

第二章 气体

内容要求:

1. 理想气体及理想气体状态方程及其应用
2. 分压概念（分体积）
3. 气体扩散定律

物质的状态

气体



液体



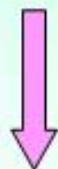
固体



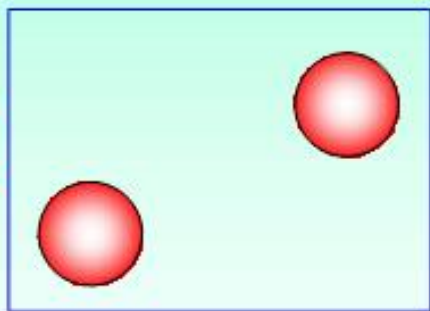
外观



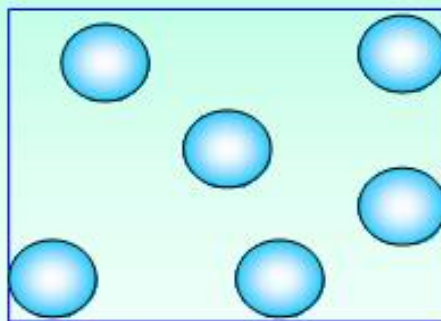
内部结构



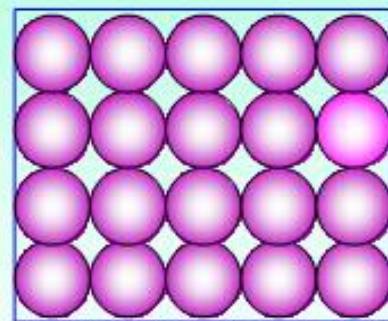
性质



(简单)



(复杂)



(介于气液之间)

§ 1. 气体的特性

气体的基本特征是具有**扩散性和可压缩性**

一、理想气体 (Ideal Gases)

忽略分子之间的**作用力**和分子本身的**体积**

抽象的概念

- 实际气体在压力不太高，温度不太低时，接近理想气体

二、理想气体定律 (The Ideal Gas Law)

波义耳定律 (Boyle's Law)

$$pV = \text{常数}$$

(n , T 一定)

查理-盖·吕萨克定律 (Charles-Gay-Lussac's Law)

$$V/T = \text{常数}$$

(n , p 一定)

Kelvin temperature scale

阿伏加德罗定律 (Avogadro's Law)

$$V/n = \text{常数}$$

(T , p 一定)

克拉佩龙方程
(Clapeyron equation)

$$pV = nRT$$

注意点:

- 1) 理想或接近理想 (温度, 压力)
- 2) 只适用于完全封闭的气体
- 3) R的取值随压力、体积单位的变化而不同

$$\begin{aligned} R &= pV / nT = pV_m / T \\ &= 101.325 \times 10^3 \text{Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad / 273.15 \text{K} \\ &= 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

- 理想气体常数R的取值:

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 1.99 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 0.0831 \text{ bar} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 62.4 \text{ mmHg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= \dots \dots$$

- 标准状况下 ($T=273.15\text{K}$, $p=1\text{atm}$) 任何理想气体的体积为:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1.000 \times 0.08206 \times 273.15}{1.000} = 22.41(\text{dm}^3)$$

