

教育部委辦高級中學數學及自然科學 課程改進計畫

各科試用教材摘介 (六)

本中心

本中心接受教育部委辦國中、高中、技職學校數學及自然科學課程改進計畫，邀請國內各大學教授一百二十多位、中學教師四十多位，在教育部科學教育指導委員會主任委員吳大猷先生及各位指導委員、暨諮詢委員指導下，進行編寫各有關課程之教科書、教學指引、實驗手冊、實驗活動本等試用教材。

數年來，各分項計畫分別依原定時間編寫完成有關教材，並順利地在教育部及廳局指定之學校進行試教。茲以本中心編印之試用教材，將提供教育部做為將來修訂各有關學校科學課程之參考，而科學教育事關國家大計與萬千學子之修習發展，為求集思廣益，乃請各計畫編輯小組，就所編各科試用教材教科書中各擷取一章，藉本中心發行之科學教育月刊逐期分科摘介，提請教育界先進及同仁就其內容及編寫方式惠予指教，以做為修訂之參考。

本期刊登之內容，係高二化學中之一章。

高二化學

第五章 溶液

大部分的化學反應在溶液中進行；在生命的許多過程，溶液擔任了很重要的任務。植物由根部吸收養分，以水溶液的方式輸送到各部分以供所需。動物的消化作用，將各種固形食物變成能在血管中流動的溶液。動物與植物的體液是含多種物質的水溶液，醫藥中的針藥是水溶液，口服藥經口服後先溶解，在體內的運行也以溶液的方式進行。海洋是一個巨大的水溶液，含有無盡寶藏，如生活所不可或缺的食鹽以及許多化學原料。在化學工廠的製造過程中，通常先將反應物質溶於水或其他溶劑，如酒精、乙醚、氯仿、苯等，才使其反應，變成所要的產品。本章介紹溶液的種類與濃度的表示法，以及討論溶液的特性。因為溶液是物質最常存在的一種形態，瞭解其性質將有助於認識環繞著我們的世界。

5.1 溶液的種類

溶液 (Solution) 和純質 (Pure substance) 不同。雖然兩者都是均勻物，純質是一種純的物質，而溶液是由兩種以上的純質均勻混合而成，例如糖或乙醇都是純質，水也是一種純質，若加糖於水，糖即溶解而成溶液；乙醇與水混合，則互溶而成溶液。溶液和純質，外表看起來或許一樣，例如一杯糖水與一杯純水，但性質不同。溶液的成分在某範圍內可連續改變，例如在一杯水中加入一小匙糖是糖水溶液，加入兩小匙糖也是糖水溶液，如此可以一小匙一小匙地加，加到糖不再溶解為止，所得的都是糖水溶液，只是成分不同甜度不同而已，此點與具有一定組成的純質不同。

物質有三態，溶液也可依其形態分成三類：氣態溶液、液態溶液、固態溶液。最常見的溶液是液態溶液，因此只說「溶液」，通常係指液態溶液而言。不同的氣體可以任意比例互相混合，所構成的氣態溶液一般稱為混合氣體。固態溶液是由二種以上的物質相混而成的一種均勻的固體，有時稱為**固溶體**，由不同金屬所構成的則稱為**合金**。類似的鹽類也可以構成固溶體，例如 $\text{AgCl}-\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 等。以下所討論的溶液不包括混合氣體與固溶體。

水是最常見、最普遍存在的物質，以水為溶劑所構成的溶液最多，稱為**水溶液** (Aqueous solution)，常簡記為 (aq)。對生物體而言，水溶液最為重要。其他不是以水為溶劑的溶液稱為**非水溶液** (Nonaqueous solution)，常以其溶劑來稱呼，例如以酒精為溶劑的溶液稱為酒精溶液。

若以溶質與其溶液的導電性來分，溶液可分為**電解質溶液**，例如食鹽水，與**非電解質溶液**，例如糖水。

構成溶液的粒子為分子或離子，其大小約在 10^{-10} 公尺。比這個大的粒子，直徑有 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 公尺，是高分子或由於粒子的會合或離子吸附溶劑分子所構成的原子集團，原子數目達 $10^3 \sim 10^9$ 個，由這種粒子所構成的溶液即為**膠體溶液**，例如咖啡、牛奶、豆漿、蛋白、澱粉液等。嚴格地說，這些膠質溶液並不是真正的「溶液」，像膠質這麼大的粒子（直徑 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 公尺）說其「溶於」溶劑（分子直徑為 10^{-10} 公尺），不如說其「分散於」溶劑來得恰當。因此將相當於溶液的溶劑稱為「**分散媒**」，存在於其內的微粒稱為「**分散質**」，所得的液體稱為「**分散系**」。分散系中具有流動性的稱為膠質溶液，常簡稱為「液膠」或溶膠 (Sol)；不具流動性的分散系成凝固狀的稱為「**膠凝體**」或簡稱「**凝膠**」 (Gel)。分散媒為水或酒精時，各以「水溶膠」 (Hydrosol) 或「醇溶膠」 (Alcosol) 簡稱之，同樣的，氣態分散媒如空氣可稱為「**氣溶膠**」 (Aerosol)。對膠體溶液而言，一般的溶液是真溶液。在日常生活中所接觸的溶液以膠體溶液較多，洗潔劑濃度很低時為真溶液，濃度高時因粒子會合而成為膠體溶液。膠體溶液有許多性質與真溶液不同。

5.2 溶液濃度的表示法

溶液的性質與其成分的相對量有關。表示溶液的定量組成，稱為濃度。為了化學研究及應用上的方便，溶液的濃度有種種不同的表示方法。溶液若只含兩種成分，常稱其中的一種為溶劑，另一種為溶質。固體與液體或氣體與液體所形成的液態溶液，習慣上稱該液體為溶劑，固體或氣體為溶質。若

兩者均為液體，習慣上稱量多的為溶劑。

常用的濃度表示法有重量百分率濃度，體積莫耳濃度，當量濃度，重量莫耳濃度，莫耳分率，體積百分率。前二者已於 2.5.4 節述及，當量濃度與酸鹼中和及氧化還原有關，將於以後各章分別討論，本節僅陳述後三種濃度，實用上應使用那一種濃度，依情形而定，各有其使用最方便的情況。

5.2.1 重量莫耳濃度 (m)

已於 2.5.4 節述及體積莫耳濃度 (M) 為以溶液 1 升中所含溶質的莫耳數表示的濃度，另有一種莫耳濃度為重量莫耳濃度。

重量莫耳濃度 (Molality) 為以溶劑 1 千克中所含溶質的莫耳數表示的濃度，常以符號 m 表示之，溶質、溶劑、濃度的關係如下：

$$\text{重量莫耳濃度 (m)} = \frac{\text{溶質莫耳數 (mol)}}{\text{溶劑千克數 (kg)}} \quad (5-2)$$

例如蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 的分子量為 342 克/莫耳，蔗糖 342 克溶於水 1000 克，其重量莫耳濃度即為 1.00 m。

