

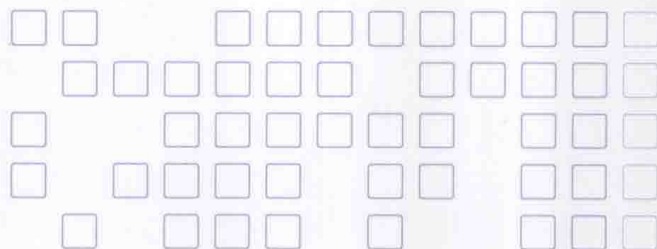


普通高等教育“十三五”规划教材

大学化学

柯 强 朱元强 段文猛 主编

 科学出版社



普通高等教育“十三五”规划教材

大学化学

柯 强 朱元强 段文猛 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十三五”规划教材。内容涉及物理化学、无机化学、有机化学等领域,基本涵盖化学学科的基础知识和要点。全书共9章,简明地阐述了气体与稀溶液、化学反应的基本原理、物质结构基础知识、电解质溶液和解离平衡、配位化合物、电化学基础、无机化合物、有机化合物和化学与社会的知识,使学生理解化学学科的基本框架。在此基础上,本书还充分考虑到非化工类专业学生的学习基础、学习目的以及课程教学学时的要求,在教学难度的把握上以知识点的普及为主,使教材易学易懂。

本书可作为高等学校理工科非化工类专业的本科教材,也适合与化学基础知识相关的理工科非化工类专业的教师和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/柯强,朱元强,段文猛主编. —北京:科学出版社,2016.6

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-048467-3

I. ①大… II. ①柯… ②朱… ③段… III. ①化学-高等学校-教材
IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第119640号

责任编辑:郭慧玲/责任校对:张小霞
责任印制:赵博/封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
<http://www.sciencep.com>

大厂书文印刷有限公司 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销

2016年6月第一版 开本:787×1092 1/16
2016年6月第一次印刷 印张:23 3/4 插页:1
字数:605 000

定价:59.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

化学是与人类社会发展关系最密切的学科之一，化学正深入地渗透到能源、环境、粮食、人口、资源等领域。为了培养基础扎实、知识面宽、能力强、素质高的科学研究及工程技术人才，使其具有正确的科学观、社会观和科学的思维方法、创新能力，在高等理工院校非化工类专业开设大学化学课程的重要性是显而易见的。

本书内容符合普通化学课程教学指导小组 1999 年通过的《非化工类专业普通化学教学内容基本框架》的要求，可适应理工类各专业本科大学化学教学的需要。教师可根据不同专业教学计划，挑选、优化内容进行教学，其余部分可作为大学生自学内容以拓宽知识面。

本书力图通过气体与稀溶液、化学反应的基本原理、电解质溶液和解离平衡、配位化合物、物质结构基础知识、电化学基础、无机化合物、有机化合物和化学与社会的简明阐述，使学生了解化学基本原理，理解化学学科的基本框架，能运用化学的理论、观点和方法解决在科研、工作和生活中的相关问题，从化学的角度正确认识、理解并解决工程技术中的有关化学方面的问题。

本书主编为柯强、朱元强、段文猛。参加本书编写的人员有：柯强(第 1、3、6 章及附录)、朱元强(第 2、7、9 章)、段文猛(第 8 章)、张世红(第 5 章)、余宗学(第 4 章)。全书由柯强统稿。

本书是西南石油大学“石油主干专业国际班‘大学化学’课程改革与实践研究”的研究成果之一，是西南石油大学“大学化学”课程组全体教师多年教学实践与教学成果的结晶，同时也吸取了许多兄弟院校相关教材的体系和内容；在编写过程中得到了西南石油大学教务处、化学化工学院领导、教研室长期从事大学化学课程教学的老教授关心、支持和帮助；教材主审、西南石油大学梁发书教授对本书提出了中肯的意见与建议；本书的出版还得到了西南石油大学教材建设基金的资助和科学出版社的大力支持，在此一并表示衷心的感谢！

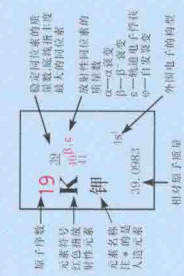
由于编者水平有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者
2016 年 3 月

