

顾学民 主编 周绍民 主审

简明化学原理

姚士冰 陈再鸿 安丽思 编著

厦门大学出版社

前 言

本书的前身是1980年印刷的由已故顾学民教授主编的《大一化学》。编者在十几年无机化学基础课的教学实践中已对该教材不断地进行修改、更新和充实,以适应教育改革的需要。自1986年以来该教材还作为历届福建省中学生国际奥林匹克化学竞赛培训的主要教材,并取得了良好的教学效果。在厦门大学教务处和化学系领导的鼓励和支持下,我们决定将《大一化学》重新改编出版并定名为《简明化学原理》。编写时力求内容简明扼要,说理深入浅出,务使其在中学与大学的化学教学之间发挥承前启后的作用。

全书共分为九章。物质的聚集状态、溶液与离子平衡、配位化合物等三章及附录由陈再鸿副教授执笔,化学反应速度、化学热力学初步、化学平衡等三章由安丽思副教授执笔,原子结构与元素周期律、化学键与分子结构、氧化还原反应与电化学初步等三章由姚士冰副教授执笔。由于编者水平所限,书中疏漏欠缺之处在所难免,恳请批评指正。

在编写过程中承蒙周绍民教授悉心指导和审阅全稿,本校化学系无机化学教研室老师的关心和支持,在此一并表示衷心感谢。

编者

1989.7

新登字 09 号

简明化学原理

姚士冰

陈再鸿 编 著

安丽思

*

厦门大学出版社出版发行

福建省新华书店经销

福建省第二新华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 19.75 印张 1 插页 500 千字

1992 年 1 月 第 1 版 1992 年 1 月 第 1 次印刷

印数: 1—2000 册

ISBN 7-5615-0436-5/O·37

定价: 5.00 元

目 录

第一章 物质的聚集状态	(1)
§ 1-1 气体	(1)
理想气体状态方程式	(1)
理想气体状态方程式的应用	(2)
分压定律	(4)
气体扩散定律	(7)
气体分子运动论	(8)
实际气体	(12)
§ 1-2 液体	(14)
液体的性质	(14)
液—气平衡	(15)
1. 液体的蒸气压	(15)
2. 临界状态	(16)
§ 1-3 固体	(18)
晶体的性质	(18)
1. 晶体与非晶体	(18)
2. 晶体的特性	(18)
晶体的空间点阵结构	(19)
1. 空间点阵	(19)
2. 晶胞	(20)
晶系	(21)
紧密堆积结构	(22)
§ 1-4 相图	(23)
练习题	(25)
第二章 化学反应速度	(27)
§ 2-1 化学反应速度及其表示法	(27)
§ 2-2 反应速度的测定	(30)
化学法	(30)
物理法	(30)
§ 2-3 影响反应速度的几个重要因素	(33)
化学反应历程	(33)
反应物浓度对反应速度的影响—质量作用定律	(33)
温度对反应速度的影响	(40)
催化剂对反应速度的影响	(42)
§ 2-4 化学反应的活化能	(44)

练习题	(49)
第三章 化学热力学初步	(52)
§ 3-1 化学反应中的能量变化	(52)
热力学第一定律和热化学	(52)
1. 热力学中的常用术语	(52)
2. 热力学第一定律	(54)
3. 化学反应的热效应与焓变	(54)
盖斯定律和化学反应热效应的计算	(55)
1. 热化学反应方程式	(55)
2. 盖斯定律	(56)
3. 用标准生成热计算恒压反应热	(57)
4. 燃烧热	(58)
5. 从键能计算反应热	(59)
§ 3-2 化学反应的方向和限度	(60)
化学反应的自发性	(60)
判断反应自发性的标准	(60)
熵和熵变	(61)
1. 混乱度和熵的初步概念	(61)
2. 影响熵值的因素	(62)
3. 物理、化学过程的熵变 ΔS	(63)
自由能 G	(64)
自由能变化 ΔG —化学反应自发性的判据	(64)
标准生成自由能 ΔG_f°	(66)
练习题	(67)
第四章 化学平衡	(70)
§ 4-1 化学反应的可逆性和化学平衡	(70)
§ 4-2 平衡常数	(71)
化学平衡定律	(71)
平衡常数和转化率	(71)
应用平衡常数关系式时应注意事项	(72)
§ 4-3 非标准状态下化学反应的方向和限度	(74)
§ 4-4 化学平衡的移动	(75)
浓度对平衡的影响	(76)
压力对平衡的影响	(76)
温度对平衡的影响	(78)
催化剂与化学平衡的关系	(80)
§ 4-5 应用平衡关系式的计算	(80)
非理想状况下的平衡	(80)
应用平衡关系式的计算	(81)
练习题	(86)

