

§ 4.9 稀溶液的依数性

稀溶液中溶剂的蒸气压下降

凝固点降低

沸点升高

渗透压的数值

理想稀溶液

↑ 条件

仅与一定量溶液中溶质的分子数量有关，与溶质的本性无关

称这些性质为稀溶液的依数性

1、溶剂蒸气压下降

溶液中溶剂的蒸气压 $p_A < p_A^*$ 纯溶剂

$$\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_A)$$

$$\Delta p_A = p_A^* x_B$$

稀溶液中溶剂蒸气压下降值，与溶液中溶质的摩尔分数成正比，比例系数即同温度下纯溶剂的饱和蒸气压



2. 凝固点降低 (析出固态纯溶剂)

(1) 液体的凝固点：一定外压下，**固态纯溶剂**开始析出的温度。
 纯溶剂中溶解了溶质，凝固点将降低。

ao*线 }
 o*c*线 } 交于o*

液、固两相处于相平衡
 液态、固态的蒸气压相等
 化学势相等

↓
 纯溶剂A的凝固点 T_f^*

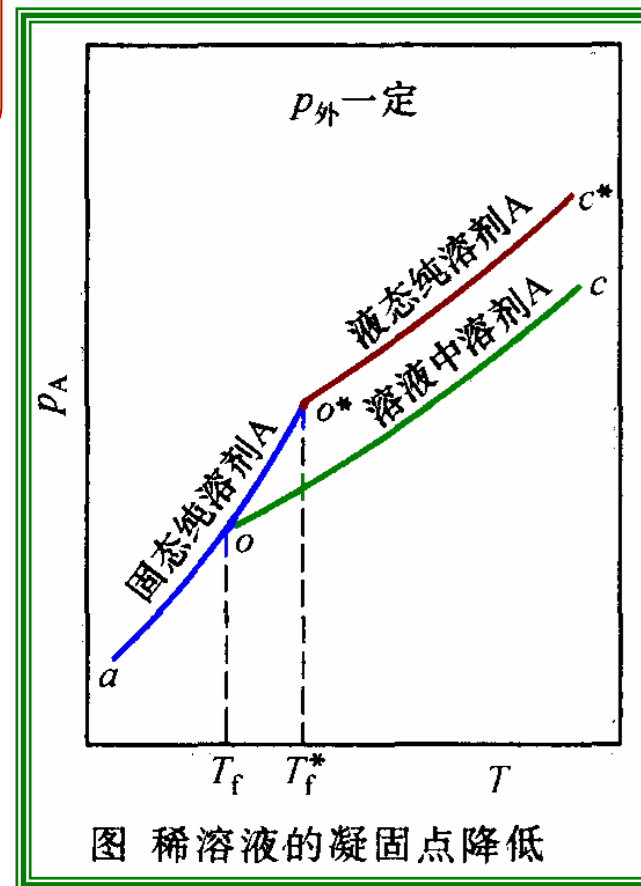
溶液中A的蒸气压低于同温下纯溶剂A的蒸气压

oc线 }
 ao线 } 交于o点

溶液中A、纯固体A：
 处于相平衡,化学势相等
 蒸气压相等

↓
 溶液的凝固点 T_f

显然 $T_f < T_f^*$



2. 凝固点降低 (析出固态纯溶剂)

(2) 稀溶液的凝固点降低公式

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus}$$

K_f 凝固点降低系数

M_A : 纯固体A的摩尔质量

$\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus$: 纯固体A的摩尔溶化焓

(3) 稀溶液凝固点降低公式推导

某压力, 固-液平衡时 $\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}$ 故: $d\mu_{A(s)}^* = d\mu_{A(l)}$

溶液中溶剂 A 的化学势: $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* - RTM_A b_B = \mu_{A(s)}^*$

故有: $\left[\frac{\partial \mu_{A(s)}^*}{\partial T} \right]_p dT = \left[\frac{\partial \mu_{A(l)}^*}{\partial T} \right]_p dT - RM_A b_B dT - RTM_A db_B$

