

中国石油和化学工业优秀教材
普通高等教育“十二五”规划教材

无机 及 分析化学



马志领 李志林 周国强 贾光 主编



化学工业出版社

中国石油和化学工业优秀教材
普通高等教育“十二五”规划教材

无机及分析化学

第2版

马志领 李志林 周国强 贾光 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书保持了第一版的特色,吸取了非化学专业教材浅显易懂的特点,保持了化学专业教材内容的深度和广度,无机化学和分析化学的知识全面系统,可充分满足学生的考研需求。

主要内容包括化学基本原理、化学平衡及应用、滴定分析、元素化学知识和吸光光度法等 19 章,致力于培养学生掌握正确的思维和学习方法,提高综合分析问题和解决问题的能力。编排时以化学基本原理为主线,将四大平衡与相应的滴定分析方法融合在一起,理论与实际结合更为紧密,更加适合素质教育的要求和便于自学,可根据不同专业、教学对象、教学时数等具体情况对教材进行灵活取舍。

本书可作为化学、化工、材料、环境科学、药学、生命科学、医学及农林院校有关专业的教材,也可供环境工程、制药工程、轻工业及水产等专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/马志领等主编. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2014. 8

中国石油和化学工业优秀教材 普通高等教育
“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-20841-5

I. ①无… II. ①马… III. ①无机化学-高等学校-
教材②分析化学-高等学校-教材 IV. ①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 116885 号

责任编辑: 刘俊之

装帧设计: 尹琳琳

责任校对: 陶燕华

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: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 27¼ 字数 728 千字 彩插 1 2015 年 9 月北京第 2 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: 49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《无机及分析化学》第一版于2007年出版，2008年入选第九届中国石油和化学工业优秀教材。基本框架为化学原理、物质结构、四大化学平衡及相应的四大滴定分析体系、元素性质等几个部分。内容侧重于基础知识和基本概念的学习和掌握，元素性质、分析方法的基本原理和应用。希望学生通过学习本课程达到掌握基础理论知识，熟练运用各种分析方法和元素性质的目的。

为了更好地为化学及近化学专业，如生命学科各专业、农林院校及医学院校的各业学生服务，更好地适应本科教学的发展和新世纪人才培养的需要，确定了本次修订的基本思路和框架结构。在第一版的基础上并保持一定系统性的前提下，四大化学平衡及相应的四大滴定分析体系调整为酸碱—配位—氧化还原—沉淀的顺序，元素部分则分出来独立讲解，增删和更新了部分例题和习题，起点有所提高，框架更趋合理。

感谢河北大学教材基金资助支持，在编写过程中得到了河北大学及化学与环境科学学院各级领导、无机化学教研室和分析化学教研室老师们的大力支持。河北大学化学与环境科学学院的王文颖、曹丽丽、张翠妙等老师参加了部分工作，特别是魏海英和王愈聪同志在教材编写过程中提出了很中肯的意见，在此一并致谢。由于编者水平有限，疏漏和不足在所难免，诚恳希望使用本教材的师生提出宝贵的修改意见。

编者
2014年5月

第一版前言

科学的飞速发展，促进了教育改革的不断深化，过去单独开设的无机化学及分析化学，被《无机及分析化学》课程代替，已成为化学教育发展的一种趋势，使《无机及分析化学》成为化学系非化学专业、生命科学各专业、农林院校及医学院校各专业的学生学习的^{第一}门化学课，是后续课程的基础，有着举足轻重的地位。

在经济飞速发展的时代，信息和知识的富有和贫乏的主要区别已不是掌握了多少，而是体现在获取多少的能力差异；科学研究也不再是经验的汇总，而是以理论作支撑的，有选择性的研究；因此基本理论、基本概念、基本原理的掌握及综合运用的重要性显得更为突出。我们经常研究和探索这样的问题，提供什么样的教材，可使学生在有限的学时内，更好地掌握知识并运用知识呢？本着与时俱进，适应新世纪人才培养的宗旨，确定了无机及分析化学的基本思路和框架结构，在教材编写中我们努力做到：

(1) 精选教材内容，使教材有适当深度和广度的基础知识，提高基本原理和基础知识的综合运用能力。

无机及分析化学包含原子结构和分子结构理论，化学热力学和动力学、化学平衡和化学分析，以及整个元素周期表中的元素及其化合物，纵观科学形成和发展的全过程，以及现代研究的前沿，可以认为无机及分析化学是处于基础和母体的地位。教材的编写应符合教学的基本要求，从培养人才的整体出发，为后继课程打好基础。

