



第二章 气体、液体

物质的状态

水的三种物态

白云

大海

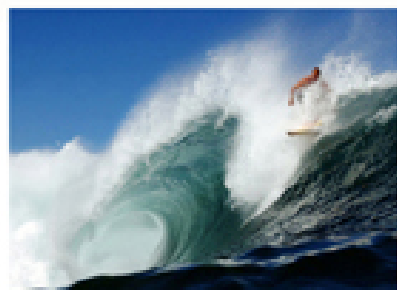
冰山



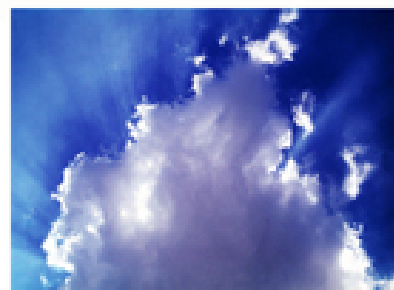
物质第四态 等离子体 (Plasma)



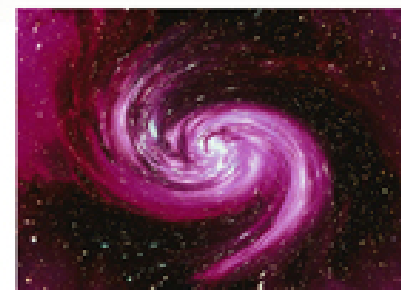
固体



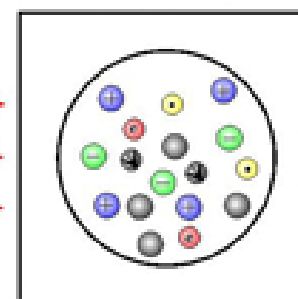
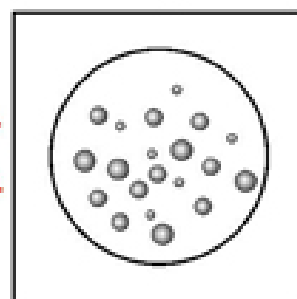
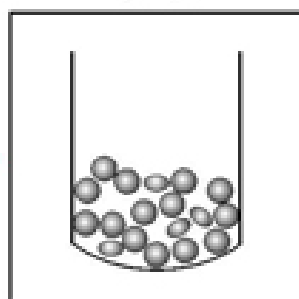
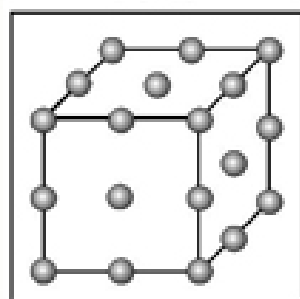
液体



气体



等离子体



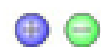
能量



分子



激化的分子



离子



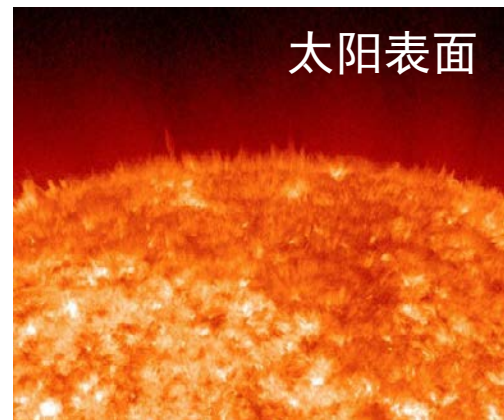
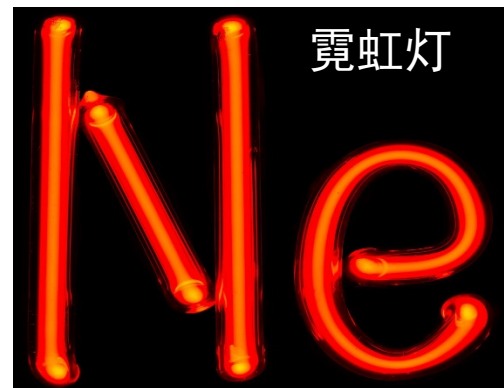
自由电子

由带正电的正粒子、负粒子（其中包括正离子、负离子、电子、自由基和各种活性基团等）组成的集合体，其中正电荷和负电荷电量相等故称等离子体。

等离子体(Plasma): 1879年，克鲁克斯发现的。气体在高温或强电磁场下，气体中的原子形成正或负电荷的粒子，称为等离子体。宇宙的99%的物质以等离子体存在。

等离子体：闪电、极光、星云等；日光灯、电弧、臭氧发生器等。

等离子体是一种很好的导体，利用巧妙设计的磁场可以捕捉、移动和加速等离子体。



最新十种物质状态

✦ 非晶态固体（玻璃，固态 \leftrightarrow 液态）

✦ 超临界流体（ CO_2 ，气态 \leftrightarrow 液态）

✦ 简并物质（地球之外）

✦ 超流体（绝对零度氦、铷、锂）

✦ 波色-爱因斯坦凝聚态

✦ 姜泰勒金属（铯插入 C_{60} ， -135°C 超导）

✦ 光子物质（光分子，过冷铷）

✦ 无序超均匀态（无序近距离接触）

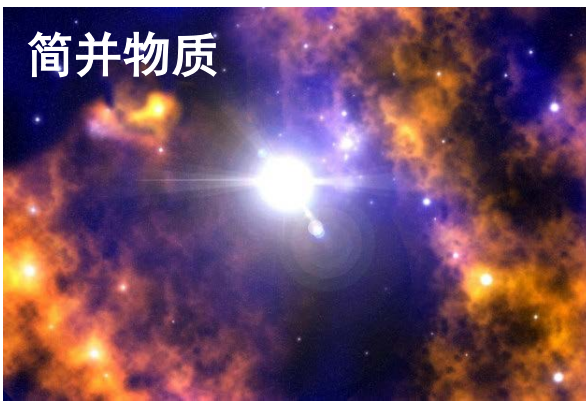
✦ String-Net 液体（量子纠缠）

✦ 夸克胶体等离子体

非晶态固体



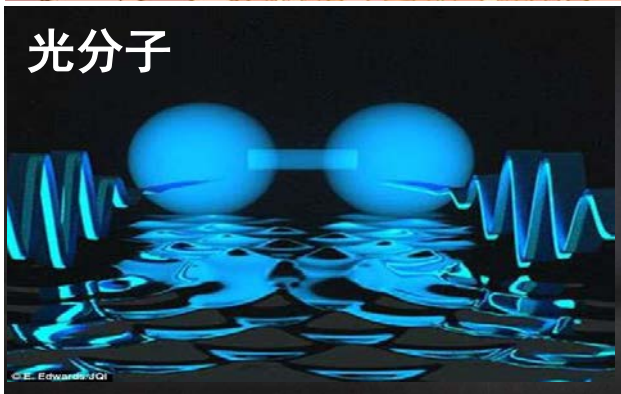
简并物质



姜泰勒金属



光分子



无序超均匀状态



String-Net液体



气体：起点和范例

- 气体是前人研究热力学以及后人学习热力学的**起点**。
- 气体也是初步了解化学原理及其发展规律的一个**典型范例**，气体的研究和发展可以说是整个科学发展史的一个**缩影**。
- 气体定律分为**理想**和**实际**两种。首先提出一个理想模型，然后再修正到实际情况，**由粗到精**。
- 气体研究的发展是**从实践到理论**，**从宏观到微观**。

§ 2.1 气体

气体研究的先驱们



波义尔 (Robert Boyle, 1627-1691, 英国化学家和物理学家) 提出气体**体积与压力的关系**(波义尔定律, 1662)。



帕斯卡 (Blaise Pascal, 1623-1662, 法国数学家, 哲学家) 发现大气压力随地面高度而变化 (1648 完成, 1663 年发表)。



道尔顿 (John Dalton, 1766-1844, 英国化学家、物理学家) 建立混合气体分压定律 (道尔顿分压定律, 1801)。

雅克·查理

1787年，查理气体定律
(Charles' Gas Law)



Jacque Charles

(1746-1823, 法国物理学家、数学家)

1783年12月1日化学家-雅克·查理
在巴黎第二次氢气球升空实验。
(2小时、43公里、500米高)



盖-吕萨克和毕奥

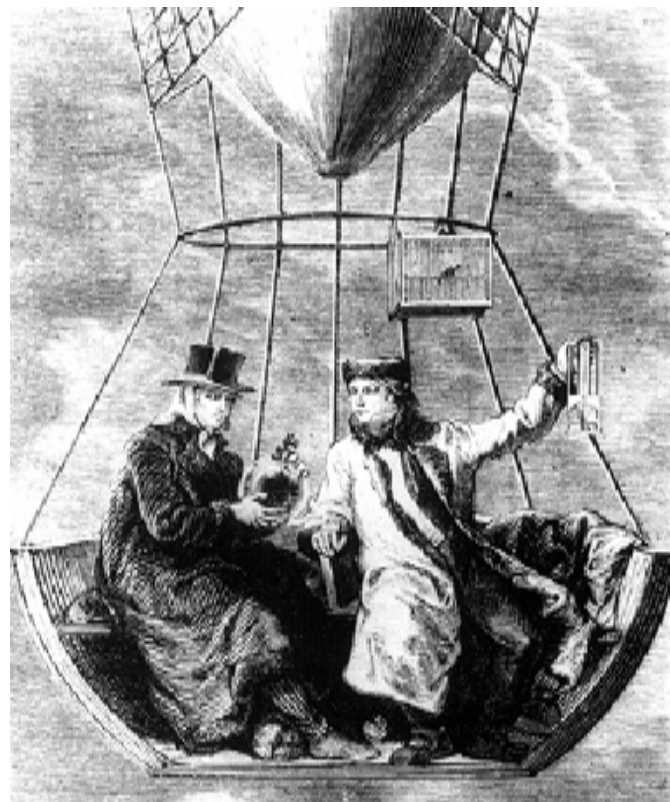


Gay-Lussac

(1778-1850)

法国化学家、物理学家

盖-吕萨克和毕奥在氢气球上
(1804年8月24日)



法国物理学家让·毕奥(Jean Biot)和约瑟夫-路易·盖-吕萨克为研究地球磁场和大气成分随海拔高度变化的规律，坐氢气球上升到4000米/13000英尺的高空。

2.1 理想气体定律

1. 理想气体定律 (Ideal Gas Law)



Benoit-Pierre Clapeyron

克拉佩龙

(1799-1864)

法国工程师

- 理想气体气态方程

$$pV = nRT$$

两个前提（理想气体条件）

- 分子间距离很大，分子间吸引力可忽略不计。
- 分子自身很小，分子所占体积可忽略不计。
(实际体系在较高温度、较低压力条件下，
基本符合上述假设)