理想气体定律应用

p—V—T—n 四者之间关系计算

应用范围： 温度不太低，压力不太高的真实气体

$$pV = nRT$$



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

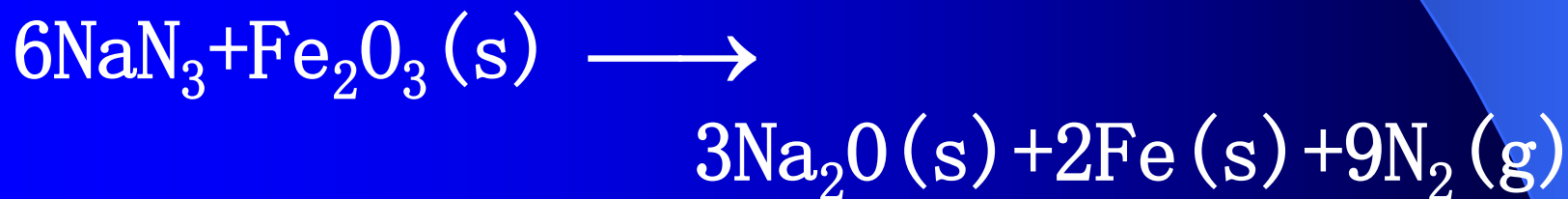


$$pM = \rho RT$$

m为气体质量，
M为摩尔质量，数值等于分子量

ρ 为气体密度（注意单位）

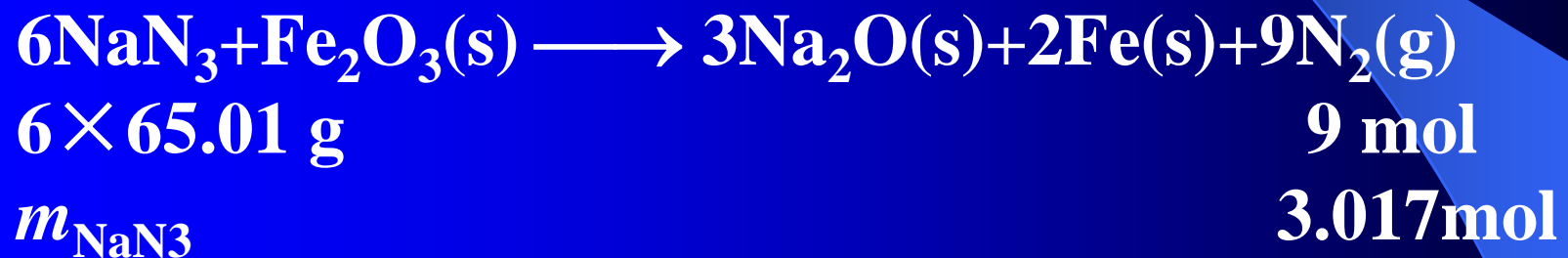
例题1: 为了行车的安全，可在汽车中装备上空气袋，防止碰撞时司机受到伤害。这种空气袋是用 N_2 (氮气) 充胀起来的，所用的 N_2 是由叠氮化钠与三氧化二铁在火花的引发下反应生成的。总反应是：



在 25°C ， 748mmHg 下，要产生 75.0L 的 N_2 ，计算需要叠氮化钠的质量。

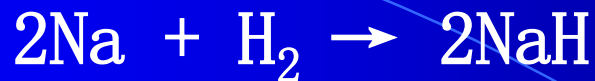
$$n_{N_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{748\text{mmHg}}{760\text{mmHg}} \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 75 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 3.017 \text{ mol}$$

(注意单位)



$$m_{\text{NaN}_3} = \frac{6 \times 65.01 \text{ g} \times 3.017 \text{ mol}}{9 \text{ mol}} = 131 \text{ g}$$

例题2. 在实验室中，要用无水无氧的 N_2 置换



的反应装置。氮气钢瓶 $V=50.0L$ ， $T=25^\circ C$ ， $p=15.2MPa$

(a) 计算钢瓶中 N_2 的物质的量 n 和质量 m ；

(b) 若将实验装置用 N_2 置换了5次后，钢瓶压力下降至 $13.8 MPa$ ，计算在 $25^\circ C$ ， $0.100MPa$ 下，平均每次耗用 N_2 的体积。

解：(a) 根据 $pV = nRT$

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{15.2 \times 10^3 kPa \times 50.0 L}{8.31 kPa \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298 K} = 307 mol$$

$$\because n = \frac{m}{M} \quad M(N_2) = 28.0 g/mol$$

$$\therefore m = n_1 M = 307 mol \times 28.0 g \cdot mol^{-1} = 8.60 \times 10^3 g = 8.60 kg$$

(b) 已知 $p_2=13.8\text{MPa}$, $V=50.0\text{L}$, $T=298\text{K}$

设消耗的 N_2 的物质的量为 n_2

$$n_2 = \frac{(p_1 - p_2)V_0}{RT} = \frac{(15.2 - 13.8) \times 10^3 \text{kPa} \times 50.0 \text{L}}{8.314 \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{K}} = 28.3 \text{mol}$$

在 298K , 0.100MPa 下, 每次置换耗用 N_2 的体积 V 为:

$$V = \frac{1}{5} \frac{n_2 RT}{p} = \frac{1}{5} \frac{28.3 \text{mol} \times 8.314 \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{K}}{0.100 \times 10^3 \text{kPa}} = 140 \text{L}$$

或
$$V = \frac{1}{5} \frac{n_2 RT}{p} = \frac{1}{5} \frac{(p_1 - p_2)V_0}{p} = \frac{1}{5} \frac{(15.2 - 13.8) \times 10^3 \text{kPa} \times 50.0 \text{L}}{0.100 \times 10^3 \text{kPa}} = 140 \text{L}$$

