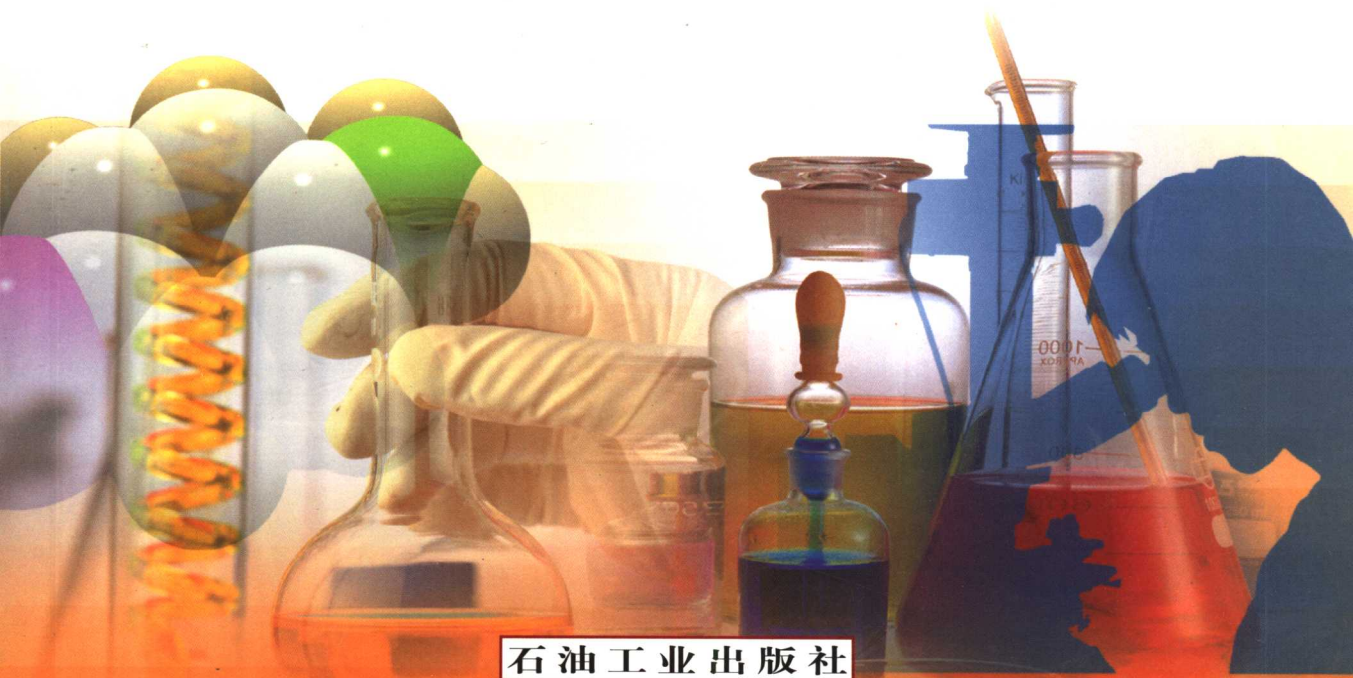




高等院校石油天然气类规划教材

无机及分析化学

易洪潮 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

无机及分析化学

易洪潮 主编

石油工业出版社

出

出

2

ali

Y

内 容 提 要

本书将无机化学和分析化学合并为无机及分析化学,从内容安排上体现了宏观和微观的结合、理论与实际的结合。主要内容包括分散体系(稀溶液、胶体)的基本知识和有关物质结构的基础知识与相关理论,定量化学分析的基础知识以及各种类型的化学平衡及其在滴定分析中的应用,常用仪器分析方法的介绍等。

本书可作为石油化工、材料、环境、生物、农业、应用化学等专业的本科生教材,也可供其他相关专业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/易洪潮主编.

