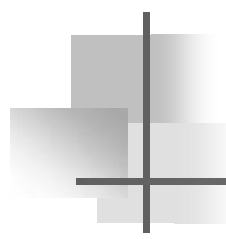


第十七章

溶液的性質



§ 對溶液的基礎認知

溶液 由兩種以上的物質組合而成
 以均勻(homogeneous)的方式混合

溶液中較多的成分 ⇨ 溶劑(solvent)

 其它的成分 ⇨ 溶質(solute)

溶液的種類

氣體溶液 ⇨ 溶質與溶劑皆為氣體 例：空氣

液體溶液 ⇨ 氣體溶於液體中 例：汽水
 ⇨ 液體溶於液體中 例：酒精溶於水中
 ⇨ 固體溶於液體中 例：糖水

固體溶液 ⇨ 氣體溶於固體中 例：氫氣溶於箔金屬中
 ⇨ 液體溶於固體中 例：汞溶於銀中
 ⇨ 固體溶於固體中 兩種型態
 取代型(substitutional)
 插入型(interstitial)
 例：各種合金



製備固體溶液

製備固體溶液的方法：

- 固體混合後熔融後冷卻
- 將固體溶解於液體溶劑中然後將液體蒸發

一些常用的濃度單位

體積莫耳濃度(molarity) \Leftrightarrow mol/L (溶質莫耳數/溶液體積)

常用 M 表示

莫耳分率(mole fraction) \Leftrightarrow 溶質 A 的莫耳分率 = $n_A/n_T = X_A$

n_A : A 的莫耳數

n_T : 全部的莫耳數

重量莫耳濃度(molality) \Leftrightarrow mol/Kg
(溶質莫耳數/溶劑的重量)

常用 m 表示

一些常用的濃度單位

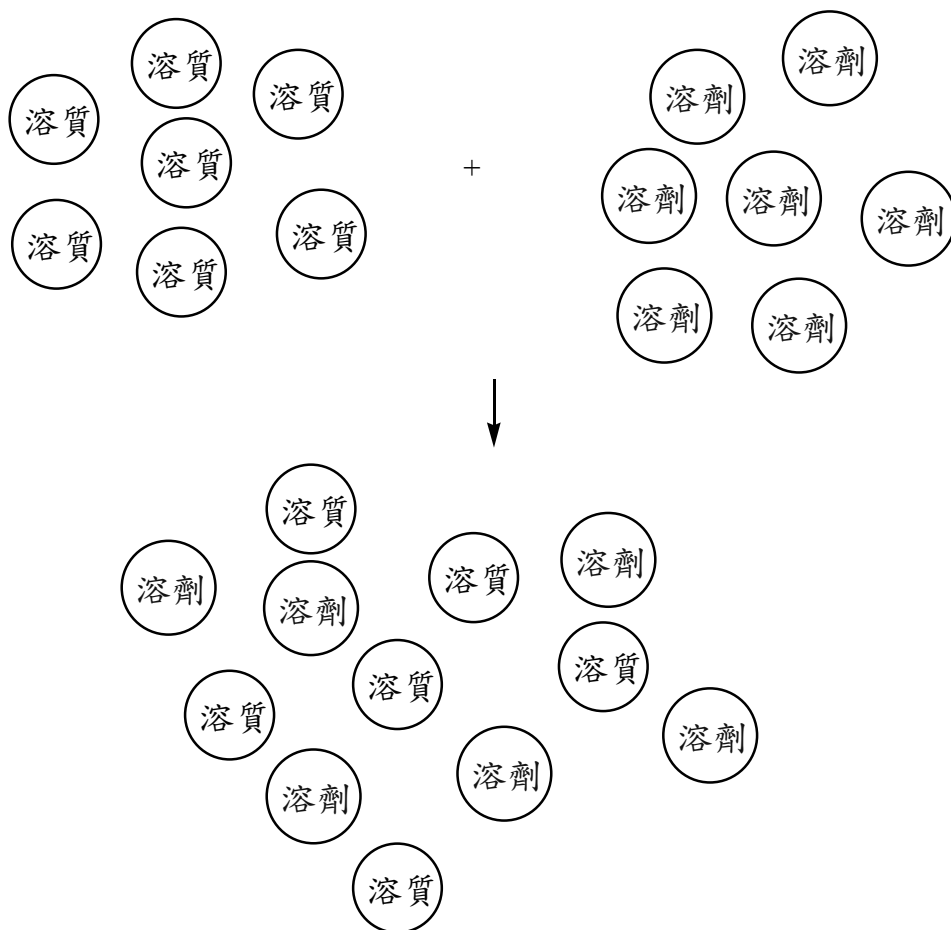
重量百分濃度(mass percent or weight percent)

$$\Rightarrow \text{溶質A的重量百分濃度} = (W_A/W_T) \times 100\%$$

W_A : A的重量

W_T : 全部的重量

§ 溶液生成的熱力學



溶質與溶質之間的作用力

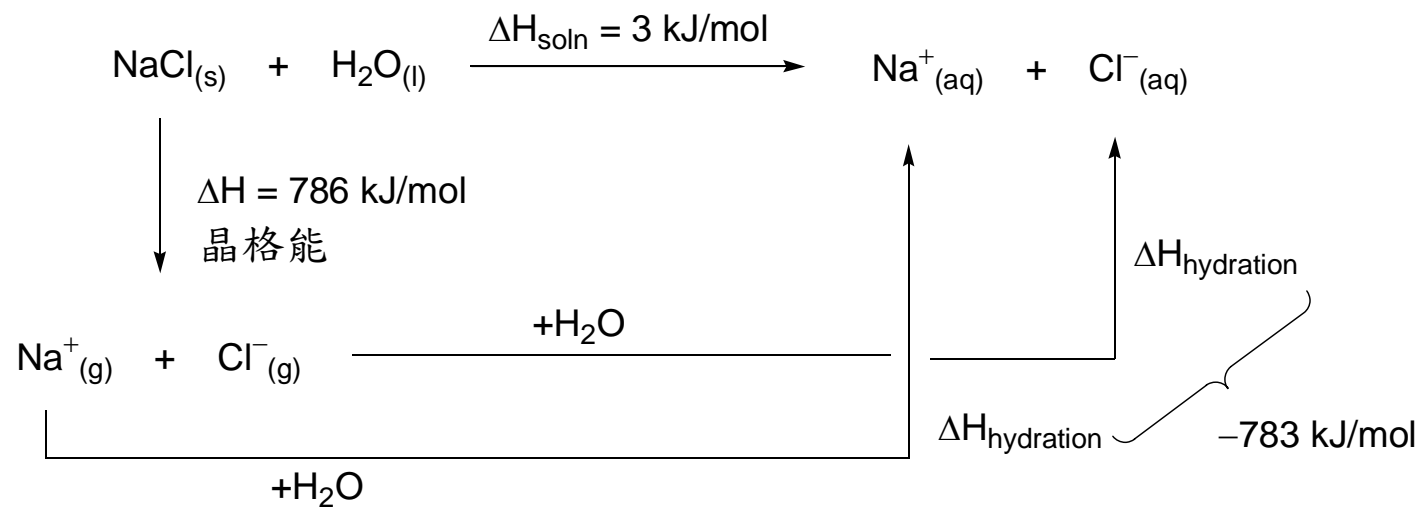
溶劑與溶劑之間的作用力



溶質與溶劑之間的作用力

§ 溶液生成的熱力學

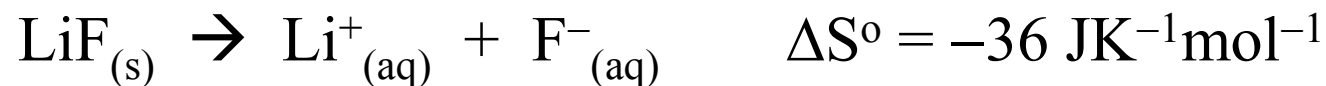
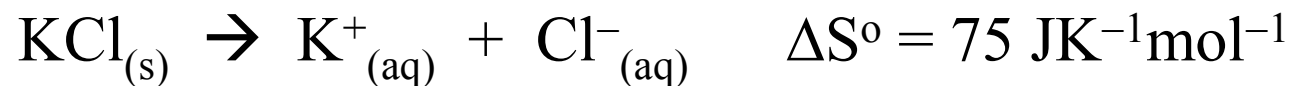
例：



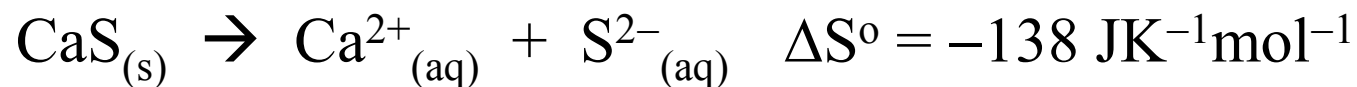
$$\Delta G_{\text{soln}} = \Delta H_{\text{soln}} - T\Delta S_{\text{soln}}$$

