



“十二五”国家重点图书出版规划项目

无机与分析化学

Inorganic and Analytical Chemistry

● 主编 郭文录 袁爱华 林生岭

哈尔滨工业大学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目

无机与分析化学

主编 郭文录 袁爱华 林生岭

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书努力把传统教学内容与现代新知识相结合,对无机化学、分析化学、普通化学内容进行适当的删选、革新和优化,组成一个新的教学体系,注重人才培养。全书共分 17 章,各章重点介绍化学基础理论和化学分析方法,同时强化了有关生命元素、无机金属材料与非金属材料、环境科学等内容,体现材料、环境及生物学科化学教学的特色。每章末附有阅读拓展和习题。

本书可作为工、农、林、医等高等院校生物类、材料类和环境类的本科教材,亦可供化学、生物、环境、材料等领域科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学/郭文录,袁爱华,林生岭主编. —2 版. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2013. 7

ISBN 978-7-5603-4112-5

I. ①无… II. ①郭…②袁…③林… III. ①无机化学-高等学校-
教材 ②分析化学-高等学校-教材 IV. ①06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 122225 号

责任编辑 张秀华

封面设计 卞秉利

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省委党校印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 24 字数 560 千字

版 次 2013 年 7 月第 2 版 2013 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-4112-5

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

第2版前言

本书第1版自2004年出版以来,在多所兄弟高校中得到了广泛的使用,并受到广大读者及同行的好评。随着科学技术的高速发展,高等教育模式有了巨大的变迁,我们认为,在新形势下有必要对本书的第1版进行修订。

本次修订的思路是,适应国情,跟上时代改革的步伐;拓宽基础,更新内容;联系实际,突出应用;继承特色,适度创新;利于教学,利于人才培养。在保持本书第1版的系统性和鲜明特色的基础上,在体系和内容上有侧重地做了以下修改:

(1)体现无机与分析化学课程的基本要求,对章节体例进行了调整;

(2)对本书第1版中的问题进行了修订,对一些内容进行了删减,增补了新材料、新能源、新理论等方面的内容;力争与化学、环境、生物、材料等专业教学的需求相结合,体现环境、生物、材料科学与化学学科的交叉与融合的特色,强化应用性;

(3)每章后面增加阅读拓宽内容,选材原则是少而精,精而新。

本书修订后仍保留第1版具有的深入浅出、承前启后、注重内容的先进性和科学性,把第10章改为第7章,原来的第7章、第8章、第9章分别改为第8章、第9章、第10章;并对各章内容作了修改、补充、删减和调整,各章后面增加的阅读拓宽内容,力求使本书的内容跟上时代的发展;每章后面有较多习题并附有答案供参考。

修订后本书共分17章,其中章节结构调整和新的绪论及前言由郭文录编写,第13、15章由林生岭编写,第6、12、14章由彭银仙编写,第8、9、16章由张俊豪编写,第2、3、7章由王静编写,第4、5、10、11章由程小芳编写,第1、17章由陈广春编写。全书由郭文录、张俊豪统稿,由郭文录、袁爱华定稿。

书中定有不妥之处,恳请读者批评指正,我们将不胜感谢。

编 者

2013年4月

前 言

改革开放使经济和科技发展、教育改革不断地深化,对高等学校教学内容和教学体系的改革提出了更高的要求,化学教育工作者如何面对现实,更新教学内容,改革和完善教学体系,使之适于 21 世纪科技发展的要求,是摆在我们面前的一项重要任务。为此,我们经过调查研究并在多年教学与实践的基础上,编写了这本《无机与分析化学》。

本书根据 21 世纪工、农、林、医等高等院校本科专业(生物类、材料类、环境类等)对化学基础知识的要求,以少而精,精而新的原则,努力把传统教学内容与现代新知识相结合,对无机化学、分析化学、普通化学内容进行适当的删选、革新和优化,组成一个新的教学体系。这本书的优点是内容适中,篇幅适中,避免重复,精简繁琐的计算推导,删除过深的理论阐述,使教学内容更切合实际,减少学时。全书共分 17 章,需 100 学时左右。本书重点介绍化学基础理论和化学分析方法,同时强化了与有关重要生命元素、无机金属材料与非金属材料、功能材料、环境科学的联系。力争与生物、环境、材料等专业教学需求相结合,体现材料、环境及生物学科与化学学科的交叉与融合。

本书可作为工、农、林、医等高等院校生物类、环境类、材料类专业本科教材,也可作为化学、生物、环境、材料等学科的科技工作者和函授生的自修用书及参考用书。

参加本书编写的有郭文录(第 9、11 章)、袁爱华(第 2 章)、林生岭(第 13、15 章)、高玉华(第 12、14 章)、陈广春(第 1、17 章)、田园(第 7、8 章)、徐敏(第 3、4 章)、陈传祥(第 5、16 章)、彭银仙(第 6 章)、蔡国兴(第 10 章)、汪芳明(附录)、陈立庄(图、表)。全书由郭文录、袁爱华、林生岭统稿、定稿;韩光范教授审阅本书并提出许多宝贵的修改意见。在此特表衷心的感谢。

由于编者的水平有限,书中难免有疏漏及不妥之处,希望读者批评指正。

编 者
2003 年 12 月

目 录

第1章 溶液	1
1.1 溶液的浓度	1
1.2 稀溶液的通性	3
阅读拓展 溶液	9
习题	11
第2章 化学热力学基本原理	13
2.1 热力学基本概念及术语	13
2.2 热力学第一定律	14
2.3 热化学	15
2.4 热力学第二定律	21
2.5 吉布斯函数及其应用	24
阅读拓展 合成氨工业	26
习题	28
第3章 化学反应速率和化学平衡	32
3.1 化学反应速率	32
3.2 影响化学反应速率的因素	36
3.3 化学平衡	41
阅读拓展 硫酸工业	49
习题	51
第4章 酸碱平衡	54
4.1 弱电解质的解离平衡和强电解质溶液	54
4.2 溶液的酸碱性	59
4.3 缓冲溶液	65
4.4 酸碱质子理论	69
4.5 沉淀溶解平衡和溶度积	71
4.6 沉淀的生成和溶解	74
阅读拓展 酸碱理论的发展简史	81
习题	82
第5章 氧化还原与电化学	84
5.1 氧化还原反应的特征	84

5.2 原电池和电极电势.....	87
5.3 电极电势的应用.....	97
5.4 元素电势图及其应用	100
5.5 金属腐蚀及其应用	102
阅读拓展 电位-pH 图在金属腐蚀与防护中的应用	106
习题.....	108
第6章 原子结构	109
6.1 氢原子光谱和波尔理论	109
6.2 原子的量子力学模型	111
6.3 核外电子分布和周期系	119
6.4 化学键和分子间相互作用力	129
阅读拓展 簇状化合物.....	141
习题.....	144
第7章 配位化学基础	147
7.1 配位化合物的组成和命名	147
7.2 配位化合物的价键理论	150
7.3 配位平衡	153
阅读拓展 配位化合物的应用.....	157
习题.....	159
第8章 金属元素与材料	160
8.1 金属单质的物理性质和化学性质	160
8.2 金属和合金材料	166
阅读拓展 功能卓越的稀土金属.....	170
习题.....	172
第9章 非金属元素与材料	173
9.1 非金属单质和化合物的物理性质	173
9.2 非金属单质和化合物的化学性质	176
阅读拓展 倍受诺贝尔奖青睐的碳家族.....	185
习题.....	186
第10章 功能材料	187
10.1 功能材料的发展和分类.....	187
10.2 功能材料的特点和应用.....	188
阅读拓展 纳米陶瓷功能材料研究及进展.....	191
习题.....	193
第11章 生命科学、环境与无机化学	194
11.1 概述.....	194

11.2	宏量元素的生物功能	196
11.3	微量元素的生物功能	197
11.4	铅、镉、汞的毒性	198
11.5	环境污染与治理和保护	199
	阅读拓展 绿色化学简介	210
	习题	212
第12章	分析化学概论	213
12.1	分析化学的任务方法及发展趋势	213
12.2	定量分析的一般程序和误差	216
12.3	有效数字及运算规则	238
	阅读拓展 定量分析实例——硅酸盐的分析	241
	习题	243
第13章	滴定分析	244
13.1	滴定分析概述	244
13.2	酸碱滴定法	247
13.3	氧化还原滴定法	262
13.4	沉淀滴定法	273
13.5	络合滴定法	277
	阅读拓展 样品前处理及药含量测定	284
	习题	286
第14章	质量分析法	289
14.1	质量分析法概述	289
14.2	沉淀反应的影响因素和沉淀形成的条件	290
	阅读拓展 电重量分析法(或电解重量法)	296
	习题	298
第15章	吸光光度法	300
15.1	光度分析法概述	300
15.2	光度分析法基本原理	301
15.3	显色反应与测量条件的选择	304
15.4	吸光光度分析的方法和仪器	310
15.5	光度法应用	312
	阅读拓展 药物鉴别及定量测定	317
	习题	318
第16章	电位分析和电导分析	320
16.1	电导分析法基本原理	320
16.2	电极分类	321

16.3 电位滴定法	326
16.4 电导分析	329
阅读拓展 智能材料与传感器功能材料	335
习题	338
第 17 章 分离方法	339
17.1 沉淀与共沉淀分离法	339
17.2 溶剂萃取分离法	343
17.3 离子交换分离法	347
阅读拓展 离子交换法的应用	352
习题	352
附 录	353
附录 1 物质的标准摩尔燃烧焓	353
附录 2 标准热力学函数($p^{\ominus}=100\text{ kPa}, T=298.15\text{ K}$)	353
附录 3 溶度积常数(298.15 K)	360
附录 4 电极反应的标准电位(298.15 K)	361
附录 5 配离子的标准稳定常数(298.15 K)	367
附录 6 弱酸弱碱在水中的解离常数(298.15 K, $I=0$)	369
附录 7 化合物的相对分子质量	372
附录 8 不同温度时水的饱和蒸气压	374
参考文献	375

第1章 溶 液

学 习 要 求

1. 掌握溶液浓度的表示方法。
2. 掌握非电解质稀溶液的依数性及其应用。

1.1 溶液的浓度

1.1.1 溶液

溶液是一种物质以分子、原子或离子的形式分散在另一种物质中,所形成的均匀稳定的分散体系。按照这一概念,溶液可存在三种状态,即气态溶液、液态溶液和固态溶液。空气就是一标准的气态溶液,而常用的合金则是固态溶液。但从狭义上讲,一般溶液都是指液态溶液。

需要注意的是,溶液既不是化合物,也不是简单的混合物,其微观结构和性质极其复杂。当溶质溶解后,其结构和性质均发生改变。同样,当接受溶质后,溶剂的微观结构和性质也发生相应变化。在人们研究的体系中,溶液可谓最复杂的体系。

1.1.2 溶液的组成

溶液均由溶质和溶剂两部分组成。由固体和液体、气体和液体组成的溶液,液体就是溶剂,固体和气体则是溶质;由液体和液体组成的溶液,往往量多的是溶剂,量少的是溶质。但水可看做是恒溶剂,如在质量分数为95%的乙醇、浓硫酸、浓盐酸中,溶剂就是水。在有机化学中也有一些恒溶剂,如乙醇、乙醚、丙酮、煤油、四氯化碳、二硫化碳等。

1.1.3 溶液的浓度

溶液的浓度是指一定量的溶液或溶剂中含有的溶质的量。最常用的浓度表示方法有以下几种。

(1) 质量分数 w_B

代表溶质的质量(m_B)占溶液总质量(m)的分数,常用百分数表示。

$$w_B = \frac{m_B}{m} \times 100\%$$

如市售浓硫酸的质量分数为 $w_{H_2SO_4} = 98\%$ 。

(2) 体积分数 φ_B

代表溶质的体积(V_B)占溶液总体积(V)的分数,常用百分数表示。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \times 100\%$$

如市售医用消毒酒精的体积分数为 $\varphi_{\text{乙醇}} = 75\%$ 。

(3) 物质的量分数(通常称为摩尔分数) χ_B

即溶质的物质的量(n_B)与整个溶液中所有物质的物质的量(n)之比。

$$\chi_B = \frac{n_B}{n}$$

(4) 物质的量浓度(通常称为摩尔浓度) c_B

即单位体积溶液中溶解的溶质的物质的量(n_B),按国际单位制应为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,但因数值通常太大,使用不方便,所以普遍采用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

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

【例 1.1】 10 mL 正常人的血清中含有 1.0 mg Ca^{2+} , 计算正常人血清中 Ca^{2+} 的物质的量浓度(用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。

解 已知 $V = 10 \text{ mL} = 0.01 \text{ L}$, $M_{\text{Ca}^{2+}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}}}{V} = \frac{\frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{M_{\text{Ca}^{2+}}}}{V} = \frac{\frac{0.001 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0.01 \text{ L}} = 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

答 正常人血清中 Ca^{2+} 的物质的量浓度为 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(5) 质量浓度 ρ_B

即溶液中溶质的质量(m_B)与溶液体积(V)之比,按国际单位制应为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,常用单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

【例 1.2】 10 mL 生理盐水中含有 0.09 g NaCl, 计算生理盐水的质量浓度。

解 已知 $V = 0.01 \text{ L}$

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{0.09 \text{ g}}{0.01 \text{ L}} = 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

答 生理盐水的质量浓度为 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(6) 质量摩尔浓度 b_B

即每千克溶剂中溶解的溶质的物质的量(n_B)数,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

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

式中, m_A 表示溶剂的质量。

溶液的质量摩尔浓度与温度无关。对于较稀的水溶液来说, 1 L 溶液的质量约为 1 kg, 故质量摩尔浓度数值上近似等于物质的量浓度, 即 $b_B \approx c_B$ 。

1.1.4 溶解度

在一定温度和压力下, 一定量的饱和溶液中溶解的溶质的量称为该溶质的溶解度。

一般情况下,固体的溶解度是用 100 g 溶剂中能溶解的溶质的最大质量(g)表示,气体的溶解度则用体积分数表示。

影响溶解度的因素主要有温度和压力。温度升高,固体的溶解度往往增大,而气体的溶解度则普遍减小;压力增大,气体的溶解度均直线增大,而固体的溶解度变化很小。

1.2 稀溶液的通性

1.2.1 非电解质稀溶液的依数性

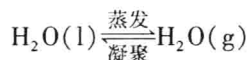
不同的溶液有不同的性质,电解质溶液的性质与非电解质溶液的性质往往差别较大。对于非电解质稀溶液的研究发现,不同溶质溶解于同一种溶剂中形成的不同溶液却有几种完全相同的性质。这些性质的特点是只取决于溶质在溶液中的质点数,而与溶质的组成、结构和性质无关,且只要测定出其中的一种性质就可以推算其余的几种性质。奥斯特瓦耳(Ostwald)将这类性质命名为依数性。非电解质稀溶液的依数性包括蒸气压下降、沸点升高和凝固点下降、渗透压。

1. 蒸气压下降

(1) 蒸气压

在一定温度下,将某一液体放入一密闭容器,由于液体分子的热运动,液体表面的高能量分子就会克服其他分子的吸引力从表面溢出,成为蒸气分子。这个过程叫做蒸发或者气化,蒸发是吸热过程。相反,液面上方的蒸气分子也可以被液面分子吸引或受到外界压力而进入液相,这个过程叫做凝聚,凝聚是放热过程。由于液体在一定温度时的蒸发速率是恒定的,蒸发刚开始时,蒸气分子不多,凝聚的速率远小于蒸发的速率。随着蒸发的进行,蒸气浓度逐渐增大,凝聚的速率也就随之加大。当液体的凝聚速率和蒸发速率相等时,液体和它的蒸气就处于两相平衡状态,此时的蒸气称为饱和蒸气。饱和蒸气所产生的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压,简称蒸气压。

以水为例,在一定的温度下达到相平衡,即



$\text{H}_2\text{O}(g)$ 所具有的压力 $p(\text{H}_2\text{O})$ 即为该温度下的蒸气压。例如,在 273.15 K 时, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.611 \text{ kPa}$; 在 373.15 K 时, $p(\text{H}_2\text{O}) = 101.325 \text{ kPa}$ 。

蒸气压的大小表示了液体分子向外逸出的趋势,它只与液体的性质和温度有关。通常蒸气压大的物质被称为易挥发物质,蒸气压小的物质被称为难挥发物质。

(2) 溶液的蒸气压下降

1887 年法国物理学家拉乌尔(Raoult)在研究了几十种溶液蒸气压与溶质浓度的关系后,得出结论: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饱和蒸气压乘以该溶剂在溶液中的摩尔分数,即

$$p = p^\ominus \cdot \chi_A$$

这就是拉乌尔(Raoult)定律, p 为溶液的饱和蒸气压; $p^\ominus$ 为纯溶剂的饱和蒸气压; χ_A 为溶

液中溶剂的摩尔分数。

对于一个双组分来说, $\chi_B + \chi_A = 1$, 所以 $p = p^\ominus(1 - \chi_B) = p^\ominus - p^\ominus \chi_B$, 由此可得

$$\Delta p = p^\ominus - p = p^\ominus \cdot \chi_B$$

式中, χ_B 代表溶质的摩尔分数。

拉乌尔定律表明, 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物质的量分数成正比。

在稀溶液中, 由于 $n_A \gg n_B$, 所以

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m_A/M_A} = \frac{n_B}{m_A} M_A \approx b_B M_A$$

带入拉乌尔定律表达式中, 可得出稀溶液蒸气压下降与质量摩尔浓度 b_B 之间的关系

$$\Delta p = p^\ominus \cdot \chi_B = p^\ominus M_A b_B = K b_B$$

因此, 拉乌尔定律又可表述为, 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。在一定温度下 K 是一个常数, 只与溶剂的本性有关。

如图 1.1 所示, 对拉乌尔定律可以这样理解, 与纯溶剂的蒸发相比, 当溶液中溶解了难挥发性物质后, 溶质分子的存在会阻碍溶剂分子穿过溶液表面进入空间变为气态分子, 这样当溶剂的蒸发和凝聚达到平衡时, 气态分子的数目就要比与纯溶剂相平衡的气态分子数少, 因此溶液的饱和蒸气压 p 低于纯溶剂的饱和蒸气压 $p^\ominus$, 如图 1.2 所示。而且从分子运动论的观点考虑, p 与 $p^\ominus$ 的差值正比于溶液中溶质质点的比例(即摩尔分数)。表 1.1 列出了 293 K 时不同浓度的葡萄糖水溶液的蒸气压下降值。

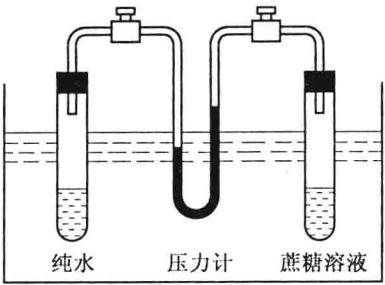


图 1.1 非电解质稀溶液蒸气压下降示意图

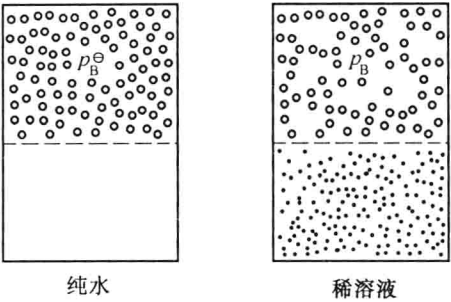


图 1.2 纯水和稀溶液的蒸气压对比示意图

表 1.1 293 K 时不同浓度的葡萄糖水溶液的蒸气压下降值

$m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta p(\text{理论计算值})/\text{Pa}$	$\Delta p(\text{实验测量值})/\text{Pa}$
0.098 4	4.1	4.1
0.394 5	16.5	16.4
0.585 8	24.8	24.9
0.996 8	41.0	41.2

【例 1.3】 已知苯在 293 K 时的饱和蒸气压为 9.99 kPa, 现将 1.00 g 某未知有机物

溶于 10.00 g 苯中,测得溶液的饱和蒸气压为 9.50 kPa。试求该未知物的分子量。

解 设该未知物的分子量为 M ,根据拉乌尔定律 $\Delta p = p^\ominus - p = p^\ominus \cdot X_B$,有

$$9.99 - 9.50 = 9.99 \times \frac{1.00/M}{1.00/M + 10.00/78}$$

$$M = 151$$

需要指出的是,从理论上严格地讲,只有理想溶液才在任何浓度时都遵守拉乌尔定律。一般拉乌尔定律适用于溶质为难挥发的非电解质,溶液为稀溶液(浓度小于 $5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液为稀溶液)。若溶质是易挥发的,则溶液的饱和蒸气压就包括溶质的饱和蒸气压和溶剂的饱和蒸气压两部分,其数值常常大于同温度下纯溶剂的饱和蒸气压。如乙醇、醋酸、丙酮等水溶液的饱和蒸气压就大于纯水的饱和蒸气压。

2. 沸点升高和凝固点降低

沸点指液体的饱和蒸气压等于外界大气压力时的温度。图 1.3 为水的正常沸点是 100°C 即 373.15 K ,即水在 373.15 K 时其蒸气压恰好等于外界压力 (101.325 kPa)。若在水中加入少量难挥发的溶质配成稀溶液,由于稀溶液的蒸气压下降,其饱和蒸气压曲线下降为 $A'B'$,此时只有将温度继续升高到 T_b 后,溶液的蒸气压才等于外界大气压,溶液才开始沸腾。这种现象称为溶液的沸点升高,溶液的沸点升高值 ΔT_b 即为溶液的沸点 T_b 与纯溶剂的沸点的差值。

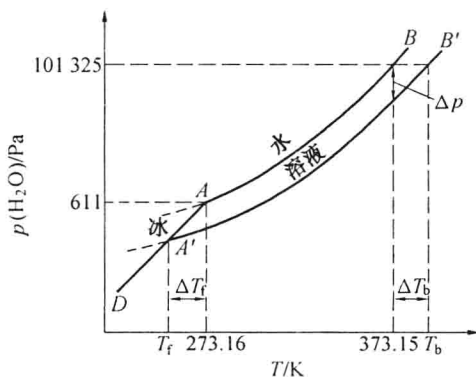


图 1.3 水溶液的沸点升高和凝固点降低示意图

溶液的沸点升高是溶液蒸气压下降的必然结果。溶液浓度越大,沸点升高越显著。根据实验研究,难挥发的非电解质的稀溶液的沸点升高值 ΔT_b 与溶液的质量摩尔浓度成正比,与溶质的本性无关,即

$$\Delta T_b = K_b \cdot b_B$$

式中, ΔT_b 为溶液的沸点升高值; K_b 为溶剂的沸点升高常数; b_B 为溶液的质量摩尔浓度。

K_b 的数值大小只决定于溶剂本身,不同的溶剂数值不同,其中水的 K_b 等于 0.512。常见溶剂的 K_b 值见表 1.2。

【例 1.4】将 50 g 糖溶于 100 g 水中,测得溶液的沸点为 374.57 K ,求糖的分子量。

解 设糖的分子量为 M ,糖在水溶液中的质量摩尔浓度为 b_B ,根据 $\Delta T_b = K_b \cdot b_B$,有

$$374.57 - 373.15 = 0.512 b_B$$

解得

$$b_B = 2.77 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$M = \frac{50}{b_B} \times \frac{1000}{100} = \frac{50}{2.77} \times \frac{1000}{100} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

固体也具有饱和蒸气压。当某物质固态的蒸气压等于其液态蒸气压时,所对应的温度称为该物质的凝固点,此时液态的凝固和固体的熔化处于平衡状态。

例如冰,由图 1.3 可知,在 273.16 K 时(水的三相点,即纯液体水与冰和水蒸气共存的状态),冰的蒸气压力曲线和水的蒸气压力曲线相交于一点,即此时冰的蒸气压力与水的蒸气压力相等,均为 611 Pa。若在冰、水共存的水中加入少量难挥发的非电解质形成稀溶液,由于溶液的蒸气压下降(溶质溶于水而不是冰中,因此只影响水的蒸气压力,对冰的蒸气压无影响),则在 273.16 K 时,溶液的蒸气压力必定低于冰的蒸气压力,所以溶液在 273.16 K 时不能结冰。若此时溶液中放入冰,冰就会融化,在融化过程中要从系统中吸收热量,因此系统的温度就会降低。只有当温度降低至溶液的蒸气压与冰的蒸气压相交于一点 A' 时,溶液和其溶剂与固体冰平衡共存,此温度 T_f 即为溶液的凝固点。这种溶液的凝固点比溶剂低的现象叫做溶液的凝固点降低。

溶液的凝固点降低也是溶液蒸气压下降的必然结果。难挥发非电解质稀溶液的凝固点降低值 ΔT_f 同样与溶液的质量摩尔浓度成正比,与溶质的本性无关,即

$$\Delta T_f = K_f \cdot b_B$$

式中, K_f 为溶剂的凝固点降低常数,其物理意义与 K_b 类似。

表 1.2 为几种常见溶剂的 K_b 和 K_f 值。

表 1.2 几种常见溶剂的沸点升高常数 K_b 和凝固点降低常数 K_f

溶 剂	$T_b^\ominus/\text{K}$	$K_b/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T_f^\ominus/\text{K}$	$K_f/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	373.15	0.512	273.15	1.855
乙醇	351.65	1.22	155.85	—
丙酮	329.35	1.71	177.8	—
苯	353.25	2.53	278.65	4.9
乙酸	391.05	3.07	289.75	3.9
氯仿	334.85	3.63	209.65	—
萘	492.05	5.80	353.65	6.87
硝基苯	483.95	5.24	278.85	7.00
苯酚	454.85	3.56	316.15	7.40

溶液的沸点升高和凝固点降低可以用来测定溶质的摩尔质量。由于水的凝固点降低常数比沸点升高常数大,测定结果准确度高,所以用凝固点降低的方法测定相对分子量应用更为广泛。

【例 1.5】 将 15.0 g 谷氨酸溶于 100 g 水中,测得溶液的凝固点为 271.25 K,求谷氨酸的分子量。

解 设谷氨酸的分子量为 M ,谷氨酸在水溶液中的质量摩尔浓度为 b_B ,根据 $\Delta T_f = K_f \cdot b_B$,有

$$273.15 - 271.25 = 1.86 b_B$$

解得

$$b_B = 1.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$
$$M = \frac{15.0}{b_B} \times \frac{1\,000}{100} = \frac{15.0}{1.02} \times \frac{1\,000}{100} = 147$$

谷氨酸($\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$)的实际分子量就是 147,可见实验测定的结果相

当精确。

3. 渗透压

在现实生活中,一些水果和蔬菜放置时间长了,会失去水分而发蔫。但如果将其放在水中浸泡一会,会发现它们重新变得生机盎然。产生这种现象的原因就在于大多数水果和蔬菜的表皮是一层半透膜,它只允许水分子通过,而不允许其他分子透过。天然的半透膜还有动物的膀胱、肠衣等,人工合成的半透膜有聚砜纤维膜等。

渗透是指溶剂分子透过半透膜从纯溶剂向溶液或从稀溶液向浓溶液的净迁移过程。产生渗透现象必须具备两个必要条件:有半透膜的存在和膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等。

在一个容器中间放置一张半透膜,容器一边放入纯溶剂水,另一边放入非电解质稀溶液,并使半透膜两边的液面高度相同。放置一段时间后,会发现纯溶剂水通过半透膜向稀溶液中渗透,造成纯溶剂的液面逐渐下降,而稀溶液的液面逐渐升高,最后达到一平衡状态,如图 1.4(a) 所示。这样就在溶液与纯溶剂之间产生了一个压力差,由于此压力差的产生是由溶剂的渗透造成的,所以将其称为渗透压(osmotic pressure),用符号 π 表示。此时若在浓度高的溶液一侧液面施加一定的压力,可以阻止溶剂分子的净移动。当施加的压力等于渗透压 π 时,溶剂两侧液面恢复相同,如图 1.4(b) 所示。所以渗透压其实就是为了阻止渗透作用而需加给溶液侧的额外压力。当施加的外压大于 π 时,溶剂分子会从浓溶液侧向稀溶液或向稀溶液侧溶剂方向移动,这种现象称为反渗透(reverse osmosis)。反渗透技术可用来进行海水的淡化处理或用于废水处理。

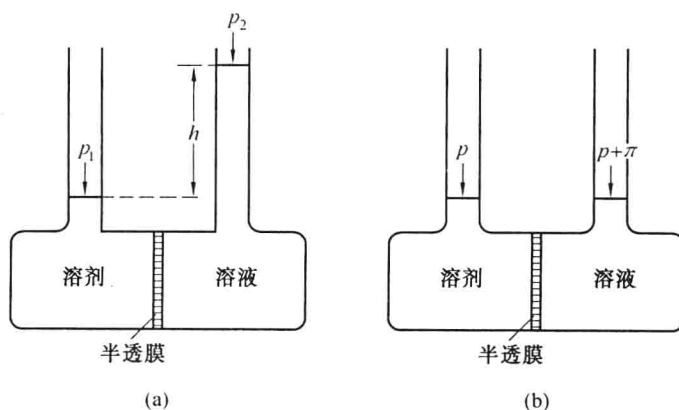


图 1.4 渗透压示意图

1886 年,荷兰物理学家范特霍夫(Van't Hoff)指出“稀溶液的渗透压与温度、溶质浓度的关系同理想气态方程一致”,即

$$\pi = c_B RT$$

式中, c_B 为溶液的物质的量浓度; R 为气体常数(其取值决定于 π 和 c_B 的量纲); T 为绝对温度。

对于稀溶液来说,物质的量浓度约等于质量摩尔浓度 b_B ,故上式又可表示为

$$\pi = b_B RT$$

渗透现象在现实生活中随处可见,俗话说“山有多高,水有多高”,实际上树有多高,水也有多高,这些水绝大多数是通过自然界中的半透膜渗透到山顶或树顶的。

渗透压具有重要的生物学意义,生物体的细胞液和体液都是水溶液,它们具有一定的渗透压,而且生物体内的绝大部分膜都是半透膜。人体血液的平均渗透压为 780 kPa,临床上注射或静脉输液时,必须使用与人体内的渗透压基本相等的溶液,即等渗溶液。临床上常用的是 $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液或 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液。若静脉注射液浓度过高,水分子会从红细胞中渗出,导致红细胞干瘪;浓度过低,水分子会渗入红细胞中,导致红细胞溶胀、破裂,导致生命危险。

【例 1.6】 已知 310 K 时人血液的渗透压大约为 776.15 kPa (7.66 atm),如果用葡萄糖溶液给病人输液的话,在 1 000 mL 水中应溶解多少克葡萄糖?

解 根据 $\pi = c_B RT$, 得

$$c_B = \frac{\pi}{RT} = \frac{776.15}{8.314 \times 310} = 0.301 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

假设溶解葡萄糖后水的体积不变,则在 1 000 mL 水中溶解的葡萄糖的摩尔数就是 0.301 mol,葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,那么所需葡萄糖的质量为

$$180 \times 0.301 = 54.2 \text{ g}$$

综上所述,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压等性质,与溶剂中溶解的溶质分子数成正比,而与溶质的本性无关。这些性质称为稀溶液的通性,它们所遵循的定量关系称为稀溶液定律。

电解质溶液或浓度较大的溶液同样具有蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压等性质。例如,海水的凝固点低于 273.15 K,沸点则高于 373.15 K,所以冬天时也不易结冰。食品包装袋中常采用易潮解的氯化钙作为干燥剂,就是因为其表面吸潮后所形成的溶液的蒸气压力显著下降,当它低于空气中水蒸气的分压时,空气中水蒸气便不断凝聚而进入溶液,即这些物质能不断吸收空气中水分。

又如,盐和冰的混合物可以作为冷冻剂。氯化钠和冰的混合物可使温度降低到 251 K,氯化钙和冰的混合物可使温度降低到 218 K。这是因为当盐与冰混合时,盐溶解在冰表面的少量水中成为溶液。由于溶液中水的蒸气压力低于冰的蒸气压力,造成冰融化。冰融化时吸热,使周围物质的温度降低。

但是,电解质溶液和浓溶液却不具有稀溶液定律所遵循的定量关系。浓溶液中溶质的微粒较多,溶质与溶剂分子之间及溶质微粒之间的相互影响大为增加,导致稀溶液定律的定量关系不再适用。电解质溶液由于电解质在溶液中解离产生正负离子,致使单位体积内溶质的粒子数几乎是同浓度非电解质溶液的整数倍,此时稀溶液的依数性取决于溶质分子、离子的总组成量度,使稀溶液定律的定量关系产生了偏差,必须加以校正。这一偏差可用电解质溶液与同浓度的非电解质溶液的凝固点降低的比值 i 来表达,见表 1.3。