

高等学校“十一五”规划教材



无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

高 岐 任健敏 主编



化学工业出版社

高等学校“十一五”规划教材

无机及分析化学

高 岐 任健敏 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

全书共分十三章,介绍了胶体和溶液,化学热力学基础,化学反应速率和化学平衡,物质结构,定量分析概论,酸碱平衡和酸碱滴定分析,沉淀溶解平衡和沉淀滴定分析,氧化还原平衡和氧化还原滴定分析,配位平衡和配位滴定分析,无机及分析化学中常用的分离方法,电化学分析法,吸光光度分析法及几种现代仪器分析方法等内容。教材各章均附有精选的思考题和习题,方便教学和自学。

本书可作为高等院校农、林、生物、食品、医学、环境等专业无机及分析化学课程的教材,也可作为科研、生产部门有关科技人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/高岐,任健敏主编. —北京:化学工业出版社,2010.8

高等学校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-09098-0

I. 无… II. ①高…②任… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. ①O61②O65

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第130567号

责任编辑:宋林青

文字编辑:徐雪华

责任校对:郑捷

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张19 彩插1 字数497千字 2010年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:30.00元

版权所有 违者必究

《无机及分析化学》编写组

主 编 高 岐 任健敏

副 主 编 胡晓娟 胡琳莉

编写人员 (以姓名笔画为序)

丘秀珍 任健敏 高 岐 胡晓娟

胡琳莉 黄冬兰

前 言

随着经济和科技的飞速发展, 教育的不断深化, 高等院校的教学内容和体系改革也有了更高的要求。21 世纪, 我国高等院校教育以培养具有综合素质的人才为主要目标。作为高等院校基础教育的组成部分——无机及分析化学, 是对学生进行素质和能力教育的重要内容。通过本课程的学习, 使学生在无机及分析化学的基本知识、基本理论、基本技能方面受到良好培训, 并能将其很好地运用到今后的学习和工作中去。

本教材面向新世纪的化学课程, 以适应高等院校对本科生人才化学素质、知识结构和创新能力的要求以及我国经济、科技和学生个性发展的需要。在编写过程中, 我们除了注意分析化学知识的覆盖面以外, 尽可能的联系实际, 给学生留下一些回味的东西, 使其体会化学的奥妙和涵义, 对基本原理产生更深一步的认识, 拓宽学生的解题思路, 对学生学习能力和学习素质的培养有所帮助, 使学生能够很好地掌握无机及分析化学的基本理论、基础知识和基本技能及其在生产实际、科学研究中的应用, 培养学生严谨的科学态度, 提高学生分析问题、综合解决问题和创新思维的能力, 为后继课程的学习及将来的工作奠定基础。

参加本书编写的作者均是长期从事无机及分析化学教学和科研的一线教师, 具有丰富的教学实践经验和较高的学术水平。在编写过程中, 查阅了大量的相关资料, 吸取了近年来国内外出版的同类教材的优点, 使之具有以下特点:

1. 注重理论联系实际, 重视基本原理、基本知识和基本实验技能。文字叙述简明扼要, 注意启发性。力求削枝强干、优化内容、突出重点、加强基础, 以符合学生的认知规律, 强化早期渗透应用的意识, 联系当前普遍关注的资源、能源、环境、材料、生物技术、生命科学等实际问题, 有利于学生分析问题、解决问题能力的培养。

2. 立足于本课程的基本知识点, 结合工、农、林、生物、食品、医学等专业学生的特点, 为适应化学学科的发展和 21 世纪教学改革的要求, 反映最新科技进步与发展动态, 增加新的科技信息并扩大学生的知识面, 教材中增加了仪器分析、无机及分析化学中常用分离方法的应用等内容。为学生将来在学科交叉领域进行创新打下基础。

3. 以“无机化学课程教学基本要求”和“分析化学课程教学基本要求”为依据, 编写时力求抓住重要的基本理论和知识, 将无机化学和分析化学的内容有机揉合在一起, 内容相同的地方相统一, 对相关内容删繁就简, 突出重点, 加强基础, 并从统一的角度做更为精炼的论述。以掌握概念、强化应用为重点, 扩大实际应用性。

4. 贯彻我国法定计量单位，用“物质的量”及其单位来处理化学反应中物质之间量的关系。

参加本教材编写的有韶关学院高岐（前言、第六章、第七章的第二节、第八章的第五、六、七节、第九章的第四节、第十章、第十一章、第十二章、第十三章）；黄冬兰（第一章）；丘秀珍（第二章、第三章、第九章的第一、二、三节）；任健敏（第五章）；河南农业大学胡晓娟（第四章、第七章的第一节）；长江大学胡琳莉（第八章的第一、二、三、四节）。

