



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

无机及分析化学

(第二版)

董元彦 主编

张方钰 王 运 副主编



科学出版社

www.sciencep.com

面向 21 世纪课程教材

无机及分析化学

(第二版)

董元彦 主编

张方钰 王 运 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为面向 21 世纪教学改革的高等农林院校无机及分析化学课程的教科书。本书全面、系统地介绍了化学的基本知识,为学生进一步学习专业基础课和专业课打下基础,同时训练学生掌握分析测定的基本要求。在第二版中修改了第一版中不合适的内容,为适应双语教学的要求,增加了阅读材料及英文关键词、英文练习题、英文小结等。

本书可作为农科类、理科类、食品科学与工程类及生物类专业本科生、研究生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/董元彦主编. —2 版. —北京:科学出版社, 2005

面向 21 世纪课程教材

ISBN 7-03-015531-9

I. 无… II. 董… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 048405 号

责任编辑:杨向萍 吴伶俐 / 责任校对:包志虹

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2005 年 8 月第 二 版 印张: 25 1/2 插页: 1

2005 年 9 月第十二次印刷 字数: 496 000

印数: 44 001—49 000

定价: 32.00 元 (含光盘)

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

《无机及分析化学（第二版）》

编委会

主 编 董元彦

副主编 张方钰 王 运

编 委(以姓氏笔画排序)

王 运 文利柏 左贤云 邬荆平 李家良

张方钰 张新萍 岳霞丽 胡先文 董元彦

第二版前言

本书是高等农业院校“无机及分析化学”课程的教科书，适用于农林、生物类等各专业本科生教学使用，也可供综合大学和师范院校生物系及林学、医学、轻工业等各类院校和部分专业研究生及教师参考。

本书是在面向 21 世纪教学改革的过程中诞生的，并在 21 世纪中国高等学校农林类专业数理化基础课程的创新与实践课题研究中修改、完善。

本书第一版出版后，在华中农业大学及多所农林院校的教学实践中使用，受到广大师生的欢迎和好评。根据使用本书第一版的各学校反馈的信息和专家们的意见，以及学科的发展和新世纪教学改革的要求，本书编委会于 2005 年对全书进行了修改，调整了部分章节的结构，如将电解质溶液调整到第一章；将第一版书中的十八章整合为十三章；删除了某些内容；适当强化物质结构、化学分析等内容。为拓宽学生的视野，增加了某些阅读材料。各章增加英文小结和部分英文习题，以逐步适应双语教学的需要。

为适应多媒体教学的发展，满足教师上课和学生自学的需要，本书配套出版电子课件的光盘。光盘中还有本课程的教学大纲、部分化学家的小传等内容。该光盘是本书编委会与武汉理工大学理学院应用化学系联合制作的，在此特向武汉理工大学郭丽萍教授、刘小青和刘勇等老师表示衷心的感谢。

参加本书第二版修订的有董元彦（绪论，第二、三、十一、十三章）、张方钰（第一、四章）、王运（第五、八章）、胡先文（第六、七、十二章）、张新萍（第九、十章）。

在此向关心本书的各位同仁表示谢意。

由于水平所限，本书与编者的期望尚有不少差距，书中谬误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

2005 年 7 月于武昌狮子山

第一版前言

本书为高等农林院校“无机及分析化学”课程的教材，适用于农林院校各有关专业的教学，也可供综合大学和师范院校生物系及水产、医学、轻工等各类院校的师生参考。

本书阐明化学的基本原理（化学热力学、化学平衡、化学动力学、物质结构、定量分析等）；溶液中的化学平衡及其应用；滴定分析、吸光光度分析、电势分析等基本分析方法。删除了某些过于深奥的内容，增加了配位化合物的应用，生物无机化学简介，现代仪器分析简介，生化标准自由能，部分重要元素简介等内容。全书内容分为三个层次：第一层次是教学基本要求的内容；第二层次是深入提高的内容，书中用星号标出，供教学中选用；第三层次是拓宽知识面的内容，书中用小号字排印，供学生阅读参考。

