

高等学校教材
GAODENG XUEXIAO JIAOCAI

工程化学

GONGCHENG
HUAXUE

张 瑛 邱 萍 高旻钦 主编

中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

高等学校教材

ISBN 978-7-304-05821-1

张琦 邱萍 高旻钦 主编

石油工业出版社

1-0030 8582-1 874 / 821

工程化学

张琦 邱萍 高旻钦 主编

 中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

图书在版编目(CIP)数据

工程化学 / 张瑛, 邱萍, 高旻钦主编. -- 青岛:
中国石油大学出版社, 2019. 8
ISBN 978-7-5636-6501-3

I. ①工… II. ①张… ②邱… ③高… III. ①工程化
学—高等学校—教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 168861 号

书 名: 工程化学

主 编: 张 瑛 邱 萍 高旻钦

责任编辑: 邵 云(电话 0532—86981538)

封面设计: 赵志勇

出 版 者: 中国石油大学出版社

(地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号 邮编: 266580)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子邮箱: sanbianshao@126.com

排 版 者: 青岛天舒常青文化传媒有限公司

印 刷 者: 泰安易捷数字印刷有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0532—86983437)

开 本: 185 mm×260 mm

印 张: 11.25

插 页: 1

字 数: 305 千字

版 印 次: 2019 年 8 月第 1 版 2019 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5636-6501-3

定 价: 28.80 元

前言

Preface

工程化学是高等学校非化学化工类专业开设的必修基础课,旨在为现代工程技术和管理人才奠定化学基础,培养学生初步分析和解决化学问题的能力和思维。在现代工程技术中,常会遇到“三废”(废气、废液、废渣)的检测、工农业生产中的原料和产品质量检验、食品安全检验、药物分析等分析测试问题,这都要依赖分析化学知识和技能去解决,所以分析化学是工科类专业的重要专业基础课程。

随着高等学校教学改革的深入发展,为了增加学生的自主学习时间,课内学时在不断压缩,许多高校将无机化学和分析化学压缩成一门课程,学时设置各异。本书旨在满足短学时的情况下,高等学校非化学化工类工科专业学生对无机化学和分析化学的需求,在传统的工程化学内容基础上纳入了元素化学和分析化学中的滴定分析法,还同时编写了配套的习题集,所以在本教材中没有提供课后习题。

本书对工科非化学化工类专业学生必须掌握的无机化学和分析化学基本理论、基本知识和基本技能进行了精选和整合,按照化学反应原理、物质结构基础、元素化学和定量分析四大部分展开,共分12章。本书由张瑛、邱萍和高旻钦主编,参与编写的人员有侯和乾(第1章)、刘彧(第2章)、刘鹏霄(第3章)、田叶(第4章)、彭丹丹(第5章)、谢小雪(第5章)、许广(第6章)、盛东海(第7章)、刘政(第7章)、宋庆翔(第8章)、刘香云(第9章)、马迪(第10章)、王若琳(第11章)、山东明(第12章)。在此,表示深切的谢意!

由于编者水平有限,时间仓促,书中难免会有不足之处,敬请读者批评指正。

编者

2019年7月

目 录

Contents

第 1 章 绪论和理想气体简介	1
1.1 化学的研究对象及其学科体系	1
1.1.1 化学的研究对象	1
1.1.2 化学的学科体系	2
1.1.3 化学的学科体系中各学科之间的联系	3
1.2 工程化学基础的教学对象和目的	4
1.3 理想气体简介	5
1.3.1 理想气体的性质	5
1.3.2 理想气体状态方程	5
1.3.3 理想气体分压定律	6
第 2 章 热化学	7
2.1 热力学的基本概念	7
2.1.1 系统和环境	7
2.1.2 状态和状态函数	7
2.1.3 过程和途径	8
2.1.4 相和态	8
2.2 热力学第一定律	9
2.2.1 热和功	9
2.2.2 热力学能	10
2.2.3 热力学第一定律及其应用	10
2.3 焓	13
2.3.1 焓的定义	13
2.3.2 标准摩尔反应焓	13
2.3.3 标准摩尔生成焓	15
2.4 Hess 定律及其反应热的计算	17
2.4.1 Hess 定律	17
2.4.2 反应热的计算	17

