

高等学校教材

无机 及 分析化学

马志领 李志林 主编



化学工业出版社

高等学校教材

无机及分析化学

河北大学教材基金资助出版

马志领 李志林 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要包括化学基本原理、化学平衡及应用、滴定分析、元素化学知识和吸光光度法等共 18 章, 致力于培养学生掌握正确的思维和学习方法, 提高综合分析问题和解决问题的能力。编排时以化学基本原理为主线, 将难度较大的理论知识和枯燥的元素化学知识交叉, 将四大平衡与相应的滴定分析方法融合在一起, 把滴定分析方法、元素及其化合物的性质作为理论的应用来讨论, 使难点得以分散, 理论与实际结合更为紧密, 更加适合素质教育的要求和便于自学, 可根据不同专业、教学对象、教学时数等具体情况对教材进行灵活取舍。

本书吸取了非化学专业教材浅显易懂的特点, 保持了化学专业教材内容的深度和广度, 无机化学和分析化学的知识全面系统, 可充分满足学生的考研需求。

本书可作为化学、化工、材料、环境科学、药学、生命科学、医学及农林院校有关专业的教材, 也可供环境工程、制药工程、轻工业及水产等专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/马志领, 李志林主编. —北京: 化学工业出版社, 2007. 7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-00854-1

I. 无… II. ①马…②李… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. 061 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 109697 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 洪雅姝

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 27 1/4 彩插 1 字数 726 千字 2007 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

科学的飞速发展,促进了教育的不断深化,过去单独开设的无机化学及分析化学,被《无机及分析化学》课程代替,已成为化学教育发展的一种趋势,使《无机及分析化学》成为化学系非化学专业、生命科学各专业、农林院校及医学院校各专业的学生学习的^{第一}门化学课,是后续课程的基础,有着举足轻重的地位。

在经济飞速发展的时代,信息和知识的富有和贫乏的主要区别已不是掌握了多少,而是体现在获取多少的能力差异;科学研究也不再是经验的汇总,而是以理论作支撑的,有选择性的研究;因此基本理论、基本概念、基本原理的掌握及综合运用的重要性显得更为突出。我们经常研究和探索这样的问题,提供什么样的教材,可使学生在有限的学时内,更好地掌握知识并运用知识呢?本着与时俱进,适应新世纪人才培养的宗旨,确定了无机及分析化学的基本思路和框架结构,在教材编写中我们努力做到:

(1) 精选教材内容,使教材有适当深度和广度的基础知识,提高基本原理和基础知识的综合运用能力。

无机及分析化学包含原子结构和分子结构理论,化学热力学和动力学、化学平衡和化学分析,以及整个元素周期表中的元素及其化合物,纵观科学形成和发展的全过程,以及现代研究的前沿,可以认为无机及分析化学是处于基础和母体的地位。教材的编写应符合教学的基本要求,从培养人才的整体出发,为后继课程打好基础。

本教材编写时,强化精选教材内容。第1章介绍物质的状态及溶液的性质,并吸取大量医用化学基础的内容,适应药学专业和生命科学各专业的要求,为后续各章做准备。第2、第3章主要介绍原子结构和分子结构理论,适应现代科学研究向分子水平研究进军的要求,起点较高,目的是为了学生更好地理解微观粒子的量子化、波粒二象性,并用统计的规律正确地描述原子结构和分子结构,并将S区元素和硼族元素安排在该章最后部分,使理论及时得以应用,并解决了集中学习元素感觉乏味的难题。在第4、第5章化学热力学和化学动力学,第6章介绍定量分析化学基础上,第7~16章将无机化学中化学平衡和化学分析内容对应合并,与元素化学一起穿插编排,一方面在最短的时间内使学生掌握更多更广的知识,缓解了基础教学的学时逐年压缩的突出矛盾,另一方面,易与无机及分析实验课同步进行,而且使一门课成为一个整体,使教材体系的框架更为合理。同时吸取了部分工科院校教材的内容适合化工、环境工程、生物工程等专业的要求,吸取了师范院校教材浅显易懂特点,保持了化学专业内容的深度和广度。

