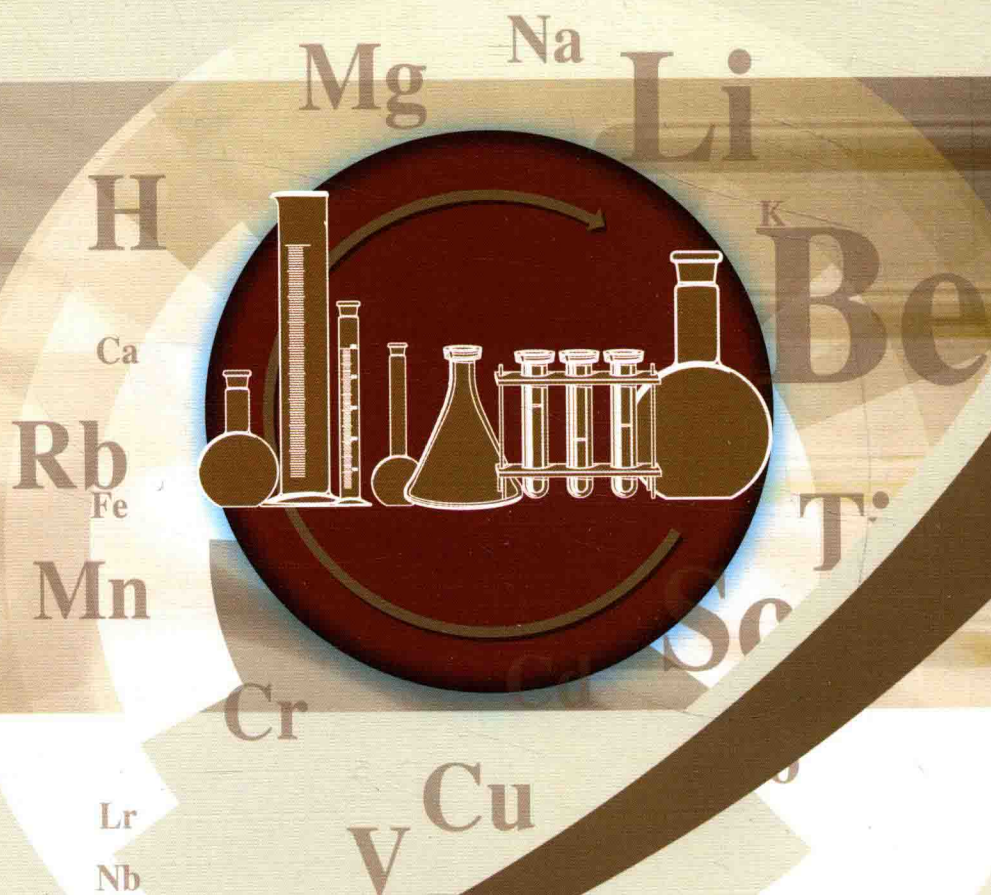


普通高等教育“十三五”规划教材

W U J I J I F E N X I H U A X U E

无机^及分析化学

谢练武 郭亚平 主编



化学工业出版社



普通高等教育“十三五”规划教材

W U J I J I F E N X I H U A X U E

无机及分析化学

谢练武 郭亚平 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书按照高等院校本科基础课程无机及分析化学的基本要求,结合各参编学校多年来的教学实践编写而成。编写过程中遵循“通用性、适用性和先进性有机结合”的原则,在保持无机及分析化学课程体系完整性的基础上,对教学内容进行了重组、删除、补充与优化。主要内容包括分散系统、化学反应基本理论、定量分析概论、酸碱平衡与沉淀溶解平衡、酸碱滴定法、重量分析法与沉淀滴定法、配位化合物、配位滴定法、氧化还原与电化学、氧化还原滴定法与电势分析法、物质结构基础、元素选论、紫外-可见分光光度法等内容。本教材各章前均附有学习指导,各章后均附有知识拓展和精选的习题。为方便教师开展多媒体教学,本教材提供配套的教学课件,思考题和习题配有电子版参考答案。

本书是化学相关专业通用型的化学基础课教材,适用于化学、化工、材料、能源、生命科学、生物工程、环境科学、林学、生态学、农学、医学、药学、轻工、食品等专业。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/谢练武,郭亚平主编,一北京:化学工业出版社,2017.8

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-29804-1

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 160968 号

责任编辑:成荣霞

责任校对:边涛

文字编辑:王琪

装帧设计:王晓宇

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:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张20 彩插1 字数510千字 2017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:49.80元

版权所有 违者必究

《无机及分析化学》

编写人员名单

主 编 谢练武 郭亚平

副 主 编 (按姓氏汉语拼音排序)

贺国文 皮少锋 周尽花

编写人员 (按姓氏汉语拼音排序)

