



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

简明无机化学

宋天佑



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

简明无机化学

宋天佑

高等教育出版社

内容提要

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

全书分十五章,精选化学原理和元素化学中最重要的知识奉献给大学一年级的新生。本书内容简明,刻意体现课堂教学的适用性。本书可供70~100学时的课堂教学使用,可作为综合大学化学类各专业的无机化学教材和普通化学教材,亦可作为其他高等院校相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

简明无机化学 / 宋天佑. —北京:高等教育出版社,
2007.7

ISBN 978-7-04-021744-5

I. 简… II. 宋… III. 无机化学-高等学校-教材 IV. O61

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第072244号

策划编辑 鲍浩波 责任编辑 董淑静 封面设计 于文燕 责任绘图 尹莉
版式设计 王艳红 责任校对 胡晓琪 责任印制 朱学忠

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京新丰印刷厂		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	2007年7月第1版
印 张	37	印 次	2007年7月第1次印刷
字 数	690 000	定 价	38.70元
插 页	1		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 21744-00

前 言

20世纪70年代末,我国的高等教育进入崭新的发展阶段,无机化学的教学改革与教材建设随之日新月异。到90年代初,高等院校理科化学教学指导委员会在教学基本要求中提出,无机化学、有机化学和物理化学等几门基础课程的教学时数应为100学时。我们在教学中较严格地执行这一规定。

从1988年起,我为吉林大学化学系及全校化学类专业的本科生上无机化学课,转眼间已近20个年头。其中1989年我集中精力准备博士论文答辩,1998年春至1999年秋在国外访问,因此没有给89级和98级学生上课,算来已经上过17轮次的无机化学大课。2005年申报普通高等教育“十一五”国家级规划教材,我将“黑板粉笔”时代写就的9个轮次的百余本讲稿重新翻出,并充实和完善了最近6个轮次的“多媒体”电子教案,遂写成《简明无机化学》。本书的前身就是我的备课笔记,基本上是课堂板书及PPT片的内容。在撰写书稿时,对章节的划分做了一些改动,对内容稍加整理,并依据CRC Handbook of Chemistry and Physics(80th ed., 1999—2000)和Lange's Handbook of Chemistry(15th ed., 1999)两本权威的手册重新核对了全部数据。

这种脱胎于讲稿的教材有它自身的特点。本书非常接近课堂教学,内容简明,精选化学原理和元素化学中最重要的知识奉献给大一新生的。大部头的教材内容丰富、资料性强,但难免使教师选择教学内容时多费周折。这也是简明教程独具生命力的原因所在。提高可读性和可讲授性,是本教材刻意追求的效果,而这正是从讲稿演化来的教材的先天特点。本书虽然篇幅较轻,但读者将体会到,在许多重点知识和难点知识的处理上着墨颇重,刻意讲透,如分压定律、可逆途径、反应进度、控速步骤、利用 K 与 Q 判断反应方向、缓冲溶液、弱酸弱碱盐的水解、四个量子数、元素基本性质的周期性、配位数与离子半径比、金属晶体的堆积结构、离子极化学说、自由能-氧化数图、过氧链转移反应、含氧酸中的 $d-p\pi$ 配键、重金属的硫化物、硫代硫酸盐、氮的氢化物和氧化物的化学键、碳的还原作用、硅的含氧化合物、四氯化锡和三碘化铝的制取、硼氢化物的新键型、配位化合物的命名与异构现象、金属钛的提取、铬和锰的多种价态、杂多酸的基本结构、VIII族元素的羰基配位化合物等。最后要说明一点,本教材90学时的基本内容,给主讲教师留下了很大的空间。进可以在教材的基础上对元素部分的知识框架加以充填和丰富,以满足更高层次教学的需要;退可以精简理论部分偏深、偏难

的内容,使学时数降到60~70。根据新一届化学教学指导委员会的要求,教材介绍了无机化学的新兴领域,即本书第十五章,而这部分内容在我十几年的教学中一直放在绪论中讲述。

