



高职高专“十一五”规划教材

J I C H U H U A X U E

基础化学

李淑华 主编



化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

基 础 化 学

李淑华 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书内容以“必需、够用”为原则,结合各相关专业的特点和后续课程的教学需要,对无机化学、分析化学、物理化学的基本内容进行了有机整合,突出重点、加强基础;教材内容具有针对性、现代性和实用性;构建了适用于高职高专相关专业的《基础化学》教材新体系。

本书介绍了最具代表性的元素及其化合物的性质、化学的基本理论与基本概念。并将四大化学平衡与定量化学分析中的四大滴定有机结合在一起,突出了对各种基本化学分析方法的实际应用,对理论的阐述通俗易懂、简明精练;内容更切合高职高专教学的需要,是一本具有特色的高职高专教材。

本书既可作为高职院校轻纺、化工、环境等专业的教材,也可作为其他专业的教材和参考书,还可作为职工培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/李淑华主编. —北京:化学工业出版社,
2007.11
高职高专“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-01329-3

I. 基… II. 李… III. 化学-高等学校:技术学校-
教材 IV. 06

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第160683号

责任编辑:旷英姿 袁俊红
责任校对:陈 静

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17¼ 彩插1 字数438千字 2008年1月北京第1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:28.00元

版权所有 违者必究

前 言

随着高职高专教育的发展和教育的不断深化,迫切需要与之适应的教材和教学参考书。根据高职教育专业人才的培养目标和规格以及高职高专学生应具有的知识与能力结构和素质要求编写了本教材。本书既可作为高职院校轻纺、化工、环境等专业的教材,也可作为专科层次其他相关专业的教材和参考书。

本书内容以“必需、够用”为原则,结合各相关专业的特点和后续课程的教学需要,对无机化学、分析化学、物理化学的基本内容进行了有机整合,突出重点、加强基础,构建了适用于高职高专相关专业的《基础化学》教材新体系。

本书介绍了最具代表性的元素及其化合物的性质,化学的基本理论与基本概念。并将四大化学平衡与定量化学分析中的四大滴定有机结合在一起,对各种基本化学分析方法注重强化实际应用,对理论的阐述力求做到通俗易懂、简明精练,避开复杂的数学公式的推导,着重定义及数学表达式的物理意义及使用条件的阐述;教学内容更切合高职高专教学的需要,是一本具有特色的高职高专教材。

本书中以“*”号标示的为选学章节,不同院校可以根据专业的需要对教学内容进行适当调整。各章后附有阅读材料,以拓展学生的视野和知识面,提高学生学习兴趣。

本书由李淑华主编并统稿。其中第一、二章由黄徽编写,第三章由周君编写,第四、第十章由顾晓梅编写,第五章由李淑华和顾晓梅共同编写,第六~九章、第十二章由李淑华编写,第十一章由周林芳编写。另外,为配合本教材的教学需要,配套的《基础化学实验》同时予以出版。

鉴于编者水平所限,书中难免有疏漏之处,衷心希望专家和读者批评指正。

编 者
2007年8月

目 录

第一章 物质及其聚集状态	1
第一节 气体	1
一、理想气体状态方程	1
二、气体分压定律	3
第二节 溶液及其浓度表示法	5
第三节 稀溶液的依数性	7
一、蒸气压下降	7
二、沸点升高	8
三、凝固点降低	9
四、渗透压	9
第四节 胶体	10
一、分散系	10
二、胶体的制备	11
三、胶体的性质	12
四、胶体的结构	14
五、胶体的稳定性和聚沉	14
第五节 表面现象	15
一、表面张力	15
二、表面活性剂	16
三、固体表面的吸附	17
阅读材料 纳米技术	20
本章要点	22
思考题与习题	23
第二章 化学热力学基础	25
第一节 基本概念	25
一、系统与环境	25
二、状态和状态函数	26
三、过程与途径	26
第二节 热力学第一定律	27
一、内能、热和功	27
二、热力学第一定律	28
三、焓	28
第三节 热化学	29
一、热化学反应方程式	29
二、盖斯定律	30
三、标准摩尔生成焓	31
第四节 化学反应的方向和限度	31
一、化学反应的自发性	31
二、热力学第二定律	32
三、熵和熵变	32
四、吉布斯函数	33
阅读材料 “永动机”的骗局	35
本章要点	36
思考题与习题	36
第三章 化学反应速率和化学平衡	39
第一节 化学反应速率	39
一、化学反应速率的定义	39
二、反应速率理论简介	41
三、基元反应和基元反应速率方程	43
第二节 影响反应速率的因素	45
一、浓度（压力）对反应速率的影响	45
二、温度对反应速率的影响	45
三、催化剂对反应速率的影响	46
第三节 化学平衡	47
一、化学平衡	47
二、实验平衡常数	48
三、标准平衡常数	49
四、平衡常数与平衡转化率	51
第四节 化学平衡的移动	51
一、浓度（或分压）对化学平衡的影响	51
二、总压对化学平衡的影响	53
三、惰性气体对化学平衡的影响	54
四、温度对化学平衡的影响	54

