




山西师范大学现代文理学院  
SHANXI NORMAL UNIVERSITY OF MODERN ARTS AND SCIENCES



# 第八章 水溶液

## Chapter 8 Water Solution





# 第8章 水溶液

## ◆ 8.1 溶液的浓度和溶解度

---

## ◆ 8.2 非电解质稀溶液通性

---

## ◆ 8.3 电解质溶液

---

# § 8-1 溶液的浓度和溶解度

## § 8.1.1 溶液的浓度

## § 8.1.2 溶解度

## § 8.1.3 相似相溶原理



## § 8.1.1 溶液的浓度

- | 空气
- | NaCl溶液
- | 合金

- | 烟、云
- | 牛奶、淀粉溶液
- | 有色玻璃

**溶液:** 均相 + 稳定

**组成:** 溶质 + 溶剂

**注意:** 溶液即不是溶质和溶剂的机械混合，也不是两者的化合物，溶解是一个物理化学过程。



# 溶液、胶体和悬浊液

	溶液	胶体	悬浊液
粒子大小	< 1 nm	1-100 nm	> 100nm
组成	单个分子或离子	许多分子的 集合体	大量分子的 集合体
能否透过 滤纸	能	能	不能
能否透过 半透膜	能	不能	不能
稳定性	稳定	较稳定	不稳定
性质	①均一 ②稳定 ③透明 ④能透过滤纸	①丁达尔效应 ②布朗运动 ③电泳 ④聚沉（加电解质、加热）	久置分层

| 浓度: 溶质相对于溶液或溶剂的相对量.

表示方法:

思考: 浓度是广度量还是强度量?

1) 物质的量浓度

(Amount of Substance Concentration)

| 符号 **c**, 单位 **mol/L**

| **c(H<sup>+</sup>)** 与 **[H<sup>+</sup>]** 的区别。

2) 质量摩尔浓度 (Molality)

