

生命科学、医学、药学专业七年制教材

大学化学

胡常伟 主编

Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

生命科学、医学、药学专业七年制教材

大学化学

胡常伟 主编

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/胡常伟主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7

ISBN 7-5025-5855-1

I. 大… II. 胡… 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 072974 号

生命科学、医学、药学专业七年制教材

大 学 化 学

胡常伟 主编

责任编辑: 宋林青 何曙霓

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

三河市聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 35 彩插 1 字数 886 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5855-1/G·1580

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

化学是一门中心的、实用的、创造性的学科，是生命科学、医学、药学、材料科学、信息科学、能源科学与技术等的重要基础。大学化学是生命科学、医学、药学专业本科学生的一门必修基础课程。本书根据教育部 2000 年以来规定的总学时数，针对生命科学、医学、药学专业七年制本科学生对化学基本知识、基本技术和基本方法的需求及学时分配，整合了原无机化学、分析化学和物理化学的相关知识编写而成，力求让学生在较少的学时内对化学知识体系和化学的近代进展有一个较为全面的了解。对于生命科学、医学、药学专业七年制学生而言，《大学化学》是其以后学习后续课程及从事生命科学、医学、药学等相关研究必备的基础知识，要在分子层次上研究生命现象、医学、药学等问题，大学化学基础就显得尤其重要。为了适应新世纪对具有全面素质的创新型生命科学、医学、药学人才的要求，在编写过程中，本书力求做到先进性、基础性和科学性等各方面的统一，在保证化学的基本原理、基本技术和基本方法的前提下，注意化学和生命科学与技术、医学、药学的紧密联系，介绍化学在这些学科中的应用。在内容的选择上，结合基本理论的讲述，适当补充了部分较为成熟的新知识以及化学在生命、医药中渗透的知识点；在材料组织上，力求做到循序渐进，注意各章内容的相互依托与交叉，逐步深入。本书强调基本概念的准确性和严密性，既注重基础又关注学科发展，既考虑理论体系的严密又注重实际应用，既考虑各部分内容自身的科学体系、又注重交叉与相互依托。本书可以作为高等学校生命科学、医学、药学及相关专业七年制学生的教材，也可作为相关教师的参考资料。

在使用本书作为教材时，教师可以根据学生的实际情况，在保证课程基本要求的前提下，对内容进行取舍，也可对相关知识的讲授顺序进行调整。

本书由胡常伟教授任主编，张华丽副教授任副主编。参加本书编写工作的有胡常伟教授（第 1 章），何玉蓁教授（第 2 章～第 5 章），万家义教授（第 6 章～第 8 章、第 12 章部分内容），张华丽副教授（第 9 章～第 11 章、第 12 章部分内容、第 18 章、附录），宋德镇副教授（第 13 章、第 16 章、第 17 章），骆鑫副教授、曹红梅老师（第 14 章、第 15 章、附录）。鄢洪建博士、杜瑛博士参加了部分编写工作。

限于编者的水平，本书难免有不当甚至错误之处，恳请专家和有关师生提出宝贵意见，以便订正。

gchem@scu.edu.cn

编 者

2004 年 7 月

内 容 提 要

本书根据教育部 2000 年以来规定的总学时数, 针对生命科学、医学、药学专业七年制本科学学生对化学基本知识、基本技术和基本方法的需求及学时分配, 整合了原无机化学、分析化学和物理化学的相关知识编写而成。本书从物质的聚集态讲起, 随后循序渐进地讲述了化学热力学, 化学动力学, 原子、分子与晶体结构, 四大平衡及其应用, 元素性质, 仪器分析方法等相关内容。本书即注意化学基本知识的介绍, 又注重化学与生命科学、医学、药学的联系。为配合现在的双语教学, 章、节名及许多化学名词给出了英文形式。

