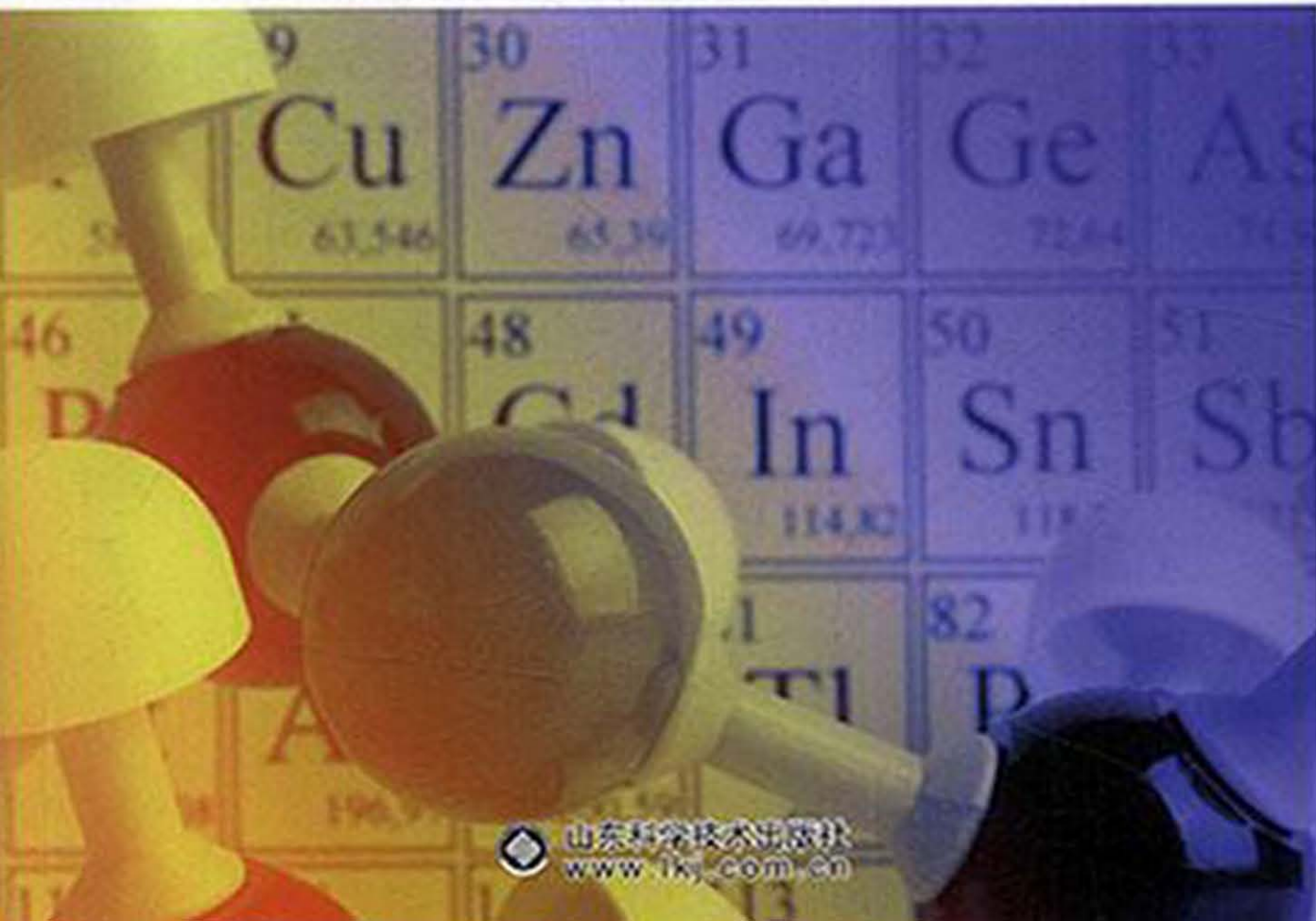




普通高等教育“十三五”规划教材

无机及分析化学

主编 孙芬芳 张玲玲



山东科学技术出版社
www.lkj.com.cn

无机及分析化学

主编 孙芬芳 张玲玲

山东科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学 / 孙芬芳, 张玲玲主编. — 济南 :
山东科学技术出版社, 2019.8

ISBN 978-7-5331-9817-6

I. ①无… II. ①孙… ②张 III. ①无机化学 ②分
析化学 IV. ① O61 ② O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 084330 号

内容提要

本教材是 2009 年山东省高等学校教学改革立项项目“独立学院基础化学教材建设的研究”的成果之一, 由农林水院校传统的普通化学和分析化学两门课程整合而成。全书共分为十一章, 内容以化学反应原理为主, 重点介绍化学热力学、化学动力学的基础知识, 将各种滴定分析方法纳入相应的化学平衡中, 物质结构基础知识与有机化学内容相结合, 并简单介绍吸光光度法和电势分析法的基本知识。每章后附有课外阅读材料、思考题和习题, 部分习题附有参考答案。

