

普通高等教育“十五”国家级规划教材

# 无机化学

上册

吉林大学 武汉大学 南开大学 编写  
宋天佑 程 鹏 王杏乔

高等教育出版社

## 内容提要

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材。

本书共 25 章,分上、下两册。上册讲述化学基本原理,主要内容为化学热力学和化学动力学基础,原子结构、分子结构和配位化合物结构,四大平衡等。本书刻意增强基础理论部分的可讲授性和可读性,并在保持与中学教材紧密衔接的基础上,循序渐进,深入浅出地展开大学化学的教学内容,同时注意到本课程与后续课程在知识层次上的接续及分工。下册讲述周期系各族元素及其化合物,主要讨论其存在、制备、合成与生产,性质与用途,并注意到基础理论在其中的应用与渗透,同时对某些规律加以适当的总结。

本书可作为综合性大学化学类各专业的无机化学教材或普通化学教材,亦可作为其它高等院校与化学相关专业的教学参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

无机化学.上册/宋天佑,程鹏,王杏乔编. —北京:高等教育出版社,2004.6

ISBN 7-04-014443-3

I. 无... II. ①宋... ②程... ③王... III. 无机化学-高等学校-教材 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 031657 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 耿承延 封面设计 刘晓翔 责任绘图 杜晓丹  
版式设计 王莹 责任校对 殷然 责任印制

---

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100011  
总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所  
印 刷

开 本 787×960 1/16  
印 张 24.50  
字 数 450 000

版 次 年 月第 1 版  
印 次 年 月第 次印刷  
定 价 38.50 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

# 前 言

无机化学是化学类本科生的第一门化学基础课。无机化学课的一个重要特点是,它既要完成无机化学学科自身丰富的教学内容,又承担着为后续课程作好必要准备的特殊任务。在大学新生手中有一套优秀的“无机化学”教材,是他们学好大学化学课程的重要保证。另一方面,学生从中学到大学在学习方法和思维方式方面的过渡,也将在学习无机化学阶段得以完成。因此一套有利于素质教育,有利于培养学生创新能力的“无机化学”教材尤为重要,它将为学生未来的奋斗与拼搏提供可靠的化学基础。

本书参编教师都来自无机化学教学第一线,多年来一直承担无机化学教学任务。每位编者都有一套各具特色的讲稿或讲义,这些材料已经多年锤炼,其知识内容逐渐丰富,编排日趋合理,且注意到理论联系实际,基础知识与现代化学的进展相结合。将这些素材进行加工与改造,仔细雕琢,取长补短,定将能编成一套好的教材。

2001年,我们接受高等教育出版社的委托,开始本书的编写工作。同年10月在南开大学明珠园召开了第一次编写工作会议,明确了《无机化学》的编写目标。为全面培养学生的科学素质和创新能力,本书在汲取20世纪80年代以来国内出版的同类教材的优点的同时,还力求具有以下特色。

1. 处理好无机化学前与中学教学后与大学其它课程在知识内容上的衔接。近些年来,中学化学教学内容进行了较大调整,大学无机化学教材要适应这一变化。处理好无机化学与后续的分析化学、结构化学、物理化学课程的衔接与分工,既要为其打好基础又要避免与其有过多的、不必要的重复。让学生在学习过程中体会到化学知识的连续性和阶段性,以利于他们更好地走进化学世界。

2. 提高教材的可读性和可讲授性。教材内容由浅入深,循序渐进,让大学一年级的学生能够读懂,适于学生自学。对于深层次的化学理论,在大一学生已有的知识基础上深入浅出地讲述,让选用本教材的教师体会到教材的可讲授性,使之适用于课堂教学。

3. 增加元素及其化合物的内容,提升教材的资料价值。以近期的科学研究

成果为依据,参考权威的书籍与手册,力求介绍全新的无机化合物的制备与生产方法,强调无机物在环境科学、生命科学及材料科学方面的应用。启发学生了解化学科学在自然科学中的地位和化学在提高和改善人类生活质量和水平方面的作用。

4. 重视化学实验在化学教学中的地位。通过对于重要化学史实和重要化学实验的讲述,使学生理解理论源于实践并接受实践检验的认识论的基本思想。使学生在真正理解化学是一门实验科学的基础上,从思想上和行动上牢固树立重视化学实验的观念。

