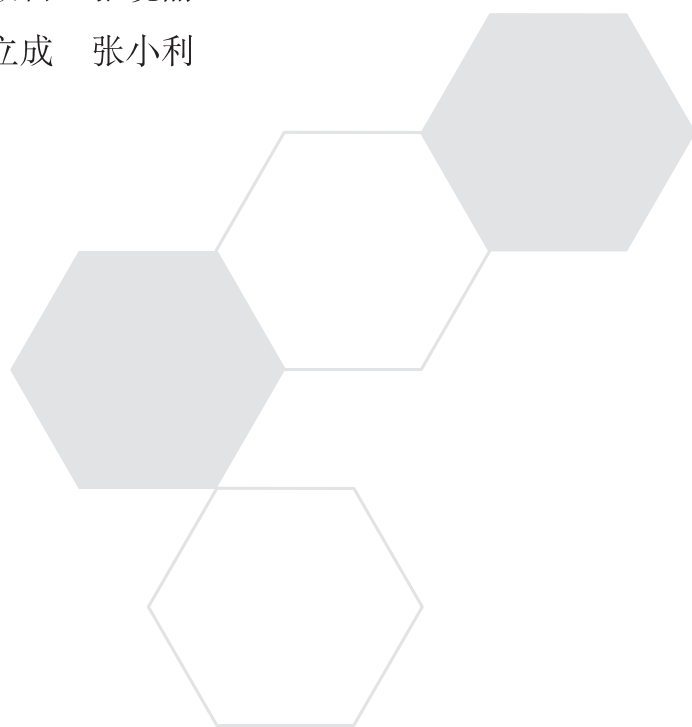


21 世纪高等教育规划教材

无机及分析化学

主 编 王惠霞
副主编 李敏莲 王耀勇
陈淑茗 张晓丽
参 编 张立成 张小利



西北大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学 / 王惠霞主编. — 西安: 西北大学出版社, 2006.8
ISBN 7-5604-2183-0

I. 无... II. 王... III. ①无机化学—高等学校—教材
②分析化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第067284号

无机及分析化学		主 编	王惠霞
出版发行	西北大学出版社	社 址	西安市太白北路 229 号
电 话	029 - 88305287	邮政编码	710069
经 销	新华书店	印 刷	陕西奇彩印务有限公司
版 次	2006 年 8 月第 1 版	印 次	2006 年 8 月第 1 次印刷
开 本	787×1092 1/16	印 张	13.5
字 数	302 千字	印 数	1—1000
书 号	ISBN 7-5604-2183-0/O · 138	定 价	25.00 元

前言

农林院校的许多学科和专业（食品、环保、生物技术、生物制药、质检、动物医学、兽医等）与化学紧密相连，无机化学和分析化学是关系最密切的两门基础课。为了适应高职高专人才培养的要求，结合高等职业技术教育的特点和学生的实际情况，我们在多年教学实践的基础上，编写了这本《无机及分析化学》教材。

在编写这本教材时，一方面围绕高职高专教育培养目标和专业课程目标，重视学生素质的培养；另一方面结合农林类高职高专院校专业、学生的特点和需要，注重基础理论、基础知识和基本技能的学习与强化，没有涉及过多过深的理论性较强的内容，使教材的难度降低，实用性增强，解决了时间紧以及教学中的重复和脱节现象，有利于教，也有利于学。本教材充分体现了理论“必须、够用”、循序渐进，强化实验实训，培养实用型技术人才的总原则，同时考虑为后续课程服务的需要，力求简明扼要、由浅入深，实用、够用。教材内容分理论篇和实训篇：理论篇包括分散系、化学反应速率与化学平衡、定性分析、定量分析概论、酸碱滴定法、氧化还原滴定法、配位滴定法、沉淀滴定法、仪器分析法、定量分析中常用的分离方法共十章；实训篇包括化学实验预备知识和化学实验项目（即分析仪器的基本操作、各种滴定方法练习）共 26 个实验（可根据专业、教学实际情况进行选做）。建议教学时间为 72 学时，其中理论 36 学时，实训 36 学时。

本教材由杨凌职业技术学院王惠霞主编（绪言、第一章、第二章、第八章、整个实验实训部分、阅读材料、所有附录内容）；李敏莲（第三章、第四章）、王耀勇（第五章）、陈淑茗（第六章、第七章）、张晓丽（第九章、第十章）参编。全书由王惠霞统稿，张坐省教授对教材编写进行指导并审稿。

