

科学版学习指导系列

无机化学

学习指导

王志林 黄孟健 编著



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书力图指导学生理解和掌握无机化学方面的基本概念和基本问题。全书共 18 章,前 9 章为无机化学基本原理,后 9 章为元素化学。每章分目的要求、重点内容解析、疑难问题解答和综合练习四部分。这种结构编排有利于学生在明确学习重点的基础上,提高分析归纳能力,熟练规范化的解题方法。

本书可作为综合性大学和师范院校化学系本科学生学习无机化学或普通化学的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导/王志林,黄孟健编著. —北京:科学出版社,2002.8
(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-010518-4

I. 无… II. ①王…②黄… III. 无机化学-自学参考资料 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 046635 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2002 年 8 月第一次印刷 印张:25

印数:1—5 000 字数:467 000

定价:28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

本书是为综合性大学和师范院校化学系学生学习无机化学而编写的一本教学参考书,也可供其他院校学生学习无机化学或普通化学时参考。

通过多年的教学实践,深感为初学者提供一本《无机化学学习指导》很有必要。这对他们在明确每章的学习要求,了解重点难点所在,深入掌握基本概念、基本理论和基础知识,提高分析归纳能力以及掌握规范化的解题方法等方面都是有益的。并且,可使他们在学习过程中少走弯路,以收到事半功倍之效。

全书共 18 章,前 9 章为基本理论,后 9 章为元素化学。每章内容分为四部分:

一、目的要求 指出本章学习应达到的基本要求。

二、重点内容解析 对本章重点内容作了简明扼要的剖析。这一部分所涉及的内容都是最基本的,要求每位学生都应全面掌握的。这里所举的例题也都是为消化某一概念或某一理论而设计的,是比较浅近的。

三、疑难问题解答 针对学生在学习过程中产生的疑难问题,作了有针对性的解答。这一部分内容主要为那些学有余力,要求进一步提高的学生编写的。它对开拓学生知识面,在较高层次上理解课程内容大有好处。

四、综合练习 分为综合例题和自检题两部分。综合例题难度相对较大,往往要综合运用多种理论、多方面知识才能解答。自检题是通过学生自己解题,检查对本章内容实际掌握情况。自检题的难度一般介于重点内容解析的例题和综合例题之间,能反映出本章的基本要求。

本书由黄孟健编写第一至九、十六、十七、十八章,王志林编写第十至十五章,最后由王志林负责统稿。

限于编者水平,书中错误和不妥之处在所难免,恳请同行、专家和读者不吝赐教。

编 者

2002 年 5 月于南京大学

目 录

第一章 气体、溶液和胶体	1
一、教学要求	1
二、重点内容解析	1
三、疑难问题解答	9
四、综合练习	13
参考答案	16
第二章 化学热力学初步	17
一、教学要求	17
二、重点内容解析	17
三、疑难问题解答	25
四、综合练习	30
参考答案	38
第三章 化学反应速率和化学平衡	39
一、教学要求	39
二、重点内容解析	39
三、疑难问题解答	55
四、综合练习	60
参考答案	69
第四章 水溶液中的离解平衡	71
一、教学要求	71
二、重点内容解析	71
三、疑难问题解答	82
四、综合练习	88
参考答案	98
第五章 氧化还原反应和电化学	99
一、教学要求	99
二、重点内容解析	99
三、疑难问题解答	114
四、综合练习	119

参考答案·····	127
第六章 原子结构 ·····	129
一、教学要求 ·····	129
二、重点内容解析 ·····	129
三、疑难问题解答 ·····	141
四、综合练习 ·····	147
参考答案·····	153
第七章 分子结构 ·····	156
一、教学要求 ·····	156
二、重点内容解析 ·····	156
三、疑难问题解答 ·····	168
四、综合练习 ·····	173
参考答案·····	181
第八章 晶体结构 ·····	182
一、教学要求 ·····	182
二、重点内容解析 ·····	182
三、疑难问题解答 ·····	191
四、综合练习 ·····	197
参考答案·····	202
第九章 配位化合物 ·····	204
一、教学要求 ·····	204
二、重点内容解析 ·····	204
三、疑难问题解答 ·····	214
四、综合练习 ·····	223
参考答案·····	230
第十章 卤素 ·····	232
一、教学要求 ·····	232
二、重点内容解析 ·····	232
三、疑难问题解答 ·····	239
四、综合练习 ·····	243
参考答案·····	248
第十一章 氧族元素 ·····	250
一、教学要求 ·····	250
二、重点内容解析 ·····	250

