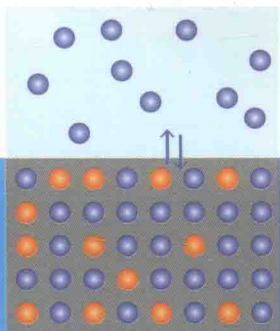
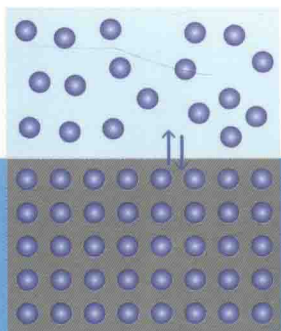


高等学校“十三五”规划教材

简明无机化学

倪哲明 陈爱民 郑立 主编

JIANMING WUJI HUAXUE



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

简明无机化学

倪哲明 陈爱民 郑立 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《简明无机化学》主要包括三部分内容：化学原理以突出化学反应为主题，探索化学反应的方向、速率、限度、类型，关注化学反应的质量关系和能量关系；物质结构以突出静电作用为考量，介绍原子、分子、固体、配合物结构等内容；元素化学以元素周期表为主线，阐述元素周期表中各族主要元素的性质及其化合物的构成、性质、制备、特点和用途等内容。

本书简明、实用，可作为理工类院校应用化学、化工、材料、生物、环境、食品、轻工等专业本科生的教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

简明无机化学/倪哲明, 陈爱民, 郑立主编. —北京: 化学工业出版社, 2016. 8

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-27335-2

I. ①简… II. ①倪…②陈…③郑… 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 (2016) 第 131947 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 王 静

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 14 彩插 1 字数 351 千字 2016 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化学是在分子、原子层次上研究物质的组成、性质、结构与变化规律的科学。无机化学是化学领域的一个重要分支,《简明无机化学》教材一方面系统地介绍无机化学的基础知识、基本原理和实验方法,另一方面跟踪无机化学发展前沿,介绍无机化学的新进展、新发现、新方法。因此,本教材既关注传统经典无机化学知识的传授,又重视现代无机化学的新成果和新应用;既有别于中学化学的教学内容和方法,也不同于大学化学或基础化学,更具专业性;既保持了无机化学知识体系的系统性,也可有重点、有选择性地介绍相关知识和内容。本书也能为理工科大学学生了解无机化学的相关内容提供参考和帮助。

《简明无机化学》教材力图做到深入浅出、言简意赅、主线突出,强调教授的基础性、科学性和实用性,吸收国内外教学改革的新成果、新方法,以探索无机化学问题为导向,以激发学生化学兴趣为考量,以提升化学素养为宗旨,以培养学生创新能力为目标,使《简明无机化学》教材更具时代感和现实意义。本教材主要包括三部分内容:化学原理以突出化学反应为主题,探索化学反应的方向、速率、限度、类型,关注化学反应的质量关系和能量关系;物质结构以突出静电作用为考量,介绍原子、分子、固体、配合物结构等内容;元素化学以元素周期表为主线,阐述元素周期表中各族主要元素性质及其化合物的构成、性质、制备、特点和用途等内容。

本书由教育部大学化学课程教学指导委员会专家、浙江省化学省级重点学科带头人、浙江工业大学化学工程学院博士生导师倪哲明,陈爱民、郑立任主编,编写分工为郑立(第1章)、陈爱民(第2章)、曹晓霞(第3章)、夏盛杰(第4章)、薛继龙(第5章)、黄荣斌(第6章)、倪哲明(第7章)、赵少芬(第8章)、汪晶(第9章)、庄桂林(第10章)。

由于无机化学的内容非常丰富,对化学知识的表述和取舍会因参加编写教师的知识结构和化学素养的影响,编写风格和内容编排会有稍许差异,敬请包涵。限于我们的知识修养和学术水平,本教材难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

编 者

2016年春,于江南水乡杭州

目 录

第 1 章 气体、溶液和胶体 (Gas, Solution and Colloid) 1

1.1 气体	1
1.1.1 理想气体状态方程及其应用	1
1.1.2 气体分压定律与分容定律	2
1.2 溶液和分散系	4
1.2.1 溶液浓度的表示方法	5
1.2.2 稀溶液的依数性	7
1.3 胶体溶液	12
1.3.1 溶胶的基本性质	12
1.3.2 胶团结构	13
1.3.3 溶胶的稳定性	14
习题	15

第 2 章 化学反应基本理论 (Basic Principle of Chemical Reactions) 17

2.1 基本概念	17
2.1.1 体系与环境	17
2.1.2 相	18
2.1.3 状态和状态函数	18
2.1.4 过程与途径	19
2.1.5 热和功	19
2.2 化学反应中的能量守恒和质量守恒	20
2.2.1 热力学能和热力学第一定律	20
2.2.2 反应进度	21
2.2.3 化学反应的反应热	22
2.2.4 化学反应热的计算	23
2.3 化学反应的方向和吉布斯自由能	25
2.3.1 影响化学反应方向的因素	25
2.3.2 标准摩尔熵及标准摩尔反应熵计算	26
2.3.3 吉布斯自由能——化学反应方向的最终判据	26

2.3.4	标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 与标准摩尔反应吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$	27
2.4	化学平衡及其移动	28
2.4.1	化学平衡及其特征	28
2.4.2	标准平衡常数	29
2.4.3	化学反应等温方程式	30
2.4.4	平衡移动	31
2.5	化学反应速率	33
2.5.1	反应速率理论	34
2.5.2	化学反应速率的定义	35
2.5.3	基元反应和质量作用定律	37
2.5.4	影响化学反应速率的因素	39
习题		41

第3章 酸碱平衡 (Acid-Base Equilibrium) 47

3.1	电解质的电离	47
3.1.1	离子氛	47
3.1.2	活度与活度系数	48
3.2	酸碱理论	49
3.2.1	酸碱质子理论	49
3.2.2	酸碱的相对强弱	50
3.3	酸碱平衡	52
3.3.1	同离子效应和盐效应	52
3.3.2	多元酸碱的电离平衡	52
3.3.3	缓冲溶液	53
习题		56

第4章 沉淀溶解平衡 (Precipitation-Dissolution Equilibrium) 58

4.1	溶度积和溶度积原理	58
4.1.1	溶度积常数	58
4.1.2	溶度积原理	59
4.1.3	同离子效应和盐效应	60
4.1.4	溶度积与溶解度的关系	61
4.2	沉淀溶解平衡的移动	62
4.2.1	沉淀的生成	62
4.2.2	沉淀的溶解	63
4.2.3	分步沉淀	65
4.2.4	沉淀的转化	67
习题		69

第 5 章 氧化还原平衡 (Redox Equilibrium) 71

5.1 基本概念	71
5.1.1 氧化数	71
5.1.2 氧化还原反应方程式的配平	72
5.1.3 原电池	73
5.1.4 电极电势	75
5.1.5 标准电极电势	75
5.2 电极电势的应用	77
5.2.1 电池反应的电动势 E 与 ΔG 的计算	77
5.2.2 影响电极电势的因素——能斯特方程式	78
5.2.3 原电池的电动势 E 计算	80
5.2.4 条件电极电势	80
5.3 氧化还原反应的方向和限度	81
5.3.1 判断氧化还原反应发生的方向	82
5.3.2 判断氧化还原反应发生的限度 (标准平衡常数的计算)	84
5.3.3 计算氧化还原反应的平衡常数 ($K_a^\ominus$ 及 $K_{sp}^\ominus$)	86
5.3.4 计算 pH 值	86
5.4 电极电势图及其应用	87
5.4.1 元素电势图	87
5.4.2 元素电势图的应用	87
5.5 影响氧化还原反应速率的因素	89
5.5.1 氧化还原反应的复杂性	89
5.5.2 影响氧化还原反应速率的因素	90
习题	91

第 6 章 原子结构 (Atomic Structure) 94

6.1 核外电子运动状态的描述	95
6.1.1 微观粒子能量的量子化规律	95
6.1.2 微观粒子 (电子) 的运动特征	97
6.2 原子轨道与电子云	99
6.2.1 核外电子运动状态描述	99
6.2.2 原子轨道和电子云的图像	102
6.3 核外电子排布规则	106
6.3.1 核外电子排布规则	106
6.3.2 电子排布式与电子构型	110
6.4 元素周期律	112
6.5 原子性质的周期性	113
6.5.1 有效核电荷	113
6.5.2 原子半径 (r)	113

6.5.3	元素的电离能	115
6.5.4	元素的电子亲和能	116
6.5.5	元素的电负性 (χ)	117
6.5.6	元素的金属性和非金属性	117
6.5.7	元素的氧化数	118
习题		118

第 7 章 分子结构 (Molecular Structure) 122

7.1	共价键理论	122
7.1.1	路易斯理论	122
7.1.2	共价键理论	123
7.1.3	共价键参数	126
7.2	价层电子对互斥理论	128
7.2.1	VSEPR 理论基本要点	128
7.2.2	分子构型与电子对空间构型的关系	129
7.2.3	VSEPR 理论预测分子构型步骤	129
7.3	杂化轨道理论	130
7.3.1	杂化轨道理论的基本要点	131
7.3.2	杂化轨道的类型	132
7.3.3	等性杂化和不等性杂化	133
7.4	分子轨道理论	134
7.4.1	分子轨道理论要点	134
7.4.2	分子轨道能级图	136
习题		137

第 8 章 配位平衡 (Coordination Equilibrium) 139

8.1	配位化合物的基本概念	139
8.1.1	配位化合物的定义	139
8.1.2	配位化合物的组成	140
8.1.3	配位化合物的命名	141
8.1.4	配合物的类型	142
8.2	配位化合物的化学键理论	143
8.2.1	配位化合物的价键理论	143
8.2.2	配位化合物的晶体场理论	145
8.3	配合物的稳定性	148
8.3.1	配位化合物的平衡常数	148
8.3.2	影响配合物稳定性的因素	150
习题		154

第 9 章 晶体结构 (Crystal Structure) 157

9.1 晶体的特征	157
9.1.1 晶体的特征	157
9.1.2 晶体的微观结构	158
9.1.3 晶体的类型	159
9.2 离子晶体	160
9.2.1 离子电荷	160
9.2.2 离子构型	160
9.2.3 离子半径	161
9.2.4 离子晶体结构模型	161
9.2.5 离子极化	162
9.3 原子晶体	163
9.4 分子晶体	164
9.4.1 分子的极性	164
9.4.2 分子间作用力——范德华力	166
9.4.3 氢键	166
9.5 金属晶体	168
9.5.1 电子气理论	168
9.5.2 金属键的改性共价键理论	168
9.5.3 金属键的能带理论	169
习题	170

第 10 章 元素化学 (Chemistry of Element) 172

10.1 元素概述	172
10.1.1 元素分布	172
10.1.2 元素分类	173
10.2 s 区元素	174
10.2.1 s 区元素的通性	174
10.2.2 重要元素及其化合物	175
10.3 p 区元素	176
10.3.1 p 区元素的通性	176
10.3.2 重要元素及其化合物	177
10.4 d 区元素	181
10.4.1 d 区元素的通性	181
10.4.2 重要元素及其化合物	182
10.5 ds 区元素	185
10.5.1 ds 区元素的通性	185
10.5.2 重要化合物	186
10.6 f 区元素	187

10.6.1 f 区元素的通性	187
10.6.2 重要化合物	188
习题	189
附录	191
附录 I 法定计量单位	191
附录 II 基本物理常数和本书使用的一些常用量的符号与名称	192
附录 III 一些常见单质、离子及化合物的热力学函数 (298.15K, 100kPa)	193
附录 IV 一些弱电解质在水中的解离常数 (25℃)	202
附录 V 标准电极电势 (298.15K)	203
附录 VI 溶度积常数 (18~25℃)	207
附录 VII 一些配位化合物的稳定常数与金属离子的羟合效应系数 ($\lg\alpha_{\text{M(OH)}}$)	209
参考文献	214

第 1 章

气体、溶液和胶体

(Gas, Solution and Colloid)

学习要求

1. 了解理想气体状态方程。
2. 掌握气体分压定律和分容定律。
3. 了解分散体系的分类及主要特征。
4. 掌握溶液浓度的表示方法。
5. 掌握稀溶液的依数性及其应用。
6. 熟悉并掌握胶体的基本概念、结构及其性质。

1.1 气 体

1.1.1 理想气体状态方程及其应用

理想气体 (ideal gas) 是指分子本身不占体积, 分子间没有相互作用力的气体。理想气体实际上是不存在的, 它是一种科学的抽象。通常遇到的实际气体都是非理想气体, 因为它的分子本身既有体积, 而且分子间又有作用力存在。但是当实际气体处于低压、高温条件下, 分子间距离很大, 气体的体积已远远超过分子本身所占的体积, 因而可忽略后者, 而且分子间作用力也因分子间距离拉大而迅速减小, 故可把它近似地看作理想气体, 所以理想气体是实际气体的一种极限情况。研究理想气体是为了先把研究对象简单化, 在此基础上再进行一些必要的修正, 推广应用于实际气体。这是科学上处理比较复杂问题时常用的一种方法。

理想气体状态方程 (ideal gas equation of state) 为:

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

该方程表明了气体的压力 (p)、体积 (V)、温度 (T) 和物质的量 (n) 之间的关系。 R 为摩尔气体常数, 其数值及单位可用下面的方法来确定: 已知在 $p = 101.325\text{kPa}$, $T = 273.15\text{K}$ 下, 1mol 气体的标准摩尔体积为 22.41L , 则

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101.325\text{kPa} \times 22.41 \times 10^{-3}\text{m}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}} = 8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

R 也可取 $8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ①等。

气体状态方程还可以表示为另一些形式:

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

$$pM = \rho RT \quad (1-3)$$

式中, m 为气体的质量; M 为摩尔质量; ρ 为密度。利用式(1-1)、式(1-2)或式(1-3), 可进行一些有关气体的计算。注意, 计算时要保持 p 、 V 与 R 单位的统一。

例 1-1 一学生在实验室, 在 73.3kPa 和 25°C 下收集得 250mL 某气体。在分析天平上称量, 得气体净质量为 0.1188g 。求这种气体的相对分子质量。

解: 将上述数据代入式(1-2), 得

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.1188\text{g} \times 8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}}{73.3\text{kPa} \times 250 \times 10^{-3}\text{L}} = 16.07\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该气体的相对分子质量为 16。

1.1.2 气体分压定律与分容定律

(1) 分压定律

气体常以混合物的形式存在。如果将几种彼此不发生化学反应的气体放在同一容器中, 则各种气体如同单独存在时一样充满整个容器。当几种气体混合后, 各种气体的压力将发生什么变化呢? 1801 年, 道尔顿 (Dalton) 通过实验发现: 混合气体的总压力等于各组分气体分压力之和。所谓某组分的分压力是指该组分在同一温度下单独占有混合气体的容积时所产生的压力。以上关系就称作道尔顿分压定律 (Dalton's law of partial pressure)。

若用 p_1 、 p_2 、 $\cdots$ 表示气体 1、2、 $\cdots$ 的分压, p 代表总压力, 则道尔顿分压定律可表示为:

$$p = p_1 + p_2 + \cdots$$

或

$$p = \sum p_i \quad (1-4)$$

设有一混合气体, 有 i 个组分, p_i 和 n_i 分别表示各组分的分压和物质的量, V 为混合气体的体积, 则

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT \quad (1-5)$$

由道尔顿分压定律可知

$$p = \sum p_i = (\sum n_i) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V} \quad (1-6)$$

式中, n 为混合气体的总的物质的量。由此可见, 气体状态方程不仅适用于某一纯净气体, 也适用于气体混合物。

将式(1-5)除以式(1-6), 可得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

或

$$p_i = \frac{n_i}{n}p \quad (1-7)$$

① $1\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = 1\text{N} \cdot \text{m} = 1\text{J}$ 。

若令

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

则

$$p_i = x_i p \tag{1-8}$$

上式中的 x_i 称为摩尔分数 (mole fraction)，可用来表示混合物中某一物质的含量。混合物中某组分的摩尔分数即为该组分的物质的量占混合物中总物质的量的分数。例如，某混合物由 A、B 两组分组成，它们的物质的量分别为 n_A 、 n_B ，则 A 组分的摩尔分数 x_A 和 B 组分的摩尔分数 x_B 分别为：

