

中等专业学校试用教材

物理化学 及硅酸盐物理化学

姜进义 主编

武汉工业大学出版社

0-1

内 容 简 介

本书是中等专业学校理工类专业“物理化学及硅酸盐物理化学”课程的辅导用书。全书内容包括：物理化学热力学基础、化学平衡、溶液、胶体、结构、熔体及玻璃体、表面现象、相平衡、胶体化学、化学动力学基础，共计十章。每章后面附有习题和基本要求，它除用于水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料、烧结材料、胶凝材料及制品等专业的教材外，还可作为从事以上专业的中等科技人员的学习参考书和职工培训教材。

中等专业学校试用教材 物理化学及硅酸盐物理化学

姜进义 主 编
责任编辑 黄 春

武汉工业大学出版社出版（武昌街道口）
新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销
武汉工业大学出版社印刷厂印刷

开本：787×1092毫米1/16 印张：21.5 字数：520千字

1991年7月第一版 1991年10月第二次印刷

印数：5001—20000册

ISBN 7-5629-0360-8/TQ·20

定价：5.10元

前 言

物理化学及硅酸盐物理化学是中等专业学校硅工类专业的一门专业基础课程，安排在学生学完了各门基础课及岩相学以后讲授本课程。

本书是根据1988年5月在天津召开的全国建材中专教材编审委员会硅工基础组会议上修订的本课程教学大纲编写的，教材内容选取四个方面：

- 一、化学热力学基础理论，化学平衡和相平衡；
- 二、物质的不同聚集状态包括：气体、溶液、胶体、晶体结构以及硅酸盐熔体和玻璃体；
- 三、表面和表面现象；
- 四、化学动力学基础包括：化学动力学、扩散、相变、固相反应和烧结。

上述内容按课程体系，共分十章，每一章后面留有基本要求和习题。

该教材编写是在1984年编写的《物理化学及硅酸盐物理化学》的基础上，并参考了其他有关教材和资料后进行的，编写时对基本理论、概念力求阐述清楚，略去了复杂的数学推导。教材内容为了理论结合实际，满足不同专业的需要，取材有深有浅，范围稍广。但各专业共同需要的基本内容为本书重点。这些内容极为重要，是专业课的理论基础。另外，对某些专业性较强或内容较深的节、段用星号“*”注明，由各校教师在试用过程中，根据需要选用或选读。

本教材受国家建材局建材中专教材编审委员会的委托，由姜进义主编（北京建筑材料工业学校），编写分工：崔惠玲（天津建筑材料工业学校）第一、二、四、九章；郝寿岳（国家建材局干部管理学院）第三、八章；姜进义第五、六、七、十章。

本书由湖南省建材工业学校陈政元主审。洛阳建筑材料专科学校孙全声副教授，参加了审稿，提出不少宝贵意见，对书稿的修改起了很大帮助作用，在本书最后定稿的过程中，还得到武汉工业大学王家鑫副教授的大力帮助，在此致以衷心的感谢。

由于编写者水平所限和时间短促，本书难免有缺点和错误，殷切希望各校老师和使用者，提出宝贵意见。

编 者

1990年6月

目 录

第一章 气体	
§ 1-1 理想气体状态方程	(1)
§ 1-2 分压定律及分体积定律	(4)
§ 1-3 气体分子运动论	(8)
本章基本要求	(11)
习题	(11)
第二章 化学热力学基础	
§ 2-1 概论	(13)
§ 2-2 内能、热和功	(16)
§ 2-3 热力学第一定律	(21)
§ 2-4 焓	(22)
§ 2-5 热容	(24)
§ 2-6 热力学第一定律对理想气体的应用	(30)
§ 2-7 化学反应的热效应	(35)
§ 2-8 盖斯定律	(38)
§ 2-9 各种热效应	(39)
§ 2-10 反应热与温度的关系	(45)
§ 2-11 热力学第二定律	(49)
§ 2-12 熵与熵增大原理	(51)
§ 2-13 熵增量的计算	(56)
§ 2-14 自由能和自由焓	(62)
§ 2-15 热力学函数间的关系	(68)
本章基本要求	(69)
习题	(70)
第三章 溶液	
§ 3-1 溶液的概念及溶液浓度表示法	(74)
§ 3-2 拉乌尔定律	(76)
§ 3-3 亨利定律	(86)
本章基本要求	(88)
习题	(89)
第四章 化学平衡	
§ 4-1 平衡常数	(91)
§ 4-2 利用标准自由焓变求反应的平衡常数	(97)
§ 4-3 化学反应等温方程式	(100)
§ 4-4 平衡常数与温度的关系	(102)
§ 4-5 平衡常数与平衡组成的计算	(108)