北京:石油工业出版社,2007.8

高等院校石油天然气类规划教材

ISBN 978-7-5021-6208-5

I. 无…

II. 易…

III. ①无机化学-高等学校-教材

②分析化学-高等学校-教材

IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 116667 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 24.75

字数: 632 千字 印数: 1—3000 册

定价: 36.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

前 言

近年来,在我国高等学校化学基础课教学内容和课程体系的改革中,把无机化学和分析化学两门课程合并成无机及分析化学一门课程是一种有益的尝试。通过知识和理论体系的重组,达到了删繁就简、避免重复、减少学时的目的。经过近20年的改革实践,这一课程已逐步得到了认可,且适用于理、工、农、医等专业的各类无机及分析化学课程的教材先后问世。我国高等教育的结构发生了巨大的变化,教育改革不断深入,对高等学校教学内容和教学体系的改革也提出了更高的要求。化学教育工作者如何面对现实,更新教学内容,改革和完善教学体系,使之适应21世纪科技发展的要求,这是摆在我们面前的一项重要任务。在此过程中,长江大学化工学院的化学基础课教育也一直在寻求改革的突破口,把无机化学和分析化学两门课程合并成无机及分析化学一门课程是其中的尝试之一。经过多年的建设,本课程在2002年被评为湖北省普通高校优质课程,2003年申报审核成为湖北省省级精品课程。作为课程建设的成果之一,经与石油工业出版社协商,编写出版本教材以供教学之用。

本教材的主要目标,就是使非理科化学类专业的学生在学习无机及分析化学课程后,能掌握最基本的化学原理和定量化学分析的方法,并能用这些原理和方法来观察、思考和处理实际问题,为今后的专业学习、科学研究和生产实践打下基础。因此,本教材首先从宏观上介绍分散体系(稀溶液、胶体)的基本性质和化学反应的基本原理(能量变化、反应速率、反应方向、反应的平衡移动),进而从微观上介绍物质结构(原子、分子、晶体)的基本知识。然后简述定量化学分析的基础知识,论述溶液中各种类型的化学平衡以及在滴定分析中的应用,并对最常用的几种仪器分析法作了简介。最后介绍重要的元素和复杂物质的分离和富集。本教材突破原有无机及分析化学教材中无机化学、分析化学理论分段编排的体系,将无机化学中的化学平衡原理和定量(滴定)分析有机地结合,减少不必要的重复或脱节;在教学理念上,也是将定量(滴定)分析看作是化学平衡原理的具体应用来组织教学;各类滴定分析不单独设章后,特设定量分析基础一章,以加强分析化学中量的概念;同时,增加了一些仪器分析的内容,以适应当前分析化学的发展趋势。合并相关章节后,突出了主题,减少了篇幅,能满足一个学期内完成本课程教学的学时需求。各专业对化学的要求侧重面会有所不同,教师可以根据实际情况对教材进行适当的取舍,部分内容可安排学生自学。

编写本书时力求使量和单位在体系、名称和符号上系统化;科学、严谨地反映当代学科的概念,使基本概念更为科学、严谨、清晰,编写结构层次更加合理;力求使本书简明扼要、特色鲜明、深入浅出、通俗易懂、理论联系实际;力求更加适用于石油化工、材料、环境、生物、农业、应用化学等主要专业大类的学生使用。

本教材贯彻中华人民共和国国家法定计量单位,采用国家标准所规定的符号和单位。

本书由易洪潮主编，参加本书编写工作的有易洪潮（绪论、第六章、第七章、第九章），周享春（第一章、第十章）、李爱国（第二章、第三章）、童金强（第四章、第五章）、龚银香（第八章、第十二章）、胡琳莉（第十一章）、孙代红（第十三章、第十四章）。全书最后由易洪潮通读、定稿并收集整理附录的数据。

本书承武汉大学胡胜水教授审阅，提出了许多宝贵的修改意见，在此深表谢意。

本书在编写过程中得到了长江大学有关领导的大力支持，在此向他们表示衷心的感谢。

限于编者水平所限，书中定会有诸多不尽如人意甚至错误之处，敬希读者和专家不吝指正。

编 者

2007年2月

目 录

绪论	1
第一章 气体和溶液	5
第一节 分散系	5
第二节 气体	6
第三节 溶液的浓度	9
第四节 非电解质稀溶液的依数性	11
第五节 胶体溶液	16
第六节 高分子溶液和乳浊液	20
第七节 电解质溶液	23
思考题	24
习题	24
第二章 化学热力学基础和化学平衡	26
第一节 热力学基础知识	26
第二节 热化学	30
第三节 化学反应的方向	39
第四节 化学平衡	45
思考题	53
习题	54
第三章 化学反应速率	57
第一节 化学反应速率的概念	57
第二节 化学反应速率理论	58
第三节 影响化学反应速率的因素	61
思考题	66
习题	66
第四章 原子结构及元素周期性	69
第一节 氢原子光谱和玻尔理论	69
第二节 微观粒子的运动特征	70
第三节 核外电子运动状态的描述	74
第四节 多电子原子结构	78
第五节 元素的电离能、电子亲和能和电负性	86
思考题	91
习题	92

