

高 · 等 · 学 · 校 · 教 · 学 · 用 · 书

无机及分析化学

张仕勇 主 编

浙江大學出版社

高等学校教学用书

无机及分析化学

张仕勇 主编

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学 / 张仕勇主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2000. 9

ISBN 7-308-02367-2

I. 无... II. 张... III. ①无机化学 ②分析化学
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 28610 号

责任编辑: 杜希武

出版发行: 浙江大学出版社

(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)

(E-mail: zupress@mail. hz. zj. cn)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版: 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷: 浙江上虞印刷厂

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 22.25

字 数: 541 千

版 印 次: 2000 年 9 月第 1 版 2001 年 9 月第 2 次印刷

印 数: 2001—4000

书 号: ISBN 7-308-02367-2/O·245

定 价: 25.00 元

序

化学对人类生存和社会发展起着极其重要的作用。信息、材料、能源和生物等无一不与化学密切相关。高新技术所需的功能各异的新材料的制备，高能燃料、高能电池，新能源——太阳能、氢能的开发利用，新型高效催化剂的合成，环境污染的治理与检测，生物过程的机理、金属元素对生命过程的意义研究，新药的合成等，离开了化学，都难以实现。显见，化学与不同学科的交叉和融合极为重要，掌握化学基础（包括无机化学和分析化学）知识是科技工作者必须具备的基本素养。

《无机及分析化学》是按照工科基础化学课程改革的要求——无机化学和分析化学合并设课而编写的，是以原有讲义为基础，经几年教学试用后修改而成。该教材理论结合实际，取材合理及简练，其突出特点是以四大平衡（酸碱平衡、配位平衡、沉淀平衡和氧化还原平衡）为核心，将无机化学基本理论、计算和分析化学基本原理、实验方法有机地交叉、渗透在一起，以化学反应理论和物质结构理论为重点，辅以元素化学、无机物制备和分析等内容，保持了无机化学和分析化学教学的基本要求。该书内容反映了时代特色，将材料、环境和生物科学有关知识融会其中；叙述深入浅出，承前启后，注重与中学化学知识的衔接，在理论化、系统化、定量化方面又加强了深度和广度，在讨论各种化学原理时尽量避免繁琐的数学推导，而着重阐明其物理意义，便于理解及自学。书中安排了一定数量的例题，有利于启迪学生的解题思路，培养分析和解决问题的能力。

该书的编写是作者们多年教学经验的积累和总结，是集体智慧的结晶，是面向 21 世纪教学改革成果，卓有成效并具有相当的水平 and 特色，可作为高校化工、材料、环境、生物、医学等专业使用的教材。

中国科学院院士
浙江大学教授



2000 年 6 月 12 日于杭州

前 言

化学按其研究对象和研究目的的不同在其发展过程中逐渐形成了无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等学科。随着科学技术的发展,化学与其它学科交叉渗透又产生了材料化学、生物化学、环境化学、冶金化学等交叉学科。化学与国民经济的各个部门、尖端技术的各个领域以及人民生活的各个方面都有着密切的联系。人类面临的环境、能源问题,经济建设所需的各种材料,以及生命现象的探索无不与化学有关。

当前,教育、教学改革正在深入进行,原无机化学、分析化学的内容多与学时少的矛盾日益突出,作为课程改革的探索,我们编写了《无机及分析化学》教材。无机及分析化学是一门基础课,是为培养化工、材料、医学(七年制)、生物等专业高素质人才所必须具备的知识结构、能力结构而开设的必修课。

无机及分析化学作为一门基础课,以研究无机物质的化学反应及应用为主。化学反应的方向和限度(化学热力学)、化学反应的速率与机理(化学动力学)是化学学科的理论核心之一,为此单列一章化学反应原理,引入了化学热力学和化学动力学的基础知识,以加强基础,使化学反应知识能在中学化学的基础上理论化、系统化、量化。四大平衡(酸碱平衡、配位平衡、沉淀平衡和氧化还原平衡)及相应的滴定分析方法是本课程的主要内容,编写时删减了原无机化学、分析化学单独设课时大量重复的内容(仪器分析因单独设课不包括在内),使之相辅相成,以期收到费时少、收效高的教学效果。

