

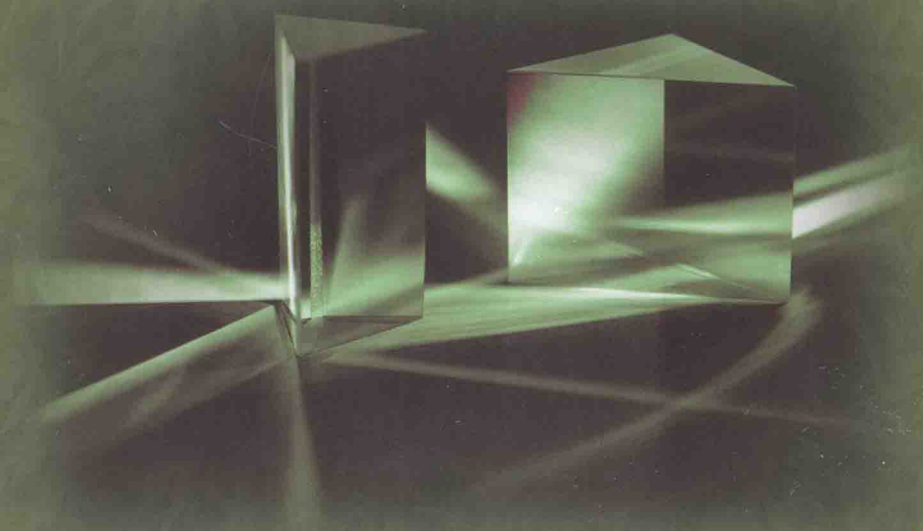
高等学校理工科化学化工类规划教材

大学化学基础教程

COLLEGE CHEMISTRY

(第二版)

牟文生 周 硼 于永鲜 辛 钢 编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

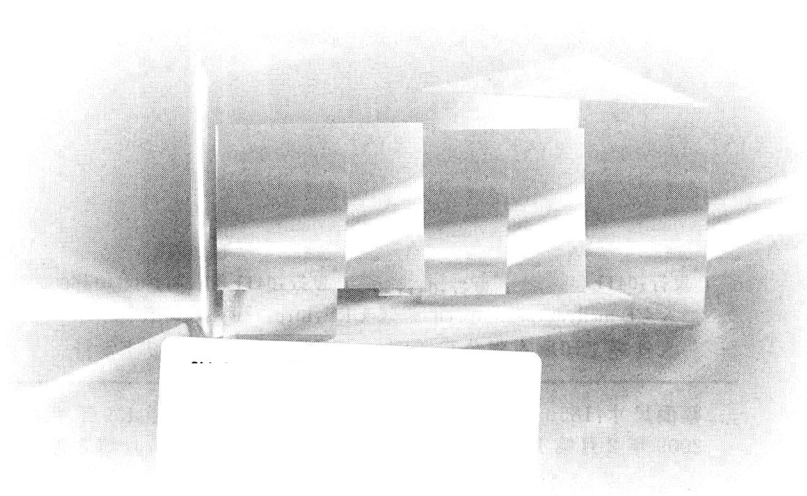
高等学校理工科化学化工类规划教材

大学化学基础教程

COLLEGE CHEMISTRY

(第二版)

牟文生 周 硼 于永鲜 辛 钢 编



大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

大学化学基础教程 / 牟文生等编. — 2 版. — 大连 :
大连理工大学出版社, 2015. 12

ISBN 978-7-5685-0238-2

I. ①大… II. ①牟… III. ①化学—高等学校—教材
IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 315555 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84708943 传真:0411-84701466

E-mail: dutp@dutp. cn URL: <http://www.dutp. cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm	印张:20	字数:459 千字
2009 年 2 月第 1 版		2015 年 12 月第 2 版
	2015 年 12 月第 1 次印刷	

责任编辑:于建辉

责任校对:吴倩倩

封面设计:宋 蕾

ISBN 978-7-5685-0238-2

定 价:38.00 元

第二版前言

《大学化学基础教程》自 2009 年出版以来,在大连理工大学材料、化工机械专业多学时(48、56 学时)普通化学课程和物理、机械、动力、电子、土木、建筑等专业少学时(32 学时)普通化学课程教学中使用,收到了良好的教学效果。2013 年大连理工大学普通化学国家级资源共享课也以本书的教学课件为基础录制而成。一些兄弟院校选用本书作为普通化学课程或少学时无机化学课程的教材,并给予本书高度好评。

本书第二版的修订工作主要包括以下方面:

(1)调整了部分内容。例如,第 1 章增加了液体、相变及水的相图;第 10 章的碳素材料改为选读材料。

(2)每章增加了化学之窗栏目,其内容涉及大学化学内容的拓展以及能源、材料、环境、生命等与化学紧密相关的知识。它作为选读材料,可以开阔学生的视野。

(3)改写了第一版教材中的一些不妥之处。例如,对第 5 章中关于 Gibbs 函数变与电池电动势的关系采取了新的表述,使其更加严谨。

(4)更换了少量习题,使其能更紧密地配合教学内容。

参加本书修订工作的有:牟文生、周硼、于永鲜、辛钢、刘淑芹、马伟、孙英姬。全书由牟文生策划、统稿并最后定稿,周硼协助做了许多工作。

在本书申请立项和编写的过程中编者得到了大连理工大学教务处、化工与环境生命学部及无机化学教研室多位老师的支持,在此表示衷心的感谢。

可与本教材配合使用的教学资源有:《无机化学基础教程学习指导》(第二版,牟文生主编,大连理工大学出版社出版),《无机化学实验》(第三版,牟文生主编,高等教育出版社出版),《无机化学基础教程电子教案》(大连理工大学出版社出版)。

本书虽经多年教学实践和不断修改,但不足之处仍在所难免,恳请读者和同行专家帮助指正。

编 者

2015 年 11 月

【第一版前言】

大学化学(或普通化学)是高等学校非化学化工类专业的一门重要基础课,也是近化学化工类专业的第一门重要化学基础课。它对于高等学校全面实施素质教育、培养 21 世纪创新型人才具有不可忽视的重要地位和作用。

近年来,随着教学改革的不断深化,许多高等学校对大学化学(或普通化学)课程越来越重视,取得了很多教学成果,出版了多种大学化学(或普通化学)教材。但由于开设大学化学(或普通化学)课程的专业很多,学时有多有少,供多学时课程使用的大学化学(或普通化学)教材尚不多见。另外,许多开设无机化学课程的高等学校又在大幅度地削减无机化学课程的学时,而现有的许多无机化学教材篇幅很大,不适合少学时无机化学课程的教学要求。鉴于以上原因,我们经过不断的改革和实践,编写了这本《大学化学基础教程》。

本书以“高等工业学校无机化学教学基本要求”和“工科普通化学教学基本内容框架”为根据,结合编者多年从事无机化学和普通化学教学和多次编写大学化学教材的经验,在《无机化学基础教程》(牟文生、于永鲜、周硼编,大连理工大学出版社出版)的基础上编写而成。教材体现了 21 世纪教育教学改革的精神,反映了多年来教学研究和课程建设所取得的成果。在本书的编写过程中,我们力图做到精选教材内容,内容深浅适度,确保基础理论和基本知识的科学性、系统性、应用性。适当介绍了化学学科的新发展,以激发学生的兴趣,拓宽其知识面。注意了中学化学教材内容的变化,借鉴了国内外多种大学化学教材的先进性,博采众长。本教材内容的叙述以实验事实为根据,力求做到深入浅出,语言简练,通俗易懂,便于自学。

本书共分 11 章,其特点是:宏观部分在前,微观部分在后,并编有元素化学的内容。以气体和稀溶液开篇,热力学基础的内容相对集中;化学平衡以气态反应为主;酸碱反应以质子理论为基础来讨论;原子结构部分占有足够的篇幅,以求讲清思路;配位化合物独立成章;元素化学的 3 章内容可供少学时无机化学课程选用;精选了每章习题,注意培养学生分析、解决问题的能力。

全书采用我国法定计量单位,严格执行国家标准,引用新的文献数据,保证教材的科学性和先进性。

本书可与大连理工大学无机化学教研室编《无机化学实验》(第二版,高等教育出版社出版)、《无机化学基础教程电子教案》(大连理工大学出版社出版)及《无机化学基础教程学习指导》(大连理工大学出版社出版)配套使用,以利于教学。

参加本书编写工作的有:牟文生(第1、2、6~9章)、于永鲜(第3、10章)、周硼(第4、5章)、辛钢(第5、11章)。王慧龙、刘淑芹、王春燕参加了部分工作,胡涛绘制了部分插图。全书由牟文生统稿并最后定稿,于永鲜协助做了大量工作。

在本书的立项和编写过程中,得到大连理工大学教务处、化工学院有关领导以及辛剑、孟长功、安永林等教授及教研室各位老师的支持,编者在此一并致以衷心的感谢。

在本书编写过程中,参考了多部国内外无机化学和普通化学教材,特别是大连理工大学无机化学教研室编写的《无机化学》(第一~五版)。在此也向这些教材的作者表示诚挚的谢意。本书实为该教研室几代教师的劳动成果和集体智慧的结晶。

限于编者的学识水平,虽经反复斟酌推敲,但由于教学任务繁重,成书时间仍显仓促,缺点甚至错误之处在所难免,恳请使用本书的师生和同行专家不吝赐教,以便在重印和修订时加以改正。

