

教育部高职高专规划教材

无机化学

第二版

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

内容简介

本书是在 1993 年出版的《无机化学》教材基础上修订而成的。

本书着力体现近年来高职高专化学课程教学改革的成果,突出高职高专教学特点。精简了部分偏深或应用性不强的理论内容,贯彻以“必需和够用”的原则;元素化学突出“典型”和“应用”,增加了化学与环境、材料、生命和能源等密切相关的新内容。本书基本保持了第一版的体系,精选了选读材料,增加了具有启发性的思考题,书后附有习题答案。

本书可作为高职高专无机化学课程教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/高职高专化学教材编写组编.—2版.
北京:高等教育出版社,2000(2003重印)
教育部高职高专规划教材
ISBN 7-04-008607-7

.无... .高... .无机化学-高等学校:技术
学校-教材 .061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 22435 号

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
邮政编码 100009
传 真 010-64014048

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
排 版 高等教育出版社照排中心
印 刷

开 本 787×1092 1/16
印 张 23
字 数 560 000
插 页 1

版 次 1993 年 6 月第 1 版
2000 年 8 月第 2 版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 26.40 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

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话:(010) 84043279 13801081108

传 真:(010) 64033424

E - mail:dd@hep.com.cn

地 址:北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编:100009

责任编辑	朱 仁
封面设计	杨立新
责任绘图	朱 静
版式设计	王艳红
责任校对	俞声佳
责任印制	

出版说明

教材建设工作是整个高职高专教育教学工作中的重要组成部分。改革开放以来,在各级教育行政部门、学校和有关出版社的共同努力下,各地已出版了一批高职高专教育教材。但从整体上看,具有高职高专教育特色的教材极其匮乏,不少院校尚在借用本科或中专教材,教材建设仍落后于高职高专教育的发展需要。为此,1999年教育部组织制定了《高职高专教育基础课程教学基本要求》(以下简称《基本要求》)和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》(以下简称《培养规格》),通过推荐、招标及遴选,组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师,成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍,并在有关出版社的积极配合下,推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种,用5年左右时间完成。出版后的教材将覆盖高职高专教育的基础课程和主干专业课程。计划先用2~3年的时间,在继承原有高职、高专和成人高等学校教材建设成果的基础上,充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验,解决好新形势下高职高专教育教材的有无问题;然后再用2~3年的时间,在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上,通过研究、改革和建设,推出一大批教育部高职高专教育教材,从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

“教育部高职高专规划教材”是按照《基本要求》和《培养规格》的要求,充分汲取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的,适用于高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科院校举办的二级职业技术学院和民办高校使用。

教育部高等教育司

2000年4月3日

第二版前言

本书第一版自 1993 年出版以来,在高等工程专科学校的教学中发挥了很好的作用,受到广大师生的欢迎。随着高等教育和教学改革的深入发展,教学内容和课程体系都将随之发生变化,几年来,使用本书的许多教师也不断为本书的修订献计献策并提出许多宝贵意见。在这种情况下,于 1997 年 4 月 17 日在无锡召开的高等工程专科化学课委会会议上高等教育出版社启动了对四门化学课程教材的修订工作。在化学课委会主任周荣才校长的主持下,落实了本书修订工作的人选:由西安武警工程学院马泰儒担任主编,参加修订工作的还有上海化工高等专科学校叶秋云和江南学院王星堂。

这次修订是根据原国家教委 1996 年制订的高等工程专科无机化学课程教学基本要求进行的。与此同时,为适应迅猛发展的高等职业专科学校的需要,在修订过程中还听取了部分高等职业专科学校教师的意见。修订的基本指导思想是:从培养技术应用型人才的需要出发,进一步突出高职高专的教学特点,继续贯彻基础理论内容以“必需和够用为度”的原则,基本知识内容注重更新,使之成为适应 21 世纪高职高专教学改革需要的教材。

这次修订与第一版相比有如下变化:

1. 删减了与中学化学重复的内容,如物质的量及其单位、酸和碱、氧化数配平法、电解、原子的组成等。
2. 删减了偏离教学基本要求的内容,如酸碱的电子理论、离子晶体中的结构类型、某些物质的生产流程图等。
3. 对元素化学的内容,删减了某些非重要元素和非典型化合物的内容,强化了基本要求中指明的重要元素及典型化合物的讨论。如删减和压缩了化学元素的自然资源、钠的工业制法、多硫化物、镉的化合物等。
4. 适当增加了某些化合物的新用途的介绍。对原书中的阅读材料内容进行了筛选、补充和更新,由原来的 28 个压缩为 8 个。
5. 将原书中的习题分成复习思考题和习题两部分,使思考题更加突出思考性、针对性和启发性,有助于学生能力的培养。
6. 对于某些不属教学基本要求但有很高参考价值的内容,如水解计算、经验平衡常数等使用小号字排印。

全书由马泰儒统稿、修改和定稿。

本书是在高等工程专科化学课委会和高等教育出版社的指导和帮助下完成的。初稿经石油大学董松琦和承德石油高等专科学校曹克广审稿,提出了许多宝贵意见,在此一并表示衷心感谢。

限于编者水平,谬误之处期望广大师生在使用过程中多提宝贵意见。

编 者

1999 年 10 月

编者的话

1991 年国家教委审订了高等学校工程专科无机化学课程的教学基本要求。本书的编写以此项基本要求为依据,充分注意到工程专科学校培养技术应用型人才的特点和教材内容以“必需和够用”为原则,并结合当前教学实际,着重考虑了以下两方面:

1. 精选教材内容 根据基本要求,本教材分为化学理论和元素化学两部分。按必需和够用的原则,我们首先对化学理论部分进行了精选。与目前同类型通用教材相比,物质结构部分略去了薛定谔方程、分子轨道理论、价层电子对互斥理论和晶体场理论;化学热力学的内容全部略去;其他在酸碱理论、平衡理论及氧化还原理论各章亦回避了艰深和不成熟的学说以及复杂的计算。但相应地指出了教材理论的局限性和发展方向,让学生有“学然后知不足”的感觉,以避免使知识凝固。另一方面,我们对选定内容,在保证科学性的原则下,叙述力求简洁明晰,并配以较多插图和例题,以助其理解。此外,我们也注意到各部分的起点及与中学化学的衔接。某些必要的反复,既能使内容系统清晰,又可起到“温故而求新”的作用。

元素化学部分,在体现周期系的原则下,尽量突出典型和通用的元素和化合物。但鉴于工业生产的广泛性和科学技术的迅速发展,本书对某些不常见元素及化合物(如镧系元素、铜系元素等)也作了简单介绍。此外,围绕元素化学内容还编写了一些“阅读材料”。它们不作为教学基本要求,只是开阔视野、增长知识、激发学习兴趣和培养敬业精神。

2. 加强联系实际,注意培养务实能力 本书的中心内容在元素化学。元素化学本身就是化学实际,教材中的理论是为阐述元素化学知识服务的;而工农业中无机物质的生产和应用则是另一方面的重要实际。本书努力使这三方面互相渗透、密切结合,让元素化学既联系化学理论又注意联系生产实际,从而加强了化学基本理论和元素化学知识应用能力的训练。务实能力是工程专科学子各项能力的基础。结合教材内容,除了注入生产意识外,对经济观点、技术安全观点、资源利用和环境保护观点等也予以适当注意,以培养技术应用型人才的务实能力。

本课程教学时数范围为 81 ~ 108 学时(包括实验)。本书按学时上限编写,作业和思考题的分量也较大,主要考虑到各校可按专业要求不同加以选用。

本书由曹素忱(主编,北京市化工局职工大学)、王载兴(上海轻工业高等专科学校)、叶秋云(上海化学工业高等专科学校)编写。全书由曹素忱统稿。

本书的主审为苏小云(华东化工学院)。参加审稿的有吴天绶(上海纺织工业高等专科学校)、徐正心(上海冶金高等专科学校)、张桂芸(承德石油高等专科学校)、曹静柏(连云港化学矿业高等专科学校)。在审稿中,他们提出了许多极为宝贵的意见,为提高本书质量作出了贡献。特别应该提出的是主审苏小云,在初审后又对修改稿再次精心复审,为本书付出了辛勤劳动。此外,本书的编写工作还得到北京理工大学曹庭礼教授的热情指导和帮助,并特为本书撰写了序言。在此,对以上各位老师表示衷心感谢。