§ 4-6 其他因素对化学平衡的影响	(110)
本章基本要求	(111)
习题	(111)
第五章 晶体结构	
§ 5-1 晶体化学基本原理	(115)
§ 5-2 硅酸盐晶体结构	(127)
§ 5-3 晶体的缺陷	(135)
§ 5-4 固溶体	(140)
本章基本要求	(143)
习题	(143)
第六章 表面现象	
§ 6-1 物质的表面与界面	(145)
§ 6-2 表面能、表面自由能与表面张力	(146)
§ 6-3 润湿现象	(151)
§ 6-4 弯曲表面下的附加压力和毛细现象	(152)
§ 6-5 弯曲表面上的蒸气压和介稳状态	(156)
§ 6-6 固体表面结构	(159)
§ 6-7 固体表面的吸附作用	(161)
§ 6-8 表面活性物质	(165)
本章基本要求	(169)
习题	(170)
第七章 熔体和玻璃体	
§ 7-1 硅酸盐熔体的结构	(172)
§ 7-2 熔体的性质	(175)
§ 7-3 玻璃体	(179)
§ 7-4 玻璃的形成条件	(181)
§ 7-5 常用玻璃及其主要物理性质	(184)
本章基本要求	(186)
习题	(187)
第八章 相平衡	
§ 8-1 相律	(188)
§ 8-2 单元系统	(190)
§ 8-3 二元凝聚系统	(198)
§ 8-4 专业二元系统相图	(217)
§ 8-5 三元凝聚系统	(222)
§ 8-6 专业三元凝聚系统相图	(240)
§ 8-7 四元凝聚系统	(253)
本章基本要求	(268)
习题	(269)
第九章 胶体化学	
§ 9-1 胶体的概念	(273)

§ 9-2 胶体的性质	(275)
§ 9-3 胶体的稳定性	(283)
§ 9-4 粘土-水系统的胶体性质	(285)
§ 9-5 乳状液与泡沫	(291)
本章基本要求	(293)
习题	(294)
第十章 化学动力学基础	
§ 10-1 化学动力学基本知识	(295)
§ 10-2 扩散过程	(305)
§ 10-3 相变过程	(309)
§ 10-4 固相反应	(316)
§ 10-5 烧结过程	(326)
本章基本要求	(333)
习题	(334)
参考文献	(336)

第一章 气体

气体不同于液体和固体，气体的分子间距离相对较大，分子间的作用力很小，每个分子可以自由而独立地运动。因此，气体可以充满任何形状的容器，容易被压缩，温度和压力对其体积的变化影响很大。

在硅酸盐材料生产过程中，为了研究和制定最适宜的反应条件，经常要对气体的体积、质量、压力和温度进行计算。因此，要设法找出有关这四个物理量之间的定量关系。本章将着重介绍气体的状态方程式及气体分子运动论。至于气体的其它性质，例如热力学性质，将在以后有关章节中陆续介绍。

