

基础化学(上册)

主 编 吴为亚 梁建军
副 主 编 崔执应 冯光峰
参加编写 刘义章 高天铨 方 星

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书按照模块化、项目化、任务化的形式对教学内容加以整合,采取边学边做、由浅入深的模式进行编排,主要介绍了物质的组成、结构及其基本性质,化学反应基本概念、术语及其计算以及影响化学反应的因素,基本的化学反应类型,元素及其化合物性质,物质的物理化学性质等多方面的内容。对部分新的研究进展和成果以及相关基本知识以阅读材料的形式加以补充,既有一定的理论知识,又有较强的实用价值。

本书可供化学、化工、环境、生物、生命、材料、医药卫生等相关学科的高职高专院校师生,科研院所的研究和技术人员,科技企业和政府的管理人员及各阶层的化学爱好者参考学习。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学.上册/吴为亚,梁建军主编. —合肥:中国科学技术大学出版社,2012.8
ISBN 978-7-312-03044-4

I. 基… II. ①吴… ②梁… III. 化学—高等职业教育—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 163171 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
<http://press.ustc.edu.cn>
印刷 合肥市宏基印刷有限公司
经销 全国新华书店
开本 787 mm×1092 mm 1/16
印张 19.75
字数 506 千
版次 2012 年 8 月第 1 版
印次 2012 年 8 月第 1 次印刷
定价 34.00 元

前 言

化学是一门实用性很强的学科,是化学、化工、材料、制药、环保、石油、冶金和食品等专业的一门重要的专业基础课。近年来,随着高职教育的蓬勃发展,如何将化学这一基础学科整体介绍给学生,从而构建一套高职高专化学及化工类各专业化学基础课的基本框架,迫切需要一些与之相适应的教材。为此,我们组织编写了《基础化学》教材,分上、下两册。本书为上册,主要介绍了物质的组成、结构及其基本性质,化学反应基本概念、术语及其计算以及影响化学反应的因素,基本的化学反应类型,元素及其化合物性质,物质的物理化学性质等多方面的内容。

本书根据高职高专技能型人才的培养目标、学生应具有的知识与能力结构以及素质要求编写,充分体现了高职高专的“应用特色,本位能力”,适应“实践的要求,岗位的需要”,构建了与高职高专化学及化工类各专业相适应的基础化学教材新体系。

本书具有以下特色:

(1) 在教材体系和教材内容的取舍上,改变了传统的化学学科体系,根据学生未来工作的实际需要组织教材体系和取舍内容,以适应时代的发展。注重基础,突出重点,加强学生创新思维、分析和解决问题能力及综合素质的培养。

(2) 突出高职高专教学特色,本着“实用为主,够用为度,应用为本”的原则,将属于四大化学的内容有机地结合起来。

(3) 考虑到高职高专的教学实际,对一些实用性不强的内容及过深的化学反应机理略去不讲或只做简单介绍,并对部分内容进行重组,降低了学习的难度。

参与本书编写工作的有芜湖职业技术学院吴为亚(项目一、项目二);滁州职业技术学院梁建军(项目十一至项目十三);安徽水利水电职业技术学院崔执应(项目九、项目十);滁州职业技术学院刘义章(项目五至项目七);芜湖职业技术学院冯光峰(项目十四、项目十五);芜湖职业技术学院高天铱(项目四、项目八);安徽职业技术学院方星(项目三)。全书由吴为亚统稿。

由于编写时间仓促,加之编者水平有限,书中难免存在错误和不当之处,恳请读者给予批评指正。

编 者

2012年5月

目 录

| | |
|----------|-------|
| 前言 | (i) |
|----------|-------|

模块一 物质结构基础

| | |
|----------------------|--------|
| 项目一 物质的组成 | (2) |
| 任务 物质的组成及其聚集状态 | (2) |
| 项目二 原子 | (13) |
| 任务 原子的结构和基本性质 | (13) |
| 项目三 分子 | (35) |
| 任务 分子的结构和基本性质 | (35) |
| 项目四 晶体 | (55) |
| 任务 晶体及其分类 | (55) |

模块二 化学反应基础

| | |
|---------------------------|---------|
| 项目五 化学反应基本概念、术语及其计算 | (66) |
| 任务一 化学计量数与反应进度 | (66) |
| 任务二 热力学基本概念和术语 | (68) |
| 任务三 反应热和反应焓变 | (70) |
| 任务四 标准摩尔反应焓变的计算 | (73) |
| 项目六 化学反应速率 | (82) |
| 任务一 化学反应的速率方程 | (82) |
| 任务二 影响化学反应速率的因素 | (86) |
| 项目七 化学平衡 | (94) |
| 任务一 化学反应的限度 | (94) |
| 任务二 化学平衡的移动 | (101) |
| 任务三 影响化学反应方向的因素 | (105) |

模块三 化学反应类型

| | |
|-------------------------|---------|
| 项目八 酸碱反应和沉淀反应 | (116) |
| 任务一 水的解离反应和溶液的酸碱性 | (116) |
| 任务二 弱电解质的解离平衡 | (118) |
| 任务三 盐类的水解反应 | (122) |

| | |
|------------------------|-------|
| 任务四 沉淀反应 | (126) |
| 项目九 电化学与氧化还原反应 | (134) |
| 任务一 氧化还原反应方程式的配平 | (134) |
| 任务二 原电池 | (139) |
| 任务三 电极电势及其应用 | (141) |
| 任务四 电极的种类 | (152) |
| 任务五 元素电势图及其应用 | (159) |
| 项目十 配位反应 | (167) |
| 任务一 配位化合物 | (168) |
| 任务二 配位化合物的价键理论 | (173) |
| 任务三 配位化合物的解离平衡 | (177) |
| 任务四 螯合物 | (179) |
| 任务五 配位化合物的重要性 | (181) |

