



全国高职高专教育“十一五”规划教材

应用化学基础

赵红霞 朱 梅 主编



**Applied chemistry
foundation**



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

全国高职高专教育“十一五”规划教材

应用化学基础

Yingyong Huaxue Jichu

赵红霞 朱 梅 主 编
韩丽艳 梁克瑞 副主编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书对无机化学、有机化学和物理化学的相关教学内容进行了重组与整合,构建了以热力学基本定律、化学反应速率和化学平衡、物质结构理论、化工行业常见典型元素及其化合物的知识为框架的新的课程体系。本书力求克服过去的高职化学基础知识与高中化学知识重复、专业基础课和专业课知识内容叠加的弊端,尽量深化高中化学知识,简化过深的理论分析,摒弃专业化的教学模式。全书主要内容包括化学热力学基础、化学反应速率和化学平衡、物质的结构基础、典型元素及其重要化合物、烃和卤代烃、含氧有机化合物、含氮有机化合物、杂环化合物八大部分。

本书适应于应用性、技能型人才培养的高等职业院校、本科院校独立设置的二级学院、成人高等院校的化工技术类专业化学基础课程教学,也可供企业员工培训及其他相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用化学基础 / 赵红霞, 朱梅主编. — 北京: 高等教育出版社, 2010. 9
ISBN 978-7-04-030915-7

I. ①应... II. ①赵... ②朱... III. ①应用化学—高等学校—教材 IV. ①069

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第174254号

策划编辑 周先海 责任编辑 周先海 封面设计 于涛 责任绘图 尹莉
版式设计 王艳红 责任校对 王效珍 责任印制 尤静

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	咨询电话	400-810-0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landracom.com http://www.landracom.cn
印 刷	北京嘉实印刷有限公司	畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787 × 1092 1/16	版 次	2010 年 9 月第 1 版
印 张	22.25	印 次	2010 年 11 月第 2 次印刷
字 数	550 000	定 价	29.80 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究
物料号 30915-00

前 言

随着社会对高技能型人才需求的增加和高职高专人才培养方案的不断更新,课程体系和教学内容的进一步改革已成为高职高专院校教学工作迫在眉睫的重要任务,同时初高中新课标教材的出现,也对与之相适应的各类高职教材提出了新的需求。

吉林工业职业技术学院和徐州工业职业技术学院的“化学基础”课程组的教师在致力于课程改革实践的基础上,总结多年教学经验,结合高中新课标教学内容,参照教育部高等学校高职高专化工技术类专业教学指导委员会最新制订的化工技术类专业人才培养目标,确定了“高职高专化工技术类专业化学基础课程教学大纲”,并依据教学大纲编写了本教材。本教材的编写注意突出了以下特点:

1. 重构课程体系,整合教学内容

“应用化学基础”课程是高职高专化工技术类专业的一门重要的专业基础课程。该课程的教学内容和教学质量直接影响到学生后续专业课程知识的学习。而教材质量是教学质量的直接影响因素。本教材对无机化学、有机化学和物理化学的教学内容进行了重组、整合,构建了以热力学基本定律、化学反应速率和化学平衡、物质结构理论、化工行业常见典型元素及其化合物的知识为框架的新的课程体系,能够为后续专业课程的学习奠定足够的理论基础。

2. 结合专业需求,贴近生产实际

本教材的编写体现了从实际出发、以专业需求为本的指导思想。力求克服过去的高中化学知识与高职化学知识重复、专业基础课和专业课知识内容叠加的弊端,尽量深化高中化学知识、简化过深的理论分析;摒弃专业化的教学模式。例如:本教材加大了对工业生产中应用最广泛的化合物(有机化合物)的讨论力度;省略了对“相平衡”、“溶液”(学生在后续的“化工原理”课程中会详细学习)的讨论;剔除了“化学分析”等专业教学内容,使教学内容更加符合专业需要、贴近化工生产实际。

3. 匹配实训教学,体现高职特色

与“应用化学基础”课程同步进行的实训课程为“物质制备与检验”或“化学实验技术”。实训课程单独设课,理论与实践的学时比为1:1,突出了学生动手能力的培养,体现了高职高专人才培养特色。本教材适宜作为高职高专化工技术类专业的必修教材,也可作为非化工技术类专业选用,可根据专业需要进行教学内容的选择。

参加本教材编写工作的有赵红霞(编写第1章、第5章、第6章、第8章)、朱梅(编写第2章、第7章)、韩丽艳(编写第4章4.1、4.2)、梁克瑞(编写第4章4.3、4.4、4.5)、任勃(编写第3章3.1)、张小丽(编写第3章3.2)。本教材由赵红霞和朱梅主编并统稿,由韩丽艳和梁克瑞担任副主编。河南济源职业技术学院汤长青对本教材内容进行了审阅,并提出了一些宝贵的修改完善

