



化学工程与工艺应用型本科建设系列教材

普通高等教育“十三五”规划教材

无机化学

WUJI HUAXUE

上海应用技术大学无机化学教研室 编

程利平 主编



化学工业出版社



化学工程与工艺应用型本科建设系列教材

普通高等教育“十三五”规划教材

无机化学

WUJI HUAXUE

上海应用技术大学无机化学教研室 编
程利平 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《无机化学》是中职-本科贯通教育实践系列的一个分册,是为中本贯通教育编写的一部教材。内容充分注意与中职教材的衔接及与本科后续课程的联系,具有选材适当、系统性好、深浅适中、逻辑性强等优点。同时本书还着重拓宽视野、突出应用、渗透工程意识和培养学生的自学能力。全书内容共分10章,包括化学热力学初步,化学反应进行的方向、速率以及化学平衡,溶液中的化学,电化学基础与应用,原子结构和元素周期系,分子结构与性质,晶体结构与性质,配合物的结构与性质,主族元素,过渡金属等无机化学知识。每章后还附有知识性、前沿性、趣味性的“新视野”阅读材料。

《无机化学》除作为中本贯通教育使用外,也可作为高等学校化学、化工类及相关专业(环境、材料、轻工、生态、冶金、地质、纺织等)的无机化学课程教材,亦可供相关科研、工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/程利平主编. —北京:化学工业出版社,2017.2
中职-本科贯通教育实践 化学工程与工艺应用型本科建设
系列教材

ISBN 978-7-122-28656-7

I. ①无… II. ①程… III. ①无机化学-高等学校-教材
IV. ①O61

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第304893号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:李 玥

责任校对:宋 夏

装帧设计:韩 飞

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 装:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张19 彩插1 字数491千字 2017年5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:49.00元

版权所有 违者必究

前 言

《无机化学》是针对于中本贯通教育本科教育阶段编写的一部教材。本教材的内容将中本贯通人才培养目标、现代教育理论的基本理念以及无机化学课程特点有机地结合起来,根据本阶段学生化学学习的特点、认知规律和心理特征以及化学知识的衔接和逻辑关系而设计。

本书是根据我校无机化学教研室教师在长期的教学实践中积累的丰富教学经验并参考全国多所兄弟院校所使用的教材,尤其是基于应用技术类院校的教学经验编写而成的教材,结合当前中本贯通教育的实际情况和学生的学习基础编写而成。在编写过程中注重考虑以下几点:

① 在内容的选材方面,首先力求符合工科无机化学教学大纲的要求。其次教材内容充分注意与中职教材的衔接及与本科后续课程的联系,加强针对性,注重实用性,同时又保持了课程本身的系统性。

② 考虑到学生的基础,注意教材内容起点适当。在深度上降低起点和难度,减小坡度,重点突出基础理论知识的应用和实践能力的培养,以便在规定的教学学时内完成。

③ 全书内容共分10章,在内容安排上贯穿三条主线:第一条是从宏观的热化学开始,引入一些化学热力学和化学动力学基础知识,并在酸碱平衡、沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡及配位平衡予以应用;第二条是从微观物质结构基础出发,联系周期系,重点阐述一些典型物质的性质及应用;第三条是理论与实际应用相结合,在阐述物质性质的同时,从其应用出发,渗透工程意识,力求使学生在较好地掌握无机化学基础理论和基本知识的基础上,树立安全生产意识,合理、有效利用资源及环保意识。这三条主线相辅相成,有机结合。

④ 教材编写过程中力求突出学生的学习主体地位,简单明了,便于自学。每章的内容一环扣一环,内容叙述循序渐进、深入浅出、通俗易懂;每章正文内容后附有与本章内容相关的“新视野”部分,以开拓学生的视野,激发学生的学习兴趣,增强学生的求知欲。

本课程的总学时数为48~80学时(不包括实验)。可根据教学要求做适当删减。书中打“*”号部分和“新视野”部分不属教学基本要求,只是作为学生开阔视野、拓展知识、激发学习兴趣用,可根据实际教学需要灵活选用。除作为中本贯通教材使用外,本教材也可作为高等学校化学、化工类及相关专业的无机化学课程教材,亦可供相关科研、工程技术人员参考使用。