(2) 教材中恰如其分地介绍科学史、科学故事,如原子结构研究的发展史等,这是一种科学方法论的教育。通过科学史的学习,使学生学会认知、学会发展,并学习前人为科学献身的精神,适应创新教育的持续发展战略。

(3) 例题和作业具有代表性、实用性、综合性、创造性,培养学生调研、查阅资料、提出解决问题的思想、方法和技术路线的能力。

(4) 贯彻我国法定计量单位制。本教材采用中华人民共和国国家标准 GB 3100-3102-93《量和单位》所规定的符号和单位。

本书由马志领和李志林任主编，河北大学质量监督学院的梁淑珍同志参加本教材部分编写工作，在编写过程中得到了学校及化学与环境科学学院各级领导、无机化学和分析化学教研室全体同志的大力支持，提出了宝贵的修改意见。特别感谢为整理书稿和文字录入做出辛勤劳动的同志们。由于编者水平有限，疏漏和不足在所难免，诚恳希望使用本教材的师生提出宝贵的修改意见。

编者

2007年8月

目 录

第 1 章 物质状态	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	1
1.2 液体和固体	3
1.2.1 液体和固体的特性	3
1.2.2 水的相图	4
1.3 分散系	6
1.3.1 溶液	6
1.3.2 稀溶液的依数性	8
1.3.3 溶胶	14
1.3.4 高分子溶液和缔合胶体	18
1.4 等离子体	18
1.5 超临界状态	19
习题	20
第 2 章 原子结构	23
2.1 原子结构的近代概念	23
2.1.1 氢原子光谱和玻尔理论	23
2.1.2 电子的波粒二象性	27
2.1.3 不确定原理	28
2.1.4 波动方程和量子数	28
2.1.5 原子轨道 Ψ 和概率密度 $ \Psi ^2$ 图形	32
2.2 原子核外电子的排布	37
2.2.1 原子的能级	37
2.2.2 原子核外电子的排布	41
2.3 原子结构与元素周期表	44
2.3.1 原子的电子层结构与元素的分区	44
2.3.2 原子的电子层结构与周期	45
2.3.3 原子的电子层结构与族	45
2.4 原子结构与元素性质	46
2.4.1 原子半径	46
2.4.2 电离势	47
2.4.3 电子亲和势	49
2.4.4 元素的电负性	49

2.4.5 元素的金属性和非金属性	50
习题	50
第3章 分子结构与晶体结构 S区元素、硼族元素	53
3.1 共价键理论	53
3.1.1 价键理论	54
3.1.2 杂化轨道理论	59
3.1.3 价层电子对互斥理论	63
3.1.4 * 分子轨道理论	66
3.2 分子间作用力和氢键	70
3.2.1 分子的偶极矩和极化率	70
3.2.2 分子间作用力	72
3.2.3 氢键	73
3.3 晶体结构和类型	75
3.3.1 分子晶体	75
3.3.2 原子晶体	76
3.3.3 离子晶体和离子键	76
3.3.4 金属晶体和金属键	84
3.4 S区元素	88
3.4.1 氢化物	88
3.4.2 氧化物	88
3.4.3 氢氧化物	89
3.4.4 盐类	90
3.5 硼族	91
3.5.1 概述	91
3.5.2 硼的化合物	92
3.5.3 铝及其化合物	92
习题	93
第4章 化学热力学基础 碳和硅	96
4.1 一些常用的术语	96
4.1.1 体系和环境	96
4.1.2 内能	96
4.1.3 状态和状态函数	97
4.1.4 广度性质和强度性质	97
4.1.5 热力学的标准状态	97
4.1.6 过程与途径	98
4.1.7 热和功——热力学第一定律	98
4.2 热化学	99
4.2.1 等容热效应、等压热效应和焓的概念	99
4.2.2 热化学方程式	100
4.2.3 热效应的计算	101
4.3 热力学第二定律	105

