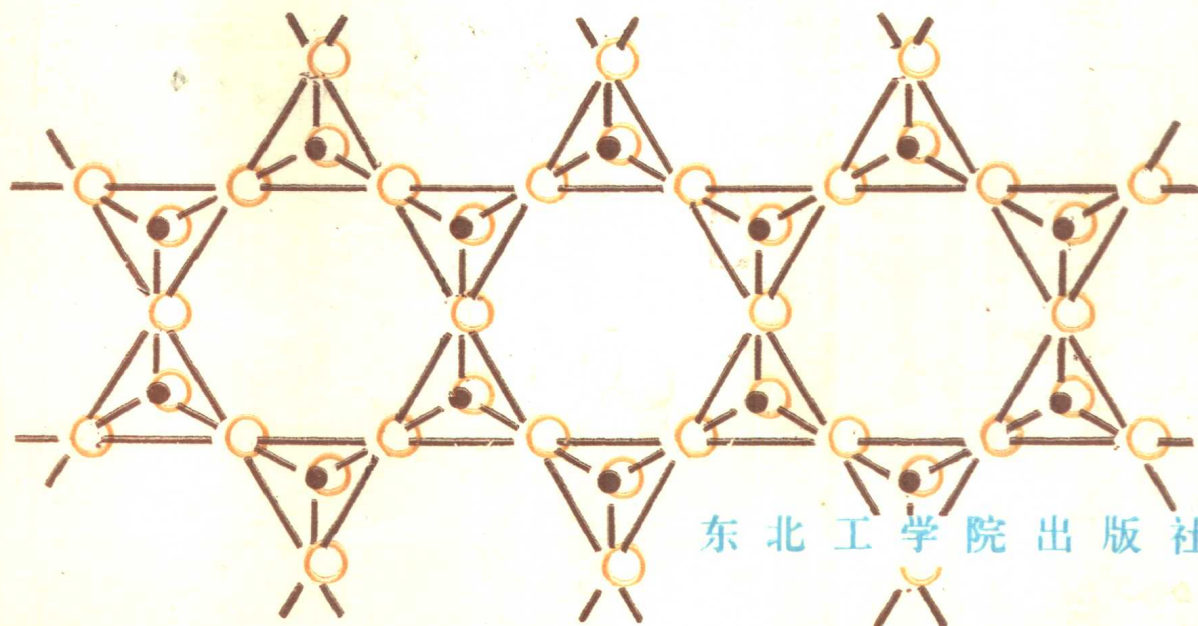


乐秀毓 王立人 编
宁文茂 苏永渤

大学化学



东北工学院出版社

大 学 化 学

乐秀毓 王立人 编
宁文茂 苏永渤

东北工学院出版社

内 容 简 介

本书参考了1987年公布的高等工业学校无机化学和 90~110学时普通化学的教学基本要求编写的,可作为高等工业学校非化工专业无机化学和多学时普通化学课程的教材或教学参考书。内容分两部分:基本概念、基本知识和基本理论用大字排印;为了适应地质、材料、冶金、环境工程类等专业的需要,每节之后附有用小字排印的内容,供各专业选用。本书的元素化学部分按单质及各类化合物编写。遵照GB3102.8-86的规定,本书全部采用法定计量单位制。

大 学 化 学

乐秀毓 等编

东北工学院出版社出版 辽宁省新华书店发行
(沈阳 南湖) 沈阳新华印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 28.75 字数: 760千字
1988年11月第1版 1988年11月第1次印刷
印数1~3000册

责任编辑 赵天鸣 责任校对 张德喜

ISBN 7-81006-069-4/O·3

定 价: 5.10 元

前 言

本书是在参考了1987年公布的高等工业学校无机化学和90~110学时普通化学的教学基本要求,汲取了我院多年来——尤其是1978年以来的教学经验的基础上编写的。

本书的内容分两部分:大字部分主要为基本概念、基本知识和基本理论;每节之后有小字部分,主要是结合地质、材料、冶金、环境工程类等专业的增选内容,也介绍一些化学新成就,及更为深入的内容。每章末附练习,有些题也涉及增选内容。

本书着重讲述化学原理。元素化学部分按单质和各类化合物编写,以便于揭示出其化学规律性。编写时力图做到理论与叙述互相穿插、互相印证,便于教学。

在编写过程中考虑到与后继课的合理分工,所以略去了胶体化学和有机化学的内容。最后《离子的分组和分离》这一章,是为了加强阴离子和阳离子的系统性,同时注意了离子的分离。这对无机化学课程来说有一定意义,对普通化学课程则可任选。

按照1984年国务院的命令,本书采用我国的法定计量单位。书中正文以及附录中的数据除另有说明外,都取自 Robert C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd ed, 1982~1983 和 J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed., 1979.