您有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱:jcjf@dutp.cn

电话:0411-84708947

编 者

2009年2月

目 录

第1章 气体、液体和溶液 /1

- 1.1 气 体 /1
 - 1.1.1 理想气体状态方程 /1
 - 1.1.2 气体的分压定律 /3
- 1.2 液 体 /4
 - 1.2.1 液体的蒸发及饱和蒸气压 /4
 - 1.2.2 相变和水的相图 /6
- 1.3 溶 液 /6
 - 1.3.1 溶液浓度的表示方法 /6
 - 1.3.2 非电解质稀溶液的依数性 /7
- 化学之窗 真实气体 /12
- 习 题 /14

第2章 化学反应的能量与方向 /16

- 2.1 化学反应中的质量关系 /16
 - 2.1.1 化学反应计量式 /16
 - 2.1.2 反应进度 /16
- 2.2 化学反应中的能量关系 /17
 - 2.2.1 热力学常用术语和
基本概念 /18
 - 2.2.2 热力学第一定律 /18
 - 2.2.3 化学反应热 /20
 - 2.2.4 热化学方程式 /21
 - 2.2.5 化学反应的焓变 /22
- 2.3 熵与熵变 /24
 - 2.3.1 化学反应的自发变化 /24
 - 2.3.2 混乱度与熵 /25
- 2.4 Gibbs 函数与反应的方向 /27
 - 2.4.1 Gibbs 函数 /27
 - 2.4.2 Gibbs 函数变与反应的方向 /29
- 化学之窗 氢能源 /30
- 习 题 /33

第3章 化学反应速率与化学平衡 /36

- 3.1 化学反应速率的概念 /36
 - 3.1.1 平均速率和瞬时速率 /36
 - 3.1.2 用反应进度定义的反应速率 /38
- 3.2 影响反应速率的因素 /38
 - 3.2.1 浓度对反应速率的影响 /38
 - 3.2.2 温度对反应速率的影响 /40
 - 3.2.3 催化剂对反应速率的影响 /42
- 3.3 反应速率理论简介 /42
 - 3.3.1 分子碰撞理论 /43
 - 3.3.2 过渡状态理论 /44
 - 3.3.3 活化分子、活化能与
反应速率的关系 /45
- 3.4 化学平衡与标准平衡常数 /46
 - 3.4.1 可逆反应与化学平衡 /46
 - 3.4.2 标准平衡常数 /47
- 3.5 化学平衡的移动 /51
 - 3.5.1 浓度对化学平衡的影响 /51
 - 3.5.2 压力对化学平衡的影响 /52
 - 3.5.3 温度对化学平衡的影响 /54
 - 3.5.4 Le Châtelier 原理 /56
- 化学之窗 化学平衡与反应速率
原理的综合应用 /56
- 习 题 /57

第4章 酸碱平衡和沉淀溶解平衡 /63

- 4.1 酸碱质子理论简介 /63
 - 4.1.1 酸碱质子理论的
基本概念 /63
 - 4.1.2 质子转移反应 /64
- 4.2 水的解离平衡和溶液的 pH /66
 - 4.2.1 水的解离平衡 /66
 - 4.2.2 溶液的 pH /67

- 4.2.3 酸碱指示剂 /68
- 4.3 弱酸和弱碱的解离平衡 /68
 - 4.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡 /68
 - 4.3.2 多元弱酸的解离平衡 /70
 - * 4.3.3 盐的水解平衡 /72
- 4.4 缓冲溶液 /76
 - 4.4.1 同离子效应与缓冲溶液 /76
 - 4.4.2 缓冲溶液 pH 的计算 /77
 - 4.4.3 缓冲溶液的选择与配制 /79
- 4.5 溶度积常数 /80
 - 4.5.1 溶度积 /80
 - 4.5.2 溶度积和溶解度的相互换算 /81
- 4.6 沉淀的生成和溶解 /82
 - 4.6.1 溶度积规则 /82
 - 4.6.2 同离子效应与盐效应 /83
 - 4.6.3 分步沉淀 /85
- 4.7 pH 对沉淀-溶解平衡的影响 /86
- 4.8 沉淀的转化 /88

化学之窗 重要的非水溶剂——液氨 /89
习 题 /90

第5章 氧化还原反应与电化学基础 /94

- 5.1 氧化还原反应的基本概念 /94
 - 5.1.1 氧化值 /94
 - 5.1.2 氧化还原反应方程式的配平 /95
- 5.2 原电池及其电动势 /97
 - 5.2.1 原电池 /97
 - 5.2.2 原电池的电动势 /99
 - 5.2.3 原电池的电动势与反应的 Gibbs 函数变 /99
- 5.3 电极电势 /100
 - 5.3.1 电极电势的基本概念 /100
 - 5.3.2 标准电极电势 /102
 - 5.3.3 Nernst 方程 /103
- 5.4 电极电势的应用 /106
 - 5.4.1 比较氧化剂或还原剂的相对强弱 /106
 - 5.4.2 判断氧化还原反应进行的方向 /107