第 3 章 化学动力学基础	18
3.1 化学反应速率及其方程	18
3.1.1 化学反应速率的概念和测定	18
3.1.2 化学反应速率方程	20
3.2 Arrhenius 方程及其应用	21
3.2.1 Arrhenius 方程	21
3.2.2 Arrhenius 方程的应用	21
3.3 化学反应速率理论	22
3.3.1 碰撞理论	22
3.3.2 活化络合物理论	23
3.4 催化作用	24
3.4.1 均相催化	24
3.4.2 非均相催化反应	25
3.4.3 酶催化	26
第 4 章 化学平衡	27
4.1 化学平衡和标准平衡常数	27
4.1.1 化学平衡的基本特征	27
4.1.2 标准平衡常数及其计算	28
4.2 标准平衡常数的应用	28
4.2.1 判断反应程度	28
4.2.2 预测反应方向	29
4.2.3 计算平衡组成	29
4.2.4 多重平衡规则	30
4.3 化学平衡的移动	30
4.3.1 浓度的影响	30
4.3.2 压力的影响	31
4.3.3 温度的影响	32
4.3.4 勒夏特列原理	33
4.4 自发反应的能量变化和熵	33
4.4.1 焓和自发反应的变化	34
4.4.2 熵和熵变	35
4.4.3 熵增加原理	36
4.5 Gibbs 函数和化学反应方向	37
4.5.1 化学反应方向和限度	37
4.5.2 Gibbs 函数的概念和 Gibbs 函数变判据	38
4.5.3 Gibbs 函数变的计算	39
4.5.4 Gibbs 函数变与化学平衡	39



第 5 章 酸碱平衡	41
5.1 酸碱质子理论	41
5.1.1 酸碱理论的发展	41
5.1.2 酸碱质子理论	42
5.1.3 酸碱的相对强弱	44
5.2 水、弱酸、弱碱的解离平衡	44
5.2.1 水的解离平衡和溶液的 pH	44
5.2.2 弱酸和弱碱的解离平衡	46
5.3 盐溶液的解离平衡	46
5.3.1 强酸弱碱盐	47
5.3.2 弱酸强碱盐	47
5.3.3 盐类水解的影响因素	48
5.4 缓冲溶液	48
5.4.1 同离子效应	48
5.4.2 缓冲溶液的 pH 计算	49
5.4.3 缓冲溶液的选择与配制	49
5.5 酸碱电子理论、配位化合物及配位平衡	50
5.5.1 酸碱电子理论	50
5.5.2 配位化合物的组成、命名和分类	50
5.5.3 配位平衡	52
第 6 章 沉淀溶解平衡	54
6.1 溶解度和溶度积	54
6.1.1 溶解度的概念	54
6.1.2 溶度积的概念	56
6.1.3 溶解度和溶度积之间的换算	56
6.2 沉淀的生成与溶解	57
6.2.1 溶度积规则	57
6.2.2 同离子效应	58
6.2.3 盐效应	59
6.2.4 沉淀的溶解	59
6.3 沉淀的次序和沉淀的转化	61
6.3.1 分步沉淀和共同沉淀	61
6.3.2 沉淀的转化	62
第 7 章 电化学氧化还原反应	64
7.1 氧化还原反应	64
7.1.1 氧化还原反应的基本概念	64
7.1.2 氧化还原反应方程式的配平	65
7.2 原电池与电动势	67



