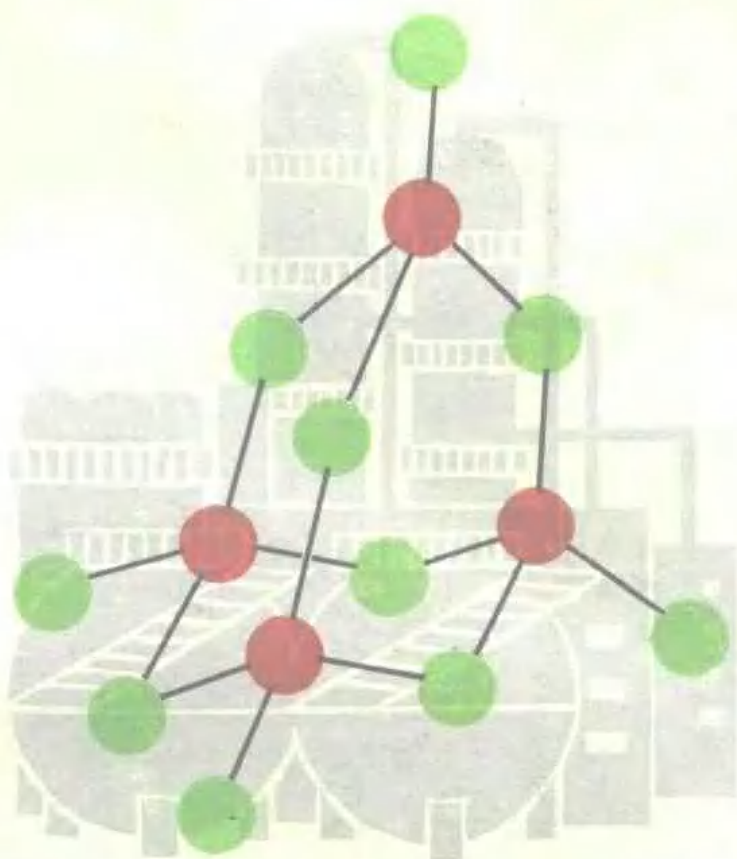




工科无机化学

路琼华 朱裕贞 苏小云 主编

华东化工学院出版社

061
L85

322325

工 科 无 机 化 学

路琼华 朱裕贞 苏小云 主编



华东化工学院出版社

责任编辑 李金和

工 科 无 机 化 学

Gongke Wuji Huaxue

路琼华 朱裕贞 苏小云 主编

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路130号)

新华书店上海发行所发行

上海市印刷三厂宁波联营厂印装

开本787×1092 1/16 印张31.5 字数775千字

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数1—10000册

ISBN 7-5628-0010-3/0·2 定价7.70元

前 言

本世纪来,人们揭示了微观粒子的奥秘,使化学科学突飞猛进,化学理论迅速发展,实验手段不断更新,新工艺、新技术、新产品日新月异,化学知识量、信息量猛增。为此,大学教材既要反映时代的发展,又要根据培养目标和规格的要求恰当选材。1981年以来,我们在多年教学改革的过程中,不断探索,按照四年学制各课程整体优化的要求,确定了工科无机化学合适的深广度,以切实打好工科无机化学的基础。

本教材是在教学实践中不断完善,历时六年三次大改而成。本书的特色和编纂系统介绍如下:

一、在确保教学基本要求的基础上,适应现代教育多样化的要求。

本书以确保达到《高等工业学校本科无机化学课程的基本要求》为主,同时为适应不同学校与专业的要求,在每章后面附有阅读材料,适当加深原理和拓宽元素化合物的视野。如原子轨道与电子云的径向分布图像、质子酸碱强度、合金、微量元素与人体健康等。

二、重视理论与实际的结合,适当与化学工业相联系,以反映工科特点。

教材中除了重视化学原理与元素化合物的性质及反应相联系外,还挑选某些化工产品,讨论工艺路线的选优和反应条件的确定,并介绍了无机化学工业的概况。如第十章4-1,讨论化学工业与无机化工;第十五章1-2,1-3中对硝酸、硫酸制造工艺的分析;2-3中对硫代硫酸钠生产中反应条件的选择等。

