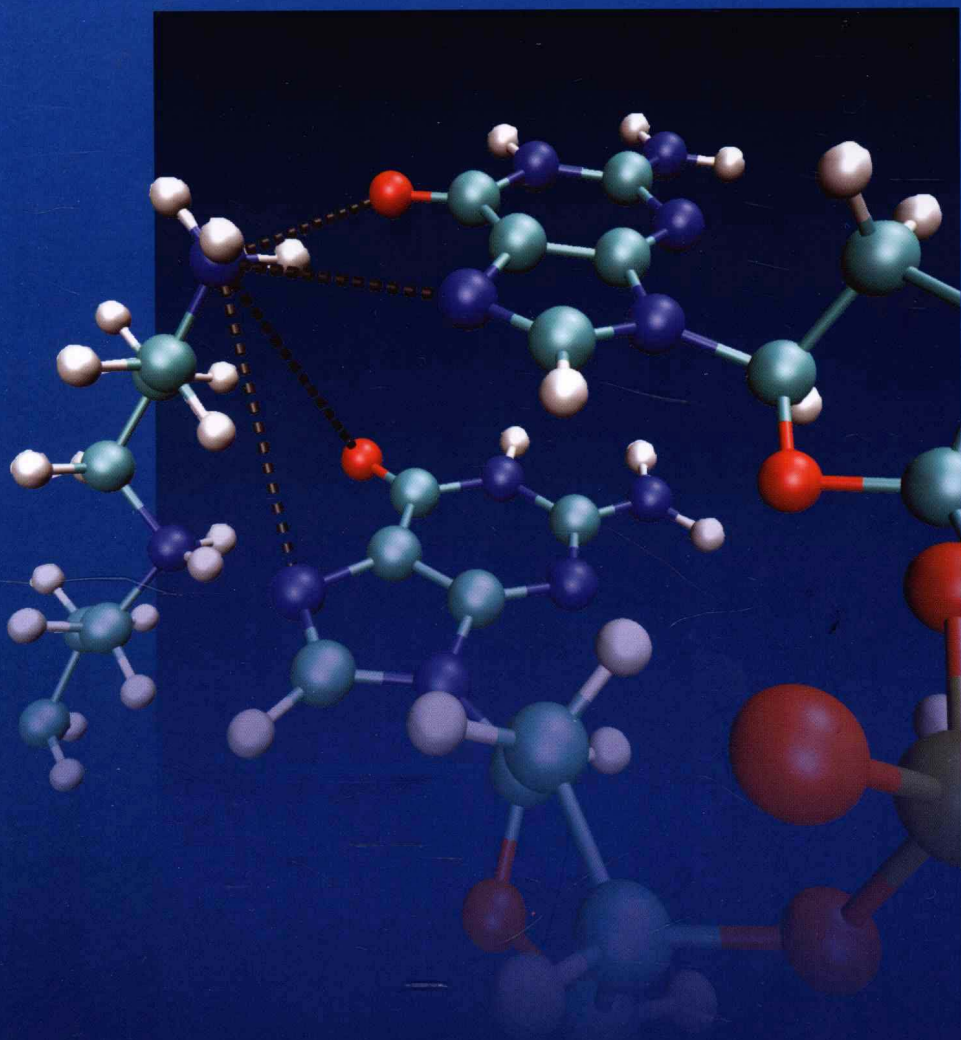




普通高等教育“十一五”国家级规划教材



无机及分析化学

叶芬霞 主 编

汤长青 荣联清 副主编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

无机及分析化学

叶芬霞 主编

汤长青 荣联清 副主编

高等教育出版社

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

全书内容包括气体和溶液、化学反应速率与化学平衡、物质结构、定量分析基础、酸碱平衡和酸碱滴定法、重量分析法和沉淀滴定法、氧化还原反应和氧化还原滴定法、配位平衡和配位滴定法、吸光光度法、元素及其化合物选述、化学热力学基础等。

同时还研制了与本教材配套的教师授课用电子教案以及相关的习题解答,使用本书进行教学的授课教师可向高等教育出版社相关人员索取。

本书适用于应用型、技能型人才培养的各类院校的化工、环境、轻工、制药、农林、医学、食品等专业的“无机及分析化学”课程教学,也可供相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/叶芬霞主编. —北京:高等教育出版社,2008.5

ISBN 978-7-04-023661-3

I. 无… II. 叶… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. O61 O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第039420号

策划编辑 周先海 责任编辑 董淑静 封面设计 张楠 责任绘图 尹莉
版式设计 范晓红 责任校对 殷然 责任印制 毛斯璐

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 17.5
字 数 420 000
彩 插 1

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2008年5月第1版
印 次 2008年5月第1次印刷
定 价 23.60元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 23661-00

前 言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书在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、物质性质)的基础上,论述了滴定分析、吸光光度分析等基本分析方法。本书相对于普通高等教育“十五”国家级规划教材《无机及分析化学》(叶芬霞主编)而言,具有如下特色:

(1) 考虑到目前高职高专院校的特点,删除了其中过于深奥的内容,如有效核电荷、电离能、电子亲和能、离子极化、晶体结构、多元酸的滴定、多元碱的滴定、条件电极电势、氧化还原的预处理、配合物的价键理论、提高配位滴定选择性的方法、锂和铍的特殊性和对角线规则、所有元素的通性性质表和一些复杂的化学反应方程式。将化学反应速率理论简介、杂化轨道理论与分子的几何构型、沉淀的形成和纯度及沉淀条件、吸光光度法的应用、化学热力学基础等内容作为选学内容(以“*”表示),不同院校可根据自己专业的教学特点加以选择或者供学有余力的学生自学使用。

(2) 对酸碱平衡和酸碱滴定法一章进行了较大幅度的改动,因为这一章是联系“无机化学”和“分析化学”的桥梁,这一章的成功学习将促进后面各个平衡和滴定方法的学习理解。将盐的水解合并到酸碱平衡中,使酸碱的质子平衡成为一个系统,便于学生理解。简化了酸碱溶液中pH的计算公式,同时将缓冲溶液单独列一节,强调其实际应用。建议教师在这一章结束时进行一次习题课。

(3) 增加了一些有利于学生学习总结的内容,如在每章开头,增加“学习目标”。使学生对每一章的内容在学习前就有个大概的了解,便于学生有方向、有目的、有针对性地学习。在每章的最后,增加了树形图的“本章小结”,便于学生在每章学习结束时对本章内容有条清晰的主线。在每章内适当增加了一些“想一想”、“练一练”栏目。这都有利于启发学生的思维,引导其将理论知识应用到实践中。

(4) 删除了原教材中的思考题,将每章后的习题分成5个部分:填空题、选择题、是非题、问答题、计算题。增加了习题的多样性,降低了习题难度,提升了学生的学习兴趣,更利于促进学生的主动学习。

(5) 考虑到本教材的使用专业大多是近化工专业,故新教材增加了“溶液”内容,将其和“气体”归在同一章中,而将化学热力学的有关内容单独列为一章“化学热力学基础”,为避免与物理化学的部分内容重复,将其作为选学内容,而且在内容上尽量简化,主要是一些基础知识。同时将原子结构和化学键删减整合为一章“物质结构”,将非金属元素和金属元素删减整合成一章“元素及其化合物选述”,删除了一些不重要的化合物,重点突出一些与化学化工和实际生活密切相关的化合物,使整体结构更为紧凑,节约课时,也便于学生系统地学习。

本书由宁波工程学院叶芬霞主编(编写第一、四、五、六、十一章),济源职业技术学院汤长青(编写第八、九章)和萍乡高等专科学校荣联清(编写第十章)担任副主编。其他参加编写的有:宁波工程学院蒋岚编写第二、三章,宁波职业技术学院陈亚东编写第七章。全书由叶芬霞统一修改

II 前言

后定稿。

本书由石家庄职业技术学院王丽君教授精心审阅并提出了宝贵的修改意见,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在疏漏和错误,敬请同行和读者批评、指正。

编 者

2008年2月

目 录

第一章 气体和溶液	1	第五章 酸碱平衡和酸碱滴定法	84
1.1 气体	1	5.1 酸碱理论	84
1.2 溶液	4	5.2 弱电解质的解离平衡	87
1.3 胶体	8	5.3 溶液的酸碱性	90
本章小结	12	5.4 酸碱缓冲溶液	96
习题	13	5.5 酸碱指示剂	101
第二章 化学反应速率与化学平衡	15	5.6 酸碱滴定曲线及指示剂选择	104
2.1 化学反应速率	15	5.7 酸碱滴定法的应用	110
2.2 化学反应速率理论简介	17	本章小结	115
2.3 影响化学反应速率的主要因素	18	习题	116
2.4 化学平衡	21	第六章 重量分析法和沉淀滴定法	119
2.5 化学平衡的移动	26	6.1 沉淀-溶解平衡	119
2.6 反应速率与化学平衡的综合应用	30	6.2 溶度积规则及其应用	121
本章小结	32	6.3 重量分析法简述	127
习题	33	6.4 沉淀的形成和纯度及沉淀条件	129
第三章 物质结构	37	6.5 沉淀滴定法	132
3.1 原子核外电子的运动状态	37	本章小结	138
3.2 原子核外电子排布与元素周期律	40	习题	139
3.3 元素性质的周期性	48	第七章 氧化还原反应和氧化还原滴 定法	142
3.4 化学键	51	7.1 氧化还原反应的基本概念	142
3.5 杂化轨道理论与分子的几何构型	55	7.2 电极电势	146
3.6 分子间力和氢键	59	7.3 电极电势的应用	154
本章小结	63	7.4 元素标准电势图及其应用	157
习题	64	7.5 氧化还原滴定法	159
第四章 定量分析基础	69	7.6 常用的氧化还原滴定法	163
4.1 分析化学概论	69	本章小结	169
4.2 定量分析的误差	70	习题	170
4.3 有效数字和运算规则	75	第八章 配位平衡和配位滴定法	173
4.4 滴定分析法	77	8.1 配位化合物的组成和命名	173
本章小结	81	8.2 配位平衡	176
习题	82	8.3 EDTA 及其与金属离子的配位化	