本书定名为《大学化学》,可作为高等工业学校非化工专业无机化学和多学时普通化学课程的教学参考书。

本书第一、二、五、十一章由王立人编写,第六、七、九章由宁文茂编写,第三、四章由苏永渤编写,第八、十、十二、十三章由乐秀毓编写,并由乐秀毓负责统稿和审校。由于编者水平有限,而且新采用法定计量单位和增选了一些结合实际的内容,错误难免。衷心希望使用本书的同志批评指正。

编 者

1988年3月于东北工学院

目 录

前言

第一章 物质的聚集状态和变化

第一节 物质和物质的量	(1)
实物和场 物质的性质 物质的计量	
第二节 气体	(7)
气体状态方程式 气体分压定律	
第三节 液体	(11)
液体的蒸发和蒸发热 液体的蒸气压	
第四节 固体	(14)
晶体的特性 晶体中的缺陷 液晶	
第五节 系统和它的能量	(16)
系统和相 系统的性质和状态 内能 能量的转化和守恒 焓	
第六节 化学反应的热效应	(20)
热化学方程式 生成热和燃烧热 盖斯定律	
练习	(24)

第二章 化学反应速率与化学平衡

第一节 化学反应速率	(26)
化学反应进度 化学反应速率	
第二节 质量作用定律	(30)
基元反应 浓度对反应速率的影响 反应级数 反应的半衰期	
第三节 影响反应速率的其它因素	(36)
温度对反应速率的影响 催化剂对反应速率的影响 接触面对反应速率的影响	
第四节 活化分子和活化能	(41)
第五节 化学平衡	(43)
可逆反应与化学平衡 平衡常数 有关平衡常数的计算	
第六节 化学平衡的移动	(52)
浓度(或压力)对平衡移动的影响 温度对平衡移动的影响 催化剂与化学平衡的关系 浓度商和压力商	
第七节 化学反应的方向和程度	(58)
焓变与反应方向 熵 吉布斯(Gibbs)函数 吉布斯函数变与平衡常数	
练习	(66)

第三章 电解质溶液

第一节 电解质的电离	(71)
电离平衡与电离常数 电离度 多元弱酸的电离平衡 强电解质在溶液中的状况	
第二节 溶液的酸碱性	(80)
作为溶剂的水 水的离子积 溶液酸碱性 with pH 值 酸碱指示剂	
第三节 同离子效应及缓冲溶液	(85)
同离子效应 缓冲溶液的意义 缓冲溶液 pH 值的计算	
第四节 盐类的水解	(92)
等物质的量的反应规则 盐溶液中的电离平衡 水解常数及盐溶液的 pH 值 多元弱酸盐和多元弱碱盐的水解 影响水解反应的因素	
第五节 酸碱的质子理论	(99)
酸碱的质子理论 酸碱的电子理论	
第六节 多相离子平衡	(104)
溶度积 溶解度和溶度积的关系 溶度积规则 同离子效应和盐效应	
第七节 沉淀反应	(109)
沉淀的生成 沉淀的溶解 沉淀的转化	
练习	(119)

第四章 氧化还原反应

第一节 氧化还原反应的基本概念	(123)
氧化数 氧化剂和还原剂 氧化还原反应方程式的配平	
第二节 原电池及电极电势	(130)
原电池 电极电势 电池电动势与吉布斯函数变	
第三节 影响电极电势的因素	(136)
奈斯特 (Nernst) 方程 φ -pH 图	
第四节 电极电势的应用	(147)
比较氧化剂和还原剂的强弱 判定氧化还原反应进行的方向 计算氧化还原反应的平衡常数 测定和求算难溶化合物的溶度积	
第五节 元素电势图及其应用	(154)
练习	(158)

第五章 原子结构和元素周期律

第一节 光和原子光谱	(161)
光的本性 原子光谱 波粒二象性	
第二节 原子核外电子的运动状态	(165)
薛定格方程 四个量子数 原子轨道的图象 电子云	
第三节 原子核外电子的分布	(176)
多电子原子轨道的能量 近似能级图 核外电子排布原理 原子的电子层结构	
第四节 原子结构和元素周期表	(184)
周期 族 区	

