



全国普通高等院校工科化学

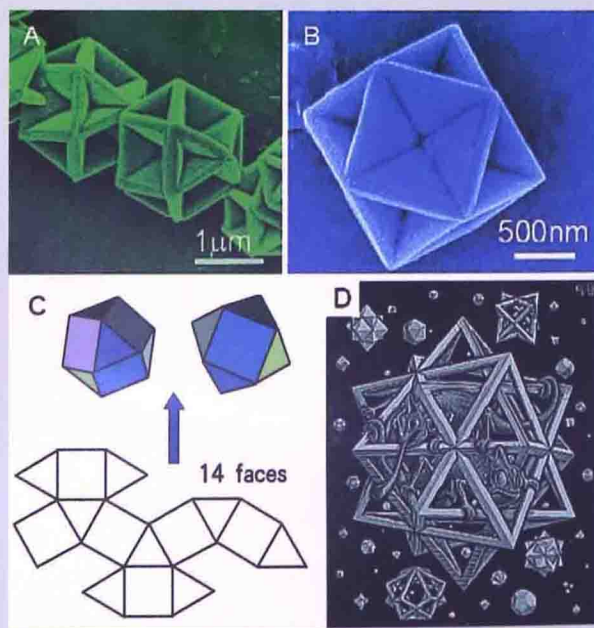
规划精品教材

无机化学

(第二版)

Inorganic Chemistry

◎ 周德凤 主编
◎ 袁亚莉



无机化学

(第二版)

主 编：周德凤 袁亚莉
副主编：夏新福 吕景才 彭聪虎 张根成
 刘军坛 孟 磊 任 清
参 编：周 昕 朱晓飞 刘婧靖 赵 亮
 毛雁升
主 审：程功臻

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 提 要

本书分为 14 章,第 1~8 章主要介绍无机化学基本理论(包括化学反应方向和速率、原子结构和分子结构理论等)及有关化学反应原理(酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应和配位化学等)。第 9~12 章主要介绍元素性质,重视基本性质、反应规律和重要应用的论述,突出对各族元素单质及化合物的组成、结构、性质的比较、归纳和综合。第 13、14 章分别为“核化学与放射化学简介”和“无机化学与生态环境”,作为选修和自学内容。书中对无机化学学科的新进展、新领域如超分子化学、生物无机化学、原子簇化学、纳米技术等进行了简单的介绍,以使读者对学科的发展趋势有一定的了解。

本书可作为普通高等院校化工、轻工、石油、医药、环境、食品、生物、能源、材料等各专业本科教材,也可供相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/周德凤,袁亚莉主编.—2 版.—武汉:华中科技大学出版社,2014.6
ISBN 978-7-5680-0197-7

I. ①无… II. ①周… ②袁… III. ①无机化学-高等学校-教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 135693 号

无机化学(第二版)

周德凤 袁亚莉 主编

责任编辑:王新华

封面设计:刘 卉

责任校对:邹 东

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)81321915

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:华中理工大学印刷厂

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:22

字 数:568 千字

版 次:2007 年 9 月第 1 版 2014 年 7 月第 2 版第 1 次印刷

定 价:44.00 元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前 言

随着我国高等教育的快速发展,高等教育大众化、国际化进程的加快,人才培养特色越来越受到高等院校的高度重视。为了提高高等教育教学质量,培养新世纪创新型、实用型人才,全面推进高等院校教学质量工程的实施,与时俱进,切实抓好教材建设是其中一项重要内容。对于工科院校,建设具有反映学科时代特色、符合专业培养目标、满足大众化高等教育要求、适应工科学生教学需要的精品教材显得尤为重要。由专业相似、规模与层次相近的多所工科院校共同编辑出版一套较为系统、完整的化工类精品教材正是为了满足这一需求。