【例 5 - 1】 氯化鉀 (KCl) 40.0 克溶解於水 190 克中，試求其重量莫耳濃度。

【解】

$$\text{氯化鉀的莫耳數} = \frac{40.0 \text{ (g)}}{74.55 \text{ (g/mol)}} = 0.537 \text{ mol}$$

$$\text{氯化鉀的重量莫耳濃度} = \frac{0.537 \text{ (mol)}}{\frac{190 \text{ (g)}}{1000 \text{ (g/kg)}}} = 2.81 \text{ mol/kg} = 2.83 m$$

5.2.2 莫耳分率

溶質的莫耳數與溶液總莫耳數的比值，稱為**莫耳分率 (Mole fraction)**，其溶質、溶液和濃度的關係如下：

$$\text{莫耳分率} = \frac{\text{溶質莫耳數 (} n_1 \text{)}}{\text{溶液莫耳數 (} n_1 + n_2 + \dots \text{)}} \quad (5-4)$$

n_1 表示成分 1 的莫耳數， $n_1 + n_2 + \dots$ 表示各成分莫耳數的總和，即溶液莫耳數。

【例 5 - 2】 甲醇水溶液的甲醇莫耳分率為 0.40，已知甲醇為 2.0 莫耳，試求溶液中水的莫耳數。

【解】

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (5-5)$$

設水的莫耳數為 n_2 ，則

$$0.40 = \frac{2.0}{2.0 + n_2} \quad n_2 = 3.0 \text{ mol}$$

【例5-3】在40°C時，水100克可溶解硝酸鉀60.0克，所得溶液的密度為1.11克/毫升。設硝酸鉀的式量為101，試求此溶液在40°C時的(a)重量百分率。(b)莫耳濃度。(c)重量莫耳濃度。(d)莫耳分率。

【解】

$$\begin{aligned} \text{(a) 重量百分率}(\%) &= \frac{\text{硝酸鉀的質量(g)}}{\text{水的質量(g)} + \text{硝酸鉀的質量(g)}} \times 100(\%) \\ &= \frac{60.0(\text{g})}{(100 + 60.0)(\text{g})} \times 100(\%) \\ &= 37.5\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(b) 莫耳濃度} &= \frac{\text{硝酸鉀的莫耳數(mol)}}{\text{溶液的體積(L)}} \\ &= \frac{60.0(\text{g})}{101(\text{g/mol})} \times \frac{1}{1.11(\text{g/mL}) \times 1000(\text{mL/L})} \\ &= 4.12(\text{mol/L}) = 4.12\text{M} \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} \text{莫耳濃度} &= \frac{0.375}{101(\text{g/mol})} \times 1.11(\text{g/mL}) \times 1000(\text{mL/L}) \\ &= 4.12\text{M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(c) 重量莫耳濃度} &= \frac{\text{硝酸鉀的莫耳數(mol)}}{\text{水的質量(Kg)}} \\ &= \frac{60.0(\text{g})}{101(\text{g/mol})} = 0.594(\text{mol/Kg}) = 5.94\text{m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(d) 硝酸鉀的莫耳分率} &= \frac{\text{硝酸鉀的莫耳數(mol)}}{\text{硝酸鉀的莫耳數(mol)} + \text{水的莫耳數(mol)}} \\ &= \frac{60.0(\text{g})}{101(\text{g/mol})} \div \left(\frac{60.0(\text{g})}{101(\text{g/mol})} + \frac{100(\text{g})}{18.0(\text{g/mol})} \right) \\ &= \frac{0.594(\text{mol})}{0.594(\text{mol}) + 5.55(\text{mol})} \\ &= 0.096 \end{aligned}$$

$$\text{水的莫耳分率} = 1 - 0.096 = 0.904$$

5.2.3 體積百分率

以溶液 100 毫升中所含溶質的毫升數來表示的濃度，稱為**體積百分率** (Volume percent)，例如高粱酒含酒精 50 % 的意思是高粱酒 100 毫升中含有酒精 50 毫升。

5.3 理想溶液

如果把一種非揮發性的溶質溶於一種具有相當揮發性的溶劑中，同溫時比較溶液和純溶劑的蒸氣壓，就會發現溶液的蒸氣壓比純溶劑的蒸氣壓為低，而且溶液的濃度愈高，蒸氣壓的減低愈多。

溶液的蒸氣壓可用如圖 5-1 的氣壓計來測定。如在氣壓計的底端以滴管加一滴液體，此滴液體會上升到汞柱頂點，而部分液體蒸發使汞柱下降以達平衡，與 1 大氣壓的汞柱相比，汞柱的下降是液體的蒸氣所呈現的壓力，也就是液體的蒸氣壓。圖中(a)是 1 大氣壓，管柱頂端是真空；(b)是純水，在 30°C 時汞柱高為 728.2 毫米，與(a)的 760.0 毫米相比，相差為 31.8 毫米汞柱，此即為水在 30°C 時的蒸氣壓；(c)是濃度為 1 m 的糖水溶液，仿(b)同樣計算，在 30°C 時的蒸氣壓為 31.2 毫米汞柱；(d)是濃度為 2 m 的糖水溶液，在 30°C 時的蒸氣壓為 30.7 毫米汞柱。可見溶液的濃度愈高，其蒸氣壓愈低。

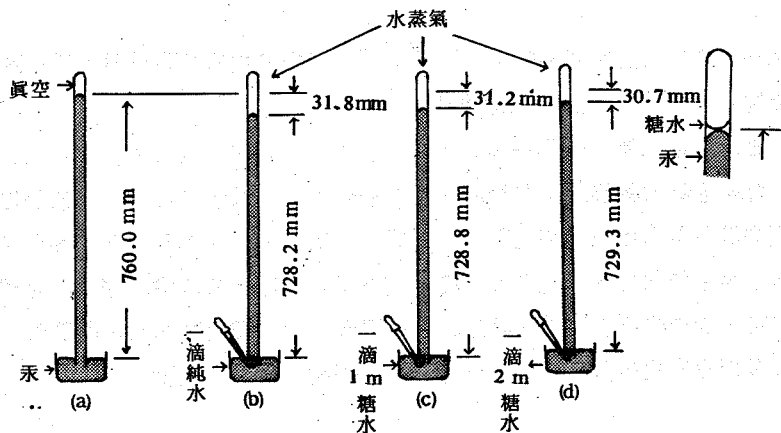


圖 5-1 以氣壓計測定蒸氣壓

另一簡單而有趣的實驗如圖 5-2 所示。在一密閉的容器內置放三種液體，(a)純水、(b)稀糖水、(c)濃糖水，將會有什麼現象發生？水是純溶劑，蒸氣壓在三杯中最高，經過充分的時間後，所有在燒杯 a 內的水蒸發而乾；燒杯 b 內的稀糖水溶液面降低，燒杯 c 內的濃糖水溶液，液面增高，而兩個燒杯 b 與 c 內的糖水溶液，濃度變成一樣。這是因為糖是非揮發性的溶質，無法揮發離開燒杯，在稀糖水燒杯 b 中量少，在濃糖水燒杯 c 中量多。因兩杯糖水濃度不同，蒸氣壓不同，燒杯 b 內糖水的蒸氣壓比燒杯 c 內糖水的蒸氣壓為高。起初燒杯 a、b、c 內液體的蒸氣壓不同，a 的最高，b 的次之，c 的最低，三個燒杯內的液體均會蒸發，但蒸氣壓較大的液體蒸發較快。因氣體有擴散作用，蒸發的

