



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

无机及分析化学

呼世斌 黄蔷蔷 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

无机及分析化学

呼世斌 黄蔷蔷 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容简介

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”高等农林院校本科化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践课题的研究成果,是面向 21 世纪课程教材。

本书根据 21 世纪农、林、水院校本科生对化学基础知识的要求,对普通化学和分析化学教学内容进行适当的删选、革新和综合,组成一个新的教学体系。同时强化了有关重要生命元素和与农、林、水生产密切相关的内容。全书共分 14 章,各章重点介绍化学基础理论和化学分析方法,力争与农、林、水各专业教学需求相结合,体现生物学科化学教学特色。每章末附思考题与习题。

本书可作为农、林、水高等院校和其他生物学科各专业本科生教材,也可作为农、林、水科技工作者和函授生的自修用书。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/呼世斌,黄蕾蕾主编. —北京:高等教育出版社,2001

ISBN 7-04-009635-8

I. 无… II. ①呼… ②黄… 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 031193 号

无机及分析化学
呼世斌 黄蕾蕾 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

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京外文印刷厂

开 本 787×960 1/16

版 次 2001 年 7 月第 1 版

印 张 31.5

印 次 2001 年 7 月第 1 次印刷

字 数 580 000

定 价 26.90 元

插 页 1

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

编写委员会成员

| | | | | |
|-----|-----------|-----|-----|-----|
| 主 编 | 呼世斌 | 黄 蕾 | | |
| 副主编 | 任丽萍 | 冯贵颖 | 虎玉森 | 贾欣欣 |
| | 李炳奇 | | | |
| 编 委 | (按姓氏笔划排序) | | | |
| | 冯贵颖 | 任丽萍 | 李炳奇 | 张延金 |
| | 杨淑英 | 肖 雯 | 虎玉森 | 呼世斌 |
| | 果秀敏 | 赵国虎 | 赵晓农 | 贾欣欣 |
| | 黄蕾 | 蔡亚岐 | | |

前 言

生命科学的发展,生物技术的进步,使化学在生物学科的重要性越来越突出。农、林、水院校研究的主要内容是生命科学,化学教育工作者如何面对现实,更新教学内容,改革和完善教学体系,使之适应于21世纪科技发展的需要,这是摆在我们面前的一项重要任务。为此,1996年由中国农业大学朱寿珩教授牵头,国内9所农、林、水院校参加,共同承担了原国家教委“高等教育面向21世纪教学内容和课程体系改革计划”中高等农林院校本科化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践课题(04-8)。经过三年多的研究与实践,各校不同程度取得了一些成绩。《无机及分析化学》教材的编写,是近年来各校教学内容和课程体系改革的一项重要研究成果。它与农林院校传统的《普通化学》、《分析化学》相比,具有以下特点:

1. 将原来分属于两门课程的教学内容融为一体,组成一个新的教学体系,有利于压缩篇幅,避免重复,补充新知识(如书中的小体字),扩大信息量。

2. 教材内容力争与农、林、水学科相结合,加强了化学与生命学科的联系,体现了农、林、水院校化学课程特色。

3. 精简了繁琐的计算推导,删除了过深的理论阐述,使教学内容更切合农、林、水院校实际。

4. 元素化学部分取消了与生命无关的内容,突出了生命元素化学及生物效应,使学生学习目标明确,兴趣浓厚。

5. 将长期从属于理论课程的化学实验独立出来,作为一门课程单独开设,不仅可以从根本上解决重理论、轻实践的教學弊端,而且可以有效缓解实验室紧缺矛盾,提高实验室利用率,使改革者受益。

6. 将定量化学分析中的四大滴定融入四大平衡,使无机化学与分析化学自然成为一体,实现了两门课程的有机结合。

全书共分十四章,第一、九、十四章分别由甘肃农业大学虎玉森、肖雯和赵国虎编写;第二、五、八和十二章分别由西北农林科技大学冯贵颖、呼世斌、杨淑英和赵晓农编写;第三和十三章分别由石河子大学张廷金和李炳奇编写;第四、六、十一章分别由河北农业大学黄蕾蕾、果秀敏、贾欣欣编写;第七、十章分别由中国农业大学蔡亚岐和任丽萍编写。

