

高等学校教材

大学基础化学

全克勤 张长水 主 编

DAXUE
JICHU
HUAXUE



化学工业出版社

河南科技大学教材出版基金资助

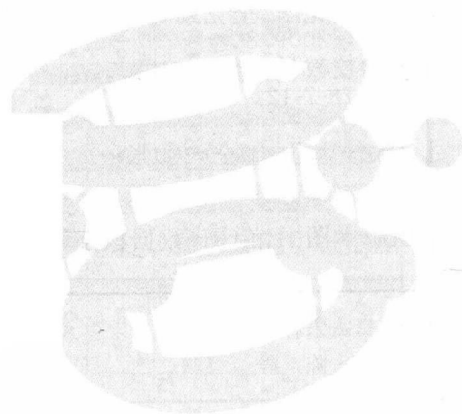
高等学校教材

大学基础化学

仝克勤 张长水 主 编

马淑惠 顾少华 副主编

DAXUE
JICHU
HUAXUE



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是编者根据多年的教学经验并结合当前高等教育教学改革实际,为满足大生命类专业学生的需要而编写的。全书共分12章,包括溶液和胶体、热力学基础和化学平衡、物质结构、四大平衡及滴定分析、吸光光度分析和电势分析、常见元素性质概述等内容。

本书可作为农林、医学、生物、食品等专业本科生的教材,也可供相近专业自考生、函授生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

大学基础化学/全克勤,张长水主编. —北京:化学工业出版社,2009.8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-05990-1

I. 大… II. ①全…②张… III. 化学-高等学校-教材
IV. O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第105233号

责任编辑:宋林青
责任校对:陈 静

文字编辑:孙凤英
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张21 彩插1 字数546千字 2009年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:35.00元

版权所有 违者必究

《大学基础化学》编写人员

主 编：仝克勤 张长水

副主编：马淑惠 顾少华

编写人：(按姓氏笔画排序)：

马淑惠 王光志 仝克勤 朱书法

张长水 张发亮 张景会 郑喜俊

顾少华 郭进武

前 言

21 世纪是生命科学的世纪，化学在生命科学中起举足轻重的作用，为了适应新形势下科学技术的迅速发展和高等教育教学改革，加强培养创新型人才，我们组织教学经验丰富的教师编写《大学基础化学》一书，本教材有如下特点：

1. 将现农科使用的《无机及分析化学》和医科使用的《医用基础化学》综合到一起，拓宽了教材的知识面，突出了生命科学的特征，这样便于学生了解化学在整个生命科学中的应用，也为学生的自学提供了广阔空间。

2. 紧扣考研大纲，每章后都附有大量练习题，供学生复习之用。

3. 删除了繁琐的理论推导与计算，使理论深入浅出，便于非化学专业教学使用。

4. 将理论和实验分离，实验单独开课，注重培养学生的动手能力，克服了学生重理论轻实验的弊端。

5. 将《分析化学》的四大滴定与《普通化学》的四大平衡融和到一起，做到两门课程的有机统一，减少了内容的重复。

全书共分 12 章，第 1 章由顾少华编写，第 2 章由张景会编写，第 3 章由张发亮编写，第 4 章由全克勤编写，第 5 章由郭进武编写，第 6 章由张长水编写，第 7 章由张长水、马淑惠编写，第 8 章由王光志编写，第 9 章、附录由马淑惠编写，第 10 章由郑喜俊编写，第 11、12 章由朱书法编写。书中参考了兄弟院校的相关教材和资料，在此一并表示深深的谢意。

