

[美] R. M. 罗森伯格 著

物理化学原理

罗瑞贤 陈霭璠 陆 浩 译

人民教育出版社

物 理 化 学 原 理

[美] R. M. 罗森伯格 著

罗瑞贤 陈霖璠 陆 浩 译

人 民 教 育 出 版 社

PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY

Robert M. Rosenberg

Oxford University Press, New York, 1977

物 理 化 学 原 理

(美) R. M. 罗森伯格 著

罗瑞贤 陈鹤璠 陆 浩 译

*

人 民 教 育 出 版 社 出 版

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

武 汉 市 江 汉 印 刷 厂 印 装

*

开本 787×1092 1/16 印张 27.5 字数 631,000

1981年5月第1版 1982年7月湖北第1次印刷

印数 00,001—16,500

书号 13012·0611 定价 2.95 元

序 言

本书是阐述物理化学原理的。是为大学三、四年级的学生设计的一门两学期的课程,我们预计学生先学过两个学期的普通物理课程,最好学过微积分学,即熟悉微分学和积分学;并且,除概论性课程之外,还读过一门或两门化学课程。本书的目的在于引导读者顺利地通过题材中的数学难点,而不是绕开它;举例来说,如果教师认可的话,学生可不必掌握氢的波函数的详细推导,但是对于那些想了解波函数是怎样得来的学生,书中有求解。这类材料在课本中被加上了起止线。

本书引述早期测量方法的例子,着重讲述理论的发展以及明确指出材料的来源,试图给予读者一些观察事物的历史观点。许多问题都以文献数据为依据。我们列出了参考文献,乃是希望某些读者会去翻阅数据来源的文献。本书的一个特色是在课文中插入练习,旨在鼓励读者参加到素材的发展中去,而不是成为知识的被动接受者。在诺伊斯(A. A. Noyes)和谢里尔(M. Sherrill)所著的经典课本中曾运用了这一特色。

本书内容的安排是:把量子理论和统计热力学放在经典热力学和化学体系的宏观描述之前。如愿对量子理论作不同安排,各章可采用以下变通的顺序:1, 2, 9—19和3—8章或者1, 2, 9—11, 3—8和12—19章。

在此,要感谢帮助本书编写工作的所有人是不可能的。我对一些教师、同事、学生和其他物理化学教科书的作者非常感谢。彼得·阿特金斯(Peter Atkins),阿林顿(C. A. Arrington),保罗·甘斯(Paul Gans),洛厄尔·霍尔(Lowell Hall)和亚当·哈特-大卫士(Adam Hart-Davis)审阅过原稿的主要部分并提供了意见,而詹姆斯·比阿特(James Beatty)曾看过全部原稿并提出意见。詹姆斯·埃文斯(James Evans)曾将部分初稿用于讲课,我从他对本书的评论和他多次关于物理化学教学的交谈中受益不浅。维吉尼亚·罗森伯格(Virginia Rosenberg)审阅过历次改写稿的全文;她不仅润色了文笔,而且对其中化学和数学内容也有所改进。对上面提到的每一位审阅者作的指正和提出的改进意见以及同约翰·哈利曼(John Harriman)的有益谈话,我都表示感谢。我还要感谢阿墨斯特学院(Amherst College)化学系于1972年夏季殷勤的接待和劳伦斯大学(Lawrence University),阿墨斯特学院及麦地森(Madison)的威斯康辛大学(Wisconsin University)的图书馆帮助我寻找所需要的原始材料。莎莉(Shirley),贝丝(Biese),琼恩圣·彼尔(Jean St. Pierre)和玛格丽特·罗森伯格(Margaret Rosenberg)对难度很大的手稿进行了出色的打字工作,琼·伍兹(June Woods)指导稿子的打字工作和初稿及最后定稿的复制工作。第3章和第4章的构成在很大程度上参照了以布雷肯里奇(J. B. Brackenridge)和本著者合写的《物理和化学原理》一书中的同样章节。我感谢卡洛尔·米勒(Carol Miller)帮助修订原稿和爱丽斯·罗森伯格(Ellis Rosenberg)给我的持续支持及恳切

的激励。索引是在劳伦斯大学的电子计算站完成的。最后,感谢维吉尼亚 (Virginia), 查理士 (Charles), 玛格丽特 (Margaret) 和吉姆 (Jim) 在编写的艰难岁月中给我的支持和鼓励。

R. M. 罗森伯格

1976.7.