无机化学是化学类本科生的第一门基础化学课,是第一学期或第一学年的化学课程,因此学生从中学到大学在学习方法和思维方式方面的过渡与转变,将在学习无机化学阶段实现。从这种意义上讲,无机化学课程既是学生学好大学阶段其他化学课程的基础,又是培养科学素质、提高创新能力的关键。无机化学课程的教学内容有两部分:化学基本原理部分不仅要为大学阶段各门化学课程做知识铺垫,而且要为元素化学的讲授建立最基本的理论平台;元素化学部分是无机化学自身的知识内容。限于大一学生的知识基础,也由于知识本身的抽象性和复杂性,化学基本原理中的一些问题,如对称性、晶胞、键能、活化能、焓等,没有条件讲深、讲透。对此本书采取点到为止的处理方法,以满足讲授元素化学的需要为原则。更深层次的内容留给后续课程去解决,而不把难于讲授、难于接受的注释和说明推给课堂。

几乎在参与无机化学大课教学的同时,我开始致力于化学高考研究,包括评阅高考化学试卷和理科综合能力测试卷,对其结果的统计和分析以及更深层次的工作。在1993—1997年间,我也曾担任过全国高中学生化学奥林匹克竞赛吉林省队的主教练。因此对于高中阶段的化学教学情况和高中化学教材改革的动向,有一定的了解。2001年以来我参与吉林大学化学学院教学管理工作并主持和完成几个教学改革项目,因此对于无机化学与后续的分析化学、有机化学、结构化学及物理化学之间的分工与衔接做过一些分析和研究。我的这些工作经历,在教材的编写中,在处理无机化学与中学化学教学内容的衔接上,在处理无机化学与后续课程的关系,使无机化学既要为后续课程打好基础又要避免与其有过多的不必要的重复等方面,也将有所体现。

本书习题的选择以全面掌握课堂学习内容为原则。理论部分各章的习题按照学习基础知识的先后次序纵向给出,体现教学的基本要求;元素部分各章的习题按照基本训练的要求横向给出,分为描述实验现象、合成与制备、分离提纯与鉴定、推理判断等,在强调基础知识的同时注意对学生分析问题、解决问题能力的培养。第十五章属于无机化学新兴领域简介,暂不设习题。

我的老师徐如人先生对于我主讲无机化学大课是坚决支持的,也正是在徐先生任吉林大学化学系主任的时候,我登上讲台。在讲课之前,我给刘学铭老师、屠昆岗老师助课几年,我的教案虽经十几年、十几遍的修改和充实,现以教材的形式奉献给读者,但是仍有一些地方保留着我的老师们的教学特色。这些也正是老师留给我的宝贵财富。王杏乔老师、徐家宁老师、史苏华老师、阎雁老师、张萍老师和李冬梅老师等,多年来与我一起完成教学工作,对于教案的修改、对

于本教材的问世,做出了重要贡献。我的助课教师于杰辉、张丽荣、井淑波,我的学生王莉、田振芬为本书的编写发挥了重要的作用。在本书杀青之际,谨对他们表示谢忱与敬意。

在十几年的教学中,我的案头放着多种无机化学教材。分析化学、有机化学、结构化学、物理化学等教材也要随时查阅。遇到问题也经常向这些后继课程的主讲教师杨永华老师、邹明珠老师、王凤山老师、张恒彬老师、张寒琦老师和林英杰老师等求教。多种中学教材和教学参考书也是我必读、常读之书。这些年的教学工作也在很大程度上得益于同李楨、许丽、修丽芝、李延龙、曲宝琦、徐洁、张丹和李赤等几位优秀高中化学教师的讨论。在此对他们诚表感谢。

在本书编写期间,我的夫人张惠莲女士为保证我的工作时间和身体健康承担了全部家务劳动,付出了许多艰辛。为此借本书出版的机会对她诚表谢意。

承蒙西北大学唐宗薰教授担任本书主审,认真阅读全书并提出许多重要的改正意见。唐宗薰教授在 253 页书稿(全书共 667 页草稿)上写下了修改建议,其中多数页面上的建议还不止一处。对于他的指教我十分感谢,他的认真精神值得我学习。高等教育出版社鲍浩波、董淑静从本书的策划、编写到出版自始至终给予高度重视和关心,在此表示谢意。