五、催化剂与化学平衡	55	阅读材料 乙酸乙酯生产条件的分析	57
六、平衡移动原理	55	本章要点	58
第五节 反应速率与化学平衡的综合应用	55	思考题与习题	60
第四章 物质结构	62		
第一节 核外电子的运动状态	62	第四节 化学键	78
一、微观粒子的波粒二象性	62	一、离子键	78
二、原子轨道	63	二、共价键理论	78
三、几率密度与电子云	64	三、杂化轨道理论	82
四、四个量子数	65	第五节 分子间力和氢键	85
五、多电子原子轨道的能级	68	一、分子的极性	86
第二节 原子核外电子的排布	68	二、分子间力	87
一、基态原子中电子的排布原理	68	三、氢键	88
二、基态原子中电子的排布	68	阅读材料 富勒烯	89
第三节 原子结构与元素周期律	71	本章要点	90
一、元素周期表	71	思考题与习题	91
二、元素重要性质的周期性	73		
第五章 元素及其化合物选述	93		
第一节 主族金属元素及其化合物	93	一、氧单质	109
一、s 区金属元素	93	二、过氧化氢	110
二、p 区金属元素	96	三、硫及其化合物	112
第二节 过渡金属元素及其化合物	99	第五节 氮、磷及其化合物	116
一、过渡元素的通性	99	一、氮及其化合物	116
二、铜与银	99	二、磷及其化合物	119
三、锌与汞	101	第六节 碳、硅、硼及其化合物	120
四、铬与锰	102	一、碳及其化合物	120
五、铁和钴	103	二、硅的化合物	121
第三节 卤素及其化合物	104	三、硼的重要化合物	122
一、卤素单质	105	阅读材料 工业上制烧碱	123
二、卤素的化合物	106	本章要点	124
第四节 氧、硫及其化合物	109	思考题与习题	126
第六章 化学分析基础知识	129		
第一节 分析化学概论	129	五、有效数字及其应用	136
一、分析化学概述	129	第三节 滴定分析法	138
二、分析方法的分类	130	一、滴定分析法概述	138
三、定量分析的一般程序	130	二、滴定分析法的分类与滴定方式	139
第二节 定量分析的误差	131	三、基准物质和标准溶液	140
一、计量或测定中的误差	131	四、滴定分析的计算	141
二、误差的表征与表示	132	阅读材料 化学计量学简介	143
三、可疑数据的取舍	135	本章要点	144
四、提高分析结果准确度的方法	136	思考题与习题	145

第七章 酸碱平衡和酸碱滴定	147
第一节 酸碱理论	147
一、酸碱解离理论	147
二、酸碱质子理论	148
第二节 酸碱在水溶液中的解离平衡	149
一、一元弱酸、弱碱的解离平衡	149
二、水的解离平衡	151
三、共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 的关系	151
四、溶液的酸碱性和 pH	152
五、酸碱溶液 pH 的计算	153
第三节 缓冲溶液	155
一、缓冲溶液的组成和作用原理	155
二、缓冲溶液 pH 的计算	156
三、缓冲溶液的缓冲能力和缓冲范围	157
四、缓冲溶液的选择和配制	157
五、缓冲溶液的应用	158
第四节 酸碱指示剂	158
一、酸碱指示剂的作用原理	158
二、指示剂的变色范围	159
三、混合指示剂	161
第五节 酸碱滴定曲线及指示剂的选择	161
一、强碱滴定强酸(或强酸滴定强碱)	161
二、强碱滴定弱酸	163
三、强酸滴定弱碱	166
四、多元酸、多元碱的滴定	167
第六节 酸碱滴定法的应用	168
一、酸标准溶液的配制和标定	168
二、碱标准溶液的配制和标定	169
三、酸碱滴定法的应用	169
第七节 非水溶液中的酸碱滴定	172
一、溶剂的分类及其作用	172
二、非水溶液滴定条件的选择	173
三、非水溶液滴定法的应用	173
阅读材料 侯氏联合制碱法的问世	174
本章要点	174
思考题与习题	176
第八章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定	178
第一节 难溶电解质的溶度积	178
一、溶度积常数	178
二、溶度积和溶解度的关系	179
第二节 溶度积规则及其应用	179
一、溶度积规则	179
二、分步沉淀及沉淀的转化	180
第三节 沉淀滴定法概述	180
一、沉淀滴定法的条件	180
二、沉淀滴定法	181
三、银量法的应用	183
阅读材料 罗伯特·威廉·本生对分析化学的贡献	184
本章要点	185
思考题与习题	185
第九章 配位平衡和配位滴定	187
第一节 配位化合物的基本概念	187
一、配合物的定义	187
二、配合物的组成	187
三、配合物的命名	189
四、螯合物	189
五、配合物的应用	190
第二节 配位平衡及 EDTA 与金属离子的配合物	191
一、配位平衡和配合物的稳定常数	191
二、EDTA 与金属离子的配位反应	192
三、EDTA 的副反应系数和条件稳定常数	194
第三节 配位滴定的基本原理	196
一、配位滴定法	196
二、滴定突跃与金属离子被准确滴定的条件	197
三、配位滴定中酸度的控制	198
第四节 金属指示剂	200
一、金属指示剂的作用原理	200
二、金属指示剂应具备的条件	200
三、使用金属指示剂应注意的问题	200
四、常用金属指示剂	202
第五节 配位滴定的应用	202
一、提高配位滴定选择性的方法	202
二、配位滴定方式及其应用	204
阅读材料 无氰电镀、含氰工业废水的	

