

# 第 1 章 物质的状态

## 1.1 气体

## 1.2 液体和溶液

## 1.3 固体

## 1.1 气体

1.1.1 理想气体状态方程

1.1.2 混合气体的分压定律和分体积定律

~~1.1.3 气体分子运动论~~

1.1.4 实际气体

## 1.1.1 理想气体状态方程

### 1、理想气体模型的两个假设

- (1) 理想气体分子间无相互作用
- (2) 理想气体分子本身不占有体积，可视为质点

实际气体若温度不太低（室温左右）、压强不太大（1atm 左右）可近似为理想气体

高温低压下的气体接近于理想气体

## 描述气体状态的物理量

压强	$p$ 帕斯卡	Pa ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ )
----	---------	-------------------------------------

温度	$T$ 开尔文	K
----	---------	---

体积	$V$ 立方米	$\text{m}^3$
----	---------	--------------

物质的量	$n$ 摩尔	mol
------	--------	-----

(1) 波义耳定律:

在恒定的温度下，一定量气体的体积与所受压强成反比。

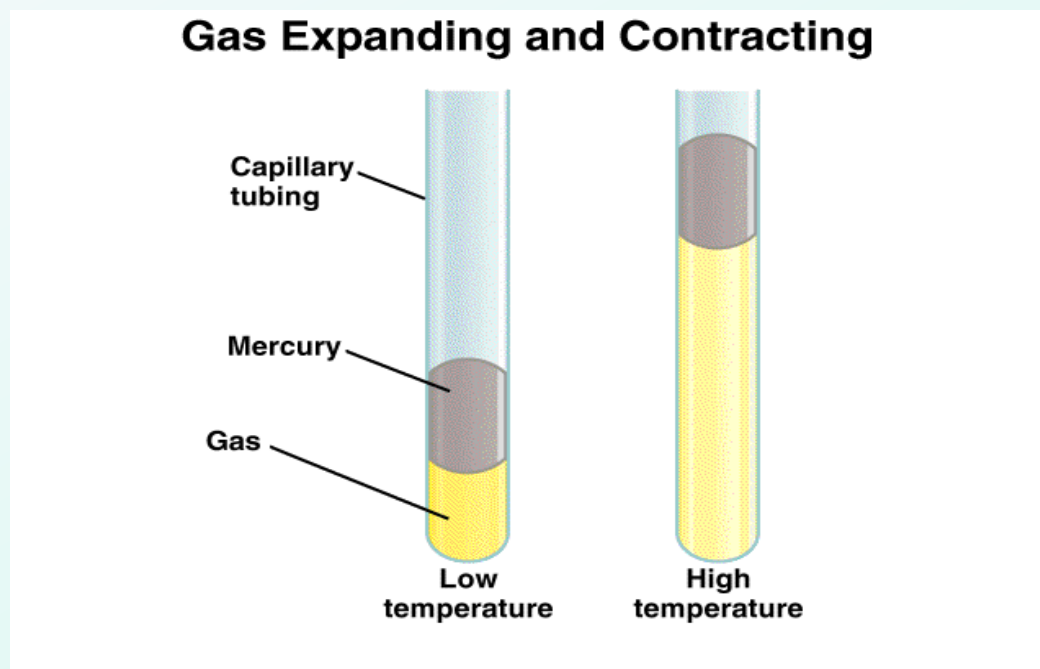


若  $T$  恒定，则：

$$V \propto \frac{1}{p}$$

## (2) 查理-盖·吕萨克定律:

在恒定的压强下，一定量气体的体积与绝对温度成正比。



若  $p$  恒定，则：

$$V \propto T$$

(3) 阿伏加德罗定律:

在恒定的温度和压强下, 如果气体的分子数相同, 则气体的体积也相同。

若 $T, p$  恒定, 则:  $V \propto n$

## 2、理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

$p$  — 气体的压强

$V$  — 气体的体积

$n$  — 物质的量

$T$  — 开尔文温标表示的热力学温度, K

$R$  — 摩尔气体常数

取值?



