

914

3. 61
28.60

工 科 无 机 化 学

(第 二 版)

朱裕贞 苏小云 路琼华 编

华东理工大学出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

工科无机化学/朱裕贞, 苏小云, 路琼华主编. — 2
版. — 上海: 华东理工大学出版社, 2002.7
ISBN 7-5628-0324-2

I . 工... II . ①朱...②苏...③路... 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 (2002) 第 042899 号

责任编辑 李金和

工科无机化学

Gongke Wuji Huaxue

(第二版)

朱裕贞 苏小云 路琼华 编

华东理工大学出版社出版发行

(上海市梅陇路 130 号)

邮政编码:200237 电话:64250306

新华书店上海发行所发行经销

浙江上虞科技外文印刷厂排版

常熟市华顺印刷有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张 31.5 插页 1 字数 789 千字

1998 年 8 月第 1 版

1993 年 8 月第 2 版 2002 年 7 月第 6 次印刷

印数 24 001 - 29 030 册

ISBN 7-5628-0324-2/O·34 定价 35.00 元

第二版 前 言

本教材第一版自1986年问世以来,获得同行的好评,师生的欢迎,主要是突破了工科大学教材一向是理科教材缩影的老格局,突出了工科的特点:揭示化学基本原理、基础知识与生产实际的有机联系;阐明物质本性及其变化与化学原理的内在联系。

第二版教材除注意保持发扬第一版的风格和特色外,又作了如下几方面的努力:

一、确保达到新修订的《高等工业学校无机化学课程的基本要求》,并注意本教材的起点与1990年《全日制中学高中化学大纲》相衔接。为此,在教材深广度上有所调整。例如,删去了溶液依数性的定量描述;将价层电子对互斥理论移至阅读材料;稀土元素化学单独立章等。

二、在深入生产实际进行调查研究的基础上,对典型产品的选择,工艺路线的选优,以及反应条件的讨论,更适合当前新技术运用的现状。

三、更重视科技新发展,在阅读材料中适当多介绍一些无机化学的前沿,如金属有机化学、无机固体化学、超导材料等。

四、认真使用《中华人民共和国法定计量单位》,采用“国标”所指定的符号和单位。

五、本版使用的周期表是国外近年采用的新版本。对于周期表中镧系、锕系的新划分在第17章阅读材料中作了说明。

六、为方便读者,增编了本书常用量的符号表和索引。

第二版是在第一版基础上修改而成。执笔者:刘士荣(12、13、14章)、臧祥生(11、16章)、路琼华(1、2、3、5、7章)、苏小云(4、8、9、17章)、朱裕贞(6、10、15章)。复习思考题及习题由刘士荣修改。全书由朱裕贞、苏小云统稿。

本书得到上海市冶金局孙树德和上海市化工局郑其庚高级工程师、华东理工大学李金和副教授协助,在此谨表深切的谢意。

限于修订者水平,难免有谬误不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

编 者

第一版前言 (摘录)

本世纪来,人们揭示了微观粒子的奥秘,使化学科学突飞猛进,化学理论迅速发展,实验手段不断更新,新工艺、新技术、新产品日新月异,化学知识量、信息量猛增。为此,大学教材既要反映时代的发展,又要根据培养目标和规格的要求恰当选材。1981年以来,我们在多年教学改革的过程中,不断探索,按照四年学制各课程整体优化的要求,确定了工科无机化学合适的深广度,以切实打好工科无机化学的基础。

本教材是在教学实践中不断完善,历时六年,三次大改而成。本书的特色和编纂系统介绍如下:

一、在确保教学基本要求的基础上,适应现代教育多样化的要求。

二、重视理论与实际的结合,适当与化学工业相联系,以反映工科特点。

三、介绍我国丰产元素,反映无机化学新发展。

四、本教材采用《中华人民共和国法定计量单位》,数据基本来自 J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry 13ed (1985)。

五、内容起点已考虑到与全日制中学高中化学相衔接。

六、本教材包括化学原理和元素化学两大部分,共十六章。

化学原理部分:(一)化学基础知识,反应中能量关系和反应速率原理;(二)四大平衡原理,即化学平衡、离子平衡、氧化还原平衡及配位平衡;(三)近代物质结构基本理论,有原子结构、分子结构、晶体结构及配合物结构。

