

Elementary Chemistry

基础化学

主 编 曹凤歧 毛金银



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

基础化学

主编 曹凤歧 毛金银

东南大学出版社
南 京

内容提要

本书主要介绍物质的宏观性质、微观结构、宏观性质与微观结构的应用,注重理论与实践的联系,重视基础化学在生物学、药学、医学中的应用。

本书共 11 章,内容包括:溶液、化学反应中的能量变化、化学反应速率与化学平衡、酸碱平衡与沉淀平衡、原子结构、分子结构与晶体结构、氧化还原反应、配位化合物、p 区元素、s 区元素、d 区和 ds 区元素及 1 至 8 章的习题、检测题。

本书可作为高等医药院校生物学、药学、医学等专业的本科教材,也可供相关科研人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/曹凤歧,毛金银主编. —南京:东南大学
出版社,2006.9

ISBN 7-5641-0546-1

I. 基... II. ①曹... ②毛... III. 化学—医学
院校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 097308 号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼 2 号 邮编:210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 江苏兴化印刷有限公司印刷
开本:787mm×1092mm 1/16 印张:17.75 字数:443 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月第 1 次印刷

印数:1~4000 定价:26.00 元

(凡因印装质量问题,可直接向发行部调换。电话:025-83792328)

前 言

更新教育思想,转变教育观念,培养高素质人才以适应 21 世纪高等药学教育的根本目的。基础化学是药学及相关学科高等教育的一门主干基础课,对学生的知识结构、能力培养起着极其重要的作用。教材是教学的基础,为了适应药学高等教育的发展需要,我们在多年教学实践的基础上,编写了这本《基础化学》教材。

本书在内容的选择上力图体现内容的基础性及强调实践能力的提高。内容包括溶液、化学反应中的能量变化、化学反应速率与化学平衡、酸碱平衡与沉淀平衡、原子结构、分子结构与晶体结构、氧化还原反应、配位化合物、p 区元素、s 区元素、d 区和 ds 区元素共 11 章及 1 至 8 章的习题、检测题。附录包括化学的一些常用数据及习题、检测题参考答案。

本书在编写过程中,得到中国药科大学许多专家、教授的支持和帮助,对此编者深表谢意。

参加本书编写工作的有王越、李嘉宾、陈亚东、何海军、陆军农、黎红梅、熊晔蓉、刘静、陈颂仪、毛金银、曹凤歧。

尽管编者在教材的编写过程中力图做到选材恰当,既要体现基础性、实践性,又要体现基础课教材便于教学的特点,但由于编者的水平有限,书中定有欠妥甚至错误之处,恳请同行专家及读者批评指正。

编 者

2006 年 6 月

目 录

1	溶液	(1)
1.1	液体的沸点与蒸气压	(1)
1.1.1	液体的沸点	(1)
1.1.2	液体的蒸气压	(1)
1.2	溶液的浓度	(3)
1.2.1	溶质 B 的浓度或溶质 B 的物质的量浓度(c_B)	(3)
1.2.2	溶质 B 的质量摩尔浓度(m_B)	(3)
1.2.3	B 的摩尔分数(x_B)	(3)
1.2.4	质量分数(w_B)	(3)
1.3	难挥发非电解质稀溶液的依数性	(4)
1.3.1	蒸气压下降——Raoult 定律	(4)
1.3.2	沸点升高	(5)
1.3.3	凝固点下降	(7)
1.3.4	渗透压	(8)
	思考题	(9)
	习题	(10)
	第 1 章检测题	(11)
2	化学反应中的能量变化	(13)
2.1	热力学中的常用术语	(13)
2.1.1	体系与环境	(13)
2.1.2	状态和状态函数	(14)
2.1.3	过程和途径	(14)
2.2	热力学第一定律	(15)
2.2.1	热力学第一定律	(15)
2.2.2	内能是状态函数	(16)
2.2.3	热和功不是状态函数	(16)
2.3	化学反应的热效应与焓变	(16)
2.3.1	恒容反应热、恒压反应热与焓变	(16)
2.3.2	盖斯定律	(18)
2.4	化学反应的方向	(21)
2.4.1	反应的自发过程	(21)
2.4.2	熵和熵变	(22)
2.4.3	化学反应的判据	(23)
	思考题	(27)
	习题	(27)
	第 2 章检测题	(29)

