

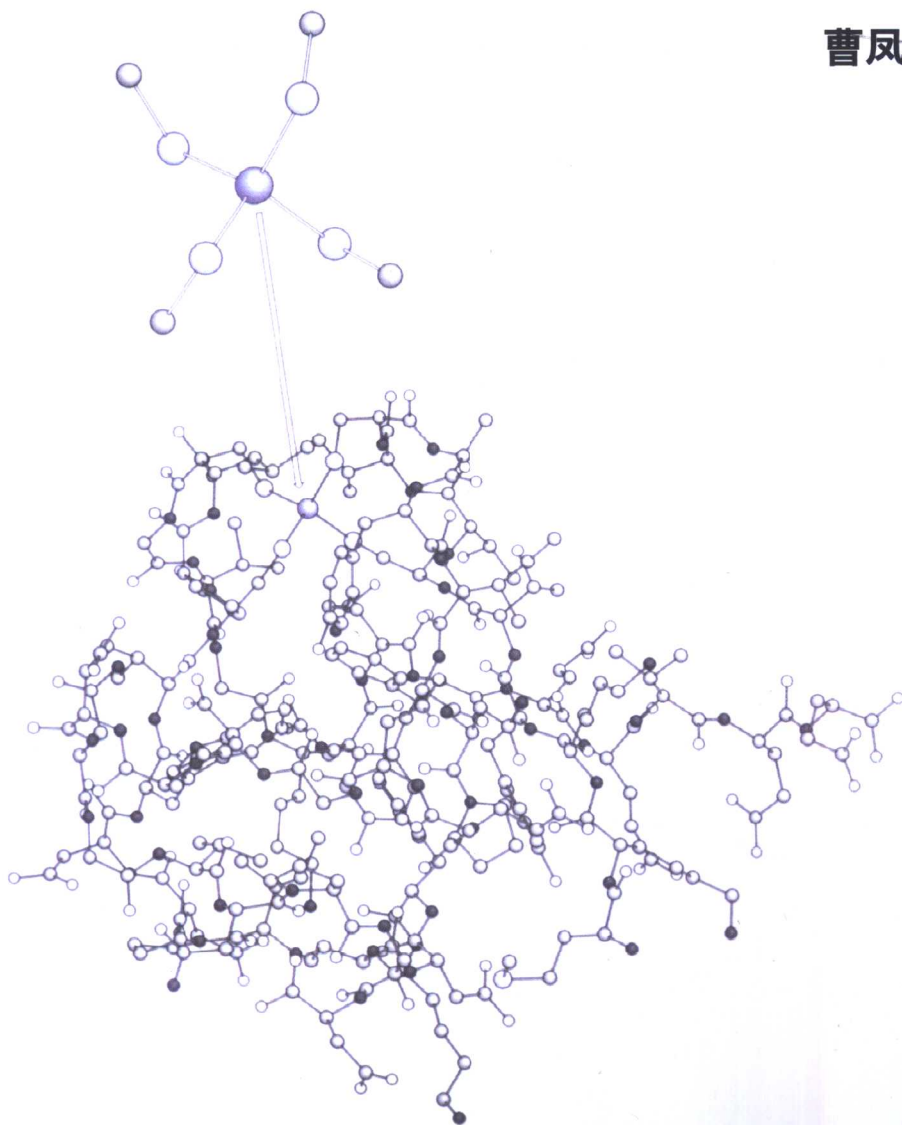


高等医药院校药学专业大专教材

I n o r g a n i c C h e m i s t r y

无机化学

曹凤岐 主编



Inorganic Chemistry



东南大学出版社

无机化学

主编 曹凤歧

东南大学出版社
南 京

内容提要

本书主要介绍物质的宏观性质、微观结构、宏观性质与微观结构的应用,注重理论与实践的联系,重视无机化学在生物学、药学、医学中的应用。

本书共12章,内容包括:溶液、化学反应中的能量变化、化学反应速率与化学平衡、酸碱平衡与沉淀平衡、原子结构、分子结构与晶体结构、氧化还原反应、配位化合物、p区元素、s区元素、d区和ds区元素、无机化学实验及第1章至第9章习题、检测题参考答案。

本书可作为高等医药院校生物学、药学、医学等专业的大专教材,也可供相关科研人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/曹凤歧编. —南京:东南大学出版社,
2003.7

ISBN 7-81089-278-9

I. 无... II. 曹... III. 无机化学—成人教育:高等教育—教材 IV. O61

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第048705号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼2号 邮编:210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 溧阳市晨明印刷有限公司印刷
开本:787mm×1092mm 1/16 印张:18.75 字数:492千字

2003年8月第1版 2003年8月第1次印刷

印数:1~12000 定价:26.00元

(凡因印装质量问题,可直接向发行科调换。电话:025-2795801)

前 言

更新教育思想,转变教育观念,培养高素质人才以适应 21 世纪药学教育的发展是成人高等药学教育的根本目的。无机化学是药学及相关学科高等教育的一门主干基础课,对学生的知识结构、能力培养起着极其重要的作用。教材是教学的基础,为了适应药学成人高等教育的发展需要,我们在成人高等教育多年教学实践的基础上,编写了这本《无机化学》教材。

本书在内容的选择上力图体现内容的基础性及强调实践能力的提高。内容包括无机化学教学大纲、无机化学教学日历、无机化学理论、无机化学实验及附录。无机化学理论部分包括溶液、化学反应中的能量变化、化学反应速率与化学平衡、酸碱平衡与沉淀平衡、原子结构、分子结构与晶体结构、氧化还原反应、配位化合物、p 区元素、s 区元素、d 区和 ds 区元素共十一章及 1 至 8 章的习题、检测题。无机化学实验包括 6 个基础无机化学实验。附录包括无机化学的一些常用数据及习题、检测题参考答案。学生应按教学进度、教学大纲的要求完成学习任务。

本书在编写过程中,得到中国药科大学许多专家、教授的支持和帮助,对此编者深表谢意。

参加本书编写工作的有王越、李嘉宾、陈亚东、何海军、陆军农、黎红梅、熊晔蓉、刘静、陈颂仪、曹凤歧。

尽管编者在教材的编写过程中力图做到选材恰当,既要体现基础性、实践性,又要体现基础课教材便于教学的特点,但由于编者的水平有限,书中定有欠妥甚至错误之处,恳请同行专家及读者批评指正。

曹凤歧

2003 年 4 月

目 录

无机化学教学大纲	(1)
无机化学教学日历	(4)
1 溶液	(5)
1.1 液体的沸点与蒸气压	(5)
1.1.1 液体的沸点	(5)
1.1.2 液体的蒸气压	(5)
1.2 溶液的浓度	(6)
1.2.1 溶质 B 的浓度或溶质 B 的物质的量浓度(c_B)	(6)
1.2.2 溶质 B 的质量摩尔浓度(m_B)	(7)
1.2.3 B 的摩尔分数(x_B)	(7)
1.2.4 质量分数(w_B)	(7)
1.3 难挥发非电解质稀溶液的依数性	(8)
1.3.1 蒸气压下降——Raoult 定律	(8)
1.3.2 沸点升高	(9)
1.3.3 凝固点下降	(11)
1.3.4 渗透压	(12)
思考题	(13)
习题	(13)
第 1 章检测题	(15)
2 化学反应中的能量变化	(17)
2.1 热力学中的常用术语	(17)
2.1.1 体系与环境	(17)
2.1.2 状态和状态函数	(17)
2.1.3 过程和途径	(18)
2.2 热力学第一定律	(19)
2.2.1 热力学第一定律	(19)
2.2.2 内能是状态函数	(19)
2.2.3 热和功不是状态函数	(19)
2.3 化学反应的热效应与焓变	(19)
2.3.1 恒容反应热、恒压反应热与焓变	(20)
2.3.2 盖斯定律	(22)
2.4 化学反应的方向	(25)
2.4.1 反应的自发过程	(25)
2.4.2 熵和熵变	(26)
2.4.3 化学反应的判据	(27)
思考题	(31)

习题	(31)
第2章检测题	(33)
3 化学反应速率与化学平衡	(35)
3.1 化学反应速率	(35)
3.1.1 化学反应速率表示法	(35)
3.1.2 浓度对反应速率的影响	(36)
3.1.3 温度对反应速率的影响	(39)
3.1.4 催化剂对反应速率的影响	(42)
3.2 化学平衡	(43)
3.2.1 化学平衡	(43)
3.2.2 平衡常数与自由能变化的关系	(47)
3.2.3 化学平衡的移动	(49)
思考题	(53)
习题	(53)
第3章检测题	(55)
4 酸碱平衡与沉淀平衡	(58)
4.1 电解质溶液	(58)
4.1.1 强电解质与弱电解质	(58)
4.1.2 强电解质的活度与活度系数	(58)
4.1.3 电离度	(58)
4.2 酸碱理论	(59)
4.2.1 酸碱质子理论	(59)
4.2.2 酸碱电子理论	(61)
4.3 弱电解质的电离平衡	(62)
4.3.1 一元弱酸、弱碱的电离平衡	(62)
4.3.2 多元弱酸的电离	(64)
4.4 同离子效应和缓冲溶液	(66)
4.4.1 同离子效应	(66)
4.4.2 缓冲溶液	(67)
4.4.3 盐效应	(68)
4.5 盐类水解	(69)
4.5.1 盐类水解、水解常数	(69)
4.5.2 影响水解平衡移动的因素	(73)
4.6 沉淀溶解平衡	(74)
4.6.1 溶度积常数	(74)
4.6.2 沉淀的生成	(76)
4.6.3 分步沉淀	(78)
4.6.4 沉淀的溶解与转化	(78)
思考题	(80)

习题	(80)
第4章检测题	(82)
5 原子结构	(85)
5.1 玻尔的氢原子模型	(85)
5.1.1 玻尔模型建立的基础	(85)
5.1.2 玻尔的氢原子模型	(86)
5.2 氢原子的量子力学模型	(87)
5.2.1 微观粒子的波粒二象性	(87)
5.2.2 氢原子的量子力学模型	(89)
5.3 多电子原子结构	(95)
5.3.1 屏蔽效应与钻穿效应	(95)
5.3.2 多电子原子核外电子排布	(97)
5.4 电子层结构与元素周期表	(98)
5.4.1 周期	(98)
5.4.2 族	(98)
5.4.3 特征电子组态	(99)
5.5 元素的基本性质的周期性	(99)
5.5.1 原子半径	(99)
5.5.2 原子的电离能	(100)
5.5.3 原子的电子亲和能	(101)
5.5.4 元素的电负性	(101)
思考题	(103)
习题	(103)
第5章检测题	(105)
6 分子结构与晶体结构	(106)
6.1 离子键	(106)
6.1.1 离子键	(106)
6.1.2 离子的性质	(107)
6.2 共价键	(108)
6.2.1 现代价键理论	(108)
6.2.2 杂化轨道理论	(111)
6.3 价层电子对互斥理论	(115)
6.4 分子间作用力和氢键	(117)
6.4.1 分子的极性和偶极矩	(117)
6.4.2 分子间作用力	(118)
6.4.3 氢键	(119)
6.5 晶体结构	(120)
6.5.1 晶体的基本概念	(120)
6.5.2 离子晶体	(121)

6.5.3	原子晶体	(122)
6.5.4	分子晶体	(122)
	思考题	(122)
	习题	(123)
	第6章检测题	(124)
7	氧化还原反应	(126)
7.1	氧化还原反应及其方程式的配平	(126)
7.1.1	氧化数	(126)
7.1.2	氧化与还原、氧化剂与还原剂	(126)
7.1.3	氧化还原方程式的配平	(127)
7.2	电极电势	(130)
7.2.1	氧化还原反应实质与原电池	(130)
7.2.2	电极电势	(131)
7.2.3	标准氢电极和标准电极电势	(132)
7.3	标准电极电势的应用	(135)
7.3.1	判断氧化剂和还原剂的相对强弱	(135)
7.3.2	判断氧化还原反应的方向	(135)
7.3.3	求反应的平衡常数	(136)
7.3.4	元素电势图及其应用	(138)
7.4	影响电极电势的因素	(139)
7.4.1	能斯特(Nernst)方程	(139)
7.4.2	浓度对电极电势的影响	(140)
	思考题	(142)
	习题	(142)
	第7章检测题	(145)
8	配位化合物	(147)
8.1	配合物的基本概念	(147)
8.1.1	配合物的定义	(147)
8.1.2	配合物的组成	(147)
8.1.3	配合物的命名	(149)
8.2	配合物的化学键理论	(149)
8.2.1	价键理论要点	(150)
8.2.2	配离子的空间构型	(150)
8.2.3	高自旋配合物与低自旋配合物	(153)
8.3	螯合物	(153)
8.4	配合物的稳定性	(154)
8.4.1	配离子的稳定常数	(154)
8.4.2	稳定常数的应用	(156)
8.5	配合物的应用	(158)

思考题.....	(160)
习题.....	(160)
第8章检测题.....	(162)

9 p 区元素 (164)

9.1 卤素	(164)
9.1.1 卤素的通性.....	(164)
9.1.2 卤素单质.....	(165)
9.1.3 卤化氢与氢卤酸.....	(167)
9.1.4 卤素含氧酸及其盐.....	(168)
9.1.5 卤化物.....	(172)
9.1.6 常用的含卤素药物.....	(173)
9.2 氧族元素	(173)
9.2.1 通性.....	(173)
9.2.2 氧和硫的单质.....	(174)
9.2.3 过氧化氢.....	(176)
9.2.4 硫化氢和金属硫化物.....	(177)
9.2.5 硫的含氧酸及其盐.....	(179)
9.3 氮族元素	(183)
9.3.1 通性.....	(183)
9.3.2 氮、磷的单质	(184)
9.3.3 氮和氢的化合物.....	(185)
9.3.4 氮的含氧酸及其盐.....	(187)
9.3.5 磷的含氧化合物.....	(190)
9.3.6 砷、锑、铋的化合物.....	(192)
9.4 碳、硅、硼	(195)
9.4.1 碳、硅、硼的成键特征.....	(195)
9.4.2 碳、碳酸、碳酸盐.....	(195)
9.4.3 二氧化硅、硅酸、硅酸盐.....	(198)
9.4.4 分子筛.....	(199)
9.4.5 硼酸及硼砂.....	(200)
9.5 铝、锡、铅	(202)
9.5.1 通性.....	(202)
9.5.2 铝、锡、铅的单质.....	(202)
9.5.3 铝的化合物.....	(204)
9.5.4 锡铅的化合物.....	(206)

10 s 区元素 (209)

10.1 氢.....	(209)
10.1.1 氢的电子层结构及成键特征.....	(209)
10.1.2 氢的性质.....	(209)

MAH09/11

10.1.3	离子型氢化物	(210)
10.2	碱金属和碱土金属	(211)
10.2.1	通性	(211)
10.2.2	单质的化学性质	(212)
10.2.3	碱金属和碱土金属的重要化合物	(213)
11	d 区和 ds 区元素	(217)
11.1	d 区和 ds 区元素通性	(217)
11.1.1	结构特征	(217)
11.1.2	原子半径	(217)
11.1.3	单质的物理性质	(218)
11.1.4	单质的化学活泼性	(218)
11.1.5	多种氧化态	(219)
11.1.6	水合离子的颜色	(220)
11.1.7	易成配合物	(221)
11.2	铬和锰的化合物	(221)
11.2.1	铬的重要化合物	(221)
11.2.2	锰的重要化合物	(223)
11.3	铁、钴、镍的化合物	(225)
11.3.1	铁的重要化合物	(225)
11.3.2	钴和镍的重要化合物	(226)
11.4	铂及其配合物	(227)
11.5	铜和银	(228)
11.5.1	铜和银的单质	(228)
11.5.2	铜的重要化合物	(229)
11.5.3	银的重要化合物	(230)
11.6	锌和汞	(232)
11.6.1	锌和汞的单质	(233)
11.6.2	锌的重要化合物	(233)
11.6.3	汞的重要化合物	(234)
12	无机化学实验	(237)
实验一	酸碱滴定	(237)
实验二	化学反应速率	(239)
实验三	药用氯化钠的制备、性质及杂质限度检查	(242)
实验四	硫酸亚铁铵的制备	(246)
实验五	铜、银、锌、镉、汞	(248)
实验六	氧、硫	(253)
习题、检测题参考答案		(256)
第 1 章习题		(256)

第1章检测题	(257)
第2章习题	(257)
第2章检测题	(258)
第3章习题	(259)
第3章检测题	(260)
第4章习题	(261)
第4章检测题	(264)
第5章习题	(265)
第5章检测题	(266)
第6章习题	(266)
第6章检测题	(267)
第7章习题	(268)
第7章检测题	(270)
第8章习题	(271)
第8章检测题	(273)
附录	(274)
附录一 难溶化合物的溶度积	(274)
附录二 物质的热力学性质	(276)
附录三 标准电极电势	(279)
附录四 金属配合物稳定常数	(285)
元素周期表	(288)

无机化学教学大纲

无机化学是研究无机化合物的结构、性质及其应用的一门化学分支学科。无机化学既是其它化学学科的基础,又是药学学科的基础。无机化学包括无机化学理论课内容和实验课内容。无机化学理论课内容包括物质的微观结构、物质的宏观性质及微观结构与宏观性质在无机化合物中的应用三部分。原子结构、分子结构、晶体结构、配合物结构属于微观结构范畴,化学热力学、化学动力学、化学反应速率、化学平衡、酸碱平衡与沉淀平衡、氧化还原反应属于宏观性质范畴,p区元素、s区元素、d区和ds区元素属于应用范畴。无机化学实验包括6个无机化学实验。

无机化学是一门自然科学,学习无机化学,必须以自然辩证法为指导,树立唯物观、科学观,反对唯心观、形而上学。通过无机化学的学习,应该掌握无机化学的基本知识、无机化学实验的基本操作,并能将其灵活应用于实践。

学时计划:理论课面授学时:36学时

理论课自学学时:144学时

理论课考试学时:2学时

实验课学时:18学时

1 无机化学理论

第1章 溶液

1. 掌握溶液的概念(真溶液、气体溶液、固体溶液)。
2. 掌握溶液浓度的概念:物质的量的浓度、摩尔分数、质量摩尔浓度。
3. 熟练掌握各种不同浓度之间的换算。
4. 掌握稀溶液的依数性(通性),了解 Raoult 定律的适用范围,掌握依数性的定性规律及依数性的定量计算。

第2章 化学反应中的能量变化

1. 了解热力学的常用术语:体系、体系分类、环境、状态、状态函数、状态方程、过程与途径。
2. 了解状态函数的特点及分类。
3. 掌握热力学第一定律 $\Delta U = Q - W$ 的计算,了解热力学第一定律的适用范围。
4. 掌握内能(U)、焓(H)的物理意义及其一般化学变化过程 ΔU 、 ΔH 的计算,了解 ΔU 与 Q_V 、 ΔH 与 Q_P 的关系。
5. 掌握熵(S)的物理意义,了解熵的一般规律,掌握化学反应熵变的计算。
6. 了解 Gibbs 函数的物理意义,基本掌握化学反应 ΔG 的计算,能利用 ΔG 判断化学反应的方向。

第3章 化学反应速率与化学平衡

1. 了解化学反应速率的表示方法、平均速率与瞬时速度的概念。
2. 了解化学反应速率方程的表达、反应速率常数、反应级数的概念。
3. 了解反应级数与反应分子数的区别与联系。
4. 掌握质量作用定律,熟练掌握基元反应、复杂反应的概念。
5. 了解温度、浓度、压力、催化剂对化学反应速率的影响。

6. 掌握平衡常数 K 的物理意义及其表述方法。
7. 熟练掌握利用平衡常数 K 计算转化率(α)、平衡时有关组分的浓度。
8. 了解影响化学平衡的因素(浓度、温度、压力)。

第4章 酸碱平衡与沉淀平衡

1. 掌握酸碱质子理论,一般了解酸碱电子理论。
2. 掌握溶液酸、碱性的表述方法,溶液的酸、碱性与 pH 的关系。
3. 掌握一元弱酸、弱碱、多元弱酸、弱碱的概念,熟练掌握一元弱酸、弱碱溶液 pH 的计算方法,一般了解多元弱酸、弱碱溶液 pH 的计算方法。
4. 一般了解(定性)利用酸、碱质子理论分析盐的水解的本质,了解盐的水解与溶液的酸、碱性的关系。
5. 掌握缓冲溶液的概念、组成、pH 的计算,了解缓冲溶液的应用。
6. 掌握溶度积的概念及利用溶度积计算难溶性盐的溶解度,了解沉淀的生成、溶解和转化。

第5章 原子结构

1. 了解 H 原子光谱及 Bohr 氢原子模型,了解微观粒子的运动属性(波粒二象性、测不准关系、schrodinger 方程)。
2. 掌握四个量子数(n, l, m, m_s)的物理意义及取值范围,了解波函数、原子轨道、电子云的概念。
3. 了解原子轨道的角度分布图、电子云的径向分布函数图。
4. 掌握简并轨道、Pauling 能级组及能级图。
5. 了解屏蔽效应与钻穿效应。
6. 一般了解核外电子构型与周期、族、区的关系,了解价层电子构型、核外电子构型、最外层电子构型、最高能级组的概念。
7. 了解电离能、电子亲和能、电负性、原子半径的概念。

第6章 分子结构

1. 了解离子键的形成、本质、强度(晶格能 U),一般了解离子的特征(离子半径、离子电荷、离子电子构型),掌握离子键的特点。
2. 熟悉共价键的本质(量子力学对 H_2 的处理),掌握价键理论的要点。共价键的类型(σ 键、 π 键)及共价键的特点。
3. 掌握杂化轨道理论的要点、杂化类型($sp, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^3d^2$)与分子的空间构型的区别和联系,掌握 H_2O, NH_3 的不等性杂化。了解电子对构型与分子构型的区别和联系。
4. 掌握价层电子对互斥理论的要点。
5. 一般了解价键理论、杂化轨道理论、价层电子对互斥理论的综合应用。
6. 了解键的极性(键矩)、分子的极性(偶极矩),掌握分子的极性与分子间作用力的关系。
7. 了解氢键的本质、类型。
8. 一般了解晶体的分类(原子晶体、分子晶体、离子晶体、金属晶体),各类晶体的特征。

第7章 氧化还原反应

1. 熟练掌握氧化数法、离子-电子法对氧化还原反应方程式的配平,了解氧化数的概念,掌握化合物中元素氧化数的确定方法。
2. 一般了解电极电势的产生机理,掌握标准电极电势的概念。

3. 掌握标准电极电势的应用,判断氧化剂、还原剂的相对强弱,判断在标准态时氧化还原反应进行的方向,利用标准电极电势计算平衡常数(K),掌握标准态时电池电动势 $E_{\text{电池}}^{\ominus}$ 的计算方法。

4. 了解 Nernst 方程,非标准态时是电池电动势 $E_{\text{电池}}$ 的计算方法,了解影响电极电势的因素(浓度、温度、压力、酸碱性等)。

第 8 章 配位化合物

1. 了解配合物的定义,掌握配合物的组成、命名,了解配体的分类(简单配体、多齿配体)、配合物的分类(简单配合物、螯合物)。

2. 掌握配合物价键理论的要点,并能用价键理论解释配离子的空间构型。

3. 了解外轨型、内轨型配合物,了解配合物的磁性,一般了解高自旋与低自旋配合物。

4. 掌握配位平衡中平衡常数($K_{\text{稳}}$)的物理意义,并能用 $K_{\text{稳}}$ 或 $K_{\text{不稳}}$ 计算溶液有关组分的平衡浓度。

5. 了解酸碱平衡、沉淀平衡、氧化还原平衡对配位平衡的影响。

第 9 章 p 区元素

1. 熟悉卤素的氧化性、还原性、稳定性、酸性变化规律,了解卤素含氧酸的氧化性、酸性和稳定性,了解卤素及卤化物的一些重要性质。

2. 了解氧、硫的通性,掌握过氧化氢(H_2O_2)的化学性质,熟练掌握硫、硫化物、硫的含氧酸及其盐的重要化学性质。

3. 熟悉氮、磷单质结构与性质的关系,掌握亚硝酸及其盐的氧化还原性、硝酸的氧化性,了解硝酸盐的热分解规律,熟悉磷酸的弱酸性、磷酸盐的溶解性及酸碱性,熟悉砷、锑、铋的氧化物、含氧酸及硫化物性质。

4. 掌握碳的单质、碳酸、碳酸盐的结构与性质,了解硅酸及硅酸盐的结构与性质,了解硼的缺电子的结构特征、硼酸及硼砂的结构与性质。

5. 熟悉铝、锡、铅单质的性质,熟悉铝、锡、铅氧化物及其氢氧化物的两性,熟悉锡盐、铅盐的氧化还原性。

第 10 章 s 区元素

1. 了解氢分子的形成和相对稳定性。

2. 了解单质金属的活泼性、氢氧化物的碱性、盐的溶解性。

第 11 章 d 区和 ds 区元素

1. 掌握 d 区和 ds 区元素的价层电子构型的特点及其与性质的关系。

2. 掌握 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Pt、Cu、Ag、Zn、Hg 的化合物的性质。

3. 了解 d 区、ds 区元素的一些无机药物的性质。

2 无机化学实验

实验一 酸碱滴定

实验二 化学反应速率

实验三 药用氯化钠的制备、性质及杂质限度检查

实验四 硫酸亚铁铵的制备

实验五 铜、银、锌、镉、汞

实验六 氧、硫

无机化学教学日历

周次	面授(内容、学时)	自学(内容、学时)	要 求
一	完成第 1~8 章面授, 27	8	
二		8	
三		溶液, 8	完成第 1 章检测题
四		化学热力学初步, 8	
五		化学热力学初步, 8	完成第 2 章检测题
六		化学反应速率与化学平衡, 8	完成第 3 章检测题
七		化学反应速率与化学平衡, 8	
八		酸、碱平衡与沉淀平衡, 8	完成第 4 章检测题
九		酸、碱平衡与沉淀平衡, 8	
十		原子结构, 8	完成第 5 章检测题
十一		原子结构, 8	
十二		分子结构, 8	完成第 6 章检测题
十三		分子结构, 8	
十四		氧化还原反应, 8	完成第 7 章检测题
十五		氧化还原反应, 8	
十六		配位化合物, 8	
十七		配位化合物, 8	
十八		配位化合物, 8	完成第 8 章检测题
十九	复习(9)、考试(2)		

说明:

1. 周次以无机化学第一次面授时间开始计算。
2. 无机化学实验安排在第一次面授之后或第二次面授(复习、考试)之前。
3. 不参加面授者不得参加无机化学理论课考试。
4. 不完成无机化学实验或无机化学实验成绩不及格者, 不得参加无机化学理论课考试。

1

溶液

一种物质以分子、原子或离子分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的分散体系叫做溶液。一般把能溶解其它物质的化合物叫做溶剂,被溶解的物质叫做溶质。例如,把白糖放入水中,糖粒溶解,糖以水合分子的形式溶于水中。把食盐放入水中,它则以离子的形式溶于水成食盐水溶液。酒精、苯作溶剂可溶解有机物,这样的溶液称非水溶液。除液态溶液外,还有气态溶液和固态溶液。气态混合物都是气态溶液,例如空气就是气态溶液。少量的碳溶于铁而成钢,锌溶于铜而成黄铜,它们都是固态溶液。

液态溶液按组成溶液的溶质与溶剂的状态可分为三种类型:气态物质与液态物质形成的溶液、固态物质与液态物质形成的溶液、液态物质与液态物质形成的溶液。在前二种溶液中,常将液态物质看成溶剂,把另一组分(气态物质或固态物质)看成溶质。在液态物质与液态物质组成的溶液中,一般将含量较多的组分称为溶剂,含量较少的称为溶质。

1.1 液体的沸点与蒸气压

1.1.1 液体的沸点

当我们对液体加热,在未达到沸点之前,仅限于液面上能量较大的分子开始蒸发变成气体,蒸气压也逐渐增加,当温度增加到液体的(饱和)蒸气压等于外界压力时,气化作用就不仅限于液面,在整个液体中的分子都能发生气化作用,液体开始沸腾,此时的温度就是该液体的沸点。

液体的沸点随外压而变化,压力愈大,沸点愈高。当外压为标准情况的压力(即 101.325 kPa)时的沸点,则称为正常沸点。一般书上或手册上所给出的液体沸点如未注明外压,指的就是“正常沸点”。我们平常说水的沸点是 100℃,就是指的情况。高山地区(如青藏高原)气压低,不到 100℃时水就沸腾(通常在 90℃左右)。相反地,在压力锅里,压力可达常压的 1 倍,水的沸点甚至可到 120℃左右。

有些物质(例如某些有机化合物)在常压下蒸馏易于分解或被空气氧化,就可在减压的情况下进行蒸馏,以降低其沸点。减压蒸馏常用于分离提纯沸点较高的物质,减压蒸馏有时也叫真空蒸馏,这是俗称,事实上并不是真空,而是降低外压使其有一定的真空度。

1.1.2 液体的蒸气压

蒸气压是液体的重要性质,它与液体自身的本质和所处的温度有关。蒸气压反映溶液中有少数能量较大的分子有脱离母体进入空间的倾向,这种倾向也称为逃逸倾向。

和气体分子一样,在液体中,在一定温度下,总能量是一定的。由于分子运动而发生彼此碰撞,结果其中有的分子能量较大,有的能量较小,能量的分布有一定的规律。总有一部分能量较大的分子能克服分子间的引力,可从液体表面逸出到空间里去。在一定温度下具有这样能量的分子在总分子中所占的百分数也是一定的,也就是说,单位时间内从单位表面上逸出的分子数

是一定的。而衡量这种逃逸倾向需借助于蒸气的压力。

设将液体(例如水)放在抽空的、封闭的容器中,液面上有一定的自由空间,液体中能量较大的那部分分子,就能克服分子间的引力,而进入液面上的空间,这个过程就是蒸发。在一定温度下,单位时间内单位表面上所逸出的分子数有定值。已经形成蒸气的分子,在液面上不断地混乱运动,一定会有一部分分子撞击到液面上,又被液面上的分子拉回,重新凝结为液体。开始时空间里的分子数不多,凝结量也不多,而蒸发过程却始终以等速进行,随着时间的推移,蒸气中的分子愈来愈多,凝结量也逐渐增加,最终达到动态平衡,即蒸发出来的分子数等于凝结下来的分子数。宏观上看,蒸气的密度不再增加,此时就可用液面上的饱和蒸气压来衡量或表示液体的逃逸倾向即液体的蒸气压。这里可以看到,在未达动态平衡之前,液面上蒸气的压力不断在增加,是一个变值,只有达到饱和状态时,液面上蒸气的压力(即饱和蒸气压)才不再增加并有定值。我们就用这种饱和蒸气的压力来衡量液体的蒸气压。

由此可见,液体的蒸气压是属于液体自身的性质,它由平衡时的饱和蒸气的压力来衡量。如果我们在一个密闭的容器里装满了液体,没有一定的自由空间,也没有蒸气存在的可能,当然也不会有蒸气的压力,但对液体来说,它依然是具有蒸气压,依然存在着少数能量较大的分子离开母体而进入空间的倾向性,并且在定温下,这种倾向性是一定的。

蒸气压的概念不仅用于液体,固体中能量较大的分子也有脱离母体进入空间的倾向,因此在定温下也有一定的蒸气压,不过数值一般很小,常不予考虑而已。表 1-1 和表 1-2 分别为水和冰在不同温度下的蒸气压。

表 1-1 水在不同温度下的蒸气压

温度/°C	0	10	20	30	40	50	60
压力/Pa	610.5	1 228	2 337.8	4 242.8	7 375.9	12 334	19 916
温度/°C	70	80	90	100	120	140	180
压力/Pa	31 157	47 343	70 096	101 325	198 536	361 426	1 002 611

表 1-2 冰在不同温度下的蒸气压

温度/°C	0	-10	-20	-30	-40
蒸气压力/Pa	610.7	259.9	103.26	38.01	12.84
温度/°C	-50	-60	-70	-80	-90
蒸气压力/Pa	3.936	1.08	0.261	0.055	0.009 3

1.2 溶液的浓度

1.2.1 溶质 B 的浓度或溶质 B 的物质的量浓度(c_B)

溶质 B 的浓度或溶质 B 的物质的量浓度(c_B)定义为溶质 B 的物质的量除以溶液的体积:

$$c_B = n_B/V \quad (1-1)$$

式中, n_B 代表 B 的物质的量, V 代表溶液的体积。 c_B 的 SI 单位为摩尔每立方米($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),常用的单位为摩尔每立方分米($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)或摩尔每升($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。