本教材编写时，强化精选教材内容。第1章介绍物质的状态及溶液的性质，并吸取大量医用化学基础的内容，适应药学专业和生命科学各专业的要求，为后续各章做准备。第2、第3章主要介绍原子结构和分子结构理论，适应现代科学研究向分子水平研究进军的要求，起点较高，目的是为了学生更好地理解微观粒子的量子化、波粒二象性，并用统计的规律正确地描述原子结构和分子结构，并将S区元素和硼族元素安排在该章最后部分，使理论及时得以应用，并解决了集中学习元素感觉乏味的难题。在第4、第5章化学热力学和化学动力学，第6章介绍定量分析化学基础上，第7~16章将无机化学中化学平衡和化学分析内容对应合并，与元素化学一起穿插编排，一方面在最短的时间内使学生掌握更多更广的知识，缓解了基础教学的学时逐年压缩的突出矛盾，另一方面，易与无机及分析实验课同步进行，而且使一门课成为一个整体，使教材体系的框架更为合理。同时吸取了部分工科院校教材的内容适合化工、环境工程、生物工程等专业的要求，吸取了师范院校教材浅显易懂特点，保持了化学专业内容的深度和广度。

(2) 教材中恰如其分地介绍科学史、科学故事，如原子结构研究的发展史等，这是一种科学方法论的教育。通过科学史的学习，使学生学会认知、学会发展，并学习前人为科学献身的精神，适应创新教育的持续发展战略。

(3) 例题和作业具有代表性、实用性、综合性、创造性，培养学生调研、查阅资料、提出解决问题的思想、方法和技术路线的能力。

(4) 贯彻我国法定计量单位制。本教材采用中华人民共和国国家标准 GB 3100-3102—93《量和单位》所规定的符号和单位。

本书由马志领和李志林任主编，河北大学质量监督学院的梁淑珍同志参加本教材部分编写工作，在编写过程中得到了学校及化学与环境科学学院各级领导、无机化学和分析化学教研室全体同志的大力支持，提出了宝贵的修改意见。特别感谢为整理书稿和文字录入做出辛勤劳动的同志们。由于编者水平有限，疏漏和不足在所难免，诚恳希望使用本教材的师生提出宝贵的修改意见。

编者
2007年8月

目 录

第 1 章 物质状态	1	第 3 章 分子结构与晶体结构	54
1.1 气体	1	3.1 共价键理论	54
1.1.1 理想气体状态方程	1	3.1.1 价键理论	55
1.1.2 道尔顿分压定律	1	3.1.2 杂化轨道理论	60
1.2 液体和固体	3	3.1.3 价层电子对互斥理论	64
1.2.1 液体和固体的特性	3	3.1.4 * 分子轨道理论	67
1.2.2 水的相图	4	3.2 分子间作用力和氢键	70
1.3 分散系	6	3.2.1 分子的偶极矩和极化率	70
1.3.1 溶液	6	3.2.2 分子间作用力	72
1.3.2 稀溶液的依数性	8	3.2.3 氢键	74
1.3.3 溶胶	14	3.3 晶体结构和类型	76
1.3.4 高分子溶液和缔合胶体	18	3.3.1 分子晶体	76
1.4 等离子体	18	3.3.2 原子晶体	76
1.5 超临界状态	19	3.3.3 离子晶体和离子键	77
习题	20	3.3.4 金属晶体和金属键	85
		习题	89
第 2 章 原子结构	23	第 4 章 化学热力学基础	91
2.1 原子结构的近代概念	23	4.1 一些常用的术语	91
2.1.1 量子化	23	4.1.1 体系和环境	91
2.1.2 电子的波粒二象性	26	4.1.2 内能	91
2.1.3 微观粒子运动的统计性规律——波 动方程	28	4.1.3 状态和状态函数	92
2.1.4 原子轨道 Ψ 和概率密度 $ \Psi ^2$ 图形	32	4.1.4 广度性质和强度性质	92
2.2 原子核外电子的排布	37	4.1.5 热力学标准状态	92
2.2.1 原子的能级	37	4.1.6 过程与途径	93
2.2.2 原子核外电子的排布	41	4.1.7 热和功——热力学第一定律	93
2.3 原子结构与元素周期表	44	4.2 热化学	94
2.3.1 原子的电子层结构与元素的 分区	44	4.2.1 等容热效应、等压热效应和焓的 概念	94
2.3.2 原子的电子层结构与周期	45	4.2.2 热化学方程式	95
2.3.3 原子的电子层结构与族	45	4.2.3 热效应的计算	96
2.4 原子结构与元素性质	46	4.3 热力学第二定律	100
2.4.1 原子半径	46	4.3.1 化学反应的方向和自发过程	100
2.4.2 电离势	47	4.3.2 熵	102
2.4.3 电子亲和势	49	4.3.3 热力学第二定律	104
2.4.4 元素的电负性	49	4.4 Gibbs 函数及其应用	104
2.4.5 元素的金属性和非金属性	50	4.4.1 Gibbs 函数变与化学反应进行 方向	104
习题	50	4.4.2 标准生成 Gibbs 函数	106

