

无机化学

高等学校試用教科书

无 机 化 学

WUJI HUAXUE

上 册

人 民 教 育 出 版 社

本书是在 1961 年 3 月間参考和采用了部分学校的自編讲义和已出版的教科书选編而成的。参加选編工作的有天津大学馮慈珍、馬福华, 浙江大学李博达, 华南工学院龙惕吾, 大連工学院王晋华, 华东化工学院周志洁, 北京化工学院吳宝琨, 成都工学院串亚权和西安冶金学院王勤和等。最后由馮慈珍、李博达負責整理。

第二版付印前, 由馮慈珍对第一版內容作了小的修訂。修訂过程中, 馮慈珍曾与李博达討論了一些修訂意見。

本书共分上、下两册出版。上册包括物質結構, 溶液理論, 化学反应速度与化学平衡和氧化还原理論等基础部分。下册則以門捷列夫周期律为基础, 对周期系各元素及化合物的性質、应用、存在和制备等方面, 进行系統而有重点的討論。对无机化学的新兴研究方向, 如絡合物化学, 同位素化学, 則另列专章討論。对稀有元素化学, 也予以适当的加强。

本书可作高等工业学校化工、冶金类专业“无机化学”課程的試用教科书, 也可供其他有关专业的师生参考。

无 机 化 学

上 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

北京市书刊出版业營業許可証出字第 2 号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

统一书号 K13010·966 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 6 $\frac{1}{16}$ 插頁 1

字数 148,000 印数 28,001—50,000 定价(6) 0.60

1961 年 8 月第 1 版 1962 年 5 月第 2 版 1962 年 5 月北京第 4 次印刷

上册目录

第一章 溶液及其性质1

- § 1-1 溶液的一般概念1
- § 1-2 溶液浓度的表示方法2
- § 1-3 物质的溶解度8
- § 1-4 分配定律12
- § 1-5 溶液的蒸气压13
- § 1-6 溶液的沸騰和凝固15
- § 1-7 渗透18
- § 1-8 分散系21
- § 1-9 胶体的特性24
- § 1-10 胶体粒子的结构26
- § 1-11 溶胶的稳定性和聚沉27
- § 1-12 胶溶作用和共同沉淀现象29

第二章 热化学、化学反应速度与化学平衡31

- § 2-1 热化学方程式31
- § 2-2 生成热和燃烧热32
- § 2-3 盖斯定律33
- § 2-4 化学反应速度的概念34
- § 2-5 影响反应速度的主要因素35
- § 2-6 化学平衡41
- § 2-7 平衡常数42
- § 2-8 化学平衡的移动48

第三章 电解质溶液54

- § 3-1 弱电解质在溶液中的平衡54
- § 3-2 强电解质理论的概念61
- § 3-3 多相离子平衡63
- § 3-4 离子互换反应68
- § 3-5 水的电离70

- § 3-6 缓冲溶液73

- § 3-7 盐类的水解75

- § 3-8 酸碱理论80

第四章 氧化还原电化学83

- § 4-1 氧化还原的基本概念83

- § 4-2 原电池84

- § 4-3 电极电位87

- § 4-4 氧化还原反应进行的方向和限度93

- § 4-5 氧化还原反应方程式的配平97

- § 4-6 氧化还原当量98

- § 4-7 电解99

- § 4-8 金属的腐蚀及其防止104

第五章 原子结构与周期律109

- § 5-1 元素的原子序数109

- § 5-2 原子核外电子的运动状态110

- § 5-3 周期系中元素原子的核外电子的排布规律116

- § 5-4 元素性质与原子结构的关系125

第六章 分子结构134

- § 6-1 化学键及其类型134

- § 6-2 离子键135

- § 6-3 共价键136

- § 6-4 杂化轨道理论142

- § 6-5 σ 键和 π 键145

- § 6-6 分子轨道法的概念146

- § 6-7 极性分子和非极性分子148

§ 6-8 分子的极化和分子間力.....	149	§ 7-6 分子晶体.....	176
§ 6-9 氢键.....	153	§ 7-7 原子晶体.....	179
§ 6-10 分子化合物.....	154	§ 7-8 金属晶体.....	180
§ 6-11 分子的磁性.....	155	§ 7-9 合金的结构.....	182
第七章 晶体结构.....	157	§ 7-10 非晶体的结构.....	184
§ 7-1 晶体的特征.....	157	附录.....	186
§ 7-2 晶系.....	158	I. 常用的酸和碱的溶液浓度.....	186
§ 7-3 晶体的内部结构.....	159	II. 弱电解质的电离常数.....	187
§ 7-4 离子晶体.....	162	III. 氧化还原反应方程的配平.....	188
§ 7-5 离子极化作用.....	170		

第一章 溶液及其性質

溶 液

許多化学过程是在溶液中进行的, 因此, 我們討論溶液, 特别是水溶液的一般性質。

§ 1-1 溶液的一般概念

各种物質之間总有着或多或少的联系, 为了研究的方便, 我們常选取其一部分作为研究的对象, 称为体系。例如一杯水, 一杯溶液或一瓶气体都可以作为一个体系, 組成某一个体系的物質称为組分 (組成部分)。体系中的任何一个物理性質和化学性質完全相同的部分, 同其他部分有明确的界面分隔开来的称为一个相。不要把相和物态两个概念混淆起来。由同一聚集状态的組分所成的体系可以包括一个或多个相。例如, 油和水虽然都是液体, 但油和水的混合物却包括两个相。每一个相的本身是完全均匀的。气体混合物、溶液等体系只有一个相, 叫做均匀系或单相体系。相反地, 两种不相混合的液体, 两种固体的混合物等体系是由二个相組成的, 相与相之間有着一定的界面互相分开, 这种体系叫做不均匀系或多相体系。冰、水和在它們上面的水蒸汽則組成一个三相的不均匀系。

由两种或多种組分所組成的均匀体系, 叫做溶液。这一定义可以适用于任何聚集状态, 包括气体混合物, 液体溶液和固体溶液 (例如銀和金組成的一种称为固溶体的合金)。通常所謂溶液, 是指液体溶液。水是最常用的一种溶剂, 因此水溶液也常簡称为溶液。

溶液都由溶質和溶剂組成。溶剂是一种介質, 在这里面均匀地分

布着溶質的分子或离子。但是溶質和溶剂二名詞只有相对的意义。通常把在单独存在时的状态与組成溶液时的状态相同的那个組分看作溶剂。例如,固体或气体溶于水,水就是溶剂。如果溶液的組分在溶解前的状态与溶液的状态是相同的,例如液体溶于液体中,則通常把含量較多的那个組分看作溶剂;当两种組分的含量相差不多时,可以把其中任一个組分看作溶剂。

溶液是均匀的,物質溶解时又有热能的吸收或放出以及体积的改变。例如,硫酸溶于水,放出大量的热;酒精溶于水,体积縮小。这表示溶質和溶剂之間有某种化学作用(溶剂化或水化)发生,可以說溶液与化合物相似,而与机械混合物不同。另一方面,化合物有固定的組成,而溶液的組成常常可以在較大的範圍內变动。此外,溶液中每个組分还多少保留着原有的性質。在这些方面溶液又有些象机械混合物。因此,可以說溶液是处在介乎机械混合物和化合物之間的一种状态。

§ 1-2 溶液濃度的表示方法

在一定量的溶液或溶剂中所含溶質的量叫做溶液的濃度。濃度較大的溶液,叫做濃溶液,濃度較小的叫做稀溶液。当然,濃溶液和稀溶液只有相对的意义。我們要指出,不能把“濃的”和“飽和的”两个概念混为一談,濃溶液不一定就是飽和溶液。例如,在 20° 时,100 克水中含有 20 克 KNO_3 的溶液是相当濃的,但是并不飽和。在这温度时 100 克水中含有 31.5 克 KNO_3 的溶液才是飽和的。又如,在 20° 时石膏的飽和溶液是很稀的,100 克水中溶有 0.21 克石膏时,溶液就飽和了。

我們可以用不同的方法来定量地表示溶質、溶剂和溶液的量,例如,用体积、重量、克分子数等等。因此,表示溶液濃度的方法很多,下面介紹最常用的几种方法:

1. 百分濃度 溶液的濃度用溶質的重量占全部溶液重量的百分比来表示。例如 15% 的食盐溶液就是 100 克溶液中含 15 克食盐和 85 克水

的溶液。溶液的百分濃度常可从溶液的比重根据“比重与百分濃度对照表”而求得。

目前在某些工厂中还习惯用波美度($^{\circ}\text{Be}'$)来表示比重。

比水重的液体波美度的换算公式是:

$$^{\circ}\text{Be}' = 145 - \frac{145}{\text{比重}}$$

比水輕的液体波美度的换算公式是:

$$^{\circ}\text{Be}' = \frac{145}{\text{比重}} - 145$$

重量克分子濃度 溶液的濃度用 1000 克溶剂中所含溶质的克分子数来表示。重量克分子濃度用字母 m 来代表。例如, 1000 克水中溶有 34.2 克蔗糖(分子量为 342)时, 这蔗糖溶液的重量克分子濃度是 $0.1m$ 。

克分子分数 若有 A, B 两种物质組成溶液, 其中 A 的克分子数是 n_A , B 的克分子数是 n_B , 則此溶液的濃度可以用 A 的克分子分数

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ 来表示。同样也可以用 B 的克分子分数 } X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \text{ 来表}$$

示。克分子分数本质上也是一种百分数; 它与重量百分数的差別是重量百分数以克作基础, 而克分子分数以克分子数作基础。

克分子濃度(体积克分子濃度) 溶液的濃度用 1 升溶液中所含溶质的克分子数来表示。克分子濃度用字母 M 来代表。例如, $0.3M$ 就是 1 升溶液中含 0.3 克分子溶质的溶液。

如以 n 表示溶液中溶质的克分子数, V 表示溶液的体积(升), 那么溶液的克分子濃度 C :

$$C = \frac{n}{V}$$

由此可見, 如果溶质的克分子数不变, 溶液的克分子濃度与体积成反比。例如, 要把 0.5 升 $2M$ 溶液变成 $1M$ 溶液, 只要把溶液加水稀釋到 1 升就可以了。从上式还可以看出在等体积的, 等克分子濃度的溶

液中，所含溶質的克分子數是相等的。這是使用這種濃度表示法的方便的地方。

溫度的改變會影響溶液的體積，因此會使溶液的克分子濃度改變，但是溫度的改變不會影響重量克分子濃度的數值。

當量濃度 溶液的濃度用 1 升溶液中所含溶質的克當量數來表示。當量濃度用字母 N 來代表。例如，1 升溶液中含 0.5 克當量的溶質，這溶液的濃度就是 $0.5N$ 。

為了說明和應用當量濃度，需要先說明當量、克當量、當量數等概念和當量定律。

某元素與 8 個重量單位的氧或 1 個重量單位的氫（更精確些，是 1.008 個重量單位的氫）相化合時，或從化合物中置換 1 個重量單位的氫時，所需該元素重量的數值，叫做該元素的當量。

由實驗測得，3 個重量單位的碳和 8 個重量單位的氧相化合生成二氧化碳，35.5 個重量單位的氯和 1 個重量單位的氫相化合生成氯化氫，23 個重量單位的鈉可以從水中置換出 1 個重量單位的氫，所以碳、氯、鈉等元素的當量分別為 3、35.5、23。

實驗又發現碳和氯化合生成四氯化碳時，碳和氯重量之比恰為 3:35.5，鈉和氯化合生成氯化鈉時，鈉和氯重量之比恰為 23:35.5；因此，得出結論：各元素相互化合時，其重量之比等於它們的當量之比。這就是當量定律。當量的概念和當量定律也可以推廣到化合物上。

某化合物與 8 個重量單位的氧，或 1 個重量單位的氫完全作用時所需該化合物重量的數值叫做該化合物的當量。

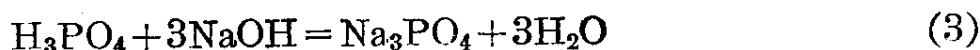
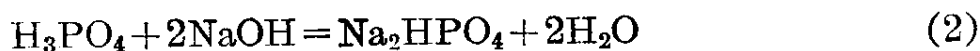
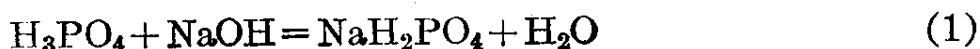
各化合物相互化合時，或元素與化合物相互作用時，其重量之比也都等於它們的當量之比。

例如，在紅熱的黑色氧化銅上通過氫時，1 克氫能還原 39.8 克氧化銅，所以 39.8 就是氧化銅的當量。49 個重量單位的硫酸能與 12 個重量單位的鎂完全作用，而鎂的當量是 12，所以 49 就是硫酸的當量，而 39.8

克氧化銅又恰好能与 49 克硫酸完全作用。

有許多元素能彼此化合生成几种化合物,所以元素的当量,如根据不同的化合物的組成来計算,就有不同的值。但无论如何,同一元素的各个不同的当量互成简单的整数比。例如,从碳和氧所生成的两种化合物(二氧化碳和一氧化碳)的組成所求得的碳的当量分别为 3 和 6,它們之比是 1:2。

化合物根据不同的反应,也可能有几个数值不同的当量。例如,当以氫氧化鈉中和磷酸时,在不同情况下可得不同的产物:



在(1), (2), (3)反应中,由实验测得磷酸的当量分别为 98, 49 和 32.67。

若一定量的物质,其重量以克表示,在数值上等于其当量,則此一定的量称为 1 克当量。

如以 G 代表物质的重量(克), E 代表 1 克当量物质的重量(克),显然一定量物质的克当量数可用下式表示:

$$\text{克当量数} = \frac{\text{重量(克)}}{1 \text{ 克当量的重量(克)}} = \frac{G}{E}$$

而

$$1 \text{ 克当量} = 1000 \text{ 毫克当量}$$

所以

$$\text{毫克当量数} = \frac{\text{重量(毫克)}}{1 \text{ 毫克当量的重量(毫克)}}$$

应用当量数来表示当量定律时,因 $\frac{G_1}{G_2} = \frac{E_1}{E_2}$, $\frac{G_1}{E_1} = \frac{G_2}{E_2}$, 式中 G_1 和 G_2

分别代表第一种和第二种物质的重量(克); E_1 和 E_2 分别代表 1 克当量的第一种物质和第二种物质的重量(克),这就是說,物质完全相互作用时,其当量数相等。

应用当量定律和当量濃度可导出下面很有用的公式。

設 N_1 为第一种溶液的当量濃度, N_2 为第二种溶液的当量濃度,

如果使两种溶液中的溶质完全作用，共用去第一种溶液 V_1 升，第二种溶液 V_2 升，那么从当量浓度的定义可以知道： N_1V_1 为第一种溶液 V_1 升中所含溶质的克当量数； N_2V_2 为第二种溶液 V_2 升中所含溶质的克当量数。根据等克当量数的物质完全作用的原理，得到：

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

式中 V_1, V_2 以升为单位。显然，如果 V_1 和 V_2 都以毫升为单位，这个等式仍然成立（毫克当量数相等）。这个公式的意义是：当两种当量浓度不同的溶液完全作用时，所取溶液的体积与它们的当量浓度成反比。

根据这个关系式，不仅可以用来计算反应进行时所需溶液的体积，并且还可以由所用去溶液的体积求算溶液的浓度，从而求出溶液中溶质的重量。

为了配制以当量浓度来表示的酸、碱、盐的溶液，必须知道计算这些物质的当量的方法。根据当量定义得出：

$$\text{酸的当量} = \frac{\text{酸的分子量}}{\text{酸分子中被金属置换的氢原子数}}$$

$$\text{碱的当量} = \frac{\text{碱的分子量}}{\text{碱分子中被酸根置换的氢氧根数}}$$

$$\text{盐的当量} = \frac{\text{盐的分子量}}{\text{盐分子中金属原子数} \times \text{金属原子价数}}$$

氧化剂和还原剂的当量将在第四章中讨论。

例如 CH_3COOH (分子量 60.1) 的当量等于 $\dots\dots\dots \frac{60.1}{1} = 60.1$

Ca(OH)_2 (分子量 74) 的当量等于 $\dots\dots\dots \frac{74}{2} = 37$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (分子量 342) 的当量等于 $\dots\dots\dots \frac{342}{2 \times 3} = 57$

由于物质的当量随物质所进行的反应的不同而有不同的数值，因此，应用上列公式进行浓度计算时，应该注意到具体的反应。

总之，表示溶液浓度有各种不同方法，但各种方法都有它的特点，

在不同情況下採用不同的表示方法。例如，在科學上，理論問題的計算常採用克分子濃度或克分子分數來表示；在工業上，常採用重量百分數或波美度來表示，在定量分析中，則常採用當量濃度來表示，各種濃度的表示方法又可以互相換算。

例 1: 在 20°C ，每升醋酸溶液含 80.8 克醋酸（分子量 60.1）。溶液的比重為 1.0097，試用上述五種方法表示醋酸溶液的濃度。

解：

$$(1) \text{ 重量百分濃度, } \frac{80.8}{1009.7} \times 100 = 8.00\%$$

$$(2) \text{ 體積克分子濃度, } \frac{80.8}{60.1} = 1.34 (\text{克分子/升})$$

$$(3) \text{ 重量克分子濃度, } \frac{\frac{80.8}{60.1}}{1009.7 - 80.8} \times 1000 = 1.45 (\text{克分子/1000 克 H}_2\text{O})$$

$$(4) \text{ 克分子分數, } \frac{\frac{80.8}{60.1}}{\frac{80.8}{60.1} + \frac{1009.7 - 80.8}{18.0}} = 0.025$$

$$(5) \text{ 克當量濃度, } \frac{80.8}{60.1} = 1.34 (\text{克當量/升})$$

例 2: 中和 40 毫升 H_2SO_4 溶液，需加入 24 毫升 0.2N 的鹼溶液。試計算所取的 40 毫升 H_2SO_4 溶液中含 H_2SO_4 的克數。

解：設所取的 H_2SO_4 的當量濃度為 x ，則 $N_2 = x$ 。今 $V_2 = 40$ ， $N_1 = 0.2$ ， $V_1 = 24$ ，代入公式

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

得

$$0.2 \times 24 = 40 \times x$$

∴

$$x = 0.12N$$

即一升 H_2SO_4 溶液中含 H_2SO_4 0.12 克當量。所以 40 毫升 H_2SO_4 溶液中含 H_2SO_4 的克當量數為

$$\frac{0.12}{1000} \times 40 = 0.0048$$

已知 1 克當量 H_2SO_4 重 49 克，所以在 40 毫升 H_2SO_4 溶液中含 H_2SO_4 的重量為

$$0.0048 \times 49 = 0.2352 \text{ 克}$$

又根据当量定律, 可以直接应用下列公式进行一步计算:

$$N_1 V_1 = \frac{G_2}{E_2}$$

$$24 \times 0.2 = \frac{G_2}{49}$$

$$G_2 = 24 \times 0.2 \times 49 = 235.2 \text{ 毫克} = 0.2352 \text{ 克}$$

例 3: 設碱灰中只含有 Na_2CO_3 及其他无酸碱性的杂质。为了测定其中含 Na_2CO_3 的百分数, 称取样品 0.1319 克, 并用盐酸与其反应。結果, 需 0.1078 N 盐酸 22.83 毫升。試求样品中所含 Na_2CO_3 的重量及其在样品中含量的百分数。

解: 样品中所含 Na_2CO_3 的毫克当量数应等于盐酸的毫克当量数即 22.83×0.1078 。

Na_2CO_3 1 毫克当量的重量为

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2000} = 0.053 \text{ 克}$$

故样品中所含 Na_2CO_3 的重量为

$$22.83 \times 0.1078 \times 0.053 = 0.1305 \text{ 克}$$

样品中含 Na_2CO_3 的百分数为

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{0.1305}{0.1319} \times 100 \% = 98.93 \%$$

根据反应所需已知濃度的試剂的体积来计算被测定溶液中参与反应的物质的含量的方法, 叫做容量分析。容量分析的基本操作是滴定, 即从滴定管中把已知濃度的試剂慢慢地加到被测定物质的溶液中去, 一直到等当点为止, 此时所加入的試剂的克当量数等于被测定物质的克当量数。滴定时所用的已知濃度的試剂叫做标准溶液。

§ 1-3 物質的溶解度

溶解度的大小首先决定于溶质和溶剂的本性。到现在为止, 还没有找出普遍的規律。唯一的、能在某种程度上遵循的, 是由經驗得来的一条規則: 物质溶解在与它相似的物质之中。根据近代观点, 这条規則的意思是: 如果溶剂本身是非极性或弱极性分子^①(例如苯, 乙醚), 那么非极性或弱极性分子(例如大多数有机化合物)就容易溶解在这种溶