§1-1 理想气体状态方程

一、低压下气体的实验定律

玻义耳定律 (R·Boyle)：当温度不变时，一定量气体的体积 V 与它的压力 p 成反比，即

$$V \propto \frac{1}{p}$$

若 K_1 为比例常数，将上式写成等式则得：

$$V = \frac{K_1}{p}$$

或

$$pV = K_1 \quad (1-1)$$

式中 K_1 的数值取决于温度及气体的种类和质量。把这一关系画在 $p \sim V$ 图上得一曲线，如图1-1所示。

从式(1-1)可以看出，对于同一种气体，当它的质量和温度不变时，气体从一个状态(p_1, V_1)变到另一个状态(p_2, V_2)时，应有下列关系存在：

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1-2)$$

盖-吕萨克定律 (Gay-Lussac)：当压力不变时，一定量气体的体积 V 与它的绝对温度 T 成正比，即：

$$V \propto T$$

若 K_2 为比例常数，将上式写成等式则得：

$$V = K_2 T \quad (1-3)$$

式中 T 为绝对温度，它与摄氏温度 t 的关系是：

$$T = 273.15 + t$$

常数 K_2 的数值仅决定于气体的压力、质量和种类，而与体积和温度无关。把这一关系画在 $V \sim T$ 图上，可得一直线，如图1-2所示。

显然，上式也可以表达成另外一种形式：

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1-4)$$

查理定律 (Charles)：当体积不变时，定量气体的压力 p 与其绝对温度 T 成正比，即

$$p \propto T$$

若 K_3 为比例常数，上式可写成：

$$p = K_3 T \quad (1-5)$$

常数 K_3 只决定于气体的质量、体积和种类，而

与压力和温度无关。把这一关系画在 $p \sim T$ 图上，

可得一直线，如图1-3所示。

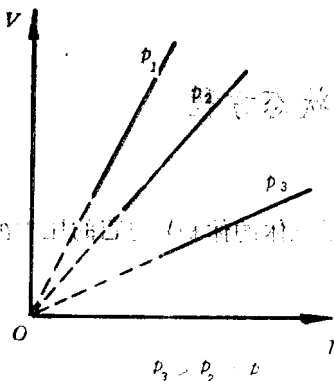
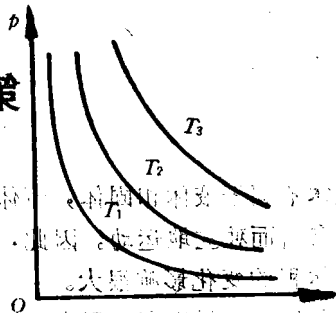


图1-2

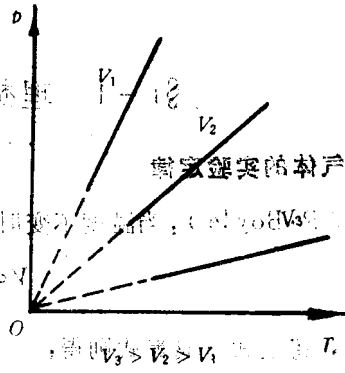


图1-3

上式也可以表示成下列形式：

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1-6)$$

把以上三个定律结合起来得：

$$V \propto \frac{T}{p} \quad (1-7)$$

此式说明，一定量气体的体积是绝对温度 T 和压力 p 的函数。

阿佛加德罗定律 (Avogadro)：在一定的温度和压力下，任何气体的体积与其所含的物质的量(n)成正比，即：

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1-8)$$

如果1摩尔气体的体积为 v ，则 n 摩尔气体的体积为：

$$V = nv \quad (1-9)$$

表1-1中列举了1摩尔某种气体在 0°C 和 101.325 千帕时的体积数据。

从表中数据可以看出，在 0°C 和 101.325 千帕的标准状态下，每摩尔难液化的气体如 H_2 、 N_2 、 O_2 等的体积都接近 22.4 升，只有易液化的气体如 CO_2 和 NH_3 等每摩尔的体积相差比较大些。

1 摩尔某种气体在0℃和101.325千帕时的体积 表1-1

气 体	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃
V(l/mol)	22,425	22,405	22,394	22,284	22,084

上述几个定律都是在低压下总结出来的气体基本定律。随着人们认识的逐步深化，随着实验技术的逐步改进，进一步了解到上述这些规律对真实气体只是近似的正确。只有当温度较高而压力较低即气体十分稀薄时，气体基本定律才较为适用。压力越低，与实际情况符合越好。

二、理想气体状态方程式

为了深入探讨气体的性质，人们在研究过程中提出了理想气体的概念。凡是在任何温度和压力下都能严格地遵守气体实验定律的气体称为理想气体。显然，理想气体实际上是一种科学的抽象，客观上并不存在，它只能看作是一切真实气体在压力趋于零的极限情况。在这种情况下，气体的体积很大，气体分子间的距离很远，可以认为分子间没有相互作用力；同时，分子本身的体积与气体整个体积相比较也可以忽略。由此可知，理想气体的特征就是在任何温度和压力下，气体分子间不存在相互作用力，而分子本身体积可以忽略，即可以把气体分子当作不占有体积的质点。

尽管理想气体仅仅是一种科学的抽象，但是，引入这一概念是很有用的。真实气体当温度越高、压力越低，即越稀薄时，其性质与理想气体的性质就越相近，越可以近似地把它们当作理想气体来看待。

将(1-7)与(1-9)式合并起来，即可得出适用于n摩尔理想气体的状态方程式：

$$pV = nRT \quad (1-10)$$

理想气体状态方程式是一个比气体基本定律更为全面的规律。在该方程中，并没有表明各种气体特性的物理量，因此，它反映了所有理想气体（低压下的真实气体）的共性。式中R为比例常数。显然，常数R的大小与p、V、T的数值以及气体的种类无关，所以称它为通用气体常数。