教材初稿经副主编、主编审阅修改，最后由主编统稿。由于编者水平有限，书中难免有疏漏之处，恳请各位读者批评指正。

编 者
2009 年 3 月

目 录

第 1 章 溶液和胶体溶液	1
1.1 溶液	1
1.1.1 分散系	1
1.1.2 溶液的组成标度	2
1.2 稀溶液的依数性	4
1.2.1 溶液的蒸气压下降	4
1.2.2 溶液的沸点升高	6
1.2.3 溶液的凝固点降低	7
1.2.4 溶液的渗透压	9
1.3 电解质溶液	15
1.3.1 离子相互作用理论	15
1.3.2 离子的活度和活度系数	16
1.3.3 离子强度	16
1.4 胶体溶液	17
1.4.1 表面吸附	17
1.4.2 溶胶	19
1.4.3 高分子化合物溶液	24
1.5 表面活性剂和乳浊液	26
1.5.1 表面活性物质	26
1.5.2 乳浊液	26
习题	27
第 2 章 化学热力学基础	29
2.1 热力学基本概念	29
2.1.1 系统与环境	29
2.1.2 状态与状态函数	29
2.1.3 过程与途径	30
2.1.4 热和功	31
2.1.5 热力学第一定律	31
2.1.6 反应进度	32
2.2 化学反应的热效应	33
2.2.1 化学反应热	33
2.2.2 热化学方程式	34
2.2.3 反应热的计算	35
2.3 化学反应的方向	40
2.3.1 自发过程	40
2.3.2 熵和熵变	41
2.3.3 化学反应自发性的判据	42
习题	46
第 3 章 化学反应速率和化学平衡	49
3.1 化学反应速率	49
3.1.1 化学反应速率的表示方法	49
3.1.2 化学反应历程	50
3.1.3 速率方程	51
3.1.4 反应级数	51
3.1.5 化学反应速率理论	52
3.2 影响化学反应速率的因素	54
3.2.1 浓度对化学反应速率的影响	54
3.2.2 温度对化学反应速率的影响	54
3.2.3 催化剂对化学反应速率的影响	55
3.3 化学平衡	57
3.3.1 可逆反应与化学平衡	57
3.3.2 标准平衡常数	58
3.3.3 有关化学平衡的计算	59
3.3.4 化学反应等温方程式	60
3.4 化学平衡的移动	61
3.4.1 浓度对化学平衡移动的影响	61
3.4.2 压力对化学平衡移动的影响	62
3.4.3 温度对化学平衡移动的影响	64
3.4.4 吕·查得理原理	65
习题	65
第 4 章 物质结构基础	67
4.1 核外电子运动的特性	67
4.1.1 氢原子光谱和玻尔理论	67
4.1.2 微观粒子的波粒二象性	67
4.2 核外电子运动状态的近代描述	68
4.2.1 波函数和原子轨道	68
4.2.2 电子云	69
4.2.3 四个量子数	70
4.3 原子核外电子结构	72
4.3.1 原子轨道的能级	72
4.3.2 核外电子分布原理	73
4.3.3 核外电子分布式和外层电子 分布式	73
4.4 原子电子层结构与元素周期表的关系	76
4.4.1 原子的电子层结构与周期数	76
4.4.2 原子的电子层结构与族数	77
4.4.3 原子的电子层结构与元素分区	77
4.5 原子结构与元素性质的关系	77
4.5.1 原子半径	77
4.5.2 电离能和电子亲和能	79
4.5.3 元素的金属性和非金属性 与元素的电负性	80

4.6 化学键	81	6.2 酸碱水溶液酸度的计算	127
4.6.1 离子键	81	6.2.1 质子条件式	127
4.6.2 共价键	83	6.2.2 酸度对弱酸(碱)各型体分布的影响	128
4.6.3 杂化轨道和分子结构	85	6.2.3 酸碱水溶液酸度的计算	131
4.7 分子间力与氢键	88	6.3 酸碱平衡的移动	136
4.7.1 分子的极性和分子的极化	88	6.3.1 稀释定律	136
4.7.2 分子间力	89	6.3.2 同离子效应与盐效应	136
4.7.3 氢键	90	6.4 缓冲溶液	138
4.7.4 分子间作用力对物质性质的影响	91	6.4.1 缓冲溶液的缓冲原理	138
4.8 晶体结构简介	92	6.4.2 缓冲溶液 pH 值的计算	138
4.8.1 晶体的特征	92	6.4.3 缓冲溶液的缓冲能力	139
4.8.2 晶体的基本类型	93	6.4.4 缓冲溶液的配制及应用	140
习题	95	6.5 酸碱指示剂	142
第 5 章 分析化学概论	98	6.5.1 酸碱指示剂的变色原理	142
5.1 分析化学的任务和方法	98	6.5.2 指示剂的变色范围	142
5.1.1 分析化学的任务和作用	98	6.5.3 混合指示剂	144
5.1.2 分析方法的分类	98	6.6 酸碱滴定基本原理	145
5.1.3 分析化学的发展趋势	100	6.6.1 强碱(酸)滴定强酸(碱)	145
5.2 定量分析方法的一般程序	101	6.6.2 一元弱酸(碱)的滴定	147
5.2.1 试样的采集与制备	101	6.6.3 多元弱酸碱的滴定	150
5.2.2 试样的预处理	102	6.7 酸碱滴定法的应用	152
5.2.3 分析方法的选择和样品的测定	102	6.7.1 酸碱标准溶液的配制及标定	152
5.2.4 分析结果的计算和处理	102	6.7.2 CO ₂ 对酸碱滴定的影响	154
5.3 定量分析中的误差	102	6.7.3 酸碱滴定应用实例	154
5.3.1 误差分类	102	习题	156
5.3.2 误差的表示方法	103	第 7 章 沉淀溶解平衡及沉淀滴定	159
5.3.3 提高分析结果准确度的方法	106	7.1 难溶电解质的溶解平衡	159
5.4 有效数字及其运算规则	107	7.1.1 溶度积常数	159
5.4.1 有效数字	107	7.1.2 溶度积常数与溶解度的关系	160
5.4.2 有效数字的修约规则	108	7.1.3 沉淀溶解平衡的移动	161
5.4.3 有效数字的运算规则	108	7.2 溶度积原理及应用	161
5.5 有限数据的统计处理	109	7.2.1 溶度积原理	161
5.5.1 置信区间和置信概率	109	7.2.2 沉淀的生成	162
5.5.2 异常值的取舍	110	7.2.3 分步沉淀	163
5.5.3 显著性差异检验	112	7.2.4 沉淀的溶解	164
5.6 滴定分析法概述	114	7.2.5 沉淀的转化	167
5.6.1 滴定分析法的特点	114	7.3 沉淀滴定法	168
5.6.2 滴定分析法对化学反应的要求	115	7.3.1 莫尔法	168
5.6.3 滴定方式	115	7.3.2 佛尔哈德法	169
5.6.4 基准物质和标准溶液	116	7.3.3 法扬司法	170
5.6.5 滴定分析中的计算	118	7.4 银量法的应用	171
习题	120	7.4.1 标准溶液的配制和标定	171
第 6 章 酸碱平衡及酸碱滴定	123	7.4.2 应用实例	172
6.1 酸碱质子理论	123	7.5 重量分析法	173
6.1.1 质子酸碱的概念和酸碱反应	123	7.5.1 重量分析法的分类和特点	173
6.1.2 酸碱的解离及相对强弱	124		