本书可供生命科学、医学、药学专业七年制学生使用, 同时也适用于化学化工专业的广大师生。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化学推动人类和社会的进步和发展	1
1.2 化学与生命科学、医学及药学的紧密联系	2
1.3 21 世纪化学可能的活跃领域	3
1.4 怎样学好大学化学	3
第 2 章 物质的聚集态及相变化	5
2.1 低压气体	5
2.2 实际气体	10
2.3 气体的液化	12
2.4 液体	15
2.5 水的相图	21
2.6 物相变化中的介稳现象	24
2.7 固体	27
思考题	32
习题	33
第 3 章 分散体系	37
3.1 分散体系简介	37
3.2 稀溶液的依数性	42
3.3 电解质溶液	48
3.4 胶体分散体系	53
思考题	60
习题	61
第 4 章 化学热力学基础	63
4.1 热力学第一定律	63
4.2 化学反应热效应	69
4.3 标准摩尔反应焓的求算	72
4.4 热力学第二定律	75
4.5 熵函数	76
4.6 Gibbs 函数与化学反应的方向	80
4.7 化学反应的限度——化学反应的平衡态	83
思考题	91
习题	93
第 5 章 化学动力学基础	100
5.1 化学反应的速率方程	100

5.2	简单级数反应的动力学特征	103
5.3	速率方程式的建立	108
5.4	温度对反应速率的影响	113
5.5	基元反应的速率理论	117
5.6	催化作用	121
	思考题	127
	习题	127
第 6 章	原子结构及元素性质的周期性	132
6.1	微观粒子的特征	132
6.2	波函数及其物理意义	135
6.3	箱中粒子的定态薛定谔方程及其解	136
6.4	原子结构	138
	思考题	145
	习题	145
第 7 章	分子的结构与性质	147
7.1	分子轨道理论	147
7.2	双原子分子的结构与性能	149
7.3	价键理论简介	152
7.4	非共轭多原子分子	153
	思考题	156
	习题	156
第 8 章	晶体结构	158
8.1	晶体结构的周期性	158
8.2	晶体的宏观对称性	161
8.3	典型晶体	167
8.4	晶体材料	173
8.5	晶体对 X 射线的衍射	175
	思考题	184
	习题	184
第 9 章	酸碱平衡与酸碱滴定法	187
9.1	酸碱理论概述	187
9.2	水的自偶电离平衡	190
9.3	弱酸弱碱电离平衡	191
9.4	酸碱溶液的 pH 计算	196
9.5	缓冲溶液	203
9.6	酸碱指示剂	207
9.7	酸碱滴定曲线	209
9.8	酸碱滴定法的应用	214
9.9	酸碱标准溶液的配制与标定	216
	思考题	217
	习题	219

第 10 章 沉淀溶解平衡与有关分析方法	222
10.1 活度积与溶度积	222
10.2 溶解度	223
10.3 沉淀的生成与溶解	224
10.4 沉淀的转化与分步沉淀	229
10.5 重量分析法	232
10.6 沉淀滴定法	237
思考题	240
习题	242
第 11 章 氧化还原平衡与氧化还原滴定分析	245
11.1 氧化数与氧化还原方程式的配平	245
11.2 原电池和电极电势	247
11.3 浓度对电极电势的影响	251
11.4 电极电势的应用	254
11.5 元素电势图	258
11.6 氧化还原滴定曲线	260
11.7 氧化还原滴定指示剂	263
11.8 氧化还原滴定的预处理	265
11.9 氧化还原滴定法的应用	266
思考题	271
习题	272
第 12 章 配位化合物与配位滴定	276
12.1 配位化合物的基本概念	276
12.2 化学键理论	277
12.3 配合物的性质	281
12.4 π 配合物	283
12.5 配位平衡常数	284
12.6 配位平衡的移动	286
12.7 配位滴定剂——乙二胺四乙酸	289
12.8 副反应系数及条件稳定常数	291
12.9 金属离子指示剂	295
12.10 配位滴定法基本原理	297
12.11 提高配位滴定选择性的途径	301
12.12 配位滴定方式及应用	303
思考题	305
习题	306
第 13 章 氢和稀有气体	309
13.1 氢	310
13.2 稀有气体及其化合物	314
思考题	319
习题	320

