

气体

JULY 6



热气球飞上天空的背后蕴藏着气体定律，其两百年前就已被人们所认识

学习内容

- 6.1 描述使用开口压力计测量气体压力的原理
- 6.2 用波义耳定律、查尔斯定律和阿伏伽德罗定律确定气体的体积、温度和压力之间的关系
- 6.3 用理想气体方程和普适气体方程确定一种气体在两种状态下的 V 、 T 、 P 之间的关系
- 6.4 描述如何找到气体的状态特性 (P 、 V 、 T) 与其摩尔质量或密度之间的关系
- 6.5 讨论如何使用合并体积定律来简化涉及气体反应的问题

学习内容

- 6.6 讨论道尔顿分压定律，并用它来确定在水上收集的气体的压力
- 6.7 描述质量和温度如何影响气体分子速度的分布
- 6.8 在比较未知气体与已知气体的扩散速率时，使用格雷厄姆定律确定未知气体的摩尔质量
- 6.9 确定气体表现理想与非理想的条件，并描述分子大小和分子间力如何导致偏离理想气体行为。

6-1 气体的性质：气压

- 气体膨胀充满整个容器，不同气体扩散并以任何比例混合，肉眼看不到气体分子但可以看到有色气体，一些气体可燃一些气体是惰性的
- 四种属性决定气体的物理行为：物质的量、体积、温度和压力
- 知道其他的任何三种属性，可通过状态方程求出剩下的值。此前我们已了解了物质的量、体积和温度的概念，现在学习什么是压力
- 压力定义为每单位面积受的力，即力除以分布的面积。SI单位制下，压力的单位为 N/m^2 ，其被定为**帕斯卡 Pa**

三种卤素的气体，从左至右分别是氯气、溴蒸汽以及碘蒸汽



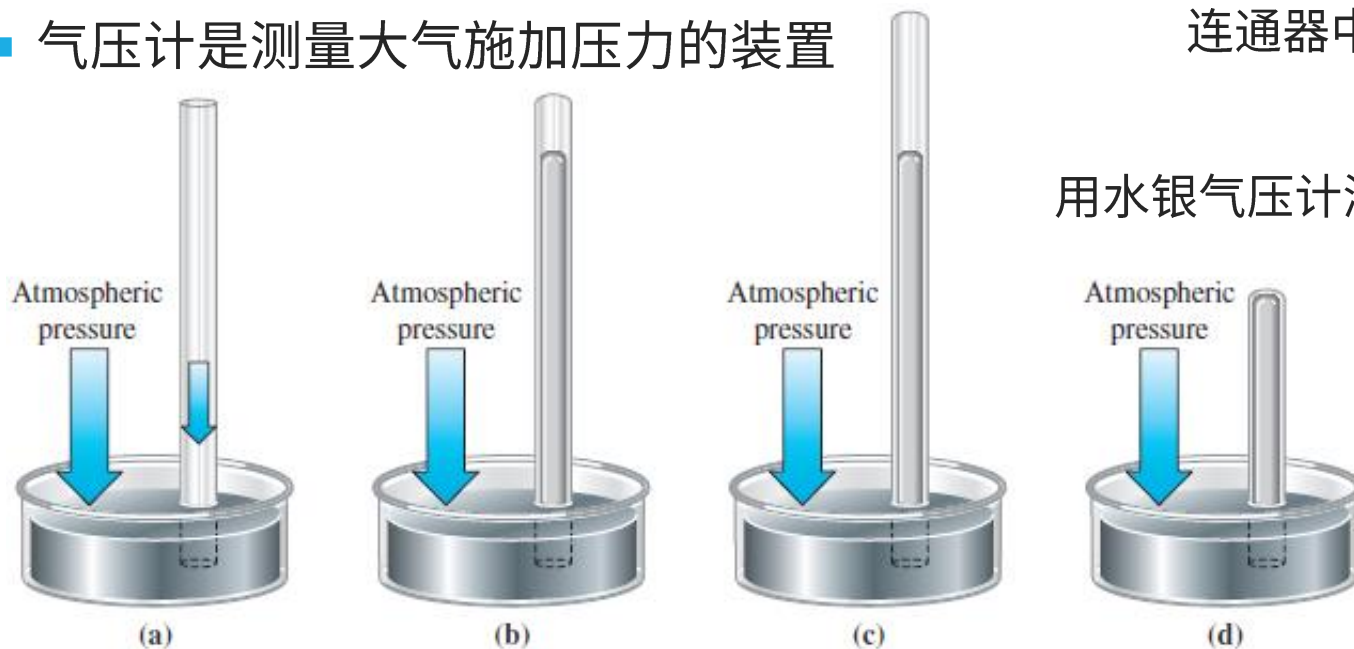
6-1 气体的性质：气压

- 帕斯卡是一个较小的单位，更常用的是千帕(kPa)
- 气体的压力通过与液体压力进行比较而间接测量
- 液体的压力： $P = \frac{F}{A} = \frac{W}{A} = \frac{gVd}{A} = gh d$
- g 是常数，液体压力与液体密度以及高度成正比
- 气压计是测量大气施加压力的装置