建议和意见;在编写过程中,编者所在学校的相关领导、教研室同仁也提供了很大的帮助。在此,我们一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中不足之处在所难免,敬请读者与同行批评指正。

编者

2010年8月

目 录

第1章 化学热力学基础	1	2.1.3 温度对反应速率的影响	37
1.1 气体的 $p-V-T$ 关系及液化		思考题	39
条件	1	习题	39
1.1.1 低压气体的 $p-V-T$ 关系	1	2.2 化学平衡	40
1.1.2 理想气体混合物定律	3	2.2.1 理想气体化学反应的等温方程	41
1.1.3 中、高压气体的 $p-V-T$ 关系	5	2.2.2 理想气体化学反应平衡常数的表示法	42
1.1.4 气体的临界状态及液化条件	8	2.2.3 平衡常数及平衡组成的计算	44
思考题	11	2.2.4 温度及其他因素对平衡的影响	46
习题	11	思考题	48
1.2 热力学第一定律	12	习题	49
1.2.1 基本概念	12	2.3 酸碱平衡	50
1.2.2 热力学第一定律	14	2.3.1 酸碱理论	50
1.2.3 理想气体单纯 p, V, T 变化过程		2.3.2 酸碱强弱和酸碱解离平衡	52
热量计算	16	2.3.3 同离子效应和缓冲溶液	55
1.2.4 化学反应热效应	20	思考题	57
1.2.5 化学反应热效应的计算	22	习题	57
思考题	24	2.4 沉淀-溶解平衡	59
习题	24	2.4.1 溶度积常数	59
1.3 热力学第二定律	26	2.4.2 溶度积与溶解度之间的换算	59
1.3.1 自发过程	26	2.4.3 溶度积规则	60
1.3.2 热力学第二定律	27	2.4.4 溶度积规则的应用	60
1.3.3 热力学第三定律和化学反应熵的		思考题	61
计算	28	习题	61
1.3.4 吉布斯函数	29	2.5 氧化-还原平衡	62
阅读资料 有关化学家简介	30	2.5.1 原电池	62
思考题	31	2.5.2 电极电势	64
习题	31	2.5.3 电池电动势及其应用	66
第2章 化学反应速率和化学平衡	33	阅读资料 能斯特小传	68
2.1 具有简单级数的化学反应	33	思考题	68
2.1.1 化学反应速率	33	习题	68
2.1.2 具有简单级数的化学反应	35		

第3章 物质的结构基础	71	思考题	126
3.1 原子结构和元素周期系	71	习题	126
3.1.1 核外电子的运动状态	71	4.5 非金属元素小结和金属通论	127
3.1.2 原子核外电子的分布和元素 周期系	74	4.5.1 非金属元素小结	127
3.1.3 元素基本性质的周期性变化	78	4.5.2 金属通论	133
思考题	82	阅读资料 微量元素与疾病	137
习题	82	思考题	139
3.2 分子结构与分子间力	84	习题	139
3.2.1 离子键	84	第5章 烃和卤代烃	141
3.2.2 共价键	87	5.1 烷烃	141
3.2.3 杂化轨道理论	90	5.1.1 烷烃的结构、异构和命名	141
3.2.4 分子间作用力	93	5.1.2 烷烃的性质	149
阅读资料 化学家鲍林	95	5.1.3 烷烃的来源、制法和用途	154
阅读资料 价键理论简介	96	阅读资料 液化天然气——天然气的工业 革命	154
思考题	96	思考题	155
习题	97	习题	155
第4章 典型元素及其重要化合物	100	5.2 烯烃	156
4.1 p区元素	100	5.2.1 烯烃的结构、异构和命名	156
4.1.1 卤素	100	5.2.2 烯烃的性质	161
4.1.2 氧族元素	103	5.2.3 重要的烯烃及其制法	169
4.1.3 氮族元素	108	阅读资料 烯烃定向聚合催化剂的发明人 齐格勒和纳塔	170
4.1.4 碳族元素	111	思考题	171
4.1.5 硼族元素	113	习题	171
思考题	113	5.3 二烯烃	172
习题	114	5.3.1 二烯烃的分类和命名	172
4.2 s区元素	115	5.3.2 共轭二烯烃的结构和共轭 效应	173
4.2.1 氧化物	115	5.3.3 共轭二烯烃的性质	175
4.2.2 氢氧化物	116	5.3.4 重要的二烯烃及其制法	176
4.2.3 重要的盐类	117	思考题	177
4.3 d区元素	117	习题	177
4.3.1 铬的重要化合物	117	5.4 炔烃	178
4.3.2 锰的重要化合物	119	5.4.1 炔烃的结构、异构和命名	178
4.3.3 铁的重要化合物	120	5.4.2 炔烃的性质	179
4.4 ds区元素	121	5.4.3 乙炔的制法及用途	183
4.4.1 铜族元素的重要化合物	121		
4.4.2 锌族元素重要化合物	124		

