

高等学校“十三五”规划教材

# 基础化学

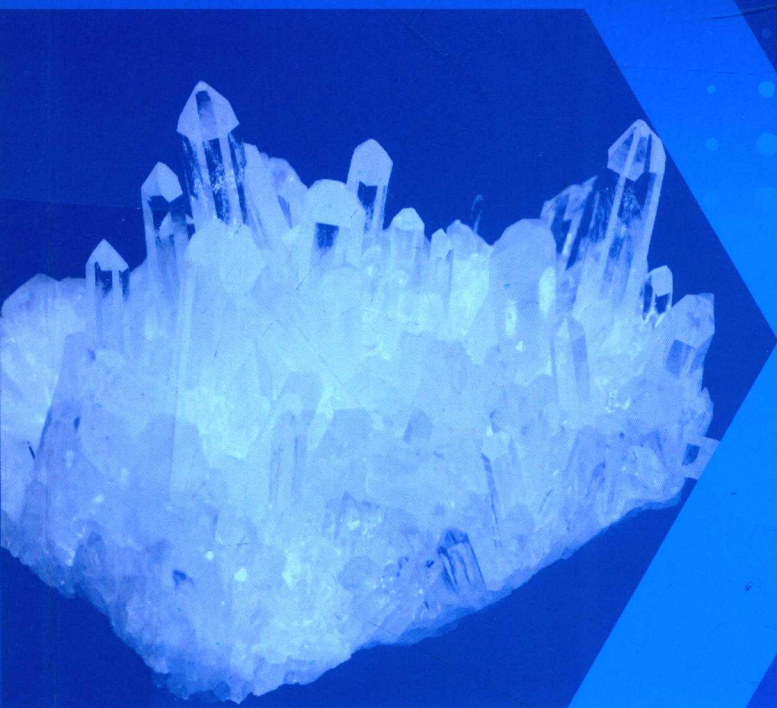
游文章 主 编

黄少云 程清蓉 周 红 副主编

潘志权 主 审

第二版

JICHU  
HUAXUE



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

# 基础化学

游文章 主 编

黄少云 程清蓉 周 红 副主编

潘志权 主 审

第二版



化学工业出版社

· 北京 ·

《基础化学》(第二版)将无机化学和分析化学的基本内容重新编排,按化学原理和元素化学两部分进行介绍。化学原理部分包括化学热力学、四大化学平衡及与之对应的容量分析、分析化学中的误差理论、原子结构和分子结构;元素化学部分包括单质和化合物的性质及结构,常见离子的分离与鉴定。

《基础化学》(第二版)可作为高等学校化工、制药、材料、生物、环境、轻工、食品等专业本科生的教材,也可供化学工作者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

基础化学/游文章主编.—2版.—北京:化学工业出版社,2019.9

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-34665-0

I. ①基… II. ①游… III. ①化学-高等学校-教材  
IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第109542号

责任编辑:宋林青 刘志茹

装帧设计:刘丽华

责任校对:王静

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市双峰印刷装订有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张32½ 彩插1 字数873千字 2019年9月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

本书第一版自2010年出版以来，深受读者的欢迎，至今已经多次重印。鉴于读者使用过程中提出了许多建设性意见，以及我们在教学实践中的总结，根据工科基础化学教学需要，在第一版的基础上进行了适当修订。

本次修订仍以基本知识和基础理论为主，力求少而精和简明扼要，为保证工科学子更好地掌握无机化学和分析化学基础理论和知识，尽管整个章节结构未作变动，但对具体内容进行必要的补充、删减和调整，使教材更加承前启后、深入浅出、通俗易懂，更有利于学生理解和掌握知识点。本次修订的最大特点就是我们针对学生难以理解的知识点补充了教学研究成果。

本次修订由游文章任主编，黄少云、程清蓉和周红任副主编，参加本次修订的有武汉工程大学环境化学学院游文章（第4、20章），黄少云（第11、12章），李伟伟（第7、15章），周红（第13章），杨小红（第6、8章），齐小玲（第10、14章），程清蓉（第9、17章），胡锦东（第16、19章），张汉平（第18章）；武汉工程大学邮电与信息工程学院游丹（第1、2、3、5章）。最后由游文章统一整理、补充、修改和定稿，由潘志权教授审阅。

本书再版过程中得到了武汉工程大学环境化学学院领导和化学工业出版社的大力支持，我们在此表示衷心的感谢。

限于编者的水平，书中难免存在不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2019年4月

# 第一版前言

根据教育部关于高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划精神，我校将无机化学课程和分析化学课程的部分内容合并为基础化学课程，作为化工、制药、材料和环境工程等专业必修的一门重要基础课。本书编写的主要目的是让学生掌握无机化学和分析化学的基础理论和知识，为后续化学课程及专业课程的学习提供化学基础。

本书编者长期从事无机化学和分析化学教学，并在近十年的基础化学教学实践中，比较全面地了解相关专业对基础化学的要求。因此在内容的选取上，既考虑了专业的要求又考虑了与后续化学课程的衔接与分工。在讨论化学基础理论的同时，介绍近期的科学研究成果及基础化学在环境科学、生命科学及材料科学等方面的应用。

本书将无机化学与分析化学的基本内容统一安排，和谐关联。内容包括两部分，第 1 部分化学原理为化学热力学，四大化学平衡（酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡）及与之相应的容量分析，分析化学中的误差理论，物质结构（原子结构、分子结构）有关内容；第 2 部分元素化学为元素单质和化合物的性质及结构，常见离子的分离与鉴定的有关内容。考虑到化工生产和研究过程中所关心和需解决的问题及与物理化学课程的衔接和分工，本书将化学热力学中涉及的化学反应方向和限度用两章讨论，并称为化学反应方向和化学反应限度；取消了化学动力学内容，重点强化无机化学和分析化学的紧密联系，对化学原理部分着重讨论了化学的四大平衡及在分析化学中的应用；对元素化学部分尽量突出典型和常见的元素及化合物，在此基础上介绍了常见无机离子的分析与鉴定，使学生了解无机离子的定性分析方法。

本书由游文章主编，黄少云、艾军和周红任副主编，参加编写的有游文章（第 1、2、3、5、20 章），艾军（第 4 章），黄少云（第 11、12 章），李伟伟（第 7、15 章），周红（第 13 章），杨小红（第 6、8 章），齐小玲（第 10、14 章），程清蓉（第 9、17 章），胡锦涛（第 16、19 章），张汉平（第 18 章）。最后由游文章统一整理、补充、修改和定稿。张汉平负责全书的附录收集整理和书中插图的绘制工作。全书由潘志权教授审阅。

