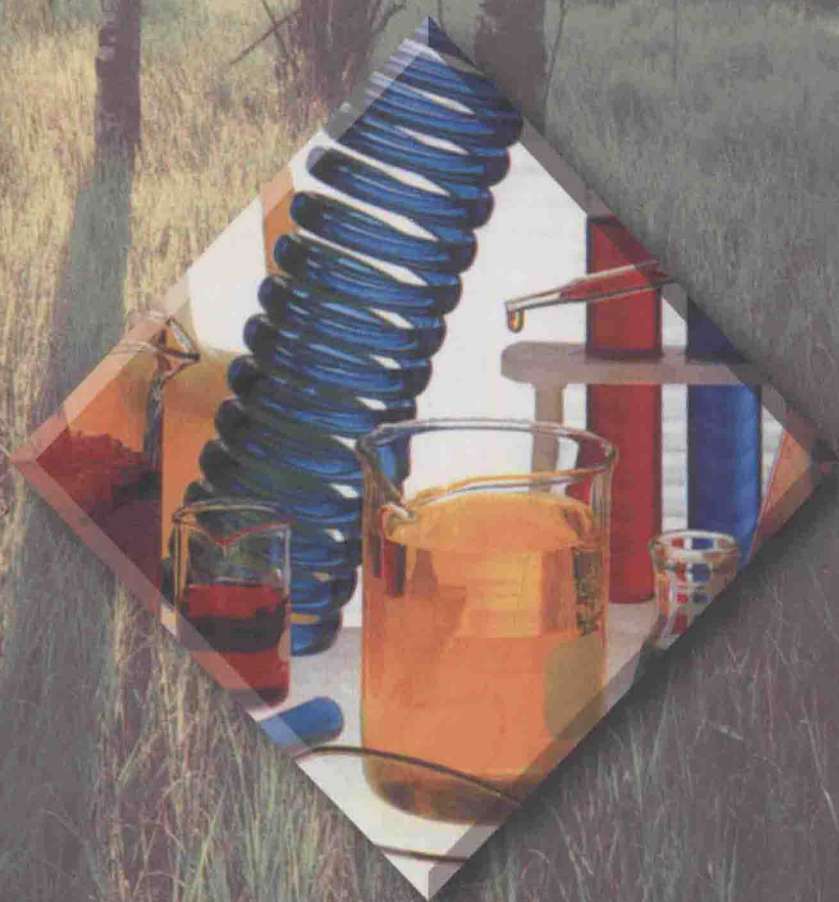


农村自学考试实验区教材丛书

化学基础

主编 陈道文



苏州大学出版社

农村自学考试实验区教材丛书

化学基础

陈道文 主编
吕波 副主编

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学基础/陈道文主编. - 苏州:苏州大学出版社,
1999.11(2003.3 重印)
农村自学考试实验区教材丛书
ISBN 7-81037-603-9

I. 化… II. 陈… III. 化学-乡村教育:高等教育-自学考试-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 65842 号

化学基础
陈道文 主编
责任编辑 陈孝康

苏州大学出版社出版发行
(地址:苏州市干将东路 200 号 邮编:215021)
丹阳人民印刷厂印装
(地址:丹阳市新民中路 187 号 邮编:212300)

开本 787×1092 1/16 印张 20.5 字数 510 千
1999 年 11 月第 1 版 2003 年 3 月第 3 次印刷
印数 5601-7100

ISBN 7-81037-603-9/O·25(课) 定价:28.00 元

苏州大学版图书若有印装错误,本社负责调换
苏州大学出版社营销部 电话:0512-67258815

出版前言

高等教育自学考试制度在我省实施十多年来,已先后开考了文、理、工、农、医、法、经济、教育等类 50 多个本、专科专业,全省共计 300 余万人报名参加考试,已有 11.4 万人取得毕业证书。这项制度的实施,不仅直接为我省经济建设和社会发展造就和选拔了众多的合格人才,而且对鼓励自学成才,促进社会风气的好转,提高劳动者的素质,均具有非常重要的意义。十多年来的实践证明,自学考试既是一种国家考试制度,又是一种基本的教育制度,受到广大自学者和社会各界的欢迎,产生了巨大的社会效益,赢得了良好的社会信誉。

为了贯彻落实党的十五届三中全会精神,深入实施科教兴省战略,探索和建立为我国农村经济与社会发展培养人才的新路子,我省经全国高等教育自学考试指导委员会批准,从 1999 年开始开展农村高等教育自学考试实验区的试点工作。这是一项全方位的试点工作,我们将在专业设置、自学教材和考试形式等方面进行重大改革,使高等教育自学考试制度更加适应农村经济发展和人才培养的要求。

