

21 世纪英汉双语化学系列教材

**CONCISE
INORGANIC
CHEMISTRY**

**无机化学
简明教程**

张前前 主编



中国海洋大学出版社

中国海洋大学教材建设基金资助

21 世纪英汉双语化学系列教材

CONCISE INORGANIC CHEMISTRY

无机化学简明教程

张前前 主编

中国海洋大学出版社

• 青岛 •

图书在版编目(CIP)数据

无机化学简明教程/张前前主编. —青岛:中国海洋大学出版社,2006.12
ISBN 7-81067-575-3

I. 无… II. 张… III. 无机化学—高等学校—教材 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 153001 号

出版发行 中国海洋大学出版社

社 址 青岛市香港东路 23 号

邮政编码 266071

网 址 <http://www2.ouc.edu.cn/cbs>

电子信箱 xianlimeng@qingdaonews.com

订购电话 0532—82032573(传真)

责任编辑 孟显丽

电 话 0532—85902121

印 制 日照报业印刷有限公司

版 次 2006 年 12 月第 1 版

印 次 2006 年 12 月第 1 次印刷

开 本 170 mm×230 mm 1/16

印 张 24

字 数 442 千字

定 价 22.00 元

前 言

无机化学作为化学、药学等专业的第一门专业基础课,国内外教材版本众多。之所以班门弄斧,只因出于教学的需要。近年来我们在讲授无机化学课时,已全面采用多媒体教学,特别是随着双语乃至全英文教学的实施,过去一直沿用的中文统编教材就显得不适用。国外英文原版教材图文并茂,既介绍了化学发展的渊源,又密切结合了现实的生产、生活,关注学科的发展,但这些装帧精美的“大部头”教材对于大多数大一学生来说,还是难以“消化和吸收”的。因此本教程定位为无机化学的中英文简易读本,

与国内现有教材相比,本教程力求体现简明、现代、双语的特点,即凝练基础,将新成果、新发现补充、融合到基本内容中。具体体现在:

1. 教程在内容上包括无机化学基本原理,以宏观和微观两条线,分别讲解化学热力学、化学平衡、四大离子平衡以及原子结构、分子结构和配合物结构。

2. 本书采用中英文双语编写,英文部分以中文部分为蓝本,但二者不完全对应。其中概念、定律、原理采用参考资料的英文原文。

编者本人 1983 年在武汉大学就读时,使用的是武汉大学、吉林大学主编的《无机化学》第一版,在高校教学这些年来用的是其第三版,因此,对前辈老师张婉慧(武汉大学)、邵学俊(武汉大学)、曹锡章(吉林大学)、王杏乔(吉林大学)、宋天佑(吉林大学)等深表敬意!编写这本 40 万字的中英文双语教程,是本人十几年教学经验的一次总结,实属一次大胆的尝试,非常感谢中国海洋大学出版社的鼓励和支持!美国伊利诺伊大学(University of Illinois at Champaign and Urbana) Paul Kelter 教授审阅了部分英文稿,邵学俊教授、何凤娇教授审阅了书稿。范玉华教授提供了部分习题,陆金仁老师负责绘制全书图表,2004 级研究生张芳校对了全部中文书稿。1998 级学生彭华 打印了部分中文稿,2002 级学生许博超打印了部分习题,2005 级研究生刘娜打印了附录。在此一并表示感谢。

如果本书能够满足当前我校化学等专业无机化学教学的需要,如果在层次清晰的基础上,又能重点突出的话,如果能让读者认识到古老的无机化学仍然生机勃勃,如果在传授知识的同时,又能使读者领悟分析问题的方法和思想,那么,我们编写这本中英文对照的《无机化学简明教程》的目的就达到了。

编者才疏学浅,错误和不当之处,敬请专家同行、各位读者指正!

