

# 第2章 溶液

## 2.0 引言：溶液及其分类

### 2.1 溶液的浓度

2.1.1 质量分数

2.1.2 摩尔分数或物质的量分数

2.1.3 质量摩尔浓度

2.1.4 体积分数

2.1.5 物质的量浓度

2.1.6 ppm和ppb

### 2.2 溶解度及其经验规律

2.2.1 饱和溶液和溶解度的定义

2.2.2 溶解度的相似相溶规律

2.2.3 过饱和现象

### 2.3 非电解质稀溶液的依数性

2.3.1 蒸气压下降

2.3.2 沸点升高

2.3.3 凝固点降低

2.3.4 渗透压

### 2.4 电解质溶液

2.4.1 Arrhenius的电离学说

2.4.2 强电解质的活度与活度系数

### 2.5 胶体溶液\*

2.5.1 溶胶

2.5.2 大分子溶液

2.5.3 表面活性剂与缔合胶体

2.5.4 胶体溶液的特性及其应用

## 2.0 引言：溶液及其分类

什么是溶液？

溶液（广义）：两种或两种以上的物质组成的均匀、稳定的分散体系

广义溶液的分类：

气态：空气、天然气，通常称为混合气体

固态：黄铜（Cu-Zn），通常称为固溶体或合金

液态：将气体、固体或液体溶于液体。如：盐酸（气/液），  
盐水（固/液），酒类（液/液）

（狭义定义：液态溶液）

## 2.0 引言：溶液及其分类

狭义溶液的分类：

**电解质溶液**：以电解质为分散相，盐、酸、碱水溶液等

**非电解质溶液**：以非电解质为分散相，糖水、白酒等

什么是电解质？

**水溶液**：以水为分散介质，常用(aq.)来表示

**非水溶液**：以非水为分散介质，如碘溶于酒精形成的溶液

## 2.0 引言：溶液及其分类

**溶剂和溶质：**能溶解其它物质的化合物叫溶剂，被溶解的物质叫溶质。气体或固体溶于液体时，液体叫溶剂。两种液体相互溶解时，量多的叫溶剂，量少的叫溶质。

问：含11%乙醇的啤酒与60%乙醇的白酒，何为溶质？何为溶剂？

啤酒 11% 乙醇



白酒 60% 乙醇



# 第2章 溶液

## 2.0 引言：溶液及其分类

### 2.1 溶液的浓度

2.1.1 质量分数

2.1.2 摩尔分数或物质的量分数

2.1.3 质量摩尔浓度

2.1.4 体积分数

2.1.5 物质的量浓度

2.1.6 ppm和ppb

### 2.2 溶解度及其经验规律

2.2.1 饱和溶液和溶解度的定义

2.2.2 溶解度的相似相溶规律

2.2.3 过饱和现象

### 2.3 非电解质稀溶液的依数性

2.3.1 蒸气压下降

2.3.2 沸点升高

2.3.3 凝固点降低

2.3.4 渗透压

### 2.4 电解质溶液

2.4.1 Arrhenius的电离学说

2.4.2 强电解质的活度与活度系数

### 2.5 胶体溶液

2.5.1 溶胶

2.5.2 大分子溶液

2.5.3 表面活性剂与缔合胶体

2.5.4 胶体溶液的特性及其应用

## 2.1 溶液的浓度

### 2.1.1 质量分数

质量分数为溶质的质量与溶液的质量之比，符号为 $\omega$

例：10.0 g NaCl溶于100.0 g水中？

$$\omega(\text{NaCl}) = [10.0 \text{ g} / (10.0 + 100.0) \text{ g}] \times 100\% = 9.1\%$$

一般会用wt%表示质量比，wt为weight的缩写

如何配制10 wt%的NaCl溶液？天平的选择？

## 2.1 溶液的浓度

### 2.1.2 摩尔分数

**摩尔分数**为溶质的摩尔数与溶质及溶剂的总摩尔数之比，符号为 $x$

例：10.0 g NaCl溶于100.0 g水中？

$$n(\text{NaCl}) = 10.0 \text{ g} / 58.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.171 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 100.0 \text{ g} / 18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.56 \text{ mol}$$

$$x(\text{NaCl}) = 0.171 \text{ mol} / (0.171 \text{ mol} + 5.56 \text{ mol}) = 0.298 = 29.8\%$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 5.56 \text{ mol} / (0.171 \text{ mol} + 5.56 \text{ mol}) = 0.702 = 70.2\%$$

一般会用mol%表示摩尔比

如何配制15 mol%的NaCl溶液？

## 2.1 溶液的浓度

### 2.1.3 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度为溶质的物质的量除以溶剂的质量，符号为 $m$ ，单位为mol/kg

例：10.0 g NaCl溶于100.0 g水中？

$$n(\text{NaCl}) = 10.0 \text{ g} / 58.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.171 \text{ mol}$$

$$m(\text{NaCl}) = 0.171 \text{ mol} / (100.0 \times 10^{-3} \text{ kg}) = 1.71 \text{ mol/kg}$$

如何配制2 mol/kg的NaCl溶液？



## 2.1 溶液的浓度

### 2.1.4 体积分数

相同温度、压力下，溶液中某组分混合前的体积和混合前各组分的体积总和之比，符号为 $\varphi$

例：10.0 mL  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶于100.0 mL水中？

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 10.0 \text{ mL} / (10.0 \text{ mL} + 100.0 \text{ mL}) = 0.091 \text{ 或 } 9.1\%$$

一般会用v%表示体积比，v 为volume的缩写

如何配制10 v%的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液？

## 2.1 溶液的浓度

### 2.1.5 物质的量浓度

**物质的量浓度**为溶质的物质的量除以溶液的体积，符号 $c$ ，单位mol/L，常用M简称，如2 M NaCl溶液即为2 mol/L NaCl溶液。缺点是溶液体积随温度略有变化。

例：10.0 g NaCl溶于100.0 g水中？

$$n(\text{NaCl}) = 10.0 \text{ g} / 58.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.171 \text{ mol}$$

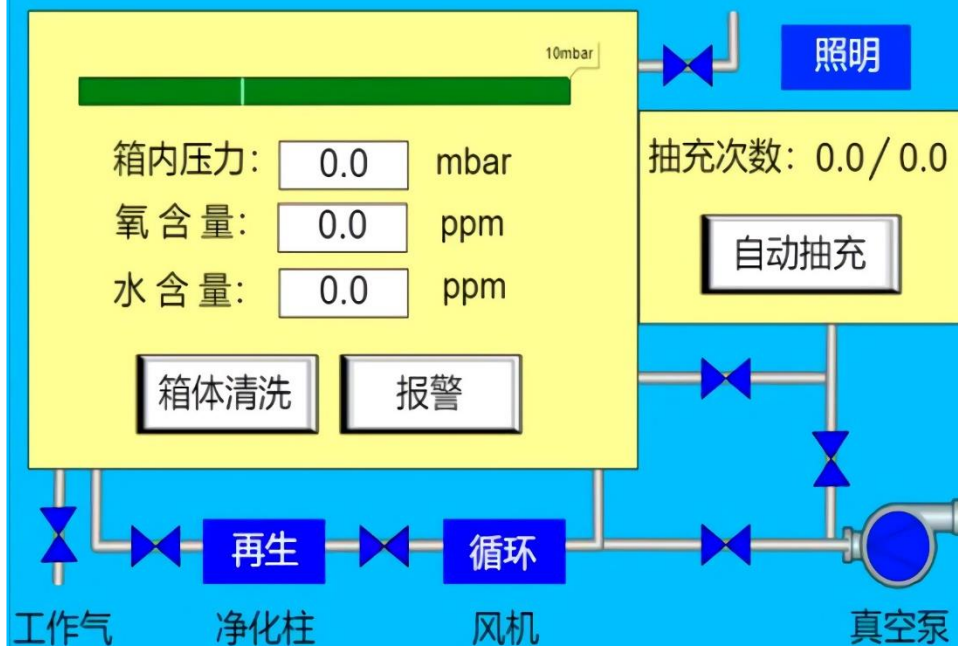
缺少溶液的体积数据

如何配制1.00 mol/L的CuSO<sub>4</sub>溶液？

### 2.1.6 ppm和ppb

ppm (parts per million) 和ppb (parts per billion)：可指质量、物质的量、体积等的比例（**不明确，所以不再使用**）

## 2.1 溶液的浓度



### 循环设定

循环方式: **手动** **自动**  
手动循环: **开** **关**  
氧气高限: 0.0 ppm  
氧气低限: 0.0 ppm  
水汽高限: 0.0 ppm  
水汽低限: 0.0 ppm

### 基本设定

清洗时间: 0.0 分钟  
抽充次数: 0.0 次  
箱压上限: 0.0 毫巴  
箱压下限: 0.0 毫巴  
氧警报上限: 0.0 ppm  
水警报上限: 0.0 ppm

