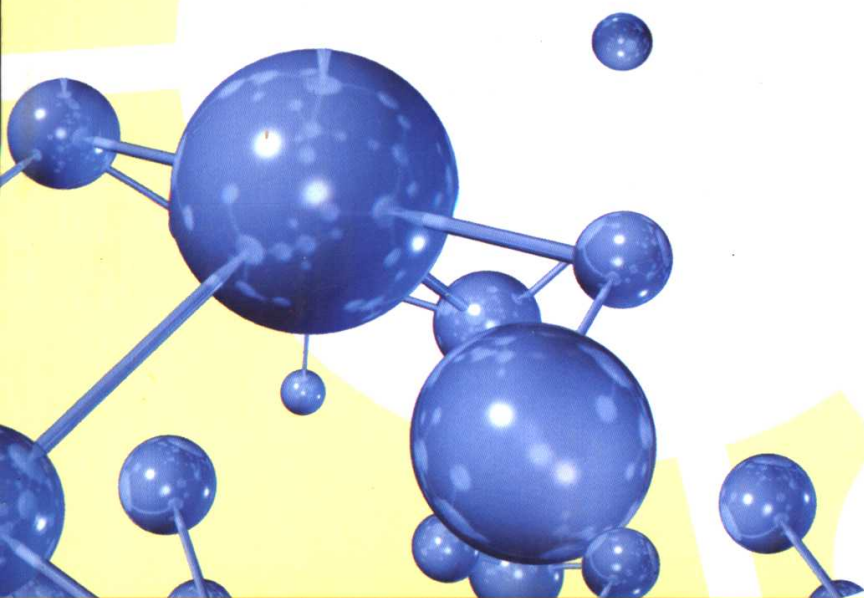


中国矿业大学新世纪教材建设工程资助教材

大学化学

主 编 冯 莉 王建怀

副主编 高宏峰 蒋荣立 周长春



d a x u e h u a x u e

中国矿业大学出版社

大学化学

主 编 冯 莉 王建怀

副主编 高宏峰 蒋荣立 周长春

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/冯莉,王建怀主编. —徐州:中国矿业大学出版社,2004.10

ISBN 7 - 81070 - 951 - 8

I. 大… I. ①冯…②王… III. 化学—高等学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 105183 号

书 名 大学化学

主 编 冯 莉 王建怀

责任编辑 褚建萍

责任校对 杜锦芝

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)

网 址 <http://www.cumtp.com> **E-mail:** cumtpvip@cumtp.com

排 版 中国矿业大学出版社排版中心

印 刷 江苏徐州新华印刷厂

经 销 新华书店

开 本 787×960 1/16 **印张** 14.75 **插页** 1 **字数** 275 千字

版次印次 2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月第 1 次印刷

定 价 18.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

在过去的百年里,科学技术的重大成就极大地改善了人类的生存条件和生活状况。化学作为自然科学中的基本学科之一,与人类的现代文明有着密不可分的关系。就人类的生活而言,衣、食、住、行、用中无处没有化学,特别是当前人类关心的新能源与资源的开发、新材料的使用、环境保护与可持续发展等问题都离不开化学知识。在科学技术日新月异、学科交叉已经成为一大特征的时代,将化学课程作为普通高等教育的基础课程之一,改善高级专业技术人员和管理人员的知识和能力结构,提高他们的素质,培养他们的创新精神,其必要性是不言而喻的。因此,国内各高等院校在非化工类专业普遍开设了“大学化学”课程。

人类社会进入 21 世纪以后,对化学提出了更多、更高的要求。对于“大学化学”课程更加注重素质教育和创新能力的培养。为了达到这一目标,我们围绕“大学化学”课程的教学内容、教学环节、教学方法等问题,展开多次讨论,进行了一系列的探索,在此基础上总结多年来“大学化学”课程的教学经验,编写了《大学化学》教材。本教材以改善学生知识结构、拓宽学生知识面为指导,从宏观到微观,从化学反应的基本原理到“四大平衡”及其应用,循序渐进地揭示了物质化学性质及其反应的本质。在编写上增加化学的应用知识,充分反映化学与现代社会息息相关的内容,科技发展的动态,展现化学十分广阔的应用前景。希望本教材能帮助学生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在实践中分析问题和解决问题的能力,为今后的学习和工作打下一定的化学基础。

参加本教材编写的人员有:冯莉(绪论、第一章、附录)、周长春(第二章)、王建怀(第三章、附录)、高宏峰(第四、七章)、蒋荣立(第五、六章),全书由冯莉、王建怀统稿。在编写过程中,刘光芬、石美参加了教学内容的讨论,并提出宝贵的意见。在此一并表示感谢!

