

高等学校教材

# 基础化学

游文章 主 编  
黄少云 艾 军 周 红 副主编  
潘志权 主 审

JICHU  
HUAXUE



化学工业出版社

高等学校教材

# 基础化学

游文章 主编  
黄少云 艾 军 周 红 副主编  
潘志权 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书将无机化学与分析化学的基本内容统一编排,按分化学原理与元素化学两部分进行介绍,化学原理部分包括化学热力学,四大化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡)及与之相应的容量分析,分析化学中的误差理论,物质结构(原子结构、分子结构);元素化学部分包括单质和化合物的性质及结构,常见离子的分离与鉴定。

本书可作为高等学校化工、制药、材料和环境工程等专业的本科生教材,也可供相关技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

基础化学/游文章主编. —北京:化学工业出版社,  
2010.8  
高等学校教材  
ISBN 978-7-122-08910-6

I. 基… II. 游… III. 化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第119700号

---

责任编辑:宋林青

文字编辑:林媛

责任校对:宋玮

装帧设计:史利平

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张32¼ 彩插1 字数872千字 2010年9月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:50.00元

版权所有 违者必究

元素周期表

| 族 | 周期 | 1                                     | 2                                    | 3                                                     | 4                                                  | 5                                                    | 6                                                   | 7                                                     | 8                                                  | 9                                                     | 10                                                  | 11                                                     | 12                                                   | 13                                                    | 14                                                  | 15                                                   | 16                                                 | 17                                                    | 18                                                    | 电子层 |
|---|----|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----|
|   | I  | IA                                    | IIA                                  | IIIB                                                  | IVB                                                | VB                                                   | VIB                                                 | VII                                                   | VIII                                               | VIII                                                  | VIII                                                | IB                                                     | IIIB                                                 | IIIA                                                  | IVA                                                 | VA                                                   | VIA                                                | VIIA                                                  | VIII                                                  | K   |
| 1 | 1  | H<br>1s <sup>1</sup><br>1.00794(7)    | 2                                    |                                                       |                                                    |                                                      |                                                     |                                                       |                                                    |                                                       |                                                     |                                                        |                                                      |                                                       |                                                     |                                                      |                                                    |                                                       | He<br>1s <sup>2</sup><br>4.002602(2)                  | L   |
| 2 | 2  | Li<br>2s <sup>1</sup><br>6.941(2)     | Be<br>2s <sup>2</sup><br>9.012182(3) |                                                       |                                                    |                                                      |                                                     |                                                       |                                                    |                                                       |                                                     |                                                        |                                                      |                                                       |                                                     |                                                      |                                                    |                                                       | Ne<br>2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup><br>20.1797(6)   | L   |
| 3 | 3  | Na<br>3s <sup>1</sup><br>22.989770(2) | Mg<br>3s <sup>2</sup><br>24.3050(6)  |                                                       |                                                    |                                                      |                                                     |                                                       |                                                    |                                                       |                                                     |                                                        |                                                      |                                                       |                                                     |                                                      |                                                    |                                                       | Ar<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup><br>39.948(1)    | M   |
| 4 | 4  | K<br>4s <sup>1</sup><br>39.0983(1)    | Ca<br>4s <sup>2</sup><br>40.078(4)   | Sc<br>3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup><br>44.955910(8) | Ti<br>3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup><br>47.867(1) | V<br>3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup><br>50.9415      | Cr<br>3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup><br>51.9961(6) | Mn<br>3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup><br>54.938049(9) | Fe<br>3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup><br>55.845(2) | Co<br>3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup><br>58.933200(9) | Ni<br>3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup><br>58.6934(2) | Cu<br>3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup><br>63.546(3)    | Zn<br>3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup><br>65.409(4)  | Al<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup><br>26.981538(2) | C<br>2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup><br>12.0107(8)  | N<br>2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup><br>14.00647(2)  | O<br>2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup><br>15.9994(3) | F<br>2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup><br>18.9984032(5) | Kr<br>4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup><br>79.904(1)    | N   |
| 5 | 5  | Rb<br>5s <sup>1</sup><br>85.4678(3)   | Sr<br>5s <sup>2</sup><br>87.62(1)    | Y<br>4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup><br>88.90585(2)   | Zr<br>4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup><br>91.224(2) | Nb<br>4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup><br>92.90638(2) | Mo<br>4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup><br>95.94(2)   | Tc<br>4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup><br>97.907+      | Ru<br>4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup><br>101.07(2) | Rh<br>4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup><br>102.90550(2) | Pd<br>4d <sup>10</sup><br>106.42(1)                 | Ag<br>4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup><br>107.8682(2)  | Cd<br>4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup><br>112.411(8) | Ga<br>4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup><br>69.723(1)    | Si<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup><br>28.0855(3) | P<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup><br>30.973761(2) | S<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup><br>32.065(5)  | Cl<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup><br>35.453(2)    | Se<br>4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup><br>78.96(3)     | N   |
| 6 | 6  | Cs<br>6s <sup>1</sup><br>132.90543(2) | Ba<br>6s <sup>2</sup><br>137.327(7)  | La-Lu<br>镧系                                           | Hf<br>5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup><br>178.49(2) | Ta<br>5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup><br>180.9479(1) | W<br>5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup><br>183.84(1)   | Re<br>5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup><br>186.207(1)   | Os<br>5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup><br>190.23(3) | Ir<br>5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup><br>192.217(3)   | Pt<br>5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup><br>195.078(2) | Au<br>5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup><br>196.96655(2) | Hg<br>5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup><br>200.59(2)  | In<br>5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup><br>204.3833(2)  | Ge<br>4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup><br>72.64(1)   | As<br>4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup><br>74.92160(2) | Se<br>4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup><br>78.96(3)  | Br<br>4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup><br>79.904(1)    | Xe<br>5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup><br>129.90447(3) | N   |
| 7 | 7  | Fr<br>7s <sup>1</sup><br>223.02+      | Ra<br>7s <sup>2</sup><br>226.03+     | Ac-Lr<br>锕系                                           | Rf<br>6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup><br>261.11+   | Db<br>6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup><br>262.11+     | Sg<br>6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup><br>263.12+    | Bh<br>6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup><br>264.12+      | Hs<br>6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup><br>265.13+   | Mt<br>6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup><br>266.13       | Ds<br>6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup><br>(269)      | Rg<br>6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup><br>(272)+        | Uub<br>(277)+                                        | Tl<br>6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup><br>204.3833(2)  | Sn<br>5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup><br>118.710(7) | Sb<br>5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup><br>121.760(1)  | Te<br>5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup><br>127.60(3) | I<br>5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup><br>126.90447(3)  | Rn<br>6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup><br>222.02+      | N   |

95

原子序数

Am

元素符号 (红色的为放射性元素)

