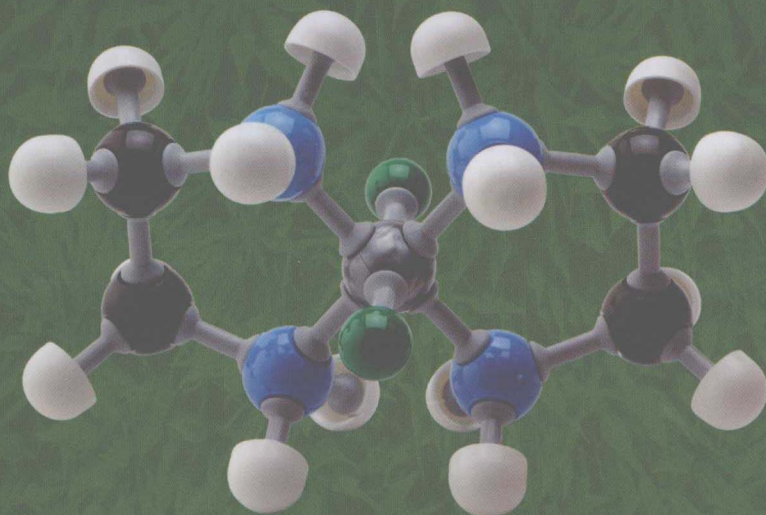


■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

无机化学基础教程

INORGANIC CHEMISTRY

牟文生 于永鲜 周 硼 编



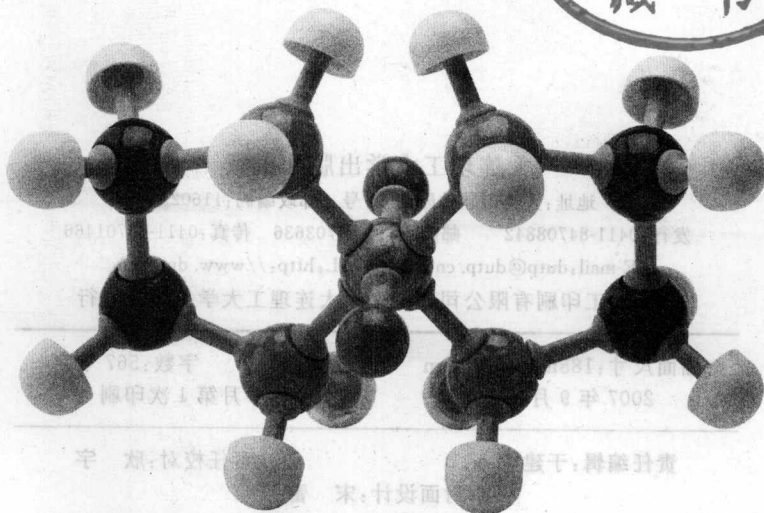
大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

无机化学基础教程

INORGANIC CHEMISTRY

牟文生 于永鲜 周 硼 编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

无机化学基础教程 / 牟文生, 于永鲜, 周硼编. — 大连 :
大连理工大学出版社, 2007. 9
高等学校理工科化学化工类规划教材
ISBN 978-7-5611-3781-9

I. 无… II. ①牟…②于…③周… 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(2007)第 153839 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84703636 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm	印张: 24	字数: 567 千字
2007 年 9 月第 1 版	2007 年 9 月第 1 次印刷	

责任编辑: 于建辉

责任校对: 欣 宇

封面设计: 宋 蕾

ISBN 978-7-5611-3781-9

定 价: 29.80 元

前言

无机化学不但是高等学校化学化工类专业的第一门重要专业基础课,也是环境科学、材料科学、生命科学、冶金地质、轻纺食品、农林医药类专业的第一门化学基础课。本课程对于高等学校全面实施素质教育、培养 21 世纪创新型人才具有不可忽视的重要地位和作用。

近年来,许多高等学校大幅度削减无机化学课程的学时,而目前使用的许多无机化学教材篇幅很大,难以适合少学时无机化学课程的教学需要。鉴于这种情况,我们编写了这本少学时用《无机化学基础教程》。

本书以“高等工业学校无机化学教学基本要求”为根据,结合编者多年来从事无机化学教学和多次编写无机化学教材的经验,体现了 21 世纪教育教学改革的精神,反映了多年来教学研究和无机化学国家精品课程建设所取得的成果。在本书的编写过程中,我们力图作到精选教材内容,确保基础理论和基本知识的科学性、系统性、应用性;以“够用”为原则,内容深浅适度,不贪多、不求全,不作更多的扩展和加深;适当介绍学科的新发展,以激发学生兴趣,拓宽知识面;注意了中学化学教材内容的变化,考虑了与后续课程的分工,借鉴了国内外多种大学一年级化学教材,博采众长。本教材内容的叙述以实验事实为根据,力求做到深入浅出,语言简练,通俗易懂,便于自学。