合物	179	* 第十一章 化学热力学基础	249
8.4 配位滴定的基本原理	184	11.1 基本概念和热力学第一定律	249
8.5 金属指示剂	187	11.2 化学反应热效应	251
8.6 配位滴定方式及应用	190	本章小结	257
8.7 配位化合物的一些应用	193	习题	258
本章小结	195	附录	259
习题	196	附录 1 一些常用量的符号与名称	259
第九章 吸光光度法	198	附录 2 一些物质的标准热力学常数 (298.15 K)	259
9.1 吸光光度法的特点	198	附录 3 一些弱酸、弱碱在水溶液中的解离 常数(298 K)	263
9.2 吸光光度法的原理	199	附录 4 常见难溶电解质的溶度积 (298 K)	264
9.3 显色反应和显色条件的选择	202	附录 5 常用缓冲溶液的 pH 范围	266
9.4 测量条件的选择	204	附录 6 标准电极电势(298 K)	267
9.5 目视比色法和光度计的基本部件	206	参考文献	272
9.6 吸光光度法的应用	209		
本章小结	212		
习题	213		
第十章 元素及其化合物选述	215		
10.1 s 区元素	215		
10.2 ds 区元素	218		
10.3 d 区元素	222		
10.4 p 区元素	227		
本章小结	246		
习题	247		

第一章 气体和溶液

学习目标

- 掌握理想气体方程及其应用；
- 掌握道尔顿分压定律的应用和计算；
- 理解稀溶液的依数性及其应用；
- 熟悉胶体的结构、性质、稳定性等。

在常温下,物质通常以三种不同的聚集状态存在,即气体(gas)、液体(liquid)和固体(solid)。物质的每一种聚集状态有各自的特征。在这一章主要介绍气体和溶液。

1.1 气体

气体是物质存在的一种形态,没有固定的形状和体积,能自发地充满任何容器。气体分子间的距离较大,所以容易压缩。气体的体积不仅受压力影响,同时还与温度、气体的物质的量有关。通常用气体状态方程来反映这四个物理量之间的关系。

1. 理想气体状态方程

在压力不太高和温度不太低时,气体的体积、压力和温度之间具有下列关系:

$$pV=nRT \quad (1-1)$$

式中 p 为压力(Pa), V 为体积(m^3), n 为物质的量(mol), T 为热力学温度(K), R 为摩尔气体常数。

式(1-1)称为理想气体状态方程。通常把在任何压力和温度下都能严格地遵守有关气体基本定律的气体称为理想气体。理想气体状态方程表明了气体的 p, V, T, n 四个物理量之间的关系,一旦任意给定了其中三个物理量,则第四个物理量就不能是任意的,而只能取按式(1-1)决定的唯一的数值。

物质的量(n)与质量(m)、摩尔质量(M)的关系为

$$n=\frac{m}{M}$$

则式(1-1)可变换成

$$pV=\frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

结合密度的定义 $\rho = \frac{m}{V}$, 则式(1-1)可变换为

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (1-3)$$

它反映了理想气体密度随 T, p 变化的规律。

在标准状况下, 1 mol 气体的体积 $V_m = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 代入式(1-1)得

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

R 的数值与气体的种类无关, 所以也称通用气体常数。

例 1-1 一个体积为 40.0 dm^3 的氮气(N_2)钢瓶, 在 25°C 时, 使用前压力为 12.5 MPa 。求钢瓶压力降为 10.0 MPa 时所用去的 N_2 的质量。

解: 使用前钢瓶中 N_2 的物质的量为

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{12.5 \times 10^6 \text{ Pa} \times 40.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 202 \text{ mol}$$

使用后钢瓶中 N_2 的物质的量为

$$n_2 = \frac{p_2 V}{RT} = \frac{10.0 \times 10^6 \text{ Pa} \times 40.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 161 \text{ mol}$$

所用的 N_2 的质量为

$$m = (n_1 - n_2)M = (202 - 161) \text{ mol} \times 28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.1 \times 10^3 \text{ g} = 1.1 \text{ kg}$$

理想气体实际上是一个科学的抽象的概念, 客观上并不存在理想气体, 它只能看作是实际气体在压力很低时的一种极限情况。从微观的角度看, 理想气体的模型把气体分子看作本身无体积且分子间无作用力。当压力很低时, 实际气体体积中所含气体分子的数目很少, 分子间距离很大, 彼此的引力可忽略不计, 实际气体就接近理想气体。由于理想气体反映了实际气体在低压下的共性, 所遵循的规律及表示这些规律的数学公式都比较简单, 且容易获得, 所以引入理想气体这样一个概念非常重要。

在常温常压下, 一般的实际气体可用理想气体状态方程式(1-1)进行计算。在低温或高压时, 实际气体与理想气体有较大差别, 需要将式(1-1)加以修正来处理。用这种方法来解决实际气体的问题就比较简单了。

想一想

为什么在高海拔处煮食物要用较长时间?

