

高等师范专科学校教材

基础化学

李淑兰 訾金栋 马忠明 主编

青岛海洋大学出版社

高等师范专科院校教材

基础化学

李淑兰 訾金栋 马忠明 主编

青岛海洋大学出版社

[鲁]新登字 15 号

基 础 化 学

李淑兰 訾金栋 马忠明 主编

*

青岛海洋大学出版社出版发行

(青岛市鱼山路 5 号 邮编 266003)

山东莒县印刷厂印刷

新华书店经销

*

开本(787×1092)1/16 印张 24.5 字数 598 千字

印数 1—3500 册

1994 年 5 月第一版 1994 年 5 月第一次印刷

ISBN 7-81026-285-8

O·56 定价 13.95 元

主 编 李淑兰 訾金栋 马忠明

副主编 王洪生 吴运来 李庆涛

李学明 郑旭东

编 委 (按姓氏笔划为序)

于 东 于以香 田 凯 田春良

孙宝贵 孙效正 刘玉玲 刘世礼

吴杰颖 杜宝明 沈 戮 张东升

张根成 侯坤章 钟 黎

主 审 袁宗选

前 言

《基础化学》是高等师范专科学校生物专业开设的一门基础课。近几年来,该学科发展迅速,并出现了很多新理论,新成就。为适应当前教学改革及基础化学课的教学需要,进一步提高教学质量,在全国十几所高等师院、师专、教育学院的大力支持和协助下,我们组织编写了《基础化学》教材。

该书是依据国家教委颁布的师范专科学校生物专业基础化学教学大纲的要求编写的。在编写过程中,既重视了基础理论、基础知识及基本技能的介绍,又注重与中学化学教材的衔接,以避免不必要的重复,当然也没忽视介绍当代化学研究中发展起来的新成果,新理论,以适应学生获取化学知识的需求和进一步拓宽知识面,为继续深造打下坚实的基础。该教材每章开始有学习要求,章后有小结和代表性习题。本书的基本特点是重点突出,结构合理,内容简明,文字精炼,具有较高的概括性、条理性和通俗性,还具有一定的实用性。

本书内容包括无机化学、分析化学和有机化学。无机化学重点讨论原子结构、分子结构及在溶液里的四大电离平衡;分析化学重点介绍了比色分析法、波谱分析法和化学分析的基本理论和基本技能以及当今化学分析的新技术新成果;有机化学突出了有机化合物的结构与性质的关系,从结构的角度阐述其物理、化学性质,并且尽量联系到有机物或有机反应与生物体间的联系。

全书共十五章(绪论除外),讲授 67 学时,凡书中带“*”者为选学内容。参加本书编写的有李淑兰(绪论、第六章、附录)、刘世礼、孙效正(第一章)、李学明(第二章)、吴杰颖(第三章)、张根成(第四章)、田凯(第五章)、訾金栋、张东升(第七章)、郑旭东(第八章)、孙宝贵、马忠明、王洪生(第九章)、杜宝明(第十章)、吴运来、钟黎(第十一章)、于东(第十二章)、沈戮(第十三章)、李庆涛、侯坤章(第十四章)、田春良(第十五章)。全书由李淑兰、訾金栋、马忠明统稿、定稿,最后由袁宗选审稿。

本书在编写过程中,受到了各参编院校领导的热情支持和大力帮助,谨在此向他们表示衷心的感谢。

限于水平,加之时间紧迫,书中难免存在错误及不足之处,望读者批评指正。

编者

1994 年 5 月

绪 论

一、基础化学研究的对象、内容和方法

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化的一门科学。化学有许多分支学科,如无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、结构化学等;最近几年还出现了一些与化学相关的边缘学科,如生物化学、生物无机化学、地球化学、宇宙化学、环境化学等等。基础化学是为适应高等学校师范专科院校生物专业开设的一门课程,它包括无机化学、分析化学和有机化学。无机化学是对所有元素和它们的化合物性质和化学反应进行实验研究和理论解释的;分析化学是研究物质所含组分,这些组分包括元素、离子、官能团或化合物,并测定其各组分的相对含量;有机化学则除了研究生物体中有机物的组成和性质外,还借助有机化学方法从天然产物或矿物质和石油中合成加工工农业生产和人们生活必需品,如塑料、合成纤维、药物、农药、人造橡胶、香料等。因此,生物工作者掌握一定的化学知识,特别是与生物密切相关的知识是非常必要的。

