

高等学校教材



工程化学

贾朝霞 主 编

尹 忠 段文猛 副主编

GONGCHENG
HUAXUE



化学工业出版社

高等学校教材

工程化学

贾朝霞 主 编
尹 忠 段文猛 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

全书共分9章,内容包括物质的聚集状态、化学反应的基本规律、溶液中的离子平衡、电化学基础、物质结构基础、无机材料、有机高分子材料、常用油品、化学与环境保护等。本书强化化学基础,注重化学在工程技术中的应用,知识面广,深浅适度。

本书可作为高等工科院校非化学化工类各专业的教材,也可作为非化工类工程技术人员的自学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工程化学/贾朝霞主编. —北京:化学工业出版社,
2009.8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-06315-1

I. 工… II. 贾… III. 工程化学-高等学校-教材
IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 122479 号

责任编辑:宋林青 金 杰
责任校对:宋 玮

文字编辑:丁建华
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16¼ 彩插1 字数421千字 2009年8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:28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

在跨入 21 世纪的今天,随着科学技术的迅猛发展、各学科的相互交叉,社会对人才的素质提出了更高的要求。在不断运动着的物质世界里,化学变化是无所不在的,使大学生了解在他们未来从事的技术领域和社会生活中存在着一个化学世界,是高等教育中其他学科所不能代替的。因此,将化学课程作为普通高等工科院校的基础课程,以完善高级专业技术和管理人员的知识结构,提高他们的素质,开发他们的创新精神,是非常必要的。

工程化学是基础化学与工程技术相结合的交叉学科,是以现代化学基础知识、基本理论为经,以现代化学一般原理在工程技术实际中的应用为纬的教材体系,它是完善高级工程技术人员知识结构和培养能力的化学基础课程,是化学与工程技术之间的桥梁。

本教材是在我们多年从事基础化学一线教学的基础上,充分汲取已出版相关教材的特色和长处,并结合我国普通高等院校的培养目标和要求等具体情况编写的。该教材包括两大部分内容,第一部分包括物质的聚集状态、化学反应的基本规律、溶液中的离子平衡、电化学基础、物质结构基础等。第二部分包括无机材料、有机高分子材料、常用油品、化学与环境保护等。教材有如下几个方面的特点:

(1) 基础理论部分由浅入深,语言浅显易懂,便于学生学习吸收,特别是普通高校工科非化学化工、非材料类专业的学生。

(2) 突出了从能量变化的角度来阐明化学现象,使学生容易了解化学变化的实质。

(3) 突出了化学反应基本规律在实际工程技术中的应用。如在无机材料中根据土木工程专业的需要添加了无机建筑材料等。

(4) 全书适用范围较宽。可适用于机械工程及自动化工程(特别是石油机械)、过程装备与控制工程、电子信息工程、土木工程等专业使用。便于教师根据专业要求、教学对象、教学时数等具体情况选择所学内容来组织教学,而其余部分有利于学生拓宽知识面。

参加本书编写工作的有:贾朝霞教授(第 4、7 章,前言及部分习题参考答案)、尹忠教授(第 1、5、9 章)、段文猛讲师(第 2、8 章)、黄英讲师(第 3 章、附录)、邱海燕讲师(第 6 章)。

本教材在编写和试用过程中,受到了西南石油大学教务处、化学化工学院及其他相关院系各级领导和化学教研室杨林等全体教师的大力支持;梁发书教授审阅了全书,为本书提出了很多宝贵意见;在编写过程中,我们还借鉴了书末列出的参考文献,对这些文献的作者,在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中疏漏和不当之处在所难免,诚望读者批评指正。

编者

2009 年 4 月

目 录

第 1 章 物质的聚集状态	1
1.1 气体	1
1.1.1 理想气体的状态方程	2
1.1.2 道尔顿定律及阿马格定律	3
1.1.3 实际气体的范德华方程	5
1.2 液体和溶液	7
1.2.1 液体的一般特性	7
1.2.2 稀溶液的通性	9
1.3 固体	15
1.3.1 晶体和非晶体	16
1.3.2 液晶	16
1.3.3 固体表面的吸附和干燥过程	17
1.4 胶体	18
1.4.1 胶体的性质	19
1.4.2 表面活性物质	21
1.4.3 高分子溶液和凝胶	24
思考题与习题	25
第 2 章 化学反应的基本规律	28
2.1 化学反应的能量变化	28
2.1.1 化学反应的质量守恒	28
2.1.2 热力学第一定律	29
2.1.3 化学反应的热效应	31
2.1.4 反应热的计算	34
2.2 化学反应的方向	36
2.2.1 化学反应的自发性	37
2.2.2 混乱度与熵	38
2.2.3 吉布斯函数变	41
2.2.4 吉布斯函数变的应用	45
2.3 化学平衡	47
2.3.1 可逆反应与化学平衡	47
2.3.2 标准平衡常数	47
2.3.3 标准平衡常数与吉布斯函数变的关系	49
2.3.4 标准平衡常数与温度的关系	50
2.3.5 化学平衡的移动	51
2.3.6 有关化学平衡的计算	53
2.4 化学反应的速率	55
2.4.1 化学反应速率的表示方法	56
2.4.2 化学反应速率理论	57
2.4.3 影响反应速率的因素	59
2.5 化学平衡与反应速率的综合应用	64
思考题与习题	65
第 3 章 溶液中的离子平衡	69
3.1 弱电解质溶液中的电离平衡	69
3.1.1 一元弱酸弱碱的电离平衡	69
3.1.2 多元弱酸的电离平衡	71
3.1.3 同离子效应和缓冲溶液	72
3.1.4 pH 值的测定	74
3.2 难溶电解质的沉淀溶解平衡	75
3.2.1 溶度积和溶解度	75
3.2.2 溶度积规则及其应用	76
3.3 配位平衡	78
3.3.1 配位化合物的基本概念	79
3.3.2 配位化合物的配位离解平衡	80
3.3.3 配位化合物的应用	83
思考题与习题	84
第 4 章 电化学基础	86
4.1 氧化还原反应	86
4.1.1 氧化与还原	86
4.1.2 氧化数	86
4.1.3 氧化还原反应方程式的配平	87
4.2 原电池及原电池的电动势	88
4.2.1 原电池	88
4.2.2 原电池的电动势与吉布斯函数变	90
4.3 电极电势及其应用	90
4.3.1 双电层理论	91
4.3.2 电极电势 (E)	91
4.3.3 浓度对电极电势的影响——能斯特方程式	93
4.3.4 电极电势的应用	94
4.4 电解	96
4.4.1 电解池与电解原理	96
4.4.2 分解电压与超电势	97
4.4.3 电解的产物	98
4.4.4 电解的应用	98
4.5 金属的腐蚀与防护	99
4.5.1 金属腐蚀问题的重要意义	99
4.5.2 金属腐蚀的原因	100
4.5.3 金属腐蚀的速率	102
4.5.4 金属腐蚀的防止	104
思考题与习题	107
第 5 章 物质结构基础	111
5.1 原子结构的近代概念	111
5.1.1 氢原子光谱和玻尔理论	111
5.1.2 微观粒子的波粒二象性	112
5.1.3 物质波的物理意义	113
5.2 氢原子核外电子的运动状态	114
5.2.1 波函数和原子轨道	114
5.2.2 概率密度与电子云	116
5.2.3 四个量子数的物理意义	117
5.3 多电子原子结构	117
5.3.1 原子轨道的能级	118

