

物理化学和胶体化学

大 連 醫 學 院
哈 爾 濱 醫 科 大 學

1956.4

物理化學和膠體化學

大連醫學院化學教研組
哈爾濱醫科大學化學教研組 合編

1956.4

前 言

這本物理化學及膠體化學講義，是根據現行醫學院用物理化學及膠體化學大綱編寫的。予定32學時講完。

編寫過程中主要參考П. И. МЕЛВЕДЕВ 著物理化學及膠體化學和兩校過去用的講義。

物理化學的內容在份量上電動勢一章感到較多。同時在敘述次序上，曾一度想下手改擊一下，從原電池的電動勢出發，提出電極電位式，引至標準電位和標準氫電極，但又考慮金屬的標準電極電位的這個相對量的概念，如果先提出標準電位及作為基準的標準氫電極電位來，學生更容易體會電極電位式，所以又未加更動。

膠體化學的內容根據 МЕЛВЕДЕВ 著物理化學及膠體化學，同時又和幾個兄弟學校商討，終於大膽地按着膠體和高分子化合物溶液的系統提出的。

至於膠體分散度方面的有關超顯微鏡和沉降分析的問題，受大綱所限，想提而未提。

總的看起來，講義的份量是前重後輕，而在最後一章中理論計算又顯得突出，這是我們的編後感。

在排印方面受條件所限，有目前克服不了的困難，例如：排版技術，鉛字形體，插圖的質量，和校對工作等都有問題，難免影響質量。另外值得提出的是因為紙張所限，只得使用質量好的乙模造紙，致使成本較高，對讀者表示歉意。

由於我們的業務水平不高，教學經驗不多，除上面已提出的問題外，講義中還難免有不恰當和錯誤的地方。

希望使用這本講義的兄弟院校以及其他同志們，多對這本不成熟的東西提出批評與意見，以提高它的質量，我們以誠懇的心情等待接受。

大連醫學院化學教研組

哈爾濱醫科大學化學教研組

四 月 五 日

目 次

第一部份 物 理 化 學

緒 論

第一章 溶液的通性:

1. 溶液的蒸氣壓.....	3
2. 溶液的沸點.....	5
3. 溶液的凍點.....	6
4. 溶液的滲透壓.....	8
5. 電解質溶液.....	11
6. 理想溶液的概念.....	12

第二章 溶液的導電度

1. 溶液的導電度與比導電度.....	15
2. 影響比導電度的因素.....	17
3. 當量導電度.....	19
4. 稀釋對當量導電度的影響.....	20
5. 離子獨立遷移定律.....	21
6. 當量導電度與離解度和離解常數的關係.....	23
7. 電導滴定.....	23
8. 導電度測定法.....	24

第三章 電 動 勢

1. 原電池與電極電位.....	27
2. 標準電位與標準氫電極.....	29
3. 納恩斯特計算方程式.....	31
4. 濃差電池.....	32
5. 擴散電位、鹽橋.....	33
6. 氣化還原電池.....	34
7. 電位測定法測定 PH 值.....	36
8. 電位滴定的概念.....	40
9. 電動勢測定法.....	41

第四章 緩 衝 溶 液

1. 緩衝溶液及其作用機構.....	43
2. 緩衝溶液 PH 值計算公式.....	44
3. 緩衝容量.....	46
4. 緩衝溶液在生物學和醫學中的意義.....	47
5. 測定 PH 值的緩衝比色法.....	48

第五章 化學動力學

1. 濃度對反應速度的影響, 反應的動力學類型	52
2. 溫度對反應速度的影響	53
3. 活化能與活化分子	55
4. 催化劑對反應速度的影響	56
5. 生物體中的催化作用: 酶	58

第二部份 膠體化學

緒論

第一章 膠體分散系的製備

1. 製備膠體分散系的一般條件	63
2. 分散法	63
3. 凝聚法	63
4. 溶膠的淨化、滲析和超濾	65

第二章 膠體分散系的力學和光學性質

1. 布朗運動	66
2. 擴散與滲透	66
3. 丁鐸耳現象	66
4. 膠體體系力學和光學性質總結	67

第三章 分散系的界面性質及吸附

1. 膠體體系的廣大表面: 微不均勻性	68
2. 表面能: 膠體體系的聚結不穩定性	68
3. 固體——氣體界面上的吸附; 吸附平衡	69
4. 固體溶液界面上的吸附: 溶膠的吸附	70
5. 固體從溶液中吸附的實際應用, 色層分析	71
6. 溶液——空氣界面上的吸附, 表面吸附層的結構	71
7. 液體——液體界面上的吸附: 乳膠和乳濁液的形成	72
8. 乳化現象在生物學與醫學中的意義	74

