

溶液及其化学性质

JULY 13



白糖溶解的过程会产生密度更高的蔗糖溶液，从界面处落下

学习内容

- 14.1 描述溶剂和溶质的含义以及它们在稀或浓溶液中的相对含量
- 14.2 区分质量摩尔浓度和体积摩尔浓度，并描述温度对两者的影响
- 14.3 确定决定溶液是否理想的三种相互作用
- 14.4 区分饱和、不饱和和过饱和溶液，解释如何制备过饱和溶液
- 14.5 描述气体的溶解度如何受温度和压力的影响
- 14.6 解释理想溶液与共沸物的沸点图（沸点与摩尔分数的关系图）有何不同
- 14.7 描述渗透、渗透压和反渗透的含义
- 14.8 描述非电解质溶液凝固点降低和沸点升高的过程和应用
- 14.9 解释为什么电解质溶液的依数性质比非电解质溶液更难计算
- 14.10 描述胶体混合物和丁达尔效应。

14-1 溶液的类型：一些术语

- 溶液是均相混合物，它是均匀的，因为它的组成和性质是均匀的；它是混合物，因为它包含两种或多种比例可以变化的物质
- 溶液由溶剂和一种或多种溶质组成；**溶剂**是量最多或决定溶液物质状态的组分；**溶质**溶解在溶剂中
- 浓溶液中溶解的溶质量比较大，稀溶液中的溶质量很少
- 液体溶液最常见，但溶液也可以以气态和固态存在，金属为溶剂的固溶体也称为合金
- 钯Pd可以溶解并活化氢气，这一性质用于催化反应

14-2 溶液浓度

- 此前我们用的是物质的量浓度，本节将学习、复习表示浓度的方法
- 质量百分数、体积百分数和质量/体积百分数：5 g NaCl溶于95.0 g水中得到5%质量百分数的NaCl溶液，多用于化工行业；25%甲醇是25.0 mL的甲醇加水直到总体积为100 mL；每100 mL溶液含有0.9 g NaCl的溶液称为生理盐水，这种表达方式用于医疗、制药行业
- ppm, ppb以及ppt: 1mg溶质/1 kg溶液为1 ppm, (对于气体是1 mg/1 L是1 ppm)
- 摩尔分数: $x_a = \frac{n_a}{n_{tot}}$, 所有物种的摩尔分数之和为1
- 体积摩尔浓度: mol/L或M, 每体积溶液含的物质的量
- 质量摩尔浓度: mol/kg, 每质量溶剂含的物质的量

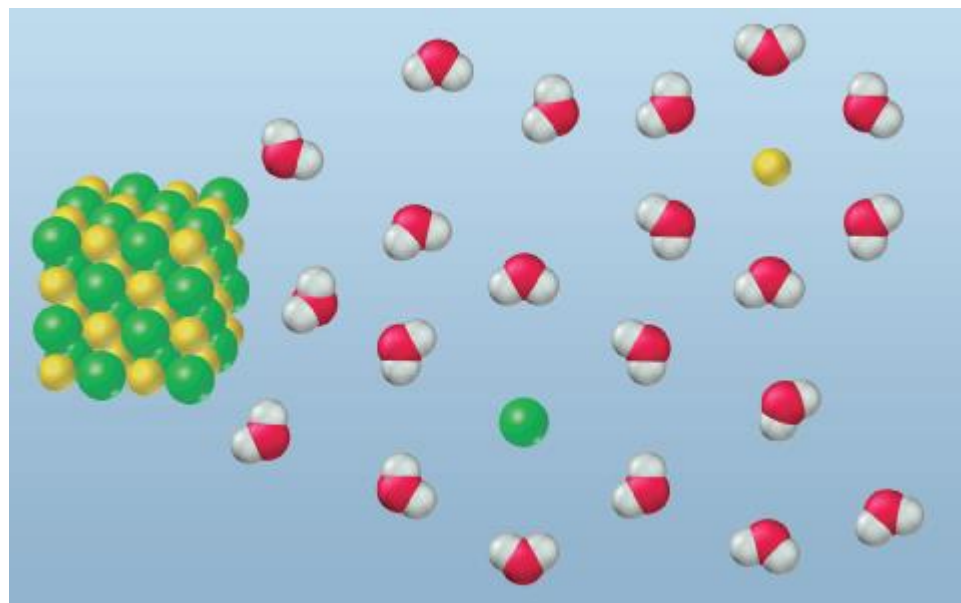
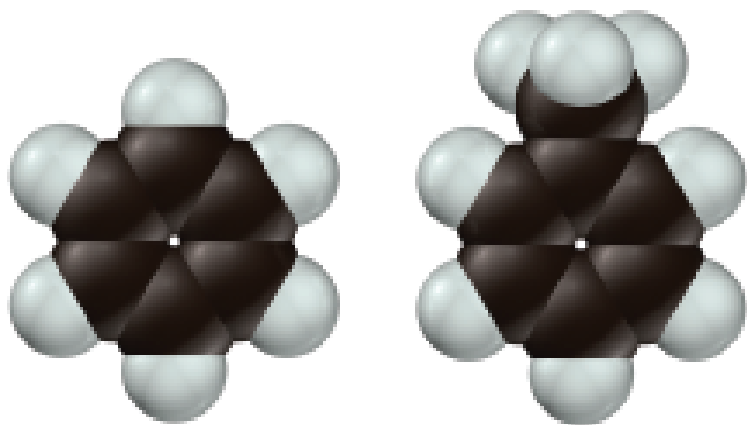
14-3 分子间作用力与溶解过程

