

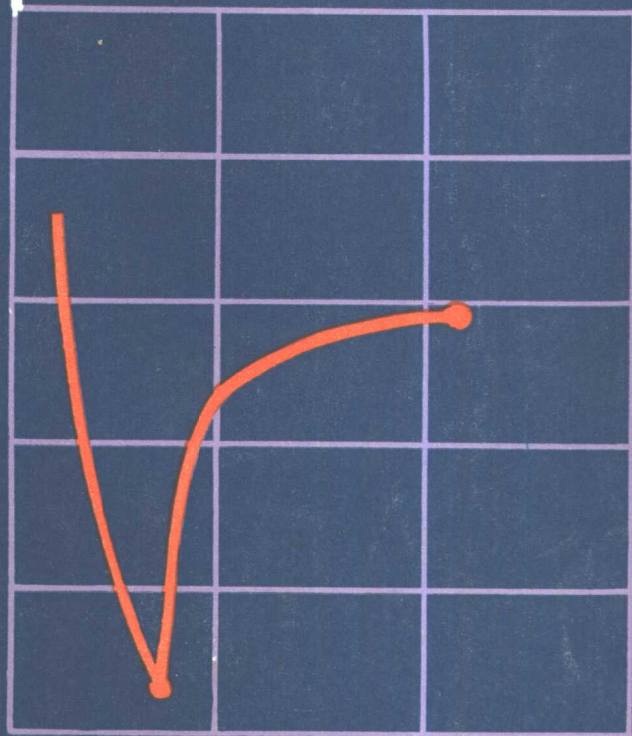
# 大学普通化学

中册

[美]

C·W·凯 南  
J·H·伍 德  
D·C·克莱因费尔特

著



人民教育出版社

# 大学普通化学

中 册

[美] C.W. 凯南 J.H. 伍德 著  
D.C. 克莱因费尔特

天津大学普通化学教研室

华中工学院化学教研室 译

西安交通大学化学教研室

浙江大学普通化学、无机化学教研室审校

人民教育出版社

本书系根据 C. W. 凯南等著《大学普通化学》(1976 年第 5 版)译出,原书是为化学系及其它有关系科  
学生学习普通化学而编写的教科书,内容丰富,图文并茂,能反映近代化学发展概况。

本书中译本分三册出版。上册共八章,内容包括化学基本知识、物质结构基础等;中册共十一章,内容  
包括物质各种聚集状态、溶液、胶体、化学平衡、核化学、热化学及化学热力学、电化学、光谱及分子结构等;  
下册共十章,内容包括金属、络合物、非金属、有机化合物及生物化学等。

本书可作为高等院校化学、化工专业学生学习普通化学和无机化学课的教学参考书,也可供化学教师  
或其他化学工作者参考。

## GENERAL COLLEGE CHEMISTRY

fifth edition

C. W. Keenan, J. H. Wood, and D. C. Kleinfelter

Harper and Row, 1976

### 大学普通化学

中 册

[美] C. W. 凯南 J. H. 伍德 著

D. C. 克莱因费尔特

天津大学普通化学教研室

华中工学院化学教研室 译

西安交通大学化学教研室

浙江大学普通化学、无机化学教研室审校

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 18 插页 2 字数 400,000

1980 年 12 月第 1 版 1982 年 1 月第 1 次印刷

印数 00,001—18,500

书号 13012·0547 定价 1.40 元

# 中册目录

<b>第9章 气体状态·分子运动论</b> .....1	11-2 物质溶解的原因.....54
9-1 引言.....1	11-3 饱和溶液.....57
9-2 气体状态.....1	11-4 影响溶解度的因素.....58
9-3 气体的压力.....2	11-5 浓度的表示.....59
气体定律.....4	11-6 酸碱滴定.....63
9-4 温度的影响.....6	<b>第12章 溶液的性质·胶体状态</b> .....68
9-5 阿伏加德罗定律.....9	溶液的性质.....68
9-6 由气体密度求分子量.....11	12-1 非电解质溶液的性质.....68
9-7 气体方程式.....13	12-2 电解质溶液的性质.....73
9-8 化学反应中的重量-体积关系.....16	12-3 理想溶液.....75
9-9 道尔顿分压定律.....17	12-4 蒸馏作用.....75
9-10 格雷厄姆扩散定律.....18	12-5 渗透.....78
分子运动论.....20	12-6 海水的淡化.....79
9-11 气体定性性质.....20	胶体状态.....81
9-12 气体的压力.....21	12-7 粒子的大小和胶体状态.....81
9-13 气体分子的速度.....22	12-8 胶体体系的类型.....83
9-14 气体分子的碰撞.....24	12-9 胶体体系的性质.....83
9-15 气体定律的偏差.....24	专题 12-1 定性的科学论证
专题 9-1 统计分布.....25	与定量的科学论证.....87
<b>第10章 液体和固体·状态的变化</b> .....30	<b>第13章 化学动力学</b> .....91
10-1 引言.....30	13-1 反应机理.....91
液体状态.....31	13-2 反应速度.....94
10-2 气体的液化.....31	13-3 化学反应的级数.....103
10-3 蒸发.....32	<b>第14章 化学平衡</b> .....113
10-4 氢键.....35	14-1 可逆反应和化学平衡.....113
固体状态.....37	14-2 反应物本性的影响.....114
10-5 固体中的单个粒子.....37	14-3 浓度的影响.....115
10-6 晶体.....37	14-4 压力变化的影响.....121
10-7 固态的共价型物质.....40	14-5 温度的影响.....125
10-8 离子型固体.....42	14-6 催化剂的影响.....127
10-9 金属固体.....43	<b>第15章 溶液中的离子平衡</b> .....131
10-10 粒子的堆积.....47	15-1 引言.....131
状态的变化.....47	15-2 弱酸的电离常数.....132
10-11 状态变化的一般特征.....47	15-3 弱碱的电离常数.....134
<b>第11章 溶液</b> .....53	15-4 $K_a$ 和 $K_b$ 的测定及其有关的计算.....134
11-1 溶液的性质.....53	15-5 水的电离.....138

