

AB10 CHEMISTRY



21世纪非化学专业基础化学系列教材

无机化学

主编 周莹



 中南大学出版社

21 世纪非化学专业基础化学系列教材

无机化学

主 编 周 莹

副主编 邓 洪 郭亚平

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/周莹主编. —长沙:中南大学出版社,2005.9
ISBN 7-81105-217-2

I. 无... II. 周... III. 无机化学-高等学校-教材
IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 112249 号

无机化学

主 编 周 莹

副主编 邓 洪 郭亚平

☐责任编辑 刘 辉 彭亚非

☐责任印制 文桂武

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-8876770

传真:0731-8710482

☐印 装 长沙市华中印刷厂

☐开 本 787×1092 1/16 ☐印张 15 ☐字数 349 千字 ☐插页:1

☐版 次 2005 年 9 月第 1 版 ☐2005 年 9 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 7-81105-217-2/G·070

☐定 价 24.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

前 言

目 录

无机化学是高等院校农林、生物、建筑类专业的一门重要基础课,它包括物质结构理论、化学反应原理、化学平衡理论、溶液和胶体理论、元素及化合物知识等。

本书在内容选编方面,有以下几个特点:

1. 全书在内容选择和安排上,保持了无机化学学科的科学性和系统性。编写思路为化学热力学和化学动力学是化学反应和化学平衡的内在规律,原子结构和分子结构理论是物质结构和性质变化规律的内在基础。

2. 注重理论联系实际和专业需要。农林、生物、建筑、材料领域的许多问题都与溶液理论、酸碱平衡、沉淀溶解平衡、表面化学、胶体化学、电化学、配位化学、物质结构理论紧密相关,这些都是本书的重点内容,生物能源、酶催化、离子的生理平衡、微量元素与生命过程、农药与化肥、环境保护、材料合成与应用等相关内容在本书中都得到了相应的体现。这样既能激发学生的学习兴趣,又能拓宽学生的知识面。

3. 在每章前面编写了教学要求,在每章后面编写了小结。这样做可以方便于学生自学和复习。

4. 在选读材料部分重点介绍了化学与生物学交叉领域的热点问题和最新动态。我们试图用这种方式将最新的知识引进教材和课堂,让学生能够紧跟科技发展步伐,及时掌握最新知识。

5. 本书根据30~50学时教学计划编写。各院校可以根据专业需要和教学学时,对相关内容进行取舍。

参加本书编写的人员有邓洪,王赛,李青,汤林,郭亚平,谭晓燕,周莹。胡云楚教授和陈学泽教授对全书书稿进行了认真审阅,并提出了宝贵的修改意见,谨此致谢!

在本书编写过程中,得到了编者单位相关部门和中南大学出版社的大力支持,在此表示诚挚的谢意!

本书不仅是编者多年来教学成果的总结,也是博采众长合力笔耕的成果,希望受到师生们的关注和欢迎。尽管编者在编写时精雕细刻,力求做到开拓创新、尽善尽美,但限于编者学识水平,书中欠妥乃至错误之处在所难免,敬请教者和读者批评指正。

编 者

2005年5月

2.3.1 化学平衡和平衡常数

2.3.2 标准平衡常数

2.3.3 多重平衡规则

2.3.4 化学平衡的移动

目 录

绪 论	(1)
第1章 溶 液	(5)
1.1 溶液的浓度	(5)
1.1.1 物质的量及其单位	(6)
1.1.2 物质的量浓度	(7)
1.1.3 质量摩尔浓度	(7)
1.1.4 摩尔分数	(7)
1.1.5 质量分数	(7)
1.2 稀溶液的依数性	(8)
1.2.1 溶液的蒸气压下降及拉乌尔定律	(8)
1.2.2 溶液的沸点升高	(9)
1.2.3 溶液的凝固点降低	(10)
1.2.4 溶液的渗透压	(11)
第2章 化学反应基本理论	(16)
2.1 化学热力学	(16)
2.1.1 热力学基础知识	(16)
2.1.2 化学反应过程中的热效应	(20)
2.1.3 热化学定律	(23)
2.1.4 化学反应的方向	(25)
2.2 化学动力学	(32)
2.2.1 化学反应的反应速率及速率方程	(32)
2.2.2 温度对化学反应速率的影响	(37)
2.2.3 化学反应的速率理论	(38)
2.3 化学平衡	(42)
2.3.1 化学平衡和平衡常数	(42)
2.3.2 标准平衡常数	(43)
2.3.3 多重平衡规则	(46)
2.3.4 化学平衡的移动	(46)

