

高职高专无机化学教材

无机化学

李佳成 刘桂芝 张 凤 主编



哈尔滨地图出版社

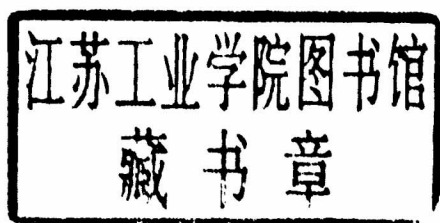
高职高专教材

无机化学

WHJI HUAXUE

主 编 李佳成 刘桂芝 张 凤

编 委 李桂芬 姜孟海 王润玲



哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨 •

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/李佳成, 刘桂芝, 张凤主编. —哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2009. 6

ISBN 978-7-5465-0065-2

I. 无… II. ①李…②刘…③张… III. 无机化学—高等学校: 技术学校—教材 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 089379 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码: 150086)

哈尔滨天兴速达印务有限责任公司印刷

开本: 787 mm×1 092 mm 1/16 印张: 16.75 字数: 428 千字

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5465-0065-2

印数: 1~3 000 定价: 28.80 元

前 言

本书与教育部高职高专规划教材《无机化学》(三年制, 化学工业出版社) 配套使用。在编写中力求体现高职教学的要求和特点, 体现理论知识与生产、生活的紧密联系, 突出基本概念、基本知识和基本计算及应用。在内容取材上, 注重知识点的典型性、代表性和应用性, 章后习题力求覆盖面广, 深浅适宜, 并富有启发性。同时注意例题解题思路的整理和凝练, 可帮助学生提高学习能力, 使学生思维能力得到锻炼, 对知识的应用得到强化。学生从高中到高职的学习是一个质的飞跃, 高中与高等职业学校的办学层次不同, 培养目标也不同。高等职业教育的主要任务是培养高技能人才, 高技能人才对企业的技术创新和实现科技成果向现实生产力的转化起着重要作用。因此, 高等职业教育是直接为经济建设服务的教育, 是一种就业教育。

无机化学课程是化工类专业的一门基础课, 也是后续有机化学、分析化学、物理化学及中药化学等课程的基础课, 其内容包括四大化学平衡原理(电离平衡、沉淀平衡、氧化还原平衡、配合平衡)与基本理论(原子结构理论、分子结构中的价键理论与杂化轨道理论、配位化合物中的杂化轨道理论)及元素化学两大部分。为了帮助学生顺利地由高中到高等职业学习的过渡, 使其掌握本门课程的知识, 为学习后续课程奠定良好的基础, 我们特编写此书。

本书第一章至第八章由张凤(七台河职业学院)编写; 第九章至十三章由刘桂芝(七台河职业学院)编写; 第十四至二十章由李佳成(七台河职业学院)编写, 同时李桂芬、姜孟海、王润玲(七台河职业学院)也参加了本书的编写。由于时间紧, 作者的水平有限, 本书难免存在不妥之处, 敬请读者批评指正。

编 者

2008 年 12 月

目 录

第一章 绪论.....	1
第一节 什么是化学.....	1
第二节 无机化学概述.....	2
习题一.....	5
第二章 气体.....	6
第一节 气体的状态方程.....	6
第二节 混合气体的分压定律.....	7
习题二.....	10
第三章 稀溶液的依数性.....	11
第一节 溶液的饱和蒸气压下降.....	11
第二节 沸点升高和凝固点下降.....	13
第三节 渗透压.....	15
习题三.....	17
第四章 化学热力学初步.....	19
第一节 基本概念.....	19
第二节 热力学第一定律.....	21
第三节 热化学.....	21
第四节 化学反应的方向.....	25
习题四.....	30
第五章 化学反应的速率.....	32
第一节 反应速率概念.....	32
第二节 反应速率理论.....	33
第三节 浓度对反应速率的影响.....	36
第四节 温度对反应速率的影响.....	39
第五节 催化剂对反应速率的影响.....	41
习题五.....	42
第六章 化学平衡.....	45
第一节 平衡常数.....	45
第二节 K^θ 和 $\Delta_r G_m$ 的关系.....	48
第三节 化学平衡的移动.....	50
习题六.....	52
第七章 电离平衡和酸碱理论.....	55
第一节 强电解质的电离.....	55
第二节 弱电解质的电离平衡.....	56
第三节 盐类的水解.....	63
第四节 酸碱理论的发展.....	66

