



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

大学化学

金继红 主编



化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

大学化学/金继红主编. —北京: 化学工业出版社,
2006.11

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5025-9722-1

I. 大… II. 金… III. 化学-高等学校-教材
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 144418 号

责任编辑: 宋林青 刘俊之
责任校对: 顾淑云

装帧设计: 韩 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: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$ 字数 679 千字 2007 年 1 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: 39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化学是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能、应用及物质相互之间转化规律的学科，是自然科学的基础学科之一。

美国化学会会长、哥伦比亚大学教授布里斯罗 (R. Breslow) 指出：“化学是一门中心的、实用的和创造性的学科”。

21 世纪是科学技术全面发展的世纪，也是各门学科相互渗透的时代。化学与信息、生命、材料、环境、能源、地球、空间和核科学等八大朝阳学科有着紧密联系，它们相互协作、交叉、融合产生了许多生气勃勃的新学科和交叉学科，如环境化学、材料化学、地球化学、生物化学、核化学、天体化学等，化学已经成为这些学科的重要组成部分了。

化学是一门社会迫切需要的中心学科，人们的各种科学研究、生产活动乃至日常生活，都要时时刻刻地和化学打交道。化学为其它学科的发展和人们的生活提供了必需的物质基础。我国著名化学家徐光宪院士曾著文指出：“如没有发明合成氨、合成尿素和第一、第二、第三代新农药的技术，世界粮食产量至少要减半，60 亿人口中的 30 亿就会饿死。没有发明合成各种抗生素和大量新药物的技术，人类平均寿命要缩短 25 年，没有发明合成纤维、合成橡胶、合成塑料的技术，人类生活要受到很大影响。没有合成大量新分子和新材料的化学工业技术，20 世纪的六大技术（信息、生物、核科学、航天、激光、纳米）根本无法实现”。只要我们生活在物质世界，就不能不与化学发生联系，化学是一门中心学科的地位是十分清楚的。

化学科学也是一门极具创造性的学科，在《美国化学文摘》上登录的天然和人工合成的分子和化合物的数目已从 1900 年的 55 万种，增加到 1999 年 12 月的 2340 万种，在 20 世纪的 100 年中，平均每天增加 600 多种。没有一门其它学科能像化学那样制造出如此众多的新分子、新物质。人类对物质的需求，不论在质量和数量上总是要不断发展的，围绕这个需求的核心基础学科是化学，学习化学有助于培养学生的创造精神。

化学不但是地球、空间、能源、材料、环境、生命等学科的重要基础，而且化学科学的发展，从元素论、原子-分子论到元素周期律和物质结构理论，都已成为自然科学在科学发展中运用科学抽象、科学假设的范例。因此，工科大学生学习化学不仅仅是其所学专业的需要，而且对培养科学思维、科学方法也是极为重要的。

从 20 世纪 90 年代起，我国高等教育的改革和发展进入了一个新的历史阶

段,教育体制、教学内容、教学方法的改革都在一个更广的范围、更深的层次展开。我们以现代教育思想为指导,在积极慎重的原则下,从培养 21 世纪高素质工科非化工类人才的总体需要出发,对原有的工科非化工类专业的基础化学课程体系进行改革,将原来分别开设的“普通化学”、“物理化学”及“分析化学”中的部分内容合并为一门新的课程“大学化学”,以化学热力学、化学动力学和物质结构理论为基础构建了新的工科非化工类专业基础化学教学体系。

本书在编写过程中注意与中学化学的衔接,力求理论联系实际,概念阐述准确,深入浅出,循序渐进,便于教师教学和学生自学。本书先从宏观的角度讨论化学反应的一些基本规律,再从微观的角度讨论物质结构及其元素和化合物的性质。本书包括物质的聚集状态、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、化学平衡、水溶液中的离子平衡(含酸碱滴定、重量分析)、氧化还原和电化学基础(含氧化-还原滴定)、表面与胶体、原子结构、分子结构、晶体结构、配位化合物(含配位滴定)、单质和无机化合物、环境化学及材料化学等内容。适用于高等学校对化学要求较多的地质、能源、材料、环境、冶金、海洋等非化工类专业基础化学教学使用。

参加本书编写工作的有:金继红(第 1、10、11、12 章)、安黛宗(第 6、13 章)、夏华(第 14、16 章)、何明中(第 3、4、8 章)、华萍(第 2、5、9 章)、王群英(第 7 章)、王运宏(第 15 章)。廖桂英、洪建和也参加了部分编写工作。最后由金继红定稿。