模块四 元素与化合物性质

| | |
|----------------------|-------|
| 项目十一 氢、稀有气体 | (192) |
| 任务一 氢 | (192) |
| 任务二 稀有气体 | (196) |
| 项目十二 金属元素 | (201) |
| 任务一 碱金属和碱土金属 | (201) |
| 任务二 过渡金属 | (206) |
| 项目十三 非金属元素 | (218) |
| 任务一 卤素和氧族元素 | (218) |
| 任务二 氮族、碳族和硼族元素 | (228) |

模块五 物质的物理化学性质

| | |
|--------------------------------------|-------|
| 项目十四 相平衡 | (248) |
| 任务一 纯物质相平衡图 | (248) |
| 任务二 拉乌尔定律和亨利定律 | (250) |
| 任务三 二组分液态完全互溶系统的气-液平衡相图 | (253) |
| 任务四 液态混合物的精馏 | (263) |
| 任务五 二组分固态完全不互溶系统的固-固平衡及固-液平衡相图 | (264) |
| 项目十五 表面现象与胶体 | (275) |
| 任务一 表面张力 | (276) |
| 任务二 润湿现象 | (279) |
| 任务三 弯曲液面的附加压力与毛细现象 | (281) |
| 任务四 溶液表面的吸附现象 | (283) |
| 任务五 固体表面的吸附作用 | (286) |

| | |
|--------------------------------------|-------|
| 任务六 固体在溶液中的双电子层结构 | (290) |
| 任务七 溶胶的制备、结构和性质 | (291) |
| 附录 | (299) |
| 附录一 标准热力学数据(298.15 K, 100 kPa) | (300) |
| 附录二 解离常数(298.15 K) | (303) |
| 附录三 溶度积常数(298.15 K) | (305) |
| 参考文献 | (307) |

模块一 物质结构基础

- 项目一 物质的组成
- 项目二 原子
- 项目三 分子
- 项目四 晶体

项目一 物质的组成

学习目标

- (1) 了解元素的概念；
- (2) 掌握物质的分类；
- (3) 理解混合物和纯净物的概念；
- (4) 掌握物质的聚集状态；
- (5) 掌握理想气体状态方程；
- (6) 掌握分压定律。

自古以来,人们对物质世界就充满了好奇:“物质是由什么构成的?”这个古老的问题激起了古代哲人无限的遐想。是无穷无尽的材质构成了千变万化的物质,还是世界万物仅由几种简单的元素(元素即要素,是物质最基本的构成单位)相互组合而成?哲学家和劳动人民不约而同地认同了后者。然而,构成物质的元素到底是什么呢?

任务 物质的组成及其聚集状态

一、物质的基本组成

在我国历史上,伟大的劳动人民根据他们对日常现象的精心观察和生活经验的积累,形成了五行学说:世界万物是由金、木、水、火、土这五种基本物质材料构成的。《国语·郑语》(西周后期,约公元前 800 年)曾记载:“故先王以土与金、木、水、火杂,以成万物。”并提出了五行之间相生相克的概念——五行相生:木生火,火生土,土生金,金生水,水生木;五行相克(相胜):水胜火,火胜金,金胜木,木胜土,土胜水。

古希腊的哲学家留基伯(公元前 500~公元前 440)和他的学生德谟克里特(公元前 460~公元前 370)认为:物质是由火、气、水、土等原子组成的;构成这些原子的材料并没有区别,仅有大小、形状和运动形式的区别;物质转变是原子的重组,而原子本身不变。

然而哲学家亚里士多德对此则持有不同的观点,他认为:物性重要于实体;热、冷、干、湿四种物性两两组合构成了元素(对立面不共存);这些元素按照各种比例组合,构成物质的实体微粒;元素可以嬗变。

尽管他们都提到火、气、水、土等元素,但两种观点却截然不同。前者认为物质由实实在在存在的微粒——“原子”构成;后者认为物质由虚无缥缈、捉摸不定的冷热、干湿等物性组合而成。相比之下,亚里士多德的思想成为了近两千年科学界独一无二的准则,一直持续到 15、16 世纪文艺复兴时期。

无论是中国的五行学说还是亚里士多德的观点,他们都相信元素是可以嬗变的,这便构成了炼丹的理论基础。炼丹家在元素嬗变理论的指导下,历经千年却也没有炼成黄金和长生不老的良药,这不仅证实了这一理论的失败,同时也形成了许多的实验方法、积累了大量的资料,从而促进了科学的发展。

现在我们知道空气中的氧气是由氧元素组成的,水是由氢、氧两种元素组成的,中老年人骨质疏松要补充钙元素,加碘食盐是在食盐中添加碘元素……

也就是说,世间万物都是由元素组成的。人类通过现代科学(化学)已经发现了几千万种物质,而这几千万种物质含有一百多种元素。所以,宏观上的物质是由元素组成的。

那么,在微观上物质是由什么构成的呢?通过研究,人们发现微观上的物质是由分子、原子或离子构成的。也就是说,分子、原子和离子等是构成物质的微观粒子。原子通过变化和组合可以形成离子和分子。

元素、物质及微粒间的关系如图 1.1 所示。

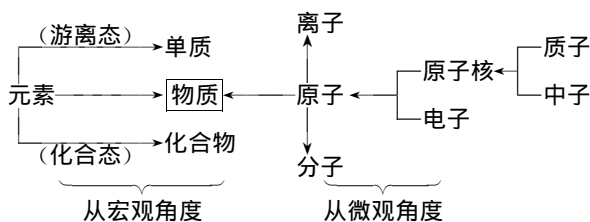


图 1.1 元素、物质及微粒间的关系

元素和原子之间又有什么样的关系?所谓元素,就是具有相同核电荷数的同一类原子的总称。核电荷数(质子数)相同的原子都属于同一种元素,即核电荷数(质子数)决定元素种类。