连通器中液体的高度相同

用水银气压计测量大气压



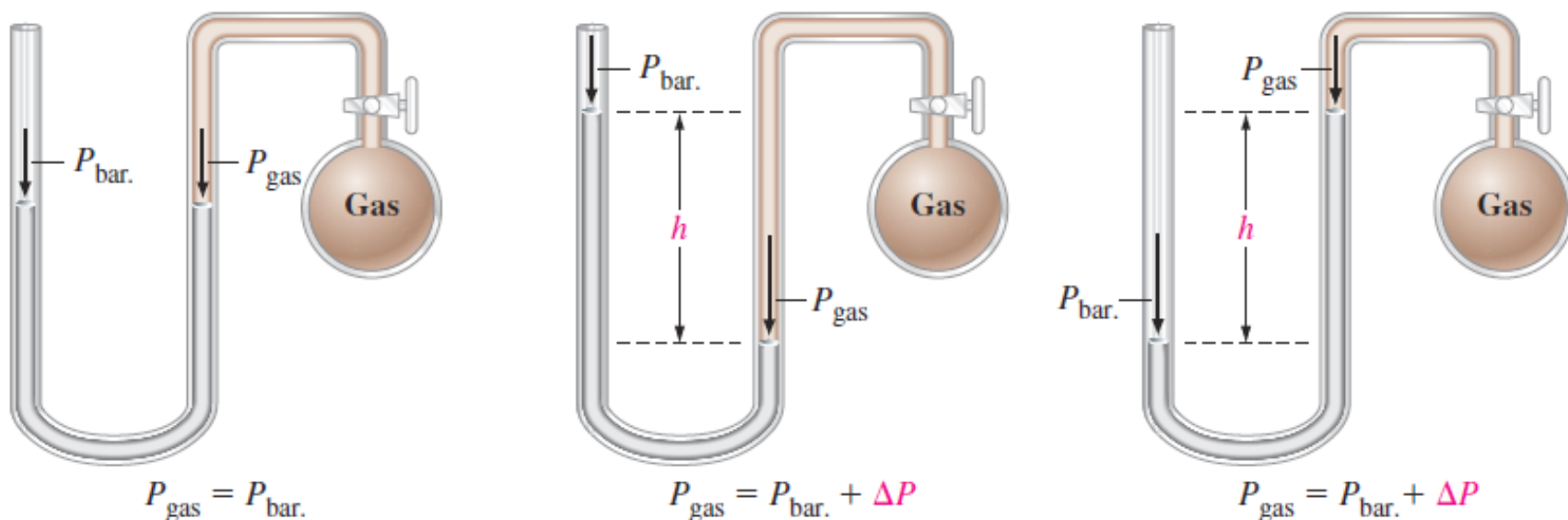
6-1 气体的性质：气压

- **气压计**是测量大气压力的仪器
- **大气压**通过水银高度测量，可以用**毫米汞柱**mmHg表示，汞的密度是 13.5951 g/cm^3 ($0 \text{ }^\circ\text{C}$)，重力加速度为 9.80655 m/s^2
- 因此大气压为 101.325 kPa 或 101325 Pa
- 我们**定义** $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$
- **托**Torr是大气压的 $1/760$ ， $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} \approx 760 \text{ mmHg}$ 、

- 例题：
多高的水的压力和 760 mmHg 一样？

6-1 气体的性质：气压

- 使用**压力计**将待测气体的压力与大气压力进行比较
- 大气压和内压相等，液体的高度一致
- 液体高度差表示内压和外压的差异
- **巴** (bar) 定义为100 kPa，大气压接近1 bar，mbar常用于气象学

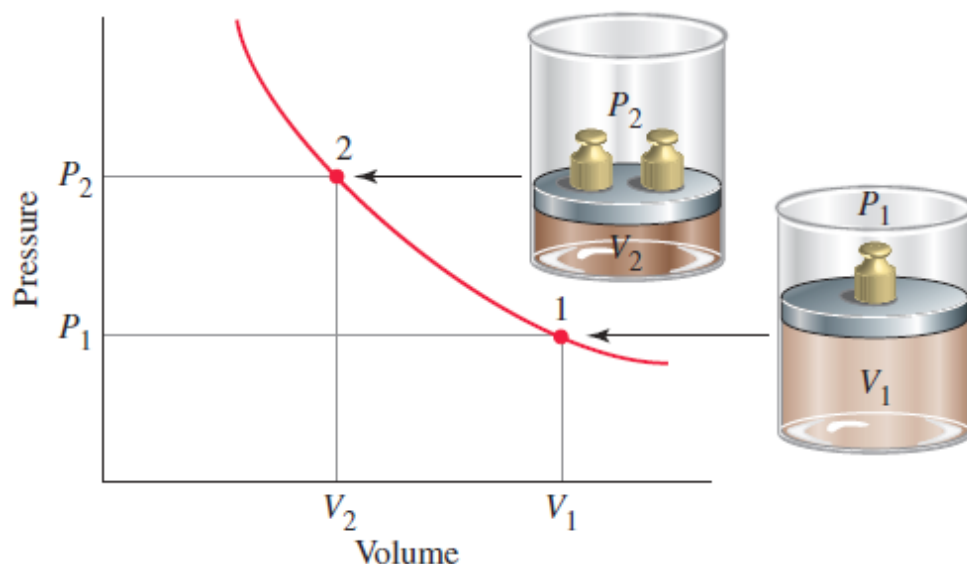


使用开口压力计测量气体压力

6-2 简单的气体定理

- 本节我们会学习气体压力、体积、温度和物质的量之间的关系
- 1662年**波义耳定律**：对于恒定温度下固定量的气体，气体体积与气体压力成反比
- 数学表达式为： $P \propto 1/V$ 或 $PV = a$ (a 是常数)， \propto 表示“成正比”
- P 对 V 作图， $PV = a$ ，图形称为双曲线
- 对于初始状态(i)和最终状态(f)，有 $P_i V_i = a$ ， $P_f V_f = a$
- 因此 $P_i V_i = P_f V_f$

