

GENERAL CHEMISTRY

普通化学

主编 周为群 朱琴玉

◆ 苏州大学出版社

普通化学

主 编 周为群 朱琴玉

副主编 杨 文 薛明强

曹 洋 施 玲

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/周为群,朱琴玉主编. —苏州: 苏州
大学出版社, 2010. 8
ISBN 978-7-81137-512-1

I. ①普… II. ①周…②朱… III. ①普通化学—高
等学校—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 149292 号

普通化学

周为群 朱琴玉 主编

责任编辑 陈孝康

苏州大学出版社出版发行

(地址: 苏州市十梓街 1 号 邮编: 215006)

宜兴市盛世文化印刷有限公司印装

(地址: 宜兴市万石镇南漕河滨路 58 号 邮编: 214217)

开本 787 mm×1 092 mm 1/16 印张 28 字数 695 千

2010 年 8 月第 1 版 2010 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-81137-512-1 定价: 43.00 元

苏州大学版图书若有印装错误, 本社负责调换

苏州大学出版社营销部 电话: 0512-65225020

苏州大学出版社网址 <http://www.sudapress.com>

Preface

序

化学是研究物质及其变化的科学。宇宙万物中,大至银河系的星体,小至生物细胞及细胞核中的 DNA 序列,无一不是化学家研究的范畴。人类赖以生存的衣、食、住、行中的各种物质都是由化学元素构成的。现代高新科技中一切创造发明,如由火箭运载到宇宙中的人造卫星和航天飞船,以硅材料为核心技术、以大规模集成电路为基础的电子计算机技术,以光纤和数码技术构成的互联网技术,以及 2009 年诺贝尔化学奖得主约纳特等的核糖体的结构测定和生理学与医学奖得主格雷德等的“端粒”和端粒酶的发现及其对染色体的保护机理的创立,都离不开化学,没有化学的参与就没有以上的创造和发现。化学研究的重要性在当今世界是不言而喻的。

正是基于化学对很多学科有重要的作用,因此,高等学校中除化学专业外,理、工、医、农、生物、材料学中的许多专业都将化学作为基础课。但现代化学发展迅猛,可谓日新月异、内容繁多,如何将化学基础知识在一定课时内授予学生,并使学生基本掌握,首先遇到的就是教材是否适用的问题。

本教材是编者通过多年教学生涯的不断积累,在对教学内容推陈出新的基础上编写而成的。书中囊括了学习现代化学所必备的基础知识,包括无机化学、分析化学、仪器分析、物理化学,以及物质结构的一些基本知识。对教材的编排也作了精心的考虑,如将能够判断化学反应进行的方向和限度的热力学放在第二章。此外,教材充分介绍了分析化学,并对仪器分析也作了较详尽的介绍。教材的这种安排,使学生在应用化学知识和仪器操作技能、技巧方面能打下一定的基础。

另外,本教材在物理化学中涉及原电池和氧化还原及化学反应的理论部分也作了较为详细的介绍,使学生对电池在现代能源中的重要作用有了深刻的认识,并引导学生深入理解化学反应发生的机理。本教材对物质结构内容的安排也恰到好处。在介绍元素知识方面,着重介绍一些重要的元素是完全必要的,如果不是这样,势必使教材过于庞大。总之,本书对非化学和非化工类专业的大学生来说,确实是一本难得的合适教材。

曹 阳

2010 年 6 月

前 言

进入 21 世纪以来,国内外高等教育进行了较大的改革,一些综合性大学通过合并和重新组合,专业门类、学科方向更加齐全。随着一些先进教学理念的引入,专业基础教学的口径逐渐拓宽。为了顺应学科发展和教学改革的需要,编写一本适用于不同专业的大学普通化学课程的教材很是必要。

大学普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课,是非化学和非化工类专业的一门重要基础课程,其教学目标是学生通过对化学反应基本规律和物质结构的学习,了解当代化学学科的基本理论和框架,并能运用化学的理论、观点和方法来处理在专业学习中的有关化学的问题。目前国内外大学普通化学教材种类繁多,各有各的特色。有的普通化学教材,除了无机化学的基本内容外,还有有机化学和物质结构的内容;也有的普通化学教材,仅介绍无机化学的基本内容。