第3章 溶液中的酸碱平衡和沉淀溶解平衡	(53)
3.1 溶液中的酸碱平衡	(53)
3.1.1 弱电解质的电离平衡	(53)
3.1.2 缓冲溶液	(59)
3.1.3 盐类的水解	(61)
3.2 溶液中的沉淀溶解平衡	(66)
3.2.1 难解电解质的溶度积	(66)
3.2.2 沉淀的生成和溶解	(68)
3.3 酸碱理论概述	(73)
3.3.1 质子理论	(73)
3.3.2 电子理论	(74)
第4章 表面化学与胶体化学	(78)
4.1 表面化学	(78)
4.1.1 表面能与表面张力	(79)
4.1.2 润湿现象	(81)
4.1.3 弯曲液面的附加压力和毛细现象	(82)
4.1.4 固体表面上的吸附作用	(84)
4.2 胶体化学	(86)
4.2.1 分散系统	(86)
4.2.2 溶胶的性质	(88)
4.2.3 胶团结构	(91)
4.2.4 溶胶的稳定和聚沉	(92)
4.2.5 高分子化合物溶液	(94)
4.2.6 表面活性物质和乳浊液	(95)
第5章 氧化还原与电化学	(100)
5.1 氧化还原反应	(100)
5.1.1 氧化与还原	(100)
5.1.2 氧化数(值)	(100)
5.1.3 氧化还原反应方程式的配平	(101)
5.2 原电池与电极电势	(103)
5.2.1 原电池	(103)
5.2.2 电极电势	(106)
5.2.3 电极电势的应用	(112)
5.2.4 元素电位图	(116)

第6章 原子结构	(125)
6.1 原子光谱和能级的概念	(125)
6.1.1 原子光谱	(125)
6.1.2 玻尔的氢原子模型	(126)
6.2 核外电子运动的状态	(127)
6.2.1 微观粒子及其运动的特性	(127)
6.2.2 描述微观粒子运动的基本方程—薛定谔方程简介	(128)
6.2.3 波函数和原子轨道	(129)
6.2.4 几率密度和电子云	(129)
6.2.5 量子数	(130)
6.3 核外电子的排布和元素周期律	(132)
6.3.1 核外电子排布原理	(132)
6.3.2 多电子原子轨道的能级	(132)
6.3.3 核外电子的排布和元素周期律	(133)
6.3.4 屏蔽效应	(138)
6.4 元素性质的周期性	(139)
6.4.1 原子半径(r_A)	(139)
6.4.2 电离能和电子亲合能	(141)
6.4.3 电负性	(143)
第7章 分子结构	(149)
7.1 概 述	(149)
7.2 共价键理论	(150)
7.2.1 价键理论	(150)
7.2.2 杂化轨道理论	(155)
7.2.3 分子轨道理论	(157)
7.3 分子作用力	(162)
7.3.1 极性分子与非极性分子	(162)
7.3.2 分子间作用力(范德华力)	(163)
7.3.3 氢 键	(165)
第8章 配位化合物	(174)
8.1 基本概念	(174)
8.1.1 配位化合物的组成	(174)
8.1.2 配位化合物的命名	(176)
8.2 配位平衡	(177)
8.2.1 配位平衡常数	(177)
8.2.2 配位平衡的移动	(179)

8.3 配位化合物的价键理论	(183)
8.3.1 价键理论的基本要点	(183)
8.3.2 配合化合物的空间构型	(185)
8.3.3 外轨型配位化合物和内轨型配位化合物	(185)
8.4 螯合物	(188)
8.4.1 基本概念	(188)
8.4.2 螯合物的稳定性	(189)
8.4.3 螯合物的应用	(190)
第9章 元素及化合物的性质	(196)
9.1 氢、氧和硫	(196)
9.1.1 氢化物	(196)
9.1.2 氧和臭氧	(197)
9.1.3 硫的化合物	(198)
9.2 碳和硅	(199)
9.2.1 碳的化合物	(200)
9.2.2 硅的化合物	(201)
9.3 氮和磷	(202)
9.3.1 氮及其重要化合物	(202)
9.3.2 磷及其重要化合物	(203)
9.4 卤素	(205)
9.4.1 卤素单质	(205)
9.4.2 卤化氢和氢卤酸	(206)
9.4.3 卤化物	(207)
9.4.4 卤素的含氧酸及其盐	(207)
9.5 铁和钴	(209)
9.5.1 铁的化合物	(209)
9.5.2 钴的化合物	(210)
9.6 铬、钼、锰	(210)
9.6.1 铬的化合物	(210)
9.6.2 钼的化合物	(211)
9.6.3 锰的化合物	(211)
9.7 铜和银、锌和汞	(212)
9.7.1 铜和银的重要化合物	(212)
9.7.2 锌和汞的重要化合物	(213)
附录	(216)
主要参考文献	(231)

