



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

无机及分析化学

董元彦 左贤云 邬荆平等编

科学出版社

内 容 简 介

本书为面向 21 世纪教学改革的高等农林院校无机及分析化学课程的教科书。内容包括化学的基本原理,化学平衡及其应用,仪器分析简介,元素化学知识等部分,共 18 章。内容分为三个层次:教学基本要求的内容;深入提高的内容,书中用星号标出;拓宽知识面的内容,书中用小号字排印。

读者对象:农林院校各有关专业的学生,也可供生物、医学、轻工业、水产等专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/董元彦等编. -北京:科学出版社,2000.6

(面向 21 世纪课程教材)

ISBN 7-03-008266-4

I. 无… II. 董… III. ① 无机化学-高等学校-教材 ② 分析化学-高等学校-教材
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 01514 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 6 月第 一 版 开本:787×960 1/16

2000 年 6 月第一次印刷 印张:21 ½ 插页:1

印数:1—6 000 字数:420 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《无机及分析化学》编委会

主 编 董元彦

副主编 左贤云 邬荆平

编 委 文利柏 李家良 张方钰

岳霞丽

前 言

本书为高等农林院校“无机及分析化学”课程的教材,适用于农林院校各有关专业的教学,也可供综合大学和师范院校生物系及水产、医学、轻工等各类院校的师生参考。

本书阐明化学的基本原理(化学热力学、化学平衡、化学动力学、物质结构、定量分析等);溶液中的化学平衡及其应用;滴定分析、吸光光度分析、电势分析等基本分析方法。删除了某些过于深奥的内容,增加了配位化合物的应用,生物无机化学简介,现代仪器分析简介,生化标准自由能,部分重要元素简介等内容。全书内容分为三个层次:第一层次是教学基本要求的内容;第二层次是深入提高的内容,书中用星号标出,供教学中选用;第三层次是拓宽知识面的内容,书中用小号字排印,供学生阅读参考。

本教材是在面向 21 世纪教学改革进程中诞生的,经过几年试用,在教学实践中受到师生的欢迎。编者力求使本书具有较高的科学性和系统性,同时也具有鲜明的时代性,能反映化学科学的新进展及化学与农业科学、生命科学的联系,具有先进性和一定的趣味性。

根据学生的知识水平和能力,以及本课程与有机化学、物理学、生物化学、物理化学等课程的联系,编者尽力拓宽本书覆盖的知识面,同时力求避免重复、脱节,强调概念准确,重在对化学知识的掌握,避免不必要的推导和证明。全书计量单位采用 SI 单位制。

本书是教育部面向 21 世纪教学改革研究 04—8 课题的一项成果,现冠以“面向 21 世纪教材”标记出版。在此谨向关心和指导本书的 04—8 课题主持人朱寿衍教授、农业部教学指导委员会基础学科组组长叶孟兆教授,向审阅本书并提出宝贵意见的赵士铎、贾之慎、王淑玉等先生,以及所有关心支持本书的同仁致以衷心谢意。

参加本书编写的有董元彦(第二、四章)、左贤云(第五、十七、十八章)、邬荆平(第六、十六章)、文利柏(第九、十、十一章)、李家良(第十二、十三、十四章)、张方钰(第一、三章)、岳霞丽(第七、八、十五章)。

由于水平所限,书中谬误之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

1999 年于武昌狮子山

目 录

绪 论	1
第一章 分散体系	2
1.1 溶液	2
1.2 稀溶液的依数性	4
1.3 胶体溶液	10
*1.4 乳浊液和高分子溶液	18
习题	20
第二章 化学热力学基础	21
2.1 基本概念	21
2.2 热化学	24
2.3 熵	32
2.4 自由能	35
习题	38
第三章 物质结构	39
3.1 物质结构理论发展简介	39
3.2 核外电子运动状态	45
3.3 原子电子层结构和元素周期系	49
3.4 离子化合物	58
3.5 共价化合物	59
3.6 杂化轨道理论	65
3.7 分子间力和氢键	69
*3.8 晶体结构	72
习题	74
第四章 化学反应速率	76
4.1 化学反应速率	76
4.2 温度对反应速率的影响	80
*4.3 反应速率理论简介	82
4.4 催化剂	84
习题	87
第五章 化学平衡	88
5.1 可逆反应与化学平衡	88