- 5.4.3 确定氧化还原反应进行的限度 /108
 - * 5.4.4 元素电势图 /109
 - 5.5 电解的基本原理及应用 /112
 - 5.5.1 电解的基本原理 /113
 - 5.5.2 电解的应用 /115
 - 5.6 金属的电化学腐蚀与防护 /117
 - 5.6.1 金属的电化学腐蚀 /117
 - 5.6.2 金属的防护 /118
- 化学之窗 燃料电池 /119
习 题 /120

第6章 原子结构和元素周期律 /125

- 6.1 氢原子光谱与 Bohr 理论 /125
 - 6.1.1 氢原子光谱 /125
 - 6.1.2 Bohr 理论 /126
 - 6.2 核外电子的运动状态 /128
 - 6.2.1 电子的波粒二象性 /128
 - 6.2.2 Schrödinger 方程与三个量子数 /128
 - 6.2.3 波函数与原子轨道 /130
 - 6.2.4 第四个量子数——自旋量子数 /132
 - 6.2.5 概率密度与电子云 /133
 - 6.3 多电子原子的结构 /135
 - 6.3.1 多电子原子的轨道能量 /135
 - 6.3.2 核外电子的排布 /137
 - 6.4 元素周期律 /139
 - 6.4.1 原子的电子层结构与元素周期表 /139
 - 6.4.2 元素基本性质的周期性 /141
- 化学之窗 扫描隧道显微镜 /146
习 题 /147

第7章 分子结构和晶体结构 /149

- 7.1 共价键理论 /149
 - 7.1.1 共价键的形成与本质 /149
 - 7.1.2 共价键的特点 /150
 - 7.1.3 共价键的键型 /150

7.1.4	共价键参数	/151
7.2	杂化轨道理论	/153
7.2.1	杂化与杂化轨道的概念	/153
7.2.2	不等性杂化	/155
*7.2.3	d轨道参与的杂化	/156
*7.3	价层电子对互斥理论	/156
7.3.1	价层电子对互斥理论的基本要点	/157
7.3.2	用VSEPR推测分子的空间构型	/157
7.4	分子轨道理论	/161
7.4.1	分子轨道理论的基本概念	/161
7.4.2	同核双原子分子的结构	/163
7.5	晶体的结构特征和类型	/165
7.5.1	晶体的结构特征	/165
7.5.2	晶体的类型	/166
7.6	金属晶体	/167
7.6.1	金属晶体的结构	/167
7.6.2	金属键理论	/169
7.7	离子晶体	/171
7.7.1	离子晶体的结构	/171
7.7.2	晶格能	/174
7.7.3	离子极化	/176
7.8	分子晶体	/178
7.8.1	分子的偶极矩和极化率	/178
7.8.2	分子间的吸引作用	/180
7.8.3	氢键	/181
化学之窗	超导体	/183
习 题		/184

第8章 配位化合物 /187

8.1	配合物的基本概念	/187
8.1.1	配合物的组成	/187
8.1.2	配合物的化学式与命名	/189
8.2	配合物的结构	/190
8.2.1	配合物的空间构型和磁性	/190
8.2.2	配合物的价键理论	/193

*8.2.3	配合物的晶体场理论	/195
8.3	配合物的稳定性与配位平衡	/201
8.3.1	配合物的解离常数和稳定常数	/201
8.3.2	配合物稳定常数的应用	/202
化学之窗	大环配合物	/206
习 题		/208

第9章 主族金属元素 /211

9.1	碱金属和碱土金属	/211
9.1.1	碱金属和碱土金属概述	/211
9.1.2	碱金属和碱土金属的单质	/213
9.1.3	碱金属和碱土金属的化合物	/216
9.1.4	锂和铍的特殊性 对角线规则	/222
9.2	铝及其化合物	/223
9.2.1	铝元素和铝单质	/223
9.2.2	铝的化合物	/224
9.3	锡和铅	/227
9.3.1	锡和铅的单质	/227
9.3.2	锡和铅的化合物	/228
9.4	砷、锑、铋	/231
9.4.1	砷、锑、铋的单质	/231
9.4.2	砷、锑、铋的化合物	/231
化学之窗	碱金属和碱土金属的生理作用	/234
习 题		/235

第10章 非金属元素 /238

10.1	非金属元素及其存在形式	/238
10.2	非金属单质的结构和性质	/239
10.2.1	非金属单质的结构和物理性质	/239
10.2.2	非金属单质的化学性质	/240
10.3	非金属元素的重要化合物	/241
10.3.1	氢化物	/241

- 10.3.2 卤化物 /243
- 10.3.3 氧化物及其水合物 /246
- 10.4 非金属元素的含氧酸盐 /247
 - 10.4.1 含氧酸盐的溶解性 /247
 - 10.4.2 含氧酸盐的热稳定性 /248
 - 10.4.3 非金属含氧酸及其盐的
氧化还原性 /249
- 化学之窗 碳素材料 /253
- 习 题 /257

第 11 章 过渡元素 /259

- 11.1 过渡元素概述 /259
- 11.2 过渡元素的单质 /262
 - 11.2.1 过渡元素的存在与单质的
制备 /262
 - 11.2.2 过渡元素单质的性质 /262
- 11.3 过渡元素的化合物 /265
 - 11.3.1 铬的化合物 /266

- 11.3.2 锰的化合物 /267
- 11.3.3 铁、钴、镍的化合物 /269
- 11.3.4 铜、银的化合物 /273
- 11.3.5 锌、镉、汞的化合物 /277
- 化学之窗 含有害金属废水的处理 /280
- 习 题 /282
- 部分习题参考答案 /286

附 录 /289

- 附录 1 某些常见的无机物质和 C_1 、 C_2
有机物质的热力学性质 /289
- 附录 2 酸、碱的解离常数 /300
- 附录 3 溶度积常数 /301
- 附录 4 标准电极电势(298.15 K) /302
- 附录 5 某些配离子的标准稳定常数
(298.15 K) /306
- 附录 6 元素周期表 /307
- 主要参考文献 /308

气体、液体和溶液

世界是由物质组成的。物质处于永恒的运动和变化中。化学是在分子、原子和离子的层次上研究物质的组成、结构、性质和变化规律的一门中心科学。通常物质的聚集状态有气态、液态和固态。这三种状态各有特点,在一定的条件下可以互相转化。其中,气态是一种相对较为简单的聚集状态。在工业生产和科学研究中,许多化学反应是气态物质参与的反应或溶液中发生的化学反应。本章主要讨论气体、液体和稀溶液的基本性质和变化规律。固态物质将在第7章讨论。

1.1 气 体

气体的基本特征是扩散性和可压缩性。若将一定量的气体引入一密闭容器中,气体分子立即向各个方向扩散,并均匀地充满容器的整个空间。气体既没有固定的体积也没有确定的形状,所谓气体的体积指的就是它们所在容器的体积。在通常的温度和压力下,气体分子间相距甚远,具有很小的密度。因此,气体易被压缩到较小的容器中去。分子间的相互作用力很小,不同的气体可以任意比例相互均匀地混合。

在一定温度下,无规则运动的气体分子具有一定能量,在运动过程中分子之间发生碰撞。气体分子也碰撞器壁,这种碰撞产生了气体的压力。人们通常用气体的压力(p)、体积(V)、热力学温度(T)和物质的量(n)等4个物理量描述气体的状态。压力 p 的单位是 Pa; 体积 V 的单位是 m^3 ; 热力学温度 T 的单位是 K; 物质的量 n 的单位是 mol。

1.1.1 理想气体状态方程

早在 17~18 世纪,科学家们通过实验研究,确立了在温和条件下(温度不太低,压力不太大)气体的 p 、 V 、 T 和 n 之间的关系:

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

式中, R 为摩尔气体常数。在标准状况($T=273.15\text{ K}$, $p=101\,325\text{ Pa}$)下, $n=1.000\text{ mol}$ 气体的体积(即标准摩尔体积) $V_{\text{m}}=22.414\text{ L}=22.414\times 10^{-3}\text{ m}^3$,代入式(1-1)可以计算出摩尔气体常数 R 。

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101\,325\text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3}\text{ m}^3}{1.000\text{ mol} \times 273.15\text{ K}} \\ &= 8.314\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

R 数值与气体种类无关,因此也称为普适气体常数。应用式(1-1)时要注意 R 的数值及单位。

当气体处于一定压力和温度下,具有一定体积,就称气体处于一定状态;式(1-1)称为气体状态方程。严格地说气体状态方程只适用于气体分子本身不占空间、分子间也没有作用力的假设情况。人们把这样的气体叫做理想气体。因此,式(1-1)又称为理想气体状态方程。

理想气体实际上并不存在。对真实气体来说,只有在低压高温条件下,分子间作用力比较小,分子间的平均距离比较大,才能把它近似地看成理想气体,利用气体状态方程进行计算。

【例 1-1】 某氧气钢瓶的容积为 40.0 L, 27 °C 时氧气的压力为 10.1 MPa。计算钢瓶内氧气的物质的量。

解 $V=40.0\text{ L}=4.00\times 10^{-2}\text{ m}^3$, $T=(27+273.15)\text{ K}=300.15\text{ K}$, $p=10.1\text{ MPa}=1.01\times 10^7\text{ Pa}$, 由 $pV=nRT$ 得

$$n=\frac{pV}{RT}=\frac{1.01\times 10^7\text{ Pa}\times 4.00\times 10^{-2}\text{ m}^3}{8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300.15\text{ K}}=162\text{ mol}$$

在不同的特定条件下,理想气体状态方程有不同的表达形式。根据理想气体状态方程还可以求出气体的摩尔质量和密度,推测其分子式。

由于 $n=m/M$, 代入式(1-1)得

$$pV=\frac{m}{M}RT$$

则

$$M=\frac{mRT}{pV} \quad (1-2)$$

式中, m 为气体的质量; M 为气体的摩尔质量。摩尔质量与相对分子质量的关系为

$$M=M_r\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

又由于气体的密度 $\rho=m/V$, 所以式(1-2)可以改写为

$$M=\frac{\rho RT}{p}$$

则

$$\rho=\frac{Mp}{RT} \quad (1-3)$$

根据理想气体状态方程,可以从摩尔质量求得一定条件下的气体密度,也可以由测定的气体密度来计算摩尔质量,进而求得相对分子质量或相对原子质量。这是测定气体摩尔质量常用的经典方法,现代通常使用质谱仪准确测定摩尔质量。

【例 1-2】 氙气可由液态空气蒸馏而得到。若氙的质量为 0.799 0 g, 温度为 298.15 K 时,其压力为 111.46 kPa, 体积为 0.444 8 L。计算氙的摩尔质量、相对原子质量以及标准状况下氙的密度。

解 氙气的摩尔质量

$$M(\text{Ar})=\frac{0.799\text{ g}\times 8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.15\text{ K}}{111.46\text{ kPa}\times 0.444\text{ 8 L}}=39.95\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

氩气的相对原子质量 $A_r(\text{Ar}) = 39.95$

标准状况下氩的密度

$$\rho(\text{Ar}) = \frac{101.325 \text{ kPa} \times 39.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}} = 1.782 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.1.2 气体的分压定律

当不同的气体混合在一起时,如果不发生化学反应,分子本身的体积和分子间的作用力可以忽略,混合气体即为理想气体混合物。混合气体中每种组分气体对容器壁所施加的压力叫做该组分气体的分压力。组分气体的分压力等于在相同温度下该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和,这一经验定律称为分压定律,其数学表达式为

$$p = p_1 + p_2 + \cdots$$

或

$$p = \sum_{\text{B}} p_{\text{B}} \quad (1-4)$$

式中, p 为混合气体的总压; p_{B} 为组分气体 B 的分压。

根据理想气体状态方程,组分气体 B 的分压

$$p_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}RT}{V} \quad (1-5)$$

混合气体的总压

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (1-6)$$

式中, n 为混合气体的物质的量,即各组分气体物质的量之和。

$$n = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}$$

式(1-5)除以式(1-6)得

$$\frac{p_{\text{B}}}{p} = \frac{n_{\text{B}}}{n} = x_{\text{B}}$$

则

$$p_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{n} p = x_{\text{B}} p \quad (1-7)$$

式中, x_{B} 称为组分气体 B 的摩尔分数。

式(1-7)表明,混合气体中某组分气体的分压等于该组分气体的摩尔分数与总压的乘积。

【例 1-3】 某容器中含有 NH_3 、 O_2 、 N_2 等气体。其中 $n(\text{NH}_3) = 0.320 \text{ mol}$, $n(\text{O}_2) = 0.180 \text{ mol}$, $n(\text{N}_2) = 0.700 \text{ mol}$, 混合气体的总压为 133 kPa 。试计算各组分气体的分压。

解 混合气体的物质的量

$$\begin{aligned} n &= n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) \\ &= (0.320 + 0.180 + 0.700) \text{ mol} \\ &= 1.200 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n} p = \frac{0.320}{1.200} \times 133 \text{ kPa} = 35.5 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} p = \frac{0.180}{1.200} \times 133 \text{ kPa} = 20.0 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= p - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2) \\ &= (133 - 35.5 - 20.0) \text{ kPa} \\ &= 77.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

在实际工作中常用组分气体的体积分数表示混合气体的组成。混合气体中组分气体 B 的分体积 V_B 等于该组分气体单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时占有的体积。根据理想气体状态方程不难导出混合气体中