三、疑难问题解答	255
四、综合练习	257
参考答案	262
第十二章 氮族元素	263
一、教学要求	263
二、重点内容解析	263
三、疑难问题解答	269
四、综合练习	274
参考答案	278
第十三章 碳族和硼族元素	279
一、教学要求	279
二、重点内容解析	279
三、疑难问题解答	286
四、综合练习	289
参考答案	292
第十四章 s 区元素	294
一、教学要求	294
二、重点内容解析	294
三、疑难问题解答	300
四、综合练习	304
参考答案	307
第十五章 铜族和锌族元素	309
一、教学要求	309
二、重点内容解析	309
三、疑难问题解答	313
四、综合练习	317
参考答案	321
第十六章 过渡元素	323
一、教学要求	323
二、重点内容解析	323
三、疑难问题解答	336
四、综合练习	340
参考答案	348
第十七章 镧系和锕系元素	351

一、教学要求	351
二、重点内容解析	351
三、疑难问题解答	356
四、综合练习	357
参考答案	360
第十八章 核化学	362
一、教学要求	362
二、重点内容解析	362
三、疑难问题解答	368
四、综合练习	373
参考答案	379
附录	380
一、一些重要的物理常数	380
二、一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	380
三、一些弱电解质的标准离解常数	386
四、难溶电解质的溶度积	386
五、配离子的累积稳定常数	387
六、标准电极电势	388

第一章 气体、溶液和胶体

一、教学要求

- (1) 理解理想气体的概念,熟练掌握理想气体状态方程式及其有关计算。
- (2) 熟练掌握分压定律及其有关计算。
- (3) 了解气体扩散定律、气体分子运动论、分子的速度分布和能量分布。
- (4) 理解实际气体的范德华方程。
- (5) 掌握稀溶液的依数性及其应用。
- (6) 熟悉溶胶的结构、稳定性及聚沉作用。

二、重点内容解析

(一) 理想气体状态方程式

理想气体是指分子本身不占体积,分子间没有相互作用力的气体。理想气体实际上是不存在的,它是一种科学的抽象。理想气体状态方程式是表明理想气体的压力(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)之间的关系式

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

因为 $n = m/M$ (m 为理想气体质量, M 为摩尔质量), 式(1-1)可改写为

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

又气体的密度 $\rho = m/V$, 式(1-1a)又可改写为

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

应用以上理想气体状态方程式时,必须注意两点:

- (1) 严格说它只适用于理想气体,实际气体只有在低压、高温时才近似适用。
- (2) R 是摩尔气体常量。根据 p 和 V 单位的不同, R 可选用相对应的单位,如 $8.315\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $8.315\text{kPa}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $8.315\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

(二) 道尔顿(Dalton)分压定律

道尔顿通过实验发现:在理想气体的混合物中,若各组分之间不发生化学反应,混合气体的总压力等于各组分气体分压之和。所谓某组分的分压,就是该组分

在同一温度下单独占有混合气体的容积时所产生的压力。分压定律可表述为

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum p_i \quad (1-2)$$

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT \quad (1-3)$$

式中: p 代表总压; p_i 和 n_i 分别代表某组分 i 的分压和物质的量。若将式(1-3)除以式(1-1), 可得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} \quad (1-4)$$

令 $x_i = \frac{n_i}{n}$ (x 称摩尔分数, 它表示混合物中某组分的物质的量占混合物总物质的量的分数), 则上式可改写为

$$p_i = x_i p \quad (1-4a)$$

例 1-1 已知 65°C 时水的饱和蒸气压为 25.0kPa 。在该温度和 100kPa 下, 令 10.0L 干燥空气缓慢地通过水, 并收集之。试求: (1) 被水蒸气所饱和的空气体积为多少? (2) 被空气带走的水的质量为多少?

