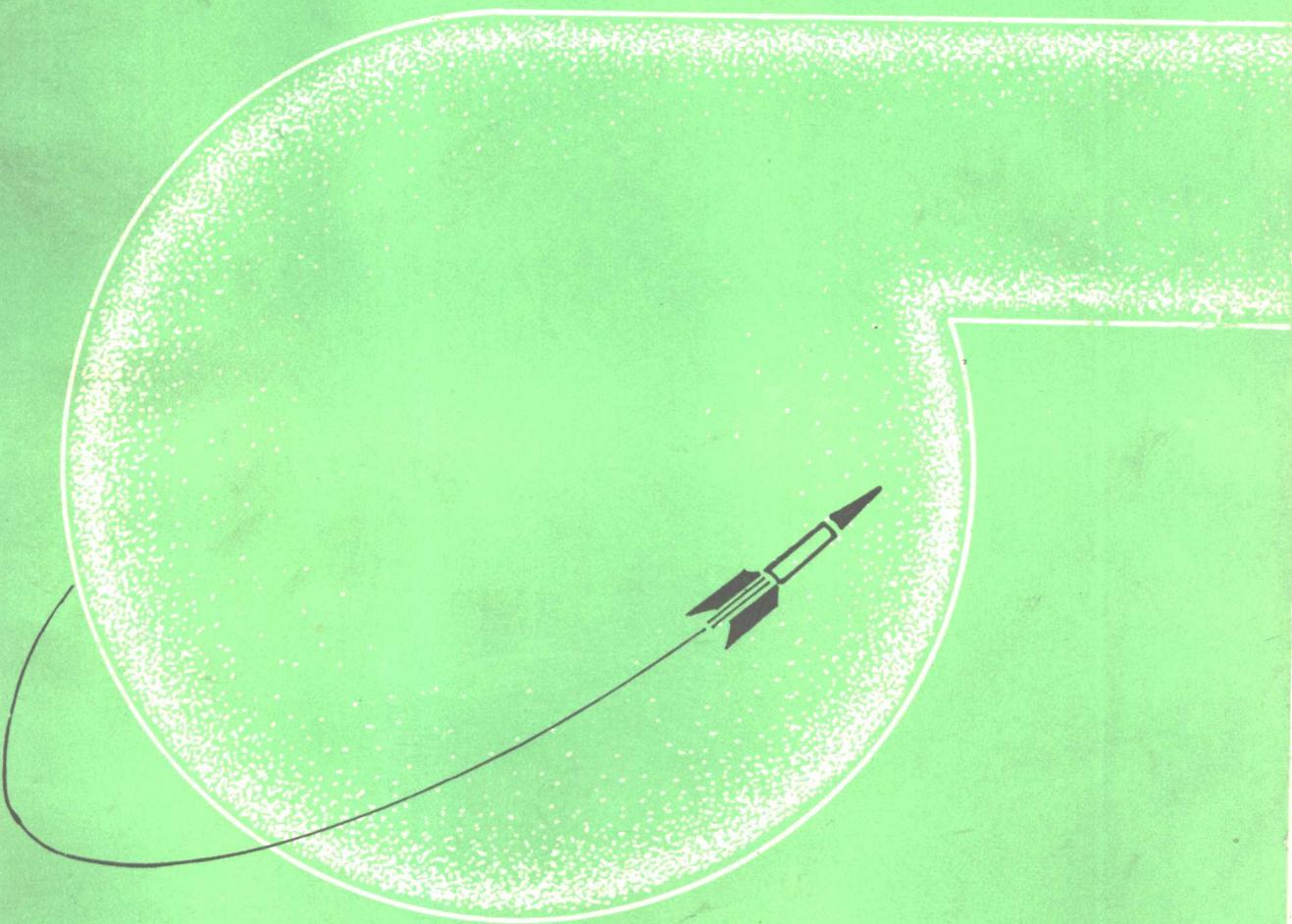


工科普通化学

重庆大学

成都科技大学

合编



重庆大学出版社

工科普通化学

重庆大学 李寅 曾政权

合编

成都科技大学 李月熙 向益凯

重庆大学出版社

内 容 简 介

本书按工科化学课程指导委员会“普通化学课程基本要求”的精神，精选基本理论并充实了相图、大气及水的污染与净化、新兴工程材料、能源、润滑油、粘结剂等内容。本书突出工科特点，加宽知识面，注重应用，力图起到化学与工程技术间的桥梁作用。本书全面采用我国法定计量单位，量和单位的表述按国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）的要求进行了规范化。本书内容安排灵活，便于取舍，除适用于60～90学时的工科各专业作基础化学教材外，还可供职大、电大、夜大、函大等工科各专业师生，综合大学、师范院校师生及工矿有关技术人员参考。

