

高职高专 制药技术类专业 教学改革系列教材

化学基础

● 李 莉 主编 ● 孙建梅 唐利平 副主编
● 崔一强 主审



化学工业出版社

高职高专 制药技术类专业 教学改革系列教材

化学基础

李 莉 主编

孙建梅 唐利平 副主编

崔一强 主审



化学工业出版社

北京 100011

· 北京 ·

元 00.21 份 宝

针对高等职业技术教育对制药类及其相关专业人才培养的需要,编写了《化学基础》这本教材,该教材将无机化学和物理化学进行了整合。全书共分八章,分别介绍了气体和溶液、电解质溶液和离解平衡、化学反应的能量守恒、化学反应的方向及限度;化学反应速率及其影响因素、物质分离与精制、表面现象与胶体、绿色化学与化工等内容。每章开始均设有学习目标、教学目标,章末有实验项目、本章小结、思考与练习、阅读材料等内容。

本书比较准确地把握高等职业教育培养生产一线技术应用型人才这一目标,体现了“以应用为目的,以必需、够用为度”的原则,避免了过多的理论推导。

本书可供高职高专制药类及相关专业化学基础课程教学使用。

图书在版编目(CIP)数据

化学基础/李莉主编. —北京:化学工业出版社,
2010.6

高职高专制药技术类专业教学改革系列教材

ISBN 978-7-122-08418-7

I. 化… II. 李… III. 化学-高等学校:技术
学院-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 077038 号

责任编辑:陈有华 于 卉 蔡洪伟

责任校对:吴 静

文字编辑:向 东

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京市振南印刷厂有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张14 彩插1 字数369千字 2010年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本教材是在全国化工高职制药技术类专业教学指导委员会指导下,根据化学基础课程教学基本要求,由河北化工医药职业技术学院、潍坊教育学院、四川化工职业技术学院教师编写的。在编写中,考虑到高等职业教育的特点,以培养高等技术应用型专门人才为目标,注重内容与生产实际相结合,按照“以应用为目的,以必需、够用为度,以掌握概念、强化应用为教学重点”的需要,针对性地选择实用性、应用性较强的内容,删去部分繁琐的理论推导,注重概念的建立,注重结论的应用,注重培养学生知识应用能力、职业能力、分析问题和解决问题的能力及创新能力。融入绿色化学的知识,拓宽学生的知识面,培养学生的环保意识,为学习后续专业课程和职业技能及继续学习奠定必要的基础。

教材的内容是对物理化学和无机化学的整合,打破了传统的结构,根据应用和需要进行重组,是无机化学的定性 with 物理化学定量的结合,是学科与学科之间进行渗透交叉的探索。全书共分八章,内容包括气体和溶液、电解质溶液和离解平衡、化学反应的能量守恒、化学反应的方向及限度、化学反应速率及其影响因素、物质分离与精制、表面现象与胶体、绿色化学与化工(拓展内容)。每一章都配有学习目标、教学目标、实验项目、本章小结、思考与练习等内容。因考虑到一年级新生使用,编写时力求内容简练、全面。

