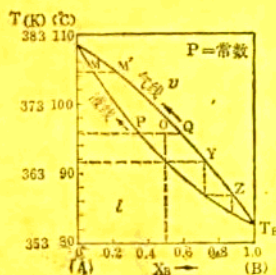
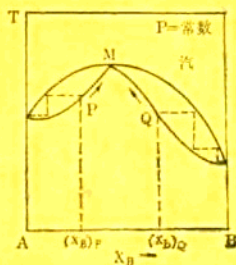
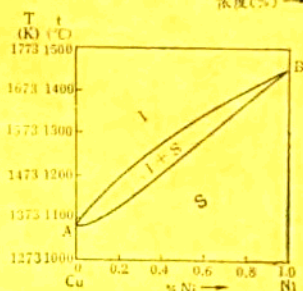
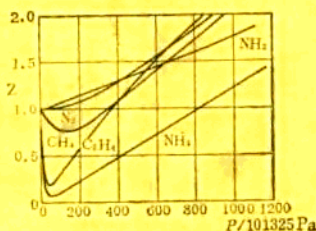
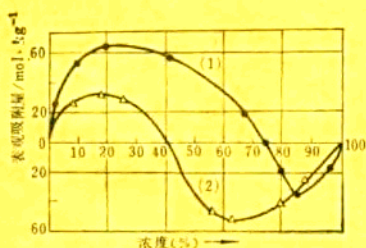


高等学校教材

物理化学

上册

蒋馥华 陈达士 编



地质出版社

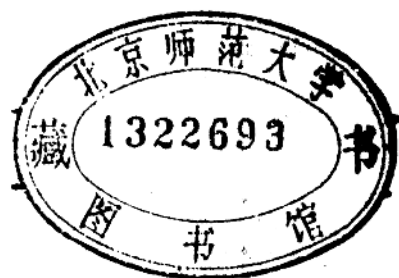
高等学校教材

物理化学

上册

蒋馥华 陈达士 编

JY1126/26



地质出版社

内 容 提 要

《物理化学》曾作为地质院校岩矿分析专业的试用教材于一九八〇年初版出版。本次修订是按新专业目录名称——工业分析专业的新教学大纲对原书进行了全面的修编。和初版相比,修订本有较多的扩充和改动——加强了经典热力学部分;改写了统计热力学和配位场理论;加深和拓宽了电化学、化学动力学和界面化学的部分章节;此外,还增添了胶体化学、群论基础、分子光谱和磁共振谱等内容。

本教材分上、下两册出版。

上册计十二章,包括:气态;热力学第一定律;热力学第二定律;溶液;相平衡;化学平衡;统计热力学基础;电解质溶液;原电池与电极过程;化学动力学;界面现象;胶体化学基础。

下册计九章,包括:量子力学基础;原子结构和原子光谱;价键理论;分子轨道理论;离子键和离子晶体;配位场理论;群论基础;分子光谱;分子的电性;磁性和磁共振谱。

本书可作为高等地质院校本科和专修科岩矿分析(工业分析)专业的教材,也可供地质、冶金、煤炭、化工、建筑等工业部门从事岩矿分析(工业分析)工作的科技人员参考。

本书由阎贻舜、邓国刚主审,经地质矿产部岩矿分析教材编审委员会于84年5月主持召开的审稿会议审稿,同意作为高等学校教材出版。

高等学校教材

物 理 化 学

(上册)

蒋蘧华 陈达士 编

责任编辑 阎贻舜

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $787 \times 1092^{1/32}$ 印张: $27^{3/8}$ 字数: 646,000

1985年12月北京第一版·1985年12月北京第一次印刷

印数: 1—3,880册 定价: 5.25元

统一书号: 13038·教226

前 言

本书——《物理化学》曾作为岩矿分析专业试用教材于1980年初版。嗣后，专业名称改为“工业分析”，同时，计划教学时数由160增至260；为此，编者受地质矿产部岩矿分析教材编审委员会的委托，在总结过去几年各地质院校试用情况的基础上，按新教学大纲对原书进行了全面修订。