三、介绍我国丰产元素,反映无机化学新发展。

我国幅员辽阔,资源丰富,锂、钽、铌、钨、铈以及稀土元素储量均居世界首位,根据《工科无机化学基本要求》精神,除铈外,分别列入有关章节阅读材料中介绍。同时,无机化学涉及的新技术、新材料,如新型无机材料、超导材料、固体电解质等,均在适当场合有所介绍。

四、本教材包括化学原理和元素化学两大部分,共十六章。

化学原理部分:(一)化学基础知识,反应中能量关系和反应速率原理(第一、二、三各章)(二)四大平衡原理,即化学平衡、离子平衡、氧化还原平衡及配位平衡(第三、四、八、九各章)(三)近代物质结构基本理论,有原子结构、分子结构、晶体结构及配合物结构(第五、六、七、九各章)。

元素化学部分:以元素化学概述为前导,再按周期表体系从s区、d区、ds区、p区到f区的顺序来编排内容。力求结合工科特点抓住典型元素,以点带面,削枝强干。每章都有重点地运用部份原理阐明内容,做到前后连贯,以加强对学生的思维方法、认识规律和综合应用知识能力的培养。努力克服传统上泛泛而述和零乱的弊病。元素化学中各章重点讨论的内容如下:

第十章 元素化学概述。从元素的发现了解人类科技的进步。了解金属和非金属通性,以及简要了解无机化学工业和三废的污染及防治。

第十一章 s 区元素。着重讨论氧化物类型,以及联系离子平衡原理认识元素酸碱性变化的规律。

第十二章 d 区元素。着重分析元素及其化合物的氧化还原性变化规律,以及用氧化还原平衡原理联系实验事实来判断反应产物的一般方法。

第十三章 ds 区元素。着重联系配位化合物的生成,以加强对有关元素及其化合物的认识。

第十四章 p 区元素(一)硼族和碳族。着重联系晶体结构原理,说明其单质及化合物的性质。

第十五章 p 区元素(二)氮族和氧族。着重原子结构、分子结构与物质性质的内在联系。同时,适当结合有关化工生产中产品工艺路线和反应条件的选择。

第十六章 p 区元素(三)卤素和稀有气体。对元素及其典型化合物的性质、制备和反应进行归纳综述,以加强总体规律的认识。

五、本教材采用《中华人民共和国法定计量单位》。数据基本来自 J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry 13ed. (1985)

六、内容起点适当,已考虑到与全日制中学高中化学相衔接。

本书可作为高等工业学校化工、轻工、冶金、纺织、环保等各类工科专业的化学基础课教材。也可供大专院校教师及工程(尤其化工)专业人员参考。

本教材与华东化工学院第三版《无机化学实验》相配套(高等教育出版社1989年出书)。

教材第一稿的编写者有裴贞庭、石锦文、金韬芬、方国正、朱声逾、陈德康、徐止戈、苏小云、朱裕贞、路琼华等同志。该大修稿是在原来两次修改稿的基础上,由朱声逾(第12、13、14章)、苏小云(第4、8、9、11章)、朱裕贞(第6、10、15章)、路琼华(第1、2、3、5、7、16章)等四人重写。复习思考题和习题由张佩华、印聿德两人重编。附录由朱声逾同志重整。全书由路琼华、朱裕贞、苏小云主编。

本书得李金和、王秉济、李芝香、王绿芳等同志协助。在此,谨表示深切的谢意。

限于编者水平,难免有谬误和不妥之处。敬请同行和读者给予批评指正。

编者

1988.6

目 录

第一章 物质的状态	(1)
第一节 气体	(1)
1-1 理想气体状态方程	(1)
1-2 气体分压定律	(2)
1-3 气体分子运动论	(5)
第二节 液体和溶液	(7)
2-1 液体	(7)
2-2 溶液	(8)
2-3 稀溶液的性质	(10)
第三节 固体	(15)
复习思考题.....	(16)
习题.....	(16)
阅读材料 等离子体.....	(17)
第二章 化学反应中的能量关系	(19)
第一节 化学反应中的能量守恒 热化学	(19)
1-1 一些常用术语	(19)
1-2 能量守恒定律 内能	(20)
1-3 化学反应的热效应	(21)
1-4 焓 化学反应中的焓变	(21)
1-5 生成热	(23)
1-6 盖斯定律	(24)
第二节 化学反应的自发性	(26)
2-1 焓变与反应的自发性	(27)
2-2 自由焓变	(27)
2-3 熵变	(29)
2-4 焓变、熵变与自由焓变的关系	(31)
复习思考题.....	(34)
习题.....	(34)
阅读材料 离子反应的焓变和自由焓变.....	(36)
第三章 化学反应速率和化学平衡	(38)
第一节 化学反应速率	(38)
第二节 影响反应速率的因素	(39)
2-1 浓度对反应速率的影响	(39)
2-2 温度对反应速率的影响——阿仑尼乌斯方程式	(42)
2-3 催化剂对反应速率的影响	(44)
2-4 影响多相反应速率的因素	(45)