习题七.....	73
第八章 沉淀溶解平衡	75
第一节 溶度积和溶解度.....	75
第二节 沉淀溶解平衡的移动.....	76
习题八.....	82
第九章 原子结构和元素周期律	84
第一节 微观粒子运动的特殊性.....	84
第二节 核外电子运动状态的描述.....	86
第三节 核外电子排布和元素周期律.....	89
第四节 元素基本性质的周期性.....	95
习题九.....	99
第十章 化学键与分子结构	101
第一节 离子键理论.....	101
第二节 共价键理论.....	104
第三节 金属键理论.....	108
第四节 分子间作用力.....	110
习题十.....	117
第十一章 氧化还原反应	119
第一节 原电池.....	119
第二节 氧化还原反应方程式的配平.....	124
第三节 电解.....	126
第四节 化学电源.....	127
第五节 电势—pH 图的基本概念.....	130
习题十一.....	137
第十二章 卤素	139
第一节 卤素单质.....	139
第二节 卤化氢和氢卤酸.....	142
第三节 卤化物.....	144
第四节 卤素的含氧酸及其盐.....	147
习题十二.....	151
第十三章 氧族元素	153
第一节 氧.....	153
第二节 硫和硫化物.....	159
第三节 硫的含氧化合物.....	161
第四节 硒和碲.....	166
习题十三.....	167
第十四章 氮族元素	169
第一节 氮和氮的化合物.....	169
第二节 磷和磷的化合物.....	176

第三节 砷、锑、铋.....	183
习题十四.....	187
第十五章 碳族元素.....	189
第一节 碳.....	189
第二节 硅.....	194
第三节 锗、锡、铅.....	197
习题十五.....	199
第十六章 硼族元素.....	201
第一节 硼.....	201
第二节 铝.....	204
第三节 镓、铟、铊.....	204
习题十六.....	205
第十七章 碱金属和碱土金属.....	207
第一节 单质.....	207
第二节 碱金属和碱土金属的化合物.....	208
第三节 锂、铍的特殊性.....	210
习题十七.....	210
第十八章 配位化合物的价键理论.....	212
第一节 配位化合物的基本概念.....	212
第二节 配位化合物的稳定性.....	215
第三节 配合平衡.....	216
第四节 配位化合物的价键理论.....	219
第五节 配合物的晶体场理论.....	222
习题十八.....	229
第十九章 铜、锌副族.....	230
第一节 铜副族.....	230
第二节 锌副族.....	233
习题十九.....	236
第二十章 过渡元素.....	238
第一节 钛副族.....	238
第二节 钒副族.....	241
第三节 铬副族.....	243
第四节 锰副族.....	246
第五节 铁、钴、镍.....	249
第六节 铂系元素.....	256
第七节 内过渡元素.....	257
习题二十.....	258

第一章 绪 论

第一节 什么是化学

化学是一门对人类社会的发展起着重要作用的实用科学。现代人类的衣、食、住、行和健康都离不开化学。化学科学研究和应用的范围非常广泛,一般可分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学等分支学科。其中,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。随着科学的发展和进步,化学与其他学科结合,产生了许多新的交叉学科,如生物化学、农业化学、地球化学、土壤化学、环境化学、食品化学等。很多学科和专业都与化学有着紧密的联系,而化工类各专业与化学的联系则更为紧密。

一、无机化学研究的对象

化学的主要研究对象是物质和物质的化学变化。在化学变化中,分子组成或原子、离子等结合方式发生了质变,产生了新物质,但各元素原子核均不改变。这种质变是由分子中原子或离子的外层电子运动状态改变而引起的。

无机化学是一门研究所有元素的单质及其化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)的组成、结构、性质、制备及其变化规律和应用的科学。化学研究的目的在于,通过对实验的观察、认识,探究物质的化学变化规律,并将这些规律应用于人类生活、生产和科学研究各领域。

二、早期的化学

出于对自然界物质的好奇心,人们很早就从自然界分离出纯化学物质方面获得成功,如:从花卉和某些昆虫体内提取染料,用于作画和染布。但是直至 19 世纪初,化学家才搞清这些染料的详细化学结构。人类很早就通过化学反应,创造出新物质。最早的当属活性炭和肥皂。

