



全国高等农林专科统编教材

全国普通高等农林专科课程建设委员会

无机及分析化学

农林各专业通用

宁开桂 主编

高等教育出版社

351

全国高等农林专科统编教材

无机及分析化学

(农林各专业通用)

宁开桂 主编



A0949036

高等教育出版社

内容提要

本书是全国普通高等农林专科课程建设委员会组织的全国普通高等农林专科学校统编教材。在教材编写中编委会强调:教材的基础理论以“必需”和“够用”为度,以应用为目的,以掌握概念、强化应用为重点,着眼于培养学生的动手能力。无机化学部分在讨论原子分子结构、溶液性质、元素周期律和四大化学平衡基础上,讨论农业常见元素的性质。分析化学部分在介绍定量分析化学基础知识基础上,讨论了酸碱、配位等滴定分析法及吸光光度法和电位分析法的原理、测定条件、仪器设备和定量方法。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/宁开桂主编. —北京:高等教育出版社,
1999(2001重印)

全国高等农林专科学校教材

IS BN 7-04-007542-3

I. 无… II. 宁… III. ①无机化学-高等学校-教材②分
析化学-高等学校-教材 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 17036 号

无机及分析化学

宁开桂 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

电 话 010—64054588

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

邮政编码 100009

传 真 010—64014048

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京联华印刷厂

开 本 787×1092 1/16

印 张 15.25

字 数 360 000

插 页 1

版 次 1999 年 8 月第 1 版

印 次 2001 年 7 月第 3 次印刷

定 价 13.20 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

本教材是在教育部领导下,由全国农林专科课程建设委员会组织的第二批全国农林专科统编教材。由十二所农林院校教师组成的编委会,认真学习领会原国家教委《关于“九五”期间普通高等教育教材建设与改革意见》等文件精神,本着“满足需要、力争配套、突出特色、提高质量”的原则,充分讨论了农林专科教育的特色、教学计划和教学大纲,分工撰写的。

无机及分析化学是农林专科的一门重要公共基础课。本教材在原子分子结构、元素周期律和四大化学平衡基础上,讨论农业常见元素及其化合物的组成、结构、性质及其变化规律;在介绍定量分析基础知识基础上,讨论了主要分析方法的原理、测定条件、仪器设备使用和定量方法,为学习后继课程和从事专业实践奠定基础。

农林专科教材除应具有较高的思想性、科学性、先进性和实践性外,更应体现专科特色。教材内容应面向 21 世纪提高人才素质的需要,更紧贴“从事农林技术推广应用或生产管理”的培养目标。强调基础理论以必需够用为度,以应用为目的,以掌握概念、强化应用为重点,突出在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,更有利于学生基本功和动手能力的培养。但是,由于时间仓促和编者水平有限,缺点和错误之处在所难免,敬请广大师生批评指正。

本教材授课时间一般需 60 学时,适用于普通农林专科各专业,也可供高等教育自学考试和其它成人教育参考。教材中注有“*”号的章节由各校根据专业的需要自行选择。与本教材配套的《无机及分析化学实验》教材另行编写出版。

参加编写的有(按章节顺序依次排名):贾之慎、陈睿、韩晓霞、沈喜海、易年生、宁开桂、季成龙、仝克勤、江文世、彭汝芳、刘兴艳、陈希军。初稿无机化学部分由贾之慎修改,分析化学部分由季成龙修改,最后由宁开桂通读统稿。

本教材的出版得到中国农业大学、浙江农业大学、河北张家口农业高等专科学校和高等教育出版社的大力支持和帮助,在此一并致谢。

编 者

1999 年 1 月 8 日

第一章 溶液和胶体

学习要求

1. 了解分散系的分类及主要特征。
2. 熟练掌握常用浓度的表示方法,并掌握其相互换算关系。
3. 掌握稀溶液的通性及其应用。
4. 熟悉胶体的基本概念、结构及其性质等。
5. 了解高分子溶液、表面活性物质、乳浊液的基本概念和特征。

第一节 溶液的一般概念

溶液作为物质存在的一种形式广泛存在于自然界中,它与生物体的生存、发展有着密切的关系。例如,人们的日常生活用水就是含有一定矿物质的水溶液;绝大多数化学反应以及生物体内的各种生理、生化反应也都是在溶液体系中进行的。此外,科学研究和工农业生产也都与溶液密不可分。因此,很有必要学习和掌握有关溶液的一些基础知识。

一、分散系

人们用观察、实验等方法进行科学研究及生产实践时,必须首先确定所要研究的对象,这种被研究的对象就称为体系。物质除了以气态、液态和固态的形式单独存在以外,还常常以一种(或多种)物质分散于另一种物质之中的形式存在,这种形式的体系称之为分散系。例如,粘土微粒分散在水中成为泥浆;乙醇分子分散在水中成为乙醇水溶液;奶油分散在水中成为牛奶等。在分散系中,被分散了的物质称为分散质,而容纳分散质的物质称为分散剂。分散质处于分割成粒子的不连续状态,而分散剂则处于连续的状态。在分散系内,分散质和分散剂可以是固体、液体或气体,故按分散质和分散剂的聚集状态分类,分散系可以有九种,见表1-1。