郭亚平 郭 鑫 贺国文

刘长辉 皮少锋 王 琼

王文磊 文瑞芝 肖红波

谢练武 胥 涛 张 宁

周尽花

前 言

FOREWORD

根据教育部“十三五”规划发展纲要，高等院校要着力培养信念执著、品德优良、知识丰富、本领过硬的高素质专门人才和拔尖创新人才。这就要求高等院校的课程体系和教学内容进行必要的改革与创新。本书按照高等院校本科基础课程无机及分析化学的基本要求，结合各参编学校多年来的教学实践编写而成。在内容的选择和章节安排上，注意了无机化学和分析化学两部分内容的整合与衔接，避免了不必要的重复，文字叙述力求深入浅出，通俗易懂，便于自学。在编写过程中，本教材编写组始终注意以下几点：注重理论联系实际与专业需求；注重基础理论知识的完整性与拓展知识点的有机统一；注重将平时的教学经验充分体现在章节内容的编写中。

为了加强实践教学，为培养学生创新创业意识，将无机化学内容做了较大幅度的压缩，分析化学内容也做了适当的调整。由于各专业的授课学时不尽相同，书中一些章节加有“*”号，可供不同专业选用或供学生自学参考。讲授本书约需 80 学时，各校在使用时可根据各自的学时数进行增减。

编写过程中遵循“通用性、适用性和先进性有机结合”的原则，在保持原课程体系基础上，对教学内容进行了重组、删除和补充。主要内容包括分散系统、化学反应基本理论、定量分析概论、酸碱平衡与沉淀溶解平衡、酸碱滴定法、重量分析法与沉淀滴定法、配位化合物、配位滴定法、氧化还原与电化学、氧化还原滴定法与电势分析法、物质结构基础、元素选论、紫外-可见分光光度法等内容。教材各章前均附有学习指导，各章后均附有知识拓展和精选的习题。为方便教师开展多媒体教学，本教材提供配套的教学课件，思考题和习题配有电子版参考答案，可电子邮件联系：xielianwu@csuft.edu.cn。本书是化学相关专业通用型的化学基础课教材，适用于化学、化工、材料、能源、生命科学、生物工程、环境科学、林学、生态学、农学、医学、药学、轻工、食品等专业。

为了适应国内国际学术交流，全书的术语、符号、计量单位均采用我国现行有关法规，对于一些文献资料中常见的非法定计量单位也列于附录，以便查阅。

本书由谢练武、郭亚平主编，并负责全书的组织策划、编排修订、统稿审定等工作，贺国文、皮少锋、周尽花担任副主编。具体编写分工如下：谢练武编写第 1 章、第 6 章、附录，郭亚平编写第 2 章，贺国文编写第 3 章，王琼编写第 4 章，皮少锋编写第 5 章，胥涛编写第 7 章，文瑞芝编写第 8 章，周尽花编写第 9 章，刘长辉编写第 10 章，王文磊编写第 11 章，肖红波编写第 12 章，张宁编写第 13 章，郭鑫编写第 14 章。

中南林业科技大学的陈学泽教授、王元兰教授为本书的编写提供了大量素材，初稿经陈学泽教授精心审阅，并提出不少极为宝贵的意见，谨此致谢。

由于受到学术水平和教学经验的限制，本书难免存在疏漏之处，恳切希望读者予以批评指正。

编 者

2017 年 7 月

目 录

CONTENTS

第1章 绪论 1

- 1.1 化学研究的内容 1
- 1.2 无机化学和分析化学的地位和作用 2
- 1.3 无机及分析化学与专业的关系 2

第2章 分散系统 4

- 2.1 分散系统及其分类 4
- 2.2 溶液 5
 - 2.2.1 溶液的浓度 5
 - 2.2.2 难挥发、非电解质稀溶液的依数性 7
 - 2.2.3 强电解质溶液 11
- 2.3 胶体 13
 - 2.3.1 分散度和比表面积 13
 - 2.3.2 表面现象 14
 - 2.3.3 胶团结构 16
 - 2.3.4 溶胶的性质 17
 - 2.3.5 溶胶的稳定性和聚沉 19
 - 2.3.6 表面活性物质和乳浊液 22

习题 24

第3章 化学反应基本理论 26

- 3.1 化学热力学 26
 - 3.1.1 基本概念 27
 - 3.1.2 化学反应热效应 28
 - 3.1.3 熵和熵增原理 32
 - 3.1.4 Gibbs 函数和化学反应的方向 34
- 3.2 化学动力学 37
 - 3.2.1 化学反应速率 37
 - 3.2.2 化学反应速率理论 38
 - 3.2.3 影响化学反应速率的因素 40
- 3.3 化学平衡 43
 - 3.3.1 可逆反应与化学平衡状态 43
 - 3.3.2 平衡常数 43