7.2.1	原电池的构造	67
7.2.2	电极和电池反应	67
7.2.3	原电池电动势产生的原因	68
7.2.4	原电池的能量变化	69
7.3	电极电势和标准电极电势	70
7.3.1	标准电极和标准电极电势	70
7.3.2	标准电极电势的测定	70
7.4	Nernst 方程及其应用	71
7.4.1	Nernst 方程	71
7.4.2	Nernst 方程的应用	72
7.5	电极电势的应用和元素电势图	73
7.5.1	电极电势的应用	73
7.5.2	元素电势图	75
第 8 章	原子结构	76
8.1	氢原子光谱和单电子原子结构	76
8.1.1	氢原子光谱	76
8.1.2	波尔原子结构理论	77
8.1.3	电子的波粒二象性	78
8.1.4	薛定谔方程与四个量子数	79
8.1.5	原子轨道与电子云的空间图像	82
8.2	多电子原子结构和核外电子排布	84
8.2.1	多电子原子轨道能级	84
8.2.2	核外电子的排布	85
8.3	元素周期律和元素周期表	87
8.3.1	元素周期表	87
8.3.2	元素周期律	89
第 9 章	分子结构、晶体结构和配合物结构	94
9.1	价键理论和杂化轨道理论	94
9.1.1	价键理论	94
9.1.2	杂化轨道理论	96
9.2	分子轨道理论	97
9.2.1	分子轨道理论概述	97
9.2.2	分子轨道能级图	98
9.3	分子间作用力和氢键	98
9.3.1	分子间作用力	98
9.3.2	氢键	99
9.4	晶体结构	100
9.4.1	晶体结构特征	100



9.4.2	晶格理论	101
9.4.3	晶体类型	101
9.5	配合物的价键理论	102
9.5.1	基本要点	102
9.5.2	价键理论的应用	102
第 10 章	p 区元素	104
10.1	硼族元素	104
10.1.1	硼族元素概述	104
10.1.2	硼及其化合物	104
10.1.3	铝及其化合物	106
10.2	碳族元素	107
10.2.1	碳族元素概述	107
10.2.2	碳及其化合物	108
10.2.3	硅及其化合物	110
10.3	氮族元素	111
10.3.1	氮族元素概述	111
10.3.2	氮及其化合物	111
10.3.3	磷及其化合物	112
10.4	氧族元素	114
10.4.1	氧族元素概述	114
10.4.2	氧及其化合物	114
10.4.3	硫及其化合物	115
第 11 章	d(ds) 区元素	118
11.1	d 区元素的共性	118
11.1.1	原子半径和电离能	118
11.1.2	物理性质	118
11.1.3	化学性质	119
11.2	重要的 d 区元素	120
11.2.1	铬及其化合物	120
11.2.2	锰及其化合物	123
11.2.3	铁、钴、镍及其化合物	125
11.3	重要的 ds 区元素	128
11.3.1	单质的性质	128
11.3.2	铜的化合物	129
11.3.3	锌的化合物	130
11.3.4	银的化合物	130
11.3.5	汞的化合物	131



第 12 章 滴定分析	132
12.1 滴定分析方法概述	132
12.1.1 基本概念	132
12.1.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	132
12.1.3 标准溶液的配制及浓度确定	133
12.2 酸碱滴定法	134
12.2.1 强酸强碱的滴定	134
12.2.2 强碱滴定一元弱酸	138
12.2.3 强碱滴定多元酸和混合酸	141
12.3 配位滴定法	141
12.3.1 EDTA 的性质	142
12.3.2 EDTA 配位反应的条件稳定常数	143
12.3.3 配位滴定的基本原理	144
12.3.4 金属指示剂	147
12.3.5 混合物中各组分含量的测定	148
12.4 氧化还原滴定法	149
12.4.1 条件电极电势	149
12.4.2 氧化还原反应准确滴定的条件	150
12.4.3 氧化还原滴定曲线	150
12.4.4 氧化还原滴定指示剂	153
12.4.5 重要的氧化还原滴定法	153
附 录	155
附表 1 一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数变和标准摩尔熵 ..	155
附表 2 水溶液中某些水合物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数变 和标准摩尔熵	157
附表 3 弱酸和弱碱的解离常数	158
附表 4 常用酸溶液和碱溶液的相对密度和浓度	160
附表 5 一些物质的溶度积	162
附表 6 一些配离子在标准状况下的稳定常数	163
附表 7 一些氧化还原电对的标准电极电势(298.15 K)	164
附表 8 国际相对原子质量表(2009 年)	166
参考文献	167

