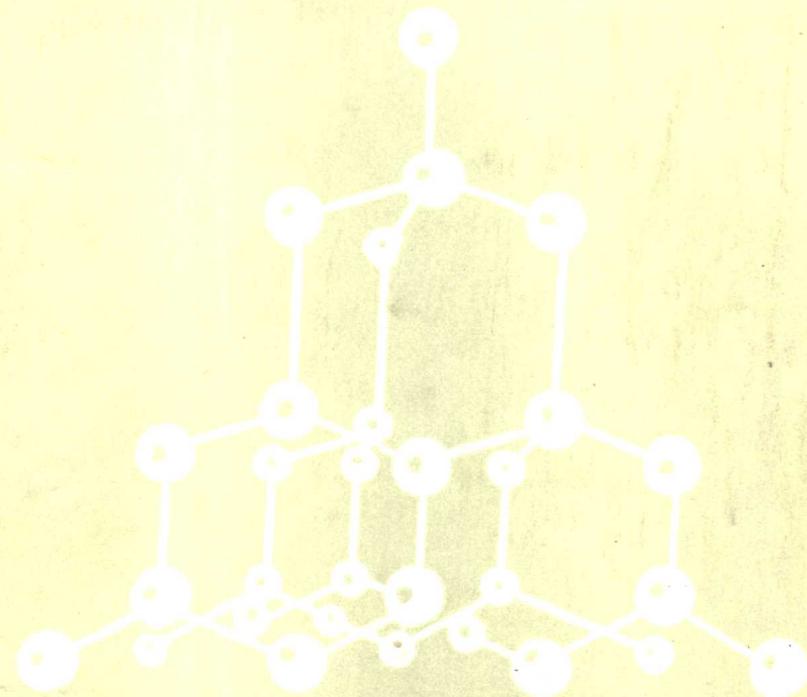


# 普通化学

李明馨 主编



中央广播电视台大学出版社

# 普 通 化 学

李明馨 主编

中央广播电视台出版社

# 普通化学

李明馨 主编

\*

中央广播电视台出版社出版

新华书店北京发行所发行

国营五二三厂印装

\*

开本787×1092 1/16 印张 22.25 千字 498

1985年12月第1版 1986年7月第2次印刷

印数：105,001—117,000

书号：13300·33 定价：3.00元

## 编写说明

本书是为学习电视大学“普通化学”课程而编写的教材，包括讲授、习题和实验等内容；也可供一般工科学校、职工大学、函授大学及自学生选用或参考。

全书共分八章。第一至第四章主要阐述化学平衡理论，初步介绍化学热力学，并在离子平衡和电化学平衡中加以应用。第五至第八章主要介绍近代物质结构理论的一些基础知识，并联系周期系，讨论一些典型单质和化合物的性质和一般规律。基本理论与叙述部分适当地穿插，以加强相互联系。

在讲课和习题部分中，按教材的章次，每章分五项叙述。第一为目的要求，提出了各章学习的具体要求。第二为学习内容，根据目的要求，着重介绍一些基本理论、基础知识和计算，并对一些应注意处予以指明，对某些易混淆的概念或疑难问题作了阐明，对一些典型例题进行解题分析。第三为参考内容，这是为了扩大知识面，有利于对某些问题的理解而编写的。第四为小结，对该章的主要内容作一些概括性的总结，以利于复习、巩固。第五为习题，除复习思考题和习题以外，还编写了自我检查题，用以检查对一些重要概念、理论、物质性质、化学变化、化学计算等方面理解和掌握的程度，相当于各章的测验题。

本书各章学习内容中的小字部分以及参考内容，系供学习有余力的学生选读；与此有关的习题，均作有\*记号。

考虑到各地区的实际情况，暂编写了六个必做的实验。实验部分注意了理论与实际的联系，可使讲课中涉及的重要理论和知识，通过实验进一步巩固、扩大和深化；也注意到一些基本操作的训练。另外编写的两个实验，可供有条件的地区学生选做。最后附有每个实验的实验报告，供选用或参考。