7.5.2 重量分析的一般步骤	173	强弱	222
7.5.3 重量分析的条件	173	9.3.2 判断氧化还原反应进行的方向	223
7.5.4 沉淀纯度及提高沉淀纯度的措施	174	9.3.3 判断氧化还原反应进行的程度	224
7.5.5 沉淀条件的选择	175	9.3.4 选择适当的氧化剂或还原剂	225
7.5.6 沉淀的过滤、洗涤、烘干与灼烧	175	9.3.5 元素电势图及其应用	226
7.5.7 重量分析的计算	176	9.4 氧化还原滴定法	228
习题	177	9.4.1 条件电极电势	228
第 8 章 配位化合物与配位滴定	179	9.4.2 氧化还原滴定曲线	229
8.1 配位化合物	179	9.4.3 氧化还原滴定指示剂	232
8.1.1 配位化合物的组成	180	9.4.4 常用的氧化还原滴定法	233
8.1.2 配位化合物的命名	181	习题	240
8.1.3 螯合物	182	第 10 章 元素性质选述	242
8.1.4 配合物在生物、医药等方面的应用	182	10.1 s 区元素	242
8.2 配位化合物的价键理论	183	10.1.1 s 区元素概述	242
8.2.1 价键理论的基本要点	183	10.1.2 单质的性质	242
8.2.2 配位化合物的空间结构	183	10.1.3 氧化物和氢氧化物	243
8.3 配位平衡	187	10.1.4 盐类	243
8.3.1 配位平衡常数	187	10.2 p 区元素	244
8.3.2 影响配位平衡的因素	188	10.2.1 卤族元素	245
8.4 配位滴定法	192	10.2.2 氧族元素	246
8.4.1 EDTA 的性质及 EDTA 配合物的特点	192	10.2.3 氮族元素	249
8.4.2 配位反应的副反应及条件稳定常数	194	10.2.4 碳族元素	252
8.4.3 配位滴定曲线	197	10.2.5 硼族元素	254
8.4.4 金属指示剂	201	10.3 ds 区元素	255
8.4.5 提高配位滴定选择性的途径	203	10.3.1 ds 区元素单质的性质	256
8.5 配位滴定的方式和应用	205	10.3.2 ds 区元素重要化合物的性质	257
8.5.1 配位滴定的方式	205	10.4 d 区元素	259
8.5.2 配位滴定法的应用	206	10.4.1 d 区元素概述	259
习题	207	10.4.2 钛、钒、铬、锰	261
第 9 章 氧化还原反应及氧化还原滴定	210	10.4.3 铁、钴、镍	264
9.1 氧化还原反应基本知识	210	10.5 生命元素简介	267
9.1.1 氧化数	210	10.5.1 必需元素	267
9.1.2 氧化还原反应与氧化还原电对	210	10.5.2 有毒元素	270
9.1.3 氧化还原反应方程式的配平	212	习题	271
9.2 原电池与电极电势	214	第 11 章 吸光光度法	272
9.2.1 原电池	214	11.1 物质对光的选择性吸收	272
9.2.2 电极电势	216	11.1.1 光的基本性质	272
9.2.3 影响电极电势的因素	219	11.1.2 物质的颜色与光的关系	272
9.3 电极电势的应用	222	11.1.3 吸光光度法的特点	273
9.3.1 比较氧化剂、还原剂的相对		11.2 光吸收基本定律	273
		11.2.1 朗伯-比尔定律	273
		11.2.2 吸收曲线	275
		11.2.3 偏离朗伯-比尔定律的原因	276
		11.3 比色法和分光光度法及其仪器	277
		11.3.1 目视比色法	277
		11.3.2 分光光度法	277

