

高职高专化学类教材

无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

主编 ◎ 贾欣欣 任丽萍

中国建材工业出版社

高职高专化学类教材

无机及分析化学

主 编 贾欣欣 任丽萍

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/主编贾欣欣,任丽萍. —北京:
中国建材工业出版社, 2005.8

(高职高专化学类教材)

ISBN 7-80159-678-1

I. 无... II. ①贾...②任... 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. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 077776 号

内 容 简 介

本教材在内容编排上以化学原理为主线,重点介绍化学基础知识及其在各有关领域的应用。全书主要内容包括:溶液的基本性质、反应速率理论、化学热力学基础及化学平衡、物质结构理论、元素知识、定量分析基本知识、容量分析和简单的仪器分析。

本书可作为农、林、生物、材料、环境等专业基础课教材,也可作为机关专业技术人员参考用书。

无机及分析化学

主编 贾欣欣 任丽萍

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 17.75

彩 插: 1

字 数: 440 千字

版 次: 2005 年 8 月第 1 版

印 次: 2005 年 8 月第 1 次

定 价: 27.00 元

网上书店: www.ecool100.com

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话:(010) 88386906

前 言

在以高新技术迅速发展为特征的 21 世纪里,化学不仅在生命、能源、信息、材料和环境等领域中具有核心科学的地位,在社会生活中的重要性也是不能低估的。小到个人的卫生保健、衣食住行,大到国家的法律法规的制定和贯彻,化学都起着十分重要的作用。因此,掌握必备的化学基础理论、基本知识和基本技能是十分必要的。

《无机及分析化学》是农、林、生物类专业学生必修的一门基础课,课程开设的目的是使学生通过学习本课程,掌握化学的基本原理、知识和技能,培养学生的化学素质并为后续的专业课打下良好的化学基础。

本教材内容编排是以化学原理为主线,重点介绍化学基础知识及其在各有关领域的应用。教材编写力求系统性和科学性,全书共分 12 章,第 1 章~第 4 章为化学的基本原理,包括溶液的基本性质、反应速率理论、化学热力学基础及化学平衡、物质结构理论。第 5 章~第 12 章为化学原理及知识的基本应用,包括元素知识、定量分析基本知识、容量分析和简单的仪器分析。教材中各知识点的安排由浅入深,循序渐进,符合学生的认知规律。书中选取的例题和习题注重培养学生的应用能力。例题和习题的选择原则除了促进学生对书中基本原理和知识的理解外,还强调了实用性、研究性及启发性,旨在激发学生学习兴趣,培养学生对知识的综合和应用能力。

参加本书编写的有北方工业大学王东冬(第 2 章、第 5 章)、北京城市学院贾欣欣(第 6 章、第 11 章)、福建师范大学王清萍(第 12 章)、首钢工学院王卫红(第 4 章)、上海师范大学于金莲(第 9 章)、沈阳中医学院张晓丽(第 3 章)、中国农业大学吕苏琴(第 7 章、第 8 章)、张春荣(第 10 章)、任丽萍(第 1 章)。全书由贾欣欣、任丽萍统稿。

特别感谢中国建材工业出版社佟令孜女士,她为本书的顺利出版给予了大力的支持并付出了许多劳苦。

由于编者水平所限,书中错误和不妥之处恳请同行专家和读者批评指正,以便在本书再版时加以修正。

编者

2005 年 8 月

目 录

第 1 章 溶液与胶体

1.1 分散系	(1)
1.1.1 分散系的概念	(1)
1.1.2 分散系的种类	(1)
1.1.3 溶液	(3)
1.2 物质的电离	(3)
1.2.1 电解质及其电离反应	(3)
1.2.2 电离度	(4)
1.2.3 强电解质溶液	(4)
1.3 溶液的标度	(5)
1.3.1 质量相关标度	(5)
1.3.2 物质的量相关标度	(6)
1.3.3 几种溶液标度的换算关系	(9)
1.4 稀溶液的依数性	(10)
1.4.1 溶液的蒸气压下降	(10)
1.4.2 溶液的沸点升高	(13)
1.4.3 溶液的凝固点下降	(14)
1.4.4 溶液的渗透压	(16)
1.4.5 电解质溶液的通性	(18)
1.5 胶体与胶团	(19)
1.5.1 胶体的特性	(19)
1.5.2 胶团结构	(21)
1.5.3 溶胶的稳定性与聚沉作用	(22)
1.5.4 胶体的制备	(23)
思考题与习题	(24)

