

# 第四章 气体和溶液

## § 4.1 气体

## § 4.2 液体和溶液



# 物质的聚集状态

- 气体 (gas)
- 液体 (liquid)
- 固体 (solid)
- 等离子体 (plasma) ( $10^4$  K以上)
  - 处于高度电离状态的气体，其中包括电子、带正电的离子以及少量中性原子。

## § 4.1 气体



### ✕ 4.1.1 理想气体



### 4.1.2 真实气体

## 4.1.1 理想气体

气体的基本特征：具有可压缩性和扩散性

### 理想气体

(1)忽略分子之间相互吸引和排斥力

(2)忽略分子本身的体积

理想气体实际上并不存在，真实气体处于低压、高温条件下，分子间距离甚远，可忽略分子体积和分子间相互作用力，可近似看作理想气体。

## 1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

$R$ — 摩尔气体常数

在STP下 ( $p = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $T = 273.15 \text{ K}$ )

$n = 1.0 \text{ mol}$  时,  $V_{\text{m}} = 22.414 \text{ L} = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1.0 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



## 理想气体状态方程的应用:

(1). 计算 $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$ 中的任意物理量

$$pV = nRT$$

(2). 确定气体的摩尔质量

$$pV = nRT \qquad n = \frac{m}{M}$$

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

$$M = M_r \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### (3). 确定的气体密度

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

$$\rho = m / V$$

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

## 2. 气体的分压定律

### 组分气体：

理想气体混合物中每一种气体叫做组分气体。

### 分压：

组分气体B在相同温度下占有与混合气体相同体积时所产生的压力，叫做组分气体B的分压。

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

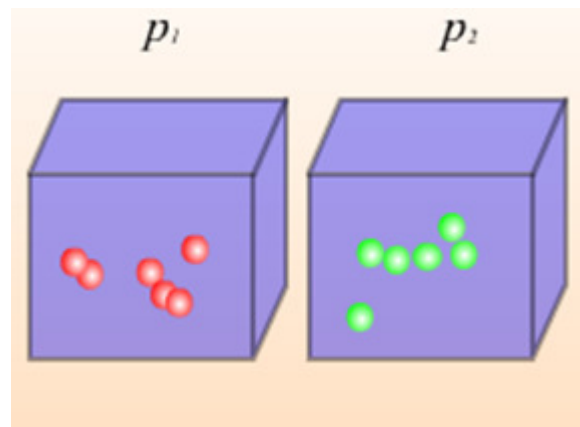
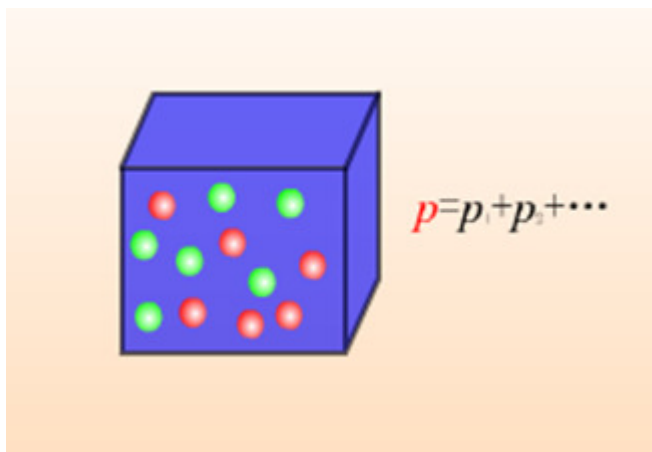


## 分压定律:

混合气体的总压等于混合气体中各组分气体分压之和。

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

或 
$$p = \sum p_B$$



$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \dots$$

$$p = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{V}$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

分压的求解:

$$p_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}RT}{V} \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$\frac{p_{\text{B}}}{p} = \frac{n_{\text{B}}}{n} = x_{\text{B}}$$

$$p_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{n} p = x_{\text{B}} p$$

$x_{\text{B}}$ —B的摩尔分数 (mole fraction)

例：某容器中含有 $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等气体。其中  $n(\text{NH}_3)=0.320\text{mol}$  ，  $n(\text{O}_2)=0.180\text{mol}$  ，  $n(\text{N}_2)=0.700\text{mol}$ 。混合气体的总压为 $133\text{kPa}$ 。试计算各组分气体的分压。

解：  $n = n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2)$

$$= 0.320\text{mol} + 0.180\text{mol} + 0.700\text{mol}$$

$$= 1.200\text{mol}$$

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n} p$$

$$= \frac{0.320}{1.200} \times 133.0\text{kPa} = 35.5\text{kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} p$$

$$= \frac{0.180}{1.200} \times 133.0 \text{ kPa} = 20.0 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= p - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2) \\ &= (133.0 - 35.5 - 20.0) \text{ kPa} \\ &= 77.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