5.3.2 原子核外电子的分布	119	7.4.5 合成胶黏剂	185
5.4 元素性质与原子结构的关系	125	7.4.6 涂料	189
5.4.1 原子半径	125	7.5 复合材料	190
5.4.2 元素的电离能	126	7.5.1 增强材料和基体材料	190
5.4.3 元素的电子亲和能	127	7.5.2 高分子复合材料的主要类型	191
5.4.4 电负性	127	7.5.3 几种复合材料及其应用	191
5.5 化学键、分子结构与晶体结构	128	7.6 高分子材料的老化及其防止	192
5.5.1 离子键	128	7.6.1 老化情况及其机理	192
5.5.2 共价键	130	7.6.2 高分子材料防老化措施	194
5.5.3 分子间力和氢键	136	7.6.3 光稳定剂和抗氧剂	194
5.5.4 晶体结构	139	思考题与习题	195
思考题与习题	143	第8章 常用油品	196
第6章 无机材料	147	8.1 石油简介	196
6.1 金属及合金材料	147	8.1.1 石油的开发与利用	196
6.1.1 合金及其类型	147	8.1.2 石油的化学组成	196
6.1.2 常用合金	149	8.1.3 石油的加工	197
6.2 陶瓷材料	153	8.2 轻质燃料油	198
6.2.1 陶瓷的结构	153	8.2.1 汽油的使用性能	198
6.2.2 陶瓷材料的分类	154	8.2.2 柴油的燃烧性能	200
6.3 无机建筑材料	156	8.3 润滑油	202
6.3.1 典型的水硬性胶凝材料—— 水泥	157	8.3.1 润滑油的基础油	202
6.3.2 气硬性胶凝材料	158	8.3.2 润滑油的主要性能指标	202
6.3.3 钢筋混凝土的腐蚀和防护	161	8.3.3 润滑油的作用	204
6.4 新型无机非金属材料	165	8.3.4 润滑油的再生	204
6.4.1 半导体材料	165	8.3.5 润滑油添加剂	205
6.4.2 激光材料	165	8.3.6 常用润滑油	207
6.4.3 光导材料	166	8.3.7 润滑脂	207
6.4.4 超导材料	167	8.4 传动与工艺用油	208
6.4.5 纳米材料	168	8.4.1 液压油	208
思考题与习题	169	8.4.2 工艺油	209
第7章 有机高分子材料	171	思考题与习题	212
7.1 高分子化合物概述	171	第9章 化学与环境保护	214
7.1.1 高分子化合物的基本概念	171	9.1 人与环境	214
7.1.2 高聚物的分类和命名	172	9.2 大气的污染和防治	215
7.2 高分子化合物的合成	173	9.2.1 大气	215
7.2.1 加聚反应	173	9.2.2 大气污染源	215
7.2.2 缩聚反应	174	9.3 水污染和防治	227
7.3 高聚物的结构与性能	174	9.3.1 水与水污染	227
7.3.1 高聚物的结构特点	174	9.3.2 水污染的防治	228
7.3.2 高聚物的力学状态	176	9.4 固体废物的污染和治理	229
7.3.3 高分子化合物的性能	177	9.4.1 固体废物的污染	229
7.4 高分子材料的组成和重要的高分子 材料	179	9.4.2 固体废物(垃圾)的处理	230
7.4.1 高分子材料的组成	179	思考题与习题	233
7.4.2 塑料	180	附录	234
7.4.3 合成橡胶	183	部分习题参考答案	243
7.4.4 合成纤维	184	参考文献	251

第 1 章 物质的聚集状态

在我们生活的物质世界中，石头、铁块等物体既坚硬又不易挥发，这就是固体。我们要喝水，水就是液体。我们要呼吸空气，空气就是气体。它们分别属于固态、液态和气态物质中的一种。你一定会毫不犹豫地说，物质有三种状态：固态、液态和气态，其实物质还有第四种状态，那就是等离子态。

在茫茫无际的宇宙空间里，等离子态是一种普遍存在的状态。宇宙中大部分发光的星球内温度和压力都很高，这些星球内部的物质差不多都处于等离子态。只有那些昏暗的行星和分散的星际物质里才可以找到固态、液态和气态的物质。

就是在我们周围，也经常看到等离子态的物质。在蜡烛燃烧的火苗里，在日光灯和霓虹灯的灯管里，在炫目的白炽电弧里，都能找到它的踪迹。另外，在地球周围电离层里，在美丽的极光、大气中的闪光放电和流星的尾巴里，也能找到奇妙的等离子态。

等离子态的物质密度跨度极大，从 10^3 个/cm³的稀薄星际等离子态到密度为 10^{22} 个/cm³的电弧放电等离子态跨越近 20 个数量级；温度分布范围则从 100K(−173.15℃) 的低温到超高温 ($10^8\sim10^9$ K) 核聚变等离子态。