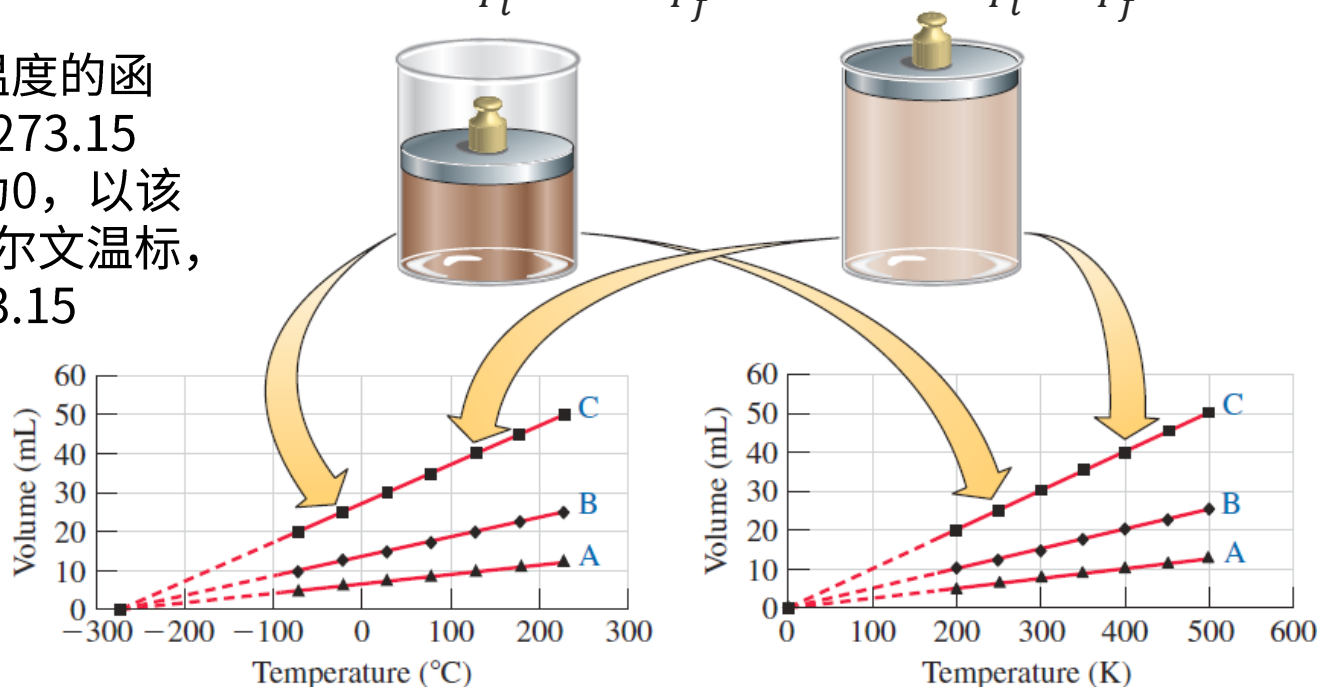
气体体积与压力的关系
气体的温度和数量不变，体积与压力成反比：压力增加一倍，体积会减少到原来值的二分之一。



6-2 简单的气体定理

- 1787年**查尔斯定律**：恒定压力下固定量气体的体积与开尔文温度（绝对温度）成正比
- 数学形式为： $V \propto T$ 或 $V = bT$ ，其中 b 为常数，与气体种类无关
- 对于初始状态(i)和最终状态(f)，有 $\frac{V_i}{T_i} = b$ ， $\frac{V_f}{T_f} = b$ ，因此 $\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$

气体体积作为温度的函数，外推发现 -273.15°C 下气体体积为0，以该温度为0建立开尔文温标， $T(\text{K})=T(^{\circ}\text{C})+273.15$



6-2 简单的气体定理

- 气体的标准温度为 0°C (273.15 K), 标准压力为 1 bar (100 kPa)
- 温度和压力的**标准条件**通常缩写为 **STP** (过去定义标准气压为1 atm)
- 1811年, **阿伏伽德罗定律**指出: 在固定的温度和压力下, 气体的体积与气体的量成正比
- 数学陈述是 $V \propto n$ 和 $V = k \times n$, k 是常数, 为每摩尔气体的体积
- 在给定的T和P下, 所有气体的摩尔体积大致相等。在 0°C 和1 atm下为 22.414 L, 而在 0°C 和100 kPa下为 22.711 L



阿伏伽德罗和阿伏伽德罗定律



22.4 L的大小

6-3 组合气体定律：理想气体方程和普适气体方程

- 三个简单气体定律每个都描述了两个变量不变，一个变量变化对气体体积的影响：
 1. 波义耳定律描述压力的影响 $V \propto 1/P$
 2. 查尔斯定律描述温度的影响 $V \propto T$
 3. 阿伏伽德罗定律描述气体量的影响 $V \propto n$
- 三个简单气体定律表明气体的体积与气体的量成正比，与开尔文温度成正比，与压力成反比，将其组合得到**理想气体方程**

$$V = R \frac{nT}{P}, \quad PV = nRT$$

- 行为符合理想气体方程的气体称为**理想气体**或完美气体
- R 是一个常数，称为**气体常数**，其值为 $0.082057 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，或SI单位制下的 $8.3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- R 可写成 $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，计算气体膨胀/压缩所涉及的能量时使用

6-3 组合气体定律：理想气体方程和普适气体方程

- 初始条件下 $P_i V_i = n_i R T_i$ ，最终条件下 $P_f V_f = n_f R T_f$
- 因此有：
$$\frac{P_i V_i}{n_i T_i} = \frac{P_f V_f}{n_f T_f}$$
，该方程称为普适气体方程
- 如果气体前后的量不变，那么 $\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$ ，该方程称为组合气体定律，
- 当物质的量和体积固定时，气压和温度成正比，即盖·吕萨克定律（阿蒙顿定律）
- 例题：

将 1.00 mL N_2 样品在 36.2 °C 和 2.14 atm 下加热至 37.8 °C，压力变为 1.02 atm。在最终温度和压力下，气体所占的体积是多少？

6-4 理想气体方程的应用

- 摩尔质量 $M = \frac{m}{n}$ ，可以通过 $M = \frac{mRT}{PV}$ 测量摩尔质量

- 例题

丙烯是一种重要的商业化学品，用于合成其他有机化学品和生产塑料（聚丙烯）。玻璃容器在清洁、干燥和抽真空后重 40.1305 g；25 °C 下装满水时重 138.2410 g（水的密度为 0.9970 g/mL），24 °C 下装满 740.3 mmHg 丙烯气体时重 40.2959 g，丙烯的摩尔质量是多少？

