



溶液的依數性



課程大綱

- ★ 溶劑的蒸氣壓下降
- ★ 溶液的沸點上升
- ★ 溶液的凝固點下降
- ★ 溶液的滲透壓



溶液的依數性 (colligative properties)

溶液的某些性質與溶質種類或溶質性質無關，只決定於溶液的濃度，即依溶質的粒子數目而定。

溶劑蒸氣壓下降量

★ 定義：同溫下純溶劑的蒸氣壓和溶液的蒸氣壓的差。

★ 表示法：
$$\Delta P = P_A^0 - P_A = P_A^0 - x_A P_A^0$$
$$= (1 - x_A) P_A^0 = x_B P_A^0$$

非揮發性溶質的非電解質，溶劑的蒸氣壓下降量與所含溶質的莫耳分率成正比。

溶劑蒸氣壓下降量衍生

★ 溶液濃度愈稀薄時

$$m = n_B \times \frac{1000}{n_A M_A}$$

$$\Delta P = x_B P_A^0 = P_A^0 \times \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx P_A^0 \times \frac{n_B}{n_A} = P_A^0 \times \frac{M_A m}{1000}$$

$$\therefore \Delta P = Km$$

非揮發性溶質的非電解質，稀薄溶液中溶劑的蒸氣壓下降量與所含溶質的重量莫耳濃度成正比。



例題一

某一定溫下，將 100g $C_{12}H_{22}O_{11}$ 溶於 1000g 的水中，求此溶液的蒸氣壓下降量為何？(已知此溫度下，純水的蒸氣壓為 23.8mmHg)

例題一解答

因 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 為非揮發性溶質，則

$$\Delta P = P_{H_2O}^0 \times x_{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$n_{H_2O} = \frac{1000}{18} = 55.5 \text{ mol}$$

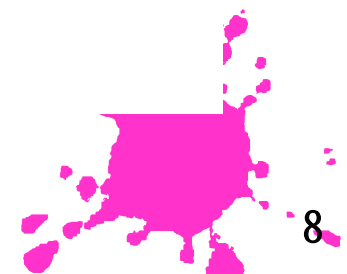
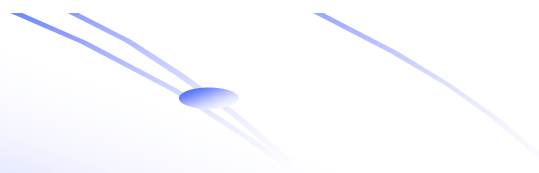
$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{100}{12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16} = 0.292 \text{ mol}$$

$$\Delta P = 23.8 \times \frac{0.292}{55.5 + 0.292} = 0.125 \text{ mmHg}$$



溶劑的沸點(一)

當液體的溫度上升時，液體的分子具有較大的動能，在液體的自由表面會有更多分子能克服鄰近分子的引力，而逸散到氣相(蒸氣壓增加)，當 **蒸氣壓 = 外界壓力** 時，液體內部也會產生劇烈氣化，此現象稱為**沸騰**，此溫度稱為**沸點**。



溶劑的沸點(二)

飽和蒸氣壓等於標準一大氣壓下的溫度
簡稱為正常沸點

液體	沸點(°C)	液體	沸點(°C)
水	100	乙醚	34.9
酒精	78.3	醋酸	118
苯	80.3	環己烷	69.0

非揮發性溶質的稀薄溶液之沸點上升(一)

★ 溶液的溶質為非揮發性時， $P = P_A^0 x_A$
因 $x_A < 1$ 所以 $P < P_A^0$ ，當純溶劑蒸氣壓達正常沸點時，溶液的蒸氣壓上低於一大氣壓，所以需增高溫度使溶液的蒸氣壓增加到一大氣壓，溶液才開始沸騰。

★ 視訊加受熱曲線

非揮發性溶質的稀薄溶液之沸點上升(二)

★ 結論：

- ❖ 溶液的沸點較純溶劑的沸點高。
- ❖ 溶液的濃度愈濃，蒸氣壓降低愈大，沸點愈高。

★ 視訊加受熱曲線

非揮發性溶質的稀薄溶液之沸點上升(三)

當溶液中的溶質為揮發性時，為何水溶液的沸點會低於 100°C ？

$$P_t = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 \text{ (1: 溶劑 ; 2: 溶質)}$$

$$\therefore P_1^0 < P_2^0 \text{ (溶質沸點低於純溶劑沸點)}$$

$$P_t = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 > P_1^0 x_1 + P_1^0 x_2 = P_1^0$$

$$\therefore P > P_1^0 \text{ (溶液的蒸氣壓} > \text{純溶劑蒸氣壓)}$$

溶液的沸點上升公式推導

$$\because \Delta P = P_1^0 x_2 \therefore \Delta P \propto x_2$$

$$\Delta P = P_1^0 \times \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx P_1^0 \times \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{溶液稀薄時})$$

$$\Delta P = P_1^0 \times \frac{n_2}{n_1} = P_1^0 \times \frac{n_2}{n_1} \times \frac{1000}{M_1} \times \frac{M_1}{1000}$$

