

全国高等农林专科统编教材

无机及分析化学

(农林各专业通用)

宁开桂 主编

高等教育出版社

《无机及分析化学》编委会

主 编 宁开桂(河北张家口农业高等专科学校)

副主编 季成龙(苏州大学)

贾之慎(浙江大学)

仝克勤(河南洛阳农业高等专科学校)

编 委 易年生(江西宜春农业高等专科学校)

韩晓霞(宁夏农学院)

陈希军(河北邯郸农业高等专科学校)

刘兴艳(四川畜牧兽医学院)

陈 睿(广州仲恺农业技术学院)

沈喜海(河北农业技术师范学院)

江文世(四川西昌农业高等专科学校)

彭汝芳(四川绵阳经济技术高等专科学校)

主 审 张孙玮(浙江大学)

副主审 刘约权(河北农业大学)

(京)112 号

内容提要

本书是全国普通高等农林专科课程建设委员会组织的全国普通高等农林专科学校统编教材。在教材编写中编委会强调:教材的基础理论以“必需”和“够用”为度,以应用为目的,以掌握概念、强化应用为重点,着眼于培养学生的动手能力。无机化学部分在讨论原子分子结构、溶液性质、元素周期律和四大化学平衡基础上,讨论农业常见元素的性质。分析化学部分在介绍定量分析化学基础知识基础上,讨论了酸碱、配位等滴定分析法及吸光光度法和电位分析法的原理、测定条件、仪器设备和定量方法。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/宁开桂主编. —北京:高等教育出版社,
1999
全国高等农林专科学校教材
IS BN 7- 04- 007542- 3
. 无... . 宁... . 无机化学- 高等学校- 教材 分
析化学- 高等学校- 教材 .061

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第17036号

无机及分析化学

宁开桂 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街55号

邮政编码 100009

电 话 010- 64054588

传 真 010- 64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷

开 本 787×1092 1/16

印 张 15.25

版 次 年 月第 版

字 数 360 000

印 次 年 月第 次印刷

插 页 1

定 价 13.20 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

责任编辑	耿承延
封面设计	张楠
责任绘图	李维平
版式设计	周顺银
责任校对	马桂兰
责任印制	

出版说明

为了适应我国高等农林专科教育发展的需要,建立面向 21 世纪的农林专科教育特色的教学内容和课程体系,加强高等农林专科课程建设工作,原国家教委于 1994 年 12 月组织成立了全国普通高等农林专科课程建设委员会(以下简称“课委会”),并以发挥研究、规划、指导、评估等职能来推动全国高等农林专科课程建设工作的全面开展。

“课委会”成立以来,经过广大委员的共同努力,对全国高等农林专科课程建设的现状进行了全面调查,在此基础上,制定了《全国普通高等农林专科“九五”教材建设工作计划》、《指导性专业目录》,并以 25 个基本专业为重点,制定了一系列教学文件及一批主要课程的教学基本要求,本批(42 种)教材就是在上述工作基础上,组织 56 所农林高校的 408 位教师参加编写的,也是继原全国普通高等农林专科基础课程教材委员会组织的首批统编教材之后的第二批农林专科统编教材。

本批教材是按照原国家教委《关于“九五”期间普通高等教育教材建设与改革意见》的精神,“应把专科教材建设置于重要位置”,本着以“满足需要、力争配套、突出特色、提高质量”,主要解决基本专业主要课程教材的原则编写的。

本批教材是根据面向 21 世纪农林专科人才素质要求和专业培养模式改革的需要编写的。进一步突出了高等农林专科教育的“四性”特色,充分体现了行业特点,注重学生实践技能培养。强调基础理论以应用为目的,以必须够用为度,以掌握概念、强化应用为重点,专业课强调针对性和应用性,扩大实践活动的领域。

为了保证质量,本批教材实行主编负责制和主审制。整个编写过程从选定课程、主编、主审到组织编写人员学习有关文件精神,传达教育部及课委会的有关教材编写的要求,都由课委会严格按照有关程序进行组织协调和指导。