元素与原子之间的关系如表 1.1 所示。

表 1.1 元素与原子关系表

| | 元 素 | 原 子 |
|------|---|---|
| 区别 | 宏观概念,只分种类不计个数 | 微观概念,既分种类又分个数 |
| 适用范围 | 从宏观描述物质的组成。常用来表示物质由哪几种元素组成,如水由氢元素和氧元素组成 | 从微观描述物质的组成。常用来表示物质的分子由哪些及多少个原子构成,如水分子由两个氢原子和一个氧原子构成 |
| 联系 | 元素是同类原子的总称,原子是元素的基本单元 | |

每种元素都有相应的元素符号,例如氢元素用“H”表示、氦元素用“He”表示、碳元素用“C”表示、氯元素用“Cl”表示、钙元素用“Ca”表示。注意:元素符号用拉丁文名称中的 1 个或 2 个字母来表示,并且第一个字母一定大写,第二个字母必须小写。同时需注意:“O”既可以表示氧元素,也可以表示 1 个氧原子,即“O”宏观意义上是氧元素,微观意义上是 1 个氧原子。除此以外,用元素符号也可以表示离子,例如 Na^+ 、 Cl^- ;用元素符号还可以表示物质,例如 H_2O 、 CO_2 、 O_2 、Fe 等。

二、物质的分类

对于几千万种物质,要了解它们必须对其加以分类。从不同角度对物质进行分类,可以得到不同的结果。

例如根据物质构成体的体积,物质成体可分为两类:宏观物质构成体和微观物质构成体。宏观物质构成体,即人的视觉能够直接感觉到或借助于“传感器”间接感觉到的远距离的物质构成体,例如山、水,以及借助于射电望远镜才能看到的远距离星体等;微观物质构成体,即人的视觉不能直接感觉到,只能借助于“传感器”间接感觉到的体积极小的物质构成体,例如原子、分子,以及借助于显微镜才能看到的微生物等。

根据物质构成体的性质可分为两类:无机物质构成体和有机物质构成体。无机物质构成体指不含有碳氢化合物的物质构成体,例如金矿、铜矿、铁矿等金属矿床以及花岗岩、石膏等矿石。有机物质构成体指含有碳氢化合物的物质构成体,例如石油、煤炭、葡萄糖、蛋白质、植物、动物等。

根据物质构成体是否具有生理机制可分为两类:生命物质构成体和非生命物质构成体。生命物质构成体是指具有自由本能的物质构成体,又分为微生物、动物、植物和人类等物质构成体。非生命物质构成体是指不具有自由本能的物质构成体,如矿物质等。

在普通化学的学习过程中,分类方法也很多,例如根据物质在水中的溶解性将物质分为易溶、微溶、难溶等类型。通常情况下,根据物质存在的主要状态可将物质分为气态物质(气体)、液态物质(液体)和固态物质(固体);根据物质的组成和性质可将物质分为混合物和纯净物。

物质的简单分类如图 1.2 所示。

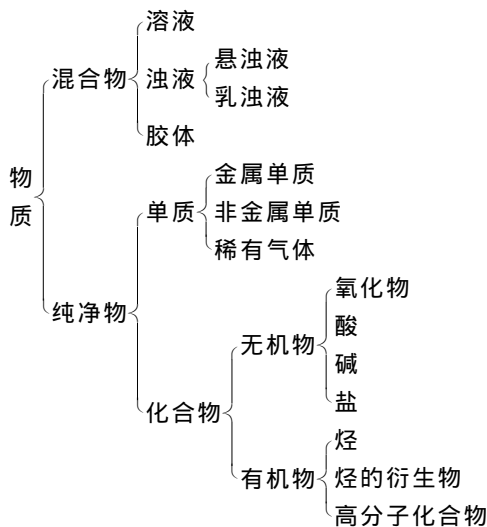


图 1.2 物质的分类

纯净物和混合物的区别与联系见表 1.2。

单质:由同一种元素组成的纯净物叫单质。例如,氧气(O_2)、铜(Cu)、铁(Fe)等物质的组成中只有一种元素。

化合物:由不同种元素组成的纯净物叫化合物。例如,二氧化碳(CO_2)、水(H_2O)、高锰

酸钾(KMnO_4)等物质的组成元素有两种甚至更多。

通过单质和化合物的定义可以知道元素可以以单质和化合物两种形态存在。元素也可以分为:金属元素、非金属元素和稀有气体元素。

表 1.2 纯净物与混合物的比较

| | | 纯净物 | 混合物 |
|----|----|---|---|
| 区别 | 概念 | 由同一种物质组成 | 由两种或两种以上物质组成 |
| | 组成 | (1)宏观:同种物质组成 (2)微观:由构成同种物质的粒子构成,对于分子构成的物质而言由同种分子构成 (3)具有固定不变的组成 | (1)宏观:两种或两种以上的物质 (2)微观:由构成不同种物质的粒子构成,对于分子构成的物质而言由不同种分子构成 (3)没有固定的组成 |
| 转化 | | 纯净物 $\xrightarrow[\text{提纯、分离}]{\text{两种或两种以上的物质简单混合}}$ 混合物 | |

三、物质的聚集状态

自然界的各种物质都是由大量微观粒子构成的。当大量微观粒子在一定的压强和温度下相互聚集为一种稳定的状态时,就叫做“物质的一种状态”,简称为“物态”。在常温下,物质的聚集状态主要有气态、液态和固态三种,在不同的温度和压强下,可以呈现不同的状态,三种物态之间可随温度或压强的变化而互相转化,例如,在常温常压下,水呈现三种状态:固态(冰)、液态(水)和气态(水蒸气)。生活经验告诉我们:固体(冰)有一定的形状,液体(水)和气体(水蒸气)没有固定的形状;气体(水蒸气)容易被压缩,固体(冰)、液体(水)不易被压缩。那么,固态、液态和气态物质的宏观性质和微观结构特点有何不同呢?

