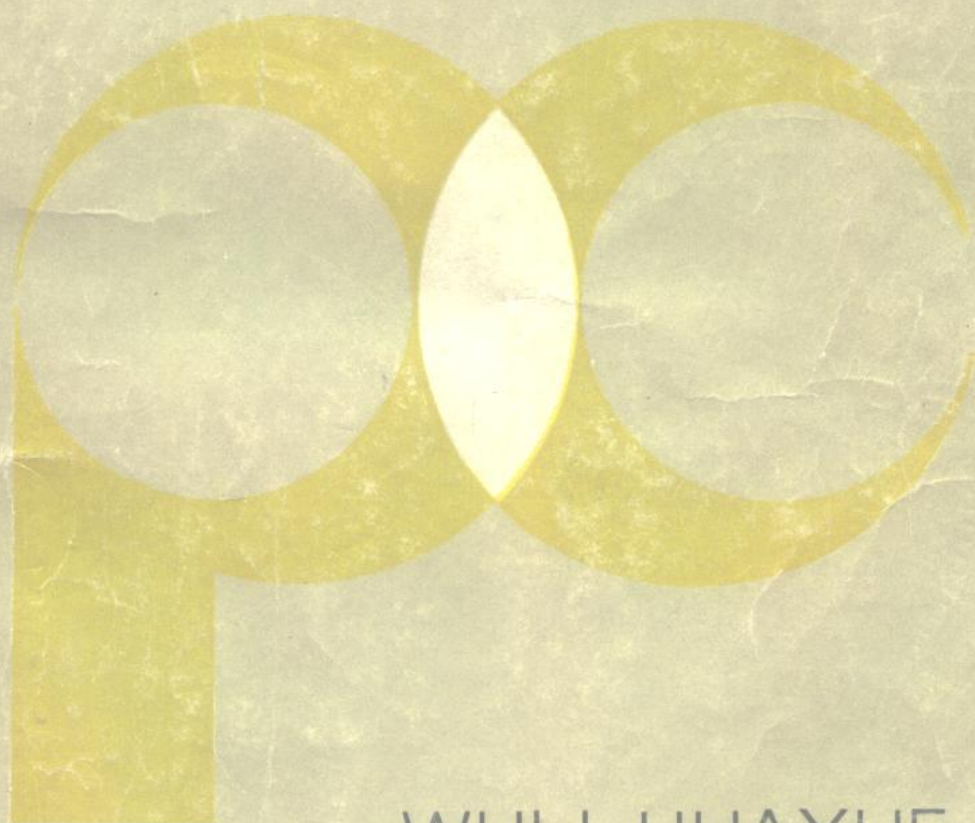


物理化学

章燕豪 主编



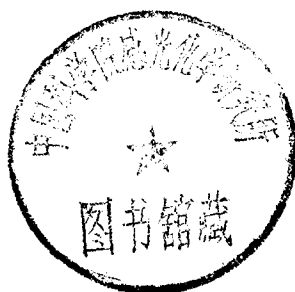
WULI HUAXUE

上海交通大学出版社

物 理 化 学

章 燕 豪 主 编

KG11/01



上海交通大学出版社

内 容 简 介

本书较系统地阐述了物理化学的基本原理。全书共分13章，内容包括了物理化学的三个组成部分：化学热力学、化学动力学和物质结构。全书力求把宏观现象与其微观本质结合起来，纳入一个物理化学的整体中。在编写中适当增加了微观部分的比重，特别是加强了统计处理的深、广度及其在物理化学中的应用，并与经典处理同时并进，以沟通宏观与微观。

本书内容起点稍高，主要以阐明基本概念为主，也尽可能反映近代物理化学新进展，并力求通俗易懂，便于自学。本书适合于高等院校有关专业作为教材与教学参考书，也可供有关科研人员和科技工作者参考。

物 理 化 学

上海交通大学出版社出版

(淮海中路1984弄19号)