## 2.1 溶液的浓度

### 百分浓度（相对量）：

溶质/溶液，上下单位一致，无量纲

质量分数（质量百分比，符号为 $\omega$ ）

体积分数（体积百分比，符号为 $\varphi$ ）

摩尔分数（物质的量分数，符号为 $x$ ）

### 物质的量浓度（或摩尔浓度）：

溶质/溶液，上下单位不同，量纲：mol/L 或M，符号为 $c$

### 质量摩尔浓度：

溶质/**溶剂**，上下单位不同，量纲：mol/kg，符号为 $m$

掌握各浓度间的相互换算

# 第2章 溶液

## 2.0 引言：溶液及其分类

### 2.1 溶液的浓度

#### 2.1.1 质量分数

#### 2.1.2 摩尔分数或物质的量分数

#### 2.1.3 质量摩尔浓度

#### 2.1.4 体积分数

#### 2.1.5 物质的量浓度

#### 2.1.6 ppm和ppb

## 2.2 溶解度及其经验规律

### 2.2.1 饱和溶液和溶解度的定义

### 2.2.2 溶解度的相似相溶规律

### 2.2.3 过饱和现象

## 2.3 非电解质稀溶液的依数性

### 2.3.1 蒸气压下降

### 2.3.2 沸点升高

### 2.3.3 凝固点降低

### 2.3.4 渗透压

## 2.4 电解质溶液

### 2.4.1 Arrhenius的电离学说

### 2.4.2 强电解质的活度与活度系数

## 2.5 胶体溶液

### 2.5.1 溶胶

### 2.5.2 大分子溶液

### 2.5.3 表面活性剂与缔合胶体

### 2.5.4 胶体溶液的特性及其应用

## 2.2 溶解度及其经验规律



溶解过程是物理变化还是化学变化？

特殊的物理化学过程：伴随一定程度的化学变化，但又与通常的纯化学过程不同，因为用蒸馏、结晶等物理方法仍能很容易使溶质从溶剂中分离出来。

## 2.2 溶解度及其经验规律

溶解过程分两步：

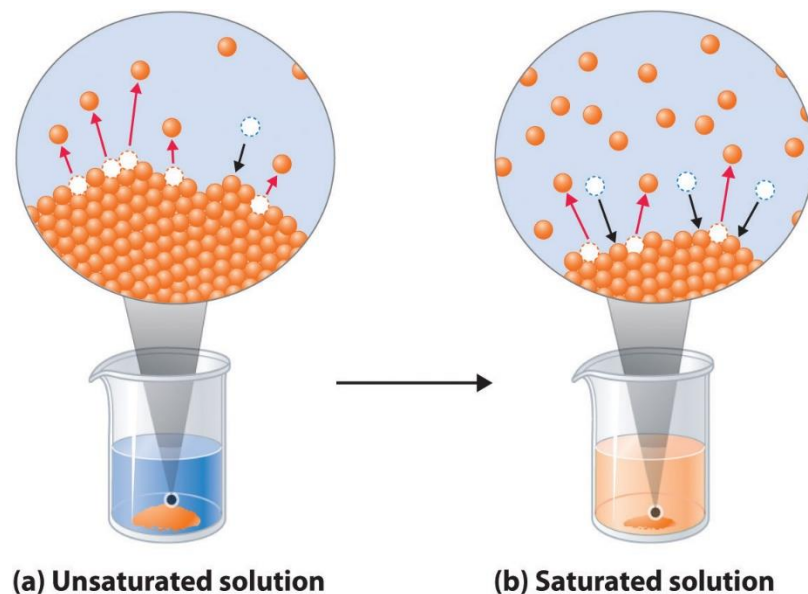
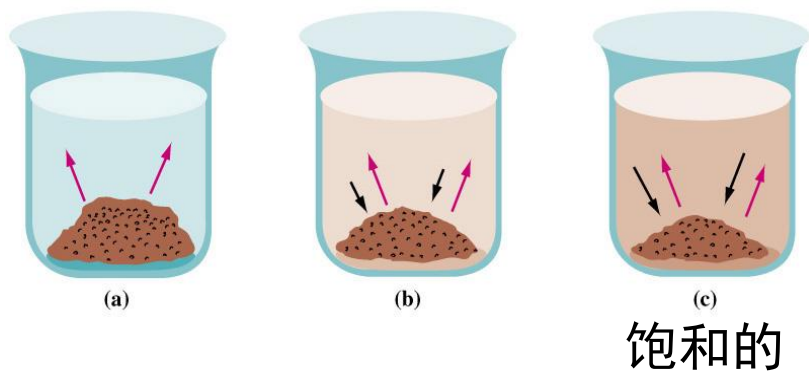
- i) 溶质分子或离子的离散，该过程需吸热以克服原有质点间的吸引力，这个步骤倾向于使溶液体积增大；
- ii) 溶剂分子与溶质分子间产生新的结合，即“溶剂化”过程，这是放热的、体积缩小的过程。

上述二因素制约整个过程是放热还是吸热，体积是增大还是减小。

## 2.2.1 饱和溶液和溶解度

### 饱和溶液与溶解度：

溶解过程也是一个双向的动态平衡过程。达到平衡时，与溶质固体共存的溶液叫饱和溶液。在一定温度与压力下，一定量饱和溶液中溶质的含量叫溶解度。习惯上常用100 g溶剂所能溶解溶质的最大克数表示溶解度。（IUPAC建议用饱和溶液的浓度 $c_b$ 表示溶解度 $s_b$ ，单位为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ）。





## 2.2.1 饱和溶液和溶解度

**溶解度：** 每100克水中溶解的物质的量（克/100克水）

25 °C , 100克水中可溶解 （克）

$\text{ZnCl}_2$  432 ;  $\text{PbCl}_2$  0.99;  $\text{HgS}$   $1.47 \times 10^{-25}$

**易溶：**  $> 1$  克

**微溶：** 0.01~1 克

**难溶：**  $< 0.01$  克

严格地说，绝对不溶物不存在

## 2.2.1 饱和溶液和溶解度

### 几种物质的溶解度

化合物	溶解度/(g/100g H <sub>2</sub> O) (0°C)	溶解度/(g/100g H <sub>2</sub> O) (100 °C)	其他溶剂
NaOH	42	347	难溶于乙醚
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.9	102	难溶于酒精
BaSO <sub>4</sub>	0.00022	0.00041	难溶于苯

化合物	温度(0°C)	压力(kPa)	溶解度/(cm <sup>3</sup> /100g H <sub>2</sub> O)
NH <sub>3</sub>	20	93.2	65300
NH <sub>3</sub>	20	266	126000

不同溶质在同一溶剂中的溶解度不同；同一溶质在不同溶剂中的溶解度不同；溶解度受温度影响；气体溶解度也受压力影响。

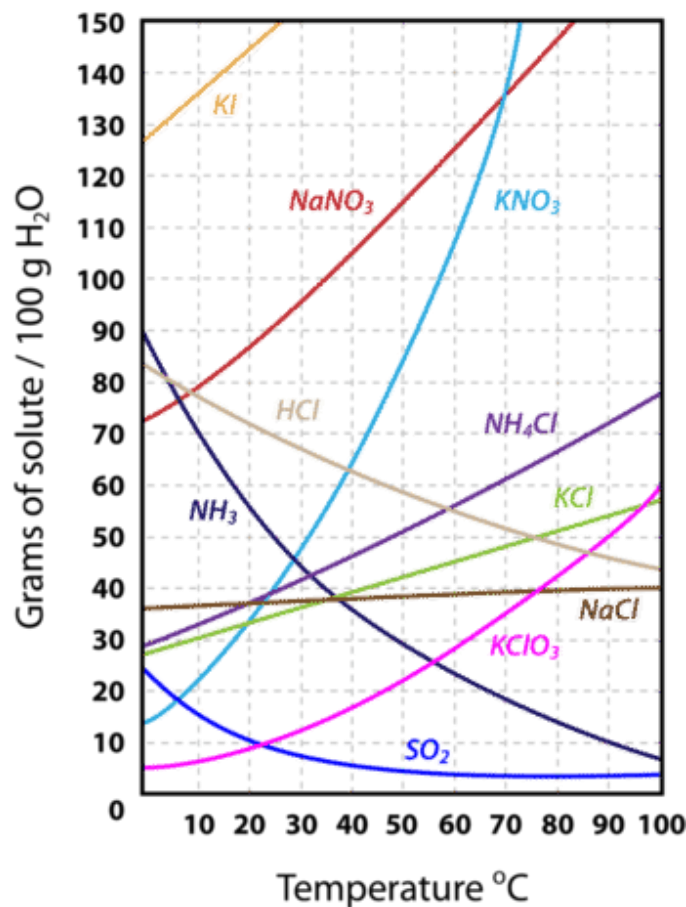
## 2.2.1 饱和溶液和溶解度

外界条件：温度及压力对固体溶解度的影响

固体溶质：温度有明显的影响，而压力影响极小，描述溶解度时一般只注明温度而不必注明压力。

一般随温度升高而增大（有些物质会降低，如 $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 等）

应用：结晶与重结晶  
海水制盐



## 2.2.1 饱和溶液和溶解度

外界条件：温度及压力对气体溶解度的影响

气体溶质：温度与压力均有明显影响，需同时注明温度与压力，并且因为气体不易称重而便于量体积，所以常用气体体积表示溶解度。

一般随温度升高而减小，随压力增大而增大

生活知识：鱼类生活在冷水中；打开汽水瓶大量气体冒出……

## 2.2.1 饱和溶液和溶解度

### 溶质本身：不同物质溶解度比较

- i) 溶质分子或离子的离散，该过程需吸热以克服原有质点间的吸引力；
- ii) 溶剂分子与溶质分子间产生新的结合，即“溶剂化”过程，是放热的。

晶格能 (Lattice enthalpy)

$$\Delta H_L^\ominus \propto \frac{1}{r_+ + r_-}$$

水合焓 (Hydration enthalpy)

