

第三篇 水溶液化学原理

第8章 水溶液

[教学要求]

1. 掌握质量分数、摩尔分数、质量摩尔浓度、物质的量浓度等基本概念及有关计算。
2. 掌握非电解质稀溶液通性（依数性）：非电解质稀溶液蒸气压下降——拉乌尔定律、沸点升高、凝固点降低、渗透压的概念、及其有关计算。
3. 掌握电解质和非电解质的基本概念；了解强电解质溶液理论；

[教学重点]

非电解质稀溶液通性。

[教学难点]

非电解质稀溶液蒸气压下降——拉乌尔定律、沸点升高、凝固点降低、渗透压的概念及其有关计算。

[教学时数] 4 学时

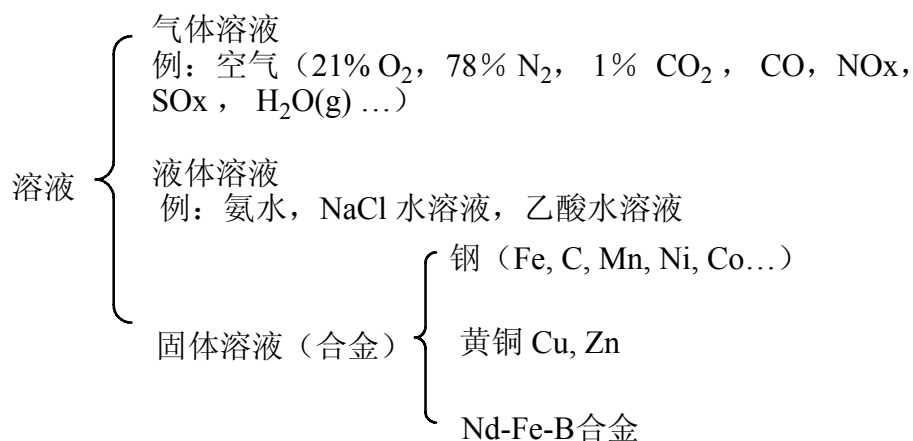
[主要内容]

1. 溶液的浓度（组成量度）：质量分数和摩尔分数、物质的量浓度、质量摩尔浓度的基本概念及其相关计算
2. 非电解质稀溶液的依数性：非电解质稀溶液的蒸气压下降——拉乌尔定律、溶液的沸点升高及凝固点降低原理及其计算公式应用、溶液的渗透压，渗透压与浓度、温度的关系；
3. 电解质在水溶液中的存在状态：电解质和非电解质的基本概念；强电解质溶液理论：离子氛、活度和活度系数、离子强度的概念及其计算。

[教学内容]

8-1 溶液的浓度和溶解度

1. 定义：由两种或两种以上物质混和而成的均相、稳定的稀释体系
2. 组成：溶质+溶剂
3. 分类



液体溶液可以分为：

A: 气体、固体（溶质）溶解于液体（溶剂）

B: 液体溶解于另一液体: 量少---- 溶质

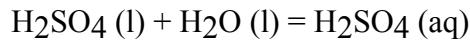
量多--- 溶剂

溶液中还含有“溶剂化物”——即溶质与溶剂互相作用的产物。

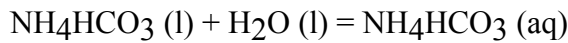
4. 溶液的形成—溶解过程

溶解过程是物理-化学过程，不是单纯物理过程，常有能量、体积、颜色变化。

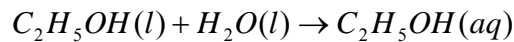
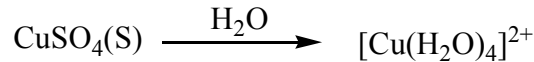
例如：



$$\Delta H^\ominus < 0$$



$$\Delta H^\ominus > 0$$



$$50\text{ml} \quad 50\text{ml} \quad < 100\text{ml}$$

溶解过程 2 个步骤：

(1) 溶质分子或离子的离解: $\Delta H > 0$, $\Delta V > 0$;