5.2	标准平衡常数和标准摩尔自由能变化的关系	92
5.3	化学平衡的移动	94
* 5.4	生物化学标准平衡常数	97
	习题	97
第六章	化学分析	99
6.1	分析化学概述	99
6.2	定量分析中的误差	101
6.3	有效数字及计算规则	107
6.4	滴定分析法	110
	习题	115
第七章	酸碱平衡	117
7.1	电解质溶液	117
7.2	酸碱质子理论	118
7.3	酸碱平衡的移动	121
7.4	酸碱平衡中有关浓度的计算	122
7.5	缓冲溶液	128
	习题	131
第八章	酸碱滴定法	133
8.1	酸碱指示剂	133
8.2	酸碱滴定的基本原理	136
8.3	酸碱滴定法的应用	147
	习题	150
第九章	沉淀溶解平衡	153
9.1	难溶电解质的溶度积	153
9.2	沉淀的生成和溶解	154
9.3	沉淀滴定法	159
	习题	161
第十章	配位化合物	162
10.1	配位化合物的基本概念	162
* 10.2	配位化合物的价键理论	164
10.3	配位平衡	168
10.4	螯合物	173
10.5	配位化合物的应用	175
	习题	178
第十一章	配位滴定法	180

11.1	配位滴定法概述	180
11.2	影响金属 EDTA 配合物稳定性的因素	183
11.3	配位滴定的基本原理(单一金属离子的滴定)	187
11.4	金属离子指示剂	192
11.5	提高配位滴定选择性的方法	194
11.6	配位滴定的方式和应用	197
	习题	199
第十二章	氧化还原反应与电化学	200
12.1	氧化还原反应	200
* 12.2	氧化还原反应方程式的配平	202
12.3	电极电势	204
12.4	原电池的电动势和自由能变化的关系	208
12.5	影响电极电势的因素	210
12.6	电极电势的应用	214
12.7	元素电势图及其应用	218
* 12.8	生物体内氧化还原体系及其应用	220
	习题	221
第十三章	氧化还原滴定法	223
13.1	概述	223
13.2	条件电极电势与氧化还原平衡	223
13.3	氧化还原滴定的基本原理	225
13.4	氧化还原滴定法的指示剂	228
13.5	氧化还原滴定前的预处理	229
13.6	常用氧化还原滴定法	231
13.7	氧化还原滴定法计算示例	236
	习题	238
第十四章	电势分析法	240
14.1	电势分析法概述	240
14.2	电势分析法的应用	248
	习题	257
第十五章	吸光光度法	259
15.1	概述	259
15.2	光吸收定律	262
* 15.3	分光光度计	265
15.4	显色反应和显色条件的选择	265

15.5	吸光度测量条件的选择	268
15.6	吸光光度法的应用	271
	习题	273
第十六章	现代仪器分析简介	275
16.1	色谱分析法	275
16.2	原子发射光谱法	278
16.3	原子吸收分光光度法	279
16.4	荧光分析法	281
16.5	化学发光分析法	283
16.6	其他仪器分析方法简介	285
第十七章	非金属元素选述	287
17.1	卤素及其化合物	287
17.2	氧、硫、硒及其化合物	291
17.3	氮、磷、砷及其化合物	294
17.4	碳、硅、硼及其化合物	298
17.5	稀有气体、大气和大气污染	300
	习题	302
第十八章	金属元素选述	304
18.1	碱金属与碱土金属	304
18.2	铝、锡和铅	307
18.3	过渡金属元素	309
18.4	稀土元素及其应用	316
*18.5	金属与生命	318
	习题	321
附录		323
附录 I	常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus	323
附录 II	弱酸、弱碱的电离平衡常数 K^\ominus	326
附录 III	常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus(298K)$	327
附录 IV	常用的缓冲溶液	328
附录 V	常见配离子的稳定常数 $K_f^\ominus(298K)$	329
附录 VI	标准电极电势(298K)	330
附录 VII	一些氧化还原电对的条件电极电势 $\varphi'(298K)$	332
附录 VIII	一些化合物的相对分子质量	333
附录 IX	元素周期表	335