元素周期表

族 周期	s 区		d 区										ds 区					p 区																																																																																		
	IA	IIA	III B	IV B	VB	VB	VI B	VII B	VIII	IX	X	XI	II B	III B	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IX	X	XI																																																																														
1	1 H 氢 1.00794(7)	2 He 氦 4.002602(2)																																																																																																		
2	3 Li 锂 6.941(2)	4 Be 铍 9.012182(3)																																																																																																		
3	11 Na 钠 22.98976928(2)	12 Mg 镁 24.3050(6)																																																																																																		
4	19 K 钾 39.0983(1)	20 Ca 钙 40.078(4)	21 Sc 钪 44.955912(6)	22 Ti 钛 47.867(1)	23 V 钒 50.9415(1)	24 Cr 铬 51.9961(6)	25 Mn 锰 54.938045(4)	26 Fe 铁 55.845(2)	27 Co 钴 58.933195(5)	28 Ni 镍 58.6934(2)	29 Cu 铜 63.546(3)	30 Zn 锌 65.38(2)	31 Ga 镓 69.723(1)	32 Ge 锗 72.64(1)	33 As 砷 74.92160(2)	34 Se 硒 78.96(3)	35 Br 溴 79.904(1)	36 Kr 氪 83.798(4)	37 Rb 铷 85.4678(3)	38 Sr 锶 87.62(1)	39 Y 钇 88.90585(2)	40 Zr 锆 91.224(2)	41 Nb 铌 92.90638(2)	42 Mo 钼 95.906(2)	43 Tc 锝 97.9072	44 Ru 钌 101.07(2)	45 Rh 铑 102.90550(2)	46 Pd 钯 106.42(1)	47 Ag 银 107.8682(2)	48 Cd 镉 112.411(8)	49 In 铟 114.818(3)	50 Sn 锡 118.710(2)	51 Sb 锑 121.760(1)	52 Te 碲 127.60(2)	53 I 碘 126.90447(3)	54 Xe 氙 131.294(6)	55 Cs 铯 132.9054519(2)	56 Ba 钡 137.327(7)	57 La 镧 138.90547(7)	58 Ce 铈 140.116(1)	59 Pr 镨 140.90768(2)	60 Nd 钕 144.242(3)	61 Pm 钷 144.9127	62 Sm 钐 150.36(2)	63 Eu 铕 151.964(1)	64 Gd 钆 157.25(3)	65 Tb 铽 158.92535(2)	66 Dy 镝 162.500(1)	67 Ho 铥 164.93032(2)	68 Er 铒 167.259(3)	69 Tm 铥 168.93421(2)	70 Yb 镱 173.054(6)	71 Lu 镥 174.967(1)	72 Hf 铪 178.49(2)	73 Ta 钽 180.94788(2)	74 W 钨 183.84(1)	75 Re 铼 186.207(1)	76 Os 锇 190.23(3)	77 Ir 铱 192.222(1)	78 Pt 铂 195.078(2)	79 Au 金 196.966569(4)	80 Hg 汞 200.59(2)	81 Tl 铊 204.3883(2)	82 Pb 铅 207.2(1)	83 Bi 铋 208.98040(1)	84 Po 钋 208.9824	85 At 砹 209.9871	86 Rn 氡 222.0176	87 Fr 钫 223.0197	88 Ra 镭 226.02541	89 Ac 锕 227.0277	90 Th 钍 232.03806(2)	91 Pa 钷 231.03888(2)	92 U 铀 238.02891(3)	93 Np 镎 237.0482	94 Pu 钷 244.04042	95 Am 镅 243.0614	96 Cm 镆 247.0704	97 Bk 锫 247.0703	98 Cf 锿 251.0766	99 Es 镱 252.0830	100 Fm 镆 257.0951	101 Md 镎 258.10854	102 No 锘 259.1010	103 Lr 铹 260.1043	104 Rf 𬵻 261.1088	105 Db 𬵼 262.1141	106 Sg 𬵽 266.1219	107 Bh 𬵾 264.12	108 Hs 𬵿 277	109 Mt 𬶀 268.1388	110 Ds 𬶁 271	111 Rg 𬶂 272.1533	112 Cn 𬶃 285	113 Nh 𬶄 284	114 Fl 𬶅 289	115 Mc 𬶆 288	116 Lv 𬶇 293	117 Ts 𬶈 294	118 Uuo 𬶉 294

