

GAODENG ZHIYEJIAOYU  
TONGYONGJIAOCAI

高等职业教育通用教材

# 无机及分析化学

农林各专业适用

主编 刘尧 副主编 徐英岚 上官少平



高等教育出版社

**高等职业教育通用教材**

# **无机及分析化学**

**(农林各专业适用)**

**主 编 刘 烧**

**副主编 徐英岚**

**上官少平**

**高等教育出版社**

**图书在版编目(CIP)数据**

无机及分析化学 / 刘尧主编 .—北京:高等教育出版社,  
2003.12

农林各专业适用

ISBN 7-04-013146-3

I . 无 ... II . 刘 ... III . ①无机化学 - 高等学校:  
技术学校 - 教材 ②分析化学 - 高等学校:技术学校 - 教材  
IV . O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 105255 号

---

出版发行 高等教育出版社  
社址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100011  
总机 010-82028899

购书热线 010-64054588  
免费咨询 800-810-0598  
网址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所  
印 刷 北京乾沣印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16 版 次 2003 年 12 月 第 1 版  
印 张 13 印 次 2003 年 12 月 第 1 次 印 刷  
字 数 310 000 定 价 16.70 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

**版权所有 侵权必究**

# 出版说明

近年来,由于我国国民经济持续、稳定地发展,高等职业教育出现了蓬勃发展的态势,高职农林类各专业的课程体系也在不断完善。化学学科是学生掌握农林科技知识与技能的重要基础,因此,高等教育出版社组织有关专家、教师,根据教育部面向21世纪教育发展规划的有关精神,在认真研讨农林类化学学科高等职业教育发展要求和适用对象的基础上,编写了适用于高职农林类各专业使用的《无机及分析化学》和《有机化学》。

这套教材力求体现以下特点:

(1) 内容适度。本套教材在编写中注重农林类各专业对化学知识与技能的需求,主张在引导学生用化学知识解释生产和生活中的各种常见现象的同时,更强调将化学知识与技能运用于农林生产中。本套教材以农林类各专业实际所需的化学理论够用为度,同时重视化学实验操作及练习,注重培养学生的实际应用与实际操作能力。因此,在知识的深度、广度及技能的运用上都作了适当的增删,使之更符合农林类各专业教学的需要。例如,《无机及分析化学》以基本的化学理论知识作铺垫,重点讲解了与农林业密切相关的化学应用技术,如溶液的性质、定量分析、滴定分析等;《有机化学》则偏重于与生命代谢现象有关的有机物结构与性质,以及与农林业生产有关的有机物,如烃的衍生物、糖类、脂类、氨基酸、核苷酸等。

由于各高职院校的招生范围、师资力量、教学设施有所差异,因此对教材要求略有不同。为此,本系列教材增加了少量选学内容,在书中标题右上角用星号表示,以供教师根据教学情况选用。

(2) 表达规范。近年来,化学计量单位的标准化工作进展较快,而国家法定的计量标准是学生今后工作和继续学习的基础。本系列教材在编写过程中,采用了国家最新颁布的标准来表达其中的物理量及计量单位。化学概念也注意使用规范、标准的表述,以使学生树立准确的化学概念及计量。

(3) 便于教学。在本系列教材的编写过程中,努力贯彻以人为本、自主学习、培养创新精神的教育理念,编写了部分设计性实验。在有些内容的讲述中,提出了一些问题,试图创设探究学习的情境,引导学生积极主动地投入到教学活动中来。同时,也为教师在教学过程中实行以人为本的教学理念提供一些帮助。对于一些难度较低的内容,教师也可结合学生情况,采用以自学为主的教学方式。

## II 出版说明

---

总之,我们希望本系列教材能为广大农林院校师生带来更实用的知识、技能和更便利的学习环境。

## 前　　言

化学是一门古老但又始终富有活力的自然科学,它一开始就是建立在实验基础上的。在大量的化学实验现象基础上,经过化学家们的不断总结、分析、推理,去粗取精、去伪存真的认识过程,化学正成为当今最具活力的学科之一。在计算机的辅助下,化学将迅速向材料科学、生物工程技术、环境保护及能源开发与利用等各学科渗透、扩展、交叉及融合。

