

无机及分析化学

陈学泽 主编



中国林业出版社

无机及分析化学

陈学泽 主编

中国林业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/陈学泽主编. —北京: 中国林业出版社, 2000. 7
ISBN 7-5038-2617-7

I. 无… II. 陈… III. ①无机化学-高等学校-教材 ②分析化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 39021 号

无机及分析化学

出版 中国林业出版社 (100009 北京西城区刘海胡同 7 号)

发行 新华书店北京发行所

印刷 三河市富华印刷包装有限公司

版次 2000 年 7 月第 1 版

印次 2000 年 7 月第 1 次

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 20

字数 499 千字

印数 1~7000 册

定价 28.00 元

前 言

本书按照高等农林院校本科专业无机及分析化学的基本要求,并结合各参编学校多年来的教学实践编写而成。

本教材在内容的选择和章节安排上,注意了无机化学和分析化学两部分内容的互相衔接,避免了不必要的重复。为了适应目前中学教改需要,教材内容的起点均与现行中学化学教材相衔接。考虑到农林院校对本课程的要求及大学一年级学生的实际水平,本书避免了复杂的理论推导,文字叙述也力求深入浅出,通俗易懂,便于自学。

为了满足我国改革开放和国际学术交流的需要,全书的术语、符号、计量单位均采用我国目前的法规,对于一些文献资料中常见的非法定计量单位也列于附录,以便查阅。

为了加强实践性教学,本书将无机化学内容作了较大幅度的压缩,分析化学内容也作了适当的调整。与上一届高等林业院校合编的《无机化学》和《分析化学》(约 600 页)比较,本书的篇幅减少了二分之一左右,因而有简明的特点。因为各专业的授课学时不尽相同,书中加有 * 号的一些章节,可供不同专业选用和供学生自学参考。讲授本书约需 80 学时,各校在使用时可根据各自的学时数进行取舍。

本书可供高等林业院校林学、环境科学、生物技术、生态学、食品科学与工程、高分子材料与工程、林产化工和木材科学与工程等专业的学生选用,高等农业院校(或其他高等院校)的相应专业也可参考选用。

本书由教育部面向 21 世纪课程内容和教学体系改革立项的 04—8—5 课题组、国家林业局教学指导委员会化学小组提出并组织中南林学院、北京林业大学、南京林业大学、浙江林学院、西南林学院和福建林学院共同编写。本书初稿 1999 年下学期在中南林学院和浙江林学院试用一届后,由作者作了进一步的修改,经主编、副主编审稿、修改,最后由主编校阅定稿。

04—8 课题组负责人、中国农业大学朱寿珩先生、赵义芳先生和赵士铎先生审阅了本书初稿,中南林学院李文斌先生通读了本书初稿,他们对本书提出了许多宝贵意见,谨在此表示感谢。

由于受到学术水平和教学经验的限制,本书难免有缺点和错误,恳切希望读者予以批评指正。

编 者

2000 年 4 月

目 录

前 言

绪 论	(1)
-----	-----

一、化学研究的内容	(1)
二、无机化学和分析化学的地位和作用	(1)
三、无机及分析化学与专业的关系	(2)

第一章 溶液和胶体	(3)
-----------	-----

第一节 溶液	(3)
--------	-----

一、溶液的浓度	(3)
二、稀溶液的依数性	(4)
三、强电解质溶液	(9)

第二节 胶体	(10)
--------	------

一、分散系统	(10)
二、表面现象	(12)
三、溶胶的性质	(14)
四、胶团结构	(17)
五、溶胶的稳定性和聚沉值	(18)
六、表面活性物质和乳浊液	(20)

习题	(22)
----	------

第二章 化学反应基本理论	(24)
--------------	------

第一节 化学热力学	(24)
-----------	------

一、基本概念	(24)
二、化学反应热效应	(25)
三、熵和熵增原理	(30)
四、Gibbs 函数和化学反应方向	(33)

第二节 化学动力学	(35)
-----------	------

一、反应速率及其表达	(35)
二、质量作用定律	(36)
三、化学反应的速率理论	(38)

第三节 化学平衡	(41)
----------	------

一、化学平衡状态	(41)
二、平衡常数	(42)
三、Gibbs 函数与标准平衡常数	(42)
四、多重平衡规则	(45)
五、化学平衡的移动	(45)

绪 论

一、化学研究的内容

化学是一门研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。作为一门基础科学与应用科学，化学在现代自然科学中占有十分重要的地位。

化学研究的内容很广泛，由于学科发展的需要，传统上把化学分为无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大分支学科。无机化学研究除碳氢化合物及其衍生物以外的所有元素单质和它们的化合物的组成、结构、性质、变化规律和变化过程中的能量关系。分析化学把化学与物理学、电子学、信息学等学科的方法原理相结合来研究物质的组成、含量、结构的分析原理、方法和技术。有机化学研究碳氢化合物及其衍生物，人类已发现和合成的 400 多万种化合物中，大约有 400 万种是有机物，因而有机物与人类的生存和发展息息相关。物理化学用物理学的原理和方法研究物质及其反应，以寻求物质化学性质与物理性质之间的联系，物理化学是化学的理论部分。