11.4 显色反应与测量条件的选择	280	12.2.1 直接电势法	301
11.4.1 对显色反应的要求	280	12.2.2 电势滴定法	304
11.4.2 显色剂	281	习题	307
11.4.3 显色反应条件的选择	282	附录	309
11.4.4 分光光度法分析条件的选择	284	附录一 常见物理常数	309
11.5 分光光度法的应用	286	附录二 物质的标准摩尔 燃烧焓 (298.15K)	309
11.5.1 单组分含量的测定	286	附录三 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$, $S_m^\ominus$ (298.15K)	310
11.5.2 多组分含量的测定	286	附录四 常见弱酸、弱碱在水中的解离常数 (298.15K)	314
11.5.3 高含量组分的测定	287	附录五 溶度积常数 (298.15K)	316
11.5.4 光度滴定法	288	附录六 电极反应的标准电极电势 (298.15K)	317
11.5.5 酸碱解离常数的测定	289	附录七 条件电极电势	319
11.5.6 配合物组成及稳定常数的测定	290	附录八 配离子的标准稳定常数 (298.15K)	320
11.5.7 双波长分光光度法	291	附录九 化合物的相对分子质量	321
习题	292	附录十 国际单位制	323
第 12 章 电势分析法	295	附录十一 希腊字母表	324
12.1 电势分析法概述	295	参考文献	325
12.1.1 电势分析法的基本原理	295		
12.1.2 电势分析法的分类和特点	295		
12.1.3 电势分析中常用电极	296		
12.1.4 离子选择性电极的选择性	301		
12.2 电势分析法的应用	301		

第 1 章 溶液和胶体溶液

溶液和胶体溶液是物质在自然界中的存在形式，它们与人类的生产活动、科学实验、生命过程以及日常生活均有密切的联系。许多科学实验和化学反应是在溶液中进行的。生物体内的各种无机盐、有机物质等都是以溶液或胶体溶液的形式在体内流通。在工农业生产中，农药的使用、无土栽培技术的应用、组织培养液的配制、土壤的改良、工业废水的净化处理等都离不开溶液与胶体溶液的知识。因此，学习和研究溶液和胶体溶液的性质具有重要意义。

1.1 溶液

1.1.1 分散系

一种或几种物质分散在另一种物质中所形成的体系称为分散系 (dispersed system)。在分散系中，被分散的物质称为分散质或分散相，容纳分散质的物质称为分散介质或分散剂。例如，水滴分散在空气中形成云雾；碘分散在酒精中形成碘酒；各种金属化合物分散在岩石中形成矿石；泥土分散在水中形成泥浆。上述例子中的水滴、碘、金属化合物、泥土是分散质，空气、酒精、岩石、水是分散介质，云雾、碘酒、矿石、泥浆是分散系。

根据分散系中分散质粒子的大小，可将分散系分为溶液、胶体分散系 (colloidal dispersed system) 和粗分散系三种类型 (见表 1-1)。

表 1-1 分散系的分类

分散系类型		分散相粒子直径	分散相粒子组成	主要特征	实 例
溶液		$<1\text{nm}$	小分子、离子或原子	均相、稳定体系；分散相粒子扩散快，能透过半透膜，光散射极弱	氯化钠溶液、葡萄糖溶液
胶体分散系	溶胶	$1\sim 100\text{nm}$	分子、离子或原子的小聚集体	多相、相对稳定体系；分散相粒子扩散慢，不能透过半透膜，光散射强	氢氧化铁溶胶、金溶胶
	高分子溶液		高分子	均相、稳定体系；分散相粒子扩散慢，不能透过半透膜，光散射弱	蛋白质溶液、血浆
粗分散系		$>100\text{nm}$	分子、离子或原子的大聚集体	多相、不稳定体系；分散相粒子不扩散，不能透过半透膜，无光散射	泥浆、乳汁

上述三种分散系之间虽然有区别，但没有明显的界限，三者之间的过渡是渐变的，以分散质粒子直径作为分散系分类的依据是相对的，某些系统可以同时表现出两种或三种分散系的性质。

溶液是分散相粒子以分子或离子状态分散在分散介质中形成的均匀的、稳定的分散系。溶液不限于液态，也可以是气态和固态。如空气是气态溶液，而金属合金是固态溶液。通常所说的溶液指液态溶液，常把溶液中的分散质称为溶质，而把分散介质称为溶剂。如果溶液中有一个组分为水时，则水为溶剂。若溶液中两种组分都是液态时，通常以含量较多的组分

作为溶剂。水是最常用的溶剂。除水外，其他液体（如酒精、苯、乙醚等）也可作为溶剂，所形成的溶液称为非水溶液。一般不指明溶剂的溶液就是水溶液。对于非水溶液，通常注明溶剂名称。

胶体分散系根据分散相粒子的聚集状态不同，又可分为溶胶（sol）和高分子溶液（solution of macromolecule）。溶胶的分散相粒子是由许多分子、原子或离子聚集而成，是高度分散的非均相体系，稳定性较差。高分子溶液的分散相粒子是单个高分子或高分子离子，属均相体系，稳定性较大。

粗分散系主要包括悬浮液和乳浊液，属多相、不稳定体系。

1.1.2 溶液的组成标度

溶液的组成标度是指一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量。根据不同的需要，溶液的组成标度有多种表示方法，常用的有以下几种。

(1) 物质的量浓度

物质 B 的物质的量浓度（amount-of-substance concentration）用符号 $c(B)$ 表示，定义为物质 B 的物质的量 $[n(B)]$ 除以溶液的体积（ V ）。表示为：