第五节 原子结构与元素的基本性质	(187)
原子半径 电离势(I) 电子亲和势(Y) 电负性(X) 氧化数	
练习	(197)
第六章 分子结构和晶体结构	
第一节 化学键	(200)
离子键 共价键 键参数	
第二节 分子轨道理论与分子结构	(211)
分子轨道理论 价层电子对互斥理论 分子的极性	
第三节 离子晶体、原子晶体、分子晶体	(221)
离子晶体 离子晶体的通性 原子晶体 分子间力 氢键 分子晶体	
第四节 金属键与金属晶体	(234)
金属键与金属晶体 金属半径 能带理论简介	
第五节 过渡型键和过渡型晶体	(239)
主要键型间的过渡 过渡型晶体	
练习	(242)
第七章 配位化合物	
第一节 配合物的基本概念	(246)
配合物的定义 配合物的组成 配合物命名法	
第二节 配合物的结构	(250)
价键理论 轨道杂化和配合物构型 晶体场理论	
第三节 配合离解平衡	(261)
配合离解平衡和平衡常数 配合系统中各级配离子浓度的计算 配合平衡的移动	
第四节 几种特殊配合物	(273)
螯合物 羰基配合物	
练习	(285)
第八章 元素与单质	
第一节 元素	(287)
同位素 元素的稳定性 元素的丰度	
第二节 单质的制备	(298)
第三节 单质的物理性质	(302)
密度和硬度 导电性和磁性 热学性质	
第四节 单质的化学性质	(310)
与氧的化合反应 与酸、碱、盐的反应 与氧化物的反应 金属间的反应	
第五节 镧系和锕系元素	(316)
镧系元素 锕系元素	
练习	(323)

第九章 卤化物

第一节 卤化氢和氢卤酸	(326)
卤化氢和氢卤酸的制备 卤化氢和氢卤酸的性质	
第二节 卤化物的制备	(330)
湿法制备卤化物 干法制备卤化物	
第三节 卤化物的结构与物理性质	(332)
卤化物的结构 卤化物的物理性质 离子极化	
第四节 卤化物的化学性质	(340)
卤化物的热稳定性 卤化物的水解 生成配合物的倾向 卤化物的还原性	
第五节 类卤素化合物	(345)
氰及其化合物 硫氰及其化合物	
练习	(348)

第十章 氧化物和硫化物

第一节 氧化物的制备	(351)
单质与氧直接化合 单质与氧化剂的作用 热分解法 还原法	
第二节 氧化物的物理性质	(353)
第三节 氧化物的氧化还原性	(357)
氧的电势图 氧化物的分解压	
第四节 氧化物的酸碱性	(362)
氧化物的分类 氧化物酸碱性的变化规律 耐火材料的酸碱性	
第五节 非金属氧化物与大气污染	(365)
碳的氧化物 硫的氧化物 氮的氧化物 粉尘	
第六节 硫化物	(369)
硫化物和氧化物性质的比较 氢硫酸及其盐 多硫化物和硫代酸盐	
练习	(377)

第十一章 碳化物、氮化物、氢化物

第一节 离子型二元化合物	(379)
第二节 共价型二元化合物	(382)
第三节 金属型二元化合物	(385)
练习	(390)

第十二章 含氧酸及其盐

第一节 含氧酸的酸性	(391)
碱式电离与酸式电离 含氧酸酸性的规律 酸性规律的解释	
第二节 含氧酸及其盐的热稳定性	(395)
常见含氧酸及其盐的稳定性 反极化作用	
第三节 含氧酸及其盐的氧化还原性	(400)

几类主要含氧酸及其盐的氧化还原性 含氧酸盐氧化还原性的一些规律	
第四节 含氧酸盐的溶解性	(405)
第五节 多酸	(408)
同多酸 杂多酸	
第六节 硅酸盐结构	(410)
可溶性硅酸盐 硅酸盐结构 铝硅酸盐 玻璃和水泥	
练习	(416)

第十三章 离子的分组和分离

第一节 阴离子的分组	(418)
第二节 阳离子的分组 (一)	(419)
第三节 阳离子的分组 (二)	(421)
第四节 阳离子混合溶液的分离	(427)
练习	(430)

附 录

附录一 中华人民共和国法定计量单位	(434)
附录二 各种物理常数	(438)
附录三 一些物质的热力学性质	(439)
附录四 弱电解质的电离常数	(444)
附录五 溶度积常数	(445)
附录六 标准电极电势	(447)
附录七 配离子的不稳定常数	(449)
附录八 元素周期表	(451)

