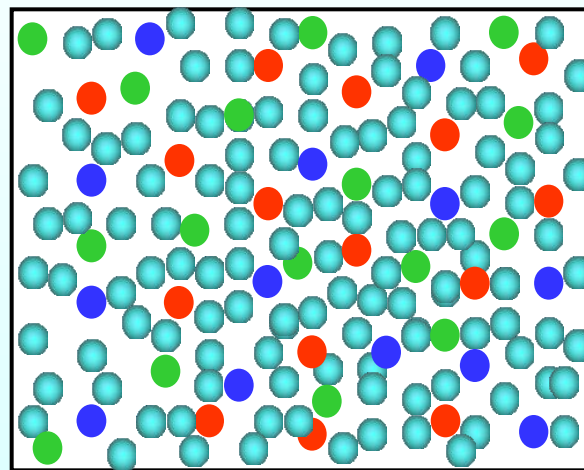
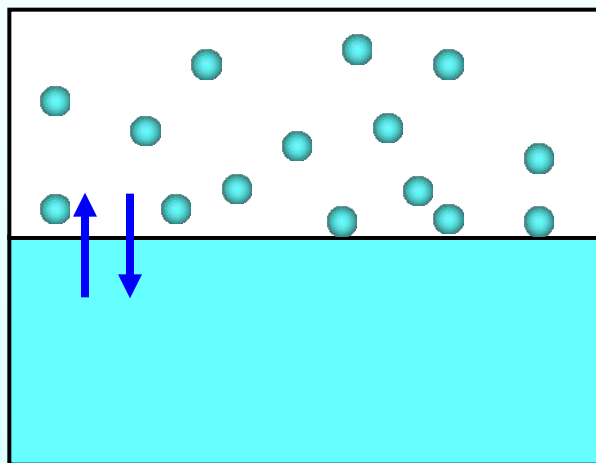


物理化学电子教案



华南师范大学物理化学研究所

第一章 气体



关于〈气体〉一章，请思考：

1. 什么是理想气体？其微观模型？实际气体在什么情况下可近似作为理想气体处理？
2. 低压下气体的几个经验定律是什么？什么是avogadro常数？它的作用？如何从低压气体的经验定律推导得到理想气体的状态方程式？
3. 什么是状态方程式？什么是过程方程式？如何理解？通过理想气体状态方程式的计算可以解决什么问题？
4. 什么是道尔顿分压定律？它的数学表达式？道尔顿分压定律的使用条件？通过道尔顿分压定律可以进行那些计算？

关于〈气体〉一章，请思考：

5. 什么是阿马格分体积定律？它的数学表达式？阿马格分体积定律的使用条件？通过阿马格分体积定律可以进行那些计算？
6. 什么是液体的饱和蒸气压？温度上升时液体的饱和蒸气压如何变化？液体的沸点和正常沸点与饱和蒸气压的关系？如何理解理想气体在任何温度与压力下都不能被液化？
7. 什么是临界状态？临界状态呈现出什么特殊的性质？超流体有什么应用？
8. 实际气体与理想气体有那些不同？范德华方程如何描述实际气体 P 、 V 、 T 之间的关系？相对与理想气体的状态方程式，范德华方程中两个修正项的意义？

第一章 气体

1.1 低压气体的经验定律

1.2 理想气体及其状态方程

1.3 理想气体混合物

1.4 真实气体的液化

1.5 真实气体的状态方程

1.1 低压气体的经验定律

1. Boyle 定律

2. Charles-Gay-Lussac 定律

3. Avogadro 定律

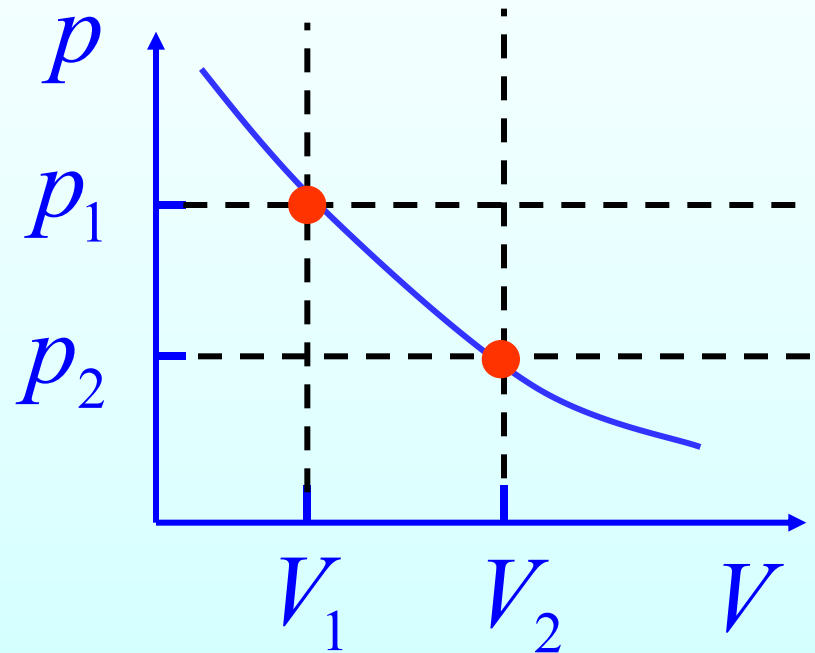
1.1.1 Boyle 定律

在较低压力下，保持气体的温度和物质的量不变，
气体的体积与压力的乘积为常数。

T, n 不变

$$V \propto \frac{1}{p} \quad pV = C$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$