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n} \qquad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n}$$

由于

$$n = n_A + n_B$$

显然

$$x_A + x_B = 1$$

即混合物中各组分摩尔分数之和必等于 1。由此可见，式(1-8) 表示混合气体某组分的分压力等于该组分的摩尔分数与混合气体总压力的乘积。这是道尔顿分压定律的另一种表达形式。应当指出，只有理想气体才严格遵守道尔顿分压定律，实际气体只有在低压和高温下，才近似地遵守此定律。

道尔顿分压定律对于研究气体混合物非常重要。在实验室中常用排水取气法收集气体。用这种方法收集的气体中总是含有饱和的水蒸气。在这种情况下所测出的压力应是混合气体的总压力，即：

$$p(\text{总压}) = p(\text{气体}) + p(\text{水蒸气})$$

水的饱和蒸气压仅与水的温度有关，可从表 1-1 中查出。因此气体的分压力应该是总压力减去该温度下的饱和水蒸气压。

表 1-1 水在不同温度下的饱和蒸气压

温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa
0	0.61	18	2.07	40	7.37
1	0.65	19	2.20	45	9.59
2	0.71	20	2.33	50	12.33
3	0.76	21	2.49	55	15.73
4	0.81	22	2.64	60	19.92
5	0.87	23	2.81	65	25.00
6	0.93	24	2.97	70	31.16
7	1.00	25	3.17	75	38.54
8	1.07	26	3.36	80	47.34
9	1.15	27	3.56	85	57.81
10	1.23	28	3.77	90	70.10
11	1.31	29	4.00	95	84.54
12	1.40	30	4.24	96	87.67
13	1.49	31	4.49	97	90.94
14	1.60	32	4.76	98	94.30
15	1.71	33	5.03	99	97.75
16	1.81	34	5.32	100	101.32
17	1.93	35	5.63	101	105.00

例 1-2 在 17℃、99.3kPa 的气压下，用排水集气法收集氮气 150mL。求在标准状况

下, 0℃时该气体经干燥后的体积。

解: 查表 1-1, 17℃时的饱和水蒸气压为 1.93kPa。

所以 $p(\text{N}_2) = (99.3 - 1.93)\text{kPa} = 97.4\text{kPa}$

对 N_2 而言

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$
$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} = \frac{97.4\text{kPa} \times 150\text{mL} \times 273\text{K}}{100\text{kPa} \times 290\text{K}} = 138\text{mL}$$

(2) 分容定律

法国物理学家阿马伽 (Amagat) 于 1880 年提出分容定律, 即混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。所谓某组分的分体积是指该组分在同一温度下单独存在且具有总压时, 其所占有的体积。

若用 V_1 、 V_2 、 $\cdots$ 表示气体 1、2、 $\cdots$ 的分体积, V 代表总体积, 则分容定律可表示为:

$$V = V_1 + V_2 + \cdots$$

或 $V = \sum V_i$ (1-9)

设有一混合气体, 有 i 个组分, V_i 和 n_i 分别表示各组分的分体积和物质的量, p 为总压力, 则

$$V_i = \frac{n_i}{p} RT$$
 (1-10)

由分容定理可知

$$V = \sum V_i = (\sum n_i) \frac{RT}{p} = n \frac{RT}{p}$$
 (1-11)

式中, n 为混合气体的总的物质的量。

将式(1-10) 除以式(1-11), 可得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n}$$

或

$$V_i = \frac{n_i}{n} V$$
 (1-12)

若令

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

则

$$V_i = x_i V$$
 (1-13)

上式中的 x_i 为摩尔分数。

由此可见, 式(1-13) 表示混合气体某组分的分体积等于该组分的摩尔分数与混合气体总体积的乘积。这是分容定律的另一种表达形式。只有理想气体才严格遵守分压定律与分容定律, 实际气体只有在低压和高温下, 才近似地遵守此定律。

1.2 溶液和分散系

在自然界和生产实践中, 经常遇到的并不是纯的气体、液体或固体, 而多数为一种或几种物质分散在另一种物质之中所构成的体系, 如奶油或蛋白质分散在水中形成的牛奶, 染料

分散在油中形成的油漆和油墨，各种矿物分散在岩石中形成的矿石等。我们把一种或几种物质分散到另一种物质中所形成的体系，称为分散系（dispersion system），其中被分散了的物质称为分散质（dispersate），起分散作用的物质称为分散剂（dispersant）。例如，把一些糖和泥土分别撒入水中，搅拌后形成的糖水和泥水都是分散系。其中糖和泥土是分散质，水是分散剂。

溶胶分散系和粗分散系为多相体系。按分散质在分散剂中颗粒大小或分散程度的不同，常把分散体系分为三大类：分子分散系、胶体分散系和粗分系，见表 1-2。

表 1-2 分散系按分散质粒子大小分类

分散质粒子直径 d/m	分散系类型		分散相粒子	性 质	举 例
$<10^{-9}$	低分子或离子分散系		小分子、离子或原子	均相、稳定体系；分散相离子扩散快，能通过滤纸和半透膜	食盐水溶液、酒精水溶液等
$10^{-9} \sim 10^{-7}$	胶体分散系	溶胶	胶粒（分子、离子、原子聚集体）	非均相体系；分散相离子扩散慢，能通过滤纸，不能通过半透膜	氢氧化铁、硫化砷溶胶及金、硫等单质溶胶等
		高分子溶液	高分子	均相、稳定体系；分散相离子扩散慢，能通过滤纸，不能通过半透膜	蛋白质、核酸水溶液、橡胶苯溶液等
$>10^{-7}$	粗分散系		粗粒子	非均相不稳定体系；分散相离子扩散慢，不能通过滤纸和半透膜	泥浆、乳汁等

分子分散系又称溶液，因此溶液（solution）是指分散质以分子或者比分子更小的质点（如原子或离子）均匀地分散在分散剂中所得的分散系。在形成溶液时，物态不改变的组分称为溶剂。如果溶液由几种相同物态的组分形成时，往往把其中数量最多的一种组分称为溶剂。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（如糖水和食盐水）。最常见最重要的是液态溶液，特别是以水为溶剂的水溶液，下面主要讨论这一类溶液。

1.2.1 溶液浓度的表示方法

溶液的性质与溶质和溶剂的相对含量有关，为了研究和生产的需要，溶液的浓度有很多方法表示，最常见的有物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数和质量分数等。现简要介绍如下。

1.2.1.1 物质的量浓度

物质的量浓度是指物质 B 的物质的量除以混合物（溶液）的体积。在不可能混淆时，可简称为浓度。用符号 c_B 表示，即

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

(1-14)

式中， n_B 为物质 B 的物质的量，SI 单位为摩尔（mol）； V 为混合物的体积，SI 单位为 m^3 。体积常用的非 SI 单位为升（L），故浓度的常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据 SI 规定，使用物质的量单位“mol”时，需指明物质的基本单元。由于物质的量浓度的单位是由基本单位 mol 推导得到的，所以在使用物质的量浓度时也必须注明物质的基本单元。基本单元是指分子、原子、离子、电子等粒子的特定组合，常根据需要进行确定。氧化还原反应常根据电子转移数确定基本单元。如 KMnO_4 在酸性介质下还原为 Mn^{2+} ，采用 $1/5\text{KMnO}_4$ 作为基本单元计算更为方便。同一 KMnO_4 溶液以 KMnO_4 为基

本单元时浓度为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 以 $1/5\text{KMnO}_4$ 为基本单元时浓度为 $0.50\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而 $c(\text{KMnO}_4)=0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两个溶液, 它们浓度数值虽然相同, 但是, 它们所表示 1L 溶液中所含 KMnO_4 的质量是不同的, 分别为 15.8g 与 3.16g。

1.2.1.2 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量, 称为溶质 B 的质量摩尔浓度。其数学表达式为:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-15)$$

式中, b_B 为溶质 B 的质量摩尔浓度, 其 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; n_B 是溶质 B 的物质的量, SI 单位为 mol; m_A 是溶剂的质量, SI 单位为 kg。

由于物质的质量不受温度的影响, 所以溶液的质量摩尔浓度是一个与温度无关的物理量。

1.2.1.3 物质的量分数

B 的物质的量与混合物的物质的量之比, 称为 B 的物质的量分数, 又称摩尔分数 (mole fraction), 其数学表达式为:

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-16)$$

式中, n_B 为 B 的物质的量, SI 单位为 mol; n 为混合物总的物质的量, SI 单位为 mol; 所以 x_B 的 SI 单位为 1 ^①。B 的物质的量分数的量纲为 “1”。

对于一个两组分的溶液系统来说, 溶质的物质的量分数与溶剂的量分数分别为:

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

所以 $x_A + x_B = 1$

若将这个关系推广到任何一个多组分系统中, 则 $\sum x_i = 1$ 。

1.2.1.4 质量分数

组分 B 的质量分数 w_B ^② 定义是: 组分 B 的质量与混合物的质量之比, 其数学表达为:

$$w_B = \frac{m_B}{m_S} \quad (1-17)$$

式中, m_B 为 B 的质量; m_S 为化合物的质量; w_B 为 B 的质量分数, 质量分数的量纲为 “1”。

例 1-3 求 $w(\text{NaCl})=5\%$ 的 NaCl 水溶液中溶质和溶剂的摩尔分数。

解: 根据题意, 100g 溶液中含有 NaCl 5g, 水 95g

即 $m(\text{NaCl})=5\text{g}$, 而 $m(\text{H}_2\text{O})=95\text{g}$, 因此

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{5\text{g}}{58\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.086\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{95\text{g}}{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.28\text{mol}$$

① 以前称为无量纲, 现在把它们的 SI 单位规定为 “1”。

② 根据法定计量单位的有关规定, 质量分数的单位为 1, 也可以百分数给出, 但不再用百分含量一词。

$$\begin{aligned} \text{故 } x(\text{NaCl}) &= \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.086\text{mol}}{(0.086 + 5.28)\text{mol}} = 0.016 \\ x(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.28\text{mol}}{(0.086 + 5.28)\text{mol}} = 0.984 \end{aligned}$$

1.2.1.5 几种溶液浓度之间的关系

(1) 物质的量浓度与质量分数

如果已知溶液的密度 ρ ，同时已知溶液中溶质 B 的质量分数 w_B ，则该溶液的浓度可表示为：

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{m_B}{M_B m / \rho} = \frac{\rho m_B}{M_B m} = \frac{w_B \rho}{M_B} \quad (1-18)$$

式中， M_B 为溶质 B 的摩尔质量。

(2) 物质的量浓度与质量摩尔浓度

如果已知溶液的密度 ρ 和溶液的质量 m ，则有

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

若该系统是一个两组分系统，且 B 组分的含量较少，则 m 近似等于溶剂的质量 m_A ，上式可近似成：

$$c_B = \frac{n_B \rho}{m} = \frac{n_B \rho}{m_A} = b_B \rho \quad (1-19)$$

若该溶液是稀的水溶液，则： $c_B \approx b_B$ (1-20)

例 1-4 已知浓硝酸的密度 $\rho = 1.42\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，含硝酸为 70%，求其浓度。如何配制 $c(\text{HNO}_3) = 0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液 500mL？

解：根据式(1-18)，则有：

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{w(\text{HNO}_3)\rho}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{1.42\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 0.70 \times 1000\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}}{63.01\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 15.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据 $c(A)V(B) = c'(A)V'(B)$

$$\text{则有 } V(\text{HNO}_3) = \frac{0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.500\text{L}}{15.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.0063\text{L} = 6.3\text{mL}$$

所以需要量取 6.3mL 浓硝酸，然后稀释至 500mL。

浓硝酸以及蒸馏水均用量筒量取。

1.2.2 稀溶液的依数性

不同的溶液具有不同的性质，如颜色、密度、导电性、酸碱性等，这些性质主要由溶质的本性所决定，溶质不同，性质各异。但难挥发非电解质的稀溶液与纯溶剂相比都具有一类相同的性质：蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降和渗透压。这些性质都只和溶液中溶质的粒子数（浓度）有关，而与溶质本身的性质没有关系，我们把这类性质称为稀溶液的依数性（colligative properties）。

1.2.2.1 溶液的蒸气压下降

(1) 蒸气压

在一定的温度下，将纯溶剂放入一密闭容器中，该液体中一部分动能较高的分子从液体