阅读资料 绿色化学·····	184	习题·····	239
思考题·····	186	6.2 酚·····	240
习题·····	186	6.2.1 酚的结构和命名·····	240
5.5 脂环烃·····	187	6.2.2 酚的性质·····	241
5.5.1 脂环烃的结构、分类、异构和命名·····	187	6.2.3 重要的酚及其制法·····	244
5.5.2 环烷烃的性质·····	191	阅读资料 酚类与水的污染·····	246
5.5.3 环烷烃的来源和重要的脂环族化合物·····	193	思考题·····	247
阅读资料 化学界的奇才——霍奇金·····	194	习题·····	247
思考题·····	195	6.3 醚·····	248
习题·····	195	6.3.1 醚的结构、分类和命名·····	248
5.6 芳烃·····	196	6.3.2 醚的性质·····	249
5.6.1 单环芳烃的结构、异构和命名·····	196	6.3.3 醚的制法和重要的醚·····	250
5.6.2 单环芳烃的性质·····	199	思考题·····	251
5.6.3 苯环上取代反应的定位规律·····	205	习题·····	251
5.6.4 稠环芳烃·····	209	6.4 醛和酮·····	252
5.6.5 芳烃的来源和重要的芳烃·····	211	6.4.1 醛和酮的结构、分类与命名·····	253
阅读资料 凯库勒与苯的分子结构·····	213	6.4.2 醛和酮的性质·····	254
思考题·····	214	6.4.3 醛、酮的制法和重要的醛、酮·····	262
习题·····	214	思考题·····	265
5.7 卤代烃·····	216	习题·····	265
5.7.1 卤代烃的分类、异构和命名·····	217	6.5 羧酸·····	266
5.7.2 卤代烷的性质·····	219	6.5.1 羧酸的结构、分类和命名·····	266
5.7.3 卤代烯烃和卤代芳烃·····	222	6.5.2 羧酸的性质·····	268
5.7.4 卤代烷的制法和重要的卤代烃·····	223	6.5.3 羧酸的制法和重要的羧酸·····	271
阅读资料 氟利昂·····	226	思考题·····	274
思考题·····	227	习题·····	275
习题·····	227	6.6 羧酸衍生物·····	275
第6章 含氧有机化合物·····	229	6.6.1 羧酸衍生物的结构和命名·····	275
6.1 醇·····	229	6.6.2 羧酸衍生物的性质·····	277
6.1.1 醇的结构、分类、异构和命名·····	229	6.6.3 重要的羧酸衍生物·····	280
6.1.2 醇的性质·····	231	阅读资料 合成洗涤剂与人体健康·····	281
6.1.3 醇的工业制法和重要的醇·····	235	思考题·····	282
阅读资料 乙醇生产废渣的综合利用——利用酒糟制甲烷·····	239	习题·····	282
思考题·····	239	第7章 含氮有机化合物·····	284
		7.1 硝基化合物·····	284
		7.1.1 硝基化合物的结构和命名·····	284
		7.1.2 硝基化合物的性质·····	285

7.1.3 硝基对苯环上其他基团的影响	286	习题	308
7.1.4 硝基化合物的制法和重要的硝基 化合物	287		
阅读资料 诺贝尔与炸药	288		
思考题	289		
习题	289		
7.2 胺	290	第8章 杂环化合物	309
7.2.1 胺的结构、分类及命名	290	8.1 杂环化合物的分类和命名	309
7.2.2 胺的性质	292	8.1.1 杂环化合物的分类	309
7.2.3 胺的制法和重要的胺	297	8.1.2 杂环化合物的命名	310
思考题	298	8.2 重要的五元杂环及其衍生物	311
习题	298	8.2.1 呋喃	311
7.3 重氮和偶氮化合物	299	8.2.2 糠醛	313
7.3.1 重氮和偶氮化合物的结构	299	8.2.3 噻吩	314
7.3.2 重氮化反应	299	8.2.4 吡咯	315
7.3.3 重氮盐的性质及用途	300	8.2.5 吲哚	317
思考题	303	8.3 重要的六元杂环及稠杂环化 合物	318
习题	303	8.3.1 吡啶	318
7.4 腈	304	8.3.2 喹啉	320
7.4.1 腈的结构和命名	304	阅读资料 生物碱及其生理功能	321
7.4.2 腈的性质	304	思考题	322
7.4.3 腈的制法和重要的腈	305	习题	322
阅读资料 含氮化合物与液晶材料	306	附录	324
		主要参考书目	347

