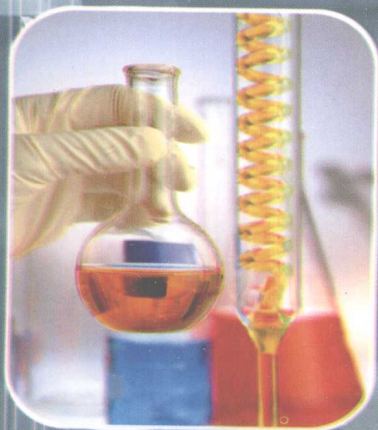


DAXUE HUAXUE

大学化学

杨惠芳 主编



河北大学出版社

大 学 化 学

主 编	杨惠芳		
副 主 编	张建民	李更辰	彭 政
编写人员	肖凤娟	孙秀果	顾业强
	王永强	周 炬	

河北大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/杨惠芳主编. —保定:河北大学出版社,
2004.2(2008.7重印)

ISBN 978-7-81028-985-6

I.大... II.杨... III.化学-高等学校-
教材 IV.06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 001486 号

责任编辑:刘 婷 韩 勇

装帧设计:赵 谦

责任印制:蔡进建

出版:河北大学出版社(保定市五四东路 180 号)

经销:全国新华书店

印制:定州市新华印刷有限公司

规格:1/16(787mm × 1092mm)

印张:23.125

字数:563 千字

版次:2004 年 2 月第 1 版

印次:2008 年 7 月第 2 次

书号:ISBN 978-7-81028-985-6/0·32

定价:35.00 元

序 言

随着现代科学技术的迅速发展,材料专业的人材培养正向大材料模式转化,材料专业的教学提出了“大材料,厚基础,多方向,有特色”的教育模式。化学课程作为材料专业的主要基础课之一,在高素质人才培养过程中发挥着不可替代的重要作用。而目前的教材存在着体系庞杂,内容繁多,针对性不强等问题,不适合材料专业的化学课教学。为此我们根据多年材料专业化学教学经验,组织编写了《大学化学》和《元素化学》教材。大学化学包括二部分内容,分别为化学理论部分,材料化学部分,元素化学介绍了各族元素的单质及其化合物的存在、性质、制备和用途。由于工科院校学生不同于理科院校,本书注重在讲述一定理论基础,有意识地强化了应用知识的介绍,本书在删减或删除旧教材中的一些繁琐陈旧的内容的同时,还增加了与实际密切相关的材料化学的内容,在元素化学部分对典型通用的无机物的化学特性及在生产中的实用性作了比较详细的讨论;本书还增设了相应的实验内容,在实验内容的编写上既注重学生一般实验技能的培养,又注重学生创新意识和创新能力的培养,为此增加了一些探索性实验和设计性实验内容,以全面增强本书的先进性和实用性。为了帮助学生理解和消化课程内容,提高其运用所学知识解决实际问题的能力,全书各章均配有数量较多、内容全面的习题。

本套书分为两个分册,第一分册是《大学化学》包括化学理论部分和材料化学部分,化学理论部分是课程的基础内容,是解决实际中存在的化学问题所必须具备的基本知识。材料化学部分介绍了金属材料、陶瓷材料及高分子材料中有关现象的化学过程及如何运用化学方法进行材料的保护及加工。第二分册是《元素化学》,主要讨论元素及其化合物的存在、性质、制备和用途。

本书采用“中华人民共和国法定计量单位”。

本书得到了河北省教育科学十五规划课题的资助,同时得到了石家庄铁道学院教务处、教育科学研究所、材料科学与工程系的大力支持,在此我们表示衷心的感谢。

尽管在本书的编写过程中,我们尽了最大的努力,但因水平所限,错误和不妥之处在所难免,敬请广大师生和读者批评指正。

编 者

2003年11月

内容简介

本书的编写得到河北省教育科学十五规划课题的资助。

本书主要包括理论化学与材料化学两部分内容。充分考虑了材料学专业化学课程学时少、内容多的特点,删减了晶体场理论的相关内容;结合工科院校的特点,本书注重联系实际,对有关理论在实际生产中的应用进行了详细介绍;本书同时附有配套的实验内容,在实验内容上增加了探索性与创新设计性内容,有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。

