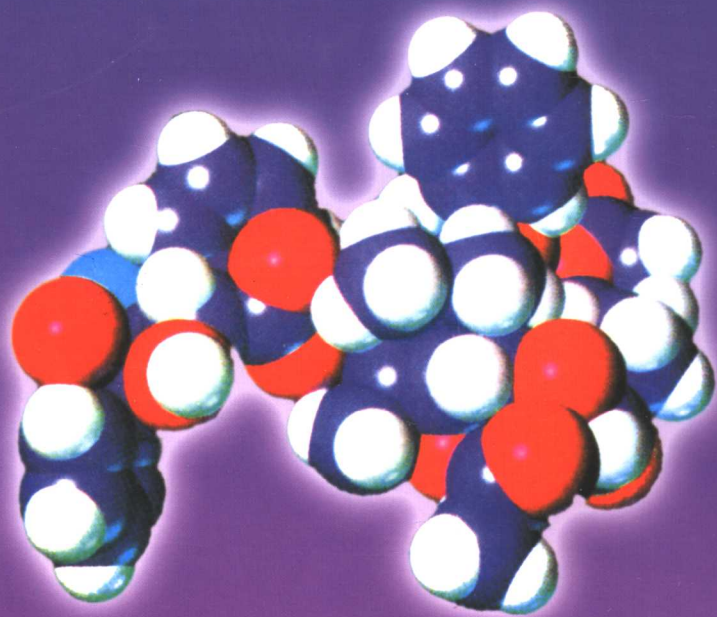


全国奥化总教练担纲 金牌教练精心撰写

高中化学竞赛 培 优 教程

(专题讲座)

浙江省化学会 编



浙江大學出版社

高中化学竞赛培优教程

(专题讲座)

浙江省化学会 编

浙江大學出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高中化学竞赛培优教程. 专题讲座 / 浙江省化学会编.
杭州: 浙江大学出版社, 2003.7

ISBN 7-308-03328-7

I. 高... II. 浙... III. 化学课 - 高中 - 教学参考资料 IV. G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 037587 号

责任编辑 徐素君

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)

(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷 浙江大学印刷厂

开 本 787mm×960mm 1/16

印 张 24.75

字 数 520 千

版 次 2005 年 1 月第 2 版 2006 年 2 月第 8 次印刷

书 号 ISBN 7-308-03328-7/G·604

定 价 30.00 元

主 编	龚钰秋	斯公敏		
编 委	张兴德	何巧红	孙鑫泉	盛国定
	滕启文	斯公敏	龚钰秋	林 峰
	王德琳	侯 玮	陈伟国	

序 言

全国高中学生化学竞赛和国际化学奥林匹克竞赛的目的都是为了培养高中学生学习化学知识的兴趣,加深对化学知识的理解,提高灵活运用化学知识的能力。因而各省常常举行化学夏令营之类的活动,敦请极有经验的化学教师为学生做短期的理论知识培训和实验指导,为他们做精练扼要的辅导讲座,这对化学复习和竞赛很有助益。

但怎样选择教学内容,以期通过对学生进行短期培训、重点指导,来提高他们的学习质量,即使对有经验的教师来说,亦是极费脑筋、极花心血的难事。浙江省化学会已办了十多年化学夏令营,经过指导教师的努力,成果较显著,同时亦积累了一些经验,今将所得经验体会汇总,编写了《高中化学竞赛培优教程(专题讲座)》一书,以供同行参考。因效果较好,每年要求参加化学夏令营的学生越来越多,但终因条件限制不能满足所有学生的要求,但愿本书不仅对参加夏令营的学生有所帮助,而且对那些未参加夏令营的学生在自己复习化学时亦能有些参考价值。