第三节 反应速率理论	(45)
3-1 碰撞理论 活化能	(45)
3-2 过渡态理论	(47)
3-3 活化能与反应速率的关系	(47)
第四节 化学平衡	(49)
4-1 可逆反应和化学平衡	(49)
4-2 平衡常数	(50)
4-3 平衡常数的组合——多重平衡规则	(52)
4-4 有关平衡常数的计算	(53)
4-5 平衡常数与自由焓变	(55)
第五节 化学平衡的移动	(57)
5-1 浓度对化学平衡的影响	(57)
5-2 压力对化学平衡的影响	(58)
5-3 温度对化学平衡的影响	(60)
5-4 催化剂与化学平衡	(60)
5-5 平衡移动的总规律	(61)
复习思考题	(61)
习题	(62)
阅读材料 化学反应速率和化学平衡的应用	(64)
第四章 电解质溶液和电离平衡	(67)
第一节 电解质溶液	(67)
1-1 电解质溶液的依数性 电离理论	(67)
1-2 强电解质在溶液中的状况	(68)
第二节 弱酸、弱碱的电离平衡	(70)
2-1 一元弱酸、弱碱的电离平衡	(70)
2-2 多元弱酸的电离平衡	(73)
2-3 影响电离平衡的因素	(74)
2-4 水的电离和溶液的pH值	(76)
第三节 缓冲溶液	(78)
3-1 缓冲作用原理	(78)
3-2 缓冲溶液pH值的计算	(79)
3-3 缓冲溶液的选择和配制	(80)
第四节 盐类的水解	(81)
4-1 盐类的水解反应 水解常数	(81)
4-2 多元弱酸盐和多元弱碱盐的水解	(84)
4-3 影响盐类水解反应的因素	(84)
第五节 近代酸碱理论简介	(85)
5-1 酸碱的水-离子理论	(85)
5-2 酸碱的溶剂理论	(86)

5-3 酸碱的质子理论	(87)
5-4 酸碱的电子理论	(88)
第六节 难溶强电解质的沉淀——溶解平衡	(89)
6-1 溶度积和溶度积规则	(89)
6-2 沉淀的生成和溶解	(92)
6-3 分步沉淀和沉淀转化	(93)
复习思考题	(100)
习题	(101)
阅读材料 质子酸碱强度	(103)
第五章 原子结构和元素周期系	(107)
第一节 原子结构理论的早期发展	(107)
第二节 原子的玻尔模型	(109)
2-1 氢原子光谱	(109)
2-2 玻尔理论	(110)
第三节 原子的量子力学模型	(112)
3-1 微观粒子的波粒两象性	(112)
3-2 核外电子运动状态的近代描述	(114)
3-3 原子轨道和电子云的图像	(120)
第四节 核外电子排布与元素周期系	(123)
4-1 多电子原子的能级	(124)
4-2 核外电子排布的规律	(126)
4-3 原子的电子层结构和元素周期系	(127)
第五节 原子结构与元素性质的关系	(134)
5-1 原子参数	(134)
5-2 元素的金属性和非金属性	(140)
5-3 氧化值	(141)
复习思考题	(142)
习题	(142)
阅读材料(一) 原子轨道和电子云的径向部分图像	(144)
阅读材料(二) 钻穿效应	(146)
第六章 分子结构	(147)
第一节 分子结构理论的发展概况	(147)
第二节 价键理论	(149)
2-1 共价键的本质	(149)
2-2 共价键的特征	(150)
2-3 共价键的类型	(151)
2-4 键参数	(153)
2-5 价键理论的应用	(155)
第三节 杂化轨道理论	(156)