自学考试制度是建立在个人自学基础上的教育形式,而个人自学的基本条件是自学教材。一本好的自学教材不仅可以使自学者“无师自通”,还对保证自学考试质量具有重要作用。对农村自学者来说,由于缺少“名师指点”和自学者之间的相互交流,自学相当困难,除了要有一本高质量的自学教材外,还需要有与之配套的自学指导书,以便帮助自学者系统地掌握教材的内容,达到举一反三、触类旁通、提高自学效率的目的。因此,我们在农村自学考试实验区教材建设中,试图探索一种教材编写的新路子,将教材内容与自学指导有机地融合在一起,使自学者更加容易地理解和掌握教材的内容;同时,打破常规教材编写追求系统性、完整性的戒律,针对我省当前农村经济发展的实际状况,把农村经济发展、农民发家致富需要的知识和理论写进教材中去,使之成为农村自学者学习科学文化知识、提高自身素质的教科书,成为指导农业生产和农民致富的科学手册。

农村自学考试实验区的教材建设工作是一项基础建设工作,它是我省农村自学考试实验区试点工作取得成功的必要保证。为此,省高等教育自学考试委员会成立了“江苏省农村自学考试实验区专业指导委员会”,具体负责教材建设的规划和编写审定工作。

随着农村自学考试实验区试点工作的展开,我们将有计划、有步骤地组织有关高等院校、成人高校、高等职业学校、中等农业专科学校以及行业主管部门中业务水平较高、教学经验丰富、了解农村情况、熟悉自学考试特点和规律的专家、学者,编写一批既适合自学特点,又适应农村经济建设和社会发展需要的自学教材,以满足农村自学者的需要。我们相信,随着农村自学考试实验区教材的陆续出版,必将对我省农村自学考试事业的发展,为农业培养“留得住、用得上”的应用型、复合型人才,加快农村现代化建设,起到积极的促进作用。

编写适应农村经济建设和社会发展需要的自学教材,是一项探索性的工作,需要在实践中不断总结和提高。为使这项有意义的工作能取得事半功倍的效果,希望得到社会各方面更多的关心和支持。

由于作者对自学考试特点和农村实际情况了解的深度有限,书中不当之处在所难免,敬请广大读者惠予指正。

江苏省高等教育自学考试委员会办公室

1999 年 10 月

编写说明

本书是根据江苏省高等教育自学考试委员会《关于编写面向农村自学考试实验区教材的意见》的基本要求编写的。在编写中,我们注意运用辩证唯物主义和历史唯物主义的观点去分析问题和解决问题,从落实“科教兴省”、“科教兴农”战略出发,以培养大批农村应用型、复合型人才为目标,力求理论方面的内容做到以“必需”和“够用”为度,注重应用与理论联系生产实际,并适合自学。

《化学基础》是种植类、养殖类和农畜水产品加工类专业自学考试中的一门重要的基础理论课。它是由无机化学和有机化学(含生化基础)两大部分组成。无机化学部分基本内容以平衡理论和原子结构理论为主线。有机化学部分按照官能团体系分类,具体内容为碳氢化合物、碳氢化合物的衍生物、生物高分子有机化合物(生化基础)。

本书由南京农业大学陈道文副教授任主编,并编写了有机化学部分的第一至第八章。吕波副教授任副主编,编写了无机化学部分。参加编写的还有章维华讲师,编写了有机化学部分的后三章。

本书在编写过程中得到了江苏省高等教育自学考试委员会的领导和齐媛、蔡虹等同志的大力支持。金陵职大的李秀莲副教授审阅了全部初稿。书中参考、引用、借鉴了国内一些同类出版物,在此谨向有关作者表示感谢。

限于编者水平和时间仓促,书中不足、疏漏甚至错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

《化学基础》编写组

1999年10月

目 录

第一部分 无机化学

第一章 溶液和胶体	(1)
第一节 溶液的浓度	(1)
第二节 溶液的配制	(2)
第三节 溶液的依数性	(4)
第四节 胶体	(8)
自学指导	(14)
习 题	(15)
第二章 滴定分析概述	(16)
第一节 滴定分析方法和滴定反应要求	(16)
第二节 定量分析误差	(17)
第三节 滴定分析的计算	(24)
自学指导	(28)
习 题	(29)
第三章 酸碱平衡及酸碱滴定原理	(30)
第一节 酸碱质子理论	(30)
第二节 水的自递平衡及溶液 pH 值的计算	(31)
第三节 弱酸弱碱的电离平衡	(33)
第四节 缓冲溶液	(37)
第五节 沉淀-溶解平衡	(39)
第六节 酸碱滴定原理	(42)
自学指导	(48)
习 题	(50)
第四章 配位平衡及配位滴定原理	(51)
第一节 配位化合物	(51)
第二节 配位平衡	(54)
第三节 配位滴定原理	(58)
第四节 配位滴定的应用	(64)
自学指导	(66)
习 题	(67)
第五章 氧化还原反应及滴定原理	(68)
第一节 氧化还原反应方程式的配平	(68)
第二节 原电池和电极电势	(70)