本书适用于工科院校非化学、化工类专业。

目 录

第一章 气 体	(1)
第一节 理想气体定律	(1)
* 第二节 真实气体	(7)
第三节 物质的其他聚集状态	(9)
思考题	(11)
习 题	(11)
第二章 化学热力学	(13)
第一节 基本概念	(13)
第二节 热力学能和焓	(16)
第三节 熵与熵变	(26)
第四节 Gibbs 函数	(29)
思考题	(40)
习 题	(41)
第三章 化学平衡和化学反应速率	(44)
第一节 化学平衡	(44)
第二节 化学平衡系统的计算	(49)
第三节 化学反应速率	(56)
第四节 几类特殊的化学反应	(69)
思考题	(74)
习 题	(74)
第四章 原子结构	(77)
第一节 原子结构的近代概念	(77)
第二节 核外电子的排布和元素周期律	(89)
思考题	(100)
习 题	(101)
第五章 化学键与分子结构	(104)
第一节 共价键	(104)
第二节 分子轨道理论	(112)
第三节 共价键参数与分子的性质	(119)
第四节 离子键	(122)
* 第五节 金属键	(124)
思考题	(126)
习 题	(127)

第六章 固体结构	(129)
第一节 晶体结构和类型.....	(129)
第二节 离子晶体.....	(130)
第三节 分子晶体.....	(135)
第四节 金属晶体和原子晶体.....	(142)
第五节 层状晶体.....	(144)
思考题.....	(144)
习 题.....	(145)
第七章 酸碱反应	(147)
第一节 酸碱理论概述.....	(147)
第二节 水的离解反应.....	(153)
第三节 水溶液中的质子转移反应.....	(156)
第四节 缓冲溶液.....	(164)
第五节 酸碱 pH 值的测定	(169)
第六节 强电解质溶液.....	(170)
思考题.....	(172)
习 题.....	(173)
第八章 沉淀反应	(175)
第一节 沉淀 - 溶解平衡.....	(175)
第二节 沉淀的生成与溶解.....	(177)
第三节 两种沉淀之间的平衡.....	(184)
思考题.....	(186)
习 题.....	(187)
第九章 配合物和配位平衡	(189)
第一节 配合物的组成、分类和命名	(189)
第二节 配合物的结构.....	(192)
第三节 配合物的稳定性.....	(197)
第四节 关于配合物稳定性的进一步讨论.....	(200)
第五节 配合物的应用.....	(204)
思考题.....	(205)
习 题.....	(206)
第十章 氧化还原反应 电化学基础	(209)
第一节 氧化还原反应的基本概念.....	(209)
第二节 电化学电池.....	(214)
第三节 电极电势.....	(218)
第四节 氧化还原反应进行的方向和程度.....	(220)
思考题.....	(226)
习 题.....	(227)

第十一章 材料中的化学问题	(230)
第一节 金属材料	(230)
第二节 陶瓷材料	(237)
第三节 高分子化合物	(241)
第四节 高分子材料	(251)
第五节 复合材料	(263)
思考题	(266)
第十二章 材料的保护和加工	(268)
第一节 高分子材料的老化及防止	(268)
第二节 金属材料腐蚀的防止	(272)
第三节 材料的化学加工	(275)
第四节 表面科学和材料的表面加工	(282)
思考题	(284)
实验部分	(286)
第一部分 基本知识	(286)
第二部分 基本操作	(296)
第三部分 基本仪器	(304)
实验内容	(309)
实验一 物质的精确称量	(309)
实验二 化学反应速率和化学平衡	(310)
实验三 醋酸电离常数的测定	(314)
实验四 离解平衡	(315)
实验五 水质及水的净化	(317)
实验六 沉淀反应	(320)
实验七 氯化钠的提纯	(322)
实验八 氧化还原反应	(324)
实验九 含铬废水的处理	(325)
实验十 配合物形成时性质的变化	(328)
附 录 本书所用单位制的说明	(331)
附表一 一些物质的热力学性质	(333)
附表二 某些物质的标准摩尔燃烧焓(298.15K)	(349)
附表三 酸、碱的解离常数	(350)
附表四 某些配离子的标准稳定常数(298.15K)	(352)
附表五 溶度积常数	(354)
附表六 标准电极电势(298.15K)	(356)
附表七 常用酸碱的浓度	(362)

第一章 气 体

在通常的温度和压强条件下,物质以三种不同的物理聚集状态存在,即气态、液态和固态,这三种聚集状态各有其特点,并可以在一定条件下相互转化。物质的三态中以气体最为简单,而且无论在实际生活、实验研究还是工业生产中,都与气体密切相关。因此,科学家们首先对气体的研究给予了特别的关注。