一个 1.27 g 的氮氧化物样品，在 25 °C 和 0.982 bar 下占据 1.07 L 的体积。该氧化物是什么？

6-4 理想气体方程的应用

- **密度** $d = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{n}{V}M$ ，可以通过 $d = \frac{MP}{RT}$ 计算气体密度

- 例题：氧气在 298 K 和 0.987 bar 下的密度是多少？

气体样品的密度为 1.00 g/L，压力为 745 mmHg，温度为 109 °C。
气体的摩尔质量是多少？

- 气体的密度不同于液体和气体，体现在：

1. 气体密度与压力和温度密切相关，液体和固体的密度与温度有一定关系，但与压力的关系要小得多
2. 气体的密度与其摩尔质量成正比。液体和固体的密度和摩尔质量之间不存在简单的关系

6-5 化学反应中的气体

- 通过理想气体方程，根据体积、温度和压力以及质量和物质的量可处理有关气体的信息
- 安全气囊利用 NaN_3 分解产生 N_2 的性质进行充气

例题：98.0 kPa和26 °C下，75.0 g的 NaN_3 分解产生多少体积的 N_2 ？

- Gay-Lussac的**体积组合定律**：反应消耗和产生的气体的体积比与摩尔比相同



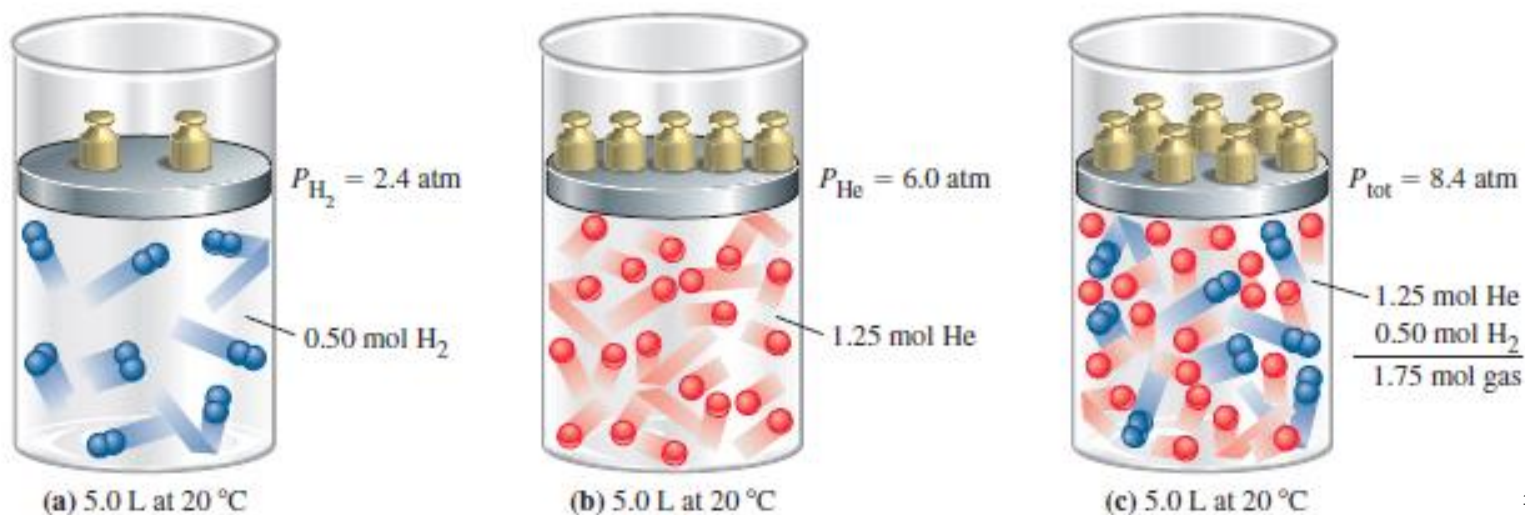
事故之后弹出的安全气囊（已放气）

6-6 气体混合物

- 空气是气体混合物，但简单气体定律仍然适用
- 混合物中，各组分都会膨胀充满容器，并施加容器壁相应分压
- 道尔顿提出**分压定律**：混合气体的总压是各组分分压之和

$$P_{tot} = P_A + P_B + \dots; V_{tot} = V_A + V_B + \dots; \frac{n_A}{n_{tot}} = \frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{V_A}{V_{tot}} = x_A$$

- **摩尔分数**是混合物中某一组分分子占总分子数的百分数，所有组分的摩尔分数和为1



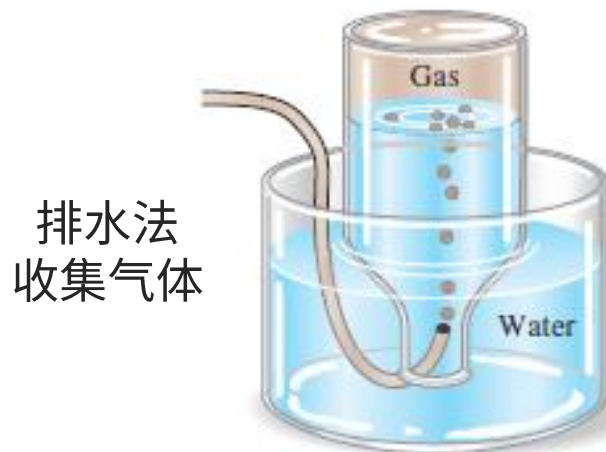
6-6 气体混合物

- 通过排水法收集到的气体是“湿的”，气体中含有水蒸气
- 此时水蒸气的压力仅取决于水的温度，称为水的**饱和蒸汽压**
- 例题

在23 °C，751 mmHg的气压下用排水法收集81.2 mL的O₂，这些氧气是氧化银(Ag₂O)分解产生的，氧化银的质量是多少？

在25 °C，755 mmHg的气压下，用排水法收集铝与盐酸反应产生的氢气35.5 mL，反应消耗了多少mL 0.100 M 盐酸？

温度/°C	气压/kPa	气压/mmHg
15.0	1.706	12.79
17.0	1.938	14.54
19.0	2.198	16.49
21.0	2.448	18.66
23.0	2.811	21.08
25.0	3.170	23.78
30.0	4.247	31.86
50.0	12.35	92.65

