

无机化学与元素

# 无机化学与元素 理论及发展

徐周庆 桑雅丽 所艳华 主编



电子科技大学出版社  
University of Electronic Science and Technology of China Press

# 无机化学与元素 理论及发展

主 编 徐周庆 桑雅丽 所艳华

副主编 张传彩 杨 坤 高子舒



电子科技大学出版社

University of Electronic Science and Technology of China Press

· 成 都 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

无机化学与元素理论及发展/徐周庆, 桑雅丽, 所艳华主编. —成都: 电子科技大学出版社, 2018. 4  
ISBN 978-7-5647-5805-9

I. ①无… II. ①徐… ②桑… ③所… III. ①无机化学②化学元素 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 038273 号

## 内容简介

本书分为无机化学原理和元素化学两个方面,注重与元素化学的有机衔接,强调了基本理论的应用。此外,书中还对无机化学学科的新进展、新领域进行了探讨,力求反映出学科发展和科技进步的最新成果。本书主要内容包括:物质的聚集状态及化学热力学基础、化学反应速率与化学平衡、酸碱平衡与沉淀—溶解平衡、氧化还原与电极电势等。

## 无机化学与元素理论及发展

WUJI HUAXUE YU YUANSU LILUN JI FAZHAN

徐周庆 桑雅丽 所艳华 主编

策划编辑 杜倩 刘愚

责任编辑 刘愚

出版发行 电子科技大学出版社

成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦九楼 邮编 610051

主 页 [www.uestcp.com.cn](http://www.uestcp.com.cn)

服务电话 028-83203399

邮购电话 028-83201495

印 刷 三河市铭浩彩色印装有限公司

成品尺寸 170 mm×240 mm

印 张 26.25

字 数 672 千字

版 次 2018 年 4 月第 1 版

印 次 2018 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5647-5805-9

定 价 48.00 元

版权所有,侵权必究

# 前 言

化学作为一门中心学科,对整个社会的进步和科学的发展起到了举足轻重的作用。当前社会中的一切文明无不与化学科学之间存在着千丝万缕的联系。目前,化学的研究范围在不断扩大,也派生出了许多新的交叉学科,由此可以说,化学不仅是一门基础学科,也是一门生机勃勃的发展着的学科。而无机化学作为化学学科的重要分支之一,目前也正处在蓬勃发展的新时期。进入 21 世纪,无机化学在许多前沿与交叉的研究领域大显其魅力,不仅在原有原子、分子层次上沟通了物质的宏观与微观,展示了化学反应和化合物形成的本质与规律,而且构筑了分子与固体之间的多层次桥梁通道,打通了微观、介观、宏观的界限,建立起一个崭新的物质世界的理论体系与技术基础。

随着现代科学技术的不断出现、创新和发展,无机化学无论是在实践还是在理论方面都有了新的突破,进入到了一个全新的发展时期,尤其是与其他领域的相互渗透,相应产生的生物无机化学、环境化学、新能源化学、团簇化学、超分子化学、材料化学等也已经成为当前无机化学中最活跃的一些研究领域。同时,化学中的各种元素,特别是金属元素在生命活动中所起到的重要作用,也使得人们将目光聚焦于无机化学反应与元素理论研究中来。基于此,特策划了《无机化学与元素理论及发展》一书。

本书共分 17 章:第 1 章为导论部分,论述了无机化学的发展史、无机化学的研究领域、无机化学的发展趋势等;第 2~8 章为无机化学原理部分,主要内容包括物质的聚集状态及化学热力学基础、化学反应速率与化学平衡、酸碱平衡与沉淀-溶解平衡、氧化还原与电极电势、原子结构与元素周期律、分子结构与晶体结构、配位化合物及其应用等;第 9~16 章为元素化学部分,主要内容包括卤族元素与稀有气体、氧族元素、氮族元素、碳族元素、硼族元素、碱金属和碱土金属元素、过渡元素、镧系元素与锕系元素等;第 17 章为无机化学发展部分,探讨了无机化学在各领域中的发展,包括生物无机化学、无机化学与环境保护、无机化学与新能源、团簇化学、超分子化学、新型无机材料、无机合成技术等,拓宽了视野。