本书第五、六章由陈灏编写，第二、三章和实验部分由王素馨编写，第一、四章由王春凤编写，其余由李明馨编写。最后由李明馨（主编）负责修改、定稿。在编写中参考了浙江大学普通化学教研组编《普通化学》（1981年修订本）和《普通化学实验》（1981年）以及李明馨主编的电大用《普通化学学习指导及实验》（1984年）。

由于编写者水平有限，加之时间仓促，书中错误及不妥之处尚希读者批评指正！

编 者

1985年10月

## 绪 言

简单讨论一下三个问题：

1. 为什么工科学生要学普通化学？这涉及教学的目的性。
2. 学什么？这关系到教学的内容。
3. 怎么学？这需考虑教学的方法。

也可将上述研讨的问题归纳为两个方面，即教学的目的内容与教学的思想方法。

### 一、目的 内 容

先要明确什么叫“化学”(Chemistry)？

简单地说，化学是研究物质化学变化(变化后有新的实物生成)的科学。例如，煤炭的燃烧、钢铁生锈等等。

确切地说，化学是研究物质组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的科学。

随着科学技术和生产的迅速发展，各门学科之间相互渗透，工程技术人员面临的课题往往需要综合运用多种学科的知识和技术才能解决。例如，能源的利用和转化、材料性能的选择和改善、金属表面的处理、仪表或零件的防腐、工业三废的处理等等都离不开化学。以一般工程材料而言，有人作过调查，制造不到 100 克的微型电机，所用的材料就有 37 种之多；更何况材料的研制、发展和维护，需要化学的提纯和分离技术，需要化学处理和安全防腐，需要研究物质的组成、结构、性质和化学变化。而能量的利用与转换就涉及化学热力学知识。

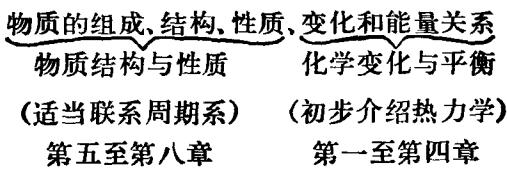
化学有许多分支学科，如无机化学、有机化学、分析化学、物理化学等等。“普通化学”则是对化学作一整体的、总的阐述和研讨。“普通”(General)意指“一般，总(括)的”。

工科普通化学教学的目的内容主要有下列两方面。

1. 根据工科特点，对化学的一般知识和规律有一总的概括认识。

化工类工科有后继化学课，但非化工类工科一般无后继化学课。因此，在工科普通化学教学体系上应有一定程度的独立性和完整性，使学生对化学的基本知识和理论等有一概括的认识，对事物的考虑能具有一定程度的化学观点。

但由于教学范围广而学时少，显然，这要求我们对课程内容的处理，必须分清主次，作一些重点的选择。全课程的主线安排如下：



我们先讨论化学变化与平衡，从宏观入手，是为了便于学生理解和接受。

## 2. 培养自学、思维、分析、研究、表达、创新等方面的能力。

现代科学技术的蓬勃发展和科学知识的迅速增长，催使人们需要不断地学习和知识更新。大学是一个重要的学习阶段，但在以后工作中必然会遇到许多新的情况和课题，需要在原有的基础上，通过自学、研究，继续提高才能有所前进、发展和创新。因此，通过教学，除了要求学生掌握知识和实验技能外，还要十分重视培养和提高学生的自学、分析、研究等方面的能力。

## 二、思 想 方 法

大学的教学思想方法与中学不同。大学讲授往往是突出重点，而不是面面俱到，讲授中可以有所精简、调整和补充，进度也较快。因此，学生最好能做到课前预习，带着问题听课，这将有利于学习的吸收、深入和提高，并能培养学生自学的能力。

学习要搞清楚主要内容，明确基本概念，注意典型事例，联系基础知识，了解一般规律，还可记一些笔记，以分清主次，突出要点和关键，利于复习。

课后要及时复习，并要在基础知识、基本概念和规律等方面下功夫。要独立地完成习题，以利于巩固和提高，并培养思维、分析、研究、表达等方面的能力。

熟悉、掌握知识是培养、提高自学、研究等能力的基础，而培养、提高自学、研究等能力又是熟悉、掌握知识的重要条件。为此，应当独立思考，深入钻研，并辅以教师的指导和同学间的相互切磋。