11-9-05

15-6 广义的酸碱关系	140	18-1 电化学的范围	230
15-7 盐的水溶液中的离子平衡	141	由化学反应产生电流	230
15-8 酸和碱的相对强度	146	18-2 自发的化学反应	230
15-9 氢离子浓度表示法	147	18-3 伏打电池	231
15-10 同离子效应	149	18-4 阳极和阴极的规定	232
15-11 缓冲溶液	151	18-5 氢电极	232
15-12 指示剂	154	18-6 标准电极电位	233
15-13 溶度积常数	157	18-7 伏打电池的电极	236
<b>第 16 章 核化学</b>	165	18-8 标准电极电位的重要性	240
16-1 放射性元素	165	18-9 从电极电位得出平衡常数和自由能	240
16-2 放射线的探测	167	专题 18-1 玻璃电极	246
16-3 放射系	169	18-10 用作电力的电池	246
16-4 半衰期	173	电解	248
16-5 轰击反应	176	18-11 分解电压	248
16-6 带电粒子的加速	177	18-12 电解产物	248
16-7 质量亏损和结合能	181	18-13 电镀	249
16-8 核稳定性	184	<b>第 19 章 光谱学和分子结构</b>	254
专题 16-1 超重核素生产的可能性	186	19-1 光谱学的几种类型	254
16-9 核裂变	187	19-2 紫外和可见光谱	256
16-10 能量的生产	192	19-3 红外光谱	258
16-11 聚变反应	194	19-4 核磁共振谱	261
<b>第 17 章 热化学·热力学</b>	199	19-5 光电子谱	263
17-1 引言	199	专题 19-1 磁性 with 电子结构	267
热化学	199	19-6 质谱	269
17-2 反应热的测量	199	19-7 光谱学的其它用途	270
17-3 标准焓	200	附录 4 反应速度积分方程式的推导	275
17-4 键的离解能	206	附录 5 自由能图解的作图	276
17-5 得失电子的焓	209	附录 7 表	278
17-6 离子晶体的焓	210	A-2 不同温度下水的蒸汽压	278
热力学	213	A-3 溶度积常数 (25°C)	278
17-7 热力学第一定律	213	A-6 标准还原电位, $E^{\ominus}_{\text{还原}}$ (酸性溶液中)	279
17-8 自发化学过程的判据		A-7 标准还原电位, $E^{\ominus}_{\text{还原}}$ (碱性溶液中)	281
热力学第二定律	216	中册习题答案	283
专题 17-1 熵与自然过程	217		
<b>第 18 章 电化学</b>	230		

## 气体状态·分子运动论

## 9-1 引 言

虽然物质的三种状态——气体、液体和固体——我们全都熟悉，但清楚地阐述区分它们的特性仍然是有益的。气体没有它自己的固定形状；更正确地说，它的形状随容器而定。它也没有固定的体积，但是随容器大小的变化而被压缩或膨胀。容器的容积也就是气体的体积。

液体也没有特定的形状；它在重力的影响下力求水平位置而采取容器的形状。可是液体却具有比容。尽管液体并非绝对不可压缩，但即使在中等程度的高压下，被压缩的量也仅是微乎其微的。

固体具有固定的形状和一定的体积，像液体一样，在中等程度的高压下，它明显地不被压缩。

一种给定的纯物质能够以三态中的每一种状态存在，这取决于它的温度。显而易见，在我们周围通常的温度下，我们知道水是液体，氨是气体。在某一较低温度时，前者是固体，后者是液体。而在足够低的温度时，任何物质都以固体存在。

每一种元素的单质能以气体、液体或固体而存在。然而有许多化合物仅能处于固态，或者至多也不过处于固态或液态，因为在升高温度时，它们是不稳定的。例如，普通蔗糖加热时，便分解而不熔化；氯酸钾熔融为透明的液体，当进一步加热时它就分解而不气化。水是一个为人熟知的例子，它是能以所有三种状态存在的化合物。

## 9-2 气 体 状 态

化学工作者不但在研究工作中而且在实际应用中都经常需要接触气体物质。量度气态的反应物及其产物，靠称重来确定其量通常是不方便的；气体的密度这样小，以致于容器比所盛的气体通常重得多。一般在实践中是通过量度体积来确定气体物质的量。可是，装在一定大小的容器中气体的量取决于压力和温度，因而必须很仔细地测量这几种性质才能确定一种气体的量有多少。本章的大部分内容专门用于研究气体定律，许多地方精确地描述了怎样把体积、压力、温度和分子量等与某个试样中气态物质的量联系起来。

我们有理由想到早期的物理学家们和化学家们在大约三世纪以前开始了物质的现代的研究工作，他们有关原子和分子的很多概念几乎都是以对固体和液体的研究为基础而忽视了气体。固体和液体操作起来比通常不能与普通空气相区别的那种物质状态看来要简单得多，因为像空气

一样,这种物质能通过小到看不见的容器孔隙而漏泄。但是正是对气体的研究首先引出了许多近代分子结构基本概念以及将物质靠近以便发生化学反应的方法。

我们对气体定律的研究有两个目的:(1)指出在涉及气态反应物时如何进行一些必要的计算,(2)使气体的性能与化学反应的分子理论联系起来。

### 9-2.1 气体中的单个粒子

最初发现气体定律的科学家们并没有我们今天所具有的关于组成气体的微粒本质的相同概念。在第3章和第4章中所讨论的原子和分子的概念部分是从研究气体的结果而发展起来的。因此,在介绍气体定律之前来描述气体微小粒子的组成可以认为是不合逻辑的。可是,举出一些气体粒子的例子将使我们讨论更为清晰。

气体的独立粒子叫做分子(参阅4-3节定义)。就贵金属——氢、氦、氩、氖、氙和氡——而论,独立的粒子是单原子,但仍叫它们为分子,为了强调它们的原子特性,叫它们为单原子分子。

除贵金属外,有少数的其他元素在常温和常压下是气体。这些气体是氢、氮、氧、氟和氯。如第6章所指出,这些元素在气态时通常的独立粒子,不是单原子分子,而是双原子分子,分别为 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $F_2$ 和 $Cl_2$ 。在室温时是正常气体的一些化合物的分子是由两个或两个以上的原子组成的。例如一氧化碳 $CO$ ,二氧化碳 $CO_2$ ,氨 $NH_3$ ,甲烷 $CH_4$ 和乙烷 $C_2H_6$ 。空气既含有单质的分子又含有化合物的分子(参阅图9-1)。