物质的微观结构与宏观性质的关系是化学学科另一个理论核心。教材从一年级设课及受相应数、理学科知识的制约这一特点出发,编写了原子结构、分子结构(包括配位化合物的结构)和晶体结构三章,扼要介绍近代原子结构的量子力学模型与化学键理论(价键理论、杂化轨道理论和分子轨道理论)的要点以及结构与性质的关系。对无机物质材料的结构与性能也作了有选择的介绍,以常见元素为主,选取典型,突出重点与应用。

元素化学的内容,改变以周期系按族逐个元素分述编写的惯例,以无机物分类为纬,结构理论、反应原理为经,运用元素周期律用归纳的方法来阐述单质和重要化合物(卤化物、氧化物、硫化物、含氧酸及其盐、配位化合物)的典型性质(酸碱性、溶解性、配位性、氧化还原性),以及在周期系中的变化规律。教材最后单列无机物制备和无机物分析两章,以加深理解并提高综合运用所学知识的能力。教材贯彻中华人民共和国法定计量单位,采用国家标准(GB3102.8-93)所指定的符号与单位。并单列一章化学反应计量基础于教材之首,它们是本课程后述各章的前提,也是一个科技工作者应具备的基本素质。

无机及分析化学实验是本课程的重要教学环节,无机物质化学反应的感性知识、滴定分析等实验技能、正确记录和处理实验数据的能力需通过实验来培养。

本书是按 50~70 学时(不含实验)编写的教材,力求做到少而精,符合由浅入深、由易到难的教学原则,便于自学。由于各专业对无机及分析化学的要求不尽相同,教材采取组块式的编写方式,便于教师根据实际情况有选择地取舍内容,组织教学。

本书为高等院校化工、材料、环境、生物、临床医学等专业的教材,也可供冶金、食品、农、林、地质等相关专业使用。

本书由张仕勇主编,参加编写的有徐志信(1、8 章)、岳林海(2、5 章)、蔡菊香(3、4 章)、张仕勇(6、7 章)、封子先(9、10 章)、鲁桂(11、12、13 章)。全书由参编者互阅、讨论、修改,张仕勇、徐志信通读、统稿,张仕勇定稿。

全书由陈德余教授(博士生导师)精心审阅并提出宝贵的修改意见,在此表示衷心感谢。

衷心感谢沈之荃院士在百忙中为本书作序。衷心感谢姚克敏教授仔细阅读了全书并提出了宝贵的意见。

徐光明、沈宏老师参与了本书讲义的试用,并提出了宝贵意见,在此表示衷心感谢。

还要感谢徐铸德教授、王彦广教授和李浩然教授对本书的热情关心与支持,感谢校、系、教务处各级领导及工科化学基地的关心与支持。

限于编者水平,书中错漏之处敬请读者不吝批评指正。

编 者

2000 年 5 月于浙江大学化学系

内 容 提 要

本书根据教育部工科无机化学和分析化学的基本要求，按照少而精的原则，把无机化学与分析化学有机地揉合在一起编写而成。教材内容循序渐进、重点突出，共分13章，包括化学反应计量基础、化学反应一般原理、酸碱反应与配位反应、酸碱滴定与配位滴定、沉淀反应与沉淀滴定、氧化还原反应与氧化还原滴定，原子结构、分子结构与晶体结构，元素化学、无机物制备与无机物分析等内容。

本书为高等学校化工、材料、环境、生物、临床医学等专业教材，也可供冶金、食品、农、林、地质等相关专业使用。

目 录

1 化学反应计量基础	1
1.1 化学中的计量	1
1.2 测量或计量中的误差	8
习 题	13
2 化学反应的一般原理	14
2.1 基本概念和术语	14
2.2 热化学	15
2.3 化学反应的方向	21
2.4 化学平衡及其移动	25
2.5 化学反应速率	35
2.6 化学反应条件的优化	42
习 题	43
3 酸碱反应与配位反应	46
3.1 酸碱理论概述	46
3.2 电解质溶液的解离平衡	49
3.3 电解质水溶液 pH 值的计算	56
3.4 缓冲溶液	67
3.5 配位平衡及其移动	70
习 题	75
4 酸碱滴定与配位滴定分析	78
4.1 滴定分析概述	78
4.2 一元酸（或碱）的滴定分析	81
4.3 配位滴定分析	93
习 题	105
5 沉淀反应	107
5.1 沉淀溶解平衡	107
5.2 溶度积规则及应用	110
5.3 沉淀滴定法	119
习 题	122

