



第一章 气体和溶液



第一章 气体和溶液

学习要求

1. 掌握理想气体状态方程式及其应用
2. 掌握道尔顿分压定律
3. 理解稀溶液的依数性及其应用



1.1 气体

1.1.1 理想气体状态方程式

1.1.2 理想气体状态方程式的应用

1.1.3 道尔顿分压定律

1.1.4 分压定律的应用

*1.1.5 分体积定律



理想气体状态方程式:

$$pV = nRT \quad R \text{--- 摩尔气体常量}$$

在STP下, $p = 101.325 \text{ kPa}$, $T = 273.15 \text{ K}$

$n = 1.0 \text{ mol}$ 时, $V_m = 22.414 \text{ L} = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1.0 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$
$$= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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



1.1.3 道尔顿分压定律

组分气体：

理想气体混合物中每一种气体叫做组分气体。

分压：

组分气体B在相同温度下占有与混合气体相同体积时所产生的压力，叫做组分气体B的分压。

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$



分压定律:

混合气体的总压等于混合气体中各组分气体分压之和。

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

或
$$p = \sum p_B$$

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \dots$$

$$p = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{V}$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$



分压的求解:

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} = x_B$$

$$p_B = \frac{n_B}{n} p = x_B p$$

x_B ——B的摩尔分数



例题：某容器中含有 NH_3 、 O_2 、 N_2 等气体的混合物。取样分析后，其中 $n(\text{NH}_3)=0.320\text{mol}$ ， $n(\text{O}_2)=0.180\text{mol}$ ， $n(\text{N}_2)=0.700\text{mol}$ 。混合气体的总压 $p=133.0\text{kPa}$ 。试计算各组分气体的分压。

$$\begin{aligned}\text{解： } n &= n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) \\ &= 0.320\text{mol} + 0.180\text{mol} + 0.700\text{mol} \\ &= 1.200\text{mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p(\text{NH}_3) &= \frac{n(\text{NH}_3)}{n} p \\ &= \frac{0.320}{1.200} \times 133.0\text{kPa} = 35.5\text{kPa}\end{aligned}$$



$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} p$$

$$= 0.180/1.200 \times 133.0$$

$$= 20.0 \text{ Kpa}$$

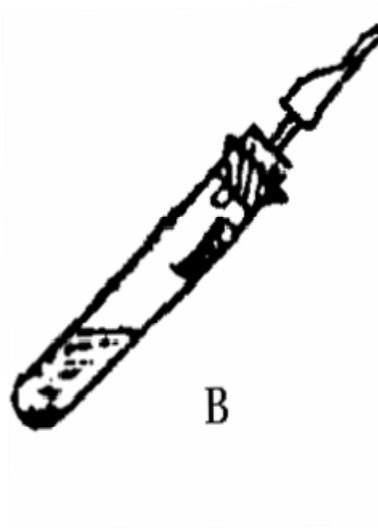
$$p(\text{N}_2) = p - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2)$$

$$= (133.0 - 35.5 - 20.0) \text{ kPa}$$

$$= 77.5 \text{ kPa}$$



1.1.4 分压定律的应用



镁条放置

测定镁相对原子量的装置



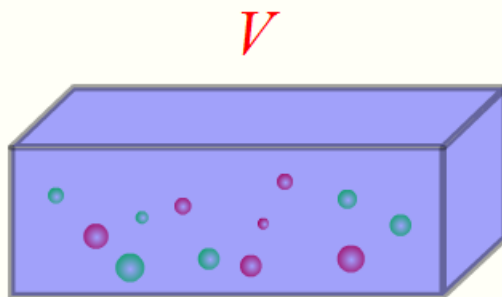
1.1.5 分体积定律

分体积：

混合气体中某一组分B的分体积 V_B 是该组份单独存在并具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积。

$$V_B = \frac{n_B RT}{p}$$

T, p 不变





1.2 溶 液

广义地说，两种或两种以上的物质均匀混合而且彼此呈现分子（或离子）状态分布者均称为溶液。

溶	气态溶液(空气)	溶质
液	液态溶液：(酸、碱)	溶剂
	固态溶液(合金)	

1.2.1 物质的量浓度

定义：一升溶液中所含溶质的物质的量称为物质的量浓度，用符号c表示，单位是mol/L

$$c(\text{B}) = n_{\text{B}} / V$$

$$c(\text{B}) = \frac{\rho \times W\% \times 1000}{M_{\text{B}}}$$



1.2.2 质量摩尔浓度

定义：1 kg 溶剂中所含溶质的物质的量表示为质量摩尔浓度，符号 **$b(B)$** ，单位为：**mol/kg**

$$b(B) = n_B / m_A = m_B / (M_B \cdot m_A)$$

【例】：250克溶液中含有40克NaCl，计算此溶液的质量摩尔浓度。

解：水的质量 = 250 - 40 = 210 (克)

$$\begin{aligned} b(\text{NaCl}) &= [40 / (58.5 \times 210)] \times 1000 \\ &= 3.26 \text{ mol/kg} \end{aligned}$$



1.2.3 物质的量分数 (简称摩尔分数)