新华书店上海发行所发行

上海交通大学印刷厂印装

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 37.75 字数 934000

1988年5月第1版 1988年9月第1次印刷

印数：1—3500

ISBN7-313-00170-3/O64 科技书目：172-247

定价：6.20元

前 言

随着现代科学的发展,物理化学的内容日益丰富,其发展的趋势是从宏观到微观,从平衡态到非平衡态,并且渗透到各个二级学科,使理论与应用更结合。因此在物理化学教学中,以讲授宏观内容为主已不能适应当前培养学生的需要,有必要更新教学内容,增加微观部分的比重,以反映近代物理化学领域中的新进展。在物理化学的理论教学顺序及教材编写体系上,怎样处理物质结构、统计力学以及其他从分子水平上讨论的内容,一直存在着两种做法:一种是将结构与统计都处理成相对独立的部分,我国目前大多数的物理化学教材基本上采用这种方式;另一种是较早地引入在分子水平上讨论的内容,尽量把经典的与近代的内容纳入一个整体中。我们认为宏观现象与微观本质是一个事物的两个方面,在讨论原理时,则尽可能把两者结合起来,将有助于对客观规律的深刻理解和掌握,因而赞成后一种方式,为此,在1983年编写的物理化学讲义中,我们提前引入了统计的基础知识,加强其深广度,对统计处理给予较多的重视,并与经典处理同时并进,以沟通宏观和微观。由于结构化学单独设课,因此在教材中物质结构仍保留相对独立的部分。从三年多的教学实践看来,这样的体系有利于使学生更好地认识和运用物理化学基本规律、了解近代物理化学学科的水平和发展趋势,并提高学生运用统计热力学来分析处理实际问题的能力。

本书是在1983年铅印讲义的基础上重新编写的,在编写中我们试图体现的特色是:

1. 将宏观唯象的经典内容与从分子水平上讨论的内容来看作两个主流,基本上同时并进,尽量纳入一个物理化学整体中(结构化学仍保持相对独立)。

2. 适当加强了统计处理的深度与广度,并增补了一些其他新内容,在一定程度上反映物理化学的近代发展。这些内容不一定讲授,其目的是尽可能给予学生以较广、较能代表现代水平的物理化学基础,引导他们去进一步深入钻研。因此本书不光是教材,而且是一本教学参考书。

3. 在编写中以阐明基本概念为主,故将较冗长复杂的数学推导放到附录中,以免冲淡对基本原理的理解。每章后面附有思考题,这是为配合讨论课,帮助学生巩固概念、掌握基本原理、澄清一些容易产生的似是而非的错误。书中例题均有讨论,其内容或是说明本题的目的意义、讨论理论处理与实际的偏差;或是介绍一些在正文中没有涉及的有关内容,以扩大学生的视野。

虽然我们在编写时力图做到以上各点,但是要把宏观与微观的内容很好地揉合在一起(即使暂时还不包括结构)是一件困难的工作,限于我们的水平,错误与不妥之处在所难免的,竭诚希望读者随时批评指正。

本书编写者为:章燕豪(第1、8、9章)、应以南(第2、3、4章)、范云正(第5、6、7章)、戴晓荣(第10、13章)、叶慧娟(第11、12章)。由章燕豪对全书作统一处理并最后定稿。蔡钦友、张悦宜曾参加铅印物理化学讲义的编写工作(第1、13章)。

编者 1986年12月

上海交通大学应用化学系

目 录

绪论	1
第 1 章 气体	3
§1-1 理想气体状态方程式	3
§1-2 理想气体混合物和 Dalton 分压定律	5
§1-3 理想气体定律的微观本质	7
§1-4 分子的速度分布和能量分布	10
§1-5 气体分子的碰撞	13
§1-6 气体中的迁移现象	17
§1-7 实际气体	21
§1-8 气体的液化与临界状态	28
§1-9 对应状态原理和压缩因子图	31
附录 1-1 Maxwell 速度分布公式的推导	33
附录 1-2 Lennard-Jones 位能公式 (1-71) 的导出	36
思考题	36
第 2 章 热力学第一定律	38
§2-1 热力学研究方法的特点	38
§2-2 热力学的基本概念	39
§2-3 热力学第一定律	41
§2-4 可逆过程	45
§2-5 焓	48
§2-6 理想气体的内能和焓	50
§2-7 Joule-Thomson 效应	51
§2-8 热容	53
§2-9 热力学第一定律对物理过程的应用	56
§2-10 热效应与 Hess 定律	61
§2-11 温度对反应热效应的影响	66
思考题	69
第 3 章 熵与自由焓	71
§3-1 自发过程的方向和限度	71
§3-2 热力学第二定律的经典表述	72
§3-3 Carnot 循环与 Carnot 原理	73
§3-4 熵	76
§3-5 熵的统计意义	80
§3-6 熵变的计算	83