元素化学部分:以元素化学概述为前导,再按周期表体系从 s 区、 d 区、 ds 区、 p 区到 f 区的顺序来编排内容。力求结合工科特点抓住典型元素,以点带面,削枝强干。元素化学中各章重点讨论的内容如下:

元素化学概述。从元素的发现了解人类科技的进步。了解金属和非金属通性,以及简要了解无机化学工业和三废的污染及防治。

s 区元素。着重讨论氧化物类型,以及联系离子平衡原理认识元素酸碱性变化的规律。

d 区元素。着重分析元素及其化合物的氧化还原性变化规律,以及用氧化还原平衡原理联系实验事实来判断反应产物的一般方法。

ds 区元素。着重联系配位化合物的生成,以加强对有关元素及其化合物的认识。

p 区元素。硼族和碳族,着重联系晶体结构原理,说明其单质及化合物的性质;氮族和氧族,着重原子结构、分子结构与物质性质的内在联系,同时适当结合有关化工生产中产品工艺路线和反应条件的选择;卤素和稀有气体,对元素及其典型化合物的性质、制备和反应进行归纳综述,以加强总体规律的认识。

本教材与华东化工学院(现华东理工大学)无机化学教研组编的《无机化学实验》(第三版、高等教育出版社1990年)相配套。

编 者

本书常用量的符号表

符号	意义	单位	符号	意义	单位
p	压力	Pa	A	指前因子	
V	体积	$\text{m}^3(\text{L})$	K_p	分压实验平衡常数	视表达式而定 视表达式而定
n	物质的量	mol	K_c	浓度实验平衡常数	
R	摩尔气体常数		$K^\ominus$	标准平衡常数	
T	热力学温度, 绝对温度	K	$K_a^\ominus$	弱酸的标准解离常数	
t	摄氏温度	$^\circ\text{C}$	$K_b^\ominus$	弱碱的标准解离常数	
x_B	B 物质的摩尔分数		$K_h^\ominus$	盐类的标准水解常数	
p_B	气体B 的分压	Pa	$K_w^\ominus$	水的标准离子积常数	
V_B	气体B 的分体积	$\text{m}^3(\text{L})$	$K_{sp}^\ominus$	难溶强电解质的标准溶度积常数	
c_B	物质B 的物质的量浓度 化学中也表示为[B]	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$K_{\text{稳}}^\ominus$	配离子的标准稳定常数	
ξ	反应进度	mol	$K_{\text{不稳}}^\ominus$	配离子的标准不稳定常数	
k	反应速率常数	视表达式定	Q	反应商	
ν_B	物质B 的化学计量系数		$c^\ominus$	溶质的标准物质的量浓度	$1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$p^\ominus$	标准压力	101325Pa	α	弱电解质的解离度	
U	内能	kJ	φ	电极电位	V
ΔU	内能变	kJ	$\varphi^\ominus$	标准电极电位	V
W	功	kJ	E	电池电动势	V
H	焓	kJ	$E^\ominus$	标准电池电动势	V
ΔH	焓变	kJ	I	电离能	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_r H_m$	摩尔反应焓变	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E_A	电子亲和能	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_r H_m^\ominus$	标准摩尔反应焓变	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	X_p	电负性	
$\Delta_f H_m^\ominus$	标准摩尔生成焓变	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ψ	波函数(原子轨道)	
q_p	恒压热效应	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	l	共价键键长	pm
q_v	恒容热效应	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	θ	共价键键角	$^\circ(\text{度})$
G	吉布斯自由能	kJ	E	共价键键能	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_r G_m$	摩尔吉布斯自由能变	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	D	共价键离解能	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_r G_m^\ominus$	标准摩尔吉布斯自由能变	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	μ	磁矩	μ_B
$\Delta_f G_m^\ominus$	标准摩尔生成吉布斯自由能变	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	P	偶极矩	$\text{C}\cdot\text{m}$
$S_m^\ominus$	标准摩尔熵	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	d	偶极长度	m
$\Delta_r S_m$	摩尔反应熵变	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	U	晶格能	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_r S_m^\ominus$	标准摩尔反应熵变	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Δ_o	八面体场的分裂能	$D_q, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
E_a	活化能	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			

目 录

1 物质的状态

1.1 气体	1
1.1.1 理想气体状态方程	1
1.1.2 气体分压定律	2
1.1.3 气体分子运动论	5
1.2 液体和溶液	7
1.2.1 液体	7
1.2.2 溶液	8
1.2.3 稀溶液的性质	9
1.3 固体	12
复习思考题	14
习题	14
阅读材料 等离子体	14