表 1-1 按聚集状态分类的各种分散系

分散质	分散剂	实 例
气	气	空气、家用煤气
液	气	云、雾
固	气	烟、灰尘
气	液	泡沫、汽水
液	液	牛奶、豆浆、农药乳浊液
固	液	泥浆、油漆
气	固	泡沫塑料、木炭
液	固	肉冻、硅胶
固	固	红宝石、合金、有色玻璃

由于生物体内的各种生理、生化反应都是在液体介质中进行的,因此,本课程主要讨论分散剂是液体的液态分散系的一些基本性质。按分散粒子的大小,常把液态分散系分为三类,见表1-2。

表 1-2 按分散质粒子大小分类的各种分散系

分子或离子分散系 (粒子直径小于 1nm)	胶体分散系 (粒子直径在 1~100 nm 之间)		粗分散系 (粒子直径大于 100 nm)
低分子物质溶液 (分散质是小分子)	高分子溶液 (分散质是大分子)	胶体溶液 (分散质是分子的小集合体)	浊液 (分散质是分子的大集合体)
最 稳 定	很 稳 定	稳 定	不 稳 定
电子显微镜也不可见	超显微镜可觉察其存在		一般显微镜可见
能透过半透膜	能透过滤纸,不能透过半透膜		不能透过紧密滤纸
单 相 体 系		多 相 体 系	

溶液、胶体溶液、高分子溶液和乳浊液都属于液态分散系,这些液态分散系与农业、生物科学有密切关系。研究这些分散系,了解它们的性质,对学习后续课程和今后的工作实践有着重要的实际意义。因此,本章将分别介绍这些液态分散系的基本知识。

二、溶液浓度的表示方法

溶液的性质在很大程度上与溶液组成有关。在此,介绍几种最常见的溶液组成量度的表示方法。

(一) B 的物质的量浓度

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浓度就是指溶液的物质的量浓度。用符号 c_B 表示,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

式中, n_B 为物质 B 的物质的量, SI 单位为 mol; V 为混合物的体积, 对溶液而言, 就是溶液的体积, SI 单位为 m^3 , 常用的非 SI 单位为 L, 故浓度的常用单位为 $mol \cdot L^{-1}$ 。

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。而溶液的浓度单位是由基本单位“mol”推导得到的, 所以在使用浓度单位时也必须注明所表示物质的基本单元。

例如, $c(KMnO_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 与 $c(1/5KMnO_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的两种溶液, 它们浓度数值虽然相同, 但是, 它们所表示 1L 溶液中所含 $KMnO_4$ 的质量是不同的, 分别为 15.8g 与 3.16g。

(二) 溶质 B 的质量摩尔浓度

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:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-2)$$

式中, b_B 是溶质 B 的质量摩尔浓度, 其 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; n_B 是溶质 B 的物质的量, 单位为 mol ; m_A 是溶剂的质量, 单位为 kg 。

由于物质的质量不受温度的影响, 所以溶液的质量摩尔浓度是一个与温度无关的物理量。因此, 它通常被用于稀溶液依数性的研究和一些精密的测定中。而对于浓度较稀的水溶液来说, 1L 溶液的质量约为 1kg, 因此质量摩尔浓度近似等于其物质的量浓度。

(三) 物质 B 的质量浓度

物质 B 的质量浓度为物质 B 的质量除以溶液的总体积。B 的质量浓度为

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

式中, ρ_B 为 B 的质量浓度, 单位和密度的单位相同, 常用 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 等, V 为溶液的体积, 常用单位为 L 或 mL, m_B 为 B 的质量, 常用单位为 kg 或 g。

(四) B 的摩尔分数

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

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-3)$$

式中, x_B 是 B 的摩尔分数; n_B 是 B 的物质的量, 单位为 mol ; n 是混合物的物质的量, 单位为 mol 。故摩尔分数的单位为 1。

对于一个两组分的溶液体系来说, 其溶质的摩尔分数与溶剂的摩尔分数分别为:

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

而 $x_A + x_B = 1$ 。若将这个关系推广到任何一个多组分体系中, 则都存在 $\sum x_i = 1$ 。

(五) B 的质量分数

B 的质量与混合物的质量之比, 称为 B 的质量分数, 其数学表达式为:

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-4)$$

式中 m_B 为 B 的质量, 常用单位为 kg 或 g; m 为混合物的质量, 常用单位为 kg 或 g; w_B 表示 B 的质量分数, 与物质的摩尔分数一样, 它的单位也是 1。

[例 1-1] 求质量分数为 10% 的 NaCl 水溶液中溶质和溶剂的摩尔分数各为多少?