这批教材的编审出版是在国家教育部高教司直接领导下进行的,并得到各有关出版社的通力合作与大力支持,在此深致谢意。

全国普通高等农林专科课程建设委员会

一九九八年十一月

前 言

本教材是在教育部领导下,由全国农林专科课程建设委员会组织的第二批全国农林专科统编教材。由十二所农林院校教师组成的编委会,认真学习领会原国家教委《关于“九五”期间普通高等教育教材建设与改革意见》等文件精神,本着“满足需要、力争配套、突出特色、提高质量”的原则,充分讨论了农林专科教育的特色、教学计划和教学大纲,分工撰写的。

无机及分析化学是农林专科的一门重要公共基础课。本教材在原子分子结构、元素周期律和四大化学平衡基础上,讨论农业常见元素及其化合物的组成、结构、性质及其变化规律;在介绍定量分析基础知识基础上,讨论了主要分析方法的原理、测定条件、仪器设备使用和定量方法,为学习后继课程和从事专业实践奠定基础。

农林专科教材除应具有较高的思想性、科学性、先进性和实践性外,更应体现专科特色。教材内容应面向 21 世纪提高人才素质的需要,更紧贴“从事农林技术推广应用或生产管理”的培养目标。强调基础理论以必需够用为度,以应用为目的,以掌握概念、强化应用为重点,突出在农业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,更有利于学生基本功和动手能力的培养。但是,由于时间仓促和编者水平有限,缺点和错误之处在所难免,敬请广大师生批评指正。

本教材授课时间一般需 60 学时,适用于普通农林专科各专业,也可供高等教育自学考试和其它成人教育参考。教材中注有“*”号的章节由各校根据专业的需要自行选择。与本教材配套的《无机及分析化学实验》教材另行编写出版。

参加编写的有(按章节顺序依次排名):贾之慎、陈睿、韩晓霞、沈喜海、易年生、宁开桂、季成龙、仝克勤、江文世、彭汝芳、刘兴艳、陈希军。初稿无机化学部分由贾之慎修改,分析化学部分由季成龙修改,最后由宁开桂通读统稿。

本教材的出版得到中国农业大学、浙江农业大学、河北张家口农业高等专科学校和高等教育出版社的大力支持和帮助,在此一并致谢。

编 者

1999 年 1 月 8 日

目 录

第一章 溶液和胶体	(1)	第六节 氯和碘	(119)
第一节 溶液的一般概念	(1)	第七节 铜、锌、镉、汞	(122)
第二节 稀溶液的依数性	(5)	第八节 铬、锰、铁	(125)
第三节 胶体溶液	(10)	第七章 定量分析化学概论	(130)
第四节 高分子溶液和乳浊液	(16)	第一节 定量分析化学的任务和	
第二章 电解质溶液和解离平衡	(20)	分析方法的分类	(130)
第一节 化学平衡及其移动	(20)	第二节 定量分析的一般程序	(132)
第二节 弱电解质和强电解质	(26)	第三节 定量分析的误差	(135)
第三节 缓冲溶液	(32)	第四节 分析结果的数据处理	(140)
第四节 盐类的水解	(35)	第五节 滴定分析概述	(142)
第五节 酸碱质子理论	(38)	第六节 滴定分析的计算	(146)
第六节 沉淀溶解平衡	(41)	第八章 酸碱滴定法	(151)
第三章 氧化还原反应	(49)	第一节 酸碱指示剂	(151)
第一节 氧化还原反应	(49)	第二节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择...	(154)
第二节 电极电位	(52)	第三节 酸碱标准溶液的配制和标定 ...	(162)
第三节 电极电位的应用	(57)	第四节 酸碱滴定法应用实例	(163)
第四节 氧化还原反应在农业上的应用...	(60)	第九章 配位滴定法	(168)
第四章 原子结构和分子结构	(66)	第一节 氨羧配位剂及其性质	(169)
第一节 核外电子运动的特殊性	(66)	第二节 影响EDTA 配合物稳定性的	
第二节 核外电子的排布	(71)	因素	(171)
第三节 元素性质的周期性	(75)	第三节 EDTA 滴定的基本原理	(174)
第四节 离子键	(79)	第四节 金属离子指示剂	(177)
第五节 共价键	(81)	第五节 提高配位滴定选择性的方法 ...	(179)
第六节 分子的极性和分子间力	(83)	第六节 配位滴定法应用实例	(182)
第五章 配位化合物和配位平衡	(89)	第十章 其它滴定分析法	(185)
第一节 配合物的基本概念	(89)	第一节 氧化还原滴定法	(185)
第二节 配合物的价键理论	(92)	第二节 沉淀滴定法	(191)
第三节 配位平衡	(94)	第十一章 吸光光度分析法	(196)
第四节 螯合物	(100)	第一节 吸光光度法的基本原理	(196)
第五节 配合物在生命科学中的应用 ...	(102)	第二节 显色反应及其灵敏度	(198)
第六章 农业常见元素概论	(105)	第三节 分光光度法	(201)
第一节 钾和钠	(105)	第四节 多元配合物光度分析	(205)
第二节 钙和镁	(107)	第五节 吸光光度法的应用	(209)
第三节 碳、硅、铅	(109)	第十二章 电位分析法	(212)
第四节 氮、磷、砷	(112)	第一节 溶液 pH 的电位测定法	(212)
第五节 氧、硫、硒	(116)	第二节 离子选择性电极	(216)