3-1 杂化轨道概念的形成及其理论要点	(156)
3-2 s 和 p 原子轨道杂化的三种方式	(156)
3-3 等性杂化和不等性杂化轨道	(159)
第四节 分子轨道理论	(160)
4-1 分子轨道理论的基本观点及其要点	(160)
4-2 分子轨道的形成	(161)
4-3 分子轨道能级图与应用示例	(162)
第五节 价层电子对互斥理论	(166)
5-1 价层电子对互斥理论及分子的几何构型	(166)
5-2 价层电子对互斥理论的应用及其局限性	(167)
第六节 分子间力和氢键	(170)
6-1 分子间力	(170)
6-2 氢键	(175)
复习思考题	(177)
习题	(178)
阅读材料(一) 用MO法处理异核双原子分子	(179)
阅读材料(二) 离域 π 键	(180)
第七章 晶体结构	(182)
第一节 晶体的内部结构	(182)
1-1 晶格和晶胞	(182)
1-2 晶体的类型	(183)
第二节 离子晶体	(185)
2-1 三种典型的离子晶体	(185)
2-2 离子半径和配位比	(186)
2-3 晶格能	(188)
2-4 离子的极化	(191)
第三节 金属晶体	(193)
3-1 金属的改性共价键理论	(193)
3-2 金属晶体的紧密堆积结构	(194)
3-3 金属的原子半径	(195)
复习思考题	(196)
习题	(196)
阅读材料 固体电解质	(198)
第八章 氧化和还原 电化学	(199)
第一节 氧化还原反应	(199)
1-1 氧化值与化合价	(199)
1-2 氧化还原反应	(200)
1-3 氧化还原反应方程式的配平	(200)
第二节 电化学	(203)

2-1 原电池	(204)
2-2 电极电位	(205)
2-3 自由焓变和电池电动势以及平衡常数之间的关系	(213)
2-4 元素电位图及其应用	(214)
2-5 电位-pH图	(216)
2-6 电解	(217)
复习思考题	(220)
习题	(221)
阅读材料 化学电源简介	(224)
第九章 配位化合物	(227)
第一节 配位化合物的基本概念	(228)
1-1 配位化合物的组成	(228)
1-2 配位化合物的命名	(229)
第二节 配位化合物中的化学键	(230)
2-1 价键理论	(230)
2-2 晶体场理论	(235)
第三节 配合物在水溶液中的状况	(241)
3-1 配合物的不稳定常数	(242)
3-2 配位平衡与沉淀反应	(244)
3-3 配离子之间的平衡	(246)
3-4 配位平衡与氧化还原	(246)
第四节 螯合物	(248)
4-1 螯合物和螯合剂	(249)
4-2 螯合物的特性	(249)
4-3 配合物形成体在周期系中的分布情况	(250)
第五节 配位化合物应用简介	(251)
复习思考题	(253)
习题	(253)
阅读材料 软硬酸碱理论简介	(256)
第十章 元素化学概述	(260)
第一节 元素的发现、分类及其在自然界中的存在	(260)
1-1 元素的发现和分类	(260)
1-2 元素在地壳、海洋和大气中的分布	(261)
第二节 金属通论	(263)
2-1 金属的结构和性质	(263)
2-2 从矿石中提取金属的一般方法	(263)
2-3 金属的腐蚀和防腐	(266)
第三节 非金属通论	(269)
3-1 非金属的结构和性质	(269)

3-2 非金属元素的存在及其单质的一般制备方法	(270)
第四节 化学工业与三废防治	(272)
4-1 化学工业与无机化工	(272)
4-2 化学工业三废对环境的污染	(274)
4-3 三废污染的一般防治方法	(275)
复习思考题	(278)
习题	(279)
阅读材料 合金	(280)
第十一章 s 区元素——氢、碱金属和碱土金属	(282)
第一节 氢	(282)
1-1 氢的原子结构特点及其在周期表中的位置	(282)
1-2 氢的存在和制备	(283)
1-3 氢的性质和氢化物	(284)
1-4 氢能源	(286)
第二节 碱金属和碱土金属的通性	(286)
第三节 碱金属和碱土金属的一般制备方法	(288)
第四节 碱金属和碱土金属的化合物	(288)
4-1 氢化物	(289)
4-2 氧化物	(289)
4-3 氢氧化物	(291)
4-4 盐类	(292)
4-5 锂和铷的特殊性、对角线规则	(296)
复习思考题	(297)
习题	(297)
阅读材料(一) 我国的丰产元素——锂	(299)
阅读材料(二) 碱金属和碱土金属的液氨溶液	(299)
第十二章 d 区元素——过渡元素(一)	(301)
第一节 过渡元素的通性	(301)
1-1 原子半径	(302)
1-2 单质的物理性质	(302)
1-3 金属活泼性	(303)
1-4 过渡元素的氧化值	(303)
1-5 离子的颜色	(304)
1-6 磁性	(305)
1-7 配合性	(305)
1-8 催化性	(305)
第二节 铬及其化合物	(306)
2-1 单质铬	(306)
2-2 铬的化合物	(306)