1. 固态

粒子(包括离子、原子和分子)都是紧密排列,短程有序。粒子之间有很强的吸力,所以只能在原位振动。因而令固体拥有稳定、固定形状和固定容量的特性,只有施力而切断或打碎时才可改变它的形状。从宏观上讲,是指具有一定的体积和形状的物体;从微观上讲,是指组成物质的微观粒子按一定规则周期性、对称地排列,在晶体固体中,粒子(包括原子、分子和离子)都是以三维空间的结构排列,而同一种物质可以排列成不同形式的晶体结构。

2. 液态

在温度和气压是常数的情况下,液体的容量是固定的。内分子(内原子或者内离子)之间的力仍然不可忽略,但分子有足够的能量,因而可以有相对运动,结构亦是流动的。从宏观上讲,是指具有一定的体积,不容易被压缩,但没有一定的形状,能够流动的物体。从微观上讲,组成物质的微粒(以下简称为分子)相互间也有较强的作用力,分子的排列情况更接近于固体,只是它们的有规则排列局限于很小的区域内(约在 10^{-7} m 的范围内),而众多的这些小区域之间则是完全无序地聚合在一起。

3. 气态

分子拥有足够多的动能,因而内分子力的影响相对减少(对于理想气体会是 0),分子之间

的距离亦较远,短程无序,长程也无序。从宏观上讲,是指既没有一定的形状,也没有一定的体积的物体,它总是充满整个容器,很容易被压缩;从微观上讲,气体分子间距很大,它们之间的相互作用力很小,除了相互发生碰撞或与器壁发生碰撞以外,气体分子的运动近似地可以看作是匀速直线运动,直到与其他分子或器壁发生碰撞为止,因此气体总是充满整个容器。

物质都是由大量原子、分子、离子等微观粒子聚集在一起构成的。请问:100 g 水中含有多少个水分子? 如果 10 亿人日夜不停地数一滴水里的水分子,每人每分钟数 100 个,需要 3 万多年才能数清。这说明宏观的量用微观表示非常的巨大,使用不方便! 在日常生活中,当某物质的质量很大时,一般不会用克表示,而用吨等更大的计量单位表示。如一辆汽车的质量为 3 吨,不会说是 3×10^6 克;再如做某事花去 10 分钟时间,我们不会说是用了 1.9×10^{-5} 年。人们倾向于选用一个合适的计量单位,把很大或很小的数值变为适中的数值,以便于计算、使用。能否在宏观(可测量)与微观量之间建立一个物理量和单位,用合适的数值表示很大数目的微观粒子? 为此,人们提出了“物质的量”这个概念。通过“物质的量”将宏观的质量等物理量与微观的粒子数之间建立了联系。“物质的量”指的是许多固定数目的微粒(分子、原子、离子、质子、电子、中子以及它们的特定组合)组成的集体。

1971 年,第 14 届国际计量大会规定了七个基本物理量及其单位,其中“物质的量”为七个基本物理量之一,用 n 表示,单位是摩尔,符号为 mol,其度量对象是微观粒子。也就是说,摩尔是物质的量的单位。

规定:0.012 kg ^{12}C 所含的原子数目为 1 摩尔。即如果在一定量的粒子集体中所含粒子数目与 0.012 kg ^{12}C 的原子数目相同则为 1 摩尔。

已知:一个碳原子的质量为 1.993×10^{-26} kg。求:0.012 kg ^{12}C 所含的碳原子数。

$$\text{解 碳原子数} = \frac{0.012 \text{ kg}}{1.993 \times 10^{-26} \text{ kg}} \approx 6.02 \times 10^{23}.$$

1 mol 任何粒子的数目约为 6.02×10^{23} ,这就叫“阿伏伽德罗常数”,符号用 N_A 表示。

1 mol 物质的质量若以克为单位,在数值上等于构成该物质的粒子的相对原子(分子)质量。那么,1 mol 物质的体积有多大呢?

若已知物质的摩尔质量,即 1 mol 物质的质量和密度,就可以算出其体积。

由于气体的体积受温度和压强的影响较大,要比较 1 mol 不同物质的体积,我们需要规定同一温度和同一压强,化学上将 0°C , 1.01×10^5 Pa (1 atm) 规定为标准状况。

表 1.3 为标准状况下 1 mol 不同物质的体积。

表 1.3 标准状况下 1 mol 不同物质的体积

| 物质 | 摩尔质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 密度 | 1 mol 物质的体积 |
|---------------------------------|--|--|----------------------|
| Al | 26.98 | $2.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 9.99 cm^3 |
| Fe | 55.85 | $7.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 7.11 cm^3 |
| H_2O | 18.02 | $0.998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 18.06 cm^3 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 46.07 | $0.789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 58.39 cm^3 |
| H_2 | 2.016 | $0.0899 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 22.42 L |
| N_2 | 28.02 | $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 22.42 L |
| CO | 28.01 | $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 22.42 L |

由表 1.3 可见:① 1 mol 不同的固态或液态物质,其体积也不同;② 在相同状况下,1 mol 气体的体积基本相同;③ 1 mol 固体和液体的体积较小,1 mol 气体的体积较大。

这是因为:① 物质体积的大小取决于物质粒子数的多少、粒子本身的大小和粒子之间的距离三个因素;② 由于固体、液体中微粒堆积紧密,间距很小,所以含一定数目粒子的固体和液体的体积主要取决于微粒的大小,不同物质的微粒大小不等,所以 1 mol 固体、液体体积不等;③ 气体分子间距离远远大于分子的直径,所以其体积主要取决于微粒的间距;④ 在固态和液态中,粒子本身的大小不同决定了其体积的不同,而不同气体在一定的温度和压强下,分子之间的距离是近似相同的,所以粒子数相同的气体有着近似相同的体积;⑤ 温度、压强的改变会引起气体分子间距离的变化,气体的体积受温度、压强的影响很大,因此,讨论气体的体积时,必须指明外界条件。

