

无机及分析化学

邯郸农业高等专科学校编写
余德才 主编

WU JI JI FEN XI HUA XUE

中国农业大学出版社

无机及分析化学

邯郸农业高等专科学校编写

余德才 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/余德才主编. —北京:中国农业大学出版社, 2001. 8
ISBN 7-81066-353-4/O · 13

I. 无… II. 余… III. ①无机化学②分析化学 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 037882 号

出 版 中国农业大学出版社
发 行
经 销 新华书店
印 刷 涿州市星河印刷厂
版 次 2001 年 8 月第 1 版
印 次 2001 年 8 月第 1 次印刷
开 本 16 印张 14.25 千字 350 彩插 1
规 格 787×1 092
印 数 1~3 550
定 价 15.00 元

图书如有质量问题本社负责调换

社址 北京市海淀区圆明园西路 2 号 邮政编码 100094

电话 010-62892633 网址 www.cau.edu.cn

主 编 余德才
副 主 编 陈雪桥 陈希军
编 委 曹东林 王秀梅 张明霞
主 审 马春花
副 主 审 曹艳霞

责任编辑 魏秀云
封面设计 郑 川

编写说明

农科大学一年级化学课(普化或无机及分析)历届学生反映内容繁杂、难学。多年来,教材编写曾做过各种各样的改进,取得了一定的效果,但仍未有突破性的改进。本教材在总结了以往所用教材的教学经验基础上,并参阅最近几年《无机及分析化学》教材,对内容设置和编排做了尝试性的较大改进。

首先,扼要从化学系统的整体说明如何认识和研究化学系统。明确化学系统的认知同其他学科一样,可从静态、动态和结构三方面进行认识和研究。使读者对“庞杂”的化学知识有一系统的了解,以便于围绕主线学而不乱;并使读者建立起认识事物的整体观,认识到在深入、系统地认识事物的过程中整体方法论和分析方法论相结合的必要性。认知方法论具有可通用性,在进行跨学科知识类比、概念拓宽及其灵活运用等方面,它将成为读者思维的基本框架。

其次,在内容编排上,依次是静态、结构、动态理论部分,最后是理论综合应用部分。各部分内部循序渐进,使读者在阅读过程中悟到认识事物的过程和方法,强化读者设计性和程序性的知识学习。从而能动地去认识自然、创造发明,甚至创造理论,这正是素质教育的核心内容。

最后,读者在阅毕本教材后,重温“编写说明”将会感受至深。

余德才

2000年12月1日

前 言

本教材是根据素质教育的要求和新世纪高等农林专科人才动态培养模式的需求而编写的。在突出人才素质教育的同时,充分体现高等农林专科教育的“应用性、实践性、针对性和灵活性”。从知识的系统性,强化整体认知观和认知方法;根据基础理论以应用为目的,以必须够用为度,重点介绍农业生产实践中有广泛应用价值的基础理论、基础知识和基本技能及其应用。使读者既建立起认识事物的思维框架,又掌握和训练行业的具体认知知识和技能,以适应高素质人才的动态培养模式需求。

无机及分析化学是农林专科的一门重要基础课。全书分静态、动态、结构和综合应用四个部分。静态学中介绍了溶液和胶体及各类化学平衡;动态学和结构学分别介绍了化学反应速度和原子结构、分子结构;综合三方面理论在定量分析和农业常见元素及化合物中进行应用。为学习后继课和从事专业实践奠定了基础。

本教材授课时间一般为 60 学时。适用普通农林各专业,也可供高等教育自学考试和其他成人教育参考。教材中注有“*”章节属选讲内容。

参加编写的有(按章节顺序依次排名):余德才、王秀梅、陈希军、张明霞、陈雪桥、曹东林等。本书初稿经作者反复研究和修改,最后由余德才统稿。

本书由宁夏农学院教授马春花担任主审,曹艳霞教授担任副主审。在编写过程中,得到了学校各级领导和化学教研室同志们的大力支持,中国农业大学出版社为本书付出了辛勤的劳动,在此一并深致谢意。限于编者水平,书中错漏和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2000 年 12 月 1 日

目 录

第一部分 静 态 学

1	溶液和胶体	(2)
1.1	溶液中物质的组成量度	(2)
1.2	气体的计量	(4)
1.3	稀溶液的依数性	(6)
1.4	胶体溶液	(10)
1.5	高分子溶液和乳浊液	(15)
2	化学平衡	(19)
2.1	可逆反应和化学平衡	(19)
2.2	化学平衡移动	(22)
3	酸碱平衡	(27)
3.1	酸碱质子理论	(27)
3.2	弱电解质的解离平衡	(29)
3.3	缓冲溶液	(32)
4	沉淀—溶解平衡	(38)
4.1	难溶电解质的溶度积	(38)
4.2	沉淀的生成和溶解	(40)
5	氧化还原反应	(45)
5.1	氧化还原反应	(45)
5.2	电极电位	(49)
5.3	影响电极电位的因素	(53)
5.4	电极电位的应用	(55)
6	配位化合物	(61)
6.1	配合物的基本概念	(61)
6.2	配位平衡	(64)
6.3	配位平衡移动	(65)

第二部分 结 构 学

7	原子结构和分子结构	(73)
7.1	核外电子的运动状态	(73)
7.2	核外电子排布	(78)
7.3	元素的基本性质和原子结构的关系	(85)

7.4	化学键·····	(88)
7.5	分子的极性和分子间力·····	(94)

第三部分 动 态 学

8	化学反应速度·····	(99)
8.1	化学反应速度·····	(99)
8.2	化学反应速度理论 ·····	(103)
8.3	影响化学反应速度的因素 ·····	(104)

第四部分 综 合 应 用

9	农业常见元素概论 ·····	(109)
9.1	农业常见金属元素简介 ·····	(109)
9.2	农业常见非金属元素简介 ·····	(117)
10	分析化学概论·····	(128)
10.1	分析化学的任务和方法·····	(128)
10.2	定量分析的一般程序·····	(130)
10.3	定量分析的误差·····	(133)
10.4	滴定分析概述·····	(141)
10.5	滴定分析的计算·····	(144)
11	酸碱滴定法·····	(147)
11.1	酸碱指示剂·····	(147)
11.2	酸碱滴定曲线和指示剂的选择·····	(149)
11.3	酸碱标准溶液的配制和标定·····	(156)
11.4	酸碱滴定法应用·····	(157)
12	其他滴定法·····	(162)
12.1	配位滴定法·····	(162)
12.2	氧化还原滴定法·····	(174)
12.3	沉淀滴定法·····	(180)
13	吸光光度法·····	(184)
13.1	吸光光度法的基本原理·····	(184)
13.2	显色反应及控制条件·····	(187)
13.3	吸光光度法·····	(189)
13.4	分光光度法的应用·····	(194)
14	电位分析法·····	(197)
14.1	电位法测定溶液的 pH 值 ·····	(198)
14.2	离子选择性电极·····	(201)
14.3	电位滴定法·····	(204)
附 录	·····	(208)

表 1	弱酸、弱碱在水中的解离常数(25℃)	(208)
表 2	难溶化合物的溶度积(18~25℃)	(210)
表 3	标准电极电位表	(212)
表 4	一些配离子的稳定常数	(215)
表 5	化合物的摩尔质量	(216)

第一部分 静态学

关于化学反应,日常生活中到处可见。例如:煤炭、燃油、木材、作物秸秆等燃烧过程,钢铁、金属器具等腐蚀过程,塑料、橡胶等老化过程,食物的腐败过程以及人体内食物的消化和吸收过程等等。在这些过程中,反应物发生了化学变化,伴随着出现一些现象:如液态、固态物质在视觉中消失,颜色、强度、气味等变化,发光、放热、发声等现象。面对各种各样的化学反应和现象的多样性,该如何去认识和研究呢?首先要考虑的是变化发生的可能性即给定条件下,反应物能否正向进行转化为产物(即反应的方向问题)?若能,则反应进行的程度如何(即平衡问题)?伴随着物质的转化常有能量的转化如放热等(即能量转化问题)。像这些研究状态及其变化趋势的问题属于静态学内容。在此基础上,要进一步研究反应物转化为产物的快慢问题(即化学反应速度问题),这属于动力学范畴。这是实践中最重要的内容之一。同时还要研究反应系统中各物质的结构(包括组成),物质的结构决定其性质(环境一定时),从而与反应的可能性密切相关,同时对反应速度的大小有直接影响。与此同时,反应的可能性与反应速度虽是截然不同的,但又有相互关联之处。由此可见,静态学、结构学、动态学三方面既有相对独立性,又有相互联系性,综合起来构成对化学系统整体的近似描述。

把系统分成静态、动态、结构三方面去认识和研究,不仅在化学系统中,而且在其他学科如物理学、生物学,甚至经济学、政治学等也是这样,只是各学科三方面的具体内容和处理方法有差异。

认识和研究最终目的在于应用,本课程重点讨论上述理论在定量分析和农业科学中的某些应用。

第一部分重点讨论反应系统的静态学问题,应该明确,在气相或水介质(环境)中进行的化学反应是我们讨论的重点,为此先介绍气相和溶液中物质的组成量度及溶液的一些性质(包括胶体溶液)。然后,重点讨论溶液中化学平衡和反应方向问题。

1 溶液和胶体

溶液是由两种或两种以上的组分所组成的均匀混合物。它包括气体混合物、液态溶液和固态溶液(固溶体)。空气是我们最熟悉的气态溶液;日常生活用的水是含有一定矿物质的液态溶液;固态溶液也很普遍,许多合金都属于这个范畴。一般所谓溶液是指液态溶液,且不特指时都是水溶液。

胶体是高度分散的多相体系,具有很大的表面积和表面能,从而呈现出特殊的表面性质,如吸附现象等,使胶体体系具有一些特殊的物理化学性质。

溶液和胶体广泛存在于自然界中,它与生命过程及其现象有着密切的关系,如生物体内营养物质及代谢物需要具有流动性的溶液来运输,各种生理生化反应需要水溶液这个环境。因此,要介绍有关溶液和胶体的一些基础知识,具体要求如下:

1. 熟练掌握常用浓度的表示方法和计算。
2. 掌握稀溶液的依数性及其作用。
3. 熟悉胶体的基本概念、结构及其性质等。
4. 了解高分子溶液,表面活性物质,乳浊液的基本概念和特征。

1.1 溶液中物质的组成量度

溶液的性质在很大程度上取决于溶质与溶剂的相对含量。因此,在涉及溶液的定量工作中,都必须指明物质的组成量度。下面介绍几种常见的溶液组成量度的表示方法。

1.1.1 物质的量浓度

B 的物质的量浓度是指 B 的物质的量除以混合物的体积。通常我们所说的溶液的浓度就是指溶液的物质的量的浓度。用符号 $c(\text{B})$ 或 $[\text{B}]$ 表示^①,即

$$c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V} \quad (1-1)$$

式中, $n(\text{B})$ 为溶质 B 的物质的量,单位为 mol; V 为溶液的体积,单位为 m^3 或 L,常用 L,故浓度的单位常用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据 SI 规定,使用物质的量单位“mol”时,要注明物质的基本单元。物质的量浓度 $c(\text{B})$ 的单位是由基本单位“mol”推导得到的,所以,在使用它时也必须注明所表示物质的基本单元。

例如, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两种溶液,尽管浓度表示的数值相同,但前者基本单元是“ H_2SO_4 ”,后者基本单元是“ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ”,所以,它们所表示的

^① 本书采用 $[\text{B}]$ 表示平衡浓度, $c(\text{B})$ 表示任意浓度。

1 L 溶液中含 H_2SO_4 的质量是不同的,分别为 9.80 g 与 4.90 g。

1.1.2 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量,称为溶质 B 的质量摩尔浓度。其数学表达式为:

$$b_{\text{B}} = \frac{n(\text{B})}{m_{\text{A}}} \quad (1-2)$$

式中, b_{B} 为溶质 B 的质量摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $n(\text{B})$ 为溶质 B 的物质的量,单位为 mol; m_{A} 是溶剂的质量,单位为 kg。质量摩尔浓度与体积无关,故不受温度改变的影响。它常用于稀溶液依数性的研究和一些精密测定中。

1.1.3 物质的量分数

B 的物质的量与混合物的物质的量之比,称为 B 的物质的量分数,其数学表达式为:

$$x(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n} \quad (1-3)$$

式中, $x(\text{B})$ 为 B 的物质的量分数; $n(\text{B})$ 、 n 分别为 B 的物质的量和混合物的物质的量,单位都是 mol。

对于任一多组分体系: $x(i) < 1$ 。且 $\sum x(i) = 1$ 。

除以上介绍的溶液组成量度表示方法外,还常用中学所学的质量百分数,各种表示方法可以互换,如实际应用中常涉及到质量百分数($a\%$)与物质的量浓度 $c(\text{B})$ 的转换。若溶液中溶质 B 的质量为 $m_{\text{B}}(\text{g})$,摩尔质量为 $M(\text{B})(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$,物质的量为 $n(\text{B})(\text{mol})$,质量百分数为 $a\%$,物质的量浓度为 $c(\text{B})(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$;溶液的体积为 $V(\text{L})$,密度为 $\rho(\text{kg} \cdot \text{L}^{-1})$,则 $c(\text{B})$ 与 $a\%$ 的关系为:

$$\begin{aligned} c(\text{B}) &= \frac{n(\text{B})}{V} \\ &= \frac{m_{\text{B}}}{M(\text{B}) \cdot V} = \frac{\rho \cdot V \cdot a\%}{M(\text{B}) \cdot V} = \frac{\rho \cdot a\%}{M(\text{B})} \end{aligned} \quad (1-4)$$

[例 1-1] 已知浓硫酸的密度为 $1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,硫酸的质量分数为 96.0%,试计算 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 以及 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$

解:根据公式:

$$c(i) = \frac{\rho \cdot a\%}{M(i)}$$

则有

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{a\% \cdot \rho}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ &= \frac{96.0\% \times 1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}{98.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 18.0(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) &= \frac{a\% \cdot \rho}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} \\
 &= \frac{96.0\% \times 1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}{49.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\
 &= 36.0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})
 \end{aligned}$$

计算结果表明,同一溶液,由于基本单元不同,其浓度表示的数值不相同。

[例 1-2] 欲配制 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 500 mL,问应取密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的质量分数为 96.0% 的硫酸多少毫升? 如何配制?

解:根据上题的计算结果,密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$,质量分数为 96% 的硫酸,其 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=36.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液稀释时,稀释前后溶质的物质的量不变,即

$$c(i)V(i) = c'(i)V'(i) \quad (1-5)$$

则有

$$\begin{aligned}
 V\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) &= \frac{c'\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)V'\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)}{c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} \\
 &= \frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.500 \text{ L}}{36.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.0014 \text{ L} = 1.4 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

因溶液体积与溶质的基本单元选择无关,所以, $V\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 与 $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 表示相同的意义。因此,该溶液的具体配制方法为:取密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$,质量分数为 96.0% 的浓硫酸 1.4 mL,缓慢加入盛有适量去离子水的烧杯中,并不断搅拌,使其混合均匀,冷却后转移到 500 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,即得 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 500 mL 溶液。

1.2 气体的计量

关于气体的量,可以用物质的量 n 来表示。但是,实际上常用更易测量的气体的体积或压力来表示,即用一定温度和压力下气体的体积,或者一定温度和体积下气体的压力来量度气体。这就要求建立 n 、 p 、 V 、 T 之间的关系; n 、 p 、 V 及 T 是决定气体状态的参数,因此,把确定气体的 n 、 p 、 V 、 T 之间的关系式称为气体状态方程。

1.2.1 气体状态方程

根据气体的热胀冷缩性质,研究一定量(n)气体,在一定压力(p)下,气体的体积(V)随温度(T)的变化,实验表明: $V \propto T$,即气体的体积与温度成正比。

根据气体的可压缩性,研究一定量(n)气体,在一定的温度下,气体体积随压力的变化,实验表明: $V \propto 1/p$,即气体的体积与压力成反比。

在 T 、 p 一定时,研究气体的体积随气体的物质的量 n 的变化,实验表明: $V \propto n$ 即气体的体积与其物质的量成正比。

综合上述实验结果可得 $V \propto \frac{nT}{p}$, 以 R 作比例系数, 则:

$$V = R \frac{nT}{p} \quad \text{或} \quad pV = nRT \quad (1-6)$$

这就是理想气体^① 状态方程。

式中, p 为气体的压力(气体施加于单位面积器壁上的力), 单位为 Pa 或 kPa; V 为气体的体积, 单位为 m^3 或 L; T 为气体的热力学温度, 单位为 K; n 为气体的物质的量, 单位为 mol; R 称为气体常数, 其数据及单位为 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

由理想气体状态方程可知: 用一定温度和压力下的体积($V = \frac{RT}{p}n$)或一定温度和体积下的压力($p = \frac{RT}{V}n$)可以计量气体。但应注意, 理想气体状态方程只适用理想气体或近似可当做理想气体处理的实际气体。

1.2.2 气体分压定律

实际中的气体往往是多组分的气体混合物, 混合气体中各组分的相对含量可用组分气体的分压力来表示, 某组分气体的分压力 $p(i)$ 是指该组分 i 单独存在, 并和混合气体有相同体积和相同温度时所具有的压力。由于理想气体分子间没有作用力, 一种气体的压力不因其他气体的存在与否而改变, 因此, 混合气体的总压力(p)应等于各组分气体的分压 $p(i)$ 之和, 即

$$p = \sum p(i) \quad (1-7)$$

该结论称为混合气体分压定律, 它还有另一种形式:

$$p(i) = x(i)p \quad (1-8)$$

即混合气体中, 气体 i 的分压 $p(i)$ 等于其物质的量分数 $x(i)$ 与总压 p 之积。

(1-7), (1-8) 两式均可用理想气体状态方程导出(读者可试导一下), 因而, 只有理想气体才严格遵守, 实用时应避免低温, 高压条件下使用分压定律。

[例 1-3] 如图 1-1 所示, a 室与 b 室联通, 当活塞关闭时 a 室内盛有 2.00 mol A 气体, 其压力为 100 kPa; b 室内盛有 1.00 mol B 气体, 其压力为 200 kPa。打开活塞, 两室气体混合, 但不发生化学反应。假定温度不变, 求混合后的总压力 p 与各组分的分压 $p(i)$ 。

解: 按题意分析:

	单独 a 室	单独 b 室	混合后
温度不变(K)	T	T	T
物质的量(mol)	$n(A) = 2.00$	$n(B) = 1.00$	$n = n(A) + n(B) = 3.00$
压力(kPa)	$p(A) = 100$	$p(B) = 200$	$p = ?$
体积(L)	$V(A) = \frac{n(A)}{p(A)}RT$	$V(B) = \frac{n(B)}{p(B)}RT$	$V = V(A) + V(B)$

由于 $V = V(A) + V(B)$

$$= \left[\frac{n(A)}{p(A)} + \frac{n(B)}{p(B)} \right] RT$$

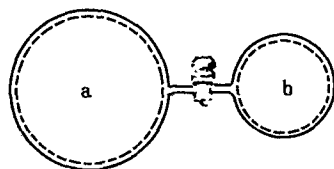


图 1-1

① 理想气体: 气体分子间无作用力, 气体分子本身接近于没有体积。

并且 $V = \frac{n}{p}RT = \frac{n(A) + n(B)}{p}RT$

上两式恒等, 则

$$p = \frac{\frac{n(A)}{p(A)} + \frac{n(B)}{p(B)}}{\frac{n(A)}{p(A)} + \frac{n(B)}{p(B)}} = \frac{2.00 + 1.00}{\frac{2.00}{100} + \frac{1.00}{200}} = 120(\text{kPa})$$

混合后得

$$p(A) = x(A)p = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)}p = \frac{2.00}{2.00 + 1.00} \times 120 = 80(\text{kPa})$$

$$p(B) = p - p(A) = 120 - 80 = 40(\text{kPa})$$

1.3 稀溶液的依数性

溶质溶于溶剂中形成的溶液, 其性质涉及两个方面的问题: 一是由溶质本身的性质决定的, 如溶液的颜色、气味、酸碱性等, 这些性质可用于了解溶液中化学反应的发生情况, 二是与溶质本身的性质无关, 仅由溶质的数量决定的, 如难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压降低, 沸点升高, 凝固点下降和溶液的渗透压等。这些性质只随溶液中溶质的数量而变化, 且溶液越稀, 越有规律性, 故称为稀溶液的依数性也称为稀溶液的通性。

1.3.1 溶液的蒸气压降低

在一定的温度下, 纯液体都有一定的饱和蒸气压(简称蒸气压)①, 实验证明, 溶剂中溶有任何一种难挥发的非电解质时, 溶液的蒸气压都会下降。因此, 相同温度下溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。根据实验结果总结出了定量的关系式

$$\Delta p = K_{\text{蒸}} b_B \quad (1-9)$$

式中, $\Delta p = p^\circ - p$ 为溶液的蒸气压降低值, p° 和 p 分别为纯溶剂的饱和蒸气压和溶液的蒸气压, 单位为 Pa; b_B 为溶液的质量摩尔浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $K_{\text{蒸}}$ 在一定温度下(溶剂一定)为一常数。式(1-9)表明: 在一定温度下, 难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压降低与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

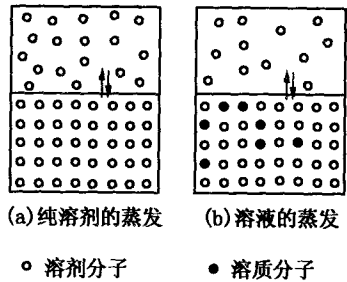


图 1-2 纯溶剂和溶液的蒸发示意图

溶液的蒸气压降低, 是由于纯溶剂中加入一定量非挥发性溶质后, 使溶剂分子在液相中的相对含量降低, 溶液表面部分地被溶质粒子占据着, 减少了单位面积上溶剂的分子数, 单位时间内逸出液面的溶剂分子数相对减少, 所以达到平衡时, 溶液的蒸气压比纯溶剂的饱和蒸气压低, 且随非挥发溶质含量的增加而成比例降低。如图 1-2 所示。

溶液的蒸气压降低对植物生长过程有着重要作用。当外界气温突然升高时, 引起有机体细胞中可溶物大量溶解, 从而增加细胞液的浓度, 降低了细胞液的蒸气压, 使水分蒸

① 一定的温度下, 当液体的蒸发速度与凝结速度相等时, 液面上的蒸气分子达到饱和, 此时饱和蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压, 简称蒸气压。

发减慢,表现了一定的抗旱能力。

1.3.2 溶液的沸点升高和凝固点下降

一定的压力下,纯物质都有固定的沸点和凝固点。当加入难挥发的溶质后,由于溶液的蒸气压降低而使溶液的沸点升高和凝固点降低。

当溶液的蒸气压等于外界压力时,液体沸腾,此时的温度叫做沸点。由图 1-3(a)可见,溶剂是水时,纯水在 373.15 K 时(T_b°),水的蒸气压(p_A°)与外界大气压相等(101.3 kPa),开始沸腾。由于溶液的蒸气压低于纯溶剂——水的蒸气压($p < p_A^\circ$)故至 373.15 K 时溶液还不能沸腾,欲使溶液的蒸气压等于外压 101.3 kPa,必须升高温度(直到 T_b),水溶液开始沸腾。而且,溶液越浓,其蒸气压降低值越大,则溶液沸点升高值越大,定量关系为:

$$\Delta T_b = K_b b_B \tag{1-10}$$

式中, $\Delta T_b = T_b - T_b^\circ$ 为溶液的沸点升高值, T_b 、 T_b° 分别为溶液和纯溶剂的沸点,单位为 K; b_B 为溶质的质量摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_b 是只与溶剂有关的沸点升高常数,单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

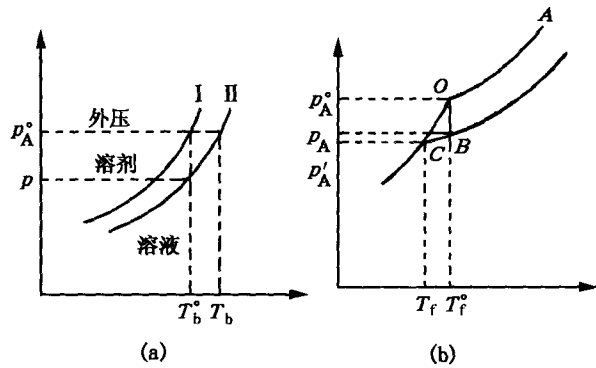


图 1-3 稀溶液的沸点升高(a)和凝固点降低(b)示意图

几种常见溶剂的沸点和沸点升高常数见表 1-1。式(1-10)表明:难挥发非电解质稀溶液的沸点升高与溶质的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。

表 1-1 几种溶剂的 T_b 和 K_b

溶 剂	T_b/K	$K_b/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水(H_2O)	373.15	0.52
苯(C_6H_6)	353.35	2.53
四氯化碳(CCl_4)	351.65	4.88
丙酮[(CH_3) ₂ CO]	329.65	1.71
三氯甲烷(CHCl_3)	334.45	3.63
乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	307.55	2.16

由图 1-3(b)可见,在 273.15 K(T_f°)时,水和冰的蒸气压相等(p_A°),因此,冰与水共存,即 273.15 K 为水的凝固点。但在该温度下,溶液的蒸气压(p_A)低于冰或水的蒸气压,冰与溶液不

能共存。若在溶液中加入冰,冰就要融化。从图上还可看到,冰的蒸气压和溶液的蒸气压都随着温度降低而减小,但前者降低的幅度大。因此将溶液温度降低到 273.15 K 以下某一温度(T_f)时,冰的蒸气压与溶液的蒸气压相等(p_A')。此时溶液内开始析出冰,而溶质并不析出,这个温度(T_f)称为溶液的凝固点。故溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点。

与溶液沸点升高一样,溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质性质无关即:

$$\Delta T_f = K_f b_B \tag{1-11}$$

式中, $\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$ 为溶液的凝固点下降值, T_f°, T_f 分别为纯溶剂和溶液的凝固点,单位为 K; K_f 为只与溶剂有关的凝固点下降常数,单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 1-2 列举了几种常见溶剂的 K_f 值。

表 1-2 几种溶剂的 T_f 和 K_f 值

溶 剂	T_f/K	$K_f/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水(H_2O)	273.15	1.86
苯(C_6H_6)	278.66	5.12
硝基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)	278.85	6.90
萘(C_{10}H_8)	353.35	6.80
醋酸(CH_3COOH)	289.75	3.90
环己烷(C_6H_{12})	279.65	20.2

根据溶液的沸点升高和凝固点降低,可测定物质的摩尔质量。由于凝固点降低常数比沸点升高常数大,实验误差小,且达到了凝固点时有晶体析出,易于观察,故常用凝固点降低的方法测定相对分子质量。

[例 1-4] 有一质量分数为 1.0% 的水溶液,测得其凝固点为 273.05 K。计算溶质的相对分子质量。

解:先求溶液的质量摩尔浓度,设:取 100.0 g 水溶液为计算基准,则溶质为 1.0 g;水为 99.0 g

$$b_B = \frac{1.0/M(A)}{99.0} \times 1000$$

查表得 $T_f^\circ = 273.15 \text{ K}$ $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta T_f = 273.15 - 273.05 = 0.10 \text{ (K)}$$

代入 $\Delta T_f = K_f \cdot b_B$ 得

$$0.10 = 1.86 \times \frac{1.0/M(B)}{99.0} \times 1000$$

$$M(B) = \frac{1.86 \times 1.0 \times 1000}{0.10 \times 99.0} = 188 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

故溶质的相对分子质量为 188。

稀溶液的凝固点降低法,除用以测定可溶物分子量外,也常用来测定细胞液和土壤溶液的浓度。此外,植物的抗寒性也与凝固点降低有关。严寒季节,植物细胞中可溶物强烈溶解,增大细胞液的浓度,使细胞液的凝固点下降,从而预防细胞冻裂,表现出抗寒能力。

1.3.3 溶液的渗透化

首先观察一实验现象,图 1-4(a)是一个连通容器,左右两边分别盛有蔗糖溶液和纯水,中