1.1 化学的研究对象及其学科体系

1.1.1 化学的研究对象

我们都知道,大千世界中方方面面都与化学息息相关。化学是从原子和分子等原子结合态单元(如分子和超分子体系,简称化学单元)层次上研究物质的组成、结构、性质变化规律的科学。化学是处于科学中心环节和具有使用价值并富有创造活力的一门古老而又充满生机的学科。

化学研究的对象是实物,它涉及存在于自然界的物质(如矿物、空气中的气体、海洋里的水和盐、动植物体内的化学成分等)。化学研究物质的化学运动,主要是物质的组成、结构及其性质,其次是研究变化发生的一些外界条件。但最终还要对变化本身的规律进行研究,即反应能否发生、程度如何、有哪些影响因素等,同时也包含变化过程中的一些物理量变化。任何自然科学的最终目标都是要为人类造福,使人类的生活更加美好。它不仅保证人类的生存条件,提高人类的生活质量,还可以延长人类的寿命,例如使粮棉油增产、改善生活、合成药物等。化学的主要任务是创造新物质,以满足人类物质生活的需求。

近年来,低碳环保已经成为社会热点,随着新材料和新分子的发展(见表 1-1),绿色化学已经成为化学面临的主要任务之一。它是用化学的技术、原理和方法消除对人体健康、安全和生态环境有毒有害的化学品,因此也称环境友好化学或洁净化学。绿色化学不但有重大的社会、环境和经济效益,还说明化学的负面作用是可以避免的,显现了人的能动性。绿色化学体现了化学科学、技术与社会的相互联系和相互作用,是化学科学高度发展以及社会对化学科学发展作用的产物,这对化学本身而言是一个新阶段的到来。作为新世纪的一代,我们不但要了解绿色化学、接受绿色化学,还要致力于发展新的、对环境更友好的化学,以防止化学污染,为绿色化学做出应有的贡献。

表 1-1 新材料和新分子的发展

年 份	已知化合物的数目
1900 年	55 万种
1945 年	110 万种,大约 45 年翻一倍
1970 年	237 万种,大约 25 年翻一倍
1975 年	414.8 万种

年 份	已知化合物的数目
1980 年	593 万种, 大约 10 年翻一倍
1985 年	785 万种
1990 年	1 057.6 万种, 大约 10 年翻一倍
1999 年	超过 2 000 万种

1.1.2 化学的学科体系

化学的学科体系一般分为五大分支学科(即化学的二级学科),它们分别是无机化学、有机化学、高分子化学、分析化学和物理化学。

无机化学(Inorganic Chemistry)是研究元素、单质和无机化合物的来源、制备、结构、性质、变化和应⤵用的一个化学分支。对于矿物资源的综合利用,近代技术中无机原材料及功能材料的生产 and 研究等都具有重大意义。当前无机化学正处在蓬勃发展的新时期,许多边缘领域迅速崛起,研究范围不断扩大,已形成了无机合成、丰产元素化学、配位化学、有机金属化学、无机固体化学、生物无机化学和同位素化学等领域。无机化学是除碳氢化合物及其衍生物外,对所有元素及其化合物的性质和它们的反应进行实验研究和理论解释的科学,是化学学科中发展最早的一个分支学科。由于最初化学所研究的多为无机物,所以近代无机化学的建立标志着近代化学的创始。对建立近代化学贡献最大的化学家有三人,即英国的波义耳、法国的拉瓦锡和英国的道尔顿。近年来,人们已将无机化学的相关原理应用于玻璃的制备(图 1-1)。

有机化学(Organic Chemistry)是研究碳氢化合物及其衍生物的化学,也有人称之为“碳的化学”,有机化学又称为碳化合物的化学,是研究有机化合物的组成、结构、性质、制备方法与应用的科学,是化学中极重要的一个分支。含碳化合物被称为有机化合物是因为以往的化学家认为含碳物质一定要由生物(有机体)才能制造,然而在 1828 年,德国化学家弗里德里希·维勒在实验室中首次成功合成了尿素(一种生物分子),自此以后有机化学便脱离了传统定义的范围,扩大为含碳物质的化学。