对于气体而言,测量其体积要比称量其质量方便得多。由于同温同压下,物质的量相同的任何气体具有相同的体积,这就给我们研究气体的性质带来了方便。我们把单位物质的量的气体所占的体积称为气体摩尔体积,符号用 V_m 表示,表达式为 $V_m = V/n$,单位是 $L \cdot mol^{-1}$,标准状况下,1 mol 任何气体的体积都约是 22.4 L(即气体在标准状况下的摩尔体积约是 $22.4 L \cdot mol^{-1}$)。同温同压下,气体的体积只与气体物质的量有关,而与气体分子的种类无关。同温同压下,1 mol 任何气体的体积都相等,但未必等于 22.4 L。

在物质三态中,物质的气态是人们了解得比较多也比较容易处理的一种状态。气体具有一些共同的特性,因而它们能遵守一些共同的规律。

气体具有可扩散性、可压缩性、无固定形状、密度很小和可以以任何比例混合等特征。将气体引入任何大小的容器中,由于气体分子的能量大,分子间引力小,分子在做无规则运动,因而能自动扩散充满整个容器。又因气体分子间的空隙很大,如对气体施加压力,其体积就会缩小。气体的体积不仅受压力的影响,同时还与温度、气体的量有关。通常要用压力、体积、温度这些物理量来描述一定量气体所处的状态,我们把反映这四者之间关系的方程式,叫做气体的状态方程式。

1. 理想气体状态方程

气体的状态变量有: p (压力), T (温度), n (物质的量), V (体积)。

从 17 世纪到 19 世纪初,许多科学家在较低压强下研究气体的体积、压强和温度间的关系,通过实验事实总结出一些经验规律:

(1) 波义耳定律:一定温度下,一定量气体的体积与压强成反比,即

$$pV = \text{常数}$$

(2) 盖·吕萨克定律:一定压力下,一定量气体的体积与绝对温度成正比,即

$$\frac{V}{T} = \text{常数}$$

(3) 阿伏伽德罗定律:一定温度与压力下,气体的体积和它的物质的量成正比,即

$$\frac{V}{n} = \text{常数}$$

把以上三个经验定律的表达式合并得

$$V \propto \frac{nT}{p}$$

实验测得上式的比例系数是 R ,叫做摩尔气体常数(数值约为 8.314),于是得到

$$pV = nRT$$

上式叫做理想气体状态方程,只有理想气体才完全遵守这个关系式。理想气体是一个抽象概念,它要求气体分子有质量但没有体积,气体分子间除了弹性碰撞外,无其他相互作用力。真正的理想气体是不存在的,但在高温低压条件下,实际气体接近于理想气体。当气体的压强比大气压高得不多,气体的温度比 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低得不多时,通常可用理想气体状态方程作有关计算。

例 1 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 atm 下,体积为 $1.0 \times 10^4\text{ L}$ 的氦气球上升至 0.60 atm , $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高空后,体积有多大?

解 上升前: p_1, V_1, T_1 ; 上升后: p_2, V_2, T_2 ; n 不变。所以有

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2} = \frac{1 \times 1.0 \times 10^4 \times (273.15 - 20)}{0.60 \times (273.15 + 30)} = 1.4 \times 10^4 (\text{L})$$

例 2 实验测得 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$, 101.3 kPa 时,单质气态磷的密度为 $2.64\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$,求该气体的分子量及气态磷的分子式 P_x 。(已知 P 的原子量为 $30.96\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解 $pV = nRT = \frac{m}{M}RT$, $\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.64 \times 8.314 \times (273.15 + 310)}{101.3} = 126.4 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$x = \frac{126.4}{30.96} = 4.08 \approx 4$$

2. 混合气体——道尔顿(Dalton)分压定律

我们知道,气体的特性之一是扩散性,能够均匀充满它所占有的全部空间。因此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,组分气体在混合物中所产生的压力是不因其他气体的存在而改变的。

1801 年道尔顿通过总结得出下列结论:

某一气体在气体混合物中产生的分压等于它单独占有整个容器时所产生的压力;混合气体的总压等于各组分气体的分压强之和,这就是分压定律。

分压:一定温度下,混合气体中单个组分气体单独占有总体积时所表现的压强。分压不可以测量。

分压定律的数学表达式:

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C + \cdots + p_i + \cdots$$

分压定律的其他表达形式:

$$p_A = \frac{n_A RT}{V_{\text{总}}}, \quad p_B = \frac{n_B RT}{V_{\text{总}}}, \quad \cdots, \quad p_i = \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}}$$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_A RT}{V_{\text{总}}} + \frac{n_B RT}{V_{\text{总}}} + \cdots + \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}} + \cdots$$

$$= \frac{(n_A + n_B + \cdots + n_i + \cdots) RT}{V_{\text{总}}}$$

$$= \frac{n_{\text{总}} RT}{V_{\text{总}}}$$

又因为

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{\frac{n_i RT}{V_{\text{总}}}}{\frac{n_{\text{总}} RT}{V_{\text{总}}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad (\text{物质的量分数})$$

所以

$$p_i = p_{\text{总}} x_i \quad (\text{分压定律的另一种表达方式})$$

通过分压定律,可以知道:

在温度和总压强恒定的条件下,混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和,即

$$V_{\text{总}} = V_A + V_B + V_C + \dots + V_i + \dots$$

分体积:指一定温度下,混合气体中单个组分气体在压强为 $p_{\text{总}}$ 时所占有的体积。分体积不可以测量。

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} V_i &= n_i RT \\ \frac{V_i}{V_{\text{总}}} &= \frac{\frac{n_i RT}{p_{\text{总}}}}{\frac{n_{\text{总}} RT}{p_{\text{总}}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \\ \frac{p_i}{p_{\text{总}}} &= \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \end{aligned}$$