第三节 电位滴定法	(219)	表三 难溶化合物的溶度积	(229)
附录	(224)	表四 标准电极电位表	(231)
表一 弱酸、弱碱在水中的解离常数	(224)	表五 化合物的摩尔质量	(234)
表二 配合物的稳定常数	(226)	元素周期表.....	(236)

第一章 溶液和胶体

学习要求

- 1. 了解分散系的分类及主要特征。
- 2. 熟练掌握常用浓度的表示方法,并掌握其相互换算关系。
- 3. 掌握稀溶液的通性及其应用。
- 4. 熟悉胶体的基本概念、结构及其性质等。
- 5. 了解高分子溶液、表面活性物质、乳浊液的基本概念和特征。

第一节 溶液的一般概念

溶液作为物质存在的一种形式广泛存在于自然界中,它与生物体的生存、发展有着密切的关系。例如,人们的日常生活用水就是含有一定矿物质的水溶液;绝大多数化学反应以及生物体内的各种生理、生化反应也都是在溶液体系中进行的。此外,科学研究和工农业生产也都与溶液密不可分。因此,很有必要学习和掌握有关溶液的一些基础知识。

一、分散系

人们用观察、实验等方法进行科学研究及生产实践时,必须首先确定所要研究的对象,这种被研究的对象就称为体系。物质除了以气态、液态和固态的形式单独存在以外,还常常以一种(或多种)物质分散于另一种物质之中的形式存在,这种形式的体系称之为分散系。例如,粘土微粒分散在水中成为泥浆;乙醇分子分散在水中成为乙醇水溶液;奶油分散在水中成为牛奶等。在分散系中,被分散了的物质称为分散质,而容纳分散质的物质称为分散剂。分散质处于分割成粒子的不连续状态,而分散剂则处于连续的状态。在分散系内,分散质和分散剂可以是固体、液体或气体,故按分散质和分散剂的聚集状态分类,分散系可以有九种,见表 1- 1。

表 1- 1 按聚集状态分类的各种分散系

分 散 质	分 散 剂	实 例
气	气	空气、家用煤气
液	气	云、雾
固	气	烟、灰尘
气	液	泡沫、汽水
液	液	牛奶、豆浆、农药乳浊液
固	液	泥浆、油漆
气	固	泡沫塑料、木炭
液	固	肉冻、硅胶
固	固	红宝石、合金、有色玻璃

由于生物体内的各种生理、生化反应都是在液体介质中进行的,因此,本课程主要讨论分散剂是液体的液态分散系的一些基本性质。按分散粒子的大小,常把液态分散系分为三类,见表