本次修订除在文字和编排上作进一步加工外，还在内容选择上力求反映岩矿分析（工业分析）专业的特点和实际，因此，和试用本相比有较多的扩充和改动——加强了经典热力学部分；改写了统计热力学和配位场理论；加深和拓宽了电化学、化学动力学和界面化学的部分章节；此外，还增添了胶体化学、群论基础、分子光谱和磁共振谱等内容。

书中所用各种量的符号和单位，一律采用国家标准局发布的包括GB 3102.8—82《物理化学和分子物理学的量和单位》在内的基础国家标准，执行了84年国务院颁布的“法定计量单位”有关规定。

本书分上、下两册出版。上册计十二章，其中包括气态、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、统计热力学基础（以上各章由武汉地质学院蒋馥华修订、编写，原编者黄启巽已调离该院）、电解质溶液、原电池与电极过程、化学动力学、界面现象、胶体化学基础（以上各章由成都地质学院陈达士修订、编写）。上册共需180学时，其中包括实验时数。

下册计九章，其中包括量子力学基础、原子结构和原子光谱、分子光谱、分子的电性、磁性和磁共振谱（以上各章由长春地质学院王多禧修订、编写）、价键理论、分子轨道理论、离子键和离子晶体、配位场理论、群论基础（以上各章由长春地质学院阎广舜修订、编写）。下册共需80学时。

上述各章中，带有*号的部分，属于选讲内容，各校可根据具体情况酌情处理。

1984年5月，地质矿产部教材编委会主持召开了成都审稿会，对修订本初稿进行了评审。参加审稿会的编委会成员和武汉地质学院、长春地质学院、成都地质学院、西安地质学院、华东地质学院等校的代表提出了许多宝贵的修改意见，会后，编者据此进行了认真修改，并于1984年10月修订完稿。编者在此谨向上述有关同志表示衷心感谢！

限于编者的学识和经验，书中难免还有不少缺点、错误或疏漏之处，我们诚挚地希望使用本教材的同行和读者予以批评指正。

编 者

一九八五年元月

目 录

第一章 气态	1
§ 1—1 理想气体的状态方程	1
一、有关的一些概念	1
二、理想气体状态方程的建立	2
三、混合理想气体的状态方程	3
* § 1—2 气体分子运动理论	4
一、气体分子运动理论的基本公式	4
二、气体分子在重力场中的分布	7
三、气体分子的速度分布	8
四、气体分子的平动能分布	11
* § 1—3 气体的几种性质	12
一、双分子碰撞频率和平均自由程	12
二、气体分子的输运过程	14
§ 1—4 实际气体	17
一、实际气体的行为	17
二、范德华方程	18
三、气体的液化和临界状态	20
§ 1—5 对比态定律	23
一、对比态定律和压缩因子图	23
二、范德华气体的对比态方程	25
习题	26
第二章 热力学第一定律	28
§ 2—1 基本概念	28
一、体系和环境	28
二、性质和状态	29
三、热力学平衡	30
四、热力学过程	30
五、内能	32
六、热和功	32
§ 2—2 热力学第一定律	35
一、能量守恒——热力学第一定律	35
二、热力学第一定律的数学表达式	35
三、焓	36
四、热容	37
§ 2—3 第一定律对理想气体的应用	39
一、自由膨胀过程	39

二、等容过程	40
三、等压过程	40
四、等温过程	40
五、绝热过程	41
六、多方过程	43
§ 2—4 第一定律对实际气体的应用	43
一、焦耳-汤姆逊效应	43
二、实际气体等温过程中的 ΔH 和 ΔU	45
* § 2—5 热容和能量均分原理	45
一、气体的热容和能量均分原理	46
二、晶体的热容	47
三、液体的热容	48
§ 2—6 热效应通论	48
一、等压热效应与等容热效应	49
二、热效应表示方法——热化学方程式	50
三、盖斯定律	50
四、热效应与温度的关系	51
§ 2—7 热效应分论	52
一、生成热	52
二、燃烧热	53
三、溶解热和冲淡热	54
四、离子生成热	56
习题	56
第三章 热力学第二定律	59
§ 3—1 热力学第二定律的文字表述	60
一、两种标准说法	60
二、两种说法的等效性	60
§ 3—2 卡诺循环和卡诺定理	61
一、卡诺循环	61
二、卡诺定理	63
§ 3—3 熵	64
一、克劳修斯等式和状态函数熵	64
二、克劳修斯不等式和熵增原理	66
三、平衡的熵判据	68
§ 3—4 熵变的计算	68
一、简单的状态变化	69
二、相变化	71
三、化学变化	73
§ 3—5 热力学第三定律	74
一、问题的提出	74
二、第三定律的表述	74