6 氧化还原反应	124
6.1 氧化还原反应与原电池	124
6.2 电极电势	128
6.3 影响电极电势的因素	132
6.4 电极电势的应用	138
习 题	143
7 氧化还原滴定	146
7.1 氧化还原滴定分析条件	146
7.2 氧化还原滴定曲线与滴定终点	152
7.3 常用的氧化还原滴定法及应用	158
7.4 氧化还原滴定前的预处理	164
习 题	166
8 原子结构	168
8.1 原子的组成	168
8.2 氢原子结构的近代概念	169
8.3 多电子原子结构	179
习 题	190
9 分子结构 共价键	192
9.1 共价键的形成	192
9.2 共价键的类型	199
9.3 共价键参数	201
9.4 多原子分子的空间构型	205
9.5 配合物的化学键理论	212
习 题	221
10 晶体结构	223
10.1 晶体的类型	223
10.2 共价型物质的晶体	225
10.3 离子型晶体	234
10.4 多键型晶体	243
10.5 晶体的缺陷及其应用	244
习 题	246
11 元素化学	248
11.1 元素概述	248

11.2 氢卤酸、卤化物	253
11.3 氧及氧化物	258
11.4 硫化氢、硫化物和多硫化物	265
11.5 氨、铵盐、氨的衍生物	267
11.6 氢氧化物、含氧酸及其盐	268
11.7 配位化合物	282
11.8 元素及其化合物周期性递变的一般规律	288
习 题	291
12 无机物制备	293
12.1 选择合成路线的基本原则	293
12.2 金属单质的制备	294
12.3 非金属单质的制备	297
12.4 一般无机化合物的制备	299
习 题	302
13 无机物分析	303
13.1 无机定性分析概述	303
13.2 常见阳离子的分离与鉴定	307
13.3 常见阴离子的鉴定	310
13.4 一般物质的分析步骤	313
习 题	318
附录 I 本书采用的法定计量单位	319
附录 II 基本物理常数和本书使用的一些常用量的符号与名称	320
附录 III 一些常见单质、离子及化合物的热力学函数(298.15K, 100 kPa)	321
附录 IV 一些弱电解质在水中的解离常数(25°C)	330
附录 V 一些配位化合物的稳定常数与金属离子的羟合效应系数($\lg \alpha_{M(OH)}$)	331
附录 VI 溶度积常数(18~25°C)	335
附录 VII 标准电极电势(298.15K)	337
附录 VIII 条件电极电势	342
附录 IX 元素基态原子电子构型	344
元素周期表	345

1 化学反应计量基础

化学是一门在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。无机及分析化学作为一门基础课程,以研究物质的化学变化为主。化学变化也叫化学反应,所有化学反应都具有以下两个特点:(1)化学反应遵守质量守恒定律;(2)化学变化都伴随着能量变化。化学中用到的物理量和单位很多,涉及各种物理量的测定及量值计算。本章联系无机及分析化学实际,介绍有关量和单位的基本概念、量的测定与计算中的误差及有效数字、化学反应进度与化学反应计量关系。