理想稀溶液, 忽略 b_B

$$\therefore \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_{p, b_B} = -S_A$$

$$\left. \begin{aligned} \therefore -S_{m,A(s)}^* dT &= -S_{m,A(l)}^* dT - RTM_A db_B \\ \therefore db_B &= -\frac{S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^*}{M_A RT} dT \end{aligned} \right\}$$

2. 凝固点降低 (析出固态纯溶剂)

理想稀溶液, 忽略 b_B

$$\therefore \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_{p, b_B} = -S_A$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \therefore -S_{m,A(s)}^* dT = -S_{m,A(l)}^* dT - RTM_A db_B \\ \therefore db_B = -\frac{S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^*}{M_A RT} dT \end{array} \right.$$

熔化为可逆过程: $S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^* = \frac{H_{m,A(l)}^* - H_{m,A(s)}^*}{T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{T}$

$$\therefore db_B = -\frac{S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^*}{M_A RT} dT = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{M_A RT^2} dT$$

若温度变化很小, $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*$ 为常数,

$$M_A b_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^* \Delta T_f}{RT_f T_f^*}$$

在常压下 $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^* \approx \Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus$

并认为 $T_f T_f^* \approx (T_f^*)^2$

$$\Delta T_f = \left[\frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus} \right] b_B$$

凝固点降低系数 K_f

$$\Delta T_f = K_f b_B$$



4.22 已知 101.325 kPa 时, O_2 在水中的溶解度为 $4.49 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$; N_2 在水中的溶解度为 $2.35 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 。试计算被 101.325 kPa , 体积分数 $(\text{O}_2)=0.21$, $(\text{N}_2)=0.79$ 的空气饱和了的水的凝固点较纯水的降低了多少?

解: 设被空气饱和了的水中气体的质量摩尔浓度为 b

$$b = b(\text{O}_2) + b(\text{N}_2) = \frac{n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{p[V(\text{O}_2)\phi(\text{O}_2) + V(\text{N}_2)\phi(\text{N}_2)] / (RT)}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$= \left[\frac{101.325 \times 10^3 \times (0.21 \times 4.49 + 0.79 \times 2.35) \times 10^{-6}}{8.314 \times 273.15 \times 100 \times 10^{-3}} \right] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 1.249 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

查表知水的凝固点降低系数为 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, 因此

$$\Delta T_f = K_f b = (1.86 \times 1.249 \times 10^{-3}) \text{ K} = 2.323 \times 10^{-3} \text{ K}$$