$$\Delta P = P_1^0 \times \frac{n_2 \times 1000}{W_1} \times \frac{M_1}{1000} = P_1^0 \times m \times \frac{M_1}{1000}$$

$$\therefore \Delta P = K_b m$$

$$\text{又 } \Delta T_b \propto \Delta P$$

$$\therefore \Delta T_b = K_b m$$

★ 視訊加沸點-凝固點圖

溶液沸點上升公式說明(一)

$$\Delta T_b = K_b \times m$$

- ★ ΔT_b 表示溶液沸點上升度數
- ★ K_b 莫耳沸點上升常數
- ★ K_b 意義：溶液 1m 時，沸點上升的度數稱為該溶劑的莫耳沸點上升常數
- ★ K_b 依溶劑種類而不同，與溶質性質及溶液濃度無關

溶液沸點上升公式說明(二)

$$\Delta T_b = K_b \times m$$

★ 水的 K_b 為 $0.52^\circ\text{C}/m$

★ 同一溶劑中溶有不同溶質，其重量莫耳濃度各為 m_1 、 m_2 、 m_3 ...

則 $\Delta T_b = K_b \times (m_1 + m_2 + m_3 + \dots)$

溶液的沸點上升

$$\Delta T_b = K_b \times m$$

ΔT_b : 沸點上升度數

K_b : 莫耳沸點上升常數

m : 重量莫耳濃度

液體	K_b	液體	K_b
水	0.52	苯	2.53
醋酸	2.93	環己烷	2.75

例題二

若a為純溶劑，b和c是a溶劑中溶有非揮發性非電解質的溶液，溶液成分如表，a、b、c的蒸氣壓-溫度曲線如圖，求

- (1) 溶液中溶質的分子量？
- (2) 若溶劑分子量為80g/mol，則p點壓力為何？

	溶液b	溶液c
溶質	15g	0.1mol
溶劑	500g	100g

視訊加例圖

例題二解答

★由圖知溶液b與溶液c比純溶劑a沸點高出 2°C 與 5°C

★利用 $\Delta T_b \propto m \Rightarrow \frac{2}{5} = \frac{m}{1}$

★可得溶液b的 $m = 0.4$

★設溶液中溶質分子量為M，則

$$\frac{\frac{15}{M}}{\frac{500}{1000}} = 0.4 \quad \therefore M = 75 \text{ g/mol}$$

例題二解答(續)

★ 利用

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \frac{760 - P}{P} = \frac{0.10}{\frac{100}{80}}$$

$$\therefore P = 703.7 \text{ mmHg}$$

溶劑的凝固點

當液體的蒸氣壓等於其固體蒸氣壓時，
此溫度簡稱為凝固點

液體	凝固點(°C)	液體	凝固點(°C)
水	0	苯	5.4
醋酸	17	環己烷	6.5

溶液的凝固點比純溶劑低

溶液蒸氣壓降低的結果，使溶液在原來純溶劑時的凝固點不能凝固，因溶液蒸氣壓低於固相溶劑的蒸氣壓，所以不能凝固，仍為液相，只有更低溫固相蒸氣壓隨溫度降低較快，所以又可與溶液蒸氣壓相等，故溶液的凝固點較純溶劑為低。

溶液的凝固點下降

$$\Delta T_f = K_f \times m$$

ΔT_f : 凝固點下降度數

K_f : 莫耳凝固點下降常數

m : 重量莫耳濃度

液體	K_f	液體	K_f
水	1.86	苯	5.12
醋酸	3.86	環己烷	20.2

溶液凝固點下降公式說明(一)

$$\Delta T_f = K_f \times m$$

- ★ ΔT_f 表示溶液凝固點下降度數
- ★ K_f ：莫耳凝固點下降常數
- ★ K_f 意義：溶液 1m 時，凝固點下降的度數稱為該溶劑的莫耳凝固點下降常數
- ★ K_f 依溶劑種類而不同，與溶質性質及溶液濃度無關

溶液凝固點下降公式說明(二)

$$\Delta T_f = K_f \times m$$

- ★ 水的 K_f 為 $1.86\text{ }^\circ\text{C}/m$
- ★ 同一溶劑所形成不同的溶液，若重量莫耳濃度相等，則凝固點下降度數亦相同
- ★ 同一溶劑中溶有不同溶質，其重量莫耳濃度各為 m_1 、 m_2 、 m_3 ...，則
$$\Delta T_f = K_f \times (m_1 + m_2 + m_3 + \dots)$$

電解質溶液的凝固點下降

$$\Delta T = K \times \frac{W_1}{M_1} \times \frac{1000}{W_2} \times i$$

若數個不同電解質水溶液，其溶質、溶劑重一定，則 ΔT 與 $\frac{i}{M_1}$ 成正比，即

$\frac{i}{M_1}$ 愈大者，溶液的沸點愈高，凝固點愈低。



溶液的凝固點下降實驗 注意事項

$\Delta T_f = K_f \times m$ ， m 愈小溶液愈接近理想溶液，愈符合拉午耳定律。但 m 小， ΔT_f 亦小，不容易觀察到溫度計刻度的變化，故實驗時需選用 K_f 值大的溶劑。

例題三

某有機化合物為非揮發性非電解質，其實驗式為 CH_2O ，若 1% 的水溶液的凝固點為 -0.104°C ，已知 K_f 為 $1.86^\circ\text{C}/\text{m}$ ，則該有機化合物的分子式為何？

例題三解答

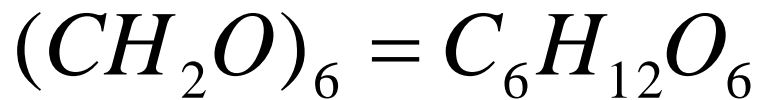
CH₂O 的式量 = 30

$$\Delta T = K \times m$$

$$0.104 = 1.86 \times \frac{1}{M} \times \frac{99}{1000}$$

$$\therefore M = 180 \text{ g / mol}$$

$$\frac{180}{30} = 6$$





凝固點下降的應用

- ★ 汽車的冷卻水中添加乙二醇，以防止冷卻水沸騰或結冰。
- ★ 在結冰的路面上灑食鹽，使冰在攝氏零度下的氣溫即可融化。



例題四(關於電解質溶液)

1%的 (甲) 乙醇 (乙) 蔗糖 (丙) 尿素 (丁) NaCl (戊) 甘油 (己) CaCl_2 ，其凝固點、沸點及同溫時蒸氣壓高低的排列各為何？

例題四解答

$$\text{公式 } \Delta T = K \times \frac{W_1}{M_1} \times \frac{1000}{W_2} \times i$$

因 K 、 W_1 、 W_2 皆為常數， $\therefore \Delta T \propto \frac{i}{M_1}$

又(甲) $\frac{1}{46}$ (乙) $\frac{1}{342}$ (丙) $\frac{1}{60}$ (丁) $\frac{2}{58.5}$

(戊) $\frac{1}{92}$ (己) $\frac{3}{111}$

故凝固點大小：丁 < 己 < 甲 < 丙 < 戊 < 乙

沸點大小：甲 < 乙 < 戊 < 丙 < 己 < 丁

蒸氣壓大小：甲 > 乙 > 戊 > 丙 > 己 > 丁

半透膜

(semipermeable membrane)

- ★ 對於不同物質的通過具有選擇性。只容許溶劑的分子通過，不讓溶質通過，此種薄膜稱為半透膜。
- ★ 天然半透膜：動物膀胱、腸衣。
- ★ 人造半透膜：亞鐵氰化銅所製成的薄膜。



滲透作用 (osmosis)

用半透膜隔開濃溶液與稀溶液時，溶劑可由較稀溶液透過半透膜進入較濃溶液中，此種現象稱為**滲透作用**。



滲透作用原理

用**半透膜**隔開濃溶液與稀溶液時，因半透膜兩邊的**水分子數不等**，在同一時間內，濃溶液內的水分子穿過半透膜進入稀溶液的數目比水分子從稀溶液進入濃溶液為少，水分子擴散到半透膜兩邊的速率不同，以致濃溶液液面上升，**濃溶液濃度變稀**。



滲透壓

(osmotic pressure)

濃溶液中因溶質分子較多，溶劑分子對半透膜的碰撞次數極少，而稀溶液中有較多的溶劑分子對半透膜碰撞，造成較大的壓力。因為溶劑分子對半透膜兩面所施加的壓力不同，造成的壓力差稱為滲透壓。

滲透壓測定裝置

- ★ 以半透膜包近一長頸漏斗口，漏斗內放稀糖水，倒放在純水中，則漏斗內糖水液面升高至某一高度才停止。
- ★ 此時糖水液面高度與純水液面高度差所呈現的壓力稱為滲透壓。
- ★ 視訊滲透壓圖

滲透壓公式

1887年，荷蘭的化學家凡特何夫(Van't Hoff) 由實驗發現：

稀薄溶液的滲透壓與溶液的濃度成正比

$$\pi = \frac{n}{V} RT = MRT$$

$$\pi V = nRT$$



滲透壓的應用(一)

滲透是生物攝取養份排除廢物的主要方式，因**細胞膜是一種半透膜**，水份及簡單分子或離子可以透過細胞膜進行生化作用，構成複雜的有機物質，細胞內的廢料也會先變成簡單分子之後才排出。

滲透壓的應用(二)

靜脈注射或皮下注射的針劑，必須製備成與血液或皮下組織相同滲透壓的溶液。

❖ 溶液的滲透壓過高 --- 會使血球或皮下組織失水而收縮；

❖ 溶液的滲透壓過低 --- 血球容易脹破。

二者對人體均很不利。



滲透壓的應用(三)

逆滲透

- ★ 若在濃溶液的一方施加大於溶液滲透壓的壓力，則溶液中的溶劑反而會透過半透膜，進入稀溶液中，此種現象稱為**逆滲透**。
- ★ 逆滲透可應用於**海水的淡化**、**果汁的濃縮**等。