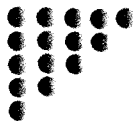
第五章 分子结构和晶体结构	95
第一节 键参数和分子的性质	95
第二节 化学键理论	99
第三节 多原子分子的空间构型	109
第四节 分子间的作用力和氢键	115
第五节 晶体的特征和分类	119
第六节 离子晶体、分子晶体、原子晶体和金属晶体	119
第七节 离子极化	121
思考题	123
习题	124
第六章 分析化学概论	127
第一节 分析化学的任务、方法及发展趋势	127
第二节 定量分析的一般程序	128
第三节 定量分析的误差	130
第四节 有限数据的统计处理	134
第五节 滴定分析法概述	140
思考题	148
习题	148
第七章 酸碱平衡与酸碱滴定法	151
第一节 酸碱质子理论	151
第二节 影响酸碱平衡的因素	155
第三节 酸碱平衡体系中各组分的计算	157
第四节 缓冲溶液	166
第五节 酸碱指示剂	169
第六节 酸碱滴定基本原理	172
第七节 酸碱滴定法的应用	180
思考题	185
习题	185
第八章 沉淀溶解平衡及在分析化学中的应用	187
第一节 沉淀溶解平衡	187
第二节 溶度积规则及应用	189
第三节 沉淀滴定法	195
第四节 重量分析法	199
思考题	204
习题	205
第九章 配位化合物与配位滴定法	207
第一节 配位化合物的基本知识	207
第二节 配位化合物的价键理论	211
第三节 配位平衡	216
第四节 EDTA 的性质及配位滴定	221

第五节	配位滴定曲线	223
第六节	金属指示剂	232
第七节	提高滴定选择性的方法	234
第八节	配位滴定法应用实例	237
思考题		239
习题		240
第十章	氧化还原平衡与氧化还原滴定法	242
第一节	氧化还原反应的基本概念	242
第二节	电极电势	244
第三节	电极电势的应用	254
第四节	元素标准电极电势图及其应用	257
第五节	氧化还原滴定法	258
第六节	常用的氧化还原滴定方法	268
思考题		278
习题		278
第十一章	元素化学	282
第一节	元素概述	282
第二节	<i>s</i> 区元素	284
第三节	<i>p</i> 区元素	287
第四节	<i>d</i> 区元素	295
第五节	<i>ds</i> 区元素	298
第六节	<i>f</i> 区元素	302
思考题		304
习题		304
第十二章	分离与富集	306
第一节	概述	306
第二节	沉淀分离法	306
第三节	溶剂萃取分离法	309
第四节	离子交换分离法	312
第五节	薄层色谱分离法	317
第六节	新的分离和富集方法简介	320
思考题		324
习题		324
第十三章	紫外-可见分光光度法	326
第一节	基本原理	326
第二节	分光光度计及测定方法	330
第三节	显色反应及其影响因素	333
第四节	测量误差与条件的选择	336
第五节	紫外-可见分光光度法应用实例	337
思考题		341
习题		341

第十四章 其他仪器分析简介	344
第一节 原子发射光谱分析	344
第二节 原子吸收分光光度分析	349
第三节 色谱分析	353
第四节 电位分析法	357
习题	367
附录	369
附录 I 一些重要的物理常数	369
附录 II 常用化学元素国际相对原子质量表	369
附录 III 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 S_m^\ominus 数据 (298.15K)	370
附录 IV 物质的标准摩尔燃烧焓 (298.15K)	375
附录 V 弱酸、弱碱在水中的解离常数	376
附录 VI 难溶电解质的溶度积 (298.15K)	378
附录 VII 标准电极电势表 (398.15K)	380
附录 VIII 条件电极电势 (298.15K)	383
附录 IX 配离子的稳定常数 (398.15K)	384
附录 X 国际单位制 (SI)	385
参考文献	387