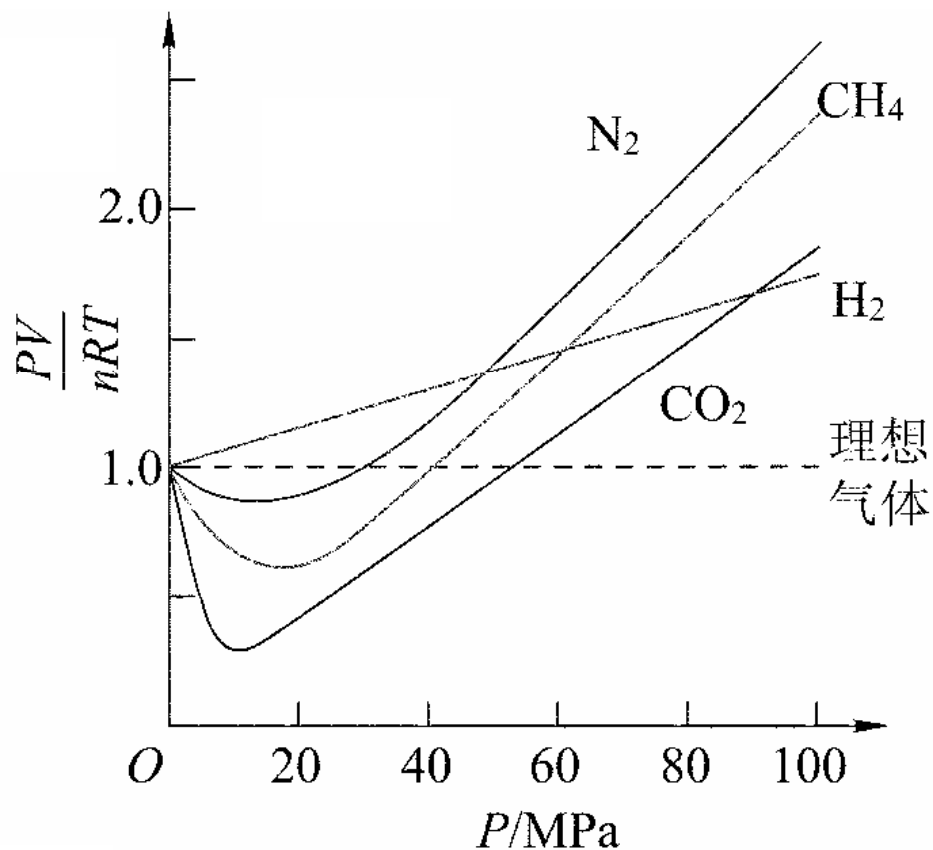
## 4.1.2 真实气体

### 真实气体与理想气体的偏差

理想气体状态方程仅在足够低的压力下适合于真实气体。

产生偏差的主要原因是：

- ① 气体分子本身的体积的影响
- ② 分子间力的影响



几种气体的  $pV=nRT-p(200\text{K})$  图

## van der Waals 方程

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$a, b$ 称为van der waals常量。

$(V-nb)=V_{\text{ideal}}$ 等于气体分子运动的自由空间

$b$ 为1mol气体分子自身体积的影响。

分子间吸引力正比于  $(n/V)^2$

内压力  $p' = a(n/V)^2$

$$p_{\text{ideal}} = p_{\text{real}} + a(n/V)^2$$



表4-1 某些气体的van der Waals 常量

气体	$a/(10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
He	0.03457	0.2370
H <sub>2</sub>	0.2476	0.2661
Ar	1.363	0.3219
O <sub>2</sub>	1.378	0.3183
N <sub>2</sub>	1.408	0.3913
CH <sub>4</sub>	2.283	0.4278
CO <sub>2</sub>	3.640	0.4267
HCl	3.716	0.4081
NH <sub>3</sub>	4.225	0.3707
NO <sub>2</sub>	5.354	0.4424
H <sub>2</sub> O	5.536	0.3049
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.562	0.6380
SO <sub>2</sub>	6.803	0.5636
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12.18	0.8407