5f 7s<sup>2</sup>

元素名称 (注: 的为人造元素)

f 区元素

价层电子构型

s 区元素

d 区元素

p 区元素

d 区元素

f 区元素

稀有气体

|                                 |                                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                                                 |                                 |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |                                 |                                 |                                                 |                                                 |                                                 |                                                 |
|---------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| ★                               | ★                                               | ★                               | ★                               | ★                               | ★                               | ★                               | ★                               | ★                                               | ★                               | ★                                | ★                                | ★                                | ★                                | ★                                | ★                               | ★                               | ★                                               | ★                                               | ★                                               | ★                                               |
| La                              | Ce                                              | Pr                              | Nd                              | Pm                              | Sm                              | Eu                              | Gd                              | Tb                                              | Dy                              | Ho                               | Er                               | Tm                               | Yb                               | Lu                               | Ac                              | Th                              | Pa                                              | U                                               | Np                                              | Pu                                              |
| 57                              | 58                                              | 59                              | 60                              | 61                              | 62                              | 63                              | 64                              | 65                                              | 66                              | 67                               | 68                               | 69                               | 70                               | 71                               | 89                              | 90                              | 91                                              | 92                                              | 93                                              | 94                                              |
| La                              | Ce                                              | Pr                              | Nd                              | Pm                              | Sm                              | Eu                              | Gd                              | Tb                                              | Dy                              | Ho                               | Er                               | Tm                               | Yb                               | Lu                               | Ac                              | Th                              | Pa                                              | U                                               | Np                                              | Pu                                              |
| 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> | 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> | 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> | 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> | 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> | 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> | 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> | 5f <sup>5</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> |
| 138.9055(2)                     | 140.116(1)                                      | 140.90765(2)                    | 144.24(3)                       | 144.91+                         | 150.36(3)                       | 151.964(1)                      | 157.25(3)                       | 158.9234(2)                                     | 162.500(1)                      | 164.93032(2)                     | 167.259(3)                       | 168.93421(2)                     | 173.04(3)                        | 174.967(1)                       | 227.03+                         | 232.0381(1)                     | 231.03588(2)                                    | 238.02891(3)                                    | 237.05+                                         | 244.06+                                         |



# 前 言

根据教育部关于高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划精神, 我校将无机化学课程和分析化学课程的部分内容合并为基础化学课程, 作为化工、制药、材料和环境工程等专业必修的一门重要基础课。本书编写的主要目的是让学生掌握无机化学和分析化学的基础理论和知识, 为后续化学课程及专业课程的学习提供化学基础。

本书编者长期从事无机化学和分析化学教学, 并在近十年的基础化学教学实践中, 比较全面地了解相关专业对基础化学的要求。因此在内容的选取上, 既考虑了专业的要求又考虑了与后续化学课程的衔接与分工。在讨论化学基础理论的同时, 介绍近期的科学研究成果及基础化学在环境科学、生命科学及材料科学等方面的应用。

本书将无机化学与分析化学的基本内容统一安排, 和谐关联。内容包括两部分, 第 1 部分化学原理为化学热力学, 四大化学平衡 (酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡) 及与之相应的容量分析, 分析化学中的误差理论, 物质结构 (原子结构、分子结构) 有关内容; 第 2 部分元素化学为元素单质和化合物的性质及结构, 常见离子的分离与鉴定的有关内容。考虑到化工生产和研究过程中所关心和需解决的问题及与物理化学课程的衔接和分工, 本书将化学热力学中涉及的化学反应方向和限度用两章讨论, 并称为化学反应方向和化学反应限度; 取消了化学动力学内容, 重点强化无机化学和分析化学的紧密联系, 对化学原理部分着重讨论了化学的四大平衡及在分析化学中的应用; 对元素化学部分尽量突出典型和常见的元素及化合物, 在此基础上介绍了常见无机离子的分析与鉴定, 使学生了解无机离子的定性分析方法。

本书由游文章主编, 黄少云、艾军和周红任副主编, 参加编写的有游文章 (第 1、2、3、5、20 章), 艾军 (第 4 章), 黄少云 (第 11、12 章), 李伟伟 (第 7、15 章), 周红 (第 13 章), 杨小红 (第 6、8 章), 齐小玲 (第 10、14 章), 程清蓉 (第 9、17 章), 胡锦东 (第 16、19 章), 张汉平 (第 18 章)。最后由游文章统一整理、补充、修改和定稿。张汉平负责全书的附录收集整理和书中插图的绘制工作。全书由潘志权教授审阅。

本书在编写过程中参考了部分已出版的有关教材及著作, 从中借鉴了许多有益的内容, 在此向有关作者表示谢意。

限于编者的水平, 本书虽经多次修改, 但难免有疏漏和不妥之处, 敬请读者批评指正。

编者

2010 年 4 月

# 目 录

## 第 1 部分 化学原理

|                                 |    |                                |    |
|---------------------------------|----|--------------------------------|----|
| 第 1 章 气体 .....                  | 1  | 习题 .....                       | 43 |
| 1.1 理想气体状态方程 .....              | 1  | 第 4 章 定量分析概论 .....             | 45 |
| 1.1.1 波义耳定律 .....               | 1  | 4.1 定量分析中的误差 .....             | 45 |
| 1.1.2 盖·吕萨克定律 .....             | 1  | 4.1.1 误差的分类及产生的原因 .....        | 45 |
| 1.1.3 化合体积定律和阿伏加德罗定律 ..         | 2  | 4.1.2 误差的减免方法 .....            | 46 |
| 1.1.4 理想气体状态方程 .....            | 2  | 4.1.3 测定结果的准确度与精密度 .....       | 47 |
| 1.1.5 气体常数 .....                | 3  | 4.1.4 随机误差的正态分布 .....          | 50 |
| 1.2 理想气体混合物 .....               | 4  | 4.1.5 可疑测定值的取舍方法 .....         | 52 |
| 1.2.1 道尔顿分压定律 .....             | 4  | 4.2 有效数字及运算规则 .....            | 54 |
| 1.2.2 阿马格分体积定律 .....            | 5  | 4.2.1 有效数字的意义及位数 .....         | 54 |
| 思考题 .....                       | 6  | 4.2.2 有效数字修约规则 .....           | 55 |
| 习题 .....                        | 6  | 4.2.3 有效数字的运算规则 .....          | 55 |
| 第 2 章 化学反应的方向 .....             | 8  | 4.2.4 有效数字的运算规则的应用 .....       | 56 |
| 2.1 化学反应中的能量关系 .....            | 8  | 4.3 滴定分析法概论 .....              | 56 |
| 2.1.1 热力学中常用的术语 .....           | 8  | 4.3.1 滴定分析法简介 .....            | 56 |
| 2.1.2 热力学第一定律 .....             | 12 | 4.3.2 标准溶液 .....               | 58 |
| 2.1.3 常见化学反应的过程 .....           | 13 | 4.3.3 滴定分析的计算 .....            | 60 |
| 2.1.4 化学反应热效应 .....             | 14 | 思考题 .....                      | 65 |
| 2.1.5 热效应的计算 .....              | 16 | 习题 .....                       | 67 |
| 2.2 化学反应的方向 .....               | 20 | 第 5 章 酸碱平衡 .....               | 69 |
| 2.2.1 焓变判据 .....                | 20 | 5.1 电解质溶液 .....                | 69 |
| 2.2.2 熵变判据 .....                | 21 | 5.1.1 强电解质溶液 .....             | 69 |
| 2.2.3 吉布斯自由能变判据 .....           | 25 | 5.1.2 弱电解质溶液 .....             | 71 |
| 思考题 .....                       | 27 | 5.2 酸碱理论 .....                 | 72 |
| 习题 .....                        | 28 | 5.2.1 酸碱理论的发展 .....            | 72 |
| 第 3 章 化学反应的限度 .....             | 31 | 5.2.2 酸碱质子理论 .....             | 73 |
| 3.1 化学反应限度的判据 .....             | 31 | 5.3 水的离解平衡 .....               | 75 |
| 3.1.1 摩尔反应吉布斯自由能与化学<br>平衡 ..... | 31 | 5.3.1 水的离子积 .....              | 75 |
| 3.1.2 化学平衡常数 .....              | 32 | 5.3.2 水溶液中的酸碱性和 pH 值 .....     | 75 |
| 3.2 标准平衡常数的应用 .....             | 34 | 5.4 弱酸、弱碱的离解平衡 .....           | 76 |
| 3.2.1 非平衡状态化学反应的方向 .....        | 34 | 5.4.1 分子型弱酸、弱碱的离解平衡 .....      | 76 |
| 3.2.2 化学平衡组成及理论转化率的<br>计算 ..... | 35 | 5.4.2 离子型弱酸、弱碱的离解平衡 .....      | 81 |
| 3.3 化学平衡的移动 .....               | 37 | 5.5 缓冲溶液 .....                 | 85 |
| 3.3.1 浓度对化学平衡的影响 .....          | 37 | 5.5.1 同离子效应 .....              | 86 |
| 3.3.2 压力对化学平衡的影响 .....          | 38 | 5.5.2 缓冲溶液的组成及缓冲作用 .....       | 86 |
| 3.3.3 温度对化学平衡的影响 .....          | 40 | 5.5.3 缓冲溶液 pH 值的计算 .....       | 87 |
| 3.3.4 吕·查德理原理 .....             | 41 | 5.5.4 缓冲溶液的缓冲容量和缓冲<br>范围 ..... | 87 |
| 思考题 .....                       | 41 | 5.5.5 缓冲溶液的选择和配制 .....         | 89 |
|                                 |    | 思考题 .....                      | 90 |