5. 按照高等学校理科化学教学指导委员会 1998 年的《化学专业化学教学基本内容》精神,以一章的篇幅适当介绍无机化学新兴领域,如生物无机化学、有机金属化学、原子簇化学和固体化学等。让学生对无机化学前沿有一个整体的了解和认识。

2002 年 12 月在武汉大学珞珈山庄召开了第二次编写工作会议。在互审部分书稿的基础上,参编人员对于编写中的一些细节问题进一步达成共识。

作为一种尝试,本书目录的编写采取分段方式,即由全书的目录检索出各章目录所在的页数,再通过各章目录了解该章的详细内容。这种分段做法有望避免因查阅长达 10 余页的目录而给读者带来的烦恼。争取做到合理编排,突出重点,控制教材于合适的篇幅,改变近年来《无机化学》教材越来越厚的趋势。

本书习题的选择以全面掌握课堂学习内容为原则,体现教学的重点和难点。理论部分各章以 5 道左右的习题引导学生复习课堂讲授的内容,其余习题则可用于检验对重点及难点的理解和掌握程度。元素部分各章的习题将包括元素及化合物的主要反应、重要化学性质、制备与合成、分离与鉴定,以及与基础理论密切关联的实验现象的分析与解释等内容。

本书由宋天佑主编。参加编写的人员有:王杏乔(第 1、2、18 和 24 章),宋天佑(第 3、4、5、8、9、10、13 和 14 章),程鹏(第 6 和 7 章),徐家宁(第 11、12、15 和 25 章),史苏华(第 16 章和附录),阎雁(第 17 章),李冬梅和刘振荣(第 19 章),程功臻(第 20、21 和 22 章),王文珍(第 23 章)。最后由宋天佑进行了统一整理、补充、修改和定稿工作。在本书下册的统稿过程中,徐家宁协助主编做了许多重要的工作。王莉、叶俊伟、何欣、李悦明、范勇、钱伟、张志明、任红、石晶、王宇和王禹等为本教材所需数据的收集和附录的编写做了大量耐心细致的工作。

承蒙北京大学姚光庆教授担任本书主审,认真阅读全书并提出许多重要的改正意见。高等教育出版社耿承延和岳延陆编审从本书的策划、编写到出版自始至终给予高度重视和关心。在此全体参编人员对他们致以诚挚的谢意。教材编写期间,知悉本书荣幸入选“十五”国家级教材规划,参编人员颇受鼓舞,同时

也对同行们予以本书的信任和支持表示感谢。

由于编者水平所限,本书的错误之处在所难免,在此恳请广大读者和同行不吝赐教,以期再版时得以改正。

宋天佑

2004年2月11日

于吉林大学理化楼

# 总 目 录

第1章	绪论	1
第2章	化学基础知识	7
第3章	化学热力学基础	25
第4章	化学反应速率	61
第5章	化学平衡	89
第6章	原子结构与元素周期律	105
第7章	化学键理论概述	147
第8章	酸碱解离平衡	205
第9章	沉淀溶解平衡	237
第10章	氧化还原反应	251
第11章	配位化合物	291
附 录		327

# 第 1 章 绪 论

## 目 录

1-1	化学是研究物质变化的科学 .....	2
1-1-1	化学学科的辉煌前景 .....	2
1-1-2	化学在社会发展中的作用 .....	3
1-2	无机化学的发展状况 .....	3
1-2-1	无机化学的历史 .....	3
1-2-2	无机化学的复兴 .....	4
1-3	复兴时期的无机化学 .....	5

世界是由物质组成的,整个物质世界从微观物质到宏观物质、从无生命体到有生命体,从自然界到人类社会都处于永恒的运动中。人类的思维实际上也是物质生物运动的结果。一切自然科学都是以客观存在的物质世界作为它考察和研究对象。化学就是研究物质变化的自然科学分支。

近百年来,化学的巨大发展是有目共睹的事实。许许多多与化学相关的重要交叉学科,如生物化学、环境化学、材料化学、化学物理、地球化学、海洋化学、大气化学等的创立和发展,都以无可辩驳的事实说明化学是21世纪的中心科学。