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} \quad (1-8)$$

式中, φ_B 称为组分气体 B 的体积分数。代入式(1-7)得

$$p_B = \varphi_B p \quad (1-9)$$

【例 1-4】 某一煤气罐在 27 °C 时气体的压力为 600 kPa, 经实验测得其中 CO 和 H₂ 的体积分数分别为 0.60 和 0.10。计算 CO 和 H₂ 的分压。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad p(\text{CO}) &= \varphi(\text{CO}) p = 0.60 \times 600 \text{ kPa} = 3.6 \times 10^2 \text{ kPa} \\ p(\text{H}_2) &= \varphi(\text{H}_2) p = 0.10 \times 600 \text{ kPa} = 60 \text{ kPa} \end{aligned}$$

1.2 液体

像气体一样, 液体也是一种流体, 它具有一定的体积, 但没有固定的形状。液体中分子的运动既不像气体中那么自由, 又不像在固体中那么受限制, 因此其性质介于气体和固体之间。通常, 液体分子作无规则运动, 没有确定的位置, 分子间的平均距离与气体相比小很多, 更接近于固体。因此, 液体和固体都被归为凝聚态物质。液体的可压缩性略大于固体而比气体小得多。

1.2.1 液体的蒸发及饱和蒸气压

在敞口容器中, 液体表面的分子会克服分子之间的吸引力而逸出表面变成蒸气分子, 这一过程被称为蒸发, 这一过程会一直进行到全部液体都蒸发掉, 但在密闭容器中液体的蒸发是有限度的。在一定温度下, 将纯液体引入密闭容器中, 液体表面逸出的分子在容器内做无规则运动, 其中一些分子与器壁或液面碰撞而进入液体中, 这一过程称为凝聚。

液体蒸发时需要克服分子间的吸引力, 因此只有能量较高的分子才能克服其它分子对其的吸引而逸出液体表面。显然, 蒸发和温度有关, 在一定温度下, 具有一定能量的分子分数是固定的, 所以单位时间内从单位面积上逸出的气体分子数也是一定的, 而单位时间进入液体的分子数与蒸气的压力相关。在开始阶段, 蒸发过程占优势, 但随着气态分子逐渐增多, 凝聚的速率增大, 当液体的蒸发速度与气体的凝聚速度相等时, 气相和液相达到平衡(图 1-1)。此时, 液体上方的蒸气所产生的压力称为该液体的饱和蒸气压, 简称蒸气压, 用符号 p^* , 单位是 Pa 或 kPa。

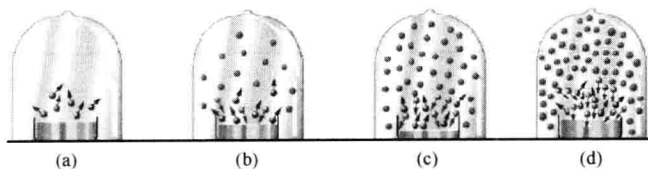


图 1-1 气体蒸气压示意图

蒸气压是液体的特征之一,它表示液体分子向外逸出的趋势,其大小与液体的本性有关,而与液体的量无关。在同一温度下,不同种类液体的蒸气压不同,如 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水的蒸气压为 2.34 kPa ,乙醇的蒸气压为 5.8 kPa ,而乙醚的蒸气压为 57.6 kPa (图 1-2)。通常把蒸气压大的物质叫做易挥发物质,蒸气压小的物质叫做难挥发物质。

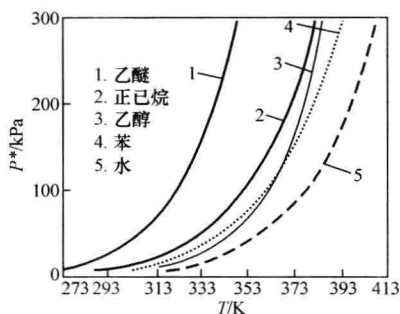


图 1-2 几种液体的饱和蒸气压曲线

液体的蒸气压与温度有关。当温度升高时,液体中能量较高的分子分数增加,因此,液体的蒸气压随温度的升高而增大。表 1-1 列出了不同温度下水的蒸气压。

表 1-1 不同温度下水的蒸气压

$t/^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa	$t/^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa	$t/^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa
0	0.610	30	4.242	70	31.16
5	0.872	40	7.375	80	47.34
10	1.228	50	12.33	90	70.10
20	2.338	60	19.91	100	101.3