全书由徐周庆、桑雅丽、所艳华担任主编,张传彩、杨坤、高子舒担任副主编,并由徐周庆、桑雅丽、所艳华负责统稿,具体分工如下:

第 4 章、第 13 章、第 14 章、第 17 章:徐周庆(河南理工大学);

第 7 章、第 8 章、第 15 章:桑雅丽(赤峰学院);

第 1 章~第 3 章、第 9 章:所艳华(东北石油大学);

第 5 章、第 6 章:张传彩(石河子大学);

第 12 章、第 16 章:杨坤(包头师范学院);

第 10 章、第 11 章:高子舒(河套学院)。

本书在编写过程中,参考了大量有价值的文献与资料,吸取了许多人的宝贵经验,在此向这

些文献的作者表示敬意。此外,本书的编写还得到了出版社领导和编辑的鼎力支持和帮助,同时也得到了学校领导的支持和鼓励,在此一并表示感谢。由于编者自身水平及时间有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请广大读者和专家给予批评指正。

编者  
2017年11月

# 目 录

第 1 章 导 论	1
1.1 无机化学的发展史	1
1.2 无机化学的研究领域	2
1.3 无机化学的发展趋势	4
第 2 章 物质的聚集状态及化学热力学基础	6
2.1 气体	6
2.2 液体	13
2.3 胶体	17
2.4 固体	20
2.5 化学热力学的基本概念	21
2.6 热力学第一定律	24
2.7 化学反应热效应和焓	26
2.8 热力学第二定律和熵	31
2.9 吉布斯自由能与反应反向	34
第 3 章 化学反应速率与化学平衡	37
3.1 反应速率的定义	37
3.2 反应速率理论	38
3.3 影响化学反应速率的因素	40
3.4 化学反应的可逆性与化学平衡	44
3.5 化学平衡常数	45
3.6 化学平衡的移动	48
第 4 章 酸碱平衡与沉淀-溶解平衡	52
4.1 酸碱理论	52
4.2 溶液的酸碱性	55
4.3 弱电解质的电离平衡	58
4.4 缓冲溶液	61
4.5 盐类的水解	64

4.6	沉淀-溶解平衡 .....	69
<b>第 5 章</b>	<b>氧化还原与电极电势 .....</b>	<b>75</b>
5.1	氧化还原反应 .....	75
5.2	原电池 .....	78
5.3	电极电势 .....	80
5.4	电极电势的应用 .....	86
<b>第 6 章</b>	<b>原子结构与元素周期律 .....</b>	<b>90</b>
6.1	氢原子结构 .....	90
6.2	波尔行星模型 .....	92
6.3	量子力学模型 .....	94
6.4	核外电子的排布 .....	102
6.5	元素周期律 .....	107
6.6	元素基本性质的周期 .....	110
<b>第 7 章</b>	<b>分子结构与晶体结构 .....</b>	<b>115</b>
7.1	价键理论 .....	115
7.2	杂化轨道理论 .....	120
7.3	价层电子对互斥理论 .....	125
7.4	分子轨道理论 .....	127
7.5	分子间作用力 .....	131
7.6	晶体结构 .....	136
<b>第 8 章</b>	<b>配位化合物及其应用 .....</b>	<b>145</b>
8.1	配合物概述 .....	145
8.2	配合物的化学键理论 .....	148
8.3	配位平衡 .....	155
8.4	配合物的应用 .....	158
<b>第 9 章</b>	<b>卤族元素与稀有气体 .....</b>	<b>161</b>
9.1	卤族元素的通性 .....	161
9.2	卤素单质 .....	164
9.3	卤化氢与氢卤酸 .....	168
9.4	卤化物 .....	171
9.5	卤素的含氧化合物 .....	173
9.6	拟卤素 .....	179
9.7	稀有气体 .....	181

第 10 章 氧族元素 .....	186
10.1 氧族元素的通性 .....	186
10.2 氧及其化合物 .....	189
10.3 硫及其化合物 .....	195
第 11 章 氮族元素 .....	205
11.1 氮族元素的通性 .....	205
11.2 氮及其化合物 .....	206
11.3 磷及其化合物 .....	213
11.4 砷、锑、铋及其化合物 .....	219
第 12 章 碳族元素 .....	224
12.1 碳族元素的通性 .....	224
12.2 碳及其化合物 .....	225
12.3 硅及其化合物 .....	233
12.4 锡、铅及其化合物 .....	237
第 13 章 硼族元素 .....	244
13.1 硼族元素的通性 .....	244
13.2 硼及其化合物 .....	245
13.3 铝及其化合物 .....	253
13.4 镓、铟、铊及其化合物 .....	256
第 14 章 碱金属和碱土金属元素 .....	259
14.1 碱金属和碱土金属的通性 .....	259
14.2 碱金属和碱土金属单质 .....	260
14.3 碱金属和碱土金属的氧化物 .....	264
14.4 碱金属和碱土金属的氢氧化物 .....	267
14.5 碱金属和碱土金属的盐类 .....	269
第 15 章 过渡元素 .....	272
15.1 过渡元素的通性 .....	272
15.2 钛副族元素及其化合物 .....	276
15.3 钒副族元素及其化合物 .....	282
15.4 铬副族元素及其化合物 .....	286
15.5 锰副族元素及其化合物 .....	291
15.6 铁系元素及其化合物 .....	294
15.7 铂系元素及其化合物 .....	301



☆☆☆无机化学与元素理论及发展

15.8	铜副族元素及其化合物	305
15.9	锌副族元素及其化合物	311
<b>第 16 章</b>	<b>镧系元素与锕系元素</b>	<b>315</b>
16.1	镧系元素	315
16.2	锕系元素	328
<b>第 17 章</b>	<b>继往开来的无机化学——无机化学的发展</b>	<b>334</b>
17.1	生物无机化学	334
17.2	无机化学与环境保护	343
17.3	无机化学与新能源	355
17.4	团簇化学	369
17.5	超分子化学	374
17.6	新型无机材料	376
17.7	无机合成技术	381
<b>参考文献</b>		<b>409</b>

# 第1章 导论

## 1.1 无机化学的发展史

进入 21 世纪,化学在各方面全面出击,取得了一个又一个令人振奋的成绩。化学是一门研究物质组成、结构、性质以及变化规律的基础学科。而作为化学领域一个重要分支的无机化学,其研究的对象是无机化合物,即现代无机化学是以化学元素周期表为基础,研究元素及其化合物的制备、组成、结构、性质以及反应的实验测试和理论阐明。

在众多的化学分支学科中,无机化学是化学学科中最早形成的学科,也是最基础的学科。在无机化学形成一门独立的化学分支学科以前,可以说一部化学发展史也就是无机化学发展史。

### 1.1.1 萌芽阶段

人类早期的化学实践活动可以看作是“无机化学”的范畴,如陶器制造(10 000 多年前)、青铜制造(5 000 多年前)、“点金术”和“炼丹术”(2 100 多年前)、黑火药制造(1 300 多年前)等。进入 17 世纪后期,在经历长期无机化学知识积累的过程后,无机化学知识开始渐成体系。

### 1.1.2 发展阶段

18 世纪,法国科学家拉瓦锡提出了元素的概念,结束了“燃素说”。在这一阶段,先后建立了道尔顿的原子说、罗蒙诺索夫的质量守恒定律、阿伏伽德罗的分子论、赫斯的赫斯定律,俄国化学家门捷列夫发现了元素周期律,即元素性质随着相对原子质量的递增呈现周期性变化,他按照周期律预言了 15 种未知元素。周期律的建立奠定了现代无机化学的基础,为系统地整理元素和化合物性质、预言新元素的发现和性质提供了强有力的基础。1803 年,道尔顿原子论的创立标志着无机化学进入了发展阶段。

### 1.1.3 复兴阶段

在相当长的一段时期内,相对于化学其他学科的发展,无机化学发展缓慢。直到 20 世纪初,稀有气体的发现完善了元素周期表,一些元素的原子质量精确测定、工业合成氨方法的发明、原子结构和分子结构理论的建立、现代测试分析技术的应用,使无机化学的研究由宏观深入到微

观,把无机物的性质、反应性与其分子、原子结构联系起来。维尔纳配位理论的提出,格氏试剂的发明,叶绿素、血红素的合成预示着无机化学沿着向其他领域渗透的方向发展,并产生了许多新的边缘学科,从而促进了无机化学的复兴。

### 1.1.4 振兴阶段

20世纪40年代末,随着原子能工业和电子工业的兴起,对具有特殊电、磁、光、声、热或力性能的新型无机材料的需求也日益增加,从而建立了大规模的无机新材料工业体系;另外,随着无机结构理论(化学键理论,包括价键理论、晶体场理论、分子轨道法、配位场理论、金属键理论等)的发展、现代物理技术的引入和无机化学与其他学科的互相渗透,产生了一系列新的边缘学科,无机化学进入了蓬勃发展阶段。

### 1.1.5 飞速发展阶段

进入21世纪,在化学领域中,无机化学将构筑分子与固体之间的多层次桥梁通道,打通微观、介观、宏观的界限,打破化学家合成高纯化合物和电子学家制造芯片与器件的分工,无机化学各个新兴分支,如配位化学、生物无机化学、固体无机化学、无机合成化学、理论无机化学等取得了重要进展,推动着无机化学学科向前飞速发展。

## 1.2 无机化学的研究领域

下面主要介绍代表着当前无机化学发展趋势的几个新兴的无机化学分支学科。

### 1.2.1 配位化学

配位化学是最早从无机化学中衍生出来的一个重要分支和方向,研究金属的原子或离子与无机、有机的离子或分子相互反应形成配位化合物的特点以及它们的成键、结构、反应、分类和制备。最早记载的配合物是18世纪初用作颜料的普鲁士蓝。1798年又发现了 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 是 $\text{CoCl}_3$ 与 $\text{NH}_3$ 形成的稳定性强的化合物,对其组分和性质的研究开创了配位化学领域。1893年,瑞士化学家维尔纳(Alfred Werner)首先提出这类化合物的正确化学式和配位理论,在配位化合物中引进副价概念,提出元素在主价以外还有副价,从而解释了配位化合物的存在以及它在溶液中的解离。在配位化合物中,中心原子与配位体之间以配位键相结合。解释配位键的理论有价键理论、晶体场理论和分子轨道理论。配位化学与有机化学、分析化学等领域以及生物化学、药物化学、化学工业有密切关系,应用广泛。

### 1.2.2 生物无机化学

生物无机化学是无机化学和生物化学相互渗透而形成的一门边缘学科,是应用无机化学理

论与方法来研究元素及其化合物与生物体系及其模拟体系的相互作用、结构和生物活性的关系。生物无机化学正在全面拓宽研究的覆盖面,除了常见的 Fe、Cu、Zn、Co 等金属蛋白以及宏量元素 Mg、Ca、K、Na 等生物分子外。

近年来,人们相继发现和分离了一系列新的金属蛋白,其中包括镍酶、锰酶、含钼酶、含钨酶以及硒酶等。目前,生物无机化学已全面开展了核酸中金属离子的研究,涉及核酸的结构、稳定性、基因转录与表达、信息的传递与调制、细胞分化与发育等各个核酸研究领域。这必将为解决基因组工程、蛋白质组工程中的问题以及理解大脑的功能与记忆的本质等重大问题做出贡献。

### 1.2.3 固体无机化学

固体化学是研究固体物质(包括材料)的制备、组成、结构和性质的科学。无机固体化学则以无机物(包括有机金属化合物和无机高分子等)为研究对象,是无机化学与固体物理学紧密结合的一个领域。固体化学、固体物理和材料工程学等学科互相渗透、互相补充,形成了现代固体科学和技术,共同解决新材料的科学技术问题。

现代科学技术如空间技术、激光、能源、计算机、电子技术等都需要特殊性能的新的固体材料,即具有耐高温、耐辐射、耐腐蚀、耐老化、高韧性的结构材料,以及具有特殊光、电、磁、声、气性能的功能材料,这些材料多为无机物。固体无机化学就是研究它们的制备和性质,如人工合成的硼氮聚合物比金刚石还硬,人工合成的一系列  $Nb_3M$  金属间化合物具有超导性。目前合成的固体无机化合物已在高温超导、激光、发光、高密度存储、永磁、结构陶瓷、太阳能、核能利用与传感等领域取得了重要的应用。

### 1.2.4 物理无机化学

无机化学发展的一个重要标志是广泛应用物理的理论和方法指导无机化学合成,并对合成物的结构、性能和反应等进行表征。这就是物理无机化学研究的重要范畴。20 世纪 70 年代以来,人们采用量子力学方法来定量研究比较复杂的模型体系中的微观粒子运动问题。簇合物分子的稳定性, f 轨道是否参与成键,结构“异常”或有张力的分子的电子结构和成键等问题是化学工作者感兴趣的研究课题。目前,除了简单的反应过程以外,利用仪器观察反应过程或途径目前仍然是非常困难的。量子化学理论和计算方法的发展,使得提供反应途径的信息成为可能。谱学方法、模式识别方法用于新材料的合成、预测等也是开展研究的重要方面。

### 1.2.5 元素无机化学

各种元素及其化合物的化学合成、反应、性质及其应用的研究是无机化学最基础的工作。在元素无机化学研究方面,一般依据天然资源与经济实力,国民经济与社会的必需以及尖端科技的要求等具体情况有所选择和侧重。主族元素金属有机化合物作为材料前驱体正处于发展阶段。稀土元素固体化学研究的重点是研究在激光、发光、高密度存储、永磁、能源和传感等有广泛应用前景的领域。过渡元素的多酸化学是丰产元素化学传统的研究领域。近年来,杂多酸由于其在催化、生物、离子交换及其他功能材料方面的应用,成为当前热门领域之一。稀散元素化学主要

集中在具有特异性质的合金及无机盐、金属有机等化合物的合成、性质、状态、结构及应用工作。丰产元素的多核配合物和金属有机化合物中的化学问题是该领域中值得研究的重要方向。

## 1.2.6 无机合成化学

无机合成化学是研究合成无机化合物的方法与反应机理的学科。无机合成是以得到一种或多种无机产物为目的而进行的一系列化学反应。无机合成通常表现为通过物理或化学方法操纵的一步或多步反应。在现代的实验室应用中,无机合成的方法通常暗示整个过程可靠、可被重复且可在多个实验室中应用。

## 1.3 无机化学的发展趋势

随着科学发展和技术进步,无机化学不仅将继续深化与化学内部其他分支学科的融合,还将不断加强与化学以外学科的交叉,从而产生新的学科生命力,发展新的学科分支。目前,无机化学学科的发展趋势主要表现为以下几方面。

### 1.3.1 与其他学科的交叉与融合加强

除了与化学内部分支学科的交叉与融合外,还与其他许多学科存在交叉与融合现象。

#### (1)无机化学与生命科学的交叉

无机化学与生命科学的交叉使人们不是仅局限于关注金属配合物与生物大分子相互作用及其模拟,而是从活性分子、活体细胞和组织等多个层次研究无机物质与生物体相互作用的分子机制、热力学及动力学平衡和代谢过程,同时还更加关注生物启发的无机智能材料在生物体自修复、生物信息响应和传导、生物成像与治疗,以及生物免疫体系构筑的研究。

#### (2)无机化学与材料科学的交叉

无机化学与材料科学的交叉则更加注重面向功能材料及其器件需求的绿色、高效合成和可控制备研究。

#### (3)无机化学与能源化学、绿色化学和环境科学的交叉

无机化学与能源化学、绿色化学和环境科学的交叉则更加关注材料的表/界面及活性位点的控制,以及无机合成过程的高效、低耗和洁净过程研究,更加注重支撑社会可持续发展的合成化学及过程问题。

#### (4)无机化学与物质科学和信息科学的交叉

除了继续探索新材料、研究构效关系外,还将更加关注新现象、新原理的发现,并将借助量子力学和凝聚态理论深化对物质微观结构和性质的认识。

#### (5)无机化学与物质科学和材料科学的交叉

这种交叉融合不仅催生了纳米科学与纳米技术等具有重大科学意义和应用背景的新兴学科,还将继续发挥其在纳米材料的合成、表/界面、微结构和组装控制等方面的优势,并将逐步建立适于纳米尺度及其反应变化过程的理论和模型,深化对材料结构/微结构与性质的关联规律的

