



# 溶液的蒸氣壓



# 課程大綱

★ 溶液的蒸氣壓

★ 理想溶液



# 溶液的蒸氣壓(一)

純溶劑在開口的容器中，液體分子會不斷的以混亂的方式做分子運動，有些分子具有較高的動能，有些分子的動能較低。在液面上，當分子動能大於與鄰近分子間的引力時，分子就會離開液面而擴散到氣相中，稱為蒸發。

## 溶液的蒸氣壓(二)

在密閉容器中的液體，起初的蒸發速率很快，蒸發到氣相的分子愈來愈多，有些分子會再凝結變成液態，最後達到蒸發速率 = 凝結速率時，液體表面的蒸氣濃度就不再改變，此時蒸氣的壓力稱為該液體在該溫度之蒸氣壓。加圖在視訊

## 溶液的蒸氣壓(三)

在溶液中，因此其自由表面一部分被溶質佔據，所以溶劑分子從表面逃逸的速率減小，結果蒸氣壓會降低，且濃度越濃，溶劑的自由表面越小，蒸氣壓也降越低。

結論：

溶液中溶劑的蒸氣壓 < 純溶劑的蒸氣壓

# 例題

★ 1000g水溶解15g尿素的溶液，與500g水溶解57g蔗糖的溶液，將此二溶液置於密閉容器中，使其達成平衡，有幾克的水從尿素溶液移到蔗糖溶液中？（已知尿素分子量為60g/mol，蔗糖分子量為342g/mol）

## 例題解

★ 假設有  $x$  克的水從尿素溶液移到蔗糖溶液中

★ 提示：若兩杯溶液蒸氣壓不等，則水會從濃度小的地方移到濃度大的地方，直到兩杯溶液重量莫耳濃度相等

$$\frac{\frac{15}{60}}{(1000 - x)} = \frac{\frac{57}{342}}{(500 + x)}$$

$$\therefore x = 100 \text{ g}$$



# 影響蒸氣壓大小的因素

- ★ 溫度：溫度愈高，蒸氣壓愈大。
- ★ 液體的本性：沸點高的液體其分子間作用力大，蒸發不容易，故同溫下的飽和蒸氣壓較低。



# 拉午耳定律(一)

1887年法國人拉午耳(Raoult)經由實驗發現：

含有不揮發性非電解質溶質之稀薄溶液，其溶液的蒸氣壓與溶劑的莫耳分率成正比

稱為拉午耳定律。



# 拉午耳定律(二)

$$P_A = P_A^0 x_A$$

$P_A$  : 溶液的蒸氣壓

$P_A^0$  : 純溶劑的蒸汽壓

$x_A$  : 溶液中溶劑的莫耳分率



# 拉午耳定律(三)

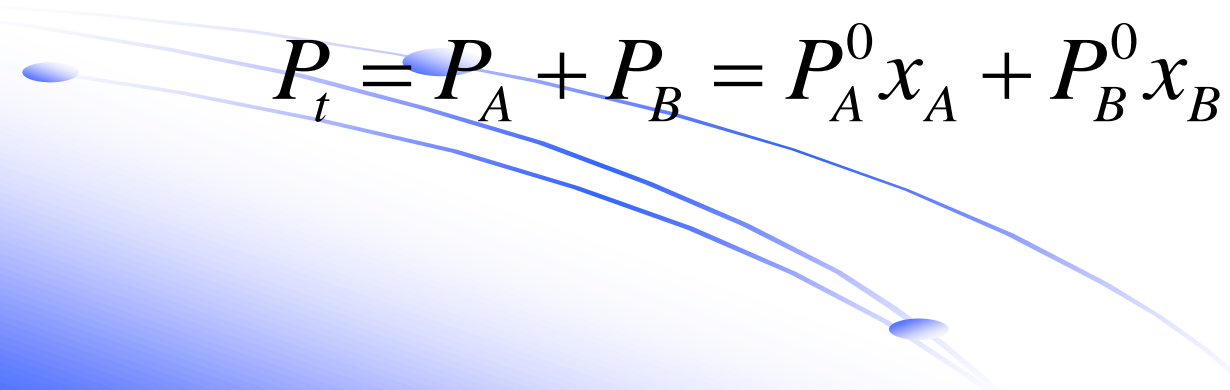
若溶質、溶劑均為易揮發

則

$$P_A = P_A^0 x_A$$

$$P_B = P_B^0 x_B$$

而


$$P_t = P_A + P_B = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$



## 例題

★ 已知某溫度下，甲醇的飽和蒸氣壓為44mmHg，水的飽和蒸氣壓為18mmHg，則46%的甲醇作為理想溶液，在此溫度下溶液的飽和蒸氣壓為何？

# 例題解

★揮發性溶質的蒸氣壓為

$$P_t = P_A + P_B = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

$$P_t = 44 \times \frac{\frac{46}{46}}{\frac{46}{46} + \frac{54}{18}} + \frac{\frac{54}{18}}{\frac{46}{46} + \frac{54}{18}}$$