现在讨论R的数值：若p以帕为单位，V以升（分米³）为单位。已知1摩尔气体在273.15K和101.325千帕时的体积是22.414升*，故

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101325\text{Pa} \times 22.414\text{dm}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}}$$

$$= \frac{1.01325 \times 10^5 \text{N/m}^2 \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}}$$

$$= 8.314 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

必须注意，将R代入公式计算时，要使R的单位与公式中其它各项的单位吻合。

* 真实气体只有当压力很低时（ $p \rightarrow 0$ ）才接近于理想气体，而当压力很低时，实验数据不易测得精确，因此，常采用外推法求得（ $p \rightarrow 0$ ）的数值，比较精确地是这种方法的。计算结果的单位与上面

如果将 n 用 m/M 代替 (m 是气体的质量, M 是气体的摩尔质量), 那么(1-10)式即变成

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-11)$$

而 m/V 为单位体积内气体的质量, 即气体的密度, 以 ρ 表示之。于是, 上式又可写作:

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (1-12)$$

该式表明了气体密度与压力成正比, 与绝对温度成反比。

理想气体状态方程式形式简单, 又便于计算, 故在生产和实际工作中常用来计算低压下气体的某些性质。至于理想气体状态方程式在多大的压力范围内适用? 这与气体的种类和计算结果所要求的精确度有关。一般说来, 对于氨、水蒸气等容易液化的气体, 所允许使用的压力就低一些; 对于氢、氧、氮等难以液化的气体, 所允许使用的压力就高一些。

例1-1 一台制氧机每小时能生产标准状态下的氧气6000米³, 问每天能生产几吨氧气?

解 标准状态即 $p = 101325 \text{ Pa}$, $T = 273.15 \text{ K}$ 。又知 $V = 6000 \text{ m}^3$, 故可求出 n 。

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \times 6000}{8.314 \times 273.15} = 2.68 \times 10^6 \text{ (mol)}$$

故每天能生产氧气的质量 m 为:

$$m = n \times 32 \times 24 = 2.68 \times 10^6 \times 32 \times 10^{-6} \times 24 = 206 \text{ (t)}$$

即每天能生产氧气206吨。

§1-2 分压定律及分体积定律

上一节讨论的是低压下单一气体的行为。但在自然界及工业生产中所遇到的气体, 多数是混合气体。如玻璃厂煤气发生炉中的气体、水泥立窑中的气体等。实践表明, 一般情况下各种气体都能以任何比例完全混合, 那么对于低压下的气体混合物, 其行为又是怎样呢? 现在就来讨论这个问题。

一、道尔顿 (Dalton) 分压定律

让我们先作这样一个实验。设有一个空心玻璃球, 其体积为50毫升。其上装有压力表, 可以读出其中气体的压力。先将空心玻璃球抽成真空, 然后设法将0.5毫米摩尔的 N_2 加入玻璃球中, 读得球内的压力为266.6帕。于是将球中的 N_2 抽尽, 然后加进0.75毫米摩尔的 O_2 , 这时读得压力为399.9帕。如果将0.5毫米摩尔的 N_2 和0.75毫米摩尔的 O_2 同时加进玻璃球中, 则最后读得的压力恰好为666.5帕。结果表明, 在恒定的温度下, 当压力不是很高时, 混合气体的总压力正好等于两种气体原先分别处于球中时的压力的总和, 即

$$p_{\text{总}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} = 266.6 + 399.9 = 666.5 \text{ (Pa)}$$

显然, 此总压力是两种气体对器壁施加的压力的总结果。通过大量的实验测量, 总结出如下规律: 混合气体的总压力等于各组成气体的分压力之和。写成数学式则为:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (1-13)$$

这就是混合气体的分压定律，又称为**道尔顿分压定律**。

应当指出，此定律仅适用于理想气体混合物或低压下真实气体混合物。

这里要特别注意分压力的含义。所谓分压力是指混合气体中的每一种气体单独地占有混合气体的体积时所能加于器壁的压力（温度不变）。

在常温常压下，混合气体可以看成是理想气体的混合物，即混合气体中各组分之间没有相互作用。此时，混合气体中每一种气体都分别遵守理想气体状态方程式，即这些气体的分压力分别为：

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V} \quad (1-14)$$

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

于是总压力等于各分压力之和，即

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i$$

$$= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots + \frac{n_i RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2 + \dots + n_i) \frac{RT}{V}$$

