

# Chapter 1 气体，液体和溶液的性质

## (The behaviors of Gases Liquid and Solution)

1. 气体的性质
2. 液体的性质
3. 溶液的性质

# § 1 气体的性质

本节的重点是三个定律：

## 1. 道尔顿分压定律

**Dalton's law of partial pressures .**

## 2. 阿码加分体积定律

**Amagat's law of partial volumes .**

## 3. 格拉罕姆气体扩散定律.

**Graham's law of diffusion**

# 一 理想气体(Ideal Gases)---讨论气体性质时非常有用的概念

## 1. 什么样的气体称为理想气体？

气体分子间的作用力很微弱，一般可以忽略；  
气体分子本身所占的体积远小于气体的体积。

即气体分子之间作用力可以忽略，分子本身的大小可以忽略的气体称为理想气体

## 2. 理想气体是一个抽象的概念，它实际上不存在，但此概念反映了实际气体在一定条件下的最一般的性质

## 3. 实际气体在什么情况下看作理想气体呢？

只有在温度高和压力无限低时，实际气体才接近于理想气体。因为在此条件下，分子间距离大大增加，平均来看作用力趋向于零，分子所占的体积也可以忽略。

## 二 理想气体定律(The Ideal Gas Law)

1.由来:

(1) Boyle's law :  $n, T$  不变  $V \propto 1/p$  or  $pV = \text{constant}$

(2) Charles' law :  $n, p$  不变  $V \propto T$  or  $V/T = \text{constant}$

(3) Avogadro's law :  $T, p$  不变  $V \propto n$

**Avogadro's hypothesis : Equal volumes of gases at the same temperature and pressure contain equal numbers of molecules.**

**Avogadro's law : The volume of a gas maintained at constant temperature and pressure is directly proportional to the number of moles of the gas.**

## 2.理想气体方程式 The Ideal-gas equation

由上三式得： $pV \propto nT$

引入比例常数  $R$  得： $pV = nRT$

### 3. $R$ : Gas constant

| Units           | $\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$             | $\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Numerical Value | 0.08206                                                         | 8.314                                                            | 8.314                                                            |
|                 | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$                | $\text{l} \cdot \text{torr} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |                                                                  |
|                 | 1.987                                                           | 62.36                                                            |                                                                  |

在标况下：

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1.000 \times 0.08206 \times 273.15}{1.000} = 22.41(\text{V})$$

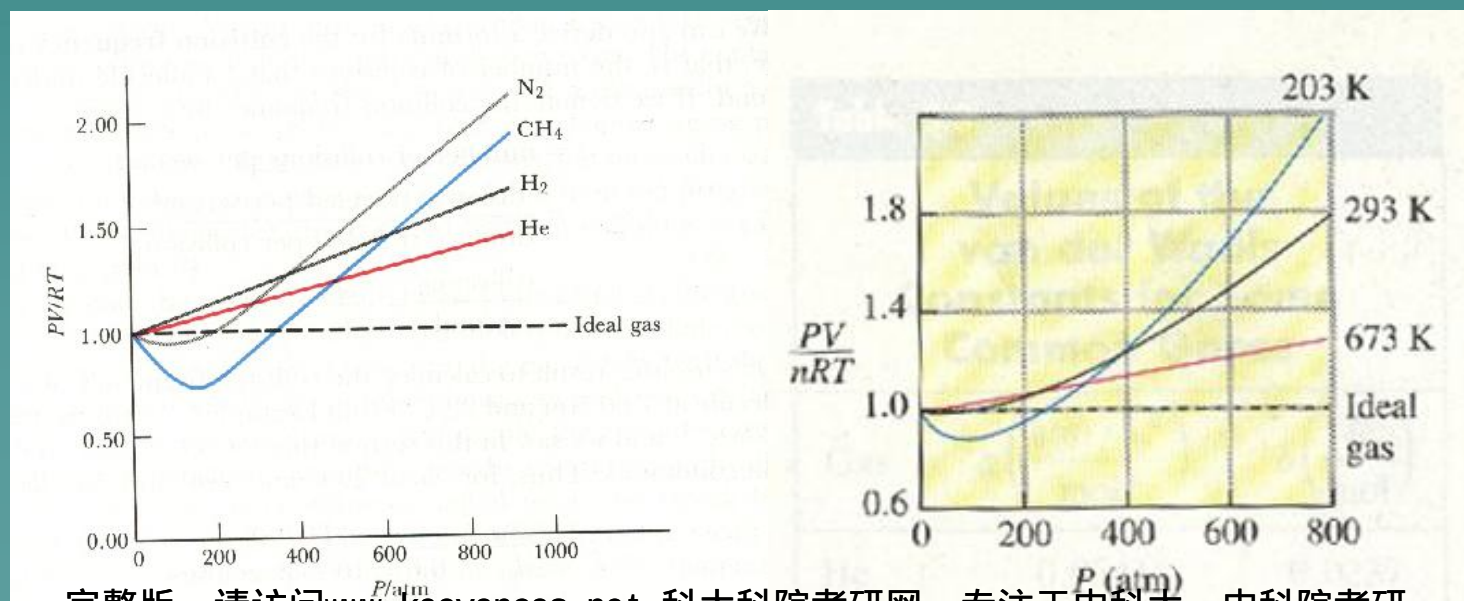
## 4. 理想气体方程式应用 Application of the ideal-gas equation.