第 2 章 化学热力学基础及化学平衡

2.1 热力学的基本概念	(26)
2.1.1 系统和环境	(26)
2.1.2 系统状态函数及其性质	(26)
2.1.3 过程和途径	(27)
2.1.4 热力学能、功、热	(27)

2.1.5 理想气体分压定律·····	(28)
2.1.6 热力学的标准状态·····	(29)
2.1.7 化学反应进度·····	(30)
2.2 热化学·····	(30)
2.2.1 热力学第一定律·····	(30)
2.2.2 化学反应热·····	(31)
2.2.3 物质的标准摩尔生成焓·····	(33)
2.3 化学反应的方向·····	(34)
2.3.1 自发过程·····	(34)
2.3.2 吉布斯自由能·····	(35)
2.3.3 熵和熵变·····	(36)
2.3.4 物质的标准摩尔生成吉布斯自由能·····	(37)
2.3.5 吉布斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程的应用·····	(38)
2.4 化学平衡·····	(41)
2.4.1 化学平衡状态·····	(41)
2.4.2 标准平衡常数·····	(41)
2.4.3 反应商 Q ·····	(43)
2.4.4 范特霍夫等温方程式·····	(43)
2.4.5 非标准状态下化学反应方向的判断·····	(44)
2.4.6 多重平衡原理·····	(45)
2.4.7 化学平衡的移动·····	(46)
思考题与习题·····	(48)

第3章 化学反应速率

3.1 化学反应速率的基本概念·····	(51)
3.2 化学反应速率理论简介·····	(53)
3.2.1 碰撞理论·····	(53)
3.2.2 过渡状态理论·····	(54)
3.3 影响化学反应速率的因素·····	(55)
3.3.1 浓度对化学反应速率的影响·····	(55)
3.3.2 温度对化学反应速率的影响·····	(58)
3.3.3 催化剂对化学反应速率的影响·····	(59)
思考题与习题·····	(61)

第4章 物质结构简介

4.1 原子的组成·····	(62)
4.1.1 组成原子的粒子·····	(62)
4.1.2 相对原子质量·····	(63)
4.1.3 离子和离子电荷·····	(63)

4.2 核外电子的运动状态·····	(64)
4.2.1 电子运动特征·····	(64)
4.2.2 基态多电子原子核外电子排布·····	(69)
4.3 原子的电子层结构与元素周期表·····	(74)
4.3.1 周期表的划分·····	(74)
4.3.2 元素性质的周期性变化·····	(75)
4.4 离子键和离子型化合物·····	(78)
4.4.1 离子键的形成·····	(78)
4.4.2 离子键的特点·····	(78)
4.4.3 离子型化合物的主要性质·····	(78)
4.5 共价键·····	(79)
4.5.1 共价键的形成过程与特点·····	(79)
4.5.2 共价键的类型·····	(80)
4.6 杂化轨道理论·····	(81)
4.6.1 杂化轨道概念·····	(81)
4.6.2 sp 杂化·····	(81)
4.6.3 sp^2 杂化·····	(82)
4.6.4 sp^3 杂化·····	(83)
4.7 分子间力和氢键·····	(85)
4.7.1 分子的极性·····	(85)
4.7.2 分子间力·····	(87)
4.7.3 氢键及其对物质性质的影响·····	(88)
4.8 原子晶体和分子晶体·····	(90)
4.8.1 原子晶体·····	(90)
4.8.2 分子晶体·····	(90)
思考题与习题·····	(91)