我们在本书的编写过程中,根据多年的教学经验,吸取多种无机化学教材的长处,参考各类文献,力图在保持本学科知识的系统性、完整性的同时,突出重点,精选内容。在理论部分,力求深入浅出,重视基本原理的应用,避免过多的数学推导。在元素性质部分,侧重基本性质、反应规律和重要应用的论述,而对规律性比较强的主族元素,考虑到学生通过中学的学习,已有一定的基础,则采取综述的方式,使学生在掌握基本知识的同时,重点培养他们对知识进行比较、归纳、综合、总结的能力。近年来,无机化学理论和应用方面的研究非常活跃。为了反映无机化学学科的新进展,我们在每章后选编了一定的阅读材料,以尽可能使学生对无机化学学科的新成果和发展趋势有初步的了解,以拓宽学生的视野并提高他们的学习兴趣。

本书由周德凤、袁亚莉担任主编。参加编写的人员:长春工业大学周德凤、任清、朱晓飞,南华大学袁亚莉、周昕、刘婧婧,石河子大学夏新福、毛雁升,大连海洋大学吕景才,安阳工学院彭聪虎、赵亮,盐城师范学院张根成,郑州航空工业管理学院刘军坛,河南农业大学孟磊。其中,第13、14章为选修和自学内容。本书由武汉大学化学与分子科学学院程功臻教授主审。中国科学技术大学俞书宏教授授权使用其论文(发表于 *Chem. Mater.*, 2006, 18:3599-3601)中“硫化铜 14 面体微晶”图片制作封面,在此一并表示感谢!

由于编者水平和经验有限,书中难免存在不足之处,热切希望广大同行和读者批评指正,以使本书不断得到完善。

编 者

目 录

第 1 章 无机化学中的计量关系	(1)
1.1 溶液组成标度	(1)
1.1.1 物质的量和物质的量浓度	(1)
1.1.2 质量摩尔浓度与摩尔分数	(2)
1.1.3 其他表示方法	(3)
1.2 气体的计量	(5)
1.2.1 理想气体模型	(5)
1.2.2 理想气体状态方程	(5)
1.2.3 理想气体分压定律	(6)
1.3 化学反应中的质量关系	(7)
1.3.1 应用化学反应方程式的计算	(7)
1.3.2 化学计量数与反应进度	(9)
1.4 化学反应中的能量关系	(10)
1.4.1 基本概念和术语	(10)
1.4.2 反应热和反应焓变	(12)
1.4.3 标准摩尔焓变及其计算	(14)
〔化学博览〕 化学学科的发展趋势	(16)
习题	(17)
第 2 章 化学反应的方向、速率和限度	(19)
2.1 化学反应的方向	(19)
2.1.1 自发过程	(19)
2.1.2 影响化学反应方向的因素	(20)
2.1.3 热化学反应方向的判断	(22)
2.2 化学反应的限度	(25)
2.2.1 化学平衡	(25)
2.2.2 平衡常数	(25)
2.2.3 化学平衡的计算	(28)
2.3 化学平衡的移动	(29)
2.3.1 浓度对化学平衡的影响	(30)
2.3.2 压力对化学平衡的影响	(31)
2.3.3 温度对化学平衡的影响	(32)
2.3.4 催化剂与化学平衡	(33)
2.4 化学反应速率	(33)
2.4.1 反应速率的定义	(34)
2.4.2 反应速率理论	(35)
2.4.3 影响化学反应速率的因素	(36)

[化学博览] 飞秒化学	(40)
习题	(40)
第3章 酸碱反应	(43)
3.1 酸碱质子理论	(43)
3.1.1 酸、碱的定义	(43)
3.1.2 酸碱反应的实质	(44)
3.1.3 酸碱反应的类型	(45)
3.1.4 酸、碱的相对强弱	(45)
3.2 水溶液中的质子转移平衡及有关计算	(46)
3.2.1 水的质子自递和溶液的 pH 值	(46)
3.2.2 酸、碱在水溶液中的质子转移平衡及有关计算	(47)
3.3 缓冲溶液	(54)
3.3.1 同离子效应	(54)
3.3.2 缓冲溶液及其组成	(55)
3.3.3 缓冲溶液 pH 值的计算	(56)
3.3.4 缓冲容量及缓冲溶液的配制	(57)
[化学博览] 酸碱电子理论	(58)
习题	(59)
第4章 沉淀反应	(62)
4.1 难溶电解质的溶度积和溶解度	(62)
4.1.1 溶度积常数	(62)
4.1.2 溶度积和溶解度的相互换算	(63)
4.1.3 溶度积规则	(63)
4.2 沉淀的生成	(64)
4.2.1 同离子效应和盐效应	(64)
4.2.2 pH 值对沉淀-溶解平衡的影响	(65)
4.2.3 分步沉淀	(68)
4.3 沉淀的溶解	(69)
4.3.1 生成弱电解质	(70)
4.3.2 氧化还原溶解	(70)
4.3.3 配位溶解	(70)
4.4 沉淀的转化	(71)
4.5 沉淀反应的应用	(72)
[化学博览] 结石的形成与防治	(73)
习题	(74)
第5章 氧化还原反应	(75)
5.1 氧化数与氧化还原反应方程式的配平	(75)
5.1.1 氧化数	(75)
5.1.2 氧化还原反应方程式的配平	(76)
5.2 原电池与电极电势	(78)