处理	207	思考题与习题	208
本章要点	207		
第十章 氧化还原平衡和氧化还原滴定	210		
第一节 氧化还原反应	210	五、元素电势图及其应用	222
一、氧化数	210	第三节 氧化还原滴定法	224
二、氧化还原反应	211	一、氧化还原滴定的基本原理	224
三、氧化还原反应方程式的配平	212	二、氧化还原滴定法的指示剂	226
第二节 电极电势	213	三、常用的氧化还原滴定法	227
一、原电池	213	阅读材料 新型电池	234
二、电极电势	214	本章要点	235
三、影响电极电势的因素	217	思考题与习题	236
四、电极电势的应用	220		
* 第十一章 仪器分析法	239		
第一节 吸光光度法	239	二、高效液相色谱分析法	252
一、吸光光度法概述	239	三、气相色谱-质谱分析法	253
二、光吸收的基本定律——朗伯-比耳定律	242	四、红外光谱法	254
三、吸光光度法的应用	245	五、紫外光谱法	255
四、分光光度计的主要部件	249	阅读材料 光化学传感器	256
第二节 现代仪器分析	250	本章要点	257
一、气相色谱分析法	250	思考题与习题	257
* 第十二章 绿色化学	259		
第一节 绿色化学的定义	259	之路	261
第二节 绿色化学的基本思路	260	三、绿色化才能现代化	262
一、绿色化学的研究内容	260	第四节 绿色化学的应用方向	262
二、绿色化学的实现途径	260	阅读材料 回顾与展望	264
第三节 绿色化学与可持续发展	261	本章要点	265
一、绿色化学的特点	261	思考题与习题	265
二、绿色化学是可持续发展的必由			
附录	267		
一、一些物质的热力学数据	267	五、标准电极电势 (298.15K)	270
二、常用缓冲溶液的配制	268	六、一些氧化还原电对的条件电极电势 (298.15K)	271
三、常见难溶电解质的溶度积常数 $K_{sp}^{\ominus}$ (298.15K)	269	七、一些化合物的相对分子质量	271
四、配离子的稳定常数 $K_f^{\ominus}$ (298.15K)	269		
参考文献	273		

第一章 物质及其聚集状态

学习目标

1. 理解物质的聚集状态及其相互转化的规律, 会运用理想气体状态方程、分压定律和分体积定律进行有关计算。
2. 掌握溶液的各种浓度的表示方法和有关计算。
3. 了解分散系统的分类及基本特征。了解胶体的生成、胶体的性质与胶体结构的关系。
4. 理解稀溶液的依数性与浓度间的定量关系及在测定非电解质摩尔质量方面的应用, 并能利用稀溶液的依数性解释其在生产中的应用。
5. 掌握固体表面吸附的类型及其特点, 熟悉吸附等温线的种类和吸附方程式的意义。

第一节 气 体

任何物质是以一定的聚集状态存在。日常生活中的物质有气态 (gas)、液态 (liquid) 和固态 (solid), 称“物质三态”, 同一种物质的“三态”在一定条件下可以相互转变。近年来有人将等离子体或液晶看作是物质的第四态。

气体是物质存在的一种形态, 气体的基本特征是气体分子间距大、相互吸引力较弱, 具有扩散性和可压缩性, 气体通常没有固定的形状和体积。所谓气体的体积指的是它们所在容器的体积。气体的体积不仅受压力影响, 同时还与温度、气体的物质的量有关。通常用气体状态方程来反映这四个物理量之间的关系。

一、理想气体状态方程

1. 理想气体

理想气体是一种假设的气体模型, 它的分子本身无体积, 是一个具有质量的几何点; 而且气体分子之间完全没有作用力。理想气体在实际中是不存在的, 实际使用的气体都是真实气体。只有在高温、低压的情况下, 分子间的距离很大, 气体所占的体积远远超过分子本身的体积, 分子间作用力和分子本身的体积均可忽略时, 实际气体的存在状态才接近于理想气体。