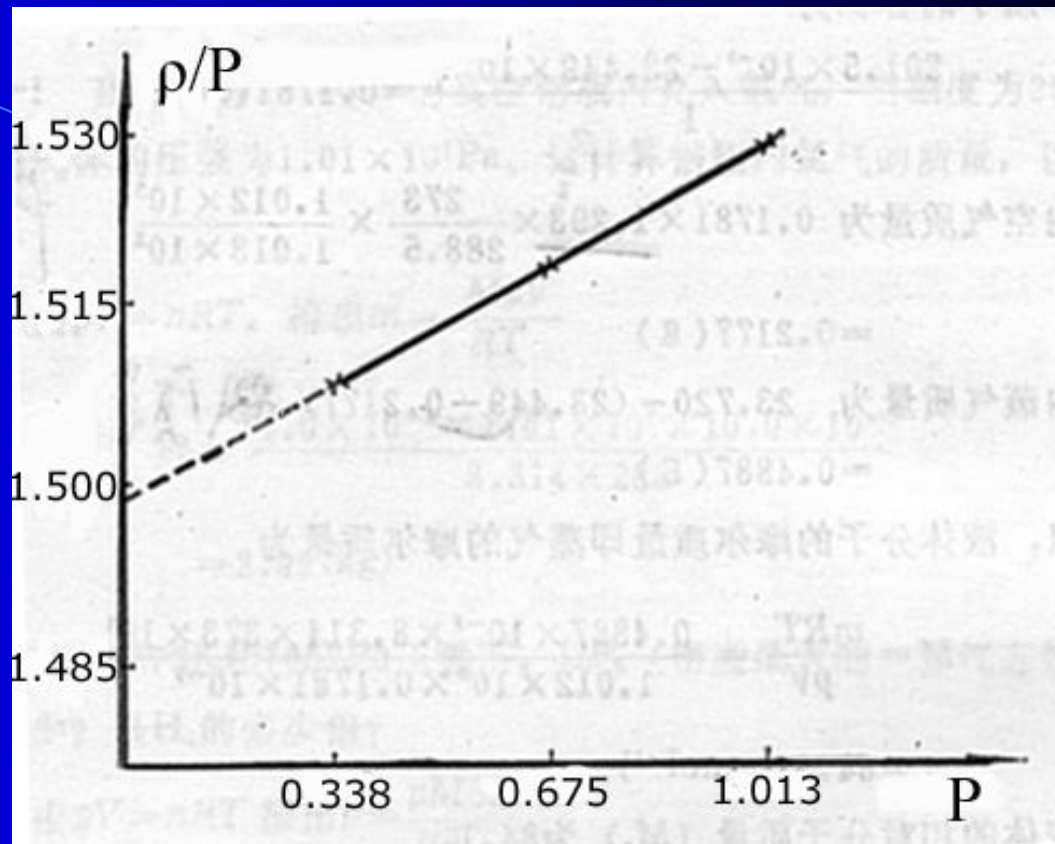
例题3： 极限密度法→测定分子量

$$pV = nRT \quad \longrightarrow \quad M = \frac{\rho}{p} RT$$

理想气体在恒温下的 ρ/P 应为常数，
实际情况如何？

$$\frac{\rho}{p} \sim p \quad \text{作图，}$$

ρ/p 随 p 值下降而下降

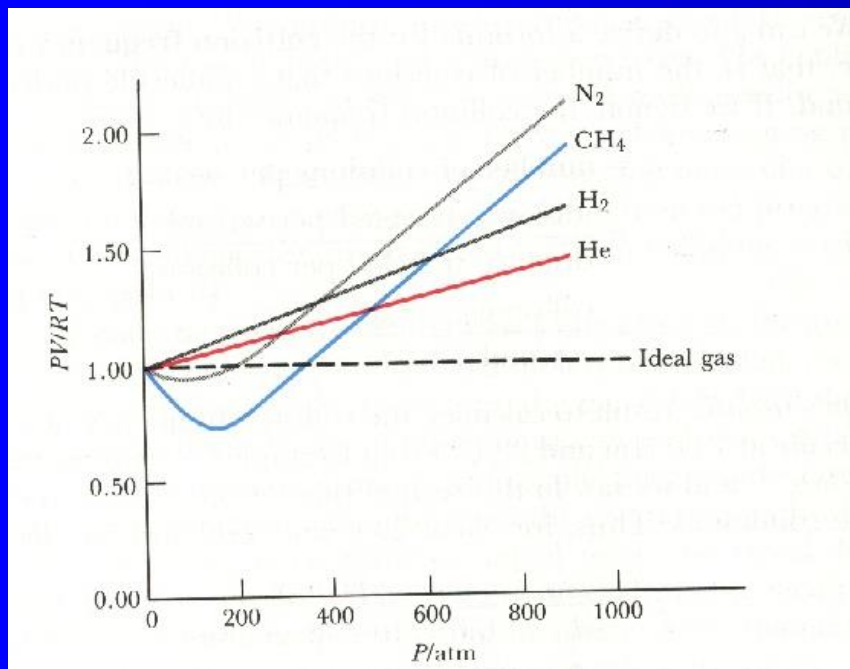


外推 $p \rightarrow 0$ 时, 实际气体十分接近理想气体

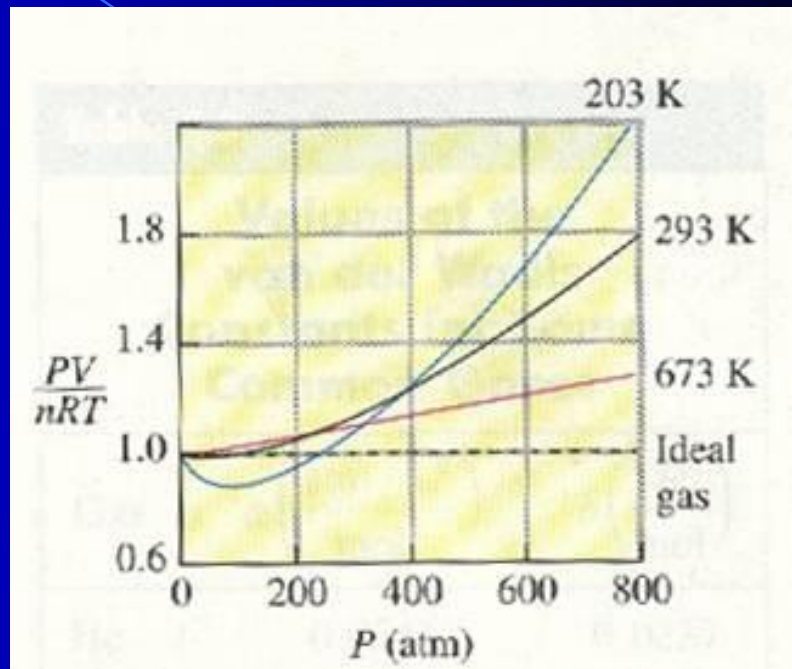
$\rightarrow \rho/p$ 值, 代入 $M = \frac{\rho}{p} RT \rightarrow$ 精确分子量

三、实际气体定律 (The Real Gas Law)

1. 实际气体与理想气体的偏差:



1mol气体的 $pV/RT \sim P$ 曲线



1mol N_2 的 $pV/RT \sim P$ 曲线
(不同温度)

- 小的非极性分子偏差小
- 大的极性强的分子偏差大
- 温度高时接近理想气体

□ 对 pV 偏离理想值的解释

实际分子存在大小及分子间的相互作用：近程排斥；中程吸引；远程为零。

► 当斥力起主要作用时， $pV > nRT$.

原因 → 在这种情况下如果增大压力，由于排斥力的抵抗，气体的体积也不会变小。所以 V 实际偏大。产生偏差，故 $pV > nRT$.

► 当吸引力起主要作用时 $pV < nRT$.

原因 → 由于分子之间存在的吸引力，使分子对外界的压力变小。所以 p 实际偏小，产生负偏差。故 $pV < nRT$.

$Z = pV/nRT$ 定义为压缩系数， 表征气体偏离理想状态的程度

2. 实际气体状态方程 (van der waals equation)

两点修正: 1. 分子自身的体积

$(V-nb) = V_{\text{ideal}}$ 等于气体分子运动的自由空间

2. 分子间的引力

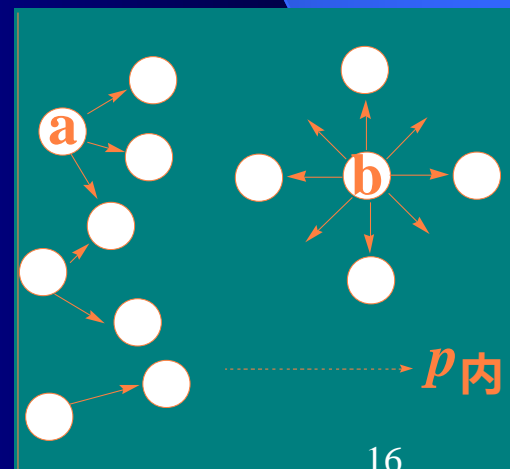
分子间吸引力正比于 $(n/V)^2$

内压力 $p' = a(n/V)^2$

$$p_{\text{ideal}} = p_{\text{real}} + a(n/V)^2$$

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

a, b 称为 van der Waals 常数
 a -校正压力, b -校正体积



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

例题5：分别按理想气体状态方程和van der waals方程计算1.50 mol SO₂在30°C占有20.0L体积时的压力，并比较两者的相对误差。如果体积减少为2.00L，其相对误差又如何？已知 $a = 0.6803\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ，
