

校内教材

普通化学

主编	马丽雅
参编	刘云鹤
主审	关荐伊

承德石油高等专科学校

前 言

本书是根据油气储运专业教学计划及教学基本要求编写的,符合国家教委制定的《高等学校工程专科教学基本要求》的相关规定,可作为高职高专相关专业普通化学课程的教材,适合课时在 30 学时左右。

本教材以培养高等技术应用性人才为目标,贯彻实际、实践、实用的原则,内容注重与生产实际紧密结合。按照“以应用为目的、必需够用为度”的原则,针对性地选择实用性、应用性较强的内容,删去繁琐的理论推导和说明,注重学生创新能力的培养,为学生后续课乃至终身学习奠定基础。

在教材内容的选取上,重概念的建立和结论的应用。重点讲明基本定律与基本公式的物理意义及使用条件,并配上相应的例题、思考题和习题。全书包括五章,第一章气体,第二章溶液,第三章相平衡,第四章电化学,第五章表面现象,第六章胶体化学;教材结构紧凑,内容简练。

全书由马丽雅主编,刘云鹤参加编写,关荐伊对本书进行了细致的审定,提出许多宝贵意见。

由于水平有限,时间较仓促,不当之处在所难免,希望读者指正。

编 者

2005 年 7 月

目 录

第一章 气体	(1)
第一节 理想气体状态方程	(1)
第二节 理想气体混合物的两个定律	(2)
第三节 真实气体	(4)
第四节 气体液化	(6)
思考题	(7)
选择题	(8)
第二章 溶液	(8)
第一节 理想溶液	(8)
第二节 理想稀溶液	(10)
思考题	(15)
选择题	(15)
第三章 相平衡	(15)
第一节 相律	(15)
第二节 单组分系统	(18)
第三节 二组分液相系统	(19)
思考题	(25)
选择题	(26)
第四章 电化学	(26)
第一节 原电池和电池电动势	(26)
第二节 金属的腐蚀及防护	(33)
第三节 化学电池	(35)
思考题	(39)
选择题	(39)
第五章 表面现象	(39)
第一节 表面张力	(40)
第二节 弯曲液面的特性	(42)
第三节 溶液的表面吸附	(46)
第四节 表面活性物质	(48)
第五节 润湿作用	(50)
第六节 气固界面吸附	(52)
思考题	(55)
选择题	(55)
第六章 胶体化学	(56)
第一节 分散系统的分类及其主要特征	(56)
第二节 溶胶的制备与净化	(58)
第三节 溶胶的性质	(58)

第四节 溶胶的聚沉.....	(64)
第五节 乳状液.....	(65)
思考题.....	(70)
选择题.....	(70)
练习题.....	(71)

第一章 气 体

第一节 理想气体状态方程

通常用气体物质的量 n 、气体体积 V 、气体所处的压力 p 和温度 T 四个物理量来描述其宏观状态。气体的 p 、 V 、 T 、 n 四个量之间存在着一定的关系。表达这种关系的方程称为状态方程。

一、理想气体状态方程

经过长期的实践和研究,人们发现在压力较低时,描述气体宏观状态的物理量 p 、 V 、 T 、 n 之间存在如下关系:

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

式中 p ——气体压力, Pa;

V ——气体体积, m^3 ;

T ——热力学温度, K, 与摄氏温度的关系是: $T/\text{K} = 273.15 + t/^\circ\text{C}$;

n ——气体的物质的量, mol;

R ——摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

实践证明,气体压力越低,对式(1-1)符合程度越高。我们把在任何温度、压力下均严格服从式(1-1)的气体称为理想气体,式(1-1)称为理想气体状态方程。

因为 $n = m/M$, 则式(1-1)可表示为

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

式中 m ——气体质量, kg; (g)

M ——气体摩尔质量, kg/mol ; (g/mol)

又因为密度 $\rho = m/V$, 故式(1-2)可写成

$$pV = \left(\frac{\rho V}{M} \right) RT$$

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

式中 ρ ——密度, kg/m^3

【例题 1-1】某制氧机每小时可生产 101.325 kPa 、 25°C 的纯氧 6000 m^3 , 试求一昼夜该制氧机生产多少吨氧气?

解 $p = 101.325 \text{ kPa}$, $T = 273.15 + 25 = 298.15 \text{ K}$, $V = 6000 \text{ m}^3$, $M = 32 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$

根据式(1-1)得, 每小时生产氧的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = (101.325 \times 1000 \times 6000) / (8.314 \times 298.15) = 2.45 \times 10^5 \text{ mol}$$

质量为: $m = nM = 2.45 \times 10^5 \times 32 \times 10^{-3} = 7.84 \times 10^3 \text{ kg} = 7.84 \text{ t}$

一昼夜生产纯氧的质量为: $7.84 \times 24 = 188 \text{ t}$

二、理想气体的微观模型

在任何温度和压力下都能服从理想气体状态方程的气体, 必须具备如下微观特征:

(1) 分子本身没有体积;

(2) 分子间没有相互作用力。

符合以上特征的气体为理想气体模型。

理想气体模型是一种人为的模型, 实际是不存在的, 而实际问题可以通过对这一模型的修正得以解决。

真实气体只有在高温、低压下才可近似的看作理想气体。因为低压时，气体分子间距离较大，其分子本身的体积与气体体积相比较可忽略不计；而高温时，分子运动速度较快，分子间作用力很小，也可忽略不计。