第四章 膠體分散系的電性質

1. 電動現象: 電泳和電滲	75
2. 膠粒帶電原因: 李巴托夫規則	75
3. 雙電性	76
4. 膠粒結構	77
5. 膠體體系聚結穩定的原因	78
6. 電解質對雙電層的影響	78
7. 電泳在生物學和醫學中的意義	79

第五章 膠體分散系狀態的轉變

1. 影響溶膠聚沉的因素	81
--------------	----

2. 分別電解質的聚沉作用, 修爾次-哈代規則.....	81
3. 混合電解質的聚沉作用, 加合, 對抗和敏化.....	82
4. 溶膠的相互聚沉.....	82
5. 膠 溶.....	83
第六章 高分子化合物溶液 (親液膠)	
1. 關於高分子化合物溶液諸觀點的發展.....	84
2. 高分子化合物的構造.....	84
3. 高分子化合物溶液的性質, 結構黏度.....	85
4. 高分子電解質溶液, 蛋白質溶液.....	86
5. 電解質對高聚物溶液的聚沉作用; 鹽析與感膠離子序.....	88
6. 鹽析在生物化學中的作用; 分段鹽析.....	88
7. 高分子溶液的相互作用, 凝集 (積併) 現象.....	89
8. 高聚物對溶膠的保護和敏化作用; 金數.....	89
9. 保護作用的生物學和醫學意義.....	90
第七章 軟 膠 (凍)	
1. 膠凝作用及觸變.....	91
2. 影響膠凝的因素.....	91
3. 離 漿.....	92
4. 軟膠的分類和膨潤.....	92
5. 膨潤種類和影響膨潤的因素.....	93
6. 結合水.....	93
7. 軟膠中的反應和擴散; 李察根環.....	94
第八章 膜平衡 (多南平衡)	
1. 膜平衡 (多南平衡) 第一類型.....	96
2. 膜平衡第二類型.....	97
3. 膜平衡第三類型.....	98
4. 高分子電解質溶液和溶膠滲透壓的測定.....	99
5. 膜電位.....	100

緒 論

1. 物理化學的對象與任務

「物理化學」這一名詞，是由偉大的俄國學者羅蒙諾索夫提出的。羅蒙諾索夫把物理化學的任務總括地敘述如下：「物理化學是一門科學，它根據物理學上的原理和實驗，來說明在複雜物體中通過化學程序所發生現象的原因」。

物理化學課程通常分為幾個基本部分，這些基本部分的內容決定了這門科學的研究對象：

1. 物質結構：這部分包括原子和分子的結構，化學鍵的性質，以及物質聚集狀態的學說。
2. 化學熱力學：這部分研究化學過程中各種形式能量互相轉變的規律，以及化學變化的可能性問題。
3. 溶液理論：研究溶液的結構，重要性質，溶液成分的濃度與溶液性質的關係，以及物質的溶解度等問題。
4. 電化學：研究溶液的導電度，電解現象，電動勢的產生，金屬腐蝕的電化學作用等問題。
5. 化學動力學：研究化學反應速度以及各種因素對反應速度的影響，催化作用等。

通常作為物理化學一個基本部分的膠體和表面現象，在本教程中作為一個獨立科目來討論，稱為膠體化學。

2. 物理化學的意義

從上可見，物理化學能幫助我們認識化學變化發生和發展之基礎的一般規律，因此物理化學具有巨大的普遍科學意義。

物理化學的普遍科學意義表現在：一切涉及化學現象的科學都應用着物理化學所發現的規律，不僅是化學的各個學科如此，一切生物科學和許多應用科學都是如此。

物理化學不僅具有重大的理論意義，還有巨大的實用意義。

物理化學所發現的各種規律，在各種化學工業和有關工業中起着指導的作用。物理化學以其確定的實驗事實、結論和定律，為利用自然財富發展社會生產力及改善生產方法而服務。

在現代的生理和生物化學實驗室中，當解決這些科學中的一些基本問題時，當研究機體中個別過程和狀態時，廣泛地應用着物理化學分析方法：例如：測定機體組織體液以及所有進行生物過程的各種介質中的氫離子濃度，廣泛地應用着電位法和比色法。

今日物理化學在醫學上表現了更突出的意義。它能夠深入人體內用其它方法難以達到目的的地方來進行研究。利用放射性指示劑法，生物化學家不用破壞機體內新陳代謝的總過程，就可能追蹤機體最