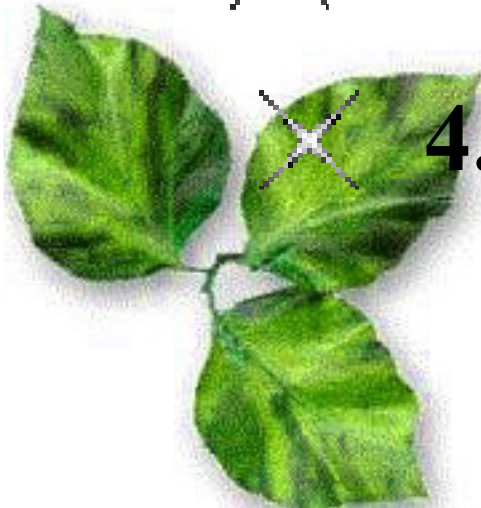
## § 4.2 液体和溶液

✕ 4.2.1 液体的蒸发和饱和蒸气压

✕ 4.2.2 相变和水的相图

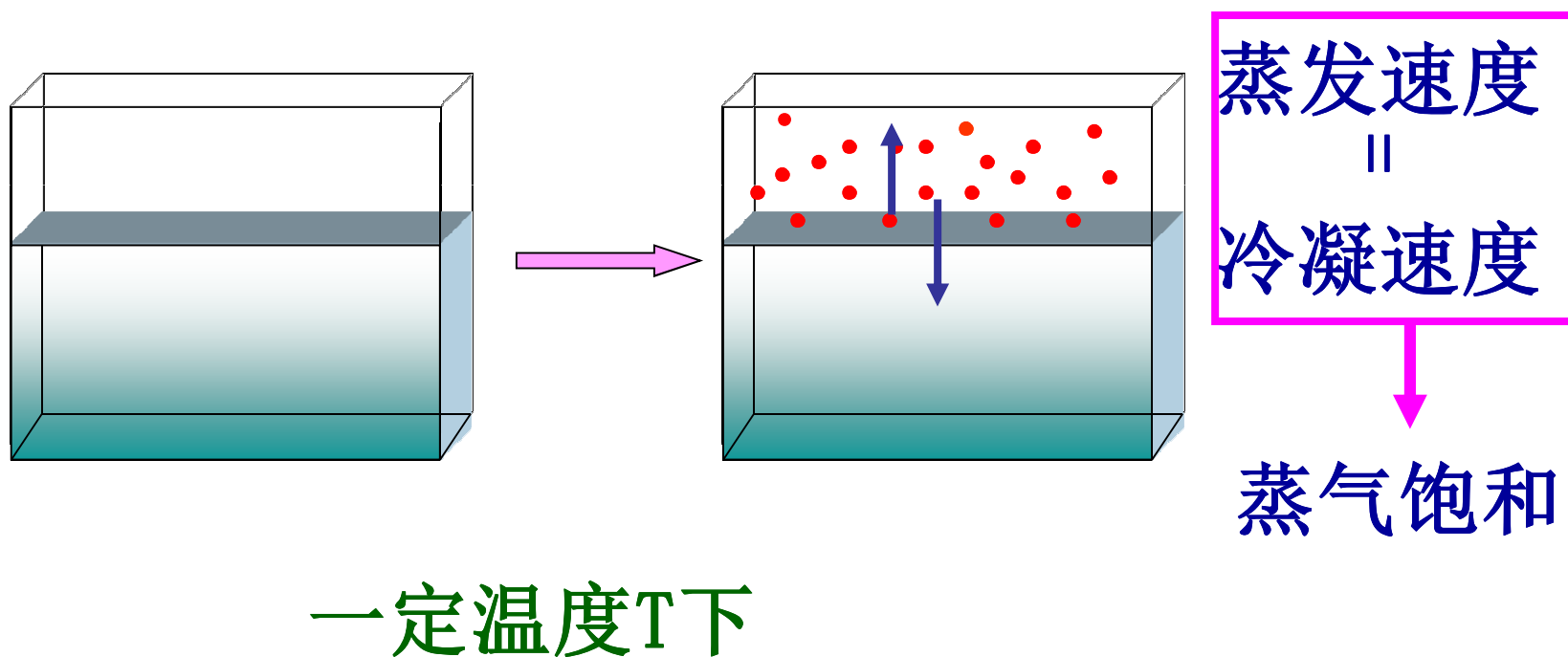
✕ 4.2.3 溶液及其浓度

✕ 4.2.4 稀溶液的依数性



## 4.2.1 液体的蒸发和饱和蒸气压

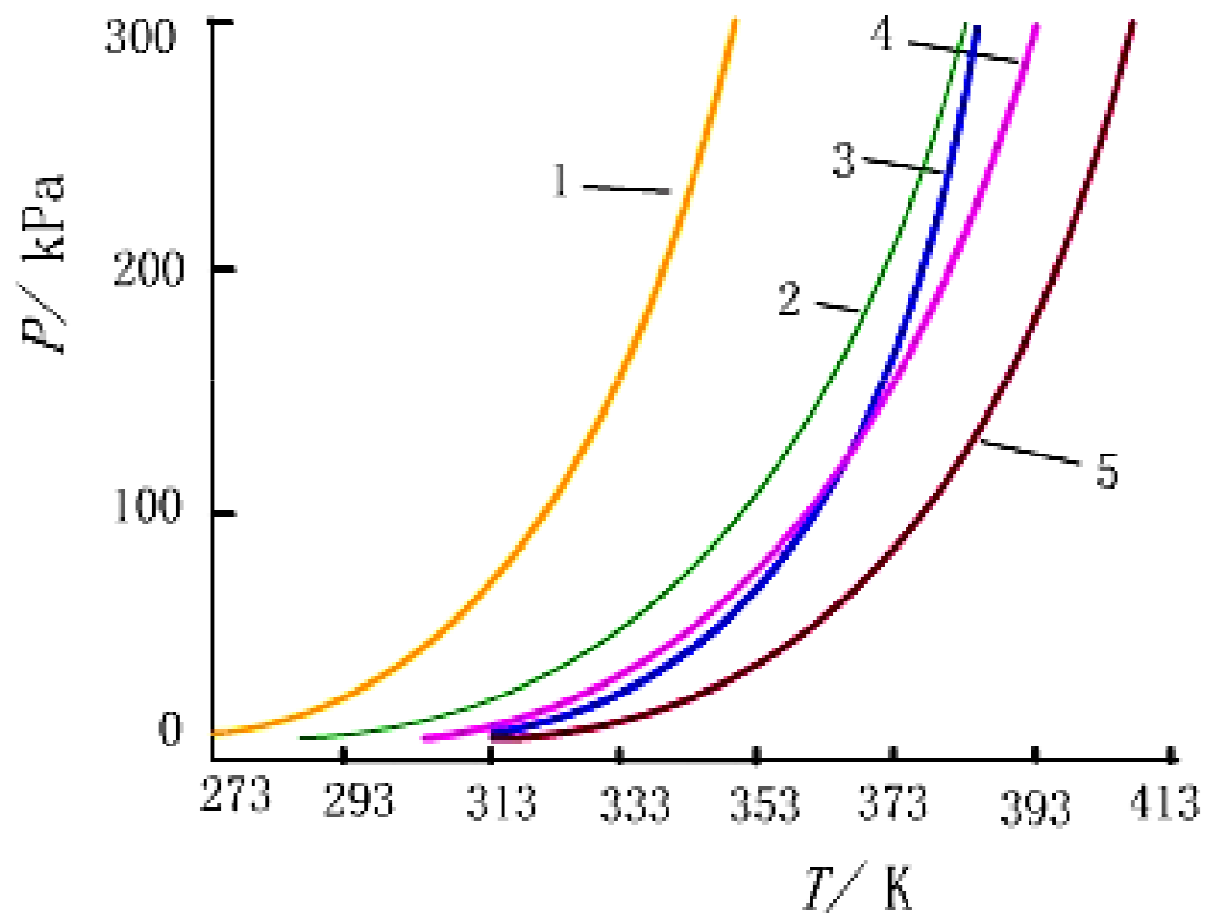
### (1) 液体的蒸气压



**蒸气压(vapor pressure):** 一定温度下, 当液(或固)体与其蒸气形成液(或固)、气两相平衡时, 此时气相的压力称为该液(或固)体在该温度下的饱和蒸气压, 简称蒸气压。

- \* 相同温度, 不同物质蒸气压不同;
- \* 同一种液体, 温度不同, 蒸气压不同。

用 $p^*$ 表示, 单位: Pa或kPa。



- 1. 乙醚
- 2. 正己烷
- 3. 乙醇
- 4. 苯
- 5. 水

物质的蒸气压—温度

当液体的蒸气压等于外界大气压时，液体沸腾，此时的温度称为该液体的**沸点**。

通常所说的沸点是指大气压为 $101.325\text{kPa}$  时液体的正常沸点。



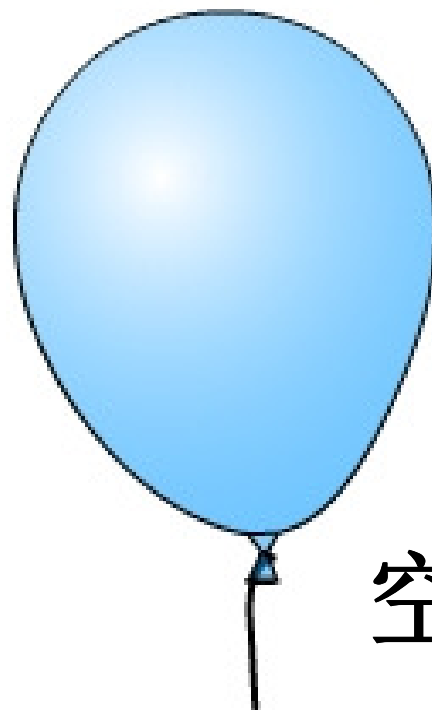
## 4.2.2 相变和水的相图

**相(phase):** 系统中任何具有相同的物理性质和化学性质并与其它部分有明确界面分隔开来的均匀部分

只含一相称为**单相系统**  
(homogenous system)