解: 根据题意, 100 g 溶液中含有 NaCl 10g, 水 90g, 即 $m(\text{NaCl}) = 10\text{g}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 90\text{g}$ 。

因此,
$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{10\text{g}}{58.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.17 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90\text{g}}{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0 \text{ mol}$$

所以,
$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{NaCl})} = \frac{5.0\text{mol}}{(5.0 + 0.17)\text{mol}} = 0.97$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.17\text{mol}}{(0.17 + 5.0)\text{mol}} = 0.03$$

(六) 几种溶液度量方法之间的关系

1. 物质的量浓度与质量分数的关系 如果已知一个溶液的密度(ρ),同时已知溶液中溶质的质量分数(w),则该溶液的浓度可表示为:

$$c = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{m_B}{M_B m / \rho} = \frac{\rho m_B / m}{M_B} = \frac{w_B \rho}{M_B} \quad (1-5)$$

其中, $V = m / \rho$, $w_B = m_B / m$ 。

式中, c_B 为溶液中 B 组分的物质的量浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; w_B 为溶液中 B 组分的质量分数; ρ 为溶液的密度, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$; M_B 为 B 组分的摩尔质量, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 物质的量浓度与质量摩尔浓度的关系 如果已知某溶液的密度(ρ)和溶液的总质量(m), 则有

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B}{m / \rho} = \frac{n_B \rho}{m}$$

若该体系是一个两组分体系, 且 B 组分的含量较少, 则 $m \approx m_A$, 上式可近似成为

$$c_B = \frac{n_B \rho}{m} \approx \frac{n_B \rho}{m_A} = b_B \rho \quad (1-6)$$

若该溶液是一个较稀的水溶液, 其密度 $\rho \approx 1.0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$c_B \approx b_B \quad (1-7)$$

值得注意的是(1-6), (1-7)式两个关系都是在溶液浓度较小的时候才能成立, 对于浓度较大的溶液来说, 使用以上两个式子就会产生较大的误差, 所以在具体使用时一定要注意所给的条件。

3. 物质的量浓度与质量浓度的关系 根据质量浓度定义

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} = \frac{n_B M_B}{V} = c_B M_B$$

【例 1-2】 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 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解: 根据公式:

$$c_B = \frac{w_B \rho}{M_B}$$

则有

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4) \rho}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.96 \times 1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}{98.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{w(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \rho}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.96 \times 1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}{98.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1/2} = 36.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

从以上这个例子可以看出, 同样一个溶液, 由于基本单元选择不同, 其浓度的数值不相同。

【例 1-3】 欲配制 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 500 mL, 问应取密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸, 其 $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 36.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据公式: $c_A V_A = c_A' V_A'$

$$V(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.500 \text{ L}}{36.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.0014 \text{ L} = 1.4 \text{ mL}$$

由于溶液的体积与物质的量无关, 所以, $V(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)$ 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 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓硫酸 1.4 mL , 边搅拌边加蒸馏水至 500 mL 刻度, 即得 $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 500 mL 。

【例 1-4】有一质量分数为 4.64% 的醋酸, 在 20°C 时, $\rho = 1.005 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求其浓度和质量摩尔浓度。

解: 根据公式:

$$c_B = \frac{w_B \rho}{M_B}$$

则

$$c(\text{HAc}) = \frac{1.005 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0464}{60.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.777 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于该醋酸溶液浓度较小, 可以用公式(1-6)来计算质量摩尔浓度。

则

$$b_B \approx \frac{0.777 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.005 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.773 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

从上面计算结果可知, 浓度较小的水溶液其物质的量浓度确实近似等于质量摩尔浓度。

第二节 稀溶液的依数性

我们知道溶液有两大类性质, 一类性质与溶液中溶质的本性有关, 比如, 溶液的颜色、密度、酸碱性和导电性等; 另一类性质与溶液中溶质的独立质点数有关, 而与溶质的本身性质无关。如溶液的蒸气压、凝固点、沸点和渗透压等。特别值得注意的是后一类性质, 对于难挥发的非电解质的稀溶液来说, 它们表现出一定的共同性和规律性。我们把这一类性质称为稀溶液的通性, 也称为稀溶液的依数性。这些性质包括: 稀溶液蒸气压的下降、沸点升高、凝固点降低和稀溶液的渗透压。

一、溶液的蒸气压下降

我们知道, 任何纯溶剂在一定温度下, 都存在一个饱和蒸气压(p°)。此时, 在单位面积的溶剂表面上, 蒸发为气态的溶剂粒子数目与气态粒子凝聚成液态的溶剂粒子数目相等, 即在溶剂表面存在着一个蒸发与凝聚的动态平衡。如果在纯溶剂中加入一定量的非挥发性溶质, 溶剂的表面就会少量地被溶质粒子所占据, 溶剂的表面积相对减小, 所以单位时间内逸出液面的溶剂分子数相对比纯溶剂要少。所以, 达到平衡时溶液的蒸气压就要比纯溶剂的饱和蒸气压低(见图 1-1)。

法国物理学家拉乌尔(Raoult F M)在 1887 年总结出一条关于溶剂蒸气压的规律。他指出: 在一定的温度下, 稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压

