

前 言

化学是探索物质世界奥秘的钥匙，而无机化学则是整个化学学科的基石。

本书以“必需、够用、实用”为原则，精心组织内容。不追求面面俱到，而是聚焦于物质结构基础(原子、分子、晶体)、化学热力学与动力学初步、四大平衡理论(酸碱、沉淀溶解、氧化还原、配位)以及重要元素及其化合物的性质与应用等核心主干知识。力求以清晰的逻辑、简洁的语言，揭示概念本质与规律内核，帮助读者在有限时间内搭好扎实的基础知识框架。

为巩固知识、启迪思维、提升能力，书中设计了丰富多样、循序渐进的习题。涵盖基础概念辨析、典型计算练习、反应原理分析、物质性质推断及联系实际的应用设计等多种题型。习题难度有梯度，既重视打牢基础，也鼓励综合运用与深入思考，是读者自我检测和提升能力的有效途径。

在传授知识的同时，本书注重思想启迪和价值引导。编者将化学家严谨求真的科学精神，我国科学家在无机化学领域的卓越贡献(彰显家国情怀)，化学原理在解决资源、能源、环境等重大问题中的关键作用(体现社会责任)，以及蕴含于元素周期律等理论中的辩证统一思想自然融入教材之中。引导学生体会科学之美，理解科技发展的伦理维度，培养求真务实、勇于创新、服务社会的责任感与使命感。

编者真心期望本书能成为读者步入无机化学殿堂的可靠向导，激发探索热情，培养科学素养，为后续专业学习和未来发展打下坚实基础。

本书的出版获得了“中央支持地方高校改革发展资金(内蒙古自治区一流本科专业建设项目)”资助，同时得到了内蒙古自治区现代能源化工产业学院建设经费支持。

本书编者包括：徐家宁、王莉、吴珍、孙树、鞠丽颖、李国祥、李晓杰、阿木日萨娜和陈康莉。限于编者水平，书中难免存在疏漏与不足之处，恳请广大师生和读者批评指正，以便再版修订时得以完善。

编 者

2025 年 8 月

目 录

前言

第 1 章 化学基础知识	1
1.1 气体	1
1.1.1 气体状态方程	1
1.1.2 气体分压定律	2
1.1.3 气体扩散定律	3
1.1.4 气体的液化	4
1.1.5 超临界状态	4
1.2 液体	5
1.2.1 溶液的浓度	5
1.2.2 液体的汽化与凝固	6
1.2.3 稀溶液的依数性	7
1.3 固体	10
1.3.1 晶体与非晶体	10
1.3.2 晶体的类型	10
1.4 等离子体	11
1.4.1 等离子体的概念	11
1.4.2 等离子体技术的应用	11
习题	12
第 2 章 化学热力学基础	14
2.1 热力学基本概念	14
2.1.1 体系和环境	14
2.1.2 状态和状态函数	14
2.1.3 过程和途径	15
2.1.4 体积功	15
2.1.5 热力学能	16
2.1.6 反应进度	17
2.1.7 可逆途径	17
2.2 热化学	18
2.2.1 热力学第一定律	18
2.2.2 化学反应的热效应	19
2.2.3 赫斯定律	22

2.2.4 标准摩尔生成热	23
2.2.5 标准摩尔燃烧热	24
2.2.6 由键能估算反应热	25
2.3 熵与吉布斯自由能	26
2.3.1 化学反应进行的方向	26
2.3.2 状态函数 熵	27
2.3.3 状态函数 吉布斯自由能	29
习题	32
第3章 化学反应速率与化学平衡	34
3.1 反应速率及其与反应物浓度的关系	34
3.1.1 反应速率的概念	34
3.1.2 反应物浓度对反应速率的影响	36
3.1.3 反应物浓度与反应时间的关系	38
3.1.4 基元反应	41
3.2 反应速率理论简介	42
3.2.1 碰撞理论	42
3.2.2 过渡态理论	43
3.3 温度和催化剂对反应速率的影响	44
3.3.1 温度对反应速率的影响	44
3.3.2 催化剂对反应速率的影响	46
3.4 化学平衡与平衡常数	48
3.4.1 化学平衡状态	48
3.4.2 平衡常数	49
3.4.3 平衡常数的应用	52
3.5 平衡常数与反应自由能改变量的关系	54
3.5.1 化学反应等温式	54
3.5.2 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	54
3.6 化学平衡的移动	55
3.6.1 浓度对平衡的影响	56
3.6.2 压强对平衡的影响	56
3.6.3 温度对平衡的影响	58
习题	60
第4章 水溶液中的平衡	62
4.1 强电解质的解离	62
4.1.1 离子氛	62
4.1.2 活度和活度系数	62
4.2 弱电解质的解离平衡	63
4.2.1 水的解离平衡	63