本书的特点是:宏观部分在前,微观部分居中,元素化学在后。以气体和溶液开篇,热力学基础的内容相对集中;化学平衡以气态反应为主;酸碱反应以质子理论为基础来讨论;原子结构部分占有足够的篇幅,力争讲清思路;配位化合物独立成章,以分散计算题的难点。确保了元素化学这一无机化学中心内容的地位。精选了每章习题,注意培养学生分析问题、解决问题的能力。

全书采用中华人民共和国法定计量单位,严格执行国家标准 GB 3100~3102—93《量和单位》,引用新的文献数据,保证教材的科学性和先进性。

本书可与大连理工大学无机化学教研室编、高等教育出版社出版的《无机化学实验》(2004 年第 2 版)、《无机化学电子教案》(2006 年第 2 版)配套使用。本书也可以与大连理工大学无机化学教研室编、大连理工大学出版社出版的《无机化学学习指导》(2006 年第 5 版)配合使用。我们拟编写与本书配套的学习指导书,以利于教学。参加本书编写工作的有:牟文生(第 1、2、8~17 章)、于永鲜(第 3、4 章)、周硼(第 5~7 章)。王慧龙、王春燕参加了部分工作;胡涛绘制了部分插图。全书由牟文生策划、主编并统稿。

在本书的策划、立项和编写过程中,得到大连理工大学教务处、化工学院、环境生命学

院、化学系有关领导以及辛剑、孟长功、安永林等教授及教研室各位老师的支持,并且得到大连理工大学教材出版基金的支持。孟长功教授审阅了书稿,并提出了宝贵意见。编者在此一并致以衷心的感谢!

在本书编写过程中,参考了多部国内外无机化学教材,特别是大连理工大学化学教研室编写的《无机化学》(第1~5版),在此也向这些教材的作者表示诚挚的谢意。本书为大连理工大学无机化学教研室几代教师集体劳动的成果。

限于编者的学识水平,虽然早已着手编写工作,并反复斟酌推敲,但由于教学任务繁重,成书时间仍然很紧,缺点甚至错误之处在所难免,恳请使用本书的师生和同行专家不吝赐教,以期修订时得以改正。

您有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社及作者联系:

邮箱 jcfj@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编者

2007年9月

目 录

第1章 气体和溶液 /1

- 1.1 气体定律 /1
 - 1.1.1 理想气体状态方程 /1
 - 1.1.2 气体的分压定律 /2
- 1.2 稀溶液的依数性 /3
 - 1.2.1 溶液的浓度 /4
 - 1.2.2 稀溶液的依数性 /5

习题1 /10

第2章 化学反应的能量与方向 /13

- 2.1 化学反应中的质量关系 /13
 - 2.1.1 化学反应计量式 /13
 - 2.1.2 反应进度 /13
- 2.2 化学反应中的能量关系 /14
 - 2.2.1 热力学常用术语和基本概念 /15
 - 2.2.2 热力学第一定律 /15
- 2.3 化学反应的焓变 /17
 - 2.3.1 化学反应热 /17
 - 2.3.2 热化学方程式 /18
 - 2.3.3 Hess 定律 /19
 - 2.3.4 标准摩尔生成焓及其应用 /20
- 2.4 熵与熵变 /21
 - 2.4.1 化学反应的自发变化 /21
 - 2.4.2 混乱度与熵 /22
- 2.5 Gibbs 函数与反应的方向 /24
 - 2.5.1 Gibbs 函数与 Gibbs 函数变 /24
 - 2.5.2 标准摩尔生成 Gibbs 函数 /25

- 2.5.3 Gibbs 函数变与反应的方向 /26

习题2 /28

第3章 化学反应速率 /31

- 3.1 化学反应速率的概念 /31
 - 3.1.1 平均速率和瞬时速率 /31
 - 3.1.2 用反应进度定义的反应速率 /33
 - 3.2 浓度对反应速率的影响 /33
 - 3.2.1 反应速率方程 /33
 - 3.2.2 用初始速率法确定反应速率方程 /34
 - 3.3 温度对反应速率的影响 /35
 - 3.4 反应速率理论简介 /37
 - 3.4.1 分子碰撞理论 /37
 - 3.4.2 过渡状态理论 /38
 - 3.4.3 活化分子、活化能与反应速率的关系 /39
 - 3.5 催化剂及其对反应速率的影响 /40
 - 3.5.1 催化剂及其特点 /40
 - 3.5.2 催化反应与催化作用 /40
- 习题3 /41