或

$$p = \frac{\sum n_i RT}{V} \quad (1-15)$$

由此可见，在常温常压下，理想气体状态方程式既适用于个别气体，也适用于气体混合物。

将式(1-15)去除(1-14)可得：

$$p_1 = \frac{n_1}{\sum n} p$$

$$p_2 = \frac{n_2}{\sum n} p \quad (1-16)$$

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} p$$

上式中 $\frac{n_i}{\sum n_i}$ 表示各组成气体的物质的量与混合气体的总物质的量之比，称为该物质的**摩尔分数**，并用 X_i 来表示之，于是式(1-16)可写成：

$$p_1 = X_1 p$$

$$p_2 = X_2 p \quad (1-17)$$

(续)

$$\dots \dots \dots$$

即在混合气体中，各组分的分压力等于该组分的摩尔分数与总压力的乘积。显然，

$$x_i = \frac{p_i}{p} \quad (1-18)$$

式(1-17)是道尔顿分压定律的另一种表达式，它的物理意义是：低压气体混合物中某一气体的分压力等于该气体在混合物中的摩尔分数与气体混合物总压力的乘积。

例1-2 今有20℃、300千帕的氧气1升和20℃、150千帕的氮气4升，将这两种气体同时装入3升的容器中，温度仍为20℃，试求此混合气体的总压力。

解 先求出各个气体的分压力，因为温度不变，故可应用波义耳定律。即

$$300 \times 1 = p_{O_2} \times 3 \quad \text{故 } p_{O_2} = 100 \text{ (kPa)}$$

$$150 \times 4 = p_{N_2} \times 3 \quad \text{故 } p_{N_2} = 200 \text{ (kPa)}$$

于是总压力 $p = p_{O_2} + p_{N_2} = 100 + 200 = 300 \text{ (kPa)}$

例1-3 已知空气中的 N_2 、 O_2 和 Ar (氩)的体积分数分别为78%、21%和1%，试计算在标准状态下空气中各组成的分压力。

解 因为在标准状态下，不管是空气或氮气，其1摩尔的体积都是22.4升，因此

$$100 \text{ 升空气的总物质的量 } n = \frac{100}{22.4} \text{ (mol)}$$

$$78 \text{ 升氮的物质的量 } n_{N_2} = \frac{78}{22.4} \text{ (mol)}$$

所以

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} = \frac{\frac{78}{22.4}}{\frac{100}{22.4}} = 0.78$$

同理 $X_{O_2} = 0.21$ 和 $X_{Ar} = 0.01$

于是，利用分压定律可以算得空气中各组分的分压为：

$$p_{N_2} = X_{N_2} \cdot p = 0.78 \times 101325 = 79033.5 \text{ (Pa)}$$

$$p_{O_2} = X_{O_2} \cdot p = 0.21 \times 101325 = 21278.25 \text{ (Pa)}$$

$$p_{Ar} = X_{Ar} \cdot p = 0.01 \times 101325 = 1013.25 \text{ (Pa)}$$

从这个例题可以看出，在相同的温度和压力下，混合气体中某组分的摩尔分数等于它的体积分数。这是一个很重要的结论，以后经常要用到。

二、阿玛格 (Amagat) 分体积定律

在一定的温度和压力下，气体混合物所占有的体积称为总体积。在同一温度下，气体混合物中某一气体单独存在，并且具有与混合气体相同的压力时所占有的体积称为气体混合物中该气体的分体积。

总体积和分体积是否也有一定的关系呢？当气体混合物压强较低时，阿玛格 (Amagat) 通过实验测定之后发现，低压下气体混合物的总体积等于构成该混合物的各种气体的分体积之和，即

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$$

写成通式为

$$V = \sum V_i \quad (1-19)$$

这个经验规律称为阿玛格分体积定律，简称分体积定律。同样，此定律仅适用于理想气体

混合物或低压下真实气体混合物。

对于低压下气体混合物中的各种气体，分别引用(1-10)式得：

$$\begin{aligned} pV_1 &= n_1RT \\ pV_2 &= n_2RT \\ pV_3 &= n_3RT \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (1-20)$$

(1-20)各式中的 p 和 T 分别表示与气体混合物相同的各气体压力和温度。于是，可得

$$p(V_1 + V_2 + V_3 + \dots) = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT$$

而 $V_1 + V_2 + V_3 + \dots = V$

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n$$

这里 V 和 n 分别为气体混合物的总体积和总物质的量。故上式可写成：

$$pV = nRT \quad (1-21)$$

若以(1-21)式分别去除(1-20)各式，即得：

$$V_1 = \frac{n_1}{n} V$$

$$V_2 = \frac{n_2}{n} V$$

$$V_3 = \frac{n_3}{n} V$$

.....

