

WUJI JI FENXI HUAXUE

• 高等学校教材 •

无机及分析化学

李运涛 主编

杨秀芳 黄良仙 副主编



化学工业出版社

高等学校教材

无机及分析化学

李运涛 主编

杨秀芳 黄良仙 副主编



化学工业出版社

·北京·

本教材是化工大类各专业学生学习的^{第一}门基础化学课程。本课程在物质结构(原子结构和分子结构)和四大化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡)原理的基础上,讨论了重要元素及其化合物的结构、组成、性质、变化规律及其测定的一般方法。本教材内容尽可能和化工类各专业对化学基础的要求相结合,为学习后续课程及从事专业实践打下必要的基础。

本教材是按照工科化学课程教学指导委员会修订的《无机化学课程教学基本要求》和《分析化学课程教学基本要求》编写,注重加强基础、优化内容组合、突出重点,适用于高等院校化工、轻工、应用化学、生物工程、食品等各专业及农、医等院校的相关专业一年级学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/李运涛主编. —北京:化学工业出版社, 2010.6
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08376-0

I. 无… II. 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. ①061②065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 075630 号

责任编辑:刘俊之
责任校对:蒋宇

文字编辑:王琪
装帧设计:周遥

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:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张23½ 彩插1 字数632千字 2010年7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:39.80元

版权所有 违者必究

前 言

《无机及分析化学》是化工和近化工各专业学生学习的^{第一}门基础化学课程。本课程在物质结构理论(原子结构和分子结构)和四大化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡)原理的基础上,讨论重要元素及其化合物的结构、组成、性质、变化规律及其测定的一般方法。教材内容尽可能和化工类各专业对化学基础的要求相结合,为学习后继课程及从事专业实践打下必要的基础。

本教材是按照工科化学课程教学指导委员会修订的《无机化学课程教学基本要求》和《分析化学课程教学基本要求》为依据,将原工科无机化学和分析化学中的基本内容进行精选、优化组合成一个新的课程体系。编写时注重以中学化学为基础,循序渐进,内容编排的深度、广度和知识的连贯性等方面力争符合学生的认知规律。教材内容努力做到加强基础、重点突出。同时,注重基础理论和生产实际相联系,尤其在元素部分,增加了大量无机物在皮革、造纸、材料、食品、生物等专业的应用知识,关注资源、能源、环境保护、食品健康的社会实际问题,强化学生的应用意识,加强学生的应用能力。它适用于有关高等院校化工、轻化工程、应用化学、生物工程、食品工程、材料工程等各专业及农、医等院校的相近专业一年级学生使用。本教材一般需要 90 学时。

本书由李运涛任主编,杨秀芳、黄良仙任副主编。其中李运涛编写第 1、3、4、5、6、7、11、12、17 章、附录,杨秀芳编写第 8、9、10、13、14 章,黄良仙编写第 2、15、16 章,同时也得到陕西科技大学化学与化工学院无机及分析化学教研室各位老师的大力帮助,苏秀霞教授、刘存海副教授审阅全书,并提出了许多宝贵建议,李俊国、贾斌、王蕾等老师在整理资料、文本输入方面做了许多工作,在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平,不妥之处在所难免,敬请读者不吝批评指正。

编 者
2010 年 5 月

目 录

第 1 章 气体和溶液	1	3.3 化学反应热效应的理论计算	27
1.1 气体	1	3.3.1 由标准摩尔生成焓计算反应热	27
1.1.1 理想气体状态方程	1	3.3.2 由键焓估算反应热	27
1.1.2 气体的分压定律和分体积定律	2	习题	28
1.2 溶液	4	第 4 章 化学反应速率和化学平衡	30
1.2.1 溶液的浓度	4	4.1 化学反应速率	30
1.2.2 电解质溶液	6	4.2 反应的活化能	31
习题	7	4.2.1 分子碰撞理论	31
第 2 章 定量分析中的误差和分析结果的		4.2.2 过渡状态理论	33
数据处理	9	4.3 影响化学反应速率的因素	33
2.1 误差的分类及表示方法	9	4.3.1 浓度对反应速率的影响	33
2.1.1 系统误差和随机误差	9	4.3.2 温度对反应速率的影响	35
2.1.2 准确度和误差	10	4.3.3 催化剂对反应速率的影响	36
2.1.3 精密度和偏差	11	4.3.4 影响多相反应速率的因素	38
2.1.4 准确度与精密度的关系	12	4.4 化学平衡	38
2.2 有限实验数据的统计处理	12	4.4.1 可逆反应与化学平衡	38
2.2.1 随机误差的正态分布	12	4.4.2 化学平衡常数	38
2.2.2 平均值的置信区间	13	4.5 化学平衡的移动	40
2.2.3 测定结果离群值的舍弃	14	4.5.1 浓度对化学平衡的影响	40
2.2.4 显著性检验	16	4.5.2 压力对化学平衡的影响	42
2.2.5 分析结果的数据处理与报告	17	4.5.3 温度对化学平衡的影响	43
2.3 提高分析结果准确度的方法	18	4.5.4 催化剂与化学平衡的关系	44
2.3.1 选择合适的分析方法	18	4.5.5 平衡移动原理	44
2.3.2 减小测量的相对误差	18	4.6 化学反应的方向和限度	44
2.3.3 消除测定过程的系统误差	19	4.6.1 化学反应的自发性及其判断	44
2.3.4 增加平行测定次数及减小随机		4.6.2 熵与化学反应的熵变	45
误差	19	4.6.3 吉布斯自由能变	46
2.4 有效数字	19	4.6.4 化学反应的方向和限度的判断	
2.4.1 有效数字的含义及位数	19	依据	47
2.4.2 有效数字的计位规则	20	习题	49
2.4.3 有效数字的修约规则	20	第 5 章 酸碱平衡与酸碱滴定	52
2.4.4 有效数字的运算规则	21	5.1 酸碱理论	52
习题	21	5.1.1 酸碱质子理论	52
第 3 章 化学反应中的能量关系	23	5.1.2 酸碱电子理论	53
3.1 化学热力学的概念	23	5.1.3 软硬酸碱理论	54
3.2 化学反应的热效应	24	5.2 弱酸、弱碱离解平衡	55
3.2.1 热力学第一定律	24	5.2.1 一元弱酸、弱碱离解平衡	55
3.2.2 恒容反应热、恒压反应热、焓和		5.2.2 同离子效应和盐效应	57
焓变的概念	25	5.2.3 多元弱酸、弱碱的离解平衡	57
3.2.3 热化学方程式	25	5.2.4 共轭酸碱对的 K_a^\ominus 与 K_b^\ominus 的	
3.2.4 盖斯定律	26	关系	58
3.2.5 生成焓	26	5.3 酸碱缓冲溶液	59

