

271

06-43

1194

面向 21 世纪课程教材

Textbook Series for 21st Century

基 础 化 学

主 编 慕 慧

副主编 李光道 王中秋

审 稿 杨秀岑

科 学 出 版 社

2001

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”的项目成果。主要内容包括分散系及水溶液中的化学反应规律、化学反应的基本原理、物质结构与性质、常用的分析测试技术、化学与人类等 5 篇共 15 章。本书力图将化学基本理论、基本知识和基本技能与医学有关学科交叉发展前沿领域的需要相结合,摒弃了与中学化学重复的部分,适当介绍了与生命科学、环境科学有关的化学新成就及一些与医学关系密切的知识,以启发学生认识基础化学在医学科技发展和提高人类生命质量方面的重要基础作用,激发他们的学习兴趣。

本书可供高等医学院校临床医学、口腔医学、公共卫生、法医、护理、妇幼、影像等专业五年制本科生及七年制学生使用,也可供生物、农林等高等院校有关专业的学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/慕慧主编. -北京:科学出版社,2001.7

(面向 21 世纪课程教材)

ISBN 7-03-009378-X

I. 基… II. 慕… III. 基础化学:高等学校-教材 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 26630 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年7月第一版 开本:850×1168 1/16

2001年7月第一次印刷 印张:19 3/4

印数:1—7 500 字数:446 000

定价: 26.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

前 言

教育部从高等教育要面向 21 世纪提出教学内容的优化和课程体系的改革计划,对培养具有创新精神和较强竞争能力的高级专门人才提出了更高的要求。我们根据这一精神编写了这本面向 21 世纪的基础化学课程教材。

随着科学技术的发展,近代生物学已把生命当作化学过程来认识,化学家和生物学家正在携手合作以从分子水平研究生命科学、探索生命奥秘,并已取得突破性的进展。化学学科已成为生命科学研究的基础和柱石。

基础化学是培养各类高等医学人才所必需的一门普通基础课,展望 21 世纪医学的发展及培养目标对基础化学课程的基本要求,我们力图将化学基本理论、基本知识和基本技能与医学有关学科交叉发展前沿领域的需要相结合,摒弃了与中学化学重复的部分,压缩了“原子结构”中一些纯化学的内容并将其与“分子结构”合并为一章。根据每章的地位与作用将全书编排为 5 篇:1. 分散系及水溶液中化学反应规律;2. 化学反应的基本原理;3. 物质结构与性质;4. 常用的分析测试技术;5. 化学与人类。本书引入了近年来化学研究与医学有密切关系的最新成果——毛细管电泳,这是一种在分子水平对蛋白质类高分子化合物分离、纯度鉴定的纳米技术;对胶体溶液在临床上使用的人工肾、人工肺、人工肝等也作了简单介绍;为了提高人类生命的质量,从而延长人类的预期寿命,本书编写了“生命科学中的微量元素”及“环境污染与化学”两章,以拓宽学生的知识面。书中小字号排印部分为加深加宽的内容,供学有余力的学生自学使用。

我们认为,教材编写应与培养新世纪人才的目标相适应。作为探讨化学在培养新型医学人才中的重要基础作用的尝试,我们力图在课程体系上有所创新,在教学内容上有所更新,在教学方法上有所革新。对概念及理论的提出和推理力求做到层次清晰、阐述简练、结构明确、重点突出,文字力求通俗易懂,便于学生自学。

参加本书编写的有西安交通大学慕慧(第八、十三、十四、十五章),牛正中(第九章),关放(第一章、第十一章一、二、三节),王中秋(第十章、第十一章第四节);武汉华中科技大学李光道(第四、五章)、郑启芳(第六、七章);山西长治医学院刘海林(第二、十二章);兰州医学院武世界(第三章)。本书在编写过程中,承蒙卫生部规划教材《基础化学》(第四版)主编杨秀岑教授、全国普通化学课程教学指导组组长何培之教授和武汉华中科技大学李丽英教授在百忙之中审阅书稿,提出许多宝贵的建议,并指出了不足之处,编者谨向他们表示衷心的感谢。本书还得到西安交通大学郭桦教授、闫剑群博士的关心和支持。西安交通大学化学学科的同仁也给予了大力协助,在此一并表示衷心的感谢。由于编者水平有限,书中的错误和不当之处在所难免,敬希广大读者批评指正。