绪论

XULUN



一 化学的研究对象和重要作用

化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性质、变化以及变化过程中的能量关系的学科。化学包含着两种不同类型的工作：一些化学家在研究自然界并试图了解它；同时，另一些化学家则在创造自然界不存在的新物质和完成化学变化的新途径。作为自然科学中的一门基础学科，化学是促进当代科学技术进步和人类物质文明飞速发展的基础和动力。化学是一门核心、实用、创造性的科学，化学也是一门古老而又生机勃勃的科学。

人类从懂得用火开始，就从野蛮进入了文明。燃烧是人类最早利用的化学反应，燃烧不仅改善了人类的饮食条件，而且也改善了人类的生活条件，人们利用燃烧反应制作了陶器，冶炼了青铜等金属。古代的炼丹家更是在寻求长生不老药的过程之中使用了燃烧、煅烧、蒸馏、升华等化学基本操作。造纸、染色、酿造、火药等使人类生活质量提高的生产技术的发明无一不是经历无数化学反应的结果。因此，化学从一开始就和人类的生活密切相关。当然，古代实用化学的发展是在缺少科学理论指导的情况下发展的，化学表现出的是一种经验性、零散性和实用性的技术，并没有成为一门科学。17世纪中叶以后，随着资本主义生产的迅速发展，积累了许多有关物质变化的知识，同时，数学、物理学、天文学等相关学科的发展也促进了化学的发展。直到1661年波义耳(R Boyle)首次指出“化学的对象和任务就是寻找和认识物质的组成和性质”，明确地把化学作为一门认识自然的科学，而不是一种以实用为目的的技艺，化学才走上了科学的道路。恩格斯对此给予了高度的评价，指出：“是波义耳把化学确立为科学”。

18世纪末，化学实验室开始有了较精密的天平，使化学科学从对物质变化的简单定性研究进入到精密的定量研究。随后相继发现了质量守恒定律、定组成定律、倍比定律，为化学新理论的诞生打下了基础。19世纪初，为了说明这些定律的内在联系，道尔顿(J Dalton)和阿伏加德罗(Avogadro)分别创立了原子论和原子-分子论，从此进入了近代化学的发展时期。19世纪下半叶，物理学的热力学理论被引入化学，从宏观角度解决了化学平衡的问题。随着工业化的进程，出现了生产酸、碱、合成氨、染料以及其他有机化合物的大工厂，化工工业的发展更促使了化学科学的深入发展。化学开始形成了无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大基础化学学科。

20世纪是化学取得巨大成就的世纪，玻尔(Bohr)把量子的概念首先引入原子结构理论，成功地解释了氢原子光谱。量子力学的建立冲破经典力学的束缚，开辟了现代原子结构理论发展的新历程。在此基础上，化学键理论及晶体结构的研究都获得了新发展。物质结构

