

第4章 溶液及其性质 (properties of solution)

§4.1 基本概念

§4.2 溶液的浓度

§4.3 溶解度原理

§4.4 非电解质稀溶液的依数性

§4.5 电解质溶液

§4.6 胶体溶液



§4.1 基本概念 (Basic concepts)

§4.1.1 分散系 (dispersion system):

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

- **分散相(dispersion phase)** :
被分散的物质称为分散相
- **分散介质(dispersion medium)**
容纳分散相的物质称为分散介质

根据分散相直径分类:

$d < 1\text{nm}$ 溶液

$d = 1 \sim 1000\text{nm}$ 溶胶

$d > 1000\text{nm}$ 悬浊液(内含固体颗粒)、乳浊液(内含液体颗粒)。

§4.1.2 溶液(Solution)

一种物质以分子、原子或离子状态分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的体系叫作溶液

包括 分散相 — 溶质(solute)
分散介质 — 溶剂(solvent)。

根据溶剂的相分为：

固态溶液 (固溶体)

液态溶液

气态溶液



Examples of Solutions

Table 11.1 | Various Types of Solutions

Example	State of Solution	State of Solute	State of Solvent
Air, natural gas	Gas	Gas	Gas
Vodka, antifreeze	Liquid	Liquid	Liquid
Brass	Solid	Solid	Solid
Carbonated water	Liquid	Gas	Liquid
Seawater, sugar solution	Liquid	Solid	Liquid
Hydrogen in platinum	Solid	Gas	Solid

§4.2 溶液的浓度 (The concentration of solution)

§4.2.1 溶液浓度表示法

(1) 质量分数 (w) (mass fraction, mass percentage),

$$w = \frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{solution}}}$$

例: 10g NaCl溶于100g H₂O,
 $w=10/(100+10)=9.1\%$

ppm (parts per million 百万分之...), ppb (parts per billion 十亿分之...)

(2) 摩尔分数或物质的量分数 (x_i) (mole fraction of component)

$x_i = n_i / n = \text{moles of component} / \text{moles of all components}$

例: 0.171 mol NaCl溶于5 mol H₂O,
 $x_i=0.171/(5+0.171)=9.1\%$

(3) 物质的量浓度 (c_B) (Molarity) **实验室最常用**

$$c_B = \text{moles of solute} / \text{liters of solution}$$

如: 18 mol/l 浓硫酸

缺点: 密度或体积随温度变化

(4) 质量摩尔浓度 (m_B) (Molality)

$$m_B = \text{moles of solute} / \text{kilograms of solvent}$$

如: 1 mol NaCl 溶于1000g H₂O, 则 $m_B = 1 \text{ mol kg}^{-1}$

当溶液很稀时, $\rho \approx 1$, 1kg溶剂 (水) 近似看作1L溶液

$$\text{则 } c_B \approx m_B$$

(5) 体积分数 (φ):

混合前体积/混合前各组分的体积总和之比

$$\varphi = V_i / \sum V_{\text{总}}$$

(6) 比例浓度

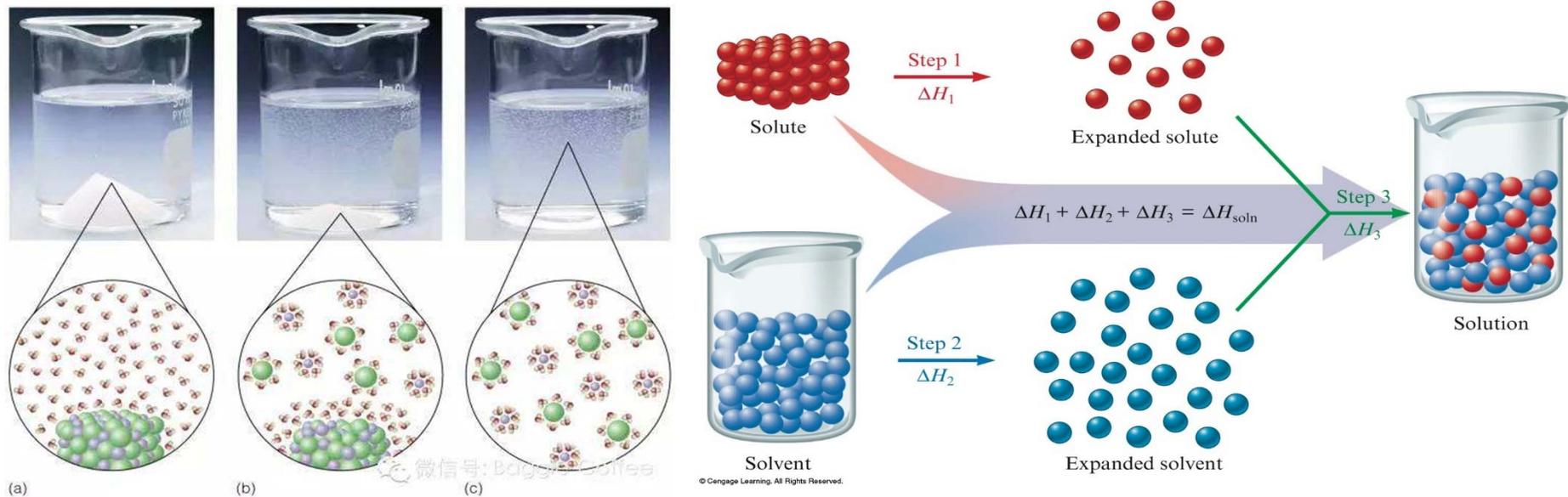
例如: 1:1 盐酸,
硫酸, 硝酸, 氨水。

§4.3 溶解度原理 (principle of solubility)

§4.3.1 溶解过程

溶解过程是物理化学过程。

- (1) 溶质分子，溶剂分子拆散 吸热过程，体积增大
- (2) 溶质和溶剂分子相互结合 放热过程，体积减小



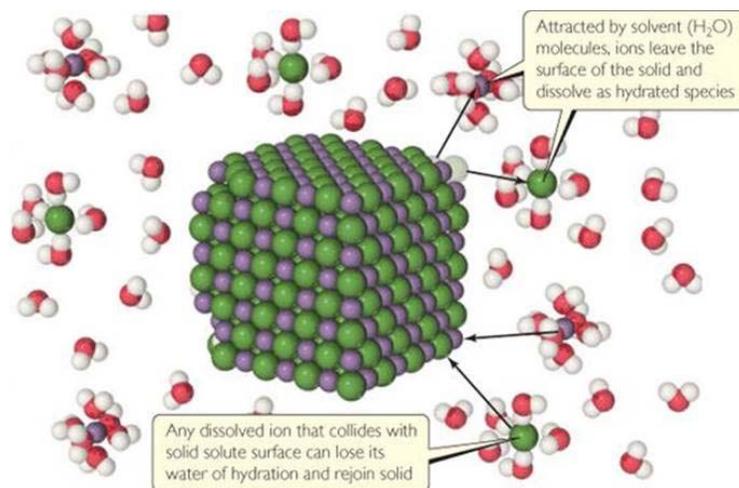
$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

§4.3.2 溶解度 (solubility)

溶解度常用每100g溶剂中所能溶解的溶质最大质量。饱和溶液的浓度也可以认为是溶解度。

例：20 °C NaCl在水中溶解度是35.9 g/ 100 g 水。

a. 溶解平衡是**动态平衡(dynamic equilibrium)**。



b. 影响溶解度的因素：

(i) 内因：**“相似相溶”**（经验规律，无精确理论）

(ii) 外因：**温度和压强**

影响溶解度内因：相似相溶---溶质和溶剂在结构或极性上相似

液-液相溶：

两种液体的分子间作用力相似，界面阻力小，一种液体的分子就容易克服界面阻力而分散到另一种液体中去。

水和乙醇无限互溶，水和戊醇有限相溶，水和煤油不互溶。

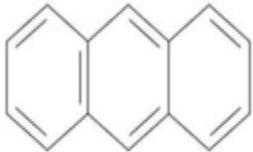
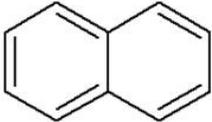
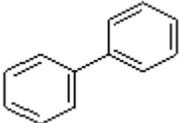
固-液溶解：

极性与极性，非极性与非极性易溶

结构类似的固体化合物，熔点越低

→分子间作用力越接近液体

→溶解度越大。

物质		熔点(°C)	在苯中的溶解度(x)
蒽		218	0.008
菲		100	0.21
萘		80	0.26
联二苯		69	0.39

固-液溶解→类似结构的固体化合物→熔点低的易溶

气-液溶解:

具有与气体溶质最为近似分子间力的溶剂是该气体的最佳溶剂。

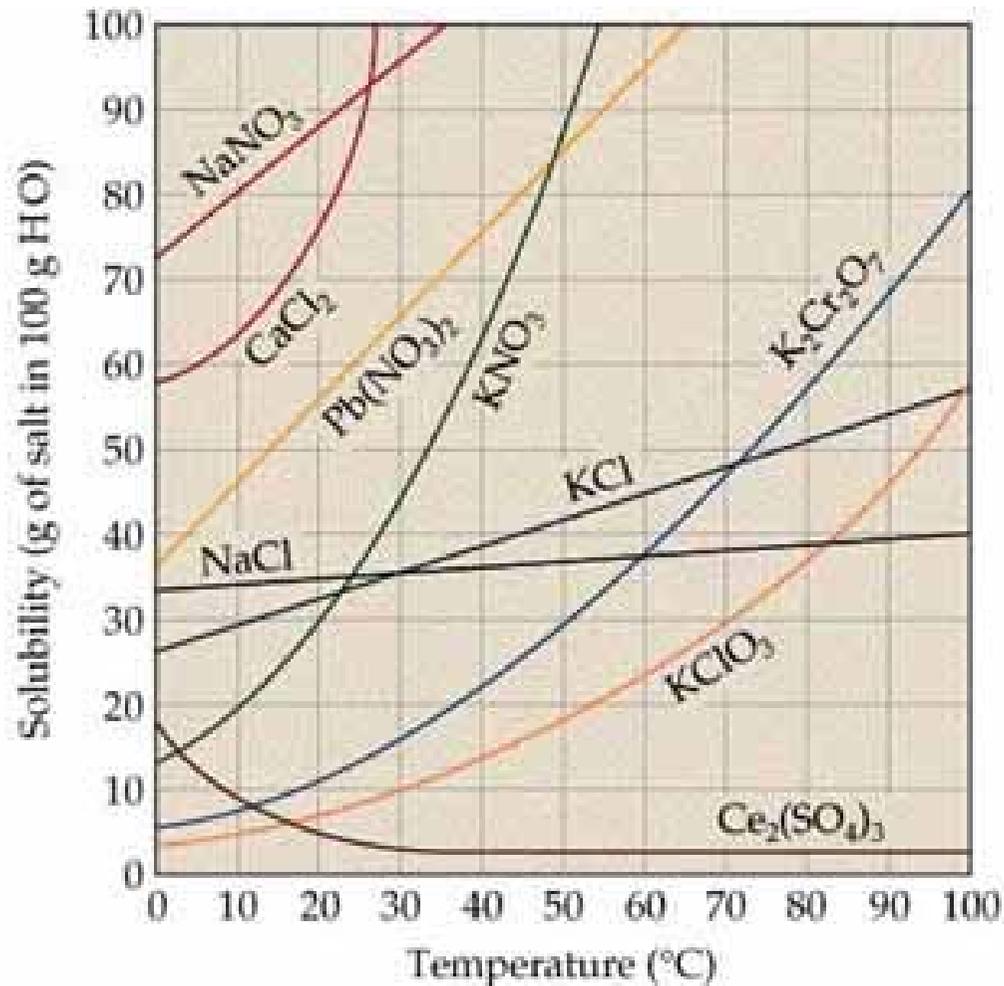
- 在同一溶剂中，高沸点气体比低沸点气体的溶解度大，
(高沸点气体分子间作用力接近液体)；

