

第 3 章

气体和溶液

物质分子的聚集状态通常有气态、液态与固态三种。气态物质亦称气体,能均匀地充满整个容器,因而没有固定的形状与体积;液态物质亦称液体,具有一定的体积,其形状随容器的形状而异,具有流动性;固态物质是由固体的分子、原子或离子构成的,具有固定的相对位置,并具有规则的排列,因而固体具有一定的形状与体积。在科学研究中,还有一种等离子体被称为物质的第四态,它与气态、固态、液态在性质上有着本质的不同,是物质的另外一种聚集状态(闪电、极光等是地球上天然等离子体的辐射现象)。历史上对气体、液体物质的性质研究比较多,并获得了许多经验定律。

3.1 气 体

在对气体的性质进行研究的过程中,人们提出了理想气体的概念。理想气体被假设为气体分子之间没有相互作用力,气体分子自身没有体积。在研究中,气体有理想气体与实际气体的分别,理想气体只是一种假设的气体,实际上并不存在。

3.1.1 理想气体状态方程

能定量地表示物质 p 、 V 、 T 、 n 等基本性质之间关系的方程叫作状态方程。理想气体状态方程的表达式为

$$pV=nRT \quad (3-1)$$

式中 p ——气体的压力,Pa;

V ——气体的体积, m^3 ;

n ——气体物质的量,mol;

R ——摩尔气体常数,其大小与 p 、 V 、 T 、 n 及气体的种类无关,一般计算中取 $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T ——热力学温度,K。

理想气体状态方程也可表示为

$$pV=(m/M)RT \quad (3-2)$$

式中 m ——气体的质量,g;

M ——气体的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

气体的压力 p 、气体的体积 V 、气体物质的量 n 及温度 T 是理想气体状态方程的四个变量, R 是摩尔气体常数, 在四个变量中, 只要其中三个变量确定, 理想气体就处于一个“状态”。

在常温常压下, 一般的真实气体可用理想气体状态方程式(3-1)进行计算。

理想气体状态方程主要有如下的应用:

(1) 计算气体的 p 、 V 、 T 、 n 中的任意物理量。当温度不太低、压力不太高时, 即当实际气体的压力不大, 分子之间的平均距离很大, 气体分子本身的体积可以忽略不计; 温度不低, 分子的平均动能较大, 分子之间的吸引力相比可以忽略不计, 这时实际气体的行为就十分接近理想气体行为, 可当成理想气体来处理, 可根据式(3-1)计算气体的 p 、 V 、 T 、 n 中的任意物理量。通常气体在几十个大气压(一个标准大气压为 101.3 kPa)以下, 一般能满足理想气体方程。容易液化的气体, 如水蒸气、氨气等适用的范围要窄些; 难液化的气体, 如氦气、氢气等适用的范围要宽些。

(2) 确定气体的摩尔质量及密度。根据式(3-2)可推算出气体的摩尔质量 $M = \frac{mRT}{pV}$, 气体的密度 $\rho = \frac{RT}{pM}$ 。

3.1.2 理想气体的分压定律和分体积定律

1. 分压定律

1801年, 道尔顿通过实验发现, 混合气体的总压等于把各组分气体单独置于同一容器内所产生的压力之和。这个规律被称为道尔顿分压定律, 表达式为

$$p = \sum p_B \quad (3-3)$$

式中 p ——气体的总压力, Pa;

p_B ——B 组分气体的压力, Pa。

道尔顿分压定律只对理想气体才成立, 对于实际气体, 由于分子间作用力的存在, 道尔顿定律将有偏差。理想气体分子间没有相互作用, 分子本身又不占体积, 所以理想气体的 p 、 V 、 T 性质与气体的种类无关, 因而一种理想气体的部分分子被另一种理想气体分子置换, 所形成的混合理想气体, 其 p 、 V 、 T 性质并不改变, 只是理想气体状态方程中的 n 此时为总的物质的量。

根据理想气体状态方程, 结合道尔顿分压定律可得以下公式:

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B RT/V}{nRT/V} = \frac{n_B}{n} = y_B \quad (3-4)$$

