

•师生笔谈•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201801010

www.dxhx.pku.edu.cn

从拉乌尔定律和亨利定律看恒沸溶液

尹学博^{1,2,*}¹喀什大学化学与环境学院, 新疆 喀什 844006²南开大学化学学院分析科学研究中心, 天津 300071

摘要: 气液平衡是理论教学 and 实际生产中的重要内容。本文从微观本质讨论理论教学中的拉乌尔定律和亨利定律以及实际生产中的恒沸溶液之间的关系和区别。溶剂-溶剂、溶剂-溶质和溶质-溶质之间相互作用的不同导致两个定律仅适用于稀溶液。这些相互作用通过物质的量分数调节溶剂和溶质的表观蒸气压, 当二者的表观蒸气压相等时, 则产生了恒沸溶液。

关键词: 拉乌尔定律; 亨利定律; 恒沸溶液; 微观解释

中图分类号: G64; O6

Relationship and Difference among Raoult's Law, Henry's Law, and Azeotropic Solution

YIN Xuebo^{1,2,*}¹ College of Chemistry and Environmental Sciences, Kashgar University, Kashgar 844006, Xinjiang Uygur Autonomous Region, P. R. China.² Research Center for Analytical Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China.

Abstract: Gas-liquid equilibrium is important in classroom teaching and practical production. In this paper, the relationship and difference among Raoult's Law, Henry's Law, and azeotropic solution are discussed from the point of microscopic view. The different interactions between solvent-solvent, solvent-solute, and solute-solute lead to that the two laws are only useful for dilute solution. When the apparent vapor pressure of the solvent and solute are equal to each other by tuning their mole fraction, the azeotropic solution is produced.

Key Words: Raoult's Law; Henry's Law; Azeotropic solution; Microscopic view

气液平衡是理论教学 and 实际生产中的重要内容。在大学化学中, 拉乌尔定律(Raoult's Law)和亨利定律(Henry's Law)讨论了稀溶液中溶剂和溶质的气液平衡问题。拉乌尔定律是法国物理学家拉乌尔在 1887 年提出的, 可表述为“在一定温度下, 稀溶液中溶剂的蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压乘以溶剂的物质的量分数”^[1-4]。亨利定律则是由英国人 Henry 在 1803 年研究气体在液体中的溶解度规律时发现, 即“在一定温度下, 稀溶液中挥发性溶质的平衡分压与溶质在溶液中的物质的量分数成正比”^[2-5]。恒沸是实际生产中有趣的气液平衡现象, 但又是比较棘手的问题, 如共沸物不能通过简单的蒸馏或分馏加以分离^[6]。卫敏等^[6]综述了碳酸二甲酯-甲醇二元共沸物沸点和外压的关系, 讨论了共沸物中碳酸二甲酯的提取方法, 认为萃取精馏和共沸精馏是分离、提纯碳酸二甲酯的有效手

收稿: 2018-01-07; 录用: 2018-02-06; 网络发表: 2018-03-01

*通讯作者, Email: xbyin@nankai.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21375064, 21575090); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2015CB932001)

段。恒沸溶液是指两组分或多组分的液体混合物，在恒定压力下沸腾时，其组分与沸点均保持不变。恒沸也有有利的一面，化妆品和牙膏中的香精是由不同香料复配而成，在恒沸原理指导下，调控助剂组成、类型和比例，使不同香料形成恒沸状态，能够保证化妆品或牙膏有持续稳定的香气^[7]。

两个定律和恒沸溶液都是讨论一定温度下的气液平衡问题。拉乌尔定律讨论了溶剂的问题，亨利定律侧重溶质的情况，恒沸溶液综合考虑了易挥发性物质组成溶液的沸腾现象^[2]。为什么拉乌尔定律和亨利定律要求溶液是稀溶液；研究拉乌尔定律和亨利定律的物质蒸气压曲线中，两个定律只讨论稀溶液时的情况，物质的量分数介于 0 和 1 之间非稀溶液区域的本质是什么。本文以易挥发的二元体系为例，揭示两个定律与恒沸溶液的关系和区别，希望通过溶液气液平衡微观本质的讨论，激发学生的学习兴趣，加深学生对气液平衡的认识。

