

基础无机化学

(第三版) 上册

张淑民 编著
阎兰 修订
吴集贵

兰州大学出版社

基础无机化学

(第三版)

上册

张淑民 编著

阎 兰 修订
吴集贵

兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

基础无机化学.上册/张淑民编著. —3版. —兰州:
兰州大学出版社, 2003.1
ISBN 7-311-00179X/O·28

I. 基 II. 张 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(2003)第 004856 号

基 础 无 机 化 学

(第三版)

上册

张淑民 编著

阎兰 吴集贵 修订

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话 8617156 邮编 730000

E-mail press@onbook.com.cn

[http //www onbook com cn](http://www.onbook.com.cn)

兰州大学出版社激光照排中心照排

平凉地区印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16

印张 20

2003 年 1 月第 3 版

2003 年 1 月第 1 次印刷

字数: 452 千字

印数: 1~3000 册

ISBN 7-311-00179X/O·28

定价 30.00

内 容 简 介

本书是为适应综合性大学化学系教学改革(无机化学分两段教学)的需要而编写的 108~118 学时的基础无机化学(无机 I)教材。它以立意新、选材先进、内容丰富、语言精练等特点弥补了国内同类教材的不足。有些内容更是作者独有的体会。

全书共 19 章,分上下两册出版。上册包括第一至第十二章,以介绍化学原理为主;下册包括第十三至第十九章,主要介绍元素化学及无机化学反应中的一些规律性。每章配有习题,书后附有部分习题答案、附录等。

本书既可作为综合性大学化学系的教材,也可作为工科院校化工类专业及成人高校有关专业的参考书,对于自学者也颇有参考价值。

第三版修订说明

本书是张淑民教授毕生从事无机化学教学的结晶,整个修订工作是在张教授的关心和指导下、在吴集贵教授的帮助下进行的。修订版未改动原版整体框架,以图保持该书的特色。修订时更动较大的内容有:1. 增加了某些无机化学的新成就,如纳米材料、提取金及生产氢氰酸的新方法等;2. 更改了大 π 键形成条件、数目及类型的判断方法;3. “配位化合物”一章增加了配位场理论的内容;4. 元素周期表中增加了 2001 年由美国国家标准技术研究所公布的六个新元素(上册),并且为了便于学生对元素的名称进行中英文对照,我们引用了 2001 年由美国国家标准技术研究所公布的新元素周期表(下册)。

由于自己水平有限,修订中会有一些缺点甚至错误的地方,希望使用本书的老师、同学和其他读者提出批评及修改意见。

阎 兰
2002.5

第二版修订说明

本书是张淑民教授毕生从事无机化学教学的结晶,整个修订工作也是在张教授的关心和指导下进行的。修订版未改动原版整体框架,以图保持该书的特色。修订时更动较大的内容有:1. 增加了某些无机化学的新成就,如碳烯、化学法制氟等;2. 改写了热力学初步一章内容;3. 规范了一些术语、符号,以便与现行通用教材保持一致;4. 尝试对无机化学中某些规律性从治学的角度进行分析和小结,以期能培养学生综合分析和触类旁通的能力。

修订版由王流芳教授审校,阎兰老师也提出了许多宝贵的意见。

由于自己水平有限,修订中会有不少缺点甚至错误的地方,希望使用本书的老师、同学和其他读者提出批评和修改意见。

吴集贵

2002.5

前 言

本书在体系方面,为了照顾国内教师的习惯仍按先理论后元素的次序安排,但适当注意了各周期之间的差异性,如第二周期元素另列一章,第一与第二、三过渡系分别叙述。此外,“元素的分布和提取”另列一章是为了将元素的存在形式和制法集中考虑,便于初学者对比领会。

在内容方面则力求新颖。例如简单介绍了等离子体、液晶、大气污染和水污染、反应进度、超酸、碳氟化物、p 区元素的次周期性、非化学计量化合物、簇合物、四重键、镧系苯合物的四分组效应,等等。尤其是氧化还原方程式介质配平方法、利用元素电势图粗略判断氧化还原反应的产物、应用价层电子对互斥理论结合等电子原理判断无机小分子的杂化类型和有无大 π 键、非金属单质在碱性介质中的歧化水解等内容,都是一般教材中所没有的,有些更是作者独有的体会。多重平衡规则和等电子原理应用较多,也是本书的一个特点。

