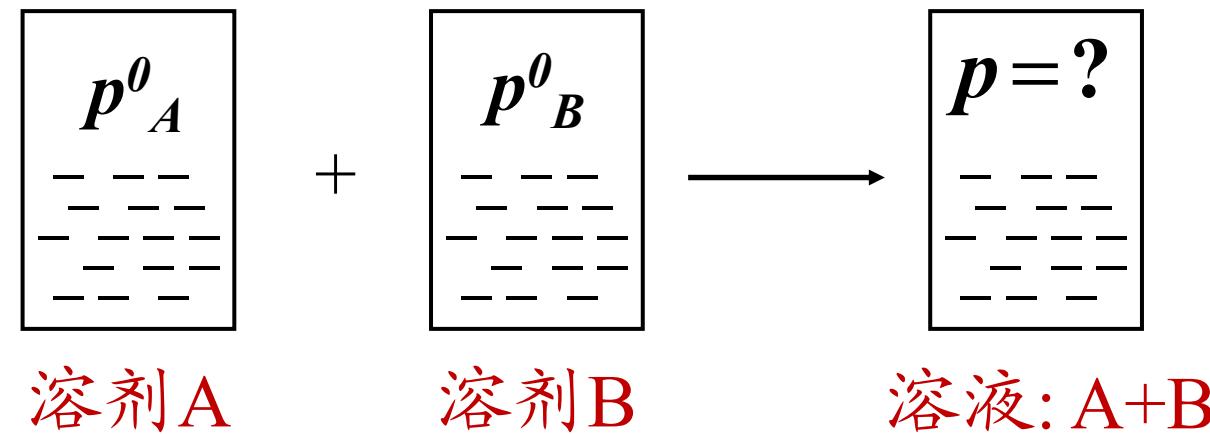


若溶质也是易挥发的液体呢？

理想溶液

溶剂和溶质均遵守拉乌尔定律的溶液为理想溶液：



$$p_A = p_A^0 \cdot x_A \quad p_B = p_B^0 \cdot x_B$$

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B = p_A^0 \cdot x_A + p_B^0 \cdot x_B$$

例4.4：苯和甲苯可组成理想溶液。某温度下，3.00 mol 苯和2.00 mol 甲苯组成的溶液的蒸气压为 560 Pa，已知在该温度下苯的蒸气压为 660 Pa，求甲苯的蒸气压是多少？

解： $x_{\text{苯}} = 0.6$ $x_{\text{甲苯}} = 0.4$

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B = p_A^0 \cdot x_A + p_B^0 \cdot x_B$$