本教材是应用型本科院校的特色教材, 适用于农林类、生物类及化工类各专业学生无机及分析化学课程的教学, 也可作为高职高专和成人教育相关专业的教材、教学参考书。

无机及分析化学

WUJI JI FENXI HUAXUE

责任编辑: 邱赛琳

装帧设计: 孙非羽

主管单位: 山东出版传媒股份有限公司

出版者: 山东科学技术出版社

地址: 济南市市中区英雄山路 189 号

邮编: 250002 电话: (0531) 82098088

网址: www.lkj.com.cn

电子邮件: sdkj@sdcbe.com

发 行 者: 山东科学技术出版社

地址: 济南市市中区英雄山路 189 号

邮编: 250002 电话: (0531) 82098071

印 刷 者: 山东省东营市新华印刷厂

地址: 东营市广饶县大王镇华泰工业园

邮编: 257300 电话: (0546) 6441693

规格: 16 开 (184mm × 260mm)

印张: 19 字数: 440 千

版次: 2019 年 8 月第 1 版 2019 年 8 月第 1 次印刷

定价: 39.00 元

编写委员会名单

主 编 孙芬芳 张玲玲

副 主 编 殷兰兰 周 霞

参编人员 陈英杰 王 霞 葛胜菊

前 言

应用型本科院校的人才培养目标是应用型专业人才，这就决定了其教育教育的特点是理论不要太多，够用就行，突出在生产实践中有广泛应用价值的基础理论、基础知识和基本技能，使学生在理论学习的基础上，特别重视实践和实习教学环节，重视培养学生的实际操作能力和分析、解决问题的能力，使毕业生具有较强的就业竞争力。

《无机及分析化学》教材内容包括溶液和溶胶，化学热力学基本原理，化学反应速率，物质结构基础，水溶液中的四大平衡以及对应的四大类滴定分析的基本原理和应用，吸光光度法和电势分析法。与国内目前使用的无机及分析化学教材相比，本教材在指导思想、体系编排和内容阐述上凸显以生为本、结构紧凑、深入浅出等特色。

1. 在深入研究新课标下高中化学教学内容，广泛调研国内应用型本科院校农林类、生物类和化工类专业无机及分析化学课程体系、教学内容和课时分配的基础上，将传统的普通化学和分析化学的课程内容进行了有机整合，有效地缓解了内容多、课时少的矛盾。

2. 在章节编排上，打破原有的各自为政的格局，特别注重课程内容的对接，避免衔接不紧凑或重复累赘，提高了课堂教学效率。

3. 选择贴近生活的阅读材料，不仅扩大了学生的视野，更有助于消除学生对基础课认识上的偏见，为其后续课学习夯实基础。

参加本教材编写的人员有青岛农业大学海都学院孙芬芳(绪论、第二章、第五章)、张玲玲(第八章、第十一章、总复习题及答案)、殷兰兰(第一章、第四章)、

周霞(第三章、第七章)、青岛科技大学陈英杰(第六章)、烟台南山学院葛胜菊(第九章)、青岛农业大学海都学院王霞(第十章)。全书由孙芬芳、张玲玲统稿、定稿。

本教材在编写过程中,得到了青岛农业大学海都学院有关领导的大力支持,青岛大学化学学院李培耀副教授、青岛农业大学海都学院人文艺术系学生孙士玉和食品系学生杨政等为本教材绘制了大部分图片,青岛农业大学化学与药学院院长曲宝涵教授为本教材的编写工作提出了宝贵的意见,在此向他们表示衷心的感谢!

由于编者水平所限,不妥和疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编者

2019年1月

目 录

绪论	1	各行各业都需要分析化学	86
第一章 溶液和溶胶	5	思考题	87
第一节 溶液	5	习 题	87
第二节 溶 胶	15	第五章 酸碱平衡和酸碱滴定法	90
水缺乏和水过多的病理生理	22	第一节 酸碱质子理论	90
思考题	23	第二节 酸碱溶液 pH 的计算	97
习 题	24	第三节 酸碱滴定法	105
第二章 化学热力学基础	26	胃为什么不能消化掉自己	121
第一节 热力学的基本概念	27	思考题	122
第二节 热化学	30	习 题	122
第三节 化学反应的方向	38	第六章 沉淀溶解平衡和沉淀	126
第四节 化学平衡	45	滴定法	126
人体体温的调节	51	第一节 沉淀溶解平衡	126
思考题	52	第二节 溶度积规则及其应用	129
习 题	52	第三节 沉淀滴定法	133
第三章 化学反应速率	56	尿结石的形成	137
第一节 基本概念	56	思考题	138
第二节 化学反应速率理论简介	59	习 题	138
第三节 影响化学反应速率的因素	62	第七章 氧化还原反应和氧化	141
酶——生物体的催化剂	66	还原滴定法	141
思考题	67	第一节 氧化还原反应的基本概念	141
习 题	68	第二节 原电池和电极电势	144
第四章 定量分析法	70	第三节 氧化还原滴定法	153
第一节 定量分析法概述	70	氢氧燃料电池	162
第二节 定量分析的误差和实验	74	思考题	163
数据的处理	74	习 题	163
第三节 滴定分析法	81		

第八章 配位平衡和配位滴定法		第二节 共价键与分子结构	241
.....	167	第三节 分子间作用力	250
第一节 配合物的基本概念	168	* 第四节 配合物的价键理论	255
第二节 配位平衡	171	20 世纪的明星分子 NO	261
第三节 配合物的应用	176	习 题	261
第四节 配位滴定法	177	总复习题(一)	265
绿色植物标本的保色保存	191	总复习题(一)参考答案	268
思考题	192	总复习题(二)	270
习 题	192	总复习题(二)参考答案	274
第九章 吸光光度法	195	附表	277
第一节 基本原理	195	附表 1 元素的相对原子质量表	277
第二节 显色反应和测量条件的选择	198	附表 2 常见化合物的相对分子质量表	278
第三节 吸光光度法及其仪器	202	附表 3 常见物质的热力学数据(298.15 K, 100 kPa)	279
第四节 分光光度法的应用	204	附表 4 常见弱电解质的解离常数(298.15 K)	283
现代仪器分析技术在食品分析中的应用	206	附表 5 常见难溶电解质的溶度积常数(298.15 K)	284
思考题	207	附表 6 元素的标准电极电势表(298.15 K)	285
习 题	208	附表 7 常见配离子的稳定常数(298.15 K)	292
第十章 电势分析法	210	附表 8 元素的原子半径/pm	293
第一节 电势分析法的基本原理	210	附表 9 常见元素的第一电离能数据/(kJ·mol ⁻¹)	294
第二节 电势分析法的应用	214	附表 10 元素的电负性	295
生物传感器	220	参考书目	296
思考题	221		
习 题	221		
第十一章 物质结构基础	224		
第一节 原子结构	225		

>>> 绪 论 <<<

一、化学的研究对象和作用

世界是由物质组成的,化学是研究物质的组成、结构、性质、变化规律及变化过程中能量关系的自然科学。

自然界中从宏观的天体到微观的分子,从有生命的动植物到无生命的矿物质,都是由化学元素组成的,如生命体由碳、氢、氧、氮、硫、磷等化学元素组成。自然界中的物质,就其组成和性质可分为无机物和有机物两大类,如矿物质、大气、水等为无机物,淀粉、纤维素、蛋白质、油脂、塑料、橡胶等为有机物。

化学研究的内容非常丰富,传统化学按研究对象的不同分为无机化学(研究所有元素的单质及其化合物,碳氢化合物及其衍生物除外)、有机化学(研究碳氢化合物及其衍生物)、分析化学(研究物质的组成、结构和组分含量的测定方法及原理)和物理化学(利用物理学的原理和实验方法研究物质化学变化的基本规律)四大分支。随着科学技术的进步和生产的发展,这些分支已经发生了很大的变化。一方面,由于化学与其他学科之间相互渗透和融合以及化学学科内部各分支之间相互交叉,而不断形成新的边缘学科和应用学科,如生物化学、环境化学、食品化学、药物化学、农业化学、量子化学、结构化学、高分子化学、计算化学、材料化学、地球化学等等;另一方面,“四大分支”中的某些内容,已经发展成为一些新的独立分支,如电化学、配位化学、氟化学、稀有元素化学、胶体化学等等。

随着新的精密仪器、现代化的实验手段以及电子计算机的广泛应用,化学进入了一个崭新的发展阶段,主要表现为从描述性科学向推理性科学过渡,从定性向定量、从静态向动态发展,从宏观现象向微观结构深入。一个比较完整的化学新体系正在逐步建立起来。目前,世界上出现的以信息技术、生物工程、新材料、新能源、海洋开发等新技术为主导的技术革命都离不开化学和化学工业的发展,化学已被公认是一门中心科学。

二、化学与生物科学、食品科学的关系

化学园地繁花似锦,信息含量极为丰富。我们学习化学,究竟与生物科学、食品科学有什么关系呢?下面从化学与动物生产、化学与生物营养、化学与食品科学三个方面,择其重点简要阐述。

1. 化学与动物生产的关系

运用化学学科的成就为畜牧业服务,有着广阔的前景。

(1) 动物营养 饲料中的糖类、蛋白质、矿物质、维生素四大类营养物质,通过饲养动物而转化成肉、蛋、奶、毛和畜力等。为了能使饲养的动物按照人类需求进行生产活动,动物营养的摄入是关键,而动物摄入营养的调控与化学有着密切的关系。

(2) 动物饲料 中国饲料资源非常丰富,包括青绿饲料、青贮饲料、能量饲料、蛋白质饲料、矿物质饲料、维生素饲料等,动物饲料的合理选用离不开化学。

(3) 饲料工业 饲料工业是指根据畜、禽、水生动物的营养需要,用各种饲料原料生产配合饲料、浓缩饲料、预混饲料的工业。中国畜牧业一直保持着旺盛的发展势头,饲料工业的发展有力地推动了养殖业生产的发展。

在饲料工业中,饲料添加剂被广泛使用。所谓饲料添加剂,就是为了补充营养物质,提高饲料利用率,保证或改善饲料品质,防止饲料质量下降,促进动物健康生长繁殖而掺入饲料中的少量或微量营养性及非营养性物质,如防腐剂、促生长剂、抗氧化剂、调味剂、饲料黏合剂、抗生素、驱虫保健剂及载体等。

(4) 秸秆氨化 氨化处理秸秆是将含水量约 30%的秸秆在密封状态下通以适量的氨,经一定时间的化学作用后,即成动物喜食的氨化秸秆。这种方法操作简单,并且效益很好,深受农民的欢迎。氨化秸秆的氨源可以是液氨、碳铵、尿素等。4 千克氨化秸秆约可抵 1 千克饲料粮。按我国年产秸秆 5 亿吨,以氨化秸秆 3 000 万吨计算,则相当于增产 750 万吨粮食,约增产牛、羊肉 94 万吨,经济效益非常可观。秸秆过腹后还田,可增加土壤肥力并改良土壤,还可解决废秸秆对环境的污染问题。

2. 化学与生物营养的关系

自然界中一切物质都是由化学元素组成的,人体也不例外,不同元素在人体中有不同的功能。人体通过呼吸、饮水和进食与地球表面的物质、能量交换达到某种动态平衡,所以生命过程就是生物体发生的各种物质转化以及能量转化的总结果。在生命活动过程中,化学元素和营养物质通过食物链循环而转化,再经过微生物分解返回环境。健康长寿是人类共同的愿望,大量研究证明,危害人类健康的疾病都与体内某些化学元素的平衡失调有关。

存在于生物(植物和动物)体内的化学元素大致可分为常量元素和微量元素。人体内约含有 70 种元素,其中有 11 种为常量元素,即碳、氢、氧、氮、硫、磷、氯、钙、镁、钠、钾,约占人体质量的 99.95%;其余的 0.05%为微量元素或超微量元素,而微量元素中,如血液中浓度非常低的铅、镉、汞等,对人体具有毒害作用,称为有毒元素。人体需要的营养素是食物的组成成分,主要包括糖类、脂肪、蛋白质、维生素、无机盐、水和纤维素等七大类物质。各种营养素互相补充,相互制约,共同调理,以求在人体中达到和谐,并维持肌体正常的生命活动。

3. 化学与食品科学的关系

俗话说:“民以食为天。”提高粮食产量和食品质量已成为世界各国共同关注的问题。

(1) 粮食生产 自 20 世纪 50 年代开始,由于世界人口大量增加、耕地面积不断减小、害虫和杂草以及自然灾害、战争等因素的影响,粮食生产受到严重影响。据统计,1980 年有 23%的发展中国家人口因食物不足造成严重营养不良。目前,世界范围内的

粮食安全问题仍然受到人们极大的关注,有资料报道,日本、阿联酋及其他一些海湾国家开始在海外大量屯田。人类要解决粮食短缺问题,最有效的办法就是大力提高现有耕地的产量,这就要求大力发展肥料化学和农药化学,化肥、农药、植物生长激素和除草剂等应运而生,这些问题的解决都需要依靠化学。

(2) 食品生产与质量控制 农、林、果、蔬、鱼、畜、禽产品的初加工和深加工及其副产品和废物的综合利用,粮食、油料、蔬菜、水果、水产品、肉奶蛋等的贮藏保鲜等,都离不开化学的基本原理、基本知识和基本操作技术。

综上所述,化学在大学生们的专业学习和未来的专业工作中起着重要的作用。无论是从事专业本身发展,还是提高学生自身素质、适应社会需要,都要求大学生掌握必要的化学知识。本课程力求使学生通过学习,掌握从事动物养殖生产、动物检疫和食品加工、食品分析等所必需的化学知识。

三、无机及分析化学课程的内容和学习方法

无机及分析化学是高等院校生物类、食品类专业学生的一门重要的必修基础课,主要介绍无机化学和分析化学课程中的基本概念、基本原理和基本操作技术等内容,包括物质结构基础、溶液的基础知识、水溶液中的四大平衡原理和以滴定分析法为主的测定物质含量的方法,使学生建立起准确的“量”的概念,为后续课程的学习和将来的工作打下良好的基础。

学习就要讲究方法,要学会还要会学,更重要的是会用。大学与中学相比,在教学方法和教学管理方面都有较大的差别:大学课程的特点是课堂讲授内容多、信息量大、教学进度快;任课教师对学生的管理相对宽松,课外练习题、书面作业和阶段性的习题课较少。这就要求学生尽快完成从中学到大学在学习方法、学习习惯及自我管理等方面的转变,通过课前预习、课堂听讲、课后复习和课外阅读等环节,养成良好的学习习惯,培养和提出、分析问题和解决问题的能力。学习新课前要预习,这样听课时才能有所侧重;课堂上,对于预习时存在的疑问以及老师强调的重点、难点要集中精力听讲,并做好笔记。课堂笔记的重点是教师的授课纲要、基本结论、补充材料以及听课时发现的疑难问题。每次课后必须及时复习,不妨先按课堂笔记梳理一下授课内容,然后一边阅读教材、参考资料,一边整理笔记。另外,根据自身的记忆特点和课程内容的联系,进行阶段性复习,可以收到事半功倍的效果。

无机及分析化学课程的特点是理论性强,涉及的概念、计算公式较多,学习时要注意对基本概念、基本原理等基础知识的理解,处理好理解与记忆的关系,学会运用分析对比、联系归纳等方法,善于从书中的例题体会解题的思路、方法和技巧,弄清物理量的概念及其符号、单位的含义,注意基本化学原理、定律、公式的使用条件和适用范围,在理解的基础上,记忆一些重要的概念、原理和公式,努力做到熟练掌握、融会贯通,并能正确应用。

化学是一门以实验为基础的学科,实验是化学教学内容的重要组成部分,学生在整个大学化学的学习过程中都要树立“实践第一”的观点。通过实验,学生不仅可以加深对

所学基本概念和基本原理的理解,而且可以掌握基本的操作技能、科学的实验方法,不断提高动手能力。基础化学实验的基本内容、教学目的和要求及其他相关的问题,将在化学实验课程中阐述。

化学与社会

化学在取名上的科学性

人类有意识地变革物质的活动,最早要追溯到制陶上,然而,铜、铁、金等金属比陶瓷有更广泛的用途,所以,尽管金属的冶炼技术比制陶技术起步晚,但却更早地进入较高的发展阶段。我国在战国时期就出现了炼金术。在统治阶级企图炼出能延年益寿、长生不老的“金液”“仙丹”的驱使下,古人进行了大量的变革金属的活动。到了中国的唐朝,西亚的阿拉伯帝国崛起,唐朝的炼丹术经过丝绸之路传到了阿拉伯,从此,阿拉伯便创造出一个新的词语——炼金术(Alchemy)。

阿拉伯的炼金术长达数世纪,炼金士们学习中国的炼丹技术,用铁、铜、铅、汞、硫黄、丹砂等为原料,使用风箱、坩埚、勺子、烧杯、平底蒸发皿和沙浴等器具,企图制取灵丹妙药。

大约 11 世纪,阿拉伯的炼金术传到欧洲。西欧封建贵族对炼金术很感兴趣,他们驱使炼金士在宫廷和教堂中升起炉火,夜以继日地为他们炼制黄金。那时,仅英国亨利六世身边的炼金士就有三千多人。许多炼金术的作品详细记述了炼金士在炼金过程中观察到的一些化学现象,还创造了许多符号,有的至今还在沿用。

尽管亚洲和欧洲的炼金士在“炼丹”和“点金”方面是徒劳的,但是他们在实际操作过程中,确实也完成了不少化学转变,提高了人们对物质转化的认识。阿拉伯的炼金士拉泽把当时已知的物质分为植物性的、动物性的、矿物性的和衍生物。德国炼丹士马格努斯等详细记载了明矾、铅丹、砒石和酒石等许多物质在受热时的变化。17 世纪以前,欧洲乃至整个世界还没有哪一场运动,像炼金术那样长时间地、广泛地促使人们去探索科学,并得到丰富的经验和教训。因此,恩格斯将炼金术视为化学的“原始形态”。欧洲人在长期的炼金活动中,逐渐地把变革物质的尝试模仿阿拉伯人“炼金术”(Alchemy)的字音叫开了。英国来华传教士韦廉臣 1856 年出版的《格物探源》一书和英国伟烈亚力 1857 年在上海发行的期刊《六合丛谈》中,都使用了“化学”一词。有趣的是化学这一术语,英语叫 Chemistry,德国叫 Chemie,法国叫 Chime。它们与阿拉伯语“Alchemy”在拼音和字母组合上都很相近,这与古代人们变革金属和其他物质的实践活动密不可分。

中国把上述这门科学叫作“化学”。任何物质的形态或质地同原来的不一样了,皆可用“变化”一词。“变化”二字有时连在一起用,有时又分开用。细想起来,“化”比“变”更富有质变的含义。例如,纸燃烧后变成灰,有机物变成无机物,其性质完全发生了变化,用“化为灰烬”比“变为灰烬”确切得多。化学主要是研究物质发生质变规律的科学,所以科学家将其取名为“化学”是十分贴切的。19 世纪中叶以前,我国并无“化学”一词。早先,我国有人把“化学”译作“格致”“博学”“质学”。到 20 世纪 20 年代以后,才采用了“化学”这一译名。日本接受西方近代科学比我国早,1837 年,日本学者宇天川格庵将 Chemistry 和 Chemie 直译为“舍密”。1861 年,日本川本善民认为“化学”比“舍密”妥帖,于是用“化学”代替“舍密”。现在,世界各国虽然对“化学”这门学科的叫法和写法不同,但都是指人们专门从事认识物质和变革物质的这种特殊形式的科学研究活动。

>>> 第一章 <<<

溶液和溶胶



本章教学要求

1. 熟悉溶液的组成和简单分类;掌握常见溶液组成的标度方法,能够熟练地进行相关的计算。
2. 了解液体的蒸气压、沸点和凝固点的定义及其影响因素;掌握溶液的蒸气压降低、沸点升高、凝固点降低及溶液的渗透压的含义及其重要的应用,能用稀溶液的依数性解释一些常见的现象。
3. 掌握溶液凝固点降低法和渗透压法测定物质相对分子质量的原理和方法。
4. 了解溶液中固体表面吸附现象的分类及其吸附规律。
5. 了解胶体的分类和性质;理解溶胶的性质及其产生的原因;了解胶粒带电的原因。
6. 掌握胶团结构式的写法;理解溶胶的稳定性的含义;掌握电解质对溶胶的聚沉作用,了解其他因素对溶胶的聚沉作用。

溶液在生命现象、工农业生产以及日常生活中,都具有广泛应用。例如,食物的消化和吸收、营养物质的运输与转化、代谢废物的排泄等都是在溶液中进行的,离开溶液,生命就不存在了;在工业生产中,电解食盐水制取氯气和烧碱、海水淡化和污水处理、确定各种食物的化学成分和含量等,有关的化学反应几乎都在溶液中进行;在农业生产中,常常是先将化肥和农药配制成不同浓度的溶液再施用;就连我们熟悉的汽水、咖啡、洗发水等都是溶液。

胶体的存在也很普遍。例如,土壤的形成、动植物的骨架和组织以及各种生命现象等都与胶体密切相关。

第一节 溶 液

一、溶液的分类

溶液是一种或多种物质以分子、原子或离子状态分散于另一种物质中所形成的均匀而又稳定的混合物。习惯上,人们把能够溶解其他物质的化合物称为溶剂(solvent),把

被溶解的物质称为溶质(solute)。

人们最熟悉的溶液是液态溶液。根据溶剂种类的不同,又可将液态溶液分为水溶液和非水溶液,并且在没有特别指明溶剂种类时,通常所说的溶液都是水溶液。例如,将白糖加入水中,固体糖颗粒溶解,以水合分子的形式分散在水中而形成糖水溶液;把食盐加入水中,NaCl 则以水合离子的形式分散在水中而形成氯化钠

水溶液。用四氯化碳、汽油、苯等作为溶剂可以溶解有机化合物,这时形成的溶液称为非水溶液。除液态溶液外,还有气态溶液和固态溶液。气体混合物都是气态溶液,如没有被污染的空气就是一种气态溶液。少量的碳溶于铁而成为钢,少量的锌溶于铜而成为黄铜,它们都是固态溶液。

根据组成溶液的溶质状态,可以将液态溶液分为三类:气态物质溶于液态物质形成的溶液,如稀盐酸;固态物质溶于液态物质形成的溶液,如上述的盐—水溶液、糖—水溶液等;液态物质溶于液态物质形成的溶液,如乙醇—水溶液、甲醛—水溶液等。在前两类溶液中,通常将液态物质看作溶剂,而把气态物质或固态物质看作溶质。在第三类溶液中,一般是将量较多的一种物质称为溶剂,而把量较少的一种物质称为溶质,如在消毒酒精中,乙醇为溶剂,水为溶质。

根据导电性质的不同,可将液态溶液分为电解质溶液和非电解质溶液。难挥发性非电解质的稀溶液服从“依数性”定律,而电解质溶液则常偏离“依数性”定律(即拉乌尔定律,具体内容参见本节中“四、稀溶液的依数性”)。

此外,人们常说的“稀溶液”“浓溶液”,只是对溶液中各组分的相对含量的一种定性描述,而不是一种定量标度。一般来说,人们把单位体积中含少量溶质的溶液称为“稀”溶液,而把含有较多溶质的溶液看成“浓”溶液。这种“稀”“浓”溶液之间没有明确的界限。人们还根据溶质在溶剂中的溶解情况,将液态溶液分为饱和溶液、过饱和溶液和不饱和溶液三类。

特别值得注意的是,溶液与化合物不同:化合物是单一的纯物质,有特定的组成、结构及摩尔质量等;溶液则是一种特殊的混合物,在溶液中,溶质和溶剂的相对含量可以在一定范围内变化。溶质溶解于溶剂的过程,既不是溶质与溶剂之间简单的机械混合,也不是定量的化学反应,而是一种特殊的物理化学过程。溶质在溶解过程中,常伴随着能量变化和体积变化,有时还会有颜色的变化。例如,浓硫酸、氢氧化钠溶于水时都会放出大量的热,而硝酸钾、硝酸铵溶于水时则要吸收热量;乙醇溶于水时,液体总体积会减小;无水硫酸铜是白色粉末,溶解于水时则是蓝色溶液。这些现象说明,溶质在溶剂中的溶解确实不是一个简单的、机械混合的物理过程,而是伴随有一定程度的化学变化的复杂过程。但是这种变化又与通常的纯化学变化不同,因为用蒸馏、蒸发结晶等物理方法能很容易地将溶质从溶液中分离出来。溶质在溶剂中的溶解实际上包括两个过程:一是溶质的分子或离子的“分散”,这一过程需要吸收热量以克服原有粒子间的吸引力,并倾向于使溶液的体积增大;另一过程是溶剂分子与溶质粒子发生“溶剂化”(solvation)作用,这一过程会放出热量,并倾向于使溶液的体积缩小。整个溶解过程是放出热量还是吸收热

提问

O₃与O₂的混合气体是气态溶液吗?

量、体积是增大还是缩小,受“分散”和“溶剂化”两个过程的控制。至于颜色的变化也与“溶剂化”有关,如二价铜离子是无色的,仅溶解于水后生成水合铜离子时是蓝色的。

所谓“溶剂化”指的是当溶质与溶剂混合后,溶剂分子会将溶质粒子包围起来,好比给溶质粒子裹上了衣服,裹的衣服越厚,溶剂化作用越强。如果溶剂是水,就称为水化作用。例如,将固态的蔗糖溶于水后,蔗糖先分散成蔗糖分子,然后蔗糖分子就被水分子包围起来形成了水合糖分子;食盐溶于水后,食盐分散成的钠离子和氯离子分别被水分子包围起来,就形成了水合钠离子和水合氯离子。在基础化学中,涉及较多的是水合氢离子 H_3O^+ 。水合分子或离子与非水合分子或离子在结构和性质上都有差异。

二、物质的量和物质的摩尔质量

1. 物质的量(n)

物质的量是以摩尔(mole)为计量单位来表示物质所含微粒数目多少的物理量。摩尔是一个系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 $0.012 \text{ kg}^{12}\text{C}$ 的原子数目相同。组成系统的基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子或这些粒子的特定组合。使用摩尔时必须在其单位符号(mol)或量的符号(n)后面用元素符号或化学式注明基本单元,而不能用文字表示。例如, $1 \text{ mol}(\text{H}_2)$ 或 $n(\text{H}_2)=1 \text{ mol}$, 表示基本单元是 H_2 的物质的量是 1 mol , 即 6.02×10^{23} 个氢气分子; $1 \text{ mol}(2\text{H}_2)$ 或 $n(2\text{H}_2)=1 \text{ mol}$, 表示基本单元是 (2H_2) 的物质的量是 1 mol , 即 $2 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个氢气分子; $1 \text{ mol}(\text{H})$ 或 $n(\text{H})=1 \text{ mol}$, 表示基本单元是 H 的物质的量是 1 mol , 即 6.02×10^{23} 个氢原子。

2. 物质的摩尔质量

1 mol 物质 B 所具有的质量称为 B 物质的摩尔质量,常用符号 M 表示,其 SI 制单位符号为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,常用单位符号是 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若某物质 B 的质量为 m ,物质的量为 $n(\text{B})$,摩尔质量为 $M(\text{B})$,则它们三者间的关系是

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

使用“摩尔质量”这一概念时,同样需要用元素符号或化学式注明基本单元。例如, $M(\text{H}_2\text{SO}_4)=98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

三、溶液的组成标度

溶液的组成标度是指溶液中溶质和溶剂的相对含量。溶液的组成标度有不同的表示方法,下面是几种常用的溶液组成标度的表示方法。

1. 质量分数

质量分数(mass fraction)定义为物质 B 的质量除以混合物的质量。对于溶液而言,质量分数定义为溶质的质量除以溶液的质量,即

$$w(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m} \quad (1-2)$$

式中: $w(\text{B})$ 为溶质 B 的质量分数, $m(\text{B})$ 为溶质 B 的质量, m 为溶液的质量。质量分数的

单位为 1, 但溶质 B 的质量和溶液的质量单位必须相同。质量分数也可以用百分数表示。

用质量分数表示溶液的组成, 简单、方便, 是常用的溶液组成标度之一。市售浓硫酸、浓盐酸、浓硝酸、浓氨水等试剂都用这种方法表示溶液的组成。

2. 质量浓度

质量浓度(mass concentration)定义为物质 B 的质量除以混合物的体积。对于溶液而言, 质量浓度定义为溶质的质量除以溶液的体积, 即

$$\rho(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V} \quad (1-3)$$

式中: $\rho(\text{B})$ 为溶质 B 的质量浓度, $m(\text{B})$ 为溶质 B 的质量, V 为溶液的体积。质量浓度的 SI 制单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 常用的单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

使用质量浓度时请注意, 溶质的质量可以用不同的单位, 但是溶液的体积必须统一用升(L)做单位。

3. 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度(molality)定义为溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量, 即

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

式中: $b(\text{B})$ 为溶质 B 的质量摩尔浓度, $n(\text{B})$ 为溶质 B 的物质的量, $m(\text{A})$ 为溶剂 A 的质量。 $b(\text{B})$ 的 SI 制单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

例如, 将 18 g 葡萄糖(摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 溶解于 1 000 g 水中, 所得溶液的质量摩尔浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

用质量摩尔浓度表示溶液的组成, 优点是其数值不受温度影响, 所以, 在讨论稀溶液的依数性等理论问题时常用到它。

4. 物质的量浓度

物质的量浓度(amount-of-substance concentration)定义为物质 B 的物质的量除以混合物的体积。对于溶液而言, 物质的量浓度定义为溶质的物质的量除以溶液的体积, 即

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

式中: $c(\text{B})$ 为溶质 B 的物质的量浓度, $n(\text{B})$ 为溶质 B 的物质的量, V 为溶液的体积。物质的量浓度的 SI 制单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

需要注意的是:

(1) 因为计算物质的量浓度时涉及物质的量, 而物质的量与基本单元有关, 因此, 使用物质的量浓度时, 必须指明物质 B 的基本单元或微粒种类, 基本单元可以是原子、分子、离子以及它们的特定组合。

(2) 在不至于引起混淆的情况下, 物质的量浓度可以简称为浓度。也就是说, 在没有特别说明的情况下, 本课程以后提到浓度时均指物质的量浓度。

(3) 物质的量浓度会随温度的改变而略有变化, 所以在讨论有些理论问题时, 常用质量摩尔浓度而非物质的量浓度。但是, 对于很稀的溶液来说, 可以近似地认为物质的量

浓度约等于其质量摩尔浓度。

(4) 在本教材中,用 $c(\text{B})$ 表示物质 B 的浓度,用 $[\text{B}]$ 表示物质 B 的平衡浓度。

(5) 在实际工作中,凡是已知相对分子质量的物质,通常用物质的量浓度表示一定体积的溶液中所含溶质的量;而对于未知其相对分子质量的物质,则用质量浓度表示一定体积的溶液中所含溶质的量。

5. 物质的量分数

物质的量分数 (amount-of-substance fraction) 又称为物质的量之比或摩尔分数 (mole fraction), 其定义为物质 B 的物质的量与混合物的总的物质的量之比。对于溶液而言, 物质的量分数定义为溶质的物质的量除以溶液的总的物质的量, 即

$$x(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{\sum n(\text{A})} \quad (1-6)$$

式中: $x(\text{B})$ 为溶质 B 的物质的量分数, $n(\text{B})$ 为溶质 B 的物质的量, $\sum n(\text{A})$ 为溶液中各物质的物质的量之和。物质的量分数的单位为 1。

在化学反应中, 物质的质量之比是复杂的, 但用物质的量之比表示参加反应的各物质之间量的关系就比较简单, 所以用物质的量分数来标度溶液的组成可以和化学反应直接联系起来。同时, 这种溶液组成的标度方法也常用于稀溶液性质的研究中。

四、稀溶液的依数性

在本章的开始已介绍过, 溶液是一种特殊的混合物。根据溶液是否导电, 可将其分为电解质溶液和非电解质溶液, 而前者依据其导电能力的不同, 又有强电解质和弱电解质之分; 根据溶质和溶剂的相对含量, 溶液又有稀溶液和浓溶液之分。溶液是由溶质溶解于溶剂中形成的, 溶解的结果使溶质和溶剂的性质都发生了变化。这些性质的变化可分为两类: 一类性质的变化与溶质、溶剂的本性以及溶质与溶剂的相互作用有关, 如溶液的颜色、体积、导电性、黏度等性质的变化; 另一类性质的变化则主要与溶质的微粒数目和溶剂的微粒数目之间的比值有关, 如溶液中溶剂的蒸气压下降、溶液的沸点升高和凝固点降低以及溶液的渗透现象等。物理化学之父——德国的奥斯特瓦尔德 (Ostwald) 将这些只与溶液的组成有关的后一类性质称为溶液的依数性 (colligative property of solution)。

在难挥发性非电解质的稀溶液中, 溶质微粒之间以及溶质微粒与溶剂微粒之间的相互作用极弱, 因而溶液的依数性呈现出明显的规律性, 并且可以从溶液的一种依数性的数值推算出其他依数性的数值, 所以稀溶液的依数性又被称为稀溶液的通性 (common gender)。在浓溶液以及电解质溶液中, 溶质微粒之间以及溶质微粒与溶剂微粒之间的相互作用较强, 往往较大程度地偏离稀溶液的依数性规律。稀溶液的依数性在人们的生产、生活中有很多的应用, 尤其是稀溶液的渗透作用对生命科学极为重要。

1. 溶液的蒸气压下降

在一定温度下, 将足量的液体盛放于密闭容器中, 则液面上的一部分分子会逸出液面成为蒸气, 这一过程叫蒸发。同时, 一部分蒸气分子又会重新回到液面变成液体, 这一过程叫冷凝。当液体蒸发的速率和蒸气冷凝的速率相等时, 系统达到动态平衡, 这时蒸