第1章 化学热力学基础

【学习指南】

1. 掌握理想气体状态方程、分压定律和分体积定律并能进行有关计算。
2. 理解临界参数的意义和气体液化的规律,理解饱和蒸气压的概念。
3. 了解热力学的一些基本概念,明确热力学能和焓的定义及状态函数的特性,理解热力学能变与恒容热,焓变与恒压热之间的关系。
4. 能较熟练地计算各种过程的功、热、热力学能变和焓变。
5. 理解反应进度、标准态、摩尔反应焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓等概念。
6. 理解自发过程的共同特征,明确热力学第二定律的意义,熟悉状态函数熵和吉布斯函数的意义。
7. 掌握熵变和吉布斯函数变的计算方法,明确熵判据和吉布斯函数判据的作用和意义。

在化工行业中,人们设计合成新产品或对旧的合成路线进行改进时,首先希望知道新设想的路线能否进行,还希望知道产品的稳定性怎样,以及如何选择合适的条件(温度、压力、浓度等)提高产品产率等一系列问题,解决这一系列问题的最重要的工具就是热力学。

热力学是研究自然界中与热现象有关的各种状态变化和能量转化规律的一门科学。热力学的基础是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律的产生建立在人们大量的实践基础上,是人类经验的总结。在19世纪初,人们又建立了热力学第三定律,并把这些定律统称为热力学基本定律。热力学基本定律应用于化学研究,构成了化学热力学。

本章首先讲解气体的压强-体积-温度(即 $p-V-T$)关系及液化条件,在此基础上引入状态函数、反应进度、反应焓、反应熵、吉布斯能等重要概念,进而能够进行各种过程的功、热、热力学能变和焓变的计算,同时利用吉布斯函数变进行反应方向和限度的判断。

1.1 气体的 $p-V-T$ 关系及液化条件

1.1.1 低压气体的 $p-V-T$ 关系

气体的基本特性是它的扩散性和压缩性。将气体引入任何容器中,不管容器的大小及气体量的多少,它的分子立即向各个方向扩散。气体分子同样具有很小的密度,分子间的空隙很大,这正是气体具有较大压缩性的原因,也是不同气体可以任意比例混合的原因。气体的存在状态主要取决于温度、压力、体积和物质的量这四个因素,反映这四个物理量之间关系的方程式称为气体状态方程。

1. 理想气体状态方程

(1) 理想气体概念

任何温度、任何压力下都能严格遵守气体基本定律的气体称为理想气体。其微观模型为：分子间无作用力、分子本身无体积。

(2) 理想气体状态方程

① 经验定律

a. 波义耳定律 恒温条件下，一定量的气体的体积与压力成反比，即：

$$pV = k_1 \quad k_1: \text{常数} \quad p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1-1-1)$$

b. 查理定律 恒容下，一定量气体的压力与热力学温度成正比，即：

$$p = k_2 T \quad k_2: \text{常数} \quad p_2/p_1 = T_2/T_1 \quad (1-1-2)$$

c. 盖·吕萨克定律 恒压下，一定量气体的体积与热力学温度成正比，即：

$$V = k_3 T \quad k_3: \text{常数} \quad V_2/V_1 = T_2/T_1 \quad (1-1-3)$$

② 理想气体状态方程 综合气体经验定律可知：

$$V \propto \frac{1}{p}, V \propto T, V \propto n$$

所以， $V \propto \frac{nT}{p}$ ，引入常数 R 得：

$$pV = nRT \quad (1-1-4)$$

当物质的量不变时：

$$p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2 \quad (1-1-5)$$

摩尔气体常数 R 的确定：实验、外推、求出 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 的数值：

$$R = \frac{(pV_m)_{p \rightarrow 0}}{nT} = \frac{101\,325 \times 22.414 \times 10^{-3}}{1 \times 273.15} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

有关应用式：

$$\begin{aligned} pV &= \frac{m}{M} RT \\ m &= \frac{pVM}{RT} \\ M &= \frac{mRT}{pV} \\ \rho &= \frac{pM}{RT} \end{aligned} \quad (1-1-6)$$

【例 1-1-1】 求在 273.2 K、压力为 230 kPa 时某钢瓶中所装 CO_2 气体的密度。

已知： $T = 273.2 \text{ K}$ ， $p = 230 \text{ kPa}$ ， $M(\text{CO}_2) = 0.044 \text{ kg/mol}$ ，求 ρ 。