在人类社会发展的漫长岁月中,人们虽然天天与天然高分子材料打交道,但是对它们的科学本性却一无所知,并不知道棉、麻、丝、木材、淀粉等都是天然高分子化合物。直到 20 世纪初期,经过施陶丁格等化学家的共同努力,才认识并发展了高分子化学。高分子化学(Polymer Chemistry)是高分子科学的三大领域之一,是研究高分子化合物的合成、化学反应、物理化学性质、加工成型、应用等方面的一门新兴综合性学科。它包括塑料、合成纤维、合成橡胶三大领域。如今,我们靠高分子合成生产出了五彩缤纷的塑料、美观耐用的合成纤维、性能优异的合成橡胶。高分子合成材料、金属材料 and 无机非金属材料构成了材料世界的三大支柱,而高分子化合物(又称高聚物)的分子比低分



图 1-1 利用无机化学原理制备的玻璃



子化合物的分子大得多,结构也更为复杂(图1-2),一般有机化合物的相对分子质量不超过1 000,而高分子化合物的相对分子质量可高达 $10^4 \sim 10^6$ 。

由于高分子化合物的相对分子质量很大,所以在物理、化学和力学性能上与低分子化合物有很大差异,但其组成并不复杂,它们的分子往往是由特定的结构单元通过共价键多次重复连接而成的。同一种高分子化合物的分子链所含的链节数并不相同,所以高分子化合物实质上是由许多链节结构相同而聚合度不同的化合物所组成的混合物,其相对分子质量与聚合度都是平均值。

高分子化合物几乎无挥发性,常温下以固态或液态存在。固态高聚物按其结构形态可分为晶态和非晶态,前者分子排列规整有序,而后者分子排列无规则。同一种高分子化合物可以兼具晶态和非晶态两种结构,大多数的合成树脂都是非晶态结构,组成高分子链的原子之间是以共价键相结合的,高分子链一般具有链型和体型两种不同形状。当今世界上作为材料使用的高分子化合物都是以煤、石油等为原料制得低分子有机化合物后再经聚合反应而制成的。

分析化学(Analytical Chemistry)是研究物质组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学,是化学的一个重要分支。分析化学的主要任务是鉴定物质的化学组成(元素、离子、官能团或化合物),测定物质的有关组分含量,确定物质的结构(化学结构、晶体结构、空间分布)和存在形态(价态、配位态、结晶态)及其与物质性质之间的关系等,主要是进行结构分析、形态分析、能态分析。

物理化学(Physical Chemistry)主要研究所有物质系统化学行为的原理、规律和方法。物理化学是在物理和化学两大学科的基础上发展起来的,它以丰富的化学现象和体系为对象,大量采纳物理学的理论成就与实验技术,探索、归纳和研究化学的基本规律和理论,构成化学科学的理论基础,物理化学的水平在很大程度上反映了化学发展的深度。物理化学是以物理的原理和实验技术为基础,研究化学体系的性质和行为,发现并建立化学体系中特殊规律的学科。随着科学的迅速发展和各门学科之间的相互渗透,物理化学与物理学、无机化学、有机化学在内容上存在着难以准确划分的界限,从而不断地产生新的分支学科,例如物理有机化学、生物物理化学、化学物理等。物理化学还与许多非化学学科有着密切联系,例如冶金学中的物理冶金实际上就是金属物理化学。

1.1.3 化学的学科体系中各学科之间的联系

化学是研究物质的性质、组成、结构、变化和应用的科学。世界是由物质组成的,化学则是人类用以认识和改造物质世界的主要方法和手段之一,是一门历史悠久而又富有活力的学科,它的成就是社会文明的重要标志。人类的生活能够不断提高和改善,化学在其中起了重要作用。化学是一门综合性、知识性强的中心学科,它在与物理学、生物学、天文学等学科的相互渗透中得到了迅速发展,也推动了其他学科和技术的发展。