(2) 溶剂化作用： $\Delta H < 0$, $\Delta V < 0$

5. 溶解度

① 温度对固体溶质的溶解度有明显的影响，压力几乎没有影响。讨论固体溶质的溶解度时必须标明温度。

② 气体的溶解度一般用单位体积的溶液中气体溶解的质量或物质的量表示。讨论气体溶解度时必须注明溶液的温度和气体的压力。

亨利定律——气体的溶解度与气体的分压呈正比。

表示为： $p = K X$ （K 为亨利系数）

只有当气体遵循理想气体行为时，亨利定律才有效

8- 2 非电解质稀溶液的依数性（Colligative properties of dilute nonelectrolyte solutions）

物质的溶解是一个物理化学过程，溶解的结果，溶质和溶剂的某些性质发生了变化。这些性质变化分为两类：

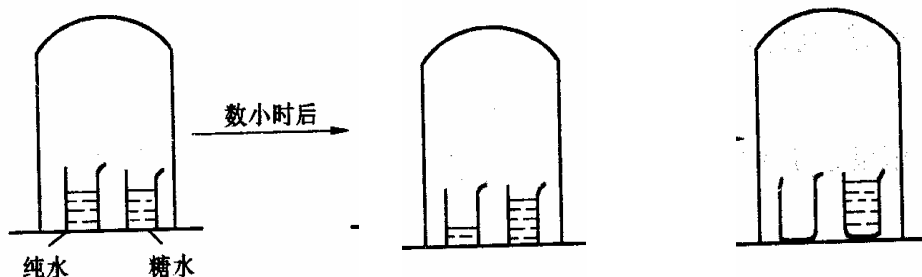
第一类性质变化决定于溶质的本性，如溶液的颜色，密度,导电性等。

第二类性质变化仅与溶质的量有关而与溶质的本性无关，如非电解质溶液的蒸气压下降，沸点上升，凝固点下降和渗透压等。

依数性——只与溶液的浓度（即单位体积内质点的数目）有关，而与溶质本身无关的性质

8-2-1 溶液的蒸气压下降——拉乌尔定律

下图稀溶液蒸气压下降的实验说明溶液的蒸气压小于纯溶剂的蒸气压。



实验测定 25°C 时，水的饱和蒸气压： $p(\text{H}_2\text{O}) = 3167.7 \text{ Pa}$;

0.5 mol · kg⁻¹ 糖水的蒸气压为： $p(\text{H}_2\text{O}) = 3135.7 \text{ Pa}$;

1.0 mol · kg⁻¹ 糖水的蒸气压为： $p(\text{H}_2\text{O}) = 3107.7 \text{ Pa}$

结论：溶液的蒸气压比纯溶剂低，溶液浓度越大，蒸气压下降越多。

拉乌尔定律：（拉乌尔，1887 年，法国物理学家）

在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂的摩尔分数

$$p = p_A^* \cdot X_A$$

p ：溶液的蒸气压；纯溶剂的蒸气压 P_A^* ；溶剂的摩尔分数 X_A ；设溶质的摩尔分数为 X_B

$$X_A + X_B = 1$$

$$p = p_A^* (1 - X_B)$$

$$p_A^* - p = p_A^* \cdot X_B$$

$$\Delta p = p_A^* \cdot X_B$$

Δp ：纯溶剂蒸气压与稀溶液蒸气压之差

对于稀溶液，溶剂物质的量 n_A 远远大于溶质物质的量 n_B ，即 $n_A \gg n_B$

设溶液的浓度以 1000g 溶剂(水)中含的溶质物质的量 n_B 为单位，则溶液的质量摩尔浓度 m 为： $m = n_B(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

$$\because n_A = 1000/18 = 55.5 \text{ mol}$$

$$\therefore X_B = n_B / n_A = m/55.5$$

$$\Delta P = P_A^* \cdot m/55.5$$

$$\Delta P = K \cdot m$$

结论：难挥发性的非电解质稀溶液，蒸气压下降数值只取决于溶剂的本性(K)及溶液的质量摩尔浓度 m 。

8-2-2 溶液的凝固点下降

凝固点：在标准状况下，纯液体蒸气压和它的固相蒸气压相等时的温度为该液体的凝固点。溶液的凝固点是指溶液中的溶剂和它的固态共存温度。

溶液蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压，溶液凝固点会下降。

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

K_f ：溶剂凝固点降低系数； m ：溶质的质量摩尔浓度。

8-2-3 溶液的沸点上升

沸点：液体的沸点是指其蒸气压等于外界大气压力时的温度。

溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压，这导致溶液的沸点升高。

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* \quad , \quad T_b^* \text{ 为纯溶剂的沸点, } T_b \text{ 为溶液的沸点}$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