工 科 普 通 化 学

重庆大学 李寅 曾政权 合编

成都科技大学 李月熙 向益凯

责任编辑 魏锡文 彭 宁

重庆大学出版社出版发行

新华书店 经销

重庆大学出版社印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：16.5 字数：412千 插页：1

1987年8月第1版 1987年8月第1次印刷

印数：1—6,000

标准书号：ISBN7-5624-0056-3 统一书号：13408·14
O·16 定 价：2.30元

代序

重庆大学李寅、曾政权与成都科技大学李月熙、向益凯同志，按照结合工科特点、反映科技新成果、加宽知识面和注重应用等四点要求，编写了这部《工科普通化学》。在内容上既提供了足够的基础化学知识，以使本书符合于工科公共基础课教学的需要，又提供了若干应用性、技术性和社会性问题，以扩大学生的知识面，同时做到理论与实际的相结合。这种编排方式是别开生面的，有区别于一般的普通化学教科书。本书在章目安排上仍保有本身独有的合理系统性。全书文字流利，通畅易读，便于学生自学。粗读之后深感此书的编写是一项有意义的改革尝试，值得工科院校认真试用。过去许多工科系普遍取消了化学基础课，现在有了这部应用性较强的普通化学教科书，便值得考虑如何恢复化学课，以解决学生的“化学盲”问题了。我预祝此书在教学效果上取得成功。

申泮文代序

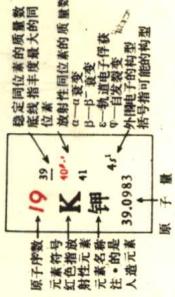
元素周期表

表

周期

0
电子层

He	氦	2	2
		4.002602(2)	K



注：原于周期表自1983年国际原于周期表，以
1-C-12为基准。原于数未数的准
确度加注在其后括号内，未加注者准
确度±1。

	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VII B	VI B	V B	IV B	III B	II B	I B	II B	VIII
1	H ₁ 1.0079(7)															
2	Li ₃ 6.941(2)	Be ⁺ 铍 2 ⁺														
3	Na ₁₁ 22.98977	Mg ₁₂ 镁 3 ⁺														
4	K ₁₉ 39.0983	Ca ₄₀ 钙 4 ⁺	Sc ₄₁ 钪 4 ⁺	Ti ₄₂ 钛 4 ⁺	Cr ₄₃ 铬 3 ⁺	Mn ₄₅ 锰 3 ⁺	Fe ₄₆ 铁 3 ⁺	Co ₄₇ 钴 3 ⁺	Ni ₄₈ 镍 3 ⁺	Cu ₄₉ 铜 3 ⁺	Zn ₅₀ 锌 3 ⁺	Ga ₅₁ 镓 3 ⁺	Ge ₅₂ 锗 3 ⁺	As ₅₃ 砷 3 ⁺	Se ₅₄ 硒 3 ⁺	Br ₅₅ 溴 3 ⁺
5	Rb ₃₇ 85.6678(3)	Sr ₃₈ 锶 5 ⁺	Y ₃₉ 钇 5 ⁺	Zr ₄₀ 锆 4 ⁺	Tc ₄₁ 锝 4 ⁺	Mo ₄₂ 钼 4 ⁺	Ru ₄₃ 钌 4 ⁺	Rh ₄₄ 铑 4 ⁺	Pd ₄₅ 钯 4 ⁺	Ag ₄₆ 银 4 ⁺	Pt ₄₇ 铂 4 ⁺	O ₄₈ 锇 4 ⁺	Ir ₄₉ 铱 4 ⁺	Os ₅₀ 锇 4 ⁺	Re ₅₁ 铼 4 ⁺	W ₅₂ 钨 4 ⁺
6	Cs ₅₅ 132.9054	Ba ₅₆ 钡 6 ⁺	La ₅₇ 镧系 6 ⁺	Hf ₅₈ 铪 6 ⁺	Ta ₅₉ 钽 6 ⁺	W ₆₀ 钨 6 ⁺	Ta ₆₁ 钽 6 ⁺	Ta ₆₂ 钽 6 ⁺	Ta ₆₃ 钽 6 ⁺	Ta ₆₄ 钽 6 ⁺	Ta ₆₅ 钽 6 ⁺	Ta ₆₆ 钽 6 ⁺	Ta ₆₇ 钽 6 ⁺	Ta ₆₈ 钽 6 ⁺	Ta ₆₉ 钽 6 ⁺	Ta ₇₀ 钽 6 ⁺
7	Fr ₈₇ 227.0278	Ra ₈₈ 镭 7 ⁺	Ac ₈₉ 锕系 7 ⁺	Pa ₉₀ 镤 7 ⁺	U ₉₁ 铀 7 ⁺	U ₉₂ 铀 7 ⁺	U ₉₃ 铀 7 ⁺	U ₉₄ 铀 7 ⁺	U ₉₅ 铀 7 ⁺	U ₉₆ 铀 7 ⁺	U ₉₇ 铀 7 ⁺	U ₉₈ 铀 7 ⁺	U ₉₉ 铀 7 ⁺	U ₁₀₀ 铀 7 ⁺	U ₁₀₁ 铀 7 ⁺	U ₁₀₂ 铀 7 ⁺