第一章 物质的聚集状态和变化

物质常见的聚集状态有气态、液态和固态，通称为物质的三态。但在特定情况下，物质还可以有其它的聚集状态。各种状态都有其不同的特性。大部分物质可以由一种聚集状态转变为另一种聚集状态⁽¹⁾。另一方面，在特定的条件下，同一物质可以同时以两种或三种不同的状态存在。

第一节 物质和物质的量

化学是研究物质的组成、结构和性质，研究物质化学变化的规律以及变化过程中能量关系的科学。

对物质和物质的量有了正确的理解，有利于整个化学课程的学习。

一、实物和场

物质分为实物和场两种形态。实物具有静止质量，而场则不一定具有静止质量，如构成电磁场的光子就没有静止质量。但两种都是我们能够感觉到的客观实体，都具有质量和能量。实物包括单质、化合物，以及它们的混合物。电子、质子、原子等基本粒子也属于实物的范畴，但它们还有特殊的性质，将在第五章讨论微观粒子的波粒二象性时再加以叙述。场则包括电磁场和引力场等。无线电波、可见光、紫外线、X光、 γ 射线都是电磁波。

化学中研究的物质主要是实物，按照习惯，通常也把实物称作物质。

根据物质的纯净程度，可以把物质分成纯物质和混合物两大类。

同一种纯物质的所有样品，都具有相同的化学性质、物理性质和组成。例如纯水，不管它的来源如何，都具有同样的组成，在相同的条件下并有相同的熔点、沸点和其它的性质。

混合物是由两种或多种纯物质所组成。每种组分都保持自己原有的性质。例如，黑色火药是碳、硫磺和硝酸钾的混合物，其中每种物质都还保持它们原来的性质，因此我们可以把它们分离开来。

自然界没有绝对纯的物质，即所谓“金无足赤”。混合物中如某一物质占有绝对多数，只含少量其它物质时，则可称此绝对多量的物质为纯物质，其中少量的其它物质称为杂质。杂质含量越少，物质的纯度越高^(2~4)。99.9%的金，通常即称为纯金。

二、物质的性质

把一种物质和其它物质区别开来的特征，叫做该物质的性质。和一种物质转变成另外一种物质有关的性质，叫做化学性质。在潮湿空气中，铁具有与氧容易作用生成铁

锈的性质；但铁和铬、镍等元素组成的不锈钢，却有抵制生锈的能力。可见材料的化学性质在生产实践中是相当重要的。

物质不需经过化学反应就可以观测的性质叫做物理性质。物质常见的物理性质有颜色、密度、熔点、沸点，溶解度、比热、导电性、导热性等。讨论物理性质时，多要注明温度和压力。在不同的温度和压力下，物理性质常有变动。表1-1列出了一些物质在 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 压力下的物理性质。

表 1-1 某些物质的部分物理性质

物 质	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	溶解度(298K), (g/100g)		密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
			在 水 中	在 乙醇中	
氧	-218.8	-183	0.004	0.037	1.33×10^{-3}
溴	-7.2	58.2	3.58	无限大	3.12
铁	1536	2875	不溶	不溶	7.86
氯化钠	801	1413	36.5	0.065	2.16
苯	5.6	80.2	0.07	无限大	0.877

物质的嗅和味通常也算作物理性质，但人们感觉到嗅和味时，已经进行了化学反应⁽⁵⁾。

物质可以通过它的性质和组成而被鉴定出来，因为不会有在所有方面都完全相同的两种物质。同时，利用物理性质的差异可以区别物质的纯度。如纯的晶体物质有一定的熔点。当加热该物质到熔点时，只要尚有未熔的晶体，温度始终保持不变（图 1-1 曲线 A），只有晶体完全熔化后，温度才再次升高。晶体中如含有杂质，熔点将下降，并在熔化过程中，温度不断上升（图 1-1 曲线 B）。因此，如在曲线上看到某物质的熔化曲线与纯晶体的水平线有偏离，则可断定该晶体中含有杂质。

