

面向 21 世纪课程教材

无机及分析化学

(第二版)

董元彦 主编

张方钰 王 运 副主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为面向 21 世纪教学改革的高等农林院校无机及分析化学课程的教科书。本书全面、系统地介绍了化学的基本知识, 为学生进一步学习专业基础课和专业课打下基础, 同时训练学生掌握分析测定的基本要求。在第二版中修改了第一版中不合适的内容, 为适应双语教学的要求, 增加了阅读材料及英文关键词、英文练习题、英文小结等。

本书可作为农科类、理科类、食品科学与工程类及生物类专业本科生、研究生的教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机及分析化学/董元彦主编. —2 版. —北京: 科学出版社, 2005
面向 21 世纪课程教材
ISBN 7-03-015531-9

I. 无… II. 董… III. ①无机化学-高等学校-教材②分析化学-高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 048405 号

责任编辑: 杨向萍 吴伶俐 / 责任校对: 包志虹

责任印制: 张克忠 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2005 年 8 月第 二 版 印张: 25 1/2 插页: 1

2006 年 5 月第十四次印刷 字数: 496 000

印数: 52 001—61 000

定价: 32.00 元 (含光盘)

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

《无机及分析化学（第二版）》

编委会

主 编 董元彦

副主编 张方钰 王 运

编 委(以姓氏笔画排序)

王 运 文利柏 左贤云 邬荆平 李家良

张方钰 张新萍 岳霞丽 胡先文 董元彦

第二版前言

本书是高等农业院校“无机及分析化学”课程的教科书，适用于农林、生物类等各专业本科生教学使用，也可供综合大学和师范院校生物系及林学、医学、轻工业等各类院校和部分专业研究生及教师参考。

本书是在面向 21 世纪教学改革的进程中诞生的，并在 21 世纪中国高等学校农林类专业数理化基础课程的创新与实践课题研究中修改、完善。

本书第一版出版后，在华中农业大学及多所农林院校的教学实践中使用，受到广大师生的欢迎和好评。根据使用本书第一版的各学校反馈的信息和专家们的意见，以及学科的发展和新世纪教学改革的要求，本书编委会于 2005 年对全书进行了修改，调整了部分章节的结构，如将电解质溶液调整到第一章；将第一版书中的十八章整合为十三章；删除了某些内容；适当强化物质结构、化学分析等内容。为拓宽学生的视野，增加了某些阅读材料。各章增加英文小结和部分英文习题，以逐步适应双语教学的需要。

为适应多媒体教学的发展，满足教师上课和学生自学的需要，本书配套出版电子课件的光盘。光盘中还有本课程的教学大纲、部分化学家的小传等内容。该光盘是本书编委会与武汉理工大学理学院应用化学系联合制作的，在此特向武汉理工大学郭丽萍教授、刘小青和刘勇等老师表示衷心的感谢。

参加本书第二版修订的有董元彦（绪论，第二、三、十一、十三章）、张方钰（第一、四章）、王运（第五、八章）、胡先文（第六、七、十二章）、张新萍（第九、十章）。

在此向关心本书的各位同仁表示谢意。

由于水平所限，本书与编者的期望尚有不少差距，书中谬误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编者

2005 年 7 月于武昌狮子山

第一版前言

本书为高等农林院校“无机及分析化学”课程的教材，适用于农林院校各有关专业的教学，也可供综合大学和师范院校生物系及水产、医学、轻工等各类院校的师生参考。

本书阐明化学的基本原理（化学热力学、化学平衡、化学动力学、物质结构、定量分析等）；溶液中的化学平衡及其应用；滴定分析、吸光光度分析、电势分析等基本分析方法。删除了某些过于深奥的内容，增加了配位化合物的应用，生物无机化学简介，现代仪器分析简介，生化标准自由能，部分重要元素简介等内容。全书内容分为三个层次：第一层次是教学基本要求的内容；第二层次是深入提高的内容，书中用星号标出，供教学中选用；第三层次是拓宽知识面的内容，书中用小号字排印，供学生阅读参考。

本教材是在面向 21 世纪教学改革进程中诞生的，在华中农业大学经过几年试用，受到师生的欢迎。编者力求使本书具有较高的科学性和系统性，同时也具有鲜明的时代性，能反映化学科学的新进展及化学与农业科学、生命科学的联系，具有先进性和一定的趣味性。

根据学生的知识水平和能力，以及本课程与有机化学、物理学、生物化学、物理化学等课程的联系，编者尽力拓宽本书覆盖的知识面，同时力求避免重复、脱节，强调概念准确，重在对化学知识的掌握，避免不必要的推导和证明。全书计量单位采用 SI 单位制。

本书是教育部面向 21 世纪教学改革研究 04—8 课题的一项成果，现冠以“面向 21 世纪教材”标记出版。在此谨向关心和指导本书的 04—8 课题主持人朱寿衍教授、农业部教学指导委员会基础学科组组长叶孟兆教授，向审阅本书并提出宝贵意见的赵士铎、贾之慎、王淑玉等先生，以及所有关心支持本书的同仁致以衷心谢意。

参加本书编写的有董元彦（第二、四章）、左贤云（第五、十七、十八章）、邬荆平（第六、十六章）、文利柏（第九、十、十一章）、李家良（第十二、十三、十四章）、张方钰（第一、三章）、岳霞丽（第七、八、十五章）。

由于水平所限，书中谬误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编者

1999 年于武昌狮子山

目 录

第二版前言

第一版前言

第一章 分散体系	(1)
1.1 溶液	(1)
1.2 稀溶液的依数性	(4)
1.3 电解质溶液	(10)
1.4 胶体溶液	(12)
* 1.5 乳浊液和高分子溶液	(21)
Summary	(22)
习题	(23)
【阅读材料】 表面活性剂	(24)
第二章 化学热力学基础	(27)
2.1 基本概念	(27)
2.2 热化学	(30)
2.3 熵	(39)
2.4 自由能	(41)
Summary	(44)
习题	(45)
【阅读材料】 非平衡态热力学	(46)
第三章 化学反应速率和化学平衡	(48)
3.1 化学反应速率	(48)
3.2 温度对反应速率的影响	(52)
* 3.3 反应速率理论简介	(54)
3.4 催化剂	(56)
3.5 可逆反应与化学平衡	(59)
3.6 标准平衡常数和标准摩尔自由能变化的关系	(64)
3.7 化学平衡的移动	(65)
* 3.8 生物化学标准平衡常数	(69)
Summary	(69)
习题	(70)

【阅读材料】 化学振荡·····	(72)
第四章 物质结构·····	(74)
4.1 原子的量子力学模型·····	(74)
4.2 核外电子运动状态·····	(79)
4.3 原子电子层结构和元素周期系·····	(84)
4.4 离子化合物·····	(92)
4.5 共价化合物·····	(93)
4.6 杂化轨道理论·····	(100)
4.7 分子间力和氢键·····	(104)
* 4.8 晶体结构·····	(108)
Summary·····	(109)
习题·····	(110)
【阅读材料】 原子结构理论发展简史·····	(112)
第五章 化学分析·····	(116)
5.1 分析化学概述·····	(116)
5.2 定量分析中的误差·····	(119)
5.3 有效数字及其运算规则·····	(129)
5.4 滴定分析法·····	(132)
Summary·····	(137)
习题·····	(138)
【阅读材料】 微流控分析芯片·····	(139)
第六章 酸碱平衡和酸碱滴定法·····	(141)
6.1 酸碱质子理论·····	(141)
6.2 酸碱平衡的移动·····	(144)
6.3 酸碱平衡中有关浓度的计算·····	(146)
6.4 缓冲溶液·····	(152)
6.5 酸碱指示剂·····	(156)
6.6 酸碱滴定的基本原理·····	(159)
6.7 酸碱滴定法的应用·····	(170)
Summary·····	(173)
习题·····	(174)
【阅读材料】 酸雨的形成与危害·····	(176)
第七章 沉淀溶解平衡和沉淀分析法·····	(179)
7.1 难溶电解质的溶度积·····	(179)
7.2 沉淀的生成和溶解·····	(181)