 $b = 0.5636 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

解：已知： $T = 303\text{K}$ ， $V = 20.0\text{L}$ ， $n = 1.50 \text{mol}$

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

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

$$= 189.7\text{kPa} - 3.8\text{kPa} = 186\text{kPa}$$

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

$$V = 2.00\text{L} \quad p'_1 = 1.89 \times 10^3 \text{ kPa} \quad p'_2 = 1.59 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$\frac{p'_1 - p'_2}{p'_2} = \frac{(1.89 - 1.59) \times 10^3}{1.59 \times 10^3} \times 100\% = 18.9\%$$

→ 压力越大，越偏离理想气体状态。

四、分压定律 (Daltons' law of partial pressure)

□ 混合气体的总压等于混合气体中各组分气体分压之和

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

或
$$p = \sum p_i$$

组分气体:

理想气体混合物中每一种气体叫做组分气体。

分压:

组分气体A在相同温度下占有与混合气体相同体积时所产生的压力，叫做组分气体A的分压。

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}$$

- 当T一定时，在V体积内，设混合气体有i种，若各组分气体均为理想气体，则

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} V &= n_{\text{总}} RT = (n_1 + n_2 + \dots + n_i) RT \\ &= n_1 RT + n_2 RT + \dots + n_i RT \\ &= p_1 V + p_2 V + \dots + p_i V \\ &= (p_1 + p_2 + \dots + p_i) V \end{aligned}$$

$$p_{\text{总}} = \sum p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_i$$

同时由于 $p_i V = n_i RT$; $p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$

$$\Rightarrow \frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad (\text{摩尔分数}) \Rightarrow p_i = x_i p_{\text{总}}$$