本书旨在为农、林、工、生物、食品、医学等专业提供一本内容新颖、适于教与学的无机及分析化学教材。在编写过程中，我们努力做到内容深入浅出，循序渐进，重点突出，文字通俗易懂，概念准确清晰。根据专业不同，教学内容可适当进行调整。但限于编者水平，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者
2010 年 4 月

目 录

第一章	溶液和胶体	1
第一节	溶液	1
第二节	胶体溶液	10
	思考题与习题	17
第二章	化学热力学基础	18
第一节	基本概念	18
第二节	化学反应热	20
第三节	吉布斯自由能	26
	思考题与习题	28
第三章	化学反应速率和化学平衡	31
第一节	化学反应速率及表示方法	31
第二节	化学反应速率理论简介	32
第三节	影响反应速率的因素	33
第四节	化学平衡	36
	思考题与习题	44
第四章	物质结构	46
第一节	原子结构	46
第二节	分子结构	63
	思考题与习题	73
第五章	定量分析概论	75
第一节	定量分析方法	75
第二节	定量分析的过程	76
第三节	定量分析误差	78
第四节	提高分析结果准确度的方法	82
第五节	有限测定实验数据的统计处理	83
第六节	滴定分析法概述	87
	思考题与习题	93
第六章	酸碱平衡和酸碱滴定分析	95
第一节	酸碱质子理论	95
第二节	弱电解质的解离平衡	96
第三节	缓冲溶液	98
第四节	酸碱溶液 pH 值的计算	102
第五节	酸度对水溶液中弱酸(碱)型体分布的影响	108
第六节	酸碱指示剂	110
第七节	酸碱滴定曲线和指示剂的选择	113
第八节	酸碱滴定分析的应用	119

	思考题与习题	121
第七章	沉淀溶解平衡和沉淀滴定分析	124
	第一节 沉淀溶解平衡	124
	第二节 沉淀滴定分析	131
	思考题与习题	138
第八章	氧化还原平衡和氧化还原滴定分析	140
	第一节 原电池和电极电势	140
	第二节 氧化还原反应进行的方向和限度	148
	第三节 电极电势的应用	152
	第四节 元素电势图及其应用	154
	第五节 氧化还原滴定分析	155
	第六节 氧化还原滴定方法及应用	160
	第七节 氧化还原滴定的预处理	168
	思考题与习题	170
第九章	配位平衡和配位滴定分析	173
	第一节 配位化合物的基本概念	173
	第二节 配位化合物的化学键理论	176
	第三节 配位平衡	180
	第四节 配位滴定分析	183
	第五节 配位滴定分析的应用	199
	思考题与习题	200
第十章	定量分析的分离方法	203
	第一节 概述	203
	第二节 沉淀分离法	203
	第三节 萃取分离法	205
	第四节 离子交换分离法	208
	第五节 色谱分离法	211
	思考题与习题	213
第十一章	电化学分析法	214
	第一节 电势分析法	214
	第二节 离子选择性电极	221
	第三节 电导分析法	225
	第四节 库仑分析法	227
	第五节 极谱分析法	228
	思考题与习题	231
第十二章	吸光光度分析法	232
	第一节 吸光光度分析概述	232
	第二节 吸光光度分析的基本原理	232
	第三节 显色反应及其条件的选择	236
	第四节 吸光光度分析方法及仪器	239
	第五节 光度分析误差及测量条件的选择	243
	第六节 吸光光度分析的应用	244
	思考题与习题	248

第十三章	几种现代仪器分析方法	250
第一节	原子吸收光谱分析法	250
第二节	原子发射光谱分析法	253
第三节	荧光分析和化学发光分析	258
第四节	红外光谱分析	263
第五节	气相色谱分析法	267
第六节	流动注射分析法	273
	思考题与习题	275
附录		277
一、	中华人民共和国法定计量单位	277
二、	一些基本物理常数	278
三、	一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15K)	279
四、	元素的原子半径 (pm)	283
五、	元素的第一电离能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	284
六、	一些元素的电子亲和能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	285
七、	元素的电负性	285
八、	一些化学键的键能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 298.15K)	286
九、	鲍林离子半径 (pm)	286
十、	弱酸在水中的解离常数 (25℃)	287
十一、	弱碱在水中的解离常数 (25℃)	288
十二、	常用缓冲溶液的 pH 范围	288
十三、	难溶化合物的溶度积常数 (25℃)	289
十四、	标准电极电势表 (25℃)	290
十五、	部分氧化还原电对的条件电极电势表 (25℃)	291
十六、	金属离子与 EDTA 配合物的 $\lg K_f^\ominus$ (25℃)	292
十七、	配离子的积累稳定常数	293
十八、	化合物的相对分子质量表	293
参考文献		296