1- 2。

表 1- 2 按分散质粒子大小分类的各种分散系

分子或离子分散系 (粒子直径小于 1nm)	胶体分散系 (粒子直径在 1 ~ 100 nm 之间)		粗分散系 (粒子直径大于 100 nm)
低分子物质溶液 (分散质是小分子)	高分子溶液 (分散质是大分子)	胶体溶液 (分散质是分子的小集合体)	浊液 (分散质是分子的大集合体)
最 稳 定	很 稳 定	稳 定	不 稳 定
电子显微镜也不可见	超显微镜可觉察其存在		一般显微镜可见
能透过半透膜	能透过滤纸,不能透过半透膜		不能透过紧密滤纸
单 相 体 系		多 相 体 系	

溶液、胶体溶液、高分子溶液和乳浊液都属于液态分散系,这些液态分散系与农业、生物科学有密切关系。研究这些分散系,了解它们的性质,对学习后续课程和今后的工作实践有着重要的实际意义。因此,本章将分别介绍这些液态分散系的基本知识。

二、溶液浓度的表示方法

溶液的性质在很大程度上与溶液组成有关。在此,介绍几种最常见的溶液组成量度的表示方法。

(一) B 的物质的量浓度

B 的物质的量浓度是指 B 的物质的量除以混合物的体积。通常我们所说的溶液浓度就是指溶液的物质的量浓度。用符号 c_B 表示,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \tag{1- 1}$$

式中, n_B 为物质 B 的物质的量,SI 单位为 mol ; V 为混合物的体积,对溶液而言,就是溶液的体积,SI 单位为 m^3 ,常用的非 SI 单位为 L,故浓度的常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据 SI 规定,使用物质的量单位“ mol ”时,要注明物质的基本单元。而溶液的浓度单位是由基本单位“ mol ”推导得到的,所以在使用浓度单位时也必须注明所表示物质的基本单元。

例如, $c(\text{KMnO}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两种溶液,它们浓度数值虽然相同,但是,它们所表示 1L 溶液中所含 KMnO_4 的质量是不同的,分别为 15.8g 与 3.16g。

(二) 溶质 B 的质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量,称为溶质 B 的质量摩尔浓度。其数学表达式为:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \tag{1- 2}$$

式中, b_B 是溶质 B 的质量摩尔浓度,其 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; n_B 是溶质 B 的物质的量,单位为

mol ; m_A 是溶剂的质量, 单位为 kg 。

由于物质的质量不受温度的影响, 所以溶液的质量摩尔浓度是一个与温度无关的物理量。因此, 它通常被用于稀溶液依数性的研究和一些精密的测定中。而对于浓度较稀的水溶液来说, 1L 溶液的质量约为 1kg , 因此质量摩尔浓度近似等于其物质的量浓度。

(三) 物质 B 的质量浓度

物质 B 的质量浓度为物质 B 的质量除以溶液的总体积。B 的质量浓度为

$$\rho = \frac{m_B}{V}$$

式中, ρ 为 B 的质量浓度, 单位和密度的单位相同, 常用 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 等, V 为溶液的体积, 常用单位为 L 或 mL , m_B 为 B 的质量, 常用单位为 kg 或 g 。

(四) B 的摩尔分数

B 的物质的量与混合物的物质的量之比, 称为 B 的摩尔分数, 其数学表达式为:

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-3)$$

式中, x_B 是 B 的摩尔分数; n_B 是 B 的物质的量, 单位为 mol ; n 是混合物的物质的量, 单位为 mol 。故摩尔分数的单位为 1。

对于一个两组分的溶液体系来说, 其溶质的摩尔分数与溶剂的摩尔分数分别为:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

而 $x_A + x_B = 1$ 。若将这个关系推广到任何一个多组分体系中, 则都存在 $\sum x_i = 1$ 。

(五) B 的质量分数

B 的质量与混合物的质量之比, 称为 B 的质量分数, 其数学表达式为:

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-4)$$

式中 m_B 为 B 的质量, 常用单位为 kg 或 g ; m 为混合物的质量, 常用单位为 kg 或 g ; w_B 表示 B 的质量分数, 与物质的摩尔分数一样, 它的单位也是 1。

[例 1-1] 求质量分数为 10% 的 NaCl 水溶液中溶质和溶剂的摩尔分数各为多少?

