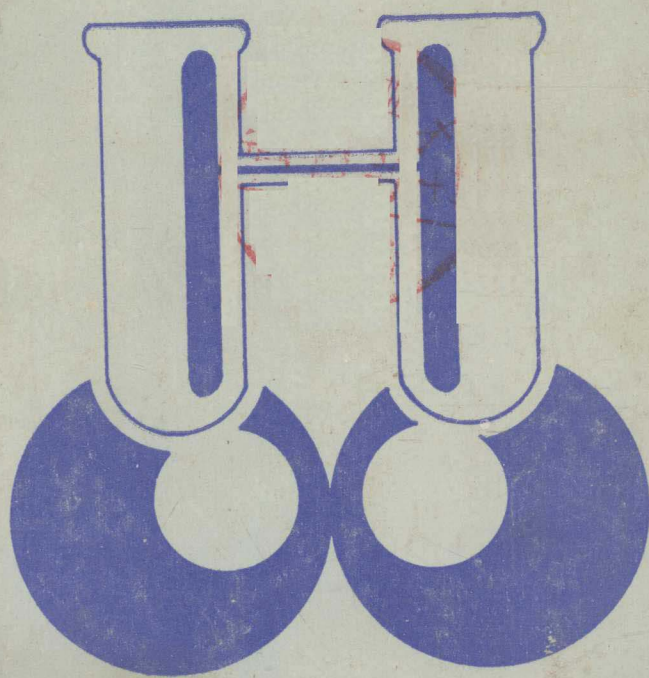


高等学校试用教材

化学基础与定量分析

邬凤仙 主编



武汉工业大学出版社

(鄂)新登字 13 号

内 容 简 介

本书由化学反应的基本原理、物质结构、元素化学及定量分析四大部分构成。编写中,把化学反应原理和相应的定量分析方法有机的结合起来,初步尝试了理论与实际的相互渗透和补充,并将元素化学的主族部分按重要化合物如氢化物、氧化物、卤化物、含氧酸及其盐等归类汇总,以期达到举一反三、活学活用的效果。本书还就硅酸盐材料中常用的定量分析方法作了针对性的介绍。

本书主要包括:物质的状态、水及溶液;化学反应热效应;化学反应速率与化学平衡;定量分析概论;酸碱反应与酸碱滴定法;沉淀反应与重量分析法;氧化还原反应、氧化还原滴定及电势分析法;配位反应与配位滴定;原子结构;化学键、分子与晶体结构;主族金属元素;主族非金属元素(一);主族非金属元素(二);过渡元素(一);过渡元素(二);比色分析及分光光度法;硅酸盐材料分析简介等十七章。每章均配有内容提要、本章要求和适量的习题。

本书可作为高等工业学校专科硅酸盐工艺专业的教材,也可供有关教师和工程技术人员参考。

高等学校试用教材

化学基础与定量分析

© 邬凤仙 主 编

责任编辑 朱益清

责任校对 童南雄

*

武汉工业大学出版社出版发行

(武昌珞狮路 14 号 邮编 430070)

新华书店湖北发行所经销

石首市第二印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 27 字数 622 千字

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2500

ISBN 7-5629-0826-5/TQ·89 定价 12.35 元

前 言

本书是在原《无机化学》和《分析化学》两本书的基础上合并而成,故定名为《化学基础与定量分析》。本书是根据《高等工业学校无机化学课程基本要求》《高等工业学校分析化学课程基本要求》,并参照《高等工程专科学校化学课程基本要求》编写的专科统编教材。

作者结合 30 余年教学实践,在精心选材的基础上,将两门课程的内容有机地穿插、衔接,既讲清了化学的基本概念、基本理论及基本的思维分析方法,又在此基础上介绍了工业上常用的定量分析方法。元素化学内容的选编是既注意了典型性、系统性及实用性,并强化了同类型化合物的规律性。这种规律性无疑是内部结构的反映。教材运用化学反应原理和物质结构的知识阐明物质之间这种规律性的必然结果,以期取得举一反三、触类旁通的目的。

全书共分十七章。主要内容包括化学反应原理、物质结构、定量分析及元素化学四大部分。在化学反应原理基础上穿插了相应的常用的定量分析方法,如酸碱反应与酸碱滴定法、沉淀反应与重量分析法、氧化还原反应与氧化还原滴定及电势分析法、配位反应及配位滴定法等,并介绍了常用的比色分析和分光光度法及硅酸盐材料的化学分析法。元素化学的内容按照主族金属元素、非金属元素、过渡元素的顺序排列,并将主族非金属元素内容按单质、氧化物、氢化物、卤化物、含氧酸及其盐归类汇总。

为了帮助读者更好地掌握化学基本理论及提高分析和解决问题的能力,每章都备有内容提要和学习要求,各章后都附有思考题和习题。

本书的编写得到国家建材局及有关人士的关照。全书由华中师范大学刘谨懋审阅。编者根据审稿意见作了修改和补充。在此,表示衷心的感谢。

参加本书编写的人员有:邬凤仙(第一、二、三、九~十五章),张诗英(第四、十六、十七章),俩人合编第五~八章。并由邬凤仙担任主编。全书插图(除定量分析插图外)均由张运祺绘制。