- 3.3.3 多重平衡规则 45

- 3.3.4 Gibbs 函数与标准平衡常数的关系 46

- 3.3.5 有关化学平衡的计算 46

- 3.3.6 化学平衡的移动 47

习题 51

第4章 定量分析概论 54

- 4.1 分析化学概述 54
 - 4.1.1 分析化学的任务和作用 54
 - 4.1.2 分析方法的分类 55
 - 4.1.3 分析化学的发展趋势 55
 - 4.1.4 定量分析的一般步骤 56
- 4.2 有效数字及运算规则 58
 - 4.2.1 有效数字 58
 - 4.2.2 有效数字的修约 59
 - 4.2.3 有效数字的运算规则 59
- 4.3 定量分析中的误差 60
 - 4.3.1 误差的来源及分类 60
 - 4.3.2 误差的表示方法 61
 - 4.3.3 减少定量分析中误差的方法 64

- 4.4 滴定分析 68

- 4.4.1 滴定分析概述 68

- 4.4.2 滴定分析法的分类 69

- 4.4.3 滴定反应的条件和滴定方式 69

- 4.4.4 标准溶液 70

- 4.4.5 滴定分析中的计算 71

习题 76

第5章 酸碱平衡与沉淀溶解平衡 78

- 5.1 酸碱质子理论 78

- 5.1.1 质子酸碱 79

- 5.1.2 酸碱反应的实质 80

5.2 酸碱解离平衡	80	6.3.3 多元酸和多元碱的滴定	119
5.2.1 解离平衡	80	6.4 酸碱滴定法的应用	121
5.2.2 共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系	83	6.4.1 酸碱标准溶液的配制与标定	121
5.2.3 同离子效应和盐效应	83	6.4.2 应用实例	123
5.3 酸碱溶液 pH 值的计算	84	习题	128
5.3.1 酸碱溶液中各种相关型体浓度的计算	84	第 7 章 重量分析法与沉淀滴	
5.3.2 一元弱酸(碱)溶液 pH 值的计算	86	定法	130
5.3.3 多元弱酸(碱)溶液	88	7.1 重量分析法	130
5.3.4 两性物质溶液	90	7.1.1 重量分析对沉淀的要求	131
5.4 酸碱缓冲溶液	91	7.1.2 影响沉淀纯度的因素	131
5.4.1 缓冲溶液的组成及作用原理	92	7.1.3 沉淀的形成与沉淀条件的选择	133
5.4.2 缓冲溶液 pH 值的计算	92	7.1.4 沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	134
5.4.3 缓冲容量和缓冲范围	93	7.1.5 重量分析的计算和应用示例	134
5.4.4 缓冲溶液的配制	93	7.2 沉淀滴定法	135
5.5 沉淀溶解平衡	94	7.2.1 莫尔法	136
5.5.1 沉淀溶解平衡常数	95	7.2.2 佛尔哈德法	137
5.5.2 同离子效应和盐效应对沉淀溶解平衡的影响	96	7.2.3 法扬司法	138
5.5.3 溶度积规则及其应用	97	7.2.4 银量法的应用	139
习题	104	习题	140
第 6 章 酸碱滴定法	106	第 8 章 配位化合物	142
6.1 酸碱平衡系统中各型体分布	107	8.1 基本概念	142
6.1.1 一元弱酸溶液中各种型体分布	107	8.1.1 配位化合物的组成	142
6.1.2 多元酸溶液中各种型体的分布	108	8.1.2 配位化合物的命名	144
6.2 酸碱指示剂	110	8.2 配位平衡	145
6.2.1 酸碱指示剂的变色原理	110	8.2.1 配位平衡常数	145
6.2.2 酸碱指示剂的变色范围	110	8.2.2 配位平衡的移动	147
6.2.3 影响酸碱指示剂变色范围的主要因素	112	8.3 螯合物	149
6.2.4 混合指示剂	112	8.3.1 螯合物的定义	149
6.3 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	113	8.3.2 螯合剂	150
6.3.1 强酸与强碱的相互滴定	113	8.3.3 螯合效应	150
6.3.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	116	8.3.4 螯合物的应用	151
		习题	154
		第 9 章 配位滴定法	156
		9.1 EDTA 及其螯合物的性质	156
		9.1.1 EDTA 的性质	156

