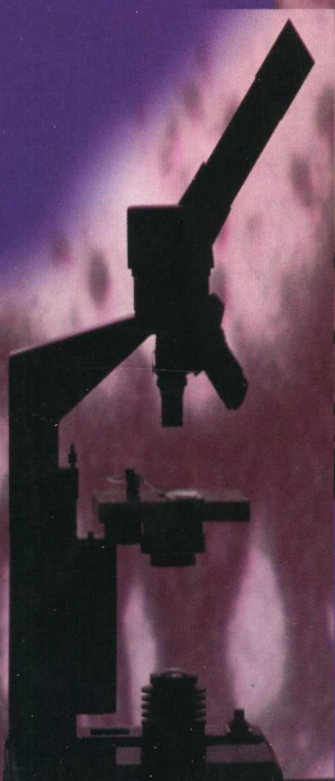
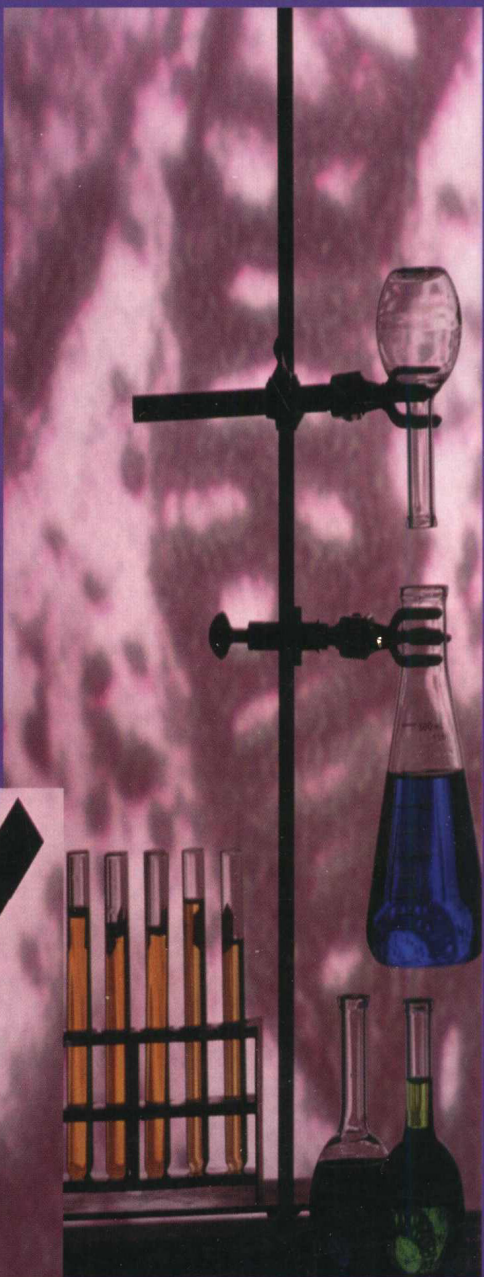


杨玉国 主编

现代化学基础

中国铁道出版社



XIANDAI HUAXUE JICHU

608

06
429

现代化学基础

杨玉国 主编

中国铁道出版社

2001年·北京

(京)新登字 063 号

内 容 简 介

本书从社会关注的能源、材料、环境、生命等几个领域入手,结合实际讲述化学原理及其应用,反映化学与国民经济、社会关注的问题之间的联系,并力争反映科技发展的趋势。全书共 9 章:绪论、物质的聚集状态、能源与化学、水环境中的反应、大气环境与化学、生命现象与化学、合成高分子化合物基础、实验基本知识和实验内容。

本书可作为高等工科院校非化学类各专业的公共基础课教材。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学基础/杨玉国主编. —北京:中国铁道出版社,2001.8

ISBN 7-113-04264-3

I . 现… II . 杨… III . 化学 IV . 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 045202 号

书 名:现代化学基础

作 者:杨玉国

出版发行:中国铁道出版社(100054,北京市宣武区右安门西街 8 号)

责任编辑:李小军

封面设计:李艳阳

印 刷:北京市燕山印刷厂

开 本:787×1092 1/16 印张:15 字数:372 千

版 本:2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月第 1 次印刷

印 数:1~5000 册

书 号:ISBN 7-113-04264-3/O·87

定 价:24.30 元

版权所有 盗印必究

凡购买铁道版的图书,如有缺页、倒页、脱页者,请与本社发行部调换。

编者的话

现代化学基础是面向 21 世纪教育教学改革的成果,可以作为高等理工院校非化学专业学生的公共基础课教材,使学生能用现代化学的观点观察、分析和研究物质世界的变化,培养学生的综合素质和创新能力。

教材内容从社会关注的能源、材料、环境、生命等几个领域入手,结合实际讲述化学原理及其应用,把化学的理论分散到各专题中,降低了纯理论的深度和难度,反映化学与国民经济、社会关注问题之间的联系,并力争反映科技发展的趋势。教材内容虽以专题的形式出现,但各专题都是某方面化学理论的应用和体现。