由于时间仓促、经验不足，本书难免会出现错误或不恰当之处，敬请各位读者给予批评指正。

编 者

2006-05

理论篇

绪 言

一、分析化学的任务和作用	/2
二、分析化学的分类	/2
三、分析化学的发展趋势	/3
四、分析化学的特点和要求	/3

第1章 分散系

§1-1 溶 液	/5
§1-2 稀溶液的依数性	/7
§1-3 胶 体	/12
习 题	/16

第2章 化学反应速率与化学平衡

§2-1 化学反应速率	/17
§2-2 化学平衡	/19
习 题	/23

第3章 定性分析

§3-1 概 述	/24
§3-2 常见阳离子的鉴定	/25
§3-3 常见阴离子的鉴定	/30
§3-4 定性分析的一般步骤	/34
习 题	/35

第4章 定量分析概论

§4-1 定量分析误差	/36
§4-2 有效数字及运算	/42
§4-3 滴定分析法概述	/44
习 题	/49

第5章 酸碱滴定法

§5-1 酸碱基本理论	/50
§5-2 酸碱溶液 pH 的计算	/54
§5-3 缓冲溶液	/57
§5-4 酸碱指示剂	/58
§5-5 一元酸碱的滴定	/61
§5-6 酸碱滴定法的应用	/66
思考题	/69
习 题	/70
*阅读材料 化肥与农业生产	/71

第6章 氧化还原滴定法

§6-1 概 述	/73
§6-2 氧化还原滴定方法	/79
§6-3 氧化还原滴定法的应用	/82
习 题	/89
*阅读材料 维生素 C 的发现及作用	/89
*阅读材料 水的污染	/90

第7章 配位滴定法

§7-1 配位化合物	/92
§7-2 配位滴定法	/93
习 题	/98
*阅读材料 水质指标	/99

第8章 沉淀滴定法

§8-1 概 述	/101
§8-2 银量法	/101

§8-3 沉淀滴定法的应用	/105
习 题	/106
第9章 仪器分析法	
§9-1 吸光光度法	/107
§9-2 电位分析法	/112
习 题	/114
第10章 定量分析中常用的分离方法	
一、沉淀分离法	/115
二、溶剂萃取分离法	/117
三、层析分离法	/118
四、离子交换分离法	/120
五、现代分离方法	/122

实训篇

一、化学实验预备知识

(一) 化学实验室规则	/124
(二) 实验室安全知识	/125
(三) 实验室意外事故的处理	/125
(四) 常用玻璃仪器的洗涤和干燥	/126
(五) 纯水的制备、检验和化学试剂规格	/127

二、化学实验项目

实验一 滴定分析基本操作练习	/128
*阅读材料 玻璃量器的校准	/137
实验二 盐酸标准溶液的配制与标定	/137
实验三 氢氧化钠标准溶液的配制与标定	/139
实验四 食醋中总酸度的测定	/141
实验五 铵盐中含氮量的测定(甲醛法)	/142
实验六 混合碱的分析测定(双指示剂法)	/144
实验七 高锰酸钾标准溶液的配制与标定	/146

实验八 高锰酸钾法测定过氧化氢的含量·····	/148
实验九 污水化学耗氧量 (COD) 的测定 ·····	/149
*阅读材料 水的处理技术 ·····	/153
实验十 重铬酸钾法测定亚铁离子·····	/155
实验十一 水果或 Vc 药片中 Vc 含量的测定 ·····	/156
实验十二 胆矾中硫酸铜含量的测定·····	/158
实验十三 天然水中溶解氧的测定·····	/160
实验十四 EDTA 标准溶液的配制与标定 ·····	/162
实验十五 天然水硬度的测定·····	/163
实验十六 明矾含量的测定·····	/166
实验十七 腌制品中氯化钠的测定·····	/167
实验十八 红粉 (HgO) 含量的测定 ·····	/170
实验十九 水中微量铁的测定·····	/171
*实验二十 微量甲醇的测定 ·····	/174
实验二十一 紫外分光光度法测定硝酸盐氮含量·····	/176
*实验二十二 紫外分光光度法测定食品中的维生素 C 和维生素 E ·····	/178
实验二十三 酸度计的使用及溶液 pH 值的测定 ·····	/180
*实验二十四 水中微量氟的测定 ·····	/184
*实验二十五 药片中钙含量的测定 ·····	/187
*实验二十六 薄层色谱法分离鉴别生物碱 ·····	/189

