

高等学校教材

物理化学

(第二版)

上册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范学院 华南师范大学 新乡师范学院 合编



高等教育出版社

物理化学

第2版

Physical Chemistry



第2版

高等学校教材

物 理 化 学

(第 二 版)

上 册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范学院
华南师范大学 新乡师范学院 合编

高等教育出版社

高等学校教材

物 理 化 学

(第二版)

上 册

上海师范大学 河北师范大学 华中师范学院
华南师范大学 新乡师范学院 合编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
通县觅子店印刷厂印装

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 19.75 字数 453,000
1980 年 12 月第 1 版 1985 年 6 月第 2 版 1985 年 6 月第 1 次印刷
印数 00,001—13,200
书号 13010·01060 定价 3.30 元

第一版前言

(1) 本书包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、溶液、化学平衡、化学动力学和催化作用、电化学、表面现象及胶体、统计热力学等十章。根据高等师范院校化学专业教学计划和物理化学教学大纲,气体和统计热力学两章,可根据具体情况决定是否讲授;物质结构作为一门独立课程另行开设,不包括在本书范围之内;实验另有教材及学时规定。

(2) 本书编写时注意加强基础理论、基本概念和联系实际,并在一定程度上反映出学科新水平;也力图体现师范的教学特点和辩证唯物主义观点。但限于编者水平及时间仓促,难免事与愿违,无论在观点、方法或取材、叙述方面,都还存在不少缺点和问题。希望使用本书的广大师生及时提出宝贵意见,俾便以后有机会时加以修正。

(3) 本书中各热力学函数均取用通用的符号,例如:内能(U)、焓(H)、功(W)、熵(S)、功函(F)、自由能(G)、化学势(μ)等等。各物理量的量纲尽量使用国际单位制(SI),不过仍属“过渡”性质,并不完全排除某些当前仍惯用的表示方法。

(4) 为了便于自学,本书各章最后均有简短总结,概括地回顾本章所讲的重点内容。每章内适当段落处,多少不等地列举了一些思考题、例题及它们的解,以引导学生于学习时加强思考和练习计算,以收举一反三之效,章末附较多的习题,学者可选择一部分作为课后作业,部分习题给出答案。

(5) 本书中一些常用的或特殊的数学方法和公式、常用的物理常数和变换系数、某些繁复理论和公式的推导以及四位对数表等,均分别列入书末附录中,供随时参阅使用。

(6) 本书系由五所师范院校(江苏师范学院、河北师范大学、华中师范学院、华南师范学院、新乡师范学院)化学系的物理化学教研室部分教师集体讨论、分工执笔编写的。取材于国内外物理化学教本或新编手稿之处甚多,谨以致谢。具体参加本书编写工作的为:气体、热力学第一定律、热力学第二定律(华中师范学院蒋亦芹、唐开清);相平衡、溶液、化学平衡(江苏师范学院许海涵);化学动力学和催化作用(华南师范学院蒋雄、刘仁美);绪论、电化学(河北师范大学吴中枢、金世勋、顾登平);表面现象及胶体、统计热力学(新乡师范学院芦锦梭、周鸿勋)。全书最后由许海涵、金世勋两位同志进行整理与统稿。

在本书审稿、定稿过程中,承北京师范大学胡志彬教授、华东师范大学郑重知教授以及北京师范大学物理化学教研室及其他一些兄弟院校的部分同志惠予审定,特别是胡志彬教授提出了很多宝贵意见,特此对他们一并表示衷心感谢。

第二版前言

本书第一版自1980年12月发行以来,经过各院校几届广泛的试用,提出了不少宝贵的修改意见,为本书修订工作创造了良好的条件。同时根据教育部提出的教材修订要遵循“保证基础,精选内容,逐步更新,便于教学”的编写原则。据此,我们进行了修订工作。在这次修订版中,将全书分为上、下册,并将与无机化学教材重复的内容作了适当精简。上册包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡和统计热力学初步七章,并将统计热力学一章列为必修内容,气体一章则可根据各校实际情况决定取舍;下册包括化学动力学和催化作用、电解质溶液、可逆电池、不可逆电极过程、表面现象和胶体及大分子溶液等六章,在化学动力学和催化作用一章中适当增加了反映近代发展的内容。