| 符号 **m** or **b**, 单位 **mol/kg**

| 要求不严格时的稀水溶液可以近似互代

### 3) 质量分数 (Mass Fraction)

| 符号 **w**, 单位 **无** Weight

$$ppm = \frac{\text{溶质的质量}(mg)}{\text{溶液的质量}(kg)}$$

**part per million  $10^{-6}$**

$$ppb = \frac{\text{溶质的质量}(mg)}{\text{溶液的质量}(kg)}$$

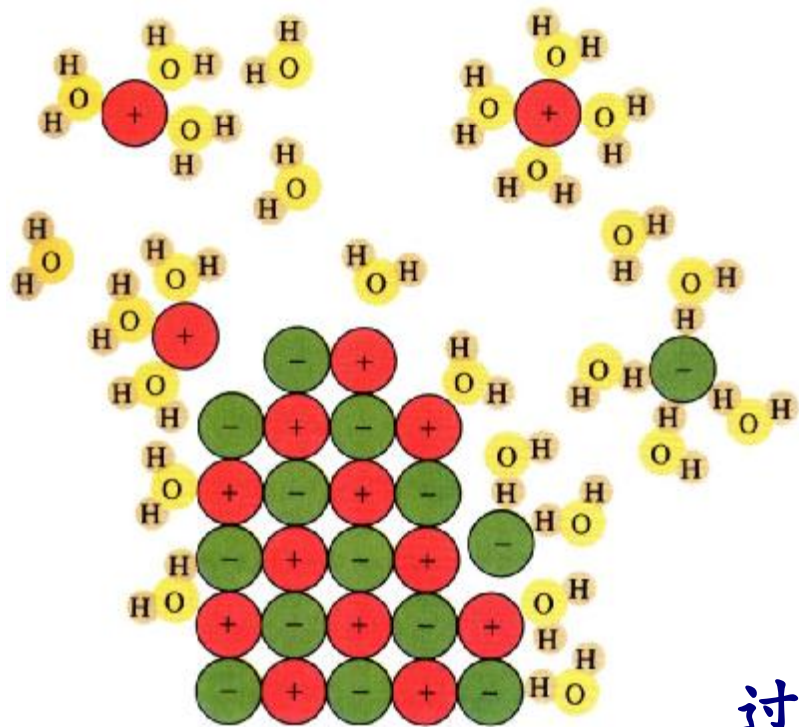
**part per billion  $10^{-9}$**

### 4) 摩尔分数 (Molar Fraction)

| 符号 **x**, 单位 **无**

## § 8.1.2 溶解度

**溶解度**：一定温度和压力下溶质在一定量溶剂中形成饱和溶液时，被溶解的溶质的质量。习惯上常用g/100g溶剂，(Solubility)

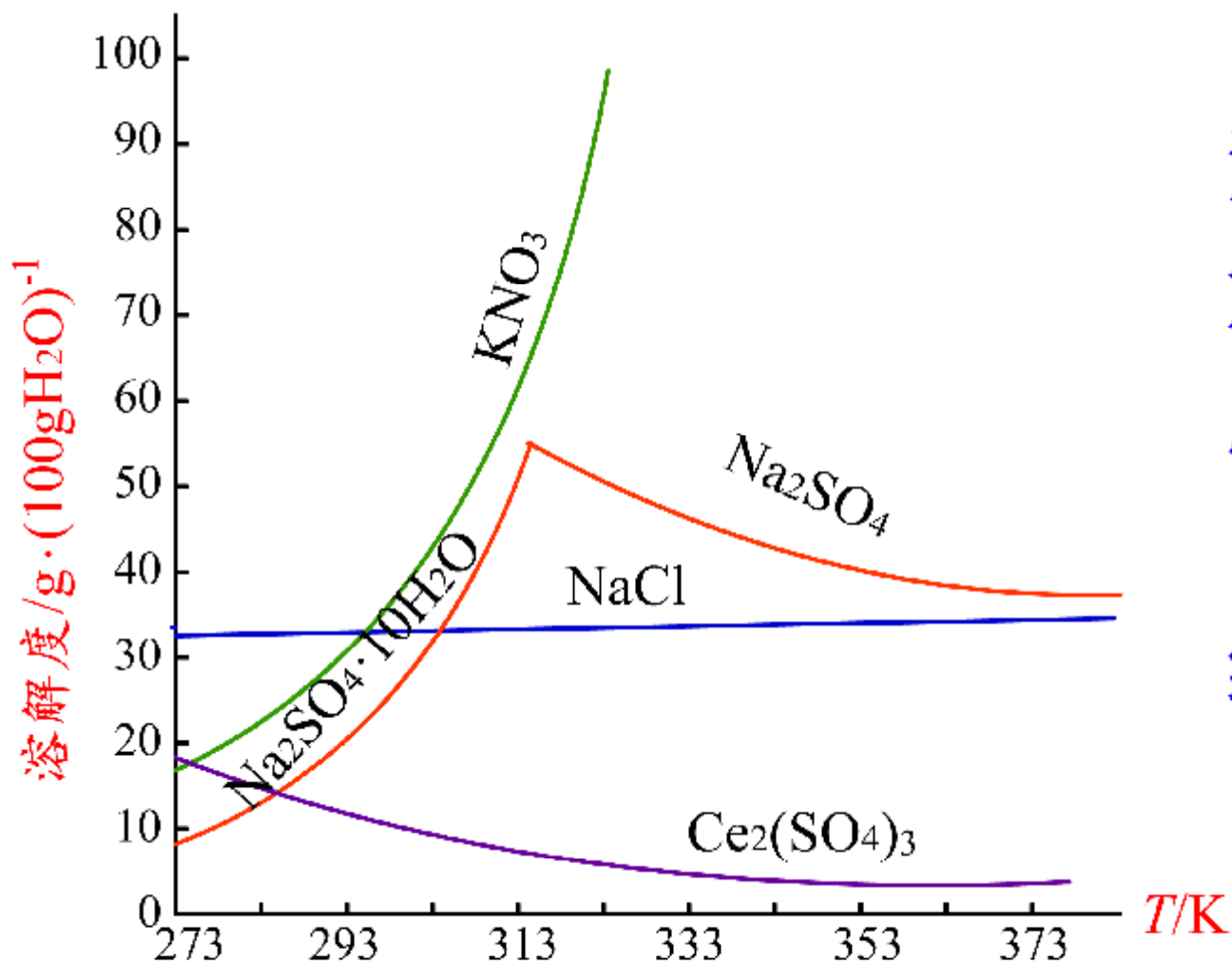


易溶	> 10g
可溶	1-10g
微溶	0.01-1g
难溶	< 0.01g

过饱和现象-热力学上的介稳态



# 温度对溶解度的影响



溶解度曲线图

## I 压力对溶解度的影响

压力对固体溶质和液体溶质的溶解度一般影响不大，但对气体却有很大的影响：

亨利定律：

$$p = K \cdot x$$

$$p = K' \cdot c$$

$$p = K'' \cdot m$$

前提条件：理想气体；溶解过程是单纯的（不与溶剂发生化学反应或发生电离等）

## § 8.1.3 相似相溶原理

“相似相溶”原理：**非极性-非极性**  
**极性-极性**

主要表现在：

1) **结构越相似**，越相溶；

例：**CH<sub>3</sub>OH**，**(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)**，**(H<sub>2</sub>O)**

2) **分子间作用力**越相近，越相溶。

在一定程度上反映在其熔沸点是否相近，例如：

**H<sub>2</sub>**、**N<sub>2</sub>**、**O<sub>2</sub>**、**Cl<sub>2</sub>**的沸点？**Cl<sub>2</sub>**在水中的溶解度最大。

# § 8.1 知识要点

## 1 溶液浓度的表示:

	符号	单位
物质的量浓度	$c$	<b>mol/L</b>
质量摩尔浓度	$m$	<b>mol/kg</b>
质量分数	$w$	无
摩尔分数	$x$	无
溶解度	$S$	<b>g/100g</b>

2 影响溶解度的因素: **温度**-固态溶质  
**压力**-亨利定律及应用条件;

## 3 相似相溶原理

**结构相似、分子间作用力**相近，越易互溶。

## § 8-2 非电解质稀溶液通性

§ 8.2.1 蒸气压下降

§ 8.2.2 沸点上升

§ 8.2.3 凝固点下降

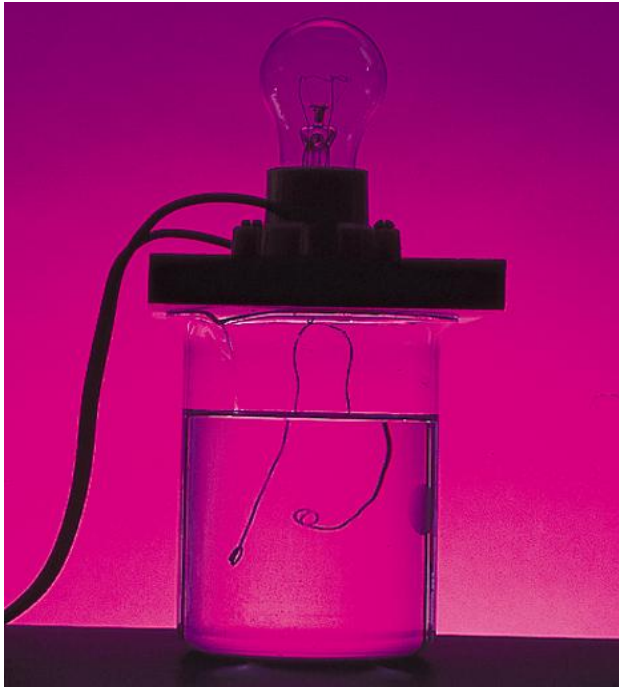
§ 8.2.4 渗透压



| **电解质**: 熔融或水溶液-导电(离子或极性化合物)

| **非电解质**: 熔融或水溶液-不导电(共价化合物)