参加本书编写工作的有黄莎华(第1章),李忆平、肖秀珍(第2章),沈绍典、李亮(第3章),周义锋(第4章),郭晓明(第5、6、7章),程利平(第8章、前言及附录部分),周祖新(第9章),李向清、康诗钊(第10章)。全书由程利平统稿并复核。在本书编写过程中,得到我校无机化学教研室许多教师的大力协助和支持,在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中纰漏之处亦在所难免,敬请读者不吝赐教。

编者

2016年秋于上海应用技术大学

目 录

第1章 化学热力学初步

1

1.1 化学中的计量	1
1.1.1 原子量和分子量	1
1.1.2 物质的量及其单位	1
1.1.3 物质的量相关计算	2
1.1.4 气体的计量	3
1.2 热力学基本概念及术语	5
1.2.1 系统与环境	6
1.2.2 状态与状态函数	6
1.2.3 热力学能	7
1.2.4 热与功	7
1.2.5 热力学第一定律	8
1.3 热力学	8
1.3.1 化学反应热与焓变	8
1.3.2 化学反应热的计算	10
1.3.3 标准摩尔生成焓和标准摩尔焓变	11
新视野 第一类永动机	13
习题	14

第2章 化学反应进行的方向、速率以及化学平衡

16

2.1 化学反应进行的方向	16
2.1.1 化学反应自发性的判断	16
2.1.2 吉布斯自由能变与化学反应的方向	18
2.2 化学反应速率	20
2.2.1 反应速率的表示方法	21
2.2.2 反应速率理论	22
2.3 影响反应速率的因素	24
2.3.1 反应物浓度与反应速率的关系	24
2.3.2 反应速率与温度的关系	25
2.3.3 催化剂与反应速率的关系	26

2.4	化学平衡	28
2.4.1	可逆反应和化学平衡	28
2.4.2	化学平衡常数	29
2.4.3	多重平衡规则	31
2.4.4	标准平衡常数与标准摩尔自由能变的关系	31
2.4.5	有关化学平衡的计算	33
2.5	化学平衡的移动	34
2.5.1	浓度对化学平衡的影响	35
2.5.2	压力对化学平衡的影响	36
2.5.3	温度对化学平衡的影响	38
2.5.4	催化剂和化学平衡	39
2.5.5	平衡移动原理——勒夏特列原理	39
2.5.6	如何选择合理生产条件的一般原则	39
新视野	照相术中的化学反应	40
习题		40

第3章 溶液中的化学

42

3.1	电解质的分类和酸碱的定义	43
3.1.1	电解质的分类	43
3.1.2	酸碱的定义	44
3.2	水的解离和溶液的 pH 值	46
3.2.1	水的解离与离子积常数	46
3.2.2	溶液的酸碱性和 pH 值	47
3.2.3	酸碱指示剂	47
3.2.4	关于 pH 值的计算	48
3.3	一元弱酸、弱碱的解离平衡	49
3.3.1	一元弱酸、弱碱解离平衡的建立	49
3.3.2	解离常数和弱酸、弱碱的相对强弱	50
3.3.3	一元弱酸、弱碱溶液中有关离子浓度的计算	50
3.3.4	解离度	51
3.3.5	解离度与解离常数以及弱电解质浓度的关系	51
3.3.6	多元弱酸的解离	52
3.4	同离子效应	53
3.5	缓冲溶液	54
3.5.1	缓冲溶液的概念	54
3.5.2	缓冲作用的原理	56
3.5.3	缓冲溶液 pH 值的计算	56
3.5.4	缓冲溶液的选择和配制	57
3.5.5	缓冲溶液的应用	58
3.6	盐类的水解	58
3.6.1	各类盐的水解	58

3.6.2	影响水解平衡的因素	61
3.7	沉淀溶解平衡与溶度积	62
3.7.1	溶度积	62
3.7.2	溶度积和溶解度	62
3.8	溶度积规律及其应用	64
3.8.1	溶度积规则	64
3.8.2	分步沉淀	65
3.9	沉淀的溶解和转化	68
3.9.1	沉淀的溶解	68
3.9.2	沉淀的转化	70
新视野	生成硫化物沉淀使金属离子分离的方法简介	70
习题		72