附 录

附录 1 常用酸碱溶液的相对密度、质量分数和物质的量浓度 ···	/191
附录 2 弱酸和弱碱的解离常数 ·····	/193
附录 3 国际相对原子质量表 (1997)·····	/195
附录 4 常用化合物的摩尔质量表 ·····	/196
附录 5 常见基准物质的干燥条件和应用 ·····	/198
附录 6 常用缓冲溶液的配制 ·····	/199
附录 7 常用指示剂的配制 ·····	/200
元素周期表·····	/204
参考文献·····	/205

理论篇

绪言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的一门科学，是一门对人类社会的发展起着重要作用的实用科学，现代人类的衣、食、住、行和健康都离不开化学。各种合成纤维种种优良的性能，弥补了天然纤维的不足；各种化学染料使人们衣着五彩斑斓；各种化肥为农业增产起着不可替代的作用；各种农药和植物生长调节剂、食品保鲜防腐剂、动物饲料添加剂、土壤改良剂等化学制剂的使用为解决“民以食为天”的问题做出了贡献；各种医药制品是人类健康的保证，各种检查化验手段为确诊疾病提供了依据；钢铁、水泥、油漆、涂料、玻璃、陶瓷等都是化学工业的产品；石油工业的发展为汽车、火车、飞机等交通工具提供了充足的燃料；人造卫星、航天飞机所使用的火箭推进剂、高能电池、外壳材料等都是化学科学进步的高新技术产物；各种资源的成分测定、产品的质量检测都离不开化学。

当人类目前面临人口、粮食、资源、能源、环境等严重问题时，化学则处于中心科学的地位。在科学技术飞跃发展进步的 21 世纪，化学科学的发展将从以下几个方面为人类继续做出贡献：设计、合成和生产各种具有特异性能的优良材料、医药、农药等新物质、新产品；发展新的分析检验方法和检测仪器，使测定更灵敏、更准确、更快速、更简便；更深入地探讨和了解物质的微观结构、反应历程等奥秘；改进生产过程、工艺，使生产过程、工艺更合理、更节能、更高效，同时还要减少“三废”的排放及对环境的污染。

化学科学研究和应用的范围非常广泛，一般分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学等分支学科。其中无机化学是化学科学中最早形成的学科，也是最基础的学科。随着科学的发展与进步，化学与其他学科结合，产生了许多新的交叉学科，如生物化学、农业化学、土壤化学、地球化学、环境化学、食品化学等。

在农林类院校，有很多学科和专业与化学紧密相连。无机化学和分析化学是关系最密切的两门基础课。我们编写并开设无机及分析化学课程，解决了时间紧以及教学中的重复和脱节现象，有利于教，也有利于学。无机及分析化学课程包括分散系、化学反应速率与平衡的基本知识及定性分析、化学分析法和仪器分析法的简介。

本教材以分析化学为主，因为分析化学是化学学科的一个重要分支。1951 年 IUPAC 国际分析科学会议主席 ENIKI 教授说：“21 世纪是光明还是黑暗取决于人类在能源和资源科学、信息科学、生命科学和环境科学四大领域的进步，而取得这些领域进步的关键问题的解决主要依赖于分析化学。”

一、分析化学的任务与作用

分析化学是研究物质的组成、测定方法及有关理论的一门学科。其主要任务是鉴定物质的组成、测定有关组分的相对含量及确定物质的化学结构。分析化学是化学、化工、生物、医学、环境、地质、海洋、农林、能源、材料等课程、生产、研究所必需的重要技术, 这些都离不开分析化学提供的大量信息。分析化学有很强的实用性, 同时又有严密、系统的理论, 是理论与实际密切结合的学科。学习分析化学有利于培养学生从事理论研究和实际工作的能力以及科学的思维方法和严谨的科学作风, 使学生初步掌握科学研究的技能并初步具备科学研究的综合素质, 使学生建立起严格的“量”的概念, 从而为今后更进一步地学习作必要的铺垫。分析化学实验是与分析化学配套、紧密结合的基础课程, 使学生通过学习, 牢固掌握各类分析方法的基本原理以及仪器使用。在讲授基本理论时, 尽量穿插一些运用基础理论解决实际问题的例子, 包括食品、药物、环境、生物等各个领域分析化学的新进展、新成果。根据具体的知识要求采用文本、图片、动画、多媒体课件等多种形式, 使学生能自主、系统地掌握分析化学的基本理论、基础知识和基本技能, 培养学生运用理论分析问题和解决问题的能力。