认识,为不断发现纳米材料的新性能和新效应以及纳米材料的真正应用奠定物质和理论基础。

### 1.3.2 理论与实验研究更趋紧密结合

基于结构和表征技术的发展,无机化学将针对不同尺度和时间变化过程的体系,应用和发展量子化学和凝聚态理论,发展化学信息学和数据库技术,更加注重理论指导下面向功能的组成和结构设计,从而逐步建立综合无机化学合成、材料设计和构效关系的模拟计算系统,深化对无机化学反应过程的认识,建立适于无机化学合成和性质研究的实验—理论—模拟系统。

此外,无机化学的研究对象还具有多尺度特点,为全面考察物质在分子、团簇、聚集体、纳米结构和体相等多尺度下的理化效应及其组装和复合效应提供了条件,同时也为纳米科学、能源科学、信息科学等领域的科学研究和技术发展创造了更多机会。

### 1.3.3 非常规合成方法发展加速

合成方法多样化、微型化已成趋势,组合化学、微流芯片合成、生物和自然启发的高效绿色合成等方法日益受到人们的关注;合成条件的极端化也将在新材料的探索中扮演更重要的角色,模拟太空条件下的高真空/无重力合成、模拟深海条件下高压/高离子浓度合成,以及模拟地质演变过程中的高温/高压合成等方法也将受到重视;模拟宇宙演化过程的强电场、磁场等条件的无机合成化学也将得到发展。

### 1.3.4 由过程工程加速向应用的转化

无机反应的热力学、动力学平衡和物质转换平衡是过程工程的重要基础,随着无机化学对新物质和功能材料的理论设计及模拟方法的完善,面向功能和器件无机合成方法的发展,以及性质和功能研究及规律性认识的深化,基于无机合成化学的基础研究成果将加速向化工、医药、材料及器件等实际应用领域的转化,对相关知识产权的争夺也将成为国际上新的竞争焦点,无机合成及材料的知识产权将成为各国的重要经济支撑点,并将影响包括国家安全在内的关键领域。

# 第 2 章 物质的聚集状态及化学热力学基础

## 2.1 气体

与液体、固体相比,气体是物质的一种较简单的聚集状态。许多生化过程和化学变化是在空气中发生的,如动物的呼吸、植物的光合作用、燃烧、生物固氮等都与空气密切相关。

### 2.1.1 理想气体状态方程

理想气体是一种假设的气体模型,是一个科学的抽象概念,客观上并不存在理想气体,它只能看作是实际气体在压力很低时的一种极限情况。但对于实际气体而言,在高温低压条件下,分子间平均距离比较大,分子间作用力比较小,分子自身的体积与气体体积相比微不足道,可以近似地看成理想气体。因此,理想气体是人们以实际气体为根据抽象而成的气体模型。这种抽象对于确定高温低压下实际气体所处的状态或状态变化是有实际意义的。

17~18 世纪,科学家们在比较温和的条件下探求气体体积的变化规律,将观察和实验结果归纳后,提出了玻义耳定律和查理定律。经过综合,得到一定量气体的体积  $V$ 、压力  $p$ 、热力学温度  $T$  和物质的量  $n$  之间符合如下关系式:

$$pV = nRT$$

此式即为理想气体状态方程式。式中, $R$  为摩尔气体常量。在 SI 单位制中, $p$  用 Pa、 $V$  用  $\text{m}^3$ 、 $n$  用 mol、 $T$  用 K 为单位。气体常数可由实验测定, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。严格地说,状态方程式只适用于气体分子本身没有体积、分子间也没有相互作用的假想情况。

由于  $p$  和  $V$  的单位有不同取法,相应的摩尔气体常量  $R$  取值也随之不同。本书常用的摩尔气体常量的取值见表 2-1。

表 2-1 摩尔气体常量的取值

$p$ 的单位	$V$ 的单位	$R$ 的取值及单位
atm(1 atm=101.325 kPa)	L	0.082 L · atm/(mol · K)
Pa	L	8.314 Pa · L/(mol · K)
kPa	L	8.314 kPa · L/(mol · K)
Pa	$\text{m}^3$	8.314 J/(mol · K)

严格地讲,理想气体是不存在的,但氦、氢气、氧气、氮气等体积小、相互之间作用力小的气体最接近理想气体,故采用理想气体状态方程处理这些气体会使计算变得方便很多,且误差很小。理想气体状态方程主要有以下几方面的应用。

