

中华人民共和国冶金工业部统编
冶金工人技术理论培训教材

铁合金理化原理

(中级本)

冶金工业部

前 言

为了贯彻落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，开展工人正规技术培训，提高冶金工人队伍素质，我们组织了鞍钢、武钢、吉林铁合金厂、包钢、上钢一厂、上钢三厂、长城钢厂、重钢、大连钢厂、抚顺钢厂、洛阳耐火材料厂、锦州铁合金厂、上钢十厂、本钢、湘钢、首钢、吉林炭素厂、上海第二耐火材料厂、成都无缝钢管厂、新余钢铁厂、唐钢、杭钢、辽阳铁合金厂等冶金企业的二百五十多位工程技术人员和教师，根据部颁《冶金工人技术理论教学计划、教学大纲》的要求，编写了一整套《冶金工人中级技术理论教材》。

这套教材分为二十六个专业，共一百五十四册，系统讲授钢铁工业全部生产过程的理论知识。在编写过程中，注意了工人培训的特点，力求少而精、通俗易懂、理论联系实际，着重应用，既考虑了当前的技术装备水平，又注意了今后生产技术的发展。适合具有初中以上文化程度的中级工人学习，也是初级工晋升中级工的必读教材。

本书主要内容有：气体定律、热力学第一与第二定律、热化学与化学平衡、铁合金热效应计算、相平衡与状态图、铁合金液与炉渣等，并附有热力学数据表等资料。全书由贵州省铁合金公司教培中心冶金工程师（专业讲师）任治编写，吉林铁合金厂李玉隐工程师校阅。并得到有关单位和出版部门的大力支持，谨此致谢。由于时间仓促，加之编审经验不足，缺点错误在所难免，敬请批评指正。

冶金部职工教育司

一九八五年

目 录

第一章 理想气体定律	(1)
第一节 分子运动论与物质的聚集状态	(1)
第二节 气体基本定律	(3)
第三节 混合气体分压及分体积定律	(8)
第四节 气体实验定律的微观解释	(11)
习 题	(12)
第二章 热力学第一定律	(14)
第一节 基本术语	(14)
第二节 功与热	(16)
第三节 内能与热力学第一定律	(19)
第四节 焓	(24)
第五节 热容	(27)
习 题	(32)
第三章 热化学	(35)
第一节 化学反应热效应与热化学方程式	(35)
第二节 盖斯定律	(36)
第三节 各种热效应	(37)
第四节 热效应与温度的关系	(41)
第五节 热化学在特定过程中的应用计算	(46)
习 题	(51)
第四章 热力学第二定律	(54)
第一节 热力学第二定律的内容和研究目的	(54)
第二节 过程的类型	(55)
第三节 热力学第二定律的表述	(55)
第四节 熵和热力学第二定律的数学表达式	(56)
第五节 熵变量的应用计算	(59)
第六节 自由能与自由焓	(64)
第七节 自由能与自由焓的应用计算	(68)
习 题	(75)
第五章 化学平衡	(77)
第一节 化学平衡概念	(77)
第二节 单相反应的平衡常数	(78)
第三节 多相反应的平衡常数	(83)
第四节 选择性氧化与还原	(84)

第五节	化学反应等温方程式	(85)
第六节	化学反应等压方程式	(89)
第七节	ΔG° —T关系图	(92)
第八节	化学反应的标准自由焓变化	(96)
第九节	铁合金冶炼反应自由焓变化	(101)
习 题		(107)
第六章	铁合金冶炼方法及热效应计算	(110)
第一节	铁合金冶金方法分类	(110)
第二节	铁合金冶金方法概要	(110)
第三节	金属锰冶炼热平衡计算	(112)
第四节	75%硅铁冶炼过程热效应计算	(116)
第五节	顶吹转炉纯氧吹炼中碳铬铁升温计算	(119)
第六节	金属热法冶炼钼铁单位炉料发热量计算	(124)
第七章	相平衡及二元铁合金状态图	(128)
第一节	状态图及相律	(128)
第二节	单元系状态图	(129)
第三节	二元合金状态图的测绘	(131)
第四节	二元铁合金状态图的类型及其相变	(132)
第五节	铁碳合金状态图	(134)
第六节	锰系铁合金状态图	(136)
第七节	硅系铁合金状态图	(138)
第八节	铬系铁合金状态图	(139)
第九节	磷、钛、钨系铁合金状态图	(141)
第十节	渣系状态图	(143)
习 题		(146)
第八章	铁合金液及炉渣	(148)
第一节	铁合金液的物理化学性质	(148)
第二节	炉渣的物理化学性质	(150)
附 录		(155)
(一)	常用物理常数及单位换算	(155)
(二)	物理化学常用数学公式	(156)
(三)	某些物质的基本热力学数据	(158)
(四)	某些物质的相对焓	(164)
(五)	物质的平均热焓 ($\bar{C}_p$) 表 (298—TK)	(166)
(六)	物质的熔化热及气化热	(168)
(七)	某些反应的标准自由焓变化和温度的关系	(169)
(八)	国际原子量表	(174)