本教材是在面向 21 世纪教学改革进程中诞生的，在华中农业大学经过几年试用，受到师生的欢迎。编者力求使本书具有较高的科学性和系统性，同时也具有鲜明的时代性，能反映化学科学的新进展及化学与农业科学、生命科学的联系，具有先进性和一定的趣味性。

根据学生的知识水平和能力，以及本课程与有机化学、物理学、生物化学、物理化学等课程的联系，编者尽力拓宽本书覆盖的知识面，同时力求避免重复、脱节，强调概念准确，重在对化学知识的掌握，避免不必要的推导和证明。全书计量单位采用 SI 单位制。

本书是教育部面向 21 世纪教学改革研究 04—8 课题的一项成果，现冠以“面向 21 世纪教材”标记出版。在此谨向关心和指导本书的 04—8 课题主持人朱寿衍教授、农业部教学指导委员会基础学科组组长叶孟兆教授，向审阅本书并提出宝贵意见的赵士铎、贾之慎、王淑玉等先生，以及所有关心支持本书的同仁致以衷心谢意。

参加本书编写的有董元彦（第二、四章）、左贤云（第五、十七、十八章）、邬荆平（第六、十六章）、文利柏（第九、十、十一章）、李家良（第十二、十三、十四章）、张方钰（第一、三章）、岳霞丽（第七、八、十五章）。

由于水平所限，书中谬误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

1999 年于武昌狮子山

目 录

第二版前言

第一版前言

第一章 分散体系	(1)
1.1 溶液	(1)
1.2 稀溶液的依数性	(4)
1.3 电解质溶液	(10)
1.4 胶体溶液	(12)
* 1.5 乳浊液和高分子溶液	(21)
Summary	(22)
习题	(23)
【阅读材料】 表面活性剂	(24)
第二章 化学热力学基础	(27)
2.1 基本概念	(27)
2.2 热化学	(30)
2.3 熵	(39)
2.4 自由能	(41)
Summary	(44)
习题	(45)
【阅读材料】 非平衡态热力学	(46)
第三章 化学反应速率和化学平衡	(48)
3.1 化学反应速率	(48)
3.2 温度对反应速率的影响	(52)
* 3.3 反应速率理论简介	(54)
3.4 催化剂	(56)
3.5 可逆反应与化学平衡	(59)
3.6 标准平衡常数和标准摩尔自由能变化的关系	(64)
3.7 化学平衡的移动	(65)
* 3.8 生物化学标准平衡常数	(69)
Summary	(69)
习题	(70)

【阅读材料】 化学振荡·····	(72)
第四章 物质结构 ·····	(74)
4.1 原子的量子力学模型·····	(74)
4.2 核外电子运动状态·····	(79)
4.3 原子电子层结构和元素周期系·····	(84)
4.4 离子化合物·····	(92)
4.5 共价化合物·····	(93)
4.6 杂化轨道理论·····	(100)
4.7 分子间力和氢键·····	(104)
* 4.8 晶体结构·····	(108)
Summary·····	(109)
习题·····	(110)
【阅读材料】 原子结构理论发展简史·····	(112)
第五章 化学分析 ·····	(116)
5.1 分析化学概述·····	(116)
5.2 定量分析中的误差·····	(119)
5.3 有效数字及其运算规则·····	(129)
5.4 滴定分析法·····	(132)
Summary·····	(137)
习题·····	(138)
【阅读材料】 微流控分析芯片·····	(139)
第六章 酸碱平衡和酸碱滴定法 ·····	(141)
6.1 酸碱质子理论·····	(141)
6.2 酸碱平衡的移动·····	(144)
6.3 酸碱平衡中有关浓度的计算·····	(146)
6.4 缓冲溶液·····	(152)
6.5 酸碱指示剂·····	(156)
6.6 酸碱滴定的基本原理·····	(159)
6.7 酸碱滴定法的应用·····	(170)
Summary·····	(173)
习题·····	(174)
【阅读材料】 酸雨的形成与危害·····	(176)
第七章 沉淀溶解平衡和沉淀分析法 ·····	(179)
7.1 难溶电解质的溶度积·····	(179)
7.2 沉淀的生成和溶解·····	(181)