3、沸点升高（溶质不挥发）

沸点：液体饱和蒸气压等于外压时的温度。

纯溶剂A中加入不挥发的溶质B $p_A < p_A^*$

纯溶剂A的蒸气压等于外压时，
溶液的蒸气压低于外压，
故溶液不沸腾。

欲使溶液在同一外压下沸腾，
温度升至 T_b ，

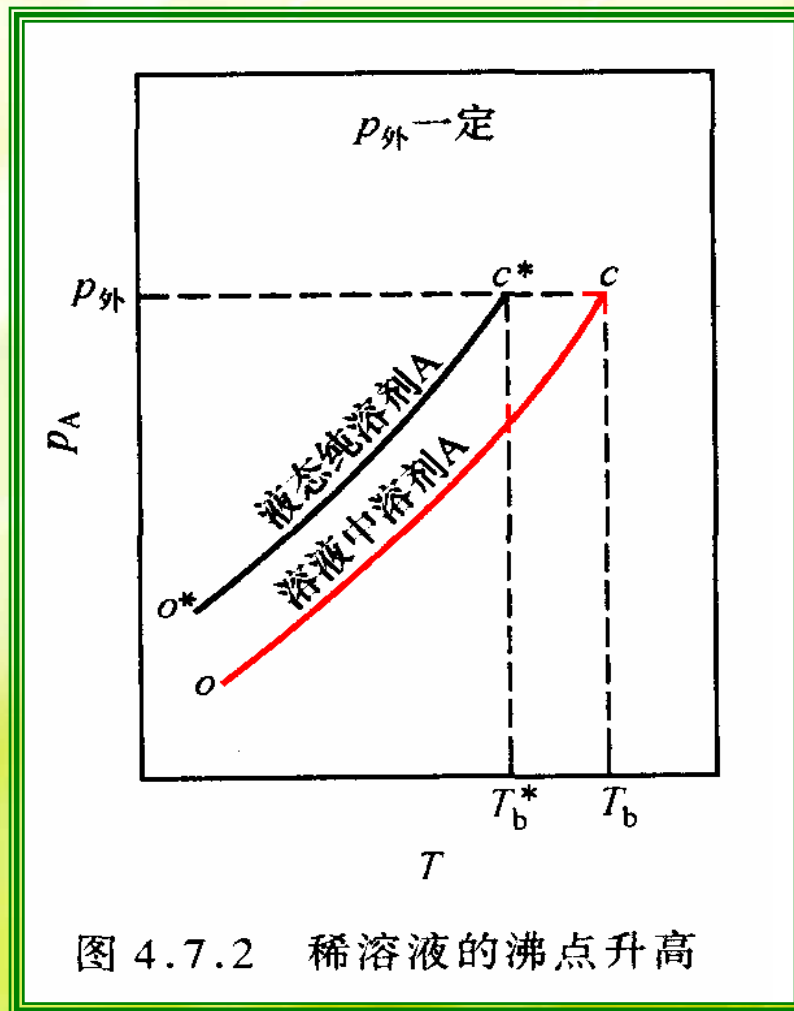
显然： $T_b > T_b^*$ 此现象称沸点升高

沸点升高公式

$$\Delta T_b = K_b b_B$$

沸点升高系数 K_b

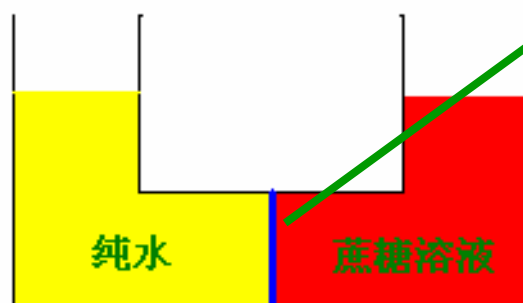
$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\ominus}$$



