

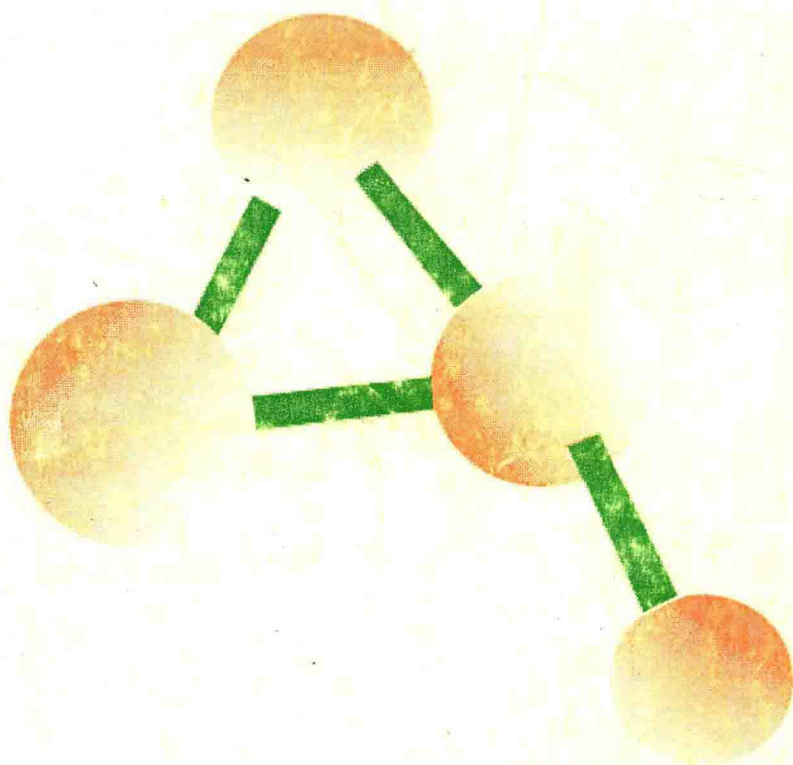
高等农林水产院校教材

普通化学

梁 英

葛文中 主编 王德利 主审

夏远亮



吉林科学技术出版社

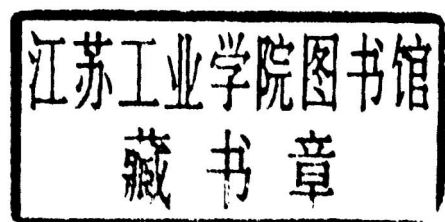
高等农林水产院校教材

普通化学

主 编 梁 英 葛文中 夏远亮

副主编 张成林 滕占才 孙太凡

主 审 王德利



吉林科学技术出版社

《普通化学》编写人员名单

梁 英 王德利 葛文中

夏远亮 张成林 滕占才

孙太凡 刘 彦 于晓斌

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/梁英, 葛文中, 夏远亮主编. —长春: 吉林科学技术出版社, 2001

ISBN 7-5384-2465-2

I. 普… II. ①梁…②葛…③夏… III. 普通化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 059747 号

高等农林水产院校教材
普通化学

梁 英 葛文中 夏远亮 主编

责任编辑: 王宏伟

封面设计: 李者

出版	787×1092 毫米 16 开	352 千字	15.75 印张
发行 吉林科学技术出版社	2001 年 8 月第 1 版	2001 年 8 月第 1 次印刷	
印刷 沈阳农业大学印刷厂	ISBN 7-5384-2465-2/O·91	定价: 23.00 元	

地址 长春市人民大街 124 号 邮编 130021 电话 5635177 传真 5635186
电子信箱 JLKJCBS@public.cc.jl.cn

前 言

本书为高等农、林、水产院校《普通化学》课程教材，是根据 1996 年 7 月南京会议上制定的全国农林院校普通化学教学基本要求，并参照 1990 年东北地区高等农业院校普通化学协作组制定的普通化学教学大纲，并结合各校的多年教学实践而编写的。