我们对高等工程专科教材如何体现特色,达到基本要求,仅作了初步探索。限于编者水平,缺点甚至错误在所难免。恳切希望使用本书的师生和其他读者多多指正,提出修改意见。

编 者

1992 年 6 月

目 录

第一章 物质及其变化.....	1	5 - 2 压力对化学平衡的影响	33
第一节 物质的聚集状态	1	5 - 3 温度对化学平衡的影响	34
1 - 1 气体	1	5 - 4 催化剂与化学平衡	35
1 - 2 液体	5	5 - 5 平衡移动原理——吕·查德里原理 ...	35
1 - 3 固体	6	第六节 反应速率与化学平衡的综合	
1 - 4 等离子体	7	应用	35
第二节 化学反应中的质量关系和		复习思考题	37
能量关系	8	习题	39
2 - 1 质量守恒定律	8	第三章 电解质溶液和离子平衡	42
2 - 2 反应热效应 焓变	8	第一节 强电解质溶液	42
2 - 3 热化学方程式	9	第二节 水的离解和溶液的 pH	43
2 - 4 热化学定律	10	2 - 1 水的离解平衡	43
2 - 5 生成热(生成焓)	11	2 - 2 溶液的酸碱性和 pH	44
复习思考题	13	2 - 3 酸碱指示剂	45
习题	14	第三节 弱酸、弱碱的离解平衡	46
第二章 化学反应速率和化学平衡	17	3 - 1 一元弱酸、弱碱的离解平衡	46
第一节 化学反应速率	17	3 - 2 多元弱酸的离解平衡	49
第二节 影响反应速率的因素	18	第四节 同离子效应和缓冲溶液	50
2 - 1 浓度对反应速率的影响 经验速率		4 - 1 同离子效应	50
方程	19	4 - 2 缓冲溶液	50
2 - 2 温度对反应速率的影响	19	第五节 盐类的水解	54
2 - 3 催化剂与反应速率	20	5 - 1 盐的水解 水解常数 水解度	54
2 - 4 影响反应速率的其他因素	21	5 - 2 盐溶液 pH 的简单计算	57
第三节 活化能	21	5 - 3 影响水解平衡的因素	58
3 - 1 碰撞理论 活化能	21	5 - 4 盐类水解平衡的移动及其应用	58
3 - 2 过渡状态理论	23	第六节 酸碱质子理论	59
第四节 化学平衡	24	6 - 1 酸碱定义	59
4 - 1 可逆反应与化学平衡	24	6 - 2 酸碱共轭关系	60
4 - 2 实验平衡常数的概念	25	6 - 3 酸碱的强弱	60
4 - 3 标准平衡常数	27	6 - 4 酸碱反应	61
4 - 4 平衡常数与平衡转化率	30	第七节 沉淀和溶解平衡	61
第五节 化学平衡的移动	31	7 - 1 沉淀和溶解平衡 溶度积	61
5 - 1 浓度对化学平衡的影响	32	7 - 2 溶解度与溶度积的相互换算	62