第一章 理想气体定律

第一节 分子运动论与物质的聚集状态

一、分子运动论的概念

世界是物质的。一切固体、液体或气体物质，都由于组成物质的分子微粒所作不停息的运动（定位振动或流体移动），使物质永远处于不断运动的状态中。例如液态水的气化与结冰，石灰石(CaCO_3)的分解，锰矿石的熔化，铁合金液的凝固与挥发，以及冶金过程的热效应等现象，都是分子运动的结果。人们以大量的科学实验为依据，从科学理论上论证物质分子运动的学说，称为分子运动论。

二、分子运动论的内容

1. 物质是由大量分子微粒组成的

物质是由决定物质本性的大量分子聚集形成的，分子则由参加化学反应并决定分子性质的原子组成，且分子间都存在空隙。同种物质分子（或原子），其质量，大小及性质都相同。

例如软锰矿是由 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 等分子组成，而这些分子则分别由Mn、Fe、Si、P、O等原子所组成。

又例如液态水与酒精混合后的体积，小于二者原体积之和。一定的压力可将铝块压成薄板，但同一压力却不能使钢材变形。这是由于不同的物质，其分子性质和物质结构不同。气、液、固三态物质的分子间，皆分别具有程度不同的空隙度。气体分子间的空隙度最大，最易压缩；固体最小，很难压缩；而液体则介于两者之间。

2. 物质的分子永远处于不规则运动状态中

物质的分子永不停息地作不规则运动的微观现象，用普通显微镜是难以观察到的，但通过大量的扩散现象事实，可以作出肯定。例如鲜花的香味扑鼻；铁合金电炉烟囱中排出的气体，逐渐消失在大气之中。这些现象充分证明，组成物质的分子微粒，是永远处于不规则的运动状态之中的。

3. 物质分子间都具有一定相互作用力

物质分子间的相互作用力，是由带电荷的原子核和电子等粒子之间的相互作用力和运动状态所引起的。主要表现有引力和斥力两种形式。对于任何物体的拉伸或压缩，所用外力的大小程度各不相同，说明物质分子间具有一定的相互作用力，作用力的强弱及表现形式，主要由分子间距离的大小所决定。一般条件下，气体分子间的距离很大而作用力很小，故分子能作独立自由的运动；固体分子间的距离很小而作用力很大，故分子仅能作定位相互振动而不能自由移动；至于液体分子间的作用力，则介于二者之间，即接近于气体，也可近似于固体，视不同的条件（如温度，压力）而定。

物质分子间作用力与分子间距离之关系，如表 1—1 所示。

表 1—1 物质分子间作用力与距离之关系

分子间距离 (Cm)	分子间作用力	备 注
很大 ($>10^{-7}$)	微弱，可忽略不计	如气体
中间 ($10^{-7} \sim 10^{-8}$)	强弱不定，主要表现为引力	如液体
很小 ($<10^{-8}$)	强大，主要表现为斥力	如固体

三、物质的聚集状态

自然界的物质通常有三种聚集状态，即气态、液态、固态。有关物质三态成因及其性质特征，取决于物质结构状况，分子间距离与相互作用力、分子运动状态三种主要因素。

物质的三种聚集状态并不是固定不变的。例如在常温 (25°C)、常压 (1 atm 或 760 mmHg) 下，水是液体，空气是气体，铁合金及许多纯金属都是固体。当外界条件变化时，物质的三种聚集状态之间，都可以发生相互转化，称为物质的相变。例如在 0°C 以下，液态水结冰，超过 100°C 时就变成水蒸气；液态金属锰在低于 1224°C 时将凝结为固体，达到 2095°C 时，则变为锰蒸气。当然有些物质属于例外，如石灰石在加热到一定温度时，就直接分解为固态 CaO 和气态 CO_2 ，因此，石灰石不能以液态或气态存在。

在常温常压下，物质三态的性质特征如表 1—2 所示。物质三态之间的相变关系，如图 1—1 所示。

表 1—2 物质三态的性能特征比较表

物质特征	固 态	液 态	气 体
物质结构状况			
分子排列形式	规则排列	近程有序，远程无序	杂乱无章
形状及体积	固定不变	体积固定，形状不定	不能固定
密 度	很大	大	很小
物质间的界面	确切	多数无界面	无界面
作用力			
分子间作用力	强大 (表现斥力)	大 (表现引力)	微弱，忽略不计
分子间距离	很 小	中 间	很大
运动状态			
分子运动状态	定位相互振动	尚能自由运动	自由高速运动
流动性	无流动性	有流动性	流动性很好
压缩、膨胀、扩散	很难	难压缩、能扩散	最容易