式中 p ——混合气体的总压力, Pa;

p_B ——B 组分气体的压力, Pa;

n_B ——B 组分气体的物质的量, mol;

n ——混合气体的总的物质的量, mol;

y_B ——B 组分气体的摩尔分数。

例 3-1 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 $n(\text{NH}_3) =$

0.32 mol, $n(\text{O}_2) = 0.18 \text{ mol}$, $n(\text{N}_2) = 0.70 \text{ mol}$ 。混合气体的总压 $p = 133 \text{ kPa}$ 。试计算各组分气体的分压。

解:理想气体的 p 、 V 、 T 性质与气体的种类无关,因而可以算出气体的总的物质的量 n 。

$$n = n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) = 0.32 + 0.18 + 0.70 = 1.20 \text{ mol}$$

应用理想气体状态方程,结合道尔顿分压定律可得

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

所以,可以得到各气体的分压为

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n} p = \frac{0.32}{1.20} \times 133 = 35.5 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} p = \frac{0.18}{1.20} \times 133 = 19.95 \text{ kPa}$$

气体的总压等于各分压之和,因此 N_2 的分压可由总压减去其他气体的分压获得,即

$$p(\text{N}_2) = p - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2) = 133 - 35.5 - 19.95 = 77.55 \text{ kPa}$$

例 3-2 图 3-1 是用金属锌与盐酸反应制取氢气的装置示意图。在 25°C 下,用排水集气法收集氢气,集气瓶中气体压力为 98.70 kPa (25°C 时,水的饱和蒸气压为 3.17 kPa),体积为 2.50 L 。计算反应中消耗锌的质量。

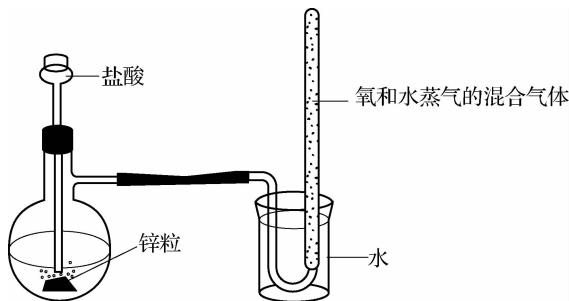


图 3-1 锌与盐酸反应制取氢气的装置示意图

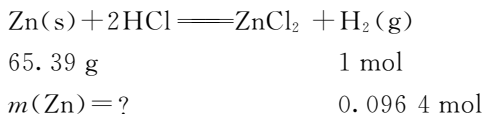
解:由题目可知

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}, p = 98.70 \text{ kPa}, V = 2.50 \text{ L}$$

且在 298 K 时, $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.17 \text{ kPa}$, $M_r(\text{Zn}) = 65.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$n(\text{H}_2) = \frac{(98.70 - 3.17) \times 2.50}{8.314 \times 298} = 0.0964 \text{ mol}$$

根据题意列方程有



所以反应中消耗锌的质量为

$$m(\text{Zn}) = \frac{65.39 \times 0.0964}{1} = 6.30 \text{ g}$$

2. 分体积定律

混合气体中某一组分的分体积是该组分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,即

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (3-5)$$

式中 V_B ——混合气体中某一组分 B 的分体积, L;

n_B ——混合气体中某一组分 B 的物质的量, mol;

T ——混合气体的温度, K;

p ——混合气体的压力, Pa。

理想气体混合物的总体积等于各组分的分体积之和,这就是阿玛格分体定律,也称为分体积定律,其通式为

$$V = \sum_B V_B \quad (3-6)$$

由 $pV = nRT$ 和 $pV_B = n_B RT$ 可得混合气体中某组分 B 的体积分数 φ_B 为

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} \quad (3-7)$$

需要注意的是,所谓的某一组分的分体积等于该气体在温度为 T 和总压为 p 时单独存在所占据的体积。在混合气体中,气体是均匀地充满整个容器的,因此不能认为气体 A 占据了多少体积,气体 B 占据了多少体积。但是,当混合气体分离时(如吸收其中的一部分,保留了另一部分)可显现出“分体积”的意义。在工业分析中,对于混合气体常用分步吸收不同气体的方法来求得各种气体的体积分数。

例 3-3 天然气是多组分的混合物,其组成为 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_4H_{10} 。若该混合气体的温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,总压力为 150.0 kPa , $n_{\text{总}} = 100.0\text{ mol}$, $n(\text{CH}_4) : n(\text{C}_2\text{H}_6) : n(\text{C}_3\text{H}_8) : n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 47.0 : 2.0 : 0.8 : 0.2$ 。计算各组分的分体积和体积分数。