4.2.2	弱酸、弱碱的解离平衡	64
4.2.3	酸碱指示剂	67
4.2.4	同离子效应和盐效应	68
4.2.5	缓冲溶液	70
4.3	盐的水解	73
4.3.1	水解的概念	73
4.3.2	水解的计算	73
4.3.3	影响水解的因素	78
4.4	酸碱理论简介	78
4.4.1	酸碱解离理论	78
4.4.2	酸碱质子理论	78
4.4.3	酸碱电子理论	79
4.5	沉淀溶解平衡	79
4.5.1	溶度积常数	79
4.5.2	溶度积规则	80
4.5.3	分步沉淀	81
4.5.4	沉淀的溶解和转化	82
	习题	83
第 5 章	原子结构与元素周期律	86
5.1	微观粒子运动的特点	86
5.1.1	波粒二象性	86
5.1.2	不确定性原理	87
5.1.3	微观粒子的运动符合统计性规律	87
5.2	核外电子运动状态的描述	87
5.2.1	薛定谔方程	87
5.2.2	四个量子数	89
5.2.3	概率和概率密度	90
5.2.4	径向分布和角度分布	91
5.3	核外电子排布和元素周期律	93
5.3.1	多电子原子轨道的能级	93
5.3.2	核外电子的排布	96
5.3.3	元素周期表	97
5.4	元素基本性质	99
5.4.1	原子半径	99
5.4.2	电离能	100
5.4.3	电子亲和能	102
5.4.4	电负性	103
	习题	104

第 6 章 化学键与分子间力	107
6.1 对称性基础	107
6.1.1 对称性的概念	107
6.1.2 常见对称操作与对称元素	107
6.2 共价键理论	108
6.2.1 路易斯理论	108
6.2.2 价键理论	109
6.2.3 分子轨道理论	112
6.3 离子键理论	117
6.3.1 离子	117
6.3.2 离子键	118
6.4 分子间作用力和氢键	120
6.4.1 分子的极性与偶极矩	121
6.4.2 分子间作用力	122
6.4.3 氢键	122
6.5 离子极化作用	124
6.5.1 离子极化现象	124
6.5.2 离子极化对化合物性质的影响	125
6.6 金属键理论	128
6.6.1 金属键的改性共价键理论	128
6.6.2 金属键的能带理论	128
习题	129
第 7 章 分子与晶体的结构	131
7.1 共价分子的结构	131
7.1.1 价层电子对互斥理论	131
7.1.2 杂化轨道理论	134
7.1.3 离域 π 键和 d-p π 配键	139
7.2 离子晶体结构	142
7.2.1 晶胞的概念	142
7.2.2 离子晶体的性质	144
7.2.3 AB 型立方晶系离子晶体的结构	144
7.3 金属晶体结构	144
7.3.1 六方密堆积	144
7.3.2 面心立方密堆积	145
7.3.3 体心立方密堆积和金刚石型堆积	146
7.4 分子晶体、原子晶体简介	146
7.4.1 分子晶体	146
7.4.2 原子晶体	146

习题	147
第 8 章 氧化还原反应	149
8.1 基本概念	149
8.1.1 氧化还原反应	149
8.1.2 原电池	150
8.1.3 常见电极和电极符号	153
8.2 氧化还原反应方程式的配平	155
8.2.1 电极反应方程式的配平	155
8.2.2 氧化还原反应方程式的配平	156
8.2.3 可拆分成两个独立的氧化还原反应方程式的配平	157
8.3 电池反应热力学	158
8.3.1 标准电动势 $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 与标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 的关系	158
8.3.2 能斯特方程	161
8.4 化学电源与电解	164
8.4.1 化学电源简介	164
8.4.2 电解与超电势	166
8.5 图解法讨论电极电势	167
8.5.1 元素电势图	167
8.5.2 自由能-氧化数图	169
8.5.3 E -pH 图	171
习题	173
第 9 章 配位化学基础	175
9.1 配位化合物的基本概念	175
9.1.1 配位化合物的组成与分类	175
9.1.2 配位化合物的命名	177
9.1.3 配位化合物的异构现象	178
9.2 配位化合物的价键理论	180
9.2.1 配位化合物的构型	180
9.2.2 中心价层轨道的杂化	180
9.2.3 价键理论中的能量问题	182
9.2.4 配位化合物的磁性	182
9.2.5 配位化合物中的 $d-p \pi$ 配键	183
9.3 配位化合物的晶体场理论	183
9.3.1 晶体场中的 d 轨道	184
9.3.2 晶体场稳定化能	186
9.3.3 过渡金属配位化合物的颜色	187
9.3.4 姜-泰勒效应	188
9.4 配位化合物的稳定性	190