由于我的水平所限,本书的错误之处在所难免,恳请广大读者和同行不吝赐教,以期再次印刷和再版时得以改正。

宋天佑

2007 年 3 月 29 日

于吉林大学

总 目 录

第一章	气体和稀溶液	1
第二章	化学热力学初步	25
第三章	反应速率与化学平衡	59
第四章	酸碱和沉淀	101
第五章	原子结构和元素周期律	145
第六章	化学键和分子结构	189
第七章	氧化还原反应	245
第八章	卤素	289
第九章	氧族元素	319
第十章	氮族元素	349
第十一章	碳族和硼族元素	387
第十二章	I A, II A 族和稀有气体	427
第十三章	配位化合物	445
第十四章	过渡元素	477
第十五章	无机化学的新发展	531
附录	549
主要参考书目	574
索引	576
元素周期表		

第一章 气体和稀溶液

目 录

1.1 气体的状态方程	2	1.5 溶液的饱和蒸气压降低	12
1.1.1 理想气体	2	1.5.1 饱和蒸气压	13
1. 描述气体状态的物理量	2	1. 纯溶剂的饱和蒸气压	13
2. 理想气体的基本假定	2	2. 溶液的饱和蒸气压	13
3. 气体压力的产生	2	3. 解释实验现象	14
4. 理想气体的经验公式	3	1.5.2 拉乌尔定律	14
1.1.2 实际气体的状态方程	4	1. 溶液的浓度	14
1. 实际气体的压强	4	2. 拉乌尔定律	15
2. 实际气体的体积	5	1.6 溶液沸点升高和凝固点降低	16
3. 实际气体的状态方程	5	1.6.1 饱和蒸气压图	16
1.2 混合气体的分压定律	6	1.6.2 计算公式	17
1.2.1 基本概念	6	1. 沸点升高公式	17
1. 混合气体与组分气体	6	2. 凝固点降低公式	17
2. 组分气体的摩尔分数	6	1.7 渗透压	18
3. 总体积与分压	7	1.7.1 渗透现象	18
4. 总压与分体积	7	1.7.2 渗透压	19
5. 体积分数	7	1.7.3 渗透压公式	19
1.2.2 分压定律——分压与总压的关系	7	1.8 依数性的应用	20
1.2.3 分压与组成之间的关系	8	1.8.1 计算公式的适用范围	20
1.3 气体扩散定律	9	1.8.2 依数性的应用	20
1.4 气体分子的速率分布和能量分布	10	1. 水和溶液的步冷曲线	21
1.4.1 气体分子的速率分布	10	2. 制冷剂	21
1.4.2 气体分子的能量分布	12	习题	22

第一章

气体和稀溶液

气体、液体和固体,是物质最主要的三种存在状态。
气体研究得最早,相对于液体和固体而言,它比较简单。

1.1 气体的状态方程

1.1.1 理想气体

1. 描述气体状态的物理量

经常用来描述气体状态的物理量及其单位,如下表所示:

物理量	符号	单位名称及符号
压力	p	帕斯卡[Pa(N·m ⁻²)]
体积	V	立方米(m ³)
温度	T	开尔文(K)
物质的量	n	摩尔(mol)

2. 理想气体的基本假定

符合下面两条假定的气体,叫做理想气体。

(1) 忽略气体分子的自身体积,将分子看成有质量的几何点。

(2) 忽略分子间的作用力。分子与分子之间、分子与器壁之间的碰撞,是完全弹性碰撞——无动能损失。

在高温和低压下,实际气体分子间的距离相当大,气体分子自身的体积远远小于气体占有的体积;同时分子间的作用力极弱。这时的实际气体很接近理想气体。

故关于理想气体这种假定是有实际意义的。

3. 气体压力的产生

气体的压力是气体分子对器壁的压力,它是分子对器壁碰撞的结果。

设一质量为 m , 速度为 v , 沿垂直于器壁方向运动的气体分子碰撞器壁。因无动能损失, 则以速度 $-v$ 弹回。动量的改变量为

$$-mv - mv = -2mv$$

动量的改变量等于器壁对分子作用力 F' 的冲量:

$$F't = -2mv, \quad F' = -\frac{2mv}{t}$$

分子对器壁的作用力为 F , 它是器壁对分子作用力 F' 的反作用力, 所以有

$$F = \frac{2mv}{t}$$

这个力与分子运动的方向一致, 作用在具有一定面积的器壁上, 形成气体对器壁的压力。

对于运动方向与器壁不垂直的分子, 可以考虑其在垂直方向的分运动。

尽管气体分子对器壁的碰撞及其形成的压力是不连续的, 由于分子极多, 碰撞的间隔时间极小, 故这种压力造成宏观上连续的感觉。好比人撑着伞在雨中行走, 感觉大量的雨点对雨伞的作用是连续的。

4. 理想气体的经验公式

在中学阶段的化学和物理课程中, 我们学习过下面一些定律及它们的公式:

波义耳(Boyle)定律 n, T 一定时, $V \propto \frac{1}{p}$ (\propto 代表正比于)

盖·吕萨克(Gay·Lussac)定律 n, p 一定时, $V \propto T$

阿伏加德罗(Avogadro)定律 p, T 一定时, $V \propto n$

综合以上三式得

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

以 R 作比例系数, 则有

$$V = \frac{nRT}{p}$$

即

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

此式即为理想气体状态方程。式中 $R = \frac{pV}{nT}$, 称为摩尔气体常数。

若压力单位用 Pa, 体积单位用 m^3 , 温度单位用 K, 物质的量单位用 mol, 则 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

式(1.1)中 pV 乘积的单位与功和能量的单位一致。

p 的单位为 Pa, 即 $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$; V 的单位为 m^3 , 所以 pV 单位为 $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{m}^3 = \text{N}\cdot\text{m} = \text{J}$, 即从单位上看 pV 是一种功。

若压力单位用 Pa, 体积单位用 dm^3 , 温度单位用 K, 物质的量单位用 mol, 则 $R = 8.314 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这个 R 值用于处理压力与浓度换算时, 十分方便, 如用在下面的公式中:

$$p = \frac{n}{V}RT$$

$$p = cRT$$

式中 c 是以 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 为单位的浓度。

1.1.2 实际气体的状态方程

取消理想气体的基本假定, 理想气体则还原为实际气体。

1. 实际气体的压强

理想气体的压强 p 是忽略了分子间的引力, 由分子自由碰撞器壁的结果。

实际气体的压强 $p_{\text{实}}$ 是碰撞器壁分子受到内层分子的引力, 不能自由碰撞器壁的结果, 如图 1.1 所示, 所以有 $p_{\text{实}} < p$ 。

用 $p_{\text{内}}$ 表示 p 与 $p_{\text{实}}$ 的差, $p_{\text{内}}$ 称为内压强, 则有

$$p = p_{\text{实}} + p_{\text{内}}$$

$p_{\text{内}}$ 是碰撞器壁分子与内层分子两部分分子吸引的结果, 它与这两部分分子在单位体积内的物质的量成正比, 即

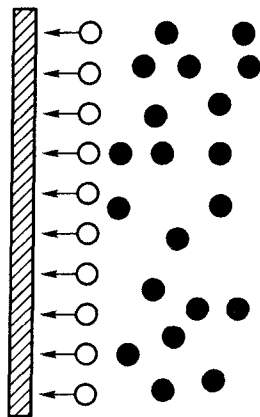
$$p_{\text{内}} \propto \left(\frac{n_{\text{碰撞}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{内层}}}{V}\right)$$

