

主题 1

气体性质

气体是能够充满任意容器的一种物质形态。本主题讨论贯穿全书的气体的性质。

1A 完美气体

本专题讨论气体的一种理想状态（即“完美气体”）的性质，介绍如何根据实验现象得到的波义耳定律、查尔斯定律和阿伏加德罗原理，来建立完美气体的状态方程。

1A.1 状态变量；1A.2 状态方程

1B 动理论模型

物理化学的一个中心特色是，通过建立分子行为模型来探求对观察到的现象的阐释。关于这一过程的一个最好例证，就是基于永不停息、实质上无规则运动的分子（或原子）的聚集体而建立的完美气体分子模型。该模型不仅可以解释气体定律，还可以用于推测气体分子运动的平均速率及其与温度的关系。与玻耳兹曼分布（见本书“绪言”）相结合，该模型也可以用于推测分子运动速率的分布及其与温度和分子质量的关系。

1B.1 模型；1B.2 碰撞

1C 实际气体

完美气体是讨论所有气体性质的起点，它的性质将贯穿于整个热力学中。但是，真实气体（亦称“实际气体”）的性质不同于完美气体，必须将分子间的吸引力和排斥力引入模型之中来解释两者的偏差。对于实际气体的讨论，则展示了如何通过考虑更为详尽的实验观测结果进一步细化和完善物理化学中的初等模型。

1C.1 与完美气体行为的偏离；1C.2 范德华方程

网络资源 这部分内容有何应用？

完美气体定律及分子运动论可以用于对（小到）反应器内、（大到）整个星际中（各种）现象的研究。在“应用案例 1”中，气体定律被用来讨论气象现象——天气；在“应用案例 2”中，分子运动模型具有一个令人惊讶的应用：讨论致密恒星介质，如太阳的内部。

完美气体

- 为何需要学习这部分内容？

与完美气体相关的方程为热力学中许多关系式的建立提供了基础；完美气体定律也是解释实际气体性质较好的一级近似。
- 核心思想是什么？

基于一系列实验现象而建立的完美气体定律是实际气体在压力趋向零时的极限定律，随着实际气体的压力降低，其符合程度增加。
- 需要哪些预备知识？

需要掌握“化学家工具包 1”中描述的在计算中如何处理量和单位，也要清楚“化学家工具包 2”中介绍的压力、体积、物质的量和温度等概念。

由于乘坐热气球旅行的技术需求所引发的研发热情，人们首先定量地建立了气体的性质（大部分是在 17 世纪和 18 世纪时），这些性质为气体运动模型的发展打下了基础，这将在专题 1B 中介绍。

1A.1 状态变量

一种物质的物理状态（physical state，即物态）是由其物理性质所决定的，具有相同物理性质的同一种物质的两个样品处在相同的状态。用于表征一个系统状态的变量包括其含有的物质的量 n 、占据的体积 V 、压力 p 和温度 T 。

(a) 压力

气体的作用力来源于分子对容器器壁连续不断的撞击，这种碰撞是如此之多，以至于表现出显著而稳定的力，这就是感受到的稳定的压力。压力的 SI 单位是帕斯卡（Pa, $1\text{ Pa} = 1\text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ），见“化学家工具包 1”。另外，还有一些其他的单位仍在广泛使用之中（表 1A.1）。压力 1 bar 定义为标准压力（standard pressure），符号为 $p^\ominus$ 。

如果将具有不同压力的两种气体置于一个由

表 1A.1 压力单位*

单位	符号	数值
帕斯卡	Pa	$1\text{ Pa} = 1\text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
巴	bar	$1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$
大气压	atm	$1\text{ atm} = 101\,325\text{ Pa}$
托	Torr	$1\text{ Torr} = (101\,325/760) = 133.32\cdots\text{Pa}$
毫米汞柱	mmHg	$1\text{ mmHg} = 133.322\cdots\text{Pa}$
磅/平方英寸	psi	$1\text{ psi} = 6.894\,757\cdots\text{kPa}$

* 粗体为精确值。

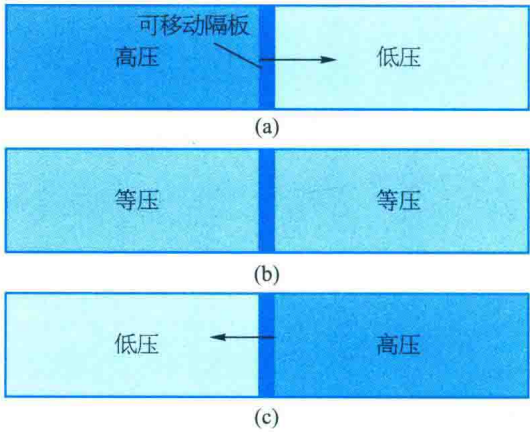


图 1A.1 如 (a) 和 (c) 所示，当高压区与低压区被可移动隔板分隔时，可移动隔板会向一个方向或另一个方向推移；但是，如果两侧压力完全相等，如 (b) 所示，则可移动隔板将不再移动。后者是两个区域之间的一种力平衡

可移动隔板分开的容器的两侧（图 1A.1），具有较高压力的气体一侧将倾向于压缩（减少体积）具有较低压力的气体一侧。较高压力的气体由于膨胀而压力下降，而较低压力的气体由于被压缩而

化学家工具包 1

量和单位

一个物理量 (physical quantity) 的测量结果可以表示为一个数值与单位的乘积, 即

$$\text{物理量} = \text{数值} \times \text{单位}$$

因此, 单位可以被处理成代数, 可以相乘、相除和消去。于是, 物理量/单位表示的是在一特定单位下测量的数值 (量纲为 1)。例如, 一个物体的质量 m 可以表示为 $m = 2.5 \text{ kg}$, 或者 $m/\text{kg} = 2.5$ 。在该例子中, 质量单位是 1 kg , 但常常被简化成 kg (其他单位也类似)。资源部分中的表 A.1 列出了一系列单位。

尽管仅使用 SI 单位也具有很好的实用性, 但实际情况是人们已经根深蒂固地接受了物理量的其他非 SI 单位。经国际约定, 物理量用斜体字母表示 (如 m 表示质量), 单位用正体字母表示 (如 m 表示米)。

单位还可以改写成用 10 的幂次作前缀来表示的其他单位。

压力升高。当隔板两侧气体压力相等时, 隔板也就没有进一步移动的倾向了, 这种在可移动隔板两侧气体压力平等的现象被定义为两种气体的力平衡 (mechanical equilibrium)。因此, 气体压力是容器中共享一可移动隔板的一侧气体与另一侧气体是否达到力平衡的一种表征。

大气压力用压力计测量。原始的压力计 [由 Galileo (伽利略) 的学生 Torricelli 发明] 是一上端封闭、反向弯曲且其内充入汞的管子, 当汞柱与大气压力达到力平衡时, 其基线处的压力与大气压力相等, 因此汞柱的高度与外压成正比。

容器内气体的压力可以用对压力有响应特性的压力计来测量。例如, Bayard-Alpert 压力计是基于气体分子离子化而产生的离子流受压力影响而设计的; 电容压力计则是利用膜片与电极间的偏移而影响电容值的原理而设计的; 某些半导体对压力有响应, 可以用作固态压力计的传感器。

(b) 温度

温度概念的引入见“化学家工具包 2”。在早期的测温方法中 (今天实验室仍然在用), 温度与液柱的长度相关, 温度计先与融化的冰接触, 再与沸腾的水接触, 将液柱长度差分成 100 等分, 称

大部分常用的 SI 前缀见资源部分中的表 A.2。这些前缀的应用举例如下:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad 1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s} \quad 1 \text{ } \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{ mol}$$

单位改写后, 其幂也适用于前缀。例如, $1 \text{ cm}^3 = 1 (\text{cm})^3$, 于是 $(10^{-2} \text{ m})^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$ 。注意: 1 cm^3 不能表示为 1 c(m)^3 。当进行数值运算时, 通常最安全的方法是用科学记数法写出实验数据 (即 $n.nnn \times 10^n$)。

SI 基本单位有 7 个, 列于资源部分中的表 A.3 中。所有其他物理量都可以用这些基本单位的组合表示。例如, 摩尔浓度 (更正式的名称为“物质的量浓度”) 为物质的量除以其所占据的体积, 于是可以用导出单位 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示, 该导出单位是物质的量和长度两个基本单位的组合。这些导出单位组合很多都有专有名称和符号。例如, 力的导出单位为牛顿, $1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ (见资源部分中的表 A.4)。

为“度”, 较低点标为 0。这个过程引入了温度的摄氏温标 (Celsius scale)。在本书中, 以摄氏温标表示的温度用 θ 表示, 单位为摄氏度 ($^{\circ}\text{C}$)。但是, 由于不同液体膨胀时其伸长度不同, 而且在给定范围内膨胀不总是均匀的, 因此, 用不同材料制成的温度计在给定点之间测量的温度值会不同。然而, 气体压力可以用于构建完美气体温标 (perfect-gas temperature scale), 这一温标与不同气体的特性无关。完美气体温标与热力学温标 (thermodynamic temperature scale) 完全等同 (专题 3A)。在后面的内容中, 我们将使用后一个术语, 以避免名称过多。

在热力学温标中, 温度用 T 表示, 通常单位为开尔文 (K, 不是 $^{\circ}\text{K}$)。热力学温度与摄氏温度间的精确关系式如下:

$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad \text{摄氏温标 [定义]} \quad (1A.1)$$

该关系式是目前用更基础的开尔文温标表示的摄氏温标的定义。可以看出, 摄氏温差 1°C 与开氏温差 1 K 的值相等。

简要说明 1A.1

利用式 (1A.1) 可将 25.00°C 换算成开尔文温度:

$$T/\text{K} = (25.00^{\circ}\text{C})/^{\circ}\text{C} + 273.15 = 25.00 + 273.15 = 298.15$$

化学家工具包2

宏量物质的性质

物质宏量样品的状态可以由不同性质的值来确定，这些性质如下：

质量 (mass) m ，物质数量的一种量度（单位：千克，kg）。

体积 (volume) V ，样品所占空间的一种量度（单位：立方米， m^3 ）。

物质的量 (amount of substance) n ，特定质点（原子、分子或化学式单元）数目的一种量度（单位：摩尔，mol）。

物质的量 n （通俗地就是摩尔数）是样品中特定质点数目的量度，“物质的量”是物质数量的官方名，通常被简化为“化学数量”或者更简单为“数量”。目前，一摩尔的定义为 $12\text{ g }^{12}\text{C}$ 中碳原子的准确数目（2011年签订了新的协议以取代该定义，但直到2018年还没有执行）。1 mol 质点的数目称为 **阿伏加德罗常数 (Avogadro's constant) N_A** ，目前接受的值为 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ （注意， N_A 是一个带有单位的常量，不是一个纯数）。

物质的摩尔质量 (molar mass) M （正式单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，但通常用 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）是指 1 mol 原子、分子或化学式单元的质量。样品中指定实体的物质的量可以由其质量按下式计算：

$$n = \frac{m}{M}$$

物质的量

实用小贴士 注意区分原子或分子质量（单个原子或分子的质量，单位：kg）与摩尔质量（每摩尔原子或分子的质量，单位： $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。原子及分子的相对质量为 $M_r = m/m_0$ ，其中 m 是原子或分子的质量， m_0 是原子的质量常数（见封面内页）。原子及分子的相对质量仍然广泛地称为“原子量”和“分子量”。尽管如此，它们是量纲为 1 的量，不是重量（重量是作用于物体上的重力）。

样品受到的压力 p （单位：帕斯卡，Pa， $1\text{ Pa} = 1\text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ），定义为受到的力 F 除以作用的面积 A 。尽管帕斯卡是压力的 SI 单位，但压力单位常用巴（ $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$ ）和大气压

（精确值 $1\text{ atm} = 101\,325\text{ Pa}$ ），两者均对应于典型的大气压力。

由于许多物理性质都与作用在样品上的压力有关，因此，报道有关数值时有必要选择某个压力值。报道物理量时选择的**标准压力 (standard pressure)** 目前精确地定义为 $p^\ominus = 1\text{ bar}$ 。

为了完整地表征样品的状态，还必须指定**温度 (temperature) T** 。温度是当两个物体通过热导体相互接触时，能够确定能量以热的方式进行传输的方向的一种性质：能量从高温物体传输给低温物体。符号 T 表示绝对温标时的**热力学温度 (thermodynamic temperature)**，最低点 $T = 0$ 。在 $T = 0$ 以上，温度最常用**开尔文温标 (Kelvin scale)** 表示。在开尔文温标中，温度的刻度为开尔文 (K)。目前，开尔文温标设定水的三相点温度（冰、液态水和水蒸气相互平衡共存时的温度）为 273.16 K （至于某些其他单位，已经确定修改该定义，但是直到2018年还没有执行）。实验发现， 1 atm 下水的凝固点（冰的熔点）比三相点温度低 0.01 K ，所以水的凝固点是 273.15 K 。

假设将一个样品分成多个小块样品，如果原始样品的某一性质（如质量）的值是所有小块样品该性质值的总和，则该性质称为**广度性质 (extensive property)**。质量和体积都是广度性质。但是，如果各小块样品的某一性质（如温度）与原始样品的该性质保持相同值，则该性质称为**强度性质 (intensive property)**。温度和压力都是强度性质。小块样品与原始样品的质量密度（ $\rho = m/V$ ）数值相同，所以质量密度也是强度性质。所有摩尔性质（ $X_m = X/n$ ）都是强度性质，其中 X 和 n 则都是广度性质。

实用小贴士 热力学温标中温度 0 写成 $T = 0$ 而不是 $T = 0\text{ K}$ 。该温标是绝对温标，最低温度值为 0，而与温标的刻度无关（正如零压力标注为 $p = 0$ ，而与压力的单位如巴或帕斯卡无关一样）。但是，因为摄氏温标不是绝对的，所以必须写成 0°C 。

注意如何消除单位（本例中为 $^\circ\text{C}$ ）得到数值。该过程称为量纲运算，其中物理量（如温度）为数值（25）与单位（ $1\text{ }^\circ\text{C}$ ）的乘积，见“化学家工具包1”。上式两边同乘以 K，得 $T = 298.15\text{ K}$ 。

1A.2 状态方程

尽管原则上，纯物质的状态可以通过指定 n 、 V 、 p 和 T 的值来确定，但是经验发现：只要给定 3 个变量就足够了，因为这样第 4 个变量也就确定

了。这就是说，经验告诉我们，每种物质都可以由一个表示 4 个变量相互关系的等式，即**状态方程 (equation of state)**，来描述。

状态方程的一般式是

$$p = f(T, V, n) \quad \text{状态方程的一般式} \quad (1A.2)$$

根据该状态方程，如果已知某特定物质的 n 、 V 、 T ，则其 p 也就被确定了。每种物质都有其自身的状态方程，但只在一些特定情况下才有清晰明确的形式。一个非常重要的例子就是“完美气体”的状态方程，其形式是 $p = nRT/V$ ，式中 R 是与气体种类无关的常数。

完美气体的状态方程是通过组合一系列经验定律而建立起来的。

(a) 经验定律

以下是应熟悉的气体的各种定律：

波义耳定律 (Boyle's law):

$$pV = \text{常数}, n \text{ 和 } T \text{ 恒定} \quad (1A.3a)$$

查尔斯定律 (Charles's law):

$$V = \text{常数} \times T, n \text{ 和 } p \text{ 恒定} \quad (1A.3b)$$

$$p = \text{常数} \times T, n \text{ 和 } V \text{ 恒定} \quad (1A.3c)$$

阿伏加德罗原理 (Avogadro's principle):

$$V = \text{常数} \times n, T \text{ 和 } p \text{ 恒定} \quad (1A.3d)$$

波义耳定律和查尔斯定律是**极限定律 (limiting law)**的两个例子，极限定律只有在特定极限（在这里是 $p \rightarrow 0$ ）时才严格成立。例如，如果实验发现物质的体积符合关系式 $V = aT + bp + cp^2$ ，则在 $p \rightarrow 0$ 的极限状态时， $V = aT$ 。尽管许多关系式仅