可求摩尔质量 1) 已知  $P, V, T, w$  求  $M$

2) 已知  $P, T, \rho$  求  $M$

## 5. 实际气体与理想气体的偏差:

分子小的非极性分子偏差小，分子大的极性强的分子偏差大



对于复杂分子的作用。缺少准确的数据，但类似的规律性为：近程排斥；中程吸引；远程为零。

当斥力起主要作用时， $PV \gg nRT$ ，因为在排斥力的作用下即使增大一定的压力。由于排斥力的抵抗。气体的体积也不会变小。所以V实际偏大。产生偏差，故  $PV \gg nRT$ ；当吸引力起主要作用时  $PV < nRT$ ，这是由于分子之间存在的吸引力，使分子对外界的压力变小。所以P实际偏小，产生负偏差。故  $PV < nRT$ 。

## 6. 对理想气体定律的修正—van der waals equation

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

分子本身占有的体积

为什么  $P_{\text{实}} < P_{\text{理}}$  呢？降压的因素来自两个方面。**1)** 由于分子内存在相互作用，所以分子对器壁的碰撞次数减少而碰撞次数与分子的密度成正比。**2)** 分子对器壁碰撞的能量减少。它也不正比于  $n/V$ ，所发压力降低正比于

$a, b$  称为 van der Waal's constant, 由实验确定.

## 7. 从分子运动论推导理想气体定律

基本假设：

- A. 物质由分子或原子离子所组成。同一化学性质的物质其粒子的大小开头和作用是一样的
- B. 气体分子作不规则运动
- C. 气体分子对器壁的碰撞是弹性碰撞

推导：设边长 $L$ 的一个主方箱子；其中有 $N$ 个气体分子。每个分子的质量为 $m$ ，速度为 $u$ 。假设有 $N/3$ 气体分子沿 $x$ 轴方向运动，其动量为 $mu$ 。分子撞在左面箱壁后。以原来的速度向右飞（因为是弹性碰撞）。其动量为 $-mu$ ，因此每撞壁一次，分子的动量就改变了 $2mu$ 。一个分子平均起来看。它向左各右运动跨越容器。与器壁A连续两次碰撞之间所走的距离为 $2L$ 。

(推导过程)

所以每个分子每秒的动量的改变量为  $2mu/(2l/u) = mu^2/l$

$N/3$ 个分子每秒的动量改变变  $\frac{N}{3} \times \frac{mu^2}{l} = (\text{单位时间内的冲量})$

$$p = f/S = f/l^2 \quad p = \frac{N}{3} \times \frac{mu^2}{l^3} = \frac{N}{3} \times \frac{mu^2}{V} \quad \text{即} : pV = \frac{N}{3} mu^2 = \frac{m}{3} Nu^2$$

$$\text{又} \because E_k = \frac{3}{2} kT \quad (k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\text{所以} : pV = N_A knT = nRT$$