第二节 理想气体混合物的两个定律

一、分压定律

低压下气体混合物的总压等于组成该气体混合物的各组分的分压力之和，这个定律称为道尔顿分压定律。所谓分压力是指气体混合物中任一组分 B 单独存在于气体混合物所处温度、体积条件下产生的压力 p_B 。道尔顿定律可表示为

$$p(T, V) = p_A(T, V) + p_B(T, V) + p_C(T, V) + \dots$$

或
$$p = \sum_B p_B \quad (1-4)$$

对于理想气体混合物，在 T, V 一定的条件下，压力只与气体物质的量有关。根据式 (1-1) 有

$$\begin{aligned} n &= pV/RT = n_A + n_B + n_C + \dots \\ &= \frac{p_A V}{RT} + \frac{p_B V}{RT} + \frac{p_C V}{RT} + \dots \\ &= (p_A + p_B + p_C + \dots) V/RT \end{aligned}$$

故有 $p = p_A + p_B + p_C + \dots$ 或 $p = \sum_B p_B$

这与低压下气体混合物道尔顿定律相一致。说明道尔顿分压定律适用于理想气体混合物或接近理想气体性质的气体混合物。

气体混合物中组分 B 的分压力与总压力之比可用理想气体状态方程得出：

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B RT/V}{nRT/V} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

即 $p_B = y_B p \quad (1-5)$

式中 y_B 为组分 B 的物质的量分数。式 (1-5) 表明，混合气体中任一组分 B 的分压等于该组分的物质的量分数与总压的乘积。

二、分体积定律

低压气体混合物的总体积等于组成该气体混合物的各组分的分体积之和。这一经验定律称为阿玛格分体积定律。所谓分体积就是指气体混合物中的任一组分 B 单独存在于气体混合物所处的温度、压力条件下占有的体积 V_B 。分体积定律可表示为：

$$V(p, T) = V_A(p, T) + V_B(p, T) + V_C(p, T) + \dots$$

或
$$V = \sum_B V_B \quad (1-6)$$

对于理想气体混合物，在 p, T 一定时，气体体积只与气体的物质的量有关。根据式 (1-1) 有

$$n = \frac{pV}{RT} = n_A + n_B + n_C + \dots$$

$$= \frac{pV_A}{RT} + \frac{pV_B}{RT} + \frac{pV_C}{RT} + \dots$$

$$= (V_A + V_B + V_C + \dots) \frac{p}{RT}$$

故有

$$V = V_A + V_B + V_C + \dots \quad \text{或} \quad V = \sum_B V_B$$

显然，这与低压下气体的分体积定律相一致，说明阿玛格分体积定律适用于理想气体混合物或接近理想气体性质的气体混合物。

气体混合物中组分 B 的分体积和总体积之比，可用理想气体状态方程得出：

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B RT / p}{n RT / p} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

即

$$V_B = y_B V \quad (1-7)$$

式中 y_B 为组分 B 的物质的量分数。式 (1-7) 表明，混合气体中任一组分的分体积等于该组分的物质的量分数与总体积的乘积。

【例题 1-2】 设有一混合气体，压力为 101.325 kPa，取样气体体积为 0.100 dm³，用气体分析仪进行分析。首先用 NaOH 溶液吸收 CO₂，吸收后剩余气体体积为 0.097 dm³；接着用焦性没食子酸溶液吸收 O₂，吸收后余下气体体积为 0.096 dm³；再用浓硫酸吸收乙烯，最后剩余气体的体积为 0.063 dm³，已知混合气体有 CO₂、O₂、C₂H₄、H₂ 四个组分，试求 (1) 各组分的物质的量分数；(2) 各组分的分压。

解 (1) CO₂ 吸收前，气体体积为 0.100 dm³，吸收后为 0.097 dm³，显然 CO₂ 的体积为 (0.100 - 0.097) dm³ = 0.003 dm³，其他气体的体积以此类推。按式 (1-4) 得各气体的物质的量分数为：

$$y(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V} = \frac{0.100 - 0.097}{0.100} = 0.030$$

$$y(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V} = \frac{0.097 - 0.096}{0.100} = 0.010$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_4)}{V} = \frac{0.096 - 0.063}{0.100} = 0.330$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V} = \frac{0.063}{0.100} = 0.630$$

所以 $y(\text{CO}_2) = 0.030$ ， $y(\text{O}_2) = 0.010$ ， $y(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.330$ ， $y(\text{H}_2) = 0.630$

(2) 由式 (1-5) 得各气体的分压为

$$p(\text{CO}_2) = y(\text{CO}_2) \times p = 0.030 \times 101.325 = 3.040 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = y(\text{O}_2) \times p = 0.010 \times 101.325 = 1.013 \text{ kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = y(\text{C}_2\text{H}_4) \times p = 0.330 \times 101.325 = 33.437 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = y(\text{H}_2) \times p = 0.630 \times 101.325 = 63.835 \text{ kPa}$$