第4章 化学平衡 /44

- 4.1 可逆反应与化学平衡 /44
 - 4.1.1 可逆反应 /44
 - 4.1.2 化学平衡状态 /44
- 4.2 标准平衡常数 /45
 - 4.2.1 标准平衡常数表达式 /45
 - 4.2.2 标准平衡常数的计算 /46

- 4.2.3 平衡组成的计算 /49
- 4.3 化学平衡的移动 /50
 - 4.3.1 浓度对化学平衡的影响 /50
 - 4.3.2 压力对化学平衡的影响 /51
 - 4.3.3 温度对化学平衡的影响 /53
 - 4.3.4 Le Châtelier 原理 /55
- 习题 4 /55

第 5 章 酸碱解离平衡 /59

- 5.1 酸碱质子理论简介 /59
 - 5.1.1 酸碱质子理论的基本概念 /59
 - * 5.1.2 酸和碱的相对强弱 /61
- 5.2 水的解离平衡和溶液的 pH /63
 - 5.2.1 水的解离平衡 /63
 - 5.2.2 溶液的 pH /63
 - 5.2.3 酸碱指示剂 /64
- 5.3 弱酸和弱碱的解离平衡 /65
 - 5.3.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡 /65
 - 5.3.2 多元弱酸的解离平衡 /67
- 5.4 盐的水解平衡 /69
 - 5.4.1 强酸弱碱盐(离子酸)的水解 /69
 - 5.4.2 强碱弱酸盐(离子碱)的水解 /71
 - 5.4.3 弱酸弱碱盐的水解 /72
 - 5.4.4 酸式盐溶液的酸碱性 /73
- 5.5 缓冲溶液 /73
 - 5.5.1 同离子效应与缓冲溶液 /73
 - 5.5.2 缓冲溶液 pH 的计算 /75
 - 5.5.3 缓冲溶液的选择与配制 /77
- 习题 5 /78

第 6 章 沉淀-溶解平衡 /80

- 6.1 溶度积常数 /80
 - 6.1.1 溶度积 /80
 - 6.1.2 溶度积和溶解度的相互换算 /81

- 6.2 沉淀的生成和溶解 /82
 - 6.2.1 溶度积规则 /82
 - 6.2.2 同离子效应与盐效应 /83
 - 6.2.3 分步沉淀 /85
- 6.3 pH 对沉淀-溶解平衡的影响 /86
 - 6.3.1 pH 对难溶金属氢氧化物沉淀-溶解平衡的影响 /86
 - 6.3.2 pH 对金属硫化物沉淀-溶解平衡的影响 /88
- 6.4 沉淀的转化 /90
- 习题 6 /91

第 7 章 氧化还原反应 /94

- 7.1 氧化还原反应的基本概念 /94
 - 7.1.1 氧化值 /94
 - 7.1.2 氧化还原反应方程式的配平 /95
- 7.2 原电池及其电动势 /97
 - 7.2.1 原电池 /97
 - 7.2.2 原电池的电动势 /99
 - 7.2.3 原电池的电动势与反应的 Gibbs 函数变 /99
- 7.3 电极电势 /100
 - 7.3.1 电极电势的基本概念 /100
 - 7.3.2 标准电极电势 /102
 - 7.3.3 Nernst 方程 /104
- 7.4 电极电势的应用 /107
 - 7.4.1 比较氧化剂或还原剂的相对强弱 /107
 - 7.4.2 判断氧化还原反应进行的方向 /108
 - 7.4.3 确定氧化还原反应进行的限度 /110
 - 7.4.4 元素电势图 /111
- 习题 7 /114

第 8 章 原子结构 /119

- 8.1 氢原子光谱与 Bohr 理论 /119
 - 8.1.1 氢原子光谱 /119

8.1.2	Bohr 理论	/120
8.2	核外电子的运动状态	/122
8.2.1	电子的波粒二象性	/122
8.2.2	Schrödinger 方程与 三个量子数	/122
8.2.3	波函数与原子轨道	/124
8.2.4	第四个量子数——自旋 量子数	/126
8.2.5	概率密度与电子云	/127
8.3	多电子原子的结构	/129
8.3.1	多电子原子的轨道能量	/130
8.3.2	核外电子的排布	/133
8.4	元素周期律	/135
8.4.1	原子的电子层结构与 元素周期表	/135
8.4.2	元素基本性质的周期性	/136
习题 8		/142