浙江省化学会名誉理事长

金松寿教授

2003年5月

前言

随着我国中学教育改革事业的深入发展,化学作为一门基础学科在国民经济和社会发展中正日益受到人们的关注。一年一度的国际化学奥林匹克竞赛和全国高中学生化学竞赛的举办,为一批品学兼优、热爱化学的中学生提供了展示自己聪明才智的舞台。由浙江省化学会举办的历届化学夏令营活动,是普及化学知识、扩大知识视野的一种好形式,获得了广大中学生和教师们的好评。因此,组织编写一本指导化学夏令营活动的教材,对于鼓励青少年接触化学发展前沿,了解化学对科学技术、社会发展和人民生活的意义,推动化学竞赛工作的开展将是十分有益的,《高中化学竞赛培优教程(专题讲座)》编写缘于此。

本教程是参照现行“中学化学教学要求”和“考试说明规定”的内容,并以中国化学会2002年4月重新修订的“全国高中学生化学竞赛(省级赛区)基本要求”的内容编写的,新修订的内容在理论和描述化学知识方面都有所增加。参加编写的为多年从事化学竞赛辅导工作和参加夏令营讲课的教师,他们对竞赛辅导和夏令营活动都有甚为丰富的经验。考虑到与化学竞赛的基本要求相衔接,书中每章内容都在原有中学化学基础上作了适当的延伸和扩展,包括化学原理的定量关系、物质结构、立体化学和有机化学等知识,补充的内容力求做到是中学化学内容的自然生长点。全书的知识结构分为三个方面,即化学原理、无机描述化学知识和有机化学。为便于理解和掌握内容的要点和难点,书中配置了若干例题和习题,习题答案附于各章之后。

本教程是化学夏令营教学用书,也是化学竞赛(省级赛区)的辅导用书,亦可作为高中化学教师教学研究用的参考读物。编写工作由浙江大学化学系和杭州师范学院化学系的教师担任,他们分别是张兴德(第一、九章)、何巧红(第二章)、孙鑫泉(第三章)、盛国定(第四、五章)、滕启文(第六章)、斯公敏(第七章)、龚钰秋(第八章)、林峰(第十、十一章)、侯玮与王德琳(第十二、十三章)和陈伟国(第十四章)。由龚钰秋教授负责统稿。本书在编写过程中得到浙江省各地教育局教研室和许多中学老师的鼓励和关心,浙江大学出版社徐素君责任编辑为本书出版做了大量细致的工作,在此谨向他们深致谢忱。由于时间较为紧迫和业务水平的限制,书中定有疏漏之处,谨请读者批评指正。

编者
2003年7月

目 录

第一章 气体和液体	1
第一节 气体	1
第二节 液体	8
第二章 溶液、容量分析基础	12
第一节 溶液	12
第二节 容量分析基础	19
第三节 容量分析中的误差和有效数字	32
第三章 原子结构与元素周期律	41
第一节 核外电子的运动状态	41
第二节 核外电子的排布	45
第三节 原子的电子层结构和元素周期表	47
第四节 元素基本性质的周期性	48
第四章 分子结构	56
第一节 分子结构的基础知识	56
第二节 分子间作用力	70
第五章 晶体结构	76
第一节 晶体的结构与特征	76
第二节 离子晶体	79
第六章 化学反应速率与化学平衡	91
第一节 化学反应速率的定义及其表示方法	91
第二节 化学反应速率理论简介	93
第三节 影响化学反应速率的因素	96
第四节 化学平衡	107
第七章 电解质溶液和电离平衡	121
第一节 弱酸、弱碱的电离平衡	121
第二节 盐类的水解	128
第三节 难溶物的溶度积	130
第四节 离子方程式的正确书写和配平	134
第八章 络合物(配位化合物)化学基础	139
第一节 络合物的基本概念	139