第五章 溶液与离子平衡	(89)
§ 5-1 稀溶液的依数性	(89)
蒸气压下降	(89)
溶液沸点上升与凝固点下降	(91)
渗透压	(92)
§ 5-2 电解质溶液的离子平衡	(93)
强电解质与弱电解质	(93)
弱电解质溶液的电离平衡	(95)
1. 弱酸、弱碱的电离平衡	(95)
2. 电离平衡的移动 同离子效应	(100)
3. 水的离子积和溶液的酸碱度	(102)
4. 缓冲溶液	(104)
5. 盐的水解平衡	(107)
§ 5-3 酸碱理论	(113)
酸碱的电离理论	(113)
酸碱质子理论	(114)
酸碱电子理论和硬软酸碱原则	(117)
§ 5-4 沉淀—溶解平衡	(120)
难溶电解质的溶度积	(120)
1. 溶度积常数	(120)
2. 溶度积与溶解度的关系	(122)
沉淀溶解平衡的移动	(123)
1. 沉淀的生成	(123)
2. 同离子效应	(124)
3. 沉淀的溶解	(125)
4. 分级沉淀	(126)
练习题	(129)
第六章 氧化还原反应与电化学初步	(132)
§ 6-1 氧化还原反应	(132)
氧化数	(132)
氧化还原反应的实质	(134)
氧化还原反应与酸碱反应的关系	(135)
氧化还原反应式的配平	(136)
氧化与还原当量	(140)
法拉第定律	(141)
§ 6-2 电极电位与电池的电动势	(142)
电极电位的产生	(143)
标准氢电极与氢标电位	(144)
电极的类型与原电池简易表示法	(146)
反应的自由能变化 ΔG 与电池的电动势	(148)

标准电极电位表的应用.....	(150)
电池电动势与浓度的关系.....	(153)
电位-pH 平衡图	(158)
§ 6-3 电化学初步	(160)
电极的极化.....	(161)
铜的电解精炼.....	(163)
铁的电化学腐蚀与镀层的防护作用.....	(164)
干电池与蓄电池.....	(166)
练习题.....	(167)
第七章 原子结构与元素周期律.....	(170)
§ 7-1 氢原子光谱与波尔原子理论.....	(170)
氢原子光谱.....	(170)
波尔原子理论.....	(171)
§ 7-2 量子力学常识.....	(174)
微观体系的属性	(174)
1. 波一粒二重性	(174)
2. 测不准原理	(175)
量子力学基本常识	(176)
1. 薛丁谔波动方程	(176)
2. ψ 的意义	(176)
3. 简单体系薛丁谔方程解—势箱中粒子.....	(177)
§ 7-3 氢原子结构的量子力学结论.....	(180)
氢原子的薛丁谔方程.....	(180)
四个量子数意义.....	(181)
氢原子波函数的图象.....	(184)
§ 7-4 原子构型与元素周期律.....	(188)
多电子原子的构型.....	(188)
原子构型与元素周期表的关系.....	(192)
元素性质的周期性	(194)
1. 原子半径	(194)
2. 电离能	(195)
3. 电子亲合势	(197)
4. 电负性	(198)
练习题.....	(199)
第八章 化学键与分子结构.....	(201)
§ 8-1 分子结构参数.....	(201)
键能.....	(202)
键长与共价半径.....	(203)
键角.....	(205)
§ 8-2 离子键与离子晶体.....	(206)