本章将在理想气体状态方程式的基础上,重点讨论混合气体的分压定律、分体积定律及气体的扩散定律,再介绍实际气体状态方程式。并对液体、固体及等离子体作一简单介绍。

第一节 理想气体定律

气体的基本特征是它的扩散性和压缩性,没有固定的体积和压力。将气体(即使是极少量的气体)引入任何容器中,它的分子立即向各方扩散。如在屋内一角放上少量溴,很快就在该屋的另一角闻到溴的气味。气体同样具有很小的密度,分子之间的空隙很大,这正是气体具有较大压缩性的原因,也是不同气体能以任何比例混合成为均匀混合物的原因。温度和压力显著地影响着气体的体积,因此,在科学研究和生产技术上,研究温度和压力对气体体积的影响显得十分重要。联系体积、温度和压力之间的关系的方程式称为状态方程式。

一、理想气体状态方程式

1. 理想气体

假设有一种气体,它的分子只有位置而不占有体积,是一个具有质量的几何点;并且分子之间没有相互吸引力,分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞不造成动能损失。这种气体我们称之为理想气体。

理想气体只是一种人为的气体模型,实际中它是不存在的。建立这种模型是为了将实际问题简化,形成一个标准。而实际问题的解决则可以从这一标准出发,通过修正得以解决。后面将提到的实际气体状态方程的讨论,会使我们看到这一科学方法的具体运用。

研究表明,在高温、低压条件下,许多实际气体很接近于理想气体。因为在上述条件下,气体分子间的距离相当大,于是—方面造成气体分子自身体积与气体体积相比可以忽略,另一方面也使分子间的作用力显得微不足道。尽管理想气体是一种人为的模型,但它具有十分明确的实际背景。

2. 理想气体的状态方程式

17~18 世纪,科学家们在比较温和的条件(如常压和室温)下探求气体体积的变化规律,将观察和实验结果归纳后,提出了 Boyle 定律 Charles 定律。再经过综合,认为一定量的气体的体积 V 、压力 p 和热力学温度 T 之间符合如下关系式:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

1811年,为了解释气体体积定律,意大利物理学家 A. Avogadro 提出假说:在同温同压下同体积气体含有相同数目的分子。Avogadro 是第一个区分原子和分子的人。1860年原子-分子论确立以后,科学家们用多种方法测定了物质的量 n 为 1 mol 时其所含有的分子数,即 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, N_A 被称其为 Avogadro 常数。

在此基础上,综合考虑 p 、 V 、 T 、 n 之间的定量关系,得出理想气体的状态方程式为

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

式中 p ——气体压力,单位为 Pa;

V ——气体体积,单位为 m^3 ;

n ——气体物质的量,单位为 mol;

T ——气体的热力学温度,单位为 K;

R ——摩尔气体常数,又称气体常数。实验证明其值与气体种类无关。

气体常数可由实验测定。如测得 1.000 mol 气体在 273.15 K、101.325 kPa 的条件下所占的体积约为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,代入(1-1)则得: $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

因 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$,故 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3. 理想气体状态方程式的应用

(1) 计算 p 、 V 、 T 、 n 中的任意物理量。

[例 1-1] 在实验室中,由金属钠与氢气在较高温度($t > 300^\circ\text{C}$)下制取氢化钠(NaH)时,反应前必须将装置用无水无氧的氮气置换。氮气是由氮气钢瓶提供的,其容积为 50.0 L,温度为 25°C 、压力为 15.2 MPa。①计算钢瓶中氮气的物质的量和质量;②若将实验装置用氮气置换了五次后,钢瓶压力下降至 13.8 MPa。计算在 25°C 、0.100 MPa 下,平均每次耗用氮气的体积。

解:①已知: $V = 50.0 \text{ L}$, $T = 298 \text{ K}$, $p_1 = 15.2 \times 10^3 \text{ kPa}$ 。

根据式(1-1), $n_1(\text{N}_2) = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{15.2 \times 10^3 \text{ kPa} \times 50.0 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 307 \text{ mol}$

所以 $m(\text{N}_2) = 307 \text{ mol} \times 28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.60 \text{ kg}$