目前化学已经发展成一门集无机化学、有机化学、分析化学、结构化学、物理化学、材料化学、工业化学、晶体化学及生物化学等各分支学科的综合性学科。其中无机化学和分析化学不仅是化学基础的分支学科,更是农林类高职院校相关专业必修的基础课。

无机化学是主要研究无机物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。无机化学是化学科学中发展最早的一个分支学科,化学科学中早期的化学理论、定律、概念等都是在无机化学的发展过程中形成(或发现)和发展的。无机化学内容十分广泛,本书只选取了与农林类高职院校培养目标及人才要求相适应、与种养殖专业联系紧密的部分无机化学内容。尽管这是无机化学极少的一部分内容,但它对农林类高职院校的学生来讲,却是十分重要和必要的。

分析化学是鉴定物质的组成及被测组分含量的化学分支学科,它主要包括定性分析、定量分析和结构分析。本书的重点是分析化学中的定量分析部分。农林类专业无论是土壤理化性状的分析,土壤肥力状况的分析,饲料成分的分析,农产品相关成分的分析以及环境保护和环境监测方面的分析,都离不开分析化学理论和分析方法的支持。考虑到农林类高职院校学生的就业岗位对分析化学知识和技能的需要,本教材简要介绍了定量分析中的误差以及有效数字及其运算规则;介绍了滴定分析的程序,滴定分析的方式和方法等;并配备了相应的实验和训练。

本书对于仪器分析较过去农林类高职院校教材有较大程度的扩展。主要介绍了吸光光度法及分光光度计,原子吸收分光光度法和原子吸收分光光度计,电位分析法及酸度计,色谱分析法及色谱分析仪等,并配备了相应的实验。

《无机及分析化学》在吸收了其他相关和相近教材优点的基础上,更突出无机化学的基础性和分析化学的应用性,体现了职业院校的培养目标和人才培养要求,突出了职业教材的编写原则,即内容适用(针对性强)、深浅适度(高等职业教育)和突出应用(岗位能力培养)的特点。

## II 前言

---

本教材在编写过程中,考虑到学生群体的知识结构和认知特点,在体例上作了相应的变化,除了教学内容外,还设置了本章目标、问题、本章小结和习题等。在本章目标中,介绍了本章应了解、明确、掌握的基本理论、概念及计算,应学会的分析操作技术;在问题中,根据教材内容和探究式学习及发散式思维的教学需要,适时地提出了与教材内容及日常生产、生活联系紧密又需要学生了解的小问题供学生思考讨论;每章都安排了小结,将本章的重点、难点问题提纲挈领地有机整合在一起,使学生能从宏观上把握和检查自己的学习;课后习题是为了配合学生消化理解教材内容而精编的自我评价资料,习题侧重于应知应会和有利于培养学生分析问题的能力。

从中职教育或基础教育转向高职教育,学生在学习理念和学习方法上应有所转变。高等职业教育人才培养目标是:培养在生产、管理、服务一线工作的具有一定专业理论基础和较强应用能力的高级应用型技术人才。因而需要同学们在基础理论和综合技能两个方面加强学习。理论来源于实践又指导实践,作为一名高职院校的学生,没有较宽厚的理论知识作基础,不可能指导自己的综合能力的提高。要知其然,又要知其所以然。学习中应侧重于对基础理论的理解及对现实的意义,尽量联系生产、生活等实际,使学习具有针对性;另一方面,在学习中要运用所学理论来解决实际问题,提高自己的动手能力。因而,同学们应十分重视操作技能的训练,包括分析天平的称量技能、滴定操作技能及仪器操作技能。此外,还应注意对分析结果的评价,培养自己的科学意识和严谨的科学态度。

