

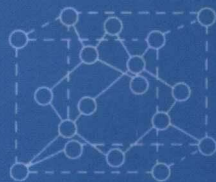
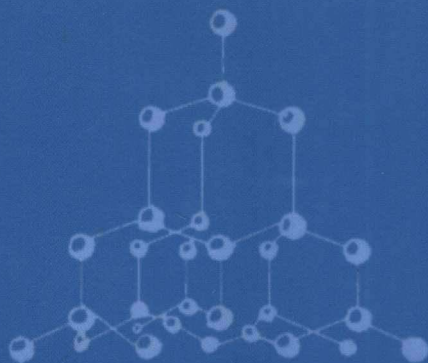
普通高等教育“十一五”精品课程建设教材

普通

PUTONGHUAXUE

化学

夏远亮 张成林 王亚飞 主编



中国农业大学出版社

普通高等教育“十一五”精品课程建设教材

普通化学

夏远亮 张成林 王亚飞 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/夏远亮,张成林,王亚飞主编. —北京:中国农业大学出版社,2006.9
普通高等教育“十一五”精品课程建设教材
ISBN 7-81117-074-4

I. 普… II. ①夏…②张…③王… III. 普通化学 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 095902 号

书 名 普通化学

作 者 夏远亮 张成林 王亚飞 主编

策划编辑	张秀环	责任编辑	陈巧莲 姚慧敏
封面设计	郑川	责任校对	陈莹 王晓凤
出版发行	中国农业大学出版社		
社 址	北京市海淀区圆明园西路2号	邮政编码	100094
电 话	发行部 010-62731190,2620	读者服务部	010-62732336
	编辑部 010-62732617,2618	出 版 部	010-62733440
网 址	http://www.cau.edu.cn/caup	E-mail:	cbsszs @ cau.edu.cn
经 销	新华书店		
印 刷	北京时代华都印刷有限公司		
版 次	2006年9月第1版	2006年9月第1次印刷	
规 格	787×980 16开本	19.25印张	347千字
印 数	1~3 000		
定 价	25.00元		

图书如有质量问题本社发行部负责调换

主 编 夏远亮(黑龙江八一农垦大学)
张成林(黑龙江八一农垦大学)
王亚飞(黑龙江八一农垦大学)

副主编 梁 英(黑龙江八一农垦大学)
张金艳(黑龙江八一农垦大学)
齐泮仑(大庆石化公司研究院)

参 编 毕红梅(黑龙江八一农垦大学)
高金玲(黑龙江八一农垦大学)
余世勇(沈阳农业大学)
王大鹏(吉林农业大学)

主 审 唐福军

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夏远亮(第 1 章)、张成林(第 2 章)、王亚飞(第 6 章)、梁英(第 5 章)、张金艳(第 7 章)、毕红梅(第 8 章)、高金玲(第 10 章);大庆石化公司研究院齐泮仑(第 9 章);沈阳农业大学余世勇(第 3 章);吉林农业大学王大鹏(第 4 章)。全书由夏远亮统稿,唐福军主审。本书在编写过程中,沈阳农业大学李宝华教授,吉林农业大学康立娟教授,东北农业大学叶非教授都提供了宝贵意见,也得到了各院校领导的大力支持和协助,在此以衷心的感谢。

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

2006 年 7 月

目 录

第 1 章 溶液和胶体	1
1.1 溶液	1
1.2 胶体.....	13
第 2 章 化学热力学基础	33
2.1 基本概念.....	33
2.2 热力学第一定律.....	36
2.3 热化学.....	37
2.4 化学反应的自发性.....	46
2.5 吉布斯自由能和吉布斯自由能判据.....	52
第 3 章 化学平衡	59
3.1 可逆反应与化学平衡.....	59
3.2 自由能改变与化学平衡.....	60
3.3 化学平衡的移动.....	69
第 4 章 化学动力学初步	75
4.1 化学反应速率.....	75
4.2 反应速率与浓度的关系.....	78
4.3 反应机理.....	80
4.4 反应速率与温度的关系.....	83
4.5 反应速率理论简介.....	86
4.6 反应速率与催化剂的关系.....	90
第 5 章 电解质溶液	94
5.1 强电解质的离解理论简介.....	94
5.2 酸碱理论.....	98
5.3 水的离解平衡	103
5.4 弱酸弱碱的离解平衡	105

5.5	酸碱离解平衡的移动	112
5.6	沉淀-溶解平衡	118
第6章	氧化还原	128
6.1	氧化还原反应基本概念	128
6.2	原电池	133
6.3	电极电势	135
6.4	影响电极电势的因素	142
6.5	电极电势的应用	147
6.6	元素电势图	150
第7章	原子结构和元素周期系	153
7.1	近代原子结构理论的产生	153
7.2	核外电子运动状态的描述	160
7.3	原子核外电子排布与周期系	171
7.4	元素性质的周期性	180
第8章	化学键与分子结构	188
8.1	离子键	188
8.2	共价键	193
8.3	杂化轨道理论	199
8.4	价层电子对互斥理论	204
8.5	分子的极性和离子极化	208
8.6	分子间力和氢键	213
8.7	晶体	217
第9章	配位化合物	223
9.1	配位化合物基本概念	223
9.2	配位化合物的化学键理论	227
9.3	配位平衡	230
9.4	螯合物	241
9.5	配合物的应用	243
第10章	单质和无机化合物概述	246
10.1	元素概念	246
10.2	单质的物理性质	248
10.3	单质的化学性质	254
10.4	无机化合物的化学性质	257

10.5	重要无机化合物选述	264
10.6	环境的化学污染	272
10.7	常见离子的鉴定	276
附表	282
附表 1	希腊字母表	282
附表 2	无机酸、碱在水中的电离常数	282
附表 3	难溶化合物的溶度积	284
附表 4	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	286
附表 5	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	289
附表 6	标准电极电势	290
附表 7	国际相对原子质量表	293
参考文献	295

第 1 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的大小与溶液浓度的关系。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。

1.1.1 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. 物质的量浓度(c)

1 L 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 为溶质的质量(g); M 为溶质的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

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、电子及其他粒子或这些粒子的特定组合,如 H^+ , H_2SO_4 , $1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$, $1/5 \text{KMnO}_4$ 等都可作为基本单元。因此在使用物质的量浓度时,应注意物质基本单元,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 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。相应的摩尔质量也是基本单元的摩尔质量,如 $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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

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

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V} = \frac{29.42}{\frac{294.2}{6} \times 1} = 0.6 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

2. 质量摩尔浓度 (m)

1 000 g 溶剂中所含溶质的物质的量叫质量摩尔浓度,用 m 表示,即 $m = \frac{n}{W}$ 。

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

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】 1.0 g 氯化钠溶于 9 g 水中,试计算所得溶液的质量摩尔浓度。

解: $M(\text{NaCl}) = 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ g}$, $W(\text{H}_2\text{O}) = 9 \text{ g}$

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

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溶质、溶剂。

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

式中 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:

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

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

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 $\sum x_i = 1$ 。

4. 农业常见的其他浓度

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 2.50 g NaCl 溶于 497.5 g 水中,配制成溶液,所得溶液的密度为 $1.002 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,求质量摩尔浓度、物质的量浓度和 NaCl 的物质的量分数浓度。

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

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

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2.5/58.5}{2.5/58.5 + 497.5/18.5} = 1.59 \times 10^{-3}$$

【例 1-3】 有 20.0% 的 KCl 溶液,试计算溶液的质量摩尔浓度和物质的量分数浓度。

解 (1) 质量摩尔浓度的计算

$$n_{\text{质}} = \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}}} = \frac{20.0}{74.5} = 0.268 (\text{mol})$$

$$W_{\text{剂}} = \frac{100 - 20.0}{1000} = 0.08 (\text{kg})$$

$$m = \frac{n_{\text{质}}}{W_{\text{剂}}} = \frac{0.268}{0.08} = 3.36 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

(2) 物质的量分数浓度的计算

$$n_{\text{质}} = \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}}} = \frac{20.0}{74.5} = 0.268(\text{mol})$$

$$n_{\text{剂}} = \frac{m_{\text{剂}}}{M_{\text{剂}}} = \frac{100 - 20.0}{18.0} = \frac{80}{18.0} = 4.44(\text{mol})$$

$$x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} = \frac{\frac{20.0}{74.5}}{\frac{20.0}{74.5} + \frac{80}{18.0}} = 0.0569$$

1.1.2 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;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,形成稀溶液时,这种依数性就表现得更有规律。把它们称为稀溶液的通性。

1. 水的相变和相图

在一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 和表 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	1 223	2 338	4 243	7 376	12 334	19 916	47 343	70 096	101 325

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3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647 K,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 $218p^{\ominus}$ ($p^{\ominus} = 101.325 \text{ kPa}$,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。

水在每条曲线上的温度与压力下都是两相共存的。3条曲线把平面分为3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。

3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 0.01°C ,压力是 611 Pa 。注意三相点不是水的凝固点,水的凝固点对应温度是 0°C ,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°C ,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,水所处的状态和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。

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)根据实验结果得出结论,在一定

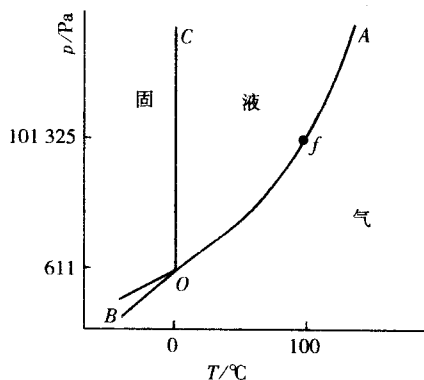


图1-1 水的相图

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

$$p = p_A^\circ x_A \quad (1-1)$$

式中: p 为溶液的蒸气压; p_A° 为纯溶剂的饱和蒸气压; x_A 为纯溶剂的物质的量分数。

对于一个两组分的系统来说, $x_A + x_B = 1$

$$p = p_A^\circ x_A = p_A^\circ (1 - x_B) = p_A^\circ - p_A^\circ x_B$$

所以 $p_A^\circ - p = p_A^\circ x_B$

$$\Delta p = p_A^\circ x_B \quad (1-2)$$

式(1-1)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,对式(1-2)可做如下变换。

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

在稀溶液中,因为 $n_A \gg n_B$, 所以 $n_A + n_B \approx n_A$ 。

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

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

在一定温度下, $p_A^\circ M_A$ 是一个常数,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 和 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。

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 101.325 kPa (等于外界大气压),水即沸腾,但此时溶液的蒸气压小于 101.325 kPa ,即 T_b 不是溶液的沸点。若使溶液的蒸气压达到 101.325 kPa ,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。

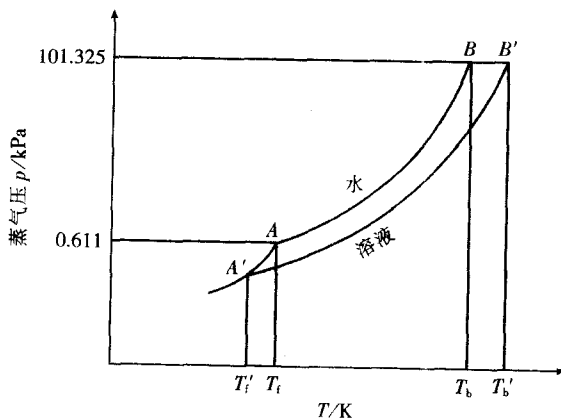


图 1-2 水和溶液的蒸气压曲线

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

$$\Delta T_b = T'_b - T_b = K_b m \quad (1-3)$$

式中: K_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数; m 为质量摩尔浓度; ΔT_b 为溶液的沸点升高值。式(1-3)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 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 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。

表 1-3 常用溶剂的 K_b 和 T_f 值

溶剂	沸点/K	K_b	凝固点/K	T_f
水	373.15	0.512	273.15	1.86
苯	353.30	2.53	278.65	5.12
樟脑	481.40	5.95	451.55	37.7
二硫化碳	319.28	2.34		
四氯化碳	349.65	5.03		
氯仿	333.34	3.63	209.70	4.68
醋酸	391.65	3.07	289.75	3.90
萘	491.15	5.65	353.35	6.9

(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固态溶剂的蒸气压相等时的温度。水溶液的凝固点就是溶液中的水与冰达成平衡的温度。

由于溶液的蒸气压下降, 在 0°C 时, 水溶液的蒸气压小于 611 Pa (图 1-2), 溶液不能结冰。随着温度的降低, 冰的蒸气压曲线按 AA' 下降, 在 A' 点冰和溶液的蒸气压相等, 此时固液两相共存, 则 A' 对应的 T'_f 就是溶液的凝固点。 A' 点比 A 点温度低, 溶液的凝固点比纯溶剂降低了, 其原因也是溶液的蒸气压下降引起的。难挥发非电解质稀溶液的凝固点下降也只和溶液的质量摩尔浓度成正比, 而和溶质的本性无关。

如用 T_f 表示纯溶剂的凝固点, T'_f 表示溶液的凝固点, 则可表示为

$$\Delta T = T_f - T'_f = K_f m \quad (1-4)$$

式(1-4)适用于难挥发的非电解质稀溶液。

式中 K_f 为溶剂的凝固点下降常数,其数值只与溶剂的性质有关。 K_f 也只具有理论上的物理意义,相当于 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶液所引起的凝固点下降值。 K_f 值可从手册中查得。现将几种常用溶剂的 K_f 值列于表 1-3 中。

在实际中,常常根据难挥发非电解质稀溶液的沸点升高值及凝固点的降低值与浓度的关系来测定溶质的分子量。由于凝固点下降常数 K_f ,数值较大(大于沸点上升常数 K_b),实验误差较小,且溶液凝固时现象明显易观察,凝固点较容易测定,可精确到 0.0001 K ,所以用凝固点下降法来测物质的分子量是一个较重要的方法,较沸点升高法的应用更为广泛。在有机化学中,当新合成的化合物其结构未知时,可用凝固点下降法来测其分子量。有时也利用此法来测定已知化合物的纯度。

【例 1-4】 将 0.115 g 奎宁溶于 1.36 g 樟脑中,所得的溶液凝固点为 $169.6 \text{ }^\circ\text{C}$,求奎宁的分子量。

解:查表 1-3 可知,樟脑的凝固点为 451.55 K ,溶解奎宁后,凝固点为 $169.6 + 273.15 = 442.75(\text{K})$, $K_f = 37.70$

代入式(1-4)中,则

$$451.55 - 442.75 = 8.80 = K_f m$$

$$\text{所以, } m = \frac{8.80}{37.70} = 0.233$$

设奎宁摩尔质量为 M ,则 $M = \frac{0.115}{0.233 \times 1.36 \times 10^{-3}} = 363(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$,所以其分子量为 363。

溶液凝固点降低的理论在实际中有很重要的应用。冬天为防止汽车水箱冻裂,常在水箱中加入少量甘油或乙二醇,以降低水的凝固点。食盐和冰的混合物是常用的致冷剂;在 100 g 冰中加入 30 g 食盐可获取 $-22.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的低温。在 100 g 冰中加入 42.5 g CaCl_2 作致冷剂,最低温度可达 $-55 \text{ }^\circ\text{C}$,此致冷法有利于冬季施工。

溶液的凝固点降低也有助于植物的耐寒,生物化学研究结果表明,当外界温度降低时,有机体细胞中会强烈地发生糖类等可溶性物质的溶解,增加了细胞汁液的浓度,使其凝固点降低。因此,细胞在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下而不致结冰,植物仍可维持生命活力,表现出耐寒性。还发现生活在南极海域鱼类的血液中,存在着糖与蛋白质结合在一起的一种糖蛋白,这种物质的存在降低了鱼血液的凝固点,使其能在极寒冷的条件下生存。

【例 1-5】 在 50.0 g 水中加入 2.00 g 甲醇,试计算该溶液的凝固点。(已知甲醇的摩尔质量为 $32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)