第5章 重要生命元素

5.1 生命元素·····	(95)
5.2 生命元素的分布·····	(99)
5.2.1 生命元素在生物体内的分布·····	(99)
5.2.2 生命元素在周期表中的分布·····	(100)
5.3 重要生命元素的生物效应·····	(101)
5.3.1 常量生命元素的生物效应·····	(102)
5.3.2 重要微量生命元素的生物效应·····	(105)
思考题与习题·····	(108)

第6章 分析化学概论

6.1 分析化学的任务和作用·····	(109)
---------------------	-------

6.2 分析方法的分类	(109)
6.3 定量分析的一般程序	(110)
6.3.1 试样的采集	(110)
6.3.2 试样的制备	(110)
6.3.3 试样的预处理	(110)
6.4 定量分析的误差	(111)
6.4.1 基本概念	(111)
6.4.2 定量分析中误差的表示方法	(112)
6.4.3 误差的来源和分类	(114)
6.4.4 误差的减免	(115)
6.5 有效数字	(116)
6.5.1 有效数字及其位数	(116)
6.5.2 修约原则	(116)
6.5.3 有效数字的计算规则	(117)
6.6 可疑值的取舍	(118)
6.6.1 $4\bar{d}$ 法	(118)
6.6.2 Q 值检验法	(119)
6.6.3 G 值检验法(Grubbs 法)	(119)
思考题与习题	(120)

第 7 章 滴定分析概论

7.1 滴定分析中的基本概念	(122)
7.1.1 滴定与标准溶液	(122)
7.1.2 化学计量点与滴定终点	(122)
7.1.3 终点误差	(122)
7.2 滴定分析法的分类、对化学反应的要求与滴定方式	(122)
7.2.1 滴定分析法的分类	(122)
7.2.2 滴定分析对化学反应的要求	(123)
7.2.3 滴定分析的方式	(123)
7.3 基准物质及其必备的条件	(124)
7.3.1 基准物质	(124)
7.3.2 基准物质必须具备的条件	(124)
7.4 标准溶液的配制方法	(124)
7.4.1 直接法	(124)
7.4.2 间接法(标定法)	(124)
7.5 滴定分析的计算	(125)
7.5.1 标准溶液与被测溶液之间的计量关系	(125)
7.5.2 标准溶液浓度的计算	(126)
7.5.3 待测组分含量的计算	(127)

思考题与习题.....	(129)
-------------	-------

第 8 章 酸碱平衡与酸碱滴定法

8.1 酸碱质子理论	(131)
8.1.1 质子酸碱和共轭酸碱对	(131)
8.1.2 酸碱反应	(132)
8.1.3 水溶液中的酸碱反应与平衡常数	(132)
8.2 酸碱平衡	(135)
8.2.1 影响酸碱平衡的因素	(135)
8.2.2 溶液的酸碱性	(137)
8.2.3 酸碱水溶液酸度的计算	(138)
8.3 缓冲溶液	(143)
8.3.1 缓冲溶液的组成及缓冲原理	(143)
8.3.2 缓冲溶液 pH 值的计算	(143)
8.3.3 缓冲溶液的配制	(144)
8.4 酸碱指示剂	(145)
8.4.1 酸碱指示剂的变色原理	(145)
8.4.2 酸碱指示剂的变色范围	(146)
8.4.3 混合酸碱指示剂	(147)
8.4.4 酸碱指示剂使用中应注意的问题	(148)
8.5 酸碱滴定法原理	(148)
8.5.1 强酸强碱的滴定	(149)
8.5.2 一元弱酸的滴定	(151)
8.5.3 一元弱碱的滴定	(154)
8.5.4 多元弱酸弱碱的滴定	(156)
8.6 酸碱滴定法的应用	(159)
8.6.1 酸碱标准溶液的配制和标定	(159)
8.6.2 酸碱滴定法应用实例	(160)
思考题与习题.....	(163)