第三节 影响电极电势的因素	(74)
第四节 氧化还原滴定原理	(77)
自学指导	(82)
习 题	(83)
第六章 物质结构基础知识	(85)
第一节 原子的组成、同位素	(85)
第二节 核外电子的运动状态	(86)
第三节 核外电子的排布	(89)
第四节 化学键	(91)
自学指导	(96)
习 题	(97)
第七章 元素周期律与常见元素的性质	(98)
第一节 元素周期表	(98)
第二节 常见非金属元素及其化合物	(102)
第三节 常见金属元素及其化合物	(108)
自学指导	(115)
习 题	(116)

第二部分 有机化学

绪 论	(117)
习 题	(120)
第一章 开链烃	(121)
第一节 烷 烃	(121)
第二节 烯 烃	(129)
第三节 炔 烃	(137)
自学指导	(141)
习 题	(143)
第二章 碳环烃	(145)
第一节 脂环烃	(145)
第二节 芳香烃	(147)
自学指导	(158)
习 题	(160)
第三章 卤代烃	(162)
第一节 卤代烃的分类与命名	(162)
第二节 卤代烃的制法	(163)
第三节 卤代烃的物理性质	(164)
第四节 卤代烃的化学性质	(165)
第五节 重要的卤代烃	(169)
自学指导	(171)

习 题	(172)
第四章 醇 酚 醚	(174)
第一节 醇	(174)
第二节 酚	(181)
第三节 醚	(187)
自学指导	(189)
习 题	(191)
第五章 醛 酮 醌	(193)
第一节 醛 酮	(193)
第二节 醌	(201)
自学指导	(202)
习 题	(205)
第六章 羧酸及其衍生物	(207)
第一节 羧酸	(207)
第二节 羧酸衍生物	(215)
自学指导	(220)
习 题	(222)
第七章 含氮和含磷化合物	(224)
第一节 含氮化合物	(224)
第二节 含磷化合物	(233)
自学指导	(236)
习 题	(238)
第八章 杂环化合物	(241)
自学指导	(247)
习 题	(248)
第九章 脂 类	(249)
第一节 油脂	(249)
第二节 类脂	(253)
自学指导	(255)
习 题	(256)
第十章 糖	(257)
第一节 单糖	(257)
第二节 低聚糖和多糖	(261)
自学指导	(265)
习 题	(266)
第十一章 氨基酸、蛋白质与核酸	(267)
第一节 α -氨基酸	(267)
第二节 蛋白质	(272)
第三节 核酸	(276)
自学指导	(280)

习 题	(281)
附录	
《化学基础》自学考试大纲	(282)
测试题(一)	(304)
测试题(二)	(307)
元素周期表	
(1H)	
(2He)	
(3Li)	
(4Be)	
(5B)	
(6C)	
(7N)	
(8O)	
(9F)	
(10Ne)	
(11Na)	
(12Mg)	
(13Al)	
(14Si)	
(15P)	
(16S)	
(17Cl)	
(18Ar)	
(19K)	
(20Ca)	
(21Sc)	
(22Ti)	
(23V)	
(24Cr)	
(25Mn)	
(26Fe)	
(27Co)	
(28Ni)	
(29Cu)	
(30Zn)	
(31Ga)	
(32Ge)	
(33As)	
(34Se)	
(35Br)	
(36Kr)	
(37Rb)	
(38Sr)	
(39Y)	
(40Zr)	
(41Nb)	
(42Mo)	
(43Tc)	
(44Ru)	
(45Rh)	
(46Pd)	
(47Ag)	
(48Cd)	
(49In)	
(50Sn)	
(51Sb)	
(52Te)	
(53I)	
(54Xe)	
(55Cs)	
(56Ba)	
(57La)	
(58Ce)	
(59Pr)	
(60Nd)	
(61Pm)	
(62Sm)	
(63Eu)	
(64Gd)	
(65Tb)	
(66Dy)	
(67Ho)	
(68Er)	
(69Tm)	
(70Yb)	
(71Lu)	
(72Hf)	
(73Ta)	
(74W)	
(75Re)	
(76Os)	
(77Ir)	
(78Pt)	
(79Au)	
(80Hg)	
(81Tl)	
(82Pb)	
(83Bi)	
(84Po)	
(85At)	
(86Rn)	
(87Fr)	
(88Ra)	
(89Ac)	
(90Th)	
(91Pa)	
(92U)	
(93Np)	
(94Pu)	
(95Am)	
(96Cm)	
(97Bk)	
(98Cf)	
(99Es)	
(100Fm)	
(101Md)	
(102No)	
(103Lr)	
(104Rf)	
(105Db)	
(106Sg)	
(107Bh)	
(108Hs)	
(109Mt)	
(110Ds)	
(111Rg)	
(112Cn)	
(113Nh)	
(114Fl)	
(115Mc)	
(116Lv)	
(117Ts)	
(118Og)	

