

127

06-43
L47

大学化学

梁发书		主 编
贾朝霞	尹 中	副主编
杨世珖		主 审

重庆大学出版社

内 容 简 介

本书是将原分属于高等工科院校部分专业的普通化学、有机化学和物理化学的教学内容融合在一起,对教材内容作了一些充实、调整或取舍。全书共分13章,内容包括:物质的聚集状态、化学热力学基础、电解质溶液和电离平衡、电化学基础、原子结构、分子结构和晶体结构、单质和无机化合物、配位化合物、有机化合物、相平衡、化学动力学、表面化学与胶体化学初步、化学与环境保护等。本书反映科技新成果,注重应用,知识面广,深浅适度。

本书可作为高等工科院校非化工类有关专业学生的教材,还可供职大、函大、夜大等师生及工程技术人员使用、参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/梁发书主编. —重庆:重庆大学出版社,2001.11

ISBN 7-5624-2482-9

I. 大... II. 梁... III. 化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 074554 号

大 学 化 学

梁发书 主 编

贾朝霞 尹 中 副主编

杨世珖 主 审

责任编辑 谭 敏

*

重庆大学出版社出版发行

新 华 书 店 经 销

重庆联谊印务有限公司印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:24.25 字数:605 千

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月第 1 次印刷

印数:1—4000

ISBN 7-5624-2482-9/O·203 定价:25.00 元

前 言

随着科学技术的迅猛发展,对人才的素质提出了更高的要求。高等工科院校担负着培养适应社会需要的各方面的工程技术人才的任务,这对高等工科院校的教育提出了更高、更新的要求。因此,不仅在教育思想、观念上,而且在教学内容和体系上,必须进行彻底改革,以使我们的高等教育跟上时代的步伐。近几年来,我们不断探索,不断总结,按照4年学制各课程整体优化的要求,对非化工类的化学课程进行了改革。这本大学化学教材正是适应这种要求,进行教学体系、内容改革的一个初步尝试。它在保证工科非化工专业化学基础课性质的基础上,结合工科特点,反映新的科技成果。在注意到化学学科自身内在联系的同时,也注意到教材的适用性,尽力反映化学与现代工程技术的联系。

高等工科院校化学课程多年来一般分设普通化学、物理化学及有机化学等,本教材把这3门课程进行了整合,根据对高等工科院校化学教学内容的基本要求,对教材内容作了一些充实、调整或取舍,我们编写了这本大学化学教材。它有如下几个特点:

(1)编写时力求精选内容,削枝强干,突出重点,打好基础,加强应用,为学生学习后续专业课程打下必要的化学基础。

(2)将原工科开设的普通化学、物理化学及有机化学3门课程的基本内容进行精选优化,重新组合,力求建立一个新的完整体系。体现了化学学科中各门课程内容之间的内在联系,避免了内容的重复,使难点分散,有利于教与学。教材内容体系具有新的特色。

(3)反映工科特点,在理论上适当降调,加强应用意识。着重阐述近代化学的基本理论、基本知识和基本技能。

(4)教材所使用的量和单位名称、符号,采用法定计量单位。

(5)本教材覆盖面广,授完本教材内容一般需100学时左右。因此可根据专业要求、教学对象、教学时数等具体情况,灵活掌握,酌情处理。

化学课程是一门关于物质及其变化规律的基础课。通过对本课程的学习,使学生对物质的化学本性及其变化规律有一个比较系统、全面、深入的认识,从而培养学生观察问题、分析问题和解决问题的能力。

参加本书编写工作的有梁发书(编写前言、第5,6,7,8,13章及附录),贾朝霞(编写第3,4,9,11章),尹中(编写第1,2,10,12章)。全书由梁发书任主编,完成统稿、修改、定稿等工作;贾朝霞、尹中任副主编。

本书由重庆大学曾政权教授,西南石油学院杨世珧教授以及尹代益教授审阅;曹正品副教授参加了全书的整理工作,由曾政权及杨世珧教授任主审,并提出了很多宝贵意见。审后编者根据审稿意见进行了认真修改。本书在编写及试用过程中,得到西南石油学院教务处、石油工程学院、化学化工学院各级领导及化学教研室其他老师的大力支持,在此一并致以衷心感谢。

由于编者水平所限,时间仓促,书中错误和不当之处在所难免,诚望读者批评、指正。

编 者
2001 年 9 月

目 录

第1章 物质的聚集状态	1
1.1 气体	1
1.2 液体和溶液	10
1.3 晶体	18
习题	20
第2章 化学热力学基础	23
2.1 热力学第一定律	23
2.2 热化学	31
2.3 热力学第二定律	34
2.4 能源与化学	46
2.5 化学平衡	51
习题	59
第3章 电解质溶液和电离平衡	65
3.1 强电解质的电离和有效浓度	65
3.2 弱电解质的电离平衡	67
3.3 多相离子平衡	80
习题	88
第4章 电化学基础	92
4.1 氧化还原反应	92
4.2 原电池及其电动势	95
4.3 电极电势及其应用	99
4.4 电解	110
4.5 金属的腐蚀与防护	115
习题	121
第5章 原子结构	125
5.1 氢原子光谱和玻尔理论	125
5.2 原子结构的量子力学模型	127
5.3 多电子原子结构	137
5.4 元素性质与原子结构的关系	145
习题	150

