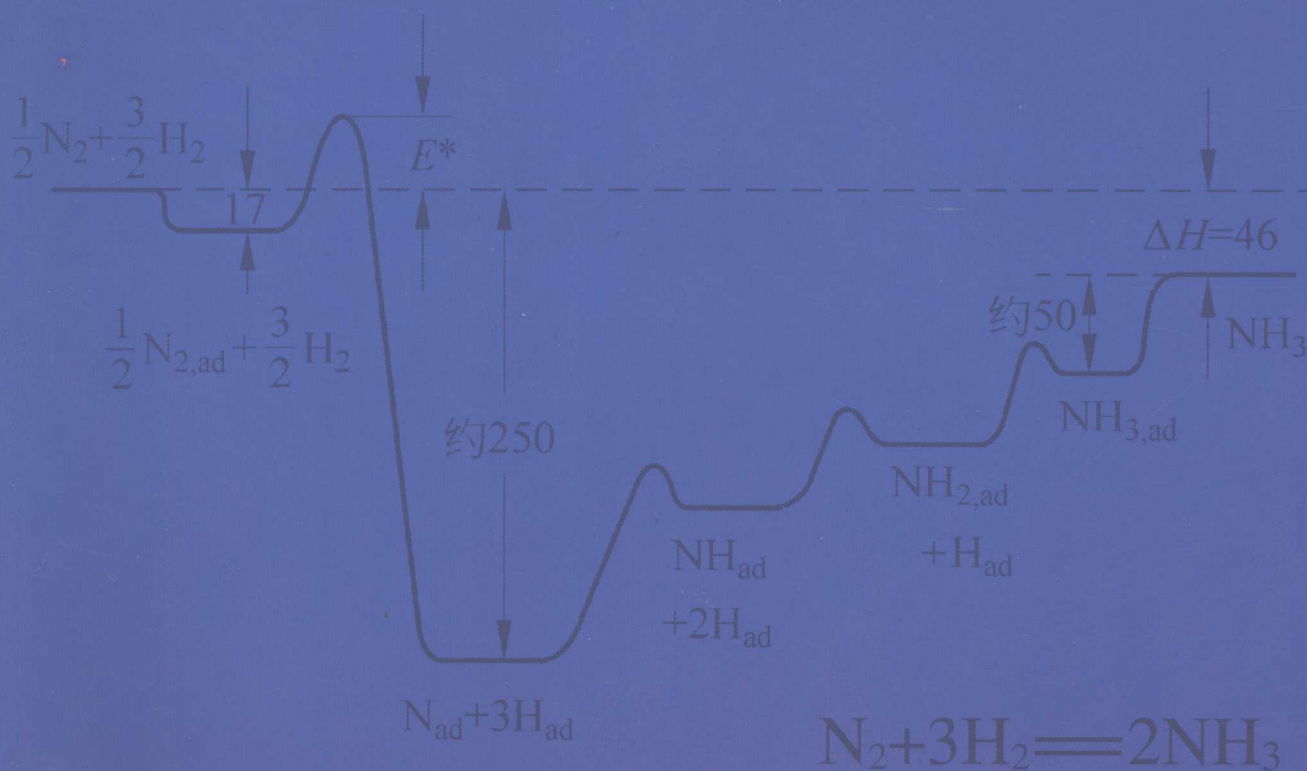


现代化学基础

(第2版)

崔爱莉 沈光球 寇会忠 李强 编著



目録附註并圖

80 . VI 附錄一 對華高中一年級, III ... 卷, II ... 版, I

崔爱莉 沈光球 寇会忠 李强 编著

清华大学出版社
北京

清华大学出版社

本书是大学化学(或普通化学)公共基础课教材。

全书共 15 章,介绍了化学基本原理。内容包括溶液,化学热力学及化学平衡,化学动力学,酸碱平衡和沉淀溶解平衡,电化学基础,原子结构、分子结构和配合物化学,元素化学;简单介绍了化学分析和仪器分析;还介绍了与化学密切相关的学科内容——生命科学、环境科学及材料科学。