随着科学的发展和研究的深入，学科之间相互交叉渗透出现了许多与化学有关的边缘学科。例如它与数学、物理、天文学、地学、生物学等一级学科形成的交叉学科有计算化学、物理化学、天体化学、地球化学、生物化学等；除此以外，还有许多与二级学科形成的边缘学科，如植物化学、生物无机化学、食品化学、药物化学、细胞化学、酶化学、环境化学等等。由于化学与许多学科形成交叉的边缘学科，因此有人称化学为自然科学的中心学科。

二、无机化学和分析化学的地位和作用

1. 无机化学是化学科学中发展得最早的分支学科，是其他化学分支学科的基础。无机化学中的一些基本定律、原理和实验技术在其他化学分支中得到了广泛应用，从而推动了这些学科的发展。无机化学的主要任务是将一些天然无机物加工成化工原料和化工产品，使日益增长的生产和生活需求得到满足。无机化学工业在国民经济中具有十分重要的地位，其兴衰直接关系到国家经济建设发展的快慢。

2. 分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一，是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。在化学学科本身的发展上，以及与化学有关的各学科领域中，分析化学都起着重要的作用，例如矿物学、地质学、生理学、生物学、医学、农（林）学和许多技术学科，都要用到分析化学。任何科学研究，只要涉及化学现象，就必定要运用分析化学这一手段。

在国民经济建设中，分析化学的实用意义就更加明显。分析化学起着工业生产上“眼睛”的作用。原料、材料、中间产品和出厂成品的质量检查，生产过程的控制和管理，都需要应用分析化学。科学理论的建立、新技术与新工艺的研究和推广也常以分析结果作为重要依据，所以，常常称分析化学为科研工作的“参谋”。

在农（林）业上，植物的营养诊断，土壤肥力的测定，农药、肥料品质的评定，农林产品质量的检验，农药残留量的检测等等，都广泛地应用分析化学。

近年来,环境保护问题已经引起人们的普遍重视,对大气和水质等的连续监测,也是分析化学的任务之一。对废料、废液、废渣的处理和综合利用,也都需要分析化学。

由于科学和技术的发展,分析化学正处在变革之中。近代的科学研究和生产不仅要求测定物质的化学组成,还要求研究诸如元素的氧化态、配合态及空间分布;物质的晶体结构、表面结构及微区结构;不稳定中间体等等。这些研究拓展了分析化学的范围,大大地促进了分析化学的发展。

三、无机及分析化学与专业的关系

《无机及分析化学》包含了无机化学和分析化学两个分支的最基础的内容,是高等农林院校各相应专业一年级开设的第一门化学基础课。许多后续课程,如有机化学、物理化学、仪器分析、环境化学、环境监测、生物化学、土壤学、植物生理学、植物化学、食品化学和林产品加工分析等都要用到本课程的原理和方法。本课程是一门树立准确“量”的概念的课程,要求切实掌握分析方法及相关原理,自觉培养严谨、认真和实事求是的科学作风,提高分析和处理实际问题的能力。所以,学好本课程对于后续课程的学习和日后的实际工作都有着重要意义。

第一章 溶液和胶体

溶液是广泛存在的，因为海洋、河流和地下水是自然界最大的溶液系统。农（林）业上施肥、喷洒农药也都用到溶液。还有许多化学反应是在溶液中进行的。因此，不了解溶液的性质，很多化学问题、生物学问题就不能解决。

胶体的存在也同样普遍，现代工农业几乎都与胶体有关。再广阔一些，可以说上至天体星空，下至地壳岩石，它们都是由胶体形成的。至于土壤的形成与发展，动植物体的骨架和组织以及各种生命现象，也都与胶体密切相关。

第一节 溶液

溶液是指把一种或几种物质以分子、原子或离子的状态分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的系统。溶液是高度分散的单相系统。溶液可以分为液态溶液（如糖水、食盐水）、固态溶液（如合金）、气态溶液（如空气）。通常说的溶液指的是液态溶液，由溶质和溶剂组成。水是最常用的溶剂，故如不特殊指明，通常说的溶液即指水溶液。溶液是均匀系统，它的组成不固定，可以在很大范围内变动，而且溶液中各组分基本上还保留着原有的化学性质。从这一点看，溶液像是混合物，但在溶解过程中，往往伴随着吸热或放热现象，或有体积和颜色的改变等，说明有溶剂化等作用发生。所以可以认为溶液是介于混合物与化合物之间的一种状态。

一、溶液的浓度

在一定量溶剂或溶液中所含溶质的量叫做溶液的浓度。溶液的浓度可以用不同的方法表示，最常用的有以下几种：

1. 物质的量浓度

单位体积溶液中所含溶质的物质的量称为该物质的物质的量浓度

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

式中： c 表示物质的量浓度， n 表示溶质的物质的量， V 表示溶液的体积。 c 的单位常用 mol/L， n 的单位常用 mol， V 的单位常用 L。由于

$$n = \frac{m}{M} = cV$$
$$c = \frac{m}{MV} \quad (1-2)$$

式中： m 表示溶质的质量， M 表示溶质的摩尔质量。 m 常用 g 为单位， M 常用 g/mol 为单位。

2. 物质的量分数

溶液中某种组分物质的量占溶液总物质的量的分数，用符号 X 表示。如果溶液是由溶质

A 和溶剂 B 两组分所组成, 则物质的量分数可表示如下

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1-3)$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-4)$$

$$X_A + X_B = 1 \quad (1-5)$$

式中: X_A 、 X_B 分别表示溶质 A 和溶剂 B 的物质的量分数, n_A 、 n_B 分别表示溶质 A 和溶剂 B 的物质的量。

3. 质量摩尔浓度

溶质的物质的量与溶剂质量的比值叫做质量摩尔浓度, 用符号 b 表示

$$b = \frac{n}{m_{\text{剂}}} = \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}} m_{\text{剂}}} \quad (1-6)$$

式中: b 的单位常用 mol/kg , $m_{\text{质}}$ 、 $m_{\text{剂}}$ 分别表示溶质、溶剂的质量, 它们的单位常用 g 、 kg , $M_{\text{质}}$ 的单位常用 g/mol 。

问题: 物质的量浓度与质量摩尔浓度有何区别?

二、稀溶液的依数性

不同的溶液有不同的性质, 如密度、导电性、酸碱性等, 这些性质主要由溶质的本性决定, 溶质不同, 性质各异。但也有几种性质, 如蒸气压、沸点、凝固点、渗透压, 只与溶液的浓度有关, 而与溶质的本性无关, 这些性质叫做溶液的依数性, 因为它只有当溶液很稀时才较准确, 故而称为稀溶液的依数性。浓溶液的情况比较复杂, 迄今尚未能建立起完整的浓溶液理论。

1. 溶液的蒸气压下降及拉乌尔定律

当温度恒定时, 将一种纯液体放入密闭的容器中, 该液体中一部分动能较高的分子从液体表面逸出到液面上方的空间而成为气态分子, 这一过程称为蒸发。在蒸发过程进行的同时, 有一部分气态分子在运动中碰到液体表面又成为液态分子, 这一过程称为凝聚。随着蒸发的进行, 气态分子数增多, 浓度增大, 凝聚速度逐渐加快, 最后当蒸发速度与凝聚的速度相等时, 达到动态平衡。这时液面上方的气态分子浓度不再改变, 达到饱和, 这时的蒸气压称为饱和蒸气压, 简称蒸气压。

液体的饱和蒸气压与物质的本性有关, 不同的液体在相同的条件下, 饱和蒸气压不同。如在 20°C 时, 水、乙醇的蒸气压分别是 2.33×10^3 、 $5.93 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。同一液体的饱和蒸气压随着温度的升高而增大。表 1-1 列出水在不同温度时的饱和蒸气压。

与液体相似, 固体也可以蒸发, 因而也有一定的蒸气压。在一般情况下, 大多数固体的蒸气压很小。

当在纯液体 (溶剂) 中加入一种难挥发的物质 (溶质) 时, 溶液的蒸气压便会下降。即在同一温度下, 溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。因为难挥发溶质的蒸气压很小, 可以忽略, 所以溶液的蒸气压实际上是指溶液中溶剂的蒸气压。

表 1-1 在不同温度下水的饱和蒸气压

温度/(°C)	压力/(Pa)	温度/(°C)	压力/(Pa)	温度/(°C)	压力/(Pa)	温度/(°C)	压力/(Pa)
0	613	14	1600	28	3772	65	24994
1	653	15	1706	29	3999	70	31152
2	706	16	1813	30	4239	75	38537
3	760	17	1933	31	4492	80	47335
4	813	18	2066	32	4759	85	57799
5	866	19	2199	33	5025	90	70089
6	933	20	2333	34	5319	95	84526
7	1000	21	2493	35	5625	96	87658
8	1066	22	2639	40	7371	97	90924
9	1146	23	2813	45	9584	98	94283
10	1226	24	2986	50	12330	99	97736
11	1306	25	3173	55	15729	100	101325
12	1400	26	3359	60	19915	101	104987
13	1493	27	3559				

产生这种现象的原因是：由于溶质的加入降低了单位体积内溶剂分子的数目，在同一温度下，单位时间内从溶液逸出液面的溶剂分子数目减少，即蒸发速度减小，这样，蒸发与凝聚建立平衡后，溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。

法国物理学家拉乌尔 (F·M·Raoult) 依据实验结果，于 1887 年得出如下结论：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该溶剂在溶液中的物质的量分数。这种定量关系叫做拉乌尔定律。即

$$P = P_B^{\ominus} X_B \quad (1-7)$$

式中： P 、 $P_B^{\ominus}$ 分别为溶液、纯溶剂的蒸气压。

$$X_A + X_B = 1$$

$$P = P_B^{\ominus} (1 - X_A)$$

溶液的蒸气压下降值 ΔP 为

$$\Delta P = P_B^{\ominus} - P = P_B^{\ominus} - P_B^{\ominus} (1 - X_A)$$

$$\Delta P = P_B^{\ominus} X_A \quad (1-8)$$

因此拉乌尔定律也可以这样说：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的物质的量分数成正比。

当溶液很稀时， $n_B \gg n_A$ ， $n_A + n_B \approx n_B$ ，因此

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{n_B}$$

若以水为溶剂，且溶剂水的质量为 1000 g，则 $n_B = 1000/18 = 55.5 \text{ mol}$ ，此时溶液中溶质的物质的量 n_A 近似地等于该溶液的质量摩尔浓度 b (mol/kg)。即

$$X_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{b}{55.5}$$

$$\Delta P = P_B^{\ominus} X_A = P_B^{\ominus} \frac{b}{55.5}$$

在一定温度时，纯溶剂的 $P_B^{\ominus}$ 为一常量，令

$$K = \frac{P_B^\ominus}{55.5}$$

$$\Delta P = K b \quad (1-9)$$

从 1-9 式可看出：难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降，在一定温度下，近似地与溶液的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的种类无关。这是拉乌尔定律的另一种表达形式。

2. 溶液的沸点升高

沸点是液体的蒸气压等于外压时的温度。根据拉乌尔定律，在同一温度时，溶液的蒸气压必然小于纯溶剂的蒸气压，要使溶液的蒸气压等于外界大气压，则必须升高温度，故溶液的沸点总是比其纯溶剂的高（图 1-1）。

若纯溶剂的沸点为 $T_B^\ominus$ ，溶液的沸点为 T_b ，则沸点的升高值为 $\Delta T_b = T_b - T_B^\ominus$ 。根据拉乌尔定律，溶液的蒸气压降低与质量摩尔浓度近似地成正比，而溶液沸点的升高程度又与 ΔP 成正比，故 ΔT_b 亦应与质量摩尔浓度近似成正比。

即

$$\Delta T_b = K_b b \quad (1-10)$$

式中： K_b 为摩尔沸点升高常数，该常数决定于溶剂的性质，而与溶质的种类无关。摩尔沸点升高常数不能简单地看作是浓度为 1 mol/kg 时溶液的沸点升高值，因为有些溶质由于溶解度的限制不能达到 1 mol/kg 的浓度，而且溶液的浓度达到 1 mol/kg 时，已不符合拉乌尔定律。 K_b 值是由实验测得的。几种常见溶剂的 K_b 值列于表 1-2 中。

表 1-2 几种溶剂的 K_b 和 K_f 值

溶剂	沸点/(°C)	K_b /(K·mol/kg)	凝固点/(°C)	K_f /(K/(mol·kg))
水	100	0.513	0.0	1.86
苯	80.2	2.57	5.5	5.12
醋酸	118.4	3.11	16.65	3.9
乙醇	78.5	1.20		

3. 溶液的凝固点下降

溶液的凝固点是指在一定的压力下（通常是指 101325 Pa ）溶液的蒸气压与固态纯溶剂的蒸气压相等且两相共存时的温度，水的凝固点是冰水共存达平衡时的温度，此时水和冰有相同的蒸气压。图 1-2 是水溶液的蒸气压与凝固点的关系图。图中 A、B、C 分别为固相冰、液相水和溶液的蒸气压随温度变化的曲线。随着温度的降低，液相水的蒸气压下降，当温度降低至 $T_f^\ominus$ 时，A、B 两曲线相交于 a 点，此时两相的蒸气压相等， $T_f^\ominus$ 为纯水的凝固点。由于溶液的蒸气压低于同温度时水的蒸气压，曲线 C 在 B 的下方，在 $T_f^\ominus$ 时 A、C 曲线不会相交，只有当温度继续下降至 T_f 时，C 曲线才能相交于 b 点，两相的蒸气压才相等， T_f 为溶液的凝固点。溶液凝固点的降低值 $\Delta T_f = T_f^\ominus - T_f$ 。溶液的凝固点下降与溶液的

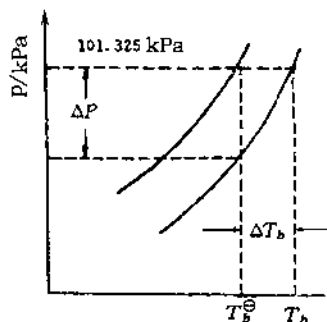


图 1-1 沸点升高

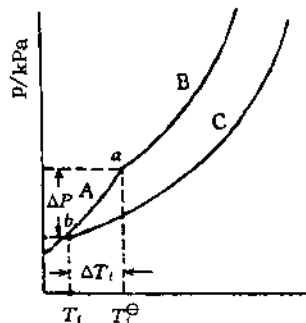


图 1-2 凝固点下降

沸点升高一样，也是由溶液的蒸气压下降所引起的。同样地，溶液的凝固点下降与溶液的质

量摩尔浓度近似成正比, 即

$$\Delta T_f = K_f b \quad (1-11)$$

式中: K_f 称为摩尔凝固点下降常数, K_f 与 K_b 一样和溶质的种类无关, 只随溶剂的不同而异。常见的几种溶剂的 K_f 值也列于表 1-2。

利用 K_f 、 K_b 及拉乌尔定律, 可以从溶液的沸点上升和凝固点下降测定一些物质的分子量。在实际工作中由于凝固点的测定比较简便、准确, 而有些物质特别是有机化合物在高温时不稳定, 容易发生分解, 因此用凝固点的降低来进行测定应用比较广泛。

例 1-1 某含氮的有机物 90 mg 溶解于 12 g 水中, 测得凝固点比纯水降低了 0.233 K, 计算该化合物的摩尔质量。

解: 设该有机物的摩尔质量为 M , 由

$$\Delta T_f = K_f b = K_f \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}} m_{\text{剂}}}$$

$$M_{\text{质}} = \frac{K_f m_{\text{质}}}{\Delta T_f m_{\text{剂}}}$$

水的 $K_f = 1.86 \text{ K}/(\text{mol} \cdot \text{kg})$ $m_{\text{质}} = (90 \times 10^{-3}) \text{ g}$ $m_{\text{剂}} = 12 \text{ g}$; $\Delta T_f = 0.233 \text{ K}$

$$M = \frac{1.86 \times 90 \times 10^{-3}}{0.233 \times 12} = 0.0599 \text{ kg/mol} = 59.9 \text{ g/mol}$$

该含氮有机物的摩尔质量为 59.9 g/mol。

溶液的凝固点下降有广泛的应用: 在严寒的冬天, 汽车水箱可能会因水结冰而破裂, 在水中加入甘油或乙二醇等物质, 就可降低水的凝固点, 防止结冰。实验室中常用盐和冰的混合物作致冷剂获得低温。例如一份食盐和三份碎冰的混合物可使温度降低至 -20°C 。这是因为盐溶解在冰表面的水中成为溶液, 溶液的蒸气压低于冰的蒸气压, 使冰融化, 冰在融化过程中吸收大量的热, 使温度降低。

4. 溶液的渗透压

如果用一种具有选择性的只能让溶剂分子通过的薄膜一半透膜把水和蔗糖隔开(图 1-3)。开始时让半透膜两侧的液面高度相等, 经过一段时间以后, 水通过半透膜进入溶液, 使溶液的液面升高。若将半透膜两侧换成浓度不同的蔗糖溶液, 则会发现稀溶液里的水通过半透膜进入浓溶液, 使溶液的液面上升。这种只有溶剂分子通过半透膜自动扩散的过程叫做渗透。

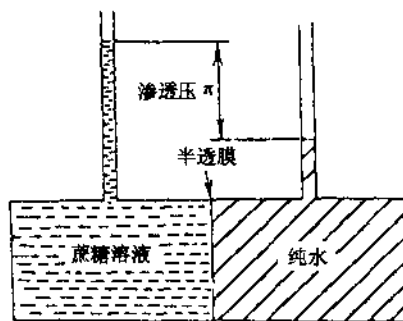


图 1-3 产生渗透压示意图

渗透现象的产生是由于半透膜两侧与膜接触的溶剂分子数不相等引起的。因为溶剂水分子能自由通过半透膜, 而溶质分子不能通过。所以水分子从纯水向蔗糖溶液方向渗透的速度快, 即单位时间内通过的水分子数目较多, 因此溶液液面不断升高, 溶液一侧水的静压渐渐增加。其结果使溶液一侧水分子渗入纯水的速度渐渐增快, 当这种压力增加到一定值时, 恰好使半透膜两侧水分子的渗透速度相等, 渗透达到动态平衡, 溶液的液面也就不再上升。此时半透膜两侧的水位差所显示的静压力的大小称为溶液的渗透压。渗透压也可定义为: 使通过半透膜的渗透作用停止而必须向溶液施加的最小

额外压力。

渗透压是溶液的一种性质,不同的溶液表现出不同程度的渗透压。产生渗透压的必要条件是:(1)有半透膜的存在;(2)被半透膜隔开的液体的浓度不相等。当半透膜外是纯溶剂时,渗透作用最强,当半透膜外是稀溶液时,渗透作用便相应减弱,半透膜两边的溶液浓度差越大,渗透压越大。如膜内外溶液浓度相等时,渗透作用便不会发生,这种渗透压相同的溶液称为等渗溶液。

1886年荷兰的范特荷夫(vant Hoff)总结了渗透压的许多实验结果,提出了稀溶液的渗透压与绝对温度及浓度的关系与理想气体方程相似。即

$$\pi V = nRT \text{ 或 } \pi = cRT \quad (1-12)$$

式中: π 为溶液的渗透压, V 是溶液的体积, n 是溶液中所含溶质的物质的量, R 是气体常量,其常用值为 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为热力学温度, c 是溶液的物质的量浓度。

从式(1-12)可以看出,在一定温度下,溶液的渗透压与溶液中所含溶质的数目成正比,而与溶质的本性无关。实验证明,即使是蛋白质这样的大分子,其溶液的渗透压与其他小分子一样,是由它们的质点数决定的,而与溶质的性质无关。

利用范特荷夫公式,可用测定溶液渗透压的办法求算溶质的分子量。

例 1-2 在 278 K , 1 L 溶液中溶解了某种蛋白质 18.4 g ,测得该溶液的渗透压为 533 Pa ,计算该蛋白质的摩尔质量。

解: 由于 $\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV}$

$$\text{因此 } M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{18.4 \times 8.314 \times 10^3 \times 278}{533 \times 1} = 7.98 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

渗透现象对于生物的生理活动有十分重要的意义。植物的细胞壁内有一层原生质膜,起着半透膜的作用,而细胞液则是一种溶液。植物体内水分的传导,植物组织的撑紧状态都与渗透压有关。土壤溶液的渗透压与植物细胞液渗透压的比值对植物的生长和发育有很大关系,只有当植物根系细胞液的渗透压大于土壤溶液的渗透压时,植物才能正常生长。植物根系细胞液的渗透压一般为 $405 \sim 2030 \text{ kPa}$,黑钙土的土壤溶液的渗透压约为 253 kPa ,而盐碱土的渗透压可高达 1300 kPa ,所以,盐碱土不利于植物生长,它使植物根部吸水困难,甚至使植物体内水分外渗,造成生理干旱。施肥不当,造成土壤溶液局部浓度过大,也会使植物枯萎。动物血液中的血球在水中或在很稀的溶液中时,水会渗入血球使之膨胀或破裂,这种情况叫做溶血。当动物需要输液补充水分时,应使用质量分数为 0.90% 的生理盐水(等渗溶液),而不能用纯水。

依数性与溶液浓度的定量关系只适用于难挥发、非电解质稀溶液,在浓溶液中,由于浓度大,溶质的质点数多,溶质粒子间的相互影响大,因此情况比较复杂,简单的依数性的定量关系就不适用了。在电解质溶液中,由于电解质的电离,产生的阴阳离子相互牵制,相互影响,使稀溶液依数性的定量关系发生很大的偏离,不过仍可作一些定性的比较。

例 1-3 按沸点从高到低的顺序排列下列各溶液。

- (1) 0.1 mol/L HAc (2) 0.1 mol/L NaCl (3) 1 mol/L 蔗糖
(4) 0.1 mol/L CaCl_2 (5) 0.1 mol/L 葡萄糖

解: 在一定体积的溶液中,粒子数目越多,即粒子浓度越大,沸点越高。电解质的粒子数目较相同浓度的非电解质多,强电解质的粒子数较相同浓度的弱电解质多,因此,粒子

浓度由大到小的顺序为：(3) > (4) > (2) > (1) > (5)，沸点顺序与此相同。

三、强电解质溶液

1. 电解质溶液依数性的偏差

稀溶液的依数性只适用于难挥发非电解质的稀溶液，对于电解质溶液会产生很大的偏差。例如 0.1 mol/kg 的氯化钠溶液，实验测得其凝固点降低值为 0.349 ℃，比理论计算值（按质量摩尔浓度计算）0.186 ℃大了 0.89 倍，其蒸气压的下降，沸点上升和渗透压的数值也比理论计算值大得多。同一种电解质溶液浓度越稀，依数性的偏差越大。表 1-3 列出几种电解质不同浓度的水溶液实验值与理论计算值的比值 i 。

表 1-3 几种电解质不同浓度水溶液的 i 值

浓度 (mol/kg)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
HCl	1.99	1.98	1.97	1.94	1.92
KCl	1.98	1.96	1.94	1.89	1.86
K ₂ SO ₄	2.90	2.90	2.80	2.74	2.44

由表 1-3 可以看出，随溶液浓度的变小， i 值渐趋近于某一极限值，像 HCl、KCl 这种由一价阳离子和阴离子组成的 AB 型电解质 i 值以 2 为极限；而由一价阳离子和二价阴离子组成的 A₂B 型电解质， i 的极限值为 3。

根据上述实验事实，瑞典化学家阿伦尼乌斯提出了电离学说，认为电解质溶于水时，可以离解成阴、阳两种离子，所以 i 值总是大于 1，由于离解的程度不同， i 值总是小于全部离解时质点所应增加的倍数（2, 3, ……）。按照电离学说，0.1 mol/kg NaCl 溶液若全部电离， ΔT_f 应该是 0.372，若不电离 ΔT_f 为 0.186，由此得出 NaCl 在水中没有完全电离即电离度小于 100%。根据近代物质结构理论，NaCl、KCl、K₂SO₄ 等是强电解质，在晶体中以离子状态存在，在水中应该全部电离为离子。即电离度为 100%，是什么原因造成电解质溶液电离不完全的现象呢？1923 年德拜 (Debye P. J. W) 和休克尔 (Hückel E) 提出了以离子互吸为核心内容的强电解质理论，下面对其作简单介绍。

2. 强电解质溶液理论简介

德拜和休克尔确认强电解质在水溶液中是完全电离的，但由于带电离子间的相互作用，每个离子都被异号电荷的离子所包围，形成“离子氛”（图 1-4）。阳离子附近有较多的阴离子，阴离子附近有较多的阳离子，这样，离子在溶液中并不完全自由。假如让电流通过电解质溶液，这时，阳离子向阴极移动，但它的“离子氛”却向阳极移动。这样离子的速度显然就比假定没有离子氛时的离子慢些，因此就产生一种电离不完全的表面现象。

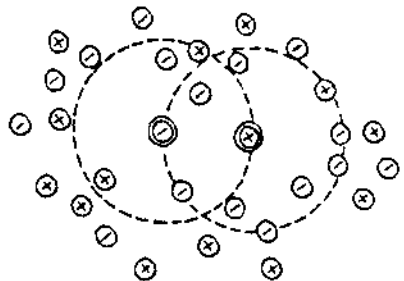


图 1-4 离子氛示意图

可见，强电解质电离度的意义和弱电解质不同：弱电解质的电离度表示了电离分子的百分数；强电解质的电离度仅仅反映溶液中离子间相互牵制作用的强弱程度。因此，强电解质

的电离度称为“表观电离度”。

3. 活度、活度系数和离子强度

为了定量描述强电解质溶液中离子间的牵制作用，引入了活度的概念。单位体积电解质溶液中，表观上所含有的离子浓度称为活度。活度 a 与实际浓度的 c 关系为

$$a = f c \quad (1-13)$$

式中： f 为活度系数（ f 也用 γ 表示），是量纲为 1 的纯数，它反映了电解质溶液中离子相互牵制作用的大小，溶液浓度越大，离子电荷越多，离子间的牵制作用越大， f 也就越小。 f 越小，活度和浓度间的差距越大； f 越大，活度和浓度间的差距就越小。当溶液极稀时，离子间相互作用极微 $f \rightarrow 1$ ，这时， a 与 c 基本趋于一致。

某离子的活度系数，不仅受它本身浓度和电荷的影响，还受溶液中其他离子的浓度及电荷的影响，为了说明这些影响，引入“离子强度”的概念。离子强度 I 的定义为

$$I = \frac{1}{2} (c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + c_3 Z_3^2 + \dots) \quad (1-14)$$

式中： I 为离子强度， c_1 、 c_2 、 c_3 ……和 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 ……等分别表示各离子的浓度及电荷数（绝对值）。离子强度是溶液中存在的离子所产生的电场强度的量度。它仅与溶液中各离子的浓度和电荷有关，而与离子本性无关。

例 1-4 计算 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L CaCl₂ 混合溶液的离子强度。

$$\begin{aligned} \text{解：} \quad I &= \frac{1}{2} (c_{\text{H}^+} Z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{Ca}^{2+}} Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2 + 0.3 \times 1^2) = 0.4 \end{aligned}$$

德拜和休克尔从静电理论和分子运动论出发，得出在 25℃ 的水溶液中，当 $I \ll 1$ 时，活度系数与离子强度的近似公式

$$\lg f = -0.509 Z_+ Z_- \sqrt{I} \quad (1-15)$$

式中： Z_+ 、 Z_- 分别为阳、阴离子所带电荷数的绝对值。

从 (1-15) 式中可以看出离子强度 I 越小，活度系数 f 越大，离子的电荷数越少， f 值越大。

电解质溶液的浓度与活度之间一般是有差别的，严格说都应该用活度进行计算，但对于离子强度较小的稀溶液，由于 f 接近于 1，若对结果的准确度要求不很高，为简便起见，通常就用浓度代替活度来进行有关计算。

问题：1. 什么是稀溶液的依数性？浓溶液和强电解质是否也有依数性？为什么？

2. 浓度均为 0.1 mol/L 的 KCl, K₂SO₄, NaAc 和蔗糖溶液，哪一种溶液的渗透压最大？哪一种溶液最先结冰？

* 第二节 胶体

一、分散系统

在自然界和生产实践中，经常遇到的并不是纯的气体、液体或固体，而多数为一种或几

种物质分散在另一种物质之中所构成的系统，奶油和蛋白质分散在水中形成的牛奶，染料分散在油中形成的油漆和油墨，各种矿物分散在岩石中形成的矿石等，这些都称为分散系统。系统中被分散的物质称为分散质（或分散相），包含分散质的物质称为分散剂（或分散介质）。上述分散系统中，水滴、奶油、蛋白质、染料、各种矿物是分散质，而空气、水、油、岩石则是分散剂。

1. 分散系统的分类

按分散相粒子直径的大小，可将分散系统分为3类，其分类标准及主要特性列于表1-4。

表 1-4 分散系统按分散相颗粒大小的分类

类型	分散质颗粒直径	主要特征
小分子（离子） 溶液	$< 1 \text{ nm}$	颗粒能通过半透膜，扩散快，普通显微镜及超显微镜下不可见
胶体溶液 高分子溶液	$1 \sim 100 \text{ nm}$	颗粒能通过普通滤纸，不能通过半透膜，扩散慢，普通显微镜不可见，超显微镜可见
粗分散系统	$> 100 \text{ nm}$	颗粒不能通过滤纸，不扩散，普通显微镜可见

当然，按颗粒大小来分类不是绝对的，例如：某些物质在粒子直径大到 500 nm 的情况下，还可以表现出胶体的性质。

高分子溶液分散相粒子的直径也在胶体范围，因而具有溶胶的某些特性，但其分散相粒子是单个的分子，对分散剂有强烈的亲和能力，分散相粒子与分散剂间无界面存在，具有均相性，这又与溶液相似。所以，高分子溶液又称为亲液溶胶，而将难溶性固体分散在水中形成的胶体称为憎液溶胶。

按照分散相与分散介质的聚集状态进行分类，溶胶分散系统可分为8类（表1-5），其中最重要的是溶胶和乳浊液，它们与工农业生产及科学研究关系甚为密切，下面将讨论这两种分散系统。

表 1-5 按分散相和分散介质的聚集状态对溶胶分散系统的分类

分散相	分散介质	系统名称、实例
液	气	气溶胶，如雾
固	气	气溶胶，如烟、尘
气	液	泡沫，如肥皂泡
液	液	乳浊液，如牛奶，原油
固	液	溶胶，悬浮液，如油漆，泥浆
气	固	固体泡沫，如泡沫塑料，浮石
液	固	珍珠，某些宝石
固	固	固溶胶，合金，有色玻璃

2. 分散度和比表面

胶体分散系统和粗分散系统都是多相系统，分散相与分散介质之间存在相界面。但是，两种分散系统分散程度不同，很多性质都不相同。分散程度简称分散度，常用单位体积物质的表面积来表示，称为比表面。若以 V 表示物质的总体积， S 表示总表面积， S_0 表示比表面，则有

$$S_c = \frac{S}{V}$$

一个立方体,若边长为 L , 体积就为 L^3 , 总表面积为 $6L^2$, 则比表面 S_0 为

$$S_0 = \frac{6L^2}{L^3} = \frac{6}{L}$$

显然,立方体的边长 L 越小,比表面 S_0 越大。若将一个边长为 1cm 的立方体分割成胶体分散相的大小,即边长为 1×10^{-6} cm,可得到 1×10^{18} 个小立方体,总表面积可达 600 m^2 ,比表面为 $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 。由此可见,胶体分散系统的比表面是相当大的,它是一个高度分散的多相系统,分散相与分散介质之间存在着巨大的相界面,因此,将表现出一系列特殊的表面现象,这些表面现象使溶胶具有不同于其他分散体系的特征。

问题:分散系统有些什么类型?为什么说胶体是高度分散的多相系统?

二、表面现象

任何一个相,其表面分子与内部分子所具有的能量是不相同的,以图 1-5 所示的纯液体及其蒸气为例,虚线圆圈代表分子的引力范围。在液体内部的分子 A,因四面八方均有同类分子包围着,所受周围分子的引力是对称的,可以相互抵消而合力为零,因此它在液体内部移动时并不需要消耗功。但表面上的分子 B 及靠近表面的分子 C,其情况就与分子 A 大不相同。由于下面密集的液体分子对它的引力远大于上方稀疏气体分子对它的引力,所以不能相互抵消,这些力的合力垂直于液面而指向液体内部,亦即液体表面分子受到向内的拉力。因此,在没有其他作用力存在时,液体都有缩小其表面积而呈球形的趋势,因为球形的比表面最小。相反,如果要扩展液体的表面,即把一部分分子由内部移到表面上来,则需要克服向内的拉力而消耗功。可见表面分子比内部分子有更高的能量。

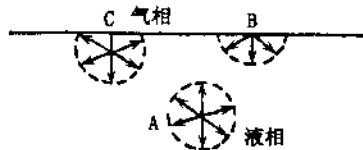


图 1-5 相界面与相内的分子受力情况

在一定的温度与压力下,对一定的液体来说,扩展表面所需消耗的功 W 应与增加的表面积 ΔS 成正比。即

$$W = -\sigma \Delta S \quad (1-16)$$

由 (1-16) 式看出, σ 的物理意义是:在恒温恒压下增加单位表面积所引起的系统能量的增量。 σ 也就是单位面积上的分子比相同数量的内部分子多余的能量,因此称 σ 为比表面能,单位为 J/m^2 。由于 J 可化为 $\text{N} \cdot \text{m}$, 所以 σ 的单位又可为 N/m , 因此 σ 也可称为“表面张力”。一种物质的比表面能与表面张力数值上完全一样,量纲也一样,但物理意义有所不同,表面张力的物理意义是:沿着与表面相切的方向垂直作用于表面上任意单位长度线段的表面紧缩力。二者是从不同角度看问题的结果。

表面张力的大小与物质的种类、共存另一相的性质,以及温度压力等因素有关。对于纯液体来说,共存的另一相一般指空气或其饱和蒸气。一些纯液体在常压, 298 K 时的表面张力列于表 1-6。