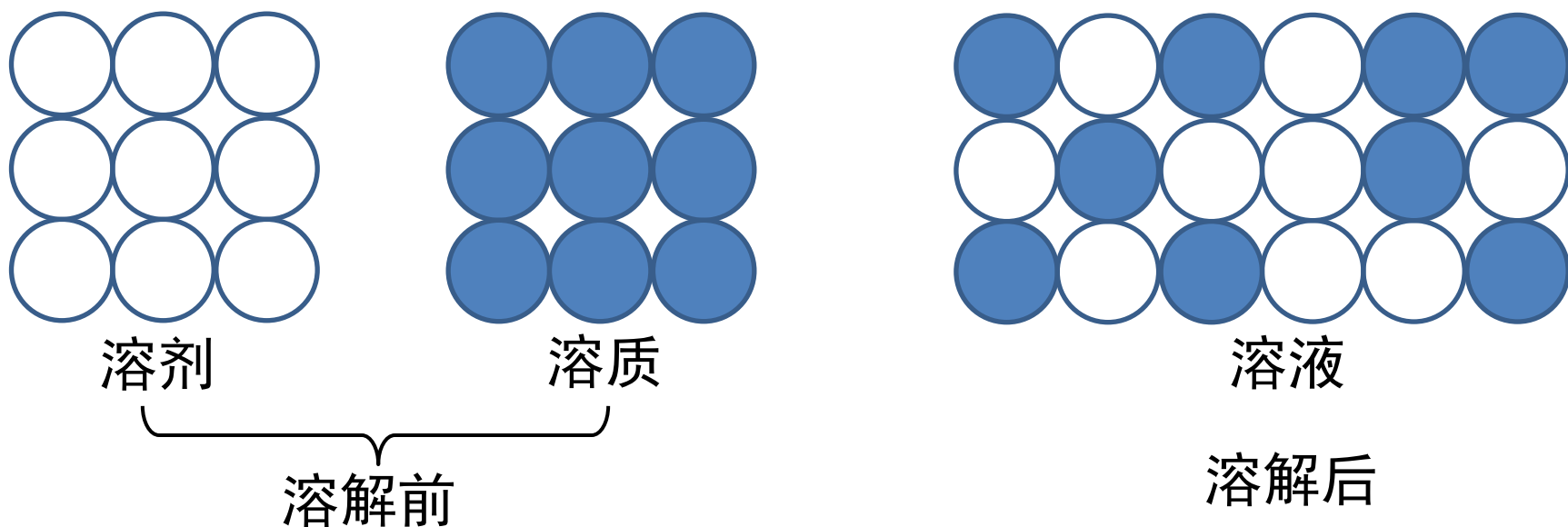
$$\Delta_{\text{hyd}} H \propto \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$$

规律：离子半径相差越大，溶解度越大

Mg(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup> 离子小，需要较小的离子OH <sup>-</sup> 产生沉淀
MgSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	Ba <sup>2+</sup> 离子大，需要较大的离子SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 产生沉淀

## 2.2.2 溶解度的相似相溶规律

### 溶剂的影响：相似相溶原理



### 溶质与溶剂的结构相似则易溶

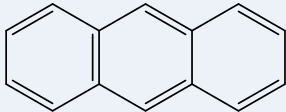
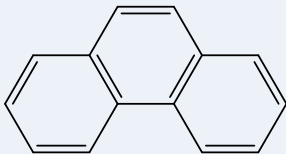
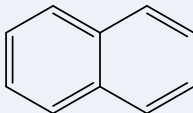
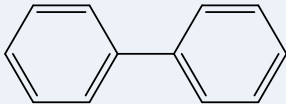
$\text{H}_2\text{O}$ 可以与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 无限混溶，与 $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ 有限相溶，因为 $-\text{OH}$ 相同， $\text{H}$ 与 $\text{C}_2\text{H}_5$ 比较接近，但 $\text{H}$ 与 $\text{C}_5\text{H}_9$ 相差较大； $\text{H}_2\text{O}$ 与煤油（ $\text{C}_8\sim\text{C}_{16}$ 烷烃）不相溶，但 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与煤油部分相溶。

## 2.2.2 溶解度的相似相溶规律

溶剂的影响：相似相溶原理

苯的熔点：5.5 °C

固体烃类的熔点与在苯中的溶解度(25 °C，溶质摩尔分数)

溶质	熔点/°C	溶解度 (x溶质)
蒽 $C_{14}H_{10}$ 	218	0.008
菲 $C_{14}H_{10}$ 	100	0.21
萘 $C_{10}H_8$ 	80	0.26
联二苯 $C_{12}H_{12}$ 	69	0.39

结构相似的一类固体，熔点越低，其分子间作用力越近似于液体，在液体中的溶解度也越大。

## 2.2.2 溶解度的相似相溶规律

### 溶剂的影响：相似相溶原理

几种气体的沸点和在水中的溶解度

气体	沸点 /K	0 °C, 101 kPa下在水中溶解度
		cm <sup>3</sup> /100 g H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	20	2.1
N <sub>2</sub>	78	2.4
O <sub>2</sub>	90	4.9
Cl <sub>2</sub>	239	461.0

结构相似的一类气体，**沸点越高，分子间作用力越近**  
**似于液体**，在液体中的溶解度也越大。

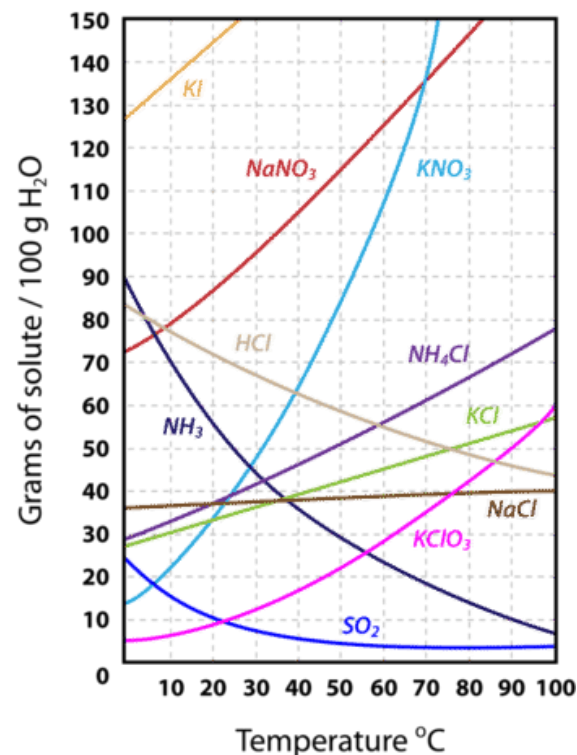


## 2.2.3 过饱和现象

**过饱和现象：**溶液中溶质的含量超过平衡状态所能溶解的最高量，此种溶液称为过饱和溶液，属于一种暂时的不稳定的非平衡状态。一旦受到外部扰动，立即析出过剩的结晶，达到平衡态。

**产生原因：**分子或离子由无序运动到有序排列困难。物质结构越复杂越容易发生过饱和现象，如NaAc比NaCl容易过饱和。

**利弊：**突然析出影响纯度，也可充分利用于提纯（如教材中硼砂和糖的提纯）。



# 第2章 溶液

## 2.0 引言：溶液及其分类

### 2.1 溶液的浓度

#### 2.1.1 质量分数

#### 2.1.2 摩尔分数或物质的量分数

#### 2.1.3 质量摩尔浓度

#### 2.1.4 体积分数

#### 2.1.5 物质的量浓度

#### 2.1.6 ppm和ppb

### 2.2 溶解度及其经验规律

#### 2.2.1 饱和溶液和溶解度的定义

#### 2.2.2 溶解度的相似相溶规律

#### 2.2.3 过饱和现象

## 2.3 非电解质稀溶液的依数性

### 2.3.1 蒸气压下降

### 2.3.2 沸点升高

### 2.3.3 凝固点降低

### 2.3.4 渗透压

## 2.4 电解质溶液

### 2.4.1 Arrhenius的电离学说

### 2.4.2 强电解质的活度与活度系数

## 2.5 胶体溶液

### 2.5.1 溶胶

### 2.5.2 大分子溶液

### 2.5.3 表面活性剂与缔合胶体

### 2.5.4 胶体溶液的特性及其应用

## 2.3 非电解质稀溶液的依数性

非电解质稀溶液是溶液的理想化抽象（理想溶液），有共同的规律性。类似于气体研究中的理想气体，溶液研究中的稀溶液在化学发展中占有重要地位（先简单再复杂，先理想再实际）。

**依数性：**不同溶液的特性不同，如颜色、黏度等，但有几种性质是一般稀溶液所共有的，**这类性质与浓度有关，而与溶质的性质无关**，并且测定了一种性质还能推算其它几种性质。奥斯特瓦尔德把这类性质命名为“依数性” (Colligative properties)。