2-3 铬的重要化合物的制备	(309)
第三节 锰及其化合物	(310)
3-1 锰的单质	(310)
3-2 锰的化合物	(311)
3-3 电位、酸度和试剂用量对锰化合物的氧化还原产物的影响	(313)
第四节 铁、钴、镍及其化合物	(316)
4-1 铁、钴、镍的一般性质及其应用	(316)
4-2 铁、钴、镍的化合物	(317)
复习思考题	(322)
习题	(323)
阅读材料(一) 锰的标准自由焓变与氧化态图的应用	(325)
阅读材料(二) 我国丰产元素——钛、钒、钼和钨	(326)
第十三章 ds区元素——过渡元素(二)	(331)
第一节 铜族元素	(331)
1-1 铜族元素的通性	(331)
1-2 铜族元素的单质	(331)
1-3 铜族元素的化合物	(333)
1-4 铜(Ⅰ)和铜(Ⅱ)之间的相互转化	(338)
第二节 锌族元素	(339)
2-1 锌族元素的通性	(339)
2-2 锌族元素的单质	(340)
2-3 锌族元素的化合物	(341)
2-4 $Hg(Ⅰ)$ 和 $Hg(Ⅱ)$ 的相互转化	(344)
复习思考题	(345)
习题	(346)
阅读材料(一) 重金属的污染及防治	(347)
阅读材料(二) 微量元素与人体健康	(349)
第十四章 p区元素(一)——硼族与碳族	(351)
第一节 硼族和碳族元素概述	(352)
第二节 硼的重要化合物	(353)
2-1 硼的成键特征	(353)
2-2 硼的氢化物	(354)
2-3 硼的含氧化合物	(355)
2-4 卤化硼	(357)
2-5 硼氮化合物	(357)
第三节 铝及其化合物	(358)
3-1 铝	(358)
3-2 氧化铝	(359)

3-3 铝盐和铝酸盐	(360)
第四节 碳及其化合物	(361)
4-1 单质碳	(361)
4-2 二氧化碳和碳酸	(362)
4-3 碳酸盐和碳酸氢盐	(364)
4-4 一氧化碳	(365)
4-5 碳化物	(365)
4-6 二硫化碳与四氯化碳	(366)
第五节 硅及其化合物	(366)
5-1 单质硅	(366)
5-2 二氧化硅, 硅酸和硅胶	(367)
5-3 硅酸盐	(368)
5-4 沸石分子筛	(369)
5-5 硅的卤化物	(370)
第六节 锡、铅及其化合物	(371)
6-1 单质锡、铅	(371)
6-2 锡、铅的化合物	(371)
复习思考题	(375)
习题	(375)
阅读材料(一) 电解铝的原料——三氧化二铝的精制	(376)
阅读材料(二) 新型无机材料	(377)
第十五章 p区元素(二)——氮族和氧族	(381)
第一节 氮族	(381)
1-1 氮族元素的通性	(382)
1-2 氮及其化合物	(383)
1-3 磷及其化合物	(393)
1-4 砷、锑、铋	(397)
第二节 氧族	(401)
2-1 氧族元素的通性	(401)
2-2 氧及其化合物	(402)
2-3 硫及其化合物	(407)
2-4 硒和碲	(416)
复习思考题	(417)
习题	(418)
阅读材料 我国丰产元素——锑	(422)
第十六章 p区元素(三)——卤素和稀有气体	(423)
第一节 卤素	(423)
1-1 卤素的通性	(424)
1-2 卤素的单质	(424)