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

物质的量浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

物质的量浓度简称为浓度（concentration）。使用时应用化学式注明其基本单元。基本单元可以是原子、分子、离子或其他粒子，也可以是某些粒子的特定组合。例如： $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，表示每升盐酸溶液中含有 HCl 36.50g，基本单元是 HCl； $c\left(\frac{1}{2}\text{HCl}\right) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，表示每升盐酸溶液中含有 HCl 18.25g，基本单元是 $\frac{1}{2}\text{HCl}$ 。

【例 1-1】 100mL 正常人血清中含 326mg Na^+ ，计算血清中 Na^+ 的物质的量浓度。

解： 正常人血清中 Na^+ 的物质的量浓度为

$$c(\text{Na}^+) = \frac{n(\text{Na}^+)}{V} = \frac{0.326\text{g}/23.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.100\text{L}} = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 质量浓度

物质 B 的质量浓度（mass concentration）用符号 $\rho(B)$ 表示，定义为物质 B 的质量 $[m(B)]$ 除以溶液的体积（ V ）。表示为：

$$\rho(B) = \frac{m(B)}{V} \quad (1-2)$$

质量浓度的 SI 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，常用单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

物质 B 的物质的量浓度与其质量浓度之间的关系为：

$$c(B) = \frac{\rho(B)}{M(B)} \quad (1-3)$$

式中， $M(B)$ 为 B 的摩尔质量。

【例 1-2】 500mL 葡萄糖溶液中含有 25.0g 葡萄糖（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）晶体，计算此葡萄糖溶液的质量浓度和物质的量浓度。

解： 由式(1-2)，葡萄糖溶液的质量浓度为

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{V} = \frac{25.0\text{g}}{0.50\text{L}} = 50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，由式(1-3)，葡萄糖溶液的物质的量浓度为

$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{50.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}}{180\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.278\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(3) 质量摩尔浓度

物质 B 的质量摩尔浓度 (molality) 用符号 $b(\text{B})$ 表示, 定义为物质 B 的物质的量 $[n(\text{B})]$ 除以溶剂 A 的质量 $[m(\text{A})]$ 。表示为:

$$b(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m(\text{A})} \quad (1-4)$$

质量摩尔浓度的 SI 单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

【例 1-3】 1.00g 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 溶于 48.0g 水中配制成溶液, 计算其质量摩尔浓度为多少?

解: 尿素的摩尔质量为 $60.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由式(1-4), 尿素的质量摩尔浓度为

$$\begin{aligned} b[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] &= \frac{n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{m[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1.00\text{g}/60.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.0480\text{kg}} \\ &= 0.347\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

(4) 摩尔分数

物质 B 的摩尔分数 (mole fraction) 用符号 $x(\text{B})$ 表示, 定义为 B 的物质的量 $[n(\text{B})]$ 除以混合物的物质的量 (n)。表示为:

$$x(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n} \quad (1-5)$$

摩尔分数的 SI 单位为 1。

对于由溶剂 A 和溶质 B 两组分组成的溶液, 则 A、B 的摩尔分数分别为:

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

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

显然

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

对于多组分体系, 则有:

$$\sum x_i = 1$$

【例 1-4】 将 17.1g 蔗糖溶解在 100g 水中, 配制成蔗糖水溶液。求蔗糖的摩尔分数。

解: 已知蔗糖的摩尔质量为 $342\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的摩尔质量为 $18.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由式(1-5), 蔗糖的摩尔分数为

$$\begin{aligned} x(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) &= \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + n(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{17.1\text{g}/342\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{17.1\text{g}/342\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + 100\text{g}/18.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ &= 8.91 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

(5) 质量分数

物质 B 的质量分数 (mass fraction) 用符号 $w(\text{B})$ 表示, 定义为物质 B 的质量 $[m(\text{B})]$ 除以溶液的质量 (m)。表示为:

$$w(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m} \quad (1-6)$$

质量分数的 SI 单位为 1。

(6) 体积分数

物质 B 的体积分数 (volume fraction) 用符号 $\varphi(\text{B})$ 表示, 定义为物质 B 的体积

$[V(B)]$ 除以同温同压下混合物的体积 (V)。表示为:

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{V} \quad (1-7)$$

体积分数的 SI 单位为 1。

1.2 稀溶液的依数性

溶质溶解在溶剂中形成溶液, 溶液的性质既不同于纯溶剂, 也不同于纯溶质。溶液的某些性质与溶质的本性有关, 如溶液的颜色、酸碱性、导电性、密度等; 但溶液的另一一些性质却只与溶质微粒的数目有关, 而与溶质的本性无关, 如难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和溶液的渗透压等, 这些只与溶质微粒的数目有关, 而与溶质本性无关的性质, 称为稀溶液的依数性 (colligative properties), 也称为稀溶液的通性。