第 14 章 s 区元素	321
14.1 s 区元素概述	321
14.2 单质的还原性	323
14.3 氢氧化物的碱性	325
14.4 盐的性质	327
14.5 锂和铍的特殊性及对角线规则	329
14.6 s 区元素离子的鉴定	329
思考题	330
习题	330
第 15 章 p 区元素	332
15.1 卤族元素	332
15.2 氧族元素	341
15.3 氮族元素	353
15.4 碳族元素	365
15.5 硼族元素	375
15.6 氢化物和含氧酸的酸碱性	383
15.7 p 区元素阴离子的鉴定	386
15.8 无机非金属材料 and 功能材料简介	389
15.9 p 区元素的一些化合物对大气环境的影响	389
思考题	392
习题	393
第 16 章 ds 区元素	395
16.1 ds 区元素概述	395
16.2 ds 区金属单质的物理性质	396
16.3 ds 区元素的氧化还原性	396
16.4 氧化物、硫化物和氢氧化物	401
16.5 ds 区元素离子的配位性	404
16.6 ds 区元素盐的溶解性和热稳定性	405
思考题	407
习题	408
第 17 章 d 区元素和 f 区元素	410
17.1 d 区元素概述	410
17.2 钛副族	412
17.3 钒副族	416
17.4 铬副族	418
17.5 锰副族	423
17.6 铁、钴、镍、铂系	427
17.7 有机金属化合物和金属簇状化合物	434
17.8 生物无机化学简介	442
17.9 f 区元素	451
17.10 核化学	460

思考题.....	470
习题.....	470
第 18 章 仪器分析方法	474
18.1 吸光光度法.....	474
18.2 原子吸收光谱分析.....	479
18.3 电位分析法.....	484
18.4 气相色谱法.....	492
思考题.....	500
习题.....	501
附录	505
主要参考文献	546

第 1 章 绪 论

(Introduction)

1.1 化学推动人类和社会的进步和发展

化学是在原子、分子或分子以上层次研究物质的组成、结构、性质及其变化的科学。化学运动造就了整个自然界和人类社会。宇宙由其大爆炸前的混沌状态，发展到今天丰富多彩的有序状态，尤其是人类本身的进化和发展，其根本基础之一就是化学变化。

人类对化学运动的认识水平、对化学知识运用的程度和水平，均与人类和人类社会自身的发展水平密切相关，对化学原理和化学方法的认识水平越高，对化学知识和技术的利用水平越高，人类自身和人类社会的发展水平就越高。由猿进化到人，是由于人类的祖先学会了使用燃烧反应（氧化反应），学会了使用火为自身服务。由于人类学会了应用还原反应，所以可利用矿石炼铜、炼铁、炼钢、冶炼金属合金；由于人类学会和开创了利用低分子化合物的聚合反应，合成了自然界中没有的聚合物，所以人类社会由此经历了铜器时代、铁器时代和聚合物时代。当前，信息和生命科学对我们这个时代十分重要，而这两个学科的发展历史及将来的发展均与化学学科的发展密切相关。因此可以说，化学学科的每一次重大突破都会促成人类自身和人类社会的划时代的巨大进步。