定义：某组分的物质的量与溶液的总物质的量之比称为物质的量分数，符号 X ，量纲为1。

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

n_B : 溶质的物质的量

n_A : 溶剂的物质的量

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$



【例】：将10克NaOH溶于90克水中，求此溶液的物质的量分数浓度。

解： $n_{\text{NaOH}} = 10/40 = 0.25 \text{ (mol)}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 90/18 = 5 \text{ (mol)}$$

$$X_{\text{NaOH}} = 0.25 / (0.25 + 5) = 0.048$$



- ①与溶质本性有关，如酸碱性、导电性、颜色等。
- ②与溶质本性无关，只与溶质的数量有关。

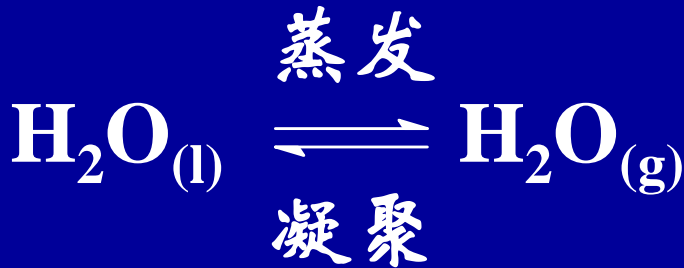
依数性：只与溶质粒子的数目有关而与溶质本性无关的性质称为溶液的依数性，又叫溶液的通性。

依数性是指：

溶液的蒸气压下降 溶液的沸点上升

溶液的凝固点下降 溶液具有渗透压等。
粒子：溶液中实际存在的分子、离子等。

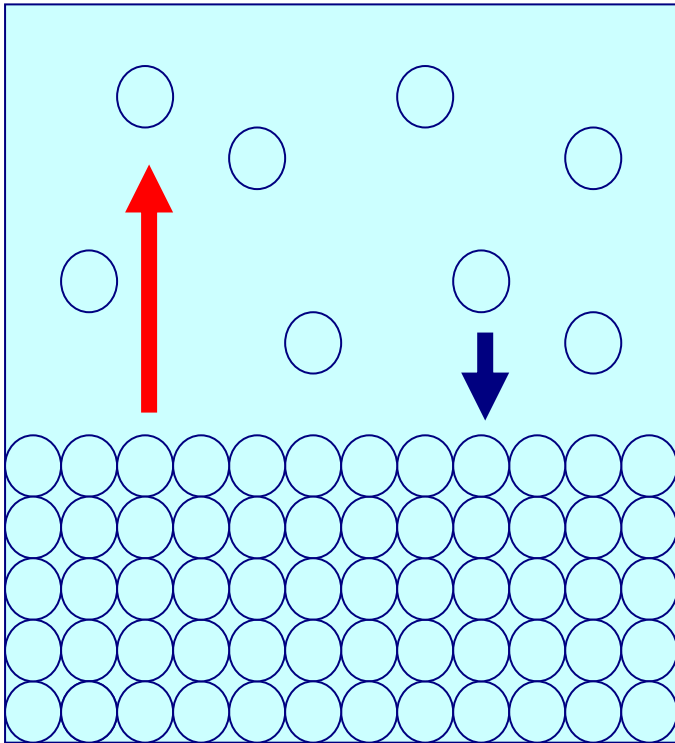
1.3.1 溶液的蒸气压下降



气液两相平衡

初始: $v_{\text{蒸发}} > v_{\text{凝聚}}$

平衡: $v_{\text{蒸发}} = v_{\text{凝聚}}$

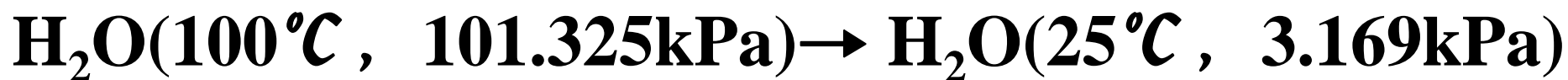


纯水的蒸气压示意图



饱和蒸气压：在一定的温度下，当蒸发的速度等于凝聚的速度，液态水与它的蒸气处于动态平衡，这时的蒸气压称为水在此温度下的饱和蒸气压，简称蒸气压。用符号 p 表示

对同一溶剂蒸气压越大，其能量越高。能量高的状态会自动变化为能量低的状态

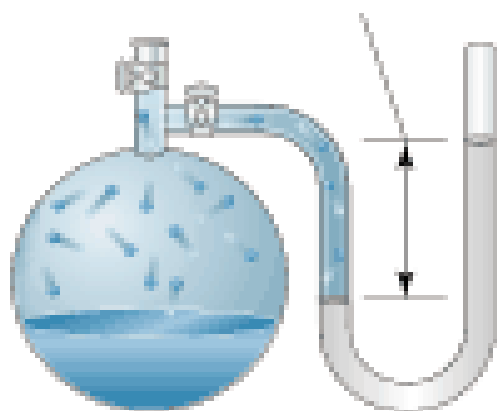




在纯溶剂中加入难挥发的物质以后，
达平衡时， $p_{\text{溶液}}$ 总是小于同T下的 $p_{\text{纯溶}}$
剂，即溶液的蒸气压下降。



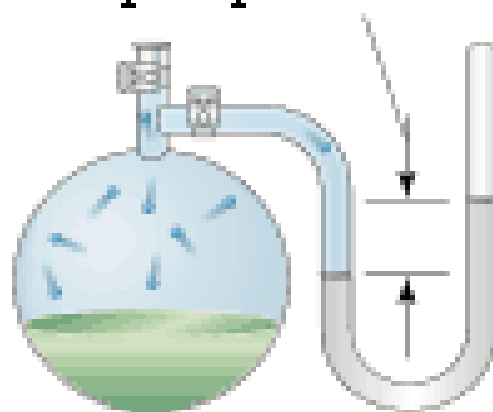
Vapor pressure



Solvent alone

(a)