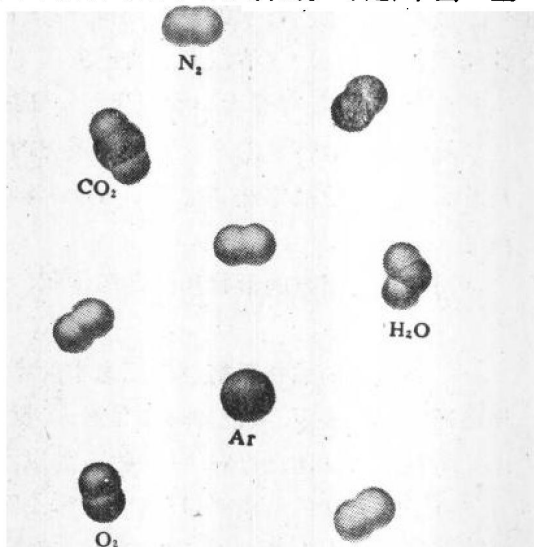


图9-1 在空气样品中,大量的分子是氮气(双原子分子 $N_2$ )和氧气(双原子分子 $O_2$ )的粒子,较少量的氩气(单原子分子 $Ar$ )、水蒸气(三原子分子 $H_2O$ )和二氧化碳气(三原子分子 $CO_2$ )的粒子。

## 9-3 气体的压力

气体状态的最独特的性质是其可压缩性,或者反过来说,是其膨胀性。现代世界上行进的车辆的轮胎就是充满着压缩气体的。空气是一种气体混合物,它具有与纯氧气,或纯氮气,或任何其他气态物质同样的物理性质。我们能将原体积为两倍或三倍于轮胎容积的空气装入一个轮胎中,假若轮胎被穿孔的话,超过与上述轮胎体积相等量的空气,就要冲出胎外。像这样的性质是所有气体的特征。

### 9-3.1 气体压力的测量

就上面所说的轮胎被穿孔的情况,较可取的说法是,空气冲出轮胎直到内部压力降到与外界压力相等时为止,而不说是空气冲出轮胎直到剩余一体积为止。轮胎外面是大气的压力。伽利略(Galileo)的学生托里拆利(Torricelli)装置了第一个测量大气压力的仪器。他所用的一个方

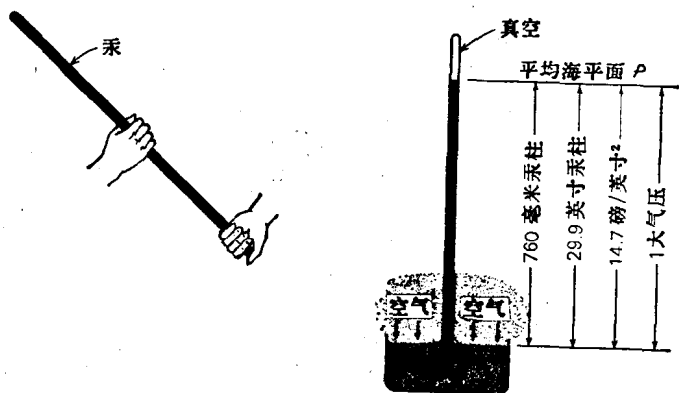


图 9-2 托里拆利气压计,以完全充满汞的长玻璃管制成,小心地倒转过来,不要使汞流出,倒置于盛有汞的容器中,然后在汞的表面下松开开口的一端。

法是用汞充满一个玻璃管,然后将玻璃管倒置于装有汞的盆中(9-2图)。假若管子足够长的话,他发现汞从玻璃管顶端降落下来。托里拆利认为在汞的上部空间是真空,但今天我们知道这个空间不是完全没有质点的。尽管它非常接近于理想的真空,却仍含有少量的汞分子(汞蒸气)。这种倒置的玻璃管就是气压计。汞柱的高度是由大气压决定的。像托里拆利一样,我们可设想大气是一个“气体的海洋”,大气对物体施加压力,正如海水对其表面以下的物体施加压力一样,而且也象海水,其压力向四面八方,上上下下作用。气压计的水准持续地变化,当大气压增加,它就上升,当大气压减小,它就下降。在一年当中,读数可以相差 30 到 40 毫米之多。

除了气候情况的变化引起压力有规则的变化外,海拔高度的变化也影响气压计中汞柱的高度。在海平面,汞柱的平均高度接近 760 毫米;在加利福尼亚州惠特尼山(Mount Whitney)的山顶,气压计中的汞仅能上升到 450 毫米。在空气的垂直柱中,随着海拔高度的增加,压力迅速下

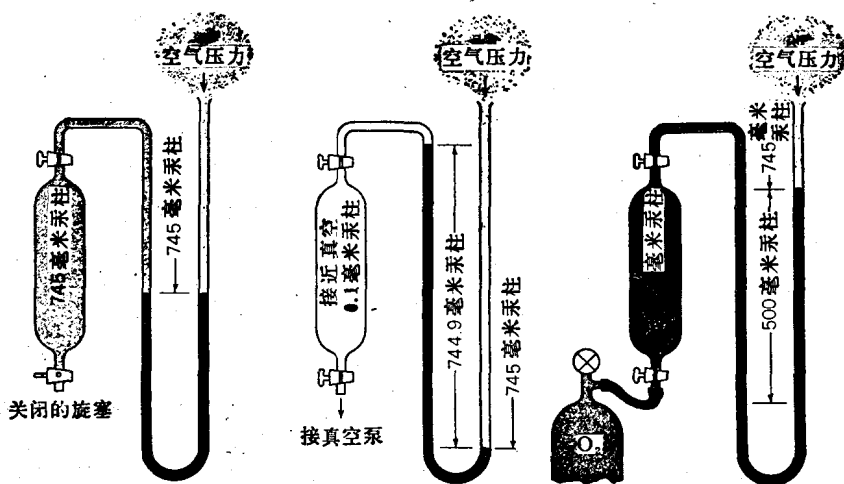


图 9-3 使用压力计测量气体压力的说明。在左瓶中的气体压力等于大气压。在中间的瓶中,汞面的位置说明几乎所有气体已从瓶中抽出。在右瓶中已被 1245 毫米的氧气充满,即其总压力是由汞柱的高 (500 毫米)和空气压力(745 毫米)表示。



降,而在超过 20 英里时,接近零点。地球的引力场防止了大气的无限膨胀。取海平面上的平均压力当作标准大气压。有几种方法表示标准大气压: 14.7 磅每平方英寸 (psi), 760 毫米汞柱 (mm), 760 托 (torr)<sup>①</sup>, 或简单地就叫 1 大气压 (atm)。图 9-3 表明在实验室测量气体压力的方法,此时空气的压力已另用附近的气压计测出。