气体定律与理想气体状态方程

Boyle定律(Mariotte定律)

$$pV = \text{恒量} \quad (V \propto 1/p)$$

“温度恒定时，一定量气体的压强和它的体积的乘积为恒量”

Charles-Gay Lussac定律

$$V \propto T$$

“压强一定时，一定量气体的体积(V)与它的热力学温度(T)成正比；或恒压时，一定量气体的 V 对 T 的商值是恒量”

Avogadro假说或Avogadro定律

“在相同温度和相同压强下，相同体积的气体具有相同的物质的量”

$$V \propto n$$

各项的物理意义和单位

P: 气体的压力, 单位Pa (Pascal)、KPa、mmHg、bar

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} & 1 \text{ bar} &= 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} \\ &= 101325 \text{ Pa} & 1 \text{ Pa} &= 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

V: 气体的体积

定义: 气体分子自由运动的区域,

单位: m^3 、 dm^3 (L)

n: 气体的物质的量 (mole) 单位: mol

T: 气体的温度 单位: K $T = (t + 273.15) \text{ K}$

R: 气体常数 单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

在 **STP** 下, $p = 101.33 \text{ kPa}$, $T = 273.15 \text{ K}$

$n = 1.0 \text{ mol}$ 时, $V_m = 22.414 \text{ dm}^3$

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101.33 \text{ kPa} \times 22.414 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} \\ &= 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.0831 \text{ bar} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 62.4 \text{ mmHg} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



3. 状态方程的应用

(1) 确定体系的状态(从始态求终态)

什么是气体的状态(states)?

一个气体，若已知它的压力、体积、温度和物质的量四个宏观量度中的三个，我们说它的状态就确定了。

例1：一玻璃烧瓶可以耐压 $3.04 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，在温度为300 K 和压强为 $1.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时，使其充满气体。问在什么温度时，烧瓶将炸裂。

解：依据题意可知 $V_1 = V_2$ ， $n_1 = n_2$

此时

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \longrightarrow T_2 = \frac{P_2}{P_1} T_1$$

$$T_2 = \frac{3.04 \times 10^5 \times 300}{1.03 \times 10^5} \text{ K}$$

解得 $T_2 = 900 \text{ K}$

当温度达到 900 K 以上时，烧瓶会炸裂。

(2) 求气体的分子量

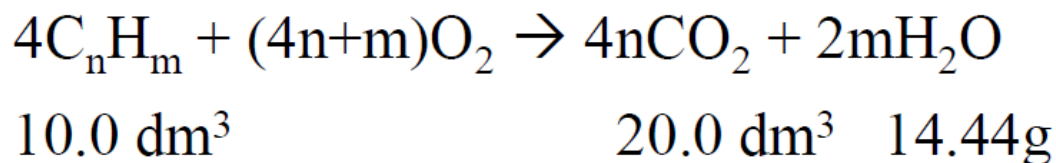
$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{m}{pV} RT$$



例2：某烃类气体在 27°C及 100 kPa下为 10.0 dm³，完全燃烧后将生成物分离，并恢复到 27°C及 100 kPa，得到 20.0 dm³ CO₂ 和 14.44 g H₂O，通过计算确定此烃类的分子式。

① 写出反应方程式：




② 计算

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{14.44 \text{ g}}{18.0 \text{ g / mole}} = 0.802 \text{ mole}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{100 \times 20.0}{8.314 \times 300.15} = 0.801 (\text{mole})$$

$$n_{\text{unknown}} = \frac{PV}{RT} = \frac{100 \times 10.0}{8.314 \times 300.15} = 0.401 (\text{mole})$$


$$n_C = \frac{n_{CO_2}}{n_{unknown}} = \frac{0.801}{0.401} \approx 2$$

$$n_H = \frac{n_{H_2O}}{n_{unknown}} = \frac{0.80 \times 2}{0.401} \approx 4$$

该烃类分子的分子式为 C_2H_4 ，即乙烯

(3) 气体密度的计算

$$M = \frac{m}{pV} RT \quad \rho = \frac{m}{V}$$

$$M = \frac{\rho RT}{p} \quad \rho = \frac{pM}{RT}$$



二. Dalton分压定律

1. 基本概念

(1) 混合气体与组分气体

由两种或两种以上的气体混合在一起，组成的体系，称为**混合气体**。

组成混合气体的每种气体，都称为该混合气体的**组分气体**。

空气是混合气体，其中的 O_2 、 N_2 、 CO_2 等，均为空气的组分气体。

(2) 混合气体的物质的量分数

组分气体的物质的量用 n_i 表示，混合气体的物质的量

用 n 表示，则：
$$n = \sum_i n_i$$

i 组分气体的物质的量分数用 x_i 表示，则：
$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

例如：由 3 mol H_2 和 1 mol N_2 组成的混合气体，其中：

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n} = \frac{3}{4} \quad x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} = \frac{1}{4}$$

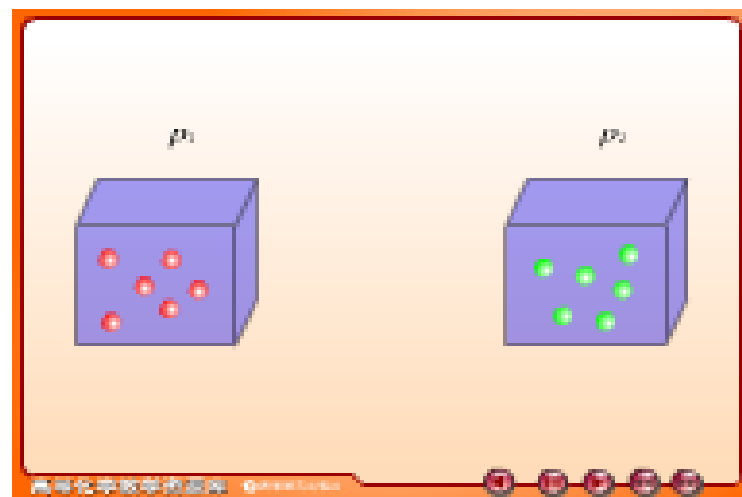
$$\sum_i x_i = 1$$

(3) 道尔顿(Dalton)

混合气体的分压定律

对于双组分体系,

T, V 一定时



$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \quad P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$P_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{V} = \frac{(n_A + n_B) RT}{V}$$

$$\frac{P_A}{P_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}}$$

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B$$

或

$$P_A = P_{\text{总}} \times \frac{n_A}{n_{\text{总}}} = P_{\text{总}} \times x_A$$

同理

$$P_B = P_{\text{总}} \times \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = P_{\text{总}} \times x_B$$

对于多组分体系

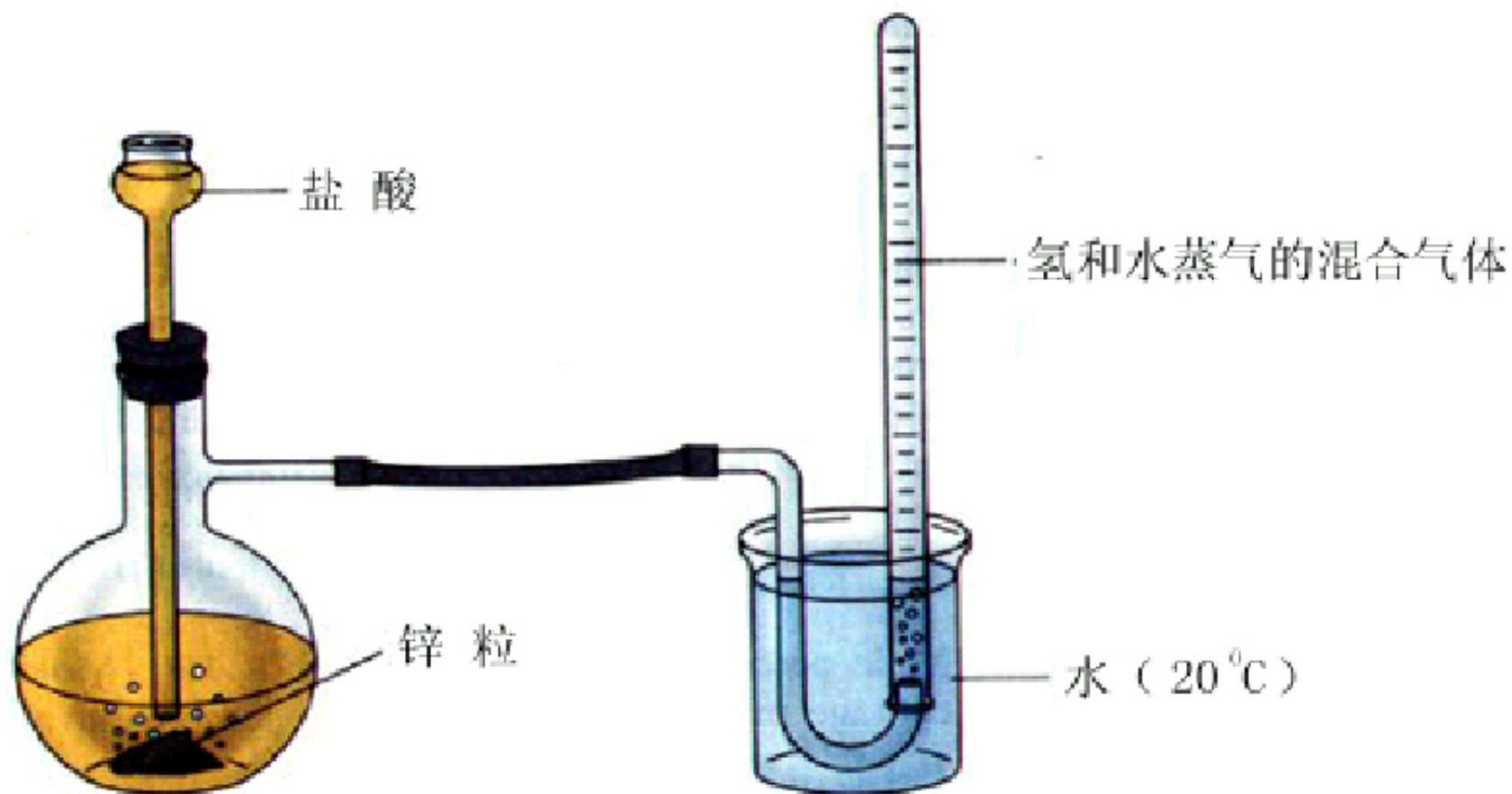
$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \sum_i p_i$$

$$P_A = P_{\text{总}} \times \frac{n_A}{n_{\text{总}}} = n_A \times \frac{P_{\text{总}}}{n_{\text{总}}} = n_A \frac{RT}{V_{\text{总}}}$$