例题6: $V = 2 \text{ dm}^3$, 有反应 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$ 其中 O_2 : 0.20mol , H_2 : 0.50mol , Ar : 0.10mol , $T = 300\text{K}$, 求反应前后各气体的分压以及总压。 ($T = 300\text{K}$ 时 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.035\text{atm}$)

解: 反应前:

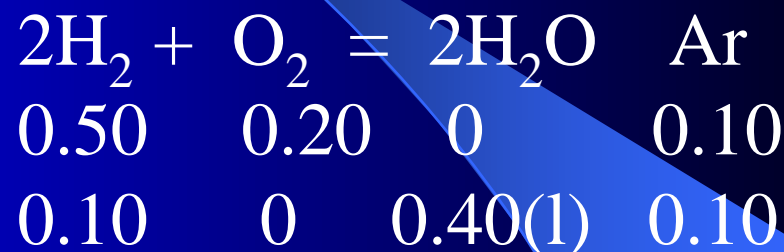
$$p_{\text{O}_2} = \frac{0.20 \times 0.082 \times 300}{2.0} = 2.5\text{atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{0.50 \times 0.082 \times 300}{2.0} = 6.2\text{atm}$$

$$p_{\text{Ar}} = \frac{0.10 \times 0.082 \times 300}{2.0} = 1.2\text{atm}$$

$$p_{\text{总}} = 2.5 + 6.2 + 1.2 = 9.9\text{atm}$$

反应后:



$$p_{\text{H}_2} = \frac{0.10 \times 0.082 \times 300}{2.0} = 1.2\text{atm}$$

$$p_{\text{Ar}} = \frac{0.10 \times 0.082 \times 300}{2.0} = 1.2\text{atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.035\text{atm}$$

$$p_{\text{总}} = 1.2 + 1.2 + 0.035 = 2.4\text{atm}$$

五、分体积定律 (Amagat's Law of Partial Volumes)

- 当温度、压力相同时，混合气体的总体积等于各组分分体积之和。

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \frac{n_1 RT}{p} + \frac{n_2 RT}{p} + \dots$$

$$V_i = V_{\text{总}} X_i$$

分体积:

混合气体中某一组分B的分体积 V_B 是该组份单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积。

$$V_B = \frac{n_B RT}{p}$$

注意：对混合气体体系，分体积和分压不能同时
代入理想气体方程

例题7：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？

$$p_A V_A = n_A RT$$

×

$$p_A V = n_A RT$$

✓

$$pV = n_A RT$$

×

$$pV_A = n_A RT$$

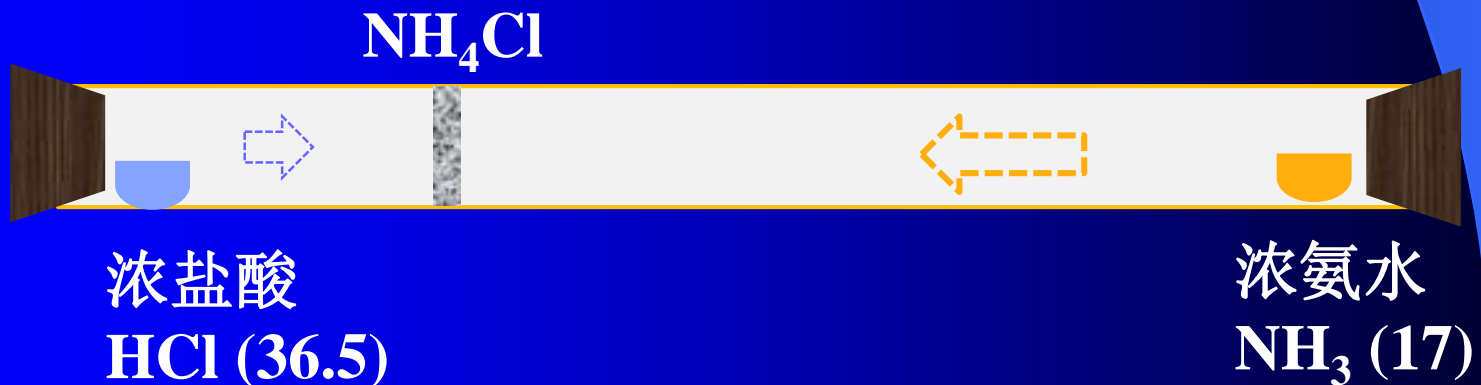
✓

五、格拉罕姆扩散定律 (Graham's law of diffusion)

- 在恒压条件下，某一温度下气体的扩散速率 v (mol/s) 与其密度 ρ (或摩尔质量 M) 的平方根成反比，这就是气体扩散定律(实验定律)

表达式:
$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \frac{\overline{u}_1}{\overline{u}_2}$$

其中, $\overline{u}_1, \overline{u}_2$ 为气体的平均速率。



➤ Application of Graham's law

1) 利用此定律可以测定未知气体的分子量
(或原子量)

