

高等学校教材

无机及分析化学

► 王泽云 范文秀 娄天军 主编



化学工业出版社

教材出版中心

高等学校教材

无机及分析化学

王泽云 范文秀 姜天军 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/王泽云, 范文秀, 娄天军主编.
北京: 化学工业出版社, 2005. 6
高等学校教材
ISBN 7-5025-7234-1

I. 无… II. ①王…②范…③娄… III. ①无机
化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 070831 号

高等学校教材

无机及分析化学

王泽云 范文秀 娄天军 主编

责任编辑: 陈 丽 刘俊之

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18¼ 插页 1 字数 456 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7234-1

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书为高等院校非化学专业“无机及分析化学”课程教材，适用于高等院校以及高等职业技术（师范）院校中同类专业的教学，也可供综合大学农林、医学、轻工各类院校师生参考。

“无机及分析化学”主要由化学专业中的“无机化学”及“分析化学”整合而成，与物理化学、结构化学等也密不可分。作为学生必修的一门基础课，主要目的是为学生学好专业基础课、专业课奠定坚实的化学知识基础。在保证严格的科学性、相对系统性、鲜明时代性的前提下，在选材时做到管用、够用、实用，着力基础知识和基本理论，力求避免重复、脱节，舍弃不必要的推导和证明。全书计量单位采用法定计量单位。

本书最鲜明的特点为：为适应高校实行学分制的要求，文字叙述循序渐进，由浅入深，深入浅出，通俗易懂，力求便于自学。

王泽云、范文秀、娄天军为本书的主编，陶建中、郝海玲、王爱荣、侯振雨为副主编。

参加本书编写的人员为河南科技学院：陶建中、范文秀、娄天军、郝海玲、王爱荣、侯振雨、王泽云、杨凤霞、李英、张焱；东北农业大学：徐亚琴；河南大学：李德亮；河南工业大学：李漫男；新乡市第一卫生学校：齐献敏。

全书采用全体参编人员集体讨论统稿，最后由主编、副主编审稿、修改、定稿。

在教材编写过程中，得到河南科技学院副院长王清连教授、教务处长冯启高、副处长田孟魁同志、河南科技学院化工系主任黄建华教授、河南师范大学化学系常照荣教授的关心和大力支持，在此致以衷心感谢。

由于时间仓促，作者水平有限，书中难免有不妥和疏漏之处，殷切希望同行专家、同仁和广大读者批评指正。

编 者
2005年6月

目 录

第一章 溶液和胶体	1
第一节 溶液.....	1
第二节 稀溶液的依数性.....	5
第三节 胶体	11
思考题与习题	17
第二章 化学热力学基础	18
第一节 基本概念	18
第二节 化学反应的热效应	21
第三节 熵	27
第四节 吉布斯自由能	29
思考题与习题	32
第三章 化学反应速率和化学平衡	34
第一节 化学反应速率	34
第二节 反应速率理论简介	36
第三节 影响化学反应速率的因素	38
第四节 化学平衡	43
思考题与习题	50
第四章 物质结构基础	53
第一节 原子结构基础	53
第二节 分子结构基础	64
第三节 晶体结构基础	71
思考题与习题	74
第五章 分析化学基础知识	76
第一节 分析化学概论	76
第二节 定量分析的误差	77
第三节 有效数字和数据处理	82
第四节 滴定分析	84
思考题与习题	89
第六章 酸碱平衡与酸碱滴定法	91
第一节 电解质溶液	91
第二节 酸碱理论	92
第三节 酸碱平衡	94
第四节 缓冲溶液	99
第五节 酸碱指示剂.....	104
第六节 酸碱滴定法及应用.....	106

思考题与习题·····	115
第七章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法·····	117
第一节 沉淀溶解平衡·····	117
第二节 沉淀滴定法及应用·····	120
思考题与习题·····	125
第八章 配位平衡与配位滴定法·····	126
第一节 配合物的基本概念·····	126
第二节 配合物的化学键理论·····	127
第三节 配位平衡·····	130
第四节 配位滴定法及应用·····	134
思考题与习题·····	149
第九章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法·····	151
第一节 氧化还原反应·····	151
第二节 原电池·····	154
第三节 电极电势·····	155
第四节 影响电极电势的因素·····	158
第五节 电极电势的应用·····	161
第六节 氧化还原滴定法及应用·····	163
思考题与习题·····	171
第十章 吸光光度分析法·····	174
第一节 吸光光度分析概述·····	174
第二节 吸光光度分析基本原理·····	175
第三节 显色反应及其条件的选择·····	179
第四节 光度测量的误差及测量条件的选择·····	183
第五节 吸光光度分析方法及仪器·····	185
第六节 吸光光度分析法的应用·····	189
思考题与习题·····	190
第十一章 电势分析法·····	192
第一节 电势分析法的基本原理·····	192
第二节 直接电势法测定溶液 pH 值·····	196
第三节 离子选择性电极·····	201
第四节 电势滴定法·····	208
思考题与习题·····	213
第十二章 现代仪器分析简介·····	215
第一节 色谱分析法·····	215
第二节 原子发射光谱分析·····	220
第三节 原子吸收光谱分析·····	222
第四节 分子发光分析·····	224
思考题与习题·····	228
第十三章 非金属元素选述·····	229