由于作者水平所限,书中不妥之处,请读者批评指正。

编 者

1992 年 2 月

目 录

第一章 物质的状态、水及溶液	1
第一节 物质的状态	1
第二节 水、溶液	2
第三节 气体定律	9
第二章 化学反应热效应	14
第一节 热力学第一定律	14
第二节 反应热效应	16
第三章 化学反应速率与化学平衡	23
第一节 化学反应速率	23
第二节 化学平衡	31
第三节 化学平衡移动	36
第四节 化学反应方向和限度	43
第四章 定量分析概论	53
第一节 分析方法分类及定量分析概述	53
第二节 滴定分析法概述	56
第三节 定量分析中的误差	62
第四节 有效数字及计算规则	66
第五节 分析结果的数据处理	68
第五章 酸碱反应与酸碱滴定法	74
第一节 电解质电离	74
第二节 酸碱理论简介	87
第三节 盐类的水解	91
第四节 酸碱滴定法	95
第五节 酸碱滴定法应用实例简介	108
第六章 沉淀反应与重量分析法	114
第一节 溶度积 K_{sp}	114
第二节 沉淀的生成和溶解	116
第三节 沉淀滴定法	125
第四节 重量分析法	127
第七章 氧化还原反应、氧化还原滴定法及电势分析法	136
第一节 氧化还原反应	136
第二节 原电池	140
第三节 电极电势	141
第四节 氧化还原反应的方向和限度	148
第五节 氧化还原滴定法	155
第六节 电势分析法	163
第八章 配位反应与配位滴定法	176

第一节	配合物的基础知识	176
第二节	配位-离解平衡	182
第三节	配合物的应用	187
第四节	配位滴定法	189
第五节	配位滴定法应用示例	202
第九章	原子结构	209
第一节	核外电子运动状态	209
第二节	原子核外电子的排布	217
第三节	元素周期律与原子的电子构型	220
第四节	元素性质的周期性	223
第十章	化学键、分子与晶体结构	229
第一节	离子键与离子晶体	229
第二节	共价键与共价型物质	235
第三节	配位化合物的结构	251
第四节	金属键与金属晶体	258
第十一章	主族金属元素	262
第一节	金属元素概述	263
第二节	s 区元素	266
第三节	p 区金属元素	273
第十二章	主族非金属元素(一)	284
第一节	非金属元素概述	284
第二节	非金属单质	286
第三节	氢化物	293
第四节	卤化物	302
第十三章	主族非金属元素(二)	307
第一节	非金属氧化物及含氧酸	307
第二节	硼、硅、碳的含氧化合物	313
第三节	氮、磷的含氧化合物	320
第四节	硫的含氧化合物	325
第五节	卤素的含氧化合物	330
第十四章	过渡元素(一)	336
第一节	过渡元素概述	336
第二节	钛和钒	340
第三节	铬及其化合物	342
第四节	锰及其化合物	345
第五节	铁、钴、镍及其化合物	349
第十五章	过渡元素(二)	358
第一节	铜副族	358
第二节	锌副族	364
第十六章	比色分析和分光光度法	372
第一节	概述	372
第二节	光吸收基本定律	375

第三节	目视比色法和分光光度法及其仪器	378
第四节	显色反应及显色条件	380
第五节	光度分析应用示例	383
第十七章	硅酸盐材料化学分析概述	389
第一节	分析试样的采取和制备	389
第二节	试样的分解及测定方法选择原则	391
第三节	水泥、玻璃主要成分测定方法简介	394
第四节	水泥、玻璃系统分析方法简介	402
第五节	煤的工业分析简介	405
	参考书目	407
附表一	中华人民共和国法定计量单位	408
附表二	一些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵的数据*	410
附表三	酸、碱的电离常数	414
附表四	一些物质的溶度积*	416
附表五	标准电极电势^(注)	417
附表六	配离子的累积稳定常数(298.15K)	422

第一章 物质的状态、水及溶液

内容提要

在通常条件下,物质以气态、液态和固态三种聚集态存在。本章从微粒间作用力的侧面描述三种聚集态的特性。

理想气体状态方程和分压定律是描述理想气体(低压、高温下的实在气体也可使用)行为的定律。它们定量地说明气体处于某一状态时,各物理量(如 p 、 V 、 T 、 n 、 p_i)之间的关系。其中将重点讨论混合气体中分压与总压的定量关系。

同时在讨论水、水溶液的基础上,着重讨论稀溶液的依数性。

本章要求

1. 熟练掌握理想气体状态方程式及计算;
2. 掌握分压概念,会运用分压定律计算混合气体总压、组分气体的分压;
3. 搞清蒸气压、沸点、凝固点及相的概念,理解稀溶液的依数性。

第一节 物质的状态

气体、液体和固体是物质的三种主要聚集态,其中气体和液体统称流体。从宏观上看,固体有一定形状和体积;液体的体积一定,形状随容器形状而变,压缩性介于气固之间;气体既无一定形状也无一定体积,且有明显的扩散性和压缩性。

物质三态性质上的这些差别,是组成物质的微粒间作用力不同的反映。组成物质的微粒(原子、分子、离子)都在不停地运动,并产生使微粒彼此远离的趋势。但是,微粒间的相互吸引力又使微粒相聚。微粒间的这两种矛盾的作用处于不同地位时,就呈现不同的聚集态。

当微粒间作用力很弱,热运动(不停运动的微粒速度随温度升高增大)起了支配作用时,物质的状态为气态。如果将气体置于任何容器中,由于质点热运动,气体能充满整个空间,所以气体有扩散性,无一定形状和体积。同时,与分子本身大小相比,分子间平均距离很大,故气体有明显的压缩性。气体之间可以任意比例均匀混合。