Vapor pressure



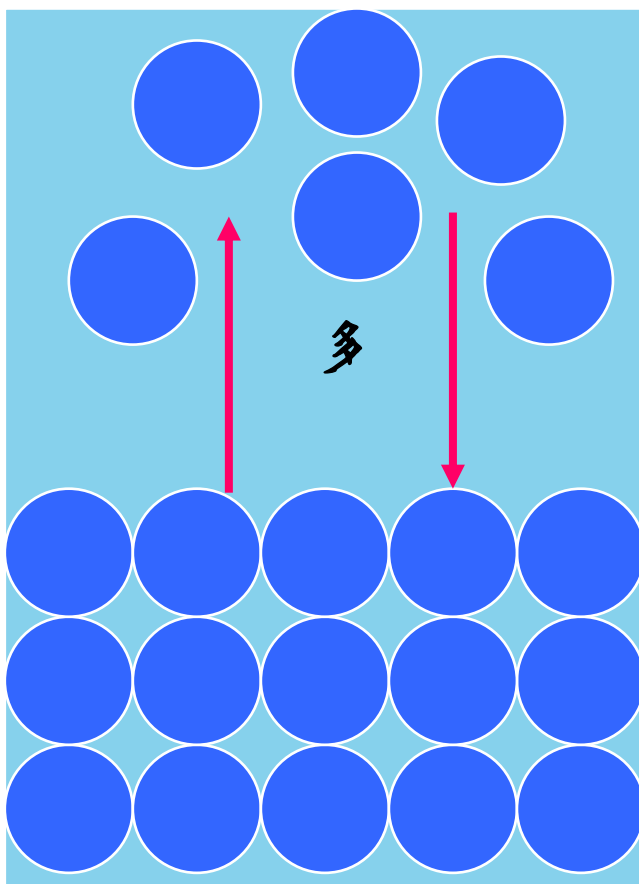
Solvent + solute

(b)

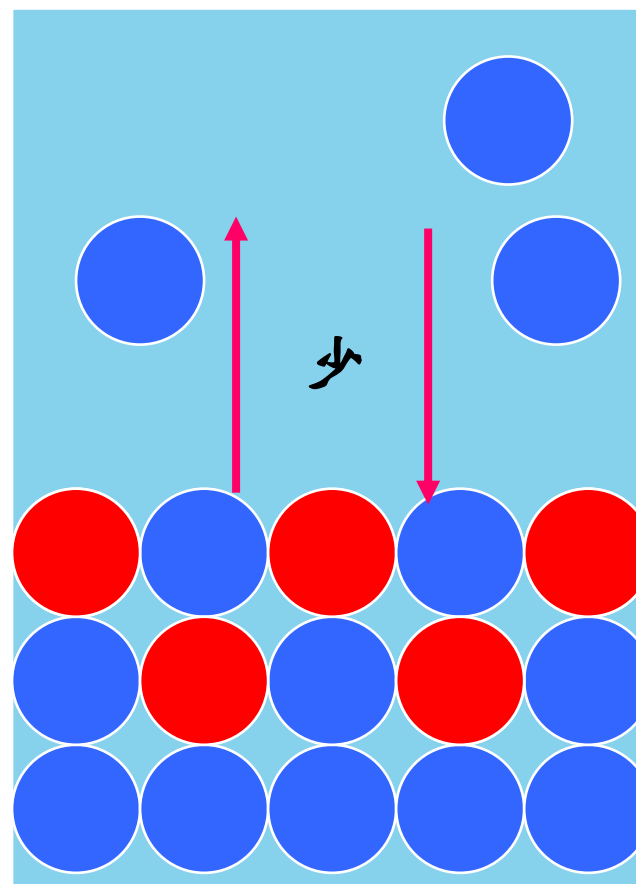


$$\Delta p = p_{\text{纯}} - p_{\text{液}}$$

蒸汽压下降的原因：



纯溶剂



溶液



∴ $p_{\text{液}} < p_{\text{纯剂}}$ ， $c_{\text{液}}$ 越大， $p_{\text{液}}$ 越小。 $p_{\text{纯}} - p_{\text{液}}$ 的差值也越大。

拉乌尔定律：在一定的温度下，难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压，等于纯溶剂的蒸气压乘该溶剂在溶液中的摩尔分数。

$$p = p^* \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

p ：溶液的蒸气压 p^* ：纯溶剂的蒸气压

n_A ：溶剂的物质的量 n_B ：溶质的物质的量



上式可写成: $p = p^* X_A$

$$\because X_A + X_B = 1 \quad \therefore X_A = 1 - X_B$$

$$p = p^* - p^* X_B$$

$$\text{移项得: } \Delta p = p^* - p = p^* X_B = p^* \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\because \text{是稀溶液, } n_A \gg n_B$$

$$\therefore n_A + n_B \approx n_A$$



$$\Delta p \approx p^* \frac{n_B}{n_A}$$

$$\therefore n_A = m_A / M_A$$

$$\therefore \Delta p \approx p^* \frac{n_B}{n_A} = p^* \frac{n_B}{m_A} \cdot M_A$$

$$\Delta p = p^* \cdot M_A \frac{n_B}{m_A} = K \cdot b(B)$$

式中, M_A : kg/mol m_A : kg



$K_{\text{蒸}} = p^* \cdot M_A$ $\Delta p = K_{\text{蒸}} b(B)$ 拉乌尔定律的

另一种表述。 $K_{\text{蒸}}$ 与溶剂、T有关的常数

① 同一温度，溶剂不同，其 $K_{\text{蒸}}$ 不同；

② 同一溶剂，温度不同，其 $K_{\text{蒸}}$ 也不同

溶剂	温度/K	p^*/kpa	$M_a/\text{kg/mol}$	$K(\text{kPa}\cdot\text{kg/mol})$
H_2O	298	3.17	0.018	0.057
H_2O	293	2.33	0.018	0.042
C_6H_6	299	13.3	0.078	1.04