在温度和体积恒定时，混和气体的总压力等于各组分气体分压力之和；

某组分气体的分压力：等于该气体单独占有总体积时所表现的压力。

气体分压定律的应用



例题3：用金属锌与盐酸反应制取氢气。在25℃下，用排水集气法收集氢气，集气瓶中气体压力为98.70 kPa（25℃时，水的饱和蒸气压为3.17 kPa），体积为2.50 L，计算反应中消耗锌的质量。

解： $T = (273 + 25) \text{ K} = 298 \text{ K}$

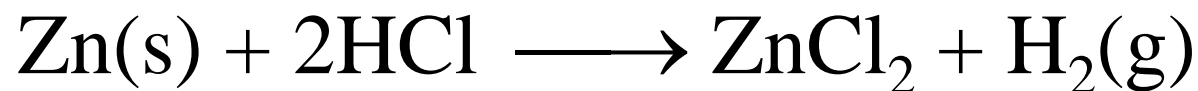
$$p = 98.70 \text{ kPa} \quad V = 2.50 \text{ L}$$

$$298 \text{ K 时, } p(\text{H}_2\text{O}) = 3.17 \text{ kPa}$$

$$M_r(\text{Zn}) = 65.39$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{(98.70 - 3.17)\text{kPa} \times 2.50\text{L}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}$$

$$= 0.0964 \text{ mol}$$



65.39g

1mol

$m(\text{Zn})=?$

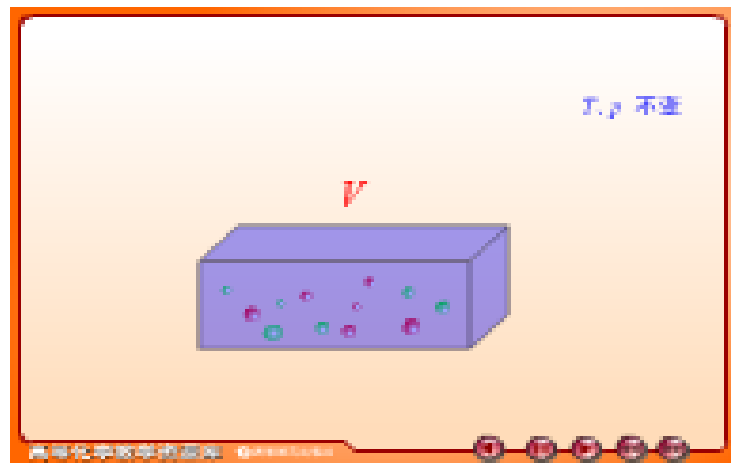
0.0964 mol

$$m(\text{Zn}) = \frac{65.39\text{g} \times 0.0964\text{mol}}{1\text{mol}}$$

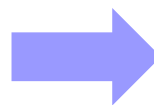
$$= 6.30 \text{ g}$$

(4) 分体积定律 (1880—E. H. Amage)

T, p 一定时



$$V_{\text{总}} = V_A + V_B \quad V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{P_{\text{总}}}$$



$$V_A = n_A \times \frac{RT}{P_{\text{总}}}$$

$$V_A = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} \times V_{\text{总}} = n_A \times \frac{V_{\text{总}}}{n_{\text{总}}}$$

在恒温恒压下，某组分的分体积等于该组分产生与混合气体相同的压力时所占据的体积。

例4： A、B两种气体在一容器中混和，下面表达式哪些是正确的？

1. $P_A V_A = n_A RT$ ×

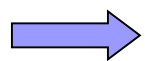
2. $PV = n_A RT$ ×

3. $PV_A = n_A RT$ √

4. $P_A V = n_A RT$ √

5. $P_A (V_A + V_B) = n_A RT$ √

6. $(P_A + P_B) V_A = n_A RT$ √



$$P_{\text{总}} V_{\text{分}} = P_{\text{分}} V_{\text{总}} = n_{\text{分}} RT$$

例5：某容器中含有 NH_3 、 O_2 、 N_2 等气体的混合物。

取样分析后，其中 $n(\text{NH}_3)=0.320 \text{ mol}$,

$n(\text{O}_2)=0.180 \text{ mol}$, $n(\text{N}_2)=0.700 \text{ mol}$,


混合气体的总压 $p=133.0 \text{ kPa}$ ，试计算各组分气体的分压？

解： $n = n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2)$

$$= 0.320\text{mol} + 0.180\text{mol} + 0.700\text{mol}$$
$$= 1.200\text{mol}$$

$$P_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3} / n_{\text{总}} \times P_{\text{总}}$$
$$= \frac{0.320}{1.200} \times 133.0 \text{ kPa} = 35.5 \text{ kPa}$$




$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} p$$

$$= \frac{0.180}{0.320} \times 35.5 \text{ kPa} = 20.0 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2)$$

$$= (133.0 - 35.5 - 20.0) \text{ kPa}$$

$$= 77.5 \text{ kPa}$$

例6：室温下，将1.0 atm，10 dm³ H₂ 与1.0 atm 20 dm³ N₂在40 dm³容器中混和，求H₂、N₂的分压、分体积和物质的量的分数比。

混合前 $P_{H_2} = 1.0 atm$ $V_{H_2} = 10 l$

$P_{N_2} = 1.0 atm$ $V_{N_2} = 20 l$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{RT} = \frac{1.0 \times 10}{RT}$$

$$n_{N_2} = \frac{P_{N_2} V_{N_2}}{RT} = \frac{1.0 \times 20}{RT}$$

混合后 $P_{\text{总}} = \frac{(n_{H_2} + n_{N_2})RT}{V_{\text{总}}} = \frac{(P_{H_2} V_{H_2} + P_{N_2} V_{N_2})}{V_{\text{总}}}$

$$= \frac{1.0 \times 10 + 1.0 \times 20}{40} = \frac{3}{4} atm$$

$$n_{H_2} : n_{N_2} = \frac{P_{H_2} V_{H_2}}{P_{N_2} V_{N_2}} = \frac{1.0 \times 10}{1.0 \times 20} = 1 : 2$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{\text{总}}} P_{\text{总}} = \frac{1}{3} \times \frac{3}{4} = 0.25 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{总}}} P_{\text{总}} = \frac{2}{3} \times \frac{3}{4} = 0.5 \text{ atm}$$

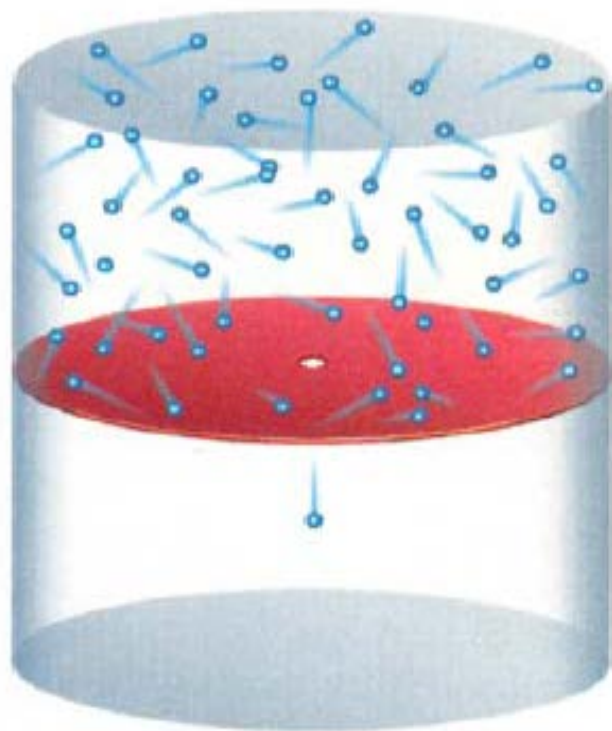
$$V_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{\text{总}}} V_{\text{总}} = \frac{1}{3} \times 40 = 13.3 \text{ l}$$

$$V_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{总}}} V_{\text{总}} = \frac{2}{3} \times 40 = 26.7 \text{ l}$$



三. 气体扩散定律

1. Graham 气体小孔扩散实验 (逸散, effusion)

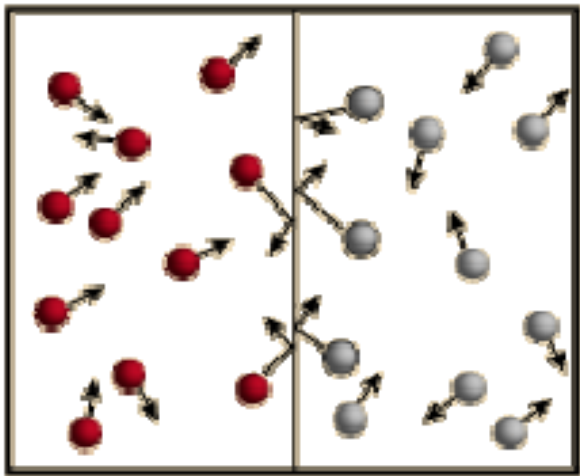


气体分子通过针孔的扩散，上层充有空气，下层为真空区。

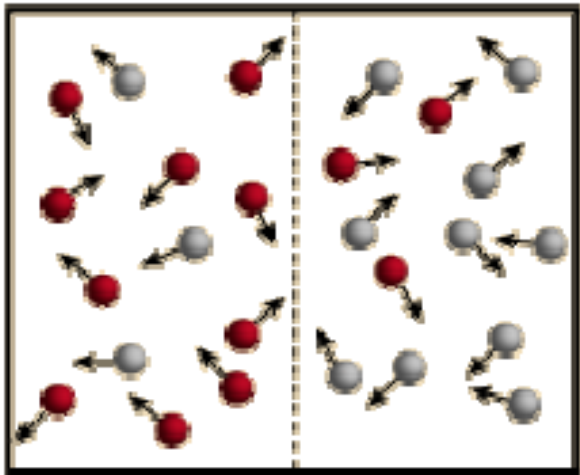


格雷姆，苏格兰化学家
(1805-1869)

相对扩散 (diffusion)