②已知: $p_2 = 13.8 \times 10^3 \text{ kPa}$, $V = 50.0 \text{ L}$, $T = 298 \text{ K}$,设置换了五次后还剩氮的物质的量为 $n_2(\text{N}_2)$

$$n_2(\text{N}_2) = \frac{p_2 V}{RT} = \frac{13.8 \times 10^3 \text{ kPa} \times 50.0 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 278.5 \text{ mol}$$

在 298 K、0.100 MPa 下,每次置换耗用氮气的体积 $V(\text{N}_2)$ 为

$$V(\text{N}_2) = \frac{1}{5} \times \frac{(307 - 278.5) \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{100 \text{ kPa}} = 141 \text{ L}$$

(2) 确定气体的密度和摩尔质量。

[例 1-2] 氩气(Ar)可由液态空气蒸馏而得到。若氩的质量为 0.7990 g,温度为 298.15 K 时,其压力为 111460 Pa,体积为 0.4448 L。计算氩的摩尔质量 $M(\text{Ar})$ 、相对原子质量 $A_r(\text{Ar})$ 以及标准状况下氩的密度 $\rho(\text{Ar})$ 。

解:已知 $m(\text{Ar}) = 0.7990 \text{ g}$, $T = 298.15 \text{ K}$

$P = 111.46 \text{ kPa}$, $V = 0.4448 \text{ L}$

因为 $n = \frac{m}{M}$, $pV = nRT$

$$\text{所以} \quad M = \frac{mRT}{pV} \quad (1-2)$$

$$M(\text{Ar}) = \frac{0.7990\text{g} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}}{111.46\text{kPa} \times 0.4448\text{L}} = 39.95\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A_r(\text{Ar}) = 39.95$$

$$\text{密度} \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \quad (1-3)$$

在标况下, $T = 273.15\text{K}$, $P = 101.325\text{kPa}$

$$\rho(\text{Ar}) = \frac{101.325\text{kPa} \times 39.95\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15\text{K}} = 1.782\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

气体的密度比液体、固体的小。通常气体的密度单位以 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示之。

根据理想气体状态方程式, 可以从摩尔质量求得一定条件下的气体密度, 也可以由测定气体密度来计算摩尔质量, 进而求得相对分子质量或相对原子质量。这是测定摩尔质量的常用经典方法。现代测定摩尔质量最理想的仪器是质谱仪。

二、混合气体的分压定律

日常生活和工业生产中, 我们经常遇到能以任意比混合的气体混合物。例如, 空气就是氧气、氮气、稀有气体(即惰性气体)等几种气体的混合物; 合成氨的原料气是氢气、氮气的混合物。混合气体中各组分气体的相对含量, 可以用气体的分体积或体积分数来表示, 也可以用组分气体的分压来表示。

1. 分体积 体积分数 摩尔分数

在恒温时, 于固定的压力下, 将 0.03L 氮气和 0.02L 氧气混合, 所得混合气体的体积为 0.05L , 即混合气体的总体积($V_{\text{总}}$)等于各组分气体分体积 V_i 之和。

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + \cdots + V_i \quad (1-4)$$

所谓分体积是指相同温度下, 组分气体具有和混合气体相同压力时所占的体积。每一组分气体的体积分数就是该组分气体的分体积与总体积之比。体积分数常用 φ_i 表示

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad (1-5)$$

上述混合气体中, 氮和氧两种气体的体积分数分别为:

$$\varphi_{\text{N}_2} = \frac{0.03}{0.05} = 0.6$$

$$\varphi_{\text{O}_2} = \frac{0.02}{0.05} = 0.4$$

某组分气体的“物质的量”与混合气体总“物质的量”之比, 称为该组分气体的摩尔分数。摩尔分数常用 x_i 表示

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-6)$$

则上述混合气体中, 氮和氧两种气体的摩尔分数分别为:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{总}}}$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{总}}}$$

$$\text{又知} \quad x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = \frac{p_i V_i}{RT} \bigg/ \frac{p_{\text{总}} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \varphi_i \quad (1-7)$$

因此,摩尔分数和体积分数在数值上是相等的。

2. 分压定律

当几种不同的气体在同一容器中混合时,相互间不发生化学反应,分子本身的体积和它们相互间的作用力都可以忽略不计,这就是理想气体混合物。混合前后,各组分气体的温度和体积保持不变,混合气体中每一组分气体都能均匀地充满整个容器的空间,又互不干扰,如同单独存在于容器中一样,任一组分气体分子对器壁碰撞所产生的压力不因其他组分气体的存在而有所改变,与它独占整个容器时所产生的压力相同。