↑ 通常為正值

§ 溶液生成的熱力學



↑ 離子半徑小電荷密度高
與溶劑形成很緊密的包溶層



↑ 電荷效應



結論

溶解度不易預測

通則

Like dissolves like
相似者互溶

§ 影響溶解度的因素

◎ 結構因素

極性官能基越多 ⇨ 親水(hydrophilic)性越高

例： 羥基(OH)

非極性結構越多 ⇨ 疏水(hydrophobic)性越高
油溶(lipophilic)性越高

例： 甲醇(CH_3OH)，乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)，丙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)
丙醇中碳數最多 ⇨ 水溶性最低，油溶性最高

§ 影響溶解度的因素

◎ 壓力因素

固體與液體溶質 ⇨ 影響不大

氣體溶質

氣體 + 溶劑 ⇌ 溶液

勒沙特列原理：增加氣體壓力
⇨ 反應趨向右方
⇨ 溶解度增高

亨利定律

$$P = kX$$

P：與溶液平衡之氣體溶質的分壓

k：亨利常數(溶液的特性常數)

X：溶液中溶質的莫耳分率

P越大 \Rightarrow X越大

注意：在下列狀況下遵守亨利定律

- 稀溶液
- 溶質溶解後不會解離
- 溶質不會與溶劑反應

§ 影響溶解度的因素

◎ 溫度因素

通常溫度上升 ⇨ 溶解速度增快

但溶解度不一定增高

$$\Delta G_{\text{soln}} = \Delta H_{\text{soln}} - T\Delta S_{\text{soln}}$$

熵的正負值不易預測 ⇨ 溫度上升的效果不易預測

氣體溶質

氣體 + 溶劑 \rightleftharpoons 溶液

$$\Delta G_{\text{soln}} = \Delta H_{\text{soln}} - T\Delta S_{\text{soln}}$$

溶解後成為液態

⇒ 亂度減低

⇒ ΔS_{soln} 為負值

⇒ T增高

⇒ ΔG_{soln} 趨於正值

⇒ 溶解度降低

從勒沙特列原理來看