绪 论

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的一门基础学科。化学科学的发展,在国民经济各部门及各行业的生产中,在人们日常生活的各个方面都发挥着重要的作用。人类的衣食住行,无不与化学密切相关。各种合成纤维(人造纤维)具有种种优良的性能,弥补了天然纤维的不足;各种化学染料更使人们衣着五彩缤纷;化肥为农业增产起着不可替代的作用;各种农药和植物生长调节剂、土壤改良剂、动物饲料添加剂、食品保鲜剂等化学制剂的使用,为解决“民以食为天”的问题作出了贡献;各种医药制品是人类健康的保证,化验手段为确诊疾病提供了依据;钢铁、水泥、油漆、涂料、玻璃、陶瓷等都是化学工业的产品;石油工业的发展为汽车、拖拉机、飞机等各种交通工具提供了充足的燃料;人造卫星、航天飞机所使用的火箭推进剂、高能电池、外壳材料等都是化学科学进步的高新技术产物;各种资源的成分测定、各种产品的质量检测也离不开化学……。

在人类当前面临的人口、资源、粮食、能源、环境等严峻问题中,化学处于中心科学的地位。在科学技术飞跃进步的 21 世纪,化学科学的发展将在以下几个方面为人类作出贡献:设计、合成和生产各种特异的性能优良的材料、医药、农药等新物质、新产品;发展新的分析方法和检测仪器,使测定更灵敏、更准确、更快速;更深入地探讨和了解物质的微观结构、反应的历程等自然奥秘;改进生产过程,使工艺更合理、更节能、更高效,同时还要减少“三废”的排放及对环境的污染。

化学科学研究和应用的范围非常广泛,一般可分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学等分支学科。随着科学的发展和进步,化学与其他学科结合,产生了许多新的交叉学科,如生物化学、农业化学、地球化学、土壤化学、环境化学、食品化学等。在农林院校,有很多学科和专业都与化学有着紧密的联系。

农林院校的无机化学(或普通化学)和分析化学是关系非常密切的两门基础课程。在面向 21 世纪教学内容和课程体系改革的进程中,开设的无机及分析化学课程取代了原有的两门课,减少了教学中的重复和脱节现象,有利于教,也有利于学。无机及分析化学课程主要包括:化学的基本原理、化学平衡及应用,特别是在分析化学中的应用、仪器分析简介、部分重要元素简介等内容。学生应通过这门课程的学习,掌握化学科学的基本内容,为进一步学习各门有关的专业课程打下基础。

化学是一门实验科学,学习化学课程除了从理论上学习化学的原理外,还需重视实验课程的学习。通过实验,学生要规范地掌握实验操作的基本技能,培养科学的工作态度和工作方法,提高分析问题和解决问题的能力,为使自己成为高素质的合格人才打好基础。

第一章 分散体系

由一种或几种物质分散到另一种物质中所形成的体系,称为分散体系,简称分散系。其中被分散的物质称为分散质,起分散作用的物质称为分散剂。

例如,糖水是一种分散系,其中糖是分散质,水是分散剂;牛奶也是一种分散系,其中奶油、蛋白质和乳糖是分散质,水是分散剂。

按照分散质粒子的大小,常把分散系分为三类,见表 1-1。

表 1-1 分散系按分散质粒子的大小分类

分散系类型	分散质 粒子直径	分散质	主要性质	实 例		
				分散系	分散质	分散剂
低分子或离子分散系	<1nm	小分子、离子或原子	均相*, 稳定, 扩散快, 颗粒能透过半透膜	食盐水	Na ⁺ , Cl ⁻	H ₂ O
胶体分散系	高分子溶液	大分子	均相, 稳定, 扩散慢, 颗粒不能透过半透膜	血液	蛋白质	H ₂ O
	溶胶	分子的小聚集体	多相, 较稳定, 扩散慢, 颗粒不能透过半透膜	AgI 溶胶	AgI	H ₂ O
粗分散系	>100nm	分子的大聚集体	多相, 不稳定, 扩散很慢, 颗粒不能透过滤纸	泥浆	泥土	H ₂ O

