

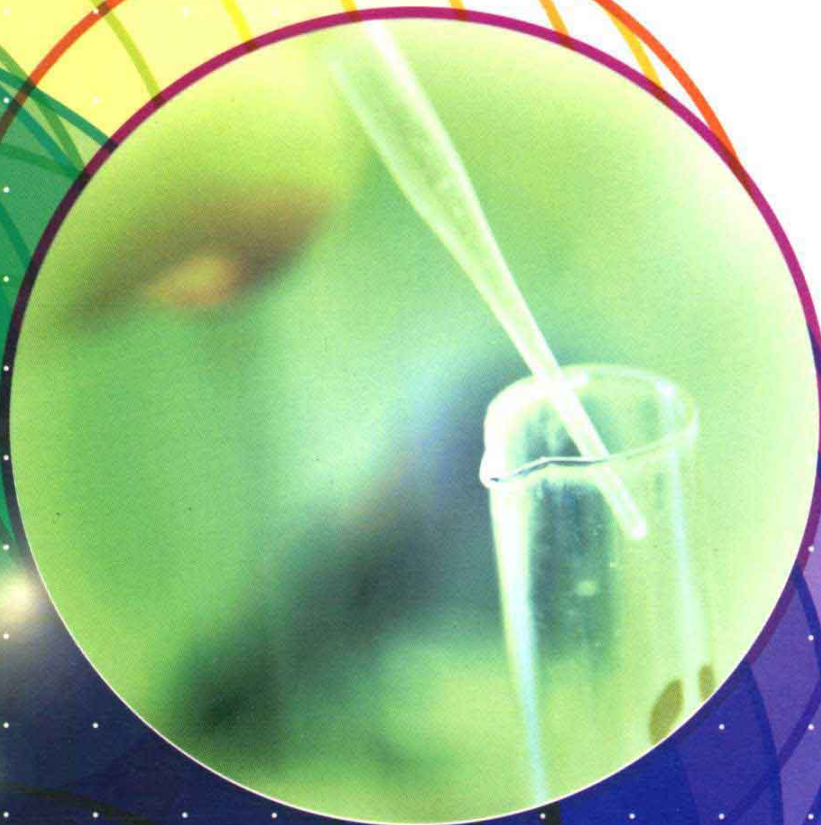
普通高等教育“十二五”规划教材

无机及分析化学

第二版

□ 范文秀 娄天军 侯振雨 主编

WUJI JIFENXI HUAXUE



学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

无机及分析化学

第二版

范文秀 娄天军 侯振雨 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为高等院校非化学专业“无机及分析化学”课程教材，适用于农林院校以及高等职业院校中同类专业的教学。内容包括化学的基本原理和基础知识，化学平衡及其应用，仪器分析简介，元素化学知识等部分，共14章。内容可分为两个层次：教学基本要求的内容、深入提高的内容。

本教材适合高等农林院校以及高等职业技术相应专业的本专科学生使用，也可作为相关科技人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/范文秀，娄天军，侯振雨主编.
2版. —北京：化学工业出版社，2012.8
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-14528-4

I. 无… II. ①范…②娄…③侯… III. ①无机化
学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV.
①O61②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 126531 号

责任编辑：刘俊之
责任校对：宋 夏

装帧设计：韩 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印 装：化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张18¼ 插页1 字数451千字 2012年8月北京第2版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：37.00 元

版权所有 违者必究

《无机及分析化学》第二版编写人员

主 编：范文秀 娄天军 侯振雨

副 主 编：陶建中 郝海玲 侯玉霞 李芸玲

编写人员 （按姓氏汉语拼音排序）：

范文秀	郝海玲	侯玉霞	侯振雨	李 英
李芸玲	娄天军	陶建中	王爱荣	王天喜
杨凤霞	张 焱	赵 宁		

前 言

本书作为高等院校非化学专业“无机及分析化学”课程的教材，适应于高等院校以及高等职业技术（师范）院校中同类专业的教学。也可供综合性大学农林、医学、轻工各类院校师生参考。

“无机及分析化学”主要由化学中的“无机化学”及“分析化学”整合而成，与物理化学、结构化学也密不可分。作为学生必修的一门基础课，主要目的是为学生学好专业基础课、专业课奠定坚实的基础。在保证严格的科学性、相对系统性、鲜明的时代性的前提下，在选材时做到管用、够用、实用，着力基础知识和基本理论，力求避免重复、脱节，舍弃不必要的推导和证明。全书计量单位采用法定计量单位。