实验是化学教学中的一个重要环节。通过实验可以加深理解、巩固和扩大所学习的知识，有利于理论联系实际，训练基本操作技能，并培养独立地观察现象、分析现象和作出结论的能力以及科学的工作方法。

总之，要明确重点、联系实际、掌握规律、反复多练、稳步前进、及时总结；既扎实地打好基础，又注意培养和提高学习的能力。

# 目 录

## 讲授及习题部分

<b>绪 言</b> .....	( 1 )
<b>第一章 物质的聚集状态与气体定律</b> .....	( 1 )
I. 目的要求 .....	( 1 )
II. 学习内容 .....	( 1 )
§ 1-1 物质的聚集状态和相 .....	( 1 )
§ 1-2 气体定律 .....	( 3 )
III. 参考内容.....	(10)
IV. 本章小结.....	(16)
V. 复习思考题和习题.....	(17)
一、复习思考题 .....	(17)
二、习题 .....	(17)
三、自我检查题 .....	(18)
<b>第二章 化学反应速度与化学平衡</b> .....	(20)
I. 目的要求 .....	(20)
II. 学习内容 .....	(20)
§ 2-1 化学反应速度 .....	(21)
§ 2-2 化学平衡 .....	(30)
§ 2-3 焓、熵和自由焓 .....	(39)
III. 参考内容.....	(51)
IV. 本章小结.....	(54)
V. 复习思考题和习题.....	(56)
一、复习思考题 .....	(56)
二、习题 .....	(57)
三、自我检查题 .....	(60)
<b>第三章 电解质溶液</b> .....	(62)
I. 目的要求 .....	(62)
II. 学习内容 .....	(62)
§ 3-1 电解质的电离 .....	(63)
§ 3-2 电解质溶液的酸碱性 .....	(67)
§ 3-3 多相离子平衡 .....	(76)
§ 3-4 离子互换反应 .....	(81)

III. 参考内容 .....	(84)
IV. 本章小结 .....	(86)
V. 复习思考题和习题 .....	(88)
一、复习思考题 .....	(88)
二、习题 .....	(89)
三、自我检查题 .....	(91)
<b>第四章 氧化还原与电化学 .....</b>	<b>(92)</b>
I. 目的要求 .....	(92)
II. 学习内容 .....	(92)
§ 4-1 氧化还原反应 .....	(92)
§ 4-2 原电池和电极电位 .....	(97)
§ 4-3 电解 .....	(110)
§ 4-4 金属腐蚀及其防止 .....	(116)
§ 4-5 化学电源 .....	(121)
III. 参考内容 .....	(122)
IV. 本章小结 .....	(127)
V. 复习思考题和习题 .....	(128)
一、复习思考题 .....	(128)
二、习题 .....	(129)
三、自我检查题 .....	(131)
<b>第五章 原子结构与周期系 .....</b>	<b>(133)</b>
I. 目的要求 .....	(133)
II. 学习内容 .....	(133)
§ 5-1 氢原子结构 .....	(134)
§ 5-2 多电子原子结构和周期系 .....	(147)
§ 5-3 元素性质的周期性递变和原子结构的关系 .....	(158)
III. 参考内容 .....	(165)
IV. 本章小结 .....	(168)
V. 复习思考题和习题 .....	(169)
一、复习思考题 .....	(169)
二、习题 .....	(170)
三、自我检查题 .....	(172)
<b>第六章 化学键与晶体结构 .....</b>	<b>(174)</b>
I. 目的要求 .....	(174)
II. 学习内容 .....	(174)
§ 6-1 化学键 .....	(174)
§ 6-2 分子间力和氢键 .....	(178)
§ 6-3 晶体的内部结构 .....	(188)
III. 参考内容 .....	(195)
IV. 本章小结 .....	(197)
V. 复习思考题和习题 .....	(198)