4.3.1	化学反应的方向和自发过程	105
4.3.2	熵	107
4.3.3	热力学第二定律	109
4.4	Gibbs 函数及其应用	109
4.4.1	Gibbs 函数变与化学反应进行方向	109
4.4.2	标准生成 Gibbs 函数	111
4.4.3	ΔG 与温度的关系	111
4.5	碳和硅及热力学原理的应用	112
4.5.1	概述	112
4.5.2	碳的化合物	113
4.5.3	硅的化合物	114
	习题	117
第 5 章	化学反应速率和化学平衡	120
5.1	化学反应速率的概念	120
5.1.1	经验表示法	120
5.1.2	用反应进度表示反应速率	122
5.2	反应速率理论简介	123
5.2.1	碰撞理论	123
5.2.2	过渡状态理论	125
5.3	影响化学反应速率的因素	126
5.3.1	反应物本性的影响	126
5.3.2	外界条件的影响	126
5.4	强电解质溶液——活度	134
5.4.1	强电解质在溶液中的状况	134
5.4.2	活度和活度系数	134
5.4.3	离子强度	135
5.5	化学平衡	135
5.5.1	可逆反应与化学平衡	135
5.5.2	平衡常数	136
5.5.3	平衡常数的确定	140
5.6	化学平衡的移动	141
	习题	144
第 6 章	分析化学基础	147
6.1	分析化学概述	147
6.1.1	分析方法的分类	147
6.1.2	定量分析的一般过程	147
6.2	化学计量、误差与数据处理	150
6.2.1	误差与有效数字	150
6.2.2	有限实验数据的统计处理	154
6.2.3	分析结果的处理与报告	160
6.3	滴定分析法	160

6.3.1	滴定分析过程与有关名词	160
6.3.2	滴定分析主要方法和特点	161
6.3.3	滴定方式和滴定分析法对化学反应的要求	161
6.3.4	基准物质和标准溶液	162
6.3.5	滴定分析中的体积测量	162
习题		163
第7章	酸碱平衡	165
7.1	酸碱理论的发展	165
7.1.1	经典酸碱理论	165
7.1.2	酸碱的溶剂理论	165
7.1.3	酸碱质子理论	166
7.1.4	酸碱电子理论	169
7.2	水的解离平衡	170
7.2.1	水的离子积常数	170
7.2.2	溶液的酸碱性	171
7.3	酸碱溶液中氢离子浓度的计算及型体分布	171
7.3.1	质子条件式	172
7.3.2	酸碱溶液中氢离子浓度的计算	173
7.4	盐溶液中的酸碱平衡	182
7.4.1	弱酸强碱盐	182
7.4.2	强酸弱碱盐	182
7.4.3	弱酸弱碱盐	183
7.4.4	多元弱酸强碱盐	183
7.4.5	多元弱碱强酸盐	184
7.4.6	影响水解程度的因素	184
7.5	两性物质溶液	188
7.6	缓冲溶液	190
7.6.1	缓冲溶液的组成、类型及作用原理	190
7.6.2	缓冲溶液 pH 值的计算	190
7.6.3	缓冲溶液的若干性质	192
7.6.4	缓冲溶液的配制	194
7.6.5	血液中的缓冲系及缓冲作用	196
习题		197
第8章	酸碱滴定法	199
8.1	酸碱指示剂	199
8.1.1	酸碱指示剂的作用原理	199
8.1.2	酸碱指示剂的变色范围及其影响因素	200
8.1.3	混合指示剂	202
8.2	酸碱滴定法的基本原理	203
8.2.1	强碱滴定强酸或强酸滴定强碱	203
8.2.2	强碱滴定一元弱酸或强酸滴定一元弱碱	205