## 三 道尔顿分压定律 Dalton's law of pressures

1. 由质量的可加性与气体  
出：

在温度和体积恒定时，  
总压力等于各组分气  
体单独存在的压力之和

$$\sum p_i = p_{\text{总}} \quad \text{或：} \quad \frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad \mapsto \text{mole constant}$$

2. 实验证明

在温度和体积恒定时，  
理想气体混合物中各组分  
气体的分压等于总压乘以  
该组分的摩尔分数

## 6. Application of Dalton's law of partial pressures

### 1)求分压:

**Example:** Suppose that hydrogen is collected over water at 25°C .How much H<sub>2</sub> (expressed in moles) atmospheric pressure of 74.3 cmHg?

$$\text{Solution : } p_{\text{atm}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad p_{\text{atm}} = 74.2\text{cmHg}$$

the vapor pressure of water at 25° C is 23.8mmHg(= 2.38cmHg)

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{atm}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 74.2 - 2.4 = 71.8\text{cmHg}$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{71.8/76 \times 0.223}{0.08206 \times 298.15} = 8.61 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

## 四. 阿玛加分体积定律 **Amagat's law of partial volumes**

**1** 什么叫分体积：混合气体中某组分*i*单独存在，并且和混合气体的温度，压强相同时，所具有的体积*V<sub>i</sub>*称为混合气体中第*i*组分的分体积

**2** 分体积定律：当温度，压力相同时，混合气体的总体积等于各组分分体积之和

**3 Deduction:**

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(\sum_i n_i)RT}{p} = \sum_i \frac{n_i RT}{p} = \sum_i V_i$$

## 五. 格拉罕姆扩散定律 **Graham's law of effusion**

**1. Difference between effusion and diffusion** The mixture of one gas with another is called diffusion. Effusion means gas molecules move from a high-pressure region to a low-pressure region through a pinhole

**2. Graham's law: Thomas Graham discovered that the effusion rate of a gas is inversely proportional to the square root of its molar mass**

在恒压条件下，某一温度下气体的扩散速率与其密度（或摩尔质量）的平方根成反比

3.表达式  $\frac{\overline{u_1}}{u_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$

4.证明 由  $pV = \frac{m}{3} N \overline{u^2}$   $\rho = \frac{Nm}{V}$

$$p = \text{constant} \Rightarrow \overline{u} \propto \frac{1}{\sqrt{\rho}}$$

$$\because \rho \propto M \quad \therefore \frac{\overline{u_1}}{u_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} (p = \text{constant})$$

## 5. Application of Graham's law

1) 利用此定律可以测定未知气体的分子量（或原子量）

2) 可以分离同位素 **isotope**

例如：工业分离铀**235**



$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{238.05 + 61 \times 8.998}{235.04 + 61 \times 8.998}} = \sqrt{\frac{352.04}{349.03}} = 1.0043$$

(1:  $^{235}\text{UF}_6$ , 2:  $^{238}\text{UF}_6$ )

## § 2 液体 (Liquids)

液体所表现出来的特性由其结构特点决定的。它处于完全混乱的气体状态和基本上完全有序的固体状态之间，所以它既不能象气体运动论那样作基本假设，又不能象固体那样，通过一定的对称性作一些定量计算，因而液体的定量理论的发展到目前为止还不甚理想。但液体本身也有一些特性，如：粘度，表面张力，凝固点，沸点，饱和蒸气压（简称为蒸汽压）

# 一、液体的蒸气压

## 1. 蒸发过程

- 1) 蒸发是液体气化的一种方式，也可以称为相变过程。蒸发过程伴随着能量的变化。很显然，当液体不能从外界环境吸收能量的情况下，随着液体的蒸发，液体本身温度下降蒸发速度也不随之减慢。
- 2) 液体的蒸发热，也称为蒸发焓。维持液体恒压，恒温下蒸发所必须的热量称为液体的蒸发热。