(1)计算  $p, V, T, n$  四个物理量中的一个

在数学上,当一个方程中只含有一个未知量时,就可以计算出这个未知量。因此,在压力、体积、温度和物质的量这四个量中,只要知道其中的三个量,即可算出第四个量。状态方程根据需要计算的目标不同,可以转换为下面四个等效的公式:

压力:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

体积:

$$V = \frac{nRT}{p}$$

物质的量:

$$n = \frac{pV}{RT}$$

温度:

$$T = \frac{pV}{mR}$$

(2)气体摩尔质量的计算

将  $pV = nRT$  代入  $n = \frac{m}{M}$  得

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

所以

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

式中,  $M$  为物质的摩尔质量,  $\text{g/mol}$ ;  $m$  为物质的质量,  $\text{g}$ 。

(3)气体密度的计算

将密度  $\rho = m/V$  代入式(2-1)得

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

所以

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

## 2.1.2 实际气体状态方程

理想气体是在对实际气体进行假定的基础上抽象出的模型,用其处理实际气体时,实验数据会出现偏离(图 2-1)。因此,必须对理想气体状态方程进行修正,才能够适用于实际气体,修正来自两方面。



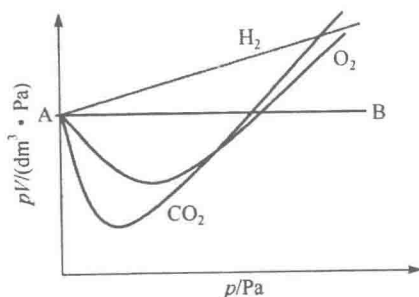


图 2-1 实际气体的  $p/pV$  示意图

理想气体的  $p$  是忽略了分子间的吸引力,由分子自由碰撞器壁的结果。实际气体的压强是碰撞分子受内层分子引力而不能自由碰撞器壁的结果,所以

$$p_{\text{实}} < p$$

用  $p_{\text{内}}$  表示  $p_{\text{实}}$  与  $p$  的差,称为内压强,则有

$$p = p_{\text{实}} + p_{\text{内}}$$

下面来讨论  $p_{\text{内}}$  的大小, $p_{\text{内}}$  是两部分分子吸引的结果,它与两部分分子在单位体积内的个数成正比,即与两部分分子的密度成正比:

$$p_{\text{内}} \propto \left[ \frac{n_{\text{外}}}{V} \right] \left[ \frac{n_{\text{内}}}{V} \right]$$

两部分分子共处一体,密度一致,因此有

$$p_{\text{内}} \propto \left[ \frac{n}{V} \right]^2$$

比例系数为  $a$ ,则有

$$p = p_{\text{实}} + a \left[ \frac{n}{V} \right]^2 \quad (2-2)$$

理想气体的体积是指气体分子可以自由运动,且可以无限压缩的理想空间,原因是气体分子自身无体积。但实际气体分子的自身体积不能忽略,只有从实际气体的体积  $V_{\text{实}}$  中减去分子自身的体积,才能得到相当于理想气体的体积的自由空间,即气体分子可以自由运动,又可以无限压缩。

例如,在  $5 \text{ dm}^3$  的容器中,充满实际气体,由于分子自身体积的存在,分子不能随意运动,且不可无限压缩,若分子体积为  $V_{\text{分子}} = B \text{ dm}^3$ ,则  $V_{\text{实}} = 5 \text{ dm}^3$ ,而

$$V = V_{\text{实}} - V_{\text{分子}} = (5 - B) \text{ dm}^3$$

设每摩尔气体分子的体积为  $b \text{ dm}^3/\text{mol}$ ,对于  $n \text{ mol}$  实际气体,则有

$$V = V_{\text{实}} - nb \quad (2-3)$$

理想气体状态方程:  $pV = nRT$ ,将式(2-2)和式(2-3)代入其中,得

$$\left[ p_{\text{实}} + a \left[ \frac{n}{V} \right]^2 \right] [V_{\text{实}} - nb] = nRT$$

这个方程称范德华方程,只是实际气体状态方程中的一种形式。 $a$ 、 $b$  称为气体的范德华常数。显然,不同的气体范德华常数不同,反映出其与理想气体的偏差程度不同, $a$ 、 $b$  的值越大,实际气体偏离理想气体的程度越大(表 2-2)。

当  $n=1$  时,有