8.2.3 多元酸、混酸与多元碱的滴定	208
8.2.4 终点误差	209
8.2.5 酸碱滴定法的应用	212
习题	214
第9章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定	217
9.1 沉淀溶解平衡	217
9.1.1 溶度积规则	217
9.1.2 沉淀的生成	219
9.1.3 分步沉淀	221
9.1.4 沉淀的溶解	222
9.1.5 沉淀的转化	224
9.2 沉淀滴定法	225
9.2.1 沉淀滴定法概述	225
9.2.2 沉淀滴定法的滴定曲线	225
9.2.3 沉淀滴定法的终点检测	225
9.2.4 应用示例	228
9.3 锡和铅	228
9.3.1 氧化物和氢氧化物	228
9.3.2 硫化物	229
习题	229
第10章 氧化还原反应与电化学	232
10.1 离子-电子法配平氧化还原方程式	232
10.2 原电池和电极电势	233
10.2.1 原电池	233
10.2.2 电极电势	235
10.2.3 能斯特方程	237
10.3 电极电势的应用	241
10.3.1 氧化剂和还原剂相对强弱的比较	241
10.3.2 氧化还原反应方向的判断	242
10.3.3 判断氧化还原反应进行的顺序——分步氧化	243
10.3.4 氧化还原反应进行程度的衡量	243
10.3.5 确定溶液的 pH 值	245
10.3.6 确定有关的平衡常数	245
10.4 元素的电势图及其应用	246
10.4.1 判断元素处于某一氧化态时是否会发生歧化反应	246
10.4.2 由相邻已知电对的电极电势值求未知端点电对的电极电势值	246
10.5 电势-pH 值图及其应用	247
10.5.1 电势-pH 值图	247
10.5.2 电势-pH 值图的应用	249
10.6 电解	250
10.6.1 分解电压和超电势	250

10.6.2 电解池中两极的电解产物	252
习题	254
第 11 章 氧化还原滴定法	258
11.1 氧化还原滴定法概述	258
11.2 氧化还原滴定基本原理	259
11.2.1 滴定曲线	259
11.2.2 氧化还原滴定法中的指示剂	261
11.3 氧化还原预处理	262
11.4 氧化还原滴定法的分类及应用示例	262
11.4.1 高锰酸钾法	262
11.4.2 重铬酸钾法	263
11.4.3 碘量法	264
习题	266
第 12 章 卤素、氧族、氮族元素	268
12.1 卤素	268
12.1.1 卤素的成键特征	268
12.1.2 卤素单质	268
12.1.3 卤化氢和卤化物	269
12.1.4 卤素含氧酸及其盐	272
12.2 氧族元素	273
12.2.1 基本性质	273
12.2.2 单质	273
12.2.3 氧族元素的二元化合物	275
12.2.4 含氧化合物	278
12.2.5 含氧酸的氧化还原性和酸的强度规律	284
12.3 氮族元素	286
12.3.1 基本性质	286
12.3.2 单质	287
12.3.3 氢化物	291
12.3.4 氮的含氧化合物	293
12.3.5 磷的含氧化合物	295
12.3.6 砷、锑、铋的含氧化合物	299
12.3.7 砷分族硫化物	300
习题	301
第 13 章 配位平衡	304
13.1 配位化合物的基本概念	304
13.1.1 配位化合物的定义	304
13.1.2 配合物的组成	305
13.1.3 配合物的命名	307
13.2 配合物的价键理论和空间构型	308