作为学生进入大学后的一门化学基础课程,普通化学的教学改革一直在各高校循序渐进地进行着。为了充分体现注重基础、淡化专业的现代基础课教学理念,让学生接触更多的前沿知识,增强他们的动手能力,使他们在学普通化学时能够有足够的选择空间,我们组织有关教师编写了《普通化学》一书。

本教材首先阐述了化学的基本原理、水溶液的知识和电化学原理,再介绍了原子和分子结构的基础知识,对近代配合物的基本知识也作了介绍,同时对分析化学的基础知识和一些近代常用分析方法进行了简单介绍,最后介绍了一些重要元素和化合物的组成、结构、性质及其变化规律和化学实验的基础知识。与一般的普通化学教材相比,本教材增加了部分分析化学和化学实验的内容。我们认为,普通化学是一门实验课程,在授课时间相对较少的情况下,对化学实验基础知识的介绍很有必要。2007 年我们编写了《无机及分析化学》一书,经 2007 级、2008 级学生使用,收到了良好的效果。本教材在《无机及分析化学》的基础上,根据教学要求作了大量的补充与调整,在部分内容上作了必要的修改,以适应普通化学教学的需要。

教学改革的基本宗旨是重视学生各种能力的培养,不仅要帮助学生积累更多的知识,学会更多解决问题的办法,而且要帮助学生增长智慧,让他们在未来的工作中更聪明地解决问题。因此,本教材在编写中力求做到:

1. 方便自学

为了使学能主动地学习,首要的是提高学习兴趣。本教材介绍了与相关知识点有关的诺贝尔奖得主和一些有重大贡献的科学家的生平,力图使学习过程成为一个激发学习兴趣的过程。本教材除了在内容安排上下工夫外,还注意摆脱传统教科书的叙述方式,力求使语言更加生动、讨论更有启发性。

2. 启发思维

本教材尽可能结合相关专业的实际问题和日常生活实践及本书编者在科研工作中接触到的问题进行阐述,以表明基础知识可用于解决实际问题,科学的理论可从实际问题的解决中提炼出来.这样做有助于鼓励学生在学习中发现和提出问题.我们力求启发学生跳出书本,敞开思想,大胆质疑,敢于提出自己的看法,认识科学发展的过程.对于学生来说,不了解结构化学、热力学和动力学的发展过程,就很难正确而深刻地理解有关概念和理论;如果把它们当成绝对的真理,就会失去进一步钻研的心态和动力.在化学发展史上,就有一些曾经被认为正确的理论,到后来却又证明是不正确或者不全面的.回顾过去,认识现在,才能放眼未来.

本教材的编写人员有:丁建刚、朱利明、朱琴玉、任志刚、李宝宗、李敏、杨文、周为群、钟文星、曹洋、曹雪琴、施玲、储海虹、薛明强.全书由曹阳教授审阅,周为群、朱琴玉主编.

苏州大学化学化工学院郎建平教授、戴洁教授、倪沛红教授和李宝龙教授对本书的编写给予了热情的关心和指导,在此表示衷心的感谢.本书在编写过程中,参阅了一些本校及兄弟院校已出版的教材和专著,借鉴了许多有益内容,在此对相关作者深表谢意.

限于编者水平,书中难免存在错误和不足,祈望专家、读者批评指正,使之不断得到补充和完善.

编 者

2010年6月于苏州

目 录

第一章 水溶液	(1)
1-1 溶液的通性	(1)
1-2 电解质溶液	(16)
1-3 难溶电解质的多相平衡	(35)
习 题	(42)
第二章 化学反应的基本原理	(46)
2-1 化学反应进行的方向	(46)
2-2 化学反应的限度和化学平衡	(57)
2-3 化学反应速率	(66)
习 题	(71)
第三章 电化学原理与应用	(75)
3-1 基本概念	(75)
3-2 氧化还原方程式配平	(77)
3-3 原电池	(79)
3-4 电池电动势与电极电势	(84)
3-5 影响电极电势的因素	(88)
3-6 电极电势及电池电动势的应用	(92)
3-7 电解与化学电源	(99)
3-8 金属的腐蚀及其防止	(104)
习 题	(107)
第四章 物质结构	(111)
4-1 原子核外电子运动特征	(111)
4-2 氢原子核外电子运动状态	(115)
4-3 多电子原子核外电子的运动状态	(121)
4-4 原子结构和元素周期律	(124)
4-5 离子键	(130)
4-6 共价键	(132)