由于水平所限,书中错误和不当之处在所难免,希望使用本教材的教师和学生多提宝贵意见。

编者
2004 年 6 月

目 录

绪论	1
第一章 物质的状态	7
第一节 物质的聚集状态	7
第二节 物质的分散状态	20
第二章 物质结构基础	36
第一节 原子结构	36
第二节 分子结构	54
第三节 晶体结构	68
第四节 物质结构理论的应用	70
第三章 化学反应基本原理	78
第一节 化学反应中的能量变化——化学反应的热效应	78
第二节 化学反应的方向与限度	82
第三节 化学平衡	87
第四节 化学反应速率——化学动力学初步	91
第五节 化学与能源	99
第四章 酸碱平衡	111
第一节 酸碱的分类	111
第二节 酸碱的平衡常数	116
第三节 溶液 pH 值的计算	119
第四节 酸碱指示剂	122
第五节 溶剂对酸碱强弱的影响	124
第六节 酸碱与生活和环境	125
第五章 配位平衡	132
第一节 配位化合物的基本概念	132
第二节 配合物的价键理论	137
第三节 配位平衡	140
第四节 配合物的应用	143
第六章 沉淀溶解平衡	155
第一节 难溶电解质的沉淀溶解平衡	155
第二节 影响沉淀溶解平衡的因素	157

第三节	溶度积.....	160
第四节	沉淀溶解平衡的应用.....	166
第七章	氧化还原与电化学	173
第一节	氧化还原反应的概念.....	173
第二节	原电池及电动势.....	176
第三节	电极电势的应用.....	185
第四节	电解.....	190
第五节	化学电源.....	192
第六节	金属的电化学腐蚀与防腐.....	197
附录		210
参考文献		230

绪 论

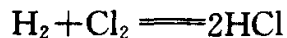
世界是由物质组成的。所有物质,大至星球,小至微生物,虽然彼此之间差异很大,但都是由为数不多的化学元素组成的,这些元素以原子、分子、离子的形态组成物质。只要仔细观察一下周围的世界,就会发现形形色色的物质都处于变化之中。例如水的蒸发和凝固、铁器生锈等都是大家熟悉的物质变化;庄稼的春种秋收、人的生老病死则是更复杂的生命变化。按照物质变化的特点,大致可以分为两种类型,一类变化不产生新物质,只是改变了物质的状态。例如水的结冰,碘的升华,这类变化称为物理变化;另一类变化表现为一些物质转化为性质不同的另一些物质,例如煤的燃烧,碳转变为二氧化碳气体等,这类变化称为化学变化。在化学变化过程中,物质的组成和结合方式都发生了改变,生成了新的物质,表现出与原物质完全不同的物理性质和化学性质。化学是一门在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。简而言之,化学是以研究物质的化学变化为主的科学。

一、化学变化的特征

化学变化以化学反应为基础。参与化学反应的反应物性质和状态可以千差万别,控制化学反应的外界条件(如温度、压力等)也可以是各种各样,但所有的化学反应都具有以下两个特点。

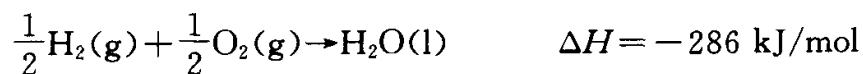
(一) 化学反应遵守质量守恒定律

化学变化是反应物的原子通过旧化学键破坏和新化学键形成而重新组合的过程。以氢气在氯气中燃烧生成氯化氢气体的反应为例,在燃烧过程中氢分子的 H—H 键和氯分子的 Cl—Cl 键断裂,氢原子和氯原子通过形成新的 H—Cl 键而重新组合生成氯化氢分子。在化学反应过程中,原子核不发生变化,电子总数也不改变,因此,在化学反应前后,反应体系中物质的总质量不会改变,即遵守质量守恒定律。这条定律是组成化学反应方程式和进行化学计算时的依据。上面讲到的氢气在氯气中的燃烧反应,可用下列方程式表示



(二) 化学变化都伴随着能量变化

在化学反应中,拆散化学键需要吸收能量,形成化学键则需要放出能量,由于各种化学键的键能不同,所以当化学键改组时,必然伴随能量变化。在化学反应中,如果放出的能量大于吸收的能量,则此反应为放热反应,反之则为吸热反应。以下列方式表示化学反应的能量变化,叫热化学方程式。