- 某些物质溶解吸热，某些物质溶解放热
- $\Delta_{\text{soln}}H$ 由三部分组成：溶剂相互分离 ΔH_a ，溶质相互分离 ΔH_b ，溶质溶剂结合 ΔH_c ； ΔH_a 等于溶剂的蒸发焓、 ΔH_b 等于溶质的蒸发/升华焓，而 ΔH_c 包括溶质溶剂分子的相互混合以及形成溶液；前两者 > 0 ，后者 < 0
- 根据分子间作用力的强度区别，有四种可能的情况
 1. 如果三种作用力接近，溶质和溶剂分子随机混合，得到的溶液一般可以根据纯组分的性质来预测，因此称为理想溶液， $\Delta_{\text{soln}}H = 0$
 2. 如果不同分子之间的作用力大于同种分子，所得的溶液性质较难预测，称为非理想溶液， $\Delta_{\text{soln}}H < 0$
 3. 如果不同分子之间的作用力小于同种分子，仍可能溶解得到非理想溶液， $\Delta_{\text{soln}}H > 0$
 4. 不同分子之间的作用力小得多，不发生溶解

14-3 分子间作用力与溶解过程

- 上述讨论没有讨论熵效应，或者说没有考虑溶解过程的吉布斯能变
- 若是离子溶于水，考虑的内容更为复杂
- 水作为偶极子与离子发生作用，称为离子-偶极力或离子-偶极作用
- 若离子-偶极子吸引力能克服晶体中的离子间吸引力，就会发生溶解

苯和甲苯能形成理想溶液



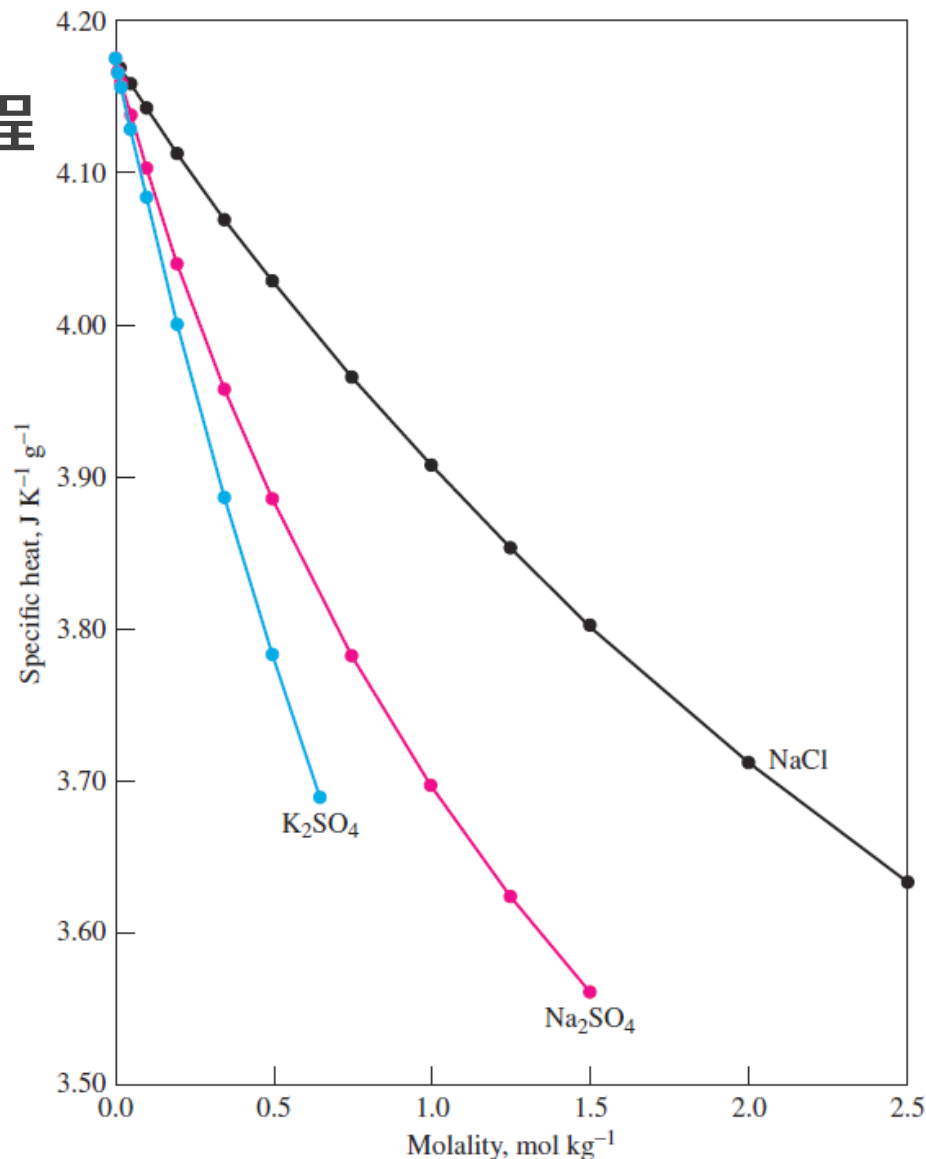
14-3 分子间作用力与溶解过程

- 溶解过程的焓变可以看成离子晶体分离产生气态离子（晶格能）、溶剂分子蒸发、气态离子和气态分子形成溶液三个过程
- NaCl溶于水吸热，大多数($\approx 95\%$)可溶离子化合物都是如此
- 多数情况下，熵的增加才是溶解过程自发的原因
- 此前我们已经了解溶液中的离子摩尔生成焓的定义
- 类似的，将离子的热力学性质拓展到 $\Delta_f H^\ominus$ ， $\Delta_f G^\ominus$ ， S^\ominus 以及 C_p
- 定义 $H^+(aq)$ 的 $\Delta_f H^\ominus = \Delta_f G^\ominus = S^\ominus = C_p = 0$
- 因此溶液的任何热力学性质是所有离子的贡献和