离子键	(206)
离子晶体与晶格能	(208)
离子的晶体半径	(209)
离子晶体的典型结构	(210)
§ 8-3 共价键理论与分子几何构型	(213)
价键理论	(214)
分子轨道理论	(218)
分子几何构型	(224)
1. 原子轨道杂化理论	(224)
2. 价层电子对互斥理论	(230)
金属键理论	(233)
1. 电子气理论	(234)
2. 能带理论简介	(235)
键型的转变	(237)
1. 分子的电偶极矩与共价键的离子性	(238)
2. 离子极电与键型的演化	(240)
§ 8-4 分子间作用力与氢键	(241)
分子间作用力—范德华力	(241)
1. 取向力	(241)
2. 诱导力	(241)
3. 色散力—伦敦力	(241)
氢键	(242)
练习题	(245)
第九章 配位化合物	(247)
§ 9-1 配位化合物的基本概念	(247)
配合物的定义	(247)
配合物的组成	(248)
配合物的命名	(250)
§ 9-2 配合物的异构现象	(251)
结构异构	(251)
几何异构	(251)
§ 9-3 配合物的化学键理论	(253)
价键理论	(254)
1. 配位键的形成	(254)
2. 外轨配键与内轨配键	(254)
晶体场理论	(257)
1. 晶体场理论的基本要点	(257)
2. d 轨道能级分裂	(257)
3. 影响晶体场分裂能的因素	(260)
4. 高自旋、低自旋与磁性	(261)

5. 晶体场稳定化能	(263)
6. 姜-泰勒效应	(264)
7. 晶体场理论的优缺点	(266)
§ 9-4 配合物的离解平衡	(267)
配合物的稳定性	(267)
1. 影响配合物稳定性的因素	(267)
2. 配合物的不稳定常数	(269)
配合物电离平衡的移动	(271)
1. 溶液酸度的影响	(271)
2. 沉淀反应的影响	(272)
3. 不同配体的影响	(275)
4. 氧化还原反应的影响	(275)
§ 9-5 配合物的应用与发展	(276)
练习题	(277)
附录	(279)
1. 国际制(SI)基本单位	(279)
2. 国际制其它导出单位	(279)
3. 重要物理和化学常数	(280)
4. 换算因素	(280)
5. 某些物质的 ΔH_f° , ΔG_f° 及 S°	(281)
6. 弱酸和弱碱的电离常数	(293)
7. 难溶物质的溶度积	(294)
8. 标准电位表	(296)
9. 配合物不稳定常数	(303)
10. 元素周期表	

第一章 物质的聚集状态

化学是研究物质变化的科学,而物质可以以四种不同的聚集状态存在,即固态、液态、气态及等离子态。气态、液态、固态是我们比较熟悉的,这三种状态各有其物理特性,气、液、固态之间的相互转化也有一定的规律。由于物质化学变化的同时常常伴随着物质状态的变化,因此研究并掌握这些性质及变化规律,在理论上和实践上都有重要意义。

气体突出的宏观性质是易被压缩和易扩散,晶状固体最显著的宏观性质是难被压缩和具有特征的几何外形,固体和气体这种宏观性质是代表了组成分子集体行为的两种极端状态。液体可以看成是一种中间状态,具有气体的流动性,又有固体的难压缩性,没有固体的几何形状,这就意味着液体分子在聚集时具有某种规律性,但是目前对液态性质的了解还不如气体、固体清楚。

本章将介绍气态、液态、固态的基本性质及它们相互转化的一些规律。

§ 1-1 气 体

气体的研究对原子—分子理论的发展起着重要作用,因为从气体行为所表现出来的规律可以初步了解大量气体分子集合在一起时的统计行为,有助于从微观角度去认识物质的运动本质,所以了解气体的行为是近代化学的一个基本组成部分。一定量的气体由许许多多的气体分子汇成,气体分子不断地作无规则的运动,因此气体没有固定的形状,能充满整个容器的空间,能以任意的比例与其他气体混合。气体分子本身的体积与整个容器体积相比显得很小,气体分子彼此之间的距离很大,因而分子间的引力较小,和固体、液体相比较,气体具有很大的可压缩性、很大的扩散性和受热易膨胀等特点。因此温度、压力等环境条件对气体体积的影响是十分灵敏的。