4-7 金属键	(140)
4-8 分子间力和氢键	(141)
4-9 晶体结构	(145)
习 题	(149)
第五章 配位化合物	(152)
5-1 配位化合物的一些基本概念	(153)
5-2 配位化合物的化学键的本质	(158)
5-3 配位解离平衡	(168)
5-4 螯合物	(174)
习 题	(181)
第六章 分析化学概论	(184)
6-1 分析化学的任务和作用	(184)
6-2 定量分析方法的分类	(185)
6-3 滴定分析概论	(186)
6-4 定量分析的过程及分析结果的表示	(191)
6-5 定量分析的误差和分析结果的数据处理	(192)
6-6 滴定分析法简介	(199)
6-7 仪器分析法	(231)
习 题	(267)
第七章 重要元素及化合物	(272)
7-1 金属元素及其化合物	(272)
7-2 非金属元素及其化合物	(317)
习 题	(347)
第八章 化学实验基本技能概述	(352)
8-1 实验规则和安全知识	(352)
8-2 化学实验基础知识	(354)
8-3 基本技能	(387)
附 录	(414)
附录一 一些重要的物理常数	(414)
附录二 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15 K)	(414)
附录三 一些弱电解质的标准解离常数	(420)
附录四 常用缓冲溶液的 pH 范围	(420)
附录五 难溶电解质的溶度积 (18 °C ~ 25 °C)	(421)
附录六 元素的原子半径/pm	(422)

附录七 元素的第一电离能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(423)
附录八 元素的电子亲合能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(423)
附录九 元素的电负性	(424)
附录十 一些化学键的键能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)(298.15 K)	(424)
附录十一 鲍林离子半径/pm	(425)
附录十二 配离子的标准稳定常数	(425)
附录十三 软硬酸碱分类	(426)
附录十四 标准电极电势(298.15 K)	(426)
附录十五 金属离子与氨羧配位剂形成的配合物稳定常数的对数值	(431)
附录十六 一些配位滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg\alpha_{\text{L}(\text{H})}$ 值	(432)
附录十七 金属羟基配合物的稳定常数 $\lg\beta$	(432)
附录十八 一些金属离子的 $\lg\alpha_{\text{M}(\text{OH})}$ 值	(433)
附录十九 条件电极电势 $E^{\ominus'}$ 值	(434)
附录二十 一些化合物的摩尔质量	(435)
附录二十一 指数加减法表	(437)

第一章 水溶液



学习要求

1. 掌握溶液组成标度的表示法及其计算和渗透压力的概念。
2. 掌握稀溶液的蒸气压下降、沸点升高和凝固点降低等依数性；熟悉溶胶的性质。
3. 掌握酸碱质子理论的基本内容及应用，缓冲溶液的组成和作用原理，同离子效应，一元弱酸、弱碱溶液中的 H^+ 浓度和 pH 计算以及缓冲溶液的 pH 计算。
4. 熟悉盐效应，多元弱酸、弱碱的 H^+ 浓度计算，缓冲溶液的配制方法，缓冲容量的概念。
5. 掌握难溶强电解质的沉淀溶解平衡及表达式。
6. 掌握溶度积与溶解度的关系，溶度积规则；能应用溶度积规则判断沉淀的生成和溶解及沉淀的次序。

1-1 溶液的通性

1-1-1 分散系

由一种或几种物质以细小的颗粒分散在另一种物质中所形成的系统称为分散系统，简称分散系。被分散的物质称为分散相（或称分散质），容纳分散相的物质称为分散介质（或称分散剂）。例如，氯化钠溶液、泥浆、糖水这几种分散系中的氯化钠、泥沙、糖是分散相，水是分散介质。