$$= 24.5 \text{ mmHg}$$

## 拉午耳定律(四)

- ★ 若溶液只含一種溶質，則溶液蒸氣壓下降量  $\Delta P$  與溶質的莫耳分率  $x_B$  成正比。
- ★ 溶質為非揮發性時

$$\Delta P = P_A^0 - P_A = P_A^0 - P_A^0 x_A = P_A^0 (1 - x_A) = P_A^0 x_B$$

- ★ 結論：溶質的存在降低了溶劑的飽和蒸氣壓，而蒸氣壓下降量由溶質的濃度決定，與溶質的本性無關。



# 拉午耳定律的應用

★可藉由已知條件，求溶質的分子量( $M_B$ )

$$P_A = P_A^0 x_A = P_A^0 \times \frac{\frac{W_A}{M_A}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$



## 例題

★ 一非揮發性溶質2.0克及水90.1克所形成的溶液，在 $60^{\circ}\text{C}$ 時的蒸氣壓為 $147.4\text{mmHg}$ ，在 $60^{\circ}\text{C}$ 時純水蒸氣壓為 $148.9\text{mmHg}$ ，則溶質的分子量為何？



# 例題解

$$P_A = P_A^0 x_A = P_A^0 \times \frac{\frac{W_A}{M_A}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

$$147.4 = 148.9 \times \frac{\frac{90.1}{18}}{\frac{90.1}{18} + \frac{2}{M_B}}$$

$$\therefore M_B = 39.3 \text{ g/mol}$$

# 拉午耳定律的應用

★若溶質為電解質，則解離度 $\alpha$ 為

$$\alpha = \frac{\text{作用掉的溶質莫耳數}}{\text{原有的溶質莫耳數}} \times 100\%$$

劉雅文加視訊用解離度的圖檔做動畫

$$\therefore P_A = P_A^0 \times x_A = P_A^0 \times \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$= P_A^0 \times \frac{n_A}{n_A + n_1[1 + (a + b - 1)\alpha]}$$

# 拉午耳定律的應用

- ★ 若溶質為強電解質，則解離度 $\alpha=1$
- ★ 則總 $\text{mol}=n_1(a+b)$

$$\therefore P_A = P_A^0 \times x_A = P_A^0 \times \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$= P_A^0 \times \frac{n_A}{n_A + n_1(a+b)}$$

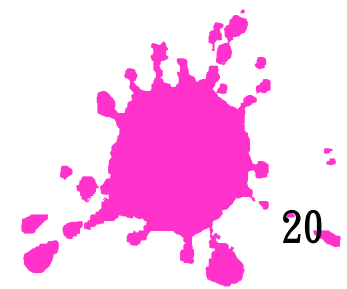
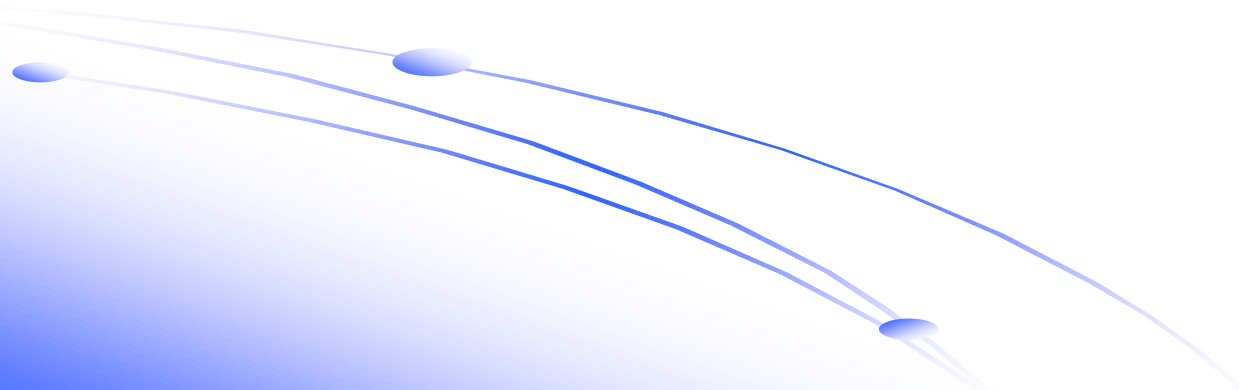
劉雅文加視訊用解離度的圖檔做動畫