根据高等农、林、水产院校人才培养目标的要求，从实际出发，注意各专业的特点，为给学生后继课和新的理论、先进技术的学习打下牢固的基础，在编写过程中注意内容的安排和问题的阐述，力求说理清楚，深入浅出、循序渐进、通俗易懂、重点突出，使本书具有较高的科学性和系统性。

本书阐明化学的基本原理（化学热力学、化学平衡、化学动力学、物质结构）；溶液中的化学平衡及应用；单质和无机化合物。

书中采用国际单位制（SI）单位和极少数量暂时与国际单位并用的通用单位。

参加本书编写的单位及人员是：黑龙江八一农垦大学梁英、王德利、葛文中、夏远亮、张成林、滕占才、孙太凡；中国人民解放军长春军需大学刘彦；吉林农业大学于晓斌。全书由梁英统稿，王德利主审。

本书在编写过程中，沈阳农业大学李宝华教授，延边大学农学院南昌希副教授，东北农业大学赵小钊副教授，都提供了宝贵意见，也得到各院校领导的大力支持和协助，在此以表衷心的感谢。

由于编者水平有限，成稿仓促，难免有疏漏欠妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

2000. 12

目 录

第一章 溶液和胶体

§ 1-1 溶液	(1)
1.1 溶液浓度表示方法	(1)
1.2 稀溶液的依数性	(3)
§ 1-2 胶体	(10)
2.1 分散系	(11)
2.2 吸附作用	(13)
2.3 溶胶	(15)
2.4 胶团结构及溶胶稳定性	(18)
2.5 高分子化合物和凝胶	(21)
2.6 表面活性物质 粗分散系	(23)

第二章 化学热力学初步

§ 2-1 基本概念	(27)
1.1 体系与环境	(27)
1.2 状态与状态函数	(28)
1.3 过程与途径	(28)
1.4 热和功	(29)
§ 2-2 热力学第一定律	(29)
2.1 内能	(29)
2.2 热力学第一定律	(29)
§ 2-3 热化学	(30)
3.1 化学反应热效应	(30)
3.2 焓和焓变	(31)
3.3 热化学方程式	(33)
3.4 反应热效应的计算	(33)
§ 2-4 化学反应的自发性	(38)
4.1 自发过程	(38)
4.2 焓变和自发反应	(39)
4.3 熵变与热力学第二定律	(39)
4.4 标准熵变及其计算	(41)

§ 2—5 吉布斯自由能和吉布斯自由能改变	(43)
5.1 吉布斯自由能	(43)
5.2 吉布斯自由能改变和反应的自发性	(44)
5.3 吉布斯——亥姆霍兹公式	(46)
5.4 反应进度(ξ)及 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 的法定单位	(47)

第三章 化学平衡

§ 3—1 可逆反应与化学平衡	(49)
1.1 可逆反应与化学平衡	(49)
1.2 化学平衡常数	(49)
§ 3—2 自由能改变与化学平衡	(50)
2.1 自由能改变与化学平衡常数的关系	(50)
2.2 化学平衡常数的应用	(54)
§ 3—3 化学平衡的移动	(56)
3.1 浓度对平衡移动的影响	(57)
3.2 压力对平衡移动的影响	(57)
3.3 温度对平衡移动的影响	(59)
3.4 勒·夏特利原理	(60)

第四章 化学动力学初步

§ 4—1 化学反应速率	(61)
1.1 化学反应速率的表示	(61)
1.2 平均速率与瞬时速率的测定实例	(62)
§ 4—2 反应速率与浓度的关系	(64)
2.1 质量作用定律	(64)
2.2 反应级数的实验确定	(64)
§ 4—3 反应机理	(65)
3.1 基元反应与复合反应	(65)
3.2 几个复合反应的机理	(66)
§ 4—4 反应速率与温度的关系	(67)
4.1 范特霍夫近似规则	(67)
4.2 阿累尼乌斯方程	(68)
§ 4—5 反应速率理论简介	(70)
5.1 有效碰撞理论	(70)
5.2 反应速率的过渡态理论	(71)
§ 4—6 反应速率与催化剂的关系	(73)
6.1 催化剂与催化反应	(73)
6.2 催化作用机理	(73)