二、分析化学的分类

分析化学的内容十分丰富, 从不同的角度分为不同类型。

(1) 根据分析任务的不同分为定性分析、定量分析和结构分析。定性分析的任务是鉴定物质的化学组分, 即由什么元素、原子团、官能团、化合物等组成。定量分析的任务是测定物质各组成部分的含量。结构分析的任务是研究物质的分子结构或晶体结构。

(2) 根据分析对象的不同分为无机分析和有机分析。无机分析的对象是无机物, 由于无机物组成的元素种类繁多, 通常要求分析结果显示试样原子、原子团或化合物组分, 各组分的相对含量是多少。有机分析的对象是有机物, 由于有机物的组成元素虽不是很多但其结构非常复杂, 且种类已多达千万种以上, 故分析结果不仅要求鉴定由哪些元素组成, 而且还要进行官能团分析和结构分析。

(3) 根据测定原理的不同分为化学分析和仪器分析。以物质化学反应为基础的分析方法称为化学分析法, 主要有滴定分析法(容量分析法)和重量分析法。以物质的物理或物理化学性质为基础的分析方法称为物理或物理化学分析法, 通常需要特殊的仪器, 所以又称为仪器分析法。主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、质谱分析法、热量分析法和放射化学分析法等, 而且新方法仍在不断出现。

(4) 根据试样用量的不同分为常量分析、半微量分析、微量分析和痕量分析。

分析方法	常用分析	半微量分析	微量分析	痕量分析
试样用量	$> 0.1\text{ g}$	$0.01 \sim 0.1\text{ g}$	$0.1 \sim 10\text{ mg}$	$< 0.1\text{ mg}$
试液体积	$> 10\text{ mL}$	$1 \sim 10\text{ mL}$	$0.01 \sim 1\text{ mL}$	$< 0.01\text{ mL}$

部分定性分析用半微量分析法，定量分析的化学分析一般用常量分析法。

(5) 根据被测组分含量的不同分为常量组分分析、微量组分分析和痕量组分分析。

分析方法	常量组分分析	微量组分分析	痕量组分分析
被测组分含量	$> 1\%$	$0.01\% \sim 1\%$	$< 0.01\%$

(6) 根据生产部门要求的不同分为例行分析、快速分析和仲裁分析。例行分析是一般化验室对日常生产中的原材料和产品所进行的分析，也叫常规分析。快速分析主要为控制生产过程提供信息。仲裁分析又叫裁判分析，不同的单位对同一试样得到不同结果而发生争议，由权威机构进行分析以裁判原分析结果的准确性。显然，要求分析方法和分析结果有较高的准确性。

三、分析化学的发展趋势

分析化学学科的发展经历了三次大变革：第一次是随着分析化学基础理论，特别是物理化学的基本概念的发展，使分析化学从一种技术演变成为一门科学。第二次变革是由于物理学和电子学的发展，改变了经典的以化学分析为主的局面，使仪器分析获得蓬勃发展。目前，正处于第三次变革时期，生命科学、环境科学、新材料科学发展的要求，生物学、信息科学、计算机技术的引入，使分析化学进入了一个崭新的境界。第三次变革的基本特点：从采用的手段看，是在综合光、电、热、声和磁等现象的基础上进一步采用数学、计算机科学及生物学等学科新成就对物质进行纵深分析的科学；从解决的问题看，现代分析化学已发展成为获取形形色色物质尽可能全面的信息、进一步认识自然、改造自然的科学。现代分析化学的任务已不只限于测定物质的组成及含量，而是要对物质的形态（氧化—还原态、络合态、结晶态）、结构（空间分布）、微区、薄层及化学和生物活性等作出瞬时追踪、无损和在线监测等分析及过程控制。随着计算机及仪器自动化的飞速发展，分析化学家不能只满足于分析数据的提供，而是要和其他学科的科学家的结合，逐步成为生产和科学研究中实际问题的解决者。总之，分析化学未来的发展趋势主要在于以下几个方面：①提高灵敏度；②解决复杂体系的分离问题及提高分析方法的选择性；③扩展时空多维信息；④微型化及微环境的表征与测定；⑤形态、状态分析及表征；⑥生物大分子及生物活性物质的表征与测定；⑦非破坏性检测及遥测；⑧自动化及智能化。

