

高等学校“十一五”规划教材

无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

王秀彦 马凤霞 主 编

董宪武 主 审



化学工业出版社

高等学校“十一五”规划教材

无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

王秀彦 马凤霞 主 编

董宪武 主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是根据高等学校“无机及分析化学教学大纲”编写的。全书共分十四章：前八章主要介绍了溶液和胶体、化学动力学基础、化学热力学基础与化学平衡、原子结构与分子结构、元素选论、四大平衡等基础理论；后六章介绍了分析化学的有关知识，包括定量分析的四大滴定分析法、重量分析法、仪器分析中的紫外-可见分光光度法、电势分析法等，同时介绍了分析化学中常用的分离方法。在保证教学内容的科学性、准确性的基础上，本书通过“化学视屏”向读者提供了化学学科最新的科学技术信息，学习者可以通过阅读更便捷地获取化学信息，开阔视野。

本书可作为农、林、水高等院校及其他相关专业本科基础课教材，也可供相关技术人员和自学者参考和阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/王秀彦, 马凤霞主编. —北京: 化学工业出版社, 2009. 8

高等学校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-05925-3

I. 无… II. ①王…②马… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. O61 O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 108091 号

责任编辑: 旷英姿

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 李 林

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 482 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: 34.00 元

版权所有 违者必究

高等学校“十一五”规划教材

《无机及分析化学》

主 编 王秀彦 马凤霞

副主编 王 丰 吴 华

主 审 董宪武

编 者 (按姓氏笔画为序)

马凤霞 王 丰 王秀彦 孙世清

吴 华 范秀明 姜 辉

总 序

化学是一门古老而年轻的学科，是研究和创造物质的学科，它同工农业生产、国防现代化及人类社会等都密切相关。在改善人类生活方面，它也是最有成效的学科之一。可以说，化学是一门中心性的、实用性的和创造性的学科。

化学学科的发展经历了若干个世纪。从 17 世纪中叶波义耳确定化学为一门学科，到 19 世纪中叶原子-分子学说的建立，四大化学的分支——无机化学、有机化学、分析化学、物理化学相继形成，近代化学的框架基本定型。随着生产、生活的迫切需要，近年来化学学科得以飞速发展。

近年来，我国高等教育的结构发生了巨大的变革。一些大学通过合并使专业更加齐全，成为真正意义上的综合性大学；许多单科性学院也发展成了多科性的大学。同时，高等教育应该是宽口径的专业基础教育新型高等教育理念也已经逐步深入人心。在这种形势下，一些基础课若仍按理、工、农、医分门别类采用不同教材进行教学，既不利于高等教育结构的改革，也不利于学生综合能力的培养。因此，编写出一些适用于不同专业的通用公共基础课教材，是 21 世纪教育改革的一个十分重要而又有深远意义的课题，也是一项十分艰巨的任务。

吉林农业科技学院化学系多年来坚持化学教材建设的研究与实践，对化学课程进行了整体设计和优化，突破四大分支学科的壁垒，编写出版了“高等学校‘十一五’规划教材”系列——《无机及分析化学》、《无机及分析化学实验》、《有机化学》、《有机化学实验》。

该化学基础课程体系，充分考虑了学科发展的趋势和学生学习课时数等方面的情况，突出适度、适用的原则，使省出的学时让学生学习更多的包括化学以外的新知识，希望培养出适应我国科学技术和经济的快速发展所需要的高素质复合型人才。

苏显学

2009 年 5 月

前 言

《无机及分析化学》是应用型本科院校基础课——化学课程系列教材之一。该教材将基础课中独立的“分析化学”和“无机化学”整合为“无机及分析化学”新的课程体系，减少了重复，节省了学时，使教学内容更切合农、林、牧、水院校化学课程特色。同时，简介了学科某些前沿领域的内容，拓宽了学生的视野。为保证教材编写质量，使概念阐述得准确，参编教师参阅了大量的国内外相关教材文献，做了大量艰苦的工作。

本教材有以下特点：

① 教材是我们在调查研究并经过多年的教学与实践基础上，精简烦琐的计算推导，删除过深的理论阐述，使教学内容更切合实际，减少教学时数，全书共计 14 章，需 80 学时左右，可满足 21 世纪生物、园艺、牧医等专业对化学基础知识的要求。

② 注重了教学内容系统性、严谨性。

③ 在教材中增设了“化学视屏”部分，反映了当代学科技术的新概念、新知识、新理论、新技术，突出教材内容的现代化。

④ 坚持体现教材内容深广度适中、适用的原则，增强教材的针对性，为后续课程及学生继续学习深造提供强有力的化学知识支撑。此外，教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色。能充分满足少学时教学的需求。

本教材由王秀彦、马凤霞任主编，王丰、吴华任副主编。具体编写安排是：吉林农业科技学院王秀彦（第一章、第二章、第三章、第五章），马凤霞（第四章、第六章、第七章、第八章），王丰（第十章及附录），孙世清（第十二章），姜辉（第十三章），范秀明（第十一章）；黑龙江农业职业技术学院吴华（第九章，第十四章）。

全书由王秀彦统稿，由董宪武教授主审。本书是全体教研室教师多年教学、教材改革与实践的经验总结，是全体参加编写工作的同仁共同辛苦努力的成果。

本书的编写过程中，参考了国内外出版的一些教材和著作，并从中得到了启发和教益，在此特表示感谢！

限于编者的水平，以及在时间上较为紧迫，疏漏和不当之处在所难免，恳切希望专家和同仁及使用本书的教师和学生提出宝贵的意见，以便在重印或有机会再版时，得以更正。

编者

2009 年 5 月 10 日

目 录

第一章 溶液和胶体	1	三、过程和途径	31
第一节 分散系及其分类	1	四、热和功	31
第二节 溶液浓度的表示方法	2	第二节 化学反应过程的热效应	31
一、物质的量浓度	2	一、热力学能	31
二、质量摩尔浓度	3	二、热力学第一定律	32
三、摩尔分数	3	三、化学反应热	32
四、质量分数	4	四、热化学方程式	35
第三节 稀溶液的依数性	4	五、热化学定律(盖斯定律)	35
一、溶液的蒸气压下降	5	六、标准摩尔生成焓	36
二、溶液的沸点上升	6	七、化学反应摩尔焓变的计算	37
三、溶液的凝固点降低	6	第三节 化学反应的方向	37
四、溶液的渗透压	8	一、自发过程	38
五、强电解质在水溶液中的解离情况	10	二、化学反应的自发性和反应热	38
第四节 胶体与界面化学	11	三、熵和热力学第三定律	38
一、胶体与表面能	11	四、熵判据——热力学第二定律	40
二、表面吸附	11	五、吉布斯函数	40
三、溶胶的性质	12	第四节 化学反应的限度——化学平衡	44
四、胶团的结构	14	一、可逆反应与化学平衡	44
五、溶胶的稳定性和聚沉	14	二、平衡常数	44
思考题与习题	16	三、标准平衡常数的应用	46
化学视屏 表面活性剂	17	四、化学平衡的移动	48
第二章 化学动力学基础	18	思考题与习题	52
第一节 化学反应速率	18	化学视屏 非平衡态热力学	55
一、平均速率	18	第四章 物质结构简介	57
二、瞬时速率	19	第一节 核外电子运动的特殊性	57
第二节 化学反应速率理论简介	19	一、氢原子光谱	57
一、碰撞理论	19	二、玻尔理论	57
二、过渡态理论	21	三、微观粒子的波粒二象性	58
第三节 化学反应速率的影响因素	22	第二节 核外电子运动状态的描述	60
一、浓度对化学反应速率的影响——速率方程	22	一、波函数和原子轨道	60
二、温度对化学反应速率的影响——阿仑尼乌斯公式	24	二、四个量子数	61
三、催化剂对化学反应速率的影响	25	三、原子轨道和电子云图像	62
思考题与习题	27	第三节 原子核外电子排布和元素周期律	65
化学视屏 飞秒化学	29	一、核外电子的排布原理	65
第三章 化学热力学基础及化学平衡	30	二、多电子原子轨道能级	65
第一节 基本概念	30	三、基态原子核外电子排布	67
一、系统和环境	30	四、原子的电子结构和元素周期律	68
二、状态和状态函数	30	第四节 元素重要性质的周期性变化	70
		一、原子半径	70
		二、电离能(I)	72

三、电子亲和能 (E_M)	73	三、酸度对弱酸(碱)各种型体分布的 影响	115
四、电负性 (χ)	74	四、强酸(碱)溶液酸度的计算	118
第五节 化学键理论	75	五、一元弱酸(碱)水溶液酸度的 计算	118
一、离子键理论	75	六、多元弱酸(碱)水溶液酸度的 计算	119
二、共价键理论	77	七、两性物质水溶液酸度的计算	120
三、分子轨道理论	82	第四节 缓冲溶液	122
第六节 分子间力和氢键	84	一、缓冲溶液的组成及缓冲原理	122
一、分子的极性	84	二、缓冲溶液酸度的计算	122
二、分子间力	86	三、缓冲容量和缓冲区间	123
三、氢键	87	四、缓冲溶液的选择和配制	123
第七节 晶体知识简介	89	第五节 沉淀溶解平衡	124
一、离子晶体	89	一、沉淀溶解平衡	124
二、分子晶体	90	二、溶度积规则	126
三、原子晶体	90	三、溶度积规则的应用	126
四、金属晶体	90	思考题与习题	129
思考题与习题	91	化学视屏 人体内的血液是怎样起到缓冲作 用的	131
化学视屏 自然界中物质的存在状态知 多少	92	第七章 配位化合物	132
第五章 元素选论	95	第一节 配位化合物的基本概念	132
第一节 s 区元素	95	一、配位化合物的组成	132
一、s 区元素的通性	95	二、配位化合物的命名	134
二、重要元素及其化合物	95	第二节 配位化合物的价键理论	135
第二节 p 区元素	97	一、价键理论的基本要点	135
一、p 区元素的通性	97	二、配位化合物的空间构型	135
二、重要元素及其化合物	98	三、外轨型配位化合物和内轨型配位化 合物	137
第三节 d 区元素	104	第三节 配位平衡	138
一、d 区元素的通性	104	一、配位平衡常数	138
二、重要化合物	104	二、配位平衡的计算	139
第四节 ds 区元素	105	三、配位平衡移动	140
一、ds 区元素的通性	105	第四节 螯合物	144
二、重要化合物	106	一、螯合物的基本概念	144
思考题与习题	107	二、螯合物的稳定性	145
化学视屏 稀土金属	107	三、螯合物的应用	145
第六章 酸碱平衡与沉淀溶解平衡	109	思考题与习题	145
第一节 酸碱理论	109	化学视屏 维尔纳是怎样确定六配位配合 物的几何构型的	146
一、酸碱电离理论	109	第八章 电极电势与氧化还原平衡	148
二、酸碱质子理论	109	第一节 氧化还原反应的基本概念及 配平	148
三、酸碱电子理论	110	一、氧化数	148
四、软硬酸碱理论	110	二、氧化与还原	148
第二节 弱酸、弱碱的解离平衡	111		
一、共轭酸碱对的 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系	111		
二、酸碱平衡移动	113		
第三节 酸碱平衡水溶液中酸度的计算	114		
一、物料平衡式	114		
二、质子平衡式	114		

三、氧化还原反应方程式的配平	149	二、滴定分析法对化学反应的要求和滴	
第二节 原电池与电极电势	151	定方式	185
一、原电池	151	三、标准溶液的配制和基准物质	186
二、电极电势的产生	153	四、滴定分析中的计算	187
三、标准电极电势	154	思考题与习题	190
第三节 影响电极电势的因素	155	化学视屏 分析化学前沿领域简介——化学	
一、能斯特方程	155	计量学	192
二、电极电势的影响因素	156	第十章 滴定分析法	194
第四节 电极电势的应用	158	第一节 酸碱滴定法	194
一、比较氧化剂、还原剂的相对强弱	158	一、酸碱指示剂	194
二、选择适当的氧化剂或还原剂	159	二、酸碱滴定曲线和指示剂的选择	196
三、判断氧化还原反应进行的次序	159	三、酸碱标准溶液的配制与标定	203
四、判断氧化还原反应自发进行的		四、酸碱滴定法的应用示例	204
方向	159	第二节 沉淀滴定法	207
五、计算反应的平衡常数,判断氧化还原		一、沉淀滴定法概述	207
反应进行的程度	160	二、沉淀滴定法确定终点的方法	208
六、计算物质的某些常数	161	第三节 配位滴定法	211
第五节 元素电势图及其应用	162	一、配位滴定法概述	211
一、元素电势图	162	二、EDTA 及其配合物的性质	211
二、元素电势图的应用	163	三、条件稳定常数	213
思考题与习题	164	四、配位滴定的基本原理	215
化学视屏 心脏搏动的电现象	165	五、配位滴定法的应用	221
第九章 分析化学概论	166	第四节 氧化还原滴定法	224
第一节 分析化学的任务、方法及定量分析		一、氧化还原滴定法概述	225
的程序	166	二、氧化还原滴定法的基本原理	226
一、分析化学的任务和作用	166	三、常用的氧化还原滴定法及应用	230
二、分析方法的分类	167	思考题与习题	236
三、分析化学的发展趋势	168	化学视屏 微流控分析芯片	237
四、定量分析的一般过程	169	第十一章 重量分析法	239
五、定量分析结果的表示方法	170	第一节 重量分析法概述	239
第二节 定量分析中的误差	171	一、重量分析法的一般过程	239
一、误差的分类	171	二、重量分析法的特点	239
二、误差和偏差的表示方法	172	三、重量分析法对沉淀形式和称量形式	
三、减少分析过程中误差的方法	175	的要求	239
第三节 定量分析数据的统计处理	177	第二节 沉淀的纯度和条件选择	240
一、测量值的集中趋势	177	一、影响沉淀纯度的因素	240
二、正态分布和 t 分布	179	二、晶形沉淀的条件	241
三、异常值的检验与取舍	181	三、无定形沉淀的条件	241
四、分析结果的数据处理与报告	182	第三节 重量分析结果的计算	241
第四节 有效数字及运算规则	183	思考题与习题	242
一、什么是有效数字	183	化学视屏 纳米化学	243
二、数字的修约	183	第十二章 紫外-可见分光光度法	245
三、有效数字的运算规则	184	第一节 概述	245
第五节 滴定分析法概述	184	第二节 基本原理	245
一、滴定分析的基本概念	184	一、光的基本性质	245

二、物质的颜色与光的关系	246	一、常量组分的沉淀分离法	269
三、朗伯-比耳定律	246	二、痕量组分的共沉淀分离法	270
第三节 紫外-可见分光光度计及测量		第二节 萃取分离法	271
方法	248	一、基本原理	271
一、分光光度计	248	二、重要萃取体系和萃取条件的选择	273
二、分光光度测定方法	249	第三节 离子交换分离法	274
第四节 分光光度法分析条件的选择	250	一、离子交换树脂的种类和性质	274
一、显色反应及显色反应条件的选择	250	二、离子交换分离操作	275
二、测定误差及测定条件的选择	251	三、离子交换法的应用	276
第五节 紫外-可见分光光度法应用实例	253	第四节 色谱分离法	276
一、单组分含量的测定——磷钼蓝法测定		一、柱色谱	277
全磷	253	二、纸色谱	277
二、多组分含量的测定	253	三、薄层色谱	279
三、配合物组成的测定	254	思考题与习题	279
思考题与习题	255	化学视屏 绿色分离富集技术	279
化学视屏 光化学传感器	255	附录	281
第十三章 电势分析法	257	附录 I 一些重要的物理常数	281
第一节 电势分析法概述	257	附录 II 一些单质和化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15K)	281
一、电势分析法的基本原理	257	附录 III 一些质子酸的解离常数 (298K)	286
二、参比电极和指示电极	258	附录 IV 溶度积常数 (298K)	287
三、离子选择性电极和膜电势	260	附录 V 一些配离子的标准稳定常数 (298K)	288
第二节 电势分析法的应用	262	附录 VI 标准电极电势 (298K)	289
一、直接电势法	262	附录 VII 条件电极电势	292
二、电势滴定法	265	参考文献	294
思考题与习题	268		
化学视屏 生物电化学传感器与活体分析	268		
第十四章 分析化学中的分离方法	269		
第一节 沉淀分离法	269		

第一章 溶液和胶体

溶液是物质的主要存在形态之一，广泛存在于自然界之中，在科研和工农业生产及人类生活中有着重要的意义。人们的日常生活用水就是含有一定矿物质的水溶液；大部分的化学反应都是在水溶液中进行的；生物体内的各种生理、生化反应也都是在溶液中进行的。胶体（溶胶）作为物质的另一种存在形态，由于它较大的比表面积，因而具有显著的吸附能力，胶体的许多性质都与此有关，使其在科研和工农业生产中也具有极为重要的作用。

第一节 分散系及其分类

物质除了以气态、液态和固态的形式单独存在以外，大多数是以一种（或几种）物质分散在另一种物质中构成混合体系的形式存在的。例如：氯化钠分散在水中形成生理盐水，黏土微粒分散在水中形成泥浆，奶油、蛋白质和乳糖分散在水中形成牛奶，水滴分散在空气中就形成了雾。这些混合体系称为分散系。在分散系中，被分散了的物质称为分散质，它是不连续的；容纳分散质的物质称为分散剂，它是连续的。如生理盐水，氯化钠是分散质，水是分散剂。在分散系内，分散质和分散剂可以是气体、液体和固体三种聚集状态中的任何一种，这样就可以组成多种不同的分散系。按分散质和分散剂的聚集状态不同，分散系可分为表 1-1 所示的几类。

表 1-1 分散系按聚集状态的分类

分散质	分散剂	举 例	分散质	分散剂	举 例
气	气	空气、煤气	液	固	硅胶、冻肉、珍珠
气	液	汽水、泡沫	固	气	烟、灰尘
气	固	木炭、海绵、泡沫塑料	固	液	泥浆、糖水、溶胶、涂料
液	气	云、雾	固	固	有色玻璃、合金、矿石
液	液	石油、豆浆、牛奶、白酒、一些农药乳浊液			

按分散质粒子直径的大小，常把液态分散系分为三类：低分子或离子分散系、胶体分散系和粗分散系，见表 1-2。

表 1-2 分散系按分散质粒子直径大小的分类

分散系类型	低分子、离子分散系 (溶液)	胶体分散系 (溶胶、高分子溶液)	粗分散系 (乳浊液、悬浊液)
分散质粒子直径	<1nm	1~100nm	>100nm
分散质	小分子或离子	大分子、分子的小聚集体	分子的大聚集体
主要性质	透明、均匀，最稳定；能透过滤纸与半透膜，扩散速度快；无论是普通显微镜还是超显微镜都看不见	透明、不均匀，稳定；能透过滤纸但不能透过半透膜，扩散速度慢；普通显微镜看不见，超显微镜下可分辨	不透明，不稳定；不能透过滤纸，扩散很慢；普通显微镜下可能看见
实例	生理盐水	氢氧化铁溶胶、碘化银溶胶	泥浆、牛奶、农药乳剂

人们用观察和实验等方法进行科学研究及生产实践时，首先要确定研究对象，这种被划

分出来作为研究的对象称为系统。在一个系统中，物理性质和化学性质完全相同并且组成均匀的部分称为相。相和态是两个不同的概念，态是指物质的聚集状态，例如乙醚和水构成的系统，只有一个态——液态，却包含两个相。相和组分也不是一个概念，如冰、水、水蒸气的化学组成相同，却是三相。在明确相的概念基础上，我们讨论以上三种分散系。

1. 低分子或离子分散系

在低分子或离子分散系中，分散质粒子的直径 $<1\text{nm}$ ，它们是一般的分子或离子，与分散剂的亲和力极强，因而组成了均匀、无界面、高度分散、高度稳定的单相系统。

2. 胶体分散系

在胶体分散系中，分散质的粒子直径为 $1\sim 100\text{nm}$ ，它包括溶胶和高分子化合物溶液两种类型。

(1) 溶胶 其分散质粒子是由一般的分子组成的小聚集体，这类难溶于分散剂的固体分散质高度分散在液体分散剂中，所形成的分散系称为溶胶（或称为胶体）。例如氯化银溶胶、氢氧化铁溶胶、硫化砷溶胶等。在溶胶中，分散质和分散剂的亲和力不强，因而溶胶是高度分散的、不均匀、不稳定的多相系统。

(2) 高分子溶液 如淀粉溶液、纤维素溶液、蛋白质溶液等，分散质粒子是单个的大分子，与分散剂的亲和力强，故高分子溶液是高度分散、稳定的单相系统。

3. 粗分散系

在粗分散系中，分散质粒子直径 $>100\text{nm}$ ，是一个极不稳定的多相系统。按分散质的聚集状态不同，粗分散系可以分为乳浊液和悬浊液。液体分散质分散在液体分散剂中，称为乳浊液，如牛奶。固体分散质分散在液体分散剂中，称为悬浊液，如泥浆。由于分散质的粒子大，容易聚沉，分散质也容易从分散剂中分离出来。

虽然这三类分散系的性质有明显差异，但是划分它们的界线是相对的。因此，分散系之间性质和状态的差异也是逐步过渡的。

本章将重点讨论溶液和胶体分散系的一些基本知识。

第二节 溶液浓度的表示方法

在一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量叫溶液的浓度。我们用 A 表示溶剂，用 B 表示溶质，在化学上常用的浓度表示法有物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数、质量分数等，现简介如下。

一、物质的量浓度

物质的量浓度是指单位体积溶液中含有溶质 B 的物质的量。常用符号 c_B 表示。

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

式中， n_B 为溶质的物质的量，mol； V 为溶液体积，L 或 dm^3 ； c_B 为物质 B 的物质的量浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ；B 是溶质的基本单元。

在使用物质的量浓度时必须确定溶质的基本单元。同种溶质的基本单元不同，物质的量浓度也不相同。物质的基本单元可以是分子、离子、原子、电子及其他粒子或这些粒子的特定组合。如： H^+ 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 等都可以做为基本单元。因此，在使用物质的量浓度时，应注明物质的基本单元，否则容易引起混乱。例如， $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

【例 1-1】 如何配制 500mL, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸溶液? ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量为 $126\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

解 根据物质的量浓度定义:

$$c_B=\frac{n_B}{V}=\frac{m_B}{M_B V} \quad \text{则: } m_B=c_B V M_B$$

$$m_B=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times 0.5\text{L}\times 126\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=63\text{g}$$

准确称取 63g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于蒸馏水, 然后定容至 500mL。

【例 1-2】 用分析天平称取 2.0100g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 基准物质, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶解后转移至 100.0mL 容量瓶中定容, 试计算 $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 和 $c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$ 。

解 已知 $m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=2.0100\text{g}$, $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=134.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)=\frac{1}{2}\times 134.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=67.00\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=\frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)V}=\frac{2.010\text{g}}{134.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times 100\text{mL}\times 10^{-3}}=0.1500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)=\frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)V}=\frac{2.010\text{g}}{67.00\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times 100\text{mL}\times 10^{-3}}=0.3000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{故} \quad c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)=2c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

由于溶液的体积随温度而变, 所以物质的量浓度也随温度变化而改变。为了避免温度对数据的影响, 常使用不受温度影响的浓度表示方法, 如: 质量摩尔浓度、摩尔分数、质量分数等。

二、质量摩尔浓度

质量摩尔浓度是指每千克溶剂中所含溶质的物质的量。用符号 b_B 表示。

$$b_B=\frac{n_B}{m_A} \quad (1-2)$$

式中, n_B 为溶质的物质的量, mol; m_A 为溶剂的质量, kg。所以, 质量摩尔浓度的单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由于物质的质量不受温度的影响, 所以质量摩尔浓度是一个与温度无关的物理量。常用于稀溶液依数性的研究。对于较稀的水溶液来说, 质量摩尔浓度近似地等于其物质的量浓度。

【例 1-3】 100.0g 溶剂 (水) 中溶有 2.00g 甲醇, 求该溶液的质量摩尔浓度。

解 甲醇 (CH_3OH) 的摩尔质量为 $32.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} b(\text{CH}_3\text{OH}) &= \frac{n(\text{CH}_3\text{OH})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CH}_3\text{OH})}{M(\text{CH}_3\text{OH})m(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{2.00\text{g}}{32.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times 100.0\text{g}\times 10^{-3}} = 0.625\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

该溶液的质量摩尔浓度为 $0.625\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

三、摩尔分数

所谓溶液某组分的摩尔分数是该组分的物质的量占溶液中所有物质总的物质的量的分数。用 x 来表示, 是量纲为 1 的量。

对于多组分系统溶液来说, 某组分 A 的摩尔分数为: $x_A = \frac{n_A}{\sum n_i}$, n_i 为系统中物质 i 的物质的量。

对于双组分系统的溶液来说, 若溶质的物质的量为 n_B , 溶剂的物质的量为 n_A , 则其摩尔分数分别为:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1-3a)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-3b)$$

则 $x_A + x_B = 1$, 对于多组分系统来说有 $\sum x_i = 1$

四、质量分数

混合系统中, 某组分 B 的质量 (m_B) 与混合物总质量 (m) 之比, 称为组分 B 的质量分数。用符号 w_B 来表示, 其量纲为 1。质量分数是不随温度变化而变化的。

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

【例 1-4】 在常温下取 NaCl 饱和溶液 10.00mL, 测得其质量为 12.00g, 将溶液蒸干, 得 NaCl 固体 3.173g, 求: (1) NaCl 饱和溶液的物质的量浓度; (2) NaCl 饱和溶液的质量摩尔浓度; (3) 饱和溶液中 NaCl 和 H_2O 的摩尔分数; (4) NaCl 饱和溶液的质量分数。

解 (1) NaCl 饱和溶液的物质的量浓度为:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V} = \frac{3.173\text{g}/58.44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{10.00\text{mL} \times 10^{-3}} = 5.43\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) NaCl 饱和溶液的质量摩尔浓度为:

$$b(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3.173\text{g}/58.44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(12.00 - 3.173) \times 10^{-3}\text{kg}} = 6.15\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(3) 饱和溶液中 NaCl 和 H_2O 的摩尔分数为:

$$n(\text{NaCl}) = 3.173\text{g}/58.44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0543\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (12.00 - 3.173)\text{g}/18.00\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.4904\text{mol}$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.0543\text{mol}}{0.0543\text{mol} + 0.4904\text{mol}} = 0.10$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - x(\text{NaCl}) = 1 - 0.10 = 0.90$$

(4) NaCl 饱和溶液的质量分数为:

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3.173\text{g}}{12.00\text{g}} = 0.2644 = 26.44\%$$

但消毒用的医用酒精的浓度为 75%, 是指 100mL 这种酒精溶液中含纯酒精 75mL, 实为体积分数。

在水质分析或环境保护方面, 过去常用百万分浓度 (ppm) 和十亿分浓度 (ppb)。ppm 是指每千克溶液中含溶质的质量 (单位: mg); ppb 是指每千克溶液中含溶质的质量 (单位: μg)。

第三节 稀溶液的依数性

溶液的性质既不同于纯溶剂, 也不同于纯溶质。溶液的性质可分两类: 一类性质与溶质的本性及其与溶剂的相互作用有关, 如溶液的颜色、密度、气味、导电性等; 第二类性质

与溶质的本性无关，只取决于溶液中溶质的粒子数目，如稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压等。这些与溶质的性质无关，只与溶液的浓度（即溶液中溶质的粒子数）有关的性质称为稀溶液的依数性。在非电解质的稀溶液中，溶质粒子之间及溶质粒子与溶剂粒子之间的作用很微弱，因此这种依数性呈现明显的规律性变化，溶液越稀这种依数性越强。在浓溶液中，由于粒子之间的作用较明显，溶液的性质受到溶质的影响，因此情况比较复杂。本节我们主要讨论难挥发的非电解质形成的稀溶液的依数性。

一、溶液的蒸气压下降

若将液体置于密闭的容器中，液体中的一部分分子会克服其他分子对它的吸引而逸出，成为蒸气分子，这个过程叫做蒸发。同时，液面附近的蒸气分子又可能被液体分子吸引重新回到液体中，这个过程叫凝聚。开始时，因为空间没有蒸气分子，蒸发速度较快，但随着蒸发的进行，凝聚的速度逐渐加快。一定时间后，蒸发速度和凝聚速度会相等，此时液体和它的蒸气处于动态平衡状态，此时的蒸气称为饱和蒸气，饱和蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压，简称蒸气压。蒸气压的单位为 Pa 或 kPa。越是容易挥发的液体，它的蒸气压就越大。在一定温度下，每种液体的蒸气压是固定的。例如，20℃时，水的蒸气压为 2.33kPa，酒精的蒸气压为 5.85kPa。因为蒸发时要吸热，所以温度升高时，将使液体和它的蒸气之间的平衡向生成蒸气的方向移动，使单位时间内变成蒸气的分子数增多，因而液体蒸气压随温度的升高而增大，见表 1-3。

表 1-3 不同温度时水的蒸气压

温度/℃	0	20	40	60	80	100	120
蒸气压/kPa	0.61	2.33	7.37	19.92	47.34	101.33	202.65

实验证明，液体中溶解有难挥发的溶质时，液体的蒸气压便下降，因此，在同一温度下，溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。因为难挥发的溶质的蒸气压一般都很小，所以在这里所指的溶液的蒸气压，实际上是指溶液中溶剂的蒸气压。纯溶剂蒸气压与溶液蒸气压之差，称为溶液的蒸气压下降 (Δp)。

蒸气压下降的原因是由于溶剂中溶入溶质后，溶液的一部分表面被溶质分子占据，而使单位面积上的溶剂分子数减少；同时溶质分子和溶剂分子的相互作用，也能阻碍溶剂的蒸发。因此，在单位时间内从溶液中蒸发出来的溶剂分子要比纯溶剂少。因此在蒸发和凝聚达到平衡时，溶液的蒸气压必然比纯溶剂的蒸气压小。

1887 年，法国物理学家拉乌尔 (F. Raoult) 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等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂在溶液中的摩尔分数。”这种定量关系称为拉乌尔定律，其数学表达式为：

$$p = p^* x_A$$

式中， p^* 为纯溶剂的饱和蒸气压； p 为溶液的蒸气压； x_A 为溶剂的摩尔分数。因为 $x_A + x_B = 1$ (x_B 为溶质的摩尔分数)，则：

$$p = p^* (1 - x_B) = p^* - p^* x_B$$

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

换句话说，在一定温度下，稀溶液的蒸气压下降和溶质的摩尔分数成正比。

在稀溶液中， $n_A \gg n_B$ ， n_A 为溶剂的物质的量， n_B 为溶质的物质的量。因此，由 $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ 知 $x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$ ，所以 $\Delta p \approx p^* \frac{n_B}{n_A}$ 。

在一定温度下，对于一种溶剂来说， p^* 为定值。若溶剂为 m_A ，溶剂的摩尔质量为 M_A ，有：

$$\Delta p \approx p^* \frac{n_B}{n_A} = p^* \frac{M_A n_B}{m_A} = K b_B \quad (\text{令 } p^* M_A = K)$$

K 是一个常数，其物理意义是 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时溶液的蒸气压下降值。所以拉乌尔定律也可以表示为：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降和溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比。

二、溶液的沸点上升

当液体的蒸气压等于外界大气压时，液体沸腾，此时的温度就是该液体的沸点。例如在 373.15K (100℃) 时，水的蒸气压与外大气压 (101.3kPa) 相等，所以水的沸点是 373.15K (100℃)。

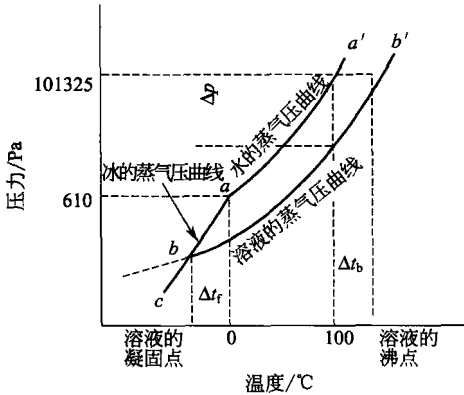


图 1-1 水、冰和溶液的蒸气压曲线图

如果在水中溶有难挥发的溶质，溶液的蒸气压会下降，要使溶液的蒸气压和外界大气压相等，就必须升高溶液的温度，所以溶液的沸点总是高于纯溶剂沸点，其升高值为 Δt_b ，见图 1-1。如在常压上海水的沸点高于 373.15K 就是这个道理。

若用 t_b^* 、 t_b 分别表示纯溶剂的沸点和溶液的沸点，则沸点升高值 Δt_b 为 $\Delta t_b = t_b^* - t_b$ 和溶液的蒸气压下降一样，也可导出

$$\Delta t_b = K_b b_B$$

式中， K_b 为溶剂摩尔沸点升高常数， $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 K_b 只取决于溶剂本身的性质，而与溶质无关，不同溶剂的 K_b 值不同。表 1-4 列出了几种常用溶剂的摩尔沸点升高常数。

表 1-4 常用溶剂的沸点、凝固点的 K_b 和 K_f 值

溶剂	沸点 /K	$K_b / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	凝固点 /K	$K_f / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	溶剂	沸点 /K	$K_b / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	凝固点 /K	$K_f / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	373.15	0.512	273.15	1.86	四氯化碳	349.65	5.03		
苯	353.30	2.53	278.65	5.12	醋酸	391.65	3.07	289.75	3.90
樟脑	481.40	5.95	451.55	37.7	萘	491.15	5.65	353.35	6.9
二硫化碳	319.28	2.34							

在实际生活中也会遇到这种现象，例如高原地区由于空气稀薄，气压较低，所以水的沸点低于 100℃；含有植物油量的汤喝时会感到格外烫，可以解释为汤是含有盐的水溶液，其沸点要高于 100℃，而表面的油层又起了保温作用，因此喝时感到格外的烫。另外在生产和实践中，对那些在较高温度时易分解的有机溶剂，常采用减压（或抽真空）操作进行蒸发，不仅可以降低沸点，也可以避免一些产品因高温分解而影响质量和产量。

三、溶液的凝固点降低

固体也或多或少地蒸发，因而也具有一定的蒸气压。在一般情况下，固体的蒸气压都很小。和液体一样，在一定温度下，固体的饱和蒸气压也为一个定值。固体的蒸发也要吸热，所以固体的蒸气压随温度的升高而增大。冰在不同温度下的蒸气压见表 1-5。

表 1-5 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

0℃时,水和冰共存,这时水和冰的蒸气压都是 0.61kPa。物质的液态和固态的蒸气压相等时的温度(或物质的液相和固相共存时的温度)称为该物质的凝固点。

当在 0℃的冰水两相平衡共存系统中,加入难挥发的非电解质后,会引起液相水的蒸气压下降,而固相冰的蒸气压则不会改变,所以冰的蒸气压高于水的蒸气压,于是冰就要通过融化成水来增加液相水的蒸气压,从而使系统重新达到平衡。在固相融化的过程中,要吸收系统的热量,因此,新平衡点的温度就要比原平衡点的温度低,溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点,其降低值为 Δt_f , 见图 1-1。

与此溶液的沸点升高一样,溶液凝固点下降也与溶质的含量有关,即

$$\Delta t_f = K_f b_B$$

式中, K_f 为摩尔凝固点下降常数, $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$, 可以把它们看作在 1000g 某溶剂中加入 1mol 的难挥发的非电解质的溶质时,溶液凝固点下降的热力学温度值。几种常见溶剂的 K_f 值见表 1-4。

【例 1-5】 将 65.0g 乙二醇($C_2H_6O_2$)溶于 200g 水中作为一种常用的抗冻剂,试求该溶液沸点升高和凝固点下降值。已知水的 $K_b=0.512K \cdot kg \cdot mol^{-1}$, $K_f=1.86K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。

解 乙二醇的摩尔质量为 $62.12g \cdot mol^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} b(C_2H_6O_2) &= \frac{n(C_2H_6O_2)}{m(H_2O)} = \frac{m(C_2H_6O_2)}{M(C_2H_6O_2)m(H_2O)} \\ &= \frac{65.0g}{62.12g \cdot mol^{-1} \times 200.0g \times 10^{-3}} = 5.23mol \cdot kg^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta t_b = K_b b_B = 0.512K \cdot kg \cdot mol^{-1} \times 5.23mol \cdot kg^{-1} = 2.7K$$

$$\Delta t_f = K_f b_B = 1.86K \cdot kg \cdot mol^{-1} \times 5.23mol \cdot kg^{-1} = 9.73K$$

该抗冻剂的沸点升高 2.7K,凝固点下降 9.76K。

【例 1-6】 将 0.115g 奎宁溶于 1.36g 樟脑中,所得的溶液其凝固点为 169.6℃,求奎宁的摩尔质量。

解 查表 1-4,樟脑的凝固点为 451.55K,溶解奎宁后凝固点为 $169.6K + 273.15K = 442.75K$, $K_f=37.7K \cdot kg \cdot mol^{-1}$,溶液的凝固点下降值为

$$\Delta t_f = 451.55K - 442.75K = 8.80K$$

$$\text{代入公式 } \Delta t_f = K_f b_B \text{ 则 } b_B = \frac{8.80K}{37.7K \cdot kg \cdot mol^{-1}} = 0.233mol \cdot kg^{-1}$$

$$\text{设奎宁摩尔质量为 } M_B, \text{ 则 } b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A}$$

$$M_B = \frac{m_B}{b_B m_A} = \frac{0.115g}{0.233mol \cdot kg^{-1} \times 1.36 \times 10^{-3}kg} = 363g \cdot mol^{-1}$$

所以奎宁的摩尔质量为 $363g \cdot mol^{-1}$ 。

由于 Δt_f 容易测定,测量的准确度较高,故常用测定凝固点降低法,求难挥发的非电解质的摩尔质量。

溶液凝固点降低的理论在实际中有很重要的应用。冬天为防止汽车水箱冻裂,常在水箱中加入少量甘油或乙二醇,以降低水的凝固点。食盐和冰的混合物是常用的制冷剂。在冰的