解 (1) 因 n (空气) 和 T 不变, 所以

$$p_1(\text{空}) \cdot V_1 = p_2(\text{空}) \cdot V_2$$

$$V_2 = \frac{100\text{kPa} \times 10.0\text{L}}{(100 - 25.0)\text{kPa}} = 13.3\text{L}$$

(2) 被空气带走的水的质量为

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) \cdot V_2}{RT} \\ &= \frac{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 25.0\text{kPa} \times 13.3\text{L}}{8.315\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 338\text{K}} \\ &= 2.13\text{g} \end{aligned}$$

(三) 气体扩散定律

1831 年格拉罕姆(Graham T)由实验发现: 在等温等压下, 气体的扩散速度(v)与它的密度(ρ)的平方根成反比。又因为 $\rho = M \frac{p}{RT}$, 即在等温等压下, 气体的密度与摩尔质量成正比, 所以 A、B 两气体的扩散速度比为

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1-5)$$

式(1-5)为气体扩散定律的数学表达式。

(四) 气体分子运动论

气体分子运动论的主要内容包括如下的几点假设:气体由不停顿地作无规则运动的分子所组成;分子本身不占体积;分子间相互作用力很小;它们之间的碰撞是弹性碰撞,气体的压力是由于气体分子同容器器壁发生碰撞的结果;气体分子的平均动能与气体的温度成正比。根据这些假设通过简单的数学模型便可推导出如下气体分子运动方程式(参见疑难问题解答 1-2)

$$pV = \frac{1}{3}Nm\bar{u}_r^2 \quad (1-6)$$

式中: N 是体积为 V 的容器内气体分子数; m 为每个分子的质量; $\bar{u}_r$ 为均方根速度(其意义见疑难问题解答 1-1)。

利用气体分子运动方程式便可导出各种气体定律的数学表达式。

例 1-2 试从气体分子运动方程式导出:(1)理想气体状态方程式;(2)气体扩散定律。

解 (1) 气体分子的平均动能 $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m\bar{u}_r^2$ 。又从气体分子运动论的基本假设可知,分子平均动能 $\bar{\epsilon}$ 与温度成正比。玻尔兹曼(Boltzmann L)进一步从理论上推得其定量关系式为

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT \quad (1-7)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数。将式(1-7)代入式(1-6),得

$$pV = \frac{1}{3}Nm\bar{u}_r^2 = \frac{2}{3}N\bar{\epsilon} = \frac{2}{3}N \cdot \frac{3}{2}kT = NkT = \frac{N}{N_A}N_AkT$$

式中, N_A 为阿佛加德罗常数。将 $N/N_A = n$, $N_Ak = R$ 代入上式,即得

$$pV = nRT$$

(2) 设有 A 和 B 两种气体。因它们在等温时 $\bar{\epsilon}$ 相同,则

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m_A\bar{u}_{r,A}^2 = \frac{1}{2}m_B\bar{u}_{r,B}^2$$

$$\frac{\bar{u}_{r,A}^2}{\bar{u}_{r,B}^2} = \frac{m_B}{m_A}$$

$$\frac{\bar{u}_{r,A}}{\bar{u}_{r,B}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} = \sqrt{\frac{m_B \cdot N_A}{m_A \cdot N_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

气体扩散速度 v 与单位体积分子数及分子运动速度有关。如果气体压力相同,则单位体积分子数相同,所以气体扩散速度与气体运动速度成正比,故

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{\bar{u}_{r,A}}{\bar{u}_{r,B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

(五) 分子的速度分布和能量分布

一定温度下,气体分子虽有一个确定的平均速度,但就各个分子而言,它们的速度各不相同。不过分子总体的速度分布却遵循一定的统计规律,即在某特定的速度范围内的分子数在总分子数中所占的份额是一定的。例如图 1-1 是 N_2 在