三、第三定律的应用	75
§ 3-6 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	75
一、亥姆霍兹自由能	76
二、吉布斯自由能	78
§ 3-7 热力学函数	79
一、热力学基本方程和热力学关系式	79
二、基本热力学函数	82
三、特性函数	82
四、 ΔG 的计算	83
§ 3-8 偏摩尔量和化学位	85
一、偏摩尔量	86
二、化学位	87
* § 3-9 非平衡态热力学简介	89
习题	90
第四章 溶液	94
§ 4-1 蒸汽压的热力学意义	94
§ 4-2 拉乌尔定律和亨利定律	96
一、拉乌尔定律	96
二、亨利定律	97
§ 4-3 理想溶液	98
一、气态理想溶液	98
二、液态理想溶液	99
§ 4-4 理想的稀溶液	101
一、稀溶液中各组分的化学位	101
二、稀溶液的依数性质	102
§ 4-5 实际溶液	108
一、逸度和活度	108
二、活度的标准状态选择	111
三、 a_i^L 和 a_i^G 的关系	114
四、活度的测定	114
习题	115
第五章 相平衡	116
§ 5-1 相律	117
一、相律的热力学含义	117
二、相律的推导	118
三、讨论	119
§ 5-2 单组分体系	120
一、克拉贝龙方程	121
二、水的相图	123
§ 5-3 二组分气液体系	124
一、完全互溶的双液系	125

二、杜亥姆-马居耳公式	129
三、部分互溶双液系	131
四、不互溶的双液系	132
§ 5—4 二组分固液体系	133
一、形成简单低共熔物的体系	133
二、形成化合物的体系	135
三、形成固溶体的体系	136
§ 5—5 三组分体系	137
一、三组分体系的等边三角形图解法	137
二、三组分体系举例	139
习题	140
第六章 化学平衡	143
§ 6—1 化学平衡条件和平衡常数的存在依据	143
一、化学平衡条件	143
二、化学平衡时的函数关系	144
§ 6—2 平衡常数和反应等温式	145
一、平衡常数的热力学推导	145
二、反应等温式	146
三、 $G_m^\ominus$ 在化学平衡中的作用	146
• 四、范特霍夫平衡箱	147
§ 6—3 平衡常数的测定、计算与应用	148
一、平衡常数的各种表示式及相互关系	148
二、 K_p 、 K_x (K_c 、 K_m)的测定和理论产率计算	150
三、 $K^\ominus$ 的计算	151
§ 6—4 影响化学平衡的因素	153
一、温度对平衡常数的影响	153
二、压力对平衡的影响	155
三、浓度对平衡的影响	156
四、惰性气体对平衡的影响	156
五、吕·查德里原理	157
习题	157
第七章 统计热力学基础	159
§ 7—1 基本概念	159
一、统计规律性和统计热力学基本原理	159
二、统计体系的分类	160
三、微观状态的描述方法	160
四、微观状态与宏观状态的关系	162
五、几率相等假设和热力学几率	162
六、最可几分布	164
七、熵的统计意义	164
§ 7—2 玻尔兹曼能量分布	165

一、能量分布	165
二、玻尔兹曼能量分布	165
§ 7—3 独立子体系的统计热力学关系式	169
一、定域子体系	169
二、离域子体系	171
三、讨论	173
§ 7—4 配分函数的计算和简单应用	173
一、配分函数的分解	173
二、能量零点对配分函数的影响	174
三、平动配分函数的计算和应用	175
四、转动配分函数的计算和应用	177
五、振动配分函数的计算和应用	179
六、电子配分函数	181
七、全配分函数和双原子理想气体的热力学函数计算	182
§ 7—5 平衡常数的计算	183
一、从吉布斯自由能函数计算平衡常数	183
二、直接用配分函数求平衡常数	186
习题	187
第八章 电化学 (一) 电解质溶液	189
§ 8—1 电解质溶液的导电性	189
一、导体的分类	189
二、电解质溶液的导电机构	190
三、法拉第电解定律	190
四、电流效率	191
五、电量计	192
§ 8—2 离子的电迁移	192
一、离子运动速度与离子淌度	193
二、离子的电迁移现象	194
三、离子迁移数	195
四、离子迁移数的测定	196
§ 8—3 电解质溶液的电导	199
一、电导、电解质电导率与摩尔电导率	199
二、电导的实验测定	201
三、影响溶液电导的因素	203
四、离子独立移动定律	205
五、从极限离子淌度或极限离子迁移数求离子电导	206
六、电导测定的应用	207
§ 8—4 电解质溶液的活度与活度系数	211
一、电解质溶液的活度与活度系数	211
二、强电解质的离子平均活度系数与浓度的关系	213
三、从测定溶解度求离子平均活度系数	214
§ 8—5 电解质溶液理论	215