1 拉乌尔定律和亨利定律的微观解释

可以看出，拉乌尔定律和亨利定律要求的条件是一致的，即一定温度、稀溶液和物质的量分数。不同的是两个定律分别讨论溶剂和溶质蒸气压与各自的物质的量分数的关系；另一个不同是，拉乌尔定律明确了蒸气压与物质的量分数之间的比例常数是溶剂的饱和蒸气压，亨利定律只表明溶质蒸气压与其物质的量分数成正比。如果定义溶剂为 A，溶质为 B，则两个定律可表示为：

$$p_A = p_A^* \times x_A \quad (1)$$

$$p_B = K_B \times x_B \quad (2)$$

其中， p_A 和 p_B 分别是 A 和 B 的气相分压， x_A 和 x_B 分别为 A 和 B 的物质的量分数，二者之和为 1， p_A^* 是溶剂在该温度下的饱和蒸气压， K_B 是亨利定律比例常数，也称为亨利定律常数。亨利定律也可表示为：

$$p_B = K_{m,B} \times m_B \quad (3)$$

$$p_B = K_{c,B} \times c_B \quad (4)$$

其中， m_B 和 c_B 分别表示溶质 B 的质量摩尔浓度和物质的量浓度。 $K_{m,B}$ 和 $K_{c,B}$ 也称为亨利常数，分别表示溶质浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时溶质 B 的蒸气压，因此它们的大小和单位也不相同。

关于拉乌尔定律和亨利定律有两个问题需要考虑：(1) 拉乌尔定律和亨利定律的微观本质是什么；(2) p_A^* 和 K_B 的相对大小能说明什么问题？

因为是稀溶液，即溶剂的量远远大于溶质的量，所以如图 1 所示，溶剂分子周围几乎都是溶剂，溶质分子周围也几乎都是溶剂。在一定温度下，物质的蒸发与该物质表面分子数成正比，即与该物质的物质的量分数成正比，所以 p_A 和 p_B 分别与溶剂和溶质的物质的量分数成正比。同时，物质分子挥发的难易程度还与周围分子的相互作用相关。图 1 揭示了稀溶液时溶剂和溶质的微观状态，即溶剂分子周围几乎都是溶剂分子，与纯溶剂时的环境几乎一致，所以溶剂的蒸气压或气相分压为 $p_A = p_A^* \times x_A$ ；而溶质则不同，溶质分子周围几乎都是溶剂分子，因此溶剂分子与溶质分子作用决定着溶质分子的挥发。亨利定律中的 K_B 可以描述为溶质分子被溶剂分子包围时，溶质的表观饱和蒸气压。汪正杰和王全杰^[8]认为，在亨利定律的适用条件中还应该加一条，“只有当溶质在液相和在气相里都以相同的质点存在时，亨利定律才适用”。即，如果溶质与溶剂反应则两个定律不适用，如 CO_2 可以和水反应生成碳酸。

对于物质 A 而言，如果它在二元溶液中的物质的量分数接近于 0，A 物质在溶液中的物质的量分数与蒸气压的关系符合亨利定律，比例常数为 K_A ；如果物质的量分数接近于 1，则 A 物质在溶液中的物质的量分数与蒸气压的关系符合拉乌尔定律，比例常数为 p_A^* 。如图 2 所示， p_A^* 有可能小于，也有可能大于 K_A 。 K_A 表示 A 物质周围全部是 B 物质时，A 物质的表观饱和蒸气压。图 2a 中的 p_A^* 小于 K_A ，则表示 B 物质的存在，宏观意义上 A 物质更容易挥发，其微观解释是 B-A 间的相互作用小于 A-A 间的相互作用^[9]。反之，图 2b 的结果则证明 B-A 间的相互作用大于 A-A 间的相互作用。因

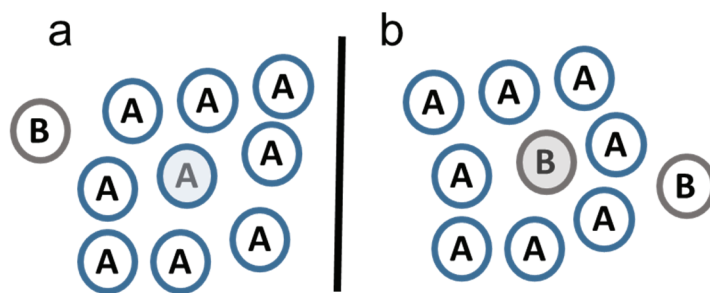


图1 稀溶液中(a)溶剂分子 A 和(b)溶质分子 B 的环境

此, 溶剂与溶剂, 溶剂与溶质, 溶质与溶质分子之间相互作用的不同是导致非理想溶液的微观基础^[10]。研究稀溶液中溶剂蒸气压时, 可以忽略溶剂与溶质之间的相互作用。而研究溶质蒸气压时, 可以忽略溶质与溶质之间的相互作用。