第一章 溶液和胶体

溶液和胶体是物质在自然界中存在的两种形式，它们与日常生活和生产实践有着密切的联系。生物体内的各种无机盐、有机成分等均以溶液或溶胶（胶体溶液）的形式存在。在工农业生产中，农药的使用、无土栽培技术的应用、组织培养液的配制、土壤的改良、工业废水的净化处理等都离不开溶液与溶胶的知识。

第一节 溶 液

一、分散系及其分类

一种或几种物质以细小的粒子分散在另一种物质里所形成的体系称为分散系。被分散的物质称分散质（或称分散相），把分散质分散开来的物质称为分散剂（或称分散介质）。

例如，泥浆是一种分散系，其中黏土是分散质，水是分散剂；牛奶也是一种分散系，其中奶油、蛋白质和乳糖是分散质，水是分散剂。

按照分散质粒子的大小，可将分散系分为分子分散系、胶体分散系和粗分散系三类，见表 1-1。

表 1-1 分散系分类（一）

类 型	粒子直径/nm	分散系名称	主 要 特 征	
分子、离子分散系	<1	真溶液	均相 ^① ，稳定，扩散快，颗粒能透过滤纸半透膜，光散射极弱	单相体系
胶体分散系	1~100	高分子溶液	均相，稳定，扩散慢，颗粒不能透过滤纸和半透膜，光散射弱，黏度大	
		溶胶	多相，较稳定，扩散慢，颗粒不能透过半透膜，光散射强	多相体系
粗分散系	>100	乳状液 悬浊液	多相，不稳定，扩散慢，颗粒不能透过滤纸及半透膜，无光散射	

① 在体系内部物理性质和化学性质完全相同且均匀的部分称为相。

以上三种分散系之间虽然有明显的区别，但是没有截然的界限，三者之间的过渡是渐变的。实际上，有些颗粒直径为 500nm 的分散系也表现出溶胶的性质，并且某些系统可以同时表现出两种或者三种分散系的性质。

分散系的另一种分类法，是按照物质的聚集状态进行分类。见表 1-2。

二、溶液的浓度

溶液的浓度是指溶液中溶质的含量，其表示方法可分为两大类，一类是用溶质和溶剂的相对量表示，另一类是用溶质和溶液的相对量表示。由于溶质、溶剂或溶液使用的单位不同，浓度的表示方法也不同。最常用的有以下几种：物质的量浓度、物质的量分数（摩尔分

数)、质量摩尔浓度。

表 1-2 分散系分类 (二)

分散质	分散剂	实例	分散质	分散剂	实例
固	液	糖水、溶胶、油漆、泥浆	气	固	泡沫塑料、海绵、木炭
液	液	豆浆、牛奶、石油、白酒	固	气	烟、灰尘
气	液	汽水、肥皂泡沫	液	气	云、雾
固	固	矿石、合金、有色玻璃	气	气	煤气、空气、混合气
液	固	珍珠、硅胶、肌肉、毛发			

1. 物质的量浓度

物质的量浓度是指单位体积的溶液中所含溶质 B 的物质的量, 用符号 $c(B)$ 表示。即

$$c(B) = \frac{n(B)}{V} \quad (1-1)$$

因
$$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)} \quad (1-2)$$

故有
$$c(B) = \frac{m(B)}{M(B)V} \quad (1-3)$$

在式(1-1)中, B 代表溶质的化学式; $n(B)$ 为溶质 B 的物质的量, 它的国际单位 (SI) 是 mol; V 表示溶液的体积, 其国际单位是 m^3 ; 所以物质的量浓度 $c(B)$ 的国际单位是 $mol \cdot m^{-3}$ 。由于此单位太小, 使用不便, 常用其倍数单位 $mol \cdot L^{-1}$ 或 $mol \cdot dm^{-3}$ 。

在式(1-2)中, $m(B)$ 是物质 B 的质量, 常用单位为 g; $M(B)$ 是物质 B 的摩尔质量, 其国际单位是 $kg \cdot mol^{-1}$, 常用单位为 $g \cdot mol^{-1}$ 。以 $g \cdot mol^{-1}$ 为单位时, 任何原子、分子或离子的摩尔质量在数值上等于其相对原子质量、相对分子质量或相对离子质量。

例如, 每升溶液中含 $0.1 mol NaOH$, 其浓度表示为 $c(NaOH) = 0.1 mol \cdot L^{-1}$, 也可表示为 $c_{NaOH} = 0.1 mol \cdot L^{-1}$ 。

【例 1-1】 将 $36.00 g HCl$ 溶于 $64.00 g H_2O$ 中, 配成溶液, 所得溶液的密度为 $1.19 g \cdot mL^{-1}$, 求 $c(HCl)$ 为多少?