① 关于分子的极性見 § 6-7。

剂里,而极性大的分子溶解得差些,离子化合物如盐类就很难溶解。相反地,在极性大的溶剂例如水中,由极性分子组成的物质和一些离子化合物容易溶解,而由非极性分子组成的物质,则不易溶解。

固体在液体中的溶解度因温度而不同。温度升高,大多数固体的溶解度都是增大的(但增大的程度不等)。温度对食盐的溶解度的影响很小。也有一些固体物质的溶解度随温度的上升而减小,例如无水硫酸钠,硫酸钙等。

当液体和液体相混合时,有下列三种不同的情况:

1. 可以无限制地相互溶解,例如酒精和水;
2. 实际上互不溶解,例如水和汞;
3. 在一定限度内相互溶解,例如水和乙醚。水和乙醚的混合物振荡后,形成两层,每一层都是一种液体在另一种液体中的饱和溶液。在 20° 时上层含有97%乙醚和3%水,下层含有93%水和7%乙醚。在很多情况下,液体相互间的溶解度随温度升高而增大。

气体在水中的溶解度除与气体的本性和温度有关外,还与压力有关,因此首先讨论气体的压力。当气体和气体相混合时,在混合气体的压力中,由其中某一气体所产生的那一部分压力,叫做该气体的分压。

气体的特性是能够均匀地充满它所占有的全部空间,因此在任何容器内的气体混合物中,任一气体都是均匀地分布在整個容器内,它所产生的压力和它独占整个容器时所产生的压力相同。例如有250毫升氧和750毫升氮,各为1大气压,把它们装入一升的空容器中,如果先只装入氧,由于氧的体积增加到原来的4倍,所以由它产生的压力就减少到原来的 $\frac{1}{4}$ 。随后装入氮,这时容器中氧的量,并未改变,所以它的压力也不改变,仍保持 $\frac{1}{4}$ 大气压。这压力就是气体混合物中氧的分压。如果先装入氮,氮的体积由750毫升增加到1升,所以压力由1大气压

减少到 $\frac{3}{4}$ 大气压。而氧和氮的混合气体的压力,显然就等于1大气压,就是氧和氮的分压之和。所以,某一气体在气体混合物中的分压,等于当它单独占有与气体混合物相同体积时所产生的压力;而气体混合物的总压力,等于其中各气体的分压之和。这就是道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)分压定律。

利用混合气体中每种气体的克分子分数,可以求得该气体的分压和混合气体总压力的关系。

设有一含 $n_1, n_2, n_3, \dots$ 克分子各种组分的气体混合物,以 $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ 表示混合物中气体克分子的总数。如果在温度 T 时混合物的体积为 V ,则根据上述关系,在混合物中各组分的分压 $p_1, p_2, p_3, \dots$ 必须适合用以确定气体在纯粹状态时个别压力的门捷列夫(Д. И. Менделеев, 1834—1907)气体方程式:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{n_1 RT}{V} \\ p_2 &= \frac{n_2 RT}{V} \\ p_3 &= \frac{n_3 RT}{V} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 R 是气体常数,其数值随着压力和体积的单位不同而不同。当压力的单位是大气压,体积是升时,

$$R = 0.082 \frac{\text{升} \cdot \text{大气压}}{\text{度} \cdot \text{克分子}}$$

当压力是毫米汞柱,体积是毫升时,

$$R = 62400 \frac{\text{毫升} \cdot \text{毫米汞柱}}{\text{度} \cdot \text{克分子}}$$

因为总压力 P 等于分压力的总和,所以

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} = \frac{nRT}{V} \quad (2)$$

以(2)式除(1)式, 則得:

$$P_1 = \frac{n_1}{n}P; \quad P_2 = \frac{n_2}{n}P; \quad P_3 = \frac{n_3}{n}P \quad (3)$$

比例 $\frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \frac{n_3}{n}$... 是各組分的克分子数与混合物的克分子数之比,

即为克分子分数。因此(3)式可叙述如下:

气体混合物中任何組分的分压力等于該組分在混合物中的克分子分数乘混合物的总压力。

气体在水中的溶解度大小不一。例如在普通温度, 一升水中可溶解氯化氫約 440 升, 氨約 700 升, 但仅能溶解氫 0.02 升。温度愈高, 气体的溶解度愈小。

固体物质的溶解度, 是它的溶液和未溶固体成平衡时的浓度。同样, 气体的溶解度, 是溶解的分子和气体分子(气相)成平衡时气体溶解于水的浓度。溶液的液面上必须有未溶解的气体存在, 才能建立平衡, 也和固体物质的溶液中必须有未溶解的固体存在, 才能建立平衡一样。但是未溶解的气体 and 未溶解的固体不同, 它的浓度将随着压力的改变而改变。当气体的压力为某一定值时, 气体溶于水中的速度和气体分子由溶液中逸出的速度相等即达到平衡。此时水中所溶解的气体的浓度即該气体的溶解度。如果增加压力, 气体的浓度增加, 气体溶于水中的速度也增加。到再度建立平衡时, 若气体的压力增加为原先的两倍, 則气体由水中逸出的速度也必为原先的二倍, 而气体逸出的速度与溶液浓度成正比, 所以溶液浓度(即溶解度)也增加为原先的二倍。

在温度不变时, 气体的溶解度在一定压力范围内和它的分压成正比, 这一結論称为亨利 (W. Henry, 1775—1836) 定律。这定律适用于溶解度很小的, 并和溶剂不发生化学变化的气体。

气体溶解度是指一定重量或一定体积的水中所溶解气体的克数。例如在 20° 及 1 大气压时, 1000 克水中, 可溶解氫 0.0016 克; 如果压力为 2 大气压时, 則氫的溶解度为 0.0032 克。如果溶解度以体积計算, 則必須注意压力对体积的影响。

0.0032 克的气体在 2 大气压时所占的体积, 和 0.0016 克气体在 1 大气压时所占的体积相等。因此溶解在一定量液体中的气体的体积和压力无关。

§ 1-4 分配定律

如果溶质在二种不相互溶解的液体中都能溶解 (例如碘溶于水也溶于 CS_2 , 而水和 CS_2 是不相互溶解的) 且具有相同的组成 (例如碘在水和 CS_2 中都是 I_2 分子), 彼此间 (溶质与溶剂, 溶剂与溶剂) 又不发生化学反应, 则溶质在两种不相互溶解的溶剂中的浓度之比, 等于其溶解度之比, 这叫做分配定律。这一关系, 正好象上述气体以一定的比例分配在气液二相而达成平衡一样。碘在水中的溶解度, 远小于在 CS_2 中的溶解度, 在常温下二者之比是 0.00167。如果在碘的水溶液中加入 CS_2 , 摇荡后, 碘在水和在 CS_2 中的浓度之比是 0.00167, 分出碘的 CS_2 溶液后, 另加入 CS_2 , 再一次摇荡后, 碘在水和在 CS_2 中的浓度之比仍是 0.00167。如此继续操作, 可把大部分的碘从水溶液中提取出来, 这一过程叫做萃取。

设 C_1 和 C_2 代表两层液体内物质的浓度, 则 $\frac{C_1}{C_2} = K$, 常数 K 称为分配系数。下表为 18°C 时碘在水和二硫化碳中的分配系数。

表 1-1 碘在水和二硫化碳中的分配系数 (18°C)

C_1 克 I_2 在每升 H_2O 中	0.41	0.32	0.16	0.10	0.017
C_2 克 I_2 在每升 CS_2 中	174	129	66	41	7.6
$\frac{C_1}{C_2} = K$	0.00236	0.00248	0.00243	0.00244	0.00224

应用分配定律, 可以在经过一系列的萃取后计算被萃取物质的量。

设在 v 毫升溶液 (第一相) 内, 含 g_0 克的溶质, 屡次用 l 毫升不互溶的另一溶剂 (第二相) 来萃取。以 g_1 表示第一次萃取后溶液中剩下的溶质的量, 则:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\frac{g_1}{v}}{\frac{g_0 - g_1}{l}} \quad \text{即} \quad \frac{g_1 l}{v(g_0 - g_1)} = K, \quad \text{即} \quad g_1 = g_0 \frac{Kv}{Kv + l}$$