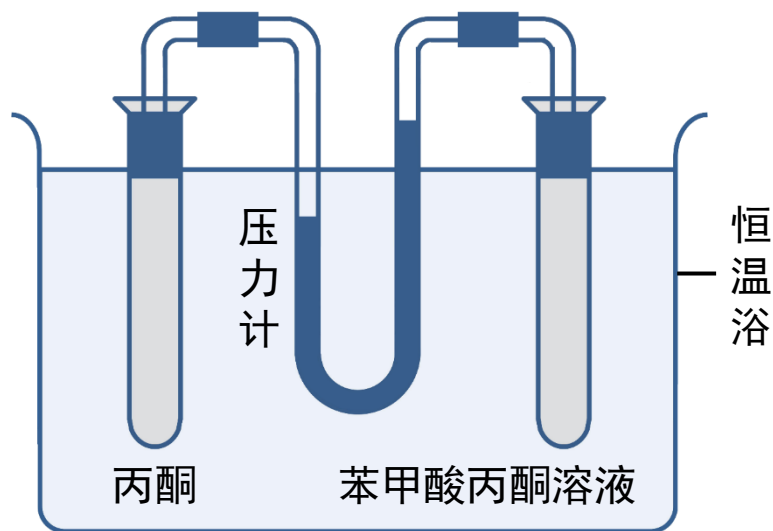
Wilhelm Ostwald

（威廉-奥斯特瓦尔德）(1853-1932) 拉脱维亚裔德国化学家，现代物理化学奠基人之一，获1909年Nobel化学奖

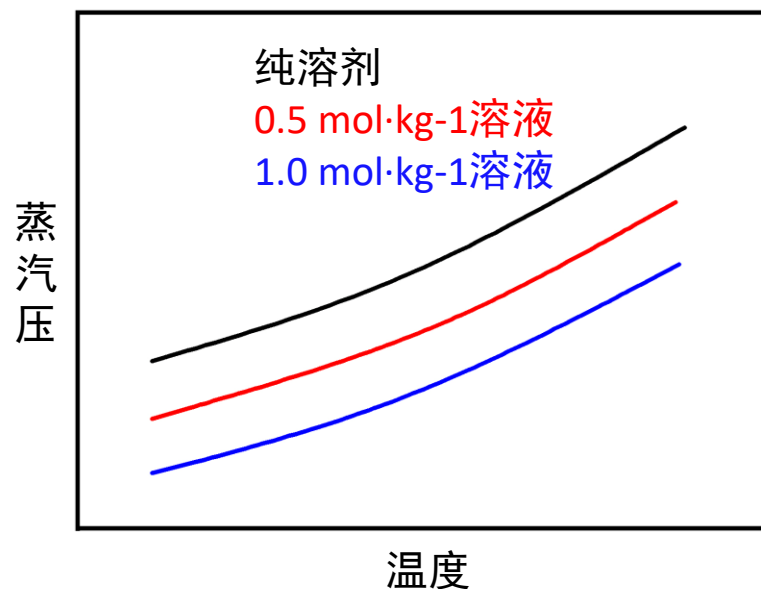
蒸气压下降  
沸点升高  
凝固点降低  
渗透压

## 2.3.1 蒸气压下降

**现象：**溶液的蒸气压比纯溶剂低，溶液浓度越大，蒸气压下降越多。



溶液蒸气压的下降



纯溶剂与溶液蒸气压曲线

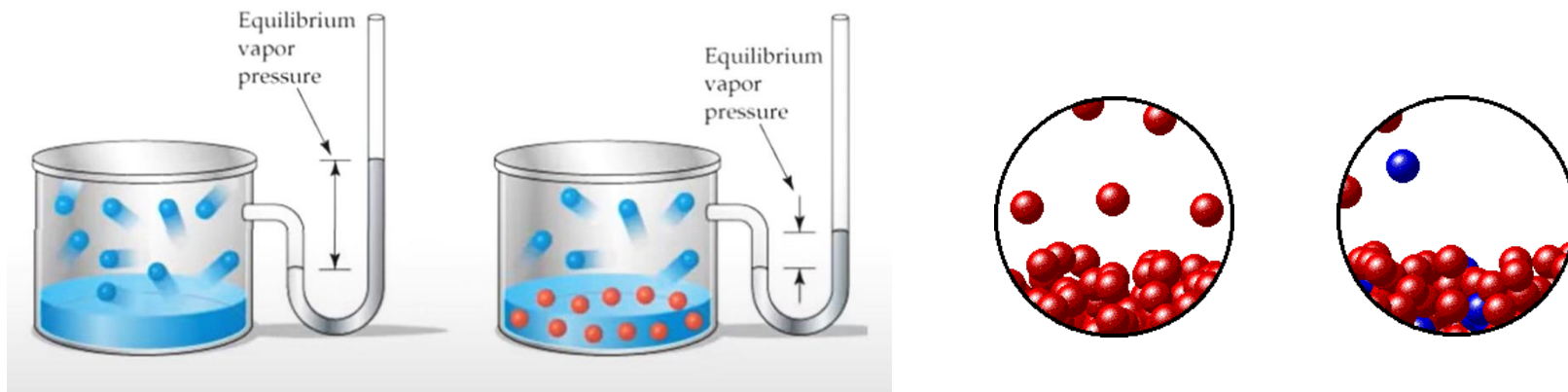
## 2.3.1 蒸气压下降

**Raoult（拉乌尔）定律**（初为经验公式，后经热力学论证）

在非挥发性、非电解质稀溶液中，溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂的物质的量分数。

$$P = P_0 x_1$$

$p_0$ 表示一定温度下纯溶剂的蒸气压。 $p$ 表示同温度时溶液的蒸气压， $x_1$ 表示溶剂在溶液中的物质的量分数。



溶液的表面被部分溶质分子占据使溶剂分子进入气相的几率下降。

溶液很稀时可推导出 $\Delta p = km$ ， $k = p_0 M / 1000$ ， $m$ 为质量摩尔浓度

## 2.3.1 蒸气压下降

Raoult（拉乌尔）定律的应用：

$$p = p_0 x_1$$

### 1. 计算溶液的蒸气压

**例2-2：**已知20.0 °C时水的饱和蒸气压为2.34 kPa，将17.1 g蔗糖（ $M_w = 342$ ）与3.00 g尿素（ $M_w = 60.0$ ）分别溶于100 g水中，计算这两种溶液的蒸气压。

2.32 kPa

### 2. 计算摩尔质量

**例2-3：**已知20.0 °C时苯的蒸气压为9.99 kPa。现称取1.07 g苯甲酸乙酯溶于10.0 g苯中，测得溶液蒸气压为9.49 kPa，试求苯甲酸的摩尔质量。

158 g/mol

## 2.3.2 沸点升高

什么是沸点？

蒸气压等于外压时对应的温度

- 溶液的蒸气压下降导致沸点升高
- 溶液的浓度越大，蒸气压下降的越大，沸点升的越高

根据Raoult定律， $\Delta p = km$ ：

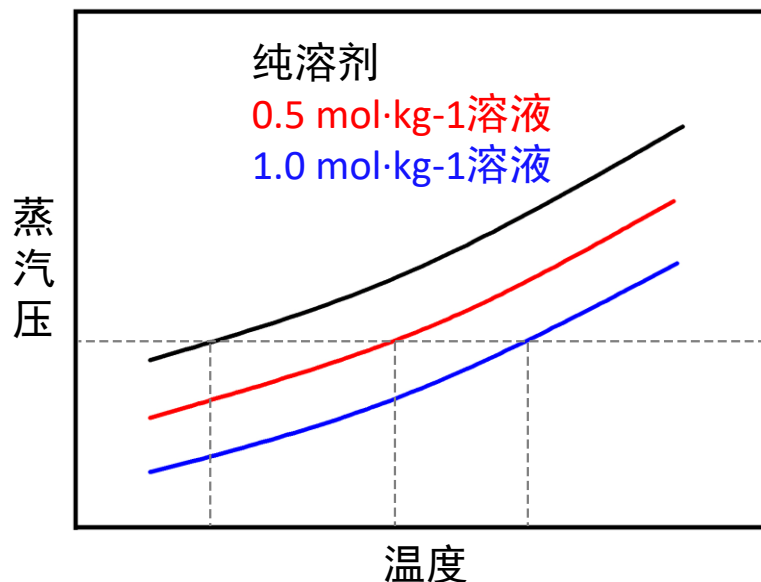
$$\Delta T_b \propto \Delta p$$

即  $\Delta T_b = k'\Delta p = K_b m$

$$\Delta T_f = K_f m$$

式中 $K_b$ 是(摩尔)沸点升高常数，单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ ，与溶剂的摩尔质量、沸点和气化热有关。该值可由理论推算，也可由实验测定。直接测定不同浓度的稀溶液的沸点升高值，将其对浓度作图，所得直线斜率即是。

$$K_b = RT^2M/(\Delta H \times 1000)$$



## 2.3.2 沸点升高

沸点升高公式的应用：

$$\Delta T_b = K_b m$$

1. 计算沸点升高常数（参见例2-4）

2. 计算摩尔质量

例：烟草中有害成分尼古丁的最简化学式为 $C_5H_7N$ 。今将496 mg尼古丁溶于10.0 g水，所得溶液在101 kPa下的沸点是100.17 °C，求尼古丁的分子式。

解：查表2-8可知水的摩尔沸点升高常数为 $0.513 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，

根据 $\Delta T_b = K_b m$ ，

$$(100.17 - 100) \text{ }^\circ\text{C} = 0.513 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times (496 \times 10^{-3} \text{ g}/M) / (10.0 \times 10^{-3} \text{ kg})$$

$$\text{可求得 } M = \dots\dots\dots = 150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad C_{10}H_{14}N_2 (162 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$



## 2.3.3 凝固点降低

什么是凝固点？

固—液达到平衡，两相的蒸气压相等时对应的温度

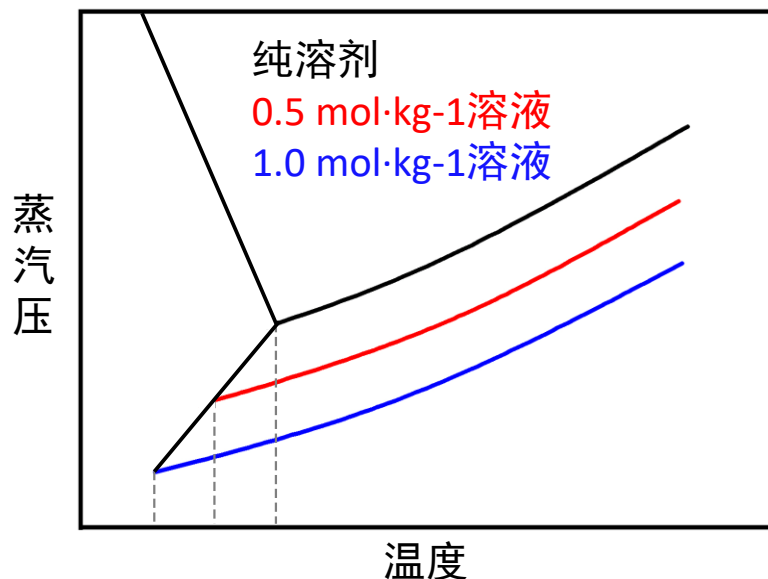
- 溶液的蒸气压下降导致凝固点降低
- 溶液的浓度越大，蒸气压下降的越大，凝固点降的越低