化学是一门中心的学科。化学是一门基础学科，它不仅是认识世界，而且也是创新知识，尤其是创新物质的基础科学，在自然科学中处于中心地位，对世界科学技术和经济的发展起着至关重要的作用。从世界科学技术发展的历史看，在某一阶段，世界上化学学科发展得好、处于领先地位的国家或地区必然是当时世界科学技术的中心。第一次世界大战以前英国的兴旺，其基础是化学学科的发达、化学科技的先进，尤其是依赖于化学学科的进步而发展起来的、以制碱法为核心的化学工业的巨大发展，因此，当时世界科学的中心在英国；第一次世界大战以后，德国大力发展了化学科技，以炼钢和煤化学化工为代表的化学工业技术处于领先地位，使世界科学的中心由英国转移到了德国；第二次世界大战后，美国积极进行化学科技创新，发展化学科学和技术，依靠以石油化工为代表的技术创新，使科学中心由德国转移到了美国。由此可见，化学学科的发达与否与世界科技中心密切相关。同时，化学的发展状态与经济的发展密切相关。第二次世界大战后的日本，经济完全陷于瘫痪，数以万计的原子弹受害者在呻吟，几千万人处于失业状态，大批工厂倒闭，政府职员连饭也吃不饱，可是，仅仅过了 30 年，这个自然资源贫乏的岛国一跃成为世界第二经济大国，其奥秘何在？这是因为日本政府大力发展化学，在以下几个方面开展了卓有成效的工作。①大力发展化学联合企业，促进化学创新，如从美国引进尿素生产技术，消化吸收，加以创新，从而使其相关技术水平超过美国，进一步向 20 多个国家输出成套设备；②用化学方法强化钢铁工业，强大的钢铁工业支撑了其他工业；③大力发展高技术化学材料的研究和应用，如半导体材

料、光电材料、电声材料、光学材料、信息调制材料、磁性材料、显示材料等的研究和应用,促成其相关产品向世界各地出口。所有这些均与化学的发展密切相关。在中国,2002年《财富》刊登的中国上市公司百强前15名中,属于化学合成与分离的产业就占1/3,即处于第一的中国石化公司,第二的中国石油天然气公司,第八的中国海上石油总公司,第九的上海石化公司和第十的镇海石油化工公司。这充分说明,化学的发展与经济密切相关。

化学是一门实用的学科。人类的衣、食、住、行、用,以及保证身体健康等无一项可以离开化学。化学利用天然资源生产大量的化肥、农药、农膜、塑料(如酚醛塑料)、纤维(如尼龙-66)、橡胶(如氯丁橡胶)、钢铁、水泥等用以满足人类社会的各种需要,可以说,没有化学的发展,世界上将有一半的人会饿死。如果没有化学合成的各种抗生素和大量的新药物,人类就不能有效控制各种传染病,人类的平均寿命就要缩短25年。化学工业生产各种产品以弥补天然资源的不足,如氨的合成对当代农业和其他产业来说极为重要;化学工业还创造出自然界没有的产品(如日常生活中使用的各种聚合物),以满足人类社会的需要。

化学是一门创造性的学科。人们利用化学知识和化学技术创造新分子、新物质。在创造新分子、新物质的过程中,化学家需要创造性地发展新理论和新方法,利用他们发现和发展的理论和方法合成自然界已有的和没有的物质,以满足人类社会不断增长的物质文化需要。