## 2. 液体的饱和蒸气压（简称蒸气压）

- 1) 在液体表面，只有超过平均动能的分子才能克服邻近分子的吸引进入气相中----蒸发。
- 2) 在一密闭容器中，在不断蒸发的同时，部分蒸气双会重新回到液体----凝聚。
- 3) 在一定温度下，在密闭容器中，经过一定时间，蒸发与凝聚达到平衡，这时液面上的蒸气称为饱和蒸气。
- 4) 由饱和蒸气产生的压强称为饱和蒸气压，简称蒸气压。
- 5) 对于同一种液体的的蒸气压不决定于液体的体积，了不决定于蒸气体积，只与温度有关。所以蒸气压公与液体本质和温度有关。

### 3. 蒸气压与蒸发热的关系：

1) 以饱和蒸气压的自然对数对绝对温度的倒数作图得到的图象是一条直线，符合下的直线方程

#### 2) Clausius-Clapeyron equation

$$\ln p_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{1}{T_1} + C \quad \ln p_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{1}{T_2} + C$$

$$\therefore \ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow \lg \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

#### 3) Application

**Example :** The melting point of potassium is  $62.3^{\circ}\text{C}$ .

**Molten potassium has a vapor pressure of 10.00torr at  $443^{\circ}\text{C}$  and a vapor pressure of 40.00torr at  $708^{\circ}\text{C}$ .**

**Calculate the heat of vaporization liquid potassium.**

**Solution :** By using the Clausius - Clapeyron equation

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{10.00}{40.00} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{8.314} \left( \frac{1}{443 + 273.15} - \frac{1}{708 + 273.15} \right)$$

$$\therefore \Delta H_{\text{vap}} = 81.32(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

## 二. 液体的沸点

- 1 液体的沸点是指液体的饱和蒸气压与外界大气压相等时的温度**
- 2 特征：在此温度下，气化在整个液体中进行，液体表现出沸腾**
- 3 沸腾与蒸发的区别：蒸发是低于沸点温度下的气化，仅限于在液体表面上进行，所以在沸点以下和达到沸点时液体的气化是不同的**
- 4 The boiling point of a liquid at 1 atm pressure is called its normal boiling point**

### 三. 液体的凝固点

- 1 液体的蒸气压与其固体的蒸气压相等时的温度称为液体的凝固点
- 2 低于凝固点的液体称为过冷液体。这种现象称为过冷现象。液体越纯液体过冷现象越严重，高纯水可以冷到 $-40^{\circ}\text{C}$ 才开始结冰。因为液体越纯，结晶中心越难形成。过冷液体是不稳定的状态。结晶一旦开始，体系有平衡的趋势
- 3 水的三相点：气-液-固三相的平衡点。即纯水在平衡水蒸气压下的凝固点。而冰点是指在标准压力下，被空气饱和的水的凝固点，即空气的饱和水溶液和冰的平衡温度。所以水的三相点是指一个纯净、简单的体系。是一个固定不变的状态；而水的冰点‘是指一个比较复杂的体系。随外界条件的不同略有差异’

## 4水的临界温度

气液曲线不能无限延长。实验证明其顶点为**647.35K**。即高于**647.35K**水只能以气态的形式存在，再加多大外压气体也不能液化。在**647.35K**以上，既然液态已不再存在。也没有气—液平衡。所以**647.35K**和**221bar**是气—液平衡曲线的顶端。就是水的临界状态。

物质的临界点有何特征？什么是超临界流体？

将一个刚性密封容器内部抽成真空。然后充入适量某液体物质。在该温度下，该物质会有部分挥发成气态，最终达到饱和蒸气压。当容器内温度升高，蒸气压加大，符合**Clausius-Clapeyron**公式。当温度升到某一特定点时。气—液相的界面突然消失。二相变为一相，具有相同的密度。此时的气化热为零。这一点称为该物质的临界点

## § 3 溶液 (Solutions)

### 一、基本概念

#### 1. 分散系

1) 一种或几种物质的质点分散在另一种物质的质点中所形成的体系，称为分散系。分散系中又分为：分散相。（被分散的物质称为分散相和分散介质）容纳分散相的物质称为分散介质