四、分析化学的特点和要求

分析化学的特点是以实验为基础，重视实验课程。要求掌握各种分析方法的基本原理，树立正确的“量”的概念；正确地掌握基本实验操作技能及常用仪器、设备的正确使用；初步具有分析和解决有关分析化学问题的能力和科研能力，为今后进一步学习及将来的工作打下基础。

第1章 分散系

由一种或几种物质分散到另一种物质中所形成的混合体系称为分散体系，即分散系。通常把被分散的物质称为分散质，分散质可以是固体、液体或气体。把容纳分散质的物质称为分散剂。

例如，糖水是一种分散系，其中糖是分散质，水是分散剂；牛奶也是一种分散系，其中奶油、蛋白质、乳糖是分散质，水是分散剂；乐果乳油配成的药液、食盐水等也是分散系，在选种时，常把一定量的食盐分散在水中制成食盐水。

根据分散质颗粒的大小，可把分散系分为三类（表 1-1）。

表 1-1 分散系分类

分散系类型	分散质颗粒的直径	分散质	主要性质	实例
				分散系 / 分散质 / 分散剂
溶液（分子、离子分散系）	小于 10^{-9}m	小分子、离子或原子	透明、均匀、非常稳定、扩散快，颗粒能透过半透膜。只要外界条件不变，溶液可长期放置而不变化	食盐 / Na^+ 、 Cl^- / H_2O
胶体（胶体分散系）	$10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$	大分子或小分子的聚集体	均匀、稳定、扩散慢，颗粒不能透过半透膜。颗粒用普通显微镜看不见，在外界条件不变时胶体粒子不易沉析出来	血液 / 蛋白质 / H_2O
浊液（粗分散系）	大于 10^{-6}m	分子的大聚集体	多相、不稳定、扩散很慢，颗粒不能透过半透膜。颗粒用肉眼或普通显微镜即可看出。分散质容易与分散剂分离而使分散系遭到破坏。还可分为乳浊液（液体分散在液体中）和悬浊液（固体分散在液体中）	牛奶 / 蛋白质 / H_2O 泥浆 / 泥土 / H_2O

一种物质以分子或离子状态均匀地分布在另一种物质中得到的分散系统称溶液。把量少的一种称为溶质，量多的称为溶剂。水是最常见的溶剂，水溶液也简称溶液。通常不指明溶剂的溶液就是指水溶液。

为了使溶液和胶体区别起见，有时又把溶液称为真溶液。对溶液来说，溶质就是分散质；溶剂就是分散剂；溶液就是分散系。

§1-1 溶 液

一、物质的量及其单位

物质的量是表示组成物质系统的基本单元数目多少的物理量，符号为 n ，单位为摩尔(mol)。当某物质系统中所含的基本单元数与 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 所含的碳原子数目相等，即阿伏伽德罗常数(6.023×10^{23})时，该物质的“物质的量”就为 1mol 。

物质B的物质的量 n_B 与其质量的关系表达式是

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

式中， m_B 为B物质的质量(g)； M_B 为B物质的摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

注意：物质的摩尔质量 M_B 就是 1mol 物质B的质量，符号为 M_B ，单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。通常任何微粒或物质的摩尔质量，在数值上正好等于该微粒的相对原子质量或式量，如 $M_{\text{H}_2} = 4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98.1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $M_{\text{Fe}} = 56\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

二、物质的量浓度

溶液浓度的表示方法很多，有物质的量浓度、质量分数和体积分数、质量摩尔浓度、质量浓度等。

物质的量浓度指单位体积溶液中所含溶质B的物质的量，简称浓度，用符号 c_B 表示，单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。关系表达式是

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

式中， c_B 为物质的量浓度，单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； n_B 为B物质的物质的量，单位为mol； V 为溶液的体积，单位为L。