混合气体中组分气体所施加的压力叫做该组分气体的分压。对于理想气体来说,某组分气体的分压力等于在相同温度下该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。

1801年,英国科学家 J. Dalton 在他发表《化学哲学新体系》这一著名论著之前,通过实验观察提出:混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和。这一经验定律被称为 Dalton 分压定律,其数学表达式为:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i \quad (1-8)$$

该结论也可以用理想气体状态方程式导出(读者可试导之)。

据此,我们还可以引出一个重要推论:

设有一个混合气体,其中有 i 个组分,根据气体分压的定义,可知每组分的气体分压为:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

.

.

.

.

.

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

式中 V 为混合气体的体积, $n_1, n_2, \cdots, n_i$ 为组分气体的“物质的量”。

根据(1-8)知:

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} &= p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \cdots + \frac{n_i RT}{V} \\ &= (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) \frac{RT}{V} = n_{\text{总}} \frac{RT}{V} \end{aligned}$$

式中 $n_{\text{总}}$ 为混合气体的“物质的量”。

因此,每一组分气体的压力与混合气体总压之比为:

$$\frac{p_1}{p_{\text{总}}} = \frac{n_1}{n_{\text{总}}} \quad \frac{p_2}{p_{\text{总}}} = \frac{n_2}{n_{\text{总}}} \quad \cdots \quad \frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-9)$$

即 $p_1 = p_{\text{总}} \times x_1, p_2 = p_{\text{总}} \times x_2 \cdots p_i = p_{\text{总}} \times x_i$

它指明,混合气体中每一组分的分压,等于总压与该组分的摩尔分数的乘积。

由上面的(1-7)和(1-9)推论还可推导为:

$$p_i = p_{\text{总}} \times x_i = p_{\text{总}} \times \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = p_{\text{总}} \times \varphi_i \quad (1-10)$$

$$p_i V_{\text{总}} = p_{\text{总}} V_i \quad (1-11)$$

(1-10)式表示分压等于总压力乘该组分气体的体积分数。而(1-11)式表明当组分气体占有与混合气体相同的总体积时,具有分压力(p_i);当组分气体占有分体积(V_i)时,具有与混合气体相同的总压力。

最后指出,只有理想气体才严格遵守上述定律,因之应避免在低温和高压的条件下,应用气体的分压定律。

3. 有关计算

根据 Dalton 分压定律,可以计算混合气体的总压力,也可以根据总压力和体积分数计算组分气体的分压,在进行计算时,必须弄清分体积、分压力的概念

[例 1-3] 在 298K 时,将压力为 $3.33 \times 10^4 \text{Pa}$ 的氮气 0.2L 和压力为 $4.67 \times 10^4 \text{Pa}$ 的氧气 0.3L 移入 0.3L 的真空容器,问混合气体中各组分气体的分压力、分体积和总压力各为多少? 从答案中可以得到什么结论?

解:由 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 得

$$\text{氮气的分压力 } p_{\text{N}_2} = 3.33 \times 10^4 \times \frac{0.2}{0.3} = 2.22 \times 10^4 \text{Pa}$$

$$\text{氧气的分压力 } p_{\text{O}_2} = 4.67 \times 10^4 \times \frac{0.3}{0.3} = 4.67 \times 10^4 \text{Pa}$$

$$\text{混合气体总压 } p_{\text{总}} = (2.22 + 4.67) \times 10^4 = 6.89 \times 10^4 \text{Pa}$$

$$\text{氮气的分体积 } V_{\text{N}_2} = 0.3 \times \frac{2.22 \times 10^4}{6.89 \times 10^4} = 0.097 \text{L}$$

$$\text{氧气的分体积 } V_{\text{O}_2} = 0.3 \times \frac{4.67 \times 10^4}{6.89 \times 10^4} = 0.203 \text{L}$$

[例 1-4] 将 1 体积氮气和 3 体积氢气的混和物放入反应器中,在总压力为 $1.42 \times 10^6 \text{Pa}$ 的压力下开始反应,当原料气有 9% 反应时,各组分的分压和混和气的总压力各为多少?

解:设反应前氮气的“物质的量”为 X,则氢气的“物质的量”为 3X。

先求反应前氮气和氢气的分压。已知

$$X_{\text{N}_2} = \frac{1}{1+3} \quad X_{\text{H}_2} = \frac{3}{1+3} \quad p = 1.42 \times 10^6 \text{Pa}$$

故分压为:

$$p_{\text{N}_2} = 1.42 \times 10^6 \times \frac{1}{1+3} = 3.55 \times 10^5 \text{Pa}$$

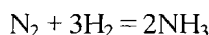
$$p_{\text{H}_2} = 1.42 \times 10^6 \times \frac{3}{1+3} = 1.605 \times 10^6 \text{Pa}$$

反应后,由于氮气和氢气已有 9% 起了反应,故它们的分压比反应前减小 9%。故反应后两者的分压分别为,

$$p_{N_2} = 3.55 \times 10^5 (1 - 9\%) = 3.23 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{H_2} = 1.065 \times 10^6 (1 - 9\%) = 9.69 \times 10^5 \text{ Pa}$$

根据氢气和氮气的反应式:



可见氨生成的物质的量为氮气消耗的物质的量的 1 倍。因此,生成的氨的分压力为氮气分压减小值的 1 倍。即

$$p_{NH_3} = 2(3.55 - 3.23) \times 10^5 = 6.40 \times 10^4 \text{ Pa}$$

因之混合气体的总压力:

$$p_{\text{总}} = p_{N_2} + p_{NH_3} + p_{H_2} = (3.23 + 9.69 + 0.64) \times 10^5 = 1.36 \times 10^5 \text{ Pa}$$

在实验室内经常用排水集气法收集气体,所收集的气体实际上是一种气体混合物,其中含有实验温度下的饱和水蒸气。这时如果需要应用气态方程式进行计算,必须用分压定律校正集气瓶中的压力。

[例 1-5] 在 290K 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,水面上收集了 0.15L 氮气。经干燥后重 0.172g,求氮气的分子量和干燥后的体积(干燥后温度、压力不变)。

解:①查手册可知 290K 时饱和水蒸气压 $= 1.93 \times 10^3 \text{ Pa}$

所以 $p_{N_2} = 1.01 \times 10^5 - 1.93 \times 10^3 \approx 1 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$\text{又 } M_{N_2} = \frac{m_{N_2} RT}{p_{N_2} V_{\text{总}}}$$

$$M_{N_2} = \frac{0.172 \text{ g} \times 8314.3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 290 \text{ K}}{1 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.150 \text{ L}} = 28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 N_2 的分子量为 28.0

②经干燥后的氮气,在总压不变的情况下除去水蒸气。因此,只具有分体积。

因为

$$p_{N_2} V_{\text{总}} = p_{\text{总}} \cdot V_{N_2}$$

所以

$$V_{N_2} = \frac{1 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.15 \text{ L}}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.148 \text{ L}$$

三、气体扩散定律

一种气体可以自发地同另一种气体相混合,而且可以渗透,这种现象称为扩散。

各种气体扩散的速度是不相同的,较重的扩散的速度较慢,较轻的气体扩散的速度较快。1831 年英国化学家格雷姆进行了一系列的实验得出结论:在同温同压下,各种不同气体的扩散速度与气体密度的平方根成反比。这个结论称为气体扩散定律,用数学公式表示如下:

$$\frac{U_1}{U_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (1-12)$$

U_1 、 d_1 、 M_1 分别表示第一种气体的扩散速度、密度和分子量。 U_2 、 d_2 、 M_2 分别表示第二种气体的扩散速度、密度和分子量。通过测定气体的扩散速度可以求算气态物质的分子量。

[例 1-6] 某未知气体在扩散仪器内以 $0.01 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度扩散,在此扩散仪器内 CH_4 气体以 $0.03 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度扩散,计算此未知气体的近似分子量。

解: CH_4 的分子量 $M_1 = 16.04$, 据气体扩散定律: $\frac{U_1}{U_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$

$$\text{可知 } \frac{U_1^2}{U_2^2} = \frac{M_2}{M_1}$$

$$M_2 = \frac{U_1^2}{U_2^2} M_1 = \frac{(0.03)^2}{(0.01)^2} \times 16.04 = 144.4$$

则未知气体的近似分子量为 144.4

(1-12)式表明,气体的扩散速度与其摩尔质量的平方根成反比。设将一定量的气体密封在一容器中,容器通过一毛细管与真空室相连。测定容器的压力下降至预定值所需的时间 t ,在相同温度和压力下,对于 A 和 B 两种气体来说,测得的时间与扩散速度成反比。即