实验测得，在标准状况下 ( $T = 273.15 \text{ K}$ ,  $p = 101325 \text{ Pa}$ ) , 1 mol 气体占有的体积为  $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

将上述数据代入： $pV = nRT$

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

➤ 对应不同的单位,  $R$  有不同的数值

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

➤  $R$  是与气体本性无关的常数

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

[ 例 1 ] 304 mL 的某气体在 25°C 和压力为  $9.93 \times 10^4 \text{ Pa}$  时质量为 0.780 g, 求该气体的相对分子质量。

解：将题中各数值代入式， $R$  的数值用  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，则

$$M = \frac{m}{pV} RT = \frac{0.780 \times 8.314 \times (273 + 25)}{9.93 \times 10^4 \times 304 \times 10^{-6}} = 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该气体的相对分子质量等于 64.0

## 1.1 气体

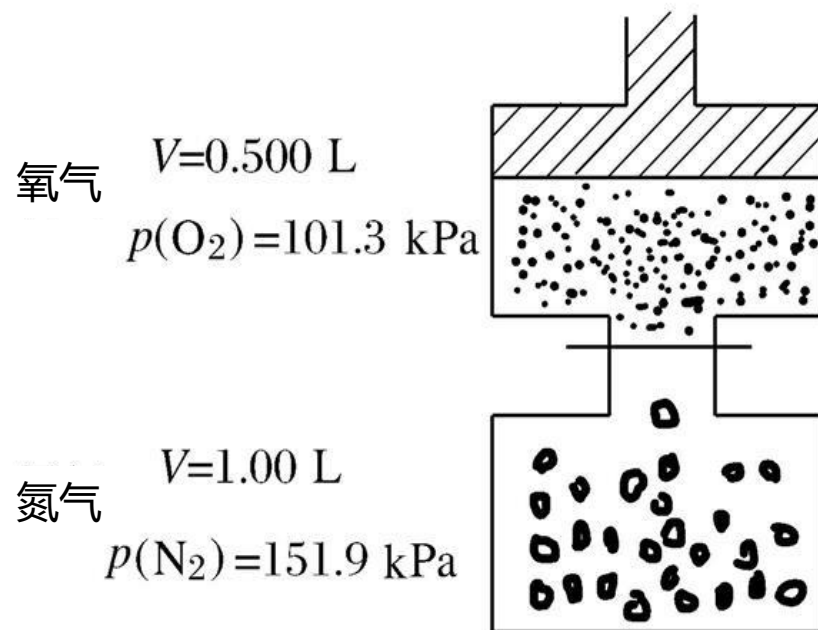
1.1.1 理想气体状态方程

1.1.2 混合气体的分压定律和分体积定律

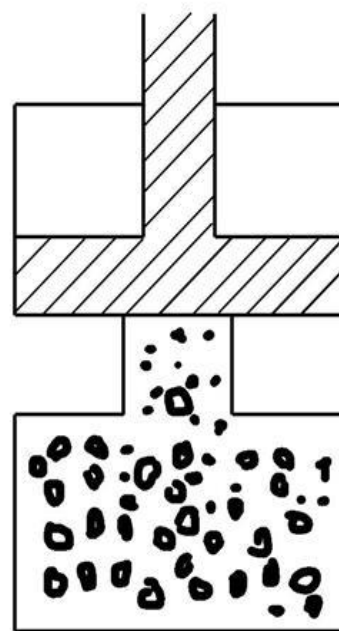
~~1.1.3 气体分子运动论~~

1.1.4 实际气体

## 1.1.2 混合气体的分压定律和分体积定律



(a)



(b)

氧气+氮气

$V=1.00\text{ L}$

组分气体在混合物中  
所产生的压力不因其  
他气体的存在而改变

$$\begin{aligned} p &= p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) \\ &= 50.7 + 151.9 \\ &= 202.6\text{ kPa} \end{aligned}$$