绪论

0.1 化学是研究物质化学变化的科学

宇宙间的万事万物是形形色色、多种多样的，它们之间不管有多大的区别，但有一点却是完全相同的，他们归根结底都是物质的，都是客观存在的。自然科学的全部成果表明，整个宇宙从微观世界到宏观世界、从无机界到有机界、从生物界到人类社会，都处于永无休止的运动和变化之中。组成每个物体的分子和原子都处于永不停息的运动中。地球以 $30\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度绕太阳运转；太阳中心区的温度高达 $2000\ 000\text{ K}$ ，不停地进行着热核反应，释放出大量能量；太阳辐射的光能维持植物的光合作用，为人类提供粮食和代谢能量，然而机械设备在腐蚀生锈中消耗掉的钢铁是全世界每年钢铁产量的 $1/4$ 。因此，运动和变化是物质普遍存在不可分割的特性。

化学是研究物质化学运动规律的科学。物质是由分子、原子或离子组成的，在化学反应中物质的分子首先分解为原子或离子，然后再化合成为新的物质。因此，化学主要是在分子、原子或离子等层次上研究物质的组成、结构、性能、相互变化以及变化过程中的能量关系的科学。

化学科学已经经历了三百多年的历史，今天已经建立起了庞大的知识体系，开拓了广阔的前沿研究和应用领域。按照传统的化学科学分类，无机化学、有机化学、分析化学、物理化学是化学科学的四大分支科学。现代化学早已突破了传统的研究范围，随着科学技术的不断发展，对化学基本运动形式认识的加深，以及化学各分支学科及其与其他学科之间的交叉综合，出现了许多化学边缘学科，如金属有机化学、生物化学、分子生物学、量子生物学、细胞化学、分子遗传学等，它们是由化学及其分支学科与生物学的分支学科反复交叉形成的。如此众多的化学边缘学科，极大地丰富了化学学科的新体系，扩展了化学的研究领域，加速了现代化学的发展进程。自然界的问题往往都是多学科的综合性问题，因此，综合性学科的出现是 20 世纪以来科学发展的新特征。新型的材料科学、环境科学、能源科学等，都是以化学为基础形成的综合性学科，这些学科的研究和发展都离不开化学知识和化学方法。

0.2 无机化学及其发展前沿

除去碳氢化合物及其衍生物外，无机化学是对所有元素和及其化合物的性质和反应进行实验研究和理论解释的科学。无机化学是一门内容极其广泛的化学分支学科，上百种元素的单质及其化合物的制备、性质及应用都是无机化学的研究内容。无机化学是化学科学中最古老而且是最基础的学科。在化学发展的初期，化学研究的重要进展基本上出现在无机化学领域。20 世纪 50 年代以来，原子能、计算机、航天与信息技术的兴起，在很大程度上推动了无

机化学的发展,学科之间的相互交叉渗透为无机化学提供了新的边缘生长条件,大大开拓了无机化学的研究内容,从而使无机化学进入了蓬勃发展时期。1996年诺贝尔化学奖授予英国的哈罗德和美国的罗伯特、理查德3位科学家,以表彰他们在发现 C_{60} 所作的贡献。 C_{60} 是全对称的球形分子,具有三阶非线性光学性能,掺有碱金属的 C_{60} 具有超导性。 C_{60} 的溶液具有光限性,当光流量较小时,溶液是透明的,但是,当光强超过阈值强度后,立即变成不透明。这一性质可以用于制作数字处理器中的光阈值器件和强光保护敏感器。

当前无论是信息、电子技术,还是能源工业的发展都有无机化学的研究成果,一维导体、固体电池、金属催化剂光解制氢等问题的解决,都涉及无机化学的原理和知识。金属有机化学、生物无机化学、能源化学、新型无机材料化学等是异常活跃的新兴边缘学科,也是无机化学发展的前沿领域。