解:根据题意,利用理想气体状态方程可算出混合气体的总体积为

$$V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{p_{\text{总}}} = \frac{100.0 \times 8.314 \times 298}{150.0} = 1.65 \times 10^3\text{ L}$$

由式(3-7)可得

$$\varphi(\text{CH}_4) = \frac{n(\text{CH}_4)}{n_{\text{总}}} = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_{\text{总}}}$$

$$\text{即 } \varphi(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{1.65 \times 10^3} = \frac{n(\text{CH}_4)}{n_{\text{总}}} = \frac{100.0 \times \frac{47.0}{47.0 + 2.0 + 0.8 + 0.2}}{100.0} = 0.94$$

可解得

$$V(\text{CH}_4) = 1.551 \times 10^3\text{ L}$$

同理可得

$$\begin{aligned} \varphi(\text{C}_2\text{H}_6) &= 0.04, V(\text{C}_2\text{H}_6) = 66\text{ L} \\ \varphi(\text{C}_3\text{H}_8) &= 0.016, V(\text{C}_3\text{H}_8) = 26.4\text{ L} \\ \varphi(\text{C}_4\text{H}_{10}) &= 0.004, V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 6.6\text{ L} \end{aligned}$$

3.2 溶 液

溶液是由至少两种物质组成的均一、稳定的混合物,溶液中被分散的物质以分子或更小的质点分散于另一物质中,将溶液中被分散的物质称为溶剂,而将其余组分称为溶质。通常将溶液中含量多的称为溶剂,含量少的称为溶质。物质在常温时有固体、液体和气体三种状态,溶液也分气体溶液(如大气)、固体溶液(如金属固溶体)、液体溶液。本书若无特殊说明,一般溶液只是专指液体溶液。

3.2.1 溶液浓度的表示方法

溶液的浓度是一个强度量,不随溶液的取量变化而变化。溶液浓度的表示方法有多种,常见的有以下几种:

1. 物质的量浓度

物质的量浓度是溶液中溶质的物质的量与溶液的体积之比,即是用单位体积溶液中溶质的物质的量来表示溶液组成的一个物理量,它的数学表达式为

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (3-8)$$

式中 c_B ——溶质 B 的物质的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

n_B ——溶质 B 的物质的量, mol ;

V ——溶液的体积, L 。

2. 质量摩尔浓度

溶液中某溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量,称为该溶质的质量摩尔浓度。它的数学表达式为

$$b_B = \frac{n_B}{m} \quad (3-9)$$

式中 b_B ——溶质 B 的质量摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;

n_B ——溶质 B 的物质的量, mol ;

m ——溶液的质量, kg 。

与物质的量浓度相比,质量摩尔浓度不随温度的变化而变化,在要求精确浓度时,必须用质量摩尔浓度表示。

3. 质量分数

溶液中溶质的质量分数是溶质的质量与溶液的质量之比,表达式为

$$\omega_B = \frac{m_B}{m} \times 100\% \quad (3-10)$$

式中 ω_B ——溶质 B 的质量分数,常用百分数表示,量纲为 1;

m_B ——溶质 B 的质量, kg ;

m ——溶液的质量, kg 。

4. 物质的量分数

系统中任一物质 B 的物质的量(n_B)与该系统中所有物质的物质的量(n)之比称为该物质的物质的量分数(x_B),其数学表达式为

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (3-11)$$

例 3-4 (1) 甲醇-水溶液中, 甲醇(CH_3OH)的摩尔分数为 0.45, 试求其质量分数。

(2) 苯-甲苯混合液中, 苯的质量分数为 0.21, 试求其摩尔分数。

解: (1) 因为 $x_{\text{甲醇}} = 0.45$, 所以

$$w_{\text{甲醇}} = \frac{x_{\text{甲醇}} M_{\text{甲醇}}}{x_{\text{甲醇}} M_{\text{甲醇}} + x_{\text{水}} M_{\text{水}}} = \frac{0.45 \times 32}{0.45 \times 32 + (1 - 0.45) \times 18} \times 100\% = 59.3\%$$