$$560 = 660 \times 0.6 + p_B^0 \times 0.4$$

$$p_B^0 = 410 \text{ Pa}$$

2 溶液的沸点上升和凝固点下降

a 沸点 T_b

平衡时: $r_{(\text{蒸发})} = r_{(\text{凝聚})}$

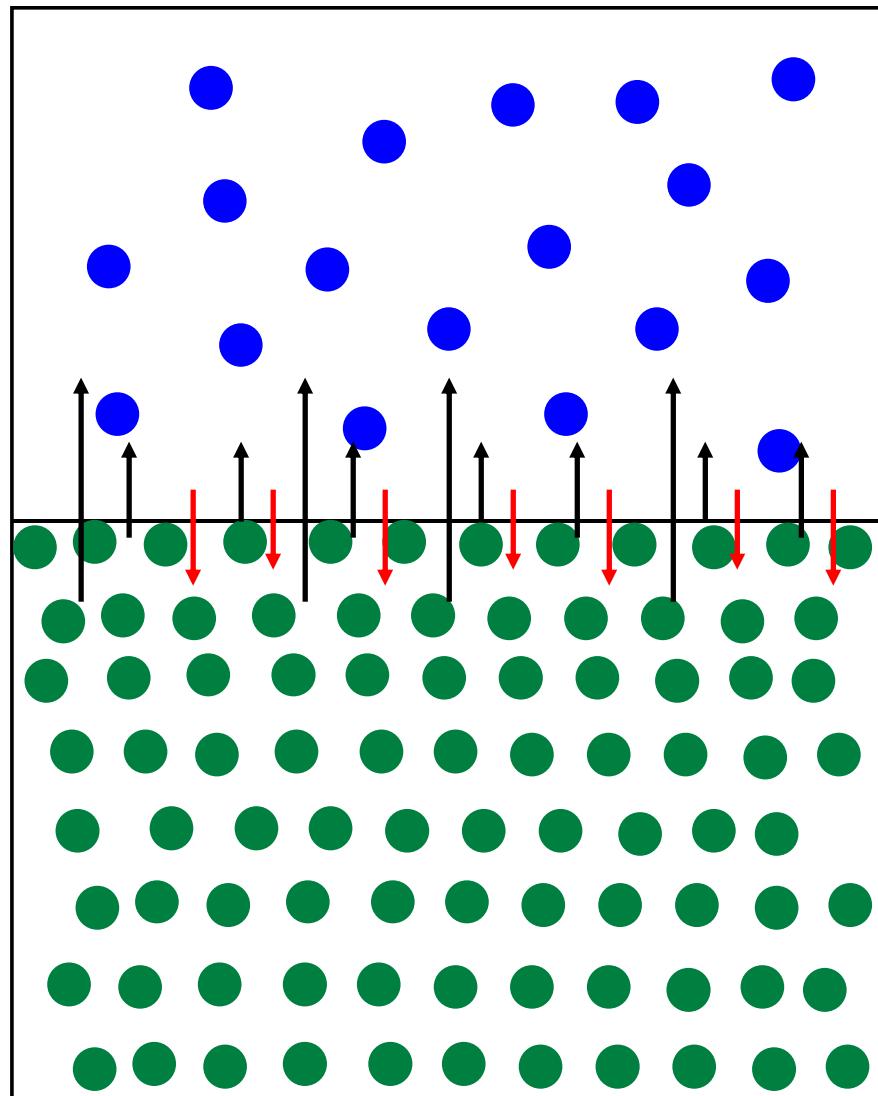
$$T \uparrow, r_{(\text{蒸发})} \uparrow \\ p \uparrow, r_{(\text{凝聚})} \uparrow \qquad T \uparrow, p^0 \uparrow$$

当 $p = p_{\text{外}}$ 时, 如继续升高温度:

$r_{(\text{蒸发})} > r_{(\text{凝聚})}$, 平衡打破

液体沸腾, 此时温度称为**沸点**

常识: $p_{\text{外}} \uparrow, T_b \uparrow$, 高压锅

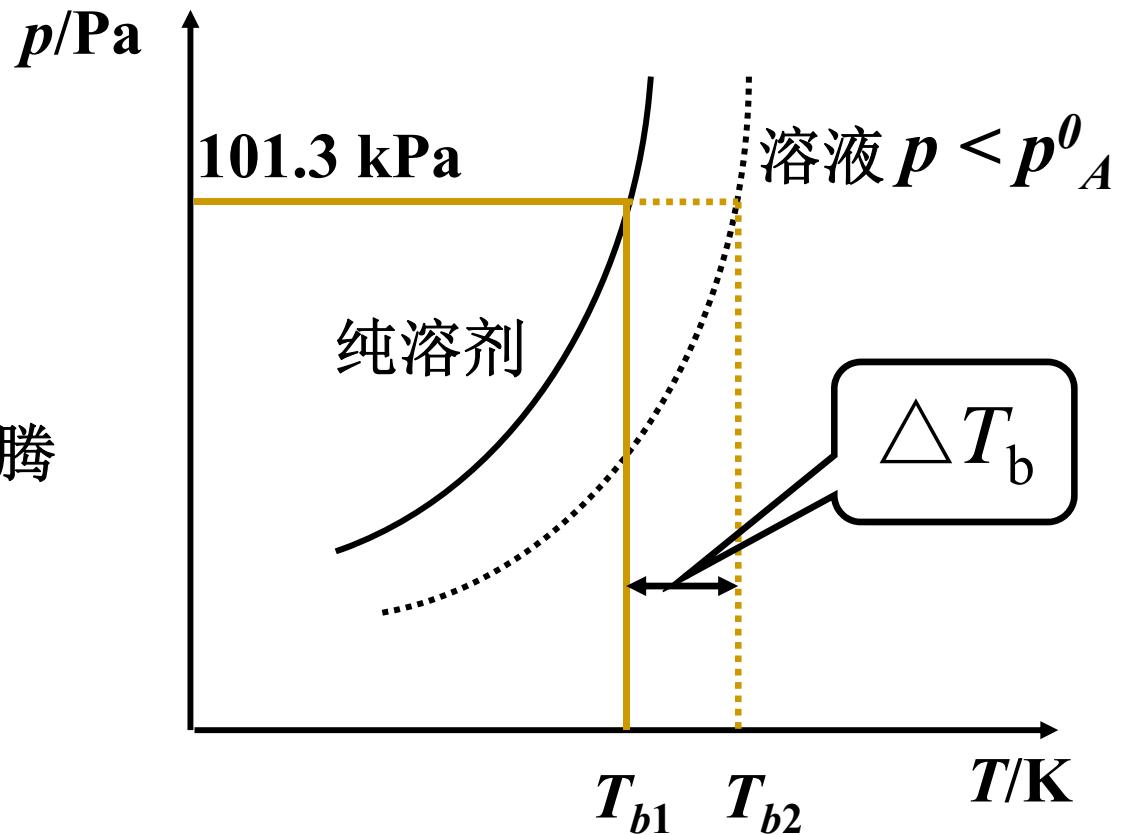


b 沸点上升

$T = T_{b1}$ 时, 纯溶剂沸腾
溶液不沸腾

$T = T_{b2} > T_{b1}$ 时, 溶液沸腾

$$\Delta T_b = K_b \cdot m_B$$



K_b : 溶剂的沸点上升常数, 与溶剂种类有关而与溶质种类无关。

单位: $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

P68, 表4-1: 一些常见溶剂的沸点上升常数

c 凝固点下降

凝固点(冰点, T_f): 一定压力下, 物质的液相和固相蒸气压相同时, 液相凝固, 此时温度称为凝固点。

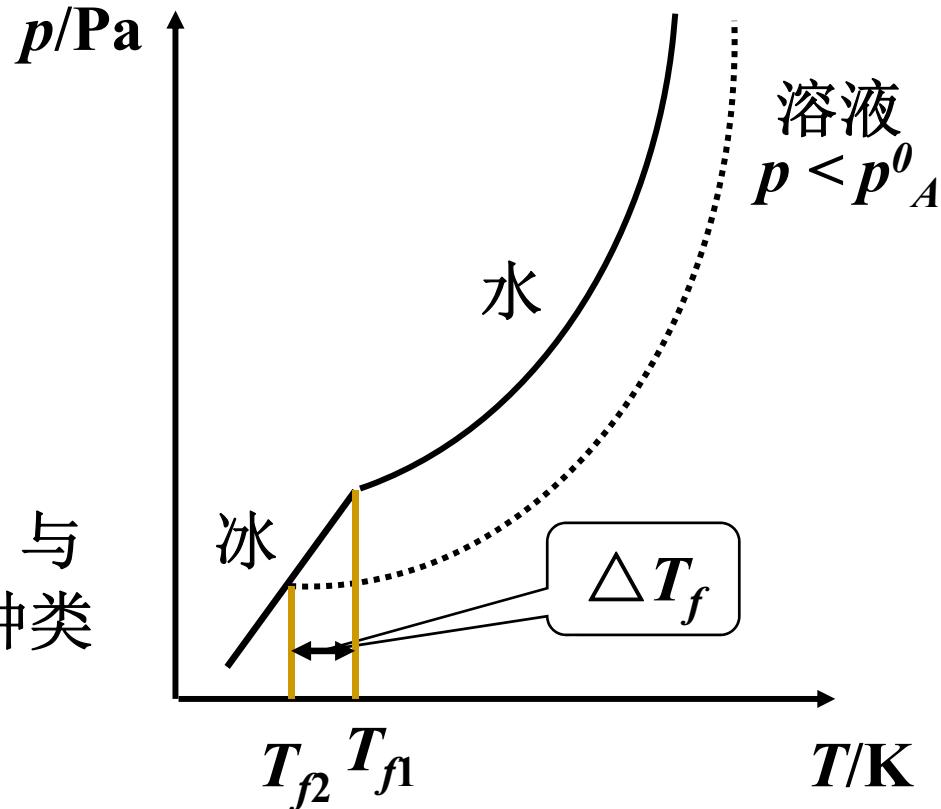
$T = T_{f1}$ 时, 纯水凝固
溶液不凝固

$T = T_{f2} < T_{f1}$ 时, 溶液凝固

$$\Delta T_f = K_f \cdot m_B$$

K_f : 溶剂的凝固点降低常数, 与溶剂种类有关而与溶质种类无关。

单位: $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$



P69, 表4-2: 一些常见溶剂的凝固点降低常数

实际应用：

- 1 冰点降低法测定溶质的分子量
- 2 化学实验中常用测定沸点或熔点的方法来检验化合物的纯度
- 3 汽车散热器的冷却水在冬季常需加入适量的乙二醇或甘油以防水的冻结
- 4 实验室用 P_2O_5 等易溶于水的物质作为干燥剂—蒸气压下降

例4.5 已知某不挥发物的水溶液的沸点是100.39 °C，问在20 °C，101.3 kPa下，将3.0 L空气缓慢地通过此溶液时将带走水多少克？($K_b = 0.515$, 20 °C时 $p^0 = 2.33 \text{ kPa}$)

解： $\Delta T_b = K_b m_b$