2. 道尔顿分压定律

在生产和科学实验中, 实际遇到的气体, 大多数是由几种气体组成的混合物。如果混合气体的各组分之间不发生化学反应, 则在高温低压下, 可将其看作理想气体混合物。混合后的气体作为一个整体, 仍符合理想气体定律。

气体具有扩散性。在混合气体中,每一组分气体总是均匀地充满整个容器,对容器内壁产生压力,并且互不干扰,就如各自单独存在一样。在相同温度下,各组分气体占有与混合气体相同体积时,所产生的压力叫做该气体的分压。1801年,英国科学家道尔顿从大量实验中总结出组分气体的分压与混合气体总压之间的关系,这就是著名的道尔顿分压定律。道尔顿分压定律有如下两种表示形式。

第一种表示形式:混合气体中各组分气体的分压之和等于该混合气体的总压。例如,混合气体由C和D两组分组成,则分压定律可表示为

$$p_{\text{总}} = p(\text{C}) + p(\text{D}) \quad (1-4)$$

式中 $p(\text{C})$, $p(\text{D})$ 分别为 C, D 两种气体的分压。

第二种表示形式:混合气体中第 i 种组分的分压(p_i)等于总压($p_{\text{总}}$)乘以第 i 种气体的摩尔分数(x_i)。

$$p_i = p_{\text{总}} \cdot x_i \quad (1-5)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$$

摩尔分数 x_i 是指某气体的物质的量(n_i)与混合气体的物质的量($n_{\text{总}}$)之比。

由于用压力表测量混合气体的压力得到的是总压,而组分气体的分压一般是通过对混合气体进行分析,测出各组分气体的体积分数($V_i/V_{\text{总}}$)再计算得到, V_i 和 $V_{\text{总}}$ 分别表示第 i 种组分的分体积和混合气体的总体积。所谓分体积是指组分气体在保持混合气体的温度、压力下,单独存在时所占有的体积。例如将各为 101.3 kPa 的 1 L N_2 和 3 L H_2 混合,欲使混合气体的总压与原来各气体的压力相同,即为 101.3 kPa,那么混合气体的总体积必为 4 L,而 N_2 的分体积为 1 L, H_2 的分体积为 3 L。

因为在相同的温度和压力下,气体的体积与其物质的量(n)成正比,所以在混合气体中,第 i 种组分的摩尔分数(x_i)等于其体积分数($V_i/V_{\text{总}}$),由此可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = x_i \quad (1-6)$$

由式(1-6)可知,混合气体中某组分气体的分压等于总压乘以该气体的体积分数。

例 1-2 25 °C 时,装有 0.3 MPa O_2 的体积为 1 L 的容器与装有 0.06 MPa N_2 的体积为 2 L 的容器用旋塞连接。打开旋塞,待两气体混合后,计算:

- (1) O_2 , N_2 的物质的量。
- (2) O_2 , N_2 的分压力。
- (3) 混合气体的总压力。
- (4) O_2 , N_2 的分体积。

解: (1) 混合前后气体物质的量没有发生变化,即

$$n(\text{O}_2) = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{0.3 \times 10^6 \text{ Pa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273) \text{ K}} = 0.12 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{p_2 V_2}{RT} = \frac{0.06 \times 10^6 \text{ Pa} \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273) \text{ K}} = 0.048 \text{ mol}$$

(2) O_2 , N_2 的分压是它们各自单独占有 3 L 时所产生的压力。当 O_2 由 1 L 增加到 3 L 时:

$$p(\text{O}_2) = \frac{p_1 V_1}{V} = \frac{0.3 \text{ MPa} \times 1 \text{ L}}{3 \text{ L}} = 0.1 \text{ MPa}$$

当 N_2 由 2 L 增加到 3 L 时:

$$p(N_2) = \frac{p_2 V_2}{V} = \frac{0.06 \text{ MPa} \times 2 \text{ L}}{3 \text{ L}} = 0.04 \text{ MPa}$$

(3) 混合气体总压力:

$$p_{\text{总}} = p(O_2) + p(N_2) = 0.1 \text{ MPa} + 0.04 \text{ MPa} = 0.14 \text{ MPa}$$

(4) O_2, N_2 的分体积:

$$V(O_2) = V_{\text{总}} \times \frac{p(O_2)}{p_{\text{总}}} = 3 \text{ L} \times \frac{0.1 \text{ MPa}}{0.14 \text{ MPa}} = 2.14 \text{ L}$$

$$V(N_2) = V_{\text{总}} \times \frac{p(N_2)}{p_{\text{总}}} = 3 \text{ L} \times \frac{0.04 \text{ MPa}}{0.14 \text{ MPa}} = 0.86 \text{ L}$$