第一节	卤素及其重要化合物	229
第二节	氧、硫、硒及其重要化合物	233
第三节	氮、磷、砷及其重要化合物	237
第四节	碳、硅、硼及其重要化合物	241
第五节	稀有气体、大气、大气污染与防治	246
	思考题与习题	247
第十四章	金属元素选述	250
第一节	碱金属和碱土金属的通性	250
第二节	铝、锡和铅	255
第三节	过渡金属元素	259
第四节	稀土元素及其应用	266
第五节	金属元素与环境污染	268
	思考题与习题	270
附录		272
附录 I	常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15K, 100kPa)	272
附录 II	弱酸、弱碱的电离平衡常数	275
附录 III	常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus$ (298K)	276
附录 IV	常用的缓冲溶液	276
附录 V	常见配离子的稳定常数 $K_f^\ominus$ (298K)	277
附录 VI	标准电极电势 (298K)	278
附录 VII	一些氧化还原电对的条件电极电势 φ' (298K)	279
附录 VIII	一些化合物的相对分子质量	280
参考文献		282
元素周期表		

第一章 溶液和胶体

第一节 溶 液

一、分散系

(一) 分散系的概念

一种或几种物质分散在另一种物质中所形成的体系叫做分散体系，简称分散系。例如糖分散在水中形成糖溶液，黏土分散在水中形成泥浆，水滴分散在空气中形成云雾，奶油、蛋白质和乳糖分散在水中形成牛奶等。分散系中被分散的物质称为分散质，又叫分散相；起分散作用的物质称为分散剂，又叫分散介质。在上述例子中，糖、黏土、水滴、奶油、蛋白质、乳糖等是分散质，水、空气则是分散剂。分散质和分散剂的聚集状态不同，或分散质粒子的大小不同，其分散系的性质也不同。

(二) 分散系的分类

分散系的分类方法有两种，一种是按照分散质和分散剂的聚集状态不同，将分散系分为 9 种，见表 1-1；另一种是按照分散质颗粒的大小不同，将分散系分为 3 类，见表 1-2。

表 1-1 分散系按分散质和分散剂聚集状态分类表

分散质	分散剂	实 例	分散质	分散剂	实 例
固	固	矿石、合金、有色玻璃	气	液	汽水、泡沫
液	固	珍珠、硅胶	固	气	烟、灰尘
气	固	泡沫塑料、海绵	液	气	云、雾
固	液	糖水、泥浆	气	气	天然气、空气
液	液	牛奶、石油、酒精			

表 1-2 分散系按分散质颗粒大小分类表

分散系类型	分散质粒子直径/nm	分散系名称	主 要 特 征	
低分子或离子分散系	<1(为小分子、离子或原子)	真溶液(如食盐水)	均相,稳定,扩散快,颗粒能透过半透膜	单 相 体 系
胶体分散系	1~100(为大分子或分子的小聚集体)	高分子溶液(如血液)	均相,稳定,扩散慢,颗粒不能透过半透膜,黏度大	
		溶胶(如 AgI 溶胶)	多相,较稳定,扩散慢,颗粒不能透过半透膜,对光散射强	
粗分散系	>100(为分子的大聚集体)	乳浊液(如牛奶) 悬浊液(如泥浆)	多相,不稳定,扩散慢,颗粒不能透过滤纸及半透膜	多 相 体 系

上述两种分类方法各有其特点，本教材采用表 1-2 的分类方法学习溶液和胶体的有关知识。

在一个体系（研究的对象）中，物理性质和化学性质完全相同并且组成均匀的部分称为相。例如一瓶气体（不论有几种气体），各部分的性质完全相同且组成均匀一致，称为气相；一种液体，各部分的性质相同并且组成均匀一致，称之为液相。如果体系中只有一相，该体

系叫做单相体系。含有两相或两相以上的体系则称为多相体系。

二、溶液组成的量度

由两种或两种以上不同物质组成的均匀、稳定的分散体系，称为溶液。通常所说的溶液为液态。若不特别指明，溶液则为水溶液。

溶液组成的量度可用一定量溶液或溶剂中所含溶质的量来表示。由于溶液、溶剂和溶质的量可用物质的量、质量、体积等方式表示，所以溶液组成的量度可用多种方式表示，如物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数和质量分数等。

(一) 物质的量及摩尔质量

(1) 物质的量及其单位 物质的量是国际单位制 SI 规定的一个基本物理量，它是用来表示体系中基本单元数目多少的一个物理量，用符号“ n ”表示，其单位为摩尔（简称摩），符号 mol。

根据 1971 年第十四届国际计量大会的决议，摩尔的定义有两点：

① 摩尔是一物系的物质的量，该物系中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。

② 在使用摩尔时必须指明基本单元，基本单元可以是分子、原子、离子或其他粒子，或是它们的特定组合。

摩尔定义的第一条表明，摩尔既不是质量的单位，也不是数目的单位，而是物质的量的单位。只要物系中所包含基本单元的数目与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等，则该物系的物质的量就是 1mol。由于 0.012kg 碳-12 所含的碳原子数目约为 6.02×10^{23} 个（称为阿伏加德罗常数），所以 1mol 任何物质所包含的基本单元数目约是 6.02×10^{23} 个。

摩尔定义的第二条明确规定，使用摩尔时，必须指明物质的基本单元，最常用的基本单元是分子、原子、离子或用化学式表示的这些粒子的特定组合。如 H_2 、 H 、 $NaOH$ 、 H_2SO_4 、 $\frac{1}{2}H_2SO_4$ 、 $\frac{1}{5}KMnO_4$ 、 SO_4^{2-} 和 $(H_2 + \frac{1}{2}O_2)$ 等。基本单元的选择是任意的，它既可以是实际存在的，也可以根据需要而人为设定。

(2) 摩尔质量 摩尔质量被定义为某物质的质量除以该物质的物质的量：

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

式中 M_B ——B 物系的摩尔质量， $kg \cdot mol^{-1}$ （或 $g \cdot mol^{-1}$ ）；

m_B ——B 物系的质量，kg 或 g；

n_B ——B 物系的物质的量，mol。

任何基本单元的摩尔质量，当单位为 $g \cdot mol^{-1}$ 时，其数值等于相对原子质量或相对分子质量。例如 H_2 的相对分子质量等于 2，则 $M(H_2) = 2g \cdot mol^{-1}$ 。

由于摩尔质量是与物质的量有关的量，所以在用摩尔质量时必须指明基本单元。例如： $M(H_2SO_4) = 98.08g \cdot mol^{-1}$ ； $M(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 49.04g \cdot mol^{-1}$ ； $M(\frac{1}{5}KMnO_4) = 31.61g \cdot mol^{-1}$ ，相同质量的某物质，如 $KMnO_4$ ，当选择 $KMnO_4$ 、 $\frac{1}{5}KMnO_4$ 、 $5KMnO_4$ 等不同的基本单元时，由于摩尔质量不同，则物质的量也不相同且有如下关系：

$$n(KMnO_4) = \frac{1}{5} n(\frac{1}{5}KMnO_4) = 5n(5KMnO_4)$$

写成通式:

$$n(B) = an(aB)$$

(二) 溶液组成的量度

(1) 物质的量浓度 溶质 B 的物质的量浓度用符号 “ $c(B)$ ” 表示, 其定义为: 溶液中溶质 B 的物质的量除以溶液的体积。即

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

式中 B——溶质的基本单元;

n_B ——溶液中溶质 B 的物质的量;

V——溶液的体积;

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

由于 $c(B)$ 是 n_B 的导出量, 故选择的基本单元不同, 物质的量浓度的数值也不相同。因此, 在使用 $c(B)$ 时也应指明基本单元。例如: 1L 溶液中含有 9.808g 硫酸, 则 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1000\text{mol}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.2000\text{mol}$, $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.2000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

这里需要指出的是, 若不特别指明, 浓度指的就是物质的量浓度。

【例 1】 将 36g 的 HCl 溶于 64g 水中, 配成溶液, 所得溶液的密度为 $1.19\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 求 $c(\text{HCl})$ 为多少?

解: 已知 $m(\text{HCl}) = 36\text{g}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 64\text{g}$, $\rho = 1.19\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,

$$M(\text{HCl}) = 36.46\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

1L 溶液中 HCl 的质量为:

$$m(\text{HCl}) = 1.19 \times 1000 \times \frac{36}{36 + 64} = 428\text{ (g)}$$

$$\text{因为 } n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad c(B) = \frac{n_B}{V}$$

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

$$c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot V} = \frac{428}{36.46 \times 1.0} = 11.7(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

【例 2】 用分析天平称取 1.2346g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 溶解后转移至 100.0mL 容量瓶中定容, 试计算 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 和 $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 。

解: 已知 $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1.2346\text{g}$ $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.19\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{1}{6} \times 294.19 = 49.03(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V} = \frac{1.2346}{294.19 \times 100.0 \times 10^{-3}} = 0.04197(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V} = \frac{1.2346}{49.03 \times 100.0 \times 10^{-3}} = 0.2518(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(2) 质量摩尔浓度 质量摩尔浓度的定义为:

$$b(B) = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

式中, n_B 表示溶质 B 的物质的量, mol; m_A 表示溶剂的质量, 常用单位为 kg。 $b(B)$ 表示溶质 B 的质量摩尔浓度其单位由 n_B 、 m_A 决定, 常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

由于质量摩尔浓度与体积无关, 所以其数值不受温度变化的影响。对于较稀的水溶液来说, 质量摩尔浓度近似地等于其物质的量浓度。由于液体溶剂的质量不易称量, 实验室常用物质的量浓度, 但在稀溶液依数性的研究中采用质量摩尔浓度。

(3) 物质的量分数 若溶液是由溶剂 A 和溶质 B 两组分组成, 则溶剂 A 的物质的量分数 x_A , 溶质 B 的物质的量分数 x_B 的定义分别为:

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

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

显然, $x_A + x_B = 1$ 。

对于多组分体系来说, 则有 $\sum x_i = 1$, 即溶液中各组分的物质的量分数之和等于 1。在使用物质的量分数时必须指明基本单元。

(4) 质量分数 溶液中, 某组分 B 的质量 m_B 与溶液总质量 m 之比, 称为组分 B 的质量分数, 用符号 “ w_B ” 表示, 定义式为:

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-6)$$

质量分数习惯上用百分含量来表示。如氯化钠水溶液的质量分数为 0.1 时, 可写成 $w(\text{NaCl}) = 10\%$ 。

【例 3】 将 2.500g NaCl 溶于 497.50g 水中, 配制成 NaCl 溶液, 所得溶液的密度为 $1.002\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。求氯化钠的物质的量浓度、质量摩尔浓度、物质的量分数和质量分数各是多少?

解: 根据题意可得:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{2.500}{58.44} = 0.04278(\text{mol})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{497.50}{18.02} = 27.61(\text{mol})$$

溶液的体积

$$V = \frac{2.500 + 497.50}{1.002} = 499.0(\text{mL}) = 0.4990(\text{L})$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V} = \frac{0.04278}{0.4990} = 0.08573(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$b(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{m} = \frac{0.04278}{0.4975} = 0.08599(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{NaCl})} = \frac{0.04278}{27.61 + 0.04278} = 1.547 \times 10^{-3}$$

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m} = \frac{2.500}{2.500 + 497.50} = 0.005 = 0.5\%$$

(三) 溶液的配制

(1) 由固体试剂配制溶液 由固体试剂配制溶液时, 往往需要先计算固体试剂的质量, 然后再进行称量。

【例 4】 配制 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液 250mL ，问需 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多少克？

解：由 $n_B = \frac{m_B}{M_B}$ ， $c(B) = \frac{n_B}{V}$ ， $c(B) = \frac{m_B}{M_B \cdot V}$ 得

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = c(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V = 0.20 \times 249.7 \times 250 \times 10^{-3} = 12.4(\text{g})$$

即配制 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液 250mL ，需 $12.4\text{g} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

许多固体溶质常含有结晶水，计算所配溶液浓度时，有时要考虑结晶水的影响。

(2) 由液体试剂配制溶液 由液体试剂配制溶液其计算原理和溶液的稀释一样，稀释前后溶质的总量不变。即

$$c_{\text{浓}} \cdot V_{\text{浓}} = c_{\text{稀}} \cdot V_{\text{稀}} \quad (1-7)$$

式中， $c_{\text{浓}}$ 为稀释前溶液的浓度； $V_{\text{浓}}$ 为稀释前溶液的体积； $c_{\text{稀}}$ 为稀释后溶液的浓度； $V_{\text{稀}}$ 为稀释后溶液的体积。

【例 5】 已知浓 H_2SO_4 的密度为 $1.84\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，含 H_2SO_4 96.0% ，试计算 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 、 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 分别是多少。实验室需用 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 450mL ，需要浓 H_2SO_4 多少毫升加入水中稀释？

解：根据题意可知：

$$\rho = 1.84\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} = 1840(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$w = 0.960 \quad M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 49.0(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{\rho \cdot V \cdot w_B}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} = \frac{1840 \times 1.00 \times 0.960}{49.0} = 36.0(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{则 } c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 18.0(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

根据稀释公式

$$c_{\text{浓}} \cdot V_{\text{浓}} = c_{\text{稀}} \cdot V_{\text{稀}}$$

$$18.0V_{\text{浓}} = 2.0 \times 450$$

$$V_{\text{浓}} = 50(\text{mL})$$

即应取该浓 H_2SO_4 50mL 加入水中稀释。

第二节 稀溶液的依数性

溶液的性质一般可分为两类：一类性质由溶质的本性决定，如溶液的颜色、密度、酸碱性、导电性等，这些性质因溶质不同各不相同；另一类性质则与溶质的本性无关，只与一定量溶剂中所含溶质的粒子数目有关，如不同种类的难挥发的非电解质如葡萄糖、甘油等配成相同浓度的稀溶液，溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降、渗透压等都相同，所以称为溶液的依数性。

一、蒸气压下降

(一) 纯溶剂的蒸气压

物质分子在不停地运动着。在一定温度下，如果将纯水置于密闭的真空容器中，一方

面，水中一部分能量较高的水分子因克服其他水分子对它的吸引而逸出，成为水蒸气分子，这个过程叫蒸发。另一方面，由于水蒸气分子不停地运动，部分水蒸气分子碰到液面又可能被吸引重新回到水中，这个过程叫做凝聚。开始时，因空间没有水蒸气分子，蒸发速率较快，随着蒸发的进行，液面上方的水蒸气分子逐渐增多，凝聚速率随之加快。一定时间后，当水蒸发的速率和水凝聚的速率相等时，水和它的水蒸气处于一种动态平衡状态，即在单位时间内，由水面蒸发的分子数和由气相返回水面的分子数相等。此时的水蒸气称为水的饱和蒸汽，水的饱和蒸汽所产生的压力称为水的饱和蒸气压，简称水的蒸气压。不同温度下水的饱和蒸气压见表 1-3。各种纯液体物质在一定温度下，都具有一定的饱和蒸气压。蒸气压的单位为 Pa 或 kPa。

表 1-3 不同温度下水的饱和蒸气压

温度/℃	饱和蒸气压/kPa	温度/℃	饱和蒸气压/kPa	温度/℃	饱和蒸气压/kPa
0	0.6105	35	5.6230	70	31.1600
5	0.8723	40	7.3760	75	38.5400
10	1.2280	45	9.5832	80	47.3400
15	1.7050	50	12.3300	85	57.8100
20	2.3380	55	15.7400	90	70.1000
25	3.1670	60	19.9200	95	84.5100
30	4.2430	65	25.0000	100	101.3250

(二) 蒸气压下降

在一定温度下，如果在纯溶剂（水）中加入少量难挥发非电解质，如葡萄糖、甘油等，发现在该温度下，稀溶液的蒸气压总是低于纯溶剂（水）的蒸气压，这种现象称为溶液的蒸气压下降。溶液的蒸气压下降等于纯溶剂的蒸气压与溶液的蒸气压之差。

$$\Delta p = p^* - p \tag{1-8}$$

式中 Δp ——溶液的蒸气压下降值；

p^* ——纯溶剂的蒸气压；

p ——溶液的蒸气压，实际上是溶液中溶剂的蒸气压。

稀溶液蒸气压下降的原因是由于在溶剂中加入难挥发非电解质后，每个溶质分子与若干个溶剂分子相结合，形成了溶剂化分子，溶剂化分子一方面束缚了一些能量较高的溶剂分子，另一方面又占据了溶液的一部分表面，结果使得在单位时间内逸出液面的溶剂分子相应地减少，达到平衡状态时，溶液的蒸气压必定比纯溶剂的蒸气压低，显然溶液浓度越大，蒸气压下降得越多。

(三) 拉乌尔定律

1887 年，法国物理学家拉乌尔（F. M. Raoult）研究了溶质对纯溶剂蒸气压的影响，提出下列观点：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乘以溶剂在溶液中的物质的量分数，这种定量关系称为拉乌尔定律。其数学表达式为：

$$p = p^* \cdot x_A \tag{1-9}$$

式中 p ——溶液的蒸气压；

p^* ——纯溶剂的蒸气压；

x_A ——溶剂在溶液中的物质的量分数。

若用 x_B 表示难挥发非电解质的物质的量分数，则 $x_A + x_B = 1$ ，所以，

$$p = p^* x_A = p^* (1 - x_B) = p^* - p^* x_B$$

$$p^* - p = p^* x_B$$

若用 Δp 表示溶液的蒸气压下降值, 则

$$\Delta p = p^* - p = p^* x_B \quad (1-10)$$

式 (1-10) 表明: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降 (Δp), 与溶质的物质的量分数 (x_B) 成正比。这一结论可作为拉乌尔定律的另一表述。

$$\text{因为 } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{当溶液很稀时, } n_A \gg n_B \quad \text{则 } x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

$$\text{所以 } \Delta p = p^* x_B \approx p^* \frac{n_B}{n_A}$$

$$\text{因为 } n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$$\text{则 } \Delta p = p^* \cdot \frac{n_B}{m_A} \cdot M_A = p^* \cdot b(B) \cdot M_A$$

在一定温度下, p^* 和 M_A 为一常数, 用 K 表示, 则

$$\Delta p = K \cdot b(B) \quad (1-11)$$

因此, 拉乌尔定律又可表述为: 在一定的温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降, 近似地与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的种类无关。

二、溶液的沸点上升

某纯液体的蒸气压等于外界压力时, 就产生沸腾现象 (液体的表面和内部同时进行汽化的过程称为沸腾), 此时的温度称为沸点。因此, 沸点与压力有关。液体的蒸气压等于外界大气压时的温度, 便是该液体的正常沸点。如水的正常沸点是 373.15K (100°C), 此时水的饱和蒸气压等于外界大气压 101.325kPa。

图 1-1 是水、冰和溶液的蒸气压曲线。可以看出, 溶液的蒸气压在任何温度下都小于水的蒸气压。在 373.15K 时, 即 T_b^* (水的正常沸点) 处, 水的蒸气压正好等于外压 1.01325×10^5 Pa, 水可以沸腾, 而此时溶液的蒸气压小于 1.01325×10^5 Pa, 溶液不能沸腾。要使溶液的蒸气压达到此值, 就必须继续加热到 T_b (溶液的沸点)。由于 $T_b > T_b^*$, 所以溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点, 这种现象称为溶液的沸点上升。若用 ΔT_b 表示溶液的沸点增加值, 则

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad (1-12)$$

由于溶液沸点上升的根本原因是溶液的蒸气压下降, 所以, 溶液浓度越高, 其蒸气压越低, 沸点上升越高。溶液的沸点上升 ΔT_b 也与溶质的质量摩尔浓度 $b(B)$ 成正比。其数学表达式为:

$$\Delta T_b = K_b \cdot b(B) \quad (1-13)$$

式中 ΔT_b ——溶液的沸点增加值, K 或 °C;

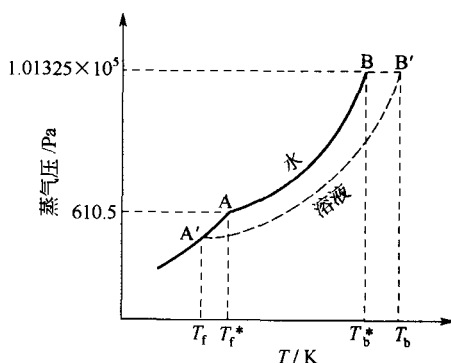


图 1-1 水、冰和溶液的蒸气压曲线
AB—纯水的蒸气压曲线; A'B'—稀溶液的蒸气压曲线; AA'—冰的蒸气压曲线

K_b ——指定溶剂的质量摩尔浓度沸点上升常数， $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 或 $^{\circ}C \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。

K_b 的大小只与溶剂的性质有关，而与溶质无关。不同的溶剂有不同的 K_b 值，一些常见溶剂的 K_b 值列于表 1-4 中。根据式 (1-13) 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。

表 1-4 一些常见溶剂的 K_b 和 K_f 值

溶 剂	T_b^*/K	$K_b/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$	T_f^*/K	$K_f/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$
水	373.15	0.512	273.15	1.86
苯	353.25	2.53	278.65	5.12
酚	454.35	3.60	313.15	7.27
醋酸	391.15	2.93	290.15	3.90
环己烷	354.15	2.79	279.65	20.20
樟脑	481.15	5.95	351.15	40.00
氯仿	334.41	3.63	209.65	4.68

【例 6】在 200g 水中溶解 10g 葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$)，求该溶液在压力为 101.3kPa 时的沸点。已知 $M(C_6H_{12}O_6)=180g \cdot mol^{-1}$ 。

解 由表 1-4 可知，水的 $K_b=0.512K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

$$b(C_6H_{12}O_6)=\frac{10 \times 1000}{180 \times 200}=0.278(mol \cdot kg^{-1})$$

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

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

三、溶液的凝固点下降

物质的凝固点是在一定外压下，该物质的固相蒸气压与液相蒸气压相等时的温度。溶液的凝固点实际上就是溶液中溶剂的蒸气压与纯固体溶剂的蒸气压相等时的温度。

从图 1-1 可知，A 点是水的凝固点，其对应的温度为 $T_f(273.15K)$ ，此时水的蒸气压与冰的蒸气压相等，都等于 610.5Pa，固液两相达成平衡，水和冰共存。而 273.15K ($0^{\circ}C$) 时溶液的蒸气压小于 610.5Pa，即小于 273.15K ($0^{\circ}C$) 时冰的蒸气压，此时溶液和冰不能共存。若两者接触则冰将溶化，所以 273.15K ($0^{\circ}C$) 不是溶液的冰点。从图中曲线可以看出，冰、水和溶液的蒸气压虽然都是随温度的下降而减少，但冰减小的幅度大，在交点 A' 处，溶液的蒸气压与冰的蒸气压相等，冰和溶液达成平衡。交点对应的温度 T_f 就是溶液的凝固点。因为 $T_f < T_f^*$ ，所以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。若用 ΔT_f 表示溶液的凝固点下降值，则

$$\Delta T_f=T_f^*-T_f$$

与溶液的沸点上升一样，溶液的凝固点下降也是由溶液的蒸气压下降引起的，所以难挥发非电解质稀溶液的凝固点下降 ΔT_f 也与溶质的质量摩尔浓度 $b(B)$ 成正比。其数学表达式为：

$$\Delta T_f=K_f \cdot b(B) \quad (1-14)$$

式中， ΔT_f 为溶液的凝固点下降值，K 或 $^{\circ}C$ ； K_f 为指定溶剂的质量摩尔浓度凝固点下降常数， $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 或 $^{\circ}C \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。

同 K_b 一样， K_f 也只与溶剂的性质有关，而与溶质的性质无关。一些常见溶剂的 K_f 值也列于表 1-4 中。

根据溶液的沸点上升、凝固点下降与溶质的质量摩尔浓度的关系，可以利用它们来测定

溶质的分子量。实际上由于凝固点较易精确测定，而且 K_f 值一般都比 K_b 值大，因而误差较小，所以常用凝固点下降法测定溶质的分子量。即用实验方法测得溶液的凝固点下降值，然后根据式 (1-15) 计算溶质的摩尔质量，进而可以计算出溶质的分子量。

将式 $b(B) = \frac{n_B}{m_A}$ 代入 (1-14) 得

$$\Delta T_f = K_f \cdot \frac{n_B}{m_A}$$

将 $n_B = \frac{m_B}{M_B}$ 代入上式得

$$M_B = \frac{K_f \cdot m_B}{\Delta T_f \cdot m_A} \quad (1-15)$$

【例 7】 将 2.6g 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶于 50.0g 水中，计算此溶液在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时的沸点和凝固点。已知， $M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：由题意可知， $m[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 2.6 \text{ g}$ ， $m_A = 0.0500 \text{ kg}$ ， $M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则

$$n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = \frac{m[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]} = \frac{2.6}{60.0} = 0.0433 (\text{mol})$$

$$b[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = \frac{n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{m_A} = \frac{0.0433}{0.0500} = 0.866 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

由表 1-4 查得水的 $K_b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

则

$$\Delta T_b = 0.512 \times 0.866 = 0.44 (\text{K})$$

$$T_b = 373.15 + 0.45 = 373.60 (\text{K})$$

$$\Delta T_f = 1.86 \times 0.866 = 1.61 (\text{K})$$

$$T_f = 273.15 - 1.61 = 271.54 (\text{K})$$

【例 8】 将 0.400g 葡萄糖溶解于 20.0g 水中，测得溶液的凝固点下降为 0.207K，试计算葡萄糖的分子量。

解：由题意可知， $\Delta T_f = 0.207 \text{ K}$ ， $m_A = 0.0200 \text{ kg}$ ， $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.400 \text{ g} = 0.00040 \text{ kg}$ ；查表 1-4 得水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将上述数据代入式 (1-15) 得： $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{1.86 \times 0.400}{0.207 \times 0.02} = 180 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$

故葡萄糖的分子量为 180。

溶液的蒸气压下降和凝固点下降规律，对植物的耐寒性与抗旱性具有重要意义。实践表明，当外界温度偏离于常温时，不论是升高或降低，在有机细胞中都会强烈地发生可溶物（主要是碳水化合物）的形成过程，从而增加了植物细胞液的浓度。浓度越大，它的冰点就越低，因此细胞液在 0°C 以下而不致结冰，植物仍可保持生命活力，表现出耐寒性。另一方面细胞液浓度越大，其蒸气压越小，蒸发过程就越慢，使植物在较高温度时仍能保持着一定的水分而表现出抗旱性。此外，应用凝固点下降的原理，冬天在汽车水箱中加入甘油或乙二醇等物质，可以防止水的结冰。食盐和冰的混合物可以作为冷冻剂，如 1 份食盐和 3 份碎冰混合，体系的温度可降到 -20°C 。

四、溶液的渗透压

如图 1-2 所示，用一种只让溶剂水分子通过而不使溶质糖分子通过的半透膜将糖溶液和水分隔开。纯溶剂中的水分子可以通过半透膜进入糖溶液中，糖溶液中的水分子也可以通过

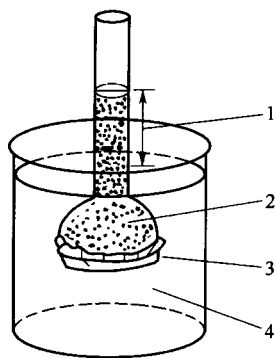


图 1-2 渗透现象实验

1—渗透压；2—糖水溶液；
3—半透膜；4—纯溶剂（水）

半透膜进入纯溶剂中去。这种溶剂分子通过半透膜自动进入溶液中的过程称为渗透。但由于单位时间内由纯溶剂一方进入糖溶液中的水分子比由糖溶液进入到纯溶剂中的多，从而使糖溶液的液面不断升高。

随着渗透作用的进行，管内液柱的静水压增大，当静水压增大到某一定数值时，单位时间内从两个相反方向穿过半透膜的水分子数目相等，管内液面不再上升，此时体系处于渗透平衡状态。若要使半透膜内外溶剂的液面相平，必须在液面上施加一定压力，方可阻止渗透作用的进行，这种为保持半透膜两侧纯溶剂和溶液液面相平而加在溶液液面上的压力叫做溶液的渗透压。

1886 年，荷兰理论化学家范特荷夫（Van't Hoff）总结了許多实验结果后指出，稀溶液的渗透压与溶液的物质的量浓度和热力学温度成正比，与溶质的本性无关。其数学表达式为：

$$\pi = c(B)RT \quad (1-16)$$

式中 π ——溶液的渗透压，Pa 或 kPa；

$c(B)$ ——溶液中溶质 B 的物质的量浓度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

R ——气体常数， $R = 8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ （或） $8.314 \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

T ——热力学温度，K。

渗透现象不仅可以在纯溶剂与溶液之间进行，同时也可以两种不同浓度的溶液之间进行。渗透压相等的溶液称为等渗溶液。渗透压高的溶液称为高渗溶液，渗透压低的溶液称为低渗溶液。溶剂渗透的方向是从稀溶液到浓溶液。

由于直接测定渗透压相当困难。因此对一般难挥发的非电解质的分子量的测定，常用沸点上升和凝固点下降法。通过测定渗透压可测定用其他办法无法测定的高分子化合物的分子量。

【例 9】 在 25°C 时，1L 溶液中含 5.00g 鸡蛋白，溶液的渗透压为 305.8Pa，求此鸡蛋白的平均摩尔质量。

解：根据公式 $c(B) = \frac{n_B}{V}$ ， $M_B = \frac{m_B}{n_B}$ 以及公式 $\pi = c(B)RT$ 得

$$\pi = \frac{n_B}{V}RT = \frac{m_B RT}{M_B V}$$

$$M_B = \frac{m_B RT}{\pi V}$$

由题意可知， $\pi = 0.3058 \text{kPa}$ ， $m_B = 5.00 \text{g}$ ， $V = 1 \text{L}$ ， $T = 298 \text{K}$ ， $R = 8.314 \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 将各数据代入上式得

$$M_B = \frac{5.00 \times 8.314 \times 298}{0.3058 \times 1} = 40510 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

渗透作用对生物的生命过程有着重大的意义。植物的细胞壁有一层原生质，起着半透膜的作用，而细胞液是一种溶液。当植物处于水分充足的环境中，水通过半透膜向细胞内渗透，使细胞内产生很大的压力，细胞发生膨胀，植物的茎、叶和花瓣等就会有一定的弹性，这样植物就能更好地向空间伸展枝叶，充分吸收二氧化碳和接受阳光。如果土壤溶液的渗透压高于植物细胞液的渗透压，就会造成植物细胞液内的水分向外渗透，导致植物枯萎。农业