2. 理想气体状态方程

气体受外界条件的影响较大, 我们通常用体积 (V)、温度 (T)、压力 (p) 来描述气体的存在状态, 在大量实验事实的基础上, 总结出理想气体的体积、压力、物质的量和温度之间具有下列关系

$$pV=nRT \quad (1-1)$$

该式称为理想气体状态方程式。

式中 p ——气体压力, Pa;

V ——气体体积, m^3 ;

n ——气体物质的量, mol ;

T ——气体热力学温度, K ;

R ——摩尔气体常数, 又称气体常数。

R 的数值与气体的种类无关, 所以也称通用气体常数。计算时, 体积、压力、物质的量和温度均采用 SI 制。

1 mol 气体在 273.15 K, 101.325 kPa 的条件下, 测得的体积为 $22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3$, 将数据代入式(1-1) 得

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3}{1 \text{mol} \times 273.15 \text{K}} \\ &= 8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

物质的量 n 与质量 m 、摩尔质量 M 的关系为

$$n = \frac{m}{M}$$

则式(1-1) 可变换成

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

根据密度的定义 $\rho = \frac{m}{V}$, 代入式(1-2), 则有

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (1-3)$$

理想气体状态方程定量的描述了气体的 p 、 V 、 n 和 T 这四个物理量之间的关系。在不同的特定条件下, 该方程有着不同的表达式。

① n 一定时, p 、 V 、 T 改变, 则有

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1-4)$$

② T 、 p 一定时即为阿佛加德罗 (Avogadro) 定律

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (1-5)$$

③ n 、 V 一定时即为查理 (Charles) 定律

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (1-6)$$

④ n 、 T 一定时即为玻意耳 (Boyle) 定律

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1-7)$$

在常温、常压下, 一般的真实气体可用理想气体状态方程式(1-1) 进行计算。但在一些特殊条件下, 如在低温或高压时, 由于真实气体与理想气体有较大的差别, 式(1-1) 必须加以修正, 方可使用。

【例 1-1】 一氧气储罐体积为 0.024m^3 , 温度为 25°C , 压力为 $1.5 \times 10^3 \text{kPa}$, 求罐中储存的氧气的质量为多少?

解

$$pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow m = \frac{M}{RT}pV$$

$$m = \frac{M}{RT} pV = \frac{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.5 \times 10^6 \text{ Pa} \times 0.024 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 25) \text{ K}} = 460 \text{ g}$$

二、气体分压定律

在生产和科学实验中所遇到的气体大多数为混合气体。如空气就是一种混合气体，它含有 O_2 、 N_2 ，少量的 CO_2 和一些稀有气体。如果混合气体的各组分之间不发生化学反应，则在高温、低压下，可将其看作理想气体混合物。

实验研究表明，在混合气体中，只要相互之间不发生化学反应，每一组分气体总是均匀地充满整个容器，对容器内壁产生压力，并且互不影响，就像各自单独存在。在相同温度下，各组分气体占有与混合气体相同体积时，所产生的压力称为该气体的分压 (p_i)。1801 年英国科学家道尔顿 (J. Dalton) 从大量实验中归纳出混合气体总压等于组成混合气体的各组分气体的分压之和。组分气体的分压与混合气体总压之间的这一关系称为道尔顿分压定律。例如：混合气体由 A、B、C 三种气体组成，则分压定律可表示为

$$p_{\text{总}} = p(\text{A}) + p(\text{B}) + p(\text{C}) \quad (1-8)$$

式中， $p(\text{A})$ 、 $p(\text{B})$ 、 $p(\text{C})$ 分别表示 A、B、C 三种气体的分压。

理想气体方程式同样适用气体混合物。混合气体的状态方程可写成

$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT \quad (1-9)$$

同样在低压下的混合气体的各组分，都各自遵守理想气体方程式

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT \quad (1-10)$$

式(1-9)除以式(1-10)得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-11)$$

可以得出结论：混合气体中各组分分压之比，等于它们的物质的量之比。 $\frac{n_i}{n_{\text{总}}}$ 用 x_i 表示，称为混合气体中某气体的摩尔分数，则式(1-11)可表示

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = x_i \text{ 或 } p_i = p_{\text{总}} x_i \quad (1-12)$$

上式表示混合气体中组分气体 i 的分压 p_i 与混合气体总压 $p_{\text{总}}$ 之比（即压力分数）等于混合气体中组分气体 i 的摩尔分数 x_i ；或混合气体中组分 i 的分压 p_i 等于总压 $p_{\text{总}}$ 乘以气体 i 的摩尔分数 x_i 。

【例 1-2】 在 300K 的条件下，将 64.00g 的氧气充入 1.0L 的容器中，若改变下列条件，分别求出气体的总压和各组分气体的分压。

(1) 当 T 不变，体积压缩到 0.6L；

(2) V 、 T 均不变，压入 37.33g 的氮气。

$$\text{解 } n(\text{O}_2) = \frac{64.00 \text{ g}}{32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.00 \text{ mol}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{2.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 4.99 \times 10^3 \text{ kPa}$$