5.2.1 原电池	(78)
5.2.2 电极电势的产生	(80)
5.2.3 电极电势的测定	(80)
5.2.4 影响电极电势的因素	(81)
5.2.5 电极电势的应用	(83)
5.3 元素标准电极电势图及其应用	(87)
5.3.1 求未知电对的标准电极电势	(88)
5.3.2 判断歧化反应的发生	(89)
[化学博览] 生物传感器	(89)
习题	(90)
第6章 原子结构与元素周期性	(92)
6.1 原子结构的近代概念	(92)
6.1.1 Bohr 原子模型	(92)
6.1.2 电子的波粒二象性	(94)
6.1.3 测不准原理	(95)
6.2 核外电子运动状态的近代描述——H 原子的波函数	(96)
6.2.1 波函数与原子轨道	(97)
6.2.2 量子数	(97)
6.2.3 电子云	(99)
6.2.4 原子轨道和电子云的图形	(100)
6.3 原子核外的电子层结构	(104)
6.3.1 多电子原子轨道的能级	(104)
6.3.2 基态原子的电子排布原理	(107)
6.3.3 基态原子的电子层结构	(108)
6.3.4 简单基态阳离子的电子层结构	(111)
6.3.5 元素周期性与核外电子排布的关系	(112)
6.4 元素性质的周期性规律	(114)
6.4.1 有效核电荷	(114)
6.4.2 原子半径	(114)
6.4.3 电离能和电子亲和能	(116)
6.4.4 元素的电负性	(118)
6.4.5 元素的氧化数	(119)
6.4.6 元素的金属性和非金属性	(119)
[化学博览] 原子力显微镜	(119)
习题	(121)
第7章 共价键与分子的结构	(123)
7.1 价键理论	(123)
7.1.1 共价键的形成和本质	(123)
7.1.2 价键理论的基本要点	(124)
7.1.3 共价键的特征与类型	(124)

7.1.4	键参数	(127)
7.1.5	价键理论的局限性	(129)
7.2	杂化轨道理论	(129)
7.2.1	杂化轨道理论的基本要点	(129)
7.2.2	杂化类型与分子构型	(130)
* 7.3	价层电子对互斥理论	(133)
7.3.1	价层电子对互斥理论的基本要点	(133)
7.3.2	分子的空间结构	(133)
7.4	分子轨道理论简介	(136)
7.4.1	分子轨道的形成	(136)
7.4.2	分子轨道理论的要点	(137)
7.4.3	分子轨道的能级	(139)
7.4.4	分子轨道理论的应用	(141)
7.5	分子间力与氢键	(143)
7.5.1	分子的极性与极化	(143)
7.5.2	分子间力	(144)
7.5.3	氢键	(146)
7.6	晶体的结构与性质	(147)
7.6.1	晶体和非晶体	(147)
7.6.2	离子晶体	(151)
7.6.3	原子晶体和分子晶体	(153)
7.6.4	金属晶体	(154)
7.6.5	混合型晶体	(155)
7.6.6	离子极化对物质性质的影响	(156)
[化学博览]	超分子化学	(160)
	习题	(161)
第8章	配位化合物	(163)
8.1	配合物的基本概念	(163)
8.1.1	配合物的组成	(163)
8.1.2	配合物化学式的书写与配合物的命名	(165)
8.2	配合物的化学键理论	(165)
8.2.1	价键理论	(166)
8.2.2	晶体场理论	(169)
8.3	配位平衡	(174)
8.3.1	配合物的稳定常数与不稳定常数	(175)
8.3.2	配离子在溶液中的稳定性	(176)
8.4	特殊类型的配合物简介	(179)
8.4.1	螯合物	(179)
8.4.2	冠醚配合物	(180)
8.4.3	羰基配合物	(181)