用摩尔分数表示可改写为：

$$V_1 = X_1 V$$

$$V_2 = X_2 V$$

$$V_3 = X_3 V$$

.....

写成通式为

$$V_i = X_i V \quad (1-22)$$

这是阿玛格分体积定律的另一种表达式。它的物理意义是：低压下气体混合物中某一气体的分体积等于该气体在混合物中的摩尔分数与气体混合物总体积的乘积。

由(1-22)式，得

$$\frac{V_i}{V} = X_i$$

式中 V_i/V 称为气体混合物中某一气体的体积分数。

另由(1-17)式得：

$$\frac{p_i}{p} = X_i$$

式中 p_i/p 称为气体混合物中某一气体的压力分数，显然

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad (1-23)$$

由(1-23)式可知,对于低压下气体混合物,其中某一气体的压力分数、体积分数和摩尔分数这三者是等值的。

§1-3 气体分子运动论

前面我们讨论了由实验总结出来的一些经验定律,这些定律反映了低压下各种气体及其混合物行为的普遍规律性(即共性)。然而,这些规律只解决了现象问题,并未深入到微观本质。例如:气体压力是怎样产生的?为什么处于一定状态下的气体具有一定的温度?为什么在温度不变的条件下,气体状态变化时,其压力与体积成反比?对于这些问题,只有深入探讨微观质点的运动,才能认识到这些现象是某些原因的必然结果。这一节我们将从气体分子运动论来进一步阐明气体的宏观性质,及其状态变化的微观本质。

对于分子运动理论有贡献的学者主要是19世纪下半叶的克劳修斯(Clausius)、玻兹曼(Boltzmann)、麦克斯韦(Maxwell)等人。

一、气体分子运动论的基本假定

理想气体的微观模型可表述为:

1、气体是大量分子的集合体。相对于分子与分子间的距离以及整个容器的体积来说,气体分子本身的体积是很小的,可忽略不计,因此常可以将气体分子当作质点来处理。

2、气体分子不断地作无规则的运动,均匀分布在整个容器之中。每个分子的运动速度和方向都不相同。

3、气体分子间的作用力很小,可以略去不计。

4、气体分子彼此的碰撞以及分子与器壁的碰撞是完全弹性的,即碰撞前后总动量不损失(倘若不是这样,碰撞后能量以热的形式散失,则结果必将使运动减缓甚至“冻结”,而不能保持原来的稳定状态。事实上,显然并非如此。)

概括起来,以上几条假设是将气体分子看成是相互间没有吸引力的完全弹性小球,而且“小球”的体积可以忽略。所以将这种气体模型简称为“无吸引力、无体积的完全弹性质点模型”。

这样的微观模型,当然不是随意设想的,而是根据一定的事实才提出来的。例如,人们知道阿佛加德罗(Avogadro)常数 $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ 摩尔 $^{-1}$,因此,在标准状况下,1毫升的气体其中大约就有 2.7×10^{19} 个分子。分子直径的数量级大约是 10^{-8} 厘米,在标准状况下,气体的密度大约是液体密度的千分之一。假定液体中的分子是紧密地排列着,则由此可知,气体分子的间距大约是其本身大小的 $\sqrt[3]{1000}$ 倍,即10倍,所以气体的可压缩性很大。在低压下分子间的作用力可忽略不计。在外界条件稳定的情况下,气体总是处于稳定状态, p 、 T 等都不随时间而改变,气体均匀地分布在容器中。这说明气体分子的碰撞是完全弹性的,当与器壁相碰时,表现出稳定状态下的压力。

二、气体分子运动基本方程式

根据上述有关假定,运用力学上的牛顿第二运动定律,就能导出气体分子运动基本方

程式:

$$pV = \frac{1}{3} Nm \bar{u}^2 \quad (1-24)$$

式中: p ——气体的压力;

V ——气体的体积;

N ——气体分子个数;

m ——每个气体分子的质量;

\bar{u} ——气体分子的均方根速度。

上式推导过程如下:

设有一个棱长为 l 厘米, 体积为 V (即 l^3) 厘米³ 的立方体容器, 其中含有 N 个质量为 m 的分子, 如图1-4所示。现选立方体的一角为原点, 确定直角坐标 x 、 y 、 z 三个轴。