* 在体系内部物理性质和化学性质完全均匀的一部分称为相。

这三种分散系之间虽有明显的区别,但是没有截然的界限,三者之间的过渡是渐变的。实际上已经发现颗粒直径为 500nm 的分散系,也表现出胶体的性质。

综上所述,分散系既包括均匀的单相体系,如糖水,也包括多相体系,如牛奶,其胶体颗粒高度分散,并具有很大的表面能。

1.1 溶 液

由两种或两种以上不同物质所组成的均匀、稳定的液相体系,称为溶液。与生命现象密切相关的水溶液尤为重要。

1.1.1 物质的量及其单位

物质的量是表示组成物质的基本单元数目多少的物理量,符号为 n ,单位为

mol。某物系中所含有的基本单元数目与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等[即 Avogadro(阿伏伽德罗)常量 $L, 6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$], 此物系的“物质的量”为 1mol。

应该注意,使用物质的量及其单位时,必须同时指明基本单元。基本单元是系统中组成物质的基本组分,用符号 B 表示,B 既可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子,也可以是这些粒子的特定组合。如 H 、 H_2 、 NaOH 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 、 SO_4^{2-} 和 $(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 等。

1mol 物质的质量,称为摩尔质量,用符号“ M_B ”表示。单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。摩尔质量也必须指明基本单元。

任何基本单元的摩尔质量,当单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,其数值等于相对原子质量或相对分子质量。

若用 m_B 表示 B 物系的质量,则该物系物质 B 的摩尔质量

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

1.1.2 物质的量浓度

有很多方法表示溶液的组成,化学上常用物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数等。

溶液中所含溶质 B 的物质量除以溶液体积表示的浓度,称为溶质 B 的物质的量浓度,简称浓度,用符号“ $c(\text{B})$ ”表示。

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

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

若溶质 B 的质量为 m_B , 摩尔质量为 M_B , 则

$$c(\text{B}) = \frac{m_B/M_B}{V}$$

$$m_B = c(\text{B}) \cdot V \cdot M_B \quad (1-3)$$

1.1.3 质量摩尔浓度

用 1000g 溶剂中所含溶质的物质的量表示的浓度,称为质量摩尔浓度,用“ $b(\text{B})$ ”表示。

$$b(\text{B}) = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B \cdot m_A} \quad (1-4)$$

例如,将 18g 葡萄糖溶于 1000g 水中,此溶液中葡萄糖的质量摩尔浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。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

($b(B) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), $b(B)$ 与 $c(B)$ 的数值相差很小。

1.1.4 物质的摩尔分数

溶液中某一组分 B 物质的量 (n_B) 占全部溶液的物质的量 (n) 的分数, 称为组分 B 的摩尔分数。用“ x_B ”表示, 其量纲为 1。

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

若溶液由 A 和 B 两种组分组成, 溶质物质的量为 n_B , 溶剂物质的量为 n_A , 则

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

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

显然, 溶液各组分物质的摩尔分数之和等于 1, 即

$$x_A + x_B = 1$$

例 1-1 在 100ml 水中, 溶解 17.1g 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), 溶液的密度为 $1.0638 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 求蔗糖的量浓度, 质量摩尔浓度, 物质的摩尔分数各是多少?