7.3	沉淀滴定法	(185)
7.4	重量分析法	(188)
	Summary	(189)
	习题	(189)
	【阅读材料】 纳米科学技术简介	(190)
第八章	配位平衡与配位滴定法	(193)
8.1	配位化合物的组成与命名	(193)
*8.2	配合物的价键理论	(197)
8.3	配位平衡	(203)
8.4	螯合物	(211)
8.5	EDTA 的性质及配位滴定	(213)
8.6	影响金属 EDTA 配合物稳定性的因素	(216)
8.7	配位滴定的基本原理 (单一金属离子的滴定)	(221)
8.8	金属离子指示剂	(228)
8.9	提高配位滴定选择性的方法	(230)
8.10	配位滴定的方式和应用	(234)
	Summary	(237)
	习题	(238)
	【阅读材料】 配位化合物的应用和研究进展	(240)
第九章	氧化还原平衡与氧化还原滴定法	(245)
9.1	氧化还原反应的基本概念	(245)
*9.2	氧化还原反应方程式的配平	(247)
9.3	原电池与电极电势	(249)
9.4	影响电极电势的因素及电极电势的应用	(254)
9.5	元素电势图及其应用	(262)
9.6	条件电极电势	(264)
9.7	氧化还原滴定法	(265)
9.8	常用的氧化还原滴定方法	(274)
	Summary	(281)
	习题	(282)
	【阅读材料】 超导材料	(285)
第十章	电势分析法	(287)
10.1	电势分析法概述	(287)
10.2	电势分析法的应用	(296)
	Summary	(305)

习题	(305)
【阅读材料】 生物传感器	(307)
第十一章 吸光光度法	(310)
11.1 概述	(310)
11.2 光吸收定律	(313)
* 11.3 分光光度计	(316)
11.4 显色反应和显色条件的选择	(317)
11.5 吸光度测量条件的选择	(320)
11.6 吸光光度法的应用	(324)
Summary	(327)
习题	(327)
【阅读材料】 生物超弱发光	(329)
第十二章 现代仪器分析简介	(332)
12.1 光谱分析法	(332)
12.2 电分析法	(340)
12.3 色谱分析法	(342)
12.4 其他分析方法	(346)
Summary	(346)
习题	(346)
【阅读材料】 超临界流体萃取	(347)
第十三章 元素选述	(350)
13.1 卤素及其化合物	(350)
13.2 氧、硫、硒及其化合物	(353)
13.3 氮、磷、砷及其化合物	(356)
13.4 碳、硅、硼及其化合物	(359)
13.5 稀有气体、大气和大气污染	(361)
13.6 碱金属与碱土金属	(363)
13.7 过渡金属元素	(365)
13.8 稀土元素及其应用	(371)
Summary	(373)
习题	(373)
【阅读材料】 金属与生命	(374)
主要参考文献	(376)
附录	(377)
附录 I 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 S_m^\ominus (298.15K, 100kPa)	(377)

附录 II	弱酸、弱碱的电离平衡常数 K^{\ominus}	(381)
附录 III	常见难溶电解质的溶度积 K_{sp}^{\ominus} (298K)	(382)
附录 IV	常用的缓冲溶液	(383)
附录 V	常见配离子的稳定常数 K_{f}^{\ominus} (298K)	(384)
附录 VI	标准电极电势 (298K)	(385)
附录 VII	一些氧化还原电对的条件电极电势 φ' (298K)	(388)
附录 VIII	一些化合物的相对分子质量	(389)
附录 IX	国际单位制	(391)
附录 X	希腊字母表	(394)

第一章 分散体系

由一种或几种物质分散到另一种物质中所形成的体系,称为分散体系,简称分散系(dispersion system)。其中被分散的物质称为分散质(dispersion phase),起分散作用的物质称为分散剂(dispersion medium)。

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、蛋白质和乳糖是分散质,水是分散剂。

按照分散质粒子的大小,常把分散系分为三类,见表 1-1。

表 1-1 分散系按分散质粒子的大小分类

分散系类型	分散质 粒子直径	分散质	主要性质	实例		
				分散系	分散质	分散剂
低分子或离子分散系	<1nm	小分子、离子或原子	均相 ¹⁾ ,稳定,扩散快,颗粒能透过半透膜	食盐水	Na ⁺ 、Cl ⁻	H ₂ O
胶体分散系	高分子溶液	大分子	均相,稳定,扩散慢,颗粒不能透过半透膜	血浆	蛋白质	H ₂ O
	溶胶	分子的小聚集体	多相,较稳定,扩散慢,颗粒不能透过半透膜	AgI 溶胶	AgI	H ₂ O
粗分散系	>100nm	分子的大聚集体	多相,不稳定,扩散很慢,颗粒不能透过滤纸	泥浆	泥土	H ₂ O

1) 在体系内部物理性质和化学性质完全相同且均匀的部分称为相。

表 1-1 中三种分散系之间虽然有明显的区别,但是没有截然的界限,三者之间的过渡是渐变的。实际上,已经发现颗粒直径为 500nm 的分散系,也表现出溶胶的性质。

综上所述,分散系既包括均匀的单相体系,如糖水,也包括非均匀的多相体系,如牛奶,其胶体颗粒高度分散,并具有很大的表面能。

1.1 溶液

分散质以小分子、离子和原子为质点均匀地分散在分散剂中所形成的分散系,称为溶液(solution)。在生产与日常生活中,水作为分散剂的溶液尤为重要。

1.1.1 物质的量及其单位

“物质的量”(amount of substance)是用于计算指定的微观基本单元,如分子、原子、离子、电子等微观粒子或特定组合的一个物理量,符号为 n ,单位 mol。[摩尔]是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。1mol 碳-12 所含的原子数,称为 Avogadro(阿伏伽德罗)常量(L),其值约为 $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。1mol 任何物质均含有 L 个基本单元。如 1mol H_2 表示有 L 个氢分子,2mol Na 表示有 $2L$ 个钠原子,即物质 B 的物质的量是 n 正比于物系中的基本单元数目 L 的量。

基本单元是系统组成物质的基本组合,用符号“B”表示,B 既可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子,也可以是这些粒子的特定组合。例如, H 、 H_2 、 NaOH 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 、 SO_4^{2-} 和 $(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 等。

1mol 物质的质量,称为摩尔质量,用符号“ $M(\text{B})$ ”表示,即

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

$M(\text{B})$ 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。摩尔质量也必须指明基本单元。

任何基本单元的摩尔质量,当单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,其数值等于相对原子质量或相对分子质量。

1.1.2 物质的量浓度

有很多方法表示溶液的组成,化学上常用物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数及质量分数等。

溶液中溶质(solute)B 的物质的量除以混合物的体积(volume),为溶质 B 的物质的量浓度(concentration of amount-of-substances),简称浓度(concentration),用符号“ $c(\text{B})$ ”表示,即

$$c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V} \quad (1-2)$$

$c(\text{B})$ 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

若溶质 B 的质量为 $m(\text{B})$,摩尔质量为 $M(\text{B})$,则

$$c(\text{B}) = \frac{m(\text{B})/M(\text{B})}{V}$$

1.1.3 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂(solvent)的质量(mass),为溶质 B 的质量

摩尔浓度 (molarity), 用“ $b(\text{B})$ ”表示, 即

$$b(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m(\text{A})} = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B}) \cdot m(\text{A})} \quad (1-3)$$

其中 $b(\text{B})$ 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

例如, 将 18.0g 葡萄糖溶于 1000g 水中, 此溶液中葡萄糖的质量摩尔浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。质量摩尔浓度 $b(\text{B})$ 的数值不随温度变化。溶剂是水的稀溶液 [$b(\text{B}) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$], $b(\text{B})$ 与 $c(\text{B})$ 的数值近似相等。

1.1.4 摩尔分数

溶液中溶质 B 的物质的量与混合物 (mixture) 的物质的量之比, 称为组分 B 的摩尔分数 (mole fraction substance), 用“ $x(\text{B})$ ”表示, 其量纲为 1, 即

$$x(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n} \quad (1-4)$$

若溶液由 A 和 B 两种组分组成, 溶质物质的量为 $n(\text{B})$, 溶剂的物质的量为 $n(\text{A})$, 则

$$x(\text{A}) = \frac{n(\text{A})}{n(\text{A}) + n(\text{B})}$$

$$x(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n(\text{A}) + n(\text{B})}$$

显然, 溶液各组分物质的摩尔分数之和等于 1, 即

$$x(\text{A}) + x(\text{B}) = 1$$

若溶液由多种组分组成, 则

$$\sum x_i = 1$$

1.1.5 质量分数

溶质 B 的质量占溶液质量的分数的, 称为质量分数, 用符号 $w(\text{B})$ 表示, 即

$$w(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m} \quad (1-5)$$

其中, $w(\text{B})$ 的量纲为 1 (也可以用百分数表示)。

例 1-1 在 100mL 水中, 溶解 17.1g 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), 溶液的密度为 $1.0638 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 求蔗糖的物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数和质量分数。

$$\text{解 (1)} \quad V = \frac{m(\text{A}) + m(\text{B})}{\rho} = \frac{17.1 + 100}{1.0638} = 110.1 (\text{mL})$$

根据式(1-2)

$$n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{17.1}{342} = 0.05 \text{ (mol)}$$

$$c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{V} = \frac{0.05}{110.1 \times 10^{-3}} = 0.454 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

(2) 根据式(1-3)

$$b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.05}{100 \times 10^{-3}} = 0.5 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

(3) 根据式(1-4)

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{100}{18.02} = 5.55 \text{ (mol)}$$

$$x(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.05}{0.05 + 5.55} = 8.93 \times 10^{-3}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.55}{0.05 + 5.55} = 0.991$$

(4) 根据式(1-5)

$$w(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{17.1}{17.1 + 100} \times 100\% = 14.6\%$$

1.2 稀溶液的依数性

溶液的性质有两类:一类是由溶质的本性决定的,如密度、颜色、导电性、酸碱性等;另一类性质是由溶质粒子数目的多少决定的,如溶液的蒸气压下降(vapor pressure lowering)、溶液的沸点升高(boiling point elevation)、溶液的凝固点下降(freezing point lowering)和溶液的渗透压(osmotic pressure)等。这些性质均与溶质粒子数目多少有关,而与溶质的本性无关,称为依数性(colligative properties)。

1.2.1 溶液的蒸气压下降

在一定温度下,将纯液体置于真空容器中,当蒸发速度与凝聚速度相等时,液体上方的蒸气所具有的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压(saturated vapor pressure),简称蒸气压(vapor pressure),如图 1.1(a)所示。任何纯液体在一定温度下都有确定的蒸气压,且随温度的升高而增大。当纯溶剂溶解一定量难挥发溶质

(如蔗糖溶于水中,萘溶于苯中)时,在同一温度下,溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。这种现象称为溶液的蒸气压下降,即

$$\Delta p = p^* - p \quad (1-6)$$

式中: Δp 为溶液的蒸气压下降值; p^* 为纯溶剂的蒸气压; p 为溶液的蒸气压。

显然,这里所说的溶液的蒸气压,实际是指溶液中溶剂的蒸气压(因为溶质是难挥发的)。

溶液蒸气压下降的原因是溶质分子占据着一部分溶剂分子的表面[图 1-1 (b)],在单位时间内逸出液面的溶剂分子数目相对减少。因此,达到平衡时,溶液的蒸气压必定低于纯溶剂的蒸气压,且浓度越大,蒸气压下降越多。

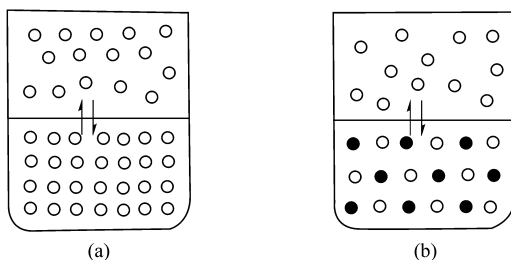


图 1-1 纯溶剂(a)和溶液(b)蒸发示意图

○ 代表溶剂分子;● 代表溶质分子

1887年,法国物理学家 F. M. Raoult(拉乌尔)根据大量实验结果提出:“在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质 B 的摩尔分数成正比。”这一规律称为 Raoult 定律,即有

$$\Delta p = p^* \cdot x(\text{B}) \quad (1-7)$$

对于两组分溶液

$$\Delta p = p^* \frac{n(\text{B})}{n(\text{A}) + n(\text{B})}$$

当溶液很稀时

$$n(\text{A}) + n(\text{B}) \approx n(\text{A})$$

$$\Delta p = p^* \frac{n(\text{B})}{n(\text{A})} = p^* \cdot \frac{n(\text{B})}{m(\text{A})} \cdot M(\text{A})$$

当温度一定时, p^* 和 $M(\text{A})$ 为一常数,用 K 表示,则

$$\Delta p = K \cdot b(\text{B}) \quad (1-8)$$

所以 Raoult 定律又可以表述为,在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降,近似地与溶质 B 的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。

当溶质是挥发性的物质时(如乙醇加入水中),式(1-8)仍适用,只是 Δp 代表的是溶剂的蒸气压下降,不能表示溶液蒸气压的变化(因乙醇也易于蒸发,所以整

个溶液的蒸气压等于水的蒸气压与乙醇蒸气压之和)。当溶质是电解质时,溶液的蒸气压也下降,但不遵循式(1-8)。

1.2.2 溶液的沸点升高

当液体的蒸气压等于外界大气压时,液体沸腾,此时的温度称为沸点(boiling point)。由图 1-2 可见,在 373.15K 时,水的蒸气压等于外界大气压(101.3kPa),所以水的沸点是 373.15K(100℃)。

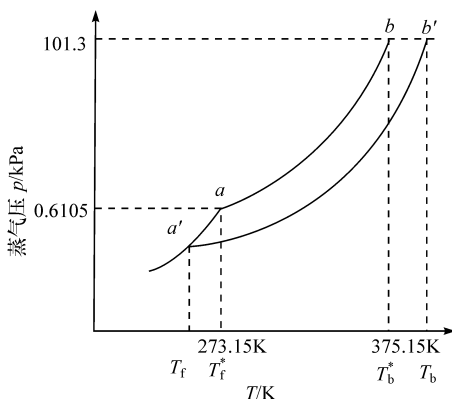


图 1-2 溶液沸点升高和凝固点下降

ab 为纯水蒸气压; $a'b'$ 为稀溶液蒸气压; $a'd'$ 为冰的蒸气压

如果在纯水中加入少量难挥发的非电解质,由于溶液的蒸气压低于纯水,故 373.15K(100℃)时,溶液不能沸腾。欲使溶液沸腾,必须升高温度,直到溶液的蒸气压正好等于外界压力(101.3kPa)时,溶液才能沸腾,因此溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。溶液的沸点升高(ΔT_b)等于溶液的沸点(T_b)与纯溶剂的沸点(T_b^*)之差