1.2 化学与生命科学、医学及药学的紧密联系

化学与生命科学、医学及药学均有十分密切的关系。例如,“分子生物学”正是“生物化学”的发展,在这个交叉领域里,化学家与生物学家团结合作,并肩作战,共同把人类特别需要的科学推向前进,但有人会因“分子生物学”中没有了“化学”字眼,而认为“分子生物学”与化学无关。化学在疾病预防和治疗中起着重要作用,早在16世纪,欧洲化学家就认为化学要为医治疾病制造药物。1800年,英国化学家Davy H.发现一氧化二氮具有麻醉作用,后来又发现新的麻醉剂乙醚,这大大减轻了外科手术、牙科手术等的痛苦。化学已为治疗疾病研究制备了无数的药物,现在西医使用的大部分药物都是通过化学方法制造的。当前,人类仍然面临一些医学上的不治之症,需要利用化学知识和化学技术来合成新药,以治疗这些原来的不治之症,使其变为可治之症。又如,目前使用的一些药物虽有较好疗效,但也有一些副作用,需要利用化学的知识和技术来改造这些药物,以增强其药效,减少直到消除其副作用。人体对经常服用的某些药物会产生抗性(耐药性),需要利用化学来研究制备新的药物以取代已产生抗性的药物。要治疗疾病,首先必须诊断,利用化学方法和化学仪器分析方法来快速、灵敏、准确地分析检测人的血液、大小便、细胞等,可为疾病的确诊提供科学有效的依据。例如,体重过重或长期伏案工作的人易得成年突发性糖尿病;并且,该病还会引发心脏病、肾病、神经系统疾病、血管病变和失明等。研究发现,该病在分子层次的表现是:细胞不能从血液中吸收葡萄糖。其原因有两个:细胞对胰岛素没有反应(胰岛素是通知细胞吸收和储存葡萄糖的荷尔蒙);胰腺中的特殊细胞检测不到葡萄糖。而上述两个问题可能源于一个单蛋白质分子,该蛋白质分子对于检测细胞中的营养物水平至关重要。而一个叫做雷帕霉素(rapamycin,用于器官移植病人的免疫抑制剂)的小分子会影响这一蛋白质分子,使其造成细胞既对胰岛素无应答,又不能检测到细胞中的营养物。再如,协助诊断“非典(SARS)”的SARS Coronavirus核酸扩增(PCR)荧光检测试剂盒,就综合应用了核酸扩增、TaqMan荧光等技术,对血清/血浆标本中的SARS Coronavirus核酸进行检

测。近几十年来,化学取得了长足的进步,其重大进展之一就是对生物高分子(主要是核酸和蛋白质)的研究取得了重大突破,并由此形成了一门新兴的学科——分子生物学。分子生物学的发展,使人们对生命现象的认识深入到了分子水平,并对医学和其他相关生命学科产生了重大影响。例如,化学家成功地实现了核酸的合成并发展使用了色谱分离技术,而正是这两项进展促成了关于DNA的研究。化学家证明了作为生物遗传因子的基因(Gene)就是脱氧核糖核酸(DNA)。人们用新的化学方法来测定基因的分子结构,通过改变这些结构以制造不同的基因。

1.3 21 世纪化学可能的活跃领域

化学反应理论的研究——建立精确有效而又普遍适用的化学反应的含时多体量子理论和统计理论。化学的重要任务之一就是研究化学变化,也就是化学反应。19 世纪,C. M. 古尔德贝格和 P. 瓦格提出的质量作用定律是最重要的化学定律之一,但它是经验的、宏观的定律。H. 艾林的绝对反应速率理论是建立在过渡态、活化能和统计力学基础上的半经验理论,这一理论和由此提出的新概念十分有用,但仍然不能成为彻底脱离半经验理论的有用工具。因此,迫切需要建立严格彻底的微观化学反应理论,既要从严格的、初始的第一原理出发,又要巧妙地利用近似方法,使新的理论能解决实际问题,比如,某几个分子之间能否进行化学反应?如能,会生成什么样的产物分子?如何控制反应条件以定向生成预期的分子等。

分子结构与其性能的关系研究 详细研究分子的结构,包括构型、构象、手性、聚集的粒度、形状和行貌等与分子及其构成的聚集体的广义性能,如物理性能、化学性能、生物活性、生理活性等的定量关系。

生命现象的化学机理研究 生命活动的化学解释对生命科学研究、医学研究、药学研究的意义是不言而喻的。虽然生命过程不能简单地还原为化学过程和物理过程的加和,但研究生命过程的化学机理,从分子层次上来了解生命问题的本质,无疑可以为从细胞、组织、器官等层次来整体了解和认识生命提供基础,为人类的健康发展提供更为有用的信息。

纳米尺度问题研究 纳米粒子体系的热力学性质,包括相变和集体行为如铁磁性、铁电性、超导性、熔点等均与宏观聚集状态有很大区别。研究清楚这些现象的根本原因,对进一步开发利用纳米物质,发展新材料有十分重要的意义。