1-3 卤化氢和卤化物	(429)
1-4 卤素的含氧化合物	(434)
1-5 拟卤素	(441)
第二节 稀有气体	(442)
2-1 稀有气体的发现	(442)
2-2 稀有气体的性质和用途	(443)
2-3 稀有气体的存在和分离	(444)
2-4 稀有气体的化合物	(444)
复习思考题	(445)
习题	(446)
阅读材料 稀土元素	(447)
习题答案	(452)
附录	(456)
附录一 国际原子量表 (1985)	(456)
附录二 中华人民共和国法定计量单位	(458)
附录三 基本物理常数	(460)
附录四 一些物质的标准生成热、标准生成自由焓和标准熵 (298K)	(461)
附录五 一些弱电解质的电离常数 (25℃)	(466)
附录六 溶度积常数	(467)
附录七 标准电极电位 (25℃)	(469)
(一) 按 φ° 代数值由小到大编排	(469)
(1) 在酸性溶液中	(469)
(2) 在碱性溶液中	(472)
(二) 按周期表分族编排	(474)
附录八 配离子的不稳定常数	(479)
附录九 一些金属冶炼的主要过程与反应	(483)
附录十 水溶液中离子的颜色	(486)
附录十一 常见的有色固体物质	(487)

第一章 物质的状态

(The States of Matter)

在一定温度和压力的条件下，物质总是以一定的聚集状态存在。即存在气态、液态或固态，各种状态都各具有某些特性。

在一定条件下，物质总是以一定的聚集状态参加化学反应的。物质的状态对其化学行为有影响。对于给定的反应，由于物质的聚集状态不同，反应的速率和反应的能量关系也有所不同，甚至还会影响工艺条件的选择。因此，有必要对物质三态所各具有的特性加以讨论。

第一节 气 体

气体 (Gases) 的特征是具有扩散性 (Diffusivity) 和压缩性 (Compressibility)。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，分子在作无规则地运动，因而能自动扩散充满整个容器，因此，气体无一定的体积和形状。又因气体分子间的空隙很大，对它施加压力，其体积就缩小。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，通常用压力 (Pressure)、体积 (Volume)、温度 (Temperature) 这些物理量来描述一定量气体所处的状态。而能反映这四者之间关系的式子，叫做气体的状态方程式。

1-1 理想气体状态方程

从 17 世纪到 19 世纪初，许多科学家在较低压力下研究气体的体积、压力和温度之间的关系，得到下列关系式：

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

式中 p —气体压力， V —气体体积， n —气体的“物质的量”（单位摩尔）， T —气体的绝对温度^①， R —摩尔气体常数。

式 1-1 称为理想气体方程 (Ideal Gas Equation)，只有理想气体才完全遵守这个关系式。理想气体是一种假想的气体，它要求气体分子间没有相互作用力，分子本身不占有体积，而我们所碰到的都是真实气体，都不能满足这个条件。因而对于真实气体，必须考虑分子间的作用力和分子本身体积，将理想气体状态方程式加以修正才能应用。但是低压、高温下

^① 绝对温度 T 即开尔文温度或称热力学温度，其单位为开尔文，用符号“开”或“K”表示。 $T/K = 273.15 + t/^\circ\text{C}$ 。

的气体,分子间距离很大,相互作用极为微弱;分子本身大小相对于整个气体的体积可以略去不计,因此,可以近似地看作理想气体。具体地说,当气体的压力比大气压高得不多,气体的温度比 0°C 低得不多时,通常可用理想气体状态方程作有关计算。

摩尔气体常数 R 是由实验测得的。将测得的具有一定物质的量的气体的 p 、 V 和 T 代入 $pV=nRT$,即可求得 R 值。它的数值与气体的种类无关,而随所用的压力和体积的单位不同而改变。例如,1 mol(摩尔)气体在 273.15K (开)和 1atm (大气压)下所占的体积为 22.414L (升),代入式1-1得

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1\text{大气压} \times 22.414\text{升}}{1\text{摩} \times 273.15\text{开}} = 0.08206 \frac{\text{大气压} \cdot \text{升}}{\text{摩} \cdot \text{开}}$$

(或 $0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

若按我国法定的体积单位用 米^3 ,压力单位用帕斯卡^①时,

则

$$R = \frac{101325\text{牛顿} \cdot \text{米}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3}\text{米}^3}{1\text{摩} \times 273.15\text{开}}$$

$$= 8.314 \frac{\text{牛} \cdot \text{米}}{\text{摩} \cdot \text{开}} = 8.314 \frac{\text{焦}}{\text{摩} \cdot \text{开}}$$