除了等离子态外，科学家还发现了“超固态”和中子态。宇宙中存在的白矮星，它的密度很大，大约是水的 3600 万到几亿倍。 1cm^3 白矮星上的物质就是 100~200kg，这是怎么回事呢？

原来，普通物质内部的原子与原子之间有很大空隙，但是在白矮星里面，压力很大，在几百万个大气压的压力下，不但原子之间的空隙被压缩了，就是原子外围的电子层也被压缩了。所以原子核和原子都紧紧地挤在一起，物质里面不再有什么空隙，因此物质密度特别大，这样的物质就是超固态。科学家推测，不但白矮星内部充满了超固态物质，在地球中心一定也存在着超固态物质。

假如在超固态物质上再加上巨大的压力，原子核只好被迫解散，从里面放出质子和中子。放出的质子在极大的压力下会与电子结合成中子。这样一来，物质的结构就发生了根本性的改变，原来的原子核和电子，现在都变成了中子。这样的状态就叫做“中子态”。

中子态物质的密度大得吓人，它比超固态物质还要大 10 多万倍。一个火柴盒那么大的中子态物质，就有 30 亿吨重，要用 96000 台重型火车头才能拉动它。

物质的聚集状态一般分为上述六种，但是，在日常生活和普通工业中，经常遇到的是气态、液态和固态，所以，我们主要讲解气态、液态和固态的一些基本性质。

1.1 气体

物质处于气态时，分子或粒子间的距离较远，相互吸引力较弱，分子无规则运动占优势。这就使得气态物质成为既无固定体积又无固定形状的一种聚集状态。基本特征是它的压缩性和扩散性。气体可扩散至任何空间，任何不同气体间可以相互均匀混合，而成为均相系统。

1.1.1 理想气体的状态方程

1.1.1.1 理想气体状态方程

从 17 世纪开始, 波义尔 (R. Boyle, 1662)、盖·吕萨克 (J. Gay-lussac, 1808) 及阿伏伽德罗 (A. Avogadro, 1881) 等科学家, 分别在不同特定条件下测定某些气体的物质的量 n 与它们的 pVT 性质间的相互关系, 得出了对各种气体都普遍适用的三个经验定律, 即

波义尔定律 $PV = \text{常数}$ (n 、 T 恒定)

盖·吕萨克定律 $V/T = \text{常数}$ (n 、 p 恒定)

阿伏伽德罗定律 $V/n = \text{常数}$ (T 、 p 恒定)

他们在进行这些理论研究工作时, 并没有明确的理论指导, 更因技术条件的限制, 实验仅在低压范围内进行, 测量的精度也不高。然而, 三个定律都客观地反映了低压气体服从的 pVT 简单关系。

上述三个经验定律相结合, 可整理得状态方程

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

称为理想气体状态方程。式中除 p 、 V 、 T 和 n 四个量以外, 还有一个常数 R , 是理想气体状态方程中的一个普遍适用的比例常数, 称摩尔气体常数, 或简称为气体常数。当式 p 、 V 、 T 、 n 分别采用法定计量单位 Pa(帕斯卡)、 m^3 (米³)、K(开尔文) 和 mol(摩尔) 时, R 的单位应当是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (焦·摩⁻¹·开⁻¹)。

按照阿伏伽德罗定律, 在 0°C , 101325Pa , 任何气体的摩尔体积为 22.414dm^3 , 可以计算出摩尔气体常数。

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3}{1 \text{mol} \times 273.15 \text{K}} \\ &= 8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为, $1\text{J} = 1\text{Pa} \cdot \text{m}^3$, 故在用于能量方面的计算时 $R = 8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

气体方程式(1-1) 实际上是一个近似的方程式, 只有在认为分子本身无体积和分子之间无体积、分子间没有作用力的气体 (理想气体中才完全符合), 所以方程式称为理想气体状态方程式。

【例 1-1】 100m^3 容器中有理想气体 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 在 298K 时其压力为 120kPa , 求 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 的物质的量和气体的密度。

$$\begin{aligned} \text{解: } n &= \frac{pV}{RT} = 120 \times 10^3 \text{Pa} \times 100 \text{m}^3 / (8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{K}) \\ &= 4.84 \times 10^3 \text{mol} \\ \rho &= \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = 4.84 \times 10^3 \text{mol} \times 64.5 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} / 100 \text{m}^3 \\ &= 3.12 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

1.1.1.2 混合物的含量表示法

由两种或两种以上的物质组成的系统称为混合物。如空气就是气态混合物; 氯化钠水溶液就是液态混合物, 一般简称溶液; 金 (Au) 和银 (Ag) 的混合物就是固态混合物, 一般简称合金或固溶体。

混合物和溶液的性质与其含量有密切的关系, 多元系统中有多组分的表示方法, 本课程中常用的有如下表示方法。

(1) 物质 B 的质量分数 w_B

在混合物或溶液中, 物质 B 的质量 m_B 与混合物或溶液的质量 $\sum m_i$ 之比 ($i = A, B, \dots$),

A 为溶剂), 即为物质 B 的质量分数 w_B , 是量纲为 1 的量。

$$w_B = m_B / \sum_i m_i$$

若以质量分数表示则 w_B

$$w'_B = (m_B / \sum_i m_i) \times 100\%$$

(2) 物质 B 的摩尔分数 x_B (物质的量分数)

在混合物或溶液中, 物质 B 的物质的量 n_B 与混合物或溶液的物质的量 $\sum_i n_i$ 之比, 即为物质的 B 的摩尔分数 x_B , 是量纲为 1 的量。

$$x_B = n_B / \sum_i n_i$$

对于液体和固体混合物, 一般用 x_B 表示, 对于气体混合物, 一般改用 y_B 表示。

(3) 物质 B 的质量摩尔浓度 b_B

在溶液中溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A , 即为溶质 B 的质量摩尔浓度 b_B , 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$b_B = n_B / m_A$$

(4) 物质 B 的物质的量浓度 c_B (简称浓度, 又称体积摩尔浓度)