(2) 因为 $w_{\text{苯}} = 0.21$, 所以

$$x_{\text{苯}} = \frac{\frac{w_{\text{苯}}}{M_{\text{苯}}}}{\frac{w_{\text{苯}}}{M_{\text{苯}}} + \frac{w_{\text{甲苯}}}{M_{\text{甲苯}}}} = \frac{\frac{0.21}{78}}{\frac{0.21}{78} + \frac{1-0.21}{92}} = 0.239$$

3.2.2 稀溶液的依数性

各种溶液各有其特性, 但有几种性质是一般稀溶液所共有的, 这类性质与溶液的浓度有关, 或者是与溶液中的“粒子数”有关, 而与溶质的性质无关, 这类性质称为稀溶液的“依数性”, 主要包括溶液的蒸气压下降、溶液的沸点升高、溶液的凝固点降低和溶液的渗透压现象。

1. 蒸气压下降

一定温度下, 密闭容器内液体和其蒸气压处于平衡状态时, 蒸汽所具有的压力叫作液体的饱和蒸气压, 简称蒸气压。

在溶剂中加入非挥发性溶质后, 溶剂的蒸气压会降低。法国物理学家拉乌尔在 1886 年根据实验总结出了这方面的规律, 即在一定温度下, 稀溶液中溶剂的蒸气压等于同温度下纯溶剂的蒸气压乘以稀溶液中溶剂的物质的量分数, 这就叫作拉乌尔定律。其表达式为

$$p_A = p_A^* x_A \quad (3-12)$$

式中 p_A —— 稀溶液中溶剂的蒸气压, Pa;

p_A^* —— 纯溶剂在同温度下的饱和蒸气压, Pa;

x_A —— 稀溶液中溶剂的物质的量分数。

设 x_B 为溶质的物质的量分数, Δp 为稀溶液的蒸气压下降值, 拉乌尔定律也可以表示为

$$\Delta p = p_A^* x_B \quad (3-13)$$

例 3-5 计算 25 °C 时含有 100 g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)与 500 g 水的溶液的蒸气压降低值。已知 25 °C 时水的饱和蒸气压为 3.168 kPa。

解: 令蔗糖为溶质 B, 水为溶剂 A, 则

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{100/342}{500/18 + 100/342} = 0.0104$$

$$\Delta p = x_B \cdot p_A^* = 0.0104 \times 3.168 = 0.0330 \text{ kPa}$$

还可以根据此计算得水在此溶液上方的蒸气压(溶液的蒸气压)为

$$p = 3.168 - 0.0330 = 3.135 \text{ kPa}$$

此为实际生活中的蒸气压下降现象。

2. 沸点升高

当液体的饱和蒸气压与外界压力相等时,液体开始沸腾。液体沸腾时的温度叫作沸点,用 T_b 表示。一种液体的沸点是指其蒸气压等于外界大气压力时的温度。纯液体的沸点是恒定的。液体的沸点决定于外界压力,通常把在标准压力(100 kPa 或 1 atm)下液体的沸点称为标准沸点或正常沸点。

若在溶剂中加入难挥发的溶质,溶液的沸点就会比纯溶剂的沸点升高,这一现象称为溶液的沸点升高。溶液的沸点是不断变动的。在沸腾过程中,溶剂不断蒸发,溶液浓度逐渐增大,其蒸气压不断降低,沸点也越来越高,直至达到饱和为止。这时溶剂继续蒸发会使溶质析出,溶液的浓度和蒸气压不再变化,此时的沸点才恒定。因此,某一浓度的溶液的沸点是指此溶液刚开始沸腾时的温度。溶液沸点升高的根本原因是溶液的蒸气压下降,而蒸气压下降的程度仅与溶液的浓度有关,因此溶液的沸点升高程度也只与溶液的浓度有关,而与难挥发性非电解质溶质的本性无关。

难挥发性非电解质稀溶液的沸点升高与溶液的质量摩尔浓度成正比,并且与溶质的本性无关,即

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B \quad (3-14)$$

式中 ΔT_b ——溶液的沸点升高值, K;

T_b ——稀溶液的沸点, K;

T_b^* ——纯溶剂的沸点, K;

K_b ——溶剂的沸点升高常数, $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 凝固点降低

液体凝固成固体(严格地说,应是晶体)是在一定温度下进行的,这个温度称为溶液的凝固点。凝固点的实质是:在这个温度下,液体和固体的饱和蒸气压相等,即达到液-固平衡。若 $p_{\text{固}} > p_{\text{液}}$,则固体会融化(熔解); $p_{\text{固}} < p_{\text{液}}$,则液体会凝固。

由于溶质的加入,溶液除了沸点升高外,还会发生凝固点降低的现象,即溶液的凝固点要比纯溶剂的低。实验表明,难挥发性非电解质稀溶液的凝固点下降值和溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关,即

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B \quad (3-15)$$

式中 ΔT_f ——溶液的凝固点下降值, K;

T_f^* ——纯溶剂的凝固点, K;

T_f ——稀溶液的凝固点, K;

K_f ——溶剂的凝固点下降常数,仅取决于溶剂的本性,与溶质的性质无关, $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4. 渗透压

在 U 形管中,用半透膜将等体积的水和糖水分开,放置一段时间后,糖水的液面会升高,而水的液面会降低。这种溶剂透过半透膜进入溶液的现象称为渗透现象。渗透现象产

生的原因是:在两侧静水压相同的前提下,半透膜两侧透过的水分子的数目不等,在单位时间内进入糖水的水分子相对较多。半透膜只允许溶剂分子透过而溶质分子不能透过。

将溶液和溶剂用半透膜隔开,为阻止渗透现象发生而必须施加于溶液液面上的最小压力称为渗透压,用 Π 表示。

范特霍夫(J. H. Van't Hoff)根据实验结果指出,稀溶液的渗透压与溶液的浓度和温度的关系同理想气体方程式类似,即

$$\Pi V = nRT \quad (3-16)$$

或
$$\Pi = cRT \quad (3-17)$$

式中 Π ——溶液的渗透压, kPa;

V ——溶液的体积, L;

n ——溶质的物质的量, mol;

R ——此时取 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

T ——溶液的温度, K;

c ——溶质的物质的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

从上述关系式可以看出,在一定温度下,难挥发的非电解质稀溶液的渗透压与溶质的物质的量浓度成正比。

3.3 胶 体

3.3.1 分散系及其分类

1. 分散系的组成

分散系是一种或几种物质分散在另一种物质中所构成的系统,如奶油液滴分散在水中形成牛奶,颜料分散在有机液体中形成油漆,等等。通常把被分散的物质称为分散相或分散质,起分散作用的物质称为分散剂,如上述“牛奶”“油漆”分散系中的“奶油液滴”和“颜料”为分散质,“水”和“有机液体”为分散剂。

分散系统可分为均相分散系统和非均相分散系统。

均相分散系统是指物质彼此以分子形态分散或混合所形成的系统。此类系统的分散质及分散剂间无相界面存在,是热力学稳定的系统。非均相分散系统是指物质以微相形态分散在分散介质中所形成的多相系统。

根据分散质与分散剂的状态,它们之间可以有9种组合方式,如图3-2所示,它们常见的组合方式举例见表3-1。

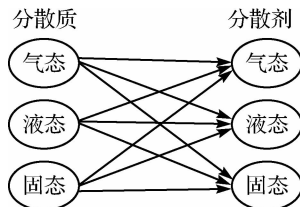


图 3-2 分散质与分散剂的状态及组合方式

表 3-1 分散质与分散剂组合方式举例

分散质	分散剂	实 例
气	气	空气
液	气	云、雾
固	气	烟尘
气	液	泡沫
液	液	牛奶、酒精的水溶液
固	液	糖水、油漆
气	固	泡沫塑料
液	固	珍珠(包藏着水的碳酸钙)
固	固	有色玻璃、合金

2. 分散系的分类

按分散相质点的大小不同可将分散系分为三类:小分子(或离子)分散系(其分散质粒子的直径大小在 1 nm 以下);胶体分散系(其分散质粒子的直径大小为 1~100 nm);粗分散系(其分散质粒子的直径大小在 100 nm 以上)。表 3-2 中列出了三种分散系的粒子大小对比及实例。这三类分散系之间无明显的界限。

表 3-2 不同分散系粒子大小对比及实例

类 型	粒子直径的大小	实 例
小分子或小离子分散系统	<1 nm	空气、乙醇的水溶液
胶体分散系统	1~100 nm	Al(OH) ₃ 溶胶
粗分散系统	>100 nm	泥浆

小分子(或小离子)分散系统通常就是溶液,因分散相粒子很小,不能阻止光线通过,所以溶液是透明的。这种溶液具有高度稳定性,无论放置多久,分散相颗粒不会因重力作用而下沉,也不会从溶液中分离出来。小分子或小离子分散系统中的分散相颗粒能透过滤纸或半透膜,在溶液中扩散很快,如盐水和糖水等。

胶体分散系即胶体溶液,其分散相粒子直径大小为 1~100 nm,属于这一类分散系的有溶胶和高分子化合物溶液。

在粗分散系中,分散相粒子的直径大于 100 nm,用肉眼或普通显微镜即可观察到分散相的颗粒。因其颗粒较大,能阻止光线通过,所以外观上是浑浊的、不透明的。粗分散系的颗粒较大,不能透过滤纸或半透膜,且其颗粒易受重力影响而自动沉降,不稳定。粗分散系也叫浊液,按分散相状态的不同又可将其分为悬浊液(固体分散在液体中,如泥浆)和乳浊液(液体分散在液体中,如牛奶)。

3.3.2 胶体溶液的性质

胶体是物质的一种分散状态,是一种分散质粒子直径介于粗分散体系和溶液之间的一

类分散体系,是一种均匀的混合物。例如,氯化钠在水中分散成离子时形成小分子分散系,而在苯中则分散成离子的聚集体形成胶体溶液。许多蛋白质、淀粉、糖原溶液及血液、淋巴液等属于胶体溶液。胶体还可以按照分散剂的状态分为固溶胶(如烟水晶、有色玻璃)、气溶胶(如雾、云、烟)和液溶胶[如 AgI 胶体和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体]。

胶体系统具有很多独特的不同于其他分散系统的性质,并已广泛地应用于人们的日常工作和生活中。

1. 光学性质

当一束光线透过溶胶,从入射光的垂直方向可以观察到溶胶里出现的一条光亮的“通路”,这种现象称为丁达尔现象,如图 3-3 所示。

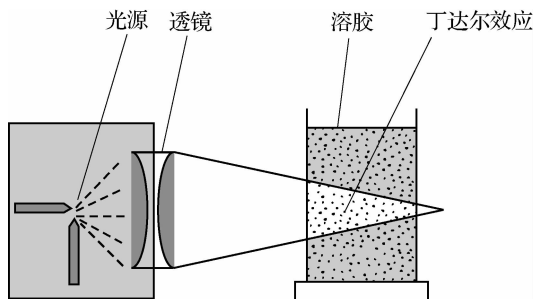


图 3-3 丁达尔现象

丁达尔效应就是粒子对光散射作用的结果,如黑夜中看到的探照灯的光束、晴天时天空中的蓝色,都是粒子对光的散射作用。其原理是:在溶胶中分散相粒子的直径比可见光的波长要短,入射光的电磁波使颗粒中的电子做与入射光波同频率的强迫振动致使颗粒本身像一个新光源一样,向各方向发出与入射光同频率的光波。

拓展阅读

清晨,在茂密的树林中,常常可以看到从枝叶间透过的一道道光柱,类似这种自然界的现象,也是丁达尔现象。这是因为云、雾、烟尘也是胶体,只是这些胶体的分散剂是空气,分散质是微小的尘埃或液滴。

2. 力学性质

科学家在显微镜下可观察到悬浮在水中的花粉颗粒做永不停息的无规则运动,这种运动称为布朗运动。图 3-4 为布朗运动的无规则运动轨迹示意图。

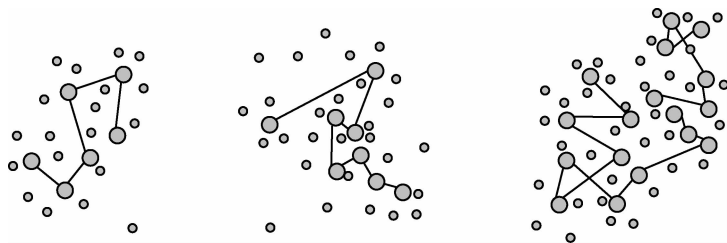


图 3-4 布朗运动的无规则运动轨迹示意图

布朗运动的产生是分散介质分子对胶粒撞击的结果。

溶胶是一种高度分散的多相系统,在热力学上是不稳定的。溶胶会自动聚结为大粒子,使整个胶体系统遭到破坏;但溶胶粒子的布朗运动,使溶胶构成均一的体系,能够稳定存在。

3. 电泳现象

在外加电场作用下,胶体粒子在分散剂里向电极(阴极或者阳极)做定向移动的现象称为电泳现象。

电泳现象说明胶体微粒是带电的。当在外加电场作用下,胶体微粒向阴极运动,说明该类胶体微粒带正电;向阳极运动,则说明该类胶体微粒带负电。一般来说,金属氧化物、金属氢氧化物形成的胶体带正电,非金属氧化物、金属硫化物形成的胶体带负电。

思考题

想一想, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体在外加直流电条件下,为什么阴极的颜色加深,而阳极的颜色变浅?

3.3.3 胶体的结构

胶体主要由胶团构成,胶团主要由胶核和吸附的反离子构成,如图 3-5 所示。

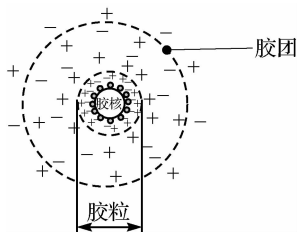
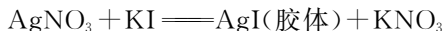


图 3-5 胶体结构示意图

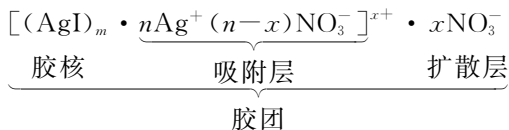
下面以 AgI 胶体为例说明胶体的形成及结构。

1. 胶核

将稀溶液 AgNO_3 与 KI 稀溶液混合后,将发生如下的化学反应:



生成的 m 个 AgI 分子聚集成直径为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的微晶粒子即为分散质的核心,称为胶核。



2. 胶粒与胶团

胶核能够选择吸附一种离子形成紧密的吸附层(n 个 Ag^+),靠近胶粒表面的($n-x$)个反离子(带相反电荷的 NO_3^-)由于受到较强的静电作用而较紧密地束缚在胶核周围, n 个 Ag^+ 与($n-x$)个 NO_3^- 共同组成吸附层,吸附层与胶核构成胶粒。

较外层的 x 个反离子(NO_3^-)由于受到静电作用力,很弱且很疏松地分布在胶粒的周

围,称为扩散层。胶粒与扩散层包括在一起称为胶团。

从胶团的结构可知,由于吸附层内 NO_3^- 的数目少于 Ag^+ 或 I^- ,因此胶粒是带电的,但整个胶团是电中性的。胶体的这种结构特性体现在胶体的聚沉现象中。

3. 胶体的聚沉

多数的胶体粒子带电荷,并且同种胶体粒子带同种电荷,它们之间相互排斥,因此胶体粒子不易凝聚而沉淀。但是,胶体的稳定性是相对的,是有条件的。只要减弱或消除使胶体稳定的因素,就能使胶体胶粒聚集成较大的颗粒而沉降,这种使胶粒聚集成较大颗粒而沉降的现象称为聚沉。

(1)加热可以使胶体粒子运动加快,聚集成大颗粒而凝聚成沉淀,如蒸鸡蛋羹。

(2)在胶体体系中,加入少量电解质后,增加了体系中离子的浓度,将有较多的反离子挤入吸附层,从而减少甚至完全中和了胶粒所带的电荷,使胶粒之间的相互斥力减少甚至丧失,导致胶粒聚合并变大,最终从胶体中聚沉下来。电解质所带的电荷越多则使胶体聚沉效果越好。例如,三角洲的形成、卤水点豆腐等。

(3)将两种带相反电荷的胶体混合,它们的电荷互相抵消使彼此都不带电,从而聚集成大颗粒而沉淀。例如,明矾净水即利用了此原理。

3.3.4 凝胶

凝胶是一种特殊的分散体系,其中胶体颗粒或高聚物分子相互连接,搭成架子,形成空间网络结构,液体或气体充满在结构空隙中。其性质介于固体和液体之间,从外表看,它呈固体状或半固体状,有弹性;但又和真正的固体不完全一样,其内部结构的强度往往有限,易于破坏。