本书第一版出版后，在河南科技学院、新科学院以及多所院校的教学实践中使用，受到广大师生的欢迎和好评。根据使用本书第一版反馈的信息和专家意见，以及学科的发展和新世纪教学改革的要求，本书编委会于2012年对书中的部分内容和数据进行了修改和矫正，使得数据更加准确，文字叙述循序渐进，由浅入深，深入浅出，通俗易懂，力求便于自学。

范文秀、娄天军、侯振雨为本书主编，陶建中、郝海玲、侯玉霞、李芸玲为副主编。

参加本书编写工作的有：河南科技学院范文秀、娄天军、侯振雨、陶建中、郝海玲、侯玉霞、李芸玲、李英、王爱荣、杨凤霞、张焱、赵宁、王天喜。

在此向关心本书的各位同仁表示感谢。

由于水平所限，本书与编者的期望尚有不少差距，书中不足之处在所难免，殷切希望同行专家、同仁和读者批评指正。

编 者
2012年4月

第一版前言

本书为高等院校非化学专业“无机及分析化学”课程教材，适用于高等院校以及高等职业技术（师范）院校中同类专业的教学，也可供综合大学农林、医学、轻工各类院校师生参考。

“无机及分析化学”主要由化学专业中的“无机化学”及“分析化学”整合而成，与物理化学、结构化学等也密不可分。作为学生必修的一门基础课，主要目的是为学生学好专业基础课、专业课奠定坚实的化学知识基础。在保证严格的科学性、相对系统性、鲜明时代性的前提下，在选材时做到管用、够用、实用，着力基础知识和基本理论，力求避免重复、脱节，舍弃不必要的推导和证明。全书计量单位采用法定计量单位。

本书最鲜明的特点为：为适应高校实行学分制的要求，文字叙述循序渐进，由浅入深，深入浅出，通俗易懂，力求便于自学。

王泽云、范文秀、娄天军为本书的主编，陶建中、郝海玲、王爱荣、侯振雨为副主编。

参加本书编写的人员为河南科技学院：陶建中、范文秀、娄天军、郝海玲、王爱荣、侯振雨、王泽云、杨凤霞、李英、张焱；东北农业大学：徐亚琴；河南大学：李德亮；河南工业大学：李漫男；新乡市第一卫生学校：齐献敏。

全书采用全体参编人员集体讨论统稿，最后由主编、副主编审稿、修改、定稿。

在教材编写过程中，得到河南科技学院副院长王清连教授、教务处长冯启高、副处长田孟魁同志、河南科技学院化工系主任黄建华教授、河南师范大学化学系常照荣教授的关心和大力支持，在此致以衷心感谢。

由于时间仓促，作者水平有限，书中难免有不妥和疏漏之处，殷切希望同行专家、同仁和广大读者批评指正。

编 者

2005年6月

目 录

第一章 溶液和胶体	1
第一节 溶液.....	1
第二节 稀溶液的依数性.....	5
第三节 胶体	11
思考题与习题	17
第二章 化学热力学基础	18
第一节 基本概念	18
第二节 化学反应的热效应	21
第三节 熵	27
第四节 吉布斯自由能	29
思考题与习题	32
第三章 化学反应速率和化学平衡	34
第一节 化学反应速率	34
第二节 反应速率理论简介	36
第三节 影响化学反应速率的因素	38
第四节 化学平衡	43
思考题与习题	50
第四章 物质结构基础	53
第一节 原子结构基础	53
第二节 分子结构基础	64
第三节 晶体结构基础	71
思考题与习题	74
第五章 分析化学基础知识	76
第一节 分析化学概论	76
第二节 定量分析的误差	77
第三节 有效数字和数据处理	82
第四节 滴定分析	84
思考题与习题	89
第六章 酸碱平衡与酸碱滴定法	91
第一节 电解质溶液	91
第二节 酸碱理论	92
第三节 酸碱平衡	94
第四节 缓冲溶液	99
第五节 酸碱指示剂.....	104
第六节 酸碱滴定法及应用.....	106