第五章 电解质溶液

§ 5—1 强电解质的离解理论简介	(76)
1.1 离子互吸理论	(76)
1.2 离子活度和活度系数	(77)
1.3 离子强度	(78)
§ 5—2 酸碱理论	(80)
2.1 酸碱的离解理论	(80)
2.2 酸碱的质子理论	(80)
2.3 酸碱的电子理论	(83)
§ 5—3 水的离解平衡	(84)
§ 5—4 弱酸弱碱的离解平衡	(85)
4.1 一元弱酸弱碱的离解平衡	(85)
4.2 离解常数和离解度的关系	(87)
4.3 有关离解平衡的计算	(88)
4.4 多元弱酸的离解平衡	(89)
§ 5—5 酸碱离解平衡的移动	(91)
5.1 同离子效应和盐效应	(91)
5.2 缓冲溶液	(92)
§ 5—6 沉淀溶解平衡	(96)
6.1 溶度积原理	(96)
6.2 沉淀的生成与溶解	(98)
6.3 分步沉淀	(102)
6.4 沉淀的转化	(103)

第六章 氧化还原

§ 6—1 氧化还原反应基本概念	(104)
1.1 氧化数	(104)
1.2 氧化与还原	(105)
1.3 氧化还原反应式的配平	(105)
§ 6—2 原电池	(107)
2.1 原电池的构造及工作原理	(108)
2.2 电池符号和电极种类	(108)
§ 6—3 电极电势	(110)
3.1 电极电势的产生	(110)
3.2 标准电极电势	(110)
3.3 标准电极电势表	(112)

3.4	电池电动势 (E) 与自由能改变 (ΔG)	(113)
§ 6—4	影响电极电势的因素	(115)
4.1	能斯特方程式	(115)
4.2	温度对电极电势的影响	(116)
4.3	浓度对电极电势的影响	(116)
4.4	酸度对电极电势的影响	(116)
4.5	难溶化合物和配合物的生成对电极电势的影响	(117)
§ 6—5	电极电势的应用	(119)
5.1	判断氧化还原反应的方向	(119)
5.2	判断氧化还原反应进行的程度	(120)
5.3	选择氧化剂、还原剂	(121)
5.4	判断氧化还原反应进行的次序	(121)
§ 6—6	元素电势图	(121)
6.1	元素电势图	(122)
6.2	元素电势图的应用	(122)

第七章 原子结构和元素周期系

§ 7—1	近代原子结构理论的产生	(124)
1.1	原子的核型结构	(124)
1.2	氢原子光谱和玻尔理论	(125)
1.3	微观粒子的波粒二象性	(127)
§ 7—2	核外电子运动状态的描述	(129)
2.1	波函数和原子轨道	(129)
2.2	概率密度和电子云	(131)
2.3	电子运动的径向特点与角度特点	(132)
2.4	四个量子数	(135)
§ 7—3	原子核外电子排布与周期系	(138)
3.1	鲍林近似能级图	(138)
3.2	屏蔽效应和钻穿效应	(139)
3.3	原子核外电子的排布	(140)
3.4	电子层结构和元素周期系	(141)
§ 7—4	元素性质的周期性	(145)
4.1	原子半径	(145)
4.2	电离能	(147)
4.3	电子亲和能	(148)
4.4	电负性	(149)
4.5	元素的金属性和非金属性规律	(151)

第八章 化学键与分子结构

§ 8—1 离子键	(152)
1.1 离子键的形成	(152)
1.2 离子键的特征	(154)
1.3 离子的特征	(154)
§ 8—2 共价键	(156)
2.1 价键理论	(157)
2.2 共价键的特征	(157)
2.3 共价键的类型	(158)
2.4 键参数	(159)
§ 8—3 杂化轨道理论	(161)
3.1 杂化轨道理论基本要点	(161)
3.2 $S-P$ 杂化轨道基本类型	(162)
§ 8—4 价层电子对互斥理论	(165)
4.1 价层电子对互斥理论的基本要点	(165)
4.2 用互斥理论判断分子构型的一般原则	(165)
§ 8—5 分子的极性和离子极化	(169)
5.1 分子的极性	(169)
5.2 离子极化	(170)
§ 8—6 分子间力和氢键	(172)
6.1 分子间力	(173)
6.2 氢键	(174)
§ 8—7 晶体	(176)
7.1 晶体与非晶体	(176)
7.2 晶体的基本类型	(176)