解: 已知 $m(HCl) = 36.00 g$, $m(H_2O) = 64.00 g$, $d = 1.19 g \cdot mL^{-1}$, $M(HCl) = 36.46 g \cdot mol^{-1}$, 则在 $1 L$ 该 HCl 溶液中, HCl 所占质量为

$$m(HCl) = 1.19 g \cdot mL^{-1} \times 1000 mL \times \frac{36.00 g}{36.00 g + 64.00 g} = 428 g$$

由 $n_B = \frac{m_B}{M_B}$, $c_B = \frac{n_B}{V}$, 则 $c_B = \frac{m_B}{M_B \cdot V}$, 即

$$c(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl) \cdot V} = \frac{428 g}{36.46 g \cdot mol^{-1} \times 1.00 L} = 11.8 mol \cdot L^{-1}$$

由于溶液的体积随温度而变, 导致“物质的量浓度”也随温度而变。为避免温度对数据的影响, 常使用不受温度影响的浓度表示方法, 如质量分数、质量摩尔浓度等。

2. 质量摩尔浓度

溶质的物质的量与溶剂质量的比值叫做质量摩尔浓度, 用符号 b 表示:

$$b = \frac{n}{m_{\text{剂}}} = \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}} m_{\text{剂}}} \quad (1-4)$$

【例 1-2】 $50 g$ 水中溶解 $0.585 g NaCl$, 求此溶液的质量摩尔浓度。

解: $NaCl$ 的摩尔质量 $M(NaCl) = 58.44 g \cdot mol^{-1}$

$$b(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$= \frac{0.585\text{g}}{58.44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 50\text{g} \times 10^{-3}} = 0.20\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

质量摩尔浓度与体积无关, 故不受温度变化的影响。对于较稀的水溶液来说, 质量摩尔浓度近似地等于其物质的量浓度。

3. 质量浓度

每升溶液中所含溶质 B 的质量 (g) 称为质量浓度, 用符号 ρ 表示, 单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算公式为:

$$\rho = \frac{m_B}{V} \quad (1-5)$$

4. 摩尔分数

溶液中某种组分物质的量占溶液总物质的量的分数称为摩尔分数, 用符号 x 表示。如果溶液是由溶质 A 和溶剂 B 两组分组成, 则 A 和 B 的摩尔分数可表示如下:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1-6)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-7)$$

溶液各组分物质的摩尔分数之和等于 1, 即 $x_A + x_B = 1$, 对于多组分系统来说则有 $\sum x_i = 1$ 。

【例 1-3】 在 100g 溶液中溶有 10.0g KCl, 求水和 KCl 的摩尔分数。

解: 依题意 100g 溶液中含有 10.0g KCl 和 90.0g 水。

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{10.0\text{g}}{74.6\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.134\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90.0\text{g}}{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0\text{mol}$$

$$x(\text{KCl}) = \frac{n(\text{KCl})}{n(\text{KCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.134\text{mol}}{0.134\text{mol} + 5.0\text{mol}} = 0.026$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{KCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.0\text{mol}}{0.134\text{mol} + 5.0\text{mol}} = 0.974$$

5. 质量分数

混合系统中, 某组分 B 的质量 (m_B) 与混合物总质量 (m) 之比, 称为组分 B 的质量分数, 用符号 w_B 表示, 其量纲为 1, 表达式为:

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-8)$$

质量分数, 也常称为质量百分浓度 (用百分率表示则再乘以 100%)。

【例 1-4】 在常温下取 NaCl 饱和溶液 10.00mL, 测得其质量为 12.003g, 将溶液蒸干, 得 NaCl 固体 3.173g。求: (1) 物质的量浓度; (2) 质量摩尔浓度; (3) 饱和溶液中 NaCl 和 H_2O 的摩尔分数; (4) NaCl 饱和溶液的质量分数; (5) 质量浓度。

解: (1) NaCl 饱和溶液的物质的量浓度为:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V} = \frac{3.173\text{g}/58.44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{10.00 \times 10^{-3}\text{L}} = 5.42\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) NaCl 饱和溶液的质量摩尔浓度为:

$$b(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3.173\text{g}/58.44\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{(12.003-3.173)\times 10^{-3}\text{kg}} = 6.14\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