1.1 化学中的计量

1.1.1 量与测量

1. 量与单位

量 量也称物理量或可测量,是用来定性和定量地描述物质的各种属性和运动的。它用一个数值(纯数)与一个单位的乘积来表示量值的大小,即

$$\text{量} = \text{数值} \times \text{单位} \quad (1-1)$$

例如:

$$\text{热力学温度 } T = 298.15 \text{ K} \quad \text{质量 } m = 1000 \text{ g}$$

这里 T 、 m 分别表示物理量热力学温度和质量,它们都包含数值与单位。

量的符号规定为斜体字;单位的符号一般用正体书写,如上例中的 g (克)。来源于人名的单位,其符号的第一个字母必须大写,如上例中 K (开[尔文])、压力、压强的单位 Pa (帕[斯卡])等。由 (1-1) 式知

$$\text{数值} = \text{量} / \text{单位}$$

在图表中常用量与单位的除式来表示该量的数值。例如用 T/K 、 n/mol 、 $c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 分别表示热力学温度、物质的量及物质的量浓度的数值。量值的大小与计量单位的选择无关。例如 $m(\text{O}_2) = 32 \text{ g}$, 也可表示成 $m(\text{O}_2) = 0.032 \text{ kg}$, 其质量的量值不变,是相等的。但因选择的计量单位不同,量的数值发生了变化。

单位 单位是同一类量中被特别选定的作为参考的一个量。

SI 基本量与 SI 基本单位 1984年4月27日国务院发布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》。我国法定计量单位以国际单位制(简称SI)单位为基础,保留了少数国内外通用或习惯使用的非国际单位。

国际单位制有 7 个基本量,称 SI 基本量,相应有 7 个单位,称 SI 基本单位(见附录I)。SI 基本单位都有严格的定义,它们是彼此独立,无法通过互相推导得到的。国际单位制具有统一性、简明性、科学性等优点,可以研究当今的全部自然科学,是适用于一切科学技术领域的单位制。其中,物质的量及单位对于化学工作者来说,显得尤为重要。

物质的量及单位 物质的量是 SI 的一个基本物理量, 量的符号为 n 。国际单位制规定物质的量的基本单位为摩[尔], 单位符号为 mol。摩[尔]的定义为: 摩[尔]是一系统物质的量, 若该系统中所包含的基本单元数与 0.012 kg 碳 12 (即核素 ^{12}C) 的原子数目相等, 则这个系统的物质的量为 1 摩 (mol)。0.012 kg ^{12}C 中所含的原子数目称为阿伏加德罗常数 (N_A 或 L)。因此, 一系统中所包含基本单元 B 的数 (N_B) 是 L 的多少倍, 该单元的物质的量 n_B 就是多少摩。即

$$n_B = (1/L)N_B \quad L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

值得指出的是, 阿伏加德罗常数不是纯数, 而是有单位的; 其次, 其数值随着测量技术的提高而变动。

在应用物质的量 n_B 讨论问题, 使用其单位摩 (mol) 时, 基本单元 B 应予指明。基本单元 B 可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子, 或这些粒子的特定组合。例如: $n(\text{MnO}_4^-)$, $n(\text{H}_2)$, $n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 等。这些规定适用于含有物质的量的导出量。

其余 SI 基本单位的定义, 限于篇幅在此不作介绍。

导出量与导出单位 导出量是根据量的定义方程式, 通过基本量的简单或综合运算而得到的量。导出量的单位可通过量的定义方程得到。

例如, 物质的量浓度定义为: 物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物的体积 V 。物质的量浓度的国际符号为 c_B , 按定义

$$c_B = n_B / V \quad (1-2)$$

c_B 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (或写成 mol/m^3), 在化学中常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。物质的量浓度又可称为物质 B 的浓度或浓度, 但不应称摩[尔]浓度。在化学中, 物质 B 的浓度还可可用 $[B]$ 表示, 本教材在讨论水溶液中的各种离子平衡时, 又特指分子或离子处于平衡状态时的浓度。 c_B 是含有物质 B 的物质的量 n_B 的一个导出量, 当说到浓度时, 必须同时指明其基本单元, 代表基本单元的化学符号写在量符号后的圆括号内。如:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ 的浓度 } c &= 0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} & [\text{H}^+] &= 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ c\left(\frac{1}{5} \text{MnO}_4^-\right) &= 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} & c\left(\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\right) &= 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