第4章 电化学基础与应用

74

4.1	原电池与电极电势	74
4.1.1	原电池	74
4.1.2	电极电势	76
4.2	电极电势的应用	78
4.2.1	能斯特方程式	78
4.2.2	浓度对电极电势的影响	79
4.2.3	电极电势的应用	81
4.3*	化学电源	83
4.3.1	一次电池	83
4.3.2	二次电池	84
4.3.3	燃料电池	85
4.3.4	绿色电池	85
4.4*	电解技术	86
4.4.1	电解原理	86
4.4.2	电解电压	87
4.4.3	电解产物	88
4.4.4	电解食盐水	89
4.4.5	电化学技术	89
4.5	金属的腐蚀与防护	91
4.5.1	电化学腐蚀	91
4.5.2	金属防腐技术	92
新视野	染料敏化太阳能电池	95
习题		96

第5章 原子结构和元素周期系

98

5.1	原子结构理论发展简介	98
-----	------------	----

5.1.1	早期的原子结构模型	98
5.1.2	玻尔理论及其原子结构模型	98
5.1.3	原子结构的量子力学模型	99
5.2	核外电子的运动状态描述	102
5.2.1	波函数	102
5.2.2	电子云	102
5.2.3	四个量子数	104
5.3	核外电子的排布及元素周期系	106
5.3.1	多电子原子的能级	106
5.3.2	核外电子排布原则	107
5.3.3	核外电子的排布	108
5.3.4	原子的电子层结构和元素周期系	110
5.4	元素基本性质的周期性	111
5.4.1	原子半径	111
5.4.2	电离能	112
5.4.3	电子亲和能	113
5.4.4	电负性	113
5.4.5	金属性和非金属性	114
新视野	微观物质的深层次剖视	115
习题		116

第6章 分子结构与性质

118

6.1	路易斯 (Lewis) 共价键理论	118
6.2	价键理论	119
6.2.1	现代共价键理论	119
6.2.2	共价键的形成	119
6.2.3	价键理论要点	119
6.2.4	共价键的特征	120
6.2.5	共价键的类型	120
6.2.6	几个重要的键参数	122
6.3	杂化轨道理论与分子的几何构型	123
6.3.1	价键理论的局限性	123
6.3.2	杂化轨道理论的要点	124
6.3.3	杂化类型与分子几何构型	124
6.4	分子轨道理论	126
6.4.1	分子轨道理论的基本观点	126
6.4.2	形成分子轨道的线性组合三原则	127
6.4.3	分子轨道的能级	128
6.4.4	分子轨道中电子填充的原理	129
6.4.5	分子轨道理论的应用实例	129
6.5	分子间作用力和氢键	130

6.5.1	分子的极性和变形性	130
6.5.2	分子间作用力	131
6.5.3	分子间作用力与物理性质的关系	133
6.5.4	氢键	134
新视野	超分子化学	135
习题	136

第7章 晶体结构与性质

137

7.1	晶体的概念	137
7.1.1	晶体的特性	137
7.1.2	晶格和晶胞	137
7.1.3	晶体的基本类型	138
7.2	离子键、离子晶体	138
7.2.1	离子键	138
7.2.2	离子晶体	140
7.3	原子晶体和分子晶体	141
7.3.1	原子晶体	141
7.3.2	分子晶体	141
7.4	金属键、金属晶体	142
7.4.1	金属键理论	142
7.4.2	键型过渡	143
7.4.3	金属晶体	143
7.5	混合型晶体	144
新视野	软物质	144
习题	146

第8章 配合物的结构与性质

148

8.1	配合物的基本概念	148
8.1.1	配合物的组成	148
8.1.2	配合物的化学式及命名	151
8.2	配合物的化学键理论	152
8.2.1	价键理论	152
8.2.2	判断配合物的空间构型	152
8.2.3	配合物中配位键的类型	155
8.2.4	配合物的稳定性、磁性与键型关系	156
8.3	配合物在水溶液中的稳定性	157
8.3.1	配位-解离平衡及其平衡常数	158
8.3.2	配离子稳定常数的应用	159
8.4	配合物的类型	162
8.4.1	简单配合物	162

8.4.2	螯合物	162
8.4.3	单核配合物和多核配合物	164
8.5	配合物的应用	164
8.5.1	分析化学方面	164
8.5.2	工业生产方面	165
8.5.3	生物医药方面	165
新视野	21世纪配位化学在现代化学中的地位	166
习题	167

