

内 容 提 要

本教材是按照构建 21 世纪高等农业教育体系本科化学教学内容改革精神而编写的,内容不仅包含有普通化学教学的基础内容,又根据农科特点,充实了近期无机化学新发展的部分内容,以及与农科各学科相结合的新内容,将静态化学推向动态;按教育、教学规律要求,将成熟、稳定的新知识纳入书中,并兼顾读者的可读性。全书约 40 余万字(含附录),共十五章,分为化学反应基本规律,物质结构基础理论知识,水溶液中四大化学平衡,元素化学,化学与环境保护五大部分。其中将四大化学反应(酸碱、沉淀、配位、氧化还原)归为广义氧化还原反应的内容。每章均有内容提要,精选了思考题与习题,注意理论知识与例题紧密结合,利于读者学习。

可供高等农业院校各专业使用。

全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教学指导委员会审定

普 通 化 学

杨苑臣 夏百根 主编

中 国 农 业 出 版 社

主 编	杨苑臣	夏百根		
副主编	逢忠孔	龚兆胜	卜平宇	宋 丽
参 编	田 超	何兰英	王 信	郑先福
	张 鑫	高雯霞	高 弦	周 红
	唐树戈	孙芬芳		

前 言

原国家教委于 20 世纪 90 年代初实施了《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》，高等农林院校本科化学系列课程教学内容和课程体系改革研究工作，作为组成部分亦予以实施，并于 2000 年前完成了研究项目的阶段性工作。《面向 21 世纪高等农林教育教学内容和课程体系改革计划》工作协调指导小组，编辑了《构建 21 世纪高等农林教育体系的探索与实践 4》一书，即“农林院校本科化学系列课程改革的研究与实践”，使该项工作予以归纳、总结和进一步走向深入。在此基础上，全国高等农业院校教学指导委员会和中国农业出版社商定，以竞聘方式产生了全国高等农业院校“十五”规划教材《普通化学》一书的编写成员，其参编学校教师具有丰富的教学经验和较高的学术水平。

根据当代科学技术综合化发展趋势，现代科学具有如下的认识论特征：①研究的完整性。现代科学的认识正在向自然界的微观层次和宏观层次两方面延伸，从层次、过程、结构和功能诸方面揭示了自然界的规律，使人类获得了对自然界越来越完整的认识，并将层次理论、过程动力学理论、结构功能理论转化为当代普遍的科学认识方法。②研究对象的多学科性。组织多学科联合攻关是高科技研究取得突破性进展的主要形式，综合运用各种科学方法来研究某一特定对象，是当代科学发展最有前途的方向。③学科研究的多对象性。现代科学研究向纵横两方面延伸，各学科不断扩展自己的研究领域。④科学研究的信息化。信息处理技术的巨大进步是当代科学革命的核心过程，计算机信息处理技术已广泛渗透于各种科学技术领域。

另外，也考虑到农业院校的主要学科都是以揭示自然界动物、植物、微生物等生命活动奥秘为宗旨，而生命过程则是为数众多的生物分子间发生各种化学反应，以及所引起的物质和能量转换的结果。正如诺贝尔奖金获得者，美国医学教授 A. Kornberg 宣称的，要“把生命理解为化学”。

结合目前高等农业院校基础课中存在的主要问题，即是先进的科学前沿理论与陈旧的基础课程教学内容和课程体系的矛盾。编者多年来对我国高等农业院校《普通化学》课程教学内容做了尝试性的研究和实践，力图将成果反映在本教材中，其特点如下：

1. 教材内容现代化。将 20 世纪 80 年代以来无机化学学科的新发展，有选择地充实进来，增加了结构化学部分的内容及广义氧化还原反应（以期综合四大化学平衡知识）、农业中重要无机元素