|                                   |     |                                     |     |
|-----------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|
| 习题 .....                          | 91  | 思考题 .....                           | 125 |
| <b>第 6 章 酸碱滴定法</b> .....          | 93  | 习题 .....                            | 126 |
| 6.1 酸碱指示剂 .....                   | 93  | <b>第 9 章 氧化还原反应及电化学基础</b> ...       | 127 |
| 6.1.1 酸碱指示剂的变色原理 .....            | 93  | 9.1 氧化还原反应的基本概念 .....               | 127 |
| 6.1.2 指示剂的变色范围及变色点 .....          | 93  | 9.1.1 氧化数 .....                     | 127 |
| 6.1.3 混合指示剂 .....                 | 95  | 9.1.2 氧化还原反应 .....                  | 128 |
| 6.1.4 几点注意事项 .....                | 96  | 9.1.3 氧化还原反应方程式配平 .....             | 128 |
| 6.2 酸碱滴定法的基本原理 .....              | 96  | 9.2 原电池 .....                       | 131 |
| 6.2.1 强碱(酸)滴定强酸(碱) .....          | 96  | 9.2.1 原电池组成和原电池符号 .....             | 131 |
| 6.2.2 强碱(酸)滴定一元<br>弱酸(碱) .....    | 99  | 9.2.2 电极类型 .....                    | 132 |
| 6.2.3 多元酸(碱)的滴定 .....             | 102 | 9.2.3 电池电动势 .....                   | 133 |
| 6.3 酸碱标准溶液的配制与标定 .....            | 103 | 9.2.4 电池电动势与电池反应吉布斯<br>自由能的关系 ..... | 133 |
| 6.4 酸碱滴定的应用 .....                 | 104 | 9.2.5 标准电动势与电池反应平衡<br>常数 .....      | 134 |
| 思考题 .....                         | 107 | 9.3 电极电势 .....                      | 134 |
| 习题 .....                          | 108 | 9.3.1 电极电势的产生 .....                 | 134 |
| <b>第 7 章 沉淀-溶解平衡</b> .....        | 110 | 9.3.2 标准电极电势 .....                  | 135 |
| 7.1 溶度积原理 .....                   | 110 | 9.3.3 标准电极电势计算 .....                | 137 |
| 7.1.1 溶度积 .....                   | 110 | 9.4 影响电极电势的因素 .....                 | 138 |
| 7.1.2 溶度积与溶解度 .....               | 110 | 9.4.1 能斯特(Nernst)方程 .....           | 138 |
| 7.2 沉淀溶解平衡的移动 .....               | 111 | 9.4.2 浓度对电极电势的影响 .....              | 139 |
| 7.2.1 同离子效应 .....                 | 111 | 9.4.3 酸度对电极电势的影响 .....              | 141 |
| 7.2.2 盐效应 .....                   | 112 | 9.5 电极电势及电池电动势的应用 .....             | 141 |
| 7.2.3 酸效应 .....                   | 112 | 9.5.1 电极电势应用 .....                  | 141 |
| 7.2.4 配合效应 .....                  | 112 | 9.5.2 电池电动势应用 .....                 | 143 |
| 7.3 溶度积规则及应用 .....                | 112 | 9.6 元素电势图 .....                     | 145 |
| 7.3.1 溶度积规则 .....                 | 112 | 9.7 水的电势-pH 图 .....                 | 146 |
| 7.3.2 沉淀生成 .....                  | 113 | 思考题 .....                           | 147 |
| 7.3.3 沉淀溶解 .....                  | 114 | 习题 .....                            | 148 |
| 7.3.4 分步沉淀 .....                  | 116 | <b>第 10 章 氧化还原滴定法</b> .....         | 151 |
| 7.3.5 沉淀的转化 .....                 | 117 | 10.1 氧化还原平衡 .....                   | 151 |
| 思考题 .....                         | 117 | 10.1.1 式量电势(条件电势) .....             | 151 |
| 习题 .....                          | 119 | 10.1.2 影响条件电势的因素及条件<br>电势的计算 .....  | 152 |
| <b>第 8 章 沉淀滴定法</b> .....          | 120 | 10.1.3 氧化还原反应进行的程度 .....            | 153 |
| 8.1 概述 .....                      | 120 | 10.2 氧化还原反应速率及影响因素 .....            | 154 |
| 8.2 莫尔法 .....                     | 120 | 10.3 氧化还原滴定曲线及终点的确定 .....           | 155 |
| 8.2.1 基本原理 .....                  | 120 | 10.3.1 氧化还原滴定曲线的计算 .....            | 155 |
| 8.2.2 滴定条件 .....                  | 120 | 10.3.2 氧化还原指示剂 .....                | 157 |
| 8.2.3 方法特点及应用范围 .....             | 122 | 10.4 氧化还原滴定法中的预处理 .....             | 158 |
| 8.3 佛尔哈德法 .....                   | 122 | 10.4.1 常用的氧化剂 .....                 | 158 |
| 8.3.1 直接滴定法测定 $\text{Ag}^+$ ..... | 122 | 10.4.2 常用的还原剂 .....                 | 159 |
| 8.3.2 返滴定法测定卤素离子 .....            | 123 | 10.5 氧化还原滴定法的应用 .....               | 160 |
| 8.3.3 佛尔哈德法特点及应用范围 .....          | 124 | 10.5.1 高锰酸钾法 .....                  | 160 |
| 8.4 法扬司法 .....                    | 124 | 10.5.2 碘法 .....                     | 162 |
| 8.4.1 基本原理 .....                  | 124 | 10.5.3 其他氧化还原滴定法 .....              | 165 |
| 8.4.2 滴定条件 .....                  | 125 |                                     |     |
| 8.4.3 方法特点及应用范围 .....             | 125 |                                     |     |