第 9 章 分子结构 /145

9.1	共价键理论	/145
9.1.1	共价键的形成与本质	/145
9.1.2	共价键的特点	/146
9.1.3	共价键的键型	/146
9.1.4	共价键参数	/147
9.2	杂化轨道理论	/150
9.2.1	杂化与杂化轨道的概念	/150
9.2.2	不等性杂化	/152
9.2.3	d 轨道参与的杂化	/153
* 9.3	价层电子对互斥理论	/153
9.3.1	价层电子对互斥理论的 基本要点	/154
9.3.2	用 VSEPR 推测分子的 空间构型	/154
9.4	分子轨道理论	/158
9.4.1	分子轨道理论的基本 概念	/158
9.4.2	同核双原子分子的结构	/160
* 9.4.3	异核双原子分子的结构	/162
习题 9		/163

第 10 章 晶体结构 /165

10.1	晶体的结构特征和类型	/165
10.1.1	晶体的结构特征	/165
10.1.2	晶体的类型	/166
10.2	金属晶体	/167
10.2.1	金属晶体的结构	/167
10.2.2	金属键理论	/168
10.3	离子晶体	/171
10.3.1	离子晶体的结构	/171
10.3.2	晶格能	/173
10.3.3	离子极化	/176
10.4	分子晶体	/177
10.4.1	分子的偶极矩和 极化率	/178
10.4.2	分子间的吸引作用	/179
10.4.3	氢键	/181
10.5	层状晶体	/183
习题 10		/183

第 11 章 配位化合物 /186

11.1	配合物的基本概念	/186
11.1.1	配合物的组成	/186
11.1.2	配合物的化学式与 命名	/188
11.1.3	配合物的分类	/189
11.2	配合物的结构	/189
11.2.1	配合物的空间构型和 磁性	/190
11.2.2	配合物的价键理论	/193
* 11.2.3	配合物的晶体场 理论	/195
11.3	配合物的稳定性与配位平衡	/202
11.3.1	配合物的解离常数和 稳定常数	/202
11.3.2	配合物稳定常数的 应用	/203
* 11.3.3	螯合物的稳定性	/207
习题 11		/208

第12章 s区元素 /211

- 12.1 氢 /212
 - 12.1.1 氢的存在和物理性质 /212
 - 12.1.2 氢的化学性质 /212
 - 12.1.3 氢气的制备 /213
 - 12.1.4 氢化物 /214
 - 12.1.5 氢的用途 /216
 - * 12.1.6 氢能源 /216
- 12.2 碱金属和碱土金属概述 /217
- 12.3 碱金属和碱土金属的单质 /218
 - 12.3.1 单质的性质 /218
 - 12.3.2 单质的制备和用途 /220
- 12.4 碱金属和碱土金属的化合物 /221
 - 12.4.1 氢化物 /221
 - 12.4.2 氧化物 /222
 - 12.4.3 氢氧化物 /224
 - 12.4.4 重要盐类及其性质 /225
- 12.5 锂和铍的特殊性 对角线规则 /227
 - 12.5.1 锂和铍的特殊性 /227
 - 12.5.2 对角线规则 /228
- 习题12 /229

第13章 p区元素(一) /231

- 13.1 p区元素概述 /231
- 13.2 硼族元素 /232
 - 13.2.1 硼族元素概述 /232
 - 13.2.2 硼和铝的单质 /233
 - 13.2.3 硼的化合物 /234
 - 13.2.4 铝的化合物 /239
- 13.3 碳族元素 /241
 - 13.3.1 碳族元素概述 /241
 - 13.3.2 碳族元素的单质 /242
 - 13.3.3 碳的化合物 /244
 - 13.3.4 硅的化合物 /247
 - 13.3.5 锡、铅的化合物 /249
- 习题13 /252

第14章 p区元素(二) /254

- 14.1 氮族元素 /254
 - 14.1.1 氮族元素概述 /254
 - 14.1.2 氮族元素的单质 /255
 - 14.1.3 氮的化合物 /257
 - 14.1.4 磷的化合物 /263
 - 14.1.5 砷、锑、铋的化合物 /268
- 14.2 氧族元素 /271
 - 14.2.1 氧族元素概述 /271
 - 14.2.2 氧及其化合物 /272
 - 14.2.3 硫及其化合物 /275
- 习题14 /283

第15章 p区元素(三) /286

- 15.1 卤素 /286
 - 15.1.1 卤素概述 /286
 - 15.1.2 卤素单质 /287
 - 15.1.3 卤素的氢化物 /290
 - 15.1.4 卤化物 /292
 - 15.1.5 卤素的含氧酸及其盐 /294
- 15.2 稀有气体 /297
 - 15.2.1 稀有气体的发现 /298
 - 15.2.2 稀有气体的性质和用途 /298
 - 15.2.3 稀有气体的存在和分离 /299
 - 15.2.4 稀有气体的化合物 /300
- 习题15 /301

