

普通高等教育“十二五”规划教材

无机及分析化学

朱宇君 主编 牛晓宇 仲 华 徐长松 副主编

 化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

无机及分析化学

朱宇君 主编 牛晓宇 仲 华 徐长松 副主编



化学工业出版社

·北京·

本书根据 21 世纪非化学专业本科生普通化学和分析化学课程基本要求,以重基础理论和实际应用为原则,全面介绍了无机化学和分析化学的相关基础知识。全书共分 11 章,主要内容为气体和溶液,化学热力学基础,化学动力学基础,化学平衡,物质结构基础,化学定量分析基础,酸碱平衡与酸碱滴定,沉淀溶解平衡与沉淀分析法,氧化还原反应与氧化还原滴定,配位平衡与配位滴定,元素及其化合物。每章后附有思考题与习题。部分章节增加了前沿知识介绍。

本书可作为高等院校非化学专业如农学类、生物工程和制药类、食品科学类、环境科学与工程、材料和林学类专业本科生化学基础课教材,也可作为化学、化工领域从业人员的自学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/朱宇君主编. —北京:化学工业出版社, 2011.8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-11853-0

I. 无… II. 朱… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. ①061②065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 139707 号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:颜克俭

责任校对:宋 玮

装帧设计:张 辉

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:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16¼ 彩插 1 字数 424 千字 2011 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

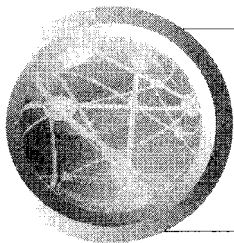
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

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:36.00 元

版权所有 违者必究



前 言

近年来,随着我国高等教育的结构发生巨大变化,一些高校对非化学专业化学基础课教学内容和课程体系进行了改革,适当编写一些适用于不同专业的公共基础教材成为教育教学改革的重要内容之一。本书是一本化学类通用性的化学基础课教材,适用于材料、生命科学、生物工程、环境化学、农学等专业。本书是根据非化学化工类专业本科生对化学基础知识的要求,采用少而精、精而新的原则,将传统教学内容与现代新知识相结合,通过对无机化学、分析化学、普通化学内容进行整合和优化,注重对学生进行素质教育。符合不同专业对化学基础的要求,同时汲取了近年来不同版本教材的优秀成果,并结合作者多年的教学经验编写而成。

本书作为非化学专业的化学基础课程教材,内容注重突出科学性、系统性和实用性,同时拓宽教材涵盖的知识面。将分析化学和无机化学有机整合为一体,把酸碱平衡、氧化还原、沉淀溶解、络合平衡等四大化学平衡理论与相应的化学分析滴定方法的内容合理地联系在一起,使内容衔接更自然、合理。另外尽量结合实际,以增加学生的学习兴趣。本着理论知识以“注重概念、原理的理解和掌握”的原则,精简烦琐的公式推导,理论阐述直观明确易于理解,着重体现“化学知识为其专业基础”的撰写思想。各章后的“习题”密切结合基本概念和基本理论,力求与相关专业相结合。

全书共 11 章,主要内容包括气体和溶液基础知识,化学热力学初步,化学动力学初步和化学平衡,物质结构基础,四大平衡及相应的四种滴定分析方法,元素及其化合物。首先是介绍了气体和溶液基础知识和化学反应的基本原理,进而进入微观物质结构的基础知识介绍。在以上的基础上介绍了定量分析的基础知识,介绍了滴定分析的基础和误差的产生原因和避免方法以及有效数字的记录和运算;接下来介绍了四大滴定的基础知识;最后介绍了元素及其化合物。通过先基础后应用将教学内容有机的排序和整合,突出了主题,减少了篇幅,能够适应非化学专业对本课程的要求。

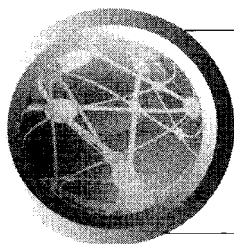
本书在编写过程中得到了学校有关领导的大力支持,参阅了一些兄弟院校的教材,并汲取了一些宝贵经验,在此表示衷心的感谢。

本书由朱宇君任主编,牛晓宇编写第 7~10 章、仲华编写第 1~5 章、张国编写第 6 章、第 11 章,徐长松编写第 1 章、第 7 章的部分内容,全书由朱宇君负责统稿。

限于编者的水平,难免有疏漏与不妥之处,敬请读者和专家批评指正。

编者

2011 年 7 月



目 录

第 1 章 气体、溶液和胶体	1
1.1 气体	1
1.1.1 理想气体状态方程式	1
1.1.2 道尔顿分压定律	2
1.2 溶液	4
1.2.1 溶液组成量度的表示方法	4
1.2.2 溶液浓度之间的换算	5
1.2.3 稀溶液的依数性	5
1.3 胶体	10
1.3.1 胶体的性质	10
1.3.2 胶体的结构	11
1.3.3 胶体的破坏	11
1.3.4 胶体的应用——溶胶在生物体内的作用	12
习题	12
第 2 章 化学热力学基础	14
2.1 热力学第一定律	14
2.1.1 系统与环境	14
2.1.2 状态和状态函数	15
2.1.3 过程与途径	15
2.1.4 热和功	15
2.1.5 内能	16
2.1.6 热力学第一定律概述	16
2.1.7 焓	16
2.2 热化学	17
2.2.1 反应进度	17
2.2.2 热力学的标准状态	18
2.2.3 热化学方程式	19
2.2.4 化学反应热效应的计算	19
2.3 化学反应自发性	22
2.3.1 自发过程	22
2.3.2 焓变与自发反应	23
2.3.3 熵变与化学反应方向	23
2.4 Gibbs 自由能变判据	25
2.4.1 Gibbs 自由能	25
2.4.2 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算	26

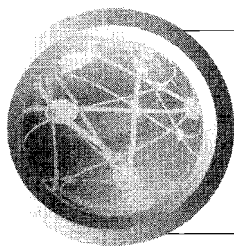
习题	27
第3章 化学动力学基础	30
3.1 化学反应速率的概念	30
3.1.1 平均反应速率	30
3.1.2 瞬时速率	31
3.2 化学反应机理及速率理论介绍	32
3.2.1 基元反应和非基元反应	32
3.2.2 化学反应速率理论及活化能	32
3.2.3 过渡态理论	33
3.3 影响化学反应速率的主要因素	34
3.3.1 浓度对化学反应速率的影响	34
3.3.2 温度对化学反应速率的影响	35
3.3.3 催化剂对化学反应速率的影响	36
习题	38
第4章 化学平衡	40
4.1 标准平衡常数	40
4.2 Gibbs 自由能变与化学平衡	42
4.2.1 Gibbs 自由能变与化学平衡常数的关系	42
4.2.2 标准平衡常数的计算及应用	43
4.3 化学平衡的移动	45
4.3.1 浓度对化学平衡的影响	45
4.3.2 压力对化学平衡的影响	46
4.3.3 温度对化学平衡移动的影响	47
4.3.4 勒夏特列原理	47
习题	48
第5章 物质结构基础	50
5.1 微观粒子的特性	50
5.1.1 核外电子运动的量子化特征	50
5.1.2 波函数和四个量子数	52
5.1.3 原子轨道和电子云的图像	54
5.2 多电子原子结构	56
5.2.1 屏蔽效应和穿透效应	56
5.2.2 原子核外电子排布	58
5.3 原子结构和元素周期律	60
5.3.1 核外电子排布和周期表的关系	60
5.3.2 原子结构和元素基本性质	61
5.4 价键理论	66
5.4.1 离子键	66
5.4.2 离子的特征	66
5.5 共价键理论	68
5.5.1 价键理论的基本要点	68

5.5.2 共价键的特点	68
5.5.3 共价键的类型	69
5.5.4 键参数	70
5.6 杂化轨道理论	70
5.6.1 杂化轨道理论基本要点	71
5.6.2 杂化轨道基本类型	71
5.7 价层电子对互斥理论	73
5.7.1 价层电子对互斥理论的理论要点	73
5.7.2 判断共价分子空间构型的一般规则	74
5.7.3 VSEPR 法的应用	74
5.8 分子间作用力和氢键	75
5.8.1 分子的极性	75
5.8.2 分子间力	76
5.8.3 氢键	77
习题	78
第 6 章 化学定量分析基础	83
6.1 滴定分析基础	83
6.1.1 基本概念和滴定分类	83
6.1.2 基准物质和标准溶液	84
6.2 误差的基础知识	84
6.3 有效数字及其运算规则	88
习题	89
第 7 章 酸碱平衡与酸碱滴定	93
7.1 酸碱质子理论概述	93
7.1.1 酸碱质子理论的定义	93
7.1.2 水的解离平衡 (质子自递作用)	94
7.1.3 酸碱的强度及解离平衡	95
7.1.4 酸碱平衡的移动	95
7.1.5 同离子效应和盐效应	96
7.2 质子条件式与酸碱溶液的 pH 计算	97
7.2.1 质子条件式	97
7.2.2 酸碱溶液 pH 的计算	97
7.3 pH 对酸碱各组分平衡浓度的影响	99
7.4 缓冲溶液	101
7.4.1 缓冲溶液的缓冲原理	101
7.4.2 缓冲溶液 pH 的计算	101
7.4.3 缓冲容量和缓冲范围	102
7.4.4 缓冲溶液的选择与配制	103
7.4.5 缓冲溶液的应用	103
7.5 酸碱指示剂	104
7.5.1 酸碱指示剂的变色原理	104
7.5.2 指示剂变色范围	104

7.5.3 混合指示剂	105
7.6 酸碱滴定的基本原理	106
7.6.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	106
7.6.2 强碱(酸)滴定一元弱酸(碱)	107
7.6.3 标准溶液的配置与标定	110
7.6.4 CO_2 对酸碱滴定的影响	110
7.6.5 酸碱滴定法的应用	111
习题	113
第8章 沉淀溶解平衡和沉淀分析法	116
8.1 难溶电解质的溶度积	116
8.1.1 溶度积	116
8.1.2 溶度积与溶解度的相互换算	116
8.1.3 溶度积规则	117
8.2 沉淀的生成和溶解	117
8.2.1 沉淀的生成	117
8.2.2 分步沉淀	118
8.2.3 沉淀的溶解和转化	120
8.3 沉淀滴定法	122
8.3.1 沉淀滴定法对反应的要求	122
8.3.2 沉淀滴定法	122
8.4 重量分析法	125
8.4.1 重量分析法的特点	125
8.4.2 重量分析法对沉淀的要求	125
8.4.3 重量分析结果的计算	125
习题	126
第9章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	128
9.1 氧化还原反应的基本概念	128
9.1.1 氧化数	128
9.1.2 氧化与还原	129
9.1.3 氧化还原半反应与氧化还原电对	129
9.2 氧化还原反应方程式的配平	129
9.2.1 氧化数法	130
9.2.2 离子-电子法	130
9.3 原电池与电极电势	131
9.3.1 原电池	131
9.3.2 电极电势	132
9.3.3 电极电势的应用	134
9.4 影响电极电势的因素	135
9.4.1 Nernst 方程及其应用	135
9.4.2 影响电极电势的因素	137
9.5 氧化还原滴定法	139
9.5.1 氧化还原滴定曲线	139

9.5.2 滴定指示剂	141
9.6 常用的氧化还原滴定方法	142
9.6.1 高锰酸钾法	142
9.6.2 重铬酸钾法	144
9.6.3 碘量法	145
习题	147
第 10 章 配位平衡与配位滴定法	150
10.1 配位化合物的基本概念	150
10.1.1 配合物的组成	150
10.1.2 配合物的命名	152
10.2 配合物的价键理论	153
10.2.1 价键理论的基本要点	153
10.2.2 中心离子轨道杂化的类型	153
10.2.3 外轨型配合物和内轨型配合物	155
10.3 配位平衡	158
10.3.1 配位平衡常数	158
10.3.2 配位平衡的计算	159
10.3.3 配位平衡的移动	160
10.4 螯合物	163
10.4.1 螯合物的形成	163
10.4.2 螯合物的稳定性	164
10.5 配位滴定	164
10.5.1 配位滴定概述	164
10.5.2 EDTA 的性质	165
10.5.3 EDTA 配合物的特点	166
10.5.4 配位反应的完全程度及其影响因素	167
10.5.5 EDTA 配位滴定法	170
10.5.6 指示剂	173
10.5.7 提高配位滴定选择性的方法	175
10.5.8 配位滴定的方式	177
习题	178
第 11 章 元素及其化合物	183
11.1 s 区元素及其重要化合物	183
11.1.1 s 区元素的概述	183
11.1.2 重要的元素及其化合物	185
11.2 p 区元素	187
11.2.1 p 区元素概述	187
11.2.2 硼族元素	187
11.2.3 碳族元素	188
11.2.4 氮族元素	192
11.2.5 氧族元素	196
11.2.6 卤素	200

11.3 ds 区元素	204
11.3.1 ds 区元素的通性	204
11.3.2 重要单质和化合物	205
11.4 d 区元素	208
11.4.1 d 区元素的通性	208
11.4.2 重要单质和化合物	209
11.5 f 区元素	214
习题	219
附录	224
附录 1 常用 pH 缓冲溶液	224
附录 2 难溶化合物的溶度积常数	226
附录 3 解离常数	228
附录 4 配合物稳定常数	233
附录 5 标准电极电势表	241
附录 6 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值	246
参考文献	247



第 1 章

气体、溶液和胶体

在通常的温度和压强条件下，物质以三种不同的物理聚集状态存在，即气态、液态和固态。这三种聚集状态各有其特点，并可以在一定条件下相互转化。与液体和固体相比，气体是物质的一种较为简单的聚集状态。

在研究和工业生产中，气体参与了许多重要的化学反应。在对世界的认识过程中，科学家们首先对气体的研究给予了特别的关注。

物质的存在状态对其化学行为是有影响的，物质状态的变化虽然属于物理变化，但是常与化学变化相伴发生。因此，对于化学工作者来说，研究物质的状态是必要的。

1.1 气 体

通过观察和简单的鉴别，很容易确定气体 (gas) 的基本物理特性：扩散性和压缩性。将气体引入任何密闭容器中，它的分子都立即扩散并均匀地充满整个容器。如在屋内一角放上少量的溴，很快地在该屋内的另一角就能闻到溴的气味。气体的密度比液体和固体的密度小很多，分子间的空隙很大。这正是气体具有较大压缩性的原因，也是不同种类的气体能以任意比均匀地相互混合的原因。温度和压力显著地影响着气体的体积，因此，研究温度和压力对气体体积的影响是十分重要的。

1.1.1 理想气体状态方程式

17~18 世纪，科学家们在比较温和的条件下探求气体体积变化规律，将实验结果归纳总结后，提出了 Boyle 定律和 Charles 定律。在经过综合讨论，认为一定量气体的体积 V 、压力 p 和温度 T 之间符合如下的关系式称为状态方程式。

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1-1)$$

1811 年，意大利物理学家 A. Avogadro 提出假说：在等温等压下，等体积气体含有相同数目的分子。到 1860 年原子-分子论确立之后，科学家们用多种方法测定了物质的量 n 为 1mol 时其所含有的分子数，即 $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$ ， N_A 被称为 Avogadro 常数。

在此基础上，综合考虑 p ， V ， T ， n 之间的定量关系，得出：

$$pV = nRT \quad (1-2)$$

严格说来，该方程式只适用于理想气体，被称为理想气体状态方程式。理想气体是假设气体分子本身没有体积、分子间及分子与器壁之间发生的碰撞不造成动能损失的假想状态。对于真实气体，只有在低压高温下，分子间作用力比较小，分子间平均距离比较大，分子自身的体积与气体体积相比完全微不足道，才能把它近似地看成理想气体。根据式(1-2)可以确定出气体所处的状态或者状态变化。因此，式中的气体常数 R ，又称为摩尔气体常数。由于标准状况下， $T = 273.15\text{K}$ ， $p = 101325\text{Pa}$ ， $n = 1\text{mol}$ ，气体的标准摩尔体积 $V_m = 22.414\text{dm}^3$ ，则可计算出 $R = 8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。



【例 1-1】 在容积为 10.0dm^3 的真空钢瓶内充入氯气, 当温度为 288K 时, 测得瓶内气体的压强为 $1.01 \times 10^7\text{Pa}$ 。计算钢瓶内氯气的质量, 以千克表示。

解: 由 $pV=nRT$, 可以推出 $m=\frac{MpV}{RT}$ (1-3)

$$m=\frac{71.0 \times 10^3 \times 1.01 \times 10^7 \times 10.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 288}=2.99\text{ (kg)}$$

答: 钢瓶内氯气的质量为 2.99kg 。

【例 1-2】 氩气可以从液态空气蒸馏得到。如果氩的质量为 0.7990g , 温度为 298.15K 时, 其压力为 111.46kPa , 体积为 0.4448dm^3 。计算氩的摩尔质量 $M(\text{Ar})$, 以及标准状况下的密度 $\rho(\text{Ar})$ 。

解: 已知 $m(\text{Ar})=0.7990\text{g}$, $T=298.15\text{K}$, $p=111.46\text{kPa}$, $V=0.4448\text{dm}^3$

因为 $n=\frac{m}{M}$, M 为摩尔质量, $pV=\frac{m}{M}RT$

所以 $M=\frac{mRT}{pV}$

$$M=\frac{0.7990 \times 8.314 \times 298.15}{111.46 \times 0.4448}=39.95\text{ (g/mol)}$$

由 $\rho=\frac{m}{V}$ 可以得到, $\rho=\frac{pM}{RT}$

在标准状况下, $T=273.15\text{K}$, $p=101.325\text{kPa}$,

$$\rho=\frac{101.325 \times 39.95}{8.314 \times 273.15}=1.782\text{ (g/dm}^3\text{)}。$$

答: 氩的摩尔质量是 39.95g/mol , 标准状况下的密度是 1.782g/dm^3 。

根据理想气体状态方程, 可以从摩尔质量求得一定条件下的气体密度, 也可以由测定气体密度来计算摩尔质量。这是测定摩尔质量常用的经典方法。

1.1.2 道尔顿分压定律

在日常生活和工业生产中, 我们经常遇到能以任意比例混合的气体混合物。例如空气就是氧气、氮气、稀有气体等气体的混合物。混合气体中各组分气体的相对含量, 可以用气体的分体积或者体积分数来表示, 也可以用组分气体的分压来表示。

(1) 分体积, 体积分数, 摩尔分数 在恒温恒压时, 将 0.02dm^3 的氮气和 0.03dm^3 的氧气混合, 所得到的混合气体的体积为 0.05dm^3 , 即混合气体总体积 (V_T) 等于各组分气体分体积 (V_i) 之和。

$$V_T=V_1+V_2+\cdots+V_i \quad (1-4)$$

所谓的分体积就是指相同温度下, 组分气体具有混合气体相同压力时所占的体积。每一组分气体的体积分数就是该组分气体的分体积与总体积之比。体积分数用 x_i 来表示:

$$x_i=\frac{V_i}{V_T} \quad (1-5)$$

上述混合气体中, 氮气和氧气两种气体的体积分数分别为:

$$x_{\text{N}_2}=\frac{0.02}{0.05}=0.4$$

$$x_{\text{O}_2}=\frac{0.03}{0.05}=0.6$$

某组分气体的“物质的量”与混合气体的总的“物质的量”之比, 称为该组分气体的摩尔分数, 如:



$$n_{\text{总}} = n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}$$

那么 $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{总}}}$ 是氧气在混合气体中的摩尔分数, $\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{总}}}$ 是氮气在混合气体中的摩尔分数。

$$n_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-6)$$

(2) 分压定律 1801年,英国科学家 J. Dalton 通过实验观察和总结大量实验数据,提出了:混合气体的总压等于混合气体中各组分气体的分压之和;某组分气体分压的大小和它在气体混合物中的体积分数(或者摩尔分数)成正比。这一经验定律被称为道尔顿(Dalton)分压定律(Law of partial pressure),还应该指出,只有理想气体才严格遵守上述定律,所以要避免在低温和高压条件,应用气体分压定律。其证明如下:

设混合气体中含有 1, 2, 3, ..., i 种气体,物质的量分别为 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$, 分压分别为 $p_1, p_2, p_3, \dots, p_i$ 。气体的扩散性使混合气体中各种气体的温度和体积都与混合气体相同。各组分气体均为理想气体,则有:

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} V &= n_{\text{总}} RT \\ &= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i) RT \\ &= n_1 RT + n_2 RT + n_3 RT + \dots + n_i RT \\ &= p_1 V + p_2 V + p_3 V + \dots + p_i V \\ &= (p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i) V \end{aligned}$$

所以
$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i \quad \text{或} \quad p_{\text{总}} = \sum_i p_i \quad (1-7)$$

$p_{\text{总}}$ 为混合气体的总压; $p_1, p_2, \dots$ 为各组分气体的分压。

另外根据

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} V &= n_{\text{总}} RT \\ p_1 V &= n_1 RT, \quad p_2 V = n_2 RT, \quad \dots, \quad p_i V = n_i RT \end{aligned}$$

得到

$$\frac{p_1}{p_{\text{总}}} = \frac{n_1}{n_{\text{总}}}, \quad \frac{p_2}{p_{\text{总}}} = \frac{n_2}{n_{\text{总}}}, \quad \dots, \quad \frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-8)$$

式(1-8)中等号右边分别为各组分气体的摩尔分数。以 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i$ 表示。这样每一组分气体的分压与混合气体的总压之间有如下关系式:

$$p_i = x_i p_{\text{总}} \quad (1-9)$$

即,每一组分气体的分压等于混合气体的总压和该组分气体摩尔分数的乘积。

【例 1-3】 潜水员自身携带的水下呼吸器中充有氧气和氮气的混合气(氮气在血液中溶解,容易导致潜水员患上气栓病,所以用氮气代替氦气)。对一特定的潜水操作来说,将 298.15K, 0.10MPa 的 46dm³ 氧气和 298.15K, 0.10MPa 的 12dm³ 氮气充入体积为 5.0dm³ 的贮存罐中。计算该温度下两种气体的分压和混合气体的总压各是多少?

解: 已知 $T = 298.15\text{K}$, 混合前后温度不变。

混合前: $p(\text{O}_2) = p(\text{He}) = 0.10\text{MPa}$, $V(\text{O}_2) = 46\text{dm}^3$, $V(\text{He}) = 12\text{dm}^3$,

混合气体总体积 $V(\text{总}) = 5.0\text{dm}^3$, 其中

$$p(\text{O}_2) = \frac{0.10 \times 10^3 \times 46}{5.0} = 9.2 \times 10^2 \text{ (kPa)}$$

$$p(\text{He}) = \frac{0.10 \times 10^3 \times 12}{5.0} = 2.4 \times 10^2 \text{ (kPa)}$$

$$p_{\text{总}} = p(\text{O}_2) + p(\text{He}) = (9.2 + 2.4) \times 10^2 \text{ (kPa)} = 11.6 \times 10^2 \text{ (kPa)}$$

答:两种气体的分压分别为 $9.2 \times 10^2 \text{ kPa}$ 和 $2.4 \times 10^2 \text{ kPa}$, 混合气体的总压 $11.6 \times 10^2 \text{ kPa}$ 。



1.2 溶 液

溶液是一种物质以分子、原子或离子状态分散在另一种物质中所形成的均匀而稳定的体系，可分为固体溶液（如合金）、气体溶液（如空气）和液体溶液。最常见的是液体溶液，通常把溶液中含相对较少的组分称为溶质（solute），含量相对较多的称为溶剂（solvent），但也有例外，如98%的硫酸，虽然其中水的含量相对较少，习惯上仍把水看作溶剂。水是最重要的溶剂，人们在日常生产及生活中接触最多的就是水溶液，我们将主要讨论水溶液的性质规律，通常不指明溶剂的溶液都是指水溶液。

形成溶液的过程称为溶解，它一般伴有能量和体积的变化，有时还有颜色的变化。溶液由溶质和溶剂组成，溶液的性质与溶质和溶剂双方的性质及其相对含量有关。因此在配制使用溶液时，通常需要知道一定量（质量或体积）的溶液或溶剂中所含溶质的量，即溶液的组成标度，也就是溶液的浓度。根据不同的需要，溶液的浓度可用不同的方法表示。

1.2.1 溶液组成量度的表示方法

(1) 质量百分比浓度 物质B的质量百分比浓度用符号 w_B 表示，定义为溶质B的质量 m_B 与溶液质量 m 之比。即：

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-10)$$

质量百分比浓度可以用小数表示，也可以用百分数表示。例如，市售浓硫酸的质量分数 $w_B = 0.98$ 表示浓硫酸中 H_2SO_4 的质量与硫酸溶液的质量之比，即100g浓硫酸中含有98g H_2SO_4 。100g盐酸溶液中含有37g HCl ，其浓度可表示为 $w_{HCl} = 37\%$ 或 $w_{HCl} = 0.37$ 。

(2) 物质的量浓度 (c_B) 物质的量浓度（amount-of-substance concentration）用 c_B 符号表示，定义为物质B的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V 。即：

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-11)$$

物质的量浓度的SI单位是 mol/m^3 常用单位 mol/dm^3 、 mol/L 、 $mmol/L$ 等。使用物质的量浓度时，必须指明物质B的基本单元。例如， $c\left(\frac{1}{2}KMnO_4\right) = 0.1mol/L$ 。就表示以 $\frac{1}{2}$ 的 $KMnO_4$ 为基本单位。由于溶液体积随温度而变，所以 c_B 也随温度变化而变化。

【例1-4】 市售浓硫酸的浓度为98%，密度为 $1.84g/cm^3$ ，现需配制浓度为 $2.0mol/dm^3$ 的硫酸溶液 $0.50dm^3$ ，应怎样配制？

解：设需用浓硫酸 xcm^3 ，稀释前后硫酸的物质的量不变，所以

$$2.0mol/dm^3 \times 0.50dm^3 = \frac{xc m^3 \times 1.84g/cm^3 \times 98\%}{98g/mol} \quad \text{因此 } x = 54cm^3$$

答：用量筒量取 $54cm^3$ 浓硫酸，在搅拌下慢慢倒入盛有大半杯水的500mL烧杯内，冷却后稀释至 $0.50dm^3$ 。

(3) 质量摩尔浓度 (b_B) 以1kg溶剂中所溶解的溶质B的物质的量 n_B 表示的浓度称为质量摩尔浓度，以符号 b_B 表示，单位为 mol/kg 。即：

$$b_B = \frac{n_B}{\text{溶剂的质量}(kg)} \quad (1-12)$$

【例1-5】 在3.00kg水中溶解了87.7g $NaCl$ ，则 $NaCl$ 的质量摩尔浓度为多少？

解：

$$b_B = \frac{87.7g/58.5(g/mol)}{3.00kg} = 0.500mol/kg$$



答：质量摩尔浓度为 0.500mol/kg 。

(4) 摩尔分数 溶液中溶质（或溶剂）的物质的量与溶液的总的物质的量之比称为溶质（或溶剂）的摩尔分数。摩尔分数以 x 表示，是一量纲为 1 的量。如果以 n_A 和 n_B 分别表示溶剂和溶质的物质的量，则溶剂的摩尔分数 x_A 为：

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1-13)$$

则溶质的摩尔分数 x_B 为：

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

则 $x_A + x_B = 1$

【例 1-6】 $0.5\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶于 2mol 水中，求 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的摩尔分数。

解：根据摩尔分数公式：

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{0.5\text{mol}}{(0.5+2)\text{mol}} = 0.2$$

答： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的摩尔分数为 0.2 。

倘若研究气体则可用体积分数。用体积的相对量表示：

$$x_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad (1-14)$$

$$x_B = \frac{V_B}{V_A + V_B}$$

除了上面介绍的几种浓度外，在生产实践和各种特定场所还有各种不同的表示浓度的方法，比如，比例浓度，在化工生产和实验室中常用。比如 $1:1$ 的盐酸就是指 1 体积盐酸和 1 体积的水的混合物。各种浓度都是说明溶液中溶质和溶剂的相对含量，它们之间是可以相互换算的。

1.2.2 溶液浓度之间的换算

实际工作中，常常需要将一种溶液的浓度用另一种浓度来表示，即进行浓度间的换算：

溶质的质量 = 溶质的物质的量浓度(c_B) $\times$ 溶液体积(V) $\times$ 摩尔质量(M)

= 溶液体积(V) $\times$ 溶液密度(d) $\times$ 质量百分比浓度(M)

$$\text{溶质物质的量}(n_B) = \frac{\text{溶液体积}(V) \times \text{溶液密度}(d) \times \text{质量百分比浓度}(w_B)}{\text{摩尔质量}} \quad (1-15)$$

浓度与质量浓度换算的桥梁是密度。密度通常用 d 表示，单位为 g/cm^3 或者 kg/L 。溶液在稀释前后，溶质的量并没有改变，只是溶剂的量改变了。因此，根据溶质的量不变，可以计算出稀释后溶液的浓度。

$$c_{B_1} V_1 = c_{B_2} V_2$$

式中， c_{B_1} 为稀释前溶液的浓度； V_1 为稀释前溶液的体积； c_{B_2} 为稀释后溶液的浓度； V_2 为稀释后溶液的体积。

由此可见，虽然溶液浓度表示方法有多种，但是彼此间是相互联系的，只要掌握其内在联系，理解其含义，在实际操作中就会运用自如。

1.2.3 稀溶液的依数性

溶液中由于有溶质的分子或离子的存在，其性质与纯溶剂已不相同。溶液的许多性质与溶质有关，但有些性质与溶质的本性无关，而只与溶液的浓度有关。这些性质包括溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压。稀溶液的这类性质只由单位体积的溶液中所含溶质分子数目的多少决定，即这类性质的变化大小取决于溶质的浓度，与溶质的本性无关，



该性质称为稀溶液的依数性,也叫稀溶液的通性。讨论溶液的依数性,溶液必须具备以下条件:①溶质为非电解质,而且该物质必须是难挥发的物质,如蔗糖、尿素等;②溶液必须是稀溶液,不考虑粒子之间的相互作用。倘若是浓溶液,则溶质离子间相互作用较大,此时溶质粒子间的相互作用就不能忽略了。

(1) 溶液的蒸气压下降 一定温度下,将溶剂置于密闭容器中,由于分子的热运动,一些动能较大的分子能够克服液相分子间的引力,从液体表面逸出,进入气相,这个过程称为蒸发;同时,气相中的分子不停地运动,一部分分子撞到液相表面后,重新回到液体中,这一过程称为凝聚。一定温度下,当液体的蒸发速率与蒸气凝聚的速率相等时,达到动态的平衡,此时,液面上方的蒸气所具有的压力称为该温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压,用符号 p 表示,单位是 Pa 或 kPa。饱和蒸气压与物质的本性和外界温度有关,同一温度下,不同的物质具有不同的饱和蒸气压。

在同一温度下,纯溶剂的蒸气压 (p^0) 与溶液的蒸气压 (p) 之差,称为溶液的蒸气压下降值,用 Δp 表示。计算公式如下:

$$\Delta p = p^0 - p \quad (1-16)$$

1887 年,拉乌尔 (Raoult) 总结实验结果指出:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压 (p) 等于纯溶剂的蒸气压 (p^0) 乘以溶液中溶剂的摩尔分数。计算公式如下:

$$p = p^0 x_A \quad (1-17)$$

由于

$$x_A + x_B = 1$$

$$p = p^0 (1 - x_B)$$

所以

$$p^0 - p = p^0 x_B$$

$$\Delta p = p^0 x_B$$

$$(1-18)$$

因此,拉乌尔定律也可以表示为:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值与溶液中溶质的摩尔分数成正比。

对于稀溶液,由于溶剂的物质的量 n_A 远远大于溶质的物质的量 n_B , 即 $n_A \gg n_B$, $n_A + n_B \approx n_A$, 则 $\Delta p = p^0 x_B \approx p^0 \frac{n_B}{n_A}$ 。

如果溶剂的质量为 m_A , 溶剂的摩尔质量为 M_A , 则有:

$$x_B \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m_A/M_A} \quad (1-19)$$

又因为 $b_B \approx \frac{n_B}{m_A}$, 所以 $x_B \approx M_A b_B$

则

$$\Delta p = p^0 x_B \approx p^0 M_A b_B$$

令 $K = p^0 M_A$, 对于指定温度, K 为常数, 可得:

$$\Delta p = K b_B \quad (1-20)$$

因此,拉乌尔定律也可表述为:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值近似地与溶液的质量摩尔浓度成正比。它说明难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降只与一定量的溶剂中所含溶质的微粒数有关,而与溶质的本性无关。

【例 1-7】 已知 20℃ 时水的饱和蒸气压为 2.338 kPa, 将 17.1 g 蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 与 3.0 g 尿素 $CO(NH_2)_2$ 分别溶于 100 g 水中, 试计算这两种溶液的质量摩尔浓度和蒸气压是多少?

解:

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ (g/mol)}$$

$$b_B(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{17.1}{342} \times \frac{1000}{100} = 0.500 \text{ (mol/kg)}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\frac{1000}{18.0}}{\frac{1000}{18.0} + 0.500} = 0.991$$

$$p = p(\text{H}_2\text{O})x(\text{H}_2\text{O}) = 2.338 \times 0.991 = 2.32 \text{ (kPa)}$$

另：

$$M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 60.0 \text{ (g/mol)}$$

$$b_{\text{B}}[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = \frac{3.00}{60.0} \times \frac{1000}{100} = 0.500 \text{ (mol/kg)}$$

所以

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 0.991, \quad p = 2.32 \text{ kPa}$$

答：这两种溶液的质量摩尔浓度都是 0.500mol/kg，蒸气压是 2.32kPa。

两种溶液的质量摩尔浓度相同，溶剂的摩尔分数相同，溶液的蒸气压也相同，与溶质的本性无关。

(2) 溶液的沸点升高和凝固点降低 当难挥发性物质加入溶剂中形成溶液后，由于溶液的一部分表面被溶质的微粒所占据，使单位面积上溶剂分子的数目相应地减少，于是单位时间内从液面逸出的分子数目也相应地减少，当重新建立平衡时，溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。一定温度下，稀溶液的蒸气压比纯溶剂的蒸气压低，这种现象称为溶液的蒸气压下降。可以看出，这里所指的溶液的蒸气压实际上是溶液中溶剂的蒸气压。

由图 1-1 可以看出，溶液的沸点上升是由于溶液蒸气压下降的必然结果。拉乌尔总结出稀溶液的沸点升高 ΔT_b 和凝固点降低 ΔT_f 与溶液的质量摩尔浓度 m_B 成正比，与溶质的本性无关，即：

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B \tag{1-21}$$

$$\Delta T_f = T_f - T_f^* = K_f b_B \tag{1-22}$$

式中， T_b 为溶液的沸点； T_b^* 为溶剂的沸点； K_b 为溶剂的沸点升高常数； T_f 为溶液的沸点； T_f^* 为溶剂的沸点； K_f 为溶剂的凝固点降低常数。

当 $b_B = 1\text{mol/kg}$ 时， $T_b = K_b$ 且 $T_f = K_f$ ，表示 1mol 溶质溶于 1kg 溶剂中所引起的沸点上升和凝固点降低的数值，此即 K_b 和 K_f 的物理意义。其中 K_b 和 K_f 为只与溶剂有关。不同的溶剂有不同的 K_b 及 K_f 值。现将常用溶剂的 K_b 及 K_f 值列于表 1-1。

表 1-1 常用溶剂的 K_b 及 K_f

溶剂	$K_b(273\text{K})$	$K_f(273\text{K})$
水	0.512	1.86
乙醇	1.22	—
苯	2.53	5.12
醋酸	3.07	3.9
氯仿	3.63	—
乙醚	2.02	—

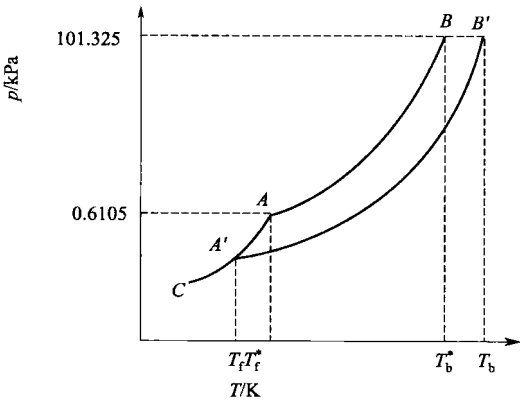


图 1-1 稀溶液的沸点升高、凝固点降低的蒸气压曲线
 T_b —溶液的沸点； T_b^* —溶剂的沸点； T_f^* —溶液的凝固点； T_f —溶剂的凝固点；AB—纯水的蒸气压曲线；A'B'—稀溶液的蒸气压曲线