1. 1. 2. Charles-Gay-Lussac 定律

保持气体的压力和物质的量不变, p, n 不变

气体的体积与热力学温度成正比, $V \propto T$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t / ^\circ\text{C}}{273.15} \right) \quad V = V_0 \left(\frac{273.15 + t / ^\circ\text{C}}{273.15} \right)$$

$$T / \text{K} = 273.15 + t / ^\circ\text{C}$$

$$V = V_0 \frac{T}{T_0} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = C$$

1. 1. 3. Avogadro 定律



Avogadro
(1776-1856)
意大利科学家

1776 年生于都灵，1856 年卒于同地。他是都灵科学院院士，还担任过意大利度量衡学会会长而促使意大利采用公制。

他在1811年提出的分子假说：
同体积的气体，在相同的温度和压强下，含有同数目的分子。

$$L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

在 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 中，

包含 ^{12}C 原子的数量。

1. 1. 3. Avogadro 定律

在相同温度和压力下，

相同体积的任何气体，含有的气体分子数相同

相同的 T, p 下 1 mol 任何气体所占有的体积相同

$$T, p \text{ 不变} \quad V \propto n \quad \frac{V}{n} = C = V_m$$

物质的量 n 是一个重要的物理量

$$n = \frac{N}{L}$$

$$\text{Avigadro常量} \quad L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

1.2 理想气体及其状态方程

1. 理想气体的微观模型

2. 理想气体的状态方程式

1.2.1 理想气体的微观模型

理想气体分子之间的相互作用可忽略不计

理想气体分子的自身体积可忽略不计

高温和低压下的气体近似可看作理想气体

难液化的气体适用的压力范围较宽

例如, $\text{He}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$

在较大的压力范围内都可以作为理想气体处理

1.2.2. 理想气体的状态方程式

联系 p, V, T 三者之间关系的方程称为状态方程

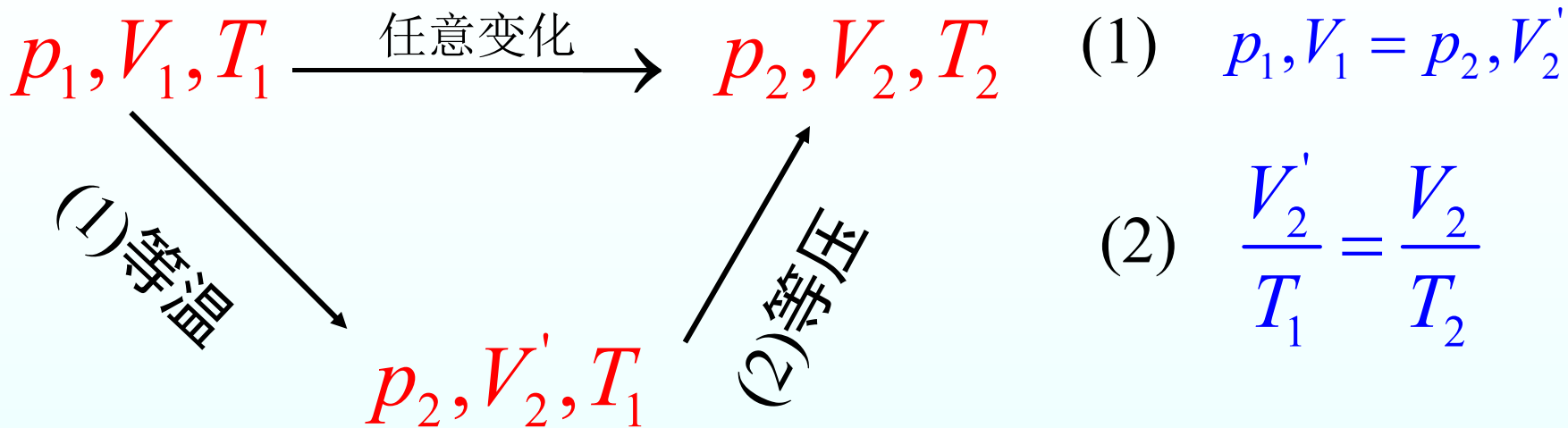
理想气体的状态方程式为

$$pV = nRT \quad pV_m = RT$$

摩尔气体常量

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

理想气体状态方程的推导



由(1)(2)得: $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = C$

$n = 1 \text{ mol}, \quad V = V_m, \quad C = R$

$$pV = CT$$

$$pV_m = RT$$

$$pV = nRT$$

理想气体的摩尔气体常量

R 的准确数值可以由实验测定。在不同温度下

当 $p \rightarrow 0$ 时, $pV_m \rightarrow$ 同一数值

在101325 Pa 和 273.15 K 的条件下(SPT)

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.413 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