根据物态，分散系有固态、液态与气态之分，本章只讨论分散介质为液态的液体分散系。液体分散系按其分散相粒子的大小不同可分为真溶液、胶体分散系和粗分散系三类（表 1-1）。

我们把系统中物理性质和化学性质完全相同的一部分称为相。相与相之间有明确的界面分隔开来。只有一个相的系统称为单相系统（或均相系统），有两个或两个以上相的系统称多相系统（或非均相系统）。因此，真溶液、高分子溶液为均相分散系，只有一个相；溶胶和粗分散系的分散相和分散介质为不同的相，为非均相分散系。

表 1-1 分散系的分类

分散相粒子大小	分散系统类型	分散相粒子的组成	一般性质	实例
<1nm	真溶液	低分子或离子	均相;热力学稳定系统;分散相粒子扩散快、能透过滤纸和半透膜;形成真溶液	氯化钠、氢氧化钠、葡萄糖等水溶液
1~100nm	溶胶	胶粒(分子、离子、原子的聚集体)	非均相;热力学不稳定系统;分散相粒子扩散慢、能透过滤纸,不能透过半透膜	氢氧化铁、硫化砷、碘化银及金、银、硫等单质溶胶
	胶体分散系	高分子溶液	均相;热力学稳定系统;分散相粒子扩散慢、能透过滤纸,不能透过半透膜;形成溶液	蛋白质、核酸等水溶液,橡胶的苯溶液
>100nm	粗粒分散系(乳状液、悬浮液)	粗粒子	非均相;热力学不稳定系统;分散相粒子不能透过滤纸和半透膜	乳汁、泥浆等

1-1-2 溶液的一般概念

分子分散系又称溶液,因此溶液是指分散质以分子或者比分子更小的质点(如原子或离子)均匀地分散在分散介质中所得到的分散系。在形成溶液时,物态不改变的组分称为溶剂。如果溶液由几种相同物态的组分形成,往往把其中数量最多的一种组分称为溶剂。溶液可分为固体溶液(如合金)、气体溶液(如空气)和液体溶液。最常见的是液体溶液,其中,最重要的溶剂是水,通常不指明溶剂的溶液即是水溶液。

溶液的浓或稀,常用其组成标度来表示。所谓溶液组成标度,就是用来表示在一定量溶液或溶剂中所含溶质量多少的一些物理量。它们的表示方法很多,可分为两大类:一类是用一定体积溶液中所含溶质的量表示;另一类是用溶质与溶液(或溶剂)的相对量(比值)表示。这里所指的量可以是质量(m)、物质的量(n)或体积(V)。

1-1-3 溶液组成标度的表示

一、物质的量浓度

用符号 c_B 表示,定义为溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V ,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

物质的量浓度的 SI 单位为摩每立方米($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),常用的单位为摩每升($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、毫摩每升($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和微摩每升($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)等。

物质的量浓度可简称为浓度,常用 c_B 表示物质 B 的总浓度。

在使用物质的量浓度时,必须指明物质 B 的基本单元。基本单元可以是原子、分子、离子以及其他粒子或这些粒子的特定组合,可以是实际存在的,也可以是根据需要而指定的。例如:

$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,表示每升溶液中含 0.1 mol NaOH ;

$c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,表示每升溶液中含 0.2 mol NaOH ;

$c(2\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 表示每升溶液中含 $0.1 \text{ mol } 2\text{NaOH}$.

由于浓度两字只是物质的量浓度的简称, 其他溶液组成标度的表示法中, 若使用浓度两字时, 前面应用特定的定语, 如质量浓度、质量摩尔浓度等.

二、质量浓度

物质 B 的质量浓度用符号 ρ_B 表示, 定义为溶质 B 的质量 m_B 除以溶液的体积 V , 即

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-2)$$

质量浓度的 SI 单位为千克每立方米 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), 常用的单位为克每升 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、毫克每升 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和微克每升 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

三、质量摩尔浓度

物质 B 的质量摩尔浓度用符号 b_B 表示, 定义为溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A (单位为 kg). 即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

质量摩尔浓度的 SI 单位是摩尔每千克 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 使用时应注明基本单元.