第九章 配位化合物

§ 9—1 配位化合物基本概念	(181)
1.1 配位化合物的含义	(181)
1.2 配合物的组成	(182)
1.3 配合物的命名	(183)
§ 9—2 配位化合物的化学键理论	(184)
2.1 配位数为 2 的配位化合物的结构	(184)
2.2 配位数为 4 的配位化合物的结构	(185)
2.3 配位数为 6 的配位化合物的结构	(186)
§ 9—3 配位平衡	(187)
3.1 配位平衡与稳定常数	(187)

3.2	配位平衡的移动	(189)
3.3	配位平衡的计算	(192)
§ 9—4	螯合物	(195)
4.1	螯合物和螯合剂	(195)
4.2	螯合物的特性	(196)
§ 9—5	配合物的应用	(197)
5.1	配位化合物在分析化学中的应用	(197)
5.2	配合物在生物科学中的意义和应用	(198)
5.3	配合物在其它方面的应用	(198)

第十章 单质和无机化合物概述

§ 10—1	元素概念	(199)
1.1	元素、核素和同位素	(199)
1.2	元素的生物学意义	(200)
§ 10—2	单质的物理性质	(201)
2.1	主族元素单质的物理性质	(201)
2.2	副族元素单质的物理性质	(204)
§ 10—3	单质的化学性质	(204)
3.1	主族元素单质的化学性质	(204)
3.2	副族元素单质的化学性质	(207)
§ 10—4	无机化合物的化学性质	(208)
4.1	化合物的溶解性	(208)
4.2	含氧酸及其盐的氧化还原性	(209)
4.3	含氧酸及其盐的热稳定性	(210)
4.4	化合物的酸碱性	(212)
§ 10—5	重要无机化合物选述	(214)
5.1	钾和钠的化合物	(214)
5.2	硼、碳、硅的化合物	(214)
5.3	氮、磷、砷的化合物	(215)
5.4	氧和硫的化合物	(218)
5.5	卤素化合物	(219)
§ 10—6	环境的化学污染	(220)
6.1	大气的污染	(220)
6.2	水的污染	(222)
6.3	土壤的污染	(222)
6.4	环境污染的防治	(223)
§ 10—7	常见离子的鉴定	(223)

7.1 定性分析基本概念简介	(224)
7.2 常见离子的检出(鉴定)	(224)
附 录	(229)
一、希腊字母表	(229)
二、无机酸、碱在水中的电离常数	(229)
三、难溶化合物的溶度积	(231)
四、一些物质的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵的数值表	(233)
五、一些水合离子的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵的数值表	(235)
六、标准电极电势	(236)
七、国际原子量表	(239)

第一章 溶液和胶体

内容提要 本章复习和学习溶液浓度表示法及各种浓度单位之间的换算;重点阐述了难挥发的非电解质稀溶液的依数性,即稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降及渗透压,胶体是一类重要的分散体系,它在生命现象、工农业生产及日常生活等各个方面都具有重要意义。本章阐明了胶体分散系的基本特征,重点介绍了溶胶胶团的结构和溶胶的性质,并在此基础上,对高分子溶液,粗分散系及表面活性物质的基本性质做了简单的说明。

§ 1—1 溶液

研究溶液的性质,除了要对溶液中各组分作定性的描述外,还必须详细说明各组分的数量。溶液的性质在很大程度上取决于溶质和溶剂的相对含量。例如,施用农药时,药液过浓易伤害农作物,太稀又不能发挥药效。因此必须掌握溶质和溶剂之间量的关系。

1.1 溶液浓度表示法

一定量溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度。根据不同的需要,溶液的浓度可以用不同的方法来表示,在此仅介绍几种。

1.1.1 物质的量浓度(c)

1升溶液中所含溶质的物质的量叫物质的量浓度,即体积摩尔浓度,用符号 c 表示。单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c = \frac{\text{物质的量}(n)}{\text{溶液的体积}(V)} = \frac{m}{MV}$$