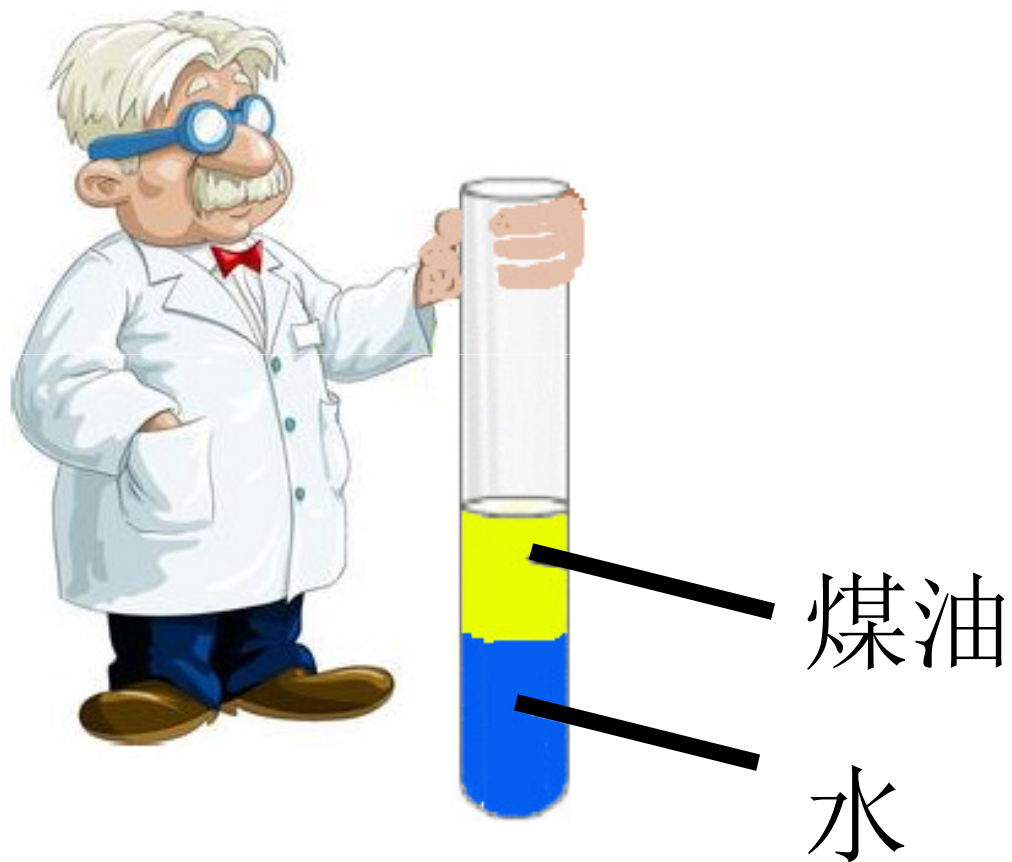
酒精和水



空气



两相和两相以上的系统称为多相系统  
(heterogeneous system)





(1)同一物质可因不同的聚集状态而形成不同的相。如：水、蒸气、冰为不同的相。

(2)一个相并不一定是一种物质。如：空气或溶液。

(3)聚集状态相同的物质放在一起，并不一定是单相系统。如：水和油。

# 相变：纯物质的聚集状态的变化

## 相变类型

熔化

凝固

蒸发

凝结

升华

凝华



物质的存在相态由物质的自身性质、温度、压力决定  
化学工作者习惯用“相图”表明温度、压力与相变关系  
这种温度与压力对于相变影响的关系图叫作“相图”