複雜的變化過程和成份物質的改變，例如在肝臟、腎臟、肌肉，內分泌腺及其它一些器官中。生物化學家並可不用破壞動物的正常狀態，就可以有效地干涉有機體的生命，改變新陳代謝過程並觀察以後的變化。這個方法在研究生命過程的事業中，在科學家的面前揭露出一望無際的可能性。

由於這些原因，近年來物理化學已成爲學習化學以外許多其他學科的必修課程。

3. 物理化學發展簡史

物理化學發源於十八世紀中葉，這門科學的奠基者，前面已經提到，是天才的俄國學者羅蒙諾索夫（1711—1765）。他根據自己許多物理化學的研究成果開出了世界第一個物理化學課程。

羅蒙諾索夫提出並論証了一系列物理化學基本原理。如所週知，作爲最重要最基本的自然規律之一的物質和運動守恆定律是羅蒙諾索夫提出的。羅蒙諾索夫最先把分子和原子的概念引進科學中。他又建立了分子動力論，最先解釋了氣體的性質，並創立了熱的動力論學說。

羅蒙諾索夫在溶液理論方面也做了許多工作，他第一個研究了溶液凍點的降低及其與溶質濃度的關係。

彼得堡礦業學院教授蓋斯（1802—1850）是熱化學的奠基者，化學反應中總熱量不變這一基本熱化學規律便以他的名字命名。

俄國學者別凱托夫（1827—1911）在物理化學發展中有很大的功績。他繼承了羅蒙諾索夫的物理化學觀點，在哈里科夫大學建立了世界上第一個物理化學專業班。別凱托夫闡明了反應物濃度對反應方向的影響，成爲化學動力學最基本定律之一的質量作用定律的先聲。

布特列洛夫（1828—1886）給物質結構觀點的發展帶來了極大的貢獻。他是化合物結構理論的創始者，這一理論成爲有機化學發展的基礎，並且在今日仍是有機理論方面的指導思想。

門捷列夫（1834—1907）的著世聞名的化學元素週期律，不祇是把化學，而且是把物理以及其他自然科學推進到一個完全嶄新的歷史階段。近代物質結構理論可以說完全是遵循着他的週期律前進的。

門捷列夫還創立了溶液水化理論，導出了著名的理想氣體狀態方程式。

下列學者在物理化學發展和鞏固中也起了重要作用：如范特荷甫，阿累尼烏斯在溶液和化學動力學方面做了很多工作。吉布斯在化學熱力學方面，納恩斯特在電化學和化學熱力學方面，也都有卓越貢獻。

十九世紀末，物理化學可說已完全獨立，其研究內容也基本確定了。

但是，正確地了解在物理化學中所研究的現象，只有用正確的哲學態度對待研究的現象才能得到。在物理化學領域內同樣也進行了唯物論與唯心論之間的鬥爭。由於物理化學的發展，混進科學中來的唯心觀點或帶着各種唯心基礎的理論和觀點，越來越喪失它的立足點了。

在現在，偉大的毛澤東時代，在我國有很多物理化學家，爲社會主義的建設在工作着，對理論的發展和在國民經濟上有一定的貢獻和作用。

第一章 溶液的通性

1. 溶液的蒸氣壓

溶質的存在，使溶媒的一些重要物理性質如蒸氣壓，凍點，沸點等作規律性的改變。

實驗指出：溶媒中溶解任何一種不揮發的溶質時（例如糖溶於水），液面上溶媒的蒸氣壓便降低。濃度愈大，降低愈甚。

這現象可以用分子運動學說來解釋：

液體上面的飽和蒸氣壓與單位時間由液面逸出的分子數成正比。在溶液的場合（圖1），一部分表面被不揮發性溶質分子所佔據，因此單位時間內逸出的溶媒分子數要少，因此蒸氣壓降低。

例如，若溶液中溶質分子數佔1%，則溶媒分子數佔99%；設以P代表溶液蒸氣壓， P_0 代表純溶媒氣壓，則：

$$P = \frac{99}{100} P_0$$

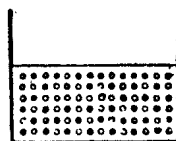


圖1 溶液示意

現在我們來求溶液蒸氣壓與純溶媒蒸氣壓之間的一般關係：

如所週知，物質的分子數與其克分子數成正比。

設以 n_0 代表溶液中溶媒的克分子數；

n 代表溶液中溶質的克分子數；

則溶液中溶媒分子數佔全部分子數的 $\frac{n_0}{n_0 + n}$ ； 則：
$$P = \frac{n_0}{n_0 + n} P_0 \quad (1)$$