大家知道,世界是由形形色色、各种各样的物质构成的,这些物质从微观到宏观,从无机到有机,从生物体到人类社会都处于永恒地、无休止地运动和变化中。例如,原子核外的电子,核内的质子和中子都在绕核作高速运动,天体系统的地球也以 $30\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度绕太阳转动。所有这一切,可以说,运动和变化不是物质的偶然状态,而是物质普遍的、客观存在的不可分割的属性。正如恩格斯(Engels)所说,运动是物质的存在形式,无论何时何地都没有也不可能没有运动的物质。

自然界中物质的运动变化有多种,如物理运动、化学运动和生物运动。化学是研究物质化学运动的形式,即化学变化。化学变化的本质就是反应物分子内原子之间化学键的断裂并重新组成新分子的物质。如在 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应中,氢分子和氧分子先分解为各自的原子,然后互相结合形成新物质(H_2O)。因此可以确切地说,化学主要是在分子、原子和离子等层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和互相变化过程中能量关系的科学。所以,我们研究的对象就是物质,研究的内容就是物质的变化。

学习化学必须掌握科学的学习方法。

1. 明确概念、掌握规律

许多概念、公式、定理不是一朝一夕就能掌握的,往往需要反复思考,反复应用才能深刻理解并得以掌握。尤其在学习完每一章内容时,要联系实际,搞清楚该章内容的基本概念,基本知识,基础理论的来龙去脉和一些基本化学反应发生的条件及适用范围。例如,有些反应尽管反应物相同,但由于反应条件不同,所以生成物往往不同。这样经过总结,找出规律,掌握知识。

2. 注重培养分析问题和解决问题的能力

学习化学的目的在于应用,因此应注意把所学知识同观察各种化学现象和解决有关的

化学问题结合起来。例如在学习蛋白质的结构时,应掌握蛋白质在遗传信息传递的控制、高等动物特殊记忆等作用中,都与其结构有关,只有彻底揭开蛋白质的结构奥秘,才将对生物学及生命现象的研究有其重要意义。因此在学习过程中要着重对问题的分析和理解,在此基础上进行反复练习,再通过练习进一步加深记忆以达到巩固的目的。

3. 重视化学实验

化学是以实验为基础的学科。许多化学理论,概念和规律都是通过化学实验总结出来的,同时任何理论的应用也必须以化学实验为依据。通过实验,加深理解和扩大学习的基本理论和基本知识;掌握基本实验操作技能;掌握常用仪器的构造、使用及注意事项。例如用分光光度计测定土壤中全磷的含量;用红外光谱实验分析确定某些原子团的存在;用质谱分析推断物质的分子量及其结构等。利用这些实验,学会并掌握基本方法,为今后工作及继续学习打下坚实的基础。

4. 提高自学能力

通过学习掌握知识,更重要的是提高自学能力,如阅读能力、解题能力等。掌握知识和提高自学能力是相互促进的。掌握知识是提高自学能力的基础,提高自学能力又是掌握知识的重要条件,为此应逐步养成独立思考,深入钻研并辅之同学间的相互切磋。

二、基础化学的学习目的和任务

化学在科学技术生产中起着重要的作用。例如,运用物质结构和性质,来选择和使用原材料;运用化学变化规律,制备各部门所需要的各式各样的产品;运用分析化学的原理和方法,帮助人们扩大和加深对自然界的认识。同时化学还应用于矿物学、地质学、海洋学、生物学、医药学、农业科学、天文学甚至考古学中。另外能源和资源的开发,粮食的增产,环境的保护,化害为利,化废为宝等都离不开化学知识。学习本课程的目的是使学生掌握必需的化学基础理论、基本知识和基本技能,了解这些理论、知识和技能在实际中的应用,为今后学好生物专业的后继课程打下坚实的基础。

基础化学是师范专科院校生物专业的第一门基础课。它是以中学化学知识为基础,进一步加深和巩固、提高基础理论和基本知识。例如无机化学及分析化学部分主要以溶液体系,即溶液中的四大化学平衡为重点,特别是酸碱电离平衡更为重要,因为它是其他平衡的基础。有机化学部分阐述了有机化合物的结构、性质及合成等基础理论,以便为学习生物化学做准备。同时还应掌握化学实验的操作技术和技能,因为化学实验是学习化学的重要组成部分,它一方面可以加深对基础理论和基本知识的理解;另一方面还可以培养学生从事化学实验的基本技能,因此,掌握实验操作技术是学好化学必不可少的重要环节。

三、化学和生物学的关系

化学和生物学的关系极为密切。如生物学的发展依赖于化学、物理的方法,很多生物学中的问题需要用化学的原理和方法加以解决;同时一些生物学的原理和规律也被人们用来进行化学模拟实验,以便应用到化学领域或化工生产中,并进一步促进化学的发展。随着科学技术和生产的不断发展,由于化学和生物学的不断相互联系和相互渗透,于是便出现了化学和生物学之间的边缘学科——生物化学。生物化学就是生命的化学,是利用化学理论和方法研究生命现象的一门科学。生物化学的发展与有机化学及分析化学的发展密切相关,因为组成生物体的物质除了水和一些无机盐以外绝大部分是有机物,它们在生物体中有着各种不同的功能。例如构成动植物结构组织的蛋白质与纤维素,植物的果实内及动物体中贮藏的