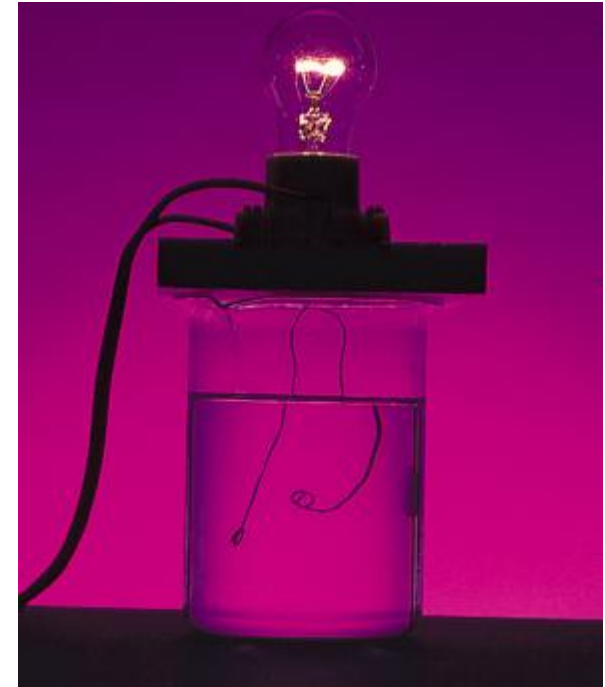
大多数有机化合物, 如: 糖、甘油、苯等。



**A H<sub>2</sub>O**



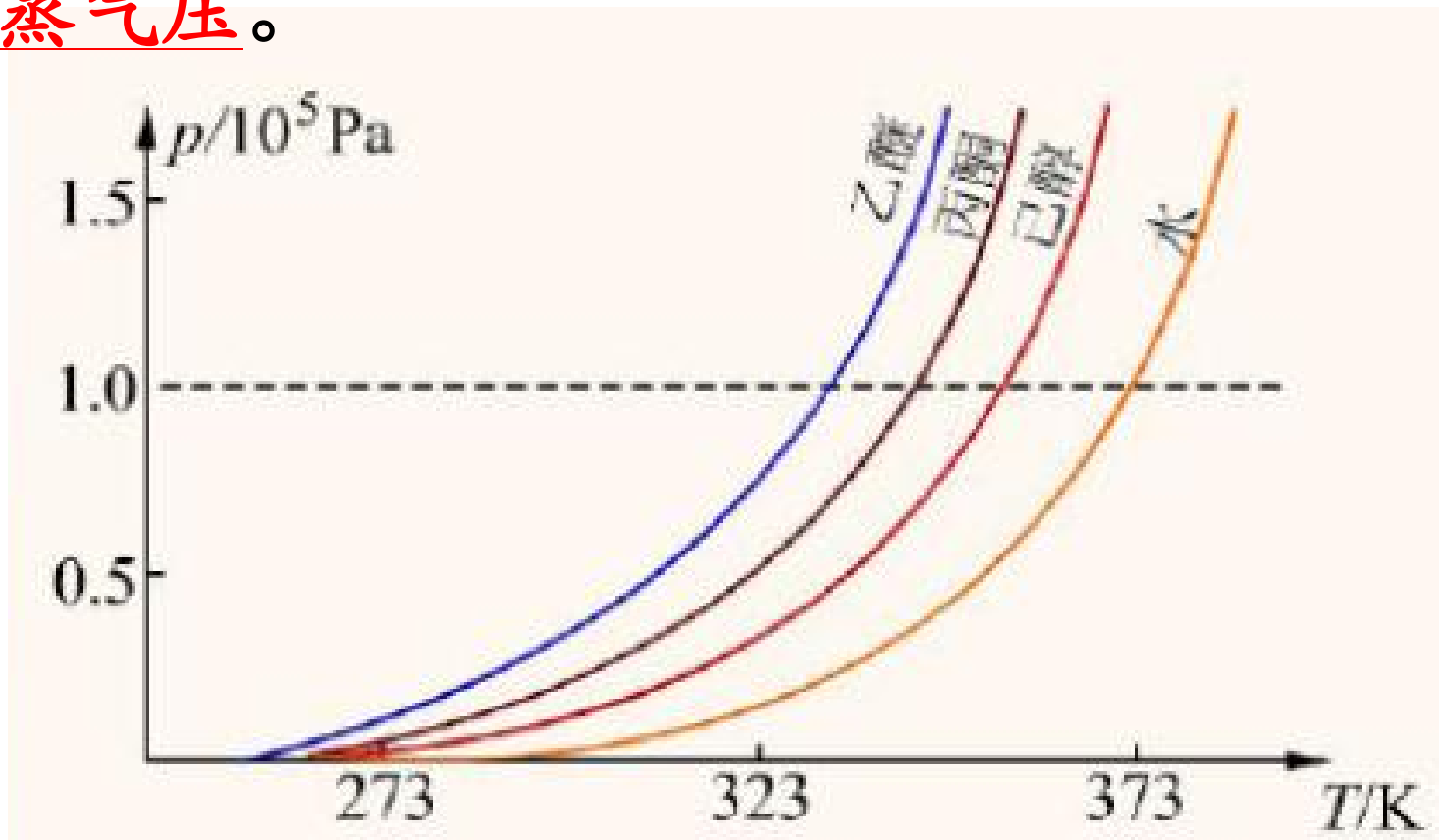
**B H<sub>2</sub>O/HCl**



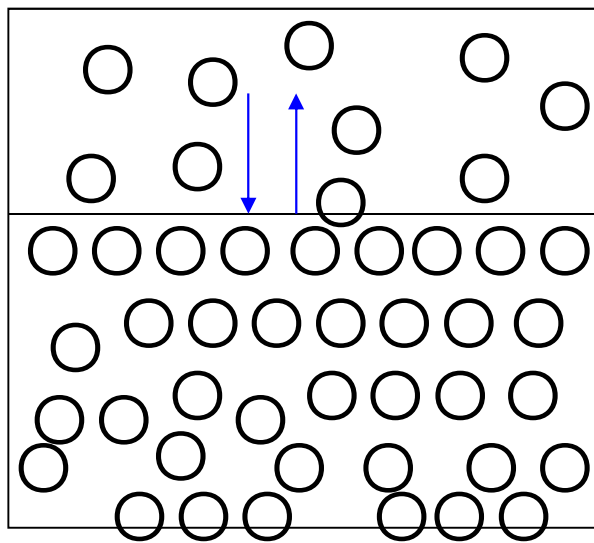
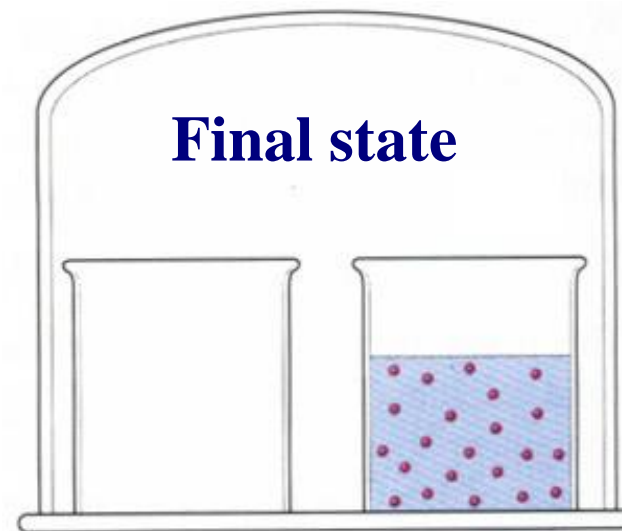
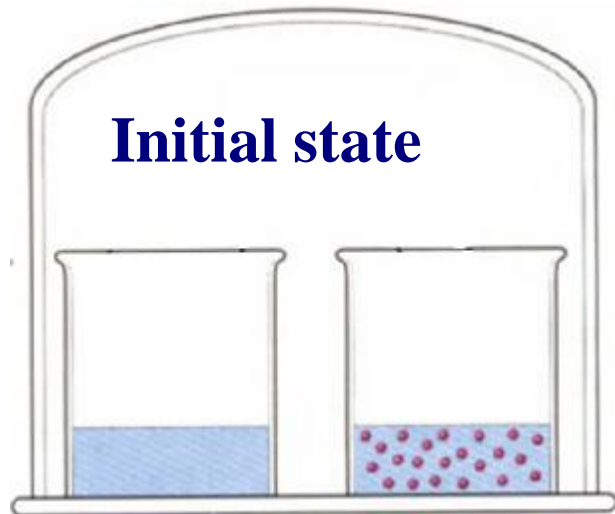
**C H<sub>2</sub>O/HAC**

## § 8.2.1 蒸气压下降

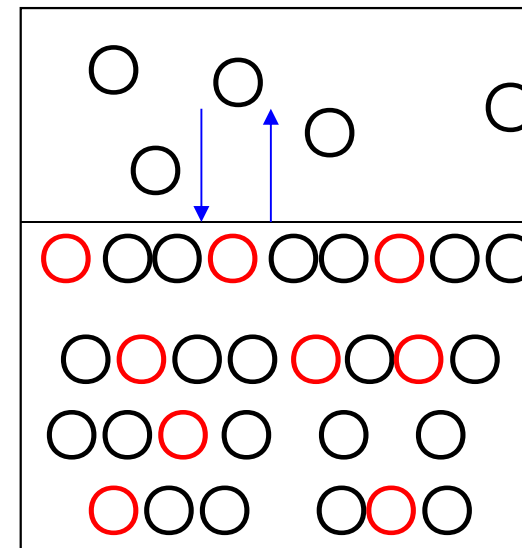
单位时间内由液面蒸发出的分子数和由气相回到液体内的分子数相等时，气/液两相处于平衡状态，这时的蒸气压叫做该液体的饱和蒸气压，简称蒸气压。



# 实验：水和蔗糖溶液



纯水的蒸发



溶液的蒸发



## 蒸汽压下降的定量关系-拉乌尔定律

1887年，法国物理学家*Raoult*：

$$p = p_B^* \cdot x_B \quad \longrightarrow \quad \Delta p = p_B^* \cdot x_A$$

$$Q \quad x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A}{1000 / 18_{\text{水}}}$$