8.4.4 原子簇状配合物	(182)
[化学博览] 生物配体及其金属配合物	(183)
习题	(184)
第9章 主族元素	(187)
9.1 主族元素通论	(187)
9.1.1 非金属元素	(187)
9.1.2 氧化数	(188)
9.1.3 键型及配位性	(188)
9.1.4 主族元素的特殊性	(189)
9.2 单质	(192)
9.2.1 单质的晶体结构类型与物理性质	(192)
9.2.2 单质的化学性质	(194)
9.3 氢化物	(196)
9.3.1 离子型氢化物	(197)
9.3.2 金属型氢化物	(198)
9.3.3 共价型氢化物	(198)
9.4 卤化物	(205)
9.4.1 非金属卤化物	(205)
9.4.2 金属卤化物	(206)
9.4.3 卤化物的溶解性	(208)
9.4.4 卤化物的热稳定性	(209)
9.4.5 卤化物的水解性	(209)
9.5 氧化物	(212)
9.5.1 氧化物的键型和结构	(212)
9.5.2 氧化物的性质	(213)
9.6 氢氧化物和含氧酸	(214)
9.6.1 氧化物水合物的酸碱性	(214)
9.6.2 重要的氧化物和氢氧化物(含氧酸)	(215)
9.6.3 简单含氧酸的结构	(221)
9.6.4 含氧酸的酸性强度——Pauling 规则	(223)
9.6.5 缩合酸	(224)
9.6.6 碱的分类和性质	(225)
9.7 非金属含氧酸盐的某些性质	(225)
9.7.1 溶解性	(225)
9.7.2 热稳定性	(226)
9.7.3 氧化还原性	(228)
9.8 硫化氢和硫化物	(230)
9.8.1 硫化氢	(230)
9.8.2 金属硫化物	(230)
9.8.3 锡、铅的硫化物	(231)

9.8.4 砷、锑、铋的硫化物	(232)
[化学博览] 富勒烯	(233)
习题	(234)
第10章 过渡元素(1)	(236)
10.1 过渡元素概述	(236)
10.1.1 过渡元素原子的特征	(236)
10.1.2 单质的物理性质	(237)
10.1.3 金属活泼性	(237)
10.1.4 氧化数	(237)
10.1.5 化合物的颜色	(238)
10.1.6 金属配合物	(239)
10.1.7 配合物的磁性	(239)
10.1.8 非整比化合物	(239)
10.2 钛族、钒族元素	(240)
10.2.1 钛族、钒族元素概述	(240)
10.2.2 钛的重要化合物	(241)
10.2.3 钒的重要化合物	(243)
10.2.4 铌和钽的化合物	(244)
10.3 铬族元素	(245)
10.3.1 铬族元素概述	(245)
10.3.2 铬的重要化合物	(246)
10.3.3 钼和钨的重要化合物	(249)
10.4 锰族元素	(250)
10.4.1 锰族元素概述	(250)
10.4.2 锰的重要化合物	(251)
[化学博览] 金属原子簇化学的发展	(253)
习题	(254)
第11章 过渡元素(2)	(256)
11.1 铁系和铂系元素	(256)
11.1.1 铁系和铂系元素概述	(256)
11.1.2 铁、钴、镍的重要化合物	(258)
11.1.3 铂和钯的重要化合物	(266)
11.2 铜族元素	(267)
11.2.1 铜族元素概述	(267)
11.2.2 铜的重要化合物	(268)
11.2.3 银的重要化合物	(271)
11.3 锌族元素	(272)
11.3.1 锌族元素概述	(272)
11.3.2 锌的重要化合物	(273)
11.3.3 汞的重要化合物	(275)