本书编写中参考了国内外出版的一些教材和著作,从中得到许多启发和教益,在此也向这些作者表示感谢。

本书的编写得到了中国地质大学教务处和中国地质大学材料科学与工程学院的大力支持,在此一并表示感谢。

由于水平有限,教材中可能存在不足和疏漏之处,恳请读者不吝批评指正,深表感谢。

编者

2006 年 10 月

目 录

第1章 物质的聚集状态	1
1.1 气体	1
1.2 液体	7
1.3 溶液	9
1.4 等离子态	14
思考题	15
习题	16
第2章 热力学第一定律与热化学	17
2.1 热力学概论	17
2.2 热力学第一定律	20
2.3 焓	24
2.4 热容	26
2.5 热力学第一定律的一些应用	27
2.6 热化学概论	33
2.7 热化学基本数据与反应焓变的计算	38
2.8 能源	41
思考题	44
习题	45
第3章 热力学第二定律与化学反应的方向和限度	47
3.1 过程的方向性 热力学第二定律	47
3.2 熵	48
3.3 熵变的计算	54
3.4 热力学第三定律和规定熵	58
3.5 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	59
3.6 热力学基本方程	64
3.7 化学势	67
思考题	75
习题	75
第4章 化学平衡	77
4.1 可逆反应和化学平衡	77
4.2 标准平衡常数	78
4.3 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 的计算	81
4.4 有关化学平衡的计算	83
4.5 化学平衡的移动	86
思考题	90
习题	90
第5章 相平衡	93

5.1 相律	93
5.2 单组分系统	95
5.3 二组分液-气和液-液系统	99
5.4 二组分液-固系统	103
5.5 三组分系统	108
思考题	112
习题	112
第6章 水溶液中的离子平衡	115
6.1 酸碱质子理论	115
6.2 弱酸和弱碱的解离平衡	117
6.3 缓冲溶液	120
6.4 酸碱滴定分析法	123
6.5 沉淀-溶解平衡	129
6.6 重量分析法	134
思考题	135
习题	136
第7章 氧化还原平衡和电化学基础	138
7.1 氧化还原反应	138
7.2 电解质溶液的导电机理与法拉第定律	140
7.3 电解质溶液的电导	141
7.4 强电解质溶液的活度、活度系数和离子强度	145
7.5 原电池和电极电势	146
7.6 可逆电池热力学	150
7.7 影响电极电势的因素	152
7.8 电极电势的应用	155
7.9 浓差电池	158
7.10 电池电动势测定的应用	159
7.11 氧化还原滴定法	161
7.12 实用电化学	166
思考题	169
习题	170
第8章 化学动力学	173
8.1 化学反应速率及机理	173
8.2 反应历程和基元反应	175
8.3 浓度对反应速率的影响	175
8.4 速率方程的微积分形式及其特征	176
8.5 温度对反应速率的影响	186
8.6 化学反应速率理论	188
8.7 催化反应	191
思考题	193
习题	193
第9章 界面现象和胶体分散系统	195

9.1	表面张力和表面能	195
9.2	纯液体的表面现象	197
9.3	固体表面的吸附	199
9.4	溶液表面层吸附与表面活性剂	202
9.5	分散系统的分类	204
9.6	溶胶的特性	206
9.7	溶胶的聚沉和絮凝	209
9.8	溶胶的制备和净化	212
9.9	乳状液	213
	思考题	215
	习题	215
第 10 章	原子结构和元素周期律	217
10.1	原子结构的早期模型	217
10.2	微观粒子的波粒二象性	220
10.3	现代原子结构模型——氢原子核外电子的运动状态	222
10.4	多电子原子结构	228
10.5	原子的电子结构和元素周期系	236
10.6	元素的性质与原子结构的关系	238
	思考题	244
	习题	244
第 11 章	分子结构和分子间力	246
11.1	键参数	246
11.2	离子键	249
11.3	价键理论	250
11.4	价层电子对互斥理论	253
11.5	杂化轨道理论	256
11.6	分子轨道理论	259
11.7	分子间作用力和氢键	265
	思考题	268
	习题	268
第 12 章	固体结构和固体性质	270
12.1	晶体的特征和分类	270
12.2	离子晶体	273
12.3	离子的极化	278
12.4	原子晶体和分子晶体	280
12.5	金属键和金属晶体	281
12.6	其它类型的晶体	284
12.7	晶体缺陷和非化学计量化合物	286
12.8	非晶体的结构	288
	思考题	290
	习题	290
第 13 章	配位化合物	292

13.1	配位化合物的基本概念	292
13.2	配位化合物的价键理论	297
13.3	晶体场理论	300
13.4	配位化合物的解离平衡	306
13.5	配位滴定法	308
13.6	配位化合物的一些应用	312
	思考题	313
	习题	314
第 14 章	单质及无机化合物概论	316
14.1	元素的存在状态和分布	316
14.2	主族元素单质的性质	318
14.3	过渡元素概论	323
14.4	镧系元素与锕系元素	333
14.5	氧化物和氢氧化物	337
14.6	卤化物	341
14.7	硫化物	347
14.8	含氧酸及其盐	349
	思考题	357
	习题	357
第 15 章	环境化学	360
15.1	环境化学物质与人体健康	361
15.2	大气污染及其防治	362
15.3	水体污染及其防治	368
15.4	土壤污染及其防治	371
15.5	环境保护与可持续发展战略	372
	思考题	373
第 16 章	材料化学	374
16.1	金属材料	374
16.2	无机非金属材料	377
16.3	高分子材料	383
16.4	复合材料	385
16.5	纳米材料	387
	思考题	389
	部分习题参考答案	390
	附录	396
	主要参考书目	404