各节标题上有 * 号者或用小字排印者,教师可酌情删节。

在本书的编写和出版中,承蒙校、系、教研组各级领导的关怀和大力支持,如李笃、周效贤、杨汝栋、史启祯等同志对有关的几章提出了宝贵的意见,吴集贵同志在油印本的使用中也指出了许多疏漏和讹误之处。最后,又经南开大学申泮文教授和第四军医大学刘少炽教授仔细审阅并推荐出版。编者对上述各位同志及审阅者表示由衷的感谢。

“未能尽如人意,但求无愧我心”,何况编者水平有限,错误之处在所难免,渴望读者不吝指正、批评,以便修改。

张淑民

1989 年 3 月 19 日

于兰州大学化学系

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 化学研究的对象	(1)
§ 1-2 无机化学研究的对象	(1)
§ 1-3 无机化学课的内容、学习任务和方法	(2)
§ 1-4 无机化学中常用的计量单位	(2)
第二章 气体	(5)
§ 2-1 理想气体与实际气体	(5)
§ 2-2 气体分子的速度分布与能量分布	(10)
§ 2-3 空气	(11)
§ 2-4 物质的几种聚集状态	(15)
第三章 原子结构和周期系	(20)
§ 3-1 氢原子光谱和原子能级	(20)
§ 3-2 核外电子运动的特殊性	(23)
§ 3-3 核外电子的排布与元素周期系	(31)
§ 3-4 元素性质的周期性变化与原子结构的关系	(42)
第四章 化学键与分子结构	(53)
§ 4-1 离子键	(54)
§ 4-2 共价键	(62)
§ 4-3 金属键与金属晶体	(84)
§ 4-4 分子间力	(89)
第五章 溶液	(99)
§ 5-1 溶液概述	(99)
§ 5-2 非电解质稀溶液的依数性	(104)
§ 5-3 胶体溶液	(108)
第六章 化学热力学基础	(113)
§ 6-1 热力学第一定律	(113)
§ 6-2 焓(H)	(116)
§ 6-3 热化学	(118)
§ 6-4 热力学第二定律——变化的自发性	(126)

第七章 化学反应速度和化学平衡	(138)
§ 7-1 化学反应速度	(138)
§ 7-2 影响反应速度的因素	(143)
§ 7-3 化学平衡	(151)
§ 7-4 化学平衡的移动	(158)
第八章 电解质溶液	(165)
§ 8-1 强电解质与弱电解质	(165)
§ 8-2 强电解质溶液与活度的概念	(167)
§ 8-3 弱酸、弱碱的电离平衡	(168)
§ 8-4 同离子效应和缓冲溶液	(172)
§ 8-5 多元酸(碱)的电离	(176)
§ 8-6 盐类水解	(178)
§ 8-7 酸—碱理论的发展	(183)
§ 8-8 沉淀反应	(190)
第九章 氧化还原反应	(200)
§ 9-1 氧化还原反应	(200)
§ 9-2 原电池与电极电势	(206)
§ 9-3 电极电势的应用	(214)
*第十章 化学元素的分布和提取	(226)
§ 10-1 化学元素的分布	(226)
§ 10-2 化学元素的提取	(231)
第十一章 氢和稀有气体	(242)
§ 11-1 氢	(242)
§ 11-2 稀有气体	(246)
第十二章 第二周期元素	(253)
§ 12-1 概述	(253)
§ 12-2 锂	(262)
§ 12-3 铍	(263)
§ 12-4 硼	(266)
§ 12-5 碳	(275)
§ 12-6 氮	(281)
§ 12-7 硼化物、碳化物、氮化物	(292)
§ 12-8 氧	(294)
§ 12-9 水资源、水污染及水的净化	(301)
§ 12-10 氟	(305)

第一章 绪 论

§ 1-1 化学研究的对象

世界是由物质组成的,而物质又处于永恒的运动中。物质的运动形式从低级到高级,有:机械运动、物理运动、化学运动、生物运动及社会运动等等。按运动形式对科学分类,化学是研究物质的化学变化的科学。当然,此处所指的物质是具有静止质量的实物,而非场(如电磁场、引力场等),从物质结构的层次上讲,有分子、原子及离子、原子核和多种基本粒子(电子、质子、中子、光子等,其中光子是场粒子)等四个层次,化学研究一般是在原子核不发生变化的分子、原子及离子这些层次上进行的;从复杂程度上讲,化学运动形式经常伴有能量(如热量或光的吸收或放出)以及位置的变化等物理、机械运动形式;从具体内容上讲,化学研究物质的组成、结构、性质、变化规律及条件。综上所述,就不难对化学下一个定义。