张前前

2006 年 12 月 14 日

目 次

第 1 章 物质的状态	1
1.1 气体	1
1.1.1 理想气体状态方程	1
1.1.2 道尔顿分压定律	2
1.1.3 气体分子运动论	4
1.1.4 实际气体	9
1.2 液体	11
1.3 固体	12
1.3.1 晶体与非晶体	12
1.3.2 7 种晶系和 14 种晶格	13
第 2 章 化学热力学入门	17
1.1 热化学	17
1.1.1 基本概念	17
1.1.2 热力学第一定律	18
1.1.3 反应热	20
2.2 化学反应的方向	26
2.2.1 决定反应自发进行方向的因素	27
2.2.2 熵	27
2.2.3 吉布斯自由能	30
2.2.4 化学反应等温式	32
第 3 章 化学平衡	36
3.1 化学平衡与平衡常数	36
3.2 化学平衡的移动	40
3.2.1 浓度对平衡的影响	40
3.2.2 压强对平衡的影响	41
3.2.3 温度对平衡的影响	42
3.3 小结	43

第4章 酸碱平衡	45
4.1 溶液理论简介	45
4.1.1 难挥发非电解质稀溶液的依数性	45
4.1.2 强电解质溶液互吸理论	49
4.2 酸碱理论	52
4.2.1 阿累尼乌斯电离理论	52
4.2.2 质子酸碱理论	52
4.2.3 电子酸碱理论	54
4.3 溶液中的质子转移反应——酸碱平衡	54
4.3.1 弱酸/弱碱的电离平衡	54
4.3.2 盐的水解	58
4.3.3 缓冲溶液	60
第5章 难溶性强电解质的沉淀-溶解平衡	63
5.1 溶度积常数	63
5.2 沉淀-溶解平衡的移动	64
第6章 氧化还原平衡	68
6.1 基础知识	68
6.1.1 基本概念	68
6.1.2 氧化还原反应方程式的配平	69
6.1.3 氧化还原反应与原电池	71
6.2 电极电势	74
6.2.1 电极电势的产生	74
6.2.2 电极电势的测量	75
6.2.3 电极电势的影响因素——奈斯特方程	76
6.2.4 电极电势的应用	78
6.3 电势图解及其应用	80
6.4 电解	83
第7章 化学反应速率	88
7.1 反应速率的定义	88
7.2 影响反应速率的因素	90

7.2.1 浓度	90
7.2.2 温度	92
7.2.3 催化剂	94
7.3 速度理论简介	94
7.3.1 碰撞理论	94
7.3.2 过渡态理论(活化配合物理论)	95
第8章 原子结构	98
8.1 核外电子运动状态	98
8.1.1 核外电子运动的特点	98
8.1.2 核外电子运动的描述	102
8.2 核外电子排布	109
8.2.1 多电子原子的轨道能级顺序	110
8.2.2 核外电子排布的原则	112
8.3 元素周期律与原子的电子层结构的关系	113
8.3.1 电子层结构与元素周期表的关系	113
8.3.2 元素性质的周期性	115
第9章 化学键与分子结构	121
9.1 共价键与原子晶体	121
9.1.1 价键理论	121
9.1.2 轨道杂化理论	125
9.1.3 价层电子对互斥理论	130
9.1.4 分子轨道理论	132
9.1.5 键参数与分子性质	135
9.2 离子键和离子晶体	136
9.2.1 离子键	136
9.2.2 离子晶体的结构类型	137
9.2.3 晶格能	138
9.2.4 离子的极化	139
9.3 分子间作用力与分子晶体	140
9.3.1 分子的极化和范德华力	140

9.3.2 氢键	142
第 10 章 配位化合物及其配位-离解平衡	145
10.1 配合物的基础知识	145
10.2 配合物的化学键理论	147
10.2.1 价键理论	148
10.2.2 晶体场理论	149
10.3 配合物的稳定性和配位-离解平衡	156
10.3.1 软硬酸碱规则	156
10.3.2 配合物的稳定常数	157
10.3.3 配位-离解平衡的移动	158
英文部分目录	162