一定温度下，理想溶液

$$\Delta p = K_p \cdot m$$

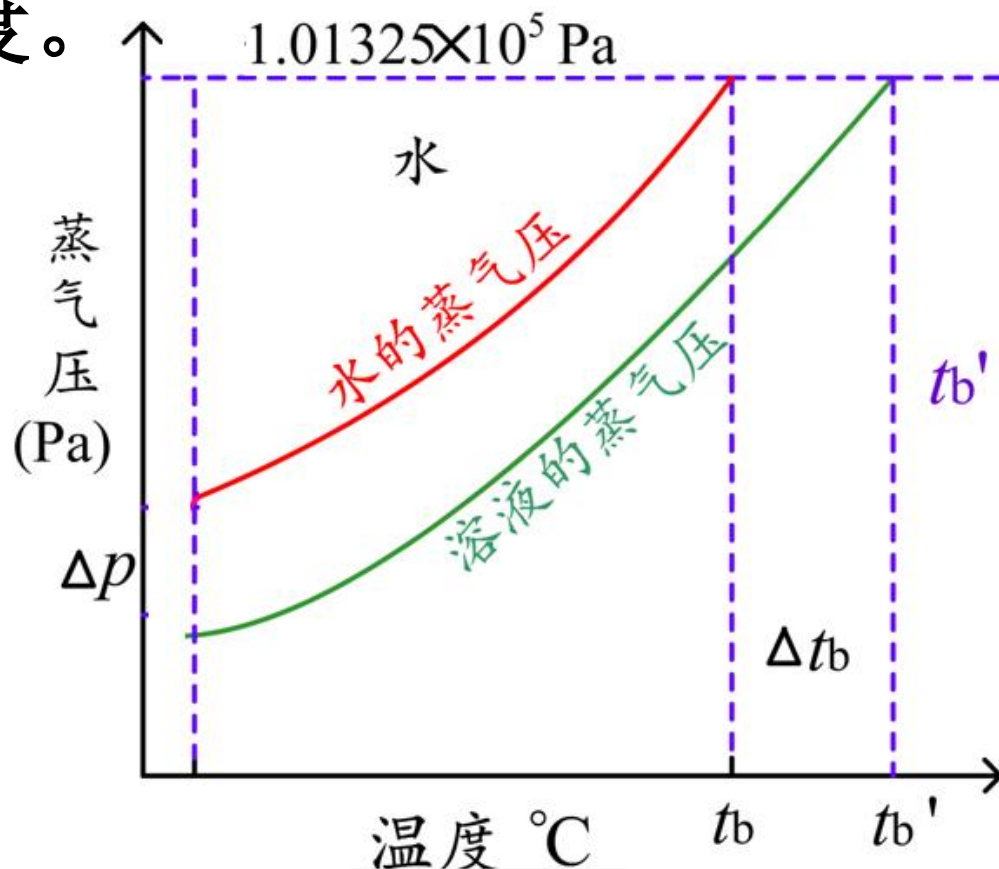
蒸气压下降和溶液的质量摩尔浓度呈正比。

## § 8.2.2 沸点上升

### 液体的沸点? Boil point

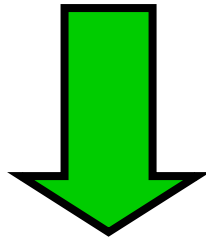
液体沸点是指液体的饱和蒸气压与外界大气压相等时的温度。

蒸气压下降引起的直接后果之一：**沸点下降**;



| 溶液沸点升高的多少与蒸气压下降的程度呈正比。

$$\Delta T_b = K_1 \cdot \Delta p = K_1 \cdot (K_p \cdot m)$$



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

$K_b$ 称为沸点上升常数



*Question*

已知纯苯沸点是  $80.2^{\circ}\text{C}$ ，取  $2.67\text{g}$  萘 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) 溶于  $100\text{g}$  苯中，测得该溶液沸点： $80.731^{\circ}\text{C}$ ，试求苯的沸点升高常数。例[8-2] P303

解：  $\Delta T_b = K_b m$

$$\Delta T_b = 0.531\text{K}$$

$$m = \frac{2.67\text{g}}{128\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000}{100} \text{kg}^{-1}$$

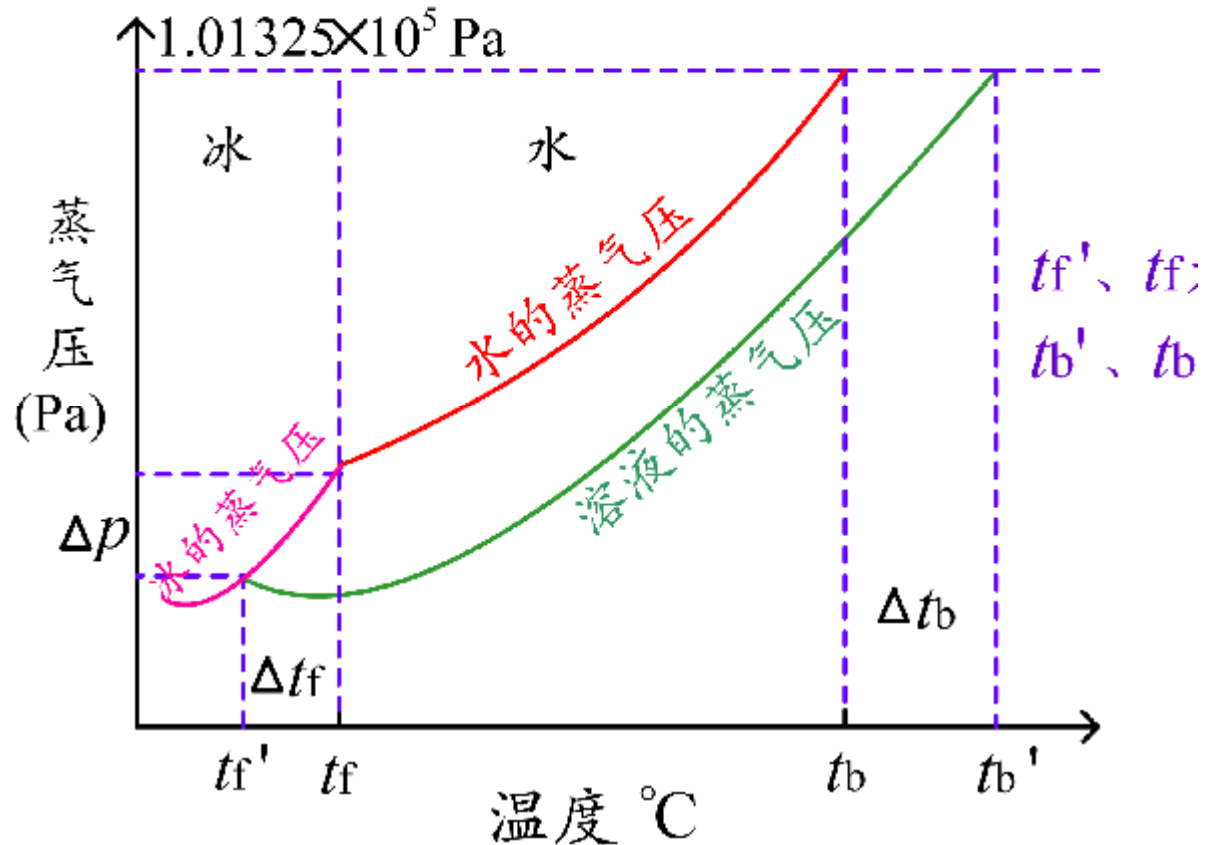
$$\therefore K_b = 2.54\text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## § 8.2.3 凝固点下降

### 凝固点? Freezing point

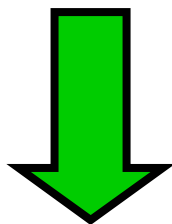
| 凝固点指固液平衡温度，表现为固液共存，此时，**固态蒸气压等于液态蒸气压**时的温度。

| 蒸气压下降引起的直接后果之二：**凝固点下降**;



| **凝固点下降**是指溶液凝固点低于纯溶剂的凝固点。这是因为溶液蒸气压下降使原来的固液平衡遭到破坏，固态溶剂融化使体系**温度降低**，从而建立起新的平衡。

$$\Delta T_f = K_2 \cdot \Delta p = K_2 \cdot (K_p \cdot m)$$



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

**$K_f$** 称为凝固点下降常数



Question

冬天，在汽车散热器的水中注入一定量的乙二醇可防止水冻结. 如在 200 g 的水中注入 65g 的乙二醇，求这种溶液的凝固点。

( $K_f = 1.855 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ )

解:  $\Delta T_f = K_f m$

$$m_{\text{乙二醇}} = \left( \frac{65\text{g}}{M_{\text{乙二醇}}} \right) \text{mol} \div \left( \frac{200}{1000} \right) \text{kg} = 5.24 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