13.2.1	配合物的磁性	308
13.2.2	价键理论	309
13.2.3	配合单元的空间结构	310
13.3	配合物的稳定性	311
13.3.1	影响配合物稳定性的因素	311
13.3.2	配位化合物的稳定常数与不稳定常数	314
13.3.3	配位平衡的移动	316
	习题	319
第 14 章	配位滴定法	321
14.1	配位滴定对化学反应的要求	321
14.1.1	配合物的稳定常数	321
14.1.2	各级配合物的分布	322
14.1.3	配位滴定法所用配位剂	323
14.1.4	金属离子与 EDTA 配合物的特点	324
14.1.5	配位反应的副反应系数	326
14.1.6	配合物的条件稳定常数	330
14.2	配位滴定基本原理	332
14.2.1	滴定曲线	332
14.2.2	终点误差及准确滴定的判据	335
14.2.3	金属指示剂	335
14.2.4	配位滴定中酸度的控制	339
14.2.5	混合离子的选择性滴定	341
14.2.6	其他滴定剂的应用	345
14.3	配位滴定的方式和应用	346
14.3.1	各种滴定方式和应用	346
14.3.2	标准溶液的配制和标定	348
	习题	349
第 15 章	过渡金属元素化学	351
15.1	D 区元素	351
15.1.1	d 区元素概述	351
15.1.2	铬	352
15.1.3	锰	355
15.1.4	铁系元素	356
15.2	DS 区元素	359
15.2.1	铜分族的化合物	359
15.2.2	锌分族化合物	364
	习题	368
第 16 章	重量分析法	371
16.1	沉淀重量法对沉淀形式和称量形式的要求	371
16.2	沉淀的完全程度与影响沉淀溶解度的因素	371

16.3	影响沉淀纯度的因素	372
16.4	沉淀的形成与沉淀条件	373
16.4.1	沉淀的类型	373
16.4.2	沉淀形成的一般过程	373
16.4.3	沉淀条件的选择	374
16.5	沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧和分析结果的计算	375
16.5.1	沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	375
16.5.2	结果的计算	375
	习题	376
第 17 章	生命元素及其在生物体内的作用	377
17.1	生命元素和生物无机化学的关系	377
17.2	生命元素	377
17.2.1	元素的生物学分类	377
17.2.2	宏量元素	378
17.2.3	必需微量元素	379
17.2.4	人体的放射性同位素	380
17.3	生命元素在生物体内的作用	381
17.3.1	宏量元素的生物功能	381
17.3.2	必需微量元素的生物功能	382
17.3.3	铅、镉和汞的毒性	384
17.4	元素的性质与周期表	385
17.4.1	生命必需元素在周期表中的位置	385
17.4.2	微量元素的毒性和营养与元素周期表	386
17.4.3	元素的性质与周期表	386
第 18 章	紫外-可见吸光光度法	387
18.1	概论	387
18.1.1	紫外-可见吸光光度法的特点	387
18.1.2	物质对光的选择性吸收	387
18.1.3	物质对光吸收的本质	388
18.2	光的吸收定律——朗伯-比耳定律	389
18.3	偏离比耳定律的原因	390
18.3.1	比耳定律的局限性	390
18.3.2	非单色入射光引起的偏离	390
18.3.3	溶液发生化学变化引起的偏离	391
18.4	紫外-可见吸光光度计	391
18.5	显色反应与显色条件的选择	393
18.5.1	对显色反应的要求	393
18.5.2	显色反应条件的选择	393
18.6	仪器测量误差和测量条件的选择	395
18.6.1	入射光波长的选择	395
18.6.2	光度计读数范围的选择	395

18.6.3 参比溶液的选择	396
18.7 应用示例	397
18.7.1 单组分的测定	397
18.7.2 多组分的测定	398
18.8 紫外光度法在生物学中的应用	399
习题	399
附录	401
附录一 一些重要的物理常数	401
附录二 原子半径	401
附录三 元素的第一电离势	402
附录四 一些元素的电子亲和势	402
附录五 元素电负性	403
附录六 哥西密德和鲍林的离子半径数据	403
附录七 一些物质的热力学函数	404
附录八 酸、碱离解常数 (298.15K)	408
附录九 常用缓冲溶液的 pH 值范围	409
附录十 溶度积常数 (298.15K)	410
附录十一 标准电极电势 (298.15K)	411
附录十二 某些氧化还原反应的条件电极电势 (298.15K)	414
附录十三 配合物的稳定常数	415
附录十四 金属离子与氨羧配合剂配合物稳定常数的对数值	419
附录十五 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	420
附录十六 一些配合滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	420
附录十七 一些配合滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子酸的形成常数	420
附录十八 金属指示剂的 $\lg \alpha_{In(H)}$ 值及金属指示剂变色点的 pM 值 [即 $(pM)_t$ 值]	421
参考文献	422