解：

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{230 \times 10^3 \times 0.044}{8.314 \times 273.2} \text{ kg/m}^3 = 4.46 \text{ kg/m}^3$$

【例 1-1-2】 当温度为 26.84 °C 时，在体积为 100.0 L 的容器中有 300.0 g 的 O_2 ，若设为理想气体，计算其压强。

已知： $T = 300 \text{ K}$ ， $V = 100.0 \text{ L}$ ， $m(\text{O}_2) = 300.0 \text{ g}$ ，求 p 。

解:

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

$$p = \frac{mRT}{MV} = \frac{300.0 \times 8.314 \times 300}{100 \times 10^{-3} \times 32.0} \text{ Pa} = 233.8 \text{ kPa}$$

2. 低压气体的特点和处理方法

理想气体状态方程可以近似应用于低压下的实际气体,这是由低压下实际气体的特点所决定的。在理想气体状态方程式中没有表示各种气体特性的物理量,它反映了气体的 $p-V-T$ 关系与气体种类无关的共性。实际气体只有在高温低压下才能近似符合理想气体状态方程,低温高压下偏差很大。

产生这种现象的原因是由于实际气体分子之间存在着相互作用力,分子本身占有体积。当气体的压力较低时,气体分子间的平均距离增大,分子间的相互作用力会大大减弱,此时气体分子本身所占的体积与整个气体所占的体积相比会很小,气体的 $p-V-T$ 关系也较接近理想气体状态方程。当压力趋近于零时,气体分子间的平均距离变得很大,分子间相互作用力可以忽略,分子本身的体积相对于整个气体的体积也可以忽略不计,各种气体的差别消失了,都服从理想气体状态方程。

理想气体是理想化的气体,客观实际中并不存在,这只是实际气体在压力趋于零时的一种极限情况。但它反映了一切实际气体在低压下的共性,对于研究实际气体的基本规律具有指导性的意义,并使人们找到了低压下处理实际气体 $p-V-T$ 关系的方法。至于应用此方程计算时压力的适用范围,要视气体的种类和计算所要求的精度而定。在一般情况下,对于氢、氧、氮等难以液化的气体适用的压力范围就宽一些,而对于水蒸气、氨等易液化的气体,适用的范围就低一些。

[例 1-1-3] 某厂氢气柜的设计容积为 $2.00 \times 10^3 \text{ m}^3$,设计允许压力为 $5.00 \times 10^3 \text{ kPa}$ 。设 H_2 为理想气体,问气柜在 300 K 时最多可装多少千克 H_2 ?

已知: $V = 2.00 \times 10^3 \text{ m}^3$, $T = 300 \text{ K}$, $p = 5.00 \times 10^3 \text{ kPa}$, 求 m 。

解: 因为 $m = nM$, 所以此题先用理想气体状态方程求出物质的量,然后再求质量。

依据 $pV = nRT$, 得

$$n = [(5.00 \times 10^6) \times (2.00 \times 10^3) \div (8.314 \times 300)] \text{ mol} = 4.01 \times 10^6 \text{ mol}$$

$$M(\text{H}_2) = 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$m = nM = (4.01 \times 10^6) \times (2.016 \times 10^{-3}) \text{ kg} = 8.08 \times 10^3 \text{ kg}$$

1.1.2 理想气体混合物定律

实际生产中遇到的气体大多数是混合气体。天然气、石油常减压得到的低馏分气体和石油高温热裂解得到的气态物质等都是各种烃类的混合物。对于气体混合物进行有关计算时要用到分压定律和分体积定律。

1. 混合气体的组成

混合气体中组分 B 的组成常用摩尔分数表示。符号为“ y_B ”,定义式如下

$$y_B = n_B / n \quad (1-1-7)$$

式中: y_B ——混合气体中任一组分 B 的摩尔分数,量纲为一;

n_B ——混合气体中任一组分 B 的物质的量, mol;

n ——混合气体总的物质的量, mol。

2. 分压定律

① 分压: 某组分 B 单独存在, 与混合气体具有相同温度、相同体积时所产生的压强。

② 分压定律: 在较低压力下, 气体混合物的总压力等于各种气体单独存在, 并和混合气体相同温度、相同体积时的压力之和。表达式为

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_B p_B \quad (1-1-8)$$

$$p_B = py_B$$

式中: p ——温度为 T 、体积为 V 时气体混合物的总压力, Pa;

p_B ——温度为 T 、体积为 V 时气体混合物中分压力, Pa。

3. 分体积定律

① 分体积: 某组分 B 单独存在, 与混合气体具有相同温度、相同压力时所占有的体积。

② 分体积定律: 气体混合物的总体积等于各组分的分体积之和。

$$V_B = \frac{n_B RT}{p}$$

$$V = V_1 + V_2 + \cdots = \sum_B V_B \quad (1-1-9)$$

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

式中: V ——温度为 T 、压力为 p 时气体混合物的总体积, m^3 ;