气体分子的相对扩散比小孔扩散更复杂一些，气体扩散时发生相互碰撞。



气体的小孔扩散实验（理论模型）与扩散是不同的。

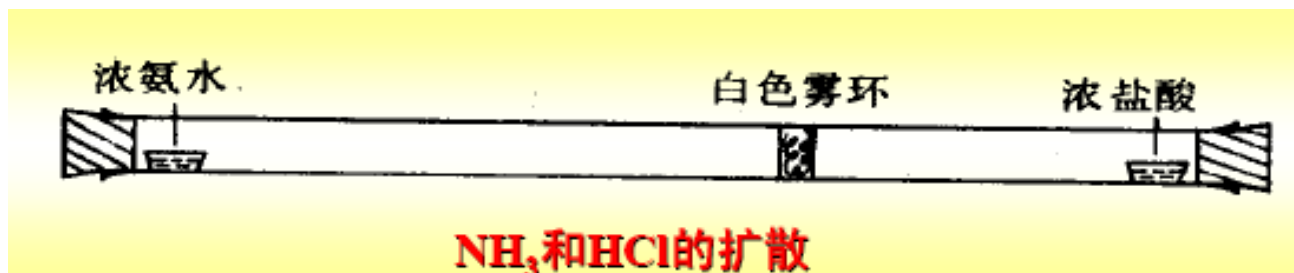
Graham's law:

在**同温同压**下，气体的隙流速率 v 与其密度 ρ
(或**摩尔质量** M) 的平方根成反比。

$$\text{即} \quad v_i = \sqrt{\frac{1}{\rho_i}} \quad \text{或} \quad \frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

$$\text{由于} \quad \rho = \frac{pM}{RT} \quad \longrightarrow \quad \frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

例7：将氨气和氯化氢气体同时从一根120 cm 的玻璃管两端向管内自由扩散，试问两气体在管内什么位置相遇而生成 NH_4Cl 白烟？



解：设经过 t 秒后，两气体在距氨气一端 x cm

处相遇，则相遇处距离HCl端为(120 - x) cm

$$\frac{v_{HCl}}{v_{NH_3}} = \left(\frac{M_{NH_3}}{M_{HCl}} \right)^{1/2} = 0.682$$

(扩散速率比)

$$X = 71.3 \text{ cm}$$



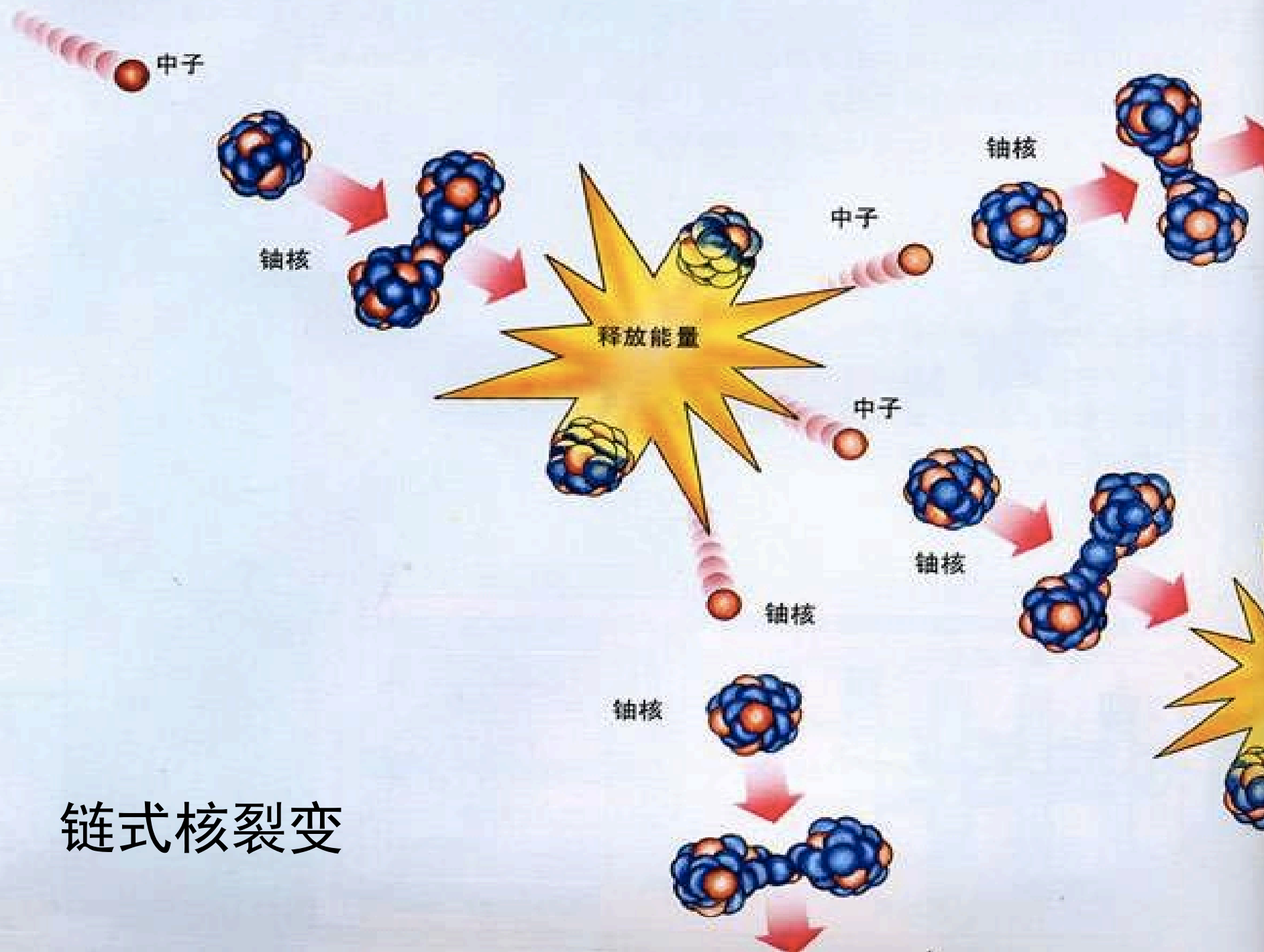
2. Application of Graham's law

- 1) 测定未知气体的分子量（或原子量）
- 2) 分离同位素 (isotope)

在第二次世界大战期间（1939-1945年），制造原子弹需从 ^{238}U 中分离富集 ^{235}U （天然丰度只有0.7%），将微量的 ^{235}U 提纯富集是一项艰巨的工作。

首先让U与氟反应，生成挥发性的 UF_6 （沸点 56°C ）；然后让混合同位素 UF_6 气体通过一级级微孔扩散进行分离。由于两种同位素的原子量差异，逐步将 ^{235}U 富集。

当时，在美国Oak Ridge National Laboratory建立了这样一个铀扩散车间，用了10个月的时间提炼了几公斤的铀235，被用于制造两枚原子弹（“小男孩”和“胖子”），分别于1945年8月投放在日本广岛和长崎。



链式核裂变



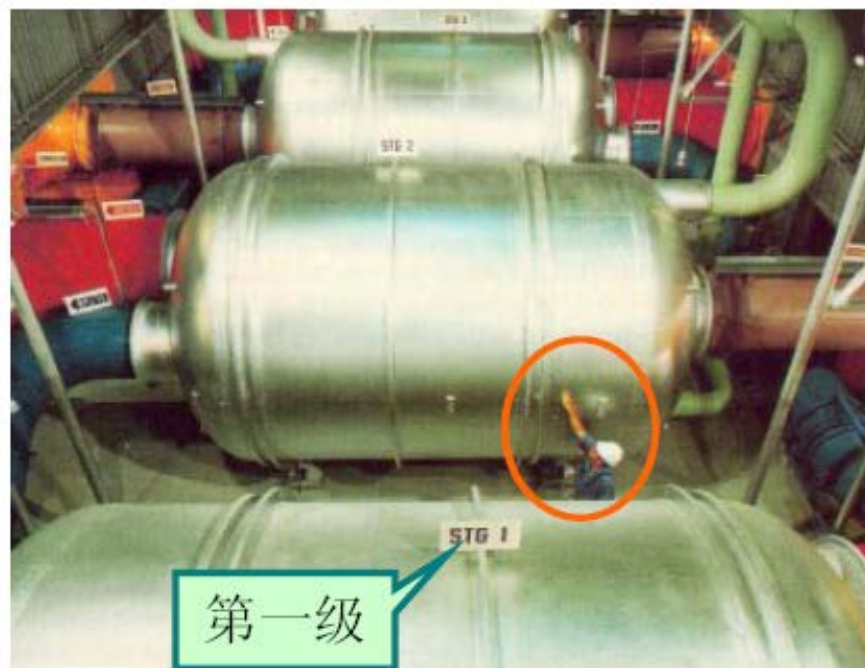
美国田纳西州，
诺克斯维尔，
克林顿小镇

Oak Ridge National
Laboratory

（美国能源部所属
最大的科学和能源
研究实验室）



铀²³⁵扩散纯化装置



^{235}U 扩散提纯装置（美国橡树岭国家实验室）

例8： 求 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$ 气体的扩散速率之比，并求将0.7% ^{235}U 富集到**3%**所需的扩散次数。已知 ^{235}U 原子量为235.04， ^{238}U 的原子量为238.05，F的原子量为19.00。

解 $M(^{238}\text{UF}_6) = 238.05 + 6 \times 19.00 = 352.05 \text{ g/mol}$

$$M(^{235}\text{UF}_6) = 235.04 + 6 \times 19.00 = 349.04 \text{ g/mol}$$

$$\frac{v(^{235}\text{UF}_6)}{v(^{238}\text{UF}_6)} = \sqrt{\frac{M(^{238}\text{UF}_6)}{M(^{235}\text{UF}_6)}} = \sqrt{\frac{352.05}{349.04}} = 1.0043$$

比值相当接近于1

$$\left[\frac{N(^{235}\text{UF}_6)}{N(^{238}\text{UF}_6)} \right]_1 = \left[\frac{N(^{235}\text{UF}_6)}{N(^{238}\text{UF}_6)} \right]_0 \times 1.0043$$

分离前后两种物质的
浓度比称为**分离系数**

$$\left[\frac{N(^{235}\text{UF}_6)}{N(^{238}\text{UF}_6)} \right]_n = \left[\frac{N(^{235}\text{UF}_6)}{N(^{238}\text{UF}_6)} \right]_0 \times (1.0043)^n$$

**Q: 富集到95%
需要对少级?**

$$\frac{3.0}{97.0} = \frac{0.70}{99.30} \times (1.0043)^n$$

$$4.39 = (1.0043)^n \quad 345$$

富集到3% 需要345级扩散。

?