1. 木材加热,失去水分→活性炭

此过程中,由 C, H, O 彼此键合的纤维素发生了化学变化,氢和氧结合生成水。剩下的碳成为活性炭。而逆过程不能发生。

2. 脂肪酸 + 碱 $\xrightarrow{\Delta}$ 肥皂(脂肪酸盐)

肥皂是非天然产物,是偶然被发现的。人们用火加热食物,脂肪滴到木材燃烧后的灰烬里(含有一些碱),而得到肥皂。比活性炭的发现更早。有了早期的随机发现,人们开始有意识地将物质放在一起加热,看看会有什么结果发生。最早的合金是青铜(约公元前 3600 年)。

3. $\text{Cu} + \text{Sn} \xrightarrow{\text{加热}} \text{青铜}$

4. 铁矿 + 木炭 $\xrightarrow{\text{加热}} \text{CO} + \text{Fe}$

铁的冶炼,创造了铁器时代。除了 Pt, Au, Ag 等金属可以天然单质形态存在外,大多数金属均以类似方法得到,当然也可以得到 Cu 和 Sn (温度较低)。古埃及人在公元前 1400 年就将矿物混合加热,制造出玻璃。

三、化学是中心科学

化学与许多其他科学领域相关, 这些领域包括农业、电子学、药学、生物学、环境科学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学等。在很多相关领域, 化学都起到重要作用。化学家的任务是: 制造新药, 保障人类的健康; 生产用于制造住所、衣服和交通的材料; 发明提高粮食产量和保证粮食供应的新方法, 保障人类的衣食住行。

在人类由古代穴居人的野蛮生活进化到现在这样一个文明世界的变化过程中, 化学起到了“中心”的作用, 使我们不仅可与自然和谐相处, 而且可使我们实现自己的愿望。

四、化学是实用性和创造性科学

探索自然, 找出过去并不知道的和具有实用性的化学物质, 这一过程, 就是为应用而进行的创造。因而“实用性”和“创造性”是密切相关的。化学家曾进行大量的动植物体中化学物质的分离、提纯和结构测定(创造), 并应用于人们的生产和生活之中(实用)。此类工作目前仍在大量进行。现在, 人们已经开始开展从海洋生物体内分离、提取和提纯化合物, 这些化合物的分离和结构确定, 也体现出化学的创造性。通常, 我们不可能从动植物体中分离得到大量新的药物, 因为这种做法不但破坏性极强, 而且造价昂贵。取而代之, 化学家用其他简单化合物, 通过化学合成, 制备出新的化合物, 达到大量提供临床应用的目的。

有时, 天然化合物的结构可以通过创造性的化学合成而改变, 进而达到性质方面的改善。大自然并非是世外桃源, 这里有为生存而进行的残酷战斗。昆虫为生存而吃植物, 有些植物可释放出驱赶这些昆虫的化学物质, 同时, 可通过这种化学物质的气味, 通知附近的同类植物, 有不速之客进犯, 则同类植物也会释放出这种化学物质。以此达到保护自己和种群的目的。人们则可以研究这种化合物的结构, 合成出来, 用于保护我们的农作物。昆虫也把化学物质作为求偶时的联络信号。当我们得知是何种化合物后, 就可以人工合成, 用来诱杀有害昆虫, 控制它们的繁殖。

生物可产生大量的抗生素, 预防和治疗细菌的侵害; 人们同样可以模仿生物, 合成出这样的抗生素, 用于预防和治疗由细菌感染而引起的疾病。大自然是我们的好老师。

第二节 无机化学概述

一、化学学科的分类

化学在发展过程中, 依照所研究的分子类别和研究手段、目的、任务的不同, 派生出不同层次的许多分支。在 20 世纪 20 年代以前, 化学分为无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四个分支。20 年代以后, 由于世界经济的高速发展, 化学键的电子理论和量子力学的诞生、电子技术和计算机技术的兴起, 化学研究在理论上和实验技术上都获得了新的手段, 导致这门学科从 30 年代之后飞跃发展, 呈现出崭新的面貌。现在把化学内容一般分为生物化学、有机化学、高分子化学、应用化学和化学工程学、物理化学、无机化学等五大类共 80 项, 实际包括了七大分支学科。