7.3 沉淀滴定法	(185)
7.4 重量分析法	(188)
Summary	(189)
习题	(189)
【阅读材料】 纳米科学技术简介	(190)
第八章 配位平衡与配位滴定法	(193)
8.1 配位化合物的组成与命名	(193)
*8.2 配合物的价键理论	(197)
8.3 配位平衡	(203)
8.4 螯合物	(211)
8.5 EDTA 的性质及配位滴定	(213)
8.6 影响金属 EDTA 配合物稳定性的因素	(216)
8.7 配位滴定的基本原理 (单一金属离子的滴定)	(221)
8.8 金属离子指示剂	(228)
8.9 提高配位滴定选择性的方法	(230)
8.10 配位滴定的方式和应用	(234)
Summary	(237)
习题	(238)
【阅读材料】 配位化合物的应用和研究进展	(240)
第九章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	(245)
9.1 氧化还原反应的基本概念	(245)
*9.2 氧化还原反应方程式的配平	(247)
9.3 原电池与电极电势	(249)
9.4 影响电极电势的因素及电极电势的应用	(254)
9.5 元素电势图及其应用	(262)
9.6 条件电极电势	(264)
9.7 氧化还原滴定法	(265)
9.8 常用的氧化还原滴定方法	(274)
Summary	(281)
习题	(282)
【阅读材料】 超导材料	(285)
第十章 电势分析法	(287)
10.1 电势分析法概述	(287)
10.2 电势分析法的应用	(296)
Summary	(305)

习题·····	(305)
【阅读材料】 生物传感器 ·····	(307)
第十一章 吸光光度法 ·····	(310)
11.1 概述·····	(310)
11.2 光吸收定律·····	(313)
* 11.3 分光光度计 ·····	(316)
11.4 显色反应和显色条件的选择·····	(317)
11.5 吸光度测量条件的选择·····	(320)
11.6 吸光光度法的应用·····	(324)
Summary ·····	(327)
习题·····	(327)
【阅读材料】 生物超弱发光 ·····	(329)
第十二章 现代仪器分析简介 ·····	(332)
12.1 光谱分析法·····	(332)
12.2 电分析法·····	(340)
12.3 色谱分析法·····	(342)
12.4 其他分析方法·····	(346)
Summary ·····	(346)
习题·····	(346)
【阅读材料】 超临界流体萃取 ·····	(347)
第十三章 元素选述 ·····	(350)
13.1 卤素及其化合物·····	(350)
13.2 氧、硫、硒及其化合物·····	(353)
13.3 氮、磷、砷及其化合物·····	(356)
13.4 碳、硅、硼及其化合物·····	(359)
13.5 稀有气体、大气和大气污染·····	(361)
13.6 碱金属与碱土金属·····	(363)
13.7 过渡金属元素·····	(365)
13.8 稀土元素及其应用·····	(371)
Summary ·····	(373)
习题·····	(373)
【阅读材料】 金属与生命 ·····	(374)
主要参考文献 ·····	(376)
附录 ·····	(377)
附录 I 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ (298.15K, 100kPa) ·····	(377)

附录 II	弱酸、弱碱的电离平衡常数 $K^{\ominus}$	(381)
附录 III	常见难溶电解质的溶度积 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ (298K)	(382)
附录 IV	常用的缓冲溶液	(383)
附录 V	常见配离子的稳定常数 $K_{\text{f}}^{\ominus}$ (298K)	(384)
附录 VI	标准电极电势 (298K)	(385)
附录 VII	一些氧化还原电对的条件电极电势 φ' (298K)	(388)
附录 VIII	一些化合物的相对分子质量	(389)
附录 IX	国际单位制	(391)
附录 X	希腊字母表	(394)

