

有关水溶液几个问题的解析

江苏省兴化市第一中学 蒋鹏春

一、对两种常识性问题的解析

1. 把一小块冰放在 0℃ 的水中,另一小块冰放在 0℃ 的盐水中,各有什么现象?为什么?

解析 冰放在水中,冰水共存,冰不会熔化;冰放在盐水中,冰会熔化。原因是水的凝固点为 0℃,0℃ 的水冰可以共存。但盐水的凝固点低于 0℃,0℃ 的冰可以变成 0℃ 的水,冰熔化吸热,盐水温度降低,只要冰不是太多,温度降低不会使盐水结冰,故冰熔化。

2. 正常人体温为 37℃,血液的渗透压在 700 kPa ~ 800 kPa 间,为什么用于人体静脉输液的食盐水的质量分数为 0.9%,葡萄糖的质量分数为 5%?

解析 静脉注射的一个原则就是要保持血液细胞膜的两侧渗透压相等,0.9% 的食盐水溶液的质量摩尔浓度和渗透压分别为:

$$m = \frac{0.9 \times 1000}{58.5 \times 99.1} = 0.155 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\pi = 2 \times 0.155 \times 8.314 \times 310 = 799 (\text{kPa})$$

5% 的葡萄糖溶液的质量摩尔浓度和渗透压分别为:

$$m = \frac{5 \times 1000}{180 \times 95} = 0.2924 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\pi = 0.2924 \times 8.314 \times 310 = 753.6 (\text{kPa})$$

二者均在人体渗透压范围(一般认为,37℃ 时血浆的渗透压为 700 kPa ~ 800 kPa),所以输液用食盐水浓度为 0.9%,葡萄糖输液浓度为 5%。

二、水的三相点温度与水的冰点

水的三相点温度是交水的气体、液相和固相共存的温度。在 1954 年第十次国际计量会议上,把水的三相点的温度定为 273.16K。并且以此来规定热力学温标的单位,即每 1 K(开尔文,简写成开)是水的三相点热力学温度的 1/273.16,也就是说,在 0K 和水的三相点之间,分为 273.16 格,每一格就是 1 K。

通常我们说水的冰点是 0℃。根据 $T = t + 273.15$ (T 为热力学温度, t 为摄氏温度) 此点的热

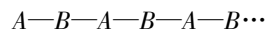
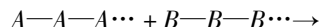
力学温度为 273.15 K。由此可见,水的三相点与冰点,虽然很接近,但还是有差别的。水的冰点比三相点低 0.01 K。这是因为:①冰点是通常情况下,冰和水共存的温度,此时冰和水都已被空气所饱和。由于空气的溶入,使水变成两组分的溶液,根据溶质的加入使溶液冰点下降的原理,就使得冰点降低了 0.00242 K。②三相点时的外压为 611 Pa,而通常情况外压是 101.3 kPa,由于水结冰体积要膨胀变大,压力增加使平衡向水熔化的方向移动。由于压力的增加,冰点又降低了 0.00747 K。这两种效应之和为:

$$0.00242 + 0.00747 = 0.00989 \approx 0.01 \text{ K}$$

所以水的冰点是 273.15 K,而水的三相点是 273.16 K。

三、“相似相溶”规则

粗略地说,溶质 A 能否溶解于溶剂 B,与下列过程的自由能变化有关:



式中 A—A、B—B 和 A—B 之间短线分别代表溶质与溶质、溶剂与溶剂和溶质与溶剂的质点间作用力,它们可能是共价键、离子键、范德华力或氢键等。如果上述过程 $\Delta G < 0$,溶解易于进行;若 $\Delta G > 0$,溶解难于进行。根据公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知 ΔG 是由焓变项 ΔH 和熵变项 $T\Delta S$ 共同决定的。就溶解过程熵变来说,除少数由电荷高、半径小的离子所形成的化合物,因溶解后离子强烈水合作用(水分子在离子周围作有序排列)可引起熵值减少外,多数化合物,特别是共价化合物相互溶解后,体系混乱度增大,熵值增加(ΔS 为正值)。因此,只要 ΔH 项不是很大的正值而超过 $T\Delta S$ 项,溶解就易于进行。

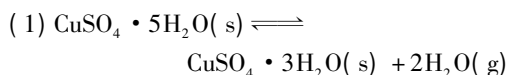
什么情况下溶解过程的 ΔH 值不大呢?众所周知,过程的 ΔH 主要来自质点间作用力的改变。溶解过程的 ΔH 来自溶解前 A—A、B—B 与溶解后 A—B 间的作用力的改变。如果溶解前后作用力差别不大,溶解过程的 ΔH 就较小。由此可见,

溶质和溶剂核心作用,实际上是指溶质质点间相互作用力与溶剂质点间相互作用力相似。例如,碘不溶于水易溶于苯,就是因混合前,碘分子间和苯分子间的作用力都是色散力;混合后,碘与苯分子间的作用力还是色散力。由于溶解过程的 ΔH 很小,故碘易溶于苯。碘难溶于水,是由于水是强极性分子,水分子间有较强的取向力和氢键。碘与水混合后,碘与水分子间的作用力较弱(诱导力在分子间作用力中总是占次要地位)。由于碘的分子间作用力与水的分子间作用力很不相同,溶解前的作用力比溶解后的作用力大得多, ΔH 变成较大的正值,故溶解就难以进行了。

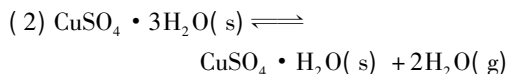
四、水合物晶体的风化与潮解

水合物晶体放在大气中,若渐渐失去结晶水,则称之为风化;晶体若慢慢吸收大气中的水蒸气,而使自身溶解于其中变成溶液,则称之为潮解。风化和潮解是两个相反的过程。

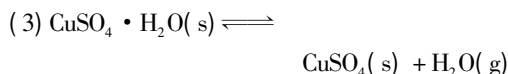
产生风化或潮解现象是由于在一定温度下,水合物晶体都有一定的水蒸气压。例如 25℃ 时, CuSO_4 的三种水合物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水蒸气压分别为 1040 Pa、680 Pa 和 2.7 Pa。这实际上代表着下面三种平衡在 25℃ 时的水蒸气压:



$$p_1 = 1040 \text{ Pa}$$

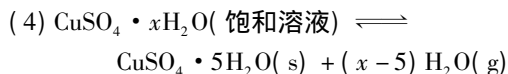


$$p_2 = 680 \text{ Pa}$$



$$p_3 = 2.7 \text{ Pa}$$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 饱和溶液的水蒸气压约为 3000 Pa,这也代表下面平衡的水蒸气压:



$$p_4 = 3000 \text{ Pa}$$

如果温度增高,上述各平衡将会向右移动,水蒸气压也会随之增加,如图 2 所示。从图中可以推知各水合硫酸铜稳定存在的条件,以及什么情况下会发生风化或潮解。例如 25℃ 时,如果大气

的水蒸气压在 2.7 Pa ~ 680 Pa 之间,这时 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水合物是稳定的,而 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 都将会失去一部分结晶水变成 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在这种条件下都会发生风化作用。如果大气的水蒸气压在 680 Pa ~ 1040 Pa 之间。这时 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 变成稳定的了, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会吸收部分水蒸气变成 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,而 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 则会风化变成 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。如果大气的水蒸气压在 1040 Pa ~ 3000 Pa 之间,这时 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 变得稳定了, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 皆会吸收水蒸气变成 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。如果大气的水蒸气压超过 3000 Pa,这时三种水合物皆不能稳定存在,都会吸收水蒸气变成 CuSO_4 溶液,即它们都会发生潮解作用。

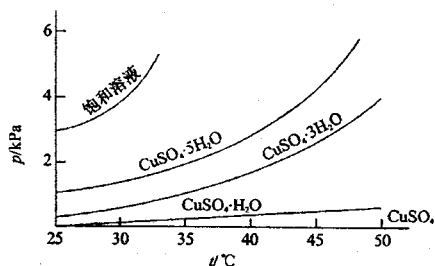


图 2

可见,对水合物来说,若它的蒸气压越高,则越容易发生风化作用;若它的饱和溶液的蒸气压越低,则越容易发生潮解作用。

下列水合物在 25℃ 时的水蒸气压为:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \quad 1870 \text{ Pa}$$

$$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad 1930 \text{ Pa}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad 2480 \text{ Pa}$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \quad 2560 \text{ Pa}$$

故这些盐暴露在大气中,就比 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 更容易发生风化作用。

又如在 20℃ 时, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 饱和溶液的蒸气压为 1000 Pa, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 饱和溶液的蒸气压为 2210 Pa,可见前者比后者容易潮解得多。因为:当大气相对湿度超过 42.9% ($1000/2330 = 42.9\%$, 2330 Pa 是 20℃ 时水的饱和蒸气压) 时, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 就会发生潮解,而 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 则要求相对湿度超过 94.8% ($2210/2330 = 94.8\%$) 才会发生潮解。(收稿日期:2014-05-16)