溶解後成為液態

⇒ 放出熱量

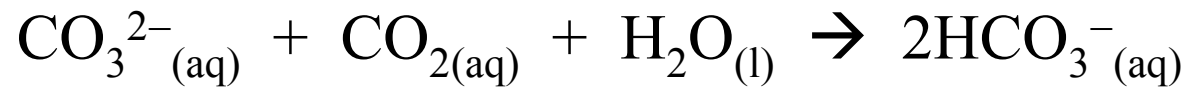
⇒ ΔH_{soln} 為負值

⇒ T增高

⇒ 反應趨向左方

範例

例：



硬水中含有鈣離子：

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 可溶

CaCO_3 不可溶

溫度升高時 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 降低

⇒ 上式偏向左方

⇒ $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 增高

⇒ CaCO_3 沉澱出來

§ 溶液的蒸氣壓

◎ 拉午耳定律

溶液含一不具揮發性的溶質時

$$P_{\text{soln}} = X_{\text{solv}} P^{\circ}_{\text{solv}}$$

P_{soln} : 與溶液平衡之溶劑蒸氣壓

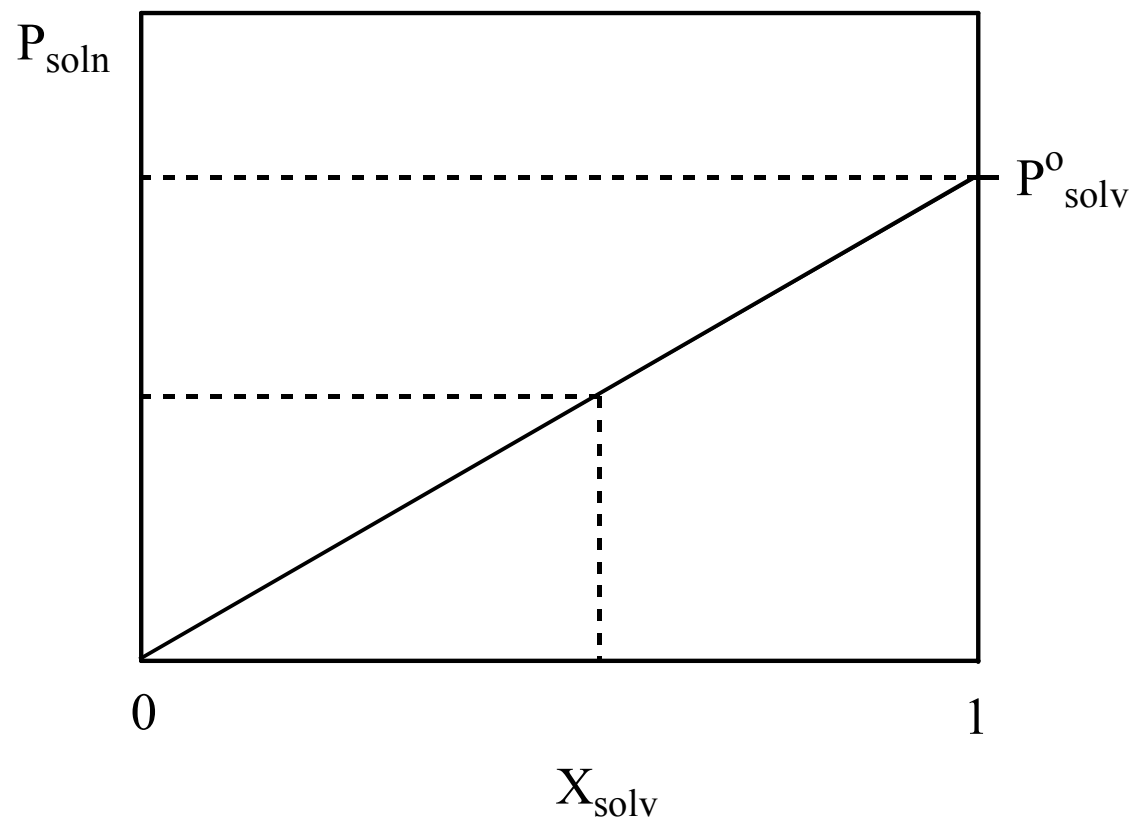
X_{solv} : 溶劑的莫耳分率

P°_{solv} : 純溶劑的蒸氣壓



蒸氣壓

$$P_{\text{soln}} = X_{\text{solv}} P^{\circ}_{\text{solv}}$$



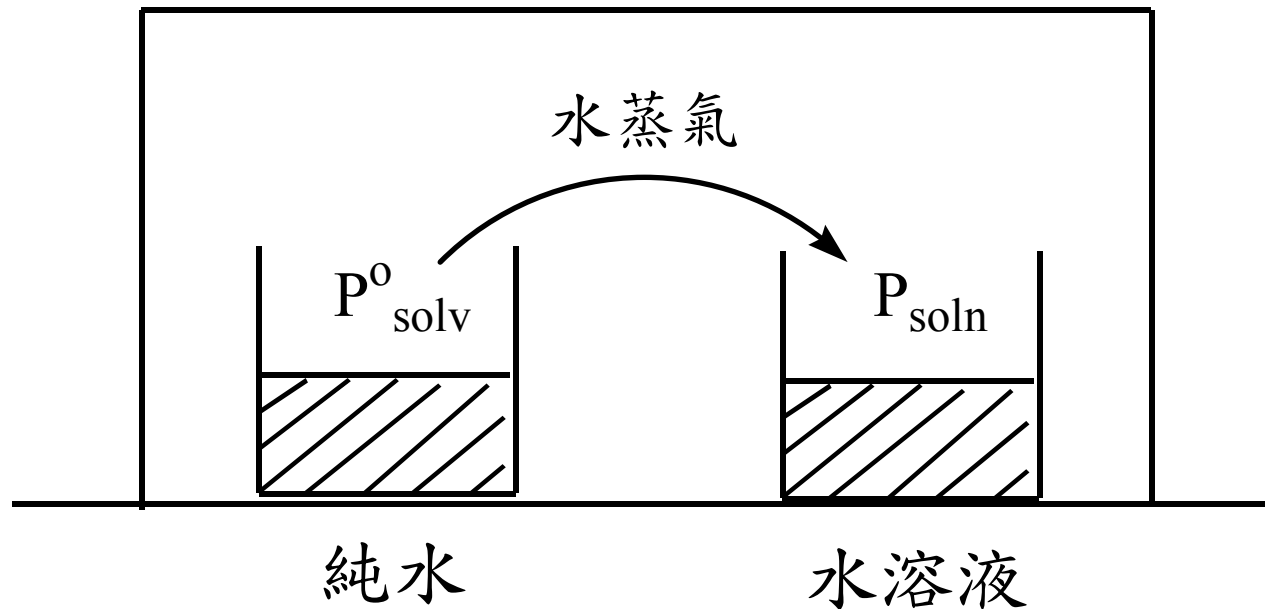
蒸氣壓

$$P_{\text{soln}} = X_{\text{solv}} P^{\circ}_{\text{solv}}$$

$$P_{\text{soln}} = (1 - X_{\text{soln}}) P^{\circ}_{\text{solv}}$$

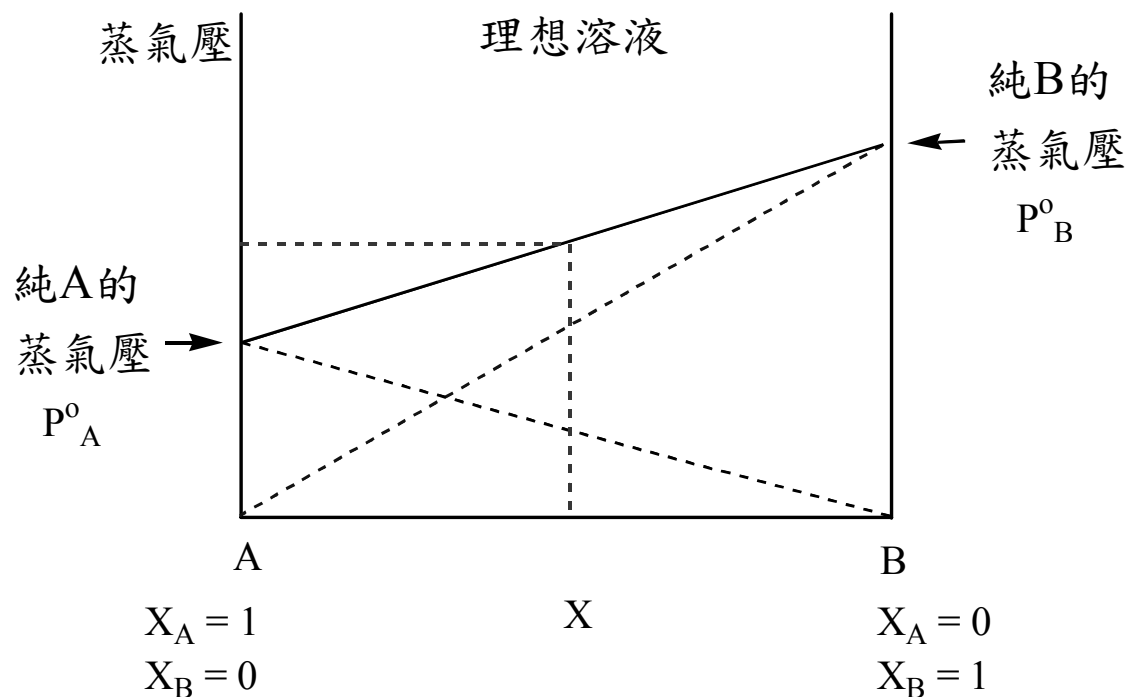
可以用來測量溶質的分子量

$$P^{\circ}_{\text{solv}} > P_{\text{soln}}$$



◎ 當溶質也是具有揮發性時

$$P_A = X_A P_A^0$$