2) 分类： a 均匀分散系， b 不均匀分散系

#### 2. 溶液 (Solutions)

溶液是均匀的分散系

溶液的种类

分散相：溶质 (**solute**)  
分散介质：溶剂 (**solvent**)

| State of solution | Solvent | solute | Example               |
|-------------------|---------|--------|-----------------------|
| Gas               | Gas     | Gas    | Air                   |
| Liquid            | Liquid  | Gas    | Oxygen in water       |
| Liquid            | Liquid  | Liquid | Alcohol in water      |
| Liquid            | Liquid  | Solid  | Salt in water         |
| Solid             | Solid   | Gas    | Hydrogen in palladium |
| Solid             | Solid   | Liquid | Mercury in silver     |
| solid             | Solid   | Solid  | Silver in gold        |

### 3.溶解

1) 溶解过程是物理化学过程：固体盐的溶解常伴随热效应；两种液体之间的混合；常伴随体积变化,也伴随热效应。

#### 2) 溶解度 (Solubility)

a. 溶解平衡是一个动态平衡  
(dynamic equilibrium)

b. 饱和溶液的浓度也可以认为是溶解度  
即溶解度除了用  $\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$  表示,  
还可用  $\text{mol/l}$ , % 表示。

c. 在室温下，绝对不溶的物质是没有的

d. 影响溶解度的因素：外因-----温度, 压强

对固体, 液体压强增大时。  
溶解度变化不大,  
但对气体的溶解度影响很大(Hery's law)

对气体 T 升高, S  
降低。  
对固体都有可能

| S (液体)<br>(g/100gH <sub>2</sub> O) | 程度 |
|------------------------------------|----|
| >10                                | 易溶 |
| 1 ~ 10                             | 可溶 |
| 0.1 ~ 1                            | 微溶 |
| <0.1                               | 难溶 |

## 4.亨利定律-----气体溶解定律

**1. 叙述：**在一定温度下；一定体积的液体中。所溶解的气体质量与该气体的分压成正比

**解释：**当气体的压强增加 $n$ 倍；那么气体进入液体的机会也增加 $n$ 倍，所以气体溶解的质量也增加 $n$ 倍。故亨利定律与其它气体的分压无关

**2. 数学表达式：**  $k_H = p/x_i$  ( $K_H$ : Henry's constant)

亨利定律只适用于溶解度小。不与溶剂相互作用的气体所以 $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ 等气体都不适用亨利定律 (例)

例 20°C时，氧气在水中溶解的  
Henry常数 为  $2.95 \times 10^7 \text{ mmHg}$ .

一般大气中，氧气的分压是  $0.21 \text{ Pa}$ .

此时时有多少摩尔的氧溶解在  $100 \text{ g}$  水中？

解： $p_{O_2} = 0.21 \times 760 = 160 \text{ mmHg}$ 。  $k_H = 2.95 \times 10^7 \text{ mmHg}$

由 Henry's law： $x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_H} = 5.42 \times 10^{-6}$

$$\frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + 1000/18} = x_{O_2} \approx \frac{n_{O_2}}{1000/18}$$

$$n_{O_2} = 3.01 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

## 二、溶液的浓度 (The concentration of solution)

### 1. 溶液浓度表示法

1) 质量分数 ( $m/m$ )

2) 体积物质的量浓度 ( $n/V$ )

3) 质量物质的量浓度 ( $n/m$ )

4) 摩尔分数 ( $n/n$ )

### 2. 各种浓度之间的换算.

### 3. 各种不同纯度试剂的表示:

优级纯: Guarantee reagent

分析纯: Analytical reagent

化学纯: Chemical reagent

实验试剂: Laboratory reagent

### 三、稀溶液的依数性（**colligative properties of dilute solution**）

**Colligative** 来自希腊语，意为团结、一起的意思。依数性指的是仅仅与溶液中微粒的个数有关的性质，而与溶质的种类无关。

- 1 . **Lowering the vapor pressure**
- 2 . **Elevation of the boiling point.**
- 3 . **Freezing point depression of solution**
- 4 . **Osmotic pressure**

## 溶液的蒸气压降低（核心）

（纯溶剂中加入溶质后，溶液的蒸汽压小于纯溶剂的蒸汽压）

**(1) Raoult's law:**  $p = x_{\text{solvent}} p^0$  或  $\Delta = x_{\text{solute}} p^0$

例题

在一定温度下，某难挥发、非电解质稀溶液的蒸气压下降与其重量摩尔浓度成正比。

严格来讲。这个定律只适合理想溶液

在一定温度下，某难挥发性溶质的溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂的摩尔分数

### Exercise :

Glycerin,  $C_3H_8O_3$ , is a nonvolatile nonelectrolyte with a density of 1.26g/ml at  $25^\circ C$ . Calculate the vapor pressure at  $25^\circ C$  of solution made by adding 50.0ml of glycerin to 500.0ml of water. The vapor pressure of pure water at  $25^\circ C$  is 23.8torr.

