

普通化学II 李涛班

2月21日正课笔记

王程昱 2021521013
涛涛的中之人（自称）

2022.2.21

上海科技大学
TECH SHANGHAI SAVES THE WORLD

“和化学平衡(Equilibrium)以及热力学(Thermodynamics)部分相比, 溶液(Solution)部分的内容可谓温柔。”

——《2月14日正课笔记》

我收回上节课说的话, 溶液杀我。

嘛这也没办法, 毕竟我只是个摆烂人, OGC什么的是不可能看的(笑), 只靠上课听讲肯定会懵逼; 也因为不看OGC, 笔记内容只能按照李涛授课内容以及Slight的内容进行编撰。若有不完善或错误内容欢迎各位帮忙debug。另提醒大家, 可通过邮件(litao1@shanghaitech.edu.cn)或线下(物质学院2-506E, 每周三18:00-19:00固定刷新)咨询李涛。

1 溶液中的相平衡(Phase Equilibrium in Solutions)

液体在常温下的液相-气相转化与平衡是生活中常见的景象, 并以挥发与冷凝作为其转化-平衡的手段。饱和蒸汽压 (Vapor Pressure, 简称蒸汽压) 可以用于描述液体的液相-气相平衡状态。

一个不太严格的定义: 对于一种可挥发液体, 当该液体在液-气相之间的挥发与冷凝达到平衡时, 其在气相中的分压即为蒸汽压。

这里再补充一个物理小知识: 对于一个液-气体系, 液体的饱和蒸汽压与其温度有关。对于水而言, 温度越高, 饱和蒸汽压越大。当液体在某温度下的蒸汽压恰好与气相的气压(多数情况下是一个大气压)相等时, 液体沸腾, 该温度称为液体的沸点。

对于水溶液而言, 溶剂会影响其蒸汽压。

拉乌尔定律: 在一定温度下, 稀溶液(理想情况)中溶剂的蒸汽压等于纯溶剂的蒸汽压乘以溶剂的物质的量分数。

阅读提示: 在下述内容中,

1. 凡用来描述溶质的物理量, 下角标为“1”或“2”。
2. 在1.的基础上, 凡用来描述纯物质的物理量, 额外有上角标, 为“0”。
3. 我暂用 ω 作为“溶质的质量分数”的符号, 用 X 作为“溶质的物质的量分数”的符号。
4. 我的标记法可能与李涛标记法有出入。

(不过考虑到李涛、刘朋昕、康宇佳、沈伟、杨海涛、Science、eLife、Nature、OGC8、Campbell、宋浩老师、细胞生物学、程艺陈卿李平、上海交通大学数学科学院、实验2-食醋中总酸度的测定-实验报告-建议A4双面打印……这一大堆学术参考资料中的标记法也各不相同, 多我一个dV标记法不多, 少我一个dV标记法不少)

拉乌尔定律的数学表达式:

$$P_1 = X_1 P_1^0$$

其中 X_1 为溶质1的物质的量分数, P_1 为溶质1的溶液的蒸汽压, P_1^0 为纯溶剂的蒸汽压。

但在实际情况下, 溶剂与溶质之间存在作用力(这一点在介绍相似相溶部分时曾提到过, 例如乙醇与水之间的氢键, 钠离子与水之间的电荷-偶极作用), 进而导致其实际蒸汽压与拉乌尔定律计算得到的理想蒸汽压相比, 存在偏差(Deviation), 而偏差又可分为正偏差和负偏差。

正偏差: 溶质-溶剂作用力 弱于 溶剂-溶剂作用力
负偏差: 溶质-溶剂作用力 强于 溶剂-溶剂作用力
(简记: 正弱负强)

2 Colligative Properties 稀溶液的依数性

“依数性”是李涛新介绍的概念，翻译成人话就是“只与溶质的物质的量分数(X_1)有关”的性质。

与之相对的，“不只与溶质的物质的量分数有关，还和溶质本身的化学性质有关”的性质，不是依数性。具体后一种性质叫什么我没查到，周三我问问李涛老师。

如此，“稀溶液有依数性”的含义就是“稀溶液的某些参数只与溶质的物质的量分数 X_1 有关”。

溶液的蒸汽压下降量、沸点、冰点、渗透压都存在依数性，接下来将逐一介绍。

2.1 蒸汽压下降量

设实际蒸汽压($P_1 + \Delta P_1$)与理想蒸汽压(P_1^0)之间的差值为 ΔP_1 ，则有以下公式

$$\Delta P_1 = -X_1 P_1^0$$

其中 X_1 为溶剂的物质的量分数。

之所以公式中右边的“ $X_1 P_1^0$ ”前面带有符号，是因为多数情况下，稀溶液中的 溶质-溶剂作用力 都要强于 溶剂-溶剂作用力，而我们又知道“正弱负强”，当 溶质-溶剂作用力 强于 溶剂-溶剂作用力 时，偏差为负，即 ΔP_1 为负。