【例】 在25°C时, $w=13\%$ 的某难挥发的非电解质水溶液的蒸气压 $p=3.06\text{kPa}$, 已知同温度下水的蒸气压 $p^*=3.17\text{kPa}$, 计算溶质的摩尔质量。

解: $K_{\text{蒸}} = 3.17 \times 0.018 = 0.0571$

$$b(\text{B}) = 13 \times 1000 / (M_{\text{B}} \times 87) \text{ (mol/kg)}$$

$$\Delta p = 3.17 - 3.06 = 0.11 \text{ (kPa)}$$

代入: $\Delta p = K_{\text{蒸}} b(\text{B})$

$$0.11 = 0.0571 \times 13 \times 1000 / (M_{\text{B}} \times 87)$$

$$M_{\text{B}} = 77.56 \text{ (g/mol)}$$



1.3.2 溶液的沸点上升

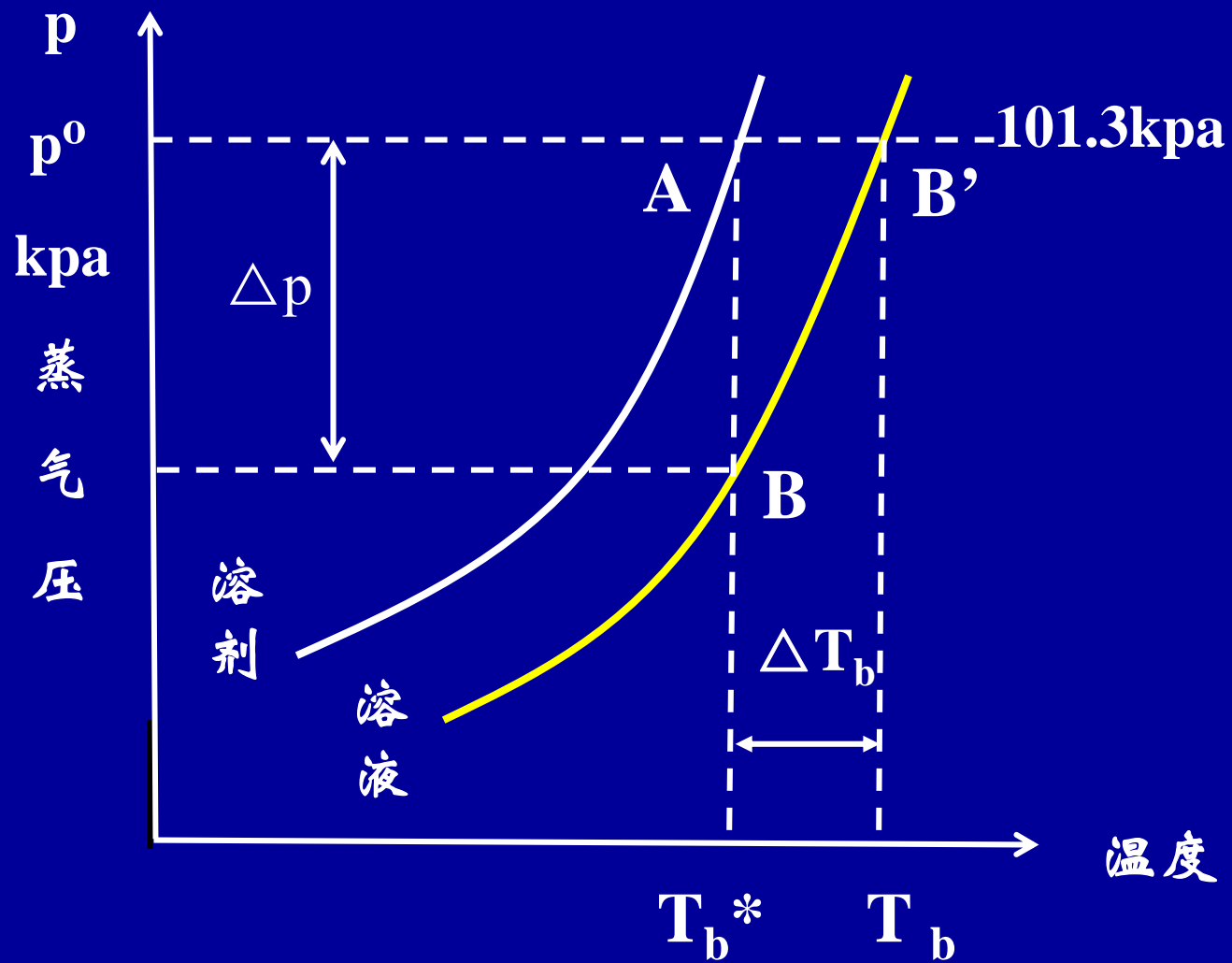
沸点: 溶液的蒸气压 ($p_{\text{溶液}}$) 与外压 ($p_{\text{外压}}$) 相等时的温度称为该溶液的沸点。 纯水: $p_{\text{外}} = 101.3\text{kPa}$, $t_{\text{纯水}} = 100^{\circ}\text{C}$.