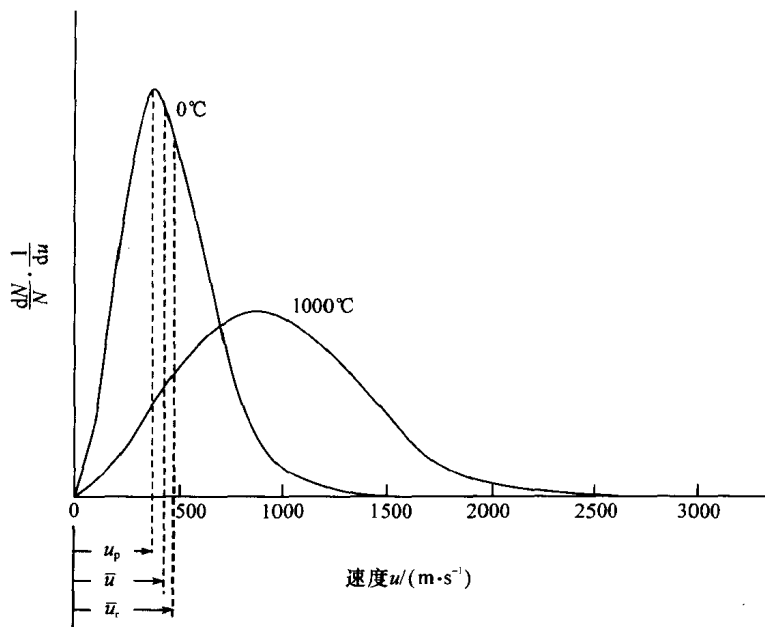


图 1-1 N_2 的速度分布曲线

0°C 和 1000°C 的速度分布曲线。横坐标为速度 u , 纵坐标为 $\frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{du}$ 。其中, $\frac{dN}{N}$ 代表速度在 u 与 $u + du$ 之间的分子数 dN 占总分子数 N 的份额, 而 $\frac{dN}{N} \cdot \frac{1}{du}$ 则代表在速度 u 处, 单位速度间隔内的分子份额。所以在某速度 u 处, 纵坐标的高度就可看作具有此速度的分子份额。曲线上的最大值, 如 0°C 时对应于 $400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 表示该温度时速度为 $400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 N_2 所占的份额最大。这种速度称最可几速度, 以 u_p 表示。 u_p 不是平均速度, 而通常使用较多的是平均速度。平均速度根据平均的方式不同, 又分为算术平均速度 $\bar{u}$ 和均方根速度 $\bar{u}_r$, 其定义分别为

$$\bar{u} = \frac{\sum u_i}{N} \quad \bar{u}_r = \sqrt{\frac{\sum u_i^2}{N}}$$

式中: u_i 为某个分子 i 的运动速度; N 为分子总数。 $\bar{u}$ 、 $\bar{u}_r$ 、 u_p 均与分子的摩尔质量及温度有关, 其数值分别为

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1-8)$$

$$\bar{u}_r = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1-9)$$

$$u_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (1-10)$$

由于分子动能与分子速度有关 ($\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \bar{u}_r^2$), 所以气体分子的能量分布曲线与分子的速度分布曲线相类似, 也呈现两头小中间大的不对称峰形分布规律。

例 1-3 计算 25℃ 时 O_2 的 $\bar{u}$ 、 $\bar{u}_r$ 和 u_p 。

$$\begin{aligned} \text{解 } \bar{u} &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.315 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3.1416 \times 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 444 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bar{u}_r &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.315 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{32.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 482 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \\ u_p &= \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.315 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{32.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 394 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(六) 实际气体的范德华(van der Waals)方程

1873 年范德华研究了实际气体与理想气体产生偏差的两个因素——分子本身占有体积和分子间存在作用力, 并引入了两个校正项—— b 和 a/V_m^2 (a, b 对某一气体而言为固定不变的常数; V_m 为气体摩尔体积), 从而导出了如下范德华方程(参见疑难问题解答 1-3)