1.4 怎样学好大学化学

转变角色,学好大学化学。同学们结束高中的学习后,在严格的高考中取得优异成绩,进入大学学习。大学学习与中学学习有很大的不同,需要根据大学学习的特点,尽快完成角色转变,适应大学的学习。大学化学有与初等化学不相同的特点,要从原来习惯的利用决定论的牛顿力学思想体系观察分析问题,改变为利用概率论的统计思想来观察分析化学问题。不仅要注意观察分析宏观现象,而且要从微观上认识和解释这些现象。这就决定了今后在学习高等化学时,要采用与中学学习不一样的方法。

课堂教学是教学工作中不可取代的重要教学过程。大学学习十分注重自学,现在甚至可

以通过网络等获取世界上一些著名大学的名师的教案,但课堂教学这一种面授方式仍然是大学教学过程中一个十分重要的、必不可少的环节,具有不可替代的作用,所以一定要重视课堂学习。在课堂学习中,教师授课包含有其自身的学习和教学经验、科学研究中对相关问题的体会等多年的积累,相关知识的最新进展等,这些是不能从书本上或者教案中获得的。讲授内容经过主讲教师精心组织,突出了重点,化解了难点,易于接受。有些讲授内容、比拟、分析推理和归纳会很生动和深刻,对理解吸收很有帮助。听课时要紧跟教师的思路,积极思考,产生共鸣。特别要注意教师提出问题、分析问题和解决问题的思路和方法,从中受到启发。听课时还应适当做些笔记,重点记下讲课内容,以备复习、回味和深入思考。

预习和复习是大学学习中必不可少的学习环节。要学好大学化学,必须做好预习。在学习每一章之前,最好通览一下整章内容,以求对全章的概貌有一个全面的认识,对内容的重点和知识的难点有一定了解,以便听课时有的放矢,重点学习。学习从一开始就要争取主动,安排好学习计划,提高学习效率。课后复习是消化和掌握所学知识的重要过程。本门课程的特点是理论性强,且有一个全新的理论体系,有的概念比较抽象,与日常的所见不能类比,故不能企图一听就懂、一看就会。要经过反复的思考和体会,并应用一些原理去说明或解决一些问题,才能逐渐加深对基本理论和基本要领的理解和掌握。做练习有利于深入理解、掌握和运用课程内容。要重视书中例题和习题解答过程中的分析方法和技巧,努力培养独立思考问题、分析问题、解决问题的能力。

自学扩展视野。进行自主学习,培养自学能力,是大学学习的重要环节之一。除预习、复习和做练习外,阅读课外参考书刊,尤其是阅读一些原版原文书刊,进行研究性学习,是自学的重要内容之一,也是培养学生综合能力 and 创新精神的极好方法。只读教材,思路难免受到限制,如能查阅参考文献和书刊,不但可以加深理解课程内容,还可以扩大知识面,活跃思想,提高学习兴趣。大学阶段一定要养成这个习惯。

训练动手能力、培养科学方法。必须提及,实验是化学学科的重要特点,因此实验教学是化学教学的重要组成部分,是理解和掌握课程内容、学习科学的实验方法、培养动手能力的重要环节。学生在实验前要预习实验内容,做到对实验中的原理清楚,目的性强、步骤明确。实验完毕要认真处理实验数据、分析实验现象和问题,进行归纳总结,得出正确结论,做好实验报告。通过实验,培养严谨求实的科学态度,锻炼科学研究的基本技能。在本课程学习中,同学们应努力实践研究性学习,进行创新性探索,竭力提高综合素质。

第 2 章 物质的聚集态及相变化

(The States of Substances and Phase Transition)

气态、液态和固态是通常情况下物质存在的三种物理状态，其中，气态因密度很小，往往感觉不到它的存在。但气体的分子间作用力十分微弱以至于可以忽略，其特征易于描述，因此人们对气体性质的研究最早，也最为成熟。客观世界中，人们最直观感觉到的是液体和固体，但液体和固体内分子间相互作用复杂，对其研究，不仅要依赖于近代实验技术，还要依赖于物质结构理论的发展，因此对其认识还有待深入。