解 (1) $V = \frac{m_B + m_A}{\rho} = \frac{17.1 + 100}{1.0638} = 110.1 (\text{ml})$

根据式(1-2)

$$n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}} = \frac{17.1}{342} = 0.05 (\text{mol})$$

$$c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{V} = \frac{0.05}{110.1 \times 10^{-3}} = 0.454 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(2) 根据式(1-4)

$$b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.05}{100 \times 10^{-3}} = 0.5 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$(3) n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{100}{18.02} = 5.55 (\text{mol})$$

$$x_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.05}{0.05 + 5.55} = 8.93 \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5.55}{0.05 + 5.55} = 0.99107$$

1.2 稀溶液的依数性

溶液的性质有两类, 一类是由溶质的本性决定的, 如密度、颜色、导电性、酸碱

性等；另一类是由溶质粒子数目的多少决定的。如溶液的蒸气压下降、溶液的沸点上升、溶液的凝固点下降和溶液的渗透压等。这些性质均与溶质粒子数目多少有关，而与溶质的本性无关，称为依数性。

1.2.1 溶液的蒸气压下降

在一定温度下，将纯液体置于真空容器中，当蒸发速率与凝聚速率相等时，液体上方的蒸气所具有的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压（简称蒸气压）。如图 1-1(a)。任何纯液体在一定温度下都有确定的蒸气压，且随温度的升高而增大。当纯溶剂溶解一定量难挥发溶质（如白糖溶于水，萘溶于苯中）时，在同一温度下，溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。这种现象称为溶液的蒸气压下降。

$$\Delta p = p^* - p \quad (1-6)$$

式中 Δp 为溶液的蒸气压下降值， p^* 为纯溶剂的蒸气压， p 为溶液的蒸气压。

显然，这里所说的溶液的蒸气压，实际是指溶液中溶剂的蒸气压（因为溶质是难挥发的）。

溶液蒸气压下降的原因是溶质分子占据着一部分溶剂分子的表面（如图 1-1(b)），在单位时间内逸出液面的溶剂分子数目相对减少。因此，达到平衡时，溶液的蒸气压必定低于纯溶剂的蒸气压，且浓度越大，蒸气压下降越多。

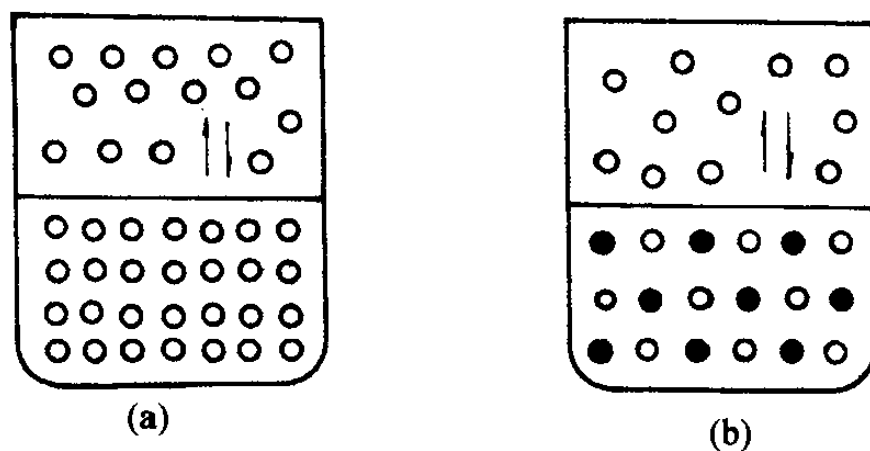


图 1-1 纯溶剂(a)和溶液(b)蒸发示意图
○代表溶剂分子 ●代表溶质分子

1887年，法国物理学家 F. M. Raoult (拉乌尔) 根据大量实验结果提出：“在一定温度下，难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质 B 的摩尔分数成正比”。此规律称为 Raoult 定律。

$$\Delta p = p^* \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-7)$$

当溶液很稀时：

$$n_A + n_B \approx n_A$$

$$\Delta p = p^* \frac{n_B}{n_A}$$

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$$\Delta p = p^* \cdot \frac{n_B}{m_A} \cdot M_A$$

当温度一定时, p^* 和 M_A 为一常数, 用 K 表示, 则

$$\Delta p = Kb(B) \quad (1-8)$$

所以 Raoult 定律又可以表述为, 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降, 近似地与溶质 B 的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