我国已决定实行以国际单位制(SI)为基础的法定计量单位。因此在修订版中尽可能地采用了SI单位。为了便于自学,在每节后尽量安排了一些思考题。习题分为二类,一是在每节之后配合教学内容安排了练习题,而在每章末则附有较多数量的习题,以供选作。修订版中注有“*”号的内容可根据各校具体情况决定讲授与否。

本书的修订版仍由许海涵和金世勋两人负责整理与统稿;执笔人有蒋亦芹(第一、二、三章)、许海涵(第四、五、六章)、芦锦梭(第七章)、刘仁美(第八章)、**吴中枢**(绪论和第九章)、顾登平(第十章)、金世勋(第十一章)、周鸿勋(第十二、十三章)。

1983年11月在上海召开了修订版的审稿会,参加会议的有:北京师范大学、华东师范大学、东北师范大学、陕西师范大学、山东师范大学、天津师范大学、安徽师范大学、河南师范大学、哈尔滨师范大学、福建师范大学、苏州大学、广西师范学院、北京师范学院、四川师范学院、西北师范学院、江西师范学院、扬州师范学院、云南师范大学、南京师范大学、徐州师范学院、湖南师范学院、聊城师范学院、上海教育学院、乌鲁木齐教育学院、陕西教育学院、上海师范大学分校、赣南师专等廿七所院校的代表,并提出了许多中肯的意见,北京师范大学的胡志彬教授和华东师范大学的张挺芳副教授审阅了全书,在此一并表示衷心地感谢。

限于编者水平,不当和错误之处在所难免,盼使用本书的教师和学生提出宝贵意见,以便再版时修正。

编 者

1984年5月

* 因本书执笔人之一原在江苏师范学院而现在上海师范大学工作,故编者署名作了改动。

上册目录

绪论	1
§ 0-1 物理化学的内容和任务	1
§ 0-2 物理化学的形成、发展和前景	2
§ 0-3 物理化学的研究方法	3
§ 0-4 怎样学习物理化学	4
第一章 气体	5
§ 1-1 理想气体状态方程	5
§ 1-2 气体分子运动论	8
§ 1-3 气体分子的速率分布	12
§ 1-4 气体分子的碰撞	21
§ 1-5 输运过程和气体的粘滞性	26
§ 1-6 实际气体	28
本章总结	36
习题	36
第二章 热力学第一定律	38
§ 2-1 热力学基本概念	39
§ 2-2 热和功	45
§ 2-3 热力学第一定律	48
§ 2-4 焓	52
§ 2-5 热容	54
§ 2-6 焦耳-汤姆逊效应	57
§ 2-7 化学反应的热效应	60
§ 2-8 热力学基本定律及反应热效应的 计算	63
§ 2-9 反应热效应与温度的关系	70
§ 2-10 可逆过程与最大功	75
本章总结	84
习题	84
第三章 热力学第二定律	87
§ 3-1 热力学第二定律的表述	87
§ 3-2 卡诺原理	90
§ 3-3 过程的热温商与熵函数	91
§ 3-4 过程方向与限度的判据	94
§ 3-5 熵的统计意义	97

§ 3-6 熵变的计算与熵判据的应用	100
§ 3-7 热力学第三定律 规定熵	104
§ 3-8 自由能	109
§ 3-9 ΔG 的计算与应用	112
§ 3-10 热力学函数间的基本关系式	115
§ 3-11 多组分体系中物质的偏摩尔量与化 学势	121
本章总结	131
习题	131
第四章 溶液	133
§ 4-1 偏摩尔体积与溶解热	134
§ 4-2 理想溶液	136
§ 4-3 实际溶液	143
§ 4-4 稀溶液的依数性	149
本章总结	156
习题	157
第五章 化学平衡	159
§ 5-1 反应的等温方程与平衡常数	159
§ 5-2 标准生成自由能与平衡常数的计算	165
§ 5-3 一些因素对平衡的影响	174
* § 5-4 应用热力学分析的实例	181
本章总结	192
习题	193
第六章 相平衡	197
§ 6-1 相律	197
§ 6-2 单组分体系相图	205
§ 6-3 二组分体系相图	210
§ 6-4 双液系的气-液平衡	220
§ 6-5 三组分体系	225
本章总结	229
习题	230
第七章 统计热力学初步	234
§ 7-1 引言	234
§ 7-2 粒子体系的统计分布	235