這稱為拉烏爾蒸氣壓降低定律。

溶液中一種組份的克分子數對於克分子總數之比，稱為該組份的克分子分數。如上式中 $\frac{n_0}{n_0 + n}$ 便是溶媒的克分子分數。依此類推， $\frac{n}{n_0 + n}$ 便是溶質的克分子分數。其物理意義是該組份在溶液中所佔的分子數。

因此，拉烏爾定律可以這樣來敘述：液面上溶媒的蒸氣壓，等於純溶媒蒸氣壓乘上溶液中溶媒的克分子分數。

拉烏爾定律可作如下的改變：

由 P_0 各減去 (1) 式兩邊：

$$P_0 - P = P_0 - \frac{n_0}{n_0 + n} P_0 \quad \text{因} \quad 1 - \frac{n_0}{n_0 + n} = \frac{n}{n_0 + n}$$

$$\text{則} \quad \Delta P = P_0 - P = \frac{n}{n_0 + n} P_0 \quad (2)$$

式中 $P_0 - P$ 代表溶媒與溶液蒸氣壓之差。

(2) 式是拉烏爾定律的另一形式。意即溶液上溶媒蒸氣壓的下降，等於純溶媒的蒸氣壓乘上溶質的克分子分數。

(2) 和 (1) 其實是二而一的事。(1) 是從溶液中溶媒分子數方面來看問題；(2) 是從溶質分子數方面來看問題。

在稀溶液的場合， n 比起 n_0 來小得可以略去，亦即 $n_0 + n \cong n_0$ ，則 (2) 式簡化為：

$$\Delta P = \frac{n}{n_0} P_0 \quad (3)$$

用語言來敘述是：稀溶液蒸氣壓的下降，與一定重量溶媒中溶質的克分子數成正比。

[例題1] 25°C 純水蒸氣壓等於 23.75 毫米水銀柱。計算同溫度時 100 克水溶有 20 克葡萄糖的溶液的蒸氣壓。葡萄糖的分子量等於 180。

[解] 先求出 n_0 和 n ：

$$n_0 = \frac{m_0}{M_0} = \frac{100}{18} = 5.55; \quad n = \frac{m}{M} = \frac{20}{180} = 0.11$$

代入 (1)

$$P = P_0 \frac{n_0}{n_0 + n} = 23.75 \times \frac{5.55}{5.55 + 0.11} = 23.75 \times 0.98$$

$$P = 23.28 \text{ 毫米水銀柱}$$

表 1 列舉一些實驗測出的和根據 (1) 式算出的甘露蜜醇 (己六醇) 水溶液蒸氣壓下降值。可以看出由分子動力學說推論出來的 (1) 式，在濃度不大的範圍內，是相當準確的。

表 1 甘露蜜醇水溶液的蒸氣壓下降 ΔP (毫米水銀柱) (20°C)

濃 度 1000 克 水 中 的 克 分 子 數	$\Delta P = P_0 - P$	
	實 驗 值	按 (1) 式計算所得值
0.0984	0.0307	0.0311
0.1977	0.0614	0.0622
0.2962	0.0922	0.0931
0.3945	0.1227	0.1239

從拉烏爾定律看出：溶液蒸氣壓的下降決定於溶媒和溶質的分子數，而與溶質的種類無關。所以這是一條普遍規律。

但也必須指出：拉烏爾定律僅對於非電解質稀溶液才是正確的。隨着溶液濃度的增加，溶媒和溶

質分子間的相互影響便增大，拉烏爾定律出現的偏差也就愈大。

2. 溶液的沸點

溶液性質因溶質的存在而引起的第二個重要變更是沸點升高。

拉烏爾指出：溶液沸點的升高，與一定重量溶媒中非揮發性溶質的克分子數成正比。

其數學形式是：

$$\Delta t_{\text{沸}} = K_{\text{沸}} C \quad (4)$$

式中 $\Delta t_{\text{沸}}$ 是沸點升高度數，等於溶液沸點與純溶媒沸點之差； $K_{\text{沸}}$ 是沸點升高係數； C 是溶液濃度。

要注意的是：在這裡濃度以1000克（不是1000毫升）溶媒中所含溶質的克分子數來表示。稱為重量克分子濃度。如果在1000克溶媒中含有一克分子的溶質，重量克分子濃度就等於一。

爲了說明 $K_{\text{沸}}$ 的物理意義需要使 C 等於一，即採取在1000克溶媒中含有一克分子溶質的溶液。這時（4）式成爲：

$$\Delta t_{\text{沸}} = K_{\text{沸}}$$

所以 $K_{\text{沸}}$ 乃是1000克溶媒中含有一克分子溶質的溶液沸點升高的度數：稱為克分子沸點升高常數。每一種溶媒都有它自己的沸點升高常數；例如水是 0.52° ，苯是 2.57° 。這就意味着把一克分子任何不揮發性溶質溶在1000克水或苯中時，水溶液不在 100° 而在 100.52° 開始沸騰，苯溶液不在 80.10° 而在 82.67° 開始沸騰。