四. 气体分子运动论

三点假设：

1. 气体物质由大量分子组成，气体分子连续不断地作无规运动，气体的压力是由气体分子撞击器壁产生的。
2. 气体分子的碰撞是完全弹性的，即碰撞前后体系的总能量不变。
3. 气体分子的大小可忽略不计。气体分子间的距离很大，分子间相互作用可以忽略不计。（对于实际气体，较高温度、较低压力条件下的情况下可满足上述条件。）

体分子运动论：公式推导（1）

设有一个由单一气体分子组成的气体体系，密闭在边长为 l 的立方形容器中。一个气体分子撞击器壁的时间间隔为：

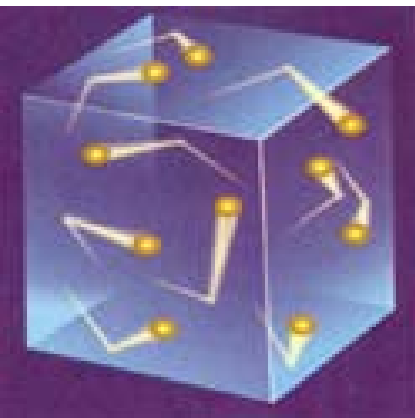
$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}$$

一个气体分子撞击器壁对器壁的动量改变为：

$$\Delta p_x = 2mv_x$$

上述分子单位时间造成器壁的动量变化为

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2l / v_x} = \frac{mv_x^2}{l}$$



体分子运动论：公式推导（2）

根据Newton第二定律，该气体分子使器壁受力为：

$$f_x = ma_x = m \frac{\Delta v_x}{\Delta t} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{l}$$

$$F_x = \sum^q f_x = \frac{q_1 mv_{x1}^2}{l} + \frac{q_2 mv_{x2}^2}{l} + \frac{q_3 mv_{x3}^2}{l} + \dots = \frac{qm\bar{v}_x^2}{l}$$

其中， q 为气体分子的总数， q_1 、 q_2 为速率为 v_{x1} 、 v_{x2} 的气体分子的数目。 \bar{v}_x^2 为均方根速率的平方，定义为

$$\bar{v}_x^2 = \frac{q_1 v_{x1}^2}{q} + \frac{q_2 v_{x2}^2}{q} + \frac{q_3 v_{x3}^2}{q} + \dots$$

体分子运动论：公式推导（3）

$$\because v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2$$

$$\therefore \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

$$\therefore p = \frac{F_x}{S} = \frac{F_x}{l^2} = \frac{qm\overline{v_x^2}}{l \cdot l^2} = \frac{qm\overline{v_x^2}}{V} = \frac{1}{3} \frac{qm\overline{v^2}}{V}$$

$$\therefore pV = \frac{1}{3} qm\overline{v^2}$$

注意：这是在本课程中第一次出现联接宏观量(p、V)和微观量(n、m)的方程。从微观角度阐明宏观物理量压力的统计平均意义。

体分子运动论：公式推导（4）

根据理想气体方程 $pV = nRT$

$$\frac{1}{3} q m \bar{v}^2 = nRT$$

$$q = n \times N_A \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{3} N_A m \bar{v}^2 = RT$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3RT}{M}$$

气体的均方根速率（的平方）只与气体的温度有关。

结论：温度越高，气体分子运动的速度越快。

体分子运动论：公式推导（5）

由于气体分子的动能只与温度有关，因此对于一定量的气体，当温度恒定时：

$$pV = \frac{1}{3} q m \bar{v}^2 = \text{常数} \quad \text{此为Boyle定律}$$

亦可得到理想气体状态方程

$$\text{理想气体的平均动能} \quad \bar{E} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

$$pV = \frac{1}{3} q m \bar{v}^2 = \frac{1}{3} n N_A m \bar{v}^2 = \frac{2}{3} n N_A \cdot \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{2}{3} n N_A \cdot \bar{E}_k = \frac{2}{3} n N_A \cdot \frac{3}{2} kT = nRT$$

$$\text{其中} \quad \bar{E}_k = \frac{3}{2} kT \quad \text{理想气体的平均动能与温度的关系}$$

体分子运动论：公式推导（6）

k 为Boltzmann常数

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}{6.023 \times 10^{23} mol^{-1}} = 1.381 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$$