教材初稿经副主编、主编审阅、修改,最后由主编通读、审定。为了保证教材质量,我们邀请了西北农林科技大学薛澄泽教授和中国农业大学赵士铎、赵义芳

教授对本教材进行了全面审阅,他们提出的许多宝贵意见,为教材增色不少。在此,特表示衷心的感谢。

在申办“面向 21 世纪课程教材”过程中,得到了教育部面向 21 世纪“农林院校化学教学内容和课程体系改革”课题主持人、中国农业大学朱寿珩教授,以及高等教育出版社的大力支持和帮助,在此,谨表示诚挚的谢意。

由于编者的水平所限,书中不尽完善和错漏之处敬请读者批评指正。

编 者

2001 年 3 月

| | |
|------|-----|
| 责任编辑 | 岳延陆 |
| 封面设计 | 张楠 |
| 责任绘图 | 郝琳 |
| 版式设计 | 周顺银 |
| 责任校对 | 王效珍 |
| 责任印制 | 陈伟光 |

目 录

| | |
|-----------------------------|-----|
| 第一章 溶液和胶体 | 1 |
| § 1-1 分散系 | 1 |
| § 1-2 溶液的浓度 | 2 |
| § 1-3 稀溶液的依数性 | 5 |
| § 1-4 胶体溶液 | 14 |
| § 1-5 乳状液 | 22 |
| 思考题与习题 | 25 |
| 第二章 化学反应的能量和方向 | 26 |
| § 2-1 热力学基础知识 | 26 |
| § 2-2 化学反应过程中的热效应 | 30 |
| § 2-3 热化学定律 | 34 |
| § 2-4 化学反应的方向 | 40 |
| 思考题与习题 | 54 |
| 第三章 化学反应的速率和限度 | 57 |
| § 3-1 化学反应速率 | 57 |
| § 3-2 影响化学反应速率的因素 | 62 |
| § 3-3 化学反应的限度——化学平衡 | 72 |
| 思考题与习题 | 84 |
| 第四章 物质结构简介 | 89 |
| § 4-1 氢原子光谱和玻尔理论 | 89 |
| § 4-2 原子的量子力学模型 | 92 |
| § 4-3 原子核外电子结构 | 102 |
| § 4-4 元素基本性质的周期性变化 | 111 |
| § 4-5 离子键 | 117 |
| § 4-6 共价键 | 121 |
| § 4-7 分子间力和氢键 | 128 |
| § 4-8 晶体知识简介 | 137 |
| 思考题与习题 | 141 |
| 第五章 重要生命元素化学 | 145 |
| § 5-1 概述 | 145 |
| § 5-2 s 区元素 | 147 |
| § 5-3 p 区金属元素 | 153 |

| | |
|---------------------------------|------------|
| § 5-4 p 区非金属元素 | 163 |
| § 5-5 d 区元素 | 174 |
| § 5-6 f 区元素 | 179 |
| 思考题与习题 | 182 |
| 第六章 分析化学概论 | 183 |
| § 6-1 分析化学的任务、方法及发展趋势 | 183 |
| § 6-2 定量分析的一般程序 | 185 |
| § 6-3 定量分析的误差 | 187 |
| § 6-4 有限数据的统计处理 | 192 |
| § 6-5 滴定分析 | 200 |
| 思考题与习题 | 209 |
| 第七章 酸碱平衡与酸碱滴定法 | 211 |
| § 7-1 酸碱质子理论 | 211 |
| § 7-2 影响酸碱平衡的因素 | 217 |
| § 7-3 酸碱水溶液酸度的计算 | 224 |
| § 7-4 酸碱指示剂 | 236 |
| § 7-5 酸碱滴定曲线和指示剂的选择 | 240 |
| § 7-6 酸碱滴定法的应用 | 252 |
| 思考题与习题 | 258 |
| 第八章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法 | 261 |
| § 8-1 难溶电解质的溶解平衡 | 261 |
| § 8-2 沉淀的生成与溶解 | 266 |
| § 8-3 沉淀滴定法 | 275 |
| § 8-4 重量分析法 | 281 |
| § 8-5 应用实例 | 287 |
| 思考题与习题 | 289 |
| 第九章 配位化合物与配位滴定法 | 291 |
| § 9-1 配位化合物的组成与命名 | 291 |
| § 9-2 配位化合物的价键理论 | 296 |
| § 9-3 配位平衡 | 300 |
| § 9-4 EDTA 的性质及配位滴定 | 308 |
| § 9-5 配位滴定曲线 | 311 |
| § 9-6 金属指示剂 | 321 |
| § 9-7 提高滴定选择性的方法 | 324 |
| § 9-8 应用实例 | 326 |
| 思考题与习题 | 328 |
| 第十章 氧化还原反应与氧化还原滴定法 | 330 |
| § 10-1 氧化还原反应 | 330 |