1.2.1 溶液的蒸气压下降

(1) 蒸气压

在一定温度下, 将纯水置于密闭的、抽真空的容器中, 水面上一部分动能较大的水分子克服分子间的引力, 逸出水面成为水蒸气分子, 这一过程称为蒸发 (evaporation)。同时, 不断运动的蒸气分子在相互碰撞过程中也会接触到水面, 而被吸引到液相中变为液态水分子, 此过程称为凝结 (condensation)。开始, 蒸发过程占优势, 但随着水蒸气分子逐渐增多, 凝结的速率增大, 最后, 水的蒸发速率与水蒸气的凝结速率相等, 气相与液相处于平衡状态。



平衡时, 液相的水分子数与气相的水蒸气分子数不再发生改变, 但蒸发和凝结仍在进行, 只是二者的速率相等。这种与液相处于动态平衡的气体叫做饱和蒸气 (saturated vapor)。饱和蒸气所具有的压力称为该温度下的饱和蒸气压, 简称为蒸气压 (vapor pressure), 用符号 p 表示, SI 单位是 Pa (帕) 或 kPa (千帕)。

蒸气压的大小与液体的本性有关, 在一定温度下, 不同的液体具有不同的蒸气压。表 1-2 列出了几种液体在 293K 时的蒸气压。

表 1-2 几种液体在 293K 时的蒸气压

物 质	水	乙醇	苯	乙醚	汞
p/kPa	2.34	5.85	9.96	57.74	0.16

蒸气压与温度有关, 因为液体的蒸发是吸热过程, 升高温度, 液体中动能较大的分子所占的比例增大, 式 (1-8) 所表示的平衡向右移动, 故液体的蒸气压随温度升高而增大。因此在一定温度下, 任何纯液体都具有恒定的蒸气压。表 1-3 列出了不同温度下水的蒸气压。

表 1-3 水在不同温度下的蒸气压

T/K	273	283	293	303	333	353	373
p/kPa	0.6106	1.2279	2.3385	4.2423	19.9183	47.3426	101.3247

不仅液体能蒸发, 固体也能蒸发为气体。固体直接蒸发为气体的过程称为升华 (sublimation)。因此, 固体也具有一定的蒸气压, 固体的蒸气压同样随温度的升高而增大。但固

体的蒸气压一般较小。表 1-4 列出了不同温度下冰的蒸气压。

表 1-4 冰在不同温度下的蒸气压

T/K	273	272	268	263	258	253	248
p/kPa	0.6106	0.5626	0.4013	0.2600	0.1653	0.1035	0.0635

无论是液体还是固体，通常把室温条件下蒸气压较小的称为难挥发性物质，蒸气压较大的称为易挥发性物质。

本节在讨论稀溶液的依数性时，忽略难挥发性溶质自身的蒸气压，只考虑溶剂的蒸气压。

(2) 溶液的蒸气压下降

实验证明，难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压总是低于同温度纯溶剂的蒸气压。这是由于在溶剂中，加入一种难挥发性非电解质溶质后，溶液的部分液面被溶质分子占据，因此在单位时间内从溶液液面逸出的溶剂分子数比其为纯溶剂时有所减少。当在一定温度下达到平衡时，溶液上方的水分子数比纯水上方的少，因此难挥发性非电解质溶液中水的蒸气压要比纯水的低，这种现象称为溶液的蒸气压下降 (vapor pressure lowering)。表示为：

$$\Delta p = p^* - p$$

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，溶液的浓度越大，蒸气压下降得越多。

1887 年，法国化学家拉乌尔 (F. M. Raoult) 根据大量实验结果指出，在一定温度下，难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压与溶剂的摩尔分数的乘积。这一规律称为拉乌尔定律，表示为：

$$p = p^* x(A) \quad (1-9)$$

式中， p 为难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压； p^* 为纯溶剂的蒸气压； $x(A)$ 为稀溶液中溶剂的摩尔分数。

由于 $x(A)$ 小于 1，故 p 必然小于 p^* 。对于只含有一种溶质的稀溶液，则 $x(A) = 1 - x(B)$ ，式(1-9)可改写为：

$$p = p^* [1 - x(B)] = p^* - p^* x(B)$$

则稀溶液的蒸气压下降值为：

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

式(1-10)为拉乌尔定律的又一表达式，它表明在一定温度下，难挥发性非电解质稀溶液的渗透压下降值仅与溶质的摩尔分数成正比，而与溶质的本性无关。

拉乌尔定律仅适用于难挥发性非电解质稀溶液。在稀溶液中，由于 $n(A) \gg n(B)$ ，所以 $n(A) + n(B) \approx n(A)$ 。则

$$x(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \approx \frac{n(B)}{n(A)} = \frac{n(B)}{m(A)/M(A)}$$

将 $b(B) = \frac{n(B)}{m(A)}$ 代入上式，则

$$x(B) = M(A)b(B) \quad (1-11)$$

将式(1-11)代入式(1-10)中，得：

$$\Delta p = p^* M(A)b(B)$$

在一定温度下，对一定溶剂， p^* 和 $M(A)$ 均为常数，二者的乘积也为常数，用 K

表示。

$$\Delta p = Kb(B) \quad (1-12)$$

式(1-12)表明,在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。因此,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降为溶液的依数性之一。