例 3 在 25 °C, 758 mm Hg 时从水面收集到饱和有水蒸气的氢气 152 mL。已知 25 °C 时水的饱和蒸气压为 23.76 mm Hg。

计算:(1) H_2 的分压;

(2) 收集到的 H_2 的物质的量;

(3) 干燥 H_2 的体积。

解 (1) $P_{\text{H}_2} = 758 - 23.76 = 734.24(\text{mm Hg})$

(2) 由 $P_{\text{H}_2} V_{\text{总}} = n_{\text{H}_2} RT$ 可得

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{734.24}{760} \times \frac{152}{1000} \div (0.08206 \times (273.15 + 25)) = 6.00 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

(3) **解法 1** 由 $p_{\text{总}} V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} RT$ 得

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{p_{\text{总}}} = \frac{6.00 \times 10^{-3} \times 0.08206 \times (273.15 + 25)}{\frac{758}{760}} = 0.147(\text{L})$$

解法 2 由 $\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{总}}} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{总}}}$ 得

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2} &= \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{总}}} V_{\text{总}} = \frac{734.24}{758} \times 152 \\ &= 147(\text{mL}) \end{aligned}$$

例 4 在 250 °C 时, PCl_5 全部气化并能部分转化为 PCl_3 和 Cl_2 , 现将 2.98 g PCl_5 置于 1.00 L 的容器中, 在 250 °C 全部气化后, 测得其总压为 113 kPa。

计算容器中各气体的分压(已知 $M_{\text{PCl}_5} = 208.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解 $V_{\text{总}}, T$ 不变, 物质的量之比等于分压之比, 因此, 物质的量的变化可以用分压的变化来表示, 即

$$p_{\text{PCl}_5}^0 = \frac{2.98}{208.5} \times 8.314 \times (273.15 + 250) = 62.2 \text{ (kPa)}$$



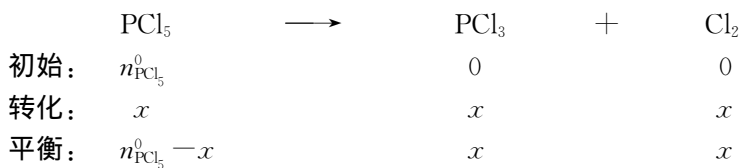
因此有 $62.2 - x + x + x = 113$, 解得 $x = 50.8 \text{ (kPa)}$ 。

平衡时:

$$p_{\text{PCl}_5} = p_{\text{PCl}_5}^0 - x = 62.2 - 50.8 = 11.4 \text{ (kPa)}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = x = 50.8 \text{ (kPa)}$$

解法 2 $n_{\text{PCl}_5}^0 = \frac{2.98}{208.5} = 0.01429 \text{ (mol)}$



$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$$

$$113 \times 1 = (0.01429 + x) \times 8.314 \times (273.15 + 250)$$

$$x = 0.01169 \text{ (mol)}$$

平衡时:

$$p_{\text{PCl}_5} = p_{\text{总}} \times x_{\text{PCl}_5} = 113 \times \frac{0.01429 - 0.01169}{0.01429 + 0.01169} = 11.3 \text{ (kPa)}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{113 - 11.3}{2} = 50.85 \text{ (kPa)}$$

思考与回答

- 下列符号中,只具有微观意义而不具有宏观意义的是()。
 - Fe
 - O_2
 - 2N
 - P_2O_5
- 下列各组物质,按化合物、混合物顺序排列的是()。
 - 食盐、干冰
 - 胆矾、石灰水
 - 红磷、烧碱
 - 水银、生理盐水
- 下列说法正确的是()。
 - 常温、常压下,11.2 L 氯气所含的原子数为 N_A
 - 常温、常压下,1 mol 氦气含有的核外电子数为 $4N_A$
 - 17 g 氨气所含的电子数目为 $10N_A$
 - 同温、同压下,相同体积的任何气体单质所含的原子数目相同
- 标准状况下,下列物质体积最大的是()。
 - 2 g H_2
 - 20 g SO_2
 - 23 g Na
 - 160 g Br_2
- 在同温、同压下,A 容器中盛有 H_2 ,B 容器中盛有 NH_3 ,若使它们所含的原子总数相等,则两个容器的体积比是()。
 - 2 : 1
 - 1 : 2
 - 2 : 3
 - 1 : 3

6. 标准状况下,某气体密度为 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,则该气体的相对分子质量为()。

A. 12.5

B. 14

C. 28

D. 30

阅读材料

第四态:等离子体(Plasma)

当温度足够高时,外界提供的能量打破了气体分子中的原子核和电子的结合,气体就电离成由自由电子和正离子组成的电离气体,即等离子体。等离子体的意思是指其中粒子所带的正、负电量是相等的。

1. 定义:由大量带电微粒(离子和电子)和中性微粒(原子和分子)所组成的呈现准电中性的一类物质聚集体。

2. 特征:具有良好的导电性、极高的温度(能量)和流动性,故其用途十分广泛。

3. 产生方法:对气体进行高温、高能电磁波的照射等。

液体与固体之间的过渡状态:液晶(Liquid Crystal)

液晶既具有液体的性质(流动性),也具有晶体的性质(光学和电学性质与液体不同,很像晶体,具有各向异性)。

1. 定义:指在一定范围内既有液体的流动性,又有晶体的各向异性特征的一类物质。

2. 种类:通常按液晶分子的中心桥键和环的特征进行分类。目前已合成了一万多种液晶材料,其中常用的液晶显示材料有上千种,主要有联苯液晶、苯基环己烷液晶及酯类液晶等。