第 6 章 分子结构和晶体结构	154
6.1 离子键	154
6.2 共价键	157
6.3 分子间力和氢键	169
6.4 晶体结构	174
6.5 离子的极化作用	180
习题	183
第 7 章 单质和无机化合物	187
7.1 主族元素	187
7.2 过渡元素	194
7.3 合金	201
7.4 无机化合物	206
7.5 无机非金属材料	222
习题	226
第 8 章 配位化合物	232
8.1 配位化合物的组成和命名	232
8.2 配位化合物中的结构理论	236
8.3 配合物在溶液中的稳定性	242
8.4 配合物的某些应用	246
习题	247
第 9 章 有机化合物	250
9.1 有机化合物概述	250
9.2 有机化合物性质和结构的关系	255
9.3 重要的有机化学反应	258
9.4 有机高分子化合物	263
9.5 几种重要的有机高分子材料	271
习题	280
第 10 章 相平衡	283
10.1 相律	283
10.2 单组分系统相平衡的热力学和相图	287
10.3 二组分系统相图	290
10.4 二组分实际溶液的相图	298
10.5 二组分系统的固液相平衡	299
10.6 三组分系统的图形表示法	305
10.7 三组分系统相图举例	306
习题	308

第 11 章 化学动力学	312
11.1 化学反应速率	312
11.2 化学反应历程和速率理论	314
11.3 化学反应速率与浓度(或压力)的关系	318
11.4 化学反应速率与温度的关系	323
11.5 化学反应速率与催化剂的关系	325
习题	326
第 12 章 表面化学与胶体化学初步	328
12.1 表面化学	328
12.2 胶体化学	340
习题	349
第 13 章 化学与环境保护	352
13.1 大气污染及其防治	353
13.2 水污染及其防治	356
13.3 光化学烟雾的污染与危害	359
13.4 电磁波的污染与危害	360
13.5 固体物质的污染与危害	361
复习思考题	362
附录	363
附录 1 一些重要的物理常数	363
附录 2 一些化学键的键能(298K)	363
附录 3 一些物质在 298K 时的标准热力学数据及恒压摩尔热容	364
附录 4 弱酸、弱碱在水中的标准电离常数(18 ~ 25℃)	369
附录 5 难溶化合物的标准溶度积常数(18 ~ 25℃)	370
附录 6 一些常见配离子的标准稳定常数和标准不稳定常数	372
附录 7 某些物质的临界参数	373
附录 8 标准电极电势(298K)	374
附录 9 一些气体的恒压摩尔热容与温度的关系	378
附录 10 某些有机化合物在 298K 时的标准燃烧热	379
主要参考文献	380

元素周期表

第 1 章 物质的聚集状态

各种物质都是由微观粒子聚集而成的,由于微观粒子间相互作用力的大小不同,物质的聚集状态也有所不同。一般来说,自然界中所有物质都有气、液、固三种状态。各种状态在一定条件下可以互相转化并都有其不同的特征和能量。

在一定条件下,物质总是以一定的聚集状态参加化学反应。物质的状态对其化学行为有影响。对于给定的反应,由于物质的聚集状态不同,反应速率和反应的能量关系也有所不同。因此,有必要对物质三态各自具有的特征加以讨论。

1.1 气 体

气体的基本特征是它的扩散性和压缩性。组成气体的分子永恒地处在无规则的运动之中。将气体引入任何大小的容器中,气体分子都能自动扩散而充满整个容器,因此,气体是既无固定体积又无固定形状的一种聚集状态。所谓气体的体积指的就是它们所在容器的容积。又因气体分子间的空间很大,对它施加压力,气体的体积就会缩小。气体的体积不仅受压力的影响,同时还与温度、气体的量有关。因此,在描述气体的状态时常用气体的物质的量(n)、体积(V)、压力(p)和热力学温度(T)等四个物理量,而能反映这四者关系的式子,叫做气体的状态方程式。

1.1.1 理想气体状态方程

从 17 世纪到 19 世纪,许多科学家在较低压力下研究气体的体积(V)、压力(p)和温度(T)之间的关系,得到下列定量关系式:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

这就是理想气体状态方程式。

式中 n 为气体的“物质的量”(单位:摩尔), R 是比例常数,叫做摩尔气体常数,它的数值与气体种类无关,但随压力和体积的单位不同而改变。

当压力采用帕斯卡(Pa)为单位,体积采用米³(m³)为单位时,

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为 $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$,故在用于能量方面的计算时

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

气体状态方程式(1.1)实际上只是一个近似的方程式。严格说来,只有在分子本身体积可以忽略不计和分子之间的引力也可以忽略不计的情况下,气态方程才是准确的。我们把分子本身体积可以忽略,分子间没有引力的气体叫做理想气体,所以上述方程式又称为理想气体状态方程式。真实气体分子本身有体积,分子间存在引力,但在低压、高温下的气体,分子间距

离很大,相互作用力很微弱;分子本身大小相对于整个气体的体积可以忽略不计,因此,可以近似地看做理想气体。具体地说,当气体的压力比常压高得不多,气体的温度比 273K 低得不多时,通常可用理想气体状态方程式作有关的计算。

例 1.1 氩气可由液态空气蒸馏制得。若得到氩的质量为 0.799 0g,温度为 289K 时,其压力为 111.46kPa,体积为 0.431 4dm³。计算氩气的摩尔质量,并计算 1mol 的氩气在 273K, 100kPa 下的密度。

解 已知 $m = 0.799\text{ 0g}$, $T = 289\text{ K}$, $V = 0.431\text{ 4} \times 10^{-3}\text{ m}^3$, $p = 111.46\text{ kPa}$