图2中, 物质的量分数介于0和1之间的非稀溶液区域, 溶剂的量不占绝对优势, 因此需要综合考虑溶剂与溶剂、溶剂与溶质、溶质与溶质分子之间相互作用。此时, 溶剂和溶质的蒸气压则是溶剂和溶质之间共同作用的结果。因此, 蒸气压与物质的量分数的比值不再像两个定律那样恒定。在特定的物质的量分数下, A组分的蒸气压与其物质的量分数之比可定义为该条件下, A组分的表观饱和蒸气压 K'_A 。而且在特定的物质的量分数下, 因溶剂与溶质的比例确定, 它们之间的相互作用也确定, 所以A组分的蒸气压与其表观饱和蒸气压 K'_A 成正比。

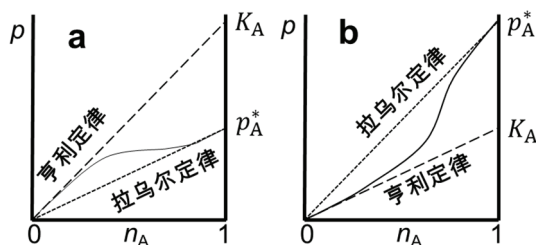


图2 A物质的蒸气压曲线

(a) 加入B物质导致A物质的表观蒸气压大于其饱和蒸气压; (b) 加入B物质导致A物质的表观蒸气压小于其饱和蒸气压

如果溶剂-溶剂、溶剂-溶质和溶质-溶质间的相互作用一样, 这样的溶液则在整个浓度范围内都符合拉乌尔定律和亨利定律, 称为理想溶液。Kugel^[11]通过实验证实了溶液的理想性和分子间相互作用的关系。对邻二甲苯/丙酮和邻二甲苯/甲基异丁基酮在296 K时理想蒸气压和实际蒸气压结果分析表明, 溶液中分子间相互作用小于纯物质时的相互作用, 因此具有更低的沸点和更高的蒸气压^[11]。Horowitz和Viswanathan^[12]研究了甲醇-水二元体系的沸点随甲醇物质的量分数的变化, 表明实际沸点低于理论沸点, 同样表明溶液中分子间相互作用小于纯物质时的相互作用。但Kugel认为, 利用蒸气压的结果要优于沸点, 因为拉乌尔定律是研究蒸气压和物质的量分数之间的关系^[11]。

2 恒沸溶液

恒沸溶液是指两组分或多组分的液体混合物, 在恒定压力下沸腾时, 其组分与沸点均保持不变。这实际表明: 溶液沸腾产生的蒸气与液体具有完全相同的组成, 而且各组分蒸气分压之和等于外压。

对于两组分的恒沸溶液在恒沸状态时，沸点和组分不变，即温度不变，且两组分的比例在液态和气态中一样，如果两组分用 A 和 B 表示，l 和 g 表示液态或气态，则：

$$\frac{n_{A,l}}{n_{B,l}} = \frac{n_{A,g}}{n_{B,g}} \quad (5)$$

公式(5)表示在恒沸状态，气态和液态的物质的量分数之比相同，且液态中两组分的物质的量分数之比保持不变。根据道尔顿分压定律，气相中 A、B 物质的物质的量分数比等于分压比。恒沸时，溶液状态恒定，每种组分的平衡分压与其物质的量分数成正比，比例常数为表观饱和蒸气压 K'_A 和 K'_B 。因此，公式 5 可以进一步推导得到：

$$\frac{n_{A,l}}{n_{B,l}} = \frac{n_{A,g}}{n_{B,g}} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{K'_A \times x_{A,l}}{K'_B \times x_{B,l}} = \frac{K'_A \times \frac{n_{A,l}}{n_{A,l} + n_{B,l}}}{K'_B \times \frac{n_{B,l}}{n_{A,l} + n_{B,l}}} = \frac{K'_A \times n_{A,l}}{K'_B \times n_{B,l}} \quad (6)$$