Ion	$\Delta_f H^\circ$, kJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, kJ mol ⁻¹	S° , J mol ⁻¹ K ⁻¹	C_p , J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
Li ⁺ (aq)	-278.5	-293.3	13.4	62
Na ⁺ (aq)	-240.1	-261.9	59.0	42
K ⁺ (aq)	-252.4	-283.3	102.5	12
Rb ⁺ (aq)	-251.2	-284.0	121.5	-9
Cs ⁺ (aq)	-258.3	-292.0	133.1	-23
NH ₄ ⁺ (aq)	-132.5	-79.31	113.4	69
Be ²⁺ (aq)	-382.8	-397.7	-129.7	
Mg ²⁺ (aq)	-466.9	-454.8	-138.1	-16
Ca ²⁺ (aq)	-542.8	-553.6	-53.1	-27
Sr ²⁺ (aq)	-545.8	-559.5	-32.6	-37
Ba ²⁺ (aq)	-537.6	-560.8	9.6	-48
Al ³⁺ (aq)	-531.0	-485.0	-321.7	-119
F ⁻ (aq)	-332.6	-278.8	-13.8	-116
Cl ⁻ (aq)	-167.2	-131.2	56.5	-126
Br ⁻ (aq)	-121.6	-104.0	82.4	-132
I ⁻ (aq)	-55.19	-51.57	111.3	-121
OH ⁻ (aq)	-230.0	-157.2	-10.75	-140
NO ₃ ⁻ (aq)	-207.4	-111.3	146.4	-71
CH ₃ COO ⁻ (aq)	-486.0	-369.3	86.6	+26
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.3	-744.5	20.1	-276
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1277.4	-1018.7	-220.5	-495

14-3 分子间作用力与溶解过程

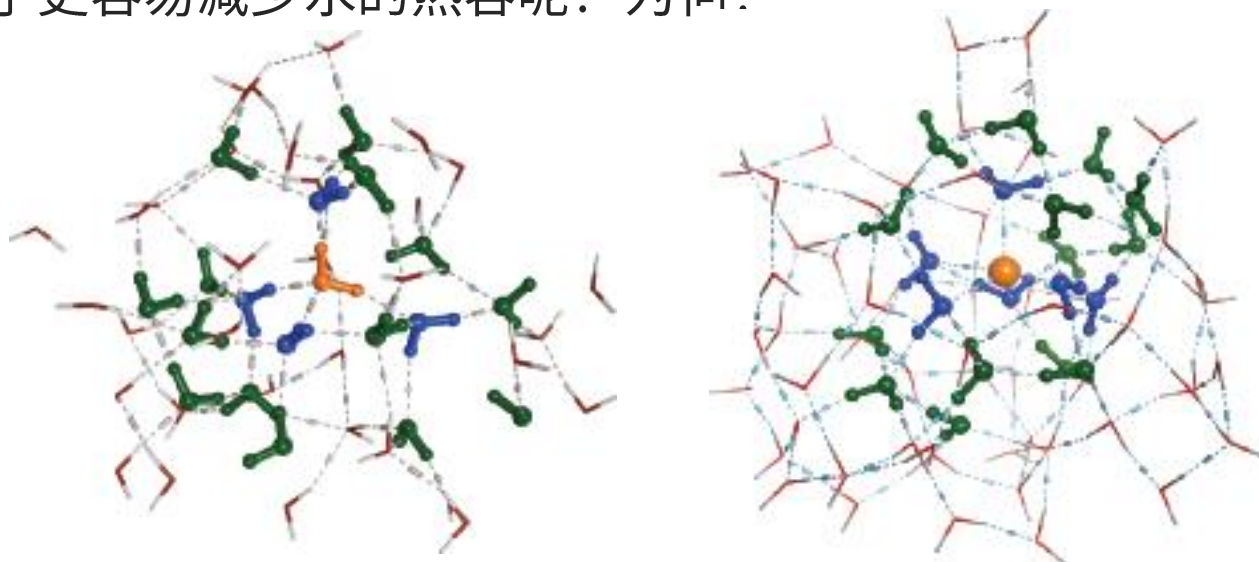
- 一些水合离子的 s^\ominus 或 C_p 值为负，因为其纯物质不同（纯物质的 s^\ominus 和 C_p 始终为正值）
- s^\ominus 为负值的离子可认为具有使“熵降低”的作用，因为它们比 H^+ 更倾向于使附近的水分子定向
- C_p 为负值的离子可认为具有使“热容降低”的作用，因为它们比 H^+ 更倾向于破坏纯水中存在的氢键网络



比热容和浓度的关系

14-3 分子间作用力与溶解过程

- 观察表中卤素离子、碱金属和碱土金属离子，有什么规律？如何解释？
- 假定样品中含有1000 g H_2O 与58.44 g NaCl ，其热容为：_____
- 因此 NaCl 溶解在水中会_____水的热容
- 何种离子更容易减少水的热容呢？为何？