第一章 分散体系

由一种或几种物质分散到另一种物质中所形成的体系,称为分散体系,简称分散系(dispersion system)。其中被分散的物质称为分散质(dispersion phase),起分散作用的物质称为分散剂(dispersion medium)。

例如,糖水是一种分散系,其中糖是分散质,水是分散剂;牛奶也是一种分散系,其中奶油、蛋白质和乳糖是分散质,水是分散剂。

按照分散质粒子的大小,常把分散系分为三类,见表 1-1。

表 1-1 分散系按分散质粒子的大小分类

分散系类型	分散质 粒子直径	分散质	主要性质	实例			
				分散系	分散质	分散剂	
低分子或离子分散系	<1nm	小分子、离子或原子	均相 ¹⁾ , 稳定, 扩散快, 颗粒能透过半透膜	食盐水	Na ⁺ 、Cl ⁻	H ₂ O	
胶体分散系	高分子溶液	1~100nm	大分子	均相, 稳定, 扩散慢, 颗粒不能透过半透膜	血浆	蛋白质	H ₂ O
	溶胶	1~100nm	分子的小聚集体	多相, 较稳定, 扩散慢, 颗粒不能透过半透膜	AgI 溶胶	AgI	H ₂ O
粗分散系	>100nm	分子的大聚集体	多相, 不稳定, 扩散很慢, 颗粒不能透过滤纸	泥浆	泥土	H ₂ O	

1) 在体系内部物理性质和化学性质完全相同且均匀的部分称为相。

表 1-1 中三种分散系之间虽然有明显的区别,但是没有截然的界限,三者之间的过渡是渐变的。实际上,已经发现颗粒直径为 500nm 的分散系,也表现出溶胶的性质。

综上所述,分散系既包括均匀的单相体系,如糖水,也包括非均匀的多相体系,如牛奶,其胶体颗粒高度分散,并具有很大的表面能。

1.1 溶 液

分散质以小分子、离子和原子为质点均匀地分散在分散剂中所形成的分散系,称为溶液(solution)。在生产与日常生活中,水作为分散剂的溶液尤为重要。

1.1.1 物质的量及其单位

“物质的量”(amount of substance)是用于计算指定的微观基本单元,如分子、原子、离子、电子等微观粒子或特定组合的一个物理量,符号为 n ,单位 mol。摩尔[尔]是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。1mol 碳-12 所含的原子数,称为 Avogadro(阿伏伽德罗)常量(L),其值约为 $6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。1mol 任何物质均含有 L 个基本单元。如 1mol H_2 表示有 L 个氢分子,2mol Na 表示有 $2L$ 个钠原子,即物质 B 的物质的量是 n 正比于物系中的基本单元数目 L 的量。

基本单元是系统组成物质的基本组合,用符号“B”表示,B 既可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子,也可以是这些粒子的特定组合。例如, H 、 H_2 、 NaOH 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 、 SO_4^{2-} 和 $(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 等。

1mol 物质的质量,称为摩尔质量,用符号“ $M(\text{B})$ ”表示,即

$$M(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{n(\text{B})} \quad (1-1)$$

$M(\text{B})$ 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。摩尔质量也必须指明基本单元。

任何基本单元的摩尔质量,当单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,其数值等于相对原子质量或相对分子质量。

1.1.2 物质的量浓度

有很多方法表示溶液的组成,化学上常用物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数及质量分数等。

溶液中溶质(solute)B 的物质的量除以混合物的体积(volume),为溶质 B 的物质的量浓度(concentration of amount-of-substances),简称浓度(concentration),用符号“ $c(\text{B})$ ”表示,即

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

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

若溶质 B 的质量为 $m(\text{B})$,摩尔质量为 $M(\text{B})$,则

$$c(\text{B}) = \frac{m(\text{B})/M(\text{B})}{V}$$

1.1.3 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂(solvent)的质量(mass),为溶质 B 的质量

摩尔浓度(molarity),用“ $b(\text{B})$ ”表示,即

$$b(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m(\text{A})} = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B}) \cdot m(\text{A})} \quad (1-3)$$