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-11)$$

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-12)$$

式(1-11)用于 1mol 气体, 式(1-12)用于 n mol 气体。

例 1-4 分别用理想气体状态方程和范德华方程, 计算 1mol CO_2 在 0.381L 的容器中, 升温至 40℃ 时的压力。

(CO_2 的 $a = 364 \text{ L}^2 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.0427 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解 (1) 用理想气体状态方程计算

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{0.381 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.83 \times 10^3 \text{ kPa}$$

(2) 用范德华方程计算

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{0.381 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} - 0.0427 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{364 \text{ L}^2 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}}{(0.381 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})^2} \\
 &= 7693 \text{ kPa} - 2508 \text{ kPa} \\
 &= 5.19 \times 10^3 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

上述情况下实测值为 $5.07 \times 10^3 \text{ kPa}$, 可见压力较高时用范德华方程计算误差较小。

(七) 稀溶液的依数性

稀溶液的某些性质只取决于溶质粒子的浓度, 而与溶质的本性无关, 这类性质称为依数性。它包括蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降和渗透压。

1. 蒸气压下降——拉乌尔(Raoult)定律

1887年德国物理学家拉乌尔通过实验发现, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压符合如下关系式

$$p = p_B^* x_B \quad (1-13)$$

式中: p 为溶液的蒸气压; p_B^* 为纯溶剂的蒸气压; x_B 为溶剂的摩尔分数。拉乌尔定律也可表述为

$$\Delta p = p_B^* \cdot x_A \quad (1-14)$$

或

$$\Delta p = K \cdot b \quad (1-15)$$

式中: Δp 为溶液蒸气压下降值; x_A 为溶质的摩尔分数; K 为比例常数; b 为质量摩尔浓度。

2. 沸点升高和凝固点下降

难挥发非电解质稀溶液的沸点升高(ΔT_b)和凝固点下降(ΔT_f)符合如下关系式

$$\Delta T_b = K_b \cdot b \quad (1-16)$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot b \quad (1-17)$$

式中, K_b 和 K_f 分别称摩尔沸点升高常数和摩尔凝固点下降常数, 单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

凝固点下降可用来测未知物的相对分子质量。

例 1-5 3.24g 硫溶于 40.0g 苯中, 测得其凝固点为 3.77°C 。求硫的分子式。已知纯苯的凝固点为 5.40°C , 苯的 K_f 为 $5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 因 K_f 和 b 的质量单位都是 kg, 所以计算中所有的质量都以 kg 为单位较

方便。

$$\Delta T_f = K_f \cdot b$$

$$(5.40 - 3.77)\text{K} = 5.12\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{3.24 \times 10^{-3}\text{kg}}{\frac{M}{0.040\text{kg}}}$$

$$M = 0.254\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

硫的相对分子质量为 254, 又

$$\frac{254}{32} \approx 8$$

所以硫的分子式为 S_8 。

思考题:从理论上讲,沸点升高也可用来测摩尔质量,但很少有人用此法,为什么?

3. 渗透压

渗透压必须通过半透膜才能产生。渗透压是为了维持半透膜两边溶液达到渗透平衡,在浓度大的一方需施加的压力。稀溶液的渗透压与理想气体状态方程相似,可表述为

$$\Pi V = nRT \quad (1-18)$$

或

$$\Pi = cRT \quad (1-19)$$

式中: Π 为渗透压; c 为溶液的物质的量浓度。计算时要注意 Π 、 V 和 R 单位的一致性。例如, V 的单位如用 m^3 , 则 R 用 $8.315\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 算得 Π 的单位为 Pa ; 如果用式(1-19)计算, 因 c 的单位一般用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 R 用 $8.315\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 算得 Π 的单位为 kPa 。