|                                 |     |                                                  |     |
|---------------------------------|-----|--------------------------------------------------|-----|
| 10.6 氧化还原滴定结果的计算 .....          | 166 | 12.4.3 氢键 .....                                  | 229 |
| 思考题 .....                       | 168 | 12.4.4 分子晶体 .....                                | 230 |
| 习题 .....                        | 168 | 思考题 .....                                        | 230 |
| <b>第 11 章 原子结构</b> .....        | 170 | 习题 .....                                         | 231 |
| 11.1 原子的玻尔模型 .....              | 171 | <b>第 13 章 配位化合物</b> .....                        | 233 |
| 11.1.1 经典物理学局限性 .....           | 171 | 13.1 基本概念 .....                                  | 233 |
| 11.1.2 氢原子光谱 .....              | 172 | 13.1.1 配合物的组成 .....                              | 233 |
| 11.1.3 氢原子的玻尔模型 .....           | 173 | 13.1.2 配合物的命名 .....                              | 235 |
| 11.2 原子的量子力学模型 .....            | 174 | 13.1.3 螯合物 .....                                 | 236 |
| 11.2.1 微观粒子的波粒二象性 .....         | 174 | 13.1.4 新型配合物 .....                               | 236 |
| 11.2.2 微观粒子测不准关系 .....          | 175 | 13.2 配合物的空间构型和磁性 .....                           | 238 |
| 11.2.3 波函数和薛定谔方程 .....          | 176 | 13.2.1 配合物的空间构型 .....                            | 238 |
| 11.2.4 原子核外电子运动状态 .....         | 177 | 13.2.2 配合物的磁性 .....                              | 238 |
| 11.2.5 波函数和电子云的空间图形 .....       | 180 | 13.3 配合物的化学键理论 .....                             | 239 |
| 11.3 多电子结构和元素周期律 .....          | 182 | 13.3.1 价键理论 .....                                | 239 |
| 11.3.1 屏蔽效应和钻穿效应 .....          | 182 | 13.3.2 晶体场理论 .....                               | 244 |
| 11.3.2 鲍林近似能级图 .....            | 184 | 13.4 配合物的稳定性 .....                               | 249 |
| 11.3.3 多电子原子的核外电子排布<br>规律 ..... | 185 | 13.4.1 配位平衡和平衡常数 .....                           | 249 |
| 11.3.4 原子核外电子排布与元素<br>周期律 ..... | 187 | 13.4.2 影响配位化合物稳定性的<br>因素 .....                   | 251 |
| 11.4 主要原子参数及其变化规律 .....         | 189 | 13.4.3 配位平衡的移动 .....                             | 253 |
| 11.4.1 原子半径 .....               | 189 | 13.5 配合物的应用 .....                                | 255 |
| 11.4.2 电离能 .....                | 191 | 13.5.1 在分析化学中的应用 .....                           | 255 |
| 11.4.3 电子亲和能 .....              | 192 | 13.5.2 在工业生产中的应用 .....                           | 257 |
| 11.4.4 电负性 .....                | 193 | 13.5.3 在生命科学中的作用 .....                           | 257 |
| 思考题 .....                       | 193 | 13.5.4 与生物化学的关系 .....                            | 258 |
| 习题 .....                        | 195 | 思考题 .....                                        | 259 |
| <b>第 12 章 分子结构</b> .....        | 197 | 习题 .....                                         | 260 |
| 12.1 离子键理论 .....                | 197 | <b>第 14 章 配合滴定法</b> .....                        | 262 |
| 12.1.1 离子键的形成 .....             | 197 | 14.1 EDTA 及 EDTA 配合物的特点 .....                    | 263 |
| 12.1.2 离子的特征 .....              | 199 | 14.1.1 EDTA 的性质 .....                            | 263 |
| 12.1.3 离子晶体 .....               | 201 | 14.1.2 金属-EDTA 配合物的特点 .....                      | 264 |
| 12.1.4 离子极化作用 .....             | 204 | 14.2 外界条件对 EDTA 与金属离子<br>配合物稳定性的影响 .....         | 265 |
| 12.2 共价键理论 .....                | 205 | 14.2.1 EDTA 的酸效应与酸效应<br>系数 $\alpha_{Y(H)}$ ..... | 266 |
| 12.2.1 价键理论 .....               | 206 | 14.2.2 金属离子 M 的副反应与副反应<br>系数 .....               | 266 |
| 12.2.2 杂化轨道理论 .....             | 210 | 14.2.3 配合物 MY 的副反应与副反应<br>系数 .....               | 267 |
| 12.2.3 价电子对互斥理论 .....           | 215 | 14.2.4 条件稳定常数 $K'_{稳}$ .....                     | 268 |
| 12.2.4 分子轨道理论 .....             | 218 | 14.3 滴定曲线 .....                                  | 269 |
| 12.2.5 原子晶体 .....               | 222 | 14.3.1 曲线绘制 .....                                | 269 |
| 12.3 金属键理论 .....                | 222 | 14.3.2 影响配合滴定突跃大小的<br>因素 .....                   | 270 |
| 12.3.1 改性共价键理论 .....            | 222 | 14.3.3 金属离子被准确滴定的条件 .....                        | 271 |
| 12.3.2 金属能带理论 .....             | 223 | 14.3.4 配合滴定中酸度的控制 .....                          | 272 |
| 12.3.3 金属晶体 .....               | 224 |                                                  |     |
| 12.4 分子间作用力 .....               | 225 |                                                  |     |
| 12.4.1 分子的极性与变形性 .....          | 226 |                                                  |     |
| 12.4.2 分子间作用力 .....             | 227 |                                                  |     |



|                                |     |                         |     |
|--------------------------------|-----|-------------------------|-----|
| 14.4 金属指示剂 .....               | 273 | 14.5.2 利用掩蔽和解蔽的方法 ..... | 278 |
| 14.4.1 金属指示剂的作用原理 .....        | 273 | 14.5.3 其他配合剂的应用 .....   | 280 |
| 14.4.2 金属指示剂必须具备的条件 .....      | 274 | 14.6 配合滴定的方式和应用 .....   | 280 |
| 14.4.3 金属指示剂的配制 .....          | 274 | 14.6.1 配合滴定方式 .....     | 280 |
| 14.4.4 常见金属指示剂 .....           | 275 | 14.6.2 配合滴定结果的计算 .....  | 282 |
| 14.5 混合离子的滴定 .....             | 277 | 思考题 .....               | 283 |
| 14.5.1 控制溶液的酸度进行分别<br>滴定 ..... | 277 | 习题 .....                | 284 |