$$P_B = X_B P_B^0$$



遵守拉午耳定律的溶液是理想溶液

◎ 真實溶液的非理想現象

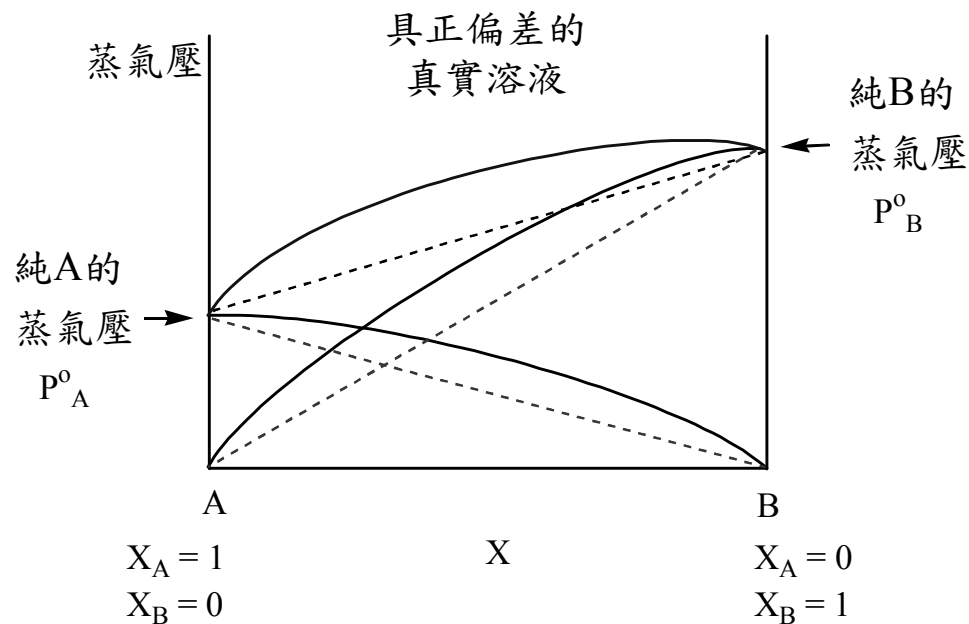
▶ 正偏差

溶質與溶質之間的作用力

> 溶質與溶劑之間的作用力

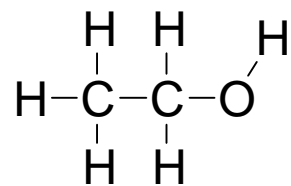
溶劑與溶劑之間的作用力

ΔH_{soln} 為正值(吸熱)
分子較易逃脫至氣相
溶液的蒸氣壓增高
⇒ 產生正偏差

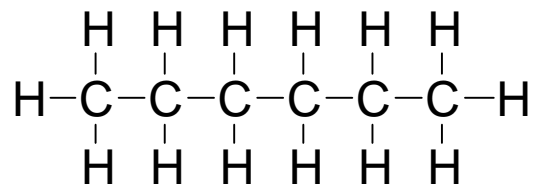


範例

例：



乙醇



正己烷

◎ 真實溶液的非理想現象

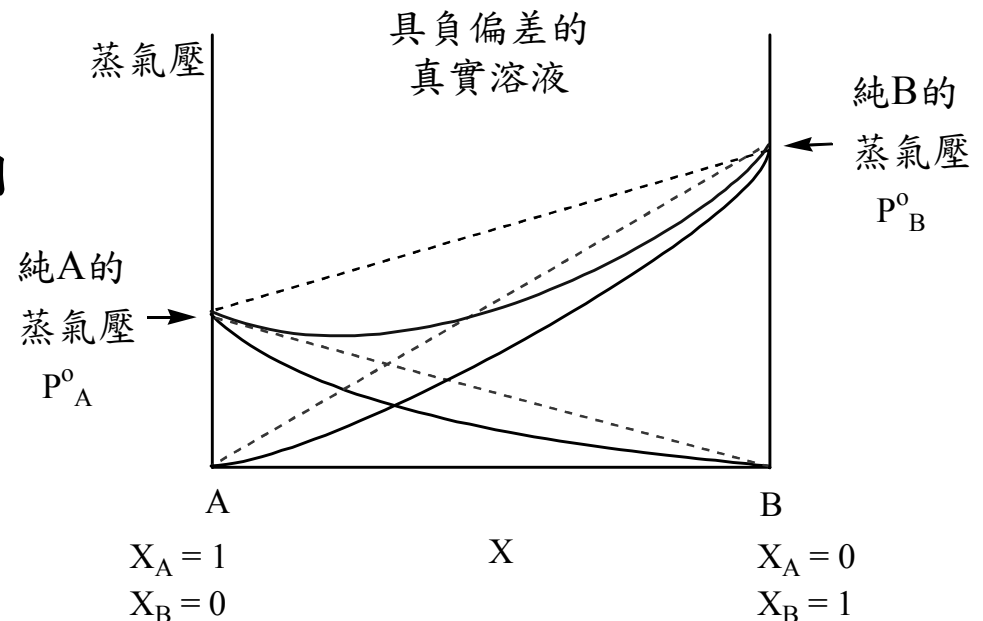
▶ 負偏差

溶質與溶質之間的作用力

< 溶質與溶劑之間的作用力

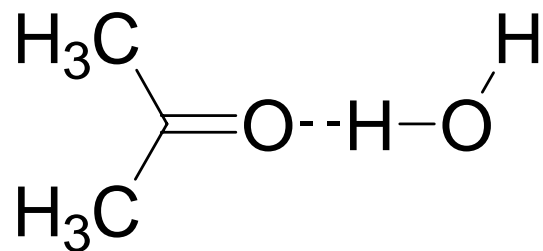
溶劑與溶劑之間的作用力

ΔH_{soln} 為負值(放熱)
分子較不易逃脫至氣相
溶液的蒸氣壓降低
⇒ 產生負偏差



範例

例：



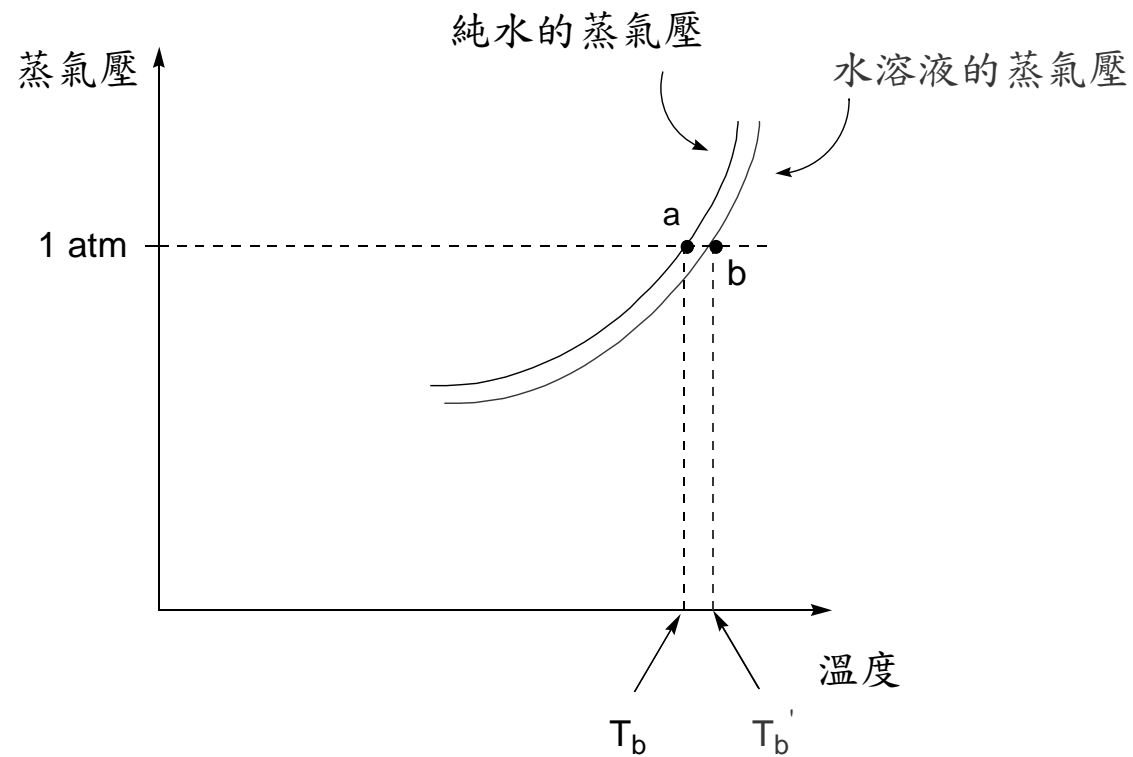
丙酮

水

◎ 沸點的上升與凝固點的下降

► 沸點的上升

例：溶質不具揮發性的水溶液



沸點上升

$$\Delta T_b = T_b' - T_b$$

$$\Delta T_b = K_b m_{\text{solute}}$$

K_b 是一個 molal 沸點上升常數 (molal boiling-point elevation constant)

是溶劑的特性參數

m_{solute} 是重量莫耳濃度 (每一千克的溶劑中溶質的莫耳數)

注意：這個性質是與溶質是什麼無關

只與其濃度相關

⇒ 具有這種性質的變化稱為依數性 (colligative property)



► 凝固點的下降

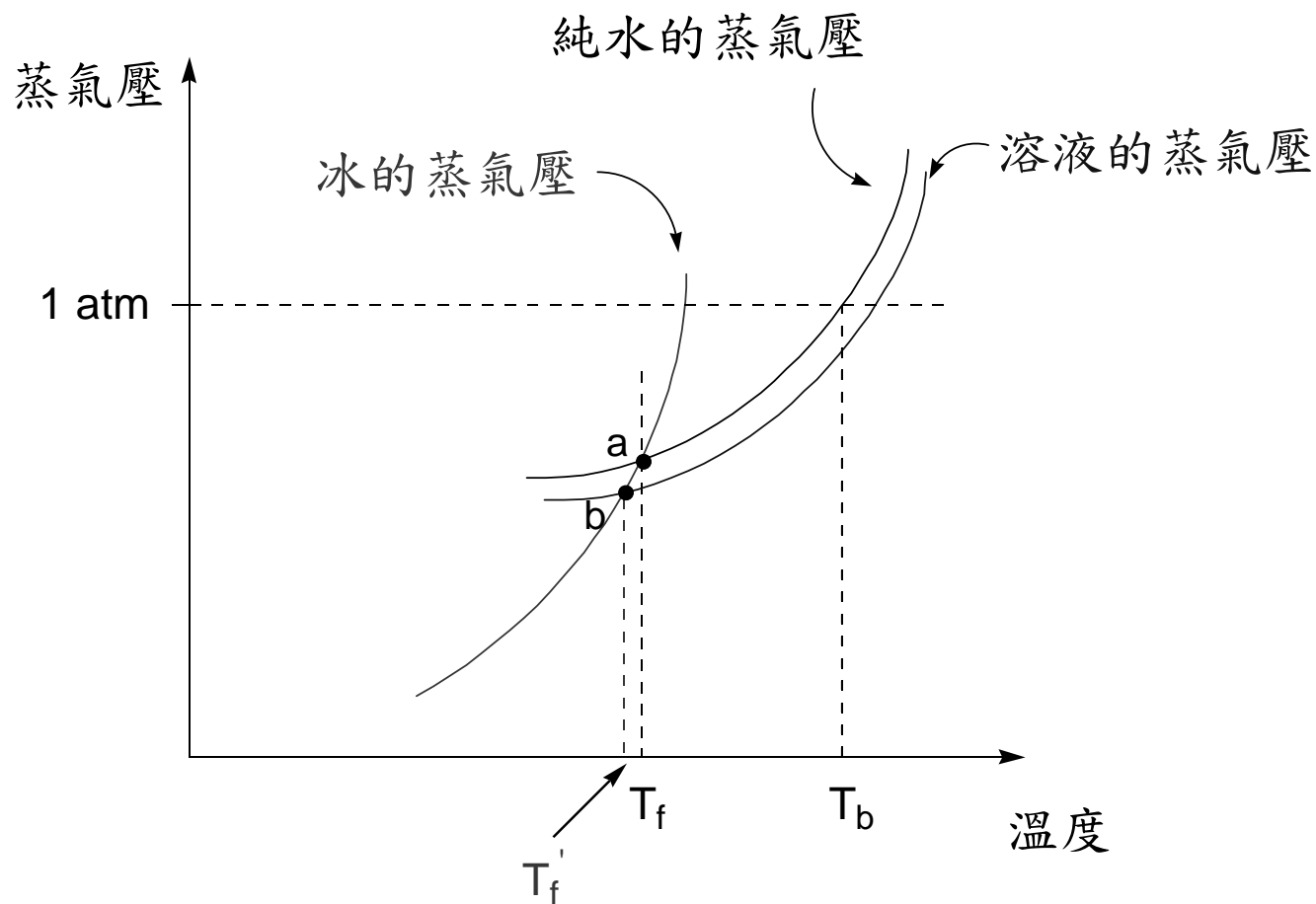
凝固點 \Rightarrow 是液體與固體的蒸氣壓相等時的溫度
此時二者共存達一平衡狀態

