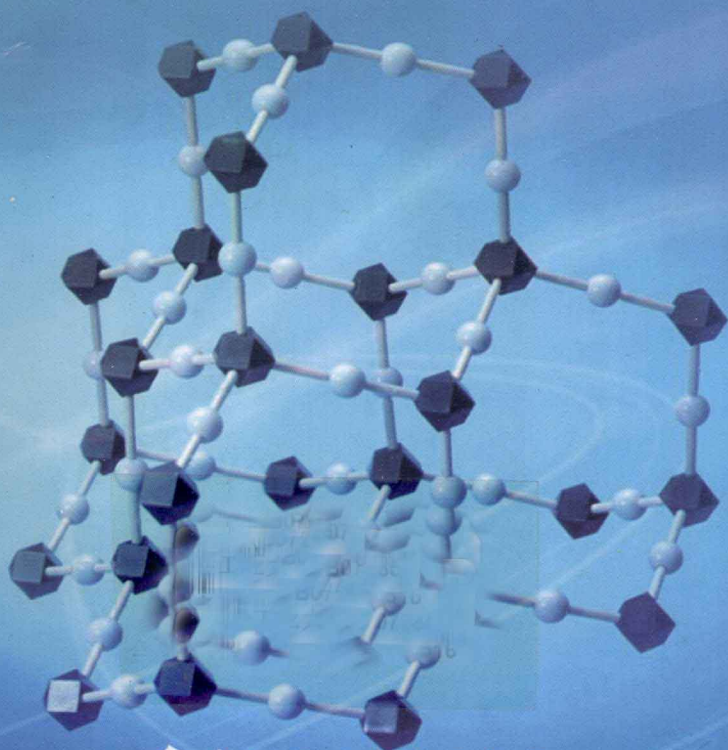




网络继续教育课程学习指导丛书

无机与分析化学

童 辉 程淑玉 李美娟 主编



武汉理工大学出版社

网络继续教育课程学习指导丛书

无机与分析化学

主 编 童 辉 程淑玉 李美娟

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 提 要

本教材是学生学习的第—门化学基础课程,是针对远程教育的特点编写的一本学习和辅导用书。

本书内容包括化学热力学和动力学、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)、物质结构基础和元素化学基本知识、基本的滴定分析方法、分光光度法及有关的理论。

本书对无机化学及分析化学的主要内容进行了简化与归纳,可供与化工、材料、冶金、轻工、环境、生物、制药等相关的本、专科学生使用,也可供学习无机化学与分析化学知识的读者作为学习辅导书和考试复习书使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学/童辉,程淑玉,李美娟主编. —武汉:武汉理工大学出版社, 2011. 9

ISBN 978-7-5629-3586-5

I. ① 无… II. ① 童… ② 程… ③ 李… III. ① 无机化学-继续教育-教材
② 分析化学-继续教育-教材 IV. ① O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 186988 号

项目负责人:徐 扬

责任编辑:彭佳佳

责任校对:陈军东

装帧设计:董君承

出版发行:武汉理工大学出版社

社 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号(邮编:430070)

网 址:<http://www.techbook.com.cn>

经 销:各地新华书店

印 刷:安陆市鼎鑫印务有限责任公司

开 本:787×960 1/16

印 张:29.25

插 页:1

字 数:573 千字

版 次:2011 年 9 月第 1 版

印 次:2011 年 9 月第 1 次印刷

印 数:1~3000 册

定 价:45.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87394412 87383695 87384729 87397097(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

前 言

无机与分析化学是高等学校化工、材料、冶金、轻工、环境、生物、制药等有关专业的基础必修课。

本书依据无机及分析化学网络教学考试大纲进行编写,共16章。本书对无机化学与分析化学的主要内容进行了简化与归纳,系统地介绍了化学热力学和动力学、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)、物质结构基础和元素化学基本知识、基本的滴定分析方法、分光光度法及有关的理论。本书编写时,紧扣教学基本要求,注意基本知识的系统讲解和归纳,强调对基本概念、基本原理的理解,突出重要知识点的应用。通过学习本课程,使学生较好地掌握无机与分析化学的基本知识、基本理论和基本技能,培养学生的科学思维能力,灵活运用知识、分析问题和解决问题的能力,使学生在科学方法上得到初步训练,为后续课程的学习奠定基础。

