

第一章 溶液和胶体溶液

溶液 (solution) 在工农业生产、科学实验和日常生活中得到了广泛的应用。在化工生产中,不少的化学反应要在溶液中才能充分进行;在农业生产中,常把农药配成一定浓度的溶液才能施用;进行科学实验,也离不开溶液的配制;人体的体液,如血浆、淋巴液、组织液等都是溶液;食物和药物进入体内后必须先变成溶液才便于消化和吸收;许多药物也需配成溶液后才能使用;临床检验离开了试剂溶液就无法进行。因此,学习掌握溶液的基本知识和规律具有十分重要的意义。

第一节 溶液的组成标度

溶液是由溶质 (solute) 和溶剂 (solvent) 所组成的。溶液的性质常与溶质和溶剂的相对含量有关。因此,在配制溶液时,一定要知道一定量(质量或体积)的溶液或溶剂中所含溶质的量,这个量就是溶液的组成标度 (concentration)。根据不同的需要,溶液的组成标度可用不同的方法表示。下面介绍一些常用的溶液的组成标度表示方法。

一、物质的量浓度

某溶质 B 物质的量浓度或简称为 B 的浓度,用符号 c_B 或 $[B]$ 表示。它的定义是:

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

式中, n_B 是溶质 B 的物质的量 (单位为 mol); V 是溶液的体积 (单位为 m^3 或 dm^3)。“物质的量”浓度的 SI 单位为 $mol \cdot m^{-3}$ 或 $mol \cdot dm^{-3}$ 或 $mol \cdot L^{-1}$ 。

物质的量浓度是常用于表示溶液的组成标度的一种方法。只要知道溶液的体积是多少立方厘米或多少立方分米,就可以求出溶质的量 (mol 或 g)。例如 $500cm^3$ 、 $0.1mol \cdot dm^{-3}$ 的 H_2SO_4 溶液中含有 H_2SO_4 的量为:

$$n(H_2SO_4) = 0.10mol \cdot dm^{-3} \times \frac{500cm^3}{1000cm^3} = 0.05mol$$

或 $0.05mol \times 98g \cdot mol^{-1} = 4.9g$

二、摩尔分数

溶液中某一组分的物质的量与溶液中各组分的物质的量之比,称为该组分的摩尔分数 (mole fraction),以符号 X 表示。如果溶液由 A 和 B 两种组分组成,它们的量分别为 n_A 和 n_B ,其物质的摩尔分数分别为:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-2)$$

三、质量摩尔浓度

溶液中某溶质的物质的量 n_B 与溶剂的质量 m_A 之比, 称为该溶质的质量摩尔浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 符号为 b_{B} 即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

例如, 将 58.5g 的 NaCl (NaCl 的摩尔质量为 $58.5 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 溶于 1000g 水中, 所得溶液的质量摩尔浓度为:

$$b(\text{NaCl}) = \frac{58.5 \text{g} / 58.5 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{kg}} = 1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

四、质量分数

溶质质量 (m_B) 与溶液质量 (m) 之比, 叫做该溶质的质量分数, 用符号 ω_y 表示。

$$\omega_y = \frac{m_B}{m} \quad (1-4)$$

例如, 市售浓 HNO_3 的质量分数为 69.8% , 可表示为 $\omega_y = 0.698$ 。

五、体积分数

在同温同压下, 混合气体中组分 B 占有的体积 (V_B) 与混合气体总体积 ($V_{\text{总}}$) 之比, 叫做组分 B 的体积分数, 用符号 φ_B 表示。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}} \quad (1-5)$$

例如, 95% 的乙醇, 就是表示在 100 体积的乙醇溶液中 乙醇占 95 体积, 水占 5 体积 (不考虑体积变化)。可表示为 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.95$ 。

六、质量浓度

溶质 (B) 的质量 (m_B) 与溶液的体积 (V) 之比, 叫做质量浓度, 用符号 ρ_B 表示。SI 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 常用单位为 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-6)$$

当溶质是固体时, 常用这种浓度表示。例如, 临床上常用的生理盐水, 就是表示在 100ml 的 NaCl 溶液中含有 0.9g 的 NaCl 或表示在 1L 的 NaCl 溶液中含有 NaCl 9g。

第二节 稀溶液的通性

物质的溶解是一个物理化学过程, 溶解的结果, 溶质和溶剂的性质都发生了变化。这些性质的变化可分为以下两类:

第一类性质的变化决定于溶质的本性。如溶液的颜色、密度、导电性等, 这是由于生

成溶剂化合物所引起的；第二类性质的变化决定于溶液的组成，而与溶质的本性无关。这类性质包括溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压。这些性质的改变是由于溶质的分子或离子加入到溶剂中，形成溶剂化合物分布到溶液中，使溶剂（如水）本身的自由分子数减少，所以这类性质变化的大小取决于一定数量的溶剂中加入溶质的物质的量(n)的多少。因为这些性质的变化规律取决于溶质的粒子数，而且仅适用于稀溶液，所以又称为稀溶液的通性即依数性(colligative properties)。

一、溶液的蒸气压下降

将溶剂放入密闭的容器中，液体表面能量较大的分子会克服分子间的引力，从液体的表面逸出，这一过程称为蒸发；蒸发出来的分子也有一部分撞到液体表面后，重新回到液体中，这一过程称为凝结。

在一定温度下，液体的蒸发速率与蒸气凝结的速率相等时，液体和它的蒸气就处于平衡状态，蒸气的密度不再变化，此时，液面上的蒸气所具有的压力称为饱和蒸气压，简称为蒸气压(vapor pressure)。表 1-1 列举了几种液体在 293K 时的蒸气压。

表 1-1 几种液体的饱和蒸气压 (293K)

物 质	水	乙醇	苯	乙醚	汞
蒸气压/kPa	2.34	5.85	9.96	57.74	0.16

从表 1-1 可见，不同的液体具有不同的蒸气压，说明蒸气压的大小与液体的本性有关。大多数液体的蒸气压较大，少数液体的较小，如硫酸、甘油等。固体的蒸气压一般较小，有的固体蒸气压也比较大，如碘、樟脑等。通常把室温下蒸气压较小的物质，称为难挥发性物质，如蔗糖、食盐、硫磺、甘油等；把蒸气压较大的物质称为易挥发性物质，如乙醚、乙醇、苯等。