绪论、第三章、第四章由李莉编写;第一章、第二章由孙建梅编写;第五章、第七章、第八章由唐利平编写;第六章由杨美丽编写。全书由李莉统稿,由崔一强主审。

本书的编写得到了化学工业出版社及高职高专制药技术类专业规划教材编审委员会的有关领导和同志的关心和指导,在此表示衷心的感谢。

因编写者水平有限,本教材难免会存在一些缺点,诚恳希望读者批评指正。

编者

2010年3月

目 录

绪论	1
一、化学基础课程的内容	1
二、化学基础与制药技术	1
三、学习化学基础的要求及方法	2
第一章 气体和溶液	3
第一节 气体	3
一、理想气体	3
二、理想气体混合物	5
三、真实气体	8
第二节 溶液	10
一、溶液浓度之间的相互换算	11
二、稀溶液	13
【实验项目】凝固点的测定技术	19
【本章小结】	22
【思考与练习】	24
【阅读材料】渗透压在医学上的意义	27
第二章 电解质溶液和离解平衡	29
第一节 酸碱理论	29
一、酸碱电离理论	29
二、酸碱质子理论	30
三、酸碱电子理论	31
第二节 弱电解质的离解平衡	32
一、一元弱酸、弱碱的离解平衡	32
二、多元弱酸的离解平衡	34
三、同离子效应和盐效应	36
第三节 溶液的酸碱性	36
一、水的离解和 pH	36
二、盐类水溶液的酸碱性	37
三、影响盐类水解的因素及盐类水解平衡的应用	41
第四节 缓冲溶液	41
一、缓冲溶液及其组成	41
二、缓冲作用原理	42
三、缓冲溶液的 pH 计算	43
四、缓冲溶液的配制及应用	43
第五节 沉淀溶解平衡	45
一、沉淀溶解平衡和溶度积	45

二、溶解度和溶度积的相互换算	46
三、溶度积规则及其应用	47
【实验项目】电导法测定技术	57
【本章小结】	60
【思考与练习】	62
【阅读材料】缓冲溶液的应用——血液的 pH	66
第三章 化学反应的能量守恒	67
第一节 基本概念	67
一、体系与环境	68
二、状态与状态函数	68
三、热力学平衡态	69
四、过程与途径	69
第二节 热力学第一定律	70
一、热、功、热力学能	70
二、热力学第一定律	70
三、体积功的计算	71
第三节 过程热的计算	72
一、恒容热、恒压热与焓	72
二、理想气体 p 、 V 、 T 变化过程热的计算	73
三、相变化过程热的计算	75
四、化学反应热及其计算	76
【实验项目】中和热的测定	83
【本章小结】	87
【思考与练习】	89
【阅读材料】能量守恒与人体	91
第四章 化学反应的方向及限度	93
第一节 热力学第二定律	94
一、自发过程	94
二、熵的初步概念	94
三、热力学第二定律	95
四、吉布斯函数及其判据	96
五、化学变化过程 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算	97
第二节 化学反应的限度——化学平衡	99
一、标准平衡常数和吉布斯函数的关系	99
二、其它形式的平衡常数	100
三、平衡组成的计算	102
第三节 影响化学平衡的因素	104
一、温度对化学平衡的影响	104
二、浓度对化学平衡的影响	106
三、压力对化学平衡的影响	107
四、惰性介质对化学平衡的影响	108
五、原料比对化学平衡的影响	109

六、吕·查德里原理	109
【实验项目】分光光度的测量技术	110
【本章小结】	115
【思考与练习】	117
【阅读材料】有趣的熵	120
第五章 化学反应速率及其影响因素	122
第一节 化学反应速率	122
一、化学反应速率的表示方法	122
二、基元反应与非基元反应	124
三、反应分子数	125
四、基元反应速率方程——质量作用定律	125
五、反应级数	125
第二节 简单级数反应	126
一、一级反应	126
二、二级反应	127
第三节 影响化学反应速率的因素	129
一、化学反应速率理论	129
二、浓度对化学反应速率的影响	130
三、温度对化学反应速率的影响——阿伦尼乌斯方程	130
四、催化剂对化学反应速率的影响	132
【实验项目】旋光度测量技术——蔗糖水解反应速率常数的测定	134
【本章小结】	136
【思考与练习】	137
【阅读材料】化学振荡反应简介	140
第六章 物质分离与精制	142
第一节 相律及其应用	142
一、基本概念	143
二、相律	144
三、相律的应用	144
第二节 单组分系统	145
一、单组分系统相律分析	145
二、单组分系统的相图	145
三、单组分系统两相平衡时温度和压力之间的关系	147
第三节 二组分液相系统	148
一、二组分完全互溶体系	148
二、二组分部分互溶系统	155
三、二组分完全不互溶系统	157
第四节 二组分固-液系统	159
一、简单二组分固-液系统的相图	159
二、生成稳定化合物的简单二组分固-液系统	162
三、生成不稳定化合物系统	163
四、相图的应用	163