三、混合物的平均摩尔质量

理想气体状态方程应用于气体混合物，常常会涉及到混合物摩尔质量问题。

设有 A、B 二组分气体混合物，其摩尔质量分别为 M_A 、 M_B ，则气体混合物的物质的量 n 为

$$n = n_A + n_B$$

若气体混合物的质量为 m ，则气体混合物的平均摩尔质量 $\bar{M}$ 为

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{n} = y_A M_A + y_B M_B$$

气体混合物的平均摩尔质量等于各组分物质的量分数与它们的摩尔质量乘积的总和。

通式为
$$\bar{M} = \sum_B y_B M_B \quad (1-8)$$

式中 y_B ——组分 B 的物质的量分数，无量纲；

M_B ——组分 B 的摩尔质量，kg/mol

式 (1-8) 不仅适用于气体混合物，也适用于液体及固体混合物。

【例题 1-3】 水煤气的体积分数分别为 H_2O : 0.5; CO : 0.38; N_2 : 0.06; CO_2 : 0.05; CH_4 : 0.01，在 25°C ，100kPa 下，(1)求各组分的分压；(2)计算水煤气的平均摩尔质量和在该条件下的密度。

解 (1)依据式 (1-7) 可得水煤气中各组分的物质的量分数为

$$y(\text{H}_2\text{O}) = 0.50; y(\text{CO}) = 0.38; y(\text{N}_2) = 0.06; y(\text{CO}_2) = 0.05; y(\text{CH}_4) = 0.01$$

据式 (1-5) 可得各组分的分压分别为

$$p(\text{H}_2\text{O}) = y(\text{H}_2\text{O}) \times p = 0.50 \times 100 = 50.0 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}) = y(\text{CO}) \times p = 0.38 \times 100 = 38.0 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = y(\text{N}_2) \times p = 0.06 \times 100 = 6.0 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}_2) = y(\text{CO}_2) \times p = 0.05 \times 100 = 5.0 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CH}_4) = y(\text{CH}_4) \times p = 0.01 \times 100 = 1.0 \text{ kPa}$$

(2)按式 (1-8) 可得水煤气的平均摩尔质量为：

$$\begin{aligned} \bar{M} &= y(\text{H}_2\text{O})M(\text{H}_2\text{O}) + y(\text{CO})M(\text{CO}) + y(\text{N}_2)M(\text{N}_2) \\ &\quad + y(\text{CO}_2)M(\text{CO}_2) + y(\text{CH}_4)M(\text{CH}_4) \\ &= 0.5 \times 18 + 0.38 \times 28 + 0.06 \times 28 + 0.05 \times 44 + 0.01 \times 16 \\ &= 23.68 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

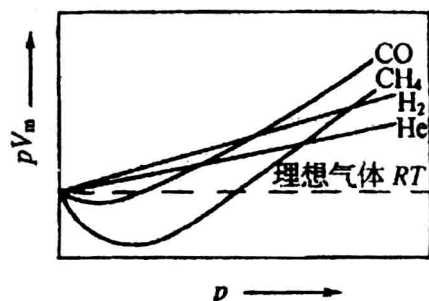
第三节 真实气体

不遵守理想气体状态方程的气体即为真实气体。真实气体只有在高温、低压条件下，才能遵守理想气体的状态方程，而在其它条件下，真实气体将会偏离理想气体行为，对理想气体产生偏差。

一、真实气体的 p 、 V 、 T 性质

对于理想气体，当温度 T 恒定时， pV_m (V_m 为 1 摩尔气体的体积) 为一定值 (RT)，即 pV_m 不随 p 而变化，但对真实气体而言， pV_m 却并非如此，若以 pV_m 为纵轴，以 p 为横轴作图，则理想气体的 pV_m — p 恒温线应为平行于横轴的直线，而真实气体的 pV_m — p 恒温线则不是，如图 1-1 所示。图中线条是一些真实气体在 0°C 时的 pV_m — p 恒温线。从图中可以看出，真实气体的 pV_m — p 线对理想气体的 pV_m — p 产生了明显的偏差。当压力升高时， CH_4 、 CO 、 H_2 、 He 的恒温线明显偏离理想气体的水平线，且不同种类的气体，在相同 p 、 T 的时偏离程度不同，同一种气体 p 不同时，偏离程度也不同。这是由于各种真实气体分子间存在着作用力，分子本身也具有体积。在通常的分子平均距离下，分子间力多表现为引力，使真实气体比理想气体易于压缩，或者说，在相同的 p 、 T 条件

下, 真实气体的 V_m 应小于理想气体的 V_m 值。另一方面, 因真实气体分子本身有体积, 因而会减少气体所占体积中可以压缩的空间, 这将使真实气体较理想气体难于压缩, 或者说, 在相同的 p 、 T 的条件下, 真实气体的 V_m 比理想气体的 V_m 大。上述两种后果相反的因素是同时存在的, 真实气体 V_m 值与相同 p 、 T 条件下理想气体 V_m 值的差别是这两个因素共同作用的结果。同一种类气体随压力条件的变化由 pV_m 小于理想气体到 pV_m 大于理想气体的情况, 主要是上述两种相反因素中起主要作用的因素随压力变化而变化。此外不同种类的气体, 由于性质差异, 导致相同条件的偏差不同。图 1-1 一些真实气体的 pV_m-p 定温线