其中 $b(\text{B})$ 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

例如,将 18.0g 葡萄糖溶于水中,此溶液中葡萄糖的质量摩尔浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。质量摩尔浓度 $b(\text{B})$ 的数值不随温度变化。溶剂是水的稀溶液 [$b(\text{B}) < 0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$], $b(\text{B})$ 与 $c(\text{B})$ 的数值近似相等。

1.1.4 摩尔分数

溶液中溶质 B 的物质的量与混合物(mixture)的物质的量之比,称为组分 B 的摩尔分数(mole fraction substance),用“ $x(\text{B})$ ”表示,其量纲为 1,即

$$x(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n} \quad (1-4)$$

若溶液由 A 和 B 两种组分组成,溶质物质的量为 $n(\text{B})$,溶剂的物质的量为 $n(\text{A})$,则

$$x(\text{A}) = \frac{n(\text{A})}{n(\text{A}) + n(\text{B})}$$

$$x(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n(\text{A}) + n(\text{B})}$$

显然,溶液各组分物质的摩尔分数之和等于 1,即

$$x(\text{A}) + x(\text{B}) = 1$$

若溶液由多种组分组成,则

$$\sum x_i = 1$$

1.1.5 质量分数

溶质 B 的质量占溶液质量的分,称为质量分数,用符号 $w(\text{B})$ 表示,即

$$w(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m} \quad (1-5)$$

其中, $w(\text{B})$ 的量纲为 1(也可以用百分数表示)。

例 1-1 在 100mL 水中,溶解 17.1g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$),溶液的密度为 $1.0638 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,求蔗糖的物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数和质量分数。

$$\text{解 (1)} \quad V = \frac{m(\text{A}) + m(\text{B})}{\rho} = \frac{17.1 + 100}{1.0638} = 110.1(\text{mL})$$

根据式(1-2)

$$n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{17.1}{342} = 0.05(\text{mol})$$

$$c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{V} = \frac{0.05}{110.1 \times 10^{-3}} = 0.454(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(2) 根据式(1-3)

$$b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.05}{100 \times 10^{-3}} = 0.5(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

(3) 根据式(1-4)

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{100}{18.02} = 5.55(\text{mol})$$

$$x(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.05}{0.05 + 5.55} = 8.93 \times 10^{-3}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.55}{0.05 + 5.55} = 0.99107$$

(4) 根据式(1-5)

$$\omega(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{17.1}{17.1 + 100} \times 100\% = 14.6\%$$

1.2 稀溶液的依数性

溶液的性质有两类:一类是由溶质的本性决定的,如密度、颜色、导电性、酸碱性等;另一类性质是由溶质粒子数目的多少决定的,如溶液的蒸气压下降(vapor pressure lowering)、溶液的沸点升高(boiling point elevation)、溶液的凝固点下降(freezing point lowering)和溶液的渗透压(osmotic pressure)等。这些性质均与溶质粒子数目多少有关,而与溶质的本性无关,称为依数性(colligative properties)。

1.2.1 溶液的蒸气压下降

在一定温度下,将纯液体置于真空容器中,当蒸发速度与凝聚速度相等时,液体上方的蒸气所具有的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压(saturated vapor pressure),简称蒸气压(vapor pressure),如图 1.1(a)所示。任何纯液体在一定温度下都有确定的蒸气压,且随温度的升高而增大。当纯溶剂溶解一定量难挥发溶质

(如蔗糖溶于水中, 萘溶于苯中)时, 在同一温度下, 溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。这种现象称为溶液的蒸气压下降, 即

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

式中: Δp 为溶液的蒸气压下降值; p^* 为纯溶剂的蒸气压; p 为溶液的蒸气压。

显然, 这里所说的溶液的蒸气压, 实际是指溶液中溶剂的蒸气压(因为溶质是难挥发的)。

溶液蒸气压下降的原因是溶质分子占据着一部分溶剂分子的表面[图 1-1 (b)], 在单位时间内逸出液面的溶剂分子数目相对减少。因此, 达到平衡时, 溶液的蒸气压必定低于纯溶剂的蒸气压, 且浓度越大, 蒸气压下降越多。