§ 1-2 无机化学研究的对象

无机化学是化学的一个分支学科,它的研究对象是“各种元素及其化合物在自然界的存在、人工制取、性质和反应,以及各种现象间的内在联系和解释”。从元素讲,它不包括以碳元素为主体的有机化学,但是应当注意到无机化学和有机化学的界限正在缩小和泯灭,例如形成 $M-C$ 键(如二茂铁 $Fe(C_5H_5)_2$)的金属有机化合物已为这两门化学分支学科间搭了桥梁。

无机化学大体可分为合成无机化学、理论无机化学及应用无机化学三个分支。在合成无机化学方面,已经合成了许多有用的氟化合物、有潜在用途的稀有气体化合物、硼氢化物及其衍生物、多种多样的配合物(包括金属有机化合物)和超分子化合物;而且还在合成各种固体器件、能量转换材料以及有特殊用途的材料(如耐高温、耐腐蚀、高硬度、激光材料、核燃料、形状记忆材料等等);甚至试图制取有预定性质的材料(如在较高温度下仍具有超导电性质的材料)。在理论无机化学方面,晶体场和配位场理论已成功地应用于过渡金属配合物化学;酸碱理论在发展中;反应动力学中有关溶液中离子的性质和固态反应机理的内容已成为重要的研究领域。当然,所有的现代测定结构的方法都已在应用。在应用无机化学方面,从酸、碱、盐等基础工业到玻璃、陶瓷、水泥、肥料和冶金工业,实质上都是无机化学的应用。从衣、食、住、行到医药、工农业、国防等领域都能看到无机化学的应用。

与整个化学一样,无机化学的发展趋势也是定量化、微观化和学科之间的交叉渗透。例如金属有机化学、生物无机化学是近二三十年发展起来的边缘学科,至于地球化学则更为早

此

不论是在实验领域还是在理论领域,电子计算机的应用都将对化学的发展作出不可估量的贡献。

据国外权威化学家的调查估计,当前化学科学发展的优先领域是化学反应性能、化学催化作用以及生命过程的化学。

§ 1-3 无机化学课的内容、学习任务和方法

无机化学可按由浅入深和循序渐进的原则分为基础无机化学(无机 I)、中级无机化学(II)、高级无机化学(III)三个层次,无机化学三门课程在不同年级讲授。从大学一年级的基础无机化学课来说,其内容可分为基础理论(包括原子、分子结构和化学键,化学热力学初步,各类平衡,配合物化学及核化学)和描述性化学(包括按元素族或区讲授的单质及化合物的存在、结构、性质及用途等)。

基础理论虽然是粗略的、定性的甚至是不太严格的,但却是很必要的,因为它对描述性部分具有指导意义。至于各族元素的知识则是课程所独有的,没有一门其它课可以代替。因而,基础无机化学课的学习任务是要求掌握化学反应的基础理论,从而认识重要元素及其化合物的性质和变化规律。所谓变化规律主要是指某一类物质的反应性能(如酸、碱性,热稳定性,氧化性,还原性,配合物的离解稳定性等)和以周期系为指针的规律。

对于基础无机化学的学习方法,基础理论部分和元素部分略有不同。对于前者应着重概念的理解和深化。各种理论模型是对实际事物的模拟和近似,因而都有它的局限性和特定的条件。例如理想气体与真实气体、理想晶体和实际晶体等都是有很大差异的,对于气态小分子适用的理论应用到固态物质时常会失效,因此千万不能把理论绝对化。对于元素部分的学习方法,则应在微观的结构理论和宏观的热力学理论的指导下,以元素周期系为基础,充分理解各族、各周期性质变化的规律,尤其是化学性质变化的规律。例如对于碱金属、碱土金属等 s 区元素,因为原子结构决定它们没有变价且是很活泼的金属,它们的化合物即以强碱和各种盐类为主,了解盐类的水溶解性和热稳定性就成为 I A 族、II A 族元素性质的关键;又如 p 区元素中因成对的 p 电子或 ns^2 电子能拆开而分别显价,其正氧化态有 $\Delta = +2$ 的差异,但 d 区元素则因 d 电子能连续失去而显连续的正氧化态,从而显示出与 p 区元素的差别。再则,d 区元素因 d 轨道未满而能接受许多配位体形成各式各样的配合物,这也是 d 区元素的重要特征。如此看来,了解各族、各区、各周期氧化态的变化对学习元素部分的知识是至关重要的,因为化学反应中变价的氧化还原反应占绝大多数,这不仅可以帮助我们正确地写出某一化学反应式,甚至可以正确地选择反应条件(如溶液的酸、碱性等)。