第9章 主族元素

169

9.1	元素概述	169
9.1.1	地壳中元素的分布和存在类型	169
9.1.2	元素资源的存在形式及利用	169
9.2	主族金属(一)——碱金属和碱土金属	170
9.2.1	碱金属和碱土金属的通性	170
9.2.2	碱金属和碱土金属的化学性质	171
9.2.3	单质制备的一般方法	172
9.2.4	碱金属和碱土金属的氧化物	172
9.2.5	氢氧化物	174
9.2.6	碱金属和碱土金属的盐类	175
9.3	主族金属元素(二)——铝、锡、铅、砷、铊、铋	177
9.3.1	铝及其重要化合物	177
9.3.2	锡、铅及其重要化合物	179
9.3.3	砷、铊、铋及其化合物	182
9.4	主族非金属元素(一)——卤素	184
9.4.1	卤素的通性	184
9.4.2	卤素单质	185
9.4.3	卤素的氢化物	189
9.5	主族非金属元素(二)——氧、硫	198
9.5.1	氧族元素的基本性质	198
9.5.2	氧及其化合物	199
9.5.3	硫及其化合物	201
9.6	主族非金属元素(三)——氮、磷	210
9.6.1	氮的化合物	211
9.6.2	磷及其化合物	218
9.7	主族非金属元素(四)——碳、硅、硼及其化合物	223
9.7.1	碳及其化合物	223
9.7.2	硅的化合物	227
9.7.3	硼的化合物	229
新视野	石墨烯	231
习题	232

10.1 过渡金属元素概述	235
10.1.1 过渡金属元素的定义及在周期表中的位置	235
10.1.2 过渡金属元素在自然界中的分布	235
10.1.3 过渡金属元素的电子层结构及其原子半径	236
10.1.4 过渡金属元素的氧化态及电离能的变化	236
10.1.5 过渡金属元素单质及其化合物的物理性质	238
10.1.6 过渡金属及其化合物的化学性质	240
10.1.7 过渡金属元素的生物效应	242
10.2 钛 (Ti)	242
10.2.1 金属钛的性质	242
10.2.2 钛 (IV) 的化合物	243
10.2.3 钛 (III) 的化合物	244
10.3 铬 (Cr)	245
10.3.1 金属铬的制取	245
10.3.2 金属铬的性质及用途	245
10.3.3 铬 (III) 的化合物	246
10.3.4 铬 (VI) 的化合物	247
10.3.5 铬 (III) 与铬 (VI) 之间的相互转化	249
10.3.6 含铬废水的处理	249
10.4 锰 (Mn)	250
10.4.1 金属锰的制备	250
10.4.2 金属锰的物理、化学性质及其应用	250
10.4.3 Mn (II) 的化合物	251
10.4.4 Mn (IV) 的化合物	252
10.4.5 Mn (VI) 的化合物和 Mn (VII) 的化合物	253
10.5 铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)	254
10.5.1 铁、钴、镍的性质与用途	255
10.5.2 铁、钴、镍化合物的氧化还原性质	255
10.5.3 铁、钴、镍盐的水解性	256
10.5.4 铁、钴、镍的重要化合物	257
10.5.5 重要的铁、钴、镍配合物	261
10.6 铜 (Cu)、银 (Ag)、金 (Au)	264
10.6.1 金属铜、银、金的性质及其应用	264
10.6.2 金属铜、银、金的冶炼	265
10.6.3 铜、银、金的重要化合物	266
10.7 锌 (Zn)、镉 (Cd)、汞 (Hg)	272
10.7.1 金属锌、镉、汞的性质及其应用	272
10.7.2 锌、镉、汞的重要化合物	274
新视野 铂和钯	277

习题.....	278
---------	-----

附录

281

附录 1 标准热力学数据 (298.15K, 100kPa)	281
附录 2 弱酸、弱碱的解离常数 (298.15K)	285
附录 3 难溶化合物的溶度积常数	287
附录 4 标准电极电势 (298.15K)	288

参考文献

292

元素周期表.....	293
------------	-----

第 1 章 化学热力学初步

用热力学的理论和方法研究化学,则产生了化学热力学。化学热力学可以解决化学反应中能量变化问题,同时可以解决化学反应进行的方向和限度等问题。这些问题正是化学工作者极其关注的问题。另一方面,化学热力学涉及的内容既广又深,在无机化学中只能简要介绍化学热力学最基本的概念、理论、方法和应用,因此本章的题目为化学热力学初步。