本书编写人员分工:徐英岚(第一章及实验知识、实验一);甄铧(第二章、第四章及实验三);李士华(第五章、第六章及实验四~九);上官少平(第七章、第八章及实验十一~十三);张龙(第三章、第九章及实验二、实验十四~十七)。全书由刘尧、徐英岚、上官少平统稿;北京大学严宣申教授对全书进行了审定。

《无机及分析化学》编写组

2003-8-25

**策划编辑** 薛 炀  
**责任编辑** 应丽贞  
**封面设计** 于文燕  
**责任绘图** 尹文军  
**版式设计** 王艳红  
**责任校对** 康晓燕  
**责任印制** 孔 源

# 目 录

<b>第一章 溶液和胶体</b> .....	1	<b>本章小结</b> .....	45
<b>本章目标</b> .....	1	<b>习题</b> .....	46
<b>第一节 分散系</b> .....	2		
一、分散系 .....	2		
二、溶液及溶液组成的表示方法 .....	2		
<b>第二节 稀溶液的依数性</b> .....	4	<b>第三章 定量分析概述</b> .....	47
一、蒸气压下降 .....	4	<b>本章目标</b> .....	47
二、沸点升高和凝固点下降 .....	5	<b>第一节 定量分析中的误差</b> .....	48
三、渗透压 .....	7	一、定量分析的结果评价 .....	48
<b>第三节 电解质溶液</b> .....	9	二、定量分析中的误差来源 .....	51
一、电离平衡 .....	11	三、定量分析中误差的减免 .....	52
二、缓冲溶液 .....	15		
<b>第四节 胶体溶液</b> .....	18	<b>第二节 有效数字及其运算规则</b> .....	53
一、溶胶粒子的结构 .....	18	一、有效数字 .....	53
二、胶体中固体表面的吸附作用 .....	19	二、有效数字的运算规则 .....	54
三、胶体的性质 .....	19		
四、溶胶的聚沉 .....	20	<b>第三节 定量分析程序及数据处理</b> .....	56
<b>本章小结</b> .....	21	一、定量分析的一般程序 .....	56
<b>习题</b> .....	22	二、定量分析结果的数据处理 .....	58
<b>第二章 物质结构</b> .....	24	<b>本章小结</b> .....	60
<b>本章目标</b> .....	24	<b>习题</b> .....	62
<b>第一节 原子结构</b> .....	25		
一、原子的构成 同位素 .....	25		
二、核外电子的运动状态 .....	26		
三、核外电子的排布 .....	29		
<b>第二节 元素周期系</b> .....	32		
一、周期与族的划分 .....	32		
二、元素性质的周期性变化 .....	33		
<b>第三节 物质的形成</b> .....	38		
一、离子键 .....	38		
二、共价键 .....	39		
三、配位键 .....	40		
四、分子间力和氢键” .....	43		
<b>第四章 滴定分析法概述</b> .....	64		
<b>本章目标</b> .....	64		
<b>第一节 滴定分析法的原理</b> .....	64		
一、滴定分析原理 .....	64		
二、滴定分析法特点 .....	65		
三、滴定反应的条件 .....	65		
<b>第二节 滴定分析的方法和方式</b> .....	65		
一、滴定分析的方法 .....	65		
二、滴定分析的主要方式 .....	66		
<b>第三节 标准溶液</b> .....	67		
一、基准物质 .....	67		
二、标准溶液的配制 .....	67		
<b>第四节 滴定分析的计算</b> .....	68		
一、滴定分析计算依据 .....	68		
二、滴定分析计算实例 .....	68		
<b>本章小结</b> .....	70		