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$K_f = RT^2 M / (\Delta H \times 1000)$$

$K_f$ 为摩尔凝固点降低常数，与溶剂的凝固点、摩尔质量和熔化热有关

用凝固点降低法测摩尔质量，准确度优于蒸气压法和沸点法（为什么？）。对挥发性溶质不能用沸点法或蒸气压法测定摩尔质量，而可用凝固点法。



## 2.3.3 凝固点降低

**例：**将2.50 g蔗糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 溶解在253.0 g水中；将5.20 g未知物溶解在1000 g水中，两溶液在同一温度结冰，求未知物的摩尔质量。

**分析：**根据 $\Delta T_f = K_f m$ 以及两种溶液在同一温度结冰，说明两种溶液的质量摩尔浓度相同，假设未知物的摩尔质量为M

$$m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = (2.50 \text{ g}/342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(253.0 \times 10^{-3} \text{ kg})$$

$$m(\text{未知物}) = (5.20 \text{ g}/M \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(1000 \times 10^{-3} \text{ kg})$$

$$(2.5 \text{ g}/342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(253 \times 10^{-3} \text{ kg}) = (5.20 \text{ g}/M \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(1000 \times 10^{-3} \text{ kg})$$

$$M = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## 2.3.3 凝固点降低



40%的乙二醇和60%的软水混合成的汽车防冻液，防冻温度为 $-25^{\circ}\text{C}$



冬天松树的叶子常青而不冻，提前储存了大量糖分，使叶液冰点降低

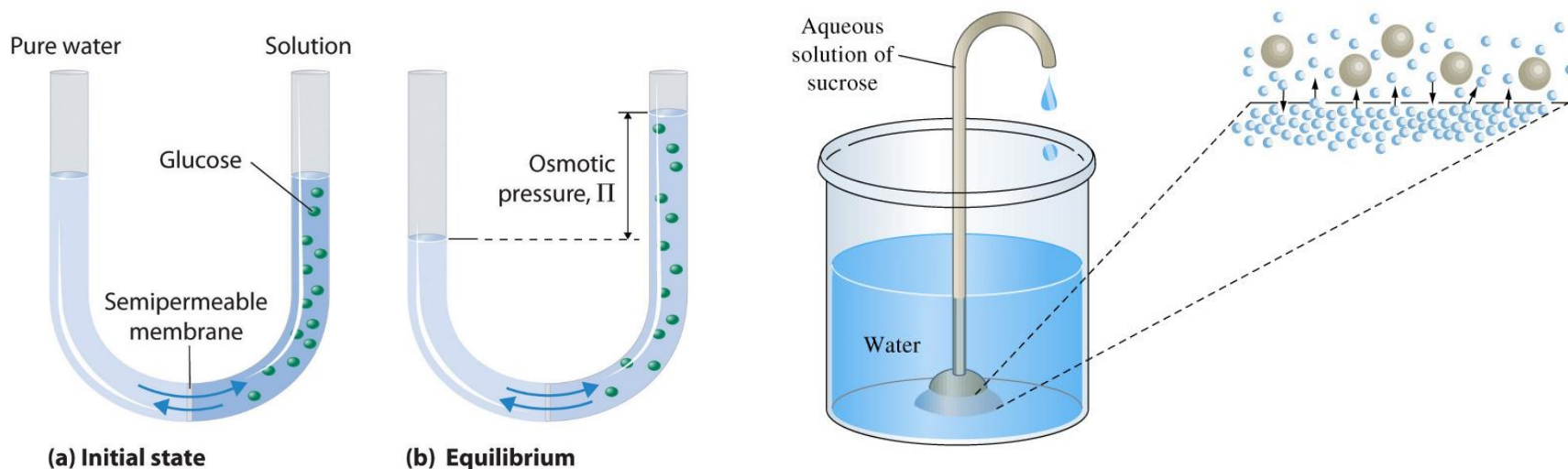
## 2.3.4 渗透压

### 渗透现象与渗透压

**渗透：**动植物的膜组织以及人造火棉胶膜都是半透膜，其特性是溶剂分子可自由通过，而溶质分子则不能。

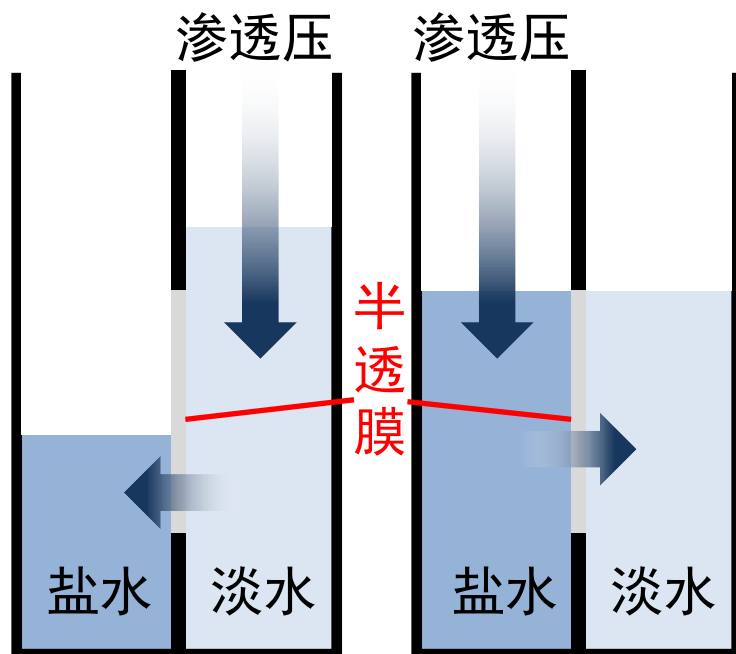
**渗透压(osmotic pressure)：**溶剂分子是由蒸气压较高的部位向较低的部位移动，使液面升高。**刚刚足以阻止发生渗透过程所外加的压力。**