理论的发展,使人们从微观上更深入地认识物质的性质与结构的关系,对于无机物、有机物的合成和各种新材料的研制,都具有指导作用。化学的研究对象从微观世界到宏观世界,从人类社会到宇宙空间不断地发展,无论在化学的理论、研究方法、实验技术以及应用等方面都发生了巨大的变化。原来的四大基础化学学科已容纳不下新的发展,其中的某些内容已经发展成为一些新的独立分支,如热力学、动力学、电化学、配位化学、稀有元素化学、胶体化学等;另一方面,化学向其他学科渗透和交融,从而衍生出新的学科分支,例如生物化学、农业化学、环境化学、海洋化学、材料化学、计算化学、核化学、激光化学、高分子化学、药物化学、石油化学、地球化学、分子生物学和化学生物学等。化学科学不但对物理、地质、能源、材料、医学等学科的发展产生过重大的影响,更与生物科学联手,对揭示生命的奥秘有着其他学科无法替代的重要作用。20世纪生命化学的崛起给古老的生物学注入了新的活力,生物分子的化学结构与合成的研究就已经多次获得了诺贝尔化学奖。例如,1955年维格诺德(Vigneaud)因首次合成多肽激素而获得了诺贝尔化学奖。1962年肯德鲁(J C Kendrew)和1980年佩鲁茨(M F Perutz)因利用X射线衍射成功地测定了鲸肌红蛋白和马血红蛋白的空间结构而获得了诺贝尔化学奖。1980年伯格(P Berg)、桑格(F Sanger)和吉尔伯特(W Gilbert)因在DNA分裂、重组和测序方面的贡献而获得了诺贝尔化学奖。1982年克卢格(A Klug)利用X射线衍射法测定了染色体的结构而获得了诺贝尔化学奖。1984年梅里菲尔德(R B Merrifield)因发明多肽固相合成技术而获得了诺贝尔化学奖。1989年切赫(T Cech)和奥尔特曼(S Altman)因发现核酶而获得了诺贝尔化学奖。1997年斯科(J Skow)因发现了维持细胞中 Na^+ 和 K^+ 浓度平衡的酶及有关机理、博耶(P Boyer)和沃克尔(J Walker)因揭示能量分子的形成过程而共获诺贝尔化学奖。现代科学中能源、环境、材料、生物、信息技术等跨世纪学科无一例外地与化学密切相关,化学已成为促进社会及科学发展的基础学科之一。

化学向其他学科的渗透和交融的趋势在21世纪将更加明显,更多的化学工作者会投身到研究生命、材料、能源等工作中去,研究生命、材料、能源的工作者也将更多地应用化学的原理和手段来从事各自的研究。化学的发展已经、也会进一步带动和促进其他相关学科的发展,同时其他学科的发展和技术的进步也会反过来推动化学学科的不断前进。物理科学的发展使得化学家不但能够描述慢过程,亦能用激光、分子束和脉冲等技术跟踪超快过程。这些进步将有助于化学家在更深层次揭示物质的性质及物质变化的规律。数学的非线性理论和混沌理论对化学多元复杂体系的研究产生深刻的影响。随着计算机技术的发展,化学科学与数学方法、计算机技术的结合,形成了化学计量学,实现了计算机模拟化学过程。应用量子力学方法处理分子结构与性能的关系,有可能按照预定性能要求设计新型分子。应用数学方法和计算机确定新型分子的合成路线,使分子设计摆脱纯经验的摸索,为材料科学开辟了新的方向。生物体是由化学元素构成的,元素构成了生物体内形形色色的物质,如蛋白质、核酸、糖类、油脂、水及各种无机盐,这些物质在整个生命活动中按照自身的化学性质和变化规律起着作用。近代生物学已把生命当作化学过程来认识,化学家和生物学家正在携手合作从分子水平研究生命科学。随着生物工程研究的进展,化学家将更多地和生物学家一起利用细胞来进行物质的合成,同时将更多地应用仿生技术来研制模拟酶催化剂。

化学作为一门中心的、实用的和创造性的科学,它与社会的多方面的需求有关,化学的基本研究和国民经济各部门的紧密结合将产生巨大的生产力,并影响到每个人的生活。在不久的将来,我们将会明显看到并享受化学为解决人类所面临粮食问题和化学对目前世界上出

现的以信息技术、生物工程、新型材料、新能源、海洋开发等新技术为主导的技术革命所带来的贡献,使我们充分感受“化学是一门使人类生活得更美好的学科”。

总之,化学是与国民经济各部门、人民生活各个方面、科学技术各领域都有密切联系的基础学科。它不仅是化学工作者的必备专业知识,而且是理、工、农、医各相关学科专业人士所必须掌握的专业基础知识。为培养基础扎实、知识面宽、能力强、具有创新精神的高级人才,较为系统地学习化学基本原理,掌握化学知识和基本技能,了解化学在现代科学各个领域的应用是十分必要的。同时,化学是一门充满活力和创造性的学科,通过化学课程的学习,不但可使学生掌握一定的化学专业知识,而且有利于培养学生的创新思维能力和辩证唯物主义观点。化学还是一门以实验为基础的科学,化学实验是人们认识物质化学性质,揭示化学变化规律和检验化学理论的基本手段。学生在实验室模拟各种实验条件,细致地对实验现象进行观察比较,并从中得出有用的结论。这种学习方式可以培养学生的动手能力和认真细致的工作习惯,掌握分析、解决问题的思想方法和工作方法,从而提升学生的综合素质。