2 化学反应中的能量关系

2.1 化学反应中的能量守恒 热化学	16
2.1.1 一些常用术语	16
2.1.2 能量守恒定律 内能	16
2.1.3 焓 化学反应中的焓变	17
2.1.4 化学反应的热效应	19
2.1.5 摩尔生成焓变	21
2.1.6 盖斯定律	23
2.2 化学反应的自发性	25
2.2.1 焓变与反应的自发性	25
2.2.2 摩尔吉布斯自由能变	26
2.2.3 摩尔熵变	28
2.2.4 摩尔焓变、摩尔熵变、摩尔吉布斯自由能变的关系	30
复习思考题	32
习题	33
阅读材料 离子反应的摩尔焓变、摩尔吉布斯自由能变和摩尔熵变	34

3 化学反应速率和化学平衡

3.1 化学反应速率	37
3.2 影响反应速率的因素	38
3.2.1 浓度对反应速率的影响	39
3.2.2 温度对反应速率的影响	41

3.2.3	催化剂对反应速率的影响	43
3.2.4	影响多相反应速率的因素	44
3.3	反应速率理论	45
3.3.1	碰撞理论 活化能	45
3.3.2	过渡态理论	46
3.3.3	活化能与反应速率的关系	47
3.4	化学平衡	48
3.4.1	可逆反应和化学平衡	49
3.4.2	平衡常数	49
3.4.3	平衡常数的组合——多重平衡规则	52
3.4.4	有关平衡常数的计算	53
3.4.5	平衡常数与摩尔吉布斯自由能变	54
3.5	化学平衡的移动	56
3.5.1	浓度对化学平衡的影响	56
3.5.2	压力对化学平衡的影响	57
3.5.3	温度对化学平衡的影响	58
3.5.4	催化剂与化学平衡	59
3.5.5	平衡移动的总规律	60
	复习思考题	60
	习题	61
	阅读材料 化学反应速率和化学平衡的应用	63
4	电解质溶液和离子平衡	
4.1	电解质溶液	66
4.1.1	阿仑尼乌斯解离理论	66
4.1.2	强电解质在溶液中的状况	66
4.2	弱酸、弱碱的解离平衡	68
4.2.1	一元弱酸、弱碱的解离平衡	68
4.2.2	多元弱酸的解离平衡	71
4.2.3	影响解离平衡的因素	72
4.2.4	水的解离和溶液的酸碱性	75
4.3	缓冲溶液	77
4.3.1	缓冲作用原理	77
4.3.2	缓冲溶液 pH 值的计算	78
4.3.3	缓冲物质的选择和缓冲溶液的配制	79
4.4	盐类的水解	81
4.4.1	盐类的水解反应 水解常数	81
4.4.2	多元弱酸盐和多元弱碱盐的水解	83
4.4.3	影响盐类水解反应的因素	83
4.5	近代酸碱理论简介	84

4.5.1	酸碱的水-离子理论	85
4.5.2	酸碱的溶剂理论	85
4.5.3	酸碱的质子理论	86
4.5.4	酸碱的电子理论	87
4.6	难溶强电解质的沉淀——溶解平衡	88
4.6.1	溶度积和溶度积规则	88
4.6.2	沉淀的生成和溶解	91
4.6.3	分步沉淀和沉淀转化	97
	复习思考题	100
	习题	100
	阅读材料 质子酸碱强度	102
5	原子结构和元素周期系	
5.1	原子结构理论的早期发展	106
5.2	原子的玻尔模型	107
5.2.1	玻尔理论	108
5.2.2	玻尔理论的应用	109
5.3	原子的量子力学模型	110
5.3.1	微观粒子的波粒两象性	110
5.3.2	核外电子运动状态的近代描述	112
5.3.3	原子轨道和电子云的图像	118
5.4	核外电子排布与元素周期系	121
5.4.1	多电子原子的能级	121
5.4.2	核外电子排布的规则	123
5.4.3	原子的电子层结构和元素周期系	124
5.5	原子结构与元素性质的关系	132
5.5.1	原子参数(有效核电荷、原子半径、电离能、电子亲和能、电负性)	132
5.5.2	元素的金属性和非金属性	138
5.5.3	氧化值	139
	复习思考题	139
	习题	140
	阅读材料(一)原子轨道和电子云的径向部分图像	142
	阅读材料(二)钻穿效应	145
6	分子结构	
6.1	分子结构理论的发展概况	145
6.2	价键理论	146
6.2.1	共价键的本质	146
6.2.2	共价键的特征	148
6.2.3	共价键的类型	148
6.2.4	键参数	150

