

21 世纪高等院校教材

新 编 普 通 化 学

徐端钧 陈恒武 李浩然 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书在化学一级学科的层面上向读者介绍化学学科。全书共 7 章,各章后均附有适量习题。内容包括化学热力学、化学动力学、电化学、物质结构、与生命现象相关的有机化学及配位化学等,并适当介绍 X 射线单晶结构分析原理以及色谱、光谱等仪器分析的基本知识。本书内容选择注重反映化学与生物学、物理学的相互渗透,内容编排注意各章节的内在联系,使读者学完本书后,对化学学科的全貌、现状及发展方向有尽可能准确的了解。

本书可作为理、工、医、农、师范类大学非化学化工专业学生的教材,也可作为高校化学化工专业化学平台(基础)课程的教材,并适于作为文管类各专业“化学与人类文明”课程的参考书。本书注意与高中新课程内容的衔接,因此也可用作中学教师继续学习的教材。

图书在版编目(CIP)数据

新编普通化学/徐端钧,陈恒武,李浩然编著. —北京:科学出版社,2004
(21 世纪高等院校教材)

ISBN 7-03-013871-6

. 新... . 徐... 陈... 李... . 普通化学-高等学校-教材
. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 080292 号

责任编辑:刘俊来 王志欣 吴伶伶 / 责任校对:钟 洋

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2004 年 8 月第一次印刷 印张:14

印数:1—3 000 字数:272 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换 新欣)

序

普通化学是国内外大学普遍开设的一门基础课。为了适应科学技术和社会的发展,普通化学课程的内容一直在变换着,几乎每年都有一些视角不同、体系不同的普通化学教材问世,大概是所有化学教材中品种最多、更新速度最快的教材之一。尽管如此,普通化学课程却一直得不到应有的重视,在我国还曾有过短期停止开设的历史,且此问题至今还不能认为获得了完满解决。

美国在 20 世纪 90 年代曾经成立过专门的工作小组来研究普通化学教材和教学问题,我国在教育部理科和工科教学指导委员会的指导和组织下,也开展过类似的研讨活动,发表了不少有见地的文章。应当认为,经过历时数年的认真研讨,对普通化学课程的必要性和基础性的认识得到了进一步的深化,明确了原有课程中存在的一些主要问题。虽然问题的解决还有待于教学实践经验的积累,但是把普通化学列为大学教学计划中的必修基础课之一(至少在理、工、农、医科),已经成为大学教育界的共识。

在我国的普通化学教学及教材建设工作中,浙江大学一直起着领头羊的作用。一大批高水平的教授几十年孜孜不倦地从事普通化学的教学和教材编写,而且允许几种风格不同的教材和课程同时进行教学实验。这在我国的其他学校中是不多见的,而像该书作者那样,以自身多年从事化学学科研究的体验,从一个全新的视角来编写普通化学教材并从事实际教学,则更有新意、更值得提倡。

该书作者深知,最能引发学生兴趣并能形成一种长期学习动力的,不是科学花边新闻,也不是隐含功利色彩的所谓“应用”,而是科学本身。要改变学生不重视普通化学的状态,同时使得普通化学真正成为学生可持续发展的基础之一,就要力求在学时有限的课程内,帮助学生建立比较全面而正确的化学观点与观念,了解并初步掌握化学对物质世界的认知、分辨和解决疑问的思路与方法。《新编普通化学》的主要内容,在过去两年浙江大学竺可桢学院的教学实践中获得学生的欢迎,证实了作者对教学内容所选择的改革方向是正确的。

《新编普通化学》的成功经验所给予我们的另一个启示在于:一门课程的改革,首先应该着力于学科本身的提炼,使其成为和学生认知水平及基本需求相适应的、符合少而精原则的教育体系。对基础学科来说,联系生活、联系社会的原则仍然是重要的,它应当对学科教育起到强有力的辅助作用,但是不能成为与学科知识并立的教育目标。