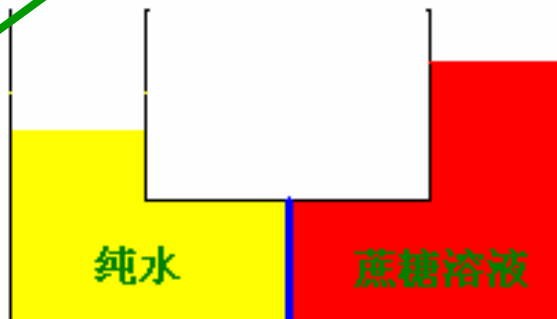
4、渗透压

(1) 渗透和渗透压

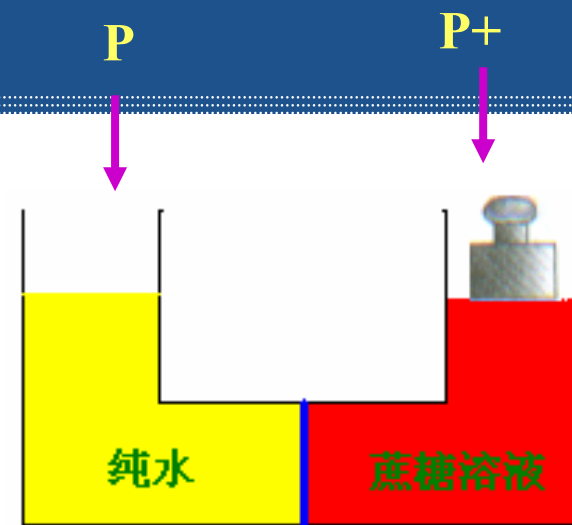
特性：允许溶剂分子通过
不允许溶质分子通过



半透膜
(a) 开始时



半透膜
(b) 水分子由纯水向蔗糖稀溶液渗透
渗透和渗透压示意图



半透膜
(c) 施加最小外压阻止渗透作用进行

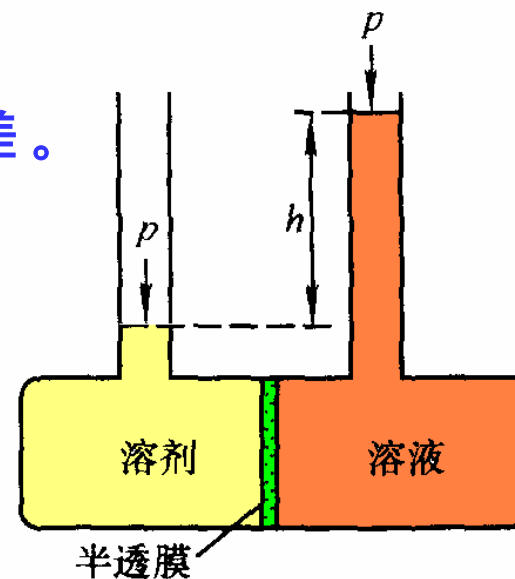
渗透：溶剂分子通过半透膜的单方向的扩散现象。

渗透压：渗透作用达到平衡时，半透膜两边的静压力差。

$$\Pi = (p + \rho gh) - p$$

即：渗透平衡时，在溶液液面施加一外压 Π ，使溶液液面与溶剂液面在同一水平的额外压力

反渗透：施加在溶液与纯溶剂上的压力差大于溶液的渗透压时，溶液中的溶剂将通过半透膜到纯溶剂中。



4、渗透压

(2) 范特霍夫渗透压公式

$$\Pi V = n_B RT$$

$$\Pi = c_B RT$$

V , 溶液的体积

c_B , 溶液中溶质的浓度

(3) 渗透压与溶液浓度的定量关系式的推导

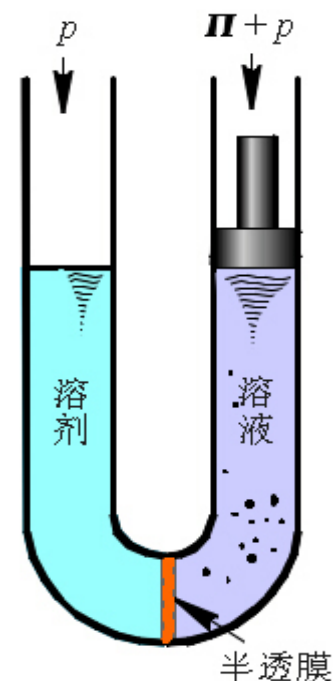
温度一定时, 渗透发生的原因

纯溶剂的化学势 > 溶液中溶剂的化学势

渗透平衡时: $\mu_{A(l)}^*(T, p) = \mu_{A(l)}(T, p + \Pi)$

溶液中, 溶剂 A 在 $T, p + \Pi$ 的化学势:

$$\mu_{A(l)}^*(T, p) = \mu_{A(l)}(T, p + \Pi) = \mu_{A(l)}^*(T, p + \Pi) + RT \ln x_A$$



(3) 渗透压与溶液浓度的定量关系式的推导

溶液中，溶剂 A 在 $T, p + \Pi$ 的化学势：

$$\mu_{A(l)}^*(T, p) = \mu_{A(l)}(T, p + \Pi) = \mu_{A(l)}^*(T, p + \Pi) + RT \ln x_A$$

稀溶液 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B = -\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx -\frac{n_B}{n_A}$

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}^*}{\partial p} \right)_T = V_{m,A}^* \xrightarrow{\text{积分}} \mu_{A(l)}^*(T, p + \Pi) - \mu_{A(l)}^*(T, p) = \int_p^{p+\Pi} V_{m,A}^* dp$$