在 $p \rightarrow 0$ 时才严格成立，但在常压 ($p \approx 1 \text{ bar}$) 时还是合理可靠的，并且在整个化学中使用。

图 1A.2 给出了气体样品的压力随体积变化而变化的关系。图中每条曲线对应同一温度，故称为**等温线 (isotherm)**。根据波义耳定律，气体的等温线为双曲线 ($xy = \text{常数}$ 或 $y = \text{常数}/x$ 时，以 y 对 x 作图所得曲线)。换一种作图法，如图 1A.3 所示，即以压力对体积的倒数作图。由查尔斯定律概括的体积与温度间的线性关系见图 1A.4，这些线即为**等压线 (isobar)**，或者说是显示等压下气体性质变化的线。图 1A.5 表示压力与温度间的线性关系，图中的线为**等容线 (isochore)**，或者说是显示等容下气体性质变化的线。

实用小贴士 为了检验两个量之间关系式的有效性，最好的方法是将其线性化，因为从直线判断偏差要比曲线容易得多。因此，通过作图给出直线，并获得相应的表达式的方法在物理化学研究中十分重要，并经常使用。

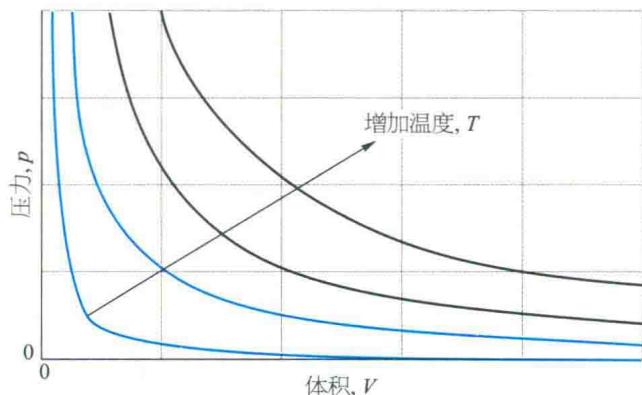


图 1A.2 一定量的完美气体在不同温度下的压力-体积关系曲线 [每条曲线都是双曲线 ($pV = \text{常数}$)，称为等温线]

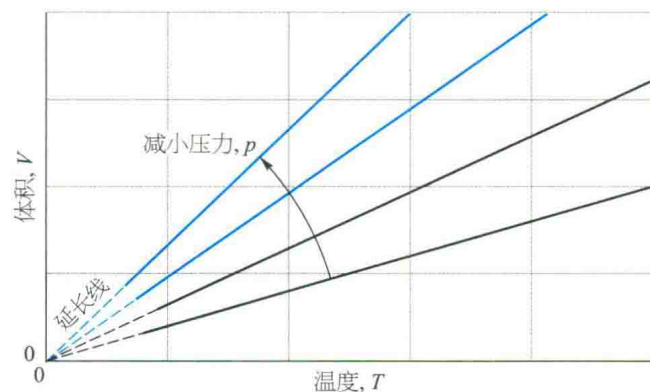


图 1A.4 等压下，一定量的完美气体的体积随温度的变化关系 [注意，所有等压线延长到 $T=0$ (对应于 $\theta = -273.15^\circ\text{C}$) 时体积为零]

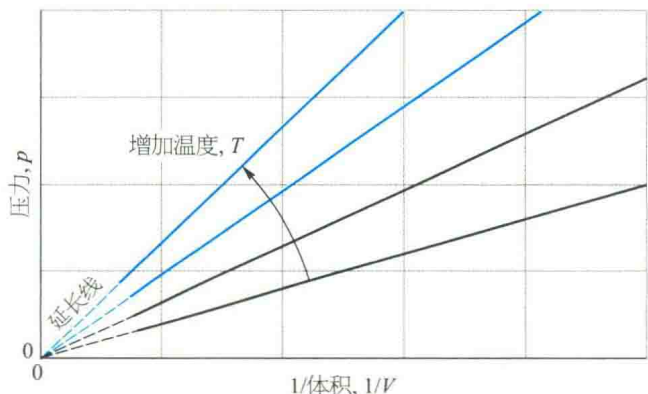


图 1A.3 等温下，完美气体的压力对 $1/V$ 作图可得直线 (这些线外推至 $1/V=0$ 时压力为零)

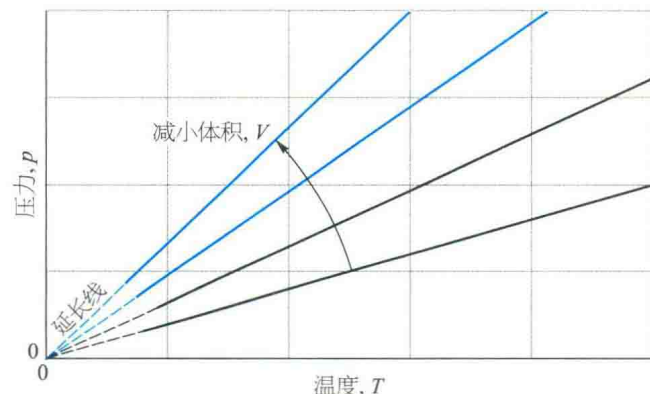


图 1A.5 等容下，完美气体的压力也随温度线性变化 [直线延长至 $T=0$ ($\theta = -273.15^\circ\text{C}$) 时压力趋于零]

实验总结归纳出的关系式 (1A.3) 可以合并成一个表达式, 即

$pV = \text{常数} \times nT$

此式与波义耳定律 (n 和 T 恒定时, $pV = \text{常数}$)、查尔斯定律 (n 及恒定 V 或 p 恒定时, $p \propto T$, $V \propto T$) 及阿伏加德罗原理 (p 和 T 恒定时, $V \propto n$) 是一致的。比例常数由实验测得, 对所有气体均相同, 用 R 表示, 称为 (摩尔) 气体常数 (gas constant)。于是, 可得表达式

$pV = nRT$ 完美气体定律 (1A.4)

即为完美气体定律 (perfect gas law, 也称为完美气体状态方程), 此式也是所有气体状态方程的近似式, 当压力趋于零时, 其严格成立。在任意条件下均符合方程 (1A.4) 的气体称为完美气体 (perfect gas, 或理想气体)。压力越低, 实际气体 (real gas, 或真实气体) 表现得越像完美气体。在 $p \rightarrow 0$ 的极限条件下, 实际气体可以精确地用方程 (1A.4) 来描述。摩尔气体常数 R 可以通过求

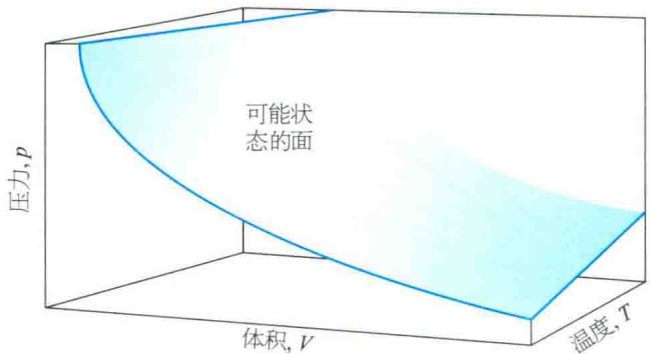


图 1A.6 一定量完美气体的 pVT 面的部分区域 (构成表面的点代表完美气体可能存在的状态)

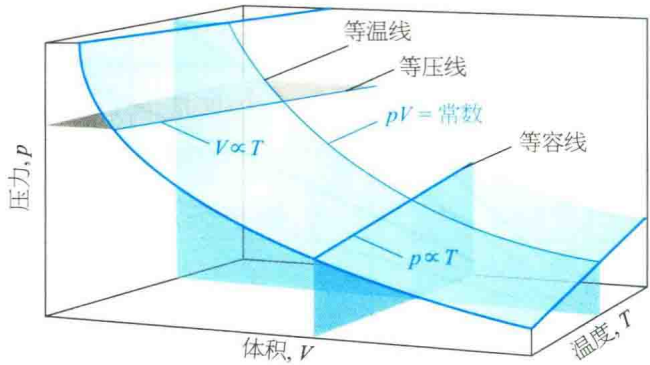


图 1A.7 图 1A.6 所示面的等温截面给出图 1A.2 所示的等温线; 等压截面给出图 1A.4 所示的等压线; 等容截面给出图 1A.5 所示的等容线

解气体零压力 (以保证行为完美) 时的 $R = pV/nT$ 来确定。

实用小贴士 尽管“理想气体”更为常用, 但表述为“完美气体”则更好。正如在专题 5B 中介绍的那样, A 和 B 的“理想混合物”只要求 AA、BB 和 AB 的分子间作用力相同, 而不要求为零; 而在完美气体中, 不仅要求所有分子间作用力相同, 而且应为零。

图 1A.6 中的面是依据方程 (1A.4) 以一定量完美气体的压力对体积和热力学温度所作的图。该面表示完美气体所有可能存在的状态: 不与面上的点对应的状态不可能是完美气体的状态。图 1A.2 和图 1A.4 分别对应于这个面的一部分 (如图 1A.7 所示)。

例题 1A.1 完美气体定律的使用

在某工业过程中, 将压力 100 atm、温度 300 K 的氮气注入一恒容容器中, 然后将气体加热到 500 K。假设其是完美气体, 则其压力是多少?

整理思路 随着温度的升高, 压力会变大。完美气体定律写成如下形式 $pV/nT = R$, 这意味着如果条件从一组数据改变到另一组, 则由于 pV/nT 是一个常数, 两组数据可由下列“组合气体定律”来表示:

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2}$$
 组合气体定律 (1A.5)

式 (1A.5) 很容易重排成用已知量来表达未知量 (这里是 p_2) 的形式。已知和未知数据如下:

	n	p	V	T
初始值	相同	100 atm	相同	300 K
终了值	相同	?	相同	500 K

解: 消去组合气体定律两边的体积 (因为 $V_1 = V_2$) 和物质的量 (因为 $n_1 = n_2$), 可得

$$p_1/T_1 = p_2/T_2$$

上式重排后, 得

$$p_2 = T_2/T_1 \times p_1$$

代入数据后, 则有

$$p_2 = 500 \text{ K}/300 \text{ K} \times 100 \text{ atm} = 167 \text{ atm}$$

自测题 1A.1 对于相同的气体, 当压力为 300 atm 时, 其温度又是多少?

完美气体定律在物理化学中最为重要, 因为其被用于推导热力学中广泛使用的大量关系式, 而且在计算不同条件下气体的性质方面也具有相当的实用性。例如, 在**标准室温与标准压力** (standard ambient temperature and pressure, SATP), 也就是 298.15 K 和 1 bar (即精确值 10^5 Pa) 时, 完美气体的摩尔体积, 即 $V_m = V/n$, 很容易根据公式 $V_m = RT/p$ 计算为 $24.789 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。较早以前, **标准温度与标准压力** (standard temperature and pressure, STP) 的定义分别为 0°C 和 1 atm。STP 时, 完美气体的摩尔体积为 $22.414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从分子层面可对波义耳定律做如下解释: 当气体样品压缩到原来体积的一半时, 则在给定周期内碰撞器壁的分子数是压缩前的 2 倍, 于是气体分子对器壁的平均作用力也会倍增, 所以 pV 仍为常数。波义耳定律适用于所有气体 (低压下), 而与气体的特性没有关系。这是因为, 在低压下气体分子间的距离足够大, 以至于分子间的相互影响比较小, 分子可以独立运动。查尔斯定律的分子阐释基于如下事实, 即温度升高会增加分子运动的平均速率, 分子与器壁的碰撞频率更大, 作用力更强, 因此对容器器壁的压力更大。相关定量关系式参见专题 1B。

(b) 气体混合物

处理气体混合物时, 必须知道每一种组分对样品总压的贡献。在混合气体 (任意气体, 不仅仅是完美气体) 中, 气体 J 的分压 (partial pressure) 定义为

$$p_J = x_J p \quad \text{分压 [定义]} \quad (1A.6)$$

式中 x_J 为组分 J 的摩尔分数, 即组分 J 占样品总物质的量 n 的分数:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad n = n_A + n_B + \cdots \quad \text{摩尔分数 [定义]} \quad (1A.7)$$

如果 J 物质不存在, 则 $x_J = 0$; 如果只有 J 物质存在, 则 $x_J = 1$ 。从 x_J 的定义可知, 无论混合物的

组分是多少, $x_A + x_B + \cdots = 1$ 。因此, 所有分压的总和等于总压:

$$p_A + p_B + \cdots = (x_A + x_B + \cdots)p = p \quad (1A.8)$$

式 (1A.8) 既适用于实际气体, 也适用于完美气体。

当所有组分都是完美气体时, 则按照式 (1A.6) 定义的分压对应于该气体单独置于具有相同体积的容器中且温度相同时所具有的压力。后者就是“分压”的原始意义。这是**道尔顿定律** (Dalton's law) 原始公式的基础:

混合气体的压力是每种组分单独存在并占有相同体积时具有的压力的总和。

道尔顿定律

该定律仅适用于由完美气体构成的混合气体, 因此不能用于定义分压。式 (1A.6) 所定义的分压适用于所有气体。

例题 1A.2 计算分压

在海平面高度, 干空气中各组分的质量百分数大约为 N_2 : 75.5%; O_2 : 23.2%; Ar: 1.3%。当总压为 1.20 atm 时, 各组分分压是多少?

整理思路 分压由式 (1A.6) 定义。为利用该式, 首先按式 (1A.7) 计算各组分的摩尔分数。组分 J 的物质的量可由样品中原子或分子的质量与其摩尔质量之比, 即 $n_J = m_J/M_J$ 给出。摩尔分数与样品中物质的总质量无关, 所以可选择物质的总质量为 100 g (这样从质量百分数转换更容易)。于是, N_2 的质量是 100 g 中的 75.5%, 即 75.5 g。

解: 100 g 空气中 N_2 、 O_2 和 Ar 的质量分别为 75.5 g、23.2 g 和 1.3 g, 每一种分子或原子的物质的量为

$$n(\text{N}_2) = \frac{75.5 \text{ g}}{28.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{75.5}{28.02} \text{ mol} = 2.69 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{23.2 \text{ g}}{32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{23.2}{32.00} \text{ mol} = 0.725 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1.3 \text{ g}}{39.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{1.3}{39.95} \text{ mol} = 0.033 \text{ mol}$$

总物质的量是 3.48 mol。各组分的摩尔分数可通过将上述各组分的物质的量除以总物质的量而求得, 分压则可以通过将总压 (1.20 atm) 乘以摩尔分数而求得:

	N_2	O_2	Ar
摩尔分数	0.780	0.210	0.009 6
分压/atm	0.936	0.252	0.012

自测题 1A.2 当考虑到二氧化碳也存在时，空气中各组分的质量百分数是75.52%(N₂)、23.15%(O₂)、1.28%(Ar)和0.046%(CO₂)。当总压为0.900 atm时，各组分的分压是多少？

答案：0.703、0.189、0.004 8 和 0.000 27 atm。

概念清单

- ☐ 1. 物质的**物理状态**，即物理条件，由其物理性质决定。
- ☐ 2. **力平衡**是共享的可移动隔板的两侧压力相等的条件。
- ☐ 3. **状态方程**是关联确定物质状态的各变量的方程。
- ☐ 4. 波义耳定律和查尔斯定律都是**极限定律**，其仅在某一特定极限（这里是 $p \rightarrow 0$ ）时才严格成立。
- ☐ 5. **等温线**是指图中对应于同一温度的曲线。
- ☐ 6. **等压线**是指图中对应于同一压力的曲线。
- ☐ 7. **等容线**是指图中对应于同一体积的曲线。
- ☐ 8. **完美气体**是指在所有条件下均服从完美气体定律的气体。
- ☐ 9. **道尔顿定律**指出，（完美）气体混合物的压力是其中各组分占据相同体积时所具有的压力的总和。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
不同温标间的关系式	$T/K = \theta/^{\circ}\text{C} + 273.15$	273.15是精确值	1A.1
完美气体定律	$pV = nRT$	实际气体在 $p \rightarrow 0$ 时适用	1A.4
分压	$p_i = x_i p$	对所有气体适用	1A.6
摩尔分数	$x_i = n_i/n$ $n = n_A + n_B + \cdots$	定义	1A.7

动理论模型

► 为何需要学习这部分内容？

本专题介绍一种非常重要的科学技能：从定性的模型提取定量信息的能力。此外，模型还可以用于讨论气体的传输特性（专题 16A）、气相中的反应速率（专题 18A）和催化（专题 19C）。