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

理想气体的摩尔气体常量

常采用外推法求气体常量。取一定量气体，在一定温度下测量气体的体积和压力

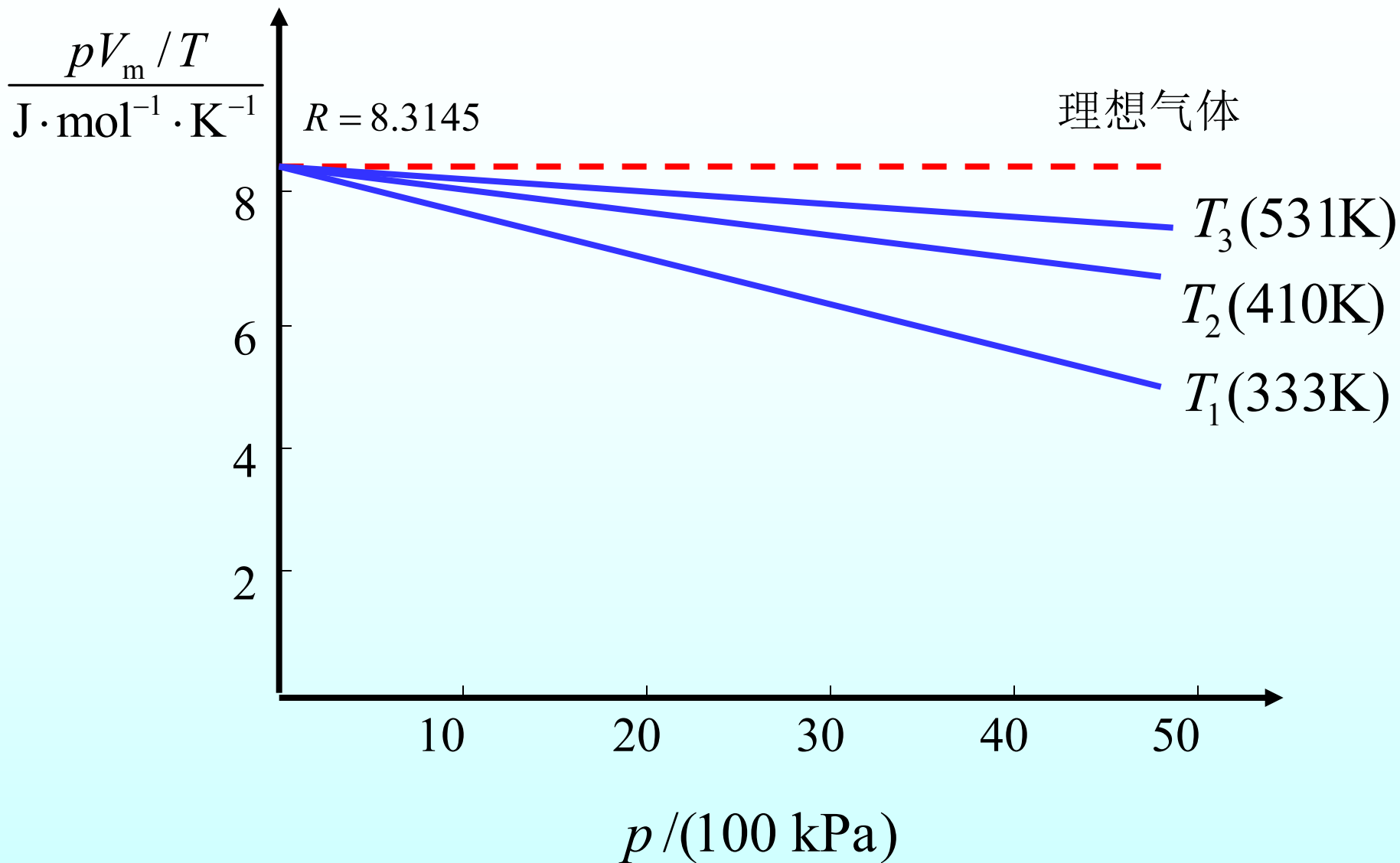
用 $\frac{p V_m}{T} \sim p$ 作图

将直线外推至 $(pV_m / T)_{p \rightarrow 0}$

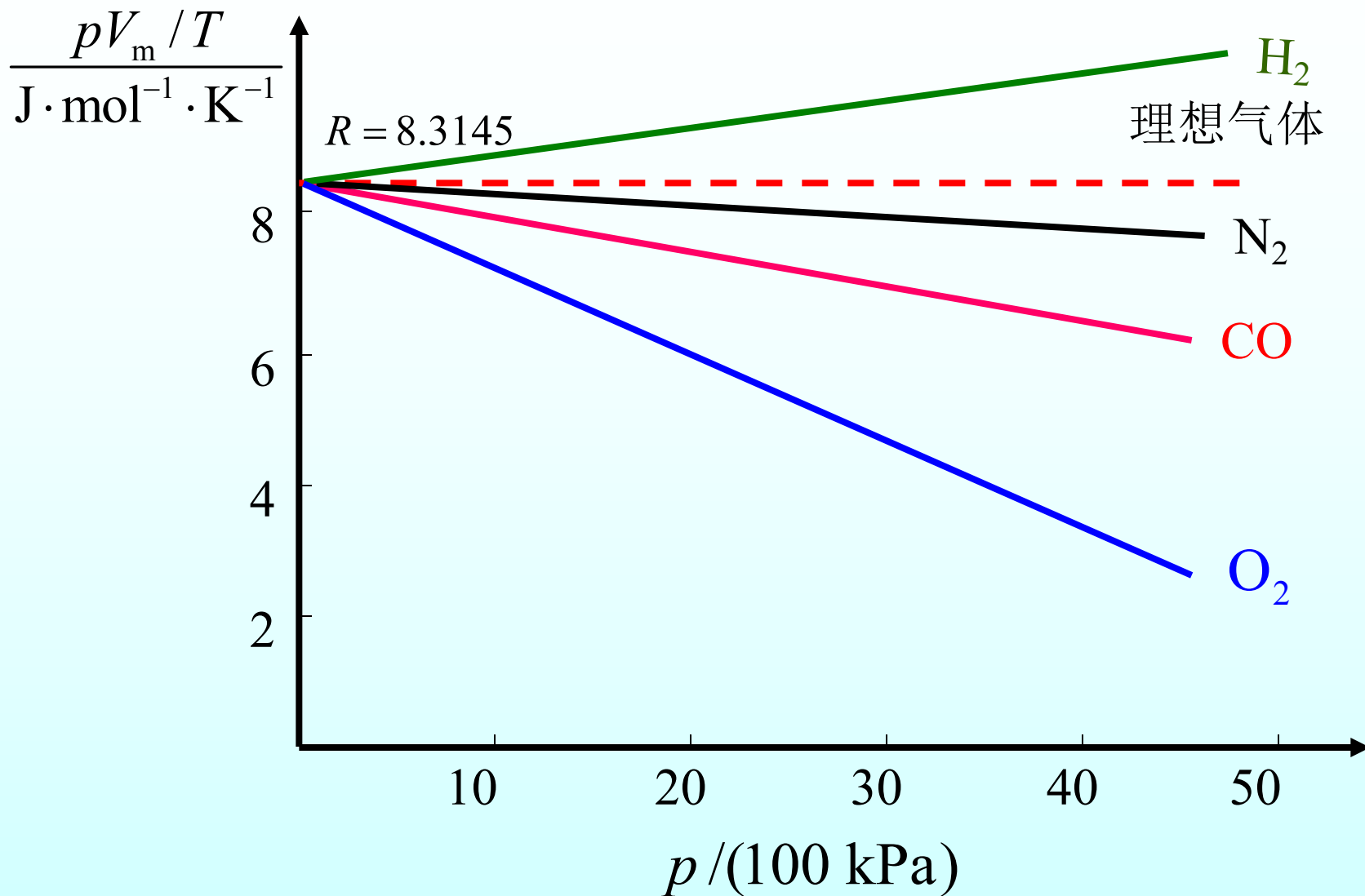
就可以得到比较精确的摩尔气体常量的数值

用同一种气体在不同温度下做实验，或用不同的气体在同一温度下做实验，都可以得到相同的结果。

用同一种气体在不同温度下做实验



用不同的气体在同一温度下做实验



理想气体标准状态

在气体的标准状态 (SPT) 下

$$p = 101.325 \text{ kPa} \quad T = 273.15 \text{ K}$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$= \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}}$$

$$= 22.413 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ dm}^3$$

理想气体标准状态

理想气体的状态方程可以有两种表示方法：

$$pV = nRT$$

$$pV = Nk_{\text{B}}T$$

$$N = nL$$

$$k_{\text{B}} = \frac{R}{L}$$

$$k_{\text{B}} = \frac{R}{L} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

这就是 Boltzmann 常量

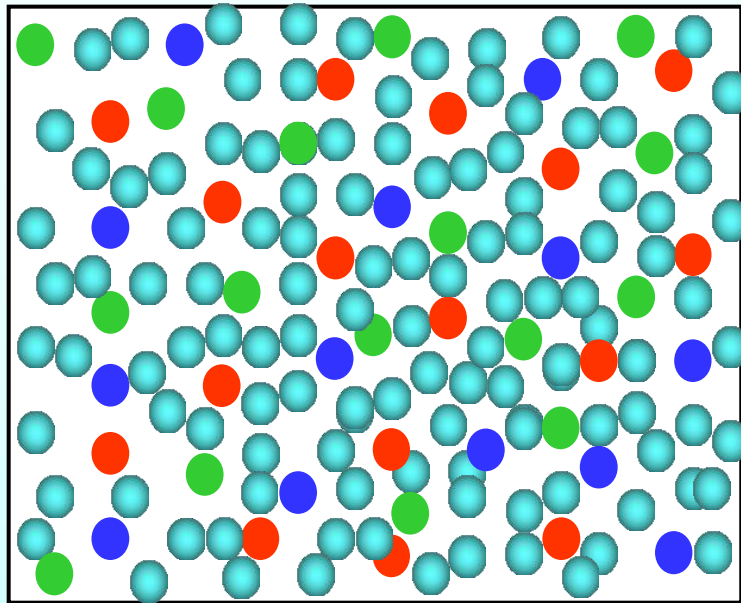
1.3 理想气体混合物

1. 混合物组成表示法
2. Dalton 分压定律
3. Amagat 分体积定律

1.3 理想气体混合物

理想气体混合物

若干种理想气体混合在一起，形成均匀的气体混合物，每种气体都符合状态方程式



1.3.1 混合物组成表示法

1. B 的摩尔分数

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{\sum_A n_A}$$

x_B 单位为1

$$\sum_B x_B = 1$$

x_B 称为组分B的摩尔分数或物质的量分数

$\sum_A n_A$ 混合物中所有组分的物质的量之和

n_B 表示与液相平衡的气相中B的摩尔数

1.3.1 混合物组成表示法

2. B 的体积分数

ϕ_B 单位为1

$$\phi_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{x_B V_m^*(B)}{\sum_A x_A V_m^*(A)}$$

$$\sum_B \phi_B = 1$$

ϕ_B 称为组分B的体积分数（相同的 T, ρ ）

$V_m^*(B)$ 混合前纯B的摩尔体积

$\sum_A x_A V_m^*(A)$ 混合前各纯组分体积的加和

1.3.1 混合物组成表示法

3. B 的质量分数

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m(B)}{\sum_A m(A)}$$

w_B 单位为1

$$\sum_B w_B = 1$$

w_B 称为B的质量分数

$m(B)$ B组分的质量

$\sum_A m(A)$ 混合物中所有物质的质量之和

1.3.2 Dalton 分压定律

$$(1) p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

B的分压等于相同 T , V 下单独存在时的压力

$$(2) p = p_1 + p_2 + \cdots + p_k = \sum_B p_B$$

在相同 T , V 下, 总压等于各组分分压之和

$$(3) \frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} = x_B$$

原则上, 该定律只适用于理想气体

1.3.3 Amagat 分体积定律

在相同的温度 T 和总压力 p 的条件下

$$(1) V = V^*(1) + V^*(2) + \cdots + V^*(k) = \sum_{\text{B}} V^*(\text{B})$$

$$(2) \frac{V^*(\text{B})}{V} = \frac{n_{\text{B}}}{n} = x_{\text{B}}$$

V , p 是系统的总体积和压力, Amagat 分体积定律原则上只适用于理想气体,

$$\frac{V^*(\text{B})}{V} = \frac{n_{\text{B}}RT/p}{\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}RT/p} = \frac{n_{\text{B}}}{n} = x_{\text{B}}$$

1.4 真实气体的液化

1. 液体的饱和蒸汽压

2. 临界状态

3. 真实气体的 $p - V_m$ 图

1.4.1 液体的饱和蒸汽压

理想气体在任何 T , p 下都不能被液化

真实气体在降温或加压下, 有可能被液化

在密闭容器内和一定温度下

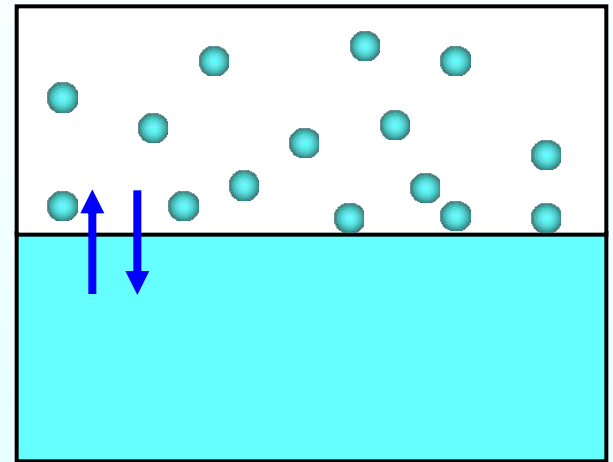
当蒸发与凝聚的速率相等,

达到气-液平衡时

这时蒸气的压力, 称为

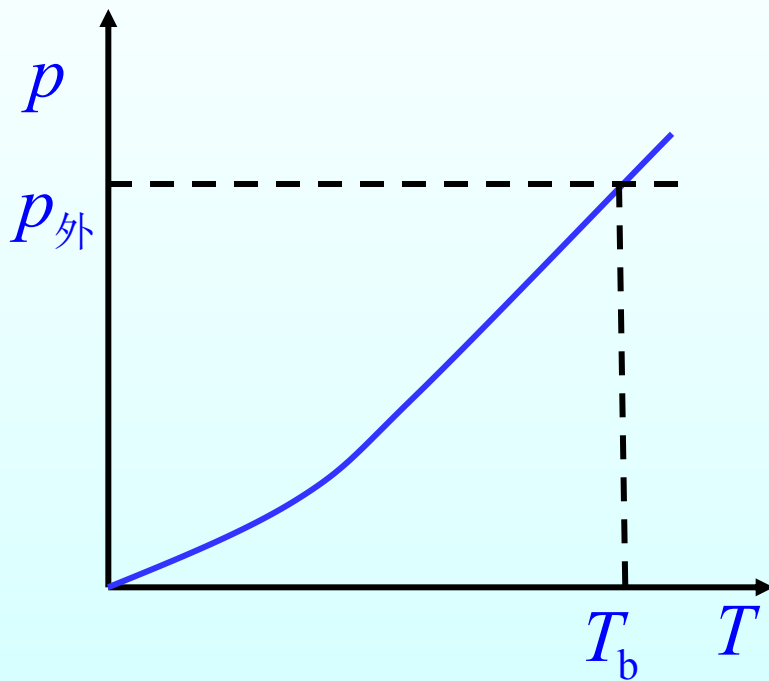
该液体在该温度时的饱和蒸汽压

加热密闭容器中的液体, 不可能观察到沸腾现象。



1.4.1 液体的饱和蒸汽压

饱和蒸汽压是物质的性质，随温度的上升而增加
在敞口容器中加热液体，当蒸气的压力等于
外压时，液体沸腾，这时的温度称为沸点。



饱和蒸汽压大的
液体，其沸点较低
降低外压，其沸
点也随之降低。

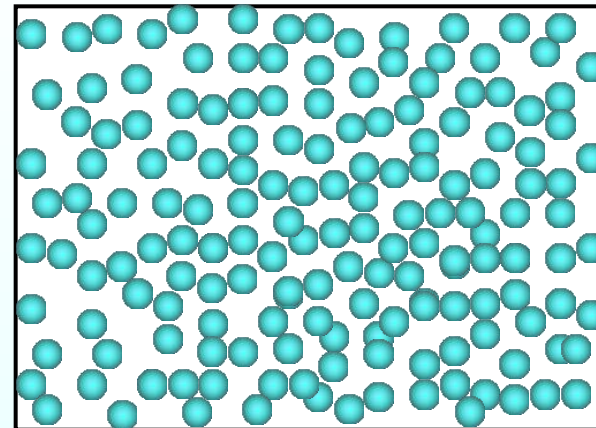
常见液体在不同
温度下的饱和蒸气
压可以查表。

1.4.2 临界状态

随着温度升高，饱和蒸气
压变大，气体的密度不断变大

随着温度升高，液体由于
受热膨胀，其密度不断变小

达到某温度时，气体的密
度等于液体的密度



这时气-液界面消失，液体和气体混为一体

在该温度之上无论用多大压力，都无法使气体液化

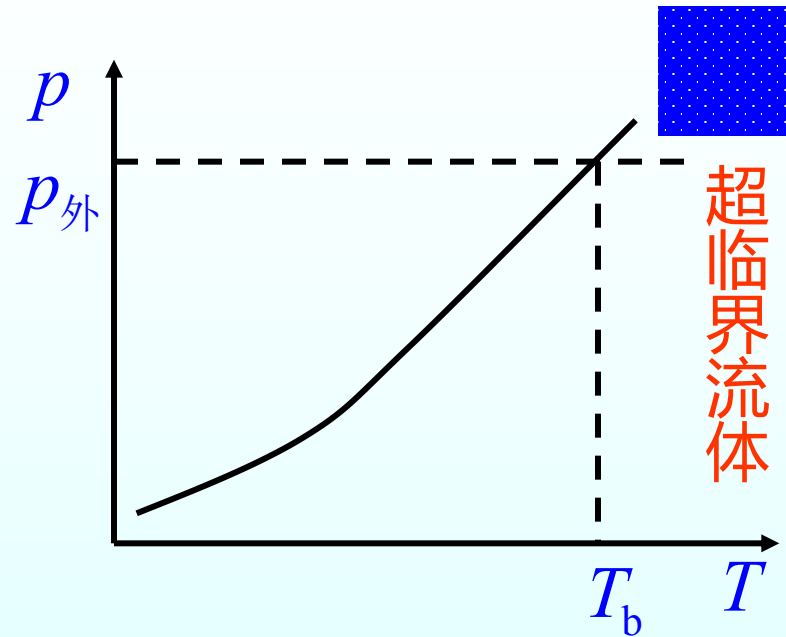
这种状态称为**临界状态** 温度为**临界温度** T_c

1.4.2 临界状态

在临界状态时的参数称为临界参数，如

$$T_c, p_c, V_{m,c}$$

高于临界状态的物系，既具有液体性质，又具有气体性质，被称为超临界流体

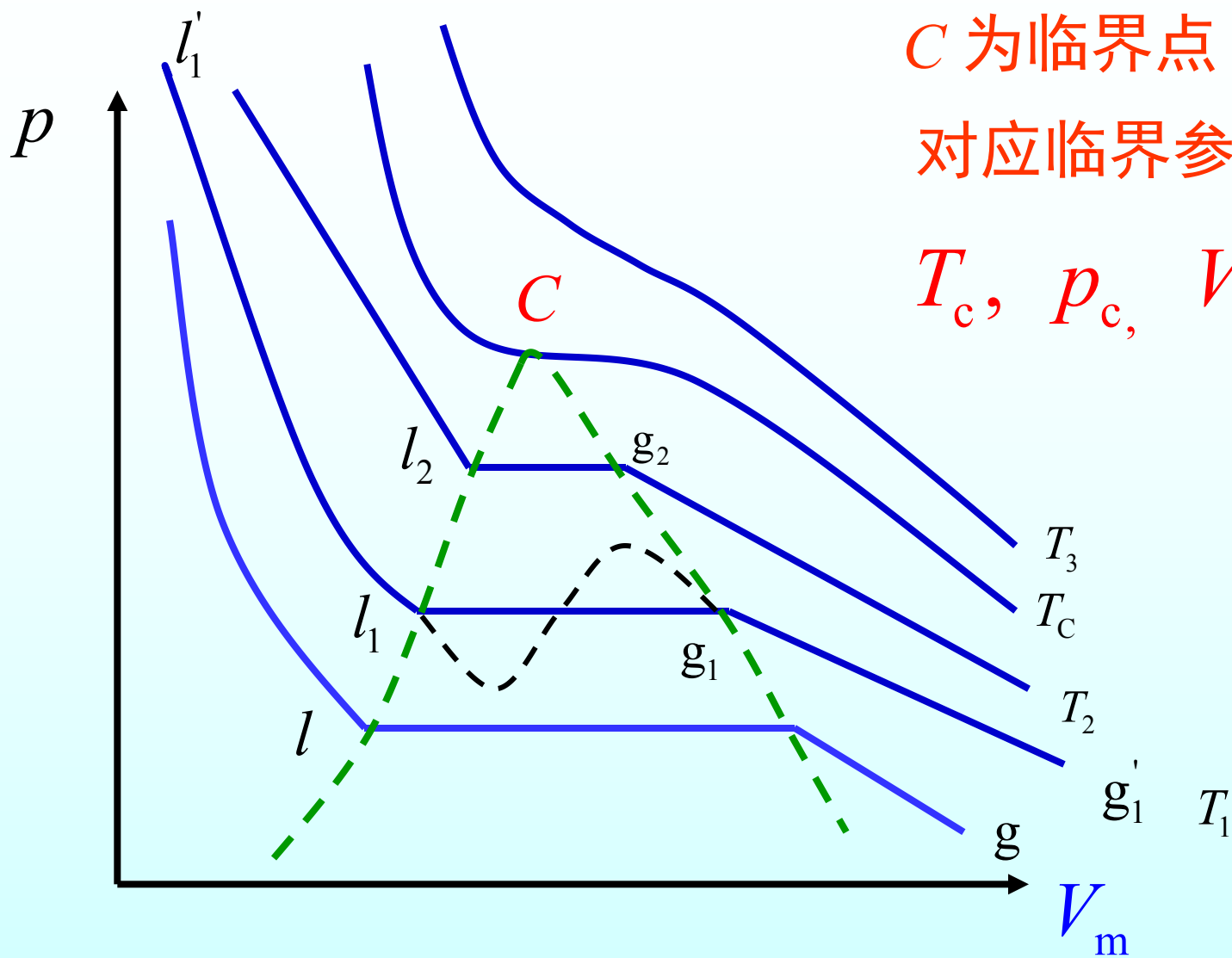


超临界流体具有液体一样的溶解能力

超临界流体具有气体一样的扩散速度

如 CO_2 超临界流体在萃取和合成方面用途很广。

1.4.3 真实气体的 $p-V_m$ 图



C 为临界点

对应临界参数为

$T_c, p_c, V_{m,c}$

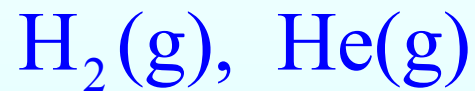
1.4.3 真实气体的 $p-V_m$ 图

临界参数是物质自身的性质

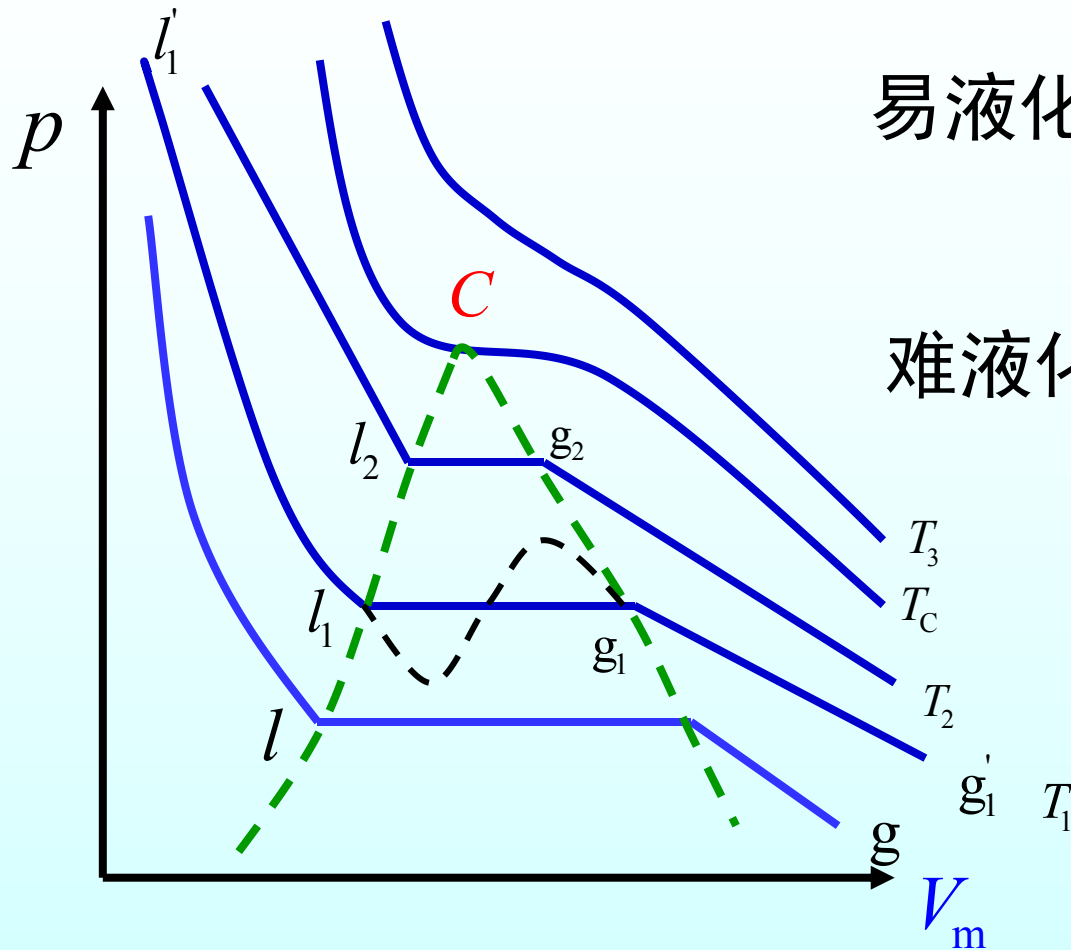
易液化的气体临界温度较高



难液化的气体临界温度较低



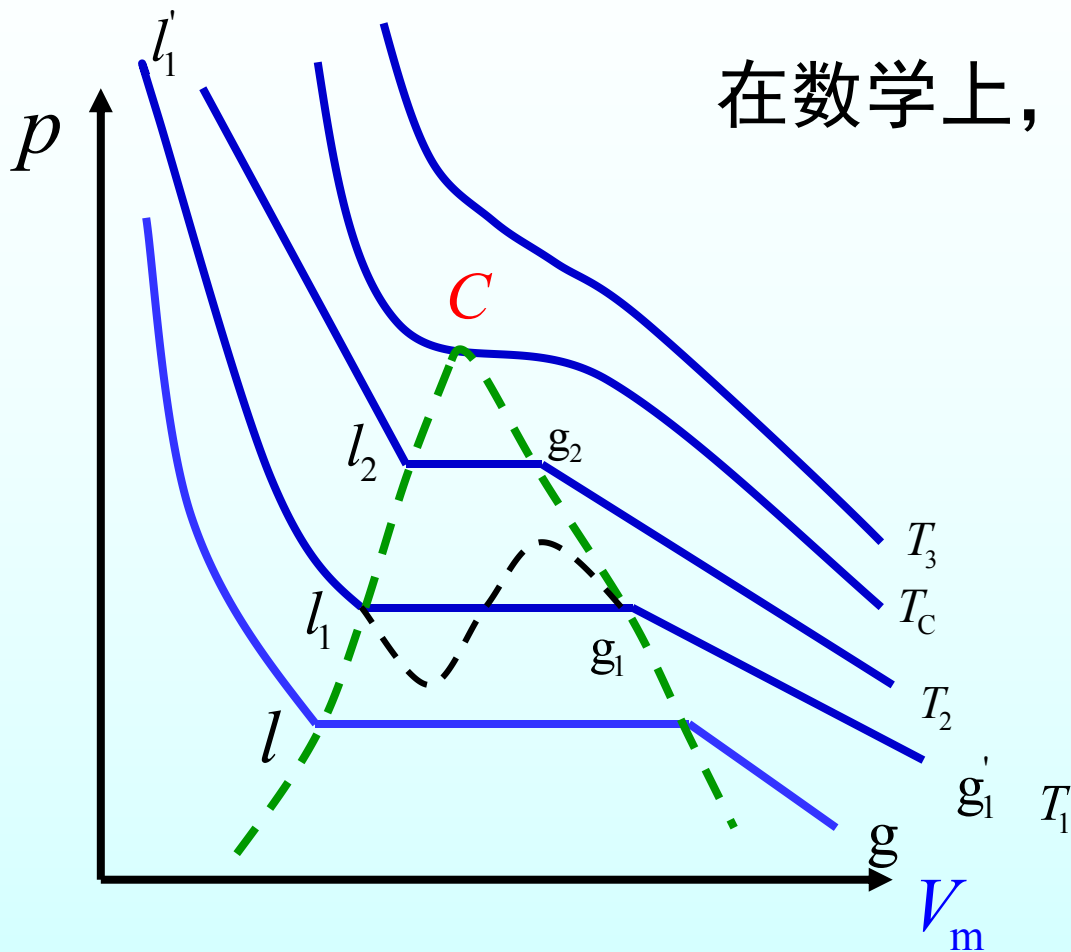
常见气体的临界参数可以查表



1.4.3 真实气体的 $p-V_m$ 图

在临界点 C 处是等温线的拐点

在数学上，一阶和二阶导数为零



$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

从真实气体的状态方程可以计算临界参数。

1.5 真实气体的状态方程

1. van der Waals 方程
2. van der Waals 方程的应用

1.5.1 van der Waals 方程



van der Waals
(1837-1923)
荷兰物理学家

因家境贫寒无法上学，在工作之余，刻苦钻研，自学成才

他的博士论文“**论液态和气态的连续性**”引起了学术界关注

1873年，他最先假设原子间和分子间存在某种吸引力，后来被称为van der Waals力。1881年，得出van der Waals方程

1910年，因研究气态和液态方程成绩显著，获诺贝尔物理学奖

1.5.1 van der Waals 方程

van der Waals 对理想气体的状态方程作了两项修正：

(1) 1 mol 分子自身占有的体积为 b

(2) 1 mol 分子之间的作用力，即内压力为

$$a/V_m^2$$

导出的van der Waals 方程为：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

1.5.1 van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

a 的单位 :

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

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

b 的单位 :

$$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

a , b 称为 van der Waals 常数, 常见气体的这常数值可以查表。

* 从临界参数求 a, b 值

这部分内容仅供老师参考

van der Waals 方程可改写为

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2a}{V_{m,c}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m,c}^4} = 0 \quad \frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

$$V_{m,c} = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$R = \frac{8 p_c V_{m,c}}{3 T_c}$$

*1.5.2 从临界参数求 a, b 值

用实验测定真实气体的临界参数

从临界参数来计算 a 和 b 的值，列表备用

今后从表中查得气体的 a 和 b 的值，可以计算真实气体的临界参数。

$$V_{m,c} = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{m,c}}{T_c}$$

$$\frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

1.5.2 van der Waals方程的应用

(1) 用来计算 $p-V_m$ 等温线

用计算得到的等温线，在气-液平衡区域会出现极大值和极小值

(2) 如果已知常数 a, b 的值，

利用该状态方程，可以找出真实气体 p, V, T 之间的关系。

通常用该方程计算得到的真实气体的 p, V, T 之间的关系，要比用理想气体方程更精确一点