图中 A 为纯晶体物质的熔化曲线，B 为含有杂质的该晶体的熔化曲线⁽⁶⁾。

物质的各种化学性质和物理性质可以从有关的手册中查到。

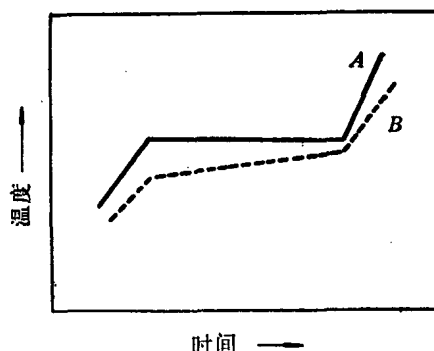


图1-1 纯晶体物质与含有杂质时的熔化曲线

三、物质的计量

物质的性质常用一些物理量⁽⁷⁾来描述，如长度、质量、压力等。应用这些物理量涉及它的单位问题。长期以来，物理量的单位十分混乱。使用非常不便。因此，有必要对物质的计量单位加以统一。从1960年开始，国际计量会议就物质的计量提出了统一的标度，这种标度称为国际单位制，其国际代号为SI。国际单位制中所用的单位称为国际单位^(8~11)（SI制单位）。它将7个彼此独立的物理量及其单位作为基本物理量和基本单位（见附录一）。由此导出的其它物理量和单位，称作导出物理量和导出单位。附录一中

列出了化学中常用的导出单位。

在使用上述单位时,有时感到数值太大或太小(如化学实验常用的体积单位是 cm^3 , 而 SI 制的体积单位是 m^3 , 1cm^3 只是 1m^3 的 $1/1000000$)。因此,常用一些词冠来表示这些单位的分数或倍数。SI 制的词冠共有 16 个(见附录一)。词冠和 SI 制单位写在一起,则为原来单位的倍数或分数,如 1kJ 为 1J 的 1000 倍, $1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$, $1\text{kPa} = 1 \times 10^3\text{Pa}$ 。一般选用国际单位制的倍数单位或分数单位时,应使数值在 $0.1 \sim 1000$ 之间。

目前,国际单位制正在世界各国推广。我国也已成立了国际单位制推行委员会,以 SI 制为基础,制定了“法定计量单位”。国务院于 1984 年 2 月发布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》,指出在 1990 年年底以前要完成向法定计量单位的过渡。

在国际单位制中,有一个基本物理量是过去通用的单位制中没有的,它就是“物质的量”(amount of substance),这是在 1971 年第 14 届国际计量大会通过而新增添的基本物理量。它同长度、质量、时间等一样,是用来描述物质性质的一种物理量。

同其它物理量都有各自的单位一样,“物质的量”也有计量单位,其单位为摩尔(mole),简称摩(mol)。按照 SI 制的定义: 1mol 任何物质所含有的微观基本单元的数目等于 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目”。而 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 中含有的碳原子数等于阿佛加德罗常数(符号为 L),即共有 6.023×10^{23} 个 ^{12}C 原子。因此,可以说 1mol 任何物质含有 L 个微观基本单元。此处的微观“基本单元”是指微观粒子,如上述的 ^{12}C 的原子。“基本单元”也可以是分子、离子、电子,或这些粒子的特定组合,如 H 原子, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 分子、 $\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-$ 离子, $(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 等。通常都要用化学式来表明物质的量的基本单元。例如,“ 1mol N_2 ”表示基本单元是 N_2 ,即含有 L 个 N_2 (氮分子);“ $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{N}_2$ ”表示基本单元是 $\frac{1}{2}\text{N}_2$,即含有 L 个 $\frac{1}{2}\text{N}_2$ 。

摩尔是一个数量单位,而不是质量单位。以 n 代表物质的量, m 代表物质的质量,由这两个基本物理量可导出摩尔质量 M :

$$M = m/n \quad (1-1)$$

摩尔质量的单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,或取 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,甚至更小的单位。如取 g 作为质量单位,则任何元素原子的摩尔质量在数值上等于其相对原子质量。任何分子的摩尔质量在数值上等于其相对分子质量。例如,采用 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 作为摩尔质量的单位,则氧原子的摩尔质量为 $16\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,氧分子的摩尔质量为 $32\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

同样质量的物质,由于采用的基本单元不同,物质的量也不同。例如, 98.08g 的硫酸,用 H_2SO_4 作基本单元时,硫酸的物质的量是 1mol 。而用 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 作基本单元时,硫酸的物质的量是 2mol 。

根据式(1-1)可得出

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98.08}{98.08} = 1 \text{ mol}$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{98.08}{\frac{1}{2} \times 98.08} = 2 \text{ mol}$$

例1 计算 0.080kg NaOH 的物质的量 (n)。

解 NaOH 的摩尔质量为其组成的原子的摩尔质量之和, 即

$$\begin{aligned}M(\text{NaOH}) &= 1M(\text{Na}) + 1M(\text{O}) + 1M(\text{H}) \\&= 0.023 + 0.016 + 0.001 \\&= 0.040 \text{ (kg} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

$$\therefore n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{0.080}{0.040} = 2.0 \text{ (mol)}$$

即 0.080kg NaOH 物质的量为 2.0 mol。

在化学中常用物质的量浓度, 并以符号 c_B 表示, 其定义为

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-2)$$

式中 n_B 为 B 物质的物质的量, V 为溶液体积, c_B 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 由于这样计算出来的数值太小, 使用不便, 习惯上常用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 作为浓度单位。在谈到某物质的浓度时, 也要注明“基本单元”。基本单元的化学式由于书写上的原因, 通常不采用下标法, 而是注在浓度符号 c 后面的括号内或写在方括号内, 如

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

或 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

或 $\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

过去曾用 M 表示浓度的单位 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 现已停止使用, 不要再去写 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1M$, 也不要写成 $0.1M \text{ H}_2\text{SO}_4$ 。

例2 已知浓硫酸的相对密度为 1.84, 其中 H_2SO_4 含量约为 95.6%, 求每升浓硫酸中所含有的 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 。

解 固 $n = \frac{m}{M}$

$$\begin{aligned}\text{故 } n(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{m}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\&= \frac{1.84 \times 1000 \times 0.956}{98.08} = 17.9 \text{ (mol)}\end{aligned}$$

因在法定计量单位中体积用 m^3 或 dm^3 , 而 1 L 相当于 1dm^3

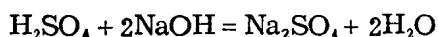
$$\text{故 } c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = 17.9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned}\text{同理, } n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) &= \frac{m}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} \\&= \frac{1.84 \times 1000 \times 0.956}{49.04} = 35.8 \text{ (mol)}\end{aligned}$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)}{V} = 35.8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

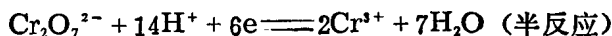
可见在以 H_2SO_4 作为基本单元时, 每升硫酸的物质的量为 17.9 mol, 浓度为 17.9 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; 在以 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 作为基本单元时, 硫酸的物质的量为 35.8 mol, 浓度为 35.8 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

关于“物质的量”基本单元的选择, 应根据具体情况确定。如酸碱中和反应



选择基本单元时, 应使完全反应时酸碱两种物质的量相等, 即反应的 H_2SO_4 物质的量 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 应等于 2NaOH 物质的量 $n(2\text{NaOH})$ ①, 这里将 H_2SO_4 和 2NaOH 作基本单元。如果硫酸取 $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 作基本单元, 则氢氧化钠应取 $n(\text{NaOH})$ 作基本单元。

在氧化还原反应中, 氧化剂或还原剂的基本单元和得失的电子(e) 数有关。如重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性溶液中, 氧化剂的还原反应是



一分子 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 得到 6 个 e, 故重铬酸钾的基本单元应取 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

即 $n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 。

例 3 若将 1.356g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配成 0.250dm³ 的溶液, 则此溶液的浓度应是多少?

解 重铬酸钾溶液的浓度

$$\begin{aligned} c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) &= \frac{1.356\text{g}}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{0.250\text{dm}^{-3}} \\ &= \frac{1.356}{\frac{294.2}{6}} \times \frac{1}{0.250} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \\ &= 0.1106 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

增 选 内 容

〔1〕 有些物质并不具有三种聚集状态, 如碳酸钙只有固态。当碳酸钙被加热时, 并不能转变为液态或气态, 而是发生了化学反应, 分解成氧化钙和二氧化碳。

〔2〕 区别不同纯度的物质, 有各种不同的名称。杂质含量相当多的, 叫做工业产品, 如工业硫酸。较工业产品纯度高的, 多被称作试剂。试剂按其纯度又可分为四级。四级品的纯度仅高于工业产品, 叫做实验试剂, 或用符号 L. R 表示, 用于实验室中一般制备。较四级纯度高的为三级试剂, 再高则为二级试剂和一级试剂。三级试剂又叫化学纯试剂, 或用 C. P 表示, 多用于一般的化学分析和无机制备。二级试剂又叫分析纯试剂, 或用 A. R 表示, 用于较高级的定性、定量分析。一级试剂又叫保证试剂 (或优级纯试剂)。或用 G. R 表示。适用于更精密的科学研究和要求更高的化学分析。

① 这就是反应等物质的量的规化, (在第三章进一步阐述)。

保证试剂接近于工厂生产该试剂时所能达到的最高纯度。如使用时要求的纯度更高,需要在实验室进行提纯。当用光谱分析看不到杂质时,称为光谱纯试剂,其中主要成分的含量可达到4~5个9,即99.99~99.999%,如各种高纯金属。达到7个9的叫做半导体纯。

〔3〕 不同试剂,由于提纯难易的不同,可以有不同的纯度标准。如同为二级试剂(分析纯),重铬酸钾 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 纯度为99.6%,氟化铵 NH_4F 为98%。

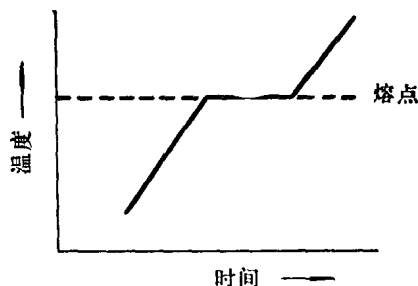
〔4〕 每种等级的试剂,均注有杂质的含量,可供使用时参考。例如不同等级的硫酸试剂,其中允许的杂质含量不得超过下表数值。

容许的杂质(%)	一级试剂(G.R)	二级试剂(A.R)	三级试剂(C.P)
不挥发残余物(总量)	0.001	0.002	0.01
砷	0.0002	0.0005	0.001
重金属(Pb等)	0.0002	0.0005	0.0005
铵盐	0.0001	0.0003	0.001
盐酸	0.0001	0.0002	0.0005
硝酸	0.0001	0.0002	0.0005
铁	0.00005	0.0001	0.0003
砷	0.000003	0.000003	0.00001

不同纯度的物质,售价相差很大,如盐酸的保证试剂的价格约是工业盐酸的8倍。因此在使用试剂时,在不影响质量的情况下,尽量使用低纯度的试剂,以免浪费。

〔5〕 物质的味和嗅是作用于我们的舌和鼻而感觉到的性质。由于口腔中含有唾液等成分,实际上已发生了化学反应。因此,把它们列为物理性质并不完全确切。对于不是熟知的无毒物质,千万不能直接尝试和嗅闻。

〔6〕 晶体有一定的熔点,是由于晶体中的粒子排列有规则。每个粒子周围的情况和引力都是相同的,所以在熔点时,每个粒子都能松脱开来。当没有完全熔化之前,热量用于克服各粒子间的引力,以使之松脱,所以此时温度不再升高。熔化之后,物体吸收的热量用于粒子动能的增加方面,因而温度又开始升高(见图)。非晶体物质中每个粒子周围和情况不同,引力小处开始松脱下来,引力大处的粒子仍然联系在固体中,所以非晶体物质是在一定时间内逐渐软化,而无一定的熔点。



〔7〕 物体或者现象可以定性区别,并能定量测量的属性叫做量,量有时也叫做物理量。

〔8〕 SI制中的7个基本单位,除质量单位外,都是根据自然现象永恒规律定义的。例如,米等于氪-86原子的 $2p_{10}$ ①和 $5d_5$ 能级之间跃迁所对应的辐射在真空中的1650763.73个波长的长度。

〔9〕 秒是铯-133原子基态的两个超细能级之间跃迁所对应的辐射的9192631770个周期的持续时间。

〔10〕 热力学温度单位开尔文(kelvin,简称开 K)是水三相点热力学温度的1/273.16。

〔11〕 使用SI单位能使大部分运算简化,但对于计算静电作用力 F 却较为复杂。由于 F 在化学中是常用的物理量,故介绍如下:

根据库仑定律

① $2p_{10}$ 和 $5d_5$ 是光谱学上的符号。

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon d^2}$$

在过去使用的厘米克秒 (cgs) 单位制中, 介电常数 ϵ 是一个无量纲的量, 在真空中 $\epsilon_0 = 1$, 但在采用 SI 单位时, 库仑定律必须写成

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon d^2}$$

式中的电荷单位用库仑 (C), 距离用米 (m), 力的单位为牛顿 (N), 因此 ϵ 就具有单位 $C^2 \cdot m^{-1} \cdot J^{-1}$, 而真空中的介电常数也不再是 1, 而是 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} C^2 m^{-1} \cdot J^{-1}$ ①。