的生物功能等知识,精简了陈旧的内容及冗长的推导等。但考虑多因素,仍保留四大化学平衡知识。

2. 普通化学与其他学科的结合。在保持普通化学内容系统性的前提下,扩大其研究领域,充实了普通化学与农业科学、生命科学、环境保护等学科相结合的内容。

3. 将无机化学带到生命科学中去。在元素化学中增加了生物体内微量元素的作用与生物功能间关系的内容,将静态化学推向动态。

4. 遵循教学规律和科学技术发展规律,力求处理好现代内容和传统内容的关系,以及传授知识与提高素质及培养创新能力的关系,坚持教材内容必须是成熟的和稳定的,并兼顾学生的可接受性。拟通过精选思考题与习题,引导学生思考、理解、应用而掌握之,利于培养学生的能力。

本教材由杨苑臣、夏百根主编,参加编写本书的有沈阳农业大学卜平宇(第十章)、唐树戈(第二章),莱阳农学院逢忠孔(第八章)、孙芬芳(第十三章),西南农业大学宋丽(第三章),天津农学院何兰英(第五章)、王信(第四章),河南农业大学郑先福(第九章),安徽农业大学田超(第一章、十五章)、张鑫(第六章),贵州大学高雯霞(第十一章)、高弦(第十二章),云南农业大学龚兆胜(十四章)、周红(第七章)、杨苑臣(前言和绪论)。全书由正、副主编和部分参编者审稿,由杨苑臣最后统稿、修改和定稿(龚兆胜参加了部分修改工作)。

书中带“*”内容为选修内容。

由于编者水平有限,错误和不妥之处在所难免,诚望同行和广大读者批评指正。

编 者

2002年5月

目 录

前言

绪论..... 1

第一章 物质的存在状态..... 5

1.1 物质和物质的存在状态 5

1.2 气体 6

1.3 液体 9

1.4 固体 13

* 1.5 等离子体 14

1.6 物质聚集状态的相互转化 16

思考题 17

习题 18

第二章 溶液和胶体 19

2.1 溶液的组成标度 19

2.2 稀溶液的依数性 21

2.3 胶体溶液 26

思考题 35

习题 35

第三章 化学反应速率 36

3.1 化学反应进度与化学反应速率 36

3.2 浓度对化学反应速率的影响 39

3.3 温度对化学反应速率的影响 42

3.4 化学反应速率理论简介	44
3.5 催化剂和催化作用	46
思考题	50
习题	50
第四章 化学反应过程的热效应	53
4.1 热力学基本概念	54
4.2 热力学能和热力学第一定律	57
4.3 化学反应热效应	58
4.4 化学反应热效应的计算	60
思考题	65
习题	65
第五章 吉布斯自由能和化学平衡	67
5.1 化学反应的自发性和熵	67
5.2 吉布斯自由能	70
5.3 化学平衡	76
思考题	84
习题	85
第六章 酸碱平衡	88
6.1 酸碱理论	88
6.2 水的离解平衡和溶液的 pH	94
6.3 水溶液中酸碱质子传递反应	96
6.4 缓冲溶液	105
6.5 强电解质	112
思考题	113
习题	114
第七章 沉淀溶解平衡	116
7.1 难溶电解质的沉淀溶解平衡与溶度积	116
7.2 溶度积与溶解度	117
7.3 溶度积规则	118
7.4 溶度积规则的应用	119
思考题	125
习题	126

第八章 氧化还原反应	127
8.1 氧化还原反应	127
8.2 氧化还原反应方程式的配平	129
8.3 原电池和电极电势	130
8.4 电极电势的应用	137
8.5 氧化还原反应进行的程度	142
思考题	144
习题	146
第九章 原子结构与元素周期系	150
9.1 实物粒子的运动特征	150
9.2 波函数和单电子原子结构	154
9.3 多电子原子结构	160
9.4 元素周期表与元素性质周期律	165
思考题	168
习题	169
第十章 化学键和分子结构	171
10.1 离子键	171
10.2 共价键	175
10.3 分子轨道理论	183
10.4 分子的极性和离子极化	186
10.5 分子间力和氢键	190
10.6 晶体结构	192
思考题	196
习题	197
第十一章 配位化合物	199
11.1 配位化合物的基本概念	199
11.2 配合物的化学键理论和空间构型	203
11.3 配合物的配位离解平衡	212
11.4 配位化学的发展与应用	218
思考题	220
习题	221