四、质量分数

物质 B 的质量分数用符号 w_B 表示, 定义为物质 B 的质量 m_B 除以混合物的质量 $\sum m_i$. 即

$$w_B = m_B / \sum m_i \quad (1-4)$$

对于溶液而言, 溶质 B 和溶剂 A 的质量分数分别为

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}, \quad w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

式中 m_A 为溶剂 A 的质量, m_B 为溶质 B 的质量. 显然, $w_A + w_B = 1$.

五、摩尔分数

摩尔分数又称为物质的量分数, 用符号 x_B 表示, 定义为物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物的物质的量 $\sum n_i$, 即

$$x_B = n_B / \sum n_i \quad (1-5)$$

若溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成, 则溶质 B 和溶剂 A 的摩尔分数分别为

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

式中 n_B 为溶质 B 的物质的量, n_A 为溶剂 A 的物质的量. 显然 $x_A + x_B = 1$.

六、体积分数

物质 B 的体积分数用符号 φ_B 表示, 定义为物质 B 的体积 V_B 除以混合物的体积 $\sum V_i$, 即

$$\varphi_B = V_B / \sum V_i \quad (1-6)$$

例 1-1 7.00 g 结晶草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 93.0 g 水中, 求草酸的质量摩尔浓度 $b(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 和摩尔分数 $x(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

解: $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

在 7.00 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量为

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{7.00 \times 90.0}{126} = 5.00(\text{g})$$

溶液中水的质量为

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 93.0 + (7.00 - 5.00) = 95.0(\text{g})$$

草酸的质量摩尔浓度和摩尔分数分别为

$$b(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5.00/90.0}{95.0/1000} = 0.585 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$x(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5.00/90.0}{(5.00/90.0) + (95.0/18.0)} = 0.0104$$

例 1-2 在 25 °C 时, 质量分数为 0.094 7 的稀硫酸溶液的密度为 $1.06 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 在该温度下纯水的密度为 $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. 计算 H_2SO_4 的物质的量分数、物质的量浓度和质量摩尔浓度.

解: 在 1 L 该硫酸溶液中

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.06 \times 10^3 \times 0.0947 \div 98.0 = 1.02 (\text{mol})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.06 \times 10^3 \times (1 - 0.0947) \div 18.0 = 53.3 (\text{mol})$$

$$x(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1.02}{1.02 + 53.3} = 0.0188$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{1.02}{1.00} = 1.02 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$b(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1.02}{1.06 \times 10^3 \times (1 - 0.0947) \times 10^{-3}} \\ = 1.06 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

1-1-4 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, 却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, 我们称之为稀溶液的依数性(依赖于溶质粒子数的性质). 下面分别讨论.

一、溶液的蒸气压下降

在一定温度下, 将某纯溶剂(如水)置于一密闭容器中, 水面上一部分动能较高的水分子将克服液体分子间的引力自液面逸出, 扩散到容器的空间中成为蒸气分子, 这一过程称为蒸发(evaporation). 在水分子不断蒸发的同时, 气相中的水蒸气分子也会接触到液面并被吸引到液相中, 这一过程称为凝聚(condensation). 开始蒸发速率大, 但随着水蒸气密度的增大, 凝聚的速率也随之增大, 最终必然达到蒸发速率与凝聚速率相等的平衡状态. 在平衡时, 水面上的蒸气浓度不再改变, 这时水面上的蒸气压力称为该温度下的饱和蒸气压, 简称蒸气压(vapor pressure), 用符号 p 表示, 单位是帕(Pa)或千帕(kPa).

在温度一定时, 蒸气压的大小与液体的本性有关, 同一液体的蒸气压随温度的升高而增大. 固体和液体相似, 在一定温度下也有一定的蒸气压. 在一般情况下, 固体的蒸气压都很小, 它也随温度的升高而增大. 表 1-2 列出了不同温度下冰和水的蒸气压.