目 录

序言	1
第 1 章 气体的性质	1
1-1. 实验的变量	1
压力	1
体积	2
温度	2
广延变量和强度变量	2
1-2. 气体的简单经验定律	2
波义耳定律	2
阿蒙顿斯定律	3
一般气体定律	4
气体混合物	5
1-3. 简单经验定律的偏差	6
理想气体温标	7
维里方程	7
半经验状态方程	8
对应状态定律	10
第 2 章 气体分子运动论	16
2-1. 简单分子运动模型	16
模型的牛顿力学分析	16
2-2. 温度和运动学模型	18
温度和分子的速度	19
格雷厄姆扩散定律	19
2-3. 热能和热容	19
热容	20
2-4. 分子大小和分子碰撞	23
碰撞频率	23
平均自由程	24
粘度	24
热导率	26
2-5. 麦克斯韦分子速率分布	26
推导	27
图解表示法	30
动能的分布	32
2-6. 分子间力	33
第 3 章 向量子理论过渡	36
3-1. 黑体辐射	36
3-2. 光电效应	39

3-3. 热容	40
3-4. 原子光谱	41
3-5. 波-粒二象性	43
第 4 章 波动力学和原子结构	48
4-1. 薛定谔波动力学	48
薛定谔公设	49
薛定谔方程的变量分离	50
4-2. 单电子原子	52
薛定谔方程	52
变量分离	54
角函数	55
角函数和角动量	57
径向函数	59
图解表示法	60
4-3. 多电子原子·泡利原理	65
自洽场	66
泡利不相容原理	66
电子自旋	66
波函数的反对称性	68
角动量的矢量-模型	69
角动量状态的能量	71
原子内电子的磁性质	73
第 5 章 波动力学和分子结构	76
5-1. 波恩-奥本海默近似法	76
5-2. 分子轨道	76
氢分子离子	76
H ₂ 的激发态·多电子同核双原子分子	82
异核双原子分子	85
自洽场计算	86
5-3. 价键法	88
氢分子	88
5-4. 价键法和分子轨道法的比较	90
多电子分子	90
等价轨道	91
杂化	96
共轭分子和芳香族分子	97
5-5. 图解表示法	99
第 6 章 分子结构和分子光谱	105

6-1. 转动光谱	105
刚性转子模型	105
实验方法	108
6-2. 振动-转动光谱	108
简谐振子模型	109
转动精细结构	111
莫尔斯势函数	112
非谐振子	113
振动-转动相互作用	114
拉曼光谱	116
多原子分子	117
6-3. 电子光谱	120
多原子分子	122
6-4. 光电电子能谱	122
紫外线光电电子能谱	123
X射线光电电子能谱	125
6-5. 电子顺磁共振波谱	125
6-6. 核磁共振波谱	127
第 7 章 分子结构的确定	133
7-1. 质谱法	133
7-2. 衍射法	136
电子衍射	136
X射线衍射	140
中子衍射	144
第 8 章 分子结构和平衡	148
8-1. 量子状态的平均	148
小体系	149
大体系	150
8-2. 最可几分布	152
8-3. 晶体能量和热容以及配分函数	154
热的流动	156
8-4. 热力学第二定律	156
晶体的熵	158
混合熵变	160
8-5. 气体的宏观性质和配分函数	160
单原子气体的热能	163
配分函数的计算	163
电子配分函数	164
振动配分函数	164
转动配分函数	165
平动配分函数	166
理想气体的热能	166
理想气体的熵	167
8-6. 气体的异构化平衡	168

8-7. 相平衡	170
----------------	-----

第 9 章 热力学第一定律·能量和焓 ...172

9-1. 热力学体系和变量	172
体系的状态	172
热力学第零定律	173
9-2. 功、能量和热·第一定律	173
热	173
第一定律	174
9-3. 第一定律对气体的应用	174
气体的等温膨胀和压缩	176
气体的绝热膨胀和压缩	178
9-4. 焓函数	179
恒压热容	179
焦耳-汤姆逊效应	180
9-5. 热化学	182
量热学	182
标准态·标准生成焓	183
键能	184
$\Delta_f H^\circ$ 的温度依赖关系	185

第 10 章 热力学第二定律·熵和自由

能	189
10-1. 卡诺热机	189
10-2. 热力学温标	191
与理想气体温标的关系	192
10-3. 熵函数	194
不可逆过程	194
10-4. 某些简单体系的熵变	196
热交换	196
气体的等温膨胀	196
恒容温度变化	198
恒压温度变化	198
气体的绝热膨胀	198
相变化	198
10-5. 标准熵的计算	199
10-6. 不可逆性、自发性和平衡·自由能函数	201
数	201
恒温恒容体系	202
恒温恒压体系	202
10-7. 功和自由能函数	203
10-8. 自由能函数的性质	204
等温状态变化的 ΔG	205
10-9. 自由能函数的统计计算	206
第 11 章 自由能和气相化学平衡	210

11-1. 组成为可变的体系的平衡·化学位	210
11-2. 理想气体的化学位	212
理想气体混合物	213
11-3. 理想气体混合物内的化学平衡·平衡常数	215
11-4. 从平衡数据计算平衡常数	216
11-5. 从热数据计算平衡常数	217
11-6. 外界因素对平衡的影响·勒夏特列原理	218
压力的影响	218
加入惰性气体的影响	219
增加反应物或产物的影响	219
温度的影响	219
11-7. 由光谱数据计算平衡常数	220
11-8. 非理想气体混合物中化学平衡·逸度	222
逸度函数	222
逸度对压力的依赖关系	223
气体混合物的逸度	224
逸度函数和平衡常数	227
第12章 化学变化动力学	229
12-1. 反应速度的描述	229
反应速度的实验测定	229
反应级数	230
12-2. 反应级数和反应机理	233
单分子反应	234
复杂反应	235
12-3. 温度和反应速度	236
碰撞模型	237
过渡态模型	238
分子束方法	245
12-4. 溶液反应	245
12-5. 光化学	245
激发	246
去激发	246
化学反应	247
闪光光解	249
光合作用和视觉	250
12-6. 催化作用	250
酶催化	250
12-7. 快速反应动力学	252
第18章 固态	257
13-1. 固体内的原子排列	257
将晶体内的原子和离子表示为球体	257
均一球的最密堆积	258