编 者

2000 年 10 月于西安交通大学

目 录

第一篇 分散系及水溶液中化学反应规律

第一章 稀溶液的通性	3
第一节 溶液组成量度的表示方法	3
一、质量分数	3
二、质量浓度	3
三、物质的量分数	4
四、物质的量浓度	4
五、质量摩尔浓度	5
第二节 溶液的蒸气压下降	6
第三节 溶液的沸点升高和凝固点降低	7
第四节 溶液的渗透压力	9
一、渗透现象和渗透压力	9
二、渗透压力和浓度及温度的关系	10
三、等渗、低渗和高渗溶液	12
四、晶体渗透压力和胶体渗透压力	14
习题	15
第二章 电解质溶液	16
第一节 强电解质溶液	16
一、离子互吸理论	17
二、离子强度	17
第二节 酸碱质子理论	20
第三节 水溶液中的质子转移平衡及有关计算	22
一、水的质子自递反应	22
二、一元酸碱在水溶液中的质子转移平衡	22
三、多元弱酸、弱碱的质子转移平衡及有关计算	27
四、两性物质溶液	29
第四节 难溶电解质的沉淀平衡	32
一、溶度积	32
二、沉淀的生成	34

三、沉淀的溶解	36
习题	38
第三章 缓冲溶液	40
第一节 缓冲溶液的组成及其作用机制	40
第二节 缓冲溶液 pH 值的计算	41
一、缓冲溶液 pH 值的计算公式	41
二、缓冲溶液的 pH 值计算公式的校正	43
第三节 缓冲容量	45
一、缓冲容量的概念	45
二、缓冲比和总浓度对缓冲容量的影响	46
第四节 缓冲溶液的配制	47
一、标准缓冲溶液	47
二、缓冲溶液的配制方法	48
第五节 缓冲溶液在医学上的意义	51
习题	53
第四章 界面现象	54
第一节 表面能与表面张力	54
一、比表面	54
二、比表面自由能和表面张力	54
第二节 吸附现象	56
一、固体表面上的吸附	56
二、液体表面上的吸附	59
三、表面活性剂	60
四、乳状液	62
习题	63
第五章 胶体溶液	65
第一节 溶胶	65
一、溶胶的制备和净化	65
二、溶胶的基本性质	66
三、溶胶的稳定性和聚沉作用	71
四、气溶胶	73
第二节 高分子溶液	73
一、高分子化合物的结构特征	73
二、高分子溶液与溶胶性质的比较	74
三、高分子溶液的渗透压力	75
四、聚电解质溶液	76
五、高分子化合物对溶胶稳定性的影响	78
第三节 凝胶和膜平衡	79

一、凝胶	79
二、膜平衡	81
第四节 胶体化学在医学上的应用	83
一、人工肾	83
二、人工肺	84
三、人工肝	84
习题	85

第二篇 化学反应的基本原理

第六章 化学热力学基础	89
第一节 热力学第一定律	89
一、热力学基本概念	89
二、热力学第一定律表达式	92
三、焓	93
第二节 热化学	94
一、反应进度	94
二、化学反应的热效应	96
三、Hess 定律	96
四、标准生成热和标准燃烧热	97
第三节 化学反应的方向	100
一、反应方向的概念	100
二、化学反应的方向	100
第四节 化学反应限度——化学平衡	107
一、化学平衡与标准平衡常数	107
二、标准平衡常数 K^\ominus 与标准自由能变的关系	108
三、影响化学平衡的因素	109
第五节 热力学在生物系统中的应用	111
一、生物化学中的标准状态	111
二、生物体内的偶联反应	112
习题	113
第七章 化学反应速率	116
第一节 反应速率的含义及表示方法	116
第二节 化学反应机理及速率理论简述	119
一、化学反应机理	119
二、化学反应速率理论及活化能	119
第三节 反应速率与反应物浓度的关系	122
一、质量作用定律	122
二、反应级数	124

第四节 反应速率与反应温度的关系	126
一、碰撞理论的解释	127
二、Arrhenius 公式	127
第五节 反应速率与催化剂的关系	129
一、催化剂及其作用原理	129
二、催化作用理论简介	130
三、生物催化剂——酶	131
习题	133
第八章 电极电势	135
第一节 原电池	135
一、原电池	135
二、原电池的组成式	136
第二节 电极电势	137
一、电极电势的形成	137
二、标准电极电势	138
第三节 影响电极电势的因素	139
一、Nernst 方程式	139
二、溶液酸度对电极电势的影响	142
三、生成沉淀对电极电势的影响	142
四、形成难溶解物质对电极电势的影响	143
第四节 电极电势和电池电动势的应用	143
一、比较氧化剂和还原剂的相对强弱	143
二、计算平衡常数和溶度积常数	144
三、判断氧化还原反应进行的方向	145
四、判断氧化还原反应进行的程度	146
五、元素电势图和歧化反应	146
第五节 电势法测定溶液的 pH 值及离子选择性电极	147
一、常用参比电极	147
二、pH 指示电极	149
三、电势法测定溶液的 pH 值	150
四、离子选择电极	151
习题	151