注: 相对原子质量来自2005年国际相对原子质量
表以¹²C=12为基础, 原子质量单位数值的准
确度加在它的最后两位内。
2. 圆圈的相对原子质量范围在0.009-0.096。
3. 稳定元素列有天然丰度的同位素; 天然放射性元
素选列较重的同位素; 人造元素只列半衰期最
长的同位素。



族	周期	元素	相对原子质量
f 区	7	镧系	57-71
	7	锕系	89-103

目 录

前言

第 1 章 气体与稀溶液	1
1.1 气体	2
1.1.1 理想气体状态方程	2
1.1.2 实际气体状态方程	8
1.2 稀溶液	14
1.2.1 溶液的浓度	14
1.2.2 稀溶液的通性	17
习题	23
第 2 章 化学反应的基本原理	28
2.1 化学反应中的能量关系	28
2.1.1 基本概念	28
2.1.2 热力学第一定律	34
2.1.3 焓与热容	37
2.1.4 化学反应的热效应	40
2.2 化学反应的方向	47
2.2.1 自发过程	48
2.2.2 热力学第二定律	48
2.2.3 熵	49
2.2.4 化学反应的熵变	51
2.2.5 吉布斯函数	52
2.3 化学反应的限度	60
2.3.1 平衡常数	60
2.3.2 化学平衡的有关计算	64
2.3.3 化学平衡的移动	66
2.4 化学反应的速率	71
2.4.1 化学反应速率的定义	71
2.4.2 反应速率理论与活化能	74
2.4.3 影响化学反应速率的因素	76
习题	83
第 3 章 物质结构基础知识	88
3.1 原子结构与元素周期律	88
3.1.1 原子结构的近代概念	88

3.1.2	多电子原子中的电子排布	97
3.1.3	原子结构和元素周期表	104
3.2	化学键与分子结构	111
3.2.1	离子键	111
3.2.2	共价键	114
3.2.3	金属键	122
3.2.4	分子间力与氢键	125
3.3	晶体结构	129
3.3.1	晶体的宏观特征	129
3.3.2	晶体的微观结构	130
3.3.3	晶体的基本类型	131
	习题	135
第4章	电解质溶液和解离平衡	141
4.1	电解质溶液理论简介	141
4.1.1	阿伦尼乌斯电离理论	141
4.1.2	德拜-休克尔解离理论	142
4.2	弱电解质的解离平衡	143
4.2.1	酸碱质子理论	144
4.2.2	弱电解质解离平衡	144
4.2.3	缓冲溶液和 pH 的控制	149
4.3	难溶电解质的多相离子平衡	153
4.3.1	多相离子平衡和溶度积	153
4.3.2	溶度积规则及其应用	155
	习题	160
第5章	配位化合物	163
5.1	概述	163
5.1.1	配合物的定义和组成	163
5.1.2	配合物的分类	165
5.1.3	配合物的命名	166
5.2	配位化合物的化学键理论	167
5.2.1	价键理论	167
5.2.2	晶体场理论	170
5.2.3	配合物的异构现象	175
5.3	配位化合物的解离平衡	177
5.3.1	配位平衡常数	177
5.3.2	配位平衡的移动	179
5.4	配位化合物的应用	180
5.4.1	在物质分析中的应用	180
5.4.2	在工业中的应用	181