镧系	La ₅₇ 镧系 139	Ce ₅₈ 铈 136	Pr ₅₉ 镨 138	Nd ₆₀ 钕 142	Dy ₆₁ 镝 144	Tb ₆₂ 铽 144	Eu ₆₃ 铕 144	Gd ₆₄ 钆 145	Eu ₆₅ 铕 145	Tm ₆₆ 铥 146	Er ₆₇ 铒 146	Ho ₆₈ 钬 147	Tm ₆₉ 铥 147	Yb ₇₀ 镱 148	Lu ₇₁ 镥 149

目 录

第一章 气体、大气污染与防治

第一节 气体定律.....	(1)
一、理想气体状态方程式.....	(1)
二、道尔顿分压定律.....	(1)
三、真实气体状态方程式——范德华方程式.....	(3)
第二节 大气污染及其防治.....	(4)
一、大气的组成.....	(4)
二、大气污染概况.....	(4)
三、大气污染的危害.....	(5)
四、大气污染的防治.....	(7)
*第三节 气体分析基本原理.....	(9)
一、化学分析法.....	(9)
二、物理分析法.....	(11)

第二章 化学热力学基础

第一节 基本概念.....	(15)
一、体系的性质.....	(15)
二、体系的状态、状态函数.....	(15)
第二节 热力学第一定律和焓.....	(16)
一、热力学第一定律.....	(16)
二、焓与化学反应的热效应.....	(18)
第三节 化学反应的方向.....	(24)
一、自发过程.....	(24)
二、吉布斯自由能.....	(24)
三、熵的初步概念.....	(26)
四、吉布斯-赫姆霍兹公式.....	(27)

第三章 化学反应速率

第一节 化学反应进度与反应速率.....	(34)
一、反应进度.....	(34)
二、化学反应速率.....	(36)
第二节 浓度和温度与反应速率的关系.....	(38)
一、浓度与反应速率的关系.....	(38)
二、温度与反应速率的关系.....	(39)
第三节 催化剂与多相体系.....	(42)
一、催化剂.....	(42)

二、多相体系的反应速率 (44)

第四章 化学平衡

第一节 平衡常数.....	(47)
一、平衡常数.....	(47)
二、平衡常数与 $\Delta_r G_m^\circ$ 的关系.....	(49)
三、平衡常数与 $\Delta_r G_m$ 的关系.....	(51)
四、平衡常数与温度的关系.....	(53)
第二节 弱电解质的电离平衡.....	(54)
一、多元弱酸的电离平衡.....	(54)
二、缓冲溶液.....	(56)
*三、酸碱的质子理论简介.....	(58)
第三节 沉淀-溶解平衡.....	(58)
一、溶度积.....	(58)
二、溶度积规则.....	(60)
*三、分步沉淀.....	(62)
第四节 配离子的离解平衡.....	(63)
一、配离子的离解平衡.....	(63)
二、配合物的应用.....	(65)

第五章 溶液与相平衡

第一节 关于溶解的量的定律.....	(68)
一、亨利定律.....	(68)
二、分配定律.....	(69)
第二节 稀溶液的通性.....	(71)
一、溶液的蒸汽压下降.....	(71)
二、溶液的沸点升高和凝固点下降.....	(73)
三、溶液的渗透压.....	(74)
第三节 单组分体系相图.....	(76)
一、水的相图的绘制.....	(76)
二、水的相图分析.....	(77)
*第四节 两组分固-液平衡体系相图	(78)
一、两组分水盐体系相图	(78)
二、两组分合金体系相图	(79)

第六章 电化学原理及其应用

第一节 原电池.....	(85)
一、原电池.....	(85)
二、几种类型的电极.....	(86)
第二节 电极电势.....	(87)
一、电极电势.....	(87)