✓ 三个单相区

冰、水、水蒸气

✓ 两相平衡线

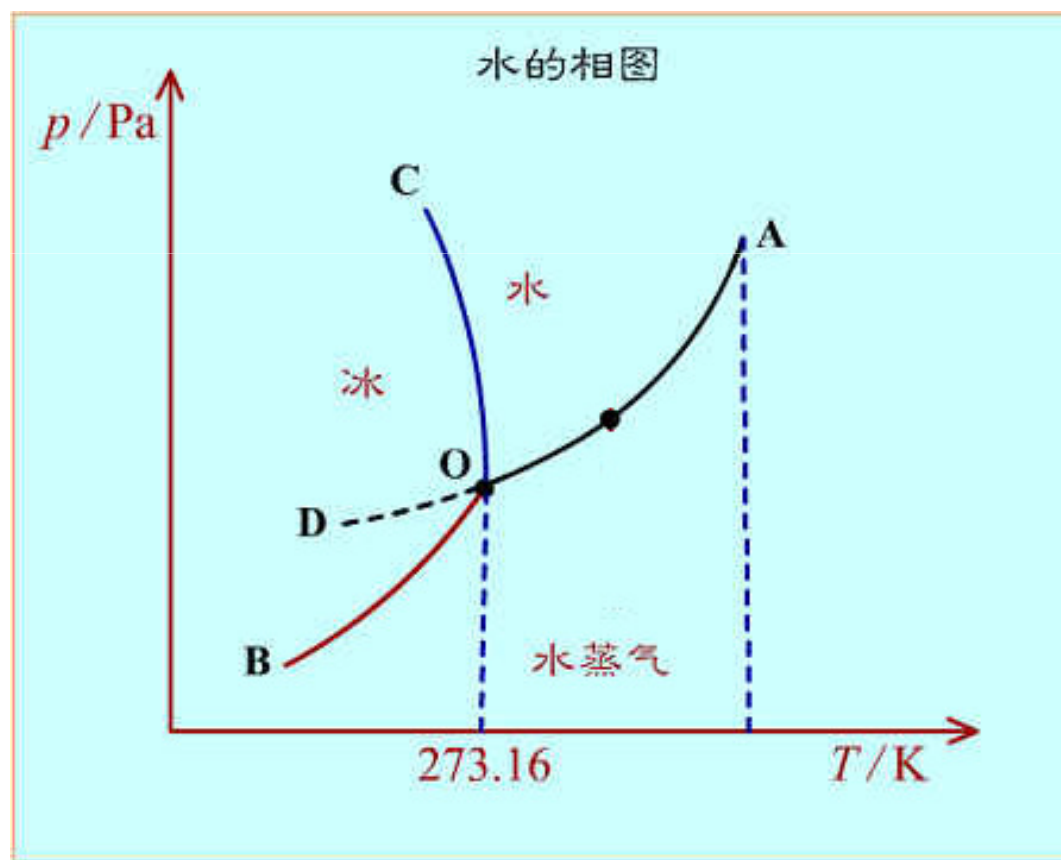
OA, OB OC

✓ 三相点

g、l、s共存

✓ 临界点

$T=374.2^{\circ}\text{C}$  临界温度



水的相图

### 4.2.3 溶液的浓度

1. 物质的量浓度  $c_B = \frac{n_B}{V}$ , 单位:  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. 质量摩尔浓度  $b_B = \frac{n_B}{m_A}$ , 单位:  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

3. 质量分数  $w_B = \frac{m_B}{m}$ , 单位: 1

4. 摩尔分数  $x_B = \frac{n_B}{n}$ , 单位: 1

5. 质量浓度  $\rho_B = \frac{m_B}{V}$ , 单位:  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

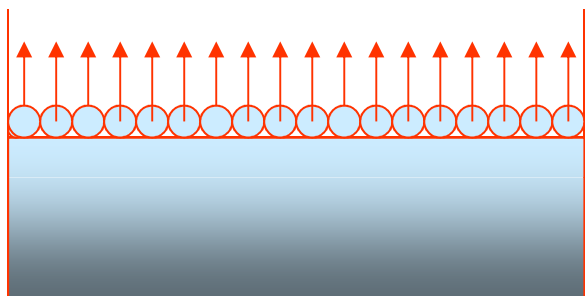
## 4.2.4 稀溶液的依数性

### 1. 稀溶液的蒸气压下降

$p^*$ ——纯溶剂蒸气压

$p$ ——溶液蒸气压

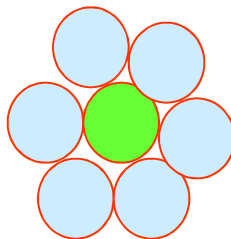
实验表明  $p < p^*$



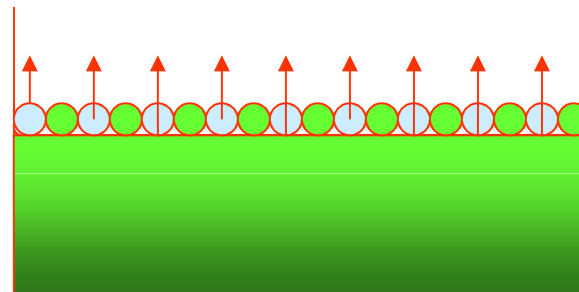
纯溶剂气—液平衡



溶剂分子



溶剂化分子束缚了一些溶剂分子



溶液气—液平衡



难挥发溶质分子

1887年，法国化学家拉乌尔(F.M.Raoult)研究得出经验公式：

$$p = p_A^* x_A$$

式中：

$p$  / Pa — 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压；

$p_A^*$  / Pa — 纯溶剂A的蒸气压。

$x_A$  — 溶液中溶剂A的摩尔分数。

若溶液仅由溶剂A和溶质B组成，

则：  $x_A + x_B = 1$ ，  $p = p_A^* (1 - x_B)$



溶液的蒸气压下降:  $\Delta p = p_A - p^*$

代入:  $p = p_A^*(1-x_B)$

则:  $\Delta p = p_A^* - p_A^*(1-x_B) = p_A^* x_B$

$x_B$  — 溶液中溶质B的摩尔分数。

**拉乌尔定律:** 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的**摩尔分数**成正比

在稀溶液中： $n_A$ 远大于 $n_B$ ， $n_A + n_B \approx n_A$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{\frac{m_A}{M_A}} = b_B M_A$$