解: 根据题意, 100g 溶液中含有 NaCl 10g , 水 90g , 即 $m(\text{NaCl}) = 10\text{g}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 90\text{g}$,

因此,
$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{10\text{g}}{58.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.17\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90\text{g}}{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0\text{mol}$$

所以,
$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{NaCl})} = \frac{5.0\text{mol}}{(5.0 + 0.17)\text{mol}} = 0.97$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.17\text{mol}}{(0.17 + 5.0)\text{mol}} = 0.03$$

(六) 几种溶液度量方法之间的关系

1. 物质的量浓度与质量分数的关系 如果已知一个溶液的密度 (ρ), 同时已知溶液中溶质

的质量分数(w), 则该溶液的浓度可表示为:

$$c = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{m_B}{M_B m / \rho} = \frac{\rho m_B / m}{M_B} = \frac{w_B \rho}{M_B} \quad (1-5)$$

其中, $V = m / \rho$, $w_B = m_B / m$ 。

式中, c_B 为溶液中 B 组分的物质的量浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; w_B 为溶液中 B 组分的质量分数; ρ 为溶液的密度, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$; M_B 为 B 组分的摩尔质量, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 物质的量浓度与质量摩尔浓度的关系 如果已知某溶液的密度(ρ)和溶液的总质量(m), 则有

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B}{m / \rho} = \frac{n_B \rho}{m}$$

若该体系是一个两组分体系, 且 B 组分的含量较少, 则 $m \approx m_A$, 上式可近似为

$$c_B = \frac{n_B \rho}{m} \approx \frac{n_B \rho}{m_A} = b_B \rho \quad (1-6)$$

若该溶液是一个较稀的水溶液, 其密度 $\rho \approx 1.0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$c_B \approx b_B \quad (1-7)$$

值得注意的是(1-6), (1-7)式两个关系都是在溶液浓度较小的时候才能成立, 对于浓度较大的溶液来说, 使用以上两个式子就会产生较大的误差, 所以在具体使用时一定要注意所给的条件。

3. 物质的量浓度与质量浓度的关系 根据质量浓度定义

$$\rho = \frac{m_B}{V} = \frac{n_B M_B}{V} = c_B M_B$$

[例 1-2] 已知浓硫酸的密度为 $1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 硫酸的质量分数为 96.0%, 试计算 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 以及 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解: 根据公式:

$$c_B = \frac{w_B \rho}{M_B}$$

则有

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4) \rho}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.96 \times 1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}{98.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{w(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \rho}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.96 \times 1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}{98.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1/2} = 36.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

从以上这个例子可以看出, 同样一个溶液, 由于基本单元选择不同, 其浓度的数值不相同。

[例 1-3] 欲配制 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 500 mL, 问应取密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量分数为 96.0% 的硫酸多少毫升? 如何配制?

解: 根据上题的计算结果, 密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸, 其 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 36.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据公式: $c_A V_A = c_A' V_A'$

$$V\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.500 \text{ L}}{36.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.0014 \text{ L} = 1.4 \text{ mL}$$

由于溶液的体积与物质的量无关,所以, $V\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 与 $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 表示相同的意义。因此,该溶液的具体配制方法为:取密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓硫酸 1.4 mL ,边搅拌边加蒸馏水至 500 mL 刻度,即得 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 500 mL 。

[例 1-4] 有一质量分数为 4.64% 的醋酸,在 20℃ 时, $\rho = 1.005 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求其浓度和质量摩尔浓度。

解:根据公式:

$$c_B = \frac{w_B \rho}{M_B}$$

则
$$c(\text{HAc}) = \frac{1.005 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0464}{60.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.777 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于该醋酸溶液浓度较小,可以用公式(1-6)来计算质量摩尔浓度。

则
$$b_B \approx \frac{0.777 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.005 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.773 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

从上面计算结果可知,浓度较小的水溶液其物质的量浓度确实近似等于质量摩尔浓度。

第二节 稀溶液的依数性

我们知道溶液有两大类性质,一类性质与溶液中溶质的本性有关,比如,溶液的颜色、密度、酸碱性和导电性等;另一类性质与溶液中溶质的独立质点数有关,而与溶质的本身性质无关。如溶液的蒸气压、凝固点、沸点和渗透压等。特别值得注意的是后一类性质,对于难挥发的非电解质的稀溶液来说,它们表现出一定的共同性和规律性。我们把这一类性质称为稀溶液的通性,也称为稀溶液的依数性。这些性质包括:稀溶液蒸气压的下降、沸点升高、凝固点降低和稀溶液的渗透压。