9.1.2	EDTA 与金属离子形成的螯合物的特点	157
9.2	EDTA 配合物的条件稳定常数	158
9.2.1	副反应与副反应系数	158
9.2.2	条件稳定常数	160
9.3	金属指示剂	161
9.3.1	金属指示剂的作用原理	161
9.3.2	金属指示剂应具备的条件	161
9.3.3	常见的金属指示剂	161
9.3.4	金属指示剂的选择	162
9.3.5	金属指示剂的封闭和僵化现象	162
9.4	配位滴定基本原理	163
9.4.1	配位滴定曲线	163
9.4.2	单一金属离子准确滴定的条件	165
9.4.3	配位滴定中酸度的控制	166
9.5	配位滴定法的应用	167
9.5.1	提高配位滴定选择性的方法	168
9.5.2	配位滴定法的应用	169
	习题	172
第 10 章	氧化还原与电化学	174
10.1	基本概念	174
10.1.1	氧化还原反应	174
10.1.2	氧化数	175
10.1.3	半反应	176
10.2	氧化还原反应方程式配平	176
10.2.1	氧化数法	177
10.2.2	离子-电子法	177
10.3	原电池与电极电势	179
10.3.1	原电池	179
10.3.2	标准电极电势	181
10.3.3	浓度对电极电势的影响	182
10.4	电极电势的应用	185
10.4.1	判断氧化剂、还原剂的相对强弱	185
10.4.2	判断氧化还原反应的方向	186
10.4.3	计算反应的平衡常数, 判断氧化还原反应的限度	187

10.5	元素电势图	188
	习题	191
第 11 章	氧化还原滴定法与电势分析法	194
11.1	氧化还原滴定法概述	194
11.1.1	条件电极电势	195
11.1.2	副反应	196
11.2	氧化还原滴定曲线和滴定终点的确定	197
11.2.1	氧化还原滴定曲线	197
11.2.2	氧化还原滴定终点的确定	200
11.3	常用的氧化还原滴定法	202
11.3.1	高锰酸钾法	202
11.3.2	重铬酸钾法	204
11.3.3	碘量法	206
11.4	电势分析法	209
11.4.1	电势分析法基本原理	209
11.4.2	指示电极与参比电极	209
11.4.3	离子选择性电极和膜电势	210
11.4.4	直接电势法	213
11.4.5	电势滴定法	215
	习题	217
第 12 章	物质结构基础	219
12.1	原子结构	219
12.1.1	原子核外电子运动状态	220
12.1.2	原子核外电子排布和元素周期律	225
12.1.3	元素性质的周期性	230
12.2	分子结构	234
12.2.1	价键理论 (VB 法)	234
12.2.2	杂化轨道理论 (HO 法)	236
12.2.3	配合物中的价键理论	239
12.2.4	分子轨道理论 (MO 法)	243
12.2.5	分子间力和氢键	247
12.3	晶体结构	251
12.3.1	晶体的特征	251
12.3.2	晶体的类型及内部结构	252
12.3.3	离子极化	253
	习题	257

第 13 章 元素选论	260	14. 4 分析条件选择	283
13. 1 卤素	260	14. 4. 1 反应条件的选择	283
13. 1. 1 卤素单质	261	14. 4. 2 仪器测量条件选择	285
13. 1. 2 卤化氢和氢卤酸	262	14. 4. 3 参比溶液的选择	286
13. 1. 3 卤化物	263	14. 4. 4 干扰及消除方法	286
13. 1. 4 卤素的含氧酸及其盐	263	14. 5 定量方法	287
13. 2 氧	264	14. 5. 1 单组分定量方法	287
13. 2. 1 氧气和臭氧	264	14. 5. 2 多组分定量方法	288
13. 2. 2 过氧化氢	265	14. 5. 3 示差分光光度法	288
13. 3 氮和磷	266	习题	290
13. 3. 1 氮及其重要化合物	266	附录	292
13. 3. 2 磷的重要化合物	268	附表 1 基本物理常数	292
13. 4 铜和银、锌、镉、汞	269	附表 2 单位换算	292
13. 4. 1 铜和银的重要化合物	269	附表 3 一些物质的标准生成焓、标准 生成 Gibbs 函数和标准熵 (298. 15K)	292
13. 4. 2 锌、镉、汞的重要化合物	270	附表 4 一些水合离子的标准生成焓、 标准生成 Gibbs 函数和标准熵 (298. 15K)	297
13. 5 铬、钼、锰	271	附表 5 常见弱酸、弱碱的解离常数	298
13. 5. 1 铬和钼的化合物	271	附表 6 难溶化合物溶度积常数 (291 ~ 298K)	299
13. 5. 2 锰的化合物	272	附表 7 金属配合物的稳定常数	301
13. 6 铁和钴	273	附表 8 常见金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值和 EDTA 的 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值	304
13. 6. 1 铁的化合物	273	附表 9 标准电极电势 (298. 15K)	306
13. 6. 2 钴的化合物	274	附表 10 一些氧化还原电对的条件电极 电势(298. 15K)	308
习题	275	附表 11 一些物质的分子量	309
第 14 章 紫外-可见分光光度法 ...	276	参考文献	312
14. 1 物质对光的选择性吸收	276	元素周期表	
14. 1. 1 光的基本性质	276		
14. 1. 2 光与物质的相互作用	277		
14. 1. 3 分光光度法特点	277		
14. 2 光的吸收定律	278		
14. 2. 1 朗伯-比尔定律	278		
14. 2. 2 偏离朗伯-比尔定律的 原因	280		
14. 3 分光光度计	282		



