

第1章 气体与液体

1.0 引言

1.1 气体

1.1.1 理想气体定律

1.1.2 理想气体状态方程的应用

1.1.3 混合气体分压定律

1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

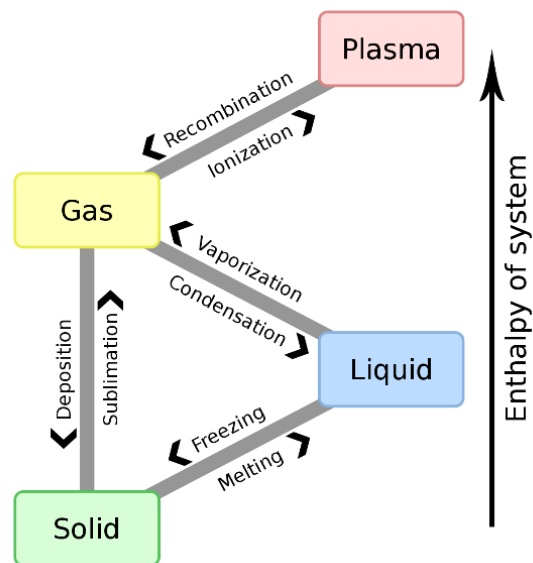
1.2 液体

1.2.1 气体的液化

1.2.2 液体的气化：蒸发、沸腾

1.3 液固转化与平衡

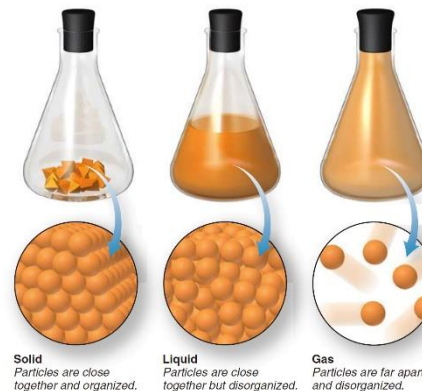
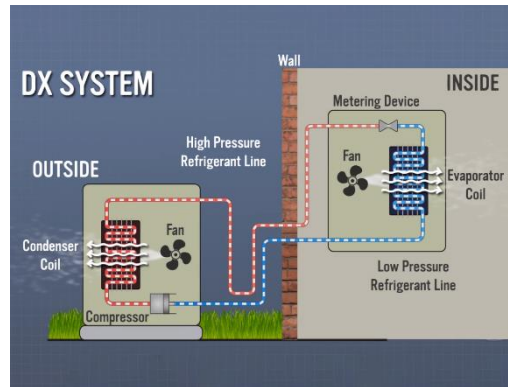
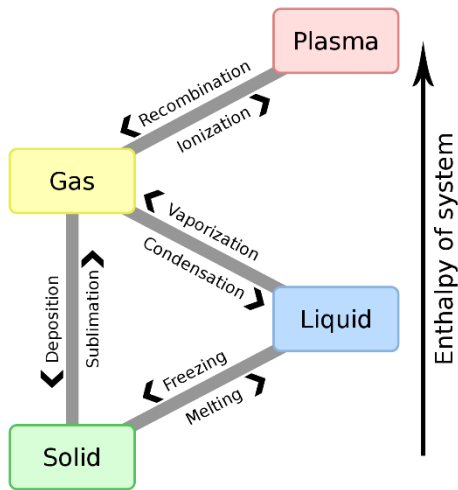
1.4 水的相图