纯水和钠离子溶液中的分子间作用

14-4 溶液形成与平衡

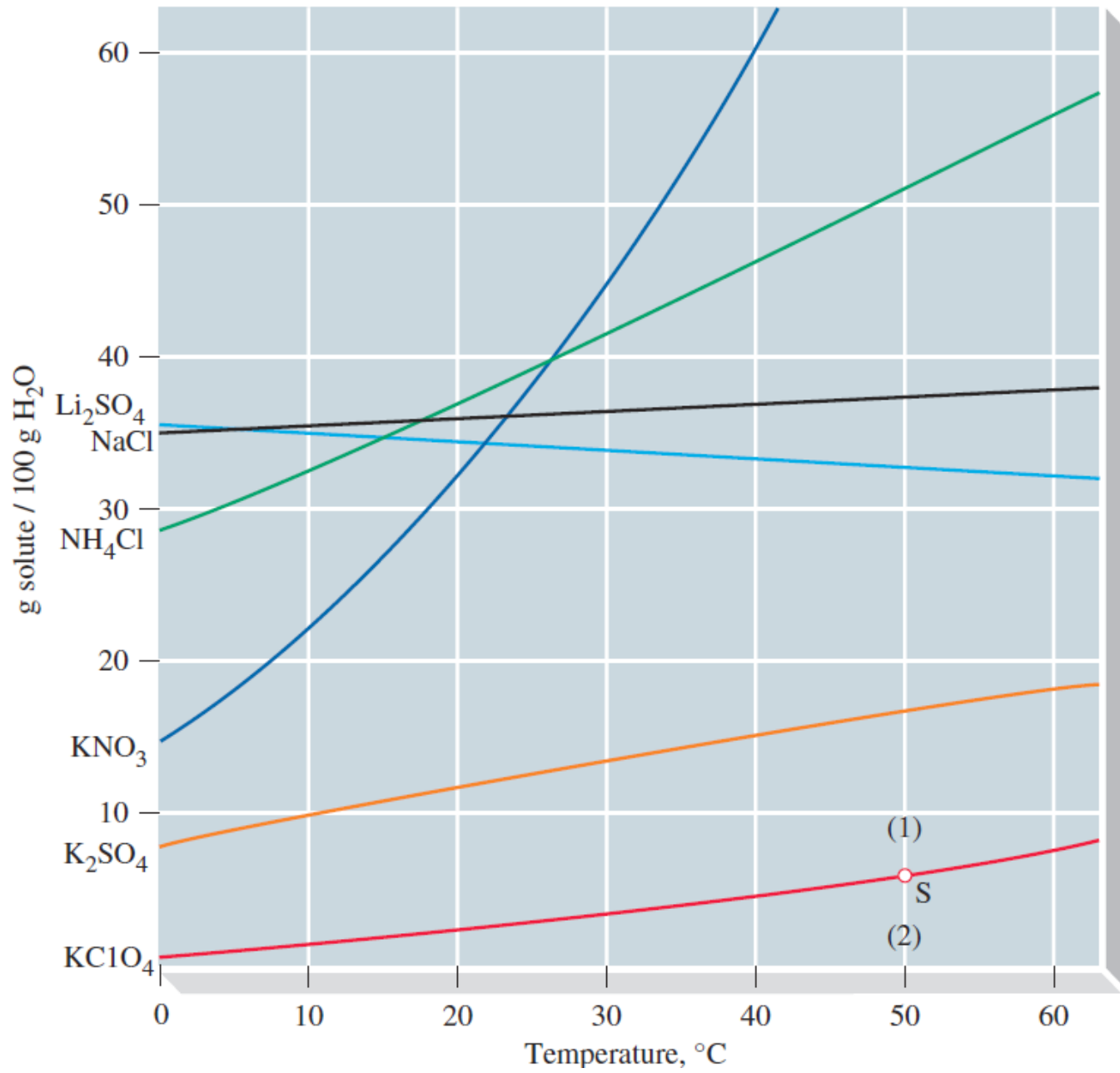
- 将溶质投入纯水，起初只发生溶解，随后溶解的逆过程——结晶开始变得显著，最终达到平衡
- 当溶解和结晶以相同的速率发生时，溶液处于动态平衡状态；溶解的溶质的量随时间保持不变，称该溶液为**饱和溶液**
- 溶解的溶质少于饱和溶液中的溶质，则新加入的溶质会继续溶解，溶液为**不饱和溶液**



固体逐渐溶解得到饱和溶液

14-4 溶液形成与平衡

- 在一个温度下制备饱和溶液，然后将温度改变为溶解度较低的值（通常是更低的温度）；一般情况下过量的溶质会从溶液中结晶出来，但有时所有的溶质都可能留在溶液中，此时溶液为**过饱和溶液**
- 过饱和溶液是不稳定的，如果加入少量溶质晶体作为可以发生结晶的颗粒，多余的溶质就会结晶
- 溶解度随温度变化，溶解度-温度图称为溶解度曲线
- 一般来说，离子化合物约 95%的溶解度随着温度的升高而增加
- 如果 $\Delta_{\text{soln}}H > 0$ ，升高温度会促进溶解，增加溶解度
- 如果 $\Delta_{\text{soln}}H < 0$ ，升高温度会抑制溶解，降低溶解度
- NaOH溶解是放热的，但NaOH的溶解度随温度升高而增加，如何解释？



14-4 溶液形成与平衡

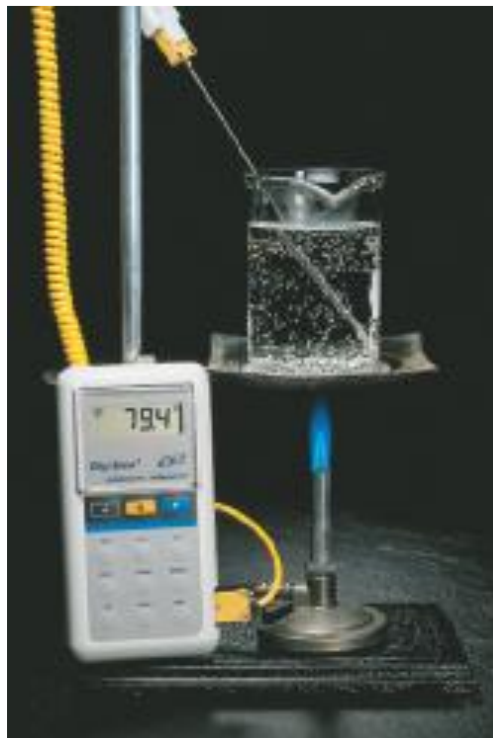
- 若化合物与杂质都可溶于特定溶剂，在高温获得浓缩溶液，随后冷却溶液使化合物从溶液中结晶出来，杂质保留在溶液中，这种纯化固体的方法称为分步结晶或**重结晶**
- 重结晶要求化合物溶解度随温度变化较大，且杂质在低温下也具有较高溶解度或含量较低
- 例题：60 °C下，95 g NH_4Cl 溶解在200.0 g水中，溶液冷却至20 °C有多少 NH_4Cl 结晶析出？



硫酸铜-硝酸钾混合溶液中重结晶得到纯的硝酸钾

14-5 气体的溶解度

- 大多数气体在水中的溶解度会随着温度的升高而降低
- 气体在有机溶剂中的溶解度随温度升高而增加
- 稀有气体在水中的溶解度首先随着温度升高降低，达到最小值后增加
- 压力对气体在液体中的溶解度的影响远大于温度，威廉·亨利发现气体的溶解度随着压力的增加而增加，即亨利定律： $c = k \times P_{\text{gas}}$



加热水以赶出溶解的空气，即使未达沸点



打开气泡水的瓶盖，会有气体从水中释放

14-5 气体的溶解度

- 例题：0 °C和1.00 atm下O₂在水中的溶解度是48.9 mL/L H₂O，那么饱和了空气的水的氧气的浓度是多少？空气中氧气分压为0.2095 atm
- 亨利定律不能用于高压气体，且气体在水中不能电离或反应
- 亨利定律仅适用于气体分子与溶液中相同分子之间的平衡
- 潜水员在水下上浮时需缓慢进行，速度过快会导致N₂在血液中形成气泡；使用氦氧混合气体可以避免这种情况，因为He溶解度小得多