2.2 沸点的上升

这里 LaTeX 卡了点bug，不得不在此处换页，可能略微影响观感，望见谅。

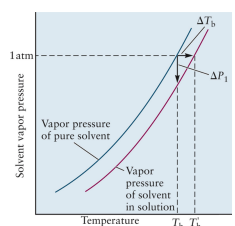


图 蒸汽压-温度变化图像

这一段涉及到一些数学推导，我们借着左图进行分析。

首先设纯溶剂在 P_1^0 压强的沸点为 T_b ，溶液在 P_1^0 压强的沸点为 $T'_b = T_b + \Delta T_b$ ，溶剂的物质的量为 n_0 ，溶质的物质的量为 n_1 ，

显然 $X_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}$ 。

当 P_1^0 等于一个大气压，且 $n_0 \gg n_1$ 时，

设蒸气压的变化量为 ΔP_1 ，沸点的变化量为 ΔT_b ，

我们令 $S = -\frac{\Delta P_1}{\Delta T_b}$ ，则

$$\Delta T_b = -\frac{\Delta P_1}{S} = \frac{X_1 P_1^0}{S} = \frac{1}{S} \frac{n_1}{n_0 + n_1} = \frac{1}{S} \frac{n_1}{n_0} = \frac{1}{S} \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_0}{M_0}} = \frac{1}{S} \frac{m_1 M_0}{m_0 M_1}$$

再令 $K_b = \frac{M_0}{S(1000\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})}$ ，则

$$\Delta T_b = K_b \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_0}{(1000\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})}}$$

再令 $c_1(m) = \frac{m_1}{m_0 M_1} (1000\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ ，则

$$\Delta T_b = K_b c_1(m)$$

其中， $c_1(m)$ 就是上节课(2月14日)讲的“Molality”，即“浓度”的另一个量纲，单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； K_b 称为溶剂的沸点上升常数。

借助上述公式可以计算各种溶剂的沸点上升常数。显然，沸点上升常数是溶剂的特性参数，只与溶剂本身有关。溶剂的分子量越大， K_b 值越大。

2.3 冰点的下降

与溶剂的沸点上升常数相对应，冰点下降常数 K_f 也是溶剂的特性参数。

$$\Delta T_f = T'_f - T_f = -K_f c_1(m)$$

其中 K_f 称为冰点下降常数。

2.4 渗透压

渗透：溶剂分子从低浓度相自发流向高浓度相的过程。

渗透分为正渗透和反渗透，不过一般没人辨析这个概念（除非你要在荒野求生的时候靠这个办法获取淡水）。

渗透压：在渗透作用下，半透膜内外两相达到渗透平衡时的液压差即为渗透压。

设渗透压为 π ， c 为溶液浓度， $R = 0.0821 \text{atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}$ ， T 为热力学温度，有以下公式

$$\pi = cRT$$

3 挥发性溶质

对于两种可挥发物质互溶的情况，当其中一种物质的物质的量分数接近于0(此时称该物质为溶质，另一种物质为溶剂)，

亨利定律

$$P_1 = k_1 X_1, P_2 = k_2 X_2$$

其中 k_1, k_2 分别称为这两种物质亨利常数。

蒸馏 Distillation

即借助两种互溶可挥发物质的蒸气压差，将这两种物质分离。

精馏 Fractional Distillation

即通过连续的蒸发-冷凝过程，不断地提升一种物质在蒸汽中的含量，进而对两种物质进行相分离。

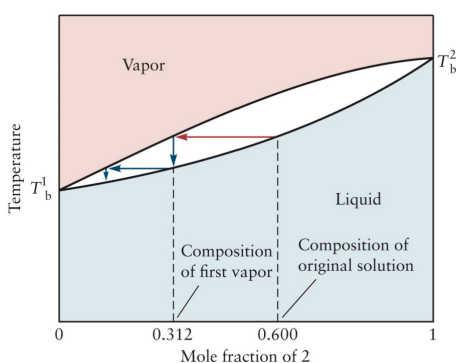


图 精馏原理示意图

共沸 Azeotropes

两种物质形成一定比例的溶液后，各自的沸点恰好相等。

分为最高沸点共沸与最低沸点共沸。

由此，并非所有混合物都能够通过精馏方式完全分离。

……其实唯独这一块儿我还有想不通的地方，星期三做完普化实验再去问问李涛老师吧。

4 胶体悬浮液(Colloidal Suspensions)

胶体：较大(0.1nm - 1 μ m)的物质颗粒与溶剂混合并能在某些条件下稳定存在的体系。

胶体中的物质颗粒称为。

胶体并不能始终稳定，当其中的电荷发生变化时，胶体中的胶粒会聚集为更大的颗粒并沉降，该现象称为絮凝

5 14 Chemical Equilibrium

Steady State(稳态)与Equilibrium State(平衡态)这两个概念并不等价。

化学平衡常数 K ，分为 K_c 与 K_p 。前者主要描述液体体系中的平衡，后者则主要描述气体体系中的平衡。

K 越大，反应越倾向于正反应。