1.1 化学中的计量

1.1.1 原子量和分子量

元素是具有相同质子数的一类单核粒子的总称。具有确定质子数和中子数的一类单核粒子称为核素。例如原子核中有 6 个质子和 6 个中子的碳原子,它们的质量数为 12,称碳 12 核素,或写成 ^{12}C 核素。质子数相等而中子数不等的同一元素的原子互称为同位素。同位素在元素周期表中占据同一位置,核外电子排布完全相同,化学性质也完全相同。同位素的表示是在该元素符号的左上角注明质量数(例如碳 14,一般用 ^{14}C 来表示)。

原子量(又称相对原子质量, A_r)是指元素的平均原子质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比。例如:

$$A_r(\text{H})=1.0079;$$

$$A_r(\text{O})=15.999。$$

分子量(又称相对分子质量, M_r)是指物质的分子或特定单元的平均质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比。例如: $M_r(\text{H}_2\text{O})=18.0148\approx 18.01$; $M_r(\text{NaCl})=58.443\approx 58.44$ 。

1.1.2 物质的量及其单位

物质的量是用来计量指定的微观基本单元,如分子、原子、离子、电子等粒子或其特定组合的一个物理量。它的国际单位名称为摩尔(mole),单位符号为摩(mol)。国际计量委员会提出的摩尔定义是:摩尔是一系统的物质的量的单位,该系统中所包含的基本单元数与 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 的原子数相等。经实验测定, $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 所含原子数目为 6.02×10^{23} 个,该数字称为阿伏伽德罗(Avogadro)常数 N_A 。因此,如果某物质系统含有基本单元的数目为

N_A ，则该物质系统的物质的量即为 1mol 。例如：

1mol H_2 表示有 N_A 个氢分子；

2mol C 表示有 $2N_A$ 个碳原子；

3mol Na^+ 表示有 $3N_A$ 个钠离子；

$4\text{mol}(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 表示有 $4N_A$ 个 $(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 的特定组合体，其中含有 $4N_A$ 个氢分子和 $2N_A$ 个氧分子。

可见在使用摩尔这个单位时，一定要指明基本单位（以化学式表示），否则示意不明。例如：笼统说“ 1mol 氢”，就难以断定是指 1mol 氢分子还是指 1mol 氢原子或 1mol 氢离子。

1.1.3 物质的量相关计算

(1) 摩尔质量

1mol 某物质的质量称为该物质的摩尔质量，用符号 M 表示，单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当用习惯上常用单位 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时，在数值上等于其式量（原子量或分子量）。若某物质的质量 m 除以该物质的物质的量 n ，即为该物质的摩尔质量。

$$M = \frac{m}{n} \quad (1-1)$$

例如 1mol H_2 的质量为 $2.02 \times 10^{-3}\text{kg}$ ， H_2 的摩尔质量为 $2.02 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 物质的量分数（摩尔分数）

在混合物中，某物质 B 的物质的量 (n_B) 与混合物的总物质的量 (n) 之比，称为 B 的物质的量分数，通常称为摩尔分数 (x_B)，摩尔分数无单位。

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-2)$$

例如含 1mol O_2 和 4mol N_2 的混合气体中， O_2 和 N_2 的摩尔分数分别为：

$$x(\text{O}_2) = 1\text{mol} / [(1+4)\text{mol}] = 1/5$$

$$x(\text{N}_2) = 4\text{mol} / [(1+4)\text{mol}] = 4/5$$

(3) 物质的量浓度（摩尔浓度）

混合物（这里主要指气体或溶液）中某物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物的体积 (V)，即单位体积内所含该物质的物质的量。

$$C_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-3)$$

物质的量浓度的国际单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，但该数据一般太小，故常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。例如若 1L 的 NaOH 溶液中含有 0.1mol 的 NaOH ，其浓度可表示为：

$$c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

物质的量浓度简称为浓度。

(4) 物质的量体积（摩尔体积）

某物质的体积 (V) 除以该物质的物质的量 (n)，即为该物质每摩尔的体积，称为摩尔体积 (V_m)。

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (1-4)$$

摩尔体积的国际单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，但常用 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