练一练

有一煤气罐容积为 100 L, 27 °C 时压力为 500 kPa, 经气体分析, 煤气中 CO 的体积分数为 0.600, H_2 的体积分数为 0.100, 其余气体的体积分数为 0.300, 求此煤气罐中 CO, H_2 的物质的量。

1.2 溶液

把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体系。被分散的物质称为分散相, 把分散相分散开来的物质叫做分散介质。按分散相粒子的大小, 将分散体系分为分子(或离子)分散体系(粒子平均直径 $d < 1 \text{ nm}$)、胶体分散体系(粒子平均直径约为 $1 \sim 100 \text{ nm}$)、粗分散体系(粒子平均直径 $d > 100 \text{ nm}$)。

一种物质以分子或离子均匀地分散于另一种物质中组成的均匀而稳定的系统称为溶液。通常所说的溶液指的是液态溶液, 由溶质和溶剂组成。水是最常用的溶剂, 习惯上用 A 代表溶剂, 用 B 代表溶质。

一、溶液浓度的表示方法

在一定量的溶液或溶剂中所含有溶质的量叫溶液的浓度, 其表示方法有多种。

1. 摩尔分数

物质 B 的物质的量(n_B)与系统总物质的量($n = n_A + n_B$)之比, 称为物质 B 的摩尔分数(x_B), 即

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

摩尔分数为量纲一的量

$$x_A + x_B = 1$$

2. 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量(n_B)与溶剂 A 的质量(m_A)之比, 称为溶质 B 的质量摩尔浓度(b_B), 即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

质量摩尔浓度的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3. 质量分数

溶液中溶质 B 的质量(m_B)与溶液质量(m)之比,称为溶质 B 的质量分数(w_B),即

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

质量分数为量纲一的量。

4. 物质的量浓度

单位体积(V)的溶液内所含溶质 B 的物质的量(n_B),称为溶质 B 的物质的量浓度(c_B),简称 B 的浓度,即

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

物质的量浓度的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

练一练

30 g 乙醇(B)溶于 50 g 四氯化碳(A)中形成溶液,其密度(ρ)为 $1.28 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,试用质量分数、摩尔分数、物质的量浓度和质量摩尔浓度来表示该溶液的组成。

二、稀溶液的依数性

不同的溶质分别溶于某种溶剂中,所得的溶液其性质往往各不相同。但是只要溶液的浓度较稀,就有一类性质是共同的,即这类性质只与溶液的浓度有关,而与溶质的本性无关。这类性质包括蒸气压、沸点、凝固点和渗透压等,称之为稀溶液的依数性(依赖于溶质粒子数目的性质)。

1. 蒸气压下降

在一定温度下,将某一纯溶剂,如纯水,放在密闭容器中,水面上一部分动能较高的水分子从水面逸出,扩散到容器的空间内成为水蒸气,这种过程称为蒸发。在水分子不断蒸发的同时,有一些水蒸气分子碰到水面而又成为液态水,这种过程称为凝聚。最初蒸发速度大,随着蒸气浓度的增加,凝聚速度也随之增加,最终必然达到凝聚速度与蒸发速度相等的平衡状态。在平衡状态时,水面上的蒸气压不再改变,这时,水面上的蒸气压力称为饱和水蒸气压,简称蒸气压。水蒸气压与温度有关,温度越高,水蒸气压也就越高。

如果在水中加入一些难挥发性的物质(溶质)时,由于溶质的加入必然会降低单位体积内水分子的数目。在单位体积内逸出液面的水分子数目便也相应的减少了。因此,在同一温度下,含有难挥发溶质的溶液的蒸气压,总是低于纯溶剂的蒸气压。这里所指的溶液的蒸气压,实际上是指溶液中溶剂的蒸气压,因为难挥发的溶质的蒸气压很小,可忽略。

实验证明,在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液,蒸气压下降值为纯溶剂的蒸气压乘以溶

质在溶液中的摩尔分数,即

$$\Delta p = p_A^* \cdot x_B$$

式中 Δp 为蒸气压下降值, p_A^* 为纯溶剂的蒸气压, x_B 为溶质的摩尔分数。

换句话说,在一定温度下,稀溶液的蒸气压下降和溶质的摩尔分数成正比。这通常称为拉乌尔定律,此定律只适用于稀溶液。溶液越稀,越符合该定律。拉乌尔定律是稀溶液其他依数性的基础。

2. 沸点升高

当某一液体的蒸气压等于外界压力时,液体即沸腾,这时的温度就是该液体的沸点。可见液体的沸点是随外界压力而改变的,通常所说的沸点,是指外界压力为 101.325 kPa 时的沸点。例如水蒸气压达到 101.325 kPa 时的温度为 100 °C,该温度是水的正常沸点。如果在水中加入难挥发的溶质后,由于溶液的蒸气压下降,在 100 °C 时其蒸气压小于 101.325 kPa,因此在 100 °C 时溶液不能沸腾。只有将温度升高,使溶液的蒸气压达到 101.325 kPa,溶液才能沸腾。所以溶液的沸点高于纯溶剂的沸点。见图 1-1。