本书可用作高等学校大学化学或普通化学课程的教材或教学参考书。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

现代化学基础/崔爱莉等编著.—2 版.—北京:清华大学出版社,2008.7
(清华大学化学类教材)

ISBN 978-7-302-17527-8

I. 现… II. 崔… III. 化学—高等学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 063070 号

责任编辑:柳 萍

责任校对:赵丽敏

责任印制:孟凡玉

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京鑫海金澳胶印有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185×260 印 张:23.25 字 数:558 千字

版 次:2008 年 7 月第 2 版 印 次:2008 年 7 月第 1 次印刷

印 数:1~4000

定 价:39.80 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:023745-01

第2版前言

本书第1版自1989年发行以来,受到了校内外师生的广泛支持和欢迎。给我们提出了许多宝贵的意见和建议,在此深表感谢。在这几年的教学实践中,我们不断总结经验,认真收集读者反映,作为修改的重要依据。随着时代的飞速发展,在化学领域中产生了大量新的信息和科研成果,为此我们对第1版进行了修订。

全书包括化学反应规律、物质结构和化学应用3部分内容。本次修订在基本原理部分仍保持第1版深入浅出、简明扼要等特点,原理、定律、公式除介绍其主要内容外,更加强调它们的应用;在物质结构部分,除介绍原子、分子结构外,又增加了晶体结构及应用等内容;在应用部分,增加了近年来化学发展的部分前沿成果。

全书共分15章。由于篇幅限制删去了第1版中“日用化学基础”和“同位素化学及其应用”两章,同时增加了化学平衡一章。该章除介绍化学平衡基本原理外,还介绍合成氨方面的最新研究成果以及合成氨反应机理和研究过程,启迪学生的创新思维,提高学生的科学素养。根据我们的教学经验,学生通过学习在化学基本原理方面打下一定的基础,但有关具体元素和化合物的知识较为缺乏,为此我们增加了元素化学概论一章。本书第12章除介绍仪器分析内容外,又增加了化学分析的相关知识。第1版中配位化学基础一章(本书第10章)变化不大。其他各章均进行了调整和完善。在与化学密切相关的学科:生命科学、环境科学等方面进行了较大的修订,同时增加了化学与现代科学一章,以启发学生了解化学在自然科学中的地位和在国家现代化建设中的重要作用。

本书对第1版的思考与习题进行了适当的调整和补充,并附有部分习题答案供参考。

本书第4,9,11,12,13,14章由崔爱莉修订;第1,2,3,5,6,7章由沈光球修订;第8章由寇会忠修订;第15章由李强编著;全书由崔爱莉统稿。

本书可作为高等学校非化学化工类本科生大学化学的教材,标注*部分内容不做基本要求,可供高校教师、研究生、高年级本科生和广大科研人员参考使用。

本书虽经编者多次审校和修改,但由于水平有限,书中缺点和错误仍在所难免,敬请读者批评指正。

本书的出版得到了清华大学出版社的大力支持,出版社为本书的出版做了大量的工作,在此深表谢意!

编 者

2008年3月于清华园

目 录

第1章 物质的状态	1
1.1 气体	1
1.1.1 理想气体与实际气体	1
1.1.2 理想气体定律	1
1.1.3 实际气体的状态方程式	3
1.2 液体	5
1.2.1 液体的蒸发和蒸气压	5
1.2.2 液体的沸腾和沸点	6
1.2.3 气体的液化——临界现象	6
1.2.4 相图	7
1.3 固体	8
1.3.1 晶体的一般特性	8
1.3.2 晶格和晶格的分类	10
*1.4 液晶态和等离子态	12
1.4.1 液晶态	12
1.4.2 等离子态	13
本章小结	14
问题与习题	15
第2章 溶液	18
2.1 溶液及其浓度表示法	18
2.1.1 溶液的一般概念和分类	18
2.1.2 溶液浓度的表示法	18
2.2 溶解度	20
2.2.1 气体、液体和固体在液体中的溶解	20
2.2.2 相似相溶原理	21
2.3 非电解质稀溶液的依数性	22
2.3.1 蒸气压降低	22
2.3.2 溶液的沸点升高	23
2.3.3 溶液的凝固点降低	24
2.4.4 溶液的渗透压与反渗透技术	25
本章小结	28
问题与习题	29