## 气体定律

### 9-3.2 波义耳定律

利用液柱的高度可以测量大气压力,这一发现很快引起对于所收集的气体试样由于压力变化而造成的体积的变化进行精密的研究。由类似于图 9-4 中以图解表示的那些实验所揭示的性质,对所有气体都是典型的。在任一恒定温度下,气体试样的压力越大,则其体积越小。因为所有气体都以这种方式作用,气体的这种特性是一种自然规律。这首先由英国人波义耳 (Robert Boyle) 于约 1660 年证明,并通称为波义耳定律。当温度保持一定时,一定量的气体的体积与压力成反比。用数学式表述为,

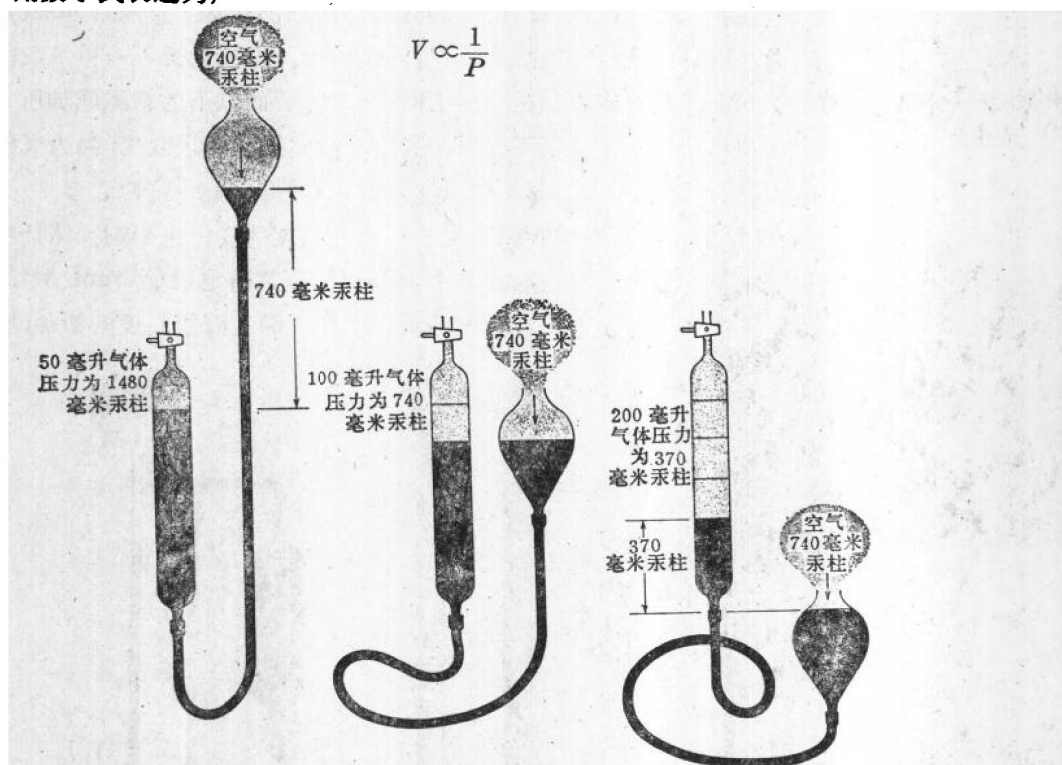


图 9-4 波义耳定律的图解说明。最初仪器如中图所示,收集气体的压力为 740 毫米汞柱,当贮汞瓶上升到使压力增加到两倍(左)的位置,收集的气体体积变为原来的一半;当汞面降低(右)使压力降低一半,气体体积变为原来的两倍。

① torr 一词(在托里拆利气压计出现以后)是企图用来代替毫米汞柱。其目的是为了避免由于用长度单位(mm)作为压力单位时可能引起的混乱,因为通常用“450 毫米”表示压力,其原意是指“450 毫米汞柱”。

用来自 9-4 图例中的数据,可以看出压力乘以体积的乘积为一常数:

$$1480 \text{ 毫米汞柱} \times 50 \text{ 毫升} = 74000 \text{ 毫米汞柱} \cdot \text{毫升}$$

$$740 \text{ 毫米汞柱} \times 100 \text{ 毫升} = 74000 \text{ 毫米汞柱} \cdot \text{毫升}$$

即

$$PV = \text{常数}$$

以数学等式表示,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{或} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

符号  $V_1$  和  $P_1$  代表原有的体积和压力,  $V_2$  和  $P_2$  代表新的或已变化条件下的体积和压力。

**例题 9-1** 如图 9-5 所示,将 0.216 克的气体试样用活塞压入一气缸中,当活塞压缩的压力等于 920 毫米汞柱时,气体的体积为 275 毫升,设压力降到 780 毫米汞柱,气体体积为多少?

(参阅习题 6 及 7)

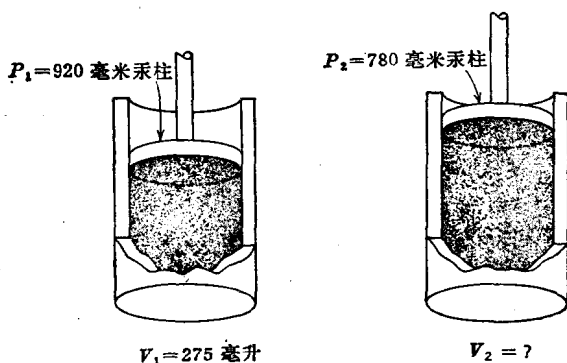


图 9-5 在容积为 275 毫升的气缸中压入一定量的气体,活塞所保持的压力必须是 920 毫米汞柱。当压力减小时,气体膨胀使活塞推向外而占有较大的体积。

**分析:** 在做气体定律的问题时,我们经常要注意到四种变量:数量(以质量或分子数表示)、压力、体积和温度。把气体原始条件和新的或变化后的条件所得到的数据列表,将有助于分析问题。若四种变量中的一个不发生变化,即用符号  $k$  表示( $k$  代表常数)。例题 1 中的题意含有气缸不漏气的意思,这样才能够假定气体的质量保持恒定在 0.216 克。因为温度没有说明,必须假定其最初温度和最后温度相同<sup>②</sup>。兹将数据列表如下:

	$m$	$P$	$V$	$T$
原来的	$k$	920 毫米汞柱	275 毫升	$k$
变化到	$k$	780 毫米汞柱	$V_2$	$k$

<sup>②</sup> 总之,气体定律在一般情况下都是适用的。首先,要保持实验条件恒定的概念可能不容易理解。例如,在上题中曾经指出温度不变;可是,我们知道迅速膨胀的气体会变得较冷。这种认识是令人困惑的。我们怎么能够想像温度不会变化而来计算气体的新体积呢?波义耳定律用于这种类型的变化时,我们可以想像是在受控制的条件下发生膨胀,所以有热量加入以补偿冷却效应,而将温度恢复到原来的数值。在应用波义耳定律时,重要的一点就是起始温度与最终温度相等。

通常气体定律的应用,在一个问题或实验中,是通过使始态与终态相同来提供一个恒定条件(例如,温度、压力或体积)。

我们可推论如下。因为仅有体积和压力变化,故可应用波义耳定律。压力减小,所以体积必须增大。变化后的气体体积可断定大于 275 毫升。

对本书中关于气体定律的问题,我们会看到全部计算所涉及的不是正比例就是反比例。这些计算可以通过应用比值,即以数值变化的变量为基础的因数直截了当地进行处理。在此题中,

$$V_2 = 275 \text{ 毫升} \times \frac{\text{原有压力}}{\text{新的压力}}$$

新的体积    原有体积    压力变化的因数

解:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2}$$

$$V_2 = 275 \text{ 毫升} \times \frac{920 \text{ 毫米汞柱}}{780 \text{ 毫米汞柱}}$$

$$= 324 \text{ 毫升}$$

验算: 通过检查答案察看它是否合理能更进一步改善我们解题的效果。因为一个问题的答案通常包括两个部分——单位和数字——这种检查应该包括的两个方面。在本题中我们注意到压力单位(毫米汞柱)已被约去而留下体积单位(毫升); 我们肯定这部分是正确的。核对答数大小时,我们注意到气体的新体积如同我们所估计的那样大于 275 毫升。

#### 9-4 温度的影响

若一定量的气体封闭在有固定压力的瓶中时,气体的体积随温度而变化。图 9-6 是用于测定这种变化的一种仪器装置的简图。将气体引入到外包套管的刻度管中,使某温度的流体能够

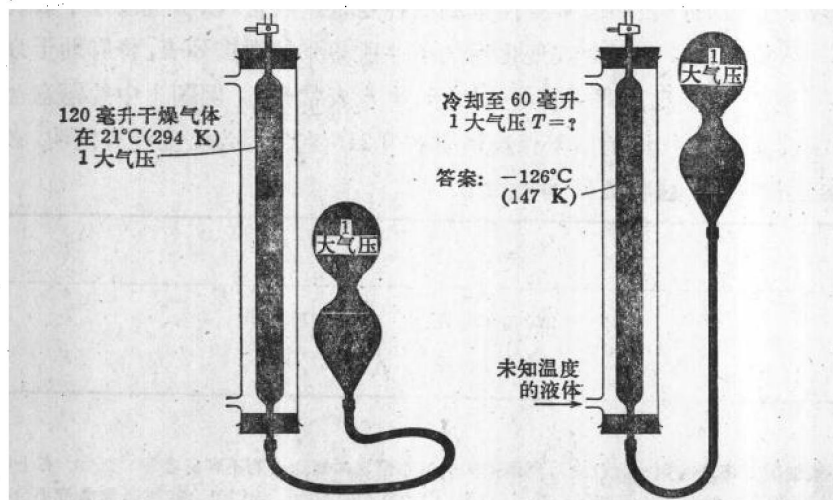


图 9-6 根据查理定律所设计的气体温度计。在某一已知温度和待测温度下测出一定量干燥气体的体积。通过升高或降低水准瓶,一定要使压力在测量时保持恒定。在本图中,气体的压力始终等于大气的压力。此例说明,未知温度  $T$  是:  $(273 + 21) \text{ K} \times (60/120) = 147 \text{ K}$ ;  $147 - 273 = -126^\circ \text{C}$

通过套管循环流动。当温度升高时,气体的体积增加,反之亦然。通过升高和降低水准瓶使管中液体的水平面与水准瓶的水平面保持相等;用这种方法使收集的气体压力和大气压相等。(适当地调节水准瓶位置,使所选定的恒定压力在高于或低于大气压时能保持不变。)

假设有一根像图 9-6 所示的管子,于  $0^{\circ}\text{C}$  时盛有 100 毫升干燥空气。则在其他不同温度下,此空气所占的体积列于表 9-1 中。在低于汞的凝固点 ( $-38.87^{\circ}\text{C}$ ) 时,必需用汞以外的某些液体来封闭空气;同样,在约  $100^{\circ}\text{C}$  以上时,汞的蒸发就开始会明显地加到所收集的气体体积中。

表 9-1 中的数据绘制成图 9-7 中的曲线。温度-体积的直线关系,说明气体体积的变化和温度变化成正比。这种关系首先由法国科学家查理 (Jacques Charles) 约在 1787 年发现,而在 1802 年被盖·吕萨克 (J. L. Gay-Lussac) 写成普遍公式。

表 9-1 空气的体积与温度的变化

温度( $^{\circ}\text{C}$ )	273	200	150	100	50	0	-50	-100	-150
体积(毫升)	200	173	155	137	118	100	82	63	45

#### 9-4.1 绝对温标

图 9-7 中直线的外推可导出这样一个概念,假若温度充分降低,到  $-273^{\circ}\text{C}$ , 空气的体积会降为零。但是若想到物质的体积竟为零,这是不可思议的。然而,所有分子(或离子或原子)的动能,在  $-273^{\circ}\text{C}$  (更精确一点,  $-273.15^{\circ}\text{C}$ ) 变为零是可信的。

是否有最低温度或最高温度存在? 可以假设最低温度时分子动能为零。既然  $\text{KE} = \frac{1}{2}mv^2$ , 在此温度时,  $v=0$ , 即在此温度分子速度为零。这一温度计算出来在摄氏零度以下  $273.15^{\circ}$ , 被称为绝对零度并当作绝对温标的起点。尽管像图 9-7 所示那样的简单外推法已指出存在绝对温度零度,但一直到 1848 年开尔文 (Lord Kelvin) 才令人信服地证明了绝对温标的真实性。对于开尔文温标,绝对零度指定为  $0\text{ K}$ 。绝对温度变化  $1\text{ K}$  与  $1^{\circ}\text{C}$  变化的大小相等,所以水的凝固点