# 理想溶液的定義

★ 溶液在任何濃度都符合拉午耳定律者稱之。

★ 加拉午耳圖



# 理想溶液的構成條件

★ 溶液形成時不吸熱也不放熱。

❖ 此乃因粒子間引力不變，所以距離不變，未能也不會改變。

★ 混合前後，體積有加成性。

★ 溶質與溶劑分子間的吸引力等於溶質及溶劑單獨存在時的吸引力。



# 非理想溶液

★ 定義：不符合拉午耳定律。

★ 種類：

❖ 對拉午耳呈現正偏差

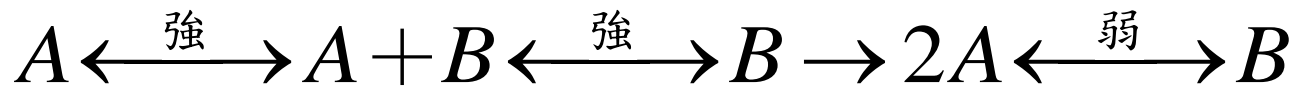
❖ 對拉午耳呈現負偏差

# 對拉午耳呈現正偏差-1

- ★ A及B的分壓與總壓均高於拉午耳定律所預測的。
- ★ 當A、B不同分子間的吸引力低於相同分子A和A或B和B的吸引力時，即發生正偏差。

## 對拉午耳呈現正偏差-2

- ★ A及B由溶液相往氣相中跑的情形比理想溶液時嚴重，又由於A-B有和A-A及B-B分子遠離的傾向，故混合時體積會膨脹。



打破引力為吸熱

>

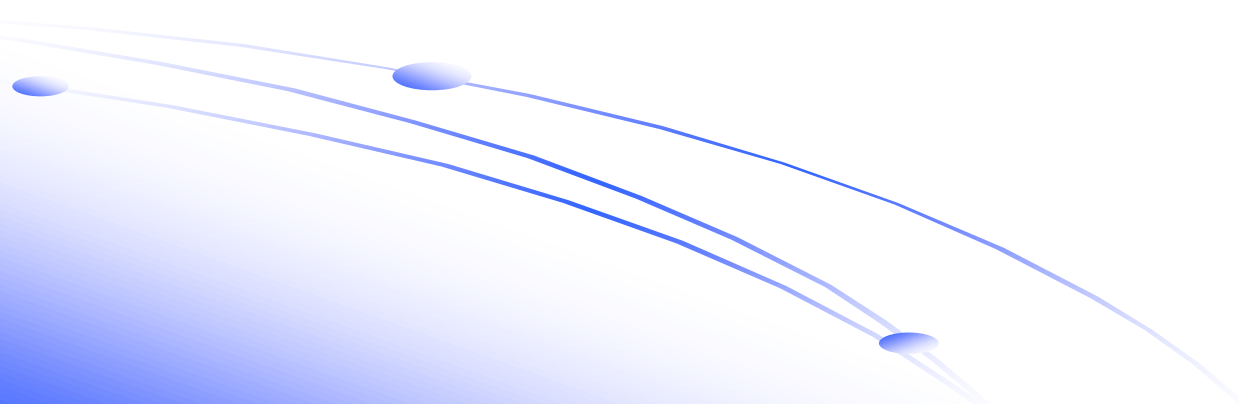
引力形成為放熱  $\Rightarrow$  故為吸熱





# 對拉午耳呈現負偏差-1

- ★ A及B的分壓都比總壓低
- ★ 當A-B分子比相同的A-A或B-B分子間吸引力強時發生此狀況。



## 對拉午耳呈現負偏差-2

★ 因A-B間引力強而與在理想溶液時比較，使A和B逸出氣相更難。故混合時體積會壓縮，此乃A-B間存在強大吸引力。



$A \xrightarrow{\text{弱}} A \mid B \xleftarrow{\text{弱}} B \xrightarrow{\text{強}} A \mid B \xrightarrow{\text{強}}$   
A打破引為吸熱 B 引力形成為放熱 A 為放熱 B 為放熱

# 各種型式的溶液性質

	理想溶液	正偏差	負偏差
作用力	A-B引力=A-A 引力或B-B引力	A-B引力<A-A 引力或B-B引力	A-B引力>A-A 引力或B-B引力
總壓	$P_t = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$	$P_t > P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$	$P_t < P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$
$\Delta H$	零	吸熱	放熱
$\Delta V$	零	膨脹	縮小
$\Delta T$	零	負	正
例子	苯-甲苯	丙酮-二硫化碳	丙酮-氯仿

# 例題

★ 在 $55^{\circ}\text{C}$ 時，乙醇及甲基環己烷的蒸氣壓分別為 $168$ 、 $280\text{mmHg}$ ，此混合溶液中乙醇的莫耳分率為 $0.68$ 時，蒸氣壓為 $376\text{mmHg}$ ，則此溶液對拉午耳定律呈現何種偏差？

# 例題解

★ 若為理想溶液時

$$P_t = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

$$= 0.68 \times 168 + 0.32 \times 280 = 203.84 \text{ mmHg}$$

★ 因  $376 \text{ mmHg} > 203.84 \text{ mmHg}$

∴ 呈現正偏差