因为 $pV = nRT$ $n = \frac{m}{M}$ (M 为摩尔质量,单位 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

所以 $pV = \frac{m}{M}RT$, $M = \frac{mRT}{pV}$

将数据代入得

$$M = \frac{0.799\text{ 0} \times 8.314 \times 289}{111.46 \times 10^3 \times 0.431\text{ 4} \times 10^{-3}} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 39.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即氩气的摩尔质量为 $39.93\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

又因为 $\rho = \frac{m}{V}$, ρ 为密度,单位为 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$

所以 $\rho = \frac{pM}{RT}$

当 $T = 273\text{ K}$, $P = 100\text{ kPa}$ 时

$$\rho = \frac{1.00 \times 10^5 \times 39.93}{8.314 \times 273} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \approx 1\text{ 760 g} \cdot \text{m}^{-3} \text{ 或 } 1.76 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

1.1.2 气体分压定律

在实际工作中,常常见到由多种气体构成的混合物,如空气、天然气、水煤气等。通常把混合气体中的每一种气体称为组分气体。如果组成气体之间不发生化学反应及其他作用,则组分气体各自充满整个容器,并对器壁施加压力。

1807 年道尔顿(Dalton)指出:混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。组分气体的分压力是指在同一温度下,该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。这就叫做道尔顿分压定律,简称气体分压定律。如用 p 表示气体混合物的总压力, $p_A, p_B, p_C, \dots, p_i$ 表示气体混合物中 $A, B, C, \dots, i$ 组分气体的分压力,则分压定律可用以下数学式表达:

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots + p_i = \sum_i p_i$$

若混合气体中含有 A, B, C 3 种组分气体,各物质的量分别为 n_A, n_B, n_C , V 为混合气体的体积,根据气体状态方程式可得:

$$p_A = \frac{n_A}{V}RT \quad p_B = \frac{n_B}{V}RT \quad p_C = \frac{n_C}{V}RT \quad (1.2)$$

混合气体的总压应为

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C = \frac{n_A}{V}RT + \frac{n_B}{V}RT + \frac{n_C}{V}RT = (n_A + n_B + n_C) \frac{RT}{V}$$

令 $n_A + n_B + n_C = n_{\text{总}}$, 则有

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad (1.3)$$

若将式(1.2)除以式(1.3),整理后可得

$$p_A = p_{\text{总}} \frac{n_A}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} y_A$$

$$p_B = p_{\text{总}} \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} y_B$$

$$p_C = p_{\text{总}} \frac{n_C}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} y_C$$

其中: y_A, y_B, y_C 分别叫做组分气体 A, B, C 的摩尔分数, 也叫做物质的量分数, 是浓度的一种表示法。上式可写成通式:

$$p_B = p_{\text{总}} y_B \quad (1.4)$$

式(1.4)表示:在气体混合物中每一组分气体的分压力等于混合气体的总压力与该组分气体的摩尔分数 y_B 的乘积。

19 世纪初,阿马格 (Amagat) 研究了混合低压气体后总结出:在恒温恒压条件下,混合气体的总体积等于系统中各组分的分体积之和,即

$$V_{\text{总}} = V_A + V_B + V_C + \cdots + V_i = \sum_i V_i$$

这就是阿马格分体积定律。所谓分体积是指某组分气体与混合气体具有相同温度及相同压力条件下,该组分气体单独存在时所具有的体积。

$$\text{混合气体的总体积} \quad V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{p} \quad (1.5)$$

$$\text{混合气体中某组分 } B \text{ 的分体积} \quad V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (1.6)$$

式(1.6)除以式(1.5)得

$$\frac{V_B}{V_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = y_B \quad (1.7)$$

所以

$$V_B = y_B V_{\text{总}} \quad (1.8)$$

上式说明:在恒温恒压的条件下,某组分气体的分体积等于总体积乘以该组分气体的摩尔分数 y_B 。

在工业分析中,对混合气体常用分步吸收不同气体,以求得各种气体的体积分数。因为气体分析是在恒温恒压条件下进行的,所以常用体积分数 $V_B/V_{\text{总}}$ 代替摩尔分数 $n_B/n_{\text{总}} = y_B$,从而按式(1.4)计算该组分的分压。

1.1.3 实际气体状态方程

对于前面讲的理想气体,我们假设了在高温低压的条件下,气体分子本身无体积,分子间无作用力,实际气体不是这样,分子本身有体积,分子间存在相互作用力。19 世纪末,范德华 (Vander Waals) 考虑了实际气体与理想气体的差异,提出在理想气体状态方程中引入两个修正项来考虑实际气体的行为。