第 1 章

绪 论

1.1 化学研究的内容

化学是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学，在现代自然科学中占有十分重要的地位。

化学从一开始就与人类生存、生产、生活、发展密切相关。燃烧是人类最早掌握的化学反应。燃烧显著改善了人类的生存条件，如提供饮食、制作陶器、冶炼金属。与此同时，燃烧也为人类社会带来文明的曙光。古代的炼丹家、炼金术士们在各自的神秘实验中逐渐掌握了加热、蒸馏、分离等基本化学操作，学会了观察总结实验，学会了客观分析和思考，积累了初步的化学知识。

化学研究的内容很广泛，由于学科发展，传统上把化学分为无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大分支学科，通常称之为“四大化学”。

无机化学研究除碳氢化合物及其衍生物以外的所有元素单质和它们的化合物的组成、结构、性质、变化规律和变化过程中的能量关系。

有机化学的研究对象是碳氢化合物及其衍生物，人类已发现和合成的数千万种化合物中，有 8000 多万种是有机物，因而有机物与人类的生存和发展息息相关。

分析化学把化学与物理学、电子学、信息学等学科的方法原理相结合来研究物质的组成、含量、结构的分析原理、方法和技术。

物理化学利用物理学的原理和方法研究物质及其反应，以寻求物质化学性质与物理性质之间的联系，物理化学是化学的理论部分。

随着科学的发展和研究的深入，学科之间相互交叉渗透出现了许多与化学有关的边缘学科。例如与数学、物理学、天文学、地质学、生物学等一级学科形成的交叉学科有计算化学、物理化学、天体化学、地球化学、生物化学等。除此以外，还有许多与二级学科形成的边缘学科，如植物化学、生物无机化学、食品化学、药物化学、细胞化学、酶化学、环境化学等。由于化学与许多学科形成交叉的边缘学科，因此有人称化学为自然科学的中心学科。

就化学学科基础研究而言，著名化学家徐光宪院士指出，21 世纪化学需面对四大难题。

(1) 化学反应理论问题，建立精确有效而又普遍适用的化学反应的含时多体量子理论和

统计理论。

(2) 结构和性能的定量关系问题，是解决定向分子设计和实用问题的关键。

(3) 生命现象的化学机理问题，这无疑是从分子水平了解生命活动过程的支撑基础，如包括研究小分子与生物大分子相互作用的化学生物学和与生物医学衔接的化学信息学等方面的研究。

(4) 纳米分子和材料的结构与性能的关系问题，尺度效应在复合性科学和物质多样性研究上至关重要，例如量子隧穿效应、量子相干效应等。

1.2 无机化学和分析化学的地位和作用

(1) 无机化学是化学科学中发展得最早的分支学科，是其他化学分支学科的基础。无机化学中的一些基本定律、原理和实验技术在其他化学分支中得到了广泛应用，从而推动了这些学科的发展。无机化学的主要任务是将一些天然无机物加工成化工原料和化工产品，使日益增长的生产和生活需求得到满足。无机化学工业在国民经济中具有十分重要的地位，其兴衰直接关系到国家经济建设发展的快慢。

(2) 分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一，是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。在化学学科本身的发展以及与化学有关的各学科领域中，分析化学都起着重要的作用，例如矿物学、地质学、生理学、生物学、医学、农学、林学和许多技术学科，都要用到分析化学。任何科学研究，只要涉及化学现象，就必定要运用分析化学这一手段。

在国民经济建设中，分析化学的实用意义就更加明显。分析化学起着工业生产上“眼睛”的作用。原料、材料、中间产品和出厂成品的质量检查，生产过程的控制和管理，都需要应用分析化学。科学理论的建立、新技术与新工艺的研究和推广也常以分析结果作为重要依据，所以，常常称分析化学为科研工作的“参谋”。

在农林业上，植物的营养诊断，土壤肥力的测定，农药、肥料品质的评定，农林产品质量的检验，重金属、农药残留量的检测等，都要广泛地应用到分析化学。

近年来，环境保护问题已经引起人们的普遍重视，对大气和水质等的连续监测，也是分析化学的任务之一。对废料、废液、废渣的处理和综合利用，也都需要分析化学。

由于科学和技术的发展，分析化学正处在变革之中。近代的科学研究和生产不仅要求测定物质的化学组成，还要求研究诸如元素的氧化态、配合态及空间分布，物质的晶体结构、表面结构及微区结构，不稳定中间体等。这些研究拓展了分析化学的范围，大大地促进了分析化学的发展。