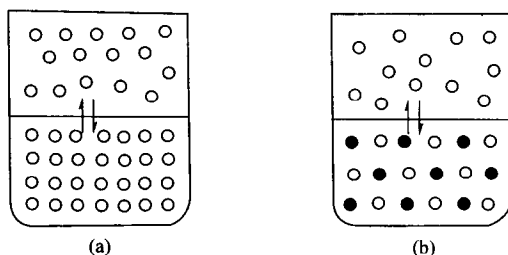


图 1-1 纯溶剂(a)和溶液(b)蒸发示意图

○ 代表溶剂分子, ● 代表溶质分子

1887 年, 法国物理学家 F M Raoult(拉乌尔)根据大量实验结果提出:“在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质 B 的摩尔分数成正比。”这一规律称为 Raoult 定律, 即有

$$\Delta p = p^* \cdot x(B) \quad (1-7)$$

对于两组分溶液

$$\Delta p = p^* \frac{n(B)}{n(A) + n(B)}$$

当溶液很稀时

$$n(A) + n(B) \approx n(A)$$

$$\Delta p = p^* \frac{n(B)}{n(A)} = p^* \cdot \frac{n(B)}{m(A)} \cdot M(A)$$

当温度一定时, p^* 和 $M(A)$ 为一常数, 用 K 表示, 则

$$\Delta p = K \cdot b(B) \quad (1-8)$$

所以 Raoult 定律又可以表述为, 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降, 近似地与溶质 B 的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

当溶质是挥发性的物质时(如乙醇加入水中), 式(1-8)仍适用, 只是 Δp 代表的是溶剂的蒸气压下降, 不能表示溶液蒸气压的变化(因乙醇也易于蒸发, 所以整

个溶液的蒸气压等于水的蒸气压与乙醇蒸气压之和)。当溶质是电解质时,溶液的蒸气压也下降,但不遵循式(1-8)。

1.2.2 溶液的沸点升高

当液体的蒸气压等于外界大气压时,液体沸腾,此时的温度称为沸点(boiling point)。由图 1-2 可见,在 373.15K 时,水的蒸气压等于外界大气压(101.3kPa),所以水的沸点是 373.15K(100℃)。

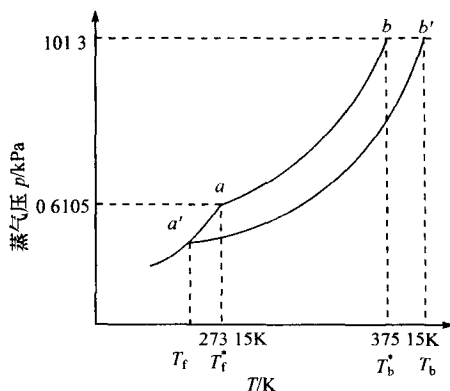


图 1-2 溶液沸点升高和凝固点下降

ab 为纯水蒸气压, $a'b'$ 为稀溶液蒸气压; aa' 为冰的蒸气压

如果在纯水中加入少量难挥发的非电解质,由于溶液的蒸气压低于纯水,故 373.15K(100℃)时,溶液不能沸腾。欲使溶液沸腾,必须升高温度,直到溶液的蒸气压正好等于外界压力(101.3kPa)时,溶液才能沸腾,因此溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。溶液的沸点升高(ΔT_b)等于溶液的沸点(T_b)与纯溶剂的沸点(T_b^*)之差

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad (1-9)$$

溶液沸点升高的根本原因是溶液的蒸气压下降。溶液越浓,蒸气压越低,沸点升高越多。难挥发非电解质稀溶液的沸点升高也近似地与溶质 B 的质量摩尔浓度成正比,即

$$\Delta T_b = K_b \cdot b(B) \quad (1-10)$$

式中: K_b 称为摩尔沸点升高常数,这个数值只取决于溶剂,而与溶质无关。不同的溶剂有不同的 K_b 值,见表 1-2。