式中 m 是溶质的质量(g), M 是溶质的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

由物质的量和摩尔的定义可知,在使用摩尔及包含摩尔导出的单位时,必须确定基本单元。其基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其它粒子或这些粒子的特定组合。如 H^+ 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 等都可作为基本单元。因此在使用物质的量浓度时,应注明物质基本单元,否则易引起混乱。严格上说,物质的量浓度是单位体积内含溶质基本单元的物质的量。如 $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

相应的摩尔质量也是基本单元的摩尔质量。如 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4} = 49 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

例如 29.42g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 1L 水中,则

$$c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V} = \frac{29.42}{294.2 \times 1} = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m}{M_{\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V} = \frac{29.42}{\frac{294.2}{6} \times 1} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.1.2 质量摩尔浓度(m)

1000g 溶剂中所含溶质的物质的量叫质量摩尔浓度,用 m 表示 $m = \frac{n}{W}$

n 为溶质的物质的量; W 为溶剂的质量,单位 kg,所以质量摩尔浓度的单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

使用质量摩尔浓度的优点在于不受温度变化的影响,因为体积和温度有关,而质量与温度无关。

例 1-1 1.0g 氯化钠溶于 9g 水中,试计算所得溶液的质量摩尔浓度。

$$\text{解 } M_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad m_{\text{NaCl}} = 1.0 \text{ g} \quad W_{\text{H}_2\text{O}} = 9 \text{ g}$$

$$m = \frac{n}{W} = \frac{\frac{m}{M}}{W} = \frac{1.0/58.5}{9.0 \times 10^{-3}} = 1.90 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

1.1.3 物质的量分数浓度(x_i)

溶液中某组分的物质的量与溶液总物质的量之比叫物质的量分数。用 x_i 表示。量分数浓度可不区分谁为溶质、谁为溶剂。

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

x_i 是无量纲量。对只含组分 A、B 的溶液, A、B 的量分数浓度分别为

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

溶液量分数浓度之和 $x_A + x_B = 1$

对多组分构成的溶液,量分数浓度之和为: $\sum x_i = 1$

1.1.4 农业常见的其它浓度

在实际工作中常常会遇到一些极稀的溶液,如植物生长激素的浓度;环境中有害成份的含量等等。为了使用和计算的方便,通常用 ppm 和 ppb 浓度来表示极稀溶液的浓度。

ppm 为百万分浓度,表示溶质质量占溶液质量的百万分之几;ppb 为十亿分浓度。表示溶质质量占溶液质量的十亿分之几。

对于这样稀的水溶液,溶液的质量近似等于溶液的体积。这样,ppm 也可写成 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,即每毫升溶液中含溶质的微克数,或每升溶液中含溶质的毫克数。ppb 也可表示为 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,即每升溶液中含溶质的微克数。如把 2mg 的“九二〇”农药溶解在 100mL 水中,所得溶液的浓度为 20ppm。

溶液浓度的表示方法虽然有多种,但实际上可分为两类,一类是质量浓度,表示溶液中溶质和溶剂的相对质量,如质量摩尔浓度、百分浓度;另一类为体积浓度,表示一定体积溶液中所含溶质的量,如物质的量浓度。质量和体积之间可通过溶液的密度联系起来,知道溶液的体积和密度,就可以求出溶液和溶质的质量。因此两类浓度间可以进行换算。

溶液的质量 = 溶液的体积 × 溶液的密度

溶质的质量 = 溶液的质量 × 质量百分浓度

例 1—2 将 2.50g NaCl 溶于 497.5g 水中,配制成溶液,所得溶液的密度为 1.002g · mL⁻¹,问质量摩尔浓度,物质的量浓度和 NaCl 的物质的量分数各是多少?

$$\text{解 } m = \frac{n}{W} = \frac{2.50/58.5}{497.5 \times 10^{-3}} = 0.086 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{2.50/58.5}{[(497.5 + 2.5)/1.002] \times 10^{-3}} = 0.0856 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$x_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{水}}} = \frac{2.5/58.5}{2.5/58.5 + 497.5/18.5} = 1.59 \times 10^{-3}$$

