

应用化学基础

主 编 唐 迪

副主编 张 丽

编写者 唐 迪 张 丽
李树炎 赵忠涛

河海大学出版社

编委会名单

主 任 尹汉学

副主任 李振陆

委 员

尹汉学 李振陆 简祖平

梅 霞 王润贤 丁 鸿

江德明 苏小冬 毕德全

周兴元 曹金留 赵明珍

张田林 高为将

内 容 提 要

本书是根据高职高专人才培养计划和教学内容体系改革要求,本着够用、必需的原则,专为高职、高专农、林、牧类专业编写的化学教材,内容包括无机化学、分析化学、有机化学及生物化学部分。全书共十六章。

本书适用于农、林、牧高职高专及农业广播学校各类学生使用,也可供从事农业生产的技术人员使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

高职院校基础数理化教程 / 杨天明,张田林,唐迪主编. —南京:河海大学出版社,2005.9

ISBN 7-5630-2172-8

I. 高... II. ①杨... ②张... ③唐... III. ①数学—高等学校:技术学校—教材 ②物理—高等学校:技术学校—教材 ③化学—高等学校:技术学校—教材
IV. 0

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 097561 号

丛 书 名 / 高职院校基础数理化教程

书 名 / 应用化学基础

书 号 / ISBN 7-5630-2172-8 / O·123

责任编辑 / 吴毅文

特约编辑 / 孙贤军

封面设计 / 杭永鸿

出 版 / 河海大学出版社

发 行 / 江苏省新华书店

地 址 / 南京市西康路 1 号(邮编:210098)

电 话 / (025)83737852(总编室) (025)83722833(发行部)

印 刷 / 南京玉河印刷厂

开 本 / 787mm×1092mm 1/16 41.5 印张 1045 千字

版 次 / 2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月第 1 次印刷

定 价 / 71.00 元(全 3 册)

编写说明

本书供二年制或三年制农学、园林、牧医等高职高专各专业学生使用。本书是在结合学校高职高专教学改革和教学实践的基础上编写的。在编写过程中,本着必需、够用的原则,广泛参阅了国内外教材,听取了相关专家对化学内容的要求,对传统的教学内容进行了较大幅度的调整。在编写过程中,力求做到简明扼要,重点突出,深入浅出,通俗易懂;强调理论联系实际,注重化学知识与农、林、牧学科的有机结合。本书中加注“*”章节部分,可按需要酌情选用。

全书共分十六章。一至五章为无机化学部分,内容包括溶液、胶体、化学反应速率和化学平衡、电解质溶液、配位化合物和氧化还原反应等。六至八章为分析化学基础部分,内容包括定量分析概述、滴定分析法和吸光光度法等。九至十四章为有机化学部分,内容包括了烃及烃的衍生物。十六至十七章为生物化学基础部分,内容包括了糖、脂类、蛋白质、核酸、酶、维生素及三大营养物质的代谢。

本书由唐迪主编,张丽任副主编。第一至五章及无机化学实验部分由赵忠涛编写,绪论、第六至八章及分析化学实验部分由唐迪编写,第九至十四章由张丽编写,第十五至十六章及有机化学、生化实验部分由李树炎编写。唐迪负责全书的统稿。

由于时间仓促,水平有限,本书不妥之处在所难免,恳请同行和广大读者批评指正。

前 言

当前,学科本位的思想在高职课程中的表现仍根深蒂固,能力本位的课程模式基本还停留在概念层面。在专业培养计划中仍沿用学科本位的课程体系和课程形式;在直接面对学生的课程教学中,从教学内容到方法手段几乎没有向能力本位转换。因此,搞好课程体系改革,必须摒弃一切旧的教育教学观念,以现代职教理论做支撑,借鉴国内外先进的经验,突出以就业为导向、能力为本位的高等职业教育课程观,进行课程模式的彻底改革——改变传统的学科型的课程体系,构建以就业为导向、能力为本位的新型课程体系,加强实践、综合能力和创新、创业能力的培养,在课程体系的各个环节,扎实地推进改革工作。

课程体系改革应以培养高等技术应用性专门人才为根本任务,以适应社会需求为目标,以培养技术应用能力为主线设计学生培养方案和构建课程和教学内容体系。我们的课程体系建设,首先考虑到社会和就业市场的需求,以就业岗位所需技能针对性地进行课程设置。同时,作为职业技术学院,在考虑专业课程设置目标时,我们还兼顾到国家劳动、人事部门颁布的行业职业标准,并将劳动、人事部门的职业标准融入我们的课程,为学生提供与其未来可能从事的职业活动必备的知能与技能。