$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{U_B}{U_A}$$

所以

$$\frac{t_A}{t_B} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (1-13)$$

(1-13)式表明两种气体 A 和 B,在相同温度和压力下,等量的气体分子数扩散通过某一点时所需的时间与其摩尔质量的平方根成正比。

应用上面的结论可以分离气体混合物。将混合气体通过多孔隔板进行扩散,摩尔质量不同的气体通过隔板所需的时间不同,这样通过多次扩散,各组分气体就可以分离开。这一方法在同位素分离中得到应用。作为核裂变材料的 ^{235}U 在自然界中的丰度比 ^{238}U 小得多这就必须把 ^{235}U 从 ^{238}U 中分离出来。由于一种元素的两种同位素在化学性质上极为相似,所以用化学法分离 ^{235}U 和 ^{238}U 是十分困难的。但是利用铀的挥发性化合物 UF_6 进行扩散实验,就能够将这两种同位素分离开。虽然 $^{235}\text{UF}_6$ 的摩尔质量与 $^{238}\text{UF}_6$ 的摩尔质量之差并不大,但在大规模的铀分离工厂中,使 UF_6 通过多孔隔板进行数千次的扩散,较轻的组分向下一级扩散,而较重的组分通过前一级循环,这样就使铀的两种同位素得到了分离。

* 第二节 真实气体

对于理想气体状态方程式的应用,特别强调仅在足够低的压力和较高的温度下才适合于真实气体。对某些真实气体(如 He , H_2 , O_2 , N_2 等)来说,在常温常压下能较好地符合 $pV = nRT$ 这一关系式,而对另一些气体(如 CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$)等将产生 1%~2% 的偏差,甚至更大(见图 1-1)。压力增大,偏差也增大。

探究产生偏差的主要原因有两方面:一方面是气体体积的影响。按照理想气体的假设,分子本身的体积与气体体积相比较可以略而不计。当压力升高时,气体体积就变小,在充有气体的容器中,自由空间减小,由于忽略分子体积所产生的误差就要显现出来。特别是对于那些组成较复杂的

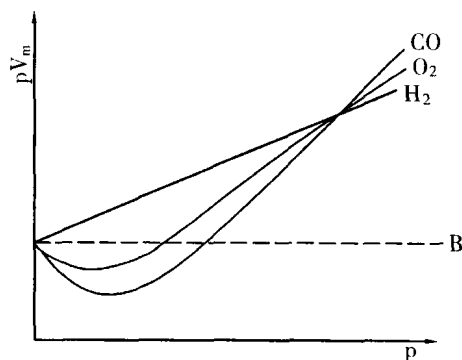


图 1-1 真实气体 $pV_m - p$ 关系图

摩尔质量较大的分子来说,它们本身的体积要比简单分子大,由此产生的偏差也会较大。另一方面是分子间的相互作用(分子间力)的影响。按照理想气体的假设,分子间没有相互吸引和排斥。实际上,当气体的密度变大时(体积缩小,压力增大),分子间靠的较近,分子间力变得足够强,减弱了分子对器壁的碰撞,相应产生的压力变小。不同种气体,其分子间作用力不同,由于分子间力的影响而偏离理想气体的程度有所不同。影响分子间力的因素较多,见第六章。

针对实际气体偏离理想气体状态方程式的情况,人们根据实际气体的实验事实对理想气体状态方程式进行修正,提出各种解决实际气体问题的方程式。这些方程式在理论分析中及工程计算中有着广泛的应用。1873年荷兰科学家范德华(Van der Waals)的工作最为人们所重视。他针对引起实际气体与理想气体发生偏差的两个主要原因(即不能忽视分子本身的体积及分子间作用力)对理想气体状态方程式进行修正。

范德华方程式是在理想气体状态方程中加两个校正项而得到的。在理想气体模型中,假设分子不占体积。实际上分子是有一定体积的,不过低压时,分子的体积比气体的体积小得多,可以忽略。但在高压时,分子本身的体积就不可忽视了,由于分子本身要占据一定体积,分子在容器内的活动空间减少了,所以需要引入体积校正因子 b ,设 b 为 1mol 某气体分子自身体积。实际气体只能在 $(V-nb)$ 的空间内活动。关于 b 的数值与分子体积的关系可根据图1-2(1)作进一步分析。设分子是直径为 d 的圆球,两球心最接近的距离为 d ,这意