凝胶可分为弹性凝胶与脆性凝胶两类。弹性凝胶的代表物为明胶、琼脂等一类高分子化合物。这类物质的分子往往具有线形结构,可以互相交联形成牢固网状结构。它同溶剂接触后可吸收溶剂,体积显著膨胀,这种现象叫溶胀。弹性凝胶形成的弹性半固体含大量液体时也称为冻胶。弹性凝胶烘干后,体积又显著缩小,仍然保持弹性。因此,弹性凝胶具有可逆性和膨胀性。

脆性凝胶具有不可逆性,代表物为硅酸凝胶。硅酸凝胶经过脱水,成玻璃状物,全无弹性,也不能加水使之再变成溶胶。

溶液转变为凝胶的过程叫胶凝作用,胶凝作用可按系统性质不同采用不同的手段(如降温、加电解质、化学反应等)来完成。

学习提示 胶凝与聚沉不同,无明显两相分离,而是整个体系同时凝结。

习题

3-1 地面附近有一正在上升的空气团,它与外界的热交换忽略不计。已知大气压强随高度增加而降低,则该气团在此上升过程中(不计气团内分子间的势能)()。

- A. 体积减小,温度降低
B. 体积减小,温度不变
C. 体积增大,温度降低
D. 体积增大,温度不变

3-2 一位质量为 60 kg 的同学为了表演“轻功”,他用打气筒给 4 个相同的气球充入相等质量的空气

(可视为理想气体),并将这4个气球以相同的方式放在水平放置的木板上,在气球的上方放置一轻质塑料板,如图3-6所示,然后慢慢站在轻质塑料板中间。

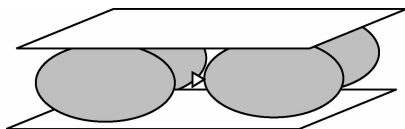


图 3-6 题 3-2 附图

(1)关于气球内气体的压强,下列说法正确的是()。

- A. 大于大气压强
- B. 是由于气体重力而产生的
- C. 是由于气体分子之间的斥力而产生的
- D. 是由于大量气体分子的碰撞而产生的

(2)在这位同学慢慢站上轻质塑料板中间位置的过程中,球内气体温度可视为不变。下列说法正确的是()。

- A. 球内气体体积变大
- B. 球内气体体积变小
- C. 球内气体内能变大
- D. 球内气体内能不变

3-3 一定质量的理想气体由状态 A 经状态 B 变为状态 C,其中 A→B 过程为等压变化,B→C 过程为等容变化。已知 $V_A=0.3 \text{ m}^3$, $T_A=T_C=300 \text{ K}$, $T_B=400 \text{ K}$ 。求气体在状态 B 时的体积。

3-4 20 °C 时,硫酸的密度和物质的量浓度对照表如下:

$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.01	1.07	1.14	1.22	1.30	1.40	1.50	1.61	1.73	1.81	1.84
$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	1.10	2.33	3.73	5.30	7.14	9.18	11.50	14.12	16.62	18.40

(1)将浓度为 c_1 、密度为 ρ_1 和浓度为 c_2 、密度为 ρ_2 的两种硫酸溶液($c_1 > c_2$)混合,所得溶液的密度 _____ (选填序号)。

- A. 等于 $(\rho_1 + \rho_2)/2$
- B. 小于 $(\rho_1 + \rho_2)/2$
- C. 大于 $(\rho_1 + \rho_2)/2$
- D. 以上均可能

(2)将 $18.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓硫酸 100 mL 加水稀释成 $5.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则稀释后稀硫酸的体积为 _____ mL,加入的水的体积为 _____ mL(所有数据均在 20 °C 时测定,20 °C 时水的密度近似看成 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

(3)现有 H_2SO_4 和 Na_2SO_4 的混合溶液 200 mL,其中 H_2SO_4 的物质的量浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Na_2SO_4 的物质的量浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若要使 H_2SO_4 和 Na_2SO_4 的物质的量浓度分别为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,应加入 98% 的浓硫酸 _____ mL,再加入蒸馏水稀释至 _____ mL 才能实现。