[化学博览] 纳米材料	(277)
习题	(278)
第 12 章 镧系与锆系元素	(281)
12.1 镧系与锆系元素概述	(281)
12.1.1 价层电子构型与氧化数	(281)
12.1.2 原子半径、离子半径和镧系收缩	(284)
12.1.3 金属活泼性	(285)
12.1.4 离子的颜色	(287)
12.2 镧系元素	(289)
12.2.1 镧系元素的分布	(289)
12.2.2 镧系元素的提取	(289)
12.2.3 镧系元素的重要化合物	(291)
12.2.4 镧系元素的应用	(293)
12.3 锆系元素	(294)
12.3.1 锆系元素的一般性质	(294)
12.3.2 铀的重要化合物	(294)
[化学博览] 稀土在催化剂中的应用	(295)
习题	(295)
* 第 13 章 核化学与放射化学简介	(297)
13.1 原子核衰变的基本规律	(297)
13.1.1 核素与同位素	(297)
13.1.2 核衰变的类型	(297)
13.1.3 核衰变速率与半衰期	(298)
13.1.4 放射性活度	(299)
13.1.5 放射系	(299)
13.2 人工核反应与人工放射性	(300)
13.2.1 人工合成元素	(300)
13.2.2 核反应的类型	(301)
13.3 核裂变与核聚变	(302)
13.3.1 核裂变	(302)
13.3.2 核聚变	(303)
13.3.3 核能的应用	(304)
13.4 放射性核素和核技术的应用	(305)
13.4.1 示踪原子	(305)
13.4.2 基于核技术的现代分析方法	(307)
习题	(307)
* 第 14 章 无机化学与生态环境	(309)
14.1 生命元素及其生物功能	(309)
14.1.1 生命元素	(309)
14.1.2 元素在人体中的生物功能	(310)

14.1.3 污染元素对人体健康的危害	(311)
14.2 环境污染及其防治	(312)
14.2.1 大气污染	(312)
14.2.2 水体污染	(313)
14.2.3 土壤污染	(315)
14.2.4 放射性污染及其防护	(316)
14.3 化学工业“三废”的治理	(317)
14.3.1 化学工业“三废”的来源	(318)
14.3.2 化工污染的防治	(318)
14.4 绿色化学	(319)
14.4.1 绿色化学的产生	(319)
14.4.2 绿色化学的12条原则	(320)
14.4.3 绿色化学的中心内容	(320)
附录	(322)
附录 A 本书常用量和单位的符号	(322)
附录 B SI单位和我国法定计量单位	(323)
附录 C 一些基本的物理常量	(324)
附录 D 标准热力学数据(298.15K,100kPa)	(325)
附录 E 离解常数(298.15K)	(327)
附录 F 溶度积常数(298.15K)	(328)
附录 G 标准电极电势(298.15K)	(329)
参考文献	(333)
元素周期表	(334)

第 1 章 无机化学中的计量关系

无机化学是化学的一个分支,是研究无机物组成、结构、性质和变化规律的学科。本课程的任务是介绍化学反应的基本原理、物质结构的基础理论、元素及其化合物的基本知识,以及与化学密切相关的社会热点、科技发展、学科渗透交叉等方面的知识。无机化学是高等学校化工、轻工、材料、纺织、生物、环保、冶金、地质等有关专业的一门化学基础课。通过本课程的学习,使学生具有科学的思维方法与解决实际问题的综合能力,同时也为后继化学课程的学习打下基础。

化学反应是化学研究的核心部分。在物质发生化学反应前,通常要对反应物质的用量进行标度(如质量、浓度等),化学反应进行中还常伴有质量和能量(热、电、光等)的变化。因此,化学研究中要测定或计算物质的质量、溶液的浓度、反应的温度、气体的压力和体积等。本章在高中化学的基础上,引入相关物质的量浓度、化学计量数、反应进度、状态函数、标准状态、焓变等重要概念以及液体组成标度方法,以阐明化学反应中的质量关系和能量关系。