一、德拜-尤格尔离子互吸理论	215
二、电解质的 $\gamma_{\pm}$ 与德拜-尤格尔极限定律	217
三、翁萨格电导理论	219
四、离子缔合理论大意	220
习题	220
第九章 电化学 (二) 原电池与电极过程	223
§ 9—1 原电池的电动势	223
一、原电池的构成	223
二、可逆电池与不可逆电池	224
三、可逆电极的类型	225
四、电池符号与电池反应的互译	226
五、可逆电池电动势的测定	227
§ 9—2 可逆电池热力学	229
一、电动势与电池反应热力学性质	229
二、可逆电池的电动势方程式	231
§ 9—3 电动势产生的机理	233
一、电极-溶液间的界面电位差	233
二、液接电位	234
三、接触电位	235
四、电动势的产生	235
§ 9—4 电极电位	236
一、标准氢电极与氢标电极电位	236
二、参比电极	238
§ 9—5 可逆电池电动势的计算	239
一、化学电池电动势的计算	239
二、浓差电池电动势的计算	141
§ 9—6 标准电极电位数据与电动势测定的应用	244
* 一、标准电极电位与元素价态稳定性	244
* 二、电位-pH图	245
三、溶液pH值的测定	247
四、平衡常数的测定	250
五、电解质的离子平均活度系数的测定	251
六、电位滴定	252
七、离子选择性电极在电位分析中的应用	253
§ 9—7 不可逆电极过程	254
一、分解电压与极化现象	254
二、电极过程动力学简介	258
§ 9—8 电解时的电极反应	268
一、析出电位	268
二、阴极反应与金属在阴极上的析出	269
三、阳极反应与物质在阳极上的析出	270

习题	271
第十章 化学动力学	275
§ 10—1 化学反应速度及其测定	275
§ 10—2 反应机理与反应级数	277
§ 10—3 浓度对反应速度的影响	280
一、一级反应	281
二、二级反应	284
* 三、三级反应	286
四、零级反应	287
五、 n 级反应	288
六、反应级数的确定	299
§ 10—4 温度对反应速度的影响	291
一、阿累尼乌斯方程式	291
二、活化能	293
三、反应速度与温度的关系	294
四、动力学总方程式	295
§ 10—5 基元反应的动力学理论	295
一、有效碰撞理论	295
二、过渡状态理论	299
§ 10—6 典型复杂反应	304
一、对峙反应	304
二、平行反应	307
三、连串反应	308
§ 10—7 链反应	312
一、链反应的一般特征	310
二、稳态法与直链反应动力学	311
三、支链反应动力学与爆炸反应	312
§ 10—8 反应机理的探索与确定	315
一、探索反应机理的基本方法和步骤	315
二、反应机理的探索与确定示例	316
§ 10—9 溶液中的反应	319
一、溶液中反应的特点	319
二、溶液中反应的动力学	321
三、离子强度对反应速度的影响	323
四、离子反应机理	324
* 五、溶剂化电子	328
§ 10—10 光化学反应	329
一、光化学定律	329
二、光化平衡与光化反应的温度系数	332
三、光化反应动力学	332
四、感光反应、冷光反应	333