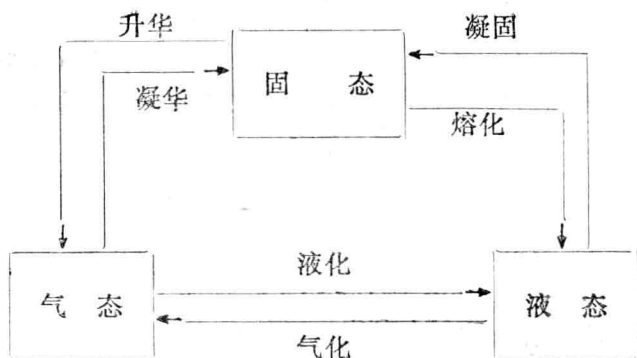


图 1—1 物质三态之间相变关系图

第二节 气体基本定律

一、理想气体与实际气体

理想气体 理想气体是指分子间无作用力，分子本身体积很小，可看作不占有任何空间的一种气体。

实际气体 实际气体是指分子间有作用力，分子具有一定的形状和大小的气体。在高温、低压或不易液化等条件下，任何实际气体都非常接近于理想气体的行为。因此，铁合金生产过程中的实际气体，基本上可以作理想气体处理；但对于某些低温高压或易于液化条件下的气体，则属于实际气体的范围

二、气体实验定律

1. 波义耳定律 波义耳定律是在大量实验的基础上，论证和概括了气体体积与压力之关系。此定律可表述为：

“当温度不变时，一定质量气体的压强（P）与其体积（V）成反比”。

假定在温度不变和气体质量一定的条件下，当气体从始态（ P_1 、 V_1 ）变化为终态（ P_2 、 V_2 ）时，波义耳定律可以表示为：

$$P_1/P_2 = V_2/V_1$$

或

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (1-1)$$

波义耳定律也可表述为：

“当温度不变时，一定质量气体的压强与其体积为一常量”。其数学表达式为

$$PV = K \quad (1-2)$$

式中K值取决于气体的温度、种类、质量等因素，但与压强和体积无关。

2. 介·吕沙克定律 介·吕沙克定律是在大量实验基础上，论证和概括了气体体积与温度之关系。这一定律可表述为：

“当压强不变时，一定质量气体的体积（V）与绝对温度（K）成正比”。可表示为：

$$V_1/V_2 = T_1/T_2$$

$$\text{或} \quad V_1 T_2 = V_2 T_1 \quad (1-3)$$

介·吕沙克定律也可表述为:

“在压强不变的条件下,一定质量的气体,每当温度升高(或降低) 1°C 时,所增加(或减少)的体积等于该气体在 0°C 时体积的 $1/273$ ”。其数学表达式为:

$$\frac{V_t - V_0}{t} = \frac{V_0}{273}$$

$$\text{或} \quad V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \quad (1-4)$$

式中 V_0 与 V_t 分别表示气体在 0°C 和 $t^\circ\text{C}$ 时的体积。

式(1-3)中应有一个比例常量 K 值,它取决于气体的压强、种类及质量等因素,但与气体的体积和温度无关。

3. 查理定律 查理定律是在大量实验基础上,论证和概括了气体压强(P)与绝对温度(K)之关系。可表述为:

“当体积不变时,一定质量气体的压强与绝对温度成正比”。这一定律可表示为:

$$P_1/P_2 = T_1/T_2$$

$$\text{或} \quad P_1 T_2 = P_2 T_1 \quad (1-5)$$

查理定律也可表述为:

“在体积不变的条件下,一定质量的气体,每当温度升高(或降低) 1°C 时,所增加(或减少)的压强等于该气体在 0°C 时压强的 $1/273$ ”。其数学表达式为:

$$\frac{P_t - P_0}{t} = \frac{P_0}{273}$$

$$\text{或} \quad P_t = P_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \quad (1-6)$$

式中 P_0 与 P_t 分别表示气体在 0°C 和 $t^\circ\text{C}$ 时的压强。

式(1-5)中应有一个比例常量 K 值,它取决于气体的体积,种类及质量等因素,但与气体的压强和温度无关。

4. 亚佛加德罗定律 亚佛加德罗定律是在大量实验的基础上,论证和概括了气体体积与其摩尔数之间的关系。可表述为:

“在压强和温度一定时,气体体积与其中所含的摩尔数(n)成正比”。也可表述为:

“在压强和温度一定时,相同体积的任何气体,都含有相同数目的分子”。可表示为:

$$V_2/V_1 = n_2/n_1$$

$$\text{或} \quad V_2/n_2 = V_1/n_1 \quad (1-7)$$

按亚佛加德罗定律,在标准状况下,1摩尔(mol)任何气体所占的体积,都接近22.4升。这个体积叫做气体摩尔体积。如果1mol气体的体积为 v ,则 n mol气体的体积应为:

$$V = n v$$

(1—8)

