



普通高等院校“十二五”规划教材



主 编 肖淑娟 张春娜

普通化学

PUTONG HUAXUE



电子科技大学出版社



普通高等院校“十二五”规划教材



主 编 肖淑娟 张春娜
副主编 张玉平 于守武 董翠芝

普通化学

PUTONG HUAXUE



电子科技大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/肖淑娟, 张春娜主编. —成都: 电子科技大学出版社, 2014. 8
ISBN 978-7-5647-2519-8

I. ①普… II. ①肖… ②张… III. ①普通化学—高等学校—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 172305 号

普通化学

主编 肖淑娟 张春娜

出版发行: 电子科技大学出版社(成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦
邮编: 610051)

策划编辑: 袁 野

责任编辑: 曾 艺

主 页: www.uestp.com.cn

电子邮箱: uestp@uestp.com.cn

发 行: 新华书店经销

印 刷: 中煤涿州制图印刷厂北京分厂

成品尺寸: 170mm×230mm 印张 23 字数 437 千字

版 次: 2014 年 8 月第 1 版

印 次: 2014 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5647-2519-8

定 价: 36.00 元

■ 版权所有 侵权必究 ■

◆ 本社发行部电话: 028-83202463; 本社邮购电话: 028-83201495。

◆ 本书如有缺页、破损、装订错误, 请寄回印刷厂调换。

绪 论

世界是物质的,物质是人类赖以生存的基础,形形色色的物质是客观存在的,并且处于永恒的运动之中。物质的概念是广泛的,包括人们意识之外独立存在的一切。物质以“实物”和“场”两种基本形态存在,实物具有相对静止的质量和体积,如金、石、水、分子、原子等;场不具有静止的质量和体积,如电场、磁场、原子核内力场等。

化学研究的对象是构成自然界中各种实物的基本物质。唯物主义认为物质是运动的。物质运动的形式主要有机械运动、物理运动、化学运动、生物运动和社会运动等。化学研究的主要内容是物质的化学运动,即物质的化学变化。化学是在分子、原子和离子等层次上研究物质的组成、结构、性质、变化及其应用和合成的一门自然科学。

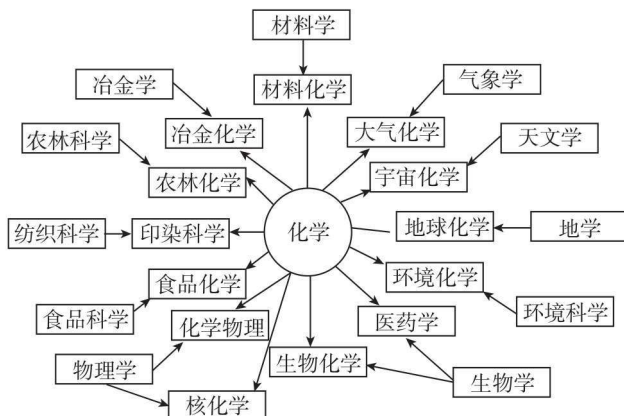
在现实生活中,化学可谓无所不在,化学研究的对象也是包罗万象。从星际空间有机物的进化到地面上造化万物的聚散离合,再到地层深处矿物的生成和利用,化学研究的对象几乎包括整个物质世界。由于物质世界永远处于动态变化之中,因此化学注定会成为我们认识物质世界的重要科学工具。

化学是神奇的。在悠悠历史深处,化学发源于古人对于神秘力量的敬畏和追求。早期的金丹术士试图跨越生命和财富的自然极限,为追求更美好的人生而努力。在金丹术士们追求长生不老以及把黑铅变成黄金的过程中,人类学会了化学实验,学会了观察总结实验现象,学会了客观分析和思考。终于,在 17 世纪末,化学作为一门科学诞生了。尽管化学并没有真正把铅变成黄金,但是它创造了更宝贵的东西;尽管化学也并没有带给我们长生不老之药,但是它带给我们健康与长寿,带给我们新的、科学的生活方式。化学延续了她最初的神奇,化肥和杀虫剂促进了粮食生产,使许多国家和无数人民摆脱了饥饿的威胁;塑料制品的普及大幅度降低了日用品的价格,使无数普通人能够过上以前只有少数人才能拥有的富足生活;青霉素以及其他药物的人工合成和批量生产拯救了无数垂危的生命,使无数家庭免于破碎;化学燃料和功能陶瓷的制备与技术革新,推动了航天技术的发展,使人类得以实现飞天的梦想。当我们回顾人类的前进足迹时,总是可以看到化学家的身影,化学之神奇令人叹为观止。