二、真实气体状态方程

19 世纪后期, 范德华针对真实气体对理想气体行为产生偏差的两个原因, 即真实气体存在分子本身的体积和分子间作用力, 对理想气体状态方程进行了修正。

由于气体在高压时, 分子本身的体积不能忽略, 那么实际气体分子运动所达到的空间就等于容器体积减去分子本身的体积。若 1mol 某气体分子本身的体积为 b , 则理想气体状态方程可修正为

$$p(V - nb) = nRT$$

式中 nb 为体积修正项。真实气体在高压时, 分子间引力不容忽视。碰撞容器壁分子受到内层分子吸引力的作用, 称此力为内压力 p_i , p_i 的存在使气体的压力较理想气体压力要小, 因而真实气体的压力为

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - p_i$$

式中 p_i 为压力修正项, 其大小与分子密度 ($\frac{n}{V}$) 的平方成正比, 即

$$p_i \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad \text{或} \quad p_i = a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

这样, 经修正的理想气体状态的方程变成

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-9)$$

上式称为范德华方程式。

式中 a 、 b ——与气体种类有关的物理常数, 统称为范德华常数。

表 1-1 常见气体的范德华常数

气体	a ($\text{m}^6 \cdot \text{Pa} / \text{mol}^2$)	b (m^3 / mol)	气体	a ($\text{m}^6 \cdot \text{Pa} / \text{mol}^2$)	b (m^3 / mol)
He	3.44×10^{-3}	2.37×10^{-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	4.45×10^{-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}	4.22×10^{-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}	3.09×10^{-6}	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}

a 与分子间引力有关, b 与分子体积有关。表 1-1 列出了一些常见气体的范德华常数。

范德华方程式从理论上分析了真实气体与理想气体的区别, 常数 a 、 b 则是通过实验 p 、 T 数据来确定, 是一个半理论半实际的真实气体状态方程, 只能在中压范围内较好描述真实气体的行为, 且常数 a 、 b 的确定也较为复杂。那么能否寻求一种普遍化的方法来描述真实气体 p 、 V 、 T 关系呢? 这就需要从真实气体的共性——气体液化入手进行探讨。

第四节 气体液化

真实气体在足够大的压力和足够低的温度下就会变成液体, 这是真实气体区别于理想气体的特征之一。气体变成液体的过程称为气体液化。

人们在实验中发现, 并不是在任意温度下加大压力都能使气体液化。只有将气体的温度降到某一温度之下时, 加大压力才能使气体液化。我们把能使气体液化的最高温度称为临界温度。用 T_c 表示。真实气体的种类不同, 其 T_c 值也不同。

现以 CO_2 的恒温线来说明真实气体的液化过程。图 1-2 所示为 CO_2 的恒温线。

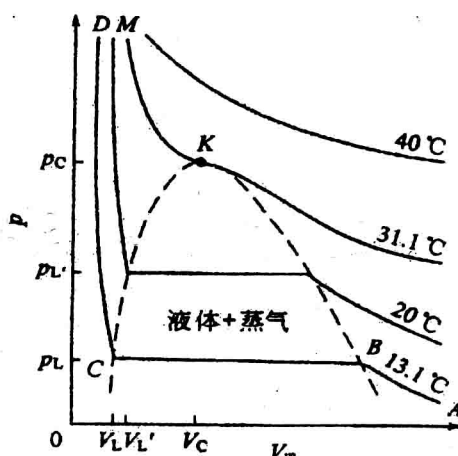


图 1-2 CO_2 的恒温线

众所周知, 理想气体 p - V_m 图中的恒温线是一双曲线, 而由图 1-2 可看出, CO_2 的恒温线分为三类, 即 $t > 31.1^\circ\text{C}$; $t = 31.1^\circ\text{C}$; $t < 31.1^\circ\text{C}$ 的三类恒温线。 CO_2 的临界温度为 31.1°C 。

(1) $t > 31.1^\circ\text{C}$ 的恒温线。

例如 40°C 时, CO_2 的恒温线与理想气体的恒温线相似, 近似于双曲线。

(2) $t < 31.1^\circ\text{C}$ 的恒温线。

由图 1-2 可看出, 温度低于 31.1°C 的恒温线 (如 13.1°C 和 20°C) 都反映出相同的规律。低压时 p - V 关系曲线光滑, 近似于双曲线。 CO_2 保持着气体的状态, 压力升高到与温度相对应的某一数值时, 曲线出现明显的转折点, 进而出现一水平线段。开始出现转折点时对应的压力就是该温度下 CO_2 的饱和蒸气压。如 CO_2 在 13.1°C 时的恒温线, AB 段表示 CO_2 完全是气体, 水平线段 BC 则为气、液共存的情况, B 点是 CO_2 刚开始液化, C 点是 CO_2 全部液化, 自右至左液体量逐渐增多, 气体量逐渐减少, 水平线段所对应的压力为 CO_2 在 13.1°C 时的饱和蒸气压。当压力大于这一数值时, 图中可见 p - V 关系变