二、影响电极电势的因素.....	(88)
三、原电池电动势与 $\Delta_r G_m$ 的关系	(90)
四、电极电势的应用.....	(91)
*第三节 元素电势图简介.....	(94)
一、元素电势图.....	(94)
二、元素电势图的应用.....	(95)
第四节 电化学的应用.....	(96)
一、电解.....	(96)
二、电解原理的应用.....	(99)
第五节 金属的腐蚀与防腐.....	(101)
一、化学腐蚀.....	(101)
二、电化学腐蚀.....	(102)
三、金属腐蚀的防护.....	(103)
第七章 水、水的污染与净化	
第一节 水的物理化学特性.....	(108)
一、水的熔点、沸点.....	(108)
二、水的温度体积效应.....	(109)
三、水的比热容、熔化热、气化热及生成焓.....	(109)
四、水的介电常数及溶解特性.....	(110)
第二节 水的净化.....	(111)
一、评价水质的工业指标.....	(111)
二、水的净化.....	(112)
第三节 水的污染.....	(117)
一、酸、碱、盐等无机物污染.....	(117)
二、重金属污染.....	(118)
三、有机物污染.....	(118)
四、热污染.....	(119)
第四节 工业废水的处理.....	(119)
一、物理法.....	(119)
二、化学法.....	(119)
三、物理化学法.....	(121)
四、生物法.....	(121)
第八章 原子结构与周期系	
第一节 原子核外电子的运动状态.....	(123)
一、核外电子运动的特性	(123)
二、原子轨道	(124)
三、电子云	(126)
四、电子运动状态的完全描述与四个量子数	(129)

第二节 原子核外电子的分布和周期系	(131)
一、核外电子的分布	(131)
二、原子结构和元素周期表	(132)
第三节 元素基本性质的周期性	(134)
一、有效核电荷数	(134)
二、原子半径	(135)
三、电离能、电子亲合能和电负性	(137)
第四节 单质的晶体结构及其性质的周期性	(140)
一、单质的晶体结构	(140)
二、单质的物理性质	(141)
三、单质的化学性质	(145)

第九章 化学键与分子结构

第一节 离子化合物的结构	(149)
一、离子键的形成和特性	(149)
二、离子的结构	(149)
三、离子晶体的晶格能	(150)
第二节 共价分子的结构	(152)
一、价键理论	(152)
二、杂化轨道	(155)
三、分子轨道理论	(158)
第三节 配位键与配位化合物	(162)
一、配合物的组成与命名	(162)
二、配合物的主要类型	(164)
三、配合物的价键理论	(165)
第四节 分子的极性与分子间力	(169)
一、分子的极性	(169)
二、分子间力	(170)
第五节 离子的极化	(171)
一、离子的极化力	(172)
二、离子的变形性	(172)
三、离子极化对物质性质的影响	(173)

第十章 过渡元素及其化合物

第一节 概述	(175)
一、单质的物理性质	(175)
二、单质的化学性质	(177)
三、过渡元素离子及化合物的颜色	(179)
四、过渡元素形成配合物的倾向	(180)
第二节 过渡元素单质的特性和用途	(180)

一、钛分族	(180)
二、钒分族	(181)
三、铬分族	(182)
四、锰分族	(184)
五、铁、钴、镍	(184)
第三节 过渡元素氧化物	(186)
一、氧化物的熔点和硬度	(187)
二、氧化物的热稳定性	(187)
三、氧化物的氧化还原性	(189)
四、氧化物的酸碱性	(190)
第四节 过渡元素的碳化物、氮化物、硼化物及硅化物	(190)
一、碳化物	(191)
二、氮化物	(191)
三、硼化物及硅化物	(192)
四、新兴工程材料——硬质合金、特种耐火材料及金属陶瓷	(193)

第十一章 能源与化学

第一节 能源概述	(195)
第二节 常规能源——煤、石油和天然气	(197)
一、煤	(197)
二、石油和天然气	(199)
第三节 核能、太阳能和地热能	(201)
一、核能与核反应	(201)
二、太阳能	(203)
三、地热能	(204)
第四节 氢能	(204)
一、氢的特性和用途	(204)
二、氢的制取	(205)
三、氢的贮存	(206)
第五节 新型化学电源	(207)
一、高能电池	(207)
二、长贮存、长寿命电池	(208)
三、燃料电池	(209)

第十二章 有机高分子材料

第一节 高分子概述	(212)
一、高分子的基本概念	(212)
二、大分子链的结构与性能	(214)
三、聚合物的分类与命名	(216)
第二节 聚合物的结构与性质	(218)

一、聚合物的结构	(218)
二、聚合物的力学状态	(220)
三、聚合物的化学反应	(221)
四、聚合物的老化与防老	(222)
第三节 一些重要的高分子材料	(223)
一、工程塑料	(223)
二、橡胶	(224)
三、合成纤维	(224)
第十三章 润滑剂与胶粘剂	
第一节 润滑油的组成	(230)
一、矿物油	(230)
二、合成油	(231)
三、添加剂	(234)
第二节 润滑油的主要性能和工业质量要求	(234)
一、润滑性	(234)
二、流动性、粘度和凝点	(234)
三、抗氧化安定性、腐蚀性和酸值	(235)
四、抗泡性和抗乳化性	(236)
第三节 合成胶粘剂	(237)
一、胶粘剂的分类	(238)
二、合成胶粘剂的组成	(238)
三、常用胶粘剂	(240)
附录	(243)
习题答案	(249)
主要参考书	(252)
编后记	(253)

第一章 气体、大气污染与防治

一般物质可以有四种不同的聚集状态：气态、液态、固态和等离子态。物质的聚集状态与外界条件（温度、压力等）密切相关，外界条件改变，聚集状态也可能变化。通常所谓气体、液体、固体，是指常压和一般温度下的聚集状态。物质四态中气体性质最简单，可以近似地认为气体物理性质和它的化学组成无关而只决定于状态参量即物质的量、体积、压力、温度等，这些物理量之间的关系有气体状态方程式和混合气体分压定律。

在化学工程、热力工程、冶金、气象以及航空力学、流体力学等领域都要研究气体性质及其运动规律。

空气是人类和一切生物赖以生存的必要条件，在大范围的研究中，常称空气为大气。由于自然灾害（如火山爆发、地震等）尤其是人类生产和生活活动，使大气受到污染。了解大气污染的原因，提出防治措施，是工程技术人员的重要任务之一。

第一节 气体定律

一、理想气体状态方程式

为了使研究的问题理想化，可以把气体分子设想为只有位置而无体积的几何点，相互之间无任何作用力，这种气体称为理想气体。我们所接触的空气或其它一些气体，其分子都有体积，分子之间也存在着相互作用力，这些气体称为真实气体。

当真实气体处于压力很小，温度较高的情况下，表现出来的性质很接近于理想气体的性质，这样，就可以用描述理想气体的一些定律来处理真实气体。

对于理想气体来说，压力 p 、体积 V 、物质的量 n 和热力学温度 T 之间的关系是

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

此式叫做理想气体状态方程式， R 为摩尔气体常数。

根据国际单位制（SI）规定：压力 p 的单位为 Pa；体积 V 的单位为 m^3 ；物质的量 n 的单位为 mol；热力学温度 T 的单位为 K；摩尔气体常数 R 的单位可以由理想气体状态方程式导出。设理想气体 B ，其物质的量 $n_B = 1.000\text{mol}$ ，当 T 为 273.15K ， p 为 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 时，气体的体积 V 为 $2.2414 \times 10^{-2}\text{m}^3$ 。将各物理量代入下式

$$R = \frac{pV}{n_B T} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{Pa} \times 2.2414 \times 10^{-2}\text{m}^3}{1.000\text{mol} \times 273.15\text{K}}$$

$$= 8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{读作帕立方米每摩开})$$

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

$$R = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{焦每摩开})$$

二、道尔顿分压定律

在实际中，常常见到由多种气体构成的混合物，通常把混合气体中的每一种气体称为

组分气体。如果组分气体之间不发生化学反应及其它作用，则组分气体各自充满整个容器，并对器壁施加压力。

1801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，它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。

设体积为 V 的容器中，有 a 、 b 、 c 三种气体，如果它们都是理想气体，各物质的量分别为 n_a 、 n_b 、 n_c ，根据道尔顿分压定律，各组分气体的分压分别为

$$\left. \begin{aligned} p_a &= \frac{n_a RT}{V} \\ p_b &= \frac{n_b RT}{V} \\ p_c &= \frac{n_c RT}{V} \end{aligned} \right\} \quad (1-2)$$

混合气体的总压应为

$$p_{\text{总}} = p_a + p_b + p_c = \frac{n_a RT}{V} + \frac{n_b RT}{V} + \frac{n_c RT}{V} = (n_a + n_b + n_c) \frac{RT}{V}$$

令 $n_a + n_b + n_c = n_{\text{总}}$ ，则有

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad (1-3)$$

式(1-3)表明：混合的理想气体与单一的理想气体的状态方程式有相同的形式。

若将式(1-2)除以式(1-3)，整理后可得

$$p_a = p_{\text{总}} \frac{n_a}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} x_a$$

$$p_b = p_{\text{总}} \frac{n_b}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} x_b$$

$$p_c = p_{\text{总}} \frac{n_c}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} x_c$$