当溶质是挥发性的物质时(如乙醇加入水中), 式(1-8)仍适用, 只是 Δp 代表的是溶剂的蒸气压下降; 不能表示溶液蒸气压的变化(因乙醇也易于蒸发, 所以整个溶液的蒸气压等于水的蒸气压与乙醇蒸气压的加和)。当溶质是电解质时, 溶液的蒸气压也下降, 但不遵循式(1-8)。

1.2.2 溶液的沸点升高

当液体的蒸气压等于外界大气压时液体沸腾, 此时的温度称为沸点。由图 1-2

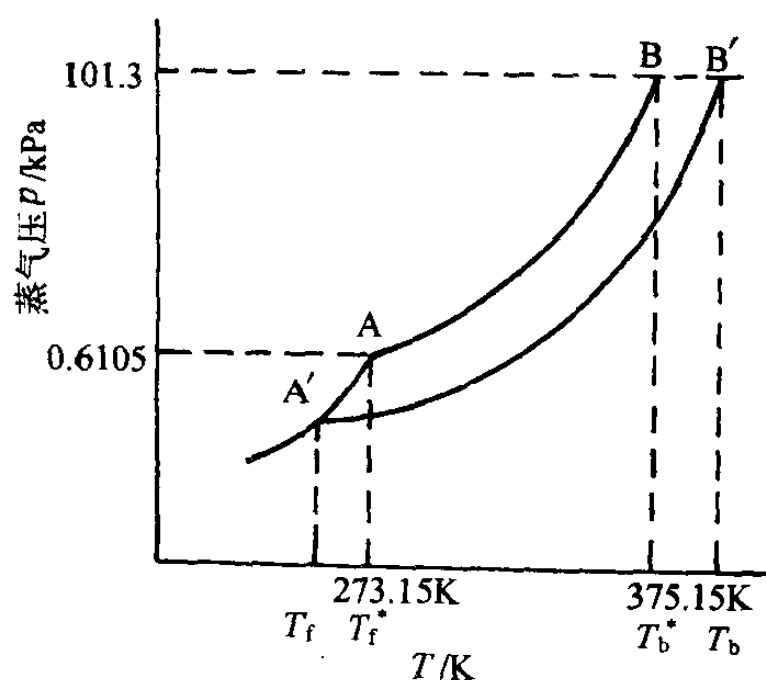


图 1-2 溶液沸点升高和凝固点下降
AB 为纯水蒸气压, A'B' 为稀溶液蒸气压,
AA' 为冰的蒸气压

可见, 在 373.15K 时, 水的蒸气压等于外界大气压(101.3kPa), 所以水的沸点就是 373.15K(100℃)。

如果在纯水中加入少量难挥发的非电解质, 由于溶液的蒸气压低于纯水, 故 373.15K(100℃)时, 溶液不能沸腾。欲使溶液沸腾, 必须升高温度, 直到溶液的蒸气压正好等于外界压力(101.3kPa)时, 溶液才能沸腾, 因此溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。溶液的沸点上升(ΔT_b)等于溶液的沸点(T_b)与纯溶剂的沸点(T_b^*)之差:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad (1-9)$$

溶液沸点上升的根本原因是溶液的蒸气压下降。溶液越浓, 蒸气压越低, 沸点上升越高。难挥发非电解质稀溶液的沸点上升也近似地与溶质 B 的质量摩尔浓度成正比。

$$\Delta T_b = K_b \cdot b(B) \quad (1-10)$$

式中 K_b 称为摩尔沸点升高常数, 这个数值只决定于溶剂, 而与溶质无关。不同溶剂有不同的 K_b 值, 见表 1-2。

表 1-2 几种溶剂的 K_b 和 K_f 值

溶 剂	沸点 T_b/K	$K_b/K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	凝固点 T_f/K	$K_f/K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水	373.15	0.512	273	1.86
苯	353.15	2.53	278.5	5.12
乙酸	390.9	3.07	289.6	3.90
四氯化碳	349.7	5.03	250.2	29.8