## 第2部分 元素化学

|                                |     |                                       |     |
|--------------------------------|-----|---------------------------------------|-----|
| <b>第15章 主族金属元素(一)</b> .....    | 286 | 16.3.3 锡和铅的化合物 .....                  | 307 |
| 15.1 s区元素概述 .....              | 286 | 16.3.4 锡(II)的还原性和Pb(IV)<br>的氧化性 ..... | 308 |
| 15.2 碱金属 .....                 | 287 | 16.4 砷、锑、铋 .....                      | 309 |
| 15.2.1 碱金属单质的物理化学性质 .....      | 287 | 16.4.1 砷、锑、铋的物理化学性质 .....             | 309 |
| 15.2.2 碱金属的氢化物 .....           | 289 | 16.4.2 砷、锑、铋的氧化物和氧化物<br>的水合物 .....    | 310 |
| 15.2.3 碱金属的氧化物 .....           | 289 | 16.4.3 砷、锑、铋的化合物 .....                | 311 |
| 15.2.4 碱金属的氢氧化物 .....          | 291 | 思考题 .....                             | 313 |
| 15.2.5 碱金属重要盐类的性质 .....        | 292 | 习题 .....                              | 313 |
| 15.2.6 碱金属配位化合物 .....          | 292 | <b>第17章 非金属元素</b> .....               | 316 |
| 15.3 碱土金属 .....                | 292 | 17.1 概述 .....                         | 316 |
| 15.3.1 碱土金属单质的物理化学<br>性质 ..... | 292 | 17.1.1 单质 .....                       | 316 |
| 15.3.2 碱土金属的氢化物 .....          | 293 | 17.1.2 化合物 .....                      | 317 |
| 15.3.3 碱土金属的氧化物 .....          | 294 | 17.2 卤素 .....                         | 319 |
| 15.3.4 碱土金属的氢氧化物 .....         | 294 | 17.2.1 卤素单质的物理化学性质 .....              | 320 |
| 15.3.5 碱土金属的盐类 .....           | 295 | 17.2.2 卤化氢和氢卤酸 .....                  | 323 |
| 15.3.6 碱土金属配位化合物 .....         | 295 | 17.2.3 卤化物、卤素互化物和<br>多卤化物 .....       | 326 |
| 15.4 锂、铍的特殊性 .....             | 296 | 17.2.4 卤素的氧化物、含氧酸和盐 .....             | 329 |
| 15.4.1 对角线规则 .....             | 296 | 17.2.5 拟卤素 .....                      | 334 |
| 15.4.2 锂的特殊性及锂、镁的<br>相似性 ..... | 296 | 17.3 氧族元素 .....                       | 335 |
| 15.4.3 铍的特殊性及铍、铝的<br>相似性 ..... | 296 | 17.3.1 氧族元素的通性 .....                  | 335 |
| 15.5 碱金属和碱土金属的生物效应 .....       | 297 | 17.3.2 氧和臭氧 .....                     | 337 |
| 15.5.1 碱金属的生物效应 .....          | 297 | 17.3.3 硫及其化合物 .....                   | 340 |
| 15.5.2 碱土金属的生物效应 .....         | 297 | 17.3.4 硒、碲及其化合物 .....                 | 350 |
| 思考题 .....                      | 298 | 17.4 氮族元素 .....                       | 353 |
| 习题 .....                       | 299 | 17.4.1 氮及其化合物 .....                   | 353 |
| <b>第16章 主族金属元素(二)</b> .....    | 301 | 17.4.2 磷及其化合物 .....                   | 363 |
| 16.1 p区元素概述 .....              | 301 | 17.5 碳、硅、硼 .....                      | 372 |
| 16.2 铝 .....                   | 301 | 17.5.1 碳、硅、硼的物理化学性质 .....             | 373 |
| 16.2.1 铝的物理化学性质 .....          | 301 | 17.5.2 碳的氧化物、含氧酸和盐 .....              | 375 |
| 16.2.2 氧化铝和氢氧化铝 .....          | 302 | 17.5.3 硅的氧化物、含氧酸和盐 .....              | 377 |
| 16.2.3 铝盐 .....                | 303 | 17.5.4 硼的氧化物、氢化物、含氧酸<br>和盐 .....      | 379 |
| 16.3 锡、铅 .....                 | 304 | 17.6 氢和稀有气体 .....                     | 382 |
| 16.3.1 锡和铅的物理化学性质 .....        | 305 | 17.6.1 氢 .....                        | 382 |
| 16.3.2 锡和铅的氧化物和氢氧化物 .....      | 305 | 17.6.2 稀有气体 .....                     | 384 |

# 第 1 部分 化学原理

## 第 1 章 气 体

常温、常压下，物质的存在形式通常是气体、液体和固体，这三种聚集状态各有特点，在一定的条件下可以相互转换。物质的这三种存在形式中，气体是一种较简单的聚集状态。空气就是一种所有动、植物生存离不开的气体，人和动物的呼吸、植物的光合作用等都与空气密切相关，此外，许多生化过程和化学变化都发生在空气中。因此，17 世纪中叶人们就开始了气体的研究，经过三个多世纪的研究。对其性质已经有较深刻的了解，并能对气体进行最简单的定量描述；对固体的研究次之；相对气体和固体而言，液体是比较复杂的一种聚集状态，尽管人们进行了一些研究，但仍有许多问题有待进一步研究。

在科研和化工生产中，许多重要的化学反应都有气体参与，因此本章只介绍气体，重点讨论理想气体状态方程和混合气体的分压定律。

### 1.1 理想气体状态方程

气体具有可压缩性，是最容易被压缩的一种聚集状态。在密封的容器中，气体具有与容器相同的形状和体积；气体具有扩散性，不同种类的气体能以任意比例相互均匀混合。通常物质处于气体状态几乎和它们的化学组成无关，这就大大地方便了其存在状态的研究。物质处于气体状态时，分子彼此相距甚远，分子间的引力非常小，每个分子都在无规则地快速运动。所谓理想气体是一种理想化的气体。这种气体，其分子间没有作用力，且分子的大小可以忽略不计而如同几何点一样。一般在高温低压下，任何实际气体的行为都接近理想气体。气体存在的状态主要取决于四个物理量，即气体的体积、压力、温度和物质的量，反映这四个物理量之间的关系是气体的状态方程。

#### 1.1.1 波义耳定律

波义耳（1627—1691 年）通过一系列的实验研究了空气压力和体积的关系，实验表明：在温度一定时，一定量的气体的体积与压力成反比，这就是波义耳定律（Boyle's law）。其数学表达式是：

$$pV=K \quad \text{或} \quad V=\frac{K}{p} \quad (1-1)$$

式中， $p$  为气体的压力； $V$  为一定量气体的体积； $K$  为比例常数。

不同气体的  $p$ - $V$  关系表明：一定量的同一气体在相同温度下，由一种状态转换为另一种状态，其  $pV$  都等于同一常数，即：

$$p_1V_1=p_2V_2 \quad (1-2)$$

由式(1-2) 可以计算出压力对气体体积的影响。

#### 1.1.2 盖·吕萨克定律

查理约在 1787 年测得了气体的温度与体积之间的关系，然而他的数据没有保存下来，

但他的成就由盖·吕萨克在1802年进一步证实。实验表明：在一定的压力下，一定量的气体的体积与热力学温度成正比，这就是盖·吕萨克定律 (Gay-Lussac's law)，或查理定律。其数学表达式是：

$$\frac{V}{T} = \text{常数} \quad \text{或} \quad V = \text{常数} \times T \quad (1-3)$$

式中， $T$  为热力学温度，K。 $T$  与摄氏温度  $t$  之间的关系是：

$$T/K = t/^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad (1-4)$$

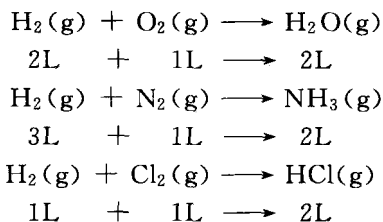
盖·吕萨克定律可用于解决气体在压力不变时的  $V$ - $T$  关系问题。在恒定压力下，同量相同气体由一种状态转换为另一种状态，其  $\frac{V}{T}$  都等于同一常数，即：

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (1-5)$$

由公式(1-5)可计算出温度对气体体积的影响。

### 1.1.3 化合体积定律和阿伏加德罗定律

在研究气体的化学反应中，盖·吕萨克总结出了化合体积定律：当气体反应时，在同温同压下消耗气体与生成的气体的体积成简单整数比。如：



这些结果表明气体体积与分子有某种关系，1811年阿伏加德罗首先对这个关系作出了明确的叙述，即在同温同压下，相同体积的任何气体都含有相同数目的分子。这就是阿伏加德罗定律 (Avogadro's law)，其数学表达式为：

$$\frac{N}{V} = \text{常数} \quad \text{或} \quad V_m = \frac{V}{n} = \text{常数} \quad (1-6)$$

式中， $N$  为气体分子数； $n$  为物质的量，mol；1mol 即该物质体系中所包含的基本单元（基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合，如  $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 、 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  等，因此使用摩尔时必须指明基本单元）数目与  $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$  的原子数目相等，这个数目称为阿伏加德罗常数 (Avogadro constant)，为  $6.0221367 \times 10^{23}$ ； $V_m$  为气体的摩尔体积，在一定的温度和压力下， $V_m$  是一个不依赖于气体化学组成的常数。

### 1.1.4 理想气体状态方程

综合波义耳定律、盖·吕萨克定律和阿伏加德罗定律，得到描述气体状态的体积、压力、温度和物质的量之间的关系，即：一定量的气体，体积和压力的乘积与热力学温度成正比。其数学表达式为

$$pV_m = \text{常数} \times T \quad \text{或} \quad pV = \text{常数} \times nT \quad (1-7)$$

式中，常数适用于所有气体，称为通用气体常数，用  $R$  表示，则上式为

$$pV_m = RT \quad \text{或} \quad pV = nRT \quad (1-8)$$

式(1-8)称为理想气体状态方程 (equation of state of ideal gas)，它的基础是在低压下的经验规律，因此它只适用温度不太低和压力不太高的情况下的气体。在低温高压下，由

式(1-8)计算的结果与实验测定值有较大的偏差。

理想气体的概念是一种抽象的科学概念,实际上并不存在这种气体,它可看作实际气体在压力趋于零时的极限情况。在高温低压情况下,气体分子间距离很大,分子间的引力小到可以忽略,分子的体积相对气体的体积而言也可以忽略,这时的气体就能较好地服从式(1-8)。但对在低温高压条件下的实际气体的计算就需对式(1-8)进行修正。

### 1.1.5 气体常数

气体常数 (gas constant)  $R$  可根据理想气体状态方程求得。 $R$  的数值依  $V$ 、 $p$ 、 $T$  和  $n$  的单位而定,在 SI 单位中,  $T$  用热力学温度 (K),  $n$  用摩尔 (mol),  $V$  用立方米 ( $\text{m}^3$ ),也经常用立方分米 ( $\text{dm}^3$ ),习惯上也用升 (L,  $1\text{L}=1\text{dm}^3$ ) 或毫升 (mL),  $p$  用帕或千帕 (Pa 或 kPa,  $1\text{Pa}=\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ),在化工生产中,习惯用大气压 (atm) 和毫米汞柱 (mmHg)。实验测得  $0^\circ\text{C}$  及  $1\text{atm}$  时,  $1\text{mol}$  理想气体的体积为  $22.414\text{dm}^3$ ,代入式(1-8) 则:

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 0.0821 \text{ (atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

因为  $1\text{atm}=760\text{mmHg}=101.325\text{kPa}=1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$

所以  $R = \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 8.314 \text{ (kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

或  $R = \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \times 0.022414}{1 \times 273.15} = 8.314 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

因为  $1\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = 1\text{J}$  所以  $R = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

**【例 1-1】** 自行车轮胎内部压力达到  $7.25\text{atm}$  时将爆裂,一个内部体积为  $1.52\text{dm}^3$ ,含有  $0.406\text{mol}$  空气的自行车轮胎在多高温时发生爆裂?

解 已知  $p=7.25\text{atm}$   $V=1.52\text{dm}^3$   $n=0.406\text{mol}$

根据式(1-8)  $T = \frac{pV}{nR}$

$$T = \frac{7.25 \times 1.52}{0.406 \times 0.0821} = 331 \text{ (K)}$$

自行车轮胎爆裂的温度为  $331-273=58^\circ\text{C}$

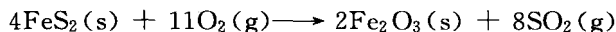
**【例 1-2】** 一个体积为  $0.204\text{dm}^3$  容器内装有  $0.482\text{g}$  戊烷,容器内温度和压力分别为  $102^\circ\text{C}$  和  $102.258\text{kPa}$ 。求戊烷的摩尔质量。

解 已知  $p=102.258\text{kPa}$   $V=0.204\text{dm}^3$   $T=102+273.15=375.15\text{K}$   $m=0.482\text{g}$

根据式(1-8)  $M = \frac{mRT}{pV}$

$$M = \frac{0.482 \times 8.314 \times 375.15}{102.258 \times 0.204} = 72.07 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

**【例 1-3】** 根据下列反应:



求在  $100^\circ\text{C}$  和  $105.378\text{kPa}$  条件下,生成  $75.0\text{dm}^3$   $\text{SO}_2$  所消耗氧的质量 (g)。

解 已知  $p=105.378\text{kPa}$   $V=75.0\text{dm}^3$   $T=100+273.15=373.15\text{K}$

根据式(1-8)  $n_{\text{SO}_2} = \frac{pV}{RT}$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{105.378 \times 75.0}{8.314 \times 373.15} = 2.55 \text{ (mol)}$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{11}{8} n_{\text{SO}_2} M_{\text{O}_2} = \frac{11}{8} \times 2.55 \times 32.0 = 112.2 \text{ (g)}$$

## 1.2 理想气体混合物

以上讨论的是一种气体单独存在时的性质和变化规律，而在实际生活和化工生产中遇到的气体多为多种气体的混合物，如空气就是  $O_2$ 、 $N_2$ 、少量的  $CO_2$  和数种稀有气体的混合物。同一容器几种气体相互之间不发生化学反应，分子本身的体积和它们之间的作用力都可以忽略不计，这种气体混合物就可看成理想气体混合物。

### 1.2.1 道尔顿分压定律

两个体积为  $2dm^3$  的容器分别装有红棕色的溴气和无色的氮气，气体的压力和温度分别为  $300K$  和  $33kPa$ 。保持温度不变，将氮气全部移入贮有溴气的容器中（不发生化学反应），结果发现混合气体的压力为  $66kPa$ ，正好是混合之前的两个压力之和。

道尔顿根据大量的上述类似实验提出：混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和。这一经验定律称为道尔顿分压定律（law of partial pressure），其数学表达式为：

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum_i p_i \quad (1-9)$$

式中， $p$  为混合气体的压力， $p_i$  为组分气体的分压。

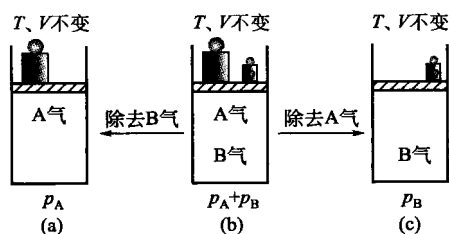


图 1-1 分压示意图

某组分气体的分压就是混合气体中，该组分气体与混合气体温度相同时单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力，如图 1-1。

图 1-1 中 (a)、(c) 中的砝码是 A、B 两种气体与 (b) 中 A、B 混合气体的温度和体积相同时单独存在所产生的压力。(b) 中砝码表示 A、B 混合气体所产生的压力，即混合气体的总压。

理想气体状态方程同样适用于气体混合物，如以  $n$  表示各组分气体物质的量之和， $n_i$  表示各组分气体的物质的量，在温度为  $T$  和体积为  $V$  时，则

$$p_i V = n_i R T$$

$$p V = n R T$$

两式相除得：

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad \text{或} \quad p_i = x_i p \quad (1-10)$$

式(1-10)表明混合气体中组分气体  $i$  的分压  $p_i$  与混合气体压力之比（即压力分数）等于混合气体中组分气体  $i$  的摩尔分数 ( $x_i$ )；或混合气体中组分气体  $i$  的分压等于混合气体的压力乘以组分气体  $i$  的摩尔分数。这是分压定律的另一种表示方式。

**【例 1-4】** 在  $30^\circ C$  时，于一个  $10.0dm^3$  的容器中， $O_2$ 、 $N_2$  和  $CO_2$  混合气体的压力为  $93.3kPa$ 。分析结果得  $p(O_2) = 26.7kPa$ ， $CO_2$  的含量为  $5.00g$ ，求：

- (1) 容器中  $p(CO_2)$ ； (2) 容器中  $p(N_2)$ ； (3)  $O_2$  的摩尔分数。

解 (1)  $n(CO_2) = \frac{m}{M} = \frac{5.00}{44} = 0.1136 \text{ (mol)}$

$$p(CO_2) = \frac{n(CO_2)RT}{V} = \frac{0.1136 \times 8.314 \times (30 + 273.15)}{10.0} = 28.6 \text{ (kPa)}$$

(2) 根据式(1-9)有：

$$p(N_2) = p - p(O_2) - p(CO_2) = 93.3 - 26.7 - 28.6 = 38.0 \text{ (kPa)}$$

(3) 根据式(1-10)有：

$$\frac{n(\text{O}_2)}{n} = \frac{p(\text{O}_2)}{p} = \frac{26.7}{93.3} = 0.286$$

**【例 1-5】** 在 20℃ 和 102.658kPa 的水面上收集了 10mL 氧气。在 0℃ 和 101.325kPa 的条件下,干燥气体的体积是多少? 20℃ 时水的饱和蒸气压是 2.33kPa。

解 根据式(1-9), 20℃ 时氧气的分压为:

$$p(\text{O}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}) = 102.658 - 2.33 = 100.328\text{kPa}$$

$$\text{因为 } 20^\circ\text{C 时: } V_1 = 10\text{mL} \quad p_1 = 100.328\text{kPa} \quad T_1 = 20 + 273.15 = 293.15\text{K}$$

$$0^\circ\text{C 时: } V_2 = ? \text{ mL} \quad p_2 = 101.325\text{kPa} \quad T_2 = 273.15\text{K}$$

条件改变, 气体的物质的量不变

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

$$V_2 = \frac{p_1 T_2 V_1}{T_1 p_2} = \frac{100.328 \times 273.15 \times 10}{293.15 \times 101.325} = 9.23 \text{ (mL)}$$

### 1.2.2 阿马格分体积定律

在进行混合气体组分分析时, 常采用量取组分气体体积的方法, 这就涉及混合气体的体积分数问题。19 世纪阿马格通过对低压气体的实验测定提出: 混合气体体积等于各组分气体的分体积之和, 这就是阿马格分体积定律 (Amagat law of partial volume), 其数学表达式为:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_i = \sum_i V_i \quad (1-11)$$

式中,  $V$  为混合气体的体积;  $V_i$  为混合气体中组分气体  $i$  的分体积。

所谓分体积, 就是混合气体中某组分气体单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时占有的体积, 如图 1-2。

图 1-2 中 (a)、(c) 分别表示 A、B 两种气体的分体积; (b) 表示 A、B 混合气体的体积, 即混合气体的总体积。

分体积定律同样是气体具有理想行为的必然结果。在温度为  $T$  和压力为  $p$  时, 以  $n$  表示各组分气体物质的量之和,  $n_i$  表示各组分气体的物质的量, 则有:

$$\begin{aligned} pV_i &= n_i RT \\ pV &= nRT \end{aligned}$$

两式相除得:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad \text{或} \quad V_i = x_i V \quad (1-12)$$

式(1-12)表明混合气体中组分气体  $i$  的分体积  $V_i$  与混合气体体积之比 (即体积分数) 等于混合气体中组分气体  $i$  的摩尔分数; 或混合气体中组分气体  $i$  的分体积等于混合气体的体积乘以组分气体  $i$  的摩尔分数。

将式(1-10) 和式(1-12) 相关联, 可得到:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = x_i \quad \text{或} \quad p_i = \frac{V_i}{V} p \quad (1-13)$$

即混合气体中某组分气体的分压等于体积分数与混合气体压力的乘积。

**【例 1-6】** 将 6.00dm<sup>3</sup>、900kPa 的 O<sub>2</sub> 和 12.00dm<sup>3</sup>、300kPa 的 N<sub>2</sub> 同时装入一体积为

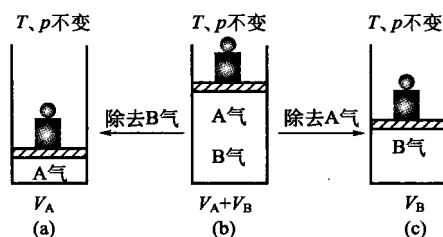


图 1-2 分体积示意图



18.0dm<sup>3</sup> 的容器中, 混合均匀 (设混合前后温度不变), 求混合后 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的分压及分体积。

解 混合后, 由式(1-2) 可知

$$p(\text{O}_2) = \frac{900 \times 6.00}{18.0} = 300 \text{ (kPa)}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{300 \times 12.00}{18.0} = 200 \text{ (kPa)}$$

由式(1-9) 得:  $p = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) = 500 \text{ (kPa)}$

根据式(1-13)

$$V(\text{O}_2) = V \times \frac{p(\text{O}_2)}{p} = 18.0 \times \frac{300}{500} = 10.8 \text{ (dm}^3\text{)}$$

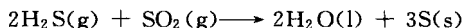
$$V(\text{N}_2) = V \times \frac{p(\text{N}_2)}{p} = 18.0 \times \frac{200}{500} = 7.20 \text{ (dm}^3\text{)}$$

## 思 考 题

1. 气体具有哪些特征? 理想气体与实际气体之间的区别是什么?
2. 气体常数  $R$  的单位有哪几种? 根据什么选择  $R$  的数值和单位?
3. 混合气体中组分气体的分压力的定义是什么? 分体积定义又是什么?
4. 分压、分体积与摩尔分数之间有什么关系? 压力分数、体积分数和摩尔分数之间的关系又如何?
5. 能否用  $pV = nRT$  计算混合气体中某一组分气体的摩尔质量和密度? 计算时压力是  $p$  还是  $p_i$ ? 体积是  $V$  还是  $V_i$ ?
6. 在相同温度下, 几种体积相同、压力不同的气体混合, 混合后保持体积不变且气体之间不发生化学反应, 混合气体压力与组分气体混合前的压力有什么关系?
7. 指出下列方程中何者是错误的?  
A.  $pV = nRT$       B.  $p_i V_i = n_i RT$       C.  $p_i V = n_i RT$       D.  $p V_i = n_i RT$
8. “在相同的温度压力下, 同体积的任何气体含有相同的分子数”这一假设是谁先提出的?
9. 在压力不变条件下, 等体积的 H<sub>2</sub> 和 Cl<sub>2</sub> 混合进行反应, 反应后生成物的体积与反应前的体积相比, 有何变化?
10.  $n$ mol 质量为  $m$ , 密度为  $\rho$  的理想气体, 在温度为  $T$  时其压力  $p$  的表达式如何写?

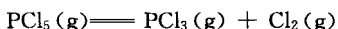
## 习 题

- 1.1 两种理想气体 A 和 B, 气体 A 的密度是气体 B 的密度的两倍, 气体 A 的摩尔质量是气体 B 的摩尔质量的一半。计算气体 A 和气体 B 在温度相同时的压力比。
- 1.2 一种气体在 0℃ 和 1atm 时的体积为 10dm<sup>3</sup>, 计算这一气体在 20℃ 和 700mmHg 时的体积。
- 1.3 在中午时火星赤道上方的大气温度可高达 27℃, 其表面压力约为 1.07kPa。如一宇宙飞船能收集 10m<sup>3</sup> 的火星大气, 并把它压缩成一个小体积带回地球, 该试样有多少摩尔?
- 1.4 300K 时, 在 3.0dm<sup>3</sup> 的容器中装有 0.30g H<sub>2</sub> 和 1.40g N<sub>2</sub>。计算此混合气体的压力, 各组分气体的摩尔分数及分压。
- 1.5 在下列反应



中, 在 107.991kPa 和 35℃ 时, 需多少体积的 SO<sub>2</sub> 才能生成 28.3g 硫? 假定所用的 H<sub>2</sub>S 是过量的。

- 1.6 在 0℃ 和 4.00atm 时 630mL 乙烯的质量为 3.15g。求其相对分子质量。
- 1.7 氮和氧的混合物在 101.325kPa 和恒定的温度下贮存在一个 4.80dm<sup>3</sup> 的铁容器中。当所有的氧和铁反应后, 压力为 59.995kPa。(1) 氮气的最终体积是多少? (2) 氮气和氧气的起始分压和最终分压各多少? (氧和铁反应生成的固体氧化铁的体积忽略不计)
- 1.8 在容积为 1.00dm<sup>3</sup> 的烧瓶中, 装入 2.69g PCl<sub>5</sub>, 在 250℃ PCl<sub>5</sub> 完全汽化并部分分解:



测得混合气体的压力为 101kPa, 计算各组分气体的分压。

1.9 同一条件下,  $2.00\text{dm}^3$  某气体重 3.04g, 而  $8.00\text{dm}^3$   $\text{N}_2$  重 10.00g, 计算该气体的相对分子质量。

1.10 一个人每天呼出的  $\text{CO}_2$  的体积相当于  $0^\circ\text{C}$  和 1atm 下的  $5800\text{dm}^3$ 。在空间站的密封舱中, 宇航员呼出的  $\text{CO}_2$  用  $\text{LiOH(s)}$  吸收, 计算每个宇航员每天需要  $\text{LiOH}$  的质量。

1.11 氧化亚砷的组成是  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 在 844K 和 99058Pa 时, 氧化亚砷以气体状态存在, 实验测定其蒸气的密度为  $5.66\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试求蒸气状态下化合物的分子式。

1.12 人在呼吸时, 呼出的气体组成与吸入的空气组成不同。在  $36.8^\circ\text{C}$  和 101.325kPa 时, 某典型呼出气体的体积分数是:  $\text{N}_2$  75.1%,  $\text{O}_2$  15.2%,  $\text{CO}_2$  3.8%,  $\text{H}_2\text{O}$  5.9%。试求 (1) 呼出气体的平均分子量; (2)  $\text{CO}_2$  的分压。

1.13 当 2g 气体 A 被通入  $25^\circ\text{C}$  的真空刚性容器中时产生  $10^5\text{Pa}$  压力。再通入 3g 气体 B, 则压力升至  $1.5 \times 10^5\text{Pa}$ 。假定是理想气体, 计算两种气体的摩尔质量比  $M_A/M_B$ 。

1.14 在  $25^\circ\text{C}$  和 103.9kPa 下, 把 1.308g 锌与过量的稀盐酸作用, 可得到干燥的氢气多少升? 如果上述氢气在相同条件下于水面收集, 它的体积应是多少升 ( $25^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸气压为 3.17kPa)?

## 第2章 化学反应的方向

在化工生产工艺研究过程中，研究人员关心和需解决的问题有三个。一是能否得到所需的产品，即在指定条件下化学反应的方向；二是原料的理论转化率，即在指定的条件下化学反应的限度；三是得到产品的时间，即在指定条件下化学反应速率。化学热力学可以解决前两个问题。第三个问题则属于化学动力学的范畴。

### 2.1 化学反应中的能量关系

化学反应过程 (chemical reaction process) 是反应物转变为产物的过程，其实质是化学键的重新组合，旧的化学键断裂需要吸收能量，而新键的生成又会放出能量，所以物质在发生化学反应时总伴随着能量变化。当旧键断裂吸收的能量小于新键生成放出的能量，反应过程中就会放出能量，即放热反应，如氢气和氧气反应生成气态水：



当旧键断裂吸收的能量大于新键生成放出的能量，反应过程中就需吸收能量，即吸热反应，如  $\text{CaCO}_3$  分解为  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$  的反应：



化学反应中吸收和释放的能量有多种形式，如热能、电磁能、辐射能和核能等。能量可以被贮存和转化。热和功是能量传递的两种形式。研究热与其他形式的能量之间转化规律的科学称为热力学。热力学的主要内容是热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律。将热力学定律应用于化学反应过程中能量的转换和利用及判别化学反应方向和限度的科学又称为化学热力学。本章将利用热力学第一定律讨论化学反应中的能量关系，利用热力学第二定律讨论化学反应的方向，化学反应限度将在第3章讨论。

#### 2.1.1 热力学中常用的术语

##### (1) 体系和环境 (system and surroundings)

热力学把所研究的一部分物质或空间 (研究对象) 称为体系或系统，而将体系以外的与它密切相关的其余部分物质和空间称为环境。在体系和环境之间的界面可以是实际存在，也可以是想像中存在。例如，将  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  的气体装入一密封的容器，若将气体作为体系，则容器内壁就是界面，如将空气中的烟雾作为体系，则界面就是想像的了。体系和环境是根据研究的需要人为的划分，但一经划分就不能任意改变。

根据体系与环境之间的物质和能量的交换情况，将体系分为三种。

① 孤立体系 (isolated system) 体系和环境之间既没有物质交换，也没有能量交换，体系和环境相互不影响。如图 2-1(a) 中，在绝热的钢套中， $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  反应生成气态  $\text{H}_2\text{O}$ ，并放出热量。把钢套中的气体看作体系，因钢套是绝热的，所以体系和环境没有热交换；又因钢套是刚性的，体积没有变化，体系不会对环境做功；钢套是密封的，环境与体系没有物质交换。

② 封闭体系 (closed system) 体系和环境之间可以通过界面交换能量，但没有物质交换。如图 2-1(b) 中，汽油在带活塞的气缸中燃烧，将气缸中汽油和气体看作体系，由于气缸是密封的，所以没有任何物质逸散和加入，但气缸不是绝热的，反应除使容器内气体温度