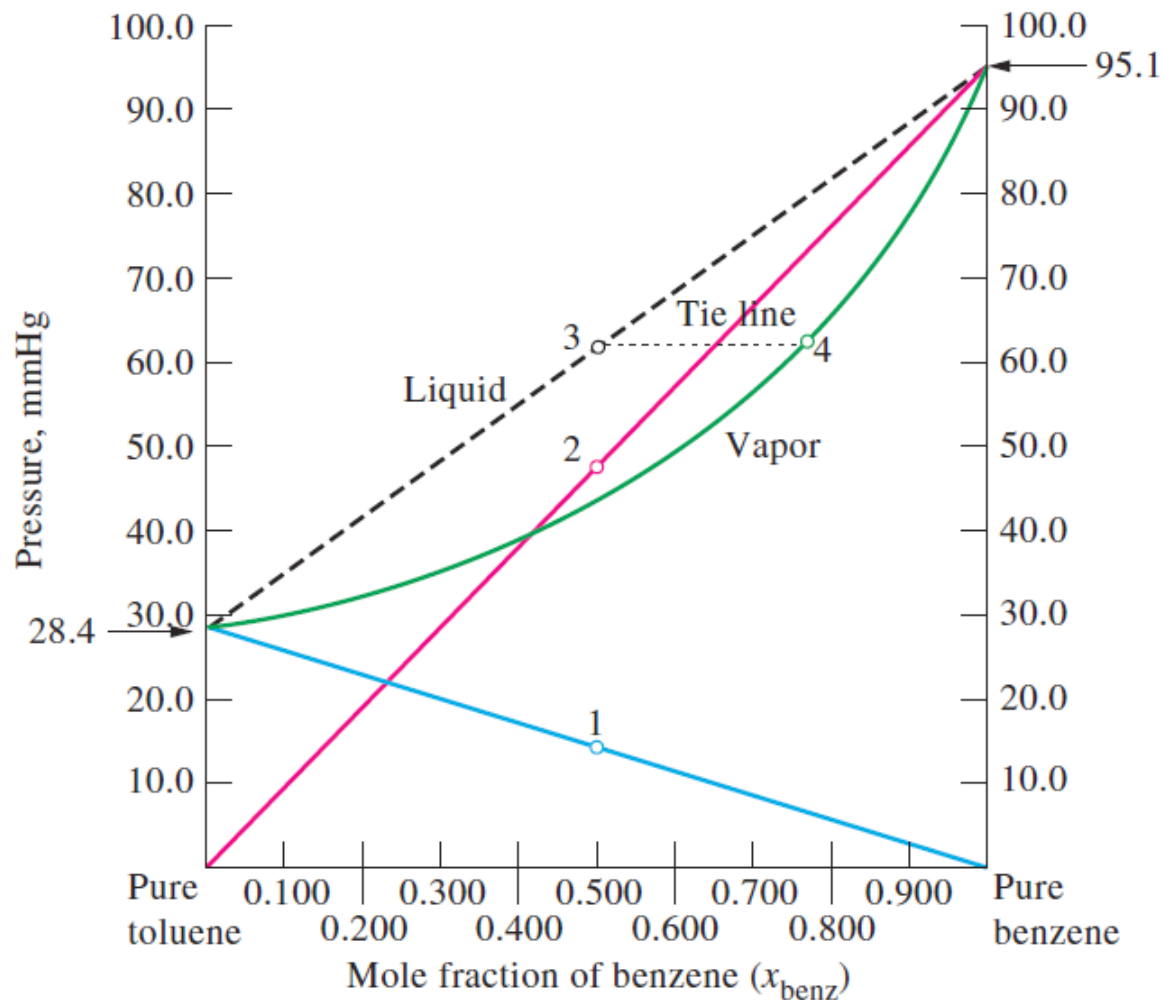
潜水员上浮需缓慢进行

14-6 溶液的蒸气压

- 考虑具有两种成分的溶液，即溶剂A和溶质B
- **拉乌尔定律**指出，溶剂蒸气在理想溶液上方的分压 P_A 是溶液中溶剂的摩尔分数 x_A 与该温度下纯溶剂的蒸气压 P_A^* 的乘积： $P_A = x_A P_A^*$ ，即溶解的溶质会降低溶剂的蒸气压
- 严格来说，拉乌尔定律仅适用于理想溶液且均具挥发性；但该定律通常适用于稀溶液中的溶剂，例如 $x_{\text{solv}} > 0.98$ 的溶液
- 考虑溶剂分子的化学势 μ_A ，正常沸点时 $\mu_A(\text{g}) = \mu_A(\text{l})$ ，溶剂在溶液中的化学势是 $\mu_A(\text{l}) = \mu_A^\ominus(\text{l}) + RT \ln x_A$ ，其小于 $\mu_A^\ominus(\text{l})$ ，因此沸点下降
- $\mu_A(\text{g}) = \mu_A^\ominus(\text{g}) + RT \ln \alpha$ ，因此 $P_A = x_A P_A^*$
- 另外我们也可通过熵来考虑，溶液的熵 S_{soln} 大于纯液体的熵 S_{liq} ，但蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H$ 不变，因此 $S_{\text{soln}} + \Delta_{\text{vap}}S > S_{\text{liq}} + \Delta_{\text{vap}}S$ ，为了使溶液上方的蒸汽具有较高的熵，其体积必须大于纯溶剂上方的蒸汽的体积和压力