## II 目录

习题	70	一、EDTA与金属离子的主反应及配位平衡	99
<b>第五章 酸碱滴定法</b>	72	二、影响EDTA与金属离子配位平衡的因素	100
本章目标	72	第三节 配位滴定曲线与金属指示剂选择	100
第一节 酸碱质子理论	72	一、滴定曲线	100
一、酸碱质子理论中的酸碱及酸碱反应	73	二、金属指示剂	101
二、共轭酸碱及其相互关系	73	第四节 配位滴定法的应用	103
第二节 酸碱指示剂	75	一、EDTA标准溶液的配制	103
一、酸碱指示剂的变色原理	75	二、应用实例	103
二、混合指示剂	77	本章小结	105
第三节 酸碱滴定曲线与指示剂的选择	78	习题	105
一、强酸强碱的滴定	78		
二、强碱弱酸的滴定	80		
第四节 酸碱滴定法的应用	81	<b>第八章 沉淀滴定法</b>	107
一、土壤、肥料中含氮量测定	81	本章目标	107
二、农产品总酸度测定	82	第一节 沉淀溶解平衡	107
三、盐碱土中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaHCO}_3$ 含量测定	82	一、沉淀溶解平衡	108
本章小结	83	二、沉淀溶解平衡的应用	109
习题	83	第二节 沉淀滴定法及其应用	110
<b>第六章 氧化还原滴定法</b>	85	一、沉淀滴定曲线	110
本章目标	85	二、沉淀滴定的方法及指示剂的选择	111
第一节 氧化还原平衡	85	三、沉淀滴定法的应用	113
一、原电池和电极电位	86	本章小结	113
二、氧化还原平衡	88	习题	114
三、电极电位和氧化还原平衡常数的应用	89		
第二节 氧化还原滴定曲线与指示剂选择	90		
一、氧化还原滴定曲线	90	<b>第九章 仪器分析法</b>	115
二、氧化还原滴定中的指示剂	90	本章目标	115
第三节 氧化还原滴定法及其应用	92	第一节 吸光光度法	115
一、高锰酸钾法	92	一、光的性质及物质对光的吸收定律	116
二、重铬酸钾法	92	二、比色法与分光光度法	118
三、碘量法	93	三、吸光光度法的应用实例	120
本章小结	94	第二节 原子吸收分光光度法	121
习题	94	一、原子吸收分光光度计	122
<b>第七章 配位滴定法</b>	96	二、定量分析方法	124
本章目标	96	三、原子吸收分光光度法的应用	125
第一节 氨羧配位体与EDTA	97	第三节 电位分析法	125
第二节 配位平衡及影响因素	99	一、参比电极与指示电极	125
		二、直接电位法	128
		三、电位滴定法	131
		第四节 色谱分析法	133
		一、气相色谱分析法	134

二、高效液相色谱分析法 .....	139	实验十三 罐头食品中食盐(NaCl)的测定 .....	176
本章小结 .....	141	实验十四 分光光度法测定试样中磷的含量 .....	177
习题 .....	142	实验十五 邻二氮菲光度法测定微量铁 .....	179
<b>实验部分 .....</b>	<b>145</b>	实验十六 溶液 pH 的测定 .....	181
实验一 无机及分析化学实验基本操作 .....	147	实验十七 原子吸收分光光度法测定水中镁的含量 .....	184
实验二 分析天平与称量技术 .....	153	<b>附录 .....</b>	<b>188</b>
实验三 标准溶液的配制和盐酸溶液浓度的标定 .....	161	附录一 我国化学药品等级的划分 .....	188
实验四 食醋总酸量测定 .....	166	附录二 一些缓冲溶液的配制方法 .....	188
实验五 铵盐含氮量测定(甲醛法) .....	167	附录三 常用的缓冲溶液 .....	189
实验六 果蔬总酸度测定 .....	168	附录四 无机分析常用基准物 .....	190
实验七 污水化学耗氧量测定 .....	169	附录五 无机分析中常用的标准溶液 .....	191
实验八 土壤腐殖质含量测定 .....	171	附录六 常用干燥剂 .....	191
实验九 维生素 C 的测定 .....	172	附录七 常用冷却剂 .....	192
实验十 水的总硬度及钙、镁含量测定 .....	173	附录八 市售常用酸碱试剂的含量及密度 .....	192
实验十一 牛乳中钙含量测定 .....	174	附录九 弱酸弱碱的电离常数表 .....	193
实验十二 生理盐水中 NaCl 含量测定 .....	175	<b>参考书目 .....</b>	<b>195</b>