1. 体积修正项 b

先考虑体积项的校正,在理想气体的模型中,把分子看做是没有体积的点,在 $pV_m = RT$ —

式中, V_m 可理解为每个分子可以自由活动的空间的容器的体积。在低压下气体的密度小, 分子与分子间的距离大, 相对气体本身的体积可以忽略不计。而当压力较高时, 气体的密度增大, 分子间距缩短, 分子自身的体积就不能忽略了。每个分子可以自由活动的空间不是 V_m , 而应在 V_m 中减去一个反映气体分子自身所占体积的修正项 b , 理想气体的状态方程就应修正为

$$p(V_m - b) = RT$$

可以采用一个较粗略的方法来推论 b 的表达式, 我们设想在除分子 A 外, 其他分子都“冻结”在一定位置上, 只有 A 在运动并不断地与其他分子相碰撞。如图 1.1, 今以 B 的质心为圆心, 以分子的直径 d ($d = 2r$) 为半径画一个圆, 则 A 的质心就不能进入虚线之中, 这个球形禁区的体积为 $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \times \frac{4}{3}\pi r^3$, 即等于分子自身体积的 8 倍, 确切地说 A 分子不能进入的区域, 不是虚线所划定区域的全部, 而只是该区域面对着 A 分子运动方向的那一半 (即实际上对 A 分子来说, 它的活动禁区不是分子自身体积的 8 倍, 而是 4 倍), 这当然只是一个粗略的估计。 b 是一个大于零的量, 是气体的特性常数, 单位是 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 常见气体的 b 值列于表 1.1 中。理想气体的摩尔体积是 V_m , 而实际气体的自由活动空间就为 $(V_m - b)$ 了。

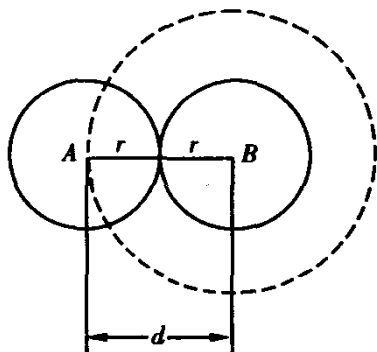


图 1.1 分子间的碰撞与有效半径

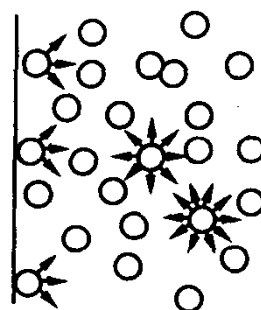


图 1.2 分子间吸引力对产生压力的影响

2. 压力修正项 a

再考虑压力的修正, 分子之间的引力是一个短程力, 即有一定的作用距离, 超出这个距离就可以认为分子间没有引力 (或引力可忽略不计)。如图 1.2, 当某分子 A 在容器的内部时, 它受到周围分子的作用是均匀的, 联合作用的合力互相抵消而等于零。但对靠近器壁分子, 情况就不同了, 它周围的分布不对称, 受到后面所有气体分子的吸引, 有一个合力 f , 其方向是指向容器的内部, 相当于对靠近器壁分子的一种向内的拉力, 因此有时也称内压力。正是 f 的作用, 使得飞向器壁分子在垂直于器壁方向的动量减少, 因而使器壁承受的压力比不计分子间吸引力作用时 (即理想气体时) 的压力相应地减少了。对于某一个分子来说, f 的大小与其身后的单位体积中的分子数 N 成正比 (即分子数愈多, 后拉力愈大)。气体分子对器壁的压力是全部分子对器壁碰撞所表现出来的宏观现象, 因此不能只考虑某一个分子而应考虑单位体积中全部分子的碰撞, 即与单位体积中的分子数 N^2 成正比, 所以 $p_{\text{内}} \propto N^2$ 。分子数 N 与分子密度 ρ 成正比, 密度又与摩尔体积 V_m 成反比, 即 $N^2 \propto \rho^2$, $\rho^2 \propto \frac{1}{V_m^2}$, 也就是 $p_{\text{内}} \propto \frac{1}{V_m^2}$, $p_{\text{内}} = \frac{a}{V_m^2}$, a 是比例常数。

先将修正后的体积 $(V_m - b)$ 代入理想气体状态方程 $pV_m = RT$, 则 $p = \frac{RT}{V_m - b}$, 考虑压力修正

项后,由于分子间存在作用力,减少了气体分子施于器壁的压力,所以应从上述压力 $p = \frac{RT}{V_m - b}$

中减去一个内压力 $p = \frac{a}{V_m^2}$,即

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

移项得:
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.9)$$

对于 n 摩尔气体:
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.10)$$

(1.9)和(1.10)式称为范德华方程, a 和 b 是两个常量,它们是气体物质的特性常数,一些气体的 a, b 数值和临界常数列在表1.1中。

表 1.1 某些物质的临界常数与范德华常数

物质	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CO ₂	NH ₃	Cl ₂	H ₂ O(g)
$a/10^{11} (\text{Pa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	0.248	1.368	1.499	1.388	3.657	4.255	6.58	5.52
$b/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	26.7	38.6	39.6	31.9	42.8	37.4	56.2	30.4
T_c/K	33.25	126.05	134.45	154.34	304.15	405.4	417.15	647.95
$P_c/10^5 \text{Pa}$	12.96	33.98	34.95	50.36	73.86	112.8	77.1	221.4
T_b/K	20.31	77.34	81.65	90.18	194.65	293.75	239.2	373.5
$Z_c = p_c V_c / RT_c$	0.305	0.292	0.294	0.305	0.275	0.243	0.275	0.230
T_b/T_c	0.613	0.613	0.608	0.586	0.640	0.592	0.575	0.577

实际气体的状态方程除范德华方程外,还有其他 500 多个,下面仅举二例。

贝塞罗 (Berthelot) 状态方程式:

$$pV_m = RT \left[1 + \frac{9}{128} \frac{PT_c}{P_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right] \quad (1.11)$$