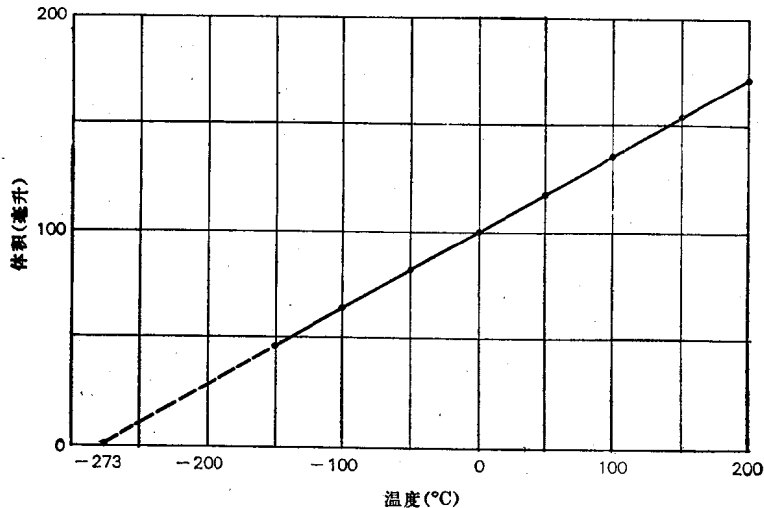


图 9-7 图示在恒压下,气体体积的变化与温度变化成正比。

在绝对零度以上  $273.15^\circ$  处,即开尔文温标上的数值为  $273.15^\circ\text{K}$ 。将  $^\circ\text{C}$  变换为  $\text{K}$ ,是将摄氏温度加上  $273^\circ\text{C}$ (更正确地说  $273.15^\circ$ )。

最高温度不可能计算出来,因为对温度来说,在理论上没有上限。太阳内部的温度估计为  $30,000,000\text{K}$ ;在氢弹爆炸时估计其温度可达到  $100,000,000\text{K}$ 。

#### 9-4.2 查理定律

图 9-7 中,气体温度对气体体积的直线图象表明在这样的数量变化中彼此成正比例。然而,若温度数值取摄氏温标或华氏温标,则在体积和温度之间不存在正比关系。在这些温标上的数值只不过是相关的数值而已。无论是  $0^\circ\text{C}$  或  $0^\circ\text{F}$  都不表示完全没有温度,因为在这两种温标上我们能读到“零下”温度。

由于仅在绝对温标上的零度才意味着没有温度,所以在体积与温度之间正比关系的任何叙述,都必须提到是用绝对温度的数值。若压力不变,一定量气体的体积与绝对温度成正比。这就是著名的查理定律。用数学式表述如下

$$V \propto T$$

应用图 9-6 特例中的数据,可以看出气体体积除以绝对温度所得的商为一常数:

$$120 \text{ 毫升} / 294 \text{ K} = 0.408 \text{ 毫升/K}$$

$$60 \text{ 毫升} / 147 \text{ K} = 0.408 \text{ 毫升/K}$$

即  $V/T = \text{常数}$ ,或

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

**例题 9-2** 当温度是  $35^\circ\text{C}$  时,一儿童玩具气球有  $3.80$  升(约一加仑)体积。若将此气球放入一冰箱中冷却到  $5^\circ\text{C}$ ,气球的体积为多少?假定气球内部的压力恒等于大气压力。

(参阅习题 10、11、12 及 18)

分析:将数据列表,因仅能用绝对温度,故其他温标必须转换为绝对温标:

$$^\circ\text{C} + 273 = \text{K}$$

	$m$	$V$	$T$	$P$
原来的	$k$	$3.80$ 升	$308\text{K}$	$k$
改变为	$k$	$V_2$	$278\text{K}$	$k$

可以用原体积乘以温度对体积的影响因数来计算新体积:

$$V_2 = 3.80 \text{ 升} \times \frac{\text{温度}(T_2)}{\text{温度}(T_1)}$$

新体积 原有体积 温度变化因数

查理定律是选择适当温度因数的指南。依照此定律,我们可以推测当温度降低时,气体体积必然成比例地减少。

解:

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

$$V_2 = 3.80 \text{ 升} \times \frac{278 \text{ K}}{308 \text{ K}} = 3.43 \text{ 升}$$

温度变化  
校正因数

验算：注意到在消去单位后留下体积单位。另外，如预测所知，计算出来的体积是小了。

### 9-4.3 压力和温度的关系

若体积不变，一定量气体的压力与其绝对温度成正比。这种关系并不象通常那样以一个发现者的名字来称谓，可能因为这是由好几个研究者逐步认识的缘故。此定律有时称为盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律，而在阿蒙顿斯 (Guillaume Amontons) 于 1703 年建立了气体压力与其温度的关系式，并在此基础上制成了一气体温度计之后，有时又称为阿蒙顿斯定律。其数学表达式为

$$P \propto T$$

或

$$P/T = \text{常数}$$

等值的表达式为

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ 或 } \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

假设有一个盛有氧气的钢瓶，在温度为  $20^\circ\text{C}$  时其压力为 135 大气压 (图 9-8)。若此钢瓶由于存放于暖气散热器附近，而使其温度变为  $85^\circ\text{C}$ 。应用刚才所指出的关系，我们可算出钢瓶内部的压力在这个较高的温度下为 165 大气压。

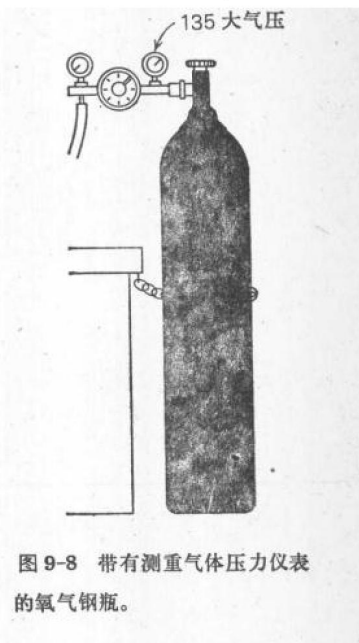


图 9-8 带有测重气体压力仪表的氧气钢瓶。

## 9-5 阿伏加德罗定律

在一定的压力与温度下，给定体积的容器内含有一定数目的气体分子。这与气体的种类无关。同温度同压力同体积的不同气体含有相同数目的分子。这就是阿伏加德罗 (Amadeo Avogadro) 在 1811 年所阐述的阿伏加德罗定律。