第3章 化学热力学初步	31
3.1 化学反应中的能量变化	31
3.1.1 化学热力学的基本概念	31
3.1.2 热力学第一定律	32
3.1.3 反应进度	33
3.1.4 化学反应的能量变化	34
3.1.5 恒容热效应的测量	37
3.1.6 盖斯定律和化学反应热效应的计算	38
3.2 化学反应的方向	43
3.2.1 自发过程	43
3.2.2 熵与热力学第二定律	43
3.2.3 自由能变与化学反应自发方向判据	46
本章小结	49
问题与习题	51
第4章 化学平衡	56
4.1 可逆反应与化学平衡	56
4.2 平衡常数	56
4.2.1 实验平衡常数	56
4.2.2 标准平衡常数($K^\ominus$)	58
4.2.3 多重平衡规则	59
4.3 化学反应等温方程式	59
4.4 化学平衡的移动	61
4.4.1 浓度对化学平衡的影响	61
4.4.2 压力对化学平衡的影响	61
4.4.3 温度对化学平衡的影响	62
*4.5 合成氨反应机理	63
本章小结	64
问题与习题	65
第5章 化学动力学基础	67
5.1 化学反应速率	67
5.1.1 反应速率的表示方法	67
5.1.2 反应速率的测量	68
5.2 浓度对反应速率的影响——速率方程	69
5.2.1 反应速率方程(微分式)	69
5.2.2 浓度与时间的关系——反应速率方程(积分式)	71
5.3 温度对反应速率的影响	76
5.4 浓度和温度对反应速率影响的解释	78

5.4.1	碰撞理论	78
5.4.2	过渡态理论	79
5.5	催化剂对反应速率的影响	81
	本章小结	82
	问题与习题	84
第 6 章 酸碱平衡和沉淀溶解平衡		88
6.1	酸碱平衡	88
6.1.1	酸碱理论	88
6.1.2	水的离解平衡与 pH 标度	90
6.1.3	弱酸、弱碱的离解平衡	91
*6.1.4	盐的水解平衡	97
6.1.5	缓冲溶液	99
6.1.6	配离子的离解平衡	103
6.2	沉淀溶解平衡	104
6.2.1	溶度积常数	105
6.2.2	溶解度与溶度积的关系	105
6.2.3	溶度积规则	106
	本章小结	109
	问题与习题	110
第 7 章 氧化还原反应与电化学		115
7.1	氧化还原反应方程式配平	115
7.1.1	氧化数	115
7.1.2	氧化还原反应方程式的配平	116
7.2	原电池与电极电势	117
7.2.1	原电池	117
7.2.2	电极电势	119
7.3	影响电极电势的因素——Nernst 公式	121
7.3.1	浓度或分压对电池电动势的影响	121
7.3.2	浓度或分压对电极电势的影响	122
7.3.3	生成沉淀或生成配离子对电极电势的影响	124
7.4	电极电势的应用	125
7.4.1	判断氧化还原反应进行的方向	125
7.4.2	判断氧化剂和还原剂的相对强弱	127
7.4.3	判断氧化还原反应进行的程度	127
7.4.4	E-pH 图	128
7.4.5	元素电势图及其应用	130
*7.5	电化学技术的应用	132