式中 (g)、(l)——物质处于气态和液态；

ΔH ——恒压反应的热效应, kJ/mol; ΔH 为负值表示反应放热, ΔH 为正值表示反应吸热。

化学反应是否能进行? 进行的程度和速率如何? 选择什么温度和压力最为适宜? 这些问题都与该反应的热效应有关。工农业生产和人民生活所需要的能量, 主要来自煤、煤气、石油气或天然气等的燃烧过程, 这些化学变化过程的热效应作为能量的来源, 简称“能源”。

二、化学学科的分支

化学的研究范围极其广泛, 按其研究对象和研究目的不同, 化学已逐渐形成了无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等分支学科。

无机化学是一门研究无机物(一般指除了碳以外的化学元素及其化合物)的合成、结构、性质、制备及其相关理论和应用的科学。无机化学的形成常以 1870 年前后门捷列夫和迈尔发现周期律和公布周期表为标志。他们把当时已知的 63 种元素及其化合物的零散知识归纳成一个统一整体。一个多世纪以来, 化学研究的成果还在不断地丰富和发展周期律, 周期律的发现是科学史上的一个勋业。现代无机化学在合成新材料、超导体、配合物催化剂、稀土元素化学、核化学、生物无机化学等领域发挥着越来越重要的作用。

分析化学是研究物质的化学组成和化学结构的分析方法及其理论的一门科学。按其分析方法可以分为化学分析和仪器分析。分析化学分支形成最早, 自 19 世纪初, 原子量的准确测定促进了分析化学的发展, 这对原子量数据的积累和周期律的发现都有很重要的作用。1841 年贝采利乌斯的《化学教程》、1846 年弗莱森的《定量分析教程》和 1855 年莫尔的《化学分析滴定法教程》等专著相继出版, 其中介绍的仪器设备、分离和测定方法, 已初具今日分析化学的端倪。随着电子技术的发展, 借助于光学性质和电学性质的光度分析法以及测定物质内部结构的 X 射线衍射法、红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振法等近代的仪器分析方法可以快速灵敏地对物质的组成和含量进行检测。如对运动员的兴奋剂监测, 尿样中某些药物浓度即使低到 10^{-13} g/mL 时, 也难躲避分析化学家们的锐利眼睛。目前分析化学不再只限于测定物质的组成和含量, 而要对物质的状态(氧化—还原态、各种结合态、结晶态)、结构(一维、二维、三维空间分布)、微区、薄层和表面的组成与结构以及化学行为和生物活性等作出瞬时追踪, 进行无损和在线监测等分析及过程控制, 甚至要求直接观察到原子和分子的形态与排列。

有机化学是一门研究碳或碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质、合成

及其相关理论和应用的科学。有机化学的结构理论和有机化合物的分类,也形成于19世纪下半叶。如1861年凯库勒提出碳的四价概念及1874年范霍夫和勒贝尔的四面体学说,至今仍是有机化学最基本的概念之一,世界有机化学权威杂志就是用Tetrahedron(四面体)命名的。医药、农药、染料、化妆品等无不与有机化学有关。20世纪以来,世界上每年大约合成近百种新化合物,其中70%以上是有机化合物。有机化学正朝着高选择性合成、天然复杂有机物的合成与分离、有机金属化合物的研究开发等领域不断推进。

在有机物中有些小分子,如乙烯(C_2H_4)、丙烯(C_3H_6)、丁二烯(C_4H_6),在一定温度、压力和有催化剂的条件下可以聚合成为分子量为几万、几十万的高分子材料,这就是塑料、合成纤维、合成橡胶等,它们已经走进千家万户、各行各业。目前高分子材料的年产量已超过1亿t。若按使用材料的主要种类来划分时代,人类经历了石器时代、青铜器时代、铁器时代,目前正在迈向高分子时代。现在往往把高分子列为另一个化学分支学科,有的高等学校设立高分子系,还有的高等学校设立高分子研究所,有力地加强了人才培养,并促进了该分支学科的发展。