► 核心思想是什么？

气体由可忽略大小、并做无规则无休止运动的分子所组成，其碰撞遵循经典力学定律。

► 需要哪些预备知识？

你需要了解牛顿第二运动定律：物体的加速度正比于作用力，且线性动量守恒（“化学家工具包 3”）。

在气体动理论（kinetic theory of gases，有时称为分子运动论，kinetic molecular theory，简称为 KMT）中，假设气体能量仅仅来源于气体分子运动的动能，运动论模型是物理化学中最引人注目且最优秀的模型之一，通过一些简单的假设，可获得很有用的定量结果。

1B.1 模型

动理论模型基于以下三个假设：

1. 气体由质量为 m 、做无规则无休止运动且服从经典力学定律的分子所组成。
2. 相对于分子间碰撞时分子运动的平均距离，分子的直径很小，其大小可忽略不计，类似为“质点”。
3. 分子间仅通过弹性碰撞发生相互作用。

弹性碰撞（elastic collision）是指分子总的动能守恒的碰撞。

（a）压力与分子速率

根据动理论模型的几个简单假设，可以导出联系气体压力和体积的关系式。

如何完成？ 1B.1

利用动理论模型，推导气体压力的表达式

考虑到图 1B.1 所示的分子运动状态，然后按以下步骤进行。

步骤 1 动量变化计算的设计

一个质量为 m 的粒子以平行于 x 轴方向的速度分量 v_x 运动并对器壁碰撞并反弹，其线动量从碰撞前的 mv_x 改变成碰撞后的 $-mv_x$ （此时运动方向相反）。因此，每次碰撞后，在 x 轴方向的动量分量的变化为 $2mv_x$ （ y 轴和 z 轴分量维持不变）。在一定时间间隔 Δt 内有许多分子碰撞器壁，则在该时间间隔内总动量的变化量为单个分子动量的变化值与该时间间隔内到达器壁分子数的乘积。

步骤 2 计算动量的变化值

由于具有分速度为 v_x 的分子在 Δt 内沿 x 轴方向移动的距离是 $v_x \Delta t$ ，因此，在距离器壁 $v_x \Delta t$ 之内，向器壁方向移动的所有分子都会与器壁相撞（图 1B.2）。所以，

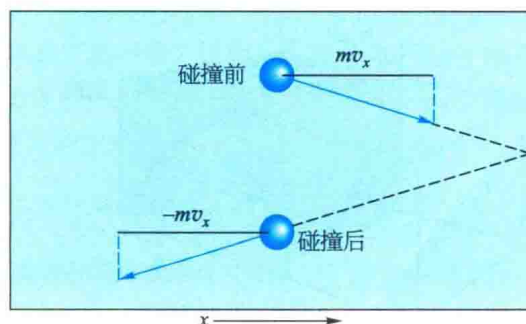


图 1B.1 气体的压力由分子对器壁的作用而产生。在分子与垂直于 x 轴方向的器壁的一次弹性碰撞中，速度的 x 轴分量被逆反，但 y 轴和 z 轴分量不变

化学家工具包3

动量与力

一个物体的速率 (speed) v 定义为其位置变化的快慢, 而速度 (velocity) $\boldsymbol{v}$ 既指定运动的方向, 还指定运动的速率。粒子运动速率相同, 但如果运动方向不同, 则其具有不同的速度。如示意图1所示, 速度可以表示为沿运动方向的箭头, 箭头的长度则表示速率 v , 由沿着三个相互垂直的轴方向的分量 v_x 、 v_y 、 v_z 组成。这些分量均有符号: 例如, 如果 $v_x = +5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 表示物体沿着 x 轴正方向移动; 而当 $v_x = -5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 表示物体沿相反方向运动。根据毕达哥拉斯定理 (勾股定理), 箭头的长度 (速率) 与各分量的关系为 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ 。

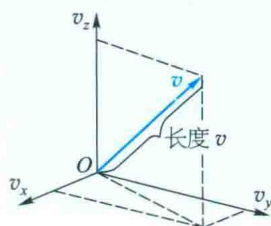


示意图1

如果器壁的面积为 A , 则所有在体积为 $A v_x \Delta t$ 内的分子都将抵达器壁 (如果它们朝向器壁方向移动)。粒子的数密度为 $n N_A / V$, 其中 n 为在体积为 V 的容器中分子的总量, N_A 为阿伏加德罗常数。所以, 在体积为 $A v_x \Delta t$ 内的总分子数为 $(n N_A / V) \times A v_x \Delta t$ 。

在任意时间, 一半分子向右移动, 另一半分子向左移动。因此, 在时间间隔 Δt 内与器壁碰撞的分子数是 $\frac{1}{2} n N_A A v_x \Delta t / V$ 。在该时间间隔中总动量的变化值为分子数与动量变化值 $2 m v_x$ 的乘积:

$$\begin{aligned} \text{动量变化值} &= \frac{n N_A A v_x \Delta t}{2V} \times 2 m v_x \\ &= \frac{\overbrace{nm}^M N_A A v_x \Delta t}{V} = \frac{n M A v_x^2 \Delta t}{V} \end{aligned}$$

步骤3 计算作用力

动量变化速率, 即在时间间隔 Δt 内的动量变化值除以 Δt , 为

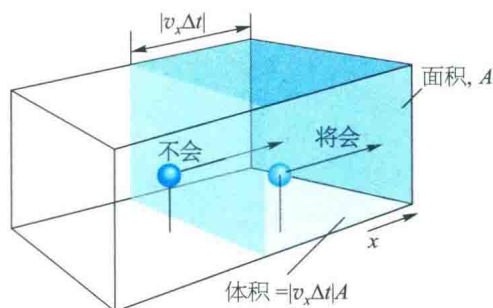


图1B.2 如果分子距离右边器壁的距离在 $v_x \Delta t$ 内并且向右运动, 则其在时间间隔 Δt 内都会抵达右边器壁

经典力学的概念通常用线动量 (linear momentum) $\boldsymbol{p}$ 来表述, 其定义为

$$\boldsymbol{p} = m \boldsymbol{v}$$

线动量
[定义]

与速度对映, 动量也有方向, 相同质量的物体以相同的速率运动, 但若运动方向不同, 则线动量不同。

加速度 (acceleration) $\boldsymbol{a}$ 表示速度变化的快慢, 如果物体的运动速率发生变化, 则物体有加速度; 如果物体的运动速率不变, 但运动方向发生改变, 则物体也有加速度。根据牛顿第二运动定律, 质量为 m 的物体的加速度与作用在该物体上的力成正比:

$$\boldsymbol{F} = m \boldsymbol{a}$$

力

由于 $m \boldsymbol{v}$ 是线动量, $\boldsymbol{a}$ 是速度变化的快慢, $m \boldsymbol{a}$ 是动量变化的快慢, 因而牛顿第二定律的另一种说法是: 力对应于线动量变化的快慢。牛顿定律表明, 在作用力方向产生加速度。对于一个隔离系统, 由于没有作用力, 因此没有加速度。由此可得动量守恒定律 (law of conservation of momentum): 当没有作用力时, 物体的动量为恒定值。

$$\text{动量变化速率} = \frac{n M A v_x^2}{V}$$

根据牛顿第二运动定律, 该动量变化速率即为作用力。

步骤4 计算压力

压力等于该作用力 ($n M A v_x^2 / V$) 除以所作用的面积 (A)。 A 消除后, 得到

$$\text{压力} = \frac{n M v_x^2}{V}$$

并不是所有分子的运动速率都相同, 所以测得的压力用速率平方的平均值 (标注为 $\langle \dots \rangle$) 来计算, 即

$$p = \frac{n M \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

v_x^2 、 v_y^2 、 v_z^2 的平均值均相同, 又因为 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, 所以有 $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ 。

于是, 有必要定义方均根速率 (root-mean-square speed) v_{rms} , 即分子速率平方的平均值的平方根, 于是

$$v_{\text{rms}} = \langle v^2 \rangle^{1/2}$$

方均根速率
[定义]

(1B.1)

因此, 压力表达式中的速率平方的平均值可以改写成 $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} v_{\text{rms}}^2$, 则

$$p V = \frac{1}{3} n M v_{\text{rms}}^2$$

压力与体积关系式
[KMT]

(1B.2)

该式是动理论模型的一个重要结果。如果分子运动的方均根速率仅与温度有关, 则在等温下有

$$p V = \text{常数}$$

此即为波义耳定律。现在的任务是要证明式 (1B.2) 右边等于 nRT 。

(b) 麦克斯韦 - 玻耳兹曼速率分布

单个气体分子速率的分布非常广泛, 碰撞则确保气体分子运动速率不断变化。如果碰撞前分子做快速运动, 碰撞后分子可能会加速, 速率更快, 且只能在下一次碰撞后才能减速。为了计算方均根速率, 必须知道任一瞬间具有某一给定速率的分子分数。速率为 v 到 $v + dv$ 范围内的分子分数正比于该速率范围的宽度, 可写成 $f(v)dv$, 其中 $f(v)$ 称为 **速率分布 (distribution of speed)**。认识到分子的能量全是动能, 并进一步利用玻耳兹曼分布来描述该能量在分子中的分布, 就可以得到速率分布的表达式。

如何完成? 1B.2 推导速率分布

该推导的起点是玻耳兹曼分布 (见本书“绪言”)。

步骤1 写出动能分布的表达式

玻耳兹曼分布暗示具有速度分量 v_x 、 v_y 、 v_z 的分子分数正比于其动能的自然指数函数: $f(v) = K e^{-\epsilon/kT}$, 式中 K 是比例常数。动能为

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

利用关系式 $a^{x+y+z} = a^x a^y a^z$, 得

$$f(v) = K e^{-(m v_x^2 + m v_y^2 + m v_z^2)/2kT} = K e^{-m v_x^2/2kT} e^{-m v_y^2/2kT} e^{-m v_z^2/2kT}$$

将分布拆分成三项, 即 $f(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$ 和 $K = K_x K_y K_z$, 从而得到

$$f(v_x) = K_x e^{-m v_x^2/2kT}$$

对其他两个坐标也有类似的表达式。

步骤2 确定常数 K_x 、 K_y 、 K_z

为了确定 K_x , 需注意分子的速度分量分布范围为 $-\infty < v_x < \infty$, 所以在所有可能的速度分量范围内进行积分, 得到的总概率必须为 1, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

(积分原理参见“化学家工具包4”) 将 $f(v_x)$ 的表达式代入, 得

$$1 = K_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m v_x^2/2kT} dv_x = K_x \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2}$$

因此, $K_x = (m/2\pi kT)^{1/2}$ 。于是有

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m v_x^2/2kT} \quad (1B.3)$$

$f(v_y)$ 和 $f(v_z)$ 的表达式与此类似。

步骤3 写出 $f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$ 的初步表达式

分子速率在 v_x 到 $v_x + dv_x$ 、 v_y 到 $v_y + dv_y$ 、 v_z 到 $v_z + dv_z$ 范围内的概率为

$$\begin{aligned} f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} \\ &\quad \times dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m v^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

式中 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ 。

步骤4 计算分子速率在 v 到 $v + dv$ 范围内的概率

为了计算不考虑方向时分子速率在 v 到 $v + dv$ 范围内的概率, 可以将三个速度分量作为“速度空间”的三个坐标, 该速度空间与常规空间具有相同的特性, 只是用 (v_x, v_y, v_z) 代替 (x, y, z) 标记坐标轴。正如常规空间中体积元为 $dx dy dz$ 一样, 在速度空间中的体积元为 $dv_x dv_y dv_z$ 。在距离中心为 r 的常规空间中, 所有体积元的总和是半径为 r 、厚度为 dr 的球壳体积。该体积等于球壳的表面积 $4\pi r^2$ 与厚度 dr 的乘积, 即 $4\pi r^2 dr$ 。类似地, 速度空间中的“相似体积”为半径为 v 、厚度为 dv 的球壳的体积, 即 $4\pi v^2 dv$ (图 1B.3)。

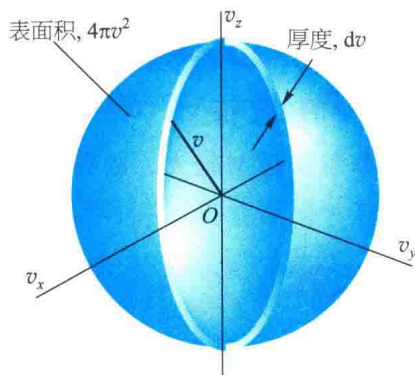


图 1B.3 为了计算分子速率在 v 到 $v + dv$ 范围内的概率, 可计算分子在半径为 $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ 、厚度为 dv 的球壳中的总概率

由于上述等式中 $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$ (即其中用蓝色表示的部分) 仅仅与 v^2 有关, 而且在半径为 v 的球壳中任意地方均具有相同值。因此, 在速率为 v 到 $v + dv$ 范围内分子的总概率是蓝色表示的部分与半径为 v 、厚度为 dv 的球壳体积的乘积。如果该概率写成 $f(v)dv$, 则

$$f(v)dv = 4\pi v^2 dv \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m v^2/2kT}$$

$f(v)$ 本身进行简单重排后, 可得

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

因为 $R = N_A k$ (表 1B.1), $m/k = m N_A / R = M/R$, 所以有

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \quad (1B.4)$$

麦克斯韦-玻耳兹曼分布 [KMT]

函数 $f(v)$ 称为麦克斯韦-玻耳兹曼速率分布函数 (Maxwell-Boltzmann distribution of speed)。注意：与其他分布函数一样， $f(v)$ 只有在与所研究的速率范围相乘后才有明确的物理意义。

表1B.1 (摩尔) 气体常数*

R	
8.314 47	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$8.205\,74 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$8.314\,47 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
8.314 47	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
62.364	$\text{dm}^3 \cdot \text{Torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
1.987 21	$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

* (摩尔) 气体常数现定义为 $R = N_A k$ ，其中 N_A 是阿伏加德罗常数， k 是玻耳兹曼常数。

麦克斯韦-玻耳兹曼分布的重要特征如下 (如图1B.4所示)：

- 式(1B.4)中包含了一个指数衰减函数 (更确切地说，一个高斯函数)。由于当 x 很大时， e^{-x^2} 变得非常小，所以该指数衰减函数的存在意味着具有很高速率的分子很少。

- 如果摩尔质量 M 较大，则在指数项中与 v^2

相乘的因子 $M/2RT$ 较大。因此，对于较大的 M ，指数因子将更快地趋于零，即质量较大的分子不太可能具有很高的速率。

- 当温度 T 较高时，得出相反的结论：此时在指数项中的因子 $M/2RT$ 较小，所以，当速率 v 增加时，指数因子趋于零的速率相对变慢。换句话说，可以预期，在高温下具有较高速率的分子分数比低温下的大。

- 因子 v^2 (在 e 前面的项) 与指数项相乘。因此，当 v 趋于零时，该项也趋于零。所以，不管分子质量如何，具有很低速率的分子分数也将很小。

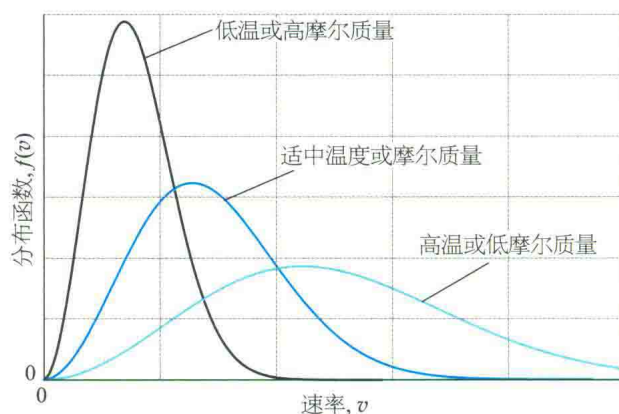


图1B.4 分子速率随温度和摩尔质量的分布 [注意：最概然速率 (对应于分布的峰值) 随温度升高和摩尔质量的减小而增加，同时分布变得更宽]

化学家工具包4

积分

积分关注曲线下的面积。函数 $f(x)$ 的积分 (integral) 表示为 $\int f(x) dx$ (符号 $\int$ 是拉长的字母S，表示加和)。函数 $f(x)$ 在 $x=a$ 和 $x=b$ 两个数之间的积分定义如下：设想将 x 轴划分成若干条宽度为 δx 的带，并按下式计算加和：

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \sum_i f(x_i) \delta x$$

积分 [定义]

从示意图1可以看出，积分就是在 a 、 b 上下限之间曲线下的面积。用于积分的函数称为被积函数 (integrand)。一个令人惊奇的数学事实是：一个函数的积分是该函数微分的逆 (操作) 过程。换句话说，如果对函数 f 的微分结果进行积分，则将得到 (带有常数的) 原函数。