例 1—3 有 20.0% 的 KCl 溶液,试计算溶液的质量摩尔浓度和摩尔分数浓度。

解 (1) 质量摩尔浓度的计算

$$\begin{aligned} n_{\text{质}} &= \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}}} = \frac{20.0}{74.5} \text{mol} \\ W_{\text{剂}} &= \frac{100 - 20.0}{1000} = \frac{80}{1000} \text{kg} \\ m &= \frac{n_{\text{质}}}{W_{\text{剂}}} = \frac{\frac{20.0}{74.5}}{\frac{80}{1000}} = 3.36 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 量分数浓度的计算

$$\begin{aligned} n_{\text{质}} &= \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}}} = \frac{20.0}{74.5} \text{mol} \\ n_{\text{剂}} &= \frac{m_{\text{剂}}}{M_{\text{剂}}} = \frac{100 - 20.0}{18.0} = \frac{80}{18.0} \text{mol} \\ \text{所以 } x_{\text{质}} &= \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} = \frac{\frac{20.0}{74.5}}{\frac{20.0}{74.5} + \frac{80}{18.0}} = 0.0569 \end{aligned}$$

1.2 稀溶液的依数性

溶液的性质可以分为两类,第一类性质决定于溶质和溶剂的本性,例如溶液的颜色、体积的变化、溶液的密度、导电性等等;第二类性质决定于溶液的浓度,而与溶质的本性无关,例如溶液的蒸气压、沸点、凝固点的变化及溶液渗透压的产生等等,这类性质叫依数性。当溶质是难挥发的非电解质,形成的是稀溶液时,这种依数性就表现得更规律。把它们称为稀溶液的通性。

1.2.1 水的相变和相图

在体系中物理性质和化学性质完全均匀的部分称为“相”，相与相之间有明显的界面。如半瓶过饱和 NaCl 水溶液，未溶的 NaCl 是固相，溶液是液相，溶液上面的水蒸气是气相。只有一个相的体系叫单相体系（也叫均相体系），含有不同相的体系称为多相体系。物质聚集状态的变化称相变。

水的相变包括气、固、液三相间的相互变化。在一定的温度下，密闭容器内的液态水，当蒸发速度与水蒸气在液面凝结速度相等时，水蒸气与液态水达气液两相平衡，平衡时水的蒸气压称做饱和蒸气压。水的饱和蒸气压随温度变化而改变。温度升高，水的饱和蒸气压变大。冰和水一样，也能蒸发，冰的饱和蒸气压也随温度升高而变大。水和冰的饱和蒸气压与温度的关系见表 1—1、表 1—2。

表 1—1 水的蒸气压和温度的关系

温度/K	273	283	293	303	313	323	333	353	363	373
蒸气压/Pa	611	1223	2338	4243	7376	12334	19916	47343	70096	101325

表 1—2 冰的蒸气压和温度的关系

温度/K	193	203	213	223	233	243	253	263	273
蒸气压/Pa	0.1	0.3	1	4	13	38	103	260	611

为了表示水的气、液、固三种状态之间的平衡关系，可以压力作纵坐标，温度作横坐标，画出体系的状态与温度、压力之间的关系图，这种图称为相图（或状态图）。

图 1—1 是根据实验结果绘制出来的纯水的相图。 OA 曲线是水的蒸气压曲线，代表水和蒸气的两相平衡时水的饱和蒸气压和温度的关系， OA 曲线不能向上无限延长。 A 点称为临界点，该点温度是 647K，高于这个温度时，不管使用多大的压力也不能使水蒸气液化。该点的压力是 $218 p^\ominus$ ($p^\ominus = 101.325\text{kPa}$ ，称做标准压力)，称临界压力（临界温度时，使水蒸气液化所需的压力）。

OB 线是冰的蒸气压曲线（或冰的升华曲线），代表冰和蒸气的两相平衡时冰的蒸气压和温度的关系。

OC 线是固液平衡曲线（即水的凝固曲线或冰的熔化曲线），表示冰和水两相平衡时的压力和温度的关系。 C 点的温度是 -200°C ，压力是 $2000 p^\ominus$ 。