5.4.3 在生命科学中的应用	182
习题	182
第6章 电化学基础	185
6.1 氧化还原反应	185
6.1.1 氧化数	185
6.1.2 氧化还原反应的概念	186
6.1.3 氧化还原反应方程的配平	186
6.2 原电池和电极电势	188
6.2.1 原电池	188
6.2.2 原电池热力学	190
6.2.3 电极电势	192
6.2.4 电极电势的应用	199
6.2.5 元素电势图	208
6.2.6 化学电源	210
6.3 电解	215
6.3.1 电解池	215
6.3.2 分解电压	216
6.3.3 电解的应用	220
6.4 金属的腐蚀与防护	222
6.4.1 金属的腐蚀	223
6.4.2 金属腐蚀的防护	225
习题	228
第7章 无机化合物	232
7.1 元素化学	232
7.1.1 主族元素	232
7.1.2 过渡金属元素	237
7.2 典型无机化合物	242
7.2.1 碳化物与碳酸盐	242
7.2.2 硅化物与硅酸盐	244
7.2.3 氮化物与硝酸盐	246
7.2.4 氧化物及其水合物	248
7.2.5 卤化物及其水解	250
7.3 金属材料概述	253
7.3.1 常见合金的类型	253
7.3.2 典型金属材料概述	255
7.4 无机非金属材料	257
7.4.1 水泥	257
7.4.2 新型无机非金属材料	260
习题	262

第 8 章 有机化合物	265
8.1 有机化合物概述	265
8.1.1 有机化合物与有机化学	265
8.1.2 有机化合物的特征	265
8.1.3 有机化合物的来源	266
8.1.4 有机化合物的分类	266
8.2 有机化合物的结构	268
8.2.1 分子结构	268
8.2.2 构造式	269
8.2.3 有机物结构的确定	270
8.2.4 同分异构现象	270
8.3 有机化合物的命名	273
8.3.1 开链烃的命名	273
8.3.2 碳环烃的命名	275
8.3.3 简单烃基的命名	277
8.3.4 烃的衍生物的命名	278
8.4 有机化学反应	282
8.4.1 共价键的断裂方式	282
8.4.2 有机反应的分类	282
8.4.3 烷烃的化学反应	283
8.4.4 烯烃的化学反应	285
8.4.5 芳烃的化学反应	287
8.4.6 卤代烷的化学反应	290
8.4.7 醇的化学反应	293
8.4.8 醛酮的化学反应	295
8.4.9 羧酸的化学反应	297
8.5 有机高分子化合物	299
8.5.1 高分子化合物简介	299
8.5.2 高分子化合物合成	301
8.5.3 重要的高分子材料	303
习题	308
第 9 章 化学与社会	311
9.1 化学与能源	311
9.1.1 能源的概念	311
9.1.2 能量的形态	312
9.1.3 常规能源及开发技术	313
9.1.4 新能源与新能源技术	314
9.1.5 天然气水合物	316
9.2 化学与环境	318

9.2.1 环境与环境保护	318
9.2.2 大气的污染与防治	319
9.2.3 水体的污染与防治	325
9.3 化学与生命	329
9.3.1 生命元素	330
9.3.2 生物大分子	332
9.3.3 DNA 重组与基因工程	337
习题	338
参考文献	340
附录	341
附录 1 常见基本物理常数	341
附录 2 常见物质的标准热力学数据(298.15K)	341
附录 3 常见弱酸弱碱的标准解离常数(298.15K)	347
附录 4 常见难溶电解质的溶度积(298.15K)	349
附录 5 常见配离子的稳定常数(298.15K)	350
附录 6 标准电极电势(298.15K)	359
附录 7 常见有机物的标准摩尔燃烧焓(298.15K)	366

第 1 章 气体与稀溶液

世界是物质的。物质形态万千，大至日月星辰，小到原子、电子等粒子，它们都是不取决于人们的意识而存在的客观实体。物质处于永恒的运动和变化之中。物质的种类繁多，它们使世界多彩多姿，充满活力。物质的运动形式多样，它们既服从共同的普遍规律，又各具特征。作为自然科学之一的化学，就是研究物质化学运动和变化规律的科学，即研究那些具有一定质量、占有一定空间的实物的组成、结构、性质和变化规律，以及伴随这些变化过程的能量关系的科学。

各种物质总是以一定的聚集状态而存在着。通常认为物质有 4 种不同的物理聚集状态，即气态、液态、固态和等离子态。物质处于什么状态与外界条件密切相关。在通常的压力和温度条件下，物质主要呈现气态、液态或固态。

物质处于不同状态时，在界面、密度、分子间距离、分子间吸引力、分子运动情况、能量等方面的差别，使其各具特征。就目前而言，人们对物质状态性质的认识，气体较为充分，固体次之，液体最差，等离子体正处于探索研究之中。

对任何物质来说，当改变外界条件(如温度、压力等)时，其存在状态也会发生变化。尽管这种变化是物理变化，但它常与化学变化相伴随，进而对物质的化学行为产生影响。因此，学习和了解物质各种存在状态的内在规律，不仅可以说明许多物理现象，还可以解决众多的化学问题。

随着温度的升高，物质的聚集状态由固态变为液态，再变为气态。若再进一步升高温度，部分粒子将发生电离，当电离部分超过一定限度(大于 0.1%)，此种状态物质的行为主要取决于离子和电子间的库仑力。带电离子的运动受电子磁场的影响，使其成为电导率很高的流体，这种流体与固态、液态、气态的性质完全不同，因此称为物质的第四态。这种状态的物质中负电荷总数等于正电荷总数，宏观上呈电中性，所以又称为等离子体。在地球上，自然界的等离子体比较少见，这是因为地球表面温度太低，不具备等离子体产生的条件。不过在特殊条件下，地球上也能产生等离子体。例如，夏天的闪电就是空气被电离而产生的瞬时等离子体在发光。又如，人工放电、加热、辐射，也可以引起分子或原子电离而形成等离子体。在日常生活中也常遇到等离子体，如日光灯中的放电、霓虹灯中的放电等。此外，受控核聚变产生的高温等离子体、某些化学反应燃烧中产生的燃气等离子体、紫外线和 X 射线、辐射电离以及气体激光等产生的等离子体都属于人工产生的等离子体。与地球上的情况完全相反，在宇宙中约有 99.9% 以上的物质处于等离子态。在恒星内部，电离由高温产生；在稀薄的星云和星际气体内，电离由恒星的紫外辐射引起。地球大气层上层受太阳辐射的作用而形成的电离层也是由等离子体组成，远距离的无线电通信就依靠这个电离层。由此可见等离子体是宇宙中物质存在的普通形式。

应当指出，电离气体其实并非等离子体的全部。例如，电解质溶液包含能自由运动的正、负离子，能导电，所以是等离子体；金属具有固定在晶格中的正离子和自由电子，应该说是

典型的固体等离子体。只不过气体等离子体研究得最多，应用也最广泛。

高温可导致等离子体，同时，人们发现在高压下，物质的结构也会发生很大的、根本性的变化。根据理论计算，当压力达到常压的 10^8 倍时，原子的电子壳层将显著变形，外层电子将变成各核共有而自由运动。压力更大时，电子为原子核所俘获，使质子转变成中子，最终中子的数量超过电子，此时，物质将成为一种基本上是由中子气和自由电子气组成的超高密度的物质，其密度之大是我们难以想象的。在地球上我们接触不到这样的物质，宇宙中存在，如白矮星（一种晚期恒星，其内部压力可达常压的 10^{19} 倍）就可能是一个中子星，其密度可达 $10^{19} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。由于超高密度物质的存在，它们必将有许多特殊的性能，因此有人把这种超高密度体称为物质的第五态，由于人们对这种状态的研究还很不充分，现有的理论无法解释，是否将其称为第五态还存在争议。

1995年，科学家创造了玻色-爱因斯坦凝聚物(Bose-Einstein condensate, BEC)，玻色-爱因斯坦凝聚物是物质的一种奇特的状态，是指在原子气体中，在足够低的温度下，所有原子有可能处在相同的最低能态上，所有原子的行为像一个粒子一样。后来物理界将这种现象称为玻色-爱因斯坦凝聚。当然，这里的“凝聚”与日常生活中的凝聚不同，它表示原来不同状态的原子突然“凝聚”到同一状态。2001年的诺贝尔物理学奖授予威曼(Wieman)、康奈尔(Cornell)和克特勒(Ketterle)，以表彰他们在BEC实验方面的开创性工作。人们后来把玻色-爱因斯坦凝聚态称为物质的第五态。2003年，科学家又创造了第六种物质状态，即费米冷藏体。

本章首先介绍理想气体相关理论，包括理想气体状态方程、理想气体模型及气体的分压定律、分体积定律和气体扩散定律，进而介绍实际气体的范德华方程、普适压缩因子图和维里方程；然后简介溶液及其浓度的表示方法以及稀溶液依数性定律。

1.1 气 体

气体的基本特征是其具有无限的可膨胀性、无限的掺混性和外界条件(温度、压力)对其体积影响的敏感性。将一定量的气体引入任何容器中时，气体分子无规则的运动将使其向各个方向扩散，并均匀地充满整个容器。因此，气体既没有固定的体积，也没有确定的形状，气体的体积实为容器的容积。在常温常压下，气体分子相距甚远，分子间作用力就小，不同气体可无限均匀地混合，也极易压缩或膨胀。在一定温度下，气体分子具有一定能量，在无规则的运动中，气体分子彼此之间及气体分子与器壁之间产生碰撞，而使气体表现出一定的压力。气体的这些性质在高温、低压的情况下表现得比较充分。此时，用来描述气体状态的压力 p 、体积 V 、热力学温度 T 之间有着简单的定量关系，这个关系称为理想气体状态方程。

1.1.1 理想气体状态方程

一般情况下，气体的计量很少用质量，一般是用一定温度 T 及压力 p 时气体的体积 V 计量，也可以用一定温度 T 及体积 V 时气体的压力 p 计量。对于一定量的气体，其温度 T 、体积 V 及压力 p 并不是独立的，它们之间存在一定的关系。

1. 气体状态方程

1660年,英国物理学家波义耳(Boyle)通过实验发现:对于一定量的气体,在温度一定时,其体积与压力成反比,即

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \quad (1.1)$$

或
$$pV = \text{常数} \quad (1.2)$$

后人称此为波义耳定律。

法国科学家查理(Charles)和盖吕萨克(Gay Lussac)总结其实验时发现:一定量的气体,当压力不变时,其体积与热力学温度成正比。

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.3)$$

这就是查理定律或称盖吕萨克定律。

在相同温度和压力下,相同体积的任何气体都含有相同数目的分子数。这是1811年由意大利科学家阿伏伽德罗最早提出的,因此称为阿伏伽德罗定律。当 T 、 p 一定时, V 与 n 成正比,即

$$V \propto n \quad (1.4)$$

19世纪中叶,法国科学家克拉贝龙(Clapcyron)综合波义耳定律和查理-盖吕萨克定律,把描述气体状态的3个参数(p 、 V 、 T)归于一个方程,表述为:一定量的气体,体积和压力的乘积与热力学温度成正比。

当气体的量发生变化时,在一定的温度 T 及压力 p 时,气体的量越多,体积越大,即

$$\frac{pV}{T} = nR \text{ 或 } pV = nRT \text{ 或 } pV_m = RT \quad (1.5)$$

式中: n 为气体物质的量; R 为比例常数,称摩尔气体常量。式(1.5)称为理想气体状态方程。

【例 1.1】 某氮气钢瓶容积为 40.0dm^3 , 25°C 时,压力为 250kPa , 计算钢瓶中氮气的质量。

解 由式(1.5)得

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} = \frac{250 \times 10^3 \text{Pa} \times 40.0 \times 10^{-3} \text{m}^3}{8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{K}} \\ &= 4.0 \text{mol} \end{aligned}$$

N_2 的摩尔质量为 $28.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 钢瓶中 N_2 的质量为 $4.0\text{mol} \times 28.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 112\text{g}$ 。

2. 理想气体模型

实际气体只有在相对高的温度和低的压力下才服从波义耳定律和查理定律且有较大的偏离,显然,在此情况下,实际气体也是偏离理想气体状态方程的,只有具备以下特点的气体才完全遵守理想气体状态方程,这样的气体就是理想气体。

符合以下特点的气体为理想气体模型：

(1) 气体分子只有位置而不占体积，只是一个“质点”。

(2) 气体分子间没有相互作用力。

(3) 气体分子在不停地运动，气体分子间及气体分子与器壁的碰撞不造成气体分子动能的损失，即做“弹性碰撞”。

理想气体是一种人为的模型，实际并不存在。建立这种模型是为了在研究中使问题简化，而实际问题可以通过修正这一模型而得以解决。在高温、低压下，实际气体很接近理想气体，因为在高温、低压下，气体分子间距离大，气体分子体积与气体体积相比可以忽略，此时气体分子间的作用力相当小，也可以忽略。

3. 摩尔气体常量 R 的测定

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ ，得 $M = \frac{\rho}{p} RT$ ，其中 M 为气体的摩尔质量， ρ 为气体密度。由此看出，在一定的温度下，理想气体的 ρ/p 值应该是一常数，但实际气体的情况并非如此， ρ/p 的值随 p 值的变化而不同。以 CH_3F 气体为例，从图 1.1 中可以看出， ρ/p 值随 p 值下降而下降。将直线外推至 $p=0$ 时，可以求得一个 ρ/p 值，而当 $p \rightarrow 0$ 时，任何实际气体已十分接近理想气体，所以用 $(\rho/p)_{p \rightarrow 0}$ 值代入理想气体状态方程，求出的 R 值就是理想气体的摩尔气体常量。实际测出该值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

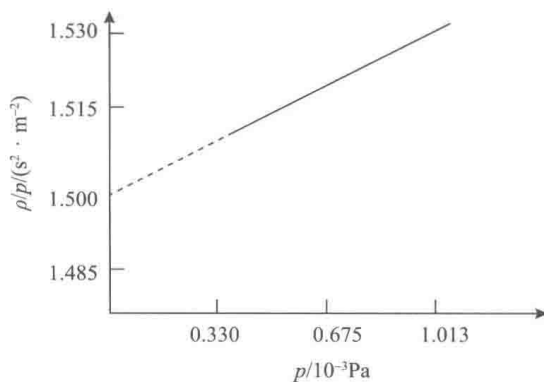


图 1.1 CH_3F 气体的 $\rho/p-p$ 的关系

4. 气体分压定律

1807 年，道尔顿 (Dalton) 指出：低压混合气体的总压力 p 等于各组分单独在混合气体所处温度、体积条件下产生的分压力之和。各组分气体的分压力是指在混合物的温度下，该组分气体单独占有与混合物相同体积时所具有的压力。后人称此为道尔顿分压定律，此定律可写成以下形式：

$$p(T, V) = p_A(T, V) + p_B(T, V) + p_C(T, V) + \dots \quad (1.6)$$

理想气体混合物体系，在 T 、 V 一定时，气体压力仅与气体的物质的量有关，根据气体状态方程有

$$\begin{aligned}
 n_{\text{总}} &= \frac{pV}{RT} = n_A + n_B + n_C + \cdots \\
 &= \frac{p_A V}{RT} + \frac{p_B V}{RT} + \frac{p_C V}{RT} + \cdots \\
 &= (p_A + p_B + p_C + \cdots) \frac{V}{RT}
 \end{aligned}$$

故有

$$p = p_A + p_B + p_C + \cdots$$

根据理想气体状态方程:

$$p_{\text{总}} = n_{\text{总}} \frac{RT}{V}, p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

所以

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

即

$$p_i = p_{\text{总}} \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1.7)$$

令 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}} = y_i$, 则

$$p_i = p_{\text{总}} y_i \quad (1.8)$$

式中: y_i 表示 i 的物质的量与混合物的物质的量之比, 称为组分 i 的摩尔分数。

这正与低压混合气体道尔顿定律一致, 说明道尔顿定律仅适用于理想气体混合物或接近理想气体的混合物。

5. 气体分体积定律

19世纪, 阿马伽(Amagat)指出: 低压混合气体中各组分的分体积之和等于总体积。后人称为阿马伽定律。组分气体的分体积是指混合气体中任一组分B单独存在于混合气体的温度、总压力条件下占有的体积。阿马伽定律可表示为

$$V(T, p) = V_A(T, p) + V_B(T, p) + V_C(T, p) + \cdots \quad (1.9)$$

理想气体混合物体系, 在 T 、 p 一定时, 气体体积仅与气体的物质的量有关, 根据气体状态方程有

$$\begin{aligned} n_{\text{总}} &= \frac{pV}{RT} = n_A + n_B + n_C + \cdots \\ &= \frac{pV_A}{RT} + \frac{pV_B}{RT} + \frac{pV_C}{RT} + \cdots \\ &= (V_A + V_B + V_C + \cdots) p/RT \end{aligned}$$