根据当今化学学科的发展以及它与天文学、物理学、数学、生物学、医学、地学等学科相互渗透的情况, 化学可作如下分类:

无机化学: 包括元素化学、无机合成化学、无机固体化学、配位化学、生物无机化学、

有机金属化学等。

有机化学：包括普通有机化学、有机合成化学、金属和非金属有机化学、物理有机化学、生物有机化学、有机分析化学。

物理化学：包括化学热力学、化学动力学、结构化学。

分析化学：包括化学分析、仪器和新技术分析。

高分子化学：包括天然高分子化学、高分子合成化学、高分子物理化学、高聚物应用、高分子物力。

核化学：包括放射性元素化学、放射分析化学、辐射化学、同位素化学、核化学。

生物化学：包括一般生物化学、酶类、微生物化学、植物化学、免疫化学、发酵和生物工程、食品化学等。

二、元素的起源和发现

无机化学起源于古代。在人类早期历史中，经典实验带动了新材料的缓慢发展。古代文明的标志是玻璃和陶器的制造。通过减少或增加空气的比例，可以使陶器呈现黑色或红色。到了公元 500 年，不同颜色的釉面结合已经达到炉火纯青的地步。这些发展均可视为无机化学的起源。元素的发现史如表 1-1 所示。

表 1-1 元素的发现史

年代 /年	发现元素数目 /个	发现的元素
史前	3	C, S, Au, 天然单质态存在
公元前 3000	5	Ag, Cu, Pb, Sn, Hg, 稳定矿石
公元前 1000	1	Fe, 需要高温还原
公元前 500	1	Zn, 大约 90%纯度
至 1650	3	As, Sb, Bi (与 Pb 混合)
1650—1700	1	P, 1669 年
1700—1750	3	Co, Ni, 天然 Pt
1750—1775	7	H, N, O, Cl(气体); Ni, Mn, Bi(纯净)
1775—1780	5	Cr, Mo, W, Te, Ti(1910 年得以纯化)
1800—1825	18	Li, Na, K, Mg, Sr, Ba, Ce, Ir, Os, Pd, Rh, Zr; B, Cd, I, Se
1825—1850	9	Br, Si, Be, Al, V, La, Ru, Th, U
1850—1875	5	Rb, Cs, Ga, Ti, Nb
1875—1900	约 11	5 种稀有气体: F, Ge, Po, Ra, Ac(放射性); 镧系元素
1900—1925	约 10	Rn, Ta, In, Hf, Re, Pa 镧系元素
1925—1950	11	镧系: Tc, Pm, Fr, At, Np, Pu, Am, Cm, Bk(人造超铀元素)
1950—1975	10	最后 2 种纯化的稀土; 8 种人造元素
1975—1989	约 4	人造元素

* 注意：发现元素重复出现，后者表明为纯化物

各元素是随着时间的推移而逐步被发现的。1750 年之前, 化学的发展十分缓慢。1750 年之后, 由于进行了大量有目的的研究, 现代化学的基本理念已经形成。1750 年至 1950 年, 在化学的理论和技术的得到了长足的发展的同时, 发现了大量的新元素。如: 18 世纪的气体研究; 19 世纪初, 活泼金属的电解法制备, 以及在 5 年之中对稀有气体的识别; 1940 年后的十年, 发现新元素的步伐缓慢下来, 因为此时已“没有新的世界可以去占领”, 直至铀的所有元素被全部发现。此时, 人们的研究热点转向超铀元素的合成。

三、无机化学的发展历史

无机化学学科是随着元素发现而逐步发展起来的。因而可以说, 在科学发展进程中, 无机化学是化学学科的鼻祖。并且, 许多基于无机化学方面的工作, 导致化学基础理论的形成。最基础的理论之一是物质的量的计算。可以通过不同的途径合成出组成成分相同的化合物, 如氧化物的制备途径: (1) 金属在空气中加热; (2) 碳酸盐加热分解; (3) 从溶液中沉淀得到氢氧化物, 加热脱水等。在以上系列变化中, 不管途径如何, 得到产物的分子式不变, 要符合 Dalton 原子理论的“组成恒定”法则。且在各变化过程中, 可准确计算各物质的量。