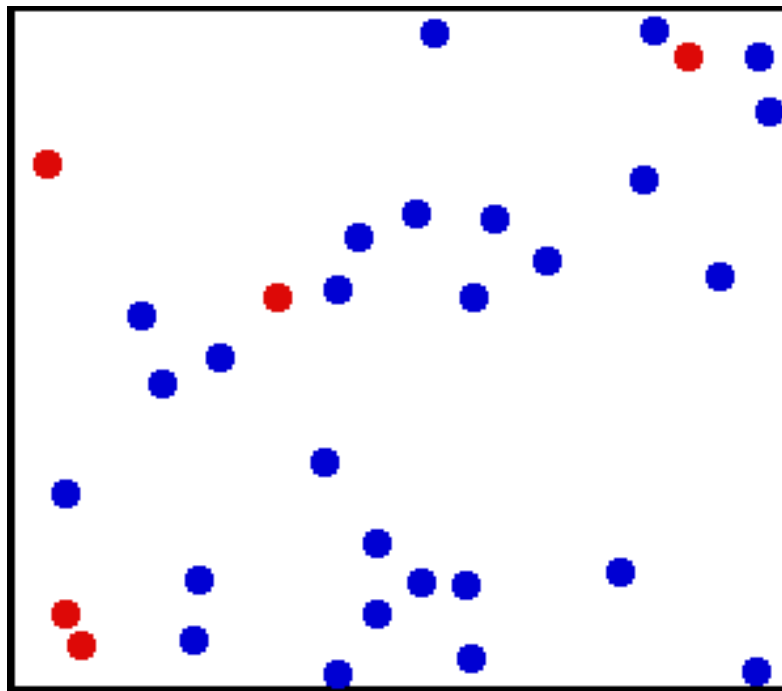


6-7 气体的分子运动论

- 简单气体理论和理想气体方程是自然法则，19世纪中期发展出的**分子运动论**能解释一些宏观特性。分子运动论认为：
 - 气体由大量以恒定、随机、直线运动的极小粒子组成
 - 气体分子相隔很远，大部分空间是空的（分子被视为质点）
 - 分子之间以及与容器壁的碰撞只是短暂的，大多数时候分子不会发生碰撞
 - 假设分子之间没有力，除非在碰撞过程中，且作用非常短暂。也就是说，非碰撞期间每个分子都独立于所有其他分子，并且不受它们存在的影响
 - 由于碰撞，单个分子可能获得或失去能量。然而，在恒温的分子集合中，总能量保持不变

6-7 气体的分子运动论

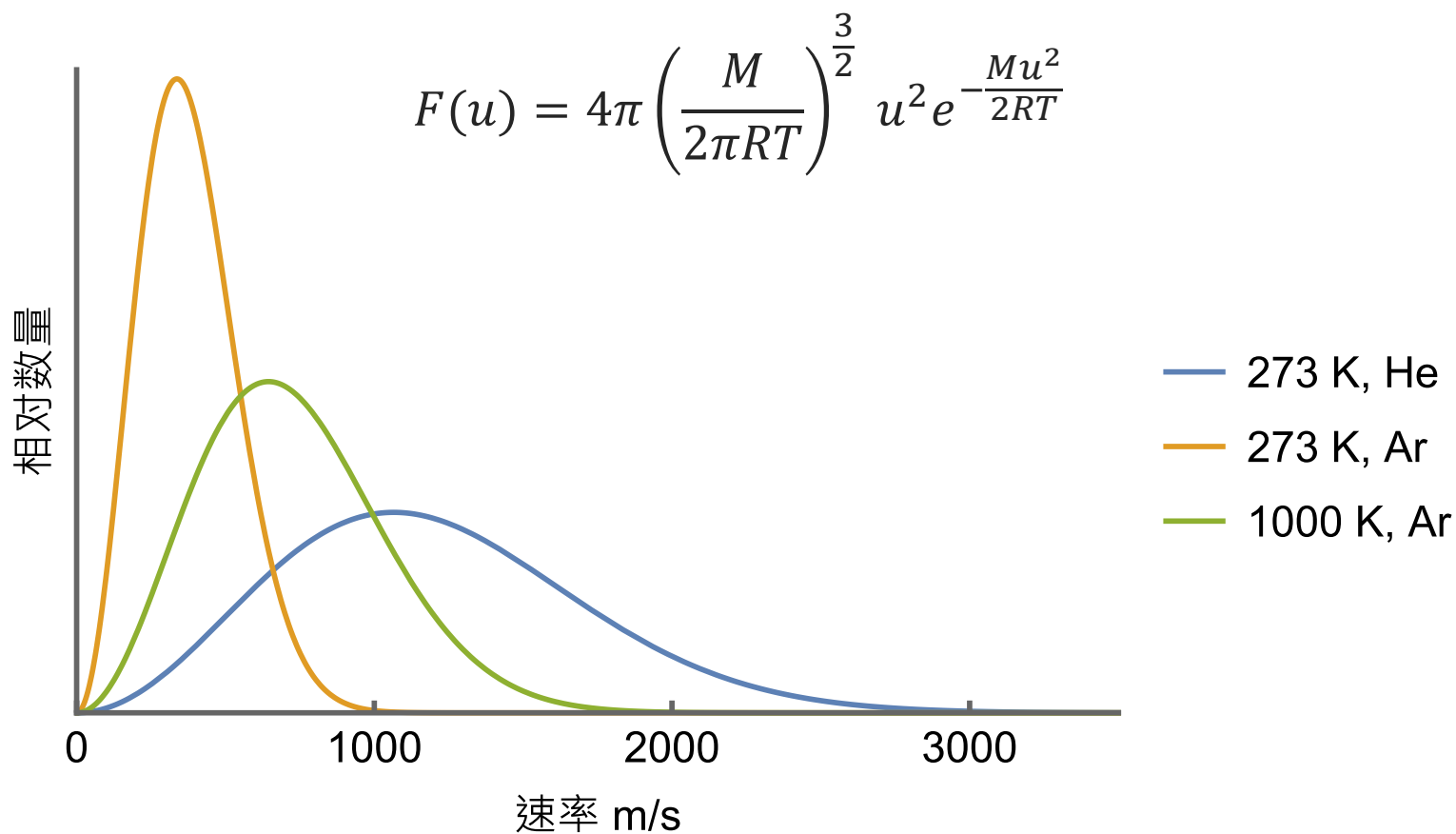
- 气体中分子的运动速度不同，我们无法确定每个分子的速度，但可以预测整体情况
- 以下方程描述了气压样本中分子速率分布，可粗略认为，对于指定的 u 值， F 值表示速度在 u 和 $(u + 1)$ m/s之间分子的分
- 方程称为**麦克斯韦-玻尔兹曼速率分布**
- 无需推导该方程，只需知道分子速率与摩尔质量 M 以及温度 T 有关