鉴于学生专业不同,对某一问题的关注和兴趣不同,教材内容中加有“*”部分可以进行适当调整。每章后的思考题和习题可以帮助学生复习巩固各章的基本要求、重点和难点,加“*”的习题可以锻炼学生对知识的灵活运用,培养独立分析问题的能力。实验部分设有应用技术、趣味实验和设计性实验,注重培养学生观察、分析和知识的运用能力。

本书由杨玉国主编并编写第 2、4、6、7 章,程志明编写第 1、3 章,韩虹琳编写第 5 章,许韵华编写实验篇。全书由杨玉国统稿。在编写过程中,得到北方交通大学教务处的大力支持,黄茂华副教授和罗善美副教授曾多次提出宝贵意见,在此向他们表示衷心感谢。由于编者水平所限,选编内容不一定满足读者的要求,书中缺点和错误在所难免,恳请读者提出批评和宝贵建议。

编者

2001.3.

目 录

理论篇

第 1 章 绪 论	1
§ 1.1 化学是一门中心的、实用的科学.....	1
§ 1.2 现代化学发展的特点	2
§ 1.3 未来化学科学发展的总趋势	5
第 2 章 物质的聚集状态	7
§ 2.1 气 体	7
§ 2.2 固 体.....	12
§ 2.3 液 体.....	23
§ 2.4 液 晶 态.....	31
§ 2.5 等 离 子 体.....	33
思考题与习题	33
第 3 章 化学与能源	36
§ 3.1 能源的概述和分类.....	36
§ 3.2 化学反应与能量转化.....	37
§ 3.3 化学反应的方向与限度.....	45
§ 3.4 化石燃料.....	53
§ 3.5 核 能.....	59
§ 3.6 电化学能源.....	62
§ 3.7 现代新能源.....	72
思考题与习题	77
第 4 章 水环境中的反应	81
§ 4.1 天然水体的碳酸平衡和缓冲能力.....	81
§ 4.2 沉淀-溶解平衡	86
§ 4.3 配位平衡.....	89
思考题与习题	96
第 5 章 大气环境与化学	100
§ 5.1 大气的结构与组成	100
§ 5.2 温室效应	108
§ 5.3 大气臭氧层的破坏	112
§ 5.4 酸 雨	115
§ 5.5 光化学烟雾	122
思考题与习题.....	125

第6章 生命现象与化学	126
§ 6.1 糖类化合物	126
§ 6.2 蛋白质	130
§ 6.3 核 酸	136
§ 6.4 类脂化合物	143
思考题与习题.....	146
第7章 合成高分子化合物	148
§ 7.1 高分子化合物的基本概念	148
§ 7.2 高分子化合物的分类和命名	148
§ 7.3 高分子化合物的合成	151
§ 7.4 高分子化合物的结构	156
§ 7.5 高聚物的物理状态与热转变	159
§ 7.6 高聚物的性能	160
思考题与习题.....	163

实验篇

第8章 实验基础知识	164
§ 8.1 实验程序与要求	164
§ 8.2 实验室常识	165
§ 8.3 普通化学实验的基本操作	166
§ 8.4 普通化学实验的精密仪器	177
§ 8.5 实验及计算中的有效数字	189
第9章 实验内容	191
§ 9.1 基本知识与技能	191
实验一 分析天平的使用.....	191
实验二 摩尔气体常数的测定.....	192
实验三 化学反应焓变的测定.....	195
实验四 电解质溶液.....	198
实验五 配合物.....	201
实验六 氧化还原反应与电化学.....	204
实验七 化学平衡常数的测定.....	207
实验八 未知物的鉴定(设计实验).....	211
§ 9.2 应用技术	213
实验九 金属的表面处理技术——化学镀、电镀与磷化	213
实验十 铝的阳极氧化.....	215
实验十一 印刷电路板的制作.....	216
实验十二 水的总硬度测定.....	217
实验十三 耗氧量的测定.....	218
实验十四 工业废水脱色处理.....	220
§ 9.3 趣味实验	221

实验十五 氨的喷泉实验、发光发声实验*	221
实验十六 蓝色印像及相片的调色*	222
附表	224
附表 1 化学药品的规格	224
附表 2 常用酸碱溶液的浓度	224
附表 3 不同温度下水的饱和蒸气压	224
附表 4 一些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵的数据	226
附表 5 一些水合离子的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵的数据	228
附表 6 常用指示剂的变色范围	228
附表 7 一些弱电解质在水溶液中的电离(离解)常数	228
附表 8 一些难溶物质的溶度积	229
附表 9 标准电极电势	230
附表 10 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	231
参考文献	232

第1章 绪 论

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能以及相互转化规律的一门科学。化学所涉及的内容非常广泛,自然界中存在的物质,以及人类创造的新物质都属于化学研究的对象,它不但涉及自然界中发生的变化和与生命有关的变化,还涉及到由化学家发明和创造的新变化。

