



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

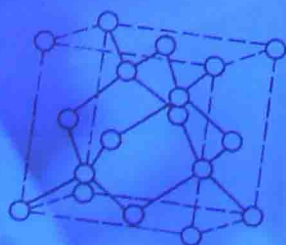
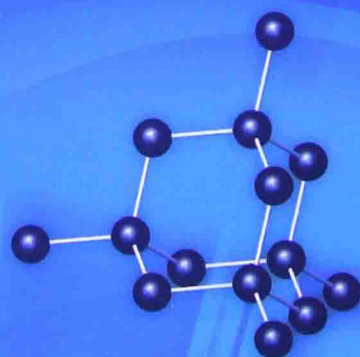
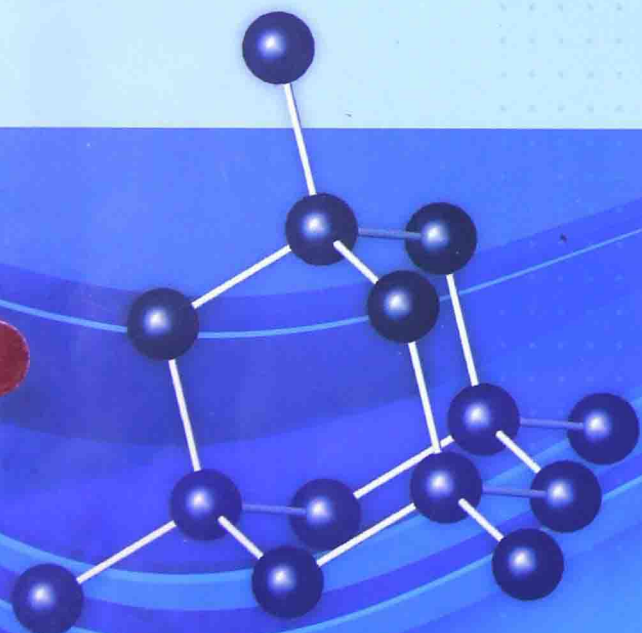
DAXUE HUAXUE

大学化学

第二版

金继红 主编

夏 华 王群英 副主编



化学工业出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

大学化学

第二版

金继红 主 编

夏 华 王群英 副主编



化学工业出版社

本书第一版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书在编写过程中注重与中学化学的衔接，力求理论联系实际、概念阐述准确，深入浅出、循序渐进，便于老师教学和学生自学。本书包括物质的聚集状态、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律与化学反应的方向和限度、化学平衡、相平衡、水溶液中的离子平衡（含酸碱滴定、重量分析）、氧化还原平衡和电化学基础（含氧化-还原滴定）、化学动力学、界面和胶体分散系统、原子结构和元素周期律、分子结构和分子间力、固体结构和固体性质、配位化合物（含配位滴定）、单质及无机化合物概论、化学与社会等内容。

本书可供高等学校对化学要求较多的地质、能源、材料、环境、冶金、海洋等非化工类专业基础化学教学使用。

图书在版编目（CIP）数据

大学化学/金继红主编. —2版. —北京：化学工业出版社，2014.7

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-20646-6

I. ①大… II. ①金… III. ①化学-高等学校-教材
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2014）第 096966 号

责任编辑：宋林青

装帧设计：史利平

责任校对：宋 玮

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：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 26 $\frac{3}{4}$ 彩插 1 字数 667 千字 2014 年 8 月北京第 2 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：45.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《大学化学》第一版作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，由化学工业出版社 2007 年出版已七年有余。

本次修订再版，保持了第一版的特点，在编写过程中注重与中学化学的衔接，力求理论联系实际、概念阐述准确，深入浅出、循序渐进，便于老师教学和学生自学。内容编排上，着重于知识点相互之间的内在联系，以化学热力学、化学动力学和物质结构理论为基础，先从宏观的角度讨论化学反应的一些基本规律，再从微观的角度讨论物质结构及其元素和化合物的性质。按照循序渐进的认知规律，使用类比、联想和推理等方法，简明扼要地阐述了化学科学的内涵，使读者对现代化学的基本原理及化学应用有较全面的了解。

本次修订再版，对一些章节作了修订或重新编写。比如，增加了 CO_2 超临界萃取、表面活性剂、晶体的空间点阵等内容。将原环境化学、材料化学两章合并改写为化学与社会一章，对化学科学中重要的、具有典型代表的一些应用领域的现况与发展，如环境、能源、材料等公众关心的热点问题与化学结合起来研讨审视，使学生了解化学与其他学科的关系，了解化学与社会的关系。另外，每章都增加了选择题，以利于教师教学和学生更好地掌握基本概念。

本书包括物质的聚集状态、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律与化学反应的方向和限度、化学平衡、相平衡、水溶液中的离子平衡（含酸碱滴定、重量分析）、氧化还原平衡和电化学基础（含氧化-还原滴定）、化学动力学、界面和胶体分散系统、原子结构和元素周期律、分子结构和分子间力、固体结构和固体性质、配位化合物（含配位滴定）、单质及无机化合物概论、化学与社会等内容。

参加本次修编工作的有金继红、王群英、廖桂英、夏华、华萍、安黛宗等老师。

编写中参考了国内外出版的一些教材和著作，从中得到许多启发和教益，在此也向这些作者表示衷心的感谢。

本书适用于高等学校对化学要求较多的地质、能源、材料、环境、冶金、海洋等非化工类专业基础化学教学使用。

我们深知，编写一本便于教师教学和学生学习的优秀教材是一项艰巨的任务，我们将为此而努力，但由于水平有限，教材中可能存在不足甚至错误，恳请读者不吝指出，深表感谢。

编者

2014 年 3 月于武汉

第一版前言

化学是一门在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性能、应用及物质相互之间转化规律的学科，是自然科学的基础学科之一。

美国化学会会长、哥伦比亚大学教授布里斯罗 (R. Breslow) 指出：“化学是一门中心的、实用的和创造性的学科”。

21 世纪是科学技术全面发展的世纪，也是各门学科相互渗透的时代。化学与信息、生命、材料、环境、能源、地球、空间和核科学等八大朝阳学科有着紧密联系，它们相互协作、交叉、融合产生了许多生气勃勃的新学科和交叉学科，如环境化学、材料化学、地球化学、生物化学、核化学、天体化学等，化学已经成为这些学科的重要组成部分了。

化学是一门社会迫切需要的中心学科，人们的各种科学研究、生产活动乃至日常生活，都要时时刻刻地和化学打交道。化学为其它学科的发展和人们的生活提供了必需的物质基础。我国著名化学家徐光宪院士曾著文指出：“如没有发明合成氨、合成尿素和第一、第二、第三代新农药的技术，世界粮食产量至少要减半，60 亿人口中的 30 亿就会饿死。没有发明合成各种抗生素和大量新药物的技术，人类平均寿命要缩短 25 年，没有发明合成纤维、合成橡胶、合成塑料的技术，人类生活要受到很大影响。没有合成大量新分子和新材料的化学工业技术，20 世纪的六大技术（信息、生物、核科学、航天、激光、纳米）根本无法实现”。只要我们生活在物质世界，就不能不与化学发生联系，化学是一门中心学科的地位是十分清楚的。

化学科学也是一门极具创造性的学科，在《美国化学文摘》上登录的天然和人工合成的分子和化合物的数目已从 1900 年的 55 万种，增加到 1999 年 12 月的 2340 万种，在 20 世纪的 100 年中，平均每天增加 600 多种。没有一门其它学科能像化学那样制造出如此众多的新分子、新物质。人类对物质的需求，不论在质量和数量上总是要不断发展的，围绕这个需求的核心基础学科是化学，学习化学有助于培养学生的创造精神。

化学不但是地球、空间、能源、材料、环境、生命等学科的重要基础，而且化学科学的发展，从元素论、原子-分子论到元素周期律和物质结构理论，都已成为自然科学在科学发展中运用科学抽象、科学假设的范例。因此，工科大学生学习化学不仅仅是其所学专业的需要，而且对培养科学思维、科学方法也是极为重要的。

从 20 世纪 90 年代起，我国高等教育的改革和发展进入了一个新的历史阶

段，教育体制、教学内容、教学方法的改革都在一个更广的范围、更深的层次展开。我们以现代教育思想为指导，在积极慎重的原则下，从培养 21 世纪高素质工科非化工类人才的总体需要出发，对原有的工科非化工类专业的基础化学课程体系进行改革，将原来分别开设的“普通化学”、“物理化学”及“分析化学”中的部分内容合并为一门新的课程“大学化学”，以化学热力学、化学动力学和物质结构理论为基础构建了新的工科非化工类专业基础化学教学体系。

本书在编写过程中注意与中学化学的衔接，力求理论联系实际，概念阐述准确，深入浅出，循序渐进，便于教师教学和学生自学。本书先从宏观的角度讨论化学反应的一些基本规律，再从微观的角度讨论物质结构及其元素和化合物的性质。本书包括物质的聚集状态、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、化学平衡、水溶液中的离子平衡（含酸碱滴定、重量分析）、氧化还原和电化学基础（含氧化-还原滴定）、表面与胶体、原子结构、分子结构、晶体结构、配位化合物（含配位滴定）、单质和无机化合物、环境化学及材料化学等内容。适用于高等学校对化学要求较多的地质、能源、材料、环境、冶金、海洋等非化工类专业基础化学教学使用。

参加本书编写工作的有：金继红（第 1、10、11、12 章）、安黛宗（第 6、13 章）、夏华（第 14、16 章）、何明中（第 3、4、8 章）、华萍（第 2、5、9 章）、王群英（第 7 章）、王运宏（第 15 章）。廖桂英、洪建和也参加了部分编写工作。最后由金继红定稿。

本书编写中参考了国内外出版的一些教材和著作，从中得到许多启发和教益，在此也向这些作者表示感谢。

本书的编写得到了中国地质大学教务处和中国地质大学材料科学与化学工程学院的大力支持，在此一并表示感谢。

由于水平有限，教材中可能存在不足和疏漏之处，恳请读者不吝批评指正，深表感谢。

编者

2006 年 10 月

目 录

第 1 章 物质的聚集状态	1
1.1 气体	1
1.2 液体	7
1.3 溶液	9
1.4 等离子态	14
思考题	15
习题	16
第 2 章 热力学第一定律与热化学	18
2.1 热力学概论	18
2.2 热力学第一定律	21
2.3 焓	25
2.4 热容	27
2.5 热力学第一定律的一些应用	28
2.6 热化学概论	34
2.7 热化学基本数据与反应焓变的计算	39
思考题	41
习题	42
第 3 章 热力学第二定律与化学反应的方向和限度	45
3.1 过程的方向性 热力学第二定律	45
3.2 熵	46
3.3 熵变的计算	52
3.4 热力学第三定律和规定熵	56
3.5 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	57
3.6 热力学基本方程	62
3.7 化学势	64
思考题	72
习题	73
第 4 章 化学平衡	76
4.1 可逆反应和化学平衡	76
4.2 标准平衡常数	77
4.3 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 的计算	80
4.4 有关化学平衡的计算	82
4.5 化学平衡的移动	85
思考题	89
习题	89
第 5 章 相平衡	93
5.1 相律	93

5.2	单组分系统	95
5.3	二组分液-气和液-液系统	99
5.4	二组分液-固系统	104
5.5	三组分系统	108
	思考题	112
	习题	113
第6章	水溶液中的离子平衡	116
6.1	酸碱质子理论	116
6.2	弱酸和弱碱的解离平衡	118
6.3	缓冲溶液	121
6.4	酸碱滴定分析法	124
6.5	沉淀-溶解平衡	130
6.6	重量分析法	135
	思考题	136
	习题	137
第7章	氧化还原平衡和电化学基础	139
7.1	氧化还原反应	139
7.2	电解质溶液的导电机理与法拉第定律	141
7.3	电解质溶液的电导	142
7.4	强电解质溶液的活度、活度系数和离子强度	146
7.5	原电池和电极电势	147
7.6	可逆电池热力学	151
7.7	影响电极电势的因素	153
7.8	电极电势的应用	155
7.9	浓差电池	159
7.10	电池电动势测定的应用	160
7.11	氧化还原滴定法	161
7.12	实用电化学	166
	思考题	170
	习题	171
第8章	化学动力学	174
8.1	化学反应速率	174
8.2	反应历程和基元反应	176
8.3	浓度对反应速率的影响	176
8.4	速率方程的微积分形式及其特征	177
8.5	温度对反应速率的影响	187
8.6	化学反应速率理论	189
8.7	催化反应	192
	思考题	194
	习题	194
第9章	界面现象和胶体分散系统	197
9.1	表面张力和表面能	197

9.2	纯液体的表面现象	199
9.3	固体表面的吸附	201
9.4	溶液表面层吸附与表面活性剂	204
9.5	分散系统的分类	208
9.6	溶胶的特性	209
9.7	溶胶的聚沉和絮凝	213
9.8	溶胶的制备和净化	216
9.9	乳状液	217
	思考题	218
	习题	219
第 10 章	原子结构和元素周期律	221
10.1	原子结构的早期模型	221
10.2	微观粒子的波粒二象性	224
10.3	现代原子结构模型——氢原子核外电子的运动状态	225
10.4	多电子原子结构	232
10.5	原子的电子结构和元素周期系	240
10.6	元素的性质与原子结构的关系	242
	思考题	248
	习题	248
第 11 章	分子结构和分子间力	251
11.1	键参数	251
11.2	离子键	254
11.3	价键理论	255
11.4	价层电子对互斥理论	258
11.5	杂化轨道理论	261
11.6	分子轨道理论	264
11.7	分子间作用力和氢键	270
	思考题	273
	习题	274
第 12 章	固体结构和固体性质	276
12.1	晶体的特征和分类	276
12.2	离子晶体	280
12.3	离子的极化	285
12.4	原子晶体和分子晶体	287
12.5	金属键和金属晶体	288
12.6	其它类型的晶体	291
12.7	晶体缺陷和非化学计量化合物	293
12.8	非晶体的结构	295
	思考题	297
	习题	297
第 13 章	配位化合物	299
13.1	配位化合物的基本概念	299

13.2	配位化合物的价键理论·····	304
13.3	晶体场理论·····	307
13.4	配位化合物的解离平衡·····	313
13.5	配位滴定法·····	315
13.6	配位化合物的一些应用·····	319
	思考题·····	320
	习题·····	321
第 14 章	单质及无机化合物概论 ·····	323
14.1	元素的存在状态和分布·····	323
14.2	主族元素单质的性质·····	325
14.3	过渡元素概论·····	330
14.4	镧系元素与锕系元素·····	340
14.5	氧化物和氢氧化物·····	344
14.6	卤化物·····	348
14.7	硫化物·····	354
14.8	含氧酸及其盐·····	356
	思考题·····	363
	习题·····	364
第 15 章	化学与社会 ·····	367
15.1	化学与环境·····	367
15.2	化学与能源·····	379
15.3	化学与材料·····	387
	思考题·····	403
	部分习题参考答案·····	404
	附录·····	409
	主要参考书目·····	417

第 1 章 物质的聚集状态

世界是由物质组成的。通常情况下,物质有三种可能的聚集状态,即气态、液态和固态,处于某个聚集态的物质相应地称为气体、液体和固体。

物质是由大量分子组成的,分子在不停地运动着,分子间存在着相互作用力。固体、液体有一定的体积,固体还有一定的形状,说明分子间存在相互作用力,这种作用力使分子聚集在一起而不分开。当对固体或液体施加压力时,它们的体积变化很小,表明当分子间距离很近时,分子间存在斥力。通常情况下,分子间作用力使分子聚集在一起,在空间形成一种较规则的有序排列。当温度升高时,分子热运动加剧。分子的热运动力图破坏固体或液体的有序排列而变成无序状态,物质的宏观状态就可能发生变化,由一种聚集状态变为另一种聚集态。例如从固态变为液态,或从液态变为气态。当温度足够高时,外界提供的能量足以破坏分子中的原子核和电子的结合,气体就电离成自由电子和正离子,即形成物质的第四态——等离子态。气体、液体和等离子态都可在外力场作用下流动,所以也统称为流体。

物质的气、液、固三态中,气态的运动规律最简单,人们对它的认识也较清楚,固态由于其质点排列的周期性,人们也有较清楚的认识,而对液态的认识则相对少一些。

本章简要介绍气体和液体的一些基本知识,固体的结构将在第 12 章讨论。

1.1 气体

气体的特征是具有扩散性和压缩性,无一定的体积和形状。

气体分子不停地作无规则的热运动,通常温度下气体分子的动能大于分子间引力,因而气体能自动扩散并充满整个容器。气体分子间距离较大,对气体施加一定压力,体积就缩小。气体的体积不仅受压力影响,而且还与温度、气体的量有关。通常用气体的物质的量、压力、温度及体积来描述气体的状态。

1.1.1 低压气体的经验定律

1.1.1.1 玻义尔定律

1662 年,英国科学家玻义尔(R. Boyle)根据实验指出:在一定温度下,一定量气体的体积与其压力的乘积为一常数。这个结论被人们称为玻义尔定律。这个定律可用数学公式表示为

$$pV = \text{常数} \quad (1-1)$$

后来人们发现,大多数气体只是在低压下才服从玻义尔定律,压力愈高,偏差愈大。

1.1.1.2 盖·吕萨克定律

1802 年,法国科学家盖·吕萨克(J. G. Lussac)研究了低压下气体的行为,发现一定量的气体在压力一定时,温度每升高 1°C , 其体积便增加它在 0°C 时体积的 $1/273.15$, 可用公式表示为

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t/^{\circ}\text{C}}{273.15} \right) = V_0 \left(\frac{273.15 + t/^{\circ}\text{C}}{273.15} \right) \quad (1-2)$$

式中, V_0 为一定量的气体在 0°C 时的体积, t 为气体的摄氏温度。定义热力学温度 T

$$T = T_0 + t \quad (1-3)$$

式中, $T_0 = 273.15\text{K}$ 。热力学温度 T 的单位为开尔文, 符号为 K, 热力学温度与摄氏温度的间隔是相同的。于是式(1-2)可表示为

$$V=V_0\frac{T}{T_0}\tag{1-4}$$

或

$$\frac{V}{V_0}=\frac{T}{T_0}\tag{1-5}$$

即一定量的气体，在压力一定时，其体积与热力学温度的商为常数：

$$\frac{V}{T}=\text{常数} \quad (n,p \text{ 恒定})\tag{1-6}$$

精确的实验表明，气体只有在低压下才服从盖·吕萨克定律。

1.1.2 理想气体的状态方程式

因为只有低压气体才符合玻义尔定律和盖·吕萨克定律，所以人们提出了理想气体的模型。所谓理想气体是指分子间没有作用力，分子本身没有体积的一种气体。显然，理想气体是不存在的。对于低压、高温下的气体，分子间距离很大，相互作用极弱，分子本身体积相对于整个气体的体积可以忽略不计，因此低压、高温下的气体可近似地看作是理想气体。在压力趋于零时，所有的实际气体都可视作理想气体。

理想气体是严格遵守玻义尔定律和盖·吕萨克定律的，将这两个定律结合起来就得到了理想气体状态方程，即

$$pV=nRT\tag{1-7}$$

式中， p 是气体的压力，Pa（帕斯卡）； V 是气体体积， m^3 ； n 是气体物质的量，mol（摩尔）； T 是热力学温度，K（开尔文）； $R=8.3145\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，为摩尔气体常数。

理想气体状态方程还可表示为

$$pV_m=RT\tag{1-8}$$

式中， $V_m=V/n$ ，称作摩尔体积， $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

气体的物质的量 n 与气体质量 m 、摩尔质量 M 的关系为： $n=m/M$ ，气体的密度是 $\rho=m/V$ 。所以，式(1-7) 可变换为

$$\rho=\frac{pM}{RT}\tag{1-9}$$

它反映了理想气体的密度 ρ 随压力 p 、温度 T 变化的规律。

例 1-1 实验测得 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ （三甲胺）在 273.15K 时的密度与压力的关系如下：

p/kPa	20.265	40.530	60.795	81.060
$\rho/(\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	533.6	1079.0	1636.3	2205.4

试求 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 的摩尔质量。

解：由式(1-9) 可得 $M=\rho RT/p$ ，但此式仅对理想气体适用， $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 气体只有在压力趋于零时，才符合此式，即 $M=RT\lim_{p\rightarrow 0}(\rho/p)$ 。 $\lim_{p\rightarrow 0}(\rho/p)$ 的值可通过外推法求得。计算 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 气体的 ρ/p ，得到下表：

p/kPa	20.265	40.530	60.795	81.060
$\frac{\rho/(\text{g}\cdot\text{m}^{-3})}{p/\text{kPa}}$	26.33	26.62	26.915	27.202

以 ρ/p 为纵坐标， p 为横坐标作图，并将直线外推至 $p=0$ （图 1-1），截距为

$$\lim_{p\rightarrow 0}(\rho/p)=26.04\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{kPa}^{-1}=2.604\times 10^{-2}\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$$

一温度下，不同液体有不同的蒸气压；同一种液体，温度不同时蒸气压也不同。因为蒸发是吸热过程，所以升高温度有利于液体的蒸发，即蒸气压随温度的升高而变大。表 1-2 列出不同温度时水的蒸气压数据。

表 1-2 不同温度时水的蒸气压数据

$t/^{\circ}\text{C}$	p/kPa	$t/^{\circ}\text{C}$	p/kPa	$t/^{\circ}\text{C}$	p/kPa
10	1.228	50	12.34	90	70.117
20	2.338	60	19.93	100	101.325
30	4.246	70	31.176	120	198.48
40	7.381	80	47.373	150	475.72

液体蒸气压是液体分子间作用力大小的反映。一般来说，液体分子间力越弱，液体越易蒸发，蒸气压越高；液体分子间力越强，液体越不易蒸发，蒸气压就越低。

1.2.2 液体的沸腾

升高温度，液体蒸气压增大。当液体蒸气压与外界压力相等时就会在整个液体中（包括内部和表面）发生激烈的气化，此时称液体发生沸腾。液体的沸腾温度与外界压力有关，外压增大，沸腾温度升高，外压减小，沸腾温度降低。当外压等于 101.325kPa 时液体的沸腾温度称作液体的正常沸点，简称沸点。表 1-3 为不同外压时水的沸腾温度。

表 1-3 不同外压时水的沸腾温度 t_b

p/kPa	47.373	70.117	101.325	198.48	475.72
$t_b/^{\circ}\text{C}$	80	90	100	120	150

利用液体的沸腾温度随外压变化的特性，可以通过减压或在真空下使液体沸腾的方法来分离和提纯那些沸点很高的物质或在沸腾温度下可能分解的物质。

有时把液体加热到沸点时，并不沸腾，只有继续加热到温度超过沸点后才沸腾，这种现象称过热，此时的液体称过热液体。过热现象对生产和实验是不利的，因为过热液体一旦沸腾便非常激烈（称之为暴沸现象），导致液体大量溅出，造成事故。在加热过程中不断搅拌或加入素瓷片、沸石等多孔性物质可以避免暴沸现象的发生。

1.2.3 液晶

晶体具有一定的熔点，温度低于熔点，物质呈固态，此时具有各向异性的物理性质；温度高于熔点时，物质呈液态，具有流动性及各向同性。但有些固态的有机化合物加热后，并不直接熔化为液态，而是在一定的温度范围内处于一种中间状态，一方面具有液体的流动性和连续性，另一方面它又像晶体一样，具有各向异性。这种具有晶体性质（各向异性）的液体称为液晶。例如，胆甾醇苯甲酸酯（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_{27}\text{H}_{45}$ ）在 146 $^{\circ}\text{C}$ 时开始熔化，179 $^{\circ}\text{C}$ 时才变为液体，在 146~179 $^{\circ}\text{C}$ 之间形成不透明的液晶，此时物质的光学、电学性质是各向异性的。

根据液晶的形成条件，液晶可分成两大类：热致液晶和溶致液晶。

热致液晶是由温度引起的，并且液晶相只能在一定的温度范围内存在，一般是单一组分。胆甾醇苯甲酸酯在 146~179 $^{\circ}\text{C}$ 之间形成的液晶就是热致液晶。

溶致液晶是由符合一定结构要求的化合物与溶剂组成的液晶体系，它由两种或两种以上的化合物组成，一种是水（或其它极性溶剂），另一种是分子中包含极性的亲水基团和非极性的亲油基团（疏水基团），即所谓的双亲分子。例如，肥皂浓溶液、合成表面活性剂的浓溶液中都发现有溶致液晶。

在1887年就发现了液晶,但直至20世纪70年代才对它的性质有较深入的了解。液晶对光、电、磁及热都极为敏感,只要极低的能量,就可以引起液晶分子排列顺序的变化,从而产生光—电、电—光、热—光等一系列物理效应,利用这些效应就能设计出各种显示器,如计算机、电子仪表、照相机、彩色电视机等。

近年来人们还发现生命过程(新陈代谢、发育)、人体组织、疾病、衰老过程及生物膜的功能和结构都与溶致液晶有密切关系。

1.3 溶液

一种物质以分子或离子的状态均匀地分布在另一种物质中形成均匀的分散系统,称为溶液^①。

为方便起见,通常将溶液中的组分区分为溶剂和溶质。当气体或固体物质溶解于液体中形成溶液时,将液体称为溶剂,把溶解的气体或固体称为溶质。例如,糖溶于水,糖是溶质,水是溶剂。当液体溶解于液体中时,通常将量少的物质称为溶质,量多的物质称为溶剂。例如在100cm³水中加入10cm³乙醇形成溶液,乙醇是溶质,水是溶剂。若在100cm³乙醇中加入10cm³水形成溶液,乙醇则是溶剂,水是溶质。

不同的物质在形成溶液时往往有热量和体积的变化,有时还有颜色的变化。例如,浓硫酸溶于水放出大量的热,而硝酸铵溶于水则吸收热量。12.67cm³的乙醇溶于90.36cm³体积的水中时,溶液的体积不是103.03cm³,而是101.84cm³。无水硫酸铜是无色的,但它的水溶液却是蓝色的。这些都表明溶解过程即不是单纯的物理变化,也不是单纯的化学变化,而是复杂的物理化学变化。

根据溶质的种类,溶液分为电解质溶液和非电解质溶液两种。所谓电解质是指在溶解或熔融状态时可以导电的物质,酸、碱、盐等离子化合物都是电解质。例如NaCl溶于水形成不饱和溶液时,溶液中没有NaCl分子,只有Na⁺和Cl⁻,它们在电场的作用下定向移动,因此NaCl溶液可以导电,NaCl溶液是电解质溶液。共价化合物(如乙醚、丙酮)一般都是非电解质,它们在溶液中仍然以分子形式存在,非电解质溶液不能导电。

1.3.1 溶液浓度表示法

溶液的性质在很大程度上取决于溶液的组成(溶质与溶剂的相对含量),溶液的组成通常也称之为浓度。表示溶液浓度的方法主要有以下几种。

(1) 物质B的物质的量分数(物质B的摩尔分数, x_B)

摩尔分数 x_B 是一个量纲为1的纯数,它的意义是:物质B的物质的量与溶液的物质的量之比,可用下式表示

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \quad (1-24)$$

式中, n_B 是物质B的物质的量, $\sum_B n_B$ 是溶液中各组分的物质的量之总和。若某一溶液由A和B两种物质组成,其中物质A和B的量分别为 n_A 和 n_B ,则物质A和B的物质的量分数分别为

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

显然, $x_A + x_B = 1$, 写成一般通式为 $\sum_B x_B = 1$, 即溶液中各组分的物质的量分数之和恒等

① 我国国家标准 GB 3102.8—93 中将溶液称为液体混合物,本书仍按惯例称之为溶液。

$$\text{物质的量分数 } x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.0428\text{mol}}{0.0428\text{mol} + 27.61\text{mol}} = 1.55 \times 10^{-3}$$

$$\text{质量分数 } w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2.50\text{g}}{2.50\text{g} + 497.5\text{g}} = 0.005$$

1.3.2 拉乌尔定律与亨利定律

1887年,法国化学家拉乌尔(F. M. Raoult)从实验中发现,在溶剂中加入难挥发性的非电解质溶质后,溶剂的蒸气压会降低,由此总结出著名的拉乌尔定律:在一定温度下,稀溶液中溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂的摩尔分数,即

$$p_A = p_A^* x_A \quad (1-29)$$

式中, p_A^* 代表纯溶剂 A 的蒸气压, x_A 代表溶液中溶剂 A 的摩尔分数。设溶质 B 的摩尔分数为 x_B , 因为 $x_A = 1 - x_B$, 所以, 式(1-29)可改写为

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B \quad (1-30)$$

即溶剂蒸气压的降低值与纯溶剂的蒸气压之比等于溶质的摩尔分数。

拉乌尔定律是根据稀溶液的实验结果总结出来的,对于大多数溶液来说,只有浓度很低时才适用。因为溶液很稀时,溶质分子数相对很少,溶剂分子的周围几乎都是溶剂分子,其环境与它在纯态时几乎相同,溶剂分子逸出溶液的能力与纯态时也几乎相同。只是由于溶质分子的存在,使单位体积内的溶剂分子有所减少,所以溶剂的蒸气压就按比例地减小。当溶液浓度变大时,溶剂分子的环境与它在纯态时就有显著差别,因此溶剂的蒸气压不仅与溶液的浓度有关,而且也与溶质的性质有关。至于浓度多小才能符合拉乌尔定律,要根据溶剂、溶质的性质来确定。例如由苯、甲苯这些性质相似的物质构成的溶液,由于同类分子间相互作用力与异类分子间相互作用力相似,故在所有浓度范围内都能较好地符合拉乌尔定律。而丙酮、二硫化碳所构成的溶液,当 $x(\text{CS}_2) = 0.01$ 时,就对拉乌尔定律产生明显偏差。

拉乌尔定律是溶液的基本定律之一,溶液的其它性质如沸点上升、凝固点下降、渗透压等都可以用拉乌尔定律解释。

1803年英国化学家亨利(W. Henry)从实验中发现,在一定温度下,气体在液体里的溶解度与该气体的平衡分压成正比,此规律称为亨利定律。后来发现对挥发性的溶质也适用,因此亨利定律可表述为:在一定温度下,稀溶液中挥发性溶质的平衡分压与它在溶液中的浓度成正比,即

$$p_B = k_x x_B \quad (1-31)$$

式中, x_B 为挥发性溶质的摩尔分数; p_B 为平衡时液面上溶质的平衡分压力; k_x 是比例常数,称亨利常数,其数值取决于温度、压力及溶质和溶剂的性质,不过压力对它的影响较小,通常可以忽略压力对 k_x 的影响。

亨利定律还可表示成

$$p_B = k_c c_B \quad (1-32)$$

$$p_B = k_b b_B \quad (1-33)$$

式中, c_B 、 b_B 分别为挥发性溶质的摩尔浓度和质量摩尔浓度, k_c 、 k_b 也称为亨利常数,三种亨利常数 k_x 、 k_c 、 k_b 不仅数值不同,单位也不同。

应用亨利定律时,要注意溶质在气液两相中的分子状态必须相同。例如 HCl 溶于水中,由于 HCl 在水中以 H^+ 和 Cl^- 的形式存在,而在气相中以 HCl 分子形式存在,所以不能应用亨利定律。

亨利定律在化工生产中得到广泛应用,利用溶剂对混合气体中各种气体的溶解度差异进

(即溶液中溶剂的蒸气压)就要降低,因此只有加热到更高温度时,溶液才能沸腾,所以溶液的沸点总是比纯溶剂的沸点高。一般而言,稀溶液的浓度越大,溶液沸点升高得越多,可用图 1-4 说明这种关系。图中 AA' 和 BB' 分别是纯溶剂和溶液的饱和蒸气压曲线。图中画出压力为外压的等压线,该线与上述两条曲线相交于点 A' 和 B' , 交点对应的温度就是各液体的沸点。不难看出,溶液的沸点高于纯溶剂的沸点。实验和理论都证明稀溶液的浓度越大,沸点上升也越多。稀溶液的沸点升高与溶液的浓度成正比,即

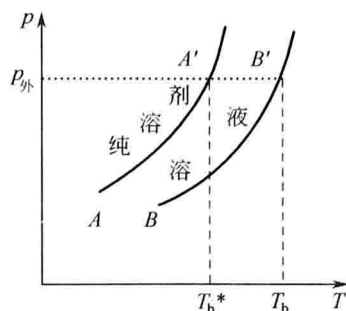


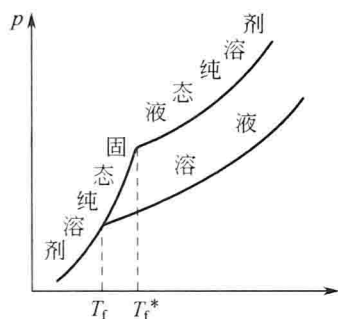
图 1-4 稀溶液的沸点上升

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = k_b b_B \quad (1-35)$$

式中, T_b 、 T_b^* 分别为稀溶液和纯溶剂的沸点; ΔT_b 为沸点的升高值; k_b 为沸点升高常数, 仅与溶剂性质有关; b_B 为溶液的质量摩尔浓度。表 1-4 列出了一些溶剂的沸点升高常数。

表 1-4 一些溶剂的沸点升高常数

溶 剂	水	醋酸	苯	四氯化碳	萘
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	100	117.9	80.10	76.75	217.96
$K_b/(\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.513	3.22	2.64	5.26	5.94



1.3.3.3 凝固点降低

当溶剂不与溶质生成固溶体(固态溶液)时, 固态纯溶剂与液态溶液平衡时的温度就是溶液的凝固点, 此时固态纯溶剂的蒸气压与溶液的蒸气压相等。由于溶液的蒸气压低于液态纯溶剂的蒸气压, 因此固态纯溶剂与液态溶液平衡时的温度将低于固态纯溶剂与液态纯溶剂的平衡温度, 如图 1-5 所示, 溶液的凝固点总是比纯溶剂的凝固点低。

实验和理论都已证明稀溶液的浓度越大, 凝固点降低也越多。稀溶液的凝固点降低与溶液的浓度成正比, 即

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = k_f b_B \quad (1-36)$$

式中, T_f^* 、 T_f 分别为纯溶剂和溶液的凝固点; ΔT_f 为凝固点的降低值; k_f 为凝固点降低常数, 仅与溶剂的性质有关, 与溶质的种类无关; b_B 为溶液的质量摩尔浓度。表 1-5 列出了一些溶剂的凝固点降低常数。

表 1-5 一些溶剂的凝固点降低常数

溶 剂	水	醋酸	苯	四氯化碳	萘
凝固点/ $^{\circ}\text{C}$	0	16.66	5.53	-22.95	80.29
$K_f/(\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	1.86	3.90	5.12	29.8	6.94

例 1-7 将 2.76g 甘油(丙三醇 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) 溶于 200g 水中, 测得凝固点为 -0.279°C , 求甘油的摩尔质量。

解: 根据式(1-35), 溶液的质量摩尔浓度为

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \frac{0^{\circ}\text{C} - (-0.279^{\circ}\text{C})}{1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.150\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

200g 水中含甘油 $n = 0.150\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \times 0.2\text{kg} = 0.030\text{mol}$

所以, 甘油的摩尔质量 $M = 2.76\text{g} / 0.030\text{mol} = 92.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

与甘油(丙三醇 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)摩尔质量的理论值 $92.09\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 比较,非常吻合。

凝固点降低的现象在日常生活中也是很有用的,例如冬季在汽车水箱的用水中,加入醇类物质(如乙二醇、甲醇)可使其凝固点降低而防止水结冰。

1.3.3.4 渗透压

如图 1-6 所示,在容器的左边放入纯水,右边放入蔗糖溶液,中间用一半透膜隔开。半透

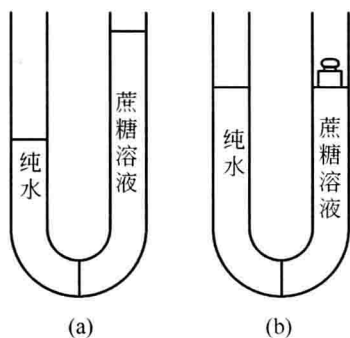


图 1-6 渗透和渗透压示意图

膜是只允许溶剂分子通过而不允许溶质分子通过的一种薄膜。动物膀胱、植物细胞膜以及人工制造的羊皮纸、火棉胶、硝化纤维膜和醋酸纤维膜等都具有半透膜的性质。开始时,两边的液面高度相等,经过一段时间后,左边纯水的液面会下降,而右边蔗糖溶液的液面会上升[图 1-6(a)]。这种溶剂分子通过半透膜的扩散现象称为渗透,渗透作用达到平衡时,半透膜两边的静压力之差称为渗透压。如果对蔗糖溶液施加一定的压力,可阻止渗透进行[图 1-6(b)],因此渗透压就是阻止渗透作用所施加于溶液的最小外压。如果半透膜的一边不是纯水,而是浓度较稀的蔗糖溶液,渗透作用也会发生。

1866 年,范特霍夫(J. H. Van't Hoff)根据实验,提出形式与理想气体状态方程相似的稀溶液渗透压公式

$$\pi V = nRT \quad (1-37)$$

或

$$\pi = \frac{n}{V}RT = cRT \quad (1-38)$$

式中, π 表示溶液的渗透压; n 表示溶质的物质的量; V 是溶液的体积; c 是溶液的物质的量浓度。

渗透压是溶液依数性中最灵敏的一个性质,因此常用渗透压法确定大分子的相对分子质量(对于小分子,因无合适的半透膜,无法用渗透压法测相对分子质量)。

渗透现象对生命有重大意义。例如,人的血液有一定的渗透压,当静脉输液时,如果输入溶液的渗透压大于血液的渗透压,则血球中的水分将流出;如果输入溶液的渗透压小于血液的渗透压,则输液中的水分将进入血球。两种情况下,血球都会遭到破坏,因此要求输液的渗透压与血液的渗透压相等,通常用 5% 的葡萄糖溶液,或 0.9% 的氯化钠水溶液(生理盐水)。

当施加的压力大于渗透压时,则水分子将由溶液向纯水中渗透,这个过程称反渗透,工业上可利用反渗透技术进行水的净化、海水淡化和各种废水处理。

1.4 等离子态

随着温度的升高,物质的状态可由固态变为液态,进而变为气态。继续升高温度,气态分子热运动加剧,当温度足够高时,原子会彼此分离,分子分裂成原子的过程称解离。若进一步升高温度,原子的外层电子便会摆脱原子核的束缚成为自由电子。失去电子的原子成为带电的离子,这个过程称为电离。当电离产生的带电粒子数量很多时,电离的气体行为将主要取决于离子和电子间的库仑作用力而与普通气体不同。这是物质的第四种聚集状态,称等离子态。除了加热可形成等离子体外,还可通过光激发、放电激发等方式产生等离子体。

等离子态是物质的一种存在形式,太阳就是一个灼热的等离子体。在我们的周围也有许多人工发生的等离子体,如霓虹灯管中的辉光放电,管内气体形成等离子体。

等离子体的基本特性如下。