14-6 溶液的蒸气压

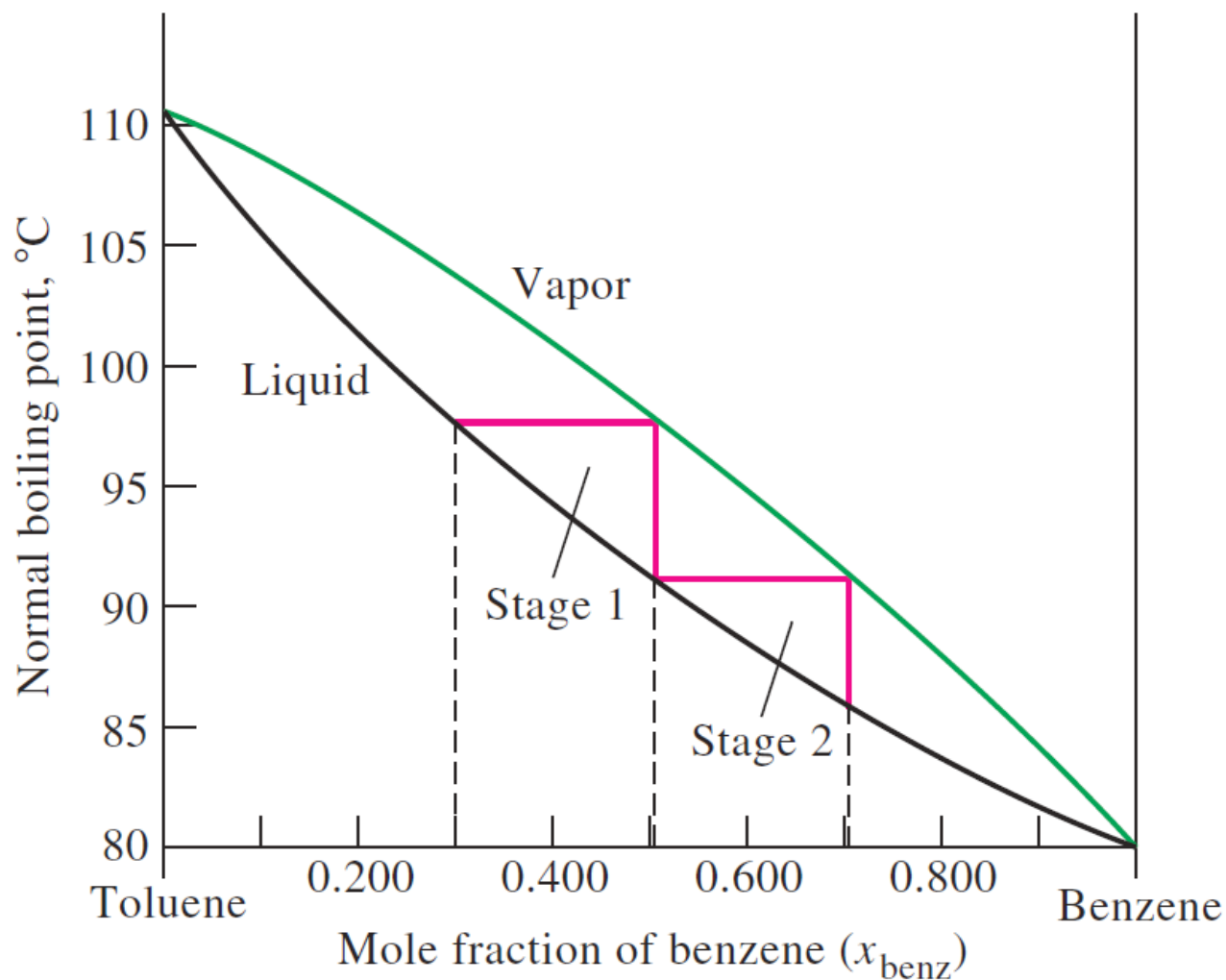
- 苯-甲苯溶液的数据如下图所示
- 理想溶液服从拉乌尔定律，所以红线的方程为 $P_{\text{benz}} = x_{\text{benz}} P_{\text{benz}}^*$
- 蓝线是甲苯的蒸气压，甲苯也遵守拉乌尔定律
- 黑色虚线是总蒸气压，绿色线是蒸汽组成
- 因此 $x = 0.5$ 的苯-甲苯混合物，蒸汽中苯的 $x = 0.71$



- Vapor pressure of benzene
- Vapor pressure of toluene
- - - Total vapor pressure (and liquid composition)
- Vapor composition