在离开大学基础课教学多年之后,能够有机会读到像《新编普通化学》这样一

本有新意的教材,颇有耳目一新之感。从中深深感到浙江大学和该校化学系的领导对普通化学改革的支持。对于徐端钧等教授于繁忙的科研和专业教学工作中,悉心为改革普通化学所表现出来的教育家的热忱和成绩,表示敬佩,更为应邀为该书作序感到愉快和荣幸。

教材从编写、试教、修改到完善,往往需要一个比较长的过程,我衷心地希望在该书作者们的努力下,使《新编普通化学》尽快成为普通化学教材中的精品。我期待它的问世。

宋心琦

2004 年 7 月 7 日于清华园

目 录

序

第 1 章 气体、液体和固体	(1)
1 1 气体的状态方程	(1)
1 1. 1 理想气体的状态方程	(1)
1 1. 2 真实气体的状态方程	(3)
1 2 气体的液化	(5)
1 3 饱和蒸气压	(8)
1 4 水的相图	(11)
1 5 溶液的饱和蒸气压	(13)
1 6 液体的表面张力	(17)
1 6. 1 表面张力	(17)
1 6. 2 弯曲液面上的附加压力	(18)
1 6. 3 弯曲液面液体的蒸气压	(20)
习题	(22)
第 2 章 化学热力学基础	(23)
2 1 热力学第一定律	(23)
2 1. 1 热与功	(23)
2 1. 2 热力学第一定律	(27)
2 2 热力学第二定律	(34)
2 2. 1 熵和熵增	(34)
2 2. 2 熵增的计算	(36)
2 3 自由能	(40)
2 3. 1 自由能判据	(40)
2 3. 2 自由能增量计算	(41)
2 4 化学平衡	(46)
2 4. 1 平衡常数	(46)
2 4. 2 反应自发进行的方向	(48)
2 4. 3 温度对反应平衡常数的影响	(49)
2 5 电离平衡和沉淀溶解平衡	(51)
2 5. 1 电离平衡	(51)

2 5.2 沉淀溶解平衡	(55)
习题	(57)
第3章 化学动力学基础	(59)
3 1 反应速率和反应动力学方程	(59)
3 1.1 反应速率的定义	(59)
3 1.2 反应动力学方程	(61)
3 1.3 反应机理的概念	(64)
3 2 具有简单级数的反应的动力学方程	(64)
3 2.1 具有简单级数的反应	(64)
3 2.2 一级反应的反应动力学方程	(65)
3 2.3 二级反应的反应动力学方程	(67)
3 2.4 零级反应的反应动力学方程	(71)
3 3 典型复杂反应的动力学	(73)
3 3.1 平行反应的动力学	(74)
3 3.2 对行反应的动力学	(76)
3 3.3 连续反应的动力学	(77)
3 3.4 链反应的动力学	(79)
3 4 反应级数和反应速率测定的实验方法	(82)
3 4.1 反应速率测定的实验方法	(82)
3 4.2 级数测定的实验方法	(84)
3 5 速率常数 k	(87)
3 5.1 阿伦尼乌斯方程	(87)
3 5.2 活化能	(89)
3 6 反应的碰撞理论	(91)
3 7 气-固相吸附平衡	(95)
3 8 色谱分析法	(96)
3 8.1 色谱法的产生	(96)
3 8.2 色谱分析法的原理	(97)
3 8.3 色谱定性和定量分析	(98)
3 8.4 色谱仪简介	(99)
习题	(102)
第4章 电化学	(107)
4 1 电极电势的产生	(107)
4 2 原电池的电池反应	(109)
4 3 原电池的电动势	(110)