式中 T_c 和 p_c 分别为临界温度和临界压力。

维里 (Virial) 状态方程式:

$$pV_m = RT(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (1.12)$$

式中, B' 和 C' 分别为第 2, 第 3, ... 维里系数。

例 1.2 用理想气体状态方程、范德华方程计算丁烷在 522.1K, 4.053kPa 的摩尔体积, 并与实验测定值 0.845dm³ 比较。

解 (1) 由理想气体状态方程

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 522.1}{4.053 \times 10^6} \text{m}^3/\text{mol} = 1.071 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol} = 1.071 \text{dm}^3/\text{mol}$$

$$\text{相对误差} = \frac{1.071 - 0.845}{0.845} \times 100\% = 26.75\%$$

(2)再由范德华方程查出丁烷: $a = 1.466 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 1.226 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

用牛顿迭代法解出: $V_m = 0.7956 \text{ m}^3/\text{mol}$

$$\text{相对误差} = \frac{0.7956 - 0.845}{0.845} \times 100\% = -5.85\%$$

1.1.4 气体的液化与临界状态

一般物质都存在由气态到液态这一变化的可能性,但各种物质完成这一转变的条件却不相同。如要求得普遍化的气体方程式,则必须对寓于特性中的共性进行探索。图 1.3(a)是由

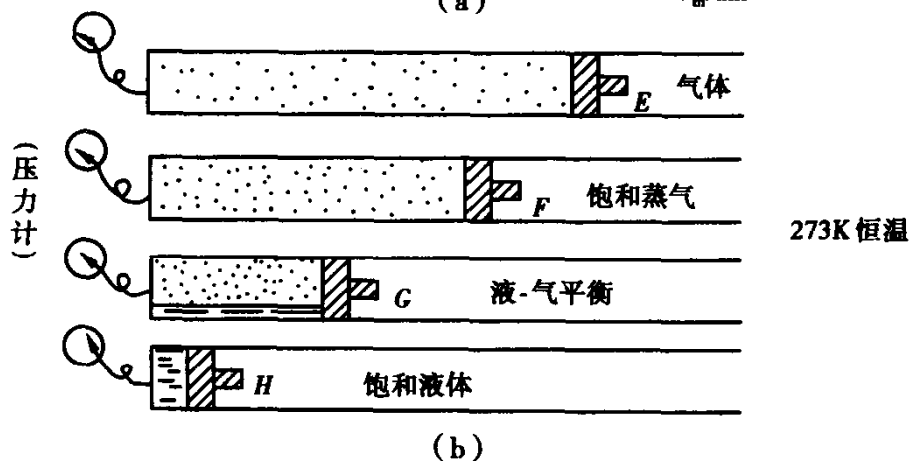
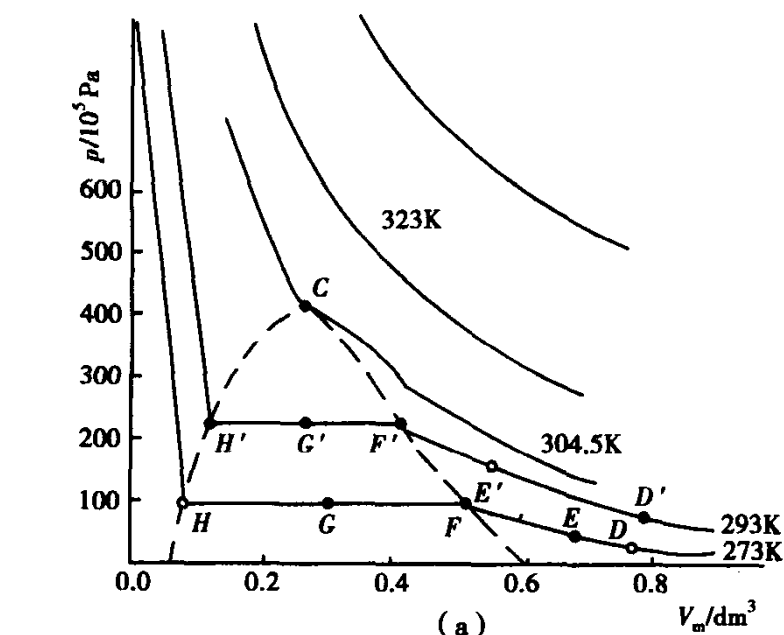


图 1.3 CO_2 的 $p-V_m$ 图恒温曲线

实验数据绘出的 CO_2 在不同温度下压缩的 $p-V_m$ 曲线。先以 273K 的等温线为例,在 D 点, 1 mol CO_2 , 压力为 $25 \times 10^5 \text{ Pa}$, V_m 约为 0.75 dm^3 。保持恒温由此点开始推动活塞,将气体压缩到 E 点状态, CO_2 仍为气态,继续压缩到 F 点时, CO_2 的压力已达到 273K 的饱和蒸气压数值,此时有微量的液体生成与饱和蒸气成平衡,由 F 点到 H 点,从图形上看到压力始终保持在 273K 饱和蒸气压的数值,即是液气两相呈平衡状态。从图 1.3(b) 的活塞示意图中可以看出 G 点状态表示两相共存。越靠近 H 点,液态越多。由 F 点到 H 点完成了气态变成液态的相转变过程。FH 线为 CO_2 在 273K 时的气-液平衡线。从 H 点若再加压,曲线将陡直向上,表示压力改变很大, V_m 却变化不大,体现出液体的不可压缩性。