4.4.3 ΔG 与温度的关系	106	7.2 水的解离平衡	160
习题	107	7.2.1 水的离子积常数	160
第5章 化学反应速率和化学平衡 ...	110	7.2.2 溶液的酸碱性	161
5.1 化学反应速率的概念	110	7.3 酸碱溶液中氢离子浓度的计算及型体分布	161
5.1.1 经验表示法	110	7.3.1 质子条件式	162
5.1.2 用反应进度表示反应速率	112	7.3.2 酸碱溶液中氢离子浓度的计算 ...	163
5.2 反应速率理论简介	113	7.4 盐溶液中的酸碱平衡	172
5.2.1 碰撞理论	113	7.4.1 弱酸强碱盐	172
5.2.2 过渡状态理论	115	7.4.2 强酸弱碱盐	172
5.3 影响化学反应速率的因素	116	7.4.3 弱酸弱碱盐	173
5.3.1 反应物本性的影响	116	7.4.4 多元弱酸强碱盐	173
5.3.2 外界条件的影响	116	7.4.5 多元弱碱强酸盐	174
5.4 强电解质溶液——活度	124	7.4.6 影响水解程度的因素	174
5.4.1 强电解质在溶液中的状况	124	7.5 两性物质溶液	178
5.4.2 活度和活度系数	124	7.6 缓冲溶液	180
5.4.3 离子强度	125	7.6.1 缓冲溶液的组成、类型及作用原理	180
5.5 化学平衡	125	7.6.2 缓冲溶液 pH 值的计算	180
5.5.1 可逆反应与化学平衡	125	7.6.3 缓冲溶液的若干性质	182
5.5.2 平衡常数	126	7.6.4 缓冲溶液的配制	184
5.5.3 平衡常数的确定	130	7.6.5 血液中的缓冲系及缓冲作用	186
5.6 化学平衡的移动	131	习题	187
习题	134	第8章 酸碱滴定法	189
第6章 分析化学基础	137	8.1 酸碱指示剂	189
6.1 分析化学概述	137	8.1.1 酸碱指示剂的作用原理	189
6.1.1 分析方法的分类	137	8.1.2 酸碱指示剂的变色范围及其影响因素	190
6.1.2 定量分析的一般过程	137	8.1.3 混合指示剂	192
6.2 化学计量、误差与数据处理	140	8.2 酸碱滴定法的基本原理	193
6.2.1 误差与有效数字	140	8.2.1 强碱滴定强酸或强酸滴定强碱 ...	193
6.2.2 有限实验数据的统计处理	144	8.2.2 强碱滴定一元弱酸或强酸滴定一元弱碱	195
6.2.3 分析结果的处理与报告	150	8.2.3 多元酸、混酸与多元碱的滴定 ...	198
6.3 滴定分析法	150	8.2.4 终点误差	199
6.3.1 滴定分析过程与有关名词	150	8.2.5 酸碱滴定法的应用	202
6.3.2 滴定分析主要方法和特点	151	习题	204
6.3.3 滴定方式和滴定分析法对化学反应的要求	151	第9章 配位平衡	207
6.3.4 基准物质和标准溶液	152	9.1 配位化合物的基本概念	207
6.3.5 滴定分析中的体积测量	152	9.1.1 配位化合物的定义	207
习题	153	9.1.2 配合物的组成	208
第7章 酸碱平衡	155	9.1.3 配合物的命名	210
7.1 酸碱理论的发展	155	9.2 配合物的价键理论和空间构型	210
7.1.1 经典酸碱理论	155	9.2.1 配合物的磁性	211
7.1.2 酸碱的溶剂理论	155	9.2.2 价键理论	212
7.1.3 酸碱质子理论	156		
7.1.4 酸碱电子理论	159		