1.3 无机及分析化学与专业的关系

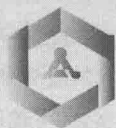
本课程包括了无机化学和分析化学的基础知识，是很多高校相关专业一年级开设的第一门化学基础课。许多后续课程，如有机化学、物理化学、仪器分析、环境化学、环境监测、生物化学、土壤学、植物生理学、植物化学、食品化学和林产品加工分析等都要用到本课程的原理和方法。通过学习无机及分析化学，可了解化学变化的基本规律；了解分析、预测、控制、优化化学反应的理论方法；学会从现代原子分子结构理论的角度理解元素及其化合物的性质；掌握典型化学平衡（酸碱平衡、沉淀平衡、配位平衡、氧化还原平衡）与实验室化学分析的理论和方法；了解无机化学、分析化学和仪器分析的基础原理和方法，提高化学素



养,为进一步学习相关专业课程打下良好基础。

学习这门课程的主要目的有以下三点。

- (1) 充实化学基础知识,扩大知识面,为相关专业课程打好基础。
- (2) 树立准确“量”的概念,要求切实掌握分析方法及相关原理,自觉培养严谨、认真和实事求是的科学作风,提高分析和处理实际问题的能力。
- (3) 重视综合能力的培养,尤其是自学能力,便于后续课程的学习和今后的实际工作。



第 2 章

分散系统

本章学习指导

了解分散系统的分类，掌握溶液浓度的不同表示方法及其相互换算，掌握稀溶液的依数性，掌握胶团结构的书写及溶胶的稳定性与聚沉。

溶液和胶体是物质的不同存在形式，在自然界中普遍存在，与工农业生产以及人类生命活动过程有着密切的联系。广大的江河湖海就是最大的水溶液，生物体和土壤中的液态部分大都为溶液或胶体。溶液和胶体是物质在不同条件下所形成的两种不同状态。例如，NaCl 溶于水就成为溶液，把它溶于酒精则成为胶体。那么，溶液和胶体有什么不同呢？它们各自又有什么样的特点呢？要了解上述问题，需要了解有关分散系统的概念。

2.1 分散系统及其分类

在自然界和生产实践中，经常遇到的并不是纯的气体、液体或固体，而是一种或几种物质分散在另一种物质之中所构成的系统，例如，水滴分散在空气中形成的云雾，奶油和蛋白质分散在水中形成的牛奶，染料分散在油中形成的涂料和油墨，各种矿物分散在岩石中形成的矿石等，这些都称为分散系统（disperse system），是指将一种或几种物质分散到另一种物质中所形成的系统。系统中被分散的物质称为分散质（或分散相），起分散作用的物质称为分散剂（或分散介质）。上述分散系统中，水滴、奶油、蛋白质、染料、各种矿物是分散质，而空气、水、油、岩石则是分散剂。

在分散系统中，分散质和分散剂可以是固体、液体或气体，故按分散质或分散剂的聚集状态分类，分散系统可以有 9 种，见表 2-1。

表 2-1 按分散相和分散介质的聚集状态对分散系统进行分类

分散相	分散介质	系统名称	实例
气	气	气溶胶	空气
液	气	气溶胶	云、雾

续表

分散相	分散介质	系统名称	实例
固	气	气溶胶	烟、尘
气	液	泡沫	肥皂泡
液	液	乳浊液	牛奶、原油、农药乳浊液
固	液	溶胶、悬浊液	涂料、泥浆、农药悬浊液
气	固	固体泡沫	泡沫塑料、浮石、馒头
液	固	固溶胶	珍珠、肉冻
固	固	固溶胶	大部分合金、有色玻璃

按分散相粒子直径的大小，可将分散系统分为三类，其分类标准及主要特性列于表 2-2。

表 2-2 分散系统按分散相颗粒大小的分类

类型	分散质颗粒直径/nm	主要特征	举例
小分子(离子)溶液	<1	颗粒能通过半透膜，扩散快，普通显微镜及超显微镜下不可见	硫酸铜溶液、蔗糖水溶液
胶体溶液、高分子溶液	$1\sim100$	颗粒能通过普通滤纸，不能通过半透膜，扩散慢，普通显微镜不可见，超显微镜可见	氢氧化铁溶胶、碘化银溶胶
粗分散系统	>100	颗粒不能通过滤纸，不扩散，普通显微镜可见	豆浆、黄河水

当然，按颗粒大小来分类不是绝对的，例如，某些物质在粒子直径大到 500nm 的情况下，还可以表现出胶体的性质。

高分子溶液分散相粒子的直径也在胶体范围内，因而具有溶胶的某些特性，但其分散相粒子是单个的分子，对分散剂有强烈的亲和能力，分散相粒子与分散剂之间无界面存在，具有均相性，这又与溶液相似。所以，高分子溶液又称亲液溶胶，而将难溶性固体分散在水中形成的胶体称为憎液溶胶。本章重点讨论溶液和胶体分散系统的一些性质。

2.2 溶液

溶液 (solution) 是指把一种或几种物质以分子、原子或离子的状态分散于另一种物质中所构成的均匀稳定的分散系统。溶液是高度分散的单相系统。溶液可以分为液态溶液 (如糖水、食盐水)、固态溶液 (如铜锌合金)、气态溶液 (如空气)。通常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，如不特殊指明，通常说的溶液即指水溶液。溶液是均匀系统，它的组成不固定，可以在很大范围内变动，而且溶液中各组分基本上还保留着原有的化学性质。从这一点看，溶液像是混合物，但在溶解过程中，往往伴随着吸热或放热现象，或有体积和颜色的改变等，说明有溶剂化等作用发生。所以可以认为溶液是介于混合物与化合物之间的一种状态。

2.2.1 溶液的浓度

在一定量溶剂或溶液中所含溶质的量叫作溶液的浓度。溶液的浓度 (concentration) 可以用不同的方法表示，最常用的有以下几种。



2.2.1.1 质量分数浓度 (mass fraction)

(1) 质量百分数浓度 每 100 份质量的溶液中所含溶质的质量分数, 用符号 w 表示如下:

$$w = \frac{m_{\text{质}}}{m_{\text{液}}} \times 100\% \quad (2-1)$$

(2) 百万分数浓度* 每 100 万份质量的溶液中溶质所占的质量分数, 用 10^{-6} 表示。百万分数浓度过去又叫 ppm 浓度 (现在此表示方法已经废止)。例如, 1kg 水溶液中含铜离子 50mg, 该溶液的百万分数浓度为 50×10^{-6} 。

$$\text{百万分数浓度} = \frac{m_{\text{质}}}{m_{\text{液}}} \times 10^6 \times 10^{-6} \quad (2-2)$$

(3) 十亿分数浓度* 每 10 亿份质量的溶液中溶质所占的质量分数, 用 10^{-9} 表示。十亿分数浓度过去又叫 ppb 浓度 (现在此表示方法已经废止)。

$$\text{十亿分数浓度} = \frac{m_{\text{质}}}{m_{\text{液}}} \times 10^9 \times 10^{-9} \quad (2-3)$$

百万分数浓度和十亿分数浓度在一些极稀的溶液的配制、污水中微量污染物的测定中经常用到。在实际应用中, 常用 mg/kg、ng/mg 表示百万分数浓度, 用 $\mu\text{g/kg}$ 表示十亿分数浓度。

2.2.1.2 物质的量浓度 (molarity)

单位体积的溶液中所含溶质的物质的量称为该物质的物质的量浓度。

$$c = \frac{n}{V} \quad (2-4)$$

式中, c 表示物质的量浓度; n 表示溶质的物质的量; V 表示溶液的体积。 c 的单位常用 mol/L, n 的单位常用 mol, V 的单位常用 L。由于:

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

$$c = \frac{m}{MV} \quad (2-5)$$

式中, m 表示溶质的质量; M 表示溶质的摩尔质量。 m 常用 g 为单位, M 常用 g/mol 为单位。

2.2.1.3 摩尔分数 (mole fraction)

溶液中某种组分的物质的量占溶液总物质的量的分数, 用符号 X 表示。如果溶液是由溶剂 A 和溶质 B 两组分所组成, 则摩尔分数可表示如下:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (2-6)$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2-7)$$

$$X_A + X_B = 1 \quad (2-8)$$

式中, X_A 、 X_B 分别表示溶剂 A 和溶质 B 的摩尔分数; n_A 、 n_B 分别表示溶剂 A 和溶质 B 的物质的量。

2.2.1.4 质量摩尔浓度 (molality)

溶质的物质的量与溶剂质量的比值叫作质量摩尔浓度，用符号 b 表示如下：

$$b = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A} \tag{2-9}$$

式中， m_A 、 m_B 分别表示溶剂、溶质的质量。 b 的单位常用 mol/kg ， m_A 、 m_B 的单位常用 kg 与 g ， M_B 的单位常用 g/mol 。

2.2.2 难挥发、非电解质稀溶液的依数性

不同的溶液有不同的性质，如密度、颜色、气味、导电性、酸碱性等主要由溶质的本性决定，溶质不同，性质各异。也有几种性质，如蒸气压、沸点、凝固点、渗透压，只与溶液的浓度（溶质的粒子数）有关，而与溶质的本性无关，这些性质叫作溶液的依数性，因为它只有当溶液很稀时才较准确，故而称为稀溶液的依数性（colligative properties of dilute solutions）。浓溶液的情况比较复杂，迄今尚未能建立起完整的浓溶液理论。

2.2.2.1 溶液的蒸气压下降 (vapor pressure lowering)

当温度恒定时，将一种纯液体放入密闭的容器中，该液体中一部分动能较高的分子从液体表面逸出液面成为气态分子，这一过程称为蒸发。在蒸发过程进行的同时，有一部分气态分子在运动中碰到液体表面又成为液态分子，这一过程称为凝聚。随着蒸发的进行，气态分子数增多，浓度增大，凝聚速度逐渐加快，最后当蒸发速度与凝聚的速度相等时，达到动态平衡。这时液面上方的气态分子浓度不再改变，达到饱和，这时的蒸气压称为饱和蒸气压，简称蒸气压。

液体的饱和蒸气压与物质的本性有关，不同的液体在相同的条件下，饱和蒸气压不同。如在 20°C 时，水、乙醇的蒸气压分别是 $2.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ 与 $5.93 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。同一液体的饱和蒸气压随着温度的升高而增大。表 2-3 列出了水在不同温度时的饱和蒸气压。

表 2-3 在不同温度下水的饱和蒸气压

温度/ $^\circ\text{C}$	压力/ Pa	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/ Pa	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/ Pa	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/ Pa
0	613	14	1600	28	3772	70	31152
1	653	15	1706	29	3999	75	38537
2	706	16	1813	30	4239	80	47335
3	760	17	1933	31	4492	85	57799
4	813	18	2066	32	4759	90	70089
5	866	19	2199	33	5025	95	84526
6	933	20	2333	34	5319	96	87658
7	1000	21	2493	35	5625	97	90924
8	1066	22	2639	40	7371	98	94283
9	1146	23	2813	45	9584	99	97736
10	1226	24	2986	50	12330	100	101325
11	1306	25	3173	55	15729	101	104987
12	1400	26	3359	60	19915		
13	1493	27	3559	65	24994		



与液体相似, 固体也可以蒸发, 因而也有一定的蒸气压。在一般情况下, 大多数固体的蒸气压很小。

当在纯液体(溶剂)中加入一种难挥发的物质(溶质)时, 溶液的蒸气压便会下降。即在同一温度下, 溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。因为难挥发性溶质的蒸气压很小, 常常可以忽略, 所以溶液的蒸气压实际上是指溶液中溶剂的蒸气压。产生这种现象的原因是: 由于溶质的加入降低了单位体积内溶剂分子的数目, 在同一温度下, 单位时间内从溶液逸出的溶剂分子数目减少, 即蒸发速度减小, 这样, 蒸发与凝聚建立平衡后, 溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。

1887年法国物理学家拉乌尔(Raoult F. M.)依据实验结果, 得出一条重要结论: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以该溶剂在溶液中的摩尔分数。这个定量关系叫作拉乌尔定律。即:

$$P = P_A^\ominus X_A \quad (2-10)$$

式中, P 、 $P_A^\ominus$ 分别为溶液、纯溶剂的蒸气压; X_A 为纯溶剂在溶液中的摩尔分数。因为:

$$X_A + X_B = 1$$

所以

$$P = P_A^\ominus (1 - X_B)$$

溶液的蒸气压下降值 ΔP 为:

$$\begin{aligned} \Delta P &= P_A^\ominus - P = P_A^\ominus - P_A^\ominus (1 - X_B) \\ \Delta P &= P_A^\ominus X_B \end{aligned} \quad (2-11)$$

因此拉乌尔定律也可以描述为: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的摩尔分数成正比。

当溶液很稀时, $n_A \gg n_B$, $n_A + n_B \approx n_A$, 因此:

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

若以水为溶剂, 假设溶液的质量摩尔浓度为 $b \text{ mol/kg}$, 如溶剂水的质量为 1 kg , 溶质的物质的量 $n_B = b \text{ mol}$, 且有 $n_A = 1000/18 = 55.5 \text{ mol}$ 。代入上式中, 得:

$$\begin{aligned} X_B &= \frac{n_B}{n_A} = \frac{b}{55.5} \\ \Delta P &= P_A^\ominus X_B = P_A^\ominus \frac{b}{55.5} \end{aligned}$$

在一定温度时, 纯溶剂的 $P_A^\ominus$ 为一常数, 令:

$$K = \frac{P_A^\ominus}{55.5}$$

则

$$\Delta P = Kb \quad (2-12)$$

从式(2-12)可看出, 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降, 近似地与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的种类无关。这是拉乌尔定律的第三种表达形式。

2.2.2.2 溶液的沸点升高 (boiling point elevation)

沸点是液体的蒸气压等于外界大气压时的温度。根据拉乌尔定律, 在同一温度时, 溶液的蒸气压必然小于纯溶剂的蒸气压, 要使溶液的蒸气压等于外界大气压, 则必须升高温度, 故溶液的沸点总是比其纯溶剂的高(图2-1)。