实验证明: 难挥发物质溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。

原因: 溶液的蒸气压下降。见下图

根本原因：蒸汽压下降

$$p_{\text{溶液}} < p_{\text{纯溶剂}}$$



溶液的沸点上示意图



根据拉乌尔定律， Δp 与 $b(B)$ 成正比，而 ΔT_b 与 Δp 成正比， $\therefore \Delta T_b$ 亦应与 $b(B)$ 成正比， Δp 越大， ΔT_b 也越大。

$$T_b - T_b^* = \Delta T_b = K_b \cdot b(B)$$

K_b 为沸点上升常数，与溶剂的本性有关，而与溶质的本性无关。



几种溶剂的 K_b 和 K_f 值 ($K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

溶剂	沸点/K	K_b	T_f	K_f
水 H_2O	373.15	0.512	273.15	1.86
苯	353.15	2.53	278.5	5.12
乙酸 CH_3COOH	390.9	3.07	289.6	3.90
四氯化碳 CCl_4	349.7	5.03	250.2	29.8



【例】：将12.0g尿素[CO(NH₂)₂]和34.2g蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁)分别溶于2000g水中,计算此两种溶液的沸点(K_b=0.52K·kg·mol⁻¹)

解：M_{尿素} = 60 g·mol⁻¹

$$\mathbf{b(B) = [12.0/(60 \times 2000)] \times 1000 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$\mathbf{\Delta T_{b尿} = 0.52 \times 0.1 = 0.052 \text{ (K)}}$$

$$\mathbf{T_{b尿} = 373.15 + 0.052 \approx 373.2 \text{ (K)}}$$



同理，蔗糖的 $M = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$b(\text{蔗糖}) = [34.2 / (342 \times 2000)] \times 1000 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_{b\text{蔗}} = 0.52 \times 0.05 = 0.026 (\text{K})$$

$$T_{b\text{蔗}} = 373.15 + 0.026 \approx 373.18 (\text{K})$$

【例】：若将12.0g尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 和34.2g蔗糖
($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)都加于2000g水中,计算此溶液的沸
点 ($K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\Delta T_b = 0.52 \times (0.1 + 0.05) = \Delta T_{b\text{尿}} + \Delta T_{b\text{蔗}} = 0.078 \text{ K}$$