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad (1-9)$$

溶液沸点升高的根本原因是溶液的蒸气压下降。溶液越浓,蒸气压越低,沸点升高越多。难挥发非电解质稀溶液的沸点升高也近似地与溶质 B 的质量摩尔浓度成正比,即

$$\Delta T_b = K_b \cdot b(B) \quad (1-10)$$

式中: K_b 称为摩尔沸点升高常数,这个数值只取决于溶剂,而与溶质无关。不同的溶剂有不同的 K_b 值,见表 1-2。

表 1-2 几种溶剂的 K_b 和 K_f 值

溶剂	沸点 T_b/K	$K_b/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$	凝固点 T_f/K	$K_f/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$
水	373.15	0.512	273.15	1.86
苯	353.15	2.53	278.5	5.12
乙酸	390.9	3.07	289.6	3.90
四氯化碳	349.7	5.03	250.2	29.8

应用式(1-10),可以计算溶液的沸点或测定难挥发非电解质的摩尔质量。

例 1-2 在 200g 水中溶解 10.0g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$),试求该溶液在 101.3kPa 时的沸点。[已知 $M(C_6H_{12}O_6) = 180g \cdot mol^{-1}$]

$$\begin{aligned} \text{解} \quad b(C_6H_{12}O_6) &= \frac{10.0 \times 1000}{180 \times 200} = 0.278 (mol \cdot kg^{-1}) \\ \Delta T_b &= 0.512 \times 0.278 = 0.14 (K) \\ T_b &= T_b^* + \Delta T_b = 373.15 + 0.14 = 373.29 (K) \end{aligned}$$

1.2.3 溶液的凝固点下降

在一定的外压下(一般指常压),物质的固相蒸气压和液相蒸气压相等,两相平衡共存时的温度,称为该物质的凝固点(freezing point)。由图 1-2 可见,水的蒸气压等于冰的蒸气压(均等于 0.6105kPa)时的温度是 273.15K(0°C),此时水和冰共存,所以在空气中水的凝固点是 273.15K。在纯水中加入少量难挥发的非电解质后,由于溶液的蒸气压下降,在 273.15K 时,溶液的蒸气压小于冰的蒸气压,溶液和冰不能共存。欲使溶液的蒸气压等于冰的蒸气压,溶液和冰共存一体,必须降低温度,此时的温度称为溶液的凝固点。溶液的凝固点是溶液的蒸气压与固相纯溶剂的蒸气压相等时的温度。显然,溶液的凝固点 T_f 总是低于纯溶剂的凝固点 T_f^* ,这种现象称为溶液的凝固点下降,即有

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f \quad (1-11)$$

溶液的凝固点下降的原因也是溶液的蒸气压下降。溶液越浓,溶液的蒸气压下降越多,凝固点下降越大。非电解质稀溶液的凝固点下降近似地与溶质 B 的质量摩尔浓度成正比,即

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(B) \quad (1-12)$$

式中: K_f 称为摩尔凝固点下降常数,常见溶剂的 K_f 值见表 1-2。

K_b 和 K_f 的数值均不是在 $b(B) = 1mol \cdot kg^{-1}$ 时测定的,因为许多物质当其质量摩尔浓度远未达到 $1mol \cdot kg^{-1}$ 时,Raoult 定律已不适用。此外,还有许多物质的溶解度很小,根本不能形成 $1mol \cdot kg^{-1}$ 的溶液,实际 K_b 和 K_f 值是从稀溶液性质

的一些实验结果推算而得出的。

例 1-3 2.60g 尿素[CO(NH₂)₂]溶于 50.0g 水中,试计算此溶液在常压下的凝固点和沸点。[已知 $M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 60.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

$$\text{解 } b[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = \frac{2.60 \times 1000}{50.0 \times 60.0} = 0.867(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{B}) = 1.86 \times 0.867 = 1.61(\text{K})$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot b(\text{B}) = 0.512 \times 0.867 = 0.44(\text{K})$$

$$T_f = 273.15 - 1.61 = 271.54(\text{K})$$

例 1-4 在 100.7g 水中溶解蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁)10.0g,测得溶液的凝固点为 272.31K,求蔗糖的摩尔质量。

解 根据式(1-12)

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{B}) = 1.86 \times \frac{10.0 \times 1000}{M_B \times 100.7}$$

$$M(\text{B}) = \frac{1.86 \times 10.0 \times 1000}{0.54 \times 100.7} = 342(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

溶液的蒸气压下降、沸点升高和凝固点下降具有广泛的用途。例如,植物体内细胞中具有多种可溶物(氨基酸、糖等),这些可溶物的存在,使细胞的蒸气压下降,凝固点降低,从而使植物表现出一定的抗旱性和耐寒性。根据凝固点下降的原理,人们常用冰盐混合物作冷冻剂。如 1 份食盐和 3 份冰混合,体系的温度可降至 -20℃;10 份六水氯化钙与 7~8 份碎冰均匀混合,可将体系的温度降至 -40~-20℃;汽车的水箱中加入甘油或乙二醇等物质,可防止水箱在冬天结冰而胀裂。

1.2.4 溶液的渗透压

1. 渗透作用

如图 1-3 所示,连通容器中间安装一种溶剂分子可通过、溶质分子不能通过的半透膜(semi-permeable membrane)(如羊皮纸、动物肠衣、细胞膜等)。

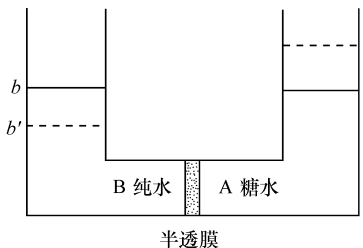


图 1-3 渗透压示意图

B 侧装纯水,A 侧装糖水,两侧液面等高。一段时间后,B 侧水面从 b 降到 b' ,A 侧糖水面从 a 升到 a' 。水分子可以自由地从两个方向透过半透膜,由于糖水中水分子数目较纯水少,单位时间内进入糖液的水分子比离开糖液的水分子多,于是出现了 A 侧液面升高,B 侧液面降低的现象,直到两侧水分子相互扩散的速度相等为止,这种溶剂分子通过半透膜进入溶液的自发过程,称

这种溶剂分子通过半透膜进入溶液的自发过程,称

为渗透作用(渗透现象)。

2. 渗透压

在 A 侧液面上施加一额外压力,当外压恰好能使半透膜两侧水分子进出速度相等时,体系处于渗透平衡状态。为了保持渗透平衡而向溶液上方施加的最小压力,称为溶液的渗透压(osmotic pressure)。

如果半透膜两侧溶液的浓度相等,则渗透压相等,这种溶液称为等渗溶液。如果半透膜两侧溶液的浓度不相等,其渗透压不等,则称渗透压高的为高渗溶液,称渗透压低的为低渗溶液。

1886 年,荷兰物理学家 van t Hoff(范特霍夫)总结大量实验指出,在一定温度下难挥发非电解质稀溶液的渗透压与溶质 B 的物质的量浓度成正比,即

$$\begin{aligned}\pi V &= n(\text{B}) RT \\ \pi &= c(\text{B}) RT\end{aligned}\quad (1-13)$$

式中: π 为渗透压, kPa; R 为摩尔气体常量, $R = 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