前述方程中具有上下限的积分叫作定积分 (definite integral)；没有指出积分上下限的积分叫作不定积分 (indefinite integral)。不定积分的结果是 $g(x) + C$ ，其中 C 是常数。下面的过程用于定积分的计算：

$$I = \int_a^b f(x) dx = \{g(x) + C\} \Big|_a^b = \{g(b) + C\} - \{g(a) + C\} = g(b) - g(a)$$

定积分

注意：在定积分中，积分常数消失了。本书中用到的定积分与不定积分参见资源部分，它们也可以用数学软件来计算。

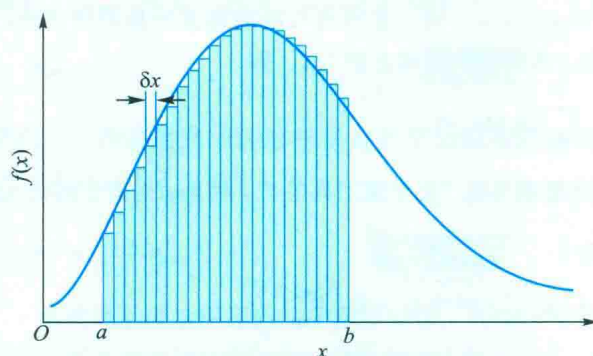


示意图1

• 其他因子 [式 (1B.4) 中的括号项和 4π 项] 仅仅是确保当对从零至无穷的整个速率范围内分布分数加和时, 其结果为 1。

(c) 平均值

利用麦克斯韦 - 玻耳兹曼分布, 通过适当的积分就可以计算任意区间速率的平均值。例如, 为了计算速率在 v_1 到 v_2 范围内的分子分数 F , 可计算积分

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad (1B.5)$$

该积分为 v 的函数 f 相应曲线下的面积 (图 1B.5), 需要使用数学软件进行数值计算 (除特殊情况外)。 v^n 的平均值计算如下:

$$\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n f(v) dv \quad (1B.6)$$

特别地, $n=2$ 时的积分得到温度 T 时分子的均方速率 $\langle v^2 \rangle$:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} \quad \text{均方速率 [KMT]} \quad (1B.7)$$

由此得出, 气体分子的方均根速率为

$$v_{\text{rms}} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad \text{方均根速率 [KMT]} \quad (1B.8)$$

其与温度的平方根成正比, 与摩尔质量的平方根成反比。也就是说, 温度越高, 分子的方均根速率越大; 而且, 在给定温度下, 质量较大的分子移动得比质量较小的分子慢。

重要的是, 如果将式 (1B.8) 代入式 (1B.2),

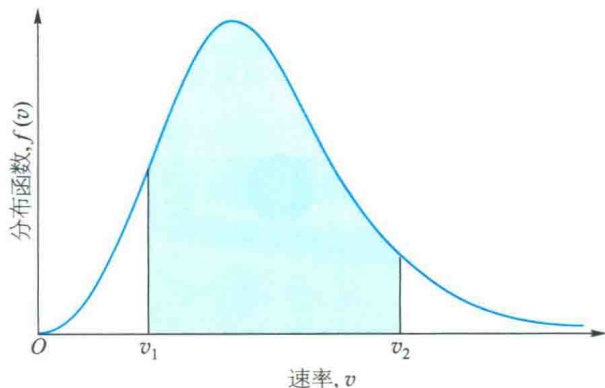


图 1B.5 为了计算分子速率在 v_1 到 v_2 范围内的概率, 可积分该范围内的分布, 积分结果等于该范围内曲线下的面积, 如图中阴影部分所示

可得 $pV = nRT$, 此即为完美气体的状态方程。该结论进一步证实该动理论模型可以看作完美气体的一个模型。

例题 1B.1 计算气体分子的平均速率

计算 25°C 时 N_2 分子的 v_{rms} 和平均速率 v_{mean} 。

整理思路 方均根速率可根据式 (1B.8) 来计算, 其中 $M = 28.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (即 $0.02802 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 $T = 298 \text{ K}$; 平均速率则可通过如下积分来计算:

$$v_{\text{mean}} = \int_0^\infty v f(v) dv$$

$f(v)$ 由式 (1B.3) 给出。可使用数学软件或资源部分中所列相应积分, 并注意 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ 。

解: 方均根速率为

$$v_{\text{rms}} = \left(\frac{3 \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{0.02802 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)^{1/2} = 515 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

计算 v_{mean} 的积分是

$$\begin{aligned} v_{\text{mean}} &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv \\ &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M} \right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

将数值代入后, 得

$$v_{\text{mean}} = \left(\frac{8 \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{\pi \times 0.02802 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)^{1/2} = 475 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

自测题 1B.1 根据式 (1B.6), 证明式 (1B.7)。

如例题 1B.1 所示, 麦克斯韦 - 玻耳兹曼分布可用于计算气体分子的 **平均速率** (mean speed) v_{mean} :

$$v_{\text{mean}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8}{\pi} \right)^{1/2} v_{\text{rms}} \quad \text{平均速率 [KMT]} \quad (1B.9)$$

最概然速率 (most probable speed) v_{mp} 可以通过分布函数峰值对应的位置来确定, 这可以通过将 $f(v)$ 对 v 微分并令其为零来求得 (而不是 $v=0$ 和 $v=\infty$; 见问题 P1B.10):

$$v_{\text{mp}} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} v_{\text{rms}} \quad \text{最概然速率 [KMT]} \quad (1B.10)$$

图 1B.6 概括了这些结果。

平均相对速率 (mean relative speed) v_{rel} , 即一个分子接近另一个相同种类分子的平均速率, 也可以从分布函数计算:

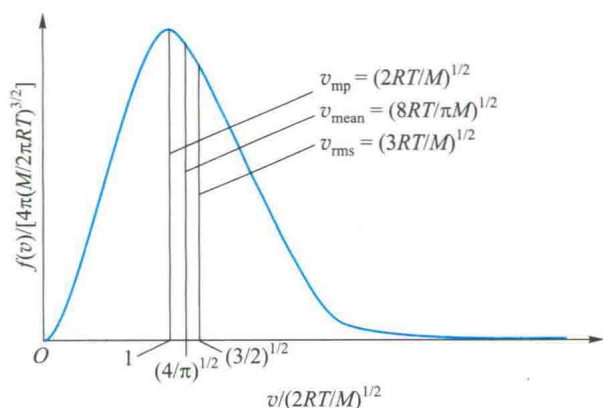


图 1B.6 在温度 T 时, 对于摩尔质量为 M 的分子, 由麦克斯韦分布导出的结论汇总。 v_{mp} 是最概然速率; v_{mean} 是平均速率; v_{rms} 是方均根速率

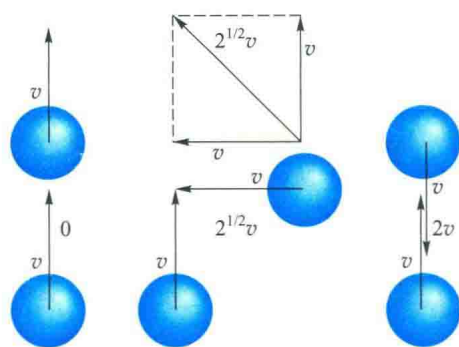


图 1B.7 论证气体中分子平均相对速率与平均速率关系的简易模型 (当分子向同一方向移动时, 平均相对速率为零; 当分子相向接近时, 它是 $2v$ 。相互接近的典型平均方向是侧向, 接近的平均速率是 $2^{1/2}v$ 。最后一种相互接近的方向是最特征的, 因此接近的平均速率可以预期约为 $2^{1/2}v$ 。该值可通过更详细的计算得到确认)

$$v_{rel} = 2^{1/2} v_{mean} \quad \text{平均相对速率 [KMT, 相同分子]} \quad (1B.11a)$$

该结果很难推导, 但图 1B.7 中的示意图应该有助于证明它是合理的。对于两个质量分别为 m_A 和 m_B 的不同分子, 其平均相对速率为

$$v_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{平均相对速率 [完美气体]} \quad (1B.11b)$$

简要说明 1B.1

如前所见 (例题 1B.1), N_2 分子在 25°C 下的平均速率为 $475 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从式 (1B.11a) 可得出它们的平均相对速率为

$$v_{rel} = 2^{1/2} \times 475 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 671 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

1B.2 碰撞

动理论模型可用于将不断移动的、相互碰撞的分子集合体, 即完美气体的定性描述发展成定量的、可验证的表达式。特别地, 它提供了一种计算分子发生碰撞的平均频率及两次碰撞之间分子移动的平均距离的方法。

(a) 碰撞频率

尽管动理论模型假设分子是质点, 只要两个分子中心之间的距离在 d 以内, 就可以计为一次“撞击”。其中, d 是碰撞直径 (collision diameter), 其大小与分子的实际直径相当 (如果分子是不可以穿越的硬球, d 即为直径)。动理论模型可用于推导碰撞频率 (collision frequency), z , 即一个分子的碰撞次数除以产生这些碰撞的时间间隔。

如何完成? 1B.3 使用动理论模型推导碰撞频率表达式

假设除一个分子外, 所有其他分子的位置固定。然后注意观察, 在时间 Δt 内, 这个可移动的分子以平均相对速率 v_{rel} 穿过气体时将会发生什么? 如此, 它可以掠过的截面积为 $\sigma = \pi d^2$ 、长度为 $v_{rel} \Delta t$ 、相应体积为 $\sigma v_{rel} \Delta t$ 的“碰撞管” (图 1B.8)。分子中心落在碰撞管内的静态分子的数目为管的体积 V 乘以分子数密度 $N = N/V$ (N 是样品中分子的总数), 即为 $N \sigma v_{rel} \Delta t$ 。碰撞频率 z 是该数除以 Δt , 因此有

$$z = \sigma v_{rel} N \quad \text{碰撞频率 [KMT]} \quad (1B.12a)$$

参数 σ 称为分子的碰撞截面 (collision cross-section)。表 1B.2 给出了一些典型值。

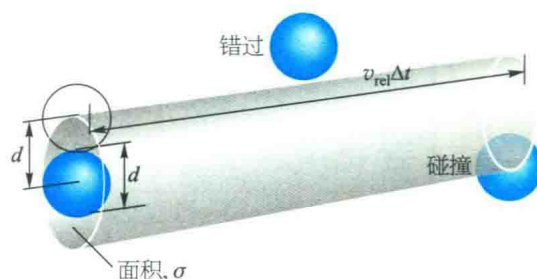


图 1B.8 气体分子动理论中碰撞频率计算的基础

表 1B.2 碰撞截面*

分子	σ/nm^2
C_6H_6	0.88
CO_2	0.52
He	0.21
N_2	0.43

* 更多的数据参见资源部分。

根据完美气体状态方程, 并考虑 $R = N_A k$, 可以写出用压力表示的分子数密度:

$$\mathcal{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{nN_A}{nRT/p} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{kT}$$

于是, 用压力代替数密度表示的碰撞频率为

$$z = \frac{\sigma v_{\text{rel}} p}{kT} \quad \text{碰撞频率 [KMT]} \quad (1\text{B.12b})$$

式 (1B.12a) 表明, 在恒定体积下, 随着温度升高, 大多数分子移动得更快, 因此碰撞频率增加。而从式 (1B.12b) 可知, 若温度恒定, 则碰撞频率与压力成正比。压力越大, 样品中分子数密度越大, 因此即使它们的平均速率相同, 其彼此相遇的概率也会增大。

简要说明 1B.2

在 1.00 atm (101 kPa) 和 25 °C 下, 对于样品中的 N_2 分子, 根据“简要说明 1B.1”, $v_{\text{rel}} = 671 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据式 (1B.12b), 并从表 1B.2 中取 $\sigma = 0.45 \text{ nm}^2$ (相当于 $0.45 \times 10^{-18} \text{ m}^2$), 则有

$$z = \frac{0.45 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \times 671 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \\ = 7.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

因此, 给定的分子每秒碰撞大约 7×10^9 次。气体分子相互遭遇的时间尺度也就清楚了。

(b) 平均自由程

平均自由程 (mean free path) λ 指的是分子在两次碰撞之间移动的平均距离。如果分子的碰

撞频率为 z , 则其在两次碰撞之间自由飞行需要的时间为 $1/z$, 因此移动距离为 $(1/z)v_{\text{rel}}$, 则平均自由程为

$$\lambda = \frac{v_{\text{rel}}}{z} \quad \text{平均自由程 [KMT]} \quad (1\text{B.13})$$

代入由式 (1B.12b) 给出的 z 的表达式, 可得

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} \quad \text{平均自由程 [完美气体]} \quad (1\text{B.14})$$

可见, 如果压力倍增, 则平均自由程缩短为原先的一半。

简要说明 1B.3

根据“简要说明 1B.1”, 25 °C 时 N_2 分子的 $v_{\text{rel}} = 671 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; 根据“简要说明 1B.2”, 当压力为 1.00 atm 时, $z = 7.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。在这些条件下, N_2 分子的平均自由程为

$$\lambda = \frac{671 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{7.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ m}$$

或 91 nm, 约等于 10^3 个分子直径。

尽管在式 (1B.14) 中出现了温度, 但在恒定体积的样品中, 压力与 T 成正比, 所以当温度升高时, T/p 保持不变。因此, 如果体积恒定, 则平均自由程与气体样品的温度无关。在固定体积的容器中, 两次碰撞之间的距离是由给定体积中所含的分子数决定的, 而与它们的移动速率无关。

总之, 1 atm 和 25 °C 下的典型气体 (N_2 或 O_2) 可以被认为是以约 $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 平均速率运动的分子的集合体。每个分子在约 1 ns 内就会发生一次碰撞, 在两次碰撞之间, 它移动了大约 10^3 个分子直径的距离。

概念清单

- ☐ 1. 气体分子动理论模型仅考虑来自分子动能的能量贡献。
- ☐ 2. 该模型的重要结论包括压力和方均根速率的表达式。
- ☐ 3. 麦克斯韦-玻耳兹曼速率分布给出了在指定速

率范围内的分子分数。

- ☐ 4. 碰撞频率等于一定时间间隔内分子碰撞的平均次数除以该时间间隔的时长。
- ☐ 5. 平均自由程是分子在两次碰撞之间移动的平均距离。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
由动理论模型得到的完美气体的压力	$pV = \frac{1}{3}nMv_{\text{rms}}^2$		1B.2
麦克斯韦 - 玻耳兹曼速率分布	$f(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}v^2e^{-Mv^2/2RT}$		1B.4
方均根速率	$v_{\text{rms}} = (3RT/M)^{1/2}$		1B.8
平均速率	$v_{\text{mean}} = (8RT/\pi M)^{1/2}$	完美气体的动理论模型	1B.9
最概然速率	$v_{\text{mp}} = (2RT/M)^{1/2}$		1B.10
平均相对速率	$v_{\text{rel}} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$		1B.11b
碰撞频率	$z = \sigma v_{\text{rel}} p / kT, \sigma = \pi d^2$		1B.12b
平均自由程	$\lambda = v_{\text{rel}} / z$		1B.13

实际气体

► 为何需要学习这部分内容？

实际气体（即所谓的“真实气体”）的特性与完美气体不同。此外，研究其与完美气体行为间的偏离，可以深入了解分子间相互作用的本质。

► 核心思想是什么？

气体分子间的吸引力和排斥力可以解释对气体等温线的修正，并说明其临界其行为。

► 需要哪些预备知识？

本专题建立在专题 1A 中对完美气体讨论的基础之上，并加以扩展。用到的主要数学技术是使用微分来识别曲线的拐点（“化学家工具包 5”）。

除了 $p \rightarrow 0$ 的极限外，真实气体并不严格遵守完美气体定律。在高压和低温下，这种偏离更大，尤其当气体处在凝结成液体的状态时。

1C.1 与完美气体行为的偏离

实际气体与完美气体定律的偏离是因为分子间的相互作用。需要注意的是，分子间的排斥力有助于膨胀，吸引力则有助于压缩。

只有当分子几乎接触时，排斥力才显著：排斥力是短程相互作用，甚至短到分子直径大小的尺度上（图 1C.1）。因为排斥力是短程相互作用，所以只有当分子间的平均距离很小时才可期望排斥力有重要贡献。高压时就是这种情况，此时众多分子在一个狭小的空间内。另一方面，分子间的吸引力具有相对长的作用范围，并且在几个分子直径内有效；当分子相当接近但没有接触（图 1C.1 中适中距离处）时，吸引力是重要的。当分子相距很远时，吸引力无效（图 1C.1 的右侧）。当温度非常低以至于分子以相当慢的平均速率运动，分子很容易被其他分子所捕获时，分子间相互作用力也很重要。