在 19 世纪的前 50 年, 不仅发现了半数以上的元素, 而且进行了这些元素简单化合物性质的研究。如: 1800 年左右, 人们经过探索研究, 发现了 NCl_3 的强爆炸性质和 HF 的强腐蚀性。而那时, 尽管牛奶和血液研究被普遍重视, 直至 1820 年, 也只有少数的有机化合物为人们所知, 更谈不上有机化学理论的发展了。19 世纪中期为有机化学的光谱研究的热点时期; 而在 1900 年左右, 人们在物理化学方面的探索掀起新的研究高潮。相比而言, 将近一个世纪, 人们忽略了无机化学的研究。随后, 元素周期表形成、放射化学的发展、非水溶剂和过渡金属化合物研究等, 标志着现代无机化学阶段的开始。1930 年, 现代无机化学成为人们新的研究热点。典型的研究为:

stock 等: 乙硼烷的氢桥键(变形的价键理论); 硅的研究。

Werner 等: 过渡金属配合物化学。

Karus 等: 非水溶剂, 放射化学。

同时, 发展了现代无机化学的理论, 并应用于解决化学中的疑难问题, 这些理论包括: 建立于波动性质之上的基本粒子发现和原子结构, 衍出现代无机化学的价键理论和分子结构理论; 以及过渡金属配合物中的晶体场理论等。

四、无机化学的近代发展

以上研究奠定了现代无机化学的基础, 并拓宽了现代无机化学的领域。人们对于理论和实验科学体系的研究要求和新材料的生产应用需求, 以及对从前研究甚少的元素性质的了解渴望, 刺激无机化学研究进入了一个崭新的时代(近代发展始于 1950 年)。此时, 对于原子能量的研究, 集中于重过渡金属元素和镧系元素(发现了 Zr 和 Hf 的化学性质的相似性和中子吸收性质的不同); 电子工业和随之而来的计算机行业的发展, 促进了鲜为人知的半导体材料(Ga, Ge, In 和 Se)的发展; 另外一个显著特点是, 在相关行业中造就了大批人才, 包括科学家和技术人员。

在过去的近 50 年中, 人们对于新方法、新理论、新领域(如金属在生物体系的发展)、新材料、新催化剂、高产出和低污染等的追求, 有力促进了无机化学的发展。以至于在周期表中非稳定的 Tc 也被发现可用于医药之中。除了特别不稳定的元素, 人们对化学元素的探索

涉及了整个周期表中的每一种元素,这些元素的性质均有据可查。无机化学迅速发展,成为人们所感兴趣的学科,但并未能解决学生提出的所有问题,而且,编写的教科书中的一些数据就和理论已经过时了。因此,要求学科的内容随着新的发现而不断更新。如:“惰性气体”的概念已经为人们普遍接受。1962年第一个氙的化合物的出现,引起轰动,以至于在两年之内,有接近上百篇文章进行此方面的报道,同时,将“惰性气体”改称为“稀有气体”。超导体临界温度从5K提高到23K的过程是十分漫长的。另一个激动人心的例子,是1986年临界温度为40K的超导体的报道。在临界温度以下,超导体的电阻为零。这种超导体是一种复合氧化物,含有铜、稀土和碱土元素。高温超导体引起轰动的原因是它本身有望应用于制造各种电器设备。1990年,发现了碳60(利用石墨电极、高温电弧放电,形成含有 C_{60} 的混合物,分离得到纯产物),围绕着它的发现,人们对合成方法进行了大量研究。

以上的例子说明,促进学科发展的因素为纯科学研究和应用性研究。这些研究均以前人的知识为基础。无机化学是基于元素周期表建立起来的系统化学。因此,学习无机化学,必须牢固掌握基础知识,同时,要了解学科的发展动态。这一点对于任何学科的学习都适用。

习 题 一

一、判断题

1. 化学变化有新物质产生,而物理变化无新物质产生。()
2. 化学变化是由于构成分子的原子外层电子运动状态的改变而引起的、原子核不变的一类变化。()
3. 元素的变化为物理变化而非化学变化。()
4. 化学变化特点是原子核不变分子组成或原子间结合方式发生变化。()
5. 化学反应常伴有发光现象,但并非所有的发光现象都属于化学反应。()

二、选择题

1. 化学研究的对象是具有宏观实体的物质,它不包括()。
A. 稀有气体 B. 混合物 C. 电子流或 γ 射线 D. 地球外的物质
2. 纯的无机物不包括()。
A. 碳元素 B. 碳化合物 C. 二者都对 D. 二者都错
3. 下列哪一过程不存在化学变化?()
A. 氨溶于水 B. 蔗糖溶在水中 C. 电解质溶液导电 D. 照相底片感光。

第二章 气 体

气体有实际气体和理想气体之分。理想气体被假设为气体分子之间没有相互作用力, 气体分子自身没有体积。当实际气体压力不大, 分子之间的平均距离很大, 气体分子本身的体积可以忽略不计, 温度又不低, 导致分子的平均动能较大, 分子之间的吸引力相比之下可以忽略不计, 实际气体的行为就十分接近理想气体的行为, 可当做理想气体来处理。以下内容中讨论的全部为理想气体。但不应忘记, 实际气体与之有差别, 用理想气体讨论得到的结论只适用于压力不高、温度不低的实际气体。

第一节 气体的状态方程

一、理想气体

1. 描述气体状态的物理量

表 2-1 气体状态的物理量

物理量	单位
压强 P	帕斯卡 $\text{Pa}(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$
体积 V	立方米 m^3
温度 T	开尔文 K
物质的量 n	摩尔 mol

2. 理想气体的基本假定

(1) 忽略气体分子的自身体积, 将分子看成是有质量的几何点(质点)。

(2) 碰撞, 包括分子与分子、分子与器壁之间的碰撞, 是完全弹性碰撞, 无动能损耗。分子间作用力被忽略。在高温和低压下, 实际气体接近理想气体。故这种假定是有实际意义的。

3. 气体压力的产生

气体的压力是指气体分子对器壁的作用力, 是分子对器壁碰撞的结果。

质量为 m 、速度为 v 的分子碰撞器壁, 无动能损失, 则以速度 $-v$ 弹回, 动量的改变量为: $-mv - mv = -2mv$ 。

动量的改变量等于器壁对分子作用力 F' 的冲量: $F't = -2mv$, $F' = -2mv/t$ 。

分子对器壁的作用力则为: $F = 2mv/t$ 。

这个力和分子的运动方向一致, 即碰撞造成的压力。由于分子极多, 这种压力是连续的, 好比雨中雨点对雨伞的作用。

4. 理想气体的经验公式

Boyle 定律: n, T 一定时 $V \propto 1/P$ ($\propto$ 为成正比)。

Avogadro 定律: P, T 一定时 $V \propto n$ 。

Gay-Lussac 定律: n, p 一定时, $V \propto T$ 。综合上三式: $V \propto \frac{nT}{p}$ 。

以 R 做比例系数, 则有: $V \propto \frac{nRT}{p}$, 即: $VP = nRT$ 。此式即为理想气体状态方程, 其中:

$$R = \frac{PV}{nT}。$$

二、实际气体的状态方程

1. 实际气体的压强 $P_{\text{实}}$

理想气体的 P 是忽略了分子间的吸力, 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, 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: $P = P_{\text{实}} + P_{\text{内}}$ 。

我们来讨论 $P_{\text{内}}$ 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, 故有: $P_{\text{内}} \propto \left[\frac{n}{V} \right]^2$ 。令比例系数为 a , 则有:

$$P = P_{\text{实}} + a \left[\frac{n}{V} \right]^2 \left[\frac{n_{\text{内}}}{V} \right]。 \quad (1)$$

2. 实际气体的体积 $V_{\text{实}}$

理想气体的体积是指可以任凭气体分子运动, 且可以无限压缩的理想空间, 原因是气体分子自身无体积。但实际气体的分子体积则因分子的体积不能忽略而不同。 5 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: $V_{\text{分}} = B \text{ dm}^3$, 则 $V_{\text{实}} = 5 \text{ dm}^3$, 而 $V = V_{\text{实}} - V_{\text{分}}$, $V = (5 - B) \text{ dm}^3$ 。

设每摩尔气体分子的体积为 $b \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则有: $V = V_{\text{实}} - nb$ 。 (2)