课程每章均包括学习要求、教学内容、习题及参考答案。学习要求用以指导学生了解本章的基本教学要求与内容,便于学生自主地学习。习题可以帮助学生更好地掌握基本的概念与原理,熟悉重要知识点的应用与计算。参考答案给出了较详细的解题过程,有助于学生课后的自学与复习。附录中附有六套模拟试卷及参考答案,其中上、下学期各三套,可以帮助学生了解自己的学习情况,更好地准备复习与备考。

本书由童辉、程淑玉、李美娟编写,并由童辉统稿。编者分工如下:童辉编写第3、4、8、9章,第1、5、6、7、10章的无机化学部分;李美娟编写第2、15、16章,第1、5、6、7、10章的分析化学部分;程淑玉编写第11、12、13、14章。本书在编写过程中得到了武汉理工大学网络学院、武汉理工大学出版社的领导和编辑们的热情支持和帮助,在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中难免有不当和欠妥之处,敬请读者批评指正。

编者

2011年8月

目 录

1 气体和溶液	(1)
1.1 气体	(1)
1.2 溶液	(7)
2 定量分析概论	(12)
2.1 定量分析概述	(12)
2.2 定量分析中的误差	(14)
2.3 提高分析结果准确度的方法	(20)
2.4 有效数字及运算	(23)
3 热化学	(29)
3.1 热力学术语和基本概念	(30)
3.2 热力学第一定律	(32)
3.3 化学反应的反应热	(34)
3.4 盖斯(Hess)定律	(39)
3.5 反应热的计算	(39)
4 化学反应的基本原理	(47)
4.1 化学反应的方向和吉布斯函数变	(47)
4.2 化学平衡	(54)
4.3 化学反应速率	(62)
5 酸碱平衡与酸碱滴定	(83)
5.1 酸碱质子理论	(83)
5.2 弱酸、弱碱的解离平衡	(85)
5.3 缓冲溶液	(92)

5.4	滴定分析概述	(97)
5.5	酸碱滴定法	(103)
5.6	酸碱滴定法的应用	(112)
6	沉淀-溶解平衡与沉淀分析法	(122)
6.1	沉淀与溶解平衡	(122)
6.2	沉淀的生成和溶解	(125)
6.3	沉淀滴定法	(136)
6.4	重量分析法	(140)
7	氧化还原反应与氧化还原滴定	(154)
7.1	氧化还原反应的基本概念	(154)
7.2	电化学电池	(158)
7.3	电极电势的应用	(165)
7.4	氧化还原滴定法	(170)
8	原子结构和元素周期律	(188)
8.1	氢原子结构	(189)
8.2	多电子原子结构	(194)
8.3	元素周期表和元素性质的周期性	(200)
9	分子结构与晶体结构	(212)
9.1	价键理论	(212)
9.2	杂化轨道理论	(218)
9.3	晶体的结构和类型	(222)
9.4	离子晶体与离子极化	(228)
9.5	分子间作用力与氢键	(239)
9.6	原子晶体和混合型晶体	(247)
10	配位平衡与配位滴定	(253)
10.1	配合物的基本概念	(254)
10.2	配位平衡	(257)
10.3	配合物的价键理论	(262)
10.4	配合物的应用	(268)