理想气体状态方程式

“理想气体”是人们为了研究气体性质而建立的一种气体模型。即假设一种气体分子只是一个几何点,不具有空间的体积,气体分子之间没有互相作用力,这种气体就称为理想气体。实际上这种气体并不存在,但是在低压、高温条件下的实际气体的性质非常接近于理想气体,因为分子间距离足够大,分子本身所占有体积相对于容积的大小以及分子间的作用力都可忽视不计,我们便可以简便地应用理想气体定律来处理实际气体。

理想气体状态方程式是用来描述气体的压力、温度、体积与气体的量等四个基本性质之间的关系的,其表达式为

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

式中 p 是气体的压力, V 是体积, n 是气体的摩尔数, T 是气体的热力学温度, R 为气体常数。热力学温度是以开尔文(Kelvin)为单位的,单位符号 K,与摄氏温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 有如下关系:

$$- 273.15^{\circ}\text{C} = 0\text{K}$$

因此

$$T = t + 273.15 \quad (1.2)$$

气体常数 R 与气体的种类无关,但 R 的数值与气体的压力、体积、温度的单位有关,只要测定一摩尔已知气体在某低压、温度条件下的体积就可求出。国际单位制(The International System of Unites、简称 SI 制,参看附录 1)压力的单位是帕斯卡(Pa)*,气体体积的单位是立方米(m³)。标准大气压与帕斯卡有如下关系:

$$1 \text{ atm} = 760\text{mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

一摩尔气体在标准条件下是 22.4136dm³ 即

$$22.4136\text{dm}^3/\text{mol} = 22.4136 \times 10^{-3}\text{m}^3/\text{mol}$$

因此气体常数 R 可以求出

$$\begin{aligned} R &= \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.4136 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}}{273.15 \text{ K}} \\ &= 8.3143 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K} \\ &= 8.3143 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{**} \end{aligned}$$

在通用单位制中,气体的压力常用大气压(atm)或毫米汞柱(mmHg),体积用升(dm³)或毫升(cm³)表示,因此气体常数 R 数值和单位随 p 、 V 所用的单位不同而不同,计算时必须表明 p 、 V 的单位,选用相应的 R 值。 R 的单位及值见表 1.1。

表 1.1 R 的单位及数值

单位制	p	V	n	T	R
国际	Pa	m³	mol	K	8.3143 Pa · m³/mol · K
单位制	kPa	dm³	mol	K	8.3143 kPa · dm³/mol · K
通用	atm	l	mol	K	0.08206 atm · l/mol · K
单位制	mmHg	ml	mol	K	6.2363 × 10⁴ mmHg · ml/mol · K

能严格服从 $pV=nRT$ 关系式的气体就是理想气体,并不是真实气体。然而在低压(小于 25atm)和较高温度条件下,实际气体的行为很接近理想气体,因此理想气体状态方程式仍然具有实际意义。对于某些气体,如氢气、氮气、氧气、或稀有气体的性质,即使在较高压力下也可以根据这个方程式作粗略的估算。在高压或低温条件下,气体的行为明显地偏离了理想气体定律,要描述实际气体的行为就必须对理想气体状态方程式加以修正。

理想气体状态方程式的应用

在常温常压下大多数实际气体都可以应用理想气体状态方程式进行计算以了解气体的某些物理性质。

1. 计算气体物质的量

[例 1.1]某实验室有一个 17.5dm³ 的气罐装有 CO₂ 气体,压力为 2.03 × 10³ kPa,求温度为 15℃ 时气罐中 CO₂ 有多少千克?

* SI 制中,力的单位为牛顿(N),气体压力是单位面积上所受的力,1 牛顿/平方米 称为 1 帕斯卡(Pascal、缩写为 Pa,中文帕)kPa 为千帕斯卡。

** SI 制中,功的单位为焦耳(J)。1 焦耳是物体在 1 牛顿的力的作用下通过 1 米距离所做的功 $J = N \cdot m = Pa \cdot m^3$

解:已知 $p = 2.03 \times 10^3 \text{ kPa}$,
 $T = 273 + 15 = 288 \text{ K}$

$V = 17.5 \text{ dm}^3$
 $R = 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$

根据

$$pV = nRT = \frac{W}{M}RT$$

$$W = \frac{pVM}{RT} = \frac{2.03 \times 10^3 \times 17.5 \times 44.0}{8.31 \times 10^3 \times 288} = 6.52 (\text{kg})$$