§3-7 自由焓与自由能	89
§3-8 热力学函数基本关系	92
§3-9 ΔF 及 ΔG 的计算	95
§3-10 热力学第三定律	101
附录 3-1 $S=k \ln \Omega$ 关系式的简单推导	104
I 思考题	104
第 4 章 统计热力学基础	106
§4-1 统计力学的基本概念	106
§4-2 Boltzmann 分布定律	110
§4-3 配分函数及其与热力学函数的关系	113
§4-4 配分函数的计算	117
§4-5 理想气体内能和熵的统计计算	123
§4-6 统计熵和热力学第三定律	126
§4-7 量子统计	128
§4-8 系综原理	129
§4-9 非理想气体的统计处理	133
§4-10 晶体的热容	135
附录 4-1 热力学体系 $\Omega_{\max}$ 可代表 Ω_{tot} 的论证	138
附录 4-2 非理想气体构型积分的近似求算	139
思考题	141
第 5 章 溶液热力学	142
§5-1 溶液组成表示法	142
§5-2 偏摩尔量	143
§5-3 化学位	148
§5-4 逸度	152
§5-5 稀溶液中组元的化学位	156
§5-6 稀溶液的依数性质	159
§5-7 气体在液体中的溶解度	165
§5-8 分配定律与萃取	166
§5-9 理想溶液	168
§5-10 实际溶液对理想溶液的偏差	171
§5-11 活度	172
§5-12 渗透系数和过剩函数	182
§5-13 正规溶液与无热溶液	183
§5-14 溶液的统计力学模型	186
附录 5-1 用绝对活度定义(相对)活度及其相关量	190
附录 5-2 有关相互作用系数的两个公式推导	191
附录 5-3 组元分子大小悬殊的溶液混合熵	192
思考题	193

第 6 章 相平衡	195
§6-1 相律	195
§6-2 单元系	197
§6-3 物态转变方程式	199
§6-4 二元系气液平衡	205
§6-5 二元系液液平衡	209
§6-6 二元系液固平衡	212
§6-7 三元系	224
附录 6-1 相变潜热和温度的关系	230
附录 6-2 Clapeyron-Clausius 方程式的统计推导	231
思考题	232
第 7 章 化学平衡	234
§7-1 化学反应等温方程式	234
§7-2 平衡常数	237
§7-3 多相反应化学平衡	240
§7-4 标准自由焓变化	243
§7-5 温度对平衡常数的影响	245
§7-6 压力对平衡常数的影响	250
§7-7 平衡的移动	251
§7-8 平衡组成的计算	253
§7-9 平衡常数的统计计算	257
§7-10 $\Delta G^\circ \sim T$ 图	263
附录 7-1 Ellingham 图 p_{O_2} 及 H_2/H_2O , CO/CO_2 坐标绘制原理	267
思考题	268
第 8 章 化学动力学	270
§8-1 化学动力学的重要性	270
§8-2 反应速度及速度常数	271
§8-3 化学反应的动力学方程式	273
§8-4 复杂反应的基本类型	279
§8-5 反应机理	282
§8-6 流动体系的反应动力学	287
§8-7 温度对反应速度的影响	288
§8-8 碰撞理论	296
§8-9 过渡态理论	300
§8-10 单分子反应速度理论	309
§8-11 分子反应动态学	311
§8-12 链反应	315
§8-13 光化学反应	319
§8-14 溶液中的反应	322

§8-15 快速反应研究方法	323
§8-16 多相反应动力学	326
§8-17 催化作用的特征和原理	331
§8-18 均相催化、多相催化和酶催化	333
附录 8-1 反应分子有效碰撞数的另一种推导	339
附录 8-2 扩散控制的溶液反应	340
附录 8-3 Fick 扩散第二定律的求解	341
思考题	343
第9章 界面化学基础	345
§9-1 表面张力与比表面自由焓	345
§9-2 弯曲液面的特性	351
§9-3 分散度对物性的影响	355
§9-4 新相的生成	358
§9-5 润湿现象	360
§9-6 固体表面的吸附作用	366
§9-7 溶液表面的吸附作用	379
§9-8 表面反应动力学	384
附录 9-1 Laplace 公式的推导	387
附录 9-2 Langmuir 和 BET 吸附等温式的统计推导	388
思考题	392
第10章 电化学	394
§10-1 电解质溶液的导电机理	394
§10-2 电解质溶液理论	395
§10-3 电解质的活度和活度系数	396
§10-4 电解质溶液的电导	402
§10-5 离子的电迁移	407
§10-6 离子反应动力学	413
§10-7 可逆电池的热力学	416
§10-8 电动势产生的机理	420
§10-9 电极与电极电位	424
§10-10 浓差电池	429
§10-11 电化学势与膜电位	434
§10-12 电动势的测定及应用	436
§10-13 极化作用及过电位	441
§10-14 金属的电化学腐蚀与防腐	448
附录 10-1 Debye-Hückel 理论	453
附录 10-2 电位-pH 图的绘制	457
思考题	459
第11章 量子力学基础和原子结构	461