在溶液中, 物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物或溶液的体积 V , 即为物质 B 的物质的量浓度 c_B , 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

$$c_B = n_B / V$$

1.1.2 道尔顿定律及阿马格定律

研究混合气体的 pVT 性质时, 常要用道尔顿 (J. Dalton) 定律与阿马格 (Amagat) 定律, 相应应有分压力与分体积两个基本概念, 现分述如下。

1.1.2.1 道尔顿定律及阿马格定律

混合气体的压力是构成该混合物的各组分对压力所作贡献之和, 常用作总压力。19 世纪初, 道尔顿曾系统地测定了在温度 T 、体积 V 的容器中, 混合气体的总压力 P 与它所含各组分单独存在于同样 T 、 V 的容器中所产生的压力之间的关系, 总结出一条仅适用于低压混合气体的经验定律, 即混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体中的相同温度、体积条件下产生的分压力的总和, 称道尔顿定律。显然, 该定律表明低压混合气体中任一组分 B 对压力的贡献与所含该气体 B 单独存在于同一容器与同样温度下产生的压力完全相同。

上述道尔顿定律的结论, 很容易用理想气体模型来解释。由于理想气体分子间没有相互作用, 分子本身又没有体积, 物质的量为 n_B 的任何理想气体 B 在 T 、 V 条件下产生的压力 ($n_B RT/V$) 绝不会随该容器中注入其他气体而改变。此外, 在 T 、 V 确定的情况下, 理想混合气体的总压力 p 也只与混合气体的总的物质的量 n 有关, 与气体的种类毫无关系。所以

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} = (n_A + n_B + n_C + \cdots) \frac{RT}{V} \\ &= n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V} + n_C \frac{RT}{V} + \cdots \end{aligned}$$

即

$$p = \sum_i n_i (RT/V) \quad (i = A, B, C, \cdots)$$

由于低压混合气体近似符合理想气体模型, 所以必近似服从上式所示关系。这就是道尔顿经验定律得以成立的理论依据, 也说明了这种加和关系并不适用于非理想气体。

鉴于热力学计算的需要,人们还提出了一个既适用于理想气体混合物,也适用于非理想气体混合物的分压力定义,即在总压力为 p 的混合气体中,任一组分 B 的压力 p_B 是它的摩尔分数 y_B 与混合气体总压力 p 之积,即

$$p_B = y_B p \quad (1-2)$$

若对混合气体中各组合的分压力求和,因 $\sum_i y_i \equiv 1$, 必得

$$\sum_i p_i = p \quad (1-3)$$

即任的混合气体中,各组分分压力之和等于总压力。

若把式(1-2)所示分压定义应用于理想混合气体,则可证明其中任一组分 B 的分压力 $y_B p$ 恰好与该组分单独存在于混合气体 T 、 V 条件下产生的压力 $n_B RT/V$ 相等,从而由另一角度证明了道尔顿定律对理想混合气体的适用性。对非理想气体混合物来说, $p_B = n_B RT/V$ 的关系不复成立,即道尔顿定律不能适用。在此应当提醒,以往有些教材中常把混合气体任一组分单独存在于混合气体的 T 、 V 条件下产生的压力称为它的分压力,这与当今国内外采用的分压力定义是不一致的。

【例 1-2】 今有 300K、104365Pa 的湿烃类混合气体(含水蒸气的烃类混合气体),其中水蒸气的分压力是 25.5mmHg。欲得到 1000mol 脱除水以后的干烃类混合气体,试求应从湿混合气体中除去 H_2O 的物质的量 n_{H_2O} 以及所需湿烃类混合气体的初始体积 V 。已知: 760mmHg=101.325kPa=1atm。

解: 湿混合气体的总压力 $p=104365\text{Pa} \times 760\text{mmHg}/101325\text{Pa}=783\text{mmHg}$ 。

设分离得 1000mol 干混合气体所含水的物质的量为 n_{H_2O} , 初始的湿烃类混合气体中水的摩尔分数为 y_{H_2O} , 则

$$y_{H_2O} = n_{H_2O} / [1000\text{mol} + n_{H_2O}]$$

按式(1-2)所示分压力定义,则有

$$y_{H_2O} = p_{H_2O} / p = n_{H_2O} / [1000\text{mol} + n_{H_2O}]$$

$$\text{即} \quad 25.5/783 = n_{H_2O} / [1000\text{mol} + n_{H_2O}]$$

$$\text{解得} \quad n_{H_2O} = 33.7\text{mol}$$

300K、104365Pa 的低压混合气体应可视为理想气体,所以初始湿混合气体中的水分压 p_{H_2O} 还应与物质量为 n_{H_2O} 的水单独在于 300K 及 V 体积的初始湿混合气体的压力相等,即

$$p_{H_2O} = n_{H_2O} RT / V$$

把有关数据按正确单位代入上式,得

$$\begin{aligned} V &= n_{H_2O} RT / p_{H_2O} \\ &= 33.7 \times 8.314 \times 300 / [25.5 \times (101325/760)] \\ &= 24.7\text{m}^3 \end{aligned}$$

当然, V 也可由湿气体总压及总的物质的量 $[1000\text{mol} + n_{H_2O}]$ 来求取,此处不再一一详述。

1.1.2.2 阿马格定律及分体积

19 世纪阿马格在对低压混合气体的实验研究中,总结出阿马格定律及混合气体中各组分分体积概念。他定义:混合气体中任一组分 i 的分体积 V_i 是所含 n_i 的 i 气体单独存在于混合气体的温度和总压力下占有的体积。他的实验结果表明,混合气体中各组分分体积之和等于总体积。此结论即阿马格定律,其数学式为

$$\sum_i V_i = V \quad (i=A, B, C, \dots) \quad (1-4)$$

阿马格定律仍然是理想气体 p 、 V 、 T 性质的必然结果，因为理想气体在一定温度、压力下的体积仅取决于气体的物质的量，而与气体的种类无关。按理想气体状态方程， T 、 p 条件下混合气体中物质的量为 n_B 的任一组分 B 的分体积 V_B 应为

$$V_B = n_B RT / p$$

对理想混合气体中各组分的分体积求和，得

$$\sum_i V_i = \sum_i n_i RT / p = nRT / p \quad (i=A, B, C, \dots)$$

若把式(1-4)与上二式相结合，可得

$$V_B / V = y_B \quad \text{或} \quad V_B = y_B V \quad (1-5)$$

表明理想混合气体中任一组分 B 的体积分数 (V_B / V) 等于该组分的摩尔分数 y_B 。

由于低压混合气体近似符合理想气体模型，就可以用式(1-4)至式(1-5)近似符合理想气体。如果混合气体的 p 、 V 、 T 性质已不能用理想气体状态方程来描述，这并不妨碍把分体积的定义应用于其中的各组分，其数值可用实验直接测定，或由适用的其他状态方程来计算。在这种情况下，式(1-4)所示的阿马格定律及式(1-5)所示的关系应当都不再成立，但有时候人们仍用阿马格定律作为一种近似的假设，对非理想混合气体某些性质进行估算。