物理化学是从化学变化与物理变化的联系入手,研究化学反应的方向和限度(化学热力学)、化学反应的速率和机理(化学动力学)以及物质的微观结构与宏观性质间的关系(结构化学)等问题的一门科学,它是化学学科的理论核心。1887年奥斯特瓦尔德和范霍夫合作创办了《物理化学》杂志,标志着这个分支学科的形成。随着电子技术、计算机、微波技术等的发展,化学研究如虎添翼,空间分辨率现已达 10^{-10} m,这是原子半径的数量级,时间分辨率已达飞秒级($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$),这和原子世界中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成看得见、摸得着的实物,微观世界的原子和分子不再那么神秘莫测了。

在研究各类物质的性质和变化规律的过程中,化学逐渐发展成为若干分支学科,但在探索和处理具体课题时,这些分支学科又相互联系、相互渗透。无机物或有机物的合成总是研究(或生产)的起点,在进行合成的过程中必定要靠分析化学的测定结果来指示合成工作中原料、中间体、产物的组成和结构,而这一切当然都离不开物理化学的理论指导。

化学学科在其发展过程中还与其他学科交叉结合形成多种边缘学科,如生物化学、环境化学、农业化学、医化学、材料化学、地球化学、放射化学、激光化学、计算化学、星际化学等。

三、21世纪化学学科的发展趋势

21世纪学科发展的特点是各学科纵横交叉地解决实际问题。对于化学学科,其发展趋势是自身的继续发展和与相关学科融合发展相结合;化学学科内部

的传统分支的继续发展和作为整体发展相结合;研究科学基本问题和解决实际问题相结合。

(一) 寻求结构多样性研究与功能研究相结合

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、目标和思路要有大的改变。未来合成化学要能够根据需要(功能)去设计、合成新结构。合成化学不仅要研究传统的分子合成化学,也应研究高级结构(分子以上层次),特别是高级有序结构的构筑学。组合化学是基于与传统的合成思路相反的反向思维,加上固相合成技术,并受生物学大规模平行操作启发而产生的,它在新药物、新农药、新催化剂等研究领域已初步显示出强大的生命力,这方面的研究将是一个新的生长点。此外,发现和寻找新的合成方法是一个永久课题。

(二) 复杂化学体系的研究

目前,数学、物理、生物学以至金融、社会学都在研究复杂性问题。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;而过程复杂性主要是复杂系统参与化学反应时所表现的过程;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、环境等领域中也是无处不在的,所以研究复杂系统的化学过程具有普遍意义。未来化学要在研究分子层次结构的基础上,阐明分子以上层次结构和结构变化的化学基础,以及结构、性质与功能的关系。物理学从纳米材料的研究结果得到启发,提出了介观尺度概念,并发现当物体分割到纳米尺寸时微粒的性质有突变,进一步提出了量子尺寸效应。多少年来化学家认为性质就是由原子结构和分子结构所决定的,事实上很多现象早已说明化学性质也有尺度效应,在化学性质和尺度之间也有一个飞跃,所以未来还要注意复杂系统的多尺度问题。此外,复杂系统中的化学过程是研究复杂系统的核心问题,因为人类所面对的生物、环境、山川、湖泊等都处在变化之中,未来化学还需研究长时间范围的化学行为,建立跟踪分析方法,发展过程理论。

(三) 新实验方法的建立和方法学的研究

未来化学研究要首先发展先进的研究思路、研究方法以及相关技术,以便从各个层次研究分子的结构和性质的变化。分析仪器的微型化(如生物芯片技术)和智能化是研究的方向。此外,要注意建立时间、空间的动态、原位、实时跟踪监测技术,建立方法和仪器去研究微小尺寸复杂体系中的化学过程(如扫描显微技术)。

四、21 世纪化学的热点研究领域

(一) 生命科学中的基本化学问题

预计未来对生命体系的研究越深入,化学基本问题会越突出。这些基本问题

主要包括:生物大分子之间、生物大分子与小分子之间的各种相互作用;生物功能分子的结构与功能关系;生命过程的复杂性等。

(二) 材料科学中的基本化学问题

材料是人类赖以生存的物质基础,每种材料的特定结构决定它的特定功能和用途,所以未来化学要研究分子结构、分子聚集体高级结构、材料结构、理化性质、功能之间的关系,发展合成功能分子与构筑高级结构的理论与方法,模拟生物材料形成过程。此外,分子器件的研究也是一个相当重要的领域。

(三) 能源中的基本化学问题

能源危机是困扰人类发展的一大难题,在开发和利用新能源,特别是清洁而又取之不尽的能源方面,化学工作者们作出了很大的努力。利用核能、氢能、太阳能,研制能量转换率高的燃料电池,开发生物物质能源方面,利用海水盐差发电是 21 世纪科学研究的前沿性课题。