这两部分分子共处一体, 单位体积内的物质的量一致, 故有

$$p_{\text{内}} \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

令比例系数为 a , 则有

$$p_{\text{内}} = a \left(\frac{n}{V}\right)^2$$



○ 碰撞器壁分子 ● 内层的分子

图 1.1 实际气体对器壁形成的压强

故

$$p = p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad (1.2)$$

2. 实际气体的体积

理想气体的体积,是指可以任凭气体分子在其中运动,且可以无限压缩的理想空间。原因是理想气体分子自身无体积。

但实际气体的分子体积不能忽略。

如图 1.2(a)所示, $m \text{ dm}^3$ 的容器中,充满实际气体 $n \text{ mol}$,则实际气体的体积 $V_{\text{实}} = m \text{ dm}^3$ 。

但是,由于分子自身体积的存在,分子在这 $m \text{ dm}^3$ 的体积内不能随意运动,且这 $m \text{ dm}^3$ 体积也不可无限压缩,压缩的最终结果是变成分子的自身体积 $V_{\text{分}}$ 。故 $m \text{ dm}^3$ 的 $V_{\text{实}}$ 中去掉 $V_{\text{分}}$ 后则剩下理想空间。即

$$V = V_{\text{实}} - V_{\text{分}}$$

若分子的摩尔体积为 $b \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,则

$$V_{\text{分}} = nb \text{ dm}^3$$

而理想气体的体积:

$$V = (m - nb) \text{ dm}^3$$

如图 1.2(b)所示,故

$$V = V_{\text{实}} - nb \quad (1.3)$$

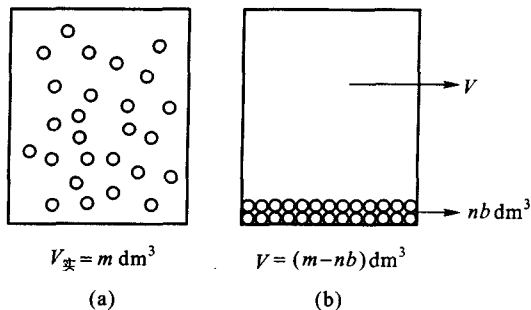


图 1.2 实际气体的体积

3. 实际气体的状态方程

将式(1.2)和式(1.3),代入理想气体状态方程式(1.1) $pV = nRT$ 中,得

$$\left[p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V_{\text{实}} - nb) = nRT \quad (1.4)$$

这个方程是荷兰科学家范德华(van der Waals)提出的,称为范德华方程。这是实际气体状态方程的一种形式。

式中 a, b 称为气体的范德华常数。显然,不同的气体范德华常数不同。 a, b 可以反映出实际气体与理想气体的偏差程度。

试比较下列两种气体的范德华常数值,可以看出 Ar 比 NH_3 更接近理想气体。

	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
Ar	1.36×10^{-1}	3.20×10^{-5}
NH_3	4.23×10^{-1}	3.71×10^{-5}

当 $n=1$ 时,有

$$\left(p_{\text{实}} + \frac{a}{V_{\text{m}}^2}\right)(V_{\text{m,实}} - b) = RT$$

式中 V_{m} 表示摩尔体积。

1.2 混合气体的分压定律

1.2.1 基本概念

1. 混合气体与组分气体

由两种或两种以上的气体混合在一起,组成的体系,称为混合气体。组成混合气体的每种气体,都称为该混合气体的组分气体。

显然,空气是混合气体,其中的 $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$ 等,均为空气这种混合气体的组分气体。

2. 组分气体的摩尔分数

组分气体 i 的物质的量用 n_i 表示,混合气体的物质的量用 n 表示,则

$$n = \sum n_i$$

组分气体 i 的摩尔分数用 x_i 表示,则

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

例如,由 3 mol H_2 和 1 mol N_2 组成的混合气体,其中:

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n} = \frac{3}{4}, \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n} = \frac{1}{4}, \quad \sum x_i = 1$$

3. 总体积与分压

混合气体所占有的体积称为总体积,用 $V_{\text{总}}$ 表示。

当组分气体 i 单独存在,且占有总体积时,其具有的压力,称为该组分气体的分压,用 p_i 表示。应有关系式:

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT \quad (1.5)$$

4. 总压与分体积

混合气体所具有的压力,称为总压,用 $p_{\text{总}}$ 表示。

当第 i 种组分气体单独存在,且具有总压时,其所占有的体积,称为该组分气体的分体积,用 V_i 表示。应有关系式:

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT \quad (1.6)$$

5. 体积分数

第 i 种组分气体的分体积 V_i ,与混合气体的总体积 $V_{\text{总}}$ 之比 $\frac{V_i}{V_{\text{总}}}$,称为该组分气体的体积分数。

1.2.2 分压定律——分压与总压的关系

下面通过实验来研究分压与总压的关系。

将 $2 \text{ dm}^3, 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 N_2 和 $2 \text{ dm}^3, 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 O_2 混合,如图 1.3(a)所示,并保持混合气体的体积为 2 dm^3 ,实验测得混合气体的 $p_{\text{总}}$ 为 $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

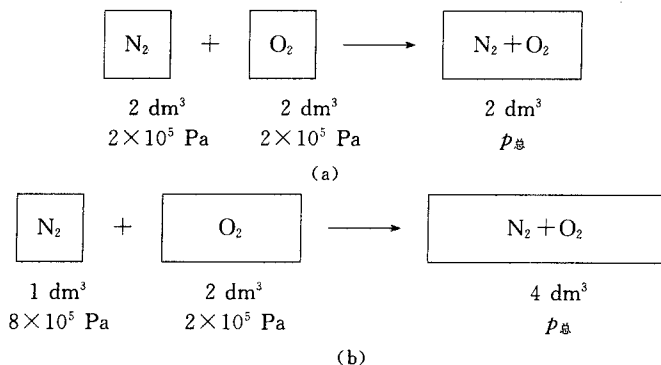


图 1.3 混合气体分压定律实验

按分压的定义, $p_{\text{N}_2} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$, 可见

$$p_{\text{总}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2}$$

又将 $1 \text{ dm}^3, 8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 N_2 和 $2 \text{ dm}^3, 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 O_2 混合,如图 1.3(b)所示,

并使混合气体的体积为 4 dm^3 , 实验测得混合气体的总压为 $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。由分压的定义, $p_{\text{N}_2} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, 亦有

$$p_{\text{总}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2}$$

道尔顿(Dalton)进行了大量实验, 提出了混合气体的分压定律——混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。即

$$p_{\text{总}} = \sum p_i \quad (1.7)$$

此即道尔顿分压定律的数学表达式。

理想气体混合时, 由于分子间无相互作用, 故碰撞器壁产生的压力, 与独立存在时是相同的。亦即在混合气体中, 组分气体是各自独立的。这是分压定律的实质。

1.2.3 分压与组成之间的关系

下面对于如下几个已经讨论过的等式进一步研究:

$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = nRT \quad (1.1)$$

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT \quad (1.5)$$

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT \quad (1.6)$$

式(1.5)÷式(1.1)得

$$\begin{aligned} \frac{p_i}{p_{\text{总}}} &= \frac{n_i}{n} = x_i \\ p_i &= p_{\text{总}} \cdot x_i \end{aligned} \quad (1.8)$$

即组分气体的分压等于总压与该组分气体的摩尔分数之积。

又式(1.6)÷式(1.1)得

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

故

$$\begin{aligned} p_i &= p_{\text{总}} \cdot x_i \\ &= p_{\text{总}} \cdot \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \end{aligned}$$

即组分气体的分压, 等于总压与该组分气体的体积分数之积。

例 1.1 某温度下, 将 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 O_2 3 dm^3 和 $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 N_2 6 dm^3 充入 6 dm^3 的真空容器中。求混合气体中各组分气体的分压及混合气体的总压。

解: 根据分压的定义求组分气体的分压, 依题意有

$$\begin{aligned} \text{O}_2 \quad V_1 &= 3 \text{ dm}^3, & p_1 &= 2 \times 10^5 \text{ Pa} \\ V_2 &= 6 \text{ dm}^3, & p_{\text{O}_2} &= p_2 \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}
 p_{\text{O}_2} &= \frac{p_1 V_1}{V_2} \\
 &= \frac{2 \times 10^5 \text{ Pa} \times 3 \text{ dm}^3}{6 \text{ dm}^3} \\
 &= 1 \times 10^5 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