3	化学反应速率与化学平衡	(31)
3.1	化学反应速率.....	(31)
3.1.1	化学反应速率表示法	(31)
3.1.2	浓度对反应速率的影响	(32)
3.1.3	温度对反应速率的影响	(35)
3.1.4	催化剂对反应速率的影响	(38)
3.2	化学平衡.....	(39)
3.2.1	化学平衡	(39)
3.2.2	平衡常数与自由能变化的关系	(44)
3.2.3	化学平衡的移动	(45)
	思考题	(49)
	习题	(49)
	第3章检测题	(51)
4	酸碱平衡与沉淀平衡	(54)
4.1	电解质溶液.....	(54)
4.1.1	强电解质与弱电解质	(54)
4.1.2	强电解质的活度与活度系数	(54)
4.1.3	电离度	(55)
4.2	酸碱理论.....	(55)
4.2.1	酸碱质子理论	(55)
4.2.2	酸碱电子理论	(57)
4.3	弱电解质的电离平衡.....	(58)
4.3.1	一元弱酸、弱碱的电离平衡.....	(58)
4.3.2	多元弱酸的电离	(60)
4.4	同离子效应和缓冲溶液.....	(62)
4.4.1	同离子效应	(62)
4.4.2	缓冲溶液	(63)
4.4.3	盐效应	(64)
4.5	盐类水解.....	(65)
4.5.1	盐类水解、水解常数.....	(65)
4.5.2	影响水解平衡移动的因素	(69)
4.6	沉淀溶解平衡.....	(70)
4.6.1	溶度积常数	(70)
4.6.2	沉淀的生成	(72)
4.6.3	分步沉淀	(74)
4.6.4	沉淀的溶解与转化	(74)
	思考题	(76)
	习题	(76)
	第4章检测题	(78)

5	原子结构	(81)
5.1	玻尔的氢原子模型.....	(81)
5.1.1	玻尔模型建立的基础	(81)
5.1.2	玻尔的氢原子模型	(82)
5.2	氢原子的量子力学模型.....	(83)
5.2.1	微观粒子的波粒二象性	(83)
5.2.2	氢原子的量子力学模型	(85)
5.3	多电子原子结构.....	(91)
5.3.1	屏蔽效应与钻穿效应	(91)
5.3.2	多电子原子核外电子排布	(93)
5.4	电子层结构与元素周期表.....	(94)
5.4.1	周期	(94)
5.4.2	族	(94)
5.4.3	特征电子组态	(95)
5.5	元素的基本性质的周期性.....	(95)
5.5.1	原子半径	(95)
5.5.2	原子的电离能	(96)
5.5.3	原子的电子亲和能	(97)
5.5.4	元素的电负性	(97)
	思考题	(99)
	习题	(99)
	第5章检测题.....	(101)
6	分子结构与晶体结构	(102)
6.1	离子键	(102)
6.1.1	离子键.....	(102)
6.1.2	离子的性质.....	(103)
6.2	共价键	(104)
6.2.1	现代价键理论.....	(104)
6.2.2	杂化轨道理论.....	(107)
6.3	价层电子对互斥理论	(111)
6.4	分子轨道理论简介	(113)
6.4.1	分子轨道理论的基本要点.....	(113)
6.4.2	分子轨道的形成.....	(114)
6.4.3	同核双原子分子的分子轨道能级图.....	(115)
6.4.4	分子轨道理论的应用实例.....	(116)
6.5	分子间作用力和氢键	(117)
6.5.1	分子的极性和偶极矩.....	(117)
6.5.2	分子间作用力.....	(118)
6.5.3	氢键.....	(119)