第 1 章 物质的聚集状态

世界是由物质组成的。通常情况下，物质有三种可能的聚集状态，即气态、液态和固态，处于某个聚集态的物质相应地称为气体、液体和固体。

物质是由大量分子组成的，分子在不停地运动着，分子间存在着相互作用力。固体、液体有一定的体积，固体还有一定的形状，说明分子间存在相互作用力，这种作用力使分子聚集在一起而不分开。当对固体或液体施加压力时，它们的体积变化很小，表明当分子间距离很近时，分子间存在斥力。通常情况下，分子间作用力使分子聚集在一起，在空间形成一种较规则的有序排列。当温度升高时，分子热运动加剧。分子的热运动力图破坏固体或液体的有序排列而变成无序状态，物质的宏观状态就可能发生变化，由一种聚集状态变为另一种聚集态。例如从固态变为液态，或从液态变为气态。当温度足够高时，外界提供的能量足以破坏分子中的原子核和电子的结合，气体就电离成自由电子和正离子，即形成物质的第四态——等离子态。气体、液体和等离子态都可在外力场作用下流动，所以也统称为流体。

物质的气、液、固三态中，气态的运动规律最简单，人们对它的认识也较清楚，固态由于其质点排列的周期性，人们也有较清楚的认识，而对液态的认识则相对少一些。

本章简要介绍气体和液体的一些基本知识，固体的结构将在第 12 章讨论。

1.1 气体

气体的特征是具有扩散性和压缩性，无一定的体积和形状。

气体分子不停地作无规则的热运动，通常温度下气体分子的动能大于分子间引力，因而气体能自动扩散并充满整个容器。气体分子间距离较大，对气体施加一定压力，体积就缩小。气体的体积不仅受压力影响，而且还与温度、气体的量有关。通常用气体的物质的量、压力、温度及体积来描述气体的状态。

1.1.1 低压气体的经验定律

1.1.1.1 玻义尔定律

1662 年，英国科学家玻义尔 (R. Boyle) 根据实验指出：在一定温度下，一定量气体的体积与其压力的乘积为一常数。这个结论被人们称为玻义尔定律。这个定律可用数学公式表示为

$$pV = \text{常数} \quad (1-1)$$

后来人们发现，大多数气体只是在低压下才服从玻义尔定律，压力愈高，偏差愈大。

1.1.1.2 盖·吕萨克定律

1787 年，法国科学家盖·吕萨克 (J. G. Lussac) 研究了低压下气体的行为，发现一定量的气体在压力一定时，温度每升高 1°C ，其体积便增加它在 0°C 时体积的 $1/273.15$ ，可用公式表示为

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t/^{\circ}\text{C}}{273.15} \right) = V_0 \left(\frac{273.15 + t/^{\circ}\text{C}}{273.15} \right) \quad (1-2)$$

式中， V_0 为一定量的气体在 0°C 时的体积， t 为气体的摄氏温度。定义热力学温度 T

$$T = T_0 + t \quad (1-3)$$

式中， $T_0 = 273.15\text{K}$ 。热力学温度 T 的单位为开尔文，符号为 K，热力学温度与摄氏温度

的间隔是相同的。于是式(1-2)可表示为

$$V=V_0 \frac{T}{T_0} \quad (1-4)$$

或
$$\frac{V}{V_0}=\frac{T}{T_0} \quad (1-5)$$

即一定量的气体,在压力一定时,其体积与热力学温度的商为常数:

$$\frac{V}{T}=\text{常数} \quad (n, p \text{ 恒定}) \quad (1-6)$$

精确的实验表明,气体只有在低压下才服从盖·吕萨克定律。

1.1.2 理想气体的状态方程式

因为只有低压气体才符合玻义尔定律和盖·吕萨克定律,所以人们提出了理想气体的模型。所谓理想气体是指分子间没有作用力,分子本身没有体积的一种气体。显然,理想气体是不存在的。对于低压、高温下的气体,分子间距离很大,相互作用极弱,分子本身体积相对于整个气体的体积可以忽略不计,因此低压、高温下的气体可近似地看作是理想气体。在压力趋于零时,所有的实际气体都可视作理想气体。

理想气体是严格遵守玻义尔定律和盖·吕萨克定律的,将这两个定律结合起来就得到了理想气体状态方程,即

$$pV=nRT \quad (1-7)$$

式中, p 是气体的压力, Pa (帕斯卡); V 是气体体积, m^3 ; n 是气体物质的量, mol (摩尔); T 是热力学温度, K (开尔文); $R=8.3145\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 为摩尔气体常数。