# 第一章

## 溶液与胶体

### 溶液和胶体

## 溶液和胶体



在日常生活、工农业生产和科学实验中，我们经常遇到一种物质分散到另一种物质中的问题。例如，我们常把一定量的食盐分散在水中制成食盐水；在冲好的咖啡中加入牛奶；在防治某种作物虫害时，常把乐果乳油分散到水中制成药液等。这些问题在化学上属于分散系的知识范畴。

在寒冷的冬季，我们常常看到大雪过后在主要的交通干线上要撒融雪剂；在高原上水沸腾时不到 $100^{\circ}\text{C}$ ；静脉输液的生理盐水必须是 $0.85\% \sim 0.9\%$ （质量分数）的……我国有著名的长江和珠江三角洲，江河入海口的三角洲又是如何形成的？这些问题都会涉及我们将要学习的溶液和胶体的知识。

### 本章目标

- 1. 了解分散系的概念及分类，认识溶液组成的表示方法。
- 2. 理解稀溶液的依数性及其在生产中的应用。
- 3. 认识电离平衡、电离度的概念；理解稀释定律。
- 4. 理解同离子效应、了解缓冲溶液的类型及其缓冲作用原理。
- 5. 了解胶体溶液的性质和胶团的结构。

## 第一节 分 散 系

### 一、分散系

在化学上,为了研究的方便,把被分散的物质称为分散质,把能容纳分散质的物质称为分散剂。分散质和分散剂均可以是固体也可以是液体或气体。分散质和分散剂组成的混合体系为分散系。如食盐水、乐果乳油配成的药液等。我们最常碰到的是以水为分散剂的分散系。

根据分散质粒子的大小,可以把分散系分为溶液、胶体分散系和粗分散系三类。

#### 1. 溶液

在溶液中,分散质颗粒直径小于  $10^{-9}$  m。这样小的颗粒实际上已经是单个的分子或离子了。溶液是透明而均匀的,而且非常稳定。只要外界条件不变,溶液可长期放置而不变化。

#### 2. 胶体分散系

在胶体分散系中,分散质颗粒的直径在  $10^{-9} \sim 10^{-7}$  m 之间。这些颗粒是由很多分子及吸附的离子集合而成的,用普通显微镜看不见。胶体分散系看起来完全透明而均匀,实际上它并不是均匀的。胶体分散系比较稳定,在外界条件不变时胶体粒子不易沉析出来。有关胶体分散系的知识,我们将在第四节中学习。

#### 3. 粗分散系

粗分散系指的是浊液。在浊液中,分散质颗粒的直径在  $10^{-7}$  m 以上,用肉眼或普通显微镜即可看到分散质的颗粒。这种颗粒是由很多分子集合而成的,颗粒比较大,因此浊液不透明,不稳定,分散质容易与分散剂分离而使分散系遭到破坏。例如耕耘后的稻田中水是浊液,它不稳定,过一段时间后,泥水中的黏土粒子会从水中逐渐沉积下来。

根据分散质状态的不同,可把浊液分为两类。固体颗粒分散在液体中的浊液称为悬浊液。液体的小液滴分散在液体中的浊液称为乳浊液。泥水是悬浊液,乐果乳油配成的药液是乳浊液。

浊液在农业上应用很广,常把一些不溶于水的药剂制成悬浊液或乳浊液使用。为了增强浊液的稳定性,常加入一定的助剂。能使乳浊液稳定的助剂称为乳化剂,例如肥皂、洗衣粉等。能使悬浊液稳定的助剂称为湿润剂,例如亚硫酸钠纸浆废液、皂角、茶枯粉等。在植保上把含有湿润剂的粉剂称为可湿性粉剂,如 25% 除草醚可湿性粉剂、50% 多菌灵可湿性粉剂等;把含有乳化剂的原药溶液称为乳油,如 40% 乐果乳油;把由乳油分散在水中所形成的乳浊液称为乳剂,例如由乐果乳油加水配成的药液称为乐果乳剂。