思考题与习题	115
第七章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法	117
第一节 沉淀溶解平衡	117
第二节 沉淀滴定法及应用	120
思考题与习题	125
第八章 配位平衡与配位滴定法	126
第一节 配合物的基本概念	126
第二节 配合物的化学键理论	127
第三节 配位平衡	130
第四节 配位滴定法及应用	134
思考题与习题	149
第九章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	151
第一节 氧化还原反应	151
第二节 原电池	154
第三节 电极电势	155
第四节 影响电极电势的因素	158
第五节 电极电势的应用	161
第六节 氧化还原滴定法及应用	163
思考题与习题	171
第十章 吸光光度分析法	174
第一节 吸光光度分析概述	174
第二节 吸光光度分析基本原理	175
第三节 显色反应及其条件的选择	179
第四节 光度测量的误差及测量条件的选择	183
第五节 吸光光度分析方法及仪器	185
第六节 吸光光度分析法的应用	189
思考题与习题	190
第十一章 电势分析法	192
第一节 电势分析法的基本原理	192
第二节 直接电势法测定溶液 pH 值	196
第三节 离子选择性电极	201
第四节 电势滴定法	208
思考题与习题	213
第十二章 现代仪器分析简介	215
第一节 色谱分析法	215
第二节 原子发射光谱分析	220
第三节 原子吸收光谱分析	222
第四节 分子发光分析	224
思考题与习题	228
第十三章 非金属元素选述	229

第一节	卤素及其重要化合物·····	229
第二节	氧、硫、硒及其重要化合物·····	233
第三节	氮、磷、砷及其重要化合物·····	237
第四节	碳、硅、硼及其重要化合物·····	241
第五节	稀有气体、大气、大气污染与防治·····	246
	思考题与习题·····	247
第十四章	金属元素选述·····	250
第一节	碱金属和碱土金属的通性·····	250
第二节	铝、锡和铅·····	255
第三节	过渡金属元素·····	259
第四节	稀土元素及其应用·····	266
第五节	金属元素与环境污染·····	268
	思考题与习题·····	270
附录 ·····		272
附录 I	常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15K, 100kPa) ·····	272
附录 II	弱酸、弱碱的电离平衡常数·····	275
附录 III	常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus$ (298K) ·····	276
附录 IV	常用的缓冲溶液·····	276
附录 V	常见配离子的稳定常数 $K_f^\ominus$ (298K) ·····	277
附录 VI	标准电极电势 (298K) ·····	278
附录 VII	一些氧化还原电对的条件电极电势 φ' (298K) ·····	279
附录 VIII	一些化合物的相对分子质量·····	280
参考文献 ·····		282
元素周期表		

第一章 溶液和胶体

内容提要 本章介绍溶液的浓度、非电解质稀溶液的依数性（即溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降和渗透压）；溶胶的性质、胶团结构、稳定性和聚沉。

第一节 溶 液

一、分散系

（一）分散系的概念

一种或几种物质分散在另一种物质中所形成的体系叫做分散体系，简称分散系。例如糖分散在水中形成糖溶液，黏土分散在水中形成泥浆，水滴分散在空气中形成云雾，奶油、蛋白质和乳糖分散在水中形成牛奶等。分散系中被分散的物质称为分散质，又叫分散相；起分散作用的物质称为分散剂，又叫分散介质。在上述例子中，糖、黏土、水滴、奶油、蛋白质、乳糖等是分散质，水、空气则是分散剂。分散质和分散剂的聚集状态不同，或分散质粒子的大小不同，其分散系的性质也不同。

（二）分散系的分类

分散系的分类方法有两种，一种是按照分散质和分散剂的聚集状态不同，将分散系分为 9 种，见表 1-1；另一种是按照分散质颗粒的大小不同，将分散系分为 3 类，见表 1-2。

表 1-1 分散系按分散质和分散剂聚集状态分类表

分散质	分散剂	实 例	分散质	分散剂	实 例
固	固	矿石、合金、有色玻璃	气	液	汽水、泡沫
液	固	珍珠、硅胶	固	气	烟、灰尘
气	固	泡沫塑料、海绵	液	气	云、雾
固	液	糖水、泥浆	气	气	天然气、空气
液	液	牛奶、石油、酒精			

表 1-2 分散系按分散质颗粒大小分类表

分散系类型	分散质粒子直径/nm	分散系名称	主 要 特 征	
低分子或离子分散系	<1(为小分子、离子或原子)	真溶液(如食盐水)	均相,稳定,扩散快,颗粒能透过半透膜	单相体系
胶体分散系	1~100(为大分子或分子的小聚集体)	高分子溶液(如血液)	均相,稳定,扩散慢,颗粒不能透过半透膜,黏度大	单相体系
		溶胶(如 AgI 溶胶)	多相,较稳定,扩散慢,颗粒不能透过半透膜,对光散射强	多相体系
粗分散系	>100(为分子的大聚集体)	乳浊液(如牛奶) 悬浊液(如泥浆)	多相,不稳定,扩散慢,颗粒不能透过滤纸及半透膜	多相体系