1.0 引言

3种不同的聚集状态（物态）：气态、液态、固态

等离子体（第4种）由离子、电子以及未电离的中性粒子的集合组成，整体呈中性的物质状态



分子间作用力：？
密度：？（有例外）
分子本身所占体积：？

另外2种聚集状态（玻色-爱因斯坦凝聚态 + 费米子凝聚态）？₂

1.1.1 理想气体定律

气体研究起来相对简单，尤其是不用考虑分子间相互作用的时候

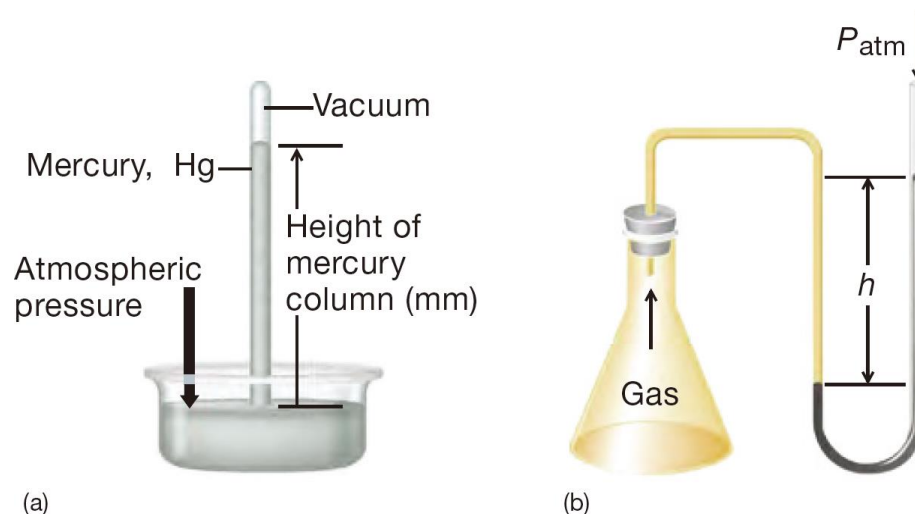
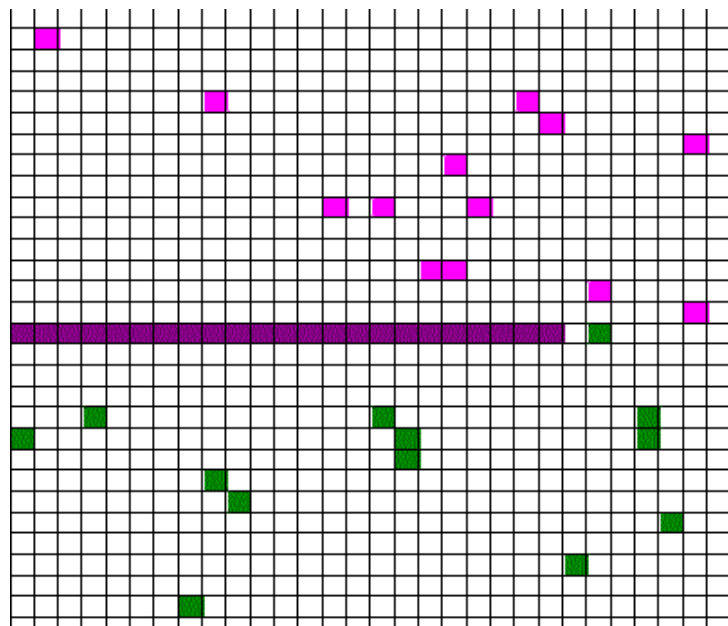


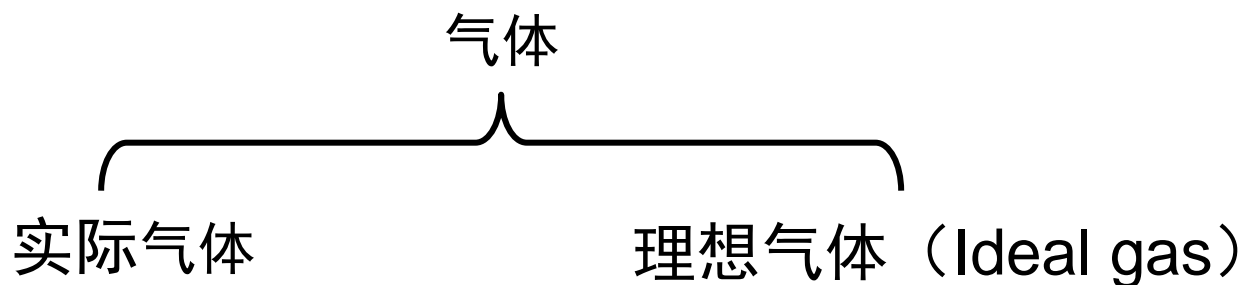
Figure 10.1.2 Measuring pressure using (a) a barometer and (b) a manometer