第一部分 无机化学

第一章 溶液和胶体

溶液是指由分散相和分散介质组成的均匀分散系。溶液可以是固态的(如合金),液态的(如食盐水)或气态的(如空气)。通常所谓的溶液多指液态溶液,组成溶液的分散相叫溶质,分散介质叫溶剂。

第一节 溶液的浓度

一定量的溶剂或溶液中溶质的含量叫溶液的浓度。可以用不同的方法表示,最常用的有下列几种:

一、百分浓度

1. 质量百分浓度 $[W_1/W_2(\%)]$: 用溶质的质量占全部溶液的质量的百分数表示的浓度。
2. 体积百分浓度 $[V_1/V_2(\%)]$: 用溶质体积占全部溶液体积的百分数表示的浓度。

二、物质的量浓度

物质的量浓度是指单位体积的溶液中含溶质的物质的量数,单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

若以 n 表示溶质的物质的量数, V 表示溶液的体积, c 表示物质的量浓度

$$c = n/V$$

三、质量摩尔浓度

质量摩尔浓度是指单位质量的溶剂中含溶质的物质的量数,通常用 m 表示,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

若以 m_A 表示溶剂的质量(kg),则

$$m = n/m_A$$

质量摩尔浓度与物质的量浓度相比,前者不随温度变化,在要求精确浓度时,必须用质量摩尔浓度表示。

对于一般稀溶液来说,其密度近似等于水的密度,可以近似认为 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = m(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$,这种近似常运用于计算中。

四、物质的量分数

物质的量分数是指溶质 B(或溶剂 A)的物质的量数占全部溶液的物质的量数的分数,常用 x 表示,无量纲。

若 n_B 表示溶质的物质的量数, n_A 表示溶剂的物质的量数,则:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

由此, $0 < (x_A, x_B) < 1$ 且 $x_A + x_B = 1$ 。

例 1-1 将 23 克无水乙醇溶于 500 克水中,溶液密度为 $0.992 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,求: (1) 物质的量浓度。(2) 质量摩尔浓度。(3) 物质的量分数。

解: (1) 根据 $n_B = \frac{w_B}{M_B}$ $\rho = \frac{w}{v}$ $w = w_A + w_B$

$$\text{则 } c_B = \frac{n_B}{v} = \frac{w_B/M_B}{(w_A + w_B)/\rho} = \frac{23/46}{(23 + 500)/0.992 \times 1000} \doteq 0.948(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(2) m_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{23/46}{500/1000} = 1(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$(3) x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{23/46}{23/46 + 500/18} \doteq 0.018$$

$$x_A = 1 - x_B = 1 - 0.018 = 0.982$$

五、 $\mu\text{g/g}(\text{ppm})$ 和 $\text{ng/g}(\text{ppb})$ 浓度

百万分浓度(ppm): 当溶液浓度极稀时,常用 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}(\text{ppm})$ 表示,即溶质的质量占溶液质量的百万分之几,也即每克溶液中所含溶质的微克数(1 微克 = 10^{-6} 克)。

若溶液浓度更稀时则用 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{ppb})$ 表示,即每克溶液中所含溶质的纳克数(1 纳克 = 10^{-9} 克)。

第二节 溶液的配制

溶液配制的一般方法是: 根据具体要求,准确称取溶质或准确量取溶质的体积,将其溶解于一定量的溶剂中,即可得到所需浓度的溶液。注意: 需要根据溶质、溶剂的性质特点,有

时要选择适当的酸度或加入适当的保护物质,如配制 Fe^{2+} 溶液就需考虑 Fe^{2+} 的水解,而选择一定酸度水溶液,通常是配制时加入适量的酸。又如配制 Sn^{2+} 溶液,既要考虑 Sn^{2+} 水解又要考虑 Sn^{2+} 易被氧化。因此,配制时既要适宜的酸度又要适宜的保护剂。

一、标准溶液的配制

滴定分析中所用的标准溶液的浓度必须是准确的,可根据物质的性质、特点,分别按下列方法配制:

1. 直接配制法

准确称取一定量物质溶解后加于容量瓶中,用水稀释至刻度。根据物质的质量和溶液的体积即可算出溶液的准确浓度。这种配制方法的优点是方便,一经配好就可使用。用这种方法配制标准溶液时,对物质的性质有一定的要求:

- ① 物质的纯度要高,通常要求试剂在分析纯以上。
- ② 物质的组成与化学式完全符合,若含结晶水,如硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,其结晶水的含量也应与化学式符合。
- ③ 性质稳定,如干燥时不分解,称量时不吸湿,不吸收空气中的 CO_2 ,不被空气氧化等。
- ④ 应具有较大的摩尔质量,使称量时误差较小。

凡符合上述条件的物质在分析化学上称为基准物质,它们都能用来直接配制标准溶液。

2. 间接配制法

有些物质不符合上述条件,如氢氧化钠易吸收空气中的水和 CO_2 ,浓盐酸易挥发,这些物质的溶液必须采用间接配制法,即先配制接近所需浓度的溶液,再用基准物质精确地测定溶液的准确浓度。这种用基准物质准确地确定标准溶液浓度的操作过程称为“标定”。

现将一些常用基准物质及其干燥温度和应用范围列于表 1-1。

表 1-1 常用基准物质的干燥条件和应用

基准物质		干燥后的组成	干燥条件(℃)	标定对象
名称	分子式			
碳酸氢钠	NaHCO_3	Na_2CO_3	270 ~ 300	酸
无水碳酸钠	Na_2CO_3	Na_2CO_3	270 ~ 300	酸
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	放在装有 NaCl 和蔗糖饱和溶液的干燥器中	酸
碳酸氢钾	KHCO_3	K_2CO_3	270 ~ 300	酸
二水合草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥	碱或 KMnO_4
邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	105 ~ 110	碱或 HClO_4
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	120	还原剂
溴酸钾	KBrO_3	KBrO_3	130	还原剂
碘酸钾	KIO_3	KIO_3	110	还原剂
铜	Cu	Cu	室温干燥器中保存	还原剂
三氧化二砷	As_2O_3	As_2O_3	105(1 小时)	氧化剂
碳酸钙	CaCO_3	CaCO_3	110	EDTA
锌	Zn	Zn	室温干燥器中保存	EDTA
氧化锌	ZnO	ZnO	800	EDTA
氯化钠	NaCl	NaCl	500 ~ 600 ^①	AgNO_3
硝酸银	AgNO_3	AgNO_3	280 ~ 290	氯化物
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	110	KMnO_4
对氨基苯磺酸	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$	120	NaNO_2
苯甲酸	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	在干燥器中用浓硫酸干燥至恒重	CH_3ONa

① 《中国药典》(1977 年版)规定干燥温度为 270℃。

二、标准溶液的标定

- 1. 用基准物质标定：称取一定量的基准物质，溶解后用待标定的溶液滴定，根据基准物质的量及待标定溶液所消耗的体积，即可算出该溶液的准确浓度。
 - 2. 与标准溶液比较：准确吸取一定量的待标定溶液，用标准溶液滴定。或准确吸取一定量的标准溶液，用待标定溶液滴定。根据两种溶液消耗的体积和标准溶液的浓度求出待标定溶液的准确浓度，这个过程称之为“比较”。
- 上述两种方法相比较而言前者优于后者，因为若标准溶液浓度不准确将直接影响待标定溶液浓度的准确性。因此，标定时应尽量采用直接标定法。

第三节 溶液的依数性

溶液由溶质和溶剂组成，溶液的性质有别于原来溶质和溶剂各自的性质。溶液的性质可分为两大类：一类与溶质的本性有关，如酸性、导电性等；另一类与溶质的本性无关，其取决于溶液中所含溶质粒子的数量，这种性质称为依数性。当溶液浓度越小，这种依数性表现得越有规律。现介绍溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降以及渗透压。

一、溶液的蒸气压下降

在一定温度下，水的饱和蒸气压是一个定值，见图 1-1(a)。如果在水中加入少量难挥发的非电解质，如葡萄糖、蔗糖、甘油等后，由于溶液的表面有一部分被溶质分子占据，见图 1-1(b)，使单位面积上溶剂的分子数目减少。因此，同一温度下，单位时间里溶液表面上逸出液面的溶剂分子(水分子)数比相同面积的纯溶剂少。在平衡状态时，溶液的蒸气压比纯溶剂的低。由于溶质是难挥发的物质，其蒸气压极小，可忽略不计，溶液的蒸气压实际上仅是溶剂的蒸气压。

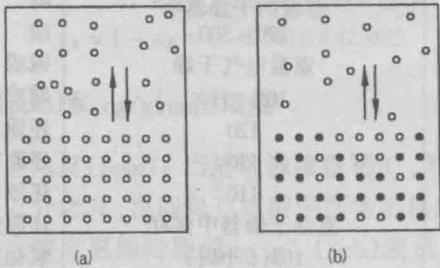


图 1-1 纯溶剂和溶液的蒸发示意图

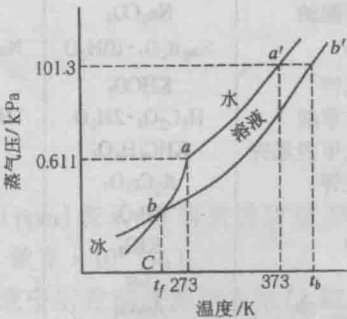


图 1-2 溶液的沸点上升和凝固点下降

在同一温度下，难挥发非电解质溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。如图 1-2 中，溶液的蒸气压曲线 bb' 低于纯溶剂的蒸气压曲线 aa' 。在某温度时两个蒸气压曲线的差值叫做溶液的蒸气压下降 Δp 。溶质的粒子数越多，溶液的蒸气压越低，即溶液的蒸气压下降得越多。

1887 年法国物理学家拉乌尔通过实验总结出溶液蒸气压下降的经验定律：在一定温度

下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降值 Δp 与溶质的物质的量分数成正比。这就是拉乌尔定律。它的数学表达式为:

$$\Delta p = p^0 x_B = p^0 \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

p^0 : 纯溶剂的蒸气压;

n_B : 溶质的物质的量;

n_A : 溶剂的物质的量。

在稀溶液中,由于 $n_A \gg n_B$, $n_B + n_A \approx n_A$ 。若以水为溶剂,在 1000g 水中,

$$x_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{m}{\frac{1000}{18.01}} = \frac{m}{55.52}$$

m ——溶质 B 的质量摩尔浓度。

$$\Delta p = p^0 \frac{m}{55.52} = km \quad (k \text{ 为常数})$$

这样拉乌尔定律还可以表示为:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比。

二、溶液的沸点升高

一切纯物质都有一定的沸点。当某液体的蒸气压等于外界压力时,该液体开始沸腾,这时的温度称为该液体的沸点。在 373K (100℃) 时,纯水的蒸气压等于外界大气压 101.325kPa,即水的沸点为 373K。

若在水中加入难挥发的非电解质后,溶液的蒸气压将会下降。对于稀溶液来说,蒸气压随温度升高而增加。当继续加热至某一温度 t_b 时,溶液的蒸气压等于外界大气压,这时溶液沸腾。因此,溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点,见图 1-2。溶液的沸点升高原因是溶液的蒸气压下降,而蒸气压下降的程度与溶液的质量摩尔浓度有关,所以溶液的沸点升高也与溶液的质量摩尔浓度有关。

实验结果表明,难挥发的非电解质稀溶液的沸点升高与溶液的质量摩尔浓度成正比,与溶质的性质无关。它的数学表达式为:

$$\Delta t_b = K_b \cdot m$$

式中 K_b 是溶剂的沸点升高常数, m 是溶液的质量摩尔浓度, Δt_b 是测定的沸点升高的度数。当 $m = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $\Delta t_b = K_b$ 。不同的溶剂有不同的 K_b 值,几种溶剂的沸点升高常数列于表 1-2 中。

表 1-2 几种溶剂的 K_b 和 K_f ($\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

溶 液	沸点(K)	K_b	凝固点(K)	K_f
水	373	0.518	273	1.86
苯	353.15	2.53	278.4	5.10
萘	491.0	5.80	353.0	6.90
环己烷	354.0	2.79	279.5	20.2

三、溶液的凝固点下降

某物质的凝固点就是在一定外界压力下(一般是常压),该物质的液相和固相达到相对

平衡时的温度。在常压下,水的凝固点是 273K,这时冰和水两相共存。从蒸气压的角度来看,这时冰和水的蒸气压恰好相等。不仅是水,所有物质在凝固点时,液相蒸气压等于固相蒸气压。因此,某物质的凝固点就是该物质在固相与液相蒸气压相等时的温度。

如果在水中加入少量难挥发的非电解质后,则势必引起溶液的蒸气压下降。在 273K 时,由于冰的蒸气压高于溶液的蒸气压,冰就会融化成水,在溶化过程中必然要吸收热量,使体系温度降低。由图 1-2 可见, ac 曲线是冰的蒸气压曲线,它比溶液的蒸气压曲线 bb' 陡,说明冰的蒸气压随温度的降低幅度比溶液的大,当温度降低到 t_f 时,溶液的蒸气压等于冰的蒸气压,这时,开始有冰析出, t_f 即为溶液的凝固点,显然,溶液的凝固点比纯水的低。溶液凝固点降低的程度也决定于溶液的质量摩尔浓度。

难挥发的非电解质稀溶液的凝固点下降与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的性质无关。它的数学表达式为:

$$\Delta t_f = K_f \cdot m$$

式中 K_f 是溶剂的凝固点下降常数, m 是溶液的质量摩尔浓度, Δt_f 是溶液凝固点下降的度数。当 $m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $\Delta t_f = K_f$ 。几种溶剂的凝固点下降常数列于表 1-2。

稀溶液的凝固点下降在农业科学研究上,除了用于测定可溶性物质的分子量外,也常用于测定细胞液和土壤溶液的浓度。近代生物化学研究表明,某些植物在严寒的季节里,有机体细胞中能强烈地发生糖类等可溶性物质的溶解,可增大细胞液的浓度,使溶液的凝固点下降,预防细胞冻裂,所以这些植物能够耐寒。盐和冰的混合物可作为冷冻剂,如采用氯化钠和冰的混合物,温度可降低 22 度,氯化钙和冰的混合物可使温度降低 55 度。

例 1-2 在 20.4g 葡萄糖水溶液中含有葡萄糖 0.40g,测得溶液的凝固点下降为 0.207K,试计算葡萄糖的摩尔质量。($K_f = 1.86$)

解: 设葡萄糖的摩尔质量为 M , $\Delta t_f = 0.207\text{K}$, 在 20.4g 葡萄糖水中纯水为 $20.4 - 0.4 = 20.0(\text{g})$, 则 1000g 水中溶解葡萄糖的质量为:

$$0.4 \times \frac{1000}{20.0} = 20.0(\text{g})$$

葡萄糖的质量摩尔浓度 $m = \frac{20.0}{M}$, 根据 $\Delta t_f = K_f m$,

$$M = \frac{K_f \times 20}{\Delta t_f} = \frac{1.86 \times 20}{0.207} \approx 180$$

四、溶液的渗透压

假如在蔗糖浓溶液上面小心地加上一层清水,这时由于扩散作用,水分子从上层渗入下层,蔗糖分子也从下层渗入上层,直到蔗糖分子和水分子均匀地分布于整个液体,即液体各部分的浓度完全相等时为止。

如果将蔗糖溶液装在玻璃管中,并且和水之间隔一层半透膜时,情况就不同了(如图 1-3)。半透膜是可以允许某些物质透过,而不允许另一些物质透过的多孔性薄膜。如动物的肠衣、膀胱膜、细胞膜,人工制得的羊皮纸、火棉胶等都是半透膜。半透膜可以让水分子自由通过,但蔗糖分子不能通过。虽然水可以从两个方向通过半透膜,但因半透膜内外的浓度不同(单位体积内水分子的个数不同),蔗糖水溶液中水分子个数比同体积的纯水的少,因此,单位时间内,纯水穿过半透膜进入蔗糖溶液的水分子数比蔗糖水溶液穿过半透膜进入纯水

的水分子数多。从表面上看,只是水透过半透膜进入糖溶液,于是玻璃管内的液面升高,这种溶剂(水)透过半透膜进入溶液的现象称为渗透。用半透膜隔开两种不同浓度的溶液也能发生渗透现象,这时溶剂从较稀的溶液进入较浓的溶液中去。由此可见,渗透现象的实质是:溶剂在整个体系中,通过半透膜从较稀的溶液自发渗入较浓溶液中去的过程。

由于渗透作用,玻璃管内蔗糖溶液的液面上升,因而静水压随之增加,这样,单位时间内从溶液进入纯水的水分子个数也就增多。当玻璃管内外的液面差达到某一高度时,水分子向两个方向渗透的速度趋于相等,渗透作用达到平衡,这时玻璃管内的液面停止上升。此时玻璃管内液面高度所产生的压力,称为该溶液的渗透压。渗透压的大小可由管内液面和管外液面相差的高度(h)来测定。显然,不论渗透压的大小如何,它只有在半透膜存在时才能表现出来。

1886年荷兰物理化学家范特荷甫根据许多实验的结果发现,非电解质的稀溶液的渗透压的大小与浓度和绝对温度成正比,并且可用与气体状态方程式完全相似的方程式来表示,即

$$\pi V = nRT \quad \text{或} \quad \pi = \frac{n}{V}RT = cRT$$

式中 π 是渗透压, V 是溶液的体积, n 是溶质的量, c 是该溶质物质的量浓度, R 是摩尔气体常数($8.314\text{kPa}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 是绝对温度(K)。在稀溶液中 $c \approx m$ 。

当溶液体积和温度一定时,溶液的渗透压只与溶液中所含溶质的分子数有关,与溶质和溶剂的本性无关。而气体的压力和溶液的渗透压在本质上并无相同之处,气体的压强是由于它的分子运动碰撞容器壁所产生的压力,而溶液的渗透压并不是溶质分子直接运动的结果,是和溶液的蒸气压下降密切相关的。

渗透现象对于动植物的生存有着非常重要的作用。植物体的细胞壁有一层原生质膜,它起着半透膜的作用,膜内含有各种可溶性物质(如糖类等)构成的溶液(细胞液)。当植物处于水分充足的环境中,由于渗透作用,水能通过原生质膜渗入细胞内而产生一种膨胀压力,从而使植物保持它的强度和内压,保持撑紧状态。同时也使水分沿着根、茎传递到各个部位。如果植物处于土壤溶液浓度较大的环境中,即土壤溶液的渗透压大于植物细胞内溶液的渗透压,这时细胞内的水分就通过原生质膜往外渗出,引起细胞干缩而凋萎。施肥过多使作物凋萎和盐碱土不宜作物生长都与这个原因有关。

渗透现象与动物生存也有密切关系。例如海水鱼和淡水鱼不能交换生活环境,就是因为海水和淡水的渗透压不同,会引起鱼体细胞膨胀或萎缩的缘故。

人体和高等动物组织内部都有许多薄膜,如细胞膜、血球的膜、毛细血管壁等都具有半透膜的性质,因而人体的体液如血液、细胞液、组织液等也具有一定的渗透压。对人体注射或静脉输液时,必须使用与人体体液渗透压相等的等渗溶液,如临床常用的0.9%生理盐水和5%葡萄糖溶液。否则由于渗透作用,可引起血球膨胀或萎缩而产生严重后果。

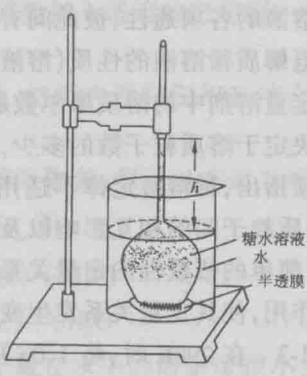


图 1-3 溶液渗透的装置

稀溶液的各项通性,彼此间有密切的联系。因此,我们可以总结成一条稀溶液定律:难挥发非电解质稀溶液的性质(溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降、溶液的渗透压)与溶于一定量溶剂中的溶质摩尔数成正比,而与溶质的本性无关。这就是说,稀溶液的这些性质仅仅决定于溶质粒子数的多少,因此,稀溶液的这些性质称为稀溶液的通性或依数性。

必须指出,稀溶液定律不适用于浓溶液和电解质溶液。因为在浓溶液中,溶液浓度很大,使溶质粒子间的相互影响以及溶质与溶剂间的相互影响大大增强,因此浓溶液中情况比较复杂,简单的依数性的定量关系不适用。在电解质溶液中溶质发生电离,溶质粒子间由于电荷的作用,使其定量关系发生变化,稀溶液依数性公式要加以校正。

例 1-3 在 298K 时,将 1.0g 马的血红蛋白溶于水中配制成 100mL 溶液,测得此液的渗透压为 0.366kPa,求:(1) 溶液的物质的量浓度;(2) 马的血红蛋白的相对分子质量。

解:(1) $\pi = cRT$

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{0.366\text{kPa}}{8.31\text{kPa}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\text{K}} \\ \doteq 1.48 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$(2) \pi V = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$M = \frac{mRT}{\pi V} \\ = \frac{1.0\text{g} \times 8.314\text{kPa}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\text{K}}{0.366\text{kPa} \times 0.1\text{L}} \\ \doteq 6.77 \times 10^4 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

马的血红蛋白的相对分子质量 $M_r = 6.77 \times 10^4$ 。

第四节 胶 体

在自然界和生产实践中,经常遇到一种或几种物质分散在另一种物质中,这样所形成的体系称为分散系。例如粘土分散在水中成为泥浆,奶油等分散在水中形成牛奶等等。在分散系中被分散的物质称为分散质(或分散相);另一种物质称为分散剂(或分散介质)。

按照分散质粒子的大小不同,可将分散系分为三类,粒子的直径: < 1nm 的叫真溶液; > 100nm 的叫粗分散系;若在 1~100nm 之间的叫胶体分散系(包括高分子化合物溶液),如氢氧化铁溶胶、硫化砷溶胶等。固态物质分散在液态分散介质中形成的胶体称为胶体溶液,简称溶胶。高分子化合物对溶剂有强烈的亲和力,所以称高分子化合物溶液为亲液溶胶,把氢氧化铁溶胶等称为憎液溶胶。

一、胶体的制备

胶体的制备方法常用的是分散法和凝聚法。

1. 分散法

分散法常常是用胶体磨把要分散的物质和分散剂一同反复地研磨,使大块物质分散成胶体粒子的大小。胶体磨一般是两片坚硬耐磨的钨合金制成的磨盘(或磨刀),当磨盘以高速(每分钟约 1 万~2 万转)反向转动时,粗颗粒的固体就被磨细。此外还可用电弧法或超