结论：依数性存在加和性



1.3.3 溶液的凝固点下降

凝固点：在一定的外压下，溶液与纯溶剂固体具有相同的蒸气压时的温度，称为该溶液的凝固点。（固液两相平衡时的温度）

溶液的凝固点 T_f 总是低于纯溶剂的凝固点 T_f^* 。

同理，根据拉乌尔定律，可得

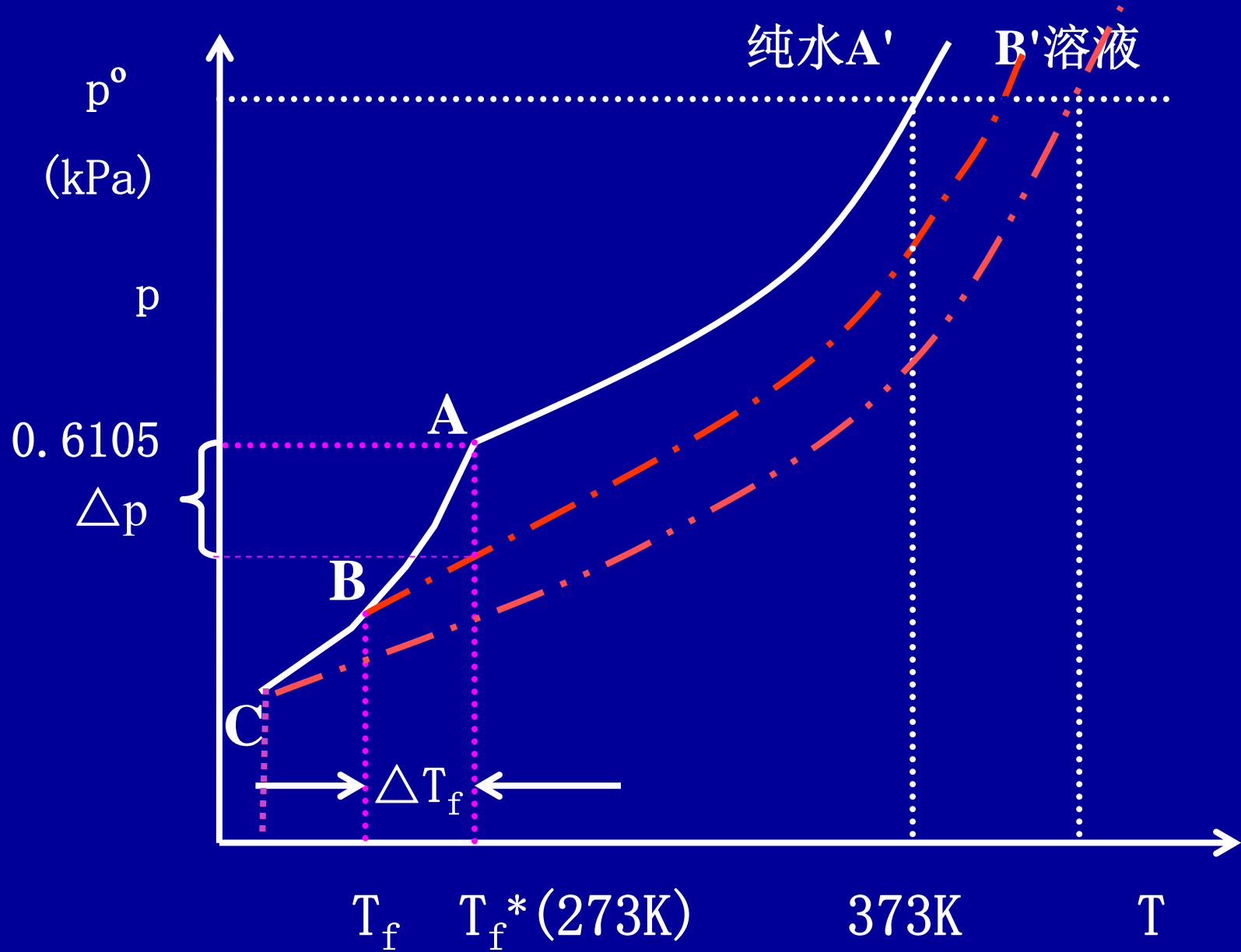
$$\Delta T_f = K_f b(B) = T_f^* - T_f$$

原因：溶液的蒸气压下降。见下表和图



不同温度下冰的饱和蒸气压

温度/ $^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa	温度/ $^{\circ}\text{C}$	p^*/kPa
0	0.6105	-10	0.2600
-2	0.5173	-12	0.2176
-4	0.4373	-14	0.1814
-8	0.3101	-15	0.1654



溶剂的凝固点下降示意图



【例】：为了防止汽车水箱中的水在266 K时凝固，以无水乙醇 ($\rho = 0.803 \text{ g/ml}$) 做防冻剂，问每升水须加若干 ml 乙醇？（假设溶液服从拉乌尔定律）
解：已知水的凝固点为273K, $K_f = 1.86$

$$\therefore \Delta T_f = 273 - 266 = 7(\text{K}) \quad \therefore \Delta T_f = K_f \times b(\text{B})$$