第十二章 农业中的重要金属元素及其化合物	223
12.1 金属元素的生物学意义	223
12.2 <i>s</i> 区金属元素	223
12.3 <i>p</i> 区金属元素	227
12.4 <i>ds</i> 区金属元素	229
12.5 <i>d</i> 区金属元素	231
12.6 稀土元素的一般结构与通性	235
12.7 简介金属酶的化学	236
12.8 无机元素在生命体内存在的形态与生物功能	238
思考题	240
习题	241
第十三章 农业中的重要非金属元素及其化合物	242
13.1 非金属元素的生物学意义	242
13.2 非金属元素的通性	242
13.3 卤素	246
13.4 氧和硫	250
13.5 氮、磷、砷	254
13.6 碳和硅	257
13.7 硼和氢	260
13.8 非金属元素在生物界的重要作用	262
思考题	265
习题	266
第十四章 广义氧化还原反应	268
14.1 关于广义氧化还原反应的基本概念	268
14.2 广义氧化还原反应中的电极电势	269
14.3 电极电势的应用	273
14.4 广义氧化还原反应的平衡移动	276
14.5 广义氧化还原反应方程的配平	278
思考题	278
习题	278
第十五章 化学与环境保护	280
15.1 环境与环境化学	280
15.2 大气污染及其防治	282

15.3 水污染及其防治	288
15.4 土壤污染及其防治	294
* 15.5 其它污染及其防治	297
思考题	297
附 录	299
附录 I - 1 SI 单位制的词头	299
附录 I - 2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	299
附录 II 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	300
附录 III 弱酸、弱碱的电离平衡常数 $K^\ominus$	306
附录 IV 常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus$ (298 K)	306
附录 V - 1 酸性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (298 K)	307
附录 V - 2 碱性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (298 K)	310
附录 VI 常见配(络)离子的稳定常数 $K_{稳}$	311
附录 VII 原子半径 r	312
附录 VIII 元素的第一电离能 I_1	313
附录 IX 主族元素的第一电子亲和能 E_{ea_1}	314
附录 X 元素的电负性 X	315
附录 XI 希腊字母表	316
元素周期表	317
参考文献	318

绪 论

一、化学研究的对象和重要作用

1. 化学是研究物质变化的科学 世界是由物质组成的,形形色色的物质处于永恒的运动之中。自然科学就是以客观存在的物质世界为考察对象,以它的基本属性——运动作为研究的内容。目前,人们把客观存在的物质划分为实物和场(电磁场、引力场等)两种基本形态。化学研究的对象主要是实物。就物质的构造而言,大至宏观的天体,小至微观的基本粒子,其间可分为若干层次。如果包括地球在内的宇宙天体作为第一层次,组成单质和化合物的原子、分子和离子作为下一个层次,组成原子、分子和离子,以及许多基本粒子还可构成一个层次。在这些层次中,仅有个别粒子,如光子等属于场这种物质形态,而包括其余基本粒子在内的所有层次的物质皆为实物。化学研究的主要对象则是单质、化合物与原子、分子和离子等这个层次的实物,也常称为物质。

物质运动的形式,目前主要分为机械运动、物理运动、化学运动、生物运动和社会运动等。化学研究的内容主要是物质的化学运动,即物质的化学变化。化学变化的过程实际上是分子、原子或离子等因核外电子运动状态的改变而发生诸如分解和化合等变化的过程,同时伴有物理变化(如光、热、电、颜色、物态等)的发生。因此,在研究物质化学变化的同时,也必须注意研究相关的变化。对这些相关变化的研究,有时会反过来促进化学学科自身的发展。如研究化学反应产生的电流现象,导致电化学的发展;对化学反应热的研究,又产生热化学等等。