多数科学家预言 21 世纪是生命科学的世纪,但现代生命科学须在分子层次进行研究,在分子水平上的研究方法之一就是化学方法。如果有了深厚的化学理论、方法和实验基础,再去从事分子生物学和生命科学研究,将会取得很大成功。化学的发展将会进一步带动和促进其他相关学科的发展,其他学科的发展和技术进步,也会推动化学本身的不断前进。从微观上看,化学家已经能够研究单分子中的电子传递过程和能量转移过程;从宏观上看,化学家已经能够探讨分子间的作用力和电子的运动。化学家不仅能够描述慢过程,亦能跟踪超快过程,而这些研究将有助于化学家在更深层次上揭示物质的性质及物质的变化规律。

我们观察化学技术和化学产品对社会的深远影响,应当既看到其有利的一面,也应注意到其对社会造成不利的一面。化学的发展在创造人类基本生活条件方面确实起到了极其重要的作用,例如化肥和农药的使用为每年迅速增长的人口提供了维持其基本生活条件的数十亿吨粮食,但是也造成了全球性的环境污染和生态平衡的破坏,导致了各种各样疾病的发生。全球变暖是目前全球环境研究的一个主要议题。在 20 世纪 80 年代中期以后,全球变暖是一个毋庸置疑的事实。全球变暖将带来非常严重的后果,如冰川消退、海平面上升、荒漠化,会对生态系统、农业生产带来严重影响。因此,探求全球变暖的起因成为重要的研究课题。

化学被确立为科学虽然只有三百余年的历史,但是它在自然科学体系中占有极其重要的地位,并且在科学发展中不断得到加强。化学的应用领域也大大拓宽,如高分子化学、石油化工、合成氨工业以及合成药物等都是些标志性进展。同时,化学与众多科学分支也已经建立起紧密的联系,化学已经深入到能源、环境、生命、信息等与人民生活密切相关的领域之中。能源化学、绿色化学、生物化学、材料化学等成为推动国民经济发展、改善人民生活质量的重要支柱学科。



总之,化学与数学、物理学等学科共同成为当代自然科学迅猛发展的基础。从某种意义上说,化学是一门实用的和创造性的中心科学,化学的核心知识应用于自然科学的方方面面,与其他学科相辅相成,构成了认识自然和改造自然的强大力量。而其他门类的自然科学之间或者自然科学与工程技术之间的联系,都需要以化学为中间媒介。例如,现代的生命科学和材料科学,如果缺少化学的介入,就不能达到高的水平;数学和物理科学,也需要通过化学的中介,才能在生物和材料科学中发挥较好的作用。所以,化学是联系各自然科学及工程技术的重要媒介,化学知识对于培养高素质的科技人才是不可或缺的。

普通化学是高等院校非化学类专业不可或缺的一门公共基础课。在从培养技能人才向创新人才转变的今天,学习好普通化学是培养高素质工程技术人员的一个重要环节,因为他们将来从事的职业很可能与化学相关联。通过系统的、扎实的学习,把化学的概念播撒到他们的脑海中,使他们将来能成为化学研究人员合作伙伴,甚至与化学家一起共同发展新的交叉学科,这也是普通化学课程的重要任务之一。

这门课程主要是通过化学热力学和动力学、溶液和离子平衡、电化学、物质结构基础等基础理论、基本的元素化合物知识、配合物的概念、现代化学的研究新进展及化学交叉学科和热点领域的最新研究成果的学习,使读者获得必需的化学基本理论、基础知识,了解这些理论知识在工程实际中的应用,把握当代国内外化学发展的主要方向,为学习后续课程和将来从事其他工作提供必要的化学基础,使他们学会用化学的方法思考 and 解决问题,同时培养分析和解决实际问题的能力。