培养高技能型人才,不学习、借鉴国外的教育经验,不吸收涵盖国外最新科技发展的成果,“闭门造车”,就等于放弃了享用人类文明成果的权利。我们在课程体系改革过程中充分注意吸收国外的先进教育理念和借鉴先进的教育经验。

以能力培养为核心,必须突出课程体系的应用性,这是高职教育自身性质的必然要求。一方面,我们要强调课程内容的应用性,以实际问题为中心,而不是以学科体系为中心。我们要使高职课程内容打破学科界限,使内容组织服从于所要解决的职业领域的问题。另一方面,要强调课程模式的实践性。要求在高职教育的实施过程中增加实践性教学环节的比重,使学生有充分的机会将专业知识与职业技能结合起来,增强其职业适应性。以能力培养为核心,还应加强学生创业能力的培养。我们要在课程的设置和教学中,注重创业能力培养的渗透。

进行高职课程体系改革,必须对现有课程进行“整合”。“整合”是在原有课程的基础上或融合、或组合、或叠加,有机地组合成一种灵活实用的、新型的高职课程模式。我们要在确保课程目标具有明确的职业化方向(职

业能力培养)的前提下,实施课程内容的整合,通过整合,提高课程设置的效益。同时,采取模块化的组合形式将知能与技能组成灵活的教学单元,便于课程目标和教学目标的最佳实现。

为了有效实现高职课程体系的改革,我们在多年研究的基础上,由从事多年教学工作的经验丰富的教师开发了这套教材。这套教材的开发以培养技术应用能力为主线,坚持了“实际、实用和实践”的原则,真正摆脱传统的学科教育束缚,改变了过去脱离实际、“教”非所“需”、“学”非所“用”的课程模式,是一套全新的课程体系教材。

课程体系改革工作是一项长期而艰巨的任务,是一个系统工程,有一个循序渐进的过程,不可能一蹴而就。我们的教材开发肯定有一些不完善的地方,也肯定存在着一些问题,我们将在改革过程中不断加以修改和完善。

编委会

目 录

绪 论	1
第一章 溶液和胶体	4
第一节 溶液	4
第二节 稀溶液的依数性	5
第三节 胶体	8
习题	11
第二章 化学反应速率和化学平衡	13
第一节 化学反应速率	13
第二节 化学平衡	16
习题	19
第三章 电解质溶液	21
第一节 酸碱质子理论	21
第二节 弱电解质的电离平衡和溶液的 pH	22
第三节 同离子效应与缓冲溶液	25
第四节 沉淀溶解平衡	30
习题	35
第四章 配位化合物	38
第一节 配位化合物的基本概念	38
第二节 配位平衡	40
习题	43
第五章 氧化和还原反应	44
第一节 氧化和还原反应	44
第二节 原电池和电极电势	45
第三节 影响电极电势的因素	48
第四节 电极电势的应用	50
习题	51
第六章 定量分析概述	54
第一节 定量分析的目的、任务和方法	54
第二节 误差及数据处理	56
习题	61
第七章 滴定分析法	63
第一节 滴定分析法概述	63
第二节 酸碱滴定法	66
第三节 氧化还原滴定法	71

第四节 配位滴定法	75
习题	80
第八章 吸光光度法	81
第一节 吸光光度法的基本原理	81
第二节 光度分析法及其仪器	84
第三节 吸光光度法的应用	87
习题	88
第九章 链 烃	90
第一节 有机化合物概述	90
第二节 饱和链烃(烷烃)	93
第三节 不饱和链烃	101
习题	112
第十章 芳香烃	116
习题	123
第十一章 卤代烃	125
习题	130
第十二章 醇 酚 醚	131
第一节 醇	131
第二节 酚	137
第三节 醚	141
习题	143
第十三章 醛 酮	145
第一节 醛	145
第二节 酮	149
习题	151
第十四章 羧酸 酯	153
第一节 羧酸	153
第二节 酯	159
习题	161
第十五章 生物体中的重要有机物	163
第一节 糖	163
第二节 脂质	168
第三节 蛋白质	171
* 第四节 核酸	182
* 第五节 酶与维生素	195
习题	209
* 第十六章 三大营养物质的代谢	210