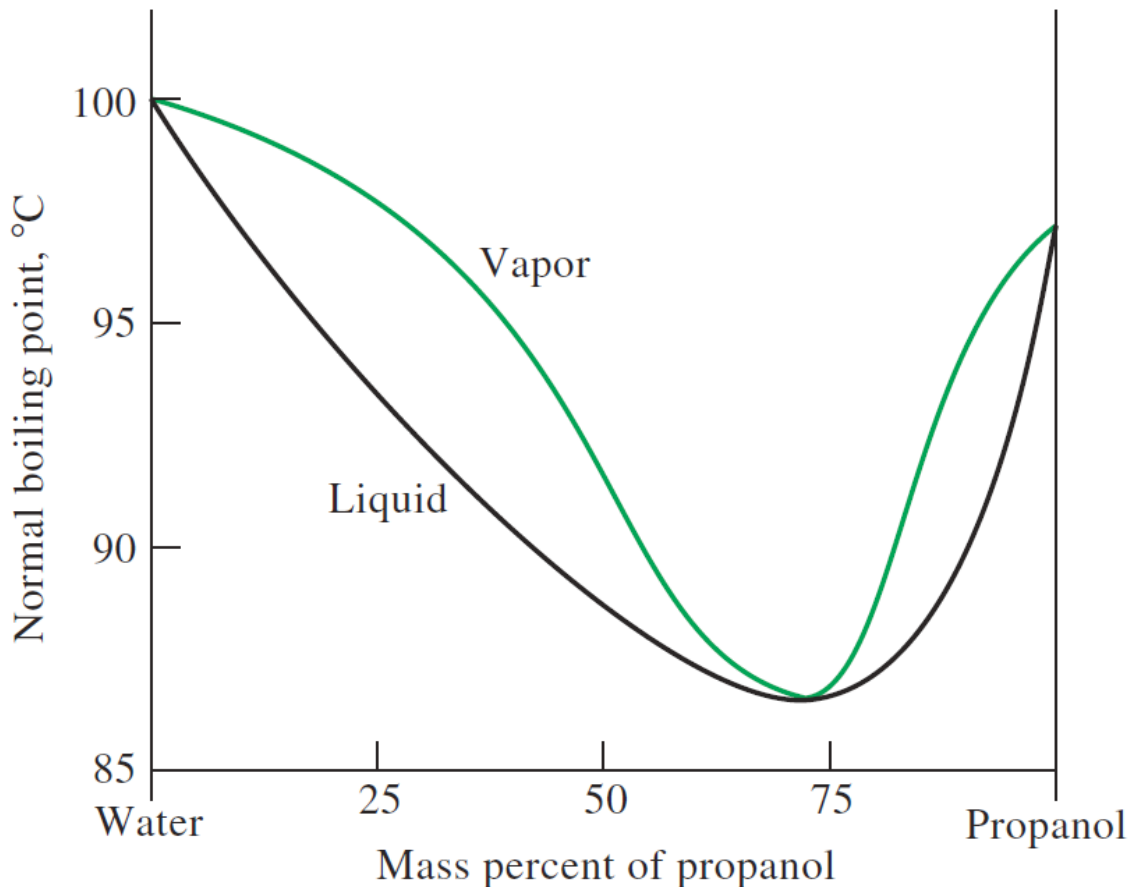
14-6 溶液的蒸气压

- $x_{\text{benz}} = 0.3$ 的苯-甲苯液体加热，蒸汽含有 $x = 0.51$ 的苯，蒸汽冷凝后再次蒸发，得到 $x = 0.71$ 的苯
- 这种蒸馏过程称为分馏，是将挥发性液体彼此分离的程序



14-6 溶液的蒸气压

- 非理想溶液难以预测蒸气压，例如丙酮-氯仿蒸气压低于预期
- 丙酮-二硫化碳蒸气压高于预期
- 丙醇和水共沸，组成71.69%质量分数的**共沸物**，无法通过单纯分馏从质量分数低于71.69%的混合物中获得纯丙醇
- 乙醇和水共沸，共沸物含96.0 w%的乙醇



14-7 渗透压

- 六水氯化钙在空气中会**潮解**：水蒸气凝结在固体上，固体溶解；其在相对湿度大于32%时发生潮解
- 长玻璃管中的蔗糖水溶液通过半透膜与纯水分离，水分子可以向任一方向穿过膜，但蔗糖不可以；由于纯水中的水分子浓度大于溶液中的水分子浓度，因此存在从纯水流入溶液的净流量半透膜
- 这种称为**渗透**的净流量导致溶液在管中上升；阻止渗透流动的必要压力称为溶液的**渗透压** π