第八节 溶度积规则及其应用	64	3 - 2 族与价层电子构型	116
8 - 1 溶度积规则	64	3 - 3 周期表元素分区	117
8 - 2 沉淀的生成	64	第四节 元素性质的周期性	117
8 - 3 分步沉淀	68	4 - 1 有效核电荷 (Z^*)	118
8 - 4 沉淀的溶解	70	4 - 2 原子半径 (r)	118
复习思考题	72	4 - 3 电离能 (I)	119
习题	74	4 - 4 电子亲和能 (Y)	120
第四章 氧化和还原	78	4 - 5 电负性 (X)	121
第一节 氧化还原反应的基本概念	78	4 - 6 元素的金属性与非金属性	122
1 - 1 氧化值	78	4 - 7 元素的氧化值	122
1 - 2 氧化还原电对	79	复习思考题	122
1 - 3 常见的氧化剂和还原剂	79	习题	123
1 - 4 氧化还原反应方程式的配平	80	第六章 分子结构与晶体结构	126
第二节 氧化还原反应与原电池	83	第一节 共价键理论	126
2 - 1 原电池的组成	83	1 - 1 共价键的形成	126
2 - 2 原电池的电动势	84	1 - 2 价键理论的要点	127
第三节 电极电势	84	1 - 3 共价键的特征	127
3 - 1 标准电极电势及其测定	84	1 - 4 共价键的类型	128
3 - 2 影响电极电势的因素	87	1 - 5 键参数	130
第四节 电极电势的应用	90	第二节 杂化轨道理论与分子几何 构型	131
4 - 1 氧化剂和还原剂的相对强弱	90	2 - 1 杂化理论概要	132
4 - 2 氧化还原反应进行的方向	90	2 - 2 杂化轨道类型与分子几何构型的 关系	132
4 - 3 氧化还原反应进行的程度	91	第三节 分子间力与分子晶体	134
4 - 4 元素电势图及其应用	92	3 - 1 分子的极性和变形性	134
【阅读材料 1】 化学电源	94	3 - 2 分子间力	137
复习思考题	97	3 - 3 氢键	139
习题	99	3 - 4 分子晶体	140
第五章 原子结构与元素周期律	103	第四节 离子键与离子晶体	141
第一节 原子核外电子的运动状态	103	4 - 1 离子键的形成和特征	141
1 - 1 电子的波粒二象性	103	4 - 2 离子的结构特征	141
1 - 2 波函数与原子轨道	104	4 - 3 离子晶体	142
1 - 3 概率密度与电子云	105	第五节 离子极化	143
1 - 4 四个量子数	106	5 - 1 离子在电场中的极化	143
1 - 5 多电子原子轨道的能级	109	5 - 2 离子间的相互极化	144
第二节 原子中电子的排布	110	5 - 3 离子极化对物质的结构和性质的 影响	145
2 - 1 基态原子中电子的排布原理	110	第六节 其他类型晶体	146
2 - 2 基态原子中的电子排布	111	6 - 1 原子晶体	146
第三节 原子核外电子排布与元素 周期律	114		
3 - 1 周期与能级组	114		

6 - 2 金属键与金属晶体	147	3 - 2 碱土金属的氧化物和氢氧化物	181
6 - 3 混合型晶体	147	3 - 3 碱土金属的盐类	183
复习思考题	148	3 - 4 硬水软化和纯水制备	185
习题	150	复习思考题	186
第七章 配位化合物	153	习题	187
第一节 配位化合物的基本概念	153	第九章 主族金属元素(二) 铝 锡 铅 砷 铋 铊	190
1 - 1 配位化合物的组成	153	第一节 p 区元素概述	190
1 - 2 配位化合物的命名	154	第二节 铝	191
第二节 配位化合物的结构	155	2 - 1 金属铝	191
2 - 1 配合物中的化学键	155	2 - 2 氧化铝和氢氧化铝	193
2 - 2 杂化轨道与配合物的空间构型	155	2 - 3 铝盐	196
2 - 3 内轨配合物与外轨配合物	157	第三节 锡铅	197
第三节 配位化合物在水溶液中的 状况	158	3 - 1 锡、铅的单质	197
3 - 1 配位平衡	158	3 - 2 锡、铅的化合物	198
3 - 2 配位平衡的移动及其应用	160	3 - 3 含铅废水的处理	201
第四节 螯合物	162	第四节 砷 铋 铊	202
4 - 1 螯合物的概念	162	4 - 1 砷、铋、铊的单质	202
4 - 2 螯合物的特性	163	4 - 2 砷、铋、铊的化合物	202
第五节 配合物形成体在周期表中的 分布	163	4 - 3 含砷废水的处理	206
第六节 配位化合物的应用	164	复习思考题	206
复习思考题	164	习题	207
习题	166	第十章 非金属元素(一) 氢 稀有 气体 卤素	209
第八章 主族金属元素(一) 碱金属和 碱土金属	169	第一节 氢	209
第一节 化学元素的自然资源	169	1 - 1 氢的性质	209
1 - 1 地壳中元素的分布和存在类型	169	1 - 2 氢的制法	209
1 - 2 元素资源的存在形式和提取、 利用	170	1 - 3 氢的用途	210
第二节 碱金属	171	【阅读材料 3】 氢能源的开发	210
2 - 1 碱金属元素概述	171	第二节 稀有气体	211
2 - 2 金属钠和钾	173	第三节 卤素	212
2 - 3 碱金属的氢化物	173	3 - 1 卤素的单质	213
2 - 4 碱金属的氧化物和氢氧化物	174	3 - 2 卤化氢和氢卤酸	216
【阅读材料 2】 生产氢氧化钠的新 工艺——离子膜法	177	3 - 3 卤化物	219
2 - 5 钠盐和钾盐	178	3 - 4 氯的含氧酸及其盐	221
第三节 碱土金属	180	第四节 拟卤素	224
3 - 1 碱土金属元素概述	180	4 - 1 氟的几种重要化合物	225
		4 - 2 含氟废水的处理	226
		复习思考题	226
		习题	227