第 9 章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

9.1 难溶电解质的溶解平衡	(165)
9.1.1 溶度积常数	(165)
9.1.2 溶度积与溶解度	(166)
9.2 沉淀的生成和溶解	(167)
9.2.1 沉淀的生成	(168)
9.2.2 分步沉淀	(169)
9.2.3 沉淀的溶解	(170)
9.3 沉淀滴定法	(171)

9.3.1 莫尔法	(172)
9.3.2 佛尔哈德法	(173)
9.3.3 法扬斯(Fajans)法	(175)
9.3.4 应用实例	(176)
9.4 重量分析法	(176)
9.4.1 重量分析法分类	(176)
9.4.2 重量分析一般程序	(177)
9.4.3 对沉淀和称量形式的要求	(177)
9.4.4 沉淀的纯度及条件选择	(178)
9.4.5 沉淀的过滤、洗涤、烘干与灼烧	(179)
思考题与习题	(180)

第 10 章 配位化合物与配位滴定法

10.1 配位化合物的基本概念	(182)
10.1.1 配位化合物的定义	(182)
10.1.2 配位化合物的组成	(183)
10.1.3 配位化合物的命名	(185)
10.1.4 配位化合物的类型	(185)
10.1.5 配位化合物的生物应用	(186)
10.2 配位平衡及平衡移动	(187)
10.2.1 配位平衡	(187)
10.2.2 配位平衡的移动	(189)
10.3 配位滴定法	(191)
10.3.1 EDTA 与金属离子形成的配合物	(191)
10.3.2 配位反应的副反应系数及条件稳定常数	(194)
10.3.3 配位滴定法原理	(195)
10.3.4 单一离子滴定的适宜酸度范围	(198)
10.3.5 配位滴定的指示剂	(199)
10.4 配位滴定法的应用	(201)
10.4.1 直接滴定法测定水的硬度	(201)
10.4.2 返滴定法测定样品中铝的含量	(201)
10.4.3 置换滴定法测定样品中银的含量	(202)
10.4.4 间接滴定法测定样品中钠的含量	(202)
思考题与习题	(202)

第 11 章 氧化还原反应与氧化还原滴定法

11.1 氧化还原反应基本知识	(204)
11.1.1 氧化反应与还原反应	(204)
11.1.2 氧化还原电对	(205)

11.1.3 氧化还原方程式的配平·····	(206)
11.2 原电池与电极电位·····	(207)
11.2.1 原电池·····	(207)
11.2.2 电极电位·····	(208)
11.2.3 影响电极电位的因素·····	(211)
11.3 电极电位的应用·····	(214)
11.3.1 比较氧化剂、还原剂的相对强度·····	(214)
11.3.2 判断反应自发进行的方向·····	(214)
11.3.3 选择适当的氧化剂或还原剂·····	(215)
11.3.4 计算反应平衡常数·····	(215)
11.4 氧化还原反应的速率及影响因素·····	(216)
11.4.1 反应物浓度的影响·····	(217)
11.4.2 温度的影响·····	(217)
11.4.3 催化剂的影响·····	(217)
11.4.4 诱导反应·····	(218)
11.5 氧化还原滴定法·····	(218)
11.5.1 氧化还原滴定曲线·····	(218)
11.5.2 氧化还原滴定指示剂·····	(221)
11.6 常见氧化还原滴定法·····	(222)
11.6.1 高锰酸钾法·····	(222)
11.6.2 重铬酸钾法·····	(224)
11.6.3 碘量法·····	(226)
思考题与习题·····	(227)

第 12 章 吸光光度法

12.1 吸光光度法的基本原理·····	(230)
12.1.1 物质对光的吸收与受激发光·····	(230)
12.1.2 物质对光的选择性吸收·····	(231)
12.1.3 溶液吸收光定律·····	(232)
12.1.4 吸光度的加和性及吸光度的测量·····	(234)
12.2 显色反应与测量条件的选择·····	(235)
12.2.1 显色反应和显色剂·····	(235)
12.2.2 显色反应条件的选择·····	(236)
12.3 吸光光度法的测量误差及测量条件的选择·····	(238)
12.3.1 测量误差·····	(238)
12.3.2 测量条件的选择·····	(238)
12.4 光度分析的方法和仪器·····	(239)
12.4.1 光度分析的几种方法·····	(239)
12.4.2 分光光度计的类型·····	(241)