现在计算垂直于 x 轴的 A 面上所受的压力 (其它面上所受的压力与 A 面完全一样)。设其中某一个分子以速度 u 碰撞 A 面。由于碰撞是完全弹性的, 因而该分子碰撞前和碰撞后的动量分别为 mu 和 $-mu$, 每次碰撞后的动量变化为:

$$mu - (-mu) = 2mu$$

从 A 面弹回的分子对 B 面碰撞后又被弹回, 这样, 分子沿着 x 轴方向往返于 A 面和 B 面之间运动。因为分子第一次碰撞 A 面后到第二次碰撞 A 面所飞行的距离为 $2l$ 厘米, 所以单位时间内分子碰撞 A 面的次数为 $u/2l$ 。因此, 单位时间内分子的动量变化为:

$$\frac{d(mu)}{dt} = 2mu \cdot \frac{u}{2l} = \frac{mu^2}{l} \quad (1-25)$$

由于大量分子作无规则运动, 因此向各个面碰撞的机会是均等的。平均来说, 各有 $(1/3)N$ 个分子分别沿着 x 轴、 y 轴和 z 轴方向运动。

对于向 A 面碰撞的 $(1/3)N$ 个分子, 每个分子的运动速度各不相同。设速度为 u_1 的分子有 N_1 个, 速度为 u_2 的分子有 N_2 个, 速度为 u_3 的分子有 N_3 个……, 速度为 u_i 的分子为 N_i 个。根据牛顿第二运动定律, 力定义为单位时间内动量的变化。因此, 由 (1-25) 式可知, $(1/3)N$ 个分子施于 A 面的力为:

$$F = \frac{N_1 mu_1^2}{l} + \frac{N_2 mu_2^2}{l} + \frac{N_3 mu_3^2}{l} + \dots + \frac{N_i mu_i^2}{l} \\ = \frac{m}{l} (N_1 u_1^2 + N_2 u_2^2 + N_3 u_3^2 + \dots + N_i u_i^2) \quad (1-26)$$

为了简化上式, 设 $\bar{u}^2 = \frac{N_1 u_1^2 + N_2 u_2^2 + N_3 u_3^2 + \dots + N_i u_i^2}{N}$ 为所有分子沿 x 方向的分速度的平方平均值, 称为均方根速度。

所以 (1-26) 式可以简化为:

$$F = \frac{m}{l} (N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_i) \bar{u}^2 = \frac{N}{3} \cdot \frac{m u^2}{l}$$

于是, 气体施于 A 面 (或其它任一面) 的压力应为:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{1}{l^2} \cdot \frac{Nm \bar{u}^2}{3l} = \frac{1}{3} \cdot \frac{Nm \bar{u}^2}{V}$$

或写成:

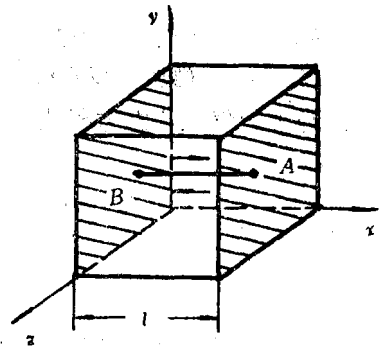


图1-4 气体分子的运动

$$pV = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2$$

在气体分子运动基本方程式中，气体压力 p 与体积 V 都是宏观量的数值，可以直接由实验测量。而均方根速度 \bar{u} 是一个微观量的统计平均值，它不能由实验直接测量。因此，(1-24)式是宏观可测数量与微观计算数量之间的一个关系式。

对1摩尔理想气体，(1-24)式可写成：

$$pV_m = \frac{1}{3} N_A m \bar{u}^2$$

式中： V_m ——1摩尔气体的体积；

N_A ——阿佛加德罗常数。

把此式与理想气体状态方程式 $pV_m = RT$ 相比较，可得：

$$\begin{aligned} RT &= \frac{1}{3} N_A m \bar{u}^2 & (1-27) \\ &= \frac{2}{3} N_A \cdot \frac{1}{2} m \bar{u}^2 \end{aligned}$$

而 $\frac{1}{2} m \bar{u}^2$ 为每个分子的平均动能 e_k ，所以

$$e_k = \frac{3}{2} k_B T \quad (1-28)$$

式中 $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，是一个分子的气体常数，称为玻兹曼(Boltzmann)常数。显然，1摩尔理想气体的平均动能 E_k 应为：

$$E_k = N_A e_k = \frac{3}{2} RT \quad (1-29)$$

(1-28)和(1-29)式分别表明，每个分子的平均动能或1摩尔理想气体的平均动能皆与绝对温度成正比，也即温度是气体分子平均动能的一种量度。

对1摩尔理想气体，由式(1-27)可推出：

$$RT = \frac{1}{3} M \bar{u}^2 \quad \text{或} \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1-30)$$