一、溶液的蒸气压下降

我们知道,任何纯溶剂在一定温度下,都存在一个饱和蒸气压(p^0)。此时,在单位面积的溶剂表面上,蒸发为气态的溶剂粒子数目与气态粒子凝聚成液态的溶剂粒子数目相等,即在溶剂表面存在着一个蒸发与凝聚的动态平衡。如果在纯溶剂中加入一定量的非挥发性溶质,溶剂的表面就会少量地被溶质粒子所占据,溶剂的表面积相对减小,所以单位时间内逸出液面的溶剂分子数相对比纯溶剂要少。所以,达到平衡时溶液的蒸气压就要比纯溶剂的饱和蒸气压低(见图 1-1)。

图 1-1 溶液蒸气压下降示意图

法国物理学家拉乌尔(Raoult F M)在 1887 年总结出一条关于溶剂蒸气压的规律。他指出:在一定的温度下,稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压与溶液中溶剂的摩尔分数的乘积。其数学表达式为:

$$p = p^0 x_A \quad (1-8)$$

式中, p 为溶液的蒸气压, 单位为 Pa; p° 为溶剂的饱和蒸气压, 单位为 Pa; x_A 为溶剂的摩尔分数。

对于一个两组分的体系来说, 由于 $x_A + x_B = 1$, 即 $x_A = 1 - x_B$, 所以

$$p = p^\circ (1 - x_B) = p^\circ - p^\circ \cdot x_B$$
$$p^\circ - p = p^\circ \cdot x_B$$

而 $p^\circ - p$ 为溶剂的蒸气压下降值 (Δp), 所以

$$\Delta p = p^\circ x_B \quad (1-9)$$

式中, Δp 为溶液的蒸气压下降值, 单位为 Pa; x_B 为溶质的摩尔分数。

因此, 拉乌尔的结论又可表示为: “在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降值与溶质的摩尔分数成正比”, 通常称这个结论为拉乌尔定律。

二、溶液的沸点升高和凝固点降低

溶液的沸点是指“当溶液的蒸气压等于外界压力(大气压)时, 溶液的温度”。在前面我们曾经讨论过溶液的蒸气压要比纯溶剂的蒸气压低, 也就是说在某一温度, 纯溶剂已经开始沸腾, 而溶液由于蒸气压低却还未能沸腾。为了使溶液也能在常压下沸腾, 就必然给溶液加热, 促使溶剂分子热运动, 以增加溶液的蒸气压。当溶液的蒸气压达到外界压力时, 溶液开始沸腾。此时溶液的温度就要比纯溶剂的温度来得高(见图 1-2)。

图 1-2 稀溶液的沸点升高(a)和凝固点降低(b)示意图

如纯水在 373.15 K 时, 其蒸气压为 101.3 kPa(与大气压相等), 开始沸腾。如果在同样温度的纯水中加入难挥发的非电解质, 溶液不再沸腾, 这是由于溶液的蒸气压降低造成的。只有温度大于 373.15 K 时, 其蒸气压等于 101.3 kPa, 水溶液重新开始沸腾。溶液越浓, 其蒸气压降低越多, 则溶液沸点升高越多, 其关系为:

$$\Delta T_b = K_b b_B \quad (1-10)$$

式中, ΔT_b 为溶液沸点的变化值, 单位为 K 或 $^{\circ}\text{C}$; K_b 为溶液沸点升高常数, 单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

K_b 只与溶剂的性质有关, 而与溶质的本性无关。不同的溶剂有不同的 K_b 值, 它们可以通过理论推算, 也可以由实验测得。表 1-3 中列举几种常见溶剂的 K_b 。