第二节	络合物的结构	145
第三节	络合物的平衡反应	161
第四节	溶液中络合物形成的判据	166
第九章	氧化还原反应及电化学基础	179
第一节	基本概念	179
第二节	电极电势及其应用	181
第三节	化学电源与电解	194
第十章	主族元素化学	200
第一节	碱金属和碱土金属	200
第二节	卤族元素	203
第三节	氧族元素	207
第四节	氮族元素	215
第五节	碳族元素	228
第六节	硼族元素	236
第十一章	副族元素化学	244
第一节	铜族元素	244
第二节	锌族元素	249
第三节	过渡元素通性	254
第四节	过渡元素的重要化合物	257
第十二章	烃类化学	280
第一节	有机化合物的基本概念	280
第二节	同分异构	285
第三节	饱和烃	294
第四节	不饱和烃	298
第五节	芳烃	305
第十三章	烃的衍生物	321
第一节	卤代烃	321
第二节	醇、酚、醚	326
第三节	醛和酮	333
第四节	羧酸及其衍生物	340
第五节	含氮化合物	349
第十四章	生物分子化合物和高分子化合物初步	364
第一节	碳水化合物	364
第二节	氨基酸与蛋白质	367
第三节	核酸	370
第四节	合成高分子化合物	372

第一章 气体和液体

在通常的温度和压强条件下,物质可以三种不同的物理聚集状态存在,即气态、液态和固态。在特殊的条件下,还可以离子态存在。

物质三态中以气体的性质最为简单,固体次之,液体最为复杂。物质的化学行为受其存在状态影响。物质状态的变化虽是物理变化,但化学变化与之相伴而生。大量事实证明,人们对于物质各种聚集状态内在规律的认识,不仅说明了许多物理现象,而且解决了众多的化学问题。

第一节 气 体

物质处于气体状态时的特征是:分子间有着相当大的间距,分子间的作用力可看成十分小。故气体具有明显的可压缩性和无限膨胀的特性。在一定温度下,随着压力的增加,气体体积减小,反之亦然。同时由于气体分子处于快速运动中,故气体有一定的扩散性和渗透性,无论气体的量有多少,它们均可完全和均匀地充满整个容器,所有的气体相互间能按任何比例迅速地混合成完全均一的气态溶液。

气体分子处于无规则运动状态,当气体分子撞击容器壁时,可产生压力。气体的压力可用压力计测量得到,并用多种单位表示。按 SI 制规定:压力的单位可用帕斯卡(Pa)、千帕斯卡(kPa)表示。

一、理想气体

假设有一种气体,它的分子只有位置而不占有体积,是一个具有质量的几何点;并且分子之间没有相互吸引力,分子间及分子与器壁之间发生的碰撞不造成动能损失;这种气体我们称为理想气体。

理想气体只是一种人为的气体模型,实际上它是不存在的。建立这种模型是为了将实际问题简化,形成一个标准。从这一标准出发,通过修正获得实际气体状态方程。

研究结果表明,在高温、低压条件下,许多实际气体很接近于理想气体。因为在上述条件下,气体分子间的距离很大,于是一方面造成气体分子自身体积与气体总体积相

比可以忽略,另一方面也使分子间的作用力显得微不足道。尽管理想气体是一种人为的模型,但它具有十分明显的实际背景。

二、理想气体定律

1. 理想气体状态方程式

用来描述气体性质的物理量有:压力(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)。前人在实践的基础上已经建立了一些实践定律说明几个物理量之间的关系。

当 n 和 T 一定时,气体的体积 V 和压力 p 成反比,这就是波义耳定律,可以表示为 $V \propto 1/p$ 。

当 n 和 p 一定时,气体的体积 V 和温度 T 成正比,这就是查理-盖·吕萨克定律,可以表示为 $V \propto T$ 。

当 p 和 T 一定时,气体的体积 V 和物质的量 n 成正比,这就是阿伏加德罗定律,可以表示为 $V \propto n$ 。

以上三个定律表达式可以合并成下式

$$V \propto nT/p$$

实验测得上式的比例系数是 R ,于是得到

$$V = nRT/p$$

通常写成

$$pV = nRT$$

这就是理想气体状态方程。在国际单位制中, p 以 Pa, V 以 m^3 , T 以 K 为单位,则 R 为 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如果 p 以 kPa, V 以 dm^3 为单位, R 值不变。