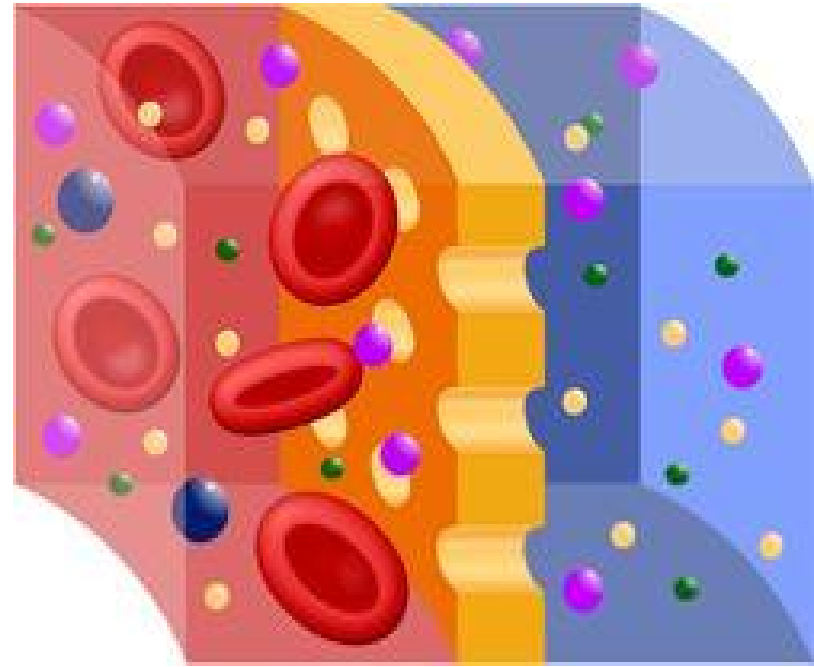
$$\therefore \Delta T_f = 1.855 \times 5.25 = 9.74^\circ\text{C}$$

$$\therefore T_f = 0 - \Delta T_f = -9.74^\circ\text{C}$$

## § 8.2.4 渗透压

| **渗透性** (permeability) 是泛指分子或离子透过隔离膜的性质，是自然界十分常见的现象；

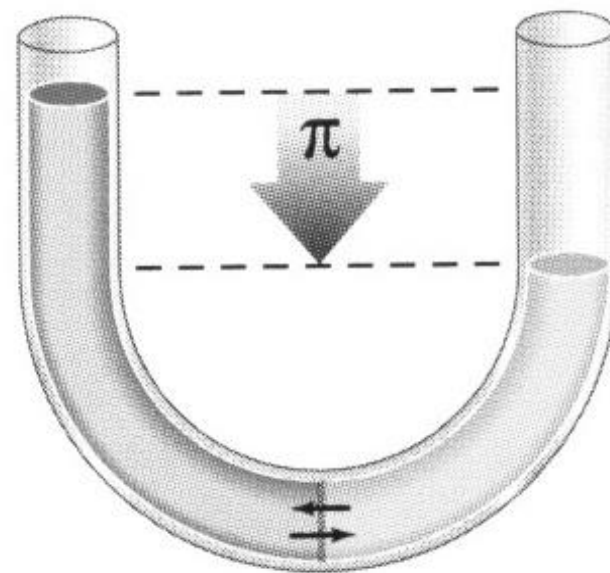
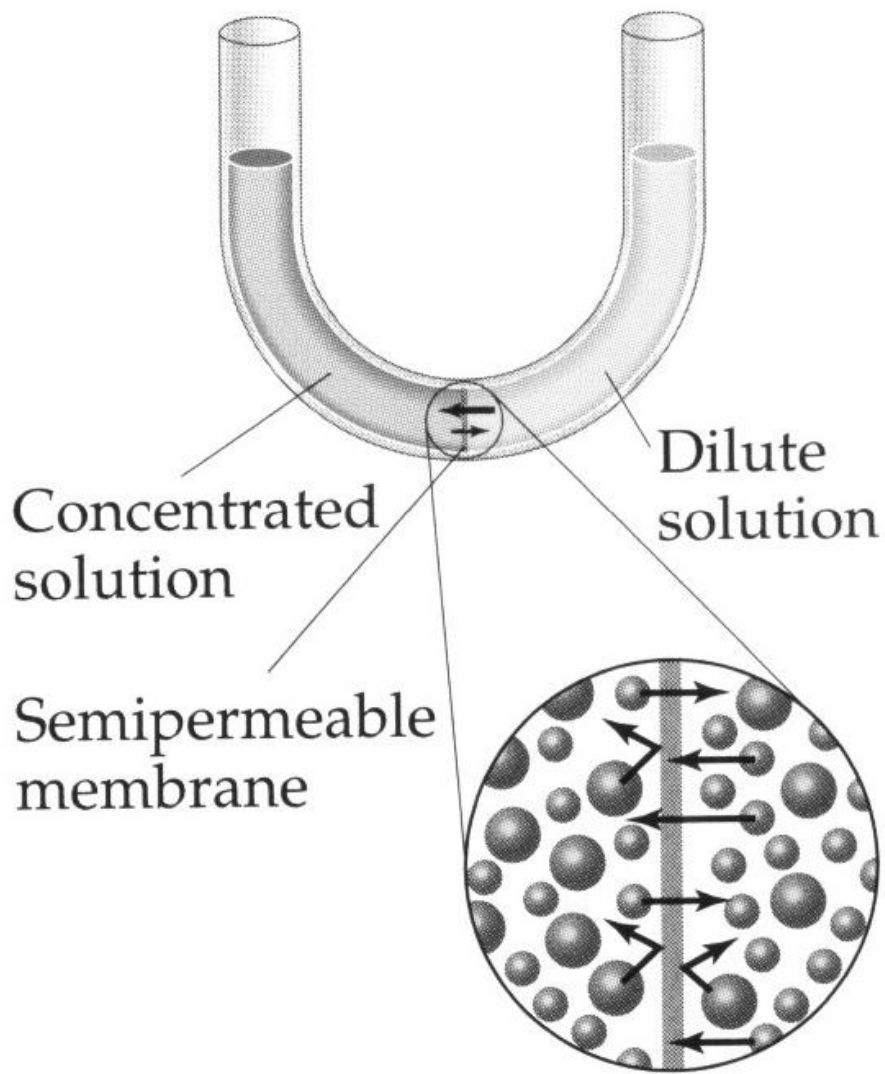
| 特指的**渗透**是指**溶剂分子**透过半透膜由纯溶剂(或较稀溶液)一方向溶液(或较浓溶液一方)扩散使溶液变稀的现象，半透膜是只允许溶剂分子而**不允许溶质分子**透过。



如：细胞膜、萝卜皮、动物肠衣、牛皮纸等。



# 渗透压



溶剂在半透膜内外的渗透作用过平衡时**半透膜两边的静压力差**，即阻止渗透作用所施加于溶液的最小外压。

# 渗透压产生的根本原因？

1885年，*Van't Hoff* 发现：

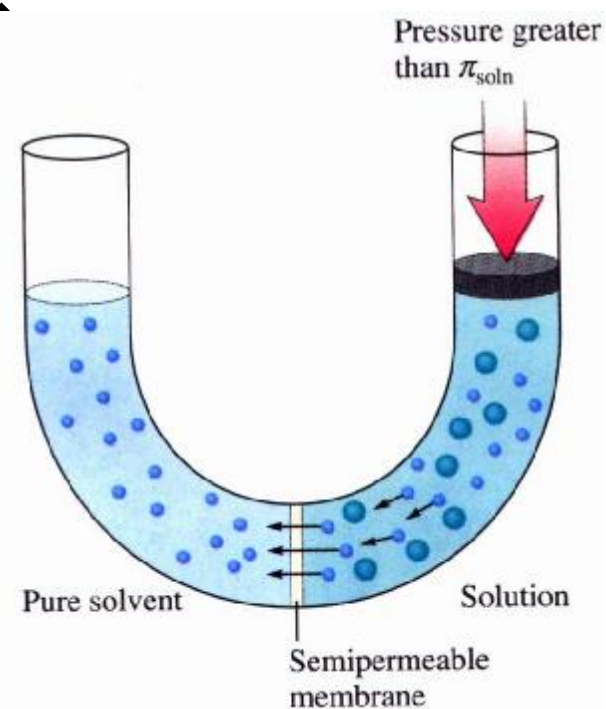
难挥发非电解质稀溶液渗透压与溶液中溶质浓度成正比，与溶质本性无关

$$\Pi = cRT \approx mRT$$

$R$ :  $8.314 \text{ kPa}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ?