$$m_b = \Delta T_b / K_b = 0.757 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$p_A = p^0 \cdot x_A = 2.33 \times (1000/18) / [1000/18 + m_b] = 2.30 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{空}} V_{\text{总}} = p_{\text{总}} V_{\text{空}}$$

$$V_{\text{总}} \times (101.3 - 2.3) = 101.3 \times 3 \quad V_{\text{总}} = 3.07 \text{ L}$$

$$p_{\text{水}} V_{\text{总}} = n_{\text{水}} RT$$

$$2.30 \times 1000 \times 3.07 = (m/18) \times 8314 \times 293$$

$$m = 0.0522 \text{ g}$$

例4.6 为了防止汽车散热器中水结冰，常在水中加入乙二醇 $C_2H_4(OH)_2$ ，假定要使500 g水的凝固点下降至 $-20.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，需加入乙二醇的体积多少？(纯乙二醇的密度为 $1.113\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

解：

$$\Delta T_f = K_f m_b \quad \text{水的} K_f = 1.853$$

$$m_b = 10.75 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} = (1.113V/62) / (500/1000)$$

$$V = 300.5 \text{ mL}$$

例4.7 苯的冰点是5.50 °C (101.3 kPa下), 其摩尔冰点下降常数为5.12 K·kg·mol⁻¹, 现将1.00 g某单质溶于86.0 g苯中, 溶液的冰点则变为5.30 °C, 又知此单质的原子序数为33, 试从如上数据推算其在苯中存在形式。