化学是一门实验科学。实验不仅可以验证理论,而且是通向科学殿堂的必由之路。基础课的实验虽然简单,但对基本技能的训练和养成仔细、准确、整洁、注意安全等良好习惯而言,实验是不可代替的,是书本知识无法达到的。

§ 1-4 无机化学中常用的计量单位

多年来世界各国在物理及化学领域所使用的计量单位很不一致,如长度有的用英尺、英

寸等英制单位,有的用米制单位;温度则摄氏度($^{\circ}\text{C}$)、华氏度($^{\circ}\text{F}$)及热力学温度(K)并行;能量和热量有的用卡路里(卡),有的用焦耳(J)(1卡=4 184 焦耳)。这些不同的计量单位虽可相互换算,但却对信息交流带来诸多不便。1971 年第 14 届国际计量大会(CGPM)决定使用包括“物质的量”在内的国际单位制(SI),从而使计量单位得到了统一。我国也已立法决定使用国际单位制。SI 共有七个基本单位,见表 1-1。

表 1-1 SI 基本单位

物 理 量	单 位 名 称	符 号
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
发光强度	坎[德拉]	cd
物质的量	摩[尔]	mol

上述的基本单位也可认为是将过去的厘米、克、秒(cm、g、s)制改成了米、千克、秒制,并增设了四个基本单位。除基本单位外,还有根据它们或其它导出单位表示的导出单位,见表 1-2。

表 1-2 无机化学中常用的导出单位

物 理 量	单 位 名 称	符 号
力	牛顿	$\text{N}(\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2} = \text{J}\cdot\text{m}^{-1})$
能量、热量	焦耳	$\text{J}(\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2})$
功率	瓦特	$\text{W}(\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3} = \text{J}\cdot\text{s}^{-1})$
电量、电荷	库仑	$\text{C}(\text{A}\cdot\text{s})$
电位差	伏特	$\text{V}(\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-1} = \text{J}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
电阻	欧姆	$\Omega(\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-2} = \text{V}\cdot\text{A}^{-1})$
频率	赫兹	$\text{Hz}(\text{s}^{-1})$
体积	立方米	m^3
密度	千克每立方米	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
压力	牛顿每平方米(帕斯卡)	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}(\text{Pa}) = \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$
表面张力	牛顿每米	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1} = \text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$
偶极矩	库仑米	$\text{C}\cdot\text{m} = \text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}$
磁矩	安培平方米	$\text{A}\cdot\text{m}^2$
热容量	焦耳每开尔文	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
熵	摩尔每立方米	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
浓度	(或摩尔每立方分米)	$(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$

如表 1-3 所示,用一致的词冠和符号以 10 的方次表示单位的因数(分数或倍数)。

如何使用法定计量单位,我国提出了具体的时间表和说明,在有关文件中规定 1990 年

底全国各行各业应全面完成时间计量单位的过渡,自 1991 年 1 月起,除个别特殊领域外,不允许再使用非法定计量单位。考虑到我国实际情况,我国保留了一些国家选定的非国际单位制单位,例如时间的单位有分(min)、时(h)、天(d);质量单位有吨(t)、原子质量单位(u);体积单位有升(L、l);能量单位有电子伏特(eV)等。这些单位虽不是国际单位制单位,但我国规定它们是我国的法定计量单位。

表 1-3 常用国际单位制的词冠

因 数	词 冠	符 号	因 数	词 冠	符 号
10^{12}	太拉	T	10^{-1}	分	d
10^9	吉咖	G	10^{-2}	厘	c
10^6	兆	M	10^{-3}	毫	m
10^3	千	k	10^{-6}	微	μ
10^2	百	h	10^{-9}	纳诺	n
10	十	da	10^{-12}	皮可	p