1. 金属有机化学

金属有机化学是以金属与有机烃基结合形成的金属有机化合物为研究对象的化学。金属有机化合物在有机合成、生物化学、催化化学等多方面有广泛的应用前景,是无机化学中正在迅速发展的一个重要领域。近三十多年来,50%以上的有机合成方法是利用金属有机化合物作催化剂来完成的,如用1,4-双(二苯基膦)丁烷与乙酰丙酮二羰基铑形成的金属有机化合物作催化剂,可以将 α, β -不饱和醛酮还原成饱和醛酮,反应的选择性很高。对于金属有机化学,人们感兴趣的方向是:金属有机化合物应用在有机合成方面的研究;金属有机体系中的反应研究;金属有机化合物的催化性能的研究;与能源开发、环境保护、新反应的探索有关的小分子催化活化研究,如 CO 、 N_2 、 CO_2 、 O_2 、 H_2 、 SO_2 等。

2. 原子簇化学

由金属原子直接键合组成多面体或缺顶多面体骨架为特征的分子或离子称为原子簇化合物。这类化合物具有与金属催化剂及金属酶的活性部位有非常类似的多面体结构,对 CO 、 N_2 、 CO_2 、 H_2 等小分子的活化有重要的作用。近年来合成的 $Mo-Fe$ 簇的化合物,如 $[Fe_6MoS_8(SR)_9]^-$ 或 $[Fe_6W_2S_8(SR)_9]^-$ 作为模拟固氮的模型,引起了人们的极大兴趣。钼硫原子簇化合物是一种对磁场衰减电流具有高抵抗能力的超导物质。原子簇化合物与新型材料、能源及环境保护等国民经济有着密切的关系。合成新的原子簇化合物,研究它们的结构和性能是原子簇化学今后发展的主要方向。

3. 能源化学

能源问题是当今人类共同关心的重大问题,积极开发太阳能、生物能等新能源和可再生能源,几乎是世界各国的共同国策。全世界很多科学家都在从不同角度研究太阳能的利用和储存,化学家研究的中心问题是如何将太阳能转变为化学能或电能。氢是理想的二次能源之一,利用太阳能分解水制氢非常诱人,但是,太阳光中只有紫外线的光子能量才能满足水分解为氢和氧的最低能量,由于从太阳到达地面的紫外线只占极小部分,而且水不能吸收这个频率的光,因此不能直接利用太阳光来分解水。光化学催化制氢和半导体催化制氢是氢能利用可行的途径。用双吡啶钌的配合物 $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ 作催化剂及 $[Ru(bipy)]^{2+} - Eu^{3+}$ 双分子氧化还原体系作为催化剂分解水制氢,已经取得了较好的效果。

气体和液体燃料使用起来比固体燃料更加高效方便。煤的汽化方法主要有:干馏法、水煤气法、甲烷化法。生物质燃料在炉灶中燃烧的利用效率只有10%~20%,生物质废液可以厌氧发酵转化为沼气,纤维素和多糖类生物质可以通过酶水解或发酵转化为乙醇,固体生物

质可以通过热解的方法转化为低热值煤气。通过燃料燃烧进行发电的效率大约为 20%~40%，而燃料电池的转换效率高达 80% 以上。能源的开发、转换、储存、输送和合理利用都涉及到大量的化学问题。

4. 新型无机材料化学

信息、能源和材料是新技术革命的三大支柱，而材料又是信息和能源的物质基础。新材料的发明和应用是人类文明进步和科技发展的关键和标志。随着新能源技术、微电子技术、空间技术、激光技术、信息技术、计算机科学等现代科学技术的发展，迫切需要许多具有特殊功能的新材料。化学是材料科学的基础，材料的研制和维护需要研究物质的组成、结构和化学变化，需要掌握化学提纯和分离技术，需要化学处理和安全防腐。在新材料的合成和应用领域，化学具有决定性的作用。化学将在原子、分子及分子链尺度上对材料的组织结构进行设计、控制和制造，不断创造各类新材料，包括电子信息材料、生物医用材料、新型能源材料、生态环境材料和航天航空材料等，同时还将不断提高基础材料如钢铁、水泥和通用有机高分子材料及复合材料的质量与性能。