上述四个定律都是从大量实验中总结出来的,仅属于近似规律,只能适用于与理想气体近似的气体。如果用于某些实际气体时,则按定律计算与实验结果的数据之间,偏差甚大。因此,上述气体实验定律都具有相当大的局限性,仅适用于一定条件的范围。

5. 热力学温标 从介·吕沙克定律(1—4)式中可知,气体体积不是直接与摄氏温度成正比的。因此需改用一个新的温标,才能建立体积与温度之间的正比关系。在合理的假定条件下,按(1—4)式可以计算出这个新的温标值为 -273°C 。因此,以 -273°C 为零度的温标,叫做热力学温标(或绝对温标),用热力学温标表示的温度,就是热力学温度,或称绝对温度,用 T 表示,单位为 K 。

实质上,绝对温度的零度是 -273.15°C ,叫做绝对零度,为简便起见,取 -273°C 为绝对温度的零度。绝对温度与摄氏温度之间的关系为:

$$T = t + 273$$

(1—9)

6. 摩尔的概念

(1) 亚佛加德罗常数(N_A) 在12克的 C 原子中含有 6.022×10^{23} 个 C 原子微粒的数量,这个数量称为亚佛加德罗常数。

(2) 摩尔 摩尔是表示物质数量的单位。凡是含有亚佛加德罗常数 6.022×10^{23} 个微粒的某物质的量,叫做1摩尔,以 mol 表示之。例如

1 mol的 O 原子中含有 6.022×10^{23} 个 O 原子;

1 mol的 CO_2 分子中含有 6.022×10^{23} 个 CO_2 分子;

1 mol的 Na^+ 离子中含有 6.022×10^{23} 个 Na^+ 离子;

(3) 摩尔单位的实用意义 原子是非常微小的粒子,原子的直径只有 10^{-10}cm 。一个 O 原子的质量为 $16/6.022 \times 10^{23} = 2.657 \times 10^{-23}$ 克,一个 Mn 原子的质量为 9.123×10^{-23} 克。任何物质含有的原子数目,可达到非常惊人的程度。为了实用上的方便,必须选用一个适当数值作为计量原子个数的单位,这个单位就是摩尔。

(4) 摩尔质量 1 mol任何物质的质量,在数值上等于该物质的原子量(或分子量)。单位为 g/mol 。摩尔质量的有关公式为:

$$n = m/\mu \quad (1-10)$$

$$n = V/v \quad (1-11)$$

$$\rho = m/V \quad (1-12)$$

式中 μ ——摩尔质量, g/mol ;

n ——摩尔数, mol ;

m ——质量, g ;

v ——摩尔体积, l/mol ;

V ——体积, l ;

ρ ——密度, g/l 。

三、理想气体状态方程

1. 重要意义 在自然界及工业生产中,描述气体状态的三个物理量(P 、 T 、 V)往往是同时发生变化的。例如地表的空气受热上升,内燃机汽缸内的燃料混合物爆发及

铁合金封闭式矿热炉的排烟过程。为了适应工业生产及科学实验的需要，必须研究P、V、T三者在变化过程中的相互关系，并进一步与摩尔概念中的n值联系起来，以达到适用的目的。

2. 公式推导 理想气体状态方程的公式推导，可以从实验出发，选择一个具有等温等压过程，并将波义耳定律，介。吕沙克定律及亚佛加德罗定律中的P、T、V、n等物理量联系起来的合理途径，进行论证推导。

假设有一定质量的理想气体，从始态 (P₁、T₁、V₁) 经等温过程变化到中间状态 (P₂、T₁、V₂)，再从中间状态经等压过程变化到终态 (P₂、T₂、V₂)。整个变化过程如图1—2所示。

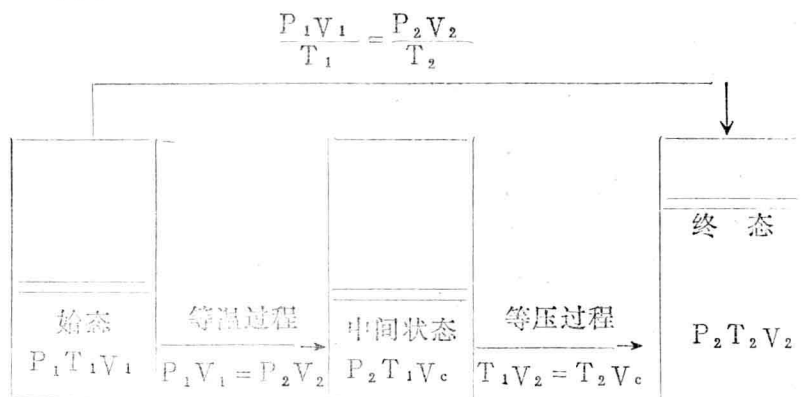


图1—2 理想气体状态方程推导过程图

从始态到中间态的等温过程中，按波义耳定律，应有

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (1)$$

从中间状态到终态的等压过程中，按介。吕沙克定律应有

$$T_1 V_2 = T_2 V_2 \quad (2)$$

将(1)式中V₂代入(2)式，整理可得

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-13)$$

显然，从始态到终态的过程中，如果压力、体积、温度发生连续不断的变化时，应有

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots \dots \dots \frac{P V}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = R$$