| | |
|---|-----|
| § 10-2 原电池与电极电位 | 335 |
| § 10-3 氧化还原滴定法 | 358 |
| 思考题与习题 | 377 |
| 第十一章 电位分析与电导分析 | 381 |
| § 11-1 电位分析法及其原理 | 381 |
| § 11-2 离子选择性电极 | 384 |
| § 11-3 直接电位法 | 389 |
| § 11-4 电位滴定法 | 393 |
| § 11-5 电导分析基本原理 | 396 |
| § 11-6 应用实例 | 401 |
| 思考题与习题 | 403 |
| 第十二章 吸光光度分析法 | 404 |
| § 12-1 基本原理 | 404 |
| § 12-2 显色反应与测量条件的选择 | 410 |
| § 12-3 吸光光度分析的方法和仪器 | 414 |
| § 12-4 应用实例 | 422 |
| 思考题与习题 | 427 |
| 第十三章 分析化学中的重要分离方法 | 429 |
| § 13-1 沉淀与共沉淀分离法 | 429 |
| § 13-2 溶剂萃取分离法 | 435 |
| § 13-3 离子交换分离法 | 440 |
| 思考题与习题 | 444 |
| 第十四章 其它仪器分析简介 | 445 |
| § 14-1 原子发射光谱分析 | 445 |
| § 14-2 原子吸收分光光度分析 | 451 |
| § 14-3 色谱分析 | 457 |
| § 14-4 流动注射分析 | 460 |
| 思考题与习题 | 465 |
| 附 录 | 466 |
| 附录一 物质的标准摩尔燃烧焓 | 466 |
| 附录二 一些单质和化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$, S_m^\ominus 数据(298 K) | 466 |
| 附录三 溶度积常数(298 K) | 472 |
| 附录四 电极反应的标准电位(298 K) | 473 |
| 附录五 条件电极电位 | 477 |
| 附录六 配离子的标准稳定常数(298 K) | 479 |
| 附录七 弱酸、弱碱在水中的解离常数(298 K, $I=0$) | 481 |
| 附录八 化合物的相对分子质量 | 484 |
| 附录九 不同温度时水的饱和蒸气压 | 486 |

| | |
|--|-----|
| 附录十 离子半径(Pauling) | 487 |
| 附录十一 元素的原子半径(pm) | 488 |
| 附录十二 元素的第一电离能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 489 |
| 附录十三 元素的第一电子亲和能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 490 |
| 附录十四 元素的电负性(Pauling) | 491 |
| 主要参考书目 | 492 |

第一章 溶液和胶体

溶液和胶体是物质在自然界中存在的两种形式,它们与日常生活和生产实践有着密切的联系。生物体内的各种无机盐、有机成分等均以溶液或溶胶(胶体溶液)的形式在体内流通。在工农业生产中,农药的使用、无土栽培技术的应用、组织培养液的配制、土壤的改良、工业废水的净化处理等都离不开溶液与溶胶的知识。