成一条极陡的曲线，这证明了液体的难以压缩性。

在指定温度下，当液体的蒸发速率与气体的凝结速率相等时，物质的状态不再随时间而变化，此时物质气、液平衡共存，我们称这个状态为饱和状态，液体为饱和液体，气体为饱和蒸气，饱和蒸气的压力即为液体的饱和蒸气压。温度一定时液体的蒸发速率一定，气、液平衡时气体的凝结速率也一定，且与蒸发速率相等。所以在指定温度下液体的饱和蒸气压有确定的数值。因为温度升高液体的蒸发速率加快，所以液体的饱和蒸气压随温度的升高而增大。可见，液体的饱和蒸气压是表示液体蒸发能力的一个物理量，由于液体的饱和蒸气压随温度升高而增大，所以在 $t < 31.1^\circ\text{C}$ 的条件下，不同温度的恒温线上的水平部分对应的压力随温度升高而上升，同时由于温度升高压力增大，饱和液体和饱和气体的密度也逐渐接近，其摩尔体积也逐渐接近，所以水平线的长度也随温度的升高而逐渐缩短，如图中 20°C 时的水平线段较 13.1°C 时的短。当温度达到某一数值时，饱和液体和饱和气体的摩尔体积相等。如图 1-2 中的 K 点所示。

(3) $t=31.1^\circ\text{C}$ 的恒温线。

当 $t=31.1^\circ\text{C}$ 时恒温线上的水平线段缩短为一点 K (如图 1-2 所示)，即恒温线上出现一转折点，在这一点上气体和液体的差别消失。在液化过程中不再出现明显的气液分界面。此点称为临界点。临界点所对应的温度就是临界温度 T_c ，如 CO_2 的临界温度为 31.1°C ，超过临界温度气体将不能液化。因此，临界温度时气体能够液化的最高温度。气体处于临界温度下，使气体液化所需的最小压力称为临界压力 p_c ；处于临界温度和临界压力下，气体的摩尔体积称为临界摩尔体积 V_c 。

表 1-2 常见气体的临界常数

气 体	T_c (K)	p_c (Mpa)	V_c ($10^{-3}\text{m}^3/\text{mol}$)	Z_c
He	5.3	0.299	5.76	0.299
N_2	44.4	2.76	4.17	0.312
Ar	150.8	4.87	7.49	0.291
H_2	33	1.30	6.50	0.308
N_2	126.2	3.39	8.95	0.289
O_2	153.4	5.04	7.44	0.294
CO	134.0	3.55	9.00	0.288
CO_2	304.2	7.38	9.40	0.274
H_2O	647.1	22.05	5.60	0.230
CH_4	190.7	4.596	9.88	0.298
C_2H_6	305.4	4.88	14.8	0.284

p_c 、 T_c 、 V_c 统称为临界常数，是物质的特征数值。表 1-2 给出了一些常见气体的临界常数。

根据上述对三种类型恒温线的分析，把 $p-V_m$ 图上各温度下饱和蒸气的状态点连成曲线，将饱和液体的状态点也连成曲线，两曲线交于临界点 K，如图 1-2 中的虚线所示，称该曲线为饱和曲线。这样 $p-V_m$ 图就被划分为三个区域：饱和曲线以内为气液共存区，饱和气体线到 K 点后再向左连接 T_c 定温线的右侧部分为气体区，左侧部分为液体区。

思考题

1. 物质的三种聚集形态在宏观和微观上有何区别？
2. 理想气体存在吗？真实气体的 pVT 行为在何种条件下可用 $pV=nRT$ 描述？

3.分压和分体积定律只适用于理想气体混合物吗?

4.气体液化的条件是什么?

选择题:

1.两瓶温度不同的压缩氧气 A 和 B, A 的出口压力大于 B 的出口压力, 因此, A 瓶中的气体密度要比 B 瓶中的_____。

- ①大 ②小 ③相等 ④不能确定

2.A 球中装有 1mol 的理想气体, B 球中装有 1mol 的非理想气体, 两球中气体的 pV_m 相同, 在小于 T_c , p_c 的温度、压力下, 非理想气体将比理想气体的温度_____。

- ①高 ②低 ③相等 ④不能比较

3.气体液化的必要条件是_____。

- ①压力大于临界压力 ②温度小于临界温度

- ③体积等于临界体积 ④加大压力

4.在下列有关临界点的描述中, 不正确的是_____。

- ①饱和液体和饱和蒸气的摩尔体积相等
②临界点所对应的温度是气体可以加压液化的最高温度
③气体不能液化
④临界温度、临界体积和临界压力皆为恒定值

5.为识别各类气瓶, 实验室和实际生产中, 在氢气钢瓶外表面上所涂的颜色为_____。

- ①天蓝色 ②黑色 ③深绿色 ④白色

第二章 溶液

第一节 理想溶液

两种或两种以上的组分相混合, 且每一种组分都以分子、原子或离子的形式分散到其它组分中去而形成的均匀相, 称为多组分单相系统。单相系统内部的物理性质和化学性质都是均匀的。

当将均匀系统中的组分分为溶剂(A)和溶质(B), 而对二者选用不同的标准状态和不同的方法(溶剂按拉乌尔定律, 溶质按亨利定律)加以研究时, 称之为溶液。

溶液按其聚集状态可以分为固态溶液和液态溶液。本书中除特殊说明外, 均指液态溶液。溶液, 可以是气体溶于液体, 也可以是固体溶于液体, 还可以是液体相互混合而形成。液态溶液中, 溶剂是液体, 溶质是气体, 也可以是固体。当两种液体形成液态溶液时, 一般称量多者为溶剂, 量少者为溶质。但这是习惯上的称法。在许多场合中, 常以水为溶剂, 如不指明, 溶剂通常为水。