12.5 吸光光度法的应用.....	(243)
12.5.1 定量分析.....	(243)
12.5.2 配合物组成的制定.....	(245)
12.5.3 其他应用.....	(246)
思考题与习题.....	(248)

附 录

附录 I 单位制.....	(250)
附录 II 常见物质的热力学数据.....	(251)
附录 III 常见酸碱的解离常数.....	(261)
附录 IV 常用缓冲溶液的 pH 范围	(262)
附录 V 难溶化合物的溶度积.....	(263)
附录 VI 配离子的稳定常数.....	(264)
附录 VII 电极电势表.....	(265)
附录 VIII 常见化合物的摩尔质量.....	(268)
附录 IX 元素周期表.....	(271)
参考文献.....	(272)

第1章 溶液与胶体

自然界中,以混合物形式存在是物质世界最为普遍的现象。放眼望去,无论是蔚蓝天空中的空气,还是广袤大地上的尘土,以及辽阔海洋中的海水,都是物质以各种方式混合的表现。多种方式和不同成分的物质混合造就了包罗万象的大千世界,也演绎着绚丽多彩的自然现象和美丽景观。溶液、胶体等分散系构成了物质世界的混合物系统。绝大多数化学反应发生在溶液中,因此,我们在学习本课程,研究并掌握物质的组成、结构及变化规律时,进行的许多验证性实验和分析测试也都是在溶液中进行的。人和动物的生命活动依赖于体液中进行的生理生化反应,植物的生长也依赖于土壤中的水。在日常生活和生产实践中,人们必须遵循和利用一些基本规律:剧烈运动大量出汗及腹泻脱水需要补充水分时,要饮用运动饮料或补液盐,这是含一定量电解质的水溶液;静脉输液时用于溶解药品的不是纯净水而必须是葡萄糖溶液或生理盐水;冬季,建筑施工时往往在水中加入一定量的盐类用来防止混凝土冻结,而汽车的水箱中使用的也不是自来水而是防冻液。由此可见,学习溶液和胶体的基本知识,不仅是《无机及分析化学》课程的内容,而且在日常生产生活中也具有实际意义。

1.1 分散系

1.1.1 分散系的概念

日常生活和生产实践中,我们常常看到这样一些混合物系统,如豆浆、汽水、油漆、云雾等,它们的共同特点,是一种或几种物质被分割成细小颗粒(或液滴),散布于另一种连续的物质中。我们把这种现象或过程称为分散,把这类由一种或多种物质分散在某种物质中所组成的混合物系统称为分散系。豆浆是大豆蛋白质的细小颗粒分散于水中构成的,云雾层是细小水滴分散在大气中形成的。分散系是由分散质和分散剂两部分物质构成的。分散质是分散系中被分散的物质,如豆浆中的大豆蛋白质,云雾层中细小水滴,它们在分散系中,含量较少,颗粒散布于分散剂中,多呈不连续状态;分散剂也称分散介质,是使分散质分散在其中的物质,一般在分散系中是大量的,可以始终呈连续状态,如豆浆中的水和云雾层中的空气都是分散剂。

1.1.2 分散系的种类

分散系的分类方式有两种:一是按分散系的聚集状态区分,二是按分散质的分散程度区分。

1. 按分散系的聚集状态不同,可将其分为三类:

(1)气体分散系:是指由气体分散剂构成的气态分散系,分散质可以是气体、液体或固体,所以,又可分为气-气分散系、气-液分散系和气-固分散系。

①气-气分散系:就是混合气体的均相系统。例如空气,天然气,合成氨混合气等,这种分

散系中所有气体分子均匀分散于一定空间,系统内没有分散质和分散剂的实质区别。

②气-液分散系:是细小液滴分散于气体中构成的分散系。例如云和雾等,分散质是液态的水,分散剂是气态的空气。

③气-固分散系:是固体物质分散于气体中构成的分散系。例如烟、浮尘等,分散质是固态的颗粒尘埃,分散剂是气态的空气。

(2)液体分散系:是指由液体分散剂构成的液态分散系。分散质也可以呈现气体、液体或固体状态,因而,也可分为液-气分散系、液-液分散系和液-固分散系。

①液-气分散系:如汽水、啤酒、泡沫等,分散质是气态的空气、 CO_2 ,分散剂则是液态的水。

②液-液分散系:如白酒、牛奶、豆浆等,分散质和分散剂都是液体,分散质是乙醇、蛋白质、脂肪等液态物质,分散剂是液态的水。

③液-固分散系:如海水、泥浆、油漆等,分散质是固态的氯化钠、黏土、颜料等,分散剂是液态的水或树脂等。

(3)固体分散系:是指由固体分散剂构成的固态分散系。根据分散质聚集状态不同,也可分为固-气分散系、固-液分散系和固-固分散系。

①固-气分散系:是气体物质分散于固体中构成的分散系。例如发泡塑料、分子筛、活性炭、面包、蛋糕等,分散质是气态的空气,分散剂是固态的聚合物、分子筛、木炭等。

②固-液分散系:一般又称凝胶,是液体物质分散于固体中构成的分散系。例如果冻、硅胶等,分散质是液态的水,分散剂是固态的琼脂、硅酸等。

③固-固分散系:是固体物质在固体中分散构成的分散系。例如炉渣、有色玻璃、合金以及大地上的尘土。有色玻璃的分散质是颜料颗粒,分散剂是玻璃。合金的分散质是一些金属、非金属,分散剂也是金属,如铁等。

2. 按分散质的被分散程度不同,也可分为三类:分子分散系、胶态分散系、粗分散系。

(1)分子分散系:分散质粒子的平均直径一般约为 1nm 或小于 1nm ,以分子、离子或原子状态存在于分散系之中,系统内均匀稳定,是一种均相分散系。混合气体、溶液都属于分子分散系,固溶体合金是由金属及非金属原子分散于金属结构之中形成的。

(2)胶体分散系:分散质粒子的平均直径一般在 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 之间,以多分子聚集体或大分子状态存在于分散系之中,是一种稳定性和均匀度介于分子分散系和粗分散系之间的多相或均相系统。液态的胶体有两种状况,一种由小分子聚集成粒径约 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 的分散质颗粒分散在水或其他溶剂中而成的非均相系统,通常我们所说的胶体溶液就是指此类液体,如: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体、硅酸溶胶等;另一种是分散质为直径约 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 的大分子形成的溶液,如蛋白质溶液、淀粉溶液等,是稳定的均相系统。液态的胶体外观上澄清透明与溶液相似,但是具有丁达尔现象,扩散速度也比溶液慢得多,其颗粒能透过滤纸但不能通过半透膜。大气中液滴或颗粒的直径小于 $1\mu\text{m}$ 可形成气溶胶,也能提高气-液和气-固分散系相对稳定性,但是会增加气-液分离和气-固分离的难度。绝大多数合金形成固态胶体,这是合金具有独特性质的主要原因。

(3)粗分散系:如悬浊液、乳浊液、烟、雾等,是多相分散体系。系统内分散质粒子平均直径一般大于 $1\mu\text{m}$,其扩散速度很慢,并且相当不稳定,易沉降聚集或分层,它的颗粒既不能透过滤纸也不能通过半透膜,因此经常利用过滤进行悬浊液的分离。