溶液沸點的升高，是蒸氣壓降低之果。

如所週知，所謂「沸點」，是液體的飽和蒸氣壓等於外界壓力時的溫度。水在一標準大氣壓時的沸點是 100° ，這就是說在 100° 時水的蒸氣壓等於760毫米水銀柱，在這時水氣衝破外壓開始沸騰。如果在水中溶解了物質，蒸氣壓便下降，在 100° 時達不到760毫米水銀柱，因此不會沸騰。因此，必須將溶液加熱高於 100° 使蒸氣壓達到一大氣壓時，溶液才開始沸騰。所以溶液沸點較純溶媒爲高。

用圖解法來看溶液沸點的升高，也許可以更清楚些。圖2 aa_1 表示純水蒸氣壓隨溫度改變的曲線， bb_1 表示溶液的蒸氣壓曲線。因爲在任何溫度下溶液的蒸氣壓總小於純水的蒸氣壓；所以曲線 bb_1 位於 aa_1 之下。從圖可以看出水的蒸氣壓在 100° 時達到760毫米水銀柱，而溶液在高於 100° 時蒸氣壓才能達到760毫米水銀柱。

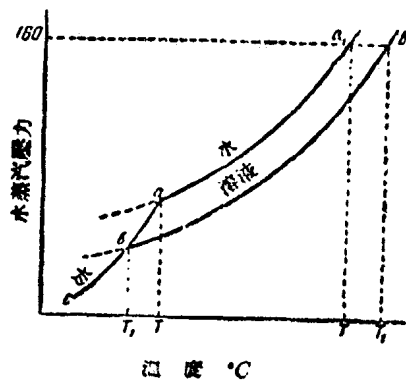


圖2 水、溶液及冰的蒸氣壓曲線

〔例題2〕例題(1)的葡萄糖水溶液在什麼溫度沸騰？

〔解〕先求重量克分子濃度：100克水溶有20克葡萄糖相當於1000克水溶有200克葡萄糖。

$$200 \text{ 克葡萄糖相當於 } \frac{m}{M} = \frac{200}{180} = 1.1 \text{ 克分子}$$

$$\therefore C = 1.1$$

$$\Delta t_{\text{沸}} = K_{\text{沸}} C = 0.52 \times 1.1 = 0.57^\circ$$

$$\therefore \text{沸點} = 100^\circ + 0.57^\circ = 100.57^\circ$$

3. 溶液的凍點

溶液的凍點較純溶媒為低。

拉烏爾指出：溶液凍點的降低，與一定重量溶媒中溶質的克分子數成正比。

其數學形式和(4)相似：

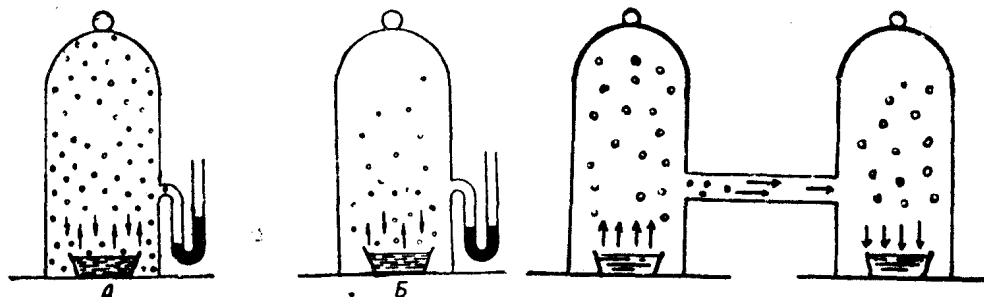
$$\Delta t_{\text{凍}} = K_{\text{凍}} C \quad (5)$$

$\Delta t_{\text{凍}}$ 是凍點降低度數，等於純溶媒凍點與溶液凍點之差； $K_{\text{凍}}$ 是克分子凍點降低常數； C 是重量克分子濃度。

每一種溶媒都有它自己的凍點降低常數；例如水是 1.86° ，苯是 5.12° 。這就意味着把一克分子任何溶質溶在1000克水或苯中時，水溶液不在 0° 而在 1.86° 結冰，苯不在 5.53° 而在 0.41° 開始結凍。

溶液凍點的降低，和沸點升高一樣，也是蒸氣壓降低之果。

所謂「凍點」，是某物質的固相和液相同時存在，互成平衡時的溫度；在這溫度，固相和液相的蒸氣壓相等。若蒸氣壓不等，則一相將轉變為他相。例如設固相蒸氣大於液相，則固體將變為液體(圖3)。反之亦然。