第16章 d区元素(一) /303

- 16.1 d区元素概述 /303
 - 16.1.1 d区元素的原子半径和电离能 /304
 - 16.1.2 d区元素的物理性质 /305
 - 16.1.3 d区元素的化学性质 /306
 - 16.1.4 d区元素的氧化态 /306
 - 16.1.5 d区元素离子的颜色 /307
- 16.2 钛 钒 /307
 - 16.2.1 钛及其化合物 /307

16.2.2	钒及其化合物	/309
16.3	铬	/311
16.3.1	铬的单质	/311
16.3.2	铬的化合物	/311
16.4	锰	/314
16.4.1	锰的单质	/314
16.4.2	锰的化合物	/314
16.5	铁 钴 镍	/317
16.5.1	铁、钴、镍的单质	/317
16.5.2	铁、钴、镍的化合物	/318
* 16.6	金属有机化合物	/324
16.6.1	羰基配合物	/324
16.6.2	不饱和烃配合物	/327
习题 16		/328

第 17 章 d 区元素(二) /332

17.1	铜族元素	/332
17.1.1	铜族元素的单质	/332
17.1.2	铜族元素的化合物	/333
17.2	锌族元素	/338

17.2.1	锌族元素的单质	/338
17.2.2	锌族元素的化合物	/339
* 17.3	含有害金属废水的处理	/343
17.3.1	沉淀法	/344
17.3.2	氧化还原法	/344
17.3.3	离子交换法	/345

习题 17 /345

部分习题参考答案 /348

附 录 /352

附录 1	一些物质的热力学性质	/352
附录 2	酸、碱的解离常数	/364
附录 3	溶度积常数	/365
附录 4	标准电极电势	
	(298.15 K)	/366
附录 5	某些配离子的标准稳定常数	
	(298.15 K)	/370
附录 6	元素周期表	/371

主要参考书目 /372

第1章

气体和溶液

世界是由物质组成的。物质处于永恒的运动和变化中。化学是在分子、原子和离子的层次上研究物质的组成、结构、性质和变化规律的一门中心科学。通常物质的聚集状态有气态、液态和固态。其中,气态是一种相对较为简单的聚集状态。在工业生产和科学研究中,许多化学反应是气态物质参与的反应。

1.1 气体定律

气体的基本特征是扩散性和可压缩性。若将一定量的气体引入一密闭容器中,气体分子立即向各个方向扩散,并均匀地充满整个容器。气体也可以被压缩到较小的密闭容器中。不同的气体可以任意比例相互均匀地混合。

1.1.1 理想气体状态方程

通常人们用压力(p)、体积(V)、热力学温度(T)等物理量来描述气体的状态。早在17~18世纪,科学家们通过实验研究,确定了联系 p 、 V 、 T 和物质的量(n)之间的数学关系:

$$pV = nRT \quad (1-1)$$
即理想气体状态方程。式中, R 称为摩尔气体常数。在标准状况($T = 273.15\text{ K}$, $p = 101\,325\text{ Pa}$)下,1.000 mol 气体的体积(即摩尔体积) $V_m = 22.414\text{ L} = 22.414 \times 10^{-3}\text{ m}^3$,代入式(1-1)可以计算出 R 的数值和单位。

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101\,325\text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3}\text{ m}^3}{1.000\text{ mol} \times 273.15\text{ K}} \\ &= 8.314\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

应用理想气体状态方程时,要注意 R 的值应与压力和体积的单位相对应。严格地说,式(1-1)只适用于理想气体,即气体分子本身的体积可以忽略、分子之间没有作用力的气体。理想气体实际上并不存在,通常,对于温度不太低、压力不太高的真实气体,可以利用理想气体状态方程进行计算。

【例 1-1】 某氧气钢瓶的容积为 40.0 L, 27 °C 时氧气的压力为 10.1 MPa。计算钢瓶内氧气的物质的量。

解 $V = 40.0\text{ L} = 4.0 \times 10^{-2}\text{ m}^3$, $T = (27 + 273.15)\text{ K} = 300.15\text{ K}$, $p = 10.1\text{ MPa} =$

$1.01 \times 10^7 \text{ Pa}$, 由 $pV = nRT$ 得

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.01 \times 10^7 \text{ Pa} \times 4.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.15 \text{ K}} = 162 \text{ mol}$$