再看 293K 等温线, F' 所对应的压力数值即是 293K 时 CO_2 的饱和蒸气压。再压缩,也将出现气-液相平衡的水平线段 $F'-H'$ 。由图 1.3(a) 的不同等温曲线中的水平线段可以看到,温度越高,气-液相平衡线段越短,最后缩为 1 点(即图中之 C 点)。将各条等温线上气体开始液化点(F, F' , ...)连成一条曲线($FF'C$ 线),表示不同温度时气体在此线上开始液化,此线称做饱和蒸气线。再将各等温线上完全液化的各点(H, H' , ...)连成一条线($HH'C$ 线)称为饱和液体线。两条饱和线会合于 C 点, C 点在等温线上气-液两相平衡线段缩成一点。温度高于此点时,将不再存在通过加大压力使气体液化的可能。这点所对应的温度是一个特性温度,称为临界温度。不同的气体具有不同的临界温度。 CO_2 的临界温度为 304.15K。此温度即是 CO_2 通

过加压能够液化的最高温度。用 T_c 表示临界温度。处于 C 点状态的物质称为处于临界状态, C 点的压力用 P_c 表示, 叫临界压力。此点的摩尔体积叫临界体积 V_c 。 T_c, P_c, V_c 三者称为临界参量(或临界常数)。以 C 点为山顶的山形曲线($FF'CH'H$)内, 表示气-液两相平衡。饱和液体线左方为液态, 饱和蒸气线右方为气态。

不同物质的 p - V_m 图曲线相似, 都有临界点, 只是临界参量数值各不相同。表 1.1 中列出某些气体的临界常数值。把许多物质的临界参数归纳成 $Z_c = p_c V_c / RT_c$ 的形式, 发现比例系数 Z_c 对各种气体都基本相同(见表 1.1)。这一性质给人们以启发, 是否能够通过临界状态找到各种气体的共性? 继续又看到一些类似的情况, 如各种物质的正常沸点 T_b 与 T_c 的比值 T_b/T_c 也很近似(见表 1.1)。各种气体的波义耳温度 T_B 与临界温度 T_c 的比值也都近似为 $T_B/T_c \approx 3$ 。这许多实验事实并不是偶然的巧合。临界状态是各种气体都具备的性质, 即在临界状态的物质, 饱和蒸气与饱和液体没有区别, 都有着共同的物理性质(比热、相对密度、粘度等)。如果将实际气体都以临界状态为基准进行对比, 得到各对比参变量:

$$p_r = p/p_c; \quad T_r = T/T_c; \quad V_r = V/V_c \quad (1.13)$$

它们将表示各自与其临界状态的比例倍数, 分别称为对比压力, 对比温度与对比体积。经过许多实验的总结对比, 得到对应状态原理, 用数学函数关系可表示为:

$$f(p_r, V_r, T_r) = 0 \quad \text{或} \quad V_r = f'(p_r, T_r) \quad (1.14)$$

即是说: 尽管各种物质的 p, T, V 不同, 但只要各种气体的 p_r, T_r 值相等时(各个气体间这种相应的状态称处于对应状态), 就具有相似的性质。

将对应状态代入范德华方程式, 可得对比状态方程式:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (1.15)$$

1.1.5 普遍化压缩因子图

经常可以方便测量的物理量是 p 与 T 。所得的偏差主要反映在体积上, 它反映了真实气体与理想气体的可压缩性不同, 因为实际气体有分子间的引力与斥力。处于相同的对应状态, 既然会有相同或相似的物理性质, 自然也会有相近的可压缩性。

气体处于 p, T 时, 若用理想气体状态方程式计算, 1mol 气体的体积 $V_{m,理} = RT/p$ 。而实际气体 1mol 在压力为 p 温度为 T 时的体积经过实测为 $V_{m,实}$ 。两者的差异即反映出实际气体对于理想气体的偏离程度。令压缩因子

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad (1.16)$$

对 1mol 气体

$$Z = pV_{m,实}/RT$$

或

$$pV = ZnRT \quad (1.17)$$

式中 Z 为压缩因子, (1.17) 式是对实际气体普遍适用的状态方程式。将 $T = T_r T_c, V = V_r V_c, P = P_r P_c$ 代入(1.17)式得

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_c}{RT_c} \cdot \frac{p_r \cdot V_r}{T_r}, \quad \text{令 } Z_c = \frac{p_c \cdot V_c}{RT_c}$$

则

$$Z = Z_c \frac{p_r \cdot V_r}{T_r} = Z(p_r, T_r, V_r), \text{ 又因 } V_r = f'(p_r, T_r)$$

得

$$Z = Z(p_r, T_r) \quad (1.18)$$

按对应状态原理得到的 $Z = Z(p_r, T_r)$, 即 Z 是 p_r 与 T_r 的函数。总结归纳不同气体的实验数据, 得到普遍化的压缩因子图。以 Z 为纵坐标, 对比压力 (p_r) 为横坐标作图, 如图 1.4 所示。图中曲线为等 T_r 曲线。通过气体的 p_r 与 T_r , 可查出压缩因子 Z 。 p, T 是容易测定的物理量, 而用压缩因子 Z 方法求 V 又是最方便的, 因此各种工程计算常常采用普遍化压缩因子图。