(1) 当 $V(\text{O}_2) = 0.6 \text{ L}$ 时

$$p(\text{O}_2) = p \times \frac{1.0 \text{ L}}{0.6 \text{ L}} = \frac{4.99 \times 10^3 \text{ kPa}}{0.6} = 8.32 \times 10^3 \text{ kPa}$$

(2) 当充入 37.33g 氮气时

$$n(\text{N}_2) = \frac{37.33\text{g}}{28.02\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.33\text{mol}$$

$$n_{\text{总}} = 2.00\text{mol} + 1.33\text{mol} = 3.33\text{mol}$$

$$p_{\text{总}} = p \times \frac{3.33\text{mol}}{2.00\text{mol}} = \frac{4.99 \times 10^3 \text{kPa} \times 3.33}{2.00} = 8.305 \times 10^3 \text{kPa}$$

氧气的分压不发生变化

$$p(\text{O}_2) = 4.99 \times 10^3 \text{kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{O}_2) = 8.305 \times 10^3 \text{kPa} - 4.99 \times 10^3 \text{kPa} = 3.315 \times 10^3 \text{kPa}$$

【例 1-3】 用锌与盐酸反应制备氢气: $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$, 如果在 25°C 时用排水法收集氢气, 总压为 98.6kPa (已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.17kPa), 体积为 $2.50 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 。求:

(1) 试样中氢的分压是多少?

(2) 收集到的氢的质量是多少?

解 (1) 用排水法在水面上收集到的气体为被水蒸气, 试样中水蒸气的分压为 3.17kPa , 根据分压定律

$$p_{\text{总}} = p(\text{H}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$$

$$p(\text{H}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = (98.6 - 3.17)\text{kPa} = 95.4\text{kPa}$$

$$(2) \quad p(\text{H}_2)V = n(\text{H}_2)RT = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}RT$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)VM(\text{H}_2)}{RT} = \frac{95.4 \times 10^3 \text{Pa} \times 0.00250 \text{m}^3 \times 2.02 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{K}}$$

$$= 0.194 \text{g}$$

在实际工作中, 进行混合气体组分分析时, 常采用量取组分气体体积的方法。当组分气体的温度和压力与混合气体相同时, 组分气体单独存在时所占的体积称为分体积。混合气体的总体积等于其各组分的分体积之和 (分体积定律)。

$$V_{\text{总}} = V(\text{A}) + V(\text{B}) + V(\text{C}) \quad (1-13)$$

在相同的温度和压力条件下, 气体的体积与其物质的量成正比。

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-14)$$

由式(1-11)与式(1-14)可得

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-15)$$

上式说明混合气体的压力分数、体积分数与其摩尔分数均相等。混合气体中某一组分的体积分数等于其摩尔分数, 组分气体分压等于混合气体总压乘以该组分气体的体积分数。

【例 1-4】 有一煤气罐容积为 100L , 27°C 时压力为 500kPa , 经气体分析, 煤气中含 CO 的体积分数为 0.600 , H_2 的体积分数为 0.100 , 其余气体的体积分数为 0.300 , 求 CO 和 H_2 的分压及物质的量。

解 CO 和 H_2 的分压

$$p(\text{CO}) = \frac{p_{\text{总}}V(\text{CO})}{V_{\text{总}}} = 500\text{kPa} \times 0.600 = 300\text{kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{p_{\text{总}} V(\text{H}_2)}{V} = 500 \text{ kPa} \times 0.100 = 50 \text{ kPa}$$

CO 和 H_2 的物质的量

$$n(\text{CO}) = \frac{p(\text{CO}) V_{\text{总}}}{RT} = \frac{300 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.1 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (27 + 273) \text{ K}} = 12.1 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2) V_{\text{总}}}{RT} = \frac{5 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.1 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (27 + 273) \text{ K}} = 2.01 \text{ mol}$$

第二节 溶液及其浓度表示法

溶液就是由两种或两种以上的物质混合形成的均匀而又稳定的体系。溶液可以是气态溶液（如空气）、液态溶液（如白酒）和固态溶液（如合金）。通常溶液是指液态溶液。

在液态溶液中，常把液体当作溶剂，把溶解在液体中的固体或气体叫做溶质。当液体溶于液体时，一般将含量较多的组分称为溶剂，含量较少的组分称为溶质。

溶液的浓度是指一定量的溶液（或溶剂）中所含的溶质 B 的量。在实际生产或科研中，根据使用的方便程度不同，对溶液的浓度规定了不同的标准，因此，同一种溶液，因不同的需要，可选择不同的浓度表达方法。经常使用到的几种浓度表示方法如下。

1. 质量浓度

溶液中溶质 B 质量除以溶液的体积，称为溶质 B 的质量浓度。用符号 $\rho(\text{B})$ 表示，常用单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即： $\rho(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V}$ 。

例如 25 克 NaCl 溶于水，配制成 1L 溶液，则其质量浓度为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 物质的量浓度

用单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量 $n(\text{B})$ 来表示的溶液的浓度，叫做溶质 B 的物质的量浓度。用符号 $c(\text{B})$ 表示，即： $c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V}$

式中 $n(\text{B})$ ——溶质的物质的量；

V ——溶液的体积；

$c(\text{B})$ ——常用的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

例如： $c(\text{NaCl}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，表示 1L 溶液中所含 NaCl 的物质的量为 0.1000mol。

3. 质量摩尔浓度

单位质量溶剂中所含溶质 B 的物质的量，称为溶质 B 的质量摩尔浓度。单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，常以符号 $b(\text{B})$ 表示，即： $b(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m(\text{A})}$

式中 $n(\text{B})$ ——溶质的物质的量；

$m(\text{A})$ ——溶剂的质量；

$b(\text{B})$ ——常用的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，使用时应注明物质的基本单位。

如： $b(\text{NaCl}) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，表示：1kg 水中所含 NaCl 的物质的量 0.0100mol，若配制此溶液，则称取 0.5844g NaCl 溶于 1kg 水中即可。

质量摩尔浓度 $b(\text{B})$ 的数值不随温度变化，对于溶剂是水的稀溶液 [$b(\text{B}) < 0.1 \text{ mol} \cdot$

$\text{kg}^{-1}]$, $b(\text{B})$ 与 $c(\text{B})$ 的数值相差很小。

4. 质量分数

质量分数定义为物质 B 的质量除以混合物的总质量, 为量纲一的量, 常以符号 $w(\text{B})$ 表示。即

$$w(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{\sum_i m_i}$$

对于溶液来说, 溶质 B 和溶剂 A 的质量分数分别为

$$w(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m(\text{A}) + m(\text{B})} \quad w(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{m(\text{A}) + m(\text{B})} \quad \text{且} \quad w(\text{B}) + w(\text{A}) = 1$$

5. 体积分数

体积分数是指单位体积溶液中所含溶质 B 的体积, 或者说混合物中某一组分 B 的体积与混合物总体积的比。常以符号 $\varphi(\text{B})$ 表示

其数学表达式为

$$\varphi(\text{B}) = \frac{V(\text{B})}{V}$$

式中 $V(\text{B})$ ——溶质的体积 (m^3 或 L);

V ——溶液的体积 (m^3 或 L)。

6. 摩尔分数

混合物中物质 B 的物质的量 $n(\text{B})$ 与混合物的总的物质的量之比, 叫做物质 B 的摩尔分数。用符号 $\chi(\text{B})$ 表示, 为量纲一的量。即

$$\chi(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{\sum_i n_i}$$

混合物中各物质的摩尔分数之和等于 1, 即

$$\sum_i \chi_i = 1$$

对于混合气体来讲各组分的压力分数、体积分数均等于其摩尔分数。

【例 1-5】 欲配制 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液 500mL, 需要密度为 $1.84\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 98% 的浓硫酸多少毫升?

解 98% 的浓硫酸的物质的量浓度

$$c_1 = \frac{1000 \times \rho \times 98\%}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1000 \times 1.84 \times 98\%}{98} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 18.4 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

稀释前后溶液中溶质的含量不变, 则

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{2 \times 500}{18.4} \text{mL} = 54.3 \text{mL}$$

【例 1-6】 将 23.0345g 的乙醇溶于 0.5000kg 的水中, 所形成溶液的密度为 $922.0\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。计算乙醇的摩尔分数、质量摩尔浓度及其物质的量浓度。已知 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46.069 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

解 以 A 代表溶剂水, 以 B 代表溶质乙醇

$$n(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})} = \frac{0.5000\text{kg}}{18.015 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 27.7546 \text{mol}$$

$$n(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})} = \frac{23.0345\text{g}}{46.069\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5000\text{mol}$$

$$\chi(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n(\text{A}) + n(\text{B})} = \frac{0.5000\text{mol}}{(27.7546 + 0.5000)\text{mol}} = 0.0177$$

$$b(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m(\text{A})} = \frac{0.5000\text{mol}}{0.5000\text{kg}} = 1.000\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V} = \frac{n(\text{B})}{[m(\text{A}) + m(\text{B})]/\rho} = \frac{0.5000\text{mol}}{(23.0345 \times 10^{-3} + 0.5000)\text{kg} \div 992.0\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 948.3\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

第三节 稀溶液的依数性

人们都知道,纯水在1个大气压下,100℃时就沸腾,0℃就会结冰。而生活在淡水中的鱼类不能生活在海水中。这些现象是由什么原因引起的呢?