由此可知，对于一定质量的任何理想气体，无论中间状态如何变化，其压力与体积的乘积对绝对温度之比恒为一常数。这个常数称为通用气体常数，或称摩尔气体常数，用R表示之。因此，对于标准状态下，质量为1摩尔的理想气体来说，应有

$$\frac{P V}{T} = R \quad (1-14)$$

如果气体质量为n摩尔时，可改写为

$$P V = n R T \quad (1-15)$$

这就是理想气体状态方程，或称克拉珀龙方程。对于温度不太低、压强不太高的任何气体都能适用。

3. 通用气体常数 (R) 值的选择

R值应根据 (PV) 项的量度单位，相互统一，进行选择，通常有三种形式可供应用。

(1) (PV) 项以 (大气压·升) 为单位时

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ 大气压} \times 22.4 \text{ 升}}{1 \text{ 摩尔} \times 273 \text{ 度}} = 0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

(2) (PV) 项以焦耳 (J) 为单位时

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.013 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 22.4 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{273 \text{ K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

(3) (PV) 项以卡 (Cal) 为单位时

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times \frac{1 \text{ Cal}}{4.184 \text{ J}} = 1.987 \frac{\text{Cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

4. 应用计算

〔例 1—1〕容积为30升的钢瓶中装有氢气，如果在气焊过程中保持在27°C不变的条件，当瓶内压强由50千克/厘米²下降到10千克/厘米²时，试计算气焊耗用氢气是少？

〔解〕按 1 标准大气压 = 1.0336 工程大气压和 1 工程大气压 = 1 千克/厘米² 换算。应有

$$P_1 = 50 \text{ Kg/cm}^2 = 50 / 1.0336 \text{ atm} = 48.37 \text{ atm}$$

$$P_2 = 10 \text{ Kg/cm}^2 = 10 / 1.0336 \text{ atm} = 9.67 \text{ atm}$$

$$V = 30 \text{ dm}^3$$

$$T = 270^\circ \text{C} + 273 = 300 \text{ K}$$

在气体由始态→终态的变化过程中，V和T都不变化，仅压强发生由P₁→P₂和质量由m₁→m₂的变化。于是，始态时瓶内原有H₂的摩尔数为：

$$n_1 = \frac{P_1 V}{RT} = \frac{48.37 \times 30}{0.082 \times 300} = 59 \text{ mol}$$

终态时，瓶内H₂的摩尔数为：

$$n_2 = \frac{P_2 V}{RT} = \frac{9.67 \times 30}{0.082 \times 300} = 11.8 \text{ mol}$$

气焊耗用H₂的摩尔数及质量m为：

$$n = n_1 - n_2 = 59 - 11.8 = 47.2 \text{ mol}$$

$$m = n \mu = 47.2 \times 2 = 94.4 \text{ 克}$$

〔例1—2〕 某封闭式矿热炉在生产碳素锰铁的过程中，假定炉况稳定正常，测得有关数据为：平均每小时从烟道排出炉气 1640m^3 中的Mn蒸气含量（体积百分数）为18%；烟道中的平均温度为 447°C ，压强为 1atm 。试计算某炉在8小时生产过程中的Mn挥发损失有多少吨？

〔解〕 先计算Mn蒸气的体积

$$V = 1640\text{m}^3 \times 0.18 \times 1000 = 295200\text{dm}^3$$

每小时排出Mn蒸气的摩尔数及质量（m）数为：

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 295200}{0.082 \times (447 + 273)} = 5000\text{mol}$$

$$m = n\mu = 5000 \times 54.94 = 274700\text{克} = 0.275\text{T}$$

该炉在8小时生产过程中的Mn挥发损失量为：

$$m = 0.275 \times 8 = 2.2\text{T}$$

第三节 混合气体分压及分体积定律

一、理想混合气体

前面研究的都是单一气体的行为。但在日常生活中及冶金生产中所接触到的大多为混合气体。例如空气中含有 N_2 、 O_2 、 H_2O 及惰性气体等。矿热炉炉气含有 CO 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、S等多种气体。

在温度不太低和压力不太高的气体混合物中，各组成气体之间的行为，实际上是互不相干的，它与单一气体十分相似。因此，把由各种互不相干的气体所组成的混合气体，看作为理想气体，论证其分压定律和分体积定律，是符合实际需要的。

二、混合气体的分压定律

〔实验一〕 在一个装有压力计而容积为 50ml 的真空玻璃球中，充入 0.5 毫摩尔的 N_2 ，读得压强为 $P_{\text{N}_2} = 200\text{mmHg}$ ；然后抽净 N_2 ，另充入 0.75 毫摩尔的 O_2 ，读得压强为 $P_{\text{O}_2} = 300\text{mmHg}$ 。最后再抽净 O_2 ，同时将 0.5 毫摩尔 N_2 和 0.75 毫摩尔分子 O_2 的混合气体充入玻璃球中，读得混合气体的总压强是 500mmHg 。

实验证明，在一定温度下，且压强不太高时，恰好是：

$$P_{(\text{总})} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} = 500\text{mmHg}$$

显然，混合气体的总压强是由于各组成气体分别对器壁施加压力总和的结果。

〔实验二〕 在一个装有水银压力计的密闭烧瓶中，充满压强为 1atm 的空气。然后迅速投入燃烧的黄磷，使它在密闭烧瓶中继续燃烧，直至熄灭，待烧瓶缓慢冷却到原来温度为止。最后测定结果是：烧瓶中气体压强从原来的 1atm 降低为 0.79atm ，即比原压强减少 0.21atm 。

实验证明，因为空气成分是由79%的 N_2 （包括1%惰性气体）和21%的 O_2 组成的。在燃烧过程中，黄磷在 O_2 助燃的氧化反应条件下，同时都被消耗，并生成不产生气体压力的 P_2O_5 白色晶体产物；瓶内仅剩余79%含量的不助燃的 N_2 ，最后测定得知烧瓶内压强为 0.79atm 的结果，实际上完全是由 N_2 的压强所表现出来的。

混合气体的分压定律 在以大量实验结果为依据的论证中,混合气体的分压定律可以表述为:

“在理想混合气体中,混合气体的总压力等于各组元气体的分压力之和;而某一组元气体分压力的大小,等于在同一温度下,该气体单独存在,且占有与混合气体总体积相同时所具有的压力”。

这一定律可表示为:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots P_i$$

或
$$P = \sum P_i \quad (1-16)$$

及
$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-17)$$

将气体状态方程 $\frac{P}{n} = \frac{RT}{V}$ 代入 (1-17) 式中则总压和分压的关系也可表示为:

$$P_i = PX_i \quad (1-18)$$

式中 P ——混合气体的总压力;

P_i ——混合气体中第*i*种气体的分压力;

n_i ——混合气体中第*i*种气体的摩尔数;

X_i ——混合气体中第*i*种气体的摩尔分数;

V ——混合气体的总体积。

三、混合气体的分体积定律

“在理想混合气体中,气体的总体积等于各组元气体的分体积之和;而某一组元气体分体积之大小,等于在同温度下,该气体单独存在且具有与混合气体总压力相同时所占有的体积”。这就是混合气体的分体积定律。可表示为:

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

或
$$V = \sum V_i \quad (1-19)$$

及
$$V_i = \frac{n_i RT}{P} \quad (1-20)$$

同前理,将 $\frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$ 代入 (1-20) 式,则总体积与分体积的关系也可表示为:

$$V_i = VX_i \quad (1-21)$$

式中 V_i ——混合气体中第*i*种气体的分体积。

四、理想混合气体遵循的规律

分压(或分体积)定律,不仅体现了各组元气体的分压(或分体积)与混合气体的总压(或总体积)之间的加和性定量关系,特别是充分反映了理想混合气体也同样遵循气体三定律和气体状态方程的规律。根据分压定律中的关系式,可以论证这一概念。即

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

$$P_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

$$P_3 = \frac{n_3 RT}{V}$$

相加得

$$P_1 + P_2 + P_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V}$$

于是

$$P = n \frac{RT}{V}$$

或

$$PV = nRT \quad (1-22)$$

同理，以分体积定律为依据，也可以论证这一概念。按（1—22）式显然证明，不仅单组元气体，而且对于理想混合气体，都可以遵循理想气体状态方程之规律。应该明确，这一论证是以混合气体中各组元气体之间不发生化学反应为条件的。

五、应用计算

〔例1—3〕 在高炉冶炼碳素锰铁的过程中，为了提高冶炼强度和降低焦比，用一台高压鼓风机向炉内送入风压为4.1atm，风温为681°C的热风。已知空气的体积百分组成为21% O₂和79% N₂，试计算

（1）空气中O₂和N₂的分压各是多少mmHg？

（2）在每立方米的高压风中各含有O₂和N₂多少克？

（解）（1）O₂和N₂的摩尔分数为：

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n} = \frac{0.21}{0.21 + 0.79} = 0.21$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} = \frac{0.79}{0.21 + 0.79} = 0.79$$

O₂和N₂的分压为

$$P_{O_2} = PX_{O_2} = 4.1 \times 760 \times 0.21 = 654.4 \text{ mmHg}$$

$$P_{N_2} = PX_{N_2} = 4.1 \times 760 \times 0.79 = 2461 \text{ mmHg}$$

（2）每立方米高压风中O₂和N₂的摩尔数为：

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot V}{RT} = \frac{654.4 \times 1 \times 1000}{0.082 \times 760 \times (681 + 273)} = 11 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{P_{N_2} \cdot V}{RT} = \frac{2461.6 \times 1000}{0.082 \times 760 \times (681 + 273)} = 41.4 \text{ mol}$$

每m³高压风中O₂和N₂的质量为：

$$m_{O_2} = n_{O_2} \mu = 11 \times 32 = 352 \text{ 克}$$

$$m_{N_2} = n_{N_2} \mu = 41.4 \times 28 = 1160 \text{ 克}$$

〔例1—4〕 有2升湿空气混合气体，压力为760mmHg，其中水蒸气的分压为

92.5 mm Hg, 空气的组成(体积%)为21% O₂和79% N₂。试计算

(1) 混合气体中O₂和N₂的分压

(2) 湿空气中O₂和N₂的分压。

(解) (1) 用(1-17)式 $n_iRT = P_iV$ 代入(1-20)式 $V_iP = n_iRT$ 中, 应有

$$V_iP = P_iV$$

或

$$V_{H_2O}P = P_{H_2O}V$$

于是

$$V_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}V}{P} = \frac{92.5 \times 2}{760} = 0.243 \text{ dm}^3$$

按(1-19)式 $V = \sum V_i = V_{H_2O} + V_{O_2} + V_{N_2}$

应有 $V_{O_2} + V_{N_2} = V - V_{H_2O} = 2 - 0.243 = 1.757 \text{ dm}^3$

故O₂和N₂的分体积为:

$$V_{O_2} = V (O_2 + N_2) X_{O_2} = 1.757 \times 0.21 = 0.369 \text{ dm}^3$$

$$V_{N_2} = V (O_2 + N_2) - V_{O_2} = 1.757 \times 0.79 = 1.388 \text{ dm}^3$$

(2) 按(1-8)式 $P_i = PX_i$ 可知, 在O₂与N₂的混合气体中, O₂的分压为:

$$P_{O_2} = P (O_2 + N_2) X_{O_2}$$

而 $P (O_2 + N_2) = P_{O_2} + P_{N_2} = 760 - 92.5 = 667.5 \text{ mm Hg}$

$$X_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} = \frac{0.369}{2 - 0.243} = \frac{0.369}{1.757} = 0.21$$

代入前式, 湿空气中O₂和N₂的分压为

$$P_{O_2} = P (O_2 + N_2) X_{O_2} = 667.5 \times 0.21 = 140 \text{ mm Hg}$$

$$P_{N_2} = 667.5 - 140 = 527.5 \text{ mm Hg}$$

第四节 气体实验定律的微观解释

一、气体分子的状态

气体分子间的距离较大, 分子间的作用力很微弱, 除分子相互碰撞或分子与器壁碰撞外, 不受分子间作用力约束。气体分子在不发生碰撞时, 可以在空间自由移动, 所以气体能迅速充满所能达到的空间, 没有一定的体积和形状。

二、气体分子运动的速度

在标准状态下, 空气中一个分子在1秒内与其它分子的碰撞竟达65亿次之多。频繁的碰撞, 使每个分子运动速度的大小和方向频繁改变。温度升高时, 增大了分子的平均运动速率。例如, N₂分子的平均速率为: -150℃时为320 m/s, 0℃时为493 m/s, 1000℃时为1194 m/s。可见气体温度的高低, 反映出大量气体分子作不规则运动的激烈程度。

三、气体压强的产生

气体的压强是大量气体不断地频繁碰撞器壁的结果。可以设想气体分子按一定的平均速率, 在上下、左右、前后三个方向作不规则运动。在单位时间内气体分子给器壁的

总冲量,就等于器壁所承受的压力,而器壁单位面积上所承受的压力,就等于气体的压强。因此,单位体积内的气体分子数越多,分子的平均速率越大,气体的压强就越大。

四、气体实验定律的微观解释

1. 波义耳定律 一定质量的气体,当温度保持不变,即在分子的总数和平均速率保持不变的情况下时,如气体体积比原体积减少几倍,则单位体积内的分子数就相对地增加几倍,因而单位时间内气体分子对单位面积器壁的碰撞次数,也相应地增加到原来的几倍,即压强增大到几倍。而当气体体积增大时,压强相应减小,所以气体的压强与体积成反比。

2. 介·吕沙克定律 一定质量的气体温度升高时,要保持压强不变,即保持单位时间内气体分子施加于单位面积器壁的总冲量不变时,只有增大气体体积才行。这时,一方面由于温度升高,分子的平均速度增大,在单位时间内对单位面积器壁的碰撞次数增多,有可能使压强增大;另一方面,由于体积增大,单位体积内的分子数相对减少,单位时间内分子对单位面积器壁的碰撞次数减少,有可能使压强减小。在两种倾向相互抵消的情况下,气体压强就可保持不变。

3. 查理定律 与上述解释同理,一定质量的气体,当体积保持不变而温度升高时,分子的平均速度增大,因而气体压强增大。温度降低时,情况恰好相反。

上述用气体分子运动论所解释的有关现象,使从宏观境界进入微观领域,加深了气体性质的研究和认识过程。

习 题

〔1—1〕装有一定质量氧气的氧气瓶,在室温为 27°C 时,瓶上压力计的读数为 $9.90 \times 10^6 \text{ Pa}$;将氧气瓶移至温度为 -23°C 的冷冻室内时,压力计读数下降为 $8.05 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。问氧气瓶是否漏气了?为什么?通过计算结果说明。

〔1—2〕在恒压条件下,为了将烧瓶中 20°C 的空气赶出五分之一的体积,问需将烧瓶加热到摄氏多少度? (答: 93°C)

〔1—3〕封闭式矿热炉冶炼碳素锰铁,炉气从炉内进入烟道时的温度为 1320°C ,从烟道口排出时的温度为 340°C ,并假定炉气的压力不发生变化。试计算炉气从烟道口排出时的体积比进入烟道时的体积减少多少? (答:2.6倍)

〔1—4〕一钢筒内盛有 0.1kg 氧气,压强为 10atm ,温度为 47°C 。过一段时间后,因钢筒漏气而使压强下降到原来的 $5/8$,温度下降到 27°C 。如果近似地把氧气看作理想气体。试求: (1) 钢筒的容积是多少升?

(2) 漏去了多少克氧气? (答: 8.21升, 33.3克)

〔1—5〕在体积为 10ml 的 1KW 碘钨灯管内充以氙气并封入 10^{-3} 摩尔的碘,测得灯亮时管内的平均温度为 427°C 。试计算此时管内碘蒸气的压强是多少大气压及毫米汞柱? (答: 5.74×10^{-3} ; 4.36)

〔1—6〕经测定,在铁合金矿热炉的炉气中含有 CO 占 1.73% (体积);炉气的温度为 780°C ,压力为 1atm ,炉气发生量为 $1800\text{m}^3/\text{T}$,假定铁合金日产量为 900T 。计

算每天从炉气中损失的CO量是多少吨?

(答: 32.427)

〔1—7〕 有1台煤气鼓风机, 每小时送风量为 1680m^3 , 入口压力为 $220\text{mm}(\text{H}_2\text{O})$ (表压), 温度为 30°C 。今要在增加设备的情况下, 提高产量3%。采取的措施是降低水煤气的温度。向在其他条件不变情况下, 温度降到多少度?

(答: 21°C)

〔1—8〕 用一根细管把两个体积相等的玻璃容器连通, 内充 N_2 气, 管子的体积可略去不计。当把两容器同时浸入沸水中时, 球内压力是 0.5atm 。如果将其中一个浸入冰水中, 另一个仍保持在沸水中。问此时容器内的压力应该是多少?

(答: 0.423atm)

〔1—9〕 将 12kg 碳在充足的氧气中燃烧, 假定温度为 1000°C , 压力为 1atm , 问能生成 CO_2 气体多少 m^3 ?

(答: 104.5)

〔1—10〕 某铁合金电炉炉气的成分(体积%)为: $80\%\text{CO}$ 、 $4\%\text{CO}_2$ 、 $10\%\text{H}_2$ 、 $6\%\text{N}_2$; 若大气压力为 750mmHg 。试计算各气体组元的分压。

(答: 600; 30; 75; 45)

〔1—11〕 在 20°C 的恒温下, 将 1dm^3 , 3atm 的 O_2 和 4dm^3 , 1.5atm 的 N_2 同时装入 3dm^3 的容器中, 试求该混合气体的总压

(答: 3.0)

〔1—12〕 将 180g CO和 28g H_2 装入体积为 80dm^3 的容器中, 温度为 27°C 。试计算(1) 各组元气体的摩尔分数及分压是多少?

(2) 混合气体的总压是多少?

(答: 0.3147; 0.6853; 1.98; 4.31; 6.29)

〔1—13〕 将 1mol 的 N_2 和 3mol 的 H_2 混合, 其体积为 20dm^3 。试计算

(1) 在 25°C 下混合气体的压力是多少?

(2) 各气体的分压力又是多少?

(答: 4.9; 1.2; 3.7)

〔1—14〕 在 25°C , 740mmHg 、 1m^3 的湿空气中, 水蒸气的分压为 22mmHg , 现将此空气冷却到 15°C 并保持压力不变, 则有部分水蒸汽冷凝, 冷凝后水蒸气分压为 12.7mmHg 。计算:

(1) 冷却后空气的体积为多少?

(2) 冷凝水的重量为多少?

(答: 954.1; 9.2)