当物质处于不同聚集状态时，会呈现出不同的物理化学性质，在一定条件下，不同的聚集状态可相互转化（见图 2-1）。认识物质聚集状态的特征及变化规律，是化学学科从宏观到微观深入的重要环节，它有助于我们了解物质的性质以及这些性质在化学反应中的应用，这就是学习本章的目的。

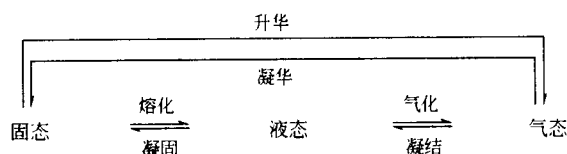


图 2-1 物质的三态及相互变化

2.1 低压气体

(Normal Gases)

许多化学反应涉及气体，如金属氧化物或盐类的热分解，释放出氧气、二氧化碳气体或其他气体，氢气和氮气在催化剂作用下合成氨气，有机化合物燃烧生成二氧化碳气体和水，动物吸进氧气，呼出二氧化碳气体以维持生命等。因此，认识气体的行为特征，对于研究有气体参与的化学反应，十分必要。

2.1.1 低压气体的通性

实践和理论都证明，低压气体是由独立并处于剧烈运动的分子组成，分子间相距很远以至于分子间作用力可以忽略；分子本身占有的体积与气体所占有的整体空间相比很小，也可以忽略。因此，常温下气体分子的扩散速率快，可均匀充满容器空间，几种不同气体置于同一容器中，可无限混合；气体易于压缩和膨胀；当与器壁发生碰撞，气体分子的无规则运动速率发生改变时，可产生压力，其大小可由实验测定。在 SI 中，压力的单位为帕斯卡 Pa (pascal, 即 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) 或千帕斯卡 kPa ($10^3 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)。习惯上使用的大气压 (atm) 或毫米

汞柱 (mmHg) 为不规范单位, 现不提倡使用。

严格具有以上特征的气体为理想气体 (ideal gas), 常温下的低压气体可近似作为理想气体处理。

2.1.2 低压气体的实验定律和状态方程

大量的实验研究证明, 一定物质的量的气体, 低压下遵从

$$\left. \begin{array}{l} \text{Boyle (波义尔) 定律: 即恒温下} \quad pV = \text{常数} \\ \text{Gay-Lussac (盖·吕萨克) 定律: 即恒压下} \quad \frac{V}{T} = \text{常数} \\ \text{Avogadro (阿伏加德罗) 定律: 即恒温恒压下} \quad V \propto n \end{array} \right\} \quad (2-1)$$

式中, T 、 p 、 V 、 n 分别为气体的温度 (热力学温度 K)、压力 (Pa)、气体在 T 、 p 下占有的体积 (m^3) 和气体的物质的量 (mol)。合并以上三式, 可得到描述一定物质的量的低压气体, 其温度、压力和体积间的关系式, 即理想气体状态方程 (ideal gas equation)。

$$pV = nRT \quad (2-2)$$

若 $n = 1 \text{ mol}$, 则

$$pV_m = RT \quad (2-3)$$

式中, V_m 为气体的摩尔体积 (molar volume), 即在温度 T 和压力 p 下, 1 mol 气体占有的体积, 其单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数 (universal gas constant), 其值可由气体实验测定。恒温下 (如水的三相点 273.16 K 处) 测不同气体在不同压力下的摩尔体积, 作 pV_m - p 曲线, 外推到压力为零处, 得极限值 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$, 该值为一常数 $2271.10 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 代入状态方程 (2-3) 中, 可求出气体常数 R 值为

$$R = \frac{1}{T} (pV_m)_{p \rightarrow 0} = \frac{2271.10 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273.16 \text{ K}} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

为什么测定 R 值时要用极限值 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 呢? 这是因为精确的实验结果表明, 气体在实验温度和压力下, 并不严格遵从理想气体状态方程式 (2-2) 或式 (2-3), 只有当气体的温度足够高、压力足够低时, 实际气体才可视作理想气体, 较好符合式 (2-2) 和式 (2-3), 因此应用式 (2-2) 或式 (2-3) 计算 R 值时, 应采用外推值 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 。