化学的发展、兴盛也离不开其他学科的发展和技术进步。元素周期律的发现、卢瑟福的原子结构模型以及薛定谔方程的建立等为化学的发展翻开了崭新的一页,计算机、微电子、激光

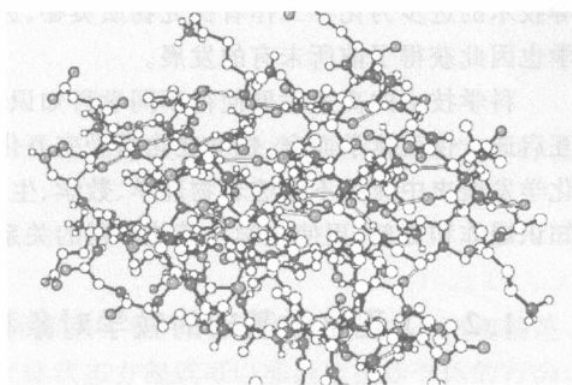


图 1-2 高分子化合物的结构

等技术的进步为化学工作者探究物质奥秘、进行分子设计和合成提供了更有力的技术支持,化学也因此获得了前所未有的发展。

科学技术的高速发展使得不同学科知识除了向纵深发展之外,还相互渗透、相互转化、相互启迪。仅就化学而言,化学变化虽千变万化,但它与其他学科之间的联系却是非常密切的。化学发展史中无处不渗透着物理学、数学、生物学乃至天文学、地理学的知识,而当今时代中的知识爆炸和更新,更使化学与其他学科的关系达到了水乳交融的地步。

1.2 工程化学基础的教学对象和目的

工程化学是非化学化工类专业培养现代工程技术管理人才的必修基础课,旨在为读者提供必要的化学理论基础知识和基本原理,帮助其建立物质变化和能量变化的观点,培养分析、处理和解决一般无机化学和分析化学的初步能力,提高读者的基本素质和创新能力。

首先,工程类读者应理解以下三个方面的内容:

(1) 物质的组成无论多么复杂,它们最终都是由原子组成的,物质的性质首先来自组成物质的不同元素原子的种类、形态和数目。

(2) 物质的性质同时来自物质的结构,取决于原子在空间的排布和相互间的作用,这都和原子及其结合态的电子运动状态有关。

(3) 物质、材料的功能与内部结构相关,化学变化时的能量与质量紧密联系,能量是物质存在的又一种表现形式。

其次,只有学会辩证地看问题、处理问题,才有可能在工程实践中获得比较理想的功能和应用效果。

再者,在碰到相关的化学问题时有较好的理解能力,运用必要的化学思想解决相关问题。

我们知道,世界是由物质组成的,而物质又是不以人的意志为转移的客观实在,是可以从感觉上被感知的事物。物质是运动的,运动是物质的基本属性和存在形式。自然科学研究的物质分为实物和场(电磁场、引力场等)两种基本形态,化学研究的对象是实物,场不属于化学研究的范畴。就物质的构造情况来看,大至宇宙天体,小至微观的基本粒子,其间可分为若干层次,如微观、宏观和宇观三个层次。人类对自然的认识不仅有表象式的、定性的描述,还建立了一整套精确的、定量的表达方式,例如摩尔、千克、米等,从而使人们对物质世界的认识更生动、更准确。本书结合具体事例分别就化学反应中的能量、反应方向、反应速率、溶液中的离子平衡等问题展开有益的讨论。因此,我们在学习工程化学时应当注重理论与实践相结合、定性定量相结合,二者不可偏废。一方面,物质世界是可以被感知的;另一方面,人类对物质世界的认识又受到认识水平、实验手段等主客观因素的制约。例如,早就存在于各种烟气中的纳米颗粒(如纳米碳管),只是在高倍电子显微镜出现之后,人类才对它们的“庐山真面目”有所认识。大量事实都在说明一个道理:人类对物质世界的认识有其自身的局限性,今天的结论到了明天就有可能变成谬误。因此,我们应当自觉地运用唯物辩证法的基本原理指导学习和实践。对人类已有的知识既要虚心学习,又要有怀疑的勇气;既要有继承的能力,又要有打破常规、勇于创新的能力。继承是前提,创新是目的,因为创新是教育的永恒主题,是人类进步的不竭动力。通过本书的学习,利用这些方法和思想提高读者在工程技术中的理解水平和应用技能,将使读者在今后的学习和科研工作中有新的突破。