由此可见,我国的法定计量单位是以国际单位制单位为基础,根据我国具体情况,适当增加了一些单位,其中也包括了一些选定的非国际单位制单位。所以在评论有关“量和单位”的使用情况时,应该考查“是否符合我国的法定计量单位”,而不宜讲“是否符合 SI 单位”。我国的法定单位包括了 SI,但本身并不构成单位制,因此不能将“法定计量单位”称为“法定计量单位制”。

值得提出的是,我们经常使用的“摄氏××度”应改成“××摄氏度”。其原因是因为“摄氏度”三个字是一个整体,代表摄氏温度的单位,不能把一个单位的名称拆成两段使用。另外,我国国家标准明确规定,压力的单位为帕斯卡(Pa),不允许再使用“大气压(atm)”、“毫米汞柱(mmHg)”、“毫米水柱(mmH₂O)”、“巴(bar)”、“托(Torr)”。

对于 SI 中的物质的量(n ,简称物量,旧称摩尔数之所以不妥正如不能用米数来代替长度一样)及其单位摩尔(mol),有必要略加说明。摩尔的定义有如下两条:

(1)摩尔是一系列的物质的量。该系统中所包含的基本单位数与 0.012 千克碳-12(即¹²C)的原子数目相等。

(2)在使用摩尔时,基本单位应予指明,可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子,或是这些粒子的特定组合。

根据第一条,摩尔这个单位不是质量的单位,而是数量的单位。0.012 千克(或 12 克)¹²C 的原子数恰为阿伏加德罗常数 N_A [$N_A = (6\ 022\ 045 \pm 0\ 000\ 031) \times 10^{23}$] 个,所以物质的量认为是以阿伏加德罗常数为单位来计量的物理量。

对“粒子的特定组合”举例说明如下:1 摩尔($H_2 + \frac{1}{2}O_2$),1 摩尔($0\ 7808N_2 + 0\ 2095O_2 + 0\ 0094Ar + 0\ 0003CO_2$),…。圆括号中的物质即所谓的粒子的特定组合。后一例恰好表示 1 摩尔的空气(混合物)。据此,凡以前称为“克分子”、“克离子”、“克当量”等带“克”字形容的名词都已被废除。例如 $1\text{mol } \frac{1}{2}H_2SO_4$, 不能再说成“1 克当量 H_2SO_4 ”或“1 当量 H_2SO_4 ”。^①

① 通常所说的摩尔质量 M ($M = \frac{\text{质量}(m)}{\text{物质的量}(n)}$) 和摩尔体积 V_m ($V_m = \frac{\text{体积}(V)}{\text{物质的量}(n)}$), 分别表示每摩尔物质的质量和体积,但对 m 及 V 并没限制用特定的单位,如 m 用 kg 或 g 均可, V 用 m^3 或 dm^3 均可。至于 $22\ 414\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 只是理想气体在标准状况(273 15K 和 101 325kPa)下 V_m 的特定值。

第二章 气 体

自从阿伏加德罗应用分子概念阐明了气体反应体积比的关系后,人们认识到气体是由独立的分子组成的,而化学反应是分子的重新组合。另外,研究气体的压力(p)、体积(V)、热力学温度(T)之间的关系形成了几种气体定律,以及为了解释气体的各种性质而建立了气体分子运动论。对气体降温加压过程中气体定律出现了偏差,随后变成液体,最后成为固体的事实,使人们认识到分子间存在吸引力。总之,研究气体的实践和理论是化学从宏观向微观发展的一个早期的里程碑,直到目前,人们对液体、固体性质的了解远不如气体清楚,而以液体所知最少。

§ 2-1 理想气体与实际气体

1 理想气体定律

(1)理想气体状态方程式

不论容器的大小,气体可以均匀地充满它的整个空间;而且两种气体能均匀混合成气体溶液,并不会自动分开;气体受热或减压时体积可以膨胀,加压时体积又缩小。这些现象都说明气体分子在不停地运动扩散,分子之间的距离与分子自身的体积相比是很大的。气体表现的压力是分子运动不断撞击容器壁的结果。

实践证明,理想气体的 p 、 V 、 T 三者的关系遵守下列的气体状态方程式:

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

式中 p 为压力,过去常用标准大气压(atm)表示,现已改用帕斯卡(Pa)或千帕斯卡(kPa)表示。

$$1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 101.3 \text{ kPa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