例如，在压力为 900 毫米汞柱和温度为  $25^\circ\text{C}$  时，一升氮气中的分子数目为一定。则在同体积同压力同温度的条件下，存在相同数目的氢气、二氧化碳或任何其他气体分子。若压力较高，便会有更多的分子挤在这同一体积中。然而，若温度较高，在压力相同时，则在这同一体积中，便不会有余地来容纳这样多的分子。

因为在任何已测量的体积中，压力和温度直接影响到所存在的气体的量，因此当提到一定量气体时，必须对  $P$ 、 $V$  和  $T$  这三个变量全部详细说明。也常只说明气体的体积，例如 3.5 升的氮气。在这样一种情况下，不言而喻指气体的压力为 760 毫米汞柱，温度为  $0^\circ\text{C}$ 。这些数值就是温

度和压力的标准状况,在全世界都用之于气体的量度。气体在标准状况下的体积通常叫在 S T P 时的体积(STP 即标准温度和标准压力)。

气体的量可以方便地用摩尔数  $n$  来量度,在恒温恒压下,阿伏加德罗定律的数学表达式为:

$$V \propto n$$

或

$$\frac{V}{n} = \text{常数}$$

在 STP 时,体积以升表示。 $V/n=22.414$  升/摩尔。这种体积叫做阿伏加德罗体积或气体摩尔体积,即在标准状况下一摩尔气体的体积。参看图 9-9 和在 2-4.1 节中对阿伏加德罗数的讨论。

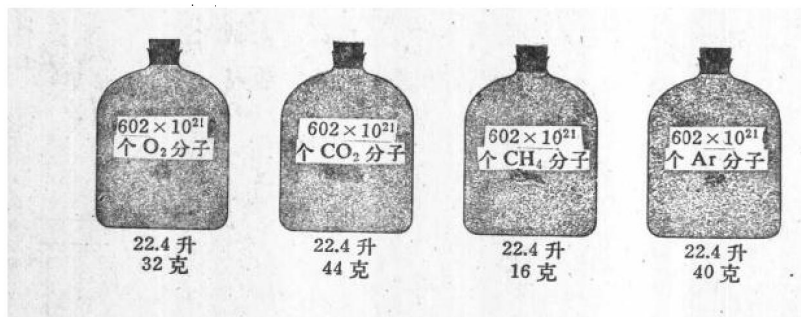


图 9-9 一摩尔气体含有  $6.02 \times 10^{23}$  个分子,以及在同温度同压力下,一摩尔的任何气体具有相同体积,在  $273^\circ\text{K}$ 、760 毫米汞柱时为 22.4 升。不同气体而体积一致,这与固体和液体变化多端的摩尔体积大不相同,它们的例子如图 2-11 所示。

**例题 9-3** 比较下述两容器中的  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的分子数: 在  $127^\circ\text{C}$  和 5 大气压下盛有氢气的 2 升容器; 在  $27^\circ\text{C}$  和 3 大气压下盛有氮气的 5 升容器。 (参阅习题 14)

分析: 将数据列表如下:

	$V$	$T$	$P$
氢 气	2 升	400K	5 大气压
氮 气	5 升	300K	3 大气压

将  $\text{H}_2$  分子数乘以因数便能看出它比  $\text{N}_2$  分子数大或小若干倍。体积因数取为 5 升/2 升, 因为更大体积含有更多的分子数。由于在更低温度时, 充满了的容器含有更多的分子, 所以温度因素取为 400 K/300K。在更低压力下充满了的容器含有更少的分子数, 因此压力因素取为 3 大气压/5 大气压。

$$\begin{aligned} \text{解: } \text{N}_2 \text{ 的分子数} &= \text{H}_2 \text{ 的分子数} \times \frac{5 \text{ 升}}{2 \text{ 升}} \times \frac{400 \text{ K}}{300 \text{ K}} \times \frac{3 \text{ 大气压}}{5 \text{ 大气压}} \\ &= 2(\text{H}_2 \text{ 分子数}) \end{aligned}$$

$\text{N}_2$  分子数是  $\text{H}_2$  分子数的两倍。

四种简单气体定律以图解方式总结在图 9-10 中。

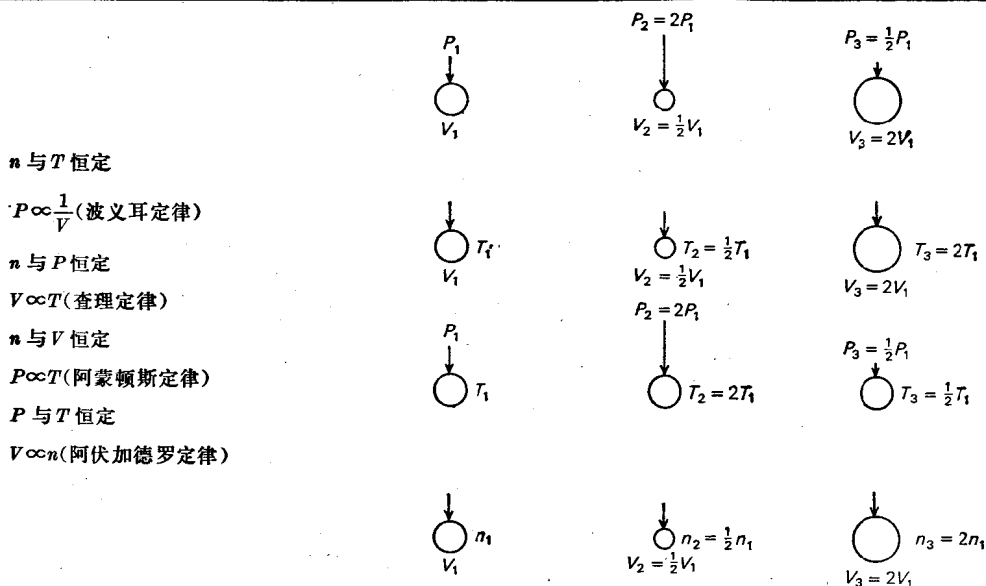


图 9-10 四种简单的气体定律应用于一个假想充满气体的气球示意图。气球的大小表示相对体积，而箭头的长度表示从周围环境施加的压力（假定这就等于气球内气体的压力）。通过对从上到下诸系列的研究便可看出其意义。在每一系列中，体积减半然后又增大一倍；但是这种类似行为的原因却并不相同。第三系列表明，体积恒定的现象并不意味着没有变化；压力的变化能抵消体积的变化，而使体积即使在温度变化时也不变化。