例如 NH_3 的沸点为 -33.5°C ， CO_2 沸点为 -56.5°C 。1体积水能溶解约700体积的 NH_3 ，但只能溶解约0.8体积的 CO_2 。

影响溶解度的外因：温度和压力

温度影响：

► 固体：一般情况，若溶解过程是吸热，则升温溶解度增大



3种情况：

→ 温度升高，溶解度增大如NaNO₃、CaCl₂，

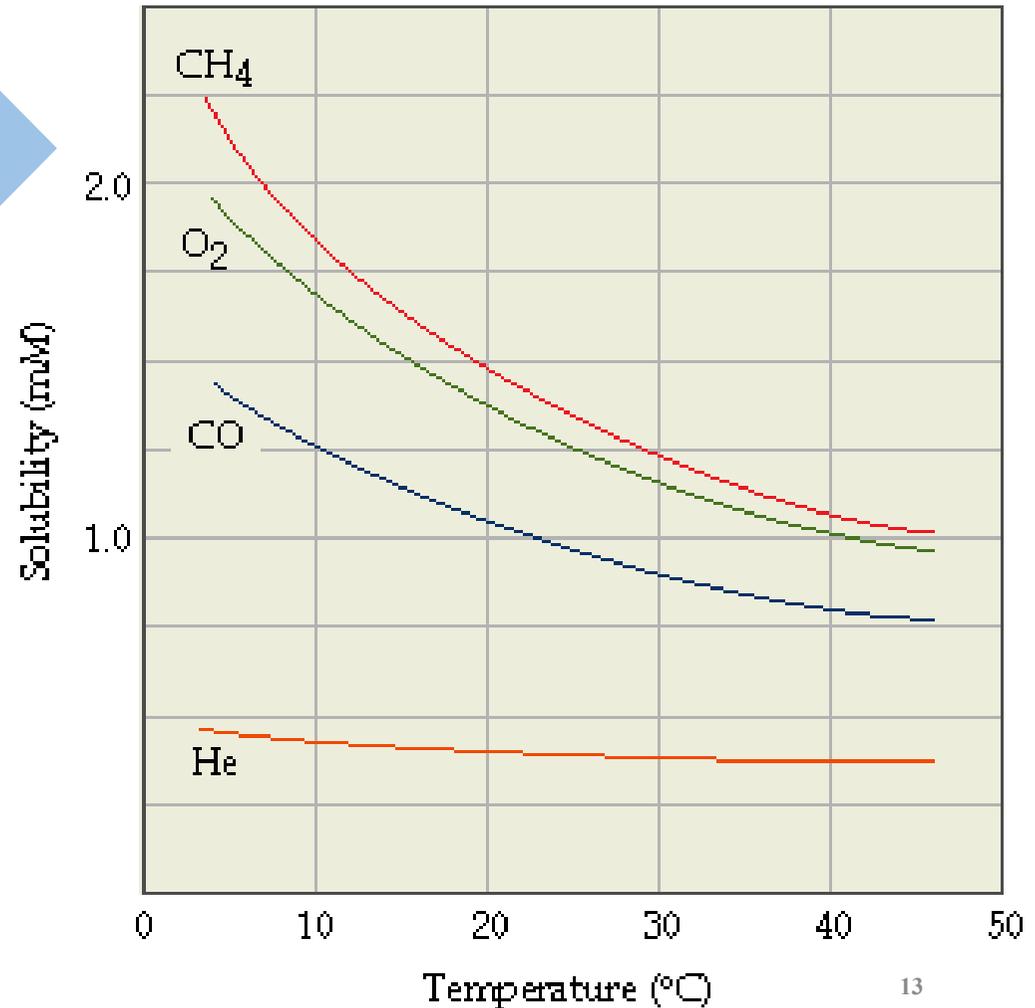
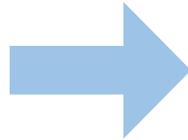
→ 随温度升高，溶解度基本不变，如NaCl，

→ 温度升高，溶解度减小，如Ce₂(SO₄)₃。

► 液体：温度升高，溶解度增大

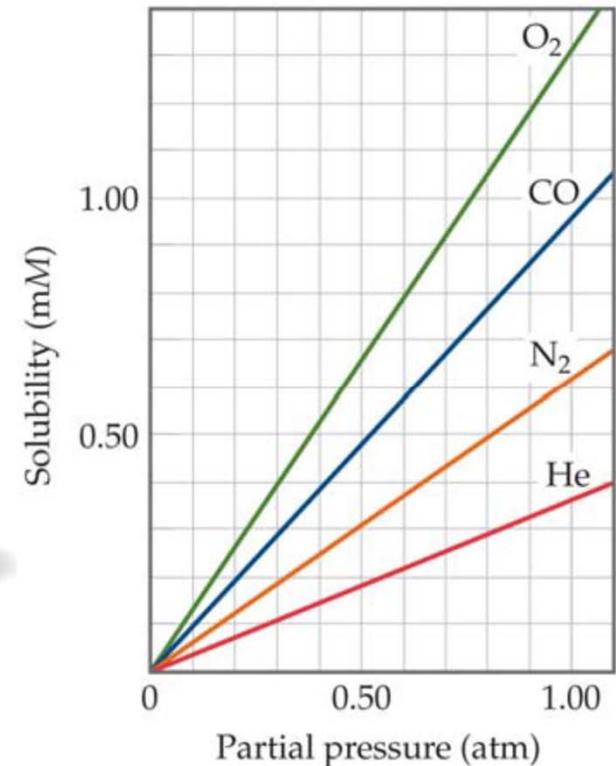
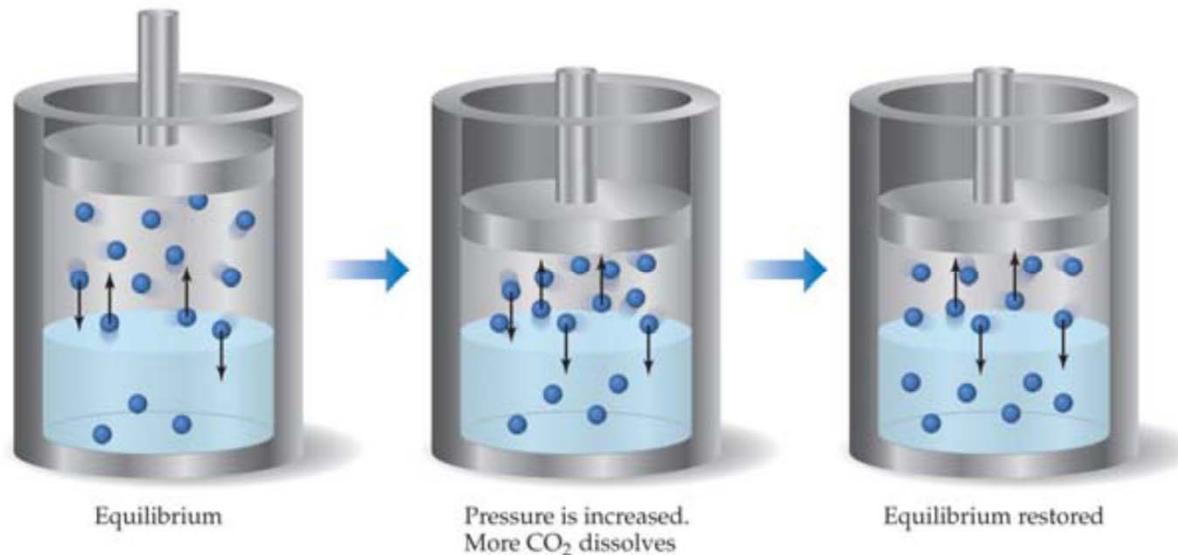
→ 温度升高，液体体积增加，液体分子间距增大，同时分子的活动性增大，易相互进入分子的间隙中，分子易互溶。

► 气体：
温度升高，溶解度降低



压力影响:

- i) 压强增大时，对固体、液体溶解度变化不大。
- ii) 压强增大时，对气体溶解度影响很大。→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，所以气体的溶解的量也增加 n 倍。



气体溶解定律---Henry's Law

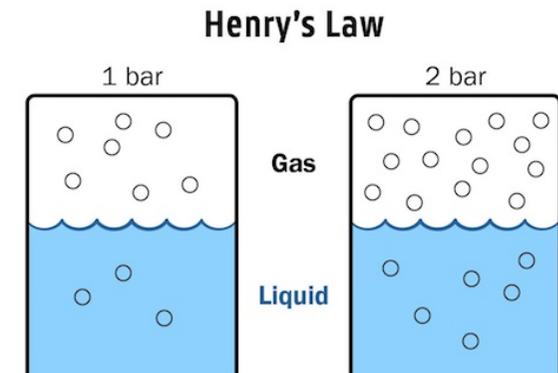
- 在一定温度和一定体积的液体中，若气相中有几种气体，所溶解的气体量与该气体的分压成正比

数学表达式： $p_{\text{分}} = k_{\text{H}} x$

k_{H} : Henry's constant (单位与压强一致)

p : 被溶解气体的分压

x : 溶解的气体在溶液中所占的物质的量分数。



➤ 亨利定律只适用于溶解度小、且不与溶剂相互作用的气体。~~(HCl, NH₃)~~

若气体溶解后有离解或缔合现象发生，或者在溶质与溶剂之间发生了化学反应，则将产生较大的偏差。在这种情况下，可以认为气体只与溶液中的同种形态分子间保持平衡，气体的平衡分压力也只与该种分子在溶液中的浓度而不是与其总浓度成正比。