V 为体积,常以立方分米(dm^3)表示。

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

T 是以开尔文(K)表示的温度($T = (273.15 + t)^\circ\text{C}$ 是使用摄氏温度时的换算式)。 n 为气体的物质的量(旧称摩尔数)。因 $n = \frac{m}{M}$, 质量 m 的单位若用 g, 摩尔质量 M 的单位若用 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子分母中约去 g 后, n 的单位即为 mol。 R 叫通用气体常数,其数值只和 p 、 V 的单位有关,表 2-1 中汇集了 R 的数值和单位。

举例来说,1mol 理想气体,在 273.15K 及 101.3kPa 的标准状况下, $V_m = V_0 = 22.414 \text{ dm}^3$

时,则由(2-1)式可得

$$R = \frac{pV_0}{nT} = \frac{101.3 \text{ kPa} \times 22.414 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.314 \left(\frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

表 2-1 R 的数值和单位

单位制	p	V	n	T	R
通用制	atm	L	mol	K	$0.08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
	mmHg	mL	mol	K	$6.236 \times 10^4 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{mL}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
国际制	Pa	m ³	mol	K	$8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$
	kPa	dm ³	mol	K	$8.314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$

由(2-1)式可以看出, pV 具有能量的单位,这可由 $pV = \frac{F}{S} \times S \times l = F \times l$ (F 为力, S 为面积, l 为距离) 看出。

气体状态方程式也可表示成别的形式。

$$\text{如} \quad p = \frac{m}{V} \frac{RT}{M} = \frac{dRT}{M} \quad (2-2)$$

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

式中 d 为密度,不论(2-1)式或(2-2)式,若已知三个变量,就可求算第四个变量。

最后要指出,所谓的理想气体是指分子间的吸引力和分子本身的体积可以忽略不计,即低压和高温下,能完全服从上述方程式的气体。

例 1 现在一般认为能得到的最高真空是 $1.3 \times 10^{-13} \text{ kPa}$ 。求在 27°C 时这个体积为 1 毫升的真空中所含气体的分子数。

$$\begin{aligned} \text{解: 根据 } n &= \frac{pV}{RT} = \frac{1.3 \times 10^{-13} \text{ kPa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} \\ &= 5 \times 10^{-20} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{分子数} = 6.0 \times 10^{23} \times 5 \times 10^{-20} = 3 \times 10^4 \text{ 个}$$

例 2 假定空气中 N_2 和 O_2 的体积分数分别为 79% 与 21%, 计算空气的平均相对分子质量。求在 25°C 和 100 kPa 条件下空气的密度是多少 ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

$$\text{解: 平均相对分子质量 } M = 28.0 \times 79\% + 32.0 \times 21\% = 28.8$$

$$\begin{aligned} \text{空气密度 } d &= \frac{Mp}{RT} = \frac{28.8 \times 100}{8.31 \times (273 + 25)} \\ &= 1.16 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

(2)混合气体的分压定律

实践过程中往往会遇到几种气体混合在一起的混合气体,例如空气就是氮、氧、稀有气体等的混合气体;用排水集气法制得的气体也是被该温度下的水蒸气所饱和的混合气体,温度一定时混合气体只要不起反应(如化合或聚合),物质的量不变,即总分子数不变,也能遵守理想气体的状态方程式。各组分气体能各自碰撞容器而表现压力,我们把同一温度下,某种组分气

体单独占据混合气体的总体积时所表现的压力,叫做该组分气体的分压力。

设 T 一定,在总体积为 V 的容器中,用不占体积的理想隔板将气体 A、B 分隔成两个部分,抽开隔板则两种气体自动混合均匀。令 p_A 、 p_B 分别代表 A、B 气体的分压力,则

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

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B = (n_A + n_B) \times \frac{RT}{V}$$

于是可得出分压定律:“温度一定时,混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。”同时也看出, T 一定时,分压与单位体积中该气体的物质的量成正比。如为多种气体混合则分压定律的数学表达式为:

$$p_{\text{总}} = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i \quad (2-3)$$

脚标 i 表示为第 i 种气体, Σ 是求和之意。

分压定律的另一表示形式为:

$$\frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{n_A \times \frac{RT}{V}}{\frac{RT}{V} \times \sum_i n_i} = \frac{n_A}{\sum_i n_i}$$

$$p_A = p_{\text{总}} \times \frac{n_A}{\sum_i n_i} \quad (2-4)$$

式中的 $\frac{n_A}{\sum_i n_i}$ 为气体 A 的物质的量分数,即 A 在混合气体的物质的量中所占的份数(物质的量百分率)。物质的量分数永远是小于 1(100%)的数值。