第十一章 非金属元素(二) 氧 硫 氮 磷	
碳 硅 硼	230
第一节 氧及其化合物	230
1 - 1 氧	230
1 - 2 臭氧	231
1 - 3 过氧化氢	232
1 - 4 氧化物	234
第二节 硫及其化合物	235
2 - 1 单质硫	235
2 - 2 硫的氧化物和含氧酸	236
2 - 3 硫的含氧酸盐	239
2 - 4 硫化氢和硫化物	243
第三节 氮及其化合物	246
3 - 1 氮气	246
3 - 2 氨与铵盐	247
3 - 3 硝酸和硝酸盐	249
3 - 4 亚硝酸和亚硝酸盐	252
3 - 5 含氮氧化物废气的处理	252
第四节 磷及其化合物	253
4 - 1 单质磷	253
4 - 2 磷的氧化物	254
4 - 3 磷的含氧酸及其盐	255
4 - 4 磷的氯化物	257
第五节 碳、硅、硼及其化合物	258
5 - 1 碳及其化合物	258
5 - 2 硅的化合物	261
【阅读材料 4】 分子筛	263
5 - 3 硼的化合物	264
【阅读材料 5】 新型无机材料	266
复习思考题	267
习题	269
第十二章 过渡元素(一) 铜副族和锌副族	272
第一节 过渡元素的通性	272
第二节 铜副族元素	275
2 - 1 铜副族元素的通性和单质	275
2 - 2 铜的化合物	276
2 - 3 银的化合物	281
2 - 4 从废水、废渣中回收银	282
第三节 锌副族元素	283
3 - 1 锌副族元素的通性和单质	283
3 - 2 锌的化合物	284
3 - 3 镉的化合物和含镉废水的处理	286
3 - 4 汞的化合物	287
3 - 5 含汞废水的处理	289
【阅读材料 6】 微量元素与人体健康	290
复习思考题	291
习题	292
第十三章 过渡元素(二) 铬 锰 铁 钴 镍	294
第一节 铬及其化合物	294
1 - 1 铬	294
1 - 2 铬的氧化物和氢氧化物	294
1 - 3 铬()盐	296
1 - 4 铬酸盐和重铬酸盐	296
1 - 5 含铬废水的处理	299
第二节 锰及其化合物	299
2 - 1 金属锰	299
2 - 2 锰()化合物	300
2 - 3 锰()化合物 二氧化锰	301
2 - 4 锰()化合物 高锰酸钾	302
【阅读材料 7】 钛与钒	303
第三节 铁钴镍	305
3 - 1 铁、钴、镍的单质	305
3 - 2 铁系元素的氧化物和氢氧化物	306
3 - 3 铁盐	307
3 - 4 钴盐和镍盐	309
3 - 5 铁系元素的配位化合物	310
第四节 稀土元素和镧系元素	312
第五节 锕系元素和铀后元素	313
【阅读材料 8】 金属有机化合物	315
复习思考题	316
习题	317
习题答案	320
附录	324
表 1 酸、碱的离解常数	324
表 2 溶度积常数(298 .15 K)	326
表 3 标准电极电势(298 .15 K)	328
表 4 配离子的稳定常数(298 .15 K)	333