实验测得的等温线的形状描述了这些相互作

用的特性（图 1C.2）。较低压力下，样品占据的体积较大，分子在大部分时间内相距很远，以至于分子间相互作用力不显著，此时气体特性几乎与完美气体相同。中等压力下，分子间的平均距离仅为几个分子直径，相对于排斥力，吸引力起主导作用，这有助于将分子吸引到一起。因此，可以预期气体比完美气体更具有可压缩性。较高压力下，分子间的平均距离很小，排斥力占主导地位，这有助于驱动分子进一步分开，因而可以预期，相对于完美气体，气体的可压缩性变小。

考察等温下将初始态处于如图 1C.2（b）中 A 点处的气体样品通过推入活塞压缩（体积减小）时，将会发生何种现象。在 A 点附近，气体压力升高，近似地与波义耳定律相符；而当体积减小到 B

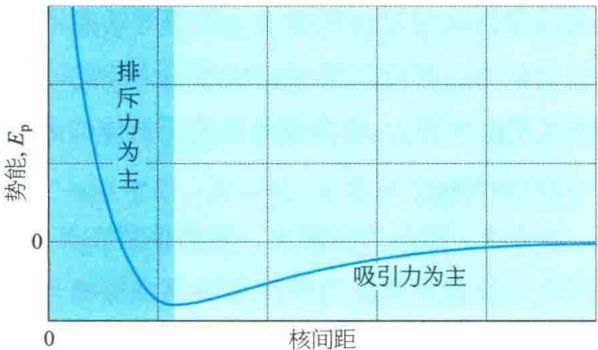


图 1C.1 两个分子的势能与核间距的关系 [高的正势能（核间距非常小时）表明，在这些距离处它们之间有很强的排斥力。而在适中距离处，以吸引力为主。间距很大（右侧很远处）时，势能为零，分子间没有相互作用]

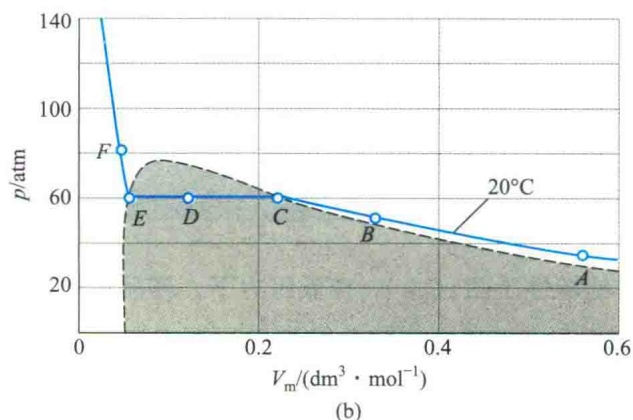
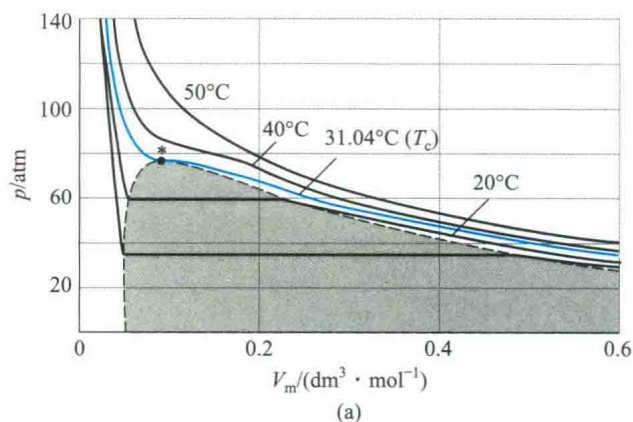


图 1C.2 (a) 几种温度下二氧化碳的实测等温线。“临界等温线”，即临界温度下的等温线，为 31.04°C (蓝色)。临界点标有“*”。(b) 如正文中所述，气体只能在临界温度和低于临界温度时沿一水平线（如 CDE）压缩而冷凝。黑色虚线由低于临界温度的所有等温线上类似 C 和 E 的点组成

点时，开始出现严重偏离波义耳定律的现象。

在 C 点处（对于二氧化碳，对应压力约为 60 atm），所有与完美气体行为相似的特性都消失殆尽，突然出现虽然压入活塞但压力却没有进一步上升的现象：该阶段由水平线 CDE 表示。检查容器内物质后发现，刚好在 C 点的左侧出现液体，而且有明显界面将两个相分开。随着体积从 C 点减小到 D 点再到 E 点，液体量增加。由于气体可以通过凝结来应对体积减小，因而对活塞不会有额外的阻力。对应于实线 CDE 的压力（此时液体和蒸气平衡共存），称为实验温度下液体的蒸气压（vapour pressure）。

在 E 点，样品完全液化，活塞停留在其表面。任何进一步减小体积的操作都需要施加相当大的压力，如 E 点左侧急剧上升的曲线所示。即使从 E 点到 F 点的体积小幅减小，也需要大幅增加压力。

(a) 压缩因子

作为理解这些实验现象的第一步，有效的方法是引入压缩因子（compression factor） Z 。压缩因子 Z 是气体的实测摩尔体积 $V_m = V/n$ 与相同压力和温度时完美气体的摩尔体积 V_m° 的比值：

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \quad \text{压缩因子 [定义]} \quad (1C.1)$$

由于完美气体的摩尔体积等于 RT/p ，一个等价的表达式为 $Z = pV_m/RT$ ，可写为

$$pV_m = RTZ \quad (1C.2)$$

因为在所有条件下，完美气体的 $Z = 1$ ，所以 Z 与 1 的偏差为实际气体与完美气体偏离的一种量度。

部分气体 Z 的实验值绘于图 1C.3 中。在很低的压力下，所有气体的 $Z \approx 1$ ，而且均趋于完美气体。在较高压力下，所有气体的 $Z > 1$ ，表明其摩尔体积大于完美气体的摩尔体积，此时排斥力占主导地位。在中等压力下，大多数气体的 $Z < 1$ ，表明相对于完美气体，吸引力使摩尔体积减小。

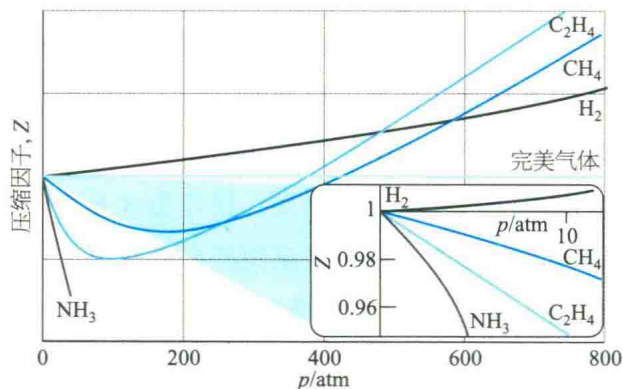


图 1C.3 0°C 时几种气体的压缩因子 Z 随压力的变化（在所有压力下，完美气体的 $Z = 1$ 。请注意，尽管当 $p \rightarrow 0$ 时所有曲线均趋于 1，但它们的斜率是不同的）

简要说明 1C.1

在 500 K 和 100 bar 下，完美气体的摩尔体积是 $V_m^\circ = 0.416 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在相同条件下，二氧化碳的摩尔体积为 $V_m = 0.366 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。于是，在 500 K 时，有

$$Z = \frac{0.366 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{0.416 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.880$$

$Z < 1$ 的结果表明，在这些条件下吸引力大于排斥力，占主导地位。

(b) 维里系数

在较大的摩尔体积和高温下, 实际气体的等温线与完美气体的等温线差异不是很大。这种小差异表明: 实际上, 完美气体定律 $pV_m = RT$ 是下述表达式中的第一项:

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \cdots) \quad (1C.3a)$$

该表达式是物理化学中常用方法的一个例子。在该方法中, 一个已知较好的一级近似的简单定律 (这里是 $pV_m = RT$) 被处理为以一变量 (这里是 p) 幂次表示的一个级数中的第一项。对于许多应用来说, 一个更方便的展开式为

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots \right) \quad \text{维里状态方程} \quad (1C.3b)$$

上面两个表达式是维里状态方程 (viral equation of state)¹ 的两个版本。将该表达式与式 (1C.2) 比较, 可以发现式 (1C.3b) 括号中的项就是压缩因子 Z 。

系数 $B, C, \cdots$ 与温度有关, 分别是第二, 第三……维里系数 (virial coefficient) (表 1C.1); 第一维里系数是 1。考虑到在典型摩尔体积时, $C/V_m^2 \ll B/V_m$, 因此第三维里系数 C 通常不如第二维里系数 B 重要。气体维里系数的值可通过测量其压缩因子来确定。

表 1C.1 第二维里系数 B^* 单位: $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

	温度	
	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
CO ₂	-149.7	-12.4
N ₂	-10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6

* 更多的数据参见资源部分。

简要说明 1C.2

为了使用方程 (1C.3b) (保留到 B 项) 来计算 100 K 时体积为 0.225 dm^3 的容器中 $0.104 \text{ mol O}_2(\text{g})$ 的压力, 先计算摩尔体积:

$$V_m = \frac{V}{n_{\text{O}_2}} = \frac{0.225 \text{ dm}^3}{0.104 \text{ mol}} = 2.16 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 2.16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

然后, 由资源部分的表 1C.1 中查到 B 值, 有

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} \right) \\ &= \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 100 \text{ K}}{2.16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \left(1 - \frac{1.975 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{2.16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \\ &= 3.50 \times 10^5 \text{ Pa} = 350 \text{ kPa} \end{aligned}$$

其中 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由完美气体状态方程计算得到的压力为 385 kPa, 比使用维里状态方程计算的值高 10%, 差异显著, 原因是在给定条件下 $B/V_m \approx 0.1$, 相对于 1 而言此项不可忽略。

重要的一点是, 尽管当 $p \rightarrow 0$ 时, 真实气体的状态方程可能与完美气体定律一致, 但在该极限时, 并非所有的性质都必然与完美气体的性质一致。例如, 考虑 dZ/dp 值, 作图所得压缩因子对压力曲线的斜率 (参见“化学家工具包 5”)。对于完美气体, 有 $dZ/dp = 0$ (因为在所有压力下 $Z = 1$), 但对于服从方程 (1C.3a) 的真实气体, 则有

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \cdots \rightarrow B' \quad \text{当 } p \rightarrow 0 \text{ 时} \quad (1C.4a)$$

由于 B' 不一定为零, 因此 Z 相对于 p 的斜率不一定接近 0 (完美气体值), 如图 1C.4 所示。通过类似的论证 (这类偏导数的计算参见“化学家工具包 5”), 有

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \rightarrow B \quad \text{当 } V_m \rightarrow \infty \text{ 时} \quad (1C.4b)$$

由于维里系数与温度有关, 因此可能在某一温度时 $Z \rightarrow 1$, 此时在低压或较大摩尔体积时斜率为零 (如图 1C.4 所示), 该温度称为波义耳温度 (Boyle temperature) T_B 。在 T_B 下, 当 $p \rightarrow 0$ 时, 实际气体的性质与完美气体的性质一致。由式 (1C.4a), 如果 $B' = 0$, 则当 $p = 0$ 时, Z 具有零斜率。因此, 在波义耳温度时, $B' = 0$ 。于是, 从式 (1C.4a) 可知, 相对于其他温度, 在波义耳温度时 $pV_m \approx RT_B$ 将覆盖更宽的压力范围, 这是因为维里状态方程中在 1 后的第一项 (即 $B'p$) 为零, 而 $C'p^2$ 和更高项则可忽略不计。对于氮, $T_B = 22.64 \text{ K}$; 对于空气, $T_B = 346.8 \text{ K}$; 表 1C.2 列出了更多的数据。

1 该名字来自拉丁语, “力”的意思。系数有时表示为 $B_2, B_3, \cdots$ 。

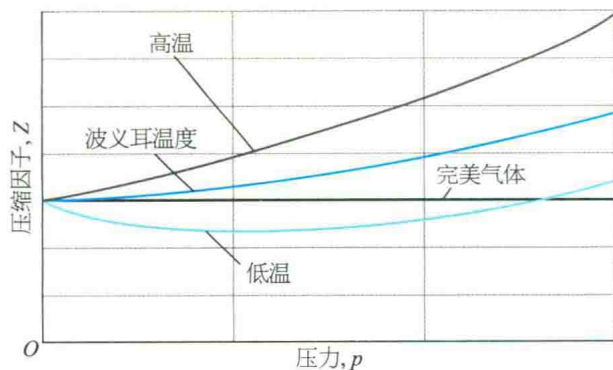


图1C.4 低压下压缩因子 Z 接近1, 但斜率不同。完美气体斜率为零, 而实际气体的斜率可正可负, 且随温度变化而变化。在波义耳温度下, $p=0$ 时斜率为零, 此时相比其他温度, 气体可以在更宽泛的条件下与完美气体性质相似

(c) 临界常数

有一个温度, 叫作**临界温度** (critical temperature) T_c , 它把物质的两个行为区域分开, 在物质状态理论中具有特殊的作用。如前所述, 稍低于 T_c 的等温线的行为是: 在一定的压力下, 气体凝结成液体, 并且气体和液体之间存在可见的界面。然而, 如果在 T_c 时压缩, 则不会出现分隔两相的界面, 并且等温线水平部分两端的体积合并成一点, 即气体的**临界点** (critical point)。临界点的压力和摩尔体积称为物质的**临界压力**

化学家工具包5

微分

微分聚焦于函数的斜率, 如变量随时间的变化率。函数 $f(x)$ 的**导数** (derivative) df/dx 的正式定义是

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\delta x) - f(x)}{\delta x}$$

一阶导数
[定义]

如示意图1所示, 导数可以理解为给定 x 处 $f(x)$ 曲线的正切斜率。正的一阶导数表示函数随 x 的增加而增加, 负的一阶导数则相反。有时将一阶导数表示为 $f'(x)$ 更方便。函数的**二阶导数** (second derivative) d^2f/dx^2 是一阶导数 (此处表示为 f') 的导数:

$$\frac{d^2f}{dx^2} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f'(x+\delta x) - f'(x)}{\delta x}$$

二阶导数
[定义]

二阶导数有时候更方便地表示为 f'' 。如示意图2所示, 函数的二阶导数可以理解为函数曲率的锐度。正的二阶导数表示该函数是U形的, 而负的二阶导数表示它是∩形的。二阶导数在**拐点** (point of inflection) 处为零, 而在拐点处一阶导数将改变正负号。

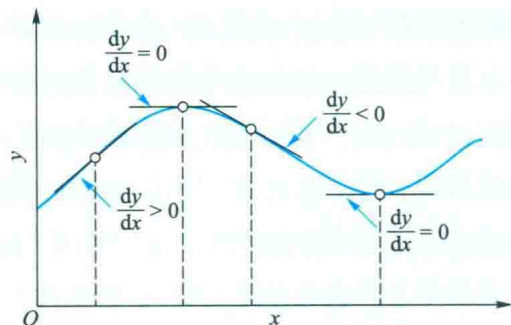


示意图1

一些常见函数的导数如下:

$$\frac{d}{dx} x^n = nx^{n-1}$$

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = ae^{ax}$$

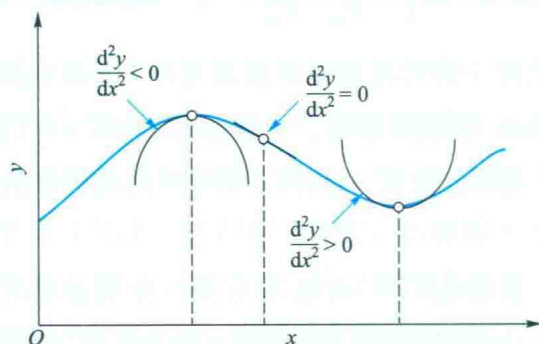


示意图2

$$\frac{d}{dx} \sin ax = a \cos ax \quad \frac{d}{dx} \cos ax = -a \sin ax$$

$$\frac{d}{dx} \ln ax = \frac{1}{x}$$

根据导数的定义, 可以使用以下规则对组合函数求导:

$$\frac{d}{dx} (u+v) = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx}$$

$$\frac{d}{dx} uv = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$$

$$\frac{d}{dx} \frac{u}{v} = \frac{1}{v} \frac{du}{dx} - \frac{u}{v^2} \frac{dv}{dx}$$