还应指出, 用 SI 基本单位来表示导出量力(F)、功(W)、压力(p)时分别为 $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 、 $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ 、 $\text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$, 单位名称复杂, 不易读记。如果用具有专门名称的 SI 导出单位 N (牛顿)、J (焦耳)、Pa (帕[斯卡]) 来分别表示力(F)、功(W)、压力(p)的单位就简单得多了。例如, $p = 10^5 \text{ Pa}$ 。具有专门名称的 SI 导出单位见附录 I。

实际工作中, 所需的计量单位有大有小, 国际单位制采取在 SI 单位前加 SI 词头 (见附录 I) 构成大小不同的 SI 倍数单位和分数单位, 以供各种需要。例如, $p = 100 \text{ kPa}$, $c(\text{H}^+) = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。选用 SI 单位的倍数单位或分数单位时, 一般应使量的数值处于 0.1~1000 范围内, 并注意不得使用重叠词头。国际单位制包含 SI 基本单位、SI 导出单位、SI 词头和 SI 单位的倍数单位和分数单位。我国法定计量单位中, 还有一些非 SI 制单位, 如体积升(L), $1\text{L} = 1 \text{ dm}^3$, 质量吨(t), 时间分(min)、小时(h), 这些单位可选择地使用。

量纲 量纲是指导出量与基本量之间的关系, 不含量值的大小。量纲用基本量的量纲符号幂的乘积表示。基本量的量纲符号为其自身, 分别用正体大写罗马字母或希腊字母表

示。如长度 L 、质量 M 、时间 T 、物质的量 N 、电流 I 、热力学温度 Θ 、发光强度 J 等。功、热(量)、能(量)在不同的应用场合其单位可能各不相同,但具有相同的量纲式 L^2MT^{-2} 。导出量的量纲式中所有基本量的量纲指数均为零的量称无量纲量,其单位名称是一,符号为“1”,通常省略。

例如,物质 B 的质量分数 (w_B) 定义为: B 的质量 (m_B) 与混合物质量 (Σm) 之比

$$w_B = m_B / \Sigma m$$

w_B 是一无量纲量。

又如,相对分子质量 M_r (以前称分子量),是分子或特定单元的平均质量(决定于核素的组成)与核素 ^{12}C 原子的质量的 $1/12$ ($m_u = 1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}$) 之比。 M_r 是无量纲量,如 $M_r(\text{O}_2) = 32$ 。

摩[尔]质量的定义是:质量除以物质的量,其量符号为 M , $M = m/n$, 由定义式得:

$$n = m/M \quad \text{或} \quad m = n \cdot M \quad (1-3)$$

式中 m 为物质的质量。摩[尔]质量 M 的 SI 单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (千克每摩[尔]),它与相对分子质量 M_r 的关系式是:

$$M = 10^{-3} M_r \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1-4)$$

式中 M_r 为有确定化学组成的物质之相对分子质量。例如:

$$M(\text{O}_2) = M_r(\text{O}_2) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 测量中的有效数字

各种物理量,有的可直接测得,如固体物质的质量、溶液的体积、混合气体的总压等,有的则不能直接测量,而是通过计算得到。下面就化学直接测量中的有效数字位数及计算中有效数字的运算规则作一简介。

测量中的有效数字位数 无机及分析化学实验中经常用台秤或分析天平来称量固体物质的质量。台秤通常可准确称量到 0.1 g , 而分析天平则可准确称量到 0.0001 g 。同一固体物质,在台秤上称得的质量是 5.6 g , 而在分析天平上称得结果是 5.6280 g 。因此,就台秤称量的结果,该固体的质量可表示为 $5.6 \pm 0.1 \text{ g}$; 就分析天平称量的结果,该固体的质量可表示为 $5.6280 \pm 0.0001 \text{ g}$ 。凡仪器测得的数字,包括最后一位可疑的数字在内都是有效数字,但因仪器的准确度不同,上例中台秤称得的有效数字位数是两位,而分析天平称得的有效数字位数是五位(包括最后一位数字“0”)。计算有效数字位数时应注意:“0”如果在数字前面,只表示小数点的位置,因此不包括在有效数字位数中。由于 5.6 g 可写成 0.0056 kg 或 $5.6 \times 10^{-3} \text{ kg}$, 它们的有效数字位数都是两位。“0”如果在数字中间或末尾,则表示测定值,应包括在有效数字的位数中。不应把测定值 5.6280 g 记录成 5.628 g 。