表 1-3 几种溶剂的 T_b 和 K_b

溶 剂	T_b/K	$K_b/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水 (H_2O)	373.15	0.52
苯 (C_6H_6)	353.35	2.53
四氯化碳 (CCl_4)	351.65	4.88
丙酮 [$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$]	329.65	1.71
三氯甲烷 (CHCl_3)	334.45	3.63
乙醚 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	307.55	2.16

溶液的凝固点比纯溶剂的凝固点低是一个常见的自然现象, 例如海水由于含有大量的盐分, 因此比纯水要在更低的温度下才结冰。在 101.3 kPa 下纯液体和它的固相成平衡时温度就是该液体的正常凝固点, 这时候物质固相的蒸气压与液相蒸气压相等。纯溶剂加入溶质以后, 溶剂的蒸气压就会下降。如果原来是一个固相与液相共存的平衡体系, 此时平衡就会破坏, 于是固相就要通过融化成液相, 以此来增加液相的蒸气压, 从而使体系重新达到平衡。在固相融化过程中, 要吸收体系的热量, 因此在新平衡点的温度就要比原平衡点温度低 (见图 1-2b)。从水的相图上可以看出, 冰蒸气压曲线的下降坡度比水溶液蒸气压曲线来得大, 所以在 273 K 以下某一温度, 这两条曲线会相交。在交点处, 冰的蒸气压与溶液的蒸气压相等, 此时体系的温度为溶液的凝固点。从图上可以看出, 该温度要比冰—水体系的凝固点低, 与溶液沸点升高一样, 溶液凝固点降低也与溶质的含量有关, 即

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (1-11)$$

式中, ΔT_f 为溶液凝固点降低值, 单位为 K 或 $^{\circ}\text{C}$; K_f 为溶液凝固点降低常数, 单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

溶液的沸点升高和凝固点降低都与加入的溶质的质量摩尔浓度成正比, 而质量摩尔浓度又与溶质的相对分子质量有关。因此, 可以通过对溶液沸点升高和凝固点降低的测定来估算溶质的相对分子质量。由于溶液凝固点降低常数要比沸点升高常数来得大, 而且溶液凝固点的测定也要比沸点测定容易, 因此通常用测凝固点的方法来估算溶质的相对分子质量。由于凝固点的测定是在低温下进行的, 所以被测试样的组成与结构不会遭到破坏。因此, 该方法通常用于生物体液及易被破坏的试样体系中可溶性物质浓度的测定。表 1-4 列举了几种常见溶剂的 K_f 值。

[例 1-5] 有一质量分数为 1.0% 的水溶液, 测得其凝固点为 273.05 K。计算溶质的相对分子质量。

解: 根据公式: $\Delta T_f = K_f b_B$ 则有

$$\Delta T_f = K_f \frac{m_B}{m_A M_B}$$

所以有

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f}$$

由于该溶液的浓度较小,所以 $m_A + m_B \approx m_A$, 即 $m_B / m_A \approx 1.0\%$

$$M_B = \frac{1.83 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.0\%}{273.15 \text{ K} - 273.05 \text{ K}} = 0.183 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

算得溶质的相对分子质量为 183。

表 1- 4 几种溶剂的 T_f 和 K_f 值

溶 剂	T_f / K	$K_f / \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水 (H_2O)	273.15	1.86
苯 (C_6H_6)	278.66	5.12
硝基苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$)	278.85	6.90
萘 (C_{10}H_8)	353.35	6.80
醋酸 (CH_3COOH)	289.75	3.90
环己烷 (C_6H_{12})	279.65	20.2

现代科学研究表明,植物的抗旱性和抗寒性与溶液蒸气压下降和凝固点降低规律有关。当植物所处的环境温度发生较大改变时,植物细胞中的有机体就会产生大量的可溶性的碳水化合物来提高细胞液的浓度,细胞液浓度越大,其凝固点降低越大,使细胞液能在较低的温度环境中不冻结,从而表现出一定的抗寒能力。同样,由于细胞液浓度增加,细胞液的蒸气压下降较大,使得细胞的水分蒸发减少,因此表现出植物的抗旱能力。利用溶液凝固点降低的性质,还可以将冰盐混合物作为降温之用。如在冰的表面撒上盐,盐就溶解在冰表面上的少量水中,形成盐溶液,而造成溶液的蒸气压下降。当蒸气压低于冰的蒸气压时,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降低。若用冰盐混合物,凝固点温度可降低到 -22.4°C ; 若用 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和水,可降低到 -55°C 。故盐和冰混合而成的冷冻剂,广泛应用于水产品和食品的保存和运输。在冬天,汽车的水箱中加入甘油、乙二醇或乙醇,还可以防止水的冻结。

