

清华大学教材

现代化学基础

沈光球 陶家洵 徐功骅 编

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书是清华大学公共基础课——普通化学的教材,集我校近年来教学改革和教学手段变革的成果,也反映了与当代密切相关的重大化学课题。

全书共 14 章:物质的状态、溶液、化学热力学初步、化学反应速率、离子平衡与离子互换反应、氧化还原与电化学、原子结构与化学键理论初步、材料化学基础、配位化学基础、生命化学基础、环境化学基础、日用化学基础、同位素化学及其应用和仪器分析简介。

每章末均有小结和思考与习题。书后 12 个附录汇集了相关的资料和数据。

读者对象:大专院校师生。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学基础/沈光球等编. - 北京:清华大学出版社, 1999

ISBN 7-302-03641-1

I . 现… II . 沈… III . 化学-基本知识-高等学校-教材 IV .06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 30670 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者:北京市通州区大中印刷厂

发行者:新华书店总店北京发行所

开 本: 787×1092 1/16 印张: 20.25 字数: 476 千字

版 次: 1999 年 9 月第 1 版 2002 年 7 月第 3 次印刷

书 号: ISBN 7-302-03641-1/O · 217

印 数: 8001~10000

定 价: 21.50 元

前 言

普通化学课程是面向理、工科大学各专业的公共基础课。近年来通过教育思想的讨论,对本课程在培养目标中所起作用、地位有了更明确的认识。我们对课程内容进行了较大更新,教学方法上加强了自学,并引入 CAI 等现代化教学手段,与讲课配套的实验教材也作了充实与调整。在这几年教学改革实践和对国内外本课程现状与教学思想广泛调查的基础上,我们编写了这本《现代化学基础》作为普通化学课程的教材。

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的科学,是一门重要的自然科学。从化学发展的历史看,从元素论、原子-分子论到元素周期律和物质结构理论,它们都已成为自然科学在科学发展中运用科学抽象、科学假设的范例。化学与国计民生密切相关,对于我国实现农业、工业、国防和科学技术现代化具有重要的意义。特别值得一提的是,化学与当今整个科学技术领域的关系,目前国际上最关心的几个重大问题——环境的保护、能源的开发利用、功能材料的研制与生命过程奥秘的探索——都与化学密切相关。把这些方面的内容引入到教材中,有利于加强学生的责任感,加深学生对科学技术是第一生产力的理解,从而提高大学生的化学文化素质。

在编写本教材时,我们力求做到简明扼要,由浅入深,使学生尽快适应从高中到大学的学习方法的转变。本教材内容包括:化学反应规律、物质的结构以及现代应用三部分。化学反应规律主要要求掌握各定律、原理的基本内容,公式及其使用条件,重要概念及其应用;在物质结构方面,适当增加了部分内容,重点要求掌握结构特征及其对宏观性质的影响;考虑到 21 世纪人才培养中对化学素质的需求,本教材专门设章介绍与化学密切相关的热门领域,重点介绍各领域中的化学知识、原理及其应用,以开拓眼界,扩大知识面。最后考虑到科技人员的需求,本教材还专门设立了“现代仪器分析”一章,供读者参考。

普通化学作为公共的基础课,对各专业学生有着共同的基本内容和要求。但由于专业不同,对化学的要求和学时就不尽相同,学生对学习化学的兴趣也不一样。作者编写时适当扩展了某些内容,使教学具有较大的弹性。书中加注“*”号的部分一般不是基本要求,可作为课外阅读材料,亦可作为学有余力(或因材施教)的同学使用。为帮助学习和复习,作者在每章末都编写了“本章小结”、思考题和习题以帮助同学牢固掌握各章的基本要求、重点和难点。

本书第 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 章由沈光球编写,第 7, 9, 10, 12, 13, 14 章由陶家洵编写,第 11 章由徐功骅编写。全书由沈光球统稿。在编写中,宋心琦、郑用熙、丁廷桢、张克钊、刘德山、周海梦等教授审阅了部分章节,宋心琦教授曾多次对本教材的内容提出宝贵意见,在此向他们表示衷心的感谢。本书虽经多次修改,但由于编者水平有限,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编者
于清华园