溶液渗透压与气体压力的产生是否相同？





*Question*

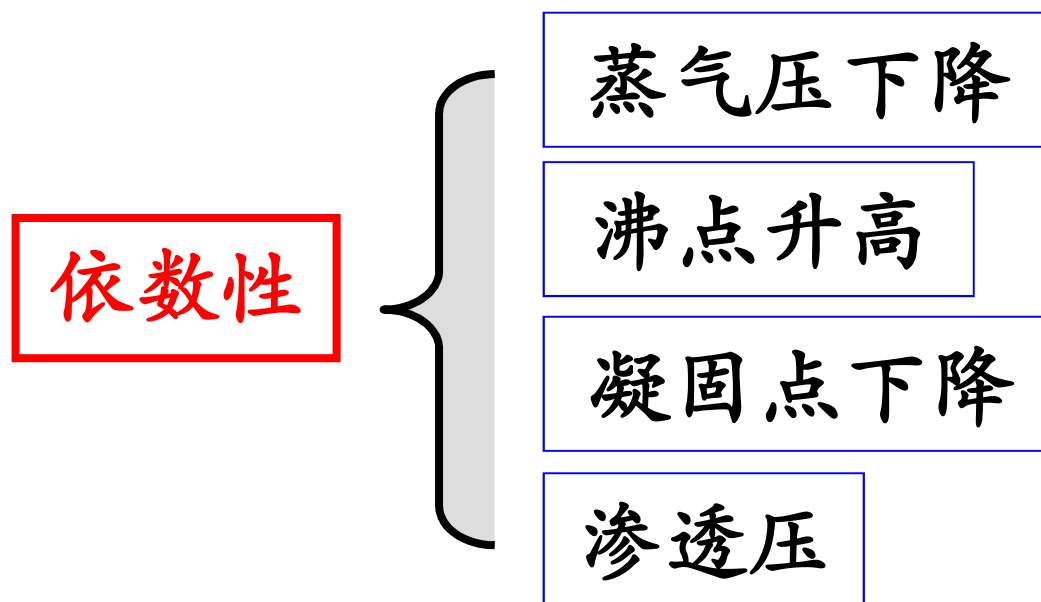
测得人体血液的冰点降低值  $\Delta T_f = 0.56$ ，求  
体温  $37^\circ\text{C}$  时渗透压. ( $K_f = 1.855 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

解:  $\Delta T_f = K_f m$        $\Pi = mRT$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Pi &= \frac{\Delta T_f}{K_f} \cdot RT \\ &= \frac{0.56}{1.855} \times 8.31 \times (273 + 37) \\ &= 775.60 \text{ kPa}\end{aligned}$$

I **溶解**是一个物理化学过程，溶解后溶质和溶剂的某些**性质**发生了变化：

- ①第一类性质变化决定于**溶质的本性**，如溶液的颜色、密度、导电性等等；
- ②第二类性质变化仅与**溶质的量(浓度)**有关而与溶质本性无关，适用于**难挥发非电解质稀溶液-稀溶液通性-依数性**。



# I 溶液依数性的应用

## 1. 测定分子的摩尔质量



Question

取0.817g苯丙氨酸溶于50.0g水中，测得凝固点为 $-0.184^{\circ}\text{C}$ ，求苯丙氨酸的摩尔质量。  
(水的 $K_f = 1.855 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [例8-1 P302]

解：

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= K_f m = K_f \cdot \frac{m / M_{\text{苯丙氨酸}}}{0.05} \\ \Rightarrow M_{\text{苯丙氨酸}} &= \frac{K_f \cdot m}{\Delta T_f \cdot 0.05} \\ &= \frac{1.855 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0.817\text{g}}{0.184\text{K} \times 0.05\text{kg}} = 165 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



Question

在1L溶液中含有5.0g马的血红蛋白，298K时测得溶液的渗透压为 $1.82 \times 10^2 \text{Pa}$ ，求马的血红蛋白的平均摩尔质量。 [例8-3, P304]

$$\text{解: } \Pi = cRT = \frac{m_{\text{血红蛋白}}}{M_{\text{血红蛋白}}} RT$$

$$\Rightarrow M_{\text{血红蛋白}} = \frac{m_{\text{血红蛋白}} RT}{\Pi}$$

$$= \frac{5 \text{g}}{0.182 \text{kPa}} \times 8.31 \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{K}$$

$$= 6.8 \times 10^4 \text{g} / \text{mol}$$

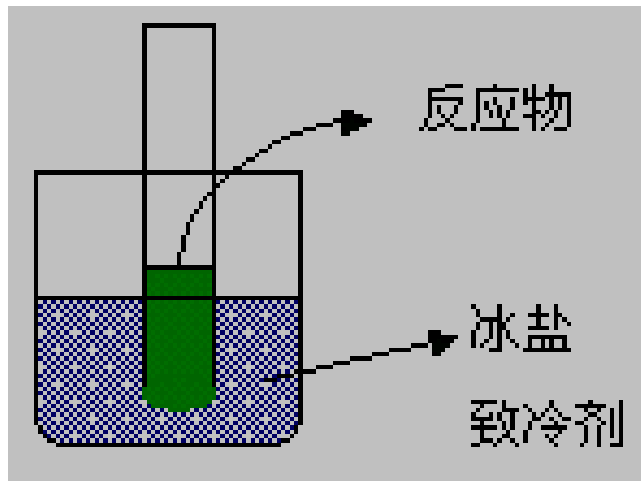


## Question

为什么测定普通物质分子量常用凝固点下降法而不用沸点上升法？而测定生物大分子的分子量却又常用渗透压法。

- 答：
- ①同一溶剂 $K_f$ 大于 $K_b$ ，凝固点下降较为明显；测凝固点时，也可以减少溶剂挥发带来的误差。
  - ②由于生物大分子摩尔质量很大，溶液质量摩尔浓度或溶质摩尔分数都很小，因此， $D_p$ 与 $DT_b$ ， $DT_f$ 值也很小，若用沸点上升法或凝固点下降方法，不易精确测量，所以用渗透压法最好。

## 2. 制作防冻剂和致冷剂



- | 食盐或氯化钙与冰混合-制冷剂;
- | 海水的凝固点低于 $0^{\circ}\text{C}$ ;
- | 常青树树叶富含糖分常青不冻;
- | 撒盐可将道路上的积雪融化;
- | 冬天混凝土中添加氯化钙;
- | 汽车水箱加乙二醇或甘油;

**P302**

表 8-5 实验室常用的冰盐制冷剂

盐	A	$t/^{\circ}\text{C}$	盐	A	$t/^{\circ}\text{C}$
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41	-9.0	$\text{NaNO}_3$	59	-18.5
$\text{CaCl}_2$	80	-11	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	62	-19
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	67.5	-11	$\text{NaCl}$	33	-21.2
$\text{KCl}$	30	-11	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	82	-21.5
$\text{NH}_4\text{Cl}$	25	-15.8	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125	-40.3
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	60	-17.3	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	143	-55

注: A 为与 100g 冰(或雪)混合的盐的质量(g),  $t$  为最低制冷温度。





**Question**

为防止水箱冻裂，需使水的冰点降至零下20度，要在1kg水中加入甘油多少克？（甘油： $C_3H_8O_3 = 92\text{g/mol}$ ，水  $K_f=1.855\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）