W. Ramcay (1904, Nobel Prize) 就曾用此法测定了Ru的原子量

例8 : 50 cm³氧气通过多孔膜扩散需20秒, 20 cm³另一种气体通过多孔膜扩散需9.2秒, 求这种气体的相对分子量。

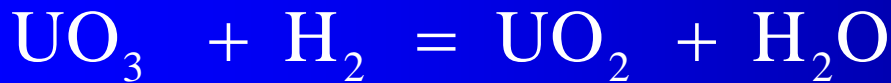
解:
$$\frac{v_{O_2}}{v_x} = \frac{50/20}{20/9.2} = \sqrt{\frac{M_x}{M_{O_2}}} = \sqrt{\frac{M_x}{32}}$$

$$\therefore M_x = 42 \quad (C_3H_6) ?$$

2) 可以分离同位素 isotope
例如：工业分离铀235

****在第二次世界大战期间，Graham定律得到了意想不到的应用，解决了一个非常复杂的化学问题。
这就是 $^{235}\text{UF}_6$ 从 $^{238}\text{UF}_6$ 中分离出来。**

从铀矿制备分离²³⁵U

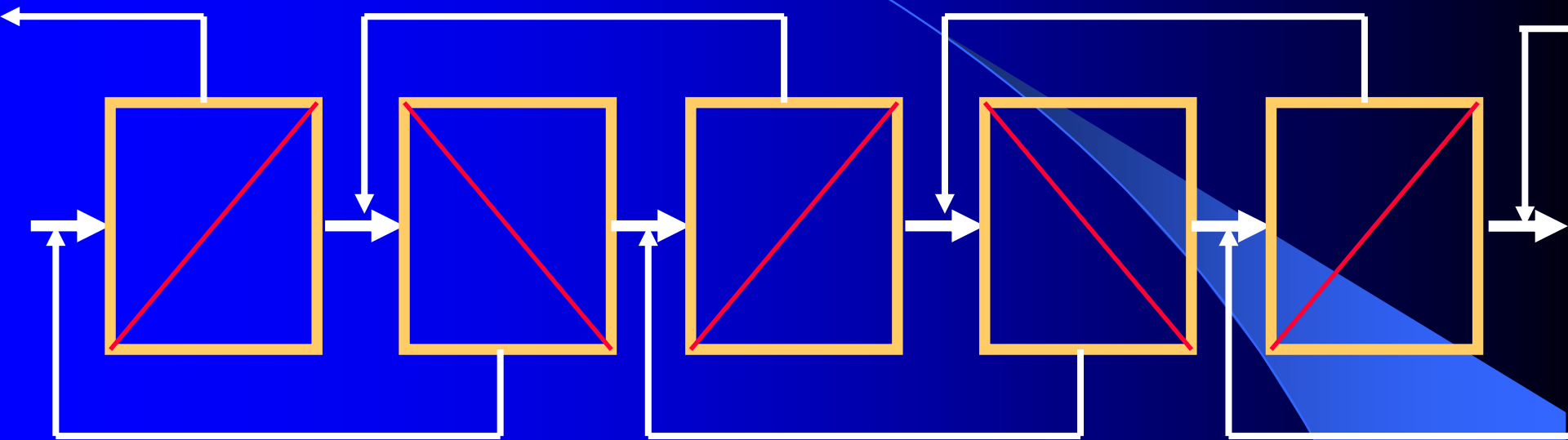


$$\frac{\overline{u_1}}{\overline{u_2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{238.05 + 6 \times 18.998}{235.04 + 6 \times 18.998}} = \sqrt{\frac{352.04}{349.03}} = 1.0043$$

(1: ²³⁵UF₆, 2: ²³⁸UF₆)

差别很小，需非常多级分离

气体扩散串联示意图



设计了3000级，耗资8亿美元

六、 气体分子运动论 (Kinetic Theory of Gases)

J.C. Maxwell、L. Boltzmann、R. Clausius

** 基本假设

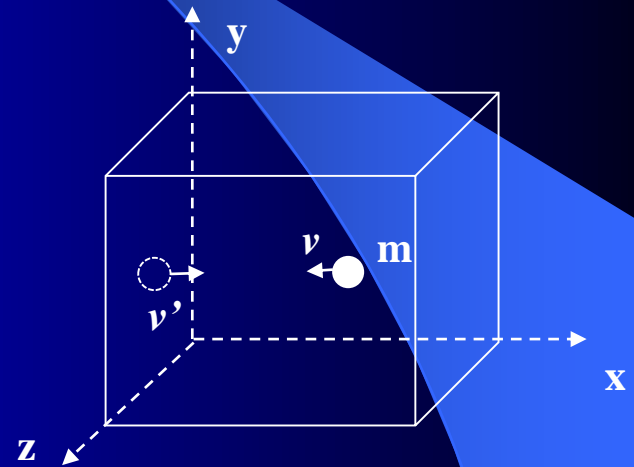
A. 气体是大量分子的集合体。相对于分子与分子间的距离以及整个容器的体积来说，气体分子本身的体积是很小的，可忽略不计，因此常可以将气体分子当作**质点**来处理；