应用式(1-10),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。

例 1-2 在 200g 水中溶解 10g 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$),试求该溶液在 $p=101.3\text{kPa}$ 时的沸点。($M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}=180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

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

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

1.2.3 溶液的凝固点下降

在一定的压力下(一般指常压),物质的固相蒸气压和液相蒸气压相等,两相平衡共存时的温度,称为该物质的凝固点。由图 1-2 可见,水的蒸气压等于冰的蒸气压(均等于 0.6015kPa)时的温度是 273.15K (0°C),此时水和冰共存,所以在空气中水的凝固点是 273.15K 。在纯水中加入少量非电解质后,由于溶液的蒸气压下降,在 273.15K 时,溶液的蒸气压小于冰的蒸气压,溶液和冰不能共存。欲使溶液的蒸气压等于冰的蒸气压,溶液和冰共存一体,必须降低温度,此时的温度称为溶液的凝固点。溶液的凝固点是溶液的蒸气压与固相纯溶剂的蒸气压相等时的温度。显然,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。

$$\Delta T_f = T_f - T_f^* \quad (1-11)$$

溶液的凝固点下降的原因也是溶液的蒸气压下降。溶液愈浓,溶液的蒸气压下降愈多,凝固点下降愈大。非电解质稀溶液的凝固点下降与溶质 B 的物质的质量摩尔浓度成正比。

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{B}) \quad (1-12)$$

式中 K_f 称为摩尔凝固点下降常数,常见溶剂的 K_f 值见表 1-2。

K_b 和 K_f 的数值均不是在 $b(\text{B})=1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时测定的,因许多物质当其质量摩尔浓度远未达到 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,Raoult 定律已不适用。此外,还有许多物质的溶解度很小,根本不能形成 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液,实际 K_b 和 K_f 值是从稀溶液性质的一些实验结果推算而得的。

例 1-3 2.60g 尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] 溶于 50.0g 水中,试计算此溶液在常压下的凝固点和沸点。已知 $M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}=60.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{解 } b[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] &= \frac{2.60 \times 1000}{50.0 \times 60.0} = 0.867 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \Delta T_b &= K_b \cdot b(\text{B}) = 0.512 \times 0.867 = 0.44 \text{ K} \\ T_b &= 373.15 + 0.44 = 373.59 \text{ K} \\ \Delta T_f &= K_f \cdot b(\text{B}) = 1.86 \times 0.867 = 1.61 \text{ K} \\ T_f &= 273.15 - 1.61 = 271.54 \text{ K} \end{aligned}$$

根据溶液的沸点升高和凝固点下降,可以测定物质的摩尔质量。由于 K_f 大于 K_b , 实验误差小,且在凝固点时有晶体析出,易于观察,故实验中常采用凝固点下降法测定溶质的相对摩尔质量。

例 1-4 在 100.7g 水中溶解蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 10.0g, 测得溶液的凝固点为 272.46K, 求蔗糖的摩尔质量。

解 根据式(1-12)

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= K_f \cdot b(\text{B}) = 1.86 \times \frac{10.0 \times 1000}{M_B \times 100.7} \\ M_B &= \frac{1.86 \times 10.0 \times 1000}{0.54 \times 100.7} = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

溶液的蒸气压下降、沸点上升和凝固点下降具有广泛的用途。例如,植物体内细胞中具有多种可溶物(氨基酸、糖等),这些可溶物的存在,使细胞液的蒸气压下降,凝固点降低,从而使植物表现出一定的抗旱性和耐寒性。根据凝固点下降的原理,人们常用冰盐混合物作冷冻剂。如 1 份食盐和 3 份碎冰混合,体系的温度可降至 -20°C ; 10 份六水氯化钙与 7~8 份碎冰均匀混合,可将体系的温度降至 $-20^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$; 汽车的水箱中加入甘油或乙二醇等物质,可防止水箱在冬天因水结冰而胀裂。