在不同的特定条件下,理想气体状态方程有不同的表达形式。根据理想气体状态方程还可以求出气体的摩尔质量和密度,推测其分子式。

由于 $n = m/M$,代入式(1-1)得

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

则

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad (1-2)$$

式中, m 为气体的质量; M 为气体的摩尔质量。摩尔质量与相对分子质量的关系为

$$M = M_r \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又由于气体的密度 $\rho = m/V$,所以式(1-2)可以改写为

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

则

$$\rho = \frac{Mp}{RT} \quad (1-3)$$

1.1.2 气体的分压定律

当不同的气体混合在一起时,如果不发生化学反应,分子本身的体积和分子间的作用力可以忽略,混合气体即为理想气体混合物。混合气体中每种组分气体对容器壁所施加的压力叫做该组分气体的分压力。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。混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和,这一经验定律称为分压定律,其数学表达式为

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

或

$$p = \sum_B p_B \quad (1-4)$$

式中, p 为混合气体的总压; p_B 为组分气体 B 的分压。

根据理想气体状态方程,组分气体 B 的分压

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-5)$$

混合气体的总压

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (1-6)$$

式中, n 为混合气体的物质的量,即各组分气体物质的量之和。

$$n = \sum_B n_B$$

式(1-5)除以式(1-6)得

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

则

$$p_B = \frac{n_B}{n} p = x_B p \quad (1-7)$$

式中, x_B 称为组分气体 B 的摩尔分数。

式(1-7)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 1-2】 某容器中含有 NH_3 、 O_2 、 N_2 等气体。其中 $n(\text{NH}_3)=0.320 \text{ mol}$, $n(\text{O}_2)=0.180 \text{ mol}$, $n(\text{N}_2)=0.700 \text{ mol}$, 混合气体的总压为 133 kPa 。试计算各组分气体的分压。

解 混合气体的物质的量

$$\begin{aligned} n &= n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) \\ &= (0.320 + 0.180 + 0.700) \text{ mol} \\ &= 1.200 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n} p = \frac{0.320}{1.200} \times 133 \text{ kPa} = 35.5 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} p = \frac{0.180}{1.200} \times 133 \text{ kPa} = 20.0 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= p - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2) \\ &= (133 - 35.5 - 20.0) \text{ kPa} \\ &= 77.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

在实际工作中常用组分气体的体积分数表示混合气体的组成。混合气体中组分气体 B 的分体积 V_B 等于该组分气体单独存在并具有与混合气体 B 相同温度和压力时占有的体积。根据理想气体状态方程不难导出混合气体中

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} \quad (1-8)$$

式中, φ_B 称为组分气体 B 的体积分数。代入式(1-7)得

$$p_B = \varphi_B p \quad (1-9)$$

【例 1-3】 某一煤气罐在 27°C 时气体的压力为 600 kPa , 经实验测得其中 CO 和 H_2 的体积分数分别为 0.60 和 0.10 。计算 CO 和 H_2 的分压。

解

$$p(\text{CO}) = \varphi(\text{CO}) p = 0.60 \times 600 \text{ kPa} = 3.6 \times 10^2 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = \varphi(\text{H}_2) p = 0.10 \times 600 \text{ kPa} = 60 \text{ kPa}$$

1.2 稀溶液的依数性

在生产实践和科学研究中经常用到溶液,日常生活也与溶液密切相关。本节先简单介绍溶液的浓度,然后讨论稀溶液的依数性。

1.2.1 溶液的浓度

溶液的浓度是指一定量的溶液中溶质的含量,浓度的表示方法有多种,这里只介绍几种常用的浓度。

1. 物质的量浓度

溶液中溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积称为物质 B 的物质的量浓度,用符号 c_B 表示,单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-10)$$

2. 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A 称为溶质 B 的质量摩尔浓度,用符号 b_B 表示,单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-11)$$

3. 质量分数

物质 B 的质量 m_B 与混合物的总质量 m 之比称为 B 的质量分数,用符号 w_B 表示,其单位为 1。

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-12)$$

4. 摩尔分数

组分 B 的物质的量 n_B 与混合物的总物质的量 n 之比称为组分 B 的摩尔分数,用符号 x_B 表示,其单位为 1。

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-13)$$

对于由 A 和 B 两种物质组成的混合物, A 和 B 的摩尔分数分别为

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

和

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

显然有

$$x_A + x_B = 1$$

对于多组分混合物,各组分的摩尔分数之和为 1。

5. 质量浓度

物质 B 的质量 m_B 除以混合物的体积 V 称为物质 B 的质量浓度,用符号 ρ_B 表示,其常用单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-14)$$