上述两种分类方法各有其特点，本教材采用表 1-2 的分类方法学习溶液和胶体的有关知识。

在一个体系（研究的对象）中，物理性质和化学性质完全相同并且组成均匀的部分称为相。例如一瓶气体（不论有几种气体），各部分的性质完全相同且组成均匀一致，称为气相；一种液体，各部分的性质相同并且组成均匀一致，称之为液相。如果体系中只有一相，该体

系叫做单相体系。含有两相或两相以上的体系则称为多相体系。

二、溶液组成的量度

由两种或两种以上不同物质组成的均匀、稳定的分散体系，称为溶液。通常所说的溶液为液态。若不特别指明，溶液则为水溶液。

溶液组成的量度可用一定量溶液或溶剂中所含溶质的量来表示。由于溶液、溶剂和溶质的量可用物质的量、质量、体积等方式表示，所以溶液组成的量度可用多种方式表示，如物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数和质量分数等。

(一) 物质的量及摩尔质量

(1) 物质的量及其单位 物质的量是国际单位制 SI 规定的一个基本物理量，它是用来表示体系中基本单元数目多少的一个物理量，用符号“ n ”表示，其单位为摩尔（简称摩），符号 mol。

根据 1971 年第十四届国际计量大会的决议，摩尔的定义有两点：

① 摩尔是一物系的物质的量，该物系中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。

② 在使用摩尔时必须指明基本单元，基本单元可以是分子、原子、离子或其他粒子，或是它们的特定组合。

摩尔定义的第一条表明，摩尔既不是质量的单位，也不是数目的单位，而是物质的量的单位。只要物系中所包含基本单元的数目与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等，则该物系的物质的量就是 1mol。由于 0.012kg 碳-12 所含的碳原子数目约为 6.02×10^{23} 个（称为阿伏加德罗常数），所以 1mol 任何物质所包含的基本单元数目约是 6.02×10^{23} 个。

摩尔定义的第二条明确规定，使用摩尔时，必须指明物质的基本单元，最常用的基本单元是分子、原子、离子或用化学式表示的这些粒子的特定组合。如 H_2 、 H 、 $NaOH$ 、 H_2SO_4 、 $\frac{1}{2}H_2SO_4$ 、 $\frac{1}{5}KMnO_4$ 、 SO_4^{2-} 和 $(H_2 + \frac{1}{2}O_2)$ 等。基本单元的选择是任意的，它既可以是实际存在的，也可以根据需要而人为设定。

(2) 摩尔质量 摩尔质量被定义为某物质的质量除以该物质的物质的量：

$$M_B = \frac{m_B}{n_B} \quad (1-1)$$

式中 M_B ——B 物系的摩尔质量， $kg \cdot mol^{-1}$ （或 $g \cdot mol^{-1}$ ）；

m_B ——B 物系的质量，kg 或 g；

n_B ——B 物系的物质的量，mol。

任何基本单元的摩尔质量，当单位为 $g \cdot mol^{-1}$ 时，其数值等于相对原子质量或相对分子质量。例如 H_2 的相对分子质量等于 2，则 $M(H_2) = 2g \cdot mol^{-1}$ 。

由于摩尔质量是与物质的量有关的量，所以在使用摩尔质量时必须指明基本单元。例如： $M(H_2SO_4) = 98.08g \cdot mol^{-1}$ ； $M(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 49.04g \cdot mol^{-1}$ ； $M(\frac{1}{5}KMnO_4) = 31.61g \cdot mol^{-1}$ ，相同质量的某物质，如 $KMnO_4$ ，当选择 $KMnO_4$ 、 $\frac{1}{5}KMnO_4$ 、 $5KMnO_4$ 等不同的基本单元时，由于摩尔质量不同，则物质的量也不相同且有如下关系：

$$n(KMnO_4) = \frac{1}{5}n(\frac{1}{5}KMnO_4) = 5n(5KMnO_4)$$

写成通式:

$$n(B) = an(aB)$$

(二) 溶液组成的量度

(1) 物质的量浓度 溶质 B 的物质的量浓度用符号 “ $c(B)$ ” 表示, 其定义为: 溶液中溶质 B 的物质的量除以溶液的体积。即

$$c(B) = \frac{n_B}{V} \quad (1-2)$$

式中 B——溶质的基本单元;

n_B ——溶液中溶质 B 的物质的量;

V ——溶液的体积;

$c(B)$ ——SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

由于 $c(B)$ 是 n_B 的导出量, 故选择的基本单元不同, 物质的量浓度的数值也不相同。因此, 在使用 $c(B)$ 时也应指明基本单元。例如: 1L 溶液中含有 9.808g 硫酸, 则 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1000\text{mol}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.2000\text{mol}$, $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.2000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

这里需要指出的是, 若不特别指明, 浓度指的就是物质的量浓度。

【例 1】 将 36g 的 HCl 溶于 64g 水中, 配成溶液, 所得溶液的密度为 $1.19\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 求 $c(\text{HCl})$ 为多少?