也可推得Graham扩散定律（自己做）

四、Maxwell-Boltzmann分布定律



James Clerk Maxwell

1831-1879

苏格兰物理学家



Ludwig Boltzmann

1844-1906

奥地利物理学家

根据气体分子运动论，应用一点统计知识就可以导出Maxwell-Boltzmann分布定律（或分布函数），又名MB速率分布定律。

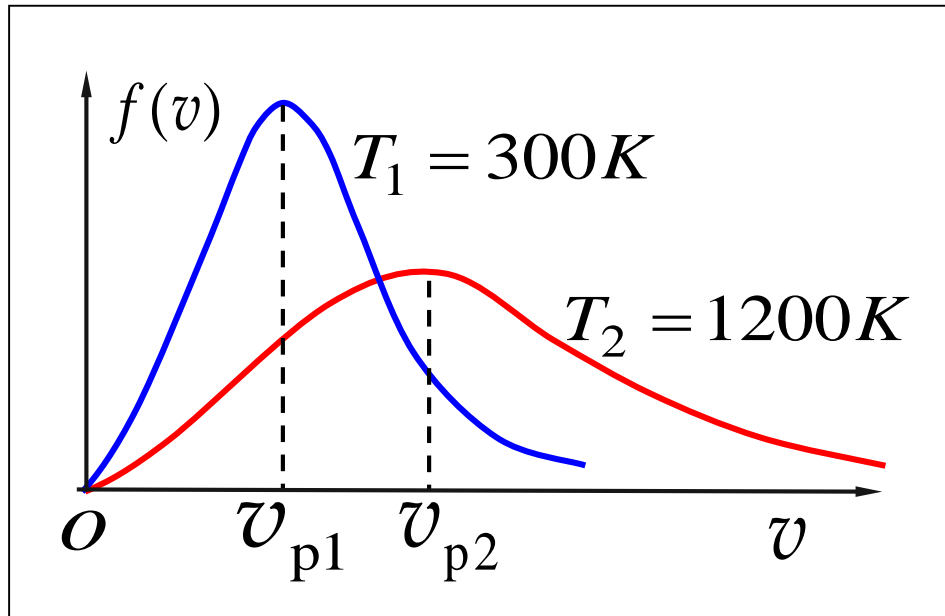
三种分布的名称与内涵

Maxwell速率分布：

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2RT)$$

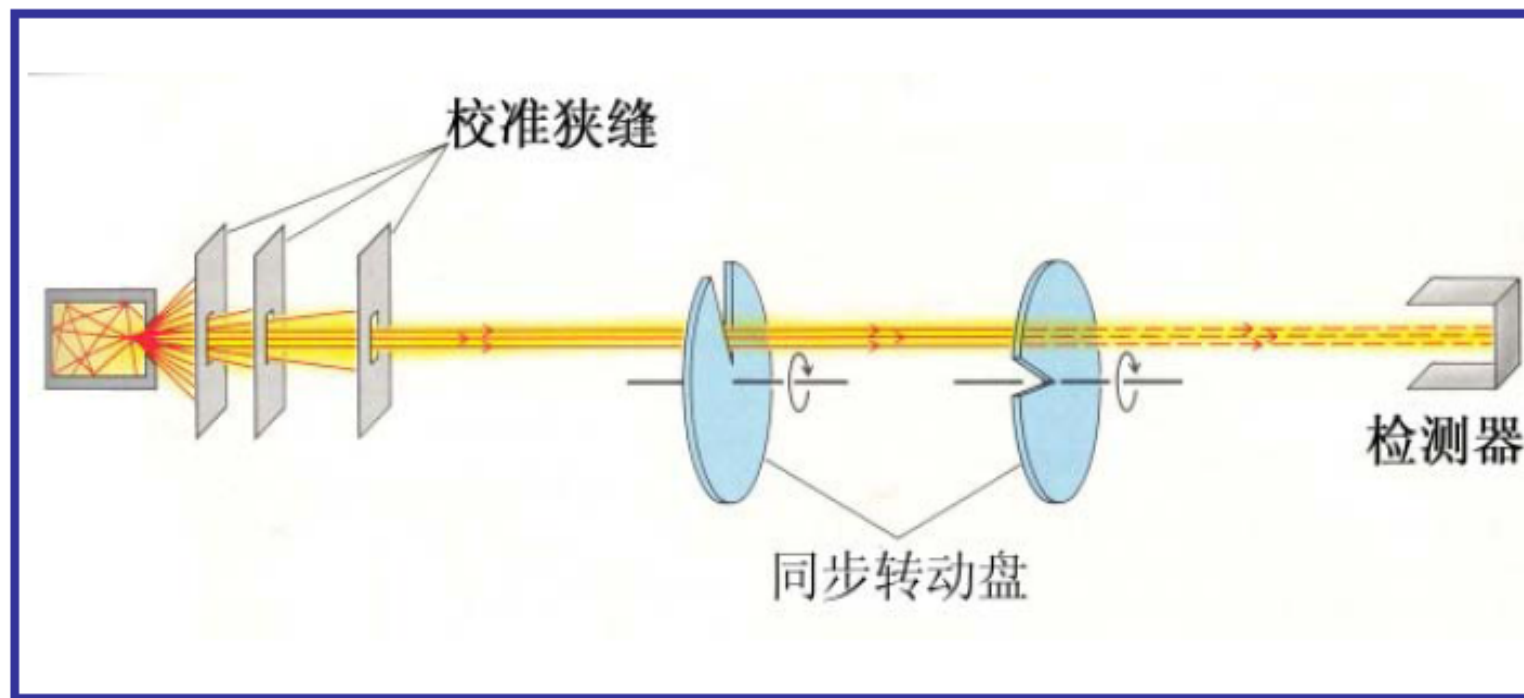
Maxwell-Boltzmann分布：速率分布

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2RT)$$



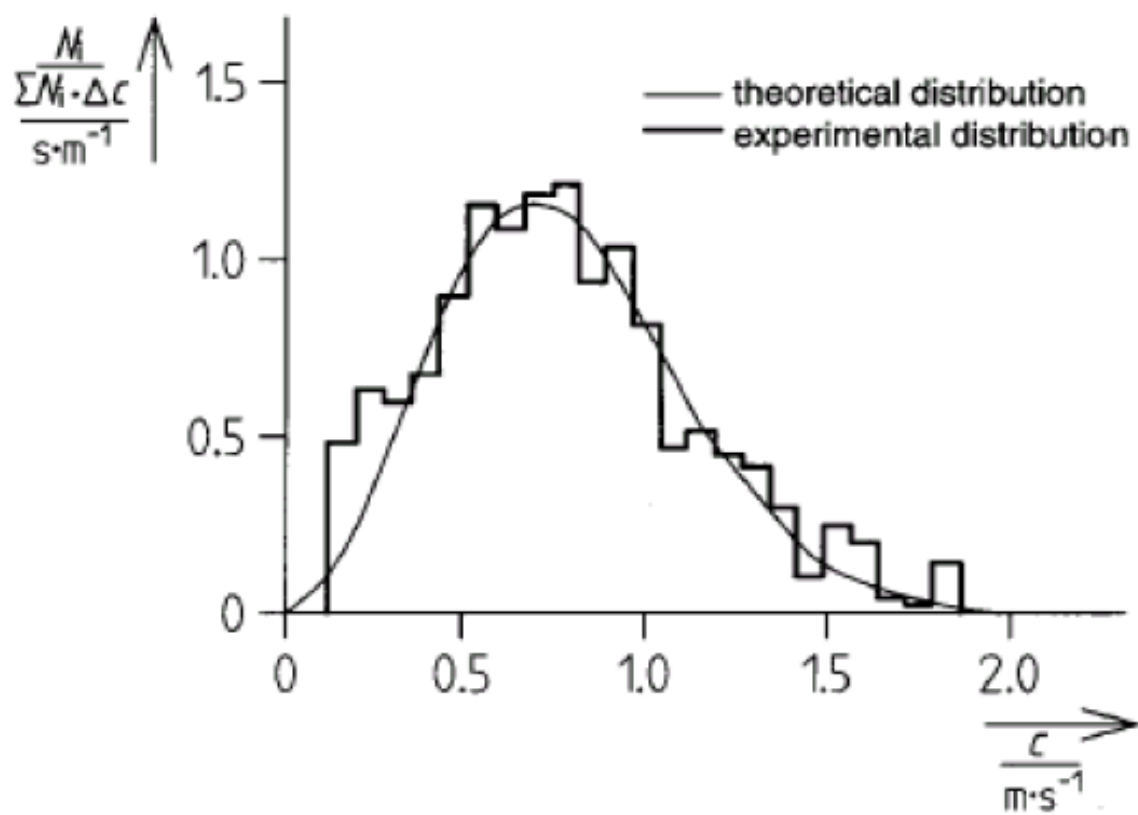
N_2 分子在不同温度下的速率分布

实验测定气体分子速率分布



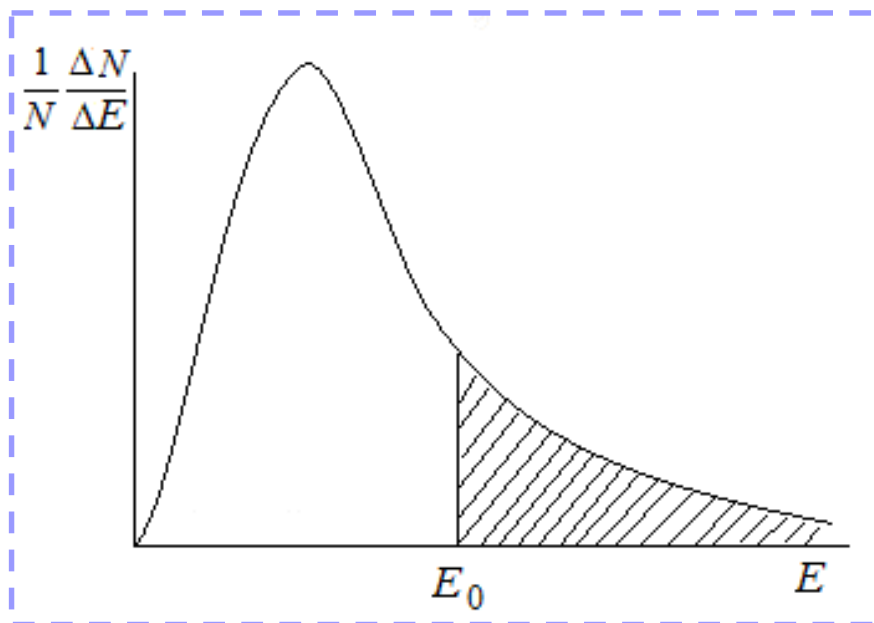
气体分子速率分布测定实验装置图

实验测得气体分子速率分布图



气体分子的能量分布

气体分子运动的动能与速度有关，故气体分子的能量分布可用类似的曲线表示。

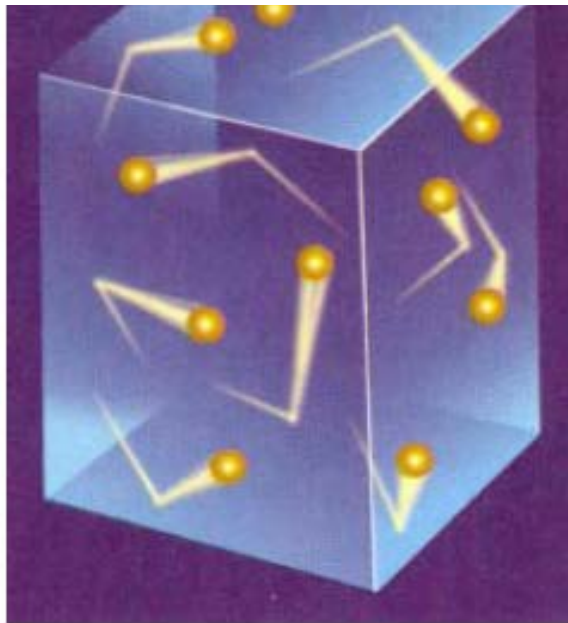


气体分子的能量分布

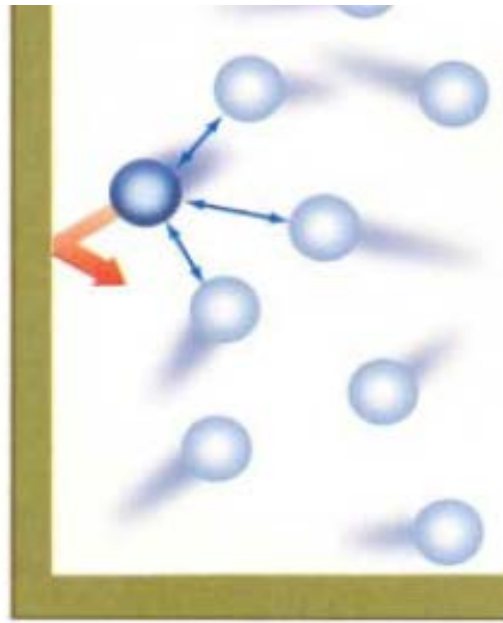
$$f_{E_0} = \frac{N_i}{N} = e^{\frac{-E_0}{RT}}$$

N_i/N : 表示能量大于 E_0 的分子数占分子总数的分数。

五. 实际气体的状态方程



左：理想气体；



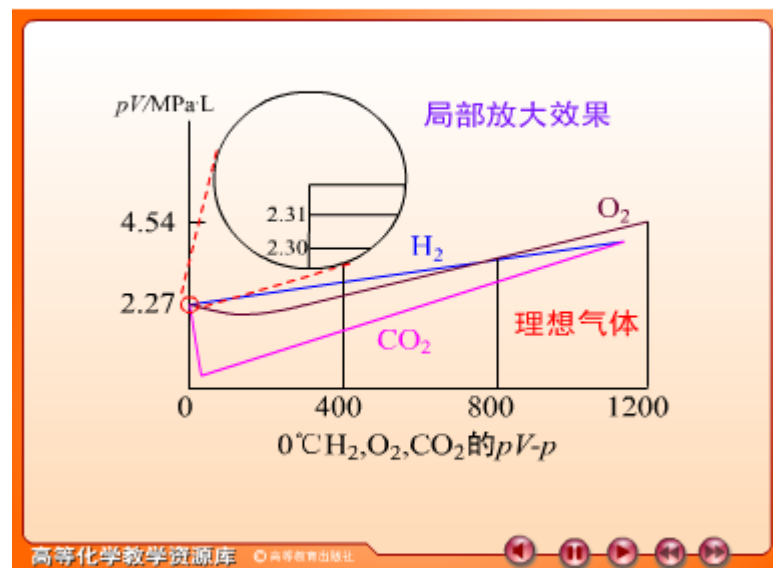
右：实际气体

实际气体

理想气体状态方程仅在足够低的压力下适合于真实气体。

产生偏差的主要原因是：

- ① 气体分子本身的体积的影响；
- ② 分子间力的影响。



1. 实际气体的压强 $P_{\text{实}}$

理想气体的 P ：忽略了分子间的相互吸引力

实际气体的压强：受碰壁分子被内层分子引力的影响，

所以： $P_{\text{实}} < P_{\text{ideal}}$

则有： $P_{\text{ideal}} = P_{\text{实}} + P_{\text{内}}$

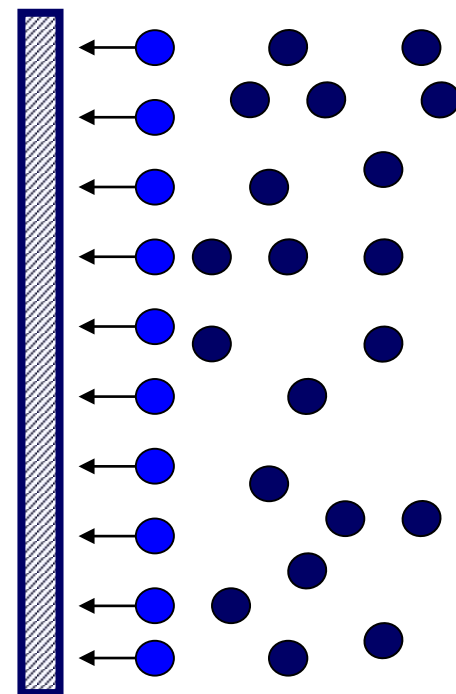
$P_{\text{内}}$ ：内层分子对碰撞器壁的分子吸引。

它与内部分子的密度成正比，也与碰撞器壁的外层

分子的密度成正比，故有： $P_{\text{内}} \propto \left(\frac{n_{\text{内}}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{外}}}{V}\right)$

对于同一容器内的气体而言这两部分分子的浓度

相同，则 $P_{\text{内}} \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2$



设其比例系数为 a ，则上式可写成

$$P_{\text{内}} = a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$\text{则} \quad P_{\text{ideal}} = P_{\text{实}} + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (1)$$

2. 实际气体的体积 $V_{\text{实}}$

考虑实际气体分子自身的体积，**实际气体的体积大于理想气体**。气体分子自身体积与气体的物质的量有关。

若1mol 气体的自身体积为 **b**

$$V_{\text{ideal}} = V_{\text{实}} - nb \quad (2)$$

气体分子运动的自由空间

3. 实际气体的状态方程 (1873年 van der Waals)