液态溶液按其能否电离可分为电解质溶液和非电解质溶液, 本章只讨论非电解质液态溶液。

一、组成的各种表示方法及其换算

溶液的性质, 在很大程度上与组成密切相关。组成改变, 其性质也随之改变。组成的表示方法很多, 常用的有以下几种:

1.物质 B 的摩尔分数

溶液中组分 B 的物质的量与总的物质的量之比, 称为组分 B 的摩尔分数, 为一无量

纲的纯数。一般用 x_B 表示 (气体常用 y_B 表示)

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_B} \quad (2-1)$$

式中 n_B —— 溶液中组分 B 的物质的量, mol;

$\sum n_B$ —— 溶液中的总物质的量, mol。

2. 物质 B 的质量分数

溶液中组分 B 的质量与总质量之比, 称为组分 B 的质量分数。为一无量纲的纯数。

常以 w_B 表示

$$w_B = \frac{m_B}{\sum m_B} \quad (2-2)$$

式中 m_B —— 物质 B 的质量, kg;

$\sum m_B$ —— 溶液的总质量, kg。

3. 物质 B 的质量摩尔浓度

在溶液中, 每千克溶剂 A 所溶溶质 B 的物质的量, 称为 B 的质量摩尔浓度, 其单位 mol/kg, 常以 b_B 表示。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (2-3)$$

式中 n_B —— 溶液中溶质 B 物质的量, mol;

m_A —— 溶液中溶剂 A 的质量, kg。

4. 物质 B 的物质的量浓度

单位体积溶液所含物质 B 的物质的量, 称为物质 B 的物质的量浓度, 简称为物质 B 的量浓度或浓度。单位 mol/m³, 常以 c_B 表示。

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (2-4)$$

式中 n_B —— 溶液中溶质 B 的物质的量, mol;

V —— 溶液的体积, m³。

【例题 2-1】 30g 乙醇 (B) 溶于 50g 四氯化碳 (A) 中形成溶液, 其密度为 $\rho = 1.28 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 试用质量分数、摩尔分数、量浓度和质量摩尔浓度来表示该溶液的组成。

解 质量分数 $w_B = \frac{m_B}{\sum m_B} = \frac{30}{30 + 50} = 0.375$

$$\text{摩尔分数 } x_B = \frac{n_B}{\sum n_B} = \frac{\frac{30}{46}}{\frac{30}{46} + \frac{50}{154}} = 0.568$$

$$\text{量浓度 } c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{\frac{30}{46}}{\frac{(30 + 50) \times 10^{-3}}{1.28 \times 10^3}} = 10.44 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$$

$$\text{质量摩尔浓度 } b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{46}{50 \times 10^{-3}} = 13.04 \text{ mol/kg}$$

二、拉乌尔定律

溶剂中加入少量的溶质就形成了稀溶液。拉乌尔总结了多次试验结果, 得出如下规律: 在一定温度下, 溶入了非电解质溶质的稀溶液, 其溶剂的饱和蒸气压与溶剂的摩尔分数成正比, 比例系数为该溶剂在此温度下的饱和蒸气压。这就是拉乌尔定律。其数学表达式为

$$p_A = p_A^* x_A \quad (2-5)$$

式中 p_A ——稀溶液上溶剂 A 的蒸气压, kPa;

p_A^* ——某温度下纯溶剂的饱和蒸气压, kPa;

x_A ——溶液中溶剂的摩尔分数。

一般来说, 只有稀溶液的溶剂才适用于拉乌尔定律。因为在稀溶液中, 溶质的分子很少, 溶剂周围几乎都是与自己相同的分子, 其所处环境与纯溶剂情况几乎相同。也就是说, 溶剂分子所受到的作用力并未因少量的溶质分子存在而改变, 它从溶液中的逃逸能力也几乎不变。但是, 由于溶剂分子的存在, 使溶剂的浓度减少。以至于溶液中溶剂的饱和蒸气压较纯溶剂的蒸气压打了一个折扣。

第二节 理想稀溶液

一、亨利定律

前面讨论, 稀溶液中的溶剂服从拉乌尔定律。若稀溶液中含有挥发性的溶质, 其溶质的蒸气压也服从另一条稀溶液的基本定律, 即亨利定律。

亨利在研究了一定温度下, 气体在溶液中的溶解度与其分压的关系后, 总结出稀溶液的另一条重要经验规律——亨利定律: 在一定的温度下, 稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压与其在溶液中的摩尔分数成正比。即

$$p_B = k_x x_B \quad (2-6)$$

式中 p_B ——稀溶液上溶质 B 的平衡分压, Pa;

x_B ——溶质的摩尔分数, 无量纲;

k_x ——亨利常数, Pa。

其中亨利常数的数值取决于温度、溶剂和溶质的性质。亨利常数随溶液温度的升高而增大。在相同的压力下, 温度升高, x_B 变小, 即气体溶解度降低。

亨利定律适用于稀溶液中挥发性溶质。在稀溶液中, 溶质分子较少, 在其周围都是溶剂分子, 其作用力与溶质单独存在时不一致。因此, 溶质分子的逸出能力与其单独存在时不一样。其比例系数 k_x 与纯组分的蒸气压也就不相等了。

应用亨利定律应注意以下几点:

①亨利定律只适用于溶质在气相中和液相中分子形式相同的物质; 如 HCl 溶于苯或氯仿时, 在气、液相中均以 HCl 分子形式存在, 亨利定律适用; 而 HCl 溶于水则不能使用亨利定律, 因为其在气相中以分子形式 HCl 存在, 而溶解于水后以 H^+ 和 Cl^- 形式存在;

②气体混合物溶于同一种溶剂时, 亨利定律对各种气体分别适用。其压力为该种气

体的分压；

③亨利定律除了用摩尔分数表示外，还可以用物质的量浓度 c_B 、质量摩尔浓度 b_B 或质量分数 w_B 等表示，此时，亨利定律的表达式相应为：

$$p_B = k_c c_B \quad (2-6a)$$

$$p_B = k_m b_B \quad (2-6b)$$

$$p_B = k_w w_B \quad (2-6c)$$

式中 k_c ——组成以 c_B 表示的亨利常数， $\text{Pa} \cdot \text{kg/mol}$ ；

k_b ——组成以 b_B 表示的亨利常数， $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ；

k_w ——组成以 w_B 表示的亨利常数， Pa 。

稀溶液组成的表示不同，各种亨利常数的数值不同，但他们之间存在着一定关系。

④稀溶液中若溶质和溶剂均为挥发性的物质，则溶剂服从拉乌尔定律，溶质服从亨利定律。可以利用下式来计算稀溶液的饱和蒸气压。

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + k_x x_B \quad (2-7)$$

【例题 2-2】质量分数为 0.03 的乙醇水溶液，在 $p=101.3\text{kPa}$ 下，其沸腾温度为 97.11°C ，在该温度下，纯水的饱和蒸气压为 91.3kPa ，计算在 97.11°C 时，乙醇的摩尔分数为 0.010 时的水溶液的蒸气压及蒸气中乙醇的摩尔分数。

解 可将乙醇水溶液作稀溶液处理，溶剂水（A）服从拉乌尔定律，溶剂乙醇（B）服从亨利定律；蒸气视为理想气体混合物。先将质量分数换算成摩尔分数

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}}$$

以 1kg 溶液作为计算基准， $m_A=0.97\text{kg}$ ， $M_A=18 \times 10^{-3}\text{kg/mol}$ ； $m_B=0.03\text{kg}$ ， $M_B=46 \times 10^{-3}\text{kg/mol}$ ，代入得

$$x_B = \frac{\frac{0.03}{46 \times 10^{-3}}}{\frac{0.97}{18 \times 10^{-3}} + \frac{0.03}{46 \times 10^{-3}}} = 0.012$$

由式 $p = p_A^* x_A + k_x x_B$ 可以求得 k_x

$$k_x = \frac{p - p_A^* x_A}{x_B} = \frac{101.3 - 91.3(1 - 0.012)}{0.012} = 927\text{kPa}$$

当 $x_B=0.010$ 时，再由上式可以求得溶液的蒸气压为

$$p = 91.3 \times (1 - 0.01) + 927 \times 0.01 = 99.66\text{kPa}$$

此时，蒸气中乙醇的摩尔分数可以由亨利定律和分压定律求得

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{k_x x_B}{p} = \frac{927 \times 0.01}{99.66} = 0.093$$

二、理想稀溶液的定义

若溶液的溶剂（A）严格服从拉乌尔定律，溶质（B）严格服从亨利定律，称为理想稀溶液。严格说来，只有溶质的浓度趋于零时，溶剂和溶质才分别服从拉乌尔定律和亨利定律。但较稀的实际溶液可以近似作理想稀溶液处理。

三、稀溶液的依数性

与纯溶剂相比较，稀溶液溶入非挥发性、非电解质的溶质后，溶液的性质有产生以下

变化：蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透现象。这些性质与溶质的本性无关，只取决于溶入稀溶液中的溶质粒子数目，统称为稀溶液的依数性。下面分别进行讨论。

1. 蒸气压下降

在一定的温度下，溶剂溶入了非挥发性、非电解质的溶质形成稀溶液后，根据拉乌尔定律，溶液的蒸气压就会下降，其降低值为

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* (1 - x_A) = p_A^* x_B \quad (2-8)$$

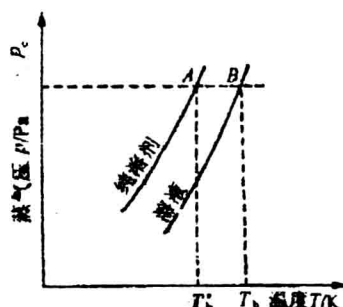
式中 Δp —— 蒸气压下降值，Pa；

p_A^* —— 纯溶剂的饱和蒸气压，Pa；

p_A —— 溶液液面上的蒸气压，Pa。

上式表明，溶入非挥发性、非电解质溶质的稀溶液，

其蒸气压降低值与溶质的浓度成正比，比例系数取决于纯溶剂的本性（纯溶剂的饱和蒸气压）。溶液蒸气压降低规律是拉乌尔定律的必然结果，是稀溶液其他依数性的基础。



2. 沸点升高

溶液的沸点是指在一定的外压下，溶液的饱和蒸气压等于外压时的温度。如果稀溶液溶入的溶质是非挥发性的非电解质，溶液上方的饱和蒸气压就是溶剂的饱和蒸气压。并且服从拉乌尔定律，导致溶液的蒸气压下降，故稀溶液的沸点必然高于纯溶剂的沸点。见图 2-1。通过试验，可以得到