表 1-2 不同温度下冰和水的蒸气压

温度/K	蒸气压/kPa		温度/K	蒸气压/kPa
	冰	水		
263	0.26	0.29	283	1.23
268	0.40	0.42	293	2.34
269	0.44	0.45	298	3.17
270	0.48	0.49	303	4.24
271	0.52	0.53	323	12.33
272	0.56	0.57	353	47.34
273	0.61	0.61	373	101.32

在一定温度下,纯溶剂的蒸气压(p°)为一定值.当难挥发的溶质(B)溶入溶剂(A)后,必然会降低单位体积内溶剂分子的数目.从而在一定时间内逸出液面的溶剂分子数比纯溶剂减少,当在一定温度下达到平衡时,溶液的蒸气压(p)必然低于纯溶剂的蒸气压(p°),这称为溶液的蒸气压下降(Δp).这里所指的溶液的蒸气压,实际上是指溶剂的蒸气压.因为难挥发的溶质的蒸气压很小,可忽略.

1887年法国化学家拉乌尔(F. M. Raoult)根据大量实验结果,得出了一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值(Δp)与溶液浓度关系的著名的拉乌尔定律.该定律可用下式表达

$$\Delta p = K b_B \quad (1-7)$$

式中, Δp 为难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值, b_B 为溶液的质量摩尔浓度, K 为比例常数.

式(1-7)是常用的拉乌尔定律的数学表达式.它表明:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比.该定律说明蒸气压下降只与一定量溶剂中所含溶质的微粒数有关,而与溶质的本性无关.

二、溶液的沸点升高

液体的沸点(boiling point)是液体的蒸气压等于外压时的温度.可见液体的沸点是随外界压力而改变的,液体的正常沸点是指外压为标准大气压即 101.3 kPa 时的沸点.例如,水的正常沸点为 373 K.通常情况下,没有注明压力条件的沸点都是指正常沸点.

实验证明,溶液的沸点高于纯溶剂的沸点,这一现象称为溶液的沸点升高.溶液沸点升高的原因是溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压.稀溶液的沸点升高和凝固点下降示意图见图 1-1, aa' 表示纯溶剂水的蒸气压曲线, bb' 表示稀溶液的蒸气压曲线.

在纯水的沸点 373 K(T_b°)处,溶液的蒸气压小于外界的大气压,当温度升高至 T_b 时(b' 点),溶液的蒸气压才与外界大气压相等而沸腾,此时溶液的沸点上升为 $\Delta T_b =$

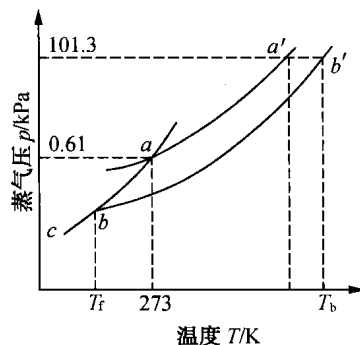


图 1-1 水、冰和溶液的蒸气压与温度的关系

$T_b - T_b^0$. 溶液越浓, 其蒸气压就下降越多, 沸点也升高越多. 根据拉马尔定律, 稀溶液的沸点升高与蒸气压下降成正比, 即

$$\Delta T_b = K' \Delta p$$

而

$$\Delta p = K b_B$$

所以

$$\Delta T_b = K' K b_B = K_b b_B \quad (1-8)$$

式中 K_b 称为溶剂的质量摩尔沸点升高常数, 它只与溶剂的本性有关. 表 1-3 列出了常见溶剂的沸点及 K_b 值.

表 1-3 常见溶剂的沸点(T_b^0)及质量摩尔沸点升高常数(K_b)

溶 剂	T_b^0 / K	$K_b / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
乙酸	391	2.93
水	373	0.512
苯	353	2.53
乙醇	351.4	1.22
四氯化碳	349.7	5.03
氯仿	334.2	3.63
乙醚	307.7	2.02

从式(1-8)可以看出, 在一定条件下, 难挥发性非电解质稀溶液的沸点升高只与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关.

例 1-3 已知苯的沸点是 353.2 K. 将 2.67 g 某挥发性物质溶于 100 g 苯中, 测得该溶液的沸点升高了 0.531 K, 求该物质的摩尔质量.