当水溶液很稀时,则有

$$\pi = b(\text{B}) RT \quad (1-14)$$

通过测定溶液的渗透压就可以计算所测定的溶质的摩尔质量,尤其在测定高分子化合物的摩尔质量时更为实用。

例 1-5 293K 时,将 1.00g 血红素溶于水,配制成 100mL 溶液,测得其渗透压为 366Pa。(1)求血红素的摩尔质量;(2)说明能否用其他依数性测定血红素的摩尔质量。

解 (1) 设血红素的摩尔质量为 $M(\text{B})$, 由

$$\begin{aligned}\pi &= \frac{n}{V} RT = \frac{m(\text{B}) RT}{M(\text{B}) V} \\ M(\text{B}) &= \frac{m(\text{B}) RT}{\pi V} = \frac{1.00 \times 8.314 \times 293}{366 \times 10^{-3} \times 100 \times 10^{-3}} = 6.66 \times 10^4 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

(2) 由于血红素摩尔质量很大,溶液的质量摩尔浓度数值很小, Δp 、 ΔT_b 和 ΔT_f 值都很小,不易精确测量,故不能用其他依数性测定血红素的摩尔质量,只有渗透压的数据相对较大,能够准确测量。

稀溶液的渗透压和其他依数性还可以在数值上联系起来,即

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{\Delta p}{K} = b(\text{B}) \quad (1-15)$$

3. 渗透作用的应用

渗透作用在植物的生理活动中,有着非常重要的意义。细胞膜是一种很容易

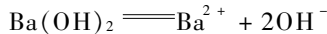
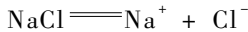
透水,几乎不能透过溶解于细胞液中的物质的薄膜。水进入细胞中产生相当大的压力,能使细胞膨胀,这就是植物茎、叶、花瓣等具有一定弹性的原因。它使植物能够远远地伸出它的枝叶,更好地吸收二氧化碳并接受太阳光。另外,植物吸收水分和养料也是通过渗透作用,只有当土壤溶液的渗透压低于植物细胞溶液的渗透压时,植物才能不断地吸收水分和养料,促使本身生长发育;反之,植物就可能枯萎。

渗透作用在动物生理上同样具有重大意义。人和动物体内的血液都要维持等渗关系,因此在向人体内血管输液时,应输入等渗溶液,如果输入高渗溶液,则红细胞中水分外渗,使之产生皱缩;如果输入低渗溶液水自外渗入,使红细胞膨胀甚至破裂,产生溶血现象。海洋中的动物不能在淡水中生活,反之亦然。

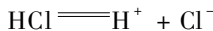
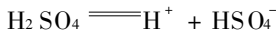
1.3 电解质溶液

1.3.1 电解质溶液

酸、碱和盐都是电解质。大多数盐和强碱是离子型化合物,它们溶于水时,与极性的水分子结合成水合离子。这个过程可简单表示为

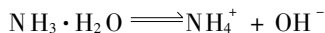
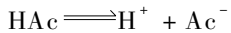


大多数强酸的分子具有很强的极性,溶于水时也可形成水合离子



强酸、强碱和各种盐在水溶液中均全部以离子形式存在,故称它们为强电解质(strong electrolyte),在水溶液中完全离解。

弱酸、弱碱在水溶液中,大部分以分子形式存在,只有少部分发生离解



1.3.2 离解度

弱电解质(weak electrolyte)在水溶液中已离解的部分与其全量之比称为离解度,记为 α ,一般用百分数表示。例如,25℃时,0.1 mol·L⁻¹的HAc溶液, $\alpha = 1.32\%$ 。

强电解质在水溶液中完全离解,但由于正、负离子之间的相互作用,使实际测定的离解度小于100%,像这种由实际测得的“离解度”称为表观离解度。

1.3.3 电解质稀溶液的依数性

难挥发非电解质稀溶液的四个依数性都符合 Raoult 定律,其实验测定值和计

算值基本相符。但电解质稀溶液的各项依数性值,都比根据 Raoult 定律计算的数值大得多,这种现象称为电解质的“反常行为”,见表 1-3。

表 1-3 几种电解质水溶液的 ΔT_f

电解质	$b(B)/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta T_f(\text{计算值})/\text{K}$	$\Delta T_f(\text{实验值})/\text{K}$	$i = \frac{\text{实验值}}{\text{计算值}}$
NaCl	0.1	0.186	0.346	1.86
	0.01	0.0186	0.0361	1.94
K_2SO_4	0.1	0.186	0.454	2.44
	0.01	0.0186	0.0521	2.80
KNO_3	0.2	0.372	0.664	1.78
MgCl_2	0.1	0.186	0.519	2.78

电解质稀溶液依数性偏大的原因,是由于电解质在水溶液中能够全部离解,使同浓度的电解质溶液比非电解质溶液含有更多的溶质粒子数。强电解质稀溶液的依数性,理论上应是同浓度非电解质稀溶液的整数倍,事实上 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液的 $\Delta T_f = 0.346\text{K}$,而不是 $2 \times 0.186 = 0.372\text{K}$; $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液的 $\Delta T_f = 0.519\text{K}$,而不是 $3 \times 0.186 = 0.558\text{K}$ 。其 i 值分别为 1.86 和 2.79,而不是 2 和 3。似乎强电解质在水溶液中不是全部离解的,实际上这是由于存在离子间的相互作用。

1.3.4 强电解质理论简介

1923 年,德国化学家 Debye(德拜)和 Hückel(休格尔)针对强电解质溶液依数性发生偏差的事实,以离子间存在着相互牵制作用为基础,提出了强电解质溶液理论——离子互吸学说。其要点如下:

强电解质在水中是完全离解的,在溶液中的离子浓度很大。由于离子间存在较强的静电引力,对某一正离子来说,必然吸引负离子而排斥正离子,使其周围聚集较多的负离子和较少的正离子,即在正离子周围形成一个负离子的包围圈,称为“离子氛”(ion-atmosphere),如图 1-4 所示。由于“离子氛”的存在,溶液中的离子互相牵制,离子的运动不能完全自由,使离子在溶液中的迁移速度减慢。

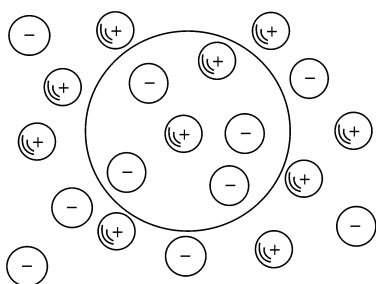


图 1-4 离子氛

此外,人们还发现在强电解质溶液中,不但有离子氛存在,而且带相反电荷的

离子间还能相互缔合成“离子对”,如 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, 在溶液中作为一个整体运动, 比较稳定, 就像一个电中性分子。

由于“离子氛”和“离子对”的影响, 强电解质溶液的依数性都比完全离解时的理论计算值小。溶液越浓, 离子价数越高, 这种偏差就越大。

1.3.5 活度

离子间相互作用使其有效浓度降低, Lewis(路易斯)提出了活度的概念

$$a = \gamma \cdot \frac{c}{c^\ominus} \quad \text{或} \quad a = \gamma \cdot \frac{b}{b^\ominus} \quad (1-16)$$

式中: a 为活度, 即有效浓度; c 为浓度; γ 是校正系数, 称为活度系数。 a 和 γ 是量纲为 1 的数, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。当溶液无限稀时, 离子间相互作用很弱, 可以忽略不计。此时可近似认为 $\gamma = 1$, 即 $a = c/c^\ominus$ 。

应当指出, 用活度表示有效浓度, 对非电解质的溶液, 甚至对某些体系中的溶剂也可适用。活度系数 γ 是一个校正系数, 在电解质溶液中一般是小于 1 的常数, 但在某些特殊情况下可能大于 1; 在非电解质溶液中, γ 可能大于 1, 也可能小于 1。