【例 1-3】 某待分析的混合气体中仅含 CO_2 一种酸性组分。在常温常压下取样 100.00cm^3 ，经 NaOH 溶液充分洗涤除去其中所含 CO_2 后，于同样温度、压力下测得剩余气体的体积为 90.50cm^3 。试求混合气体中 CO_2 的摩尔分数 y_{CO_2} 。

解：设 100.00cm^3 混合气体试样中 CO_2 的分体积为 V_{CO_2} ，其他各组分的分体积之和为 V' 。因常温常压下的混合气体一般可视为理想气体，按式(1-4)所示阿马格定律可得：

$$V_{\text{CO}_2} + V' = 100.00\text{cm}^3$$

已知混合气体除去 CO_2 后，在混合气体原有的常温常压条件下体积为 90.50cm^3 ，故

$$V' = 90.50\text{cm}^3$$

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_2} &= (100.00 - 90.50)\text{cm}^3 \\ &= 9.50\text{cm}^3 \end{aligned}$$

由式(1-5)可知， CO_2 的摩尔分数与它的体积分数相等，即

$$\begin{aligned} y_{\text{CO}_2} &= V_{\text{CO}_2} / [V_{\text{CO}_2} + V'] \\ &= 9.50 / 100.00 = 0.095 \end{aligned}$$

此例是分体积概念的一个应用实例，也就是混合气体组成分析中常用的奥氏 (Orsat) 气体分析器的基本原理。

1.1.3 实际气体的范德华方程

对于前面讲的理想气体，我们假设了在高温、低压的条件下，气体分子本身无体积，分子间无作用力，实际气体不是这样，分子本身有体积，分子间存在相互作用力。19 世纪末，范德华 (Vander Waals) 考虑了实际气体与理想气体的差异，提出在理想气体状态方程中引入两个修正项来考虑实际气体的行为。

1.1.3.1 体积修正项 b

先考虑体积项的校正，在理想气体的模型中，把分子看做是没有体积的点，在 $pV_m = RT$ 一式中， V_m 可理解为每个分子可以自由活动的空间为容器的体积。在低压下气体的密度小，分子与分子间的距离大，相对气体本身的体积可以忽略不计。而当压力较高时，气体的密度增大，分子间距缩短，分子自身的体积就不能忽略了。每个分子可以自由活动的空间

不是 V_m ，而应在 V_m 中减去反映气体分子自身所占体积的修正项 b ，理想气体的状态方程就应修正为

$$p(V_m - b) = RT$$

可以采用一个较粗略的方法来推论 b 的表达式，设想在除分子 A 外，其他分子都“冻结”在一定位置上，只有 A 在运动并不断地与其他分子相碰撞。如图 1-1 所示，今以 B 的质心为圆心，以分子的直径 $d(d=2r)$ 为半径画一个圆，则 A 的质心就不能进入虚线之中，这个球形禁区的体积为 $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \times \frac{4}{3}\pi r^3$ ，即等于分子自身体积的 8 倍，确切地说 A 分子不能进入的区域，不是虚线所划定区域的全部，而只是该区域面对着 A 分子运动方向的那一半（即实际上对 A 分子来说，它的活动禁区不是分子自身体积的 8 倍，而是 4 倍），这当然只是一个粗略的估计， b 是一个大于零的量，是气体的特性常数，单位是 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，常见气体的 b 值列于表 1-1 中。理想气体的摩尔体积是 V_m ，而实际气体的自由活动空间就为 $(V_m - b)$ 了。

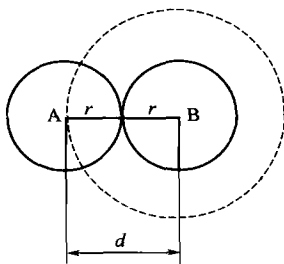


图 1-1 分子间的碰撞与有效半径

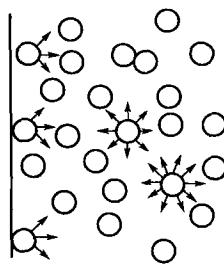


图 1-2 分子间吸引力对所产生压力的影响

1.1.3.2 压力修正项 a

再考虑压力的修正，分子之间的引力是一个短程力，即有一定的作用距离，超出这个距离就可以认为分子间没有引力（或引力可忽略不计）。如图 1-2 所示，当某分子 A 在容器的内部时，它受到周围分子的作用是均匀的，联合作用的合力互相抵消而等于零。但对靠近容器壁分子，情况就不同了，它周围的分布不对称，受到后面所有气体分子的吸引，有一个合力 f ，其方向是指向容器的内部，相当于对靠近器壁分子有一种向内的拉力，因此有时也称为内压力。正是 f ，其方向是指向容器的内部，相当于对靠近器壁分子在垂直于器壁方向的动量减少，因而使器壁方向的动量减少，因而使器壁承受的压力比不计分子间吸力作用时（即理想气体时）的压力相应地减少了。对于某一个分子来说， f 是大小与其身后的单位体积中的分子数 N 成正比（即分子数愈多，后拉力愈大）。气体分子对器壁的压力是全部分子对器壁碰撞所表现出来的宏观现象，因此不能只考虑某一个分子而应考虑单位体积中全部分子的碰撞，即与单位体积中的分子数的平方 N^2 成正比，所以 $p_{\text{内}} \propto N^2$ ，分子数 N 与分子密度 ρ 成正比，密度又与摩尔体积 V_m 成反比，即 $N^2 \propto \rho^2$ ， $\rho^2 \propto \frac{1}{V_m^2}$ 也就是 $p_{\text{内}} \propto \frac{a}{V_m^2}$ ， a 是比例常数。

先将修正后的体积 $(V_m - b)$ 代入理想气体状态方程，则 $p = \frac{RT}{V_m - b}$ ，考虑压力修正项后，由于分子间存在作用力，减少了气体分子施于器壁的压力，所以应从上述压力 $p = \frac{RT}{V_m - b}$ 中减去一个内压力 $p_{\text{内}} = \frac{a}{V_m^2}$ ，即

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\text{移项得:} \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-6)$$

$$\text{对于 } n \text{ 摩尔气体:} \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-7)$$

式(1-6)和式(1-7)称为范德华方程, a 和 b 是两个常量(称为范德华常数), 它们是气体物质的特性常数, 一些气体的 a , b 数值和临界常数列在表 1-1 中。

表 1-1 某些气体物质的临界常数与范德华常数

项 目	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CO ₂	NH ₃	Cl ₂	H ₂ O(g)
$a/10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	0.248	1.368	1.499	1.388	3.657	4.255	6.58	5.52
$b/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	26.7	38.6	39.6	31.9	42.8	37.4	56.2	30.4
T_c/K	33.25	126.05	134.45	154.34	304.15	405.4	417.15	647.95
$p_c/10^5 \text{ Pa}$	12.96	33.98	34.95	50.36	73.86	112.8	77.1	221.4
T_b/K	20.31	77.34	81.65	90.18	194.65	293.75	239.2	373.5
$Z_c = p_c V_c / RT$	0.305	0.292	0.294	0.305	0.275	0.243	0.275	0.230
T_b/T_c	0.613	0.613	0.608	0.586	0.640	0.592	0.575	0.577

注: 下标 c 表示临界状态; T_b 为沸点温度。

实际气体的状态方程除范德华方程外, 还有其他 500 多个, 下面仅举二例。

贝塞罗 (Berthelot) 状态方程式:

$$pV_m = RT \left[1 + \frac{9}{128} \times \frac{pT_c}{p_c T} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \right] \quad (1-8)$$

式中, T_c 和 p_c 分别为临界温度和临界压力。

维里 (Virial) 状态方程式:

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2) \quad (1-9)$$

式中, B' 和 C' ... 分别为第 2, 第 3, ... 维里系数。

【例 1-4】 用理想气体状态方程、范德华方程计算丁烷在 522.1K, 4053kPa 的摩尔体积, 并与实验测定值 0.845dm³ 比较。

解: (1) 由理想气体状态方程

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 522.1}{4.053 \times 10^6} \text{ m}^3/\text{mol} = 1.071 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$\text{相对误差} = [(1.071 - 0.845)/0.845] \times 100\% = 26.75\%$$

(2) 再由范德华方程查出丁烷: $a = 1.466 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 1.226 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

用牛顿迭代法解出: $V_m = 0.795 \text{ m}^3/\text{mol}$

$$\text{相对误差} = [(0.795 - 0.845)/0.845] \times 100\% = -5.92\%$$

1.2 液体和溶液

1.2.1 液体的一般特性

当气态物质冷到一定温度时, 可凝聚为液体。液体有固定的体积, 但因为有流动性故没有固定的形状。气体和液体统称为流体。液体分子远比气体分子更紧密地聚集在一起, 因此液体分子之间的自由空间很小, 压力和温度对液体体积的影响远不如对气体的影响那么大。

1.2.1.1 液体的蒸气压和大气的湿度

如果把一杯液体如水放在一个密闭容器中，液面上那些能量较大的分子就会克服液体分子间的引力从表面逸出，成为蒸气分子，这个过程叫蒸发，蒸发是吸热过程。与此同时，蒸发出来的蒸气凝聚，凝聚是放热过程。当温度一定时，蒸发速率是恒定的，随着蒸发的进行，蒸气浓度逐渐增大，因而凝聚速率也逐渐增大。最后当凝聚速率增大到与蒸发速率相等时，即单位时间内液体变为蒸气的分子数等于蒸气凝聚为液体的分子数，液体和它的蒸气就处于平衡状态。

这时，该液体与其蒸气的系统包括有液体和气体两部分，各有着一些不同的物理性质。系统中任何具有相同的物理性质和化学性质的部分叫做相，相与相之间有明确的界面隔开。上例的液体是一个相，叫做液相；蒸气又是一个相，叫做气相。上述这种存在在于两相之间的平衡叫做相平衡。

在一定温度下，达到气液平衡时，蒸气所具有的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压，或简称蒸气压，表 1-2 列出一些常见液体的蒸气压。

表 1-2 一些液体的蒸气压 (20℃)

液 体	水	乙醇	苯	乙醚	汞	液氮
蒸气压/Pa	3338.6	5852.6	9959.2	57552.6	0.16	860046.6

可见不同的液体蒸气压相差很大，这说明蒸气压的大小与液体的本性有关。在一定温度时每一种液体的蒸气压是恒定的。蒸气压与温度有关，与液体的量无关。

通常将常温下蒸气压较小的物质称为难挥发物质，如蔗糖、食盐、甘油、硫酸等；蒸气压较大的物质称为易挥发物质，如乙醇、乙醚、苯等。

蒸发过程是吸热过程，饱和蒸气压总是随着温度升高而增大。将液体的蒸气压对温度作图，就可得到该物质的蒸气压曲线。表 1-3 列出不同温度下水的蒸气压。

表 1-3 不同温度下水的蒸气压

温度/℃	蒸气压/kPa	温度/℃	蒸气压/kPa	温度/℃	蒸气压/kPa
0	0.616	27	3.55	70	31.2
10	1.23	30	4.24	80	47.3
15	2.06	40	7.38	90	70.1
20	2.33	50	12.3	100	101.3
25	3.17	60	19.9	120	198.3