3. 用途:主要用于制造显示器。

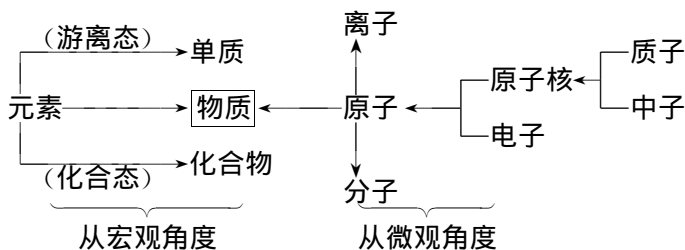
4. 液晶的特点:液晶分子的位置排列无序使它像液体,排列有序使它像晶体。

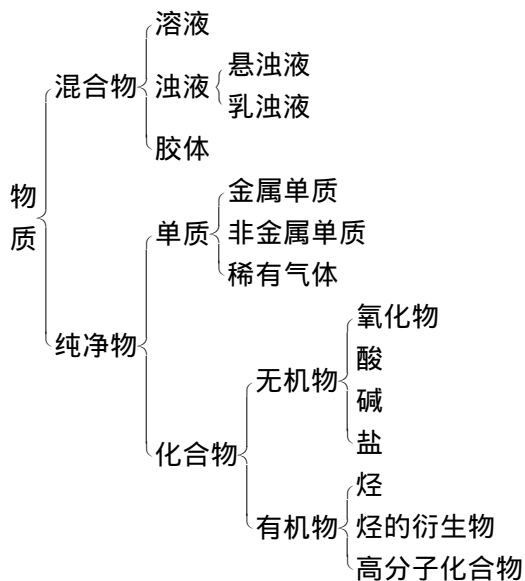
5. 液晶的光学性质:对外界条件的变化反应敏捷。液晶分子的排列是不稳定的,外界条件的微小变动都会引起液晶分子排列的变化,因而改变液晶的某些性质,例如温度、压力、摩擦、电磁作用、容器表面的差异等,都可以改变液晶的光学性质。

6. 液晶的外形特征:液晶物质都具有较大的分子,分子形状通常是棒状分子、碟状分子、平板状分子。

(来源:复旦大学岳斌老师《普通化学(A)》课件)

项目小结





| 物质的聚集状态 | 微观结构 | 微粒的运动方式 | 宏观性质 |
|---------|------------------|-----------|-----------------------|
| 固态 | 微粒排列紧密,微粒间的空隙很小 | 在固定的位置上振动 | 有固定的形状、固定的体积,几乎不能被压缩 |
| 液态 | 微粒排列较紧密,微粒间的空隙较小 | 可以自由移动 | 没有固定的形状,但有固定的体积,不易被压缩 |
| 气态 | 微粒间的距离较大 | 可以自由移动 | 没有固定的形状,没有固定的体积,容易被压缩 |

项目二 原子

学习目标

- (1) 掌握原子的结构；
- (2) 掌握原子轨道能级概念；
- (3) 掌握原子中电子分布原理；
- (4) 掌握原子性质的周期性；
- (5) 了解波粒二象性。

在前一项目中,我们学习了物质的组成、分类,知道微观物质是由微粒构成的,构成物质的微粒主要是原子、分子和离子等,那么原子到底具有何种结构呢?

任务 原子的结构和基本性质

一、原子与元素

(一) 原子的组成和元素

自 1897 年英国物理学家汤姆逊(J. J. Thomson)发现电子以来,经过几十年的研究,人们已经意识到原子是一种电中性的微粒,是由一个带 z 个单位正电荷的原子核和 z 个带负电荷的电子组成的;原子核是由带 z 个单位正电荷的质子(p)和若干个中子(n)组成的紧密结合体,其直径不及原子的万分之一;电子的直径更小。可见,原子核和电子只占原子的极小部分,原子内部绝大部分是“空着的”。

同一元素的原子核含有相同数目的质子,但可以含有数目不同的中子。电子、质子、中子、光子以及在宇宙射线和高能原子核物理实验中发现的一系列粒子,统称为基本粒子。

元素是具有相同质子数的一类原子的总称。根据原子中质子数目的不同,可以区别为不同的元素。不同的元素在元素周期表中各占据不同的位置。不同元素的原子、质子数目由小到大排列的顺序数,称为原子序数。

因此,对每一种原子来说,原子序数(Z)=核内质子数=核电荷数=核外电子数。

质子数相同而中子数不同的同一种元素的原子,有着基本相同的化学性质,且在元素周期表中处于同一位置,故互称为同位素。具有确定中子数和质子数的单核粒子称为核素,例如氢有三种核素,如表 2.1 所示。除少数几种元素外,绝大多数元素都有两种或两种以上的核素,其中锡的核素多达 10 种。

根据来源和稳定性,可将核素分为稳定核素(如 $^{35}_{17}\text{Cl}$ 、 $^{37}_{17}\text{Cl}$ 、 $^{12}_6\text{C}$ 、 $^{13}_6\text{C}$)和放射性核素。放射

性核素的原子核不稳定,能放出射线而蜕变成别的元素。目前已发现的 118 种元素的核素已达 2 000 种。

质量数相同而原子序数不同的元素,互称为异序同量素,简称同量素。例如 ${}_{18}^{40}\text{Ar}$ 、 ${}_{19}^{40}\text{K}$ 和 ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ 互为同量数。

表 2.1 氢的同位素

| 核素名称 | 核素符号 | 原子的组成 | | 质量数 | 在自然界中的氢所占的质量分数 |
|-------|----------------------|-------|-----|-----|-------------------|
| | | 质子数 | 中子数 | | |
| 氢或氕 | ${}^1_1\text{H}$ 或 H | 1 | 0 | 1 | $\approx 99.98\%$ |
| 重氢或重氕 | ${}^2_1\text{H}$ 或 D | 1 | 1 | 2 | 0.016% |
| 超重氢或氚 | ${}^3_1\text{H}$ 或 T | 1 | 2 | 3 | 0.004% |

(二) 原子轨道能级

1913 年,玻尔在前人工作的基础上提出了玻尔原子模型,其要点如下:

1. 定态轨道概念

氢原子中的电子在氢原子核的势能场中运动,其运动轨道不是任意的,电子只能在以原子核为中心的某些能量(E_n)确定的圆形轨道上运动。这些轨道的能量状态不随时间而改变,因此被称为定态轨道。电子在定态轨道上运动时,既不吸收也不释放能量。

2. 轨道能级的概念

不同的定态轨道能量是不同的。离核越近的轨道,能量越低,电子被原子核束缚得越牢;离核越远的轨道,能量越高。轨道的这些能量状态,称为能级。氢原子轨道能级如图 2.1 所示。

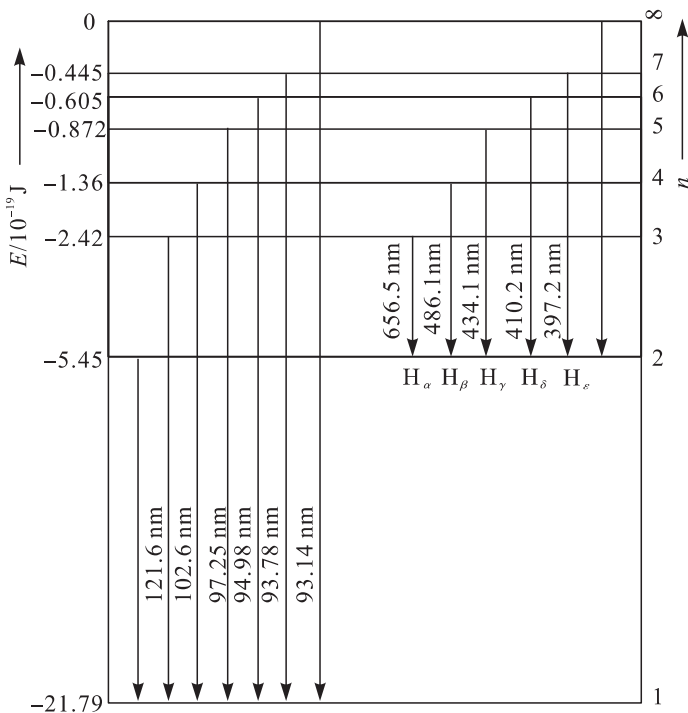


图 2.1 氢原子轨道能级示意图

在正常状态下,电子尽可能处于离核较近、能量较低的轨道上,这时原子所处的状态称为基态。在高温火焰、电火花或电弧作用下,基态原子中的电子因获得能量,能跃迁到离核较远、能量较高的空轨道上去运动,这时原子所处的状态称为激发态。当 $n \rightarrow \infty$ 时,电子所处的轨道能量定为零,意味着电子被激发到这样的能级时,由于获得足够大的能量,可以完全摆脱核势能场的束缚而电离。因此,离核越近的轨道,能级越低、势能值负得越多。

3. 玻尔原子模型的应用范围与局限性

玻尔原子模型成功地解释了氢原子和类氢原子(如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+})的光谱现象。时至今日,玻尔提出的关于原子中轨道能级的概念仍然有用。但是玻尔理论有着严重的局限性,它只能解释单电子原子(或离子)光谱的一般现象,不能解释多电子原子光谱,其根本原因在于玻尔的原子模型是建立在牛顿的经典力学理论基础上的。它把原子假设成一个太阳系,认为电子在核外运动就犹如行星围绕着太阳转一样,会遵循经典力学的运动规律,但实际上电子这样微小、运动速度又极快的粒子在极小的原子体积内运动,是根本不遵循经典力学的运动规律的。玻尔理论的缺陷,促使人们去研究和建立能描述电子内运动规律的量子力学原子模型。

二、原子结构的近代概念

1926年,奥地利科学家薛定谔(E. Schrodinger)建立起描述微观粒子(如原子、电子等)运动规律的量子力学理论。人们利用量子力学理论研究原子结构,逐步形成了原子结构的近代概念。

(一) 电子的波粒二象性

20世纪初,人们已经发现光不仅有微粒的性质,而且有波动的性质,即具有波粒二象性。前面已经提及,原子中的电子是一种有确定体积(直径一般为 10^{-15} m)和质量(9.1091×10^{-31} kg)的粒子。因此,电子具有粒子性在此无需论证,而且这一点也早为玻尔等人所认识。问题是电子运动是否也像光子一样,表现出波动的性质。

1927年,美国物理学家戴维逊(D. J. Davison)等通过电子衍射实验证明了电子运动确实具有波动性,当高速运动的电子束穿过晶体光栅投射到感光底片上时,得到的不是一个感光点,而是明暗相间的衍射环纹,与光的衍射图相似。

后来,还相继发现质子、中子等粒子均能产生衍射现象,具有宏观物体难以表现出来的波动性,而这一特点恰是经典力学所没有认识到的。

(二) 概率

若用慢射电子枪(可控制射出电子数的电子发射装置)取代电子束进行类似图 2.2 所示的实验,结果发现,每个电子在感光底片上弹着的位置是无法预料的,说明电子运动是没有固定轨道的;但是当单个的电子不断地发射以后,在感光底片上仍然可以得到明暗相间的衍射环纹,这说明电子运动是有规律的。亮环纹处无疑衍射强度大,说明电子出现的机会多,即概率大;暗环纹处则正好相反。

量子力学认为,原子中个别电子运动的轨迹是无法确定的,即没有确定的轨道,这一点是与经典力学有原则性的差别的。但是原子中电子在原子核外的分布还是有规律的,核外