物质的摩尔体积与构成物质的单元微粒及微粒间的空隙（距离）有关。固体和液体中的微粒排列较紧密，其摩尔体积主要与其构成微粒大小有关，不同微粒体积大小不同，故固体、液体的摩尔体积一般都不相同。对于气体，由于其构成微粒间距离远大于微粒本身大小，故其体积主要与微粒间距离有关。在同温、同压下，气体微粒间距离相近，体积也相近，在标准状况（STP）（273.15K 及 101.325kPa 下），任何理想气体的摩尔体积为：

$$V_{m,273.15K} = 0.022414\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22.414\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.1.4 气体的计量

(1) 理想气体状态方程

在中学物理中，气体各状态参数间有定量关系，以理想气体状态方程表示如下：

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

式中 p ——气体的压力，Pa；

V ——体积， m^3 ；

n ——物质的量，mol；

T ——热力学温度，K；

R ——摩尔气体常数。

如果有一种气体在任何条件下都能服从理想气体状态方程，则称它为理想气体。理想气体之所以能在任何条件下都服从状态方程，乃出自以下两点基本假设：

① 气体分子本身体积忽略不计；

② 气体分子间作用力忽略不计，气体分子间发生的碰撞完全是弹性碰撞。

真实气体只有在高温、低压时，分子间距离大，气体分子本身的体积与整个气体体积相比才能忽略不计，分子间作用力与分子本身的动能相比可忽略。所以真实气体只有在压力不太高（与大气压力比较），温度不太低（和室温比）的条件下近似地符合这个方程。

实验测知 1mol 理想气体在标准状况下的体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ，则

$$\begin{aligned} R = pV/nT &= \frac{101.325 \times 10^3 \text{Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3}{1 \text{mol} \times 273.15 \text{K}} \\ &= 8.3144 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.3144 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 理想气体分压定律

1801 年英国科学家道尔顿从大量实验中归纳出：混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。数学表达式为： $p(\text{总}) = \sum p_i$ 。

各组分分压为其单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。例如混合气体有 A、B、C 三种气体组成，则分压定律可表示为：

$$p = p_A + p_B + p_C \quad (1-6)$$

式中， p 为混合气体总压力， p_A 、 p_B 、 p_C 分别为 A、B、C 三种气体的分压。图 1-1 所示为分压定律示意图，a、b、c、d 中四个容器的体积相同。

图 1-1(a)、(b)、(c) 中的砝码表示 A、B、C 三种气体单独存在时所产生的压力。(d) 中的砝码表示 A、B、C 混合气体所产生的总压。

理想气体定律同样适用于混合气体。如混合气体中各组分物质的量之和为 $n(\text{总})$ ，温度 T 时混合气体总压为 $p(\text{总})$ ，体积为 V ，则：

$$p(\text{总})V = n(\text{总})RT$$

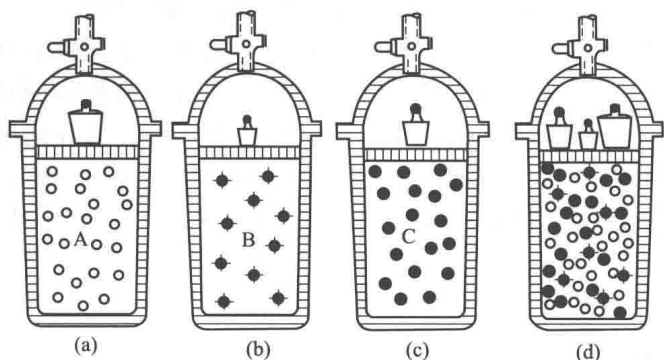


图 1-1 气体分压定律示意图

如以 n_i 表示混合气体中气体 i 的物质的量, p_i 表示分压, V 为混合气体体积, 在温度为 T 时, 则:

$$p_i V = n_i RT$$

将该式除以上式, 得:

$$\frac{p_i}{p(\text{总})} = \frac{n_i}{n(\text{总})}$$

或

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

混合气体中组分 i 的分压 p_i 与混合气体总压 $p(\text{总})$ 之比等于混合气体中组分 i 的摩尔分数; 或混合气体中组分气体的分压等于总压乘以组分气体的摩尔分数。这是分压定律的又一表示。同理可推导出下式:

$$p_1/p_2 = n_1/n_2 = x_1/x_2 \quad (1-8)$$

即混合气体中组分气体的分压之比等于它们物质的量之比或摩尔分数之比。

【例 1-1】 某温度下, 将 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 O_2 3L 和 $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 N_2 6L 充入 6L 的真空容器中。求混合气体中各组分气体的分压和混合气体的总压。