$$\Delta p = p_A^* x_B = p_A^* M_A b_B = k b_B$$

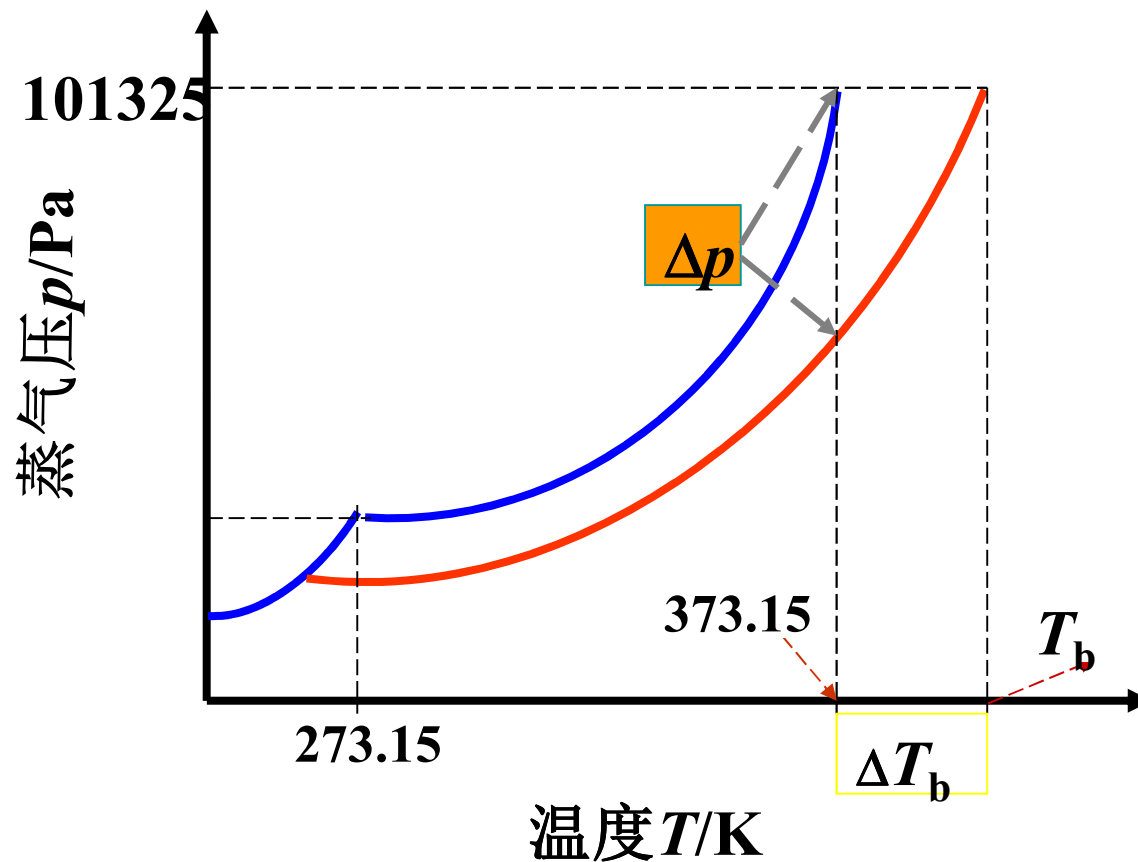
拉乌尔定律的另一种表达式：

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的**质量摩尔浓度**成正比。

## 2. 稀溶液的沸点升高

沸点：

当液体的蒸气压等于外界压力时，液体会沸腾。此时的温度称为液体的沸点



**沸点升高：**溶液的沸点高于纯溶剂的沸点的性质，称为溶液沸点升高。

实验表明，难挥发非电解质稀溶液的沸点升高与溶质B的质量摩尔浓度成正比：

$$\Delta T_b = k_b b_B$$

式中： $k_b$ —溶剂的沸点升高系数， $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b_B$ —溶质B的质量摩尔浓度， $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$\Delta T_b$ —难挥发非电解质稀溶液的  
沸点升高。

溶剂的沸点升高系数 $k_b$ 只与溶剂的性质有关

常见溶剂的沸点和沸点升高系数

溶剂	$T_b^*/\text{K}$	$k_b/$ ( $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	溶剂	$T_b^*/\text{K}$	$k_b/$ ( $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
水	373.15	0.512	苯	353.25	2.53
乙醇	315.55	1.22	四氯化碳	349.87	4.95
乙酸	391.05	3.07	三氯甲烷	334.35	3.85
乙醚	307.85	2.02	丙酮	329.65	1.71

**例：**将68.4 g 蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 溶于1.00 kg 水中，求该溶液的沸点。

解：  $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) &= \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} \\ &= \frac{68.4\text{g}}{342\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.200\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) &= \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.200\text{mol}}{1.0\text{kg}} \\ &= 0.200\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= k_b b(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \\ &= 0.512 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0.200 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \\ &= 0.102 \text{ K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}T_b &= \Delta T_b + T_b(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 0.102 \text{ K} + 373.15 \text{ K} \\ &= 373.25 \text{ K}\end{aligned}$$



稀溶液沸点升高应用：

计算溶质B的摩尔质量

根据：  $\Delta T_b = k_b b_B$

$$\text{因为： } b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B / M_B}{m_A}$$

