

全国高等医药院校试用教材

无机化学

(药学专业、中药专业用)

南京药学院 主编

上海科学技术出版社

201/205/14

全国高等医药院校试用教材

无机化学

(药学专业、中药专业用)

主 编

南 京 药 学 院

编写单位

上海第一医学院药学系 北京医学院药学系
成都中医学院 沈阳药学院
南京药学院



上海科学技术出版社

全国高等医药院校试用教材

无 机 化 学

(药学专业、中药专业用)

南京药学院 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

总发行所上海发行所发行 上海新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 22.5 插页 1 字数 532,000

1978 年 10 月第 1 版 1980 年 5 月第 2 次印刷

印数 55,001—62,000

书号: 13119·743 定价:(科四) 1.90 元

编写说明

本书是由卫生部组织有关医药院校编写的教材,供全国高等医药院校药学专业、中药专业使用。

本书以原子分子结构理论、价键理论和化学平衡理论为基础,按周期表的系统编排有关元素。为了适应赶超世界先进水平的需要,在理论部分适当加深加宽,注意到一些较新内容的介绍,力求阐明结构与性质的内在联系。对基本理论和周期表主族元素分章作了较细的阐述,将所有副族编为一章,称过渡元素,着重介绍它们的特征(如变价、成络、离子呈色等)以及与本专业有关的元素和化合物。本书还结合需要选择了一些实例,在各章末附有习题、思考题。讲授时间约需 110 学时,鉴于当前的实际情况和药学专业、中药专业的不同要求,各校在使用时可根据具体情况适当掌握。

本书系试用教材,由于编写时间仓促,编者水平有限,缺点和错误在所难免,欢迎批评指正。请各院校师生在使用过程中及时提出宝贵意见,以便不断总结经验,进一步修订提高。

参加本书编写工作的有:上海第一医学院药理学系钟荔、朱保芬同志,北京医学院药理学系章铸、王夔、窦培延同志,成都中医学院巫璧辉同志,沈阳药学院袁志豪、周润亚同志,南京药学院于如霞、莫国桢、汤启昭、宋文龙同志。

本书编写过程中,王都同志抱病审阅书稿,提供不少宝贵意见,谨此一并表示感谢。

一九七八年三月

目 录

第一章 溶液	1
第一节 分散系	1
第二节 溶解过程	1
第三节 溶解度	2
一、饱和溶液与溶解度	2
二、影响溶解度的因素	3
三、重结晶与分步结晶	5
四、分配定律	5
第四节 溶液的浓度	6
一、浓度表示法	6
二、溶液的配制及浓度的有关计算	7
第五节 稀溶液性质	9
一、溶液的蒸气压下降	9
二、溶液的沸点升高	10
三、溶液的凝固点下降	12
四、溶液的渗透压	13
第六节 胶体溶液的一般性质	16
第二章 化学反应速度和化学平衡	19
第一节 化学反应速度	19
一、均相体系和非均相体系	19
二、化学反应速度	19
第二节 反应的活化能	20
一、活化分子和活化能	20
二、活化能与反应热	21
第三节 影响化学反应速度的因素	22
一、反应速度与温度	22
二、反应速度与浓度——质量作用定律	23
三、反应速度与催化剂	25
四、其它因素	26
第四节 化学平衡	27
一、可逆反应和化学平衡	27
二、平衡常数	28
三、平衡的移动	30
四、应用实例	33
第三章 电解质溶液与电离平衡	36
第一节 电解质溶液的特殊性	36

第二节 电离度	37
第三节 弱电解质的电离平衡	39
一、弱电解质的电离平衡	39
二、多元酸(碱)的电离	41
三、同离子效应	43
第四节 强电解质溶液理论	44
第五节 离子反应式	47
第四章 溶液的酸碱性	50
第一节 水溶液的酸碱性	50
一、水的电离与 pH 值	50
二、酸碱指示剂	52
第二节 盐类水解	54
一、各种类型盐的水解	54
二、水解的抑制和利用	59
第三节 缓冲溶液	60
一、缓冲溶液的作用	60
二、缓冲原理及 pH 值计算	60
三、缓冲容量	62
四、缓冲溶液的选择和配制	63
第四节 酸碱的质子论与电子论	66
一、质子论	66
二、电子论	69
第五章 难溶电解质的沉淀平衡	71
第一节 溶度积原理	71
一、溶度积常数 K_{sp}	71
二、沉淀的生成与溶解	73
第二节 沉淀反应的某些应用	77
一、在药物生产上的应用	77
二、在药物质量控制上的应用	79
第六章 原子结构和周期系	82
第一节 核外电子运动的特点	82
一、核外电子运动的二象性——电子云	82
二、核外电子能量的量子化	83
第二节 核外电子的运动状态	84
第三节 核外电子的排布	87
一、有效核电荷和电子的能级	87
二、核外电子的排布	87
第四节 电子层结构与元素周期表	89
一、元素周期律	89
二、核外电子层结构与周期表的关系	90
第五节 元素某些性质的周期性	92
一、原子半径	92
二、元素的电负性	94

三、元素的电荷——半径比	96
四、元素的金属性和非金属性	97
第七章 分子结构与晶体	99
第一节 离子键理论	99
一、离子键的形成	99
二、离子的电荷、电子构型和离子半径	100
第二节 共价键理论	102
一、价键理论(电子配对理论)	103
二、分子轨道理论	106
三、分子轨道及价键理论的应用	111
四、化合价	113
五、共价键的属性	114
第三节 金属键	117
第四节 极性分子和非极性分子	118
一、极性分子和非极性分子	118
二、分子的极化率	118
三、极化率和介电常数的关系	119
四、偶极矩和分子结构的关系	121
第五节 分子间引力与氢键	121
一、范德华引力的本质	121
二、氢键	124
第六节 晶体	128
一、物质的聚集状态	128
二、晶体的共同性质	129
三、各种晶体的特性	130
第七节 离子极化	131
一、离子极化的主要规律	132
二、离子极化理论的应用	132
第八章 氧化还原	136
第一节 氧化还原的实质	136
一、氧化值	136
二、氧化还原的实质	137
第二节 电极电位	139
一、原电池	139
二、标准电极电位	140
第三节 氧化还原反应式的配平	148
一、离子——电子法	148
二、氧化值法	149
第四节 金属的腐蚀与防止	150
一、金属的腐蚀	150
二、金属的防腐蚀	151
第九章 络合物	154
第一节 络合物的基本概念	154

一、什么叫络合物	154
二、络合物的组成	155
三、络合物的命名	156
四、络合物的立体构型	157
五、螯合物	158
第二节 络合物的结构理论	159
一、价键理论	160
二、晶体场理论	162
三、配位场理论	164
第三节 络合物的性质	165
一、络合物的形成与离解	165
二、络合物的酸碱性	171
三、配位体取代和金属离子取代	174
四、络合物的氧化还原性	176
第四节 特殊类型络合物	178
一、混合配位体络合物	178
二、多核络合物	180
第五节 络合物化学的应用	182
一、掩蔽	182
二、金属离子和配位体浓度的控制	183
第十章 卤素	186
第一节 通性	186
第二节 卤素单质的性质	188
一、物理性质	188
二、化学性质	188
第三节 卤素的存在、制备和用途	191
一、存在	191
二、制备	191
三、用途	192
第四节 卤化氢与卤化物	192
一、卤化氢	192
二、卤化物	194
第五节 卤素的含氧酸及其盐	196
一、次氯酸及次氯酸盐	197
二、氯酸及氯酸盐	198
三、高氯酸及高氯酸盐	199
四、溴酸盐、碘酸盐和高碘酸盐	199
第六节 卤素互化物	200
第七节 类卤化合物	201
一、氰化物	202
二、硫氰化物	203
第八节 常见卤素离子的鉴定	203
第九节 常用药物	204

第十一章 氧族元素	207
第一节 通性	207
第二节 过氧化氢	209
第三节 硫	210
第四节 硫化氢与金属硫化物	211
一、硫化氢	211
二、金属硫化物	212
三、多硫化物	213
第五节 硫的含氧化合物	213
一、二氧化硫、亚硫酸及其盐	213
二、硫酸及其盐	215
三、硫代硫酸钠	217
四、连硫酸盐与过硫酸盐	218
第六节 硫的含卤化合物	221
一、卤化硫	221
二、硫的氧卤化物	221
第七节 离子鉴定	222
第八节 常用药物	223
第十二章 氮族元素	225
第一节 通性	225
第二节 氮	226
第三节 氮的氢化物	226
一、氨	227
二、铵盐	228
三、联氨	229
四、羟胺	230
第四节 氮的含氧酸及其盐	230
一、亚硝酸及其盐	230
二、硝酸及其盐	231
第五节 磷与磷的含氧化物	234
一、磷	234
二、磷的氧化物	234
三、磷酸及其盐	235
第六节 磷的卤化物	238
第七节 砷、锑、铋的化合物	238
一、氢化物	238
二、氧化物和氢氧化物	239
三、砷、锑、铋盐的水解	240
四、硫化物和硫代酸	241
第八节 离子鉴定	242
第九节 常用药物	244
第十三章 碳族和硼族元素	246
第一节 通性	246

一、碳族元素的通性	246
二、硼族元素的通性	247
第二节 碳、碳酸及其盐	248
一、碳	248
二、碳酸及其盐	250
第三节 硅、硼的含氧化合物	251
一、二氧化硅	251
二、硅酸及其盐	252
三、硼酸及硼砂	255
第四节 铝、锡、铅	257
一、单质	257
二、重要化合物	258
第五节 离子的鉴定	262
第六节 常用药物	263
第十四章 碱金属与碱土金属	266
第一节 通性	266
第二节 单质	267
第三节 化合物	268
一、氢化物	268
二、氧化物和氢氧化物	268
三、碱土金属的碳酸盐、硫酸盐和卤化物	270
四、水的硬度与软化	271
第四节 离子鉴定	272
第五节 常用药物	274
第十五章 过渡元素	276
第一节 通性	276
第二节 铬和锰	279
一、单质	279
二、铬的化合物	280
三、锰的化合物	284
第三节 铁、钴、镍	287
一、单质	287
二、铁的化合物	288
三、钴和镍的化合物	292
第四节 铂系元素	294
一、通性	294
二、铂、钯及其化合物	295
第五节 铜和银	297
一、单质	298
二、氧化物和氢氧化物	299
三、重要的盐类和离子鉴别	300
第六节 锌和汞	302
一、单质	303

二、氧化物与氢氧化物	304
三、重要的盐类和离子鉴别	305
第七节 常用药物	309
第十六章 元素周期系概述	312
第一节 元素	312
一、元素的丰度	312
二、元素的存在形式与提炼	313
第二节 氢化物	315
一、离子型氢化物	315
二、金属型氢化物	316
三、共价型氢化物	316
第三节 卤化物	318
一、卤化物键型的递变	318
二、卤化物的热稳定性	320
三、卤化物和水的相互作用	320
四、络合卤化物	321
第四节 氧化物和氢氧化物	321
第五节 含氧酸的盐类	324
第六节 氧化性和还原性物质的分布	325
附 录	328
一、SI 基本单位及常用常数	328
二、常用酸碱的比重、百分浓度和当量浓度	329
三、无机酸、碱在水中的电离常数	330
四、难溶化合物的溶度积(K_{sp})	331
五、原子核外电子分层、分组排布表	332
六、国际原子量表(1973)	335
七、常用分子量表	337
八、元素的电离能	338
九、原子和离子的半径	339
十、标准电极电位表(25°C)	343
十一、金属络合物的稳定常数表	348
元素周期表(见第 95 面插页)	350

溶 液

第一节 分散系

一种或几种物质的质点分散在另外一种物质的质点中所形成的体系叫分散系 (Dispersion System)。如碘分散在酒精中成碘酒; 二氧化碳气体分散在水中成汽水; 泥土分散在水中成泥浆; 它们都各自成为一个分散系。其中碘、二氧化碳气体、泥土是被分散了的物质, 称为分散相。而酒精、水是容纳分散相的物质, 称为分散介质。由分散相和分散介质组成的分散系可以是均匀的(如碘酒、汽水), 也可以是非均匀的(如泥浆)。溶液 (Solution) 是指由分散相和分散介质组成的均匀分散系。溶液可以是固态的(如合金)、液态的(如汽水)或气态的(如空气)。通常所谓溶液, 是指液态溶液。组成溶液的分散相亦叫溶质 (Solute), 组成溶液的分散介质亦叫溶剂 (Solvent)。故溶液都是由溶质和溶剂两部分组成的。

溶液按照分散在溶剂中的溶质质点直径的大小, 可分为真溶液和胶体溶液。真溶液的溶质质点为分子或离子, 其直径小于 1 毫微米 (nm) ①, 可通过滤纸。胶体溶液的溶质质点直径在 1~100 nm 之间。大于 100 nm 者称为悬浊液 (溶质为固体) 或乳浊液 (溶质为液体)。

其实, 溶质和溶剂的划分, 没有绝对的界限, 仅具相对的意义。例如, 溶质和溶剂均为液体时, 一般把量多的叫溶剂, 量少的叫溶质; 但亦不完全如此, 75% 的消毒酒精, 虽然酒精的量多于水, 人们仍视酒精为溶质, 把水看作溶剂, 这是习惯问题。若溶液由固体与液体, 或由液体与气体组成时, 则把固体或气体视为溶质, 液体视为溶剂。水是最常用的溶剂, 如没有特殊指明, 通常说溶液即指水溶液, 而且是指真溶液而言。

溶液是均匀的。它的组成不固定, 可以在很大范围内变动, 且溶液中各组分还基本上保留着原有的性质。从这一点来看, 溶液象是混合物。但是溶质与溶剂在形成溶液的过程中, 往往伴随着吸热或放热现象, 或引起溶液总体积的改变、溶液颜色的变化等, 说明溶质与溶剂不是简单机械地混合, 而是有某种化学作用产生——溶剂化作用。

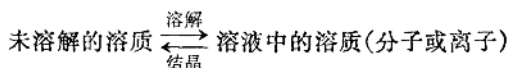
所以, 溶液既不是化合物又不是混合物, 而是介于混合物和化合物之间的一种状态。

第二节 溶解过程

当把固体物质放在水中时, 其表面上的分子或离子, 由于本身的振动以及受到水分子的撞击和吸引, 就逐渐脱离固体表面而进入水中, 并进而扩散到水的各个部分而成为溶液, 这个过程叫溶解 (Dissolution)。被溶解了的溶质分子或离子, 在溶液中不停地运动着, 当它们

① 毫微米符号曾用 $\text{m}\mu$, 目前较多采用符号 nm (nano meter 的缩写) 表示。1 nm = 10^{-9} 米或 1 nm = 10^{-7} 厘米

与未溶固体物质表面碰撞时,又可重新被吸引到固体表面上来,这个过程叫结晶(Crystallization)。当溶解开始时,溶解速度很大,结晶速度很小;随着溶解的进行,溶液中的溶质质点浓度不断增加,结晶速度也就由零逐渐变大,而溶解速度则由大逐渐变小,最后两者速度达到相等:



溶解与结晶处于动态平衡状态,表面上看起来溶质不再继续溶解,此时的溶液称为饱和溶液。图 1-1 表示蔗糖溶解达到平衡的过程。

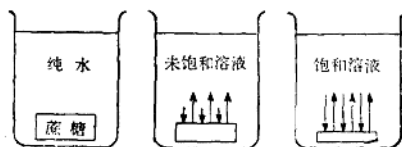


图 1-1 蔗糖溶解示意图

在一定的温度下,一种溶质的饱和溶液的浓度是一定的。要制备饱和溶液,通常用过量的溶质,并使溶解后稍有剩余的溶质留在溶液中。

物质在溶解过程中,常伴有吸热或放热现象。

例如 NH_4NO_3 溶解于水产生剧冷(吸热效应), KOH 溶于水则放出大量热(放热效应)。无水 CuSO_4 是无色的,它的水溶液却是蓝色的,这是因为无色 Cu^{2+} 离子与水分子结合而成蓝色的水合铜离子 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 。溶质的质点,分子或离子,和溶剂分子结成不太稳定的化合物,称溶剂合物(Solvate),溶剂为水则称水合物(Hydrate)。物质溶解时,其表面上的分子或离子,必须克服其内部分子对它们的吸引力,这个物理过程要消耗能量,是吸热过程。而其溶解了的分子或离子的溶剂化作用是放热的,可视为化学过程。溶解的热效应,就取决于这两个过程热效应的大小,若溶解时的化学过程大于物理过程的热效应,则溶液形成时表现为放热,溶液温度升高。反之,溶解时的物理过程大于化学过程的热效应,则溶液形成时表现为吸热,溶液温度降低。

第三节 溶 解 度

一、饱和溶液与溶解度

饱和溶液中所含溶质的量,就是溶质在该温度下的溶解度。由于物质溶解度大小不一,所以饱和溶液不一定是浓溶液;稀溶液也不一定不是饱和溶液。溶液饱和或不饱和与溶液浓或稀是两种不同概念,不可混淆。升高温度或增加溶剂可以使饱和溶液变得不饱和,因此通常溶解度(Solubility)是指在一定温度下,100克溶剂在形成饱和溶液时,所溶溶质的克数。例如,在 20°C 时, NaCl 溶解度是 36 克,意即 100 克水中最多能溶解 NaCl 36 克。配制饱和溶液通常是使固液二相达到平衡,即溶液中有未溶解的固体存在。若升高温度,则溶解度增加,细心地滤除过剩的未溶解固体,使溶液慢慢冷却至室温,由于某些结晶学的原因,溶液中超过室温溶解度的溶质有可能暂时不析出,这样的溶液,称过饱和溶液(Supersaturated solution)。但过饱和溶液是不稳定的,投入溶质晶粒或剧烈搅拌,可使过饱和溶液析出过量的溶质,变成该温度下的饱和溶液。

各种物质的溶解度差别很大。一般把室温时(通常指 $18\sim 25^\circ\text{C}$),溶解度在 10 克以上的物质,称为“易溶”物质;1~10 克之间的称为“可溶”物质;0.1~1 克之间的称“微溶”物质;0.1 克以下的称“难溶”物质。绝对不溶的物质是没有的。下面将常见无机盐在水中的溶解情况分二类列出:

1. 易溶物质

- (1) 硝酸盐、醋酸盐、氯酸盐及高氯酸盐(KClO_4 微溶于水)。
- (2) 钠盐、钾盐及铵盐(例外者有 $\text{NaAc} \cdot \text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2PtCl_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 等)。
- (3) 氯化物、溴化物及碘化物(银、亚汞及铅的氯、溴、碘的化合物除外, 它们都是难溶物质; PbCl_2 、 PbBr_2 在 20°C 微溶, 然而在 100°C 的热水中溶解度分别可达 $3\text{g}/100\text{g}$ 和 $5\text{g}/100\text{g}$)。
- (4) 硫酸盐(例外者: BaSO_4 、 SrSO_4 、 PbSO_4 ——难溶; CaSO_4 、 Ag_2SO_4 、 Hg_2SO_4 ——微溶)。
- (5) 铬酸盐(钡、锶、钙、铅、银、亚汞的铬酸盐除外)。

2. 难溶物质

- (1) 硫化物(碱金属、碱土金属的硫化物及硫化铵除外)。
- (2) 碳酸盐及磷酸盐(正盐)(钠、钾、铵的碳酸盐及磷酸盐除外)。
- (3) 氧化物、氢氧化物、草酸盐、硼酸盐及氟化物(钠、钾、铵的化合物和氟化银除外, 它们都可溶于水。其中也有少数微溶于水, 如 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 等)。

二、影响溶解度的因素

影响溶解度的因素颇多, 根据实验证明, 物质在与其结构相似的溶剂中较易溶解; 如萘(C_{10}H_8)在汽油中的溶解度很大, 在乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)中还可以溶解一些, 在水中就不溶解了。因为萘是碳氢化合物, 汽油是碳氢化合物组成的混合物, 乙醇是碳氢基上加上 $-\text{OH}$, 至于水(H_2O)则和碳氢化合物毫无相同之处了。极性相近的溶质和溶剂互相比较易溶解, 无机盐类被认为是极性极强的物质, 水是极性溶剂, 所以多数盐类能溶于水。而在有机溶剂如苯、氯仿、四氯化碳等非极性溶剂中溶解甚少。相反, 非极性溶质如碘(I_2)等则在苯、氯仿、四氯化碳中溶解度大。上述的溶解度规律可简称为“相似相溶原则”, 它可解释一部分事实; 但不是个全面的或普遍适用的溶解度定律。到目前为止, 还没有找到这样的定律。

影响溶解度大小, 除了溶质和溶剂的本性以外, 温度是很重要的外界因素:

固态物质在水中的溶解度一般随着温度的上升而增加, 个别物质亦有相反。通过实验可以测定各种物质在不同温度下的溶解度。在平面坐标纸上, 把各种物质的溶解度和温度的对应关系绘成曲线, 即得溶解度曲线(Solubility Curve), 图 1-2 为溶解度曲线图。

从溶解度曲线上可以看出:

- (1) 同一溶质在不同温度下溶解度不同。
- (2) 温度对不同物质的溶解度的影响不同。

温度上升, KNO_3 溶解度迅速增加; NaCl 溶解度仅略微增加; 硫酸钠的溶解度曲线实际上由两条曲线组成, 32.4°C 以前是 10 水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的溶解度曲线, 溶解度随温度升高而增加, 到 32.4°C 时, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 失水为无水硫酸钠(Na_2SO_4), 而无水硫酸钠的溶解度随温度升高而降低。

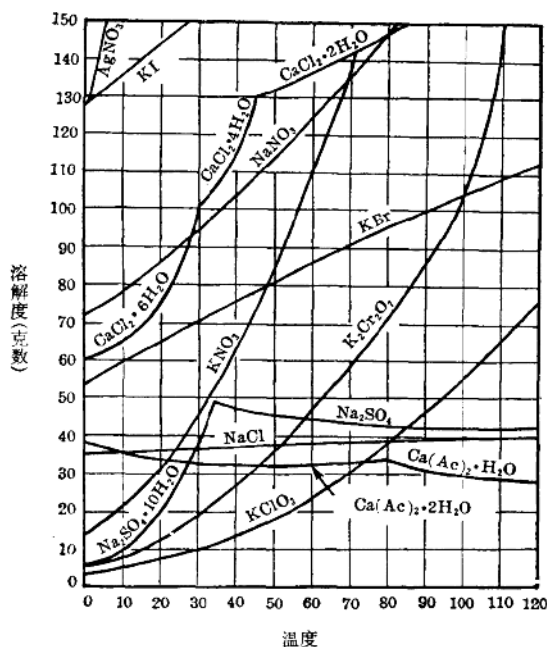


图 1-2 溶解度曲线

根据溶解度曲线可以进行下列计算:

(1) 计算在某一温度下, 配制一定量的某物质的饱和溶液所需溶质的重量。

【例】在 20°C 时, 配制 500 g 饱和食盐水, 需要食盐多少克?

【解】从溶解度曲线上查出, 20°C 时 NaCl 的溶解度是 36 g , 说明用 36 g NaCl 可以配制 136 g ($36\text{ g NaCl} + 100\text{ g H}_2\text{O}$) 的饱和溶液。由此, 列出下面比例进行计算:

设 x 为所需 NaCl 的克数

则

$$136:36=500:x$$

$$x=\frac{36 \times 500}{136}=132.4\text{ g}$$

故配制 500 g 饱和 NaCl 溶液需 NaCl 132.4 g 和水 367.6 g 。

(2) 根据温度的改变, 从一定量的饱和溶液中计算析出的溶质量。

【例】在 70°C 时有 500 g KNO_3 饱和溶液, 如果把温度下降到 20°C , 能有多少克 KNO_3 从溶液中析出?

【解】从溶解度曲线上查出, KNO_3 在 70°C 时溶解度为 140 g , 20°C 时溶解度为 31.6 g

70°C 与 20°C 时溶解度差: $140 - 31.6 = 108.4\text{ g}$

设 70°C 时, 500 g KNO_3 饱和溶液冷却到 20°C 可析出 KNO_3 x 克

则

$$240:500=108.4:x$$

$$x=\frac{500 \times 108.4}{240}=225.9\text{ g}$$

液体相互间的溶解度也是随着温度的增加而增大。气体在液体中的溶解度随着温度的升高而减少, 而随着其分压力的增加而增大。例如在 0°C , CO_2 的压力为 1 大气压时, 100 毫升(ml)水中能溶解该气体 0.335 g , 压力为 2 大气压时, 则可溶解 0.670 g 。由此得出一个结论: 在一定温度下, 一定体积的液体中, 所溶解气体的重量和该气体的分压成正比, 这

叫做亨利定律(Henry's law)。严格地讲,亨利定律只适用于溶解度较小,且不和溶剂相互作用的气体。例如 HCl 气体溶在水中,水中主要含 H^+ 和 Cl^- 离子,而在空气中含 HCl 分子,就不能应用亨利定律。

三、重结晶与分步结晶

结晶方法是化学工业中用来提纯物质和分离某些混合物的一种重要方法。要使物质从溶液中结晶出来与溶液中的杂质分离,可以通过蒸发水分或降低饱和溶液的温度的方法来实现,通常是两种方法并用。

从溶解度曲线知道,如果温度对该物质的溶解度影响不大,则主要用蒸发水分的方法,使溶质从溶液中结晶出来。例如,用海水晒盐,就是利用阳光和风使海水自然蒸发使 NaCl 结晶出来的。如欲将 NaCl 提纯,就将粗 NaCl 溶于适量水中,滤去不溶性杂质,再用化学方法除去钙、镁等金属离子。蒸发溶液至有较多的 NaCl 晶体析出后,将溶液冷却、过滤,即得到较纯净的 NaCl 。若要进一步提高纯度,可采用上述同样方法反复进行几次结晶,这种提纯晶体的方法称为重结晶(Recrystallization)。如果温度对该物质的溶解度影响较大,则采用降温的方法使溶质结晶。例如用银与稀硝酸作用制得硝酸银(AgNO_3)饱和溶液,再加热促使新形成的硝酸银继续溶解,然后将热的 AgNO_3 溶液冷却至室温, AgNO_3 就结晶析出。由于 AgNO_3 的溶解度很大,对它的母液需要反复进行蒸发、冷却,使绝大部分的 AgNO_3 都能从溶液中析出。

对于混合在一起的两种盐,利用它们的溶解度不同,也可用结晶的方法使它们分离。例如,工业上用 KCl 和 NaNO_3 制取 KNO_3 。利用 KNO_3 的溶解度随着温度的上升而急速增加,温度对 NaCl 溶解度的影响却很小,就可采用分步结晶(Fractional Crystallization)的方法使它们分离。蒸发浓缩混合物溶液时, NaCl 在较高温度下先结晶析出,趁热滤去 NaCl 晶体后,溶液再经冷却就可以得到 KNO_3 晶体。母液中仍然存在 NaCl 和 KNO_3 ,再蒸发冷却,反复数次,可使 KNO_3 和 NaCl 基本分离。