在我们赖以生存的地球表面自下而上有 3/4 为水所覆盖，由于液态水的蒸发或冰的升华会转变为水蒸气，因此水蒸气是空气中不可忽视的组成成分。水蒸气的含量多少，即常说的大气的干湿程度，简称为湿度。单位体积空气中所含水蒸气的质量称为相对湿度，常用 1m^3 空气中所含水蒸气的质量 (g) 来表示。例对在 20℃ 时，空气中的水蒸气达到饱和时，每立方米空气中含有的水蒸气质量可以从气态方程式(1-1) 求得：

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) = \frac{pVM_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \frac{2.33 \times 10^3 \times 1 \times 18.01}{8.314 \times 293.2} = 17.2(\text{g})$$

空气中实际所含的水蒸气密度 ρ 和同温度下饱和蒸气的百分比值称为相对湿度。根据理想气体状态方程有

$$\frac{m}{V} = \frac{pM_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \rho$$

由上式知：当温度 T 一定时，蒸气密度 ρ 与蒸气压 p 成正比，因此相对湿度也等于实

际水蒸气压力 and 同温度下饱和水蒸气的百分比值:

$$\text{相对湿度} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{实})}{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{饱})} \times 100\%$$

例如 25℃ 时水的饱和蒸气压为 $3.17 \times 10^3 \text{ Pa}$, 而 25℃ 时某地的实际水蒸气压力为 $2.15 \times 10^3 \text{ Pa}$, 则此时的相对湿度为:

$$\text{相对湿度} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{实})}{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{饱})} \times 100\% = 68\%$$

1.2.1.2 液体的沸点和凝固点

在开口容器中对液体加热时, 蒸气压随着温度升高而增大。当某液体的蒸气压等于外界压力时, 汽化不仅在液面上进行, 并且在液体内部发生, 液体内部不断产生蒸气气泡的现象叫做沸腾。液体在沸腾的温度也就是液体的沸点。从相平衡的观点来定义: 液体的蒸气压等于外界压力时的温度叫做沸点。例如 100℃ 时水的蒸气压为 101325 Pa。所以当外界压力为 101325 Pa 时, 水的沸点为 100℃。

在一定的外界压力下液体有一定的沸点, 只有改变外压, 才能改变液体的沸点。增大外压使沸点升高; 相反地降低外压, 可使液体在较低温度下沸腾。例如西藏高原的气压低, 在 100℃ 以下水就沸腾; 珠穆朗玛峰高达 8884 m, 峰顶大气压力只有 32.4 kPa, 水在 71℃ 就沸腾了。生产上常用减压蒸馏、真空制盐等来达到降低沸点、节约能源的目的。通常在不指明外压, 即外界压力为 101325 Pa 时, 液体的沸点叫做正常沸点, 以 bp (boiling point) 表示。

当液体冷却到一定温度时, 液体变为固体时的温度称为凝固点, 此时固、液两相共存。把在一定外压下, 纯净液体的液相 (如水) 与其固相 (如冰) 处于平衡状态时的温度称凝固点。以 fp (freezing point) 表示。当外压为 101325 Pa 时, 物质的凝固温度叫正常凝固点。在外压为 101325 Pa 时, 0℃ 水的蒸气压为 611 Pa, 冰的蒸气压为 611 Pa, 正好相等, 因此纯水的凝固点为 0℃, 水的凝固点也叫做冰点。

1.2.2 稀溶液的通性

溶液是一种物质以分子或离子状态分散在另一种物质中所构成的均匀而稳定的系统。这个定义可适用于任何聚集状态, 包括气态溶液 (如空气)、液态溶液 (如蔗糖水) 和固态溶液 (如某些合金)。通常所谓的溶液是指液态溶液。所有溶液都是由溶质和溶剂组成。溶液是一种介质, 在其中均匀地分布着溶质分子或离子。但溶质与溶剂只是相对的意义。当气体或固体溶解在液体中, 通常把气体或固体称为溶质。液体称为溶剂。如果是液体溶解于液体中, 常把量较少的称为溶质, 量较多的称为溶剂。水是最常用的溶剂, 水溶液常简称为溶液, 如氯化钠溶液、蔗糖溶液等。酒精、汽油、液氨等也可作溶剂, 所得溶液为非水溶液。

物质在形成溶液时, 往往有能量的变化, 如 $\text{KOH}(\text{s})$ 溶于水放热, 而 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ 溶于水则是吸热。物质在形成溶液时也常有体积的变化, 如酒精溶于水, 总体积缩小; 苯和酚醛混合后总体积增大。这些都表明溶质和溶剂间有着某种化学作用发生, 因此溶液与化合物有些相似。但化合物有一定组成, 而溶质和溶剂的相对含量在很大范围内是可以改变的; 此外溶液中每种成分还多少保留着原有的性质, 因此溶液又与混合物有些相似。综合上述, 可以说溶液是介于化合物与混合物之间的一种状态。

溶液在工农业生产、科学实验和日常生活中都起着十分重要的作用。自然界中一切生命现象都与溶液密切相关, 许多化学反应都是在溶液中进行。在油气田生产中, 所使用的酸化液, 及活性水等都是溶液方式进行的。可见溶液应用广泛, 因此了解溶液的性质是非常重要的。

我们把溶质的量极少的溶液称为稀溶液，稀溶液有其自己的特性。人们都知道，纯水在 101325 Pa 下，100℃ 时沸腾，0℃ 时结冰，而海水却高于 100℃ 沸腾，低于 0℃ 时才结冰；生活在海水里的鱼类不能在淡水中生活等。这些现象的原因是什么呢？

不同的溶质或溶剂组成的溶液往往有不同的性质，例如溶液的颜色、导电性、密度、黏度、酸碱性等。但所有难挥发溶质的溶液都具有一些共同的性质，例如溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降以及溶液的渗透压等。当溶液的浓度较稀时，这些性质都与溶液中溶质的粒子数有关，而与溶质的本性无关，所以这类性质叫稀溶液的四个依数性。又叫稀溶液的通性。

