

JICHU HUAXUE

基 础 化 学

(理论分册)

主 编 王森勋 王 锋
副主编 刘丹赤 李玉环 李连邨

中国海洋大学出版社
• 青 岛 •

图书在版编目(CIP)数据

基础化学(理论分册)/王森勋,王锋主编. —青岛:中国海洋大学出版社,2005.9

ISBN 7-81067-738-1

I. 基… II. ①王…②王… III. 化学—高等学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 077309 号

中国海洋大学出版社出版发行

(青岛市鱼山路 5 号 邮政编码:266003)

出版人:王曙光

印刷

新华书店经销

*

开本:787 mm×1 092 mm 1/16 印张:24.375 字数:563 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月第 1 次印刷

印数:1~1 100 总定价:55.00 元

前 言

随着我国高等职业教育的迅速发展,每年都有许多高职教材出版发行,这是教材建设的一大进步。但是由于高职教育本身的特点及人才培养目标的特殊性,要求教师结合专业特点及学生水平,根据自己的教学经验及专业需要编写更为适合的教材。《基础化学(理论分册)》就是基于上述目的而编写的一本适合于高职水产养殖、食品工程、环境工程及相近专业的教材。该教材主要分为五大篇,分别是:化学原理、物质结构、元素化学、定量分析和有机化学。各篇内容着重阐述化学的基本原理、基本方法的应用,同时兼顾国内外的最新研究成果及发展趋势,力求做到内容深入浅出、应用性强,为学生以后的提高奠定基础。本教材也适合于在教学、科研和生产岗位上从事化学工作的广大读者参考。

由于作者水平和经验有限,书中难免会出现缺点和错误,恳请广大读者批评指正。

编 者

2004 年 9 月

目 录

第一篇 化学原理

第 1 章 气体和溶液	(3)
1.1 气体	(3)
1.2 溶液	(6)
第 2 章 化学反应中的能量关系	(13)
2.1 基本概念和术语	(13)
2.2 化学反应中的能量变化	(14)
第 3 章 化学反应的方向、速率和限度	(19)
3.1 化学平衡	(19)
3.2 化学反应的方向和限度	(22)
3.3 化学反应速率	(27)
第 4 章 酸碱平衡	(36)
4.1 溶液中的单相离子平衡	(36)
4.2 溶液中的多相离子平衡	(43)
第 5 章 氧化还原反应	(51)
5.1 氧化还原反应的基本概念	(51)
5.2 电极电势	(53)

第二篇 物质结构

第 6 章 原子结构	(67)
6.1 微观粒子的波粒二象性	(67)
6.2 氢原子核外电子的运动状态	(69)
6.3 多电子原子核外电子的运动状态	(73)
6.4 原子结构和元素周期律	(77)
第 7 章 分子结构	(83)
7.1 离子键	(83)
7.2 共价键	(85)
7.3 分子间的相互作用	(92)
第 8 章 配位化合物	(96)
8.1 配位化合物的基本概念	(96)
8.2 配合物的价键和理论	(98)

8.3	配位解离平衡	(101)
-----	--------------	-------

第三篇 元素化学

第9章	s区元素	(109)
9.1	s区元素概述	(109)
9.2	单质的化学性质	(110)
9.3	s区元素的重要化合物	(111)
9.4	锂、铍的特殊性及对角线规则	(114)
第10章	p区元素	(116)
10.1	卤素	(116)
10.2	氧族	(120)
10.3	氮族	(123)
10.4	碳族元素	(128)
10.5	硼族	(131)
第11章	ds区元素	(136)
11.1	ds区元素概述	(136)
11.2	ds区元素单质的重要性质	(137)
11.3	ds区元素的重要化合物	(138)
第12章	d区元素	(143)
12.1	通性	(143)
12.2	铬的重要化合物	(144)
12.3	锰的重要化合物	(146)
12.4	铁、钴、镍的重要化合物	(147)

第四篇 定量分析

第13章	分析化学概论	(155)
13.1	概述	(155)
13.2	分析化学中的误差	(157)
13.3	有效数字及其运算规则	(161)
第14章	滴定分析法	(163)
14.1	滴定分析法概论	(163)
14.2	酸碱滴定法	(167)
14.3	配位滴定法	(178)
14.4	氧化还原滴定法	(185)
14.5	沉淀滴定法	(191)
第15章	紫外-可见吸光光度法	(197)
15.1	紫外-可见吸光光度法概论	(197)
15.2	光的吸收定律——朗伯-比耳定律	(199)
15.3	偏离比耳定律的原因	(200)

15.4	紫外-可见吸光光度计	(201)
15.5	显色反应与显色条件的选择	(205)
15.6	吸光度测量条件的选择	(207)
15.7	应用示例	(208)

第五篇 有机化学基础

第 16 章	脂肪烃	(213)
16.1	烷烃	(213)
16.2	烯烃	(221)
16.3	炔烃	(230)
第 17 章	环烃	(237)
17.1	脂环烃	(237)
17.2	芳香烃	(239)
第 18 章	卤代烃	(250)
18.1	卤代烃的分类和命名	(250)
18.2	卤代烃的物理性质	(252)
18.3	卤代烷的化学性质	(254)
18.4	卤代烃的来源与制备	(259)
18.5	重要的卤代烃	(262)
第 19 章	醇、酚、醚	(265)
19.1	醇	(265)
19.2	酚	(274)
19.3	醚	(279)
第 20 章	醛 酮	(283)
20.1	醛和酮	(283)
第 21 章	羧酸及其衍生物	(295)
21.1	羧酸	(295)
21.2	羧酸衍生物	(305)
第 22 章	含氮、硫、磷的有机化合物	(312)
22.1	含氮有机化合物	(312)
22.2	含硫和含磷的有机化合物	(320)
第 23 章	糖类	(326)
23.1	单糖	(326)
23.2	低聚糖和多糖	(337)
第 24 章	氨基酸与蛋白质	(343)
24.1	氨基酸	(343)
24.2	蛋白质	(346)

附 录	(353)
附表 1 一些物质的 $\Delta H_f^\ominus$, $\Delta G_f^\ominus$ 和 $S^\ominus$ (298.15 K)	(353)
附表 2 某些弱电解质的标准解离常数	(359)
附表 3 常用缓冲溶液的 pH 值范围	(360)
附表 4 难溶电解质的溶度积 (18~25℃)	(361)
附表 5 元素的原子半径/pm	(362)
附表 6 元素的第一电离能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(363)
附表 7 一些元素的电子亲合能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(364)
附表 8 元素的电负性	(365)
附表 9 298.15 K 下一些化学键的键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	(366)
附表 10 鲍林离子半径/pm	(366)
附表 11 配离子的累积稳定常数	(367)
附表 12 标准电极电势	(368)
附表 13 金属离子与 EDTA 形成的配合物的稳定常数($\lg K_{\text{MY}}$)	(373)
附表 14 条件电极电势	(374)
附表 15 一些化合物的摩尔质量	(375)
参考文献	(378)



第一篇

化学原理

第 1 章 气体和溶液

各种物质总是以一定的聚集状态存在的,即气态、液态和固态。这 3 种聚集状态各有其特点,且在一定条件下可以相互转化。本章讨论气体和溶液。

1.1 气体

1.1.1 理想气体的状态方程式

我们把分子本身不占体积、分子间没有相互作用力的气体称为理想气体。理想气体实际上是不存在的。我们通常遇到的实际气体均是非理想气体,因为它的分子本身既占有体积,而且有分子间作用力的存在。但是当实际气体处于低压(低于数百千帕)、高温(高于 273 K)的条件下,这时分子间距离很大,气体的体积已远远超过分子本身所占的体积,因而可忽略后者。而且分子间作用力也因分子间距离的拉大而迅速减小,故可把它近似地看作理想气体。

理想气体状态方程式为:

$$pV=nRT \quad (1.1)$$

该方程表明了气体的压力(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)之间的关系, R 称为摩尔气体常数。其数值及单位可用下面的方法来确定:已知在标准状况($p=101.325 \text{ kPa}$, $T=273.15 \text{ K}$)下,1 mol 气体的标准摩尔体积为 $22.414 \text{ L} \times 10^{-3} \text{ m}^3$,则

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

R 也可取 $8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 等单位。

理想气体状态方程还可表示为其他一些形式:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1.2)$$

$$pM = \rho RT \quad (1.3)$$

式中, m 为气体的质量,单位为 kg ; M 为摩尔质量,单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ 为密度,单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。利用式(1.1)、式(1.2)或式(1.3),可进行一些有关气体的计算。

例 1.1 一学生在 73.3 kPa 和 25°C 下收集到 250 mL 某气体。在分析天平上称量,得到气体的净质量为 0.118 g 。求这种气体的相对分子质量。

解 将上述数据代入式(1.2),得

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.118 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{73.3 \text{ kPa} \times 250 \times 10^{-3} \text{ L}} = 16.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该气体的相对平均分子质量为 $16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.1.2 道尔顿(Dalton)分压定律

气体常以混合物的形式存在。如果将几种彼此不发生化学反应的气体放在同一容器中,则各种气体如同单独存在时一样充满整个容器。当几种气体混合后,各种气体的压力将发生什么变化呢? 1801 年道尔顿通过实验发现:混合气体的总压力等于各组分气体分压力之和。所谓某组分的分压力是指该组分在同一温度下单独占有混合气体的容积时所产生的压力,以上关系就称作道尔顿(Dalton)分压定律。

若用 $p_1, p_2, \dots$ 分别表示气体 1, 2, $\dots$ 的分压力, p 代表总压力,则道尔顿分压定律可表示为

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

或

$$p = \sum p_i \quad (1.4)$$

设有一混合气体,有 i 个组分, p_i 和 n_i 分别表示各组分的分压和物质的量, V 为混合气体的体积,则

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT \quad (1.5)$$

由道尔顿分压定律可知

$$p = \sum p_i = \sum n_i \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V} \quad (1.6)$$

式中, n 为混合气体的物质的量。由此可见,气体状态方程式不仅适用于某一纯净气体,也适用于气体混合物。

以式(1.5)除以式(1.6),可得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

或

$$p_i = \frac{n_i}{n} p \quad (1.7)$$

若令

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

则

$$p_i = x_i p \quad (1.8)$$

式中的 x_i 称第 i 组分气体的物质的量分数(摩尔分数)。式(1.8)说明,混合气体中某组分气体的分压等于该组分的摩尔分数与总压的乘积。

严格说来,分压定律仅适用于理想气体混合物和低压下的真实气体混合物。

道尔顿分压定律对于研究气体混合物非常重要。在实验室中常用排水取气法收集气体(图 1.1)。用这种方法收集的气体中总是含有饱和的水蒸气。在这种情况下所测出的压力应该是混合气体的总压力,即

$$p_{(\text{总压})} = p_{(\text{气体})} + p_{(\text{水蒸气})}$$

水的饱和蒸气压仅与水的温度有关,可从表 1.1 中查出。因此气体的分压力应该是总压力减去该温度下的饱和水蒸气压。

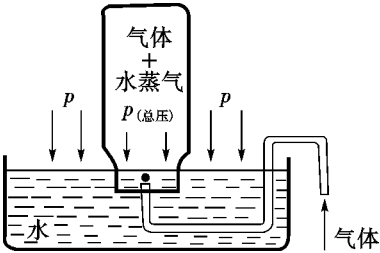


图 1.1 用排水取气法收集气体

表 1.1 水在不同温度下的饱和蒸气压

温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa
0	0.61	18	2.07	40	7.37
1	0.65	19	2.20	45	9.59
2	0.71	20	2.33	50	12.33
3	0.76	21	2.49	55	15.73
4	0.81	22	2.64	60	19.92
5	0.87	23	2.81	65	25.00
6	0.93	24	2.97	70	31.16
7	1.00	25	3.17	75	38.54
8	1.07	26	3.36	80	47.34
9	1.15	27	3.56	85	57.81
10	1.23	28	3.77	90	70.10
11	1.31	29	4.00	95	84.54
12	1.40	30	4.24	96	87.67
13	1.49	31	4.49	97	90.94
14	1.60	32	4.76	98	94.30
15	1.71	33	5.03	99	97.75
16	1.81	34	5.32	100	101.32
17	1.93	35	5.63	101	105.00

例 1.2 某容器中含有 NH_3 、 O_2 与 N_2 等气体的混合物。取样分析后,得知其中 $n(\text{NH}_3)=0.32\text{ mol}$, $n(\text{O}_2)=0.18\text{ mol}$, $n(\text{N}_2)=0.70\text{ mol}$,混合气体的总压 $p=133\text{ kPa}$ 。试计算各组分气体的分压。

解

$$\begin{aligned} n &= n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) \\ &= 0.32 + 0.18 + 0.70 = 1.20(\text{mol}) \end{aligned}$$

由 $p_i = \frac{n_i}{n} p$ 此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

$$\begin{aligned}
 p(\text{NH}_3) &= \frac{n(\text{NH}_3)}{n} p = \frac{0.32}{1.20} \times 133 \text{ kPa} \\
 &= 35.5 \text{ kPa} \\
 p(\text{O}_2) &= \frac{0.18}{1.20} \times 133 \text{ kPa} = 20.0 \text{ kPa} \\
 p(\text{N}_2) &= p - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2) \\
 &= 133 - 35.5 - 20.0 = 77.5 (\text{kPa})
 \end{aligned}$$

例 1.3 在 17°C , 99.3 kPa 的气压下,用排水取气法收集氮气 150 mL 。求在标准状况下,该气体经干燥后的体积。

解 查表 1.1, 17°C 的饱和水蒸气压为 1.93 kPa 。

$$\therefore p(\text{N}_2) = (99.3 - 1.93) \text{ kPa} = 97.4 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{p_1 V_1}{T_1} &= \frac{p_2 V_2}{T_2} \\
 V_2 &= \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} \\
 &= \frac{97.4 \text{ kPa} \times 150 \text{ mL} \times 273 \text{ K}}{101.3 \text{ kPa} \times 290 \text{ K}} \\
 &= 136 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

例 1.4 在 25°C 下,将 0.100 mol O_2 和 0.350 mol H_2 装入 3.00 L 容器中,通电后氧气和氢气反应生成水,氢气过量,求反应前后气体的总压和各组分的分压。

解 反应前

$$\begin{aligned}
 p(\text{O}_2) &= \frac{0.100 \text{ mol} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3.00 \text{ L}} = 82.6 \text{ kPa} \\
 p(\text{H}_2) &= \frac{0.350 \text{ mol} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3.00 \text{ L}} = 289 \text{ kPa} \\
 p &= p(\text{O}_2) + p(\text{H}_2) = 82.6 \text{ kPa} + 289 \text{ kPa} = 371.6 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

通电时, 0.100 mol O_2 只与 0.200 mol H_2 反应生成 $0.200 \text{ mol H}_2\text{O}$,而剩余 0.150 mol H_2 。液态水所占的体积与容器体积相比可忽略不计,但由此产生的饱和水蒸气却必须考虑。因此反应后

$$\begin{aligned}
 p(\text{H}_2) &= \frac{0.150 \text{ mol} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3.00 \text{ L}} = 124 \text{ kPa} \\
 p(\text{H}_2\text{O}) &= 3.17 \text{ kPa} \\
 p &= p(\text{H}_2) + p(\text{H}_2\text{O}) = 124 \text{ kPa} + 3.17 \text{ kPa} = 127.17 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

1.2 溶液

1.2.1 分散系的基本概念

一种或几种物质以细小的粒子分散在另一种物质里所形成的体系称分散系。被分散的物质称分散质(或称分散相),把分散质分散开来的物质称分散剂(或称分散介质)。例如把一些糖和泥土分别撒入水中,搅拌后形成的糖水和泥水都是分散系。其中糖和泥土是分散质,水是分散剂。按分散质粒子的大小可将分散系分为分子分散系、胶体分散系和粗分散系。

表 1.2 按分散度区别分散系统

分散系统	粒子大小	例 子
粗分散系统	$>100\text{ nm}$ (多相体系)	浊液
胶体分散系统	$1\sim 100\text{ nm}$ (多相体系)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶
分子分散系统	$<1\text{ nm}$ (单相体系)	NaCl 水溶液

我们把体系中物理性质和化学性质完全相同而与其他部分又有明确界面分隔开来的任何均匀部分叫做相。只有一个相的体系叫做单相体系或均匀体系。一个体系内也有可能有两个或更多个相,相与相之间有界面分开,这种体系叫做多相体系或不均匀体系。因此分子分散系为单相体系,而胶体分散系和粗分散系为多相体系。

分子分散系又称溶液,因此溶液是指分散质以分子或者比分子更小的质点(如原子或离子)均匀地分散在分散剂中所得的分散系。在形成溶液时,物态不改变的组分称为溶剂。如果溶液由几种相同物态的组分形成时,往往把其中数量最多的一种组分称为溶剂。像纯物质那样,溶液也可以气、液、固 3 种聚集状态存在。举几例说明:空气是大家熟知的气态溶液;有一些合金属于固态溶液;海水是最普通的液态溶液。通常所说的溶液都是指液态溶液而言,其中水溶液又是最重要的。

1.2.2 稀溶液的通性

不同的溶质分别溶于某种溶剂中,所得溶液的性质往往各不相同。但是只要溶液的浓度较稀,却有一类性质是共同的,即这类性质只与溶液的浓度有关,而与溶质的本性无关。这类性质包括蒸气压、沸点、凝固点和渗透压等,我们称为稀溶液的依数性(依赖于溶质粒子数的性质)。下面分别讨论。

1. 溶液的蒸气压

在一定温度下将某纯溶剂,如纯水,放在密闭容器中,水面上一部分动能较高的水分子从水面逸出,扩散到容器的空间成为水蒸气,这种过程称为蒸发。在水分子不断蒸发的同时,有一些水蒸气分子碰撞到水面上又成为液态水,这种过程称为凝聚。最初蒸发速度较大,随着蒸气浓度的增加,凝聚速度也随之增加,最终必然达到凝聚速度与蒸发速度相等的平衡状态(图 1.2(a))。达到平衡时,水面上的蒸气浓度不再改变。这时,水面上的蒸气压力称为饱和水蒸气压,简称水蒸气压。水蒸气压与温度有关,温度越高,水蒸气压也越高(表 1.1)。

如果在水中加入一些难挥发的物质(溶质)时,由于溶质的加入必然会降低单位体积内水分子的数目。在单位时间内从液面上逸出的水分子势必比纯水少。蒸发与凝聚达到平衡以后,水蒸气浓度相应降低,因此溶液在较低的蒸气压下建立平衡,即溶液的蒸气压比纯溶剂的蒸气压低(图 1.2(b))。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,因为难挥发的溶质的蒸气压很小,可忽略。

实验证明,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,即

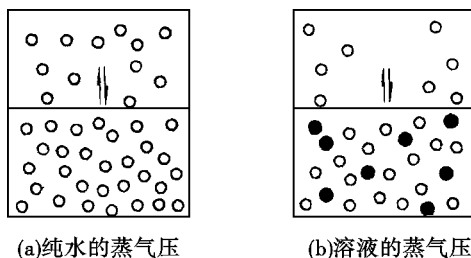


图 1.2 溶液蒸气压下降的示意图

$$p = p_B^* x_B \quad (1.9)$$

式中, p 为溶液的蒸气压, p_B^* 为纯溶剂的蒸气压, x_B 为溶剂的摩尔分数。将 $x_B = 1 - x_A$ (x_A 为溶质的摩尔分数)代入式(1.9),得

$$p = p_B^* (1 - x_A)$$

$$\Delta p = p_B^* - p = p_B^* x_A \quad (1.10)$$

上式表明,在一定温度下,难挥发非电解质的稀溶液的蒸气压的下降与溶质的摩尔分数成正比,这通常称为拉乌尔(Raoult)定律。此定律只适用于稀溶液,溶液越稀,越符合定律。

拉乌尔定律表达式也可用质量摩尔浓度来表示。所谓质量摩尔浓度是指溶液中溶质的物质的量除以溶剂的质量,常以 b 表示之,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在稀溶液中,溶剂的物质的量 n_B 一定比溶质的物质的量 n_A 大得多,因此

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{n_B}$$

若溶剂为水,溶解在 1 kg 水(相当于 $\frac{1\,000\text{ g}}{18.0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55.6\text{ mol}$)中溶质的物质的量 n_A 就等于该溶液的质量摩尔浓度 b ,则

$$\Delta p = p_B^* x_A \approx p_B^* \frac{n_A}{n_B} \approx p_B^* \frac{b}{55.6}$$

在一定温度下 p_B^* 为一常数, $p_B^*/55.6$ 可合并为另一常数,用 K 表示。即

$$\Delta p = K \cdot b \quad (1.11)$$

式(1.11)表明,在一定温度下,稀溶液蒸气压的下降与溶液的质量摩尔浓度 b 成正比。

2. 溶液的沸点和凝固点

当某一液体的蒸气压等于外界的压力时,液体即沸腾,这时的温度就是该液体的沸点。可见液体的沸点是随外界的压力而改变,我们通常所指的沸点,是指外界压力为 101.325 kPa 下的沸点,并称为正常沸点。例如水的蒸气压达到 101.325 kPa 时的温度为 100℃,因此该温度是水的正常沸点。如果在水中加入难挥发的溶质之后,由于溶液的蒸气压下降,在 100℃ 其蒸气压小于 101.325 kPa(图 1.3),因此在 100℃ 时溶液不能沸腾。只有将温度升高,使溶液的蒸气压达到 101.325 kPa 时,溶液才能沸腾。所以溶液的沸点高于纯溶剂的沸点。

固体和液体相似,在一定的温度下也有一定的蒸气压。在一般情况下,固体的蒸气压

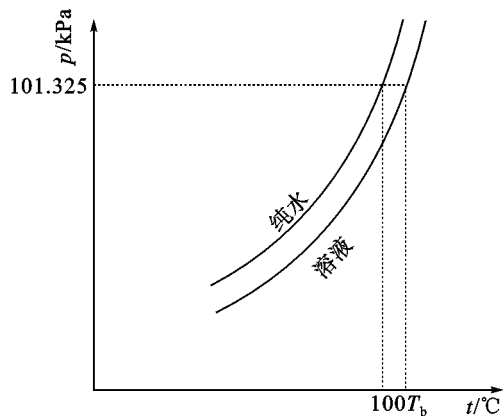


图 1.3 溶液的蒸气压曲线与沸点

都很小。例如,冰的蒸气压与温度的关系为:

$t/^{\circ}\text{C}$	0	-1	-5	-10	-15
p/Pa	611	562	402	260	165

某物质的凝固点是该物质的液相和固相达到平衡时的温度。从蒸气压角度来看,也就是该物质的液相蒸气压和固相蒸气压相等时的温度。因为若固相蒸气压小于液相蒸气压,则液相要向固相转化。反之,若固相蒸气压大于液相蒸气压,则固相要向液相转化。

图 1.4 中,AB 是水的蒸气压曲线,AC 是冰的蒸气压曲线,AB 与 AC 的交点对应的温度(0°C)即为水的凝固点。如果在 0°C 的冰水共存体系中加入一些溶质,溶液的蒸气压下降了。这里必须注意,溶质加到水中,只影响溶液的蒸气压,而对固相冰的蒸气压则没有影响,因此,此时溶液的蒸气压必定低于冰的蒸气压。由图 1.4 可见,只有在更低的温度下,两种蒸气压才会相等。所以溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点。

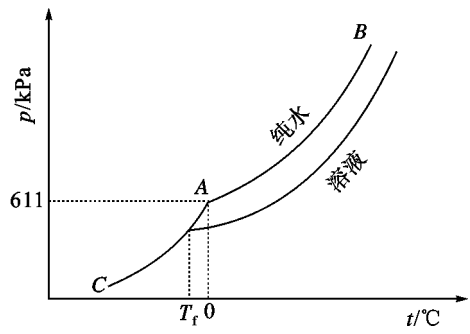


图 1.4 溶液的冰点

由以上可见,造成溶液沸点升高和凝固点下降的原因是溶液的蒸气压下降,而溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比(见式 1.11),因此可认为稀溶液的沸点升高和凝固点下降也与溶液的质量摩尔浓度成正比。即

$$\Delta T_b = K_b \cdot b \tag{1.12}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot b \tag{1.13}$$

式中, ΔT_b 和 ΔT_f 分别为溶液沸点升高值和凝固点下降值, K_b 和 K_f 分别称为溶剂的摩尔沸点升高常数和摩尔凝固点下降常数, 单位均为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。 K_b 和 K_f 的大小只取决于溶剂的本性而与溶质的本性无关。表 1.3 列出一些常用溶剂的 K_b 和 K_f 值。

表 1.3 常用溶剂的 K_b 和 K_f 值

溶剂	$K_b/K \cdot kg \cdot mol^{-1}$	$K_f/K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
水	0.512	1.86
乙醇	1.22	—
苯	2.53	5.12
醋酸	3.07	3.9
氯仿	3.63	—
乙醚	2.02	—

在生产和实验中, 溶液的凝固点下降这一性质得到广泛应用。例如, 冰和盐混合物是常用来做制冷剂。冰的表面总附有少量水, 当撒上盐后, 盐溶解在水中成溶液, 此时溶液的蒸气压下降。当它低于冰的蒸气压时, 冰就要融化。随着冰的融化, 要吸收大量的热, 于是冰盐混合物的温度就降低。采用 $NaCl$ 和冰, 温度可降到 $-22^{\circ}C$, 用 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和冰, 可降到 $-55^{\circ}C$ 。冰点下降还可用来测定未知物的相对分子质量。

例 1.5 将 5.50 g 某纯净试样溶于 250 g 苯中, 测得该溶液的凝固点为 $4.51^{\circ}C$, 求该试样的相对分子质量(纯苯的凝固点为 $5.53^{\circ}C$)。

解 设该试样的摩尔质量为 M

$$\Delta T_f = K_f \cdot b = K_f \frac{\frac{5.50 \times 10^{-3} \text{ kg}}{M}}{0.250 \text{ kg}}$$
$$M = \frac{5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 5.50 \times 10^{-3} \cdot \text{kg}}{(5.53 - 4.51) \text{ K} \times 0.250 \text{ kg}} = 0.110 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以该试样的相对分子质量为 110。

3. 渗透压

用一种半透膜(如动物的膀胱、植物的表皮层、人造羊皮纸等)将蔗糖溶液和水分子隔开(图 1.5), 如果这种半透膜仅允许水分子通过, 而糖分子却不能通过, 因此糖分子扩散就受到了限制。由于在单位体积内, 纯水比蔗糖溶液中的水分子数目多一些。所以在单位时间内, 进入蔗糖溶液中的水分子数目比离开得多, 结果使糖溶液的液面升高(图 1.6)。这种溶剂分子通过半透膜自动扩散的过程称为渗透。如果我们在蔗糖溶液的液面上施加压力, 使两边的液面重新相平, 这时水分子从两边穿过的速度完全相等, 即达到渗透平衡。这时溶液液面上施加的压力就是该溶液的渗透压。因此渗透压是为了在半透膜两边维持渗透平衡而需要施加的压力。

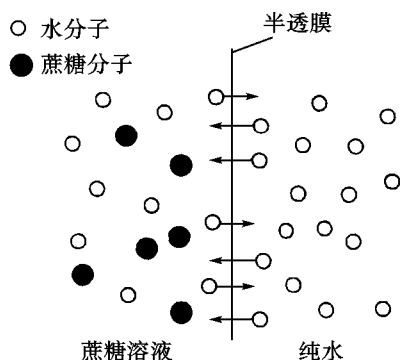


图 1.5 蔗糖溶液和水渗透示意图

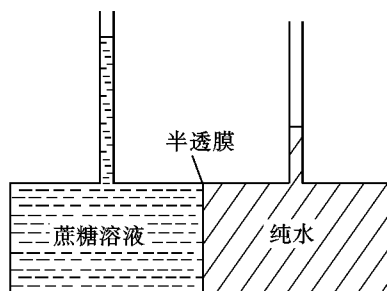


图 1.6 蔗糖溶液和纯水产生渗透压的示意图

如果外加在溶液上的压力超过渗透压,则反而会使溶液中的水向纯水的方向流动,使水的体积增加,这个过程叫做反渗透。反渗透广泛应用于海水淡化、工业废水或污水处理和溶液的浓缩等方面。

范托夫(Vant Hoff)综合渗透实验结果,指出了稀溶液的渗透压 Π 与温度、浓度的关系

$$\begin{aligned}\Pi V &= nRT \\ \Pi &= cRT\end{aligned}\quad (1.14)$$

或
式中, V 是溶液的体积, n 是该体积中所含溶质的物质的量, R 是摩尔气体常数, T 是热力学温度, c 是物质的量浓度,即物质的量除以混合物的体积,常用单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对很稀的溶液, c 的数值近似地等于质量摩尔浓度 b ,因此也可得出:

$$\Pi = bRT \quad (1.15)$$

从式(1.14)或式(1.15)中可以看出,在一定的温度下,稀溶液的渗透压与溶液的浓度成正比,也就是说,与溶液中所含溶质的数目成正比,而与溶质的本性无关。实验证明,即使像蛋白质这样大的分子,其溶液的渗透压也是与小分子一样,由它们的质点数目所决定。必须注意,渗透压只是当溶液与溶剂被半透膜隔开时才会产生。另外,如果半透膜外不是纯水,而是一种较稀的溶液,则稀、浓溶液之间同样也能产生渗透压。

渗透压在生物学中具有重要意义。动植物细胞膜大多具有半透膜的性质,因此水分、养料在动植物体内循环都是通过渗透而实现的。植物细胞汁的渗透压可达 $2 \times 10^3 \text{ kPa}$,所以水由植物的根部可输送到高达数十米的顶端。人体血液中的平均渗透压约为 780 kPa 。在作静脉输液时,应该使用渗透压与其相同的溶液,在医学上把这种溶液称为等渗溶液。例如临床上使用的质量分数为 0.9% 的生理盐水或质量分数为 5% 的葡萄糖溶液就是等渗溶液。如果静脉输液时使用非等渗溶液,就可能产生严重后果。如果输入溶液的渗透压小于血浆的渗透压(医学上称这种溶液为低渗溶液),水就会通过红细胞膜向细胞内渗透,致使细胞肿胀甚至破裂,这种现象医学上称为溶血。如果输入溶液的渗透压大于血浆的渗透压(医学上称之为高渗溶液),红细胞内的水会通过细胞膜渗透出来,引起红细胞的皱缩,并从悬浮状态中沉降下来,这种现象医学上称为胞浆分离。

溶液的渗透压也可用来测定溶质的相对分子质量。它特别适用于测定大分子化合物