87	7.5.1 腐蚀与防护	132
97	7.5.2 电解	136
18	7.5.3 化学电源	137
88	*7.6 极化与超电势	141
18	本章小结	142
	问题与习题	143
88	第8章 原子结构与元素周期律	
88	8.1 原子核外电子运动的特点	147
99	8.1.1 玻尔模型	147
19	8.1.2 微观粒子的运动特点——波粒二象性	148
79	8.2 单电子原子(离子)体系中电子运动的描述	151
99	8.2.1 薛定谔方程	151
801	8.2.2 薛定谔方程的解	152
101	8.2.3 4个量子数的概念与物理意义	152
102	8.3 波函数和电子云	154
101	8.3.1 波函数	154
101	8.3.2 电子云	156
109	8.4 核外电子排布	157
111	8.4.1 多电子原子中电子运动的描述和近似能级图	158
	8.4.2 原子核外电子的排布	160
111	8.5 元素周期律	162
111	8.5.1 原子的电子层结构和元素周期表	162
111	8.5.2 元素性质的周期性	164
111	本章小结	166
111	问题与习题	167
111	第9章 分子结构与化学键理论	
131	9.1 离子键	169
131	9.2 共价键理论	170
131	9.2.1 经典路易斯理论	171
131	9.2.2 现代价键理论	171
131	9.3 杂化轨道理论	174
131	9.3.1 杂化轨道理论基本要点	174
131	9.3.2 杂化轨道类型	175
131	9.4 价层电子对互斥理论	177
131	9.4.1 价层电子对互斥理论基本要点	177
131	9.4.2 VSEPR理论判断分子或离子的几何构型	178
131	9.4.3 预测分子结构的实例	180

818	9.5 分子轨道理论	181
833	9.5.1 分子轨道理论基本要点	182
833	9.5.2 原子轨道线性组合 3 原则	183
833	9.5.3 分子轨道能级图	184
833	*9.6 金属键理论	186
833	9.6.1 金属键的能带理论	186
833	9.7 分子间作用力	187
183	9.7.1 分子的极性	187
183	9.7.2 分子间作用力	187
833	9.7.3 氢键	188
433	本章小结	191
183	问题与习题	191
第 10 章 配位化学基础		193
833	10.1 配合物的基本特征	193
833	10.1.1 配合物及其命名	193
833	10.1.2 配合物的异构现象	195
733	10.2 配合物的化学键理论	198
733	10.2.1 价键理论	198
733	10.2.2 晶体场理论简介	200
833	*10.3 非经典配合物分子	203
833	10.3.1 夹心配合物	203
933	10.3.2 小分子配合物	204
933	10.3.3 簇状配合物	205
433	10.3.4 冠醚配合物	205
343	10.3.5 球烯(C_{60} 家族)的配合物	206
443	10.3.6 超分子	207
343	10.4 配合物的应用	208
343	10.4.1 在分析分离中的应用	209
343	10.4.2 在冶金中的应用	210
743	10.4.3 在电镀中的应用	210
343	10.4.4 在石油化工及配位催化中的应用	211
343	10.4.5 在生物与医学方面的应用	211
343	本章小结	214
333	问题与习题	214
第 11 章 元素化学概论		217
323	11.1 s 区元素	217
323	11.1.1 s 区元素的性质	217