元素周期表

第1章

物质状态

通常认为物质的存在有气、液、固三种聚集状态，这三种聚集状态在一定条件下可以相互转化，下面分别来讨论它们的特性及遵循的规律。

1.1 气体

气体无一定的形状，无一定的体积，通常，气体装在一个容器中，容器的形状和体积就是气体的形状和体积，气体最基本的特征是扩散性和可压缩性。由于它具有扩散性，所以各种不同气体可以任意比例混合，空气就是最典型的气体混合物。

1.1.1 理想气体状态方程

将一定量的气体装进一定容积的容器内，在一定温度下，气体的压力是一定的，如果温度或体积改变，压力也就随着改变。因而，通常用压力 (p)、温度 (T)、体积 (V) 和物质的量 (n) 四个物理量来描述气体的性质。 p 、 V 、 n 、 T 之间的相互关系为

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

式(1-1)通常叫作理想气体状态方程，又叫克拉伯龙方程。式中， R 为摩尔气体常数，当 n (mol) 和 T (K) 确定后， R 值随 p 、 V 所用单位不同而异，见表 1-1。

表 1-1 理想气体状态方程式的 R 值

压力 p	体积 V	摩尔气体常数 R
帕斯卡 (Pa)	米 ³ (m ³)	$8.3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
帕斯卡 (Pa)	升 (L)	$8314.3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
大气压 (atm)	升 (L)	$0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
毫米汞柱 (mmHg)	毫升 (mL)	$62363 \text{ mmHg} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

若 m 为气体的质量， M 为气体的摩尔质量，则 $n = \frac{m}{M}$

因此

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

若 ρ 代表气体的密度， $\rho = \frac{m}{V}$

则

$$pM = \rho RT \quad (1-3)$$

严格地说，理想气体状态方程仅适用于理想气体，即分子自身没有体积，并且分子之间没有引力的气体。真实气体如 O_2 、 N_2 、 H_2 等在压力不太高和温度不太低的条件下，可以认为接近于理想气体。

1.1.2 道尔顿分压定律

气体状态方程不仅适用于单一气体，而且也适用于混合气体。这是因为混合气体中的组

分气体若相互不起化学反应, 则如同单独存在一样, 混合得非常均匀, 都充满整个容器。比如, 在温度 298K 时, 盛有 H_2 和 N_2 的混合气体的容积为 1L, H_2 的物质的量为 0.5mol, N_2 的物质的量为 1.2mol, 那么组分气体 H_2 和 N_2 单独存在于容器中的压力 (分压) 和混合气体的总压为多少呢?

根据状态方程式, 组分气体 H_2 和 N_2 压力分别为

$$p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{V} = 0.5 \times 8314 \times 298 = 1.239 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)RT}{V} = 1.2 \times 8314 \times 298 = 2.973 \times 10^6 \text{ Pa}$$

混合气体的总压为

$$p = \frac{n_{\text{总}}RT}{V} = (1.2 + 0.5) \times 8314 \times 298 = 4.212 \times 10^6 \text{ Pa}$$

故

$$p = p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) \quad (1-4)$$

因此, 混合气体的压力总是等于各组分气体分压之和, 这就是道尔顿分压定律。所谓分压是指恒温时, 同质量的某种气体单独占据与混合气体具有相同体积时所产生的压力。式 (1-4) 是道尔顿分压定律的数学表达式。