(四) 可持续发展的基本化学问题——绿色化学和环境化学

绿色化学是从源头上杜绝不安全因素。其主导思想是在工业中采用无毒、无害的原料和溶剂,选用高选择性的化学反应,生产环保型产品;在农业中减少使用农药、有害化肥、污水灌溉以及有害于环境土壤结构和肥力的材料(如塑料);在生活中减少使用有害环境的材料和过度消耗能源。这就要求未来化学改变现有生产的化学合成路线和工艺,使其成为能够保证人类可持续发展、并与生态环境协调发展的洁净、节能和节约的生产方式,要用新的化学品取代现在使用的有害化学品,用新的工作方法代替现在的有害工作方法。

五、化学在社会发展中的作用和地位

化学是自然科学中的基本学科之一。化学发展到今天,已经成为人类认识物质自然界,改造物质自然界,并从物质和自然界的相互作用中得到自由的一种极为重要的武器。就人类的生活而言,衣、食、住、行,无不密切地依赖化学。在新的技术革命浪潮中,化学更是引人注目的弄潮儿。

化学与人类生活、社会发展的各种需要息息相关,它涉及的范围可以说是无所不包,以至于在人类生活中化学无处不在。它在为人类提供食物,提供穿衣住房,提供必要的能源和开发新能源,研制开发新材料,保护人类的生存环境,帮助人类战胜疾病、延年益寿,以及增强我们的国防力量,保障国家安全等各方面都起着极其关键的作用。目前全球关注的四大热点问题——环境的保护、能源的开发利用、新材料的研制、生命过程奥秘的探索都是与化学密切相关的。

随着科学技术和生产水平的提高以及新的实验手段和电子计算机的广泛应用,不仅化学科学本身有了突飞猛进的发展,而且由于化学与其他科学的相互渗透,相互交叉,也大大促进了其他基础科学和应用科学的发展和交叉学科形

成。化学同物理学、数学、生物学、地质学等学科之间不断的互相渗透有增无减，这种互相渗透对于各门学科的发展，都起到了推动作用。

总之，化学是一门重要的基础科学，它与国民经济各个部门、尖端科学技术各个领域以及人民生活各个方面都有着密切联系。特别是对于化学工业、农业、环境保护、能源、新材料开发等领域更是至关重要。它在整个自然科学中的关系和地位可以表述为：化学是一门中心科学，它与社会发展各方面的需要都有密切关系。它不仅是化学工作者的专业知识，也是广大人民科学知识的组成部分，化学教育的普及是社会发展的需要，是提高公民文化素质的需要。

第一章 物质的状态

由原子、分子和离子等微观粒子组成的物质在自然界中是以某种聚集状态或分散状态存在的。物质的存在状态不同,表现出不同的宏观性质。

第一节 物质的聚集状态

一般来说,物质有气态、液态和固态三种不同的聚集状态,可用符号 g、l、s 表示。这三种聚集状态各有其特点,并可以在一定条件下相互转化。其中,气体和液体物质都具有流动性,总称为流体;液体和固体又总称为凝聚态。对某种纯物质来说,一般只有一种气体形式和一种液体形式,少数情况下会有两种液体形式,如液氮 I 和液氮 II;但常常可以有不止一种固体形式,如碳有石墨、金刚石、富勒烯、无定形碳等固体形式。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。

一、气体

气体是物质分子处于永恒快速运动的一种存在状态。人类就生活在地球大气“海洋”的底部,像鱼儿离不开水一样,人一刻也不能没有空气。许多生化过程和化学变化都是在空气中发生的,如动物的呼吸、植物的光合作用、燃烧、生物固氮等都与空气密切相关。在科学研究和工业生产中,许多气体参与了重要的化学反应。在认识物质世界的历史长河中,科学家们首先对气体的研究给予了特别的关注。

一定质量的气态物质在确定的温度和压力下将占有确定的体积,这是气体的基本性质。气体的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。

(一) 气体的基本物理特性

通过观察和简单的鉴别,很容易确定气体的基本物理特性:扩散性和可压缩性。主要表现在:

(1) 气体没有固定的体积和形状。当将一定量的气体引入一密闭容器中时,气体扩散并均匀地充满容器的整个空间。气体只能具有与容器相同的形状和体积(容器的容积)。

(2) 气体是最易被压缩的一种聚集状态。扩散是气体本身能自动进行的过程,压缩是扩散的相反过程,必须依靠外界作用才能进行。

(3) 不同种的气体能以任意比例相互均匀地混合。这是气体能自动扩散的必然结果。

(4) 气体的密度比液体和固体的密度小很多。

(二) 理想气体的状态方程

在低压、高温下,对于一定物质的量气体,温度、压力和体积之间存在如下的关系:

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

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(Pa · m ³)/(mol · K)
	kPa	L	K	mol	8.314(kPa · L)/(mol · K)

式(1-1)称为理想气体状态方程式。所谓理想气体是指不考虑分子本身体积和分子间作用力的气体,它是一种假想的气体,客观上并不存在。它只能看做是实际气体在压力很低、温度较高时的一种极限情况。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、高温下的共性;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。

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:

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

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

$$p = cRT \quad (1-4)$$

式中 m ——质量;

M ——摩尔质量;

ρ ——密度;

c ——物质的量浓度。

利用以上方程可以计算未知气体的状态函数,也可以在已知状态条件下求气体物质的相对分子量等。

(三) 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。

分压是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,各组分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,即

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \sum p_i \quad (1-5)$$

根据式(1-1)

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

则

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

上式可写成

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad (1-6)$$

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

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

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

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = x_i \quad (1-7)$$

分压定律有很多实际应用。如当用排水集气法收集气体时,所收集的气体都含有水蒸气,因此必须从测得的总压力中减去水蒸气的分压力,以求得该气体的压力。在一定温度时,水蒸气的压力是固定的,可从有关手册中查出。

分体积是指混合气体中任一气体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,即

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots = \sum V_i \quad (1-8)$$

同样可得

$$V_i = x_i V_{\text{总}} \quad (1-9)$$

由式(1-7)和式(1-9)可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad (1-10)$$

(四) 实际气体的状态方程

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,由于电子云之间有斥力,分子不能无限接近,分子不能看做没有大小的质点,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

$$V_{\text{实际}} > V_{\text{理想}}$$

由于分子间存在分子间吸引力,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小,即

$$p_{\text{实际}} < p_{\text{理想}}$$

荷兰的物理学家范德华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

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (1-11)$$

式中, 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 值见表1-1所示。

表 1-1 常见气体的范德华常数

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

续表 1-1

物 质	$a/\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^3/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
NO_2	0.535	0.044 2
SO_2	0.680	0.056 4
H_2O	0.554	0.030 5
CH_4	0.228	0.042 8
NH_3	0.423	0.037 1
CH_3OH	0.965	0.067 0
C_6H_6	1.824	0.115 4

范德华方程是一个半经验方程,其所引进的修正因子 a 、 b 揭示了实际气体与理想气体差别的根本原因。继范德华方程之后,人们又提出了上百种实际气体的状态方程,其中有的能较好地应用于工程实际。

二、液体

液体状态是由分子无序运动的气态到分子完全有序定位的晶体之间的一种中间过渡状态。在液体中,分子保持在固定体积之内,分子处于十分缓慢的相对运动之中,但比起固体来,液体分子的运动速度还是足够大的,因此,液体只有体积而没有固定形状,其形状依赖于容器的形状。

(一) 液体的基本物理特性

(1) 液体分子间距离比气体分子间的距离小,因此,分子间引力比气体的大,使液体的可压缩性比气体的小。液体分子又不像固体一样质点只能在晶格点附近振动,液体分子可以在整个液体内部自由运动,使液体具有流动性和各向同性。

(2) 在液体中,分子间的空间已被分子间引力局限到最小程度,所以改变压力时对液体的体积几乎没有影响。给液体升高温度时,大多数液体会发生体积膨胀,从而使液体的密度变小。升高温度使液体分子动能增大,分子运动加剧而与分子间引力相对抗。不过由此产生的体积膨胀比气体体积随温度膨胀要小得多。

(3) 当将两种可以互相混溶的液体放入同一容器中时,液体分子的相互扩散是一个较慢的过程,因为在液体中分子彼此很靠近,分子运动的自由路程相当短,所以不会有气体分子那样的高速扩散。液体分子在单位时间内的分子互相碰撞次数要比气体分子碰撞次数多得多。

(4) 液体具有对抗流动的性质,即具有粘度。测量粘度的方法是测定在一定压力下一定量液体通过一根细管所需用的时间(粘度计)。液体对流动的阻抗主要来自于分子间的引力,所以对粘度的测量给分子间引力的强度提供了简单估