(3) NaCl 饱和溶液中

$$n(\text{NaCl}) = 3.173\text{g}/58.44\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.0542\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (12.003-3.173)\text{g}/18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.491\text{mol}$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl})+n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.0542\text{mol}}{0.0542\text{mol}+0.491\text{mol}} = 0.10$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 1-x(\text{NaCl}) = 1-0.10 = 0.90$$

(4) NaCl 饱和溶液的质量分数为:

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl})+m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3.173\text{g}}{12.003\text{g}} = 0.2644 = 26.44\%$$

(5) NaCl 饱和溶液的质量浓度为:

$$\rho = \frac{m(\text{B})}{V} = \frac{3.173\text{g}}{10.00\times 10^{-3}\text{L}} = 317.3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

三、溶液的依数性

溶质的溶解是个物理化学过程。溶解的结果是溶质和溶剂的某些性质相应地发生了变化, 这些性质变化可分为两类: 一类是由溶质本性决定的, 如溶液的密度、颜色、体积、导电性和酸碱性等。另一类性质是由溶质粒子数目的多少决定的, 如蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降、渗透压等。这些性质均与溶质的粒子数目有关, 而与溶质的本性无关, 称为溶液的依数性。溶液的依数性只有在溶液的浓度很稀时才有规律, 而且溶液越稀, 其依数性的规律性越强。我们着重讨论难挥发非电解质稀溶液的依数性。

1. 溶液的蒸气压下降

物质分子在不断地运动着。在一定温度下, 将纯液体放在密闭的容器中, 液体表面一部分

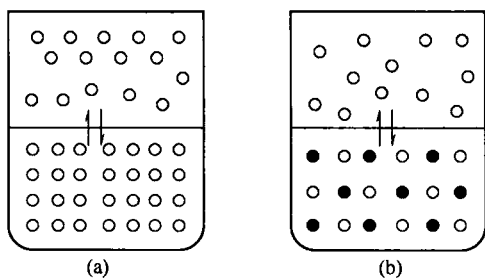


图 1-1 纯溶剂 (a) 和溶液蒸气压下降 (b) 示意图

○代表溶剂分子; ●代表溶质分子

能量较高的分子会克服其他分子对它的吸引而逸出, 成为蒸气分子, 这个过程称为蒸发。在液体分子不断蒸发的同时, 液面上方的蒸气分子也可以被液面分子吸引或受外界压力的作用重新回到液体中, 这个过程称为凝聚。开始时, 因空间没有蒸气分子, 蒸发速度较快, 随着蒸发的进行, 液面上方的蒸气分子逐渐增多, 凝聚速度随之加快。一定时间后, 当蒸发速度和凝聚速度相等时, 该液体和它的蒸气处于两相平衡状态 [见图 1-1

(a)]。在平衡时, 单位时间内由液面蒸发的分子数和由气相返回液体的分子数相等, 此时的蒸气称为饱和蒸气, 饱和蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压, 简称蒸气压。

一定温度下, 纯液体的蒸气压是一个定值。若在纯溶剂中溶解少量难挥发非电解质 (如蔗糖), 则可发现在同一温度下, 稀溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。这种现象称为溶液的蒸气压下降。产生这种现象的原因是由于在纯溶剂中加入难挥发非电解质后, 每个溶质分子与若干个溶剂分子相结合, 形成了溶剂化分子, 溶剂化分子的形成, 一方面束缚了一些能量较高的溶剂分子, 另一方面又占据了溶液的一部分表面 [见图 1-1(b)], 使得在单位时间内逸出液面的溶剂分子相应减少, 达到平衡状态时, 溶液的蒸气压必定低于纯溶剂的蒸气压, 且溶液浓度越大, 蒸气压下降得越多。

1887年法国物理学家拉乌尔 (Raoult) 研究了溶质对纯溶剂的凝固点和蒸气压的影响, 得出如下结论: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压 (p), 等于纯溶剂的蒸气压 (p_B^*) 乘以溶剂的摩尔分数 (x_B), 这种定量关系称为拉乌尔定律。其数学表达式为:

$$p = p_B^* \cdot x_B \quad (1-9)$$

式中, p 表示溶液的蒸气压; p_B^* 表示纯溶剂的蒸气压; x_B 为溶剂的摩尔分数。对于双组分溶液, 有 $x_A + x_B = 1$, 所以, $p = p_B^* (1 - x_A)$

$$\Delta p = p_B^* - p = p_B^* \cdot x_A \quad (1-10)$$

拉乌尔定律的另一种表述是: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降 (Δp) 与溶质的摩尔分数 (x_A) 成正比, 而与溶质的本性无关。