Sample Exercise: 20°C时，氧气溶解在水中的亨利定律常数为 2.95×10^7 mmHg，在通常大气中，氧分压为0.21 atm，此时有多少摩尔氧气溶在1000g水中？

解：

$$p_{\text{O}_2} = 0.21 \times 760 = 160(\text{mmHg})$$

由亨利定律 $p_{\text{O}_2} = k x_{\text{O}_2}$

$$x_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} / k = \frac{160}{2.95 \times 10^7} = 5.42 \times 10^{-6}$$

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + 1000/18} = x_{\text{O}_2} \cong \frac{n_{\text{O}_2}}{1000/18} \quad (n_{\text{O}_2} \ll 1)$$

$$\therefore n_{\text{O}_2} = 5.42 \times 10^{-6} \times \frac{1000}{18} = 3.01 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

§4.3.3 溶解度原理的应用

利用不同溶质在同一溶剂中的溶解度的差别来分离物质

(1) 固液体系： 采用分级结晶（重结晶 **recrystalline**）把它们彼此提取分开

重结晶 → 将晶体溶于溶剂或熔融以后，又重新从溶液或熔体中结晶的过程 → 使不纯净的物质获得纯化。

(a) 选择溶剂：对主要化合物是可溶性的，对杂质是微溶或不溶的溶剂，滤去杂质后，将溶液浓缩、冷却 → 制备纯的物质

(b) 利用溶解度随温度的变化：

硝酸钾和氯化钠的混合物 → 硝酸钾的溶解度随温度上升而急剧增加，而温度升高对氯化钠溶解度影响很小。则可在较高温度下将混合物溶液蒸发、浓缩，首先析出的是氯化钠晶体，除去氯化钠以后的母液在浓缩和冷却后，可得纯硝酸钾。

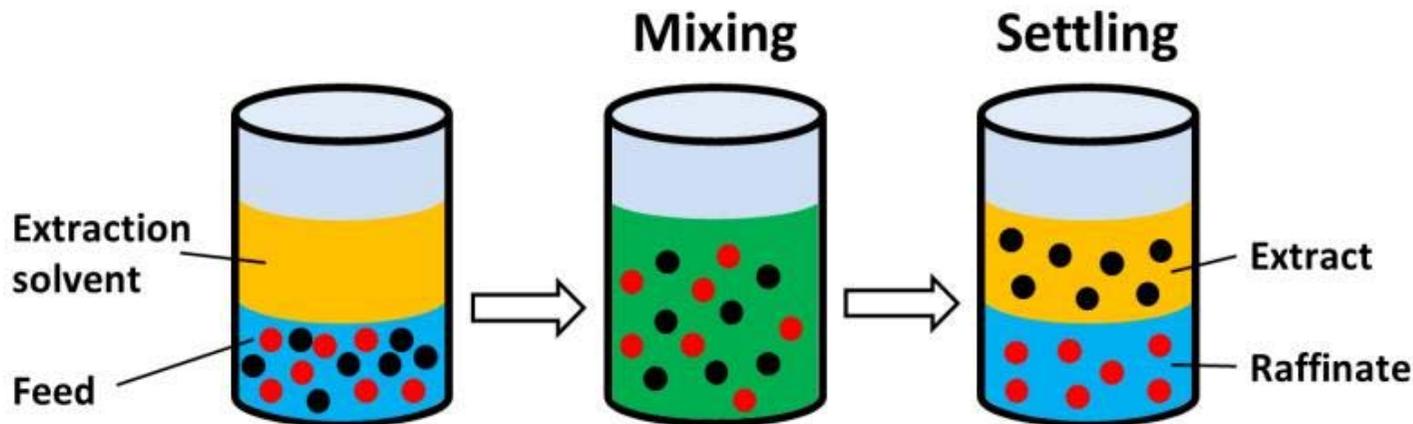
(2) 液液体系：采用萃取的办法将其分开

** 溶剂萃取 (solvent extraction)

利用溶质在互不相溶的溶剂里溶解度的不同，用一种溶剂把溶质从另一溶剂所组成的溶液里提取出来的操作方法。

● 分配系数 (distribution factor)

$$K = \frac{C_{\text{有机相}}}{C_{\text{水相}}}$$



§4.3.4 过饱和溶液

特定条件下溶液浓度超过饱和溶解度的情况下仍然不析出溶质的状态。

暂时的、不稳定的非平衡状态。晶种、尘土促使结晶析出。

过饱和现象普遍存在，一般说结构越复杂，过饱和现象越严重。
(NaAc 比 NaCl ，糖比盐容易过饱和)

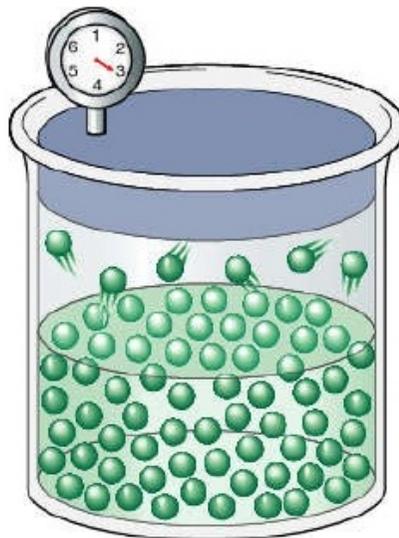


§4.4 非电解质稀溶液的依数性 (Colligative Property)

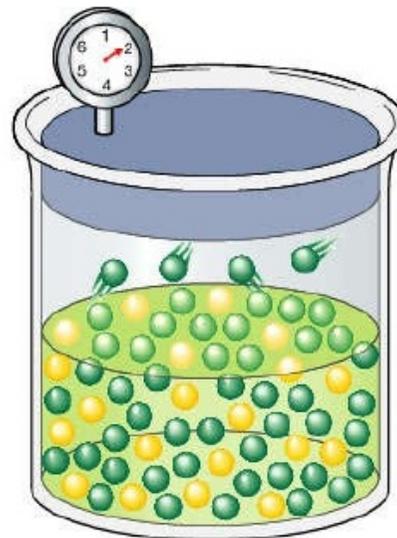
依数性指的是仅仅与溶液中**溶质微粒个数**有关的性质，而与溶质的种类无关。

§4.4.1 溶剂的蒸气压降低 (Lower vapor pressure) ——稀溶液依数性的核心

Vapor Pressure Lowering

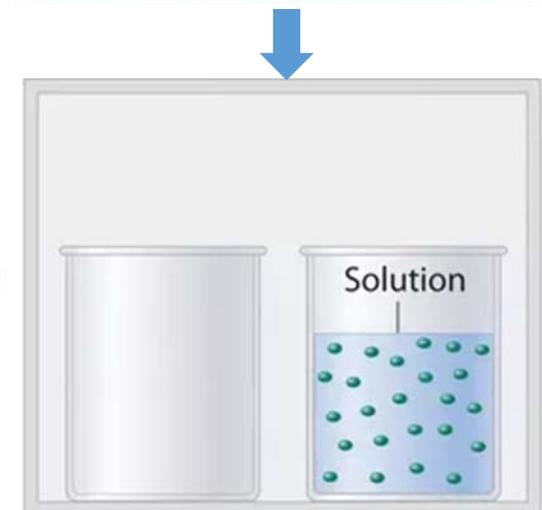
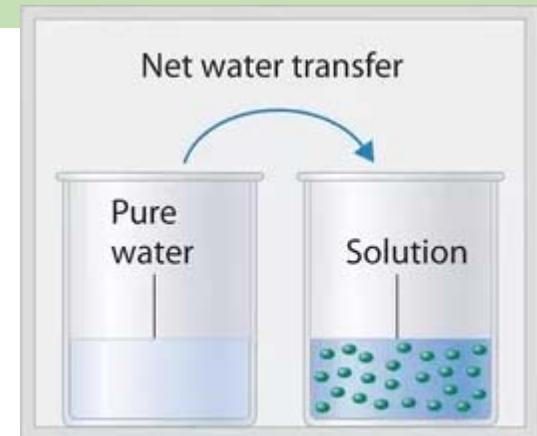


Pure solvent



Solution with a nonvolatile solute

- s The presence of a non-volatile solute means that fewer solvent particles are at the solution's surface, so less solvent evaporates!



拉乌尔定律 (Raoult) 定律:

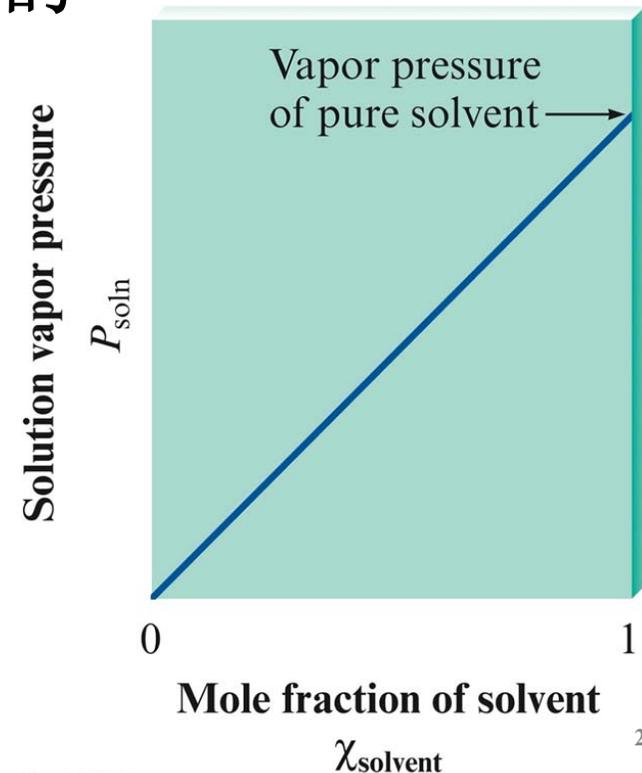
在一定温度下, 稀溶液 (非挥发性, 非电解质) 的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压与溶剂的摩尔分数的乘积。

$$p = p_{\text{溶剂}}^0 \cdot \chi_{\text{溶剂}}$$

或者说溶剂蒸气压的下降等于纯溶剂的蒸气压乘以溶质的摩尔分数。

$$\because \chi_{\text{溶剂}} + \chi_{\text{溶质}} = 1$$

$$\because \Delta p = p_{\text{溶剂}}^0 - p = p_{\text{溶剂}}^0 \cdot \chi_{\text{溶质}}$$



对于稀溶液

$$n_{\text{剂}} \gg n_{\text{质}}$$

$$x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} \approx \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{剂}}}$$

溶质的质量
摩尔浓度

$$\rightarrow m_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{1\text{kg溶剂}} \quad \text{两边乘以溶剂的摩尔质量} M_{\text{剂}},$$