压力的产生源于碰撞器壁

大气压力 = 760 mmHg

气体的一般性质： 气体的扩散、气体的压缩性、气体的热胀冷缩、气体的液化等 （举例说明）

1.1.1 理想气体定律



理想气体的两点基本假设：

1. 分子间距离很远，相互作用力忽略不计，即分子间没有作用力
2. 分子自身的体积很小，与气体所占体积相比，可忽略不计，即分子没有体积

1.1.1 理想气体定律

N_2 分子的直径约为0.36 nm，则1 mol N_2 本身的体积为：

$$6.02 \times 10^{23} \times (4/3) \times 3.14 \times (0.18 \times 10^{-9})^3 = 1.47 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

而1 mol N_2 所占的体积为22.4 L = $2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

$$1.47 \times 10^{-5} / (2.24 \times 10^{-2}) = 0.656 / 1000$$

1 L气体中分子所占体积不到0.5 mL

理想气体不存在，但通常条件下（压力不太高、温度不太低），可把实际气体近似看作理想气体。

1.1.1 理想气体定律

19世纪中叶：克拉伯龙（Clapeyron）方程

The diagram shows the ideal gas law equation $pV=nRT$ in red. Four lines connect the variables to their respective labels: '压力' (Pressure) for p , '物质的量' (Amount of substance) for n , '温度' (Temperature) for T , and '体积' (Volume) for V . The label '摩尔气体常数' (Molar gas constant) is placed below the equation, with a line pointing to the constant R .

1. 四个变量、一个常量

2. 国际单位：mol、Pa、 m^3 、K

3. 其它形式 $pV = \frac{m}{M} RT$ $p = \frac{\rho}{M} RT$

1.1.1 理想气体定律

$$pV=nRT \quad R \text{ — 摩尔气体常数}$$

在STP下, $p=101325 \text{ Pa}$, $T=273.15 \text{ K}$, $n=1.000 \text{ mol}$ 时,

$$V_m = 22.414 \text{ L} = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1.000 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.3149 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.3149 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

需要掌握不同单位间的换算

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 101 \text{ kPa} \approx 0.1 \text{ MPa}$$