代入上式，整理得：

$$M_B = \frac{k_b m_B}{\Delta T_b m_A}$$

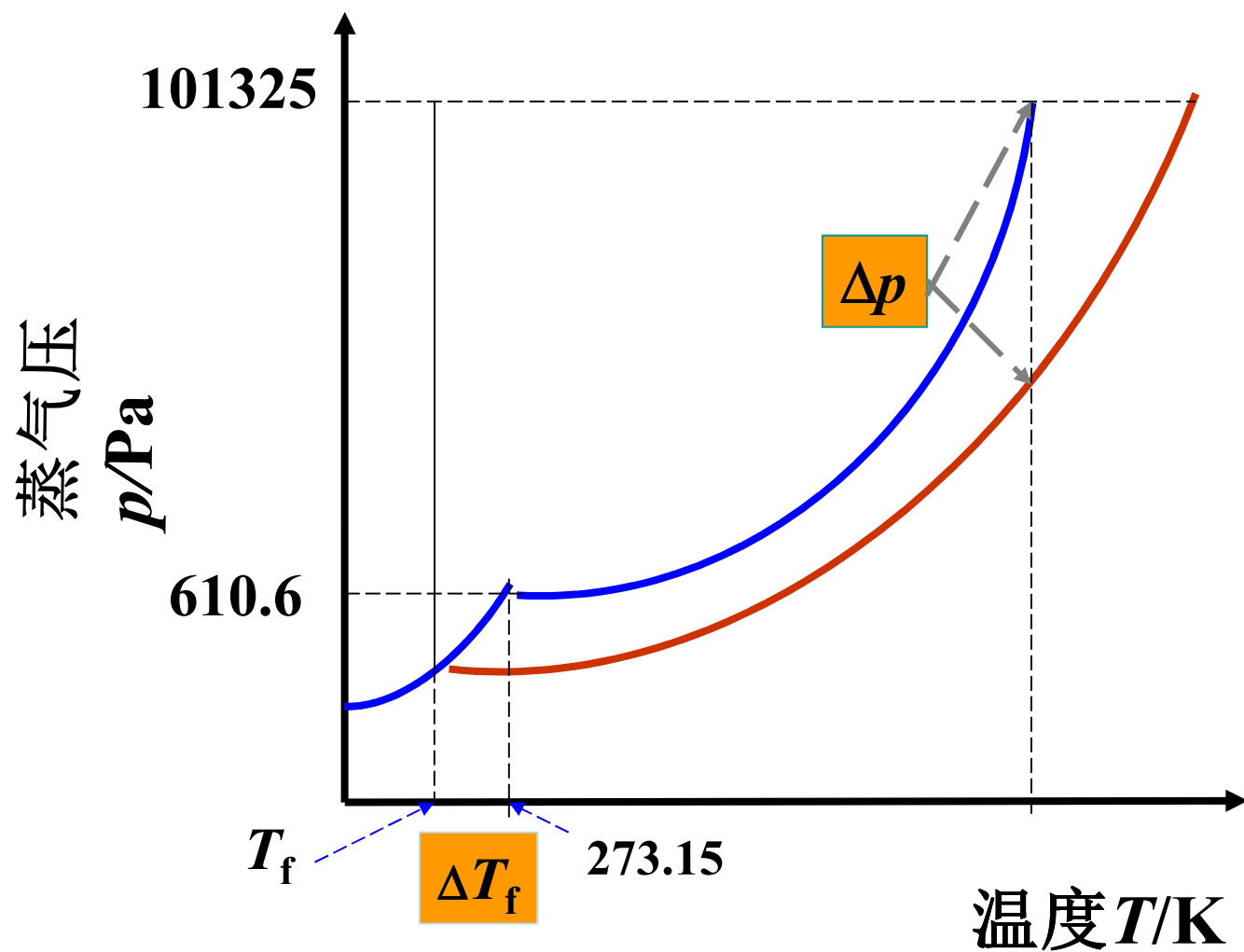
### 3. 稀溶液的凝固点降低

**液体的凝固点：**在一定外压下，纯物质的液相与该物质的固相平衡共存时的温度称为该液体的凝固点。

常压下水的凝固点为273.15K，此时水和冰的蒸汽压均为0.610 6kPa。

**溶液的凝固点：**固态纯溶剂与溶液中溶剂平衡共存时的温度称为该溶液的凝固点。

**凝固点降低：**溶液凝固点低于纯溶剂凝固点的性质，称为溶液凝固点下降。



水溶液的凝固点下降

实验表明，非电解质稀溶液的凝固点降低与溶质B的质量摩尔浓度成正比：

$$\Delta T_f = k_f b_B$$

式中： $k_f$ —溶剂的凝固点凝固降低系数，

$$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$b_B$ —溶质B的质量摩尔浓度， $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$\Delta T_f$ —非电解质稀溶液的凝固点降低

溶剂的凝固点降低系数 $k_b$ 只与溶剂的性质有关。

### 几种溶剂的凝固点和凝固点降低系数

溶剂	* $T_f/\text{K}$	$k_f/$ ( $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	溶剂	* $T_f/\text{K}$	$k_f/$ ( $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
水	273.15	1.86	四氯化碳	305.15	32
乙酸	289.85	3.90	乙醚	156.95	1.8
苯	278.65	5.12	萘	353.5	6.9

通过测量非电解质溶液的凝固点降低，可计算出溶质B的摩尔质量

在冬季，海水不易结冰，为什么？

冬天，在水中加入甘油或乙二醇，就能防止汽车的水箱冻坏，为什么？

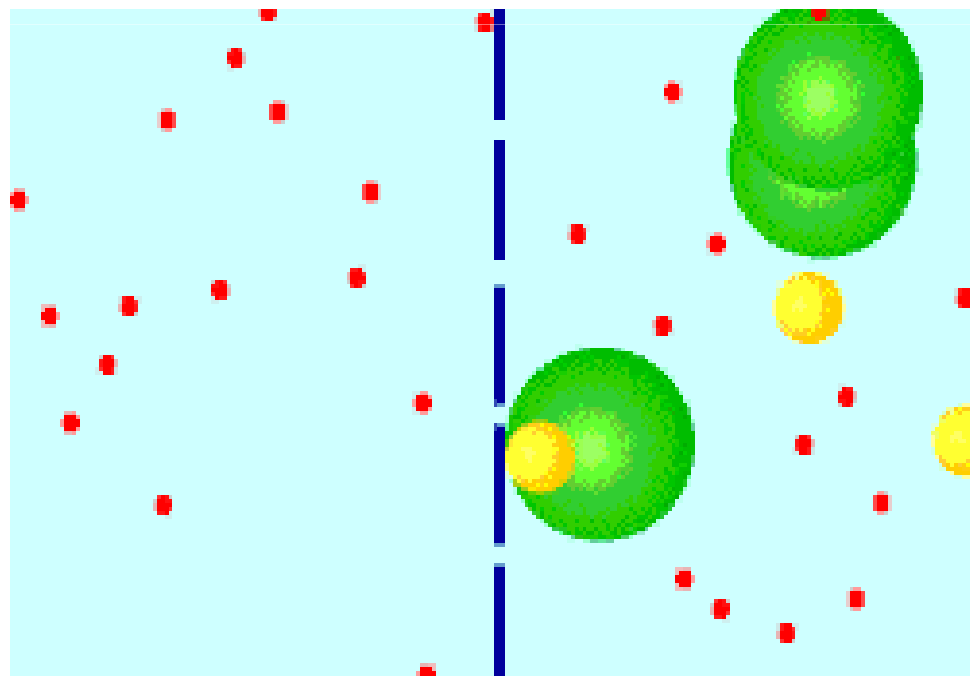
当冰与食盐混合，可使温度降低到 $-22.4^{\circ}\text{C}$ ，用氯化钙和冰混合，可以使温度降低到 $-55^{\circ}\text{C}$ 。



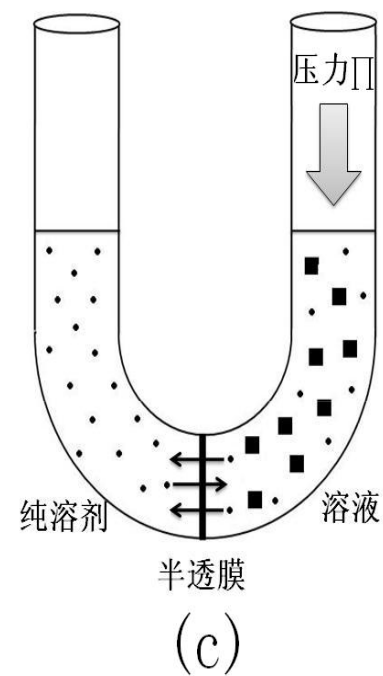
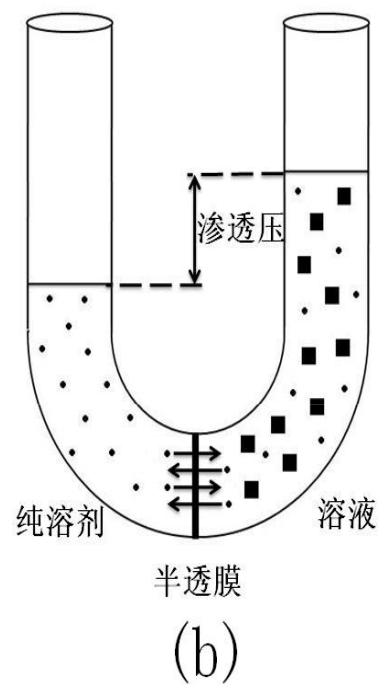
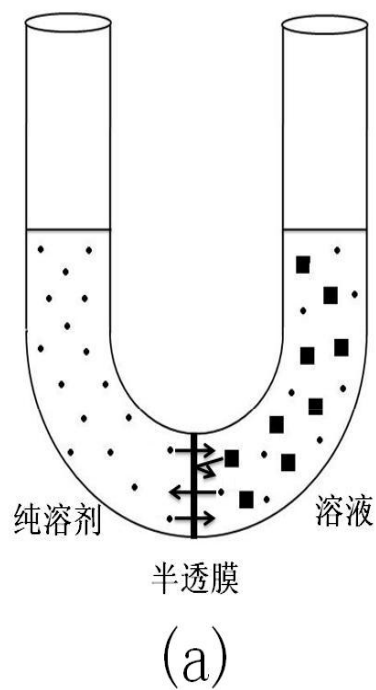
## 4. 溶液的渗透压