一、复习思考题 .....	(198)
二、习题 .....	(199)
三、自我检查题 .....	(201)
<b>第七章 单质与无机化合物 .....</b>	<b>(203)</b>
I. 目的要求 .....	(203)
II. 学习内容 .....	(203)
§ 7-1 单质的物理性质和晶体结构 .....	(204)
§ 7-2 单质的化学性质 .....	(209)
§ 7-3 无机化合物的物理性质和晶体结构 .....	(213)
§ 7-4 无机化合物的化学性质 .....	(221)
§ 7-5 配位化合物 .....	(234)
III. 参考内容 .....	(240)
IV. 本章小结 .....	(244)
V. 复习思考题和习题 .....	(245)
一、复习思考题 .....	(245)
二、习题 .....	(247)
三、自我检查题 .....	(249)
<b>第八章 有机化合物 .....</b>	<b>(251)</b>
I. 目的要求 .....	(251)
II. 学习内容 .....	(251)
§ 8-1 有机化合物的分类和命名 .....	(252)
§ 8-2 有机化合物的重要反应 .....	(257)
§ 8-3 高分子化合物的特征和合成 .....	(263)
§ 8-4 高分子化合物各论 .....	(267)
III. 参考内容 .....	(275)
IV. 本章小结 .....	(281)
V. 复习思考题和习题 .....	(282)
一、复习思考题 .....	(282)
二、习题 .....	(283)
三、自我检查题 .....	(284)

## 实验部分

<b>普通化学实验 .....</b>	<b>(285)</b>
I. 实验须知 .....	(285)
一、实验的程序与要求 .....	(285)
二、实验室安全守则 .....	(285)
三、实验室意外事故的处理 .....	(286)
II. 实验及计算中的有效数字 .....	(286)
III. 实验内容 .....	(287)
实验一 溶液的配制与酸碱滴定 .....	(287)

实验二 化学反应速度与化学平衡	(292)
实验三 电解质溶液	(296)
实验四 氧化还原与电化学	(299)
实验五 单质与无机化合物(一)	(302)
实验六 无机化合物(二)	(307)
实验七 熔点的测定	(312)
实验八 化学反应焓变的测定	(314)
IV. 普通化学实验报告	(317)
习题答案	(329)
附表 1 一些基本物理常数	(338)
附表 2 单位换算	(338)
附表 3 一些物质的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据	(339)
附表 4 一些常见弱电解质在水溶液中的电离常数	(341)
附表 5 一些常见难溶物质的溶度积	(342)
附表 6 常用酸碱溶液的浓度(15°C)	(343)
附表 7 标准电极电位	(343)
附表 8 一些络离子的不稳定常数和稳定常数	(345)
附表 9 化学药品的规格	(345)
附表10 国际原子量表(1979)	(346)

# 第一章 物质的聚集状态与气体定律

## I. 目的要求

本章为讨论以后各章,尤其是化学平衡及能量关系,作一些概念和知识上的准备。气体定律是讨论化学平衡的基础知识,要明确与之有关的概念和计算公式。聚集状态和相的概念是讨论化学反应和化学平衡的基本术语,应从本章开始逐步理解它们的含义。由于在生活、生产、科研中常会遇到稀溶液的知识,现编写在参考内容中,希望学生能自学,有科普性的了解。学习本章的具体要求如下。

- 一、明确并区别聚集状态和相的概念。
- 二、掌握气体状态方程式  $PV=nRT$  及分压定律  $P=p_A+p_B+\dots$  和  $p_A=\frac{n_A}{n}P$  的基本计算;明确式中符号所表示的意义以及  $R$  的不同数值和单位。

## II. 学习内容

从物质的结构来看,在化学上涉及的物质微观粒子(简称微粒)主要是分子、原子、离子、电子等等。随着外界条件的不同,每一种物质微粒间作用情况不同,它们聚集时所呈现的存在形态也不同。这种物质微粒聚集时所呈现的存在形态称为物质的聚集状态。常见的聚集状态有气态、液态和固态三种。下面简单介绍与这些聚集状态有关的一些概念和物质物理性质的关系。

### § 1-1 物质的聚集状态和相

任何物质总是和它周围的其它物质相联系着的,为了科学的研究的需要,常常把被研究的对象和周围的物质(环境)隔离开来,这种被研究的对象称为体系。例如,以一容器中的水作为研究对象,水就是被研究的体系。在不同条件下,水的聚集状态可以不同。在 1 大气压下,常温时水为液态;当温度降至 0°C 以下,水可呈固态;而当温度升至 100°C 以上,水可呈气态。