3. 实际气体的状态方程

理想气体状态方程: $PV = nRT$, 将(1)和(2)式代入其中, 得:

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

此方程是荷兰科学家范德华(Vander Waals)提出的, 称范德华方程。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。当 $n=1$ 时, 有: $\left[P_{\text{实}} + \frac{a}{V^2} \right] [V_{\text{实}} - b] = RT$, V 为摩尔体积。

第二节 混合气体的分压定律

一、基本概念

1. 混合气体与组分气体

由两种或两种以上的气体混合在一起组成的体系, 称为混合气体, 组成混合气体的每种

气体, 都称为该混合气体的组分气体。显然, 空气是混合气体, 其中的 O_2 , N_2 , CO_2 等, 均为空气的组分气体。

2. 混合气体的摩尔分数

组分气体的物质的量用 n_i 表示, 混合气体的物质的量用 n 表示, 则: $n = \sum_i n_i$ 。

i 组分气体的摩尔分数用 x_i 表示, 则: $x_i = \frac{n_i}{n}$ 。

例如: 由 3molH_2 和 1molN_2 组成的混合气体, 其中: $x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n} = \frac{3}{4}$, $x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} = \frac{1}{4}$,

则: $\sum_i x_i = 1$ 。

3. 总体积与分压

混合气体所占有的体积称为总体积, 用 $V_{\text{总}}$ 表示。当某组分气体单独存在, 且占有总体积时, 其具有的压强, 称为该组分气体的分压, 用 P_i 表示。且有关系式: $P_i V_{\text{总}} = n_i RT$ 。

4. 总压和分体积

混合气体所具有的压强, 称为总压, 用 $P_{\text{总}}$ 表示。当某组分气体单独存在, 且具有总压时, 其所占有的体积, 称为该组分气体的分体积, 用 V_i 表示。关系式为: $P_{\text{总}} V_i = n_i RT$ 。

5. 体积分数

$V_i/V_{\text{总}}$ 总称为该组分气体的体积分数。

二、分压定律——分压与总压的关系

如图 2-1 所示: N_2 和 O_2 混合, 测得混合气体的 $P_{\text{总}}$ 为 $4 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

按分压的定义, $P_{N_2} = 2 \times 10^5 \text{Pa}$, $P_{O_2} = 2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。可见: $P_{\text{总}} = P_{N_2} + P_{O_2}$ 。

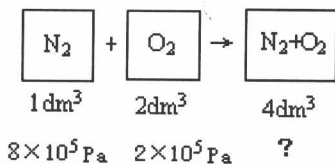
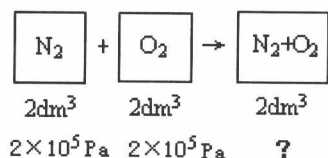


图 2-1

道尔顿(Dalton)进行了大量实验, 提出了混合气体的分压定律: 混合气体的总压等于各组分气体的分压之和, 即 $P_{\text{总}} = \sum P_i$ 。此定律为道尔顿分压定律。

理想气体混合时, 由于分子间无相互作用, 故在容器中碰撞器壁产生压力时, 与独立存在时是相同的, 亦即在混合气体中, 组分气体是各自独立的。这是分压定律的实质。

三、分压与组成之间的关系

$$P_{\text{总}} V_{\text{总}} = nRT \quad (1)$$

$$P_i V_{\text{总}} = n_i RT \quad (2)$$

$$(2)/(1) \text{得: } \frac{P_i}{P_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n} = x_i, \text{ 即 } P_i = P_{\text{总}} \cdot x_i。$$

组分气体的分压等于总压与该组分气体的摩尔分数之积。

$$P_{\text{总}} V_i = n_i RT \quad (3)$$

$$(3)/(1) \text{得: } \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n} = x_i, \text{ 故 } P_i = P_{\text{总}} \cdot x_i = P_{\text{总}} \frac{V_i}{V_{\text{总}}}。$$

$$\text{同理: } P_{N_2} = \frac{3 \times 10^5 \times 6}{6} = 3 \times 10^5 (\text{Pa})。$$

$$\text{由道尔顿分压定律: } P_{\text{总}} = P_{O_2} + P_{N_2} = 1 \times 10^5 + 3 \times 10^5 = 4 \times 10^5 (\text{Pa})。$$