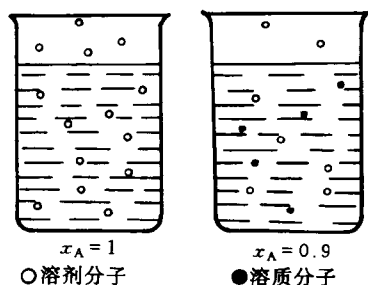


图 1-1 溶液蒸气压下降示意图

与溶液中溶剂的摩尔分数的乘积。其数学表达式为：

$$p = p^{\circ} x_A \quad (1-8)$$

式中, p 为溶液的蒸气压, 单位为 Pa; p° 为溶剂的饱和蒸气压, 单位为 Pa; x_A 为溶剂的摩尔分数。

对于一个两组分的体系来说, 由于 $x_A + x_B = 1$, 即 $x_A = 1 - x_B$, 所以

$$p = p^{\circ}(1 - x_B) = p^{\circ} - p^{\circ} \cdot x_B$$

$$p^{\circ} - p = p^{\circ} \cdot x_B$$

而 $p^{\circ} - p$ 为溶剂的蒸气压下降值(Δp), 所以

$$\Delta p = p^{\circ} x_B \quad (1-9)$$

式中, Δp 为溶液的蒸气压下降值, 单位为 Pa; x_B 为溶质的摩尔分数。

因此, 拉乌尔的结论又可表示为: “在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降值与溶质的摩尔分数成正比”, 通常称这个结论为拉乌尔定律。

二、溶液的沸点升高和凝固点降低

溶液的沸点是指“当溶液的蒸气压等于外界压力(大气压)时, 溶液的温度”。在前面我们曾经讨论过溶液的蒸气压要比纯溶剂的蒸气压低, 也就是说在某一温度, 纯溶剂已经开始沸腾, 而溶液由于蒸气压低却还未能沸腾。为了使溶液也能在常压下沸腾, 就必然给溶液加热, 促使溶剂分子热运动, 以增加溶液的蒸气压。当溶液的蒸气压达到外界压力时, 溶液开始沸腾。此时溶液的温度就要比纯溶剂的温度来得高(见图 1-2)。

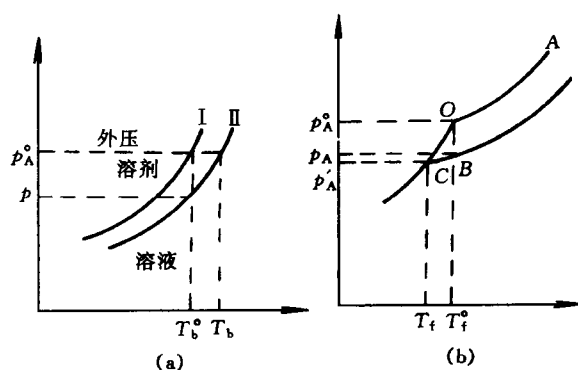


图 1-2 稀溶液的沸点升高(a)和凝固点降低(b)示意图

如纯水在 373.15 K 时, 其蒸气压为 101.3 kPa (与大气压相等), 开始沸腾。如果在同样温度的纯水中加入难挥发的非电解质, 溶液不再沸腾, 这是由于溶液的蒸气压降低造成的。只有温度大于 373.15 K 时, 其蒸气压等于 101.3 kPa, 水溶液重新开始沸腾。溶液越浓, 其蒸气压降低

越多,则溶液沸点升高越多,其关系为:

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

式中, ΔT_b 为溶液沸点的变化值,单位为 K 或 $^{\circ}\text{C}$; K_b 为溶液沸点升高常数,单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

K_b 只与溶剂的性质有关,而与溶质的本性无关。不同的溶剂有不同的 K_b 值,它们可以通过理论推算,也可以由实验测得。表 1-3 中例举几种常见溶剂的 K_b 。

表 1-3 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) $_2\text{CO}$]	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

溶液的凝固点比纯溶剂的凝固点低是一个常见的自然现象,例如海水由于含有大量的盐分,因此比纯水要在更低的温度下才结冰。在 101.3 kPa 下纯液体和它的固相成平衡时温度就是该液体的正常凝固点,这时候物质固相的蒸气压与液相蒸气压相等。纯溶剂加入溶质以后,溶剂的蒸气压就会下降。如果原来是一个固相与液相共存的平衡体系,此时平衡就会破坏,于是固相就要通过融化成液相,以此来增加液相的蒸气压,从而使体系重新达到平衡。在固相融化过程中,要吸收体系的热量,因此在新平衡点的温度就要比原平衡点温度低(见图 1-2b)。从水的相图上可以看出,冰蒸气压曲线的下降坡度比水溶液蒸气压曲线来得大,所以在 273 K 以下某一温度,这两条曲线会相交。在交点处,冰的蒸气压与溶液的蒸气压相等,此时体系的温度为溶液的凝固点。从图上可以看出,该温度要比冰—水体系的凝固点低,与溶液沸点升高一样,溶液凝固点降低也与溶质的含量有关,即

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

式中, ΔT_f 为溶液凝固点降低值,单位为 K 或 $^{\circ}\text{C}$; K_f 为溶液凝固点降低常数,单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