6.6 晶体结构	(120)
6.6.1 晶体的基本概念	(120)
6.6.2 离子晶体	(121)
6.6.3 原子晶体	(122)
6.6.4 分子晶体	(122)
思考题	(122)
习题	(123)
第6章检测题	(124)
7 氧化还原反应	(126)
7.1 氧化还原反应及其方程式的配平	(126)
7.1.1 氧化数	(126)
7.1.2 氧化与还原、氧化剂与还原剂	(127)
7.1.3 氧化还原反应式的配平	(127)
7.2 电极电势	(130)
7.2.1 氧化还原反应实质与原电池	(130)
7.2.2 电极电势	(131)
7.2.3 标准氢电极和标准电极电势	(132)
7.3 标准电极电势的应用	(135)
7.3.1 判断氧化剂和还原剂的相对强弱	(135)
7.3.2 判断氧化还原反应的方向	(135)
7.3.3 求反应的平衡常数	(136)
7.3.4 元素电势图及其应用	(138)
7.4 影响电极电势的因素	(139)
7.4.1 能斯特(Nernst)方程	(139)
7.4.2 浓度对电极电势的影响	(140)
思考题	(142)
习题	(142)
第7章检测题	(145)
8 配位化合物	(147)
8.1 配合物的基本概念	(147)
8.1.1 配合物的定义	(147)
8.1.2 配合物的组成	(147)
8.1.3 配合物的命名	(149)
8.2 配合物的化学键理论	(149)
8.2.1 价键理论要点	(150)
8.2.2 配离子的空间构型	(150)
8.2.3 高自旋配合物和低自旋配合物	(153)
8.3 螯合物	(153)
8.4 配合物的稳定性	(154)

8.4.1	配离子的稳定常数	(154)
8.4.2	稳定常数的应用	(156)
8.5	配合物的应用	(158)
	思考题	(160)
	习题	(160)
	第8章检测题	(162)
9	p区元素	(164)
9.1	卤素	(164)
9.1.1	卤素的通性	(164)
9.1.2	卤素单质	(165)
9.1.3	卤化氢和氢卤酸	(167)
9.1.4	卤素含氧酸及其盐	(168)
9.1.5	卤化物	(172)
9.1.6	常用的含卤素药物	(173)
9.2	氧族元素	(173)
9.2.1	通性	(173)
9.2.2	氧和硫的单质	(174)
9.2.3	过氧化氢	(176)
9.2.4	硫化氢和金属硫化物	(177)
9.2.5	硫的含氧酸及其盐	(179)
9.3	氮族元素	(183)
9.3.1	通性	(183)
9.3.2	氮、磷的单质	(184)
9.3.3	氮和氢的化合物	(185)
9.3.4	氮的含氧酸及其盐	(187)
9.3.5	磷的含氧化合物	(190)
9.3.6	砷、锑、铋的化合物	(192)
9.4	碳、硅、硼	(195)
9.4.1	碳、硅、硼的成键特征	(195)
9.4.2	碳、碳酸、碳酸盐	(195)
9.4.3	二氧化硅、硅酸和硅酸盐	(198)
9.4.4	分子筛	(199)
9.4.5	硼酸及硼砂	(200)
9.5	铝、锡、铅	(202)
9.5.1	通性	(202)
9.5.2	铝、锡、铅的单质	(202)
9.5.3	铝的化合物	(204)
9.5.4	锡铅的化合物	(206)