9.4.1 配位解离平衡·····	190
9.4.2 酸碱的软硬分类·····	192
9.4.3 影响配位化合物稳定性的因素·····	193
习题·····	194
第 10 章 主族元素 I ·····	197
10.1 卤素·····	197
10.1.1 卤素单质·····	197
10.1.2 氢化物·····	200
10.1.3 卤化物、卤素互化物和拟卤素·····	201
10.1.4 卤素的氧化物·····	203
10.1.5 卤素的含氧酸及其盐·····	204
10.2 氧族元素·····	206
10.2.1 氧及其化合物·····	207
10.2.2 硫及硫化物·····	210
10.2.3 硫的含氧化合物·····	213
10.2.4 硒、碲及其化合物·····	217
10.3 氮族元素·····	218
10.3.1 氮的单质和氢化物·····	218
10.3.2 氮的卤化物·····	222
10.3.3 氮的含氧化合物·····	222
10.3.4 磷及其化合物·····	226
10.3.5 砷、锑、铋·····	230
习题·····	232
第 11 章 主族元素 II ·····	235
11.1 碳族元素·····	235
11.1.1 碳的单质及化合物·····	235
11.1.2 硅的单质及其化合物·····	240
11.1.3 锗、锡、铅·····	243
11.2 硼族元素·····	245
11.2.1 硼及其化合物·····	245
11.2.2 铝、镓、铟、铊·····	249
11.3 s 区元素和稀有气体·····	251
11.3.1 碱金属·····	251
11.3.2 碱土金属·····	253
11.3.3 氢和稀有气体·····	255
习题·····	258
第 12 章 铜副族和锌副族元素 ·····	261
12.1 铜副族元素·····	261

12.1.1 铜副族元素单质	261
12.1.2 铜的化合物	263
12.1.3 银和金的化合物	266
12.2 锌副族元素	267
12.2.1 锌副族元素单质	267
12.2.2 锌和镉的化合物	269
12.2.3 汞的化合物	270
习题	272
第 13 章 过渡元素	275
13.1 过渡元素通性	275
13.1.1 单质的物理性质	275
13.1.2 氧化态	275
13.1.3 化合物和离子的颜色	275
13.1.4 配位化合物	276
13.2 钛副族元素和钒副族元素	276
13.2.1 钛副族元素	276
13.2.2 钒副族元素	280
13.3 铬副族和锰副族元素	282
13.3.1 铬副族元素	282
13.3.2 锰副族元素	288
13.4 铁系元素和铂系元素	292
13.4.1 铁系元素	292
13.4.2 铂系元素	297
13.5 内过渡元素	299
13.5.1 镧系元素	299
13.5.2 锕系元素	301
习题	302
主要参考书目	305
附录	306
附录 1 常用物理化学常数	306
附录 2 常用换算关系	306
附录 3 元素的一些性质	307
附录 4 一些弱酸的解离常数	310
附录 5 一些配位化合物的稳定常数	311
附录 6 常见难溶电解质的溶度积	313
附录 7 一些单质和化合物的热力学数据及物理性质	314
附录 8 标准电极电势(298.15 K)	320

第 1 章 化学基础知识

气体、液体和固体是物质常见的三种存在状态，气体的性质比较简单，人们对其研究得最早。等离子体是部分失去电子的正离子与电子组成的气态物质，是物质存在的第四种状态。

1.1 气 体

气体是指没有形状、体积可压缩和膨胀的流体。描述气体的物理量有压强、体积、温度和物质的量。压强 p 的单位为 Pa(帕斯卡, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$), 体积 V 的单位为 m^3 (立方米), 温度 T 的单位为 K(开尔文), 物质的量 n 的单位为 mol(摩尔)。

1.1.1 气体状态方程

1. 理想气体状态方程

理想气体是在实际气体的基础上抽象出的理想化模型，是忽略了气体分子之间的作用力和气体分子所占体积的气体。即气体分子之间、分子与器壁之间所发生的碰撞没有能量损失，气体体积可无限压缩。实际气体在高温、低压条件下的性质与理想气体非常相近。

理想气体的压强、温度、体积、物质的量之间的关系式称为理想气体状态方程：

$$pV = nRT$$

式中， R 为摩尔气体常量($R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

在不同条件下，理想气体状态方程有不同的表达形式。

当 n 一定时，符合关系式：

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

当 n 、 T 一定时，符合波义耳(Boyle)定律：

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

当 n 、 p 一定时，符合盖·吕萨克(Gay-Lussac)定律：

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

当 T 、 p 一定，符合阿伏伽德罗(Avogadro)定律：

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

将 $n = \frac{m}{M}$ 、 $\rho = \frac{m}{V}$ 代入理想气体状态方程, 得气体的摩尔质量 M 与气体的质量 m 、密度 ρ 的关系式:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p}$$

【例 1-1】在 298 K、101.3 kPa 时, 气体 A 的密度为 $1.80 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求气体 A 的摩尔质量。

解 由理想气体状态方程 $pV = nRT$ 的导出公式 $M = \frac{\rho RT}{p}$ 得气体 A 的摩尔质量:

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.80 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 44.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 实际气体状态方程

当气体分子之间的相互作用力和气体分子自身的体积不可忽略时, 理想气体状态方程不再适用。可将理想气体状态方程进行修正, 使其适用于实际气体。

当气体分子之间的相互作用力不可忽略时, 实际气体分子与器壁碰撞所产生的压强 p 要比相同物质的量的理想气体的压强 $p_{\text{理}}$ 小, 需加上修正项 $p_{\text{修}}$ 。

$$p_{\text{理}} = p + p_{\text{修}}$$

研究表明, 修正项 $p_{\text{修}}$ 与 n^2 成正比, 与 V^2 成反比, 则

$$p_{\text{理}} = p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

当气体分子自身的体积不可忽略时, 须从实际气体的体积 V 减去其分子自身的体积, 才能得到相当于理想气体的自由空间。分子自身的体积与气体的物质的量 n 成正比。

$$V_{\text{理}} = V - nb$$

将以上关系式代入理想气体状态方程, 得实际气体的状态方程:

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

该实际气体的状态方程是范德华(van der Waals)提出来的, 也称为范德华方程。式中, a 和 b 为气体的范德华常数, 不同气体的范德华常数不同。

1.1.2 气体分压定律

1. 分压与分体积

由两种或两种以上不发生反应的气体混合组成的气体称为混合气体, 组成混合气体的每

一种气体都称为该混合气体的组分气体。若混合气体可以看成理想气体，则整体上满足：

$$pV = nRT$$

当某组分气体 i 单独存在并占有总体积 V 时所具有的压强称为该组分气体的分压，用 p_i 表示。则

$$p_i V = n_i RT$$

当某组分气体 i 单独存在且具有总压 p 时所占有的体积称为该组分气体的分体积，用 V_i 表示。则

$$pV_i = n_i RT$$

2. 摩尔分数

某组分气体 i 的物质的量占混合气体物质的量的分数称为摩尔分数，用 x_i 表示。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{或} \quad x_i = \frac{n_i}{n}$$

由理想气体状态方程可知，当 p 、 T 一定时，混合气体中某组分气体 i 的摩尔分数等于体积分数(某组分气体 i 的分体积占混合气体总体积的分数)。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{V_i}{\sum V_i}$$

3. 气体分压定律

混合气体的总压等于各组分气体的分压之和，称为气体分压定律，也称道尔顿(Dalton)分压定律。

$$p = \sum p_i$$

将式 $p_i V = n_i RT$ 除以式 $pV = nRT$ ，得

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

即组分气体的分压等于总压与摩尔分数之积：

$$p_i = px_i$$

1.1.3 气体扩散定律

英国物理学家格拉罕姆(Graham)提出：同温同压下，气体的扩散速率 u 与其密度 ρ 的平方根成反比。

$$\frac{u(A)}{u(B)} = \sqrt{\frac{\rho(B)}{\rho(A)}}$$

这就是气体扩散定律。将气体分子的摩尔质量 M 与密度 ρ 的关系式 $M = \frac{\rho RT}{p}$ 代入气体扩散定律公式，整理得

$$\frac{u(A)}{u(B)} = \sqrt{\frac{M(B)}{M(A)}}$$

即同温同压下，气体的扩散速率与其摩尔质量的平方根成反比。

【例 1-2】 气体 A 的扩散速率约为甲烷气体的 2 倍，通过计算判断 A 是哪种气体。

解 甲烷气体的摩尔质量为 $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由气体的扩散速率与其摩尔质量的关系，得气体 A 的摩尔质量为

$$M(A) = M(\text{甲烷}) \left[\frac{u(\text{甲烷})}{u(A)} \right]^2 = 16 \times \left(\frac{1}{2} \right)^2 = 4.0 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

由气体 A 的摩尔质量判断，该气体为 He。

1.1.4 气体的液化

一般采用降温或加压的方法使气体液化。实验结果表明，当气体温度高于某一值时，无论施加多大压强都不能使其液化。

通过加压能使某气体液化的最高温度称为该气体的临界温度，用 T_c 表示；在临界温度下使气体液化所需要施加的最低压强称为该气体的临界压强，用 p_c 表示；在临界温度和临界压强下 1 mol 气体所占有的体积称为该气体的临界体积，用 V_c 表示。气体同时处在临界温度和临界压强时的状态称为临界状态。

临界状态是物质的一种特殊存在形式，此时气、液同性，状态不分，往往具有非常规的性质。人们利用临界状态的特殊性质，合成一些在通常情况下难以合成的物质，提取、分离一些在通常情况下难以提取的物质。

1.1.5 超临界状态

超临界状态是一种特殊的状态，是物质的压强和温度同时超过它的临界压强和临界温度的状态。处于超临界状态时，气、液两相性质非常接近，以至于无法分辨。超临界状态的物质既具有气体的性质，可以很容易地压缩或膨胀；又像液体一样，具有较大的密度，但它的黏度比液体小，有较好的流动性和热传导性能。

超临界流体的介电常数随压强改变而急剧变化，通过控制超临界流体的温度和压强，可以方便地改变它的密度大小和溶剂性质，使得它在化学反应和分离方面得到了非常广泛的应用。据此，人们发展了超临界流体萃取、超临界流体色谱、超临界化学反应等新的分离和反应技术，其中超临界流体萃取应用最为广泛。例如，在高压条件下，使超临界流体与物料接触，物料中的有效成分溶于超临界流体中(相当于萃取)；分离后，降低超临界流体的压强，有效成分析出。如果有效成分不止一种，采用逐级降压，可使多种成分分步析出。利用此方法人们成功地从咖啡豆中除去咖啡因，从烟草中除去尼古丁，从

大豆或玉米胚芽中分离出甘油酯，从药用植物中分离出有效成分。

1.2 液 体



液体具有流动性，有确定的体积，但没有固定的外形和显著的膨胀性。液体中溶入其他物质则形成溶液。

1.2.1 溶液的浓度

1. 物质的量浓度

1 dm³ 溶液中含有溶质的物质的量称为该溶质的物质的量浓度，也称为体积摩尔浓度，其单位为 mol · dm⁻³，有时也使用 mol · L⁻¹ 表示。物质 A 的物质的量浓度用符号 $c(A)$ 表示，也可以用 c_A 或 $[A]$ 表示。

2. 质量摩尔浓度

1000 g 溶剂中含有溶质的物质的量称为溶质的质量摩尔浓度，用符号 b 表示，其单位为 mol · kg⁻¹。所以，溶质的质量摩尔浓度为

$$b = \frac{n}{m/1000}$$

式中， n 为溶质的物质的量； m 为溶剂的质量，单位 g。

3. 质量分数

溶质 A 的质量 $m_{\text{质}}$ 与溶液的质量 m 之比称为溶质的质量分数，用符号 w 表示。

$$w = \frac{m_{\text{质}}}{m}$$

显然，固体混合物也可以计算质量分数。

4. 摩尔分数

溶液中溶质的物质的量 $n_{\text{质}}$ 与溶液的总物质的量 n 之比称为溶质的摩尔分数，用符号 $x_{\text{质}}$ 表示，其量纲为 1。

$$x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}}$$

溶剂的摩尔分数为

$$x_{\text{剂}} = \frac{n_{\text{剂}}}{n} = \frac{n_{\text{剂}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}}$$

