

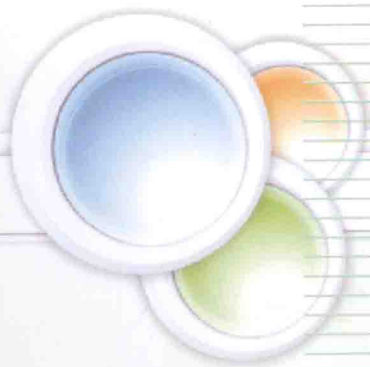


“十二五”江苏省高等学校重点教材

总主编 姚天扬 孙尔康

无机化学简明教程

主 编 李巧云 李荣清



南京大学出版社

014059321

061-43
75



“十二五”江苏省高等学校重点教材

编号: 2013-2-051

无机化学简明教程

总主编 姚天扬 孙尔康

主 编 李巧云 李荣清

副主编 陈晓峰 胡 霞 汤小芳

参 编 (按姓氏笔画为序)

邓海威 孙 磊 李红梅

夏昊云 唐晓艳 殷竞洲

★ 主 审 贾定先

图书馆



南京大学出版社



北航

C1745839

150202010

图书在版编目(CIP)数据

无机化学简明教程 / 李巧云, 李荣清主编. —南京:
南京大学出版社, 2014. 8

高等院校化学化工教学改革规划教材

ISBN 978-7-305-13599-6

I. ①无… II. ①李… ②李… III. ①无机化学
—高等学校—教材 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 157936 号

出版发行 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号
出 版 人 金鑫荣

邮编 210093

丛 书 名 高等院校化学化工教学改革规划教材

书 名 无机化学简明教程

主 编 李巧云 李荣清

责任编辑 沈旭杰 郭 琼 蔡文彬

编辑热线 025-83686531

照 排 江苏南大印刷厂

印 刷 南京新洲印刷有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 21 字数 451 千

版 次 2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-13599-6

定 价 38.00 元

网 址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信号: njupress

销售咨询热线: (025) 83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

江苏出版学大京南

编委会

总主编 姚天扬(南京大学)

孙尔康(南京大学)

副总主编 (按姓氏笔画排序)

王 杰(南京大学)

左晓兵(常熟理工学院)

石玉军(南通大学)

许兴友(淮阴工学院)

邵 荣(盐城工学院)

周诗彪(湖南文理学院)

郎建平(苏州大学)

钟 秦(南京理工大学)

赵宜江(淮阴师范学院)

赵 鑫(苏州科技学院)

姚 成(南京工业大学)

姚开安(南京大学金陵学院)

柳闽生(南京晓庄学院)

唐亚文(南京师范大学)

曹 健(盐城师范学院)

编 委 (按姓氏笔画排序)

马宏佳

王济奎

王龙胜

王南平

许 伟

朱平华

华万森

华 平

李 琳

李心爱

李巧云

李荣清

李玉明

沈玉堂

吴 勇

汪学英

陈国松

陈景文

陆 云

张莉莉

张 进

张贤珍

罗士治

周益明

赵朴素

赵登山

宣 婕

夏昊云

陶建清

缪震元

序

教材建设是高等学校教学改革的重要内容,也是衡量教学质量提高的关键指标。高校化学化工基础理论课教材在近几年教学改革中取得了丰硕成果,编写了不少有特色的教材或讲义,但就其内容而言基本上大同小异,在编写形式和介绍方法以及内容的取舍等方面不尽相同,充分体现了各校化学基础理论课的改革特色,但大多数限于本校自己使用,面不广、量不大。由于各校化学基础课教师相互交流、相互讨论、相互学习、相互取长补短的机会少,各校教材建设的特色得不到有效推广,不能实施优质资源共享;又由于近几年教学经验丰富的老师纷纷退休,年轻教师走上教学第一线,特别是江苏高校广大教师迫切希望联合编写有特色的化学化工理论课教材,同时希望在编写教材的过程中,实现教师之间相互教学探讨,既能实现优质资源共享,又能加快对年轻教师的培养。

为此,由南京大学化学化工学院姚天扬、孙尔康两位教授牵头,以地方院校为主,自愿参加为原则,组织了南京大学、南京理工大学、苏州大学、南京师范大学、南京工业大学、南京邮电大学、南通大学、苏州科技学院、南京晓庄师院、淮阴师范学院、盐城工学院、盐城师范学院、常熟理工学院、淮海工学院、淮阴工学院、江苏第二师范学院、南京大学金陵学院、南理工泰州科技学院等18所江苏省高等院校,同时吸收了解放军第二军医大学、湖北工业大学、华东交通大学、湖南文理学院、衡阳师范学院、九江学院等6所省外院校,共计24所高等学校的化学专业、应用化学专业、化工专业基础理论课一线主讲教师,共同联合编写“高等院校化学化工教学改革规划教材”一套,该系列教材包括《无机化学(上、下册)》、《无机化学简明教程》、《有机化学(上、下册)》、《有机化学简明教程》、《分析化学》、《物理化学(上、下册)》、《物理化学简明教程》、《化工原理(上、下册)》、《化工原理简明教程》、《仪器分析》、《无机及分析化学》、《大学化学(上、下册)》、

《普通化学》、《高分子导论》、《化学与社会》、《化学教学论》、《生物化学简明教程》、《化工导论》等 18 部。

该系列教材适合于不同层次院校的化学基础理论课教学任务需求,同时适应不同教学体系改革的需求。

该系列教材体现如下几个特点:

1. 系统介绍各门基础理论课的知识点,突出重点,突出应用,删除陈旧内容,增加学科前沿内容。
2. 该系列教材将基础理论、学科前沿、学科应用有机融合,体现教材的时代性、先进性、应用性和前瞻性。
3. 教材中充分吸取各校改革特色,实现教材优质资源共享。
4. 每门教材都引入近几年相关的文献资料,特别是有关应用方面的文献资料,便于学有余力的学生自主学习。

该系列教材的编写得到了江苏省教育厅高教处、江苏省高等教育学会、相关高校化学化工系以及南京大学出版社的大力支持和帮助,在此表示感谢!

该系列教材已被评为“十二五”江苏省高等学校重点教材。

该系列教材是由高校联合编写的分层次、多元化的化学基础理论课教材,是我们工作的一项尝试。尽管经过多次讨论,在编写形式、编写大纲、内容的取舍等方面提出了统一的要求,但参编教师众多,水平不一,在教材中难免会出现一些疏漏或错误,敬请读者和专家提出批评和指正,以便我们今后修改和订正。

编委会

2014 年 5 月于南京

前 言

无机化学是化学、应用化学及其相关专业的第一门化学基础课程,也是后续化学课程的基础。随着我国高等教育教学改革不断深入、教育理念的不断更新,各高等学校相继调整了本科生的培养方案、课程设置及教学大纲,其中部分高等学校对原有的基础课程进行了较大篇幅的压缩。为了适应短学时无机化学的教学需要,我们编写了本教材。本教材的改革思路与主要特色为:

1. 注重课程体系科学完整、条理清晰、融会贯通。教学内容以“原理→结构→元素”为条线。
2. 注重教材的可读性与可讲授性,力求取舍合理、易学易教、叙述简明,突出实用性。适用短学时无机化学的教学需要。
3. 注重教学内容的更新,将相关的学科前沿知识引入教材,努力跟踪现代科技发展,反映现代无机化学前沿,反映科学研究的新方法、新技术、新理论、新成果。特别是引入了相应研究成果的参考文献,以拓展学生的知识面。
4. 注重突出应用性,紧密联系生产生活实际,力求教材内容恰当反映在能源、材料、信息、环境及生命等社会关注的热点,特别是在元素化学部分,注重介绍化合物的应用及应用前景。
5. 注重吸收各高校教学改革的特色,反映江苏省教学改革的新成果。
6. 注重控制理论的深度,删除了某些基础理论的繁琐、复杂的公式数学推导。

本书可作为高等学校化学、化工、材料、物理、生物、食品、农学、医学、药学、环境等专业无机化学及相关课程的教材及相应的教学参考书。

参加编写的院校人员为:常熟理工学院李巧云、季红梅、唐晓艳,淮阴师范学院李荣清、殷竟洲,南京师范大学陈晓峰,湖南文理学院胡霞,江苏第二师范学院邓海威,南京理工大学泰州科技学院汤小芳、夏昊云,苏州大学贾定先教授主审全书。

本教材的编写得到了江苏省高等教育学会的支持,得到了孙尔康、姚天扬等专家的悉心指导和帮助,本书的编写还参考了许多已出版的教材,在此一并表示衷心感谢。

由于编者的学识和水平有限,本书中错误和疏漏在所难免,敬请同行专家和使用本书的师生批评指正。

目 录

第一章 气体和溶液	1
§ 1.1 气体	1
§ 1.2 溶液	3
习题	8
第二章 化学热力学基础	10
§ 2.1 基本概念和术语	10
§ 2.2 热力学第一定律	13
§ 2.3 热化学	14
§ 2.4 熵	19
§ 2.5 吉布斯自由能	22
§ 2.6 化学平衡	28
习题	36
第三章 化学反应速率	40
§ 3.1 化学反应速率的定义和表示方法	40
§ 3.2 化学反应速率理论简介	42
§ 3.3 影响化学反应速率的因素	45
习题	55
第四章 酸碱平衡	58
§ 4.1 酸碱质子理论概述	58
§ 4.2 水的解离平衡	61

§ 4.3 弱酸、弱碱的解离平衡	62
§ 4.4 缓冲溶液	66
习题	70
第五章 沉淀溶解平衡	73
§ 5.1 溶度积	73
§ 5.2 沉淀的生成和溶解	76
§ 5.3 分步沉淀	81
§ 5.4 沉淀转化	82
习题	83
第六章 氧化还原反应	85
§ 6.1 氧化还原反应基本概念	85
§ 6.2 原电池	87
§ 6.3 电极电势	89
§ 6.4 氧化还原反应的方向和限度	92
§ 6.5 元素电势图及应用	94
§ 6.6 化学电源简介	97
习题	100
第七章 物质结构基础	102
§ 7.1 原子结构	102
§ 7.2 分子结构	122
§ 7.3 晶体结构	140
习题	163
第八章 配位化合物基础	167
§ 8.1 配位化合物的基本概念	167
§ 8.2 配位化合物的化学键理论	173

§ 8.3 配位解离平衡	183
§ 8.4 配位化合物的应用	189
习题	196
第九章 s 区元素	199
§ 9.1 s 区元素的单质	199
§ 9.2 s 区元素的化合物	203
§ 9.3 锂、铍的特殊性 对角线规则	210
§ 9.4 氢能源	211
习题	213
第十章 p 区元素	214
§ 10.1 稀有气体	214
§ 10.2 卤素	217
§ 10.3 氧族元素	227
§ 10.4 氮族元素	237
§ 10.5 碳族元素	249
§ 10.6 硼族元素	255
习题	263
第十一章 d 区元素	266
§ 11.1 钛族元素	266
§ 11.2 钒族元素	268
§ 11.3 铬族元素	270
§ 11.4 锰族元素	272
§ 11.5 铁系元素	274
§ 11.6 铂系元素简介	277
习题	277

第十二章 ds 区元素	280
§ 12.1 铜族元素	280
§ 12.2 锌族元素	283
习题	289
第十三章 f 区元素简介	292
§ 13.1 价电子层构型与氧化数	293
§ 13.2 原子半径、离子半径	294
§ 13.3 金属活泼性	295
§ 13.4 离子的颜色	295
§ 13.5 稀土元素的应用	296
习题参考答案	298
附录	301
附表一 一些物理和化学的基本常数	301
附表二 国际单位制(SI)基本单位	302
附表三 一些单质和化合物的热力学函数(298.15 K, 100 kPa)	303
附表四 一些质子酸的解离常数(298.15 K)	309
附表五 一些常见难溶物的溶度积常数(298.15 K)	311
附表六 某些配离子的标准稳定常数(298.15 K)	314
附表七 一些半反应的标准电极电势(298.15 K)	315
参考文献	323

第1章 气体和溶液

物质的聚集状态通常有气态、液态和固态,这三种聚集状态各有其特点,它们在一定条件下可以相互转化。在特殊的条件下,物质还以等离子状态存在。本章重点介绍理想气体的基本性质及难挥发非电解质稀溶液的依数性。

§ 1.1 气 体

1.1.1 理想气体状态方程

1. 理想气体模型

符合下列两点假设的气体,称之为理想气体。

- (1) 忽略气体分子自身的体积。
- (2) 忽略气体分子间的作用力。

理想气体实际上并不存在。但对于真实气体而言,在压力不太高、温度不太低的情况下,分子间的距离比较大,分子间的作用力比较弱,分子自身的体积远远小于气体体积,这时可以近似地将真实气体当做理想气体。

2. 理想气体状态方程

研究表明,理想气体的体积(V)、压力(p)、温度(T)和物质的量(n)之间存在如下关系:

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

该式称为理想气体状态方程。式中 R 称为摩尔气体常数。在国际单位制中, p 以 Pa(帕斯卡)、 V 以 m^3 (立方米)、 T 以 K(开尔文)为单位,此时 $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,也常以 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 表示。

由理想气体状态方程可以推导出如下的关系式:

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad (1-2)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \quad (1-3)$$

式中, M 表示摩尔质量, m 表示质量, ρ 表示密度。

例 1-1 氩的质量为 0.799 0 g, 温度为 298.15 K 时, 其压力为 111.46 kPa, 体积为 0.444 8 L。计算氩的摩尔质量、相对原子质量以及标准状况下的密度。

解: 根据理想气体状态方程得

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

$$M(\text{Ar}) = \frac{0.799\ 0\ \text{g} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\ \text{K}}{1.114\ 6 \times 10^5\ \text{Pa} \times 4.448 \times 10^{-4}\ \text{m}^3} = 39.95\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A_r(\text{Ar}) = 39.95$$

标准状况时, $p = 1.013 \times 10^5\ \text{Pa}$, $T = 273.15\ \text{K}$

$$\rho(\text{Ar}) = \frac{pM}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5\ \text{Pa} \times 39.95\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15\ \text{K}} = 1.782 \times 10^3\ \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

根据理想气体状态方程, 可以由摩尔质量求得一定条件下的气体密度, 也可以由测定的气体密度来计算摩尔质量, 进而求得相对分子质量或相对原子质量。这是测定气体摩尔质量常用的经典方法, 现代通常用质谱仪等测定摩尔质量。

1.1.2 混合气体的分压定律

当两种或两种以上的气体混合, 如果相互之间不发生化学反应, 称为混合气体, 混合气体中的每种气体被称为该混合气体的组分气体。若忽略混合气体中分子自身的体积及分子间的作用力, 则为理想气体混合物。

混合气体中某组分气体对器壁所施加的压力叫做该组分气体的分压。对于理想气体混合物, 某组分的分压等于在相同温度下该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力, 即

$$p_B V = n_B RT \quad (1-4)$$

式中, p_B 表示 B 组分气体的分压, n_B 表示 B 组分气体的物质的量。

1801 年, 英国科学家道尔顿(J. Dalton)通过实验研究得出: 混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。这一定律称为道尔顿分压定律, 即总压:

$$p = \sum_B p_B \quad (1-5)$$

以 n 表示混合气体中各组分的物质的量之和, 即

$$n = \sum_B n_B$$

对于理想气体混合物, 将 $pV = nRT$ 与 $p_B V = n_B RT$ 结合, 可以得到:

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n}$$

令 $\frac{n_B}{n} = x_B$, 有

$$p_B = x_B p \quad (1-6)$$

式中, x_B 表示 B 组分气体的物质的量分数, 又称为摩尔分数。

例 1-2 理想气体混合物中有 4.4 g CO_2 、14 g N_2 和 12.8 g O_2 , 总压为 2.026×10^5 Pa, 求各组分气体的分压。

解:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4.4 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.10 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{14 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.50 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{12.8 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.40 \text{ mol}$$

$$n = n(\text{CO}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) = 1.0 \text{ mol}$$

$$p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2)p = \frac{0.10 \text{ mol}}{1.0 \text{ mol}} \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

同理 $p(\text{N}_2) = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \quad p(\text{O}_2) = 8.1 \times 10^4 \text{ Pa}$

例 1-3 制备氢气时, 在 295 K 和 100.0 kPa 下, 用排水集气法收集到气体 1.26 L, 在该温度下水的蒸气压为 2.7 kPa, 求所得干燥氢气的物质的量。

解: 收集到的气体为氢气与水蒸气的混合气体, 则

$$p(\text{H}_2) = 100.0 \text{ kPa} - 2.7 \text{ kPa} = 97.3 \text{ kPa}$$

由 $p(\text{H}_2)V = n(\text{H}_2)RT$, 得

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} = \frac{97.3 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1.26 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 295 \text{ K}} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

§ 1.2 溶 液

1.2.1 溶液浓度的表示方法

1. 物质的量浓度

物质的量浓度用每升溶液中所含溶质的物质的量来表示, 符号为 c , 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

例如 1 L 氯化钠溶液中含有 0.1 mol NaCl, 则该溶液的物质的量浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度用 1 000 g 溶剂中所含溶质的物质的量来表示, 符号为 b 或 m , 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。例如 0.016 7 mol 尿素溶于 0.048 1 kg 的水中, 所得溶液的质量摩尔浓度为 $0.347 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3. 质量分数

质量分数用溶质的质量与溶液的质量之比来表示, 符号为 w 。例如将 15 g NaCl 溶解在 85 g 水中, 所得溶液中 NaCl 的质量分数为 0.15。

4. 物质的量分数

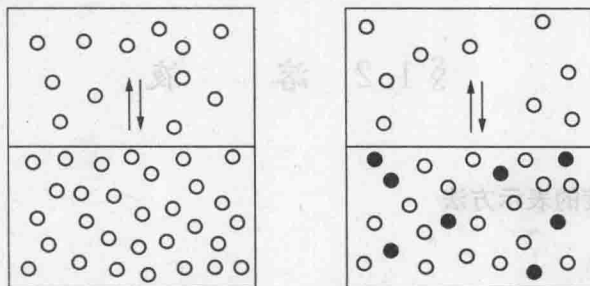
物质的量分数(又称摩尔分数)用溶质的物质的量与溶液的总物质的量之比来表示, 符号为 x 。例如 0.015 mol 尿素溶于 3.5 mol 的水中, 则该溶液中尿素的物质的量分数为 4.3×10^{-3} 。

1.2.2 难挥发非电解质稀溶液的依数性

研究发现, 难挥发非电解质稀溶液的某些性质, 如蒸气压的下降、沸点的上升、凝固点的下降和渗透压等, 仅与溶质的粒子数目有关, 而与溶质的本质无关, 这类性质称为稀溶液的依数性。

1. 蒸气压的降低

将一种纯溶剂置于一个封闭容器中, 如图 1-1(a) 所示, 一部分溶剂分子从溶剂表面逸出, 扩散到容器上方的空间中成为蒸气, 这种发生在溶剂表面的气化现象叫蒸发。在溶剂分子不断蒸发的过程中, 有一些蒸气分子碰到溶剂表面又成为溶剂分子, 这一过程称为凝聚。在一定温度下, 当蒸发速率与凝聚速率相等时, 即单位时间内蒸发的分子数与凝聚的分子数相等时, 气、液两相处于平衡状态。这时的蒸气压叫做此温度下该溶剂的饱和蒸气压, 简称蒸气压。蒸气压与温度有关, 温度升高, 则蒸气压增大。



(a) 溶剂的蒸气压

(b) 溶液的蒸气压

图 1-1 难挥发非电解质稀溶液蒸气压下降示意图

在相同温度下,当把难挥发的非电解质溶入溶剂形成稀溶液后,稀溶液的蒸气压比纯溶剂低。这是因为对于溶液来说,溶质是难挥发的,溶液的蒸气压是由溶剂分子产生。由于部分溶液的液面被溶质分子所占据,因此在单位时间内逸出液面的溶剂分子就比纯溶剂相应减少,导致平衡时溶液的蒸气压小于纯溶剂的蒸气压,如图 1-1(b)所示。

1887 年,法国物理学家拉乌尔(F. M. Raoult)根据实验结果,得出如下结论: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溶剂的摩尔分数,这就是拉乌尔定律,即

$$p = p^* x_A \quad (1-7)$$

式中, p 表示溶液的蒸气压, p^* 表示纯溶剂的蒸气压, x_A 表示纯溶剂的摩尔分数。设 x_B 表示溶质 B 的摩尔分数,则

$$\begin{aligned} x_B + x_A &= 1 & x_B &= 1 - x_A \\ \Delta p &= p^* - p = p^* x_B \end{aligned} \quad (1-8)$$

因此,拉乌尔定律也可以表述为:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液蒸气压的下降值 Δp 与溶质的摩尔分数成正比。

对于稀溶液,当 $n_A(\text{溶剂}) \gg n_B(\text{溶质})$ 时,有

$$\Delta p = p^* x_B = p^* \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx p^* \frac{n_B}{n_A}$$

若溶质溶解在 1 000 g 溶剂中,则 Δp 与溶液的质量摩尔浓度(b)之间的关系为

$$\Delta p \approx p^* \frac{n_B}{n_A} = p^* \frac{b}{\frac{1000}{M}} = K \cdot b$$

式中, M 为溶剂的摩尔质量, K 为比例常数,称为蒸气压的下降常数。

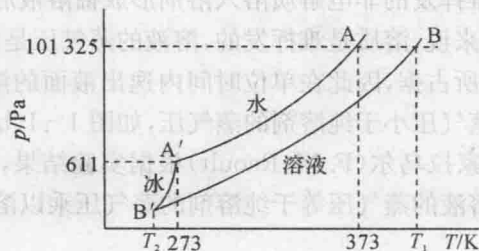
因此,拉乌尔定律还可以表述为:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液蒸气压的下降值 Δp 与溶液的质量摩尔浓度成正比。

2. 沸点的升高和凝固点的降低

当液体的蒸气压等于外界大气压时,液体即沸腾,这时的温度称为该液体的沸点。

某物质的凝固点是指该物质的液相和固相达到平衡时的温度,也就是该物质的液相蒸气压和固相蒸气压相等时的温度。

图 1-2 为水、冰和水溶液的蒸气压随温度变化的曲线。当外界压力等于 101.325 kPa 时,水的沸点为 373 K(见图 1-2 中 A 点)。该温度下,水溶液(设溶有少量难挥发非电解质)的蒸气压小于外界大气压,故水溶液未达到沸点。只有升高温度到 T_1 时,溶液的蒸气压等于外界大气压,溶液沸腾(见图 1-2 中 B 点),故溶液的沸点与纯溶剂相比升高。



AA': 水线; BB': 溶液线; A'B': 冰线

图 1-2 水、冰和水溶液的蒸气压随温度变化的曲线

在冰线和水线的交点 A' 点处,冰和水的蒸气压相等,此时的温度为 273 K,即为水的凝固点。该温度下,水溶液的蒸气压小于外界大气压,故水溶液未达到凝固点。只有降低温度到 T_2 时,冰线和溶液线交于 B' 点,此时冰的蒸气压与溶液的蒸气压相等,溶液达到凝固点,故溶液的凝固点与纯溶剂相比下降。

由此可见,造成溶液沸点升高和凝固点下降的原因是溶液的蒸气压下降。研究表明,难挥发非电解质稀溶液的沸点上升和凝固点下降与溶液的质量摩尔浓度呈正比,即

$$\Delta T_b = K_b \cdot b \quad (1-9)$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot b \quad (1-10)$$

其中, ΔT_b 为溶液沸点的升高值, ΔT_f 为溶液凝固点的下降值, K_b 为溶剂的沸点升高常数, K_f 为溶剂的凝固点下降常数, K_f 与 K_b 的单位均为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 K_f 与 K_b 的大小只取决于溶剂的本性而与溶质的本性无关。

可以通过对溶液沸点升高和凝固点下降的测定来估算溶质的相对分子量的大小。由于溶液凝固点下降常数要比沸点升高常数来得大,且溶液凝固点的测定比沸点的测定容易,同时所测样品的结构和组成在低温下不易被破坏,因此通常用测定凝固点的方法来估算溶质的相对分子量。

例 1-4 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°C 。求该试样的相对分子质量(已知纯苯的凝固点为 5.53°C , K_f 为 $5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解:设该试样的摩尔质量为 M ,根据 $\Delta T_f = K_f \cdot b$, 有

$$(5.53 - 4.51) \text{ K} = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{5.50 \text{ g}}{0.250 \text{ kg}}$$

$$M = 110 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即该试样的相对分子量为 110。

在实际生活、生产及科学研究中,溶液凝固点的下降这一性质得到了广泛的应用。例如