§ 1.1 化学是一门中心的、实用的科学

1.1.1 化学为人类生存提供物质基础

人类生存最基本的物质是食物。随着社会的发展,人口急剧增长,粮食短缺日益突出。目前世界各国主要是通过开垦荒地、生物技术和施用化肥、农药、植物生长激素、除草剂、杀虫剂等物品来提高农作物产量。后两者则是化学的主要成就。

生活的质量也是很重要的。化学家利用化学和生物的方法,研究制出多种有效药剂、食品添加剂,改进食品储存加工方法等,来保护人类健康和身体素质。

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。化学为人类提供各种生活用料。如用于衣料的合成纤维、皮革、染料等都是化学方法合成出来的或用化学方法从天然产物中提取的产品。建筑、装饰用的水泥、石灰、油漆、涂料、玻璃、塑料等都是化学制造品。交通用的汽油、柴油、防冻剂、润滑油等也是利用化学方法从石油中提炼出来的。

保障国家安全,增强国防实力,需要各种功能材料。例如航空航天及原子能事业中所需的高能燃料、高能电池、高敏胶片和耐高温、耐腐蚀、耐辐射材料都是由化学工作者提供的。

能源为人类从事各种经济活动提供原动力。目前人类的能源消耗中大部分能量仍是来自化学反应释放的能量。随着社会的发展,人类对能源的需求越来越大,能源短缺是人类正在面临的一个大问题。合理利用现有能源,大力开发新能源,必须得到化学的支撑。开发聚变能、太阳能和氢能是化学科学研究的前沿课题。

化学在为人类造福的同时,也给环境带来了污染。而环境的检测、污染的防治与保护和三废的利用同样要依赖化学来完成。

1.1.2 化学在相关学科的发展中起了牵头作用

化学的创造力的确给人类营造了一个全新的物质环境,同时也推动着其他学科的发展。

1. 牵动其他学科向分子层次发展

在 20 世纪,整个自然科学领域中所有物质科学都向分子层次发展,最为明显的是生物学。在 20 世纪 50~60 年代,生命科学各个领域出现了一系列在分子层次研究问题的新科学:分子

生物学、分子遗传学、分子病理学、分子免疫学等。这些新学科的产生主要在 20 世纪 20~30 年代,生命小分子的化学结构研究获得重大突破,随后化学家对生命大分子结构的研究又获得重大进展。与此同时,复杂的生物活性大分子的合成也成为攻关的对象。维生素 B₁₂的合成是当时有机合成的最高水平标志。人工合成胰岛素是人工合成蛋白的最早成果之一。蛋白质和核酸的研究成果使生物学迅速发展,基因研究成为生命化学发展的主流。生命的本质是什么?生命过程是如何发生的?生命进化的动因是什么?从原子、分子水平上对生命过程作出说明成为化学家们研究的一个重要课题。

与生物学一样,经典天文学与化学的互动在科学史上起着极其重要的作用。如氦的发现,太阳和星体光谱的分析,以至原子分子结构的建立和发展,既是化学的也是天文学的重要里程碑。在化学和天文学相互促进下,天文学进入分子水平,并且从研究天体扩展到星际空间,诞生了宇宙化学。

2. 化学研究带动其他学科的过程研究

化学研究使人们逐渐掌握了物质变化的规律和各类化学反应机理,也使人们在认识化学过程基础上,揭示自然界物质变化的本质。化学研究推动了工业、农业、环境保护、能源等方面科学研究的发展。在各个方面,化学与其他学科交叉融合之后产生了许多研究各种化学过程的科学,如土壤化学、水化学。土壤化学和水化学是环境化学的基础。再如,石油作为燃料发展成为石油化工原料,也是依赖于化学的基础研究。石油化工又推动了催化化学和表面化学的发展。

3. 化学带动了材料科学的发展

材料是社会进步的物质基础。材料业被列为 21 世纪社会发展三大支柱之一。在满足人类衣食住行的基本需求之后,为提高生存质量,为可持续发展,对新材料的要求不断提出。化学是新材料的“源泉”。通过化学方法,人们不断合成出满足社会各种需要的功能材料,如半导体材料、高分子材料、超导材料、激光材料、光纤材料、发光材料、纳米材料等。新材料的出现推动着科学的发展,同时也导致了一个个新产业的产生。

4. 化学实验方法推动其他学科在分子层次上观察和测定物质的变化过程

化学不断研究和建立各种分析和检测方法,这些方法和技术对其他学科的发展有巨大的推动作用。例如,动态监测活细胞内游离钙离子浓度变化的试剂来源于有机试剂的“构-效关系”的研究,并导致了围绕钙离子的细胞信号传导过程的研究,开拓了以钙离子为主要角色的细胞乃至整体的调控系统的新研究领域。再如,开始时环境检测不过是分析化学的应用,后来发展到基于热力学平衡的形态分布分析和理论估计,而后,又针对环境的开放系统不可能建立和维持平衡的特征,进一步研究建立动态检测方法 with 计算机估算和模拟形态变化的方法。