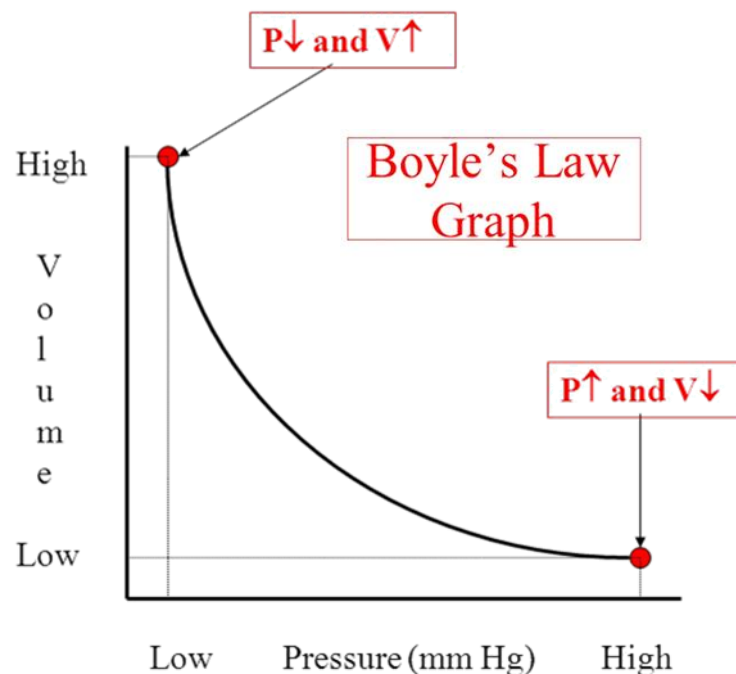
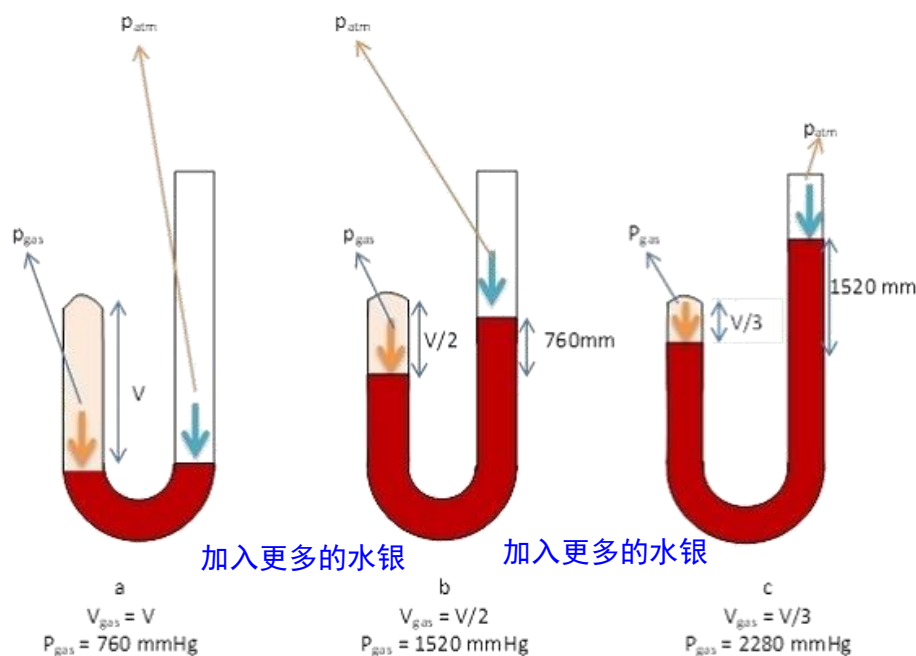
$$1 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 = 1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

1.1.1 理想气体定律

17世纪中叶：波义耳（Robert Boyle）气体定律：温度恒定时，一定量气体所受压力（ p ）与气体体积（ V ）的乘积为恒量，即

$$pV = \text{恒量}$$



1.1.1 理想气体定律

18世纪末：查理（J. Charles）和盖·吕萨克（J. Gay-Lussac）
气体定律：**压力恒定**时，一定量气体的体积（ V ）与它的热力学温标（ T ）成正比即

$$V/T = \text{恒量}$$

Charles和Gay-Lussac都是氢气球研究者，他们用热空气、氢气来填充气球。1783年，Charles 曾坐过第二个载人离开地面的气球。1804年，Gay-Lussac单独乘坐氢气球飞到7 Km高空，保持最高高度记录长达50年