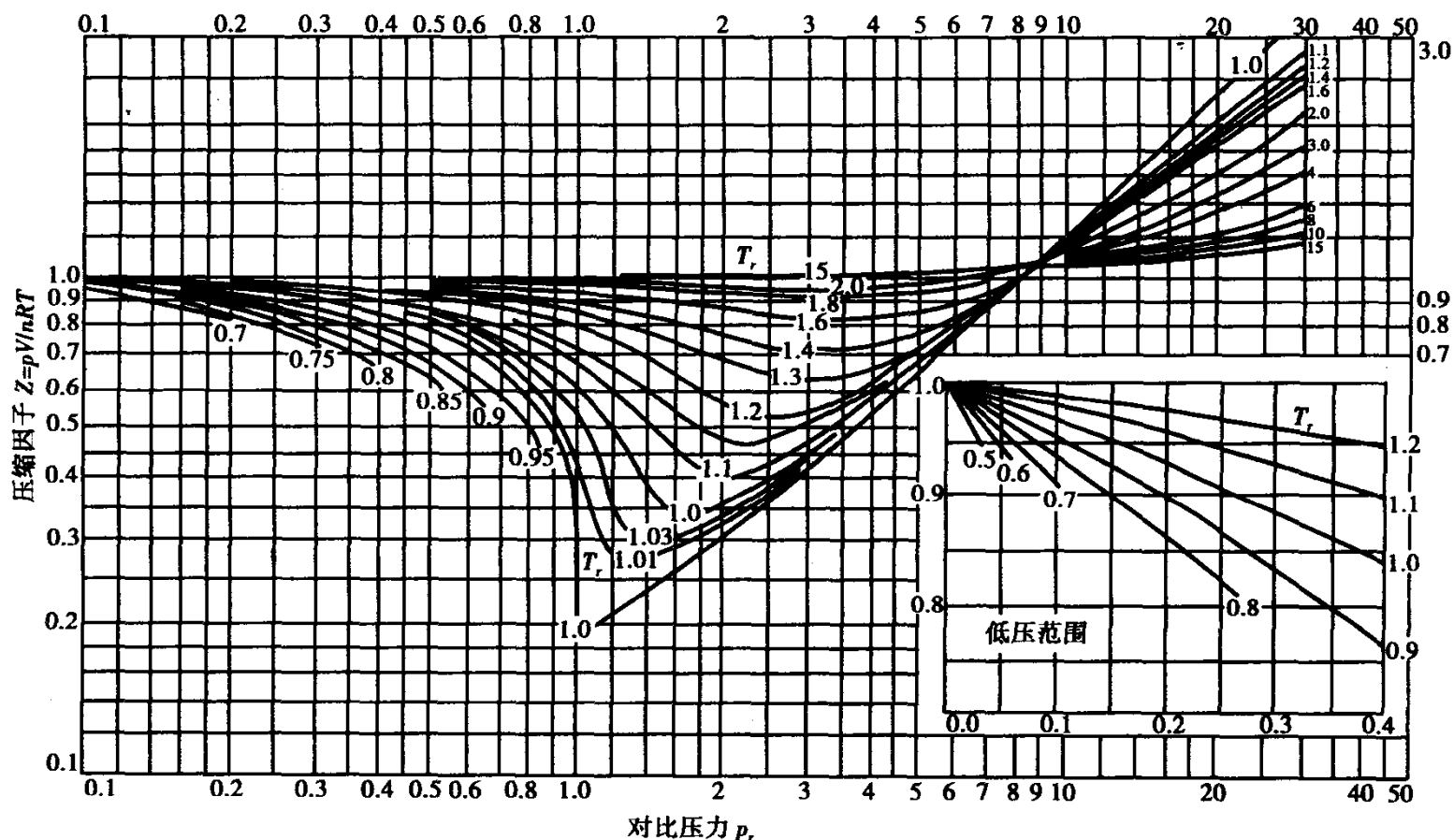


图 1.4 压缩因子图

为了得到满意的结果, 在计算 H_2, He, Ne 等小分子气体的 p_r, T_r, V_r 时, 须加以校正。例如, 氢气的温度为 T , 压力为 p , 其对比温度 $T_r = \frac{T}{(T_c + 8K)}$; $p_r = \frac{p}{(p_c + 8.1 \times 10^5 \text{ Pa})}$ 。

例 1.3 将 313K 6MPa 的 $CO_2(g)$ 用下列两种方法求出其 V_m , 并与实验结果 $V_m = 0.304 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 比较。(1) 当作理想气体处理; (2) 用普遍化压缩因子图计算。

解 (1) 根据理想气体状态方程式

$$\begin{aligned} V_m &= RT/p = \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K} / 6 \text{ MPa} = \\ &= 4.34 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &= 0.434 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 由表 1.1 中查得 CO_2 的 $p_c = 73.86 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T_c = 304.15 \text{ K}$

所以

$$\begin{aligned} p_r &= 6 \text{ MPa} / 7.386 \text{ MPa} = 0.812 \\ T_r &= 313 \text{ K} / 304.15 \text{ K} = 1.029 \end{aligned}$$

由图 1.4 查得, $T_r = 1.029$ (估计) 线交 $p_r = 0.812$ 处

$$Z = 0.66$$

代入(1.17)式

$$\begin{aligned} V_m &= ZRT/p = 0.66 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K} / 6 \text{ MPa} = \\ &2.86 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &0.286 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

与实验值比较的误差分别为

$$(1) (0.434 - 0.304) / 0.304 = 0.423 \text{ 即 } 42.3\%$$

$$(2) (0.286 - 0.304) / 0.304 = -0.059 \text{ 即 } -5.9\%$$

结果看出, $\text{CO}_2(\text{g})$ 在 6 MPa 条件下的实际体积与理想体积已有很大偏差。

为了对比, 再来计算一下 H_2 在 313 K, 6 MPa 条件下的情况:

查表 1.1 得 $\text{H}_2(\text{g})$ 的 $p_c = 12.96 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_c = 33.25 \text{ K}$

所以

$$p_r = 60 \times 10^5 \text{ Pa} / (12.96 + 8.1) \times 10^5 \text{ Pa} = 2.85$$

$$T_r = 313 \text{ K} / (33.25 + 8) \text{ K} = 7.59$$

(请注意: 在计算氢的 p_r 与 T_r 时, p_c 与 T_c 两项必须加一个相应的校正量。)

由图 1.4 可查得此状态下 $\text{H}_2(\text{g})$ 的 $Z \approx 1$ 。因此, 对 $\text{H}_2(\text{g})$ 来讲, 即使压力为 6 MPa, 也仍然可以当成理想气体。同时可以看出: 不同性质的气体偏离理想气体的程度各不相同。

例 1.4 摩尔比为 3:1 的 H_2, N_2 混合气体。求在 $3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$, 750 K 时, 混合气体的摩尔体积。

解 利用压缩因子的方法对高压混合气体做计算时, 必须解决求混合气体的临界参数问题。通常可用求平均值的办法求其假临界常数, 即

$$p_{c,\text{mix}} = \sum y_B p_{c,B} \quad (1.19)$$

$$T_{c,\text{mix}} = \sum y_B T_{c,B} \quad (1.20)$$

式中下标 mix 指混合气体。以此题为例求 H_2, N_2 混合气体的假临界常数。因为

$$p_c(\text{H}_2) = 12.96 \times 10^5 \text{ Pa}; \quad T_c(\text{H}_2) = 33.25 \text{ K}$$

$$p_c(\text{N}_2) = 33.98 \times 10^5 \text{ Pa}; \quad T_c(\text{N}_2) = 126.05 \text{ K}$$

用(1.19)式及(1.20)式

$$\begin{aligned} p_{c,\text{mix}} &= [0.75(12.96 + 8.1) \times 10^5 \text{ Pa} + 0.25 \times 33.98 \times 10^5 \text{ Pa}] = \\ &24.3 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{及} \quad T_{c,\text{mix}} &= 0.75(33.25 + 8) \text{ K} + 0.25 \times 126.05 \text{ K} = \\ &62.45 \text{ K} \end{aligned}$$

混合气体的对比参量

$$p_{r,\text{mix}} = 3.0 \times 10^7 \text{ Pa} / 2.43 \times 10^5 \text{ Pa} = 12.5$$

$$T_{r,\text{mix}} = 750 \text{ K} / 62.45 \text{ K} = 12.0$$

由图 1.4 查得混合气之 $Z = 1.1$ 。

所以

$$\begin{aligned}
 V_m &= ZRT/p = \\
 &1.1 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 750 \text{ K} / 3.0 \times 10^7 \text{ Pa} = \\
 &2.26 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \\
 &0.226 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

用普遍化压缩因子图的方法求气体的 p, T 比较麻烦, 须另在 $Z-p_r$ 图上作辅助线, 这里就不作要求了。

1.2 液体和溶液

1.2.1 液体的一般特性

当气态物质冷却到一定温度时, 可凝聚为液体。液体有固定的体积, 但因为有流动性故没有固定的形状。气体和液体统称为流体。液体分子远比气体分子更紧密地聚集在一起, 因此液体分子之间的自由空间很小, 压力和温度对液体体积的影响远不如对气体的影响那么大。

1. 液体的蒸气压

如果把一杯液体如水放在一只密闭容器中, 液面上那些能量较大的分子就会克服液体分子间的引力从表面逸出, 成为蒸气分子, 这个过程叫蒸发, 蒸发是吸热过程。与此同时, 蒸发出来的蒸气分子在液面上的空间不断运动时, 某些蒸气分子可能撞击液面又进入液体中, 这个过程叫凝聚, 凝聚是放热过程。当温度一定时, 蒸发速率是恒定的, 随着蒸发的进行, 蒸气浓度逐渐增大, 因而凝聚速率也逐渐增大。最后当凝聚速率增大到与蒸发速率相等时, 即单位时间内液体变为蒸气的分子数等于蒸气凝聚为液体的分子数, 液体和它的蒸气就处于平衡状态。



这时, 该液体与其蒸气的系统包括有液体和气体两部分, 各有着一些不同的物理性质。系统中任何具有相同的物理性质和化学性质的部分叫做相, 相与相之间有明确的界面隔开。上例的液体是一个相, 叫做液相; 蒸气又是一个相, 叫做气相。上述这种存在于两相之间的平衡叫做相平衡。

在一定温度下, 达到相平衡时, 蒸气所具有的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压, 或简称蒸气压, 表 1.2 列出一些常见液体的蒸气压。

表 1.2 一些液体的蒸气压 (20℃)

液体	水	乙醇	苯	乙醚	汞	液氨
蒸气压/Pa	2 338.6	5 852.6	9 959.2	57 552.6	0.16	860 046.6

可见不同的液体蒸气压相差很大, 这说明蒸气压的大小与液体的本性有关。在一定温度时每一种液体的蒸气压是恒定的。蒸气压与温度有关, 与液体的量无关。

通常将常温下蒸气压较小的物质称为难挥发物质, 如蔗糖、食盐、甘油、硫酸等; 蒸气压较大的物质称为易挥发物质, 如乙醇、乙醚、苯等。