由于蒸发是一个吸热过程，所以同一液体的蒸气压随着温度升高而增加（表 1-2）。

表 1-2 不同温度下冰和水的饱和蒸气压

温度/K	蒸气压/kPa		温度/K	蒸气压/kPa	
	冰	水		水	
263	0.260	0.287	283	1.23	
268	0.410	0.421	293	2.34	
269	0.437	0.455	298	3.17	
270	0.476	0.489	303	4.24	
271	0.517	0.528	323	12.33	
272	0.563	0.568	373	101.3	
273	0.611	0.611	423	476.0	

难挥发性物质加入溶剂中形成溶液后，由于溶液的一部分表面被溶质的微粒所占据，使单位面积上溶剂分子的数目相应地减少，于是单位时间从液面逸出的分子数目也相应地

减少, 当重新建立平衡时, 溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。这里所指的溶液蒸气压实际上是溶液中溶剂的蒸气压。

在同一温度下, 纯溶剂的蒸气压 (p°) 与溶液的蒸气压 (p) 之差, 称为溶液的蒸气压下降值。用 Δp 示, 即:

$$p^\circ - p = \Delta p$$

1887 年, 拉乌尔 (Raoult) 根据一系列实验结果指出: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压 (p) 与溶液中溶剂的摩尔分数 (X_A) 成正比, 比例常数就是纯溶剂的蒸气压 (p°)。表示式为:

$$p = p^\circ X_A \quad (1-7)$$

或

$$\Delta p^\circ = p^\circ X_B \quad (1-8)$$

这样拉乌尔定律也可表示为: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降值和溶液中溶质的摩尔分数成正比。

因为在稀溶液中 $n_A \gg n_B$, 所以 $X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$ 。

如果溶剂为 1000g 水, 则溶解在 1000g 水 (相当于 55.5mol) 中的溶质 B 的物质的量 (n_B) 在数值上就等于溶质 B 的质量摩尔浓度 (b_B)。即

$$n_B = b_B \quad X_B = b_B / 55.5$$

这样 $\Delta p = p^\circ X_B$ 可改写为:

$$\Delta p = p^\circ \frac{b_B}{55.5} = \frac{p^\circ}{55.5} b_B \quad (1-9)$$

在一定温度下, 纯溶剂的蒸气压 (p°) 是一定值, 所以 $p^\circ / 55.5$ 为一常数, 用 K 表示。则上式表明, 温度一定时, 稀溶液的蒸气压下降值与溶液的质量摩尔浓度成正比。说明溶液的蒸气压下降只与溶剂中溶质的微粒数有关, 而与溶质的种类无关。

二、溶液的凝固点降低

物质的凝固点是指在一定的外界压力下, 该物质的液相蒸气压等于其固相蒸气压时的温度。若两相蒸气压不相等时, 蒸气压大的一相就向蒸气压小的一相转化。

例如, 水的凝固点 (冰点) 是指外压为 101.3kPa 时, 冰和水的蒸气压都等于 0.611kPa 时的温度, 即 273K (0℃)。在 273K 以下时, 水的蒸气压大于冰的蒸气压, 水就转变为冰; 在 273K 以上时, 冰的蒸气压大于水的蒸气压, 冰就融化为水。所以只有在 273K 时, 冰和水才能平衡共存 (表 1-2)。

当向水中加入难挥发非电解质后, 溶液的蒸气压就下降。这是由于溶质只影响水的蒸气压, 而不影响冰的蒸气压。这样在 273K 时, 冰的蒸气压仍为 0.611kPa, 而溶液的蒸气压就必然低于 0.611kPa, 这

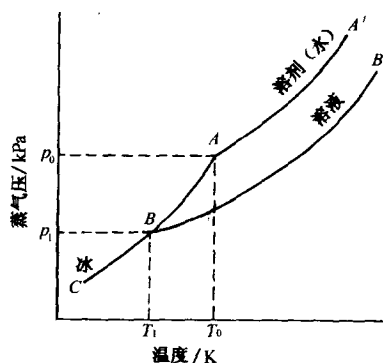


图 1-1 稀溶液凝固点降低
($p_0 = 0.611\text{kPa}$)

时冰与溶液就不能共存，冰就融化。只有在 273K 以下的某温度时，冰的蒸气压才能和溶液的蒸气压相等，因此溶液的凝固点就比水的凝固点低。溶液的浓度越大，其凝固点降低就越多。见图 1-1。

图 1-1 中 AA' 、 BB' 、 CA 分别为纯溶剂、溶液、冰的蒸气压曲线。从图 1-1 可看出： T_0 (273K) 时，冰和水的蒸气压 $p_0 = 0.611\text{kPa}$ ，加入溶质后，溶液的蒸气压低于冰的蒸气压，即 $p_0 > p_1$ ，冰就融化。欲使冰与溶液平衡共存，就必须得降低温度，冰的蒸气压曲线较陡，即随着温度的降低，冰的蒸气压降低较快，当温度降到 273K 以下的某一温度时，冰的蒸气压与溶液的蒸气压相等，冰和水溶液共存，这时的温度就是溶液的凝固点 (T_1)。溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点的现象叫做溶液的凝固点降低 (ΔT_f)。 $\Delta T_f = T_0 - T_1$ 。因为凝固点的降低是由于溶液的蒸气压下降所引起的，所以它与溶液的质量摩尔浓度成正比。其数学表达式为

$$\Delta T_f = K_f \cdot b_B \quad (1-10)$$

式中， K_f 称为摩尔凝固点降低常数，数值上等于溶液的质量摩尔浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的凝固点降低值。 K_f 值决定于溶剂的本性，与溶质的性质无关。表 1-3 列举了几种常见溶剂的凝固点降低常数 (K_f)。

表 1-3 几种溶剂的凝固点降低常数 (K_f)