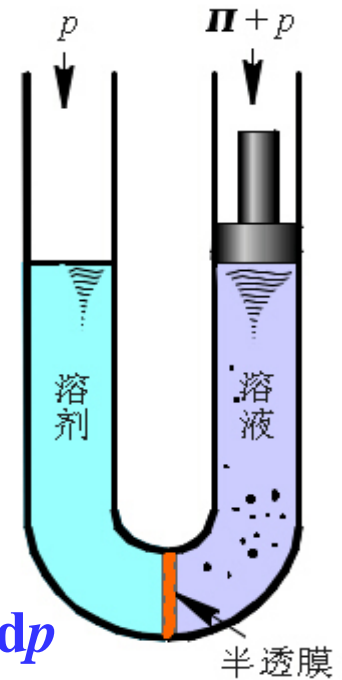
↓ 压力范围不是很大

$$\mu_{A(l)}^*(T, p + \Pi) - \mu_{A(l)}^*(T, p) = V_{m,A}^* \Pi = -RT \ln x_A \approx \frac{n_B}{n_A} RT$$

$$\therefore n_A V_{m,A}^* \Pi = n_B RT \xrightarrow{\text{稀溶液 } n_A V_{m,A}^* \approx V} V \Pi = n_B RT$$

$$\Pi = c_B RT$$

范特霍夫渗透压公式



(4) 渗透现象实际应用

人体血液有一定的渗透压

静脉输液时，要求输入溶液的渗透压与血液的渗透压相等，通常用0.9%的盐水输液。

人体内肾脏也是一个特殊的渗透器

尿中出现蛋白质是肾功能受损的表征。

日常生活中，常用浓盐水腌菜、腌肉、杀菌消毒，即让细菌向外渗水而被杀死。

工业上利用反渗透技术进行海水淡化或废水处理

可测定溶质的摩尔质量



4.27 人的血液（可视为水溶液）在101.325 kPa下于 - 0.56 凝固。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

求：（1）血液在37 时的渗透压；

（2）在同温度下，1 dm³蔗糖（C₁₂H₂₂O₁₁）水溶液中需含有多少克蔗糖才能与血液有相同的渗透压。

解：（1）设血液的质量摩尔浓度 b_B

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \left(\frac{0.56}{1.86} \right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.3011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

对于稀溶液， $c_B \approx b_B = 0.3011 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\Pi = c_B RT = (0.3011 \times 10^3 \times 8.314 \times 310.15) \text{ Pa} = 776.4 \text{ kPa}$$

（2）水溶液的渗透压与溶质种类无关，所以渗透压相同时，两水溶液中溶质的浓度相等。

$$m_B = c_B VM_B = (0.3011 \times 1 \times 342.3) \text{ g} = 103.1 \text{ g}$$

例：有一种蛋白质，估计它的摩尔质量在 $15000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右，如果在 20°C ，取 1.00g 样品溶于 100g 水，试问哪一种依数性来测定摩尔质量时好一些？

解：用沸点升高测定时 $K_b = 0.515\text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$

$$\Delta T_b = K_b b_B = K_b \frac{n_B}{m_A} = \left(0.515 \times \frac{1/15000}{0.1} \right) \text{K} = 0.343 \times 10^{-3} \text{K}$$

用凝固点降低测定时 $K_f = 1.853\text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$

$$\Delta T_f = K_f b_B = K_f \frac{n_B}{m_A} = \left(1.853 \times \frac{1/15000}{0.1} \right) \text{K} = 1.24 \times 10^{-3} \text{K}$$

用渗透压测定时

$$\Pi = c_B RT = \frac{n_B}{V} RT = \left(\frac{1/15000}{0.1 \times 10^{-3}} \times 8.314 \times 293 \right) \text{Pa} = 1.62 \text{ kPa}$$

计算结果表明， T_b 、 T_f 值都很小，不易准确测量，故用渗透压测定最好。