第二节 气 体

气体分子之间的距离比较大, 致使分子间的引力甚小, 分子可以自由的高速运动。因此, 气体的基本特征是扩散性和压缩性。将气体放入任一容器, 它的分子立即向各个方向扩散, 即使极少量的气体, 也能够均匀地充满一个很大的容器。当压缩气体时, 使气体分子间距离缩小, 因此其体积变小⁽¹⁾。装在钢筒里的氧、氮、二氧化碳等气体都是被压缩了的。因此气体是既无固定体积、又无固定形状的一种聚集状态。温度和压力对于气体的体积有着显著的影响。利用排水集气法很容易观察某些气体温度、压力和体积之间的关系。由此曾经发现了气体性质的一些经验定律, 这些实验大致是在 17 世纪到 19 世纪初进行的, 在化学史上, 特称之为“水槽时期”。这些气体定律, 对于科学研究和生产技术都有一定的重要意义。

一、气体状态方程式

在标准状况 (273K 及 101325Pa) 下 1mol 任何气体所占的体积都是 22.4L (即 22.4dm³), 这个体积称为气体摩尔体积。但在生产和科学实验中, 实际应用的温度和压力往往不是 273K 和 101325Pa, 因此研究一定量气体的体积、温度和压力的关系十分重要。中学的物理学教科书里, 曾经介绍过有关的一些气体定律。

波义尔 (Boyle) 定律: 在温度不变时, 一定量气体的体积 (V) 和它的压力 (P) 成反比。即 $V \propto \frac{1}{P}$ (在恒定温度下)

或 $PV = \text{常数}$

查理 (Charles) 和盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 定律: 压力不变时, 一定量气体的体积 (V) 和它的热力学温度 (T) 成正比。

$V \propto T$ (在恒定压力下)

或 $\frac{V}{T} = \text{常数}$

阿佛加德罗 (Avogadro) 定律: 在等温等压下, 气体的体积 (V) 和气体的分子数成正比, 因此也就和气体的物质的量 (n) 成正比。

① 此式的推导不在本书的范围之内。

$V \propto n$ (温度, 压力一定)

把这三个定律联系起来, 则得

$$V \propto \left(\frac{1}{P}\right)(T)(n)$$

或 $V = R \frac{1}{P} T n$

即 $PV = nRT$ (1-3)

这就叫做气体状态方程式, 简称气体方程式。

式中 R 为比例常数, 称作摩尔气体常数。它的数值与气体的种类无关, 但随使用的压力和体积的单位不同而变化。在法定计量单位中

$$R = \frac{1.0133 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为 1 Pa 是 1 N 的力作用在 1 m^2 上所产生的压力 (N/m^2), 而 1 J 是 1 N 的力作用于 1 m 距离所作的功 ($\text{N} \cdot \text{m}$), 所以

$$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$$

即 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 相当于 1 J 。因此, R 也等于 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

过去常用升 (L) 和大气压 (atm) 作为体积和压力的单位。因 $1.0133 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$

$$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$$

代入气体方程式中, 则

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

气体方程式实际上只是一个近似式, 严格地讲, 只有在气体分子间没有引力, 而分子本身的体积可以忽略不计的情况下, 气态方程才是正确的。实际上不存在这样的气体, 因此, 特称之为理想气体, 所以上述方程式又称作理想气体状态方程式。但气体在温度较高, 压力较低的情况下, 分子间距离较大, 故可将分子间的引力和分子本身的体积忽略不计。这样就接近理想气体状态。大多数冶金过程都是在高温常压下进行的, 所以在冶金过程中, 对于一般气体可以应用气态方程。对于一些难液化的气体 (如 N_2 , O_2 , H_2), 在常温、常压下也可使用。如果是在其它温度、压力时, 就要对这个方程式进行修正才能使用。

例 4 当温度为 15°C 。压力为 $2.53 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 问在 200 L 的容器中, 能容纳多少摩尔的氧气?

解 已知: $P = 2.53 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V = 200 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $T = 273.15 + 15 = 288.15 \text{ K}$ (根据有效数字的概念, 本题中 T 的数值取 288 三位数即可)

$$R = 8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore n = \frac{PV}{RT} = \frac{2.53 \times 10^5 \times 200 \times 10^{-3}}{8.31 \times 288} = 21.1 (\text{mol})$$

利用气体状态方程式, 还可以求算气态物质或易挥发物质的相对分子质量。