从表 1-1 可以看出,随着温度的升高,液体蒸气压逐渐增大,此时液体的表面发生气化,当液体的蒸气压增大到与外界大气压相等时,液体内部也开始气化,内部液体气化产生的大量气泡上升到液体表面,气泡破碎逸出液体,这种现象叫沸腾,此时的温度称为该液体的沸点。显然,液体的沸点与外界大气压有关,外界大气压越大,液体的沸点越高。例如,在大气压为 101.325 kPa 时,水的沸点是 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;在西藏珠穆朗玛峰顶,大气压约为 32 kPa ,水的沸点约为 $71\text{ }^{\circ}\text{C}$;而高压锅内的最高压力为 230 kPa ,水的沸点约为 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通常所说的液体的正常沸点是指大气压力为 101.325 kPa 时液体沸腾的温度。

固体也有一定的蒸气压,一般情况下固体的蒸气压较小。表 1-2 列出了不同温度下冰的蒸气压。固体蒸气压也随着温度的升高而增大。

表 1-2

不同温度下冰的蒸气压

$t/^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa	$t/^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa
0	0.610	-10	0.259
-1	0.562	-15	0.165
-2	0.517	-20	0.104
-5	0.401	-25	0.063

1.2.2 相变和水的相图

众所周知,纯物质的气、液和固态三种聚集状态在一定的条件下可以互相转化。例如,冰(固相)受热后可以融化为水(液相),水受热蒸发变成水蒸气,水蒸气在一定的温度和压力下也可以凝聚为水,也可以凝华为冰,而在极低压环境下(小于 0.006 大气压),冰会直接升华变水蒸气。这种纯物质的聚集状态的变化就是相变化。

通常,系统中物理性质和化学性质完全相同、且与其他部分有明确界面分隔开来的任何均匀部分叫做相。最常见的相变类型有熔化(从固态到液态)、凝固(从液态到固态);蒸发(从液态到气态)、凝结(从气态到液态);升华(由固体直接到气体)和凝华(气相直接变固相)。

一般用相图来表示相平衡系统的组成与一些参数(如温度、压力)之间关系。例如,水的相图(图 1-3),表示了温度、压力和物质状态三者之间的关系。从图中可以读出水三相点(O)、临界点(C)等信息。三相点非常重要,被用于定义国际单位制基本单位中的热力学温标。临界点表示了使一物质以液态存在的最高温度或以气态存在的最高压力,当物质的温度、压力超过临界温度、临界压力时,会相变成同时拥有液态及气态特征的流体——超临界流体。

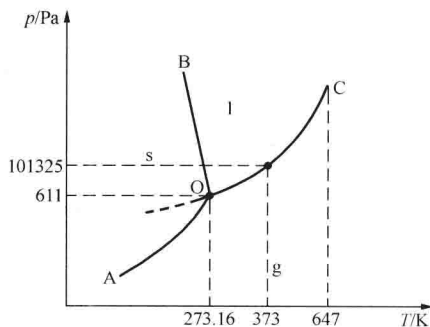


图 1-3 水的相图

相图上的线被称为“相界”或相平衡线,这是相变发生的地方,线上的每一点都表示相邻两相共存达到平衡。当气相分压等于外界大气压时,气液两相平衡线对应的温度即为沸点,液固两相平衡线对应的温度即为熔点。

相图中被线所划出的部分是单相区,如固相(s)、液相(l)和气相(g),在同一区域内温度和压力变化时不会出现新相。

1.3 溶 液

1.3.1 溶液浓度的表示方法

一种或一种以上的物质以分子或离子形式分散于另一种物质中形成的均一、稳定的混合物统称为溶液。其中被溶解的物质称为溶质,能溶解其他物质的称为溶剂;当两种溶

液互溶时,一般把量少的一种称为溶质,量多的一种称为溶剂。

溶液的浓度是指一定量的溶液中溶质的含量,其表示方法有多种,这里只简单介绍几种常用浓度。

1. 物质的量浓度

溶液中溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积称为物质 B 的物质的量浓度,用符号 c_B 表示,单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-10)$$

2. 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A 称为溶质 B 的质量摩尔浓度,用符号 b_B 表示,单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-11)$$

3. 质量分数

物质 B 的质量 m_B 与混合物的总质量 m 之比称为 B 的质量分数,用符号 w_B 表示,其单位为 1。

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-12)$$

4. 摩尔分数

组分 B 的物质的量 n_B 与混合物的总物质的量 n 之比称为组分 B 的摩尔分数,用符号 x_B 表示,其单位为 1。

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-13)$$

对于由 A 和 B 两种物质组成的混合物, A 和 B 的摩尔分数分别为

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

和

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

显然有

$$x_A + x_B = 1$$

对于多组分混合物,各组分的摩尔分数之和为 1。

5. 质量浓度

物质 B 的质量 m_B 除以混合物的体积 V 称为物质 B 的质量浓度,用符号 ρ_B 表示,其常用单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-14)$$

1.3.2 非电解质稀溶液的依数性

溶质溶于溶剂的结果使得溶质和溶剂的性质都发生了变化。溶液的性质与纯溶剂和