因为 $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$, 当溶液很稀时, $n_B \gg n_A$, 则 $x_A \approx \frac{n_A}{n_B}$ 。

如果溶剂是水, 且质量为 1000g, 则溶质 A 的物质的量 n_A 就等于溶液的质量摩尔浓度 b 。

$$\text{因为} \quad n_B \approx \frac{1000\text{g}}{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55.6\text{mol}$$

$$\text{所以} \quad \Delta p = p_B^* x_A \approx p_B^* \frac{n_A}{n_B} \approx p_B^* \frac{b}{55.6}$$

在一定温度下, 纯溶剂的蒸气压 (p^*) 是一定值, 所以 $\frac{p_B^*}{55.6}$ 为一常数, 用 K 表示, 则有:

$$\Delta p = K \cdot b(A) \quad (1-11)$$

式(1-11)表明, 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降近似地与溶质 A 的质量摩尔浓度 b 成正比, 而与溶质的种类无关。

2. 溶液的沸点升高

沸点是指液体的蒸气压等于外界大气压力时液体的温度。显然液体的沸点是随外界大气压力而改变的, 通常所指的沸点, 是指外界大气压力为 101.325kPa 下的沸点, 并称为正常沸点。例如水的蒸气压达到 101.325kPa 时的温度为 100°C, 因此该温度是水的正常沸点。

如果在纯水中加入少量难挥发的非电解质, 由于溶液的蒸气压下降, 在 100°C 其蒸气压小于 101.325kPa (见图 1-2), 因此 100°C 时溶液不能沸腾。欲使溶液沸腾, 必须升高温度, 直到溶液的蒸气压刚好等于外界大气压力

(101.325kPa) 时, 溶液才能沸腾。所以, 溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。溶液的沸点升高 (ΔT_b) 等于溶液的沸点 (T_b) 与纯溶剂的沸点 (T_b^*) 之差。

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad (1-12)$$

溶液沸点升高的根本原因是溶液的蒸气压下降。溶液越浓, 蒸气压越低, 沸点升高越多。由于溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比 [见式(1-11)], 所以难挥发非电

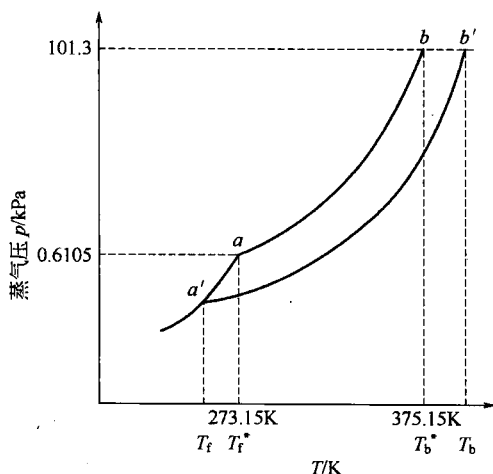


图 1-2 溶液沸点升高和凝固点下降
 ab 为纯水蒸气压; $a'b'$ 为稀溶液蒸气压;
 aa' 为冰的蒸气压

解质稀溶液的沸点升高近似地与溶质 A 的质量摩尔浓度成正比, 即

$$\Delta T_b = K_b \cdot b(A) \quad (1-13)$$

式中, K_b 称为摩尔沸点升高常数, 这个数值只取决于溶剂, 而与溶质无关。 K_b 值可以理论推算, 也可以实验测定, 其单位为 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。不同的溶剂有不同的 K_b 值, 见表 1-3。

应用式(1-13), 可以计算溶液的沸点或测定难挥发非电解质的摩尔质量。

【例 1-5】 在 300g 水中溶解 10.0g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), 试求该溶液在 101.3kPa 时的沸点。[已知 $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

解:
$$b(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{10.0 \times 1000}{180 \times 300} = 0.185 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

查表得 $K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.512 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$\Delta T_b = K_b(\text{H}_2\text{O}) \cdot b(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.512 \times 0.185 = 0.09 (\text{K})$$

$$T_b = T_b^* + \Delta T_b = 373.15 + 0.09 = 373.24 (\text{K})$$

表 1-3 几种溶剂的 K_b 和 K_f 值

溶剂	沸点 T_b/K	$K_b/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	凝固点 T_f/K	$K_f/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水	373.15	0.512	273.15	1.86
苯	353.15	2.53	278.5	5.12
乙酸	390.9	3.07	289.6	3.90
四氯化碳	349.7	5.03	250.2	29.8
氯仿	334.45	3.63	209.65	—
乙醚	307.95	2.02	156.95	—