## ▶ 1-1 化学是研究物质变化的科学

### ▶▶ 1-1-1 化学学科的辉煌前景

在自然科学的各个分支中,化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构和性能以及物质之间相互转化的学科。

化学反应相当普遍地进行于包括生物界在内的大自然中。化学反应的重要性,既在于从天然资源中制取我们需要的物质一般要通过化学反应与分离提纯相结合的复杂过程,又在于现代能源工业对于化学过程有着很大程度上的依赖。不难想像,化学的发展关系到国计民生,也与整个科学技术的发展密切相关。

现在以及今后的一个时期,化学发展的主要动向可以归纳为三个方面。

① 深入研究化学反应理论并开发各种化学过程以揭示和沟通从原料到产物的渠道,进而寻找或设计完成该化学过程的最佳途径。

② 提高对结构及性能关系的认识,使结构理论达到新水平,实现以所需性能为导向的最佳化合物或材料体系的设计及合成制备。

③ 发展分析和测试的新方法并依靠计算技术使化学的“耳目”以及借以工作的信息趋于灵敏和可靠。

化学学科久盛不衰的任务是耕耘元素周期系,到目前为止已发现了118种元素。第118号元素Uuo(Ununoctium),质量数293,位于周期表第七周期零族(或称ⅧA族)。已知化合物数目在1950年约有200万种,目前已增加到2000万种以上。这些化合物绝大部分是人工合成的。今后,随着结构理论和化学反应理论以及计算机和激光等新技术的发展,合成工作会做得越来越得法,盲目性会越来越小。这些工作在不同程度上都将做到根据预期的化合物的性能来设计结构,并按照所需结构设计化学过程来进行定向合成。

在原子分子水平上,生物学可以运用化学已经建立的全部原理。生命科学中的许多问题已经成为化学和生物学的共同研究对象。同时,分子生物学已为

合成复杂的蛋白质分子提供了崭新的基因工程方法,今后,很多激素、疫苗以及其他生物制品都将事半功倍地用这种方法来生产。

## ▶ 1-1-2 化学在社会发展中的作用

化学对实现农业、工业、国防和科学技术现代化具有重要的作用。农业生产中施用的化肥、农药等都属于化学制品。它不仅提高了粮食产量,改善了耕作方法,而且解放了劳动生产力。工业生产中,煤、石油、天然气的开发、炼制及综合利用都需要化学过程。国防工业中导弹的生产、人造卫星材料及发射卫星使用的高能燃料、航天飞机外壳材料的改进,都需要化学工作者研制的特殊功能材料。大型计算机的微型化、挂壁电视的普及都将离不开功能材料的研制成功。

随着工业生产的发展,工业废气、废水、废渣越来越多。令人关注的三大环境问题——全球气候变暖、臭氧层的破坏和酸雨,也正在危及人类的生存和发展。因此,“三废”的治理和利用,寻找净化环境的方法和对污染情况的监测,都是当今化学工作者的重要任务。

化学在能源开发问题上也大有可为。改善煤的燃烧并消除其对大气的污染已刻不容缓。为汽车开发新能源的需求以及对汽车尾气所用净化催化剂的需求都将越来越大。太阳能作为发电和驱动化学反应的能源都将得到发展。器械的小型化将促使化学电源采用新型材料做电极和电解质。为了防止生态的恶化,旨在探明如何利用回收的 $\text{CO}_2$ 来强化或人工模拟光合作用的研究将得到支持。淡水资源匮乏以及不断受到污染的问题已日趋严重,因此改进处理水污染的方法也将受到高度重视。

总之,化学——这门研究物质变化的科学与国民经济各个部门、尖端科学技术各个领域以及人民生活诸多方面密切相关。

## ▶ 1-2 无机化学的发展状况

### ▶▶ 1-2-1 无机化学的历史

远在炼丹之前无机化学已成为人们所面临的课题,许多化学反应有意识或无意地被用于制备人们日常生活中所需的物品。首先被利用的金属可能是以金属单质状态存在的金、铜等。人们也利用孔雀石在燃烧的木炭中分解而制得金属铜。公元前3000年银、锡、锑和铅已被人们所了解。铁在公元前1500年已出现在古希腊。几乎同时,由二氧化硅和其它金属氧化物一起熔化、冷却后制得的有色玻璃、陶瓷、釉料等被大量地使用。

在公元1世纪初期在我国出现炼丹术,许多道家用化学法去炼“丹”(即 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 和 $\text{HgS}$ )。公元2世纪,东汉魏伯阳著有《周易参同契》一书,这是世界上现存最古老的炼丹术文献。公元4世纪,东晋葛洪著有《抱朴子内篇》20卷,这是一部炼丹术巨著。书中叙述了 $\text{HgS}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Pb}$ 之间的互变,发现了反应的可逆性。也描述了金属铁和铜盐的取代反应。当时在埃及和其它文化中心炼丹术士也很活跃,在他们的论文中描述了许多化学反应及实验操作。在研究中发展了蒸馏、升华、结晶和其它技术。公元1150年黑火药在中国已用于信号弹中。

17世纪,人们认识了强酸 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ ,也积累了更多的有关盐类及其反应的知识,并对其进行了系统的分类。尤其是一些化学家发表了酸碱结合生成盐的论述。随着实验技术的改进,化学反应的定量研究,原子量和分子量<sup>①</sup>更加精确的测定,为后来周期系的建立奠定了基础。

1869年,Mendeleev(门捷列夫)把当时已知的60多种元素按原子量和化学性质之间的递变规律排列起来,组成一个元素周期表并找出了它们的规律——元素周期律。

1896年,Becquerel(贝克勒耳)发现放射性,从此展开了对于另一个领域即原子结构的研究。1913年,Bohr(玻尔)提出了原子结构模型;1926年和1927年由Schrödinger(薛定谔)和Heisenberg(海森伯)进一步完善了量子理论。

尽管19世纪末Werner(维尔纳)的配位化学工作,极大程度地丰富和发展了无机化学,但是从19世纪的最后10年到20世纪40年代的半个世纪中,无机化学进展较为迟缓。它的主要工作是新化合物的合成和分析方法的改进,虽然积累了很丰富的资料,但除了通过周期律提供的一些关系外,缺乏统一理论使之理论化和系统化。

## ▶ 1-2-2 无机化学的复兴

无机化学进展迟缓的局面,直到第二次世界大战以后才有了转变。较能反映无机化学发展状况的是各国无机化学及其分支学科的学报的创办与发行。创办最早的是1892年德国的《无机和普通化学学报》,到1955年在英国出现《无机及核化学学报》和1956年在苏联创刊《无机化学学报》,间隔60年之久,可认为是无机化学的荒歉时期。到60年代,继英国、苏联之后,美国(1962年)、法国(1964年)、瑞士(1967年)的无机化学学报争相问世,在短短十几年间,与无机化学相关的期刊如雨后春笋,创办了不下20余种。表明无机化学在经过一段时

<sup>①</sup> 原子量和分子量是过去化学中习惯使用的名词,是质量的相对值,所以在国家标准GB3100—86中给出确定的名称为相对原子质量和相对分子质量。在国内外的许多文献中仍在使用“原子量”和“分子量”。

期的衰落之后,又转呈更加蓬勃发展的盛况。这种转变在国际上被称为“无机化学的复兴”。

无机化学复兴这个观点,是英国伦敦大学化学教授 R. S. Nyholm 爵士在 1956 年提出来的。他认为无机化学的复兴源于两个方面的科学技术发展:一个是量子力学的理论技术发展到了足以广泛地应用于化学研究,从而使无机化学的经验材料得以理论化;另一个是现代光学、电学和磁学等测试技术发展到了足以将物质的微观结构与宏观性能联系起来。在这里 Nyholm 只指出量子力学和现代物理方法应用于无机化学的研究,从而使其恢复蓬勃发展的活力,但未明确复兴始于何时。如果认为是 L. Pauling(鲍林)首先在他的著作《化学键的性质》中把量子力学应用于阐明元素的成键和化合物的结构,则无机化学复兴开始的年代不早于该书的出版年代,即 1938 年。美国化学会在 1962 年创办《无机化学》的创刊词中提到,大约 25 年前,无机化学爆发式的复兴使之从被漠视的边缘一跃而踞于现代科学前沿的显要位置。

## ▶ 1-3 复兴时期的无机化学

无机化学中许多早已被发现的重要化合物,其实用价值和在科学上的意义只有在现代才被真正认识到。例如,1827 年发现的 Zeise 盐  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ ,其中乙烯与铂的键合性质到 1953 年才被 Chat 阐述清楚。由于他提出了烯烃双键的  $\pi$  电子与金属 Pt 的  $d_{sp^2}$  杂化轨道相互作用而成键,从而开发出一大类各种过渡金属与各类不饱和烃的化合物。又如硼的氢化物早在 1879 年即被发现,20 世纪初 Stock(斯托克)又进行了大量的合成与制备工作。但是这些缺电子化合物的三中心二电子共价键的奇特结构,直到 1957 年才由 Lipscomb 提出,这一大类化合物的结构和与其相关的反应方得到阐明。此外,如羰基化合物、亚硝基化合物以及各种有机基团的金属化合物等等,皆是早已发现,但它们的成键性质、分子结构和实用性能则是到 20 世纪 40 年代后才搞清楚的。所以我们说经典无机化学的内容在无机化学复兴的时代获得了新的生命和意义。

从 20 世纪 40 年代起,又有十几种超铀元素被发现,十几种稀有气体元素化合物被合成,还有一些长期以来被认为像稀有气体元素化合物一样不能存在的化合物,如氯化砷(V)、氧化硒(VI)、高溴酸及其盐以及金属的特高价和特低价(0 或负价)的化合物,也由于新试剂和新技术的应用得以制成。

复兴时期无机化学更引人注目的成就是大量的新类型化合物的出现,例如夹心化合物(sandwich compound)和原子簇化合物(cluster compound)。1951 年夹心化合物“二茂铁”(  $C_5H_5$  )<sub>2</sub>Fe 的合成,标志着有机金属化学这一学科的迅速发展。金属簇化合物是指 3 个或 3 个以上的金属原子直接键连,组成的以分立

的多面体骨架为特征的分子或离子,如  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^-$  离子,具有 M—M 键,并以具有分立的多面体结构与金属或合金相区别。20 世纪 60 年代初金属原子簇化学被确立。又如穴合物(cryptate)、包合物(clathrate)等等,它们都各自为一大类具有特殊结构和性能的化合物,各形成其特有的化学。

无机化学的新发展不仅反映在新型化合物的涌现,还体现在对无机化合物的结构和反应机制的研究取得重要进展。现代无机化学对所有元素及其化合物(碳的大部分化合物除外)的制备、组成、结构和反应的实验测试均要加以理论阐明。其研究过程是在制备无机化合物并分析其组成后,从结构和反应两方面进行研究。

在现代无机化学研究中,大量引入现代物理方法和物理化学理论,广泛应用于对反应的推测、产物的表征以及结果的阐明。例如,上述具有特殊结构的各类新型化合物的发现、验证和表征皆依赖于红外、紫外、质谱、核磁共振、电子能谱、X 射线衍射、元素分析等新技术的应用,其中 X 射线衍射方法是研究新化合物结构的基本方法。这些方法测定的结果又需要物质结构理论予以解释,同时由测定所取得的大量数据资料,又为理论提供了实验基础,促使理论的建立和发展。所以,在无机物的结构研究中,测定方法和结构理论是相互补充,相互促进的。

无机化学新发展的又一重要表现,在它与其它学科渗透而形成新兴分支学科,如生物无机化学、有机金属化学、物理无机化学、无机固体化学、无机高分子化学、无机材料化学、海洋化学、地球化学和宇宙化学等等。

无机化学的发展已是春色满园,万紫千红。

## 第 2 章 化学基础知识

### 目 录

2-1	气体	8
2-1-1	理想气体的状态方程	8
2-1-2	实际气体的状态方程	9
2-1-3	混合气体的分压定律	11
2-1-4	气体扩散定律	12
2-1-5	气体分子的速率分布和能量分布	14
1	气体分子的速率分布	14
2	气体分子的能量分布	15
2-2	液体和溶液	15
2-2-1	溶液浓度的表示方法	16
2-2-2	饱和蒸气压	17
1	纯溶剂的饱和蒸气压	17
2	溶液的饱和蒸气压	18
2-2-3	非电解质稀溶液的依数性	18
1	蒸气压降低	18
2	沸点升高和凝固点降低	19
3	渗透压	20
4	稀溶液依数性的应用	21
2-3	固体	22
	习题	23

## ▶ 2-1 气体

### ▶▶ 2-1-1 理想气体的状态方程

理想气体是人们以实际气体为根据抽象而成的气体模型。忽略气体分子的自身体积,将分子看成是有质量的几何点;假设分子间没有相互吸引,分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞是完全弹性的,不造成动能损失。这种气体称为理想气体。实际中理想气体是不存在的,建立这种气体模型是为了将实际问题简化,形成一个标准。在高温低压下,实际气体接近理想气体,故这种抽象是有实际意义的。

经常用来描述气体性质的物理量,有压强( $p$ )、体积( $V$ )、温度( $T$ )和物质的量( $n$ )。几个物理量之间的关系符合下面经验定律。

当  $n$  和  $T$  一定时,气体的  $V$  与  $p$  成反比,这就是 Boyle 定律:

$$V \propto \frac{1}{p} \quad (2-1)$$

当  $n$  和  $p$  一定时,气体的  $V$  与  $T$  成正比,这就是 Charles - Gay · Lussac 定律:

$$V \propto T \quad (2-2)$$

当  $p$  和  $T$  一定时,气体的  $V$  和  $n$  成正比,这就是 Avogadro 定律:

$$V \propto n \quad (2-3)$$

合并以上三个经验定律的表达式,可表示如下

$$V \propto \frac{nT}{p} \quad (2-4)$$

实验测得式(2-4)中的比例系数是  $R$ ,于是得到

$$V = \frac{nRT}{p}$$

通常写成

$$pV = nRT \quad (2-5)$$

式(2-5)称为理想气体状态方程。在国际单位制中  $p$  用 Pa(帕斯卡)、 $V$  用  $\text{m}^3$ (立方米)、 $n$  用 mol(摩尔)、 $T$  用 K(开尔文)为单位,此时  $R$  为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

**例 2-1** 一玻璃烧瓶可以耐压  $3.04 \times 10^5 \text{ Pa}$  ,在温度为  $300 \text{ K}$  和压强为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  时 ,使其充满气体。问在什么温度时 ,烧瓶将炸裂。

解 :依据题意可知  $V_1 = V_2$  ,  $n_1 = n_2$

$$\text{此时} \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{即} \quad T_2 = \frac{p_2}{p_1} T_1$$

将已知数据代入

$$T_2 = \frac{3.04 \times 10^5 \text{ Pa} \times 300 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 900 \text{ K}$$

由计算可知 ,当温度超过  $900 \text{ K}$  时 ,烧瓶会炸裂。

**例 2-2**  $27^\circ\text{C}$  和  $101 \text{ kPa}$  下  $1.0 \text{ dm}^3$  某气体质量为  $0.65 \text{ g}$ 。求它的相对分子质量。

解 :  $T = (27 + 273) \text{ K} = 300 \text{ K}$

设气体的摩尔质量为  $M$  ,气体的质量为  $m$  ,则该种气体的物质的量

$$n = \frac{m}{M}$$

由理想气体的状态方程

$$pV = nRT$$

$$\text{得} \quad n = \frac{pV}{RT}$$

$$\text{所以} \quad \frac{m}{M} = \frac{pV}{RT}$$

$$\text{故} \quad M = \frac{mRT}{pV}$$

$$\begin{aligned} \text{将已知数据代入上式} \quad M &= \frac{0.65 \text{ g} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{101 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

故该气体的相对分子质量  $M_r = 16$ 。

## ▶ 2-1-2 实际气体的状态方程

理想气体实际上是一种抽象的模型 ,因此实际气体的实验数据偏离理想气体的状态方程是理所当然的。修正气体状态方程使之适用于实际气体 ,一直是人们所关注的问题。1873 年荷兰科学家 van der Waals( 范德华 )的工作最为人们所重视。他的基本思路是考虑到实际气体分子自身体积和分子间作用力 ,将理想气体还原回实际气体 ,从而使状态方程得以修正。

实际气体分子相互间的引力不容忽视 ,所以实际气体分子碰撞器壁时所产生的压力要比理想气体所产生的压力小。若用  $p_{\text{内}}$  表示理想气体的压强  $p$  与实

际气体的压强  $p_{\text{实}}$  的差,则有

$$p = p_{\text{实}} + p_{\text{内}} \quad (2-6)$$

$p_{\text{内}}$  是内层分子对碰撞器壁分子的吸引力造成的,它和内部分子的密度成正比,也和碰撞器壁的外层分子的密度成正比,即

$$p_{\text{内}} \propto \left(\frac{n_{\text{外}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{内}}}{V}\right)$$

而这两部分分子共处于同一容器中,所以密度一致,故有

$$p_{\text{内}} \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

令比例系数为  $a$ ,上式可以写成

$$p_{\text{内}} = a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (2-7)$$

将式(2-7)代入式(2-6)中,理想气体的压强  $p$  与实际气体的压强  $p_{\text{实}}$  的关系可以表示成

$$p = p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (2-8)$$

实际气体分子自身的体积不容忽视,只有从实际气体的体积  $V_{\text{实}}$  中减去其分子自身的体积,才能得到相当于理想气体的体积的自由空间——既可以任凭气体分子运动,且可以无限压缩的体积。设每摩尔气体分子的体积为  $b \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,对于  $n \text{ mol}$  实际气体则有

$$V = V_{\text{实}} - nb \quad (2-9)$$

将式(2-8)和式(2-9)代入理想气体状态方程  $pV = nRT$  中,得

$$\left[p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right] (V_{\text{实}} - nb) = nRT \quad (2-10)$$

这个方程称为范德华方程,式中  $a$ 、 $b$  称为气体的范德华常数,显然,不同的气体范德华常数不同,反映出各种实际气体对于理想气体的偏差程度的不同。对  $1 \text{ mol}$  实际气体,即  $n = 1$  时,式(2-10)变化成

$$\left(p_{\text{实}} + \frac{a}{V_{m, \text{实}}^2}\right) (V_{m, \text{实}} - b) = RT \quad (2-11)$$

式中  $V_m$  表示气体的摩尔体积。

式(2-10)和式(2-11)中气体的范德华常数  $a$  和  $b$  的值越大说明实际气

体偏离理想气体的程度越大。比较下面的数据：

$$\begin{array}{ll} \text{He} & a = 3.46 \times 10^{-3} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} & b = 2.36 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{CO}_2 & a = 3.66 \times 10^{-1} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} & b = 4.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

可知氦气比二氧化碳更接近理想气体。范德华方程式比理想气体状态方程能够在更为广泛的温度和压强范围内得到应用。虽然它还不是精确的计算公式,但计算结果却比较接近实际情况。

### ▶ 2-1-3 混合气体的分压定律

我们将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,而将组成混合气体的每种气体都称为该混合气体的组分气体。空气是由  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等气体组成的混合气体,其中  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等均为空气的组分气体。

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

$$n = \sum_i n_i$$

第  $i$  种组分气体的摩尔分数用  $x_i$  表示,则

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (2-12)$$

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,其所具有的压强称为该组分气体的分压,用  $p_i$  表示。有如下的状态方程,将组分气体的分压  $p_i$ 、物质的量  $n_i$  和混合气体总体积  $V_{\text{总}}$  联系在一起

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT \quad (2-13)$$

混合气体所具有的压强称为总压,用  $p_{\text{总}}$  表示;当某种组分气体单独存在,且具有总压时,所占有的体积称为该组分气体的分体积,用  $V_i$  表示。如下状态方程成立

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT \quad (2-14)$$

而  $\frac{V_i}{V_{\text{总}}}$  称为该组分气体的体积分数。

1801年 Dalton 在大量实验的基础上,提出了混合气体的分压定律。定律的内容表述为:混合气体的总压等于各组分气体的分压之和,即

$$p_{\text{总}} = \sum p_i$$

此定律亦称为 Dalton 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