其中： $x_a = \frac{n_a}{n_{\text{总}}}$ 、 $x_b = \frac{n_b}{n_{\text{总}}}$ 、 $x_c = \frac{n_c}{n_{\text{总}}}$ 分别叫做组分气体 a 、 b 、 c 的摩尔分数，也叫物质的量分数（无量纲的量），是浓度的一种表示法。写成通式，则有

$$p_i = p_{\text{总}} x_i \quad (1-4)$$

式(1-4)表示：组分气体 i 的分压等于混合气体的总压与组分气体 i 的摩尔分数之积。

相同温度下，若组分气体 i 具有和混合气体相同的压力，此时组分气体 i 单独占有的体积为 V_i ，则

$$V_i = \frac{n_i RT}{p_{\text{总}}}$$

V_i 称为组分气体 i 的分体积。由于混合气体

$$V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{p_{\text{总}}}$$

前式除以后式，得

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$$

式中 $V_i/V_{\text{总}}$ 叫做组分气体 i 的体积分数。因此，可将式(1-4)写成

$$p_i = p_{\text{总}} \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad (1-5)$$

式(1-5)表示：组分气体 i 的分压等于混合气体总压与组分气体 i 的体积分数之积。

在实际工作中，常采用气体分析法，在 $1.01325 \times 10^6 \text{ Pa}$ 下，测量混合气体的总体积和各组分气体的分体积，再根据式(1-5)计算各组分气体的分压力。

[例] 在 293 K 、压力为 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下，采取 $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 的空气试样进行分析，各组分气体的体积分数是： N_2 为 78.00% 、 O_2 为 20.00% 、 CO_2 和其它气体为 2.00% ，求：试样中 N_2 气的分压 $p(\text{N}_2)$ 和它的物质的量 $n(\text{N}_2)$ 各为多少？

解：将各已知量代入式(1-5)，则有

$$p(\text{N}_2) = p_{\text{总}} \times \frac{V(\text{N}_2)}{V_{\text{总}}} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 78.00\% = 7.8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

由于 $V = 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 、 $T = 293 \text{ K}$ ，故有

$$n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)V}{RT} = \frac{7.8 \times 10^4 \text{ Pa} \times 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

三、真实气体状态方程式——范德华方程式

实验表明将理想气体状态方程式应用于真实气体会出现偏差。在高压下，真实气体的可压缩性比理想气体要小，而在低压下，反而比理想气体更容易压缩，这种偏离理想气体的性质，表明真实气体的分子占有体积，分子之间存在着吸引力。

1873年荷兰科学家范德华(Van der Walls)，考虑到真实气体的分子占有体积，分子之间存在着吸引力，将理想气体状态方程式中的压力 p 和体积 V 两项作了修正，使之能够适用于大多数真实气体，这就是范德华方程式：

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1-6)$$

当真实气体物质的量 $n_B = 1.0 \text{ mol}$ 时，则有

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1-7)$$

表 1-1 一些气体的范德华常数

	$a/\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$10^5 b/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$a/\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$10^5 b/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	0.00344	2.37	CO_2	0.364	4.27
H_2	0.0247	2.66	HCl	0.372	4.08
O_2	0.138	3.18	C_2H_4	0.453	5.71
N_2	0.141	3.91	NO_2	0.535	4.42
NH_3	0.423	3.71	SO_2	0.680	5.64

式(1-7)中, V_m 为真实气体的摩尔体积, 单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, a 、 b 是由气体种类决定的范德华常数, a 与分子间的引力有关, b 与分子的体积有关。一些真实气体的 a 、 b 值列于表(1-1)中。

表(1-2)为320K时, CO_2 气体在不同压力下, 摩尔体积 V_m 的实验测定值和分别用范德华方程式和理想气体状态方程式计算出的 V_m 数值。可以看出, 在压力不是很高的情况下, 由范德华方程式计算的数值与实验测定值很接近。

表 1-2 320K时 CO_2 在不同压力下的摩尔体积

压 力 $10^5 p/\text{Pa}$	实 验 测 定 值 $10^3 V_m/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	范德华方程式计算值 $10^3 V_m/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	理 想 气 体 状 态 方 程 式 计 算 值 $10^3 V_m/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1.0133	26.2	26.2	26.3
10.133	2.52	2.52	2.63
40.532	0.54	0.55	0.66
101.33	0.098	0.10	0.26