目 录

第 1 章 物质的状态	(1)
1.1 气体	(1)
1.1.1 理想气体与实际气体	(1)
1.1.2 理想气体定律	(1)
1.1.3 实际气体的状态方程式	(3)
1.2 液体	(5)
1.2.1 液体的蒸发	(5)
1.2.2 液体的沸腾	(5)
1.2.3 气体的液化——临界现象	(6)
1.3 固体	(7)
1.3.1 晶体的一般特性	(7)
1.3.2 晶格和晶格的分类	(8)
* 1.4 液晶态和等离子态	(10)
1.4.1 液晶态	(10)
1.4.2 等离子态	(12)
本章小结	(13)
思考与习题	(13)
第 2 章 溶液	(15)
2.1 溶液及其浓度表示法	(15)
2.1.1 溶液的一般概念和分类	(15)
2.1.2 溶液浓度的表示法	(15)
2.2 溶解度及分配定律	(17)
2.2.1 气体、液体和固体在液体中的溶解	(17)
2.2.2 相似相溶原理	(17)
2.2.3 分配定律	(18)
* 2.3 萃取分离	(18)
2.4 非电解质稀溶液的依数性	(19)
2.4.1 蒸气压降低	(19)
2.4.2 溶液的沸点升高	(20)
2.4.3 溶液的凝固点降低	(20)
2.4.4 溶液的渗透压与反渗透技术	(22)
本章小结	(24)
思考与习题	(25)

第3章 化学热力学初步	(27)
3.1 化学反应中的能量变化	(27)
3.1.1 热力学第一定律	(27)
3.1.2 化学反应中的能量变化	(28)
3.1.3 恒容热效应的测量	(30)
3.1.4 盖斯定律和化学反应热效应的计算	(30)
* 3.1.5 新能源的开发与应用	(36)
3.2 化学反应的方向与限度	(39)
3.2.1 熵与熵变	(39)
3.2.2 自由焓与自由焓变	(41)
3.2.3 反应限度与化学平衡	(44)
本章小结	(47)
思考与习题	(48)
第4章 化学反应速率	(53)
4.1 化学反应速率	(53)
4.1.1 反应速率的表示方法	(53)
4.1.2 反应速率的测量	(54)
4.2 反应速率与浓度的关系——反应级数	(54)
4.2.1 反应速率与浓度的关系	(55)
4.2.2 浓度与时间的关系	(55)
4.3 反应速率与温度的关系	(58)
4.4 催化剂对反应速率的影响	(60)
* 4.5 链反应、爆炸反应和光化学反应	(61)
4.5.1 链反应	(61)
4.5.2 爆炸反应	(62)
4.5.3 光化学反应	(63)
本章小结	(64)
思考与习题	(65)
第5章 离子平衡与离子互换反应	(69)
5.1 均相离子平衡	(69)
5.1.1 一元弱酸和一元弱碱的离解平衡	(69)
5.1.2 多元弱酸的离解平衡	(70)
5.1.3 同离子效应与缓冲溶液	(72)
5.1.4 配离子的离解平衡	(75)
5.2 多相离子平衡	(76)
5.2.1 溶度积—— K_{sp}	(76)
5.2.2 溶度积规则	(78)
5.3 多重平衡	(79)