五、激光化学简介	334
§ 10—11 催化作用的基本原理	336
一、催化作用的基本特征	336
二、均相催化反应	338
三、多相催化反应	344
习题	353
第十一章 界面现象	353
§ 11—1 表面能与表面张力	354
§ 11—2 分散度对物质性质的影响	356
一、高度分散体系的表面能	356
二、弯曲液面下的附加压力	357
三、微小液滴的饱和蒸气压	358
四、微小晶体的熔点与溶解度	360
五、分散度对物质化学活性的影响	361
§ 11—3 固体表面的吸附作用	361
一、气体在固体表面上的吸附作用	362
二、固体自溶液中的吸附	372
* 三、吸附剂与吸附现象的应用	377
§ 11—4 溶液表面的吸附作用	380
一、溶液表面的吸附现象	380
二、吉布斯吸附等温式	381
三、表面活性物质	382
习题	388
第十二章 胶体化学基础	390
§ 12—1 分散体系的分类	390
§ 12—2 溶胶的动力性质	391
一、布朗运动	392
二、扩散与渗透压	393
三、沉降平衡与沉降速度	394
§ 12—3 溶胶的光学性质	395
§ 12—4 溶胶的电学性质	397
一、电动现象	397
二、扩散双电层理论与电动电位	399
三、憎液溶胶的胶团结构	402
§ 12—5 憎液溶胶的形成与破坏	403
一、憎液溶胶的稳定性	403
二、憎液溶胶的形成	404
三、憎液溶胶的破坏	405
四、对憎液溶胶的保护作用与敏化作用	407
§ 12—6 大分子溶液简介及膜平衡	408
一、大分子溶液的一般性质	408

二、大分子溶液的渗透压	408
三、膜平衡	409
习题	411
附录一 国际制单位	413
附录二 一些物理常数和单位换算	414
附录三 一些物质的热力学函数	415
附录四 标准电极电位表	422
参考文献	425

第一章 气 态

物质的聚集状态中以气态最为简单。通过对气态的讨论，可以初步了解大量气体分子集合的一些统计行为，使我们能从微观角度了解物质的运动本质；同时，本章为学习化学热力学准备了一个简单而重要的体系；此外，本章还为学习化学动力学的理论提供了一些基础知识。

§ 1—1 理想气体的状态方程

一、有关的一些概念

物质由分子、原子或离子组成。这些粒子的运动形态分为热运动和粒子间的相互作用两种，前者使粒子相互分离，后者倾向于使粒子紧密排列。物质的聚集状态在热运动起支配作用时表现为气态，当粒子间相互作用起支配作用时表现为凝聚态。

分子间的相互作用几乎可以忽略的气体称为理想气体。所谓“相互作用几乎可以忽略”意即相互作用大到足以保证分子之间交换能量，除此之外都可以忽略。分子自身占有体积这一事实可以理解为分子间具有近程斥力。理想气体忽略这种斥力也就是把分子视作自身不占有体积的几何点。由理想气体组成的热力学体系^①和其它热力学体系一样，在没有外界影响的条件下，经过一定时间之后，能够达到一个确定的状态而不再有任何宏观变化。这种在不受外界影响的条件下，宏观性质不随时间变化的状态叫做平衡态。经验告诉我们，体系处于平衡态时具有一些可以用确定的物理量来表征的属性。这样，我们就可以选择其中几个量作为描述体系状态的变量——状态参量。对质量一定的单组分平衡体系^②来说，不考虑电磁现象时，用体积 V （几何参量）和压力 p （力学参量）两个变量就能对体系的状态描述完全。换句话说，只要 p 、 V 确定，这一平衡体系的状态也就确定下来了。

两个体系原先各处在一定的平衡态，发生热接触后，一般说来两个体系的状态都将发生变化。但经过一段时间后，两个体系的状态便不再变化，这反映出两个体系最终达到一个共同的平衡态。由于这种平衡态是两个体系在发生传热的条件下达到的，所以叫做热平衡。一种特殊的情形是热接触后两个体系的状态都不发生变化，这说明两个体系在刚接触时就已经达到热平衡。根据这一事实，还可以把热平衡的概念用于两个相互间不发生热接触的体系。这时指的是，如果使这两个体系进行热接触，则它们在原来状态都不发生变化的情况下就可以达到热平衡。

实践经验表明，如果两个热力学体系中的每一个都与第三个热力学体系处于热平衡，则它们彼此也必定处于热平衡。这个结论反映出处在同一热平衡状态之下的所有热力学体系都具有一种共同的宏观性质。我们定义这个决定体系热平衡的宏观性质为温度，记作 T 。