【例 1-1】 利用蒸气密度法(杜马氏法)测定某种易挥发液体的相对分子质量。

操作过程是先使一盛有该种液体的瓶子浸泡在温度高于其沸点的其他液体中间直接加热,待液体完全蒸发后封住瓶口,取出瓶子并冷却,称量。再设法测量瓶子的容积,据此就可以求出该液体分子的摩尔质量(近似值)。已知某次实验的数据如下,求出该液体分子的摩尔质量。

室温 288.5K,水浴温度 373K;瓶子盛满蒸气质量为 23.720g;瓶子盛满空气质量为 23.449g;瓶子盛满水质量为 201.5g;大气压强为 $1.012 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

【解】 瓶子的容积为

$$\frac{201.5 \times 10^{-3} - 23.449 \times 10^{-3}}{1} = 0.1781(\text{dm}^3)$$

瓶内空气质量为

$$0.1781 \times 1.293 \times \frac{273}{288.5} \times \frac{1.012 \times 10^5}{1.013 \times 10^5} = 0.2177(\text{g})$$

瓶内蒸气质量为

$$23.720 - (23.4490 - 0.2177) = 0.489(\text{g})$$

所以,液体分子的摩尔质量即蒸气的摩尔质量为

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.489 \times 8.314 \times 373}{1.012 \times 10^5 \times 0.1781 \times 10^{-3}} = 84.1(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

该液体的相对分子质量为 84.1。

【例 1-2】 根据 $M = (\rho/p) \times RT$, 理想气体在恒温下的 ρ/p 值应该是一常数, 但实际情况却不是这样。在 273K 时测得 CH_3F 在不同压力下的 ρ 值及 ρ/p 值如下表:

p/Pa	$\rho/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho/(p \cdot 10^{-2})$
1.013×10^5	1.5454×10^3	1.5255
6.753×10^5	1.0241×10^3	1.5212
3.375×10^4	0.5091×10^3	1.5084

从表中的数据可以看到 ρ/p 值随 ρ 值的下降而下降, 以 ρ/p 对 p 作图(图 1-1)。

将直线内推到 $p=0$, 从图中读出此时的 ρ/p 值。因 $p \rightarrow 0$ 时, CH_3F 这一实际气体已十分接近理想气体, 所以把从图上所得的 $(\rho/p)_{p=0}$ 值代入理想气体状态方程式, 可求得精确的相对分子质量。这种方法叫极限密度法。

从图中读得 $p=0$ 时, $\rho/p = 1.50 \times 10^{-2}$

所以 $M = (\rho/p)_{p=0} \cdot RT$

$$= 1.50 \times 10^{-2} \times 8.314 \times 273 = 34.05$$

按相对原子质量计算:

$$M = 12.011 + 3 \times 1.0079 + 18.9984 = 34.033$$

两者结果非常接近。

2. 气体分压定律

英国的物理学家和化学家道尔顿通过对大气中水蒸气的压力变化的研究, 于 1801 年提出了有关混合气体分压的经验定律——道尔顿分压定律。

该定律可简述如下: 容器内气体混合物的总压力 ($p_{\text{总}}$) 等于各组分气体的分压之和。其数学表达式为:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum_{i=1}^n p_i$$

式中的 $p_1, \cdots, p_i$ 表示各组分气体的分压。

所谓分压是在指定温度下, 混合气体中某组分气体单独占据与混合气体相同体积

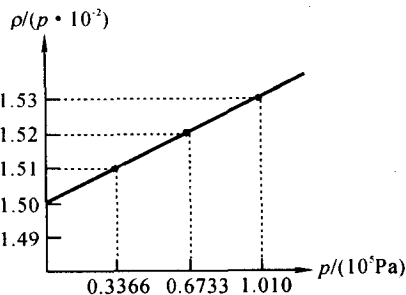


图 1-1 CH_3F 的 ρ - p 图

时,对容器产生的压力。设该气体遵循理想气体定律,则有:

$$p_i V = n_i RT$$

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} &= p_1 + p_2 + \cdots + p_i \\ &= n_1 RT/V + n_2 RT/V + \cdots + n_i RT/V \\ &= (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) RT/V \end{aligned}$$