【例 1-5】 20℃时,水的饱和蒸气压为 2.34kPa,将 10.0g 蔗糖溶于 100g 水中,计算此溶液的蒸气压。

解: 蔗糖溶液中水的摩尔分数为

$$\begin{aligned} x(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} \\ &= \frac{100\text{g}/18.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{100\text{g}/18.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + 10.0\text{g}/342\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.995 \end{aligned}$$

由式(1-9),蔗糖溶液的蒸气压为

$$\begin{aligned} p &= p^*(\text{H}_2\text{O})x(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 2.34\text{kPa} \times 0.995 = 2.33\text{kPa} \end{aligned}$$

1.2.2 溶液的沸点升高

(1) 液体的沸点

液体的沸点 (boiling point) 是指液体的蒸气压等于外界大气压 (一般为 101.3kPa) 时的温度。

液体的沸点随外压而变化,外压越大,沸点越高。如,海平面处的大气压力为 101.3kPa,水的沸点为 373.15K;高原地区气压低,水在小于 373.15K 时就沸腾了;高压锅中的压力是常压的 2 倍,水的沸点可达 373.15K 以上。

通常把 101.3kPa 压力下的沸点称为正常沸点 (normal boiling point)。水的正常沸点是 373.15K。未指明压力条件的沸点通常都是指正常沸点。

(2) 溶液的沸点升高

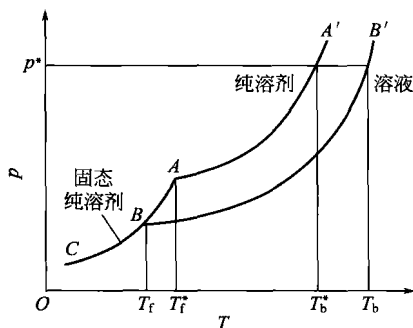


图 1-1 溶液的沸点升高、凝固点降低示意图

若在纯溶剂中加入难挥发性非电解质溶质形成溶液,其沸点要高于纯溶剂的沸点,这种现象称为溶液的沸点升高 (boiling point elevation)。图 1-1 中,AA' 为纯水的蒸气压曲线,BB' 为稀溶液的蒸气压曲线。从纯水的蒸气压曲线可看出,当水的蒸气压等于外压 101.3kPa 时的温度 (373.15K),即为水的沸点 (T_b^*)。难挥发性非电解质的加入,引起溶液的蒸气压下降。曲线 BB' 处于 AA' 的下方,说明溶液的蒸气压在任何温度下,都低于同温度纯溶剂的蒸气压。从稀溶液的蒸气压曲线 BB' 可看出,在水的沸点 373.15K 时,溶液的蒸气压小于外压 (101.3kPa),此时溶液不会沸腾,只有升高温度使

溶液的蒸气压达到 101.3kPa,溶液才能沸腾,此时的温度为溶液的沸点 (T_b)。显然,难挥发性非电解质稀溶液的沸点高于纯溶剂的沸点。表示为:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

式中, ΔT_b 为稀溶液沸点升高数值; T_b^* 为纯溶剂的沸点; T_b 为稀溶液的沸点。

综上所述,稀溶液沸点升高的原因是溶液的蒸气压下降。根据拉乌尔定律,稀溶液蒸气

压下降的数值与溶质的质量摩尔浓度成正比，因此，难挥发性非电解质稀溶液的沸点升高值必然与溶质的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的性质无关。沸点升高是稀溶液的又一依数性，表示为：

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

式中， ΔT_b 为稀溶液沸点升高数值； $b(B)$ 为溶质 B 的质量摩尔浓度； K_b 为溶剂的沸点升高系数，它只与溶剂的性质有关，其 SI 单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。几种常见溶剂的沸点和沸点升高系数见表 1-5。

表 1-5 常见溶剂的沸点和沸点升高系数

溶剂	T_b/K	$K_b/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	溶剂	T_b/K	$K_b/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水	373	0.512	乙醚	307.7	2.02
苯	353	2.53	乙酸	391	2.93
萘	491	5.80	氯仿	334.4	3.85
乙醇	351.4	1.22	四氯化碳	349.7	5.03

由质量摩尔浓度的定义：

$$b(B) = \frac{n(B)}{m(A)} = \frac{m(B)/M(B)}{m(A)}$$

将上式代入式(1-13)，整理得：

$$M(B) = K_b \frac{m(B)}{m(A) \Delta T_b} \quad (1-14)$$

若测定出难挥发非电解质稀溶液的沸点升高值 ΔT_b ，并已知溶质的质量 $m(B)$ 、溶剂的质量 $m(A)$ 和溶剂的沸点升高系数 K_b ，利用式(1-14) 可计算溶质 B 的摩尔质量。

【例 1-6】 将 1.11g 葡萄糖溶于 20.0g 水中所得溶液，在 101.3kPa 下沸点升高 0.158K，计算该溶液的沸点以及水的沸点升高常数。

解：葡萄糖水溶液的沸点为

$$T_b = \Delta T_b + T_b^* = 0.158\text{K} + 373\text{K} = 373.158\text{K}$$

由 $\Delta T_b = K_b b(B)$ 得水的沸点升高常数为

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{\Delta T_b}{b(B)} = \frac{\Delta T_b}{\frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)m(\text{H}_2\text{O})}} \\ &= \frac{0.158\text{K}}{\frac{1.11\text{g}}{180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.020\text{kg}}} = 0.512\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.2.3 溶液的凝固点降低