B. 气体分子不断地作**无规则运动**，**均匀分布**在整个容器之中；

C. 气体分子对器壁的碰撞是**弹性碰撞**；（碰撞前后能量不损失）

推导： 设边长L的一个立方箱子； 其中有N个气体分子。每个分子的质量为 m ，速率为 u 。假设有 $N/3$ 气体分子沿 $-x$ 轴方向运动，其动量为 mu 。分子撞在左面箱壁后。以原来的速率向右飞（因为是弹性碰撞）。其动量为 $-mu$ ，因此每撞壁一次，分子的动量就改变了 $2mu$ 。一个分子平均起来看，它由左向右运动跨越容器与器壁A连续两次碰撞之间所走的距离为 $2L$ 。所以每个分子每秒的动量改变量为：

$$\frac{2mu}{2l/u} = \frac{mu^2}{l}$$



$N/3$ 个分子每秒的动量改变量为： $\frac{N}{3} \times \frac{mu^2}{l}$

单位时间内的动量改变 = $f = \frac{N}{3} \times \frac{mu^2}{l}$

所以压强为: p (压强) $= f / S = f / L^2$

$$\therefore p = \frac{N}{3} \frac{mu^2}{L^3} = \frac{N}{3} \frac{mu^2}{V}$$

$$\text{即: } pV = \frac{Nmu^2}{3}$$

实际上压强为所有分子的共同作用, 假设 n_i 个分子的速率为 u_i , 则:

$$pV = \frac{m}{3} \sum n_i u_i^2 \quad \text{其中 } N = \sum n_i$$

$$\text{定义: } \overline{u^2} = \frac{\sum n_i u_i^2}{N}$$

则:

$$pV = \frac{m}{3} N \overline{u^2} = \frac{2N}{3} \frac{1}{2} m \overline{u^2}$$

又:

$$\frac{1}{2} m \overline{u^2} = \overline{E_k}$$



$$\therefore pV = \frac{2N}{3} \overline{E_k}$$

$\overline{E_k}$ 为单原子分子的平均动能，根据统计物理学：

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT \quad \text{代入} \quad pV = \frac{2N}{3} \overline{E_k} \quad \longrightarrow \quad pV = NkT$$

与 $pV = nRT$ 相比较： $nR = Nk$ ，则

$$k = \frac{nR}{N} = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

➤ k 的物理意义是分子气体常数或玻尔兹曼常数。
(N_A 为阿伏伽德罗常数 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

■ p, T 是宏观物理量，是大量分子集合体微观量的平均值，因此 \rightarrow 温度和压力这两个物理量具有统计平均的含义。这是气体分子论的一项重要成果。

七、气体分子速率分布与能量分布

(Distribution of gas molecular speeds and energy)

(1) 气体分子的速率：可以根据气体分子运动论的基本公式可求速率。

$$pV = \frac{N}{3} m \overline{u^2} \xrightarrow[1 \text{ mol}]{Nm=M} \frac{M}{3} \overline{u^2} = RT$$

$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{M}$$

均方根速率

$$\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\overline{u^2} = \frac{\sum n_i u_i^2}{N}$$

例题9： 求在0°C时氢分子的均方根速率

$$\begin{aligned}\sqrt{\bar{u}^2} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^3 \times 273}{2}} \\ &= 1.84 \times 10^3 \text{ m/s}\end{aligned}$$

►气体分子的运动完全是无序的。

在一秒钟内，一个分子同其它分子一般要经过几百万次的碰撞，而每次碰撞都将使分子的运动速率和方向发生变化，使它的路程很曲折。

(2) 分子的速率分布和能量分布

a. 气体分子的速率分布

f(u): 速率分布函数, 表示在速率为u的单位速率区间的气体分子数占分子总数的**分数**与**速率u**及**温度T**有关的函数。

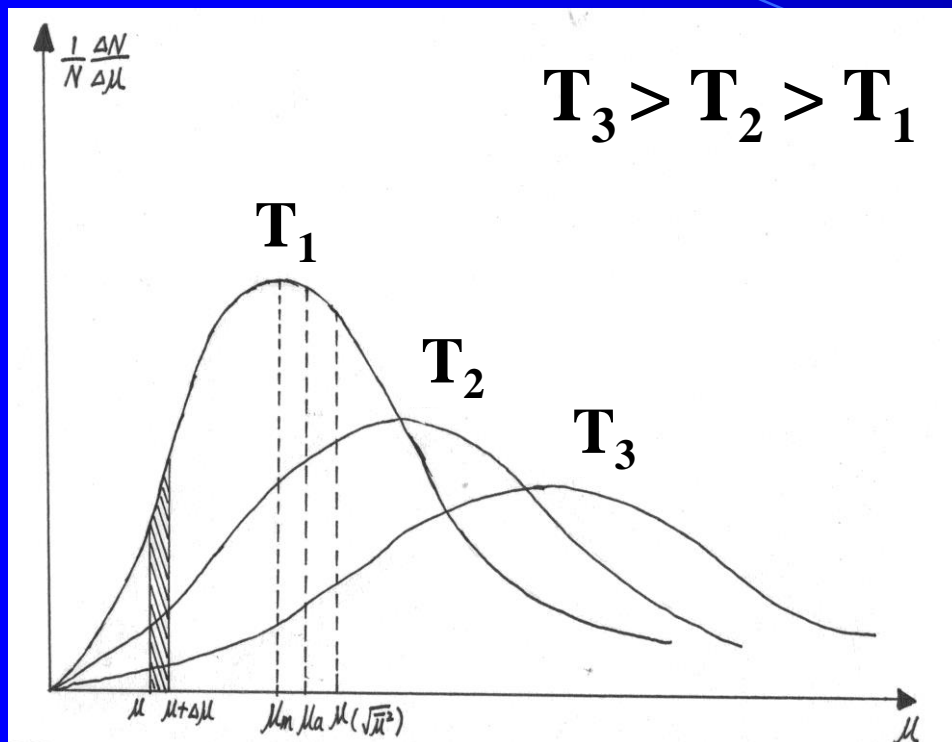
$$f(u) = \frac{dN}{du \cdot N} = A e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2$$