有时, 对 x 的一个函数微分比对 x 直接微分更为方便。例如, 假设

$$f(x) = a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2}$$

其中 a 、 b 和 c 是常数, 需要求 $df/d(1/x)$, 而不是 df/dx 。首先, 令 $y = 1/x$, 然后 $f(y) = a + by + cy^2$, 于是有

$$\frac{df}{dy} = b + 2cy$$

因为 $y = 1/x$, 则

$$\frac{df}{d(1/x)} = b + \frac{2c}{x}$$

(critical pressure) p_c 和 临界摩尔体积 (critical molar volume) V_c 。总体来说, p_c 、 V_c 和 T_c 是物质的 **临界常数** (critical constant) (表 1C.2)。

表 1C.2 气体临界常数*

气体	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO ₂	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O ₂	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

* 更多的数据参见资源部分。

在 T_c 及其以上温度时, 样品为占据整个容器的单相。根据定义, 这样的相为气体。因此, 高于临界温度时, 物质的液相不可能形成。当 $T > T_c$ 时, 充满整个容器的单相可能比通常认为的气体稠密得多, 因此更倾向于称其为 **超临界流体** (supercritical fluid)。

简要说明 1C.3

氧的临界温度为 155 K, 这表示如果其温度大于 155 K, 单靠压缩是不可能产生液氧的。要想使氧液化, 首先必须将温度降低到 155 K 以下, 然后将气体等温压缩。

1C.2 范德华方程

很显然, 只有代入系数的特定值, 才可以从维里状态方程得出结果。提供一种针对所有气体应用范围更广 (即便不够精确) 的近似的状态方程, 通常是有用的。

(a) 方程形式

范德华 (van der Waals) 在 1873 年提出的方程式是一个很好的例子, 即可以通过科学地思考一个数学上复杂但物理上简单的问题而得到一个表达式, 也就是说, 它是一个“模型建立”的好例子。

如何完成? 1C.1 推导范德华方程

考虑分子间的相互排斥作用, 假设这种作用使分子成为小而不可穿透的球体, 则分子不是在体积 V 中运动, 而是被限制在较小的体积 ($V - nb$) 中, 其中 nb 大约是分子自身所占据的总体积。由此可知, 当排斥力占主导时, 完美气体定律 $p = nRT/V$ 应该被下式代替:

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

要计算这部分排除的体积, 需注意到半径为 r 的两个硬球分子 (分子体积 $V_{\text{分子}} = \frac{4}{3}\pi r^3$) 能够接近的最近距离是 $2r$, 所以排除的体积是 $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$ 或 $8V_{\text{分子}}$ 。每个分子被排除的体积是该体积的一半, 即 $4V_{\text{分子}}$, 因此 $b \approx 4V_{\text{分子}}N_A$ 。

压力的大小与器壁碰撞的频率和每次碰撞的力有关。由于相互吸引作用, 碰撞频率和碰撞力都会减小, 吸引力的强度与相互作用的分子数, 即样品中分子的摩尔浓度 n/V 成正比。因为碰撞频率和碰撞力都由于相互吸引力而减小, 所以压力按浓度的平方成比例减小。如果压力降低值写成 $a(n/V)^2$ (其中 a 是每种气体的特征常数, 为正值), 则排斥力和吸引力组合作用的结果就是 **范德华方程** (van der Waals equation):

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{范德华方程} \quad (1C.5a)$$

式中常数 a 和 b 称为 **范德华系数** (van der Waals coefficients), a 表示分子间相互吸引作用的强度, b 表示分子间的相互排斥作用的强度。它们是每种气体的特性, 且被认为与温度无关 (表 1C.3)。虽然 a 和 b 不是精确定义的分子性质, 但它们却与反映分子间相互作用强度的物理性质相关, 如临界温度、蒸气压和汽化焓。

表 1C.3 范德华系数*

气体	$a/(\text{atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO ₂	3.610	4.29
He	0.034 1	2.38
Xe	4.137	5.16

* 更多的数据参见资源部分。

简要说明 1C.4

对于苯, $a = 18.57 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ($1.882 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$), $b = 0.119 3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1.193 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); 其正常沸点为 353 K。在 $T = 400 \text{ K}$ 和 $p = 1.0 \text{ atm}$ 下将其作为完美气体处理, 苯蒸气的摩尔体积 $V_m = RT/p = 33 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此满足完美气体行为的判据: $V_m \gg b$ 。由此得出 $a/V_m^2 \approx 0.017 \text{ atm}$, 为 1.0 atm 的 1.7%。因此, 预计苯蒸气在该温度和压力下仅略微偏离完美气体行为。

方程(1C.5a)通常用摩尔体积 $V_m = V/n$ 表示如下:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1C.5b)$$

例题 1C.1 利用范德华方程估算摩尔体积

将 CO_2 作为范德华气体处理, 估算其在 500 K 和 100 atm 下的摩尔体积。

整理思路 摩尔体积的表达式需要通过求解范德华方程, 即方程(1C.5b)得到。为了将等式重排成合适的形式, 将等式两边同时乘以 $(V_m - b)V_m^2$, 从而得到

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a$$

然后, 再除以 p , 以 V_m 的不同幂次项加和, 得

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m + \frac{ab}{p} = 0$$

虽然可以给出三次方程的根的闭合表达式, 但它们非常复杂。除非分析解是必需的, 否则通常最好用数学软件来解这些方程式。图形计算器也可用于帮助识别可接受的根。

解: 根据表 1C.3, $a = 3.592 \text{ dm}^6 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $b = 4.267 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在所述条件下, $RT/p = 0.410 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, 等式中 V_m 项的各个系数为

$$b + RT/p = 0.453 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a/p = 3.61 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$$

$$ab/p = 1.55 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^3$$

于是, 以 $x = V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 代入时, 求解的方程为

$$x^3 - 0.453x^2 + (3.61 \times 10^{-2})x - (1.55 \times 10^{-3}) = 0$$

可接受的根是 $x = 0.366$ (图 1C.5), 这意味着 $V_m = 0.366 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在这些条件下, 完美气体的摩尔体积为 $0.410 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

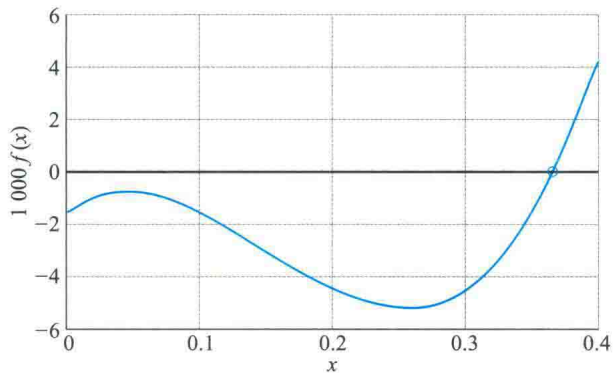


图 1C.5 例题 1C.1 中 V 的三次方程的图解

自测题 1C.1 假设氩是范德华气体, 计算其在 100 °C 和 100 atm 时的摩尔体积。

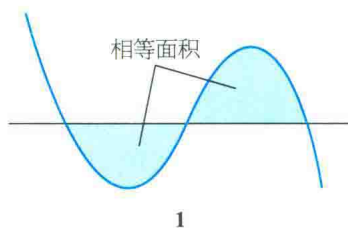
°C 100 · atm 100 : 计算

(b) 方程特性

范德华方程在多大程度上预测了真实气体的行为呢? 期望用单一而简单的表达式作为所有物质真实的状态方程式就太过乐观了。事实上, 对气体的精确描述必须求助于维里状态方程, 使用不同温度下系数的列表值, 并以数字方式分析系统。然而, 范德华方程的优点在于它是分析式 (即形象性的表达式), 并且可以得出关于实际气体的一些一般性结论。当范德华方程不成功时, 必须使用另一种状态方程 (表 1C.4 中列出部分状态方程), 还有必要发现其他方程, 或者使用维里状态方程。

将方程预测的等温线与图 1C.2 中的实测等温线相比较, 可以判断方程的可靠性。一些计算的等温线显示在图 1C.6 和图 1C.7 中。除了低于临界温度时的振荡外, 它们确实非常类似于实验等温线。这些振荡, 即 **范德华环 (van der Waals loops)**, 是不现实的, 因为它们表明在某些条件下, 压力的增加会导致体积增加。因此, 它们被水平线代替, 而在水平线的上方和下方环内的面积相等: 此过程称为 **麦克斯韦构造 (Maxwell construction)** (1)。

将计算的曲线拟合到实验曲线, 可以得到如表 1C.3 中所列的范德华系数。



范德华方程的主要特征总结如下:

1. 在高温和大的摩尔体积下, 可得到完美气体等温线。

高温时, RT 可能很大, 以至于方程 (1C.5b) 中的第一项远超过第二项。此外, 如果摩尔体积较大, 也即 $V_m \gg b$, 则分母 $V_m - b \approx V_m$ 。在这些条件下, 方程可简化成 $p = RT/V_m$, 即完美气体状

1 此数据与表 1C.3 中数据不一致, 因本书为翻译版本, 故保留原书数据, 请读者注意。

表 1C.4 部分状态方程

方程		对比形式*	临界常数		
			p_c	V_c	T_c
完美气体	$p = \frac{nRT}{V}$				
范德华	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r-1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{TV^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r-1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{nRTe^{-na/RTV}}{V-nb}$	$p_r = \frac{T_r e^{2(1-1/T_r V_r)}}{2V_r-1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
维里	$p = \frac{nRT}{V} \left\{ 1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \dots \right\}$				

* 对比变量定义为 $X_r = X/X_c$ ，其中 $X = p, V_m$ 和 T 。状态方程有时用摩尔体积 $V_m = V/n$ 表示。

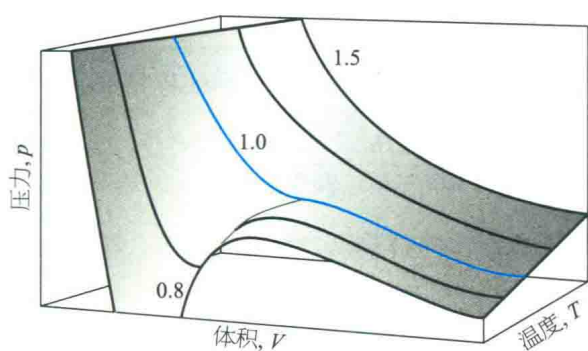


图 1C.6 范德华方程允许的、可能的状态面（在状态面上绘制的曲线是等温线，标记有 T/T_c 的值，对应于图 1C.7 中的等温线）

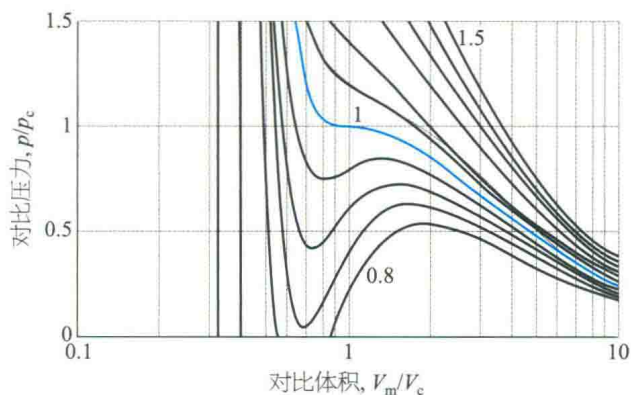


图 1C.7 几个 T/T_c 值时的范德华等温线（范德华环通常由水平直线代替。临界等温线是 $T/T_c = 1$ 时的等温线，以蓝色显示）

态方程。

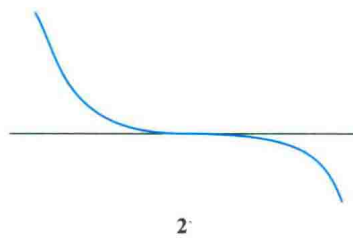
2. 当吸引力和排斥力影响达到平衡时，液体和气体共存。

当方程 (1C.5b) 中的两项大小相近时，出现范德华环。第一项源自分子的动能及其排斥作用；第二项代表吸引力的影响。

3. 临界常数与范德华系数有关。

对于 $T < T_c$ ，计算得到的等温线出现振荡，并且

每条等温线都经过最小值，再经过最大值。当 $T \rightarrow T_c$ 时，两个极值逐渐靠近，并且在 $T = T_c$ 时重合；在临界点，曲线具有平坦的拐点 (2)。从曲线的特征来看，当一阶导数和二阶导数均为零时，会出现这种类型的拐点。



因此，可以通过计算这些导数，并在临界点将它们设置为零，来计算临界常数：

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m-b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m-b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

这两个方程的解 [根据方程 (1C.5b) 从 V_c 和 T_c 计算 p_c ；见问题 P1C.12] 是

$$V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (1C.6)$$

这些关系式提供了由临界常数值测定 a 和 b 的另一种途径。注意到临界压缩因子 (critical compression factor) Z_c 可以由下式来预测：

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (1C.7)$$

该式对所有临界点附近符合范德华方程的气体适用，借此可以对所测得的常数 (a 和 b) 进行验证。表 1C.2 显示，尽管 $Z_c < 3/8 = 0.375$ ，但它们大致恒定 (在 0.3)，并且差异相当小。

(c) 对比状态原理

科学上，用于比较不同物体性质的一种重要的通用技术是，选择同类的相关基本性质，并以此为基础设置一个相对标度。临界常数是气体的特征性质，因此可以用它们作为标尺来建立相对量，同时将实际变量除以相应的临界常数而引入气体的量纲为1的**对比变量**（reduced variables）：

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

对比变量
[定义]

(1C.8)

如果给定了气体的对比压力，则该气体的实际压力可以由 $p = p_r p_c$ 计算；类似地，对于体积和温度也一样。首次尝试这种方法的范德华希望，在相同的对比温度 T_r 和对比体积 V_r 下，气体具有相同的对比压力 p_r 。事实上，该愿望很大程度上得以满足，参见图1C.8。该图示出了在不同对比温度下多种不同气体的压缩因子与对比压力的关系。将该图与用类似数据而不使用对比变量作图得到的图1C.3进行比较，会发现该方法的有效性是显而易见的。

在相同的对比体积和对比温度下，不同的真实气体具有相同的对比压力。这一现象称为**对比状态原理**（principle of corresponding states）。该原理只是近似的，最适用于由球形分子组成的气体；当分子为非球形或极性时，该原理不适用，有时还相当糟糕。

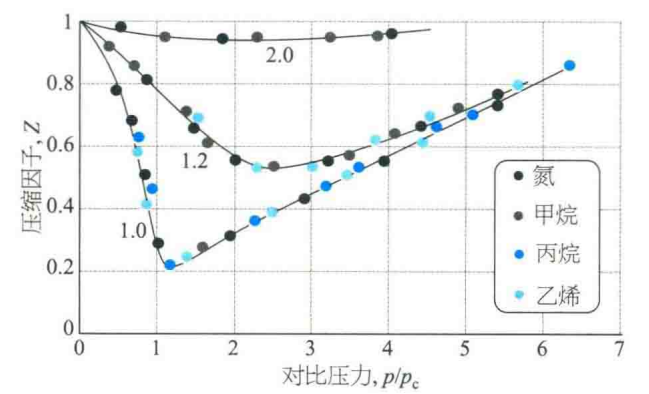


图1C.8 图1C.3中所示四种气体的压缩因子与对比变量的关系图（曲线上标志的数字是对比温度 $T_r = T/T_c$ 。利用对比变量可以将不同气体的数据整合到单一曲线上）

简要说明 1C.5

氩和二氧化碳的临界常数见表1C.2。假设氩处于23 atm和200 K，则其对比压力和对比温度为

$$p_r = \frac{23 \text{ atm}}{48.0 \text{ atm}} = 0.48 \quad T_r = \frac{200 \text{ K}}{150.7 \text{ K}} = 1.33$$

为了使二氧化碳处于相同的对比状态，则其压力和温度必须是

$$p = 0.48 \times 72.9 \text{ atm} = 35 \text{ atm} \quad T = 1.33 \times 304.2 \text{ K} = 405 \text{ K}$$

范德华方程为该原理提供了一些说明。当方程（1C.5b）以对比变量表示时，变为

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

根据方程（1C.6），用 a 和 b 表示临界常数：

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r/27b}{3bV_r - b} - \frac{a}{9b^2V_r^2}$$