从宏观的性质来看,固体(通常指晶体)具有一定的形状和体积,既不易变形,又不易压缩;液

体的形状可随容器的形状而改变，但体积不能轻易作较大的改变，其压缩性很小；气体能自由地扩散，均匀地充满整个空间，又能压缩到较小的容器（如钢瓶）中贮存。

气、液、固三态物理性质的不同，可以从微观结构来理解。气体分子之间相距很远，其分子间的距离要比分子本身大几千倍，因此分子间的相互作用力很小，分子可以自由地高速运动，如在常温常压下，氢气分子平均每秒移动 200000 厘米。虽然气体分子的运动速度很快，但由于分子之间及分子与器壁之间的碰撞，使每个分子移动的距离受到限制，如在通常情况下，氢气分子平均移动  $1.6 \times 10^{-5}$  厘米就会与另一个氢气分子相撞，氢气分子每秒钟碰撞的次数平均多达  $200000 / 1.6 \times 10^{-5}$  次，即  $1.2 \times 10^{10}$  次。由于气体分子间的相互碰撞，其运动方向也在不断地改变，因此气体没有一定的形状，而能很快地充满整个容器。气体压力的产生就是气体分子对器壁碰撞的结果。而且一种气体能在另一种气体中运动，进行相互扩散。此外，由于气体密度很小，分子间的空隙很大，而使气体具有压缩性。

组成固体的微粒，紧密地聚集在一起，不能自由移动，只能在一定的位置上作热振动。温度越高，振动越剧烈，仅仅偶尔有微粒能克服微粒间作用力而变换位置或脱离。由于这些微粒在距离很近时能产生强的斥力，所以固体是不易压缩的。微粒间的作用力使固体不易改变形状。

液体的微粒间的距离比气体的小得多，接近于固体的。因此，当固体熔化时，一般密度仅减小 10~15%；而当液体气化时，一般密度要减小 99.0~99.9%。在液体中某些区域的微粒几乎是紧密地聚集的，而在另一些区域中，由于聚集的不规则性，产生一些空缺。因为液体的微粒是在不停地运动着，这些空缺就不可能有固定的大小和形状，它们也随之而不停地产生、消灭、移动或变化。但总的说来，液体中由于空缺的存在，增大了微粒间的平均距离，因而减小了密度，又由于空缺给微粒提供了可活动的空间，所以液体具有流动性和扩散性。

上述情况可简单综合于下表中：

聚集状态	组成微粒的间距和物质特性
气 态	微粒间距离大，微粒（分子）运动自由，有压缩性，有扩散性
液 态	微粒间距离较小，有流动性，压缩性很小，有扩散性
固 态	微粒间距离小，微粒运动不自由，不易压缩，不易变形

物质微粒通过相互间的不同作用表现为不同的聚集状态，这主要是从微粒间的相互作用力、间距及一些物理特性方面来进行分类的。对于物质微粒的聚集情况，还可以从另一方面，即体系中物质微粒的分布是否均匀来进行研究并分类。任何具有相同的物理性质和化学性质（物质微粒分布均匀）的部分称为相。

通常根据体系中相的多少，可把体系分为单相体系和多相体系。单相体系是指体系中只存在一个相的体系，而多相体系是指体系中存在两个或两个以上相的体系。例如：

- |       |      |         |
|-------|------|---------|
| 一试管空气 | 完全均匀 | 1 相（单相） |
| 一试管酒  | 完全均匀 | 1 相（单相） |

一试管水和油	分 2 层	2 相
一试管四氯化碳 $\text{CCl}_4$ (溶有碘 $\text{I}_2$ )，上面有水，再上面有苯 $\text{C}_6\text{H}_6$ (溶有碘 $\text{I}_2$ )	分 3 层	3 相
一试管氯化钠晶体	完全均匀	1 相(单相)
一试管硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体和重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 晶体	分 2 种	2 相

对于气态，不论是单一气体或气体混和物，总是 1 相(单相)体系。对于液态，若是溶液，要视其组成物质(组分)能否互溶，可以是 1 相(例如 5%  $\text{NaCl}$  溶液)，也可以是 2 相(例如水和油)，甚至 3 相。对于固态，则 1 种纯物质为 1 相；在固体混和物中(除能形成固体溶液即固溶体以外)基本上是有多少种纯固态物质，便有多少相。

在多相体系中，一个相与另一个相之间往往有明显的界面隔开。但应注意，不能把体系中的界面作为判断体系中相的唯一条件。例如，上述由一试管小粒纯氯化钠晶体组成的体系，在氯化钠晶体间虽有界面，但每一小粒晶体都具有相同的物理性质和化学性质，因此是单相而不是多相体系。又如，在一只烧杯中盛有水，水面上浮着两块冰，则这个由冰和水组成的体系应该是 2 相(液相和固相)，而不是 3 相。因为这两块冰虽都与水存在界面，但其性质完全相同，所以这两块冰应看成是 1 相，不是 2 相。如果认为这体系是 3 相，包括液相(水)、固相(冰)和气相(水蒸气和空气)，也是错误的。因为指定的体系是冰和水，并不包括冰和水面上的气体。

例 1-1 在一密闭容器中置有硫化银  $\text{Ag}_2\text{S}$  固体及氢气。在高温(如 467°C)时，发生下列反应：



并达成平衡。问此时该体系是几相体系？

解：在该平衡体系中有 4 种物质，即  $\text{Ag}_2\text{S}$  固体、 $\text{Ag}$  固体、 $\text{H}_2$  气体和  $\text{H}_2\text{S}$  气体。

$\text{Ag}_2\text{S}$ (固)和  $\text{Ag}$ (固)是 2 种不同的纯固态物质。纯固态物质是一物一相，一个体系中有多少种纯固态物质，就有多少相。

气体具有扩散性，能均匀混和，因此不管有多少种气体混和在一起，总是一相。

据此，可知上述体系中有 2 个固相( $\text{Ag}_2\text{S}$  固体和  $\text{Ag}$  固体)及 1 个气相( $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的混和气体)，是 3 相体系。

一物质的聚集状态或相可以转化。例如：冰  $\xrightarrow{\text{加热}}$  水(相变)

一物质的不同聚集状态或相可以共存。例如：0°C, 冰  $\rightleftharpoons$  水(相平衡)

## § 1-2 气体定律

在物质的三态中，唯有气体能通过测量其压力( $P$ )、体积( $V$ )和热力学温度(又称绝对温度  $T$ )

来确定其质量( $W$ )的多少。热力学温度的单位为开尔文(简写开, 符号 K)。热力学温度与摄氏温度 ( $t$ ) 的关系是  $T(K) = 273.15 + t(^{\circ}\text{C})$ 。例如  $25^{\circ}\text{C}$ , 用热力学温度表示即为  $298.15(\text{K})$  或  $298.15(\text{开})$ 。书写时注意  $298.15$  的右上角没有小圈“ $^{\circ}$ ”。

这四个基本物理量的关系可用气体状态方程式来表示。

## 一、气体状态方程式

气体状态方程式的表达式为

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

因为摩尔数( $n$ )等于质量( $W$ )被摩尔质量( $M_a$ )除的商, 所以

$$PV = \frac{W}{M_a} RT \quad (1-2)$$

实际上它是建立在只涉及两个变量之间的实验定律的基础上的。

波义耳(R. Boyle)定律指出: 在温度不变时, 一定质量的气体的体积( $V$ )与压力( $P$ )成反比。  
恒温条件下

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

即

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_3 V_3 = \dots \dots$$

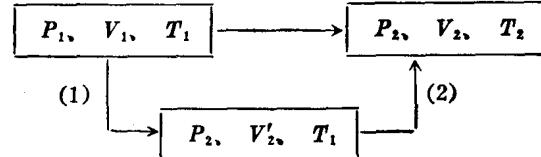
盖·吕萨克(J. Gay-Lussac)定律指出: 在压力不变时, 一定质量的气体的体积( $V$ )与热力学温度( $T$ )成正比。

恒压条件下

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

综合考虑上述两定律, 可得到气体状态方程式, 简单说明于下。

设 1 摩尔气体由  $P_1, V_1, T_1$  状态改变到  $P_2, V_2, T_2$  状态, 可看作由(1)、(2)两步骤来完成。



步骤(1)保持原来温度  $T_1$  不变, 按照波义耳定律:

$$P_1 V_1 = P_2 V'_1$$

即

$$V'_1 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

步骤(2)保持压力  $P_2$  不变, 按照盖·吕萨克定律:

$$\frac{V'_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

即

$$V'_2 = \frac{T_1 V_2}{T_2}$$

因而得到

$$\frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2}$$

即

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

由于  $P_1, V_1, T_1$  和  $P_2, V_2, T_2$  都是可以任意给定的, 所以

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \dots = R$$

式中  $R$  为常数, 叫做摩尔气体常数(又称通用气体常数)。上式又可写作一般的方程式:

$$\frac{PV}{T} = R$$

或

$$PV = RT$$

对于  $n$  摩尔气体来说, 则

$$PV = nRT$$

或

$$PV = \frac{W}{M_g} RT$$

气体状态方程式  $PV = nRT$  中,  $R$  的数值与气体的种类无关, 但随压力和体积的单位的不同而改变。如果以大气压(atm)为压力单位, 以升(l)为体积单位, 已知 1 摩尔(mol)气体在 273.15K 和 1 大气压下体积为 22.414 升, 把这些数值代入气体状态方程式中,

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} = \frac{1(\text{atm}) \times 22.414(\text{l})}{1(\text{mol}) \times 273.15(\text{K})} \\ &= 0.08206(\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

如果压力采用帕斯卡(Pa)<sup>①</sup>为单位, 体积采用米<sup>3</sup>(m<sup>3</sup>)为单位, 则

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} = \frac{1.0133 \times 10^5(\text{Pa}) \times 22.4 \times 10^{-3}(\text{m}^3)}{1(\text{mol}) \times 273.15(\text{K})} \\ &= 8.315(\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 8.315(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

应用气体状态方程式时, 必须注意所用  $R$  的单位要与压力和体积的单位(或其它有关数据的单位)相对应。

上述气体状态方程式是理想气体状态方程式。所谓理想气体是一种假设的气体, 其分子本身没有体积而且分子之间没有作用力。因此, 严格地说,  $PV = nRT$  只是对于理想气体才是准确的。但实际上任何气体分子本身必然占有体积, 而且分子之间也具有作用力。所以应用理想气体状态方程式进行计算时, 不可避免地存在着不同程度的偏差。对于常温常压下的气体, 这种偏差很小, 是可以允许的。随着气体温度的降低或气体压力的增大, 偏差逐渐增大。这就是说, 气体

① 1 帕斯卡(Pa)为 1 牛顿的力作用在 1 平方米的面积上所产生的压力。 $\text{Pa} = \text{N/m}^2 = \text{kg/m} \cdot \text{s}^2$ 。

② 1 焦尔(J)是 1 牛顿的力通过 1 米的距离所做的功。 $J = \text{N} \cdot \text{m} = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 = \text{Pa} \cdot \text{m}^3$ 。

状态方程式  $PV = nRT$  适用于温度不太低、压力不太高的情况。

例 1-2 80°C 时将 2.50 克  $\text{XeF}_4$  气体导入 3.00 升的真空容器中，求该气体的压力为多少？

解：根据式(1-1)或式(1-2)，可得

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{或} \quad P = \frac{W}{M_a} \frac{RT}{V}$$

已知  $n = \frac{2.50}{207.0} = 0.0121(\text{mol})$ ,  $V = 3.00(\text{l})$ ,  $T = 273.15 + 80 = 353(\text{K})$ ,

$R = 0.08206(\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

代入上式

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{0.0121 \times 0.08206 \times 353}{3.00} \\ &= 0.117(\text{atm}) \end{aligned}$$

例 1-3 将 0.495 克的氯仿( $\text{CHCl}_3$ )蒸气收集在体积为 127 毫升的烧瓶中，在 98°C 时瓶中蒸气压力为 0.992 大气压，试计算氯仿的分子量。

解：根据式(1-2)  $PV = \frac{W}{M_a} RT$ , 可得

$$M_a = \frac{WRT}{PV}$$

应注意  $R$  的单位若取  $1 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则有关数据的单位必须与此相对应，方可代入公式计算。

$$\begin{aligned} M_a &= \frac{0.495 \times 0.08206 \times (273 + 98)}{0.992 \times \frac{127}{1000}} \\ &= 120(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

该气体的分子量为 120。

## 二、分压定律

### 1. 分压定律

前面所讨论的是单一组分气体体系的性质，但在生产与科学实验中所遇到的气体常常是混和气体。气体的特性是能够均匀地充满给予它的全部空间，因此在任何容器中的气体混和物中，各组分气体只要不相互发生化学反应，而且它们分子本身的体积很小，分子之间的作用力也小到可以忽略不计，它们就互不干扰，如同单独存在一样，都能均匀地分布在整個容器内，占有与混和气体相同的总体积。例如在体积为  $V$ 、温度为  $T$  的容器中，盛有 A、B 两种气体，设它们不发生化学反应，对理想气体来说，组分 A 所占有的体积不因 B 的存在而减小，同样组分 B 所占有的体积也不因 A 的存在而减小；A、B 两组分都占有与 A、B 混和气体相同的总体积  $V$ 。在容器中 A、B 两组分都分别对器壁施加压力，这种组分气体对器壁所施加的压力叫做该气体的分压力（简称分

压), 它等于该组分气体单独存在并具有与混和气体相同体积、相同温度时所产生的压力。在容器中每一组分气体分子对器壁的碰撞频率不因其它分子的存在而改变, 因此混和气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。这就是道尔顿的分压定律。

$$P = p_A + p_B + \dots \quad (1-3)$$

例如:

$$P_{\text{总}} = p_{O_2} + p_{N_2} + p_{CO_2} + \dots$$

一般情况下, 气体状态方程式同样适用于混和气体以及混和气体中的某组分气体, 其气体状态方程式可分别表达如下。

对于混和气体

$$P_a V_a = n_a RT$$

对于混和气体中某组分气体

$$p_i V = n_i RT$$

例如:

$$p_A V = n_A RT \text{ 或 } p_B V = n_B RT$$

## 2. 分压的计算

用压力表可测量混和气体的总压力, 但直接测量各组分气体的分压是很困难的。通常可进行气体分析后, 再根据混和气体的总压力, 计算出某组分气体的分压。简单说明于下。

设混和气体中只含有 A、B 两组分气体, 则它们的分压分别为

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

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT \quad (2)$$

混和气体的总压力为

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

设  $n$  为混和气体的总摩尔数, 则  $n = n_A + n_B$ , 上式可写成

$$P = \frac{n}{V} RT \quad (3)$$

将式(1)、(2)分别被式(3)去除, 则得

$$\begin{aligned} \frac{p_A}{P} &= \frac{n_A}{n} \quad \text{或} \quad p_A = \frac{n_A}{n} P \\ \frac{p_B}{P} &= \frac{n_B}{n} \quad \text{或} \quad p_B = \frac{n_B}{n} P \end{aligned} \quad (1-4)$$

混和气体中某组分气体的摩尔数与混和气体总摩尔数之比叫做该组分气体的 摩尔分数。因而  $\frac{n_A}{n}$ 、 $\frac{n_B}{n}$  分别为混和气体中组分气体 A、B 的摩尔分数。式(1-4)表明混和气体中某组分气体的分压等于混和气体的总压力乘以该组分气体的摩尔分数。因此, 计算分压的关键在于如何求得组分气体的摩尔分数。

直接求取各组分的摩尔分数是困难的, 但一般可通过气体分析法测定混和气体中各组分气体的体积分数而得到其摩尔分数。最常见的气体分析法是利用适当的吸收剂来吸收某一组分气体。在温度和压力不变的条件下, 混和气体被吸收剂吸收后, 减小的体积占混和气体总体积的百分比即为该组分气体的体积分数。