当分子间距离比气体的小得多,分子间作用力不可忽略的时候,物质聚集为液态。在液体内,微粒间的作用力已经能使微粒限制在一定的体积内运动,但又不致于使微粒保持在固定位置上,液体微粒间能相对运动,所以液体无一定形状。由于液体微粒的聚集存在一定表面,而表面层分子受到周围不均衡的作用力(表面层分子受液体内层分子引力大于气体作用力),故表面层分子有趋向液体内部的作用力,使表面层收缩,液体表面积减小。在日常生活中见到的圆形小水珠,就是这种作用力的体现。在玻璃生产工艺中,如澄清过程中的气泡的咸长和排出;浮法玻璃自由厚度及玻璃纤维的圆柱状等都与这种作用力有关。

固体微粒间作用力已足够大,致使微粒紧密排列在固定位置上,有一定的体积和形状。固体一般有两种类型:无定形体和晶体。以组成微粒(离子、分子、原子)有规律地排列在空间一定位置上,并具有一定的几何形状的固体,称做晶体。不同的晶体具有不同的形状。例如,食盐晶体为立方体(图 1-1(a)),明矾为八面体(图 1-1(b))。

晶体有固定的熔点。正常熔点是指 101325Pa 下,由固体转变成液体时的温度。例如,冰的熔点为 0°C 。各向异性是晶体的又一特征,即在晶体的不同方向上有不同的物理性质。例如,云母容易沿着与底面平行方向裂成薄片;立方体岩盐破碎时,很易沿着相互垂直的平面裂开。晶体的上述性质是晶体内部微粒整齐有规则排列的反映。无定形体(非晶体)内部微粒处于无秩序的状态,所以它们无一定形状和固定熔点,只有软化温度范围。例如,玻璃、松香、沥青等都属于无定形体。当玻璃液迅速冷却,微粒还来不及排列整齐时,就冻结在无秩序的状态中,形成无定形体。玻璃只有软化温度范围,如果把玻璃打碎,碎片表面不是平面。

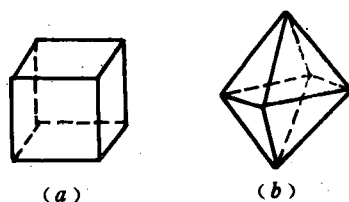


图 1-1 晶体的形状

实际上,晶体和非晶体也没有绝对的界限。在特定条件下,它们也可以互相转化。

物质除了以气态、液态和固态存在外,在一定条件下还能以等离子态或中子态等形式存在。处于等离子态的物体叫做等离子体。等离子体是一种气体,它是由正、负电荷数相等的微粒所组成。当物质经受高热、高辐射等作用后,会引起分子或原子电离。失去电子的分子和原子带正电荷,成为正离子。电子脱离分子和原子后,成为能自由运动的微粒。地球上大气上层受太阳辐射作用,形成等离子体。当然,温度极高的太阳本身,就是等离子体。在日常生活中,等离子体并不多见。

第二节 水、溶液

水为一切生命的基础。水能或多或少地溶解地球上各种物质,形成溶液或胶体。同时,水也是化学反应体系的重要成员。因此,在研究无机物质在水溶液中的一些反应之前,先介绍一下水的基本性质是十分必要的。

一、水

1. 水的结构与性质

水在常温常压下为无色、无味、无臭的液体。在所有固态和液态物质中,水的比热最大;水的密度在 4°C 时为最大,即 1cm^3 的纯水的质量为 1.0000g ;与绝大多数物质凝固时体积缩小、密度增大的情况相反,水结冰时,体积变大,密度缩小。上述反常现象是水的内部结构的反映。

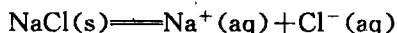
近代 X 射线研究结果证明,水是 V 形结构分子,即两个 $\text{H}-\text{O}$ 键之间夹角为 104.5° (图 1-2),从而说明水是极性分子。

在水分子中,氧的电负性很高,共用电子对强烈偏向氧一边,使氢原子显示出相当大的正电性,所以在相邻分子之间存在氢键,见图 1-3。因此无论液态或固态的水都含有由简单分子结合成的复杂分子 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 。这种由简单分子结合成复杂分子而又不引起物质化学性质变化的过程叫做分子缔合。

由于缔合分子的离解过程要吸热,因此,升高 1°C ,须消耗较多能量去离解缔合分子,所以水的比热特别大。当水结成冰时,全部水分子会缔合成一个巨大分子(图 1-4)。冰分子中存在大的空隙,使冰的密度反而减小。

水的介电常数比较大,阴、阳离子在水中的作用力仅是真空中的 $1/78.5$ 。故离子型化合物

在水中以阴、阳离子形式存在。同时,由于极性水分子与其它离子或分子的水合作用,使得水溶液中的分子或离子被水分子包围,形成水合分子或水合离子(常以aq表示)。例如:氯化钠在水中溶解成为水合钠离子[Na⁺(aq)]和水合氯离子[Cl⁻(aq)]的情况表示为:



2. 水的三态及相互转化

水、水气和冰是水的三种聚集态。在一定条件下水会同时以两种甚至三种物态存在。例如,101.325kPa和273K时,水和冰可以共存。当将杯中水冷却至273K时,水开始结冰,杯中有液态水和