(1) 液体的凝固点

物质的凝固点 (freezing point) 是指在一定的外压 (101.3kPa) 下，物质的固相和液相具有相同的蒸气压，且可以平衡共存时的温度。溶液的凝固点是固相纯溶剂的蒸气压与它的液相蒸气压相等时的温度。

在图 1-1 中，CA 为冰的蒸气压曲线，该曲线与纯水的蒸气压曲线 AA' 交于 A 点，在 A 点冰和水两相平衡共存，二者的蒸气压相等，均为 0.611kPa。A 点对应的温度 (273.15K) 即为水的凝固点 (T_f^*)，又称为冰点。

(2) 溶液的凝固点降低

从图 1-1 可知，273.15K 时，冰和水平衡共存。当向纯水中加入难挥发性非电解质

溶质时,引起溶液的蒸气压下降。由于溶质是溶解在纯水中,因此加入溶质只影响了溶液中水的蒸气压,而冰的蒸气压不受影响,273.15K时冰的蒸气压仍是0.611kPa,而此温度下溶液的蒸气压小于冰的蒸气压,冰与溶液不能平衡共存,冰会发生融化,冰在融化过程中吸收能量,使系统温度降低。由于冰的蒸气压随温度下降而减小的幅度比溶液蒸气压减小的幅度大,因此当温度降至273.15K以下某一温度时,溶液的蒸气压曲线 BB' 与冰的蒸气压曲线 CA 交于 B 点,此时溶液的蒸气压与冰的蒸气压相等,溶液和冰平衡共存。因此, B 点所对应的温度为溶液的凝固点 T_f 。显然,溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点,将这一现象称为溶液的凝固点降低(freezing point depression)。凝固点降低是稀溶液的又一依数性,表示为:

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

式中, ΔT_f 为稀溶液的凝固点降低值; T_f^* 为纯溶剂的凝固点; T_f 为稀溶液的凝固点。

溶液的凝固点降低的原因同样是溶液的蒸气压下降,与沸点升高一样,难挥发性非电解质稀溶液的凝固点降低与溶质的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的性质无关。

$$\Delta T_f = K_f b(B) \quad (1-15)$$

式中, ΔT_f 为稀溶液的凝固点降低值; $b(B)$ 为溶质的质量摩尔浓度; K_f 为溶剂的凝固点降低常数, K_f 值只与溶剂的本性有关,其SI单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。几种常见溶剂的凝固点和凝固点降低常数见表1-6。

表 1-6 常见溶剂的凝固点和凝固点降低常数

溶剂	T_f/K	$K_f/K \cdot kg \cdot mol^{-1}$	溶剂	T_f/K	$K_f/K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
水	273	1.86	乙醚	156.2	1.8
苯	278.5	5.12	乙酸	290	3.90
萘	357	6.9	四氯化碳	250.1	32.0

由质量摩尔浓度的定义和式(1-15)可推导出计算溶质摩尔质量的公式。

$$M(B) = K_f \frac{m(B)}{m(A) \Delta T_f} \quad (1-16)$$

通过测定稀溶液的沸点升高值和凝固点降低值,均能计算溶质的摩尔质量进而推知其相对分子质量。在医学和生物学实验中大多采用凝固点降低法测定溶质的相对分子质量。因为用凝固点降低法测定溶质的摩尔质量相对误差较小,而且不会破坏生物样品,同样不会引起其变性及溶液浓度的改变。

利用溶液蒸气压下降和凝固点降低的原理,可以解释植物的防寒抗旱功能。研究表明,当外界气温发生变化时,植物细胞内会生成可溶性碳水化合物,使细胞液浓度增大,凝固点降低,细胞液在较低温度时不结冰,表现出一定的防寒能力;而且细胞液浓度增大,其蒸气压下降,细胞中水分的蒸发量减少,可以保持植物中的水分,使其在较高的气温下不枯萎,具有相当的抗旱能力。利用溶液凝固点下降的原理,常用冰和盐的混合物作冷却剂。如在食品的贮藏和运输中,用氯化钠和冰的混合物制作冷却剂,当冰融化而形成盐水溶液时,会吸收大量的热量,温度就会降到 $-22^\circ C$ 以下。 $CaCl_2 \cdot H_2O$ 和冰的混合物可将温度降到 $-55^\circ C$ 。冬季,在汽车的水箱中加入甘油或乙二醇等物质,防止水结冰冻裂水箱,同样也是利用这个原理。

【例 1-7】 将0.322g 萘溶于80.0g 苯中,配成溶液,测得溶液的凝固点为278.34K,求萘的相对分子质量。

解: 已知苯的凝固点为278.5K,凝固点降低常数 $K_f = 5.12 K \cdot kg \cdot mol^{-1}$,则

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = 278.5K - 278.34K = 0.16K$$