6.2.5 价键理论的应用	152
6.3 杂化轨道理论	153
6.3.1 杂化轨道概念的形成及其理论要点	153
6.3.2 s 和 p 原子轨道杂化的三种方式	154
6.3.3 等性杂化和不等性杂化轨道	156
6.4 分子轨道理论	158
6.4.1 分子轨道理论的基本观点及其要点	158
6.4.2 分子轨道的形成	158
6.4.3 分子轨道能级图与应用示例	160
6.5 分子间力和氢键	164
6.5.1 分子间力	164
6.5.2 氢键	168
复习思考题	170
习题	171
阅读材料 价层电子对互斥理论	172
7 晶体结构	
7.1 晶体的内部结构	177
7.1.1 晶格和晶胞	177
7.1.2 晶体的类型	178
7.2 离子晶体	181
7.2.1 三种典型的离子晶体	181
7.2.2 离子半径和配位比	182
7.2.3 晶格能	184
7.2.4 离子的极化	187
7.3 金属晶体	190
7.3.1 金属的改性共价键理论	190
7.3.2 金属晶体的紧密堆积结构	190
7.3.3 金属的原子半径	192
7.4 晶体缺陷	193
复习思考题	194
习题	194
阅读材料(一) 非化学计量化合物	195
阅读材料(二) 超导材料	196
8 氧化还原和电极电位	
8.1 氧化还原反应	198
8.1.1 氧化值与化合价	198
8.1.2 氧化还原反应	199
8.1.3 氧化还原反应方程式的配平	200
8.2 原电池和电极电位	203

8.2.1	原电池	203
8.2.2	电极电位	205
8.2.3	吉布斯自由能变和电池电动势以及平衡常数之间的关系	215
8.2.4	元素电位图及其应用	216
8.2.5	电位-pH图	218
	复习思考题	219
	习题	219
	阅读材料 化学电源简介	222
9	配位化合物	
9.1	配位化合物的基本概念	225
9.1.1	配位化合物的组成	225
9.1.2	配位化合物的命名	228
9.2	配位化合物中的化学键	229
9.2.1	价键理论	229
9.2.2	晶体场理论	234
9.3	配合物在水溶液中的状况	241
9.3.1	配合物的不稳定常数	241
9.3.2	配位平衡与沉淀溶解平衡	243
9.3.3	配离子之间的平衡	245
9.3.4	配位平衡与氧化还原平衡	246
9.3.5	配位平衡与酸碱平衡	248
9.4	螯合物	249
9.4.1	螯合物的结构特点	249
9.4.2	螯合物的性质特点	250
9.4.3	配合物形成体在周期系中的分布情况	250
9.5	配位化合物应用简介	251
	复习思考题	253
	习题	254
	阅读材料 金属有机化学简介	255
10	元素化学概述	
10.1	元素的发现、分类及其在自然界中的存在	260
10.1.1	元素的发现和分类	260
10.1.2	元素在地壳、海洋和大气中的分布	261
10.2	金属通论	263
10.2.1	金属的结构和性质	263
10.2.2	从矿石中提取金属的一般方法	263
10.2.3	金属的腐蚀和防腐	266
10.3	非金属通论	269
10.3.1	非金属的结构和性质	269

10.3.2	非金属元素的存在及其单质的一般制备方法	270
10.4	化学工业与三废防治	272
10.4.1	化学工业与无机化工	272
10.4.2	化学工业三废对环境的污染	274
10.4.3	三废污染的一般防治方法	275
	复习思考题	279
	习题	279
	阅读材料 合金	280
11	s 区元素——氢、碱金属和碱土金属	
11.1	氢	283
11.1.1	氢在周期表中的位置和性质	283
11.1.2	氢化物	284
11.1.3	氢的制备和氢能源	284
11.2	碱金属和碱土金属	286
11.2.1	碱金属和碱土金属的通性	286
11.2.2	碱金属和碱土金属的一般制备方法	287
11.2.3	碱金属和碱土金属的化合物	288
11.2.4	锂和铍的特殊性、对角线规则	295
	复习思考题	296
	习题	296
	阅读材料 我国的丰产元素——锂	297
12	d 区元素——过渡元素(一)	
12.1	过渡元素的通性	298
12.1.1	原子半径	298
12.1.2	单质的物理性质	299
12.1.3	金属活泼性	300
12.1.4	过渡元素的氧化值	300
12.1.5	离子的颜色	301
12.1.6	配合性	301
12.1.7	磁性	301
12.1.8	催化性	302
12.2	钛及其化合物	302
12.2.1	钛单质性质及提取	302
12.2.2	钛的化合物	303
12.2.3	二氧化钛的制取	303
12.3	钒及其化合物	304
12.4	铬及其化合物	306
12.4.1	不同氧化态的铬存在形式及常见反应	306
12.4.2	铬的重要化合物	309