Solution : Moles  $C_3H_8O_3 = 0.684(\text{mol})$

Moles  $H_2O = 27.8(\text{mol})$

$$x_{H_2O} = \frac{27.8}{27.8 + 0.684} = 0.976$$

$$p_{H_2O} = x_{H_2O} \times p_{H_2O}^0 = 0.976 \times 23.8 = 23.2\text{torr}$$

如果难挥发性的非电解质溶液的浓度很稀时，

$$n_{\text{solvent}} \gg n_{\text{solute}}, \quad x_{\text{solute}} = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solute}} + n_{\text{solvent}}} \approx \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solvent}}}$$

$$\therefore m_{\text{solute}} = \frac{n_{\text{solute}}}{1\text{kg}}$$

$$\therefore m_{\text{solute}} M_{\text{solvent}} = \frac{n_{\text{solute}}}{1000/M_{\text{solvent}}} = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solvent}}} \approx x_{\text{solute}}$$

## 理想溶液:

- 1.在理想溶液中，各组分子是如此相似，以致它们之间的相互作用情况完全一致
- 2.当各组分子混合时，不会产生热效应和体积变化。所以拉乌尔定律的实质是理想溶液中分子的挥发和相应纯液体的分子完全一样

如果两种挥发性液体混合成一种溶液，没有热效应和体积变化，称为理想溶液，那么这两种液体以任何比例相混合，其溶液均服从拉乌尔定律。

例题

### Exercise :

Such a solution, consider a mixture of benzene ( $C_6H_6$ ) and toluene ( $C_7H_8$ ) containing 1.0 mole of benzene and 2.0 mole of toluene ( $x_{ben} = 0.33$  and  $x_{tol} = 0.67$ ) At  $20^\circ C$ , the vapor pressure of the pure substance are  $p_{ben}^0 = 75\text{torr}$ .  $p_{tol}^0 = 22\text{torr}$ . Calculate  $x_{ben}$  in vapor?

Solution :  $p_{ben} = x_{ben} \times p_{ben}^0 = 0.33 \times 75 = 25\text{torr}$

$$p_{tol} = x_{tol} \times p_{tol}^0 = 0.67 \times 22 = 15\text{torr}$$

$$x_{ben} \text{ in vapor} = \frac{25}{25 + 15} = 0.63$$

This is the basic theory of the distillation technology

思考题:

证明对于挥发性非电解质的溶液，其溶质的蒸汽压

$$\text{不饱和时: } p = x_A p_A^0 + x_B p_B^0$$

$$\text{饱和时: } p = p_A + x_B p_B^0$$

# 溶液沸点的升高

(1) 由于溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸压。所以溶液的沸点要高于纯溶剂的沸点

(2) 表达式：

$$\Delta T = K_b \cdot m$$

( $K_b$  为 molar boiling - point elevation constant)

(3) **Application:**

a. 已知  $T$  求  $K$

b. 求溶质的摩尔质量

# 溶液的凝固点的降低

(1) 由于溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压。所以溶液的凝固点要低于纯溶剂的凝固点

(2) 表达式： $\Delta T = K_f \cdot m$

( $K_f$  为 molar freezing - point depression constant)

(3) **Application**

例 1

例 2

Exercise :

Automotive antifreeze consists of ethylene glycol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , a nonvolatile nonelectrolyte. calculate the freezing point of a 25.0 mass percent solution of ethylene glycol in water.