求气体物质的量,可以是气体的质量,也可以是摩尔数,还可以进一步求出气体的密度。

$$n = \frac{pV}{RT}$$

$$d = \frac{W}{V} = \frac{pM}{RT}$$

式中 d 、 W 、 M 分别表示气体的密度、质量、摩尔质量。

2. 计算气体的分子量

[例 1.2] 用杜马法测定一种含碳、氯两元素的易挥发气体的分子量,实验中已测知杜马球(气体容器)体积为 80.5 cm^3 ,气体温度 99.9°C ,气体质量为 0.4046 g ,压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,求该气体的分子量,推测是何种气体。

解 已知 $p = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V = 80.5 \text{ cm}^3 = 80.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$

$W = 0.4046 \text{ g}$ $T = 273.15 + 99.9 = 373.1 \text{ K}$

$R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$

$$M = \frac{WRT}{pV} = \frac{0.4046 \times 8.314 \times 373.1}{1.013 \times 10^5 \times 80.5 \times 10^{-6}} = 153.9$$

如果用通用单位制计算则 p 、 V 、 R 的单位改变为:

$p = 1 \text{ atm}$, $V = 80.5 \text{ ml} = 80.5 \times 10^{-3} \text{ l}$

$R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K}$

$$M = \frac{WRT}{pV} = \frac{0.4046 \times 0.08206 \times 373.1}{1 \times 80.5 \times 10^{-3}} = 153.9$$

计算结果相同,根据分子量可推测该气体可能是 CCl_4 , 分子量为 153.81, 实验误差为 0.065%。

3. 计算气体的压力、温度或体积

虽然气体的压力、温度或占有的体积易于测量,但也可以根据理想气体状态方程式从已知条件下的状况推知在其他条件下的变化。

[例 1.3] 1KW 的碘钨灯容积为 8.3 cm^3 ,内装有氙气及 $2.54 \times 10^{-4} \text{ g}$ 的碘,当通电亮灯时,碘钨灯管平均温度为 400°C ,求碘蒸气的压力为多少 Pa,合多少 mmHg? 如果电压太低,而使碘钨灯管温度降至 300°C ,求碘蒸气压力降低多少?

解:已知 $V = 8.3 \text{ cm}^3 = 8.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ $T_1 = 400 + 273 = 673 \text{ K}$

$n = 2.54 \times 10^{-4} / 253.8 = 1.00 \times 10^{-6} (\text{mol})$

$R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V} = \frac{1.00 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 673}{8.3 \times 10^{-6}} = 673(\text{Pa})$$

以 $V=8.3\text{ml}$, $R=6.24 \times 10^4 \text{mmHg} \cdot \text{ml/mol} \cdot \text{K}$ 代入, 则

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V} = \frac{1.00 \times 10^{-6} \times 6.24 \times 10^4 \times 673}{8.3} = 5.06(\text{mmHg})$$

计算结果表明碘钨灯管的碘蒸气压为 673Pa, 合 5.06mmHg。

以 $T_2=300+273=573\text{K}$ 代入计算, 则

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V} = \frac{1.00 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 573}{8.3 \times 10^{-6}} = 573(\text{Pa})$$

压力降低

$$p_1 - p_2 = 673 - 573 = 100(\text{Pa})$$

分压定律

对于混合气体, 比如空气是氮和氧等几种气体的混合物, 又如在水面上用排水法收集的气体也是混合物, 其中含有水蒸汽。在这些情况下, 测量出的气体压力不是单一气体的压力而是混合气体的压力, 对于混合气体, 理想气体状态方程式仍然适用。

已经知道, 在一般情况下, 互不起化学反应的各种气体都能以任意比例均匀地互相混合。混合气体的压力可以用压力仪表量度出来, 它是由于各种气体存在所共同表现出来的总压力。其中每一种气体的压力不过是混合气体总压力中的一部分, 称为分压力。分压力的含义是: 混合气体中的组分气体单独存在时, 占据混合气体所具有的体积, 其温度与混合气体相同情况下所产生的压力。(图 1.1)