1.3.6 离子强度

当多种离子同时存在于溶液中时, 它们之间的相互作用非常复杂, 与溶液中总体的离子浓度及其电荷数有关。Lewis 于 1921 年提出离子强度的概念

$$I = \frac{1}{2} \sum c(\text{B}) Z^2(\text{B}) \quad (1-17)$$

式中: I 为离子强度; $c(\text{B})$ 和 $Z(\text{B})$ 分别为组分 B 的浓度和电荷数。

离子平均活度系数 γ_{\pm} 与离子强度 I 有关

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \left| Z_+ \cdot Z_- \right| \sqrt{I} \quad (1-18)$$

式(1-18)是 Debye-Hückel 极限公式, 可用于很稀的溶液中计算 γ_{\pm} , A 为常数, 在 298K 时, $A = 0.509$ 。

1.4 胶体溶液

1.4.1 分散度与比表面

在多相分散系内, 相与相之间存在着界面。如果两相中有一个相是气相, 则这个界面习惯上称为表面。分散质分散得越细, 总表面积就越大。分散系的分散度(dispersion degree)常用比表面(specific surface)表示。比表面是物质所具有的表面积除以体积, 即

$$S_0 = \frac{A}{V} \quad (1-19)$$

式中： S_0 为比表面； A 为表面积； V 为总体积。

假设分散质粒子是一个立方体，边长为 L ，体积为 L^3 ，总表面积为 $6L^2$ ，则

$$S_0 = \frac{A}{V} = \frac{6L^2}{L^3} = \frac{6}{L}$$

可见，粒子越小，比表面越大，分散度越大。

例如，将边长为 1cm 的立方体分割成 $10^{-5} \sim 10^{-7}\text{cm}$ 的小立方体时（胶体粒子范围），总表面积为 $60 \sim 600\text{m}^2$ ，比表面为原来的 10 万 ~ 1000 万倍，因此，胶体分散系是分散程度很高的体系，具有很大的比表面，这对胶体溶液的性质有着重要的意义。

1.4.2 表面能

物体表面的粒子（分子、原子或离子）和内部粒子所处的环境不同，因而所具能量也不同。例如，在液体内部，每个粒子都匀称地被邻近粒子包围着，使来自不同方向的吸引力相互抵消，处于力平衡状态，如图 1-5 所示。处于液体表面的粒子却不同，液体的外部是气体，气体的密度小于液体的密度，故表面粒子受到来自气体分子的吸引力较小，而受到液体内部粒子的吸引力较大，使它在向内向外两个方向受到的吸引力不平衡。这样使表面分子受到一个指向液体内部的拉力，因此，液体表面有自动收缩到最小的趋势。

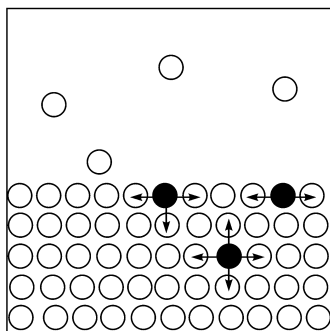


图 1-5 固体表面及内部粒子所处的状态

如果要把液体内部的粒子迁移到表面上来，则需要克服向内的拉力而做功。当这些被迁移出来的粒子形成新的表面时，所消耗的这部分功就转变成表面层内粒子的势能，使体系的总能量增加。表面粒子比内部粒子多出的这部分能量，称为表面能（surface energy）。

实践证明，不仅在液体和气体的表面上存在着表面能，而且在任何两相界面上均存在着界面能。在胶体分散系中，分散质颗粒具有很大的总表面积，故相应地具有很大的表面能。

1.4.3 固体对气体的吸附

1. 吸附作用

物质的分子自动聚集到界面上的过程，称为吸附，具有吸附能力的物质称为吸

吸附剂,被吸附的物质称为吸附质。例如,多孔性的固体物质,像活性炭、骨炭和硅胶等都具有吸附能力。气体如氯气、二氧化碳、氨、甲烷等若与这些吸附剂接触,很快就被吸附在它们的表面上。这种气体分子在固体表面上相对聚集的现象称为气体在固体表面上的吸附,简称“气固吸附”。

2. 吸附等温线

对于气固吸附,吸附量与温度、气体的分压等有关。在一定温度下,体系压力与吸附量之间的关系曲线,称为吸附等温线,如图 1-6 所示。

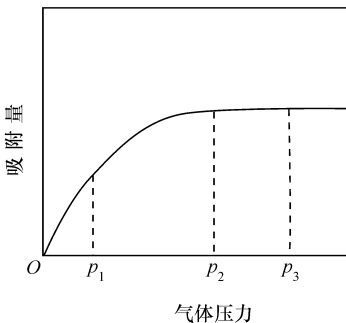


图 1-6 吸附等温线

由图 1-6 可见,在压力较小的范围内(图 1-6 中的 $0 \sim p_1$ 范围),吸附量随气体压力的增大而急剧增加,再进一步增大压力(图 1-6 中 $p_1 \sim p_2$ 范围),吸附量的增加就逐渐缓慢下来。最后当气体压力增大到某一程度(图 1-6 中 p_3),吸附量就不再随气体分压的增大而增加,吸附等温线成为水平状态,表明吸附作用已达极限,吸附剂表面已经饱和。

温度对吸附剂量也有影响,由于吸附是一个放热过程,所放出的热称为吸附热。根据平衡移动原理,温度升高,平衡向着解吸的方向移动,吸附量减少。

1.4.4 固体在溶液中的吸附

固体与溶液接触时也会发生吸附,被吸附的物质既可能是溶质,也可能是溶剂,或者两者同时被吸附。因此,溶液中被吸附的物质除了可能是分子外,还可能是电解质所产生的离子。

1. 分子吸附

固体吸附剂在非电解质或弱电解质溶液中对分子的吸附,称为分子吸附。这类吸附与溶质、溶剂及固体吸附剂三者的性质有关。一般的规律是:相似相吸,即极性的吸附剂容易吸附极性溶质或溶剂;非极性的吸附剂容易吸附非极性的溶质或溶剂。当吸附剂与溶剂的极性相差越大,而和溶质的极性相差越小,则吸附剂在溶液中对溶剂的吸附量越少,对溶质的吸附量就越大。例如,活性炭能脱去水中的色素而不易吸附水,就是因为活性炭是非极性吸附剂,水是强极性溶剂,色素的极性与活性炭比较接近,所以活性炭能使溶液脱色。又如活性炭不能使苯溶液脱色,原因是苯是非极性溶剂,且比色素极性更弱,故活性炭吸附苯不吸附色素。因此,不能用活性炭脱去非极性溶剂中的色素。

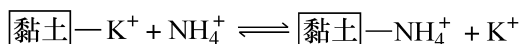
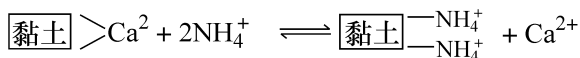
2. 离子吸附

固体吸附剂在强电解质溶液中对溶质离子的吸附,称为离子吸附,离子吸附又分为离子选择吸附和离子交换吸附。

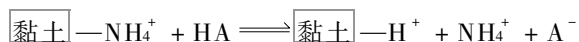
(1) 离子选择吸附。吸附剂从电解质溶液中选择性的吸附与它组成有关的离子,称为离子选择吸附。例如,在 KBr 溶液中加入过量 AgNO_3 ,生成 AgBr 沉淀后,溶液中还有过剩的 Ag^+ 和 NO_3^- ,由于 Ag^+ 是与 AgBr 组成有关的离子, AgBr 将优先吸附 Ag^+ 而带正电荷,而 NO_3^- 聚集在 AgBr 附近的溶液中,其中 Ag^+ 是电位离子, NO_3^- 是反离子(counterion);反之,如果在 AgNO_3 溶液中加入过量的 KBr,生成 AgBr 沉淀后,溶液中还有过量的 K^+ 和 Br^- , AgBr 将优先吸附 Br^- 而带负电, K^+ 则聚集在 AgBr 表面附近的溶液中,其中 Br^- 是电位离子, K^+ 是反离子。

(2) 离子交换吸附。吸附剂从电解质溶液中吸附某种离子的同时,将吸附剂表面上的同号离子等电量的置换到溶液中去的过程,称为离子交换吸附或离子交换。离子交换吸附是一个可逆过程,能进行离子交换吸附的吸附剂称为离子交换剂。

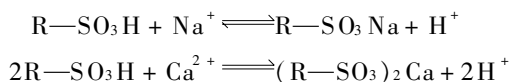
例如,土壤中的黏土就是一种阳离子交换剂。当把 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 施入土壤后, NH_4^+ 便与吸附在黏土上的可交换离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等)进行等电量交换,将植物所需要的养分 NH_4^+ 储存在土壤中。



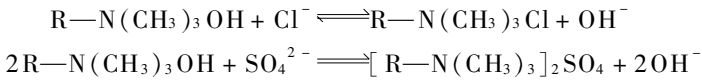
植物需要时,物质根系分泌出酸性物质(用 HA 表示),再进行交换吸附而将 NH_4^+ 释放到溶液中,便于植物吸收。



又如离子交换树脂,按其性能可把离子交换树脂分为两类:一类是含有一 SO_3H 、 $-\text{COOH}$ 等基团的离子交换树脂,它可与阳离子进行交换,称为阳离子交换树脂;另一类是含有一 NH_2 、 $\equiv \text{N}$ 、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 等基团的离子交换树脂,它可与阴离子进行交换,称为阴离子交换树脂。离子交换树脂最重要的用途之一是制取去离子水。把含有盐类的天然水首先通过装有阳离子交换树脂($\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$)的交换柱,水中的金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等)与 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 树脂上的 H^+ 进行交换,从而除去水中的金属离子。反应式如下



然后再将去掉了阳离子的水通过装有阴离子交换树脂[$R-N(CH_3)_2OH$]的交换柱,水中的阴离子就与阴离子交换树脂上的羟基进行交换,从而除去水中的阴离子。反应式如下



把除去阳、阴离子杂质的水称为离子交换水,或称去离子水。去离子水代替蒸馏水在实验室、生产及科研等实验中应用。

1.4.5 溶胶的性质

1. 光学性质——Tyndall(丁铎尔)效应

若用一束光从侧面照射溶胶,在与光路垂直的方向可以清楚地看见一条发亮的光柱,这种现象称为 Tyndall 效应,如图 1-7 所示。

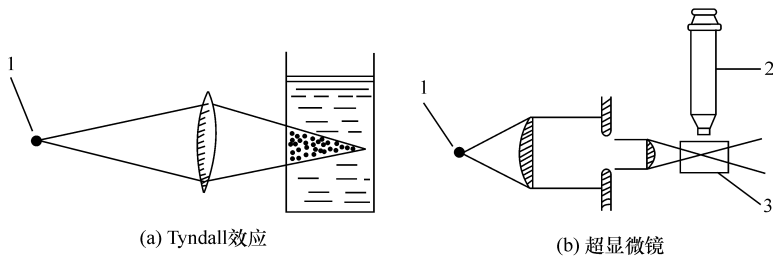


图 1-7 Tyndall(丁铎尔)效应

1. 光源;2. 显微镜;3. 样品池

Tyndall 效应的产生与分散质粒子的大小和入射光的强度有关。当分散质粒子直径小于入射光波长,就会发生光的散射。Tyndall 效应就是光的散射现象。溶胶粒子直径为 $1 \sim 100\text{nm}$,小于可见光波长($400 \sim 760\text{nm}$),当可见光通过溶胶时,散射现象十分明显。真溶液中由于分散质粒子太小,散射现象很弱。粗分散系主要发生光的反射,观察不到散射光,所以 Tyndall 效应是溶胶特有的光学性质。

2. 动力学性质

在超显微镜下观察溶胶,可以看到代表溶胶粒子的发光点在不断地做不规则运动,这种运动称为 Brown(布朗)运动,见图 1-8。

产生 Brown 运动(Brownian motion)的原因,是由于分散体系中分散质粒子受周围分散剂分子不断撞击的结果。在粗分散体系中,粒子较大,每一瞬间可以从各个方向受到无数次的冲击,结果冲击都互相抵消,难以推动颗粒运动,即使这些撞击力不能完全抵消,由于颗粒的质量大,产生的运动也不易觉察到。但是,对于较

小的溶胶粒子,每一瞬间受到的冲击次数要少得多,不易彼此完全抵消,撞击力的合力在不同瞬间的大小和方向都不同。因此,溶胶颗粒就会发生不断改变方向和速度的 Brown 运动。

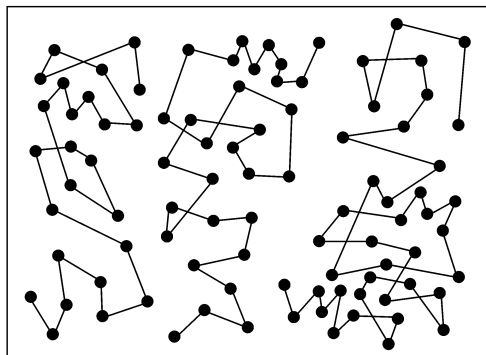


图 1-8 溶胶粒子的 Brown 运动

由于溶胶粒子的 Brown 运动,导致它具有扩散作用,它可以自发地从粒子浓度大的区域向浓度小的区域扩散,只是溶胶粒子比一般分子或离子要大得多,因而扩散较慢而已。

3. 电学性质

1) 电泳

在外加电场下,溶胶粒子在分散剂中的定向移动称为电泳(electrophoresis)。

例如,将新鲜的深红棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶加入 U 形电泳管中,并在溶胶上面缓缓加入少量水,得到清晰的界面。当插入电极接通直流电源后,发现 U 形管内阴极一边溶胶-水界面上升,阳极一边溶胶-水界面下降,如图 1-9 所示,这表明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶粒子是带正电荷的。如果用 As_2S_3 溶胶做同样的电泳实验,会得到相反的结果,说明 As_2S_3 溶胶粒子带负电。

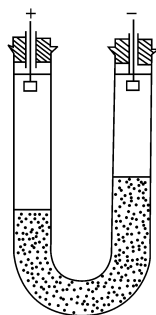


图 1-9 电泳示意图

2) 电渗

在外加电场下,固相不动,分散剂定向移动的现象称电渗(electroosmosis)。

例如,在电渗管内装入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,插入电极,接通电源后,发现正极一侧液面上升,负极一侧液面下降(图 1-10),说明分散剂向正极方向运动,分散剂是带负电的,而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶粒子则因不能通过隔膜而附在其表面。

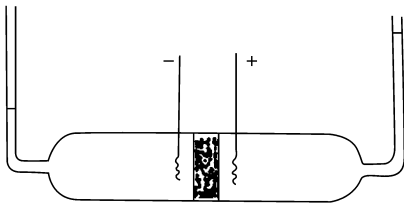


图 1-10 电渗示意图

溶胶的电泳和电渗,统称为电动现象 (electrokinetic phenomenon)。

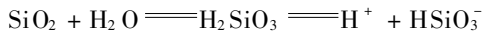
1.4.6 溶胶离子带电的原因

1. 吸附作用

溶胶中的固体离子选择吸附与其组成有关的离子,必然导致溶胶离子带电。如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 带电,是由于它选择吸附了 FeO^+ 而带正电; AgI 带电,是由于它选择吸附了 Ag^+ 而带正电;若它选择吸附 I^- ,便带负电。

2. 离解作用

胶粒表面层的分子离解,也会使溶胶粒子带电。例如,在硅酸溶液中,溶胶颗粒是由 SiO_2 分子聚集而成的,粒子表面上的 SiO_2 与水作用生成 H_2SiO_3 ,弱电解质 H_2SiO_3 可以离解成 H^+ 和 HSiO_3^- ,即



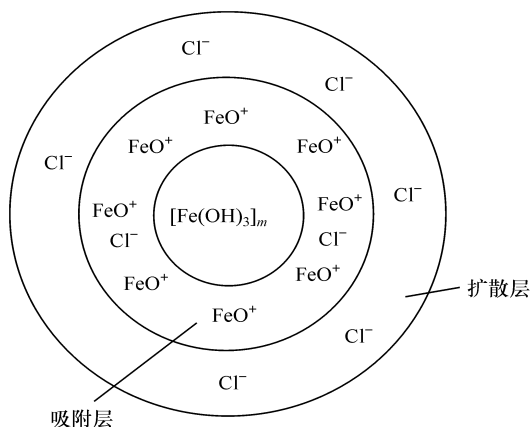
H^+ 进入溶液, HSiO_3^- 留在胶粒表面,因而使溶胶离子带负电。

应该指出,溶胶粒子带电原因十分复杂,以上两种情况只能说明溶胶粒子带电的某些规律。至于溶胶粒子究竟怎样带电,或者带什么电荷都还需要通过实验来证实。

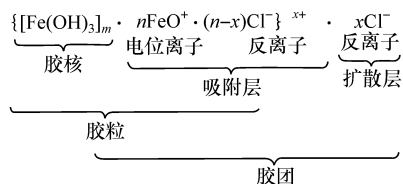
1.4.7 胶团结构

溶胶的性质与其结构有关,大量实验证明溶胶具有扩散双电层结构。

例如,将 FeCl_3 水解制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶时,许多 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分子聚集在一起形成了胶核(直径为 1~100nm),胶核具有很大的表面能,它吸附 FeO^+ 而使表面带正电荷, FeO^+ 是电位离子。电位离子被牢牢地吸附在胶核表面上。由于静电引力,带正电荷的 FeO^+ 吸引液相中的 Cl^- , Cl^- 与电位离子的电荷相反,称为反离子。由于反离子受到电位离子的静电吸引和本身的热运动,使一部分反离子被束缚在胶核表面与电位离子一起形成吸附层,电泳时吸附层与胶核一起移动,这个运动单位称为胶粒;另一部分离子离开胶核表面扩散到分散剂中去,它们疏散地分布在胶粒周围,离胶核越远,浓度越小,这个液相层称为扩散层,胶粒与扩散层一起称为胶团。胶团内部离子的电荷总数与电位离子的电荷总数相等,故胶团是电中性的。显然,胶粒内部离子的电荷总数小于电位离子的电荷总数,因此胶粒是带电的,并且电荷符号必定与电位离子相同,而扩散层带相反电荷。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶团结构如图 1-11 所示。

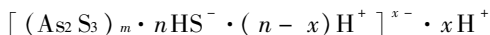
图 1-11 Fe(OH)₃ 溶胶的胶团结构示意图

胶团结构还可用胶团结构式表示。例如, Fe(OH)₃ 胶团结构式为

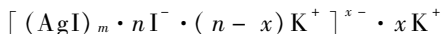


式中: m 为 Fe(OH)₃ 分子数(约 10^3); n 为电位离子数目($m > n$); x 为扩散层反离子数目; $n - x$ 为吸附层中反离子数目。

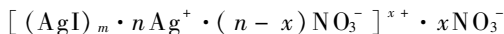
同理, As₂S₃ 溶胶的胶团结构式为



又如用 AgNO₃ 溶液与过量 KI 溶液作用制备的 AgI 溶胶, 胶团结构式为



相反, 用 KI 溶液与过量 AgNO₃ 溶液作用制备的 AgI 溶胶, 胶团结构式为



实验证明, 只有在适当过量的电解质存在下, 胶核才能通过吸附电位离子, 形成带有电荷的胶粒而具有一定程度的稳定性, 所以这种电解质(由吸附层中的电位离子和反离子构成), 称为溶胶的稳定剂。

1.4.8 溶胶的稳定性和凝结

1. 溶胶的稳定性

由于 Brown 运动和扩散作用, 阻止了胶粒的下沉, 说明溶胶具有动力学稳定性(kinetic stability)。但溶胶是高度分散的多相体系, 具有很大的表面能, 即溶胶

又具有热力学不稳定性。

除 Brown 运动外,溶胶稳定的原因还有两个:一是同种电荷的排斥作用。当两个胶粒间的距离缩短到它们的扩散层部分重叠时,静电排斥作用使两胶粒分开,阻止了溶胶粒子的凝结合并,使之稳定。二是溶剂化作用。由于溶剂化作用,在溶胶粒子的周围形成了一层溶剂化保护膜,因而既可以降低胶粒的表面能,又可以阻止胶粒之间的接触,从而提高了溶胶的稳定性。双电层越厚,溶胶越稳定。

2. 溶胶的凝结

溶胶的凝结是指在分散系中,分散质粒子合并变大后从分散系中分离出来的过程,也称为聚沉(coagulation)。从外表来看,凝结表现为溶液颜色的改变以及从澄清变为浑浊,最后析出沉淀。

促使溶胶凝结的因素很多,如溶胶的浓度过大,长时间加热以及加入电解质等。其中加入电解质是促使溶胶凝结的主要方法。

在溶胶中加入强电解质后,由于反离子的浓度增大,被电位离子吸引进入吸附层的反离子就会增多,于是中和了胶粒的电荷,胶粒就失去了静电相斥的保护作用。同时,加入的电解质离子具有很强的溶剂化作用,破坏了胶粒的溶剂化膜,因而在碰撞的过程中胶粒合并变大,最后发生沉淀。

电解质对溶胶凝结能力的大小,人们常用凝结值来比较。所谓凝结值,是指一定量的溶胶在一定时间内开始凝结所需电解质的最低浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。凝结值越小,凝结能力越大;反之,凝结能力越小。不同电解质的凝结值见表 1-4。

表 1-4 电解质的凝结值(单位: $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

电解质	As_2S_3 (-) 溶胶	电解质	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (+) 溶胶
NaCl	51	NaCl	9.25
KCl	49.5	KCl	9.0
MgCl_2	0.72	K_2SO_4	0.205
MgSO_4	0.81	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.195
AlCl_3	0.093	MgSO_4	0.22
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.080	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.096

由表 1-4 可见,电解质的负离子对正溶胶起凝结作用,正离子对负溶胶起凝结作用。凝结能力随离子价数的升高而显著增大,这一规律称为 Schulze-Hardy (舒尔策-哈代)规则。例如,对于负电性的 As_2S_3 溶胶,电解质中起凝结作用的主要是正离子,且正离子价数越高,电解质的凝结能力越强。如 AlCl_3 、 MgCl_2 、 NaCl 三者的凝结值之比分别为 $c(\text{Al}^{3+}):c(\text{Mg}^{2+}):c(\text{Na}^+) = 0.093:0.72:51 = 1:8:$