$$\pi V = nRT; \pi = cRT$$

- 红细胞置于纯水中，由于水通过渗透作用进入，细胞会膨胀并最终破裂；为避免细胞被破坏，需使用0.92 w/v% NaCl水溶液
- 反渗透可用于海水淡化

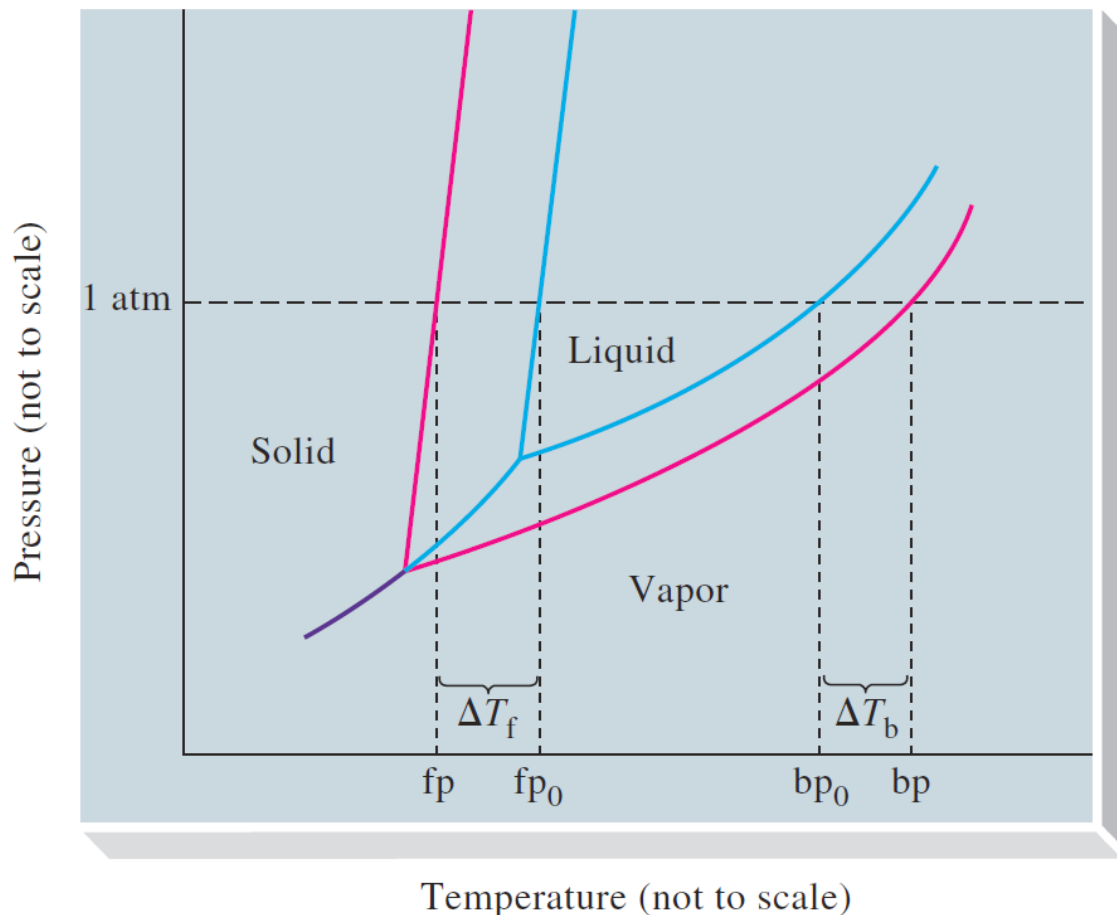
14-8 非电解质溶液的凝固点降低和沸点升高

- 溶液相比纯溶剂，相图的区别如右图
- 溶液相比于纯溶剂，其凝固点更低，沸点更高
- 沸点升高和凝固点降低的程度和溶质的浓度成正比，性质称**依数性**：

$$\Delta T_f = -K_f m$$

$$\Delta T_b = K_b m$$

- 上述公式应用条件是溶质是非挥发性的，产生的固体是纯溶剂



14-8 非电解质溶液的凝固点降低和沸点升高

- 利用这样的性质可以测量溶质分子的 M_r ，但需使用精密温度计，其能测量 $\pm 0.001\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度变化
- 使用 K_f 大的溶剂更精确
- 为了获得比冰水更低的温度，可以将冰和食盐混合进行冰盐浴，最低可达 $-21\text{ }^\circ\text{C}$

多种溶剂的 K_f 与 K_b 单位为 $^\circ\text{C mol}^{-1}\text{ kg}$

	熔点/ $^\circ\text{C}$	K_f	沸点/ $^\circ\text{C}$	K_b
乙酸	16.6	3.90	118	3.07
苯	5.53	5.12	80.10	2.53
硝基苯	5.7	8.1	210.8	5.24
苯酚	41	7.27	182	3.56
水	0.00	1.86	100.0	0.512



植物中的糖分可以保护其在低温下不被冻坏



往路面撒盐融冰

14-9 电解质溶液

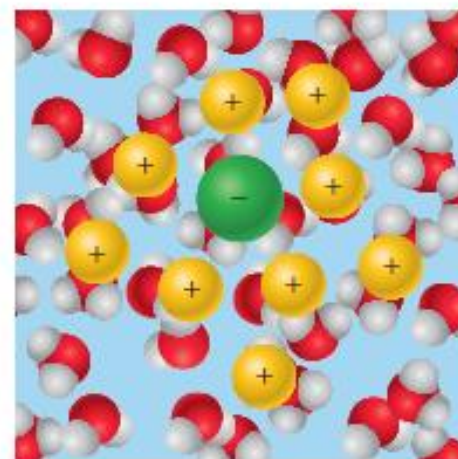
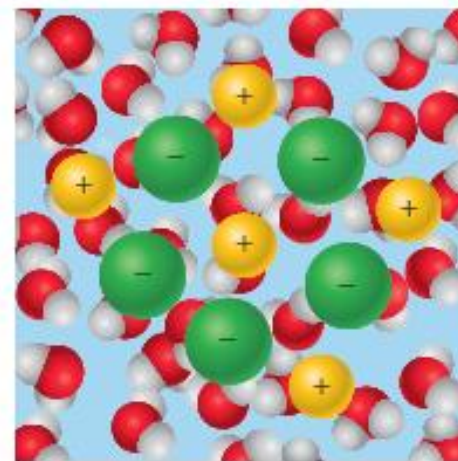
- NaCl的离子存在于固体物质中，NaCl溶解在水中时，离子会相互解离；HCl是分子，HCl中不存在离子，离子在溶解于水的过程中形成
- 范特霍夫发现电解质的依数性存在异常：0.0100 M的NaCl，其凝固点应当为 -0.0186°C ，因为0.0100 M尿素的水溶液凝固点是 -0.0186°C ，但实际值是 -0.0361°C
- **范特霍夫因子** i 表示依数性质的测量值与预期值的比率；0.0100 M NaCl的 i 为1.94

范特霍夫因子与浓度的关系

溶液浓度/ mol kg^{-1}	1.0	0.10	0.010	0.0010	无限稀
NaCl	1.81	1.87	1.94	1.97	2
MgSO_4	1.09	1.21	1.53	1.82	2
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.31	2.13	2.63	2.89	3

14-9 电解质溶液

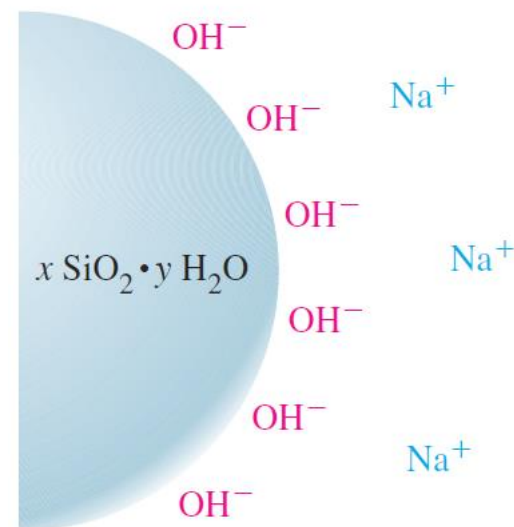
- Arrhenius的电解解离理论表明，强电解质每溶解1 mol溶质会在溶液中产生多于1 mol的离子，其对凝固点降低的影响是非电解质的多倍；例如NaCl期望值是 $i = 2$
- 实验值通常略小于期望值
- Debye和Hückel提出电解质溶液理论，因为离子被电荷相反的离子气氛所包围，因此其迁移率下降，依数性也减少
- 通常浓度越低， i 越接近理想值
- 因此离子有两个浓度——化学计量浓度和有效浓度，后者称为活度



溶液中离子的相互作用

14-10 胶体混合物

- **胶体**是一种混合物，其中分散的颗粒大小大于溶液，小于浊液
- 胶体的一个或多个尺寸（长度、厚度、半径）在 1-100 nm 左右
- 胶体具有丁达尔效应：光线通过胶体会向各个方向散射
- 胶体表面吸附了同种电荷的离子，使得胶体颗粒相互排斥并克服重力



二氧化硅胶体的表面

胶体的丁达尔效应



14-10 胶体混合物

- 高浓度的其他离子会导致胶体**聚沉**
- 利用胶体不能通过某些半透膜的性质，可以通过渗析提纯胶体
- 在电场中进行的渗析叫电渗析，其更加有效

- 习题见下发的材料



氢氧化铁胶体在加入硫酸铝后聚沉