式中： M ——摩尔质量， $M = N_A \cdot m$ 。

(1-30)式表明，对某一种气体而言，分子的均方根速度与其摩尔质量的平方根成反比。

三、压力与温度的统计意义

气体分子运动论可以使我们清楚地看出压力和温度的统计意义。

首先，我们讨论压力的意义。容器中气体施于器壁的压力，是大量气体分子由于无规则的热运动而对器壁不断碰撞的结果，气体分子与容器的器壁每碰撞一次都施于器壁一定的冲量(冲力×时间)。对于一个分子来讲，当它每次与器壁碰撞时，能施于器壁多大的冲量，碰在什么地方，都完全是偶然的、间断的，但对大量分子的整体来说，每时每刻都有

许许多多的分子与器壁碰撞。由于气体分子沿容器各个方向运动的数目相等，运动速度在各个方向的分量也相等。因此容器的每一部分器壁就都承受到一个稳定而持续的压力作用。压力表示单位时间内，单位面积器壁上所受到的平均冲量，是一个统计平均值。在一定温度下，尽管个别分子的运动速度随时都在改变，但是所有分子运动速度的统计平均值，即均方根速度却是不变的，因而压力具有一定的数值。由此可见，压力是大量分子集合所产生的一个总效应，是一个具有统计平均意义的宏观可测物理量。

其次，讨论温度的意义。气体的温度是分子平均平移动能（微观物理量的平均值）的量度。所以温度和压力一样，也是大量分子无规则运动的集体行为，是具有统计意义的。对个别分子，不能说它的温度有多高，也就是说，温度这一概念对于个别分子来说是无意义的。不过应当指出的是，理想气体的分子被认为是一群弹性小质点，这对于低压下的单原子分子是适用的，但是对多原子气体分子来说，分子不仅作平移运动，而且还有转动和分子内原子（或离子）间的振动，这些运动形式所具有的平均能量也与温度有关。因此，从更一般的意义上说，温度是物体内部质点（包括分子、原子和离子）的不规则热运动的量度。物体的温度越高，则物体内部质点的热运动便越剧烈。

本章基本要求

本章介绍了低压下气体的实验定律、理想气体及其状态方程式；分压定律及分体积定律并通过气体分子运动模型，从微观的角度，了解分子的运动规律，进一步理解气体宏观性质是微观性质的统计平均值。

具体要求是：

- 1、明确理想气体的概念及确立此概念的意义。
- 2、会熟练运用理想气体状态方程式。
- 3、明确分压力及分体积的概念。
- 4、通过习题能较熟练的应用道尔顿分压定律及阿玛格分体积定律。
- 5、理解理想气体的微观模型及其意义。
- 6、明确压力及温度的统计意义。

习 题

- 1、当温度为 26.84°C 时，在体积为100升的容器中有300克氧，若设为理想气体时，计算其压力。（ 233.8kPa ）
- 2、求氮在 100°C 和压力为 106.7kPa 时的密度 ρ ，以每毫升的克数来表示。（ 0.000585g/ml ）
- 3、由实验测得某种碳氢化合物 100°C 及 101.3kPa 时的蒸气密度为 2.55g/L 。由化学分析得知，该化合物内碳原子数与氢原子数之比为 $1:1$ 。求此化合物的分子式。（ C_6H_6 ）
- 4、水平放置的两个体积相同的球形烧瓶，中间用细玻璃管连通，形成密闭的系统，其中装有 0.7mol 的氢气。开始时两球的温度相同，均为 300K ，压力为 50662.5Pa ，今若将一球侵入油浴使其温度升高至 400K ，试计算此时瓶中的压力及两球中各有氢气若干摩尔？（ 57.76kPa ， 0.3mol ， 0.4mol ）
- 5、 298.2K 时，在某抽空的烧瓶中加了 2g 的某气体A，此时瓶中压力为 101325Pa 。今若再加入 8g 的某气体物质B，发现压力上升为 151.988kPa ，试求两物质A、B的摩尔质量之比（即 M_A/M_B ）。（ $1:3$ ）
- 6、在 15°C 时容积 20l 的罐中有 30g 氧及 20g 氮，试求混合气体中各气体的分压和混合气体的总压。