解: 设所求物质的摩尔质量为 M_B . 查得苯的摩尔沸点升高常数 $K_b = 2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. 根据 $\Delta T_b = K_b b_B$, 代入得

$$0.531 = 2.53 \times \frac{\frac{2.67}{M_B}}{\frac{100}{1000}}$$

$$M_B = \frac{2.53 \times 2.67}{0.531 \times 0.1} = 128 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

因此, 可利用溶液沸点升高测定溶质的摩尔质量.

三、溶液的凝固点降低

物质的凝固点是指在一定外压下(一般是 101.3 kPa)物质的液相与固相具有相同蒸气压, 可以平衡共存时的温度. 水的凝固点又称冰点. 图 1-1 中 ac 为冰的蒸气压曲线, 在 101.3 kPa 压力下, 当温度为 273 K 时, 冰和水的蒸气压均为 0.61 kPa (aa' 和 ac 曲线的交点 a 点), 此时冰和水可以平衡共存, 故水的凝固点为 273 K (T_f^0). 而对难挥发的非电解质溶液, 其蒸气压小于冰的蒸气压, 冰将不断融化, 只有当温度降低至 T_f 时(b 点), 溶液的蒸气压才与冰的蒸气压相等, 水和冰重新处于平衡状态. 图 1-1 中的 T_f 便是该溶液的凝固点. 溶剂的凝固点与溶液的凝固点之差($T_f^0 - T_f$)就是该溶液的凝固点降低 ΔT_f .

对于稀溶液而言, 溶液的凝固点降低 ΔT_f 与溶液的蒸气压下降 Δp 成正比:

$$\Delta T_f = K'' \Delta p$$

而

$$\Delta p = K b_B$$

所以

$$\Delta T_f = K'' K b_B = K_f b_B \quad (1-9)$$

式中 K_f 称为溶剂的质量摩尔凝固点降低常数, 它只与溶剂的本性有关. 表 1-4 列出了一些溶剂的凝固点及 K_f 值.

表 1-4 常见溶剂的凝固点 (T_f°) 及质量摩尔凝固点降低常数 (K_f)

溶 剂	T_f° / K	$K_f / (K \cdot kg \cdot mol^{-1})$
萘	353	6.90
乙酸	290	3.90
苯	278.5	5.12
水	273	1.86
四氯化碳	250.1	32.0
乙醚	156.8	1.80

从式(1-9)可以看出, 难挥发性非电解质稀溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关.

通过测定溶液的沸点升高和凝固点降低都可以推算溶质的摩尔质量(或分子量). 但在实际工作中, 多采用凝固点降低法. 因为大多数溶剂的 K_f 值大于 K_b 值, 因此同一溶液的凝固点降低值比沸点升高值大, 因而灵敏度高且相对误差小. 而且溶液的凝固点测定是在低温下进行的, 不会引起生物样品的变性或破坏, 溶液浓度也不会变化, 因此, 在医学和生物科学实验中凝固点降低法的应用更为广泛.

例 1-4 苯的凝固点为 $5.53^\circ C$, 将 $5.50 g$ 某纯净试样溶于 $250 g$ 苯中, 测得该溶液的凝固点为 $4.51^\circ C$, 求该试样的相对分子质量.

解: 设该试样的摩尔质量为 M ,

$$\Delta T_f = K_f \cdot b = 5.12 \cdot \frac{\frac{5.50 \times 10^{-3}}{M}}{0.250} = 5.53 - 4.51$$

$$M = \frac{5.12 \times 5.50 \times 10^{-3}}{(5.53 - 4.51) \times 0.25} = 0.110 (kg \cdot mol^{-1})$$

该试样的相对分子质量为 110.

例 1-5 实验测得 $4.94 g K_3Fe(CN)_6$ 溶解在 $100 g$ 水中所得溶液的凝固点为 $-1.1^\circ C$, $M(K_3Fe(CN)_6) = 329 g \cdot mol^{-1}$, 写出 $K_3Fe(CN)_6$ 在水中的解离方程式.