本章小结	(82)
思考与习题	(83)
第 6 章 氧化还原与电化学	(86)
6.1 原电池与电极电势	(86)
6.1.1 原电池	(86)
6.1.2 电极电势	(88)
6.2 Nernst 公式	(90)
6.2.1 浓度或压力对电池电动势的影响	(90)
6.2.2 浓度或分压对电极电势的影响	(91)
6.3 电极电势的应用	(93)
6.3.1 判断氧化还原反应进行的方向	(93)
6.3.2 判断氧化剂和还原剂的相对强弱	(94)
6.3.3 判断氧化还原反应进行的程度	(95)
6.3.4 电势-pH 图	(96)
* 6.4 电化学技术的应用	(97)
6.4.1 化学电源	(97)
6.4.2 腐蚀与防护	(102)
6.4.3 电解	(104)
6.5 极化与超电势	(105)
本章小结	(106)
思考与习题	(106)
第 7 章 原子结构与化学键理论初步	(109)
7.1 原子核外电子运动的特点	(109)
7.1.1 玻尔模型	(109)
7.1.2 物质波	(110)
7.1.3 几率波	(111)
7.2 单电子原子(离子)体系中电子运动的描述	(112)
* 7.2.1 薛定谔方程	(112)
* 7.2.2 薛定谔方程的解	(112)
7.2.3 关于 4 个量子数	(115)
7.3 波函数图及电子云图	(116)
7.3.1 角度分布图	(116)
7.3.2 径向函数图	(116)
7.3.3 电子云图	(117)
7.3.4 径向分布函数图	(118)
7.4 核外电子的排布与周期表	(119)
7.4.1 多电子原子体系中电子运动的描述及近似能级图	(119)
7.4.2 基态原子核外电子的排布	(121)

7.4.3	元素周期表与原子的电子层结构	(121)
7.4.4	元素周期性	(123)
7.5	离子键	(126)
7.6	共价键理论 I —— 现代价键理论	(127)
7.6.1	共价键的本质	(127)
7.6.2	现代价键理论要点	(127)
7.6.3	分子几何构型的判断 —— 价层电子对互斥理论	(133)
7.7	共价键理论 II —— 分子轨道理论	(134)
7.7.1	分子轨道理论的基本要点	(134)
7.7.2	一些分子的 MO 能级图和结构	(136)
* 7.8	金属键	(138)
7.8.1	能带理论	(138)
7.8.2	半导体	(139)
7.9	分子间力与氢键	(140)
7.9.1	分子间力	(140)
7.9.2	氢键	(141)
	本章小结	(142)
	思考与习题	(142)
第 8 章	材料化学基础	(146)
8.1	陶瓷材料	(146)
8.1.1	离子型晶体的结构	(147)
8.1.2	硅酸盐结构	(153)
8.1.3	晶体缺陷	(155)
8.1.4	非晶态固体	(157)
8.1.5	陶瓷材料的某些应用	(158)
8.2	合成高分子材料	(164)
8.2.1	高聚物的类型与特点	(164)
8.2.2	高聚物的合成方法	(167)
8.2.3	工程塑料	(169)
8.3	复合材料	(171)
8.3.1	复合材料的特点	(172)
8.3.2	几类先进的复合材料	(172)
8.4	环境材料	(172)
	本章小结	(173)
	思考与习题	(173)
第 9 章	配位化学基础	(176)
9.1	配位化合物的基本特征	(176)
9.1.1	配位化合物及其命名	(176)

9.1.2	配合物的异构现象	(178)
9.2	配合物的化学键理论	(181)
9.2.1	价键理论	(181)
9.2.2	晶体场理论简介	(184)
* 9.3	非经典配合物分子	(186)
9.3.1	夹心配合物	(186)
9.3.2	小分子的配合物	(187)
9.3.3	簇状配合物	(188)
9.3.4	冠醚配合物	(189)
9.3.5	球烯(C_{60} 家族)的配合物	(189)
9.3.6	超分子	(191)
9.4	配合物的应用	(192)
9.4.1	在分析分离中的应用	(192)
9.4.2	在冶金中的应用	(193)
9.4.3	在电镀中的应用	(193)
9.4.4	在石油化工及配位催化中的应用	(194)
9.4.5	在生物与医学方面的应用	(194)
	本章小结	(197)
	思考与习题	(197)
第 10 章	生命化学基础	(200)
10.1	氨基酸、蛋白质和酶	(200)
10.1.1	氨基酸和蛋白质	(200)
10.1.2	酶	(205)
10.2	碳水化合物	(205)
10.3	脂类	(207)
10.4	核酸	(209)
* 10.5	蛋白质的生物合成	(211)
10.6	维生素和矿物质	(214)
10.6.1	维生素	(214)
10.6.2	矿物质	(216)
	本章小结	(217)
	思考与习题	(218)
第 11 章	环境化学基础	(220)
11.1	大气的组成与结构	(220)
11.1.1	大气的组成	(220)
11.1.2	大气的结构	(221)
11.2	大气污染的基本化学原理	(222)
11.2.1	光化学反应	(222)