V_B ——温度为 T 、压力为 p 时气体混合物中某组分 B 的体积, 称为分体积, m^3 。

③ 混合气体的平均摩尔质量:

$$M_{\text{mix}} = \frac{m}{n} = \frac{n_1 M_1}{n} + \frac{n_2 M_2}{n} + \cdots = \sum_B y_B M_B \quad (1-1-10)$$

[例 1-1-4] 在 300 K 时, 将 101.3 kPa、 $2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的氧气与 50.65 kPa、 $2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的氮气混合, 混合后温度为 300 K, 总体积为 $4.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 求总压力。

已知: $p(\text{O}_2) = 101.3 \text{ kPa}$, $T = 300 \text{ K}$, $V(\text{O}_2) = 2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$;

$p(\text{N}_2) = 50.65 \text{ kPa}$, $V(\text{N}_2) = 2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $V = 4.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

求 $p_{\text{总}}$ 。

解: $p_1 V_1 = p_2 V_2$

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

$$p(\text{O}_2) = \frac{101.3 \times 10^3 \times 2.00 \times 10^{-3}}{4.00 \times 10^{-3}} \text{ kPa} = 50.65 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{50.65 \times 10^3 \times 2.00 \times 10^{-3}}{4.00 \times 10^{-3}} \text{ kPa} = 25.325 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{总}} = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) = (50.65 + 25.325) \text{ kPa} = 75.975 \text{ kPa}$$

[例 1-1-5] 将 20 °C、101 325 Pa 下的干燥空气 20 L 通入保持在 30 °C 的溴苯中,并为溴苯蒸气所饱和,结果溴苯的质量少了 0.95 g,试计算 30 °C 时溴苯的蒸气压。设外部压强为 101 325 Pa。

$$\text{解: } p' = \frac{n_1}{n_1 + n_2} p$$

$$n_1 = \frac{0.950}{157} \text{ mol} = 6.05 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{101\,325 \times 20}{8.314 \times 10^3 \times 293} = 0.832 \text{ mol}$$

$$p' = \frac{6.05 \times 10^{-3}}{(0.832 + 6.05 \times 10^{-3})} \times 101\,325 \text{ Pa} = 732 \text{ Pa}$$

[例 1-1-6] 假设空气中含有氧和氮的体积分数为 21% 和 79%, 求 2.00 kg 空气在 273 K、101.3 kPa 下的体积。

已知: $m = 2.00 \text{ kg}$, $T = 273 \text{ K}$, $p = 101.3 \text{ kPa}$, $y(\text{O}_2) = 0.21$, $y(\text{N}_2) = 0.79$, 求 V 。

$$\begin{aligned} \text{解: } M_{\text{mix}} &= \sum_B y_B M_B = y(\text{O}_2) M(\text{O}_2) + y(\text{N}_2) M(\text{N}_2) \\ &= (0.21 \times 0.032 + 0.79 \times 0.028) \text{ kg/mol} \\ &= 0.0288 \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{mRT}{Mp} \\ &= \frac{2.00 \times 8.314 \times 273}{0.0288 \times 101.3 \times 10^3} \text{ m}^3 = 1.56 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

1.1.3 中、高压气体的 $p-V-T$ 关系

1. 中、高压气体的特点

在中、高压条件下,实际气体与理想气体产生了很大偏差,原因在于实际气体分子间有作用力,分子本身占有体积。因此,需要引入解决实际气体问题的状态方程。

(1) 压缩因子的定义与物理意义

压缩因子用符号“ Z ”表示。

Z 的定义式为

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad \text{或} \quad Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (1-1-11)$$

Z 的物理意义

$$Z = \frac{V}{nRT/p} = \frac{V_{\text{实际}}}{V_{\text{理想}}} \quad (1-1-12)$$

如果 $Z = 1$, $V_{\text{实际}} = V_{\text{理想}} = \frac{nRT}{p}$, 说明理想气体在任何 T 、 p 下 $Z = 1$;

如果 $Z > 1$, $V_{\text{实际}} > V_{\text{理想}}$, 说明实际气体比理想气体难压缩;

如果 $Z < 1$, $V_{\text{实际}} < V_{\text{理想}}$, 说明实际气体比理想气体易压缩。

(2) 中、高压气体的特点

从图 1-1-1、1-1-2 的 $Z-p$ 等温线可知:在压力趋于零时,各种气体的 Z 值都趋近于 1,反映了气体的共性。随着压力的升高, Z 值都偏离 1。偏离程度与气体种类有关:容易液化的气体偏差大,如 CO_2 、 CH_4 等;难液化的气体偏差小,如 H_2 、 O_2 等。偏离程度还与温度、压力有关:低温、中、低压力产生负偏差, $Z < 1$,引力因素起主导作用;高温高压产生较大正偏差, $Z > 1$,体积因素起主导作用。

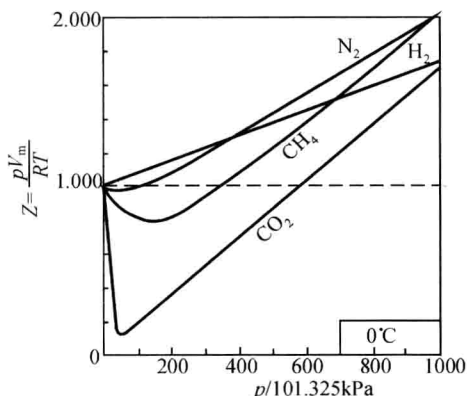


图 1-1-1 不同气体在 273 K 的 $Z-p$ 图

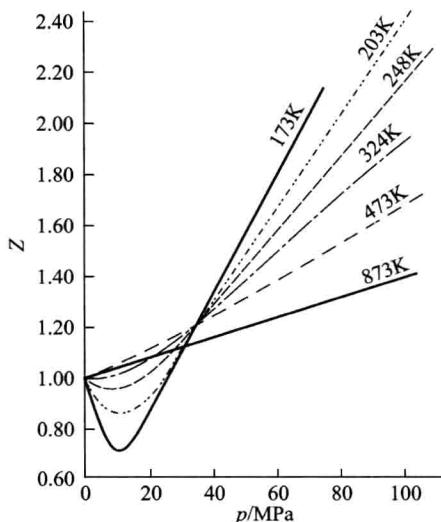


图 1-1-2 N_2 在不同温度的 $Z-p$ 图

2. 中、高压气体 $p-V-T$ 关系的处理方法

(1) 范德华方程

范德华方程适用于中压下气体有关 p 、 V 、 T 的计算。

$$\text{对 } 1 \text{ mol 气体: } \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-1-13)$$

$$\text{对 } n \text{ mol 气体: } \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

式中: $\frac{a}{V_m^2}$ ——压力修正项,分子间引力造成的压力减小值;

b ——体积修正项,由于分子本身占有体积而引入的修正项。

a 、 b 均为范德华常数。 a 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$; b 单位为 m^3/mol 。

[例 1-1-7] 10.0 mol C_2H_6 在 300 K 充入 $4.86 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的容器中,测得其压力为 3.445 MPa。试分别用(1)理想气体状态方程、(2)范德华方程计算容器内气体的压力。

已知: $n = 10.0 \text{ mol}$, $T = 300 \text{ K}$, $V = 4.86 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $p_{\text{测}} = 3.445 \text{ MPa}$, 求 p 。

解:(1) 根据理想气体状态方程计算:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{10.0 \times 8.314 \times 300}{4.86 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 5.13 \times 10^6 \text{ Pa} = 5.13 \text{ MPa}$$

(2) 根据范德华方程计算:

查得 C_2H_6 的 $a = 0.5562 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$; $b = 6.380 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} \\ &= \left[\frac{10.0 \times 8.314 \times 300}{4.86 \times 10^{-3} - 10.0 \times 6.380 \times 10^{-5}} - \frac{10.0^2 \times 0.5562}{(4.86 \times 10^{-3})^2} \right] \text{Pa} \\ &= 3.55 \times 10^6 \text{ Pa} = 3.55 \text{ MPa} \end{aligned}$$

(2) 维里方程

维里方程是经验方程,用无穷级数表示,有两种形式:

$$\begin{aligned} pV_m &= RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots \right) \\ pV_m &= RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots) \end{aligned} \quad (1-1-14)$$

式中: $B(B')$ ——第二维里系数;

$C(C')$ ——第三维里系数;

$D(D')$ ——第四维里系数。

维里系数是物质和温度的函数,两式中对应的维里系数的数值和单位均不相同。某些维里系数可由表查出。维里方程可用统计力学的方法推导出来,因此有坚实的理论基础。

维里方程的适用范围是几兆帕的中压范围。在计算中压以下的实际气体时,一般将第三维里系数以后的高次项略去。使用压力越高,需要截取的项数越多。在较高压力下,维里方程也不适用。