解: 已知 $m(\text{HCl}) = 36\text{g}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 64\text{g}$, $\rho = 1.19\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,
 $M(\text{HCl}) = 36.46\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1L 溶液中 HCl 的质量为:

$$m(\text{HCl}) = 1.19 \times 1000 \times \frac{36}{36 + 64} = 428\text{ (g)}$$

因为 $n_B = \frac{m_B}{M_B}$ $c(B) = \frac{n_B}{V}$

则 $c(B) = \frac{m_B}{M_B \cdot V}$

$$c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot V} = \frac{428}{36.46 \times 1.0} = 11.7(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

【例 2】 用分析天平称取 1.2346g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 溶解后转移至 100.0mL 容量瓶中定容, 试计算 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 和 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 。

解: 已知 $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1.2346\text{g}$ $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.19\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{1}{6} \times 294.19 = 49.03(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V} = \frac{1.2346}{294.19 \times 100.0 \times 10^{-3}} = 0.04197(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V} = \frac{1.2346}{49.03 \times 100.0 \times 10^{-3}} = 0.2518(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(2) 质量摩尔浓度 质量摩尔浓度的定义为:

$$b(B) = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

式中, n_B 表示溶质 B 的物质的量, mol; m_A 表示溶剂的质量, 常用单位为 kg。 $b(B)$ 表示溶质 B 的质量摩尔浓度其单位由 n_B 、 m_A 决定, 常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

由于质量摩尔浓度与体积无关, 所以其数值不受温度变化的影响。对于较稀的水溶液来说, 质量摩尔浓度近似地等于其物质的量浓度。由于液体溶剂的质量不易称量, 实验室常用物质的量浓度, 但在稀溶液依数性的研究中采用质量摩尔浓度。

(3) 物质的量分数 若溶液是由溶剂 A 和溶质 B 两组分组成, 则溶剂 A 的物质的量分数 x_A , 溶质 B 的物质的量分数 x_B 的定义分别为:

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

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \quad (1-5)$$

显然, $x_A + x_B = 1$ 。

对于多组分体系来说, 则有 $\sum x_i = 1$, 即溶液中各组分的物质的量分数之和等于 1。在使用物质的量分数时必须指明基本单元。

(4) 质量分数 溶液中, 某组分 B 的质量 m_B 与溶液总质量 m 之比, 称为组分 B 的质量分数, 用符号 “ w_B ” 表示, 定义式为:

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-6)$$

质量分数习惯上用百分含量来表示。如氯化钠水溶液的质量分数为 0.1 时, 可写成 $w(\text{NaCl}) = 10\%$ 。

【例 3】 将 2.500g NaCl 溶于 497.50g 水中, 配制成 NaCl 溶液, 所得溶液的密度为 $1.002\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。求氯化钠的物质的量浓度、质量摩尔浓度、物质的量分数和质量分数各是多少?

解: 根据题意可得:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{2.500}{58.44} = 0.04278(\text{mol})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{497.50}{18.02} = 27.61(\text{mol})$$

溶液的体积

$$V = \frac{2.500 + 497.50}{1.002} = 499.0(\text{mL}) = 0.4990(\text{L})$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V} = \frac{0.04278}{0.4990} = 0.08573(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$b(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{m} = \frac{0.04278}{0.4975} = 0.08599(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{NaCl})} = \frac{0.04278}{27.61 + 0.04278} = 1.547 \times 10^{-3}$$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m} = \frac{2.500}{2.500 + 497.50} = 0.005 = 0.5\%$$

(三) 溶液的配制

(1) 由固体试剂配制溶液 由固体试剂配制溶液时, 往往需要先计算固体试剂的质量, 然后再进行称量。

【例 4】 配制 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$ 溶液 250mL ，问需 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多少克？