10	s 区元素	(209)
10.1	氢	(209)
10.1.1	氢的电子层结构及成键特征	(209)
10.1.2	氢的性质	(209)
10.1.3	离子型氢化物	(210)
10.2	碱金属和碱土金属	(211)
10.2.1	通性	(211)
10.2.2	单质的化学性质	(212)
10.2.3	碱金属和碱土金属的重要化合物	(213)
11	d 区和 ds 区元素	(217)
11.1	d 区和 ds 区元素通性	(217)
11.1.1	结构特征	(217)
11.1.2	原子半径	(217)
11.1.3	单质的物理性质	(218)
11.1.4	单质的化学活泼性	(218)
11.1.5	多种氧化态	(219)
11.1.6	水合离子的颜色	(220)
11.1.7	易成配合物	(221)
11.2	铬和锰的化合物	(221)
11.2.1	铬的重要化合物	(221)
11.2.2	锰的重要化合物	(223)
11.3	铁、钴、镍的化合物	(225)
11.3.1	铁的重要化合物	(225)
11.3.2	钴和镍的重要化合物	(226)
11.4	铂及其配合物	(227)
11.5	铜和银	(228)
11.5.1	铜和银的单质	(228)
11.5.2	铜的重要化合物	(229)
11.5.3	银的重要化合物	(230)
11.6	锌和汞	(232)
11.6.1	锌和汞的单质	(233)
11.6.2	锌的重要化合物	(233)
11.6.3	汞的重要化合物	(234)
	习题、检测题参考答案	(237)
	第 1 章习题	(237)
	第 1 章检测题	(238)
	第 2 章习题	(238)
	第 2 章检测题	(239)

第3章习题	(240)
第3章检测题	(241)
第4章习题	(243)
第4章检测题	(245)
第5章习题	(246)
第5章检测题	(247)
第6章习题	(248)
第6章检测题	(249)
第7章习题	(249)
第7章检测题	(251)
第8章习题	(253)
第8章检测题	(254)
附录	(256)
附录一 难溶化合物的溶度积	(256)
附录二 物质的热力学性质	(258)
附录三 标准电极电势	(261)
附录四 金属配合物稳定常数	(267)
元素周期表	(270)

1 溶 液

一种物质以分子、原子或离子分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的分散体系叫做溶液。一般把能溶解其他物质的化合物叫做溶剂,被溶解的物质叫做溶质。例如,把白糖放入水中,糖粒溶解,糖以水合分子的形式溶于水中。把食盐放入水中,它则以离子的形式溶于水中成食盐水溶液。酒精、苯作溶剂可溶解有机物,这样的溶液称非水溶液。除液态溶液外,还有气态溶液和固态溶液。气态混合物都是气态溶液,例如空气就是气态溶液。少量的碳溶于铁而成钢,锌溶于铜而成黄铜,它们都是固态溶液。

液态溶液按组成溶液的溶质与溶剂的状态可分为三种类型:气态物质与液态物质形成的溶液、固态物质与液态物质形成的溶液、液态物质与液态物质形成的溶液。在前两种溶液中,常将液态物质看成溶剂,把另一组分(气态物质或固态物质)看成溶质。在液态物质与液态物质组成的溶液中,一般将含量较多的组分称为溶剂,含量较少的称为溶质。

1.1 液体的沸点与蒸气压

1.1.1 液体的沸点

当我们对液体加热,在未达到沸点之前,仅限于液面上能量较大的分子开始蒸发变成气体,蒸气压也逐渐增加,当温度增加到液体的(饱和)蒸气压等于外界压力时,气化作用就不仅限于液面,在整个液体中的分子都能发生气化作用,液体开始沸腾,此时的温度就是该液体的沸点。

液体的沸点随外压而变化,压力愈大,沸点愈高。当外压为标准压力(即 101.325 kPa)时的沸点,则称为正常沸点。一般书上或手册上所给出的液体沸点如未注明外压,指的就是“正常沸点”。我们平常说水的沸点是 100℃,就是指的情况。高山地区(如青藏高原)气压低,不到 100℃时水就沸腾(通常在 90℃左右)。相反的,在压力锅里,压力可达常压的 1 倍,水的沸点甚至可到 120℃左右。

有些物质(例如某些有机化合物)在常压下蒸馏易于分解或被空气氧化,就可在减压的情况下进行蒸馏,以降低其沸点。减压蒸馏常用于分离提纯沸点较高的物质,减压蒸馏有时也叫真空蒸馏,这是俗称,事实上并不是真空,而是降低外压使其有一定的真空度。

1.1.2 液体的蒸气压

蒸气压是液体的重要性质,它与液体自身的本质和所处的温度有关。蒸气压反映溶液中有少数能量较大的分子有脱离母体进入空间的倾向,这种倾向也称为逃逸倾向。

和气体分子一样,在液体中,在一定温度下,总能量是一定的。由于分子运动而发生彼此碰撞,结果其中有的分子能量较大,有的能量较小,能量的分布有一定的规律。总有一部分能

量较大的分子能克服分子间的引力,可从液体表面逸出到空间里去。在一定温度下具有这样能量的分子在总分子中所占的百分数也是一定的,也就是说,单位时间内从单位表面上逸出的分子数是一定的。而衡量这种逃逸倾向需借助于蒸气的压力。

设将液体(例如水)放在抽空的、封闭的容器中,液面上有一定的自由空间,液体中能量较大的那部分分子,就能克服分子间的引力,而进入液面上的空间,这个过程就是蒸发。在一定温度下,单位时间内单位表面上所逸出的分子数有定值。已经形成蒸气的分子,在液面上不断地混乱运动,一定会有一部分分子撞击到液面上,又被液面上的分子拉回,重新凝结为液体。开始时空间里的分子数不多,凝结量也不多,而蒸发过程却始终以等速进行,随着时间的推移,蒸气中的分子愈来愈多,凝结量也逐渐增加,最终达到动态平衡,即蒸发出来的分子数等于凝结下来的分子数。宏观上看,蒸气的密度不再增加,此时就可用液面上的饱和蒸气压来衡量或表示液体的逃逸倾向即液体的蒸气压。这里可以看到,在未达动态平衡之前,液面上蒸气的压力不断在增加,是一个变值,只有达到饱和状态时,液面上蒸气的压力(即饱和蒸气压)才不再增加并有定值。我们就用这种饱和蒸气的压力来衡量液体的蒸气压。

由此可见,液体的蒸气压是属于液体自身的性质,它由平衡时的饱和蒸气的压力来衡量。如果我们在一个密闭的容器里装满了液体,没有一定的自由空间,也没有蒸气存在的可能,当然也不会有蒸气的压力,但对液体来说,它依然是具有蒸气压,依然存在着少数能量较大的分子离开母体而进入空间的倾向性,并且在定温下,这种倾向性是一定的。

蒸气压的概念不仅用于液体,固体中能量较大的分子也有脱离母体进入空间的倾向,因此在定温下也有一定的蒸气压,不过数值一般很小,常不予考虑而已。表 1-1 和表 1-2 分别为水和冰在不同温度下的蒸气压。

表 1-1 水在不同温度下的蒸气压

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60
蒸气压力/Pa	610.5	1 228	2 337.8	4 242.8	7 375.9	12 334	19 916
温度/℃	70	80	90	100	120	140	180
蒸气压力/Pa	31 157	47 343	70 096	101 325	198 536	361 426	1 002 611

表 1-2 冰在不同温度下的蒸气压

温度/℃	0	-10	-20	-30	-40
蒸气压力/Pa	610.7	259.9	103.26	38.01	12.84
温度/℃	-50	-60	-70	-80	-90
蒸气压力/Pa	3.936	1.08	0.261	0.055	0.009 3

1.2 溶液的浓度

1.2.1 溶质 B 的浓度或溶质 B 的物质的量浓度(c_B)

溶质 B 的浓度或溶质 B 的物质的量浓度(c_B)定义为溶质 B 的物质的量除以溶液的体积:

$$c_B = n_B/V \quad (1-1)$$

式中, n_B 代表 B 的物质的量, V 代表溶液的体积。 c_B 的 SI 单位为摩尔每立方米($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), 常用的单位为摩尔每立方分米($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)或摩尔每升($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

例如:

$c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是每升含有氢氧化钠 40 g, 基本单元是(NaOH)。

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是每升含有硫酸 $1.5 \times 98 \text{ g}$, 基本单元是(H_2SO_4)。

$c_{(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)} = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是每升含有硫酸 $3 \times 49 \text{ g}$, 基本单元是($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)。

$c_{(1/5\text{KMnO}_4)} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是每升含有高锰酸钾 3.16 g, 基本单元是($1/5\text{KMnO}_4$)。

$c_{\text{Hg}_2^{2+}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是每升含有 1 价汞阳离子 401.18 g, 基本单元是(Hg_2^{2+})。

$c_{(1/2\text{Ca}^{2+})} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是每升含有钙阳离子 20.04 g, 基本单元是($1/2\text{Ca}^{2+}$)。

1.2.2 溶质 B 的质量摩尔浓度(m_B)

溶质 B 的质量摩尔浓度定义为溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量, 即:

$$m_B = n_B/m_A \quad (1-2)$$

式中, n_B 代表溶质的物质的量, m_A 代表溶剂的质量, m_B 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在使用 m_B 作为质量摩尔浓度时, 应注意与质量符号 m_B 加以区别。

1.2.3 B 的摩尔分数(x_B)

B 的摩尔分数定义为 B 的物质的量与混合物的物质的量之比, 或称 B 的物质的量分数, 即

$$x_B = n_B / \sum_A n_A \quad (1-3)$$

式中, n_B 代表 B 的物质的量, $\sum_A n_A$ 代表溶液中所有物质的物质的量的总和。为量纲一的量, SI 单位为 1。

1.2.4 质量分数(w_B)

质量分数表示溶质的质量(M_B) 在溶液总质量中所占分数。以 A 为溶剂, B 为溶质, M_A 、 M_B 分别表示溶剂和溶质的质量。则质量分数为:

$$w_B = \frac{M_B}{M_A + M_B} \times 100\% \quad (1-4)$$

例 1 已知盐酸的质量分数为 9.66%, 密度为 $1.18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 则该溶液的物质的量浓度为多少?

$$\text{解: } c_B = \frac{w \cdot V \cdot \rho}{M_{\text{r,HCl}}} = \frac{9.66\% \times 1000 \times 1.18}{36.46} = 3.13 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

例 2 试计算由 40 g 乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) 和 60 g 水所组成的一种防冻溶液的质量摩尔浓度

(已知 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 的相对分子质量 $M_r=61.2$)。

$$\text{解: } m_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B/M_r}{m_A} = \frac{40/61.2}{60} \times 10^3 = 10.9 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

例3 一种气体溶液含 2.00 g He 和 4.00 g O_2 , 则溶液中 He 和 O_2 的物质的量分数各为多少?

解: 先求出溶液中 He 及 O_2 的物质的量。He 的相对原子质量 $A_r=4.00$,

$$n_{\text{He}} = \frac{2.00}{4.00} = 0.5 (\text{mol})$$

O_2 的相对分子质量 $M_r=32.0$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{4.00}{32.0} = 0.125 (\text{mol})$$

$$x_{\text{He}} = \frac{0.5}{0.5+0.125} = 0.8$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{0.125}{0.5+0.125} = 0.2$$

1.3 难挥发非电解质稀溶液的依数性

将一难挥发非电解质溶于某一溶剂时, 溶液的蒸气压将比纯溶剂的蒸气压降低; 溶液的沸点比纯溶剂的沸点升高; 溶液的凝固点比纯溶剂的凝固点降低; 在溶液和纯溶剂之间要产生渗透压。当溶液的浓度较稀时, “蒸气压降低”、“沸点升高”、“凝固点降低”、“渗透压”的数值仅与溶液中溶质的质点数有关, 而与溶质的本性无关, 我们称这些性质为“依数性”。

1.3.1 蒸气压下降—Raoult 定律

温度一定时, 在密闭容器中, 单位时间内由液面蒸发出的分子数和由气相回到液体内的分子数相等时, 气、液两相处于平衡状态, 这时蒸气的压强叫做该液体的饱和蒸气压, 通常又称为蒸气压。它仅与液体的本质和温度有关, 与液体的量以及液面上方空间的体积无关。实验证明, 相同温度下, 当把难挥发的非电解质溶于溶剂形成稀溶液后, 稀溶液的蒸气压比纯溶剂的蒸气压低。这是因为溶剂的部分表面被溶质所占据, 因此在单位时间逸出液面的溶剂分子数就相应减少, 结果达到平衡时, 溶液的蒸气压必须低于纯溶剂的蒸气压, 这种现象称为溶液的蒸气压下降。

19 世纪 80 年代, 法国物理学家拉乌尔 (Raoult) 研究了几十种溶液蒸气压下降与浓度的关系 (图 1-1)。对于难挥发的非电解质稀溶液, 他得出了如下经验公式:

$$p = p^0 x_A \quad (1-5)$$

式中, p 为溶液的蒸气压; p^0 为纯溶剂的蒸气压; x_A 为溶剂的摩尔分数。在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压与溶剂摩尔分数的乘积。

设 x_B 为溶质的摩尔分数, 由于:

$$x_A + x_B = 1$$

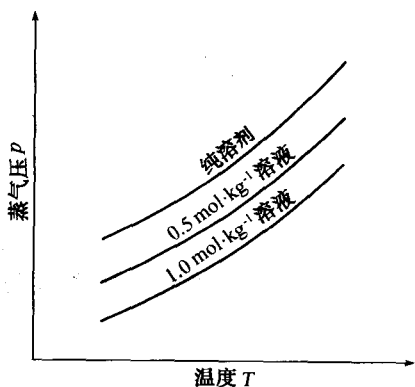


图 1-1 纯溶剂与溶液蒸气压曲线

因此

$$p = p^0(1 - x_B)$$

$$p^0 - p = p^0 x_B$$

即

$$\Delta p = p^0 x_B \quad (1-6)$$

式(1-6)表明,在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降值 Δp 和溶质的摩尔分数成正比,而与溶质的本性无关。这一结论称为 Raoult 定律。

若溶质的物质的量为 n_B , 溶剂的物质的量为 n_A , 则 $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$, 当溶液很稀时, 因 $n_A \gg n_B$, 所以 $x_B \approx n_B/n_A$ 。如取 1 000 g 溶剂, 并已知溶剂的摩尔质量为 M_A , 则 $n_A = 1\,000/M_A$, 按质量摩尔浓度定义, 在数值上 $n_B = m$, 所以:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = m \cdot \frac{M_A}{1\,000}$$

因此, 对很稀的溶液:

$$\Delta p = p^0 x_B = p^0 \cdot \frac{M_A}{1\,000} \cdot m = K \cdot m \quad (1-7)$$

式中, K 为比例常数, 它等于 $p^0 \frac{M_A}{1\,000}$ 。上式表示: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液蒸气压下降 Δp 与溶液的质量摩尔浓度成正比, 比例常数取决于纯溶剂的蒸气压和摩尔质量。

例 4 已知 20℃ 时水的饱和蒸气压为 2.33 kPa, 将 17.1 g 蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 与 3.00 g 尿素 [$CO(NH_2)_2$] 分别溶于 100 g 水。计算这两种溶液的蒸气压各是多少?

解: 蔗糖的摩尔质量 $M_r = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以溶液的质量摩尔浓度:

$$m = \frac{17.1}{342} \times \frac{1\,000}{100} = 0.500 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

H_2O 的摩尔分数:

$$x_{H_2O} = \frac{\frac{1\,000}{18.0}}{\frac{1\,000}{18.0} + 0.500} = \frac{55.5}{55.5 + 0.5} = 0.991$$

蔗糖的溶液的蒸气压:

$$p = p_{H_2O}^0 \cdot x_{H_2O} = 2.33 \times 0.991 = 2.31 (\text{kPa})$$

尿素的摩尔质量 $M_r = 60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 溶液的质量摩尔浓度:

$$m = \frac{3.00}{60.0} \times \frac{1\,000}{100} = 0.500 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

所以尿素溶液中, $x_{H_2O} = 0.991$, 蒸气压 $p = 2.31 \text{ kPa}$, 这两种溶液, 质量分数虽然不同, 但是溶剂的摩尔分数相同, 蒸气压也就相等。

1.3.2 沸点升高

液体的蒸气压随温度升高而增加, 当蒸气压等于外界压力时, 液体就沸腾, 这个温度就是液体的沸点 (T_b), 在标准大气压下水的沸点为 373 K。因溶液蒸气压低于纯溶剂的蒸气压, 所以在 T_b 时, 溶液的蒸气压就小于外压。当温度继续升高到 T_b 时, 溶液的蒸气压等于外压, 溶

液才沸腾,溶液的沸点高于纯溶剂的沸点,这一现象称之为溶液的沸点升高。溶液沸点和溶剂沸点之差($T_b - T_b^0$)即为溶液沸点升高 ΔT_b 。溶液越浓,其蒸气压下降越多,则沸点升高越多(图 1-2)。

所以稀溶液的沸点升高与蒸气压下降成正比,故:

$$\Delta T_b = K' \Delta p$$

式中, K' 为比例常数。将式(1-7)代入上式得:

$$\Delta T_b = K' K_m = K_b \cdot m \quad (1-8)$$

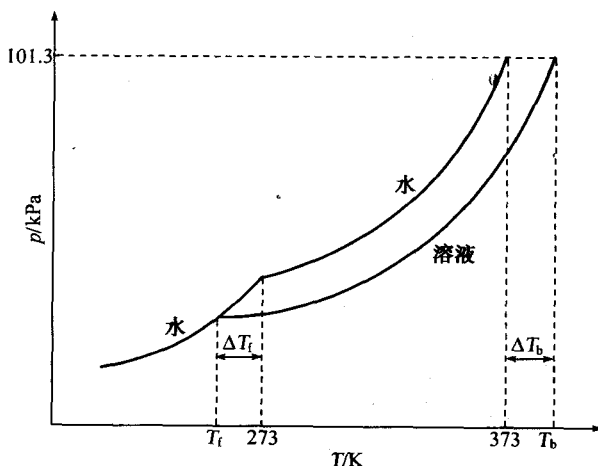


图 1-2 溶液沸点升高和凝固点下降

式中, ΔT_b 为溶液的沸点升高值, K_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数,它与溶剂的摩尔质量、沸点、汽化热有关, K_b 值可由理论推算,也可由实验测定。测定几种不同质量摩尔浓度(m)的稀溶液的 ΔT_b 值,以 $\Delta T_b/m$ 为纵坐标, m 为横坐标作图,外推到 $m=0$,在纵坐标上的截距即为 K_b 。表 1-3 列出了一些常见溶剂的 K_f 和 K_b 值。

从式(1-8)可以看出,难挥发非电解质稀溶液的沸点升高只与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。

表 1-3 常用溶剂的 K_f 和 K_b 值

溶剂	T_f/K	$K_f/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$	T_b/K	$K_b/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$
水	273.0	1.86	373	0.512
苯	278.5	5.10	353.1	2.53
环乙烷	279.5	20.20	354.0	2.79
乙酸	290.0	3.90	391.0	2.93
乙醇	155.7	1.99	351.4	1.22
氯仿	209.5	—	334.2	3.63
萘	353.0	6.90	491.0	5.80
樟脑	451.0	40.00	481.0	5.95