半径比的效应	260
晶体结构分类	261
13-2. 固体内的键合模型	265
离子晶体	265
分子晶体	268
共价晶体	270
金属晶体	271
第14章 液体	279
14-1. 液态理论	279
范德华模型	279
格子模型	281
分布函数理论	285
几何模型	285
微扰理论	285
计算机模拟	285
14-2. 液体的平衡性质	286
P - V - T 数据	286
特鲁顿规则	287
表面张力	288
14-3. 液体的粘度	291
14-4. 液体水	292
第15章 相平衡和相律	297
15-1. 相律	297
定义	297
平衡条件	297
相律的推导	298
15-2. 单组分体系	299
相图	299
定组成关系式	301
水体系	304
硫体系	305
氮体系	305
15-3. 二组分体系	307
完全溶混体系	307
液-汽平衡	308
固-液平衡	313
15-4. 三组分体系	314
第16章 非电解质溶液	317
16-1. 基本定义	317
组成的量度	317
16-2. 理想溶液·拉乌尔定律	318
理想固体溶液	318
固-气平衡	319
理想液体溶液	319

固体和理想液体溶液间的平衡	320
16-3. 稀溶液·亨利定律	321
亨利定律和拉乌尔定律	323
固体和稀溶液之间的平衡	324
分配平衡	324
16-4. 一般情况·活度函数和超额函数	324
活度函数	325
超额热力学函数	330
16-5. 依数性	331
蒸气压的测定	332
冰点的测定	333
渗透压的测定	335
16-6. 溶液的化学平衡	337
压力对平衡常数的影响	337
温度对平衡常数的影响	338
生物体系的偶联反应	339
第 17 章 电解质溶液	342
17-1. 电解和法拉第定律	342
17-2. 电荷在溶液中的迁移	342
迁移数的测定	342
电解质溶液的电导率	344
17-3. 强电解质的依数性	350
强电解质的活度	350
从依数性计算电解质的活度	352
德拜-许克尔理论	354
17-4. 化学电池的电动势	363
电池电势的测量	364
无液接界的化学电池	364
有液接界的化学电池	370

标准电极电位	372
第 18 章 气体吸附和多相催化	375
18-1. 固-气界面	375
固体表面的特性	376
单分子层吸附——兰缪尔吸附等温线	378
多分子层吸附——布龙瑞尔-埃梅特-特勒 尔等温式	382
吸附物质的本性	384
18-2. 吸附和催化	385
第 19 章 胶体和高分子	390
19-1. 溶胶	390
溶胶的制备	390
溶胶的性质	391
19-2. 高分子	393
合成高分子	393
生物高分子	396
研究高分子的物理方法	396
附录 A 物理量和单位	403
附录 B 元素的原子量	406
附录 C 一些数学知识	408
C-1. 泰勒级数	408
C-2. 图解积分和数值积分	408
C-3. 矢量	409
C-4. 最小乘方法	410
附录 D 文献目录	412
索引	414

第1章 气体的性质

气相是物理化学研究中令人感兴趣的一个课题,这不仅因为气体的性质没有其他物相那样复杂,而且因为气体在工业生产过程、生物体系及大气中处处都能遇到。

气体的研究为物理化学提供了一个极好的入门:有简单模型的例子,有建立模型和积累经验数据之间的相互关系,以及模型的演变。因此本章要重点讲那些能按比较简单的模型进行讨论的气体性质。

1-1. 实验的变量

• 压力 •

只要向气球充气或利用唧筒对自行车轮胎打气,就能体验气体对其容器壁施加的力。我们观察到气体对容器表面作用力的大小与该表面的方位,即与表面的方向无关。因此用标量处理此现象是合适的。力矢量的大小和代表力所作用面积的矢量大小之比是一个方便而且容易测定的量,称之为压力, P , 可表示为:

$$P = \frac{|\mathbf{F}|}{|\mathbf{A}|} \quad (1-1)$$

测量气体压力的一个简单方法是将 U 形管压力计同一个盛有气体的容器相连接, 如图 1-1 所示。气体作用于测压流体表面的力在数值上等于高 h 的液柱所产生的力。即,

$$|\mathbf{F}| = P|\mathbf{A}| = h\rho g|\mathbf{A}| \quad (1-2)$$

式中, ρ 是流体的密度, g 是重力加速度, 而 $\mathbf{A}$ 是截面积。于是

$$P = h\rho g \quad (1-3)$$

练习 1-1. 证明 CGS 制中压力的单位是 $\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在 SI 单位(国际单位制)中是 $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ (后者也称为帕斯卡, 代号为帕, Pa)。