有效数字运算规则 当量方程中量的单位确定后,进行量的数值计算时,应遵守以下运算规则:

在加、减法运算中,所得的结果其小数位数应与各加减数中小数位数最少者(即绝对误差最大的数)相同;

在乘、除法运算中,所得结果的有效数字位数应与各数值中有效数字位数最少者(即相对误差最大的数)相同,而与小数点的位置无关。

为使运算便捷,结果正确,还应注意以下几点:

(1)各数据先按运算规则,以“四舍六入五取偶”的原则先行简化;

- (2)有效数字首位数字不小于 8 时,有效数字位数可多算一位;
 (3)尽可能减少运算步骤,以清除累积误差,遇确需计算某一中间值时,该数值应多一位有效数字;
 (4)与测量无关的纯数,如化学计量关系式中的化学计量数、球面积 $4\pi r^2$ 中的数字因素 4π 等,其有效数字位数视计算结果有效数字位数要求而定;
 (5)对数的小数部分才是有效数字。

3. 量值计算

表示量与量之间关系的方程式,一般称为量的方程式,简称量方程式或量式。量式中不能隐含单位。同一量制中,量式两边的量纲必须相等。量纲相同的量才能进行加、减运算。当量出现在对数、指数中时,对数、指数应是无量纲量。在量式中,量的符号表示量的总体(数值 $\times$ 单位)。

在量的单位确定以后,就可根据量方程来计算某一量的数值了,计算前还应将同一量的计量单位统一。对于不同量制中的同一量,根据同一量的量值与单位选择无关的原则,将非 SI 制单位换算成 SI 制单位。

例如,由密度的定义式: $\rho = m/V$ 及溶质 B 的质量分数 w_B 和摩尔质量 M_B 可导出以下量式:

$$c_B = \rho \cdot w_B / M_B$$

除了用 c_B 、 w_B 来表示溶液组成的量度外,也可用(溶质)B 的质量浓度 $\rho_B = m_B/V$ 来表示溶液组成。

$$\text{因为:} \quad m_B = \rho \cdot V \cdot w_B \quad n_B = m_B / M_B$$

$$\text{所以:} \quad \rho_B = \rho \cdot w_B \quad c_B = \rho_B / M_B$$

当 c_B 的单位取 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ρ 的单位取 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, M_B 的单位取 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,因为

$$1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 10^3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以计算 c_B 的算式为:

$$c_B = 10^3 \rho w_B / M_B$$

又如,在低压下,联系气体的压力 p 、体积 V 、热力学温度 T 和气体的物质的量 n 四个物理量之间关系的量方程式为:

$$pV = nRT \quad (1-5)$$

(1-5)式称为理想气体状态方程式。实际气体在通常温度(如不低于273 K)和压力(不高于数百千帕)的情况下,可忽略分子本身所占的体积及分子之间的相互作用力,而视作理想气体。式中 T 是热力学温度,它与摄氏温标 t (单位 $^{\circ}\text{C}$)之间的换算关系式为:

$$T = t + T_0 \quad T_0 = 273.15$$

R 称摩尔气体常数,在 $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,任何气体有 $V/n = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, (称为理想气体摩尔体积)此时 R 的量值(取四位有效数字时)为:

$$\begin{aligned} R &= (1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) / 273.15 \text{ K} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

为使算式简明起见,量式中已知量的量值可只代入数值而不附单位,但必须表明所求量的单位。

理想气体状态方程式应用很广,使用时应将压力、体积的非 SI 制的单位换算为 SI 制单位,并使相同量的计量单位一致。

当气体中含有多种组分气体时即成混合气体,如果各组分气体间不发生化学反应,并将各组分气体及混合气体都视为理想气体时,若以 n_i ($i=1, 2, \dots$) 代表混合气体中某一组分气体的物质的量。因每一组分气体与混合气体占有相同的体积 V , 并具有相同的温度 T , 故每一组分气体所产生的压力(分压)为:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \dots, p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-6)$$