- dN/N 指在速率u到u+du之间的分子数占总分子数N的比例
- $dN/(N du)$ 则代表速率u处单位速率间隔内的分子分数

A: 常数, **k:** 波尔兹曼常数, **m:** 气体分子质量

$$e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \text{ (玻尔兹曼因子)}$$

气体分子的速率分布图



$$f(u) = \frac{dN}{du \cdot N} = A e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2$$

阴影的面积：

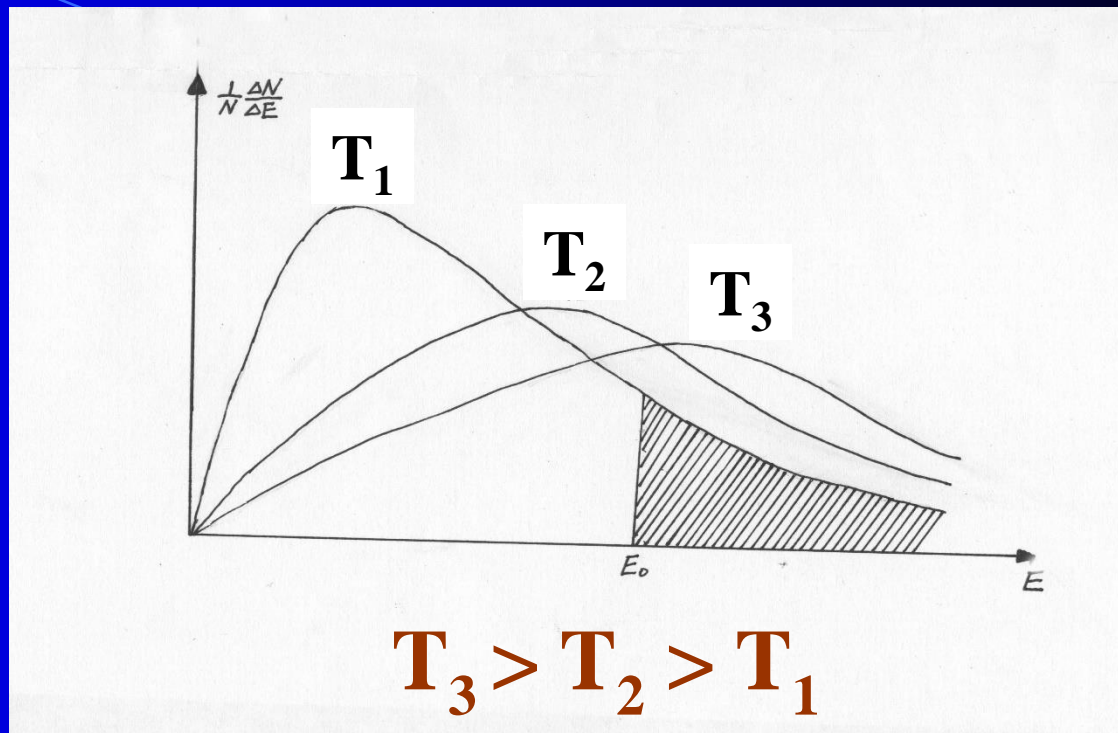
分子速率在 $u \sim (u + \Delta u)$ 区间的分子数占总分子数的百分数

- ▶ 最可几速率—速率曲线最高处对应的速率（此速率附近 $u \sim (u + \Delta u)$ 区间的分子数占总分子数份额最大）
- ▶ 温度高 \rightarrow 速率高的分子所占份额大，分布曲线宽且平坦。
- ▶ 速率分布两头少，中间多。

b. 气体分子的能量分布

$$E = \frac{1}{2} m u^2$$

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



f_{E_0} 表示能量大于和等于 E_0 的所有分子的分

- ▶ 随温度的提高具有较高能量的分子百分数随之增加。
- ▶ 高能量的分子倾向于参加化学反应，这对研究反应速率非常重要。

谢谢大家！