表 5 常见酸、碱水溶液的相对密度与其
质量分数 333

表 6 工业常用气瓶的标志 336

表 7 常用的干燥剂 337

表 8 常用的致冷剂 338

表 9 有害物质的排放标准 339

表 10 某些物质的商品名或俗名 340

表 11 主要的化学矿物 341

索引 345

主要参考书 352

元素周期表

第一章 物质及其变化

第一节 物质的聚集状态

物质总是以一定的聚集状态存在。常温、常压下,通常物质有气态、液态和固态三种存在形式,在一定条件下这三种状态可以相互转变。此外,现已发现物质还有第四种存在形式——等离子体状态。

1 - 1 气体

气体的基本特征是具有扩散性和可压缩性。物质处在气体状态时,分子彼此相距甚远,分子间的引力非常小,各个分子都在无规则地快速运动。通常气体的存在状态几乎和它们的化学组成无关,致使气体具有许多共同性质,这为研究其存在状态带来了方便。气体的存在状态主要决定于四个因素,即体积、压力、温度和物质的量。反映这四个物理量之间关系的方程式为气体状态方程式。

1. 理想气体状态方程式

理想气体是一种假设的气体模型,它要求气体分子之间完全没有作用力,气体分子本身也只是一个几何点,只具有位置而不占有体积。实际使用的气体都是真实气体。只有在压力不太高和温度不太低的情况下,分子间的距离甚大,气体所占有的体积远远超过分子本身的体积,分子间的作用力和分子本身的体积均可忽略时,实际气体的存在状态才接近于理想气体,用理想气体的定律进行计算,才不会引起显著的误差。

理想气体状态方程式的表达式为

$$pV = nRT \quad (1 - 1)$$

式中 p ——气体压力,SI 单位 为 Pa(帕);

V ——气体体积,SI 单位为 m^3 (立方米);

n ——气体物质的量,SI 单位为 mol(摩);

T ——气体的热力学温度,SI 单位为 K(开);

R ——摩尔气体常数,又称气体常数。实验证明其值与气体种类无关。

气体常数可由实验测定。如测得 1.000 mol 气体在 273.15 K、101.325 kPa 的条件下所占的体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,代入(1 - 1)式则得:

SI 制单位即国际单位制单位。

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101\,325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1.000 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\
 &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (或 } 8.314 \text{ 牛} \cdot \text{米} \cdot \text{摩}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}) \\
 &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (或 } 8.314 \text{ 焦} \cdot \text{摩}^{-1} \cdot \text{开}^{-1})
 \end{aligned}$$

2. 气体分压定律

在实际生活和工业生产中所遇到的气体大多为混合气体。空气就是一种混合气体,它含有 O_2 、 N_2 、少量 CO_2 和数种稀有气体。如果混合气体的各组分之间不发生化学反应,则在高温、低压下,可将其看作理想气体混合物。

气体具有扩散性。在混合气体中,每一种组分气体总是均匀地充满整个容器,对容器内壁产生压力,并且不受其他组分气体的影响,如同它单独存在于容器中那样。各组分气体占有与混合气体相同体积时所产生的压力叫做分压力(p_i)。1801年英国科学家道尔顿(Dalton J)从大量实验中归纳出组分气体的分压与混合气体总压之间的关系为:混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。这一关系称为道尔顿分压定律。例如,混合气体由 A, B, C 三种气体组成,则分压定律可表示为

$$p = p(A) + p(B) + p(C) \quad (1-2)$$

式中, p 为混合气体总压; $p(A)$, $p(B)$, $p(C)$ 分别为 A, B, C 三种气体的分压。图 1-1 是分压定律的示意图[(a), (b), (c), (d)为体积相同的四个容器]。