通过推导,得到

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

式中 ΔT_b 为沸点升高值, T_b 为溶液的沸点, T_b^* 为纯溶剂的沸点, K_b 为溶剂的沸点升高常数 ($K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), b_B 为溶质的质量摩尔浓度。其中 K_b 仅取决于溶剂的本性,而与溶质的性质无关。表 1-1 列出了几种常见溶剂的沸点及沸点升高常数 K_b 。

表 1-1 几种常见溶剂的沸点及沸点升高常数

溶剂	水	乙醇	丙酮	环己烷	苯	氯仿	四氯化碳
T_b^*/K	373.15	351.48	329.3	353.89	353.29	334.35	349.87
$K_b/(K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.51	1.20	1.72	2.60	2.53	3.85	5.02

练一练

苯的沸点 80.14 °C, 在 100 g 苯中溶入 13.76 g 联苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$), 求稀溶液的沸点。

3. 凝固点降低

某物质的凝固点是指在一定外界压力下(一般是常压)该物质的液相和固相达到相对平衡时的温度。如在 101.325 kPa 下,水的凝固点是 0 °C,从蒸气压的角度来看,这时冰和水的蒸气压恰好相等。所有物质在凝固点时,它的液相蒸气压必然等于固相的蒸气压。

当加入难挥发的非电解质后,溶液的蒸气压下降。但要注意,溶质是加到溶剂(如水)中,只影响溶剂(水)的蒸气压,而对固相(冰)的蒸气压没有影响。只有当温度低于纯溶剂的凝固点时

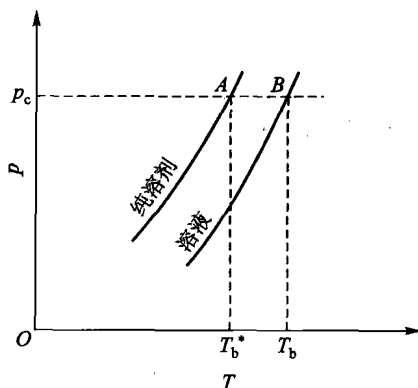


图 1-1 稀溶液沸点升高示意图

(对水而言为 0°C)，溶液的蒸气压才与冰的蒸气压相等，这时冰和溶液达到平衡，这一温度就是溶液的凝固点。所以溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点。见图 1-2。

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$$

式中 ΔT_f 为凝固点降低值， T_f 为溶液的凝固点， T_f^* 为纯溶剂的凝固点， K_f 为溶剂的凝固点降低常数 ($\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)， b_B 为溶质的质量摩尔浓度。其中 K_f 仅取决于溶剂的本性，而与溶质的性质无关。表 1-2 列出了几种常见溶剂的凝固点及凝固点降低常数 K_f 。

可利用溶液凝固点降低这一性质，例如盐和冰(或

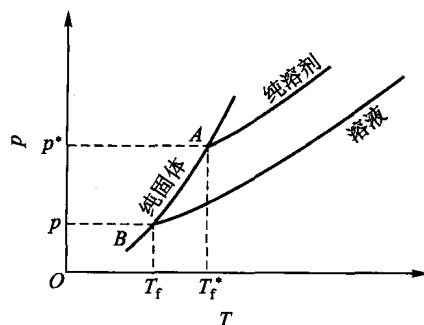


图 1-2 稀溶液凝固点降低示意图

表 1-2 几种常见溶剂的凝固点及凝固点降低常数

溶剂	水	乙酸	环己烷	苯	萘	三溴甲烷
T_f^*/K	273.15	289.75	279.65	278.65	353.50	280.95
$K_f/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.86	3.90	20.0	5.10	6.90	14.4

雪)的混合物可用作制冷剂。冰的表面总附有少量水，当撒上盐后，盐溶液在水中成溶液，此时溶液蒸气压下降，当它低于冰的蒸气压时，冰就要融化。随着冰的融化，要吸收大量的热，于是冰盐混合物的温度就降低。采用 NaCl 和冰，温度可降低到 -22°C ，用 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和冰，可降低到 -55°C 。在水产事业和食品贮藏及运输中，广泛采用食盐和冰混合而成的制冷剂。

4. 渗透压

如果用一种半透膜(如动物的膀胱、植物的表皮层、人造羊皮纸等)将蔗糖溶液和水分开(如图 1-3 所示)，这种半透膜仅允许水分子通过，而蔗糖分子却不能通过，因此蔗糖分子的扩散受到了限制。由于在单位体积内，纯水比蔗糖溶液中的水分子数目多一些，所以在单位时间内，进入蔗糖溶液中的水分子数目比离开的多，结果使蔗糖溶液的液面升高，这种溶剂分子通过半透膜自动扩散的过程称为渗透。