§ 1-1 分散系

一、分散系的概念

一种或几种物质分散成微小的粒子分布在另外一种物质中所构成的系统称为分散系。例如,细小的水滴分散在空气中形成的云雾、二氧化碳分散在水中形成的汽水、各种金属化合物分散在岩石中形成的矿石等都是分散系。分散系中被分散的物质称为分散质(或分散相),容纳分散质的物质称为分散剂(或分散介质)。上述例子中,小水滴、二氧化碳、金属化合物是分散质,空气、水、岩石是分散剂。

二、分散系的分类

按照分散质粒子直径大小不同,可将分散系分为三类,见表 1-1。

表 1-1 分散系分类(一)

| 类型 | 粒子直径/nm | 分散系名称 | 主要特征 | |
|----------|---------|------------|--------------------------------|------|
| 分子、离子分散系 | <1 | 真溶液 | 最稳定,扩散快,能透过滤纸及半透膜,对光散射极弱 | 单相系统 |
| 胶体分散系 | 1~100 | 高分子溶液 | 很稳定,扩散慢,能透过滤纸,不能透过半透膜,光散射弱,粘度大 | |
| | | 溶胶 | 稳定,扩散慢,能透过滤纸,不能透过半透膜,光散射强 | 多相系统 |
| 粗分散系 | >100 | 乳状液 悬浊液 | 不稳定,扩散慢,不能透过滤纸及半透膜,无光散射 | |

以上三种分散系之间虽然有明显的区别,但没有明显的界线,三者之间的过渡是渐变的,某些系统可以同时表现出两种或者三种分散系的性质,因此以分散

质粒子直径的大小作为分散系分类的依据是相对的。

分散系的另一种分类法,是按照物质的聚集状态进行分类。见表 1-2。

表 1-2 分散系分类(二)

| 分散质 | 分散剂 | 实例 |
|-----|-----|-------------|
| 固 | 液 | 糖水、溶胶、油漆、泥浆 |
| 液 | 液 | 豆浆、牛奶、石油、白酒 |
| 气 | 液 | 汽水、肥皂泡沫 |
| 固 | 固 | 矿石、合金、有色玻璃 |
| 液 | 固 | 珍珠、硅胶、肌肉、毛发 |
| 气 | 固 | 泡沫塑料、海绵、木炭 |
| 固 | 气 | 烟、灰尘 |
| 液 | 气 | 云、雾 |
| 气 | 气 | 煤气、空气、混合气 |

三、分散度和比表面

分散系中分散质粒子直径不同,系统的分散度就不同,分散系的性质也就不同。系统的分散度常以分散质粒子的总表面积与其总体积之比来表示,称为比表面。如果 S 代表分散质粒子的总表面积, V 代表总体积, S_0 代表比表面,则有

$$S_0 = \frac{S}{V}$$

设一立方体的边长为 l , 则其体积为 l^3 , 总表面积为 $6l^2$, 其比表面积则为

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

可见 l 愈小, S_0 愈大, 表明系统的分散度越高。

§ 1-2 溶液的浓度

溶液的浓度是指溶液中溶质的含量, 其表示方法可分为两大类, 一类是用溶质和溶剂的相对量表示, 另一类是用溶质和溶液的相对量表示。由于溶质、溶剂或溶液使用的单位不同, 浓度的表示方法也不同。

一、物质的量及其单位

“物质的量”是国际单位(SI)制中的基本物理量之一, 它表示系统中所含基

本单元的数量,用符号“ n ”表示,单位为“mol”,叫做“摩尔”。国际计量大会正式通过的物质的量的单位“摩尔”的定义为:摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元与 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目相等。在使用摩尔时,应指明基本单元。这里所谓的基本单元可以是分子、离子、原子及其它粒子,或这些粒子的特定组合。基本单元要求用加圆括号的化学式(或化学式的组合)表示,而不宜用中文名称。例如,“1 摩尔氢氧化钠”的含意就不确切,应该表示为 1 mol NaOH 或 $n(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol}$ 。同一系统中的同一物质,所选的基本单元不同,则其物质的量也不同。例如,若分别用 NaOH , $1/2 \text{ NaOH}$ 和 2NaOH 作基本单元,则相同质量的氢氧化钠的物质的量之间有以下关系:

$$n(\text{NaOH}) = 1/2 n(1/2\text{NaOH}) = 2n(2\text{NaOH})$$

可见,基本单元的选择是任意的,既可以是实际存在的,也可以根据需要人为设定。

已经证明, 1 mol 的任何物质均含有 6.02×10^{23} 个基本单元数, 6.02×10^{23} 称为阿伏加德罗常数,用“ N ”表示。因此“物质的量”也可以认为是以阿伏加德罗常数为计量单位,表示物质的基本单元数目的物理量。 1 mol 就是 6.02×10^{23} 个基本单元的集体。上例中, 1 mol NaOH 含有 N 个 (NaOH), $1 \text{ mol } 1/2 \text{ NaOH}$ 含有 N 个 ($1/2\text{NaOH}$), $1 \text{ mol } 2\text{NaOH}$ 含有 N 个 (2NaOH)。

摩尔质量是指物质的质量除以该物质的物质的量,即

$$M_B = \frac{m}{n_B}$$

式中 m 为物质 B 的质量, n_B 为物质 B 的物质的量, M_B 为物质 B 的摩尔质量,其单位是 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 常用单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 1-1 已知硫酸的质量为 147 g , 计算 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{147 \text{ g}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.5 \text{ mol}$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \times 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{147 \text{ g}}{49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3 \text{ mol}$$

二、物质的量浓度

溶液中溶质 B 的物质的量 (n_B) 除以溶液的体积 (V), 称为溶质的物质的量浓度, 用符号 c_B 表示, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。化学上常采用前一种单

位。表示式为

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

例 1-2 已知 80% 的硫酸溶液的密度为 $1.74 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 求该硫酸溶液的物质的量浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解: 1000 mL 该硫酸溶液的质量为

$$m = 1000 \text{ mL} \times 1.74 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} \times 80\% = 1392 \text{ g}$$

其物质的量浓度为

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1392 \text{ g}}{98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 1 \text{ L}} = 14.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \times 14.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 28.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

三、质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量 (n) 除以溶剂的质量 (m , 单位为 kg), 称为溶质 B 的质量摩尔浓度, 用符号 b_B 表示, 单位是 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。表达式为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

例 1-3 在 50.0 g 水中溶有 2.00 g 甲醇 (CH_3OH), 求甲醇的质量摩尔浓度。

解: 甲醇的摩尔质量 $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$b(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{2.00 \text{ g}}{32.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 50.0 \text{ g}} = 0.00125 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} = 1.25 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

质量摩尔浓度与体积无关, 故不受温度变化的影响, 常用于稀溶液依数性的研究。对于较稀的水溶液来说, 质量摩尔浓度近似等于其物质的量浓度。

四、摩尔分数

混合系统中, 某组分的物质的量 (n_i) 与混合物 (或溶液) 总物质的量 (n) 之比, 称为该组分的摩尔分数, 用符号 x_i 表示, 单位为 1。表达式为

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

对于双组分系统来说, 若溶质为 B, 溶剂为 A, 则其摩尔分数分别为

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

显然 $x_A + x_B = 1$ 。

对于多组分系统来说则有 $\sum x_i = 1$ 。

例 1-4 在 100 g 水溶液中溶有 10.0 g NaCl, 求水和 NaCl 的摩尔分数。

解: 根据题意 100 g 溶液中含有 10.0 g NaCl 和 90.0 g 水。

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{10.0 \text{ g}}{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.171 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90.0 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0 \text{ mol}$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.171 \text{ mol}}{0.171 \text{ mol} + 5.0 \text{ mol}} = 0.033$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.0 \text{ mol}}{0.171 \text{ mol} + 5.0 \text{ mol}} = 0.967$$