当气体的温度为 273.15 K (即 0°C), 压力为标准大气压 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 时, 称气体处于标准态, 用 STP (standard temperature and pressure) 表示, 此时气体的摩尔体积为一值, 即

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} = 2.241 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

若温度、压力改变, 摩尔体积也会改变, 如 298.15 K (即 25°C)、标准大气压下, 气体的摩尔体积为 $2.446 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.1.3 低压混合气体的分压定律

实际工作中, 接触更多的气体是混合气体, 如包围地球的大气层是由多种气体组成的混合气体, 实验室内常用排水取气法收集新制备的气体, 这时收集的气体是饱和了水蒸气的混合气体。

低压下的混合气体, 气体的微观和宏观特征与纯气体相同, 仍近似遵从理想气体状态方程式, 但式中的压力、体积和物质的量应为混合气体的总压、总体积和总物质的量, 均为各组分气体贡献的总和, 即

$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$$

若混合气体由 i 个组分组成, 且 $n_{\text{总}} = n_1 + n_2 + \cdots + n_i$, 代入上式得

$$p_{\text{总}} = \frac{n_1}{V_{\text{总}}}RT + \frac{n_2}{V_{\text{总}}}RT + \cdots + \frac{n_i}{V_{\text{总}}}RT$$

$$\text{设 } p_1 = \frac{n_1}{V_{\text{总}}}RT, p_2 = \frac{n_2}{V_{\text{总}}}RT, \cdots, p_i = \frac{n_i}{V_{\text{总}}}RT \quad (2-4)$$

式中各项为混合气中任一组分在同温度下单独占有混合气体总体积时所具有的压力, 为该组分的分压 (partial pressure), 则

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + \cdots + p_i = \sum_i p_i \quad (2-5)$$

式 (2-5) 表明, 混合气体的总压为各组分分压之和, 这就是混合气体的 Dalton (道尔顿) 分压定律。因式 (2-5) 是由理想气体状态方程导出的, 故它只适用于低压下的混合气体。

改写式 (2-4) 可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i$$

x_i 为 i 组分的物质的量分数, 可得分压定律的另一种形式, 即

$$p_i = x_i p_{\text{总}} \quad (2-6)$$

用类似的方法可以得到:

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + \cdots + V_i = \sum_i V_i \quad (2-7)$$

$$V_1 = \frac{n_1}{p_{\text{总}}}RT, V_2 = \frac{n_2}{p_{\text{总}}}RT, \cdots, V_i = \frac{n_i}{p_{\text{总}}}RT \quad (2-8)$$

即混合气体的总体积为各组分分体积之和。其中分体积 (partial volume) 为混合气中任一组分, 在相同温度下单独具有混合气体总压时所占有的体积。同时还可得出

$$V_i = x_i V_{\text{总}} \quad (2-9)$$

比较式 (2-6) 和式 (2-9) 得出, 混合气体中任一组分的压力分数和体积分数, 均等于其物质的量分数, 即

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad (2-10)$$

2.1.4 状态方程的其他形式

将气体的物质的量 $n = m/M$ 代入式 (2-2) 中得

$$pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT \quad (2-11)$$

式中, ρ 为气体的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); M 为气体的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。对于混合气体, ρ 为混合气体的密度, 可由实验测定, M 为混合气体的平均摩尔质量, 在式 (2-11) 中表示为 $\bar{M}$, 即 $p\bar{M} = \rho RT$, 平均摩尔质量可由气体的组成计算, 即

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \cdots + x_i M_i \quad (2-12)$$

将物质的量浓度 $c = \frac{n}{V}$ 代入式 (2-2) 中, 得

$$p = cRT \quad (2-13)$$

对于混合气体, 式 (2-13) 适用于任一组分, 即

$$p_i = c_i RT \quad (2-14)$$