1.2.2 稀溶液的依数性

溶质溶于溶剂的结果使得溶质和溶剂的性质都发生了变化。溶液的性质与纯溶剂和纯溶质的性质都不相同。溶液的性质可分为两类：第一类性质与溶质的本性及其与溶剂的相互作用有关，如溶液的颜色、体积、密度、导电性、黏度等。第二类性质决定于溶质的微粒数，而与溶质的本性几乎无关，如稀溶液的蒸气压下降、稀溶液的沸点升高、稀溶液的凝固点降低和稀溶液的渗透压力等。这些只与溶质的微粒数有关而与溶质本性无关的性质称为稀溶液的依数性质。在非电解质的稀溶液中，溶质粒子之间及溶质粒子与溶剂粒子之间的作用很微弱，因而这种依数性质呈现明显的规律性变化。本节讨论难挥发非电解质稀溶液的依数性质。

1. 稀溶液的蒸气压下降

(1) 液体的蒸气压

在一定温度下，将纯液体引入一密闭的真空容器中，液面上一部分能量较高的分子可以逸出液面而成为蒸气，这个过程称为汽化（或蒸发）。另一方面，气态分子在与液面碰撞时，受液体表面分子的吸引，一部分气态分子重新回到液面成为液态分子，这一过程称为凝聚。在开始阶段，汽化过程占优势，但随着气态分子逐渐增多，凝聚的速率增大，当液体的汽化速率与气体的凝聚速率相等时，气相与液相达到平衡状态。此时，液面上方的蒸气所产生的压力称为该液体的饱和蒸气压，简称蒸气压，用符号 p^* 表示，常用单位为 Pa 或 kPa。

液体的蒸气压与液体的本性有关。在同一温度下，不同种类的液体，其蒸气压不同。例如，20℃时水的蒸气压为 2.338 5 kPa，而乙醚的蒸气压却高达 57.6 kPa。

液体的蒸气压与温度有关。由于液体的汽化是一个吸热过程，因此液体的蒸气压随温度的升高而增大。表 1-1 列出了某些温度下水的蒸气压。

表 1-1 不同温度下水的蒸气压

$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa
0	0.610 6	30	4.242 3	70	35.157 5
5	0.871 9	40	7.375 4	80	47.342 6
10	1.227 9	50	12.333 6	90	70.100 1
20	2.338 5	60	19.918 3	100	101.324 7

随着温度的升高，液体的蒸气压增大，当液体的蒸气压增大到等于外界大气压力时，汽化不仅在液体表面进行，也在液体内部进行，从液体内部不断产生大量气泡，液体开始沸腾，此时的温度称为该液体的沸点。液体的沸点与外界大气压力有关，外界大气压力越大，液体的沸点就越高。例如，在大气压力为 101.325 kPa 时，水的沸点是 100℃；在珠穆朗玛峰顶，大气压力约为 30 kPa，水的沸点约为 70℃；而在压力锅内的最高压力为 230 kPa，水的沸点约为 125℃。通常所说液体的沸点是指大气压力为 101.325 kPa 时液体的正常沸点。

固体也具有一定的蒸气压，一般情况下固体的蒸气压较小。表 1-2 列出了某些温度下冰的蒸气压。固体的蒸气压也随温度的升高而增大。

表 1-2

不同温度下冰的蒸气压

$t/^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa	$t/^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa
0	0.610 6	-15	0.165 3
-1	0.562 6	-20	0.103 5
-5	0.401 3	-25	0.063 5
-10	0.260 0		

(2) 稀溶液的蒸气压下降

在溶剂中溶入少量难挥发的溶质后,一部分液面被溶质分子所占据,在单位时间内从液面逸出的溶剂分子相应地减少。当在一定温度下达到平衡时,溶液的蒸气压必定小于纯溶剂的蒸气压,这种现象称为溶液的蒸气压下降。

1887年,法国化学家 F. M. Raoult 研究了几十种溶液的蒸气压下降与浓度的关系,提出了下列经验公式:

$$p = p_A^* x_A \quad (1-15)$$

式中, p 为稀溶液的蒸气压, p_A^* 为溶剂 A 的蒸气压, x_A 为溶剂的摩尔分数。由于 $x_A < 1$, 所以 $p < p_A^*$ 。

若溶液仅由溶剂 A 和溶质 B 组成,则式(1-15)可改写为

$$p = p_A^* (1 - x_B)$$

式中, x_B 为溶质 B 的摩尔分数。

由式(1-15)可得

$$\Delta p = p_A^* - p = p_A^* x_B \quad (1-16)$$

式(1-16)表明,在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降值与溶质的摩尔分数成正比,这一结论称为 Raoult 定律。它仅适用于难挥发非电解质稀溶液。在稀溶液中,由于 $n_A \gg n_B$, 因此 $n_A + n_B \approx n_A$, 则有