第 1 章 物质的状态

物质在常温常压下具有 3 种可能的状态:气态、液态或固态;在放电、辐射等特殊条件下,还有等离子态。能量改变时,物质的存在状态就会发生改变。化学变化中常伴随物质状态的改变。因此,在对化学反应原理作系统、深入的讨论之前,我们需要了解物质气、液、固三态的基本知识。而关于不同物质存在状态的结构解释,将在第 9 章化学键与分子结构中学习。

1.1 气体

1.1.1 理想气体状态方程

对于一定质量的物质,既没有一定体积也没有一定形状者为气体。理想气体是人为的气体模型,即将气体分子看作是具有质量的几何点,只有位置而不占有体积,分子间无相互引力,发生碰撞没有动能损失。在高温、低压($T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p \rightarrow 0$ 或仅为数个帕)的条件下,气体分子间的距离很大,分子自身体积与气体体积相比可忽略,分子间作用力微不足道,因此可以被看作是理想气体。对于一定量的理想气体,其 T, V, p 符合理想气体状态方程式:

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

式中, R 称为摩尔气体常数,当气体处于标准状态(273 K 和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)时, 1 mol 气体的摩尔体积 $V_m = 22.414 \text{ L} \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 即 $R = pV/nT = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.414 \text{ L} \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} \times 273 \text{ K} = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。注意应用该公式时,各物理量均使用国际单位。如果压强以大气压(atm)、体积用升(L)为单位,则 $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

由 T, V, p 与 $m, (M)$ 的关系以及密度的定义,可推导出气体分子量与密度的关系式:

$$\begin{aligned} pV &= nRT = mRT/M, \rho = m/V = pVM/RTV = pM/RT \\ \therefore M &= \rho RT/p \end{aligned} \quad (1.1a)$$

例如实验测出空气在标准状态下的密度 $\rho = 0.001293 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 则利用式(1.1a)可求出 $M_{\text{空气}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下面给出利用公式(1.1)和(1.1a)计算气体

分子量的两个例子。

例 1-1 已知一纯净气体化合物为 0.896 g, 只含氮气和氧气, 在 28.0 °C 和 0.973×10^5 Pa 时体积为 0.524 L, 求该气体的分子量和分子式。

解: $n = m/M = pV/RT$

$$\therefore M = mRT/pV = 0.896 \times 8.314 \times 301 / (0.973 \times 10^5 \times 0.524 \times 10^{-3}) = 43.98 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

该分子为 N_2O 。

例 1-2 利用蒸汽密度法测定易挥发液体的相对分子质量。将盛有易挥发液体的瓶子浸泡在温度高于其沸点的其他液体中直接加热, 待液体完全蒸发后封住瓶口并取出瓶子, 待其冷却后称量。已知室温 $T = 288.5$ K, 大气压为 1.012×10^5 Pa, 水浴温度 $T_{\text{水浴}} = 373$ K, $m_{\text{瓶}+\text{蒸汽}} = 23.720$ g, $m_{\text{瓶}+\text{空气}} = 23.449$ g, $m_{\text{瓶}+\text{水}} = 201.5$ g, 求该液体分子的摩尔质量。

解: $\because M = mRT/pV$

$$V = (m_{\text{瓶}+\text{水}} - m_{\text{瓶}+\text{空气}}) / d_{\text{水}} = (201.5 - 23.449) \times 10^{-3} / 1 = 0.1781 \times 10^{-3} (\text{m}^3)$$

$$\rho = Mp/RT$$

$\therefore$ 空气在不同温度时密度之比为 $\rho_1/\rho_2 = (p_1/T_1)/(p_2/T_2)$ 。标准状态 273 K, 1.013×10^5 Pa 时, 空气的密度 $\rho_1 = 1.293 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则在室温为 288.5 K, 大气压力为 1.012×10^5 Pa 时, 空气的密度为:

$$\rho_2 = \rho_1 p_2 T_1 / (T_2 p_1) = 1.293 \times 1.012 \times 10^5 \times 273 / (288.5 \times 1.013 \times 10^5) = 1.2223 (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\therefore m_{\text{空气}} = \rho_2 V = 1.2223 \times 0.1781 = 0.2177 (\text{g})$$

$$m_{\text{瓶}} = 23.720 - m_{\text{蒸汽}} = 23.499 - 0.2177 = 23.2313 (\text{g})$$

$$\therefore m_{\text{蒸汽}} = 23.720 - 23.2313 = 0.4887 (\text{g})$$

$$\therefore M = mRT/pV = 0.4887 \times 8.314 \times 373 / (1.012 \times 10^5 \times 0.1781 \times 10^{-3}) = 84.10 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