K_b ：溶剂沸点上升常数，决定于溶剂的本性。

与溶剂的摩尔质量、沸点、汽化热有关。

K_b 的物理意义为溶液的浓度 $m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的溶液沸点升高值。

8-2-4 溶液的渗透性

半透膜：可以允许溶剂分子自由通过而不允许溶质分子通过。溶剂透过半透膜进入溶液的趋向取决于溶液浓度的大小，溶液浓度大，渗透趋向大。

溶液的渗透压：由于半透膜两边的溶液单位体积内水分子数目不同而引起。

稀溶液溶剂分子渗透到浓溶液中的倾向。为了阻止发生渗透所需施加的压力叫溶液的渗透压。

渗透压平衡与生命过程的密切关系：

- ① 给患者输液的浓度；
- ② 植物的生长；
- ③ 人的营养循环。

渗透压公式：

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = cRT \approx mRT$$

与理想气体方程无本质联系。

π ：渗透压； V ：溶液体积； R ：气体常数； n ：溶质物质的量； c ：体积摩尔浓度； T ：温度； $R = 8.388 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

结论：蒸气压下降，沸点上升，凝固点下降，渗透压都是难挥发的非电解质稀溶液的通性；它们只与溶剂的本性和溶液的浓度有关，而与溶质的本性无关。

8-3 电解质溶液的依数性—导电性

“依数性”偏离 Raoult 定律和 Van't Hoff 公式。

几种溶液的凝固点 (K)

盐	C/mol.d ⁻³	ΔT_f 计算值*/K	ΔT_f 实验值/K	T_f 实验值/ T_f 计算值
KCl	0.20	0.372	0.673	1.81
KNO ₃	0.20	0.372	0.664	1.78
MgCl ₂	0.10	0.186	0.519	2.79
Ca(NO ₃) ₂	0.10	0.186	0.461	2.48

*计算值按 Raoult 定律，偏离 Raoult 定律原因——由于电离，质点数上升。

8-3-1 Arrhenius 电离学说

1. 电解质在溶液中因溶剂的作用而离解为带正、负电荷的质点——正、负离子，称为“电离”(ionization)。
2. 溶液中电解质只是部分电离：。

电离的百分率称为“电离度”

$$\alpha\% = \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{电解质分子总数}} \times 100$$

3. 电离是在电解质溶解的过程发生的；溶液中离子浓度 \uparrow ，则溶液的导电能力 \uparrow Arrhenius 用“依数性法”和“电导法”测定了一些电解质的电离度，结果令人信服。

8-3-2 活度 (Activity, a)

1907 年由美国物理化学家 Lewis 提出。他认为“非理想溶液”（实际溶液）不符合 Raoult 定律，是由于溶剂分子与溶质分子之间存在复杂的作用，在认清这种作用之前，可以用实验数据对溶液的实际浓度 (c、x、b) 作修正。

活度：即被校正过的溶液的有效浓度。符号 a，量纲 1。 $a = \gamma \cdot c$

γ 称为活度系数，且 $0 < \gamma \leq 1$ 当溶液无限稀时， $\gamma \rightarrow 1$ ， $a \rightarrow c$

活度系数可以用凝固点法、蒸气压法、溶解度法、电动势法等测定。

8-3-3 Debye 和 Hückel 的“离子氛”观点

- 1 电解质在水溶液中完全电离；
- 2 但异性离子之间互相吸引，形成“离子氛”，故其行动不完全自由，迁移速率 \downarrow ，表观需要用正、负离子的平均活度系数 γ_{\pm} 来校正。

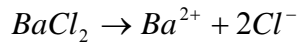
$$\lg r_{\pm} = -0.509 Z_+ Z_- \sqrt{I} \quad (298K)$$

式中, 0.509 是理论计算的常数值, Z_+Z_- 是正、负离子电荷的绝对值, I 称“离子强度”

例: 求 BaCl_2 水溶液的离子强度

解:

$$(I \rightarrow r_{\pm} \rightarrow a)$$



$$0.010 \rightarrow 0.010 \quad 0.020 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.010 \times 2^2 + 0.020 \times 1^2) \\ &= 0.030 \end{aligned}$$

[作业] P307: 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 14