181	11.1.2 s 区元素化合物的性质	218
881	11.2 p 区元素	222
681	11.2.1 p 区元素的氧化还原性	222
681	11.2.2 p 区元素的氧化物和含氧酸	223
881	11.3 d 区及 ds 区元素	226
881	11.3.1 d 区及 ds 区元素的性质	226
781	11.3.2 部分 d 区及 ds 区元素化合物的性质	228
781	*11.4 f 区元素	231
781	11.4.1 镧系元素	231
881	11.4.2 锕系元素	233
101	本章小结	234
101	问题与习题	234
第 12 章 化学分析和仪器分析简介		236
801	12.1 化学分析中的误差	236
801	12.1.1 误差	236
301	12.1.2 准确度和精密度	236
801	12.1.3 误差的种类和产生原因	237
801	12.2 滴定分析法概述	237
002	12.2.1 滴定分析法的分类	237
802	12.2.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	238
802	12.2.3 基准物质	238
402	12.2.4 滴定分析中的定量计算方法	239
802	12.3 酸碱滴定法	239
802	12.3.1 酸碱滴定曲线	240
802	12.3.2 酸碱标准溶液的配制和标定	243
702	12.3.3 酸碱滴定应用举例	244
802	*12.4 沉淀滴定法	245
802	*12.5 氧化还原滴定法	246
012	12.5.1 重铬酸钾法	246
012	12.5.2 高锰酸钾法	247
112	12.5.3 氧化还原滴定结果的计算	248
112	*12.6 配位滴定法	249
412	12.6.1 配位滴定剂	249
412	12.6.2 乙二胺四乙酸和金属离子的配位平衡	250
	12.6.3 配位滴定的应用	250
712	12.7 仪器分析方法概述	251
712	12.8 色谱法	252
712	12.8.1 色谱法基本原理与仪器	252

12.8.2	色谱法的特点和应用范围	254
12.9	光谱分析方法	255
12.9.1	原子发射光谱法	255
12.9.2	原子吸收光谱法	256
12.9.3	X射线荧光分析法	256
12.9.4	紫外-可见分光光度分析法	258
12.9.5	红外光谱法	259
12.9.6	核磁共振波谱分析法	260
12.9.7	质谱分析法	262
12.10	表面分析	263
12.10.1	电子探针分析	263
12.10.2	电子能谱分析	263
	本章小结	264
	问题与习题	264
第13章	生命元素与生物化学基础	267
13.1	生命元素	267
13.1.1	生命元素的存在形式	267
13.1.2	生命必需常量元素的功能	268
13.1.3	生命中微量元素的功能	269
13.1.4	有毒有害元素	272
13.1.5	螯合排毒	273
13.2	氨基酸和蛋白质	273
13.3	维生素与脂类	278
13.3.1	维生素	278
13.3.2	脂类	280
	本章小结	281
	问题与习题	281
第14章	环境化学基础	282
14.1	大气环境化学	282
14.1.1	大气污染的基本化学原理	282
14.1.2	大气污染的表现形式	285
14.1.3	温室效应	289
14.2	水环境化学	291
14.2.1	水质标准和水质指标	291
14.2.2	水体中的污染物	293
14.3	土壤环境	294
14.3.1	农药	294

14.3.2 重金属	295
14.4 绿色化学	295
14.4.1 绿色化学的发展方向	295
14.4.2 绿色化学的中心内容	296
14.4.3 绿色化学展望	296
本章小结	297
问题与习题	297
第15章 化学与现代科学	299
15.1 化学与材料科学	299
15.1.1 固体物质的结构	301
15.1.2 典型材料的组分、结构与性能的关系	317
15.2 化学与能源科学	326
15.2.1 廉价能源的“收集器”——太阳能电池	326
15.2.2 清洁能源的希望——燃料电池	327
15.2.3 电能的“高效存储器”——锂离子二次电池	329
15.3 化学与信息科学	330
15.3.1 半导体加工的“钥匙”——光刻胶	330
15.3.2 叹为观止的“折射率设计和工程”——光导纤维	331
本章小结	332
问题与习题	332
附录	334
附录1 标准热力学数据(298.15K)	334
附录2 一些有机物的标准摩尔燃烧热(298.15K)	339
附录3 标准摩尔键能(298.15K)	340
附录4 一些溶剂的 K_b 和 K_f	340
附录5 一些化学反应的活化能	341
附录6 弱酸弱碱的离解常数	341
附录7 配离子不稳定常数的负对数值	342
附录8 溶度积常数 $K_{sp}^\ominus$ (298.15K)	343
附录9 标准电极电势(298.15K)	345
附录10 原子共价半径 r	347
附录11 元素的第一电离能 I_1	348
附录12 元素周期表	349
习题答案	350
参考文献	357

第 1 章 物质的状态

一般说来,物质有 3 种不同的聚集状态,即气态、液态和固态。除此以外,还有外观像气体的等离子态以及外观像液体的液晶态。物质处于什么样的状态与外界的温度、压力等条件有关。

1.1 气 体

气体的基本特性是它的无限膨胀性和无限掺混性。不管容器的大小以及气体量的多少,气体都能充满整个容器,而且不同气体能以任意的比例互相混合从而形成均匀的气体混合物。此外,气体的体积随体系的温度和压力的改变而改变,因此研究温度和压力对气体的影响是十分重要的。

1.1.1 理想气体与实际气体

如果我们把气体中的分子看成是几何上的一个点,它只有位置而无体积,同时假定气体中分子间没有相互作用力,那么这样的气体称为理想气体。事实上,一切气体分子本身都占有一定的体积,而且分子间存在相互作用力,所以理想气体只不过是一种抽象,是实际气体的一种极限情况。研究理想气体是为了把问题简化,在对理想气体认识的基础上有时进行必要的修正可用于实际气体。因此理想气体的概念对于我们研究实际气体是十分有用的。

当气体的体积很大(压力很小),而且大大超过气体分子本身的体积时,分子本身的体积可以忽略不计;当气体分子与分子之间的距离较大时,分子与分子之间的相互吸引力与气体分子本身的能量相比,亦可忽略不计。因此,这种情况下的实际气体可看成为理想气体。经验告诉我们,低压、高温下的实际气体的性质非常接近于理想气体。

1.1.2 理想气体定律

1. 理想气体状态方程式

对于一定物质的量的理想气体,温度、压力和体积之间存在如下的关系:

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

式中, n ——气体物质的量;

R ——气体常数(也称普适气体恒量);

V ——气体体积;

T ——气体温度;

p ——气体压力。

以上公式各物理量的单位与 R 的数值见表 1-1。

表 1-1 各物理量的单位与 R 的值

物理量	p	V	T	n	R
单 位	Pa kPa	m ³ L	K K	mol mol	8.314 Pa · m ³ · mol ⁻¹ · K ⁻¹ 8.314 kPa · L · mol ⁻¹ · K ⁻¹

理想气体状态方程式也可表示为另外一种形式:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

式中, m ——质量;

M ——摩尔质量。

例 1-1 已知淡蓝色氧气钢瓶容积为 50L, 在 20℃ 时, 当它的压力为 1000kPa 时, 估算钢瓶内所剩氧气的质量。

解: 由式(1-2)得

$$m = \frac{MpV}{RT} = \frac{32 \times 1000 \times 50}{8.314 \times (273 + 20)} = 656.8(\text{g})$$

答: 钢瓶内所剩氧气为 656.8g。

2. 理想气体的分压定律与分体积定律

分压指混合气体中某一种气体在与混合气体处于相同温度下时, 单独占有整个容积时所呈现的压力。混合气体的总压等于各种气体分压的代数和:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \sum_i p_i \quad (1-3)$$

又因为 $p_1V = n_1RT, p_2V = n_2RT, \cdots$

所以 $p_{\text{总}}V = (p_1 + p_2 + p_3 + \cdots)V = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)RT$

即 $p_{\text{总}}V = n_{\text{总}}RT \quad (1-4)$

由上可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}, \quad \frac{p_2}{p_{\text{总}}} = \frac{n_2}{n_{\text{总}}}, \quad \cdots$$

令 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i$ (x_i 称为 i 组分的摩尔分数), 则

$$p_i = x_i p_{\text{总}} \quad (1-5)$$

分体积是指混合气体中任一气体在与混合气体处于相同温度下, 保持与混合气体总压相同时所占有的体积。混合气体的总体积等于各种气体的分体积的代数和:

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots = \sum_i V_i \quad (1-6)$$

同样可得

$$V_i = x_i V_{\text{总}} \quad (1-7)$$

由式(1-5)和式(1-7)可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad (1-8)$$

上面所述的分压定律是道尔顿(Dalton)在1807年提出来的,所以也称道尔顿分压定律。

例 1-2 实验室用 KClO_3 分解制取氧气时,在 25°C , 101.0kPa 压力下,用排水取气法收集到氧气 $2.45 \times 10^{-1}\text{L}$ (收集时瓶内外水面相齐)。已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17kPa ,求在 0°C 及 101.3kPa 时干燥氧气的体积。

解: 令 $T_1 = 298\text{K}$, $V_1 = 2.45 \times 10^{-1}\text{L}$,

$$p_1 = p(\text{O}_2) = p_{\text{湿}} - p(\text{H}_2\text{O}) = 101.0 - 3.17 = 97.83(\text{kPa})$$

令 $T_2 = 273\text{K}$, $p_2 = 101.3\text{kPa}$, 则由理想气体状态方程可得

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

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2} = \frac{97.83 \times 2.45 \times 10^{-1} \times 273}{298 \times 101.3} = 2.17 \times 10^{-1}(\text{L})$$

答: 在 0°C 、 101.3kPa 压力下得干燥氧气的体积为 0.217L 。

1.1.3 实际气体的状态方程式

实际气体与理想气体相比总有一定的偏差,偏差的大小除与气体本身性质有关外,还与温度、压力有关。当压力较低、温度较高时,实际气体可近似看成理想气体。一般在常温常压下的实际气体与理想气体的偏差较小(在5%之内)。

对于理想气体有一基本假设: 分子间引力可忽略不计。但实际上气体分子间不可能没有引力,所以这种情况下气体分子碰撞器壁时所表现出来的压力要比认为无分子间引力时小,即

$$p_{\text{实际}} < p_{\text{理想}}$$

对于理想气体的另一条基本假设是不考虑分子本身体积。但是,实际气体分子不可能没有体积,这样使得实际气体的体积大于不考虑气体分子体积时的体积,即

$$V_{\text{实际}} > V_{\text{理想}}$$

由上分析可知,若对实际气体的压力($p_{\text{实际}}$)与体积($V_{\text{实际}}$)各引入一个修正项,则理想气体状态方程式便可适用于实际气体。荷兰的物理学家范德华(van der Waals*)对理想气体状态方程进行了如下修正:

对 1mol 气体:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1-9)$$

对 $n\text{mol}$ 气体:

$$\left(p + \frac{a}{(V/n)^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-10)$$

* van der Waals(1837—1923)提出分子间力和实际气体方程,获1910年诺贝尔物理奖。

上式称 van der Waals 方程。 a, b 称 van der Waals 常数。常见气体的 a 和 b 的值见表 1-2。

表 1-2 一些气体的范德华常数

气体	$a/\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^3/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	气体	$a/\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^3/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	0.0034	0.0237	HCl	0.372	0.0408
H ₂	0.0274	0.0266	NH ₃	0.423	0.0371
NO	0.136	0.0279	C ₂ H ₄	0.453	0.0571
O ₂	0.138	0.0318	NO ₂	0.535	0.0442
N ₂	0.141	0.0391	H ₂ O	0.554	0.0305
CO	0.151	0.0399	C ₂ H ₆	0.556	0.0638
CH ₄	0.228	0.0428	Cl ₂	0.658	0.0562
CO ₂	0.364	0.0427	SO ₂	0.680	0.0564

例 1-3 1.00mol CO₂ 气体在 0℃ 体积分别为 (1) 22.4L; (2) 0.200L; (3) 0.0500L 时, 用理想气体状态方程和用 van der Waals 方程分别计算其压力, 并加以比较。