第三篇 物质结构与性质

第九章 原子及分子结构基础	157
第一节 核外电子运动状态的描述	157
一、核外电子运动的特性	157
二、波函数和四个量子数	159

三、概率密度和电子云	161
四、原子轨道和电子云的角度分布图	162
第二节 原子核外电子的排布和元素的电负性	163
一、原子核外电子的排布规律	163
二、原子的电子构型和元素在周期表中的分区	165
三、元素的电负性与氧化值	167
第三节 现代价键理论	169
一、现代价键理论的基本要点	170
二、共价键的类型	170
三、杂化轨道理论	172
第四节 价层电子对互斥理论	175
一、价层电子对互斥理论的基本要点	175
二、判断共价分子空间构型的一般规则	175
第五节 分子轨道理论	176
一、分子轨道理论的要点	177
二、分子轨道理论应用实例	180
第六节 分子间作用力	183
一、分子的极性与分子的极化	183
二、van der Waals 力	184
三、氢键	185
习题	187
第十章 配位化合物	189
第一节 配合物的基本概念	189
一、配合物的结构特征	189
二、配合物的组成	190
三、配合物的命名	192
第二节 配合物的化学键理论	193
一、价键理论	193
二、晶体场理论	196
第三节 配合物的稳定性	201
一、配合物的稳定常数	201
二、配位平衡的移动	202
三、配合物稳定常数的应用	204
第四节 螯合物	207
第五节 配合物在医学上的意义	208
习题	209
第四篇 常用的分析测试技术	
第十一章 滴定分析法	213

第一节 概述	213
一、基本概念	213
二、滴定分析的操作程序和计算	213
三、分析结果的误差和有效数字	214
第二节 酸碱滴定法	217
一、酸碱指示剂	217
二、滴定曲线和指示剂的选择	218
三、酸碱滴定法的应用	225
第三节 氧化还原滴定法	227
一、高锰酸钾法	228
二、碘量法	230
第四节 螯合滴定	233
一、EDTA 及其螯合物	233
二、酸度及其他配位剂对螯合物稳定性的影响	234
三、金属指示剂	235
四、应用实例——葡萄糖酸钙含量的测定	236
习题	237
第十二章 分光光度法	239
第一节 紫外-可见分光光度法	239
一、基本原理	240
二、可见分光光度法	242
三、显色反应及测定条件的选择	245
四、紫外分光光度法	247
五、分光光度计的进展状况	249
第二节 原子吸收光谱法	249
一、基本原理	250
二、原子吸收分光光度计	250
三、分析方法	251
四、原子吸收光谱法仪器条件的选择	251
习题	252
第十三章 色谱法	254
第一节 气相色谱法	254
一、概述	254
二、基本理论简介	256
三、色谱柱	257
四、检测器	258
五、分析条件的选择	259
六、分析方法	259