解： 
$$\Delta T_f = K_f m$$

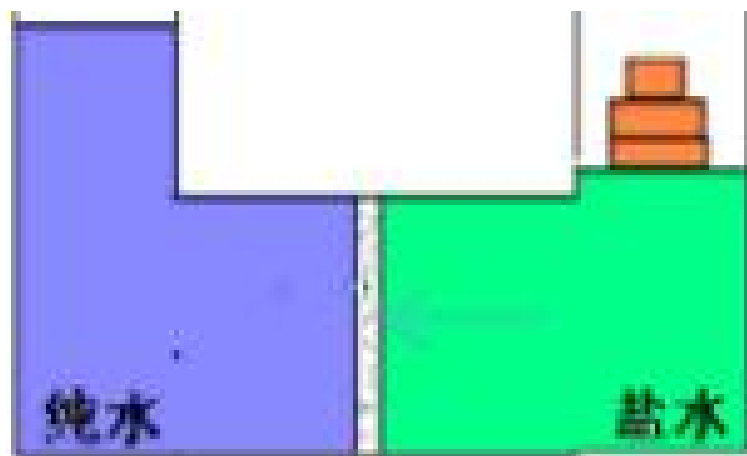
$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{20}{1.855} = 10.782\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

所需甘油质量：

$$10.782\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \times 1\text{kg} \times 92\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 989\text{g}$$

### 3. 渗透压的应用

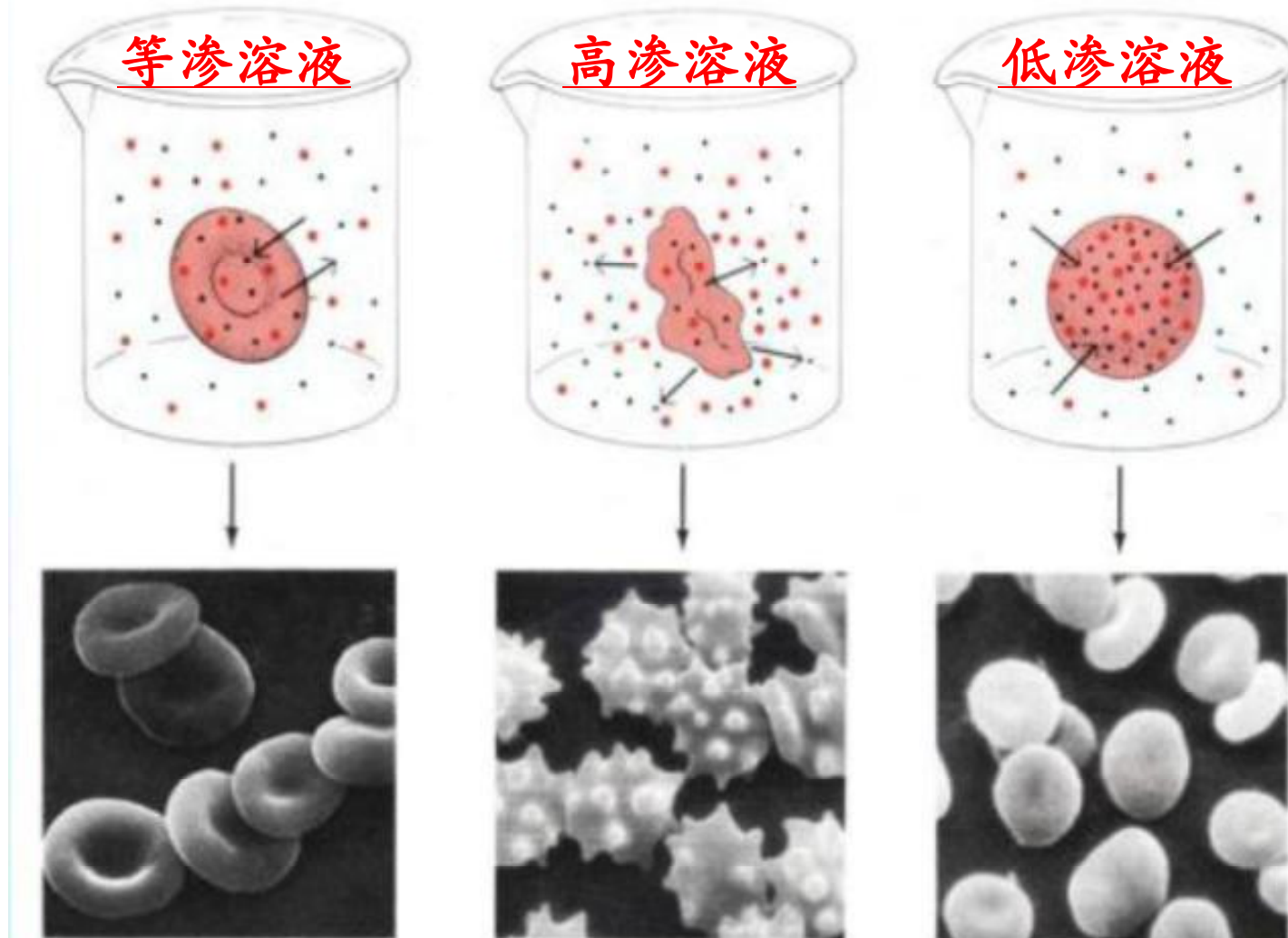
- | 植物细胞汁的渗透压可达 $20 \times 10^5 \text{ Pa}$  - 靠渗透压可将根系吸收的水分输送到数十米高的树梢；
- | 淡水游泳，眼球容易红肿；
- | 海水的淡化。



反渗透



I 血液渗透压:  $780\text{ kPa}$ , 向病人作静脉输液的各种溶液的渗透压必须与血液的相等。(0.9%生理盐水, 5.0%葡萄糖溶液)



## § 8.2 知识要点

### I 难挥发非电解质稀溶液的依数性

蒸汽压下降

$$\Delta p = K_p \cdot m$$

凝固点下降

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

沸点上升

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

渗透压

$$\Pi = cRT \approx mRT$$

$m$ : 质量摩尔浓度;  $c$ : 物质质量浓度;

$K_p$ :  $kPa \cdot kg \cdot mol^{-1}$ ;  $K_{b,f}$ :  $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ ;