1.1 溶液组成标度

在化工生产及科学研究中,很多化学变化通常在溶液中进行。参与化学反应的物质常用溶液组成标度来进行表示和计量。溶液组成标度是指一定量溶液或溶剂中所含溶质的量,也称为溶液的浓度。溶液组成标度的表示方法很多,最常用的几种介绍如下。

1.1.1 物质的量和物质的量浓度

1. 物质的量

1971年10月举行的第14届国际计量大会决定,在国际单位制(SI制)中增加第七个基本单位制——摩尔(mole),单位符号为“mol”,是“物质的量”(amount of substance)的单位。“摩尔是一体系的物质的量,该体系中所包含的基本单元数与 $0.012\text{ kg }^{12}\text{C}$ 的原子数相同。”物质的量(符号 n)用于计算指定的微观基本单元,如分子、原子、离子、电子等微观粒子或这些粒子的特定组合。

根据摩尔的定义,1 mol 是 $0.012\text{ kg }^{12}\text{C}$ 中所含C原子的数目,是以 $0.012\text{ kg }^{12}\text{C}$ 中所含原子数为标准,来衡量其他物质中所含基本单元的数目。根据实验测定, $0.012\text{ kg }^{12}\text{C}$ 中约含有 6.022×10^{23} 个C原子, 6.022×10^{23} 这个数字称为阿伏伽德罗常数(符号 N_A)。因此,当某物质体系中所含基本单元的数目为 N_A 时,该物质体系的物质的量即为1 mol。或者说,1 mol 就是 6.022×10^{23} 个微粒的集体。例如:

1 mol 水含有 6.022×10^{23} 个水分子;

1 mol 氢氧根离子含有 6.022×10^{23} 个氢氧根离子;

1 mol 电子含有 6.022×10^{23} 个电子;

2 mol C 原子含有 $2 \times 6.022 \times 10^{23}$ 个C原子。

因此,物质的量是以阿伏伽德罗常数为计量单位,表示物质的基本单元数目的物理量。某

物质体系中所含基本单元的数目是阿伏伽德罗常数的多少倍,则该物质体系中物质的量就是多少摩尔。

由此可见,相同物质的量的任何物质指定的基本单元,都含有相同的基本单元数。在使用摩尔这个单位时,一定要指明基本单元,否则表意不明。

2. 物质的量浓度

物质的量浓度(amount of substance concentration)定义为溶质 B 的物质的量 n_B 与溶液的体积 V 之比,用符号 c_B 表示,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

物质的量浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

对于在溶液中进行的化学反应来说,单位 m^3 太大,不实用。在实际应用过程中,常用 1 L 溶液中所含溶质 B 的物质的量来表示,其单位为摩尔每升,符号为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。例如,若 1 L NaCl 溶液中含有 0.15 mol 的 NaCl,其浓度可表示为

$$c(\text{NaCl}) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【例 1-1】 若把 160.00 g NaOH(s) 溶于少量水中,然后将所得溶液稀释至 2.0 L,试计算该溶液的物质的量浓度。

解 $M_r(\text{NaOH}) = 22.99 + 16.00 + 1.01 = 40.00$

$$M(\text{NaOH}) = 40.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据 $M = \frac{m}{n}$, 有

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{160.00 \text{ g}}{40.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.00 \text{ mol}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{4.00 \text{ mol}}{2.0 \text{ L}} = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

广义上说,气体混合物也可视为气体溶液,其物质的量浓度的定义与真实溶液的一致,体积为气体的体积。

1.1.2 质量摩尔浓度与摩尔分数

1. 质量摩尔浓度

设溶液中各物质为 A、B、C 等,通常视量较多的物质 A 为溶剂,量较少的为溶质。若溶质 B 的量以 mol 表示,则溶质 B 的物质的量 n_B (mol) 与溶剂的质量 m_A (kg) 之比,称为溶质 B 的质量摩尔浓度(molality)。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-2)$$

质量摩尔浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

若溶质只有一种,则溶质的浓度可称为溶液的浓度;若溶质有几种,则溶液的浓度为几种溶质的浓度之和。

【例 1-2】 32.2 g 芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶于 150 g 水中,求溶质的质量摩尔浓度。