养分——淀粉、肝糖、油脂,花、叶以及昆虫翅膀上各种鲜艳的颜色,花和水果的香气,黄鼠狼放出的臭气,葱、蒜的特殊气味,昆虫之间传递信息的物质等等,都是有机化学的研究范围。更为重要的是,在生物的生长过程中,包含着许多有机物的合成与分解的过程,正是这些连续不断并且互相依赖的化学变化构成了生命现象。要研究生物体的化学成分,必须用分析化学的方法,进行分离和提纯;还要通过有机化学的合成原理和方法将它们制备出来。生物无机化学研究的对象和范围特别广,甚至涉及营养化学和医学。生物无机化学是应用无机化学的方法和理论,研究生物体系中金属及其它微量元素化合物的结构和行为的化学。生物无机化学与生物化学不同,生物无机化学是用简单的化学方法(模型配合物),对复杂的生命现象进行模拟研究,并重点研究在生命过程中起作用的金属或少数非金属离子及其化合物的化学行为;生物化学则侧重于从生物原型出发,研究生命现象,而不是从化学模拟入手,重点研究组成生物体的物质结构、性质及在生物体中如何进行物质代谢和能量代谢。

由此可见,化学与生物学既相互独立又相互渗透。可以预见,在不久的将来,化学和生物学的关系将会更加密切。

目 录

绪 论

一、基础化学研究的对象、内容和方法

..... (1)

二、基础化学的学习目的和任务

(2)

三、化学和生物学的关系

(2)

第一章 气体和溶液

§ 1-1 气体

(1)

1. 理想气体状态方程式

(1)

2. 道尔顿(Dalton)分压定律

(1)

§ 1-2 溶液

(3)

1. 一般概念

(3)

2. 溶液浓度的若干表示法

(3)

3. 稀溶液的通性

(4)

4. 胶体溶液

(8)

小结

(10)

习题

(11)

第二章 化学反应速度和化学平衡

§ 2-1 化学反应速度

(12)

1. 化学反应速度的意义和表示法

(12)

2. 分子碰撞理论和活化能

(15)

3. 影响化学反应速度的因素

(17)

§ 2-2 化学平衡

(19)

1. 可逆反应和化学平衡

(19)

2. 平衡常数

(20)

3. 有关平衡常数的计算

(21)

4. 化学平衡的移动

(23)

§ 2-3 热化学基础

(25)

1. 焓和焓变

(25)

2. 热化学方程式

(26)

3. 盖斯(Hess)定律

(27)

4. 几种热效应及其计算

(27)

小结

(31)

习题

(32)

第三章 离解平衡

§ 3-1 弱电解质的电离平衡

(33)

1. 一元弱酸弱碱的电离平衡

(35)

2. 溶液的酸碱性

(36)

3. 酸碱滴定

(43)

4. 缓冲溶液

(50)

§ 3-2 沉淀溶解平衡

(53)

1. 溶度积原理

(53)

2. 沉淀的生成和溶解

(55)

* 3. 沉淀滴定和重量分析

(59)

小结

(64)

习题

(64)

第四章 氧化还原反应

§ 4-1 氧化还原反应的基本概念

(66)

1. 氧化数

(66)

2. 氧化还原反应

(67)

§ 4-2 氧化还原反应方程式的配平

(67)

§ 4-3 电极电势和氧化还原平衡

(69)

1. 原电池

(69)

2. 电极电势的概念和测定

(70)

3. 影响电极电势的因素

(73)

4. 氧化还原反应的方向和限度

(74)

§ 4-4 氧化还原滴定

(76)

1. 氧化还原滴定特点

(76)

2. 氧化还原滴定原理

(77)

3. 常用氧化还原滴定法举例

(79)

小结

(82)

习题

(83)

第五章 原子结构和分子结构

§ 5-1 原子结构

(85)

1. 原子核外电子的运动状态

(85)

2. 原子核外电子的排布

(90)

3. 原子结构与元素周期表的关系

(95)

4. 放射性同位素及其应用

(98)

§ 5-2 化学键和分子结构	(100)
1. 离子键	(100)
2. 共价键	(101)
3. 分子间力和氢键	(108)
小结	(110)
习题	(111)