半透性的本质尚未完全清楚，对渗透压的机理也难一致。



## 2.3.4 渗透压

### 渗透现象的应用

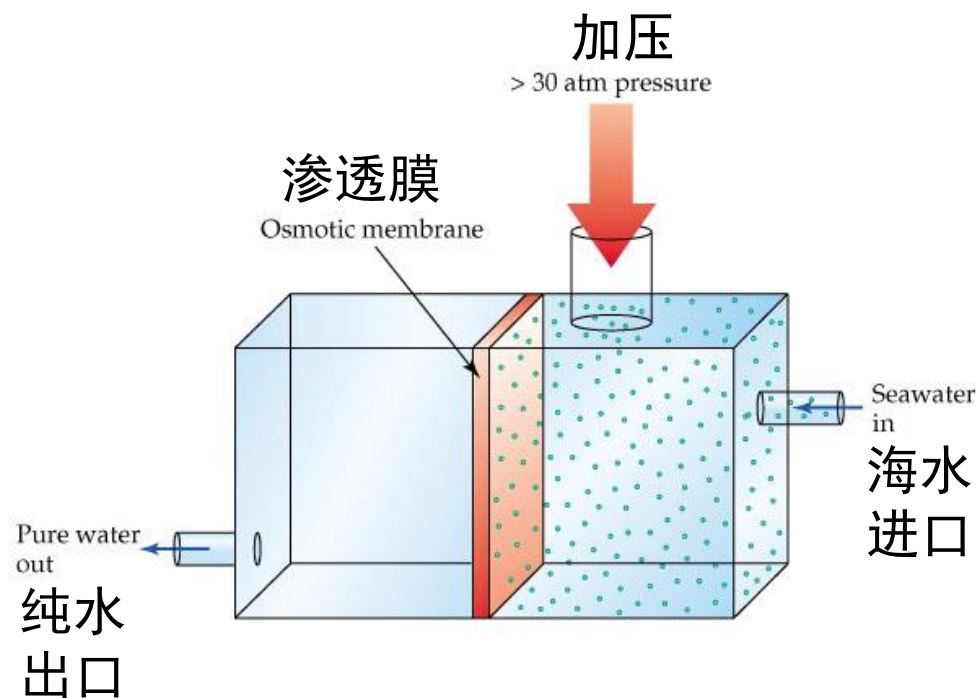


渗透原理

反渗透原理

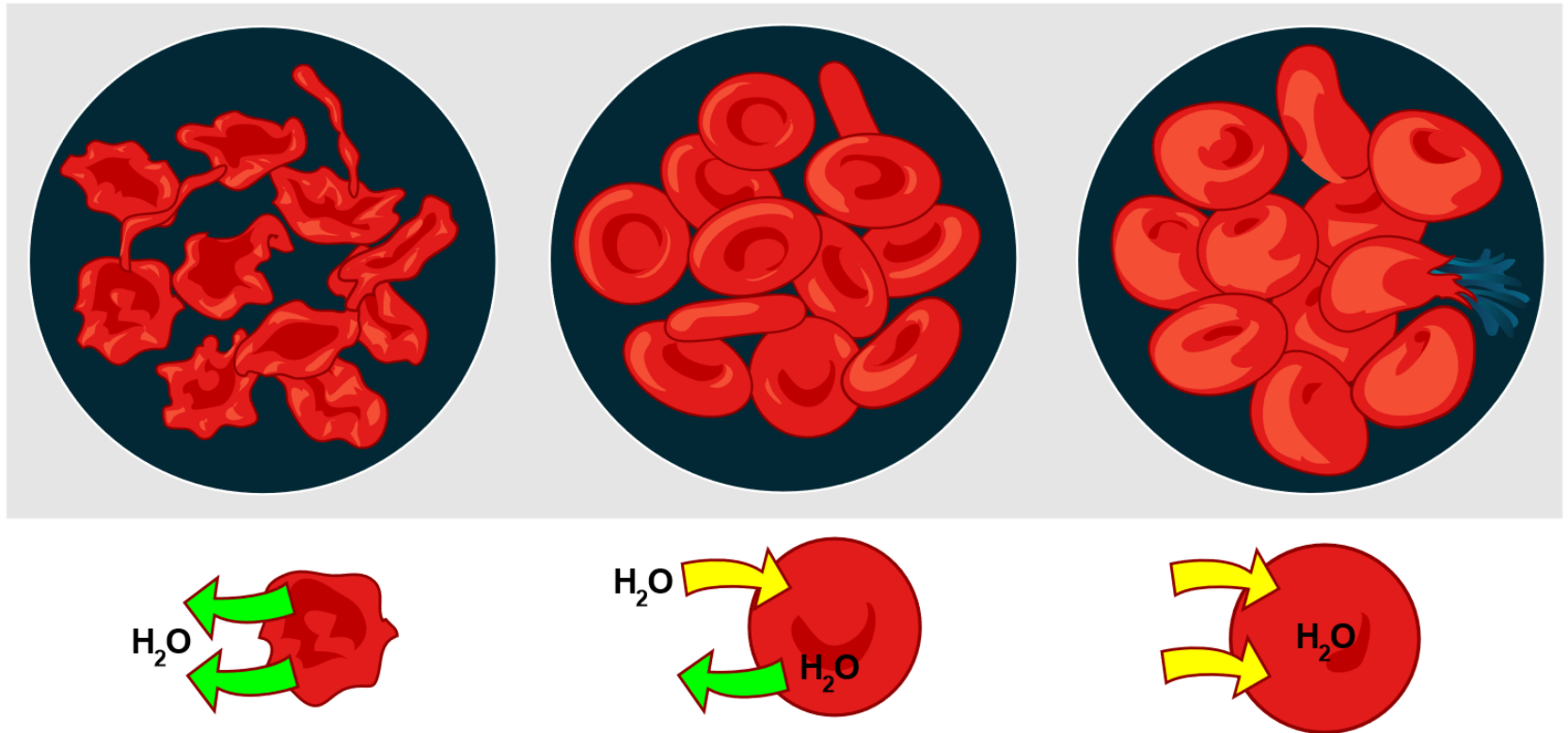
**反渗透：**外加在溶液上的压力超过了溶液的渗透压，则溶液中的溶剂分子可以通过半透膜向纯溶剂方向扩散。

### 海水淡化原理



## 2.3.4 渗透压

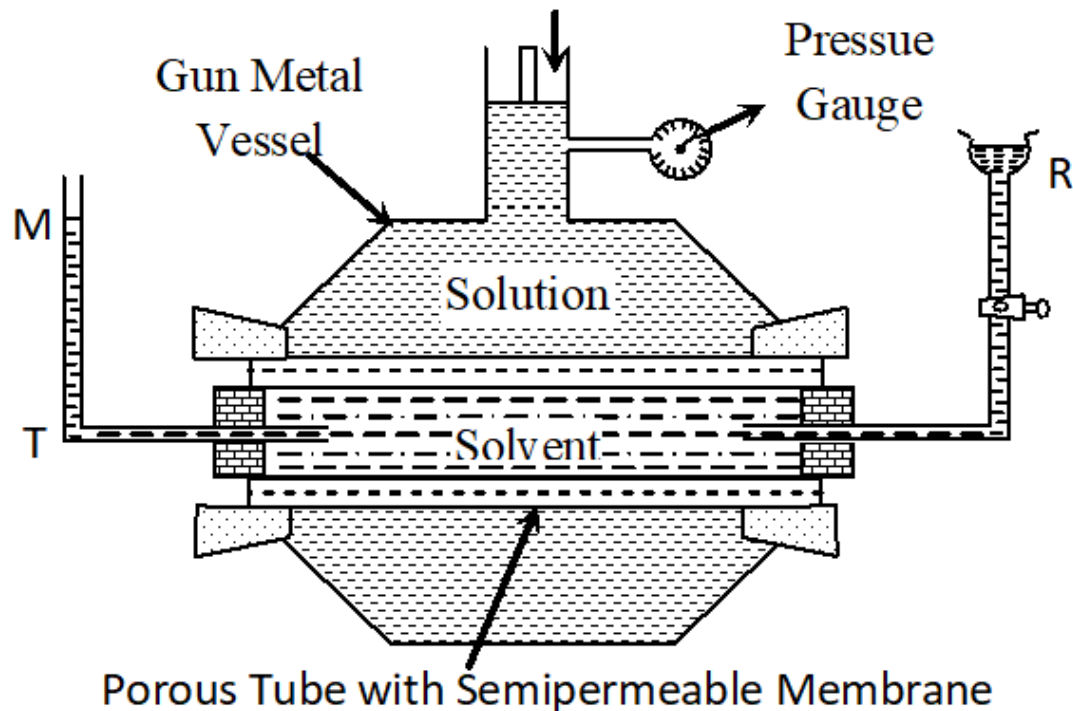
**渗透压的医学意义：**渗透压在生物体内是调节细胞内外水分和组织间体液平衡的主要机制。





## 2.3.4 渗透压

### 渗透压的测定



从右侧漏斗加水至左侧M刻度。当中间溶液口处无外加压力时，该液面会上升，而左侧纯水管的液面M会下降；如维持M液面不变，需加压 $p$ ，即为渗透压。

## 2.3.4 渗透压

渗透压  $\Pi$  与溶质浓度  $c$  和温度  $T$  的定量关系 (1877, 普费弗Pfeffer)

在 0 °C 时不同浓度蔗糖溶液的渗透压

浓度 $c/(\text{g}\cdot\text{dm}^{-3})$	渗透压 $\pi/\text{atm}$	$\frac{\pi}{c}/(\text{atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
10.03	0.68	0.068
20.14	1.34	0.067
40.60	2.75	0.068
61.38	4.04	0.066

在一定温度下，渗透压  $\Pi$  与浓度  $c$  成正比，浓度  $c$  用  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  表示， $c$  的倒数则是含 1g 溶质的溶液体积  $V$ ，因而  $\Pi/c =$  常数， $\Pi V =$  常数 (与波义耳定律相似)

1% 蔗糖溶液在不同温度的渗透压

温度 $T/\text{K}$	渗透压 $\pi/\text{atm}$	$\frac{\pi}{T}\times 10^3/(\text{atm}\cdot\text{K}^{-1})$
273	0.648	2.37
287	0.691	2.41
295	0.721	2.44
309	0.746	2.41

$\Pi/T =$  常数

与查理定律相似



## 2.3.4 渗透压

1885年，van't Hoff经仔细的分析计算宣布，稀溶液的渗透压定律与理想气体定律相似，可表述为

$$\Pi V = nRT \text{ 或 } \Pi = n/VRT$$

式中各量单位： $\Pi$ — kPa， $T$ — K， $V$ — 溶液体积 $\text{dm}^3$ ， $n/V$ — 溶液浓度 $(\text{mol dm}^{-3})$ ， $R$ —  $8.31 \text{ kPa}\cdot\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

Jacobus Henricus van't Hoff (范霍夫)

1852-1911, 1901年获诺贝尔奖

—— 让想象力飞翔的化学家



稀溶液的渗透压可用于测摩尔质量，对摩尔质量很大的化合物，有独到的优点

## 2.3.4 渗透压

例：人类血浆的凝固点为272.59 K，问310 K时血浆的渗透压为多少？与血浆等渗的葡萄糖和生理盐水的摩尔浓度各为多少？

解  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

$$\Delta T_f = (273.15 - 272.59) \text{ K} = 0.56 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} m &= \Delta T_f / K_f = 0.56 \text{ K} / 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \\ &= 0.301 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

## 2.3.4 渗透压

对于稀的水溶液  $c \approx m = 0.301 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.301 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

由  $\Pi V = nRT$  得：

$$\begin{aligned}\Pi &= cRT = 0.301 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 310 \text{ K} \\ &= 775 \text{ kPa}\end{aligned}$$

与血浆等渗的葡萄糖浓度与血浆的质量摩尔浓度相等，即为  $0.301 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。生理盐水为  $\text{NaCl}$  水溶液。 $\text{NaCl}$  溶于水离解成  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ，质点数增加一倍。因此，与血浆等渗的生理盐水质量摩尔浓度为：

$$0.301 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1/2 = 0.150 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.1505 \quad \text{四舍六入五留双}$$

# 第2章 溶液

## 2.0 引言：溶液及其分类

## 2.1 溶液的浓度

### 2.1.1 质量分数

### 2.1.2 摩尔分数或物质的量分数

### 2.1.3 质量摩尔浓度

### 2.1.4 体积分数

### 2.1.5 物质的量浓度

### 2.1.6 ppm和ppb

## 2.2 溶解度及其经验规律

### 2.2.1 饱和溶液和溶解度的定义

### 2.2.2 溶解度的相似相溶规律

### 2.2.3 过饱和现象

## 2.3 非电解质稀溶液的依数性

### 2.3.1 蒸气压下降

### 2.3.2 沸点升高

### 2.3.3 凝固点降低

### 2.3.4 渗透压

## 2.4 电解质溶液

### 2.4.1 Arrhenius的电离学说

### 2.4.2 强电解质的活度与活度系数

## 2.5 胶体溶液

### 2.5.1 溶胶

### 2.5.2 大分子溶液

### 2.5.3 表面活性剂与缔合胶体

### 2.5.4 胶体溶液的特性及其应用

## 2.4 电解质溶液

### 什么是电解质？

本身具有离子导电性或在一定条件下（熔融或水溶液）能够呈现离子导电性的物质。

$c_B$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	$\Delta T_f$ (实验值) /K			$\Delta T_f$ (计算值) /K
	KNO <sub>3</sub>	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	
0.01	0.03587	0.03606	0.0300	0.01858
0.05	0.17180	0.17580	0.1294	0.09290
0.10	0.33310	0.34700	0.2420	0.18580
0.50	1.41400	1.69200	1.0180	0.92900

电解质溶液的行为与理想溶液相差很大，即使是在浓度不大时

如何解释？

## 2.4 电解质溶液

### 阿伦尼乌斯（Arrhenius）“电离学说”

1. 由于溶剂作用，电解质在溶液中**电离**成带电的质点（ $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ，**多个质点**）；
2. 正负离子不停地运动，相互碰撞又结合在一起。所以电解质是部分电离，电离的多少用**电离度**表示。溶液越稀电离度越大。产生的质点都会对依数性、导电性贡献，由此可测量计算电离度；
3. 电解质溶液之所以能导电是因为有离子存在，而 不是导入电流才产生离子。电场的作用是使离子发生迁移，发生电极反应。单位体积中离子越多，导电的能力就越强。

**缺陷：**把所有电解质看成部分电离不符合事实。



Svante August  
Arrhenius  
1859-1927  
瑞典化学家  
1903年Nobel化学奖

——架起化学与物理的桥梁

## 2.4 电解质溶液

强电解质在水溶液中是完全电离的，但正、负离子间或离子与溶剂间存在的相互作用较大，离子的实际浓度不能够准确反应其作用，而用“**活度**”来代替。

### 有效离子浓度——离子活度( $a$ )

实际浓度  $c$  与活度  $a$  的关系为：  $a = \gamma c$  ( $\gamma$  为活度系数)

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_1 z_2 \sqrt{\frac{1}{m^{\ominus}}} \quad (25^{\circ}\text{C}) \qquad I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$z_1$ 、 $z_2$  为正负离子电价数的绝对值； $I$  为离子强度，与离子浓度和电价数有关

影响  $\gamma$  的因素：

1. 离子浓度：浓度越小， $\gamma$  越趋于 1；
2. 离子电荷：离子电荷越大， $\gamma$  越小。

# 第2章 溶液

## 2.0 引言：溶液及其分类

## 2.1 溶液的浓度

### 2.1.1 质量分数

### 2.1.2 摩尔分数或物质的量分数

### 2.1.3 质量摩尔浓度

### 2.1.4 体积分数

### 2.1.5 物质的量浓度

### 2.1.6 ppm和ppb

## 2.2 溶解度及其经验规律

### 2.2.1 饱和溶液和溶解度的定义

### 2.2.2 溶解度的相似相溶规律

### 2.2.3 过饱和现象

## 2.3 非电解质稀溶液的依数性

### 2.3.1 蒸气压下降

### 2.3.2 沸点升高

### 2.3.3 凝固点降低

### 2.3.4 渗透压

## 2.4 电解质溶液

### 2.4.1 Arrhenius的电离学说

### 2.4.2 强电解质的活度与活度系数

## 2.5 胶体溶液

### 2.5.1 溶胶

### 2.5.2 大分子溶液

### 2.5.3 表面活性剂与缔合胶体

### 2.5.4 胶体溶液的特性及其应用



# 2.5 胶体溶液

分散体系依据分散相粒径大小可分为：溶液、胶体溶液、悬浊液和乳浊液

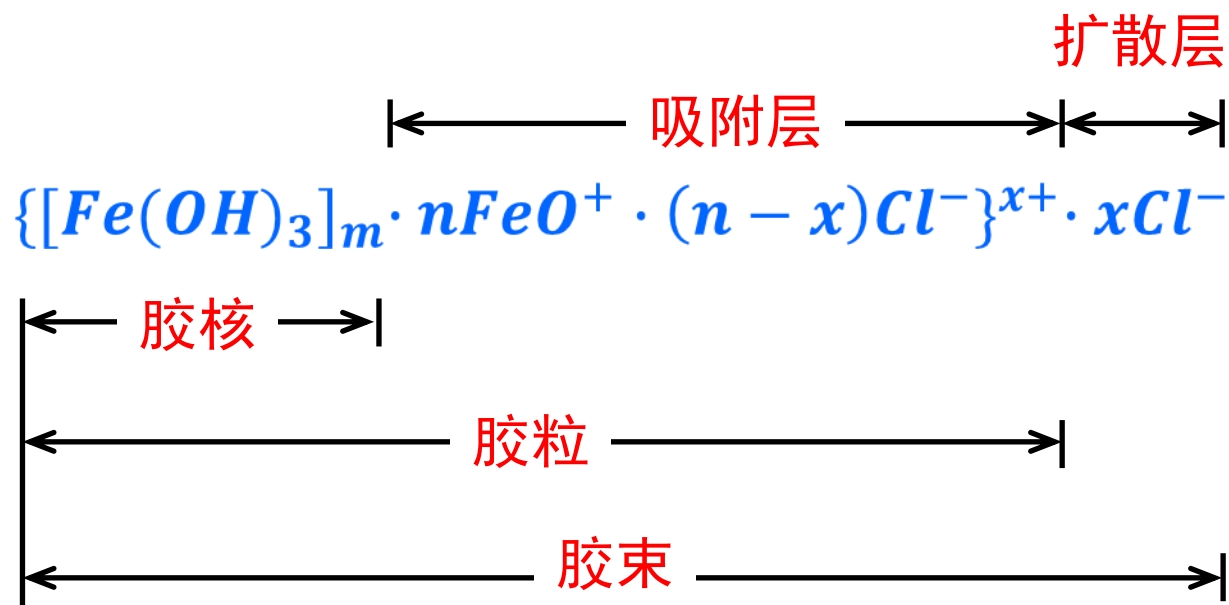
溶液		悬浊液和乳浊液
真溶液(一般溶液)	胶体溶液	(粗分散体系)
< 1 nm	1~1000 nm	> 1000 nm
分散相 为分子或离子	分散相为分子/离子的团 聚体	分散相为分子/离子的 团聚体
均相、稳定	非均相、稳定（不稳定）	非均相、不稳定
盐水、糖水	血液、墨水	泥浆、牛奶

胶体溶液包括溶胶、大分子溶液和缔合胶体三种类型

## 2.5.1 溶胶

**溶胶：** 固态胶体粒子分散于液态介质中形成溶胶。

**结构：**

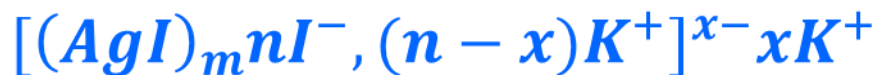


**特点：** **热力学不稳定性**（分散相的颗粒小，表面积大，表面能高，有聚结成大颗粒沉淀的趋势）、**动力学稳定性**（电解质离子吸附在胶核表面形成双电层而使胶体粒子稳定）。

## 2.5.1 溶胶

例：  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{AgI} \downarrow$  过量的 **KI** 作稳定剂

胶团的结构表达式：



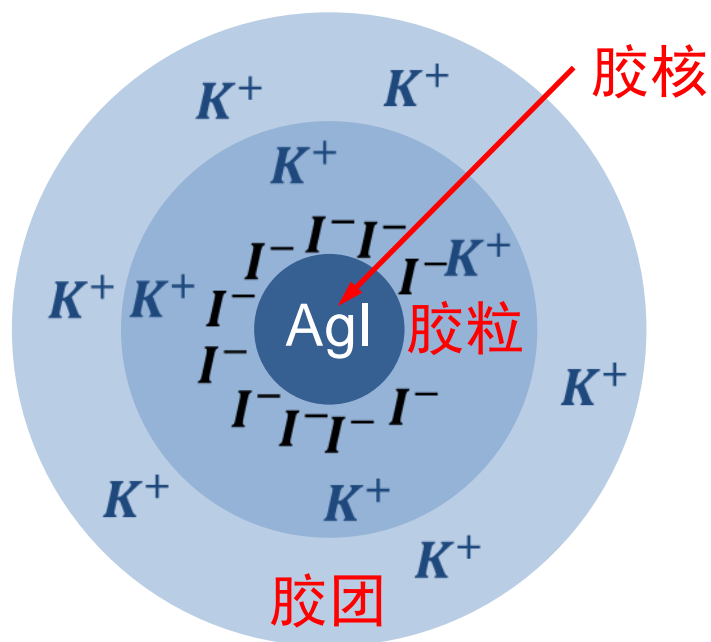
胶核

吸附层

扩散层

胶粒 (负电胶体)

胶团(束) (电中性)



思考：当  $\text{AgNO}_3$  过量呢？

## 2.5.1 溶胶

### 溶胶的制备：

制备溶胶必须使分散相粒子的大小落在胶体分散体系的范围之内，并加入适当的稳定剂。制备方法大致可分为两类：

- 1) **分散法**：用机械、化学等方法使固体的粒子变小。如研磨法、**胶溶法**、超声波分散法等；
- 2) **凝聚法**：使分子或离子聚结成胶粒。如**化学凝聚法**、物理凝聚法等。