溶 剂	凝 固 点 /K	$K_f / \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水	273	1.86
醋酸	290	3.90
苯	278.5	5.12
环己烷	279.5	20.0
萘	353	6.9

如果用实验方法测得溶液的凝固点降低值 ΔT_f ，就可以利用式 (1-10) 求出该溶质的相对分子质量。

因为

$$\Delta T_f = K_f \cdot b_B$$

而

$$b_B = \frac{m_{\text{溶质}} / M \times 1000}{m_{\text{溶剂}}}$$

把 b_B 值代入得：

$$\Delta T_f = K_f \cdot \frac{m_{\text{溶质}} / M \times 1000}{m_{\text{溶剂}}}$$

所以

$$M = K_f \frac{m_{\text{溶质}} \times 1000}{m_{\text{溶剂}} \times \Delta T_f}$$

式中 $m_{\text{溶质}}$ 为溶质的质量， M 为溶质的摩尔质量， $m_{\text{溶剂}}$ 为溶剂的质量。

由于溶质的摩尔质量在数值上等于它的相对分子质量。所以，求出溶质的摩尔质量，就可以知道它的相对分子质量。

【例 1-1】 将 0.322g 萘溶于 80.0g 苯中，配成溶液，测得溶液的凝固点为 278.34K，求萘的相对分子质量。

解 苯的凝固点为 278.5K， K_f 为 $5.12\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta T_f = 278.5 - 278.34 = 0.16$$

$$\text{所以 } M = K_f \times \frac{m_{\text{溶质}} \times 1000}{m_{\text{溶剂}} \times \Delta T_f} = 5.12 \times \frac{0.322 \times 1000}{80.0 \times 0.16} = 128.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故萘的相对分子质量为 129.0。

利用溶液凝固点降低原理，可以制作防冻剂和致冷剂。冬天为防止汽车水箱冻裂，常在水箱中加入甘油或乙二醇，以降低水的冰点，防止水结成冰。也常用食盐和冰的混合物作致冷剂，温度最低可降至 251K。用氯化钙和冰混合，温度可降至 218K。

三、溶液的沸点升高

沸点是指液体的蒸气压和外界大气压（一般为 101.3kPa）相等时的温度。例如，纯水在 101.3kPa 时沸点为 373K（100℃），即表示水在 373K 时产生的蒸气压等于外界压力 101.3kPa，此时水从内部汽化，发生沸腾。

将难挥发非电解质加入到水中，使溶液的蒸气压下降，从而导致溶液的沸点比水的沸点高。欲使溶液的蒸气压等于外界压力，就必须升高温度，这样溶液的沸点就高于水的沸点，这种现象叫做溶液的沸点升高（ ΔT_b ），即 $\Delta T_b = T_2 - T_1$ 。对于水， $T_1 = 373\text{K}$ （图 1-2）。

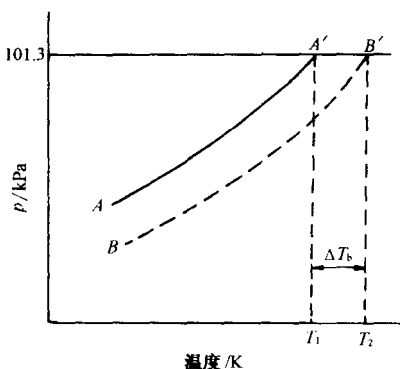


图 1-2 稀溶液沸点升高

图中 AA' 和 BB' 分别为纯溶剂（水）和溶液的蒸气压曲线。373K 和 T_2 分别表示水和溶液的沸点。溶液浓度越大，蒸气压下降就越多，沸点升高也就愈多。

由于溶液的沸点升高与溶液的蒸气压下降成正比，而溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比。所以难挥发非电解质稀溶液的沸点升高必然和溶液的质量摩尔浓度成正比。其数学表达式为：

$$\Delta T_b = K_b \cdot b_B \quad (1-11)$$

式中， K_b 为溶剂的沸点升高常数，它决定于溶剂的性质，与溶质的性质无关。它的物理意义是在 1000g 的溶剂中含有 1mol 难挥发非电解质时，溶液沸点升高的度数。表 1-4 列出了一些常用溶剂的沸点升高常数。

表 1-4 几种溶剂的沸点升高常数

溶 剂	沸 点 / K	$K_b / \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水	373	0.512
乙 醇	351.5	1.22
苯	353.15	2.53
四氯化碳	349.5	5.03
氯 仿	333.19	3.63
醋 酸	391.4	3.07

应用 ΔT_b 与质量摩尔浓度 (b_B) 的关系也可求难挥发非电解质的相对分子质量。

因为

$$\Delta T_b = K_b \cdot b_B$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{m_{\text{溶质}} \times 1000}{m_{\text{溶剂}} \cdot M}$$

所以

$$M = K_b \cdot \frac{m_{\text{溶质}} \times 1000}{m_{\text{溶剂}} \cdot \Delta T_b}$$

式中, $m_{\text{溶质}}$ 为溶质的质量, $m_{\text{溶剂}}$ 为溶剂的质量, ΔT_b 为沸点升高的度数, K_b 为溶剂沸点升高常数, M 为溶质的摩尔质量, 数值上等于其相对分子质量。

利用溶液的沸点升高或凝固点降低都可以测溶质的相对分子质量。但在实际工作中多用凝固点降低法, 因为同一溶剂的 K_f 比 K_b 大, 相同浓度的溶液测得的 ΔT_f 值自然也比 ΔT_b 大, 实验误差当然就小, 准确度就高。另外, 由于沸点升高法实验温度高, 容易造成溶剂的蒸发而改变溶液浓度, 影响实验结果的准确度。

由于液体的沸点会随着外界压力的改变而改变, 所以可利用这个性质, 采用减压蒸馏或减压浓缩, 来防止在蒸馏或浓缩过程中对热不稳定的某些物质的分解。临床上常采用高压灭菌法来缩短灭菌时间, 提高灭菌效能。