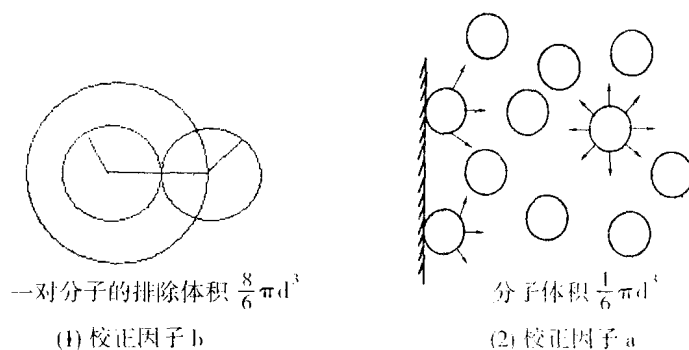


图 1-2 范德华方程的校正项

味着在半径为 d 的球壳内只能容纳两个分子。所以,一个分子所占据的容积等于半径为 d 的球体积的一半,即 $\frac{1}{2} \times \frac{4}{3}\pi d^3$ 。因为分子本身的体积是 $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$,所以分子所占据的容积是其本身体积的四倍。这就是校正因子 b 的意义,可以叫做排除体积。范德华方程的第二项校正是对压力的校正。分子相互靠近时吸引力开始起作用,在气体内部,一个分子周围所受的吸引力平均来说是均衡的。但对靠近器壁分子的吸引力便不均衡(图1-2(2))。由于内部分子的吸引力,撞向器壁的分子施于器壁的碰撞力就要减小。所以实际气体产生的压力要比按理想气体计算的压力小一些。由内部分子对接近器壁表面的分子所产生的单位面积上的拉力叫内压力。单位面积上碰撞器壁的分子越多,以及每一个分子所受的拉力越大,内压力就越大。这两个因素都与单位体积内分子数,即与气体的密度成正比,密度又与体积

成反比,所以内压力与体积的平方成反比。设比例系数为 a ,则内压力 $= a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ 。用 p' 表示按理想气体计算的压力, p 为实际气体作用于器壁的压力,根据上面的分析知道, $p' = p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ 综合以上两项校正,就得到范德华气体状态方程式:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1-14}$$

对 1mol 实际气体,则有

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \tag{1-15}$$

式(1-14)和(1-15)是范德华方程式, a 是同分子间引力有关的常数, b 是同分子自身体积有关的常数,统称为范德华常数,均可由实验测得。表 1-1 列出了一些气体的范德华常数。

表 1-1 一些气体的范德华常数

气体	$a/\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	气体	$a/\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	3.44×10^{-3}	2.73×10^{-5}	NH ₃	4.22×10^{-1}	3.71×10^{-5}
H ₂	2.47×10^{-2}	2.66×10^{-5}	C ₂ H ₂	4.55×10^{-1}	5.14×10^{-5}
NO	1.35×10^{-1}	2.79×10^{-5}	C ₂ H ₄	4.53×10^{-1}	5.71×10^{-5}
O ₂	1.38×10^{-1}	3.18×10^{-5}	NO ₂	5.35×10^{-1}	4.42×10^{-5}
N ₂	1.41×10^{-1}	3.91×10^{-5}	H ₂ O	5.53×10^{-1}	3.05×10^{-5}
CO	1.51×10^{-1}	3.99×10^{-5}	C ₂ H ₆	5.56×10^{-1}	6.38×10^{-5}
CH ₄	2.28×10^{-1}	4.28×10^{-5}	Cl ₂	6.57×10^{-1}	5.62×10^{-5}
CO ₂	3.64×10^{-1}	4.27×10^{-5}	SO ₂	6.80×10^{-1}	5.64×10^{-5}
HCl	3.72×10^{-1}	4.08×10^{-5}	C ₆ H ₆	1.82	1.154×10^{-4}

显然,范德华方程式比理想气体方程式能够在更大的温度和压力范围内应用。但由于范德华方程式也是一种近似公式,在高压范围内其计算结果与实际值仍有一定的偏离,不过比理想气体状态方程式更接近于实际。当需要进行更精确的计算时,则可采用更精确的状态方程式。

第三节 物质的其他聚集状态

一、液体

液体内部分子之间的距离比气体小得多,分子之间的作用力较强。液体具有流动性,有