

溶液： 由两种或两种以上纯物质混合形成的**均匀而稳定的分散体系**。（由两种或两种以上物质以分子或离子的形式互相分散而形成的均匀混合物。）

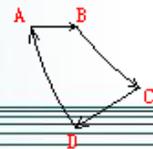
★ 气态溶液

★ 固态溶液

★ 液态溶液（气 - 液 固 - 液 液 - 液）

溶质 — 量少的一种物质

溶剂 — 量多的一种物质



1. 表示浓度的几种方法

浓度: 溶质和溶剂的相对量

a. 质量分数

$$\frac{W_{\text{质}}}{W_{\text{质}} + W_{\text{剂}}} \times 100\%$$

b. 物质的量分数 (摩尔分数)

$$X_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} \quad X_{\text{质}} + X_{\text{剂}} = 1$$

c. 质量摩尔浓度

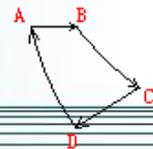
$$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$b_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{1000 \text{g 溶剂}}$$

d. 物质的量浓度 (体积摩尔浓度)

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{1.00 \text{L 溶液}}$$

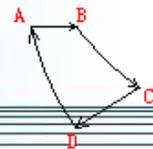


浓度之间的换算

$$\rho = m/V \quad (\text{kg/dm}^3) \quad n = m/M$$



稀溶液：溶剂的体积 = 溶液的体积



例：NaCl的质量分数（质量百分浓度）为26.43%的水溶液， $\rho = 1.20 \text{ g/cm}^3$ ， $M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g/mol}$ ， $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.0 \text{ g/mol}$ ，计算：
 (1) NaCl的质量摩尔浓度。 (2) NaCl的体积摩尔浓度。 (3) NaCl的摩尔分数。

(1) 取100g NaCl水溶液，
 则含NaCl 26.43g

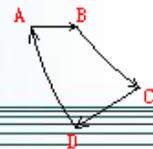
$$b_{\text{NaCl}} = \frac{\frac{26.43}{58.44}}{\frac{100 - 26.43}{1000}} = 6.147 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

(2) 取1 L NaCl水溶液

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{\frac{1000 \times 1.20 \times 26.43\%}{58.44}}{1} = 5.427 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

(3) 取100g NaCl水溶液，
 则含NaCl 26.43g

$$x_{\text{NaCl}} = \frac{\frac{26.43}{58.44}}{\frac{26.43}{58.44} + \frac{100 - 26.43}{18.0}} = 0.09963$$



2. 溶解度 (S) Solubility

a. 固体在液体中的溶解

在一定温度与压力下，一定量饱和溶液中溶质的含量叫溶解度。

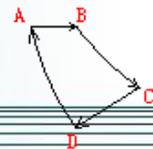
饱和溶液中溶质和溶剂的相对量

表示方法:

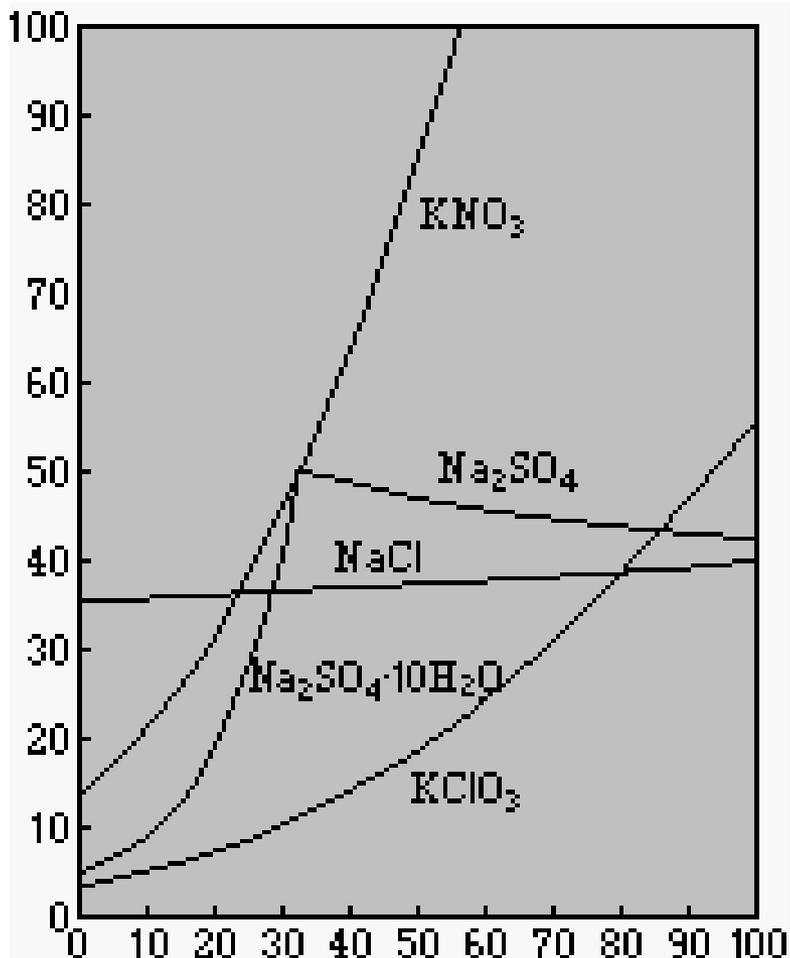
$$\frac{S_{\text{克}}}{100\text{g溶剂}}$$

$$\frac{S_{\text{摩尔}}}{1\text{L饱和溶液}}$$

◆ 含结晶水的物质的溶解度常用 100克水中所含无水盐的克数来表示



溶解度
 $g / 100gH_2O$



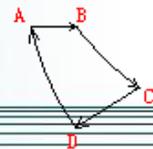
温度对溶解度的影响

应用:

固体的提纯 (NaCl)

T / °C

固体的溶解度曲线



b. 气体在液体中的溶解

在一定温度与压力下被液面上气体所饱和的溶液的浓度。

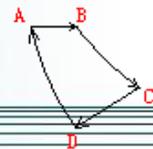
饱和溶液中溶质和溶剂的相对量

$$\frac{\text{mol}}{1\text{kg溶剂}} \quad \text{或} \quad \frac{\text{mol}}{1\text{L溶剂}}$$

$$\frac{V}{1\text{kg溶剂}} \quad \text{或} \quad \frac{V}{1\text{L溶剂}}$$

V: 一般折合成 (0°C, 1atm) 下的体积。或者用气体溶解时的温度和压强下的体积表示。

0°C, 1atm下: 1mol气体 = 22.4 L



3. 影响气体溶解度的因素:

A. 气体本身的性质与结构

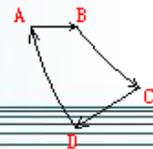
相似相溶；氢键；电离（HCl, NH₃）

B. 温度的影响

所有的气体，溶解度随着温度的升高而减小。如果气体和溶剂不发生反应，则溶解度和温度的关系：

$$\ln \frac{s_2}{s_1} = - \frac{\Delta H_{sol}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta H_{sol} < 0$$



C. 压强的影响

一定温度下，气体的溶解度随着压强的增大而**线性**增加，满足 Henry 定律：

$$c = K_H \times P$$



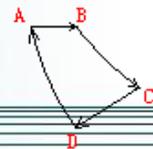
亨利（英国化学家）

P：与溶液中的气体达到溶解平衡时液面上气体的压强，如是混合气体，则**P**为分压。

K：亨利常数，与温度、气体的种类和溶剂的种类有关。这三者都确定，则**K**不变。**K的量纲？浓度有多种表示方法！**

Henry定律的适用范围：

(1) 中等大小的**P** (2) 气体分子与溶剂分子之间不发生反应，包括电离。



亨利定律实质上也是一条描述稀溶液中挥发性溶质的气液相平衡的定律。

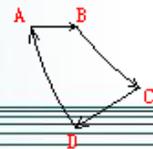
亨利定律可以表述为：一定温度下，当稀溶液中的挥发性溶质和它的蒸气达平衡时，溶质在蒸气相的分压和它在溶液中的浓度（溶解度）之比等于常数

Henry定律的另外几种表达方式：

$$\frac{P}{X} = K_{H,x}$$

$$\frac{P}{c} = K_{H,c}$$

$$\frac{P}{b} = K_{H,b}$$



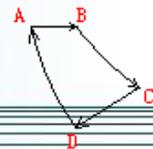
实例：潜水和气体溶解定律

深度 (m)	压力 (atm)
0	1
10	2
40	5



压力影响气体溶解度

- 一旦潜水员从海底浮出水面，溶解在血液和肺囊中的氮气会由于压强的突然降低而迅速释放，引起血管的空气栓塞和肺膜破裂。
- 用溶解度小的氦气代替氮气，制成氦氧混合气（人造空气），供潜水员使用。



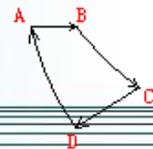
实例：杀人湖

深深地埋在湖床下面的岩浆不断地把二氧化碳泄漏到上面的湖水中。在湖水650英尺（200米）的压力作用下，大量二氧化碳不断溶于湖水。

1986年8月21日的夜里，山体滑坡破坏湖水压力平衡，大量二氧化碳爆炸性溶出水面。所产生的二氧化碳的云层冲向下坡，使1,700多人和数千只的动物窒息而死。在湖下山谷的15英里（24公里）范围内，几乎没有什么动物存活了下来。



尼奥斯湖，西非洲
压力影响气体溶解度



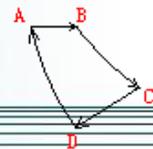
例1：知在101 kPa及20°C时，纯 O₂在水中的溶解度为 $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，相同温度下被101.3kPa空气饱和的水溶液中，O₂的溶解度为多少？已知空气中 O₂的体积百分数为 21%。