该液体分子的摩尔质量为 $84.10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.1.2 道尔顿分压定律

理想气体混合物的各种气体组分互不反应, 例如空气由 N_2 , O_2 , CO_2 和稀有气体等组成, 各种气体组分能如同单独存在时一样充满整个容器。某一组分在同一温度下单独占有混合气体的体积时所具有的压力, 称为该组分的分压。一定温度下, 混合理想气体的总压强等于各气体分压之和, 这就是道尔顿的气体分压定律。

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + \cdots = \sum p_i \quad (1.2)$$

$$\because p_1 V = n_1 RT, p_2 V = n_2 RT, \cdots, p_i V = n_i RT$$

$$p_{\text{总}} V = (p_1 + p_2 + \cdots + p_i) V = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) RT = n_{\text{总}} RT$$

$$\therefore p_i / p_{\text{总}} = n_i / n_{\text{总}} = x_i$$

$$p_i = p_{\text{总}} x_i \quad (1.2a)$$

式(1.2a)是道尔顿分压定律的另一种形式,其中 x_i 称为摩尔分数,某组分的分压等于总压与其摩尔分数的乘积。

例 1-3 T, V 一定, $p_{\text{总}} = 1.42 \times 10^6 \text{ Pa}$, 将 $n_{\text{N}_2} : n_{\text{H}_2} = 1 : 3$ 放入反应器, 当原料有 9% 反应时, 求各组分的分压。

解: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

$$t_0/\text{mol} \quad 1 \quad 3 \quad 0$$

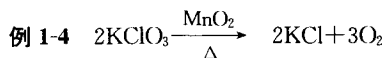
$$t'/\text{mol} \quad 1(1-9\%) \quad 3(1-9\%) \quad 2 \times 9\%$$

$$n_{\text{总}} = 4, n_{\text{总}}' = 3.82$$

$$p_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT/V = 1.42 \times 10^6, p_{\text{总}}' = n_{\text{总}}' RT/V$$

$$\therefore p_{\text{总}}' = (n_{\text{总}}'/n_{\text{总}}) p_{\text{总}} = (3.82/4) \times 1.42 \times 10^6 = 1.36 \times 10^6 (\text{Pa})$$

由分压定律, $p_{\text{N}_2} = (0.91/3.82) \times 1.36 \times 10^6 = 0.32 \times 10^6$, $p_{\text{H}_2} = (2.73/3.82) \times 1.36 \times 10^6 = 0.97 \times 10^6 (\text{Pa})$, $p_{\text{NH}_3} = (0.18/3.82) \times 1.36 \times 10^6 = 0.06 \times 10^6 (\text{Pa})$



利用上面的反应制备氧气, KClO_3 与 MnO_2 的混合物重量减少了 0.48 g, 排水集气得 0.377 L 气体。此时 $T = 294 \text{ K}$, 总压 $p = 9.96 \times 10^4 \text{ Pa}$, 水的饱和蒸汽压 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.48 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。求氧气的摩尔质量。

解: 排水集气法得到的是 O_2 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的混合气体, $p_{\text{总}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{O}_2}$

$$\therefore p_{\text{O}_2} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 9.96 \times 10^4 - 2.48 \times 10^3 = 9.71 \times 10^4 (\text{Pa})$$

$$n_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} V_{\text{总}} / RT = 9.71 \times 10^4 \times 0.377 \times 10^{-3} / (8.314 \times 294) = 0.0150 (\text{mol})$$

$$M_{\text{O}_2} = m_{\text{O}_2} / n_{\text{O}_2} = 0.480 / 0.0150 = 32.0 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}), \text{氧气的摩尔质量为 } 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