解: (1)
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.314 \times 273}{22.4} = 101(\text{kPa})$$

查得 van der Waals 常数:

$$a = 0.364 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}, \quad b = 0.0427 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入 van der Waals 方程:

$$\left(p + \frac{0.364}{(22.4 \times 10^{-3})^2}\right)(22.4 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.314 \times 273$$

$$p = 1.01 \times 10^5 (\text{Pa}) = 101(\text{kPa})$$

由此可见, 在常温常压下由理想气体状态方程与由 van der Waals 方程得到计算结果是相同的。

(2) 由理想气体状态方程:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.314 \times 273}{0.200} = 1.13 \times 10^4 (\text{kPa})$$

由 van der Waals 方程:

$$\left(p + \frac{0.364}{(0.2 \times 10^{-3})^2}\right)(0.2 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.314 \times 273$$

解得

$$p = 5.33 \times 10^6 (\text{Pa}) = 5.33 \times 10^3 (\text{kPa})$$

由此可见, 随 CO₂ 气体体积的变小(压力增加)由 van der Waals 方程计算出压力小于由理想气体状态方程计算的结果。这是因为在此条件下 CO₂ 分子间有较强的作用力的缘故。

(3) 由理想气体状态方程:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.314 \times 273}{0.0500} = 4.54 \times 10^4 (\text{kPa})$$

由 van der Waals 方程:

$$\left(p + \frac{0.364}{(0.0500 \times 10^{-3})^2}\right)(0.0500 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.314 \times 273$$

解得

$$p = 1.65 \times 10^8 (\text{Pa}) = 1.65 \times 10^5 (\text{kPa})$$

由计算可见,当 CO_2 气体体积进一步变小(压力增大)时,由 van der Waals 方程计算出压力要大于由理想气体状态方程计算出的压力。这是因为在很高压力下, CO_2 气体分子占有的体积所引起的。

从上述例题看出,分子间的引力(引力效应)和分子本身体积(体积效应)对分子运动产生压力的影响是相反的。随着压力的增大,一种效应会远大于另一种效应。

van der Waals 方程是一个半经验方程,用其对实际气体进行计算,优于用理想气体状态方程计算的结果。由于实际气体与理想气体有偏差,所以在解决实际问题时应引起重视。

1.2 液 体

1.2.1 液体的蒸发和蒸气压

液体的气化有两种方式:蒸发和沸腾。这两种现象有区别也有联系。现在我们首先讨论液体的蒸发。

1. 蒸发过程

蒸发是常见的物理现象。一杯水敞口放置一段时间,杯中的水减少。洗过的衣服经晾晒一段时间以后,衣服变干,等等。

液体分子也与气体一样在不停地运动,当运动速度足够大时,分子就可以克服分子间的引力,逸出液面而气化。这种在液体表面气化的现象叫蒸发,而在液面以上的气态分子叫蒸气。液体的蒸发是吸热过程,吸收的热量用蒸发焓来表示,在一定温度下液体的蒸发焓参看表 1-3。

表 1-3 一些液体在 298K 时的蒸发焓 $\Delta H_{\text{蒸发}}$

液 体	$\Delta H_{\text{蒸发}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
乙醚($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$)	29.1
甲醇(CH_3OH)	38.0
乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	42.6
水(H_2O)	44.0

气体(或蒸气)冷凝成液体叫凝结。凝结是蒸发的逆过程,所以
 $\Delta H_{\text{凝结}} = -\Delta H_{\text{蒸发}}$
 蒸发是一个吸热过程,所以凝结是放热过程, $\Delta H_{\text{凝结}} < 0$ 。

2. 蒸气压

液体从周围环境吸收热量,液体可继续蒸发。液体不停地蒸发,又不断地从环境吸收热量,直到在敞口容器中的液体全部蒸发完为止。若将液体装在密闭的容器中,情况就大不相