$$b(\text{B}) = \Delta T_f / K_f = 7 / 1.86 = 3.76(\text{mol/kg})$$

即每升水加3.76mol乙醇，已知

$$M_{\text{乙醇}} = 46, \quad \rho = 0.803。$$

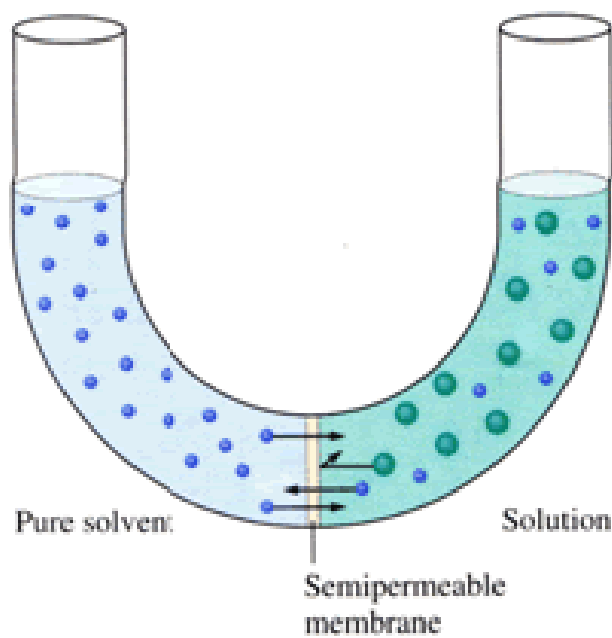
\therefore 应加入乙醇体积为

$$V = 3.76 \times 46 / 0.803 = 215.6(\text{ml})$$

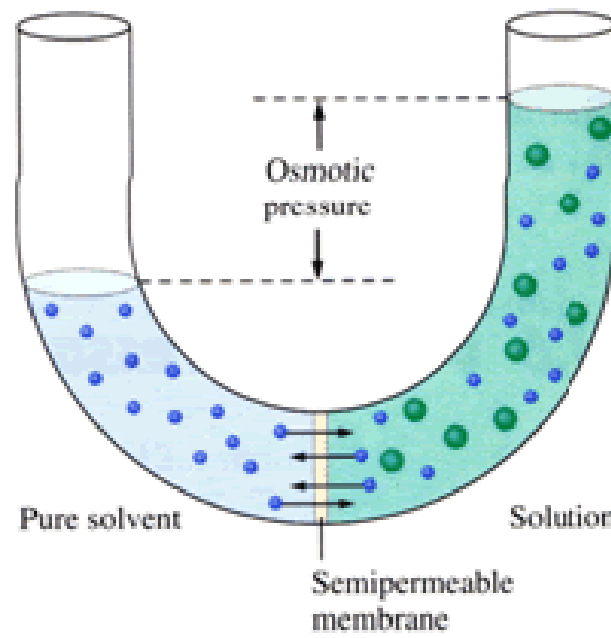


1.3.4 溶液的渗透压

Solutions

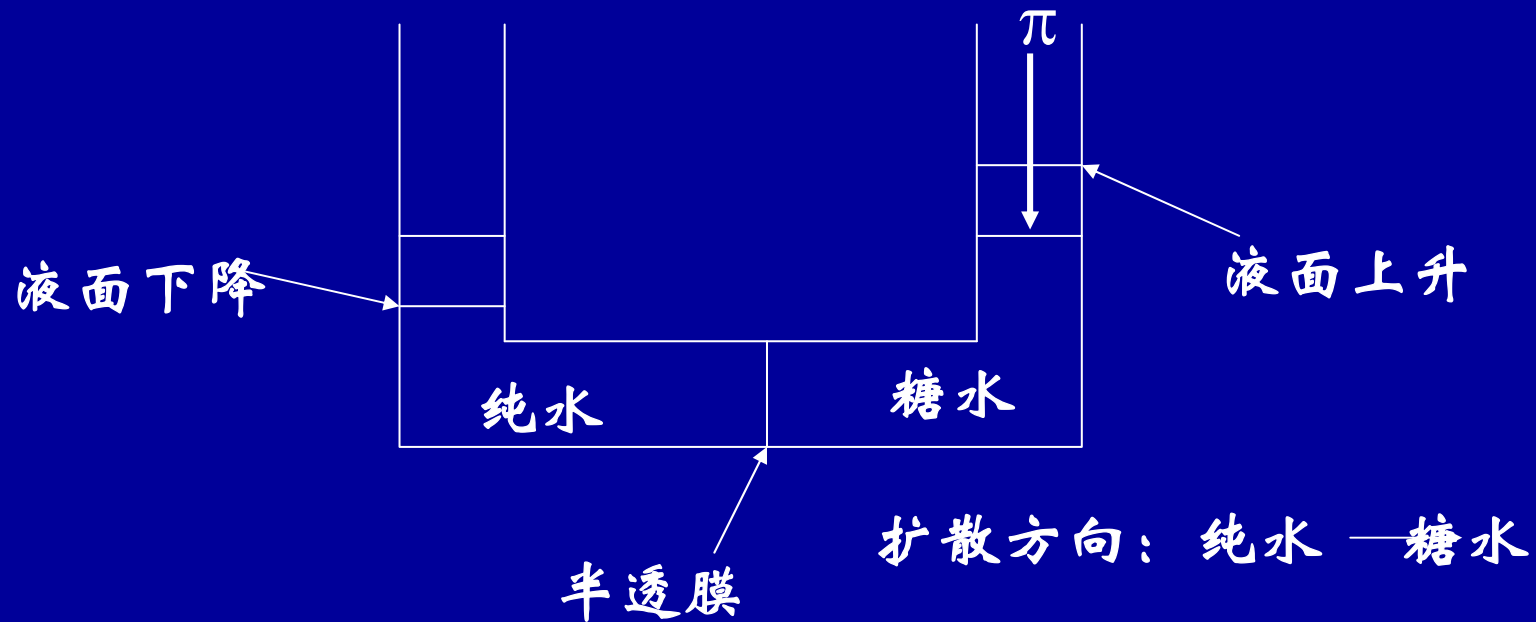


(a)



(b)

溶液的渗透压:

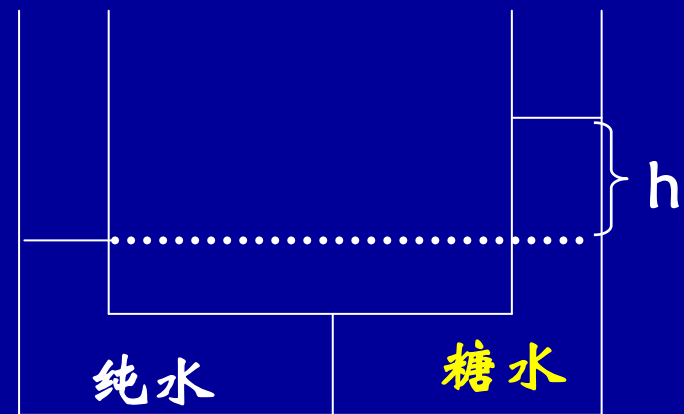
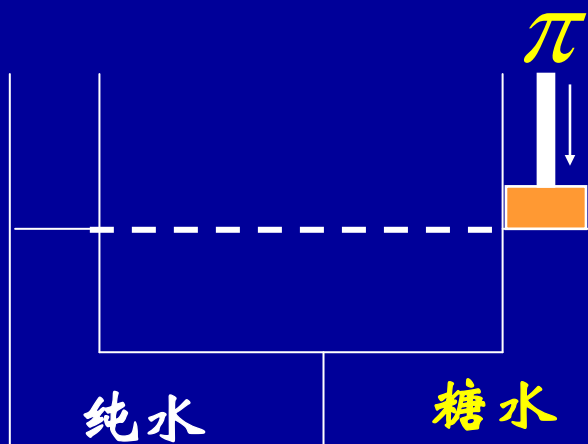


半透膜的作用: 只许溶剂分子通过, 溶质分子不能通过。

初始: 溶剂分子扩散速度 $V_{\text{纯水}} > V_{\text{糖水}}$

渗透：溶剂分子通过半透膜自动单向扩散的过程称为渗透。当 $V_{\text{纯水}} = V_{\text{糖水}}$ 渗透停止。糖水溶液增高的这部分水的静压力就是糖水溶液的**渗透压**。

渗透压：在一定的温度下，恰能阻止渗透发生所需施加的外压力，称为该溶液的渗透压。用符号 π 表示。





渗透作用产生的条件:

- ① 半透膜存在;
- ② 膜两侧溶液的浓度不相等。

等渗溶液

渗透现象在动植物的生命过程中有着重要的作用, 例:

1. 医学上输液必需输等渗溶液。
2. 动物体内水份的输送。
3. 植物从土壤中吸收水份和营养。
4. 求算溶质的分子量。

实验证明:

- 1、同一温度下，溶液的渗透压与浓度成正比。
- 2、相同浓度时，渗透压与热力学温度成正比。

计算公式: $\pi V = n(B)RT$

$$\pi = c(B)RT \approx b(B)RT$$

(溶液很稀时, $c(B) \approx b(B)$)

$c(B)$ 物质的量浓度

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

T : 热力学温度 (绝对温度)



【例】人体血的渗透压为709.275kPa, 人体温度

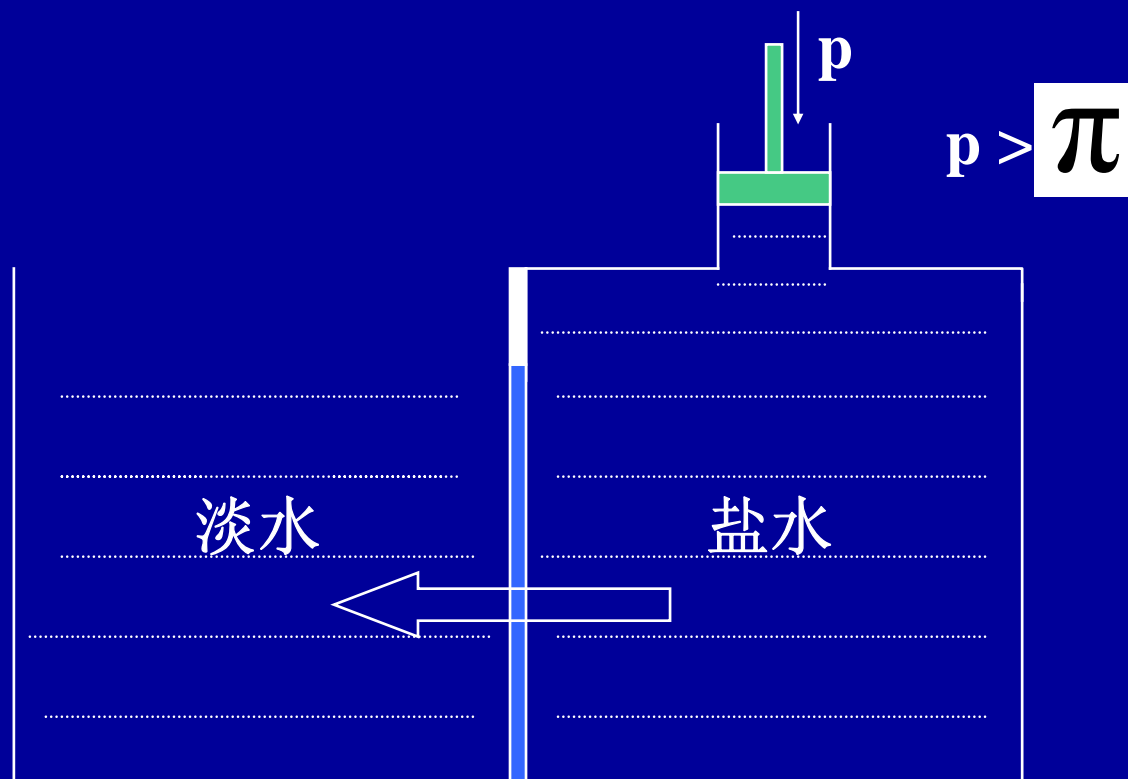
为37°C。试计算给人体输液时所用葡萄糖溶液的 A_w 是多少? (设葡萄糖溶液密度是1.01g.ml⁻¹; 葡萄糖的分子摩尔质量M为180g.mol⁻¹)。

$$\text{解: } \because \pi = c(\text{葡}) RT \quad \therefore c = \pi / RT$$

$$c(\text{葡}) = 709.275 / 8.314 \times (273.15 + 37) = 0.28 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$A_w = c(\text{葡}) \cdot M / 1000 \cdot \rho$$

$$= (0.28 \times 180 / 1000 \times 1.01) \times 100\% = 5.0\%$$



反渗透法净化水



对于难挥发、非电解质稀溶液 $\therefore c \approx b(B)$

$$\therefore \frac{\Delta p}{K_{\text{蒸}}} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{\pi}{RT} = b(B)$$

如果溶质是电解质，由于溶质分子电离产生更多的粒子，增大了对溶液通性的影响，而且不同电解质其电离的粒子数(即离子数)不同，对溶液的通性的影响也不同。其中强电解质较弱电解质影响大；分子中离子较多的电解质较含离子较少的电解质影响大。

应用——可用来计算溶液的沸点、凝固点或溶质的分子量。



水溶液的冰点降低的实验值表 $K_f=1.86$

容

非电解质	浓度 $b(B)$	ΔT_f	电解质	浓度 $b(B)$	ΔT_f
甘油	0.100	0.187	(1 : 1) HCl	0.100	0.352
乙醇	0.100	0.183	KNO ₃	0.100	0.331
葡萄糖	0.100	0.186	KCl	0.100	0.345
蔗糖	0.100	0.188			
蔗糖	0.200	0.376	(1:2)Na ₂ SO ₄	0.100	0.434
葡萄糖	0.200	0.372	CaCl ₂	0.100	0.494
葡萄糖	0.300	0.558	(2 : 1) NiCl ₂	0.100	0.538

强电解质溶液也有依数性，但不遵守拉乌尔定律故不可用稀溶液依数性的公式进行计算

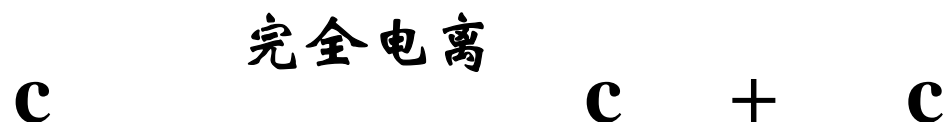


不同物质溶液依数性的比较

①	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	NaCl	溶液
②	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	蔗糖	溶液
③	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	甘油	溶液
④	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Na_2SO_4	溶液
⑤	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	HAc	溶液

请将这五种溶液按沸点由高到低顺序排列：

答案： ④ > ① > ⑤ > ③ = ②





本节小结:

1、浓度：物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数。

2、难挥发、非电解质、稀溶液通性的计算公式：

$$\Delta p = K_{\text{蒸}} b(\text{B})$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot b(\text{B})$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot b(\text{B})$$

$$\pi = cRT \approx b(\text{B}) RT$$

使用条件：

1、难挥发物质

2、非电解质

3、稀溶液