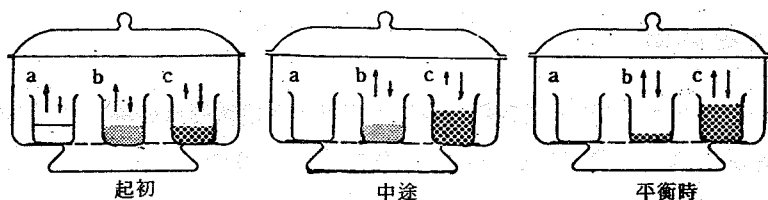


圖 5-2 (a)純水(b)稀糖水(c)濃糖水置放於密閉容器內，經過充分時間後，所有的水蒸發而乾，而兩杯糖水的濃度變為相等

水蒸氣在密閉容器內均勻分散，其分壓比純水的蒸氣壓稍低一點，但比糖水溶液的蒸氣壓高，故三個燒杯內的液體均不在平衡狀態。在燒杯 a 內的純水，蒸發的速率比由水蒸氣凝結為水的速率大；在燒杯 b 與 c 內的糖水，蒸發的速率比凝結的速率小，圖 5-2 中以箭頭的粗細長短來表示。因此猶如純水由燒杯 a 蒸發而凝結於糖水溶液。經過一段時間後，燒杯 a 內的純水乾了，而後水分子從較稀的溶液 b 蒸發而凝結於較濃的溶液 c，再經過充分時間終至兩杯糖水的濃度相等，此時蒸發與凝結的速率相等，杯內的液面高不再增減，達到一個動態平衡的狀態。由以上實驗可知溶劑的蒸氣壓決定於溶液所含溶質的濃度。

拉午耳 (Raoult, 1830-1901) 發現有些溶液的蒸氣壓與純溶劑的蒸氣壓有下列關係：溶液的蒸氣壓和該溶液中溶劑的莫耳分率成正比，此種關係稱為拉午耳定律可用式子表示：

$$p = x p^{\circ} \quad (5-7)$$

p 代表溶液的蒸氣壓， p° 代表純溶劑的蒸氣壓， x 為溶液中溶劑的莫耳分率。任何液體其蒸氣壓與濃度的關係能適合拉午耳定律者，稱為理想溶液。

在理想氣體，曾經假設氣體分子為一質點，其本身不佔有體積，且分子間無作用力。一般氣體在低壓高溫時較能符合理想氣體的條件。在溶液，理想溶液的條件為溶液形成時不放熱也不吸熱，亦即混合後分子間的引力等於其單獨存在時的引力，換言之「溶劑」與「溶劑」分子間的作用力等於「溶劑」與「溶質」分子間的作用力，因此溶液的體積就有了加成性，溶液愈稀薄愈符合理想溶液的條件。

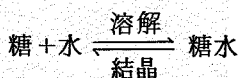
一般的實際溶液，多屬非理想溶液，因其成分在混合過程中發生放熱或吸熱現象，亦即混合後分子間的引力不等於其單獨存在時的引力。非理想溶液並不遵循拉午耳定律。

5.4 溶解度

雖然許多物質，能以任何比率混合成均勻溶液，例如水和酒精，但是通常溶劑對於溶解溶質的量有一定的限度。在一杯水中加入糖少許，糖即溶解，若再加入糖，溶液的濃度逐漸增大，一直加到某一程度，糖便不再溶解，達到飽和，此時雖再加入糖，溶液的濃度始終不變。這種在一定溫度時，溶液含有其所能溶解溶質達最大量時稱為飽和溶液 (Saturated solution)。

當糖的晶體放入水中，糖分子離開晶體表面進入水中，此即為溶解。在水中的糖分子像水分子一樣可以自由運動，由於這種運動，有些糖分子會碰撞到未溶解的晶體表面，並且被吸引回到晶體表面上而析出，此即為結晶或沉澱。

糖溶解於水中和重新結晶出來是同時進行的。最初，糖剛放入水中，水中糖分子很少，因此糖溶解的速率比重新結晶出來的速率大，使得溶液中糖的濃度逐漸增大。由於糖的濃度增大，糖分子重新結晶出來的速率也跟著增大。當溶解的速率和結晶的速率相等時就到達了**平衡**。此時，雖然溶液中溶質的數目不再改變，但是溶解和結晶仍然進行著，只是速率相等而已，可說達到一種動態平衡。在化學方程式中可用兩條等長的反向半箭頭，來表示兩個相反方向的進行速率相等。



爲了證明飽和溶液的動態平衡，在飽和的冰糖溶液中放入一些小顆粒冰糖，如圖 5-3。經過一段時間後，冰糖的形狀改變了，由小顆粒變爲較大塊冰糖。爲什麼會有如此的改變？這是因爲水中的冰糖分子和晶體中的冰糖分子相互交換的緣故。

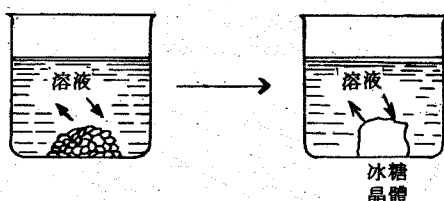


圖 5-3 溶液的動態平衡

飽和溶液中所含溶質的量，稱爲該溶質在某一溫度時的**溶解度**，如 20℃ 時，水 100 克可溶解氯化鈉 (NaCl) 37 克，其在水中的溶解度約爲 6 M，在乙醇中的溶解度爲 0.009 M；硝酸銀 (AgNO₃) 在水中的溶解度爲 5 M，而氯化銀 (AgCl) 在水中的溶解度僅爲 10⁻⁵ M。

因爲不同物質的溶解度大小懸殊，習慣上將溶解度大於 0.1 M 稱爲**可溶**；溶解度介於 10⁻¹ 與 10⁻⁴ M 稱爲**微溶**；溶解度低於 10⁻⁴ M，稱爲**不溶**。

濃度比飽和溶液小的溶液，稱爲**未飽和溶液**；而濃度比飽和溶液大的，稱爲**過飽和溶液** (Supersaturated solution)。過飽和溶液通常可由下述方法來製備。首先把溶質加入溶劑中，在比較高的溫度時配成飽和溶液，(此溶質在高溫時的溶解度比在低溫時大)，若飽和溶液中有未溶的溶質，則先過濾除去，然後將此飽和溶液冷卻，冷卻時應避免震動並且防止固態的溶質或其他物質進入溶液中，以免溶液出現結晶。糖、醋酸鈉等均可用這種方法得到過飽和溶液。

過飽和爲一種不穩定狀態，若在過飽和溶液中加入一些微小的晶體當作「晶種 (Seed)」(通常爲溶質，但有時其他物質亦可)，則過飽和溶液即結晶出來而變爲飽和溶液。如圖 5-4，在醋酸鈉的過飽和溶液中，放入一顆醋酸鈉當種子，則過量溶解的醋酸鈉，結晶而出，最後整個溶液變爲飽和溶液。