例 1-6 25℃时 1.00g 血红蛋白溶于 100g 水中测得其渗透压为 360Pa。求血红蛋白的摩尔质量。

解 因溶液很稀, 可认为其密度为 $1\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

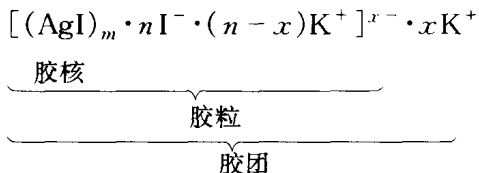
$$\Pi V = \frac{m}{M}RT$$

$$\begin{aligned} M &= \frac{mRT}{\Pi V} = \frac{1.00\text{g} \times 8.315\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K}}{360 \times 10^{-3}\text{kPa} \times 0.100\text{kg}/1\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}} \\ &= 6.88 \times 10^4\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

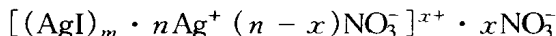
思考题:测量大分子物质(如上例的血红蛋白)的摩尔质量时,往往选用渗透压法,一般不选用凝固点下降法,为什么?(提示:从测量的精度去考虑)

(八) 胶体溶液的胶团结构

如果在稍过量的稀 KI 溶液中,慢慢地加入不过量的稀 AgNO_3 溶液,制得 AgI 胶体的胶团结构为



如果反过来,在稍过量的 AgNO_3 溶液中,慢慢加入不过量的稀 KI 溶液,制得 AgI 胶体的胶团结构为



这是因为一旦形成胶核,它就优先吸附溶液中与其组分相似且浓度较大的离子。所以前者吸附 I^- 使胶粒带负电荷;后者吸附 Ag^+ 使胶粒带正电荷。但是,这种因制备条件稍有改变就可制得不同电荷的溶胶的例子并不很多。在通常条件下制得的许多溶胶其带电情况往往是固定的。例如,大多数金属硫化物、硅胶、土壤、淀粉及金、银等胶粒带负电(称负溶胶);大多数金属氢氧化物的胶粒带正电(称正溶胶)。

(九) 溶胶的稳定性和聚沉

溶胶是多相、高分散性、具有很大表面能的不稳定系统。它之所以有相对的稳定性,主要原因有以下几种:

(1) 布朗运动 它能克服重力引起的沉降作用。

(2) 胶粒带电 静电的同性相斥作用阻止胶粒因碰撞而聚沉。这是溶胶能稳定存在的主要原因。

(3) 溶剂化作用 胶团结构中的吸附层和扩散层的离子都是水化的(即水分子在离子周围借静电力作有序的排列),在水化层的保护下胶粒就难因碰撞而聚沉。

在生产实践和科学实验中,溶胶的形成有时会带来不利的影响,如吸附严重、不易洗涤干净、难以过滤等。因此须破坏溶胶使其聚沉。促使溶胶聚沉的主要方法有:

(1) 加电解质 电解质的作用主要是与胶粒带相反电荷的离子(常称反离子)进入胶粒的吸附层而中和其电荷,使胶粒带电量减少。故反离子价态越高,聚沉作用越强。例如对负溶胶,聚沉能力的大小是: $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$; 对正溶胶,聚沉能力的大小是: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。

(2) 加相反电荷的溶胶 在负溶胶中加入正溶胶,因静电的异性相吸使溶胶聚沉,如明矾的净水作用就是一例。此外,加温、放射性辐射等等也能促使溶胶聚沉。

三、疑难问题解答

1-1 什么叫均方根速度?为什么在推导气体分子运动方程式中要用这种速度?

答 由于气体分子在容器内不断地做高速的不规则运动以及分子间不断地相互碰撞,所以每个分子的运动速度随时随刻在变。但是分子总体的运动速度分布却遵循一定的统计规律——麦克斯韦(Maxwell)分布律。

设气体某一分子 i 的运动速度为 u_i ,则该分子的动能 ϵ_i 为

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} m u_i^2$$

如果在容器中有 N 个分子,其总动能 E 为

$$E = \sum_N \epsilon_i = \sum_N \frac{1}{2} m u_i^2$$

若以 $\bar{\epsilon}$ 表示每个分子的平均动能,则 $\bar{\epsilon}$ 为

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\sum_N \frac{1}{2} m u_i^2}{N} = \frac{1}{2} m \frac{\sum_N u_i^2}{N}$$