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m_A/M_A} = b_B M_A$$

代入式(1-16)中得

$$\Delta p = p_A^* M_A b_B = k b_B \quad (1-17)$$

在一定温度下,溶剂 A 的蒸气压和摩尔质量均为常量,所以 k 也是常量。式(1-17)表明,在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的质量摩尔浓度成正比。这是 Raoult 定律的另一种表达形式。

2. 稀溶液的沸点升高

液体的沸点是指液体的蒸气压等于外界大气压力(通常为 101.325 kPa)时的温度。当溶剂中溶入少量难挥发非电解质时,引起溶液的蒸气压下降。要使稀溶液的蒸气压等于外界大气压力,必须升高温度,这就必然导致难挥发非电解质稀溶液的沸点高于纯溶剂的沸点,这种现象称为稀溶液的沸点升高。图 1-1 表示稀溶液的沸点升高。若纯溶剂的沸点为 T_b^* , 溶液的沸点为 T_b , 则 T_b 与 T_b^* 之差即为溶液的沸点升高

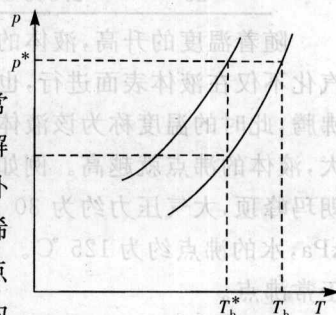


图 1-1 稀溶液的沸点升高

ΔT_b 。溶液的浓度越大,其蒸气压下降越显著,沸点升高也越显著。Raoult 根据实验归纳出溶液的沸点升高 ΔT_b 与溶液的质量摩尔浓度 b_B 之间的关系:

$$\Delta T_b = k_b b_B \quad (1-18)$$

式中, k_b 是溶剂的沸点升高系数,其单位是 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。它只与溶剂的性质有关。

表 1-3 列出了常见溶剂的沸点和沸点升高系数。由式(1-18)可以看出,难挥发非电解质稀溶液的沸点升高与溶质 B 的质量摩尔浓度成正比。

表 1-3 常见溶剂的沸点和沸点升高系数

溶剂	T_b^*/K	$k_b/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$	溶剂	T_b^*/K	$k_b/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$
水	273.15	0.512	苯	353.25	2.53
乙醇	315.55	1.22	四氯化碳	349.87	4.95
乙酸	391.05	3.07	三氯甲烷	334.35	3.85
乙醚	307.85	2.02	丙酮	329.65	1.71

【例 1-4】将 68.4 g 蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 溶于 1.00 kg 水中,求该溶液的沸点。

解 蔗糖的摩尔质量 $M = 342 g \cdot mol^{-1}$,其物质的量

$$n(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{m(C_{12}H_{22}O_{11})}{M(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{68.4 g}{342 g \cdot mol^{-1}} = 0.200 mol$$

其质量摩尔浓度

$$b(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{n(C_{12}H_{22}O_{11})}{m(H_2O)} = \frac{0.200 mol}{1.00 kg} = 0.200 mol \cdot kg^{-1}$$

水的 $k_b = 0.512 K \cdot kg \cdot mol^{-1}$,则

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= k_b b(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.512 K \cdot kg \cdot mol^{-1} \times 0.200 mol \cdot kg^{-1} \\ &= 0.102 K \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_b &= \Delta T_b + T_b(H_2O) = 0.102 K + 373.15 K \\ &= 373.25 K \end{aligned}$$

由质量摩尔浓度的定义得

$$b_B = \frac{m_B/M_B}{m_A}$$

代入式(1-18)整理得

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= k_b \frac{m_B/M_B}{m_A} \\ M_B &= \frac{k_b m_B}{\Delta T_b m_A} \quad (1-19) \end{aligned}$$

利用式(1-19)可以计算溶质 B 的摩尔质量。

3. 稀溶液的凝固点降低

液体的凝固点是在一定的外压下纯液体与其固体达到平衡时的温度。液体在 101.325 kPa 下的凝固点为液体的正常凝固点。此时固体的蒸气压等于液体的蒸气压。例如,水在常压下的凝固点是 273.15 K,此时液态水和冰的蒸气压都是 0.610 6 kPa。

当溶剂中溶有难挥发性溶质时,溶液的蒸气压低于固体的蒸气压。例如,当水中溶有难挥发性溶质时,溶液的蒸气压就会低于 0.610 6 kPa,蒸气压高的冰就会融化。只有当