### 二、溶液及溶液组成的表示方法

溶液是指一种或多种物质以分子或离子的状态均匀地分布于另一种物质中得到的混合物。一般把量少的称为溶质,把量多的称为溶剂。水是最常见的溶剂,以水为溶剂的溶液称为水溶液,水溶液也简称溶液。酒精、四氯化碳、汽油等也可作为溶剂,所得溶液称为非水溶液。

在溶液中进行的化学反应很多,研究这类反应中物质的数量关系时,必须知道溶液中溶质的含量。例如,施用农药时,必须使药液中含有适量的药剂,药液过稀,达不到灭菌或杀虫的目的;

药液过浓则会使农作物受害。因此,掌握好溶质、溶剂、溶液之间量的关系,才能很好地为生产服务。

在国家有关标准中,溶剂用 A 代表,溶质用 B 代表。对于一定浓度的溶液,可用各种不同的方法表示。溶液组成的表示方法主要有以下几种。

### 1. 质量分数

溶液中溶质 B 的质量( $m_B$ )与溶液质量( $m$ )之比叫溶质的质量分数,符号  $w_B$ ,表达式为

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

例如, $w(\text{HCl})=0.37$ ,指 HCl 的质量分数为 0.37,也可以用“百分数”表示,即  $w(\text{HCl})=37\%$ 。市售浓酸、浓碱大多用这种方法表示。

### 2. 体积分数

混合前 B 的体积( $V_B$ )与混合物的体积( $V$ )之比称为 B 的体积分数(适用于溶质 B 为液体),以  $\phi_B$  表示。

$$\phi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1-2)$$

将原装液体试剂稀释时,多采用这种方法表示,如  $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=0.75$ ,也可写成  $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=75\%$ ,可量取无水酒精 75 mL,加水稀释至 100 mL。

### 3. B 的物质的量浓度

以单位体积溶液中含有溶质 B 的物质的量表示的溶液浓度称为溶质 B 的物质的量浓度。用符号  $c_B$  表示,单位是  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  或  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-3)$$

例如,1 L 溶液中含有 1 mol NaCl,NaCl 的物质的量浓度就是  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。再如,把 8 g NaOH 溶解在适量的水中配成 100 mL 溶液,该溶液的物质的量浓度就是  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 4. 质量摩尔浓度

用单位质量(1 kg)的溶剂中所含溶质 B 的物质的量来表示,称为质量摩尔浓度。常用符号  $b_B$  来表示,单位是  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在浓度很稀的水溶液中,质量摩尔浓度数值上近似等于物质的量浓度。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-4)$$

### 5. 摩尔分数(物质的量分数)

某一溶质 B 的物质的量与全部溶质和溶剂的物质的量的总和之比,称为该溶质的摩尔分数。

设  $n_B$  和  $n_A$  分别为溶液中溶质和溶剂的物质的量,则  
溶质的摩尔分数

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

溶剂的摩尔分数

$$x_A = \frac{n_A}{n_B + n_A} \quad (1-6)$$

溶质和溶剂的摩尔分数之和应为 1。

溶液组成的表示方法多种多样,根据不同的需要,可采用不同的方法表示。溶液浓度的表示值,可以相当粗略,也可十分精确。如用台秤、量筒配制的溶液,其浓度可取 2 位有效数字,如 8.5% 的 NaCl 溶液、0.10 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液等;若用电子天平或分析天平准确称出 3.813 7 g 硼砂,配制成 100 mL 溶液,则其浓度可精确地表示为 0.100 0 mol·L<sup>-1</sup>(四位有效数字)。