第六章 配位化合物

§ 6-1 配位化合物的基本概念	(113)
1. 配合物的定义	(113)
2. 配合物的组成	(114)
3. 配合物的命名	(115)
4. 螯合物	(116)
§ 6-2 配位离解平衡和稳定常数	(117)
1. 配离子的稳定常数和不稳定常数	(117)
2. 逐级稳定常数	(118)
3. 稳定常数的应用	(119)
§ 6-3 配位滴定	(121)
1. 配位滴定法的概念	(121)
2. 氨羧配位剂	(121)
3. 乙二胺四乙酸(EDTA)	(122)
4. 配位滴定法基本原理	(123)
5. 配位滴定的方法和应用	(126)
§ 6-4 配位化合物在生物、医药等方面的应用	(128)
小结	(128)
习题	(129)

第七章 烃

§ 7-1 烃的分类和结构	(130)
1. 烃的分类	(130)
2. 烃的结构	(130)
§ 7-2 烃的命名	(137)
1. 烷烃的命名	(137)
2. 烯烃的命名	(138)
3. 炔烃和二烯烃的命名	(139)
4. 脂环烃的命名	(140)
5. 芳香烃的命名	(140)
§ 7-3 烃的同分异构现象	(142)
1. 烷烃的同分异构现象	(142)
2. 烯烃的异构现象	(142)
3. 炔烃的异构现象	(143)

4. 脂环烃的异构现象	(143)
5. 芳香烃的同分异构现象	(143)
§ 7-4 各类烃的物理性质	(143)
1. 烷烃的物理性质	(144)
2. 烯烃的物理性质	(145)
3. 炔烃的物理性质	(145)
4. 脂环烃的物理性质	(145)
5. 芳香烃的物理性质	(146)
§ 7-5 各类烃的化学性质	(147)
1. 烷烃的化学性质	(147)
2. 烯烃的化学性质	(149)
3. 二烯烃的化学性质	(153)
4. 炔烃的化学性质	(156)
5. 脂环烃的化学性质及其立体化学	(157)
6. 芳香烃的化学性质	(160)
§ 7-6 重要的烃	(168)
1. 甲烷	(168)
2. 乙烯	(168)
3. 丙烯	(169)
4. 乙炔	(169)
5. 丁二烯	(169)
6. 苯	(169)
7. 甲苯	(170)
8. 萘	(170)
9. 致癌烃	(170)
10. 生物界的烃	(170)
小结	(171)
习题	(172)

第八章 卤代烃

§ 8-1 卤代烃的分类和命名	(175)
1. 卤代烃的分类	(175)
2. 卤代烃的命名	(175)
§ 8-2 卤代烃的物理性质	(176)
§ 8-3 卤代烃的化学性质	(177)
1. 亲核取代反应	(177)
2. 与硝酸银乙醇溶液的反应	(180)
3. 消除反应	(180)
4. 与金属镁的反应	(181)
§ 8-4 对映异构	(181)
1. 物质的旋光性	(182)
2. 旋光活性与分子结构的关系	(184)

§ 8-5 重要的卤代烃	(190)
1. 三氯甲烷(CHCl_3)	(190)
2. 四氯化碳(CCl_4)	(190)
3. 氯乙烯和聚氯乙烯	(190)
4. 几种重要的含氟化合物	(190)
小结	(191)
习题	(191)

第九章 烃的含氧衍生物

§ 9-1 醇、酚	(194)
1. 醇、酚的结构、分类和命名	(194)
2. 醇、酚的物理性质	(196)
3. 醇、酚的化学性质	(198)
4. 重要的醇、酚	(203)
§ 9-2 醚	(205)
1. 醚的命名	(205)
2. 醚的物理性质	(206)
3. 醚的化学性质	(206)
4. 重要的醚	(207)
§ 9-3 醛、酮、醌	(209)
1. 醛、酮的分类和命名	(209)
2. 醛、酮的物理性质	(210)
3. 醛、酮的化学性质	(211)
4. 重要的醛、酮	(216)
5. 醌	(217)
§ 9-4 羧酸	(220)
1. 羧酸的分类和命名	(220)
2. 羧酸的物理性质	(220)
3. 羧酸的化学性质	(221)
4. 重要的羧酸	(224)
§ 9-5 其它的含氧衍生物	(226)
1. 羧酸衍生物	(226)
2. 取代酸	(233)
3. 碳酸衍生物	(237)
小结	(239)
习题	(241)

第十章 烃的含氮、含硫、含磷衍生物

§ 10-1 烃的含氮衍生物	(245)
* 1. 硝基化合物	(245)
2. 胺	(247)
§ 10-2 烃的含硫衍生物	(256)

1. 硫醇、硫酚、硫醚	(256)
2. 磺酸	(257)
§ 10-3 烃的含磷衍生物	(259)
1. 概述	(259)
2. 有机磷农药	(260)
小结	(261)
习题	(263)

第十一章 碳水化合物

§ 11-1 碳水化合物的概述	(265)
§ 11-2 单糖	(266)
1. 单糖的分类	(266)
2. 单糖的链状结构	(266)
3. 单糖的环状结构	(269)
4. 单糖的物理性质	(273)
5. 单糖的化学性质	(273)
6. 重要的单糖及其衍生物	(277)
§ 11-3 糖苷	(279)
1. 水杨苷	(280)
2. 苦杏仁苷	(280)
3. 甜菊苷	(280)
§ 11-4 双糖	(281)
1. 还原性双糖	(281)
2. 非还原性双糖	(282)
§ 11-5 多糖	(283)
1. 淀粉	(283)
2. 糖元	(285)
3. 纤维素	(285)
4. 琼脂	(286)
小结	(287)
习题	(287)

* 第十二章 氨基酸、多肽、蛋白质

§ 12-1 氨基酸	(289)
1. 氨基酸的结构、分类和命名	(289)
2. 氨基酸的物理性质	(291)
3. 氨基酸的化学性质	(291)
4. 重要的代表物	(294)
§ 12-2 多肽	(295)
1. 多肽的结构特征和性质	(295)
2. 多肽举例	(297)

§ 12-3 蛋白质	(297)
1. 蛋白质的分类和性能	(298)
2. 蛋白质的结构	(298)
3. 蛋白质的化学性质	(300)
小结	(302)
习题	(303)

第十三章 油脂和类脂化合物

§ 13-1 油脂	(304)
1. 油脂的组成和命名	(304)
2. 油脂的物理性质	(306)
3. 油脂的化学性质	(306)
§ 13-2 类脂化合物	(307)
1. 蜡	(307)
2. 磷脂	(308)
§ 13-3 肥皂及合成表面活性剂	(309)
1. 肥皂	(309)
2. 合成表面活性剂	(311)
小结	(312)
习题	(312)

第十四章 杂环化合物及其他天然产物

§ 14-1 概述	(313)
§ 14-2 杂环化合物	(313)
1. 杂环化合物的分类和命名	(313)
2. 呋喃、噻吩、吡咯的结构和性质	(315)
3. 吡啶的结构和性质	(317)
4. 重要的杂环化合物及其衍生物	(318)
§ 14-3 生物碱	(322)
1. 概述	(322)
2. 生物碱的提取方法	(323)
3. 重要的生物碱	(323)
§ 14-4 萜类化合物	(325)
1. 概述	(325)
2. 重要的萜类化合物	(326)
§ 14-5 甾体化合物	(330)
1. 概述	(330)
2. 重要的甾体化合物	(330)
小结	(333)

习题	(334)
----------	-------

第十五章 比色法和波谱法基础知识

§ 15-1 光和电磁波	(335)
1. 电磁波谱	(335)
2. 共振吸收	(335)
§ 15-2 比色分析法	(336)
1. 概述	(336)
2. 显色反应和显色剂	(337)
3. 朗伯——比耳定律	(339)
4. 比色分析法	(340)
5. 应用实例	(343)
* § 15-3 紫外光谱基本原理	(343)
1. 紫外光谱图	(344)
2. 电子的跃迁类型与吸收带分类	(344)
3. 紫外光谱的应用	(345)
* § 15-4 红外光谱	(346)
1. 基本原理	(346)
2. 官能团特征峰、指纹区和芳香区	(347)
3. 图谱解析举例	(348)
* § 15-5 核磁共振	(350)
1. 基本原理	(350)
2. 化学位移	(350)
3. 自旋偶合和自旋裂分	(351)
4. 图谱解析举例	(352)
小结	(354)
习题	(355)

附 录

1. 本书所用单位和量	(358)
2. 一些重要的物理常数	(360)
3. 一些物质(298K)的热力学性质	(360)
4. 一些常见弱电解质在水溶液中的电离常数	(363)
5. 常见难溶电解质的溶度积	(364)
6. 常用缓冲溶液的 pH 范围	(365)
7. 标准电极电势(298K)	(366)
8. 国际原子量表	(369)
9. 对数表和反对数表	(371)

第一章 气体和溶液

学习要求

1. 熟悉理想气体状态方程和分压定律。
2. 掌握浓度的几种表示方法。
3. 掌握稀溶液的通性及其应用。
4. 了解胶体的基本概念;掌握制备、结构、性质及其应用。

在通常温度和压强下,物质的聚集状态有气态、液态和固态三种。本章仅简要介绍气体、液体(溶液)的有关内容。

§ 1-1 气 体

气体是物质三态中最简单的一种,它具有膨胀性和无限掺混性,即气体总是充满整个容器,气体间完全相互混合。

1. 理想气体状态方程式

理想气体状态方程式:

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV = \frac{W}{M}RT \quad (1-1)$$

式中 n —物质的量, mol;

W —物质的质量, g 或 kg;

R —气体常数,其值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

M —气体物质的摩尔质量。

把在一定压强和温度下都能遵守(1-1)式的气体称为理想气体。所谓理想气体是假定分子本身不占有体积,分子间没有相互作用力,实际上气体分子本身有一定体积且分子之间有作用力,所以理想气体并不存在。但在温度不太低,压力不太高(常温常压)的情况下,这两个因素都可以忽略不计。用(1-1)式计算的结果能接近实际气体。

理想气体状态方程式是描述气体行为的一个重要方程式,它表明了气体的 p 、 V 、 n 、 T 四个量之间的关系。可用其测求气体物质的分子量。

【例1-1】当温度为360K,压强为 $9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时,0.4L 的丙酮蒸气重0.744 g,求丙酮的相对分子质量。

解 由(1-1)式得

$$\begin{aligned} M &= \frac{WRT}{pV} \\ &= \frac{0.744 \times 8.314 \times 360}{9.6 \times 10^4 \times 4 \times 10^{-4}} = 58 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

注意:压强的单位为 Pa,如 R 的值选用8.314,则体积单位必须用 m^3 ($1\text{L} = 10^{-3}\text{m}^3$)。

2. 道尔顿(Dalton)分压定律

在日常生活和生产中,我们经常遇到能以任何比混合的气体混合物,如空气、水煤气等。混合气体中各组分气体的相对含量,可以用气体的摩尔分数 x_i (i 是物质摩尔量比总的摩尔量)来表示,也可以用组分气体的分压 p_i (某一组分 i 的分压力等于其单独占有与气体混和

物相同体积时所产生的压力)表示。

1807年,道尔顿总结了大量实验数据,提出混合气体分压定律:混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和,用数学式表示为:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + \cdots + p_i \quad (1-2)$$

$$\text{或} \quad p_i = p_{\text{总}} \cdot x_i \quad (1-3)$$

p_i 为组分 i 的分压, $p_{\text{总}}$ 为混合气体总压, x_i 为组分 i 摩尔分数。(1-2)与(1-3)式证明如下:

设混合气体中含有1,2,3…… i 种气体,物质的量分别为 $n_1, n_2, n_3, \cdots, n_i$, 分压为 $p_1, p_2, p_3, \cdots, p_i$ 。气体的扩散性使混合气体中各组分气体的温度(T), 体积(V)都与混合气体相同。若将各组分气体均视为理想气体, 对所有气体求和则得:

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} V &= n_{\text{总}} RT & (1-4) \\ &= (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_i) RT \\ &= n_1 RT + n_2 RT + n_3 RT + \cdots + n_i RT \\ &= p_1 V + p_2 V + p_3 V + \cdots + p_i V \\ &= (p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i) V \end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i$$

另外对每一种气体则有:

$$p_1 V = n_1 RT \quad p_2 V = n_2 RT \cdots \quad p_i V = n_i RT \quad (1-5)$$

用(1-5)式除以(1-4)式, 则得到:

$$\begin{aligned} \frac{p_1 V}{p_{\text{总}} V} &= \frac{n_1 RT}{n_{\text{总}} RT} = x_1 \\ \frac{p_2 V}{p_{\text{总}} V} &= \frac{n_2 RT}{n_{\text{总}} RT} = x_2 \\ \frac{p_i V}{p_{\text{总}} V} &= \frac{n_i RT}{n_{\text{总}} RT} = x_i \end{aligned}$$

$$\text{或者} \quad p_1 = p_{\text{总}} \cdot x_1, \quad p_2 = p_{\text{总}} \cdot x_2 \quad \cdots$$

式中 $x_1, x_2, \cdots$ 分别为气体1,2……的摩尔分数。

$$\text{所以} \quad p_i = p_{\text{总}} \cdot x_i$$

它表示低压下混合气体中, 某组分气体的分压等于混合气体的总压力与该气体摩尔分数的乘积。还应该指出, 只有理想气体才严格遵守上述定律。

实验室里常用排水集气法收集气体(如图1-1), 所收集到的气体实际上是一种气体混合物, 其中含有该实验温度下的饱和水蒸气。

$$\text{即} \quad p_{\text{总}} = p_{\text{气}} + p_{\text{H}_2\text{O}}$$

【例1-2】在290K 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 水面上收集了0.15 L 氮气。经干燥后重0.172 g, 求氮气的分子量。

解 水的饱和蒸气压只与温度有关。查手册知290K 时水的饱和蒸气压为 $1.93 \times 10^3 \text{ Pa}$

$$\therefore p_{\text{N}_2} = 1.01 \times 10^5 - 1.93 \times 10^3 = 9.91 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} \therefore M_{\text{N}_2} &= \frac{W_{\text{N}_2} RT}{p_{\text{N}_2} \cdot V_{\text{总}}} \\ &= \frac{0.172 \times 8.314 \times 290}{9.91 \times 10^4 \times 0.15 \times 10^{-3}} \\ &= 27.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

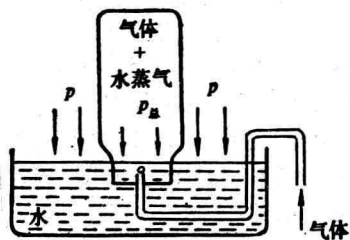


图1-1 用排水法收集气体

§ 1-2 溶 液

1. 一般概念

自然界和工农业生产中,经常遇到一种或几种物质分散在另一种物质中的体系,我们把它称为分散体系。分散体系中被分散的物质称为分散质,另一种物质称为分散剂。根据分散质粒子大小不同,常把分散体系区分为三种(表1-1)。

溶液是一种物质(溶质)以分子或离子的状态,均匀地分布在另一种物质(溶剂)中所得到的稳定的均匀分散体系。如空气是气体溶液,铜银、铜镍的合金是固体溶液,但通常所说的溶液一般是指液体溶液。

表1-1 分散系类别

	分 散 系		
	粗 分 散 系	胶 体 分 散 系	分 子 分 散 系
颗 粒 大 小	$>100\text{nm}$	$100\sim 1\text{nm}$	$1\sim 0.1\text{nm}$
某 些 性 质	透不过滤纸 多相	能透过滤纸 多相或单相	能透过滤纸 单相
实 例	悬浮体,如 红血球、牛奶等	胶体,如金 溶胶,明胶 溶液等。	真溶液

2. 溶液浓度的若干表示法

一定量溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度,溶液浓度的表示方法很多,本章仅介绍表1-2中所示的几种。

表1-2 几种溶液浓度的表示方法

名 称	符 号	意 义	溶质 量	溶剂 量	溶液 量	计 算 式	备 注
质量百分 比浓度	$C\%$	在100克溶液中含 溶质的质量	$W_{\text{质}}$ (g)	$W_{\text{剂}}$ (g)	$W_{\text{质}} +$ $W_{\text{剂}}$	$C\% = \frac{W_{\text{质}}}{W_{\text{质}} + W_{\text{剂}}}$	
物质的量 浓度	C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	在1L 溶液中含溶 质B的“物质的量”	n_{B} (mol)		体 积 (L)	$C_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{V}$ $C_{\text{B}} \cdot V = n_{\text{B}}$	$C_{\text{B}} = \frac{C\% \cdot V \cdot d}{M_{\text{B}}}$
质量摩尔 浓度	m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	在1kg 溶剂中所含溶 质B的“物质的量”	n_{B} (mol)	W (kg)		$m_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{W_{\text{剂}}}$ $= \frac{W_{\text{质}} \times 1000}{W_{\text{剂}} \times M_{\text{B}}}$	
物质的量 分数(或摩 尔分数)	x	溶质A的“物质的量” 占溶液总“物质的量” 的分数	n_{A} (mol)	n_{B} (mol)	$n_{\text{A}} + n_{\text{B}}$ (mol)	$x_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}} + \dots}$	在一个溶液 中各组分的量 分数之和等于1 ($x_{\text{A}} + x_{\text{B}} = 1$)

【例1-3】将7g 草酸结晶($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于93 g 水中,所得溶液的密度为 $1.025 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,用上述四种溶液浓度表示方法表示此草酸溶液的浓度。

解 (1) 质量百分比浓度

从质量百分比浓度的意义知,溶质量应是草酸的质量,而不是含水草酸量,所以需将 $7\text{g} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量折合成无水 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量。

$$\begin{aligned}\text{即 } W_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= W_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \\ &= 7 \times \frac{90}{7+126} = 5(\text{g})\end{aligned}$$

$$\therefore C\% = \frac{5}{7+93} \times 100\% = 5\%$$

(2) 物质的量浓度

100g 草酸溶液的体积为:

$$\begin{aligned}V &= 100(\text{g}) / 1.025(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 97.6\text{cm}^3 \\ &= 0.0976(\text{L})\end{aligned}$$

5 g 草酸的物质的量为:

$$n_A = \frac{W_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{5}{90} = 0.056(\text{mol})$$

$\therefore$ 该溶液的物质的量浓度为:

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{0.056}{0.0976} = 0.57(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

另解 由质量百分比浓度根据公式换算:

$$\begin{aligned}C_A &= \frac{C\%Vd}{M_A} \\ &= \frac{5\% \times 1000 \times 1.025}{90} = 0.57(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\end{aligned}$$

(3) 质量摩尔浓度

由上面的计算(2)可知, 5 g 草酸的物质的量是0.056(mol), 溶剂量是93+2=95(g)。

$\therefore$ 该溶液的质量摩尔浓度为:

$$m_A = \frac{n_A}{W_{\text{剂}}} = \frac{0.056(\text{mol})}{0.095(\text{kg})} = 0.59\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(4) 物质的量分数

由(2)计算知 $n_A = 0.056\text{mol}$, 95 g 水的物质的量是:

$$n_B = W_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 95 / 18 = 5.278(\text{mol})$$

$\therefore$ 该溶液的物质的量分数为

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{0.056}{0.056 + 5.278} = 0.0104$$

3. 稀溶液的通性

一般地说, 溶质溶解于溶剂里形成溶液后, 颜色、状态、体积等变化均与溶质的本性有关。但难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低, 并与纯溶剂之间产生渗透压等物理性质的变化却与溶质的本性无关系, 仅仅与溶入溶剂中溶质的粒子数(浓度)有关, 即溶质的浓度越大, 此变化表现较为明显, 这一性质称为稀溶液的“依数性”。

(1) 稀溶液的蒸气压下降(Δp)

在一定温度下, 纯溶剂的饱和蒸气压是指溶剂由液面蒸发的溶剂分子数与凝聚(气态分子返回液面)的分子数相等, 两相处于平衡状态时的蒸气压力。一定温度下, 某溶剂的蒸气压为一定值(图1-2, a)。当纯溶剂中溶入少量难挥发的非电解质时, 溶液表面部分地被溶质分子所占据, 因此单位时间内逸出液面的溶剂分子数目相应地减少, 结果在达到平衡时, 溶液

的蒸气压较纯溶剂为小,因而溶液的蒸气压下降。显然,溶液中溶入的溶质越多,溶剂的蒸气压下降就越多(图1-2,b)。

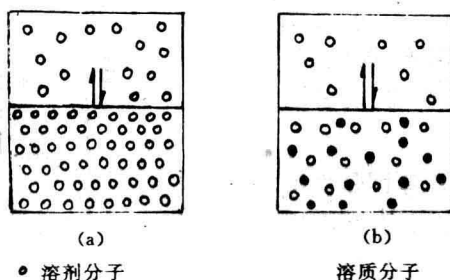


图1-2 溶液的蒸气压下降

1887年拉乌尔(Raoult)确定了:在稀溶液中溶剂的蒸气压等于同温度下纯溶剂的蒸气压乘以它在溶液中的物质的量分数。即

$$p = p_B^0 \cdot x_B \quad (1-6)$$

式中 p —溶液的蒸气压, Pa;

p_B^0 —纯溶剂的蒸气压, Pa;

x_B —溶液中溶剂的物质的量分数。若溶液中只有 A、B 两组分,

$$\therefore x_A + x_B = 1 \quad (x_A \text{ 为溶质的物质的量分数})$$

$$\therefore p = p_B^0(1 - x_A) = p_B^0 - p_B^0 \cdot x_A$$

$$\Delta p = p_B^0 - p = p_B^0 \cdot x_A \quad (1-7)$$

上式表明,在一定温度下,稀溶液中纯溶剂的蒸气压下降与溶质的物质的量分数成正比,而与溶质的性质无关。即拉乌尔定律及其数学表达式,此定律只适用于稀溶液,溶液越稀,越符合定律。若溶液浓度增大,溶质对溶剂分子间作用力增大,此时,溶剂蒸气压不仅与浓度有关,而且与溶质性质有关。

在稀溶液中 $x_B \gg x_A$ $n_B \gg n_A$

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

若溶剂为水,在1kg 水(1000/18=55.51mol)中含溶质 n_A 就等于该溶液的质量摩尔浓度 m , 则

$$x_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m}{55.51}$$

即
$$\Delta p = p_B^0 x_A = p_B^0 \frac{m}{55.51}$$

在一定温度下, p_B^0 为常数, 令 $K = p_B^0 / 55.51$

$$\therefore \Delta p = K \cdot m \quad (1-8)$$

所以,拉乌尔定律的另一表达式表示为:在一定温度下,难挥发的非电解质稀溶液中溶剂的蒸气压下降值与溶液的质量摩尔浓度 m 成正比(K 值随温度而变)。

(2) 稀溶液的沸点上升(ΔT_b)