水在每条曲线上的温度与压力下都是两相共存的。三条曲线把平面分为三个区。 AOB 是气相区， AOC 是液相区， BOC 是固相区。每个区中只存在水的一种状态，即单相区。在单相区中，温度和压力可以自由改变，而不引起相变。

三条线的交点 O 点称为三相点，在该点气、液、固三相并存。水的三相点温度是

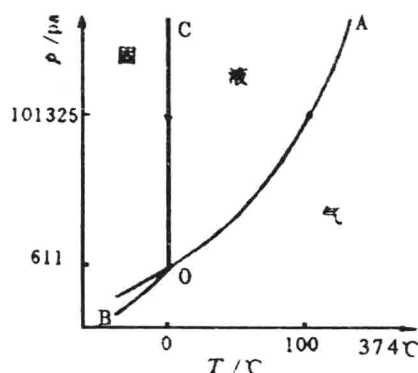


图 1—1 水的相图

0.01℃, 压力是 611Pa。注意三相点不是水的凝固点, 水的凝固点对应温度是 0℃, 压力是 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, 是两相共存。f 点是水的沸点, 对应的温度是 100℃, 压力是 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

根据水的相图, 可以判断在某个压力和温度下, 水所处的状态 and 该状态能否稳定存在。借助水的相图, 有助于掌握稀溶液的依数性。

1.2.2 溶液的蒸气压下降

在一定温度下, 任何纯液体的饱和蒸气压都是一个定值。而实验证明, 某些溶液的蒸气压比纯溶剂的蒸气压低; 这种现象叫做溶液的蒸气压下降。

因为溶质加入到溶剂中后, 每个溶质分子和若干个溶剂分子形成了溶剂化分子, 溶剂化分子一方面束缚了一些高能量的溶剂分子, 另一方面又占据着一部分溶剂的表面, 结果使得在单位时间内逸出液面的溶剂分子数相应地减少, 达到平衡状态时, 溶液的蒸气压必然比纯溶剂的蒸气压低。

1887 年, 法国物理学家拉乌尔 (F. M. Raoult 1832~1901) 根据实验结果得出结论: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于在同温度下纯溶剂的饱和蒸压乘以溶液中溶剂的量分数浓度。这就是著名的拉乌尔定律。

拉乌尔定律可以表示为

$$p = p^{\circ}_A x_A \quad (1-1)$$

式中 p 、 p°_A 分别为温度 T 时溶液、纯溶剂的饱和蒸气压, x_A 为纯溶剂的量分数。

因为 $x_A + x_B = 1$

$$p = p^{\circ}_A x_A = p^{\circ}_A (1 - x_B) = p^{\circ}_A - p^{\circ}_A x_B$$

所以 $p^{\circ}_A - p = p^{\circ}_A x_B$

$$\Delta p = p^{\circ}_A x_B \quad (1-2)$$

式(1-10)表明, 难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压下降 (Δp) 与溶质的物质量分数 (x_B) 成正比, 比例常数是纯溶剂在该温度下的饱和蒸气压 p°_A 。利用该式可计算溶液的蒸气压下降。

为了说明蒸气压下降与溶液质量摩尔浓度的关系, 对(1-10)式可做如下变换。

$$\Delta p = p^{\circ}_A \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

在稀溶液中, 因 $n_A \gg n_B$, 所以 $n_A + n_B \approx n_A$ 则 $\Delta p = p^{\circ}_A \frac{n_B}{n_A}$

若以 W_A 表示溶剂的质量 (单位为 kg), 用 M_A 表示溶剂的摩尔质量 (单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), 则

$$\Delta p = p^{\circ}_A \frac{n_B}{\frac{W_A}{M_A}} = p^{\circ}_A \frac{n_B}{W_A} \cdot M_A = p^{\circ}_A M_A m$$