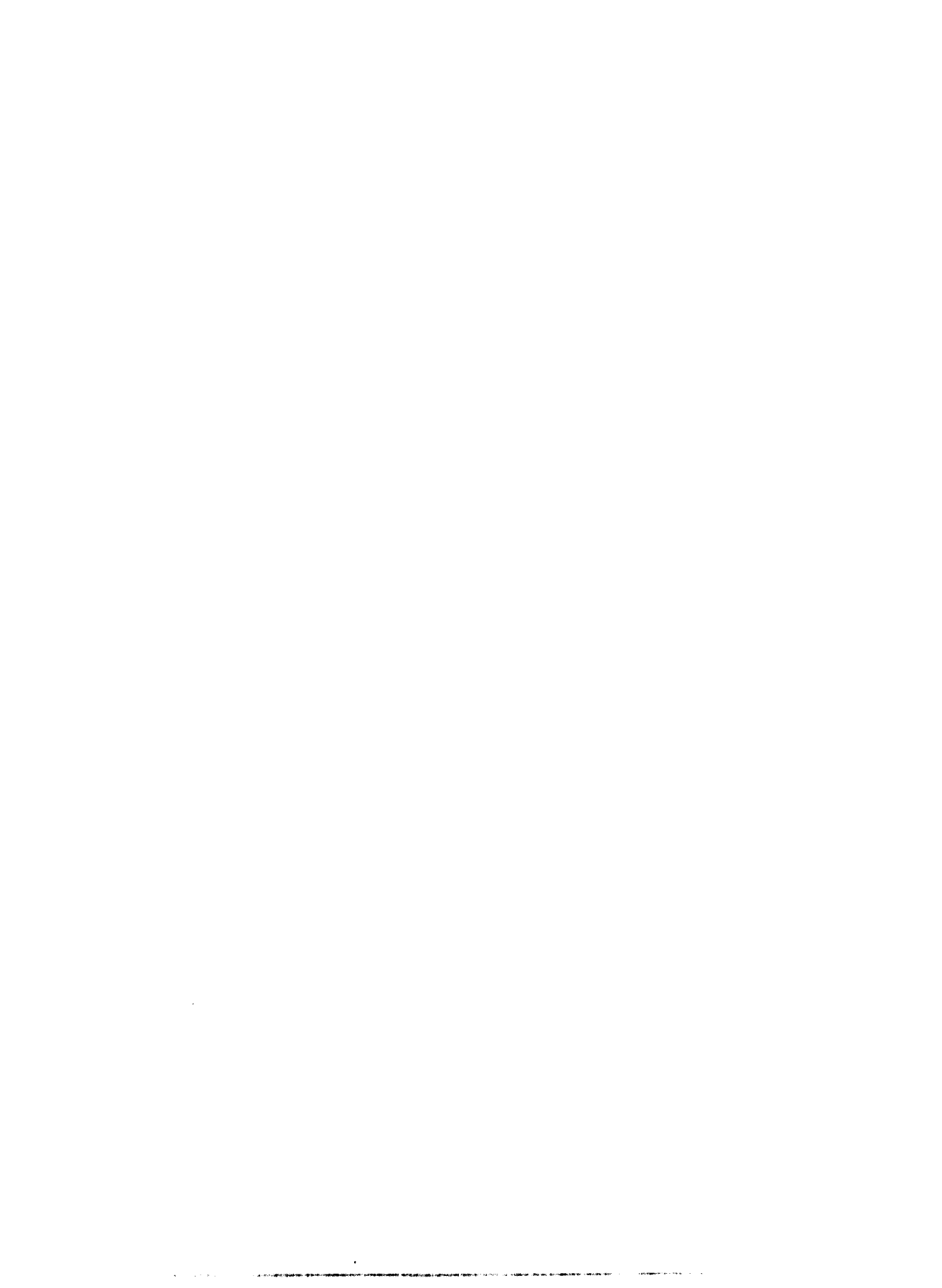
第二节 高效液相色谱法	261
一、概述	261
二、固定相和流动相	261
三、高效液相色谱仪	262
习题	264
第五篇 化学与人类	
第十四章 生命科学中的微量元素	267
第一节 概述	267
一、生命元素	267
二、人体内微量元素的分类与含量	268
三、必需微量元素在元素周期表中的位置	270
第二节 人体必需微量元素的生理功能	270
一、作为酶的活性因子	271
二、参与激素和维生素的生理作用	271
三、参与运载作用	271
四、维持核酸的正常代谢	271
第三节 微量元素作用的基本原理和规律	274
一、微量元素在生物体内的作用特点	274
二、微量元素在体内的作用机制——隔室封闭学说	274
三、微量元素作用的基本规律	275
习题	276
第十五章 化学与环境	277
第一节 环境与绿色化学	277
一、基本概念	277
二、生物与环境	277
三、化学与环境	278
四、环境保护与绿色化学	278
第二节 大气与污染	278
一、大气的组成	278
二、大气污染物的危害	279
三、大气污染的防治	280
第三节 水体与污染	281
一、水体污染的危害	281
二、水体污染的防治	282
第四节 土壤与污染	283
习题	283
部分习题参考答案	284

附录	287
附录 I	普通物理常数	287
附录 II	单位和换算因数	287
附录 III	国际相对原子质量表	288
附录 IV	热力学数据	290
附录 V	一些有机化合物的标准摩尔燃烧热	292
附录 VI	弱酸、弱碱在水中的离解常数	293
附录 VII	广泛缓冲溶液的组成及 pH 值	295
附录 VIII	微溶化合物的溶度积	296
附录 IX	标准电极电势	297
附录 X	配合物的稳定常数	299