例1 在某温度下将 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 $O_2 (3 \text{ dm}^3)$ 和 $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 $N_2 (6 \text{ dm}^3)$ 充入 6 dm^3 的真空容器中, 求混合气体的各组分的分压及总压。

解: 由分压的定义得:

$$O_2: P_1 = 2 \times 10^5 \text{ Pa}, V_1 = 3 \text{ dm}^3, V_2 = 6 \text{ dm}^3$$

$$P_{O_2} = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{2 \times 10^5 \times 3}{6} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}, \text{ 同理: } P_{N_2} = \frac{3 \times 10^5 \times 6}{6} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}。$$

$$\text{由道尔顿分压定律: } P_{\text{总}} = P_{O_2} + P_{N_2} = 1 \times 10^5 + 3 \times 10^5 = 4 \times 10^5 \text{ Pa}。$$

例2 常压下 ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$), 将 4.4 g CO_2 , 11.2 g N_2 和 16 g O_2 相混合, 求混合后各组分的分压。

解: 各组分的组成分别为:

$$n_{CO_2} = \frac{4.4}{44} = 0.1 \text{ mol}; n_{N_2} = \frac{11.2}{28} = 0.4 \text{ mol}; n_{O_2} = \frac{16}{32} = 0.5 \text{ mol},$$

$$n_{\text{总}} = n_{CO_2} + n_{N_2} + n_{O_2} = 0.1 + 0.4 + 0.5 = 1.0 (\text{mol}),$$

$$P_{CO_2} = P_{\text{总}} x_{CO_2} = 1 \times 10^5 \times \frac{0.1}{1.0} = 0.1 \times 10^5 (\text{Pa}),$$

$$P_{N_2} = P_{\text{总}} x_{N_2} = 1 \times 10^5 \times \frac{0.4}{1.0} = 0.4 \times 10^5 (\text{Pa}),$$

$$P_{O_2} = P_{\text{总}} x_{O_2} = 1 \times 10^5 \times \frac{0.5}{1.0} = 0.5 \times 10^5 (\text{Pa})。$$

习 题 二

1. 在 0°C 及 101.325 kPa 下, 纯干空气的密度为 $1.293 \times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求空气的摩尔质量。
2. 在室温下, 某氮气钢瓶内的压力为 538 kPa , 若放出压力为 100 kPa 的氮气 160 dm^3 , 钢瓶内的压力降为 132 kPa , 试估计钢瓶的体积。氮气作为理想气体处理。
3. 两个体积相同的烧瓶用玻管相通, 通入 0.7 mol 氮气后, 使整个系统密封。开始时, 两瓶的温度相同, 都是 300 K , 压力为 50 kPa 。今若将一个烧瓶浸入 400 K 的油浴中, 另一烧瓶的温度保持不变, 试计算两瓶中各有氮气的量和温度为 400 K 的烧瓶中气体压力。
4. 有 2.0 dm^3 的潮湿空气, 压力为 101.325 kPa , 其中水汽的分压为 12.33 kPa 。设空气中 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 的体积分数分别为 0.21 和 0.79 , 试求:
 - (1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 的分体积;
 - (2) $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 在潮湿空气中的分压力。
5. 计算 298 K 时分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中所占的比例。
6. 在一个容积为 0.5 m^3 的钢瓶内, 放有 16 kg 温度为 500 K 的 $\text{CH}_4(\text{g})$, 试计算容器内的压力。
 - (1) 用理想气体状态方程;
 - (2) 用范德华方程。
 已知 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的常数, $a=0.228\text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $b=0.427 \times 10^{-4}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
7. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的临界温度、临界压力和临界摩尔体积分别为: $T_c=304.3\text{ K}$, $P_c=73.8 \times 10^5\text{ Pa}$, $c=0.0957\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, 试计算:
 - (1) $\text{CO}_2(\text{g})$ 的范德华常数 a , b 的值;
 - (2) 313 K 时, 在容积为 0.005 m^3 的容器内含有 0.1 kg $\text{CO}_2(\text{g})$, 用 Vander Waals 方程计算气体的压力;
 - (3) 在与 (2) 相同的条件下, 用理想气体状态方程计算气体的压力。