三、溶液的渗透压

我们知道溶质在溶剂中的溶解是由于溶质粒子扩散运动的结果。这种粒子的热扩散运动使得溶质从高浓度处向低浓度处迁移。同时溶剂粒子也发生类似的迁移。当双向迁移达到平衡时,溶质在溶剂中的溶解达到最大程度。在此,我们将这种物质自发地由高浓度处向低浓度处迁移的现象称为扩散。扩散现象不但存在于溶质与溶剂之间,它也存在于任何不同浓度的溶液之间。如果在两个不同浓度的溶液之间,存在一种能有选择地通过或阻止某些粒子的物质(即半透膜),那么在两溶液之间会出现什么现象?在此,以蔗糖水溶液与纯水形成的体系为例,作一说明(见图 1-3)。在一个连通器的两边各装着蔗糖溶液与纯水,中间用半透膜将它们隔开。在扩散开始之前,连通器两边的玻璃柱中的液面高度是相同的。经过一段时间的扩散以后,玻璃柱内的液面高度不再相同,蔗糖溶液一边的液面比纯水的液面要高。这是因为半透膜能够阻止蔗糖分子向纯水一边扩散,却不能阻止水分子向蔗糖溶液的扩散。由于在单位体积内纯溶剂中溶剂分子比糖溶液中的

溶剂分子多,因此进入溶液中的水比离开的水多,所以蔗糖溶液的液面升高。像这种由物质粒子通过半透膜自动扩散的现象称为渗透。随着糖溶液液面的升高,液柱的静压力增大,使糖溶液中水分子通过半透膜的速度加快。当压力达到一定值时,在单位时间内从两个相反方向通过半透膜的水分子数相等,此时渗透达到平衡,两侧液面不再发生变化。这种为维持只允许溶剂通过的膜所隔开的溶液与纯溶剂之间的渗透平衡而需要的超额压力叫渗透压。换句话说渗透压就是阻止渗透作用进行时所需加给溶液的额外压力。对于由两个不同浓度溶液构成的体系来说,只有当半透膜两侧溶液的浓度相等时,渗透才会终止。这时溶液两边的渗透压相等,该溶液称为等渗溶液。

图 1- 3 渗透压示意图

稀溶液的渗透压与浓度、温度的关系可以用下式表示:

$$\Pi V = n_B R T$$

$$\text{即} \quad \Pi = c_B R T \quad (1- 12)$$

式中, Π 是溶液的渗透压,单位为 Pa; c_B 是溶液的浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; R 是气体常数,为 $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 是体系的温度,单位为 K。

由此可以看出,通过对溶液渗透压的测定,也能估算出溶质的相对分子质量。

[例 1- 6] 有一蛋白质的饱和水溶液,每升含有蛋白质 5.18 g,已知在 298.15 K 时,溶液的渗透压为 413 Pa,求此蛋白质的相对分子质量。

解:根据公式:

$$\Pi = c_B R T$$

得

$$M_B = \frac{m_B R T}{\Pi V} = \frac{5.18 \text{ g} \times 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}{413 \text{ Pa} \times 1 \text{ L}} = 30\,569 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即该蛋白质的相对分子质量为 30 569。

渗透作为一种自然现象,广泛地存在于动植物的生理活动之中。我们知道生物体内所占比例最高、作用最大的是水分。因此,生物体中的细胞液和体液都是水溶液,它们具有一定的渗透压,而且生物体内的绝大部分膜都是半透膜。因此渗透压的大小与生物的生长与发育有着密切的关系。例如,将淡水鱼放入海水中,由于其细胞液浓度较低,因而渗透压较小。它在海水中就会因细