理想气体状态方程还可表示为

$$pV_m=RT \quad (1-8)$$

式中 $V_m=V/n$, 称作摩尔体积, 单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

气体的物质的量 n 与气体质量 m 、摩尔质量 M 的关系为: $n=m/M$, 气体的密度是 $\rho=m/V$ 。所以, 式(1-7)可变换为

$$\rho=\frac{pM}{RT} \quad (1-9)$$

它反映了理想气体的密度 ρ 随压力 p 、温度 T 变化的规律。

例 1-1 实验测得 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (三甲胺) 在 273.15K 时的密度与压力的关系如下:

p/kPa	20.265	40.530	60.795	81.060
$\rho/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	533.6	1079.0	1636.3	2205.4

试求 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 的摩尔质量。

解: 由式(1-9)可得 $M=\rho RT/p$, 但此式仅对理想气体适用, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 气体只有在压力趋于零时, 才符合此式, 即 $M=RT \lim_{p \rightarrow 0}(\rho/p)$ 。 $\lim_{p \rightarrow 0}(\rho/p)$ 的值可通过外推法求得。计算 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 气体的 ρ/p , 得到下表

ρ/kPa	20.265	40.530	60.795	81.060
$\frac{\rho/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})}{p/\text{kPa}}$	26.33	26.62	26.915	27.202

以 ρ/p 为纵坐标, p 为横坐标作图, 并将直线外推至 $p=0$ (图 1-1), 截距为

$$\lim_{p \rightarrow 0}(\rho/p)=26.04\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}=2.604 \times 10^{-2}\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 M &= RT \lim_{p \rightarrow 0} (\rho/p) \\
 &= 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times 2.604 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \\
 &= 59.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

1.1.3 分压定律和分体积定律

实际遇到的气体，大多数是混合气体。如空气就是 N_2 、 O_2 、 CO_2 等多种气体的混合物。研究低压下的混合气体，前人总结了两个经验定律，即道尔顿 (J. Dalton) 于 1801 年提出的分压定律和阿马格 (E. H. Amagat) 于 1880 年提出的分体积定律。但严格地说，这两个定律只适用于理想气体。下面我们从理想气体状态方程出发，导出分压定律和分体积定律。

1.1.3.1 分压定律

设在一体积为 V 的容器中，充有温度为 T 的 k 个互不反应的理想气体，气体的总压力为 p ，各组分的物质的量分别为 n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 n_k ，混合气体总的物质的量为

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k = \sum_{B=1}^k n_B$$

因为理想气体分子间不存在作用力，其单独存在和与其它气体混合存在没有区别，混合气体及其中的每一组分都应遵守理想气体状态方程，所以

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \dots + \frac{n_kRT}{V} \quad (1-10)$$

上式右边各项正是温度为 T 的组分 B 单独占据总体积 V 时所具有的压力，定义此压力为混合气体中 B 组分的分压，用 p_B 表示

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (B=1, 2, \dots, k) \quad (1-11)$$

于是，式(1-10)可改写为

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_B p_B \quad (1-12)$$

式中 $\sum_B$ 表示对所有组分求和。式(1-11)、(1-12)就是道尔顿分压定律，在温度与体积一定时，混合气体的总压力 p 等于各组分气体的分压力 p_B 之和。某组分的分压力等于该气体与混合气体温度相同并单独占有总体积 V 时所表现的压力。

将式(1-11)、(1-10)相除得

$$p_B = p \frac{n_B}{n}$$

式中， n_B/n 是组分 B 的物质的量与混合气体总的物质的量之比，称为组分 B 的物质的量分数或摩尔分数，用 x_B 表示，即

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-13)$$

显然所有组分的摩尔分数之和应等于 1，即 $\sum_B x_B = 1$ 。

因此分压定律也可表示为：组分 B 的分压力等于总压 p 乘以组分 B 的摩尔分数 x_B ，即

$$p_B = p x_B \quad (1-14)$$

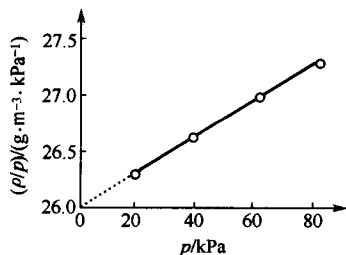


图 1-1 外推法求三甲胺摩尔质量

1.1.3.2 分体积定律

将式(1-10) 改写为

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{n_1RT}{p} + \frac{n_2RT}{p} + \cdots + \frac{n_kRT}{p} \quad (1-15)$$

上式右边各项正是温度为 T 、压力为 p 的组分 B 单独存在时所占据的体积。定义此体积为混合气体中 B 组分的分体积, 用 V_B 表示, 则

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (B=1, 2, \cdots, k) \quad (1-16)$$

于是, 式(1-15) 可改写为

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_k = \sum_B V_B \quad (1-17)$$

式(1-17) 就是阿马格分体积定律。在温度与压力一定时, 混合气体的总体积 V 等于各组分气体的分体积 V_B 之和。某组分的分体积等于该气体与混合气体温度、压力相同并单独存在时占有的体积。

将式(1-16)、(1-15) 相除得

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = x_B \quad (1-18)$$

式中, V_B/V 是组分 B 的分体积与混合气体的总体积之比, 称为体积分数 φ_B , 即

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1-19)$$

混合理想气体中某组分 B 的体积分数 φ_B 等于该组分的摩尔分数 x_B 。

因此, 分体积定律也可表示为组分 B 的分体积 V_B 等于总体积 V 乘以组分 B 的体积分数 φ_B 或摩尔分数 x_B

$$V_B = V\varphi_B = Vx_B \quad (1-20)$$

分压定律与分体积定律原则上只适用于理想气体混合物, 但低压实际气体混合物也能较好地遵守这两个定律。实际气体混合物压力越高, 计算偏差就越大。

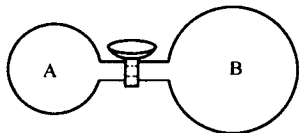


图 1-2

例 1-2 25℃ 时, 装有 0.3kPa O_2 的体积为 1dm³ 的容器 A 与装有 0.06kPa N_2 的体积为 2dm³ 的容器 B 用旋塞联接 (图 1-2), 气体均视为理想气体。打开旋塞待气体混合后, 计算:

(1) O_2 和 N_2 的物质的量; (2) O_2 和 N_2 的分压力; (3) 混合气体的总压力; (4) O_2 和 N_2 的分体积。

解: (1) 混合前后物质的量没有发生变化, 即

$$n(O_2) = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{0.3 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(N_2) = \frac{p_2 V_2}{RT} = \frac{0.06 \times 10^3 \text{ Pa} \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 4.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

(2) O_2 和 N_2 的分压力是它们分别占据总体积 (3dm³) 时的压力, 即

$$p(O_2) = \frac{p_1 V_1}{V} = \frac{0.3 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{3 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 0.1 \times 10^3 \text{ Pa} = 0.1 \text{ kPa}$$

$$p(N_2) = \frac{p_2 V_2}{V} = \frac{0.06 \times 10^3 \text{ Pa} \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{3 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 0.04 \times 10^3 \text{ Pa} = 0.04 \text{ kPa}$$

(3) 混合气体的总压力

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) = 0.1 \text{ kPa} + 0.04 \text{ kPa} = 0.14 \text{ kPa}$$

(4) O_2 和 N_2 的分体积

$$V(\text{O}_2) = V_x(\text{O}_2) = V \frac{p(\text{O}_2)}{p} = 3 \text{ dm}^3 \times \frac{0.1 \text{ kPa}}{0.14 \text{ kPa}} = 2.14 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{N}_2) = V_x(\text{N}_2) = V \frac{p(\text{N}_2)}{p} = 3 \text{ dm}^3 \times \frac{0.04 \text{ kPa}}{0.14 \text{ kPa}} = 0.86 \text{ dm}^3$$

例 1-3 空气主要由 N_2 和 O_2 组成, 它们的体积分数分别为 79% 和 21%, 试求空气的平均摩尔质量。

解: 设空气的总质量为 m , 总物质的量为 n , 则平均摩尔质量 $\bar{M}$ 为

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \frac{n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) + n(\text{O}_2)M(\text{O}_2)}{n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2)} = x(\text{N}_2)M(\text{N}_2) + x(\text{O}_2)M(\text{O}_2)$$

气体的摩尔分数等于体积分数, 所以

$$\bar{M} = (0.79 \times 28 + 0.21 \times 32) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.1.4 气体分子运动论

从微观的角度讨论气体性质的理论是气体分子运动论。气体分子运动论的基本论点如下。

① 气体由不停顿地作无规则运动的分子所组成。分子本身的体积与气体所占有的体积相比可以忽略。

② 分子间的相互作用力很小, 可以忽略。

③ 分子彼此间以及分子与器壁间的碰撞是完全弹性的。碰撞只改变分子运动的方向, 而不改变分子运动的速度。分子与器壁间的碰撞产生压力。

④ 气体分子的平均平动动能与气体的热力学温度成正比。一摩尔气体分子的平均平动动能为

$$\bar{E}_K = \frac{3}{2} RT \quad (1-21)$$

按照气体分子运动论, 压力是大量分子碰撞器壁所产生的作用于单位面积上的力, 温度则是分子平均平动动能的量度, 分子的热运动越剧烈, 分子的平均平动动能就越大, 温度就越高。所以, 压力、温度都是大量分子行为的统计平均结果, 对于个别分子来说, 温度和压力是没有意义的。至于体积, 则是气体分子自由运动的空间。

根据气体分子运动论, 再利用统计的方法可以导出理想气体状态方程。

1.1.5 实际气体

实际气体只有在压力趋于零时才符合理想气体状态方程。研究发现, 当压力较大时, 实际气体与理想气体的差别非常显著, 特别是在高压低温时, 容易液化的气体与理想气体的差别尤为显著。