理想气体状态方程: $PV = nRT$, 将(1)和(2)式子代入其中,

$$\text{得: } (P_{\text{实}} + a \frac{n^2}{V})(V - nb) = nRT$$

a , b 称为气体的范德华常数。

a 为分子间吸引系数：用于**补偿**忽略分子间引力导致的压力下降。

b 为体积参数：用于**扣掉**实际分子所占的体积。

a 、 b 值越大，实际气体偏离理想气体越大。

van der Waals



范德华

1837-1923, 荷兰

1910年Nobel物理奖

“范德华的理论工作已经被看作是实验研究的魔棒。”

奥涅斯

Heike Kamerlingh Onnes

1853-1926, 荷兰物理学家

1923年Nobel物理奖获得者

表1-1 某些气体的van der Waals 常量

气体	$10 \times a (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$10^4 \times b (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
He	0.03457	0.2370
H ₂	0.2476	0.2661
Ar	1.363	0.3219
O ₂	1.378	0.3183
N ₂	1.408	0.3913
CH ₄	2.283	0.4278
CO ₂	3.640	0.4267
HCl	3.716	0.4081
NH ₃	4.225	0.3707
NO ₂	5.354	0.4424
H ₂ O	5.536	0.3049
C ₂ H ₆	5.562	0.6380
SO ₂	6.803	0.5636
C ₂ H ₅ OH	12.18	0.8407

例9： 分别按理想气体状态方程式和van der Waals
方程式计算1.50 mol SO₂在30 °C占有20.0 L体积时
的压力，并比较两者的相对误差。如果体积减少
为2.00 L，其相对误差又如何？

解： 已知： $T=303\text{ K}$, $V=20.0\text{ L}$

$$n=1.50\text{ mol}$$

$$a=0.6803\text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b=0.5636 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{nRT}{V} = \frac{1.5\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 303\text{K}}{20.0\text{L}} \\ &= 189\text{kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p_2 &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\
 &= \frac{1.50\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 303\text{K}}{20.0\text{L} - 0.05636\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.50\text{mol}} \\
 &\quad - \frac{(1.5\text{mol})^2 \times 0.6803 \times 10^3 \text{kPa} \cdot \text{L}}{(20.0\text{L})^2} \\
 &= 189.7 \text{kPa} - 3.8 \text{kPa} = 186 \text{kPa}
 \end{aligned}$$

$$\frac{p_1 - p_2}{p_2} = \frac{189 - 186}{186} \times 100\% = 1.61\%$$

$$V = 2.00\text{L} \quad p_1' = 1.89 \times 10^3 \text{kPa} \quad p_2' = 1.59 \times 10^3 \text{kPa}$$

$$\frac{p_1' - p_2'}{p_2'} = \frac{(1.89 - 1.59) \times 10^3}{1.59 \times 10^3} \times 100\% = 18.9\%$$

§ 2.2 液体、气液平衡

液体没有固定的外形和显著的膨胀性，但有着确定的体积，一定的流动性、一定的混乱性、一定的表面张力，固定的凝固执点和沸点。

液体本身也有一些特性，如：粘度，表面张力，凝固点，沸点，饱和蒸气压（简称为蒸气压）



问题？

1. 为什么气体可以液化？

- 分子间存在相互作用。

2. 什么是临界现象？

- 某一临界温度以上，无论如何加压都不能使气体液化。

3. 为什么气体会会有临界现象？

- 气体分子热运动使气体扩散、膨胀；
- 气体分子间作用力使气体凝聚和收缩。

一、临界现象

1869年，安德鲁斯（ Andrews ）研究二氧化碳气、液两相密度差时发现，温度在 31.04°C 时其气、液密度趋同，两相界限消失，取名为临界状态。

- 临界温度（ T_c ）

在临界温度以上，无论如何加压都不能使气体液化。

- 临界压力

在临界温度下，使气体液化的最低压力。

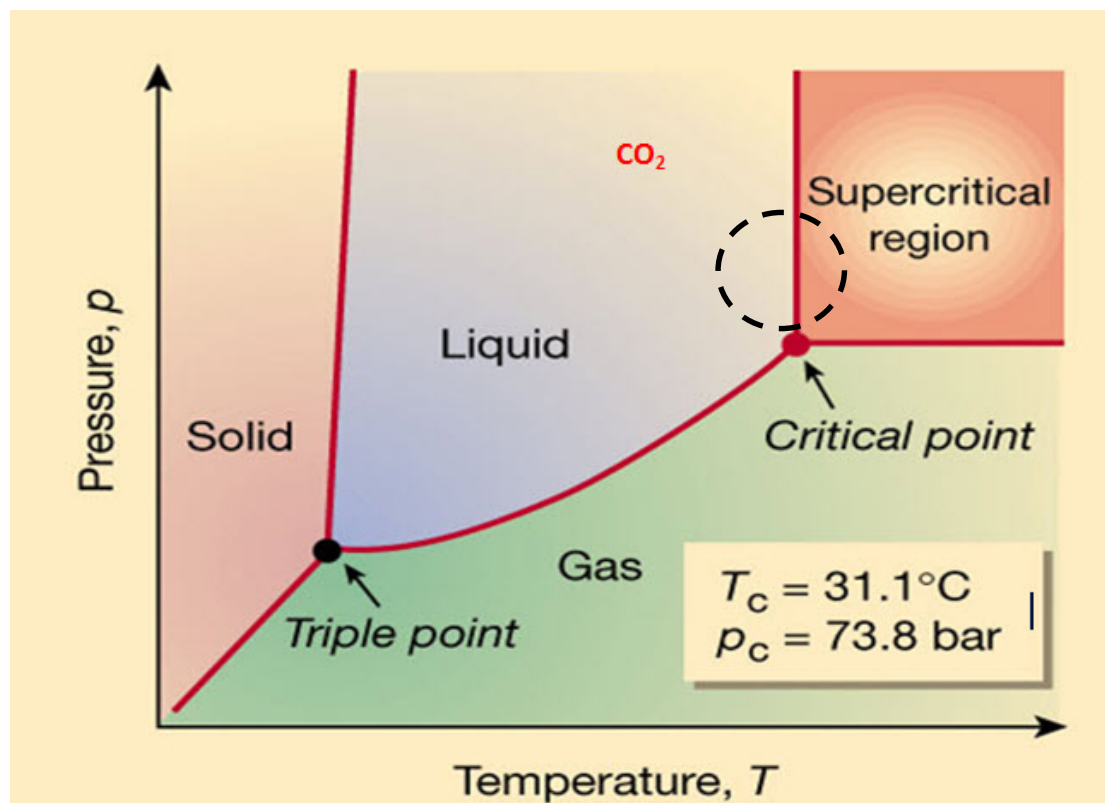
- 临界体积？

在临界温度、临界压力下的体积。

超临界流体 (Supercritical fluid, SCF)

就是在临界温度之上的高压气体。这类气体密度较高，已经达到了液体密度的数量级。

超临界CO₂：密度近于液体，粘度近于气体，扩散系数为液体的100倍，因而具有惊人的溶解能力，用它可溶解多种物质。



表典型的液体，气体和超临界流体的密度，扩散系数和粘度

各种化学物质的临界压力、温度和密度（Reid et al., 1987）				
物质	分子质量	临界温度	临界压力	临界密度
	克/摩尔	K	百万帕（标准大气压）	g/cm ³
二氧化碳（CO ₂ ）	44.01	304.1	7.38 (72.8)	0.469
水（H ₂ O）	18.015	647.096	22.064 (217.755)	0.322
甲烷（CH ₄ ）	16.04	190.4	4.60 (45.4)	0.162
乙烷（C ₂ H ₆ ）	30.07	305.3	4.87 (48.1)	0.203
丙烷（C ₃ H ₈ ）	44.09	369.8	4.25 (41.9)	0.217
乙烯（C ₂ H ₄ ）	28.05	282.4	5.04 (49.7)	0.215
丙烯（C ₃ H ₆ ）	42.08	364.9	4.60 (45.4)	0.232
甲醇（CH ₃ OH）	32.04	512.6	8.09 (79.8)	0.272
乙醇（C ₂ H ₅ OH）	46.07	513.9	6.14 (60.6)	0.276
丙酮（C ₃ H ₆ O）	58.08	508.1	4.70 (46.4)	0.278

超临界流体的应用

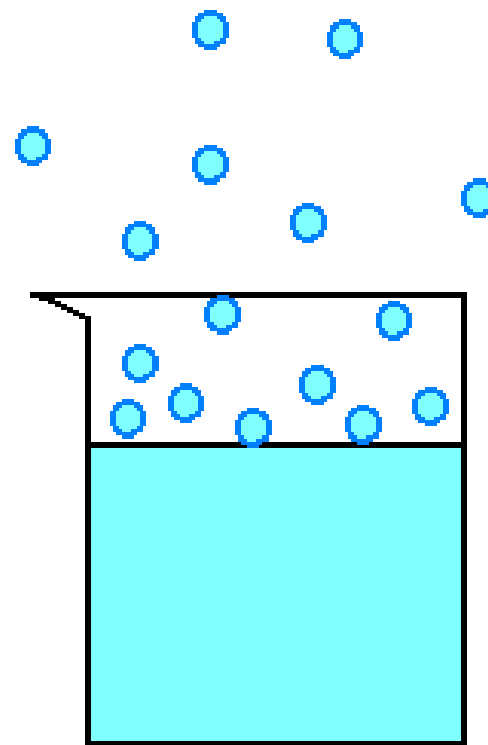
SC CO₂ 可用于衣物干洗成为绿色化学的重要溶剂之一。

美国北卡大学的Joseph M. DeSimone由于设计新型绿色干洗剂而获得1997年美国绿色化学总统奖（Presidential Green Chemistry Awards）。