由以上两关系式可以得到

$$m_B = c_B V M_B$$

例如， 1000mL 氢氧化钠溶液中含溶质 $\text{NaOH } 10\text{g}$ ，则浓度 c_B 就为 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

三、质量分数和体积分数

质量分数指溶质 B 的质量与溶液的质量之比, 用符号 w_B 表示, 关系表达式为

$$w_B = \frac{m_{\text{溶质}}}{m_{\text{溶液}}}$$

例如, 100g 氯化钠溶液含 10g NaCl, 则浓度就为 $w_B = 10\%$ 或 $w_B = 0.1$ 。

体积分数是指在相同温度和压强的条件下, 溶液中组分 B 单独占有的体积与溶液总体积之比, 用符号 φ_B 表示, 关系表达式为

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V}$$

两种液体相互混溶时, 假若不考虑体积变化, 某一组分的浓度也可用体积分数表示。例如, 3 体积酒精溶解于 1 体积水中, 酒精在此溶液中的浓度为

$$\varphi_{\text{酒精}} = \frac{V_{\text{酒精}}}{V_{\text{酒精}} + V_{\text{水}}} = \frac{3}{3 + 1} = 0.75 \text{ (或 } 75\%)$$

用质量分数和体积分数表示浓度, 配制方法简单, 使用方便, 是常用的方法。

四、质量摩尔浓度

质量摩尔浓度指溶质 B 的物质的量与溶剂 A 的质量之比, 用符号 m_B 表示, 单位 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 关系表达式为

$$m_B = \frac{n_B}{m_A}$$

式中, m_A 为溶剂的质量, 单位为 kg; n_B 为溶质 B 的物质的量, 单位为 mol。

例如, 将 20g NaOH (摩尔质量是 $40\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 溶于 1000g 水中, 所得溶液的浓度就为 $0.50\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

此种表示的优点是浓度不受温度影响, 常用于科学研究中。对于很稀的水溶液, $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

五、质量浓度

质量浓度指溶液中溶质 B 的质量与溶液的体积之比, 用符号 ρ_B 表示, 单位 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 关系表达式为

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

此种表示多用于溶质为固体的溶液, 医药上常用的葡萄糖注射液和生理盐水的质量浓度分别是 $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $9\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

§1-2 稀溶液的依数性

我们知道根据溶质和溶剂的不同,可把溶液分为电解质溶液和非电解质溶液、稀溶液和浓溶液。但是,溶液的性质既不同于纯溶质又不同于纯溶剂的性质,溶液的性质有两类:一类是与溶质本性有关的,如溶液的颜色、气味、密度、导电性、酸碱性等;另一类是与溶质本性无关,而仅仅与溶液中溶质的微粒数即浓度有关的,如溶液的蒸气压、沸点、凝固点和渗透压等,这些与溶质的本性无关,而只与溶液中溶质的微粒数即浓度有关的性质统称为稀溶液的依数性。稀溶液的依数性只适用于难挥发的非电解质稀溶液($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下),而不适用于电解质溶液和浓溶液。

一、溶液的蒸气压下降

1. 溶剂的蒸气压

在一定温度下,将一杯纯水放在密闭容器中,由于分子热运动,水体表面的一部分分子就会克服内部分子间的引力从水面逸出,扩散到空间形成蒸气分子,这一过程叫蒸发。同时蒸气分子在液面上方不停地运动,一部分分子又可能碰到水面被吸引而重新回到液体,这一过程叫凝聚。当蒸气的凝聚速度与液体的蒸发速度相等时,处于平衡状态,此时水面上方的蒸气压称为该温度下水的饱和蒸气压,简称蒸气压。任何纯液体在一定温度下都有确定的蒸气压,因为蒸发是吸热的,所以温度越高,蒸气压就越大。不同温度时水的蒸气压见表 1-2。

表 1-2 不同温度时水的蒸气压 /kPa

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

同液体一样,固体也有蒸气压,但一般情况下数值很小,如冰的蒸气压,见表 1-3。

表 1-3 不同温度时冰的蒸气压 /kPa

温度 /℃	-14	-10	-8	-6	-4	-2	0
蒸气压 /kPa	0.21	0.29	0.34	0.39	0.45	0.53	0.61

显然,越是容易挥发的液体,其蒸气压也就越大,如 20℃时,水的蒸气压为 2.33kPa,酒精的蒸气压为 5.85kPa。各种液体和固体蒸气压均随温度的升高而增大,而在一定温度下,它们的蒸气压是固定的。

2. 溶液的蒸气压下降

在一定温度下，水的蒸气压是一个定值。如果在水中加入一种难挥发的非电解质溶质（蔗糖、果糖、甘油、萘等），形成稀溶液，则溶液中单位体积内的水分子数必然少于单位体积纯水中的水分子数，每个溶质分子还会与若干个水分子结合成水合分子。溶质的加入一方面束缚了一部分水分子，另一方面又占据了一部分水的表面，减少了单位面积上水的分子数。因此在单位时间内从溶液表面逸出的水分子数，就比在相同条件下从纯水表面逸出的水分子数少，所以当凝聚与蒸发重新达到平衡状态时，溶液的蒸气压（实际上是指溶液中纯溶剂的蒸气压，因溶质是难挥发的）必然比纯水的蒸气压低。这种现象称为溶液的蒸气压下降。显然，溶液的浓度越大，其蒸气压下降越多。

在一定温度下，纯溶剂蒸气压 p° 与溶液蒸气压 p 之间的差，即 $\Delta p = p^\circ - p$ 称为溶液的蒸气压下降值。

1887 年法国物理学家拉乌尔根据实验结果得出下列结论：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浓度有关，而与溶质的本性无关，称为拉乌尔定律。拉乌尔定律的数学表达式为

$$\Delta p = k m_B$$

式中， Δp 为难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降值，单位 Pa； k 为比例常数； m_B 为溶液的质量摩尔浓度，单位 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

上式表明，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液的质量摩尔浓度成正比。即蒸气压下降只决定于一定量溶液或溶剂中溶质微粒数的相对多少，而与溶质的本性无关。

在生活、生产、自然界到处可见溶液的蒸气压下降现象。某些固体： P_2O_5 、 CaCl_2 等在空气中易吸收空气中的水分而潮解就是因为这些固体表面吸水后形成溶液，其蒸气压低于空气中的蒸气压，则蒸气压大的一方水蒸气便向蒸气压小的另一方水溶液中转化，结果空气中的水蒸气不断凝聚进入溶液，从而使这些固体潮解。生物化学研究表明：当外界气温升高时，可引起植物体内细胞中的可溶性物质（氨基酸、碳水化合物等）大量溶解，增大了细胞汁液的浓度，使植物体内水的蒸气压降低，水分损失减少，从而使植物表现出一定的抗旱性。

二、溶液的沸点升高

1. 溶剂的沸点

液体加热时，其蒸气压随着温度升高而增大，当蒸气压和外界大气压相等时，液体就开始沸腾。液体的蒸气压等于外界大气压（通常为 101.325 kPa ）时的温度称为该液体在该压强下的沸点。例如，水在 100°C 时的蒸气压恰好是 101.325 kPa ，所以水的沸点是 100°C 。显然，液体的沸点与外界压强有关，外界压强越大，沸点越高。如高原地区由于空气稀薄，气压较低，所以水的沸点就低于正常沸点 100°C 。在一定压强下，液体的沸点是固定的。

2. 溶液的沸点升高

如果水中溶有难挥发性的非电解质溶质时，由于溶液的蒸气压下降，溶液的蒸气压就低于外界大气压，液体也就不会沸腾。要使溶液沸腾，就要使溶液的蒸气压和外界大气压相等，也就只有升高溶液的温度，所以溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点，这种现象称为溶液的沸点升高。如在常压下，海水的沸点高于 100°C 就是这个道理。显然，溶液越浓，沸点就越高。

溶液的沸点 T_b 与纯溶剂的沸点 T_b° 之差称为溶液的沸点升高值， $\Delta T = T_b - T_b^{\circ}$ 。

根据实验得知：难挥发非电解质稀溶液的沸点升高近似地与溶液的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的本性无关。数学表达式为

$$\Delta T = k_b m_b$$

式中， ΔT 为溶液的沸点升高值，单位 K ； m_b 为溶液的质量摩尔浓度，单位 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ； k_b 为沸点升高常数，单位 $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，只与溶剂有关，而与溶质无关。不同溶剂有不同的数值。

表 1-4 几种溶剂的沸点升高常数

溶 剂	沸点 / K	k_b / $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	溶 剂	沸点 / K	k_b / $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
水	373.0	0.52	乙醚	307.4	2.16
苯	353.2	2.53	乙醇	351.5	1.22
三氯甲烷	333.2	3.63	醋酸	391.5	3.07
萘	491.0	5.80	环己烷	354	2.79

在生产和实验中，利用沸点升高现象，可以测定某些物质的分子量；大多数纯液体都有固定的沸点，若液体含有杂质，其沸点就会升高，通过测定沸点可以鉴别液体纯度；化工生产中某些在较高温度时易分解的有机溶剂，常采用减压（或真空）操作进行蒸馏，一方面可以降低沸点，另一方面可以避免产品因高温分解而影响质量和产量。

三、溶液的凝固点降低

1. 溶剂的凝固点

液态物质的凝固点是该物质的液态和固态（或物质的液相和固相）具有相同的蒸气压而能平衡共存时的温度。若两相蒸气压不相等，则蒸气压大的一个相将向蒸气压小的一个相转化。

外界大气压为 101.325kPa ，在 0°C 时，水和冰的蒸气压相等，都是 0.61kPa ，这时水和冰共存，所以水的凝固点就是 0°C 。水的凝固点习惯上又叫水的冰点。

2. 溶液的凝固点降低

如果在 0°C 的水中加入难挥发的非电解质溶质, 溶液的蒸气压就会降低, 而冰的蒸气压不受影响, 这时冰的蒸气压高于溶液的蒸气压, 于是冰便会融化为水。换句话说, 在此温度时溶液中的溶剂 (水) 不会结冰。如果要使溶液的蒸气压和冰的蒸气压相等而平衡共存, 只有继续降低温度, 直到溶液的蒸气压和冰的蒸气压再次相等, 此时冰和溶液能共存, 此时的温度称为溶液的凝固点。显然, 溶液的凝固点比纯溶剂 (水) 的凝固点低。这种现象叫溶液的凝固点降低。溶液浓度越大, 凝固点就越低。

纯溶剂的凝固点 T_f° 与溶液的凝固点 T_f 之差称为溶液的凝固点降低值, $\Delta T_f = T_f^{\circ} - T_f$ 。

根据拉乌尔定律得知: 难挥发非电解质稀溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度 m_b 成正比, 而与溶质的本性无关。数学表达式为

$$\Delta T_f = k_f m_b$$

式中, ΔT_f 为溶液的凝固点降低值, 单位 K ; m_b 为溶液的质量摩尔浓度, 单位 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$; k_f 为溶液的凝固点降低常数, 单位 $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 只与溶剂有关, 而与溶质无关。不同溶剂有不同的数值。

表 1-5 几种溶剂的凝固点降低常数

溶 剂	凝固点 / K	$k_f / \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	溶 剂	凝固点 / K	$k_f / \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
水	273.0	1.86	醋酸	289.6	3.90
苯	278.5	5.12	环己烷	279.5	20.2
萘	353.0	6.9	三氯甲烷	336.7	4.70

溶液凝固点降低的性质也被广泛地应用。例如在寒冷的冬天, 往汽车水箱中加入甘油或乙二醇等来降低水的凝固点, 防止因水冻结而胀裂; 冬天下雪后给道路上撒盐, 使路面冰雪快速融化, 防止交通事故; 同样为使混凝土在低温下不致冻结, 以顺利地进行冬季施工, 可在水泥中掺入亚硝酸盐等抗凝剂; 在生产和实验中, 常用盐和冰或雪的混合物作为致冷剂, 因为盐溶解在冰表面的水中成为溶液, 使溶液蒸气压下降而低于冰的蒸气压, 冰就融化, 冰在融化时要吸收大量的热, 使温度降低。若三份冰和一份食盐混合可得到 -22°C 的低温。植物在冬季表现的耐寒性, 也是由于细胞汁液浓度增大, 凝固点降低, 细胞汁液在 0°C 左右不至于冰冻, 植物仍能保持生命活动。

四、溶液的渗透压

1. 渗透与渗透压

假若将一定浓度的蔗糖溶液和水倒入同一个烧杯中, 经过一段时间后, 变成一种浓度均匀相同的溶液, 这种现象称为扩散。在任何纯溶剂和溶液之间或两种不同浓度的溶液之间,