第一篇

分散系及水溶液中 化学反应规律

在自然界以及日常生活中常常遇到一种或几种物质分散在另一连续介质中形成的系统称为分散系 (dispersed system)。其中被分散的物质称为分散相 (dispersed phase), 容纳分散相的连续介质称为分散介质 (dispersed medium)。依据分散相粒子大小的不同, 可将分散系分为真溶液、胶体分散系和粗粒分散系三种类型。临床上常用的生理盐水、等渗葡萄糖注射液、医药上所用的硫磺软膏、哺乳动物的乳汁以及生物体的各种体液均属不同类型的分散系。本篇将分别介绍与医学关系较为密切的各类分散系的特性。



第一章 稀溶液的通性

由不同的溶质和溶剂组成的溶液,具有不同的性质。溶液的密度、颜色、酸碱性、体积等变化与溶质的本性有关,溶质不同,则性质各异。而难挥发非电解质稀溶液的蒸气压、沸点、凝固点和渗透压力等性质的变化则与溶质的本性无关,仅决定于一定溶液中溶质的质点数目,这些性质变化统称为稀溶液的依数性(colligative properties),又称为稀溶液的通性。

我们为什么要研究稀溶液的通性呢?因为它与生命科学的关系极为密切。例如,测定溶质的相对分子质量、临床补液和水盐代谢失调所引起的疾病的机理和治疗原则等问题都涉及这方面的知识。

第一节 溶液组成量度的表示方法

一、质量分数

物质 B 的质量分数(mass fraction)用符号 w_B 来表示,定义为物质 B 的质量 m_B 除以溶液的质量 m 。即

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

质量分数没有单位,过去常以百分含量表示,但不能称为质量百分比浓度。

例 1-1-1 将 50g 蔗糖溶于水,加热后配制成 100g 糖浆,计算此糖浆中蔗糖的质量分数。

解:根据式(1-1-1),该糖浆中蔗糖的质量分数为

$$w_{\text{蔗糖}} = \frac{m_{\text{蔗糖}}}{m} = \frac{50}{100} = 0.50$$

二、质量浓度

物质 B 的质量浓度(mass concentration)用符号 ρ_B 表示,定义为物质 B 的质量 m_B 除以溶液的体积 V 。即

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-1-2)$$

质量浓度的 SI 单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,医学上常用的单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

例 1-1-2 将 0.9g NaCl 配成 100ml 水溶液,求此溶液(即生理盐水)中 NaCl 的质量浓度。

解:根据式(1-1-2),生理盐水的质量浓度为

$$\rho(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V} = \frac{0.9}{100 \times 10^{-3}} = 9(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

三、物质的量分数

物质的量分数(amount-of-substance fraction)简称摩尔分数(mole fraction),用符号 x_B 表示,其定义为物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物各组分物质的量之和 n 。即

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

物质的量分数无单位,使用时应指明基本单元。若某溶液仅由溶质 B 和溶剂 A 组成,则

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

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

显然, $x_A + x_B = 1$ 。

例 1-1-3 生理盐水中 NaCl 的质量分数为 0.0090,试计算 NaCl 的物质的量分数。

解:溶液的组成量度与其体积有关,为计算方便,可取 100g 溶液。

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{100 \times 0.0090}{58.5} = 0.015(\text{mol})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{100(1 - 0.0090)}{18.0} = 5.5(\text{mol})$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{NaCl})} = \frac{0.015}{5.5 + 0.015} = 0.0027$$

四、物质的量浓度

物质的量浓度(amount-of-substance concentration)用符号 c_B 表示,定义为物质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V 。即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1-6)$$

物质的量浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,医学上常用的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。物质的量浓度简称浓度,使用时应注明基本单元。基本单元可以是原子、分子、离子或其它粒子,也可以是其某些粒子的特定组合,但无论是何种粒子或何种组合形式,都应以其化学式来表示。例如:

$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液中每升含有草酸 90g,基本单元是 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液中每升含有草酸 45g,基本单元是 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

$c(\text{KMnO}_4) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾溶液中每升含有高锰酸钾 158g,基本单元是 KMnO_4 ;

$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾溶液中每升含有高锰酸钾 31.6g,基本单元是 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$;

$c(\text{Hg}_2^{2+}) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Hg_2^{2+} 溶液中每升含 +1 价汞离子 401g,基本单元是 Hg_2^{2+} ;

$c(\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}) = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐中每升含磷酸根 31.7g,基本单元是 $\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}$ 。

例 1-1-4 100ml 正常人血清中含 Ca^{2+} 10mg,计算血清中 Ca^{2+} 的物质的量浓度。

解:100ml 血清中 Ca^{2+} 的物质的量为

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca}^{2+})} = \frac{10}{40.08} = 0.25(\text{mmol})$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n(\text{Ca}^{2+})}{V} = \frac{0.25}{100 \times 10^{-3}} = 2.5(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$$

物质的量浓度在医学上广泛使用。世界卫生组织建议,在医学上表示体液的组成时,凡是已知其相对分子质量 M_r 的物质,均应使用物质的量浓度;对于少数尚未准确测定其相对分子质量的物质,仍可暂时使用质量浓度。

物质 B 的物质的量浓度 c_B 与其质量浓度 ρ_B 之间的关系为

$$c_B = \frac{\rho_B}{M_B} \quad (1-1-7)$$

式中 M_B 为溶质 B 的摩尔质量,单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

例 1-1-5 500ml 乳酸钠($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)注射液中含 56.0g 乳酸钠,计算该注射液的质量浓度和物质的量浓度。

解:根据式(1-1-2),乳酸钠注射液的质量浓度为

$$\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}) = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na})}{V} = \frac{56.0}{500 \times 10^{-3}} = 112(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$$

根据式(1-1-7),乳酸钠注射液的物质的量浓度为

$$c(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}) = \frac{\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na})}{M(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na})} = \frac{112}{112} = 1.00(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

五、质量摩尔浓度

物质 B 的质量摩尔浓度(morality)用符号 b_B 表示,其定义为物质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 $m_A(\text{kg})$ 。即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-1-8)$$

质量摩尔浓度的 SI 单位是 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,使用时应注明基本单元。

例 1-1-6 50g 水中溶有 2.0g 甘油($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$),求该溶液的质量摩尔浓度。

解:甘油的摩尔质量 $M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 92.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,则

$$n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)} = \frac{2.0}{92.0} = 0.022(\text{mol})$$

故该甘油溶液的质量摩尔浓度为

$$b(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.022}{50 \times 10^{-3}} = 0.44(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$$

第二节 溶液的蒸气压下降

任何液体甚至一些固体都能蒸发产生蒸气。若将某液体置于密闭容器中,该液体产生的蒸气不久即充满容器,同时有一部分靠近液面的蒸气分子凝结重新回到液体之中。在一定温度下,当液体蒸发的速率与蒸气分子凝结的速率相等、气液两相处于动态平衡时,蒸气所具有的压力称为该物质在此温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压(vapour pressure),常用符号 p 表示,SI 单位为 Pa(帕)或 kPa(千帕)。

在温度一定时,蒸气压的大小与液体的本性有关,同一液体的蒸气压随温度的升高而增大。固体升华时也有一定的蒸气压,但一般很小,它也随温度的升高而增大。表 1-1-1 列出了不同温度下冰和水的蒸气压。

表 1-1-1 不同温度下冰和水的蒸气压

温度(T/K)	蒸气压(p/kPa)		温度(T/K)	蒸气压(p/kPa)
	冰	水		水
263	0.26	0.29	283	1.23
268	0.40	0.42	293	2.34
269	0.44	0.45	298	3.17
270	0.48	0.49	303	4.24
271	0.52	0.53	323	12.33
272	0.56	0.57	353	47.34
273	0.61	0.61	373	101.32

在一定温度下,纯溶剂的蒸气压(p°)为一定值。当难挥发的溶质(B)溶入溶剂(A)后,部分液面被溶质分子所占据,从而在单位时间内逸出液面的溶剂分子数比纯溶剂减少,当在一定温度下达到平衡时,溶液的蒸气压(p)必然低于纯溶剂的蒸气压(p°),这称为溶液的蒸气压下降(Δp)。

1887年法国化学家 Raoult 根据对难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液浓度的关系实验结果,得出了如下经验公式:

$$p = p^\circ x_A = p^\circ (1 - x_B)$$

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

式(1-1-9)表明,在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的物质的量分数成正比,而与溶质的本性无关。这一结论,通常称为 Raoult 定律。

Raoult 定律仅适用于稀溶液,溶液愈稀愈符合该定律。由于在稀溶液中 $n_B \ll n_A$,因而 x_B 可简化为

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m_A/M_A}$$

将式(1-1-8)代入上述 x_B 的近似计算式,得

$$x_B = M_A b_B \quad (1-1-10)$$