3. 凝固点下降

凝固点是指液体的蒸气压等于其固体蒸气压时体系对应的温度, 此时液体的凝固和固体的熔化处于动态平衡。溶液的凝固点下降是其蒸气压下降的另一个必然结果。如图 1-2 所示, 水的蒸气压等于冰的蒸气压 (均等于 0.610 5kPa) 时的温度是 273.15K (0°C), 此时水和冰共存, 所以, 在空气中水的凝固点是 273.15K。往纯水中加入少量难挥发的非电解质后, 由于溶液的蒸气压下降, 当温度是 273.15K 时, 溶液的蒸气压小于冰的蒸气压, 溶液和冰不能共存。欲使溶液的蒸气压等于冰的蒸气压, 溶液和冰共存, 必须降低温度, 此时的温度称为溶液的凝固点。溶液的凝固点是溶液的蒸气压与固相纯溶剂的蒸气压相等时的温度。显然, 溶液的凝固点 T_f 总是低于纯溶剂的凝固点 T_f^* , 这种现象称为溶液的凝固点下降, 即有

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f \quad (1-14)$$

溶液凝固点下降的原因也是溶液的蒸气压下降。溶液越浓, 溶液的蒸气压下降越多, 凝固点下降越多。同理, 因为溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比 [见式(1-11)], 所以, 难挥发非电解质稀溶液的凝固点下降也近似地与溶质 A 的质量摩尔浓度成正比, 即:

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(A) \quad (1-15)$$

式中, K_f 称为摩尔凝固点下降常数, 常见溶剂的 K_f 值见表 1-3。

【例 1-6】 2.60g 尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] 溶于 50.0g 水中, 试计算此溶液的凝固点和沸点。已知 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] 的摩尔质量为 $60.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 尿素的质量摩尔浓度
$$b = \frac{m(\text{尿素})}{M(\text{尿素}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2.60\text{g}}{60.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 50.0\text{g} \times 10^{-3}} = 0.867 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

溶液的沸点升高值
$$\Delta T_b = K_b \cdot b(A) = 0.512 \times 0.867 = 0.44 (\text{K})$$

溶液的沸点 $T_b = 373.15 + 0.44 = 373.59(\text{K})$

溶液的凝固点降低值 $\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{A}) = 1.86 \times 0.867 = 1.61(\text{K})$

溶液的凝固点 $T_f = 273.15 - 1.61 = 271.54(\text{K})$

【例 1-7】取 0.749g 某氨基酸溶于 50.0g 水中，测得其凝固点为 272.96K，试求该氨基酸的摩尔质量。

解：根据式(1-15)，有

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{A}) = 1.86 \times \frac{0.749\text{g}}{M(\text{A}) \times 50.0\text{g} \times 10^{-3}}$$

因为 $\Delta T_f = 273.15 - 272.96 = 0.19(\text{K})$

所以 $M(\text{A}) = \frac{1.86 \times 0.749}{0.19 \times 50.0 \times 10^{-3}} = 146.6(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$

在生产和科学实验中，溶液的凝固点下降这一性质具有广泛的用途。例如，根据凝固点下降的原理，人们常用冰盐混合物作冷冻剂。冰的表面总附有少量水，当撒上盐后，盐溶解在水中形成溶液，此时溶液的蒸气压下降，当它低于冰的蒸气压时，冰就要融化，冰的融化需要吸收大量的热，于是冰盐混合物的温度就降低。另外，溶液的凝固点下降还有助于说明植物的防寒抗旱功能。植物体内细胞中具有多种可溶物（氨基酸、糖等），这些可溶物的存在，使细胞液浓度增大，细胞的蒸气压下降，凝固点降低，保证了在一定低温条件下细胞液不致结冰，且使细胞内水分的蒸发量减少，从而使植物表现出一定的耐寒性和抗旱性。此外，冬季汽车水箱中常加的防冻液也是凝固点降低的应用。

4. 溶液的渗透压

图 1-3(a) 所示的容器中，左边盛纯水，右边盛糖水，中间用半透膜（一种只允许小分子通过而不允许大分子通过的物质，如动物肠衣、细胞膜、火棉胶等）隔开，并使两端液面高度相等。经过一段时间后，可以观察到左端纯水液面下降，右端糖水液面升高 [见图 1-3(b)]，说明纯水中一部分水分子通过半透膜进入了溶液，这种溶剂分子通过半透膜向溶液扩散的过程称为渗透。