解：先求出 20°C时 O₂的 Henry 常数 $K(\text{O}_2)$

$$K = \frac{C_1}{P_1} = \frac{1.38 \times 10^{-3}}{101.3} = 1.362 \times 10^{-5} \text{ (mol/(dm}^3 \cdot \text{kPa))}$$

空气中氧气的分压力为：101.3 kPa × 0.21

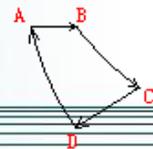
$$C_2 = KP_2 = 1.362 \times 10^{-5} \times 101.3 \times 0.21 = 2.90 \times 10^{-4} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$$



例2. 已知氮气在20°C时的Henry常数为 $4.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (\text{kPa})^{-1}$ ，当氮气的压强为0.5atm时，氮气在水中的体积摩尔浓度为多少？

解：根据Henry常数的单位，必须利用公式 $C = KP$

$$C = KP = 4.1 \times 10^{-6} \times 0.5 \times 101.3 = 2.08 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$



4. 非电解质稀溶液的依数性

- 溶质在溶剂中发生电离的，称为电解质溶液。

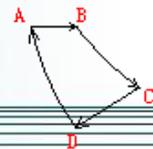
如：强电解质溶液： $\text{NaCl}(\text{aq})$ ；弱电解质溶液： $\text{HAc}(\text{aq})$ 。

- 溶质在溶剂中不发生电离的，称为非电解质溶液。

如：葡萄糖水溶液 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ ；尿素溶液 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{aq})$

- 非电解质（溶质）不具有挥发性。

- 稀溶液：溶质的浓度很小。



稀溶液的依数性:

溶液的物理性质中那些和溶质的本性无关只和单位体积溶液中溶质的粒子数有关。溶剂必须相同!

比如: 0.05mol/kg的葡萄糖水溶液和0.05mol/kg的尿素水溶液的依数性是一样的。

① 蒸气压的下降 (ΔP)

② 沸点升高 (ΔT_f)

③ 凝固点降低 (ΔT_b)

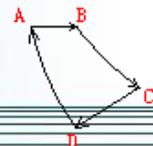
④ 溶液的渗透压 (Π)

✓ 溶质是非电解质

✓ 溶质不挥发

✓ 溶剂挥发

✓ 稀溶液



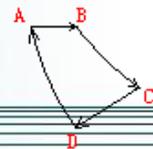
① 蒸气压下降

溶液	纯水	0.5 mol/kg 蔗糖水溶液	1.0 mol/kg 蔗糖水溶液
蒸气压 (25°C)	3.17 kPa	3.14 kPa	3.11 kPa

将不具有挥发性的非电解质溶于某一溶剂时，溶液的蒸气压将比纯溶剂的蒸气压低（为什么？）。纯溶剂蒸汽压与溶液蒸汽压之差，称为溶液的蒸气压下降（ ΔP ）。

溶解过程中几乎没有热效应的溶液，称为理想溶液。

稀溶液中，溶质的量很少，即使溶质分子和溶剂分子之间可能有较强的作用，但因溶液稀，溶液形成时热效应也不显著。故**稀溶液可以近似看作理想溶液**。



Raoult定律:

一定温度下，溶液中各挥发性组分的蒸气压和它们在溶液中的摩尔分数成正比，比例常数就是该温度下纯组分的蒸气压 P^0 ：

$$P_i = P_i^0 \times x_i$$

不具有挥发性的非电解质的稀溶液：

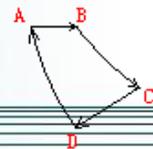
$$P = P^0 \times x_{\text{剂}}$$

P : 溶剂产生的蒸气压（即溶液产生的蒸气压）

P^0 : 纯溶剂的蒸气压

$x_{\text{剂}}$: 稀溶液中溶剂的摩尔分数

$P < P^0$ ($x_{\text{剂}} < 1$)



对于一个两组分的体系（不具有挥发性的非电解质的稀溶液）：

$$P = P^{\circ} \times (1 - x_{\text{质}})$$

$$P = P^{\circ} - P^{\circ} \times x_{\text{质}}$$

$$P^{\circ} - P = P^{\circ} \times x_{\text{质}}$$

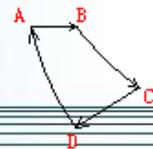


$$\Delta P = P^{\circ} \times x_{\text{质}}$$

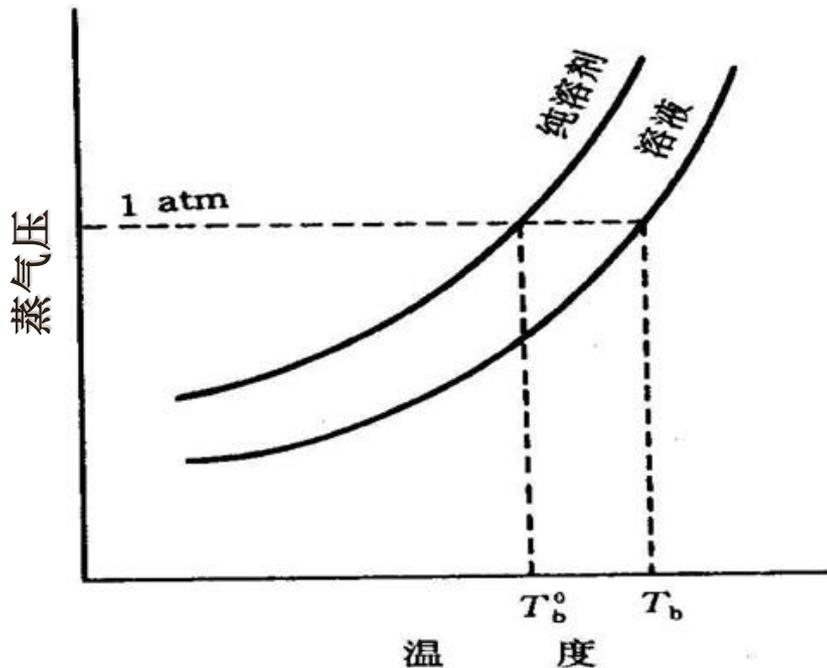
Raoult定律的另一种表示方法

蒸气压的下降与溶液中溶质的摩尔分数成正比。

稀溶液才有上述关系式。但是不管是稀溶液，还是浓溶液，在相同温度下，溶液的蒸气压小于纯溶剂的蒸气压（溶质不具有挥发性）



② 沸点升高



相同的外压下，非电解质（不具有挥发性）溶液的沸点高于纯溶剂的沸点。为什么？

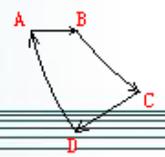
$$T'_b - T_b = K_b \times b_{\text{质}}$$

$$\Delta T_b = K_b \times b_{\text{质}}$$

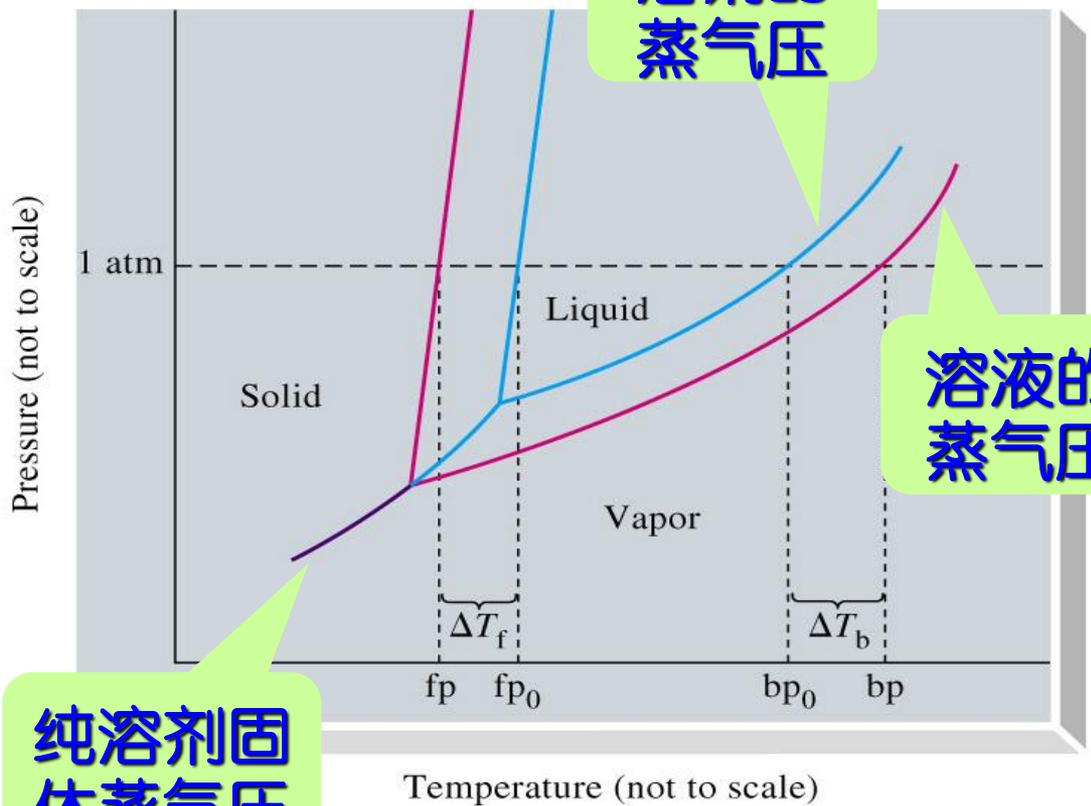
K_b : 溶剂的摩尔沸点上升常数，跟溶剂的种类有关

$b_{\text{质}}$: 溶质的**质量摩尔浓度**，mol/kg

ΔT_b : K 对于非电解质（不具有挥发性）的浓溶液，不遵循上述关系式



③ 凝固点下降

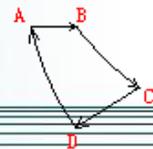


相同的外压下，非电解质（不具有挥发性）溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点。为什么？

$$\Delta T_f = K_f \times b_{\text{质}}$$

K_f : 溶剂的摩尔凝固点下降常数，跟溶剂的种类有关

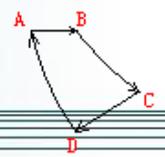
$b_{\text{质}}$: 溶质的质量摩尔浓度，mol/kg



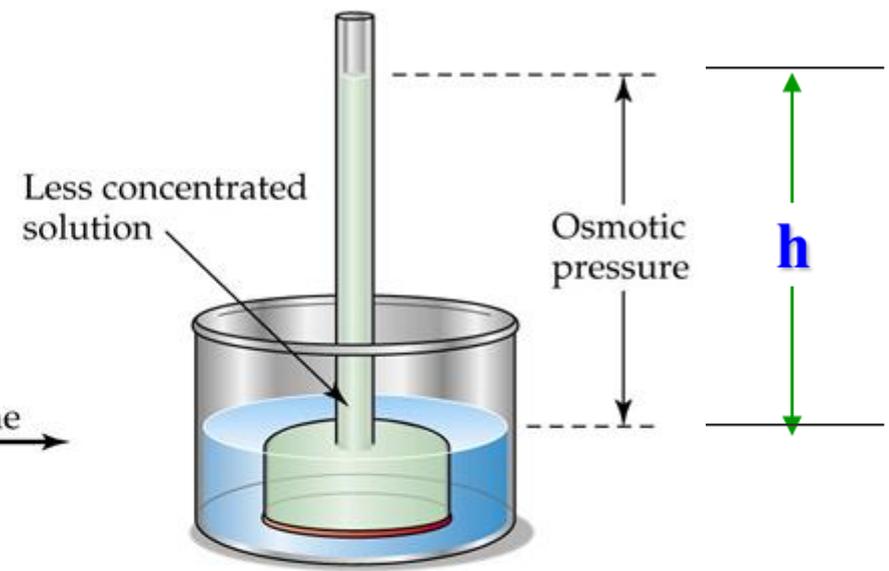
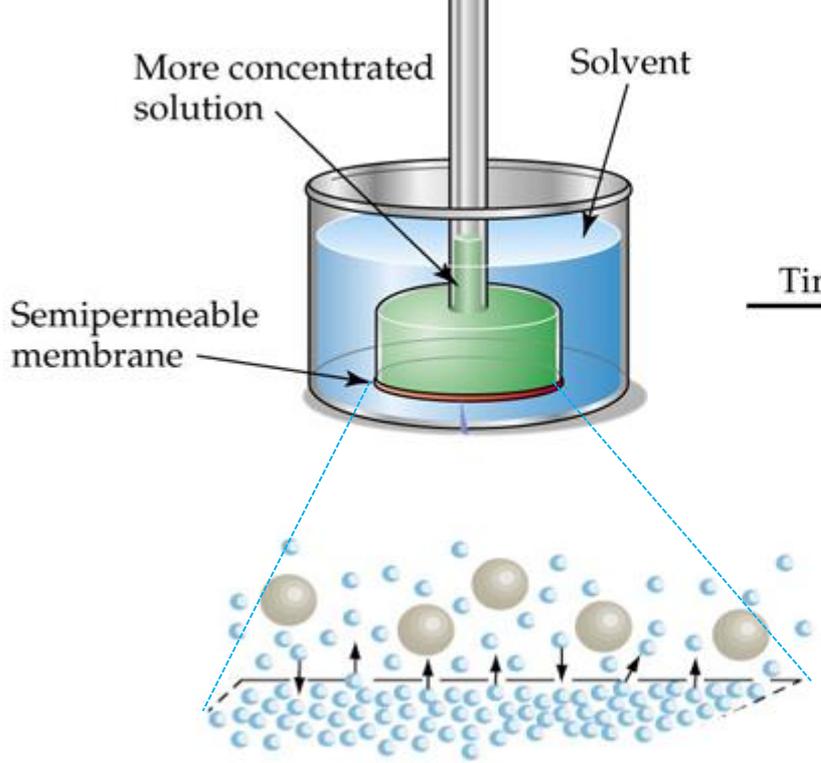
凝固点下降原理的实际应用：

冬天北方跑野外的汽车水箱特别容易结冰，所以常常在水箱中加入一些乙二醇或丙三醇之类的化合物，使水箱中水的凝固点降低；

有机化合物纯不纯的一个指标就是测它的凝固点。



④ 溶液的渗透压: Π

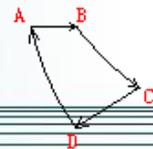


溶液的渗透压(Π) --- 是阻止溶剂向溶液渗透而施加于溶液的外压。

$$\Pi = \rho \cdot h \cdot g$$

ρ :溶液密度 h :柱高 g :重力加速度

微孔很小, 只容许小分子通过而大分子通不过的薄膜叫半透膜。



对于非电解质（不具有挥发性）的稀溶液：

$$\Pi = c \times RT = \frac{n}{V} RT$$

c: 溶质的体积摩尔浓度, mol/L

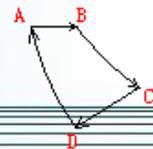
T: 热力学温度, K

R: 摩尔气体常数

注意单位的匹配:

R: 8.314 kPa·L·mol⁻¹·K⁻¹, **Π**: kPa

0.08206 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹, **Π**: atm

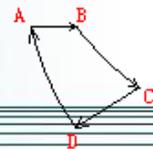


用途：测定溶质的分子量

$$\Pi = c \times R \times T = \frac{n}{V} \times R \times T = \frac{W_{\text{质}}}{V_{\text{溶液}}} \times R \times T$$

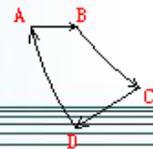
$W_{\text{质}}$: g; $M_{\text{质}}$: g/mol; $V_{\text{溶液}}$: L

Π 较大，测量的相对误差较小，故该方法较好，但一般用于测定生物大分子的分子量。



生命现象与渗透现象密切相关：

- 红血球在纯水或者糖溶液中肿胀或干瘪；
- 人体的肾能够渗透掉代谢产生的废物而保留有用的蛋白；
- 海鱼和河鱼靠鱼鳃的不同渗透功能在不同水质中存活；
- 树根靠渗透作用将水份一直输运到树叶的末端。



例：人体血液的渗透压为780 kPa，所以医院给病人作静脉点滴用的各种输液浓度是不同的。为什么？

生理盐水：0.9%NaCl (aq) ($M_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g/mol}$)

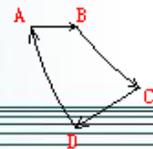
5% $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (aq) ($M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180 \text{ g/mol}$)

解：取1 L 0.9%NaCl (aq) , $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$

$$\pi = iCRT = 2 \times \frac{1000 \times 0.9\%}{1} \times \frac{58.5}{1} \times 8.314 \times (273.15 + 37.0) = 793 \text{ (kPa)}$$

取1 L 5% $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (aq) , $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$

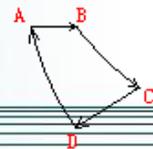
$$\pi = CRT = \frac{1000 \times 5\%}{1} \times \frac{180}{1} \times 8.314 \times (273.15 + 37.0) = 716 \text{ (kPa)}$$



等渗液：输液的渗透压与血液的渗透压要大致相同

高渗液：输液的渗透压明显高于血液的渗透压
红血球逐渐干瘪。

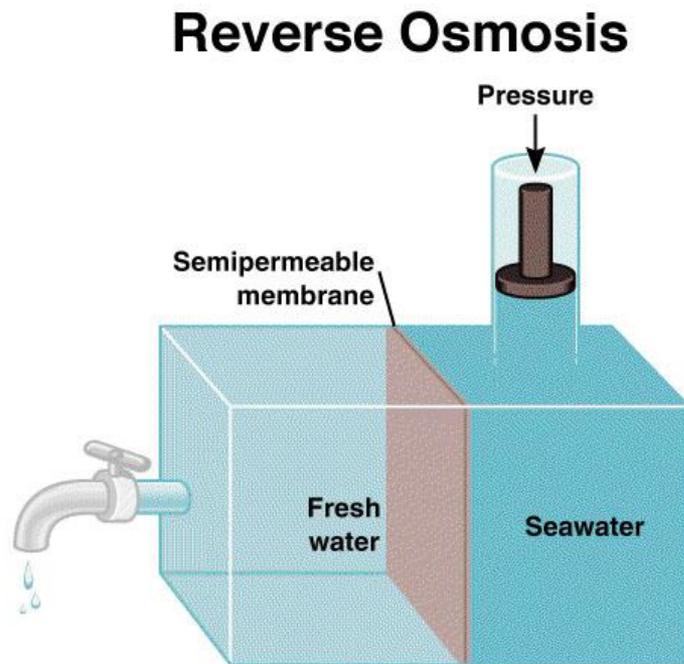
低渗液：输液的渗透压明显低于血液的渗透压
红血球逐渐肿胀，直到胀裂。

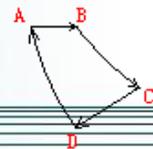


反渗透技术应用

☀ 反渗透技术原理是在高于溶液渗透压的作用下，依据其他物质不能透过半透膜而将这些物质和水分离开来。

☀ 反渗透膜的膜孔径非常小，因此能够有效地去除水中的溶解盐类、胶体、微生物、有机物等。



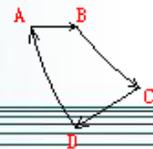


5. 两种挥发性液体的理想溶液（理想溶液双液系）

理想溶液 —— 形成溶液的过程中体系没有明显的热效应，也就是说A物质的分子间作用力和B物质的分子间作用力几乎相同，溶解后 A - B 之间的作用力也相同。

两种结构和性质十分相似的挥发性液体所形成的溶液可以近似看作理想溶液：

如：甲醇和乙醇，苯和甲苯。

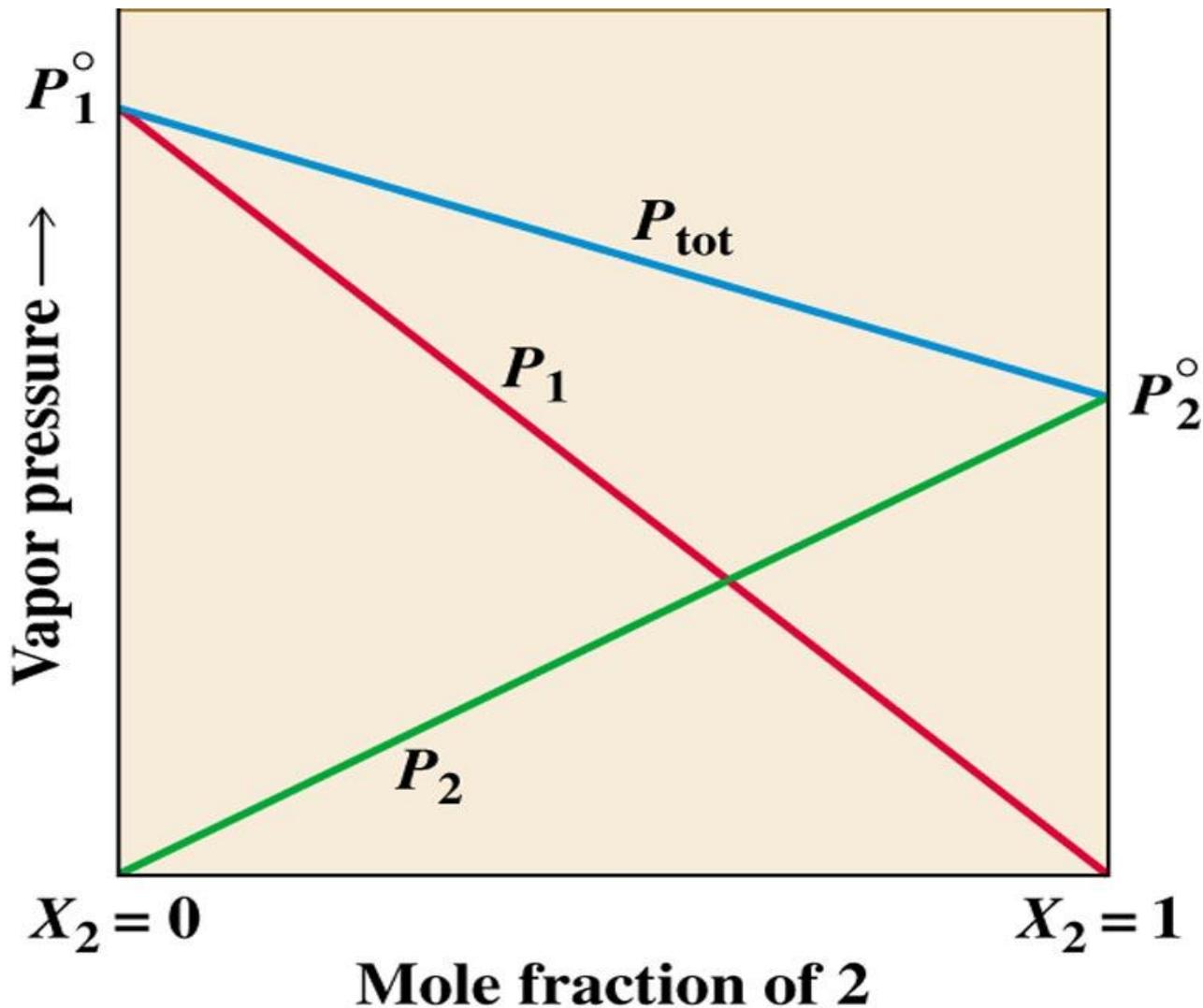
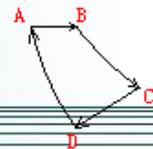


两种挥发性液体分别符合 Raoult定律，溶液的蒸气压 $P_{\text{总}}$ 为两者的蒸气压之和：

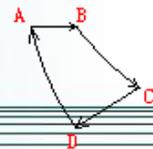
根据Dalton分压定律和Raoult 定律推导：

$$\begin{aligned} P_{\text{总}} &= P_A + P_B \\ &= P_A^o \times x_A + P_B^o \times x_B \\ &= P_A^o \times (1 - x_B) + P_B^o \times x_B \\ &= P_A^o + x_B \times (P_B^o - P_A^o) \end{aligned}$$

P_A^o 、 P_B^o 分别为纯A、纯B的蒸气压； x_A 、 x_B 分别为溶液中A、B的摩尔分数。



© 2003 Thomson-Brooks/Cole

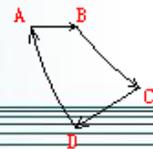


一定T下，两种结构和性质十分相似的挥发性液体A和B所形成的溶液，气液相达平衡时气相组成如何？

已知：T时，纯A、纯B的蒸气压分别为 P_A^0 、 P_B^0 ；溶液中A、B的摩尔分数分别为 $x_{A(l)}$ 、 $x_{B(l)}$ 。

$$x_{A(g)} = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{P_A^0 \times x_{A(l)}}{P_A^0 \times x_{A(l)} + P_B^0 \times x_{B(l)}}$$

$$x_{B(g)} = 1 - x_{A(g)}$$



例：有一个己烷和庚烷组成的理想溶液体系, 已知25°C时己烷的饱和蒸气压 P_A° 为 0.198atm, 庚烷的饱和蒸气压 P_B° 为 0.06 atm。当**溶液中己烷的摩尔分数**为0.4 时, 溶液的蒸气压为多少? 蒸气中各**气体的摩尔分数**为多少?

解：己烷产生的蒸气压为：
$$P_A = P_A^\circ \times x_A = 0.198 \times 0.4 = 0.0792atm$$

庚烷产生的蒸气压为：
$$P_B = P_B^\circ \times x_B = 0.06 \times 0.6 = 0.036atm$$

溶液的蒸气压为：
$$P_{总} = P_A + P_B = 0.1152atm$$

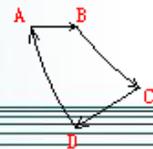
(气相) 蒸气中各气体的摩尔分数为：

$$x'_A = \frac{0.0792}{0.1152} = 0.688$$

$$x'_B = \frac{0.036}{0.1152} = 0.312$$

液相中： $x_A = 0.4$

$x_B = 0.6$



第二次

将气相组份冷凝（全部转化为液体），然后再回到 25°C，计算：此时气相中己烷和庚烷的摩尔分数？

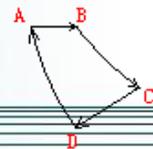
$$P_A = P_A^\circ \times X_A = 0.198 \times 0.688 = 0.136 atm$$

$$P_B = P_B^\circ \times X_B = 0.06 \times 0.312 = 0.0187 atm$$

溶液的蒸气压为： $P_{总} = P_A + P_B = 0.1547 atm$

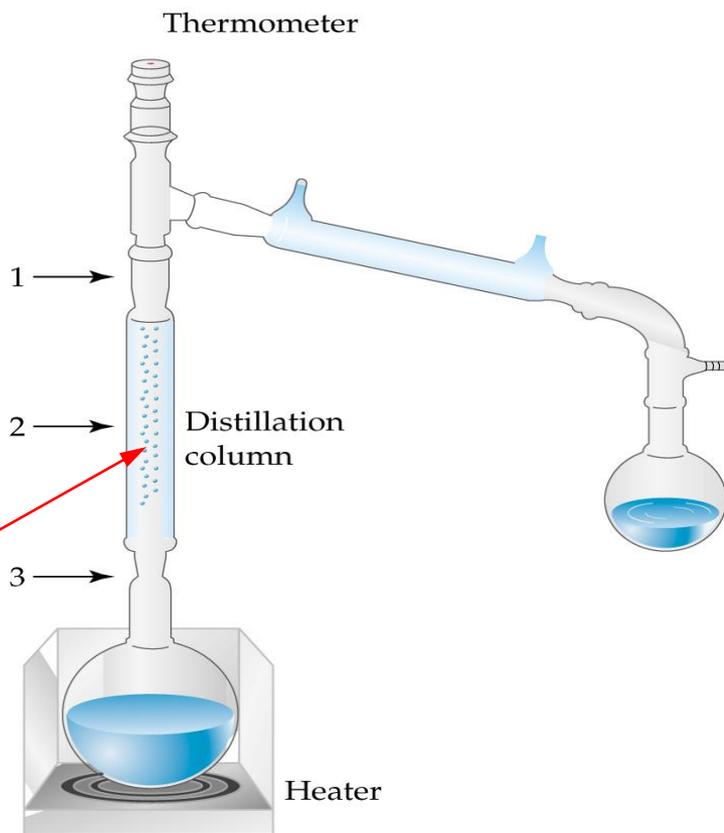
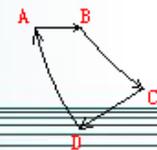
蒸气中各气体的摩尔分数为：

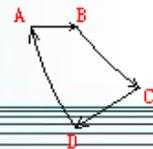
$$X''_A = \frac{0.136}{0.1547} = 0.879 \quad X''_B = \frac{0.0187}{0.1547} = 0.121$$



	己烷的摩尔分数	庚烷的摩尔分数	气相蒸气总压 (atm)
第一次	0.4	0.6	0.1152
第二次	0.688	0.312	0.1547
第三次	0.879	0.121	0.1813
第四次	0.960	0.040	0.1925
第五次	0.988	0.012	0.1963
第六次	0.996	0.004	0.1972
第七次	0.999	0.001	0.1981

分馏的原理-经过n次蒸发和挥发，可以将己烷和庚烷分开





作业

P234: 11 (已知水的蒸发焓 $\Delta H_{\text{vap}} = 41.16 \text{ kJ/mol}$)

P244: 4

P255: 4

P261: 9

P276: 9