4 4 电极和电极电势	(111)
4 4.1 电极的种类	(111)
4 4.2 相对电极电势的确定	(112)
4 4.3 电极电势的能斯特方程	(114)
4 5 电动势与电极电势在化学上的应用	(116)
4 5.1 化学反应平衡常数 $K^{\ominus}$ 的测定	(116)
4 5.2 物质氧化还原能力的比较	(117)
4 5.3 氧化还原反应方向的判断	(119)
4 5.4 离子浓度的测量	(120)
习题	(121)
第 5 章 物质结构	(123)
5 1 分子结构测定——晶体衍射	(123)
5 1.1 用晶体衍射实验测定分子结构	(123)
5 1.2 晶体结构的周期性和对称性	(126)
5 1.3 晶体的衍射条件	(130)
5 1.4 晶体的衍射强度	(132)
5 1.5 分子结构的规律	(133)
5 1.6 蛋白质分子的晶体学研究	(136)
5 2 核外电子排布规律	(138)
5 2.1 波尔模型	(138)
5 2.2 核外电子是一种波	(140)
5 2.3 振动方程和波动方程	(140)
5 2.4 薛定谔方程和波函数	(143)
5 2.5 原子轨道	(147)
5 2.6 多电子原子的电子排布方式	(149)
5 3 共价键理论	(151)
5 3.1 共价键的形成	(151)
5 3.2 杂化轨道理论	(153)
5 3.3 化学键理论的拓展话题	(157)
5 4 分子间作用力	(158)
5 4.1 分子间作用的重要性	(158)
5 4.2 分子间作用力的形式	(159)
5 4.3 氢键对物质性质的影响	(161)
5 5 原子光谱和分子光谱	(162)
5 5.1 原子光谱	(162)

5.5.2 分子光谱	(163)
习题	(165)
第6章 有机化合物	(168)
6.1 有机化合物的分类	(168)
6.2 有机物分子结构的基本规律	(170)
6.2.1 共价键的类型与有机物的分子结构	(170)
6.2.2 分子结构与物质性质的关系	(172)
6.3 有机化合物的反应规律	(174)
6.3.1 官能团的转变	(174)
6.3.2 官能团的保护	(177)
6.3.3 关环与开环	(178)
6.4 有机化合物的手性	(179)
6.4.1 手性分子和手性碳原子	(179)
6.4.2 手性化合物构型的标记	(181)
6.4.3 手性化合物的旋光性	(182)
6.4.4 外消旋体的拆分	(184)
6.4.5 对映异构体的转化	(185)
6.5 杂环化合物	(185)
6.5.1 杂环化合物的分类	(185)
6.5.2 典型杂环化合物举例	(186)
习题	(191)
第7章 配位化学基础	(191)
7.1 配位化合物的组成	(191)
7.2 配位几何和配位键	(195)
7.3 配体交换和配位平衡	(200)
7.4 配合物的异构现象	(201)
7.5 配合物及配位化学的应用	(203)
习题	(206)
附录	(208)
附录 一些基本物理常量	(208)
附录 标准电极电势	(208)
附录 标准热力学函数 ($p^\ominus = 100\text{kPa}$, $T = 298.15\text{K}$)	(210)

第 1 章 气体、液体和固体

化学所研究的物质,通常以气态、液态或固态的形式存在。物质在这三种状态下的运动规律,以及三种状态相互转变的规律,虽然属于物理学的研究范畴,但同样也是化学家非常关心的问题。作为以后几章学习的基础,本章简单讨论物质三态的变化规律。

1.1 气体的状态方程

温度 T 、体积 V 和压强 p (本书以后称之为压力,以与其他化学教材相一致),是描述气体状态的物理量,也被称作状态变量。描述这些状态变量之间关系的方程,称为气体的状态方程。

1.1.1 理想气体的状态方程

人们对多种低压气体研究后发现, p 、 V 、 T 数值满足以下关系

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

式中: n ——该气体的物质的量;

R ——摩尔气体常量 ($R = 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

如果一种气体,在任何状况下(不论压力多高,温度多低)都能满足式(1-1),则这种气体就被称为理想气体,式(1-1)被称为理想气体状态方程。

气体的体积是指气体分子所能到达的空间,所以气体体积应该等于气体分子之间的空隙与气体分子本身的体积两者之和。由于分子本身是难以压缩的,所以增加压力而压缩的气体体积,只是分子间隙。在非常高的压力下,分子间隙非常小,则气体体积主要就是分子的体积。这时如果再增加压力,气体的体积几乎不会改变。可见,由于气体分子具有一定的体积,高压下的气体不满足式(1-1)。