同理

$$\begin{aligned}
 p_{\text{N}_2} &= \frac{3 \times 10^5 \text{ Pa} \times 6 \text{ dm}^3}{6 \text{ dm}^3} \\
 &= 3 \times 10^5 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

由道尔顿分压定律

$$\begin{aligned}
 p_{\text{总}} &= p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} \\
 &= 1 \times 10^5 \text{ Pa} + 3 \times 10^5 \text{ Pa} \\
 &= 4 \times 10^5 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

例 1.2 常压($1 \times 10^5 \text{ Pa}$)下,将 4.4 g CO_2 , 11.2 g N_2 和 16.0 g O_2 混合。求混合后各组分气体的分压。

解: 混合气体的总压和组成已知,可用总压和组成求分压。

物质的量

$$\begin{aligned}
 n_{\text{CO}_2} &= \frac{4.4 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\
 &= 0.1 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

同理

$$n_{\text{N}_2} = 0.4 \text{ mol}, \quad n_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ mol}$$

故

$$n = \sum n_i = 1.0 \text{ mol}$$

摩尔分数

$$\begin{aligned}
 x_{\text{CO}_2} &= \frac{n_{\text{CO}_2}}{n} \\
 &= \frac{0.1}{1} \\
 &= 0.1
 \end{aligned}$$

同理

$$x_{\text{N}_2} = 0.4, \quad x_{\text{O}_2} = 0.5$$

分压

$$\begin{aligned}
 p_{\text{CO}_2} &= p_{\text{总}} \cdot x_{\text{CO}_2} \\
 &= 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.1 \\
 &= 0.1 \times 10^5 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

同理

$$p_{\text{N}_2} = 0.4 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad p_{\text{O}_2} = 0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

1.3 气体扩散定律

格拉罕姆(Graham)指出,同温同压下气体的扩散速度与其密度的平方根成反比。这就是格拉罕姆气体扩散定律。其数学表达式为

$$v \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}} \quad (1.9)$$

或
$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{\sqrt{\rho_B}}{\sqrt{\rho_A}} \quad (1.10)$$

由于气体的密度与其相对分子质量成正比,故有

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} \quad (1.11)$$

即扩散速度与相对分子质量的平方根成反比。

例 1.3 使 NH_3 和 HCl 两种气体分别从一根长 100 cm 的玻璃管的两端自由扩散。求发生反应 $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ 在玻璃管中产生“白烟”的位置。

解: 如图,设 t 时间后发生反应,玻璃管中产生白烟的位置距 NH_3 端 x cm,则距 HCl 端 $(100-x)$ cm。



由气体扩散定律 $\frac{v_A}{v_B} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}}$ 得

$$\frac{\frac{100-x}{t}}{\frac{x}{t}} = \frac{\sqrt{17}}{\sqrt{36.5}}$$

$x=59.5$,即产生 NH_4Cl 白烟的位置距 NH_3 端 59.5 cm。

1.4 气体分子的速率分布和能量分布

1.4.1 气体分子的速率分布

处于同一体系的为数极多的气体分子,相互碰撞,运动速率不一样,且不断改变,但其速率分布却有一定规律。

麦克斯韦(Maxwell)研究了气体分子速率分布的计算公式,讨论了分子运动速率的分布规律,得到的结论是,速率极大和极小的分子都较少,而速率居中的分子较多。

用作图的方法研究气体分子的速率分布,见图 1.4(a)。

图中横坐标 u ,为气体分子的运动速率; N 为分子的数目,纵坐标 $\frac{\Delta N}{\Delta u}$,为单位速率间隔中分子的数目。

曲线下覆盖的面积为分子的数目 N ,阴影部分的面积为速率在 u_1 和 u_2 之间的气体分子的数目。