解 $M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_B = \frac{142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{322 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 32.2 \text{ g} = 14.2 \text{ g}$$

$$n_B = \frac{14.2 \text{ g}}{142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}$$

$$m_A = 150 \text{ g} + (32.2 \text{ g} - 14.2 \text{ g}) = 168 \text{ g}$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{0.100 \text{ mol}}{168 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 0.595 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

在很稀的水溶液中,可以近似地认为物质的量浓度与溶质的质量摩尔浓度相等。这是因为在很稀的水溶液中,溶质的质量相对于溶剂的质量来说可以忽略不计,水的密度可视为 $1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$,则水的体积(以升计)与水的质量(以千克计)在数值上相等。

2. 摩尔分数

摩尔分数(mole fraction)是指混合物中物质 B 的物质的量 n_B 与混合物的总物质的量 $n_{\text{总}}$ 之比,用符号 x_B 表示,即

$$x_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} \quad (1-3)$$

摩尔分数的 SI 单位为 1。

显然,溶液中各组分的摩尔分数之和等于 1,即

$$\sum_i x_i = 1$$

因为

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + \dots} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

$$\vdots$$

故

$$x_A + x_B + \dots = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} + \frac{n_B}{n_{\text{总}}} + \dots = \frac{n_A + n_B + \dots}{n_{\text{总}}} = \frac{n_{\text{总}}}{n_{\text{总}}} = 1$$

【例 1-3】 将 10 g NaOH 溶解于 90 g 水中配成溶液,则该溶液中 NaOH 和水的摩尔分数各为多少?

解

$$n(\text{NaOH}) = \frac{10 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.25 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{90 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0 \text{ mol}$$

$$x(\text{NaOH}) = \frac{0.25 \text{ mol}}{0.25 \text{ mol} + 5.0 \text{ mol}} = 0.048$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{5.0 \text{ mol}}{0.25 \text{ mol} + 5.0 \text{ mol}} = 0.952$$

1.1.3 其他表示方法

溶液组成标度还可以用质量分数、体积分数、质量浓度等方式表示。

1. 质量分数

溶质 B 的质量 m_B 与溶液的质量 m 之比,称为溶质 B 的质量分数(mass fraction),用符号 w_B 表示,即

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-4)$$

质量分数 w_B 若用百分数表示,就是质量百分比浓度。按中华人民共和国国家标准,质量百分比浓度已改称质量分数。

2. 体积分数

在与混合气体相同温度和压力的条件下,混合气体中组分 B 单独占有的体积 V_B 与混合气

体总体积 $V_{\text{总}}$ 之比,称为组分 B 的体积分数(volume fraction),用符号 φ_{B} 表示,即

$$\varphi_{\text{B}} = \frac{V_{\text{B}}}{V_{\text{总}}} \quad (1-5)$$

体积分数、质量分数和摩尔分数一样,SI 单位均为 1。

3. 质量浓度

溶质 B 的质量浓度(mass concentration)为溶质 B 的质量 m_{B} 与混合物的体积 V 之比,以 ρ_{B} 表示,即

$$\rho_{\text{B}} = \frac{m_{\text{B}}}{V} \quad (1-6)$$

4. 各浓度之间的换算

综上所述,浓度的表示方法可以分为以下两大类。一类是用溶剂与溶质的相对量(质量或物质的量)表示,如 w_{B} 、 x_{B} 、 b_{B} 。此类浓度表示方法的优点是浓度数值不受温度影响,缺点是用天平称量液体很不方便。另一类是用一定体积溶液中所含溶质的量(物质的量、体积或质量)表示,如 c_{B} 、 φ_{B} 、 ρ_{B} 。这类浓度表示方法的缺点是溶液密度与温度变化有关,浓度数值随温度略有变化。实际工作中,根据不同的需要采用不同的浓度表示方法,它们之间都可以相互换算。现举例说明如下。

【例 1-4】 在 100 mL 水中,溶解 17.1 g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$),溶液的密度为 $1.06 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,求蔗糖的物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数。