解:

$$\Delta T_f = K_f m_b \quad K_f = 5.12$$

$$m_b = 0.0391 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = (1.00/M) / (86.0/1000)$$

$$M = 297.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从原子序数知33号砷原子量为74.92

$$297.4 / 74.92 = 4$$

存在形式As₄

3 溶液的渗透压

渗透现象：溶剂分子透过半透膜由溶剂一方向溶液扩散的现象。

半透膜：只容许溶剂分子通过而不容许溶质分子通过

h ：由渗透压形成的液面差

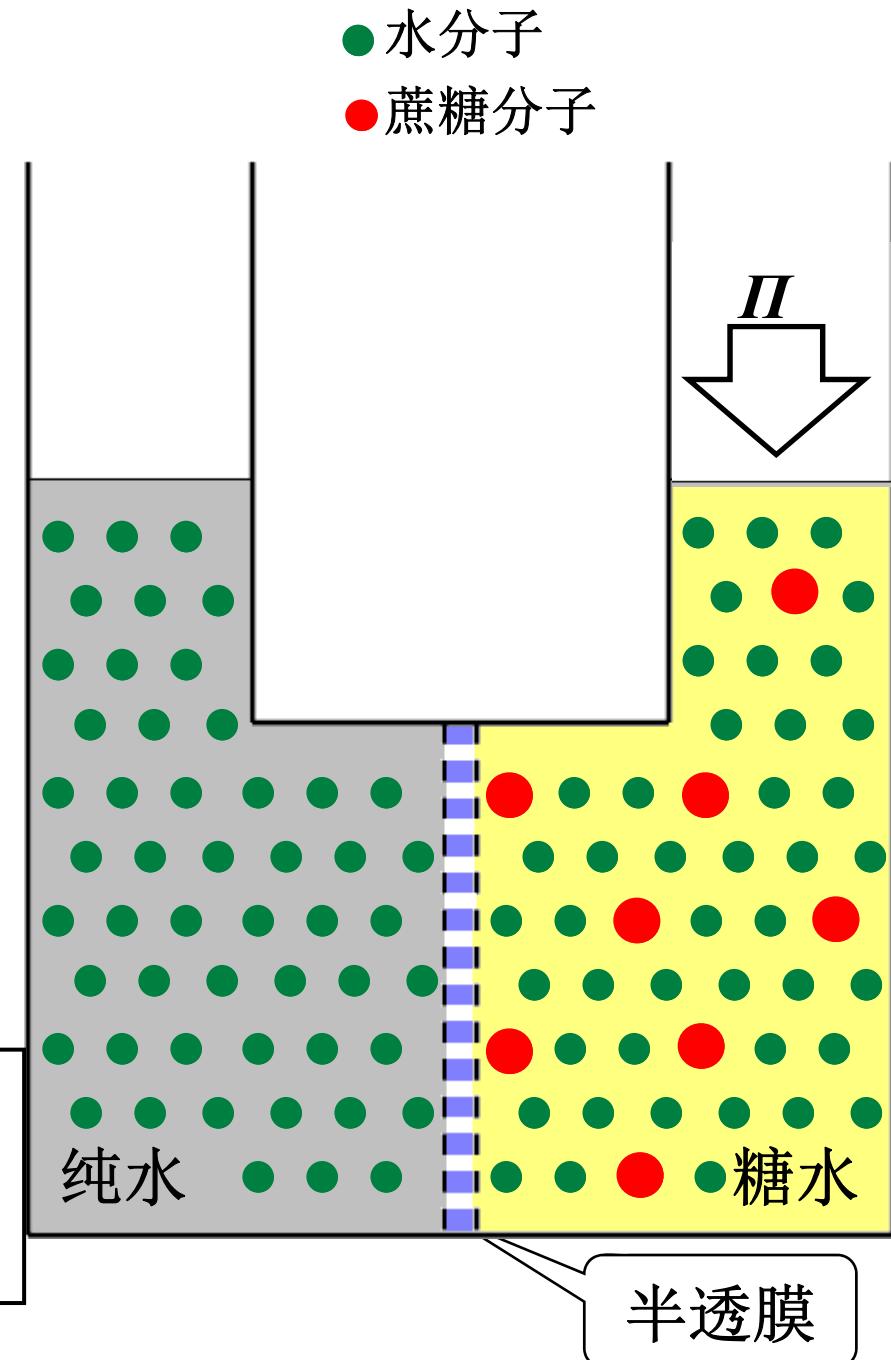
Π ：阻止扩散作用所需外压

范特霍夫(1901诺贝尔化学奖)定律：

$$\Pi V = nRT$$

$$\Pi = (n/V)RT = cRT$$

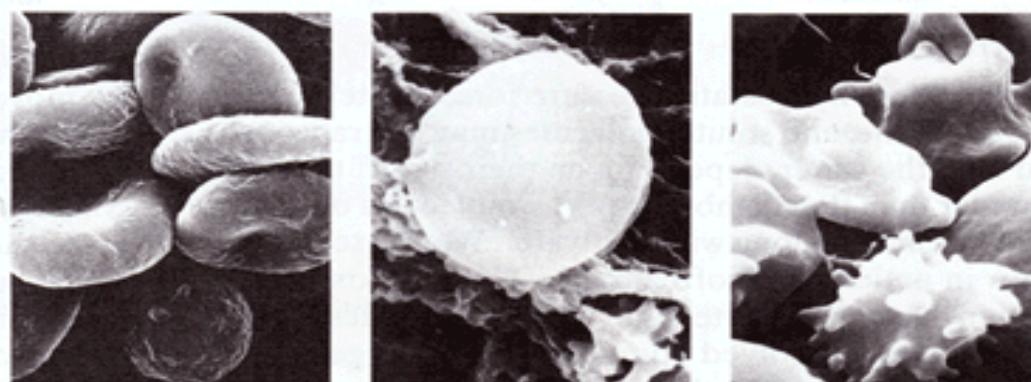
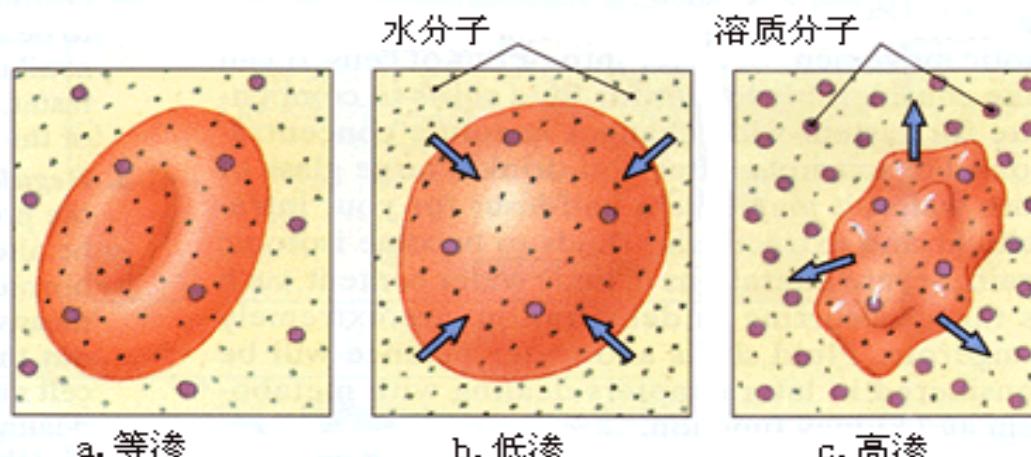
| c | R | Π |
|---------------------------------|---|-------|
| $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ | $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | kPa |
| $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ | $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | Pa |



渗透作用的实际应用：

1 腌制食品出现卤汁

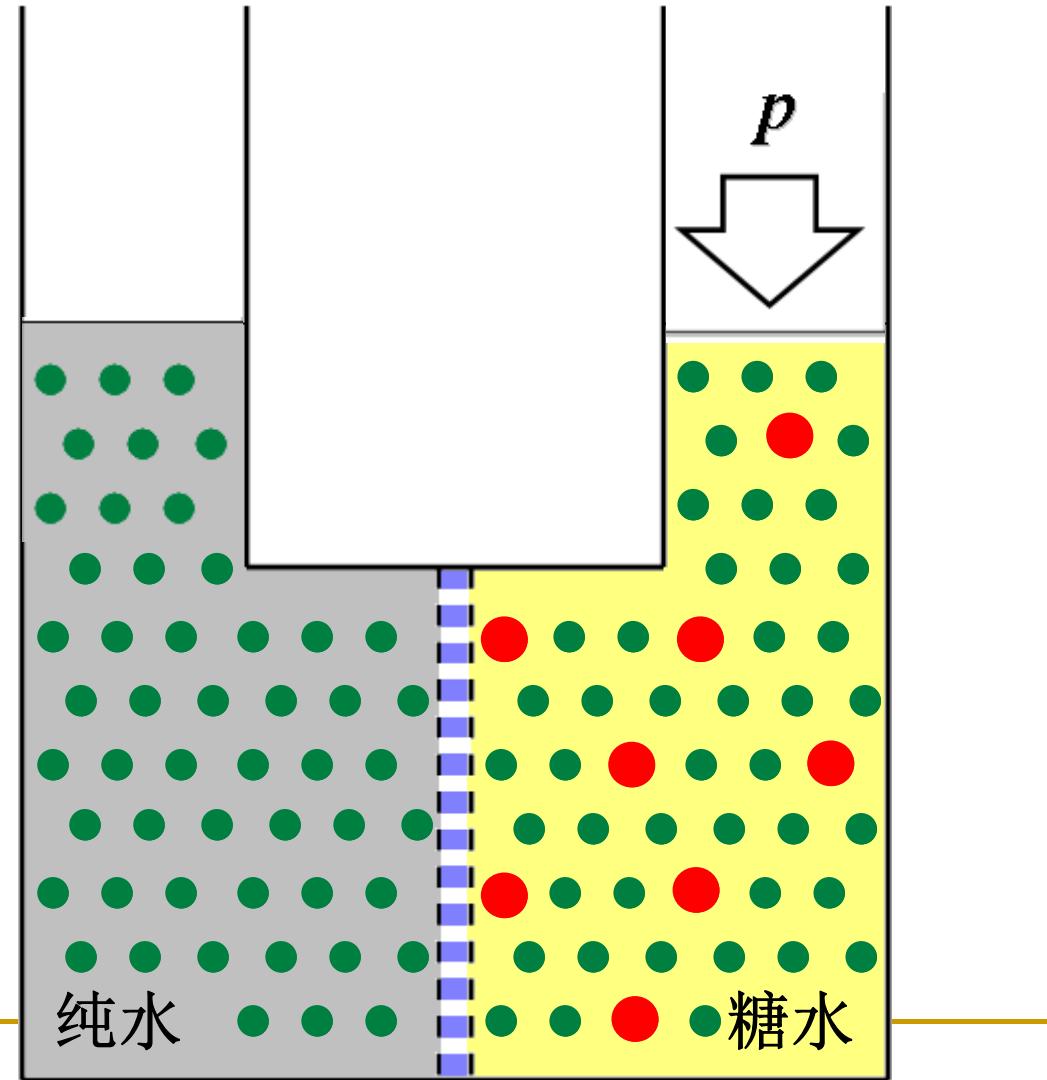
2 输液时使用等渗溶液



反渗透：如果外加压力过大，则会发生溶液中的溶剂向纯溶剂方向移动的现象

实际应用：

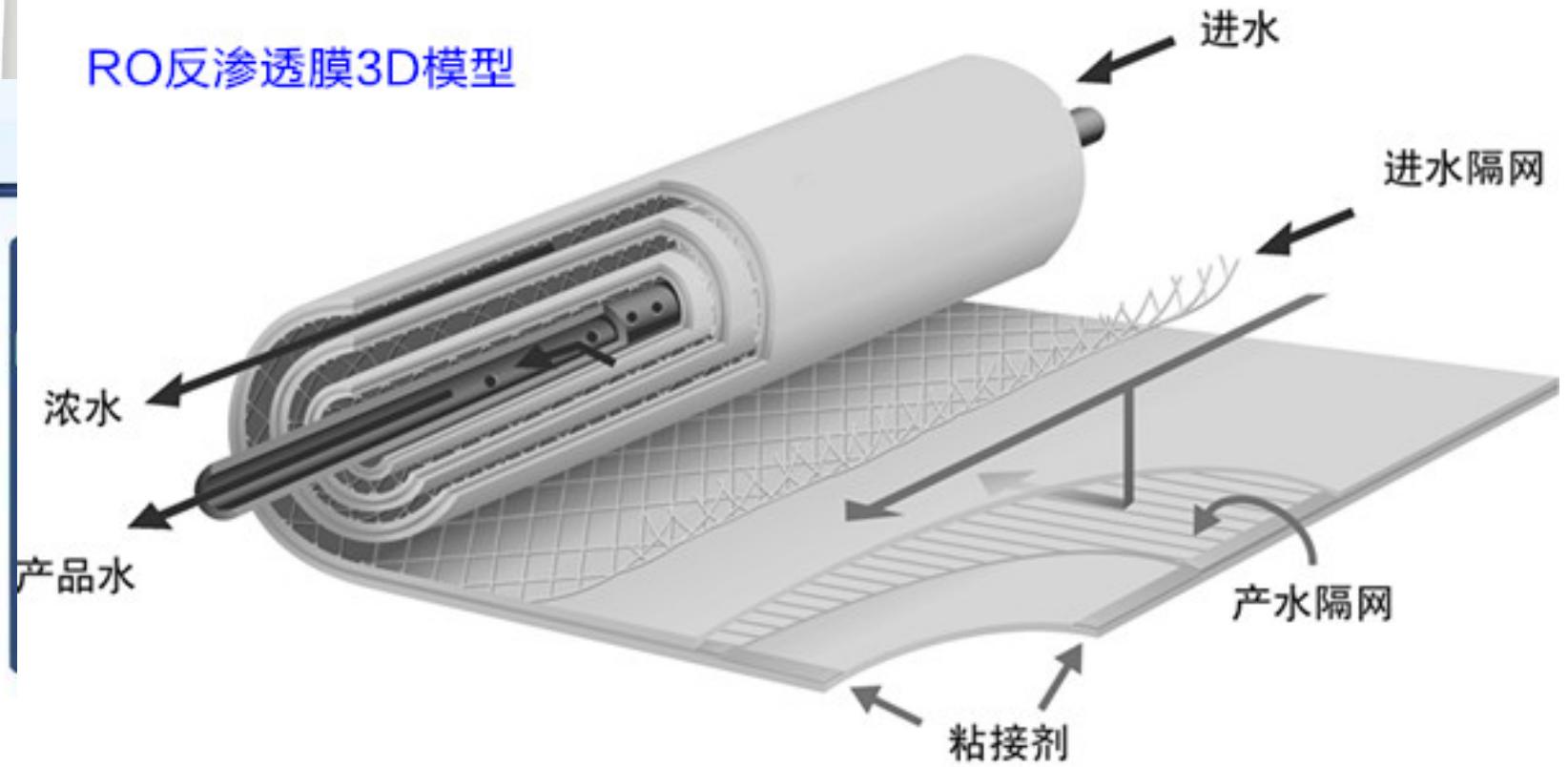
- 1 海水的淡化和污水处理
- 2 净水器



家用反渗透（RO）膜



RO反渗透膜3D模型



例4.8 含有可溶性多糖，浓度为 $5.00 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的稀水溶液，其渗透压为3.22 kPa (5 °C)，试求出多糖的分子量。

解：

$$\Pi = cRT$$

$$3.22 = [(5.00 \times 10^{-3} / M) / 0.001] \times 8.314 \times 278$$

$$M = 3589 \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

稀溶液定律(依数定律)：

难挥发的非电解质稀溶液的性质(溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和溶液渗透压)与一定量溶剂中所溶解溶质的物质的量成正比，而与溶质的本性无关。又称为稀溶液的依数性。

$$\Delta p = K \cdot m_B$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m_B$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot m_B$$

$$\Pi = cRT$$