若液體蒸氣壓較低 \Rightarrow 終會轉成液體

若液體蒸氣壓較高 \Rightarrow 終會轉成固體

水

若液體蒸氣壓較低 \Rightarrow 終會轉成液體
若液體蒸氣壓較高 \Rightarrow 終會轉成固體



凝固點

在純液體的凝固點 \Rightarrow 純的固體與純液體的蒸氣壓相等

溶液開始凝固時

\Rightarrow 純的固體先凝結出來

\Rightarrow 此時純固體是與溶液共存的平衡狀態

\Rightarrow 此時純固體的蒸氣壓等純液體的蒸氣壓

\Rightarrow 正常凝固點的溫度下，溶液的蒸氣壓低於純液體的蒸氣壓

\Rightarrow 正常凝固點的溫度下，溶液的蒸氣壓低於純固體的蒸氣壓

\Rightarrow 必須在比正常凝固點低的溫度才會達到純固體的蒸氣壓等於溶液的蒸氣壓之平衡狀態

例： 0°C 的冰放在 0°C 的鹽水中

冰的蒸氣壓高於鹽水

\Rightarrow 冰會融化

凝固點下降

$$\Delta T_f = T_f - T'_f$$

$$\Delta T_f = K_f m_{\text{solute}}$$

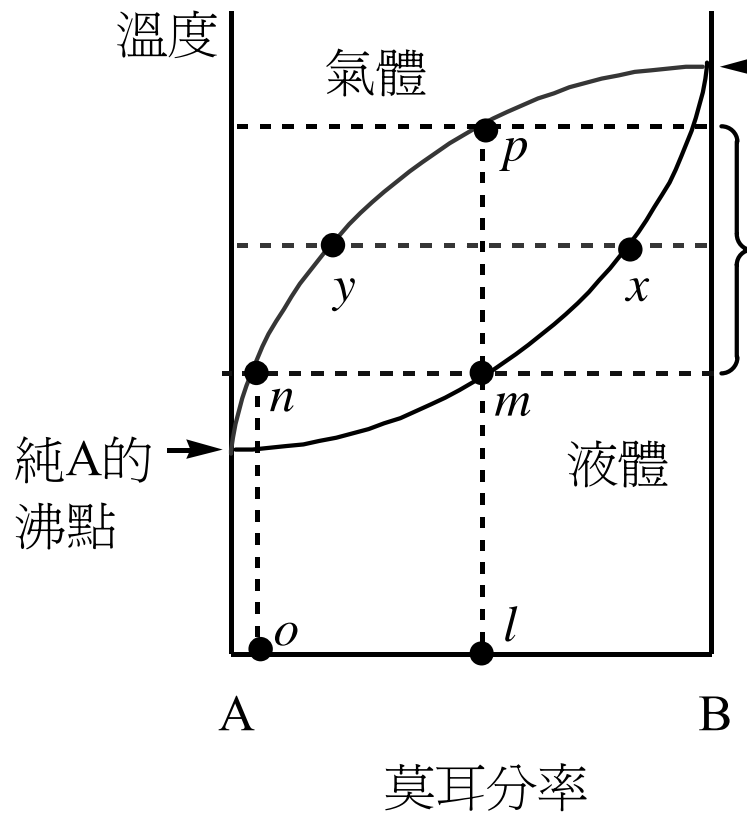
K_f 是一個molal凝固點下降常數(molal freezing-point depression constant)