## 第二节 稀溶液的依数性

溶液按溶质类型不同有电解质溶液和非电解质溶液之分,而按溶质相对含量不同又有稀溶液和浓溶液之分。在溶液理论发展过程中,人们最先认识了难挥发的非电解质稀溶液的规律,然后才逐步认识电解质稀溶液与浓溶液的规律。

溶液的性质取决于组成溶液的溶质和溶剂的性质以及它们的相互作用。不同的溶液具有不同的性质。研究发现在挥发性溶剂中加入难挥发性溶质后,稀溶液会有蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和具有一定的渗透压等共同性质。这些性质只与溶液中溶质的粒子数(溶质的含量)有关,而与溶质本性无关,因此,被称为稀溶液的依数性。

### 一、蒸气压下降

在同一温度下,不同的物质具有不同的蒸气压。固态物质的蒸气压一般很小。在常温时,蒸气压较大的液态物质,称为挥发性物质,如乙醚、丙酮等;蒸气压小的物质称为难挥发性物质,如甘油、乙二醇等。

当液体的蒸气压等于外界压力时,液体就会沸腾,此时的温度称为该液体的沸点。正常沸点是指液体蒸气压为 101.325 kPa 时的温度。表 1-1 是水在不同温度时的蒸气压。

表 1-1 不同温度时水的蒸气压

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120
蒸气压/kPa	0.61	1.23	2.33	4.24	7.38	12.3	19.93	31.2	47.3	70.1	101.3	198.5

实验表明,在纯溶剂中加入难挥发非电解质作溶质时,所得溶液的蒸气压要比纯溶剂的低。在同一温度时,两者的蒸气压之差,称为溶液的蒸气压下降值( $\Delta p$ )。在一定范围内,加入溶质的量越大,蒸气压下降越显著。

拉乌尔(F. M. Raoult)通过实验提出了溶液蒸气压下降的关系式:

$$p_A = x_A p_A^* \quad (1-7)$$

式中  $p_A$  为溶液上方溶剂的蒸气压,  $x_A$  为溶液中溶剂的摩尔分数,  $p_A^*$  为纯溶剂的饱和蒸气压。

若溶液仅有一种溶质, 其摩尔分数为  $x_B$ , 则  $x_A = 1 - x_B$ 。式(1-1)改写为:

$$\begin{aligned} p_A &= (1 - x_B) p_A^* \\ p_A^* - p_A &= \Delta p = x_B p_A^* \end{aligned} \quad (1-8)$$

即溶液的蒸气压下降值等于同温度下纯溶剂的饱和蒸气压  $p_A^*$  与溶液中溶质的摩尔分数  $x_B$  的乘积。这就是拉乌尔定律。

拉乌尔定律适用的范围是溶质为难挥发的非电解质的稀溶液。溶液的蒸气压下降必然引起溶液的沸点升高、凝固点下降和产生渗透压。

## 二、沸点升高和凝固点下降

纯溶剂在一定温度下有一定的蒸气压, 并随着温度的升高而增加。如果在溶剂中加入难挥发的溶质, 溶液的蒸气压就下降。图 1-1 表示了水的蒸气压及溶有难挥发溶质的水溶液的蒸气压与温度的关系。

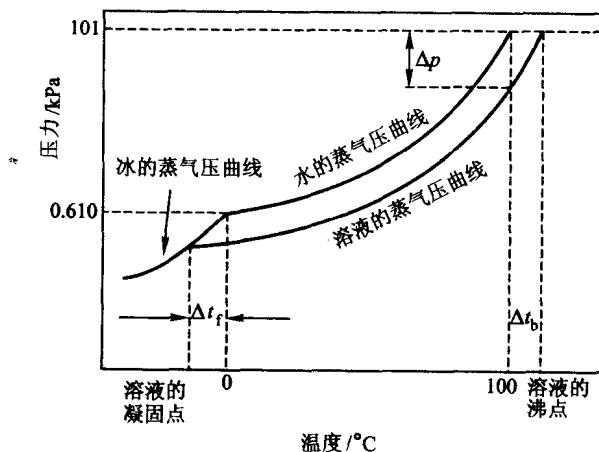


图 1-1 溶液的蒸气压下降、沸点升高和凝固点下降的图示

从图 1-1 中可以看出, 在任何温度下, 溶液的蒸气压总是低于纯水的蒸气压。由于液体的沸点是液体的蒸气压等于外界压力时的温度, 水在 100 °C 时蒸气压恰好为 101.325 kPa, 所以, 水的沸点是 100 °C。100 °C 时难挥发溶质的稀溶液的蒸气压一定小于 101.325 kPa, 不会沸腾。若要使溶液的蒸气压等于外界的蒸气压, 则需要将溶液加热到更高的温度, 所以, 溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。

物质的液态和固态的蒸气压相等时即物质的液相和固相共存时的温度称为该物质的凝固点。在常压下, 水的凝固点为 0 °C, 水的凝固点习惯上叫水的冰点。纯水冷却到 0 °C 结冰, 这时冰的蒸气压等于水的蒸气压(0.610 kPa)(冰的蒸气压见表 1-2)。如果在水中加入难挥发的溶

质,由于溶液的蒸气压下降,在0℃时,溶液的蒸气压小于冰的蒸气压,溶液和冰不能共存,溶液在0℃不能结冰。溶液降到0℃以下的某个温度,会出现冰的蒸气压和溶液的蒸气压相等的一点,这就是溶液的凝固点,它比纯水的凝固点要低。所以,溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点。在常压下,海水的冰点低于0℃就是这个道理。

表 1-2 冰在不同温度下的蒸气压

温度/℃	-20	-15	-10	-5	0
蒸气压/kPa	0.11	0.16	0.25	0.40	0.61

## 问题

1-1 青藏高原上沸腾的水,温度是否达到100℃,为什么?

溶液的沸点升高和凝固点下降的根本原因是溶液的蒸气压下降。而溶液的蒸气压下降的程度与溶液的浓度成正比,因此稀溶液的沸点升高和凝固点下降也与溶液的浓度成正比。其数学表达式为:

$$\Delta T_b = K_b b \quad (1-9)$$

$$\Delta T_f = K_f b \quad (1-10)$$

式中 $\Delta T_b$ 和 $\Delta T_f$ 分别表示溶液的沸点上升值和凝固点下降值, $b$ 是溶液的质量摩尔浓度, $K_b$ 和 $K_f$ 分别为沸点上升常数和凝固点下降常数。不同的溶剂, $K_b$ 和 $K_f$ 是不同的。表1-3列出了几种溶剂的 $K_b$ 和 $K_f$ 。

表 1-3 几种溶剂的沸点、凝固点和 $K_b$ 、 $K_f$ 值

溶剂		沸点/℃	$K_b/(K\cdot kg\cdot mol^{-1})$	凝固点/℃	$K_f/(K\cdot kg\cdot mol^{-1})$
名称	化学式				
水	H <sub>2</sub> O	100.0	0.512	0.0	1.86
醋酸	CH <sub>3</sub> COOH	118.5	3.07	16.7	3.9
苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80.1	2.53	5.53	5.12
四氯化碳	CCl <sub>4</sub>	76.8	5.03	-23.0	29.8
樟脑	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	208.25	5.95	178.4	37.7
萘	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	217.96	5.80	80.29	6.94

利用溶液的凝固点下降可以测定溶质的摩尔质量。在有机合成中常用测定沸点和凝固点来检验有机物的纯度,这是因为含杂质的化合物可以看作一种溶液,化合物本身是溶剂,杂质是溶质,所以含杂质的化合物的凝固点比纯化合物低,沸点比纯化合物要高(溶质不挥发)。

溶液凝固点降低的性质,在工农业生产和日常生活中有着广泛的应用。例如,盐和冰或雪的