12.5 锰及其化合物	310
12.5.1 不同氧化态锰的存在形式及常见反应	310
12.5.2 锰的重要化合物	313
12.5.3 影响氧化还原产物的因素	313
12.6 铁、钴、镍及其化合物	316
12.6.1 铁系元素离子的存在形式及常见反应	317
12.6.2 铁系元素的配合物	317
12.6.3 铁系元素重要化合物和 NiSO_4 的制备	319
复习思考题	322
习题	322
阅读材料 我国丰产元素——铝和钨	324
13 <i>ds</i> 区元素——过渡元素(二)	
13.1 铜族元素	326
13.1.1 铜族元素概述	326
13.1.2 铜族元素重要化合物	328
13.1.3 $\text{Cu}(\text{I})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的互相转化	331
13.2 锌族元素	333
13.2.1 锌族元素概述	333
13.2.2 锌族元素重要化合物	335
13.2.3 $\text{Hg}(\text{I})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 的互相转化	337
复习思考题	338
习题	339
阅读材料 微量元素与人体健康	340
14 <i>p</i> 区元素(一)——硼族和碳族	
14.1 <i>p</i> 区元素概述	342
14.2 硼族元素	343
14.2.1 硼的化合物	343
14.2.2 铝的化合物	347
14.3 碳族元素	349
14.3.1 碳及其化合物	349
14.3.2 硅及其化合物	353
14.3.3 锡、铅的化合物	357
复习思考题	360
习题	360
阅读材料 无机固体化学和新型无机材料	361
15 <i>p</i> 区元素(二)——氮族和氧族	
15.1 氮族	365
15.1.1 氮族元素通性	365
15.1.2 氮及其化合物	366

15.1.3	磷及其化合物	377
15.1.4	砷、锑、铋及它们的化合物	380
15.2	氧族	385
15.2.1	氧族元素通性	385
15.2.2	氧及其化合物	386
15.2.3	硫及其化合物	391
15.2.4	硒和碲	399
	复习思考题	400
	习题	400
	阅读材料 我国的丰产元素——锑	403
16	p 区元素(三)——卤素和稀有气体	
16.1	卤素	405
16.1.1	卤素的通性	405
16.1.2	卤素的单质	406
16.1.3	卤化氢和卤化物	411
16.1.4	卤素的含氧化合物	416
16.1.5	拟卤素	422
16.2	稀有气体	423
16.2.1	稀有气体的性质和用途	423
16.2.2	稀有气体的存在和分离	424
16.2.3	稀有气体的化合物	425
	复习思考题	426
	习题	426
	阅读材料 稀有气体的发现	427
17	f 区元素——镧系元素概述	
17.1	镧系元素通性	429
17.1.1	价层电子构型	429
17.1.2	原子半径和离子半径、镧系收缩	430
17.1.3	氧化值、 Ln^{3+} 在溶液中的颜色	431
17.1.4	离子和化合物的磁性	432
17.1.5	金属的活泼性和物理性质	432
17.2	我国的丰产元素——稀土元素	433
17.2.1	稀土元素的存在	434
17.2.2	稀土元素的重要化合物	434
17.2.3	稀土元素的分离	436
17.2.4	稀土金属的制备	437
17.2.5	稀土元素的应用展望	438
	复习思考题	439
	习题	439