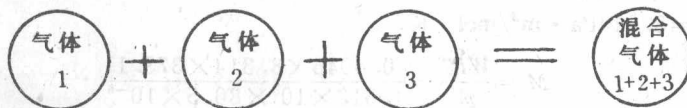


图 1.1 总压力与分压力的关系示意图

实验还证明, 理想气体混合物的总压力等于各组分气体分压力之和。这是英国科学家道尔顿(J. Dalton)经过实验观察发现的, 此称为道尔顿分压定律, 可用数学式表示如下:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i \quad (1.3)$$

$p_1, p_2, p_3 \dots p_i$ 是各组分气体的分压力, 在常温常压下, 可以把混合气体看作是理想气体的混合物, 也就是各组分气体之间没有互相作用, 每一组分气体都遵守理想气体状态方程式, 所以:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

.....

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

(1.4)

$$p_{\text{总}} = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_i) RT}{V}$$

$$= \frac{\sum n_i RT}{V} = \frac{n RT}{V}$$

(1.5)

取式(1.4)与式(1.5)之比可得:

$$\frac{p_1}{p_{\text{总}}} = \frac{n_1}{n}, \quad \frac{p_2}{p_{\text{总}}} = \frac{n_2}{n} \dots \dots \frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n} \quad (1.6)$$

上式左边 $\frac{p_1}{p_{\text{总}}}, \frac{p_2}{p_{\text{总}}}, \frac{p_i}{p_{\text{总}}}$ 是每种气体分压与总压之比, 右边的 $\frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \frac{n_i}{n}$ 是每种气体的摩尔数与混合气体的总摩尔数之比, 称为摩尔分数(通常用 x_i 表示)上式可写成

$$p_1 = p_{\text{总}} \cdot x_1, \quad p_2 = p_{\text{总}} \cdot x_2 \dots \dots p_i = p_{\text{总}} \cdot x_i \quad (1.7)$$

$x_1, x_2, \dots \dots x_i$ 表示各种气体的摩尔分数, 而 $x_1 + x_2 + \dots \dots + x_i = 1$. 公式(1.7)是道尔顿分压定律的另一数学表达式。

道尔顿分压定律最重要的是用于计算混合气体的分压。因为分压对于描述气体的性质很重要, 但又极不易对某一气体分压进行直接量度, 所以以上的式子便是计算气体混合物中组分气体分压的依据。

和理想混合气体的总压等于各组分气体的分压之和相似, 理想气体混合物的总体积等于各组分气体分体积之和:

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \dots + V_i \quad (1.8)$$

$V_1, V_2, V_3, \dots \dots V_i$ 是各组分气体的分体积, 分体积的含义是当某组分气体单独存在, 其压力和温度与混合气体的总压力和温度相同时所占据的体积。

按理想气体状态方程式, 对每一种气体的分体积可写为

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1.9)$$

混合气体的总体积为

$$V_{\text{总}} = \frac{nRT}{p} \quad (1.10)$$

V_i 与 $V_{\text{总}}$ 之比为

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

$$V_i = V_{\text{总}} \cdot x_i \quad (1.11)$$

综合上述公式可得出结论:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = \frac{V_i}{V} = x_i \quad (1.12)$$

理想气体状态方程式, 不仅适用于混合气体, 而且也适用于其中各组分气体(这些组分气体是均匀混合在一起, 不必单独分离出来)。以空气为例, 空气是混合物, 如果假定其组分只有氧气、氮气和二氧化碳, 那么, 空气作为整体有如下关系:

$$pV = nRT$$

对组分气体来说, 根据分压与分体积的概念, 也有如下关系:

$$\text{氧气} \quad p_{\text{O}_2} V = n_{\text{O}_2} RT \quad \text{或} \quad p V_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} RT$$