9.2.3 配合单元的空间结构	213	11.3.6 确定有关的平衡常数	265
9.3 配合物的稳定性	214	11.4 元素的电势图及其应用	266
9.3.1 配位化合物的稳定常数与不稳定常数	214	11.4.1 判断元素处于某一氧化态时是否会发生歧化反应	267
9.3.2 影响配合物稳定性的因素	218	11.4.2 由相邻已知电对的电极电势值求未知端点电对的电极电势值	267
习题	221	11.5 电势-pH 值图及其应用	268
第 10 章 配位滴定法	223	11.5.1 电势-pH 值图	268
10.1 配位滴定对化学反应的要求	223	11.5.2 电势-pH 值图的应用	269
10.2 配位滴定法所用配位剂	223	11.6 电解	270
10.2.1 无机配位剂	223	11.6.1 分解电压和超电势	271
10.2.2 有机配位剂	224	11.6.2 电解池中两极的电解产物	273
10.2.3 EDTA	225	习题	274
10.3 金属离子与 EDTA 配合物的特点	226	第 12 章 氧化还原滴定法	278
10.4 配位反应的副反应系数	227	12.1 氧化还原滴定法概述	278
10.4.1 金属离子与 EDTA 反应的平衡常数	227	12.2 氧化还原滴定基本原理	279
10.4.2 滴定剂 Y 的副反应系数 α_Y	228	12.2.1 滴定曲线	279
10.4.3 金属离子的副反应系数 α_M	229	12.2.2 氧化还原滴定法中的指示剂	281
10.4.4 配合物副反应系数	231	12.3 氧化还原预处理	282
10.5 配合物的条件稳定常数	231	12.4 氧化还原滴定法的分类及应用示例	282
10.6 配位滴定基本原理	233	12.4.1 高锰酸钾法	282
10.6.1 滴定曲线	233	12.4.2 重铬酸钾法	283
10.6.2 终点误差及准确滴定的判据	236	12.4.3 碘量法	284
10.6.3 金属指示剂	236	习题	286
10.6.4 配位滴定中酸度的控制	240	第 13 章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定	288
10.6.5 混合离子的选择性滴定	242	13.1 沉淀溶解平衡	288
10.6.6 其他滴定剂的应用	246	13.1.1 溶度积规则	288
10.7 配位滴定的方式和应用	247	13.1.2 沉淀的生成	290
10.7.1 各种滴定方式和应用	247	13.1.3 分步沉淀	293
10.7.2 标准溶液的配制和标定	249	13.1.4 沉淀的溶解	294
习题	250	13.1.5 沉淀的转化	296
第 11 章 氧化还原反应与电化学	252	13.2 沉淀滴定法	297
11.1 离子-电子法配平氧化还原方程式	252	13.2.1 沉淀滴定法概述	297
11.2 原电池和电极电势	253	13.2.2 沉淀滴定法的滴定曲线	297
11.2.1 原电池	253	13.2.3 沉淀滴定法的终点检测	298
11.2.2 电极电势	255	13.2.4 应用示例	300
11.2.3 能斯特方程	257	习题	300
11.3 电极电势的应用	261	第 14 章 重量分析法	304
11.3.1 氧化剂和还原剂相对强弱的比较	261	14.1 沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求	304
11.3.2 氧化还原反应方向的判断	262	14.2 沉淀的完全程度与影响沉淀溶解度的因素	304
11.3.3 判断氧化还原反应进行的顺序——分步氧化	263	14.3 影响沉淀纯度的因素	305
11.3.4 氧化还原反应进行程度的衡量	264		
11.3.5 确定溶液的 pH 值	265		

14.4 沉淀的形成与沉淀条件	306	16.5.7 砷分族硫化物	354
14.4.1 沉淀的类型	306	习题	355
14.4.2 沉淀形成的一般过程	306		
14.4.3 沉淀条件的选择	307	第 17 章 过渡金属元素化学	359
14.5 沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧和分 析结果的计算	308	17.1 d 区元素	359
14.5.1 沉淀的过滤、洗涤、烘干或 灼烧	308	17.1.1 d 区元素概述	359
14.5.2 结果的计算	308	17.1.2 铬	360
习题	309	17.1.3 锰	363
		17.1.4 铁系元素	364
		17.2 ds 区元素	367
		17.2.1 铜分族的化合物	367
		17.2.2 锌分族化合物	372
		习题	376
第 15 章 s 区元素	310		
15.1 氢化物	310	第 18 章 生命元素及其在生物体内 的作用	379
15.2 氧化物	310	18.1 生命元素和生物无机化学的关系	379
15.3 氢氧化物	311	18.2 生命元素	379
15.4 盐类	312	18.2.1 元素的生物学分类	379
习题	313	18.2.2 宏量元素	380
		18.2.3 必需微量元素	381
		18.2.4 人体的放射性同位素	382
第 16 章 p 区元素	315	18.3 生命元素在生物体内的作用	383
16.1 硼族	315	18.3.1 宏量元素的生物功能	383
16.1.1 概述	315	18.3.2 必需微量元素的生物功能	384
16.1.2 硼的化合物	315	18.3.3 铅、镉和汞的毒性	386
16.1.3 铝及其化合物	316	18.4 元素的性质与周期表	387
16.2 碳族元素	316	18.4.1 生命必需元素在周期表中的 位置	387
16.2.1 概述	316	18.4.2 微量元素的毒性和营养与元素周 期表	388
16.2.2 碳的化合物	317	18.4.3 元素的性质与周期表	388
16.2.3 硅的化合物	319		
16.2.4 锡和铅	321	第 19 章 紫外-可见吸光光度法	389
16.3 卤素	323	19.1 概论	389
16.3.1 卤素的成键特征	323	19.1.1 紫外-可见吸光光度法的特点	389
16.3.2 卤素单质	323	19.1.2 物质对光的选择性吸收	389
16.3.3 卤化氢和卤化物	324	19.1.3 物质对光吸收的本质	390
16.3.4 卤素含氧酸及其盐	326	19.2 光的吸收定律——朗伯-比耳定律	391
16.4 氧族元素	327	19.3 偏离比耳定律的原因	392
16.4.1 基本性质	327	19.3.1 比耳定律的局限性	392
16.4.2 单质	328	19.3.2 非单色入射光引起的偏离	392
16.4.3 氧族元素的二元化合物	330	19.3.3 溶液发生化学变化引起的 偏离	393
16.4.4 含氧化合物	333	19.4 紫外-可见吸光光度计	393
16.4.5 含氧酸的氧化还原性和酸的强度 规律	339	19.5 显色反应与显色条件的选择	395
16.5 氮族元素	341	19.5.1 对显色反应的要求	395
16.5.1 基本性质	341		
16.5.2 单质	342		
16.5.3 氢化物	346		
16.5.4 氮的含氧化合物	348		
16.5.5 磷的含氧化合物	350		
16.5.6 砷、锑、铋的含氧化合物	353		