若以 $n_{\text{总}}$ 表示混合气体的总的物质的量,则

$$n_{\text{总}} = n_1 + n_2 + \cdots + n_i = \sum_{i=1}^n n_i$$

$$p_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT/V = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^n n_i$$

在混合气体中,某组分气体的物质的量在混合气体总物质的量中所占的比例称为该组分气体的物质的量分数,用 X 表示。如现有 A、B 两个组分气体所组成的混合气体,它们的物质的量分别为 n_A 和 n_B ,则 A、B 两种气体的物质的量分数 X_A 和 X_B 分别为

$$X_A = n_A / (n_A + n_B) = n_A / n_{\text{总}}$$

$$X_B = n_B / (n_A + n_B) = n_B / n_{\text{总}}$$

可表示成

$$X_i = n_i / n_{\text{总}}$$

$$p_i V = n_i RT \quad (1.1)$$

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad (1.2)$$

将式(1.1)除以式(1.2),得

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

$$p_i / p_{\text{总}} = n_i / n_{\text{总}} = X_i$$

则

$$p_i = X_i p_{\text{总}}$$

由此可知,组分气体的分压可从总压和该气体的物质的量分数的乘积来求得。在总压一定的情况下,一种特定气体的分压决定于该气体的物质的量分数。同时气体混合物中各组分气体的物质的量分数的总和等于 1。

$$X_1 + X_2 + \cdots + X_i = 1$$

因而道尔顿分压定律可用来计算各组分的分压,反之从分压也可求得混合气体的总压。但在计算中必须注意,采用的体积为容器的总体积。

将在实验过程中所释放的气体 A(不溶于水)导入一个已被水充满并倒置于水槽内的瓶中。随着气体 A 的进入,瓶中被排出相应体积的水,则在瓶内上方聚集了气体 A 和水蒸气的混合气体,此刻该混合气体的总压应等于气体 A 的分压和此温度下水蒸气分压之和。总压可从气压计中测得,气体 A 的分压可通过总压减去水蒸气的分压得到,并由此求得气体 A 的其他参数。

【例 1-3】 在 298K 时,被收集到水上方的氧气样品 370mL,气压计测得的压力为 100.51kPa,试问在标准状态下,产生的干氧气的体积为多少毫升?

【解】 已知总压为 100.51kPa,查得 298K 时,水的饱和蒸汽压为 3.1672kPa,所以氧气的分压为 $p = 100.51\text{kPa} - 3.17\text{kPa} = 97.34\text{kPa}$

最初条件 $V_i = 370\text{mL}$, $p_{O_{2i}} = 97.34\text{kPa}$, $T_i = 298\text{K}$

最终条件 $V_f = ? \text{ mL}$, $p_{O_{2f}} = 101.3\text{kPa}$, $T_f = 273\text{K}$

可得

$$V_f = \frac{p_i V_i T_f}{p_f T_i} = \frac{97.37 \times 370 \times 273}{101.3 \times 298} = 326(\text{mL})$$

三、实际气体状态方程式

严格地讲,理想气体定律只适用于理想气体,因此理想气体模型实际上无法精确地描述各种条件下的实际气体的性质。通常在低压高温条件下,对于一些沸点较低的实际气体,其性质可近似地被认为符合理想气体定律。而对一些沸点较高的实际气体,当在高压条件下时,其性质几乎全部偏离理想气体定律。

对理想气体, $pV = nRT$, 即 $pV/nRT = 1$ 。若 $pV/nRT \neq 1$, 则表示这种气体偏离了理想气体。现以物质的量为 1mol 的气体作为研究对象,并定义

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{\frac{RT}{p}} = \frac{V_m(\text{实})}{V_m(\text{理})}$$