前 言

普通化学是研究物质的组成、结构及其变化规律的科学,是对非化工、化学类学生所开设的一门基础课。虽然被称为普通化学,但是它并不普通,因为它和我们的衣食住行密切相连,之所以这么称呼,是因为其内容的大众性。

我们结合近些年的教学经验,参考了近几年国内外出版的相关教材和科研论文,编写了这本教材。本书重视化学基本理论与知识,注意与工程实践的联系,关注社会生活热点,注重素质教育。通过本课程的学习,使学生掌握必需的化学基本理论、基本知识、基本技能,为学习后续课程以及从事生产和科研工作打下一定的化学基础;使学生能运用化学的理论、观点、方法审视公众关注的环境污染、能源危机、新兴材料等社会热点话题,了解化学对人类社会的作用和贡献,以改善学生的知识结构,提高科学素养。

全书共分九章内容,第一至四章以化学反应基本原理及化学平衡为主线,介绍热化学、化学热力学、化学动力学、水化学和电化学,同时穿插介绍能源、大气污染、水污染和金属腐蚀等;第五至八章以物质结构理论及物质性质为主线,运用理论化学的最新成就,介绍原子、分子、晶体的结构与特征及其与周期系的关系,并介绍元素化学与无机材料、高分子化合物与材料等;第九章介绍了大学阶段常用化学仪器的原理和应用等内容。

由于工科各类专业对化学知识的要求不同,学生程度亦有差别,因此使用本书时,应结合学生实际与专业要求,适当增减。

参加本书编写工作的有肖淑娟(编写绪论、第三章)、张春娜(编写第一、二章)、董翠芝(编写第四章)、张利芳(编写第五章)、张玉平(编写第六章)、王晓燕(编写第七章)、于守武(编写第八、九章)等同志,附录由肖淑娟编制。全书由肖淑娟、张春娜负责修改、统稿。感谢河北联合大学教务处和轻工学院教务部对本书的编著、出版给予的大力支持,感谢魏瑞霞教授、王金锋教授给予的指导和提出的宝贵建议。由于编写水平有限,加之时间仓促,难免有缺点错误及不当之处,希望读者批评指正!

编 者

2014 年 5 月于河北联合大学

目 录

第一章 热化学与能源利用	1
§ 1.1 化学热力学初步	1
1.1.1 基本概念	1
1.1.2 热效应	7
§ 1.2 热力学第一定律	10
1.2.1 热和功	10
1.2.2 热力学能	11
1.2.3 热力学第一定律	11
§ 1.3 反应热	13
1.3.1 定容反应热	13
1.3.2 定压反应热	13
1.3.3 q_v 与 q_p 的关系和盖斯定律	14
1.3.4 反应热的计算	17
化学视野 化学与能源	21
习 题	37
第二章 化学反应的基本原理与大气污染	41
§ 2.1 化学反应的方向和吉布斯函数变	41
2.1.1 自发过程的方向性	41
2.1.2 反应自发性的判断	47
2.1.3 反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算及应用	50
§ 2.2 化学反应进行的程度和化学平衡	54
2.2.1 标准平衡常数	54
2.2.2 多重平衡规则	57
2.2.3 标准平衡常数的应用	57
2.2.4 化学平衡的移动及温度对化学平衡的影响	60
§ 2.3 化学反应速率	63
2.3.1 浓度的影响和反应级数	64
2.3.2 温度的影响和阿仑尼乌斯公式	66

化学视野 大气污染与防治	72
习 题	79
第三章 酸碱平衡	84
§ 3.1 酸碱理论概述	84
3.1.1 酸碱的概念	84
3.1.2 酸碱的相对强弱	87
§ 3.2 水的解离平衡和溶液 pH 值	88
3.2.1 水的解离平衡	88
3.2.2 溶液的 pH 值	88
§ 3.3 弱酸、弱碱的解离平衡	89
3.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡	89
3.3.2 多元弱酸的解离平衡	92
§ 3.4 缓冲溶液	93
3.4.1 同离子效应	93
3.4.2 缓冲溶液	94
§ 3.5 配位化合物	97
3.5.1 配合物的定义	98
3.5.2 配合物的组成	98
3.5.3 配合物的化学式和命名	100
§ 3.6 配位平衡	101
3.6.1 配合物的不稳定常数和稳定常数	101
3.6.2 配体取代反应	102
化学视野 水资源及水体污染	103
习 题	111
第四章 沉淀溶解平衡	114
§ 4.1 溶度积和溶解度	114
4.1.1 溶度积	114
4.1.2 溶度积和溶解度的关系	115
§ 4.2 沉淀的生成和溶解	117
4.2.1 溶度积规则	117
4.2.2 同离子效应与盐效应	118
§ 4.3 两种沉淀之间的平衡	121
4.3.1 分步沉淀	121
4.3.2 沉淀的转化	123
4.3.3 沉淀的溶解	124

化学视野 沉淀反应的一些应用	125
习 题	127
第五章 氧化还原反应 电化学基础	130
§ 5.1 原电池和电极电势	130
5.1.1 原电池	130
5.1.2 电极电势	132
5.1.3 原电池的电动势与电池反应的摩尔吉布斯函数变	135
5.1.4 浓度的影响和能斯特方程式	136
§ 5.2 电极电势的应用	140
5.2.1 氧化剂和还原剂相对强弱的比较	140
5.2.2 氧化还原反应方向的判断	142
5.2.3 氧化还原反应进行程度的衡量	143
5.2.4 化学电源	144
§ 5.3 电解	148
5.3.1 分解电压和超电势	149
5.3.2 电解池中两极的电解产物	152
5.3.3 电解的应用	154
§ 5.4 金属的腐蚀及其防止	156
5.4.1 腐蚀的分类	157
5.4.2 腐蚀电池的非平衡电势、极化作用和腐蚀速率	158
5.4.3 金属腐蚀的防止	160
化学视野 锌镍电池研究进展	162
习 题	165
第六章 物质结构	169
§ 6.1 微观粒子运动特殊性	169
6.1.1 电子的波粒二象性	169
6.1.2 不确定原理与微观粒子运动的统计规律	170
§ 6.2 核外电子运动状态的描述	170
6.2.1 薛定谔方程与波函数	170
6.2.2 量子数	172
6.2.3 波函数的角度分布图	174
6.2.4 概率和概率密度	175
§ 6.3 核外电子排布和元素周期律	176
6.3.1 多电子原子轨道的能级	176
6.3.2 核外电子排布	178

6.3.3 原子与离子的特征电子构型	179
6.3.4 元素周期表	180
6.3.5 元素性质的周期性规律	182
§ 6.4 化学键和分子间相互作用力	188
6.4.1 化学键	188
6.4.2 分子的空间构型	192
6.4.3 分子间相互作用力	197
§ 6.5 晶体结构	199
6.5.1 晶体的基本类型	200
6.5.2 层状晶体	202
化学视野 扫描隧道显微镜	203
习 题	208

第七章 元素化学与无机材料

211

§ 7.1 单质	211
7.1.1 单质的晶体结构	211
7.1.2 单质的物理性质	215
7.1.3 单质的化学性质	220
§ 7.2 化合物的物理性质	228
7.2.1 卤化物的熔点、沸点	228
7.2.2 氧化物物理性质	232
§ 7.3 无机化合物的化学性质	234
7.3.1 氯化物	234
7.3.2 氧化物及其水合物的酸碱性	235
7.3.3 氧化还原性	237
7.3.4 硅酸盐	239
§ 7.4 无机材料	240
7.4.1 金属材料	241
7.4.2 无机非金属材料	246
化学视野 生物陶瓷	250
习 题	252