例 1-5 在 290 K 和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 在水面上收集 0.15 L N_2 , 经干燥后 $m_{\text{N}_2} = 0.172 \text{ g}$, 求干燥 N_2 的体积 V 和 M_{N_2} (假设干燥后 T, p 不变, 290 K 时水的饱和蒸汽压 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.93 \times 10^3 \text{ Pa}$)。

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

$$\therefore p_{\text{N}_2} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.013 \times 10^5 - 1.93 \times 10^3 \approx 1 \times 10^5 (\text{Pa})$$

经干燥后的 N_2 在 T, p 不变的情况下, 因少了 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 所以 V 减小。

$$p_{\text{N}_2} V = p_{\text{N}_2}' V' = nRT$$

$$V' = p_{\text{N}_2} V / p_{\text{N}_2}' = 1 \times 10^5 \times 0.15 / (1.013 \times 10^5) = 0.148 (\text{L})$$

$$\therefore M = mRT / pV = 0.172 \times 8.314 \times 290 / (1.0 \times 10^5 \times 0.15 \times 10^{-3}) = 28.0 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

即干燥 N_2 的体积为 0.148 L, 氮气的摩尔质量为 $28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

与上述分压定律相类似,恒温恒压时,混合气体总体积等于各分体积之和,称为阿马格分体积定律(图 1-1)。分体积指相同温度时,某一组分气体具有混合气体总压力 p 时所占的体积。

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + \cdots = \sum V_i \quad (1.3)$$

$$pV_1 = n_1 RT, pV_2 = n_2 RT, \cdots, pV_i = n_i RT$$

$$p(V_1 + V_2 + \cdots + V_i) = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) RT$$

$$pV_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$$

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

$$V_i = V_{\text{总}} x_i \quad (1.3a)$$

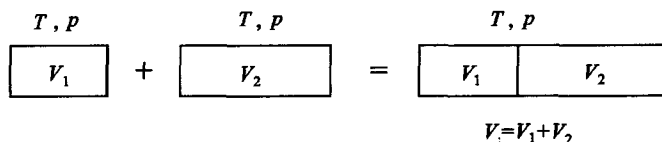


图 1-1 分体积定律示意图

1.1.3 气体分子运动论

理想气体状态方程和分压定律这些经验规律是从实验中总结出来的,要想从理论上揭示其内在的联系,必须从微观上研究气体分子的运动情况。自 18 世纪由 Bernoulli, Boscovich 等人提出理论假设,经 Clausius, Maxwell, Boltzmann, Gibbs 等人的系统研究及现代的 Fermi, Dirac, Bose, Einstein 等人的补充,形成了气体分子运动理论。这一理论将解答气体分子如何运动,分子运动的速率 u 与描述气体存在状态的物理量 p, V, n, R 有什么关系,以及气体分子运动的速率 u 有何分布规律。

1. 理论假设

该理论有三条基本假设:(1)气体由分子组成;(2)分子的运动毫不规则;无秩序,速度由零到光速,在各个方向的机会均等,且快速变化;(3)分子间除发生弹性碰撞外,互不影响。

2. 气体分子运动方程

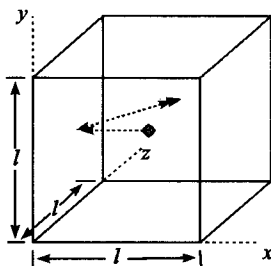


图 1-2 气体分子在立方容器中运动

设在边长为 l 的立方容器(图 1-2)中放入 N 个质量为 m 的气体分子。假定在全部运动分子中 $1/3N$ 作上下运动, $1/3N$ 作前后运动, $1/3N$ 作左右运动。现考虑一个速度为 u_1 的左右运动的分子, 其每撞 A 壁一次动量改变的绝对值为 $2mu_1$, $\Delta t = 2l/u_1$, 单位时间内动量的变化就是力 $F = 2mu_1 / \Delta t = mu_1^2 / l$