Z 称为气体的压缩因子。它表示在同样温度和压力条件下,实际气体的摩尔体积与理想气体的摩尔体积之比,即表示实际气体与理想气体的偏离程度,如图 1-2 所示。

图 1-2 是 H_2 、 CH_4 、 CO_2 气体在恒温下的 Z - p 图。由图可知, $Z = 1$ 处的水平线代表理想气体的 Z - p 关系,在恒温 and 不同压力下, Z 恒等于 1。而其他几条线均可表示在给定温度下,不同气体随压力的增加, Z - p 曲线偏离理想气体的情况。不同气体在相同压力下偏离理想气体的程度不同,而同一种气体在不同压力、不同温度下偏离理想气体的情况也不相同。

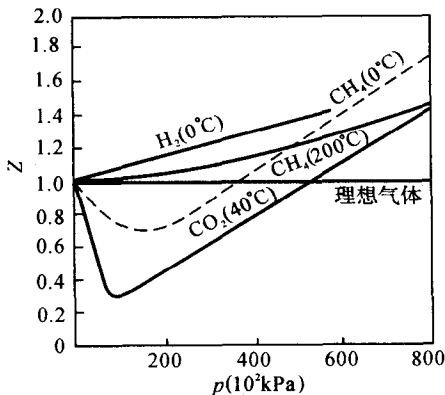


图 1-2 几种气体的 Z - p 图

为了更好地反映实际气体的性质,范德华在 1881 年提出了适用于实际气体的状态

方程,称为范德华方程。该方程对理想气体的两个假定作了修正。

理想气体模型是建立在不考虑气体分子本身的大小和忽略分子间相互作用力的前提下,因而理想气体定律中,代表气体分子自由运动的空间(V),可直接用容器体积表示。但在实际气体中,气体分子本身的体积是不容忽略的,尤其在高压条件下,分子本身所占有的体积可能已超过气体所占容器体积的一半了。因此,当用理想气体定律来描述实际气体性质时,应对气体可自由运动的空间进行修正。每摩尔的实际气体可自由运动的体积($V_m(\text{自})$)应在容器体积中扣除气体分子本身占有的体积。若令 b 为体积的修正量(b 是与气体种类有关的特征常数,又称范德华常数,可由实验测得。它的大小反映了分子的大小,约等于分子本身体积的 4 倍),则

$$V_m(\text{自}) = V_m - b$$

将此式代入理想气体状态方程式得

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

其中 V_m 为理想气体的摩尔体积。

同时,由于理想气体忽略了分子间作用力的影响,故理想气体定律中的压力实际上只考虑了气体分子数目及它们对容器壁的碰撞次数,但范德华认为对于任何实际气体,其分子间的作用力总是客观存在的,而且这种作用力随着气体分子间间距的减小(即气体密度的增加)而增大。而分子间距又受温度、压力的影响,压力越高,温度越低,气体分子间作用力越强。由于气体内部的分子间作用力是互相抵消的,而靠近容器壁的气体分子会因其内部分子对它的作用力而减弱对容器壁所施加的作用力,使气体分子对容器壁所产生的压力减少。这就出现了在相同条件下,实际气体所产生的压力要小于理想气体所产生的压力,该压力减小部分称为内压($p_{\text{内}}$)。因此,理想气体的压力应包括实际气体的压力($p_{\text{实}}$)和内压($p_{\text{内}}$)。

$$p_{\text{理}} = p_{\text{实}} + p_{\text{内}}$$

$p_{\text{内}}$ 的大小不仅取决于气体的种类,而且也与容器壁附近及气体内部单位体积气体分子数目(即密度)有关。它与气体分子密度的平方成正比,由于密度为 $1/V_m$,故

$$p_{\text{内}} \propto (1/V_m)^2$$

即

$$p_{\text{内}} = a(1/V_m)^2$$

代入上式得

$$p_{\text{理}} = p_{\text{实}} + a(1/V_m)^2$$

式中 a 是物质本性所决定的特征常数。 a 数值的大小反映分子间作用力的相对大小,因而它是气体分子作用力的修正量,可由实验测得。

综合以上两项修正,代入理想气体状态方程,即可得范德华方程为

$$[p + a(1/V_m)^2](V_m - b) = RT$$

范德华方程可看成是“校正”了的理想气体方程,其中 $a(1/V_m)^2$ 是压力校正项,而

b 是体积校正项。范德华方程能更精确地描述在高压时的气体行为,是对气体客观规律的近似反映,在具体应用时,须知各种气体的 a 、 b 值。表 1-1 列出了常见气体的范德华常数。

表 1-1 一些气体的范德华常数

物质	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	物质	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
H ₂	0.0247	0.0266	N ₂	0.141	0.0391
He	0.00346	0.0237	O ₂	0.138	0.0318
CH ₄	0.228	0.0428	Ar	0.136	0.0322
NH ₃	0.422	0.0371	CO ₂	0.364	0.0427
H ₂ O	0.554	0.0305	CH ₃ OH	0.965	0.0670
CO	0.150	0.0399	C ₆ H ₆	1.823	0.1154

四、气体的液化

气体变成液体的过程叫做液化或凝聚。任何气体的液化,都必须在降低温度或同时增加压力的条件下才能实现。这是因为降温可以减小液体的蒸气压,而加压可以减小气体分子间的距离,有利于增大分子间的作用力。因此,当降温或同时加压到一定程度时,气体就液化了。实验表明,单纯采用降温的方法可以使气体液化;但单纯采用加压的方法却不能奏效,必须首先把温度降低到一定数值,然后加足够的压力方可实现气体的液化。如果温度高于此定值,则无论怎样加压,都不能使气体液化。这个在加压下使气体液化所需的最高温度,称为临界温度,用符号 T_c 表示;在临界温度时,使气体液化所需的最低压力,被称之为临界压力,用符号 p_c 表示;而在临界温度和临界压力下,1mol 气态物质所占据的体积,则称之为临界体积,用符号 V_c 表示; T_c 、 p_c 、 V_c 统称为临界常数。一些气体的临界常数和熔沸点列于表 1-2。

表 1-2 一些气体的临界常数和熔点、沸点

气体	T_c / K	p_c / Pa	$V_c / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	m. p. /K	b. p. /K
He	5.1	2.28×10^5	5.77×10^{-5}	1	Δ
H ₂	33.1	1.30×10^6	6.50×10^{-5}	14	20
N ₂	126	3.39×10^6	9.00×10^{-5}	63	104
O ₂	154.6	5.08×10^6	7.44×10^{-5}	54	90
CH ₄	190.9	4.64×10^6	9.88×10^{-5}	90	156
CO ₂	304.1	7.39×10^6	9.56×10^{-5}	104	169
NH ₃	408.4	1.13×10^7	7.23×10^{-5}	195	240
Cl ₂	417	7.71×10^6	1.24×10^{-4}	122	239
H ₂ O	647.2	2.21×10^7	4.50×10^{-4}	273	373

可以看出,He、H₂、N₂、O₂ 等是熔点、沸点很低的气体,其临界温度都很低,难以液化。这是由于这些非极性分子之间的引力都很小造成的;而那些强极性分子,如 H₂O、NH₃ 等,则因具有较大的分子间作用力而比较容易液化。

气态物质处在临界温度、临界压力和临界体积下,我们说它处于临界状态。这是一种不够稳定的特殊状态。在这种状态下,气体和液体之间的性质差别将消失,两者之间的界面亦将消失。

第二节 液 体

一般说来,液体没有固定的外形和显著的膨胀性,但有确定的体积、一定的流动性、一定的掺混性、一定的表面张力、固定的凝固点和沸点。液态物质的性质介于气态物质和固态物质之间,但某些方面接近于气体,而更多的方面类似于固体。

一、液体的蒸发过程

蒸发是液体气化的一种方式,液体变成蒸气的过程就是蒸发。

1. 蒸发过程

液体分子也和气体分子一样处于无秩序的运动之中,但由于液体分子聚集得紧密,因而两次碰撞之间分子运动的平均路程比气体分子短。当一个液体分子运动到接近液体表面并且具有适当的运动方向和足够大的能量时,它可以挣脱邻近分子的引力逃逸到液面上方的空间变为蒸气分子。

液体分子的能量分布与气体分子相似,服从马克斯韦耳-波耳兹曼分布定律。能逃出液面的分子必须具备一定的能量,具备这种能量的分子只占全体分子的一部分。尽管这些高能量的分子几乎全部处于液体内部,而且运动方向也不一定指向液面,但蒸发速度还是和这种具备足够能量分子的分子数成正比。

液体分子所具备的这种能量的大小和液体自身的性质有关,液体分子间引力的大小会使不同液体所需的该能量的大小有所不同。说明在同一温度下有些液体蒸发得会比另一些液体快。当液体的温度升高时,具备这种能量的分子分数将增大,所以蒸发速度加快。

把一杯某种液体置于抽成真空的钟罩内,液体开始蒸发。蒸气分子占据液面上方的空间,与任何气体类似,它在此空间中作无序运动。蒸气分子与液面撞击时,会被捕入液体,这个过程是凝聚。凝聚过程和蒸发过程是互不相干、独立进行的,两者之间没有直接的定量关系。当凝聚速度和蒸发速度相等时,体系达到了一种动态平衡,液面上方单位体积的空间中,蒸气分子的数目不再增多,我们称这时的蒸气为饱和蒸气。饱和

蒸气所产生的压强叫做饱和蒸气压,简称蒸气压。

2. 饱和蒸气压

液体的饱和蒸气压是液体的重要性质,它仅与液体的本质和温度有关,与液体的量以及液面上方空间的体积无关。液体的蒸气压表明一定温度下液体蒸发的难易程度。它是液体分子间作用力大小的反映。一般来说,液体分子间作用力强,液体分子难逸出液面,蒸气压就低;液体分子间作用力弱,则蒸气压就高。对同一液体来说,若温度高,则液体中能量大的分子数目多,逸出液面的分子数目也相应多些,蒸气压就高;若温度低,则蒸气压就低。

以液体饱和蒸气压数值的对数 $\lg p$ 对绝对温度的倒数 $1/T$ 作图,得到的图像是一条直线(见图 1-3)。直线解析式为

$$\lg p = A \left(\frac{1}{T} \right) + B$$

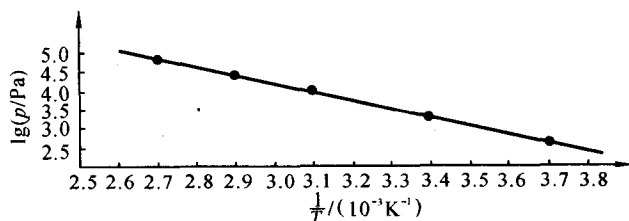


图 1-3 水的饱和蒸汽压与温度的关系

式中的 A 为直线的斜率, B 为截距。

$$A = - \frac{\Delta H}{2.303R}$$

将 A 代入原来的经验公式,则有

$$\lg p = - \frac{\Delta H}{2.303RT} + B$$

式中 ΔH 的数值取以 $J \cdot mol^{-1}$ 为单位时的数值。

$$\text{在两个不同的温度下有} \quad \lg \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

此式称为克劳修斯-克拉贝龙方程式。

3. 蒸发热

在液体不能从外界环境吸收热量的情况下,随着液体蒸发过程的进行,由于失掉了高能量的分子而使余下的分子的平均动能逐渐降低。所以随着液体的蒸发,其温度也随之降低,蒸发速度减慢。欲使液体保持原温度,即维持液体分子的平均动能,必须从外界吸收热量。这就是说,要使液体在恒温恒压下蒸发,必须从周围环境吸热。这种维持液体恒温恒压下蒸发所必需的热量,称为液体的蒸发热。不同的液体,因其分子间的