解：由 $n_B = \frac{m_B}{M_B}$ ， $c(B) = \frac{n_B}{V}$ ， $c(B) = \frac{m_B}{M_B \cdot V}$ 得

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = c(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V = 0.20 \times 249.7 \times 250 \times 10^{-3} = 12.4(\text{g})$$

即配制 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$ 溶液 250mL ，需 $12.4\text{g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

许多固体溶质常含有结晶水，计算所配溶液浓度时，有时要考虑结晶水的影响。

(2) 由液体试剂配制溶液 由液体试剂配制溶液其计算原理和溶液的稀释一样，稀释前后溶质的总量不变。即

$$c_{\text{浓}} \cdot V_{\text{浓}} = c_{\text{稀}} \cdot V_{\text{稀}} \quad (1-7)$$

式中， $c_{\text{浓}}$ 为稀释前溶液的浓度； $V_{\text{浓}}$ 为稀释前溶液的体积； $c_{\text{稀}}$ 为稀释后溶液的浓度； $V_{\text{稀}}$ 为稀释后溶液的体积。

【例 5】 已知浓 H_2SO_4 的密度为 $1.84\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，含 H_2SO_4 96.0% ，试计算 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 、 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 分别是多少。实验室需用 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 450mL ，需要浓 H_2SO_4 多少毫升加入水中稀释？

解：根据题意可知：

$$\rho = 1.84\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} = 1840(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$w = 0.960 \quad M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 49.0(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{\rho \cdot w_B}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} = \frac{1840 \times 0.960}{49.0} = 36.0(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{则 } c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 18.0(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

根据稀释公式

$$c_{\text{浓}} \cdot V_{\text{浓}} = c_{\text{稀}} \cdot V_{\text{稀}}$$

$$18.0V_{\text{浓}} = 2.0 \times 450$$

$$V_{\text{浓}} = 50(\text{mL})$$

即应取该浓 H_2SO_4 50mL 加入水中稀释。

第二节 稀溶液的依数性

溶液的性质一般可分为两类：一类性质由溶质的本性决定，如溶液的颜色、密度、酸性、导电性等，这些性质因溶质不同各不相同；另一类性质则与溶质的本性无关，只与一定量溶剂中所含溶质的粒子数目有关，如不同种类的难挥发非电解质，如葡萄糖、甘油等配成相同浓度的稀溶液，溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降、渗透压等都相同，所以称为溶液的依数性。

一、蒸气压下降

(一) 纯溶剂的蒸气压

物质分子在不停地运动着。在一定温度下，如果将纯水置于密闭的真空容器中，一方

面，水中一部分能量较高的水分子因克服其他水分子对它的吸引而逸出，成为水蒸气分子，这个过程叫蒸发。另一方面，由于水蒸气分子不停地运动，部分水蒸气分子碰到液面又可能被吸引重新回到水中，这个过程叫做凝聚。开始时，因空间没有水蒸气分子，蒸发速率较快，随着蒸发的进行，液面上方的水蒸气分子逐渐增多，凝聚速率随之加快。一定时间后，当水蒸发的速率和水凝聚的速率相等时，水和它的水蒸气处于一种动态平衡状态，即在单位时间内，由水面蒸发的分子数和由气相返回水面的分子数相等。此时的水蒸气称为水的饱和蒸汽，水的饱和蒸汽所产生的压力称为水的饱和蒸气压，简称水的蒸气压。不同温度下水的饱和蒸气压见表 1-3。各种纯液体物质在一定温度下，都具有一定的饱和蒸气压。蒸气压的单位为 Pa 或 kPa。

表 1-3 不同温度下水的饱和蒸气压

温度/℃	饱和蒸气压/kPa	温度/℃	饱和蒸气压/kPa	温度/℃	饱和蒸气压/kPa
0	0.6105	35	5.6230	70	31.1600
5	0.8723	40	7.3760	75	38.5400
10	1.2280	45	9.5832	80	47.3400
15	1.7050	50	12.3300	85	57.8100
20	2.3380	55	15.7400	90	70.1000
25	3.1670	60	19.9200	95	84.5100
30	4.2430	65	25.0000	100	101.3250

(二) 蒸气压下降

在一定温度下，如果在纯溶剂（水）中加入少量难挥发非电解质，如葡萄糖、甘油等，发现在该温度下，稀溶液的蒸气压总是低于纯溶剂（水）的蒸气压，这种现象称为溶液的蒸气压下降。溶液的蒸气压下降等于纯溶剂的蒸气压与溶液的蒸气压之差。

$$\Delta p = p^* - p \tag{1-8}$$

式中 Δp ——溶液的蒸气压下降值；
 p^* ——纯溶剂的蒸气压；
 p ——溶液的蒸气压，实际上是溶液中溶剂的蒸气压。

稀溶液蒸气压下降的原因是由于在溶剂中加入难挥发非电解质后，每个溶质分子与若干个溶剂分子相结合，形成了溶剂化分子，溶剂化分子一方面束缚了一些能量较高的溶剂分子，另一方面又占据了溶液的一部分表面，结果使得在单位时间内逸出液面的溶剂分子相应地减少，达到平衡状态时，溶液的蒸气压必定比纯溶剂的蒸气压低，显然溶液浓度越大，蒸气压下降得越多。

(三) 拉乌尔定律

1887 年，法国物理学家拉乌尔（F. M. Raoult）研究了溶质对纯溶剂蒸气压的影响，提出下列观点：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溶剂在溶液中的物质的量分数，这种定量关系称为拉乌尔定律。其数学表达式为：

$$p = p^* \cdot x_A \tag{1-9}$$

式中 p ——溶液的蒸气压；
 p^* ——纯溶剂的蒸气压；
 x_A ——溶剂在溶液中的物质的量分数。

若用 x_B 表示难挥发非电解质的物质的量分数，则 $x_A + x_B = 1$ ，所以，

$$p = p^* x_A = p^* (1 - x_B) = p^* - p^* x_B$$

$$p^* - p = p^* x_B$$

若用 Δp 表示溶液的蒸气压下降值, 则

$$\Delta p = p^* - p = p^* x_B \quad (1-10)$$

式 (1-10) 表明: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降 (Δp), 与溶质的物质的量分数 (x_B) 成正比。这一结论可作为拉乌尔定律的另一表述。

$$\text{因为 } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{当溶液很稀时, } n_A \gg n_B \quad \text{则 } x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

$$\text{所以 } \Delta p = p^* x_B \approx p^* \frac{n_B}{n_A}$$

$$\text{因为 } n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$$\text{则 } \Delta p = p^* \cdot \frac{n_B}{m_A} \cdot M_A = p^* \cdot b(B) \cdot M_A$$

在一定温度下, p^* 和 M_A 为一常数, 用 K 表示, 则

$$\Delta p = K \cdot b(B) \quad (1-11)$$

因此, 拉乌尔定律又可表述为: 在一定的温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降, 近似地与溶质的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的种类无关。

二、溶液的沸点上升

某纯液体的蒸气压等于外界压力时, 就产生沸腾现象 (液体的表面和内部同时进行汽化的过程称为沸腾), 此时的温度称为沸点。因此, 沸点与压力有关。液体的蒸气压等于外界大气压时的温度, 便是该液体的正常沸点。如水的正常沸点是 373.15K (100°C), 此时水的饱和蒸气压等于外界大气压 101.325kPa。

图 1-1 是水、冰和溶液的蒸气压曲线。可以看出, 溶液的蒸气压在任何温度下都小于水的蒸气压。在 373.15K 时, 即 T_b^* (水的正常沸点) 处, 水的蒸气压正好等于外压 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, 水可以沸腾, 而此时溶液的蒸气压小于 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, 溶液不能沸腾。要使溶液的蒸气压达到此值, 就必须继续加热到 T_b (溶液的沸点)。由于 $T_b > T_b^*$, 所以溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点, 这种现象称为溶液的沸点上升。若用 ΔT_b 表示溶液的沸点上升值, 则

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad (1-12)$$

由于溶液沸点上升的根本原因是溶液的蒸气压下降, 所以, 溶液浓度越高, 其蒸气压越低, 沸点上升越高。溶液的沸点上升 ΔT_b 也与溶质的质量摩尔浓度 $b(B)$ 成正比。其数学表达式为:

$$\Delta T_b = K_b \cdot b(B) \quad (1-13)$$

式中 ΔT_b ——溶液的沸点上升值, K 或 °C;