除了范德华方程、维里方程以外,工程上还发展了许多其他的双参数和多参数方程,都只适用于一部分气体和一定的温度压力范围。一般方程所包含的物性参数越多,计算精确度越高,适用范围越大,但计算越麻烦。适用范围较宽,计算较方便的当数压缩因子法。

(3) 压缩因子法

由 Z 的定义式可知

$$pV = ZnRT \quad (1-1-15)$$

它是将实际气体对理想气体的偏差都归并到一个校正因子 Z 上,对理想气体状态方程进行修正后得到的,基本上保持了 $pV = nRT$ 的简单形式。该公式应用范围广,对于中、高压下的实际气体都适用,计算简便,只要知道某个温度、压力下的 Z ,即可代入公式中进行有关的计算。

[例 1-1-8] 有一台 CO_2 压缩机,出口压力为 15.15 MPa,出口温度为 423 K,压缩因子 Z 为 0.75。(1) 试用压缩因子法计算该状态下 1 000 mol CO_2 的体积;(2) 此实际气体比理想气体易压缩还是难压缩,为什么?

已知: $p = 15.15 \times 10^6 \text{ Pa}$, $T = 423 \text{ K}$, $Z = 0.75$, $n = 1\,000 \text{ mol}$, 求 V 。

解:(1) 根据 $pV = ZnRT$ 得:

$$V = \frac{ZnRT}{p} = \frac{0.75 \times 1\,000 \times 8.314 \times 423}{15.15 \times 10^6} \text{ m}^3 = 0.174 \text{ m}^3$$

(2) $Z < 1$, 说明此实际气体的体积小于理想气体的体积,所以该实际气体比理想气体易压缩。

实际上题中的 Z 值并不是直接给出的,而是需要通过一系列的计算才能得到。为了确定各种气体在不同条件下的 Z 值,必须进一步研究实际气体的临界状态及液化的基本规律。

1.1.4 气体的临界状态及液化条件

1. 气体的 $p - V_m$ 图

CO_2 的等温线如图 1-1-3 所示。

(1) 304.2 K 以上的等温线

此等温线与波义耳定律双曲线相似,压缩时气体的体积随压力的增大而减小,气体不能液化。

(2) 304.2 K 以下的等温线

此等温线分三部分

① 低压部分: CO_2 完全是气态,服从波义耳定律,如 $A-B$ 段。

② 压力增大到 B 点开始液化,达到 D 点全部液化。在 $B-D$ 段,压力恒定。

③ $D-E$ 段压力几乎呈直线上升,体积变化很小,表明液体不易压缩。

(3) 304.2 K 的等温线

水平线段缩成一点 C ,为分界点,称为临界点。

左侧为液体的恒温压缩曲线,右侧为气体的恒温压缩曲线。

在一定温度下,液体与其蒸气达平衡时,平衡蒸气的压力称为这种液体在该温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压。饱和蒸气压是液体物质的一种重要物性数据,用来量度液体分子的逸出能力,即液体的蒸发能力。液体的蒸气压与外压相等时的温度称为沸点。

2. 气体的临界状态及其液化条件:

(1) 临界状态 气体在临界点时所处的状态为临界状态。

临界温度:使气体液化的最高温度,用“ T_c ”表示。

临界压力:临界温度时,使气体液化所需的最小压力,用“ p_c ”表示。

临界体积: T_c, p_c 时 1 mol 物质所占的体积,用“ V_c ”表示。

(2) 物质处于临界点时的特点

① 物质气-液间的差别消失,两相的摩尔体积相等,密度等物理性质相同,处于气液不分的混沌状态。

② 临界点是等温线上的水平拐点,其数学特征是一阶导数和二阶导数均为零,即:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

③ 各种气体在临界点处都能够液化。

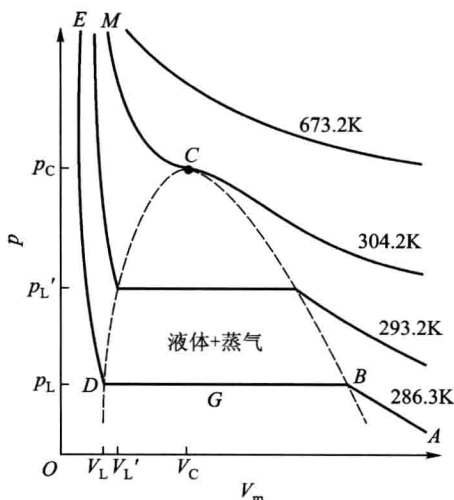


图 1-1-3 CO_2 的等温线