是溶劑的特性參數

凝固點下降也是具有依數性的

可用來測定溶質的分子量

§ 混合物的蒸餾



純B的沸點

下方為液態

上方為氣態

兩個弧線中間是氣態與液態平衡共存的區域

l 組成的沸點範圍

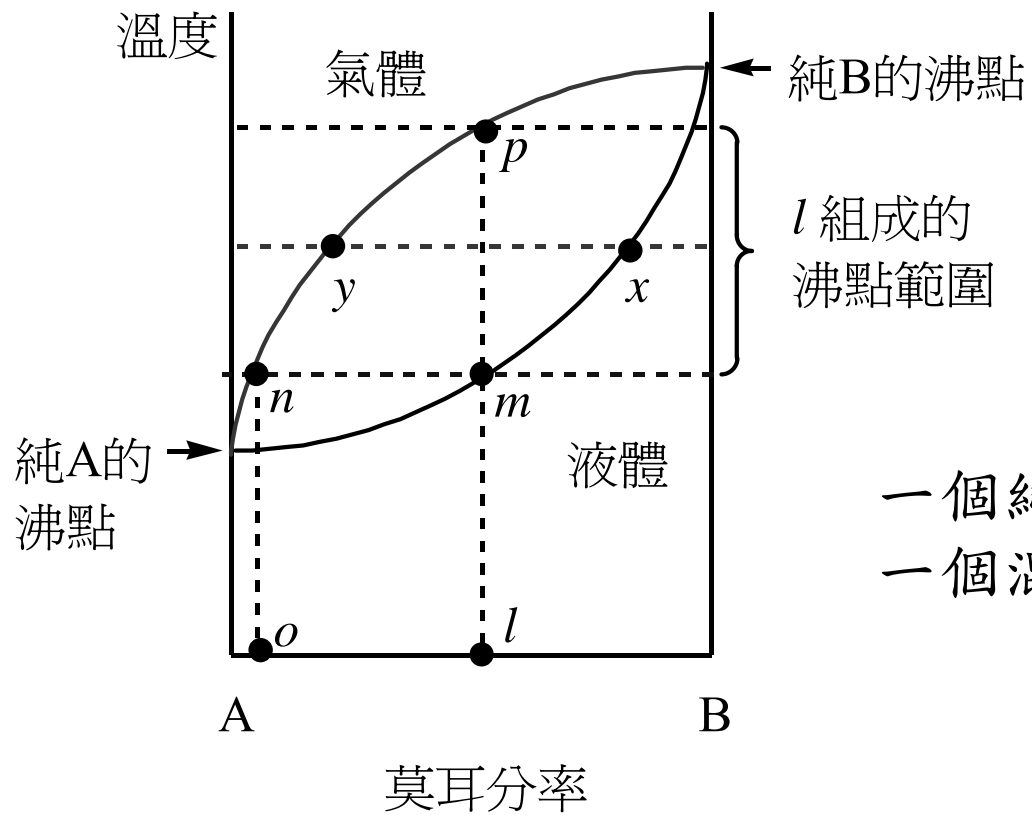
l 點的液體加熱在 m 點開始沸騰
一直到 p 點才完全氣化

m 點到 p 點都是氣態與液態平衡的狀態
隨著溫度的不同氣態與液態的成分會有所不同

m 點的液體與 n 點的氣體平衡共存

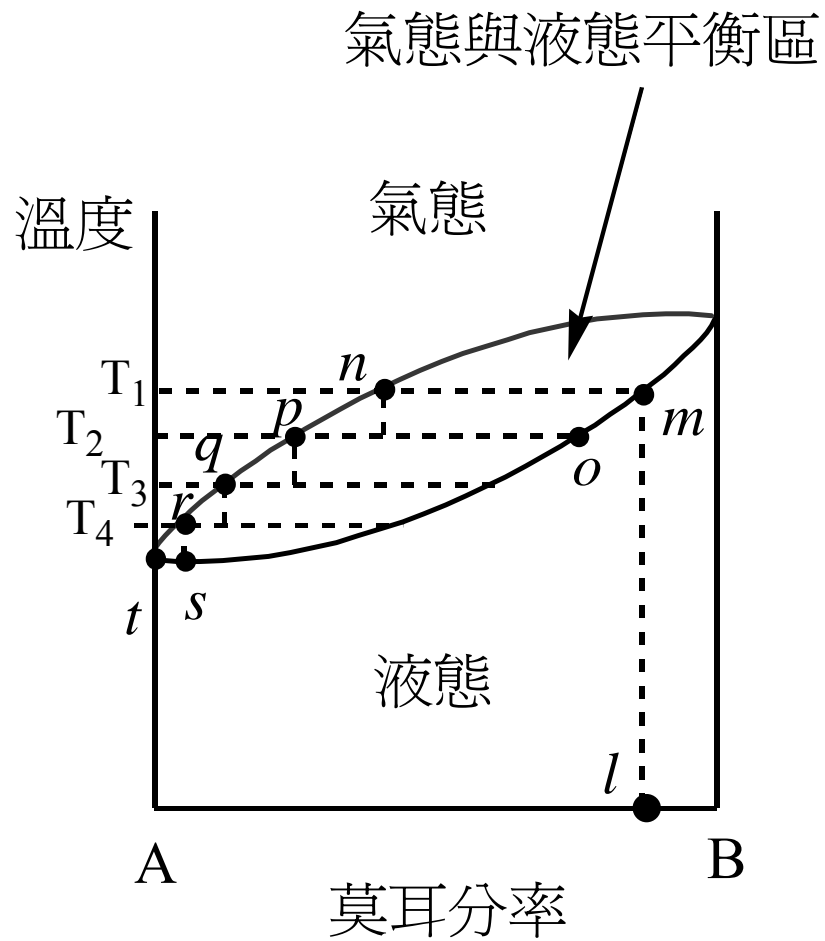
n 點的氣體含有較多低沸點的A

§ 混合物的蒸餾



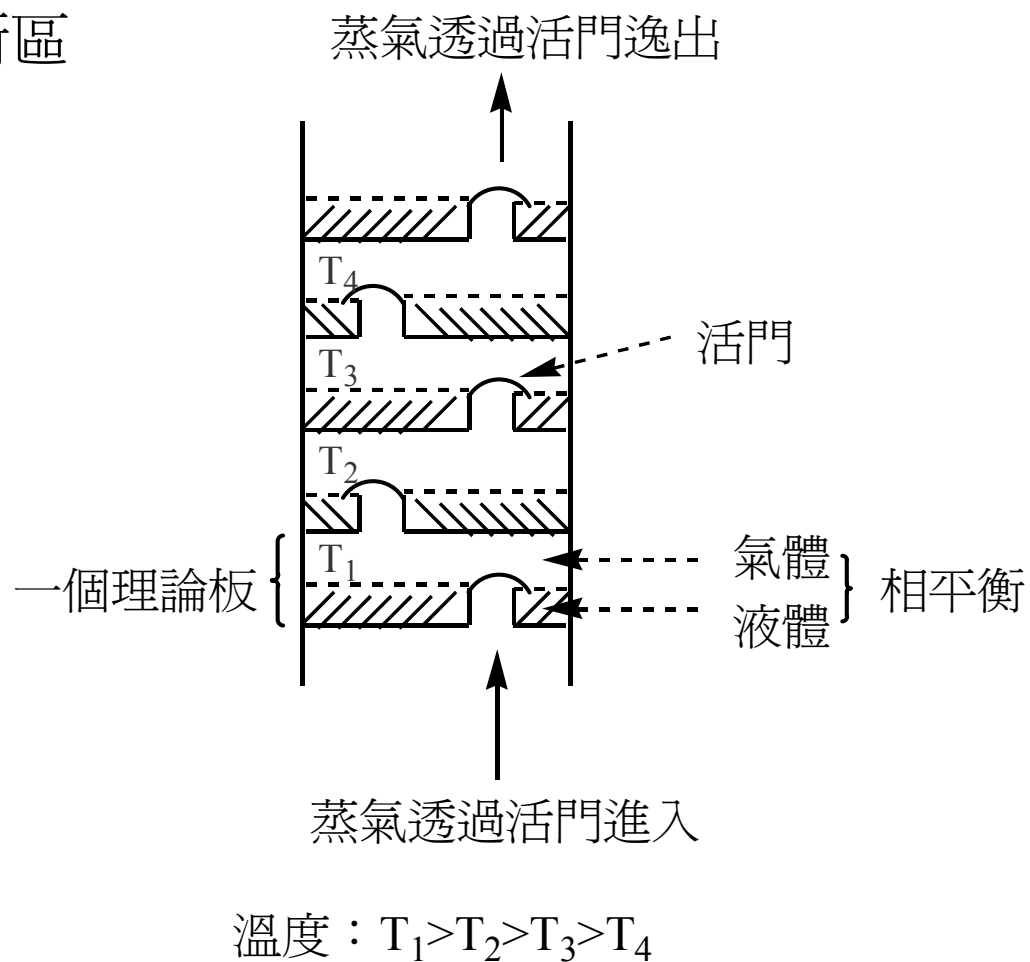
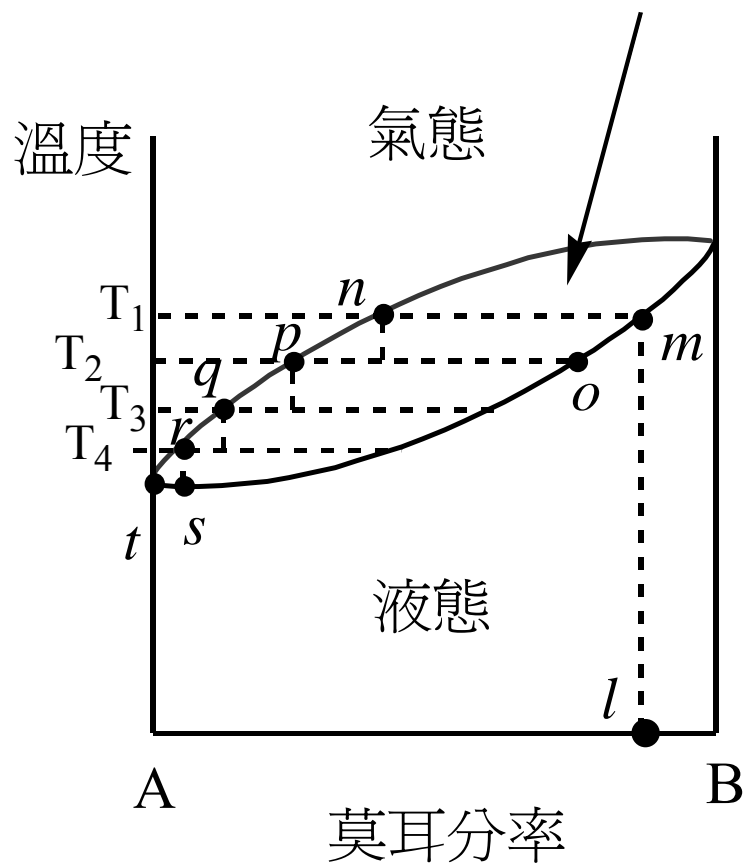
一個純的物質具有單一的沸點
一個混合物具有一個沸點的範圍

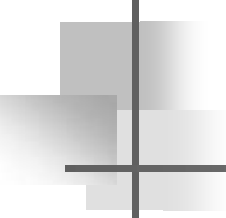
§ 分餾



§ 分餾

氣態與液態平衡區





§ 分餾

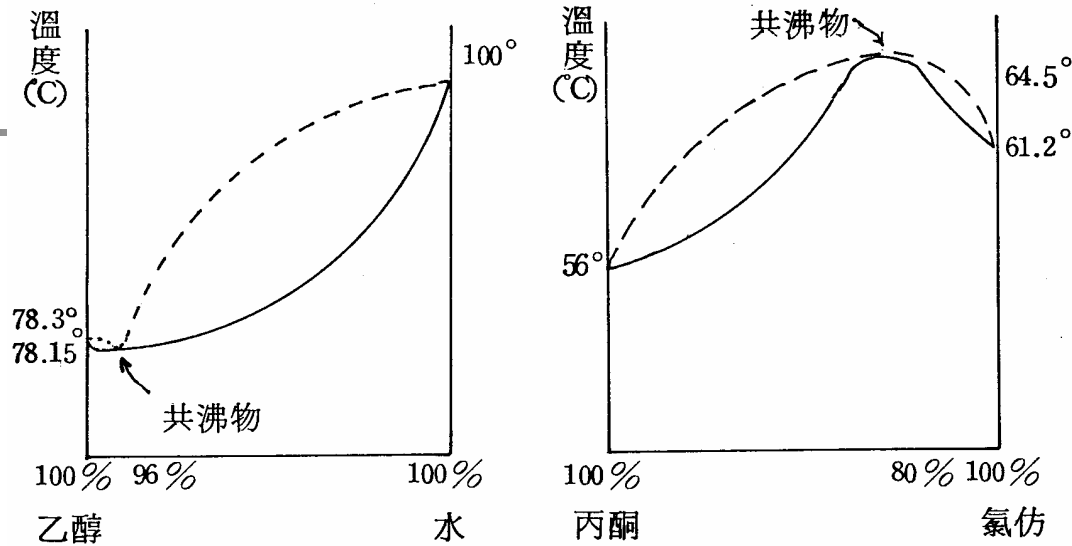
理論板數越多 ⇒ 分離效果越好

理論板數與填充材料有關

⇒ 表面積越大的材料分離效果越好

⇒ 缺點：表面積越大殘液越多損失多

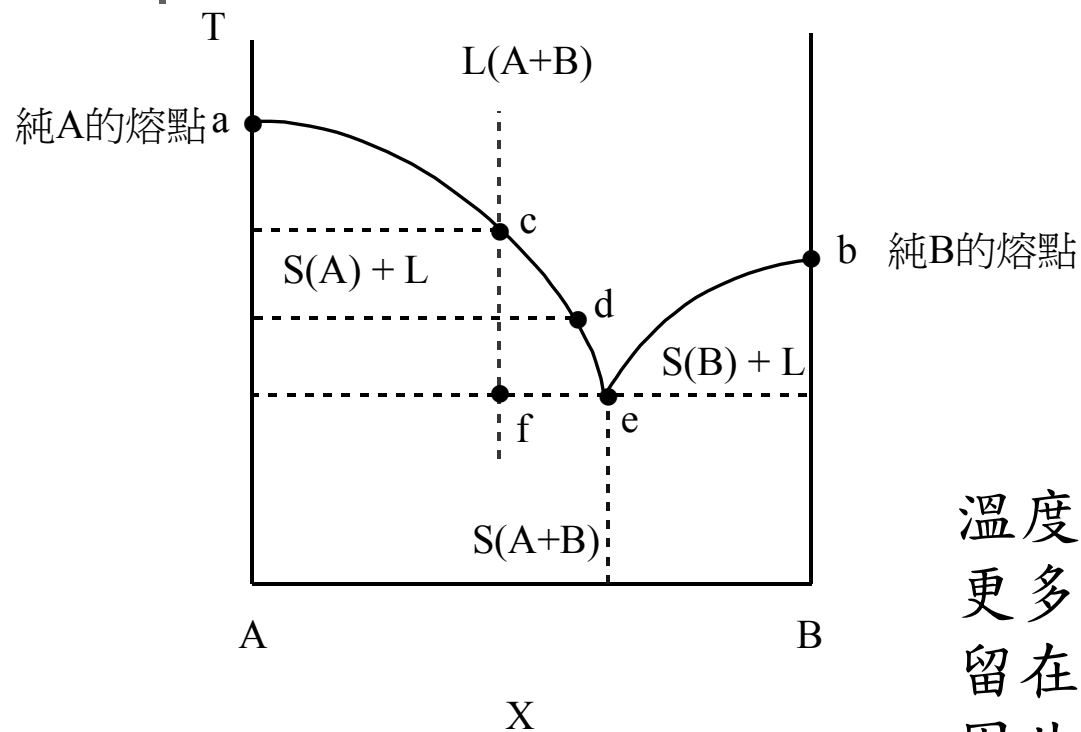
► 共沸現象



某些混合物在一特定組成下具有一個單一的沸點，好似一個純物質般，稱為共沸物(azeotrope)。其沸點可能低於所有的組成份，也可能高過，造成分離的困難。

例：苯(沸點為80.1度)與酒精和水在74:19:7的比例時形成一沸點為65度的共沸物。

§ 固體混合物



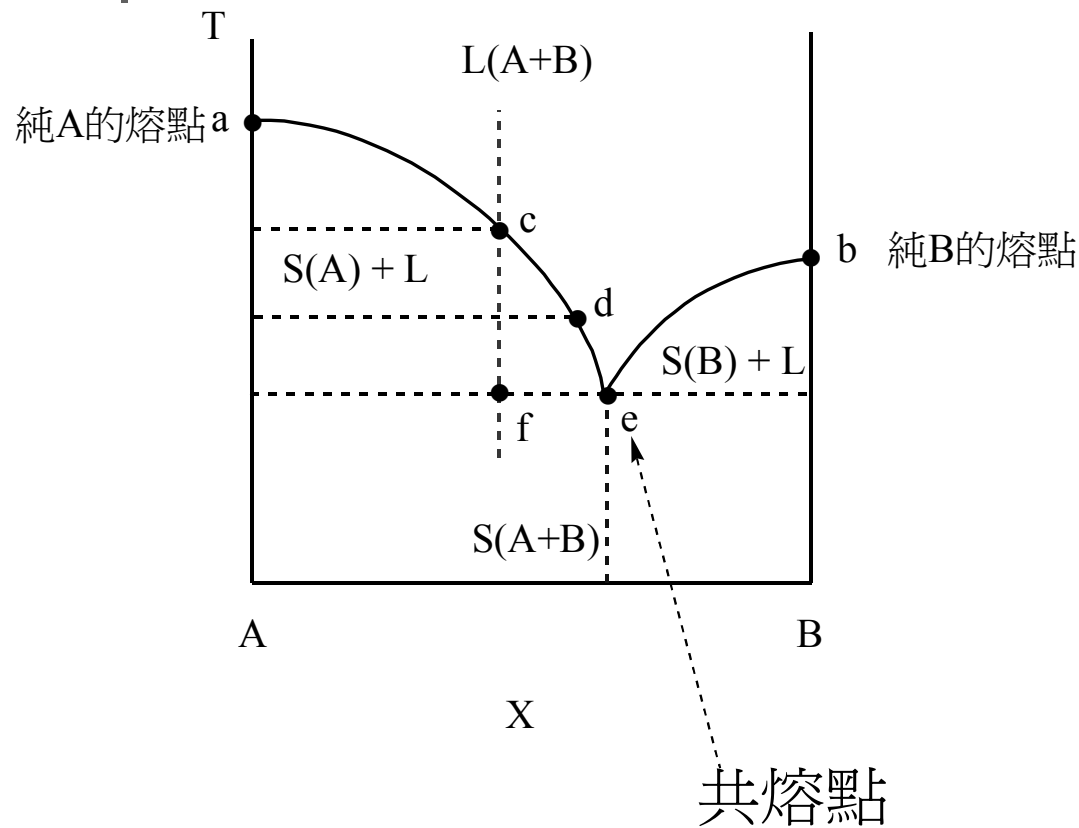
L代表液體，S代表固體

純物質具有單一的熔點
混合物具有一個熔點的範圍

沿紅線由上而下
到達c點時
固體A開始產生

溫度繼續下降時
更多的A結晶出來
留在液體的部分含B的量就增加
因此隨著溫度的下降
液體的成分沿著c-d-e的弧線下降

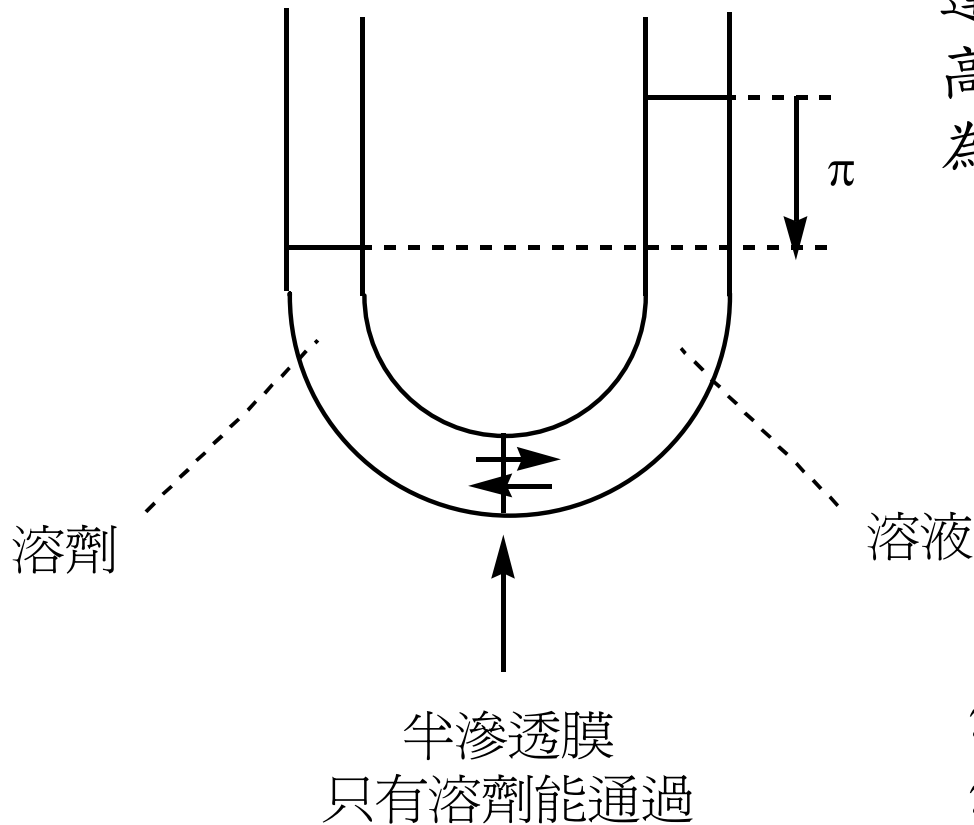
§ 固體混合物



待溫度降至f點時B固體也開始結晶出來，在f-e的水平線下是固體c-f之間是固體與液體共存的平衡區，也就是這個混合物的熔點範圍
e點的組成具有單一的熔點，稱為共熔點(eutectic point)

實際上，除非混合的非常均勻而且比例剛好，否則共熔現象不易發生

§ 滲透壓



達平衡時右方溶液水平較高
高出的部分造成的壓力 π 稱
為滲透壓

$$\pi = MRT$$

M 為溶質的體積莫耳濃度

R 為氣體常數

T 為溫度(K)

$$\pi = (n/V)RT$$

π 是具有依數性的

可用來測定溶質的分子量



滲透壓的運用

運用

洗腎

人工腎臟運用一種滲透膜能讓水和一些小分子通過，放在一個與血液具有相同濃度的離子和小分子溶液中，但是此溶液不具有需排除的分子，骯髒的血液通過人工腎臟時，需排除的分子透析出去，達到淨化的效果。