以元素周期表中所有元素为研究对象的无机化学，可以合成出具有各种异常性能的新型材料，可以满足新技术的要求。新型无机材料主要有人工晶体、特种玻璃、功能陶瓷、特种涂料等，它们具有特殊的功能。1955 年，F. P. Bundy 在 2000 K 和 7×10^{10} Pa 条件下，用 Ni 作催化剂，将石墨转化成了金刚石；使碳氢化合物在 1200℃ 分解，通过气相生长法制备的碳纤维，抗张强度比同样粗细的钢丝高出几倍；氮化硅、碳化硅、氧化锆具有化学性质稳定、硬度大、熔点高等优异特性，通过纳米技术和纤维增强复合技术制备的新型陶瓷材料具有高温下的高强度、高韧性和耐磨性，用于发动机耐热部件，可以大幅度提高发动机的热机效率；利用铈酸锂单晶制成的滤波器，具有体积小、性能稳定的优点；1990 年，英国的 Canham 研究组以硅作阳极在氢氟酸中进行电化学腐蚀，得到了具有纳米尺寸的多孔结构，使得通常只在红外区发光的硅材料产生了可见光发射，将本来不发光的 C_{60} 分子嵌入到多孔硅中可以观察到明亮的光致发光现象；高纯石英掺杂 P、Ge 等元素制成的光导纤维，光损耗小、容量大，已广泛用于光纤通讯；羟基磷灰石用作生物陶瓷材料，可以诱导骨骼生长，并且能与生物组织形成牢固的结合。

0.3 无机化学的学习要求和方法

无机化学的内容主要包括溶液浓度及其换算、化学热力学和化学动力学基础、化学平衡理论、表面和胶体化学、氧化还原和基础电化学、原子结构和分子结构理论、配位化学、元素和化合物基本知识等内容。通过无机化学的教学，培养学生的科学思维能力，使学生具有对无机化学问题进行理论分析和计算的能力，为学习后续课程和新理论、新技术打下必要的无机化学基础。

相对而言，无机化学的教学内容多，教学要求高，而且对于非化学专业来说，无机化学的教学学时相对不足，因而往往导致教学难度较大。采用适当的教学方法是克服学习困难，提高教学效果的关键。

找出知识的内在联系，弄清问题的来龙去脉，通过归纳、总结、对比，建立完整的知识体系。例如，在学习原子结构理论时，应该弄清微观粒子有什么基本特征，它们的运动状态必

须用什么方法来描述,进一步掌握核外电子的能级顺序和排布规律。在学习杂化轨道理论时,应该明白什么是“杂化”和“杂化轨道”,原子在形成分子时为什么要先进行杂化,分子的几何构型与杂化轨道类型之间有什么联系。同离子效应对酸碱平衡和沉淀溶解平衡有极大的影响,溶液中有关离子平衡浓度的计算过程中,要特别注意是否有同离子存在。

无机化学实验是训练无机化学基本操作技能、培养严谨的学风和科学态度的重要环节。通过无机化学实验现象的观察,要培养提出问题、分析问题和解决问题的能力。写好实验报告也是提高科学研究素养的过程。

课后及时复习、独立完成作业,是提高分析和解决问题能力的必要途径。通过回忆和复习,可以将知识间的联系归纳起来。解习题时要先分析后解答,做完习题后还要归纳出同类习题的解题步骤和方法,达到触类旁通的效果。例如,对于化学反应热,可以归纳出5种计算方法:①由标准摩尔生成焓计算反应热;②根据盖斯定律计算;③由标准摩尔燃烧焓计算;④由吉布斯-赫姆霍兹公式计算;⑤根据化学反应平衡常数 K 计算。

充分利用参考资料和 Internet 的化学资源,提高自学能力。听课是学习知识的一条重要途径,但不是唯一途径。大量的知识的掌握是靠自学得来的。无机化学的课程内容很多,课时有限,老师不可能面面俱到地全部讲解,只能有重点地给学生以启发和引导。通过广泛阅读参考书、浏览 Internet 上的共享资源,可以开拓视野、学习相关知识,同时还可以养成勤于思考、勇于探索、善于发现的学习习惯。

充分利用参考资料和 Internet 的化学资源,提高自学能力。听课是学习知识的一条重要途径,但不是唯一途径。大量的知识的掌握是靠自学得来的。无机化学的课程内容很多,课时有限,老师不可能面面俱到地全部讲解,只能有重点地给学生以启发和引导。通过广泛阅读参考书、浏览 Internet 上的共享资源,可以开拓视野、学习相关知识,同时还可以养成勤于思考、勇于探索、善于发现的学习习惯。

3.0 无机化学主要学习目的

无机化学是化学学科的重要组成部分,是化学专业的基础课程。通过本课程的学习,使学生掌握无机化学的基本理论、基本知识和基本技能,了解无机化学的发展动态,培养学生的科学素养和创新能力。