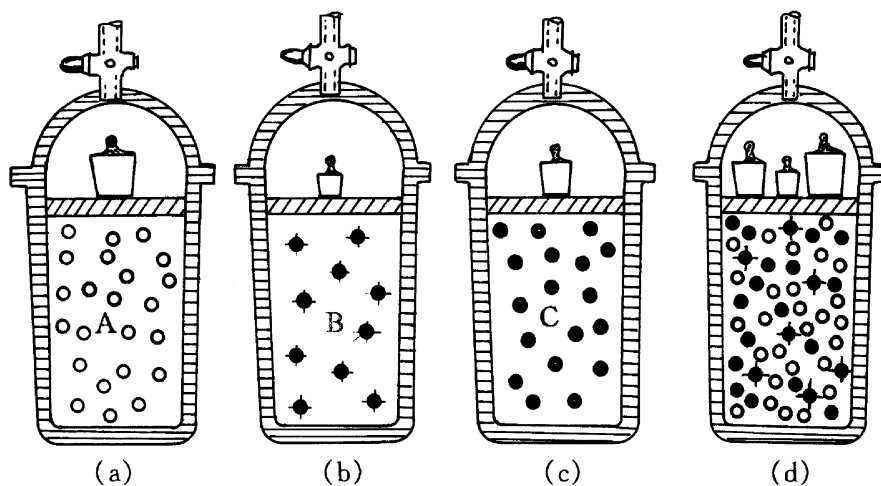


图 1-1 分压定律示意图

图中(a), (b), (c)中的砝码表示 A, B, C 三种气体单独存在时所产生的压力。(d)表示 A, B, C 混合气体所产生的总压。

理想气体定律同样适用于气体混合物。如混合气体中各气体物质的量之和为 $n_{\text{总}}$, 温度 T 时混合气体总压为 $p_{\text{总}}$, 体积为 V , 则

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$$

如以 n_i 表示混合气体中气体 i 的物质的量, p_i 表示其分压, V 为混合气体体积, 温度为 T , 则

$$p_i V = n_i RT$$

将该式除以上式,得

$$p_i / p_{\text{总}} = n_i / n_{\text{总}} \quad (1-3, a)$$

或

$$p_i = p_{\text{总}} \times n_i / n_{\text{总}} \quad (1-3, b)$$

混合气体中组分气体 i 的分压 p_i 与混合气体总压之比(即压力分数)等于混合气体中组分气体 i 的摩尔分数;或混合气体中组分气体的分压等于总压乘以组分气体的摩尔分数。这是分压定律的另一种表示方式。

例1 在 0.0100 m^3 容器中含有 $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol He}$ 和 $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol Ne}$, 在 35°C 时总压为多少?

$$\begin{aligned} \text{解: } p(\text{H}_2) &= \frac{n(\text{H}_2) RT}{V} \\ &= \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{0.0100 \text{ m}^3} \end{aligned}$$

$$= 640 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} p(\text{He}) &= \frac{n(\text{He}) RT}{V} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{0.0100 \text{ m}^3} \end{aligned}$$

$$= 256 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} p(\text{Ne}) &= \frac{n(\text{Ne}) RT}{V} \\ &= \frac{3.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{0.0100 \text{ m}^3} \end{aligned}$$

$$= 76.8 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} &= p(\text{H}_2) + p(\text{He}) + p(\text{Ne}) \\ &= (640 + 256 + 76.8) \text{ Pa} \\ &= 973 \text{ Pa} \end{aligned}$$

例2 用锌与盐酸反应制备氢气: $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$, 如果在 25°C 时用排水法收集氢气, 总压为 98.6 kPa (已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17 kPa), 体积为 $2.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。求:

(1) 试样中氢的分压是多少?

(2) 收集到的氢的质量是多少?