$$F(u) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} u^2 e^{-\frac{Mu^2}{2RT}}$$

6-7 气体的分子运动论

- 温度和摩尔质量如何对速率产生影响？



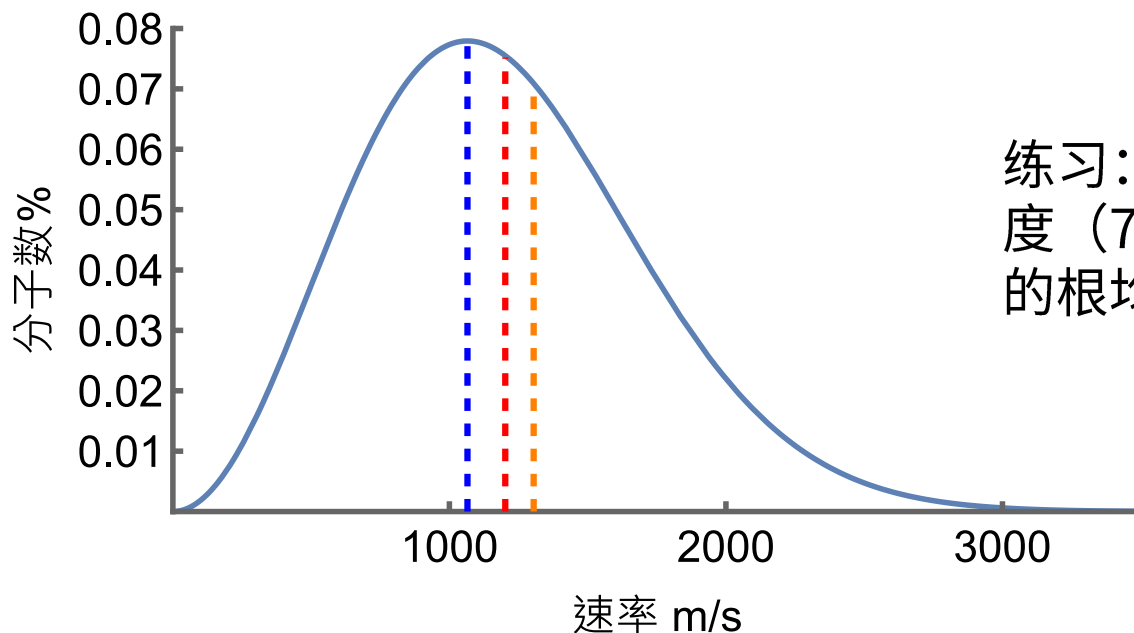
6-7 气体的分子运动论

$$F(u) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} u^2 e^{-\frac{Mu^2}{2RT}}$$

- 平均速率 u_{av} ，最概然速率 u_m ，根均方速率 u_{rms}

$$u_{av} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad u_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

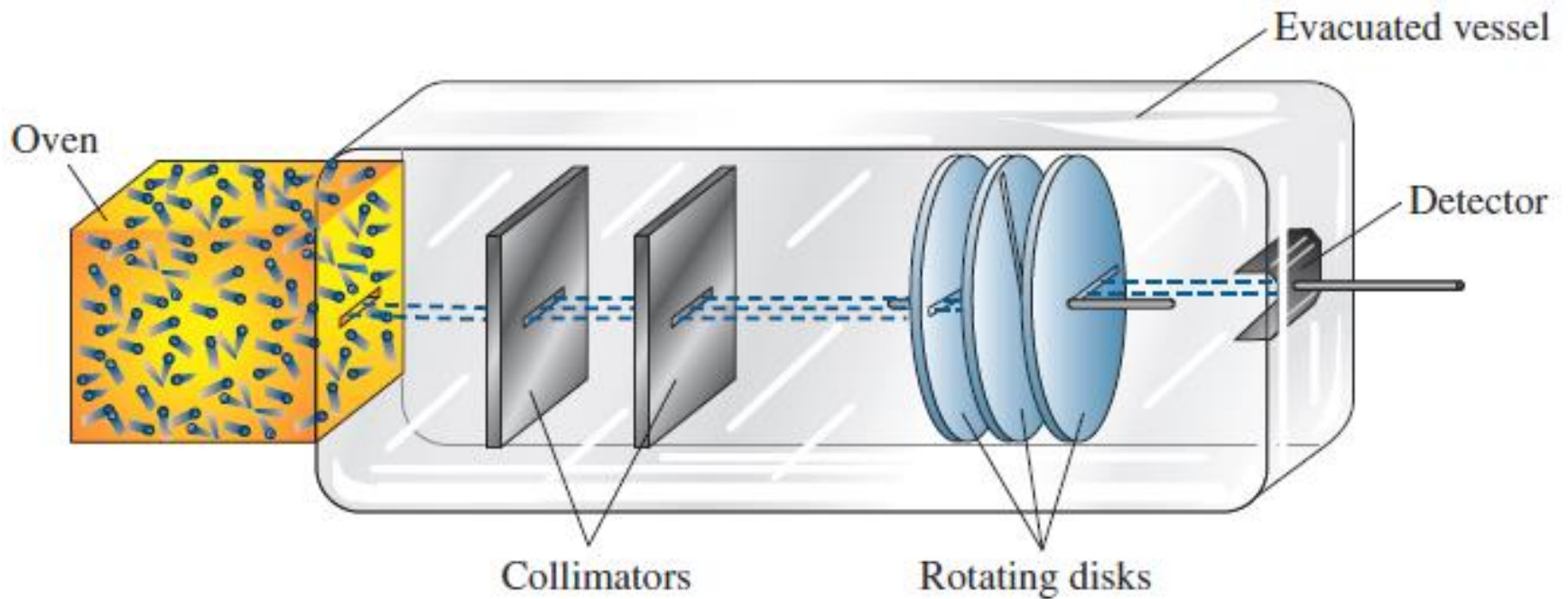
He在273K下的速率分布



练习：AK-47步枪的子弹速度（715m/s）和25 °C下H₂的根均方速率，谁更快？

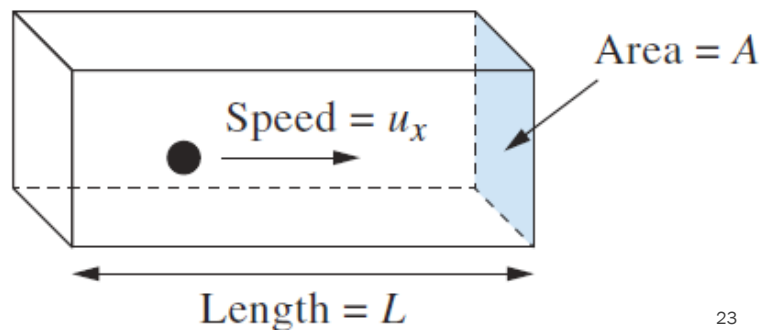
6-7 气体的分子运动论

- 如何通过实验测定分子的运动速率？



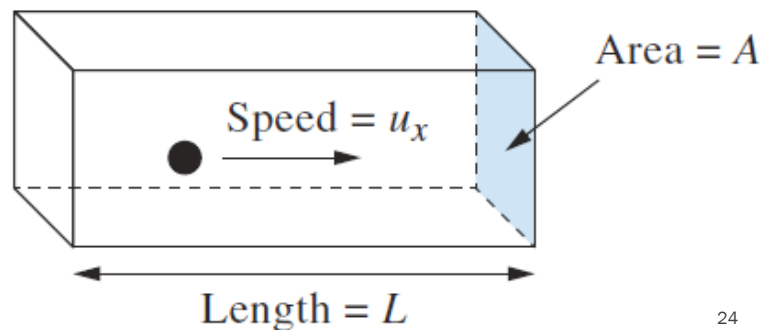
6-7 气体的分子运动论

- 分子的平均平动能 $\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{1}{2} \frac{M}{N_A} (u_{\text{rms}})^2 = \frac{3}{2} \left(\frac{RT}{N_A} \right)$
- 因此开尔文温度 T 和平均平动能 $\overline{E_k}$ 成正比: $T \propto \overline{E_k}$
- 绝对零度是分子停止平移运动的温度
- 目前最低的温度可通过激光冷却技术达到, 约450 pK (2003)
- 气压是分子撞击容器壁产生的, 若一个分子以速度 u_x 撞击容器壁, 传递给容器的动量 p 为 $2mu_x$
- 对右侧容器壁发生两次碰撞, 分子移动距离为 $2L$, 因此单位时间内的碰撞频率为 $\frac{u_x}{2L}$
- 力是动量和碰撞频率的乘积: $F = pf$
- $P = \frac{mu_x^2}{AL} = \frac{mu_x^2}{V}$



6-7 气体的分子运动论

- 之前已推导： $P = \frac{mu_x^2}{AL} = \frac{mu_x^2}{V}$
- 考虑包含 N 个分子的情况，有 $P = \frac{mu_x^2}{V} = \frac{Nm\overline{u_x^2}}{V}$
- x 方向不是独特的，因此 $\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{1}{3}\overline{u^2}$ ， $\overline{u^2}$ 是根均方速度
- $P = \frac{1}{3}\frac{Nm\overline{u^2}}{V}$ ，或写成： $PV = \frac{1}{3}nM\overline{u^2} = nRT$
- 因此 $\overline{u^2} = \frac{3RT}{M}$ ，即 $u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$



6-8 与动力学分子理论相关的气体性质

- **扩散**是分子随机运动导致分子迁移的现象
- **泻流**是气体分子通过微小的孔从容器中逸出
- **格雷厄姆定律**：气体的泻流速率与其摩尔质量的平方根成反比
- 上述定律要求容器气压很小，是逸出而不是喷出。此外孔非常微小，分子通过时不会发生碰撞
- 总之，对于两种摩尔质量分别为 M_A 和 M_B 的气体，泻流速率之比为 $\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$ ，该比例也可用于：分子速度、泻流速度、泻流分子个数、分子行进的距离、排出的气体量
- 泻流速率 = $CAu_{av} \frac{n}{V} = CA \frac{P}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{M}} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$