§11-1	微观世界的基本特征	461
§11-2	波函数和 Schrödinger 方程式	467
§11-3	位能箱中粒子	470
§11-4	谐振子与刚性转子	472
§11-5	氢原子结构	476
§11-6	多电子原子的结构	490
§11-7	原子的状态和光谱项	493
附录 11-1	算符和力学量的算符表示	497
附录 11-2	一维谐振子 Schrödinger 方程式的求解	499
附录 11-3	Laplace 算符 ∇^2 的球极坐标变换	500
思考题		501
第 12 章	化学键与分子结构	502
§12-1	氢分子离子和共价键的本质	502
§12-2	分子轨道理论	509
§12-3	双原子分子的结构	515
§12-4	杂化轨道理论	518
§12-5	离域 π 键和共轭分子的结构	523
§12-6	配位场理论和络合物的结构	529
思考题		534
第 13 章	胶体化学基础	535
§13-1	胶体分散体系的基本概念	535
§13-2	溶胶的光学性质	537
§13-3	溶胶的动力性质	539
§13-4	溶胶的电学性质	542
§13-5	溶胶的制备、胶团结构及稳定性	545
§13-6	乳状液和悬浮液	550
§13-7	泡沫和气溶胶	556
§13-8	大分子及其分子量	558
§13-9	大分子溶液的渗透压	561
§13-10	大分子溶液的光散射	563
§13-11	大分子溶液的粘度	565
思考题		567
附表 1		569
附表 2		590

绪 论

在自然界和生产过程中，化学变化往往是与各种物理变化相联系的。例如：发生化学反应时，总是伴随着热量的吸收或放出(热效应)；有些化学反应经过适当的安排可以产生电流(原电池)；有些化学反应同时产生光辐射……等等。反过来，外界物理因素的变化(如温度、压力、浓度、电场、光的照射……)也会影响或引起化学反应。从微观角度来看，物质的性质及化学反应能力直接决定于它的结构以及物质内部分子、原子与电子的运动。由此可见化学现象与物理现象是紧密相联不可分割的，因此研究化学过程，经常要应用物理学的原理和方法。但是化学变化并不能归结为物理变化的总和，它有着自己的独特规律性。例如：电化学过程必然服从物理学中有关的电学定律，但单靠电学定律并不足以解决全部电化问题，还必须用电化学过程本身的规律。就是说化学变化与物理变化这两种物质运动形态是既有区别、又有联系、相互渗透、相互影响的。物理化学就是研究物质的化学现象与物理现象，并从它们的相互联系中找出化学过程普遍规律性的科学。

研究物理化学的目的是为了解决生产实践和科学实验向化学提出的理论问题。物理化学的重要性也就在于它对化学过程有着广泛的理论指导作用。同时，它也是解决生产实际问题的有力工具。因为一切包括化学反应的生产过程都要解决这样的课题：怎样以最少的原料、人力和时间以获得最大产量的优质产品。这都是物理化学所要探讨和解决的问题。

物理化学的研究内容非常广泛。主要有以下三个方面的问题：

(1) **化学反应的方向和限度问题**。在指定条件下化学反应能否进行，向什么方向进行，进行到什么程度为止(达到平衡)，外界条件变化对反应的方向及平衡有什么影响等等。这些问题的研究是物理化学中一个分支；称为**化学热力学**。

(2) **化学反应的机理和速度问题**。研究化学反应进行的快慢、反应的中间历程(机理)、外界条件(浓度、温度、催化剂等)对反应速度的影响，以及如何控制化学反应速度等。这些问题属于物理化学另一分支；称为**化学动力学**。

(3) **物质的微观结构与其性质之间的关系**。要深刻地理解物理化学现象的本质，必须深入物质的内部，了解其微观结构。同时，在探索、合成各种具有特殊性能的材料时，也必需掌握物质结构的知识。这些问题的研究是物理化学的又一支：**物质结构**。

以上三个方面也可以总结为平衡、变化及结构三个部分。这三个部分都是在长期的科学发展中形成的，并且仍在不断的丰富和发展中。

物理化学的内容虽然可以区分为上述三个各有特点的基本部分，但它们有着内在联系，相互补充，共同构成了物理化学这个整体。在处理实际问题时往往是需要同时考虑到这几个方面的问题。

物理化学的研究方法除必须遵循一般的科学方法以外，还有其特殊的研究方法。可以区分为热力学的方法、统计力学的方法、物质结构的研究方法。热力学的方法是一种宏观的方法，是以整个宏观体系为研究对象，对物质内部结构和变化情况不作任何假设，通过发生

变化时的能量关系来导出许多有用的结论。经典热力学只考虑平衡体系。它研究宏观物理因素对反应平衡影响的普遍规律。热力学的方法现已成功地应用于化学平衡、相平衡、溶液、热化学、电化学等。它的结论严格可靠，至今仍然是许多科学技术的基础。