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B \quad (2-9)$$

式中 ΔT_b —— 沸点升高值；

T_b —— 溶液的沸点； T_b^* —— 纯溶剂的沸点；

K_b —— 溶剂的沸点升高常数，K·kg/mol。

其中 K_b 仅取决于溶剂的本性，而与溶质的性质无关。表 2-1 是列出了几种常见溶剂的沸点升高常数 K_b 。

表 2-1 几种常见溶剂的沸点升高常数

溶 剂	水	乙 醇	丙 酮	环己烷	苯	氯 仿	四氯化碳
T_b^* (K)	373.15	351.48	329.3	353.25	353.25	334.35	349.87
K_b (K·kg/mol)	0.51	1.20	1.72	2.60	2.53	3.85	5.02

利用稀溶液沸点升高的性质可以测定物质的摩尔质量或检验物质的纯度。

3. 凝固点降低

稀溶液凝固时有两种情况，一种溶质和溶剂同时凝固；但更为常见的是溶质仍留在液相，仅溶剂呈固相析出。

在一定的外压下，稀溶液的凝固点就是溶液与纯固态溶剂两相平衡共存时的温度。实验表明，如果溶入溶质的是非电解质，则溶液的凝固点较纯溶剂要低，并可用下式定量表示

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B \quad (2-10)$$

式中 ΔT_f —— 凝固点降低值；

T_f —— 溶液的凝固点； T_f^* —— 纯溶剂的凝固点；

K_f —— 溶剂的凝固点降低常数，仅取决于溶剂的本性。

表 2-2 几种溶剂的凝固点降低常数

溶 剂	水	乙 酸	环己烷	苯	萘	三溴甲烷
T_f^* (K)	273.15	289.75	279.65	278.65	353.5	280.95
K_f (K·kg/mol)	1.86	3.90	20.0	5.10	6.90	14.4

溶液凝固点降低可以定性说明。根据相平衡原理,在凝固点时,液态纯溶剂的蒸气压与固态纯溶剂的蒸气压是相等的。如图 2-2 所示,纯溶剂蒸气压曲线与固态溶剂蒸气压曲线相交于 A 点,此时的温度 T_f^* 就是纯溶剂凝固点。由于稀溶液中的溶剂是服从拉乌尔定律的。在同样温度下,溶液上方的溶剂的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压,所以溶液的蒸气压曲线始终在纯溶剂蒸气压曲线之下。由于液体的蒸气压曲线与固体的升华压曲线斜率不一样,最终溶液蒸气压曲线与固态溶剂蒸气压曲线相交于 B 点,此时的温度就是溶液的凝固点。由此可见,溶液的凝固点比纯溶剂的凝固点要低。

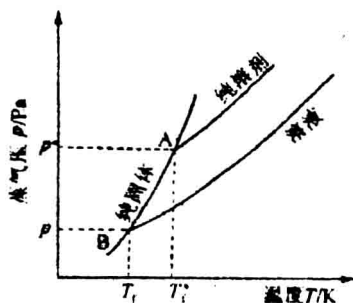


图 2-2 稀溶液凝固点降低示意图

根据稀溶液凝固点的降低值可以测定物质的摩尔质量或检验物质的纯度。

【例题 2-3】在 0.50kg 水中溶入 1.95×10^{-2} kg 的葡萄糖。经实验测得此水溶液的凝固点降低值为 0.402K, 求葡萄糖的摩尔质量。

解 水的 $K_f = 1.86\text{kg}\cdot\text{K}/\text{mol}$

凝固点下降公式

$$\Delta T_f = K_f b_B = K_f \frac{m_B}{m_A} \frac{M_B}{m_A}$$

$$\text{得 } M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f} = \frac{1.86 \times 1.95 \times 10^{-2}}{0.50 \times 0.402} = 0.1804\text{kg/mol}$$

由于同样溶剂的凝固点下降常数较沸点升高常数大。所以在相同的情况下由温度测量引起的误差导致测量物质的摩尔质量的误差较小。另外在温度较低时,测量也易于进行,故采用凝固点下降法测物质的摩尔质量或检验产品的纯度较采用沸点升高法更为准确和方便。

需要着重指出的是:沸点升高公式适用于溶入非挥发性、非电解质的稀溶液;而凝固点下降公式对挥发性和非挥发性溶质均适用。这是由于稀溶液的凝固点是液态纯溶剂的蒸气压与固态纯溶剂的蒸气压呈平衡的温度,其凝固点降低与溶剂是否挥发无关;而稀溶液的沸点是其蒸气压与外压呈平衡的温度,与溶剂的挥发性蒸气压有关。

对非挥发性电解质溶液而言,也会导致蒸气压下降、沸点升高和凝固点降低,但由于其电离程度不一,无法进行定量计算。

4. 渗透压

许多天然或人造膜对物质的透过有选择性,如铁氰化铜的膜允许水(溶剂)通过而不允许水中的糖(溶质)通过,这种膜称为半透膜。动物的膀胱也具有这种性质。渗透现象是在溶液和溶剂间用半透膜隔开,纯溶剂自动通过膜进入溶液的现象。设有一恒容