再将上式两边同时乘以 $27b^2/a$ 并重排，得

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \tag{1C.9}$$

此方程与原始方程形式相同，但是对于不同气体具有不同数值的系数 a 和 b 消失了。因此，如果等温线是用对比变量绘制的（图1C.7就是如此绘制的，但是对此没有引起足够的注意），那么无论何种气体都可以获得相同的曲线。这正是对比状态原理的内容所在，故范德华方程与它是兼容的。

在以上这种明显的成功中寻找更多意义是错误的，因为其他的状态方程也适应这一原理。事实上，任何具有两个参数（扮演 a 和 b 的角色）的状态方程（如表1C.4中的那些）都可以被简化为对比形式。真实气体近似遵循该原理的现象相当于说，相互吸引作用和相互排斥作用的影响可以各自近似用单个参数来表示。因此，该原理的重要性不在于其理论解释，而在于其提供了一种可将一系列气体的性质统一到一幅图上的方法（即图1C.8，而不是图1C.3）。

概念清单

- ☐ 1. 通过引入**压缩因子**来归纳与完美气体行为的偏离程度。
- ☐ 2. **维里状态方程**是完美气体状态方程的经验拓展式，它总结了实际气体在一系列条件下的行为。
- ☐ 3. 实际气体的等温线引入了**临界行为**的概念。
- ☐ 4. 仅当气体温度等于或低于其**临界温度**时，气体才能通过压缩液化。
- ☐ 5. **范德华方程**是一个用两个参数表示的、实际气体状态的模型方程，其中一个系数（*a*）代表分子的吸引，另一个系数（*b*）表示分子的排斥。
- ☐ 6. 范德华方程抓住了真实气体行为的一般特征，包括其临界行为。
- ☐ 7. 通过用**对比变量**来表示状态方程，实际气体的性质可被协调统一。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
压缩因子	$Z = V_m/V_m^\circ$	定义	1C.1
维里状态方程	$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \cdots)$	<i>B</i> 、 <i>C</i> 与温度有关	1C.3b
范德华方程	$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$	<i>a</i> 吸引力参数， <i>b</i> 排斥力参数	1C.5a
对比变量	$X_r = X/X_c$	$X = p$ 、 V_m 或 T	1C.8

主题 1 气体性质——讨论题、练习题、问题及综合题

专题 1A 完美气体

讨论题

D1A.1 完美气体状态方程是如何通过结合波义耳定律、查尔斯定律和阿伏加德罗原理而得到的？

D1A.2 何谓“分压”？为什么说道尔顿定律是一个极限定律？

练习题

E1A.1(a) 换算：(i) 以托 (Torr) 为单位表示 108 kPa；
(ii) 以大气压 (atm) 为单位表示 0.975 bar。

E1A.1(b) 换算：(i) 以大气压 (atm) 为单位表示 22.5 kPa；
(ii) 以帕斯卡 (Pa) 为单位表示 770 Torr。

E1A.2(a) 如果体积为 1.0 dm³ 的容器中的 131 g 氙气表现为完美气体，则在 25 °C 时压力可以是 20 atm 吗？如果不是，压力是多少？

E1A.2(b) 如果体积为 1.5 dm³ 的容器中的 25 g 氙气表现为完美气体，则在 30 °C 时压力可以是 2.0 bar 吗？如果不是，压力是多少？

E1A.3(a) 完美气体经等温压缩，体积减小了 2.20 dm³。气体的最终压力和体积分别为 5.04 bar 和 4.65 dm³。以 (i) bar 和 (ii) atm 为单位，计算气体的原始压力。

E1A.3(b) 完美气体经等温压缩，体积减小了 1.80 dm³。气体的最终压力和体积分别为 1.97 bar 和 2.14 dm³。以 (i) bar 和 (ii) Torr 为单位，计算气体的原始压力。

E1A.4(a) 汽车轮胎在冬天温度为 -5 °C 时，充气到 24 lb · in⁻² (1.00 atm = 14.7 lb · in⁻²) 的压力。假设没有发生泄漏并且体积恒定，则在接下来的夏天，若温度为 35 °C，压力是多少？在实践中应该考虑哪些复杂问题？

E1A.4(b) 当温度为 23 °C 时，氢气样品的压力为 125 kPa。当温度为 11 °C 时，其压力是多少？

E1A.5(a) 255 mg 氖气在 122 K 时所占体积为 3.00 dm³。根据完美气体定律，计算该气体的压力。

E1A.5(b) 某房主每年使用 4.00 × 10³ m³ 的天然气来加热房屋。假设天然气全部是甲烷 (CH₄)，并且甲烷在本题中可视为完美气体，其压力为 1.00 atm，温度为 20 °C，则所用天然气的质量是多少？

E1A.6(a) 在 500 °C 和 93.2 kPa 下，硫蒸气的质量密度为 3.710 kg · m⁻³。写出该条件下硫的分子式。

E1A.6(b) 在 100 °C 和 16.0 kPa 下，磷蒸气的质量密度为 0.638 8 kg · m⁻³。写出该条件下磷的分子式。

E1A.7(a) 计算一个容积为 400 m³ 的房间内所含 27 °C 的空

气 (相对湿度为 60%) 中水蒸气的质量。提示：相对湿度是水蒸气的分压，以相同温度下水蒸气的蒸气压 (本题中为 35.6 mbar) 的百分比表示。

E1A.7(b) 计算一个容积为 250 m³ 的房间内所含 23 °C 的空气 (相对湿度为 53%) 中水蒸气的质量 (此时水的蒸气压为 28.1 mbar)。

E1A.8(a) 已知在 0.987 bar 和 27 °C 下，空气的质量密度为 1.146 kg · m⁻³，计算氮气和氧气的摩尔分数和分压，假设 (i) 空气仅由这两种气体组成，(ii) 空气中还含有 1.0% (摩尔百分数) 的 Ar。

E1A.8(b) 某气体混合物由 320 mg 甲烷、175 mg 氙气和 225 mg 氖气组成。已知 300 K 时氖气的分压为 8.87 kPa，计算混合物的 (i) 体积和 (ii) 总压。

E1A.9(a) 在 330 K 和 20 kPa 下，某气态化合物的质量密度为 1.23 kg · m⁻³，则该化合物的摩尔质量是多少？

E1A.9(b) 在测量气体摩尔质量的实验中，将 250 cm³ 气体注入玻璃容器中，在 298 K 时压力为 152 Torr，在校正浮力效应后，气体的质量为 33.5 mg，则该气体的摩尔质量是多少？

E1A.10(a) 空气在 -85 °C、0 °C 和 100 °C 时的质量密度分别为 1.877 g · dm⁻³、1.294 g · dm⁻³ 和 0.946 g · dm⁻³。根据这些数据，并假设空气符合查尔斯定律，确定温度的绝对零值，以摄氏度为单位。

E1A.10(b) 某种气体样品在 0 °C 和 1.000 atm 下的体积为 20.00 dm³。在恒定 p 下，实验测得其体积与摄氏温度 θ 是一条斜率为 0.074 1 dm³ · °C⁻¹ 的直线。仅从这些数据 (不使用完美气体定律) 确定温度的绝对零值，以摄氏度为单位。

E1A.11(a) 273.15 K 下，某体积为 22.4 dm³ 的容器含有 2.0 mol H₂(g) 和 1.0 mol N₂(g)。计算 (i) 各组分的摩尔分数，(ii) 它们的分压，(iii) 它们的总压。

E1A.11(b) 一体积为 22.4 dm³ 的容器含有 273.15 K 下的 1.5 mol H₂(g) 和 2.5 mol N₂(g)。计算 (i) 各组分的摩尔分数，(ii) 它们的分压，(iii) 它们的总压。

问题

P1A.1 压力计由一个装有液体的 U 形管组成，一侧连接到设备，另一侧通向大气。设备内部的压力 $p = p_{\text{ex}} + \rho gh$ ，其中 p_{ex} 为外压， ρ 为管内液体的质量密度， $g = 9.806 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 为自由落体的加速度， h 为在管两侧液体的高度差 (ρgh 是由液柱引起的静压力)。(a) 假设压力计中的液体是汞，外部压力是 760 Torr，并且开口侧比连接到设备的一侧高 10.0 cm，则设备中的压力

是多少？25 °C 时汞的质量密度为 13.55 g · cm⁻³。(b) 为了确定摩尔气体常数 R 的准确值，一学生将一充有 0.251 32 g 氦气、体积为 20.000 dm³ 的容器加热至 500 °C，并用注入 25 °C 水的压力计测得压力为 206.402 cm。根据这些数据，计算 R 值。25 °C 时水的质量密度为 0.997 07 g · cm⁻³。

P1A.2 最近与海王星居民的交流表明他们使用类似摄氏温标

的温标,但是是基于其最常见物质氢的熔点(0 °N)和沸点(100 °N)。进一步的交流表明,海王星人了解完美气体行为,他们发现压力为零极限值时, pV 值在0 °N时为 $28 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm}$,在100 °N时为 $40 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm}$ 。则当温度为绝对零时,用他们的温标所表示的值是多少?

P1A.3 以下数据源于273.15 K的氧气。由这些数据计算摩尔气体常数 R 的最佳值。

p/atm	0.750 000	0.500 000	0.250 000
$V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	29.864 9	44.809 0	89.638 4

P1A.4 查尔斯定律有时以 $V = V_0(1 + \alpha\theta)$ 的形式表示,其中 θ 是摄氏温度, α 是常数, V_0 是0 °C时样品的体积。在0 °C时,已知氮的以下值:

p/Torr	749.7	599.6	333.1	98.6
$10^3\alpha/^\circ\text{C}^{-1}$	3.671 7	3.669 7	3.666 5	3.664 3

根据以上数据,估计摄氏温标在温度绝对零时的值。

P1A.5 推导摩尔质量为 M 的完美气体的压力与质量密度 ρ 之间的关系。根据如下25 °C时甲氧基甲烷(二甲醚)的数据,通过作图,证实气体在低压下将趋于完美气体的行为,并计算气体的摩尔质量。

p/kPa	12.223	25.20	36.97	60.37	85.23	101.3
$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.225	0.456	0.664	1.062	1.468	1.734

P1A.6 在某气体微量天平中,测量新合成的氟碳化合物的摩尔质量。该装置由一端安装玻璃泡的悬梁构成,并整体密封在一个封闭的容器中,梁枢可以转动。增加容器中气体的压力可以提升玻璃泡的浮力,并使悬梁转动而达到平衡点。在某一实验中,当氟碳化合物压力为327.10 Torr时达到平衡点;对于相同的枢轴设置,当在423.22 Torr下引入 CHF_3 ($M = 70.014 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)时达到平衡。用不同设置的枢轴重复实验需要293.22 Torr的氟碳化合物压力和427.22 Torr的 CHF_3 压力。氟碳化合物的摩尔质量是多少?并写出可能的分子式。

P1A.7 一个具有固定体积的完美气体温度计显示,在水的三相点温度(273.16 K)下压力为6.69 kPa。(a)该温度下温度变化1.00 K时压力变化是多少?(b)温度为100.00 °C时压力是多少?(c)在后一个温度时温度再变化1.00 K,则压力变化又是多少?

P1A.8 某体积为 22.4 dm^3 的容器最初含有温度为273.15 K的2.0 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和1.0 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 。假设所有的 H_2 与足够的 N_2 反应生成 NH_3 ,计算最终混合物中气体的分压和总压。

P1A.9 大气污染是一个备受关注的问题。然而,并非所有污染都来自工业。火山爆发可能是空气污染的重要来源。夏威夷的基拉韦厄火山每天排放200~300 t($1 \text{ t} = 10^3 \text{ kg}$)的二氧化硫。如果这种气体在800 °C和1.0 atm下排放,那么排出的气体体积是多少?

P1A.10 臭氧是大气中的一种痕量气体,在屏蔽有害的紫外线辐射、保护地球方面起着重要作用,臭氧的丰度通常

以Dobson为单位报道。设想一根柱子贯通整个大气层,柱中 O_3 的总量除以其横截面积以Dobson为单位表示,其中 $1 \text{ Du} = 0.4462 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。如果臭氧的丰度为250 Dobson单位(典型的中纬度值),则在横截面积为 1.00 dm^2 的大气柱中 O_3 的量是多少(以摩尔计)?在季节性的南极臭氧空洞中,柱中丰度降至100 Dobson单位以下;在上述面积为 1.00 dm^2 的空气柱中有多少摩尔的 O_3 ?大气中大部分臭氧出现在地球表面上方10~50 km之间。如果臭氧均匀地分布在这部分大气中,则对应于(a)250 Dobson单位,(b)100 Dobson单位, O_3 的平均摩尔浓度是多少?

P1A.11 在常用的大气模型中,根据如下气压公式,大气压随高度 h 而变化:

$$p = p_0 e^{-h/H}$$

式中 p_0 是海平面的压力, H 是常数,大约等于8 km。更具体地, $H = RT/Mg$,其中 M 是空气的平均摩尔质量, T 是在高度 h 时的温度。该公式表示地球重力场中分子的势能与热运动的搅拌效应之间的竞争结果。试通过证明高度的无限小变化 dh (质量密度为 ρ 时)所带来的压力变化为 $dp = -\rho g dh$,来导出该式。请记住, ρ 与压力有关。计算(a)高度为15 cm的实验容器的顶部和底部之间的压力差,(b)当地面压力为1.0 atm时,飞机典型巡航高度(11 km)处的外部大气压。

P1A.12 气球仍然被用于部署监测气象和大气化学的传感器。根据完美气体定律,可以研究气球膨胀的一些技术问题。假设气球是半径为3.0 m的球体。(a)在海平面及25 °C的环境温度下,需要多少 H_2 (以mol为单位)才能将其充气至1.0 atm?(b)假设空气的质量密度是 $1.22 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,则气球在海平面上能承载的质量(有效载荷)是多少?(c)如果用He而不是 H_2 ,有效载荷又是多少?

P1A.13 氯氟烃(如 CCl_3F 和 CCl_2F_2)与南极的臭氧消耗有关。1994年,这些气体以体积计的数量分别为261万亿分之一和509万亿分之一(World Resources Institute, World resources 1996—1997)。在(a)中纬度对流层(10 °C和1.0 atm)和(b)南极平流层(200 K和0.050 atm)的典型条件下,计算这些气体的物质的量浓度。提示:气体混合物的组成可以设想成气体以相同压力而单独存在时的体积。如果一种气体的量非常少,则通常将其浓度表示为“x万亿分之一体积”。于是,在一定压力下,气体单独存在时的体积是相同压力下气体混合物原始体积的 $x \times 10^{-12}$ 。对于完美气体混合物,每种气体单独存在时的体积与其分压成正比,因而也就与混合物中气体分子的物质的量成正比。

P1A.14 在海平面上,大气成分以质量分数表示,则约为80%的氮气和20%的氧气。在地球表面以上何种高度,大气中氮气的质量分数为90%、氧气的质量分数为10%?假设大气温度恒定在25 °C。在该高度时,大气压是多少?提示:使用气压公式(参见问题P1A.11)计算各组分分压。

专题 1B 动理论模型

讨论题

D1B.1 详细判断和分析气体动理论模型的基本假设。

D1B.2 给出平均自由程与气体分子的温度、压力和大小之间关系的分子解释。

练习题

E1B.1(a) 确定 20 °C 时 H_2 分子和 Hg 原子以下量的比例：(i) 平均速率，(ii) 平均平动能。

E1B.1(b) 确定 25 °C 时 He 原子和 Hg 原子以下量的比例：(i) 平均速率，(ii) 平均平动能。

E1B.2(a) 计算 20 °C 时 H_2 分子和 O_2 分子的方均根速率。

E1B.2(b) 计算 20 °C 时 CO_2 分子和 He 原子的方均根速率。

E1B.3(a) 根据麦克斯韦 - 玻耳兹曼速率分布，估算 400 K 时速率在 200~210 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内的 N_2 分子的分数的提示：速率在 v 到 $v + dv$ 范围内的分子的分数的分数等于 $f(v)dv$ ，其中 $f(v)$ 由式 (1B.4) 给出。

E1B.3(b) 根据麦克斯韦 - 玻耳兹曼速率分布，估算 400 K 时速率在 400~405 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内的 CO_2 分子的分数的提示 [参见练习 E1B.3 (a) 中的提示]。