上式说明某组分气体的分压与其独占整个容器时所产生的压力相同,不因其它组分气体的存在而发生变化。

因混合气体的总物质的量 n 是各组分气体的物质的量之和,即:

$$n = n_1 + n_2 + \dots \quad \text{或} \quad n = \sum n_i$$

则混合气体的总压为:

$$p = nRT/V = n_1 RT/V + n_2 RT/V + \dots = p_1 + p_2 + \dots \quad \text{或} \quad p = \sum p_i \quad (1-7)$$

(1-7) 式表明:混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和,这一关系被称为分压定律,是1801年由道尔顿 (J.Dalton) 提出的。

以 $p = nRT/V$ 除(1-6)式得:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} \quad \text{或} \quad p_i = \frac{n_i}{n} \cdot p \quad (1-8)$$

式中, n_i/n 称为某一组分气体的物质的量分数(也称摩尔分数),常以 x_B 表示,是无量纲量。(1-8)式说明混合气体中某组分气体的分压等于该组分气体的摩尔分数与总压的乘积。

若将混合气体分离成每一组分气体,并与分离前的混合气体具有相同温度、压力,则分离后某一组分气体的体积 V_i (称分体积)为:

$$V_i = \frac{n_i RT}{p}$$

以 $V = \frac{nRT}{p}$ 除上式得:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} \quad (1-9)$$

$\frac{V_i}{V}$ 为某一组分气体的体积分数。将(1-8)式代入(1-9)式得:

$$p_i = \frac{V_i}{V} \cdot p \quad (1-10)$$

混合气体的总压可以用压力表直接测量,而分压则可通过 (1-6)、(1-7)、(1-8) 及 (1-10) 式求得。

1.1.2 化学反应计量关系式

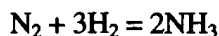
1. 化学反应计量方程式

化学计量数 在化学中,能满足质量守恒定律的化学反应方程式称为化学反应计量方程式。在化学反应计量方程式中,可用规定的化学符号和化学式将反应物与生成物联系起来。例如,对任一已配平的化学反应方程式,质量守恒定律可用下式表示:

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1-11)$$

式中 B 代表反应式中任一反应物或生成物的化学式; ν_B 为物质 B 的化学计量数(当 B 为具体的物质时可表示在圆括号内,如 $\nu(\text{NH}_3)$),是出现在化学反应方程式 (1-11) 式中的数字或简分数。按规定,反应物的化学计量数为负,而生成物的化学计量数为正; $\sum$ 是加

和符号。例如反应:



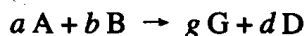
可写成:

$$0 = 2\text{NH}_3 - \text{N}_2 - 3\text{H}_2$$

化学计量数 ν_B 分别为: $\nu(\text{NH}_3) = 2$, $\nu(\text{N}_2) = -1$, $\nu(\text{H}_2) = -3$ 。即在化学反应方程式中,当物质 B 的化学式前的数字或简分数以 b 表示时,若 B 为反应物时化学计量数 $\nu_B = -b$; 而 B 为生成物时,化学计量数 $\nu_B = b$ 。

反应进度 对任一符合 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的化学反应,若能按化学计量方程式定量完成,

其反应可写成:



意指每消耗掉 $a \text{ mol}$ 物质 A ,就要消耗掉 $b \text{ mol}$ 物质 B ,必生成 $g \text{ mol}$ 物质 G 和 $d \text{ mol}$ 物质 D 。反应式中单箭头符号表示反应的方向。

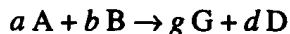
为了表示化学反应进行的程度,我国《法定计量单位制》规定了一个物理量反应进度,量符号为希腊字母 ξ 。反应进度 ξ 的定义式为:

$$d\xi = dn_B / \nu_B \quad \text{或} \quad dn_B = \nu_B d\xi \quad (1-12)$$

式中 n_B 为物质 B 的物质的量。(1-12) 式是化学反应进度的微分定义式。为便于理解(1-12)式的含义,我们把反应经时间 t 后, B 的物质的量的变化 Δn_B 与 B 的化学计量数 ν_B 之比定义为反应在该时刻的反应进度,即:

$$\xi = \Delta n_B / \nu_B \quad \text{或} \quad \Delta n_B = \xi \cdot \nu_B \quad (1-13)$$