氮气

$$p_{N_2}V = n_{N_2}RT \quad \text{或} \quad pV_{N_2} = n_{N_2}RT$$

二氧化碳

$$p_{CO_2}V = n_{CO_2}RT \quad \text{或} \quad pV_{CO_2} = n_{CO_2}RT$$

空气的总压力等于各组分气体分压力之和

$$p = p_{O_2} + p_{N_2} + p_{CO_2}$$

空气的总体积等于各组分气体分体积之和

$$V = V_{O_2} + V_{N_2} + V_{CO_2}$$

空气的总摩尔数等于各组分气体的摩尔数之和

$$n = n_{O_2} + n_{N_2} + n_{CO_2}$$

上述的方程式虽然比较多,但基本方程式仍然是 $pV = nRT$ 。一旦我们对混合气体中组分气体的分压力或分体积等概念有了清楚的认识后,在应用这个公式时就不会将各个物理量搞错。例如初学者常把混合气体中某一组分气体列出如 $p_{H_2}V_{H_2} = n_{H_2}RT$ 这样的关系式进行计算,显然是对分压力、分体积的概念模糊不清所致。

下面举几个例子说明分压定律的应用

[例 1.4] 某坑道中气温 15°C , 大气压力为 102kPa , 抽取坑道空气 0.100dm^3 中碱液吸收其中 CO_2 气体后, 在相同的温度和压力下, 剩余的空气体积为 0.098dm^3 , 求坑道中每立方米空气含有 CO_2 多少克?

解: 已知 $p = 102\text{kPa}$, $V_{\text{CO}_2} = 0.100 - 0.098 = 0.002(\text{dm}^3)$

$$R = 8.314\text{kPa} \cdot \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$$

$$T = 15 + 273 = 288\text{K}$$

$$pV_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}RT = \frac{W_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}RT$$

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{pV_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{102 \times 0.002 \times 44}{8.314 \times 288} = 3.7 \times 10^{-3}(\text{g})$$

0.100dm^3 坑道气中含有 $3.7 \times 10^{-3}\text{g}$ 的 CO_2 , 则每立方米中含 CO_2 是

$$3.7 \times 10^{-3}\text{g} \times 10000 = 37\text{g}$$

[例 1.5] 稀 HCl 与 Zn 反应释放出来的氢气在 25°C 的水面上收集得 0.500dm^3 , 压力为 101.3kPa , 求: (1) 收集到的气体中氢气的分压多大? (2) 氢气的质量多少克? (3) 可制得干燥的氢气多少升? (已知 25°C 水的饱和蒸汽压为 3.2kPa)

解: 用排水集气法收集气体时总含有水蒸汽, 由于收集的气体直接同液体的水接触因此造成气态水分子的存在而产生的水蒸汽的压力称为水的饱和蒸气压, 它随温度而改变(见 P15) 因此收集的气体为混合气体。

$$p_{\text{总}} = p_{H_2} + p_{H_2O}$$

$$(1) \quad p_{H_2} = p_{\text{总}} - p_{H_2O} = 101.3 - 3.2 = 98.1(\text{kPa})$$

$$(2) \quad n_{H_2} = \frac{p_{H_2}V}{RT} = \frac{98.1 \times 0.500}{8.314 \times 298} = 0.0198(\text{mol})$$

$$W_{H_2} = 0.0198 \times 2.016 = 0.0399(\text{g})$$

$$(3) \quad \text{根据波义耳定律, 可求出在 } 101.3\text{kPa 下干燥氢气的体积。}$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{98.1 \times 0.500}{101.3} = 0.484(\text{dm}^3)$$

计算结果可知干燥氢气为 0.484dm^3 。

[例 1.6] 27°C 时体积为 50.0dm^3 的容器中, 有 140g 的 CO 和 20.1g 的 H_2 , 计算: (1) 各组分气体的摩尔分数 (2) 混合气体的总压力 (3) 各组分气体的分压力

解: (1) 组分气体的摩尔分数

$$n_{\text{CO}} = \frac{W_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} = \frac{140}{28.0} = 5.00(\text{mol})$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{W_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{20.1}{2.01} = 10.0(\text{mol})$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n} = \frac{5.00}{5.00 + 10.0} = 0.333$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n} = \frac{10.0}{5.00 + 10.0} = 0.667$$

(2) 混合气体总压力

$$p_{\text{总}} = \frac{nRT}{V} = \frac{(5.00 + 10.0) \times 8.314 \times 300}{50.0} = 748(\text{kPa})$$

(3) 组份气体的分压力

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{总}} \cdot x_{\text{CO}} = 748 \times 0.333 = 247(\text{kPa})$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{总}} \cdot x_{\text{H}_2} = 748 \times 0.667 = 501(\text{kPa})$$