影響溶解度的因素主要決定於溶質和溶劑的本性，也與溫度和壓力有關，分述如下：

(1) 溶質和溶劑的本性 如酒精易溶於水，四氯化碳却難溶於水；碘在水中的溶解度不大，但在酒精中的溶解度却相當大。

(2) 溫度 固體的溶解度大部分隨溫度的升高而增大，如圖 5-5。氣體的溶解度則隨溫度升高而減低，如表 5-1 所示。固體化合物的溶解度曲線，除了硫酸鈉 Na₂SO₄ 和硫酸銻 Ce₂(SO₄)₃ 外，溶解度隨溫度升高而增大。而氯化鈉的溶解度隨溫度的升高，變化不大。

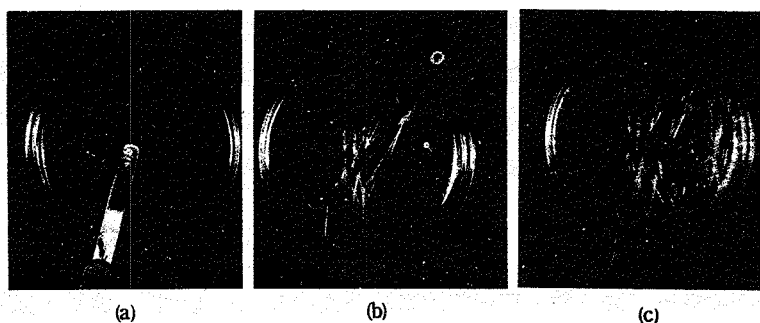


圖 5-4 利用晶體種子使過飽和溶液結晶的過程

(a)加入晶體種子

(b)針狀醋酸鈉結晶出來

(c)過量溶解的醋酸鈉全部析出溶液變為飽和溶液

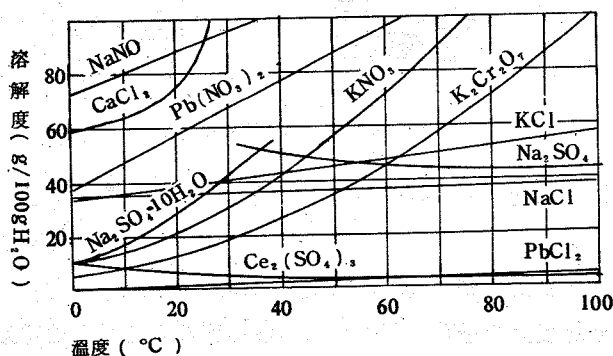


圖 5-5 物質的溶解度曲線

表 5-1 氣體的溶解度。在一大氣壓，以 1 毫升的水中可溶氣體的毫升數 (S.T.P) 來表示

溫度(°C)	氮	氯化氫	二氧化碳	氫	氧	氮
0	1176	507	1.71	0.021	0.049	0.024
20	702	442	0.88	0.018	0.031	0.015
40		386	0.53	0.016	0.023	0.012
60		339	0.36	0.016	0.019	0.010
80				0.016	0.018	0.0096
100				0.016	0.017	0.0095

(3) 壓力 壓力對固體或液體的溶解度影響甚小，但對氣體的溶解度影響很大。雖然氣體的溶解度，有時在一定壓力下改變溫度以量之，如表 5-1。但通常係在一定溫度時測定其不同壓力下的溶解度。圖 5-6 示二氧化碳等氣體在水 100 克中的溶解度與壓力的關係。可見溫度不變時，溶解於一定量溶劑中的氣體質量與其平衡存在的氣體壓力成正比，此種關係稱為亨利定律 (Henry's law)，可用

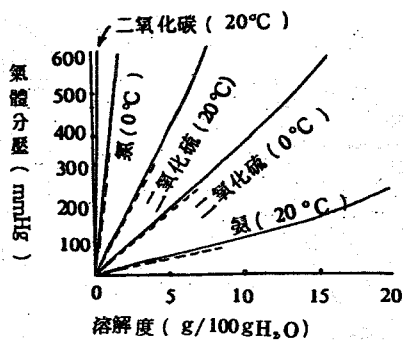


圖 5-6 氣體溶解度與壓力的關係

下式表示：

$$m = kp \quad (5-8)$$

上式為一直線方程式，相當於圖 5-6 中，濃度小的部分（點線）。 m 為溶解於一定量溶劑中氣體的質量， p 為氣體的壓力，若為混合氣體，則為該氣體的分壓， k 為比例常數。

亨利定律可用圖 5-7 來說明，左邊的容器中氧的分壓為右邊容器中氧的分壓的 5 倍，所以溶解在左邊溶液內的氧為右邊的 5 倍。

常見的氣體，其溶解度如表 5-1，由表中可看出氨和氯化氫的溶解度特別大，這是因為氨和氯化氫與水起反應，所以亨利定律並不適用。

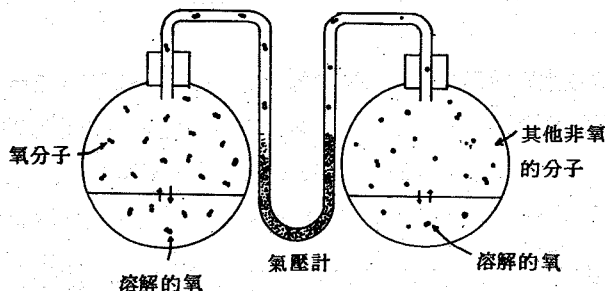


圖 5-7 亨利定律的說明圖

5.5 溶液的沸點和凝固點

一般的蒸發只是表面現象而已。但當加熱液體時，可使液體從液體內產生氣泡，上升至液面而逸出，這種現象稱為**沸騰**，這溫度稱為該液體的**沸點**。這時氣泡內的壓力等於該溫度時液體的蒸氣壓。在沸點時，液體的蒸氣壓恰與大氣壓力相等，否則不能在液體內形成氣泡，同時氣泡亦不能上升到液面。在一大氣壓（760mmHg）時，水在 100°C 沸騰，這溫度為水的正常沸點。任何液體的正常沸點是其蒸氣壓恰等於一大氣壓（760mmHg）時的溫度。沸點隨外界壓力而定。當大氣壓力增大時，液體的沸點升高；大氣壓力降低時，液體的沸點亦降低。例如：大氣壓力為 750mmHg 時（在高山上

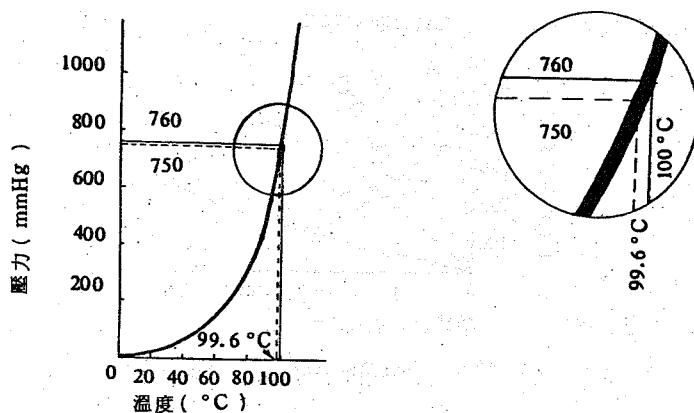


圖 5-8 純水的飽和蒸氣壓曲線

或颱風來臨前)，水在 99.6°C 就可沸騰，如圖 5-8 所示，但大氣壓力超過 760 mmHg 時，水的沸點就超過 100°C ，使用壓力鍋較易煮熟食物，就是這個道理。雖然大氣壓力隨時隨地而不同，但在地球表面上都很接近 760 mmHg ，因此「正常沸點」常被簡稱為沸點。