1.1.3 溶液

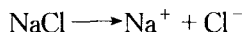
溶液是一种常见的均匀稳定的分子分散系。它的均匀性,是指在溶液内的任意位置其成分完全一致;它的稳定性,则是指在温度不变和不发生化学反应的条件下,密闭容器内溶液长期保持其原有溶解状态,并且组成成分不变。形成溶液的分散过程叫做溶解;溶液中的分散质叫做溶质,即被溶解的物质;分散剂叫做溶剂,是使溶质溶解在其中的物质。常见的溶剂有水、乙醇、汽油等,水是用得最多的溶剂,水溶液一般简称为溶液。

在一定温度下,一定量溶剂能够溶解的溶质的量是有限的。当溶剂中溶解的溶质的量达到最大限度时,该溶液为饱和溶液。所以,在中学教材内,溶解度的定义是:在一定温度下,某种溶质在 100g 溶剂里溶解达到饱和状态时的质量。实际上,在一定温度下,一定量饱和溶液中溶质的含量就是溶解度。如果溶液中溶解的溶质含量小于溶解度则称为不饱和溶液。如果溶液中的溶质含量大于溶解度,则多出的部分溶质从溶液中结晶析出,与饱和溶液共存。有些溶液,也可能在短暂时间内超过溶解度这个限度,这种状态的溶液称为过饱和溶液。过饱和是一种暂时的不稳定的非平衡状态,猛力搅拌、加入晶体颗粒,都会有结晶迅速析出,使这种溶液成为饱和溶液。

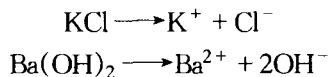
1.2 物质的电离

1.2.1 电解质及其电离反应

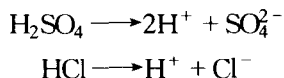
实验证明,食盐、硫酸、氢氧化钠等物质的水溶液可以导电,而蔗糖、乙醇等物质的水溶液则不导电。我们把在水溶液中或者熔融状态下能够导电的物质叫做电解质,不能导电的物质称为非电解质。非电解质在水溶液中,溶质一般被分散成分子,溶液中不能产生带电荷的粒子,所以不能导电。电解质是离子型化合物或极性共价型化合物,溶于水时,在极性的水分子作用下,化合物离解为阴阳离子,并与水分子结合,成为能够自由移动的水合带电离子,因此能够导电。电解质离解成带电离子的过程叫做电离。例如:NaCl 溶解时电离生成 Na^+ 和 Cl^- :



酸、碱、盐都是电解质。强碱与大多数盐都是离子型化合物,溶于水的同时完全电离,生成水合离子,用反应方程式表示为:

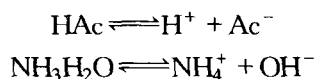


强酸大多数是强极性共价化合物,溶于水时,在极性的水分子作用下,也发生完全电离并生成水合离子。该过程的反应方程式为:



HCl、 H_2SO_4 、NaCl、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等强酸、强碱和盐能够完全电离,这类电解质称为强电解质。强电解质的电离是不可逆的,溶液中不存在未电离的电解质分子。

弱酸和弱碱在溶于水时,只能发生部分电离,大部分仍以分子的形式存在。电离反应表示为:



像 HAc、NH₃H₂O 等弱酸、弱碱这样,只能部分电离的电解质称为弱电解质。弱电解质的电离过程是可逆的,在一定温度下,可逆过程很快达到平衡状态,即弱电解质的电离平衡。

1.2.2 电离度

弱电解质的电离,只是其中一部分弱电解质分子发生电离,溶液中大部分仍以分子的状态存在。电解质电离程度的大小可以用电离度来表示。当弱电解质达到电离平衡时,溶液中已电离的弱电解质分子的数量占该溶液中全部弱电解质分子数量的百分数称为电离度。用符号“ α ”表示。

$$\alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质分子数}}{\text{未电离前弱电解质分子总数}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{已电离的弱电解质浓度}}{\text{弱电解质总浓度}} \times 100\%$$

【例 1-1】 298K 时,0.1mol·L⁻¹ 的 HAc 溶液,电离产生的 H⁺ 浓度为 1.33 × 10⁻³ mol·L⁻¹,求其电离度。

【解】
$$\alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质浓度}}{\text{弱电解质总浓度}} \times 100\%$$