第五节 三组分系统相图	164
【实验项目】折光仪的测量技术	165
【本章小结】	173
【思考与练习】	175
【阅读材料】真空冷冻干燥工艺	178
第七章 表面现象与胶体	180
第一节 表面现象	180
一、表面张力	181
二、弯曲液面附加压力	181
三、润湿和铺展	182
四、毛细管现象	183
五、亚稳状态及新相生成	184
第二节 表面吸附	185
一、溶液的表面吸附	186
二、表面活性剂	186
三、固体的表面吸附	188
第三节 胶体	190
一、分散系统的分类及特征	190
二、溶胶的制备与净化	191
三、胶体及其基本性质	192
四、憎液溶胶的胶团结构	193
五、溶胶的稳定性与聚沉	194
第四节 乳状液	195
一、乳状液的类型与鉴别	195
二、乳状液的稳定性与乳化	196
三、乳状液的转型与破坏	197
四、微乳状液	197
【实验项目】表面张力的测定技术	197
【本章小结】	200
【思考与练习】	201
【阅读材料】纳米药物	203
第八章 绿色化学与化工(拓展内容)	205
一、绿色化学的定义与原则	205
二、绿色化学的研究内容	206
三、绿色化学与可持续发展	206
四、绿色化学技术	206
五、绿色化学与化工的发展趋势	208
附录	210
附录一 常用弱电解质的标准离解常数	210
附录二 常见难溶电解质的溶度积	210
附录三 某些气体的范德华常数	211
附录四 某些气体的摩尔定压比热容与温度的关系	211

附录五	某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准熵及 比热容 (25℃)	212
附录六	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (25℃)	215
参考文献		216

绪 论

宇宙是一个包罗万象的统一整体,宇宙间存在着的万物和现象是形形色色、多种多样的。但是它们之间不管有多大的区别,却有一点是完全相同的,这就是它们归根结蒂都是物质的。化学是研究物质性质与变化的科学。自然界的物质是由大量的分子、原子等构成的,化学变化的实质都是原子、原子团的重新组合,是化学键的破坏与产生,这种变化并不是杂乱无章的,而是遵循一定的规律。这些规律都是关于分子、原子相互作用及相对运动的规律。

一、化学基础课程的内容

物质通常呈气、液、固三种聚集状态,气态物质的变化在物质变化中最有典型意义,而且任何气体能以任意比例互溶,需要讨论混合气体的行为、规律。而我们所遇到的液体大多数并非纯物质,这就需要学习物质浓度之间的换算。

有些物质之间的反应是在水溶液中进行的,参与这些反应的物质主要是酸、碱和盐,而酸、碱和盐之间的反应实际上是离子反应。在这里主要讨论电解质溶液、电离平衡及其平衡的影响因素。

化学反应中常伴有能量的变化,而能量的变化遵循的是能量守恒,即能量不能无中生有,不能无形消失,只能从一种形式转变为另一种形式。如果使一个反应顺利进行,需要补给多少热或需要移走多少热,这就需要我们解决热、功之间的转换的问题。任何化学变化都是有方向和限度的,一个化学反应究竟能不能够发生,如果能发生其反应的方向如何,其反应的限度有多深,这也是我们需要解决的问题。在实际生产中对原料和产品都有一定的纯度要求,这就需要对原料和产品进行分离和精制,分离精制的理论基础就是相平衡的知识。

自然界的物质常以高度分散的状态而广泛地存在于生产过程及日常生活之中,这种分散系统具有另外一些特殊规律;当物质的粉碎达到一定程度,也会表现出一些特殊规律,这将在表面现象与胶体化学中介绍。

在实际生产中只有可能性是远远不够的,要将可能性变为现实就需要探讨变化的速率问题,因此现实性与可能性是同样重要的。研究化学反应的速率,主要是研究浓度、温度、催化剂等因素对反应速率的影响。