11.2.2	自由基反应·····	(223)
11.2.3	气溶胶化学·····	(224)
11.3	大气污染·····	(225)
11.3.1	大气的污染物·····	(225)
11.3.2	酸雨·····	(226)
11.3.3	光化学烟雾·····	(227)
11.3.4	温室效应·····	(227)
11.3.5	大气污染物对臭氧层的破坏·····	(228)
11.4	水的特性与环境效应·····	(229)
11.4.1	水的特性与环境效应·····	(229)
11.4.2	水质标准和水质指标·····	(230)
11.5	水体中的污染物·····	(234)
* 11.6	土壤的污染 ·····	(236)
11.6.1	农药·····	(236)
11.6.2	重金属·····	(236)
	本章小结·····	(237)
	思考与习题·····	(238)
第 12 章	日用化学基础 ·····	(239)
12.1	纤维·····	(239)
12.2	表面活性剂·····	(240)
12.2.1	表面张力·····	(240)
12.2.2	表面活性剂的特点和分类·····	(240)
12.2.3	表面活性剂的功能·····	(243)
12.2.4	表面活性剂的应用·····	(244)
* 12.3	润滑剂 ·····	(246)
12.3.1	基础油·····	(246)
12.3.2	添加剂·····	(247)
12.3.3	润滑油再生·····	(248)
12.3.4	润滑脂·····	(248)
12.4	胶粘剂·····	(249)
12.4.1	合成胶粘剂的组成与分类·····	(249)
12.4.2	胶接简单原理·····	(250)
12.4.3	常用胶粘剂·····	(250)
12.5	药物·····	(254)
12.5.1	APC ·····	(254)
12.5.2	磺胺药物·····	(255)
12.5.3	青霉素及抗生素·····	(256)
12.5.4	止痛与镇咳药·····	(257)

12.5.5	黄连素	(257)
12.5.6	外用消毒防腐药	(258)
12.5.7	药物设计	(258)
本章小结		(259)
思考与习题		(260)
第 13 章	同位素化学及其应用	(261)
13.1	原子核、同位素、核素	(261)
13.2	放射性衰变	(261)
13.2.1	放射性衰变类型与核能级	(261)
13.2.2	放射性的衰变规律	(264)
13.3	核能与核反应	(265)
13.3.1	质量、能量、结合能	(265)
13.3.2	核反应	(266)
13.3.3	原子弹与反应堆	(267)
13.3.4	氢弹与可控热核反应	(268)
* 13.3.5	重离子核反应	(268)
13.4	同位素的应用	(269)
13.4.1	示踪技术	(269)
13.4.2	放射性衰变纪年法——考古学时钟	(271)
13.5	核辐射的利用	(272)
13.6	放射免疫法	(273)
本章小结		(275)
思考与习题		(275)
第 14 章	仪器分析简介	(276)
14.1	仪器分析的重要性及特点	(276)
14.1.1	仪器分析的重要性	(276)
14.1.2	仪器分析法及其特点	(276)
14.2	色谱法	(277)
14.2.1	基本原理与仪器	(277)
14.2.2	特点与应用范围	(280)
14.3	原子、分子的能级与光谱	(280)
14.3.1	原子能级与原子光谱	(280)
14.3.2	分子能级与分子光谱	(281)
14.4	成分分析	(282)
14.4.1	原子发射光谱法	(282)
14.4.2	原子吸收光谱法	(283)
14.4.3	X 射线荧光分析法	(284)
14.5	化合物结构分析	(286)