$$\text{Solution : Molality} = \frac{25.0 / 62.1}{75 / 1000} = 5.37(\text{m})$$

$$T = K_f \cdot m = 1.865 \cdot 5.37 = 9.99\text{K}$$

$$t = 0 - 9.99 = -9.99^\circ\text{C}$$

凝固点降低法测定分子量比沸点升高法测定分子量更优越。因为 $K_f$ 数值大于 $K_b$ ，所以实验误差相对小一些，其次测凝固点时，可以减少溶剂的挥发。

对于电解质溶液， $m$  是指溶液中所有溶质含的离子的量的摩尔浓度。例如**1M NaCl(aq)** 中整个溶质的粒子浓度为**2M** （例题）

**Example 3.** 24g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  和 10.14g  $\text{HgCl}_2$  分别溶解 1000 g 水中，  
溶液的凝固点分别为  $-0.0558^\circ\text{C}$  和  $-0.0744^\circ\text{C}$   
问哪种物种在水中以离子状态存在？( $K_f = 1.86$ )

**Solution :**  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \quad m = \Delta T_f / K_f = 0.0300\text{m}$

而  $\frac{3.24/324}{1000} = 0.01\text{m}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  是离子状态存在

$\text{HgCl}_2 \quad m = \Delta T_f / K_f = 0.0400\text{m} \frac{3.24/324}{1000}$

而  $\frac{10.84/271}{1000} = 0.041\text{m}$ ， $\text{HgCl}_2$  基本上是分子状态存在

**Example :**

List following aqueous solutions in order of their expected freezing points :  
 $0.05\text{m CaCl}_2, 0.15\text{m NaCl}, 0.10\text{m HCl}, 0.050\text{m CH}_3\text{COOH}, 0.10\text{m}$   
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$  ?

# 渗透压

## (1) Semipermeable membrane (半透膜)

a. 材料: Certain materials, including many membranes in biological systems and synthetic substances such as cellophane, are semipermeable.  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  淀积在素烧粗瓷筒中细孔内，也有渗透性

b. 作用: They permit the passage of some molecules but not others. They often permit the passage of small solvent molecules such as water but block the passage of large solute molecules or ions.

c. Structure: Semipermeable membrane character is a network of tiny pores within the membrane.

(2) Osmosis(渗透): 溶剂分子通过半透膜向溶液方向移动的现象，称为渗透。

There is a net movement of solvent molecules from the less concentrated solution into the more concentrated one. This process is called osmosis.

The important point to remember is that the net movement of solvent is always toward the solution with the higher solute concentration.

### (3)Experiment(实验)

**a**图中，半透膜左边放入浓溶液，右边放入稀溶液；溶剂从右边移动到左边（就好像溶液要获得相等的浓度）。由于溶剂的净移动，产生了压力差，如图**b**。它是由于渗透引起的，称为渗透压，即为**U**型管两边的液面差；如果在**U**型管左边加一个压力，可以阻止溶剂分子的净移动，

如图**c**。完整版，请访问[www.kaoyancas.net](http://www.kaoyancas.net) 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

## (4) van` t Hoff 方程:

$$\pi V = nRT$$

注意

此公式只适用于非电解质稀溶液

在极稀溶液中，一升溶液近似看作**1kg**溶剂 $\therefore \pi = mRT$

只有在半透膜存在下，才能表现出渗透压

虽然稀溶液的  $\pi V = nRT$  与气体的  $pV = nRT$  完全符合，

但  $\pi$  与  $p$  产生的原因是不同

## (5) Application:

a. 求分子量

b. 配制等渗溶液

例：在 $25^{\circ}\text{C}$ ，1升苯，1升苯克克聚苯克聚苯乙烯其  $\pi = 7.6\text{mmHg}$   
试求聚苯乙烯的分子量？

解： $\pi = 7.5/760 = 0.01$  (  $n = 5.0/M, T = 298\text{K}$

$$\pi = cRT \Rightarrow \frac{5.0/M}{V} RT = \pi$$

$$M = \frac{5.0RT}{\pi V} = \frac{5.0 \times 0.08206 \times 298}{0.01 \times 1} = 1.22 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

故分子量为 $1.22 \times 10^4$

等渗溶液 (**isotonic solution**) 渗透压相等的溶液，例如红血球的渗透压与 **0.9%的NaCl(aq)** 的渗透压相同。若把血液放入小于**0.9%NaCl**溶液中，水就渗入红血球中，红血球溶胀可使红血球破裂，称为溶血作用 (**Hemolysis**)，若放入大于**0.9%的NaCl**溶液中，红血球中的水分就渗出，红血球缩小 (**Shrivel**)，所以大量的静脉注射必须配制与血液相等的渗透压才能应用，否则会引起严重的疾病。

## 稀溶液依数性的总结

- (1) 当不挥发性的非电解质溶解在溶剂中，形成极稀溶液，它的蒸气压降低、沸点升高、凝固点降低以及渗透压与在一定的溶剂或一定体积的溶液中所溶解的溶质的摩尔质量数成正比，而与溶质的本质无关。我们把这种溶液在性质上变化的规律性称为稀溶液的依数性（**Colligative properties**）
- (2) 蒸气压降低、沸点升高和凝固点降低都是由  $x_{\text{solvent}}$  来决定，因此它们之间有联系，而蒸气压下降是核心。正是由于蒸气压的下降，引起了沸点升高和凝固点降低。

## 四、胶体溶液（Colloidal solution）

1.胶体的定义：分散相粒子的直径在  
**1~100nm**范围内的均匀分散系。

2.胶态体系有8种（**gas-gas** 除外）

我们研究固体分散在液体中的胶态体系——溶胶--- **sol-gel**。

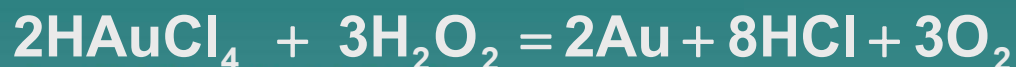
3.制备(**preparation**):

(1) 凝聚法

(2) 分散法（机械，电，超声波等）

- a.物理凝聚法 硫的酒精溶液倒入水中形成硫溶胶(更换介质法);
- b.化学凝聚法 在特制的反应器中，蒸钠（金属）与机化合物（苯）在气相中形成钠溶胶（**Aerosol**）（蒸气凝聚法）

(i) 还原法制金溶胶：



(ii) 氧化法制硫溶胶：



(iii) 分解法制镍溶胶：



(iv) 水解法制氧化铁水溶胶：



**4.溶胶的特性：**除了高分子溶液的溶胶外，溶胶的分散相与分散介质之间存在着明显的物理界面

**(1)丁铎尔效应 (Tyndall's effect) :**溶胶粒子质点散射能力大

**(2)电泳现象 (Electrophoresis)**

这说明溶胶粒子带同性电荷，如果电场中固相不动而液相流动，称为电渗析 (**Electro osmosis**)

正电荷胶体：**Fe,Cd,Al,Cr,Pb,Ce,Th**等氢氧化物溶胶

负电荷胶体：**Au,Ag,Pt,S**等溶胶

**(3)** 溶胶不稳定，放置一定时间，会沉淀出来，若再加入分散质，不能再形成溶胶，这是不可逆的

**(4)** 高分子溶液是一个均匀体系，分散介质和分散相之间无界面，但分子直径**100nm-1nm**之间，一般不带电荷，比溶胶稳定。高分子溶液的溶液具有稀溶液的依数性，也具有丁铎尔效应，但无电泳现象

**(5)** 胶体分成两类：亲液胶体和疏液（憎液）胶体。前者指大分子溶液，是热力学稳定体系；后者则属于热力学不稳定的非均相体系，主要靠动力稳定性和界面电荷维持体系的相对稳定，胶体化学主要研究后一类体系。

## 5、胶粒为什么会带同种电荷

**1、liepatoff's rule(李伯托夫规则)：**胶粒总是选择性的吸附与它本身结构相似的离子

## 6、溶胶的聚沉和保护方法

### a.溶胶的聚沉（Coagulation）

i 加入电解质：反离子电荷数越高，聚沉越快；反离子的水合半径越小，越易聚沉；反离子越易吸附，越易聚沉

ii 加入相反电荷的溶胶

iii 升高温度

**b.溶胶的保护：**加入适当的高分子溶胶，但量太少会发生敏化作用，反而起不到保护作用