设在体积为 V 的容器中, 有 A、B 两种组分气体, 它们的物质的量分别为 n_A 和 n_B , 则总物质的量 $n = n_A + n_B$ 。

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \quad (1-5)$$

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

将式 (1-5) 除以式 (1-6), 可以得出

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x_A$$

同理

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x_B$$

这里 x_A 、 x_B 称为摩尔分数。所谓气体摩尔分数是指某组分气体的物质的量与所有气体总的物质的量的比值。以下式表示

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

组分的分压为

$$p_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} p$$

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

理想气体的分压等于总压乘以该气体的摩尔分数, 这是道尔顿分压定律的另一种表述形式。

既然有分压的概念, 同样可以有分体积的概念。分体积的含义是指恒温时, 某组分气体单独存在时, 在其压力与混合气体压力相等时所占的体积。根据同温同压下, 气体的物质的量与体积成正比的关系, 可以推出

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

$\frac{V_i}{V_{\text{总}}}$ 为体积分数, 混合气体中某组分气体的摩尔分数等于其体积分数, 即

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = x_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}}$$

$$p_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} p \quad (1-8)$$

式(1-8) 是道尔顿分压定律的另一种表述形式。

同学自己推导: $V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$

在化工生产和科学实验中, 常常遇到的是混合气体, 如在水面上收集气体时, 从压力计读出的压力数值应是被收集气体和饱和水蒸气的分压之和。有了道尔顿分压定律, 研究气体混合物的分压就方便多了。

【例 1-1】 在 300K 时, 当压力为 $1.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 使 KClO_3 分解, 用排水集气法收集氧气。问分解多少克 KClO_3 才能在水面上收集 10L 氧气?

解: 用排水集气法收集在集气瓶中的气体应是氧气和水蒸气的混合气体, 即

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$$

查表 1-2, 300K 时, 饱和水蒸气压为 $3.55 \times 10^3 \text{ Pa}$, 则

$$p(\text{O}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 1.02 \times 10^5 - 3.55 \times 10^3 = 9.85 \times 10^4 \text{ Pa}$$

收集到氧气的物质的量为

$$n(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)V}{RT} = \frac{9.85 \times 10^4 \times 10 \times 10^{-3}}{8.31 \times 300} = 0.395 \text{ mol}$$

$$2\text{KClO}_3 \longrightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2, M(\text{KClO}_3) = 122.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{分解 } \text{KClO}_3 \text{ 的质量为: } m(\text{KClO}_3) = 122.6 \times \frac{2}{3} \times 0.395 = 32.2 \text{ g}$$

1.2 液体和固体

1.2.1 液体和固体的特性

1.2.1.1 液体

液体与气体一样可以流动, 所以它没有固定的形状, 但有一定的体积。液体分子间距较小, 分子间吸引力较大, 所以从局部看分子的排列是有规则的, 但与固体相比, 分子间距还是大了些, 相互吸引力小, 极易接受外界的能量来克服分子间相互作用力而做无规则运动。下面介绍描述液体的两个特征物理量。

(1) 蒸气压 (p_0) 设有一个真空容器, 在其中放些水, 由于水分子的不断运动, 处在液面上的水分子就能脱离液体而汽化。但是这些水分子同时也受到液体内部分子的吸引, 这种吸引阻碍着水分子的汽化。如果维持一定的温度, 只有一部分能量较大的水分子才能脱离液面, 进入液面上方的空间, 构成气相, 这一过程称为蒸发。蒸气分子中能量较低的分子与液面相碰时, 就会被液体中的分子吸引又回到液体中, 这就是凝结。随着空间蒸气分子数的增多, 重新回到液面的分子数相应增多, 最后当离开液面的分子数等于回到液面的分子数时, 水和水蒸气达到动态平衡。此时, 气相中水蒸气产生的压力称为水的饱和蒸气压, 简称蒸气压。

液体的饱和蒸气压是液体的重要性质, 它仅与液体的性质和温度有关, 而与液体的数量以及液面上空间的体积无关。一般: ①在相同温度下, 液体质点间的引力强, 则液体质点难