第一节 糖代谢	210
第二节 脂肪代谢	233
第三节 氨基酸代谢	242
习题	253
实 验	254
无机化学:实验一 基本实验操作	254
实验二 胶体的制备和性质	260
实验三 电离平衡	262
分析化学:实验四 分析天平的称量练习	263
实验五 滴定分析基本操作练习	272
实验六 食醋中总酸度的测定	280
实验七 亚铁盐中铁的测定	281
实验八 工业用水总硬度的测定	283
实验九 邻二氮菲分光光度法测定微量铁	285
有机化学:实验十 烃的性质	289
实验十一 烃的衍生物的性质	293
生物化学:实验十二 糖、蛋白质、油脂的性质	295
* 实验十三 酶的性质	297
* 实验十四 植物可溶性糖的测定	300
附 录	302
一、弱酸、弱碱在水中的电离常数	302
二、难溶电解质的溶度积 (298.15 K)	303
三、标准电极电势表 (298.15 K)	304
四、配离子的稳定常数 (298.15 K)	307
五、国际单位 (SI)	309
六、元素周期表	310
参考文献	311

绪 论

一、化学的研究对象和重要作用

1. 化学是研究物质变化的科学

世界是由物质组成的,形形色色的物质处于永恒的运动之中。自然科学就是以客观存在的物质世界为考察对象的。人们把客观存在的物质分为两种基本形态:一种是具有静止质量的物质,叫做“实物”。如日月星辰、江河湖海、山岳丘陵、动植物、微生物、原子、分子、离子、电子等;另一种是只有运动质量没有静止质量的物质,叫做“场”,如引力场、电磁场、原子核内场等。化学研究的主要对象则是单质、化合物与原子、分子和离子等这个层次的实物。它涉及存在于自然界的物质——地球上的矿物、空气中的气体、海洋里的水和盐、在动物身上找到的化学物质,以及由人类创造的新物质;它涉及自然界的变化——与生命有关的化学变化,还有那些由化学家发明和创造的新变化。

物质是运动的,物质运动的形式主要分为:机械运动、物理运动、化学运动、生物运动和社会运动等。化学运动即化学变化的主要特征是生成了新的物质。但从物质构造层次讲,化学变化是在原子核不变的情况下,发生了原子的化分(即原有化学键或分子的破坏)和化合(新的化学键或分子的形成)而生成了新物质。核裂变或核聚变的核反应,虽然也有新物质生成,但它们不是原子层次的反应,故不属于化学变化。因此,化学的研究对象应是在分子、原子或离子层次上,研究物质的组成、结构、性质、变化以及变化过程中的能量关系的科学。

物质的各种运动形式是彼此联系的,并在一定条件下互相转化。物质的化学运动形式与其他运动形式也是有联系并互相转化的。化学变化总伴随有物理变化,生物过程总伴随着不间断的化学变化,因此,研究化学时还要结合其他许多有关学科的理论 and 实践。

2. 化学的重要作用

传统化学按研究对象和研究的内在逻辑的不同,分为无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大分支。这些分支现在已经发生了相当大的演变,一方面,随着科学技术的进步和生产的发展,各门学科之间的相互渗透日益增强,化学已经渗透到农学、生物学、药学、环境科学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学等很多领域,形成了许多应用化学的新分支和边缘学科,如农业化学、生物化学、医药化学、环境化学、地球化学、海洋化学、材料化学、计算化学、核化学、激光化学、高分子化学等等;另一方面,原有的“四大分支”中的某些内容,已经发展成为一些新的独立分支,如热力学、动力学、电化学、配位化学、化学生物学、稀有元素化学、胶体化学等等。这是生产不断发展和人类认识自然不断深化的必然趋势。化学是一门“中心科学”,它不仅可以生产与衣、食、住、行相关的材料,发明提高粮食产量的新方法,制造新的药物,而且在多方面改善着我们的生活,因而化学也是一门实用科学。

二、化学与农业的关系

农业生产的对象主要是有生命的动物、植物、微生物等生物体。农业院校中的农科的主

要学科都是以揭示自然界生命活动的奥秘为宗旨。而生命起源于无机元素,周期表元素普遍存在于生物体中,并参与一切生命活动。可以说,在原子、分子和离子水平上,研究生命的生物学可以分享化学已经建立的全部原理,生命科学中的很多问题已经成为化学和生物学共同研究的对象。农业生产领域已由动物、植物向微生物,农田向草地森林,陆地向海洋,初级农产品生产向食品、生物化工、医药、能源等多种产品方向拓展,传统农业的概念和内涵正在改变,工农业界线渐趋模糊。化学对现代农业有强大的技术支撑和驱动作用。

因此,在探索生命起源及其奥秘的进程中,酶、蛋白质、基因遗传、细胞生物学、有关医学等方面的迅速发展,使得当今研究微量元素与生物体的关系,成为生命科学中一个极富活力的领域。例如生物无机化学是 20 世纪 60 年代逐渐兴起的无机化学和生物学交叉的领域,在很多生物过程,诸如氮的固定、光合作用、氧的运输、能量转换及很多金属酶的生物活性中,金属离子及其配合物都起核心作用。研究有关生物活性的结构、性能和机理的关系,不仅加速了对生命现象的了解,而且对于生物技术的发展有着重要的作用。例如,光合作用的物质基础和机理、血红蛋白的输氧机理、神经对信号的快速传递等问题,多是靠生物学家和化学家的共同努力才得以圆满的解决。

由此可见,处于新技术革命时期的现代化农业科学工作者,学习现代化学的基础理论知识与方法,以及实验技能是非常必要的。

三、应用化学基础课程的性质、任务与学习方法

应用化学基础是高职高专农林类专业一门重要的必修基础课,主要介绍无机化学、有机化学、分析化学及生物化学等学科中的基础知识、基本原理和基本操作技术。在化学的各门分支学科中,无机化学是研究所有元素的单质和化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)的组成、结构、性质和反应的学科;有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质和反应的学科;分析化学是研究物质组成成分及其含量的测定原理、测定方法和操作技术的学科;生物化学一方面研究生物体的基本物质(糖类、脂类、蛋白质、核酸)及对体内生物化学反应起催化作用的酶和维生素的结构、性质和功能,另一方面研究构成生物体的基本物质在生命活动过程中进行的化学变化,也就是新陈代谢及在代谢过程中能量的转换和调节规律。

应用化学基础的教学任务是:通过学习,掌握与农业科学、生物科学有关的化学基本理论、基本知识、基本技能;在学习溶液基础知识上,重点掌握四大平衡理论的原理和以滴定分析方法为主的测定物质含量的方法,建立准确的“量”的概念;以有机物的结构与性质为主线,学习并掌握有机物的一般特点、命名方法、反应规律;了解这些理论、知识和技能在专业中的应用,为后续课程的学习和今后的工作打下良好的化学基础。总之,培养学生严谨的科学态度和习惯,培养学生的自学能力、分析和解决日常生活和生产实践中一些化学问题的能力,是应用化学基础教学的重要任务。

应用化学基础的学习方法:

(1) 注重基本概念和基本理论的理解与应用。在学习某一内容时,首先要注意研究的对象和背景,弄清问题是怎样提出的?用什么办法解决问题,结果如何?有什么实际意义和作用?然后再研究细致的内容、推导过程、实验步骤等,这才能抓住要领。

(2) 理清脉络,善于系统归纳,拓宽阅读面。做到课前预习,课后复习归纳,将知识系统

化。每学完一章,应对该章内容进行书面总结,包括基本概念、基本原理、基本公式和有关计算,弄清该章的主要内容。此外,有目的地看一些杂志或参考书,有助于加深对某一知识的理解,拓宽自己的知识面。

(3) 注重理论联系实际。化学是一门以实验为基础的科学,许多理论和规律都是从实验中总结出来的。因此,在学习中,既要重视理论知识的学习,又要重视实验技能的训练,努力培养实事求是、严谨治学的科学态度。

第一章 溶液和胶体

在科学研究、工农业生产和日常生活中,溶液和胶体溶液都具有重要的意义,因为大多数化学反应都是在溶液中进行的,人和动物的血液、淋巴液及各种腺体的分泌等也都属于溶液范畴。胶体溶液的存在也很普遍:土壤的形成,动植物体的骨架、组织及各种生命现象都与胶体密切相关。本章主要介绍溶液的组成量度,稀溶液的依数性及胶体溶液的基本知识。

第一节 溶 液

一、分散系(溶液)

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,这种存在形式称为分散系,即我们通常所说的溶液。溶液又可分为:气态溶液,例如空气;液态溶液,例如食盐水、碘酒;固态溶液,例如锌铜合金。我们较熟悉的是液态溶液,其中以水作为溶剂的称为水溶液。酒精、冰醋酸、汽油、苯作为溶剂溶解有机物,所得的溶液称为非水溶液。在本章中若没有注明溶剂的,则通常指的是水溶液。

二、溶液的组成量度

1. 质量分数与体积分数

某组分 i 的质量与混合物质量之比,称为该组分 i 的质量分数,量纲为 1,其数学表达式为

$$W_i = m_i/m \quad (1-1)$$

某组分 i 的分体积与总体积之比,称为该组分 i 的体积分数,量纲为 1,其数学表达式为

$$\Phi_i = V_i/V \quad (1-2)$$

2. 物质的量浓度

1 L 溶液中所含溶质 B 的物质的量,称为物质的量浓度,简称浓度。用符号 c_B 表示,即

$$c_B = n_B/V \quad (1-3)$$

式中: n_B 为物质 B 的物质的量,SI 单位为 mol; V 为溶液的体积,SI 单位为 m^3 ,常用的非 SI 单位为 L,故浓度的常用单位为 $mol \cdot L^{-1}$ 。

3. 质量浓度

溶质的质量 m_B 与溶液的体积 V 之比,称为质量浓度,用符号 ρ_B 表示,单位可用 $g \cdot L^{-1}$ 、 $mg \cdot L^{-1}$ 、 $g \cdot mL^{-1}$ 、 $\mu g \cdot L^{-1}$ 等,其表达式为

$$\rho_B = m_B/V \quad (1-4)$$

4. 质量摩尔浓度

1 kg 溶剂中所含溶质 B 的物质的量,称为溶质 B 的质量摩尔浓度,用符号 b_B ,其数学表达式为

$$b_B = n_B/m_A \quad (1-5)$$

式中: b_B 为质量摩尔浓度, 单位 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; m_A 为溶剂的质量 (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, 1 L 溶液的质量约为 1 kg, 故质量摩尔浓度数值上近似等于物质的量浓度, 即 $b_B \approx c_B$ 。

例 1-1 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 $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 。

$$\text{解: } c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{W_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rho}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0.96 \times 1.84}{98.0 \times 10^{-3}} = 18.0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

例 1-2 有一质量分数为 4.64% 的乙酸, 在 20°C 时 $\rho = 1.005 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 求其物质的量浓度和质量摩尔浓度。

解: 根据公式 $c_B = \frac{W_B \rho}{M_B}$, 则有

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

由于该乙酸溶液的密度接近于 1, 所以在数值上 $b_B \approx c_B = 0.777 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 。

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, 如溶液的颜色、密度、酸碱性和导电性等; 另一类与溶液中溶质的独立质点数有关, 而与溶质本身性质无关, 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或依数性。这些性质包括: 稀溶液的蒸气压下降、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_A^*)。此时在单位溶剂的表面上, 蒸发为气态的溶剂粒子数目与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难挥发的溶质, 溶剂的表面就或多或少地被溶质粒子所占据, 溶剂的表面积相对减小, 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。法国物理学家拉乌尔 (Raoult F M) 在 1887 年根据大量实验结果总结出: 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的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。其表达式为

$$\Delta P = P_A^* - P = K_P b_B \quad (1-6)$$

式中: P 为溶液的蒸气压, 单位为 Pa; P_A^* 为纯溶剂的饱和蒸气压, 单位为 Pa; ΔP 为溶液的蒸气压下降值, 单位为 Pa; b_B 为溶质 B 的质量摩尔浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_P 为溶剂的蒸气压下降常数。

溶液的蒸气压降低对植物生长过程有着重要的影响。近代生物化学的研究证明, 当外

界气温突然升高时,引起有机体细胞中可溶物大量溶解,从而增加细胞汁液的物质的组成量度,降低了细胞汁液的蒸气压,使水分蒸发减慢,从而表现出一定的抗旱能力。

二、溶液沸点的升高

沸点是指液体的饱和蒸气压等于外界大气压时的温度。在外界大气压为 101.3 kPa 时,纯水的沸点是 373.15 K(即水的标准沸点)。若在纯水中加入少量难挥发的非电解质,由于溶液的蒸气压总是低于其纯溶剂的蒸气压,因此,溶液在 373.15 K 时并不沸腾。只有将溶液温度升高到某一读数,溶液的蒸气压等于外界大气压时溶液才会沸腾。这种现象叫溶液的沸点升高。

溶液的沸点上升是出于溶液蒸气压下降的必然结果。拉乌尔总结出稀溶液的沸点升高度数 ΔT_b 与溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比,与溶质的本性无关,即

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ = K_b \cdot b_B \quad (1-7)$$

式中: T_b 为溶液沸点; T_b° 为溶剂 b_B 的沸点; K_b 为溶剂的沸点升高常数,只与溶剂有关,不同的溶剂有不同的 K_b 值(见表 1-1)。

表 1-1 几种溶剂的 T_b° 和 K_b

溶剂名称	水	苯	四氯化碳	丙酮	三氯甲烷	乙醚
T_b° (K)	373.15	353.35	351.65	329.65	334.45	307.55
K_b (K · kg · mol ⁻¹)	0.52	2.53	4.88	1.71	3.61	2.16

三、凝固点的降低

在一定外压下,如果某物质固态的蒸气压和液态的蒸气压相等,则液固两相平衡共存,这时的温度叫做该物质的凝固点。例如 273.15 K(即 0°C)时水和冰的共存。蒸气压相等(为 0.6105 kPa),冰水两相共存,273.15 K 为水的凝固点。若在冰水共存的水中加入少量难挥发的非电解质形成稀溶液,由于溶液的蒸气压下降,这时冰必然融化成水。只有使溶液的温度继续下降至如图 1-1 中的 T_f (溶液的蒸气压曲线 $A'B'$ 与冰的蒸气压曲线 AC 相交之点的温度)时,溶液的蒸气压与冰的蒸气压相等,溶液和其溶剂固体冰才平衡共存, T_f 即为溶液的凝固点。这种溶液的凝固点比溶剂低的现象叫做溶液凝固点下降。因此,溶液的凝固点是指溶液和其溶剂固体平衡共存时的温度。

溶液凝固点下降同样是溶液蒸气压下降的必然结果。因此,难挥发非电解质稀溶液凝固点下降 T_f 仅与溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比,与溶质本性无关,即

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f = K_f \cdot b_B \quad (1-8)$$

式中: K_f 为溶剂的凝固点下降常数,不同溶剂的 K_f 值见表 1-2。

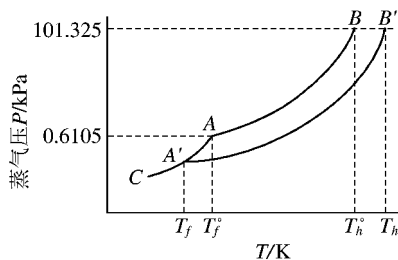


图 1-1 稀溶液的沸点升高、凝固点下降
AB 为纯水的蒸气压曲线
A'B' 为稀溶液的蒸气压曲线, AC 为冰的蒸气压曲线

表 1-2 几种常见溶剂的 T_f° 和 K_f

溶剂名称	水	苯	萘	乙酸	四氯化碳	环己烷
$T_f^\circ (\text{K})$	273.15	278.65	353.15	289.15	250.35	279.65
$K_f (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.86	5.12	6.9	3.9	29.8	20.2

四、溶液的渗透压

物质自发地由高浓度向低浓度迁移的现象称为扩散。扩散现象不仅存在于溶质与溶剂之间,也存在于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通过的物质(即半透膜),那么在两溶液之间会出现什么现象?如图 1-2,在一个连通器两边各装人蔗糖溶液和纯水,中间用半透膜将其隔开。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,蔗糖一边的液面比纯水一边的液面要高,这是因为半透膜能够阻止蔗糖分子向纯水一边扩散。由于在单位体积内纯溶剂中溶剂分子比蔗糖溶液中的溶剂分子多,进入溶液中的水就比离开的水多,故蔗糖溶液的液面升高。这种由物质粒子通过半透膜自动扩散的现象称为渗透。当单位时间内从两个相反方向通过半透膜的水分子数相等时,渗透达到平衡,两侧液面不再发生变化。渗透平衡时液面高度差所产生的压力叫渗透压,换句话说,渗透压就是阻止渗透作用进行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。

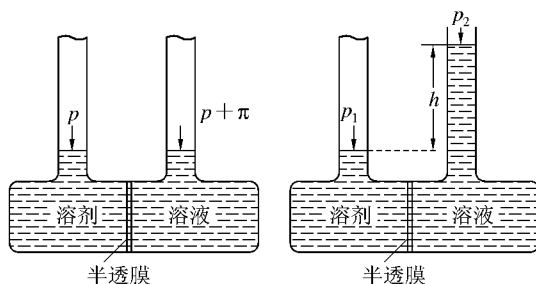


图 1-2 渗透压示意图

荷兰物理学家范特荷夫 (van'tHoff) 于 1886 年综合前人实验得出:稀溶液的渗透压 π (kPa) 与溶液的物质的量浓度 $C_B (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 、绝对温度 $T(\text{K})$ 成正比,与溶质的本性无关。即

$$\pi = C_B RT \quad (1-9)$$

式中 R 是气体常数,为 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。对于稀溶液来说,物质的量浓度约等于质量摩尔浓度,故式(1-9)又可表示为

$$\pi = C_B RT \approx b_B RT \quad (1-10)$$

渗透作为一种自然现象,广泛地存在于动植物的生理活动中。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,将淡水鱼放在海水中,由于其细胞液浓度较低,因而渗透压较小,它就会因细胞大量失水而死亡。植物也一样,当在它的根部施肥过多,就会造成作物细胞脱水而枯萎。人体也是如此,在正常情况下,人体内血液和细胞液具有的渗透压大小相近。当人体发烧时,由于体内水分的大量蒸发,血液浓度增加,其渗透压加大,若此时不及时补充水分,细胞中的水分就会因为渗透压低而向血液渗透,于是就会造成细胞脱水,给生命带来危险。所以人体发高烧时,需要及时喝水或通过静脉注射与细胞液等渗的生理盐水和葡萄糖溶液以补充水分。

第三节 胶 体

胶体分散系是由颗粒直径在 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ 的分散质组成的体系。它可分为两类:一类是胶体溶液,又称溶胶,是由一些小分子化合物聚集成的大颗粒多相集合体系,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶和 AgCl 溶胶等;另一类是高分子溶液,它是由一些高分子化合物所组成的溶液,如淀粉溶液。高分子化合物因其分子结构较大,其溶液属于胶体分散系,因此它表现出许多与胶体相同的性质。事实上,它是一个均相的真溶液。在这一节中,主要介绍胶体的结构和性质。

一、胶体在溶液上的吸附

由于胶体体系是一个高度分散的多相体系,有庞大的表面积和表面能,使固体表面存在着剩余力场,具有一定的吸附能力。吸附可以产生在固—气、固—液、液—气、液—液等界面间。这里我们主要讨论溶液内固—液界面的吸附:

溶液中固—液界面的吸附比较复杂,被吸附的物质可以是溶质也可以是溶剂,一般两者都有。根据固体吸附的对象不同,溶液中固体表面的吸附可分为分子吸附与离子吸附两类。

1. 分子吸附

这类吸附是吸附剂对非电解质或弱电解质整个分子的吸附,其吸附规律是:极性吸附剂易吸附极性的溶质或溶剂,非极性吸附剂易吸附非极性的溶质或溶剂,即“相似相吸”。

利用这种吸附现象,可用活性炭等吸附剂使溶液脱色、脱臭或者除去溶液中的杂质,以达到分离或提取某种成分的目的。

2. 离子吸附

溶液中吸附剂对强电解质的吸附是离子吸附。离子吸附又可分为离子选择吸附与离子交换吸附两种。所谓离子选择吸附,是吸附剂从溶液中优先选择吸附与自己组成、性质有关的离子,具体来说,也就是选择那些能在固体表面形成难电离、难溶解或形成同晶形晶格的离子。以 AgCl 固体来说,如果溶液中存在 AgNO_3 ,由于 Ag^+ 是相关离子,则被优先吸附而使固体表面带正电荷, NO_3^- 仍留在溶液中,依靠静电引力作用与固体保持一定距离;如果溶液中有 KCl 存在, Cl^- 为相关离子,优先被吸附到固体表面而带负电荷, K^+ 留在溶液中,与固体保持一定距离。

离子交换吸附是当吸附剂从溶液中吸附某种离子时,吸附剂本身等电荷地置换出另一种符号相同的离子到溶液中,这种交换是不完全的,是一个可逆过程。许多物质具有离子交