总之,化学在现代生活和科技、生产中起着十分重要的作用。可以说人类生活在化学世界中。

§ 1.2 现代化学发展的特点

1.2.1 现代化学发展概况

现代化学的发展是从 19 世纪末物理学上的三大发现开始的。现代化学与近代化学相比,无论在基础研究方面还是化学工程方面均有较大的发展。

X射线、天然放射性和电子、中子的发现,打开了人类探索原子结构的大门,化学研究从宏观进入微观。

20世纪初相对论、量子力学的创立,促进了现代化学基本理论(如价键理论、分子轨道理论、配位场理论、能带理论等)的形成。

通过对化学键的本质和物质结构的研究和认识,使得化学在走向分子设计、创造新的功能材料方面获得重大进展。近100年来,有机化学家已经设计和合成了数百万个有机化合物,同时还发现了大量的新反应、新试剂、新方法和新理论,促进了合成化学的发展。

高分子科学的发展导致了合成材料的出现。三大合成材料尼龙、橡胶、合成纤维是20世纪化学的最主要成就之一。

分子反应动力学和态——态化学的理论发展,从微观的角度对化学反应的本质做了深入的揭示。

随着化学研究工作的发展,化学知识的广泛应用,以及不同学科领域的互相渗透,今天的化学已由19世纪的四大分支发展到七大分支学科,即无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、环境化学和化学工程。以此为基础派生出了众多的三级学科与新的边缘学科等,呈现出一派欣欣向荣的图景。

在化学基础理论研究的推动下,化学工业得到大发展。石油化工是世界经济发展中占重要地位的工业领域,世界化工总产值为10 000亿美元,其中80%以上的产品都与石油化工有关。世界石油探明储量为14 000亿t左右,石油炼制和加工成为国民经济的支柱产业。三大合成材料——塑料、纤维、橡胶其世界体积总产量已超过全部金属的产量。合成氨工业规模不断扩大,工艺不断得到改进,并引入现代化工技术,生产的化肥成本降低。医药工业与化学发展紧密相关,化学合成药在医药工业中占着主导地位。新药研究领域不断地扩大。

1.2.2 现代化学发展的特点

20世纪中叶以来,现代科技进入迅猛的发展时期,科学新发现和技术新发明的数量,超过过去两千多年的总和。探索物质世界的新方法和新仪器不断涌现,加上计算机科学技术的快速发展,使得科学研究的范围越来越宽,研究对象更趋复杂。现代化学科学的发展和进步,与当今世界科学技术的发展、进步是紧密相联的。与近代化学相比,现代化学在理论、方法、实验技术和应用等方面都有了深刻变化。概括起来,呈现如下特征:

1. 实验设备的仪器化、现代化

化学是以实验为基础的一门自然科学。先进的实验设备、高超的实验技术,不但提高实验的精确度,还直接推动着化学理论发展,还会导致新理论的形成。

从近代化学诞生开始,化学实验室主要设备为玻璃仪器,到目前为止,很多仍有沿用。进入现代化学时期,情况发生了根本性变化。传统的实验技术得到进一步的改善,各种现代化的仪器开始出现。如在微量分析和痕量杂质分析方面,先后出现了极谱分析、离子交换分析、薄层色谱、气相色谱、液相色谱、电泳、层析、元素分析等新的分析方法和仪器。现代物理实验方法的应用,使分子组成、分子结构、晶体结构、表面化学结构等分析测试技术也有很大的进展。先后出现了红外光谱、紫外光谱、核磁共振、顺磁共振、质谱、拉曼光谱、光电子能谱、穆斯堡尔谱、X射线晶体结构测定仪、扫描电镜等。此外,分子束技术、低能电子衍射、外延X射线吸收精细结构谱、皮秒激光光谱等也正在发展之中。

近年来,计算机在化学中也得到了广泛的应用,它逐步成为化学仪器的重要组成部分,使

得化学实验操作和数据处理自动化。

实验设备的仪器化、现代化,使现代的实验技术向着灵敏、快速、精确、方便的方向发展。目前定量分析测试可以精确到微(10^{-6})、纳(10^{-9})甚至皮(10^{-12})数量级。

2. 从宏观研究深入到微观研究

近代化学主要是研究物质的宏观性质,19世纪末物理学三大发现,打开了探索原子结构的大门,化学由宏观进入微观。如化学键理论的建立,使人们认识了分子间相互作用的本质;态—态化学理论,从微观的角度对化学反应的本质做了深入的揭示;借助于波谱技术和衍射分析可以测定晶体结构和分子结构等。