二、化学基础与制药技术

随着社会的进步、人们生活水平的提高,对药物的需求也日益增强,除治病外,人们更注重保健,因此对药物的种类、数量、质量都有一定的要求,药品更新换代周期短,新药设计、药物合成中路线的选择、工艺条件的确定、反应速率的确定、反应设备的选择、催化剂的选择,都离不开化学热力学及化学动力学的知识;制药过程中的蒸发与结晶、蒸馏与精馏、萃取、干燥等过程,离不开相平衡的知识;人体的血液是一个缓冲能力很强的缓冲溶液,在血液里存在多种缓冲对,维持血液 pH 稳定离不开电解质溶液及电离平衡的知识;实验表明,增加药物分散度可以直接影响治疗效果,人体的血液、体液、细胞软骨等都是典型的胶体体系,在制药过程中同样也会遇到许多胶体方面的知识,药物的研制、储藏、在体内的吸收、代谢等都离不开基础化学。

三、学习化学基础的要求及方法

为了学好这门课程,首先要联系实际进行思考,并努力学会运用所学理论解释及解决实际问题,在学习某一问题时,要注意问题是怎样提出的?解决这些问题靠什么办法?借助于哪些实验或理论?现在问题解决到什么程度?有什么实际意义?例如,在制备甲苯的工艺中,为什么不能用甲烷与苯直接合成甲苯,是反应不能进行,还是其它原因,实验证明该反应能进行,但是反应的限度太浅,不能给企业带来任何的经济效益,于是就有这样一个问题摆在人们面前,怎样才能事先知道一个反应的限度有多深,学习了热力学之后这样的问题就可迎刃而解。

在学会某一理论的结论或分析某一具体问题的方法后,在以后的类似情况下,要学会用对比的方法,从中找出讨论对象的共同性和差异性,学会举一反三,例如,在学习克劳修斯-克拉贝龙方程,学习等压方程式,学习阿伦尼乌斯方程式时,找出它们在性质上的相似性和特殊性,它们的计算方法完全相同,但其意义不同,能量项不同。这种把新学到的知识和已掌握的知识联系起来的学习方法,更便于巩固、记忆和深入了解所学内容。

化学是一门以实验为基础的科学,许多化学的理论和规律很大一部分是从实验总结出来的,在学习时要随时注意实践—理论—实践的原则,对任何理论的实用和评价都要依据实践的结果。例如,在学习相图时,可以先通过实验绘制相图,然后学习相图的理论知识,再到实际生产中认识相图的应用,这样可以加深对相图的理解。在实验中注意观察现象,培养动手能力,勤于思考,运用学过的知识创造性地变革现实,努力去发现新的现象和新的规律。在实验中每个理论都能解释一定的实验现象或化学反应事实,但又都有其局限性,因此学过这些理论之后,对每一个理论的实际意义、使用中的局限性要有一清晰的认识。

在学习中要领会解决实际问题的科学方法,例如,从实际中抽出理想气体、朗缪尔单分子层吸附等理想模型的方法,就是一种常用的科学方法。巧妙地排除了错综复杂的次要矛盾的干扰,突出了事物的主要矛盾,揭示了事物的本质。

最后提醒同学们在学习中不能死记硬背,要融会贯通,在理解的基础上掌握所学过的内容,要善于提出问题,要解决这些问题除了向老师和同学请教外,最好利用各种参考资料,利用网络资源,培养分析问题和解决问题的能力,具备一定的创新能力、基本计算能力,为学习后续专业课程和职业技能及继续学习奠定必要的基础。

第一章 气体和溶液

【学习目标】

1. 掌握理想气体状态方程及其应用。
2. 掌握分压定律、分体积定律及其应用。
3. 熟悉溶液浓度的表示方法及各种浓度之间的相互换算。
4. 掌握稀溶液的经验定律，理解稀溶液的依数性及其应用，了解渗透压在生物和医学上的意义。