E1B.4(a) 在 25 °C 的气体中， N_2 分子和 H_2 分子的平均相对速率是多少？

E1B.4(b) 在 25 °C 的气体中， O_2 分子和 N_2 分子的平均相对速率是多少？

E1B.5(a) 计算 20 °C 时 CO_2 分子的最概然速率、平均速率和平均相对速率。

D1B.3 根据气体动理论模型，解释为什么密度小的气体（如 He ）在地球大气层中很少见，但密度大的气体（如 O_2 、 CO_2 和 N_2 ）一旦形成以后至今仍然很丰富。

E1B.5(b) 计算 20 °C 时 H_2 分子的最概然速率、平均速率和平均相对速率。

E1B.6(a) 计算 1.00 atm 和 25 °C 时气体中 H_2 分子的碰撞频率。

E1B.6(b) 计算 1.00 atm 和 25 °C 时气体中 O_2 分子的碰撞频率。

E1B.7(a) 假设空气由碰撞直径为 395 pm 的 N_2 分子组成。计算在 1.0 atm 和 25 °C 时空气中的 (i) 分子的平均速率，(ii) 平均自由程，(iii) 碰撞频率。

E1B.7(b) 最好的实验室真空泵可产生约 1 nTorr 的真空。在 25 °C 时，假设空气由碰撞直径为 395 pm 的 N_2 分子组成，则在此压力下计算 (i) 分子的平均速率，(ii) 平均自由程，(iii) 碰撞频率。

E1B.8(a) 在 20 °C 时，氦气的平均自由程在什么压力下与盛装它的 100 cm^3 容器的直径相当？取 $\sigma = 0.36 \text{ nm}^2$ 。

E1B.8(b) 在 20 °C 时氦气的平均自由程在什么压力时相当于原子直径的 10 倍？取 $\sigma = 0.36 \text{ nm}^2$ 。

E1B.9(a) 在海拔 20 km 处，温度为 217 K，压力为 0.050 atm。 N_2 分子的平均自由程是多少？取 $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$ 。

E1B.9(b) 在海拔 15 km 处，温度为 217 K，压力为 12.1 kPa。 N_2 分子的平均自由程是多少？取 $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$ 。

问题

P1B.1 旋转开槽盘装置由 5 个间隔 1.0 cm、直径 5.0 cm 的同轴圆盘组成，两个相邻圆盘径向槽口夹角为 2.0°。实验测得两个不同温度下 Kr 原子束的相对强度 I 与旋转速率的关系如下：

v/Hz	20	40	80	100	120
$I(40 \text{ K})$	0.846	0.513	0.069	0.015	0.002
$I(100 \text{ K})$	0.592	0.485	0.217	0.119	0.057

计算在这些温度下分子的速率分布 $f(v_x)$ ，并验证其在如此低压且无碰撞系统中与一维系统理论预测结果的一致性。

P1B.2 考虑束缚在平面内移动的分子（二维气体），计算其速率分布并确定分子在温度 T 时的平均速率。

P1B.3 某具有特殊结构的速度选择器接受来自温度为 T 的炉中的分子束，但速率大于平均值的分子不能通过。相对于初始值，通过的分子束的平均速率是多少？假设为一维系统。

P1B.4 根据麦克斯韦 - 玻耳兹曼速率分布，具有 (a) 大于，(b) 小于方均根速率的气体分子的分数的分数是多少？(c) 速率大于或小于平均速率的比例是多少？提示：使用数学软件计算积分。

P1B.5 相对于速率为 v_{mp} 本身时，计算相同速率区间 Δv 内速率为 nv_{mp} 时气体分子的分数的分数。该计算可用于估算具有较高能量的分子的分数的分数（这对于反应是很重要的）。计算 $n = 3$ 和 $n = 4$ 的比例。

P1B.6 根据麦克斯韦 - 玻耳兹曼速率分布，推导 $\langle v^n \rangle^{1/n}$ 表达式。提示：相关的积分见资源部分或使用数学软件。

P1B.7 计算半径为 R 的行星表面的逃逸速度（将物体带到无穷远的最小初始速度）。已知 (a) 地球， $R = 6.37 \times 10^6 \text{ m}$ ， $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ，(b) 火星， $R = 3.38 \times 10^6 \text{ m}$ ， $m_{\text{火星}}/m_{\text{地球}} = 0.108$ 。在什么温度下， H_2 、 He 和 O_2 分子的平均速率等于它们的逃逸速率？当温度为 (c) 240 K，(d) 1 500 K 时，有足够的速率逃逸的分子的比例是多少？在考虑行星大气的成分时，这类计算非常重要。

P1B.8 绘制摩尔质量恒定为 100 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、样品温度在 200~2 000 K 的不同的麦克斯韦 - 玻耳兹曼速率分布图。

P1B.9 计算 300 K 和 1 000 K 时，气体中速率在 100~200 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 O_2 分子的分数的分数。

P1B.10 当 $df(v)/dv = 0$ 时，麦克斯韦 - 玻耳兹曼速率分布中出现最大值。通过微分，找出温度 T 时摩尔质量为 M 的分子最概然速率表达式。

P1B.11 甲烷 (CH_4) 分子可视为球形，其半径为 0.38 nm。如果 0.10 mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 在体积为 1.0 dm^3 的容器中恒定在 25 °C，则单个甲烷分子会产生多少次碰撞？

专题 1C 实际气体

讨论题

D1C.1 解释压缩因子是如何随压力和温度变化的？并说明其是如何揭示真实气体中分子间相互作用信息的？

D1C.2 临界常数的意义是什么？

D1C.3 解释范德华方程的形成，并给出表 1C.4 中另一个其他状态方程依据的基本原理。

D1C.4 范德华方程是如何解释临界行为的？

练习题

E1C.1(a) 计算在下列限制条件下，1.0 mol C_2H_6 作为范德华气体时的压力：(i) 22.414 dm^3 和 273.15 K 时，(ii) 100 cm^3 和 1000 K 时。使用资源部分表 1C.3 中的数据。

E1C.1(b) 计算在下列限制条件下，1.0 mol H_2S 作为范德华气体时的压力：(i) 22.414 dm^3 和 273.15 K 时，(ii) 150 cm^3 和 500 K 时。使用资源部分表 1C.3 中的数据。

E1C.2(a) 将范德华系数 $a = 0.751 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $b = 0.0226 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 以 SI 基本单位 (kg、m、s 和 mol) 表示。

E1C.2(b) 将范德华系数 $a = 1.32 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $b = 0.0436 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 以 SI 基本单位 (kg、m、s 和 mol) 表示。

E1C.3(a) 250 K 和 15 atm 时，某气体的摩尔体积比完美气体定律计算的摩尔体积小 12%。计算 (i) 在该条件下的压缩因子和 (ii) 气体的摩尔体积。哪种作用在样品中占主导地位，吸引作用还是排斥作用？

E1C.3(b) 350 K 和 12 atm 时，某气体的摩尔体积比完美气体定律计算的摩尔体积大 12%。计算 (i) 在该条件下的压缩因子和 (ii) 气体的摩尔体积。哪种作用在样品中占主导地位，吸引作用还是排斥作用？

E1C.4(a) 在一工业过程中，将氮气在 1.000 m^3 恒定体积下加热至 500 K ，氮气质量为 92.4 kg 。根据范德华方程确定氮气在其工作温度 500 K 下的近似压力。对于氮气， $a = 1.35 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 0.0387 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E1C.4(b) 压缩气体的气瓶通常填充到 200 bar 的压力。对于氧气，基于 (i) 完美气体状态方程，(ii) 范德华方程，在此压力和 25°C 时的摩尔体积是多少？对于氧气， $a = 1.364 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 3.19 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E1C.5(a) 假设 $10.0 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 在 27°C 下限域在 4.860 dm^3 内。预测乙烷服从 (i) 完美气体状态方程和 (ii) 范德华方程时的压

力，并据此计算压缩因子。对于乙烷， $a = 5.507 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 0.0651 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E1C.5(b) 300 K 和 20 atm 时，某气体的压缩因子为 0.86 。计算 (i) 该条件下 8.2 mmol 气体分子占据的体积和 (ii) 300 K 时第二维里系数 B 的近似值。

E1C.6(a) 甲烷的临界常数是 $p_c = 45.6 \text{ atm}$ ， $V_c = 98.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $T_c = 190.6 \text{ K}$ 。计算气体的范德华系数，并估算分子的半径。

E1C.6(b) 乙烷的临界常数是 $p_c = 48.20 \text{ atm}$ ， $V_c = 148 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $T_c = 305.4 \text{ K}$ 。计算气体的范德华系数，并估算分子的半径。

E1C.7(a) 根据资源部分表 1C.3 中氯气的范德华系数，计算下列近似值：(i) 氯气的波义耳温度 $T_B = a/Rb$ ，以及 (ii) Cl_2 分子被视为球体时的半径。

E1C.7(b) 根据资源部分表 1C.3 中硫化氢的范德华系数，计算下列近似值：(i) 气体的波义耳温度 $T_B = a/Rb$ ，以及 (ii) H_2S 分子被视为球体时的半径。

E1C.8(a) 与 1.0 atm 和 25°C 时 $1.0 \text{ mol } \text{H}_2$ 的状态相对应的 1.0 mol (i) NH_3 ，(ii) Xe ，(iii) He 的压力和温度是多少？

E1C.8(b) 与 1.0 atm 和 25°C 时 $1.0 \text{ mol } \text{N}_2$ 的状态相对应的 1.0 mol (i) H_2O ，(ii) CO_2 ，(iii) Ar 的压力和温度是多少？

E1C.9(a) 某气体服从范德华方程， $a = 0.50 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ 。其摩尔体积在 273 K 和 3.0 MPa 下为 $5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据以上数据计算范德华系数 b 。在常规温度和压力下，该气体的压缩因子是多少？

E1C.9(b) 某气体服从范德华方程， $a = 0.76 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ 。其摩尔体积在 288 K 和 4.0 MPa 下为 $4.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据以上数据计算范德华系数 b 。在常规温度和压力下，该气体的压缩因子是多少？

问题

P1C.1 如果体积为 2.25 dm^3 容器中的 4.56 g 氮气遵循包含前两项的维里状态方程，则在 273 K 时压力是多少？

P1C.2 根据 (a) 完美气体定律和 (b) 范德华方程，计算 350 K 和 2.30 atm 时氯气的摩尔体积。利用 (a) 的答案，计算吸引力校正项的一级近似，然后使用逐次逼近法得到 (b) 部分的数值解。

P1C.3 在 273 K 时，测得氩气的 $B = -21.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $C = 1200 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ，其中 B 和 C 是 Z 以 $1/V_m$ 的幂展开时的第二和第三维里系数。假设完美气体定律足以估算摩尔体积，计算氩气在 100 atm 和 273 K 时的压缩因子。根据你的结果，估算这些条件下氩气的摩尔体积。

P1C.4 根据展开成维里形式的范德华方程，计算下列条件下 $1.00 \text{ mol } \text{N}_2$ 的体积：(a) 临界温度，(b) 波义耳温度。假设压力均为 10 atm 。气体在什么温度下最接近完美气体？已知：

$T_c = 126.3 \text{ K}$ ， $T_B = 327.2 \text{ K}$ ， $a = 1.390 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 0.0391 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

P1C.5 甲烷的第二维里系数可用 $B(T) = a + be^{-c/T^2}$ 经验公式近似表达，式中当 $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$ 时， $a = -0.1993 \text{ bar}^{-1}$ ， $b = 0.2002 \text{ bar}^{-1}$ ， $c = 1131 \text{ K}^2$ 。甲烷的波义耳温度是多少？

P1C.6 400 K 和 3 atm 时，氩气与完美气体的相近程度如何？通过计算其摩尔体积与完美气体摩尔体积之间差异的百分比来评估这种相近程度。

P1C.7 776.4 K 和 327.6 atm 时，水蒸气的质量密度为 $133.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。已知水的 $a = 5.464 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 0.03049 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M = 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算 (a) 摩尔体积，然后分别根据 (b) 以上数据和 (c) 范德华方程的维里展开式，计算压缩因子。

P1C.8 某气体的临界体积和临界压力分别为 $160 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和

40 atm。假设气体服从 Berthelot 状态方程，估算其临界温度。假设气体分子是球体，估算其分子半径。

P1C.9 根据氙的临界常数，估算 Dieterici 状态方程中的系数 a 和 b 。计算 25 °C 时 1.0 mol Xe 限域在 1.0 dm³ 内时的压力。

P1C.10 对于给定 a 和 b 值的范德华气体，确定 $Z < 1$ 和 $Z > 1$ 的条件。

P1C.11 将范德华方程表示为 $1/V_m$ 幂的维里展开式，并根据系数 a 和 b 得到 B 和 C 的表达式。需要用到如下展开式： $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$ 。经测量，273 K 时氙气的维里系数 $B = -21.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $C = 1\,200 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ，则对应的范德华方程中 a 和 b 的值是多少？

P1C.12 通过设定以下导数在临界点时为零，可以获得范德华气体的临界常数：

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$
$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

求解上述方程组，然后利用式 (1C.5b) 来证明 p_c 、 V_c 和 T_c 可由式 (1C.6) 给出。

P1C.13 一位科学家提出了以下状态方程：

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

证明该方程导致临界行为。获得以 B 和 C 表示的气体临界常数及临界压缩因子的表达式。

P1C.14 式 (1C.3a) 和式 (1C.3b) 分别是以 p 和 $1/V_m$ 表示的展开式。请找出 B 、 C 和 B' 、 C' 之间的关系。

P1C.15 第二维里系数 B' 可以通过测量一系列压力下气体的质量密度 ρ 来获得。证明 p/ρ 对 p 作图应是一条直线，其斜率与 B' 成正比。利用问题 P1A.5 中甲氧基甲烷的数据，求算 25 °C 时 B' 和 B 值。

P1C.16 某气体的状态方程为 $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$ ，式中 a

和 b 是常数，求 $(\partial V_m / \partial T)_p$ 。

P1C.17 在什么条件下，仅通过加压就能使氮气液化？

P1C.18 以下状态方程偶尔用于气体的近似计算：(气体 A) $pV_m = RT(1 + b/V_m)$ ，(气体 B) $p(V_m - b) = RT$ 。假设有气体确实符合这些状态方程，则气体 A 或 B 是否可以被液化？它们会有临界温度吗？解释你的答案。

P1C.19 推导符合状态方程 $p(V - nb) = nRT$ (其中 b 和 R 是常数) 的气体的压缩因子表达式。如果压力和温度使得 $V_m = 10b$ ，那么压缩因子的数值是多少？

P1C.20 如果与“简要说明 1C.5”中氙气所处的条件相同，则氨的对应状态是什么？

P1C.21 Stewart 和 Jacobsen 发表了关于氙气热力学性质的综述 [R.B. Stewart, R.T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 639 (1989)]，其中包含以下 300 K 等温数据：

p/MPa	0.400 0	0.500 0	0.600 0	0.800 0	1.000
$V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	6.220 8	4.973 6	4.142 3	3.103 1	2.479 5
p/MPa	1.500	2.000	2.500	3.000	4.000
$V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	1.648 3	1.232 8	0.983 57	0.817 46	0.609 98

(i) 计算此温度下的第二维里系数 B 。(ii) 利用非线性曲线拟合软件，计算该温度下的第三维里系数 C 。

P1C.22 使用范德华方程和数学软件或电子表格，当温度在 (i) 273 K 时，(ii) 373 K 时，绘制 1.5 mol CO₂(g) 从 30 dm³ 压缩到 15 dm³ 时压力对体积的关系图；(iii) 重绘成 p 对 $1/V$ 的关系图。

P1C.23 基于范德华方程，计算氯气在 250 K 和 150 kPa 时的摩尔体积，并计算其与完美气体状态方程预测值之间的百分比差异。

P1C.24 是否存在一组条件，使范德华气体的压缩因子经过一最小值？如果是这样， Z 的最小值及其所处的位置如何取决于系数 a 和 b ？

主题 1 气体性质

综合题

I1.1 从麦克斯韦 - 玻耳兹曼分布开始，推导温度 T 时气体分子最概然速率的表达式。继续证明能量均分原理结论 (即分子在三维方向自由移动，其平均平动能是 $\frac{3}{2}kT$) 的有效性。

I1.2 地球大气层的主要成分是双原子分子，它既可以平动也可以转动。给定大气的平动能量密度为 $0.15 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，则包括转动

的总动能密度是多少？

I1.3 甲烷 (CH₄) 分子可以认为是球形的，具有 $\sigma = 0.46 \text{ nm}^2$ 的碰撞截面。通过计算甲烷分子排除的摩尔体积来估算范德华系数 b 的值。