另外,分子表层是带负电的电子云,当气体分子互相非常接近时,电子云的相互排斥作用也会使得气体难以压缩;当气体分子相距很远(气体体积很大)时,分子间的相互作用小到可以忽略不计的程度。由此可见,如果气体分子间存在相互作用力,则气体在低压下近似满足式(1-1),而在高压下不满足式(1-1)。

因此,理想气体是分子间没有相互作用力、分子本身没有体积的气体。显然,这样的气体客观上是不存在的。

通常,压力低于一个大气压、温度高于室温的气体,分子间隙较大,分子本身体

积和分子间作用力都几乎可忽略不计,近似满足式(1-1)。因此,低压高温的气体近似具有理想气体的性质。

物质的量 $n = 1 \text{ mol}$ 的气体,其体积称为摩尔体积,记作 V_m 。由此,理想气体状态方程也可写作

$$pV_m = RT \quad (1-1a)$$

如果温度保持恒定不变,则理想气体的 pV_m 乘积就具有恒定的数值,该数值不随压力的变化而变化。理想气体的这一性质,可以用图 1-1 所示恒温下气体的 pV_m-p 的关系图中的实线表示。

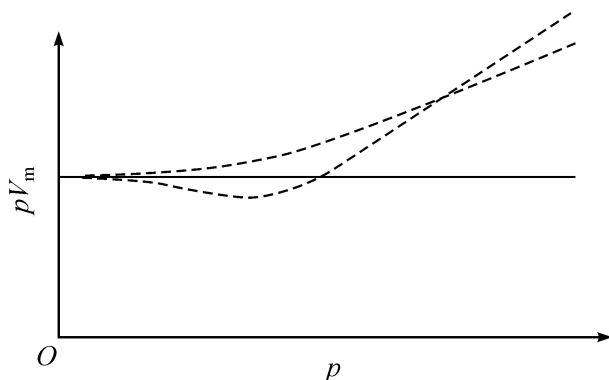


图 1-1 恒温下气体的 pV_m-p 的关系

混合气体中含有两种或多种化学组分,各组分的分子碰撞容器壁而产生一定的压力,称为各组分的分压。由一定量的 A、一定量的 B……组成的混合气体,其中组分 A 的分压,就是这些量的 A 单独存在且占有与混合气体相同空间情况下的压力。

气体的压力是气体分子因热运动对容器壁碰撞所产生的,对于理想气体,由于分子间不存在相互作用力,上述碰撞作用与气体的种类无关。所以,由 A 和 B 组成的 $n \text{ mol}$ 的混合理想气体与 $n \text{ mol}$ 的纯理想气体 A,在温度相同、体积相同的情况下,压力显然也是相同的。所以,混合气体的压力等于其中各组分的分压之和。若混合理想气体中组分 A 和 B 的分压分别为 p_A 和 p_B ,混合气体的压力为 p ,则有

$$p = p_A + p_B \quad (1-2)$$

$$p = n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V}$$

$$p = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$$

即

$$pV = n_{\text{总}} RT \quad (1-3)$$

式(1-2)为道尔顿分压定律,适用于低压下的气体。

混合气体中某组分 A 单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时的体积,称为混合气体中组分 A 的分体积 V_A 。容易证明,理想气体混合物的体积等于各组分的分体积之和。

1 1 2 真实气体的状态方程

真实气体的分子具有一定的体积,分子间存在相互作用力,所以真实气体必定偏离图 1-1 中的实线,如图 1-1 中虚线所示。

描述真实气体 p 、 V 、 T 数值关系的方程,称为真实气体状态方程。迄今为止,人们已经提出 200 多个真实气体状态方程。其中,范德华方程(1-4)较具代表性。

$$p + \frac{a}{V_m^2} (V_m - b) = RT \quad (1-4)$$

式中: a , b ——范德华常数(可以由实验确定,不同的气体其数值不尽相同。 b 相当于 1 mol 气体分子本身所具有的体积。 a 近似表示了气体分子间的作用力。如果 a 和 b 的数值都接近零,则该气体可近似当成理想气体)。

V_m ——通过实验可以测得的摩尔体积;

$(V_m - b)$ ——可以被压缩的气体体积。

由于气体分子之间的相互作用力非常复杂,分子本身的结构又并不一定球形对称,所以分子间作用力不仅与分子间的距离有关,还与分子的相对取向有关。分子本身的体积,其实也是一个模糊的概念,由于分子的外围是电子云,电子云没有明确的边界,因而分子的边界也无法确定。气体分子是不断运动着的,相互间的位置关系也不停地变化着,我们只能统计地讨论它们对时间的平均位置,以及分子间相互作用力的平均数值。这一切都使得要从理论上严格地描述气体压力、体积和温度之间的关系显得很困难。

真实气体状态方程都是通过实验而总结出来的。首先对选定的真实气体,在不同温度下测量一系列压力与体积的数值;然后假设一个可以描述 p 、 V 、 T 关系的数学关系式(即选定一个数学模型),根据测量所得的大量 p 、 V 、 T 数据,推算上述数学关系式中的待定常数的数值,从而得到一个符合本实验结果的数学方程,也就是描述 p 、 V 、 T 关系的真实气体状态方程。这样得到的新的状态方程,是否适用于其他真实气体,还需要对多种真实气体进行大量的实验测量。如果许多种气体都符合这个新的状态方程,即新的状态方程有较广泛的适用性,那就是一个比较有意义的研究成果。

【例 1-1】 忽略分子本身的体积因素,仅考虑分子间作用力,试推导出 CO_2 气体的状态方程。

取 1 mol CO_2 气体,在 293 K 下测量得到气体体积 V_m 与压力 p 的数据见下

表：

p/ kPa	100	125	150	175	200
V _m / L	24. 25	19. 38	16. 13	13. 81	12. 07

解 根据题意,可假设真实气体 C O₂ 的状态方程的形式为

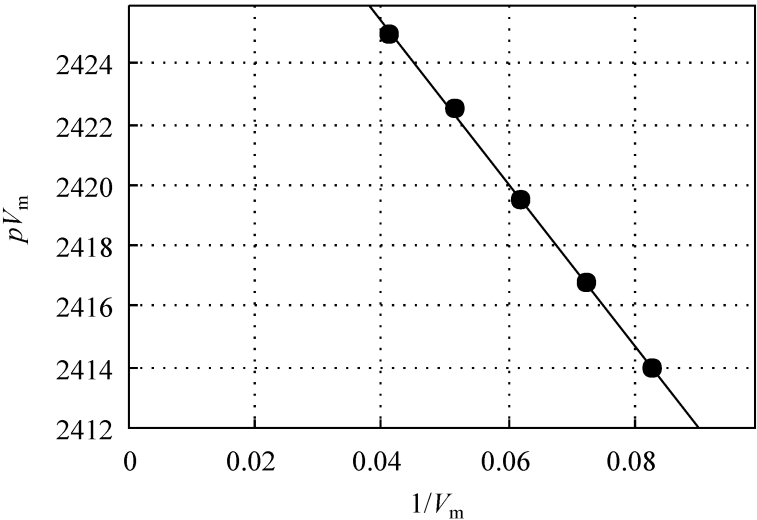
$$p + \frac{a}{V_m^2} V_m = R T$$

即

$$pV_m = - \frac{a}{V_m} + R T$$

p/ kPa	100	125	150	175	200
V _m / L	24. 25	19. 38	16. 13	13. 81	12. 07
p V _m	2425	2422. 5	2419. 5	2416. 75	2414
1/ V _m	0. 041 237	0. 0516	0. 061 996	0. 072 411	0. 082 85

根据上表换算后的数据,以 p V_m 对 1/ V_m 作图,得近似的直线如下图所示：



该直线的斜率就是待定常数 a 的负值。用计算机进行线性回归的方法计算 a 值,得到 a = 266. 7kPa·L²·mol⁻² (a 的文献值为 363. 96kPa·L²·mol⁻²,同时考虑了分子的体积和分子间作用力两个因素)。

所以,根据以上 293K 下实验测量的 p、V、T 数据,C O₂ 气体在高压下(10 ~ 100at m)的状态方程可以近似地表示为

$$p + \frac{266. 7}{V_m^2} V_m = R T$$

at m 为非法定单位,1at m = 1. 013 25 × 10⁵Pa,下同。

事实上,任何状态方程都不会适于所有的真实气体,所以历史上科学家们才会提出 200 多个不同的真实气体状态方程。每个方程都有自己的适用范围。符合范德华方程的气体,通常称为范德华气体。

1.2 气体的液化

大家可能认为,增加气体压力,使分子间的距离变得很近,气体就会液化成为液体。但事实上,只增加压力并不一定能使气体转变成液体。

要理解这一点,需要认识什么是液体。

通常认为气体和液体的根本区别在于分子间距大小不同。但是,人们无法确定多大的分子间距是液体和气体的分界。因此,分子间距的数值并不能作为液体和气体的区分标准。也就是说,压缩气体使得分子间距渐渐变近的过程,并不能认为是气体液化的过程。

我们用物相的概念来说明液体和气体的本质区别。物相又称为相,是指化学性质和物理性质均匀一致的宏观的分子聚集体。冰、水和水蒸气是人们熟悉的三种物相。如果我们所讨论的物质不处在重力场中,则一杯温度均匀的水的各部分具有相同的压力、摩尔体积、密度、传热系数等物理性质和相同的化学性质,所以,一杯温度均匀的水是一个相。浮着 3 块冰块的一杯水,有固相和液相两个相。其中 3 块冰块具有相同的硬度、熔点、密度等物理性质和相同的化学性质,所以属于同一个相。

现在以 CO_2 气体恒温压缩的实验(图 1-2)为例,讨论气体的液化过程。

图 1-2 CO_2 气体恒温压缩过程

- (1) 在 15 的恒定温度下,逐渐压缩汽缸中的 1 mol CO_2 气体。
- (2) 当压力增大到液体 CO_2 的饱和蒸气压时,气体开始液化,汽缸中出现气相和液相两个相。
- (3) 不断移去气体液化所产生的热量,使汽缸内 CO_2 温度保持恒定,则气体不

断转变成液体,汽缸内 CO_2 的总体积逐渐变小,但压力始终不变(等于 CO_2 在 15 的饱和蒸气压)。

(4) 所有的 CO_2 都转变成液体后,再增加压力,液体体积几乎不再改变。

上述实验过程中 CO_2 总体积 V_m 随压力 p 的变化情况,可以用图1-3所示的曲线表示。曲线水平段的压力,就是该温度下液体 CO_2 的饱和蒸气压;水平线段两端的 M 和 N 点,分别表示气体和液体共存时的气相和液相。M 点的纵坐标和横坐标分别为 CO_2 气体的压力和摩尔体积, N 点的纵坐标和横坐标分别为 CO_2 液体的压力和摩尔体积。共存的液体和气体,压力虽然相同,但是密度和摩尔体积差别很大,属于两个不同的相。

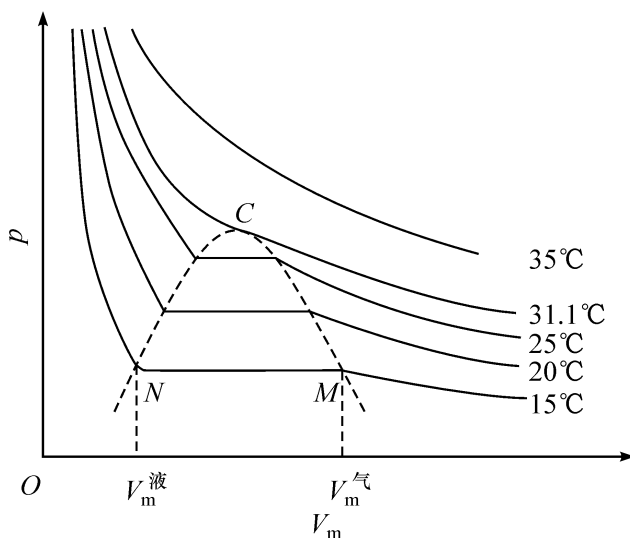


图 1-3 CO_2 液化过程

在 20 和 25 的温度下分别进行上述实验,可以得到相似的结果。但是图 1-3 中曲线的水平线段对应的压力变高(液体饱和蒸气压逐渐增加),代表气相状态的点 M 和液相状态的点 N 互相靠近(气体和液体的密度逐渐接近),水平线段变短。

在 31.1 的温度下进行上述实验,当压力为 7.38 MPa 时, M 点和 N 点靠近成为同一个点 C,液体和气体变得没有区别了。根据物相的定义,这时的气体和液体属于同一个相。这就意味着,31.1 的 CO_2 气体在压缩过程中没有发生液化。高于 31.1 时, CO_2 气体也不能被压缩成为液体。

C 点对应的温度、压力和摩尔体积,分别称为 CO_2 的临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c 。在临界温度以下,可以通过压缩使气体液化;在临界温度以上,气体就不能被压缩成为液体。

不同的气体具有不同的临界参数,部分气体的临界参数列于表 1-1 中。

丙烷的临界温度为 96.6 ,所以在室温下可以被压缩成液体。液化石油气钢瓶中装的主要就是液化了的丙烷,打开钢瓶阀门,随着液态丙烷气化成气体释放出来,瓶内压力几乎不变,只要还有液态丙烷存在,压力就一直都是丙烷液体的饱和

蒸气压(实际上钢瓶内除了丙烷以外,还有丁烷等成分,所以随着丙烷减少,瓶中气体压力稍有下降)。氧气的临界温度为 -118.5°C , 远比室温低,因此在室温下氧气不能被液化。平常看到的氧气钢瓶里面的 O_2 是以气体状态存在的,打开钢瓶阀门,随着氧气的释放,瓶内压力会连续下降。只有当温度在低于 -118.5°C 时,才有可能通过压缩使氧气液化。

表 1-1 部分气体的临界参数

物 质		临界温度/ $^{\circ}\text{C}$	临界压力/ kPa	临界密度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
H_2	氢	- 239.9	1297	31.0
Cl_2	氯	144.0	7701	573
O_2	氧	- 118.5	5043	436
N_2	氮	- 147.0	3394	313
HCl	氯化氢	51.5	8309	450
H_2O	水	373.9	22 048	320
NH_3	氨	132.3	11 313	236
CO_2	二氧化碳	31.1	7375	468
CH_4	甲烷	- 82.6	4596	163
C_2H_4	乙烯	9.2	5002	215
C_2H_2	乙炔	35.2	6139	231
C_3H_8	丙烷	96.6	4253	214

在临界温度以上气体不能被压缩为液体,其根本原因是因为这时不存在气相和液相的区别。我们也可以把这一现象说成是临界温度以上的液体降低压力也不会气化。为了避免临界温度以上究竟是气体还是液体的争辩,我们不妨把它称之为流体。

温度超过临界温度、压力超过临界压力的状态,称为超临界状态。超临界状态下,分子间距很近,与通常液体中的情况相仿。因此,超临界状态下的流体也可以当作溶剂使用。由于超临界状态下流体同时具备液体高密度和气体低黏度的双重特性,溶质在超临界流体中扩散速率很快,所以超临界状态的流体对许多化学成分有很强的溶解性。

利用超临界状态下的流体对天然植物中的有用物质进行萃取,是近年来发展起来的新型提取技术。它具有高效、快速及污染小等优点。超临界萃取的基本原理是:在高于临界温度和临界压力的条件下,用超临界流体溶解出植物原料中的有用化学成分,当压力和温度恢复到常温常压时,超临界流体变成普通状态的气体而离去,只留下有用的化学成分。

常用二氧化碳、氧化亚氮、乙烷、乙烯、甲苯等物质作为超临界流体来提取天然产物,其中 CO_2 备受青睐。 CO_2 的临界温度接近室温(31.1°C),这样的温度对易挥发的或具有生理活性的物质破坏很少,因此特别适于天然活性物质的萃取分离;

CO_2 安全无毒, 萃取分离一次完成, 且无溶剂残留, 适用于食品和药物的提取; CO_2 是不易燃的惰性气体, 液化压力仅为 $4 \sim 6 \text{ MPa}$, 操作安全, 价廉易得, 便于储存和运输; CO_2 的临界压力适中 (7.37 MPa), 容易达到超临界的状态。

超临界萃取的技术虽然发现得较晚, 但已经在油脂、天然药物、香精香料等物质的萃取分离上得到广泛应用。

1.3 饱和蒸气压

液态物质和固态物质统称为凝聚态物质。与液体(或固体)平衡共存的蒸气的压力是凝聚态物质的饱和蒸气压。我们以液体为例讨论饱和蒸气压, 所有结论也同样适用于固体。

饱和蒸气压简称蒸气压, 用 p_s 表示(下标 s 是 saturated 的缩写)。蒸气压是液体的基本性质, 我们讨论液体的蒸气压时, 并不一定要有蒸气存在。

液体的饱和蒸气压和液体的温度有关。可以用图 1-4 所示的饱和蒸气压测定实验装置来测定饱和蒸气压与温度的关系。用真空泵抽走烧瓶内的部分气体, 并加热烧瓶内的液体, 使之沸腾。沸腾时液体内部会产生气泡, 液体内部气泡中的蒸气就是液体的饱和蒸气。气泡内气体的压力, 等于气泡所受到的液体对它的压力, 也就是液体高度造成的静压力和液面上方气体压力之和。若忽略液体的静压力, 则气泡中蒸气的压力就等于烧瓶内液面上方的气体的压力。测量烧瓶外的大气压以及 U 形管两侧汞柱的高度差, 容易计算出烧瓶内气体的压力, 它就等于该

图 1-4 饱和蒸气压测定实验装置

沸腾温度下液体的饱和蒸气压。

根据热力学的理论,可以推导得到蒸气压 p_s 和温度 T 的关系如下

$$\frac{d \ln p_s}{d T} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R T^2} \quad (1-5)$$

式(1-5)称为克劳修斯-克拉贝龙方程(克-克方程),其中 ΔH_{vap} 是液体的摩尔蒸发焓(下标 vap 是 vaporization 的缩写)。

式(1-5)表示饱和蒸气压对数与温度的导数的关系。包含导数的方程称为微分方程。分离变量 p_s 和 T , 然后对微分方程两边同时积分,可以得到微分方程的解。

为了解上述微分方程,对式(1-5)两边同乘以 $d T$

$$d \ln p_s = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R T^2} d T$$

对上式两边同时进行不定积分

$$\int d \ln p_s = \int \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R T^2} d T$$

得

$$\ln p_s = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R T} + B \quad (1-6a)$$

式中, B 为积分常数,可以通过某些已知条件求得 B 的数值。

式(1-6a)即为微分方程式(1-5)的解,这是饱和蒸气压 p_s 对温度 T 的函数关系式。

如果对式(1-5a)两边同时进行定积分

$$\int_{p_s(T_1)}^{p_s(T_2)} d \ln p_s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R T^2} d T$$

得

$$\ln \frac{p_s(T_2)}{p_s(T_1)} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1-6b)$$

式(1-6b)是微分方程式(1-5)的定积分形式的解。从式(1-6b)可以看到,如果知道了 T_1 温度下的饱和蒸气压 $p_s(T_1)$, 就可以计算出 T_2 温度下的饱和蒸气压 $p_s(T_2)$ 。当然计算时还需要知道液体的摩尔蒸发焓 ΔH_{vap} 。

若将 ΔH_{vap} 换成 ΔH_{sub} (升华焓), 则式(1-6b)同样适用于固-气两相平衡。

【例 1-2】 已知水在 373.15 K 下的饱和蒸气压等于 101 325 Pa, 水的摩尔蒸发焓为 $40\,670 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 计算 298.15 K 下水的饱和蒸气压。