【教学目标】

通过学习气体基本定律使学生能够解决低压、高温条件下真实气体的相关计算问题。学习溶液的知识，使学生能运用稀溶液的依数性解释实际问题。

在一定温度和压力下，任何物质总是以一定的聚集状态存在，即气态、液态或固态，各种状态都各有其特性。这一章我们概括地介绍气体和溶液。

第一节 气 体

一、理想气体

气体的基本特征是具有扩散性和压缩性。将气体放入任何容器中，由于气体分子的能量大，分子间引力小，分子在作无规则地运动，因而能自动扩散充满整个容器。因此，气体没有固定的体积和形状。又因为气体分子间的空隙很大，对气体加压，其体积就会缩小，这是气体具有较大压缩性的原因。同时气体还受到温度和物质的量的影响。通常气体所处状态可以用压力 p 、体积 V 、温度 T 和物质的量 n 来描述。描述这 4 个物理量之间关系的方程称为气体的状态方程。

1. 理想气体模型

理想气体是指气体分子本身不占有体积，气体分子之间完全没有相互作用力的气体。按照理想气体的定义，理想气体必须具备如下两个基本特征：

① 分子本身不占有体积；

② 分子之间没有相互作用力。

需要说明的是，理想气体是人们以真实气体为依据抽象而成的一种假设的气体模型，实际中是不存在的，它只是一种科学的抽象，是为了研究问题方便从真实气体抽象出来的理论模型。我们通常遇到的真实气体都是非理想气体，因为它的分子本身既占有体积，而且分子间又有作用力存在。但是当真实气体处于压力不太高和温度不太低（低压、高温）的情况下，分子间的平均距离比较大，气体的体积已远远超过分子本身所占有的体积，而且分子间作用力也会因分子间距离加大而迅速减小，这时分子本身的体积和分子间的作用力均可忽略，是真实气体在压力趋于零的一种极限，此时真实气体的存在状态十分接近于理想气体，真实气体才能近似地当作理想气体来处理。这样对研究问题，尤其是计算方面可以大大简化。

2. 理想气体状态方程

通过大量实验总结出了各种低压气体都服从的气体基本定律。

(1) 波义耳定律 一定质量的气体, 当温度保持不变时, 它的体积 V 与压强 p 成反比。

即当 n 和 T 一定时, 气体的 V 与 p 成反比, $V \propto \frac{1}{p}$ 。

$$pV = k_1 \quad (n, T \text{ 一定}) \quad (1-1)$$

或

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

(2) 查理定律 一定质量的气体, 当体积保持不变时, 它的压力 p 与温度 T 成正比。

即当 n 和 V 一定时, 气体的 p 与 T 成正比, $p \propto T$ 。

$$p = k_2 T \quad (n, V \text{ 一定}) \quad (1-2)$$

或

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

(3) 盖·吕萨克定律 一定质量的气体, 当压强保持不变时, 它的体积 V 与温度 T 成正比。即当 n 和 p 一定时, 气体的 V 与 T 成正比, $V \propto T$ 。

$$V = k_3 T \quad (n, p \text{ 一定}) \quad (1-3)$$

或

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

(4) 阿伏加德罗定律 在相同的温度和压力下, 物质的量相同的任何气体都占有同样的体积。即当 T 和 p 一定时, 气体的 V 与 n 成正比, $V \propto n$ 。

$$V = k_4 n = V_m n \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1-4)$$

由以上经验定律归纳出低压气体都服从的理想气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (1-5)$$

式中, p 为气体的压力, Pa; V 为气体的体积, m^3 ; n 为气体的物质的量, mol; T 为气体热力学温度, K; R 为摩尔气体常数, 其值与气体种类无关。

摩尔气体常数 R 的数值可以通过实验测得。

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

在应用理想气体状态方程时, 应注意摩尔气体常数 R 的单位和数值。在 p 和 V 单位不同时, 应选用相应的单位和数值。如 $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

理想气体状态方程应用较广, 用它可以进行许多气体的相关计算。除了可以计算气体的 p , V , T , n 外, 还可以求算气体的密度 ρ 和摩尔质量 M (相对分子质量) 等。