1.3 理想气体简介

科学研究离不开模型的建立,化学也是如此。理想气体模型就是为了描述低压气体的性质和分子间的相互作用而提出的。

1.3.1 理想气体的性质

人们通过研究低压气体的性质导出了理想气体状态方程,但实际情况中压力会出现偏差,且压力越低偏差越小,因此,在极低压力下,理想气体状态方程就可以准确地描述气体的行为,由此根据极低压力气体提出了理想气体模型。理想气体分子间的相互作用非常小,分子本身的大小相对于分子间的距离可以忽略不计,即可将分子看作没有体积的质点。因此理想气体在微观上具有以下两个特征:

- (1) 分子间无相互作用力。
- (2) 分子本身不占有体积。

做出这样的假设后,气体就完全服从理想气体状态方程了。因此,我们把在任何温度、压力下均符合理想气体模型或服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。然而,理想气体实际上是不存在的,它是一种假想的以方便计算的理想模型。但把低压气体当作理想气体处理是非常有意义的。通常在几百千帕的压力下,把气体当作理想气体处理能够满足一般的工程精度要求。

此后理想气体理论经过不断完善,在18世纪末,提出了完整的气体分子运动论。气体分子运动论的假设如下:

- (1) 气体是由大量分子组成的,分子可以看作没有体积的质点。
- (2) 气体分子进行无规则的热运动,永不停息。
- (3) 除相互碰撞外,气体分子之间没有任何的相互作用。
- (4) 气体分子之间、气体分子和容器壁之间的碰撞均为弹性碰撞。

1.3.2 理想气体状态方程

理想气体状态方程又称理想气体定律、普适气体定律,是描述理想气体处于平衡态时,压强、体积、物质的量、温度间关系的状态方程。17世纪中叶,人们发现了三个在低压时对任何纯气体都适用的经验规律,即

- (1) 波义耳定律:

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 一定}) \quad (1-1)$$

- (2) 盖-吕萨克定律:

$$V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 一定}) \quad (1-2)$$

- (3) 阿伏伽德罗定律:

$$V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1-3)$$

在以上三个定律的基础上,人们总结出一个对任何纯低压气体都适用的气体状态方程,即

$$pV = nRT \quad (1-4)$$

我们称之为理想气体状态方程。

式中 p ——气体压强, Pa;

V ——气体体积, m^3 ;

n ——气体物质的量, mol ;

T ——气体热力学温度, K ;

R ——对任何气体都适用的常数,称为摩尔气体常数。精确测量得 $R=8.314\ 472\ \text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

因 $1\ \text{Pa}\cdot\text{m}^3=1\ \text{J}$, 则有 $R=8.314\ 472\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。一般计算中取 $R=8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

摩尔体积 $V_m=V/n$, $n=m/M$ (气体质量与摩尔质量之比), 密度 $\rho=m/V$, 若将这些关系代入理想气体状态方程, 则可以计算气体的各种性质。压强在几个大气压以下时, 各种实际气体近似遵循理想气体状态方程, 压强越低, 符合性越好, 在压强趋于零时, 严格遵循。

值得注意的是, 把理想气体状态方程和克拉伯龙方程等效是不正确的。尽管理想气体定律是由克拉伯龙发现的, 但是不能把理想气体状态方程叫作克拉伯龙方程。一般克拉伯龙方程是指描述相平衡的方程即 $dp/dT=L/(T\Delta V)$ 。而理想气体状态方程 $pV=nRT$ 是描述理想气体状态变化规律的方程。