1.2.2.1 溶液的蒸气压降低

一定温度下，水的饱和蒸气压是一个定值。如果在水中加入一种难挥发的溶质，溶液的蒸气压将会发生什么变化呢？

将等体积的水和糖水各一杯放在密闭的钟罩里（图 1-3），经过一段时间以后，发现水的体积减小了，糖水的体积增大了，水自动地转移到糖水里去了。这里由于溶液和纯溶剂的蒸气压不同而形成的。

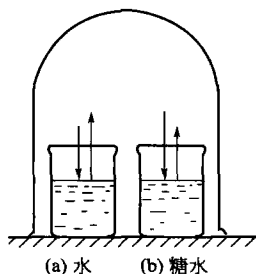


图 1-3 水的转移

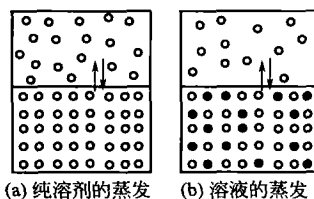


图 1-4 纯溶剂和溶液的蒸发示意图

○ 溶剂分子；● 溶质分子

当水中加入难挥发溶质以后，溶液的表面或多或少地被溶质（严格说是溶质的溶剂化物）占据着，减小了单位面积上溶剂的分子数。因此，同一温度下，溶液表面上单位逸出液面的溶剂分子（水分子）数，相应地比纯溶剂减小。图 1-4 表示纯溶剂和溶液在密闭容器内的情况。在一定温度下，溶液液面单位体积内溶剂分子的数目比纯溶剂少，即达成平衡状态时，溶液液面上单位体积内溶剂分子数目比纯溶剂少，即溶液的蒸气压比纯溶剂低。

因此，在密闭的钟罩空间内的水蒸气，对于纯水是饱和蒸气，但对于糖水来说则是过饱和蒸气，从而在糖水的表面增加了水蒸气凝聚的速度，水在糖水表面凝聚，使蒸气压降低并

逐渐接近糖水的饱和蒸气压。然而，这时的蒸气压，对于纯水来说又成为不饱和，蒸气和凝聚的平衡被破坏，蒸气速度大于凝聚速度，促使更多的水分子蒸发成蒸气。水从水面上不断蒸发，并在糖水表面上不断凝聚。结果水不断从杯（a）自动转移到杯（b），这种转移速度逐渐减慢，但在理论上直到完全转移为止。

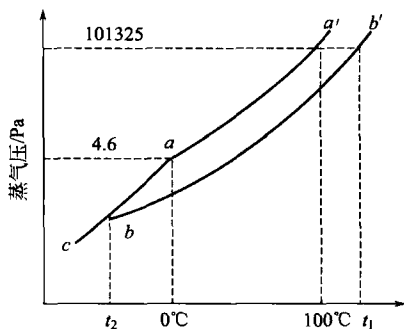


图 1-5 溶液的沸点升高、凝固点降低

在同一温度下，难挥发溶质的溶液蒸气压（实际上是指溶液中溶剂的蒸气压）总是低于纯溶剂的蒸气压。图 1-5 中溶液的蒸气压曲线 bb' 低于纯溶液的蒸气压曲线 aa' 。纯溶剂蒸气压和溶液蒸气压的差值叫

做溶液蒸气压下降 Δp 。溶质的粒子数愈多，溶液的蒸气压愈低，即溶液的蒸气压下降得就愈多。

1887年，法国物理学家拉乌尔根据实验结果得出下列定律：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降和溶解在溶剂中的溶质的摩尔分数成正比，而与溶质的本性无关。这个定律称拉乌尔定律。

由溶剂 A 和溶质 B 组成的溶液，拉乌尔定律的数学表示式为

$$\begin{aligned} p_A &= p_A^* x_A \\ x_A + x_B &= 1 \\ p_A &= p_A^* (1 - x_B) = p_A^* - p_A^* x_B \\ \Delta p &= p_A^* - p_A = p_A^* x_B = p_A^* \frac{n_B}{n_A + n_B} \end{aligned} \quad (1-10)$$

式中 Δp ——溶液的蒸气压下降；

p_A^* ——纯溶液的蒸气压；

n_A ——溶剂的物质的量；

n_B ——溶质的物质的量。

$\frac{n_B}{n_A + n_B}$ 为溶质的摩尔分数，对稀溶液来说，溶剂的物质的量远大于溶质的物质的量，即 $n_A + n_B \approx n_A$ 。所以

$$\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \text{ 则 } \Delta p = \frac{n_B}{n_A} p_A^*$$

在一定温度下，对一种溶剂来说， p_A^* 为定值；如果溶剂的质量一定（规定为 1000g），则 n_A 也是定值，此时 Δp 与 n_B 成正比。

如果以水为溶剂，溶解于 1000g 水（即 55.56mol）中的溶质的物质的量 n_B ，就等于溶液的质量摩尔浓度 b_B 。则

$$\Delta p = \frac{p_A^*}{55.56} b_B = K b_B \quad (1-11)$$

所以，拉乌尔定律可以表示为：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度（ b_B ）成正比。

1.2.2.2 溶液的沸点升高

一切纯净的（晶体）物质都有一定的沸点和凝固点，溶液则不一定。难挥发溶质的溶液，沸点比纯溶剂低。这都是由于溶液蒸气压下降引起的，现分别说明如下。

如果水加入难挥发的溶质时，由于溶液的蒸气压下降，在 100℃ 时，溶液的蒸气压低于 101325Pa，因而水溶液不能沸腾，只有继续加热升高温度，使溶液的蒸气压达到 101325Pa（图 1-5），当温度为 t_1 ℃ 时，溶液的蒸气压等于 101325Pa，此溶液才能沸腾，因此，溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。海水的沸点高于 100℃ 也就是这个道理。

溶液沸点升高的根本原因是溶液的蒸气压下降，而蒸气下降的程度仅与溶液的浓度有关，因此，溶液沸点升高的程度也只与溶液的浓度有关，而与难挥发的本性无关。

根据拉乌尔定律，难挥发非电解质稀溶液的沸点升高和溶液的质量摩尔浓度成正比。它的数学表示式为：

$$\Delta t_b = K_b b_B \quad (1-12)$$

式中 K_b ——溶剂的沸点上升常数；

b_B ——质量摩尔浓度；