实用压力单位是以标准大气压为基准的, 即 g 值为 $9.807 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ 时, 维持 760 mm 汞柱(在 0°C) 高的压力。相当于 1 mm 汞柱的压力是 133.32 Pa 。

练习 1-2. 计算 0°C 时 76.0 cm 汞柱高的压力(以 $\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ 表示)。 0°C 时水银的密度是 $13.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

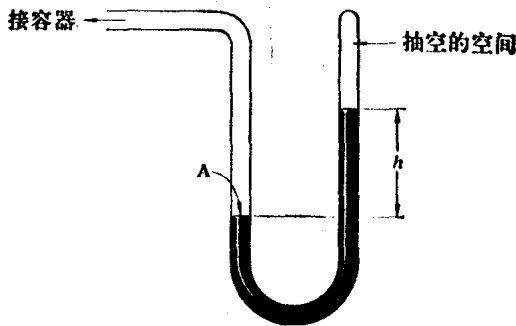


图 1-1. U 形管压力计图。

虽然讨论随时间变化的体系的压力,或非均匀体系中不同区域的压力都是可能的,但是本节所论却是不随时间变化的均相体系即平衡体系的压力。

• 体积 •

对形状不规则的容器,其体积可通过测量盛于容器中已知密度的液体之质量来确定。有规则的几何形状容器的体积可从其尺寸来计算,但是即使对于形状规则的容器(如均匀截面的圆筒)确定截面积的较常用和准确的方法也是测定盛装在量得长度的容器中已知密度的液体之质量,而不是直接测量容器的截面积。

• 温度 •

温度的概念来自生理的感觉,我们感觉一物体比另一物体热,即这一物体的温度较高。这种感觉只是一种相对和定性的量度。

要使温度概念定量化,必须找出一种随温度变化的可测量性质。已被应用的有液柱的长度,恒压下均匀气体的体积,恒容下均匀气体的压力,金属的电阻或石英晶体的谐振频率。上述的第一种性质就被用来设计常规的装液体的玻璃温度计。

对温标作初步近似的定义时,必须选择两个固定点,并在固定点之间的间隔作出线性划分。对温标所取的常用固定点是水的正常冰点和沸点,在摄氏温标分别为 0°C 和 100°C 。例如,温度计放在与 $1.05 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力的沸水相平衡的水蒸汽中,汞柱的长度是 L_{100} ,而同一温度计浸入相同压力下冰-水混合物中时,汞柱的长度为 L_0 ,则某物的温度 θ 可以由浸入该物的温度计之汞柱长度 L_θ 来计算,如式 1-4 所示。

$$\theta = \frac{L_\theta - L_0}{L_{100} - L_0} \quad (100) \quad (1-4)$$

也可以用任意其他的测温性质 X 来写出类似的方程

$$\theta = \frac{X_\theta - X_0}{X_{100} - X_0} \quad (100) \quad (1-5)$$

在实验上,从给定物体温度得到的 θ 值随液体玻璃温度计中所用液体的不同而有差别,并且对于不同测温性质,尽管它们在 0°C 和 100°C 作计算是相符的,但所得 θ 值也不相同。我们将知道,通过气体性质的研究可得到一种与物质特性无关的温标。温度测量象压力测量一样,也是对平衡体系才有效。

• 广延变量和强度变量 •

体积是一种广延变量,因为在其他条件恒定下,它与体系的质量成正比。而另一方面,压力和温度是强度变量,它们都是给定体系的特性,而不随体系的简单分割而变化。我们将要讨论的其他广延变量包括有热容、能量、熵和自由能;强度变量有粘度、折射率、密度,以及每摩尔或单位质量的体积、热容、能量、熵和自由能。

1-2. 气体的简单经验定律

• 波义耳定律 •

在 17 世纪,波义耳 (Robert Boyle) 对气体的压力-体积性质(或如他所说“空气的弹性”)

表 1-1. 关于气体压力体积性质的波义耳数据

气体的性质(任意单位)	压 力 (英寸汞柱)	压力-体积之乘积
12	$29^2/16$	$349^8/16$
11	$31^{15}/16$	$351^5/16$
10	$35^5/16$	$353^2/16$
9	$39^5/16$	$353^{13}/16$
8	$44^3/16$	$353^8/16$
7	$50^5/16$	$352^3/16$
6	$58^{13}/16$	$352^{14}/16$
5	$70^{11}/16$	$353^7/16$
4	$87^{14}/16$	$351^8/16$
3	$117^9/16$	$352^{11}/16$

摘自 *The World of the Atom*, Vol. I, edited with Commentaries by Henry A. Boorse and Lloyd Motz, (c)1966.

做了第一次定量的实验。表 1-1 列出一些波义耳数据。气样的体积由管中气样的高度给定。

由表 1-1 的数据清楚地看出, 当压力增加时, 体积按比例减小; 满足此情况的最简数学式是反比关系式, 如式 1-6 所示

$$V = \frac{k}{P} \quad (1-6)$$

若以表 1-1 中的压力对相应的体积数据作图 (图 1-2), 图中各点拟合一条等轴双曲线, 即式 (1-6) 所代表的曲线。不过, 要判断实验点是否真正吻合这样的曲线是困难的, 因此, 将被检验的方程表示为线性关系式较好。

这是容易做到的, 只要将式 1-6 重排一下就得出

$$PV = k(\theta, m') \quad (1-7)$$

显然, 式中“常数” k 是温度 θ 和气体质量 m' 的函数。由表 1-1 可知, 压力范围变化四倍, 压力-体积之乘积保持恒定在 $\pm 1\%$ 以内。图 1-3 是

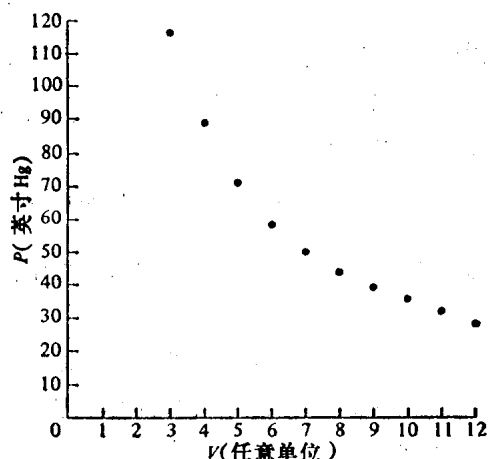


图 1-2. 按表 1-1 中波义耳数据所作的压力-体积图。

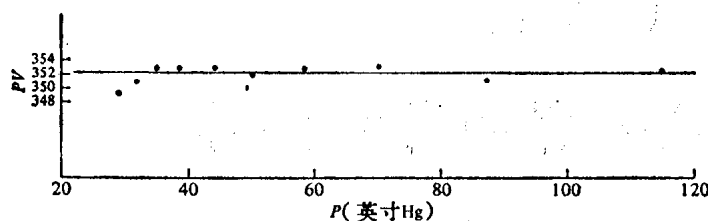


图 1-3. 压力-体积乘积对压力作图 (由表 1-1 波义耳数据)。

以压力-体积之乘积对压力作的图, 此乘积值不随压力增加而改变。

练习 1-3. 由表 1-1 中数据计算 $1/V$, 再用 P 对 $1/V$ 作图, 并从通过这些点的最好直线之斜率来计算 k_0 。

• 阿蒙顿斯定律 •

1702 年, 阿蒙顿斯 (Amontons) ① 研究了恒容下空气的压力随温度的变化关系, 并研制出第一个气体温度计。他观察到温度恒量地降低时, 样品的压力也恒量地降低。他估计, 到

① K. Mendelssohn, *The Quest for Absolute Zero*, 1966, pp. 10-13.

-240°C 时, 气体的压力会趋近于, 并最后等于零。他认为气体的压力不可能是负值, 所以提出 -240°C 是温度的下限。这是最早的绝对零度的说法。一世纪以后, 查理 (Charles) 和盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 两人各自进行研究, 提出了有关温度对气体压力影响的更精确阐述, 得到 -273°C 的绝对零度。压力和温度之间的数学关系式(就是现在大家所知道的查理或盖-吕萨克定律)是:

$$P = P_0(1 + \alpha\theta) \quad (1-8)$$

式中 P 是气样在温度 $\theta(^{\circ}\text{C})$ 时的压力, P_0 是同体积的相同气样在 0°C 时的压力, 而 α 是在足够低的压力下对所有气体都非常接近恒定的一个常数, 其值为 $1/273$ 。由于 α 对许多不同气体是常数, 所以气体温度计从根本上优于其他温度计, 其道理在于固定点之间的刻度实质上与所用气体无关。

用值 $1/273$ 代入式 1-8 中的 α , 结果为

$$P = P_0\left(1 + \frac{\theta}{273}\right) = \frac{P_0}{273}(273 + \theta)$$

$$P = \frac{P_0}{273}(T) \quad (1-9)$$

式中 $T = 273 + \theta$ 。这样, 当 $\theta = 0^{\circ}\text{C}$, $P = P_0$, 则 $T = 273$; 而当 $\theta = -273^{\circ}\text{C}$, 则 $T = 0$, $P = 0$ 。以 T 表示的温标称为理想气体温标或绝对温标。它在数值上和以开尔文 (K) 表示的热力学温标(第 10-2 节)相同。

练习 1-4. 查理定律可按恒压下气样的体积来表示

$$V = V_0(1 + \alpha\theta) \quad (1-10)$$

试证明若 $\alpha \approx 1/273$, 由式 1-10 也能导出绝对零度为 -273°C (在此温度下 $V=0$)。

• 一般气体定律 •

式 1-9 中所示的压力和理想气体温度之间的正比关系是对恒容下给定气样而言的。练习 1-4 的结果表明, 恒压下气样的体积和理想气体温度之间也有类似的比例关系。

由式 1-9

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P_0}{273}$$

再由练习 1-4 的结果

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V_0}{273}$$

将 T 作为 P 和 V 的函数, 得到

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \delta V = \frac{273}{P_0} \delta P + \frac{273}{V_0} \delta V = \frac{T}{P} \delta P + \frac{T}{V} \delta V$$

将上式重排并积分, 得到

$$\ln T = \ln P + \ln V + \text{常数}$$

或

$$PV = [k'(m')]T \quad (1-11)$$

式中 k' 被写为气样质量 m' 的函数。但是, 由于固定温度和压力下气体的体积与质量成正比 (因体积是广延变量), 所以 $k'(m')$ 能表示为 $k''m'$, 从而式 1-11 可写为

$$PV = k''m'T \quad (1-12)$$

虽然,对于给定气体 k'' 是一个常数,并与温度、体积无关,但 k'' 的值却随不同的气体而变化。

之所以能将式 1-12 写成只含一个通用常数的方程是因为有阿伏加德罗原理,此原理为意大利物理学家阿伏加德罗 (Amedeo Avogadro) 于 1811 年所发表,只是在 1860 年,当坎尼扎罗 (Cannizzaro) 证明了由此原理能引出原子质量的一致标度后,这个原理才被化学家们所承认。阿伏加德罗定律指出:如分子数目给定,则任何气体在同温同压下占有相同的体积,而与气体的本性无关。具体地说,若气体的质量为 m' , 等于其摩尔质量 M , 即 1 摩尔气体(分子数为 6.022×10^{23} , 等于阿伏加德罗常数 L), 则式 1-12 中的 V 可用摩尔体积 $\mathcal{V}$ 代替, $\mathcal{V} = \frac{V}{n}$, 即 1 摩尔气体的体积,这里 n 是摩尔数,从而得出 $k''M$ 值对所有气体都相同,并以 R 表示之, R 是通用气体常数。于是理想气体定律可以表示为

$$P\mathcal{V} = PT \quad (1-13)$$

或

$$PV = nRT \quad (1-14)$$

理想气体定律象其他简单气体定律和象阿伏加德罗原理一样,只是一个近似的定律。但是,在通常的大气压力下,由理想气体定律所得到的预计值和实验值相符合,误差在 $\pm 1\%$ 以内,所以在很多情况下这种近似方法是适宜的。当压力以大气压表示,体积以立方分米表示,温度以开尔文(K)表示时, R 的近似值为 $0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

练习 1-5. 以 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\text{erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为基本能量单位,计算 R 值。提示:参看练习 1-2。

式 1-13 是一个状态方程的例子:对于纯物质来说,若两个②强度变量的值已被指定,则所有其他的强度变量值都被确定(假定外力场的影响,如重力场、电场或磁场可以忽略)。因此,理想气体定律就是一个近似的状态方程,这个方程描述气体的摩尔体积与压力和温度的函数关系。

• 气体混合物 •

1801 年道尔顿 (Dalton) 发现了分压定律,该定律适用于气体混合物,其精确程度大致与理想气体之用于单独气体的精确度相同。在气体混合物中,混合气体的总压力等于各气体在同温度和同体积下单独存在时的压力之和。即

$$P = P_1 + P_2 + \dots \quad (1-15)$$

$$= \frac{n_1 RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \dots \quad (1-16)$$

$$= (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{V} \quad (1-17)$$

式中 P_1 和 P_2 是气体 1 和 2 的分压,而 n_1 和 n_2 是气体 1 和 2 的摩尔数。在实验中如从水面上收集气体,式(1-15)是特别有用的,因为这时体系的总压等于气体的压力加上与液态水相平衡的水蒸气压力。

练习 1-6. 若在水面上收集某气体 0.64 g, 在 22°C 总压为 740 mmHg 时体积为 0.560 dm^3 , 试计算此气体的摩尔质量。水在 22°C 时的蒸气压为 2670 Pa。

② 数目“两个”并无基本理论的根据,而仅仅是经验观察的结果。

1-3. 简单经验定律的偏差

后来,从高于波义耳所达到的精确度来研究气体的压力-体积-温度性质时,发现在恒温下对所有气体的 $P\gamma$ 值并不相同,而且随不同的气体,它与压力的关系也不相同。

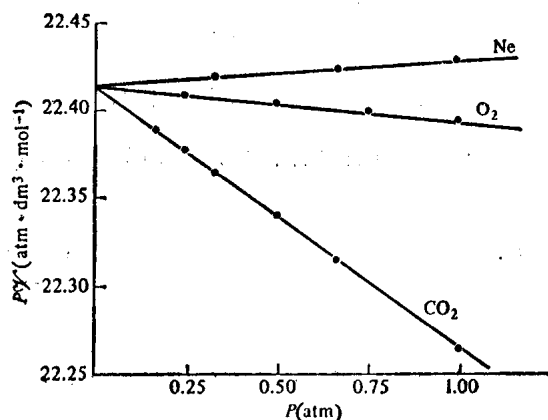


图 1-4. 在 0°C 和低压下几种气体的 $P\gamma$ 乘积
(数据取自表 1-2)。

表 1-2 中列出了氧、氮和二氧化碳在 0°C 时的一些数据。 $P\gamma$ 值的变化正好在按波义耳定律预计值的 1% 精确度之内,但数据只向一个方向变化。将表 1-2 所给出的数据画在图 1-4 中,可以看到, $P\gamma$ 值是 P 的近似线性函数。因此,可以导出一个描述这些数据的适宜方程

$$P\gamma = RT + aP \quad (1-18)$$

式中 a 是某特定气体在给定温度下的特性常数,而 RT 是 $P=0$ 时三条线的共同截距。虽然,对所有气体来说, $P\gamma$ 值不相同,但是当压力减小时,不同气体的 $P\gamma$ 值相互接近,

而当 P 趋近于零时,所有气体的 $P\gamma$ 值都趋近于 RT , 于是可以写出

$$\lim_{P \rightarrow 0} P\gamma = RT \quad (1-19)$$

这样,理想气体定律就成为一个“极限定律”,即在压力为零^③的极限情况下,此定律变为精确

表 1-2. 几种气体在 0°C 时的压力-体积数据*

	$P(\text{atm})$	$\gamma (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$P\gamma (\text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
氧	1.00000	22.3939	22.3939
	0.75000	29.8649	22.3987
	0.50000	44.8090	22.4045
	0.25000	89.6384	22.4096
氮	1.00000	22.4280	22.4280
	0.66667	33.6360	22.4241
	0.33333	67.2567	22.4189
二氧化碳	1.00000	22.2643	22.2643
	0.66667	33.4722	22.3148
	0.50000	44.6794	22.3397
	0.33333	67.0962	22.3654
	0.25000	89.5100	22.3775
	0.16667	134.3382	22.3897

* 表中氧和氮的数据摘自 Baxter and Starkweather, *Proc. Natl. Acad. Sci., (U. S.),* 12, 699 (1926); 14, 50 (1928); 二氧化碳的数据摘自 Millard, *Physical Chemistry for Colleges*, 1946.

③ 式(1-19)是一个有趣而与数学不定形式相似的物理式子。当 P 趋于零, P 的极限是零, $1/\gamma$ 的极限也是零,但是乘积 $P\gamma = P/(1/\gamma)$ 当 P 趋于零时,却是一个完全确定而有限的值。

的定律。

与从式 1-14 所得的近似值相对照,按式 1-19 利用气体密度作为原始实验数据,从理想气体定律可得到分子量的精确值。

练习 1-7. 在一定温度下以 P 和密度 ρ 作为变量,重写式 1-19,选择合适的 P 和 ρ 的函数对 P 作图,并外推至 $P=0$ 以获得准确的 M 值。(提示: $\gamma = V/n = (V)(M)/m' = M/\rho$, 其中 m' 是气体的质量。)

• 理想气体温标 •

若是在固定温度,压力为零的情况下,所有气体的 $P\gamma$ 极限值都相同,那么,式(1-19)所表示的理想气体定律便是精确的。但是,当 T 是利用不同的测温性质来测量时,零压力下的 $P\gamma$ 极限值与 T 并不准确地成比例,这时理想气体定律就不是准确的。要使式(1-19)变为精确和使温标变成与物质特性无关的办法是规定零压力下的 $P\gamma$ 极限值为测温性质。为使理想气体温标与摄氏温标一致,我们对 R 值加以规定,以使冰-水-水蒸气平衡的温度为 $T = 273.16 \text{ K}$,因而在 0°C 时 $T = 273.15 \text{ K}$ 。

练习 1-8. 在 $0^\circ\text{C} \lim_{P \rightarrow 0} P\gamma = 22.4148 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分别以 $\text{dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位,计算 R 值。

看来,以零压力下 $P\gamma$ 的极限值来定义温标,会使式 1-19 不仅是准确的,而且是通常的。但是这种通常性是表面现象,因为这个定义并非完全任意的,而是依据前面一个已有很好近似性的关系式。由建立在特定物质的测温性质基础上的任意温标,通过一个近似关系式,以得出与任何特定物质的性质无关的温标,温标定义的这种改进是科学概念发展的一个很好事例。

• 维里方程 •

式 1-18 的线性函数仅仅在低压下才能准确应用。当压力接近 10^7 Pa 时,数据表现出与线性有一定的偏差。要表示这样的数据,需要有附加项。一种表示式是称为维里方程的幂级数形式。由于发现用 P 表示的幂级数来描述实验数据不如以 $1/\gamma$ 幂级数的方程来得好,后一形式是常用的,它是在 1901 年由卡末林-昂尼斯 (Kamerlingh-Onnes) 首先提出来的。为了在不同温度下便于比较,常常令幂级数等于压缩因子 $z = \frac{P\gamma}{RT}$ 这个函数,如式 1-20 所示

$$\frac{P\gamma}{RT} = 1 + B(T)\left(\frac{1}{\gamma}\right) + C(T)\left(\frac{1}{\gamma}\right)^2 + D(T)\left(\frac{1}{\gamma}\right)^4 + \dots \quad (1-20)$$

当以 $1/\gamma$ 幂级数的维里方程与实验数据相比较时,如果省略 1 以上的奇数幂次项,则拟合较

表 1-3. 273 K 时气体的维里系数

气 体	$B (10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$C (10^{-6} \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$
He	11.9	91
Ne	10.8	220
H ₂	13.8	415
N ₂	-10.3	1500
O ₂	-21.9	1200
CO ₂	-151.2	5600
CH ₄	-54.1	3000
NH ₃	-345	—

J. H. Dymond and E. B. Smith, The Virial Coefficients of Gases, 1969.

好。系数 $B(T)$ 、 $C(T)$ 和 $D(T)$ 分别称为第二、第三和第四维里系数, 它们都是温度的函数,

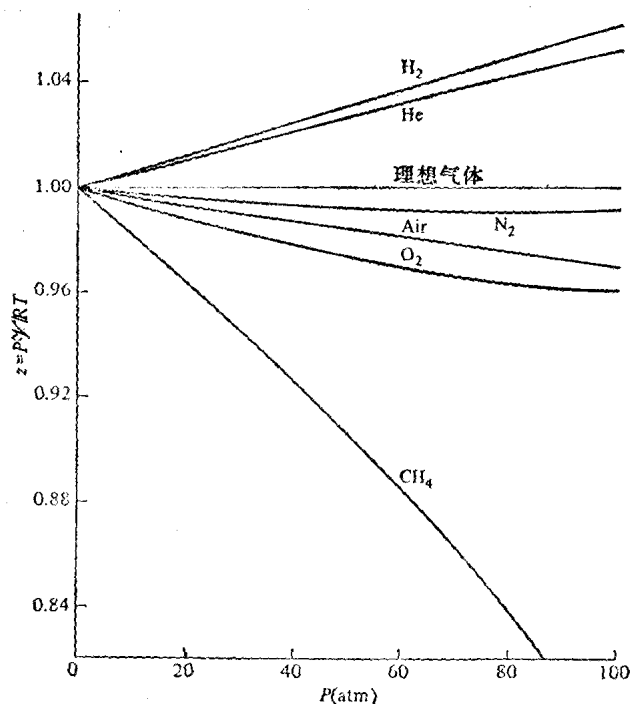


图 1-5. 几种气体在 273 K, 压力直到 100 atm 时, 压缩因子作为压力的函数图。(摘自 E. D. Eastman and G. B. Rollefson, Physical Chemistry, 1947.)

如所用标记所示。

几种气体在 273 K 时的第二和第三维里系数列于表 1-3 中。

图 1-5 是几种气体在 273 K 时, 压缩因子 z 对压力 P 的图。虽然最好将维里方程表示为 $1/V$ 的函数; 但是, 在以 P 为横坐标的图中比较不同气体是方便的。图 1-5 中斜率为负, 这表示吸引力占优势, 若斜率为正, 则表示排斥力占优势。

图 1-6 示出了氮的 z 受温度的影响。比较等 V 下不同温度的 z 值, 只反映出温度的影响。在等 P 下比较不同温度的 z 值却包括了分子间距离变化的影响以及温度变化的影响。曲线最初斜率为零的那个点的温度称为波义耳温度 T_B 。

• 半经验状态方程 •

在足够高的压力和足够低的温度下, 所有气体都能液化。人们曾经做过许多尝试, 以推导出描述液化现象以及描述气态偏离理想性的状态方程。这类方程中应用最广泛的三个方程是范德华 (van der Waals) 式 (1-21), 迪特里西 (Dieterici) 式 (1-22), 和贝特洛 (Berthelot) 式 (1-23)。这些方程中除了通用气体常数 R 以外都包含二个气体特性常数 a 和 b 。

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-21)$$

$$P \exp\left(\frac{na}{VRT}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-22)$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{TV^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-23)$$

式 (1-21), 式 (1-22) 和式 (1-23) 无疑地都是对安德鲁斯 (Andrews) 实验结果作数学上的公式化而得到的, 安德鲁斯在 1869 年叙述了他的著名的二氧化碳等温线, 如图 1-7 所示。每条曲线都表示在一定温度下 (故叫等温线) 压力对比容的图。温

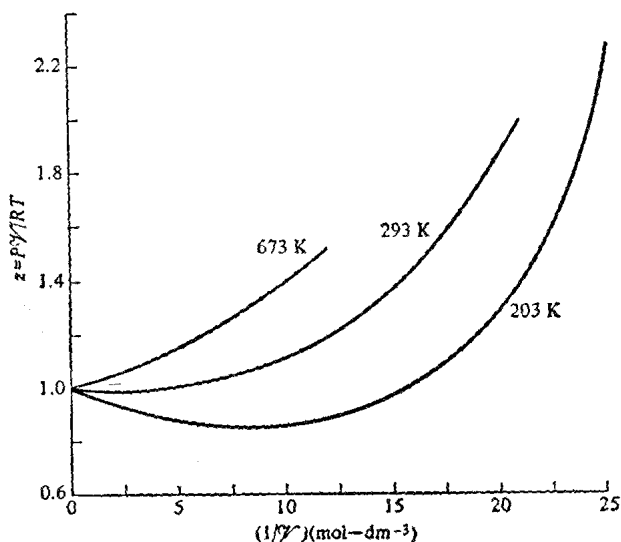


图 1-6. 几种温度下 N_2 的压缩因子作为密度 $(1/V)$ 的函数图。(出处同上图)