无机及分析化学课程的性质和学习方法

在化学的各门分支学科中,无机化学是研究所有元素的单质和化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)的组成、结构、性质和反应的学科,分析化学是研究物质组成成分及其含量的测定原理、测定方法和操作技术的学科。无机及分析化学不是化学学科发展的一门分支学科,而是由无机化学和分析化学统合而成的一门基础化学课程。无机及分析化学课程作为高等学校化学教育改革的成果之一,是工科化学类、材料类、环境类、农林类、生物类专业一门重要的必修基础课。无机及分析化学课程设置的学习内容包括化学学科的一些基础知识、基本原理和基本操作技术。在此基础上,运用微观理论知识,去揭示物质的组成、结构及其性质与变化规律的关系;用宏观理论知识中的化学热力学与化学动力学知识,计算化学反应中的能量变化,判断化学反应的方向、限度、速率及反应历程,研究化学反应与外界条件的关系,并将其应用在水溶液中常见的四种化学平衡及基于其上发展的各种化学分析方法处理中。同时本课程对误差理论及数据处理方法、基础色谱分离原理、电化学原理、光的吸收规律及在此基础上发展起来的一些仪器分析方法、生命元素化学知识等内容也有所阐述。

学生通过无机及分析化学课程的学习,应掌握化学科学的基本内容,扩大知识面,了解化学变化的基本规律,学会从化学反应产生的能量、反应的方向、反应的速率、反应进行的程度等方面来分析化学反应的条件,从而优化化学反应的条件;学会用原子分子结构的观点解释元素及其化合物的性质;正确处理各类化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡)的移动及平衡之间的转换;学会用定量分析的方法来测定物质的量,从而解决生产、科研中的实际问题;了解常用分析仪器的原理并掌握其使用的方法,为进一步学习各门有关的专业课程打下基础。

无机及分析化学课程的学习方法:

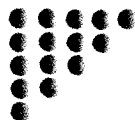
(1) 学习中要注重基本概念和基本理论的理解和应用。在学习某一内容时,首先要注意研究的对象和背景,弄清问题是怎样提出的?用什么办法解决问题?结果如何?有什么实际意义和应用?然后再研究细致的内容、推导过程、实验步骤等,这样才能抓住要领。

(2) 培养自学能力。21 世纪的教育是终身教育，知识财富的创造速度非常快，每隔 3~5 年翻一番。就化学而言，美国化学文摘服务部 (CAS) 给各种新化合物编有注册号，在 1950 年初大约是 200 万种，而到 1990 年已突破 1000 万种，2000 年已超过 2000 万种，平均每天约增 7000 种。面对如此浩瀚的信息量，即使日夜攻读，也难读完和记住现有的知识。将来从事工作所必需的很多知识仅靠在学校学习期间学习肯定是不能满足的，需要不断地学习、更新知识来适应社会，因此培养自学能力就显得非常重要。掌握知识是提高自学能力的基础，而提高自学能力又是掌握知识的主要条件，两者是相互促进的。我们提倡课前预习，课后复习、归纳，将知识系统化。每学完一章，应对该章内容进行书面总结，包括基本概念、基本原理、基本公式和有关计算，弄清该章的主要内容。此外，有目的地看一些杂志或参考书，有助于加深对某一知识的理解，并拓宽自己的知识面。

(3) 理论与实践结合。化学是一门以实验为基础的科学，许多化学的理论和规律很大的一部分是从实验总结出来的。既要重视理论的掌握，又要重视实验技能的训练，努力培养实事求是、严谨治学的科学态度。

第一章 气体和溶液

DIYIZHANG



物质通常以 3 种不同的聚集状态存在，即气态、液态和固态。在化工生产和科学研究中，大多数化学反应都是在气相和液相中进行的。本来是固体的物料，为了便于处理和输送，在可能的条件下通常也制成溶液。因此，学习、掌握气体和溶液的性质具有十分重要的意义。