10.5	配位滴定法	(270)
11	s 区金属	(292)
11.1	s 区金属概述	(292)
11.2	s 区金属元素工业制备方法	(293)
11.3	s 区单质的化学性质	(293)
11.4	s 区元素的化合物	(294)
11.5	对角线规则	(298)
12	p 区元素	(303)
12.1	p 区元素概述	(303)
12.2	硼族元素	(304)
12.3	碳族元素	(308)
12.4	氮族元素	(312)
12.5	氧族元素	(319)
12.6	卤素元素	(327)
12.7	p 区元素化合物性质的递变规律	(333)
13	d 区元素	(339)
13.1	d 区元素概述	(339)
13.2	铬族元素	(341)
13.3	锰元素	(346)
13.4	铁钴镍	(350)
14	ds 区元素	(357)
14.1	铜副族元素	(357)
14.2	锌副族元素	(361)
14.3	含镉、含汞工业废水的处理	(366)
15	吸光光度法	(373)
15.1	吸光光度法概述	(373)
15.2	吸光光度法基本原理	(374)
15.3	分光光度计的基本部件	(379)
15.4	吸光光度法分析条件的选择	(380)

15.5	分光光度法的应用	(385)
16	玻璃系统分析方法	(390)
16.1	玻璃原料及组成	(390)
16.2	玻璃系统分析步骤	(392)
16.3	玻璃主要成分测定方法	(397)
附录 1	模拟试卷及答案	(405)
附录 2	一些物质的标准热力学函数	(442)
附录 3	弱酸、弱碱的解离平衡常数	(448)
附录 4	溶度积常数	(449)
附录 5	配离子的标准稳定常数(298.15 K)	(451)
附录 6	标准电极电势(298.15 K)	(453)
参考文献		(459)

1 气体和溶液

学习要求:

1. 理想气体是指气体分子本身没有体积且分子间没有相互作用力的气体。一般,温度较高或压力较低时的稀薄气体可看做理想气体。

2. 理想气体状态方程式: $pV = nRT$;能运用该方程式进行相关的计算。

3. 掌握道尔顿(Dalton)分压定律的含义,能熟练进行计算。

(1) 在温度和体积恒定时,混合气体的总压等于混合气体中各组分气体分压之和: $p = p_1 + p_2 + \cdots + p_n$ 。

(2) 混合气体中某组分气体 B 的分压 p_B 等于该组分的摩尔分数与总压 p 的乘积: $p_B = p \frac{n_B}{n}$ (n_B 为气体 B 的物质的量, n 为混合气体的总的物质的量)。

4. 了解分体积定律。混合气体中某一组分气体 B 的分体积 V_B 是该组分单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积。

1.1 气 体

物质的存在状态对其化学行为是有影响的;物质状态的变化虽是物理变化,但常伴有化学变化。因此,对化学工作者来说,研究物质的状态是必要的。本章将在理想气体状态方程式的基础上,重点讨论混合气体的分压定律。

1.1.1 理想气体状态方程式

气体的基本特性:扩散性和可压缩性。气体没有固定的体积和形状,是最易被压缩的聚集状态。不同的气体能以任何比例均匀混合,密度比液体和固体的密度小得多。理想气体只是一种人为假定的气体模型,实际中它是不存在的。分子不占有空间体积,并且分子之间没有相互作用力的气体称为理想气体。理想气体分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞不造成动能损失。一般,温度较高或压力较

低时的稀薄气体可看做理想气体。对于理想气体,描述气体性质的物理量压强 p 、体积 V 、绝对温度 T 和物质的量 n 之间有一定的关系:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

式中 R ——摩尔气体常数,其数值与气体种类无关,取值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T ——热力学温度(K);

p ——压力(Pa 或 kPa);

V ——体积(m^3 或 L);

n ——物质的量(mol)。

在实际运算中, p 的单位常用 kPa,则计算所得体积的单位为 L。

式(1.1)称为理想气体状态方程式。

例如,某气体在 $T=273.15 \text{ K}$, $p=101.325 \text{ kPa}$, $n=1 \text{ mol}$ 时,气体的标准摩尔体积 $V_m=22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3=22.414 \text{ L}$ 。

1.1.2 理想气体状态方程式的应用

1. 计算 p, V, T, n 四个物理量之一

【例 1.1】 在实验室中,由金属钠与氢气在较高温度($t>300 \text{ }^\circ\text{C}$)下制取氢化钠时,反应前必须将装置用无水无氧的氮气置换。氮气由氮气钢瓶提供,容积为 50.0 L ,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,压力为 15.2 MPa 。

(1) 计算钢瓶中氮气的物质的量 $n(\text{N}_2)$ 和质量 $m(\text{N}_2)$;

(2) 若将实验装置用氮气置换了 5 次后,钢瓶压力下降了 13.8 MPa ,计算在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.100 MPa 下,平均每次耗用氮气的体积。

解 (1) 已知: $V=50.0 \text{ L}$, $T=(273.15+25)\text{K}=298.15 \text{ K}$, $p_1=15.2 \text{ MPa}=15.2 \times 10^3 \text{ kPa}$

由理想气体状态方程 $pV=nRT$,推出:

$$n_1(\text{N}_2) = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{15.2 \times 10^3 \text{ kPa} \times 50.0 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 307 \text{ mol}$$

则:

$$m(\text{N}_2) = n_1(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2) = 307 \text{ mol} \times 28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.60 \times 10^3 \text{ g}$$

(2) $p_2=13.8 \text{ MPa}$, $V=50.0 \text{ L}$, $T=298.15 \text{ K}$,消耗的氮气的物质的量为:

$$n_2(\text{N}_2) = \frac{(p_1 - p_2)V}{RT} = \frac{(15.2 - 13.8) \times 10^3 \text{ kPa} \times 50.0 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 28.3 \text{ mol}$$

在 298.15 K , 0.100 MPa 下,每次置换耗用氮气的体积 $V(\text{N}_2)$ 为:

$$V(\text{N}_2) = \frac{1}{5} \times \frac{28.3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{100 \text{ kPa}} = 140 \text{ L}$$

2. 确定气体的密度和摩尔质量

测定气体或易挥发液体蒸气的密度,是常用的了解物质性质的方法。根据理想气体状态方程式,可以从摩尔质量求得一定条件下的气体的密度,也可以由测定所得的气体密度来计算摩尔质量,进而求得相对分子质量或相对原子质量。这是测定摩尔质量的经典方法。目前,测定摩尔质量最理想的仪器是质谱仪。

【例 1.2】 一般条件下,惰性气体和大多数物质不发生反应,但氙可以与氟形成多种氟化物(XeF_n),在 353 K, 15.6 kPa 时,实验测得某氟化氙的密度为 $1.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,试确定该氟化氙的分子式。

解 由 $pV=nRT$, $n=\frac{m}{M_r}$ (M_r 表示相对分子质量)可推出:

$$M_r = \frac{mRT}{pV} \quad (1.2)$$

将 $\rho=\frac{m}{V}$ 代入式(1.2)可得该氟化氙的相对分子质量为:

$$\begin{aligned} M_r &= \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{15.6 \times 10^3 \text{ kPa}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 353 \text{ K} \\ &= 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

而 Xe 的相对原子质量为 131, F 的相对原子质量为 19, 则有 $131+19n=207$, 解得 $n=4$, 因此分子式为 XeF_4 。

1.1.3 气体的分压定律和分体积定律

1. 理想气体混合物

当几种不同的气体在同一容器中混合时,相互间不发生化学反应,分子本身的体积和它们相互间的作用力都可以略而不计,这就是理想气体混合物。

2. 组分气体的分压

混合气体中组分气体所施加的压力,称为组分气体的分压。

混合前后,各组分气体的温度和体积保持不变,混合气体中每一组分气体都能均匀地充满整个容器的空间,又互不干扰,如同单独存在于容器中一样。任一组分气体分子对容器壁碰撞所产生的压力不因其他组分气体的存在而有所改变,而与它独占整个容器时所产生的压力相同。对于理想气体来说,某组分气体的分压力等于在相同温度下该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。

3. 道尔顿(Dalton)分压定律

1801 年,英国科学家道尔顿通过实验观察提出:在温度和体积恒定时,混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和。其数学表达式为:

$$p = \sum_B p_B = p_1 + p_2 + \cdots \quad (1.3)$$

式中 p ——混合气体的总压(kPa);

p_B ——任一组分气体 B 的分压(kPa)。

如果以 n_B 表示 B 组分气体的物质的量, p_B 表示它的分压, 在温度 T 时, 混合气体体积为 V , 则:

$$\begin{aligned} p_B V &= n_B RT \\ p_B &= \frac{n_B RT}{V} \end{aligned} \quad (1.4)$$

以 n 表示混合气体中各组分气体的物质的量之和, 则:

$$n = \sum_B n_B$$

以式(1.4)除以式(1.1), 得:

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n}$$

令 $\frac{n_B}{n} = x_B$, 则:

$$p_B = \frac{n_B}{n} p = x_B p \quad (1.5)$$

式(1.5)中 x_B 为 B 组分气体的物质的量分数, 又称为摩尔分数。式(1.5)表明, 混合气体中某组分气体的分压等于该组分气体的摩尔分数与总压的乘积。

【例 1.3】 在容积为 50.0 L 的容器中, 含有 140.0 g 的 CO 和 20.0 g 的 H_2 , 温度为 300 K。试计算: (1) CO 与 H_2 的分压; (2) 混合气体的总压。

解 (1) 已知 $V=50.0$ L, $T=300$ K, $n(\text{CO}) = \frac{140.0 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2) = \frac{20.0 \text{ g}}{2.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 10 \text{ mol}$, 根据 $p_B = \frac{n_B RT}{V}$, 则有:

$$p(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})RT}{V} = \frac{5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{50.0 \text{ L}} = 250 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{V} = \frac{10 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{50.0 \text{ L}} = 500 \text{ kPa}$$

(2) 设混合气体总压为 p , 根据分压定律可得:

$$p = p(\text{CO}) + p(\text{H}_2) = 250 \text{ kPa} + 500 \text{ kPa} = 750 \text{ kPa}$$

【例 1.4】 在 273.15 K, 101.3 kPa 时, 将 1 L 的干燥空气慢慢通过二甲醚液体, 通气完成后, 测得二甲醚失重为 0.0335 g, 求 273.15 K 时二甲醚的饱和蒸汽压。

解 二甲醚(CH_3OCH_3)的摩尔质量为 $46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 0.0335 g 二甲醚的物

质的量为:

$$n_1 = \frac{0.0335 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

通过二甲醚的干燥空气的摩尔数为:

$$n_2 = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \text{ kPa} \times 1 \text{ L}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 4.46 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

由于实验是在恒压的条件下完成的,体系的总压力保持为 101.3 kPa。根据气体分压定律,二甲醚的饱和蒸汽压应等于混合气体中二甲醚的分压,即:

$$\begin{aligned} p_{\text{二甲醚}} &= px_{\text{二甲醚}} = p \times \frac{n_1}{n_1 + n_2} \\ &= 101.3 \text{ kPa} \times \frac{7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}}{7.28 \times 10^{-4} \text{ mol} + 4.46 \times 10^{-2} \text{ mol}} \\ &= 1.63 \text{ kPa} \end{aligned}$$

4. 分体积定律

阿马格分体积定律是理想气体性质的必然结果。它是指混合气体中某一组分 B 的分体积 V_B 是该组分单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积。其数学表达式为:

$$V = \sum_B V_B \quad (1.6)$$

根据理想气体状态方程式可以说明式(1.6)。由于混合气体中各组分间不发生化学反应,在 T, p 不变的条件下,有下列关系式:

$$n = \sum_B n_B, \quad V_B = \frac{n_B RT}{p}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\sum_B n_B RT}{p} = \frac{n_1 RT}{p} + \frac{n_2 RT}{p} + \dots = V_1 + V_2 + \dots = \sum_B V_B$$

令

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1.7)$$

式(1.7)中 φ_B 为 B 组分的体积分数,等于 B 的分体积与混合气体的总体积之比。在 p 不变时:

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = x_B, \quad \varphi_B = x_B \quad (1.8)$$

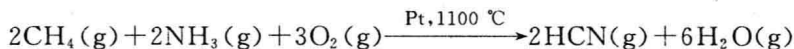
即组分 B 的体积分数等于其摩尔分数。将式(1.5)与式(1.8)相关联,可得到:

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = x_B = \varphi_B$$

$$p_B = \varphi_B p \quad (1.9)$$

这说明混合气体中组分 B 的分压 p_B 等于体积分数与总压的乘积。

【例 1.5】 氰化氢(HCN)气体是用甲烷和氨作原料制造的。反应如下:



如果反应物和产物的体积是在相同温度和相同压力下测定的,试计算:(1) 与 3.0 L CH_4 反应所需氨的体积;(2) 与 3.0 L CH_4 反应所需氧气的体积;(3) 当 3.0 L CH_4 完全反应后,生成的 $\text{HCN}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的体积。

解 (1) 已知 $V(\text{CH}_4) = 3.0 \text{ L}$, $\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{NH}_3)} = \frac{2}{2} = 1$, 根据分体积定律 $\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n}$ 可得:

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{V(\text{CH}_4)} = \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{CH}_4)} = 1$$

所以

$$V(\text{NH}_3) = V(\text{CH}_4) = 3.0 \text{ L}$$

(2) 已知 $V(\text{CH}_4) = 3.0 \text{ L}$, $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CH}_4)} = \frac{3}{2}$, 根据分体积定律 $\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n}$ 可得:

$$\frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{CH}_4)} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CH}_4)} = \frac{3}{2}$$

所以

$$V(\text{O}_2) = \frac{3}{2} V(\text{CH}_4) = \frac{3}{2} \times 3.0 \text{ L} = 4.5 \text{ L}$$

(3) 由于 $\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{HCN})} = \frac{2}{2} = 1$, $\frac{n(\text{CH}_4)}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$, 根据分体积定律 $\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n}$ 可得:

$$V(\text{HCN}) = V(\text{CH}_4) = 3.0 \text{ L}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 3V(\text{CH}_4) = 3 \times 3.0 \text{ L} = 9.0 \text{ L}$$

1.1.4 真实气体

1. 真实气体相对于理想气体的偏差

仅在足够低的压力和较高的温度下,理想气体状态方程式才适合于真实气体。对某些真实气体(如 He , H_2 , O_2 , N_2 等)来说,在常温常压下能较好地符合 $pV = nRT$ 这一关系式,而对另一些气体[如 CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 等]将产生 1%~2% 的偏差,甚至更大。一般压力增大,偏差也增大。

产生偏差的主要原因是:

(1) 气体分子本身体积的影响:按照气体分子运动论的基本要点,将分子本身的体积与气体体积相比较,前者可以略而不计。当压力升高时,气体体积变小,在充有气体的容器中,自由空间减小,这时,由于忽略分子体积所产生的误差就要显现出来。

(2) 分子间力的影响:气体分子运动论假定,除了在碰撞时,分子间没有相互吸引或排斥作用力。实际上,当气体的密度变大时(体积缩小,压力增大),分子间靠得较近,分子间力变得足够强,减弱了分子对器壁的碰撞,相应产生的压力变小。不同种类的气体,其分子间的作用力不同,由于分子间力的影响而偏离理想气体的程度也有所不同。

2. 范德华气体状态方程

荷兰物理学家范德华(Johannes Diderik van der Waals)提出了被人们冠以他的名字的状态方程式——范德华气体状态方程,对理想气体状态方程式做出了改进。其表达式如下:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.10)$$

式中 p ——测量的压力(Pa);

V ——容器的体积(m^3);

n ——气体的物质的量(mol);

T ——气体的热力学温度(K);

a ——对气体压力的校正常量($\text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$);

b ——对气体体积的校正常量($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

常量 a 是用于校正因分子间作用力而导致的压力偏差;常量 b 用于校正高压下因分子自身的体积对自由体积造成的偏差,它们统称为范德华常量。

1.2 溶 液

1.2.1 基本概念

1. 分散体系

一种或几种物质分散在另一种物质中就构成了分散体系。被分散的物质叫分散相,分散其他物质的物质叫分散介质。

按照分散相和分散介质的存在状态不同,分散体系可以分成许多类型。如果分散介质是液态,就叫液态分散体系。在化学反应中液态分散体系最为常见,如溶

液、悬浊液和乳浊液。

在分散体系中,分散相的粒子大小不同,分散体系的性质也不相同。一般说来,分散相粒子的直径大于 100 nm 时为粗分散体系,如悬浊液和乳浊液;分散相粒子的直径大小在 1~100 nm 之间的分散体系为胶体;分散相粒子的直径大小在 1 nm 左右时为分子(离子)分散体系。溶液是分子或离子分散体系,是一种物质均匀分布在另一种物质中所得到的均匀分散体系。溶液可分为固体溶液(如合金)、气体溶液(大气)和液体溶液。最常见的是液体溶液,本书后面提到的溶液如未做说明也是指液体溶液。

2. 溶解过程

一种物质(溶质)均匀地分散在另一种物质(溶剂)中的过程我们称之为溶解过程。溶解过程是一个复杂的物理化学过程。从宏观角度看,一般有体积变化、热效应及颜色变化等;从微观上看,包括溶质分子扩散、溶剂化作用等。

1.2.2 溶液浓度的表示方法

一定量的溶剂或溶液中所含溶质的量叫溶液的浓度。常用的浓度表示法有以下几种。

1. 质量百分比浓度

每 100 份质量的溶液里所含溶质的质量分数称为该溶液的质量百分比浓度。

例如,0.10 g 甲基橙指示剂溶于 100 mL 水,则其质量百分比浓度为 0.1%。

2. 物质的量浓度

用单位体积溶液中所含溶质的物质的量(n)来表示溶液的浓度叫做物质的量浓度,简称为摩尔浓度,以符号 c 表示,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其计算公式如下:

$$c_B = \frac{n_B}{V_B} \quad (1.11)$$

因

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1.12)$$

所以

$$c_B = \frac{m_B}{M_B V_B} \quad (1.13)$$

式中 n_B ——溶质 B 的物质的量(mol);

V_B ——溶液的体积(L);

m_B ——溶质 B 的质量(g);

M_B ——溶质 B 的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

以 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位时,任何原子、分子或离子的摩尔质量在数值上就等于其相对原子质量、相对分子质量或相对离子质量。

【例 1.6】 将 2.5000 g 无水 Na_2CO_3 溶于水,稀释定容到 250.0 mL,计算 Na_2CO_3 溶液的摩尔浓度。

解 已知 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2.5000 \text{ g}$, $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 250.0 \text{ mL}$, 所以

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2.5000 \text{ g}}{105.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 250.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.09435 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. 质量浓度

质量浓度有时称为体积质量分数,它是用单位体积溶液中所含溶质的质量来表示溶液的浓度,单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4. 质量分数浓度

用溶质的质量占溶液的的质量的分数表示的溶液浓度,叫做质量分数浓度;用溶质质量占全部溶液质量的百万分比来表示的浓度,叫做 ppm 浓度。

习 题

一、选择题

- 下列叙述正确的是()。
(A) 1 mol 任何气体的体积一定是 22.4 L
(B) 凡是在标准状况下,体积为 22.4 L 的任何物质都是 1 mol
(C) 同温同压下的两种气体,分子数多的所占的体积大
(D) 同体积的两种气体质量相同
- 在标准状况下,下列质量的各种气体,体积最大的是(),体积最小的是()。
(A) 2 g 氢气 (B) 16 g 氧气
(C) 25 g 二氧化碳 (D) 48 g 二氧化硫
- 在标准状况下,2 g 氢气所占的体积与()的体积相同。
(A) 2 g 氢气 (B) 0.25 mol 氮气
(C) 5.6 L 氯气 (D) 3.01×10^{23} 个一氧化碳分子
- 在标准状况下,0.1 L 容器里含某气体的质量是 0.125 g,该气体的相对分子质量是()。
(A) 28 (B) 56 (C) 14 (D) 7
- 在标准状况下,某气体 0.32 g 占有 224 mL,此气体摩尔质量是() $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。