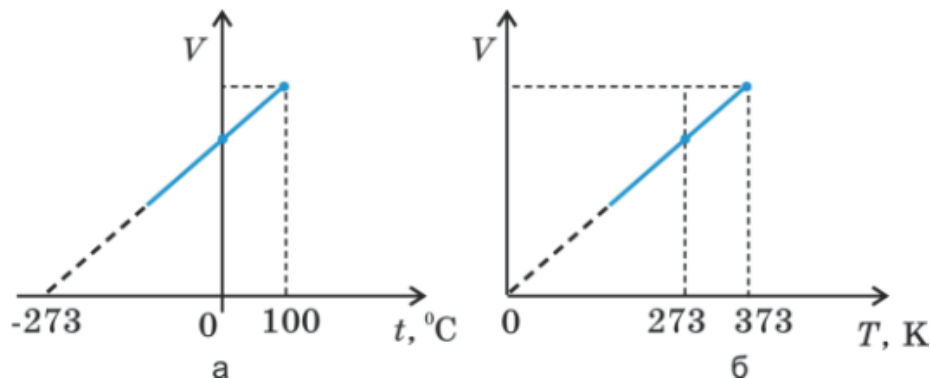
飞屋环游记

1.1.1 理想气体定律

实验现象：压力不太大时，气体随温度的膨胀率都是一样的，而且都是摄氏温度的线性函数

$$V_t = V_0(1 + t/273)$$

V (mL)	t (°C)	T (K)
546	273	546
373	100	373
274	1	274
273	0	273
272	-1	272
173	-100	173
0	-273	0



气体温度与体积

热力学温标是19世纪物理学家Clausius和Kelvin在建立热力学第二定律时引出的概念，是国际单位制7个基本单位之一。中文单位名称“开尔文”，符号“K”。

$$T/K = t/^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad \Rightarrow \quad V_t = V_0 T/273$$

压力恒定时，一定量气体的体积与它的热力学温标成正比即

$$V/T = \text{恒量}$$

1.1.1 理想气体定律

19世纪，法国科学家Clapeyron综合波义耳定律($pV = \text{恒量}$)和查理定律($V/T = \text{恒量}$)，把描述气体状态的3个参量 p , V , T 归并于一个方程式。

基本方法是：将从 p_1, V_1, T_1 到 p_2, V_2, T_2 的过程分解为2个步骤：

- (1) 等温变化——从 p_1, V_1, T_1 到 p_2, V, T_1 $p_1 V_1 = p_2 V$
- (2) 等压变化——再从 p_2, V, T_1 到 p_2, V_2, T_2 $V/T_1 = V_2/T_2$

上述两个方程式相乘，即可得到

$$p_1 V_1 V/T_1 = p_2 V V_2/T_2 \quad \longrightarrow \quad p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2 = \text{恒量 (R)}$$

到19世纪末，人们才普遍使用现在形式的理想气体状态方程式，也叫Clapeyron方程

$$pV = nRT$$

(1 mol气体为 R , n mol则为 nR , R 为摩尔气体常数)

1.1.2 理想气体状态方程的应用

1. 计算 p , V , T , n 中的任意物理量

$$pV = nRT$$

用于温度不太低，压力不太高的真实气体

2. 确定气体的摩尔质量

$$pV = nRT$$

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

$$n = m/M$$

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

1.1.2 理想气体状态方程的应用

3. 确定气体的密度

$$pV = nRT \quad \rho = m/V \quad n = m/M$$

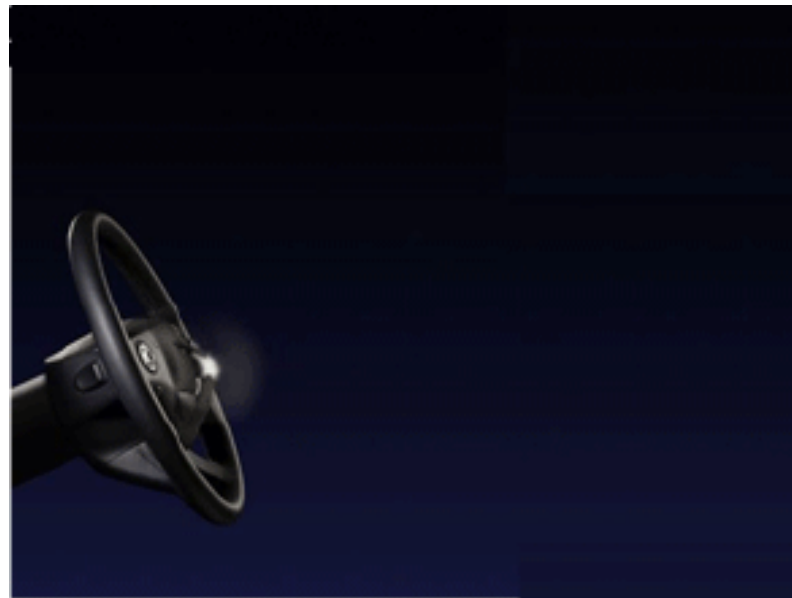
$$pv = nRT = \frac{m}{M}RT \quad pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT$$