5.5.1 溶液的沸點上升

水中溶有蔗糖或鹽等不揮發性物質時，這溶液的沸點便較純水的沸點高。液體的沸點是其飽和蒸氣壓和外界大氣壓力相等時的溫度，因此溶劑中溶有非揮發性溶質時，溶液所含溶質的量愈多，其沸點便愈高，如圖 5-9 所示。

例如圖 5-9 右上角的放大圖所示， 1 m 水溶液的沸點為 100.52°C ， 2 m 溶液的沸點為 101.04°C 。在非電解質又非揮發性物質的稀薄溶液裏，只要溶於一定量溶劑的溶質莫耳數相等，不管這溶質是什麼，其沸點上升的度數均相等。例如在 1000 克 水中溶解蔗糖 34.23 克 (0.100 莫耳) 所成的溶液與 1000 克 水中溶解葡萄糖 18.00 克 (0.100 莫耳) 所成的溶液，兩者沸點相等，而比純水的

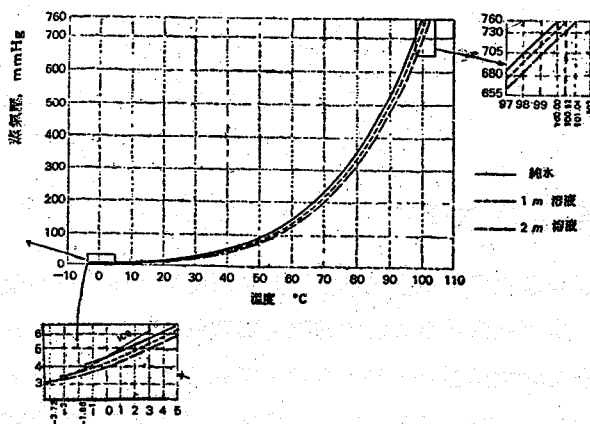


圖 5-9 溶液的沸點上升及凝固點下降

沸點高 0.052°C 。由實驗結果可知，溶液沸點上升的度數 (ΔT_b) 與重量莫耳濃度 m 成正比。即

$$\Delta T_b = K_b m \quad (5-9)$$

式中比例常數 K_b 為 1m 溶液時上升的度數，稱為**莫耳沸點上升常數**，式 5-9 只適用於非揮發性的非電解質的稀薄溶液。不同的溶劑，其莫耳沸點上升常數不同，常用溶劑的莫耳沸點上升常數如表 5-2。

表 5-2 常見物質的正常沸點及莫耳沸點上升常數

溶	劑	正常沸點 ($^{\circ}\text{C}$)	K_b ($^{\circ}\text{C}/\text{m}$)
	苯	80.9	2.53
溴	苯	156.2	6.26
二	硫 化 碳	46.3	2.34
四	氯 化 碳	76.8	5.03
乙	醇	78.4	1.22
環	己 烷	80.7	2.75
甲	苯	110.6	3.33
	水	100.0	0.52

【例 5-4】 尿素 (分子量為 60.06 克/莫耳) 1.00 克溶解於水 50.0 克中，試求在 1 大氣壓下，溶液的沸點。

【解】

$$\text{尿素的莫耳數} = \frac{1.00(\text{g})}{60.06(\text{g/mol})} = 0.0167 \text{ mol}$$

$$\text{重量莫耳濃度} = \frac{0.0167(\text{mol})}{\frac{50.0(\text{g})}{1000(\text{g/kg})}} = 0.334 \text{ m}$$

$$\Delta T_b = K_b m = 0.52 (^{\circ}\text{C}/\text{m}) \times 0.334 (\text{m}) = 0.17^{\circ}\text{C}$$

$$T = 100(^{\circ}\text{C}) + 0.17(^{\circ}\text{C}) = 100.17^{\circ}\text{C}$$

5.5.2 溶液的凝固點下降

糖溶於水而成糖水後，冷卻至 0°C 時，不見結冰，但在較低的溫度結冰。取硬試管 3 支，各盛蒸餾水 10 克，分別加入葡萄糖 0.3 、 0.6 、 0.9 克，其濃度相當於水 1000 克中溶有葡萄糖 30 克、 60 克、 90 克。等葡萄糖完全溶解後，分別測其凝固點得 -0.31 、 -0.62 、 -0.93°C ，將所得數據以凝固點對濃度作圖得一直線，如圖 5-10 中的直線 a。改以乳酸、尿素為溶質，分別作類似實驗。作圖得如圖 5-10 中的 b 與 c，二條直線。就各溶質而言，凝固點下降與各溶質的濃度成正比。但如將濃度換算成重量莫耳濃度重新作圖，如圖 5-11 則為一條直線。葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、乳酸 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 、尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 的分子量分別為 180 、 90 、 60 克/莫耳。於水 100 克中溶有 0.100 莫耳溶質的溶液，只要是非電解質的非揮發性溶質均在 -1.86°C 凝固，與溶質的種類無關。由此可見溶液凝固點降

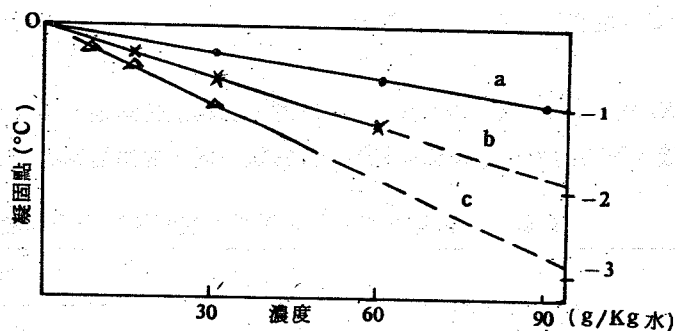


圖 5-10 凝固點下降與濃度的關係

• 葡萄糖水溶液
× 乳酸水溶液
△ 尿素水溶液

低的度數是與溶劑中所溶解物質的莫耳數成正比而與物質的種類無關。即

$$\Delta T_f = K_f m \quad (5-10)$$

實驗結果表示，任何非揮發性的非電解質 1 莫耳 (6.02×10^{23} 分子) 溶於水 1000 克時，凝固點都降低 1.86°C ；亦即此溶液在 -1.86°C 時才開始結冰。如果有 0.5 莫耳 (3.01×10^{23} 分子) 溶解於水 1000 克時，凝固點將降低 0.93°C (即 $1.86^\circ\text{C} \times 0.5$)；同理，當 2 莫耳溶於水 1000 克時，降低的量為 3.72°C (即 $1.86^\circ\text{C} \times 2$)。

在溶劑 1000 克中，溶解非電解質 1 莫耳時

的凝固點下降的度數叫做該溶劑的**莫耳凝固點下降常數**，通常以 K_f 表示。各溶劑都有其特定的莫耳凝固點下降常數，普通常用溶劑的莫耳凝固點下降常數如表 5-3。

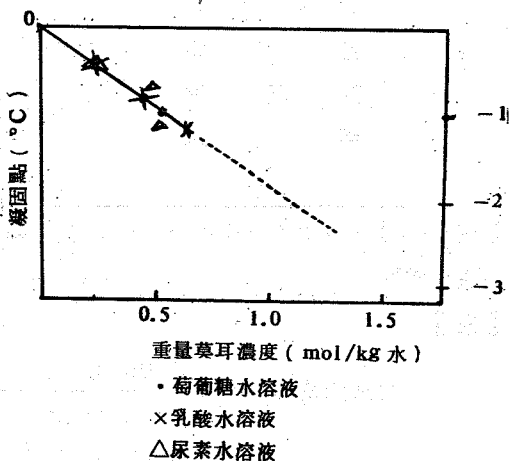


圖 5-11 凝固點下降與重量莫耳濃度的關係

表 5-3 常見溶劑的正常凝固點與其 K_f 值

溶 劑	正常凝固點 ($^\circ\text{C}$)	K_f ($^\circ\text{C}/m$)
水	0.00	1.86
苯	5.48	5.08
二 溴 乙 烷	9.97	11.80
萘	80.20	6.90
環 己 烷	6.50	20.20
樟 腦	176.00	37.70
環 己 醇	24.00	41.60

【例 5-5】 試求乙二醇 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ 3.88 克，溶於水 50.0 克所成溶液的凝固點。

【解】

$$\text{乙二醇莫耳數} = \frac{3.88 (\text{g})}{62.0 (\text{g/mol})} = 0.0625 \text{ mol}$$

$$\text{重量莫耳濃度} = \frac{0.0625 (\text{mol})}{\frac{50.0 (\text{g})}{1000 (\text{g/kg})}} = 1.25 \text{ m}$$

$$\Delta T_f = K_f m = 1.86 (^\circ\text{C/m}) \times 1.25 (\text{m}) = 2.32^\circ\text{C}$$

此溶液的凝固點為 -2.32°C

5.6 滲透壓

動植物體中有許多薄膜，對於不同物質的通過具有選擇性，即有些物質可通過，有些物質不能通過，如膀胱、腸衣等；又硝化纖維或亞鐵氰化銅所製成的薄膜也有這種性質，具有這種性質的薄膜稱為半透膜。如果純水與糖水溶液間以半透膜隔開，水能夠從半透膜移到溶液中。這種對不同物質通過具有選擇性，允許溶劑通過半透膜進入較濃溶液的現象稱為滲透作用。

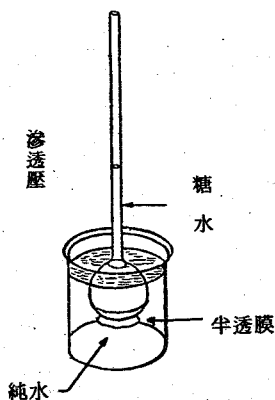


圖 5-12 滲透作用

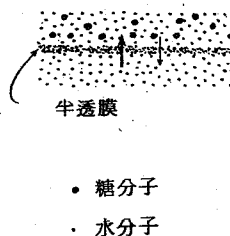


圖 5-13 在半透膜兩邊水分子穿透半透膜的速率不同。

取長頸漏斗一支，以半透膜（如動物膀胱、硝化纖維素膜、牛皮紙等只能透過溶劑分子的膜）包緊漏斗口，漏斗內放糖液，倒放在純水中，如圖 5-12，則見漏斗內糖液面逐漸升高，到某一高度才停止。此時糖液面的高度與純水面高度的差稱為滲透壓。這是因為在半透膜兩邊單位面積分佈的水分子數不相等。在同一時間內，糖液內的水分子穿過半透膜進入純水的數目比水分子從純水進入糖液為少。換言之，滲透作用乃是因為水分子從純水一邊擴散到溶液的速率較溶液中的水分子從溶液擴散到純水的速率為快而引起的，如圖 5-13 所示，以致糖水液面升高、漏斗內容液體積增加、糖水濃度逐漸變稀。

爲阻止溶劑經由半透膜進入溶液所需加於溶液的壓力等於滲透壓。滲透壓可以由實驗測得，如圖5-14，在一不銹鋼容器中，以半透膜隔開成兩個區域，並加裝一個壓力計及一個壓力活塞。在有壓力計和活塞的一邊裝入溶液，另一邊放入純溶劑。爲了保持溶液體積一定，所加的壓力就是溶液的滲透壓，可以由壓力計讀出。

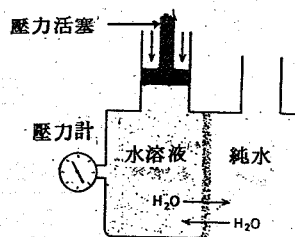


圖 5-14 測滲透壓裝置

在稀薄溶液，滲透壓的大小 π 與溶質的莫耳數 n 和絕對溫度 T 成正比，與溶液的體積 V 成反比，而與溶質和溶劑的種類無關。此種關係與理想氣體的狀態方程式 $PV = nRT$ 所表示的很相似，也可以用式子表示：

$$\pi V = nRT \quad (5-11)$$

其比例常數也等於氣體常數 R 。因此如同在理想氣體，由氣體的壓力、體積、質量、溫度可求氣體的分子量，可由溶液的滲透壓、溶液的體積、溶質的質量 w 、溶液的溫度，求得溶質的分子量 M 。即

$$\pi V = \frac{w}{M} RT \quad (5-12)$$

$$\therefore M = \frac{wRT}{\pi V} \quad (5-13)$$

【例5-6】蔗糖34.2毫克溶於水後，在20℃時配成100.0毫升，試求此蔗糖溶液在20℃時的滲透壓。

【解】

$$\begin{aligned} \pi V &= \frac{w}{M} RT \\ \pi &= \frac{w}{VM} RT \\ &= \frac{34.2 \times 10^{-3} (\text{g})}{0.1000 (\text{L}) \times 342 (\text{g/mol})} \times 0.0820 (\text{L-atm/K-mol}) \times 293 (\text{°K}) \\ &= 0.0240 \text{ atm} \end{aligned}$$

滲透作用對生物極爲重要。利用滲透作用能夠使水分傳送到生物體的每一個細胞。細胞膜是一種半透膜，可使水分進出。生物體的細胞膜也容許某些溶質滲透，因此可使養分與廢料通過。細胞膜的滲透作用具有選擇性，而與溶質粒子大小無關，例如小的鎂離子不能透過腸壁管，但較大的葡萄糖分子却可通過。

靜脈注射時必須考慮滲透壓。血液的平均滲透壓約爲7.7大氣壓（剛吃飽時較高，然後會降低），如果溶液中有紅血球，而這溶液的滲透壓較平常血液的滲透壓高時，水分將從紅血球滲透出去，到浮懸物沉下爲止。如果把血球放在比血球滲透壓低的溶液時，血球可吸收水分到血球破裂爲止。因此，打針的溶液必須調整（以食鹽水爲主）到其滲透壓（濃度）與血液相等時，才可以使用。

5.7 電解質的溶液

有的物質，如氯化鈉，在固態時為電的不良導體，可是將氯化鈉加熱到熔點以上或溶解於水時，均能導電。在熔化狀態或水溶液時能夠導電的物質，叫做**電解質**；而不能導電的物質叫做**非電解質**。圖 5-15 可試驗一種化合物是否為電解質。在電解槽中放置兩片不相接觸的金屬為電極，並在導線上接上一個燈泡（或安培計），如果某物質的水溶液能導電，可使燈泡發亮（或安培計指針偏轉），則此物質為電解質，反之，則為非電解質。

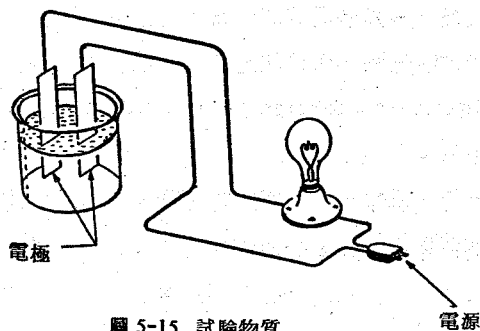
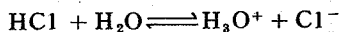


圖 5-15 試驗物質
導電裝置

如果電解槽內裝的是純水，燈泡不亮；改裝以氯化鈉、氯化氫或氫氧化鈉等的水溶液時，燈泡即亮。純水是非電解質；氯化鈉、氯化氫、氫氧化鈉等的水溶液為電解質。如果把糖、酒精或甘油的水溶液放在電解槽中，燈泡不亮，因此，糖、酒精、甘油等的水溶液都是非電解質。

為什麼有些物質在熔融態或水溶液時會導電而有些物質不導電呢？其原因為會導電的物質在熔融態或溶液時有可移動的離子，因此構成通路而導電。電解質可分離子化合物及極性共價化合物兩種。離子化合物由離子構成，在固體的結晶裏，其基本結構乃是帶電荷的粒子（即離子）。離子化合物，在固態時不導電的原因，是因為離子化合物必須熔化成液體或溶解於溶劑後，離子才能移動。在離子化合物的水溶液中，水是供給離子能夠移動的溶劑；在熔融態的氯化鈉中，氯離子和鈉離子能自由移動，因此是電的良導體。

極性共價化合物的整個分子是電中性的粒子。例如純的液態氯化氫（ HCl ）、純的液態氨（ NH_3 ）、純的醋酸（ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ）純水等都是電的不良導體。如果將氯化氫溶於水，其溶液為電的良導體；但將氯化氫溶於苯中所成的溶液却不導電。為什麼會有不同的現象發生呢？原因為共價的氯化氫分子在水溶液中能夠生成離子，但在苯溶液中不能生成離子。氯化氫在水中能生成離子是由於氯化氫分子和水分子起化學反應的結果，其反應為：

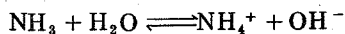


氯化氫的水溶液，叫做氫氯酸，俗名叫做鹽酸，氯化氫與水反應幾乎完全進行，溶液中極大部分以離子存在。

醋酸溶於水也能導電，反應為：



氨與水反應生成銨離子(NH_4^+)和氫氧離子：



氨水有時稱為氫氧化銨(NH_4OH)。醋酸和氨在水中只有小部分解離，在溶液中以分子狀態存在的較多。

離子化合物的水溶液及一些共價化合物(如氯化氫)的水溶液，在溶液中完全或大部分以離子存在，這些化合物稱為強電解質。醋酸和氨等共價化合物的水溶液導電度不大，稱為弱電解質，因為這一類的化合物在水中只解離出少數的離子。

常見的電解質有酸、鹼與鹽。鹽類多為強電解質；但酸和鹼有的是強電解質，有的是弱電解質。

溶液的有些性質與溶質的本性無關，而只決定於溶液的濃度，亦即只依溶質的粒子數目而定，這種性質叫做**依數性質**(Colligative properties)，例如蒸氣壓降低、沸點上升、凝固點下降、滲透壓等性質均只決定於溶質的數目。

在稀薄溶液中，蒸氣壓降低、沸點上升、凝固點下降、滲透壓等均與溶質的粒子數目成正比，因此電解質溶液對這些性質的影響要比非電解質溶液來得大。因為1莫耳糖溶於水只能產生1莫耳的糖分子擊布於水中；而1莫耳氯化鈉溶於水却有2莫耳的離子；1莫耳的氯化鈣溶於水中有3莫耳的離子。

非電解質1莫耳含有 6.02×10^{23} 個分子，可是在電解質則不同，1莫耳的氯化鈉(58.5克)並不是含有 6.02×10^{23} 個 NaCl 分子，而是含有 6.02×10^{23} 個鈉離子和 6.02×10^{23} 個氯離子，表5-4表示1莫耳離子化合物中所含的粒子數目。

表 5-4 電解質 1 莫耳的粒子數

化 學 式	式 中 的 離 子	分 子 量	一莫耳所含的粒子數
NaCl	Na^+, Cl^-	58.5	$2 \times 6.02 \times 10^{23}$
KNO_3	$\text{K}^+, \text{NO}_3^-$	101.0	$2 \times 6.02 \times 10^{23}$
CaCl_2	$\text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{Cl}^-$	111.0	$3 \times 6.02 \times 10^{23}$
Na_2SO_4	$\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$	142.0	$3 \times 6.02 \times 10^{23}$
AlF_3	$\text{Al}^{3+}, \text{F}^-, \text{F}^-, \text{F}^-$	84.0	$4 \times 6.02 \times 10^{23}$

當1莫耳的電解質溶於水1000克中時，沸點上升或凝固點下降的度數並不是 0.52°C 或 1.86°C 實際的數據通常比這些值大，在 CaCl_2 中約為三倍。例如0.100 m的 NaCl 在 -0.343°C 凝固，而0.100 m糖水溶液在 -0.186°C 時凝固，因此， NaCl 的凝固點下降為糖的 $0.343/0.186 = 1.87$ 倍。表5-5為實際測定的電解質凝固點下降度數與同濃度非電解質凝固點下降度數的比較。由表可知，溶液愈稀比例愈大，而愈趨近於每一化學式中所含離子的數目。

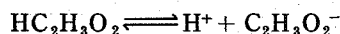
為什麼溶液愈濃比例愈小，而溶液愈稀比例愈大呢？這理由可用離子間的吸引力來解釋。在較濃的溶液中，正負電荷的離子比較靠近，具有較強的吸引力互相吸引，因此不能以單獨的粒子存在來影響溶液的依數性質。在稀溶液中，各離子間距離較大，其相互間的吸引力較小，因此能夠以單獨的粒

表 5-5 電解質與非電解質溶液凝固點下降的比較

電 解 質 離子化合物	在同濃度時電解質的 ΔT_f 與非電解質 ΔT_f 值之比				化學式中 的離子數
	0.10 m	0.050 m	0.010 m	0.0050 m	
NaCl	1.87	1.89	1.93	1.94	2
KCl	1.86	1.88	1.94	1.96	2
MgSO ₄	1.42	1.43	1.62	1.69	2
K ₂ SO ₄	2.46	2.57	2.77	2.86	3

子來影響水的蒸氣壓。

氯化氫或純醋酸等極性共價化合物溶於水中，變為電的導體。但不能由其化學式來推測 1 莫耳溶於水後，可生成多少莫耳的粒子。要知道 1 莫耳的共價化合物溶於水後可生成多少莫耳的溶質粒子，必須先知道其解離度。例如，已知 1.00 m 醋酸的電離度為 1.00 % 時，則在水 1000 克中所含溶質的粒子數為：



$$1.00 - 0.01 = 0.99 \quad 0.01 \quad 0.01$$

溶液中有 0.99 莫耳的 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 分子、0.01 莫耳的 H^+ 和 0.01 莫耳 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 的離子。因此 1000 克水中所含溶質的粒子數為

$$\begin{aligned} & 0.99 (\text{mol}) + 0.01 (\text{mol}) + 0.01 (\text{mol}) \\ &= 1.01 \text{mol} \\ &= 6.08 \times 10^{23} \text{ 個溶質粒子} \end{aligned}$$

習 題

1. 解釋下列名詞：

(1) 溶劑 (2) 溶質 (3) 飽和溶液 (4) 晶體 (Seeding) (5) 溶解度 (6) 凝固點下降常數 (7) 電解質 (8) 溶液的蒸氣壓 (9) 滲透壓 (10) 依數性質

2. 舉出氣態溶液、液態溶液、固態溶液的例子各三種。

3. 說明真溶液和膠質溶液最基本的不同點。

4. 寫出下列濃度的單位：

(1) 莫耳濃度 (2) 莫耳分率 (3) 重量莫耳濃度

5. 寫出下列水溶液的配製方法：

(1) 硝酸鉛 1.00 M 溶液 1.00 升

(2) 氯化銨 0.500 M 溶液 2.00 升

(3) 鉻酸鉀 2.00 M 溶液 0.500 升

6. 重量百分率 13.0 % 的硫酸溶液比重為 1.09，求

(1) 莫耳濃度

(2) 莫耳分率

(3) 重量莫耳濃度

7. 使用表 5-6

a. 計算

(1) 濃氨水 240 克中， NH_3 的克數。

(2) 稀硝酸 10.0 毫升中， HNO_3 的克數。

b. 配製

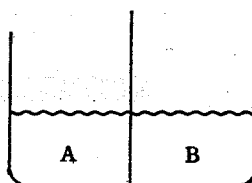
濃度為 6.0 M 硫酸 200 毫升。

表 5-6 實驗室中常用的酸鹼濃度

名	稱	莫耳濃度	重量百分率 (%)	密度 (克 / 毫升)
HCl	濃	12	36	1.18
	稀	6	20	1.10
HNO_3	濃	6	72	1.42
	稀	6	32	1.19
H_2SO_4	濃	18	96	1.84
	稀	3	25	1.18
NH_3	濃	15	28	0.90
	稀	6	11	0.96

8. 苯 (C_6H_6) 500 克加入甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 500 克中，求苯和甲苯的莫耳分率。
9. 水溶液 100 克含有氯化鈉 10.0 克，此溶液密度為 1.071 克 / 毫升。試求氯化鈉的莫耳濃度和重量莫耳濃度。
10. 在 25°C 時，純水的蒸氣壓為 23.67 毫米汞柱，試求葡萄糖 100.0 克加入水 100.0 克後，糖水溶液的蒸氣壓。
11. 已知苯在 50°C 時的蒸氣壓為 268 毫米汞柱；二氯乙烷為 236 毫米汞柱。在 50°C 時苯 100 克和二氯乙烷 200 克混合，假設其溶液為理想溶液，求(1)苯和二氯乙烷的莫耳分率，(2)溶液中苯和二氯乙烷的蒸氣壓，(3)溶液的總蒸氣壓。
12. 怎樣辨別某一溶液是未飽和溶液、飽和溶液或過飽和溶液。
13. 如果天空上有過飽和水蒸氣存在時，可在天空上散佈碘化銀與乾冰，使過飽和水蒸氣凝結成水而下降，此即人造雨的原理。試問加入碘化銀有何作用。
14. 在 20°C 1 大氣壓時，氧在水中的溶解度為 1.38×10^{-3} 莫耳 / 升，試求在 20°C 和 0.21 大氣壓時，氧在水中的溶解度。
15. 溫度 100°C 以上時有液態水存在嗎？試解釋之。
16. 尿素 2.60 克溶在水 50.0 克中，在 1 大氣壓時，求該溶液的沸點和凝固點。

17. 在苯 10 克中加入某有機物質 1.0 克時，苯的凝固點下降 2.56°C ，試求此物質的分子量。
18. 在水溶液 1.00 升中含有糖 7.18 克 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)，試求該溶液在 20°C 時的滲透壓。
19. 容器中以半透膜分成 A、B 兩個區域，如下圖。若裝入下表中的水溶液時，判斷那一區域的溶液將會升高，為什麼？



溶液 A 溶液 B

- (1) 10% 蔗糖 1% 葡萄糖
 (2) 10% NaCl 10% NaI
 (3) 0.5 M BaI_2 0.5 M 尿素
 (4) 1.0 M NaCl 1.0 M Na_2SO_4

20. 硫酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 溶於水，形成含有銨離子 (NH_4^+) 和硫酸根離子 (SO_4^{2-}) 的溶液。

(1) 寫出此離子固體溶於水的化學方程式。

(2) 硫酸銨 1.32 克溶入水中，稀釋成水溶液 0.500 升，試計算其 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的濃度。 □

科教簡訊

教育部召開專科學校以上及高職科學教育與科學人才培育檢討會

教育部於八月廿七日下午召開七十一年度專科學校以上及高職科學教育與科學人才培育檢討會，會中獲得下列結論：

(一) 培育高級科技人才為發展科技之重要關鍵，除延覽國外人才回國服務之外，最根本辦法為改進大學研究所博士班，擬定整體計畫選擇重點學科充實師資、設備，提高研究生獎助學金，使優秀研究生留在國內進修與服務。

(二) 大專學校基礎科學為發展科學技術之基礎，為鼓勵優秀學生重視並選讀基礎科學，教育部應擬訂鼓勵辦法。

(三) 加強科技師資在職進修，除現行辦法如遴派教師赴國外考察，在師大、師院參加研習外，

並應在工廠及研究機構從事實地考察及參與，以吸取實務經驗。

(四) 各類職業學校課程應先擬訂確切目標，採用能力本位原則，編製適合各類職業工作需要，適合學生程度之課程教材。

(五) 中等以上學校課程應增加資訊科學一科，並即參考最新資料，從速擬訂課程標準。

(六) 各級學校應根據科技學科教學及實習需要，充實設備，避免不必要之浪費，尤應妥為管理，善予使用，以提高教學研究效果。

(七) 為供應科學技術所需儀器，及提供最新採購資料，應請教育部、廳、局與國科會精密儀器中心，會商研擬具體可行辦法。