19.5.2 显色反应条件的选择	395	附录八 酸、碱离解常数	410
19.6 仪器测量误差和测量条件的选择	397	附录九 常用缓冲溶液的 pH 值范围	411
19.6.1 入射光波长的选择	397	附录十 溶度积常数	412
19.6.2 光度计读数范围的选择	397	附录十一 标准电极电势	413
19.6.3 参比溶液的选择	398	附录十二 某些氧化还原反应的条件电极电势	414
19.7 应用示例	399	附录十三 配合物的稳定常数	415
19.7.1 单组分的测定	399	附录十四 金属离子与氨羧配合剂配合物稳定常数的对数值	419
19.7.2 多组分的测定	400	附录十五 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	420
19.8 紫外光度法在生物学中的应用	401	附录十六 一些配合滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg\alpha_{L(H)}$ 值	421
习题	401	附录十七 一些配合滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子酸的形成常数	421
附录	403	附录十八 金属指示剂的 $\lg\alpha_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 pM 值	421
附录一 一些重要的物理常数	403	参考文献	423
附录二 原子半径	403		
附录三 元素的第一电离势	404		
附录四 一些元素的电子亲和势	404		
附录五 元素电负性	405		
附录六 哥西密德和鲍林的离子半径数据	405		
附录七 一些物质的热力学函数	406		

第1章

物质状态

通常认为物质的存在有气、液、固三种聚集状态，这三种聚集状态在一定条件下可以相互转化，下面分别来讨论它们的特性及遵循的规律。

1.1 气体

气体无一定的形状，无一定的体积，通常，气体装在一个容器中，容器的形状和体积就是气体的形状和体积，气体最基本的特征是扩散性和可压缩性。由于它具有扩散性，所以各种不同气体可以任意比例混合，空气就是最典型的气体混合物。

1.1.1 理想气体状态方程

将一定量的气体装进一定容积的容器内，在一定温度下，气体的压力是一定的，如果温度或体积改变，压力也就随着改变。因而，通常用压力 (p)、温度 (T)、体积 (V) 和物质的量 (n) 四个物理量来描述气体的性质。 p 、 V 、 n 、 T 之间的相互关系为

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

式(1-1)通常叫作理想气体状态方程，又叫克拉伯龙方程。式中， R 为摩尔气体常数，当 n (mol)、 T (K)、 P (Pa) 和 V (m^3) 确定后， R 取值 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

理想气体状态方程还可表示为：

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

$$pM = \rho RT \quad (1-3)$$

式中， m 为气体的质量； M 为气体的摩尔质量； ρ 为气体的密度。

严格地说，理想气体状态方程仅适用于理想气体，即分子自身没有体积，并且分子之间没有引力的气体。真实气体如 O_2 、 N_2 、 H_2 等在压力不太高和温度不太低的条件下，可以认为接近于理想气体。

1.1.2 道尔顿分压定律

气体状态方程不仅适用于单一气体，而且也适用于混合气体。这是因为混合气体中的组分气体若相互不起化学反应，则如同单独存在一样，混合得非常均匀，都充满整个容器。比如，在温度 298K 时，盛有 H_2 和 N_2 的混合气体的容积为 1L， H_2 的物质的量为 0.5mol， N_2 的物质的量为 1.2mol，那么组分气体 H_2 和 N_2 单独存在于容器中的压力（分压）和混合气体的总压为多少呢？

根据状态方程式，组分气体 H_2 和 N_2 压力分别为

$$p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{V} = 0.5 \times 8314 \times 298 = 1.239 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)RT}{V} = 1.2 \times 8314 \times 298 = 2.973 \times 10^6 \text{ Pa}$$

混合气体的总压为

$$p = \frac{n_{\text{总}}RT}{V} = (1.2 + 0.5) \times 8314 \times 298 = 4.212 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$\text{故} \quad p = p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) \quad (1-4)$$

因此, 混合气体的压力总是等于各组分气体分压之和, 这就是道尔顿分压定律。所谓分压是指恒温时, 同质量的某种气体单独占据与混合气体具有相同体积时所产生的压力。式(1-4)是道尔顿分压定律的数学表达式。