$$\rho = pM/RT$$

1.1.2 理想气体状态方程的应用

例1.某气体在293 K和 9.97×10^4 Pa时占有体积0.19 dm^3 ，质量为0.132 g。试求该气体的摩尔质量，并指出它可能是何种气体。

1.1.2 理想气体状态方程的应用



为了行车的安全，可在汽车中装备上空气袋，防止碰撞时司机受到伤害。这种空气袋是用氮气充胀起来。

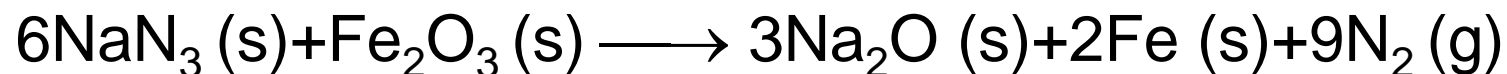
所用的氮气是由叠氮化钠与三氧化二铁在火花的引发下反应



1.1.2 理想气体状态方程的应用

例2：在25.0 °C、748 mmHg下，要产生75.0 L的N₂，计算需要叠氮化钠的质量。

1.1.2 理想气体状态方程的应用



6 mol

9 mol

3.02 mol

$$M_r(\text{NaN}_3) = 65.0 \text{ g/mol}$$

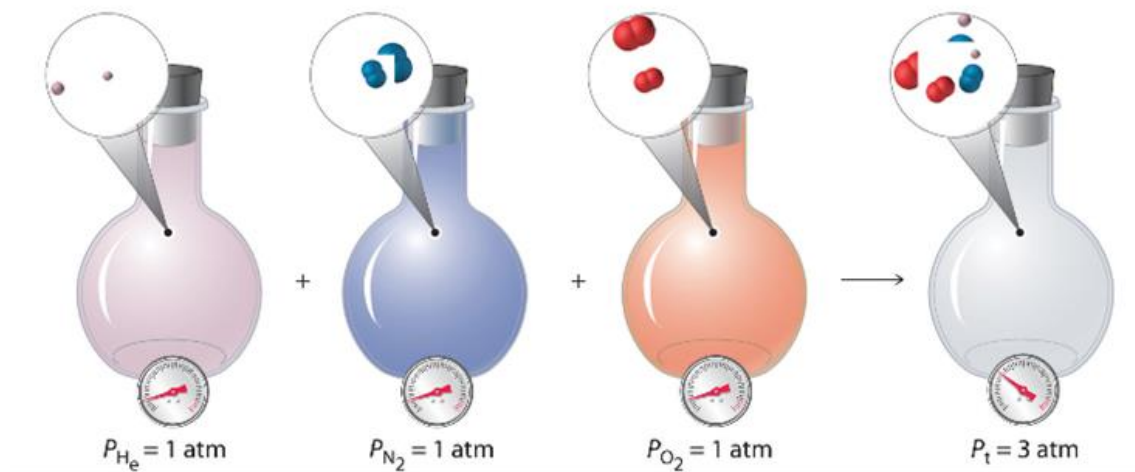
$$m(\text{NaN}_3) = 65.0 \times 3.02 \times 6 / 9 = 131 \text{ g}$$

注意有效数字的问题

1.1.3 混合气体分压/体积定律

组分气体：理想气体混合物中每一种气体（无化学反应）

分压力：恒温条件下，混合气体中每一组分气体单独占有整个混合气体容积时所产生的压力，称为该组分气体的分压力（**相同V和T**）



分体积：所谓分体积就是指气体混合物中的任一组分单独存在于气体混合物所处的温度、压力条件下所占有的体积（**相同p和T**）

1.1.3 混合气体分压/体积定律

道尔顿（Dalton）分压定律（1807）

在温度与体积恒定时，混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。气体的分压力等于总压力乘气体的摩尔分数。