在不同条件下, 理想气体状态方程式有不同的表达形式。由于摩尔体积 $V_m = \frac{V}{n}$, 则

$$pV_m = RT$$

由于 $n = m/M$ (m 为气体的质量, M 为气体的摩尔质量), 计算气体的摩尔质量:

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

又因为气体的密度 $\rho = m/V$, 计算气体的密度:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

【例题 1-1】 当温度为 360K, 压力为 $9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时, 0.4L 的丙酮蒸气重 0.744g。求丙酮的相对分子质量。

解 根据理想气体方程:

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$M = \frac{0.744\text{g} \times 8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 360\text{K}}{9.6 \times 10^4 \text{Pa} \times 4 \times 10^{-4} \text{m}^3} = 58\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以丙酮的相对分子质量为 58。

二、理想气体混合物

在实际生活和工业生产中, 我们所遇到的气体大多数是混合气体。例如空气是由氧气、氮气、二氧化碳和稀有气体等几种气体组成的混合气体; 合成氨的原料气是氢气、氮气组成的混合气体。如果混合气体的各组分之间不发生化学反应, 则在低压和高温下, 可将之作为理想气体混合物。即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略而不计, 这样的气体称为理想气体混合物。理想气体混合物中每一种气体都称为混合气体的组分气体。早在 19 世纪, 科学家在对低压混合气体的实验研究中, 总结出两条重要的定律, 即道尔顿分压定律和阿马格分体积定律。

1. 分压定律

我们知道, 气体的特性之一是具有扩散性, 能够均匀地充满它所占据的全部空间。因此, 在任何容器内的混合气体, 只要各组分之间不发生化学反应, 就像单独存在的气体一样, 每一种气体都均匀地分布在容器内, 占据与混合气体相同的体积, 对容器内壁产生压力, 并且不受其他组分气体的影响。该组分气体单独存在并具有与混合气体相同温度和体积时所产生的压力称为该组分气体的分压。1801 年英国科学家道尔顿在大量实验的基础上, 提出了混合气体的分压定律。即混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和。此定律也称为道尔顿分压定律。

若用 $p_1, p_2, \dots$ 表示组分气体 1, 2, $\dots$ 的分压, p 表示混合气体总压, 用数学式表达道尔顿分压定律为

$$p = p_1 + p_2 + \dots \quad (1-6)$$

理想气体状态方程不仅适用于单一组分的气体, 同样也适用于多组分的理想气体混合物或其中某一组分气体。若混合气体中各组分气体物质的量之和为 n , 温度 T 时, 混合气体总压为 p , 体积为 V , 则

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

将气体分压应用于理想气体状态方程, 状态方程中的压力 p 与气体物质的量 n 之间的关系就是混合气体中某一组分气体 i 的分压 p_i 与其物质的量 n_i 的关系。则有如下的状态方程, 将组分气体的分压 p_i 、物质的量 n_i 和混合气体总体积 V 联系在一起。

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

将该式除以上式得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

若令

$$y_i = \frac{n_i}{n}$$

则

$$p_i = p y_i \quad (1-7)$$

式中, $\frac{p_i}{p}$ 为混合气体中组分气体 i 的分压 p_i 与混合气体总压 p 之比, 也称为组分气体 i 的压力分数; $\frac{n_i}{n}$ 为混合气体中组分气体 i 的物质的量 n_i 与混合气体的总物质的量 n 之比, 也称为组分气体 i 的物质的量分数, 又称为摩尔分数。

由此看出, 混合气体中组分气体 i 的压力分数等于混合气体中组分气体 i 的摩尔分数; 混合气体中某组分气体的分压等于混合气体的总压与该组分气体的摩尔分数之积。这是道尔顿分压定律的另一种表达形式。

应当注意, 道尔顿分压定律只适用于理想气体混合物。理想气体分子之间没有相互作用力, 因而其中的每一种气体都不会由于其他气体的存在而受到影响。即每一种组分气体都是单独起作用, 对总压的贡献与它单独存在时的压力相同。对于真实气体, 分子间的相互作用力不可忽略, 且在混合气体中不同分子间的相互作用力与纯气体相同分子间的作用力不同, 所以某组分气体的分压不等于它单独存在时的压力, 因而分压定律不能使用。但在低压和高温下的真实气体混合物近似适用道尔顿分压定律。