## 9-6 由气体密度求分子量

一直到十九世纪，通过计算原子或分子数目来测定阿伏加德罗数的精密方法还不可能做到。因此，单个原子或单个分子的绝对重量是不知道的。然而，比较不同物质分子彼此间相对重量的几种方法已有所发展。在这种比较中，选定氧作为参考物质，一个氧原子的相对重量规定其数值为 16 awu；氧分子的相对重量则为 32 awu<sup>③</sup>。测定分子的相对重量的早期方法之一是取决于气体密度的不同。

我们可用纯物质的蒸气密度和氧气的气体密度相比较来测定一种物质的分子量，这两种气体密度是在同温同压的条件下由实验测定的。例如，在 0°C 和 760 毫米时一升甲烷重 0.7175 克；在同样条件下，一升氧气重 1.4289 克，差不多为甲烷的两倍。按照阿伏加德罗定律，由于是在同温同压下，故每升含有相同数目的分子。每个甲烷分子必然是一个氧分子量的 0.7175/1.4289 = 0.5021 倍。这说明一定数目的甲烷分子的重量仅仅是相同数目氧分子重量的一半左右，根据这些数据可以断定每一甲烷分子的相对重量为 (0.5021) × (32.00 awu)，即 16.07 awu。

这种比较和计算是在一升气体中实际分子数目能被测定之前进行的，再强调这一点是重要的。

③ 在 1962 年参考物质由氧改变为碳-12，这一事实，并未使所有应用的方法或 1962 年以前所做的工作无效。新的标准使基于原有标度的原子量或分子量有必要作出微小改变。氧分子的平均分子量按新标度为 31.998 awu，所有其他的相对原子量和分子量都要按比例相应地改变。



由气体密度进行分子量的计算,可通过集专注于摩尔量而将其简化。兹将其方法概述如下:

1. 实验测出 1 摩尔即 32.0 克氧气的体积,在 STP 时为 22.4 升。
2. 根据阿伏加德罗定律,22.4 升任何气体在 STP 时含该气体 1 摩尔。
3. 在 STP 时,22.4 升某种气体以克为单位的重量就是这种气体的摩尔重量。以克为单位的此重量在数值上等于以原子量单位表示的一个分子的相对重量。对甲烷来说,实验测出 1 摩尔重量为  $(0.7175 \text{ 克/升})(22.4 \text{ 升}) = 16.1 \text{ 克}$ ,即其相对分子量为 16.1 awu。
4. 相对分子量的实验测定就是在已知温度和压力下仔细测量气体物质试样的重量和体积

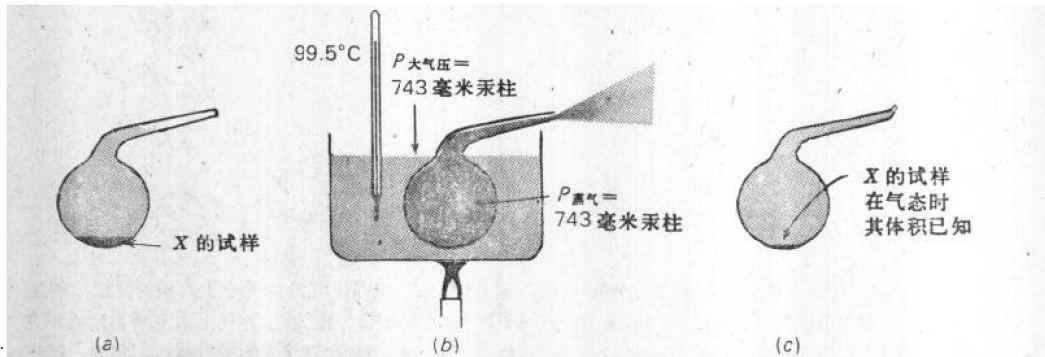


图 9-11 杜马法测定分子量。(a)重量和体积已知的烧瓶中,装有待测定分子量的低沸点液体 X 的试样(过量)。(b)将烧瓶和试样加热使试样充分蒸发,使瓶中所有空气和过量的气态 X 从瓶中赶出;瓶的顶端用火焰封闭,在已知温度和压力下收集 X 的试样气体。(c)将封闭的烧瓶冷却到室温,称量以测定所收集的 X 的重量。在  $99.5^\circ\text{C}$  和 743 毫米汞柱压力时,从气体 X 的重量和体积能计算出 22.4 升的气体 X 在 STP 时的重量。

(参阅图 9-11)。从已知这四个量就能运用适当的气体定律来计算 22.4 升气体物质在  $0^\circ\text{C}$  和 760 毫米(STP)时的重量。例题 9-4 说明一种典型的计算。

**例题 9-4** 体积为 1.40 升的某种气体,在温度为  $27^\circ\text{C}$  和压力为 890 毫米汞柱时重 2.273 克,计算此种气体的分子量。

(参阅习题 19、20 及 26)

**分析:** 根据在  $27^\circ\text{C}$  和 890 毫米汞柱时 1.40 升气体的重量,可算出在 STP 时 22.4 升的重量。此气体以克为单位的重量在数值上就表示分子量。

一摩尔气体在  $0^\circ\text{C}$  和 760 毫米汞柱时占有 22.4 升,将数据列表如下:

	$m$	$V$	$T$	$P$
原有数据	2.273 克	1.40 升	300K	890 毫米汞柱
改变为(据计算所得)	$m_2$	22.4 升	273K	760 毫米汞柱

此处  $m_2$  为一摩尔气体的重量。

用这些数据,列出能解出 1 摩尔重量( $m_2$ )的方程式:

$$m_2 = 2.273 \text{ 克} \times \frac{\text{体积}}{\text{体积}} \times \frac{\text{温度}}{\text{温度}} \times \frac{\text{压力}}{\text{压力}}$$

如前面所述进行分析。分别考虑三种变化中的每一种如何影响气体的重量。