真实气体处于很大的压力时, 运用范德华方程式也会出现较大的偏差。人们根据实际需要, 还建立了一些更准确也更复杂的真实气体状态方程式。

第二节 大气污染及其防治

一、大气的组成

地球表面到12km以内的空气层质量, 约占空气总质量的95%; 12~29km内占4%; 离地面29km以上, 空气质量仅占1%。清洁干燥的空气, 其组成如表(1-3)所示。

表 1-3 在293K、101325Pa下清洁干燥空气的组成

	$100V_B/V$		$100V_B/V$		$100V_B/V$		$100V_B/V$
N_2	78.08	He	5.24×10^{-6}	Xe	8.7×10^{-8}	NH_3	$< 1 \times 10^{-8}$
O_2	20.95	CH_4	2.0×10^{-5}	SO_2	$< 1 \times 10^{-6}$	CO	$< 1 \times 10^{-8}$
Ar	0.934	Kr	1.14×10^{-6}	O_3	$< 1 \times 10^{-7}$	NO	$< 1 \times 10^{-8}$
CO_2	0.0314	H_2	5.0×10^{-7}	NO_2	$< 2 \times 10^{-8}$		
Ne	1.82×10^{-5}	H_2O	5.0×10^{-7}	I_2	$< 1 \times 10^{-8}$		

从表上可知: N_2 、 O_2 、 Ar 、 CO_2 四种气体占据空气总体积的99.99%。其余的14种气体仅占0.001%, 这些气体含量极低, 往往可以忽略不计。

二、大气污染概况

空气是一座天然的化学原料宝库, 又是一切生物赖以生存的物质条件之一。没有空气, 人类就无法生存。一个成人一天大约需要13~15kg ($10\text{m}^3 \sim 12\text{m}^3$) 空气, 相当于一天食物的10倍, 饮水量的5倍。近代, 由于工业、交通的迅速发展, 一方面给人类带来了文明生活, 同时, 也带来了污染问题。40~50年代以来世界各地接连发生了烟雾事件, 严重危害着人们的身心健康。60年代以来呼吸道疾病、癌症、心血管病的急剧上升, 都与大气污染直接或间接有关。

所谓大气污染，就是指大气中的有害物质含量超过了一定的指标，使大气质量恶化，对人体、动植物、设备财产造成危害的现象。那些达到一定的浓度以后，能与人体或设备发生物理、化学作用，影响、破坏人体、设备的正常功能，引起暂时或永久性病变或破坏的物质叫做大气污染物。大气污染物的种类很多，目前已被人们注意到的有100种左右。现将对人类危害较大的大气污染物质列于表(1-4)。

表 1-4 危害较大的大气污染物质

分 类	成 分	分 类	成 分
烟、粉尘	炭粒、飞灰、 CaCO_3 、 ZnO 、 PbCl_2 、烟、粉尘	碳氧化物素及卤化物有机化合物	CO 、 CO_2 、 F_2 、 Cl_2 、 HF 、 HCl 等烃、焦油、有机酸、甲醛、有机卤化物等
含硫化合物	H_2S 、 SO_2 、 SO_3 、 H_2SO_4 等		
含氮化合物	NO 、 NO_2 、 NH_3 等		

上表中，对人类危害最大的是烟、粉尘、 SO_2 、 CO 、 NO_x 、 H_2S 和烃类等几种。根据我国统计：上述几种污染物，约70%是由燃料燃烧而来、约20%由工业生产造成，由机动车辆产生的占10%左右。据资料统计，全世界每年向大气中排放的几类主要污染物的质量如下：

表 1-5 全世界每年向大气中排放的主要有害物质

污 染 物	污 染 源	排放量 $10^{-8} \text{m}^3/\text{t}$
烟、粉尘	燃烧设备	1.0
二氧化硫	煤和油的燃烧、有色冶炼设备、硫酸厂废气等	1.46
一氧化碳	机动车排气、工厂燃烧不完全的废气等	2.20
氮氧化物	机动车排气、工厂高温燃烧时的废气、硝酸厂尾气等	0.53
烃类	机动车排气、炼油和烧煤设备的废气等	0.88
硫化氢	化工厂的废气、脱硫气体	0.03
氨	工厂废气、废物处理	0.04

从上表看出， CO 、 SO_2 、烟、粉尘，约占污染物总量的76%。由于各种污染物主要来自化工厂、火电厂、钢铁厂等工业集中的地区，这些地区空气污染更为严重。

三、大气污染的危害

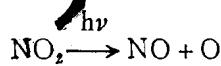
大气污染严重的地方，凡露在空气中的金属制品、油漆涂料、纺织品、橡胶及建筑物等腐蚀破坏也严重，给国民经济造成巨大损失。大气污染对植物的危害也十分显著。它使作物减产、果实品质变坏，甚至枯萎死亡。研究证明，对植物危害最大的大气污染物有 SO_2 、氟化物、碳氢化合物、光化学烟雾等。