英国化学家道尔顿
(1766-1844)

阿玛格（Amagat）分体积定律（1880）

在温度与压力恒定时，混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。气体的分体积等于总体积乘气体的摩尔分数。

1.1.3 混合气体分压/体积定律

在一定 T 、 V 下，理想气体 A、B 的混合

单独

$$\text{气体 A: } P_A = n_A(RT/V)$$

$$\text{气体 B: } P_B = n_B(RT/V)$$

T 、 V

n_A

P_A

n_B

P_B

$$P_{\text{总}} = P_A + P_B = (n_A + n_B)(RT/V)$$

$P_{\text{总}}$

混合后

$$\therefore P_A / P_{\text{总}} = n_A / (n_A + n_B) = n_A / n_{\text{总}}$$

$$\therefore P_A = (n_A / n_{\text{总}}) P_{\text{总}}$$

$$V_{\text{总}} = V$$

$$P_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad P_A V = n_A RT \quad P_B V = n_B RT$$

1.1.3 混合气体分压/体积定律

在一定 T 、 P 下，理想气体 A、B 的混合

单独

气体 A: $V_A = n_A(RT/P)$

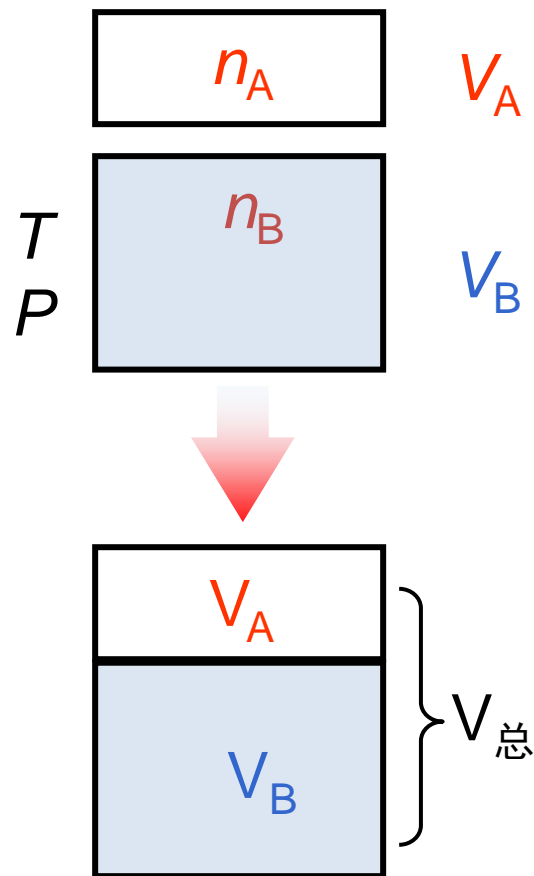
气体 B: $V_B = n_B(RT/P)$

混合后

$$V_{\text{总}} = V_A + V_B = (n_A + n_B)(RT/P)$$

$$V_A/V_{\text{总}} = n_A/(n_A + n_B) = n_A/n_{\text{总}}$$

$$\therefore V_A = (n_A/n_{\text{总}})V_{\text{总}}$$



$$P V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT \quad P V_A = n_A RT \quad P V_B = n_B RT$$