五、质量分数

混合系统中, 某组分 B 的质量 (m_B) 与混合物总质量 (m) 之比, 称为组分 B 的质量分数。用符号 w_B 表示。单位为 1, 表达式为

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

§ 1-3 稀溶液的依数性

通常溶液的性质取决于溶质的性质, 如溶液的密度、颜色、气味、导电性等都与溶质的性质有关, 但是溶液的某些性质却与溶质的本性无关, 只取决于溶质的粒子数目, 这些只与溶液中溶质粒子数目有关, 而与溶质本性无关的性质称为溶液的依数性。溶液的依数性有: 溶液的蒸气压下降、溶液的沸点升高、溶液的凝固点降低和溶液的渗透压。溶液的依数性只有在溶液的浓度很稀时才有规律, 而且溶液浓度越稀, 其依数性的规律性越强。我们着重讨论难挥发非电解质稀溶液的依数性。

溶液的依数性和溶剂的相平衡有关, 因此先介绍溶剂水的相平衡及其相图。

一、水的相图

在科学研究中, 往往将研究讨论的对象称为系统, 如一杯液体、一块固体都可以看作是一个系统。系统中化学性质和物理性质完全相同的部分称为相, 且

异相之间有明显的界面。只含一个相的系统叫单相系统,含有两个或两个以上相的系统称为多相系统。如某一盐水溶液,虽然它含有两种不同的组分,但系统内部是完全均匀的,组成和性质完全相同,所以该盐水溶液是一个单相系统;如果加上溶液上空的空气和水蒸气,该系统就成了两相系统;假如继续往溶液中加盐,直到盐析出,该系统就成了三相系统。

相与态的概念不同,态是指物质存在的状态,如油和水构成的系统,只有一个态——液态,但却包含两个相。

冰、水、水蒸气的化学组成相同,三者之间的转化没有发生化学变化,但却发生了相的变化。固、气、液三相之间的转化称为相变,相变达到平衡时称为相平衡,相平衡与温度、压力之间的关系图称为相图。图 1-1 是根据实验数据绘制出来的纯水的相图。它由三条线、一个点和三个区组成。图中 OA 、 OB 、 OC 线分别代表水的气液、气固、固液两相平衡线,表示两相平衡时平衡压力与温度的对应关系。曲线上的任何一点都代表着两相共存(即相平衡)时的温度和压力条件。如 50°C 时,水与其蒸气共存的压力必定

为 12.33 kPa 。在气液两相平衡线(OA)上,当蒸气压等于外界压力时,液体产生沸腾现象,此时对应的温度就是液体的沸点。图中固液两相平衡线(OC)几乎与纵坐标轴平行,说明压力对水的凝固点影响不大。三条曲线交于 O 点,它代表着冰、水、水蒸气三相平衡的温度、压力条件,称为水的三相点,其温度为 0.0098°C ,压力为 0.611 kPa 。在三相点上,水、冰、水蒸气三相长期共存。要维持三相平衡状态,三相点的温度、压力条件不能改变,一旦改变,三相平衡就被破坏。必须指出,这里讨论的水的三相点与在标准大气压下,被空气所饱和的水的凝固点有所不同。

三条线将相图平面划分成三个区, AOB 区为气相区, AOC 区为液相区, BOC 区为固相区,每个区内只存在一个相,所以又称为单相区。在单相区内,温度和压力的变化不会引起相变。要确定水的状态,必须同时指明温度和压力。学习水的相图,掌握水的相变规律,可以人为控制水的相态,为科学研究和生产实践服务。

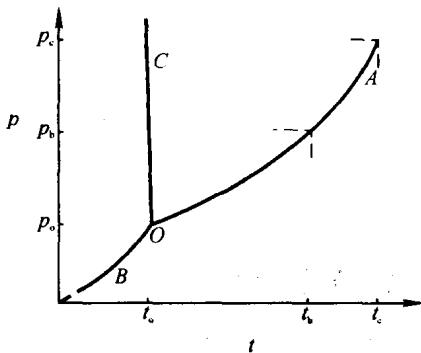


图 1-1 水的相图(坐标未按比例)

| | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 三相点: $t_o = 0.0098^{\circ}\text{C}$ | $p_o = 6.11 \times 10^2\text{ Pa}$ |
| 沸点: $t_b = 100^{\circ}\text{C}$ | $p_b = 1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ |
| 临界点: $t_c = 374^{\circ}\text{C}$ | $p_c = 2.21 \times 10^7\text{ Pa}$ |