大气污染对全球气候也会产生影响。其中最为人们关心的是 CO_2 对气候的影响。全世界因燃烧排入大气的 CO_2 每年约二百亿吨以上。有人认为 CO_2 会导致气温升高，湿度、雨量等发生变化。此外 SO_2 在空气中会慢慢氧化成 SO_3 ，溶于水后形成酸，以酸雨、酸雪形式降落地面。

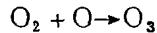
大气污染对人体健康危害极大。污染物主要通过呼吸道、食物或饮水以及体表接触等渠道侵入人体。由呼吸道吸入对人体影响和危害最显著。例如大气中硫氧化物 SO_x ，其中主要是 SO_2 ，它大部份来自燃烧含硫的化石燃料。 SO_2 在洁净干燥的大气中氧化成 SO_3 的反应进

行缓慢，然而在相对湿度较大，尤其有颗粒性气溶胶共存时，发生催化氧化生成SO₃，后者与水蒸气形成极细(<10nm)的硫酸雾。大气中含SO₂8ppm时人体感到难受，硫酸雾为0.8ppm，人体已不能忍受。大气中氮氧化物NO_x主要指NO和NO₂。化石燃料含有吡啶、咔唑、氨基化合物等含氮物质，燃料燃烧时它们随即分解释出N₂，进而和空气中氧形成NO_x，其中主要是NO。NO和人体血红蛋白的结合力比CO大几百倍，以致破坏血红蛋白的正常功能。在无光照情况下，NO氧化成NO₂的速率很小，但有碳氢化合物共存时，在紫外光照射下发生复杂的光化学反应，急剧转化为NO₂。大气中NO₂含量达1ppm会出现微臭，含3ppm，人接触一个小时可以引起支气管萎缩。

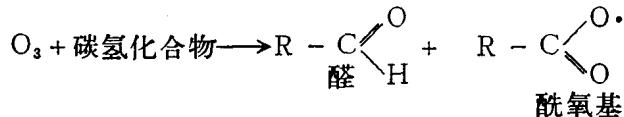
特别值得注意的是光化学烟雾的危害。光化学烟雾是由大气中的一些污染物质，如NO_x、SO₂、碳氢化合物等，经过太阳光照射后，发生的一系列复杂反应的产物，例如：NO₂在阳光作用下，生成新生态氧，其反应为：



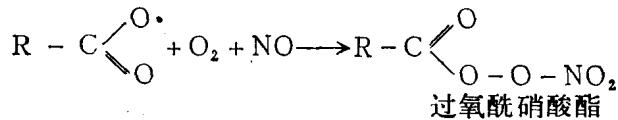
新生态氧又与O₂反应生成O₃。



O₃是一种极强的氧化剂，它可以同许多大气污染物质发生氧化还原反应，例如



酰氧基又可与O₂、NO反应，很快生成过氧酰硝酸酯等产物。



上述反应，在太阳光作用下不断地进行，使大气中毒性极大的物质逐渐积累，当其浓度达到一定的程度后，就出现了不同于一般粉尘废气的浅兰色烟雾，这种烟雾有强烈的刺激、毒害作用，对人体健康损害极大。当它超过千万分之二到三时，会使人的眼睛红肿、肺功能降低，视力减退、手脚抽搐，甚至死亡。这种烟雾首先发生在美国洛杉矶，近年来在日本、澳大利亚、意大利、印度及我国都有出现。

大多数情况下，大气污染引起的疾病，最初并无明显的临床症状。当污染物在人体内积累到一定浓度以后，将发生功能性障碍，进而出现病变。据统计，长期在大气污染区生活的人，患呼吸道疾病、肺癌以及心血管病的比例较大。许多有机物和农药进入大气被人吸入以后，有可能引起遗传变异而危及子孙后代。

根据我国1982年颁布的大气环境质量标准(GBH2.1-82)，大气环境质量标准分为三级。一级标准，为保护自然生态和人群健康在长期接触的情况下，不发生任何危害影响的空气质量要求；二级标准，为保护人群健康和城市乡村动植物在长期和短期接触的情况下不发生伤害的空气质量要求；三级标准，为保护人群不发生急慢性中毒和城市一般动植物正常生长的空气质量要求。空气污染物三级浓度限值参阅表(1-6)。