范德华 (J. D. van der Waals) 研究了许多实际气体后, 考虑到实际气体分子本身具有体积及分子间存在相互作用力, 对理想气体状态方程进行了修正, 提出适用于实际气体的状态方程, 即著名的范德华方程:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-22)$$

$$\text{或} \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-23)$$

式中, a 和 b 都是与物质有关的经验常数, 但它们都有明确的物理意义。 a 与分子间的吸引力大小有关, 越容易液化的气体, 气体分子间的引力越大, a 越大; b 与分子本身的体积有

关, 分子体积越大, b 越大。表 1-1 列出了一些气体的范德华常数, 高压下实际气体按范德华方程计算的结果要比用理想气体状态方程计算的结果准确得多。

表 1-1 一些气体的范德华常数

物 质	$\frac{a}{\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}$	$\frac{b \times 10^3}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	物 质	$\frac{a}{\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}$	$\frac{b \times 10^3}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
H ₂	0.025	0.0266	N ₂	0.137	0.0387
He	0.0035	0.0238	O ₂	0.138	0.0319
CH ₄	0.230	0.0431	Ar	0.136	0.0322
NH ₃	0.422	0.0371	CO	0.147	0.0395
H ₂ O	0.554	0.0305	CO ₂	0.366	0.0429

继范德华方程后, 人们又提出了上百个实际气体的状态方程, 其中有的是范德华方程的进一步修正, 有些则是由大量实验数据拟合而得的经验方程。这些方程对较大压力时的实际气体计算都要比用理想气体状态方程的计算结果好。

例 1-4 40℃ 时, 1.00mol CO₂ 气体, 存储于 1.20dm³ 的容器中, 实验测得压力为 1.97MPa, 试分别用理想气体状态方程和范德华方程计算 CO₂ 气体的压力, 并和实验值比较。

解: 用理想气体状态方程计算

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00\text{mol} \times 8.3145\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313.15\text{K}}{1.20 \times 10^{-3}\text{m}^3} = 2.17 \times 10^6 \text{Pa} = 2.17\text{MPa}$$

$$\text{计算值与实验值误差} \quad \frac{2.17\text{MPa} - 1.97\text{MPa}}{1.97\text{MPa}} = 10.2\%$$

用范德华方程计算

由表 1-1 查出 CO₂ 气体的 $a = 0.366\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.0429 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.3145\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313.15\text{K}}{1.20 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 0.0429 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.366\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(1.20 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2} \\ = 2.00 \times 10^6 \text{Pa} = 2.00\text{MPa}$$

$$\text{计算值与实验值误差} \quad \frac{2.00\text{MPa} - 1.97\text{MPa}}{1.97\text{MPa}} = 1.5\%$$

1.1.6 气体的液化

理想气体的分子间没有作用力, 所以在任何温度和压力下, 理想气体都不会变成液体。对实际气体降低温度和增加压力时, 由于分子间距离缩小, 分子间引力增加, 气体会变成液体。各种气体分子间力大小不同, 液化的难易程度也不同。如水汽在 101.3kPa 下, 低于 100℃ 就可液化, 氯气在室温时必须加压才能液化, 而氧气则必须使其温度降低到 -119℃ 以下并且加压至 5000kPa 才能液化。氮气最难液化, 必须使其温度降低到 -268℃ 以下才能液化。每种气体都有一个特定的温度, 称做临界温度 T_c , 在临界温度以上无论施加多大压力都不能使气体液化。

下面通过 CO₂ 气体的等温压缩, 说明气体的液化过程。图 1-3 是 CO₂ 气体的等温压缩曲线图, 由图可见:

(1) 温度较低时 (如 270K), 等温线分为三段。压力低于 3.2MPa 时 (线段 hi), 体积随压力的增加而减小, 与理想气体的等温线相似。压力等于 3.2MPa 时 (点 i), CO₂ 开始液化。继续对 CO₂ 进行压缩, 体积沿水平线段 ik 变化 (液体量越来越多, 气体量越来越

少), 但压力却保持不变。在点 k 处 (实际上是刚刚越过 k 点), CO_2 气体消失, 全部成为液体。以后继续加压, 体积几乎不变, 而压力却直线上升, 表明了液体不易压缩。在线段 ik 上气液两相平衡, 所对应的压力就是该温度下液态 CO_2 的饱和蒸气压。

280K、290K、300K 的等温线与 270K 的等温线大致相同, 只是温度愈高, 水平线段愈短, 相应的饱和蒸气压愈高。

(2) 当温度升到 304.21K 时, 等温线的水平部分缩成一点 C , 在此温度以上, 无论加多大的压力, CO_2 均不能液化。304.21K 称为 CO_2 的临界温度 T_c 。在临界温度时使气体液化所需要的最小压力称为临界压力 p_c 。在临界温度、临界压力时的体积称为临界体积 V_c , 对于 1 摩尔的气体, 则称为临界摩尔体积 $V_{m,c}$ 。