本课程的教学目标是:使学生掌握无机化学的基本理论、基本知识和基本技能,了解无机化学的发展动态,培养学生的科学素养和创新能力。

本课程的教学目标是:使学生掌握无机化学的基本理论、基本知识和基本技能,了解无机化学的发展动态,培养学生的科学素养和创新能力。

第1章 溶液

本章学习要求：掌握溶液中物质的量浓度、质量摩尔浓度、物质的量分数、质量分数的计算及相互间的换算；掌握难挥发非电解质稀溶液的依数性及其应用。

溶液在工农业生产、科学实验和日常生活中都有着十分重要的作用。许多化工产品的生产在溶液中进行，有的化肥（喷施肥）和农药都必须配成一定浓度的溶液才能使用。人体中许多物质也都是以溶液的形式存在，例如，组织液、血液等，食物和药物也必须先变成溶液才便于吸收。因此，学习和掌握有关溶液的基本知识，熟练掌握一定浓度溶液的配制方法有着非常重要的实践意义。

1.1 溶液的浓度

溶液是指把一种或几种物质以分子、原子或离子的状态分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的系统。溶液可分为固态溶液（如某些合金）、气态溶液（如空气）和液态溶液。最常见最重要的是液态溶液，特别是以水为溶剂的水溶液，因此下面我们主要讨论这一类溶液。

溶液的浓度是指溶液中溶质的含量，其表示方法可分为两大类，一类是用溶质和溶剂的相对量表示，另一类是用溶质和溶液的相对量表示。由于溶质、溶剂或溶液使用的单位不同，浓度的表示方法也不同。

1.1.1 物质的量及其单位

“物质的量”是国际单位（SI）制中的基本物理量之一，它表示系统中所含基本单元的数量。用符号“ n ”表示，单位为“mol”，叫做“摩尔”。国际计量大会正式通过的物质的量的单位“摩尔”的定义为：摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元与 $0.012\text{ kg }^{12}\text{C}$ 的原子数目相等。在使用摩尔时，应指明基本单元。这里所谓的基本单元可以是分子、离子、原子及其他粒子，或这些粒子的特定组合。基本单元要求用加圆括号的化学式（或化学式的组合）表示，而不宜用中文名称。例如，“1 摩尔氢氧化钠”的含意就不确切，应该表示为 1 mol NaOH 或 $n(\text{NaOH}) = 1\text{ mol}$ 。同一系统中的同一物质，所选的基本单元不同，则其物质的量也不同。例如，若分别用 NaOH ， $\frac{1}{2}\text{NaOH}$ 和 2NaOH 作基本单元，则相同质量的氢氧化钠的物质的量之间有以下关系：

$$n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2}n\left(\frac{1}{2}\text{NaOH}\right) = 2n(2\text{NaOH})$$

可见，基本单元的选择是任意的，既可以是实际存在的，也可以根据需要人为设定。

已经证明， 1 mol 的任何物质均含有 6.02×10^{23} 个基本单元数， 6.02×10^{23} 称为阿伏加德

罗常数,用“ N ”表示。因此“物质的量”也可以认为是以阿伏加德罗常数为计量单位,表示物质的基本单元数目的物理量。 1 mol 就是 6.02×10^{23} 个基本单元的集体。上例中, 1 mol NaOH 含有 N 个(NaOH), $1\text{ mol } \frac{1}{2}\text{NaOH}$ 含有 N 个 $[\frac{1}{2}\text{NaOH}]$, $1\text{ mol } 2\text{NaOH}$ 含有 N 个(2NaOH)。

物质的摩尔质量是指 1 mol 物质所具有的质量。可以根据系统中物质的质量除以该物质的物质的量来计算,表示式为:

$$M_B = \frac{m}{n_B}$$

式中 m 为物质 B 的质量, n_B 为物质 B 的物质的量, M_B 为物质 B 的摩尔质量,常用单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 1-1 已知硫酸的质量为 147 g ,计算 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{147}{98} = 1.5\text{ mol}$$

$$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \times 98 = 49\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{147}{49} = 3\text{ mol}$$

1.1.2 物质的量浓度

单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量称为该物质的物质的量浓度。用符号 c_B 表示,单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,化学上常采用前一种单位。

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

式中 n_B 为溶液中溶质 B 的物质的量, V 为溶液的体积。

在使用物质的量浓度时,必须指明物质 B 的基本单元,例如 $c(\text{HCl}) = 0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Na}^+) = 0.010\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

例 1-2 已知 80% 的硫酸溶液的密度为 $1.74\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,求该硫酸溶液的物质的量浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解: 1000 mL 该硫酸溶液中硫酸的质量为 $m = 1000\text{ mL} \times 1.74\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 80\% = 1392\text{ g}$

其物质的量浓度为

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{1392}{98 \times 1} = 14.20\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \times 14.20 = 28.40\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.1.3 质量摩尔浓度

溶液中 B 的质量摩尔浓度是单位质量溶剂中所含溶质 B 的物质的量。用符号 b_B 表示, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。表达式为:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

式中, n_B 是溶质 B 的物质的量, m_A 是溶剂的质量。

例 1-3 在 50.0 g 水中溶有 2.00 g 甲醇(CH_3OH), 求甲醇的质量摩尔浓度。

解: 甲醇的摩尔质量 $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$b(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n_B}{m_A} = \frac{2.00}{32.0 \times 50.0} = 0.00125 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} = 1.25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

质量摩尔浓度与体积无关, 故不受温度变化的影响, 常用于稀溶液依数性的研究。对于较稀的水溶液来说, 质量摩尔浓度近似等于其物质的量浓度。

1.1.4 摩尔分数

混合系统中, 某组分的物质的量 n_i 与混合物(或溶液)总物质的量 n 之比, 称为该组分的摩尔分数, 用符号 x_i 表示, 其表达式为:

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

对于双组分系统来说, 若溶质为 B, 溶剂为 A, 则其摩尔分数分别为

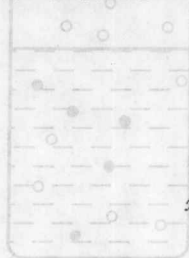
$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

显然 $x_A + x_B = 1$

对于多组分系统来说则有 $\sum x_i = 1$ 。

例 1-4 在 100 g 水溶液中溶有 10.0 g NaCl, 求水和 NaCl 的摩尔分数。

解: 根据题意 100 g 溶液中含有 10.0 g NaCl 和 90.0 g 水。



$$\begin{aligned} n(\text{NaCl}) &= \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{10.0}{58.5} = 0.171 \text{ mol} \\ n(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90.0}{18.0} = 5.0 \text{ mol} \\ x(\text{NaCl}) &= \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.171}{0.171 + 5.0} = 0.033 \\ x(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.0}{0.171 + 5.0} = 0.967 \end{aligned}$$

1.1.5 质量分数

混合系统中, 某组分 B 的质量 m_B 与混合物总质量 m 之比, 用符号 w_B 表示。表达式为

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

1.2 稀溶液的依数性

通常溶液的性质取决于溶质的性质,如溶液的密度、颜色、气味、导电性等都与溶质的性质有关。但是稀溶液的某些性质却与溶质的本性无关,只取决于溶质的粒子数目,这些只与溶液中溶质粒子数目有关,而与溶质本性无关的性质称为溶液的依数性。溶液的依数性包括:溶液的蒸气压下降、溶液的沸点升高、溶液的凝固点降低和溶液的渗透压。溶液的依数性只有在溶液的浓度很稀时才有比较严格的规律,而且溶液浓度越稀,其依数性的规律性越强。我们着重讨论难挥发非电解质稀溶液的依数性。

1.2.1 溶液的蒸气压下降及拉乌尔定律

在一定的温度下,将一杯纯液体置于一密闭容器中,液体表面的高能量分子克服了其他分子的吸引作用从表面逸出,成为蒸气分子,这种液体表面的汽化现象称为蒸发。液面上方的蒸气分子也可以被液面分子吸引或受到外界压力的作用而进入液相,这个过程称为凝聚。当液体的蒸发速率和凝聚速率相等时,液体和它的蒸气就处于两相平衡状态,此时的蒸气称为饱和蒸气,饱和蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压,简称蒸气压。

蒸气压的大小表示液体分子向外逸出的趋势。它只与液体的本性和温度有关,而与液体的量无关。通常把蒸气压大的物质称为易挥发物质,蒸气压小的称为难挥发物质。液体的蒸发是吸热过程,所以温度升高,蒸气压增大。表1-1列出了不同温度下纯水的蒸气压数据。

表1-1 水在不同温度下的蒸气压

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
蒸气压/kPa	0.611	1.23	2.34	4.24	7.38	12.33	19.92	31.16	47.37	70.10	101.32

在一定的温度下,纯水的蒸气压是一个定值。若在纯水中溶入少量难挥发非电解质(如蔗糖、甘油等)后,则发现在同一温度下稀溶液的蒸气压总是低于纯水的蒸气压。由于溶质是难挥发的物质,因此溶液的蒸气压实际上是溶液中溶剂的蒸气压。溶液的蒸气压之所以低于纯溶剂的蒸气压,是由于难挥发非电解质溶质溶于溶剂后,溶质分子占据了溶液的一部分表面,阻碍了溶剂分子的蒸发,使达到平衡时蒸发出来的溶剂分子数减少,产生的压力降低,因此溶液的蒸气压就比相同温度下纯溶剂的蒸气压低,显然溶液的浓度越大,溶液的蒸气压就越低。设某温度下纯溶剂的蒸气压为 $p^\ominus$ 。溶液的蒸气压为 p , $p^\ominus$ 与 p 的差值就称为溶液的蒸气压下降,用 Δp 表示。

$$\Delta p = p^\ominus - p$$

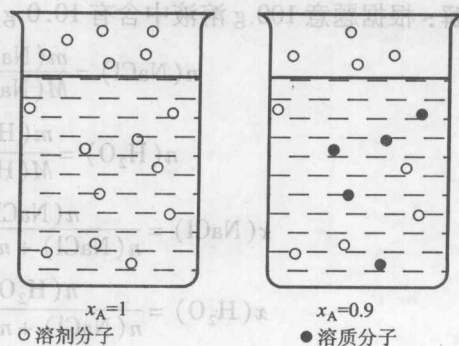


图1-1 溶液蒸气压下降示意图

1887年,法国物理学家拉乌尔(Raoult)对溶液的蒸气压进行了定量研究,得出如下结论:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压(p)等于纯溶剂的蒸气压($p^\ominus$)与溶液中溶剂的摩尔分数(x_A)的乘积。这种定量关系称为拉乌尔定律,即

$$p = p^\ominus x_A$$

对于一个双组分系统来说,

$$x_A + x_B = 1$$

所以

$$p = p^\ominus(1 - x_B) = p^\ominus - p^\ominus x_B$$

$$\Delta p = p^\ominus x_B$$

即在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的摩尔分数成正比,而与溶质的本性无关。

1.2.2 溶液的沸点升高

沸点是指液体的蒸气压等于外界大气压力时的温度。如当水的蒸气压等于外界大气压力(101.325 kPa)时,水开始沸腾,此时对应的温度就是水的沸点(100℃,该沸点被称为正常沸点)。可见,液体的沸点与外界压力有关,外界压力降低,液体的沸点将下降。

对于水溶液而言,由于溶液的蒸气压总是低于溶剂的蒸气压,所以当纯溶剂的蒸气压达到外界压力而开始沸腾时,溶液的蒸气压尚低于外界压力,若要使溶液的蒸气压也等于外界压力,必须使溶液的温度进一步升高,所以溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点(如图1-2)。若纯溶剂的沸点为 $T_b^\ominus$,溶液的沸点为 T_b , T_b 与 $T_b^\ominus$ 的差值即为溶液的沸点升高 ΔT_b 。溶液浓度越大,其蒸气压下降越显著,沸点升高也越显著,根据拉乌尔定律可以推导出:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\ominus = K_b b$$

即难挥发非电解质稀溶液的沸点升高值 ΔT_b 与溶质的质量摩尔浓度 b 成正比,而与溶质的本性无关。式中 K_b 是溶剂的沸点升高常数,它只与溶剂的性质有关。 K_b 值可以理论推算,也可以实验测定,其单位是:℃·kg·mol⁻¹或K·kg·mol⁻¹。几种常见溶剂的 K_b 值列于表1-2。

表1-2 常见溶剂的 K_b 与 T_f

	$T_b^\ominus/^\circ\text{C}$	$K_b/^\circ\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_f^\ominus/^\circ\text{C}$	$K_f/^\circ\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
水	100	0.512	0	1.86
乙醇	78.5	1.22	-117.3	-
丙酮	56.2	1.71	-95.4	-
苯	80.1	2.53	5.53	5.12
乙酸	117.9	3.07	16.6	3.9
萘	218.0	5.80	80.3	6.94

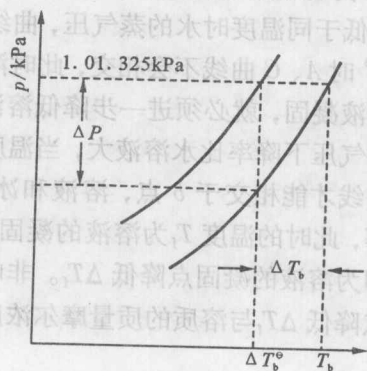


图1-2 溶液的沸点升高