### ➤ 道尔顿 (J Dalton) 分压定律:

某一组分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；而气体混合物的总压等于其中各组分气体分压之和。

$$p_i = \frac{n_i}{V_{\text{总}}} RT$$

### 1.1.2 混合气体的分压定律和分体积定律

设在一定温度  $T$  下, 体积为  $V$  的容器中, 盛有组分气体 A、B、C, 它们互不反应,  $n_A$ 、 $n_B$ 、 $n_C$  分别为气体 A、B、C 的物质的量。

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT \quad p_B = \frac{n_B}{V} RT \quad p_C = \frac{n_C}{V} RT$$

上述三式相加, 则得: 
$$p_A + p_B + p_C = \frac{n_A + n_B + n_C}{V} RT$$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}}}{V} RT$$

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C$$

$$n_{\text{总}} = n_A + n_B + n_C$$

### 1.1.2 混合气体的分压定律和分体积定律

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}}}{V} RT$$

$$\frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{总}}} = \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{总}}}$$

$$\frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{总}}} = \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{总}}}$$

$$\frac{p_{\text{C}}}{p_{\text{总}}} = \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{总}}}$$

对任一组分  $i$ , 有

$$p_i / p = n_i / n = x_i$$

$x_i$  为摩尔分数



### ➤ 阿马格(E A Amagat)分体积定律(分容定律)：

所谓分体积，是某组分气体在具有与混合气体相同温度、**相同(总)压力**时其单独存在所占有的体积。

$$V_i = \frac{n_i}{p_{\text{总}}} RT$$

混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。

$$V_{\text{总}} = \sum_{i=1}^K V_i$$

在一定的温度和压力下:

$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT \quad \longrightarrow \quad V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}}}{p_{\text{总}}} RT$$

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT \quad \longrightarrow \quad V_i = \frac{n_i}{p_{\text{总}}} RT$$

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad \longrightarrow \quad V_i = V_{\text{总}} \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$$

## 总 结

在有关混合气体的计算中：

当使用分压时，必须用总体积；

$$p_i = \frac{n_i}{V_{\text{总}}} RT$$

而使用分体积时，则应用总压。

$$V_i = \frac{n_i}{p_{\text{总}}} RT$$

一混合理想气体，下列表达式中错误的是：

(A)  $pV = nRT;$

(B)  $p_i V = n_i RT;$

(C)  $pV_i = n_i RT;$

~~(D)~~  $p_i V_i = n_i RT。$

[例 2] 16 g 氧气和 28 g 氮气盛于 10 L 容器里, 设温度为 $27^{\circ}\text{C}$ , 试计算:

- (1) 这两种气体的分压;
- (2) 混合气体的总压力;
- (3) 这两种气体的分体积。

[例2] 16 g 氧气和 28 g 氮气盛于 10 L 容器里, 设温度为27°C, 试计算: (1) 这两种气体的分压;

解: 根据  $p_i = \frac{n_i}{V_{\text{总}}} RT$

(1) O<sub>2</sub> 的分压 
$$p(\text{O}_2) = \frac{\frac{16}{32} \times 8.314 \times (273 + 27)}{10 \times 10^{-3}} = 1.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

N<sub>2</sub> 的分压 
$$p(\text{N}_2) = \frac{\frac{28}{28} \times 8.314 \times (273 + 27)}{10 \times 10^{-3}} = 2.50 \times 10^5 \text{ Pa}$$

[例2] 16 g 氧气和 28 g 氮气盛于 10 L 容器里, 设温度为 $27^{\circ}\text{C}$ ,  
试计算:  $p(\text{O}_2) = 1.25 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p(\text{N}_2) = 2.50 \times 10^5 \text{ Pa}$

(2) 混合气体的总压力;

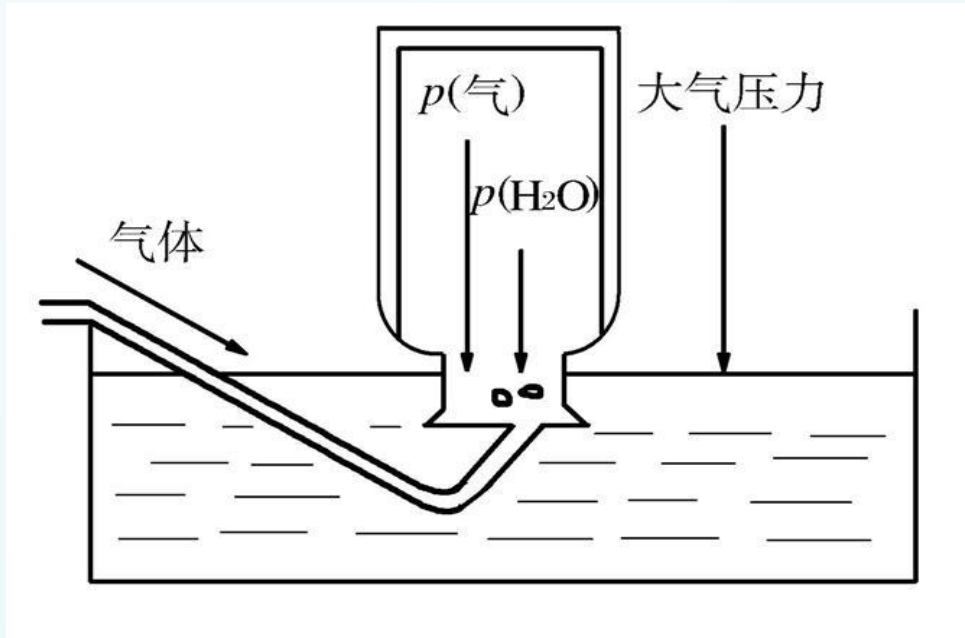
(3) 这两种气体的分体积。

解: (2)  $p_{\text{总}} = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) = 1.25 \times 10^5 + 2.50 \times 10^5 = 3.75 \times 10^5 \text{ Pa}$

(3) 根据  $V_i = V_{\text{总}} \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$   $V(\text{O}_2) = 10 \times \frac{0.5}{1.50} = 3.33 \text{ L}$

$$V(\text{N}_2) = 10 \times \frac{1}{1.50} = 6.67 \text{ L}$$

### 1.1.2 混合气体的分压定律和分体积定律



排水集气法收集气体

$$p(\text{气}) + p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{大气})$$

$$p(\text{气}) = p(\text{大气}) - p(\text{H}_2\text{O})$$

$p(\text{H}_2\text{O})$ : 该温度下水的饱和蒸气压

饱和水蒸气压与温度有关，水在不同温度下的蒸气压见表 1-3。



[例3] 将氯酸钾加热分解以制取氧气，生成的氧气在水面上用排水集气法收集起来。在25°C、压力为 101.3 kPa 时，测得其体积为 245 mL。计算：(1) 氧气的物质的量；(2) 在标准状况下干燥氧气的体积。

由表 1-3 查得，25°C时饱和水蒸气压力为 3.17kPa。

解：(1)  $p(\text{O}_2) V_{\text{总}} = n(\text{O}_2) RT$

$$p(\text{O}_2) = 101.3 - 3.17 = 98.1 \text{ kPa}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)V}{RT} = \frac{98.1 \times 10^3 \times 245 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298} = 0.00970 \text{ mol} = 9.70 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

[例3] 将氯酸钾加热分解以制取氧气，生成的氧气在水面上用排水集气法收集起来。在25°C、压力为 101.3 kPa 时，测得其体积为 245 mL。  
计算：(1) 氧气的物质的量；(2) 在标准状况下干燥氧气的体积。

由表 1-3 查得，25°C时饱和水蒸气压力为 3.17kPa。

$$(1) \ n(\text{O}_2) = 9.70 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(2) 在标准状况下干燥氧气的体积

$$V(\text{O}_2) = 9.70 \times 10^{-3} \times 22400 = 217 \text{ mL}$$

在一密闭容器中，有 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ ，在温度恒定的条件下，  
通入稀有气体，则容器内 $\text{N}_2(\text{g})$ 压力将：

A. 增大

B. 降低

C. 不变 ✓

D. 不能判断

## 1.1 气体

1.1.1 理想气体状态方程

1.1.2 混合气体的分压定律和分体积定律

~~1.1.3 气体分子运动论~~

1.1.4 实际气体

## 1.1.4 实际气体

实际气体或真实气体，用理想气体方程式来处理时产生的偏差，随着气体的不同而不同。

产生偏差的原因，是理想气体忽略了两个因素：

- (1) 气体分子本身的体积；
- (2) 气体分子之间的相互作用力。

实际气体分子中分子大小及分子间作用力的影响同时存在

范德华方程：

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$a$  和  $b$  是决定物质本性的特征参数，称范德华常数。

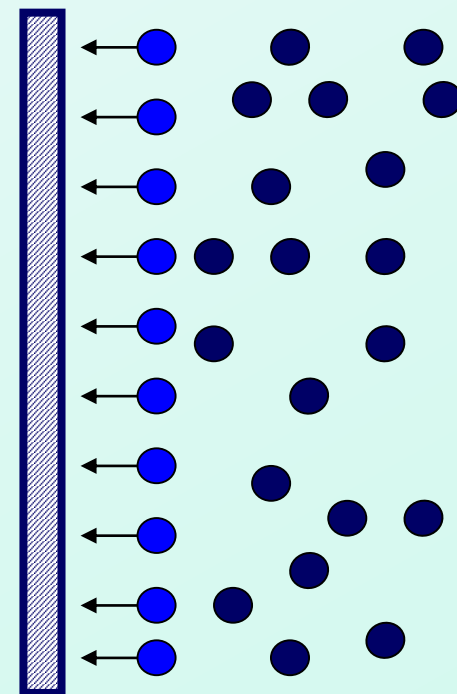
$a$  和  $b$  的值越大，实际气体偏离理想气体的程度越大。

$$(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

当  $n = 1\text{mol}$ ,  $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

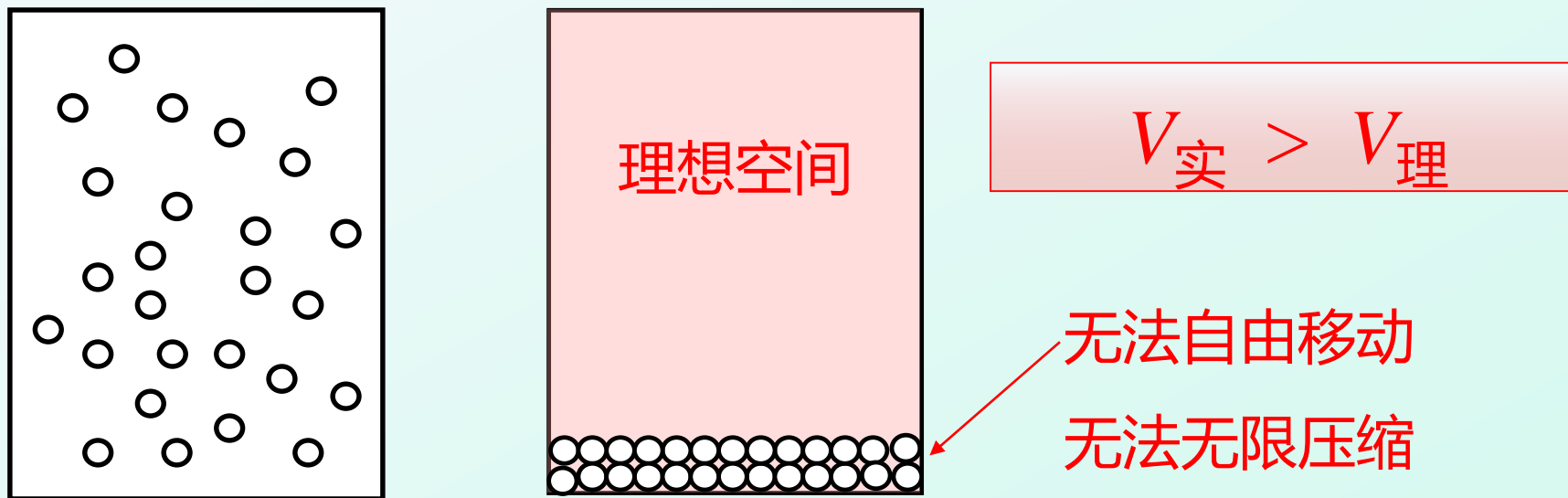
$\frac{a}{V_m^2}$  称为内压：分子之间有吸引力而对压力的校正

$$p_{\text{实}} < p_{\text{理}}$$



$$\text{当 } n = 1\text{mol}, \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$b$  称为已占体积：因分子本身有大小而对体积的修正



通常气体分子间的引力越大， $a$  越大；气体分子本身体积越大， $b$  越大。



[ 例 4 ] 一个容积为 0.600 L 的容器中含有 0.200 mol  $\text{CO}_2$  气体, 30°C 时测得其压力为 806 kPa。

(1) 试分别用理想气体状态方程和范德华方程计算  $\text{CO}_2$  的压力及与测得值的相对偏差;

(2) 当  $\text{CO}_2$  的体积压缩至 0.100 L 时, 试按两个方程计算其压力和两者的相对偏差, 并与未压缩前作一比较。

解：(1) 用理想气体状态方程计算  $\text{CO}_2$  的压力：

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.200 \times 8.314 \times (30 + 273)}{0.600} = 840 \text{ kPa}$$

与测得压力的相对偏差为：

$$\frac{840 - 806}{806} \times 100\% = 4.22\%$$

用范德华方程计算 CO<sub>2</sub> 的压力:

由表1-2 查得 CO<sub>2</sub> 的范德华常数为

$$a = 0.366 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, \quad b = 0.0429 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \times 303}{\frac{0.600}{0.200} \times 10^{-3} - 0.0429 \times 10^{-3}} - \frac{0.366}{\left(\frac{0.600}{0.200} \times 10^{-3}\right)^2}$$

$$= 851896 - 40666 = 811594 = 811 \text{ kPa}$$

与测得压力的相对偏差为:  $\frac{811 - 806}{806} \times 100\% = 0.620\%$

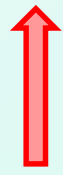
(2) 当  $\text{CO}_2$  体积被压缩为 0.100 L 时:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.200 \times 8.314 \times (30 + 273)}{0.100} = 5038 \text{ kPa}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \times 303}{\frac{0.100}{0.200} \times 10^{-3} - 0.0429 \times 10^{-3}} - \frac{0.366}{\left(\frac{0.100}{0.200} \times 10^{-3}\right)^2} = 4047 \text{ kPa}$$

$$\text{压缩后两者偏差: } \frac{5038 - 4047}{4047} \times 100\% = 24.5\%$$

$$\text{压缩前两者偏差: } \frac{840-811}{811} \times 100\% = 3.58\%$$

$$\text{压缩后两者偏差: } \frac{5038-4047}{4047} \times 100\% = 24.5\%$$


可见，对于实际气体，用范德华方程计算的结果要比用理想气体状态方程计算的结果精确得多，而且压力越大，按理想气体状态方程计算得的结果偏差越大。

# 第 1 章 物质的状态

1.1 气体

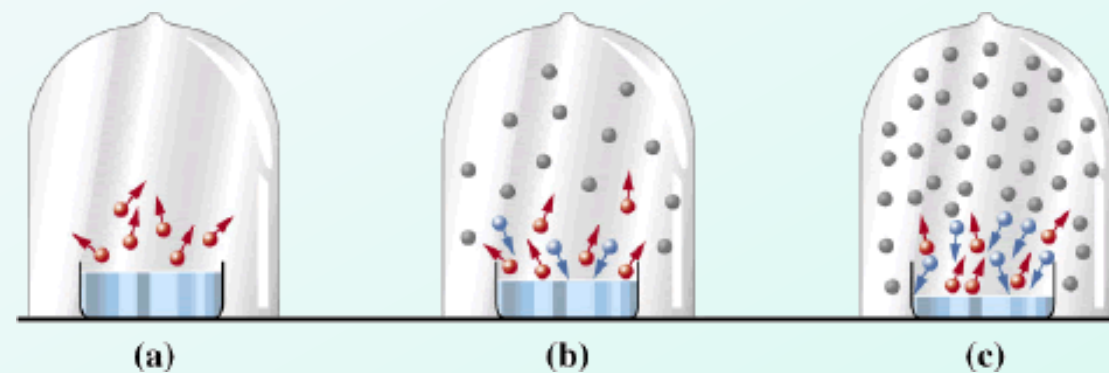
1.2 液体和溶液

1.3 固体

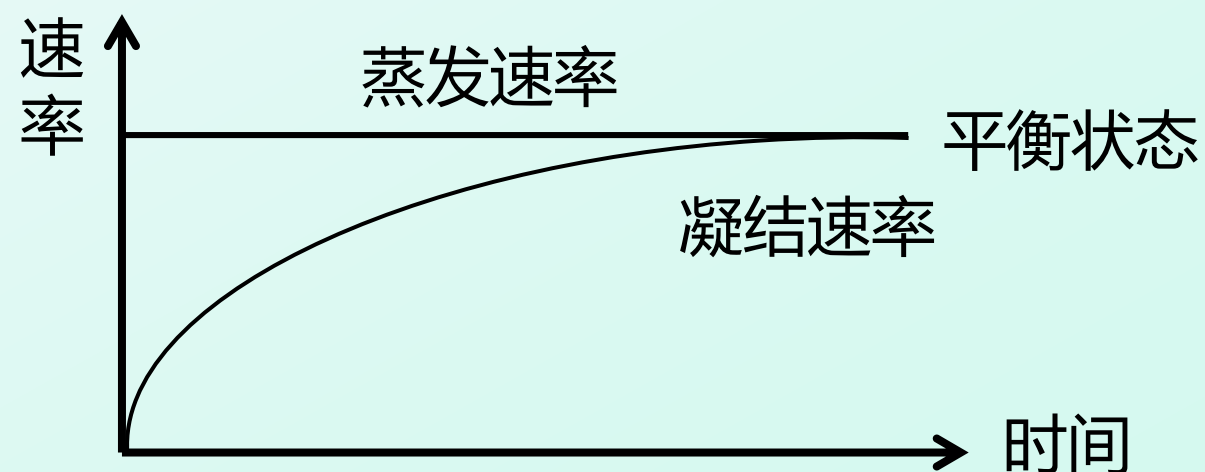
## 1.2.1 液体

### 1. 液体的蒸气压

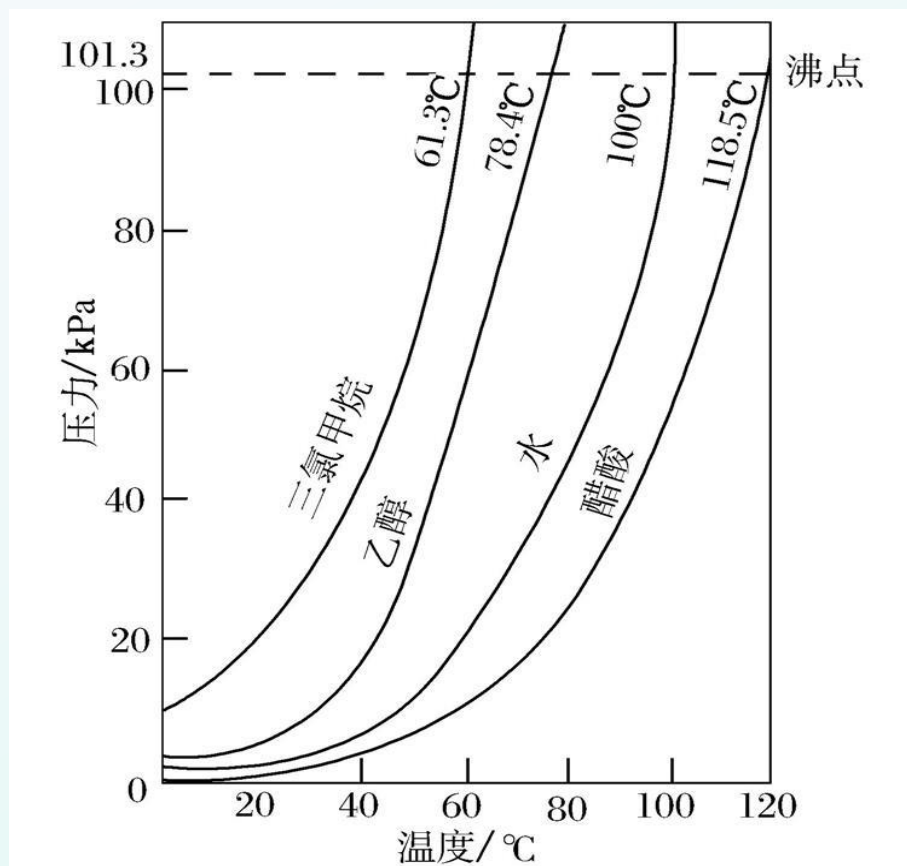
- 与液体建立平衡时的蒸气称为饱和蒸气。
- 饱和蒸气所产生的压力叫做饱和蒸气压，简称蒸气压(vapor pressure)。



预先抽成真空的密闭容器中



## 2. 液体的沸点和凝固点



几种液体的蒸气压曲线

- 蒸气压等于外压时的温度为该液体的**沸点**。
- 沸点与外压关系：  
**外压升高，沸点升高**
- 物质液态和固态的蒸气压相等时的温度为该物质的**凝固点(熔点)**，这时液态和固态达到平衡。



## 1.2.2 溶液

### 1. 溶液的一般概念

一种物质以分子或离子的状态均匀地分布在另一种物质中得到的分散体系称做溶液。

量少的称为溶质，量多的称为溶剂。

水是最常用的溶剂，水溶液也常简称为溶液。

## 2. 溶液的浓度

在一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度。

### (1) 质量分数 ( $w$ )

溶质的质量与溶液的质量之比，无量纲。

### (2) 物质的量分数 (摩尔分数 $x$ )

溶质的物质的量与溶液的物质的量之比，无量纲。

### (3) 质量摩尔浓度 ( $m$ )

1000 g 溶剂中所含溶质的物质的量，单位  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

### (4) 物质的量浓度( $c$ )

溶质物质的量与溶液体积之比，单位为  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

# 第 1 章 物质的状态

1.1 气体

1.2 液体和溶液

1.3 固体

## 1.3 固体

### 晶体：

构成固体的粒子在空间按一定的规律周期性地重复排布，如食盐。

### 非晶体：

粒子在空间不呈周期性的重复排列，短程有序，长程无序，也叫无定形体或玻璃体，如玻璃、松香、沥青等。

## 晶体特征:

1. 有整齐规则的几何外形
2. 具有各向异性
3. 有固定的熔点

# 晶体的类型

晶体类型	离子晶体	原子晶体	分子晶体		金属晶体
结点上的粒子	正、负离子	原子	极性分子	非极性分子	原子、正离子(间隙处有自由电子)
粒子间的作用力	离子键	共价键	分子间力, 氢键	分子间力	金属键
熔、沸点	高	很高	低	很低	
硬度	硬	很硬	软	很软	
实例	NaCl	SiO <sub>2</sub>	HCl	CO <sub>2</sub>	Ag, Cu

**混合晶体：**晶格结点之间含有两种以上键型（BN）