式中, $\frac{\sum_N u_i^2}{N}$ 是分子速度平方的平均值,可将其开方作为气体分子的一种平均速度,并称之为均方根速度。所以均方根速度(用 $\bar{u}_r$ 表示)的定义是

$$\bar{u}_r = \sqrt{\frac{\sum_N u_i^2}{N}}$$

知道气体分子的 $\bar{u}_r$,则气体分子的平均动能和总动能分别为

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \bar{u}_r^2$$

$$E = N \cdot \frac{1}{2} m \bar{u}_r^2$$

由此可见,凡是与气体分子平均动能或总动能相关联的速度应该用 $\bar{u}_r$ 。气体分子运动方程式中 pV 项是与分子总动能有关的,因为

$$pV = \frac{1}{3} N m \bar{u}_r^2 = \frac{1}{3} N \cdot 2 \bar{\epsilon} = \frac{2}{3} E$$

所以在该方程式推导中应该用均方根速度。

1-2 如何推导气体分子运动方程式?

答 设气体置于边长为 l 的立方容器中, 容器的体积 $V = l^3$ 。设容器内共有 N 个分子, 每个分子的质量为 m , 分子的均方根速度为 $\bar{u}_r$ 。并假设其中某一个分子自左向右运动, 其动量为 $m\bar{u}_r$ 。当它碰撞器壁后仍以原来的速度向左运动, 这时它的动量变为 $-m\bar{u}_r$ 。所以每个分子碰撞器壁一次, 分子动量的改变为 $2m\bar{u}_r$ 。在容器中, 分子运动每经过 l 长度就和器壁碰撞一次, 则每秒碰撞次数为 $\bar{u}_r/l$ 。因此每个分子每秒动量改变为 $2m\bar{u}_r^2/l$ 。因分子在单位时间内动量改变 $(d(m\bar{u}_r)/dt)$ 与该分子施于器壁上的力 (F) 的关系为

$$d(m\bar{u}_r)/dt = m d\bar{u}_r/dt = ma = F$$

所以 $2m\bar{u}_r^2/l$ 就是该分子施于器壁上的力。容器内共有 N 个分子向各个方向运动, 故器壁总共受力为 $2Nm\bar{u}_r^2/l$ 。压力为单位面积上所受的力, 容器总面积为 $6l^2$, 因此

$$p = \frac{2Nm\bar{u}_r^2}{6l^2 \cdot l} = \frac{Nm\bar{u}_r^2}{3l^3}$$

以 $V = l^3$ 代入, 得

$$pV = \frac{1}{3}Nm\bar{u}_r^2$$

1-3 如何推导实际气体范德华方程式?

答 因实际气体本身占有体积且分子间有引力, 范德华从这两方面引入修正项。

先看气体分子本身占有体积所造成的影响。在理想气体模型中, 分子是几何上的一个点, 它们在碰撞时可无限接近, 因此每一分子可到达空间的任何区域。实际气体分子碰撞时, 两个分子的中心只能接近到某一限定的

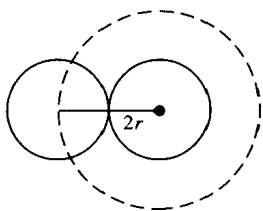


图 1-2 分子碰撞的排除体积

距离, 也即第二个分子的质心进入不了以第一个分子的质心为中心以 $2r$ 为半径的球体内 (如图 1-2 虚线所示)。此球体的体积为 $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$ 。不过, 这个体积 (常称排除体积) 是两个分子碰撞所反映出来的, 应属于两个分子, 故一个分子的排除体积为 $\frac{16}{3}\pi r^3$ 。1 mol

气体的排除体积 $b = N_A \times \frac{16}{3}\pi r^3$ (N_A 为阿佛加德罗常数)。气体总体积必须减去 b 才是分子自由活动的体积。因此考虑了气体分子本身占有体积, 1 mol 气体的状态方程式为

$$p(V_m - b) = RT$$

或

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$