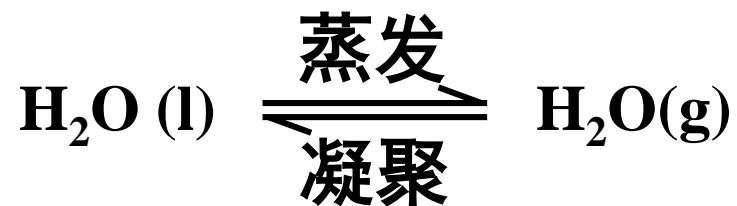
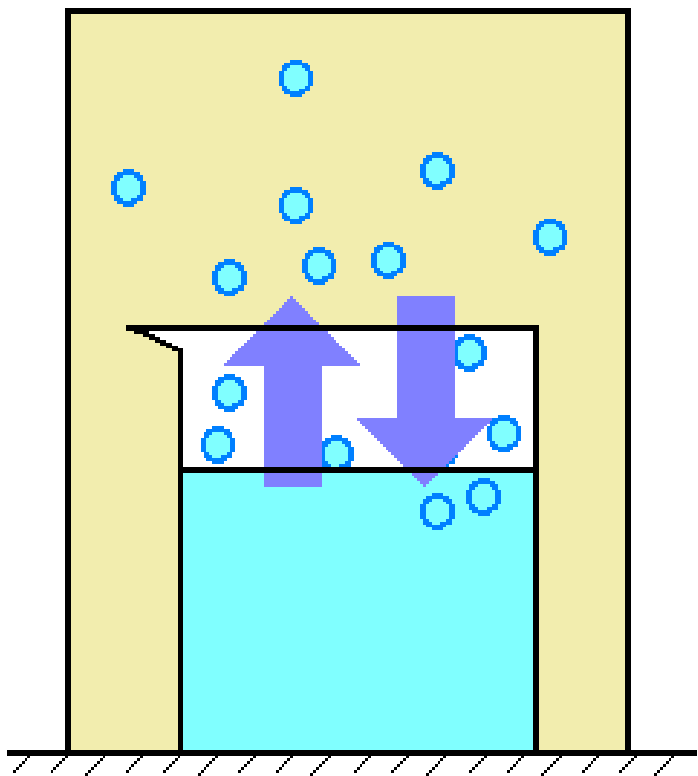
此后SC CO₂又有3次获奖（02、04、07）

二、气液平衡

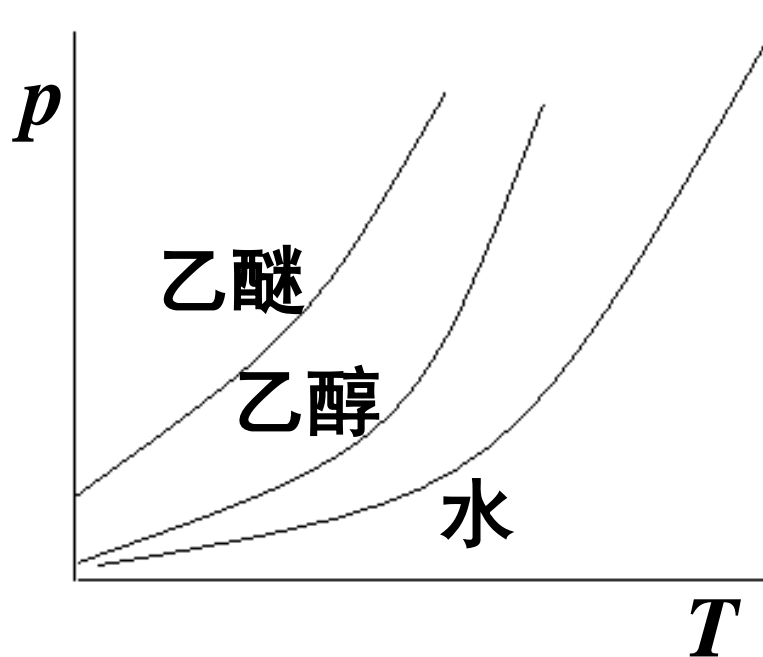
液体分子运动到接近液体表面，并具有适当的运动方向和足够大的动能时，它可以挣脱邻近分子的引力逃逸到液面上方的空间变为蒸气分子。



液体的饱和蒸气压（简称蒸气压）



在一定的温度下，液体与蒸气达到平衡时，水蒸气压力最大，称饱和蒸气压，用 p^\ominus 表示。



A 同一液体，温度越高，蒸气压越大。

B 与物质的本性有关：同一温度下，易挥发液体蒸气压大。

C 液体的蒸气压与气相的体积及液相的量无关。

三. 蒸气压与蒸发热的关系:

1) 以饱和蒸气压的自然对数对绝对温度的倒数作图得到的图象是一条直线。

2) Clausius-Clapeyron equation (适用于液体)

$$\ln p_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{1}{T_1} + C \quad \ln p_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{1}{T_2} + C$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \Rightarrow \quad \lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

乙醇的蒸气压~温度关系图

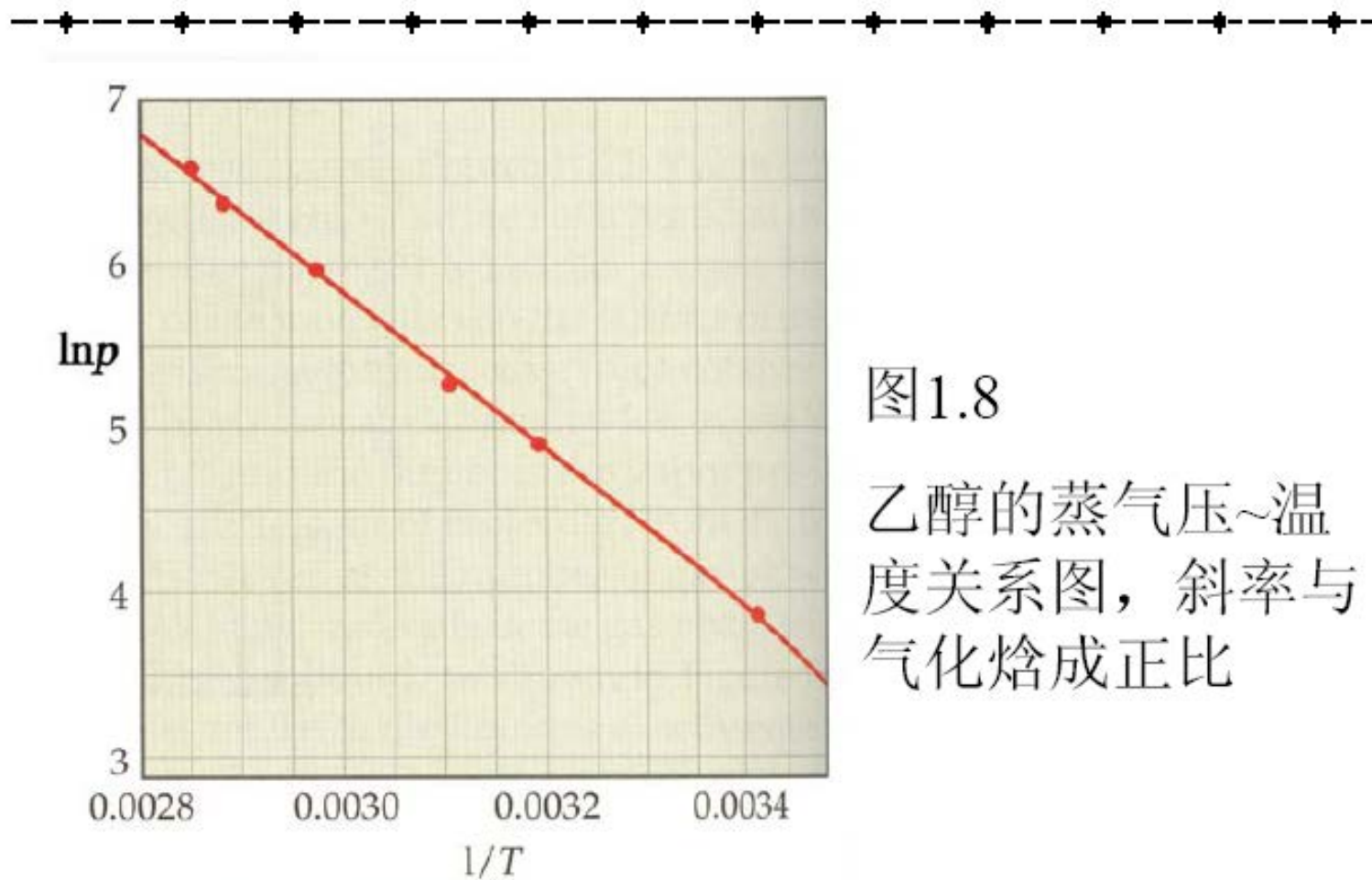
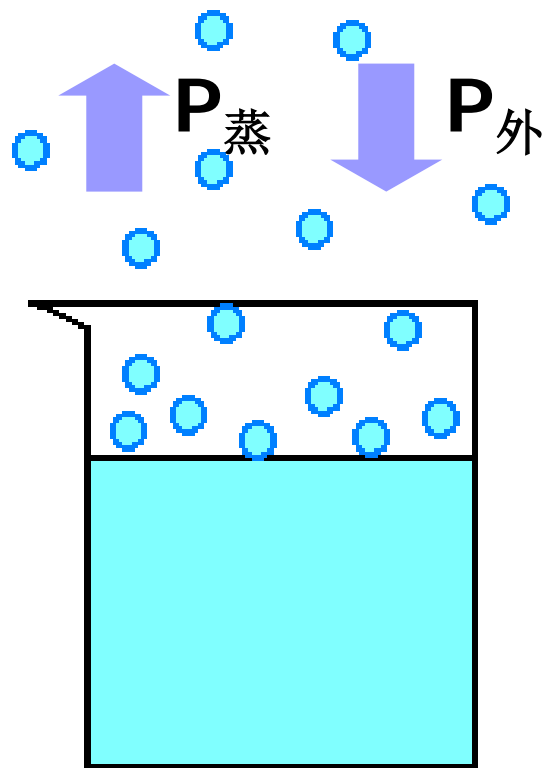


图1.8

乙醇的蒸气压~温度关系图，斜率与气化焓成正比

四. 液体的沸点

当 $P_{\text{蒸}} = P_{\text{外}}$ 时的温度
为沸点





Chapter Summary

气体：了解科学知识发展的一个范本

理想气体状态方程公式

理想气体的两个前提

R 的单位

Dalton分压定律

- 混合气体总压等于各气体分压之和

$$p = p_1 + p_2$$

- 混合气体某个气体的分压力等于该组分气体独占总体积时的压力

$$p_i = \frac{n_i RT}{V_{total}}$$

Graham扩散定律

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

气体分子运动论

三点假设

结论

气体分子统计速率与温度的关系 $\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$

气体分子平均能量与温度的关系 $\overline{E_k} = \frac{3}{2}kT$

气体分子速率分布函数

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2RT)$$

实际气体和van der Waals方程

$$(P_{\text{实}} + a \frac{n^2}{V})(V - nb) = nRT$$

气液平衡和转化， 蒸气压

临界现象

蒸气压

蒸气压-温度关系

Clausius-Clapeyron方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$