化学变化之后,原物质变成了新物质,但不涉及原子核的变化。由于物质的化学变化与物质的化学性质相关,而物质的化学性质同组成和结构密切相关。因此,首先是研究物质本身的组成、结构以及它们的性质,其次是研究物质发生化学变化的外界条件,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,如何实现化学反应等,并综合理解和应用。例如,在研究 H_2 和 O_2 能否发生变化,根据判据 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 是能够发生反应的,但反应速度很慢,然而改变反应条件,如在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 或者催化剂存在的情况下,反应很快就能完成而生成水。其反应限度可由

平衡常数 $K^\ominus$ 的数值体现出来。

综上所述,化学是一门在原子、分子或离子等层次上研究①物质的组成、结构和性质的关系;②物质的组成、结构变化的内在联系及外界变化条件;③伴随这些变化的效应等。

2. 化学的重要作用 从宇宙进化的层次结构来看,化学是研究化学进化这一层次的科学。因此,化学不会消亡。但化学的研究对象,却要随着时代的前进而不断更新。在 19 世纪和 20 世纪上半叶,发现新元素及其化合物是化学研究的前沿之一,元素周期律是化学的一个重要规律。从 20 世纪下半叶起,化学的主要任务是合成新分子。在过去的 55 年中,新分子和化合物的数目从 110 万种增加到 2 000 万种以上。在这些新分子中,有许多是人们感兴趣的明星分子,例如能使血管扩张、传递神经信息的“信使分子”——NO,此外,1985 年合成的 C_{60} ,1991 年合成的碳纳米管等都是明星分子。21 世纪的化学,有的中国科学院院士预言还要飞速发展,并在研究对象的更新方面有 3 个特征:①在数量上,新分子和新化合物将以指数函数的速度增长,大概每隔 10 年翻一番;②在质量上,将更加重视人类需要的功能分子和功能材料;③将不再满足合成新分子,而要把分子扩展组装成分子材料、分子器件、分子机器,例如碳纳米管分子导线、分子开关、分子磁体、分子电路、分子计算机等。

现在多数科学家预言 21 世纪是生命科学的世纪,但现代生命科学须在分子层次及以上水平来研究。在分子水平上的研究方法之一就是化学方法。如果有了深厚的化学理论、方法和实验基础,再去从事分子生物学和生命科学研究,将会取得很大成功,这在中外的著名生物学家中可有不少例子。

另外,化学是社会迫切需要的实用科学。化学与人类社会的衣、食、住、行、能源、信息、材料、国防、环境保护、医药卫生、资源利用等都有密切的关系。例如在化学合成新材料方面,已经合成出比头发丝还细的石英光导纤维,用它在通讯中代替铜线,一根光导纤维就可供 2.5 万人同时通话而互不干扰。1987 年发现 $YBa_2Cu_3O_x$ 一类氧化物显示超导性的温度为 95 K,这意味着在液氮温度下实现超导性已成为可能,这样就有可能把电能进行长距离输送而无损失。人体中微量元素的作用正在被化学家一一探明,新的合成药物一批又一批被研制成功,人类的寿命不断地延长。可以说,现代化学正在成为一门满足社会需要的中心科学之一。与此同时,化学向其他学科的渗透趋势在 21 世纪将会更加明显,更多的化学工作者会投身到研究生命科学、研究材料等的队伍中去,并在化学与生物学、化学与材料等的交叉领域中大有作为。化学必将为解决基因组工程、蛋白质组工程中的问题做出巨大的贡献。

化学的发展已经、并将会进一步带动和促进其他相关学科的发展,同时其他学科的发展和技术的进步,会反过来推动化学本身的不断前进。从微观看,化学家已经能够研究单分子中的电子传递过程和能量转移过程;从宏观看,化学家能探讨分子间的作用力和电子的运动。化学家不仅能够描述慢过程,亦能跟踪超快过程,而这些研究将有助于化学家在更深层次揭示物质的性质及物质的变化规律。

随着 20 世纪的过去,化学知识和化学生产的普及和发展,以及数学、物理学的进展,一些在此基础上综合发展起来的大科学,开始显现出它们重要的地位。而这些大科学的发展,又反过来对化学提出了新的挑战。化学家要走出纯化学,进入大科学,从生命科学、材料科学、环境、能源乃至信息科学等方面要求化学有新的发展,去解决现今面临的诸如复杂体系、极端条件和非平衡态等新问

题。

总之,化学是一门实用的中心科学,它与数学、物理学等学科共同成为当代自然科学迅猛发展的基础。化学的核心知识已经应用于自然科学的方方面面,与其他学科相辅相成,构成了认识自然和改造自然的强大力量。

二、化学与农业的关系

现代农业的特点主要是:有强大的技术支撑和驱动;农业生产领域已由动物、植物向微生物,农田向草地森林,陆地向海洋,初级农产品生产向食品、生物化工、医药、能源等多种产品方向拓展;传统农业的概念和内涵正在改变,工农业界线渐趋模糊等等。农业生产的对象主要是有生命的动物、植物、微生物等生物体。农业院校中的农科主要学科都是以揭示自然界生命活动的奥秘为宗旨。而生命起源于无机元素,周期表元素普遍存在于生物体中,并参与一切生命活动。可以说,在原子、分子和离子水平上,研究生命的生物学可以分享化学已经建立的全部原理,生命科学中的很多问题已经成为化学和生物学共同研究的对象。因此,在探索生命起源及其奥秘的进军中,酶、蛋白质、基因遗传、细胞生物学、有关医学等方面的迅速发展,使得当今研究微量元素与生物体的关系,成为生命科学中一个极富活力的领域。例如生物无机化学是 20 世纪 60 年代逐渐兴起的无机化学和生物学交叉的领域,在很多生物过程,诸如氮的固定、光合作用、氧的运输、能量转换及很多金属酶的生物活性中,金属离子及其配合物都起核心作用。研究有关生物活性物质的结构、性能和机理的关系,不仅加速了对生命现象的了解,而且对于生物技术的发展有着重要的作用。例如,光合作用的物质基础和机理、血红蛋白的输氧机理、神经对信号的快速传递等问题,多是靠生物学家和化学家共同努力才得以圆满的解决。德国的 3 位生物化学与结晶化学家成功地解析了细菌光合作用反应中心的立体结构,阐明了其光合作用的进行机制,揭开光合作用之谜,共同荣获 1988 年的诺贝尔化学奖。1993 年的诺贝尔化学奖授予两位从事生物化学研究的科学家,以表彰他们在遗传工程领域研究中各自取得的突破性成绩。

由上可见,处于新技术革命时期的现代农业科学工作者,学习现代化学的基础理论知识与方法,以及实验技能是非常必要的。

三、普通化学课程的性质、任务与学习方法

普通化学课程是高等农业院校各专业的基础课,亦是化学学科的导论和母体,它主要介绍化学学科的基础理论与基本知识,以及基本实验技能。在此基础上,运用微观理论知识,去揭示物质的组成、结构及其性质与变化规律的关系;用宏观理论知识中的化学热力学与化学动力学知识,计算化学反应中的能量变化,继而判断化学反应的方向、限度、快慢及反应历程,以及搞清化学反应与外界条件的关系等,并将这些知识在水溶液中的四大化学平衡及元素化学内容中予以应用和深化,从中初步了解到化学与生物学科融合的巨大潜力,是从分子水平认识生命过程机理所必需,也是把生命科学引进实际领域的基础和桥梁。例如,金属离子是酶的辅基或激活剂,金属离子通过自身化合价的变化来传递电子,完成生物体内的氧化还原反应,在维持生物体内的水和电解质平衡等方面亦

需要金属离子。总之,生物和化学两方面都逐步认识到所有生物功能均直接或间接地依靠多种金属离子。

基于上述,要求读者做好以下几个方面:

(1)学习中要注意基本概念和基本理论知识的理解和应用。学习某一内容时,首先注意研究的对象(物质的名称、组成结构、性质及变化规律等)和背景(化学反应的条件或物质所处的环境等),重点和难点是什么?然后再研究具体内容,弄清问题的提出,用什么理论、方法、概念或计算公式研究、分析和解决。从而抓住学习要领。例如,学习化学键与分子结构这一章时,首先了解分子是物质的主要存在形式,是原子间靠化学键的作用结合成分子,分子是参与化学反应的基本单元,分子间依靠存在的分子间力、氢键等作用力而结合成物质。继而进一步认识物质的组成、结构和性质的关系,决定物质的化学性质主要是化学键等,决定物质的物理性质主要是分子间力、氢键等。因此,要重点理解和掌握化学键的相关理论,如离子键理论、共价键理论、离子极化理论等要点,应用杂化轨道理论,说明简单分子的空间构型;了解化学键、分子间力、氢键、离子极化等对物质重要性质的影响等。由于这是微观结构内容,应尽量利用分子模型、晶体模型等进行学习,便于理解、掌握。

(2)理论联系实际。化学是理论和实验并重的学科。因此,既要重视理论知识的学习,又要重视实验技能的训练。通过实验,培养实事求是、严谨治学的科学态度等等。

(3)培养自学能力。尽力做到课前预习,利于主动学习,课后复习和做作业,从中有选择地阅读一些参考书和杂志。

(4)本学科的新知识增长较快,目前教学学时数有限,为此,配合以不断改革教学方法,充分运用现代化教学手段,以期提高学生的可接受性。

第一章

物质的存在状态

内容提要 物质有 4 种不同的存在状态,即气态、液态、固态和等离子态。物质处于何种状态与外界条件密切相关。物质的不同存在状态使其各具特性,且在一定条件下可以相互转化。本章讨论物质的存在状态及其性质,并适当介绍物质的不同状态在一定条件下的相互转化规律。

1.1 物质和物质的存在状态

世界是物质的。物质形态万千,大至天体、日月星辰,小到原子、电子等微粒,它们都是不依赖于人们意识而存在的客观实体。物质处于永恒的运动和变化之中。物质的种类繁多,运动形式纷呈,它们使世界多彩多姿,充满活力。物质的运动形式多样,它们既服从共同的普遍规律,又各具特征。作为自然科学之一的化学,就是研究物质化学运动和变化规律的科学,亦即研究那些具有一定质量、占有一定空间的实物的组成、结构、性质和变化规律,以及伴随这些变化过程的能量关系的科学。

各种物质总是以一定的聚集状态而存在着。通常认为物质有 4 种不同的物理聚集状态,即气态、液态、固态和等离子态。物质处于什么状态与外界条件密切相关。在通常的压力和温度条件下,物质主要呈现气态、液态或固态。

物质处于不同状态时,在界面、密度、分子间距离、分子间吸引力、分子运动情况、能量等方面的差别,使其各具特征。就目前而言,人们对物质状态性质的认识,气体较为充分,固体次之,液体最差,等离子体正处于探索研究之中。

对任何物质来说,当改变外界条件(如温度、压力等)时,其存在状态亦发生变化。尽管这种变化是物理变化,但它常与化学变化相伴随,进而对物质的化学行为产生影响。因此,学习和了解物质各种存在状态的内在规律,不仅可以说明许多物理现象,而且可以解决众多的化学问题。

1.2 气体

气体的基本特征是其具有无限的可膨胀性、无限的掺合性和外界条件(温度、压力)对其体积影响的敏感性。将一定量的气体引入任何容器中时,气体分子无规则的运动将使其向各个方向扩散,并均匀地充满整个容器。因此,气体既没有固定的体积,又无确定的形状,气体的体积实为容器的容积。在常温常压下,气体分子相距甚远,分子间作用力就小,不同气体可无限均匀地混合,也极易压缩或膨胀。

在一定温度下,气体分子具有一定能量,在无规则的运动中,气体分子彼此之间及气体分子与器壁之间产生碰撞,而使气体表现出一定的压力。气体的这些性质在高温、低压的情况下表现得比较充分。此时,用来描述气体状态的压力(p)、体积(V)、热力学温度(T)^①之间有着简单的定量关系,这个关系称为理想气体状态方程。

1.2.1 理想气体状态方程

设想有一种气体,其分子本身不占有空间,分子间也没有相互作用力,这种假想的气体称为理想气体。实际上气体分子本身占有一定的体积,相互之间也有作用力。不过在通常条件(压力不太高,温度不太低)下,可把实际气体近似看作理想气体。对含有物质的量为 n 的理想气体,在密闭的容器中其体积(V)、压力(p)和热力学温度(T)之间服从以下关系式:

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

此式称为理想气体状态方程。式中 R 叫做摩尔气体常数,其值等于 1 mol 任何理想气体的 pV/T 值。其数值可根据阿伏加德罗定律来求得。在同温同压下,同体积的任何气体含有相同的分子数,对 1 mol 的任何气体都是 6.023×10^{23} 个分子。当温度取 273.15 K,压力取 101.325 kPa 时,称为标准状况(或用 $S \cdot T \cdot P$ ^②表示)。在标准状况下,1 mol 任何气体所占体积均为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (或 22.414 L)。由此可得:

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= \frac{101\,325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

或

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在使用理想气体状态方程时,要注意各物理量的量纲与 R 数值及其单位的一致,即 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 时,式中 n 、 p 、 V 、 T 等物理量只能用它们的基本单位 mol、Pa、 m^3 和 K。

理想气体状态方程可表示为另外一些形式,如:

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

① 热力学温度 $T = \text{摄氏温度 } t + 273.15$,单位是开尔文,以符号 K 表示。

② $S \cdot T \cdot P$ 与热力学标准状态略有不同。

$$\text{或} \quad \frac{\rho}{p} = \frac{M}{RT} \quad (1-1c)$$

式中, m 、 M 、 ρ 分别为气体的质量(kg)、摩尔质量($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)和密度($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)。

根据理想气体状态方程,只要知道 4 个变量中的任意 3 个,即可求得第四个变量。

例 1-1 一钢瓶装氧气,如果瓶的容积为 30 L,温度为 16 °C,压力为 98.66 kPa,问瓶中贮有多少克氧气? 在 $S\cdot T\cdot P$ 条件下,这些氧气体积是多少升?

解:由方程(1-1b)知 $m = pVM/RT$

因为 $p = 98.66 \text{ kPa}$, $V = 30 \text{ L} = 30 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $T = 16 + 273.15 = 289.15 \text{ K}$, $M = 32 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad m &= \frac{98.66 \times 10^3 \text{ Pa} \times 30 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 32 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 289.15 \text{ K}} \\ &= 0.0394 \text{ kg} \\ &= 39.4 \text{ g} \end{aligned}$$

在 $S\cdot T\cdot P$ 下, $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 101.325 \text{ kPa}$, 且已知

$$n(\text{O}_2) = \frac{39.4 \text{ g}}{32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1.23 \text{ mol}, \text{ 由 (1-1a) 式}$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{1.23 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \\ &= 0.0276 \text{ m}^3 \\ &= 27.6 \text{ L} \end{aligned}$$

1.2.2 混合气体分压定律

由于理想气体分子之间没有作用力,一种气体的压力不因其它气体的存在与否而改变。因此,理想气体状态方程与气体的分子组成无关。1801 年,道尔顿(J. Dalton)提出:“混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。”这就是混合气体的分压定律。所谓分压,就是指在混合气体中每一种组分气体单独占有与整个混合气体相同体积时的压力。分压定律可用下式表示:

$$\begin{aligned} p &= p(A) + p(B) + \cdots + p(i) \\ \text{或} \quad p &= \sum p(i) \end{aligned} \quad (1-2)$$

式中, p 为混合气体的总压力, $p(i)$ 为组分 i 气体的分压。

分压定律可由理想气体状态方程直接导出。由于理想气体状态方程与气体的分子组成无关,所以它对混合气体同样适用。设在混合气体中组分气体 A、B、C…… i 的物质的量分别为 $n(A)$ 、 $n(B)$ 、 $n(C)$ …… $n(i)$,总压力为 p ,根据(1-1a)式可写出:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} \\ &= [n(A) + n(B) + n(C) + \cdots + n(i)] \frac{RT}{V} \end{aligned}$$