$$\begin{aligned}
 F &= \sum_i F_i = \frac{m}{l} (N_1 u_1^2 + N_2 u_2^2 + \dots) \\
 &= \frac{mN}{3l} \cdot \frac{N_1 u_1^2 + N_2 u_2^2 + \dots}{1/3 N} \quad (N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N/3, \text{分子分母同乘 } N/3) \\
 &= \frac{mN}{3l} \cdot \overline{u^2} \quad (1.4)
 \end{aligned}$$

$$\text{令 } \overline{u^2} = \frac{N_1 u_1^2 + N_2 u_2^2 + \dots}{1/3 N}$$

$\overline{u^2}$ 是速率平方的平均值, $\sqrt{\overline{u^2}}$ 叫做根均方速率 (root mean square velocity), 简记做 u_{rms} , 它是一种平均速率。

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{F}{S} = \frac{mN \overline{u^2}}{l^2 3l} = \frac{mN \overline{u^2}}{3V} \\
 \therefore pV &= \frac{1}{3} mN \overline{u^2} = \frac{1}{3} mN (\sqrt{\overline{u^2}})^2 = \frac{1}{3} mN u_{\text{rms}}^2 = nRT \quad (1.5)
 \end{aligned}$$

式(1.5)即为理想气体分子运动方程式。可知, u 与 N 无关, 即分子的速率不受其量的影响。

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{mN_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (1.5a)$$

式(1.5a)中玻尔兹曼(Boltzmann)常数 k :

$$k = R / N_0 = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} / 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\text{上式可变换为: } \frac{1}{3} m \cdot \overline{u^2} = \frac{R}{N_0} T$$

$$E_v = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{3} m \cdot \overline{u^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_0} T = \frac{3}{2} kT \quad (1.5b)$$

式(1.5b)表明气体分子的平均动能与绝对温度成正比,这就是温度的意义。因此得到一个重要的结论:若两种气体的温度相同,则其平均动能相同。

3. 应用

气体分子运动论可以用来说明我们已知的经验定律,并计算一定温度下气体的根均方速率。

(1) Avogadro 定律:同温同压下,同体积的气体中有相同数目的分子。

设 A 和 B 两种气体,在同温同压同体积条件下,由式(1.5)得 $m_A N_A u_A^2/3 = m_B N_B u_B^2/3$,由式(1.5b)得 $m_A u_A^2/2 = m_B u_B^2/2$, $\therefore N_A = N_B$

(2) Graham 气体扩散定律:1831 年 Graham 发现同温、同压下,气体扩散的速率和其密度的平方根成反比。

设 A 和 B 两种气体,在同温同压条件下,由式(1.4a)

$$u_{\text{rms},A} = \sqrt{\frac{3RT}{M_A}}, u_{\text{rms},B} = \sqrt{\frac{3RT}{M_B}}, \therefore \frac{u_{\text{rms},A}}{u_{\text{rms},B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

$$\text{又} \because \text{同 } T, p \text{ 下, } M = \rho RT/p, \therefore M_B/M_A = \rho_B/\rho_A, \text{ 即得 } \frac{u_{\text{rms},A}}{u_{\text{rms},B}} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

例 1-6 在一根 100 cm 长的玻璃管左端塞上蘸有浓氨水的棉花,右端塞上蘸有浓盐酸的棉花,稍后即可在管中观察到一个白雾圈出现,求白雾圈的位置。

解: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$

氨扩散的距离/HCl 扩散的距离 = $u_{\text{rms},\text{NH}_3}/u_{\text{rms},\text{HCl}} = (M_{\text{HCl}}/M_{\text{NH}_3})^{1/2} = (36.6/17)^{1/2} = 1.5(\text{cm})$ 。白雾圈的位置在离左端 $100 \times 1.5/2.5 = 60(\text{cm})$ 。