第一节 分散系

分散系的概念

一种或几种物质分散成微小的粒子分布在另一种物质中所构成的系统称为分散系 (dispersion system)，例如，细小的水滴分散在空气中形成的云雾、奶油分散在水中形成的牛奶、各种金属化合物分散在岩石中形成的矿石等都是分散系。分散系中被分散的物质称为分散质 (或分散相)，容纳分散质的物质称为分散剂 (或分散介质)，上述例子中，小水滴、金属化合物是分散质，空气、水、岩石是分散剂。分散质处于分割成粒子的不连续状态，而分散剂则处于连续状态。

分散系的分类

按照分散质粒子直径大小不同，可将分散系分为 3 类见表 1-1。

表 1-1 按分散质粒子大小分类的各种分散系

类型	粒子直径, nm	分散系名称	主要特征	实例
低分子或离子分散系	<1	真溶液	最稳定, 扩散快, 能透过滤纸及半透膜, 对光散射极弱, 单相系统	氢氧化钠、盐酸、碳酸钠等水溶液
胶体分散系	1~100	高分子溶液	很稳定, 扩散慢, 能透过滤纸, 不能透过半透膜, 光散射弱, 粘度大, 单相系统	蛋白质、核酸等水溶液, 橡胶的苯溶液
		溶胶	稳定, 扩散慢, 能透过滤纸, 不能透过半透膜, 光散射强, 多相系统	碘化银、氢氧化铁、硫化砷溶胶
粗分散系	>100	乳状液 悬浊液	不稳定, 扩散慢, 不能透过滤纸及半透膜, 无光散射, 多相系统	牛奶、泥浆

以上3种分散系之间虽然有明显的区别，但没有明显的界线，某些系统可以同时表现出2种或者3种分散系的性质，因此以分散质粒子直径的大小作为分散系分类的依据是相对的，分散系之间性质和状态的差异也是逐步过渡的。

在分散系内，分散质和分散剂可以是固体、液体或气体，故按物质的聚集状态分类，分散系可以分为9种，见表1-2。

表1-2 按聚集状态分类的各种分散系

分散质	分散剂	实 例	分散质	分散剂	实 例
固	液	糖水、溶胶、油漆、泥浆	气	固	泡沫塑料、海绵、木炭
液	液	豆浆、牛奶、石油、白酒	固	气	烟、灰尘
气	液	汽水、肥皂泡沫	液	气	云、雾
固	固	矿石、合金、有色玻璃	气	气	煤气、空气、混合气
液	固	珍珠、硅胶、肌肉、毛发			

第二节 气 体

一、理想气体状态方程

我们把分子本身不占体积同时分子间又没有相互作用力的气体称为理想气体 (ideal gas)。理想气体实际上是不存在的，它是一种科学的抽象。我们通常遇到的实际气体均是非理想气体，因为它的分子本身既占有体积，而且分子间又有作用力存在。但是当实际气体处于低压（低于数百千帕）、高温（高于273K）的条件下，这时分子间距离很大，气体的体积已远远超过分子本身所占的体积，因而可忽略分子本身的体积，而且分子间作用力也因分子间距离拉大而迅速减小，故可把它近似地看作理想气体。

理想气体状态方程为

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

该方程式表明了气体的压力 (p)，体积 (V)、温度 (T) 和物质的量 (n) 之间的关系。 R 称为摩尔气体常数。

$$R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{即 } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

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，单位为 kg ； M 为摩尔质量，单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； ρ 为密度，单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

二、道尔顿 (Dalton) 分压定律

1801年道尔顿通过实验发现：混合气体的总压力等于各组分气体分压力之和。所谓某组分的分压力是指该组分在同一温度下单独占有混合气体的容积时所产生的压力。以上关系

就称为道尔顿分压定律 (Dalton's law of partial pressure)。

若用 p_1, p_2, \dots 表示气体 1, 2, ... 的分压力, p 代表总压力, 则道尔顿分压定律可表示为

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_i$$

或

$$p = \sum p_i \quad (1-4)$$

设有一混合气体, 有多个组分, p_i 和 n_i 分别表示任意一组分的分压和物质的量, V 为混合气体的体积, 则

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT \quad (1-5)$$

由道尔顿分压定律可知

$$p = \sum p_i = \sum n_i \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V} \quad (1-6)$$