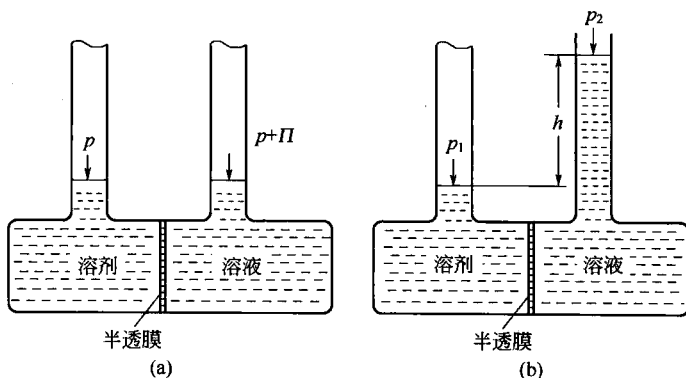


图 1-3 渗透压示意图

渗透现象产生的原因可解释为：溶液的蒸气压小于纯溶剂的蒸气压，所以纯水分子通过半透膜进入溶液的速率大于溶液中水分子通过半透膜进入纯水的速率，因此使糖水体积增加，液面升高。随着渗透作用的进行，右端水柱逐渐升高，水柱产生的静水压使溶液中的水分子渗出速率增加，当水柱达到一定的高度时，静水压恰好使半透膜两边水分子的渗透速率相等，此时体系处于渗透平衡状态。在一定温度下，如果在蔗糖溶液液面上施加压力，使两边液面重新持平，这时水分子从两边穿过的数目完全相等，再次达渗透平衡，这时溶液液面

上施加的压力,称为该溶液的渗透压,用符号 Π 表示。

如果半透膜两侧溶液的浓度相等,则渗透压相等,这种溶液称为等渗溶液。如果半透膜两侧的溶液的浓度不相等,其渗透压不等,渗透压高的称为高渗溶液,渗透压低的称为低渗溶液。

当外加在溶液上的压力超过渗透压,反而会使溶液中的水向纯水的方向流动,使水的体积增加,这个过程叫做反渗透。反渗透广泛地应用于海水淡化、工业废水或污水处理和溶液的浓缩等方面。

1886年,荷兰物理学家范特霍夫 (Van't Hoff) 综合实验结果指出,在一定温度下难挥发非电解质稀溶液的渗透压与溶质 (A) 的物质的量浓度成正比,即:

$$\begin{aligned}\Pi V &= n(A)RT \\ \Pi &= c(A)RT\end{aligned}\quad (1-16)$$

式中, V 是溶液的体积; $n(A)$ 是该体积中所含溶质的物质的量; R 是摩尔气体常数; T 是热力学温度; $c(A)$ 是物质的量浓度。

对于很稀的水溶液,则有:

$$\Pi = b(A)RT \quad (1-17)$$

即在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的渗透压与溶质的质量摩尔浓度成正比,也就是说,与溶液中所含溶质的数目成正比,而与溶质的本性无关。必须注意,渗透压只有当溶液与溶剂被半透膜隔开时才会产生。另外,如果半透膜外不是纯水,而是一种较稀的溶液,渗透现象也可以发生,此时水分子由稀溶液进入浓溶液,即由渗透压低的部位移向渗透压高的部位。渗透压是溶液的一种性质,它的产生有两个条件:一是有半透膜存在;二是半透膜两侧的溶液必须存在浓度差。

溶液的渗透压可用来测定溶质的相对分子质量,尤其在测定大分子化合物的相对分子质量时更为适用。

【例 1-8】 在 1L 溶液中含有 5.0g 血红素, 298K 时测得该溶液的渗透压为 182Pa, 求血红素的平均摩尔质量。

解: 由 $\Pi = c(A)RT$ 得

$$c(A) = \frac{\Pi}{RT} = \frac{182\text{Pa}/1000}{8.314\text{kJPa}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\text{K}} = 7.3 \times 10^{-5} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$$

$$M = \frac{5.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}}{7.3 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 6.8 \times 10^4 \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

渗透现象和生命科学有着密切的联系,它广泛存在于动植物的生理活动中。如动植物体内的体液和细胞液都是水溶液,通过渗透作用,水分可以从植物的根部被输送到几十米高的顶部。医院给病人配制的静脉注射液必须和血液等渗,因为浓度过高,水分子则从红细胞中渗出,导致红细胞干瘪;浓度过低,水分子渗入红细胞,导致红细胞胀裂。同样的原因淡水鱼不能在海水中养殖;盐碱地不利于植物生长;给农作物施肥后必须立即浇水,否则会引起局部渗透压过高,导致植物枯萎。

四、电解质稀溶液

1. 电解质溶液

酸、碱和盐都是电解质。大多数盐和强碱是离子型化合物,它们溶于水时,与极性的水分子结合成水合离子。这个过程可简单表示为