解: (1) 用排水法在水面上收集到的气体为被水蒸气饱和了的氢气, 试样中水蒸气的分压为 3.17 kPa , 根据分压定律:

$$p_{\text{总}} = p(\text{H}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$$

$$p(\text{H}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = (98.6 - 3.17) \text{ kPa} = 95.4 \text{ kPa}$$

$$(2) \quad p(\text{H}_2) V = n(\text{H}_2) RT = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} RT$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2) VM(\text{H}_2)}{RT} = \frac{95.4 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.00250 \text{ m}^3 \times 2.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$= 0.194 \text{ g}$$

在实际工作中, 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。当组分气体的温度和压力与混合气体相同时, 组分气体单独存在时所占有的体积称为分体积, 混合气体的总体

积等于各组分气体的分体积之和：

$$V_{\text{总}} = V_A + V_B + V_C + \dots$$

图 1 - 2 中(a), (b), (c)分别表示 A,B,C 三种组分气体的分体积, (d)为混合气体的总体积。

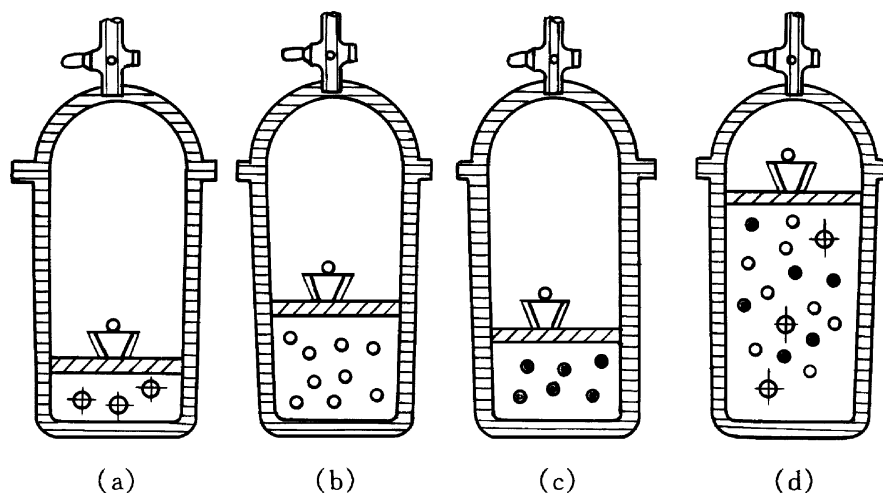


图 1 - 2 分体积示意图

例如,在某一温度和压力下,CO 和 CO₂ 混合气体的体积为 100 mL。将混合气体通过 NaOH 溶液,其中 CO₂ 被吸收,量得剩余的 CO 在同温同压下的体积为 40 mL,则 CO₂ 的分体积为 (100 - 40) mL = 60 mL。定义混合气体中组分气体 *i* 的体积分数为

$$\text{体积分数}(\varphi) = \frac{\text{组分气体 } i \text{ 的分体积} (V_i)}{\text{混合气体的总体积} (V)}$$

上述混合气体中 CO 的体积分数为 $40/100 = 0.40$, CO₂ 的体积分数为 $60/100 = 0.60$ 。

将分体积概念代入理想气体方程式得：

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT$$

式中, $p_{\text{总}}$ 为混合气体总压力, V_i 为组分气体 *i* 的分体积, n_i 为其物质的量。用 $p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$ 除上式,则得：

$$V_i / V_{\text{总}} = n_i / n_{\text{总}} \quad (1 - 4)$$

联系式(1 - 4)与式(1 - 3, a)得：

$$p_i / p_{\text{总}} = V_i / V_{\text{总}}$$

即

$$p_i = (V_i / V_{\text{总}}) p_{\text{总}} \quad (1 - 5)$$

说明混合气体中某一组分的体积分数等于其摩尔分数,组分气体分压等于总压乘以该组分气体的体积分数。混合气体的压力分数、体积分数与其摩尔分数均相等。

例 3 在 27 °C, 101.3 kPa 下,取 1.00 L 混合气体进行分析,各气体的体积分数为:CO 60.0%, H₂ 10.0%, 其他气体为 30.0%。求混合气体中:(1) CO 和 H₂ 的分压;(2) CO 和 H₂ 的物质的量。

解: (1) 根据式(1 - 5)