式中 n 为混合气体的总物质的量。

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

则

$$p_i = x_i p \quad (1-8)$$

式中的 x_i 称为任意组分 i 的摩尔分数。

混合物中各组分摩尔分数之和必等于 1。式 (1-8) 表示混合气体中某组分的分压力等于该组分的摩尔分数与混合气体总压力的乘积, 这是道尔顿分压定律的另一种表达形式。

应当指出, 只有理想气体才严格遵守道尔顿分压定律, 实际气体只有在低压和高温条件下才近似适用。

道尔顿分压定律对于研究气体混合物非常重要。在实验室中常用排水取气法收集气体。用这种方法收集的气体中总是含有饱和的水蒸气。在这种情况下所测出的压力应是混合气体的总压力, 即

$$p(\text{总压}) = p(\text{气体}) + p(\text{水蒸气})$$

因此

$$p(\text{气体}) = p(\text{总压}) - p(\text{水蒸气})$$

三 气体分体积定律

在温度、压力一定的情况下, 混合气体的体积等于组成该混合气体的各组分的分体积之和, 这一关系称为气体分体积定律 (law of partial volume), 即

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_i \quad (1-9)$$

所谓某一组分的分体积, 就是该组分单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积。同样, 某组分的分体积与该组分的摩尔分数成正比, 即

$$V_i = \frac{n_i}{n} V = x_i V \quad (1-10)$$

四、实际气体

实际气体 (real gas) 的分子间有相互作用, 分子本身也具有一定的体积, 因而实际气体不符合理想气体模型。面对这一问题, 人们提出了修正的气体状态方程。1873年, 荷兰科学家范德瓦尔斯 (van der Waals) 针对引起实际气体与理想气体产生偏差的两个主要原因, 即实际气体分子自身具有体积和分子间作用力, 对理想气体状态方程进行了修正, 得出著名的范德瓦尔斯方程式 (van der Waals equation)

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (1-11)$$

式中 a 和 b 称为范德瓦尔斯常数。

常数 a 用于校正压力, b 用于修正体积, 均可由实验确定。表 1-3 列出了一些常见气体的范德瓦尔斯常数。

表 1-3 几种常见气体的范德瓦尔斯常数

气体	$a, \text{L}^2 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	沸点, $^{\circ}\text{C}$	液态的摩尔体积, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
He	3.457	0.023 70	-269	0.027
H ₂	24.76	0.026 61	-253	0.029
O ₂	137.8	0.031 83	-183	0.028
N ₂	140.8	0.039 13	-196	0.035
CO ₂	363.9	0.042 67	-7 (升华)	0.040
C ₂ H ₂	444.7	0.051 36	-104	—
Cl ₂	657.7	0.056 22	-34	0.054

由表 1-3 中数据可见, 常数 b 大致等于气体在液态时的摩尔体积, 如 H₂ 的液态摩尔体积为 $0.029 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而它的 b 等于 $0.026 61 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这表明气体分子的体积虽小, 但不等于零, 而大致相当于 b 。因此, 物质的量为 n 的气体可压缩的体积修正为 $V - nb$ 。表中数据还表明, 常数 a 值随沸点 (boiling point) 升高而增大。液体沸点高意味着分子间作用力大。分子间的相互作用力可以看做是气体的内聚力 (cohesion), 它使气体的实际压力减小, 所以需要加一个修正项。物质的量为 n 的气体的压力可修正为 $p + an^2/V^2$, 其中 an^2/V^2 相当于气体的内聚力。

用范德瓦尔斯方程计算实际气体比用理想气体方程计算的结果要准确得多, 见表 1-4。

表 1-4 理想气体方程和范德瓦尔斯方程计算结果比较

温度, K	1.0 mol, CO ₂ 气体体积 mL	实测压力 kPa	压力计算值			
			p_i , kPa	误差, %	p_{vdw} , kPa	误差, %
273	1320	1520	1722	13	1560	2.6
	880	2150	2583	20	2239	4.1
	660	2702	3444	27	2836	5.0
373	1320	2227	2340	5	2218	0.4
	880	3243	3515	8	3231	0.3
	660	4229	4690	11	4181	1.0