四、溶液的渗透压

1. 渗透现象

将水小心地加到浓的蔗糖溶液的表面上, 蔗糖分子就从溶液中向水中扩散, 水分子也向蔗糖溶液中扩散, 直到溶液浓度均匀为止。如果将蔗糖溶液和纯水用半透膜 (只允许水分子透过, 而不允许蔗糖分子透过的薄膜) 隔开, 膜内为蔗糖溶液, 膜外为纯水 (或稀的蔗糖溶液), 如图 1-3 所示。

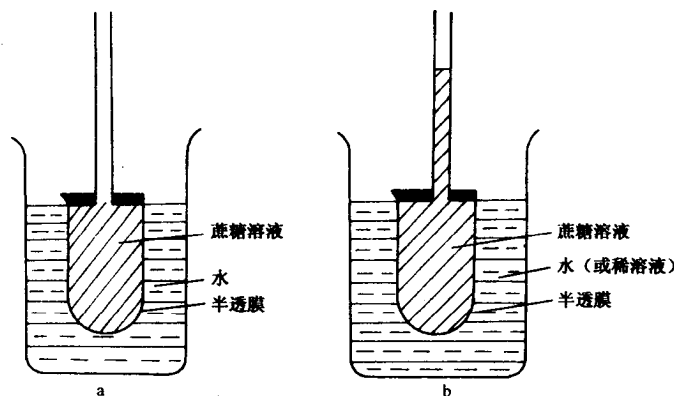


图 1-3 渗透现象

实验开始时使膜内的液面与膜外的水面相平, 由于单位时间内纯水 (或稀溶液) 中的水分子从膜外透入膜内的数目比膜内溶液中的水分子向膜外渗出的多, 因此膜内溶液的体积逐渐增大, 使蔗糖溶液的液面升高, 这种由溶剂分子通过半透膜进入溶液的自发扩散过程, 称为渗透或渗透现象。

由上可知, 产生渗透现象必须具备两个条件: 一是要有半透膜; 二是半透膜两侧要存

在溶液的浓度差。渗透的方向，总是趋向于缩小溶液的浓度差，即水分子从纯水或稀溶液向浓溶液中渗透。

2. 渗透压(osmotic pressure)

将图 1-3 的装置改成图 1-4 的装置，用半透膜将蔗糖溶液和纯水隔开，并使两侧液面相等，由于半透膜和浓度差的存在，渗透必然会自发地进行，溶液液面的高度必然会升高。

欲保持溶液液面高度不变，就必须在其液面上施加适当的压力，以增大水分子从溶液中向纯水渗透的速率，当水分子在两个相反方向渗透的速率相等时，即达到渗透平衡。这种恰好能阻止渗透作用进行的额外压力（指施于溶液面上的压力），称为该溶液的渗透压，用符号 π 表示，单位为 Pa 或 kPa。

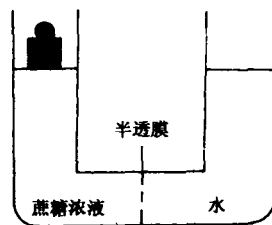


图 1-4 渗透压示意图

3. 溶液的渗透压与浓度和温度的关系

1877 年菲弗尔 (Pfeffer) 用人工制造的亚铁氰化铜半透膜，精确测定了蔗糖溶液的渗透压与浓度和温度的关系，得出了两个结论：①温度一定时，难挥发非电解质稀溶液的渗透压与溶液浓度成正比： $\pi \propto c_B$ ；②浓度一定时，难挥发非电解质稀溶液的渗透压与热力学温度成正比： $\pi \propto T$ 。

1886 年范特荷甫 (Van't Hoff) 根据上述实验结果总结出如下规律：非电解质稀溶液的渗透压与浓度及热力学温度成正比，它的比例常数就是理想气体方程式中常数 R ，称为范特荷甫定律。用方程式表示为：

$$\pi V = nRT \text{ 或 } \pi = cRT \quad (1-12)$$

式中， π 为溶液渗透压，kPa； V 为稀溶液体积， dm^3 ； c 为物质的量浓度， $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ； T 为热力学温度，K； n 为溶质的物质的量，mol； R 为摩尔气体常数， $8.3 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

这一方程式与理想气体方程式十分相似。 R 的数值完全一样，但溶液的渗透压与气体压力在本质上是不同的。

范特荷甫定律的重要意义在于指出了：一定温度下，非电解质稀溶液的渗透压只决定于单位体积溶液中所含溶质的“物质的量”（或微粒数），与溶质的本性无关。例如蔗糖溶液和葡萄糖溶液的浓度相同，它们的渗透压就相同，但对于电解质溶液来说，情况就不一样了。例如 NaCl 溶液和蔗糖溶液虽然浓度相同，但由于 NaCl 在水溶液中完全电离，它在单位体积溶液中所含溶质的微粒数是蔗糖溶液所含溶质的微粒数的 2 倍，所以 NaCl 溶液的渗透压是同浓度蔗糖溶液的 2 倍。因此，在计算电解质溶液的渗透压时，应在渗透压公式中引进一个校正系数 i ，即

$$\pi = icRT \quad (1-13)$$

对于强电解质稀溶液， i 值可近似地认为 1mol 强电解质完全电离时电离出的离子的物质的量。

例如 KCl 、 NaHCO_3 $i=2$ MgCl_2 、 Na_2SO_4 $i=3$

对于很稀的溶液， $c \approx b_B$ ，此时 $\pi = cRT = b_B RT$

通过测定溶液的渗透压，可以计算溶质的相对分子质量。设溶质的质量为 $m_{\text{溶质}}$ ；摩

尔质量为 M ；溶液的体积为 V (dm^3)。实验测得溶液的渗透压为 π 。

根据 $\pi V = nRT$ 即 $\pi V = \frac{m_{\text{溶质}}}{M} RT$, 得

$$M = \frac{m_{\text{溶质}} RT}{V \pi}$$

此法主要用于测定高分子物质的相对分子质量, 比用凝固点降低法灵敏。如高分子化合物的浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 它的凝固点降低值为 0.000186K , 一般仪器很难测定, 它的渗透压为 369.0Pa , 可以较准确地测定。

「例 1-2」 将 1.00g 血红素溶于水, 配成 100ml 溶液, 在 293K 时, 测得它的渗透压为 369.1Pa (37.4mmHg), 求它的物质的量浓度和相对分子质量。

解: 根据 $\pi = c_B RT$ 得

$$c_B = \frac{\pi}{RT} = \frac{369.1/1000}{8.31 \times 293} = 1.52 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$M = \frac{m_{\text{溶质}} RT}{\pi V} = \frac{1.00 \times 8.31 \times 293}{0.3691 \times 0.1} = 6.60 \times 10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为血红素的摩尔质量在数值上等于相对分子质量, 故其相对分子质量为 6.60×10^4 。

4. 毫渗透摩尔浓度

医学上常用毫渗透摩尔浓度来比较溶液渗透压的大小。所谓毫渗透摩尔浓度就是指溶液中能产生渗透效应的各种溶质的质点 (分子或离子) 的总的物质的量浓度。单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 符号为 $\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 简称为毫渗量 $\cdot \text{升}^{-1}$ 。

「例 1-3」 求 $50 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液的毫渗透摩尔浓度。

解: $\frac{50}{180} \times 1000 = 278 \text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$

「例 1-4」 求 $9.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液 (生理盐水) 的毫渗透摩尔浓度。

解: $\frac{9.0}{58.5} \times 2 \times 1000 = 308 \text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$

用实验方法直接测定电解质溶液的渗透压有一定困难, 常用凝固点降低法测出稀溶液的浓度, 然后代入范特荷甫公式, 就可计算出溶液的渗透压。

「例 1-5」 实验测出某一溶液的凝固点为 272.47K , 求此溶液在 310K 时的渗透压是多少? (已知 $K_f = 1.86$)

解: $\Delta T_f = 273 - 272.47 = 0.53$

因为 $\Delta T_f = K_f \cdot b_B$

所以 $b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.53}{1.86} = 0.285 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 285 \text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$

因为 $\pi = cRT \approx b_B RT$

所以 $\pi = 0.285 \times 8.31 \times 310 = 734.2 \text{kPa}$

五、稀溶液定律

稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压, 都是由于溶质的加入引起溶剂性质的变化, 这些性质的变化在一定温度下仅决定于溶液中溶质的微粒数, 而与溶质的

种类无关。这就是稀溶液定律。

稀溶液的依数性之间有着内在的联系，可以互相换算。通过实验可以测定溶液的凝固点降低度数 (ΔT_f)，根据 ΔT_f 与 K_f 之比可求出溶液的质量摩尔浓度，代入公式可求出溶液的蒸气压下降、沸点升高及溶液的渗透压。

稀溶液定律只适用于难挥发非电解质稀溶液，若为浓溶液，由于质点间的相互影响加强，使溶液的依数性发生偏差。如果是电解质的稀溶液，它的依数性发生很大偏差，必须在范特荷公式引入校正系数“ i ”，计算结果才符合实验数值， i 为一个电解质“分子”离解出离子的个数。

第三节 渗透压在医学上的意义

一、等渗、低渗和高渗溶液

渗透压相等的两种溶液，称为等渗溶液；若不相等，相对低的为低渗溶液，相对高的为高渗溶液。下面以实例说明等渗、低渗、高渗溶液的概念。

若将红细胞浸没在 $3.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中，在显微镜下观察，可见到红细胞逐渐肿胀，最后破裂，这种现象叫溶血。这是由于细胞内液的渗透压大于 NaCl 溶液的渗透压，于是 NaCl 溶液中的水分子向细胞内渗透，以至红细胞肿胀、破裂。在这里红细胞内液是高渗溶液，NaCl 溶液是低渗溶液。

若将红细胞置于 $15\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中，在显微镜下观察到红细胞逐渐皱缩，称为胞浆分离。这是由于红细胞内液的渗透压小于盐水的渗透压，红细胞内液中的水向盐水中渗透的结果。这里盐水是高渗溶液，细胞内液是低渗溶液。

若将红细胞置于生理盐水 ($9.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 中，在显微镜下观察，看到红细胞既不皱缩，也不肿胀，保持原形。这两种溶液互为等渗溶液。

红细胞在不同组成量度 NaCl 溶液中的形态，见图 1-5。



图 1-5 红细胞在不同组成量度 NaCl 溶液中的形态

a. 在 0.3% NaCl 溶液中；b. 在 1.5% NaCl 溶液中；

c. 在生理盐水 (0.9% NaCl 溶液) 中，其中扁长形的是红细胞侧面图

医学上，溶液的等渗、低渗和高渗都是以血浆的渗透压为标准确定的。当溶液的渗透压与血浆的总渗透压基本相等的为等渗溶液，低于血浆总渗透压的为低渗溶液，高于血浆总渗透压的为高渗溶液。因此临床上做静脉输液时，一般需用等渗溶液，红细胞才不至于

被破坏。常用的等渗溶液有 $9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液、 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液和 $12.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液等。临床有时也用到高渗溶液，比如急需提高血糖时用 $500\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液，治疗脑水肿用山梨醇等，在使用时必须注意，注射量不宜太多，注射速度也不能太快，否则会造成局部高渗，使红细胞皱缩而互相粘合形成血栓。

二、晶体渗透压和胶体渗透压

血浆中含有电解质，如 NaCl 、 NaHCO_3 等，也含有小分子物质，如葡萄糖、氨基酸等，还含有高分子胶体物质，如蛋白质、脂质等。习惯上常把电解质、小分子物质统称为低分子晶体物质。由低分子晶体物质所产生的渗透压称为晶体渗透压；由高分子胶体物质所产生的渗透压称为胶体渗透压。血浆总渗透压是这两种渗透压的总和。虽然高分子胶体物质的含量大，约占 $70\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，但高分子胶体物质的相对分子质量大，微粒数少，低分子晶体物质的相对分子质量小，又能电离出离子，微粒数较多，所以血浆总渗透压的绝大部分是由低分子晶体物质产生的。如 310K 时，血浆的总渗透压为 769.9kPa ，其中胶体渗透压仅为 $2.9\sim 4.0\text{kPa}$ 。胶体渗透压虽然很小，但在体内起着重要的作用。

人体内半透膜的通透性不同，晶体渗透压和胶体渗透压在维持体内盐水平衡上功能也不一样。

细胞膜是一种半透膜，它将细胞内液和外液隔开，并只能让水分子自由通过膜内外，而 K^+ 、 Na^+ 不易透过。因此，水在膜内外的流通，就受到晶体渗透压的影响。如人体内缺水时，细胞外液盐的浓度升高，晶体渗透压增大，于是细胞内水分向外渗透，造成细胞内失水，如果大量饮水，或输入过多的葡萄糖溶液，则使细胞外液水分子向细胞内渗透，严重时可引起水中毒，可见晶体渗透压对维持细胞内外的盐水平衡起着重要的作用。

毛细血管壁也是体内的一种半透膜，它隔着血浆和组织间液，它能让低分子的水、葡萄糖、尿素、氨基酸及各种离子自由通过，而不允许高分子的蛋白质通过，所以晶体渗透压对维持血液与组织间液的水盐平衡不起作用，而胶体渗透压则起主要作用。如血浆中蛋白质减少时，血浆的胶体渗透压就会降低，血浆的水就会透过毛细血管壁而进入组织间液，致使血容量（人体血液总量）降低，而组织间液增多，这是形成水肿的原因之一。临床上对大面积烧伤或由于失血造成血容量降低的患者进行补液时，除补生理盐水外，同时还要输入血浆或右旋糖酐等代血浆，以恢复胶体渗透压和增加血容量。

第四节 胶体溶液

胶体的概念及分类是在分散系基本知识的基础上阐述的。一种或多种物质的微粒分布于另一种物质里所形成的体系叫分散系。在分散系中，被分散成微粒的物质叫分散质或分散相。能把分散质分散成微粒的物质叫分散剂。

胶体是属于分散系中的一种，在分散系中，当分散质微粒的直径在 $10^{-9}\sim 10^{-7}\text{m}$ 之间的就叫胶体分散系，简称胶体。胶体按其分散质微粒的组成不同可分为溶胶和高分子化合物溶液两类。

由于人体的胆汁、血液、肠胃液等都是胶体。所以胶体知识在医学上具有重要意义。

一、溶胶的性质

1. 丁铎尔现象——光学性质

当一束光通过暗室中的溶胶时，在与光路垂直的方向上可看到一条发亮的光锥，这种现象是英国物理学家丁铎尔（Tyndall）在 1869 年发现的，所以把这种现象叫做丁铎尔现象（见图 1-6）。这种现象的产生是由于胶粒的直径（ $1 \sim 100\text{nm}$ ）小于可见光波的波长（ $400 \sim 760\text{nm}$ ），当可见光照射在胶粒上时，一部分光绕胶粒继续前进，另一部分光则被胶粒向各个方向散射，这样就形成了一条发亮的光锥。而在真溶液和悬浊液中就看不到这种现象。

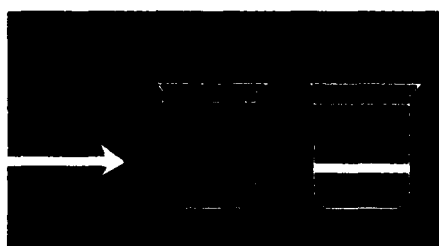


图 1-6 丁铎尔现象
左侧烧杯里是溶液，右侧烧杯里是胶体

2. 布朗运动——动力学性质

1872 年，英国植物学家布朗（Brown）用显微镜观察花粉悬浮液时，发现花粉粒子连续不断地上下运动，很不规则，这种现象叫布朗运动。布朗运动的产生是由于胶体微粒在每一瞬间受到来自水分子的各个不同方向的不同撞击力而形成的。胶体溶液之所以能保持相对地均一和稳定，就是由于布朗运动的结果。

3. 电泳——电学性质

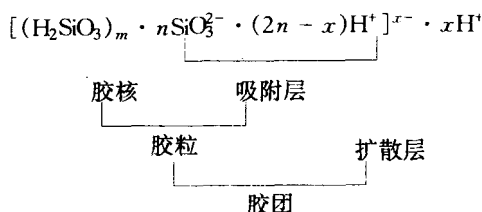
在一 U 形管中注入溶胶，插入电极，接通直流电源后，就可以看到分散质微粒向负极或正极移动。这种在外电场的作用下，分散质微粒在分散剂中作定向移动的现象叫电泳。

电泳说明，胶体微粒带有电荷，同一溶胶的胶粒带有相同符号的电荷。

二、胶团的结构

胶团的结构相当复杂，现以硅酸胶团为例来说明胶团的结构。硅酸胶团的中心是由许多（设为 m 个，约为 1000 个）的硅酸分子聚集而成，称为胶核（胶核是指许多分子、原子、离子的聚集体）。胶核不带电荷，但它能选择性地吸附与它组成相类似的 SiO_3^{2-} 离子（ SiO_3^{2-} 离子叫定位离子，因为它是能决定电位的离子，设为 n 个， n 值比 m 值小很多）。被吸附的 SiO_3^{2-} 离子又能吸附部分带相反电荷的 H^+ 离子（这种带相反电荷的离子叫反离子，设为 $2n - x$ 个）形成了吸附层。胶核和吸附层构成了胶粒。由于吸附层中被吸附的 SiO_3^{2-} 离子的个数比带相反电荷的 H^+ 离子个数多，正负电荷不能完全中和，所以硅胶胶粒带负电荷。另一部分 H^+ 离子（反离子，设为 x 个）受到 SiO_3^{2-} （定位离子）的吸引较

弱，而松散地分布在胶粒的周围形成扩散层。胶粒和扩散层就构成了胶团。胶团就是常说的胶体微粒，它呈电中性。硅酸胶团的结构可表示如下：



三、溶胶的稳定和聚沉

溶胶是相当稳定的，主要原因是由于胶粒带电和溶剂化膜及布朗运动的存在。同一溶胶的胶粒带有同一符号的电荷，由于同性互斥而不易合并成大颗粒而沉降。胶粒带电越多，斥力越大，溶胶越稳定。另外，吸附层的定位离子和反离子能吸引溶剂分子，因而在胶粒的表面上形成一层溶剂化膜，阻止了胶粒之间的聚集。溶剂化膜越厚，溶胶越稳定。胶粒存在布朗运动，可克服重力作用，也是溶胶稳定存在的主要原因之一。

消除或减弱溶胶稳定的因素，使胶粒聚集成能克服布朗运动力的大颗粒而沉降，达到破坏胶体的目的。使胶粒聚集成大颗粒从分散剂中沉淀析出的过程叫聚沉。使溶胶聚沉可采用以下方法：

1. 加入少量电解质

因为电解质在溶液中电离产生的正负离子可以部分以至全部中和胶粒带的相反电荷，从而使胶粒间互斥力大大减少甚至消失，这样，胶粒就能迅速地凝结而聚沉。

电解质电离成的离子所带的电荷越多，它的聚沉能力就越强。由于溶胶对电解质很敏感，加入少量就能使它聚沉，加入量过大，就会使一部分的电解质离子又进入胶粒的吸附层，使胶粒再带电。

2. 加入带相反电荷的溶胶

将两种带电荷符号相反的溶胶，以适当的比例相混合，它们能彼此互相吸引中和聚沉。

3. 加热

加热可以使胶粒的运动速率加快，相互间碰撞的机会增多。同时也削弱了胶粒的溶剂化作用，达到了溶胶微粒聚沉的目的。

四、高分子化合物溶液

高分子化合物(指相对分子质量在 1 万以上的化合物、如蛋白质、多糖、核酸等)与适当溶剂直接作用时，先溶胀，后溶解形成溶液，这种溶液叫做高分子化合物溶液。在这种溶液里，由于分散质(高分子)微粒的大小在胶体分散系的范围内，因此，它具有溶胶的某些特性，如扩散速率慢、分散质微粒不能透过半透膜等。但由于高分子化合物溶液的分散质是以单个分子分散到溶剂中，所以，它与溶胶又有区别，具有自己的特殊性质。这些特性主要有以下几点：

1. 高分子化合物与水的亲和力强

高分子化合物与水的亲和能力比溶胶强。这是由于在 高分子化合物的分子结构中，含有大量的亲水基团，如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等，这些亲水基团与水的亲和能力很强。当高分子化合物溶解于水形成溶液时，在其分子的表面上就吸引大量的水分子形成一层比较厚的水化膜，这是高分子化合物溶液稳定性大的主要因素。而在溶胶中由于分散质微粒与水的亲和力小，其水化膜的厚度与高分子化合物水化膜的厚度相比就小很多。因此，常把高分子化合物溶液叫亲水溶胶，把胶体溶液叫做疏水溶胶。

2. 高分子化合物溶液的粘度大

高分子化合物溶液的粘度大。这是由于高分子化合物的分子链很大，分子结构为线状和分支状，在溶液中能吸引很多溶剂分子而移动困难，因此，它的粘度大。溶胶粘度与高分子化合物溶液的粘度相比就小得多。这是由于溶胶分散质的微粒是小分子的集合体，吸引的溶剂分子不多，所以其粘度就小。

3. 高分子化合物溶液的稳定性大

高分子化合物溶液的稳定性比溶胶大。这是由于溶胶微粒的水化膜很薄，加入少量的电解质，就受到破坏，使小颗粒很快的聚集成大颗粒而聚沉。而高分子化合物微粒的水化膜很厚，加入大量电解质，才受到破坏，使小颗粒合并成大颗粒从溶液中沉淀析出。这种加入大量电解质使高分子化合物从溶液中沉淀析出的过程叫做盐析。盐析一般是可逆的，加水后又可重新溶解。

在一定的溶胶中加入一定量的高分子化合物溶液，可显著提高溶胶的稳定性，这种现象叫做高分子化合物溶液对溶胶的保护作用。因为这时高分子化合物的分子被吸附在溶胶微粒的表面上形成一层高分子化合物保护层，这个保护层又能与水形成一层水化膜。由于这种双重的保护作用可有效地阻止胶粒的聚集，因而大大地增加了溶胶的稳定性。

五、凝胶

高分子化合物溶液的粘度，在一定的浓度、温度、压力、时间等条件下，会逐渐增加，当增加到一定程度时，就失去流动性而形成一种具有弹性的半固体，这种弹性半固体叫做凝胶。形成凝胶的过程叫胶凝，如人们常吃的豆腐、动物的毛皮、皮肤，实验室常用的硅胶等都是凝胶。

凝胶经干燥后，还具有弹性的叫弹性凝胶，无弹性易碎的叫脆性凝胶。

弹性凝胶与适当溶剂接触后，会自动地吸收溶剂而膨胀，体积变大，这个过程叫做膨润。脆性凝胶一般没有这种现象。膨润分为有限膨润和无限膨润两种。有限膨润就是弹性凝胶吸收溶剂到一定程度后，体积不再变大的现象，例如指甲长时间浸泡于水中会变软，体积增大，但没有溶解，属于有限膨润。无限膨润就是弹性凝胶无限制地吸收溶剂到形成溶液为止的现象。例如，一定量的琼脂用一定量的水浸泡一段时间后，就变成溶液，属于无限膨润。

膨润在生理过程中具有重要作用。植物种子只有吸收水分到一定程度后才能发芽生长。动、植物体越年轻，膨润能力越强，生长越旺盛，但随着时间的推移，年龄不断增长，其体内的膨润能力逐渐降低，导致动、植物体逐渐衰老而死亡。

新制备的凝胶放置一段时间后，体积会逐渐缩小，放置的时间越长，体积缩小得越多。这是由于凝胶中的一部分液体自动从凝胶中分离出来，这种现象叫离浆，也叫脱液收缩。例如新鲜血液放置一段时间就有血浆慢慢地从血块中分离出来是一种离浆现象。老年人皮肤有皱纹，也是由于皮肤凝胶离浆所致。

习 题

1. 两块温度为 273K 的冰，分别放在温度为 273K 的水和盐水中，各有什么现象？
2. 什么是渗透现象、渗透压、等渗溶液？为什么规定生理盐水的质量浓度为 $8.5 \sim 9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ？
3. 从稀溶液的蒸气压下降、凝固点降低、沸点升高、渗透压等 4 种性质，可以得出稀溶液有什么通性？稀水溶液的 4 种性质之间有什么联系，相互间如何换算？
4. 100g 的 NaCl 溶液中，含有 NaCl 10g，该溶液的密度为 $1.071\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，求此溶液的物质的量浓度和质量摩尔浓度各是多少？
5. 计算密度为 $1.18\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，质量分数为 36% 的盐酸的物质的量浓度和质量浓度各为多少？
6. 用密度为 $1.84\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，质量分数为 98% 浓 H_2SO_4 ，制备密度为 $1.182\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，质量分数为 25% 的 H_2SO_4 500ml，需浓 H_2SO_4 多少毫升？
7. 质量浓度为 $9\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液，它的密度近似等于 1，计算其物质的量浓度和质量摩尔浓度各为多少？
8. 临床上纠正酸中毒时，常用质量浓度为 $112\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乳酸钠（其相对分子质量 = 112）针剂，其规格为 20ml/支，问此针剂的物质的量浓度是多少？1 支针剂中含有多少毫米尔的乳酸钠？
9. 10.00ml 饱和 NaCl 溶液重 12.003g，将其蒸干得 NaCl 3.137g，求(1) 质量分数；(2) 溶液的密度；(3) 物质的量浓度；(4) 质量摩尔浓度。
10. 今有 2 种溶液：(1) 1.50g 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ (相对分子质量为 60)，溶于 200g 水中；(2) 未知物 42.8g 溶于 1000g 水中。这两种溶液在同温度下结冰，求未知物的相对分子质量。
11. 溶解 3.24g 硫于 40.0g 苯中，苯的凝固点降低 1.62K，求硫（相对原子质量为 32）的分子式。
12. 今有蔗糖（相对分子质量为 342）、葡萄糖（相对分子质量为 180）、NaCl（相对分子质量为 58.5）三种溶液，它们的质量浓度都是 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，比较三者渗透压的大小。
13. 某蛋白质饱和水溶液，每升含蛋白质 5.18g，293K 时，渗透压等于 0.413kPa，求此蛋白质的相对分子质量是多少？
14. 分别比较下列 4 对溶液渗透压的高低，并说明理由。
 - (1) 质量浓度都为 $50\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的葡萄糖溶液和蔗糖溶液。
 - (2) 物质的量浓度相同的葡萄糖溶液和蔗糖溶液。
 - (3) $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液和 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液。

(4) $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液和 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液。

15. 100ml 水中含有 2g 白蛋白（相对分子质量 69000），求该溶液在 298K 时的渗透压是多少？

16. 将 100ml 质量浓度为 $9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液与 100ml 质量浓度为 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液混合。问此混合溶液是等渗、低渗或高渗溶液？

17. 溶胶能稳定存在的主要原因是什么？

18. 什么叫丁铎尔现象？为什么溶胶有丁铎尔现象？

（覃特营）

第二章 化学反应速率和化学平衡

在研究一个理论上能够发生的化学反应时，必然涉及到两个基本问题：第一，这个化学反应进行的快慢如何，哪些因素能影响反应的快慢？第二，这个化学反应能进行到什么程度？哪些因素能影响反应的程度？前者属于化学动力学的范畴，而后者属于化学热力学的范畴。显然，探讨这些问题对于理论研究和生产实践都有指导意义。人们总是希望对人类生产和生活有益的化学反应进行得更快、更完全一些；而对那些影响人类生活质量、危害人体健康的化学反应，如金属锈蚀、药品失效变质等，则在不断地研究各种抑制方法。这就是本章要学习的化学反应速率和化学平衡问题。

第一节 化学反应速率的概念及其表示方法

化学反应速率通常用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。符号为 v 。浓度单位一般用物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，时间单位可根据化学反应的快慢用 s (秒)、 min (分钟) 或 h (小时) 表示。

例如 340K 时，将 $0.16\text{mol N}_2\text{O}_5$ 放在 1L 密闭容器中按下式分解：



反应 2min 后，测得 N_2O_5 、 NO_2 和 O_2 的浓度分别为 $0.080\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.16\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.040\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则反应速率可分别表示为：

$$\bar{v} (\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{-\Delta c (\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = \frac{-(0.080 - 0.16)}{2} = 4.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\bar{v} (\text{NO}_2) = \frac{\Delta c (\text{NO}_2)}{\Delta t} = \frac{0.16 - 0}{2} = 8.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\bar{v} (\text{O}_2) = \frac{\Delta c (\text{O}_2)}{\Delta t} = \frac{0.040 - 0}{2} = 2.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

式中， Δc 表示浓度的改变量， Δt 表示时间间隔。由于反应物浓度随时间进行而降低，为使反应速率取正值，故式前用负号。

实际上，大部分化学反应都不可能等速进行。反应过程中，各物质的浓度和反应速率均随时间而变化，故上述各反应速率应为 Δt 时间内的平均速率 (average rate) v 。

用不同物质浓度的变化来表示同一化学反应的速率时，尽管数值不相同，但根据化学反应式中各物质的计量系数，它们之间必定存在着一定的关系。例如上述 N_2O_5 的分解反应中，每消耗 2mol 的 N_2O_5 ，必定同时生成 4mol NO_2 和 1mol O_2 。因此， N_2O_5 浓度减小的速率应为 NO_2 浓度增加速率的 $1/2$ 或 O_2 浓度增加速率的 2 倍。即：

$$\bar{v} (\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{1}{2} \bar{v} (\text{NO}_2) = 2 \bar{v} (\text{O}_2)$$