(或为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

理想气体状态方程中 n 等于气体的质量 m (单位 g)除以摩尔质量 M (单位 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$n = \frac{m}{M}$$

这样式1-1可写成

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

上式有五个变量, p 、 V 、 m 、 M 、 T ,如果已知其中四个,则可求其余一个。

【例1】 304mL 的某气体在 25°C 和压力为 $9.93 \times 10^4\text{Pa}$ 时重 0.780g ,求该气体的分子量。

解:将题中各数值代入式1-2, R 的数值用 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

则

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.780 \times 8.314 \times (273 + 25)}{9.93 \times 10^4 \times 304 \times 10^{-6}}$$

$$= 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该气体的分子量等于 64.0 。

1-2 气体分压定律

我们知道,气体的特性之一是具有扩散性,能够均匀地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它气体的存在而改变。例如,有 0.500L 的氧气和

① 帕斯卡简称帕,国际代号 Pa 。指的是每平方米所受的力为 1牛顿 时,压力就为 1帕斯卡 。 $1\text{大气压} = 101325\text{帕斯卡}$,即 $101325\text{牛顿} \cdot \text{米}^{-2}$ 。若计算要求不是十分精确时, 101325Pa 可用 $1.013 \times 10^5\text{Pa}$ 或 101.3kPa

1.00 L 的氮气, 它们的压力分别为 101.3 kPa 和 151.9 kPa (图1-1)。如果将氧气压入氮气的容器中, 则混合气体的总体积为 1.00 L。容器中氮的量并未因氧的压入而有所改变, 因此氮所产生的那部分压力仍为 151.9 kPa, 和它单独占有 1.00 L (升) 容器时所产生的压力一样; 氧气压入氮气容器中后, 氧气的量亦未改变, 但体积为原来的 2 倍。因此压力减小为 50.7 kPa, 和它单独占有这个容器时所产生的压力一样。混合气体中某一气体所产生的压力称为该气体的分压力。由此可知, 在上述氮、氧混合气中, 氮和氧的分压分别为 151.9 kPa 和 50.7 kPa。显然气体混合物总压力等于氮和氧分压力之和。即 202.6 kPa。道尔顿 (J. Dalton) 总结了这些实验事实, 得出下列结论:

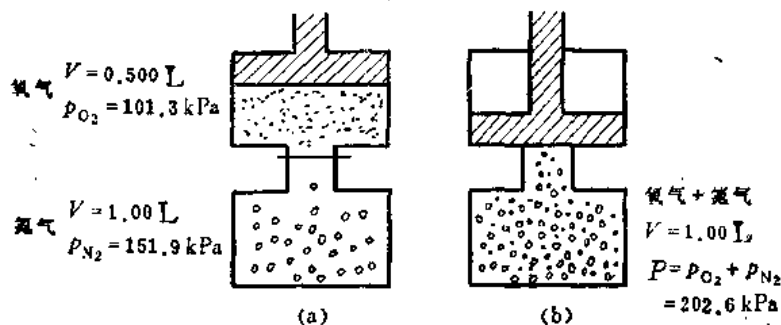


图 1-1 分压定律示意图

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; 而气体混合物的总压力等于其中各气体分压之和, 这就是分压定律 (Law of Partial Pressure)。

理想气体状态方程式亦适用于混合气体中各组分气体, 设在一定温度下, 体积为 V 的容器中, 盛有组份气体 A、B、C、它们互不起反应, n_A 、 n_B 、 n_C 分别为气体 A、B、C 的“物质的量” (单位摩尔)。根据分压概念和理想气体状态方程, 混合气体中每一组分气体所产生的分压分别为

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT \quad (1-3)$$

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT \quad (1-4)$$

$$p_C = \frac{n_C}{V} RT \quad (1-5)$$

上述三式相加, 则得:

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

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

上式中的 $p_{\text{总}}$ 和 $n_{\text{总}}$ 分别表示总压力和“物质的量”总数 (即总摩尔数)。

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C,$$

$$n_{\text{总}} = n_A + n_B + n_C.$$

若将式 1-3、式 1-4、式 1-5 分别除以式 1-6, 则得: