

第二章 稀溶液的依数性

Chapter 2 Colligative property of dilute solution

第一节 溶液的蒸气压下降

第二节 溶液的沸点升高和凝固点降低

第三节 溶液的渗透压

溶液的
性质

颜色、体积、密度和电导率等；
与溶质的本性及溶剂的相互作用有关。

蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压等；
与溶质本性无关，只与溶质微粒数目有关。



溶液的依数性 (colligative property)

适用条件：稀溶液。

本章讨论难挥发非电解质稀溶液的依数性。

第一节 溶液的蒸气压下降

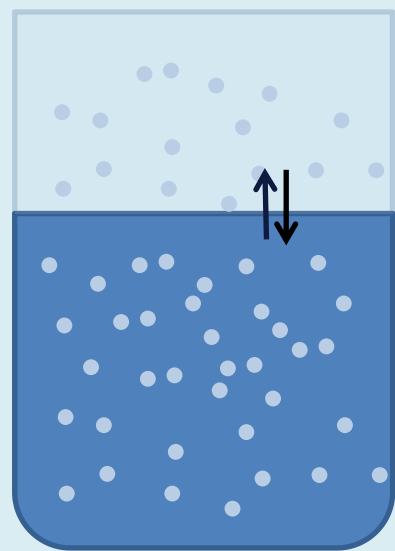
Section 1 The vapor pressure lowering of solution

一、液体的蒸气压

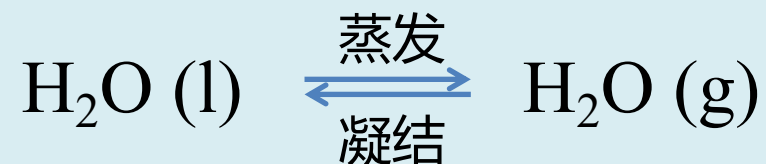
二、溶液蒸气压下降的规律

一、液体的蒸气压 Vapor pressure of liquid

蒸发与凝结



• 溶剂分子



将与液相处于平衡状态的蒸气所具有的压力称为该温度下的饱和蒸气压，简称蒸气压。

用P表示，单位Pa， kPa。

图2-1 纯溶剂蒸发示意图

一、液体的蒸气压 Vapor pressure of liquid

蒸气压的大小与液体的**本性**和**温度**有关。

本性：汽化的难易程度；

温度：蒸发是吸热过程。

表2-1 不同温度下水的蒸气压

温度/K	273	293	303	373
p/kPa	0.61	2.34	4.25	101.42

固体直接蒸发为气体，称为升华。

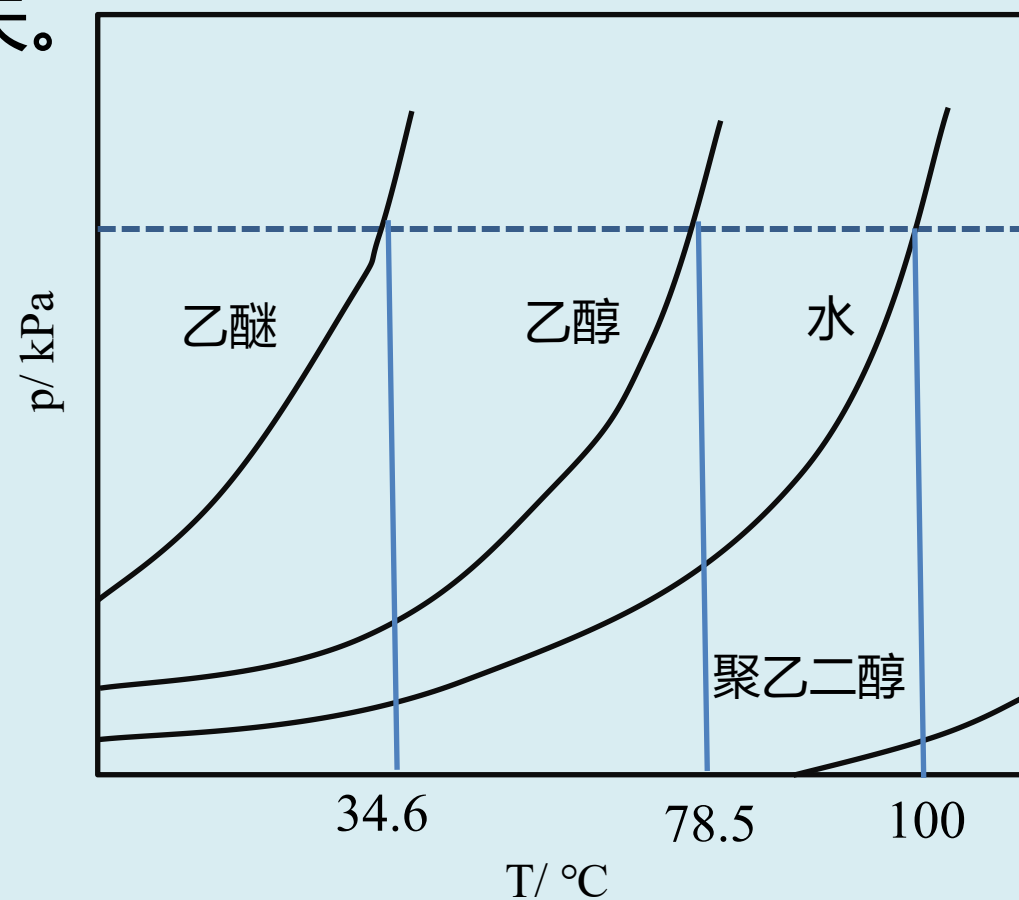
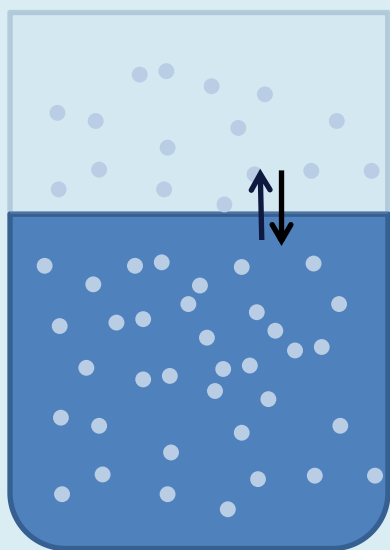


图2-2 几种液体蒸气压与温度的关系图

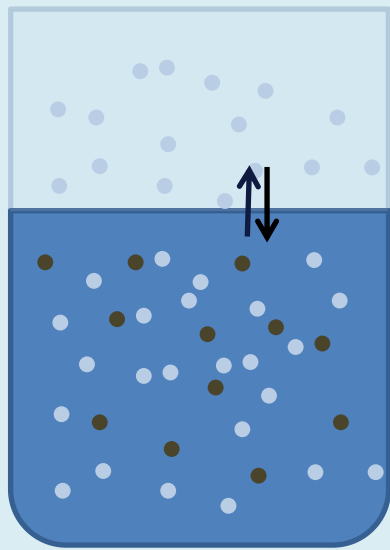
二、溶液蒸气压下降的规律

The law of decreasing vapor pressure of solution

蒸发与凝结



• 溶剂分子



• 溶质分子

(a) 纯溶剂蒸发示意图 (b) 溶液蒸发示意图

图2-3 纯溶剂和溶液蒸发 - 凝结示意图

大量实验证明，一定温度下，**难挥发非电解质稀溶液**的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。此现象称为**溶液的蒸气压下降**（vapor pressure lowering）。

1887年，法国化学家F. M. Raoult,

$$p = p^* x_A$$

二、溶液蒸气压下降的规律

The law of decreasing vapor pressure of solution

1887年，法国化学家F. M. Raoult根据大量实验结果得出经验公式：

拉乌尔定律：
$$p = p^* x_A$$

p ：难挥发非电解质溶液的蒸气压；

p^* ：纯溶剂的蒸气压； x_A ：稀溶液中溶剂的摩尔分数；

若稀溶液由溶剂A和一种溶质B组成，则：

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

Δp ：溶液的蒸气压下降值； x_B ：溶质B的摩尔分数；

适用范围：难挥发非电解质稀溶液。

二、溶液蒸气压下降的规律

The law of decreasing vapor pressure of solution

以浓度表示溶液的组成，稀溶液中， $n_A \gg n_B$ ，则：

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



$$\Delta p = p^* M_A b_B = K b_B$$

(拉乌尔定律)

二、溶液蒸气压下降的规律

The law of decreasing vapor pressure of solution

例2-1 已知293K时水的饱和蒸气压为2.338 kPa，将6.840 g蔗糖（ $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）溶于100.0 g水中，计算蔗糖溶液的质量摩尔浓度和蒸气压分别是多少？

解：蔗糖的摩尔质量为342.0 $g \cdot mol^{-1}$ ，所以溶液的质量摩尔浓度为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{m_A} = \frac{6.840 / 342.0}{100.0 / 1000} = 0.2000 (mol \cdot kg^{-1})$$

二、溶液蒸气压下降的规律

The law of decreasing vapor pressure of solution

例2-1 已知293K时水的饱和蒸气压为2.338 kPa，将6.840 g蔗糖（ $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）溶于100.0 g水中，计算蔗糖溶液的质量摩尔浓度和蒸气压分别是多少？

水的质量摩尔分数为

$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(\text{蔗糖})} = \frac{100.0 / 18.02}{100.0 / 18.02 + 6.840 / 342.0} = \frac{5.549}{5.549 + 0.02000} = 0.9964$$

蔗糖的蒸气压为

$$p = p^* x_A = 2.338 \times 0.9964 = 2.330 \text{ kPa}$$

小结

1. 液体蒸气压：定义、影响因素；
2. 蒸气压下降：定义、规律。
 - * 过饱和蒸气、过饱和溶液

上次课回顾

第一章 绪论 第一节 化学与医学

第二节 分析结果的误差和计算规则

一、误差产生的原因和分类

1. 系统误差

2. 随机误差

二、分析结果的评价

1. 准确度与误差

2. 精密度与偏差

三、提高分析结果准确度的方法

1. 减小和控制系统误差

2. 增加平行测定次数、减小随机误差

四、有效数字及运算规则

1. 有效数字

2. 有效数字的运算规则

上次课回顾

第三节 溶液组成的量度 (线上)

一、物质的量 n, mol

二、物质的量浓度和质量摩尔浓度 $c_B = \frac{n_B}{V}$, $b_B = \frac{n_B}{m_A}$

三、质量分数、体积分数和摩尔分数 $\omega_B = \frac{m_B}{m}$, $\varphi_B = \frac{V_B}{\sum V_i}$, $x_B = \frac{n_B}{n}$

四、质量浓度 $\rho_B = \frac{m_B}{V}$

上次课回顾

第二章 稀溶液的依数性

第一节 溶液的蒸气压下降

1. 蒸气压定义;

2. 蒸气压下降定义、拉乌尔定律: $p = p^* x_A$ $\Delta p = K b_B$

本次课预告

第二节 溶液的沸点升高和凝固点下降

1. 沸点、凝固点定义；
2. 沸点升高、凝固点下降定义、规律和应用。

第三节 溶液的渗透压

1. 渗透现象和渗透压
2. 稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系
3. 电解质稀溶液的依数性
4. 渗透压在医学上的意义

第六章 胶体

- ### 第一节 分散系
1. 分散系的概念
 2. 分散系的分类

- ### 第二节 溶胶
1. 溶胶的基本性质
 2. 胶团结构及溶胶的稳定性
 3. 气溶胶

第二节 溶液的沸点升高和凝固点降低

Section 2 The boiling point elevation and freezing point depression of the solution

一、溶液的沸点升高

二、溶液的凝固点降低

一、溶液的沸点升高 The boiling point elevation of solution

(一) 纯液体的沸点

沸点：液体温度升高至与外界大气压相等，液体沸腾时的温度。

纯液体沸点有恒定值，大小与外界的压力有关。

例：减压蒸馏，高压灭菌。

(二) 溶液的沸点升高

沸点升高：难挥发非电解质溶液的沸点高于纯溶剂的沸点。

原因：溶液蒸气压下降。

一、溶液的沸点升高 The boiling point elevation of solution

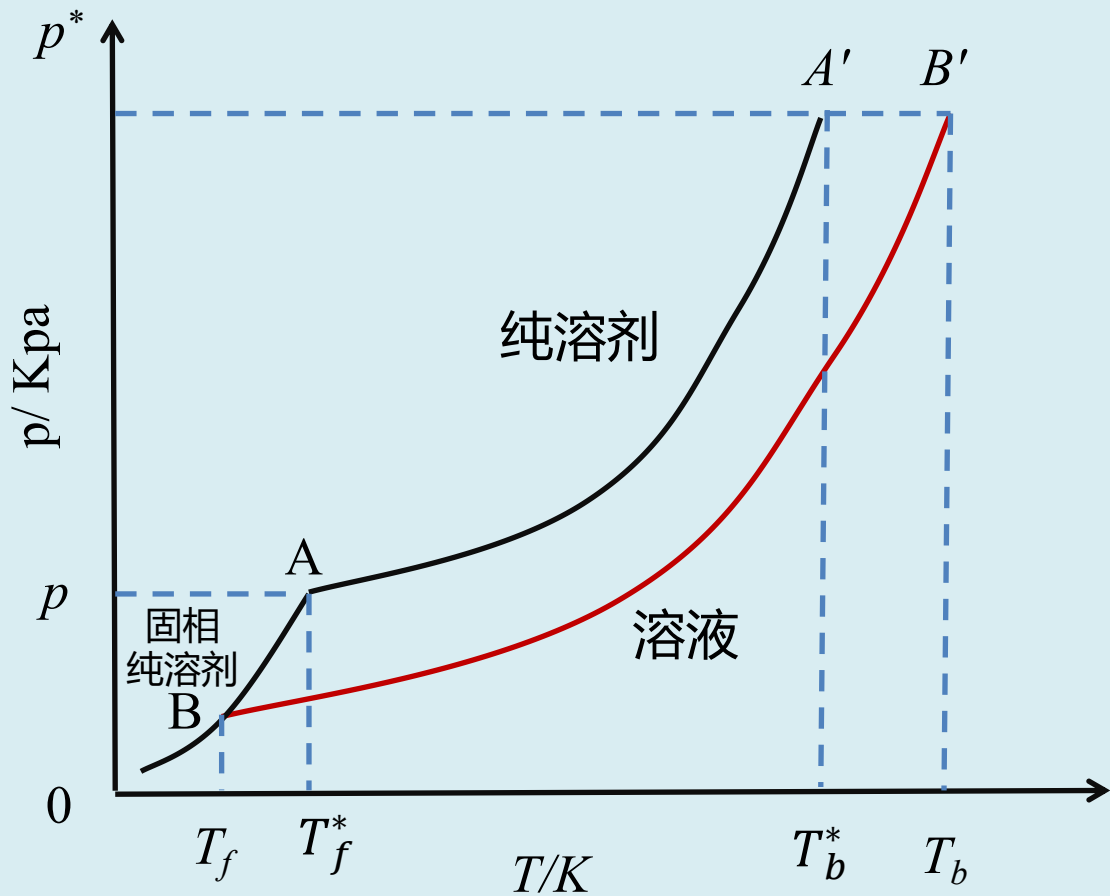


图2-4 溶液沸点的升高和凝固点的降低

根据拉乌尔定律：

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_b &= K' \Delta p \\ \Delta p &= K b_B \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta T_b = K' K b_B = K_b b_B$$

K_b ：溶剂的沸点升高常数；

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

一、溶液的沸点升高 The boiling point elevation of solution

溶液的沸点指溶液刚开始沸腾时的温度。

$$\left. \begin{aligned} b_B &= \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B / M_B}{m_A} \\ \Delta T_b &= K_b b_B \end{aligned} \right\} \Rightarrow M_B = \frac{K_b m_B}{m_A \Delta T_b}$$

一、溶液的沸点升高 The boiling point elevation of solution

例2-2 已知苯的沸点是353.2 K，将2.67 g某难挥发性物质溶于100 g苯中，测得该溶液的沸点升高了0.531 K，求物质的摩尔质量。

解： 已知 $\Delta T_b = 0.531 \text{ K}$ ， $K_b = 2.64 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $m_B = 2.67 \text{ g}$ ， $m_A = 100 \text{ g}$ ，则

$$M_B = \frac{K_b m_B}{m_A \Delta T_b} = \frac{2.64 \times 2.67}{\frac{100}{1000} \times 0.531} = 1.33 \times 10^2 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

该物质的摩尔质量为 $1.33 \times 10^2 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$

二、溶液的凝固点降低 The freezing point depression of solution

(一) 纯液体的凝固点

凝固点：一定外界压力下，物质的固、液两相蒸气压相等而平衡共存时的温度，用 T_f^* 表示。

(二) 溶液的凝固点降低

凝固点降低：溶液的凝固点总是比纯溶剂的凝固点低。

产生原因：溶液蒸气压下降。

二、溶液的凝固点降低 The freezing point depression of solution

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_f = K'' \Delta p \\ \Delta p = K b_B \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta T_f = K'' K b_B = K_f b_B$$

K_f : 溶剂的凝固点降低常数;

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

二、溶液的凝固点降低 The freezing point depression of solution

$$\left. \begin{aligned} b_B &= \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B / M_B}{m_A} \\ \Delta T_f &= K_f b_B \end{aligned} \right\} \Rightarrow M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f}$$

二、溶液的凝固点降低 The freezing point depression of solution

例：将0.638 g尿素溶于250 g水中，测得此溶液的凝固点降低值为0.079 K，试求尿素的摩尔质量。

解：已知 $\Delta T_f = 0.079 \text{ K}$ ， $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $m_B = 0.638 \text{ g}$ ， $m_A = 250 \text{ g}$ ，
则

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f} = \frac{1.86 \times 0.638}{250 \times 0.079} = 0.060 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) = 60 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

尿素的摩尔质量为 $60 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$

小结

1. 纯液体的沸点：定义
2. 溶液的沸点升高：定义、规律
3. 纯液体的凝固点：定义
4. 溶液凝固点降低：定义、规律、应用

* 过热液体、过冷液体

趣味问答：

1. 为什么在冰上撒食盐，冰不断融化，体系的温度会下降？
2. 稀溶液的沸点是否一定比纯溶剂的沸点高？为什么？

练习题

1. 关于蒸气压，下列说法正确的是（ **C** ）
- A. 在纯物质的固态、液态和气态中，固态时蒸气压为零
 - B. 固体物质加热融化后，才产生蒸气压
 - C. 一般情况下，固体、液体或难挥发性非电解质溶液的蒸气压随温度升高而升高
 - D. 溶液蒸气压一定比纯溶剂蒸气压低
 - E. 溶液沸点时，其蒸气压大于大气压

练习题

2. 在273K时，将小块冰投入蔗糖水溶液中，将发生（ **B** ）

A. 冰块逐渐融化，有蔗糖成分结晶逐渐析出

B. 冰逐渐融化成水，蔗糖溶液稀释

C. 冰块和蔗糖水溶液均无变化

D. 蔗糖水溶液中有水结成冰，使冰块增大

E. 冰块逐渐增大，有蔗糖成分结晶析出

练习题

3. 若下列溶液为稀溶液，不能用Raoult定律计算其蒸汽压力的是

(**E**)

A. 葡萄糖溶液

B. 蛋白质溶液

C. 蔗糖溶液

D. 淀粉溶液

E. 乙醇溶液

练习题

4. 配制三苯基甲醇的稀苯溶液，利用凝固点降低法测定三苯基甲醇的摩尔质量，在凝固点时析出的物质是（ C ）

A. 三苯基甲醇

B. 水

C. 苯

D. 三苯基甲醇、苯

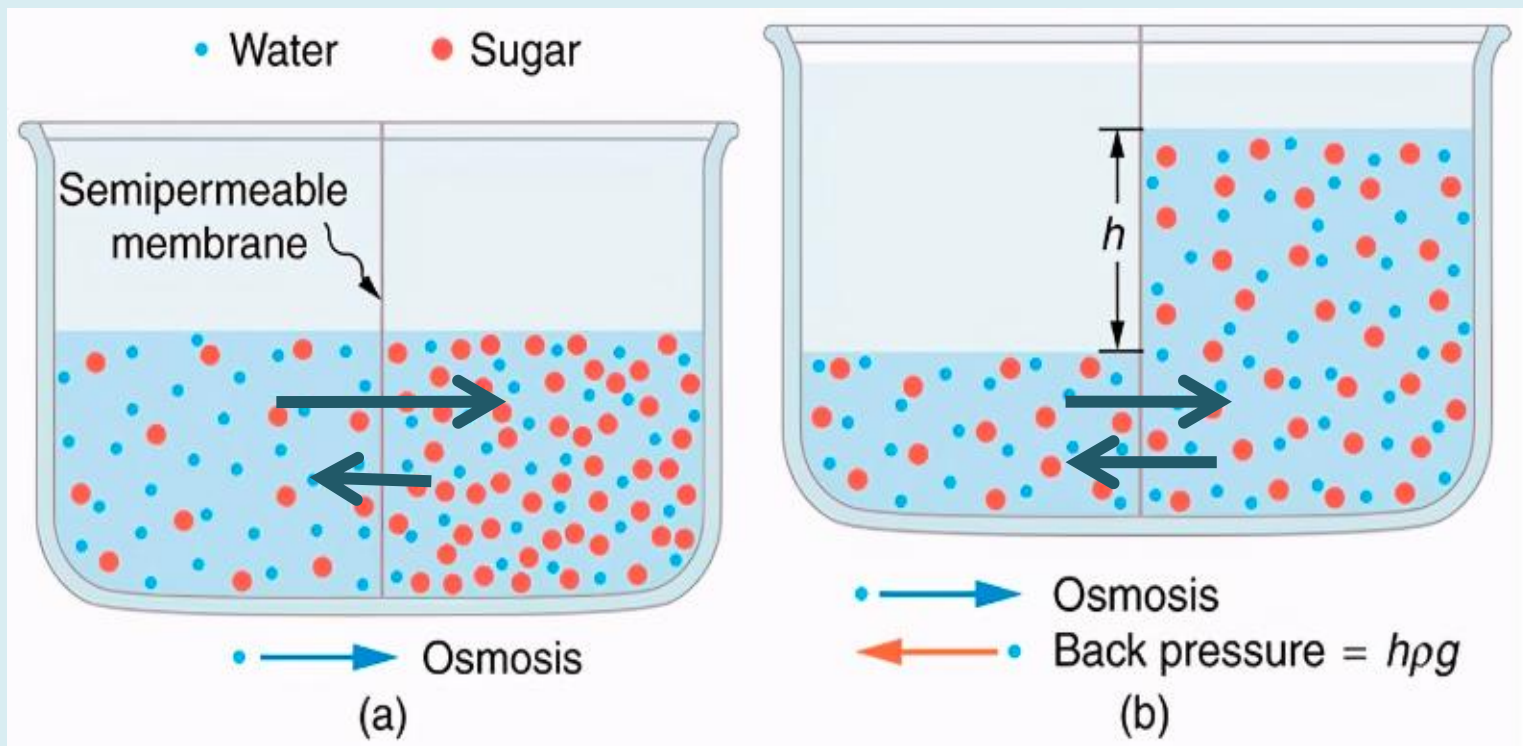
E. 组成复杂的未知物质

第三节 溶液的渗透压

Section 3 The osmotic pressure of the solution

- 一、渗透现象和渗透压
- 二、稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系
- 三、电解质稀溶液的依数性
- 四、渗透压在医学上的意义

一、渗透现象和渗透压 Osmosis and osmotic pressure



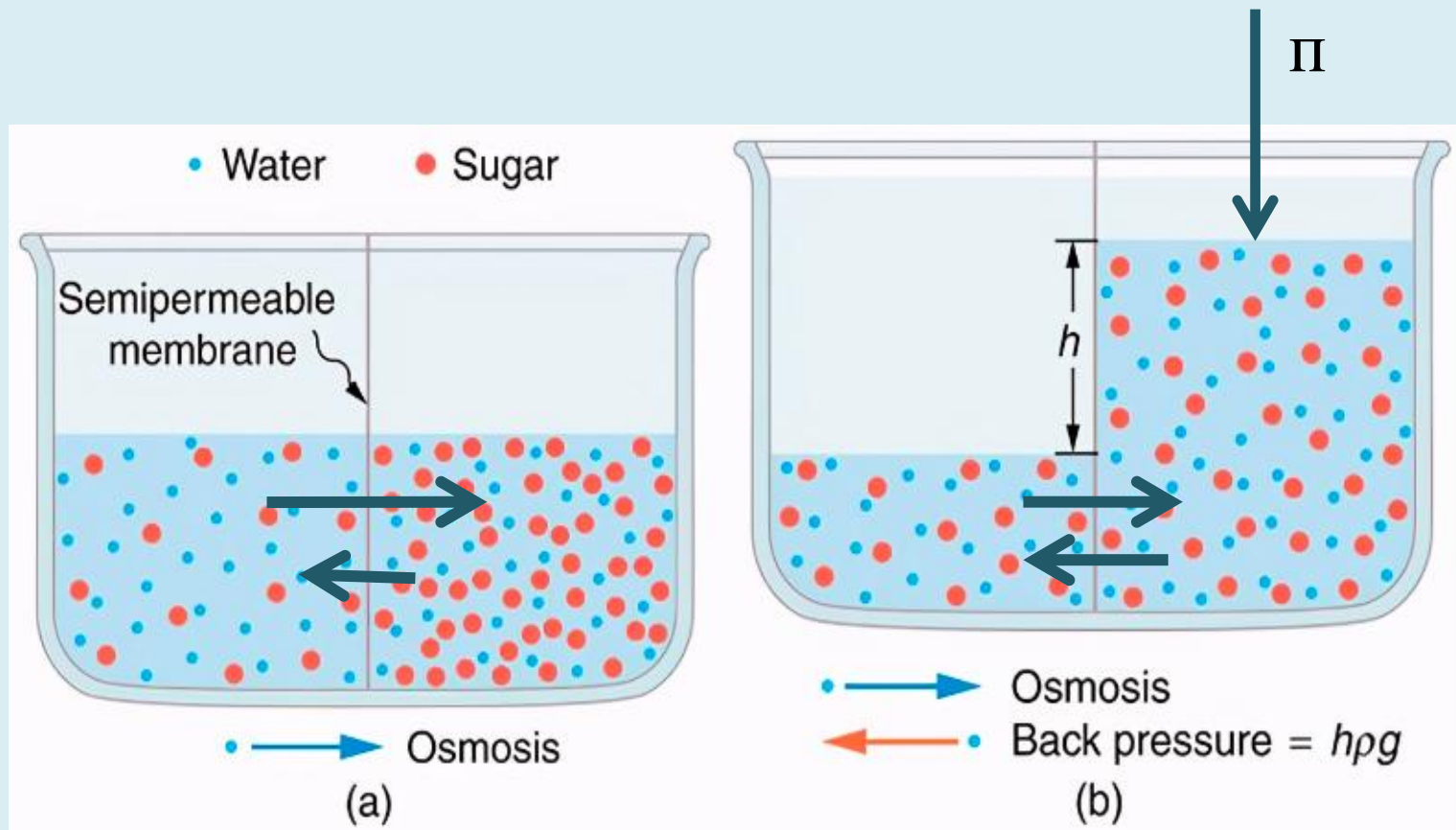
渗透现象的要素：

半透膜

浓度差

图2-5 渗透现象

一、渗透现象和渗透压 Osmosis and osmotic pressure



渗透压： Π

单位：Pa, KPa

反渗透： 由外压使渗透作用逆向进行的过程。

图2-5 渗透现象

二、稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系 Osmotic pressure of dilute solution in relation to concentration and temperature

1877年，德国植物学家Pfeffer，对于稀溶液：

一定温度下，渗透压与浓度成正比；一定浓度下，渗透压与温度成正比。

1886年，荷兰化学家van't Hof，难挥发非电解质稀溶液的渗透压的表达式与理想气体状态方程相似：

$$\Pi V = n_B RT \quad \text{或} \quad \Pi = c_B RT \quad \text{范托夫方程}$$

Π ：稀溶液渗透压，Pa； n_B ：溶质的物质的量，mol；

c_B ：浓度， $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ； $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

对稀溶液 $c_B \approx b_B$ ，则： $\Pi = b_B RT$

二、稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系 Osmotic pressure of dilute solution in relation to concentration and temperature

例 2-4 将2.00 g蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 溶于水, 配成50.0 mL溶液, 求溶液在310.15 K时的渗透压。

已知蔗糖的摩尔质量为342 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

解:

$$c(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{n}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{2.00}{342 \times 50.0 \times 10^{-3}} = 0.117(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\Pi = c_B RT = 0.117 \times 8.314 \times 310.15 = 3.02 \times 10^2 (\text{kPa})$$

二、稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系 Osmotic pressure of dilute solution in relation to concentration and temperature

通过实验测得难挥发非电解质稀溶液的渗透压，可计算溶质的摩尔质量

$$\Pi V = n_B RT = \frac{m_B}{M_B} RT \quad \Rightarrow \quad M_B = \frac{m_B RT}{\Pi V}$$

通过实验测难挥发非电解质稀溶液的**凝固点**和**渗透压**计算溶质的摩尔质量，适用范围有何不同？

三、电解质稀溶液的依数性

Colligative properties of dilute electrolyte solutions

强电解质在溶液中完全解离，可近似认为单位体积内的粒子数是同浓度非电解质溶液的整数倍。

$$\Delta T_b = iK_b b_B, \quad \Delta T_f = iK_f b_B, \quad \pi = ic_B RT$$

i : 校正因子，近似等于1 “分子” 电解质解离出的粒子个数。

三、电解质稀溶液的依数性

Colligative properties of dilute electrolyte solutions

例2-6 临床上常用的生理盐水是 $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液, 求此溶液在310.12 K时的渗透压。已知: NaCl的摩尔质量为 $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

解: NaCl在稀溶液中完全解离, $i=2$, 则

$$c_B = \frac{\rho_B}{M_B} = \frac{9.0}{58.5} = 0.15 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\Pi = ic_B RT = 2 \times 0.15 \times 8.314 \times 310.15 = 7.7 \times 10^2 (\text{kPa})$$

四、渗透压在医学上的意义

The significance of osmotic pressure in medicine

(一) 渗透浓度

渗透活性物质：溶液中能产生渗透效应的溶质粒子（分子、离子）。

渗透浓度：渗透活性物质的物质的量除以溶液的体积。

符号： c_{OS} ； 单位： $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

四、渗透压在医学上的意义

The significance of osmotic pressure in medicine

例2-7 分别计算 $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl溶液和 $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 溶液的渗透浓度。

已知：NaCl的摩尔质量为 $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：NaCl为强电解质，在稀溶液中完全解离， $i=2$ ，则

$$c_B(\text{NaCl}) = \frac{\rho_B}{M_B} = \frac{9.0}{58.5} = 0.15(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 150(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c_{OS}(\text{NaCl}) = i c_B(\text{NaCl}) = 2 \times 0.15 = 0.30(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 300(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

葡萄糖为非电解质， $i=1$ ，则

$$c_{OS}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = c_B(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\rho_B}{M_B} = \frac{50.0}{180} = 0.278(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 278(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

四、渗透压在医学上的意义

The significance of osmotic pressure in medicine

(二) 等渗、低渗和高渗溶液

两种溶液，渗透压相等称为**等渗溶液** (isotonic solution)；渗透压较低的称为**低渗溶液** (hypotonic solution)；渗透压较高的称为**高渗溶液** (hypertonic solution)。

医学上，等渗溶液： $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

低渗溶液：低于 $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

高渗溶液：高于 $320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

四、渗透压在医学上的意义

The significance of osmotic pressure in medicine

常用等渗溶液:

$9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($308 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

生理盐水;

$12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($298 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

NaHCO_3 溶液;

$50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

葡萄糖溶液;

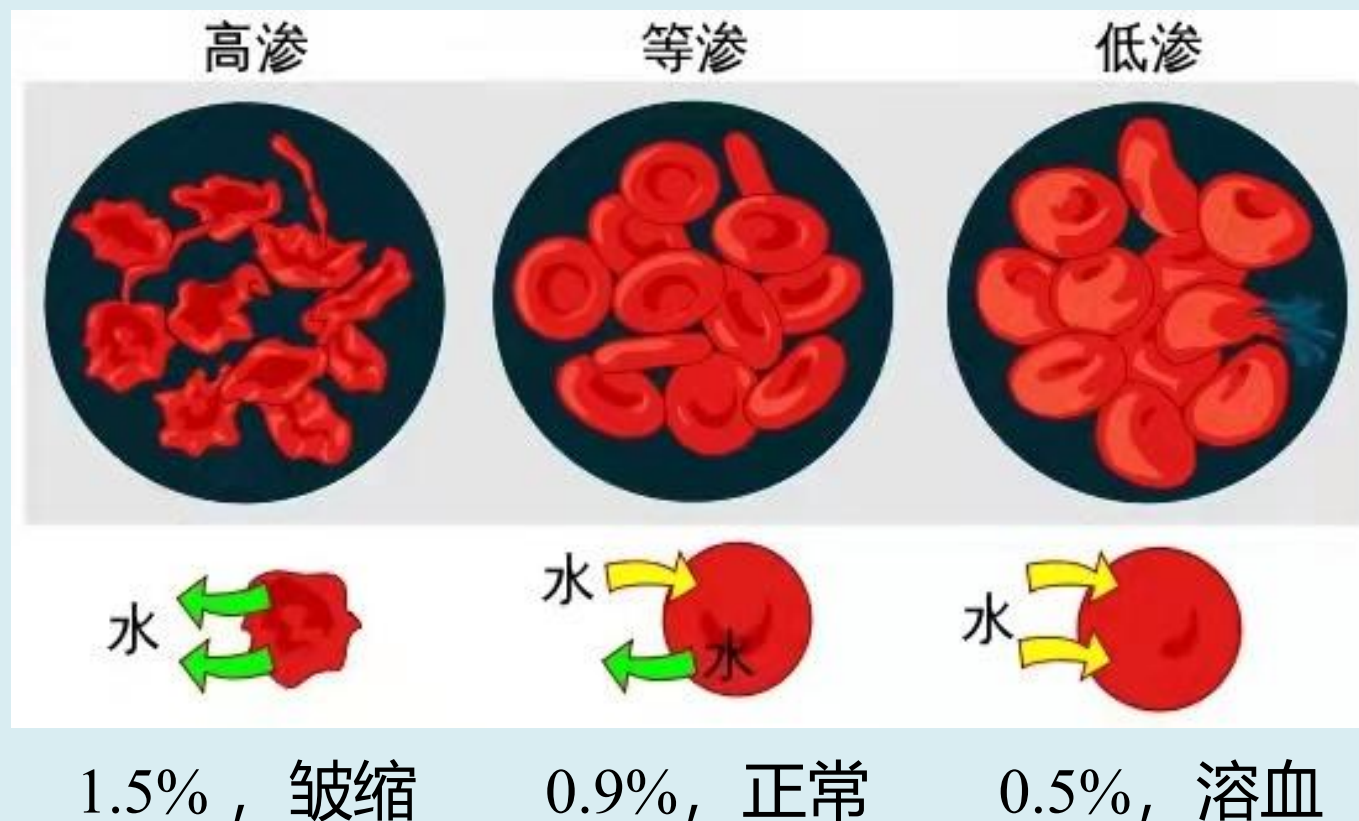


图2-6 红细胞在不同浓度的NaCl溶液中的形态

四、渗透压在医学上的意义

The significance of osmotic pressure in medicine

(三) 晶体渗透压和胶体渗透压

晶体渗透压 (crystal osmotic pressure) : 由小分子和小离子物质产生的渗透压, 如 Na^+ 、 Cl^- 、葡萄糖和氨基酸等。

胶体渗透压 (colloid osmotic pressure) : 由大分子和大离子产生的渗透压, 如蛋白质、核酸等。

四、渗透压在医学上的意义

The significance of osmotic pressure in medicine

血浆总渗透压 770kPa

小离子和小分子 (如 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 HCO_3^- 、葡萄糖、尿素和氨基酸)
浓度: $7.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 310.15 K时, 晶体渗透压: 约766.1~766 kPa

大离子和大分子 (如蛋白质、核酸等)
浓度: $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 310.15 K时, 胶体渗透压: 约2.9 ~ 4.0 kPa

例:

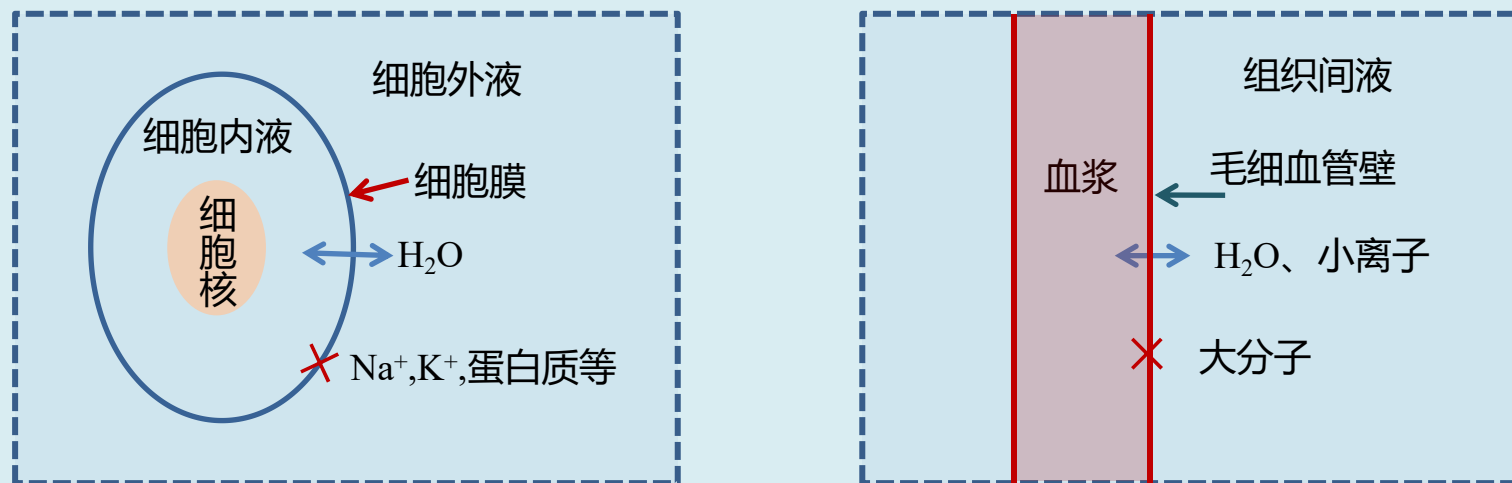


图2-7 晶体渗透压和胶体渗透压

第一节 溶液的蒸气压下降

一、液体的蒸气压

1. 定义
2. 影响因素

二、溶液蒸气压下降的规律

拉乌尔定律： $p = p^* x_A$ $\Delta p = p^* x_B$ $\Delta p = K b_B$

第二节 溶液的沸点升高和凝固点降低

一、溶液的沸点升高

1. 纯液体的沸点
2. 溶液的沸点升高 $\Delta T_b = K_b b_B$ $M_B = \frac{K_b m_B}{m_A \Delta T_b}$

第二章 稀溶液的依数性 总结

二、溶液的凝固点降低

1. 纯液体的凝固点 2. 溶液的凝固点降低 $\Delta T_f = K_f b_B$ $M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f}$

第三节 溶液的渗透压

一、渗透现象和渗透压

1. 渗透现象 2. 渗透压

二、稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系

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

三、电解质稀溶液的依数性 $\Pi = i c_B RT$

四、渗透压在医学上的意义

1. 渗透浓度 c_{OS}
2. 等渗、低渗和高渗溶液 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
3. 晶体渗透压和胶体渗透压