§ 7-3 配分函数与热力学函数的关系	250	附录 II 一些基本的物理常数	288
§ 7-4 分子的配分函数的计算	257	附录 III 能量转换因子	289
§ 7-5 体系热力学性质的计算	264	附录 IV 有机化合物的燃烧热	290
§ 7-6 化学平衡的统计处理	270	附录 V 一些物质在 298 K 及 1 atm 下的 热力学性质	292
本章总结	280	附录 VI 标准电极电位表	308
习题	281		
附录 I 常用的数学公式	283		

绪 论

§ 0-1 物理化学的内容和任务

物理化学是研究化学运动(物质的原子、分子之间的重新排列和反应变化等运动形式)普遍规律的科学,是化学学科理论的一部分。物理化学又是物理学和化学最早相互渗透的一门边缘学科。

物理化学的主要内容包括三个部分:(1)化学热力学——研究化学变化的方向和限度(即平衡);(2)化学动力学——研究化学反应的速度和机理;(3)物质结构——研究物质结构与性质间的内在联系。其它如物质聚集状态、溶液本性、相平衡、电化学、催化理论、表面和胶体状态等等,均不外是化学平衡问题、反应速度问题和物质结构问题的某些侧面与分支,仍可归属或交织于上述三个部分的范围之内。

化学热力学发展较早,它是从研究蒸汽机即研究“热”变“力”开始的。十九世纪中期以后,发现它可以概括化学现象(主要是化学平衡)的若干规律。比如说,一个化学反应能否进行,进行到什么程度,外界条件对反应的方向和平衡的位置有什么影响,等等。根据热力学,只要有了足够的实测热力学数据,就可以把它们计算出来。

化学动力学发源也较早。它研究反应进行的快慢(即反应速度),反应究竟是怎样进行的(即反应机理),外界条件(如温度、压力、浓度、催化剂等)对反应速度有何影响,如何能控制反应及其副产品的生成等等。

物质结构是晚近发展起来的学科分支。它用物理学的理论(如量子力学和统计力学)和实验方法(如X-射线、核磁共振和光电子能谱等)研究物质的结构,从而阐明化学现象的本质和结构与性能之间的关系。近年来,这个分支的理论部分被单独分出来称为“理论化学”。理论化学是研究由原子、分子及其中电子的运动所制约的物理和化学规律的。它的主要内容量子化学、化学统计力学及计算化学。

现在,物质结构这个分支多单独开课,不包括在普通物理化学课程内。但要适当介绍一些物质的微观本性以便深入地了解化学平衡和反应速度,因此在统计热力学一章中,涉及一些初步知识,根据分子的微观结构和相互间作用力,用统计物理原理推断、计算热力学和动力学的若干性质,以加深对物理化学规律的理解。

物理化学的任务就是把化学领域中各个现象联系起来,对其中的一般规律性予以更深刻、更本质的探讨。例如分析化学中广泛应用的溶解和沉淀的理论,就离不开化学热力学的一般规律的指导。在合成化学中如何提高反应速度、增大产率和收得率,也要应用化学热力学和动力学的成就与研究方法。学习无机化学时,元素周期律起着很大的作用,但只在有关物质结构的讨论中

才能给周期律的本质和内在规律以更深刻的揭露。

应该认识到,物理化学的任务不仅要正确地反映客观世界,还在于通过对客观规律的认识来指导实践。它是化学部门改进旧工艺、实现新技术的理论基础和定量根据。它的研究成果,对现代基本化学工业、有机合成工业、电化学工业,以及在其它国民经济部门中,都具有极为重要的指导意义。毛泽东同志曾说过:“认识从实践始,经过实践得到了理论的认识,还须再回到实践去”(《实践论》)。因此在物理化学的学习和研究任务中,必须坚持反对单纯为理论而理论的研究方法,而要使理论与实际密切地结合起来。

§ 0-2 物理化学的形成、发展和前景

十九世纪前期,欧洲发生产业革命以后,手工业开始向机械工业过渡,化学也逐渐向近代科学转化。原子分子学说——1804年道尔顿(J. Dalton)的原子论,1811年阿伏加德罗(Avogadro)的分子论——定比定律(1807年)等经过多年激烈争论最后得到确立。新的学科如气体动力学、有机化学等亦相继诞生。至十九世纪中叶,随着生产的发展,化学已经积累了不少事实急待归纳、总结和提高,要求它由经验科学上升为具有理论体系的科学。在这种情况下,物理化学就逐渐地建立起来。那时,由于蒸汽机的广泛使用,促使人们对热功转换问题进行了深刻的研究,于是确立了热力学第一定律和第二定律,并且开始把物理学的规律用于化学,如1840年盖斯(Hess)的热化学定律,1869年门捷列夫(Mendeleev)的元素周期律,都促进了物理化学进一步地发展和提高。

从此以后,1876年吉布斯(J. W. Gibbs)奠定了多相体系的热力学理论基础,他导出多相平衡的相律关系,丰富了热力学理论在冶金、地质、和化工方面的应用;1884年范特荷夫(van't Hoff)创立了稀溶液理论,他还在研究化学平衡方面作出了贡献;1886年阿累尼乌斯(S. Arrhenius)的电离学说,揭示了电解质水溶液本性。同时,他在化学动力学方面也作出过重要的贡献;1906年能斯特(W. Nernst)发现了热定理,进而建立了热力学第三定律,他还奠定了电化学理论基础。本世纪初,由于物理学已发展到了相当的高度,1895~1910年期间伦琴(W. Roentgen)、汤姆孙(J. J. Thomson)、密里肯(R. Millikan)、居里夫人(Marie Curie)、卢瑟福(Rutherford)、玻尔(N. Bohr)及爱因斯坦(A. Einstein)等人相继发现X-射线,电子的质量和电荷、 α -、 β -、 γ -三种射线、光电效应、原子核组成等,产生了旧量子学说的原子结构模型。进一步的研究创立了量子化学,使物理化学进入微观领域。二十世纪四十年代,由于原子能的发现,促使原子核化学、反应动力学及催化动力学的不断成长,又大大地促进了物理化学的飞速发展。

当前,化学热力学研究的一个重要方面,是从平衡态向非平衡态发展,即把热力学方法推广到不可逆过程,产生了“不可逆过程热力学”。不可逆过程热力学理论已开始成功地应用到输运现象、化学动力学、以及其它物理化学过程。由于在生物学、气象学、天体物理学等等中事物的发生和发展都是不可逆过程,因此,不可逆过程热力学将有广阔的发展前景。化学动力学最近开始从微观角度研究反应速度,有时被人们称为“分子力学”。它运用分子束和激光闪光光解等实验手段,用量子化学计算位能面,定量地研究具有确定初始能态的原子、分子、离子,在反应碰撞中

发生能量传递和跃迁等基元过程速率的规律。它对研究无机、有机、高分子和生化反应的机理,分析控制反应的各种因素(如环境效应、结构、空间因素等)、反应类型和中间体(或激发态)过渡态结构的关系等,有重要的启发性,从而有助于控制和改造反应的进行。近年来,计算机科学运用到化学领域,也对化学的发展产生了极大影响,许多分支学科将面临着变革。以化学动力学为例,宏观化学动力学过去长期停留在形式动力学的研究方法上,原因之一在于不能准确求解动力学微分方程组,现在由于计算机的应用,这个问题可以基本得到解决。因此,根据准确的实验室动力学数据和反应规律,就不难抽象出数学模型,再利用电子计算机即可完成一个新化工流程的设计,从而有可能缩短实验室研究到工业化的周期。总之,物理化学越来越显示出通过实践提高到理论,再转过来指导实践又发展理论的巨大生命力。

§ 0-3 物理化学的研究方法

一般的科学方法在物理化学研究上也是完全适用的。它大致分为三个步骤:首先是观察客观现象,进行有计划能重现的试验,搜集有关资料。其次是整理这些资料,进行分析,总结出普遍规律,称为经验定律。最后,为了解释这种定律的内在原因,就须根据已知的实验事实,通过归纳思维,提出假说(或模型);根据假说作逻辑性的演绎推理,还可以预测客观事物新的现象和规律。如果这种预测能为多方面的实践所验证,则这种假说就成为理论或学说。理论和实践一样是很重要的东西,就凭它来解决现象的本质问题。但随着人们实践范围的扩大,以及实验工具和实验技术的改进,又会不断提出新的问题和观察到新的现象。如果新的事实与旧的理论发生矛盾、不能为旧理论所解释时,则必须对旧理论加以修正,甚至抛弃旧理论而另建新的理论。总之,实践是第一位的。任何一门科学都是由感性认识、积累经验、总结归纳,提高到理性认识的。理性认识又转过来指导实践,成为推求未知事物的根据。这正是辩证唯物论的认识论。在物理化学的研究中,应当充分重视实验的重要性,任何认为物理化学是专搞理论因而轻视实验的想法都是错误的。

物理化学研究除必须遵循一般的科学方法外,由于研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法。这种特殊方法约可区分为:热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。热力学方法以多质点组成的宏观体系为研究对象,并不涉及质点的结构,是以两个热力学定律为基础的。利用这些定律可以找出物系变化时的特性函数改变值,并由此得出许多普遍性的结论。统计力学方法是应用几率规律来研究多质点宏观体系。由于这种体系对外表现的宏观现象,都是其质点内在微观运动的统计平均结果,故可把构成宏观物体的各个微观质粒的运动作出一定的模型,然后按此模型进行统计处理,以解释所观察到的宏观现象,从而认识其微观性质。这一方法的理论根据是统计力学。量子力学方法是从能量的量子化发展起来的。在研究微观客体如分子、原子、原子核等结构时,量子力学是极其重要的理论工具。

在本教材中,主要应用热力学方法,间或涉及到统计力学的一些基本概念,至于量子力学方法则不作介绍,将集中在“物质结构”课程中去讨论。

§ 0-4 怎样学习物理化学

近几十年来,由于生产的发展和科学技术的日益现代化,促使物理化学的分科目细、分支日多,这些分支实际上已成为独立的学科,如化学热力学、电化学、化学动力学、胶体化学等是。必须指出,学科分支是根据研究对象和处理手段的特殊性来区分的,而客观的物质运动却是无限多样地复杂的,但又是统一的,因此这种区分总是有条件的和相对的。物理化学各分支之间或这一章内容与其它章内容之间,往往是相互联系、相互交错、相互渗透的。希望在学习时要首先注意到这种关系。

“学以致用”是学习科学的真正目的。学习物理化学这门课程也不例外。要把所学的理论或知识和分析解决生产实际与科学实验中的问题结合起来。但是,从学习、掌握、到运用自如,其间还有不小距离。因此我们在学习时应当尽可能多地注意联系实际、重视实践,方能真正掌握所学的理论 and 知识。

学习物理化学课程的基本要求,是对各章节的基本概念和基础理论能了解其产生的根源、正确的含义、清晰的界限和适用的范围。在钻研理论时,应密切注意它们的使用条件,因为一切自然现象都和它周围的环境互相联系互相制约着,这些理论不过是在一定条件下观察得到较好的近似与概括。忘掉了它们的条件和近似性,而认为在任何条件下都永远、绝对地准确,尤其是把它们无限制地推广到尚未被验证的那些方面去,将会引起严重的错误。

物理化学中的定律是前人无数次经验或实验的总结,都非凭空臆造而来。在讨论某些问题时,我们常常说某体系或某现象“服从”于某一定律,这是说该定律在我们指定的条件下对该体系或现象可以适用,而丝毫不意味着定律对于现象的“操纵”或“约束”。由于实验方法的进步,测试手段的革新,实验结果的准确程度日益提高,已形成的定律也还要不断修正和补充,使它能更好地表达客观规律。

在讲授物理化学课程时,我们经常要介绍前人从实践中已经归纳概括出来的成就,为的是先掌握已有的系统化了的的知识,才便于以后继续深入探讨。学习时决不要为它们所限制,应敢于以实践为基础、正确的思考为手段而有所发明、创造。

学习物理化学,数学是必不可少的工具。在这门课程的发展初期,有些基本概念和原理,不用或少用数学即可叙述清楚,但随着数学工具的不断引入,同样的这些概念和原理,就得到更深一层的理解。所以要求同学们了解某些必要的数学推导,是有助于对本课程内容的更好的掌握。当然,过于繁复的数学处理,有时会影响学习的主要目的,这也是必须避免的。

要经常复习所学的内容,遇到困难,要反复思考。习题作业,必须尽多地演算,并持之以恒,这对巩固所学,加深理解,掌握规律,都是必不可少的环节。

最后须再强调一点,即我们要用辩证唯物主义的思想方法来对待学习。在勤劳刻苦之外,要自觉地在思想上防止任何主观、片面和绝对化。恩格斯曾说过:“不管自然科学家采取什么样的态度,他们还是得受哲学的支配。”(见恩格斯:《自然辩证法》,人民出版社,1971年,187页)这对我们学习物理化学来说,也是极为重要的教诲。

第一章 气 体

关于气体的性质及其变化规律的研究是具有重要的理论意义与实际意义的。在人类的认识史上,对气体性质的研究促进了原子-分子学说的形成与发展,现今的许多生产及科研部门都直接并广泛地涉及到各种气体。

本章介绍气体的压力、温度与体积间相互联系的宏观规律——气体的状态方程,处于平衡状态的气体的性质,如气体分子的速率分布规律、分子的碰撞频率等以及非平衡状态下气体的各种输运过程的一般规律。

§ 1-1 理想气体状态方程

一、理想气体状态方程式

一定质量的气体在容器中具有一定的体积 V ,并且气体的各部分具有同一温度 T 和同一压力 p ^①,就说该气体处于一定的状态。在研究气体的性质和规律时,我们常常用可以测定的物理量 p 、 V 、 T 来描述气体的状态。用来描述气体状态的这些物理量称为状态参变量。

早在1662年波义耳(R. Boyle)根据实验提出:当温度不变时,一定质量的气体的体积与其压力成反比。即 pV 乘积在一定温度下是一常数。后来,1787年查理(Charles)根据实验进一步提出,这一常数仅仅是温度的函数,与气体的本性及压力无关。综合这两条经验定律而得到表示气体的状态参变量间关系的状态方程式如下

$$pV_m = RT$$

式中 V_m 是气体的摩尔体积、 T 是绝对温度、 R 是对任何气体均适用的常数。对于 n mol的理想气体,其状态方程为

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

(1-1)式是在温度不太低、压力不太高的实验条件下总结出来的。因此,它只能近似地反映实验条件范围内的客观事实,所以具有一定的局限性和近似性。

后来的实验说明:一定温度下气体的 pV_m 乘积不仅随压力而异,而且与气体的本性有关。表1-1中列举了三种不同的气体在一定温度下的 p - V_m 的实验数据。

现以 pV_m 对 p 作图,便得图1-1。

可以用以下的经验公式表示这些气体的 p - V 等温线。

$$pV_m = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

① p ——压力,物理学上称为压强,其数值等于垂直作用于单位面积上的力,即 $p = \frac{f}{s}$,其中 f 是力, s 是面积。

表 1-1 不同气体在 0°C 时的 p - V_m 数据

$p/\text{atm}^{\text{①}}$	$V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$pV_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1})$
O₂		
1.00000	22.3939	22.3939
0.75000	29.8649	22.3987
0.50000	44.8090	22.4045
0.25000	89.6384	22.4096
Ne		
1.00000	22.4280	22.4280
0.66667	33.6360	22.4241
0.33333	67.2573	22.4189
CO₂		
1.00000	22.2642	22.2642
0.66667	33.4720	22.3148
0.50000	44.6794	22.3397
0.33333	67.0962	22.3652
0.25000	89.5100	22.3775

式中 A, B, C 等均为经验常数。常数 B, C 等的数值与气体的本性有关, 而常数 A 则与气体的本性无关, 即对于任何气体

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = A$$

再从其他温度下的测定结果说明: A 与绝对温度 T 成正比, 即 $A = RT$ 。

所以, 在 $p \rightarrow 0$ 的极限条件下, 实际气体的状态方程式可写为

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = RT \quad (1-2)$$

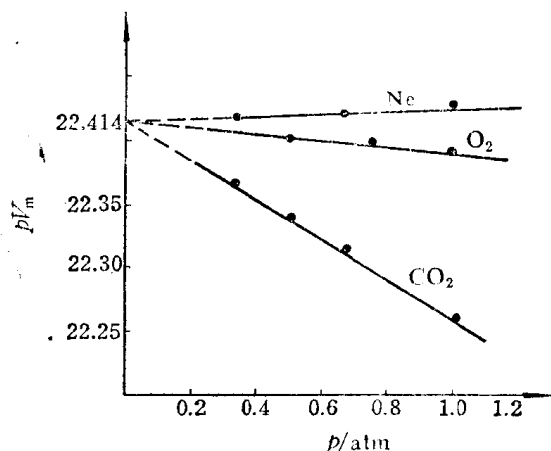


图 1-1

(1-2)式反映了一切气体在 p 趋向于零的极限条件下的 p, V, T 之间相互关系的共性, 为了确切地概括和研究气体所反映的这一共同规律性, 我们引入理想气体的概念。某种气体能在一切情况下均符合(1-1)式, 便称为理想气体, (1-1)式就称为理想气体状态方程式。虽然在任何温度、任何压力下均能绝对符合(1-1)式的气体实际上并不存在, 但在通常的温度和压力下, 将许多实际气体作为理想气体来处理, 所得结果虽有一定的误差, 尚能满足一般常压下化工生产的精确度。因此, (1-1)式在实际工作中还经常应用。

二、理想气体常数 R

① 按《中华人民共和国法定计量单位》规定压力的单位名称为帕[斯卡], 单位符号为 Pa。过去习惯使用的压力单位名称为标准大气压(atm)、托(Torr)、毫米汞柱(mmHg)、毫米水柱(mmH₂O), 与法定单位的换算关系为 1 atm = 101325 Pa, 1 Torr = 133.322 Pa, 1 mmHg = 133.322 Pa, 1 mmH₂O = 9.806 Pa。

理想气体常数 R 的数值, 可以用外推法求得。例如根据表 1-1 的三种气体在 0°C (273.15K) 时, 不同压力下测得的 $V_{\text{m}}^{\text{①}}$, 绘制 $pV_{\text{m}}-p$ 图 (如图 1-1)。将直线线段外推至 $p=0$ 处得到

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_{\text{m}} = 22.4140 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即

$$RT = R(273.15) = 22.4140$$

所以

$$R = 0.082057 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

选用的单位不同, R 的数值也不同, 见下表。

表 1-2 理想气体常数 R 的值

R	单 位	单 位 符 号
0.082057	升·大气压·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹	$\text{dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
8.31441	焦·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
1.98719	卡·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹	$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
62.364	升·毫米汞柱·开 ⁻¹ ·摩 ⁻¹	$\text{dm}^3 \cdot \text{mmHg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

需要指出的是, 根据国际单位制 (SI), 能量的单位一律采用焦耳(J), 所以 R 的 单 位 也 应 采 用 $8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

三、混合理想气体的分压定律

在自然界及日常工业生产中所遇到的气体, 多数是混合气体。实践表明: 一般情况下各种气体都能以任何比例完全混合, 混合物中任一气体都对器壁施以压力。

混合气体中气体物质 B 的分压 p_{B} 定义为

$$p_{\text{B}} = x_{\text{B}} p \quad (1-3)$$

式中 p 为混合气体的总压, x_{B} 为气体物质 B 在混合物中的物质的量分数即 B 的摩尔分数, 显然

$$\sum_{\text{B}} p_{\text{B}} = \sum x_{\text{B}} p = p \quad (1-4)$$

(1-4)式对一切混合气体均适用。对于理想气体

$$p_{\text{B}} = n_{\text{B}} \frac{RT}{V} \quad (1-5)$$

混合气体中气体物质 B 的分体积 V_{B} 定义为

$$V_{\text{B}} = x_{\text{B}} V \quad (1-6)$$

式中 V 为混合气体的总体积。显然

$$\sum V_{\text{B}} = V$$

① 按《中华人民共和国法定计量单位》规定体积的单位名称为升, 单位符号为 L(l), 与 SI 的基本单位换算关系是 $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ 。本书使用 dm^3 表示体积单位符号。

思考题

1. 什么叫做理想气体? 为什么理想气体的 pV 对 p 的关系应为一平行于 p 轴的直线? 在不同温度下, 其等温线将发生怎样的变化?
2. 为什么要用外推法求 R 的数值?
3. 为什么理想气体混合物中物质 B 的分压可定义为 B 物质在同一温度下单独占有混合气体的体积时所具有的压力? 如果是真实气体, 能否如此定义分压?

练习题

1. 17.5°C 水的饱和蒸气压为 15.0 mmHg , 计算空气相对湿度为 75% 时的 1 m^3 空气中所夹带的水为多少?

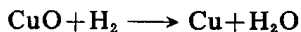
$$\left(\text{相对湿度} = \frac{\text{空气中水蒸气压}}{\text{同温度下水的饱和蒸气压}} \times 100\% \right)$$

2. 20°C , 1 atm , 20 dm^3 干空气在 30°C 通过溴苯, 并使之夹带溴苯的饱和蒸气, 由饱和器测定其带走的溴苯为 0.950 g , 计算溴苯在 30°C 的蒸气压。

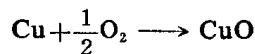
3. 1 dm^3 的容器中盛有 H_2 与 O_2 的混合气体, 点火爆炸后将整个容器保持在 250°C 时的压力恰为 1 atm , 然后将它降温至 -20°C , 使所有的水都结冰, 而其蒸气压可忽略不计, 此时压力为 255 mmHg , 假使所有的气体均为理想气体, 反应后剩下的全部是 O_2 , 计算原始混合气体组成。

4. 在 20°C , 748 mmHg 时, 5 dm^3 惰性气体通过 25.2°C 的水的饱和器, 该温度下水的饱和蒸气压为 24.04 mmHg , 问蒸发了多少水?

5. 将 H_2 与 O_2 的混合气体通过热的氧化铜及干燥管, CuO 被 H_2 还原的反应式为



然后 Cu 再被氧化的反应式为



在 25°C , 750 mmHg 时将 100 cm^3 的混合气体通过 CuO 后剩下 84.5 cm^3 的干燥氧气 (25°C , 750 mmHg), 计算原混合气体组成。

6. 生产硫酸时, 每小时投料相当于纯硫磺 30 kg , 为了保证硫的完全燃烧, 必须通入过量的空气致使最后所得气体中含氧 10% 。计算在 20°C , 1 atm 下所需空气的体积 (m^3)?

7. 已知 60°C 时, 异丙醇饱和蒸气压是 270 mmHg , 以氮气通过 60°C 的异丙醇饱和器使挟带饱和的异丙醇蒸气。如当天大气压为 760 mmHg , 问氮气流量是每分钟 20 cm^3 时异丙醇的流量是每分钟多少体积?

§ 1-2 气体分子运动论

前面我们介绍了前人通过大量的事实而总结出来的低压高温下气体共同遵守的经验规律, 还讨论了在此基础上建立起来的理想气体状态方程式。但这些规律只解决了现象问题, 并未深入到事物的本质。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, 及其状态变化规律的微观本质。

一、理想气体的微观模型

首先我们以观察到的气体的种种行为为依据,假设理想气体具有如下的微观模型:

1. 由于一般气体的密度大约是液体密度的千分之一,而液体中的分子是紧密排列的,所以气体分子间的平均距离比分子本身的直径要大得多,而且随着压力的减小气体变得稀薄,分子间平均距离更大,正是在这种情况下,气体行为才接近于理想气体。因此,对理想气体而言,其分子本身的大小,与它们之间的距离相比可以忽略不计;

2. 由于气体分子间的距离很大,每个分子都在无规则地自由运动着。因此,可以认为理想气体除了分子间相互碰撞或与器壁碰撞外,分子间没有相互作用力;

3. 气体分子总是处在永不停息的不规则运动(又称热运动)之中,温度越高,分子杂乱无章的运动越激烈。处于一定状态下的气体,其压力与温度都具有一定数值而不随时间改变。因此,可以认为分子在碰撞时没有动能损失,也就是说,分子间的相互碰撞、分子与器壁间的碰撞都是完全弹性碰撞;

4. 充满一定体积的容器中的气体,当处于一定状态时,其宏观性质,如温度、压力、密度、……等均具有一确定的数值,而且不因其在容器中所处的位置而异。这说明作杂乱无章运动的大量分子沿各个方向运动的机会都是相等的,在容器中单位空间内的气体分子的数目都是相同的。这一假定在统计上的意义,就是沿各个方向运动的分子数目相等,分子速度在各个方向的分量的平均值也相等。

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”。

二、压力公式

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 $\times$ 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、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,分子速度在各个方向的分量也相等。因此,容器的每一个器壁就都承受到一个稳定而持续的压力。

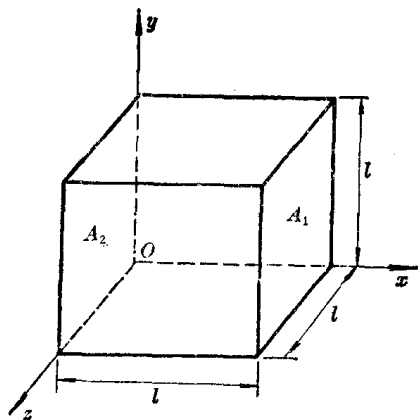


图 1-2 推导气体运动方程的假想立方体

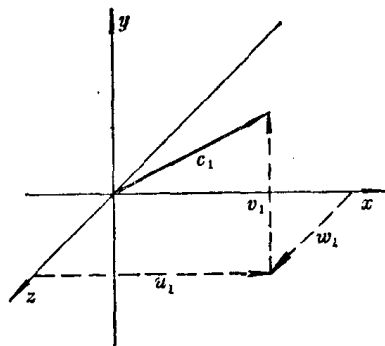


图 1-3 微观质点运动速度的矢量图