1.2.4 溶液的渗透压

1. 渗透作用

如图 1-3 所示,连通容器中间安装一种溶剂分子可通过、溶质分子不能通过的半透膜(如羊皮纸、动物肠衣、细胞膜等)。B 侧装纯水, A 侧装糖水, 两边液面等高。

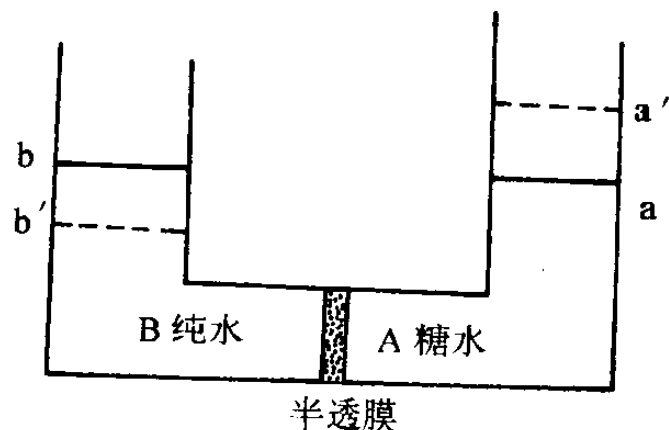


图 1-3 渗透压示意图

一段时间后, B 侧水面从 b 降到 b' , A 侧糖水水面从 a 升到 a' 。水分子可以自由地从两个方向透过半透膜, 由于糖水中水分子数目较纯水少, 单位时间内进入糖水的水分子比离开糖水的水分子多, 于是出现了 A 侧液面升高, B 侧液面降低的现象, 直到两边水分子相互扩散的速率相等为止。这种溶剂分子通过半透膜进入溶液的自发过程, 称为渗透作用(渗透现象)。

2. 渗透压

在 A 侧液面上施加外压。当外压恰好能使两边水分子进出速率相等时,体系处于渗透平衡状态。为了保持渗透平衡,所向溶液施加的压力,称为溶液的渗透压。

如果半透膜两边溶液的浓度相同,则渗透压相等,这种溶液称为等渗溶液。如果半透膜两边溶液的浓度不等,其渗透压不等,则渗透压高的称为高渗溶液,渗透压低的称为低渗溶液。

1886 年,荷兰物理学家 van't Hoff(范托夫)总结大量实验指出,难挥发非电解质稀溶液的渗透压与溶质 B 的量浓度及绝对温度成正比。

$$\begin{aligned}\pi V &= n_B RT \\ \pi &= c(B)RT\end{aligned}\quad (1-13)$$

π 为渗透压,单位:Pa 或 kPa。 R 为气体常数。

当水溶液很稀时,则

$$\pi = b(B)RT \quad (1-14)$$

稀溶液的渗透压和其他依数性就可以在数值上联系起来。

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{\Delta p}{K} = b(B) \quad (1-15)$$

应用 van't Hoff 定律,通过测定溶液的渗透压,就可以计算难挥发非电解质的摩尔质量。

例 1-5 298K 时,1L 溶液中含 5.00g 鸡蛋白,其渗透压为 305.8Pa,求此鸡蛋白的平均摩尔质量。

解 根据式(1-14)

$$\begin{aligned}n_B &= \frac{m_B}{M_B} & \pi V &= n_B RT \\ M_B &= \frac{5.00 \times 8.314 \times 298}{305.8 \times 10^{-3} \times 1} = 40510 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

如果测定渗透压有困难,利用其他依数性也能计算渗透压。

例 1-6 测得某未知物水溶液的凝固点下降为 0.563K,求该溶液在 298K 时的渗透压。

解 根据式(1-12)和式(1-13)

$$\begin{aligned}\pi &= b(B)RT = \frac{\Delta T_f}{K_f} RT \\ &= \frac{0.563}{1.86} \times 8.314 \times 298 = 750 \text{kPa}\end{aligned}$$

3. 渗透作用的应用

渗透作用在植物的生理活动中,有着非常重要的意义。细胞膜是一种很容易透水,而几乎不能透过溶解于细胞液中的物质的薄膜。水进入细胞中产生相当大的压力,能使细胞膨胀,这就是