随着电子技术、计算机、微波技术等的发展,物质研究的空间尺寸越来越小,空间分辨率已达 1×10^{-10} m,这是原子半径的数量级,时间分辨率已达飞秒级 1×10^{-15} s,这和原子世界里电子运动速度差不多。肉眼看不见的原子,借助于仪器的延伸已经变得可以摸得着、看得见的实物,微观世界里的分子和原子不再那么神秘了。

3. 由定性向定量化发展

20世纪以前的化学多为定性的描述,它是采用归纳的方法对物质的组成、性质、变化规律及制备进行研究,数学手段极少。化学与物理学结合,产生了物理化学,标志着化学开始由定性向定量方向发展。热力学第一、第二定律与化学结合形成了化学热力学,分子运动论与化学结合产生了化学动力学。

化学向定量化发展与化学从宏观研究向微观研究的过程是同步进行的。量子化学的产生、结构的测定,为物质结构与性能的研究,提供了丰富的定量结构数据。

随着化学的发展,数学在化学中的应用也不断深入,现代化学的定量内容也在不断增加。如微积分、线性代数、数学物理方法、群论、图论、矢量分析、拓扑学等数学知识也已成为研究化学的必需工具。特别是借助于现代电子计算机,使得繁难的量子化学计算能比较快捷地进行。量子化学计算方法发展很快,种类较多,并且有相应的量子化学计算软件包,可以计算分子体系的能量,分子的平衡性质,过渡态和反应途径,分子的电、磁和光学性质等,使化学进入了实验和理论计算并重的新时代。

4. 从静态研究深入到动态研究

19世纪的化学着重于物质静态的研究,从静态去研究动态的性质。如化学热力学只注重变化的始态和终态。当然,化学作为研究物质化学变化的科学,化学还应该去研究变化的过程,从变化中去研究变化。现代化学在进一步发展经典的宏观反应理论的同时,逐步研究化学的反应过程。不过由于方法、思路、仪器和测试手段的限制,化学反应历程的早期研究仅限于小分子参与的宏观动力学研究,而且只能研究速度较慢的简单反应。后来,随着各种分析仪器、快速检测和收集手段的出现,人们利用分子束和激光技术又开始了微观反应动力学的研究。现在微观动力学研究已经深入到态-态反应,使得在分子水平上研究化学反应的动力学规律获得了重要突破。美籍华人李远哲教授和加拿大J.C.Polaany教授因发展了分子交叉束方法,并应用于化学反应研究,荣获了1986年诺贝尔化学奖。美国化学家ZeWail因用飞秒激光技术研究超快化学反应过程和过渡态的成就获得了1999年诺贝尔化学奖。这两项成就对于分子反应动力学的发展具有划时代的意义。

另外,计算机科学技术的发展,使化学反应的动态研究变得更加便利,分子间相互作用的过程可以通过计算机来模拟。

5. 从单一学科发展到综合学科与边缘学科

19世纪末,化学由一级学科发展产生二级学科,即形成四大分支:无机化学、分析化学、有机化学与物理化学,这四个分支学科之间联系不多,几乎是各自独立发展。到了20世纪,化学研究工作得到了重大发展,化学知识获得广泛应用,化学已由原来的四大分支发展到七大分支学科,即无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、环境化学和化学工程。以此为基础又派生出了众多的三级学科。例如,无机化学与有机化学相互渗透、相互结合产生出配位化学、金属有机化学;有机化学与分析化学结合产生出有机定量分析、有机波谱学;物理化学与有机化学结合产生出物理有机化学。

现代化学还与其他的基础学科相互结合形成新的二级学科。例如化学与生物学结合形成了生物化学,化学与物理结合产生了化学物理,化学与地质学结合形成了地球化学,化学与数学结合形成了计算化学。

随着现代研究范围的扩大,各种新老或边缘学科之间又相互渗透、相互交叉,产生了更多的交叉学科、边缘学科。如量子有机化学、生物无机化学、生物有机化学、材料化学、能源化学、生命化学、绿色化学、计算机化学、海洋化学、食品化学,等等。

§ 1.3 未来化学科学发展的总趋势

21世纪科学发展的特点是各学科纵横交叉解决实际问题。对于化学学科,既要保持自身继续发展,又要研究科学基础问题与解决实际相结合。从20世纪末化学学科的发展趋势来看,预计21世纪化学学科朝着以下几个方面发展。

1.3.1 合成化学的研究

未来化学发展的基础是合成化学的发展。面对日益增长的各种功能分子和材料的需要,合成化学在研究内容、目标和思路上将有较大的改变。合成化学在21世纪将进一步向高效率和高选择性合成方向发展。新方法、新反应、新试剂的研究仍将是未来合成化学研究的热点,手性合成的技术将越来越受到人们的重视。各类催化合成研究将会有更大的发展。随着生物工程的研究发展,利用细胞进行物质合成将会实现。

组合化学是合成化学中的一个新兴领域,它是将化学合成、计算机辅助分子合成与设计,以及机器人结成一体的技术。21世纪的组合化学研究将得到加强,组合化学技术进一步完善。有望组合化学在新药合成、新材料开发和高效催化剂的制备等方面取得显著的成效。

1.3.2 复杂化学体系的研究

复杂化学体系的研究主要是指对系统、结构、过程和状态四个方面的复杂性研究。从系统来说,复杂性具有多组分、多反应和多物种的特征;结构复杂性的特征主要是多层次的有序高级结构;而过程的复杂性指复杂系统参与化学反应时所表现的过程,复杂过程由时空有序的受控的一系列事件构成;状态变化的复杂性又是过程复杂性的表现。这些特点在生物和无生物系统中广泛存在,在工农业生产和医疗、环境等领域中也无处不在,因而研究复杂系统的化学过程有重要意义。复杂系统中的多层次结构、尺度效应和多尺度问题以及复杂系统过程问题是其研究的主要内容。

1.3.3 化学信息学和高效计算机信息处理

21 世纪是一个信息时代。未来化学要加速化学信息研究和化学信息库的建设。

化学经过近代和现代的发展,人们积累了大量物质的信息,并且目前还在以很快的速度增加,形成了各样物质的信息大山。遗憾的是,这信息大山未被人类充分利用,当人们需要某种功能的化合物时,常常重新去合成各种各样化合物进行筛选。实际上,信息大山中往往含有所需的功能化合物。例如,20 世纪 60 年代发现的抗癌药二氨二氯合铂是 Werner 早就合成的,而且也是他提出配位理论的依据之一。如果把这些物质信息建成数据库,利用计算机的智能化,人们就可以从这些数据库中快速挖掘功能化合物和解决问题的基本数据。

在生命科学领域内,基因组的测定和基因库的建立是 20 世纪生命科学发展的里程碑。基因信息库和信息处理是当前国际上普遍关注的热点,在这方面化学工作如何起作用? 如何建立与生物衔接的化学信息学?

化学的中心是化学反应。人们对化学反应的许多问题有了比较深刻的认识。将现有的研究成果建立信息库,有助于化学反应过程的研究和控制。化学反应和化学过程的信息库范围很广,除去基本化学反应之外还应该包括诸如在土壤、大气、水体、生物体内的反应资料等。

1.3.4 新实验方法的建立和方法学的研究

当今国际上科学研究的领先权,在很大程度上取决于研究方法和研究手段的先进程度。例如,著名的人类基因组计划,就是首先重视了方法学,尤其是 DNA 高速测序方法的发展,才走上了成功之路。21 世纪的化学不仅要面对简单体系,还要面对包括生命体系在内的复杂系统,而研究复杂体系的结构和变化需要方法。因此,研究复杂真实情况,不能单靠分析测定的方法和仪器,必须充分注意总结和建立新分析原理,特别是建立自己的方法学。化学分析仪器的小型化、微型化及智能化也是应该注意的方向。同时,也要积极引进生物学和物理学方法为我所用。

1.3.5 跟踪、分析、模拟化学反应过程

现代化学非常注重化学过程的研究,化学过程的研究是理解和应用化学反应的最重要方面。在过去,由于受实验方法和理论处理的限制,只能研究速度不太快也不太慢的反应。目前,现代科学技术的发展使人们有可能阐明基元反应的全过程。化学将会利用现代科技手段揭示化学变化的瞬态面貌,及时地观察最快的化学过程和其中各种效应,阐明决定化学反应速度的各种因素和反应机理,对实验结果的理论处理能够在最接近实际的水平上考察化学变化,追踪分子内和分子间的能量转移,最终建立和勾画出基元反应的真实历程。

第 2 章 物质的聚集状态

一般来说,物质有气态(gas)、液态(liquid)和固态(solid)三种不同的聚集状态,并可用符号 g、l、s 表示。其中,气体和液体物质都具有流动性,又总称为流体(fluid);液体和固体又总称为凝聚态。对某种纯物质来说,一般只有一种气体和一种液体,少数情况下会有两种液体,如液氮 I 和液氮 II;但常常可以有不止一种固体,如碳有石墨、金刚石、足球烯、无定型碳等固体形式,水有 6 种不同晶型的固体。除此以外,在特定条件下或特定物质,还有外观像气体的等离子态以及外观像液体的液晶态。

物质聚集状态的不同,表现出各种宏观性质。

§ 2.1 气 体

气体分子间的空隙很大,因此分子间的引力小,气体分子可以作自由的无规则热运动,使气体具有压缩性和扩散性的宏观特征。气体状态可以用气体的物质的量、压力、温度和体积等物理量来描述。

2.1.1 理想气体定律

1. 理想气体状态方程式

在低压、较高温度下,对于一定物质的量的气体,温度、压力和体积之间存在如下的关系:

$$pV = nRT \quad (2-1)$$

式中 n ——气体物质的量;

V ——气体体积;

T ——气体温度;

p ——气体压力;

R ——摩尔气体常数,其数值和单位与 p 、 V 等各物理量的单位有关,对应关系如下:

物理量	p	V	T	n	R
单位	Pa	m^3	K	mol	$8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	kPa	L	K	mol	$8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

式(2-1)称为理想气体状态方程式。理想气体是一种假想的气体,客观上并不存在。它只能看作是实际气体在压力很低时的一种极限情况。但引入理想气体的概念非常有用,一方面它反映了任何气体在低压下的共性;另一方面,虽然各种不同气体各有其特性,但利用理想气体可以把问题简化,所导出的一些关系式只要进行必要的修正就可用于实际气体。

从原理上讲, R 可通过实验求得。对一定量的气体直接测定 p 、 V 、 T 的数值,然后代入(2-1)式来计算 R 值。但是,实际上不存在理想气体,所以无法用理想气体直接实验测定。温度越高,压力越低,实际气体的行为越接近理想气体,所以常采用外推法测定 R 值。如图 2-1

是 Ne、O₂、CO₂ 在 273.15K 时的 pV_m-p 关系 (V_m 表示气体的摩尔体积)。随 p 降低, 各种气体的 pV_m 值趋于理想气体的值, 即 $(pV_m)_{p \rightarrow 0} = 2271.108 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} = 2271.108 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此可以计算出 $R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

根据具体的应用场合, 理想气体状态方程式也可改写成其他形式:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (2-2)$$

$$p = \frac{\rho}{M}RT \quad (2-3)$$

$$p = cRT \quad (2-4)$$

式中 m ——质量;
 M ——摩尔质量;
 ρ ——密度;
 c ——物质的量浓度。

例 2-1 0.896 克气态化合物 (由氮、氧两元素组成) 在 97325Pa 和 28.0℃ 情况下占有体积 0.524 升, 求气体的分子量。

解 由 (2-2) 式可得

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.896 \text{ g} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 301.15 \text{ K}}{97325 \text{ Pa} \times 0.524 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 44.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故气体的分子量为 $44.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 理想气体的分压定律与分体积定律

在生产与科学实验中所遇到的气体常常是混合物。如果这些不同的气体在一起不发生化学变化, 当将其视为理想气体时, 显然, 混合气体的体积和压力是每种气体贡献的结果。

分压指混合气体中某一种气体在与混合气体处于相同温度时, 单独占有整个容积时所呈现的压力。如体系中有 1、2、3、… 多种气体, 各组份气体的分压力分别为 p_1 、 p_2 、 p_3 … 则混合气体的总压力 $p_{\text{总}}$ 为分压的代数和:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i \quad (2-5)$$

根据式 (2-1)

$$p_1 = \frac{n_1}{V}RT, p_2 = \frac{n_2}{V}RT, p_3 = \frac{n_3}{V}RT, \dots$$

则

$$p_{\text{总}} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{V}RT = \frac{n_{\text{总}}}{V}RT$$

上式可写成:

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad (2-6)$$

由此可见, 气体状态方程式不仅适用于个别气体, 也适用于气体混合物。若将任一气体的分压除以总压可得:

$$\frac{p_1}{p_{\text{总}}} = \frac{n_1}{n_{\text{总}}}, \frac{p_2}{p_{\text{总}}} = \frac{n_2}{n_{\text{总}}}, \frac{p_3}{p_{\text{总}}} = \frac{n_3}{n_{\text{总}}}, \dots$$

上式中 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}}$ 为某一组分的物质的量占有所有组分总的物质的量分数, 称为物质的量分数, 记为 x_i (无量纲), 则

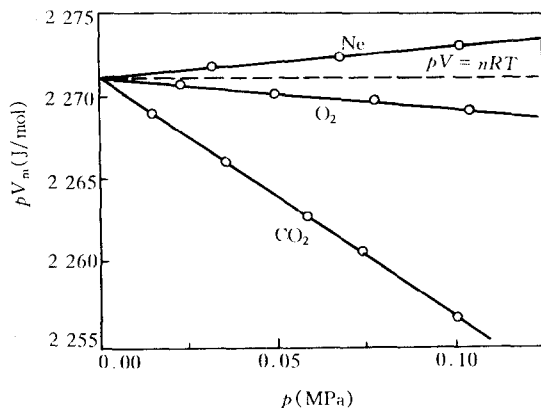


图 2-1 几种气体的 pV_m-p 图

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = x_i \quad (2-7)$$

当用排水集气法收集气体时,所收集的气体都含有水蒸汽,因此必须从测得的总压力中减去水蒸汽的分压力,以求得该气体的压力。在一定温度时,水蒸汽的压力是固定的,本书附表3列出了不同温度下水的蒸气压,也可从有关手册中查出。

例 2-2 在 15℃ 和 101.325kPa 时,在水面上收集 0.5L CO₂,这些 CO₂ 经干燥后,在 0℃ 和 101.325kPa 时体积为多少? 已知 15℃ 时水的蒸汽压力为 1.7065kPa。

解 令 $T_1 = 273 + 15 = 288\text{K}$, $V_1 = 0.5\text{L}$

$$p_1 = p(\text{CO}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = 101.325\text{kPa} - 1.7065\text{kPa} = 99.619\text{kPa}$$

令 $T_2 = 273\text{K}$, $p_2 = 101.325\text{kPa}$,从理想气体方程可推知

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2} = \frac{99.619\text{kPa} \times 0.500\text{L} \times 273\text{K}}{101.325\text{kPa} \times 288\text{K}} = 0.466\text{L}$$

即干燥后 CO₂ 气体在 0℃ 和 101.325kPa 时体积为 0.466L。

分体积是指混合气体中任一气体在与混合气体处于相同温度下,保持与混合气体总压相同时所占有的体积。从理想气体状态方程式可以导出,混合气体的总体积等于各种气体的分体积的代数和:

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \sum V_i \quad (2-8)$$

同样可得

$$V_i = x_i V_{\text{总}} \quad (2-9)$$

由式(2-7)和式(2-9)可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad (2-10)$$

例 2-3 在 18℃ 和 99.97kPa 的压力下,取 100cm³ 煤气进行分析,其结果是 CO、H₂ 和其他气体的体积百分数分别为 59.4%、10.2% 和 30.4%,求煤气中 CO 及 H₂ 的分压力。

解 根据式 2-10 可得

$$p_{\text{CO}} = 99.7\text{kPa} \times 59.4\% = 59.38\text{kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = 99.7\text{kPa} \times 10.2\% = 10.20\text{kPa}$$

即煤气中 CO 及 H₂ 的分压分别为 59.38kPa 和 10.20kPa。

2.1.2 实际气体的状态方程式

实际气体与理想气体相比总有一定的偏差,偏差的大小除与气体本身性质有关外,还与温度、压力有关。当压力较低、温度较高时,实际气体可近似看成理想气体。一般在常温常压下的实际气体与理想气体的偏差较小(在 5% 之内)。

理想气体的微观特征有两个,一是分子可以看成几何上的点,本身没有体积,二是分子间无相互作用力,分子间的相互碰撞是完全弹性碰撞。对实际气体,由于电子云间有斥力,分子不能无限接近,分子不能看作没有大小的质点,使得实际气体的体积大于不考虑气体分子体积时的体积,即

$$V_{\text{实际}} > V_{\text{理想}}$$

由于分子间存在色散力、偶极力、诱导力以及氢键和电荷转移等吸引力,气体分子碰撞容器器壁时所表现出来的压力要比无分子间引力时为小,即

$$p_{\text{实际}} < p_{\text{理想}}$$

荷兰的物理学家范德华(Van der Waals)对理想气体状态方程进行了修正,在压力项和体积项上分别各引入一个修正因子,得出著名的范德华方程式

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (2-11)$$

a, b 称为范德华常数。 $n^2 a / V^2$ 称为内压,是由于分子间有吸引力而对压力的校正, a 反映了分子间相互吸引力的强弱; b 称为已占体积,是由于分子占有有一定体积而对体积的校正,反映了分子的大小。常见气体的 a 和 b 的值见表 2-1。

表 2-1 一些气体的范德华常数

物质	$a / \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^3 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	0.003 4	0.023 7
Ar	0.235	0.039 8
N ₂	0.141	0.039 1
O ₂	0.138	0.031 8
Cl ₂	0.658	0.056 2
CO	0.151	0.039 9
CO ₂	0.364	0.042 7
NO	0.136	0.027 9
NO ₂	0.535	0.044 2
SO ₂	0.680	0.056 4
H ₂ O	0.554	0.030 5
CH ₄	0.228	0.042 8
NH ₃	0.423	0.037 1
CH ₃ OH	0.965	0.067 0
C ₆ H ₆	1.824	0.115 4

例 2-4 CO₂ 气体在 40℃ 时的摩尔体积为 0.381L·mol⁻¹。试分别用理想气体状态方程和用范德华方程计算 CO₂ 气体的压力,并与实验值 5 066.3kPa 加以比较。

解 (1)用理想气体状态方程计算 CO₂ 气体的压力

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (40.0 + 273.15) \text{K}}{0.381 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ = 6\ 833.4 \text{kPa}$$

相对误差:

$$E = \frac{p_{\text{计算}} - p_{\text{实验}}}{p_{\text{实验}}} \times 100\% = \frac{6\ 833.4 \text{kPa} - 5\ 066.3 \text{kPa}}{5\ 066.3 \text{kPa}} \times 100\% = 3.49\%$$

(2)用范德华方程计算 CO₂ 气体的压力

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \\ = \frac{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (40.0 + 273.15) \text{K}}{0.381 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.042\ 67 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.364 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(0.381 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^2} = 5\ 187.7 \text{kPa}$$