随着溶液液面的升高，对溶液产生附加压力，使得溶液中的溶剂向外渗透到纯水中的速度加快，最后进出膜的水分子数目相等，这时达到渗透平衡，液面不再升高。这时半透膜两边的水位差所产生的压力就是该溶液的渗透压，用符号 Π 表示。

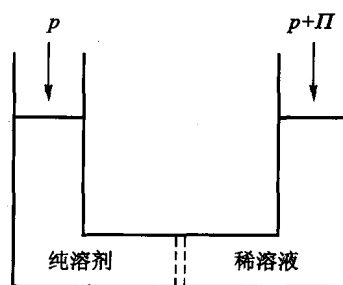


图 1-3 渗透压示意图

$$\Pi = c_B RT$$

式中 Π 为渗透压， c_B 为物质 B 的物质的量浓度， R 为摩尔气体常数， T 为热力学温度。上述的范特霍夫渗透压公式表明，在一定温度下，渗透压的大小仅由溶质的浓度决定，而与溶质的本性无关。所以，渗透压也是稀溶液的一种依数性。

1.3 胶体

胶体分散体系按分散相和分散介质的不同可分为多种类型。如表 1-3 所示。

表 1-3 胶体分类

分散介质	分散相	名称	实例
液	气	液溶胶	肥皂泡沫
	液		含水原油, 牛奶
	固		金溶胶, 泥浆, 油墨
固	气	固溶胶	浮石, 泡沫玻璃
	液		珍珠
	固		某些合金, 染色的塑料
气	液 固	气溶胶	雾, 油烟 粉尘, 烟

一、胶体的性质

1. 光学性质

当一束光照射到溶胶上, 在光束的垂直方向上可以看到一条发亮的光柱, 这种现象叫做丁达尔现象。若换成纯水或盐溶液就看不到这种现象。

丁达尔现象(图 1-4)的产生, 是由于胶体粒子对光的散射而形成的。当光线射到分散相粒子上时, 可以发生两种情况: 一种情况是粒子直径大于入射光波长, 光就从粒子表面上按一定的角度反射, 如粒子粗大的悬浊液中可以观察到这种现象; 另一种情况是粒子直径小于入射光的波长, 就会发生光的散射。这是光波绕过分散相粒子向各个方向散射出去, 散射出来的光称为乳光。胶体溶液中分散相粒子的直径在 $1 \sim 100 \text{ nm}$, 小于可见光的波长范围($400 \sim 760 \text{ nm}$), 所以当可见光通过溶液时便产生明显的散射作用。如果粒子直径太小(小于 1 nm), 光的散射极弱, 因此光线通过溶液时基本是发生光的透射作用, 没有丁达尔现象。

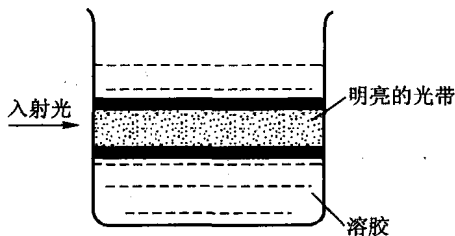


图 1-4 丁达尔现象

想一想

为什么晴朗的天空呈现蓝色, 海水也呈蓝色?

2. 动力学性质

在超显微镜下观察溶胶时, 可以看到代表分散相粒子的发光点在不断地做不规则的运动, 这

就是布朗运动。

产生布朗运动的原因,是由于分散体系中分散相粒子受周围分散介质的不断撞击的结果。在粗分散体系中,粒子较大,每秒钟可从各个方向受到无数次的冲击,这些冲击几乎互相抵消,对质量较大的粒子来讲,每受到一次冲击,它所发生的运动是非常细小而不易观察到的。但是对较小的溶胶粒子来讲,由于它受到的冲击次数要少得多,因此,从各个方向对溶胶粒子的冲击,就不易彼此完全抵消。它们在某一瞬间,来自某一方向有较大的冲量,这样就使溶胶粒子将不断改变方向、改变速度做不规则的布朗运动。

还应指出,溶胶粒子本身也有热运动。观察到的布朗运动,实际是溶胶粒子本身的热运动和分散介质分子对它冲击的综合结果。

溶胶粒子有布朗运动、能扩散,因而溶胶粒子能保持悬浮状态,不易沉降到容器底部。

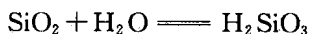
3. 电学性质

在溶胶内插入两个电极,通电后能看到溶胶粒子的迁移。有些溶胶粒子(如硫化砷溶胶)向正极移动,有些溶胶粒子(如氢氧化铁溶胶)向负极移动。在电场中,分散相粒子在分散介质中定向移动的现象称为电泳。例如在一个 U 形管中装入金黄色的 As_2S_3 溶胶,在 U 形管的两端各插入一个银电极,通电后可观察到正极附近的溶胶颜色逐渐变深,负极附近的溶胶颜色逐渐变浅。 As_2S_3 溶胶的粒子是带负电荷的。