溶质溶于溶剂形成溶液,溶液的性质已不同于原来的溶质和溶剂。溶液的颜色、体积、导电性、酸碱性等,与溶质的本性有关,溶质不同,则性质各异。而稀溶液的另一一些性质,与溶质本性无关,仅与溶液中所含的溶质的粒子数有关。这些性质包括蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降和溶液的渗透压,这些性质统称为稀溶液的依数性。

一、蒸气压下降

在一定温度下,将纯液体放在密闭容器中,液体能不断蒸发成蒸气,同时生成的蒸气也不断凝聚成液体,当单位时间内,脱离液面变成气体的分子数等于返回液面变成液体的分子数,达到蒸发和凝聚的动态平衡。此时,与液态平衡的蒸气称为饱和蒸气。饱和蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压,通常又称蒸气压。

在一定温度下,纯液体的蒸气压是一个定值,它与液体的本性无关,随着温度的升高而增大。显然,越易挥发的液体,它的蒸气压就越大。如20℃时水的蒸气压为2.33kPa,25℃时水的蒸气压为3.24kPa;20℃时酒精的蒸气压为5.85kPa,酒精的蒸气压为5.95kPa。

当液体中溶解有不挥发的溶质时,溶液的蒸气压便下降,即在一定温度下,溶有难挥发性溶质的溶液的蒸气压总低于纯溶剂的蒸气压。纯溶剂蒸气压与溶液蒸气压的差值称为溶液蒸气压下降值。溶液越浓,所含溶质分子越多,溶液的蒸气下降得就越多。

1887年,法国科学家拉乌尔根据大量实验结果,得出了稀溶液中溶剂的蒸气压 $p(\text{A})$ 等于纯溶剂饱和蒸气压 $p^*(\text{A})$ 与溶液中溶剂的摩尔分数 $\chi(\text{A})$ 的乘积,其数学表达式如下

$$p(\text{A}) = p^*(\text{A})\chi(\text{A})$$

拉乌尔定律只适用非电解质的稀溶液,若在稀溶液只有溶剂A和溶质B两个组分,则

$$\chi(\text{B}) = 1 - \chi(\text{A})$$

$$\Delta p = p^*(\text{A}) - p = p^*(\text{A}) - p^*(\text{A})\chi = p^*(\text{A})\chi(\text{B}) \quad (1-16)$$

因此拉乌尔定律也可以表达为:稀溶液的蒸气压下降值(Δp)和溶质的摩尔分数成正比。

在稀溶液中,由于溶剂的物质的量远远大于溶质的物质的量,则 $n(\text{A}) + n(\text{B}) \approx n(\text{A})$,所以

$$\chi(\text{B}) = n(\text{B})/[n(\text{B}) + n(\text{A})] \approx n(\text{B})/n(\text{A})$$

式(1-16) 又可以表示为

$$\Delta p = \frac{p^*(A)n(B)}{n(A)}$$

如果以水为溶剂, 那么溶解在 1kg 水中 (约为 55.51mol) 中的溶质 B 的物质的量 $n(B)$ 数值上就等于其质量摩尔浓度 $b(B)$, 即

$$\Delta p = \frac{p^*(A)n(B)}{55.51} = kb(B)$$

拉乌尔定律又可以表达为: 在一定温度下, 稀溶液的蒸气压下降值 (Δp) 与溶质 B 的质量摩尔浓度 $b(B)$ 成正比。

由此可见, 溶液的蒸气压下降只与溶剂中所含的溶质的粒子数有关, 而与溶质的性质无关。

二、沸点升高

当液体的蒸气压随着温度升高而增大到与外界大气压相等时, 液体就会沸腾, 沸腾时的温度称为该液体的沸点, 用 T_b 表示。液体的沸点随外界压力而变化。若降低液面的压力, 液体的沸点就降低。在通常情况下, 没有注明压力条件的沸点都是正常沸点。水的正常沸点是 100℃, 若将水面的压力减到 3.2kPa 时, 水在 25℃ 就能沸腾。在提取和精制对热不稳定物质时, 常采用减压操作进行蒸馏, 降低蒸发温度, 达到分离和提纯的目的。

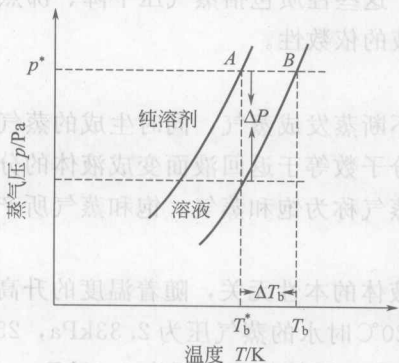


图 1-1 溶液的沸点升高

如果在纯溶剂中加入难挥发的溶质, 溶液的蒸气压就要下降, 其根本原因是溶液的蒸气压低于纯溶剂的压强, 如图 1-1 所示。

由图可以看出, 在纯溶剂的沸点 T_b^* 下, 即纯溶剂的蒸气压等于外界压力时, 溶液的蒸气压则小于外界压力而不沸腾。要使溶液在此压力下沸腾, 必须将温度升高到 T_b , 溶液的沸点升高值可表示为: $\Delta T_b = T_b - T_b^*$ 。

溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。例如在常压下, 海水的沸点高于 100℃。在实验工作中常常利用沸点上升现象, 如用较浓的盐溶液来做高温热浴。

实验结果证明, 含有不挥发性溶质的稀溶液的沸点升高的数值与溶液中溶质的质量摩尔浓度 $b(B)$ 成正比, 即

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b(B)$$

式中 K_b 为沸点升高常数, 它只与温度和溶剂的性质有关, 而与溶质的性质无关。由此可见溶液的沸点升高只与溶液所含溶质的微粒数有关。表 1-1 列出了常见物质的 K_b 和 T_b^* 值。

表 1-1 几种溶剂的 K_b 值

溶剂	水	甲醇	乙醇	丙酮	氯仿	苯	四氯化碳
$K_b/K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.52	0.83	1.19	1.73	3.85	2.57	2.11
T_b^*/K	373.15	337.66	351.48	329.3	334.35	353.1	349.87

三、凝固点降低

在一定的压力下，物质的液相和固相的蒸气压相等时，两相共存时的温度称为该物质的凝固点，用 T_f 表示。在常压下， 0°C 时，水和冰的蒸气压相等，两相共存， 0°C 即为水的凝固点，也称为水的冰点。若在水中加入难挥发的溶质，溶液的蒸气压就会下降，在 0°C 时，溶液的蒸气压必然低于冰的蒸气压，溶液和冰两相不能共存，于是冰就会融化，只有降低温度，促使冰的蒸气压和溶液的蒸气压相等，冰和溶液处于两相平衡状态，此时的温度就是溶液的凝固点，所以溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点。溶液的凝固点降低值可以表示为： $\Delta T_f = T_f - T_f^*$ 。

实验结果表明，含有不挥发性溶质的稀溶液的凝固点降低的数值与溶液中溶质的质量摩尔浓度 $b(\text{B})$ 成正比，即

$$\Delta T_f = K_f b(\text{B})$$

式中 K_f 为凝固点降低常数，它与溶剂性质有关而与溶质性质无关。表 1-2 列出一些溶剂的 K_f 值和 T_f^* 值。

表 1-2 几种溶剂的 K_f 值

溶 剂	水	醋酸	苯	萘	环己烷	樟脑
T_f^*/K	273.15	289.75	278.68	353.4	279.65	446.15
$K_f/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	1.86	3.90	5.10	7.0	20	40

利用沸点升高和凝固点降低与溶质的质量摩尔浓度的关系可以测定溶质分子的摩尔质量。由于凝固点降低常数比沸点升高常数大，实验误差小，而且在达到凝固点时，溶液中有晶体析出，现象明显，容易观察，因此常常利用凝固点降低来测定溶质分子的摩尔质量。

【例 1-7】 在 25.00g 苯中溶入 0.245g 苯甲酸，测得凝固点下降 0.2048K。凝固时析出固态的苯，求苯甲酸在苯中的化学式。

解 查表得苯的 $K_f = 5.10 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta T_f = K_f b(\text{B}) = \frac{K_f m(\text{B})}{M(\text{B}) m(\text{A})}$$

$$M(\text{B}) = \frac{K_f m(\text{B})}{\Delta T_f m(\text{A})} = \frac{5.10 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.245 \times 10^{-3} \text{kg}}{0.2048 \text{K} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{kg}} = 0.244 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的摩尔质量为 $0.122 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故苯甲酸在苯中的化学式为 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ 。

溶液凝固点的降低的性质，在工农业生产和日常生活中具有广泛的应用。例如在严寒的冬天，在汽车的水箱中加入甘油或防冻液，可以防止水箱中的水结冰，避免水箱冻裂。在冬天下雪后，在马路上撒上盐或融雪剂，可以防止道路结冰。凝固点降低的性质也可以用来鉴定物质的纯度，物质越纯，凝固点的降低越少。例如保险丝由 Pb、Bi、Sn、Cd 四种金属组成的易熔合金，其熔点只有 343K，比其中最易熔化的 Sn 的熔点 (505K) 还低得多。

四、渗透压

在日常生活中我们常常遇到这样一些情况，用浓度过大的农药喷洒植物，常常发生烧苗现象，人在淡水中游泳，常常会眼睛红肿、发涩。这些现象与动植物的细胞膜的渗透有关。

渗透一般要通过半透膜才能进行，动植物的细胞膜、动物的肠衣都是很好的半透膜，它对物质的透过具有选择性，只允许溶剂分子通过，而不允许溶质分子通过。如图 1-2 所示，