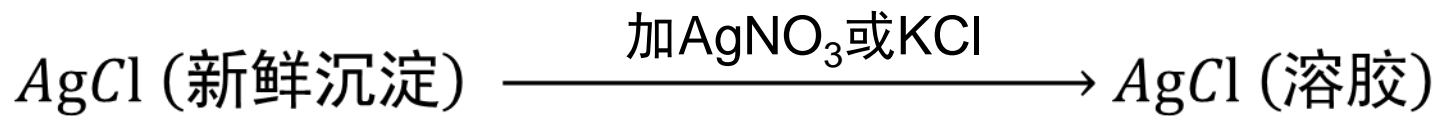
用这两种方法直接制出的粒子称为原级粒子。视具体制备条件不同，这些粒子又可以聚集成较大的次级粒子。通常所制备的**溶胶中粒子的大小不是均一的**，是一个多级分散体系。

## 2.5.1 溶胶

### 溶胶的制备：胶溶法

**胶溶法**又称**解胶法**，仅仅是将新鲜的凝聚胶粒**重新分散**在介质中形成溶胶，**并加入适当的稳定剂**。这种稳定剂又称**胶溶剂**。根据胶核所能吸附的离子而选用合适的电解质作胶溶剂。

例如：



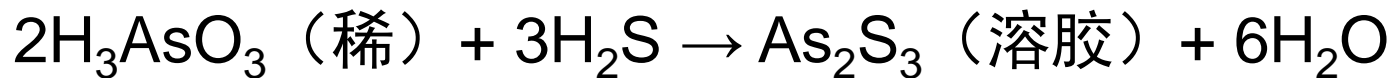
## 2.5.1 溶胶

### 溶胶的制备：化学凝聚法

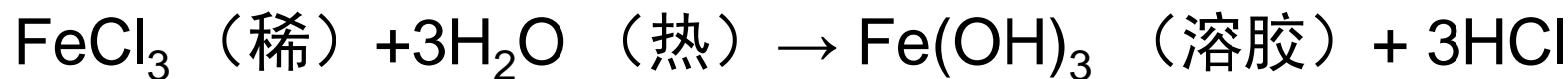
通过各种化学反应使生成物呈过饱和状态，使初生成的难溶物微粒结合成胶粒，在少量稳定剂存在下形成溶胶，这种稳定剂一般是某一过量的反应物。

例如：

复分解反应制硫化砷溶胶



水解反应制氢氧化铁溶胶



## 2.5.2 大分子溶液

**大分子溶液**：蛋白质、淀粉、橡胶、动物胶、植物胶等溶于水或其他溶剂，也是一种胶体溶液。

一般大分子溶液不带电荷，其稳定性是高度溶剂化造成的，因此称为**亲液胶体**(lyophilic colloid)。实际上是均匀体系，溶解和沉淀是可逆的，也叫**可逆胶体**。一般的溶胶也称憎液胶体(lyophobic colloid)。向不稳定的溶胶加入足量的大分子溶液可以保护胶体的稳定性。

实验室淀粉水溶液用途？

碘的检测

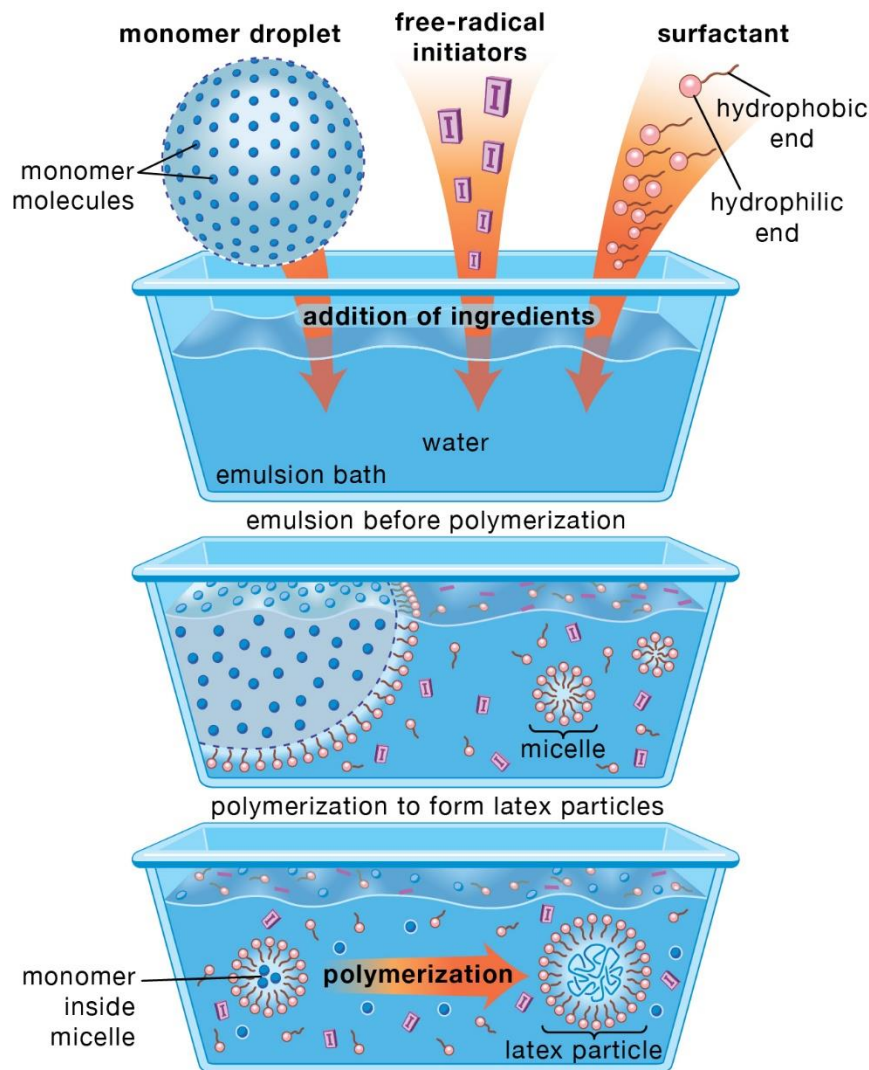
实验室鸡蛋清水溶液用途？

$\text{NaPO}_3/\text{Na}_3\text{PO}_4$   $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

## 2.5.3 表面活性剂与缔合胶体

**表面活性剂与缔合胶体：**表面活性剂是能够显著降低水的表面张力的一类物质。如肥皂（ $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-\text{Na}^+$ ），由亲水的极性基和亲油的非极性基组成，有负离子型、正离子型、两性和非离子型等类型。

表面活性剂溶于溶剂中，当浓度在一定范围（0.01-0.02 mol/L）内，许多表面活性剂分子聚集形成胶体大小的球形、棒形或层形胶束。

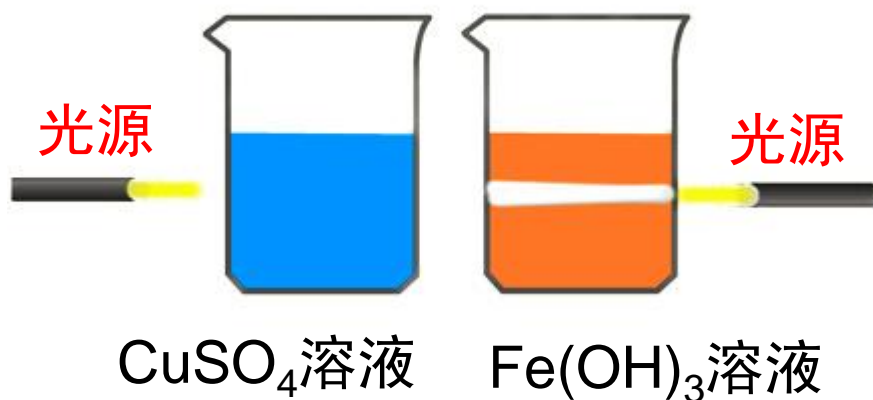




## 2.5.4 胶体溶液的特性及其应用

### 1) 光学特性 -----Tyndal 效应

当一束光线通过胶体，从入射光的垂直方向能看到一条**浑浊发亮的光柱**。这种现象叫做**丁铎尔效应** (英国物理学家John Tyndall, 1820-1893)，**丁铎尔效应是由于胶粒对光线散射而形成的**。



真溶液也有散射，但由于粒径小，散射很弱

悬浊液或乳浊液中，粒径大，发生反射

普化实验中用激光笔观测Fe(OH)<sub>3</sub>胶体的形成

## 2.5.4 胶体溶液的特性及其应用

- 2) 电泳 ----- 指溶胶在电场作用下，带电胶粒向异性电极的运动。
- 3) 渗析 ----- 半透膜能让分子、离子自由通过，而不让体积较大的胶粒通过，这种方法称为渗析(dialysis)。在外电场作用下的渗析称为电渗析。
- 4) 聚沉 ----- 往溶胶中加入适量电解质使带电胶粒吸附相反电荷，破坏了胶粒间的排斥作用，溶胶则有块状或絮状沉淀形成，这种现象叫聚沉(coagulation)。适当控制条件，溶胶可转变成凝胶(gel)，称为胶凝，是聚沉的特殊阶段。凝胶无两相分离，是含有溶剂的冻状物或其干燥状态。

# 本章小结

## 2.1 溶液的浓度

概念：百分浓度、物质的量浓度、质量摩尔浓度

换算：分子量 $M$ 和密度 $\rho$ 是换算的条件

## 2.2 溶解度及其经验规律

概念：饱和溶液、溶解度、过饱和现象

规律：溶解度的相似相溶规律

## 2.3 非电解质稀溶液的依数性

蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压

## 2.4 电解质溶液

Arrhenius的电离学说、强电解质的活度与活度系数

## 2.5 胶体溶液

概念：溶胶、大分子溶液、缔合胶体、正（负）电胶体

特性：光学-Tyndall效应、电泳、渗析、聚沉

## 第2章 溶液

---

作业二:

习题: 2.4    2.6    2.9    2.11    2.13

补充题: 试写出碘化银正电胶体及其胶团的表达式, 并说明制备方法。

Thank you !