对任一反应



则有

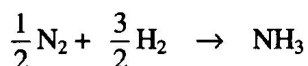
$$\xi = \Delta n_A / \nu_A = \Delta n_B / \nu_B = \Delta n_G / \nu_G = \Delta n_D / \nu_D \quad (1-14)$$

反应物的 Δn_A 、 Δn_B 值为负,生成物的 Δn_G 、 Δn_D 值为正。物质的量的变化 Δn_B 的单位为 mol ,化学计量数 ν_A 、 ν_B 、 ν_G 、 ν_D 是纯数,是无量纲量,故反应进度 ξ 的单位也是 mol 。虽然 ξ 的单位与物质的量的单位相同,但其含义却不同。 ξ 是不同于物质的量的另一种新的物理量。

值得指出的是,反应进行过程中的任何时刻,反应物和生成物诸物质的 Δn_B 可能各不相同,但按 Δn_B 计算的反应进度却总是相同的。

例如,当反应进行到 Δn_A 、 Δn_B 、 Δn_G 、 Δn_D 的数值恰好分别等于 v_A 、 v_B 、 v_G 、 v_D 时,反应进度都是 $\xi = 1 \text{ mol}$,称为单位反应进度。

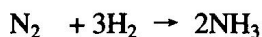
在应用反应进度这一物理量时,必须指明具体的化学反应方程式。如以下化学反应计量方程式:



当 $\Delta n(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}$ 时,反应进度

$$\xi = \Delta n(\text{NH}_3)/v(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}$$

而若化学反应计量方程式为



当 $\Delta n(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}$ 时,其反应进度

$$\xi = \Delta n(\text{NH}_3)/v(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}/2 = 0.5 \text{ mol}$$

2. 化学反应计量关系式

如果我们将 (1-14) 式中的 Δn_A 、 Δn_B 、 Δn_G 、 Δn_D 取绝对值,并分别以 n_A 、 n_B 、 n_G 、 n_D 表示;取 v_A 、 v_B 、 v_G 、 v_D 的绝对值,分别以 a 、 b 、 g 、 d 表示,则有:

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_G}{g} = \frac{n_D}{d} \quad (1-15)$$

反应物A、B之间的计量关系式为:

$$n_B = \frac{b}{a} n_A \quad (1-16)$$

若A、B为溶液中的溶质,由 $n_A = c_A \cdot V_A$ 和 $n_B = c_B \cdot V_B$ 可得:

$$c_B \cdot V_B = \frac{b}{a} c_A \cdot V_A \quad (1-17)$$

若B为固体物质,由 $n_B = m_B/M_B$ 和 $w_B = m_B/\Sigma m = m_B/m(\text{样品})$ 可得:

$$w_B = \frac{b}{a} \cdot \frac{c_A V_A M_B}{m(\text{样品})} \quad (1-18)$$

(1-17)、(1-18)两式是滴定分析中经常用到的定量计算关系式。

例1-1 取 25.00 cm^3 酸性 FeSO_4 溶液,用浓度 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的重铬酸钾溶液进行滴定分析,滴定结果,消耗 21.04 cm^3 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,计算所取 FeSO_4 溶液的浓度 $c(\text{Fe}^{2+})$ 。

解: 反应式为 $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

由 (1-17) 式 $c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}) = 6c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

依题意 $c(\text{Fe}^{2+}) = [6 \times 0.02000 \times 21.04 \times 10^{-3} / 25.00 \times 10^{-3}] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $= 0.1010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

用于滴定分析的反应,在滴定分析的条件(见4.1节)下,反应能按化学反应计量方程式定量地完成。但大多数化学反应,当反应物以化学反应计量比混合后,在相同条件下,反