四、分配定律

在两种互不相溶的液体,例如水和二硫化碳(CS_2)中,加入既溶于水又溶于 CS_2 ,且在两层液体中的组成相同的物质(如碘 I_2 ,它在水和 CS_2 中均以 I_2 分子存在),彼此间又不发生化学反应,则在两种不相互溶解的溶剂中,溶质的浓度之比等于其溶解度之比,这叫做分配定律(Distribution law)。设 C_1 和 C_2 代表两液层中的溶质的浓度,则在一定温度下, $C_1/C_2 = \text{溶解度}_1/\text{溶解度}_2 = D$, 常数 D 称为分配系数(Distribution Coefficient)。碘在水中的溶解度远小于在 CS_2 中的溶解度,在常温下其分配系数 D 是 0.00167,即碘在水和 CS_2 中的浓度之比是 0.00167:1。如果分出 CS_2 液层,再加入新鲜的 CS_2 ,经充分振摇、静置后,此时碘在水和 CS_2 中的浓度比仍然是 0.00167:1。如此操作,反复数次,可把碘从水溶液中几乎完全提取出来,这种利用另一种溶剂从溶液中分离出某一溶质的方法叫萃取(Extraction)。

设在 V ml 溶液内,含 g_0 克的溶质,屡次用 l ml 不互溶的另一溶剂来萃取。以 g_1 表示第一次萃取后溶液中剩下的溶质的量,则

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\frac{g_1}{V}}{\frac{g_0 - g_1}{l}}$$

即

$$\frac{g_1 l}{V(g_0 - g_1)} = D$$

$$g_1 = g_0 \frac{DV}{DV + l}$$

再用 l ml 新鲜溶剂来萃取一次, 以 g_2 表示第二次萃取后溶液中剩下的溶质的量, 则

$$g_2 = g_1 \frac{DV}{DV + l} = g_0 \left(\frac{DV}{DV + l} \right)^2$$

一般说来, 若经 n 次萃取后, 剩余溶质的量为 g_n , 则

$$g_n = g_0 \left(\frac{DV}{DV + l} \right)^n$$

由上式可知, 对于一定量的萃取溶剂要使 g_n 很小, 则必须使 n 大而 l 小, 即增加萃取的次数而减少每次萃取所用溶剂的量, 这样就能提高萃取的效率。

【例】水溶液 2 升含碘 0.02 g, 用 50 ml CS_2 , (1) 一次萃取, (2) 分五次萃取, 求水溶液中剩下的碘量。

已知 $D = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CS}_2}} = 0.00167$

【解】(1) $g_1 = 0.02 \times \frac{0.00167 \times 2000}{0.00167 \times 2000 + 50} = 0.00125 \text{ g}$

(2) $g_5 = 0.02 \times \left(\frac{0.00167 \times 2000}{0.00167 \times 2000 + 10} \right)^5 = 0.000195 \text{ g}$

第四节 溶液的浓度

一、浓度表示法

1. 克分子浓度

克分子浓度 (Molarity) 是指 1 升 (1000 毫升) 溶液中所含溶质的克分子数, 用字母 M 表示。如一升溶液中含有蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 342 克称为 $1M$ 。58.5 克 NaCl 或 60 克醋酸 (CH_3COOH) 在 1 升溶液中亦分别为 $1M$, 意即它们都为 1 克分子溶质在 1 升溶液中。类似于克分子浓度表示方法的还有摩尔浓度。

摩尔是物质的数量单位, 凡含有 6.02×10^{23} 个数目的结构粒子叫 1 摩尔。化学结构粒子可泛指为原子、离子、分子、电子、质子或其它粒子。 6.02×10^{23} 个原子叫 1 摩尔原子, 6.02×10^{23} 个分子叫 1 摩尔分子。可见, 摩尔浓度 (Molarity) 是指一升溶液中含有溶质的摩尔数。化学上一般使用克为重量单位, 则 1 摩尔分子的重量, 在数值上就等于该物质的克分子量。摩尔分子数 (或摩尔数), 习惯上叫做克分子数。故摩尔浓度通常即指克分子浓度。

2. 当量浓度

当量浓度是指 1 升溶液中所含溶质的克当量数, 用字母 N 表示。如 0.5 克当量的 NaOH 在 1 升溶液中, 就得到 $0.5N$ NaOH 溶液。