5.3.1	酸碱缓冲溶液的作用原理	60	第7章 氧化还原反应与氧化还原	
5.3.2	酸碱缓冲溶液的 pH 计算	60	滴定	104
5.3.3	缓冲容量和缓冲范围	61	7.1 氧化还原反应方程式的配平	104
5.3.4	缓冲溶液的配制	62	7.1.1 氧化数法	104
5.4	酸碱平衡体系中有关组分浓度的计算	63	7.1.2 离子-电子法	106
5.4.1	分布系数与分布曲线	63	7.2 电极电势	107
5.4.2	溶液酸度的计算	65	7.2.1 原电池	107
5.5	滴定分析概述	68	7.2.2 电极电势	108
5.5.1	滴定分析对化学反应的要求	69	7.3 电极电势的应用	113
5.5.2	滴定方式	69	7.3.1 判断原电池的正、负极及计算原	
5.5.3	标准溶液和基准物质	70	电池的电动势	113
5.5.4	滴定分析结果计算	70	7.3.2 判断氧化还原反应自发进行的	
5.6	酸碱滴定法	71	方向	113
5.6.1	酸碱指示剂	71	7.3.3 判断氧化还原反应进行的次序	113
5.6.2	酸碱滴定法的基本原理	74	7.3.4 判断氧化还原反应进行的完全	
5.7	酸碱滴定法的应用	79	程度	114
5.7.1	酸碱标准溶液的配制与标定	79	7.4 元素标准电极电势图及其应用	115
5.7.2	应用实例	80	7.4.1 元素标准电极电势图	115
习题		83	7.4.2 元素标准电极电势图的应用	115
第6章 沉淀-溶解平衡和沉淀分析法		86	7.5 氧化还原反应的速率及其影响因素	117
6.1	难溶电解质的溶度积和溶度积规则	86	7.6 氧化还原滴定法	118
6.1.1	难溶电解质的溶度积	86	7.6.1 方法概述	118
6.1.2	溶解度和溶度积的相互换算	86	7.6.2 条件电极电势	118
6.1.3	溶度积常数和吉布斯函数	87	7.6.3 氧化还原滴定曲线	119
6.1.4	溶度积规则	87	7.6.4 氧化还原指示剂	121
6.2	沉淀-溶解平衡的移动	88	7.6.5 氧化还原预处理	122
6.2.1	同离子效应和盐效应对沉淀-溶解		7.7 常用氧化还原滴定法	122
	平衡的影响	88	7.7.1 高锰酸钾法	122
6.2.2	沉淀生成	89	7.7.2 重铬酸钾法	124
6.2.3	沉淀的溶解	90	7.7.3 碘量法	125
6.2.4	分步沉淀	92	习题	128
6.2.5	沉淀转化	93	第8章 原子结构	130
6.3	重量分析法和沉淀滴定法	94	8.1 玻尔原子模型	130
6.3.1	重量分析法	94	8.1.1 原子光谱	130
6.3.2	沉淀的形成	94	8.1.2 玻尔的氢原子模型	131
6.3.3	影响沉淀纯度的因素	95	8.2 量子力学原子模型	132
6.3.4	沉淀条件的选择及减少沉淀沾污的		8.2.1 亚原子粒子具有波粒二象性	132
	方法	96	8.2.2 测不准原理	133
6.3.5	沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	97	8.2.3 微观粒子运动的统计性	133
6.3.6	重量分析对沉淀的要求	97	8.3 原子轨道	134
6.3.7	重量分析的计算和应用实例	98	8.3.1 波函数	134
6.4	沉淀滴定法	99	8.3.2 原子轨道的角度分布图	135
6.4.1	莫尔法	99	8.3.3 概率密度和电子云图	135
6.4.2	佛尔哈德法	100	8.3.4 四个量子数	137
6.4.3	法扬斯法	101	8.4 多电子原子核外电子排布	139
6.4.4	银量法的应用	102	8.4.1 多电子原子的能级	139
习题		103	8.4.2 核外电子排布	141