1.1.3 混合气体分压/体积定律

例题：A、B两种气体在一定温度下，在一容器中混合，混合后下面表达式是否正确？

1 $P_A V_A = n_A RT$

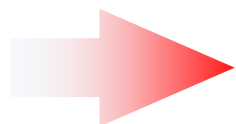
2 $P_{\text{总}} V = n_A RT$

3 $P_{\text{总}} V_A = n_A RT$

4 $P_A V = n_A RT$

5 $P_A (V_A + V_B) = n_A RT$

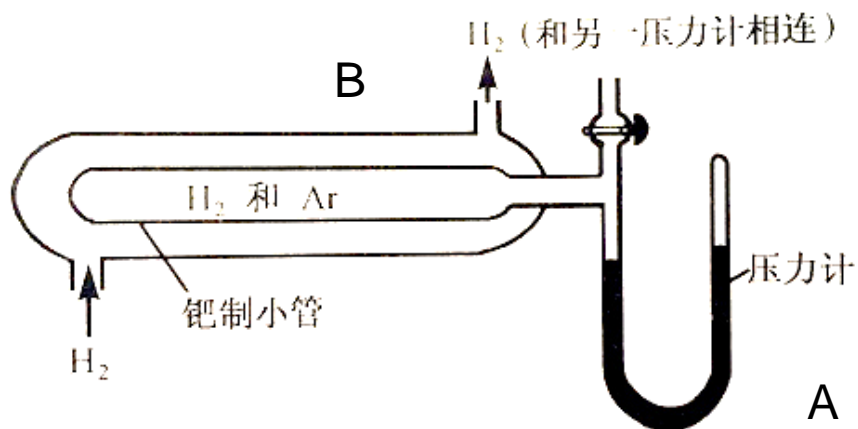
6 $(P_A + P_B) V_A = n_A RT$



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

1.1.3 混合气体分压/体积定律

混合气体分压定律的实验验证：



1. 钯(Pd)制小管可以允许H₂透过，但不允许Ar透过；
2. 先在内管中通入一定量Ar，其压力可由压力计A测出 p_{Ar}
3. 通入一定量H₂，H₂可透过钯管壁与Ar混合，压力计B测量外管H₂压力，即是混合气体中H₂的分压 p_{H_2} ；
4. 此时压力计A可测出混合气体总压力 p

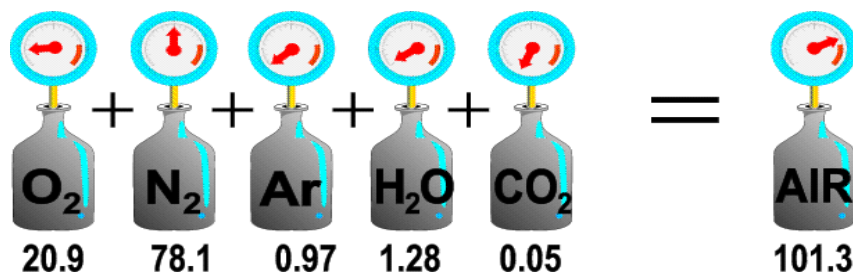
实验结果： $p = p_{\text{Ar}} + p_{\text{H}_2}$

1.1.3 混合气体分压/体积定律

1. 空气中氧气和氮气的分压？

氮气分压 $0.78 \text{ atm} \approx 0.8 \text{ atm}$,

氧气分压 $0.21 \text{ atm} \approx 0.2 \text{ atm}$



2. 潜入水中每深入10米增加1 atm压力，水深10米时的空气总压为2 atm。水深90米时总压为10 atm，其中氮气分压为8 atm，氧气分压为2 atm。

氮气在8 atm时会致人产生严重的“氮麻醉”，且氧气分压在2 atm时，与在2 atm下使用纯氧一样使人产生氧气中毒的危险（呼吸30分钟会致人死亡）。



1.1.3 混合气体分压/体积定律

在深海潜水时如以氧气2%、氮气8%、氦气90%的混合气体在90米的深度呼吸时，总压为10 atm，各气体的分压为：

氧气分压 $0.02 \times 10 = 0.2 \text{ atm}$

氮气分压 $0.08 \times 10 = 0.8 \text{ atm}$

氦气分压 $0.90 \times 10 = 9.0 \text{ atm}$

气体总压 $0.2 + 0.8 + 9.0 = 10 \text{ atm}$



氧气和氮气的分压和大气压力下完全相等，所以不发生氧气中毒及氮麻醉，氦气在一定限度的压力下对人不会产生伤害，因此氦气被使用于深海潜水。