阅读材料	元素周期表中镧系和锕系元素的划分	440
习题答案		444
附录		
附录一	国际原子量表	446
附录二	本书采用的法定计量单位	448
附录三	基本物理常数	450
附录四	一些单质和化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ 数据(298K)	451
附录五	一些弱电解质的解离常数(298K)	456
附录六	溶度积常数(298K)	457
附录七	标准电极电位(298K)	459
附录八	配离子的标准不稳定常数(298K)	464
附录九	一些金属冶炼的主要过程与反应	468
附录十	水溶液中离子的颜色	471
附录十一	常见的有色固体物质	472
附录十二	有害物质的排放标准	473
附录十三	一些物质的商品名或俗名	474
附录十四	《工科无机化学》第二版与第一版一些常用量的符号、 名称变动对照表	476
索引		477

1 物质的状态

在一定温度和压力的条件下,物质总是以一定的聚集状态存在。即存在为气态、液态或固态,各种状态都各具有某些特性。

在一定条件下,物质总是以一定的聚集状态参加化学反应的。物质的状态 (state of matter) 对其化学行为是有影响的。对于给定的反应,由于物质的聚集状态不同,反应的速率和反应的能量关系也有所不同,甚至还会影响工艺条件的选择。因此,有必要对物质三态各所具有的特性加以讨论。

1.1 气 体

气体(gas)的特征是具有扩散性(diffusivity)和压缩性(compressibility)。将气体引入任何大小的容器中,由于气体分子的能量大,分子间引力小,分子在作无规则地运动,因而能自动扩散充满整个容器,因此,气体无一定的体积和形状。又因气体分子间的空隙很大,对它施加压力,其体积就缩小。气体的体积不仅受压力的影响,同时还与温度、气体的量有关,通常用压力(pressure)、体积(volume)、温度(temperature)这些物理量来描述一定量气体所处的状态。而能反映这四者之间关系的式子,叫做气体的状态方程式。

1.1.1 理想气体状态方程

从17世纪到19世纪初,许多科学家在较低压力下研究气体的体积、压力和温度之间的关系,得到下列关系式:

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

式中: p ——气体压力; V ——气体体积; n ——气体的物质的量(单位摩尔);

T ——气体的绝对温度^①; R ——摩尔气体常数。

式(1-1)称为理想气体状态方程(equation of state of ideal gas),只有理想气体才完全遵守这个关系式。理想气体是一种假想的气体,它要求气体分子间没有相互作用力,分子本身不占有体积,而我们所碰到的都是真实气体,都不能满足这个条件。因而对于真实气体,必须考虑分子间的作用力和分子本身体积,将理想气体状态方程式加以修正才能应用。但是低压、高温下的气体,分子间距离很大,相互作用极为微弱;分子本身大小相对于整个气体的体积可以略去不计,因此,可以近似地看作理想气体。具体地说,当气体的压力比大气压力高得不多,气体的温度比0℃低得不多时,通常可用理想气体状态方程作有关计算。

摩尔气体常数 R 是由实验测得的。将测得的具有一定物质的量的气体的 p 、 V 和 T 代入 $pV = nRT$,即可求得 R 值。 R 的数值与气体的种类无关,而随所用的压力和体积的单位

^① 绝对温度 T 或称热力学温度,其单位为开尔文,用符号“开”或“K”表示。 $T/K = 273.15 + t/^\circ\text{C}$ 。

不同而改变。按法定计量单位,压力单位为帕(Pa)^①,体积单位为立方米(m³),绝对温度单位为开(K)。

在标准状况下,即 $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 101325 \text{ Pa}$ 时,1 摩尔(1 mol)气体占有的体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。将上述数据代入式(1-1),得

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

理想气体状态方程中 n 等于气体的质量 m (单位为 g) 除以摩尔质量 M (单位 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$n = \frac{m}{M}$$

这样,式(1-1)可写成

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

上式有五个变量, p 、 V 、 m 、 M 和 T , 如果已知其中四个,则可求其余一个。

例 1 304 mL 的某气体在 25°C 和压力为 $9.93 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时质量为 0.780 g, 求该气体的相对分子质量(即以前所称分子量)。

解 将题中各数值代入式(1-2), R 的数值用 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.780 \times 8.314 \times (273 + 25)}{9.93 \times 10^4 \times 304 \times 10^{-6}} = 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该气体的相对分子质量等于 64.0。

1.1.2 气体分压定律

我们知道,气体的特性之一是具有扩散性,能够均匀地充满它所占有的全部空间。因此在任何容器内的气体混合物中,如果各组分之间不发生化学反应,则每一种气体都均匀地分布在容器内,它所产生的压力和它单独占有整个容器时所产生的压力相同,也就是说,组分气体在混合物中所产生的压力是不因其它气体的存在而改变。例如, 25°C 时有 0.0500 L (升)的氧气和 1.00 L 的氮气,它们的压力分别为 101.3 kPa 和 151.9 kPa (图 1-1)。