显然，溶质与溶剂的摩尔分数之和为 1。

5. 浓度换算

若溶液的密度已知，可进行体积摩尔浓度与质量分数之间的换算、体积摩尔浓度与质量摩尔浓度之间的换算、质量摩尔浓度与质量分数之间的换算。

稀溶液中溶剂的摩尔分数 $x_{\text{剂}}$ 远大于溶质的摩尔分数 $x_{\text{质}}$ ， $x_{\text{质}} + x_{\text{剂}} \approx x_{\text{剂}}$ ，所以

$$x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} \approx \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{剂}}}$$

对于稀的水溶液，若溶剂水为 1000 g，则有

$$n_{\text{剂}} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55.6 \text{ mol}$$

则溶质的质量摩尔浓度与摩尔分数之间的关系近似为

$$x_{\text{质}} = \frac{b}{55.6}$$

即稀溶液中溶质的摩尔分数与其质量摩尔浓度 b 成正比。可以写成

$$x_{\text{质}} = k'b$$

1.2.2 液体的汽化与凝固

1. 液体的汽化

液体汽化的方式有两种：蒸发和沸腾。若液体的汽化只在液体的表面进行，称为蒸发；若液体的汽化在液体的表面和内部同时进行，称为沸腾。液体沸腾时，其饱和蒸气压与外界大气压相等。液体沸腾时的温度称为该液体的沸点，用 T_b 表示。

有时，将液体加热至沸点温度时液体并没有沸腾，这种现象称为过热。过热现象经常导致温度过高而使液体暴沸，非常危险。因此，在进行蒸馏实验时需要加入少量沸石以避免液体的暴沸。

2. 饱和蒸气压

在密闭容器中，纯溶剂分子的凝聚速率和蒸发速率相等时，体系达到动态平衡，蒸气的压强不再改变，此时的蒸气为饱和蒸气，其所具有的压强称为该温度下的饱和蒸气压，用 p^* 表示。饱和蒸气压与温度有关，温度升高则饱和蒸气压增大。例如，水的饱和蒸气压，20℃时为 2338 Pa，30℃时为 4242 Pa。

溶液的饱和蒸气压是指在密闭容器中，单位时间内在溶液表面凝聚的分子数目与蒸发的分子数目相等时的蒸气压。

非挥发性溶质溶解在溶剂中形成溶液，溶液中部分表面被溶质占有，因此单位时间内溶液的表面所蒸发的溶剂分子数目小于纯溶剂蒸发的分子数目，平衡时蒸气的密度及

压强都比纯溶剂时小,即溶液的饱和蒸气压 p_2 小于纯溶剂的饱和蒸气压 p_1 ,如图 1-1 所示。

3. 拉乌尔定律

拉乌尔(Raoult)根据大量实验结果总结得出:在一定温度下,稀溶液中溶剂的饱和蒸气压 p 等于纯溶剂的饱和蒸气压 p^* 与溶剂摩尔分数 $x_{\text{剂}}$ 的乘积。

$$p = p^* x_{\text{剂}}$$

4. 液体的凝固

液体凝固为晶体时,在凝固过程中温度不变,该温度称为凝固点,用 T_f 表示。在这个温度下液体和固体的饱和蒸气压相等。液体凝固为非晶体时,在凝固过程中温度仍发生变化。

有时,将液体温度降至凝固点温度时,液体并没有凝固,这种现象称为过冷现象。过冷状态一经破坏,凝固的速度则非常快,会使晶体出现缺陷。

1.2.3 稀溶液的依数性

难挥发的非电解质稀溶液的某些性质只和溶液的浓度有关,称为稀溶液的依数性。稀溶液的依数性计算公式只适用于难挥发的非电解质稀溶液,对于浓溶液或电解质溶液,虽然仍有蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压的现象,但定量关系不准确。

1. 蒸气压下降

难挥发的非电解质溶液的饱和蒸气压比纯溶剂的饱和蒸气压低,对于稀溶液则符合拉乌尔定律:

$$p = p^* x_{\text{剂}}$$

将 $x_{\text{剂}} = 1 - x_{\text{质}}$ 代入拉乌尔定律表达式,得

$$p = p^* (1 - x_{\text{质}})$$

用 $\Delta p = p^* - p$ 表示稀溶液的饱和蒸气压的降低值,上式经整理得

$$\Delta p = p^* x_{\text{质}}$$

因此,拉乌尔定律可以描述为:难挥发的非电解质稀溶液饱和蒸气压的降低值 Δp 与溶质的摩尔分数 $x_{\text{质}}$ 成正比。

将 $x_{\text{质}} = k'b$ 代入式 $\Delta p = p^* x_{\text{质}}$,并令 $p^* k' = k$ (k 为常数)得