① 参阅§2—1。

② 专指各处性质均匀的单组分体系，包括气体、不考虑表面现象的液体和各向同性的固体。

一切相互热平衡的物体都具有相同的温度,这是用温度计测量温度的依据。对质量一定的单组分体系来说,不考虑电磁现象时,若 p 、 V 确定,则整个体系的状态就随之确定,从而 T 也就确定。由此可见, p 、 V 、 T 三者之间存在着函数关系,这个函数关系可写作

$$T=f(p, V) \quad (1-1-1)$$

$$\text{或} \quad F(T, p, V)=0 \quad (1-1-2)$$

这样的关系式称为状态方程。它的具体形式需要由实验确定。

二、理想气体状态方程的建立

理想气体是一个科学的抽象概念,客观上并不存在理想气体,它只能看作是实际气体在高温低压时的极限情形。引入理想气体这一概念很有用处:一方面,它反映了各种气体在高温低压时的共同特征;另一方面,不同的气体各自有其特殊性,而理想气体的状态方程却比较简单,根据理想气体状态方程来处理问题所导出的一些关系式,只要加以适当的修正,就能用于不同的实际气体。

对于气体在高温低压下的行为,在十七、十八世纪就归纳出三条经验定律:

1. 一定质量的气体定温下的体积与压力成反比。此即波义耳(Boyle)定律。用式子表示即为

$$pV=C \quad \text{或} \quad V \propto \frac{1}{p} \quad (1-1-3)$$

2. 一定质量的气体定压下的体积与绝对温度成正比。此即盖·吕萨克(Gay-lussac)定律。用式子表示即为

$$V \propto T \quad (1-1-4)$$

3. 在相同的温度和压力下,1摩尔的任何气体所占的体积都相同。此即阿伏伽德罗(Avogadro)定律。若用 n 表示气体物质的量,则显然有

$$V \propto n \quad (1-1-5)$$

综合上述三个定律便有

$$V \propto n \frac{T}{p}$$

或

$$pV = nRT \quad (1-1-6)$$

此即理想气体的状态方程。式中 R 为摩尔气体常数。若用 V_m 表示摩尔体积,则由于 $V_m = \frac{V}{n}$,上式可写成

$$pV_m = RT \quad (1-1-7)$$

由实验得知温度为273.15K时,一摩尔气体在压力趋于零时的 pV 乘积为2271Pa·m³。但压力很低时,实验不易操作,难以获得精确的数据,故常用外推法求出 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 的数值。

如图1-1-1所示,在273.15K时,对1molNe、O₂和CO₂分别进行实验,求出不同压力下的 pV_m 值,然后外推到压力等于零,均可求得 $(pV_m)_{p \rightarrow 0} = 2271\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ 。

从(1-1-7)式便可求得 R 的数值为

$$R = \frac{(\phi V_m)_{p \rightarrow 0}}{T} = \frac{2271 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3}{273.15 \text{ K}}$$

$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

R 的量纲为 {质量} {长度}² {时间}⁻¹ {温度}⁻¹ {物质的量}⁻¹。过去常用“atm”作压力单位, 体积则常用“l”作单位, 能量的单位过去也常用“cal”“atm-l”等。使用不同的单位就有不同的 R 值。常见 R 的数值列于表 1-1-1。 R 的 SI 单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其余单位不宜再用。

若以 m 表示气体的质量, M 表示气体的摩尔质量, 则有

$$n = \frac{m}{M} \quad (1-1-8)$$

代入 (1-1-1) 式并考虑到密度 $\rho = \frac{m}{V}$, 即可得

$$\phi M = \rho RT \quad (1-1-9)$$

恒温下实验测出 $\phi \rightarrow 0$ 时的 $\frac{\rho}{\phi}$ 值便可据 (1-1-9) 式计算气体的相对分子质量 M , (无量纲的量, 在数字上是以 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示的摩尔质量数字的 10^3 倍。)

常见 R 的数值

表 1-1-1

R 的 单 位	R 的 数 字	换 算 关 系
$\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0820575	$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
$\text{ml} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	82.0575	$1 \text{ l} = 1000 \text{ ml}$
$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.31433	$1 \text{ ml} \cdot \text{atm} = 0.101325 \text{ J}$
$\text{Cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	1.98717	$1 \text{ cal} = 4.18400 \text{ J}$