故有

$$V = V_A + V_B + V_C + \cdots \quad (1.10)$$

在同温同压的条件下，气体的体积与其物质的量成正比，因此混合气体中组分 i 的体积分数等于其摩尔分数，即

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1.11)$$

式中： V_i 和 $V_{\text{总}}$ 分别表示组分 i 的体积和混合气体的总体积。

将式(1.11)代入式(1.7)，可得

$$p_i = p_{\text{总}} \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad (1.12)$$

显然，阿马伽定律是从理想气体状态方程推导而得，说明阿马伽定律也仅适用于理想气体混合物或接近理想气体的混合物。将阿马伽定律和理想气体状态方程应用于理想气体混合物时，容易导出

$$V_B / V_{\text{总}} = y_B \quad (1.13)$$

式中： V_B 为气体组分 B 的分体积； y_B 为该物质的体积分数。

应该指出，道尔顿定律、阿马伽定律虽不能较好地适应非理想混合气体，但人们常用这两个定律对其作近似的估算还是有意义的。

【例 1.2】 冬季草原上的空气主要含氮气、氧气和氩气。在压力为 $9.9 \times 10^4 \text{Pa}$ 、温度为 -20°C 时，收集的一份空气试样经测定其中氮气、氧气和氩气的体积分数分别为 0.790、0.20、0.010。计算收集试样时各气体的分压。

解 根据式(1.12)，得

$$p_{\text{N}_2} = 0.790p_{\text{总}} = 0.790 \times 9.9 \times 10^4 \text{Pa} = 7.82 \times 10^4 \text{Pa}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.20p_{\text{总}} = 0.20 \times 9.9 \times 10^4 \text{Pa} = 1.98 \times 10^4 \text{Pa}$$

$$p_{\text{Ar}} = 0.010p_{\text{总}} = 0.010 \times 9.9 \times 10^4 \text{Pa} = 0.099 \times 10^4 \text{Pa}$$

6. 气体扩散定律

1831 年，英国物理学家格拉罕姆(Grahame)发现了气体的扩散定律：同温同压下，气体的扩散速率与其密度的平方根成反比。用 u 表示扩散速率， ρ 表示密度，则

$$u \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}} \quad \text{或} \quad \frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

用 M 表示摩尔质量, 根据式 (1.5), 知

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

在 p 、 T 相同时, 则有 $\frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{M_B}{M_A}$, 所以

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

即同温同压下, 气体的扩散速率与其摩尔质量的平方根成反比。

不同摩尔质量的气体在同样的条件下扩散速率不同, 这一点已在物质分离上得到应用。

(1) 利用此定律可以测定未知气体的相对分子质量(或相对原子质量), 拉姆赛(Ramsay)就是利用此法, 测定了 Rn 的相对原子质量。

【例 1.3】 某未知同核双原子分子气体在同温同压下的扩散速率是氧气的 0.355 倍。该未知气体是哪种?

解 由气体扩散定律知

$$\frac{u_{X_2}}{u_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{X_2}}}$$

已知 $\frac{u_{X_2}}{u_{O_2}} = 0.355$, 所以

$$\sqrt{\frac{32.0}{M_{X_2}}} = 0.355$$

即

$$M_{X_2} = 254 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$X \text{ 原子摩尔质量} = 254 \times \frac{1}{2} = 127 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

故该气体为 I_2 。

(2) 分离同位素。由于同位素的化学性质完全一样, 很难用化学方法将其分离。但同位素的摩尔质量有差别, 使其在一定条件下生成气体物质并在同样条件下扩散, 于是摩尔质量小的同位素扩散快, 摩尔质量稍大的同位素扩散慢, 从而将同位素分离, 如可用于同位素 ^{235}U 和 ^{238}U 的分离等。当然, 由于同位素的摩尔质量相差很小, 其扩散速率相差更小, 所以要想得到有效分离, 可能需要很大的气体扩散场地。