

化学核心教程立体化教材系列

无机化学

核心教程

徐家宁 于杰辉 编
张丽荣 王 莉

吉林大学化学学院

I

norganic

Chemistry:

A Key Course



科学出版社

化学核心教程立体化教材系列

无机化学核心教程

徐家宁 于杰辉 张丽荣 王 莉 编

吉林大学化学学院

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为化学核心教程立体化教材系列之一,适合 50~80 学时的无机化学课程教学。

本书共 16 章,第 1~9 章为化学基础理论,第 10~16 章为无机元素化学。本书力图体现知识准确、可读性强、接近课堂的特色,既充分考虑无机化学知识内容的系统性,又避免篇幅过长而与教学计划的实际需求脱节。

本书可与《无机化学考研复习指导》(徐家宁,科学出版社,2009 年)配合使用,既可作为综合性大学、师范院校及其他理工类院校无机化学课程的教材或参考书,也可作为无机化学、普通化学等课程考研复习的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学核心教程/徐家宁等编. —北京:科学出版社,2011

化学核心教程立体化教材系列

ISBN 978-7-03-032028-5

I. ①无… II. ①徐… 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(2011)第 162291 号

责任编辑:赵晓霞 陈雅娴 / 责任校对:林青梅

责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

盛志印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 7 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011 年 7 月第一次印刷 印张:23 3/4 插页:1

印数:1—4 000 字数:616 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

无机化学是化学及相关学科必修的第一门化学基础课程,也是后续化学课程的基础。近几年,随着高等教育事业的飞速发展和教学改革的逐步深入,各高等学校相继对本科生培养方案和教学计划进行了调整,无机化学教学内容在深度和广度上都发生了很大变化。为了适应教学的需要,无机化学主讲教师必须对无机化学教学内容进行合理的取舍,既要保证无机化学知识的系统性和课程的完整性,又要在教学计划学时内完成无机化学教学任务。本书是为50~80学时的无机化学课程编写的教材,主讲教师可根据教学计划合理地进行取舍。

参加本书编写的都是无机化学教学第一线的骨干教师,承担过无机化学、无机与分析化学、普通化学、无机化学实验等课程的教学,有着丰富的教学经验。本书力图体现知识准确、可读性强、接近课堂的特色,既充分体现无机化学知识内容的系统性,又避免篇幅过长而与教学计划脱节。我们着力为读者奉献一本内容丰富、取材合理的无机化学教材。

本书共16章,第1~9章为化学基础理论,力图用精练的文字深入浅出地将化学基础知识呈现出来,将中学化学中简单的理论知识与无机化学后续的分析化学、物理化学及结构化学知识相衔接;第10~16章为无机元素化学,以元素周期表中各族元素为单元,详细地阐述了各元素及相关化合物的性质,将丰富的无机化学元素知识呈现给读者。

本书可与《无机化学考研复习指导》(徐家宁,科学出版社,2009年)配合使用,既可作为综合性大学、师范院校及其他理工类院校无机化学课程的教材或参考书,也可作为无机化学、普通化学等课程考研复习的参考书。

本书由徐家宁主编。参加编写的人员有:王莉(第1、9章,附录),于杰辉(第2、3、4、13、14章),徐家宁(第5、6、12、15、16章),张丽荣(第7、8、10、11章),最后由徐家宁统一修改、补充、定稿。

由于编者水平所限,疏漏和不妥之处在所难免,诚请广大读者批评指正,使本书在重印时进一步完善。

徐家宁

2011年5月于吉林大学化学学院

目 录

前言

第 1 章 化学基础知识	1
1.1 气体	2
1.2 液体	5
1.3 固体.....	11
思考题	12
习题	12
第 2 章 化学热力学基础	14
2.1 热力学第一定律.....	15
2.2 热化学.....	21
2.3 状态函数 熵.....	30
2.4 吉布斯自由能.....	33
思考题	37
习题	37
第 3 章 化学反应速率	39
3.1 反应速率的概念.....	40
3.2 反应物浓度对反应的影响.....	41
3.3 反应机理的探讨.....	46
3.4 反应速率理论简介.....	49
3.5 温度和催化剂对化学反应速率的影响.....	51
思考题	54
习题	55
第 4 章 化学平衡	57
4.1 化学平衡与平衡常数.....	58
4.2 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	63
4.3 化学平衡的移动.....	65
思考题	68
习题	69
第 5 章 原子结构与元素周期律	71
5.1 微观粒子运动的特点.....	72
5.2 核外电子运动状态的描述.....	73
5.3 核外电子排布和元素周期律.....	80
5.4 元素基本性质.....	89
思考题	94
习题	94

第 6 章 分子结构与化学键理论	96
6.1 离子键与离子晶体	97
6.2 共价键理论	103
6.3 分子间作用力和氢键	123
6.4 离子极化作用	127
6.5 金属键与金属晶体	131
思考题	134
习题	134
第 7 章 解离平衡和沉淀溶解平衡	136
7.1 强电解质的解离	137
7.2 弱电解质的解离平衡	138
7.3 盐的水解	148
7.4 酸碱理论简介	153
7.5 沉淀溶解平衡	155
思考题	160
习题	160
第 8 章 氧化还原反应	162
8.1 基本概念	163
8.2 氧化还原反应方程式的配平	169
8.3 电池反应热力学	171
8.4 化学电源与电解	178
8.5 图解法讨论电极电势	179
思考题	186
习题	186
第 9 章 配位化合物	189
9.1 配位化合物的基本概念	190
9.2 配位化合物的价键理论	195
9.3 配位化合物的晶体场理论	199
9.4 配位化合物的稳定性	205
思考题	211
习题	211
第 10 章 卤素	214
10.1 卤素单质	215
10.2 氢化物	218
10.3 卤化物、卤素互化物和拟卤素	221
10.4 卤素的含氧化合物	225
思考题	229
习题	229
第 11 章 氧族元素	231
11.1 氧及其化合物	232

11.2 硫及硫化物	237
11.3 硫的含氧化合物	240
11.4 硒、碲及其化合物	246
思考题	247
习题	247
第 12 章 氮族元素	250
12.1 氮的单质和氢化物	251
12.2 氮的含氧化合物	255
12.3 磷及其化合物	259
12.4 砷、锑、铋	263
思考题	266
习题	266
第 13 章 碳族元素和硼族元素	268
13.1 碳及其化合物	269
13.2 硅及其化合物	273
13.3 锗、锡、铅	276
13.4 硼及其化合物	279
13.5 铝、镓、铟、铊	286
思考题	288
习题	288
第 14 章 s 区元素和稀有气体	291
14.1 碱金属	292
14.2 碱土金属	297
14.3 氢	300
14.4 稀有气体	302
思考题	305
习题	305
第 15 章 铜副族和锌副族	307
15.1 铜副族元素	308
15.2 锌副族元素	314
思考题	318
习题	318
第 16 章 过渡元素	321
16.1 过渡元素通性	323
16.2 钛副族元素	324
16.3 钒副族元素	326
16.4 铬副族元素	328
16.5 锰副族元素	332
16.6 铁系和铂系元素	336
16.7 内过渡元素	341

思考题.....	344
习题.....	344
主要参考文献.....	347
附录.....	348
附录 1 常用物理化学常数	348
附录 2 常用换算关系	348
附录 3 元素的一些性质	349
附录 4 一些弱酸的解离常数	352
附录 5 一些配离子的稳定常数	354
附录 6 常见难溶电解质的溶度积	355
附录 7 一些单质和化合物的热力学数据(常温常压)	357
附录 8 标准电极电势(常温)	366

第 1 章

化学基础知识

1.1 气体

- 理想气体
- 实际气体
- 气体分压定律
- 气体扩散定律
- 气体的液化

1.2 液体

- 溶液的浓度
- 液体的气化与凝固
- 稀溶液的依数性

1.3 固体

- 固体的种类和性质
- 晶体的种类

气体、液体和固体是物质常见的三种存在状态。气体的性质比较简单,人们对其研究得最早。

1.1 气 体

核 心 内 容

1. 气体状态方程:理想气体状态方程 $pV = nRT$;实际气体状态方程

$$\left[p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V_{\text{实}} - nb) = nRT。$$

2. 气体分压定律

$$p_{\text{总}} = \sum p_i \quad p_i = p_{\text{总}} x_i$$

3. 气体扩散定律

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

描述气体的物理量有压力 p 、体积 V 、温度 T 和物质的量 n 。压力 p 的单位为 Pa(帕斯卡, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$), 体积 V 的单位为 m^3 (立方米), 温度 T 的单位为 K(开尔文), 物质的量 n 的单位为 mol(摩尔)。

1.1.1 理想气体

1. 理想气体的概念

理想气体是在实际气体的基础上抽象出的理想化模型,是忽略了气体分子之间的引力和气态分子所占体积的气体。也就是说,理想气体分子之间、分子与器壁之间所发生的碰撞没有能量损失,气体体积可无限压缩。

真正的理想气体实际上并不存在,实际气体在高温、低压条件下的性质与理想气体非常相近,可近似看作理想气体。

2. 理想气体状态方程

理想气体的压力 p 、温度 T 、体积 V 、物质的量 n 之间的关系式称为理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

式中, R 为摩尔气体常量($R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

在不同条件下,理想气体状态方程有不同的表达形式。

当 n 一定时,符合关系式

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

当 n 、 T 一定时,符合波义耳(Boyle)定律

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

当 n 、 p 一定时,符合盖·吕萨克(Gay-Lussac)定律

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

当 T 、 p 一定,符合阿伏伽德罗(Avogadro)定律

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

将 $n = \frac{m}{M}$, $\rho = \frac{m}{V}$ 代入理想气体状态方程,可求气体的摩尔质量

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p}$$

式中, m 为气体的质量; ρ 为气体的密度。

【例 1-1】 在 298 K 和 101.3 kPa 时,气体 A 的密度为 $1.80 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求:

(1) 气体 A 的摩尔质量;

(2) 将密闭容器加热到 400 K 时容器内的压力。

解 (1) 由理想气体状态方程 $pV = nRT$ 的导出公式,得气体 A 的摩尔质量

$$\begin{aligned} M &= \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.80 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 44.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 由理想气体状态方程 $pV = nRT$,若 n 和 V 不变,得

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

则 400 K 时容器内的压力为

$$p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 400 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 1.360 \times 10^5 \text{ Pa}$$

1.1.2 实际气体

当气体分子之间的相互引力和气体分子自身的体积不可忽略时,理想气体状态方程不再适用。可通过对理想气体状态方程的修正,使之适用于实际气体。

当理想气体分子之间的相互引力不可忽略时,实际气体分子与器壁碰撞所产生的压力要比相同物质的量的理想气体的压力 p 小,需加上修正项 $p_{\text{修}}$ 。

$$p = p_{\text{实}} + p_{\text{修}}$$

研究表明,修正项 $p_{\text{修}}$ 与 n^2 成正比,与 V^2 成反比。

$$p = p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

而当实际气体分子自身的体积不可忽略时,只有从实际气体的体积 $V_{\text{实}}$ 减去其分子自身的体积,才能得到相当于理想气体的自由空间(即气体分子可以自由运动且体积可以无限压缩)。分子自身的体积与气体的物质的量 n 成正比,所以

$$V = V_{\text{实}} - nb$$

将以上修正项代入理想气体状态方程,得实际气体的状态方程

$$\left[p_{\text{实}} + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V_{\text{实}} - nb) = nRT$$

实际气体的状态方程是范德华(van der Waals)提出来的,故称为范德华方程。式中, a 和 b 为气体的范德华常量,显然不同气体的范德华常量不同。

1.1.3 气体分压定律

1. 分压与分体积

由两种或两种以上气体混合形成的气体称为混合气体,组成混合气体的每一种气体都称为该混合气体的组分气体。对于整个混合气体应该满足

$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = nRT$$

当某组分气体单独存在并占有总体积时所具有的压力,称为该组分气体的分压,用 p_i 表示,则

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT$$

式中, $V_{\text{总}}$ 为混合气体所占有的体积; n_i 为某组分气体的物质的量。

当某组分气体单独存在且具有总压时所占有的体积,称为该组分气体的分体积,用 V_i 表示,则

$$p_{\text{总}} V_i = n_i RT$$

2. 摩尔分数

某组分气体的物质的量占混合气体物质的量的分数称为摩尔分数,用 x_i 表示。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{或} \quad x_i = \frac{n_i}{n}$$

由理想气体状态方程可知,当 p 、 T 一定时,混合气体中某组分气体的摩尔分数等于体积分数(某组分气体的分体积占混合气体总体积的分数)。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{V_i}{\sum V_i}$$

3. 气体的分压定律

混合气体的总压等于各组分气体的分压之和,这就是气体分压定律,也称道尔顿(Dalton)分压定律。

$$p_{\text{总}} = \sum p_i$$

将 $p_i V_{\text{总}} = n_i RT$ 除以 $p_{\text{总}} V_{\text{总}} = nRT$, 得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

即

$$p_i = p_{\text{总}} x_i$$

这是气体分压定律的一个重要结论,即组分气体的分压等于总压与摩尔分数之积。

1.1.4 气体扩散定律

英国物理学家格拉罕姆(Graham)提出同温同压下,气体的扩散速率 u 与其密度 ρ 的平方根成反比。

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

这就是气体扩散定律。

由

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

得

$$\rho = \frac{Mp}{RT}$$

将其代入气体扩散定律公式,得

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

即同温同压下气体的扩散速率与摩尔质量的平方根成反比。

【例 1-2】 气体 A 的扩散速率约为甲烷气体的 2 倍,通过计算判断 A 是何种气体。

解 甲烷气体的摩尔质量为 $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由 $\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$ 得气体 A 的摩尔质量为

$$M_A = M_{\text{甲烷}} \left(\frac{u_{\text{甲烷}}}{u_A} \right)^2 = 16 \times \left(\frac{1}{2} \right)^2 = 4.0 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

由气体 A 的摩尔质量判断,该气体为 He。

1.1.5 气体的液化

液化气体一般采用降温或加压的方法。实验结果表明,当气体温度高于某一值时无论施加多大压力都不能使其液化。

通过加压能使某气体液化所需要的最高温度称为该气体的临界温度,用 T_c 表示;达到临界温度时使气体液化所需要施加的最低压力称为该气体的临界压力,用 p_c 表示;在临界温度和临界压力下 1 mol 气体所占有的体积称为该气体的临界体积,用 V_c 表示。气体同时处在临界温度和临界压力时的状态称为临界状态。

临界状态是物质的一种特殊存在形式,此时气、液同性,状态不分,往往具有非常规的性质。人们利用临界状态的特殊性质,合成一些在通常情况下难以合成的物质,提取、分离一些在通常情况下难以提取的物质。

1.2 液 体

核 心 内 容

1. 常用溶质浓度的表示方法:物质的量浓度,质量摩尔浓度,质量分数,摩尔分数。
2. 拉乌尔定律

$$p = p^* x_{\text{剂}}$$

3. 稀溶液的依数性包括蒸气压的降低($\Delta p = kb$),沸点升高($\Delta T_b = k_b b$),凝固点降低($\Delta T_f = k_f b$)和渗透压($\Pi V = nRT$)。

液体具有流动性,有确定的体积,但没有固定的外形和显著的膨胀性。液体中溶入其他物质则形成溶液。

1.2.1 溶液的浓度

1. 物质的量浓度

在 1 dm^3 溶液中含有溶质的物质的量,称为该溶质的物质的量浓度,也称为体积摩尔浓度,其单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,有时也用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。物质 A 的物质的量浓度用符号 $c(\text{A})$ 、 c_{A} 或 $[\text{A}]$ 表示。本书采用 $[\text{A}]$ 表示物质的量浓度。

2. 质量摩尔浓度

在 1000 g 溶剂中含有溶质的物质的量,称为该溶质的质量摩尔浓度,用符号 b 表示,其单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。则溶质的质量摩尔浓度为

$$b_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{m_{\text{剂}}/1000}$$

式中, $n_{\text{质}}$ 为溶质的物质的量; $m_{\text{剂}}$ 为溶剂的质量,单位 g 。

3. 质量分数

溶质的质量 $m_{\text{质}}$ 与溶液的质量 m 之比称为溶质的质量分数,用符号 w 表示。

$$w_{\text{质}} = \frac{m_{\text{质}}}{m}$$

显然,固体混合物也可以计算质量分数。

4. 摩尔分数

溶液中溶质的物质的量 $n_{\text{质}}$ 与溶液的总物质的量 n 之比,称为溶质的摩尔分数,用符号 $x_{\text{质}}$ 表示。

$$x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}}$$

同样,溶剂的摩尔分数为

$$x_{\text{剂}} = \frac{n_{\text{剂}}}{n} = \frac{n_{\text{剂}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}}$$

显然

$$x_{\text{质}} + x_{\text{剂}} = 1$$

5. 浓度换算

若溶液的密度已知,即可进行体积摩尔浓度与质量分数之间的换算。在同样的基础上,也可进行体积摩尔浓度与质量摩尔浓度之间的换算,以及质量摩尔浓度与质量分数之间的换算。

对于稀溶液 $x_{\text{剂}} \gg x_{\text{质}}$, 所以

$$x_{\text{质}} + x_{\text{剂}} \approx x_{\text{剂}}$$

即

$$x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} \approx \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{剂}}}$$

对于稀的水溶液,若溶剂水为 1000 g,则有

$$n_{\text{剂}} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55.56 \text{ mol}$$

则其质量摩尔浓度与摩尔分数之间的关系近似为

$$x_{\text{质}} = \frac{b}{55.56}$$

即稀溶液中,溶质的摩尔分数与其质量摩尔浓度成正比。可以写成

$$x_{\text{质}} = k'b$$

【例 1-3】 将 36.5 g 氯化氢溶于 63.5 g 水中,求溶液中氯化氢的质量分数、摩尔分数和质量摩尔浓度。

解 溶液的质量为

$$36.5 \text{ g} + 63.5 \text{ g} = 100 \text{ g}$$

则溶质氯化氢的质量分数为

$$w_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m} = \frac{36.5 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.365$$

溶质氯化氢的物质的量为

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{36.5 \text{ g}}{36.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}$$

溶剂水的物质的量为

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{63.5 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.53 \text{ mol}$$

溶液中氯化氢的摩尔分数为

$$x_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1.00 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol} + 3.53 \text{ mol}} = 0.221$$

溶液中氯化氢的质量摩尔浓度为

$$b_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}/1000} = \frac{1.00 \text{ mol}}{(63.5/1000)\text{kg}} = 15.7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

1.2.2 液体的气化与凝固

1. 液体的气化

液体气化的方式有两种:蒸发和沸腾。液体的气化只在液体的表面进行,称为蒸发;液体的气化在液体的表面和内部同时进行,称为沸腾。

液体沸腾时,其饱和蒸气压与外界大气压相等。液体沸腾时的温度称为该液体的沸点,用 T_b 表示。

有时,将液体加热至沸点温度时,液体并没有沸腾,这种现象称为过热。过热现象经常导致温度过高而使液体暴沸,非常危险。因此,在进行蒸馏实验时需要加入少量沸石以避免液体的暴沸。

2. 饱和蒸气压

1) 纯溶剂的饱和蒸气压

在密闭容器中,纯溶剂分子的凝聚速度和蒸发速度相等时,体系达到动态平衡,蒸气的压力不再改变,此时的蒸气为饱和蒸气,所产生的压力称为该温度下的饱和蒸气压,用符号 p^* 表示。

饱和蒸气压与温度有关,温度升高则饱和蒸气压增大。例如,20 °C 时水的饱和蒸气压为 2338 Pa,25 °C 时水的饱和蒸气压为 3167 Pa,30 °C 时水的饱和蒸气压为 4242 Pa。

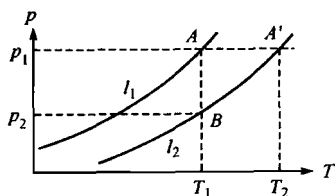


图 1-1 饱和蒸气压-温度图

l_1 -纯溶剂的饱和蒸气压;

l_2 -溶液的饱和蒸气压

2) 溶液的饱和蒸气压

单位时间内在溶液表面凝聚的分子数目与蒸发的分子数目相等时的蒸气压,称为溶液的饱和蒸气压。

非挥发性溶质溶解在溶剂中形成溶液,则溶液中部分表面被溶质占有。因此,在单位时间内溶液的表面所蒸发的溶剂分子数目小于纯溶剂蒸发的分子数目,平衡时蒸气的密度及压力都比纯溶剂时小。也就是说,溶液的饱和蒸气压 p 小于纯溶剂

的饱和蒸气压 p^* ,如图 1-1 所示。

3) 拉乌尔定律

拉乌尔(Raoult)根据大量实验结果总结出在一定温度下,稀溶液的饱和蒸气压 p 等于纯溶剂的饱和蒸气压 p^* 与溶剂在溶液中所占的摩尔分数 $x_{\text{剂}}$ 的乘积。

$$p = p^* x_{\text{剂}}$$

3. 液体的凝固

液体凝固为晶体时,在凝固过程中温度不变,该温度称为凝固点,用 T_f 表示。在这个温度下液体和固体的饱和蒸气压相等。液体凝固为非晶体时,在凝固过程中温度仍发生变化。

有时,将液体温度降至凝固点温度时,液体并没有凝固,这种现象称为过冷。过冷状态一经破坏,凝固的速度则非常快,会使晶体出现缺陷。

1.2.3 稀溶液的依数性

难挥发的非电解质稀溶液的某些性质只和溶液的浓度有关,称为稀溶液的依数性,包括蒸气压降低、凝固点(冰点)降低、沸点升高和渗透压。

溶液的依数性只适用于难挥发的非电解质稀溶液,对于浓溶液或电解质溶液来说,虽然仍有蒸气压降低、沸点升高、冰点降低和渗透压的现象,但定量关系不准确。

1. 蒸气压降低

溶液的饱和蒸气压比纯水的饱和蒸气压低,对于稀溶液,符合拉乌尔定律

$$p = p^* x_{\text{剂}}$$

将 $x_{\text{剂}} = 1 - x_{\text{质}}$ 代入拉乌尔定律表达式,得

$$p = p^* (1 - x_{\text{质}})$$

用 $\Delta p = p^* - p$ 表示稀溶液的饱和蒸气压的降低值,上式经整理得

$$\Delta p = p^* x_{\text{质}}$$

因此,拉乌尔定律可以描述为稀溶液饱和蒸气压的降低值与溶质的摩尔分数成正比。

将 $x_{\text{质}} = k'b$ 代入式 $\Delta p = p^* x_{\text{质}}$, 并令 $p^* k' = k$ (k 为常数) 得

$$\Delta p = kb$$

即稀溶液饱和蒸气压的降低值与溶液的质量摩尔浓度成正比,这是拉乌尔定律的又一种表述形式。

2. 沸点升高

图 1-2 描述了水、水溶液和冰的饱和蒸气压随温度的变化。同一温度,水溶液的饱和蒸气压低于水的饱和蒸气压。373 K 时,纯水的饱和蒸气压等于外界大气压 (1.013×10^5 Pa), 则 373 K 为水的沸点。但 373 K 时溶液的饱和蒸气压小于外界大气压,即溶液未达到沸点,只有当温度升到高于 373 K 的 T_1 时溶液的饱和蒸气压才达到外界大气压,溶液才沸腾,即溶液的沸点比纯水的沸点高。

稀溶液的沸点升高值 ΔT_b 为溶液的沸点与纯水的沸点 T_b^* 之差

$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

实验结果表明,溶液沸点升高的数值和凝固点降低的数值均与溶液的饱和蒸气压的降低值 (Δp) 成正比,由于饱和蒸气压的降低数与质量摩尔浓度 (b) 成正比 ($\Delta p = kb$), 所以

$$\Delta T_b = k_b b$$

该式表明,难挥发的非电解质稀溶液的沸点升高数值与溶液的质量摩尔浓度成正比。式中, k_b 为沸点升高常数,其大小由溶剂的性质决定。例如,水的沸点升高常数为 $0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 苯的沸点升高常数为 $2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

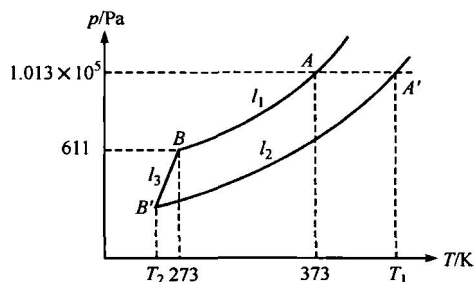


图 1-2 水、水溶液和冰的饱和蒸气压-温度图

l_1 -水; l_2 -水溶液; l_3 -冰

【例 1-4】 将 9.0 g 葡萄糖溶于 100 g 水中,求该葡萄糖水溶液的沸点。已知水的沸点升高常数 $k_b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 葡萄糖溶液的质量摩尔浓度为

$$b = \frac{n_{\text{糖}}}{m_{\text{水}}/1000} = \frac{m_{\text{糖}}/M_{\text{糖}}}{m_{\text{水}}/1000} = \frac{9.0 \text{ g}/180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(100/1000) \text{ kg}} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

葡萄糖溶液的沸点升高值为

$$\Delta T_b = k_b b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.26 \text{ K}$$

葡萄糖溶液的沸点为

$$T_b = 373.16 \text{ K} + 0.26 \text{ K} = 373.42 \text{ K}$$

3. 凝固点降低

由图 1-2 可知,水线 (l_1) 与冰线 (l_3) 相交于 B 点 (温度 273 K, 压力 611 Pa), 则 B 点的温度为水的凝固点,也称为冰点。在凝固点温度时,水和冰的饱和蒸气压相等,但溶液饱和蒸气压低于冰的饱和蒸气压,即