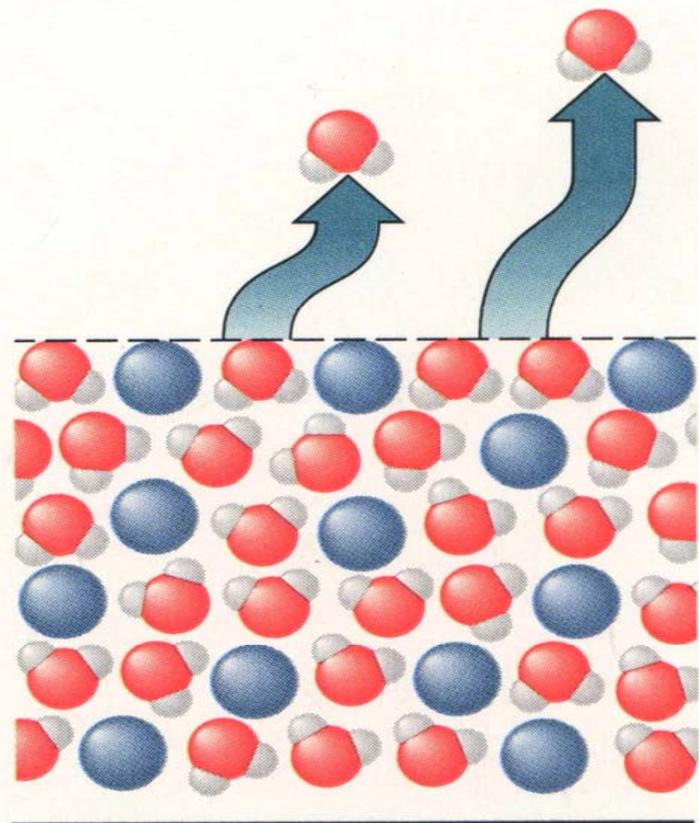
$$\rightarrow m_{\text{质}} \cdot M_{\text{剂}} = \frac{n_{\text{质}}}{1000\text{g} / M_{\text{剂}}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{剂}}} = x_{\text{质}}$$

根据 Raoult 定律: $\Delta P = P_{\text{剂}}^0 \cdot \chi_{\text{质}}$

$$\therefore \Delta p = x_{\text{质}} \cdot p_{\text{剂}}^0 = M_{\text{剂}} \cdot p_{\text{剂}}^0 \cdot m_{\text{质}} = K \cdot m_{\text{质}} \quad K = M_{\text{剂}} \cdot p_{\text{剂}}^0$$

→ 在一定温度下, 某难挥发、非电解质稀溶液的蒸气
压下降(ΔP)与溶质的质量摩尔浓度($m_{\text{溶质}}$)成正比。

Raoult定律微观定性解释:



Raoult定律示意图

当气体和液体处于相平衡时，液态分子气化的数目和气态分子凝聚的数目应相等。

若溶质不挥发，则溶液的蒸气压全由溶剂分子挥发产生，所以由液相逸出的气体溶剂分子数目自然与溶剂的摩尔分数成正比，而气相中溶剂分子的多少决定了蒸气压的大小。即

$$\frac{\text{溶液的蒸气压}}{\text{纯溶剂的蒸气压}} = \frac{\text{溶剂的摩尔分数} \chi_{\text{溶剂}}}{\text{纯溶剂的摩尔分数(为1)}}$$

$$p = p_{\text{溶剂}}^0 \cdot \chi_{\text{溶剂}}$$

理想溶液：

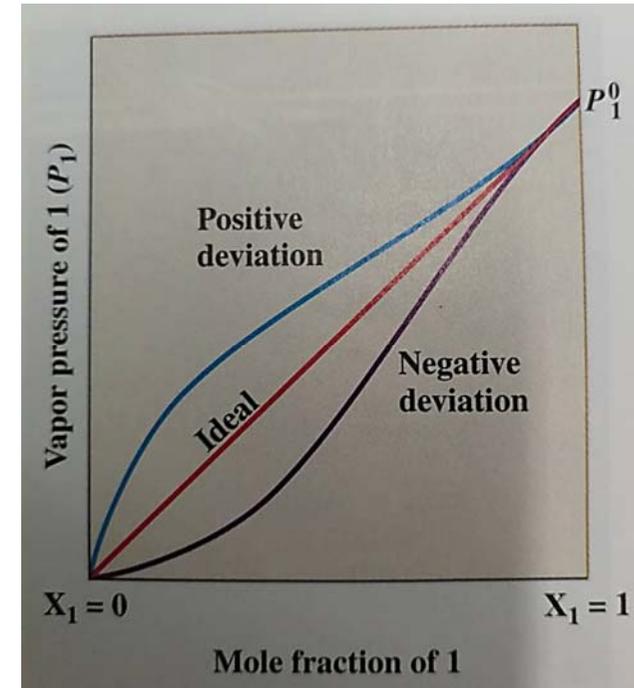
符合Raoult定律的的溶液称理想溶液

所谓理想溶液是指溶质与溶剂分子间作用力和溶剂间分子作用力几乎相同，或者说溶质对溶剂分子间作用力没有明显影响，溶解过程几乎没有热效应，没有体积变化。

例子：稀溶液或结构很相似的物质（甲醇和乙醇，苯和甲苯）

两种易挥发的物质互溶时，若在理想状态下，符合Raoult定律：

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 = p_1^0 \cdot \chi_1 + p_2^0 \cdot \chi_2$$



Sample Exercise:

Such a solution, consider a mixture of benzene, C_6H_6 (苯), and toluene C_7H_8 (甲苯), containing 1.0 mol of benzene and 2.0 mol of toluene ($x_{ben} = 0.33$ and $x_{tol} = 0.67$). At $20^\circ C$, the vapor pressure of the pure substances are

$$p_{ben}^0 = 75 \text{ torr} \qquad p_{tol}^0 = 22 \text{ torr}$$

Calculate x_{ben} in vapor.

Solution:

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

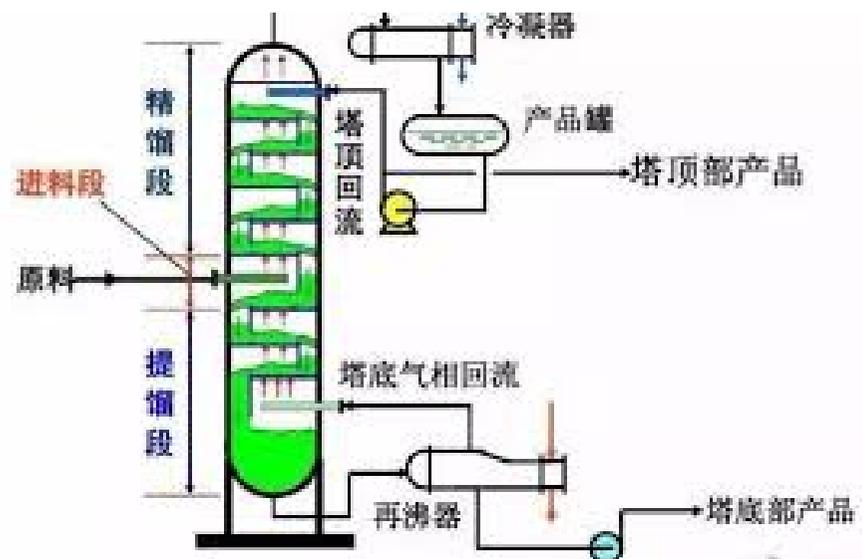
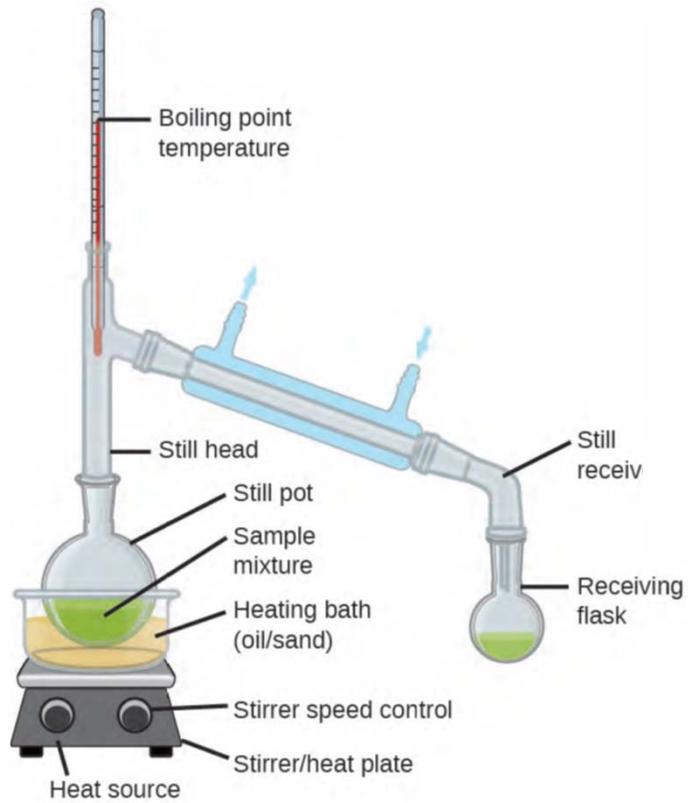
$$p_{\text{tol}} = x_{\text{tol}} \cdot p_{\text{tol}}^0 = 0.67 \times 22 \cong 15 \text{ torr}$$

$$p_{\text{total}} = p_{\text{ben}} + p_{\text{tol}} = 25 + 15 = 40 \text{ torr}$$

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

- 虽然苯在溶液中仅占33%，但在蒸气中占63%，所以易挥发的成份在蒸气中富集。

这是蒸馏技术（distillation）的重要基础。



§4.4.2 沸点 (T_b) 升高 (boiling point elevation)

(1)原因：沸点时液体蒸气压等于外界压力。溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压

$$(2) \quad \Delta T_b = T_b - T_{b0} = K_b \cdot m$$

K_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数 (molar boiling point elevation constant)。

在数值上恰好等于1mol/kg溶液沸点上升的度数，其单位为 $(^{\circ}\text{C}) \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

m 为溶液的质量摩尔浓度。

§4.4.3 凝固点 (T_f)下降 (freezing point depression)

凝固点 T_f :在一定压力下液体的蒸气压与其固体的蒸气压相等时的温度。

- i) 纯溶剂的凝固点 T_f^0 ，在 T_f^0 时溶液的蒸汽压低于纯溶剂，所以溶液不凝固。
- ii) 继续降温，纯溶剂固体的蒸气压下降得快些，当冷却到 T_f 时，纯溶剂固体和溶液的蒸气压相等，平衡温度 T_f 就是溶液凝固点。

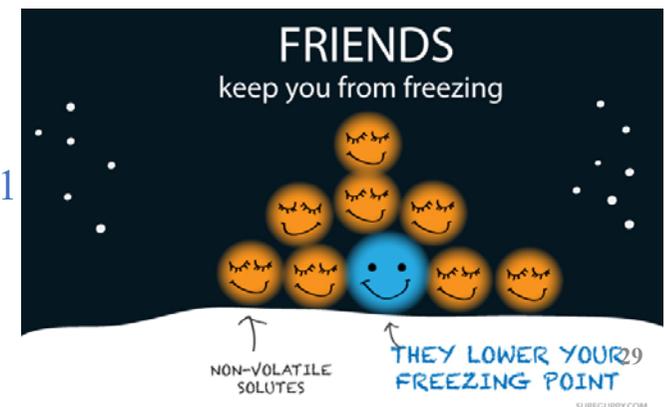
$$\Delta T_f = T_{f0} - T_f = K_f \cdot m$$

K_f : 溶剂的摩尔凝固点下降常数

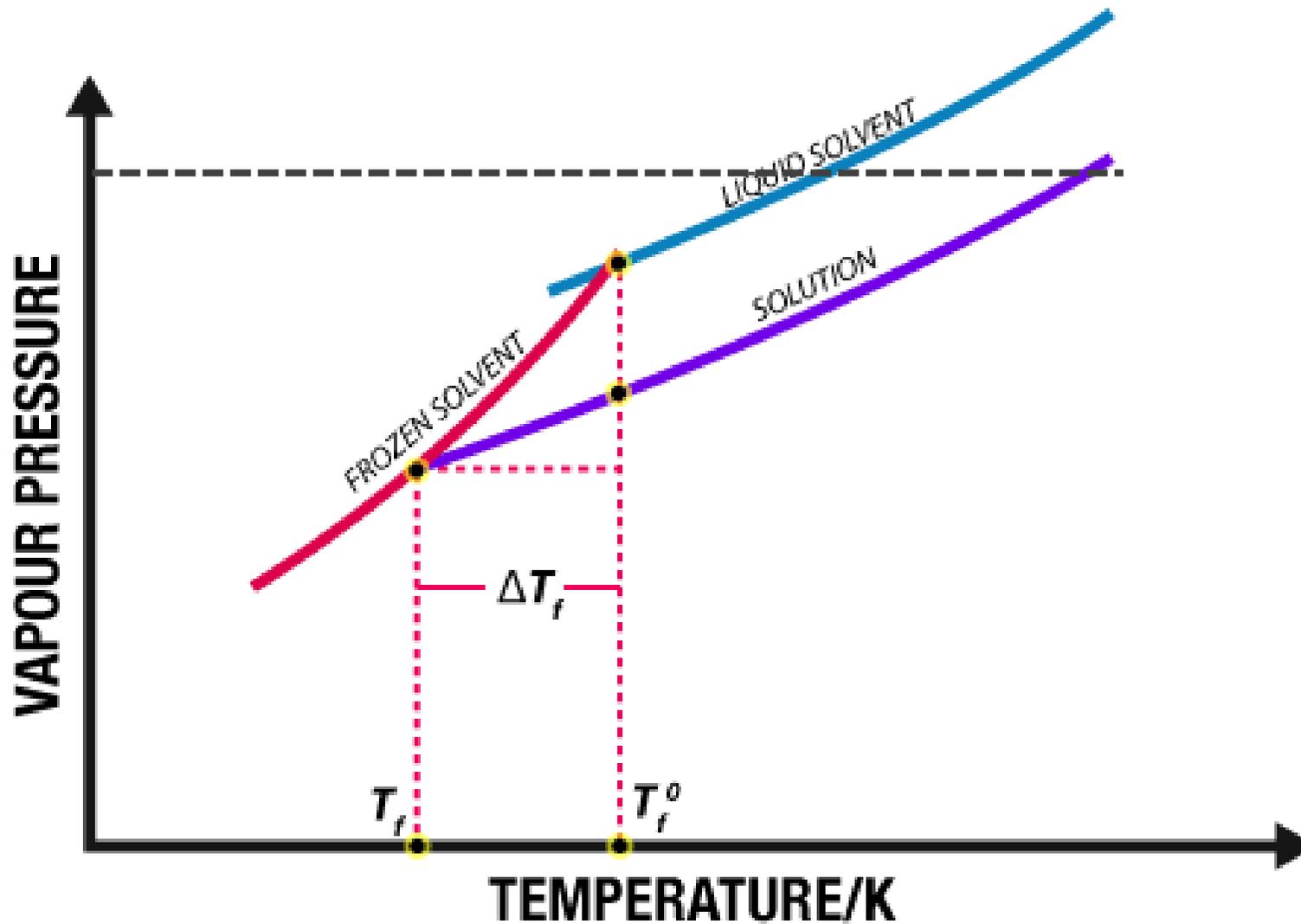
(mole freezing point depression constant)

其单位等同于 K_b ，即 $(^\circ\text{C}) \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

m 为溶质的质量摩尔浓度，单位 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$



- 从相图上理解 T_b 和 T_f 的变化



➤ 对同一溶剂来说： $K_f > K_b$

****** 凝固点降低法测定分子量比沸点升高法测定分子量更准确。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。

➤ 对不同溶剂来说：有机物的 K_f 和 K_b 较大。

Sample Exercise: Automotive antifreeze consists of ethylene glycol (乙二醇), $C_2H_6O_2$, a nonvolatile nonelectrolyte. Calculate the freezing point of a 25.0 **mass percent solution** of ethylene glycol in water.

$$K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sample Exercise: Automotive antifreeze consists of ethylene glycol (乙二醇), $C_2H_6O_2$, a nonvolatile nonelectrolyte. Calculate the freezing point of a 25.0 **mass percent solution** of ethylene glycol in water.

$$K_f(H_2O) = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\Delta T_f = K_f \cdot m = 1.86 \times 5.37 = 9.99 \text{ } ^\circ\text{C}$$

\therefore 5.37 mol \cdot kg⁻¹ 乙二醇溶液的凝固点 = -9.99 $^\circ$ C

- K_f 是指溶剂即水的凝固点降低常数

Sample exercise: 3.24g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和10.84g HgCl_2 分别溶解在1000g水中，溶液的凝固点分别为 -0.558°C 和 -0.0744°C ，问哪种盐在水中以离子状态存在？（ $K_f = 1.86$ ）

Solution: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.558}{1.86} = 0.0300 \text{ (m)}$

而 $\frac{(3.24/324)\text{mol}}{1\text{kg}} = 0.01 \text{ (m)}$

$\therefore \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 在水中以离子状态存在

HgCl_2 $m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.0744}{1.86} = 0.0400 \text{ (m)}$

而 $\frac{(10.84/271)\text{mol}}{1\text{kg}} = 0.041 \text{ (m)}$

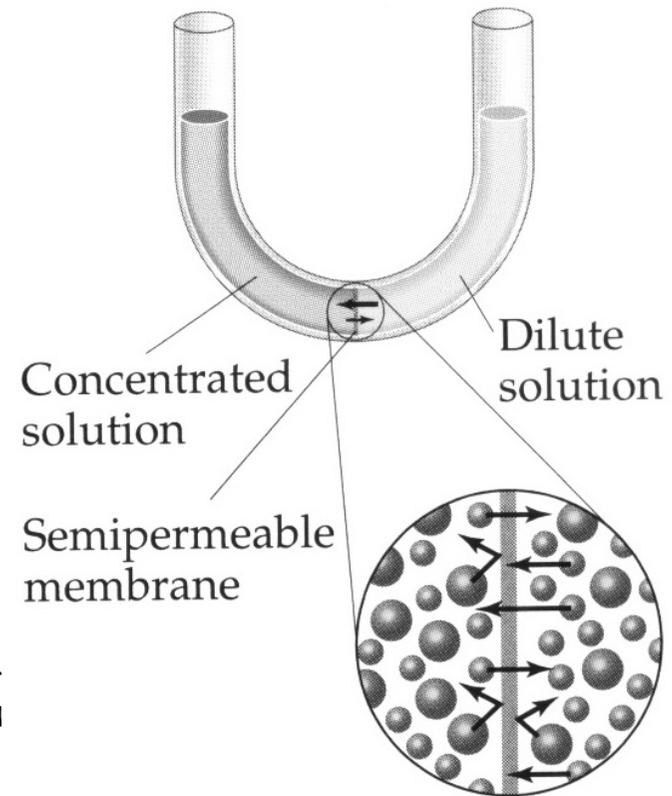
$\therefore \text{HgCl}_2$ 基本上以分子形式存在

- 对电解质溶液来说： m 是指溶液中所有溶质含的离子的质量摩尔浓度。

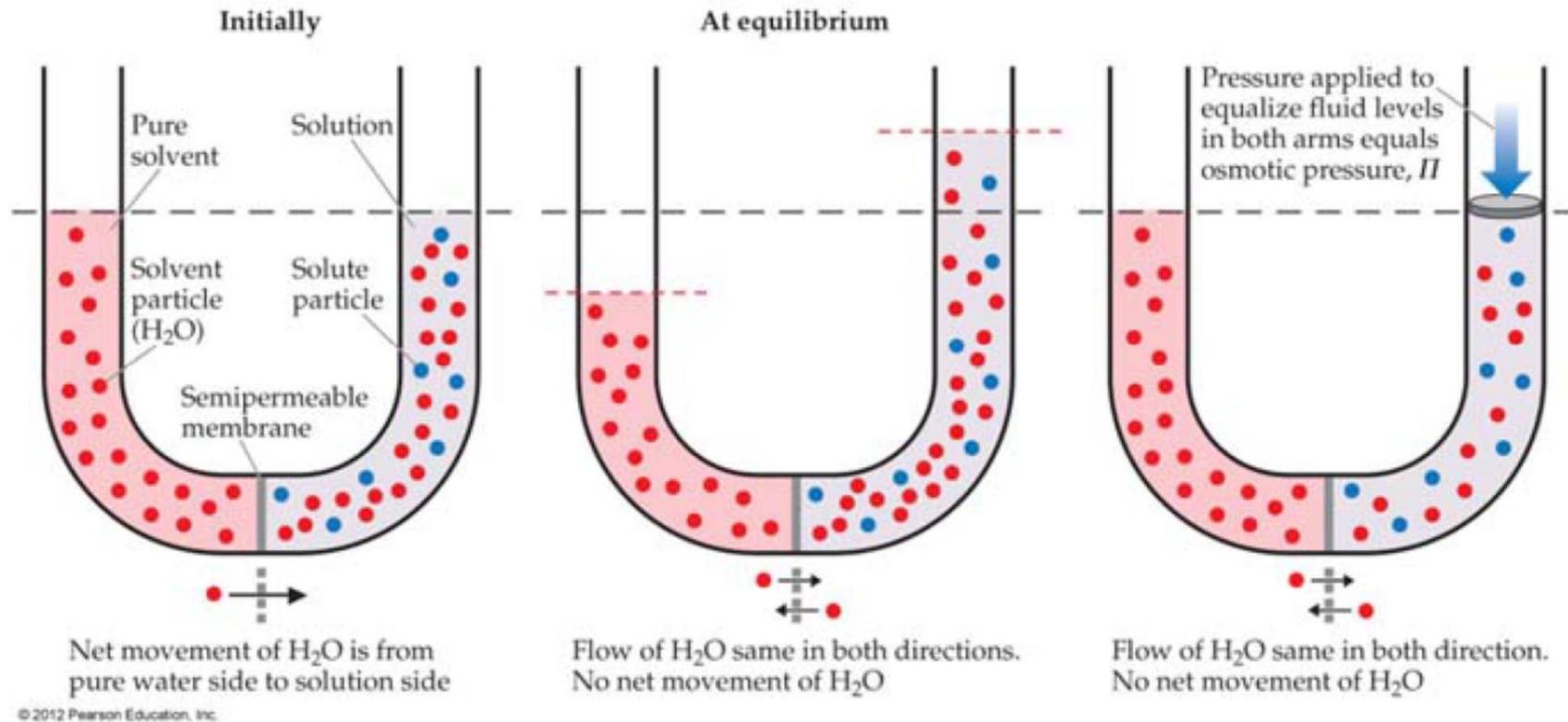
§4.4.4 渗透压 (osmotic pressure)

(1) **渗透**: 溶剂分子通过半透膜从稀溶液向浓溶液方向移动的现象。

(2) **半透膜**: (semipermeable membrane) 是一种只给某种分子或离子扩散进出的薄膜, 对不同粒子的通过具有**选择性的**薄膜。



(3) 渗透压 (Π)：为阻止渗透过程进行所需施加于溶液的压力称为渗透压。



(4) 溶质分散在一定体积的溶剂中的渗透压(π)和理想气体定律类似, 即:

$$\Pi V = nRT \quad \text{or} \quad \Pi = cRT \quad (\text{von't Hoff})$$

- a. 此公式只适用于非电解质稀溶液;
- b. 在极稀溶液中, 1dm^3 水溶液近似看作 1kg 溶剂, 所以 $\Pi \approx mRT$;
- c. 只有在半透膜存在下, 才能表现出渗透压;
- d. 虽然稀溶液的 $\Pi = cRT$ 与气体的 $pV = nRT$ 完全符合, 但 Π 与 p 产生的原因是不同的。

(5) 渗透压的用处：用于分子量的测定

Sample exercise: 在25°C、1升苯中含5.0克聚苯乙烯的溶液，其 $\Pi = 7.6\text{mmHg}$ ，试求聚苯乙烯的分子量？

Solution: $\Pi = 7.6 / 760 = 0.01$ (atm)

$$n = \frac{5.0}{M} \quad T = 298 \text{ K}$$

由 $\Pi = cRT$ 得 $\frac{5.0/M}{V} RT = \Pi$

$$\begin{aligned} \therefore M &= \frac{5.0 RT}{\Pi V} = \frac{5.0 \times 0.082 \times 298}{0.01 \times 1} \\ &= 1.22 \times 10^4 \text{ (g/mol)} \end{aligned}$$

故聚苯乙烯的分子量为 1.22×10^4

§4.4.5 稀溶液依数性的总结

(1) 当难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**一定量的溶剂或一定体积的溶液中所溶解的溶质的摩尔数成正比**，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 **$x_{\text{剂}}$ 或 $m_{\text{质}}$** 来决定的；**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。

例题：在常温恒压下，让一定量干燥的空气先缓慢通过含有质量分数5%某不挥发性物质的苯溶液，然后再缓慢地通过纯苯液体。停止通气后，测得第一瓶苯溶液失重1.24g，第二瓶的纯苯失重0.04g，试计算该溶质的分子量（假设气体，溶液均为理想状态，气液保持相平衡）

例题：在常温恒压下，让一定量干燥的空气先缓慢通过含有质量分数5%某不挥发性物质的苯溶液，然后再缓慢地通过纯苯液体。停止通气后，测得第一瓶苯溶液失重1.24g，第二瓶的纯苯失重0.04g，试计算该溶质的分子量（假设气体，溶液均为理想状态，气液保持相平衡）

解：
$$P_1 V_1 = m_1 RT / M \quad P_0 V_0 = m_2 RT / M$$

$$X_{\text{剂}} = P_1 / P_0 = m_1 / m_2 = 1.24 / (1.24 + 0.04) = 0.9688$$

$$X_{\text{质}} = 1 - X_{\text{剂}} = 1 - 0.9688 = 0.0312$$

按题意95g苯应能溶解的溶质为5g溶质

$$\begin{aligned} X_{\text{质}} &= n_{\text{质}} / (n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}) \\ &= (m_{\text{质}} / M_{\text{质}}) / (m_{\text{质}} / M_{\text{质}} + m_{\text{剂}} / M_{\text{剂}}) = 0.0312 \end{aligned}$$

$$M = 127.5(\text{g/mol})$$

解：

$$p_0(\text{苯}) = p(\text{大气}) \times \frac{n(\text{苯})}{n(\text{苯}) + n(\text{大气})} = p(\text{大气}) \times \frac{1.28 / M(\text{苯})}{1.28 / M(\text{苯}) + n(\text{大气})}$$

$$p'(\text{苯}) = p(\text{大气}) \times \frac{n'(\text{苯})}{n'(\text{苯}) + n(\text{大气})} = p(\text{大气}) \times \frac{1.24 / M(\text{苯})}{1.24 / M(\text{苯}) + n(\text{大气})}$$

$$p'(\text{苯}) = p^0(\text{苯}) \cdot \chi(\text{苯})$$

$$x(\text{苯}) = \frac{\frac{1.24 / M(\text{苯})}{1.24 / M(\text{苯}) + n(\text{大气})}}{\frac{1.28 / M(\text{苯})}{1.28 / M(\text{苯}) + n(\text{大气})}} \approx \frac{1.24}{1.28}$$

解：

设纯苯的饱和蒸气压为 p_1 ，溶有某难挥发物质的苯溶液的蒸气压为 p_2 ，干燥空气的初始体积为 V ，环境温度为 T ，总压力为 p ，依题意 T ， p 为定值。

当空气通过纯苯后，原干燥空气的分压变为 $p-p_1$ ，由Boyle定律有：

$$pV = (p-p_1)V_1$$

苯的失重为：

$$m_1 = n_1M = p_1V_1M/(RT) = (p_1pV)/(p-p_1)/(M/RT)$$

同理，通过苯溶液时的失重为：

$$m_2 = n_2M = p_2V_2M/(RT) = (p_2pV)/(p-p_2)/(M/RT)$$

则

$$m_1/m_2 = [p_1/(p-p_1)]/[p_2/(p-p_2)] \approx p_1/p_2$$

只有当 p_1 ， p_2 远小于 p 时，才可以近似认为苯的失重与其蒸气压成正比。

§4.5 电解质溶液 (electrolytic solution)

- 电解质：溶于水溶液中或在熔融状态下就能够导电（自身电离成阳离子与阴离子）的化合物
- 强电解质：在水溶液中或熔融状态中几乎完全发生电离，如强酸强碱，碳酸钙，硝酸钾等大部分盐
- 弱电解质：在水溶液中或熔融状态下不完全发生电离，如弱酸碱，醋酸铅，氯化汞等

➤ 电解质导电强弱的性质与溶解度无关

§4.5.1 电解质溶液的依数性

(colligative properties of electrolytic solution)

电解质溶液的凝固点下降，蒸气压下降，沸点升高和渗透压都比同浓度非电解质稀溶液数值大得多。

溶质粒子间以及溶质和溶剂间相互作用大大增强
→ 电解质溶液依数性的反常行为。

存在下列的共同关系：

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T_f'}{\Delta T_f} = \frac{\Delta T_b'}{\Delta T_b} = \frac{\pi'}{\pi} = i \quad \mathbf{i: 范霍夫系数}$$

浓度 电解质 i	0.100 M	0.010 M	0.005 M	理论计算 值
NaCl	1.87	1.93	1.94	2
K ₂ SO ₄	2.46	2.77	2.86	3
HCl	1.91	1.97	1.99	2
HAc	1.01	1.05	1.06	---

* 浓度越稀， i 值越大 * 1-1型小于1-2 或2-1型

* HAc 与众不同

§4.5.2 阿仑尼乌斯电离理论

(Arrhenius theory of electrolytic dissociation)

1887年Arrhenius依据电解质溶液依数性和导电性关系，提出部分电离学说。

(1) 电离

▶ 电解质在水溶液中有一部分自发地分解为带电荷的粒子，这种分解过程叫电离过程，

▶ 因电离而产生的带正负相反电荷的粒子叫做离子

▶ 溶液的导电性不是由于分子而是由于离子的运动而产生

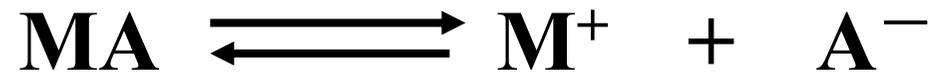
电解质在溶剂中电离出自由移动的离子的分数，称为电离度。用 α 表示

$$\alpha = \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{溶液中原有的电解质分子数}}$$

(2) 电解质溶液依数性之所以反常的原因：

电解质部分电离，而不是全部电离，故 $1 \leq i \leq$ 极限值。

**** 从*i* 的值计算电离度:**



总浓度

初始:	c	0	0	
平衡	c(1-α)	cα	cα	c(1+α)

$$i = \frac{c(1 + \alpha)}{c} = 1 + \alpha \quad \alpha = i - 1$$

通式: 如果电解质电离得**n**个离子, 则各粒子总浓度为: $c(1-\alpha+n\alpha)$

$$i = c[1+(n-1)\alpha]/c = 1 + (n-1)\alpha$$

$$\alpha = (i-1)/(n-1)$$

例题：0.1000M NaCl 溶液和 HAc 溶液，凝固点分别为-0.338°C和-0.188°C. 试计算它们的电离度 α 。已知：水的凝固点下降常数 1.86。

解：0.1000M 的非电解质

$$\Delta T_f = K_f \cdot C = 1.86 * 0.1 = 0.186$$

所以，对于NaCl溶液

$$i = 0.338 / 0.186 = 1.82$$

$$\alpha = i - 1 = 0.82 = 82\%$$

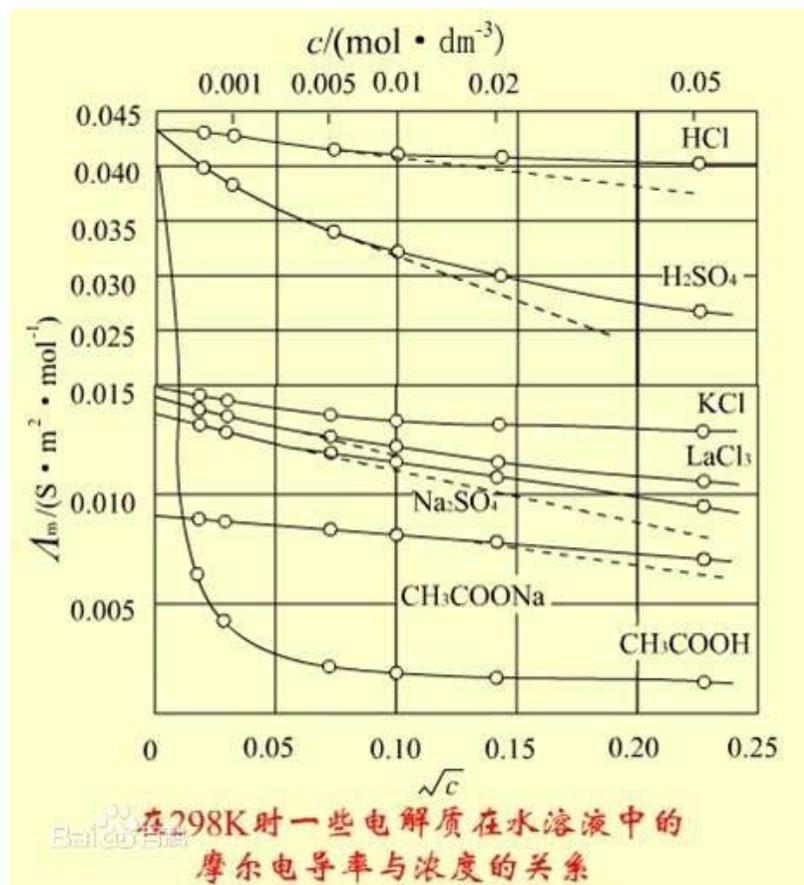
同理，对于HAc溶液：

$$i = 0.188 / 0.186 = 1.01$$

$$\alpha = i - 1 = 0.01 = 1\%$$

(3) 电离度的大小是与摩尔电导率成正比，溶液越稀，电离度越大，摩尔电导也越大

➤ 摩尔电导率(molar conductivity):含有1摩尔电解质的溶液放置于相距为单位距离电导池的两平行电极所测得的电导。用 Λ_m 表示。



- 溶液变稀时，平板电极的面积变大
- 当溶液无限稀释时，电解质便完全电离，摩尔电导也达到一个**最大值**



Svante August Arrhenius

The Nobel Prize in Chemistry 1903

Prize motivation: "in recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation."

§4.5.3 强电解质溶液理论

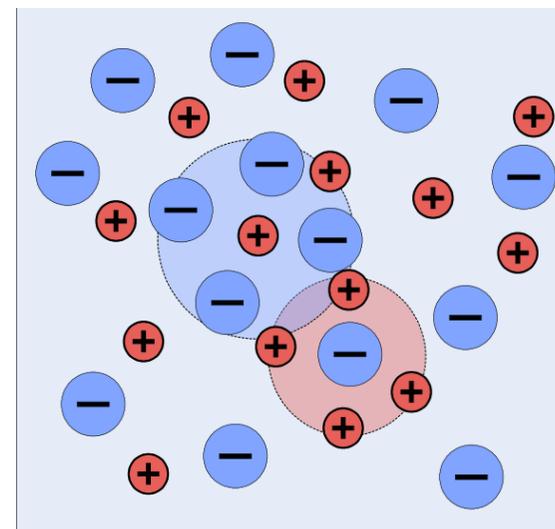
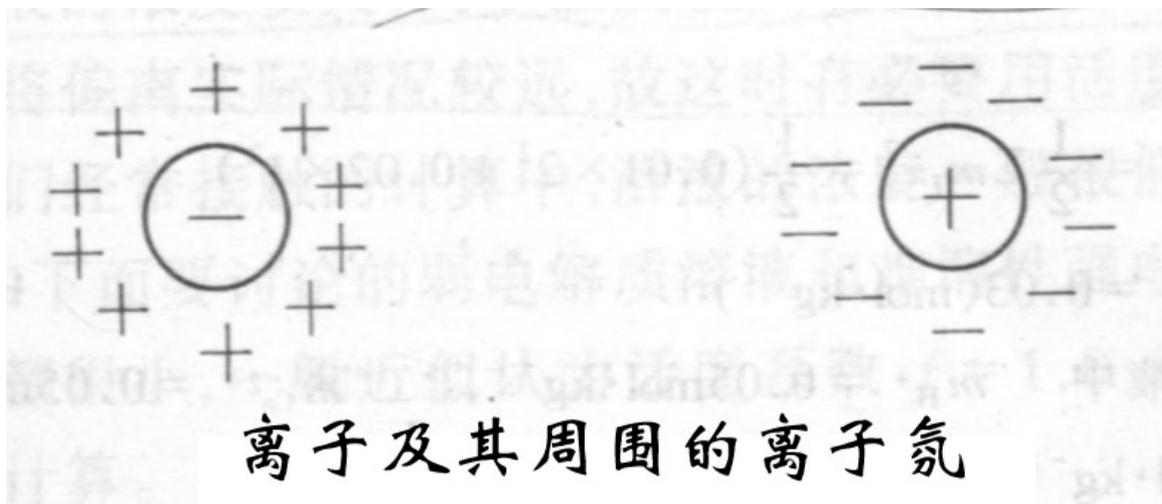
强电解质溶液中，溶质几乎全部解离成离子，分子已不复存在。

电导法和凝固点法测量强电解质电离度 α 时，数值相差较大。 P68, 表4.15

1923年 Debye 和 Hückel 提出离子互吸理论

(1) 离子氛 (ionic atmosphere)

溶液中异号离子之间互相吸引，形成“离子氛”



中心离子周围的那些异号离子群叫做离子氛₅₄

(2) 离子-离子氛相互作用表示:

离子强度 (ionic strength)

衡量溶液中离子和它的离子氛之间相互作用的强弱

$$I = 1/2 \sum (m_i z_i^2)$$

z_i i 离子电荷数绝对值

m_i i 离子浓度 (mol/kg, 质量摩尔浓度)

离子强度仅与溶液中各离子的浓度及电荷数有关，而与离子种类无关。

(3) 活度和活度系数

(activity and activity coefficient of strong electrolyte)

电解质溶液中离子实际发挥作用的浓度称为有效浓度，即为活度（**activity**）。通常用**a**表示

$$\mathbf{a = \gamma m} \qquad \mathbf{\gamma = a / m}$$

γ ：活度系数

当浓度极稀时， $\gamma \rightarrow 1$ ，则 $\mathbf{a = m}$

- ✓ 实际在讨论依数性和电导率的时候，质量摩尔浓度应该用活度代替。

(4) 离子强度和活度系数之间的定性关系:

- ① 离子强度越大, 离子间相互作用越显著, 活度系数越小;
 - ② 离子强度越小, 活度系数约为1。稀溶液接近理想溶液, 活度近似等于浓度。
 - ③ 离子电荷越大, 相互作用越强, 活度系数越小。
- ✓ 影响活度系数 γ 的因素有: 溶液的浓度
离子的电荷

Lewis 经验方程: $\lg \gamma = -A \cdot \sqrt{I}$ (A 为常数)。

► 强弱电解质的区别：

- ◆ 对于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的溶液，一般认为：
 - 表观电离度大于30%的电解质为强电解质
 - 表观电离度小于3%的电解质为弱电解质

注意：不能只从电离度来判断强弱电解质。

有些说法：“凡是盐类都是强电解质”，“凡是水溶液导电不显著的化合物都不是电解质或不是强电解质”等都不妥，确切地说：“凡是离子型的化合物都是强电解质”，因为有些盐具有共价性，如 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 HgCl_2 等，它们在水溶液中电离程度小。然而，即使溶解性小的离子化合物，如 BaSO_4 饱和溶液， $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ，其导电性不显著，是因为 $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 溶解度太小， $[\text{Ba}^{2+}]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 太低的缘故。然而 $\text{BaSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的电离度达 97.5%，所以 BaSO_4 是强电解质。

§4.6 胶体溶液 (Colloidal Solution)

1. 定义:

分散相粒子的直径在1~1000 nm范围内的均匀分散系

2. 胶体种类:

胶体体系有 $3^2-1=8$ 种
(气-气除外, 气-气相中不能形成胶体)

根据溶剂的相分为:

固溶胶 (也叫凝胶)、溶胶、气溶胶

3. 溶胶制备:

小颗粒凝聚
大颗粒分散

(1) 凝聚法

a. 物理凝聚法

- (i) 更换介质法: 硫的酒精溶液倒入水中形成硫溶胶;
- (ii) 蒸气凝聚法: 在特制的反应器中, 蒸发钠金属与有机化合物(苯), 在蒸气相中形成钠溶胶(aerosol)

b. 化学凝聚法

➤ 还原法制Au溶胶:



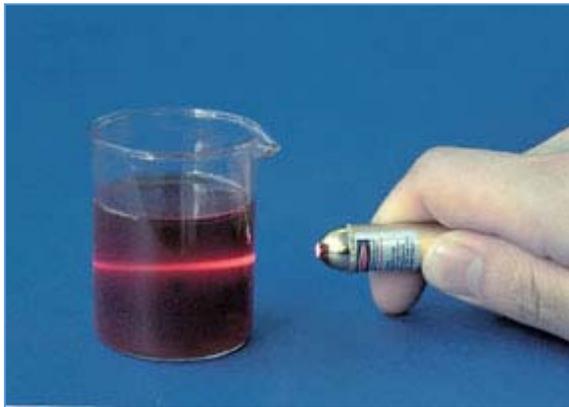
(2) 分散法: 将大颗粒分散成胶体粒子
机械、电、超声波等分散, 胶体磨分散。

4. 溶胶的特性:

胶体溶液和溶液用肉眼看，都是透明均匀体系。除了高分子溶液的溶胶外，溶胶的分散相与分散介质之间实际存在着明显的物理界面。

(1) 丁铎尔效应 (Tyndall's effect)