8.4.3	简单基态阳离子的电子分布	145	第 10 章 s 区元素及其重要化合物	193	
8.5	原子结构和元素周期表	146	10.1	s 区元素通性	193
8.5.1	原子结构和元素周期表	146	10.2	s 区元素的重要化合物	194
8.5.2	元素基本性质的周期性变化规律	147	10.2.1	氧化物	194
习题		152	10.2.2	氢氧化物	196
第 9 章 分子结构和晶体结构		154	10.2.3	重要盐类的性质	197
9.1	离子键和离子晶体	154	10.3	Li、Be 的特殊性及对角线规则	197
9.1.1	离子键的形成	154	10.4	碱金属的应用	198
9.1.2	离子的特征	155	10.4.1	硬水及其软水	198
9.1.3	离子晶体	156	10.4.2	锂电池	199
9.2	共价键	160	10.4.3	锂离子电池	200
9.2.1	价键理论	161	习题		200
9.2.2	共价键的类型	162	第 11 章 p 区元素及其重要化合物	201	
9.3	杂化轨道理论	165	11.1	卤素	201
9.3.1	杂化轨道理论的提出	165	11.1.1	卤素的通性	201
9.3.2	杂化轨道理论的要点	166	11.1.2	卤素的单质	201
9.3.3	杂化类型与分子几何构型	166	11.1.3	卤化氢及氢卤酸	202
9.4	价层电子对互斥理论	169	11.1.4	卤素的含氧酸及其盐	204
9.4.1	价层电子对互斥理论	169	11.1.5	含氧酸的酸性强弱的判断	206
9.4.2	影响 AX_nE_m 分子结构的因素	170	11.1.6	溴和碘的含氧酸及其盐	207
9.4.3	推测 AX_nE_m 分子几何构型的步骤	171	11.2	氧族元素	207
9.5	分子轨道理论	173	11.2.1	氧族元素的通性	207
9.5.1	分子轨道的基本要点	173	11.2.2	氧和硫的单质	208
9.5.2	分子轨道的形成	173	11.2.3	氧和硫的氢化物、硫化物	209
9.5.3	分子轨道的能级	175	11.2.4	硫的重要含氧化合物	210
9.5.4	分子轨道理论的应用	176	11.2.5	微量元素——硒	213
9.6	分子间力和氢键	178	11.3	氮族元素	213
9.6.1	分子的极性和变形性	178	11.3.1	氮族元素的通性	213
9.6.2	分子间力	180	11.3.2	氮及其重要化合物	214
9.6.3	分子间力对物质物理性质的影响	181	11.3.3	磷及其重要化合物	217
9.6.4	氢键	182	11.3.4	砷、锑、铋的重要化合物	219
9.7	晶体	184	11.4	碳族元素	220
9.7.1	原子晶体	184	11.4.1	碳族元素的通性	220
9.7.2	分子晶体	185	11.4.2	碳及其重要化合物	221
9.7.3	金属晶体	185	11.4.3	硅的含氧化合物	222
9.7.4	混合晶体	186	11.4.4	锡、铅的重要化合物	224
9.8	离子极化	186	11.5	硼族元素	225
9.8.1	离子极化的概念	187	11.5.1	硼族元素的通性	225
9.8.2	离子极化对物质结构和性质的影响	189	11.5.2	硼的重要氧化物	225
9.9	实际晶体	191	11.5.3	铝及其重要化合物	226
9.9.1	实际晶体的缺陷及其影响	191	习题		227
9.9.2	实际晶体的键型变异	191	第 12 章 配位平衡与配位滴定	229	
习题		191	12.1	配合物的基本概念	229
			12.1.1	配合物的基本概念及组成	229
			12.1.2	配合物的命名	230
			12.1.3	配合物的类型	231
			12.2	配位化合物价键理论	232

12.2.1 配合物中的化学键	232	14.3.3 Hg(I) 和 Hg(II) 的相互 转化	289
12.2.2 配合物的空间构型	233	14.3.4 锌族元素的配合物	290
12.2.3 外轨型配合物与内轨型配合物	234	14.4 含汞废水处理	291
12.3 配位平衡	236	14.5 含镉废水处理	292
12.3.1 配合物的离解平衡	236	14.6 化学元素与人体健康	293
12.3.2 配离子的稳定常数	236	14.6.1 生命元素的分类	293
12.3.3 配位平衡的移动	238	14.6.2 生物利用无机元素的规则	294
12.4 配位化合物的应用	241	14.6.3 生命元素的功能	294
12.4.1 在分析化学中的用途	241	14.6.4 生命元素在生物体中的作用	295
12.4.2 在冶金工业中的应用	242	14.6.5 有毒有害元素	296
12.4.3 在医学方面的应用	243	习题	297
12.5 配位滴定法	243	第 15 章 常见离子的定性分析	299
12.5.1 配位滴定法概述	243	15.1 无机定性分析概述	299
12.5.2 EDTA 与金属离子配合物的 稳定性	244	15.1.1 定性分析的任务和方法	299
12.5.3 金属指示剂	250	15.1.2 鉴定反应进行的条件	299
12.5.4 配位滴定原理	252	15.1.3 鉴定反应的灵敏度和选择性	300
12.5.5 提高配位滴定选择性的方法	257	15.1.4 分别分析和系统分析	301
12.5.6 配位滴定的方式及其应用	259	15.1.5 空白试验和对照试验	301
习题	262	15.2 常见阳离子的分析	302
第 13 章 d 区元素	264	15.2.1 常见阳离子与常用试剂的反应	302
13.1 通性	264	15.2.2 常见阳离子分组方案	304
13.2 铬的重要化合物	265	15.2.3 硫化氢系统分析法的详细讨论	304
13.2.1 铬(III) 的化合物	265	15.2.4 硫化氢气体的代用品——硫代 乙酰胺简介	314
13.2.2 铬(III) 盐的制备与碱性条件下 的还原性	266	15.3 常见阴离子的基本性质和鉴定	314
13.2.3 铬(VI) 的化合物	266	15.3.1 阴离子的分析特性	315
13.2.4 同多酸和杂多酸及其盐	268	15.3.2 分析试液的制备	316
13.2.5 含铬废水的处理	268	15.3.3 阴离子的初步检验	316
13.3 锰的重要化合物	270	15.3.4 常见阴离子的鉴定	316
13.3.1 通性	270	习题	318
13.3.2 锰的化合物	271	第 16 章 吸光光度法	320
13.4 铁、钴、镍的重要化合物	274	16.1 吸光光度法概述	320
13.4.1 铁、钴、镍的氧化物和 氢氧化物	274	16.1.1 吸光光度法的特点	320
13.4.2 铁、钴、镍的盐	275	16.1.2 物质的颜色和光的选择性吸收	320
13.4.3 铁、钴、镍的配合物	278	16.2 光吸收的基本定律	322
习题	281	16.2.1 朗伯-比尔定律	322
第 14 章 ds 区元素	283	16.2.2 吸光系数、摩尔吸光系数	323
14.1 通性	283	16.2.3 吸光度的加和性及吸光度的 测量	324
14.2 铜族元素	283	16.3 吸光光度分析法及仪器	324
14.2.1 单质及其化学活泼性	283	16.3.1 目视比色法	324
14.2.2 铜族元素的化合物	283	16.3.2 光电比色法	325
14.2.3 铜族元素的配合物	285	16.3.3 吸光光度法	325
14.3 锌族元素	287	16.3.4 仪器	326
14.3.1 单质	287	16.4 显色反应及其条件的选择	327
14.3.2 锌族元素的化合物	288	16.4.1 显色反应和显色剂	327

16.4.2 显色反应条件的选择	328	17.4.4 离子交换法的应用	350
16.5 吸光光度分析法的误差	331	17.5 挥发和蒸馏分离法	350
16.5.1 对朗伯-比尔定律的偏离	331	17.6 分离新技术	351
16.5.2 仪器测量误差	332	17.6.1 固相微萃取分离法	351
16.6 测量条件的选择	333	17.6.2 超临界流体萃取分离法	351
16.6.1 入射光波长的选择	333	17.6.3 液膜萃取分离法	352
16.6.2 控制适当的吸光度范围	333	17.6.4 毛细管电泳分离法	352
16.6.3 选择适当的参比溶液	333	习题	352
16.7 吸光光度法的应用	334	附录	354
16.7.1 定量分析	334	附录1 基本物理常数	354
16.7.2 配合物组成的测定	335	附录2 单位换算	354
16.7.3 酸碱离解常数的测定	336	附录3 一些物质的标准生成焓、标准生成 吉布斯函数和标准熵 (298K)	354
习题	337	附录4 一些水合离子的标准生成焓、 标准生成吉布斯函数和标准熵	357
第17章 化学中常用的分离方法	339	附录5 常见弱酸弱碱的离解常数	358
17.1 沉淀分离法	339	附录6 难溶化合物的溶度积常数 (291~298K)	359
17.1.1 无机沉淀剂沉淀分离法	339	附录7 标准电极电势 (298.2K)	360
17.1.2 有机沉淀剂沉淀分离法	341	附录8 一些氧化还原电对的条件电势 (298.2K)	361
17.1.3 痕量组分的共沉淀分离和富集	342	附录9 金属配合物的稳定常数 (298.2K)	362
17.2 溶剂萃取分离法	342	附录10 一些金属离子的 $\lg\alpha_{M(OH)}$ 值	362
17.2.1 萃取分离的基本原理	343	附录11 配合物的累积稳定常数	362
17.2.2 萃取效率与分离因数	343	附录12 金属离子与氨羧整合剂形成的 配合物的稳定常数 ($\lg K_{MY}^{\ominus}$)	364
17.2.3 萃取分离操作步骤及应用	344	附录13 一些物质的相对分子质量	365
17.3 色谱分离法	345	参考文献	368
17.3.1 柱色谱	345		
17.3.2 纸色谱	345		
17.3.3 薄层色谱	346		
17.4 离子交换法	347		
17.4.1 离子交换树脂的结构和种类	347		
17.4.2 离子交换树脂的性质	347		
17.4.3 离子交换分离操作	348		

第 1 章 气体和溶液

1.1 气体

物质处于气体状态时，分子之间相互间距较大，易被压缩，同时分子间的作用力非常小，而且各个分子都处于无规则的快速运动之中，可以自动扩散，均匀充满整个容器。所以，气体的密度很小，温度及压力都会对气体的体积产生较大的影响。因此，气体的基本特征是它的扩散性及可压缩性。在科学研究和生产上，研究温度和压力对气体体积的影响十分重要。

1.1.1 理想气体状态方程

所谓理想气体，是指把气体分子看成是一个没有体积的质点，分子间也没有任何作用力的气体。它是人们对低压、高温下气体行为进行简化而建立的一种理想模型。按照这一模型，实际气体在压力不太高和温度不太低的情况下的行为接近于理想气体。因此，可以按理想气体的有关规律近似处理实际气体的问题。一般当实际气体处于低压（低于数百千帕）、高温（高于 273K）的条件下，可把它近似看成是理想气体。

对一定量的理想气体来说，气体的压力（ p ）、体积（ V ）、温度（ T ）和物质的量（ n ）四者之间的关系服从理想气体状态方程，即：

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

式中， R 为摩尔气体常数， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，又称气体常数，其数值与气体种类无关，一般取值为 $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； T 为热力学温度，K； p 为压力，Pa； V 为体积， m^3 ； n 为物质的量，mol。

由于
$$n = \frac{m}{M}$$

则式(1-1)可改写为：

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

已知在标准状态下，即气体的压力 $p = 101.325 \text{kPa}$ ，温度 $T = 273.15 \text{K}$ 下，1mol 理想气体的标准摩尔体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ，据此可算出气体常数 R ：

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

在常温、常压下，一般的真实气体可用理想气体状态方程式(1-1)进行计算。但在一些特殊条件下，如低温或高压时，式(1-1)必须进行修正方可使用。

根据理想气体状态方程，可以进行一系列的计算。

【例 1-1】 在容积为 20.0L 的真空钢瓶内充入氯气，当温度为 298K 时，测得钢瓶内气体的压强为 $1.01 \times 10^7 \text{Pa}$ 。试计算钢瓶内氯气的质量。

解：由气态方程 $pV = nRT$ ，推出：

$$m = \frac{MpV}{RT} = \frac{71.0 \times 10^{-3} \times 1.01 \times 10^7 \times 20.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} = 5.79 \text{ (kg)}$$

【例 1-2】 计算在 273K 和 100kPa 下, O_2 的密度是多少? 是 H_2 的多少倍?

解: 由气态方程 $pV=nRT$, 推出 $\rho=\frac{pM}{RT}$, 则:

$$\rho_{O_2} = \frac{100 \times 10^3 \times 32 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} = 1.41 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$$

$$\rho_{H_2} = \frac{100 \times 10^3 \times 2.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} = 0.088 \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$$

$$\frac{\rho_{O_2}}{\rho_{H_2}} = \frac{1.41}{0.088} = 16 \text{ (倍)}$$

1.1.2 气体的分压定律和分体积定律

在生产和科学实验中, 常遇到由多种气体组成的气体混合物。通过大量实验研究, 1801 年道尔顿提出分压定律, 1880 年阿马格提出分体积定律。严格来说, 这两个定律均只适用于理想气体。

1.1.2.1 分压定律

设在一体积为 V 的容器中, 充有温度为 T 的 N 种气体, 各组分气体的物质的量分别为 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_N$ 。若该混合气体遵守理想气体状态方程, 则有:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \dots + \frac{n_NRT}{V} = \sum_{i=1}^N \frac{n_iRT}{V} \quad (1-3)$$

上式右边各项的温度为 T 时, 组分 i 单独占据总体积 V 所具有的压力 (称为混合气体中组分 i 的分压力) 用 p_i 表示, 上式变为:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_N = \sum_{i=1}^N p_i \quad (1-4)$$

$$p_i = \frac{n_iRT}{V} \quad (1-5)$$

式(1-4) 就是道尔顿分压定律, 可表述为在温度和体积恒定时, 混合气体的总压力等于各组分气体分压力之和。将式(1-5) 除以式(1-3), 可得:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (1-6a)$$

或

$$p_i = x_i p \quad (1-6b)$$

上式中, x_i 为组分气体 i 的物质的量与总的物质的量之比, 称为组分气体 i 的物质的量分数。混合气体中组分气体 i 的分压与气体总压之比 (即压力分数) 等于混合气体中该组分气体的物质的量分数; 或混合气体中组分气体 i 的分压等于总压与该组分气体的物质的量分数的乘积。式(1-6) 是分压定律的另一种形式。

【例 1-3】 在 290K 和 1.01×10^5 Pa 时, 水面上收集了 0.150L 氮气, 经干燥后质量为 0.172g。已知 290K 时, 水的饱和蒸气压为 1.93×10^3 Pa, 求氮气的相对分子质量。

解: (1) 收集得到的气体是氮气和饱和水蒸气的混合气体, 即:

$$p(N_2) = p - p(H_2O)$$

$$= 1.01 \times 10^5 - 1.93 \times 10^3 \approx 1 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

由式(1-2) 得:

$$M(N_2) = \frac{m(N_2)RT}{p(N_2)V}$$

$$= \frac{0.172 \times 8.314 \times 290}{1 \times 10^5 \times 0.150 \times 10^{-3}} = 28.0 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

所以氮气的相对分子质量为 28.0。

1.1.2.2 分体积定律

同理，在温度和压力恒定时，由于：

$$V = \frac{nRT}{p} \quad (1-7)$$

对于混合气体，有：

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_N = \sum_{i=1}^N V_i \quad (1-8)$$

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1-9)$$

式中， V_i 为温度 T 下，压力为 p 的组分气体 i 单独存在时占有的体积（混合气体中组分 i 的分体积）。

式(1-8)称为阿马格分体积定律，可表述为在温度和压力恒定时，混合气体的总体积等于各组分气体分体积之和。

将式(1-9)和式(1-7)相除，可得：

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i \quad (1-10a)$$

或

$$V_i = y_i V \quad (1-10b)$$

式中， V_i/V 为体积分数。联系式(1-10a)与式(1-6a)得：

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} \quad (1-11)$$

$$p_i = \frac{V_i}{V} p \quad (1-12)$$

式(1-11)和式(1-12)说明混合气体中某一组分的体积分数等于其物质的量分数，组分气体分压等于总压与其体积分数之积。

分压定律与分体积定律广泛应用于混合气体的计算。应该注意的是，当使用分压计算时，必须使用总体积；而使用分体积计算时，则应使用总压。

【例 1-4】 在 298K 时，将压力为 3.33×10^4 Pa 的氮气 0.2L 和压力为 4.67×10^4 Pa 的氧气 0.3L 移入 0.3L 的真空容器。问混合气体中各组分气体的分压、分体积和总压各为多少？从答案中可以得到什么结论？

解：由 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 得：

$$\text{氮气的分压} \quad p(\text{N}_2) = 3.33 \times 10^4 \times \frac{0.2}{0.3} = 2.22 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$$\text{氧气的分压} \quad p(\text{O}_2) = 4.67 \times 10^4 \times \frac{0.3}{0.3} = 4.67 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$$\text{混合气体的总压} \quad p = p(\text{N}_2) + p(\text{O}_2) = 2.22 \times 10^4 + 4.67 \times 10^4 = 6.89 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$$\text{氮气的分体积} \quad V(\text{N}_2) = 0.3 \times \frac{2.22 \times 10^4}{6.89 \times 10^4} = 0.097 \text{ (L)}$$

$$\text{氧气的分体积} \quad V(\text{O}_2) = 0.3 \times \frac{4.67 \times 10^4}{6.89 \times 10^4} = 0.203 \text{ (L)}$$

结论是：分体积并不一定是混合前气体的体积。

【例 1-5】 在 300K、101.3kPa 下，取 1.00L 混合气体进行分析，各气体的体积分数：CO 为 0.600， H_2 为 0.100，其他气体为 0.300。求：(1) 混合气体中 CO 和 H_2 的分压；(2) 混合气体中 CO 和 H_2 的物质的量。

解：(1) 根据式(1-12)，得：

$$p(\text{CO}) = p \frac{V(\text{CO})}{V} = 101.3 \times 0.600 = 60.8 \text{ (kPa)}$$

$$p(\text{H}_2) = p \frac{V(\text{H}_2)}{V} = 101.3 \times 0.100 = 10.1 \text{ (kPa)}$$

(2) 由式(1-2), 得:

$$n(\text{CO}) = \frac{p(\text{CO})V}{RT} = \frac{60.8 \times 10^3 \times 1.00 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} = 2.40 \times 10^{-2} \text{ (mol)}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} = \frac{10.1 \times 10^3 \times 1.00 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

本题也可先求出 $V(\text{CO})$ 、 $V(\text{H}_2)$, 然后根据式(1-9), 求出 $n(\text{CO})$ 、 $n(\text{H}_2)$ 。

1.2 溶液

溶液在工农业生产、科学实验和日常生活中都起着十分重要的作用。在自然界中, 一切生命现象都和溶液有着密切的关系。许多化学反应都是在溶液中进行的。例如, 把少量食盐放在水中, 一段时间以后, 盐溶解在水中。在食盐水里, 钠离子和氯离子均匀地分散在水分子之间。这种由一种物质以其分子或离子状态均匀地分布在另一种物质中所得到的分散体系称为溶液, 包括气态溶液(如空气)、液态溶液(如糖水)和固态溶液(如某些合金)。通常所谓溶液是指液态溶液, 溶液由溶质和溶剂所组成, 溶剂是一种介质, 在其中均匀地分布着溶质的分子或离子。水是最常用的溶剂, 如未特殊指明, 通常说的溶液即指水溶液。酒精、汽油、液氨等也可作为溶剂, 所得溶液统称为非水溶液。

1.2.1 溶液的浓度

由于多数化学反应都在溶液中进行, 因此研究这类反应的数量关系时, 必须知道溶液中溶质和溶剂的相对含量。在一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度。

溶液浓度的表示方法很多, 通常可分为两类: 第一类是以一定体积的溶液中所含溶质的量来表示; 第二类是以溶质和溶剂(或溶液)的相对量来表示。现将表示溶液浓度常用的方法分别介绍如下。

(1) 质量摩尔浓度 (b) 1000g 溶剂中所含溶质 B 的物质的量 (mol), 称为质量摩尔浓度, 用符号 b_B 表示, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-13)$$

例如, 将 4g NaOH 溶于 1000g 水中, 此溶液中 NaOH 的质量摩尔浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2) 物质的量浓度 (c) 单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量, 称为物质的量浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。物质的量浓度也可简称为摩尔浓度。

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-14)$$

物质的量浓度是最常采用的一种浓度表示方法。

【例 1-6】 实验室中的试剂浓盐酸浓度为 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 现欲配制 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液 500mL, 应取浓盐酸多少毫升? 需要怎样配制?

解: 根据稀释前后溶质物质的量不变原则, 有 $c_1 V_1 = c_2 V_2$, 则:

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{2}{12} \times 0.5 = 0.08 \text{ (L)} = 80 \text{ (mL)}$$

因此, 量取 80mL 试剂浓盐酸, 加水稀释至 500mL, 摇匀即可。

若要将质量浓度与体积浓度进行相互换算, 则需知道溶液的密度 (ρ), 这也是实际应用中经常碰到的问题。

【例 1-7】 市售试剂浓硫酸质量分数为 98%, 密度为 $1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。(1) 求此硫酸的物质的量浓度为

多少? (2) 欲配制 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸 1.0 L , 需试剂浓硫酸多少毫升? 应怎样配制?

解: (1) 1.0 L 试剂浓硫酸所含 H_2SO_4 物质的量为:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1.0 \times 1000 \times 1.84 \times 98\%}{98} = 18 \text{ (mol)}$$

则此试剂硫酸的浓度为 $18.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 根据稀释前后溶质物质的量不变原则, 设需试剂浓硫酸 $x \text{ mL}$, 则:

$$1.0 \times 2.0 = \frac{x \times 1.84 \times 98\%}{98}$$

解得

$$x = 109 \text{ (mL)}$$

用量筒量取 109 mL 试剂硫酸, 慢慢倒入装有大半杯水的 1000 mL 烧杯中, 搅拌, 待溶液冷却后再转入试剂瓶, 加水稀释至 1.0 L , 摇匀即可。

(3) 摩尔分数 物质 B 的摩尔分数是指溶质 B 的物质的量 n_B 占溶液总物质的量 n 中的比例, 用符号 x_B 表示, 即:

$$x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-15)$$

若溶液由溶剂 A 和溶质 B 组成, 则:

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

显然溶液中各组分物质的摩尔分数之和等于 1, 即:

$$x_A + x_B = 1$$

(4) 质量分数浓度

① 质量百分比浓度 溶质 B 的质量 (m_B) 在全部溶液质量 ($m_A + m_B$) 中所占比例, 称为质量分数 w_B 。即:

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100\% \quad (1-16)$$

② 百万分数浓度 (ppm) 每 100 万份质量的溶液中溶质所占的质量分数, 用 10^{-6} 表示。百万分数浓度过去又称 ppm 浓度。

③ 十亿分数浓度 (ppb) 每 10 亿份质量的溶液中溶质所占的质量分数, 用 10^{-9} 表示。十亿分数浓度过去又称 ppb 浓度。

(5) 相对密度 在工业上还常用相对密度来表示溶液的浓度。将比重计插入溶液, 读出相对密度, 便可从相关手册中查得溶液的浓度。常见市售试剂溶液的相对密度及有关浓度列于表 1-1 中。

表 1-1 常见市售试剂溶液的相对密度及有关浓度

名称	相对密度 (20℃)	质量分数/%	物质的量浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
硫酸	1.84	98.0	18
硝酸	1.42	69.8	16
盐酸	1.19	37.2	12
氨水	0.90	25~27	15

应该指出, 由于溶液的体积会因温度改变而略有变化, 造成不同温度下溶液的密度和浓度稍有不同。在要求不太精确时, 可以忽略温度变化的影响, 并且可以将溶液的相对密度看成与其密度相等, 用于有关计算。

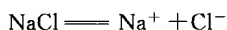
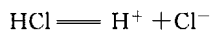
(6) 滴定度 (T) 是指与每毫升标准溶液相当的待测组分的质量, 用 T (标准溶液/待测组分) 表示, 单位为 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。例如, $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = 0.04212 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 表示每毫升 H_2SO_4 标准溶液相当于 0.04212 g NaOH 。滴定度 (T) 在滴定分析中经常使用。在生产

实际中对大批量试样进行同一组分含量测定时,使用滴定度表示法计算待测组分的质量非常方便。

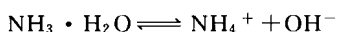
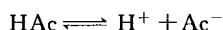
综上所述,化学中溶液浓度的表示方法多种多样,实际应用中可根据需要采用不同的表示方法。

1.2.2 电解质溶液

(1) 强电解质和弱电解质 按电解质溶液导电性的强弱,电解质大体上可分为强电解质和弱电解质。通常强酸、强碱和大多数的盐都是强电解质,它们在水溶液中完全电离。例如:



弱酸、弱碱和少数盐类 [如 HgCl_2 、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 等] 为弱电解质,它们在水溶液中部分电离。例如:



电解质的强弱分类是相对于某种溶剂而言的。强、弱电解质在水中电离程度的差别,取决于电解质的本性。溶剂不同,电解质的强弱情况会有所不同。例如,醋酸在水溶液中为弱电解质,但在液氨为溶剂的溶液中,则为强电解质。因此,不要把电解质的分类绝对化。一般在讨论中未加说明,均指水作溶剂。

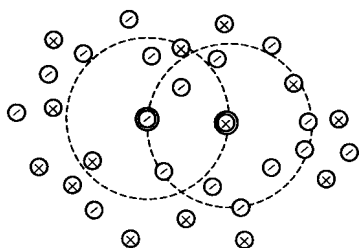


图 1-1 离子氛示意

(2) 强电解质溶液理论简介 1923年,德拜和休克尔研究了离子间的相互作用,确认强电解质在水溶液中虽已完全电离,但由于带电离子间的相互作用,每个离子都被异号电荷的离子所包围,形成“离子氛”(见图 1-1)。由图可以看出,阳离子附近有较多的阴离子,阴离子附近同样有较多的阳离子,这样,离子在溶液中并不完全自由。假如让电流通过电解质溶液,这时,阳离子向阴极移动,但它的“离子氛”却向阳极移动。这样离子的速度显然就比假定没有离子氛时的离子慢些,因此就产生一种电

离不完全的表面现象。

可见,强电解质电离度的意义和弱电解质不同:弱电解质的电离度表示电离了的分子百分数;强电解质的电离度仅仅反映溶液中离子间相互牵制作用的强弱程度。因此,强电解质的电离度称为“表观电离度”。

(3) 活度、活度系数和离子强度 由于溶液中“离子氛”的形成,从而影响了离子在溶液中的活动性,降低了离子在化学反应中的作用能力,相当于具有原作用能力的离子的浓度降低了,即有效浓度比实际浓度降低了。为了定量描述强电解质溶液中离子间的牵制作用,引入了活度的概念。单位体积电解质溶液中,表观上所含有的离子浓度称为有效浓度,也称活度,用 a 表示。活度 a 与实际浓度 c 的关系为:

$$a = \gamma c \quad (1-17)$$

式中, γ 为活度系数, $\gamma \leq 1$ 。它反映了电解质溶液中离子相互牵制作用的大小。溶液的浓度越大,离子所带电荷越多,离子间的相互牵制作用就越大, γ 也就越小。 γ 越小,活度和浓度间的差距越大; γ 越大,活度和浓度间的差距就越小。一般情况下, $\gamma < 1$, $a < c$ 。当溶液极稀时,离子间相互作用极小,活度系数 γ 接近于 1,这时, a 与 c 基本相等。

某离子的活度系数,不仅受它本身浓度和电荷的影响,还受溶液中其他离子的浓度及电荷的影响,为了说明这些影响,引入“离子强度”的概念。离子强度 I 的定义为:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + \dots + c_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i Z_i^2 \quad (1-18)$$

式中, I 为离子强度; c_1, c_2, \dots, c_n 和 Z_1, Z_2, \dots, Z_n 等分别为各离子的浓度及电荷数的绝对值。离子强度是溶液中存在的离子所产生的电场强度的量度。它仅与溶液中各离子的浓度和电荷有关, 而与离子本性无关。

上式表明, 溶液的离子浓度越大, 离子所带的电荷越多, 离子强度就越大。离子强度越大, 离子的活度系数就越小, 相应离子的活度就越低。

【例 1-8】 计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl₂ 混合溶液的离子强度。

解: 根据式(1-18):

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (c_{\text{H}^+} Z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{Ca}^{2+}} Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2 + \dots) \\ &= \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2 + 0.3 \times 1^2) = 0.4 \end{aligned}$$

由于稀溶液中, $\gamma \approx 1$, 所以本课程中, 一般计算都用浓度代替活度。

事物往往有两面性, 一方面, 离子强度增大, 活度下降; 但另一方面, 离子强度增加, 它对于相互反应的离子间的碰撞起到了隔离的作用。因此, 它对于弱酸碱的电离又有促进作用, 这种作用称为盐效应。有关盐效应知识, 将在后续课程中介绍。

习 题

1. 计算下列气体在温度为 25°C 、总压力为 100 kPa 的混合气体中的分压: 1.0 g O_2 _____, 1.0 g H_2 _____, 1.0 g N_2 _____。

2. 成年人每次呼吸时吸进大约 500 mL 空气, 若其压力为 100 kPa , 温度为 18°C , 则其中有多少氧分子?

3. 潜水员的肺中可容纳 6.0 L 空气, 在某深海中的压力为 980 kPa 。在温度 37°C 的条件下, 如果潜水员很快升至海面, 压力为 100 kPa , 则他的肺将膨胀至多大体积? 这样安全吗?

4. 300 K 下, 氧气在 100 kPa 时体积为 2 L , 氮气在 200 kPa 时体积为 1 L 。现将这两种气体在 1 L 的容器中混合, 如温度仍为 300 K , 问混合气体的总压是否等于 300 kPa ? 为什么?

5. 对于一定量的混合气体, 试回答下列问题:

(1) 恒压下, 温度变化时各种组分气体的体积分数是否变化?

(2) 恒温下, 压力变化时各种组分气体的分压是否变化?

(3) 恒温下, 体积变化时各种组分气体的摩尔分数是否变化?

6. 合成氨原料气中氢气和氮气的体积比是 $3:1$, 除这两种气体外, 原料气中还含有其他杂质气体 0.04 (体积分数)。原料气总压力为 $1.52 \times 10^7 \text{ Pa}$, 求氢气、氮气的分压是多少?

7. 用锌与盐酸反应制备氢气, 如果在 25°C 时用排水集气法收集氢气, 总压力为 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) 收集到氢气的质量是多少?

8. 10.00 mL NaCl 饱和溶液的质量为 12.003 g , 将其蒸干后得 NaCl 3.173 g , 计算: (1) NaCl 的溶解度; (2) NaCl 的质量分数; (3) NaCl 的物质的量浓度; (4) NaCl 的质量摩尔浓度; (5) 溶液中 NaCl 的摩尔分数和水的摩尔分数。

9. 质量分数为 10% 的盐酸, 密度为 $1.047 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 计算: (1) 盐酸的物质的量浓度; (2) 盐酸的质量摩尔浓度; (3) 盐酸的摩尔分数。

10. 把 30.3 g 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 溶于 50.0 g CCl_4 中, 所配成溶液的密度为 $1.28 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 计算: (1) 乙醇的质量分数; (2) 乙醇的摩尔分数; (3) 乙醇的质量摩尔浓度; (4) 乙醇的物质的量浓度。

11. 实验室中的试剂浓盐酸质量分数为 37% , 密度为 $1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 计算: (1) 求此盐酸的物质的量浓度是多少? (2) 欲配制 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸 1.0 L , 需试剂浓盐酸多少? 怎样配制?

12. 有一 NaOH 溶液, 其浓度为 $0.5450 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 取该溶液 100 mL , 求需加水多少毫升方能配成浓度

为 $0.5000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液?

13. 分析不纯的 CaCO_3 时, 称取试样 0.3000g , 加入浓度为 $0.2500\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液 25.00mL , 煮沸除去 CO_2 , 用浓度为 $0.2012\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液返滴定过量酸, 消耗了 5.84mL , 计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

14. 取 $0.1000\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ Mo 标准溶液 2.50mL , 于容量瓶中稀释至 1000mL , 计算 Mo 的浓度 (10^{-6})。取此溶液 2.50mL , 再稀释至 1000mL , 计算 Mo 的浓度 (10^{-9})。

15. 计算要加入多少毫升水到 1L $0.2000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液里, 才能使稀释后的 HCl 溶液对 CaO 的滴定度 $T=0.00500\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$?