$$\Delta p = kb$$

即难挥发的非电解质稀溶液饱和蒸气压的降低值 Δp 与溶液的质量摩尔浓度 b 成正比,这

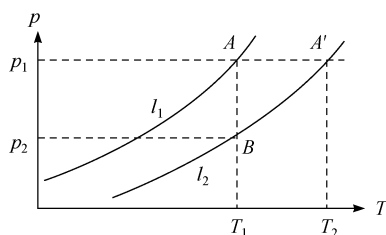


图 1-1 饱和蒸气压-温度图

l_1 . 纯溶剂; l_2 . 溶液

是拉乌尔定律的又一种表示形式。

2. 沸点升高

图 1-2 描述了水、水溶液和冰的饱和蒸气压随温度变化的曲线。同一温度下, 水溶液的饱和蒸气压低于水的饱和蒸气压。373 K 时, 纯水的饱和蒸气压等于外界大气压强 (1.013×10^5 Pa), 则 373 K 为水的沸点。但 373 K 时水溶液的饱和蒸气压小于外界大气压强, 即水溶液未达到沸点, 只有当温度升到高于 373 K 的 T_1 时水溶液的饱和蒸气压才达到外界大气压, 水溶液沸腾, 即水溶液的沸点比纯水的沸点高。

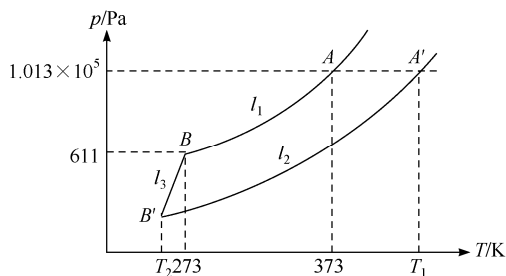


图 1-2 水、水溶液和冰的饱和蒸气压-温度图

l_1 . 水; l_2 . 水溶液; l_3 . 冰

稀溶液的沸点升高值 ΔT_b 为溶液的沸点与纯溶剂的沸点 T_b^* 之差:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

实验结果表明, 稀溶液沸点升高的数值与稀溶液的饱和蒸气压降低的数值 Δp 成正比, 由于饱和蒸气压降低的数值与质量摩尔浓度成正比 ($\Delta p = kb$), 所以

$$\Delta T_b = k_b b$$

该式表明, 难挥发的非电解质稀溶液的沸点升高数值与溶液的质量摩尔浓度成正比。式中, k_b 为沸点升高常数, 其大小由溶剂的性质决定。例如, 水的沸点升高常数为 $0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 苯的沸点升高常数为 $2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【例 1-3】 将 9.0 g 葡萄糖溶于 100 g 水中, 求该葡萄糖水溶液的沸点。已知水的沸点升高常数 $k_b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 葡萄糖溶液的质量摩尔浓度为

$$b(\text{糖}) = \frac{n(\text{糖})}{m(\text{水})/1000} = \frac{m(\text{糖})/M(\text{糖})}{m(\text{水})/1000} = \frac{9.0 \text{ g}/180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(100/1000) \text{ kg}} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

葡萄糖溶液的沸点升高值为

$$\Delta T_b = k_b b(\text{糖}) = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.26 \text{ K}$$

葡萄糖溶液的沸点为

$$T_b = 373.16 \text{ K} + 0.26 \text{ K} = 373.42 \text{ K}$$

3. 凝固点降低

由图 1-2 可知, 水线(l_1)与冰线(l_3)相交于 B 点(温度 273 K, 压强 611 Pa), 则 B 点的温度为水的凝固点, 也称为冰点。

在凝固点温度时, 水和冰的饱和蒸气压相等, 但水溶液饱和蒸气压低于冰的饱和蒸气压, 即 $p(\text{冰}) > p(\text{溶液})$ 。当水溶液和冰共存时, 冰将蒸发为气态, 气态的水则凝结为液态, 宏观上冰将融化成水进入水溶液, 或者说此温度时水溶液尚未达到凝固点。只有当温度降低到 273 K 的 T_2 时, 冰线(l_3)和水溶液线(l_2)相交, 水溶液的饱和蒸气压和冰的饱和蒸气压相等, 此温度时水溶液才开始结冰, 达到水溶液的凝固点。可见, 水溶液的凝固点比纯水的凝固点低。

与稀溶液的沸点升高相似, 难挥发的非电解质稀溶液的凝固点降低的数值 ΔT_f 与其质量摩尔浓度成正比:

$$\Delta T_f = k_f b$$

式中, k_f 为凝固点降低常数, 其大小与溶剂的性质有关。例如, 水的凝固点降低常数为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 苯的凝固点降低常数为 $4.9 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4. 渗透压

在图 1-3 所示的 U 形管中央安装一个半透膜(溶剂分子能透过而溶质分子不能透过的膜), 在一侧注入蔗糖水溶液而在另一侧注入等高度的纯水。放置一段时间后, 蔗糖水溶液的液面升高而纯水的液面降低。这种溶剂透过半透膜进入溶液的现象称为渗透。

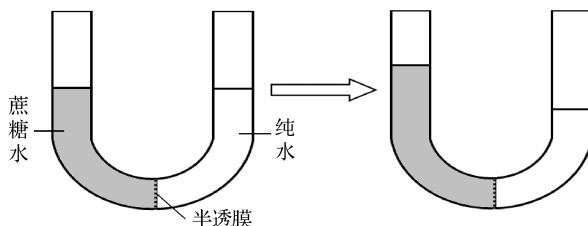


图 1-3 渗透现象示意图

产生渗透现象的原因是, 单位时间内半透膜两侧透过的水分子数目不同。在蔗糖水溶液一侧, 由于不能透过半透膜的蔗糖分子占有部分位置, 因此单位时间内从蔗糖水溶液一侧进入纯水一侧的水分子数少于从纯水一侧进入蔗糖水溶液一侧的水分子数, 蔗糖水溶液一侧的液面逐渐升高。蔗糖水溶液一侧的液面升高, 其静压升高使蔗糖水溶液一侧进入纯水一侧的水分子速率逐渐加快。渗透进行到一定程度后, 两侧透过半透膜的水分子的速率相同, 达到平衡状态, 两侧的液面高度不再发生变化。

范特霍夫(van't Hoff)提出, 稀溶液的渗透压 Π 与溶液的物质的量浓度 c 、温度 T 的关系和理想气体状态方程相似:

$$\Pi = cRT$$

即

$$\Pi V = nRT$$

人们根据渗透压原理, 利用外加压强实现反渗透进行海水的淡化处理。

1.3 固 体

固体有固定的形状和体积, 在无外力作用时固体没有流动性。按照固体中粒子间排列的有序程度, 可将固体分为晶体和非晶体。

1.3.1 晶体与非晶体

非晶体也称无定形体, 粒子排列毫无规律, 没有规则的外形。非晶体没有固定的熔点, 加热时逐渐软化最后成为液体, 有较宽的温度区间; 非晶体各向同性(即物理性质不随量度方向变化的特性)。非晶体往往是温度下降较快、凝固过程中物质的粒子来不及进行有规则的排列造成的, 所以非晶体属于不稳定的固体。

晶体通常是由粒子(原子、分子或离子)在空间按一定规律周期性重复排列构成的固态物质。晶体有规则的外形, 形成规则的多面体; 晶体有固定的熔点, 加热至晶体的熔点温度后, 体系的温度不再上升, 直至晶体全部熔化; 有些晶体有各向异性, 其导热、导电、光折射、硬度等与晶体的取向有关, 如石墨层内导电而层间不导电; 晶体具有解理性, 劈裂出现的新晶面与某一原晶面平行。

1.3.2 晶体的类型

根据晶体中粒子的性质, 可以将晶体分成四种基本类型: 分子晶体、离子晶体、原子晶体和金属晶体。

1. 分子晶体

分子晶体中有序排列的粒子是分子。例如, 冰中有序排列的粒子都是 H_2O 分子, 干冰中有序排列的粒子都是 CO_2 分子。

分子晶体中粒子之间的结合力均为分子间作用力, 这种结合力很弱。所以, 分子晶体一般熔、沸点低, 有的在常温下以气体形式存在, 如 H_2 、 N_2 、 CO_2 等。

分子晶体导电性较差, 因为分子传递电子能力差。

2. 离子晶体

离子晶体中有序排列的粒子是离子。例如, 在 MgO 晶体中有序排列的粒子是 Mg^{2+} 和 O^{2-} 。离子晶体结构的相关内容将在第 7 章介绍。

3. 原子晶体

原子晶体中有序排列的粒子是原子。例如, 在金刚石中有序排列的粒子是 C 原子,