设在体积为 V 的容器中, 有 A、B 两种组分气体, 它们的物质的量分别为 n_A 和 n_B , 则总物质的量 $n = n_A + n_B$ 。

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \quad (1-5)$$

$$p = \frac{n_{\text{总}} RT}{V} \quad (1-6)$$

将式(1-5)除以式(1-6), 可以得出

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x_A$$

同理

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x_B$$

这里 x_A 、 x_B 称为摩尔分数。所谓气体摩尔分数是指某组分气体的物质的量与所有气体总的物质的量的比值。以下式表示

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

组分的分压为

$$p_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} p$$

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} p = x_i p \quad (1-7)$$

理想气体的分压等于总压乘以该气体的摩尔分数, 这是道尔顿分压定律的另一种表述形式。

既然有分压的概念, 同样可以有分体积的概念。分体积的含义是指恒温时, 某组分气体单独存在时, 在其压力与混合气体压力相等时所占的体积。根据同温同压下, 气体的物质的量与体积成正比的关系, 可以推出

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

$\frac{V_i}{V_{\text{总}}}$ 为体积分数, 混合气体中某组分气体的摩尔分数等于其体积分数, 即

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = x_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}}$$

$$p_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} p \quad (1-8)$$

式(1-8)是道尔顿分压定律的另一种表述形式。

同学自己推导： $V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$

在化工生产和科学实验中，常常遇到的是混合气体，如在水面上收集气体时，从压力计读出的压力数值应是被收集气体和饱和水蒸气的分压之和。有了道尔顿分压定律，研究气体混合物的分压就方便多了。

【例 1-1】 在 300K 时，当压力为 $1.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时，使 KClO_3 分解，用排水集气法收集氧气。问分解多少克 KClO_3 才能在水面上收集 10L 氧气？

解：用排水集气法收集在集气瓶中的气体应是氧气和水蒸气的混合气体，即

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

查表 1-1，300K 时，饱和水蒸气压为 $3.55 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，则

$$p(\text{O}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 1.02 \times 10^5 - 3.55 \times 10^3 = 9.85 \times 10^4 \text{ Pa}$$

收集到氧气的物质的量为

$$n(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)V}{RT} = \frac{9.85 \times 10^4 \times 10 \times 10^{-3}}{8.31 \times 300} = 0.395 \text{ mol}$$



分解 KClO_3 的质量为： $m(\text{KClO}_3) = 122.6 \times \frac{2}{3} \times 0.395 = 32.2 \text{ g}$

1.2 液体和固体

1.2.1 液体和固体的特性

1.2.1.1 液体

液体与气体一样可以流动，所以它没有固定的形状，但有一定的体积。液体分子间距较小，分子间吸引力较大，所以从局部看分子的排列是有规则的，但与固体相比，分子间距还是大了些，相互吸引力小，极易接受外界的能量来克服分子间相互作用力而做无规则运动。下面介绍描述液体的两个特征物理量。

(1) 蒸气压 (p_0) 设有一个真空容器，在其中放些水，由于水分子的不断运动，处在液面上的水分子就能脱离液体而汽化。但是这些水分子同时也受到液体内部分子的吸引，这种吸引阻碍着水分子的汽化。如果维持一定的温度，只有一部分能量较大的水分子才能脱离液面，进入液面上方的空间，构成气相，这一过程称为蒸发。蒸气分子中能量较低的分子与液面相碰时，就会被液体中的分子吸引又回到液体中，这就是凝结。随着空间蒸气分子数的增多，重新回到液面的分子数相应增多，最后当离开液面的分子数等于回到液面的分子数时，水和水蒸气达到动态平衡。此时，气相中水蒸气产生的压力称为水的饱和蒸气压，简称蒸气压。

液体的饱和蒸气压是液体的重要性质，它仅与液体的性质和温度有关，而与液体的数量以及液面上空间的体积无关。一般：①在相同温度下，液体质点间的引力强，则液体质点难

以逸出液面，蒸气压就低；反之，则蒸气压就高；②对同一液体，升高温度，则液体中动能较大的质点数增多，逸出液面的质点数也相应增多，因而蒸气压提高；反之，则蒸气压降低。见表 1-1。

表 1-1 水的饱和蒸气压和温度的关系

温度/K	压力/Pa	温度/K	压力/Pa	温度/K	压力/Pa
273	6.10×10^2	302	3.99×10^3	367	8.12×10^4
283	1.22×10^3	303	4.23×10^3	368	8.42×10^4
293	2.33×10^3	313	7.35×10^3	369	8.74×10^4
294	2.49×10^3	323	1.23×10^4	370	9.06×10^4
295	2.63×10^3	333	1.99×10^4	371	9.40×10^4
296	2.80×10^3	343	3.11×10^4	372	9.74×10^4
297	2.98×10^3	353	4.72×10^4	373	1.01×10^5
298	3.16×10^3	363	6.99×10^4	383	1.43×10^5
299	3.39×10^3	364	7.26×10^4	393	1.97×10^5
300	3.55×10^3	365	7.54×10^4	413	3.60×10^5
301	3.76×10^3	366	7.82×10^4	453	9.99×10^5