解:
$$b(K_3Fe(CN)_6) = \frac{4.94/329}{0.100} = 0.150 (mol \cdot kg^{-1})$$

由凝固点降低测得溶液中各种溶质(包括分子和离子)的总质量摩尔浓度为:

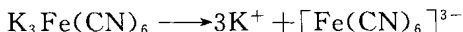
$$b_{\Sigma} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.1}{1.86} = 0.591 (mol \cdot kg^{-1})$$

$b(K_3Fe(CN)_6)$ 不等于 b_{Σ} 是由于 $K_3Fe(CN)_6$ 在水中解离成离子所致. 设 1 个 $K_3Fe(CN)_6$ 解离成 x 个离子, 则:

$$b_{\text{总}} = xb(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$$

$$x = \frac{b_{\text{总}}}{b(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)} = \frac{0.591}{0.150} \approx 4$$

由此可知, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在水中解离按下式进行:



在生产和科学实验中,溶液的凝固点下降这一性质得到广泛应用.例如,冰和盐的混合物常用来作为制冷剂.冰的表面总附有少量水,当撒上盐后,盐溶解在水中成溶液,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.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,温度可降到 $-22\text{ }^\circ\text{C}$,用 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和冰,可降到 $-55\text{ }^\circ\text{C}$.

四、溶液的渗透压力

若在浓的蔗糖溶液的液面上小心地加一层清水,在避免任何机械振动的情况下静置一段时间,则蔗糖分子将由溶液层向水层扩散,同时,水分子也将由水层向溶液层扩散,直至浓度均匀为止.这种物质从高浓度区域向低浓度区域的自动迁移过程叫扩散.

如果用一种半透膜(semi-permeable membrane)(一种只允许溶剂(如水)分子透过而溶质分子不能透过的薄膜,如动物的肠衣、动植物的细胞膜、毛细血管壁、人工制备的羊皮纸、火棉胶等)将蔗糖溶液和纯水隔开,使膜一侧溶液的液面和膜另一侧的水面相平,如图 1-2(a)所示,不久便可见因纯水透过半透膜进入溶液而使溶液的液面上升,如图 1-2(b)所示.这种由溶剂分子透过半透膜自动扩散的过程称为渗透(osmosis).若将溶质相同而浓度不同的两种溶液用半透膜隔开,由于渗透,水将从稀溶液一侧透入浓溶液一侧,我们会看到浓溶液的液面上升.

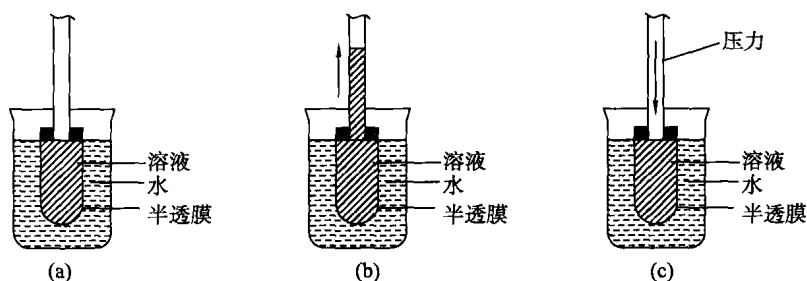


图 1-2 渗透现象与渗透压力

产生渗透的原因,是由于膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等.当纯水和蔗糖溶液被半透膜隔开时,由于半透膜只允许水分子自由透过,而单位体积内纯水比蔗糖溶液中的水分子数目多,因此单位时间内由纯溶剂进入溶液中的溶剂分子数要比由溶液进入纯溶剂的溶剂分子数多,其结果是溶液一侧的液面升高.溶液液面升高后,静水压增大,驱使溶液中的溶剂分子加速通过半透膜.当静水压增大至一定值后,单位时间内从膜两侧透过的溶剂分子数相等,渗透作用达到平衡,称为渗透平衡.

由此可见,产生渗透现象必须具备两个条件:一是要有半透膜存在;二是要膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等,即存在浓度差.因此,渗透现象不仅在溶液和纯溶剂之间可以发生,在浓度不同的两种溶液之间也可以发生.渗透的方向总是溶剂分子从纯溶剂向溶液,或是从稀溶液向浓溶液进行渗透.