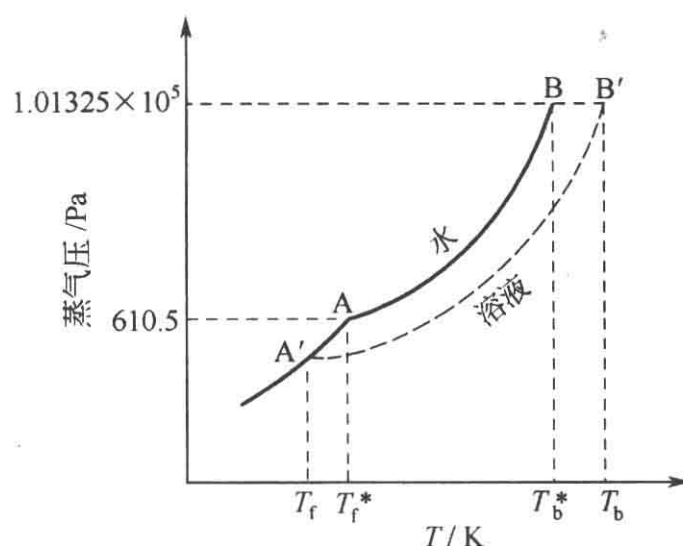


图 1-1 水、冰和溶液的蒸气压曲线
AB—纯水的蒸气压曲线; A'B'—稀溶液的蒸气压曲线; AA'—冰的蒸气压曲线

K_b ——指定溶剂的质量摩尔浓度沸点上升常数， $K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

K_b 的大小只与溶剂的性质有关，而与溶质无关。不同的溶剂有不同的 K_b 值，一些常见溶剂的 K_b 值列于表 1-4 中。根据式 (1-13) 既可以计算溶液的沸点，也可以测定难挥发非电解质的摩尔质量。

表 1-4 一些常见溶剂的 K_b 和 K_f 值

溶 剂	T_b^*/K	$K_b/(K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	T_f^*/K	$K_f/(K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	373.15	0.512	273.15	1.86
苯	353.25	2.53	278.65	5.12
酚	454.35	3.60	313.15	7.27
醋酸	391.15	2.93	290.15	3.90
环己烷	354.15	2.79	279.65	20.20
樟脑	481.15	5.95	351.15	40.00
氯仿	334.41	3.63	209.65	4.68

【例 6】 在 200g 水中溶解 10g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)，求该溶液在压力为 101.3kPa 时的沸点。已知 $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 由表 1-4 可知，水的 $K_b=0.512\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$b(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{C}_6)=\frac{10 \times 1000}{180 \times 200}=0.278(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\Delta T_b=0.512 \times 0.278=0.14(\text{K})$$

$$T_b=T_b^*+\Delta T_b=373.15+0.14=373.29(\text{K})$$

三、溶液的凝固点下降

物质的凝固点是在一定外压下，该物质的固相蒸气压与液相蒸气压相等时的温度。溶液的凝固点实际上就是溶液中溶剂的蒸气压与纯固体溶剂的蒸气压相等时的温度。

从图 1-1 可知，A 点是水的凝固点，其对应的温度为 T_f^* (273.15K)，此时水的蒸气压与冰的蒸气压相等，都等于 610.5Pa，固液两相达成平衡，水和冰共存。而 273.15K (0 $^{\circ}\text{C}$) 时溶液的蒸气压小于 610.5Pa，即小于 273.15K (0 $^{\circ}\text{C}$) 时冰的蒸气压，此时溶液和冰不能共存。若两者接触则冰将溶化，所以 273.15K (0 $^{\circ}\text{C}$) 不是溶液的冰点。从图中曲线可以看出，冰、水和溶液的蒸气压虽然都是随温度的下降而减少，但冰减小的幅度大，在交点 A' 处，溶液的蒸气压与冰的蒸气压相等，冰和溶液达成平衡。交点对应的温度 T_f 就是溶液的凝固点。因为 $T_f<T_f^*$ ，所以溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点，这种现象称为溶液的凝固点下降。若用 ΔT_f 表示溶液的凝固点下降值，则

$$\Delta T_f=T_f^*-T_f$$

与溶液的沸点上升一样，溶液的凝固点下降也是由溶液的蒸气压下降引起的，所以难挥发非电解质稀溶液的凝固点下降 ΔT_f 也与溶质的质量摩尔浓度 $b(\text{B})$ 成正比。其数学表达式为：

$$\Delta T_f=K_f \cdot b(\text{B}) \tag{1-14}$$

式中， ΔT_f 为溶液的凝固点下降值，K 或 $^{\circ}\text{C}$ ； K_f 为指定溶剂的质量摩尔浓度凝固点下降常数， $K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

同 K_b 一样， K_f 也只与溶剂的性质有关，而与溶质的性质无关。一些常见溶剂的 K_f 值也列于表 1-4 中。

根据溶液的沸点上升、凝固点下降与溶质的质量摩尔浓度的关系，可以利用它们来测定