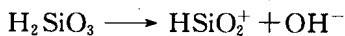
溶胶粒子为什么会带电荷呢? 其主要原因有两个。

(1) 吸附作用 溶胶是多相分散体系,有巨大的比表面,在电解质溶液中会选择吸附某种离子,而获得表面电荷。在一般情况下,胶体粒子总是优先吸附构晶离子或能与构晶离子生成难溶物的离子。例如,用 AgNO_3 和 KI 溶液制备 AgI 溶胶时,若 AgNO_3 过量,则介质中有过量的 Ag^+ 和 NO_3^- ,此时 AgI 粒子将吸附 Ag^+ 而带正电荷;若 KI 过量,则 AgI 粒子将吸附 I^- 而带负电荷。表面吸附是胶体粒子带电荷的主要原因。

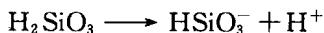
(2) 解离 胶体粒子表面上的分子与水接触时发生解离,其中一种离子进入介质水中,结果胶体粒子带电荷。例如硅溶胶的粒子是由许多 SiO_2 分子聚集而成的,其表面分子发生水化作用:



若溶液显酸性,则



生成的 OH^- 进入溶液,从而使胶体粒子带正电荷。若溶液显碱性,则



生成的 H^+ 进入溶液,结果使胶体粒子带负电荷。由此可见,介质条件(如 pH)改变时,胶体粒子的带电荷情况可能发生变化。

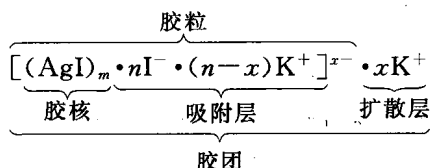
想一想

胶体是热力学不稳定体系,为什么却又能长期存在?

二、溶胶的结构

由于吸附和解离,胶体粒子成为带电粒子,而整个溶胶是电中性的,因此分散介质必然带有等量的相反电荷。现以稀 AgNO_3 与过量的稀 KI 溶液反应制备 AgI 溶胶为例,说明溶胶结构。

首先 m 个 AgI 分子形成 AgI 晶体微粒 $(\text{AgI})_m$,称为胶核,由于 KI 是过量的,溶液中还有 K^+ , NO_3^- , I^- 等离子,因为胶核有选择性地吸附与其组成相类似离子的倾向,所以 I^- 在其表面优先吸附,使胶核带上负电荷。带负电荷的胶核吸引溶液中的反电荷离子 K^+ ,使 $(n-x)$ 个 K^+ 进入紧密层,其余 x 个 K^+ 则分布在扩散层中。胶核、被吸附离子、紧密层共同组成胶粒,在溶胶中胶粒是独立运动的单位。剩下的其余反电荷离子松散地分布在胶粒外面,形成扩散层。扩散层和胶粒合称胶团,整个胶团是电中性的。胶团的结构可用下面的结构来表示:



三、胶体的聚沉

1. 溶胶的稳定性

溶胶是多相、高分散体系,具有很大的表面能,有自发聚集成较大颗粒以降低表面能的趋势,是热力学上不稳定体系。但事实上,经过净化后的溶胶,在一定条件下,却能在相当长的时间内稳定存在。溶胶之所以有相对的稳定性,主要原因有:

(1) 布朗运动 溶胶的布朗运动剧烈,能克服重力引起的沉降作用。

(2) 胶粒带电荷 由于胶粒带有相同电荷,相互排斥。胶粒带电荷是多数溶胶能稳定存在的主要原因。

(3) 溶剂化作用 在胶粒的外面有一层水化膜,它阻止了胶粒的相互碰撞而聚沉。

2. 溶胶的聚沉

溶胶的稳定性是相对的、有条件的。只要减弱或消除促使溶胶稳定的因素,就能使胶粒聚集成较大的颗粒而沉降。使胶粒聚集成较大的颗粒而沉降的过程叫做聚沉。

在生产实践中,溶胶的形成往往对生产带来不利影响。例如,沉淀物以胶状存在时,由于溶胶粒子较细,总表面积很大,吸附能力很强,因而吸附许多杂质粒子,造成分离上的困难,在过滤时,也因胶粒能穿过滤纸而使过滤失败。因此,生产实践中常须破坏胶体,促使胶粒聚沉。

使胶粒聚沉的方法如下:

(1) 加入少量电解质引起溶胶聚沉。加入电解质后,增加了溶胶中离子的总浓度,给带电荷的胶粒创造了吸引带相反电荷离子的有利条件。由于进入扩散双电层中的异电荷离子,不一定与吸附层中的离子相同,例如,在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶核表面吸附了 FeO^+ ,扩散双电层中的反离子是 Cl^- 。当溶胶中加入电解质 Na_2SO_4 时,异电荷离子 SO_4^{2-} 也能进入吸附层。这样,吸附层中反离子增多,而扩散层中反离子减少,于是就减少甚至中和了胶粒所带的电荷,使溶胶稳定性降低。当胶粒相互碰撞时,就能聚集而沉降。

不同的电解质对溶胶的聚沉能力不同。使一定量的溶胶在一定时间内开始聚沉所需电解质