(3) 计算分子的速度:由式(1.5b)可以计算一定温度下气体的根均方速率。

例 1-7 计算 298 K 时 $\text{H}_2, \text{He}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{Ar}, \text{CO}_2, \text{Xe}$ 气体分子的根均方速率。

解: 由式(1.5a)

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \text{H}_2 \text{ 的根均方速率 } u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 298}{2 \times 10^{-3}}} = 1928(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$$

同样计算得到的结果列于表 1-1。

表 1-1 298 K 时气体分子的根均方速率

气体	根均方速率/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
H_2	1 928
He	1 360
H_2O	642
O_2	482
H_2S	468
Ar	431
CO_2	411
Xe	238

4. 速率分布——速率分布函数

室温 298 K 时 H_2S 气体的根均方速率为 $468 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 速度很快, 但为何不能立即闻到一个房间里的 H_2S 的臭鸡蛋气味? 这是因为空气中有很多的分子, 在标准状态下, 22.4 L 中有 6.02×10^{23} 个分子, 即 1 mL 中有 2.7×10^{19} 个分子。 H_2S 分子飞行时不断地与其他分子相撞, 每撞一次, 其飞行方向就会发生改变, 从而导致了分子路程的曲折性。为简明起见, 图 1-3 中给出一个分子的运动路线。

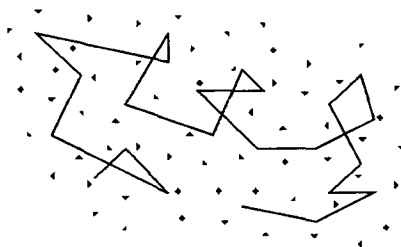


图 1-3 气体分子运动

就大量分子而言, 一定条件下, 每个分子的速率随时不断地改变, 完全是偶然的、随机的。求单个分子的速率不仅没有意义, 而且不可能。有两种不同意义的平均速率, 一是算术平均速率, 二是前面学过的根均方速率。利用式(1.5a)求一定温度下气体分子运动的速率, 得到的是根均方速率。事实上, 气体分子运动的速率分布遵循统计规律。我们可以求出一定的速率区间 $u \rightarrow u + \Delta u$ 内的分子数 ΔN 有占总分子数 N 的比例, 用速率 u 的函数 $f(u)$ 来表示:

$$f(u) = \Delta N / N \cdot \Delta u \quad (1.6)$$

$f(u)$ 的物理意义即分布在速率 u 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分数。

$$\Delta N = N f(u) \cdot \Delta u \quad (1.6a)$$

显然 ΔN 不仅与 Δu 有关,而且与 u 有关。例如 $\Delta u = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 $10 \sim 20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 与 $410 \sim 420 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 两个速率间隔中的气体分子数不相等。 $f(u)$ 关系复杂,不是简单的正比例关系。1866 年,英国物理学家麦克斯韦(J. C. Maxwell)用概率论和统计力学推导出气体分子运动速率分布的公式;20 世纪 50 年代,科学家通过实验测定了气体的速率分布,证明了 Maxwell 理论的正确性。

以 u 为横坐标, $\Delta N/N \cdot \Delta u$ 为纵坐标,可得速率分布曲线(图 1-4),图中 $u \rightarrow u + \Delta u$ 之间的阴影面积表示速率为 $u \rightarrow u + \Delta u$ 的分子数占总分子数的分数,曲线下所有的面积为 1。由速率分布曲线可见,速率为 $u=0$ 和 $u \rightarrow \infty$ 的分子极少,速率 u 居中的为多,曲线最高点所对应的速率用 u_p 表示,表明具有速率 u_p 的分子数目最多,在分子总数中占有的比例最大,因此 u_p 称做最可几速率。注意最可几速率不是平均速率。最可几速率与两种平均速率的关系是: $u_{\text{rms}} : \bar{u} : u_p = 1.000 : 0.921 : 0.816$ 。