(2) 沸点 (boiling point) 沸点是液体的另一特征物理量。在敞口容器中加热液体时，汽化先在液体表面发生，随着温度升高，液体的蒸气压将增大，当蒸气压等于外压时，汽化不仅在液面上进行，并且也在液体的内部发生。内部液体的汽化产生了大量气泡，这种现象叫沸腾。液体沸腾时的温度，即液体的蒸气压等于外界气压时的温度称为液体的沸点。在沸腾过程中，液体所吸收的热量仅用来把液体转化为蒸气，温度保持恒定，直到液体全部汽化。

1.2.1.2 固体

固体不仅有一定的体积，而且有一定的形状，固体可分为晶体和非晶体。自然界中约 90%左右的无机物单质及无机化合物为晶体，非晶态物质也很多，如沥青、石蜡、松香、玻璃等，非晶体又称玻璃态物质。晶体由于结构整齐，所以具有它自己的特点。

(1) 蒸气压 固体与液体一样，也有它的蒸气压。固体与它的蒸气压在一定条件下可达到动态平衡，如在一定温度下，冰也具有一定的蒸气压。实验测出的冰在各温度下的蒸气压见表 1-2。从表 1-2 可以看出：冰的蒸气压随温度的降低而减小。

表 1-2 冰在不同温度下的蒸气压

温度/K	273	268	263	258	253
蒸气压/Pa	6.01×10^2	4.01×10^2	2.59×10^2	1.65×10^2	1.03×10^2

(2) 熔点 加热晶体达到熔点时，晶体就开始熔化，直到晶体全部变为流动液体时，温度才能上升。反过来，冷却即是液体凝固。熔点或凝固点是指在标准大气压下，液相和固相可以平衡共存的温度。水在空气中冷却到 273K 时开始结冰，则水的凝固点为 273K。水的凝固点随压力增大而降低，见表 1-3，但压力对凝固点的影响是很小的。

表 1-3 水在不同压力下的凝固点

压力/Pa	6.10×10^2	1.01×10^5	6.18×10^7	1.14×10^8	1.61×10^8	2.0×10^8
凝固点/K	273.16	273.15	268	263	258	253

1.2.2 水的相图

在通常的压力和温度条件下，水有三种聚集状态——水蒸气、液态水和固态冰。

在一烧杯内装满水，发现杯中水的内部是均匀的，并且具有相同的成分和相同的物理、化学性质。如果在烧杯中放入一块冰，尽管这两部分化学组成相同，但物理性质却有差异，为此我们通常把物理性质和化学性质完全相同的均匀的部分称为一相。上述水和冰所构成的体系就是两个相，一个是水构成的称为液相，一个是冰构成的称为固相。多相体系的一个特征是各个相之间有界面存在。例如水和油同为液态，且互不相溶，油浮在水的上面，它们之间有一界面，所以属于两个相；又如若不考虑尘埃的存在，空气中有 O_2 、 N_2 、 H_2 、 CO_2 等多种成分，但各组分都是均匀的，所以只构成一个相。

化学上，直接根据实验数据，绘出的用来表示物质的各种状态和它们所处的条件（如温度、压力）及组成之间关系的各种几何图形称为**相图**。下面我们讨论水的相图。

根据表 1-1～表 1-3 的实验数据，在直角坐标上，以温度为横坐标、压力为纵坐标，就得到一个表明水的固、液、气三相与温度、压力的关系图，即水的相图。如图 1-1 所示。

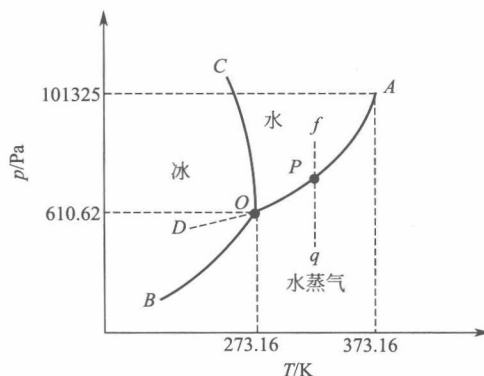


图 1-1 水的相图

① 在“水”、“冰”、“水蒸气”三个区域内，体系都是单相，在该区域内可以有限度地独立改变温度和压力，而不会引起相的改变。我们必须同时指定温度和压力这两个变量，然后体系的状态才能完全确定。