解 $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{17.1 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}$$

$$V = \frac{17.1 \text{ g} + 100 \text{ g}}{1.06 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 110 \text{ mL}$$

$$c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{V} = \frac{0.050 \text{ mol}}{110 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.455 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.050 \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.56 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} x(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) &= \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + n(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{0.050 \text{ mol}}{5.56 \text{ mol} + 0.050 \text{ mol}} = 8.91 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

【例 1-5】 物质的量浓度为 $1.83 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液,其密度为 $1.07 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (283 K),求:①质量摩尔浓度;②质量分数;③NaCl 和水的摩尔分数。

解 $M(\text{NaCl}) = 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

① 1.00 L NaCl 溶液中溶剂水的质量

$$m_{\text{A}} = 1000 \text{ mL} \times 1.07 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} - 1.83 \text{ mol} \times 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 963 \text{ g}$$

$$b_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{m_{\text{A}}} = \frac{1.83 \text{ mol}}{963 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 1.90 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\textcircled{2} \quad w_{\text{B}} = \frac{m_{\text{B}}}{m} = \frac{1.83 \text{ mol} \times 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ mL} \times 1.07 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 0.10$$

$$\textcircled{3} \quad x(\text{NaCl}) = \frac{1.83 \text{ mol}}{\frac{963 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + 1.83 \text{ mol}} = 0.033$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - x(\text{NaCl}) = 0.967$$

1.2 气体的计量

1.2.1 理想气体模型

物质都是由分子、原子或离子构成的,这些微粒处于永不停息的运动之中。热现象是物质中大量分子无规则运动的集中表现。因此,人们把大量分子的无规则运动称为分子热运动。Brown 在 1827 年用显微镜观察到悬浮在水中的花粉不停地在做纷乱的无定向的运动,这就是所谓的 Brown 运动。Brown 运动虽不是流体分子本身的热运动,却如实地反映了流体分子热运动的情况。温度越高,Brown 运动就越剧烈。

理想气体可看作自由地、无规则地运动着的弹性球分子的集合。理想气体微观模型的基本要点如下。

(1) 气体分子的大小与气体分子间的距离相比较,可以忽略不计。

(2) 气体分子运动服从力学规律。在碰撞中,每个分子都可看作完全弹性的小球(这个假设的实质是,在一般条件下,对所有气体分子来说,力学描述近似有效,不必采用量子理论)。

(3) 因气体分子间的平均距离相当大,所以除碰撞的瞬间外,分子间相互作用力可忽略不计(气体的运动可看作碰撞之后的动量守恒)。

1.2.2 理想气体状态方程

从微观的角度看,气体分子的分布相当稀疏,当分子间的距离是其本身线度(10^{-10}m)的 10 倍左右时,分子与分子间的相互作用力,除了在碰撞的瞬间以外,极为微小。连续两次碰撞之间分子所经历的路程,平均约为 10^{-7}m ,而分子的平均速率很大,约为 $500\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。因此,平均大约经过 10^{-10}s ,分子与分子之间碰撞一次,即 1 s 内 1 个分子将遭到 10^{10} 次碰撞。分子碰撞的瞬间,大约持续 10^{-13}s ,这一时间远比分子自由运动所经历的平均时间要短。因此,在分子的连续两次碰撞之间,分子的运动可看作由其惯性支配的自由运动。每个分子由于不断地经受碰撞,速率的大小跳跃地改变着,运动的方向也不断地无定向地改变着,在连续两次碰撞之间自由运行的路程也长短不一,因而呈现出杂乱无章的运动。

大量分子对器壁不断碰撞,在宏观上表现为气体对器壁的压力;气体内部分子无规则运动的剧烈程度,在宏观上表现为温度的高低。在理想气体条件下,这些宏观性质遵循理想气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (1-7)$$

式中: p 为气体的压力,单位为帕斯卡(Pa); V 为气体的体积,单位为立方米(m^3); n 为气体的物质的量,单位为摩尔(mol); T 为气体的热力学温度,单位为开尔文(K); R 为摩尔气体常数,单位为 $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 或 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,其值可依 $R = pV/(nT)$ 导出。

根据实验测得 1 mol 气体在标准状况下的体积为 $0.022\,414\text{m}^3$,可导出 R 值为

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.022\,414 \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$