設固體的蒸氣壓高於液體

接通以後固相將向液相轉變

圖3 相的轉變

冰和水在 0°C 可以共存，就是因為二者蒸氣壓在這時相等(4.58毫米水銀柱)。這溫度就是純水的冰點。若高於 0° ，冰蒸氣壓大於水，冰就變成水；若低於 0° ，水蒸氣壓大於冰，水就變成冰。

在水溶液的場合，溶液蒸氣壓在 0° 時小於 4.58 毫米水銀柱（圖 2），所以冰不能出現；要低於 0° ，溶液的蒸氣壓等於冰的蒸氣壓時（b 點）才能結冰。所以冰點降低。

〔例題3〕 例題（1）的溶液，冰點是幾度？

〔解〕 $\Delta t_{\text{凍}} = K_{\text{凍}} C = 1.86 \times 1.1 = 2.05^\circ$

∴ 冰點是 -2.05°

凍點降低現象可用來測定物質的分子量。因為物質的克分子數等於物質的質量除以分子量 (m/M)，代入（5）：

$$\Delta t_{\text{凍}} = K_{\text{凍}} C = K_{\text{凍}} \frac{m}{M} \quad \text{由此得}$$

$$M = K_{\text{凍}} \frac{m}{\Delta t_{\text{凍}}} \quad (6)$$

所以稱一定量物質溶於 1000 克一定溶媒中測得 $\Delta t_{\text{凍}}$ ，就可根據（6）式計算分子量。因此，凍點降低現象有巨大的實用意義。

實際測定時待測物不是溶解在 1000 克溶媒而是溶解在小量的溶媒（約 20 克）中，為了應用公式（4），可用比例法計算出在 1000 克溶媒中溶質之量：設 w 克物質溶於 W 克溶媒中，則：

$$w : W = X : 1000$$

$$X = 1000 \times \frac{w}{W}$$

X 就是在 1000 克溶媒中溶質的克數。代入（6）：

$$M = K_{\text{凍}} \frac{1000 w}{W \Delta t_{\text{凍}}} \quad (7)$$

〔例題4〕 0.20 克葡萄糖溶於 10 克水中，冰點降低 0.207° 。求該物質的分子量。

$$\text{〔解〕} \quad M = 1.86 \times \frac{1000 \times 0.2}{10 \times 0.207} = 180$$

應該指出：根據同一原理，蒸氣壓降低法和沸點升高法也可用來測定物質的分子量，但一則蒸氣壓測定比較困難，再則兩法都不適用於揮發性物質，因此凍點下降法是最常用的一種測定物質分子量的方法。

同學們將在實驗室中自己動手應用凍點法來測定物質的分子量。

4. 溶液的滲透壓

現在，我們來討論溶液在一特殊場合所顯出的一種重要性質。

假若我們將任何溶液與純溶媒以半透膜（所謂半透膜，是一種溶媒分子能通過而溶質分子透不過的薄膜例如膀胱膜，水分子能通過而蔗糖分子通不過。）隔開（圖4），便發現一種有趣現象：純溶媒透過薄膜進入溶液，溶液液面逐漸上昇，至某一高度而止。溶液愈濃，昇得愈高。

這種現象，稱為滲透。

滲透現象也可以用分子運動學說來解釋：

純溶媒中溶媒分子濃度大於溶液中溶媒分子的濃度（圖5），因此單位時間內從純溶媒方面進入溶液的溶媒分子數較從溶液方面逸出的為多，因此溶液面緩緩上昇。

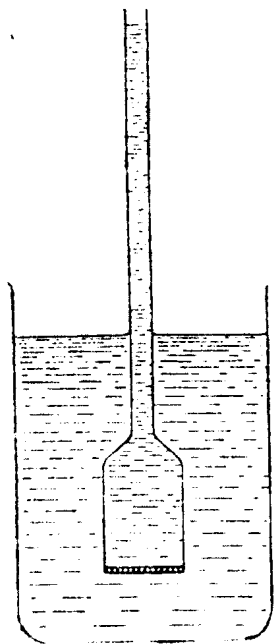


圖4 滲透

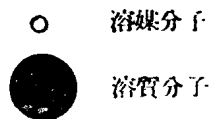
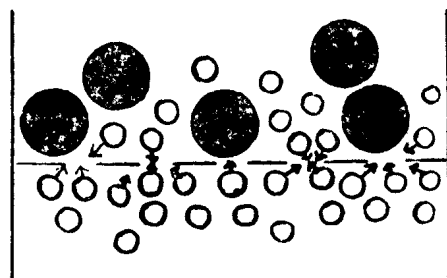


圖5 滲透示意

但隨着溶液液面的上昇，開始產生靜水壓，這壓力逐漸增大。隨着靜水壓的增大，溶液中溶媒分子逸出的速度也就增大。昇到某一高度後溶媒分子進出半透膜的速度相等，便達到了力學的平衡。於是液面上昇停止。

限制滲透進行的壓力稱為溶液的滲透壓。

范特荷甫對滲透壓進行了理論的研究，確定了滲透壓與溶液濃度和溫度的依從關係，得出下面的公式：

$$\pi V = n R T \quad (8)$$

在此 π 是滲透壓； V 是溶液體積（以升表示）； n 是溶質的克分子數； T 是絕對溫度； R 是氣體常數（即0.082升·大氣壓/度）。

立刻可以看出，范特荷爾方程式和理想氣體方程式完全相似，因此非常便於記憶。

(8)式還可以簡化。將(8)式移項：

$$\pi = \frac{n}{V}RT = CRT \quad (9)$$

C 代表溶液的容積克分子濃度。因此，溶液的滲透壓在一定溫度時與溶液的容積克分子濃度成正比。並與容質及溶媒的種類無關。

如果已知溶液的濃度和溫度，便可根據(8)或(9)式計算溶液的滲透壓：

[例題 5] 求1.0容積克分子濃度溶液在 0° 時的滲透壓。

[解] $\pi = CRT$

$$= 1 \times 0.082 \times 273 = 22.4 \text{ 大氣壓}$$

從公式(9)得出：具有相同克分子濃度的各種不同物質的溶液，在同一溫度下具有相同的滲透壓；這樣的溶液叫做等滲溶液。

滲透壓不等的兩種溶液，相對的說，滲透壓高的稱為高滲溶液，滲透壓低的稱為低滲溶液。

不一定溶液與純溶媒以半透膜隔開時才能發生滲透現象。兩種不等滲的溶液以半透膜隔開時也一樣產生滲透。在這時，低滲溶液的溶媒向高滲溶液滲透，到平衡而後止。

滲透壓在生物體中有重要的意義。因為在細胞壁上緊貼着一層原生質膜，此膜起着半透膜的作用。

以植物為例，滲透壓是引起土壤中水分從植物根部有時上升到十幾米高的頂端的主要力量。葉子蒸發失掉水份時，使藉滲透作用由莖部細胞吸取水份，莖部細胞由根部細胞吸取水份，根部細胞則從土壤吸取水份。水份進入，並使組織細胞脹滿而具有彈性。因此，當細胞漿的滲透壓大於土壤溶液的滲透壓時植物才能成長與發育。前者滲透壓在4—20大氣壓之間，後者在2.5大氣壓左右。若後者大於前者，則水份由植物向土壤滲透，植物就要凋萎(圖6)。鹽沼地滲透壓達12.5大氣壓，這樣高的滲透壓是鹽沼地貧瘠的重要原因之一。

動物細胞中水份的轉運，也依賴滲透作用的調節。血球在血液中可以存在，是因為血球漿與血漿幾乎等滲。把血球放在水中，血球便

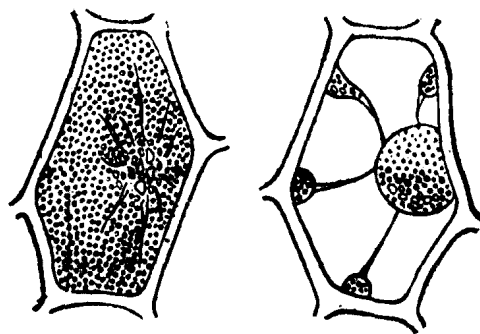


圖6 植物細胞的胞漿分離

逐漸膨脹，卒至破裂，這種現象稱為溶血。這是由於水滲透入血球之故。反之，血球在濃鹽溶液中便逐漸皺縮，這種現象稱為胞漿分離。這是由於血球內水外滲的結果。所以靜脈注射要用等滲溶液，以避免溶血和胞漿分離。0.9% 的食鹽水溶液與血漿等滲，常用於臨床注射，所以稱為生理食鹽水。

由此看來，溶液滲透壓的測定便顯得非常重要了。但直接測定滲透壓技術上困難很多，例如要製備一種完善的半透膜便不人容易。因此採用間接的方法。間接方法是根據溶液滲透壓與溶液的其他性質（如沸點上升，凍點下降等）之間存在着一定的關係。

其中應用最廣的間接測定法，便是測定該溶液的凍點下降。

按公式（9），在一定溫度時溶液的滲透壓與濃度成正比。而公式（5）指出，凍點下降也與濃度成正比。所以二者之間有直接關係，亦即：

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} \quad (10)$$

式中 π_1 是第一個溶液的滲透壓， Δt_1 為第一個溶液的凍點下降； π_2 及 Δt_2 表示第二個溶液的滲透壓和凍點下降。

設以 π_0 代表某溶液在 0° 時的滲透壓， Δt 代表其凍點下降；而一克分子濃度溶液在 0° 時的滲透壓是 22.4 大氣壓（參考例題 5），凍點下降為 K_f ；代入（10）式：

$$\frac{\pi_0}{22.4} = \frac{\Delta t}{K_f} \quad \text{亦即} \quad \pi_0 = \frac{22.4 \Delta t}{K_f} \quad (11)$$

在水溶液的場合， K_f 等於 1.86° ，代入（11）：

$$\pi_0 = \frac{22.4 \Delta t}{1.86} = 12.04 \Delta t \quad (12)$$

亦即水溶液在零度時的滲透壓，等於其凍點下降乘 12.04。

在其他溫度時的滲透壓則等於（類似蓋一呂薩克定律）：

$$\pi = \pi_0 \frac{T}{T_0} \quad (13)$$

【例題 6】實驗測得人類血清的冰點一般的是 -0.56° ，求其在體溫時（ 37° ）的滲透壓

【解】先求 0° 時血清的滲透壓：

$$\pi_0 = 12.04 \Delta t = 12.04 \times 0.56 = 6.74 \text{ 大氣壓}$$

再求體溫時血清的滲透壓：

$$\pi = \pi_0 \frac{T}{T_0} = 6.74 \times \frac{310}{273} = 7.65 \text{ 大氣壓}$$

5. 電解質溶液

應用拉烏爾定律和范特荷甫定律計算某濃度非電解質溶液的蒸氣壓降低、沸點升高和凍點降低，以及滲透壓時，所得之值和實際測得值相符。但應用於電解質溶液時，理論計算值常小於實際測得值。例如，食鹽稀溶液的凍點降低為理論值的二倍。氯化鋅稀溶液的凍點降低為理論值的三倍。

爲了推廣定律的應用範圍，范特荷甫建議引入一個校正係數 i 。於是 (9) 式改爲：

$$\pi = i C R T \quad (14)$$

在這裡，

$$i = \frac{\pi_{\text{測得}}}{\pi_{\text{理論}}} = \frac{\Delta t_{\text{凍}}(\text{測得})}{\Delta t_{\text{凍}}(\text{理論})} = \frac{\Delta t_{\text{沸}}(\text{測得})}{\Delta t_{\text{沸}}(\text{理論})} = \frac{P_{\text{測得}}}{P_{\text{理論}}}$$

亦即 i 表示測得值大於理論值的倍數。稱爲等滲係數。例如對於食鹽稀溶液來說， i 等於 2；對於氯化鋅稀溶液來說， i 等於 3。

阿累尼烏斯的電離論解釋了拉烏爾定律和范特荷甫定律應用於電解質溶液發生偏差的原因。

如所已知，溶液各項通性的變化決定於溶質的質點數。對於食鹽溶液來說，每一食鹽分子電離成兩個離子，質點數增加兩倍，所以凍點降低兩倍於理論值。亦即 i 等於 2。

因此，拉烏爾和范特荷甫定律應用於電解質溶液，要考慮到電解質的離度解 (α)。

很容易求出電離度 (α) 與等滲係數 (i) 之間的關係。以二元電解質 (即電離生兩個離子的電解質) 爲例。設溶液中有 N 個電解質分子，其中 n 個分子電離。則未電離分子剩 $N - n$ 個，產生離子 $2n$ 個 (因爲每一分子電離生成二個離子)。因此溶液中質點總數 (分子加離子) 等於 $(N - n) + 2n = N + n$ 個。

比值 $\frac{N+n}{N}$ 表示電解質溶液質點比未電離時分子數大多少倍。換言之：這個比值表明實驗得到的凍點下降比由理論求得的大多少倍。

因此 $\frac{N+n}{N}$ 就是范特荷甫等滲係數，即 $\frac{N+n}{N} = i$ 再加以簡化：

$$\frac{N+n}{N} = 1 + \frac{n}{N}$$

分數 $\frac{n}{N}$ 是電離分子數與分子總數之比，也就是離度解。所以 $\frac{n}{N} = \alpha$ ，所以：

$$i = 1 + \alpha$$

對於三元電解質，重複同樣推論，可得：

$$i = 1 + 2\alpha$$