在一定温度下, $p^{\circ}_A M_A$ 是一常数, 用 K_p 表示, 则

$$\Delta p = K_p m$$

式中 K_p 为蒸气压下降常数, 它的大小只与溶剂本性有关。

该式表明稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

物质潮解和溶液的蒸气压下降这一性质相联系。因为易潮解的固体表面吸收空气中

的水分,形成少量浓溶液,此溶液的蒸气压低于空气中的水蒸气分压,致使空气中的水蒸气将继续在固体表面凝聚,使其继续潮解下去。所以实验室中常用强吸水性和易潮解的固体物质,如 CaCl_2 、 P_2O_5 等来作干燥剂。植物的抗旱性也和溶液的蒸气压下降有关。当外界气温升高时,有机体细胞糖类水解增强,从而增大了细胞汁液的浓度,使细胞汁液的蒸气压下降,致使水分蒸发缓慢,这样,植物在较高温度下能够保持必要的水分,表现出一定的耐旱性。

1.2.3 溶液的沸点升高和凝固点下降

任何纯净物质,在一定压力下都有固定的沸点和凝固点,如果在一定溶剂中加入难挥发的溶质,在引起溶液的蒸气压下降的同时,溶液的凝固点和沸点也发生相应的变化。难挥发的非电解质稀溶液的沸点总是比纯溶剂高,而凝固点总是比纯溶剂低。前一种现象称为溶液的沸点升高,后一种现象称为溶液的凝固点下降。

(1)溶液的沸点升高 沸点是液体的蒸气压等于外界压力时的温度。溶液的沸点升高,可用水(纯溶剂)和溶液的蒸气压曲线来说明。从图 1—2 可看出,由于溶液的蒸气压下降,溶液的蒸气压曲线在纯溶剂(水)的蒸气压曲线的下方。在沸点 $T_b = 373.15\text{K}$ 时,水的蒸气压达到 101.325kPa (等于外界大气压),水即沸腾,但此时溶液的蒸气压小于 101.325kPa ,即 T_b 不是溶液的沸点。若使溶液的蒸气压达到 101.325kPa ,则必须继续升高温度到 T_b' ,溶液才沸腾。可见溶液的沸点比纯水的沸点高。

溶液沸点升高的根本原因是溶液的蒸气压下降。而蒸气压下降的程度只与溶液的浓度有关,因此溶液的沸点升高程度也只与溶液的浓度有关,与溶质的本性无关。

如用 T_b 表示纯溶剂的沸点, T_b' 表示溶液的沸点,则根据拉乌尔定律,难挥发、非电解质稀溶液的沸点升高值与溶液的质量摩尔浓度成正比。数学表达式为

$$\Delta T_b = T_b' - T_b = K_b m \quad (1-3)$$

K_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数; m 是质量摩尔浓度; ΔT_b 为溶液的沸点升高值。式(1-11)适用于难挥发非电解质的稀溶液(小于 $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

K_b 的数值只与溶剂的性质有关,其物理意义可以这样理解:当 $m = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $\Delta T_b = K_b$,即 K_b 是浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液的沸点升高值。但事实上,当 $m = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时已不是稀溶液了,故 K_b 是一个理论上的数值。

几种常用溶剂的 K_b 值列于表 1—3 中。

(2)溶液的凝固点降低 溶液的凝固点就是在一定外压下,溶液中溶剂的蒸气压与纯

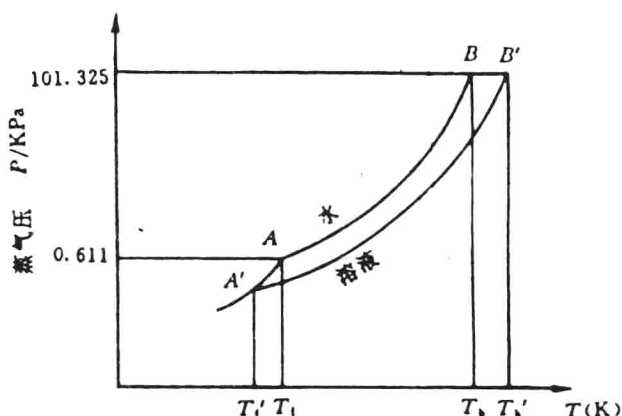


图 1—2 水和溶液的蒸气压曲线