溶液的沸点升高和凝固点降低都与加入的溶质的质量摩尔浓度成正比,而质量摩尔浓度又与溶质的相对分子质量有关。因此,可以通过对溶液沸点升高和凝固点降低的测定来估算溶质的相对分子质量。由于溶液凝固点降低常数要比沸点升高常数来得大,而且溶液凝固点的测定也要比沸点测定容易,因此通常用测凝固点的方法来估算溶质的相对分子质量。由于凝固点的测定是在低温下进行的,所以被测试样的组成与结构不会遭到破坏。因此,该方法通常用于生物体液及易被破坏的试样体系中可溶性物质浓度的测定。表 1-4 列举了几种常见溶剂的 K_f 值。

【例 1-5】 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:根据公式: $\Delta T_f = K_f b_B$ 则有

$$\Delta T_f = K_f \frac{m_B}{m_A M_B}$$

所以有

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f}$$

由于该溶液的浓度较小,所以 $m_A + m_B \approx m_A$, 即 $m_B/m_A \approx 1.0\%$

$$M_B = \frac{1.83 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.0\%}{273.15 \text{ K} - 273.05 \text{ K}} = 0.183 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

算得溶质的相对分子质量为 183。

表 1-4 几种溶剂的 T_f 和 K_f 值

溶 剂	T_f/K	$K_f/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水(H_2O)	273.15	1.86
苯(C_6H_6)	278.66	5.12
硝基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$)	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

现代科学研究表明,植物的抗旱性和抗寒性与溶液蒸气压下降和凝固点降低规律有关。当植物所处的环境温度发生较大改变时,植物细胞中的有机体就会产生大量的可溶性的碳水化合物来提高细胞液的浓度,细胞液浓度越大,其凝固点降低越大,使细胞液能在较低的温度环境中不冻结,从而表现出一定的抗寒能力。同样,由于细胞液浓度增加,细胞液的蒸气压下降较大,使得细胞的水分蒸发减少,因此表现出植物的抗旱能力。利用溶液凝固点降低的性质,还可以将冰盐混合物作为降温之用。如在冰的表面撒上盐,盐就溶解在冰表面上的少量水中,形成盐溶液,而造成溶液的蒸气压下降。当蒸气压低于冰的蒸气压时,冰就要融化。随着冰的融化要吸收大量的热,于是冰盐混合物的温度降低。若用冰盐混合物,凝固点温度可降低到 -22.4°C ;若用 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和水,可降低到 -55°C 。故盐和冰混合而成的冷冻剂,广泛应用于水产品和食品的保存和运输。在冬天,汽车的水箱中加入甘油、乙二醇或乙醇,还可以防止水的冻结。

三、溶液的渗透压

我们知道溶质在溶剂中的溶解是由于溶质粒子扩散运动的结果。这种粒子的热扩散运动使得溶质从高浓度处向低浓度处迁移。同时溶剂粒子也发生类似的迁移。当双向迁移达到平衡时,溶质在溶剂中的溶解达到最大程度。在此,我们将这种物质自发地由高浓度处向低浓度处迁移的现象称为扩散。扩散现象不但存在于溶质与溶剂之间,它也存在于任何不同浓度的溶液之间。如果在两个不同浓度的溶液之间,存在一种能有选择地通过或阻止某些粒子的物质(即半透膜),那么在两溶液之间会出现什么现象?在此,以蔗糖水溶液与纯水形成的体系为例,作一说明(见图 1-3)。在一个连通器的两边各装着蔗糖溶液与纯水,中间用半透膜将它们隔开。在扩散开始之前,连通器两边的玻璃柱中的液面高度是相同的。经过一段时间的扩散以后,玻璃柱内的

液面高度不再相同,蔗糖溶液一边的液面比纯水的液面要高。这是因为半透膜能够阻止蔗糖分子向纯水一边扩散,却不能阻止水分子向蔗糖溶液的扩散。由于在单位体积内纯溶剂中溶剂分子比糖溶液中的溶剂分子多,因此进入溶液中的水比离开的水多,所以蔗糖溶液的液面升高。像这种由物质粒子通过半透膜自动扩散的现象称为渗透。随着糖溶液液面的升高,液柱的静压力增大,使糖溶液中水分子通过半透膜的速度加快。当压力达到一定值时,在单位时间内从两个相反方向通过半透膜的水分子数相等,此时渗透达到平衡,两侧液面不再发生变化。这种为维持只允许溶剂通过的膜所隔开的溶液与纯溶剂之间的渗透平衡而需要的超额压力叫渗透压。换句话说渗透压就是阻止渗透作用进行时所需加给溶液的额外压力。对于由两个不同浓度溶液构成的体系来说,只有当半透膜两侧溶液的浓度相等时,渗透才会终止。这时溶液两边的渗透压相等,该溶液称为等渗溶液。

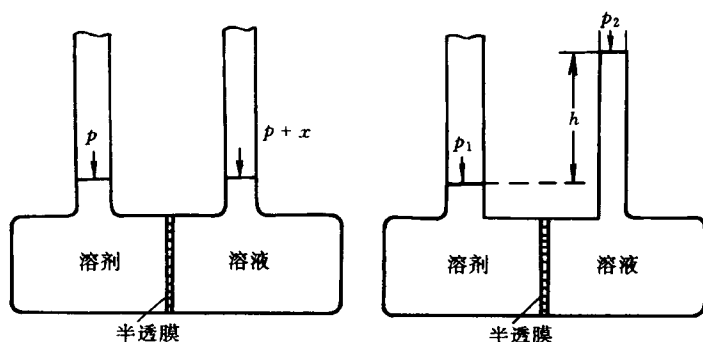


图 1-3 渗透压示意图

稀溶液的渗透压与浓度、温度的关系可以用下式表示:

$$\Pi V = n_B RT$$

即

$$\Pi = c_B RT \quad (1-12)$$

式中, Π 是溶液的渗透压, 单位为 Pa; c_B 是溶液的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; R 是气体常数, 为 $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 是体系的温度, 单位为 K。

由此可以看出, 通过对溶液渗透压的测定, 也能估算出溶质的相对分子质量。

【例 1-6】 有一蛋白质的饱和水溶液, 每升含有蛋白质 5.18 g, 已知在 298.15 K 时, 溶液的渗透压为 413 Pa, 求此蛋白质的相对分子质量。

解: 根据公式:

$$\Pi = c_B RT$$

得

$$M_B = \frac{m_B RT}{\Pi V} = \frac{5.18 \text{ g} \times 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}{413 \text{ Pa} \times 1 \text{ L}} = 30\,569 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即该蛋白质的相对分子质量为 30 569。

渗透作为一种自然现象,广泛地存在于动植物的生理活动之中。我们知道生物体内所占比例最高、作用最大的是水分。因此,生物体中的细胞液和体液都是水溶液,它们具有一定的渗透压,而且生物体内的绝大部分膜都是半透膜。因此渗透压的大小与生物的生长与发育有着密切的关系。例如,将淡水鱼放入海水中,由于其细胞液浓度较低,因而渗透压较小。它在海水中就会因细胞大量失去水分而死亡。植物也一样,当在它的根部施肥过多,就会造成作物细胞脱水而枯萎。人体也是如此,在正常情况下,人体内血液和细胞液具有的渗透压大小相近。当人体发烧时,由于体内水分的大量蒸发,血液浓度增加,其渗透压加大,若此时不及时补充水分,细胞中的水分就会因为渗透压低而向血液渗透,于是就会造成细胞脱水,给生命带来危险。所以人体发高烧时,需要及时喝水或通过静脉注射与细胞液等渗的生理盐水和葡萄糖溶液以补充水分。

渗透作用在工业上的应用也是很广泛的,比如“反渗透技术”就是一个例子,所谓“反渗透技术”就是在渗透压较大的溶液一边加上比其渗透压还要大的压力,迫使溶剂从高浓度溶液处向低浓度处扩散,从而达到浓缩溶液的目的。像一些不能或不适合在高温条件下浓缩的物质,可以利用常温渗透浓缩的方法进行浓缩。比如速溶咖啡和速溶茶的制造就利用到这种方法。同时,“反渗透技术”还可以用于海水的淡化。

通过以上有关稀溶液的一些性质的讨论,可以总结出一条关于稀溶液的定理:难挥发、非电解质稀溶液的某些性质(蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压)与一定量的溶剂中所含溶质的物质的量成正比,而与溶质的本性无关。

应该指出,稀溶液的各项通性,不适用于浓溶液和电解质。因为在浓溶液中,溶质浓度大,使溶质粒子之间的相互影响大为增加,因此浓溶液中情况比较复杂,使简单的依数性的定量关系不再适用。电解质溶液的蒸气压、凝固点、沸点和渗透压的变化要比相同浓度的非电解质溶液都大。这是因为相同浓度的电解质溶液在溶液中会电离产生正负离子,因此它所具有总的粒子数就要多。此时稀溶液的依数性取决于溶质分子、离子的总组成量度,稀溶液通性所指定的定量关系不再存在,必须加以校正。

第三节 胶体溶液

我们从表 1-2 分散系的分类可以看出,胶体分散系是由颗粒直径在 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ 的分散质组成的体系。它可分为两类:一类是胶体溶液,又称溶胶。它是由一些小分子化合物聚集成一个单独的大颗粒多相集合体系,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶液和 As_2S_3 溶液等。另一类是高分子溶液,它是由一些高分子化合物所组成的溶液。高分子化合物由于其分子结构较大,其整个分子大小属于胶体分散系,因此它表现出许多与胶体相同的性质,所以我们把高分子化合物溶液看作是胶体的一部分,如淀粉溶液和蛋白质溶液等。事实上,它们是一个均相的真溶液。在这一节中,我们主要介绍胶体的结构和性质。

一、分散度和表面吸附

由于溶胶体系是一个多相体系,因此相与相之间就会存在界面,有时也将相与相之间的界面称为表面。分散系的分散度常用比表面积来衡量,所谓比表面积就是单位体积分散质的总表面积。其数学表达式为:

$$s = \frac{S}{V} \quad (1-13)$$

式中, s 为分散质的比表面积, 单位是 m^{-1} ; S 为分散质的总表面积, 单位是 m^2 ; V 为分散质的体积, 单位是 m^3 。

从上面的公式中可以看出, 单位体积的分散质表面积越大, 即分散质的颗粒越小, 则比表面积越大, 因而体系的分散度越高。例如, 一个 1 cm^3 的立方体, 其表面积为 6 cm^2 , 比表面积为 $6 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ 。如果将其分成边长为 10^{-7} cm 的小立方体, 共有 10^{21} 个, 则其总面积为 $6 \times 10^7 \text{ cm}^2$, 比表面积为 $6 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ 。由此可见, 其表面积增加了 10^7 倍。而胶体的粒子大小处在 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$, 所以溶胶粒子的比表面积非常大, 正是由于这个原因溶胶具有某些特殊的性质。

处在物质表面的质点, 如分子、原子、离子等, 其所受的作用力与处在物质内部的不同质点所受的作用力大小并不相同。对于处在同一相中的质点来说, 其内部质点由于同时受到来自其周围各个方向, 并且大小相近的作用力, 因此它所受到的总的作用力为零。而处在物质表面的质点就不同, 由于在它周围并非都是相同的质点, 所以它受到的来自各个方向的作用力的合力就不等于零。该表面质点总是受到一个与界面垂直方向的作用力。这个作用力的方向可根据质点所处的状态及性质, 可以是指向物质的内部, 也可以是指向外部。所以, 物质表面的质点处在一种力不稳定状态, 它有要减小自身所受作用力的趋势。换句话说, 就是处在物质表面的质点比处在内部的质点能量要高。表面质点进入物质内部就要释放出部分能量, 使其变得相对稳定。而内部质点要迁移到物质表面则就需要吸收能量, 因而处在物质表面的质点自身变得相对不稳定。这些表面质点比内部质点所多余的能量就称为表面能。不难看出, 若物质的表面积越大, 表面分子越多, 其表面能越高, 表面质点就越不稳定。而物质的表面质点要减小其表面能, 除了进入物质内部以外, 它还可能通过吸附其它质点, 以减小其所受的作用力, 并释放出部分能量使其自身处于稳定状态。因此, 表面吸附过程是一个放热过程, 也是一个自发的过程。

二、胶团的结构

我们已经知道溶胶是一个具有很大表面积的体系, 所以它具有较高的表面能。溶胶粒子为了减小其表面能, 就会吸附体系中的其它离子, 使自己能在体系中稳定存在。一旦溶胶粒子吸附了其它离子, 它的表面就会带电。而带电的表面又会通过静电引力去与体系中其它带相反电荷的离子发生作用, 从而形成一个双电层结构。在此, 我们以碘化银溶胶为例, 对溶胶的结构作一解释, 首先 Ag^+ 与 I^- 反应后生成 AgI 分子, 由大量的 AgI 分子聚集成大小在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的颗粒, 该颗粒称为胶核。由于胶核颗粒很小, 分散度很高, 因此具有较高的表面能。如果此时体系中存在过剩的离子时, 胶核就要有选择地吸附这些离子。若此时体系中 KI 过量, 根据“相似相吸”的原则, 胶核优先吸附 I^- , 因此在胶核表面就会因吸附 I^- 而带负电。在此, 被胶核吸附的离子称为电位离子。此时, 由于胶核表面带有较为集中的负电荷, 所以它就会通过静电引力而吸引带有正电的 K^+ 。通常将这些带相反电荷的离子称为反离子。因此, 我们把胶核与被其吸附的电位离子, 以及部分被较强吸附的反离子

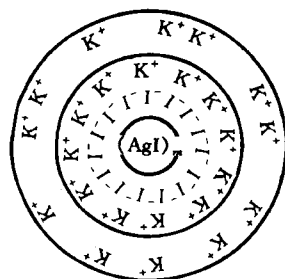
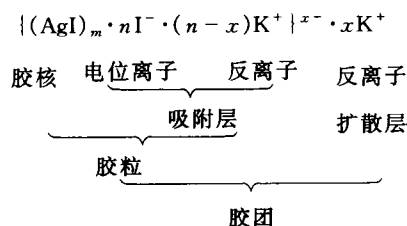
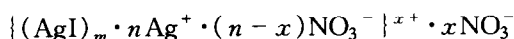


图 1-4 KI 过量时形成的 AgI 胶团结构示意图

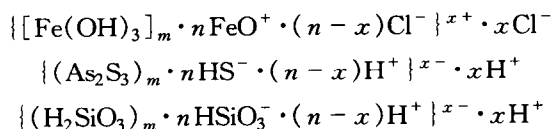
统称为胶粒,而胶粒与反离子形成的不带电的物质称为胶团。所以,AgI 胶团的结构如图 1-4 所示。其结构式如下:



如果 AgNO₃ 过量,那么其胶团结构式为:



同理,氢氧化铁、三硫化二砷和硅胶的胶团结构式可表示如下:



应当注意的是,在制备胶体时,一定要有稳定剂存在。通常稳定剂就是在吸附层中的离子。否则胶粒就会因为无静电排斥力而相互碰撞,最终聚合成大颗粒而从溶液中沉淀出来。

三、胶体溶液的性质

胶体溶液是一些颗粒直径在 1~100 nm 之间的分散质,分散在某一分散剂中形成的一个高分散度的多相体系。胶体的许多性质都与其分散质高度分散和多相共存的特点有关。溶胶的性质主要包括:光学性质、动力学性质和电化学性质。

(一) 溶胶的光学性质

早在 1869 年,丁达尔(Tyndall)在研究胶体时,他将一束光线照射到透明的溶胶上,在与光线垂直方向上观察到一条发亮的光柱。后人为了纪念他的发现,将这一现象称为丁达尔效应(见图 1-5)。由于丁达尔效应是胶体所特有的现象,因此,可以通过此效应来鉴别溶液与胶体。

丁达尔效应是如何产生的呢?我们知道当光线照射到物体表面时,可能产生两种情况:如果物质颗粒的直径远远大于入射光的波长,此时入射光被完全反射,不出现丁达尔效应;如果物质的颗粒直径比入射波长小的话,则发生光的散射作用而出现丁达尔现象。因为溶胶的粒子直径在 1~100 nm,而一般可见光的波长范围在 400~760 nm,所以可见光通过溶胶时便产生明显的散射作用。

(二) 溶胶的动力学性质

在超显微镜下看到溶胶的散射现象的同时,还可以看到溶胶中的发光点并非是静止不动的,它们是在作无休止、无规则的运动(见图 1-6),这一现象与花粉在液体表面的运动情况很相似。由于该现象是由植物学家布朗(Brown)首先发现,所以这一现象就被称为溶胶的布朗运动。

溶胶粒子产生布朗运动的原因可以从以下几个方面来解释。首先,溶胶粒子与其它粒子一

样,本身在不断的热运动状态中;其次,溶胶粒子还不断地受到分散剂粒子从各个方向的碰撞。在粗分散系中,由于分散质粒子的质量和体积比分散剂粒子大的多。因此,它受到的碰撞力与其本身的重力相比,可以忽略。即便在某一瞬间受到一合力,但由于其质量较大,位移也不明显。而溶胶粒子则不同,由于溶胶粒子的质量与体积都较小,所以在单位时间内所受到的力也较少,容易在瞬间受到冲击后产生一合力,又因为本身质量小,所以受力后会产生较大的位移。由于粒子热运动的方向和大小是无法预测的,所以溶胶粒子的运动是无规则的。

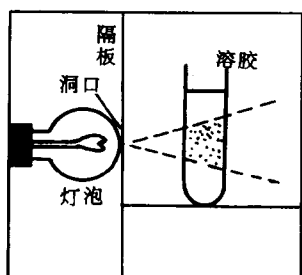


图 1-5 丁达尔效应

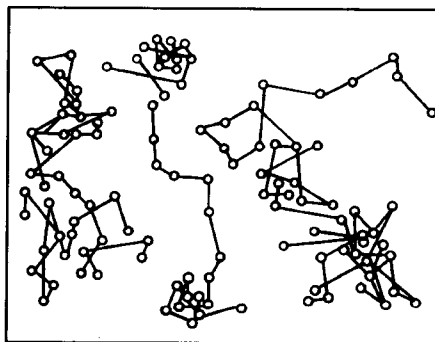


图 1-6 布朗运动

(三) 溶胶的电学性质

若给电解质溶液加上一电场,那么溶液中的离子就会在电场中发生定向迁移。如果给溶胶也加上一电场,其结果将会如何?事实上,与溶液中的离子一样,溶胶粒子也会发生定向迁移。因此,可以通过溶胶粒子在电场的迁移方向来判断溶胶粒子的带电性。

如果在电场中,溶胶体系的分散质粒子在分散剂中发生定向迁移,我们将这种现象称为溶胶的电泳。而如果将分散质固定,让分散剂在电场作用下自由迁移,这种现象称为电渗。图 1-7 和图 1-8 分别表示电泳和电渗实验装置。

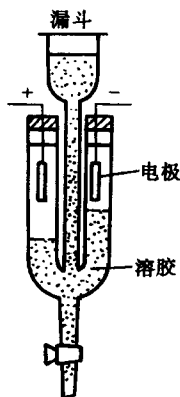


图 1-7 电泳管

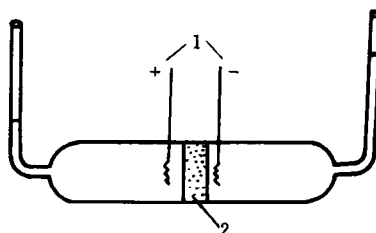


图 1-8 电渗管

1—电极;2—多孔性固体