道尔顿分压定律对于研究混合气体非常重要。在实验室经常用排水集气法收集气体, 用这种方法收集到的气体实际上是含有饱和水蒸气的混合气体, 要计算收集气体的压力或物质的量必须考虑水蒸气的存在, 要用分压定律校正集气瓶中气体的压力, 即

$$p(\text{总压}) = p(\text{气体}) + p(\text{水蒸气})$$

【例题 1-2】 在实验室里用锌与盐酸反应制取氢气。如果在 25°C 时用排水法收集氢气, 总压为 98.6kPa (已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17kPa), 体积为 $2.50 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 。求:

(1) 试样中氢的分压是多少?

(2) 收集到的氢的质量是多少?

解 (1) 在实验室中用排水法收集到的气体为被水蒸气饱和了的氢气, 总压为氢气的分压与水蒸气的分压之和, 根据分压定律:

$$p_{\text{总}} = p(\text{H}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$$

$$p(\text{H}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = (98.6 - 3.17)\text{kPa} = 95.43\text{kPa}$$

$$(2) \quad p(\text{H}_2)V = n(\text{H}_2)RT = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}RT$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)VM(\text{H}_2)}{RT} = \frac{95.43 \times 10^3 \text{Pa} \times 2.50 \times 10^{-3} \text{m}^3 \times 2.02 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{K}} = 0.195 \text{g}$$

2. 分体积定律

在实际工作中, 进行混合气体组分分析时, 常采用量取组分气体体积的方法。当组分气体单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积称为该组分气体的分体积。混合气体的总体积等于混合气体中各组分气体的分体积之和。这就是阿马格分体积定律。

若用 $V_1, V_2, \dots$ 表示组分气体 1, 2, $\dots$ 的分体积, V 表示混合气体总体积, 用数学式

表示阿马格分体积定律为:

$$V = V_1 + V_2 + \dots \quad (1-8)$$

同样, 气体分体积也适用于理想气体状态方程, 状态方程中的体积 V 与气体物质的量 n 之间的关系就是混合气体中某一组分气体 i 的分体积 V_i 与其物质的量 n_i 的关系。如下状态方程成立。

$$V_i = \frac{n_i RT}{p}$$

用理想气体混合物的状态方程 $V = \frac{nRT}{p}$ 除上式得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$$

$$\text{又因} \quad \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

$$\text{所以} \quad y_i = \frac{V_i}{V}$$

$$\text{则} \quad V_i = V y_i \quad (1-9)$$

式中, $\frac{V_i}{V}$ 为混合气体中组分气体 i 的分体积 V_i 与混合气体的总体积 V 之比称为组分气体 i 的体积分数。混合气体中某组分气体的分压 p_i 等于混合气体的总压与该组分气体的体积分数之积。混合气体中某组分气体的体积分数、压力分数和摩尔分数均相等。

分体积定律同样只适用于理想气体混合物。对于真实气体, 因各组分的体积不等于它单独存在时所占有的体积, 当然分体积定律不能成立。在低压和高温下的真实气体混合物近似服从分体积定律。

【例题 1-3】 今有 300K, 104.365kPa 的湿烃类混合气体 (含水蒸气的烃类混合气体), 其中水蒸气的分压为 3.167kPa, 现欲得到除去水蒸气的 1kmol 干烃类混合气体, 试求:

- (1) 应从湿烃混合气体中除去水蒸气的物质的量;
- (2) 所需湿烃类混合气体的初始体积。

解 (1) 设烃类在混合气体中的分压为 p_A ; 水蒸气的分压为 p_B 。则

$$p_B = 3.167 \text{ kPa}$$

$$p_A = p - p_B = (104.365 - 3.167) \text{ kPa} = 101.198 \text{ kPa}$$

由公式 $\frac{p_B}{p_A} = \frac{n_B}{n_A}$ 可得:

$$n_B = \frac{p_B}{p_A} n_A = \frac{3.167 \text{ kPa}}{101.198 \text{ kPa}} \times 1000 \text{ mol} = 31.30 \text{ mol}$$