第八章 高分子化合物与高分子复合材料

256

§ 8.1 高分子化合物概述	256
8.1.1 高分子化合物的基本概念和特点	256
8.1.2 高分子化合物的分类和命名	258

§ 8.2 高聚物的合成、改性	264
8.2.1 高分子化合物的合成反应	264
8.2.2 高分子材料的改性	266
§ 8.3 高分子化合物的基本结构和重要特性	271
8.3.1 高分子化合物的基本结构	271
8.3.2 高分子化合物的结构与性能的关系	274
§ 8.4 日常生活申的高分子材料	278
8.4.1 塑料	278
8.4.2 橡胶	281
8.4.3 感光高分子材料	284
§ 8.5 高分子化合物的回收及再利用	286
§ 8.6 材料的未来与分子设计	289
化学视野 有关高分子材料的几个问题	290
习 题	299
第九章 仪器分析	304
§ 9.1 概 述	304
9.1.1 仪器分析的基本分类	304
9.1.2 现代仪器分析法的优点及局限性	305
§ 9.2 光谱分析概述	306
§ 9.3 红外光谱分析	307
§ 9.4 紫外—可见分光光度计	311
§ 9.5 原子吸收光谱	314
§ 9.6 原子发射光谱	316
§ 9.7 拉曼光谱分析	319
§ 9.8 电化学分析法及其分支——电位分析法	322
9.8.1 电化学分析法概述	322
9.8.2 电位分析法	322
§ 9.9 色谱分析	326
§ 9.10 质 谱	330
习 题	332
附 录	334
参考文献	351

第一章 热化学与能源利用

热力学(thermodynamics)是研究系统变化过程中能量转化规律的一门科学。热力学的基础主要是建立在热力学第一定律和热力学第二定律上。这两个定律是人类经验的总结,它的正确性是经无数实验事实考证而得到确认的,有着牢固的实验基础。把热力学的理论、规律以及研究方法用之于研究化学现象就产生了化学热力学(chemical thermodynamics)。化学热力学可以解决化学反应中能量变化、化学反应条件的方向以及化学反应进行的程度等问题。这些问题正是化学工作者极其关注的问题。

§ 1.1 化学热力学初步

1.1.1 基本概念

为了便于讨论问题,我们先介绍几个基本概念。

1. 系统与环境

任何物质总是和它周围的物质相联系的。为了科学研究的需要,人们常常把研究的对象和周围的物质划分开来,这种被划分出来作为研究对象的一部分物质称为系统;而系统以外的且与系统密切相关的周围部分则称为环境。热力学中称研究的对象为系统,称系统以外的其他部分为环境。

例如,我们要研究杯中的水,则水是系统;水面以上的空气,盛水的杯子,乃至放杯子的桌子等都是环境。又如,某容器中充满空气,我们研究其中的氧气,则氧气是系统,其他气体如氮气、二氧化碳以及水蒸气等均为环境,容器也是环境,容器以外的一切也都可以认为是环境。但一般所说的环境,经常指那些和系统有密切关系的部分。

从上面的例子中我们可以看到,系统和环境之间有时有实际的界面,如水和水

面以上的空气之间、水和盛水的杯子之间就是这样；而有时两者之间又没有实际的界面，如氧气和氮气的混合气体中，作为研究系统的氧气和作为环境的氮气之间就属于这种情况。

按照系统和环境之间的有无物质和能量的交换，可以将系统分为三类。

(1)敞开体系：系统与环境之间既有能量交换又有物质交换，又称开放系统。

(2)封闭系统：系统与环境之间有能量交换但没有物质交换。通常在密闭容器中的系统即为封闭系统。热力学中主要讨论封闭系统。

(3)隔离系统：系统与环境间既无能量交换也无物质交换，又称孤立系统。绝热、密闭的恒容系统即为隔离系统。应当指出，真正的孤立系统是不存在的，热力学中有时把与系统有关的环境部分与系统合并一起视为孤立系统。

2. 相

系统中物理和化学性质完全相同的部分称为相。分散均匀是指其分散度达到了分子或者离子大小的数量级，相与相之间有明确的界面。对于相的概念，应该注意以下几点：

(1)一个相并不一定只是一种物质。例如空气或溶液都是由几种物质组成，但由于它们内部都是以分子状态均匀分布的，没有界面存在，所以都称为均匀系统或单相系统。

(2)同一物质可因不同的聚集状态而形成不同的相。例如水、水蒸气、冰为不同的相聚集状态相同的物质，放在一起，并不一定是单相系统，而是构成了三相系统。

(3)聚集状态相同的物质放在一起，不一定就是单相系统。例如水和油分层的系统，虽然都是液态，但却含有两相（油相和水相），有很清楚的油/水界面。又如，固体粉末混合物，即使很小很均匀，还是有相界面的存在。含有两个或多个相的系统称为不均匀系统或多相系统。

需要注意的是，相与物质的聚集状态不同，聚集状态一般分为气态、液态和固态。对于相来说，通常任何气体均能无限混合，所以系统内不论有多少种气体都只有一个气相。液相物质则按其互溶程度可以是一相、两相或三相共存。例如，液态乙醇与水混合可以完全互溶，其混合溶液就是一个相，称为单相系统；苯与水不互溶，分层是相界面很清楚的两相系统。对于固体，如果系统中不同种固体达到了分子程度的均匀混合，就形成了“固溶体”，一种固溶体就是一个相，否则，不论这些固体研磨多细，其分散度也远远达不到分子、离子级别，系统中含有多少种固体物质，就有多少个相。

系统若按相的组成划分，可分为单相系统和多相系统。

3. 系统的状态与状态函数

系统的状态是指系统所处的状况。热力学中用系统的宏观性质描述系统的状态,因此用来描述系统宏观性质的物理量称为系统的状态函数。

一个系统的宏观性质有许多种,有些能够通过实验直接测定,例如温度、压力、体积等;有些则不能由实验直接测定,例如后面要介绍的非常重要的热力学能 U 、焓 H 、熵 S 和吉布斯函数 G 等。系统的这些性质实质上都是构成该系统所有质点运动的一种宏观的集体表现,是一种统计平均值。在热力学中这些性质都称为热力学系统的宏观性质,简称为性质。

系统的状态是用系统的状态函数来描述的,当系统的状态确定后,系统的所有性质就是确定的,即状态函数是确定的。反过来,是不是必须系统的所有性质都已知之后,系统的状态才能确定呢?不一定。因为系统的性质之间具有一定的关系式,只要知道其中的某几种性质,就可以知道其他的性质。例如,对于理想气体的状态方程式 $pV=nRT$,只要 p 和 T 的值确定了,就确定了 V 的值。状态函数是一个十分重要的概念,其特点是:只要系统的状态一定,状态函数就有惟一确定的值;状态发生变化,其值也要发生变化;状态函数的变化值只取决于系统的始态和终态,与其如何实现这一变化的途径无关。

当一个系统发生状态变化时,开始时的状态称为始态,变化后的状态称为终态。系统状态变化的经过称为热力学过程,简称过程,而把系统由始态到终态所经历的全部过程的总和称为途径。系统从始态到终态可以通过不同的途径来实现。

状态函数的另一个特点是,当系统的状态变化时,状态函数只决定于系统的始态和终态,而与变化的途径无关。

如将一杯水从 300 K 加热到 380 K,无论是一次加热还是多次加热,是快速加热还是慢速加热,总之,有许多种途径。但是,只要是始态(300 K)和终态(380 K)确定了,状态函数温度的变化量始终是一个定值: $\Delta T=380\text{ K}-300\text{ K}=80\text{ K}$ 。

状态函数按照性质的量值是否与物质的数量有关,可以分为两类。

(1)广度性质(又称容量性质) 广度性质的量值与系统中物质的量成正比,具有加和性。将系统分成若干部分时,系统的某广度性质等于各部分该性质函数之和。体积、热容、质量、焓、熵和热力学能等都是广度性质的状态函数。

(2)强度性质 强度性质的量值与系统中物质的量的多少无关,不具有加和性。例如,两杯水混合后,水的密度仍然是 1 g/cm^3 ,而不是 2 g/cm^3 。温度、压力、密度等均是强度性质的状态函数。

4. 气体分压

在生产、科学实验和日常生活中,我们所遇到的气体,常常是气体混合物,例如

空气就是氧气、氮气、二氧化碳和稀有气体等多种气体的混合物。我们把组成混合气体的每一种气体称为混合气体的组分气体。混合气体中各组分气体的含量,可以用气体的分体积或体积分数来表示,也可以用组分气体的分压来表示。

(1) 分体积、体积分数、摩尔分数

分体积(V_B)是指相同温度下,组分气体具有和混合气体相同压力时所占有的体积。

设混合气体由 i 种气体组成,该混合气体的物质的量、温度、压力、体积分别为 n 、 T 、 p 、 V 。根据理想气体状态方程式可知:

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (1-1)$$

式中, B 表示一种纯物质;对于混合气体, B 表示某一组分气体。

而混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和,即:

$$\sum V_B = V_1 + V_2 + V_3 \cdots + V_i = \frac{(n_1 + n_2 + \cdots + n_i)RT}{p} = \frac{nRT}{p} = V$$

组分气体的体积分数(φ_B),就是该组分气体的分体积与总体积之比,即:

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1-3)$$

组分气体的物质的量与混合气体的总物质的量之比,称为该组分气体的摩尔分数(气相用 y_B 、液相用 x_B 表示),即:

$$y_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-4)$$

显然有:

$$\begin{aligned} y_B &= \varphi_B \\ \sum y_B &= \sum \varphi_B = 1 \end{aligned}$$

(2) 分压定律

气体的特点是能够均匀地布满在它占有的全部空间中,因此,在气体混合物中,只要不发生化学反应,每种气体就像单独存在一样,均匀地分布于整个容器中,占据与混合气体相同的体积。每种气体压力与其他气体的存在无关。某组分气体占据与混合气体相同体积时对容器所产生的压力,称为该组分气体的分压(p_B),即:

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-5)$$

而该组分气体的总压力为:

$$p = \sum p_B \quad (1-6)$$

又因 $\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} = y_B$, 所以有:

$$\text{所以 } p_B = y_B p \quad (1-7)$$

式(1-6)和式(1-7)是道尔顿(J. Dalton)在 1801 年提出的混合体的分压定律:混合气体的总压力等于组分气体的分压之和;组分气体的分压等于该气体的摩尔分数乘以混合气体的总压力。

应当指出,只有理想气体才严格遵守上述定律,因而应避免在低温和高压的条件下应用分压定律。

5. 过程和途径

当系统的状态确定后,系统的性质不再随时间变化而变化。可是当系统的某些性质发生改变,经历了从始态变到终态时,我们说系统经历了一个热力学过程,简称过程。系统由始态到终态所经历的过程总和被称为途径。如图 1-1 所示, p_1 、 V_1 、 T_1 等描述了系统始态的性质, p_2 、 V_2 、 T_2 等描述了系统终态时的性质。在途径 I, 保持压力不变, 环境给系统加热, 系统膨胀对环境做功; 加热和膨胀需要经历一定的时间一步一步进行, 这就是过程; 从始态到终态的全过程就称为途径 I。途径 II 可以照此来理解。

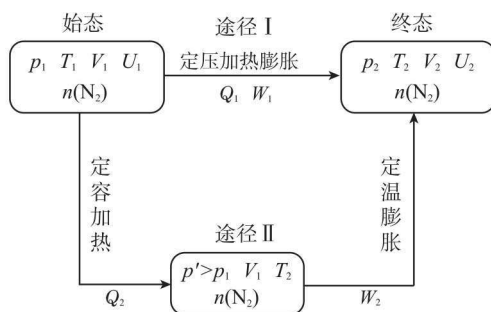


图 1-1 过程和途径的关系

现介绍常涉及的几种 p 、 V 、 T 变化过程。

(1) 恒温过程: 系统始态、终态温度相等, 并且过程中始终保持该温度, 这种过程称为恒温过程。恒温变化与恒温过程不同, 恒温变化只强调始态和终态的温度相同, 而对过程中的温度不作要求。

(2) 恒压过程: 系统始态、终态压力相等, 并且过程中始终保持同样的压力, 这种过程称为恒压过程。恒压变化与恒压过程不同, 恒压变化只强调始态与终态的压力相同, 而对过程中的压力不作任何要求。

(3) 恒容过程: 系统始态、终态的容积相同, 并且过程中始终保持同样的容积,