解: 根据分压的定义求组分气体的分压, 对 O_2 ,

$$p(\text{O}_2) = \frac{p_1(\text{O}_2)V_1(\text{O}_2)}{V(\text{总})} = \frac{2 \times 10^5 \text{ Pa} \times 3\text{L}}{6\text{L}} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

同理,
$$p(\text{N}_2) = \frac{p_1(\text{N}_2)V_1(\text{N}_2)}{V(\text{总})} = \frac{3 \times 10^5 \text{ Pa} \times 6\text{L}}{6\text{L}} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{总}) = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) = 1 \times 10^5 \text{ Pa} + 3 \times 10^5 \text{ Pa} = 4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

【例 1-2】 用锌与稀硫酸制备氢气: $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$, 如果在 25°C 时用排水法收集氢气, 总压为 98.6 kPa (已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17 kPa), 体积为 $2.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。求:

(1) 试样中氢气的分压是多少?

(2) 收集到的氢气的质量是多少?

解: (1) 用排水法在水面上收集到的气体为氢气和水蒸气的混合物, 试样中水蒸气的分压为 3.17 kPa , 根据分压定律:

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

$$p(\text{H}_2) = p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) = 98.6 \text{ kPa} - 3.17 \text{ kPa} = 95.43 \text{ kPa}$$

(2)
$$p(\text{H}_2)V = n(\text{H}_2)RT = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}RT$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)VM(\text{H}_2)}{RT} = \frac{95.43 \times 10^3 \times 2.50 \times 10^{-3} \times 2.00}{8.314 \times 298} \text{g}$$

$$= 0.193 \text{g}$$

在实际工作中,进行混合气体组分分析时,常采用量取组分气体体积的方法。当组分气体温度和压力与混合气体相同时组分气体单独所占有的体积为分体积,混合气体的总体积等于各组分气体分体积之和:

$$V(\text{总}) = V_A + V_B + V_C \quad (1-9)$$

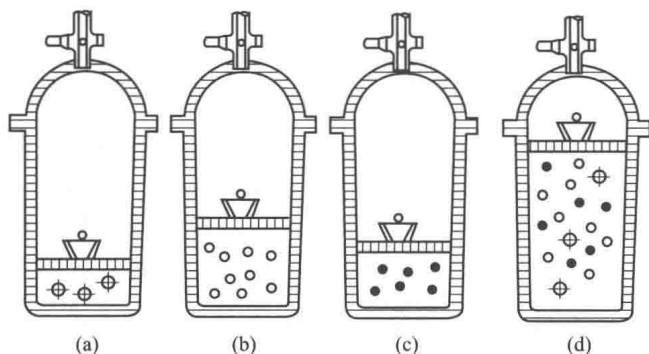


图 1-2 分体积示意图

图 1-2 中 (a)、(b)、(c) 砝码下部分别表示三种气体的分体积, (d) 砝码下部表示混合气体的总体积。

理想气体定律同样适用于混合气体。如混合气体中各组分物质的量之和为 $n(\text{总})$, 温度 T 时混合气体体积为 $V(\text{总})$, 压力为 $p(\text{总})$, 则:

$$p(\text{总})V(\text{总}) = n(\text{总})RT$$

如以 n_i 表示混合气体中气体 i 的物质的量, V_i 表示分体积, $p(\text{总})$ 为混合气体压力, 在温度为 T 时, 则:

$$p(\text{总})V_i = n_i RT$$

将该式除以上式, 得:

$$\frac{V_i}{V(\text{总})} = \frac{n_i}{n(\text{总})}$$

结合式(1-7), 得:

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

说明混合气体中某一组分的体积分数等于摩尔分数, 组分气体分压等于总压乘该组分的体积分数。同理, 可推导出下式:

$$V_1/V_2 = n_1/n_2 = x_1/x_2 \quad (1-11)$$

即混合气体中组分气体的分体积之比等于它们物质的量之比或摩尔分数之比。

综上两定律, 用理想气体状态方程描述混合气体中某一组分时, 若压力为混合气体总压力, 则体积为该组分分体积; 若体积为混合气体总体积, 所求压力为该组分分压力。

1.2 热力学基本概念及术语

热力学是研究热功及其转化规律的科学。应用热力学原理阐明化学反应中物质变化和能