当一束强光源通过胶体溶液，在光线行进侧面黑暗背景上，可以看到微弱闪光集合而形成的光柱，该现象称为Tyndall效应。→ 散射的光环形成了光柱



(2) 电泳现象 (Electrophoresis) 在电场作用下, 胶体粒子向某一电极定向移动的现象, 称为电泳。→说明溶胶粒子带同性电荷。

- 带正电荷的胶体有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 等氢氧化物的溶胶;
- 带负电荷的胶体有 Au 、 Ag 、 Pt 、 S 等溶胶以及 As_2S_3 、 Sb_2S_3 、 H_2SiO_3 、 H_2SeO_3 等溶胶。
- 大分子溶液如蛋白质溶液也有电泳现象→蛋白质分子会电离而带电所致。

(3) 渗析 (dialysis)

用半透膜让胶体溶液中的分子或离子自由通过，而不让体积较大的胶粒通过，这种方法称为渗析。

→这是纯化胶体溶液的有效方法，广泛应用于生物制品的纯化。

(4) 聚沉 (coagulation)

胶体溶液本身不稳定（除了高分子溶液），放置一定时间会发生聚沉，若再加入分散介质，也不能再形成溶胶，是不可逆的。

往溶胶中加入适量的电解质，溶液中带电胶粒能吸附相反电荷的离子，破坏了胶体之间的排斥作用，溶胶中胶粒会更快地聚沉。

5. 胶粒带同种电荷的原因

(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

(2) 实例

a. SiO_2 溶胶:



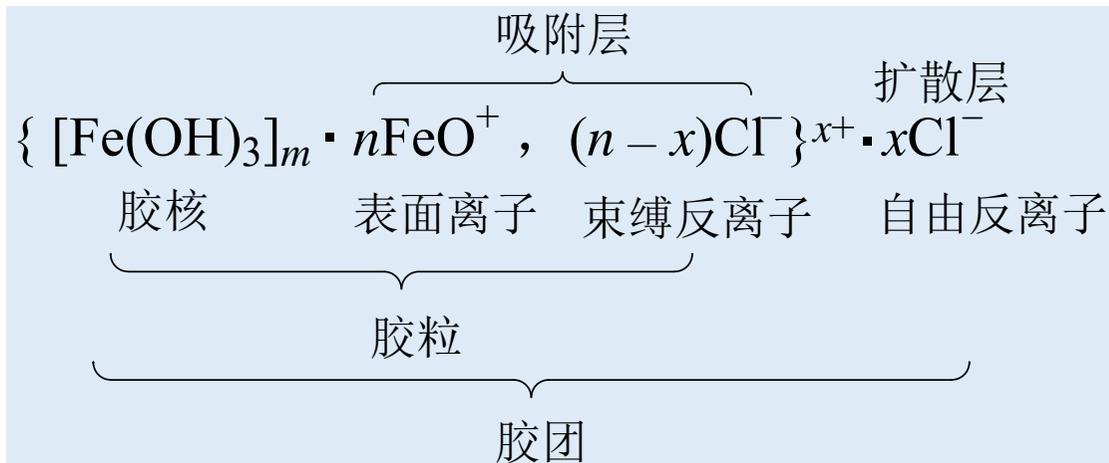
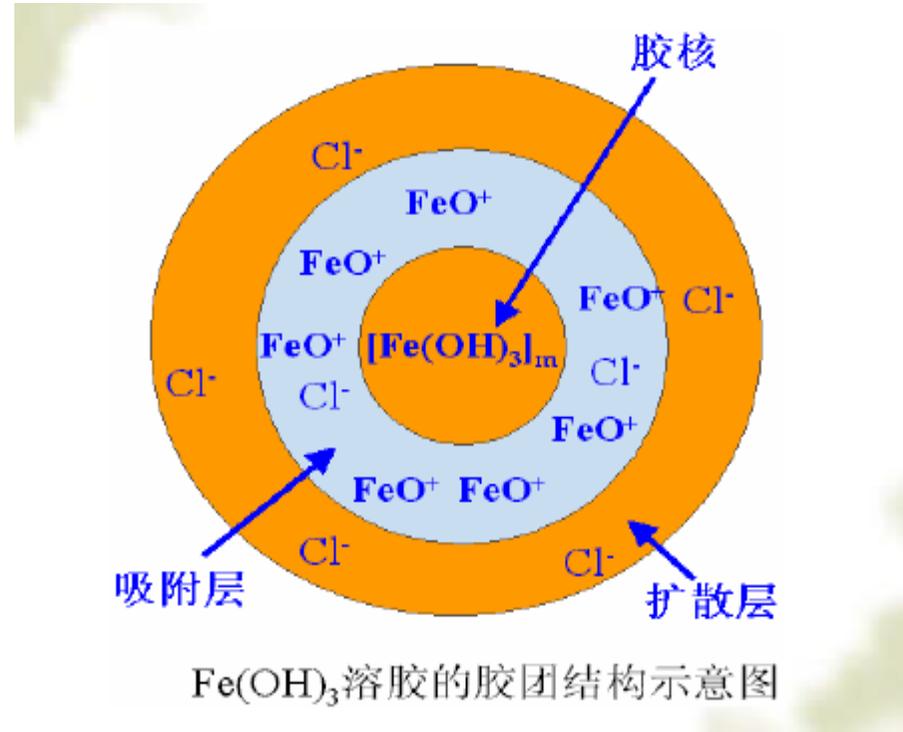
$[\text{SiO}_2]_m$ 胶粒吸附 SiO_3^{2-} ，使硅胶带负电荷

b. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体:

FeCl_3 水解，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，一部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与盐酸反应生成 FeOCl ， FeOCl 电离，生成 FeO^+ 和 Cl^- ，胶粒 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ 吸附 FeO^+ 而带正电荷

(3) 溶胶的胶团结构

a. 氢氧化铁溶胶:



6. 溶胶的聚沉

(1) 溶胶的聚沉 (Coagulation)

聚沉的主要原因：①中和了胶粒的电荷；
②破坏了胶粒的溶剂化膜

a. 加入电解质

(i) 反离子电荷数越高，聚沉越快

($\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+}$)， $v \propto (\text{离子电荷数})^6$

(ii) 反离子的水合半径越小，越易聚沉

例如:对一价阴离子,按聚沉能力排列:



b. 加入相反电荷的溶胶

例如，明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)净水原理：

水中含有泥沙等污物的负溶胶，加入 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 在水中水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 正溶胶。在适当量下，发生相互聚沉。

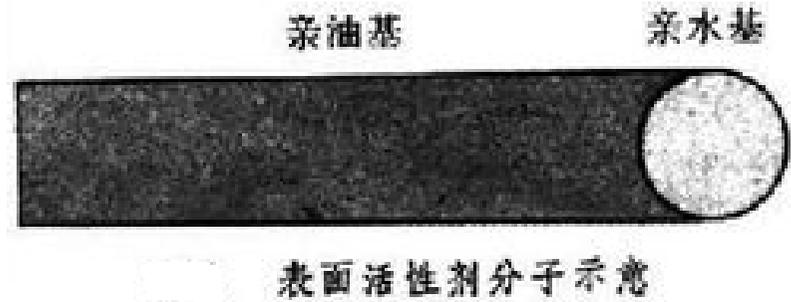
c. 升高温度

温度升高，粒子碰撞机会增多，碰撞强度增加

7.表面活性剂和缔合胶体

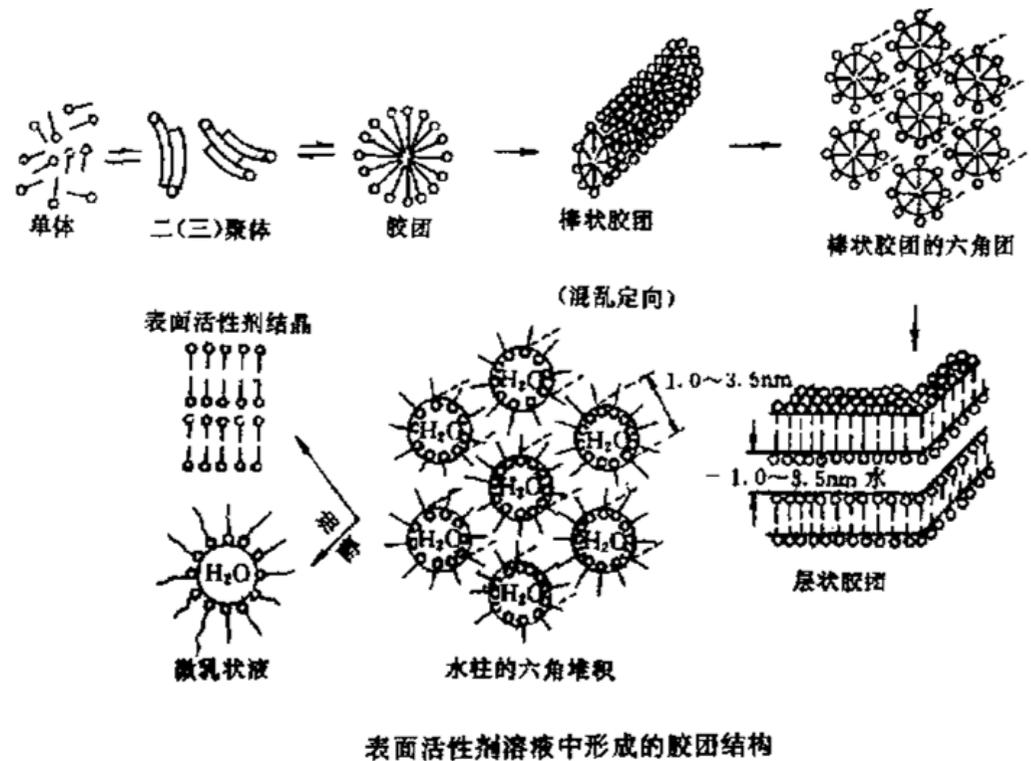
表面活性剂:

指具有固定的亲水亲油基团，在溶液的表面能定向排列，并能使表面张力显著下降的物质。



缔合胶体溶液:

表面活性剂分子在溶液中可以相互结合而形成团粒，其大小通常在胶体大小范围内，形状包括球形胶束、棒形胶束等。



增溶：表面活性剂增大难溶性物质的溶解度并形成澄清溶液的作用称为增溶

➤ 增溶原理

在水中，由表面活性剂的亲油基团（非极性）向内、亲水基团（极性）向外而成的球状体。整个胶团内部是非极性的，外部是极性的→→其分散体系属于胶体溶液，使难溶性物被包藏或吸附，增大溶解量。

→→水包油型微乳液

➤ 增溶应用

肥皂，洗衣粉去油污

胆汁增溶帮助脂肪被人体吸收。

小结

- (1) 分散系的划分
- (2) 浓度的表示
- (3) 非电解质依数性：拉乌尔定律
- (4) 理想溶液
- (5) 电解质的概念
- (6) 电解质溶液依数性
- (7) 胶体溶液

习题:

4.2,

4.3,

4.4,

4.11,

4.13,

4.15,

4.19

谢谢大家！