② 图中三条实线是两个区域的交界线。在线上，是两相平衡，指定了温度就不能再任意指定压力，压力应由体系自定，反之亦然。

AO 是水蒸气 and 水的平衡曲线，即水在不同温度下的蒸气压曲线。OB 是冰和水蒸气两相的平衡线（即冰的升华曲线），AO 线在理论上可延长到热力学零度附近。OC 线为冰和水的平衡线，OC 线不能无限向上延长，大约从 2.03×10^8 Pa 开始，相图变得比较复杂，有不同结构的冰生成。OA 线也不能任意延长，它终止于临界点 A (647K , 2.2×10^7 Pa)。在临界点，液体的密度与蒸气的密度相等，液态和气态之间的界面消失。如从 A 点对 T 轴作垂线，则垂线以左与 OB、OA 线所包围的区域为汽相区（意味着气体可以加压或降温液化为水），而在垂线以右的区域则为气相区，因为它高于临界温度，不可能用加压的办法使气体液化。

③ OD 是 AO 的延长线，是水和水蒸气的介稳平衡线，代表过冷水的饱和蒸气压与温度的关系曲线。OD 线在 OB 线之上，它的蒸气压比同温度下处于稳定状态的冰的蒸气压大，因此过冷的水处于不稳定状态。

④ 在任一分界线上的点，例如 P 点，在该点可能有三种情况：a. 从 f 点起，在恒温下使压力降低，在无限趋近于 P 点之前，气相尚未生成，体系仍是一个液相。由于 P 点是液相区的一个边界点，若要维持液相，则只允许升高压力和降低温度；b. 当有气相出现，体

系是气、液两相平衡，即当两相共存时，指定一个温度相应地就有一定的饱和蒸气压；c. 当液体全部变为蒸气时， P 点成为气相区的边界点。若要维持气相则只允许降低压力和升高温度。在 P 点虽有上述三种情况，但由于通常我们只注意相的转变过程，所以常以第二种情况来代表边界线上的相变过程。

⑤ O 点是三条线的交点，称为三相点，在该点三相共存。三相点的温度和压力皆由体系自定，不能任意改变。水的三相点的温度为 273.16K ，压力为 610.62Pa 。

现在国际规定水的三相点的温度为 273.16K ，并以此来规定热力学温标的单位，即每一开尔文 (K) 是水的三相点热力学温度的 $1/273.16$ (也就是说在 0K 和水的三相点之间，分为 273.16 格，每一格就是 1K)。通常我们说水的冰点是 0°C ，根据热力学温度的定义 $T = t + 273.15$ ，此点热力学温度应为 273.15K ，并且当外压改变时，冰点也随着改变，此时虽然也是水、冰、水蒸气三相共存，但与上述的三相点不同。这是由两种原因造成的。①在通常情况下，冰和水都已被空气所饱和，实际上已成为二组分体系，所以当压力改变时，冰点也随着改变，由于空气的溶入，液相变成溶液，因而使冰点降低了 0.0024K 。②在三相点时的外压力为 610.62Pa ，而通常情况下外压约等于 $p^\ominus$ ，即 101325Pa 。若外压从 610.62Pa 改变到 101325Pa ，根据克拉贝龙公式的计算，冰点又降低了 0.00747K 。这两种效应之和为 $0.00242 + 0.0075 = 0.00989 \approx 0.01\text{K}$ ，所以说水的冰点比三相点低了 0.01K ，即等于 273.15K (或 0°C)。

相图不论在生产上或是科学研究中，都有着广泛的实际应用。这将在以后的学习中叙述。

1.3 分散系

一种或数种物质分散在另一种物质中所形成的系统称为分散系 (dispersed system)。例如矿物质分散在岩石中生成矿石，水滴分散在空气中形成云雾，聚苯乙烯分散在水中形成乳胶，溶质分散在溶剂中形成溶液等。被分散的物质称为分散相 (dispersed phase)，容纳分散相的连续介质称为分散介质 (dispersed medium)。

按照分散相粒子的大小，可以把分散系分为真溶液、胶体分散系和粗分散系。真溶液的分散粒子小于 1nm ，粗分散系分散粒子大于 100nm ，介于两者之间的是胶体分散系。分散系又可分为均相 (homogeneous) 分散系和非均相 (heterogeneous) 分散系两大类。非均相分散系的分散相和分散介质为不同的相，如云雾中的水滴 (液相) 和空气 (气相)。粗分散系是非均相系统。均相分散系只有一个相，真溶液是均相系统。胶体分散系则包括非均相的溶胶 (sol)、均相的高分子溶液 (macromolecular solution) 和缔合胶体 (associated colloid) 三类。

1.3.1 溶液

由两种或两种以上不同物质所组成的均匀、稳定的液相体系，称为溶液。与生命现象密切相关的水溶液尤为重要。

1.3.1.1 物质的量浓度 c

A 的物质的量浓度 (concentration of amount of substances) 简称浓度，是指 A 的物质的量 $n(A)$ 除以混合物的体积 V ，用符号 $c(A)$ 表示

$$c(A) = \frac{n(A)}{V} \quad (1-9)$$

式中， $n(A)$ 为物质的量， mol ； V 为混合物的体积，对溶液而言，就是溶液的体积，