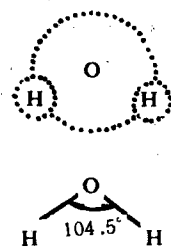


图 1-2 水分子的结构与极性

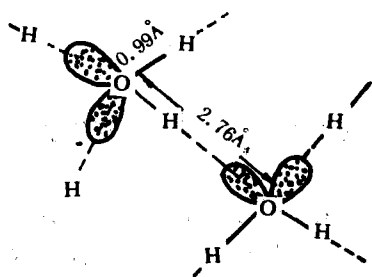


图 1-3 氢键的形成

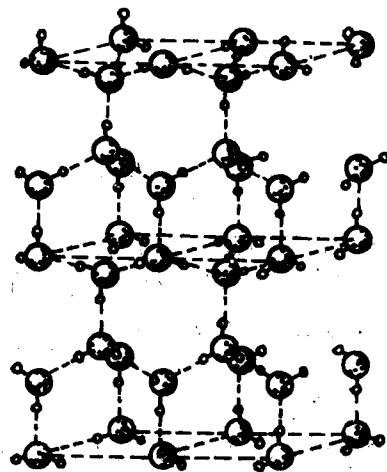


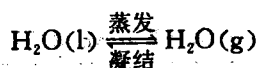
图 1-4 冰的结构示意图

固态冰存在。上述由冰和水所构成的体系中,两者的化学组成尽管相同,但水和冰的化学性质和物理性质不尽相同,且两者间存在界面,称水为液相,冰为固相,体系中有两相组成。通常把体系中物理性质和化学性质相同的均匀部分称为“相”。

研究物质聚集态的变化,实质上是探讨体系中相的变化(简称相变)。通常以符号g、l、和s分别表示气态、液态和固态。

(1) 水-水蒸气转化

若在一密闭真空容器中放入一些水,水分子始终处于不断运动中,处于液面的水分子脱离液体而气化。由于水分子间的吸引作用,因此,只有较高能量的液面水分子才能进入上方空间,构成气相。这个过程称做“蒸发”。气相中的水分子,也处在不停地运动中,碰撞液面重新成为液态水分子,这是凝结过程。



随着蒸发过程的进行,气相中水分子浓度增大,也促进了凝结速率增加。当凝结与蒸发两过程速率相等时,体系达到了平衡状态。此时,气相中水分子浓度不会随时间增大而改变,称气相中水蒸气产生的压力为水的饱和蒸气压(简称蒸气压)。

升高温度会使具有高能量的分子增多。实验证明,任何液体的蒸气压,均随温度升高而增大。图 1-5 是两种物质 C_2H_5OH 和 H_2O 的蒸气压与温度的图象。由温度 and 对应蒸气压作图,所得曲线称做蒸气压曲线。表 1-1 列出了不同温度下水的蒸气压。

表 1-1 不同温度下水的蒸气压/kPa

温度/℃	蒸气压	温度/℃	蒸气压
0	0.610	60	19.9
10	1.23	70	31.2
20	2.33	80	47.3
30	4.24	90	70.1
40	7.38	100	101.3
50	12.3		

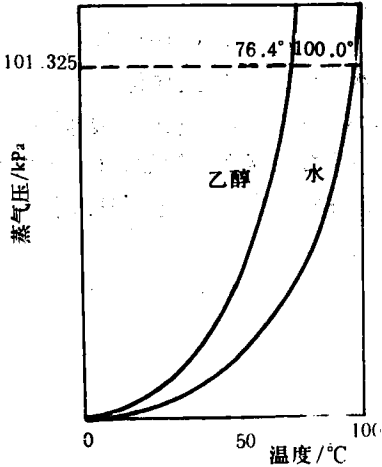


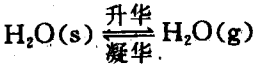
图 1-5 蒸气压曲线

各种物质的蒸气压,即使在同一温度下也并不相同。蒸气压的大小与微粒间的作用力有关。引力大,蒸气压低;反之,蒸气压高。因此,液体蒸气压是表明一定温度下,液体变为蒸气的一种能力。

如果将水放在开口容器中,由于空气有一定的压力,水的蒸发过程决定于空气压力与水蒸气压力的相对大小。某温度下,如果水的蒸气压小于空气的压力,只有少数处于表面的水分子渗入到空气分子间隙中,发生水的蒸发。当水的蒸气压大于或等于空气压力时,气化不再局限于液面上,而是在整个液体中全面地进行,出现液体内部形成大量气泡进入气相的现象,即沸腾现象。所以,称液体蒸气压等于大气压时的温度为“沸点”。由讨论可知,液体沸点受外界大气压的约束。外界压力高,液体沸点也高;反之,沸点低。通常称 101.325kPa 时的沸点为正常沸点。例如,水的正常沸点为 100℃。工业上为了获得高温蒸气,就采用增加锅炉压力的办法。显然,液体沸点的高低也是衡量液体内部微粒间作用力大小的标志。

(2) 水蒸气-冰的转化

冰可以直接转化为水蒸气(升华),水蒸气可以直接变为冰(凝华)。



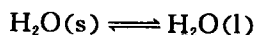
在一定压力下,升华和凝华速率相等时,体系也会达到平衡。与冰呈平衡的水蒸气压力称为冰的饱和蒸气压。它也是温度的函数,温度升高蒸气压升高。表 1-2 列出了不同温度下冰的蒸气压。

表 1-2 不同温度下冰的蒸气压/kPa

温度/℃	0	-2	-4	-6	-8	-10	-20	-30
蒸气压	0.610	0.520	0.437	0.369	0.310	0.260	0.103	0.038

(3) 水-冰转化

在 101325Pa 下,水在空气中冷却到 0℃时开始凝固结冰;反之如果加热 0℃的冰,冰溶化变成水。



如果维持 0℃,液态水和固态冰能共存。因此,称固液平衡时的温度为凝固点(熔点)。水和冰在 0℃共存时的蒸气压均相等(0.610kPa),因此,凝固点就是固-液蒸气压相等时的温度。水的凝固点与压力有关,压力增大,凝固点降低。因冰的密度比水小,增加压力有利于冰向水转化。这和一般物质的凝固点随压力增大而升高的趋势相反。

二、溶液

1. 溶解度

溶液是一种物质(溶质)以分子或离子状态均匀分布在另一种物质(溶剂)中的分散体系。液态溶液是最常见的。例如,当将少量盐放在水中,盐消失形成盐水溶液。盐水溶液是以 Na^+ 与 Cl^- 作为溶质分散在溶剂水中的分散体系。

在化学反应中经常遇到的是水溶液。通常称物质转移形成溶液的过程为溶解。在一定温度下,多数物质在一定量溶剂中溶解时都有一定限度。因为溶解过程是可逆的。当溶质的溶解和溶液中溶质的沉淀速率相等时,体系达到平衡。此时,溶液中溶质的量不再改变,称该溶液为饱和溶液。一定量的饱和溶液中所含溶质的量,即为该温度下此物质的溶解度。根据 100g 水中所能溶解溶质的克数,大致将固体无机物的水溶性分成:

“难溶”:溶解度小于 $0.01\text{g}(100\text{g H}_2\text{O})^{-1}$;

“微溶”:溶解度为 $0.01 \sim 0.1\text{g}(100\text{g H}_2\text{O})^{-1}$;

“易溶”:溶解度大于 $0.1\text{g}(100\text{g H}_2\text{O})^{-1}$ 。

在常见的固体无机物中,碱金属盐、铵盐、硝酸盐等易溶于水。因为它们是离子晶体,溶解后以水合阴阳离子存在。其它的物质溶解度各异,参见表 1-3。

表 1-3 常见的难溶无机化合物

物类	微溶物	难溶物
氯化物	PbCl_2 (溶于热水)	CuCl 、 AgCl 、 Hg_2Cl_2
硫酸盐	CaSO_4 、 Ag_2SO_4	SrSO_4 、 BaSO_4 、 PbSO_4 、 Hg_2SO_4
硫化物		除 I A、II A、 NH_4^+ 盐外均难溶
碳酸盐		除 I A (Li^+ 除外)、 NH_4^+ 外均难溶
磷酸盐		同上
氢氧化物		除 I A、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 外均难溶

物质的溶解度主要由本性所决定,但外界因素对物质溶解度也产生一定影响。一般而言,物质溶解度随温度升高增大,升高幅度因物质而异。例如, KI 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 KNO_3 等无机盐类,

温度升高,溶解度迅速增大; KCl 、 KBr 、 KClO_4 等盐类,溶解度增加缓慢;甚至有些盐类如无水 Na_2SO_4 ,温度升高溶解度反而降低。若将物质溶解度与温度的关系绘成图线,就更形象了。该曲线称为溶解度曲线,如图1-6所示。

在实验室和科研工作中,常利用物质的溶解度差异,作为物质分离和提纯的手段。提纯是除去杂质的过程。在实际操作中,可将待纯化的物质溶解在水中,加热形成饱和溶液,趁热过滤除去不溶杂质,然后使滤液冷却析出晶体。

2. 溶液浓度

一定量溶液(或溶剂)中所含溶质的量叫做溶液浓度。由于用途不同,浓度有不同的表示方法。除质量百分数、物质的量浓度外,下面再介绍几种常用的浓度表示法。

(1) 质量摩尔浓度 b

在1000g溶剂中所含溶质的物质的量,叫做质量摩尔浓度。

$$b = \frac{n}{m} \quad (1-1)$$

式中: n ——溶质的物质的量(mol);

m ——溶剂的质量(kg)。

例如,1000g水中含有80g NaOH,则质量摩尔浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

[例1-1] 50.0g水中溶有2.00g甲醇,求该溶液的质量摩尔浓度 $b(\text{CH}_3\text{OH})$ 。

解:甲醇(CH_3OH)的摩尔质量为 $32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,1000g水中所含甲醇的物质的量为

$$\frac{2.00}{32.0} \times \frac{1000}{50.0} = 1.25 \text{ mol}$$

则 $b(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

质量摩尔浓度与温度无关。

(2) 摩尔分数(物质的量分数) x_i

在一些热力学计算中常用摩尔分数(物质的量分数) x_i 来表示浓度。

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (1-2)$$

式中, n_i 、 n 分别表示某一组分溶剂(或溶质)和溶液的物质的量。若以 n_1 、 n_2 分别表示溶剂和溶质的物质的量。那么,溶剂和溶质的摩尔分数分别为

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

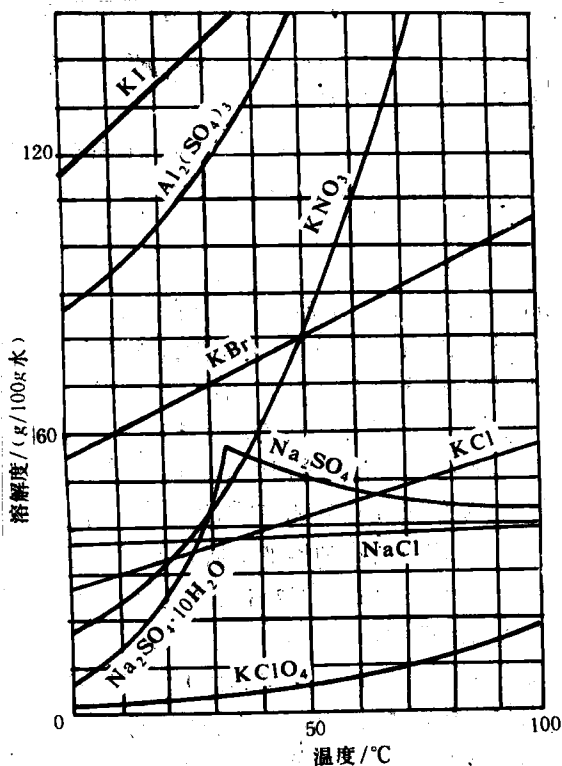


图1-6 溶解度曲线

【例 1-2】求 1g NaCl 溶于 9g 水中所得溶液的 $x(\text{H}_2\text{O})$ 、 $x(\text{NaCl})$ 分别为多少?

解: NaCl 的物质的量 $n(\text{NaCl}) = \frac{1}{58.5}$, 水的物质的量 $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{9}{18}$, 则

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{1}{58.5}}{\frac{1}{58.5} + \frac{9}{18}} = 0.033$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{NaCl})} = \frac{\frac{9}{18}}{\frac{9}{18} + \frac{1}{58.5}} = 0.967$$

3. 稀溶液通性

溶解作用的结果, 不仅溶质(下同)的性质起了变化, 而且溶剂本身的性质也起了变化。对于稀溶液来说, 这些变化可分为两类: 一类变化决定于溶质和溶剂的本性。例如溶液的颜色、体积和导电性的改变等; 另一类变化决定于一定量溶剂(或溶液)中溶质的质点数, 即与溶液的浓度有关, 而与溶质的本性无关。换句话说, 不同溶质的质点, 在引发溶液性质上发挥相同的效能。例如, 稀溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点降低和渗透压大小, 只与一定量的溶剂(或溶液)中所含溶质的粒子数有关, 而与溶质本性无关, 这就是稀溶液的依数性或叫做稀溶液通性。

(1) 溶液蒸气压下降

在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压要低于溶剂的蒸气压, 称这种性质为蒸气压下降。蒸气压下降值只与溶质的摩尔分数成正比, 即

$$\Delta p = p_1^0 - p = p_1^0 x_2 \quad (1-3)$$

式(1-3)称为拉乌尔定律, 式中 p_1^0 、 p 分别代表纯溶剂和溶液的蒸气压, x_2 表示溶质的摩尔分数。拉乌尔定律是实验结果的归纳。

蒸气压下降是由于溶剂中加入了少量难挥发的溶质后, 溶剂表面被部分溶质所占据, 影响了溶剂分子的蒸发, 使单位时间内从溶液中蒸发的溶剂分子数少于纯溶剂。体系平衡时, 溶液蒸气压降低了。显然, 溶液中溶质的质点数越多, 蒸气压降低也应该越大。如果溶液中只有一种溶质, 可以把式(1-3)变换成

$$\Delta p = Kb \quad (1-4)$$

式(1-4)表示在一定温度下, 稀溶液蒸气压下降(Δp)和溶液的质量摩尔浓度(b)成正比。

如果以水为溶剂, 对稀水溶液($n_1 \gg n_2$)

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

以质量摩尔浓度 b 表示时, 溶解在 1000g 水(相当于 $n_1 = 55.51 \text{ mol}$)中溶质的物质的量 n_2 , 就相当于质量摩尔浓度, 即

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{b}{55.51}$$

$$\Delta P = \frac{b}{55.51} p_1^0 = \frac{p_1^0}{55.51} b = Kb$$

日常生活中, 物质的风化、潮解都与蒸气压的高低有关。例如 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在干燥气温下可变成粉末状无水 Na_2CO_3 。室温下结晶水合物自动失去结晶水的过程称为风化。反之, 盐的晶体还可以吸收空气中的水气形成结晶水合物, 这种现象称为潮解。例如 CaCl_2 、 MgCl_2 潮解形成 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。这些易潮解的物质吸收少量水分后, 由于溶液的蒸气

压下降,所以潮解将继续进行。在实验室中常利用强吸水性或易潮解的物质作为干燥剂。如 P_2O_5 、 $CaCl_2$ 等。

(2) 沸点升高和凝固点降低

一切纯物质都有一定的沸点。水的正常沸点为 $100^\circ C$ 。水中加入难挥发非电解质后,溶液的蒸气压要下降, $100^\circ C$ 时蒸气压小于 $1.01 \times 10^5 Pa$,显然,该溶液不会沸腾。只有温度升高,使该水溶液的蒸气压达到 $1.01 \times 10^5 Pa$ 时,溶液才能沸腾。所以,溶液的沸点必定高于纯溶剂的沸点。图 1-7 中,曲线 AB 、 CD 分别表示纯溶剂和溶液的蒸气压曲线。当温度为 T_b^0 时,纯溶剂蒸气压 p_1^0 等于外压, T_b^0 为纯溶剂沸点。溶液蒸气压 p 小于外压,只有当温度升高到 T_b 时,溶液蒸气压才与外压相等, T_b 就是溶液的沸点。显然,溶液沸点大于纯溶剂沸点,称为溶液的沸点升高,用 ΔT_b 表示。

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0$$

由讨论可知,溶液沸点升高是蒸气压下降的必然结果。因此,溶液沸点升高的程度必然与溶质的质量摩尔浓度有关。拉乌尔用实验方法确定了下列关系

$$\Delta T_b = K_b b \quad (1-5)$$

式中 K_b 为摩尔沸点升高常数, K_b 只与溶剂性质有关。表 1-4 列出几种常用溶剂的 K_b 。

液体的凝固点是固液呈平衡时的温度,这时液相和固相的蒸气压相等。例如,常压下水的凝固点为 $0^\circ C$,这时冰的蒸气压与水的蒸气压相等,均等于 $0.610 kPa$ 。当溶剂中溶有溶质时,溶液蒸气压下降。在 $0^\circ C$ 时,溶液的蒸气压必定低于冰的蒸气压(见图 1-8),冰与溶液不能共存,所以溶液在 $0^\circ C$ 时不能结冰。如果此时溶液

中放入冰,冰会融化,在融化过程中要从体系中吸收热量,体系的温度会降低。由于冰的蒸气压曲线坡度较大,在 $0^\circ C$ 下某一温度 T_f 时,冰的蒸气压曲线与溶液的蒸气压曲线相交于一点,对应的温度 T_f 为溶液的凝固点。它比溶剂的凝固点降低 ΔT_f 。溶液的凝固点降低(ΔT_f)也与质量摩尔浓度成正比。

$$\Delta T_f = K_f b \quad (1-6)$$

式中 K_f 为摩尔凝固点下降常数,与溶剂的本性有关。一些溶剂的 K_f 列于表 1-5 中。

表 1-4 几种溶剂的 K_b

溶剂	三氯甲烷	水	苯	乙醇
沸点 t_b / $^\circ C$	60.19	100	80.15	78.5
K_b	3.82	0.52	2.62	1.22

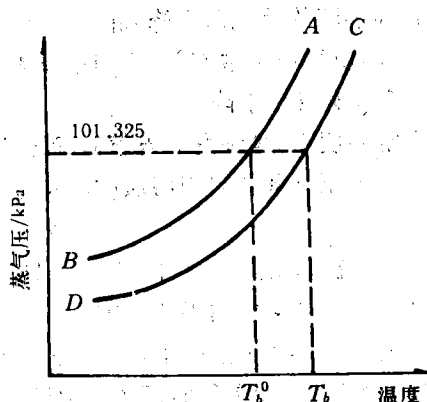


图 1-7 溶液的沸点升高

表 1-5 一些溶剂的 K_f

溶剂	水	苯	苯	溴乙烷
凝固点/°C	0	5.4	80.0	10.0
K_f	1.86	5.1	7.0	12.5

利用沸点升高和凝固点下降可测定溶质的相对分子量。由于各种溶剂 K_f 值大于 K_b , 相对误差小, 所以物质分子量的测定, 较多使用凝固点下降原理。

[例 1-3] 溶解 2.76g 甘油于 200g 水中, 测得凝固点下降 ΔT_f 为 0.279°C, 求甘油相对分子量。

解: 查表得水的 $K_f = 1.86$, 由 $\Delta T_f = K_f b$, 得

$$\Delta T_f = K_f \times 1000 \times \frac{m_2}{m_1 M}$$

$$\therefore M = K_f \times 1000 \times \frac{m_2}{m_1 \Delta T_f}$$

式中 m_1 、 m_2 分别为溶剂和溶质的质量, M 为溶质摩尔质量。故甘油的 M 为

$$M = 1.86 \times 1000 \times \frac{2.76}{200 \times 0.279} = 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

甘油相对分子量为 92。

凝固点下降在日常生活中也有一定应用。冬天施工在混凝土中加些 NaCl 或 CaCl_2 , 可防止结冻。

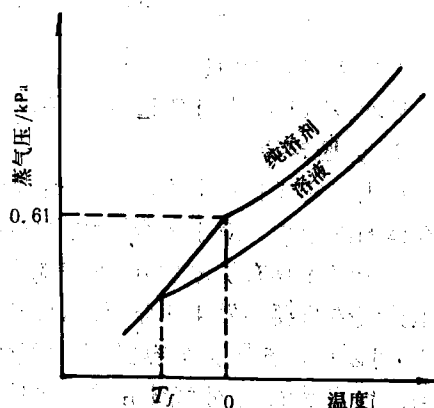


图 1-8 溶液凝固点的降低

第三节 气体定律

由于气体的扩散性和压缩性, 故气体的体积受压力和温度的影响很大。对一定量气体所处的状态, 通常用压力 p 、热力学温度 T 和体积 V 等物理量描述。反映它们之间的定量关系式称做气体状态方程式。

一、理想气体状态方程式

对较低压力下的气体的 p 、 V 、 T 之间研究, 得出下列关系式

$$pV = nRT \quad (1-7)$$

式中 n 为气体的物质的量 (mol), R 是摩尔气体常数。符合上述关系的气体称做理想气体, 故式 (1-7) 称为理想气体状态方程式。

实际气体由于气体本身占有体积, 分子间又存在引力, 用理想气体状态方程式去描述各种实际气体会出现偏差。但通常对在较高温度 (不低于 0°C)、较低压力下的实际气体, 可近似地看作理想气体。

摩尔气体常数 R 是由实验测定的。将测得的具有一定物质的量的气体 p 、 V 和 T 代入方程式 (1-7), 可得 R 值。显然, R 值与所用 p 、 V 的单位有关。例如, 1mol 气体在温度 T 为 273.15K 时, 如果体积 V 用 m^3 , 压力 p 用 Pa, 则

$$R = \frac{101325 \times 22.414 \times 10^{-3}}{1 \times 273.15} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

理想气体方程式的一个重要用途,可测定气体相对分子质量。由于 $n=m/M$, 其中 m 是气体质量, M 为气体摩尔质量, 这样式(1-7)可写成

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-8)$$

[例 1-4] 304mL 的某气体在 25℃ 和压力为 $9.93 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时质量为 0.780g, 求该气体相对分子质量。

解: 将各数值代入式(1-8), R 值取 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.780 \times 8.314 \times (273 + 25)}{9.93 \times 10^4 \times 304 \times 10^{-6}} = 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该气体相对分子质量为 64.0。

显然, 式(1-8)中有变量 p 、 V 、 T 、 M 、 m , 可根据题意, 求其中任意一个。

二、分压定律

在生产实践和日常生活中, 经常会遇到气体的混合物, 如空气是氧气、氮气、稀有气体等几种气体的混合物。对于混合气体中各组分气体相对含量可以用分体积表达, 也可用分压表示。

由于气体具有扩散性, 能均匀地充满它所占据的空间, 因此, 几种气体如果在同一容器中, 各组分气体只要不发生化学反应, 分子间作用力小到可以忽略不计时, 各种气体似同单独存在一样, 可以均匀充满整个容器。组分气体所产生的压力和它单独占有整个容器时所产生的压力相同。也就是说, 组分气体在混合气体中所产生压力不因其它气体的存在而改变。例如, 在体积 V 和温度 T 的容器中, 盛有 A、B 两种气体, A、B 气体占据的体积和总容器体积 V 相同, 并不会因为 A(或 B)气体的存在使 B(或 A)体积减小。在容器中 A、B 两种组分气体所产生的压力, 称为 A、B 组分气体的分压, 分别为 p_A 、 p_B 。又如, 在 300K 时, 有 2LO₂ 和 8LN₂, 其压力均为 101.325kPa。现保持温度不变, 将它们先后加入到 10L 容器中。当加入 O₂ 时, 体积由 2L 增至为 10L, 由它所产生的压力, 应为原来的 1/5, 即 $0.2 \times 101.325 \text{ kPa}$; 当装入 N₂ 后, 因二者互不干扰, 如同单独存在于容器中一样, 混合气体中 O₂ 的分压仍为 $0.2 \times 101.325 \text{ kPa}$, 而 N₂ 在混合气体中的分压为 $0.8 \times 101.325 \text{ kPa}$, 为原来的 4/5。显然, 气体混合物总压力为氮气压分压和氧气压分压之和, 即为 101.325kPa。

道尔顿总结了这些实验事实, 得出下列结论:

在气体混合物中, 某组分气体的分压等于它单独占有整个容器时产生的压力; 气体混合物总压力等于组分气体分压之和。这就是分压定律。以数学式表示为

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (1-9)$$

在实验室中制备气体时, 常用排水取气法收集气体(见图 1-9)。因此, 所收集的气体中含有水蒸气, 压力为 $p(\text{H}_2\text{O})$ 。这时所收集气体的总压 $p = p(\text{H}_2\text{O}) + p_{\text{气}}$

几点说明:

1. 理想气体状态方程也适用混合气体及混合气体中组分气体。若含有组分气体 A 和 B 的混合气体, 各组分气体分压可表示为

$$\left. \begin{aligned} p_A &= \frac{n_A}{V}RT \\ p_B &= \frac{n_B}{V}RT \end{aligned} \right\} \quad (1-10)$$

混合气体总压

$$p = p_A + p_B = (n_A + n_B) \frac{1}{V} RT = \frac{n}{V} RT \quad (1-11)$$

式中 n_A, n_B 为组分气体的物质的量(mol), n 为混合气体总物质的量(mol)。

2. 分压定律的其它表达式

如果混合气体是理想气体混合物。根据式(1-10)、(1-11)可推出

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n}, \quad \frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n}$$

若以 n_i, p_i 分别代表组分气体物质的量和分压, 可得下列通式

$$p_i = \frac{n_i}{n} p \quad (1-12)$$

式中 $\frac{n_i}{n}$ 为组分气体 i 的摩尔分数。式(1-12)表明: 混合气体中某组分气体 i 的分压力等于混合气体总压与摩尔分数的乘积。

在生产和科研中, 气体的组成除用摩尔分数表示外, 还常用体积分数表示。

$$\text{体积分数} = \frac{\text{某组分气体分体积}(V_i)}{\text{混合气体总体积}(V)}$$

分体积是指某组分气体具有与混合气体相同温度、相同总压力时其单独存在所占有的体积。例如, 在同温同压下, 将 4L 氮气和 1L 氧气混合, 混合后的体积为 5L。在此体系中 (若不计微量组分, 此体系类似空气):

$$\text{总体积 } V = V(\text{O}_2) + V(\text{N}_2) = 1 + 4 = 5\text{L}$$

$$\left. \begin{array}{l} V(\text{N}_2) = 4\text{L} \\ V(\text{O}_2) = 1\text{L} \end{array} \right\} (\text{均为 } 101.325\text{kPa})$$

氮气和氧气的体积分数分别为

$$\frac{V(\text{N}_2)}{V} = \frac{4}{5}, \quad \frac{V(\text{O}_2)}{V} = \frac{1}{5}$$

根据分体积定义和理想气体状态方程式, 组分气体 i 的分体积

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1-13)$$

混合气体总体积

$$V = \frac{n RT}{p} \quad (1-14)$$

将式(1-13)与(1-14)相除得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} \quad (1-15)$$

式(1-15)表明, 混合气体中某组分气体的体积分数在数值上等于其摩尔分数。

混合气体中某组分气体分压力可用总压与组分气体的体积分数乘积表示, 即

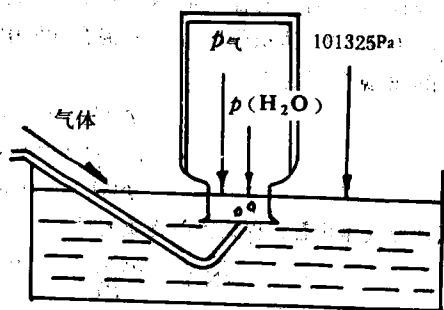


图 1-9 水面上收集气体