图中 C 点称做临界点, CO_2 的 $T_c = 304.21\text{K}$, $p_c = 7.83\text{MPa}$, $V_{m,c} = 0.0094\text{dm}^3$ 。

(3) 高于临界温度时, 只能有气态存在, CO_2 的 p - V 曲线基本上是双曲线, 和理想气体的 p - V 曲线基本相同, 即恒温下气体的压力与其体积成反比。由图 1-3 可看出, 在高温或低压下, 实际气体接近于理想气体行为。

(4) 在临界温度以下的帽形区 ACB 是气-液共存区。

在临界温度以下, 液化过程经过液气两相共存的阶段。此时气相与液相的性质有明显的差别 (例如密度不同, 液相有表面张力而气相没有等)。随着温度的上升, 这些差异逐渐减少。接近临界温度时, 气、液界面逐渐模糊, 到达临界温度时, 气、液界面完全消失。

其它实际气体的等温线也与此相似。

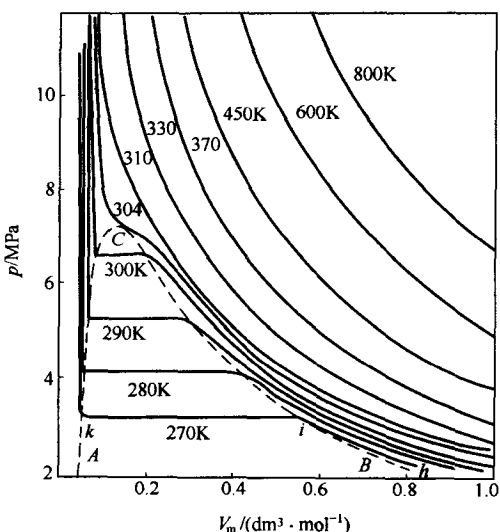


图 1-3 CO_2 的等温线曲线

1.2 液体

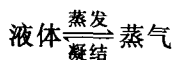
1.2.1 液体的蒸气压

液体在一定的条件下可以变成气体。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。下面首先讨论蒸发。

一杯水敞口放置一段时间, 杯中的水会减少。洗过的衣服经晾晒会变干等。这些常见的物理现象都是液体的蒸发。

液体是由大量分子组成的, 分子在不停地运动着, 当分子运动速度足够大时, 分子就可以克服分子间的引力, 逸出液面而气化。这种在液体表面发生的气化现象叫蒸发, 在液面上的气态分子叫蒸气。

液体的蒸发是吸热过程, 液体可以不断地从周围环境吸收热量, 不断地蒸发, 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, 情况就不一样了, 在恒定温度下, 液体蒸发出一部分分子成为蒸气, 但处于密闭容器中的蒸气分子在相互碰撞过程中又有重新回到液面的可能, 这个过程称凝结。当蒸发速度与凝结速度相等时, 系统达到平衡:



这种平衡称为气液二相平衡。在一定温度下液体与其蒸气处于动态平衡时的这种气体称为饱

和蒸气，它的压力称饱和蒸气压，简称蒸气压。

蒸气压是液体的特征之一，它与液体量的多少无关，与液体上方的蒸气体积也无关。同一温度下，不同液体有不同的蒸气压；同一种液体，温度不同时蒸气压也不同。因为蒸发是吸热过程，所以升高温度有利于液体的蒸发，即蒸气压随温度的升高而变大。表 1-2 列出不同温度时水的蒸气压数据。

表 1-2 不同温度时水的蒸气压数据

$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa
10	1.228	50	12.34	90	70.117
20	2.338	60	19.93	100	101.325
30	4.246	70	31.176	120	198.48
40	7.381	80	47.373	150	475.72

液体蒸气压是液体分子间作用力大小的反映。一般来说，液体分子间力越弱，液体越易蒸发，蒸气压越高；液体分子间力越强，液体越不易蒸发，蒸气压就越低。

1.2.2 液体的沸腾

升高温度，液体蒸气压增大。当液体蒸气压与外界压力相等时就会在整个液体中（包括内部和表面）发生激烈的气化，此时称液体发生沸腾。液体的沸腾温度与外界压力有关，外压增大，沸腾温度升高，外压减小，沸腾温度降低。当外压等于 101.325kPa 时液体的沸腾温度称作液体的正常沸点，简称沸点。表 1-3 为不同温度时水的沸腾温度。

表 1-3 不同外压时水的沸腾温度 t_b

p/kPa	47.373	70.117	101.325	198.48	475.72
$t_b/^\circ\text{C}$	80	90	100	120	150

利用液体的沸腾温度随外压变化的特性，可以通过减压或在真空下使液体沸腾的方法来分离和提纯那些沸点很高的物质或在沸腾温度下可能分解的物质。

有时把液体加热到沸点时，并不沸腾，只有继续加热到温度超过沸点后才沸腾，这种现象称过热，此时的液体称过热液体。过热现象对生产和实验是不利的，因为过热液体一旦沸腾便非常激烈（称之为暴沸现象），导致液体大量溅出，造成事故。在加热过程中不断搅拌或加入沸石可以避免暴沸现象的发生。

1.2.3 液晶

晶体具有一定的熔点，温度低于熔点，物质呈固态，此时具有各向异性的物理性质；温度高于熔点时，物质呈液态，具有流动性及各向同性。但有些固态的有机化合物加热后，并不直接熔化为液态，而是在一定的温度范围内处于一种中间状态，一方面具有液体的流动性和连续性，另一方面它又像晶体一样，具有各向异性。这种具有晶体性质（各向异性）的液体称为液晶。例如，胆甾醇苯甲酸酯（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_{27}\text{H}_{45}$ ）在 146°C 时开始熔化， 179°C 时才变为液体，在 $146\sim 179^\circ\text{C}$ 之间形成不透明的液晶，此时物质的光学、电学性质是各向异性的。

根据液晶的形成条件，液晶可分成两大类：热致液晶和溶致液晶。

热致液晶是由温度引起的，并且液晶相只能在一定的温度范围内存在，一般是单一组分。胆甾醇苯甲酸酯在 $146\sim 179^\circ\text{C}$ 之间形成的液晶就是热致液晶。

溶致液晶是由符合一定结构要求的化合物与溶剂组成的液晶体系，它由两种或两种以上的化合物组成，一种是水（或其它极性溶剂），另一种是分子中包含极性的亲水基团和非极

性的亲油基团（疏水基团），即所谓的双亲分子。例如，肥皂浓溶液、合成表面活性剂的浓溶液中都发现有溶致液晶。

在1887年就发现了液晶，但直至20世纪70年代才对它的性质有较深入的了解。液晶对光、电、磁及热都极为敏感，只要极低的能量，就可以引起液晶分子排列顺序的变化，从而产生光—电、电—光、热—光等一系列物理效应，利用这些效应就能设计出各种显示器，如计算机、电子仪表、照相机等。

近年来人们还发现生命过程（新陈代谢、发育）、人体组织、疾病、衰老过程及生物膜的功能和结构都与溶致液晶有密切关系。

1.3 溶液

一种物质以分子或离子的状态均匀地分布在另一种物质中形成均匀的分散系统，称为溶液^①。

为方便起见，通常将溶液中的组分区分为溶剂和溶质。当气体或固体物质溶解于液体中形成溶液时，将液体称为溶剂，把溶解的气体或固体称为溶质。例如，糖溶于水，糖是溶质，水是溶剂。当液体溶解于液体中时，通常将量少的物质称为溶质，量多的物质称为溶剂。例如在100cm³水中加入10cm³乙醇形成溶液，乙醇是溶质，水是溶剂。若在100cm³乙醇中加入10cm³水形成溶液，乙醇则是溶剂，水是溶质。

不同的物质在形成溶液时往往有热量和体积的变化，有时还有颜色的变化。例如，浓硫酸溶于水放出大量的热，而硝酸铵溶于水则吸收热量。12.67cm³的乙醇溶于90.36cm³体积的水中时，溶液的体积不是103.03cm³，而是101.84cm³。无水硫酸铜是无色的，但它的水溶液却是蓝色的。这些都表明溶解过程即不是单纯的物理变化，也不是单纯的化学变化，而是复杂的物理化学变化。

根据溶质的种类，溶液分为电解质溶液和非电解质溶液两种。所谓电解质是指在溶解或熔融状态时可以导电的物质，酸、碱、盐等离子化合物都是电解质。例如NaCl溶于水形成不饱和溶液时，溶液中没有NaCl分子，只有Na⁺和Cl⁻，它们在电场的作用下定向移动，因此NaCl溶液可以导电，NaCl溶液是电解质溶液。共价化合物（如乙醚、丙酮）一般都是非电解质，它们在溶液中仍然以分子形式存在，非电解质溶液不能导电。

1.3.1 溶液浓度表示法

溶液的性质在很大程度上取决于溶液的组成（溶质与溶剂的相对含量），溶液的组成通常也称之为浓度。表示溶液浓度的方法主要有以下几种。

(1) 物质B的物质的量分数（物质B的摩尔分数），符号为 x_B

摩尔分数 x_B 是一个量纲为1的纯数，它的意义是：物质B的物质的量与溶液的物质的量之比，可用下式表示

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \quad (1-24)$$

式中， n_B 是物质B的物质的量， $\sum_B n_B$ 是溶液中各组分的物质的量之总和。若某一溶液由A和B两种物质组成，其中物质A和B的量分别为 n_A 和 n_B ，则物质A和B的物质的量分数分别为

① 我国国家标准 GB 3102.8—93 中将溶液称为液体混合物，本书仍按惯例称之为溶液。