$\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ 的扩散

天然气和液化石油气是无色无味的，商业用途会向其中添加少量甲硫醇，一旦泄露人类可以很快察觉

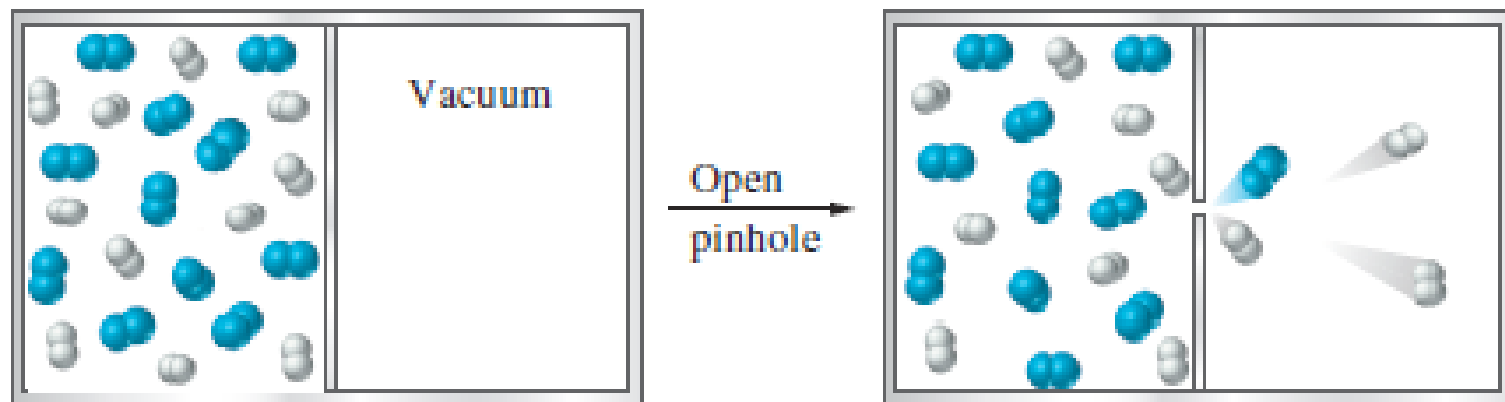
而分离 ^{235}U 和 ^{238}U 依靠 UF_6 的扩散（或泻流）速率的区别

6-8 与动力学分子理论相关的气体性质

■ 例题

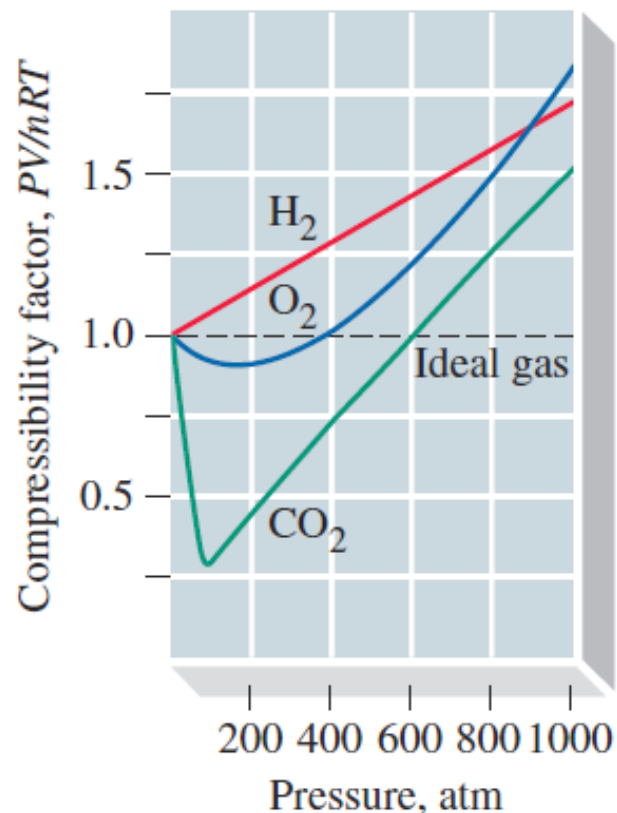
如果在 105 s 内通过一个小孔逸出了 2.2×10^{-4} mol N_2 ，那么在 105 s 内通过同一个小孔可以逸出多少物质的量的 H_2 ？流出 2.2×10^{-4} mol H_2 需要多久？

一定量 $Kr(g)$ 样本从一个小孔中逸出需 87.3 s。在相同条件下，相同数量的未知气体需要 42.9 s。未知气体的摩尔质量是多少？



6-9 非理想（真实）气体

- 真实气体并不“理想”，压缩系数定义为 $\frac{PV}{nRT}$ ，理想气体的压缩系数为1
- 在300 K和10 bar下，He H₂ CO N₂和O₂表现得几乎理想（压缩系数 ≈ 1 ），但NH₃和SF₆不然（压缩系数 ≈ 0.88 ）
- 气体在较低压力和较高温度下，更加理想；在较高压力和较低温度下，出现偏差
- 极高压下，压缩系数总大于1，因为分子具有体积，不可能无限压缩
- 另外分子相互之间具有作用力，分子之间的吸引导致分子与容器碰撞的力小于预期



几种气体273 K下的压缩系数

6-9 非理想（真实）气体

- 描述实际气体应使用实际气体方程，**范德华方程**是最常用的一种

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \text{ or } \left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

- 其和理想气体方程类似，即压力因子 \times 体积因子 = nRT
- 压力因子 $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)$ 代替 P ，体积因子 $(V_m - b)$ 代替 V_m
- $P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ ，若 V_m 比较大，那么 $P \approx \frac{RT}{V_m}$ ，即理想气体状态方程
- 因为分子具有体积，因此可用的体积为 $V_m - b$
- 因为分子间的吸引，压力减少 $\frac{a}{V_m^2}$

第六章习题

- 例题：

使用范德华方程计算，273 K 下，1 mol Cl_2 在2.00 L 容器内的压力。
已知 Cl_2 的 $a = 6.34 \text{ bar L}^2$ ， $b = 0.0542 \text{ L mol}^{-1}$

- 习题：见下发的材料