本书在编写过程中参考了部分已出版的有关教材及著作，从中借鉴了许多有益的内容，在此向有关作者表示谢意。

限于编者的水平，本书虽经多次修改，但难免有疏漏和不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2010 年 4 月

# 元素周期表

IUPAC 2013

原子序数  
元素符号(红色的为放射性元素)  
元素名称(注^的为人工造元素)  
价层电子构型

95  
Am  
镅  
5f<sup>7</sup>7s<sup>2</sup>  
—243.061382(†)

氧化态(单质的氧化态为0,未列入; 常见的为红色)  
以<sup>12</sup>C=12为基准的原子量(注+的是半衰期最长同位素的原子量)

s区元素  
d区元素  
f区元素  
p区元素  
ds区元素  
稀有气体

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
周期	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII (VIII)			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A(0)	
1	<b>1</b> H 氢 1s <sup>1</sup> 1.008	<b>2</b> He 氦 1s <sup>2</sup> 4.002602(2)																<b>2</b> He 氦 1s <sup>2</sup> 4.002602(2)	
2	<b>3</b> Li 锂 2s <sup>1</sup> 6.94	<b>4</b> Be 铍 2s <sup>2</sup> 9.0121831(5)																<b>10</b> Ne 氖 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 20.1797(6)	
3	<b>11</b> Na 钠 3s <sup>1</sup> 22.98976928(2)	<b>12</b> Mg 镁 3s <sup>2</sup> 24.305																<b>18</b> Ar 氩 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 39.948(1)	
4	<b>19</b> K 钾 4s <sup>1</sup> 39.0983(1)	<b>20</b> Ca 钙 4s <sup>2</sup> 40.078(4)	<b>21</b> Sc 钪 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> 44.955908(5)	<b>22</b> Ti 钛 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 47.867(1)	<b>23</b> V 钒 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 50.9415(1)	<b>24</b> Cr 铬 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> 51.9961(6)	<b>25</b> Mn 锰 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 54.938044(3)	<b>26</b> Fe 铁 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 55.845(2)	<b>27</b> Co 钴 3d <sup>7</sup> 4s <sup>1</sup> 58.933194(4)	<b>28</b> Ni 镍 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 58.6934(4)	<b>29</b> Cu 铜 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 63.546(3)	<b>30</b> Zn 锌 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 65.38(2)		<b>31</b> Ga 镓 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> 69.723(1)	<b>32</b> Ge 锗 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> 72.630(8)	<b>33</b> As 砷 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> 74.921595(6)	<b>34</b> Se 硒 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> 78.971(8)	<b>35</b> Br 溴 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> 79.904	<b>36</b> Kr 氪 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 83.798(2)
5	<b>37</b> Rb 铷 5s <sup>1</sup> 85.4678(3)	<b>38</b> Sr 锶 5s <sup>2</sup> 87.62(1)	<b>39</b> Y 钇 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 88.90584(2)	<b>40</b> Zr 锆 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 91.224(2)	<b>41</b> Nb 铌 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> 92.90637(2)	<b>42</b> Mo 钼 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> 95.95(1)	<b>43</b> Tc 锝 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 97.90721(3)†	<b>44</b> Ru 钌 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> 101.07(2)	<b>45</b> Rh 铑 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup> 102.90550(2)	<b>46</b> Pd 钯 4d <sup>10</sup> 107.8682(2)	<b>47</b> Ag 银 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 107.8682(2)	<b>48</b> Cd 镉 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 112.414(4)		<b>49</b> In 铟 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> 114.818(1)	<b>50</b> Sn 锡 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> 118.710(7)	<b>51</b> Sb 锑 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> 121.760(1)	<b>52</b> Te 碲 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> 127.60(3)	<b>53</b> I 碘 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> 126.90447(3)	<b>54</b> Xe 氙 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 131.293(6)
6	<b>55</b> Cs 铯 6s <sup>1</sup> 132.90545196(6)	<b>56</b> Ba 钡 6s <sup>2</sup> 137.327(7)	<b>57~71</b> La~Lu 镧系 镧系	<b>72</b> Hf 铪 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 178.49(2)	<b>73</b> Ta 钽 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 180.94788(2)	<b>74</b> W 钨 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 183.84(1)	<b>75</b> Re 铼 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 186.207(1)	<b>76</b> Os 铱 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 190.23(3)	<b>77</b> Ir 铱 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 192.217(3)	<b>78</b> Pt 铂 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> 195.084(9)	<b>79</b> Au 金 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 196.966569(5)	<b>80</b> Hg 汞 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 200.592(3)		<b>81</b> Tl 铊 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> 204.38	<b>82</b> Pb 铅 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> 207.2(1)	<b>83</b> Bi 铋 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> 208.98040(1)	<b>84</b> Po 钋 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup> 208.98243(2)†	<b>85</b> At 砹 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup> 209.98715(5)†	<b>86</b> Rn 氡 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 222.01758(2)†
7	<b>87</b> Fr 钫 7s <sup>1</sup> 223.01974(2)†	<b>88</b> Ra 镭 7s <sup>2</sup> 226.0254(12)†	<b>89~103</b> Ac~Lr 锕系 锕系	<b>104</b> Rf 𨭈 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> 267.122(4)†	<b>105</b> Db 𨨍 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup> 270.131(4)†	<b>106</b> Sg 𨨆 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup> 269.129(3)†	<b>107</b> Bh 𨨇 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup> 270.133(2)†	<b>108</b> Hs 𨨈 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> 270.134(2)†	<b>109</b> Mt 𨨉 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> 278.156(5)†	<b>110</b> Ds 𨨊 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup> 281.165(4)†	<b>111</b> Rg 𨨋 6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup> 281.166(6)†	<b>112</b> Cn 𨨌 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 285.177(4)†		<b>113</b> Nh 𨨍 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> 286.182(5)†	<b>114</b> Fl 𨨎 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> 289.190(4)†	<b>115</b> Mc 𨨏 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> 289.194(6)†	<b>116</b> Lv 𨨐 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup> 293.204(4)†	<b>117</b> Ts 𨨑 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup> 293.208(6)†	<b>118</b> Og 𨨒 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 294.214(5)†

<b>71</b> Lu 镥 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 174.9668(1)	<b>70</b> Yb 镱 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 173.045(10)	<b>69</b> Tm 铥 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> 168.93422(2)	<b>68</b> Er 铒 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 167.259(3)	<b>67</b> Ho 钬 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> 164.93033(2)	<b>66</b> Dy 镝 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 162.500(1)	<b>65</b> Tb 铽 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> 158.92535(2)	<b>64</b> Gd 钆 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 157.25(3)	<b>63</b> Eu 铕 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 151.964(1)	<b>62</b> Sm 钐 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 150.36(2)	<b>61</b> Pm 钷 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 144.91276(2)†	<b>60</b> Nd 钕 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 144.242(3)	<b>59</b> Pr 镨 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 140.90766(2)	<b>58</b> Ce 铈 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 140.116(1)	<b>57</b> La 镧 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 138.90547(7)
<b>103</b> Lr 铹 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 262.110(2)†	<b>102</b> No 锘 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup> 259.1010(7)†	<b>101</b> Md 镆 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup> 258.0984(3)†	<b>100</b> Fm 镆 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup> 257.09511(5)†	<b>99</b> Es 镅 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup> 252.0830(3)†	<b>98</b> Cf 锔 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 251.07959(3)†	<b>97</b> Bk 锫 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup> 247.07031(4)†	<b>96</b> Cm 锔 5f <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup> 247.0703(3)†	<b>95</b> Am 镅 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> 244.06421(4)†	<b>94</b> Pu 钷 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> 244.06421(4)†	<b>93</b> Np 钚 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> 244.06421(4)†	<b>92</b> U 铀 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 238.02891(3)	<b>91</b> Pa 镤 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 231.035888(2)	<b>90</b> Th 钍 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> 232.0377(4)†	<b>89</b> Ac 锕 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 227.02775(2)†

# 目 录

## 第 1 部分 化学原理

<b>第 1 章 气体</b> .....	1	3.3.1 浓度对化学平衡的影响	41
1.1 理想气体状态方程 .....	1	3.3.2 压力对化学平衡的影响	42
1.1.1 波义耳定律 .....	1	3.3.3 温度对化学平衡的影响	43
1.1.2 盖·吕萨克定律 .....	1	3.3.4 吕·查德理原理 .....	44
1.1.3 化合体积定律和阿伏伽德罗定律 .....	2	思考题 .....	45
1.1.4 理想气体状态方程 .....	2	习题 .....	46
1.1.5 气体常数 .....	3	<b>第 4 章 定量分析概论</b> .....	49
1.2 理想气体混合物 .....	4	4.1 定量分析中的误差 .....	49
1.2.1 道尔顿分压定律 .....	4	4.1.1 误差的分类及产生的原因 .....	49
1.2.2 阿马格分体积定律 .....	5	4.1.2 误差的减免方法 .....	50
思考题 .....	6	4.1.3 测定结果的准确度与精密度 .....	51
习题 .....	6	4.1.4 可疑测定值的取舍方法 .....	54
<b>第 2 章 化学反应的方向</b> .....	8	4.2 有效数字及运算规则 .....	54
2.1 化学反应方向的焓变判据 .....	8	4.2.1 有效数字的意义及位数 .....	55
2.1.1 热力学中常用的术语 .....	9	4.2.2 有效数字修约规则 .....	56
2.1.2 热力学第一定律 .....	12	4.2.3 有效数字的运算规则 .....	56
2.1.3 常见化学反应的过程 .....	13	4.2.4 有效数字的运算规则的应用 .....	57
2.1.4 化学反应热效应 .....	14	4.3 滴定分析法概论 .....	57
2.1.5 热效应的计算 .....	17	4.3.1 滴定分析法简介 .....	57
2.1.6 焓变对化学反应方向的影响 .....	21	4.3.2 标准溶液 .....	59
2.2 化学反应方向的熵变判据 .....	21	4.3.3 滴定分析的计算 .....	61
2.2.1 熵及熵的性质 .....	21	思考题 .....	65
2.2.2 熵变对化学反应方向的影响 .....	24	习题 .....	67
2.3 化学反应方向的吉布斯自由能变判据 .....	25	<b>第 5 章 酸碱平衡</b> .....	69
2.3.1 吉布斯自由能 .....	25	5.1 电解质溶液 .....	69
2.3.2 吉布斯自由能变对化学反应方向的影响 .....	27	5.1.1 强电解质溶液 .....	69
思考题 .....	28	5.1.2 弱电解质溶液 .....	70
习题 .....	29	5.2 酸碱理论 .....	70
<b>第 3 章 化学反应的限度</b> .....	32	5.2.1 酸碱理论的发展 .....	70
3.1 化学反应限度的判据 .....	32	5.2.2 酸碱质子理论 .....	71
3.1.1 摩尔反应吉布斯自由能与化学平衡 .....	32	5.3 水的离解平衡 .....	73
3.1.2 化学平衡常数 .....	33	5.3.1 水的离子积 .....	73
3.2 标准平衡常数的应用 .....	38	5.3.2 水溶液中的酸碱性和 pH 值 .....	74
3.2.1 非平衡状态化学反应的方向 .....	38	5.4 弱酸、弱碱的离解平衡 .....	75
3.2.2 化学平衡组成及理论转化率的计算 .....	39	5.4.1 分子型弱酸、弱碱的离解平衡 .....	75
3.3 化学平衡的移动 .....	40	5.4.2 离子型弱酸、弱碱的离解平衡 .....	80
		5.5 缓冲溶液 .....	83
		5.5.1 同离子效应 .....	84
		5.5.2 缓冲溶液的组成及缓冲作用 .....	84
		5.5.3 缓冲溶液 pH 值的计算 .....	85

5.5.4 缓冲溶液的缓冲容量和缓冲范围	85	8.4 法扬司法	122
5.5.5 缓冲溶液的选择和配制	87	8.4.1 基本原理	122
思考题	88	8.4.2 滴定条件	123
习题	89	8.4.3 方法特点及应用范围	123
<b>第6章 酸碱滴定法</b>	91	思考题	123
6.1 酸碱指示剂	91	习题	124
6.1.1 酸碱指示剂的变色原理	91	<b>第9章 氧化还原反应及电化学基础</b>	125
6.1.2 指示剂的变色范围及变色点	91	9.1 氧化还原反应的基本概念	125
6.1.3 混合指示剂	93	9.1.1 氧化数	125
6.1.4 几点注意事项	94	9.1.2 氧化还原反应	126
6.2 酸碱滴定法的基本原理	94	9.1.3 氧化还原反应方程式配平	126
6.2.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	94	9.2 原电池	129
6.2.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	97	9.2.1 原电池组成和原电池符号	129
6.2.3 多元酸(碱)的滴定	100	9.2.2 电极类型	130
6.3 酸碱标准溶液的配制与标定	101	9.2.3 电池电动势	131
6.4 酸碱滴定的应用	102	9.2.4 电池电动势与电池反应吉布斯自由能的关系	131
思考题	105	9.2.5 标准电动势与电池反应平衡常数	132
习题	106	9.3 电极电势	132
<b>第7章 沉淀-溶解平衡</b>	108	9.3.1 电极电势的产生	132
7.1 溶度积原理	108	9.3.2 标准电极电势	133
7.1.1 溶度积	108	9.3.3 标准电极电势计算	135
7.1.2 溶度积与溶解度	108	9.4 影响电极电势的因素	136
7.2 沉淀溶解平衡的移动	109	9.4.1 能斯特(Nernst)方程	136
7.2.1 同离子效应	109	9.4.2 浓度对电极电势的影响	137
7.2.2 盐效应	110	9.4.3 酸度对电极电势的影响	140
7.2.3 酸效应	110	9.5 电极电势及电池电动势的应用	141
7.2.4 配合效应	110	9.5.1 电极电势应用	141
7.3 溶度积规则及应用	110	9.5.2 电池电动势应用	143
7.3.1 溶度积规则	110	9.6 元素电势图	143
7.3.2 沉淀生成	111	9.7 水的电势-pH图	145
7.3.3 沉淀溶解	112	思考题	146
7.3.4 分步沉淀	114	习题	148
7.3.5 沉淀的转化	115	<b>第10章 氧化还原滴定法</b>	150
思考题	115	10.1 氧化还原平衡	150
习题	117	10.1.1 式量电势(条件电势)	150
<b>第8章 沉淀滴定法</b>	118	10.1.2 影响条件电势的因素及条件电势的计算	151
8.1 概述	118	10.1.3 氧化还原反应进行的程度	152
8.2 莫尔法	118	10.2 氧化还原反应速率及影响因素	153
8.2.1 基本原理	118	10.3 氧化还原滴定曲线及终点的确定	154
8.2.2 滴定条件	118	10.3.1 氧化还原滴定曲线的计算	154
8.2.3 方法特点及应用范围	120	10.3.2 氧化还原指示剂	156
8.3 佛尔哈德法	120	10.4 氧化还原滴定法中的预处理	157
8.3.1 直接滴定法测定 $\text{Ag}^+$	120	10.4.1 常用的氧化剂	157
8.3.2 返滴定法测定卤素离子	121	10.4.2 常用的还原剂	158
8.3.3 佛尔哈德法特点及应用范围	122		

10.5 氧化还原滴定法的应用 .....	159	12.3.3 金属晶体 .....	223
10.5.1 高锰酸钾法 .....	159	12.4 分子间作用力 .....	224
10.5.2 碘法 .....	161	12.4.1 分子的极性与变形性 .....	225
10.5.3 其他氧化还原滴定法 .....	164	12.4.2 分子间作用力 .....	226
10.6 氧化还原滴定结果的计算 .....	165	12.4.3 氢键 .....	228
思考题 .....	167	12.4.4 分子晶体 .....	229
习题 .....	167	思考题 .....	229
<b>第 11 章 原子结构</b> .....	169	习题 .....	230
11.1 原子的玻尔模型 .....	170	<b>第 13 章 配位化合物</b> .....	232
11.1.1 经典物理学局限性 .....	170	13.1 基本概念 .....	232
11.1.2 氢原子光谱 .....	171	13.1.1 配合物的组成 .....	232
11.1.3 氢原子的玻尔模型 .....	172	13.1.2 配合物的命名 .....	234
11.2 原子的量子力学模型 .....	173	13.1.3 螯合物 .....	235
11.2.1 微观粒子的波粒二象性 .....	173	13.1.4 新型配合物 .....	236
11.2.2 微观粒子测不准关系 .....	174	13.2 配合物的空间构型和磁性 .....	237
11.2.3 波函数和薛定谔方程 .....	175	13.2.1 配合物的空间构型 .....	237
11.2.4 原子核外电子运动状态 .....	176	13.2.2 配合物的磁性 .....	238
11.2.5 波函数和电子云的空间图形 .....	179	13.3 配合物的化学键理论 .....	238
11.3 多电子结构和元素周期律 .....	181	13.3.1 价键理论 .....	238
11.3.1 屏蔽效应和钻穿效应 .....	181	13.3.2 晶体场理论 .....	243
11.3.2 鲍林近似能级图 .....	183	13.4 配合物的稳定性 .....	248
11.3.3 多电子原子的核外电子排布 规律 .....	184	13.4.1 配位平衡和平衡常数 .....	248
11.3.4 原子核外电子排布与元素周 期律 .....	186	13.4.2 影响配位化合物稳定性的 因素 .....	250
11.4 主要原子参数及其变化规律 .....	189	13.4.3 配位平衡的移动 .....	252
11.4.1 原子半径 .....	189	13.5 配合物的应用 .....	256
11.4.2 电离能 .....	190	13.5.1 在分析化学中的应用 .....	256
11.4.3 电子亲和能 .....	191	13.5.2 在工业生产中的应用 .....	258
11.4.4 电负性 .....	192	13.5.3 在生命科学中的作用 .....	259
思考题 .....	193	13.5.4 与生物化学的关系 .....	259
习题 .....	194	思考题 .....	260
<b>第 12 章 分子结构</b> .....	196	习题 .....	261
12.1 离子键理论 .....	196	<b>第 14 章 配合滴定法</b> .....	263
12.1.1 离子键的形成 .....	196	14.1 EDTA 及 EDTA 配合物的特点 .....	264
12.1.2 离子的特征 .....	198	14.1.1 EDTA 的性质 .....	264
12.1.3 离子晶体 .....	200	14.1.2 金属-EDTA 配合物的特点 .....	265
12.1.4 离子极化作用 .....	203	14.2 外界条件对 EDTA 与金属离子 配合物稳定性的影响 .....	266
12.2 共价键理论 .....	204	14.2.1 EDTA 的酸效应与酸效应 系数 $\alpha_{Y(H)}$ .....	267
12.2.1 价键理论 .....	205	14.2.2 金属离子 M 的副反应与副反 应系数 .....	267
12.2.2 杂化轨道理论 .....	209	14.2.3 配合物 MY 的副反应与副反 应系数 .....	268
12.2.3 价电子对互斥理论 .....	214	14.2.4 条件稳定常数 $K'_{稳}$ .....	269
12.2.4 分子轨道理论 .....	217	14.3 滴定曲线 .....	270
12.2.5 原子晶体 .....	221	14.3.1 曲线绘制 .....	270
12.3 金属键理论 .....	221		
12.3.1 改性共价键理论 .....	221		
12.3.2 金属能带理论 .....	222		

14.3.2	影响配合滴定突跃大小的因素	271	14.5.1	控制溶液的酸度进行分别滴定	278
14.3.3	金属离子被准确滴定的条件	272	14.5.2	利用掩蔽和解蔽的方法	279
14.3.4	配合滴定中酸度的控制	273	14.5.3	其他配合剂的应用	281
14.4	金属指示剂	274	14.6	配合滴定的方式和应用	281
14.4.1	金属指示剂的作用原理	274	14.6.1	配合滴定方式	281
14.4.2	金属指示剂必须具备的条件	275	14.6.2	配合滴定结果的计算	283
14.4.3	金属指示剂的配制	275	思考题		284
14.4.4	常见金属指示剂	276	习题		285
14.5	混合离子的滴定	278			

## 第 2 部分 元素化学

<b>第 15 章 主族金属元素 (一)</b>	287	16.3.1	锡和铅的物理化学性质	306	
15.1	s 区元素概述	287	16.3.2	锡和铅的氧化物和氢氧化物	306
15.2	碱金属	288	16.3.3	锡和铅的化合物	308
15.2.1	碱金属单质的物理化学性质	288	16.3.4	Sn(II) 的还原性和 Pb(IV) 的氧化性	309
15.2.2	碱金属的氢化物	290	16.4	砷、锑、铋	310
15.2.3	碱金属的氧化物	290	16.4.1	砷、锑、铋的物理化学性质	310
15.2.4	碱金属的氢氧化物	292	16.4.2	砷、锑、铋的氧化物和氧化物的水合物	311
15.2.5	碱金属重要盐类的性质	293	16.4.3	砷、锑、铋的化合物	312
15.2.6	碱金属配位化合物	293	思考题		314
15.3	碱土金属	293	习题		314
15.3.1	碱土金属单质的物理化学性质	293	<b>第 17 章 非金属元素</b>	317	
15.3.2	碱土金属的氢化物	294	17.1	概述	317
15.3.3	碱土金属的氧化物	295	17.1.1	单质	317
15.3.4	碱土金属的氢氧化物	295	17.1.2	化合物	318
15.3.5	碱土金属的盐类	296	17.2	卤素	320
15.3.6	碱土金属配位化合物	296	17.2.1	卤素单质的物理化学性质	321
15.4	锂、铍的特殊性	297	17.2.2	卤化氢和氢卤酸	324
15.4.1	对角线规则	297	17.2.3	卤化物、卤素互化物和多卤化物	327
15.4.2	锂的特殊性及锂、镁的相似性	297	17.2.4	卤素的氧化物、含氧酸和盐	330
15.4.3	铍的特殊性及铍、铝的相似性	297	17.2.5	拟卤素	335
15.5	碱金属和碱土金属的生物效应	298	17.3	氧族元素	336
15.5.1	碱金属的生物效应	298	17.3.1	氧族元素的通性	336
15.5.2	碱土金属的生物效应	299	17.3.2	氧和臭氧	338
思考题		300	17.3.3	硫及其化合物	341
习题		300	17.3.4	硒、碲及其化合物	351
<b>第 16 章 主族金属元素 (二)</b>	302	17.4	氮族元素	354	
16.1	p 区元素概述	302	17.4.1	氮及其化合物	354
16.2	铝	302	17.4.2	磷及其化合物	364
16.2.1	铝的物理化学性质	302	17.5	碳、硅、硼	373
16.2.2	氧化铝和氢氧化铝	303	17.5.1	碳、硅、硼的物理化学性质	374
16.2.3	铝盐	304	17.5.2	碳的氧化物、含氧酸和盐	376
16.3	锡、铅	305	17.5.3	硅的氧化物、含氧酸和盐	378
			17.5.4	硼的氧化物、氢化物、含氧酸	

和盐 .....	380	19.1.2 铜副族元素的氧化物和氢氧化物 .....	439
17.6 氢和稀有气体 .....	383	19.1.3 铜副族元素的化合物 .....	440
17.6.1 氢 .....	383	19.1.4 铜副族元素的配合物 .....	444
17.6.2 稀有气体 .....	385	19.1.5 铜(Ⅰ)与铜(Ⅱ)的相互转化 .....	445
思考题 .....	388	19.2 锌副族元素 .....	446
习题 .....	388	19.2.1 锌副族元素单质的物理化学性质 .....	447
<b>第 18 章 过渡元素 (一)</b> .....	390	19.2.2 锌副族元素的氧化物和氢氧化物 .....	449
18.1 过渡元素概述 .....	390	19.2.3 锌副族元素的化合物 .....	450
18.2 钛副族 .....	391	思考题 .....	454
18.2.1 钛的物理化学性质 .....	391	习题 .....	455
18.2.2 钛的氧化物和钛酸盐 .....	392	<b>第 20 章 常见离子的分离和鉴定</b> .....	457
18.2.3 钛的卤化物 .....	393	20.1 定性分析概述 .....	457
18.2.4 锆和铪的重要化合物 .....	394	20.1.1 鉴定反应和鉴定反应的条件 .....	457
18.3 钒副族 .....	394	20.1.2 鉴定反应的灵敏度和选择性 .....	458
18.3.1 钒族元素的物理化学性质 .....	395	20.1.3 空白试验和对照试验 .....	459
18.3.2 钒族元素的重要化合物 .....	396	20.1.4 分别分析和系统分析 .....	460
18.4 铬副族 .....	397	20.2 常见阳离子的分析和鉴定 .....	460
18.4.1 铬的物理化学性质 .....	398	20.2.1 阳离子与常用试剂的反应 .....	460
18.4.2 铬(Ⅲ)的化合物 .....	399	20.2.2 阳离子的系统分析方法 .....	464
18.4.3 Cr(Ⅵ)化合物 .....	402	20.3 常见阴离子的分析和鉴定 .....	477
18.4.4 钼和钨的重要化合物 .....	405	20.3.1 阴离子的初步检验 .....	477
18.5 锰副族 .....	407	20.3.2 阴离子的鉴定 .....	478
18.5.1 锰的物理化学性质 .....	408	思考题 .....	481
18.5.2 Mn(Ⅱ)的化合物 .....	408	习题 .....	482
18.5.3 Mn(Ⅳ)的化合物 .....	409	<b>附录</b> .....	484
18.5.4 Mn(Ⅵ)和 Mn(Ⅶ)的化合物 .....	410	附录 1 常用物理量、单位和符号 .....	484
18.5.5 锝和铼的重要化合物 .....	412	附录 2 国际单位制 (SI) .....	485
18.6 铁系元素 .....	413	附录 3 一些基本的物理常数 .....	486
18.6.1 铁系元素单质的物理化学性质 .....	414	附录 4 一些物质的标准热力学数据 (298.15K, 100kPa) .....	487
18.6.2 铁系元素的氧化物和氢氧化物 .....	415	附录 5 一些有机物的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ .....	493
18.6.3 铁盐、钴盐和镍盐 .....	416	附录 6 弱酸弱碱在水中的解离常数 (298.15K) .....	493
18.6.4 铁系元素的配合物 .....	418	附录 7 常用缓冲溶液的配制及 pH 范围 .....	494
18.7 铂系元素 .....	423	附录 8 难溶电解质的溶度积 (298K) .....	494
18.7.1 铂系元素单质的重要物理化学性质 .....	423	附录 9 标准电极电势 (298.15K) .....	495
18.7.2 铂系元素的重要化合物 .....	424	附录 10 一些弱电解质、难溶物和配离子标准电极电势 (298.15K) .....	501
18.8 稀土元素和镧系元素 .....	425	附录 11 某些氧化还原电对的条件电势 .....	503
18.9 铜系元素简介 .....	431	附录 12 元素原子参数 .....	504
思考题 .....	432	附录 13 鲍林 (Pauling) 离子半径 .....	505
习题 .....	433		
<b>第 19 章 过渡元素 (二)</b> .....	437		
19.1 铜副族元素 .....	437		
19.1.1 铜副族元素单质的物理化学性质 .....	438		

附录 14 某些键的键能和键长 ..... 506  
附录 15 一些配离子的稳定常数

(298K) ..... 507

参考文献 ..... 508

# 第 1 部分 化学原理

## 第 1 章 气 体

常温、常压下，物质的存在形式通常是气体、液体和固体，这三种聚集状态各有特点，在一定的条件下可以相互转换。物质的这三种存在形式中，气体是一种较简单的聚集状态。空气就是一种所有动、植物生存离不开的气体，人和动物的呼吸、植物的光合作用等都与空气密切相关，此外，许多生化过程和化学变化都发生在空气中。因此，17 世纪中叶人们就开始了气体的研究，经过三个多世纪的研究。对其性质已经有较深刻的了解，并能对气体进行最简单的定量描述；对固体的研究次之；相对气体和固体而言，液体是比较复杂的一种聚集状态，尽管人们进行了一些研究，但仍有许多问题有待进一步研究。

在科研和化工生产中，许多重要的化学反应都有气体参与，因此本章只介绍气体，重点讨论理想气体状态方程和混合气体的分压定律。

### 1.1 理想气体状态方程

气体具有可压缩性，是最容易被压缩的一种聚集状态。在密封的容器中，气体具有与容器相同的形状和体积；气体具有扩散性，不同种类的气体能以任意比例相互均匀混合。通常物质处于气体状态几乎和它们的化学组成无关，这就大大地方便了其存在状态的研究。物质处于气体状态时，分子彼此相距甚远，分子间的引力非常小，每个分子都在无规则地快速运动。所谓理想气体是一种理想化的气体。这种气体，其分子间没有作用力，且分子的大小可以忽略不计而如同几何点一样。一般在高温低压下，任何实际气体的行为都接近理想气体。气体存在的状态主要取决于四个物理量，即气体的体积、压力、温度和物质的量，反映这四个物理量之间的关系是气体的状态方程。

#### 1.1.1 波义耳定律

波义耳（1627—1691 年）通过一系列的实验研究了空气压力和体积的关系，实验表明：在温度一定时，一定量的气体的体积与压力成反比，这就是波义耳定律（Boyle's law）。其数学表达式是：

$$pV=K \quad \text{或} \quad V=\frac{K}{p} \quad (1-1)$$

式中， $p$  为气体的压力； $V$  为一定量气体的体积； $K$  为比例常数。

不同气体的  $p$ - $V$  关系表明：一定量的同一气体在相同温度下，由一种状态转换为另一种状态，其  $pV$  都等于同一常数，即：

$$p_1V_1=p_2V_2 \quad (1-2)$$

由式(1-2) 可以计算出压力对气体体积的影响。

#### 1.1.2 盖·吕萨克定律

查理约在 1787 年测得了气体的温度与体积之间的关系，然而他的数据没有保存下来，

但他的成就由盖·吕萨克在1802年进一步证实。实验表明：在一定的压力下，一定量的气体的体积与热力学温度成正比，这就是盖·吕萨克定律 (Gay-Lussac's law)，或查理定律。其数学表达式是：

$$\frac{V}{T} = \text{常数} \quad \text{或} \quad V = \text{常数} \times T \quad (1-3)$$

式中， $T$  为热力学温度，K。 $T$  与摄氏温度  $t$  之间的关系是：

$$T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15 \quad (1-4)$$

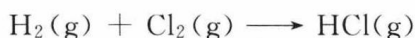
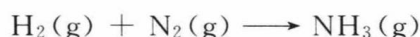
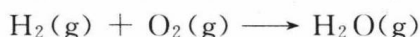
盖·吕萨克定律可用于解决气体在压力不变时的  $V$ - $T$  关系问题。在恒定压力下，同量相同气体由一种状态转换为另一种状态，其  $\frac{V}{T}$  都等于同一常数，即：

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (1-5)$$

由公式(1-5) 可计算出温度对气体体积的影响。

### 1.1.3 化合体积定律和阿伏伽德罗定律

在研究气体的化学反应中，盖·吕萨克总结出了化合体积定律：当气体反应时，在同温同压下消耗气体与生成的气体的体积成简单整数比。如：



这些结果表明气体体积与分子有某种关系，1811年阿伏伽德罗首先对这个关系作出了明确的叙述，即在同温同压下，相同体积的任何气体都含有相同数目的分子。这就是阿伏伽德罗定律 (Avogadro's law)，其数学表达式为：

$$\frac{N}{V} = \text{常数} \quad \text{或} \quad V_m = \frac{V}{n} = \text{常数} \quad (1-6)$$

式中， $N$  为气体分子数； $n$  为物质的量，mol；1mol 即该物质体系中所包含的基本单元 (基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合，如  $\frac{1}{5}$

$\text{KMnO}_4$ 、 $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  等，因此使用摩尔时必须指明基本单元) 数目与  $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$  的原子数目相等，这个数目称为阿伏伽德罗常数 (Avogadro constant)，为  $6.0221367 \times 10^{23}$ ； $V_m$  为气体的摩尔体积，在一定的温度和压力下， $V_m$  是一个不依赖于气体化学组成的常数。

### 1.1.4 理想气体状态方程

综合波义耳定律、盖·吕萨克定律和阿伏伽德罗定律，得到描述气体状态的体积、压力、温度和物质的量之间的关系，即：一定量的气体，体积和压力的乘积与热力学温度成正比。其数学表达式为

$$pV_m = \text{常数} \times T \quad \text{或} \quad pV = \text{常数} \times nT \quad (1-7)$$

式中，常数适用于所有气体，称为通用气体常数，用  $R$  表示，则上式为

$$pV_m = RT \quad \text{或} \quad pV = nRT \quad (1-8)$$

式(1-8) 称为理想气体状态方程 (equation of state of ideal gas)，它的基础是在低压下的经

验规律,因此它只适用温度不太低和压力不太高的情况下的气体。在低温高压下,由式(1-8)计算的结果与实验测定值有较大的偏差。

理想气体的概念是一种抽象的科学概念,实际上并不存在这种气体,它可看作实际气体在压力趋于零时的极限情况。在高温低压情况下,气体分子间距离很大,分子间的引力小到可以忽略,分子的体积相对气体的体积而言也可以忽略,这时的气体就能较好地服从式(1-8)。但对在低温高压条件下的实际气体的计算就需对式(1-8)进行修正。

### 1.1.5 气体常数

气体常数 (gas constant)  $R$  可根据理想气体状态方程求得。 $R$  的数值依  $V$ 、 $p$ 、 $T$  和  $n$  的单位而定,在 SI 单位中, $T$  用热力学温度 (K), $n$  用摩尔 (mol), $V$  用立方米 ( $\text{m}^3$ ),也经常用立方分米 ( $\text{dm}^3$ ),习惯上也用升 (L,  $1\text{L}=1\text{dm}^3$ ) 或毫升 (mL), $p$  用帕或千帕 (Pa 或 kPa,  $1\text{Pa}=\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ),在化工生产中,习惯用大气压 (atm) 和毫米汞柱 (mmHg)。实验测得  $0^\circ\text{C}$  及  $1\text{atm}$  时,  $1\text{mol}$  理想气体的体积为  $22.414\text{dm}^3$ ,代入式(1-8) 则:

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 0.0821 \text{ (atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$$

因为  $1\text{atm}=760\text{mmHg}=101.325\text{kPa}=1.01325 \times 10^5\text{Pa}$

所以  $R = \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 8.314 \text{ (kPa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$

或  $R = \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \times 0.022414}{1 \times 273.15} = 8.314 \text{ (Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$

因为  $1\text{Pa}\cdot\text{m}^3=1\text{J}$  所以  $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

**【例 1-1】** 自行车轮胎内部压力达到  $7.25\text{atm}$  时将爆裂,一个内部体积为  $1.52\text{dm}^3$ ,含有  $0.406\text{mol}$  空气的自行车轮胎在多高温时发生爆裂?

解 已知  $p=7.25\text{atm}$   $V=1.52\text{dm}^3$   $n=0.406\text{mol}$

根据式(1-8)  $T = \frac{pV}{nR}$

$$T = \frac{7.25 \times 1.52}{0.406 \times 0.0821} = 331 \text{ (K)}$$

自行车轮胎爆裂的温度为  $331-273=58^\circ\text{C}$

**【例 1-2】** 一个体积为  $0.204\text{dm}^3$  容器内装有  $0.482\text{g}$  戊烷,容器内温度和压力分别为  $102^\circ\text{C}$  和  $102.258\text{kPa}$ 。求戊烷的摩尔质量。

解 已知  $p=102.258\text{kPa}$   $V=0.204\text{dm}^3$   $T=102+273.15=375.15\text{K}$   $m=0.482\text{g}$

根据式(1-8)  $M = \frac{mRT}{pV}$

$$M = \frac{0.482 \times 8.314 \times 375.15}{102.258 \times 0.204} = 72.07 \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

**【例 1-3】** 根据下列反应:



求在  $100^\circ\text{C}$  和  $105.378\text{kPa}$  条件下,生成  $75.0\text{dm}^3$   $\text{SO}_2$  所消耗氧的质量 (g)。

解 已知  $p=105.378\text{kPa}$   $V=75.0\text{dm}^3$   $T=100+273.15=373.15\text{K}$

根据式(1-8)  $n_{\text{SO}_2} = \frac{pV}{RT}$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{105.378 \times 75.0}{8.314 \times 373.15} = 2.55 \text{ (mol)}$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{11}{8} n_{\text{SO}_2} M_{\text{O}_2} = \frac{11}{8} \times 2.55 \times 32.0 = 112.2 \text{ (g)}$$

## 1.2 理想气体混合物

以上讨论的是一种气体单独存在时的性质和变化规律，而在实际生活和化工生产中遇到的气体多为多种气体的混合物，如空气就是  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、少量的  $\text{CO}_2$  和数种稀有气体的混合物。同一容器几种气体相互之间不发生化学反应，分子本身的体积和它们之间的作用力都可以忽略不计，这种气体混合物就可看成理想气体混合物。早在 19 世纪，科学家在对低压气体混合物（近似理想气体混合物）的实验研究中，就总结出两条重要的定律，即道尔顿（Dalton）提出的分压定律和阿马格（Amagat）提出的分体积定律。

### 1.2.1 道尔顿分压定律

两个体积为  $2\text{dm}^3$  的容器分别装有红棕色的溴气和无色的氦气，气体的压力和温度分别为  $300\text{K}$  和  $33\text{kPa}$ 。保持温度不变，将氦气全部移入贮有溴气的容器中（不发生化学反应），结果发现混合气体的压力为  $66\text{kPa}$ ，正好是混合之前的两个压力之和。

道尔顿根据大量的上述类似实验提出：混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和。这一经验定律称为道尔顿分压定律（law of partial pressure），其数学表达式为：

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum_i p_i \quad (1-9)$$

式中， $p$  为混合气体的压力， $p_i$  为组分气体的分压。

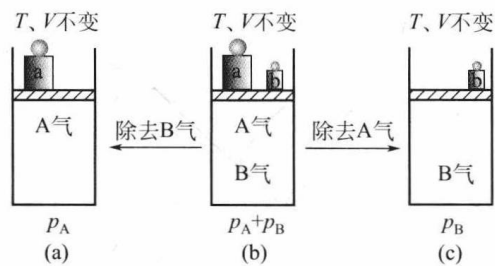


图 1-1 分压示意图

道尔顿分压定律只适用于理想气体混合物，实际气体并不严格遵从道尔顿分压定律，在高压情况下尤其如此。低压下的真实气体混合物近似服从道尔顿分压定律。

理想气体混合物中某一组分 B 的分压就是该组分单独存在，且与混合气体的温度  $T$  及总体积  $V$  相同的条件下所具有的压力，见图 1-1。

图 1-1(a)、(c) 中的砝码是 A、B 两种气体与 (b) 中 A、B 混合气体的温度和体积相同单独存在所产生的压力。(b) 中砝码表示 A、B 混合气体所产生的压力，即混合气体的总压。

理想气体状态方程同样适用于气体混合物，如以  $n$  表示各组分气体物质的量之和， $n_i$  表示各组分气体的物质的量，在温度为  $T$  和体积为  $V$  时，则

$$\begin{aligned} p_i V &= n_i R T \\ p V &= n R T \end{aligned}$$

两式相除得：

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad \text{或} \quad p_i = x_i p \quad (1-10)$$

式(1-10)表明混合气体中组分气体  $i$  的分压  $p_i$  与混合气体压力之比（即压力分数）等于混合气体中组分气体  $i$  的摩尔分数 ( $x_i$ )；或混合气体中组分气体  $i$  的分压等于混合气体的压力乘以组分气体  $i$  的摩尔分数。这是分压定律的另一种表示方式。

**【例 1-4】** 在  $30^\circ\text{C}$  时，于一个  $10.0\text{dm}^3$  的容器中， $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  混合气体的压力为  $93.3\text{kPa}$ 。分析结果得  $p(\text{O}_2) = 26.7\text{kPa}$ ， $\text{CO}_2$  的含量为  $5.00\text{g}$ ，求：

- (1) 容器中  $p(\text{CO}_2)$ ； (2) 容器中  $p(\text{N}_2)$ ； (3)  $\text{O}_2$  的摩尔分数。

解 (1)  $n(\text{CO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{5.00}{44} = 0.1136 \text{ (mol)}$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2)RT}{V} = \frac{0.1136 \times 8.314 \times (30 + 273.15)}{10.0} = 28.6 \text{ (kPa)}$$

(2) 根据式(1-9)有:

$$p(\text{N}_2) = p - p(\text{O}_2) - p(\text{CO}_2) = 93.3 - 26.7 - 28.6 = 38.0 \text{ (kPa)}$$

(3) 根据式(1-10)有:

$$\frac{n(\text{O}_2)}{n} = \frac{p(\text{O}_2)}{p} = \frac{26.7}{93.3} = 0.286$$

**【例 1-5】** 在 20°C 和 102.658 kPa 的水面上收集了 10 mL 氧气。在 0°C 和 101.325 kPa 的条件下, 干燥气体的体积是多少? 20°C 时水的饱和蒸气压是 2.33 kPa。

解 根据式(1-9), 20°C 时氧气的分压为:

$$p(\text{O}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}) = 102.658 - 2.33 = 100.328 \text{ kPa}$$

因为 20°C 时:  $V_1 = 10 \text{ mL}$        $p_1 = 100.328 \text{ kPa}$        $T_1 = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$

0°C 时:  $V_2 = ? \text{ mL}$        $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$        $T_2 = 273.15 \text{ K}$

条件改变, 气体的物质的量不变

所以 
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{p_1 T_2 V_1}{T_1 p_2} = \frac{100.328 \times 273.15 \times 10}{293.15 \times 101.325} = 9.23 \text{ (mL)}$$

### 1.2.2 阿马格分体积定律

在进行混合气体组分分析时, 常采用量取组分气体体积的方法, 这就涉及混合气体的体积分数问题。阿马格通过对低压气体的实验测定提出: 混合气体体积等于各组分气体的分体积之和, 这就是阿马格分体积定律 (law of partial volume), 其数学表达式为:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i = \sum_i V_i \quad (1-11)$$

式中,  $V$  为混合气体的体积;  $V_i$  为混合气体中组分气体  $i$  的分体积。

分体积定律同样只适用于理想气体混合物。对于真实气体, 其各组分的体积不等于它单独存在时所占有的体积, 当然分体积定律不能成立。在低压下的真实气体混合物近似服从阿马格分体积定律。

所谓分体积, 就是混合气体中某组分气体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, 如图 1-2。

图 1-2(a)、(c) 分别表示 A、B 两种气体的分体积; (b) 表示 A、B 混合气体的体积, 即混合气体的总体积。

分体积定律同样是气体具有理想行为的必然结果。在温度为  $T$  和压力为  $p$  时, 以  $n$  表示各组分气体物质的量之和,  $n_i$  表示各组分气体的物质的量, 则有

$$pV_i = n_i RT$$

$$pV = nRT$$

两式相除得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad \text{或} \quad V_i = x_i V \quad (1-12)$$

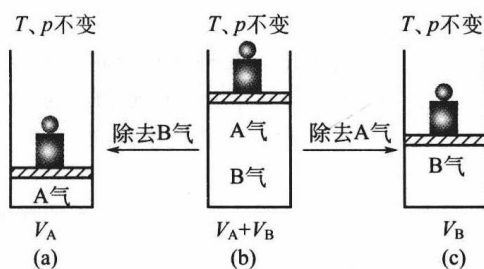


图 1-2 分体积示意图