**渗透：**用一半透膜将溶剂与溶液(或不同浓度的溶液)分置两侧，溶剂分子通过半透膜向对方运动，净结果使溶剂进入溶液的现象称为渗透

**半透膜：**只允许溶剂分子通过，不允许溶质分子通过的薄膜



## 渗透现象和渗透压力



## 溶液的渗透压



**渗透压：**阻止溶剂分子通过半透膜进入溶液所施加于溶液上方的额外压力，称为渗透压。

$$\Pi = c_{\text{B}}RT \quad \text{——称为van't Hoff方程}$$

式中：

$\Pi$ — 非电解质稀溶液的渗透压力，kPa

$c_{\text{B}}$ —B的物质的量浓度， $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$R$ — 摩尔气体常数， $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$T$ — 热力学温度，K

若水溶液的浓度很小，则 $c_{\text{B}} \approx b_{\text{B}}$ ，

$$\Pi = b_{\text{B}}RT$$

范托夫方程说明：在一定温度下，非电解质稀溶液的渗透压力仅取决于单位体积溶液中所含溶质的质点数目，而与溶质的性质无关。

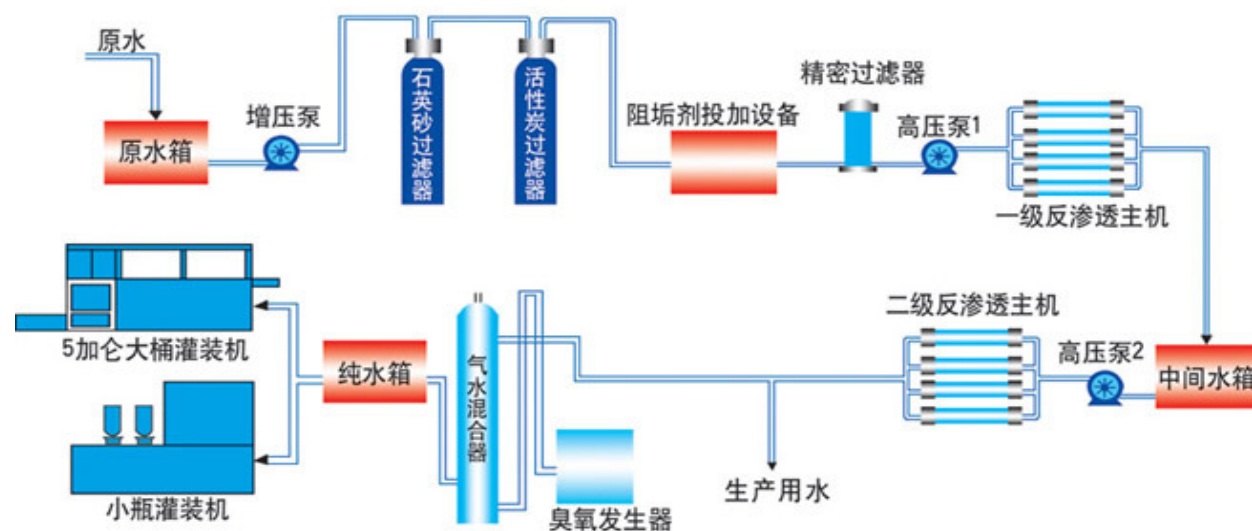
通过测量非电解质稀溶液的渗透压力，可计算溶质(小分子除外)的摩尔质量。

$$\Pi = c_B RT = \frac{m_B / M_B}{V} RT$$

$$M_B = \frac{m_B RT}{\Pi V}$$

**反渗透：**如果在溶液上方施加的压力大于渗透压，则溶液中的溶剂分子会通过半透膜进入纯溶剂中，这个过程叫反渗透。

反渗透的原理多用于海水淡化、污水处理及溶液浓缩等方面。



## 稀溶液定律（稀溶液的依数性）

难挥发、非电解质稀溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降以及渗透压只与一定量溶剂中所含溶质的量(或溶液的浓度)成正比，而与溶质的本性无关。

上述性质称为稀溶液定律 (law of dilute solution)。

稀溶液定律又称为稀溶液的“依数性”  
( colligative properties)。

## 稀溶液



Attention!



- \* 对电解质溶液或浓溶液，不能用拉乌尔定律和范特霍夫公式进行定量计算，可作定性比较。
- \* 溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压等性质也取决于所含溶质粒子的数目，而与溶质本身性质无关。

**例题：** 将下列相同浓度( $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )的水溶液，按着蒸气压、沸点、凝固点由低到高顺序排列之：

- |          |                     |
|----------|---------------------|
| (1) NaCl | (2) $\text{CaCl}_2$ |
| (3) 葡萄糖  | (4) HCN             |

**解：**

粒子数目由多到少顺序为 $(2)>(1)>(4)>(3)$ 。

蒸气压由低到高的顺序为 $(2)<(1)<(4)<(3)$ 。

沸点由低到高的顺序为 $(3)<(4)<(1)<(2)$ 。

凝固点由低到高顺序为 $(2)<(1)<(4)<(3)$ 。