显然，单单从宏观体系研究是不够的，由于物质的宏观性质是其微观粒子运动的反映，因此，可以设想一个物质运动的微观模型，加以统计处理，来研究大量微观粒子所构成的宏观体系的性质，这就是统计力学的方法。这是一种微观的方法。可以将其微观性质与宏观性质联系起来，这样就不单解决反应的平衡与速度的一般规律，而且能够解决每一个具体反应的特殊规律。物质结构的研究方法就是量子力学的方法，应用量子力学的规律，研究微观粒子的运动和行爲，探讨物质的微观结构。以上三种方法就是物理化学的基本研究方法，它们都是建立在理论物理方法的基础上，各有其特点和运用范围，因而也各有其局限性。这三种方法相互补充，且都必须以实践为基础。而物理化学的实验手段除常用的化学方法以外，还常采用物理的方法，例如：电磁学方法、光学方法、原子物理学方法等。因此亦可以说：物理化学是用物理学的原理和实验方法来研究复杂物体所发生化学变化的科学。

本书的讨论将涉及以上所有三种研究方法。特别是对经典热力学和统计热力学方法将予以同等的重视。

第1章 气 体

物质的聚集状态一般有气、液、固三态，液态与固态常合称为凝聚态。与液体和固体相比较，气体的特点是：没有固定的形状，能够充满任何容器，表现出高度的流动性。在一般情况下不同气体能以任意比例互相混合。气体的体积显著地受温度及压力的影响，其热膨胀系数和可压缩性都比固体或液体大。联系气体的体积、压力和温度的关系式就称为气体的状态方程式。通常气体分子间的平均距离远比其分子直径大，这就意味着分子间作用力与分子热运动相比只起较次要的作用，在低压下分子间相互作用常可忽略，因此气体的规律比较简单。

研究气体的性质和规律，在理论上和实际应用上都有重要的意义。气体的规律不仅经常应用于化工及其他工业生产中，而且也是研究物理化学其他部分的基础知识。本章将讨论气体的状态方程式和其他宏观规律，并从微观的角度加以解释。

§1-1 理想气体状态方程式

1. 理想气体的微观模型

按照气体分子运动论，理想气体的微观模型包括下列假定：

(1) 气体分子不断作无规则的热运动，分子之间没有相互作用力。

(2) 分子本身所占体积与整个容器的体积相比完全可以忽略不计，因此可将气体分子当作数学上的“点”来处理。

(3) 分子彼此之间以及分子与器壁之间的碰撞是完全弹性的。即碰撞时没有能量的损耗，所以碰撞只改变分子运动的方向，而不会改变分子的速度。

符合这样假定的气体就是理想气体。实验指出，只有在低压（和较高温度）下的实际气体才接近于理想气体的行为，而且压力愈低愈为接近。所以理想气体只是实际气体在压力趋近于零时的一种极限情况，是从实际气体在低压下的行为抽象出来的概念。虽然如此，引入理想气体的概念还是有其很大的实际意义的，因为它的公式简单，反映了低压下气体的共性，常用来近似地处理在常压下的气体。

2. 理想气体的状态方程式

对于低压下气体的行为，人们早就总结出几条经验定律：

(1) Boyle 定律：在恒定温度下，一定量气体的体积 V 与其压力 p 成反比。可用公式表示为

$$pV = \text{常数} (\text{恒温下})。 \quad (1-1)$$

(2) Gay-Lussac 定律：在恒定压力下，一定量气体的体积 V 与其绝对温度 T 成正比。可表示为

$$V/T = \text{常数} (\text{恒压下})； \quad (1-2)$$

式中绝对温度的单位用开尔文(K)表示, 与摄氏温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 的关系为 $T=t+273.15$ 。

(3) Avogadro 定律: 在同温同压下, 1 摩尔任何气体占有相同的体积(在 1 atm 及 0°C 时体积为 0.022414 m^3)。由于 1 摩尔任何物质所含粒子数均为 6.022×10^{23} (即 Avogadro 常数, 下面用 L 表示), 故 Avogadro 定律也可表述为: 同温同压下同体积的气体含有相同数目的分子。

综合以上经验定律可得出理想气体 p 、 V 及 T 三个变量之间的关系为

$$pV=nRT, \quad (1-3)$$

式中 n 代表气体的量(摩尔数)。 R 是一个常数, 称为通用气体常数。对于 1 摩尔气体来说, 若以 $\tilde{V}$ 表示气体的摩尔体积, 则

$$p\tilde{V}=RT. \quad (1-4)$$

式(1-3)或(1-4)称为理想气体状态方程式。

上面已指出理想气体是实际气体在压力趋于零时的极限情况, 从实验也发现压力愈低, $p\tilde{V}$ 愈趋近于 RT , 所以严格地说式(1-4)应写为

$$\lim_{p \rightarrow 0} p\tilde{V}=RT. \quad (1-5)$$

通用气体常数 R 有几种不同的单位, 在物理化学中常见的有:

(1) 在国际制(SI)单位中, 能量用焦耳(J)表示, 压力用帕斯卡(Pa)、亦即牛顿/米² ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)表示, 温度用开尔文(K)表示。根据 Avogadro 定律, 在 0°C 及 1 atm ($=101325 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$)下, 1 摩尔气体所占体积应为 0.022414 m^3 。而 $1 \text{ N}\cdot\text{m}=1 \text{ J}$, 故 R 值为

$$R=\frac{p\tilde{V}}{T}=\frac{(1.01325 \times 10^5)(2.2414 \times 10^{-2})}{273.15}=8.314(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}).$$

(2) 过去热力学中习惯用“卡”来表示能量的单位, 由于 $1 \text{ cal}=4.184 \text{ J}$, 故

$$R=\frac{8.314}{4.184}=1.987(\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}).$$

(3) 若压力用大气压, 体积用升表示, 则因 $1 \text{ l}\cdot\text{atm}=101.33 \text{ J}$, 故

$$R=\frac{8.314}{101.33}=0.08205(\text{l}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}).$$

3. 气体分子量的测定

在低压条件下, 可利用理想气体状态方程式计算气体的分子量。若被测气体的重量为 W , 密度为 ρ , 分子量为 M , 则式(1-3)可改写为

$$p=\frac{n}{V}RT=\frac{W}{MV}RT=\frac{\rho}{M}RT. \quad (1-6)$$

从这个公式可知, 在确定的 p 、 T 下测定气体密度, 即可求出其分子量。对于混合气体来说, 若组成大致不变(例如空气), 则在低压下也可用式(1-6)计算其“表观分子量”。

用理想气体状态方程式计算所得的分子量只能是近似的, 如果希望通过实验直接求得较准确的值, 可以采用更能反映实际气体行为的状态方程式来代替理想气体状态方程式。另一种能准确测定气体分子量的方法是极限密度法; 这个方法是在一定温度下测定不同压力 p 下

的气体密度 ρ ，然后以 ρ/p 对 p 作图。如果所测气体是理想气体，则从式(1-6)可知 ρ/p 应是一个与压力无关的常数，但是实际气体的 ρ/p 却是随 p 而变的，如图 1-1 所示。用外推法求出在 $p \rightarrow 0$ 时的 $\lim(\rho/p)$ 值，则因任何实际气体在压力趋于零时都符合理想气体的规律，故将 $\lim(\rho/p)$ 值代入式(1-6)可求出准确的气体分子量。

例题 1-1 测得三甲胺 $N(CH_3)_3$ 在 $0^\circ C$ 时，不同压力下的密度数据如下表。试用极限密度法确定 $N(CH_3)_3$ 的分子量及 N 的原子量。已知 C 和 H 的原子量分别为 12.011 和 1.008。

p (atm)	0.2	0.4	0.6	0.8
ρ ($kg \cdot m^{-3}$)	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

解 将数据整理为

p (atm)	0.2	0.4	0.6	0.8
ρ/p ($kg \cdot m^{-3} \cdot atm^{-1}$)	2.668	2.698	2.727	2.757

作 $\rho/p \sim p$ 图(图 1-1)求得 $\lim(\rho/p) = 2.6382$ ，则

$N(CH_3)_3$ 的分子量为

$$M = RT \lim_{p \rightarrow 0}(\rho/p) = 2.6382 \times 0.08205 \times 273.15 = 59.127,$$

故氮的原子量为

$$59.127 - 3(12.011 + 3 \times 1.008) = 14.022.$$

讨论 氮原子量的精确值是 14.007。用此法测定其他气体的结果也是令人满意的，例如测得 $0^\circ C$ 时 NH_3 的 $\lim_{p \rightarrow 0}(\rho/p)$ 为 0.75988，求出分子量为 17.03。可见极限密度法能测得较准确的气体分子量，这个事实也说明了在 $p \rightarrow 0$ 时任何实际气体确实能符合理想气体的规律。

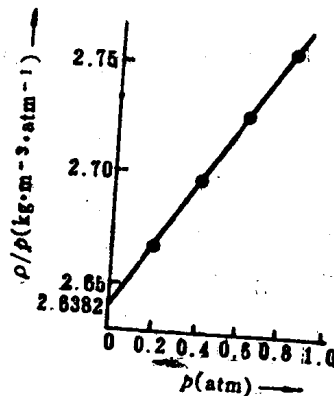


图 1-1 $0^\circ C$ 时三甲胺的 $\frac{\rho}{p} \sim p$ 图

§1-2 理想气体混合物和 Dalton 分压定律

实验指出，低压下的混合气体也能服从理想气体状态方程式。设混合气体总压为 P ，总体积为 V ，气体总量（摩尔数）为 $n = \sum_i n_i$ ，其中 n_i 代表第 i 种气体的量（摩尔数）。则因

$$P = n \frac{RT}{V} = \sum_i n_i \frac{RT}{V}, \quad (1-7)$$

若令

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}, \quad (1-8)$$

则上式可简写为

$$P = \sum_i p_i, \quad (1-9)$$

式中 p_i 是指在同一温度下，混合气体中的 i 组元单独占有混合气体总体积 V 时所应有的压

力, 称为 i 气体的分压。这就是 Dalton 分压定律。

将式(1-8)与式(1-7)相除, 还可引出另一个很有用的公式

$$p_i/P = n_i/n = y_i, \quad (1-10)$$

式中 y_i 代表混合气体中 i 组元的摩尔分数。这是 Dalton 分压定律的另一种形式。所以混合气体中 i 气体的分压等于其摩尔分数乘上混合气体总压。

与 Dalton 分压定律相应的还有 Amagat 分体积定律。它指出: 混合气体的总体积 V 是各组元气体分体积 V_i 之和。

$$V = \sum_i n_i \frac{RT}{P} = \sum_i V_i, \quad (1-11)$$

式中 i 组元分体积 V_i 是指该气体在混合气体的温度 T 与总压 P 下单独存在时所应占据的体积。从式(1-11)中 $V_i = n_i \frac{RT}{P}$ 很容易看出, 混合气体中 i 气体的分体积与混合气体总体积之比也等于 i 气体的摩尔分数。即

$$V_i/V = n_i/n = y_i. \quad (1-12)$$

由此可见, 理想气体混合物(或低压下的混合气体)中各组元的摩尔分数也就是其体积分数。

例题 1-2 有一空气样品, 组成(质量%)如下: N_2 75.47%, O_2 23.19%, Ar 1.29%, CO_2 0.05%。(1) 若其他气体含量很少, 可以忽略不计。试用摩尔分数和体积分数表示此空气的组成。(2) 计算此空气的平均分子量。(3) 计算在 $25^\circ C$ 及 1.2 atm 下, 此空气的密度及各组元气体的分压。设空气可看作理想气体的混合物。

解 (1) 为了计算方便, 可取 100 g 空气作为计算基准。在 100 g 空气中组元气体的量(摩尔数)分别为:

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= \frac{75.47}{28.014} = 2.6940; & n_{O_2} &= \frac{23.19}{31.998} = 0.7247; \\ n_{Ar} &= \frac{1.29}{39.95} = 0.0323; & n_{CO_2} &= \frac{0.05}{44.009} = 0.0011. \end{aligned}$$

混合气体总量 $n = 3.4521$ 。由此可求出各气体摩尔分数(亦即其体积分数)为:

$$\begin{aligned} y_{N_2} &= \frac{2.6940}{3.4521} = 0.7804; & y_{O_2} &= \frac{0.7247}{3.4521} = 0.2099; \\ y_{Ar} &= \frac{0.0323}{3.4521} = 0.0094; & y_{CO_2} &= \frac{0.0011}{3.4521} = 0.0003. \end{aligned}$$

(2) 当混合气体的成分稳定不变时, 可认为它具有平均分子量 $\bar{M}$, 气体的总重量 W 就等于总量(摩尔数)乘上平均分子量。故

$$\bar{M} = \frac{W}{n} = \frac{100}{3.4521} = 28.97.$$

(3) 由于是理想气体混合物, 故按式(1-6)

$$\rho = \frac{\bar{M}P}{RT} = \frac{28.97 \times 1.2}{0.08205 \times 298.15} = 1.42 (\text{g} \cdot \text{l}^{-1}) \text{ 或 } (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}).$$

各组元气体的分压可从式(1-10)计算:

$$p_{N_2} = y_{N_2} P = 0.7804 \times 1.2 = 0.9364 \text{ atm};$$

$$p_{O_2} = y_{O_2} P = 0.2099 \times 1.2 = 0.2519 \text{ atm};$$

$$p_{Ar} = y_{Ar} P = 0.0094 \times 1.2 = 0.0113 \text{ atm};$$

$$p_{CO_2} = y_{CO_2} P = 0.0003 \times 1.2 = 0.0004 \text{ atm}.$$

讨论 Dalton 分压定律和 Amagat 分体积定律都是气体混合物具有理想气体规律时的必然结果。对于非理想的气体混合物(例如较高压力下的实际气体), 由于 $\sum y_i = 1$ 总是成立的, 因此也可用式(1-10)算出相应的 p_i 。国际纯粹及应用化学联合会(IUPAC)曾建议, 就以式(1-10) $p_i = y_i P$ 作为任何混合气体中 i 气体分压的定义式。但应注意对于非理想的气体混合物, 算出的 p_i 并不是 i 气体单独占有混合气体总体积时所具有的压力, 因而与本节前面所提及的分压传统定义不同; 对于理想气体混合物, 两者则是一致的。

§1-3 理想气体定律的微观本质

上节讨论了低压下气体的宏观性质及其相互联系的规律。为了进一步理解这些事实, 本节将从气体的微观模型出发, 来阐明这些规律的微观本质。首先根据简单的气体分子运动论对气体的描述, 讨论温度与压力的统计平均意义。

1. 压力与温度的统计平均意义

设在边长为 l 的立方容器中放入 N 个质量为 m 的理想气体分子。若将分子的速度矢量 v 分解为 v_x 、 v_y 及 v_z 三个速度分量, 则它们之间应有下列关系:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (1-13)$$

现在来考察沿 x 轴往右方运动的一个分子(图 1-2)。按照气体分子运动论的假设, 分子与器壁之间的碰撞是完全弹性的, 故当它与容器右壁碰撞时, 只改变其方向而不改变其速度, 即此分子将被弹回来, 往反方向运动, 在经过 l 距离后又与容器左壁相碰撞并再次反向弹回来。这样, 此分子沿着 x 轴方向不断地来回运动。如果在其前进的路上不与其他分子碰撞的话, 则每一次与器壁碰撞时, 其动量从 mv_x 变为 $-mv_x$, 亦即动量变化的绝对值为 $mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$, 连续两次与同一器壁碰撞的时间间隔应为 $\Delta t = 2l/v_x$ 。

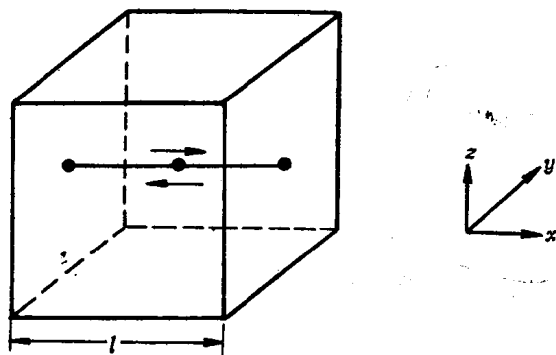


图 1-2 在立方容器中沿 x 轴运动的一个分子

从物理学已知, 单位时间内的动量变化就是作用力, 故此分子作用于器壁上的力为

$$f = \frac{2mv_x}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{l} \quad (1-14)$$

对于沿 x 方向运动的其他分子，上式也是成立的。因此所有 N 个分子施加于器壁上的总力

$$F = \sum_{i=1}^N f_i = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \quad (1-15)$$

单位面积器壁上所受的力就是宏观气体所显示的压力，所以压力是大量气体分子碰撞器壁的集体结果。即

$$p = \frac{F}{l^2} = \frac{m}{l^3} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \quad (1-16)$$

这里 V 为容器的体积， $\sum v_x^2$ 是 N 个分子在 x 方向速度分量的平方之和。由于各个分子的 v_x^2 不尽相同，常引入其平均值：

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{xi}^2}{N} \quad (1-17)$$

$\overline{v_x^2}$ 称为均方速度。如果已知具有速度 v_{x1} 的分子为 N_1 个，具有速度 v_{x2} 的分子为 N_2 个……，则均方速度的定义式可改写成：

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum N_i v_{xi}^2}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i v_{xi}^2}{N} \quad (1-18)$$

式(1-17)与式(1-18)是完全等同的，只是式中求和的意义不同：式(1-17)中是对每个分子求和的，而式(1-18)中则是对每种速度求和。将式(1-17)代入式(1-16)整理后即得：

$$pV = Nm\overline{v_x^2} \quad (1-19)$$

以上只考虑了分子沿 x 方向的运动。由于大量气体分子不断进行着无规则的运动，因此从统计平均来看，分子向各个方向运动的机会都是均等的，不妨认为

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

代入式(1-13)即得到包括三维空间运动的均方速度为

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} \quad (1-20)$$

与式(1-18)比较可知，

$$pV = \frac{1}{3} Nm\overline{v^2} \quad (1-21)$$

令个别分子的平均平动动能 $\overline{\epsilon} = \frac{1}{2} m\overline{v^2}$ ，则

$$pV = \frac{2}{3} N\overline{\epsilon} = \frac{2}{3} E \quad (1-22)$$

式中 $E = \frac{1}{2} Nm\overline{v^2}$ ，是气体的总平动动能。

上面把宏观量 p 与微观量的平均值 $\overline{v^2}$ 或 $\overline{\epsilon}$ 联系起来了。在按照式(1-17)求分子的速度平方 v^2 的平均值时，分子数 N 愈大，平均值 $\overline{v^2}$ 愈趋于一极限值，因而是统计的平均结果。