14.5.1	紫外-可见(UV-VIS)分光光度分析法	(286)
14.5.2	红外光谱法(IR)	(287)
14.5.3	核磁共振波谱分析法(NMR)	(288)
14.5.4	质谱分析法(MS)	(290)
* 14.6	表面分析	(291)
14.6.1	电子探针分析	(291)
14.6.2	电子能谱分析	(291)
	本章小结	(292)
	思考与习题	(292)
	参考书目	(294)
	附录	(295)
附录 1	标准热力学数据(298.15 K)	(295)
附录 2	一些有机物的标准燃烧热(298.15 K)	(300)
附录 3	标准键能(298.15K)	(301)
附录 4	一些溶剂的 K_b 和 K_f	(301)
附录 5	一些化学反应的活化能	(302)
附录 6	弱酸弱碱的离解常数	(302)
附录 7	配位离子不稳定常数的负对数值	(303)
附录 8	溶度积常数 K_{sp} (298.15 K)	(304)
附录 9	标准电极电势(298.15 K)	(306)
附录 10	原子半径 r/pm	(308)
附录 11	元素的第一电离能 $I_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(309)
附录 12	元素周期表	(310)

第 1 章 物质的状态

一般说来,物质有三种不同的聚集状态,即气态、液态和固态。除此以外,还有外观像气体的等离子态以及外观像液体的液晶态。物质处于什么样的状态与外界的温度、压力等条件有关。

1.1 气 体

气体的基本特性是它的无限膨胀性和无限掺混性。不管容器的大小以及气体量的多少,气体都能充满整个容器,而且不同气体能以任意的比例互相混合从而形成均匀的气体混合物。此外,气体的体积随体系的温度和压力的改变而改变,因此研究温度和压力对气体的影响是十分重要的。

1.1.1 理想气体与实际气体

如果我们把气体中的分子看成是几何上的一个点,它只有位置而无体积,同时假定气体中分子间没有相互作用力,那么这样的气体称为理想气体。事实上,一切气体分子本身都占有一定的体积,而且分子间存在相互作用力,所以理想气体只不过是一种抽象,是实际气体的一种极限情况。研究理想气体是为了把问题简化,在对理想气体认识的基础上有时进行必要的修正可用于实际气体。因此理想气体的概念对于我们研究实际气体是十分有用的。

当气体的体积很大(压力很小),而且大大超过分子本身的体积时,分子本身的体积可以忽略不计;当气体分子与分子之间的距离较大时,分子与分子之间的相互吸引力与气体分子本身的能量相比,亦可忽略不计。因此,这种情况下的实际气体可看成为理想气体。经验告诉我们,低压、高温下的实际气体的性质非常接近于理想气体。

1.1.2 理想气体定律

1. 理想气体状态方程式

对于一定物质的量的理想气体,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;

R —— 气体常数(也称普适气体恒量);

V —— 气体体积;

T —— 气体温度;

p —— 气体压力。

以上公式各物理量的单位与 R 的数值见表 1-1。

表 1-1 各物理量的单位与 R 的值

物理量	p	V	T	n	R
单 位	Pa	m ³	K	mol	8.314 Pa · m ³ · mol ⁻¹ · K ⁻¹
	kPa	L	K	mol	8.314 kPa · L · mol ⁻¹ · K ⁻¹

理想气体状态方程式也可表示为另外一种形式:

$$pV = \frac{m}{M}RT \tag{1-2}$$

式中 m——质量;
M——摩尔质量。

例 1-1 已知淡蓝色氧气钢瓶容积为 50 L, 在 20℃时, 当它的压力为 1000 kPa 时, 估算钢瓶内所剩氧气的质量。

解: 由(1-2)得

$$m = \frac{MpV}{RT} = \frac{32 \times 1000 \times 50}{8.314 \times (273 + 20)} = 656.8(g)$$

答: 钢瓶内所剩氧气为 656.8 g。

2. 理想气体的分压定律与分体积定律

分压指混合气体中某一种气体在与混合气体处于相同温度下时, 单独占有整个容积时所呈现的压力。混合气体的总压等于各种气体分压的代数和:

$$p_{总} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \sum_i p_i \tag{1-3}$$

又因为 $p_1V = n_1RT, p_2V = n_2RT, \cdots$

所以 $p_{总} V = (p_1 + p_2 + p_3 + \cdots)V = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)RT$

即 $p_{总} V = n_{总} RT \tag{1-4}$

由上可得 $\frac{p_1}{p_{总}} = \frac{n_1}{n_{总}}, \frac{p_2}{p_{总}} = \frac{n_2}{n_{总}}, \cdots$

令 $\frac{n_i}{n_{总}} = x_i$ (x_i 称为物质的量的分数)

$$p_i = x_i p_{总} \tag{1-5}$$

分体积是指混合气体中任一气体在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。混合气体的总体积等于各种气体的分体积的代数和:

$$V_{总} = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots = \sum_i V_i \tag{1-6}$$

同样可得

$$V_i = x_i V_{总} \tag{1-7}$$

由式(1-5)和式(1-7)可得

$$\frac{p_i}{p_{总}} = \frac{V_i}{V_{总}} \tag{1-8}$$

上面所述的分压定律是道尔顿(Dalton)在 1807 年提出来的, 所以也称道尔顿分压

定律。

例 1-2 实验室用 KClO_3 分解制取氧气时, 在 25°C 、 101.0 kPa 压力下, 用排水取气法收集到氧气 $2.45 \times 10^{-1}\text{ L}$ (收集时瓶内外水面相齐)。已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17 kPa , 求在 0°C 101.3 kPa 时干燥氧气的体积。

解: 令 $T_1 = 298\text{ K}$, $V_1 = 2.45 \times 10^{-1}\text{ L}$,

$$p_1 = p(\text{O}_2) = p_{\text{湿}} - p(\text{H}_2\text{O}) = 101.0 - 3.17 = 97.83(\text{kPa})$$

令 $T_2 = 273\text{ K}$, $p_2 = 101.3\text{ kPa}$, 则由理想气体状态方程可得

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$$
$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2} = \frac{97.83 \times 2.45 \times 10^{-1} \times 273}{298 \times 101.3} = 2.17 \times 10^{-1}(\text{L})$$

答: 在 0°C 、 101.3 kPa 压力下得干燥氧气的体积为 0.217 L 。

1.1.3 实际气体的状态方程式

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、温度较高时的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)。

理想气体有一基本假设是: 分子间引力可忽略不计。但实际上气体分子间不可能没有引力, 所以这种情况下气体分子碰撞器壁时所表现出来的压力要比无分子间引力时为小, 即

$$p_{\text{实际}} < p_{\text{理想}}$$

理想气体的另一条基本假设是不考虑分子本身体积。但是, 实际气体分子不可能没有体积, 这样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

$$V_{\text{实际}} > V_{\text{理想}}$$

由上分析可知, 若对实际气体的压力($p_{\text{实际}}$)与体积($V_{\text{实际}}$)各引入一个修正项, 则理想气体状态方程式便可适用于实际气体。荷兰的物理学家 Van der Waals^①对理想气体状态方程进行了如下修正:

对 1 mol 气体:

$$p + \frac{a}{V^2} (V - b) = RT \tag{1-9}$$

对 $n\text{ mol}$ 气体:

$$p + \frac{a}{(V/n)^2} (V - nb) = nRT \tag{1-10}$$

上式称 Van der Waals 方程。a, b 称 Van der Waals 常数。常见气体的 a 和 b 的值见表 1-2。

^① Van der Waals (1837- 1923 年, 荷兰) 提出分子间力和实际气体方程, 获 1910 年诺贝尔物理奖。

表 1-2 一些气体的范德华常数

气体	$a/\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^3/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	气体	$a/\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^3/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	0.0034	0.0237	HCl	0.372	0.0408
H ₂	0.0274	0.0266	NH ₃	0.423	0.0371
NO	0.136	0.0279	C ₂ H ₄	0.453	0.0571
O ₂	0.138	0.0318	NO ₂	0.535	0.0442
N ₂	0.141	0.0391	H ₂ O	0.554	0.0305
CO	0.151	0.0399	C ₂ H ₆	0.556	0.0638
CH ₄	0.228	0.0428	Cl ₂	0.658	0.0562
CO ₂	0.364	0.0427	SO ₂	0.680	0.0564

例 1-3 1.00 mol CO₂ 气体在 0℃体积分别为①22.4 L；②0.200 L；③0.0500 L 时，用理想气体状态方程和用 Van der Waals 方程分别计算其压力，并加以比较。

解：(1)
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.314 \times 273}{22.4} = 101(\text{kPa})$$

查得 Van der Waals 常数：

$$a = 0.364 \text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}, b = 0.0427 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入 Van der Waals 方程：

$$p + \frac{0.364}{(22.4 \times 10^{-3})^2} (22.4 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.314 \times 273$$
$$p = 1.01 \times 10^5 (\text{Pa}) = 101(\text{kPa})$$

由此可见，在常温常压下由理想气体状态方程与由 Van der Waals 方程得到计算结果是相同的。

(2) 由理想气体状态方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.314 \times 273}{0.200} = 1.13 \times 10^4 (\text{kPa})$$

由 Van der Waals 方程：

$$p + \frac{0.364}{(0.2 \times 10^{-3})^2} (0.2 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.314 \times 273$$

解得

$$p = 5.33 \times 10^6 (\text{Pa}) = 5.33 \times 10^3 (\text{kPa})$$

由此可见，随 CO₂ 气体体积的变小(压力增加)由 Van der Waals 方程计算出压力小于由理想气体状态方程计算的结果。这是因为在此条件下 CO₂ 分子间有较强的作用力的缘故。

(3) 由理想气体状态方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.314 \times 273}{0.0500} = 4.54 \times 10^4 (\text{kPa})$$

由 Van der Waals 方程：

$$p + \frac{0.364}{(0.0500 \times 10^{-3})^2} (0.0500 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}) = 8.314 \times 273$$

解得

$$p = 1.65 \times 10^8 \text{ (Pa)} = 1.65 \times 10^5 \text{ (kPa)}$$

由计算可见, 当 CO₂ 气体体积进一步变小(压力增大)时, 由 Van der Waals 方程计算出压力要大于由理想气体状态方程计算出的压力。这是因为在很高压力下, CO₂ 气体分子占有的体积所引起的。

从上述例题看出, 分子间的引力(引力效应)和分子本身体积(体积效应)对分子运动产生压力的影响是相反的。随着压力的增大, 一种效应会远大于另一种效应。

Van der Waals 方程是一个半经验方程, 用其对实际气体进行计算, 优于用理想气体状态方程计算的结果。由于实际气体与理想气体有偏差, 所以我们在解决实际问题时应引起重视。

1.2 液 体

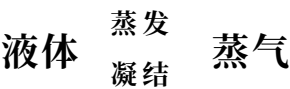
1.2.1 液体的蒸发

液体的气化有两种方式: 蒸发和沸腾。这两种现象有区别也有联系。现在我们首先讨论液体的蒸发。

1. 蒸发过程

蒸发是常见的物理现象。一杯水敞口放置一段时间, 杯中的水减少。洗过的衣服经晾晒一段时间以后, 衣服变干, 等等。

液体分子也与气体一样在不停的运动, 当运动速度足够大时, 分子就可以克服分子间的引力, 逸出液面而气化。这种液体表面气化现象叫蒸发。而在液面上的气态分子叫蒸气。液体的蒸发是吸热过程, 液体从周围环境吸收热量, 液体可继续蒸发。液体不停地蒸发, 又不断地从环境吸收热量, 直到在敞口容器中的液体全部蒸发完为止。若将液体装在密闭的容器中, 情况就大不相同。在恒定温度下, 液体蒸发出一部分分子成为蒸气, 但处于密闭容器中的蒸气分子在相互碰撞过程中又有重新回到液面的可能, 这个过程称凝结。当蒸发速度与凝结速度相等时, 体系达到平衡:



这种平衡称为相平衡。我们把在一定温度下液体与其蒸气处于动态平衡时的这种气体称为饱和蒸气, 它的压力称饱和蒸气压, 简称蒸气压。

2. 蒸气压

液体的蒸气压是液体的重要性质, 它与液体本性和温度有关。同一温度下, 不同液体有不同的蒸气压; 同一种液体, 温度不同时蒸气压也不同。因为蒸发是吸热过程, 所以升高温度有利于液体的蒸发, 即蒸气压随温度的升高而变大。表 1-3 列出水的蒸气压数据。

1.2.2 液体的沸腾

升高温度, 液体蒸气压增大。当液体蒸气压与外界压力相等时, 称之为沸腾。在沸腾时, 液体的气化是在整个液体中进行, 与蒸发在液体表面进行是有区别的。液体的沸腾温

度与外界压力密切相关。当外界压力增大, 沸腾温度升高, 外压减小, 沸腾温度降低。我们把外压等于一个标准大气压(101.325 kPa) 时液体的沸腾温度称作正常沸点, 简称沸点。水的沸腾温度, 随外界压力的变化如表 1-4。

表 1-3 水的蒸气压

t/ °C	p _v / kPa	t/ °C	p _v / kPa	t/ °C	p _v / kPa
10.0	1.228	60.0	19.92	110.0	143.3
20.0	2.338	70.0	31.16	120.0	198.6
30.0	4.243	80.0	47.34	130.0	270.2
40.0	7.376	90.0	70.10	140.0	361.5
50.0	12.33	100.0	101.325	150.0	476.2

表 1-4 各种压力下水的沸腾温度

p/ kPa	t _b / °C	p/ kPa	t _b / °C	p/ kPa	t _b / °C
47.34	80	270.2	130	792.3	170
71.00	90	361.5	140	1004	180
101.325	100	476.2	150	1554	200
198.6	120	618.3	160	3978	250

利用液体沸腾温度随外界压力而变化的特性, 我们可以通过减压或在真空下使液体沸腾的方法来分离和提纯那些在正常沸点下会分解或正常沸点很高的物质。工业上及实验室中所使用的减压(或真空) 蒸馏操作就是基于这一原理。

1.2.3 气体的液化——临界现象

当液体温度达到它的沸点时, 液体开始沸腾。反过来, 把气体冷却到它的沸点以下时, 气体就冷凝成液体。使气体液化的另外一种方法是给气体加压。但所有的气体都存在一个特定的温度, 在这个温度以上加多大的压力也不能使该液体液化, 这个温度称作该气体的临界温度(T_c)。在临界温度时使气体液化所需的最低压力称临界压力(p_c)。在临界温度和临界压力下, 1 mol 气体的体积称临界体积(V_c)。如, 水的临界温度是 647.3 K, 临界压力为 2.206× 10⁴ kPa, 临界体积为 56.6 cm³ · mol⁻¹。表 1-5 列出了常见气体的临界温度与临界压力。

表 1-5 常见气体的 T_c 与 p_c 值

物质	T _c / °C	p _c / 100 kPa	物质	T _c / °C	p _c / 100 kPa
He	- 267.96	2.291	O ₂	- 118.38	50.80
H ₂	- 240.17	12.94	CH ₄	- 82.60	46.04
Ne	- 228.71	27.22	Kr	- 63.75	54.92
N ₂	- 146.89	33.98	CO ₂	31.04	73.82
CO	- 140.23	34.99	NH ₃	132.4	112.8
F ₂	- 129.0	55.73	Cl ₂	144.0	79.13
Ar	- 122.44	48.64	Br ₂	311.0	103.4