如果将氧气压入氮气的容器中,则混合气体的总体积为 1.00 L。容器中氮的量并未因氧的压入而有所改变,因此氮所产生的那部分压力仍为 151.9 kPa, 和它单独占有 1.00 L 容器时所产生的压力一样;氧气压入氮气容器中后,氧气的量亦未改变,但体积为原来的 2 倍。因此压力减小为 50.7 kPa, 和它单独占有这个容器时所产生的压力一样。混合气体

^① 帕是帕斯卡的简称,国际代号 Pa,指的是每平方米所受的压力为 1 牛顿(N)时,压力就为 1 帕斯卡。1 大气压 (1 atm) = 101325 帕斯卡 (Pa), 即 $101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。若计算要求不是十分精确时, 101325 Pa 可用 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 或 101.3 kPa。

中某一气体所产生的压力称为该气体的分压力。由此可知,在上述氮、氧混合气中,氮和氧的分压分别为 151.9 kPa 和 50.7 kPa。显然气体混合物总压力等于氮和氧分压力之和。即 202.6 kPa。

道尔顿(J. Dalton)总结了这些实验事实,得出下列结论:某一气体在气体混合物中产生的分压等于它单独占有整个容器时所产生的压力;而气体混合物的总压力等于其中各气体分压之和,这就是分压定律(law of partial pressure)。

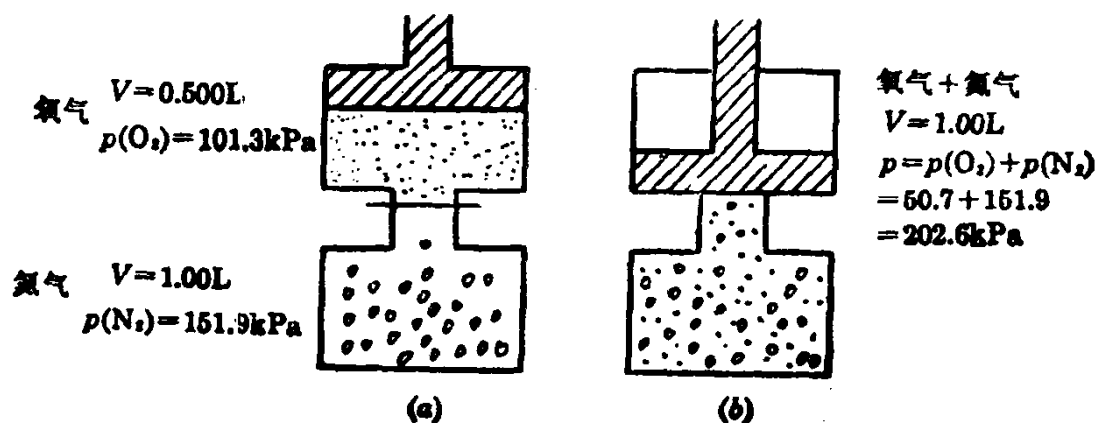


图 1-1 分压定律示意图

理想气体状态方程亦适用于混合气体中各组分气体。设在一定温度 T 下, 体积为 V 的容器中, 盛有组分气体 A、B、C, 它们互不起反应, n_A 、 n_B 、 n_C 分别为气体 A、B、C 的物质的量。根据分压概念和理想气体状态方程, 混合气体中每一组分气体所产生的分压分别为

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT \quad (1-3)$$

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT \quad (1-4)$$

$$p_C = \frac{n_C}{V} RT \quad (1-5)$$

上述三式相加, 则得:

$$p_A + p_B + p_C = \frac{n_A + n_B + n_C}{V} RT$$

即

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

上式中的 $p_{\text{总}}$ 和 $n_{\text{总}}$ 分别表示总压力和物质的量总数。

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C$$

$$n_{\text{总}} = n_A + n_B + n_C$$

若将式(1-3)、式(1-4)、式(1-5)分别除以式(1-6), 则得:

$$\frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}}, \quad \frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}, \quad \frac{p_C}{p_{\text{总}}} = \frac{n_C}{n_{\text{总}}}$$

若以 n_i 表示某组分气体的物质的量, p_i 表示它的分压, 则可得下列通式:

$$p_i = p_{\text{总}} \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-7)$$