$R$ :  $8.314 kPa \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

# § 8-3 电解质溶液

## § 8.3.1 *Arrhenius* 电离理论

## § 8.3.2 强电解质理论



## § 8.3.1 Arrhenius 电离理论

1887年，瑞典化学家Arrhenius从电解质溶液对依数性的偏差和溶液导电性的事实提出了电离理论。荣获1903年Nobel chemical prize。

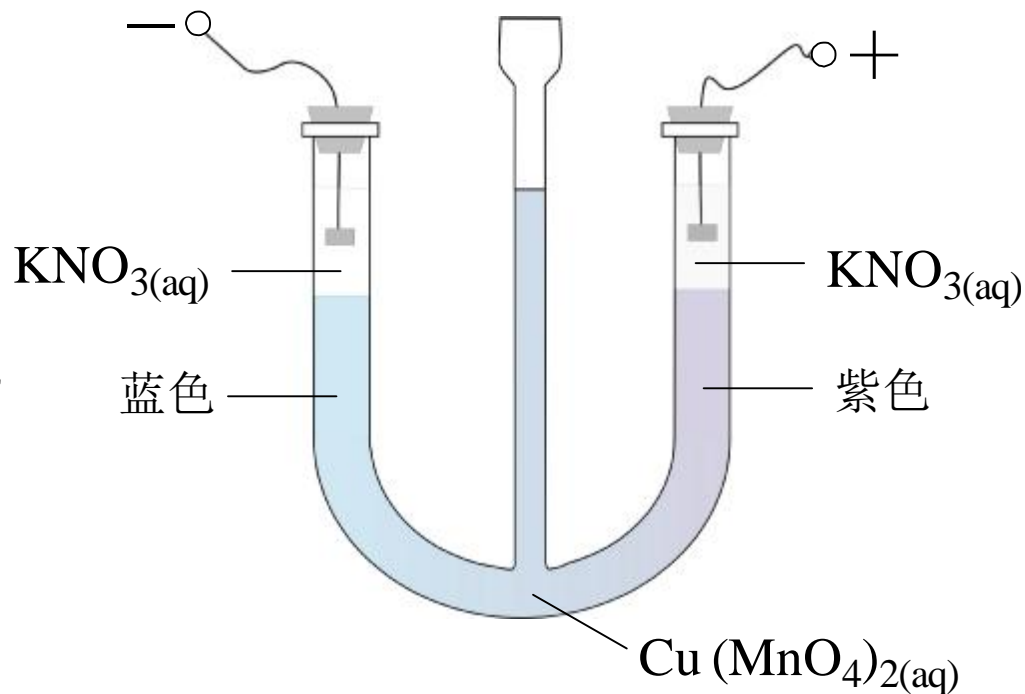


- ① 电解质在溶液中会自发解离成离子；
- ② 正、负离子不停运动会结合成分子；因此电解质只发生部分电离，电离的百分率称为电离度；
- ③ 溶液导电是由于离子迁移引起的。溶液中离子越多，导电性越强。

## I 电离理论的意义

- ① **导电机理**: 电解质溶液（或熔体）的导电是由于离子的迁移，沟通电路。

向 $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2$ 溶液中通以电流，蓝色的 $\text{Cu}^{2+}$ 离子向电源负极迁移，紫色的 $\text{MnO}_4^-$ 离子向电源正极迁移，这证明了在溶液中带有相反电荷的离子是独立存在的。



- ② 求出电解质的在水溶液中的**电离度**。
- ③ 解释了电解质溶液对**依数性的偏离**。

## § 8.3.2 强电解质理论

近代物质结构理论指出强电解质在水溶液中并无分子存在，其解离度应该是100%，但是根据溶液测得的解离度都小于100%：

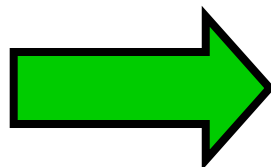
**P306 表8-7 强电解质溶液 (298K, 0.10 mol·L<sup>-1</sup>)**

电解质	KCl	ZnSO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	NaOH	Ba(OH) <sub>2</sub>
表观电离度%	86	40	92	92	91	81

1923年

Debye (德拜)

Huckel (休克尔)



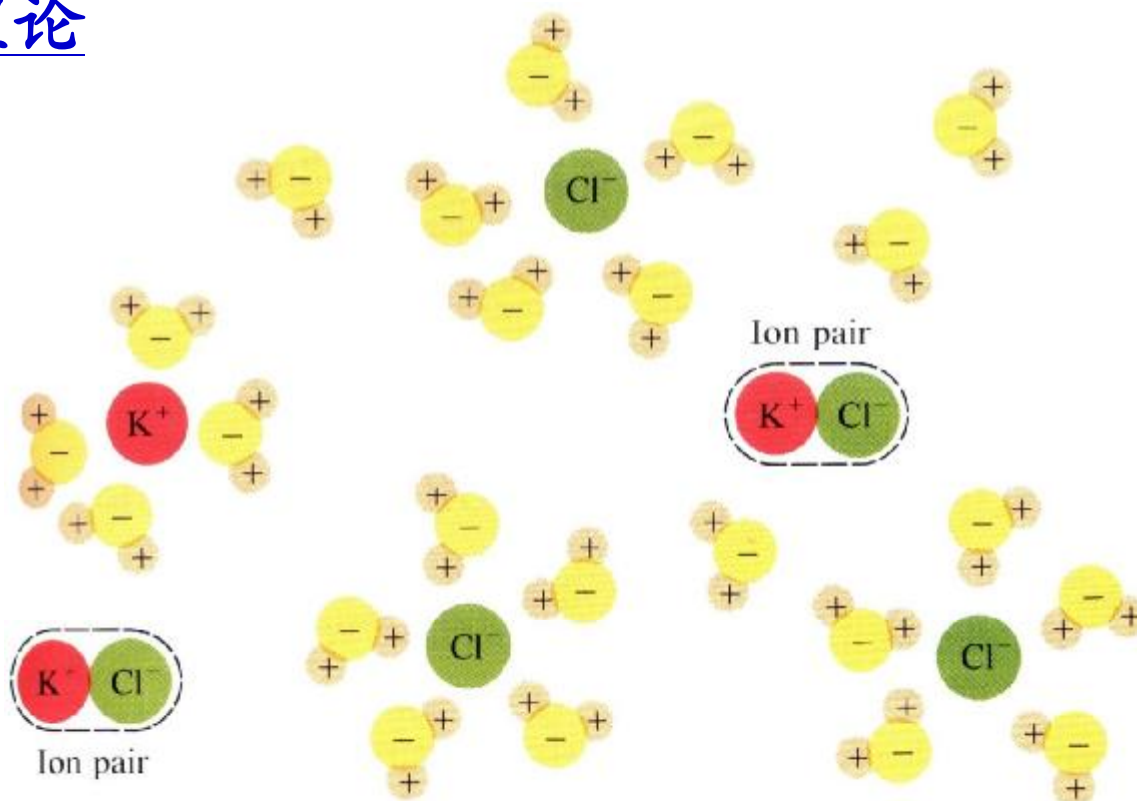
强电解质  
溶液理论



## 强电解质溶液理论

### 离子氛

**观点：**强电解质在水溶液中完全电离，但离子并不是自由的，存在着“离子氛”



**要点：**虽然强电解质在溶液中是全部电离的，但由于离子间存在着相互作用，离子的行动并不完全自由。同电荷离子相斥，异电荷离子相吸。因此正离子附近负离子要多一些，而在负离子附近正离子多一些，形成独特的“离子氛围”。

## I 活度和活度系数

活度，即**有效浓度**，指单位体积电解质溶液中表观上所含有的离子浓度（实际上发挥作用的浓度具体数值上，它等于实际浓度乘上一个系数，即

$$a = f \cdot c, \quad f - \text{活度系数（因子）}。$$

I  $f$ 的大小能够反应电解质溶液中离子间相互牵制作用的大小；很明显 **$f < 1$** ； $f$ 越小说明离子间的相互作用越大；

I 当溶液无限稀释时， **$a \rightarrow c, f \rightarrow 1$** ；

I 单个离子的 **$f$** 无法测量： $f_{\pm} = \sqrt{f_{+} \cdot f_{-}}$

## I 离子强度 I

离子强度是溶液中存在的离子所产生电场强度的量度，仅与离子浓度和电荷有关，而与离子本性无关。

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

活度系数的半经验公式：

$$\lg f_{\pm} = \frac{-0.0509 Z_1 Z_2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

离子强度越大，电荷越高，活度系数越小。



## Question

求下列溶液的离子强度. **课后8-14题**

1)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{BaCl}_2$  的溶液.

2)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  溶液等体积混合后形成的溶液. **[例8-4, 307]**

① 解:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.01 \times 2^2 + 0.02 \times 1^2) = 0.03 \text{ mol kg}^{-1} \end{aligned}$$

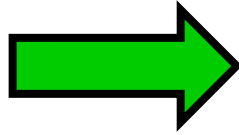
② 解:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 2^2 + 0.15 \times 1^2) \\ &= 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

## § 8.3 知识要点

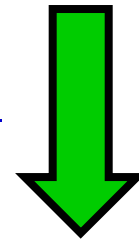
依数性

导电性



| Arrhenius 电离理论

表观电离度



- ① 离子氛;
- ② 活度、活度系数;
- ③ 离子强度;

| 强电解质理论

$$a = f \cdot c$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$