1.3.3 理想气体分压定律

道尔顿分压定律(也称道尔顿定律)描述的是理想气体的特性, 这一经验定律是在 1801 年由约翰·道尔顿观察得到的。其内容是: 在任何容器内的气体混合物中, 如果各组分之间不发生化学反应, 则每一种气体都均匀地分布在整个容器内, 它所产生的压力和它单独占有整个容器时所产生的压力相同。也就是说, 一定量的气体在一定容积容器中的压力仅与温度有关。例如, $0\ ^\circ\text{C}$ 时, $1\ \text{mol}$ 氧气在 $22.4\ \text{L}$ 体积内的压力是 $101.3\ \text{kPa}$ 。如果向容器内加入 $1\ \text{mol}$ 氮气并保持容器体积不变, 则氧气的压力还是 $101.3\ \text{kPa}$, 但容器内的总压力增大一倍。由此可见, $1\ \text{mol}$ 氮气在这种状态下产生的压力也是 $101.3\ \text{kPa}$ 。道尔顿总结了这些实验事实, 得出下列结论: 某一气体在气体混合物中产生的分压等于相同温度下它单独占有整个容器时所产生的压力, 而气体混合物的总压力等于其中各气体的分压之和, 这就是气体分压定律(Law of Partial Pressure)。即理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分单独存在于混合气体温度 T 及总体积 V 条件下所具有的压力:

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B p \quad (1-5)$$

$$p = \sum_B p_B \quad (1-6)$$

式中 p ——气体总压力, Pa ;

p_B ——组分 B 贡献的分压力, Pa ;

y_B ——组分 B 的摩尔分数。

对于理想气体, 可以将理想气体状态方程代入其中, 则有:

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-7)$$

而混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体温度、体积条件下所产生的压力总和。

道尔顿分压定律只适用于理想气体混合物, 低压下的真实气体混合物也近似适用。当压力很高时, 分子所占的体积和分子之间的空隙具有可比性, 同时, 更短的分子间距离使得分子间作用力增强, 从而改变各组分的分压力, 因此道尔顿分压定律不再适用。

第 2 章 热化学

2.1 热力学的基本概念

热力学是研究系统变化过程中能量转化规律的一门学科。把热力学的理论以及研究方法用于研究化学现象就产生了化学热力学。化学热力学涉及的内容既广又深,本书仅介绍化学热力学最基本的概念、理论、方法和应用。

2.1.1 系统和环境

当用热力学方法研究问题时,首先要确定研究的具体对象。将一部分物质从其他物质中划分出来作为研究对象,这部分物质称为系统。热力学的系统都是由大量的物质微粒所组成的宏观、有限的系统,在系统以外且与系统有密切关系的部分称为环境。系统与环境之间的“联系”包括能量交换和物质交换。

根据体系与环境之间能否交换能量和物质,热力学体系可分为以下三种:

(1) 敞开系统[图 2-1(a)],即与环境之间既有物质交换,又有能量交换的系统。

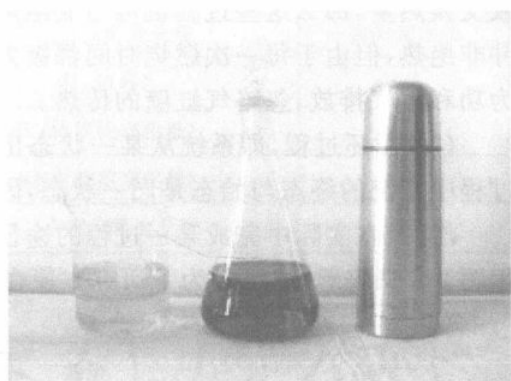
(2) 封闭系统[图 2-1(b)],即与环境之间没有物质交换,但有能量交换的系统。这是化学热力学里最常见的体系。

(3) 隔离系统[图 2-1(c)],即与环境之间既无物质交换,也无能量交换的系统。

应该注意,真正的孤立体系是不存在的,它只是为研究问题的方便,人为的抽象而已。

2.1.2 状态和状态函数

系统中所有宏观性质(压力、温度)的综合表现称为状态。描述体系的状态要用到体系的一系列性质,如物质的量、温度、体积、压力、组成等。当这些宏观性质都有确定值时,体系就处于一定的宏观状态。而体系某性质的数值发生了变化,就是体系的状态发生了变化,通常把体系变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态。由此可知,体系的状态与体系性质的数值是密切相关的。体系的状态发生变化就会引起体系性质数值的变化;体系的状态一定,体系性质也有确定的数值。体系性质的数值与体系状态保持一种函数关系,因此称体系的性质为体



(a) 敞开系统 (b) 封闭系统 (c) 隔离系统

图 2-1 热力学体系