(2) 所求初始体积为 V

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{n_A RT}{p_A} = \frac{n_B RT}{p_B} \\ &= \frac{31.30 \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{3.167 \times 10^3 \text{ Pa}} = 24.65 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

三、真实气体

真实气体是指气体分子本身有体积，气体分子间有相互作用力的气体。因而真实气体并不严格服从理想气体状态方程。真实气体在压力不太高、温度不太低的条件下，它们的性质非常接近理想气体，因此常常把真实气体当作理想气体来处理。当气体处于高压或者低温条件下，它们的状态变化就较显著地偏离状态方程，当理想气体状态方程运用于真实气体时会有所偏差，对状态方程需要按实际情况加以修正。因为理想气体的基本假设在真实气体中并不成立。而对于真实气体，必须考虑到分子间的作用力和分子本身体积，将理想气体状态方程修正后才能应用。

1. 真实气体对理想气体的偏差

一般来说，高温低压下的真实气体近似服从理想气体状态方程，对某些真实气体（如 He, H₂, O₂, N₂ 等）来说，在常温常压下能很好地符合于 $pV=nRT$ 这一关系式，而对另一些气体（如 CO₂, H₂O 等）将产生偏差。

产生偏差的原因有两方面。

(1) 气体分子本身体积的影响 当压力升高时，气体体积变小，在充有气体的容器中，自由空间会减小，由于忽略分子体积所产生的误差就要表现出来。

(2) 分子间相互作用力的影响 当气体的体积缩小时，分子间靠得较近，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，其分子间的作用力不同，分子间力的影响偏离理想气体的程度有所不同。

2. 真实气体状态方程——范德华方程

真实气体对理想气体产生偏差，为了描述真实气体的 pVT 性质曾提出过上百种状态方程，这里主要介绍范德华方程。修正理想气体状态方程使之适用于真实气体，一直是人们所关注的问题。1873 年荷兰科学家范德华提出了真实气体状态方程——范德华方程。其方程是对理想气体状态方程的一种改进，特点在于将被理想气体模型所忽略的真实气体分子自身体积和分子间作用力考虑进来，将理想气体还原回真实气体，从而使状态方程得以修正，以便更好地描述真实气体的基本性质。

范德华首先从理论上建立了真实气体的微观模型，并在此基础上对理想气体状态方程进行了修正，提出了与实验结果相对一致的真实气体状态方程。范德华从真实气体与理想气体的差别出发，提出了压力修正项 (a/V_m^2) 及体积修正项 b ，得出了适用于中低压力下的真实气体状态方程。

首先，理想气体的摩尔体积是每摩尔气体分子自由活动的空间，由于理想气体分子本身不占有体积，因而该体积即为气体所占据的全部空间的体积。真实气体分子自身的体积不能忽视，所以其分子可以自由运动的空间的体积比真实气体的体积小。即真实气体的体积 V 减去其分子自身的体积，才能相当于理想气体的体积的自由空间，即 $V_{\text{理想}} = V_m - b$ ；再有，真实气体分子相互间的引力不能忽视，由于真实气体分子间有吸引力，所以减弱了器壁附近分子对器壁的碰撞，因此真实气体所产生的压力要比理想气体的压力小，即 $p_{\text{理想}} = p + a/V_m^2$ 。

因此，范德华认为真实气体处在实际的 p , V_m , T 条件时，如果分子间的相互吸引力不复存在，则表现出的压力应高于压力 p ，为 $(p_{\text{理想}} = p + a/V_m^2)$ ；由于分子本身占有体积，所以每摩尔气体分子的自由活动空间应小于它的摩尔体积 V_m ，为 $(V_{\text{理想}} = V_m - b)$ 。将修正后的压力，摩尔体积代入理想气体状态方程的对应项，即得：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-10)$$