三、混合理想气体的状态方程

实际工作中常遇到包含几种不同化学成分的混合气体。处理混合气体的问题时, 需要用到道尔顿 (Dalton) 总结实验得到的分压定律: 混合气体的压力等于各个组分的分压之和。所谓一个组分的分压, 是指这个组分单独以化学纯的状态存在时, 在与混合气体相同的温度和体积, 且与混合气体所含的这个组分摩尔数相等的条件下所具有的压力。这个定律对于实际气体并不是完全正确的, 只是代表低压时的极限性质, 因而这个定律只适用于理想气体。根据分压的定义可知第 i 个组分的分压 p_i 为

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-1-10)$$

式中, n_i 是第 i 个组分的物质的量。

道尔顿分压定律的数学表达式是

$$p = \sum_i p_i \quad (1-1-11)$$

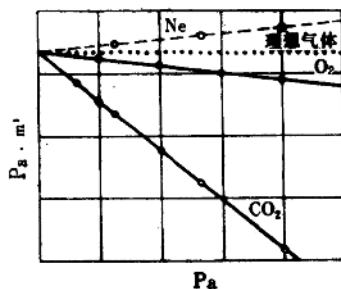


图 1-1-1 273.15 K 时 1 摩尔 Ne、O₂ 和 CO₂ 的 $pV_m \sim p$ 图

把 (1-1-10) 式代入 (1-1-11) 式, 即有

$$pV = \left(\sum_i n_i \right) RT \quad (1-1-12)$$

此即混合理想气体的状态方程。

从 (1-1-10) 和 (1-1-12) 两式消去 V , 得

$$p_i = x_i p \quad (1-1-13)$$

式中 $x_i = n_i/n$, 而 $n = \sum_i n_i$ 是气体总的物质的量, x_i 是组分 i 的摩尔分数。

分压可以认为是每个组分对总压的贡献, 分压定律可以理解各个组分在混合气体中独立地产生压力, 好象其它组分不存在似的。而混合理想气体的状态方程完全类似于化学成分单纯的理想气体状态方程, 其量等于各组分量之和。混合气体好象也具有一定的摩尔质量 $\bar{M}$, 通常称为平均摩尔质量, 它由下式决定:

$$\bar{M} = \frac{m}{n} \quad (1-1-14)$$

式中: m 是各组分质量之和。

* § 1-2 气体分子运动理论

气体在低压下的行为已归纳出若干经验定律。从这些定律出发, 还得到了理想气体的状态方程。为了更深入了解气体分子的运动本质, 以及 p 、 V 、 T 之间何以会具有一定的关系, 则需要作进一步的分析。根据已有的事实, 可以对气体的运动设想一种模型, 作一些假定。如果根据模型和假定所推引出来的结论均与事实相符, 假说便成为一种正确的理论。

气体分子运动理论的基本假定有两条: 第一、物质由分子或原子组成, 同一化学性质的物质, 其分子的大小、形状相同; 第二, 气体分子作不规则的运动。根据这两条假定, 结合理想气体的模型 (气体分子在碰撞时完全弹性, 其能量和动量守恒; 分子间无引力和斥力; 分子自身的体积为零。) 用简单的力学方法进行推理和计算, 初步揭示了气体分子运动的一些规律。下面分别进行讨论。

一、气体分子运动理论的基本公式

1. 基本公式——压力公式的导出

气体压力是指气体作用在单位面积上的力, 或者说是在单位时间内分子施加于单位器壁上的平均冲量。

设在任意形状的容器中贮有一定量的理想气体, 体积为 V , 共含 N 个分子, 单位体积内的分子数为 $\bar{n} = N/V$, 每个分子的质量为 m 。为讨论方便, 把分子分成若干组, 并认为每组内的分子具有大小相等、方向一致的速度。单位体积内第 i 组的分子数记作 $\bar{n}_i$, 速度记作 u_i , 显然 $\bar{n} = \sum_i \bar{n}_i$ 。

在平衡态下, 器壁上各处压力相等, 故可取直角坐标系, 在垂直于 x 轴的器壁上任意