滲透壓的運用

兩溶液滲透壓相同時 ⇨ isotonic

兩溶液滲透壓不同時 ⇨ 高者稱為hypertonic

⇨ 低者稱為hypotonic

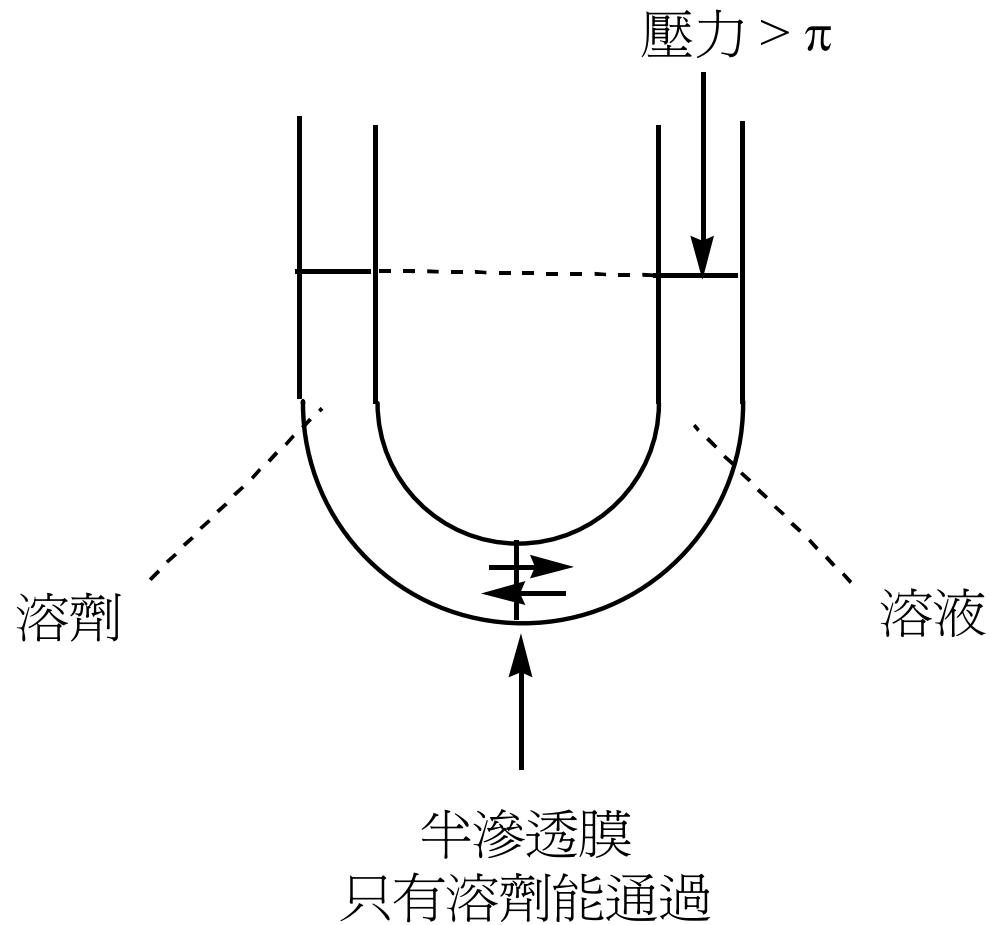
細胞置於滲透壓較高溶液中 ⇨ 水會流出造成萎縮

細胞置於滲透壓較低溶液中 ⇨ 水會流入造成漲破

例： 食物的醃漬

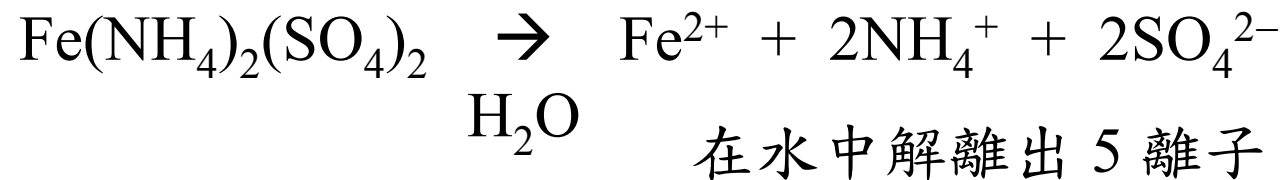
逆滲透

運用在海水淡化



範例

已知： 0.100 M $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
25 °C $\pi = 10.8 \text{ atm}$



$$\pi = MRT$$

$$(10.8 \text{ atm}) = M(0.08206 \text{ LatmK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})$$

$$M = 0.442 \text{ molL}^{-1}$$

van't Hoff factor : $i = \text{溶液中的粒子莫耳數} \div \text{溶質莫耳數}$

$$i = 0.442/0.100 = 4.42$$

理論的 i 值為 5

落差是由於溶液中離子對(ion pair)的存在造成

§ 膠體溶液(colloid)

膠體溶液非真溶液

⇒ 是一種懸浮液

當一束光線通過真溶液

⇒ 由側面看不到光的路徑

當一束光線通過膠體溶液

⇒ 由側面可看到光的路徑

⇒ 懸浮的顆粒造成散射

⇒ 稱為挺頓效應(Tyndall effect)

這種懸浮的顆粒非常小

⇒ 約1-1000奈米

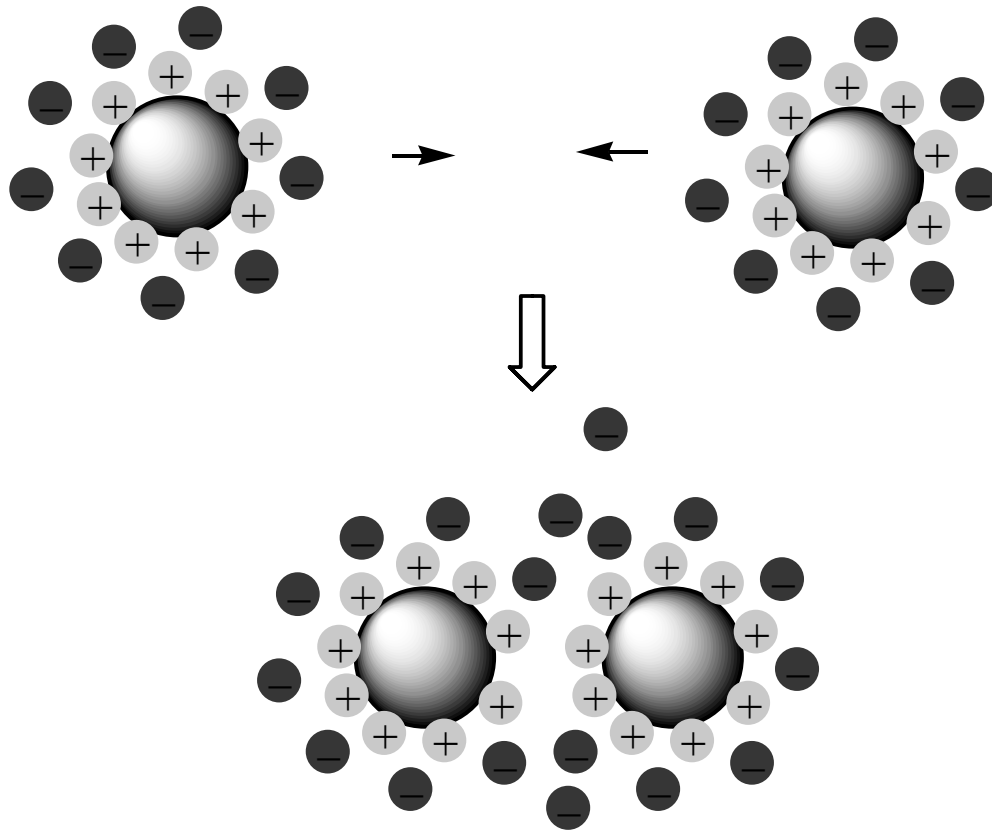
一些常見的膠體溶液

霧	液體	懸浮在	氣體中	稱為煙霧(aerosol)
煙	固體	懸浮在	氣體中	稱為煙霧(aerosol)

肥皂泡沫	氣體	懸浮在	液體中	稱為泡沫(foam)
牛奶	液體	懸浮在	液體中	稱為乳液(emulsion)
油漆	固體	懸浮在	液體中	

泡棉	氣體	懸浮在	固體中
果凍	液體	懸浮在	固體中
紅色玻璃	固體	懸浮在	固體中

膠體粒子



靜電排斥力是膠體
無法聚集成大顆粒
的主要因素

讓膠體聚集的方法：

- 加溫

- ⇒ 增加粒子相互撞擊的動能

- ⇒ 藉以突破離子層間的排斥力

- 加入電解質

- ⇒ 中和離子層

- 利用電極吸附並中和離子層