气体扩散定律

在同温同压条件下, 气体的扩散速度与密度的平方根成反比, 这是 1883 年英国科学家格雷厄姆 (T. Graham) 研究得出的。称为格雷厄姆气体扩散定律。由于同温同压下, 气体的密度与其分子量成正比, 所以气体的扩散速度与分子量的平方根成反比。

$$\mu \propto \sqrt{\frac{1}{d}}$$

$$\frac{\mu_A}{\mu_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1.13)$$

式中 μ 表示气体的扩散速度, d 为密度, M 为气体的分子量。

在原子能工业中, 如从 U^{238} 中分离出 U^{235} 同位素, 让气体 UF_6 通过精心设计的数千个多孔阻栅进行扩散, 分子量较小的 U^{235}F_6 有较快的扩散速度, 可以经过多次反复循环经过阻栅就

可以达到分离同位素 U^{235} 。

气体分子运动论

从气体在低压和较高温度下的行为总结出几个经验定律,如理想气体状态方程式等还是解决现象问题并未深入到事物的本质。气体分子运动论是从分子的运动及它们相互作用的微观行为来阐述气体宏观性质的理论。

根据气体的种种行为,提出相应几点假设:

- (1) 气体是由为数众多的分子所组成的,同类气体的一切分子都有相同的质量。
- (2) 气体分子不断地进行高速的无规则运动,其剧烈程度与物质的温度有关,温度越高,分子运动越激烈,因此分子的运动常称为分子的热运动。
- (3) 分子本身的体积和容器比较起来,小到可以忽略不计的程度。一个气体分子在 $1.01 \times 10^5 \text{ kPa (1 atm)}$ 下,只占 $3.72 \times 10^{-23} \text{ dm}^3$ 的体积。
- (4) 分子之间以及分子与容器壁的碰撞是完全弹性碰撞,即碰撞时没有能量的消耗,但有能量的交换,碰撞前后分子运动的总动能不变,大量分子与容器器壁的碰撞产生了压力。
- (5) 由于分子间的距离很大,因此除了碰撞时有相互作用力外,分子之间的吸引力也可略去不计。

由以上几点假设,可以知道气体分子和分子之间不存在着相互作用力,每个分子的运动都有独立性,把气体分子看作是不具体积的质点,这就是理想气体模型。对于大量分子来说,任一瞬间沿着各方向运动的分子数目都相等,在没有外界影响之下,气体分子均匀地分布在容器的空间,处于稳定状态。

1. 气体分子运动论的基本公式

首先推导气体分子对容器壁施加的压力和气体分子运动速度之间的关系。设有一边长为 l cm 的立方体容器(图 1.2),其体积

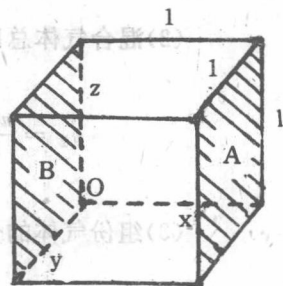


图 1.2 气体分子运动和气体压力的关系示意图

V 内含有 n 个分子,这些分子的能量或运动速度并不都一样,设其 N_1 个分子具有 C_1 的运动速度, N_2 个分子具有 C_2 的运动速度……依此类推。我们无法知道各个分子的速度,只能建立和使用“平均速度”和“平均能量”的概念。由于速度的平方与动能成正比,速度又是一种矢量,气体分子的平均速度不采用算术平均速度而采用均方根速度,即

$$\mu = \sqrt{\frac{N_1 C_1^2 + N_2 C_2^2 + N C_i^2}{N}} \quad (1.14)$$

根号内是全部分子速度平方的平均值,而速度 μ 是这个平均值的根, μ 就是每个分子的平均速度。

若每一面器壁的面积为 s (即 l^2),器壁面积上所受气体施加的力为 f ,则

$$p = \frac{f}{s} \quad (1.15)$$

根据牛顿第二定律

$$f = ma = m \cdot \frac{\Delta \mu}{\Delta t} = \frac{\Delta(m\mu)}{\Delta t} \quad (1.16)$$