在密闭空间中,当水的蒸发与水汽的凝结达到平衡时,此时水面上水的蒸气压(饱和)不再变化。显然,温度愈高,该温度下水的蒸气压也愈大。当水的蒸气压等于外界大气压(在海平面上为 101.3kPa)时,水即达沸点(100℃)。实际上,上述这些性质是液体的共性。表 2-2 中列出了水在不同温度下的蒸气压,以供计算时查阅。

表 2-2 水的蒸气压和温度的关系

温度 (℃)	压力 (kPa)	温度 (℃)	压力 (kPa)	温度 (℃)	压力 (kPa)
0	0.61	21	2.48	30	4.24
5	0.87	22	2.64	40	7.37
10	1.23	23	2.80	50	12.33
15	1.70	24	2.98	60	19.91
16	1.82	25	3.17	70	31.14
17	1.94	26	3.36	80	47.33
18	2.06	27	3.56	90	70.08
19	2.19	28	3.78	100	101.3
20	2.34	29	4.00	374	22055.04

在水面上收集难溶于水的气体如氢、氧等时,水蒸气压力与气体分压力有如下关系:

$$p_{\text{气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{水蒸气}}$$

例3 今将 97.30kPa 压力的氮气 60cm³、39.99kPa 压力的氧气 200cm³ 和 55.98kPa 压力的氢气 80cm³, 压入 250cm³ 的真空瓶中, 求混合后各气体的分压力和混合气体的总压力。

解: 前面的(2-3)式、(2-4)式均涉及 n , 而(2-3)式中的 T 在本题中又是未知数, 故可按分压力的定义(单独占据整个容器时表现的压力)求算较为简便。

按 T 一定时, $p_1 V_1 = p_2 V_2$,

$$\text{则 } p_{\text{N}_2} = \frac{97.30 \times 60}{250} = 23.35(\text{kPa})$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{39.99 \times 200}{250} = 31.92(\text{kPa})$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{55.98 \times 80}{250} = 17.91(\text{kPa})$$

$$p_{\text{总}} = 23.35 + 31.92 + 17.91 = 73.18\text{kPa}$$

例4 在 16℃ 和 101.3kPa 时, 于水面上收集 500cm³ 氧, 这些氧经干燥后质量是多少克? 已知 16℃ 时水的饱和蒸气压为 1.82kPa。

解: 已知总压为 101.3kPa, 故

$$p_{\text{O}_2} = 101.3 - 1.82 = 99.5(\text{kPa})$$

设 O₂ 的质量为 m 克, 则 $n_{\text{O}_2} = \frac{m}{32}$, 又

$$T = 273 + 16 = 289\text{K}, V = 0.500\text{dm}^3,$$

代入 $pV = nRT$ 式得:

$$99.5 \times 0.500 = \frac{m}{32} \times 8.314 \times 289$$

$$\therefore m_{\text{O}_2} = 0.64\text{g}$$

(3) 气体扩散定律

这一定律要涉及气体的运动速度, 所以先简要介绍一下气体分子运动论的主要观点及结论。该理论认为:

(a) 气体分子不停地做无规则的高速运动。

(b) 气体分子彼此碰撞以及与器壁碰撞是完全弹性的, 即碰撞时不损失能量, 但有能量的交换。由于碰撞, 分子速度的大小和方向随时都在改变, 所以只能使用“平均速度” v 的概念。

(c) 单个分子的平均平移动能与热力学温度 T 成正比, 即

$$\frac{1}{2} m v^2 = c \times T \quad (2-5)$$

m 为分子的质量, c 为比例常数, 对所有气体的数值均相同。

气体分子运动论的主要结论如下式所示:

$$pV = \frac{1}{3} n M' v^2 = nRT \quad (2-6)$$

式中 M' 为以千克表示的摩尔质量(如 CO₂ 的 $M' = 0.0440\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), nM' 为分子的总质量。由(2-6)式可知, 气体分子的平均速度为:

$$v^2 = \frac{3RT}{M'} \text{ 或 } v = \left(\frac{3RT}{M'} \right)^{1/2} \quad (2-7)$$

由(2-7)式看出, 气体分子的平均速度随温度的升高而增大, 随相对分子质量的增大而减小。