由公式(6)发现，恒沸时，溶液中两组分 A 和 B 的表观饱和蒸气压 K'_A 和 K'_B 相等。如图 3 所示，溶剂分子周围存在一定数量的溶质分子，溶剂-溶质分子间的相互作用不能象在稀溶液那样忽略。从稀溶液到恒沸状态，溶剂的物质的量分数逐渐减少，溶质的物质的量分数逐渐增加，因此恒沸溶液肯定不是理论上的理想溶液。即，不同分子之间的相互作用不相同(图 2)，所以随着溶剂、溶质物质的量分数的变化，溶剂和溶质的表观饱和蒸气压也随之发生变化。当溶剂和溶质的表观饱和蒸气压相等时，蒸发出来的溶剂/溶质分子数之比保持，并与溶液一致而出现恒沸状态。因为溶质-溶剂分子之间相互作用的不同才会导致溶液的恒沸状态，所以能恒沸状态的两种物质不能形成理想溶液。拉乌尔定律和亨利定律只讨论了稀溶液部分，而恒沸状态恰好发生在非稀溶液的时刻。

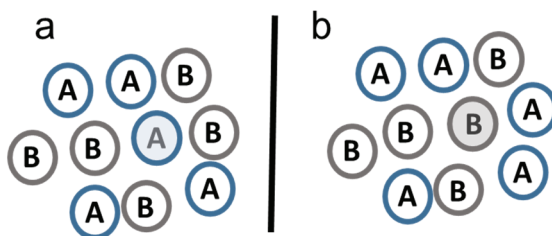


图 3 恒沸溶液中物质 A (a)和物质 B (b)的环境

在恒沸溶液中同时存在 A-A、A-B 和 B-B 之间的相互作用

3 从稀溶液定律到恒沸溶液

一种物质从物质的量分数接近于 1 到几乎为 0 的过程，它的蒸气分压随着物质的量分数逐渐降低而减小，但变化并不是线性(图 2)。任意时刻，蒸气分压与物质的量分数的比定义为该组分的表观饱和蒸气压。表观饱和蒸气压揭示着 A 物质从只有 A-A 之间的相互作用，到同时存在 A-A 和 A-B 之间的相互作用，再到最后的几乎仅有 A-B 之间的相互作用的转变过程。而与此同时，B 物质从 A-B 相互作用，到同时发生 A-A 和 A-B 相互作用，直到最后仅有 B-B 之间的作用。在非稀溶液状态，同时存在着 A-A、A-B 和 B-B 之间的相互作用(图 3)。这些作用决定着物质 A 和物质 B 的表观饱和蒸气压。在非稀溶液，三种作用同时存在，且三种作用的比例随着两种物质物质的量分数的变化而变化，所以物质的量分数和表观饱和蒸气压同时发生变化，出现图 2 中非线性关系的部分。随着两种物质物质的量分数的变化，A-A、A-B 和 B-B 三种相互作用的比例也在发生变化，如果某一时刻，这些作用导致物质 A 和物质 B 的表观饱和蒸气压相等，溶液则进入恒沸状态。

4 结语

本文以二元体系为例,从微观角度揭示了拉乌尔定律、亨利定律和恒沸溶液之间的关系和区别。通过推导揭示了发生恒沸时,两种物质的表观蒸气压相等,以及在图 2 物质蒸气压曲线中,非稀溶液部分的微观本质和宏观意义。结果表明微观上溶剂-溶剂、溶剂-溶质和溶质-溶质之间相互作用的不同,导致了宏观上溶液不同组分表观饱和蒸气压的变化。相关讨论把枯燥的概念和具体的例子相结合,有助于激发学生的学习兴趣,加深学生对相关概念的理解和认识。

参 考 文 献

- [1] 高胜利, 陈三平, 谢钢, 杨奇. 大学化学, **2010**, 25 (5), 66.
- [2] 张绪宏, 尹学博. 无机及分析化学. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [3] 朱志昂, 阮文娟. 近代物理化学(上册). 第 4 版. 北京: 科学出版社, 2008.
- [4] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(上册). 第 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [5] 吕江平. 辽宁化工, **2014**, 43 (12), 1515.
- [6] 卫敏, 李忠, 谢克昌. 化工进展, **2005**, 24 (11), 1234.
- [7] 赵银法, 况小东, 邢增高. 口腔护理用品工业, **2015**, 25 (4), 13.
- [8] 汪正杰, 王全杰. 物理化学进展, **2017**, 6 (1), 26.
- [9] 熊航行. 荆门职业技术学院学报, **2002**, 17 (3), 58.
- [10] 夏太国. 长春师范学院学报(自然科学版), **2007**, 26 (1), 34.
- [11] Kugel, R. W. *J. Chem. Educ.* **1998**, 75 (9), 1125.
- [12] Horowitz, G.; Viswanathan, R. *J. Chem. Educ.* **1998**, 75 (9), 1124.