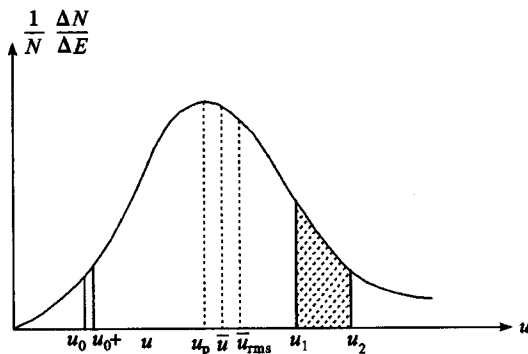


图 1-4 气体分子运动速率分布

图 1-5 给出了两种温度时的气体的速率分布。显然,温度升高,分子的平均速率增大,表现为曲线最高点右移,曲线覆盖面加宽,但高度降低,比较平坦(两条曲线下的面积相等)。

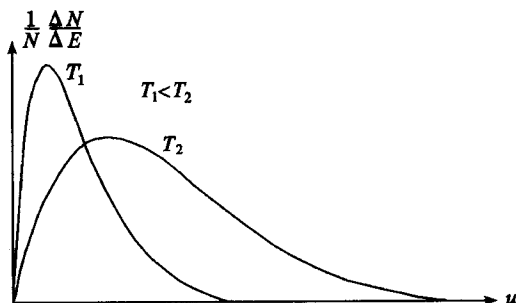


图 1-5 不同温度时的速率分布

5. 气体分子的能量分布

气体分子运动的动能与速率的关系为 $E_k = mu^2/2$, 所以气体分子的能量分布可以用类似的曲线来表示(图 1-6)。近似公式为:

$$f(E_0) = \Delta N_i / N = e^{-E_0/RT} \quad (1.7)$$

称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布定律, 式中的 E_0 某一能量值, $\Delta N_i / N$ 是能量大于和等于 E_0 的分子的分数的。显然, E_0 越大, $\Delta N_i / N$ 越小。这一结论将在第 7 章 7.3.1 用碰撞理论讨论化学反应速率时用到。

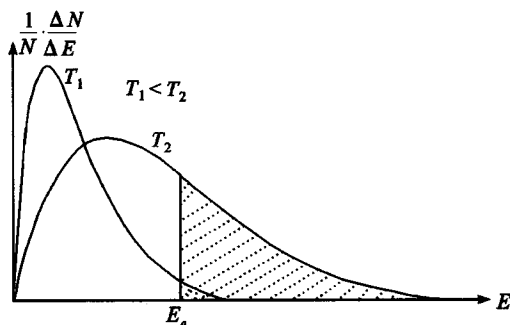


图 1-6 气体分子运动能量分布

1.1.4 实际气体

1. 实际气体状态方程

理想气体指温度较高($T > 0$), 压强极小($p \rightarrow 0$)的气体。压强不低的气体, 即实际气体(又叫真实气体)不能符合理想气体的状态方程。1873 年, 荷兰化学家范德华(J. D. van der Waals)提出引起偏差有两个原因: 一是实际气体分子自身的体积使分子可以活动的空间减小, 实际占有空间的体积为 $V - nb$; 二是分子间的作用力使得分子不能全力以赴地碰撞器壁, 内层分子对碰撞器壁分子的引力和内部分子的密度成正比, 也和碰撞的外层分子的密度成正比 $p_{\text{内}} = a(n/V)^2$, n 是气体的摩尔数。分子间既有吸引, 则所表现出来的压力比气体所施之压力小, $p_{\text{施}} = p_{\text{表}} + p_{\text{内}}$ 。换言之, 实际气体碰撞器壁所产生的压力小于理想气体碰撞器壁所产生的压力。范德华提出范德华方程式:

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT \quad (1.8)$$

该式适用于更为广泛的温度和压强(几十个大气压)的范围, a 和 b 叫做范德华常数, a 是与分子间的吸引力有关的常数, b 与分子的体积有关, 可由试验确定。因为范德华是第一个将分子间吸引力概念引进气体公式的人, 故分子间的