已电离的 HAc 浓度 = HAc 电离产生的 H⁺ 浓度

$$\alpha = \frac{1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\%$$

$$= 1.33\%$$

1.2.3 强电解质溶液

强电解质在水溶液中是完全电离的,从理论上讲其电离度为 100%,然而,通过测定溶液的导电性,得到的强电解质溶液的电离度却都小于 100%,我们把这种实际测量所得的电离度称为表观电离度。表 1-1 列出一些强电解质溶液的表观电离度。

表 1-1 强电解质溶液的表观电离度(25℃,0.1mol·L⁻¹)

电 解 质	电 离 反 应	表观电离度/%
盐 酸	$\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	92
硫 酸	$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	61
硝 酸	$\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	92
氢氧化钠	$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	91
氢氧化钡	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	81
氯化钾	$\text{KCl} \longrightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	86
硫酸锌	$\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	40

由表 1-1 可见,强电解质的表观电离度与溶液的实际电离状况之间有很大的差距,为了解释这种“反常”现象,德拜(Debye, P. J. W.)和休克尔(Hückel, E.)提出强电解质溶液离子相互作用理论。他们认为,由于强电解质在水中完全电离,溶液中离子浓度较大,因而带异性电荷的离子之间的静电作用比较显著,一个阳离子周围吸引着相当数量的阴离子,一个阴离子周围也吸引着很多阳离子,溶液中的每个离子都被带有异性电荷的离子所包围,形成“离子氛”,这就使得离子的运动自由受到限制。当有电流通过强电解质溶液中时,阳离子向阴极移动,由于其“离子氛”带有负电荷,要向阳极移动,二者的反向移动必然使离子运动受阻,速度减慢,因而测得的导电性也就比理论值要低,由此所得的电离度当然也就低于强电解质的实际电离程度。可见,强电解质的表观电离度反映的不是电离程度,而是溶液中阴阳离子之间互相牵制的程度。由于阴阳离子的牵制作用,强电解质溶液发挥不了其实际浓度的应有作用,也就是说,强电解质溶液有效浓度低于实际浓度。如: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$, 其有效浓度为 $0.086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这种表观浓度称为有效浓度,或称活度。活度与实际浓度的关系为:

$$a = fc$$

式中 a ——活度;

c ——实际浓度;

f ——活度系数。 f 的大小反映了电解质溶液中离子之间的相互牵制作用的大小。

一般情况下,浓度与活度之间是有差别的,且 $a < c$, 所以通常 $f < 1$ 。 f 的大小受溶液中的离子浓度和离子所带的电荷数的影响,电解质浓度越大,电离产生的离子浓度也越大,互相之间的牵制程度也越大, f 值越小;离子所带的电荷数越多,异性离子相互之间的牵制作用也会增强,同样会使 f 值减小。两种情况都会使溶液中离子的活度减小。在弱电解质或难溶的强电解质中,由于离子浓度很小,离子之间距离较大,所以相互之间的牵制作用很弱。因此, $f \approx 1$, 溶液的活度和浓度几乎相等。

1.3 溶液的标度

溶液是由两种或两种以上不同物质构成的均匀、稳定的液态分散系。溶液的性质由组成溶液的溶质和溶剂的性质及相对含量来决定。溶液中溶质和溶剂相对含量用溶液标度来表示。溶液标度的表达方式有多种,主要可分为两大类:一类是质量相关标度,另一类是物质的量相关标度。

1.3.1 质量相关标度

质量相关标度是以溶液中溶质质量为主要指标的溶液标度。包括质量分数浓度和质量体积比浓度。

1. 质量分数

质量分数是一种质量浓度,是混合物中的某物质的质量占混合物质量的分数。即:混合物中,物质 B 的质量与混合物质量之比,称为 B 的质量分数,用符号 $w(\text{B})$ 表示,其数学表达式为: