

The Difference between Gas-Liquid Dissolving State and Gas-Liquid Mixing State and Its Verification Tests

Zhengjie Jiang^{1*}, Quanjie Wang²

¹School of Humanities and Communication, Shandong Technology and Business University, Yantai Shandong

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai Shandong

Email: *jiang_8066@sina.com, Wangquanjie@126.com

Received: Feb. 6th, 2017; accepted: Feb. 23rd, 2017; published: Feb. 28th, 2017

Abstract

The aqueous solution of gas solute dissolved in water can be divided into two basic forms: gas-liquid dissolved state and gas-liquid mixed state. The gas-liquid dissolved state is shown as the dissolved state of liquids after the polar reaction or other chemical reactions of gas solute and liquid solvent water. Before and after dissolution, the gas solute is subjected to a process of liquefaction and exotherm. The gas-liquid mixed state is shown as the mixed state of gas and liquid after the gas solute and liquid solvent (water) have no polar reaction or hydration reaction as well as dissociation and association. It is resulted from the uniform diffusion of gas solute into the liquid solvent, that is, the gas solute in the aqueous solution remains a special "gaseous state" in terms of the kinetic energy of gas molecules. As the temperature does not reach the liquefaction point, gas solute does not go through a liquefaction process then. The solubility of gas-liquid dissolved state is generally greater than 1, while the solubility of gas-liquid mixed state is generally less than 1. The gas-liquid dissolved state and gas-liquid mixed state are in line with the applicable conditions of Raoul's law and Henry's law respectively, which can be verified by a simple experiment of pentane aqueous solution. Gaseous water is also a form of water existing in the liquid water, the molecules of which can overflow the water surface through evaporation. The experiment shows that the evaporation of water at room temperature is correlated with the water column height or water quantity.

Keywords

Gas-Liquid Dissolving State, Gas-Liquid Mixing State, Kinetic Theory, Law of Solubility, Henry's Law, Raoult's Law

论气液相溶态与气液相混态的区分及其验证实验

江正杰^{1*}, 王全杰²

¹山东工商学院人文与传播学院, 山东 烟台

*第一作者。

²烟台大学化学化工学院, 山东 烟台

Email: *jiang_8066@sina.com, Wangquanjie@126.com

收稿日期: 2017年2月6日; 录用日期: 2017年2月23日; 发布日期: 2017年2月28日

摘要

气体溶质溶于水所得到的水溶液可以分为两种基本形态: 气液相溶态、气液相混态, 气液相溶态是气体溶质和液体溶剂水发生极性反应或其他化学反应后得到的液态与液态相溶态, 相溶前后气体溶质经过一个液化放热的过程; 气液相混态是气体溶质和液体溶剂(水)没有发生极性反应或水合反应以及离解和缔合现象后得到的气态与液态的相混态, 是气体溶质均匀扩散到液体溶剂中的结果, 即水溶液中的气体溶质从气体分子运动能量的角度来看仍然保持特殊的“气态”, 相溶前后气体溶质由于温度没有达到液化点, 故没有经过一个液化放热的过程。气液相溶态的溶解度一般大于1, 气液相混态溶解度一般小于1。气液相溶态、气液相混态分别符合拉乌尔定律和亨利定律的适用条件。关于这一点可以设计简单的戊烷水溶液的实验来验证。液态的水中也存在气态的水, 蒸发是这气态的水分子溢出水面的过程。实验证实常温下水的蒸发量与水柱高或水量存在相关性。

关键词

气液相溶态, 气液相混态, 分子运动论, 溶解度定律, 亨利定律, 拉乌尔定律

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 气液相溶态与气液相混态的区分

本文要重点考察的是气体溶于水所得到的水溶液问题, 其他可以类推的具体情况暂时不涉及。我们提出对于不同的水溶液可以区分出两类不同的概念: 气液相溶态与气液相混态, 这一区分具有重要的理论和实证意义。

溶液是指由至少两种物质组成的均一、稳定的混合物, 被分散的物质(溶质)以分子或更小的质点分散于另一物质(溶剂)中。关于溶液的分类问题, 我们通常看到的分类法是依据溶质溶解的饱和度分为饱和溶液和非饱和溶液, 或依据导电性质分为: 电解质溶液和非电解质溶液。另外一个重要的溶液分类法是依据溶剂区分为固体溶液(如合金)、液体溶液和气体溶液(如大气)三种状态或形式。化学上我们通常讲到溶液时一般只是专指液体溶液。一般认为, 不管是气体还是固体、液体, 它们溶于液体溶剂, 并排除其析出的固体或气体物质后得到的混合物都叫溶液, 它们由溶质和溶剂组成。即只要气体或固体溶质在液态溶剂中发生溶解或液液相溶, 就可简称溶液(如盐水)。如果溶剂是水就称水溶液, 即水溶液的溶剂是液体的水, 溶质可以是气体, 也可以是固体或液体。除了以上依据溶剂对溶液进行分类外, 对于水溶液似乎更重要的是要依据溶质的不同物相对之进行分类, 分为固体水溶液、液体水溶液和气体水溶液三种形式, 这看来是很自然的, 可是我们在教科书中看不到这样的分类法。这大约是因为一般认为水溶液都是液态的, 且水溶液中所含的溶质和溶剂也都是液态的。即不管溶质是什么物相, 只要溶于水了, 溶质和溶剂就都是液体了, 这似乎是关于水溶液的一个不言而喻的共识。我们认为这种认识缺乏更细致的分析, 是非科学的。

先从气体溶于水的情况做考察。我们认为, 溶于水的气体不一定都变成了液体, 可能存在这种情况, 有的气体溶于水后的确变成了液体, 有的气体溶于水后依然是气体, 只不过这是特殊的“气体”, 是在

液体中存在的气体。为此我们提出对气体溶于水后得到的水溶液要区分两个概念：气液相溶态与气液相混态。

气液相溶态是指两种或两种以上相同物相的液体混合在一起，其中溶于水的气体溶质已经变成液体了。在很多情况下实质已经发生了气体与液体之间的化学反应、极性反应或水合反应(指溶质分子或离子和水分子发生作用形成水合分子或水合离子的过程)，或气体分子已经发生了离解(又称解离，化合物分裂而形成离子或原子团的过程)现象或缔合现象[指相同或不同分子间不引起化学性质的改变，而依靠较弱的键力(如配位共价键、氢键)结合的现象]。

特别是，如果溶质气体与液体混合后发生溶解，已经变成液体了，那么与其作为单纯纯净物存在的情况下发生的液化过程应该是类似的，一定要放出能量。可以肯定这个过程一定会发生气体体积缩小的情况，其溶解度一般大于 1。如氨气在常温下的溶解度最大，为 702 L。氨气之所以易溶于水，是因为氨气分子是强极性分子，水也是极性分子，而且氨气分子跟水分子还能形成氢键，发生显著的水合作用，有大量的热量放出，所以，它的溶解度很大。其他 HCl、SO₂、H₂S、CO₂ 等溶于水后事实上都发生了或部分发生了化学反应，都放出热量。这个热量主要或一部分来自气体的液化热，另一部分可能来自化学键能的变化。这些气体在水中的液化与其作为纯净物存在时的液化不同的地方在于：在水溶液中不仅气体分子存在的外环境发生变化，而且分子本身或分子之间的结构方式通常也发生了化学变化，其物态的分子更倾向于属于液态类型。从表 1 (《常见气体在水中的溶解度》)可以看出，大约从 CO₂ 往左就是属于这种情况。

气液混合态是指一种或一种以上不同的气态溶质与液态(水)溶剂的混合态，虽然其外在物相在总体上显现出来的是液态，与溶剂相同或类似，但是其中的溶质仍然保持气态。这里讲的混合态其本质是溶质的气态分子在一定的气压之下均匀扩散到溶剂分子之中，从而溶质的气态从表面上看是消失了，只显示水溶液的液态。在溶于水后原来气体的体积似乎消失了，不占据水溶液的空间，实际上这消失的气态乃是假象，实质是化整为零在溶剂的分子间隙中藏身的结果。但是从分子水平看，溶质与(水)溶剂的主体没有发生电离或改变，还是以各自独立的分子形态存在，其分子热运动的能量并没有减少。虽然两者相混，但是气态溶质还是保持气态，液态溶剂水还是保持液态，因此其溶解度一般不会超过 1。如上表从 CO₂ 往右边二个表格中的气体大约如此。

这样我们也就提出一个关于气体液体相混态的定律：

在气体与溶质相混而不发生发生化学反应、水合反应和极性反应的情况下，溶于溶剂的气体体积一般不会超过溶液的体积，即溶解度小于 1。这似可以称为是气体溶解度定律。这里讲的气体溶解度是指该气体在压强为一个大气压(101 kPa)，一定温度时溶解在 1 体积水里达到饱和状态时的气体的体积。

2. 从分子运动论的角度看气液相溶态和气液相混态的区分

化学上通常是从分子之间的相互关系角度对固态、液态和气态三种基本物态或物相作出分类。固态

Table 1. At room temperature (20°C) and ordinary atmospheric pressure, the solubility of Common gas in water (L)

表 1. 室温(20°C)、常压下，常见气体在水中的溶解度(L)表

| | 与水反应 | 极易溶 | 易溶 | 易溶 | 能溶 | 能溶 | 溶或能溶 | 微溶 | 难溶或不溶 |
|-----|---|-----------------|-----|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|--|
| 气体 | F ₂ 、SO ₂ 、 NO ₂ 、CO ₂ | NH ₃ | HCl | SO ₂ | H ₂ S | Cl ₂ | CO ₂ | C ₂ H ₂ | H ₂ (1)、N ₂ (2)、O ₂ (3)、CO(4)、 NO(5)、CH ₄ (6)、C ₂ H ₆ (7)、C ₂ H ₄ (9) |
| 溶解度 | | 720 | 500 | 40 | 2.6 | 2.26 | 1 | 0.93 | 0.0182(1), 0.0155(2), 0.0310(3), 0.0232(4), 0.0471(5), 0.0331(6), 0.0472(7), 0.00122(8) |

是指分子之间因为相互的吸力而在固定位置震动的物态。而液态的分子之间的距离接近于固态, 分子之间仍有一定的吸引力, 只能在有限的范围内活动。至于气态, 分子之间的距离较远, 因此分子之间的吸引力并不显著, 分子可以随意活动。1 L 水在一个大气压下完全汽化后体积膨胀了约 1244.44 倍。在气态中, 由于分子或原子间的距离增大, 它们之间的引力可以忽略不计, 分子拥有足够多的动能, 因而受分子力的影响相对减少(对于理想气体是 0)。因此气态主要表现为分子或原子各自的无规则运动, 导致气体特性有流动性, 没有固定的形状和体积, 容易压缩, 其物理性质具有各向同性。

根据这个理论, 对于物态的判断完全是根据分子之间的相互关系和距离的远近, 这样的判断对于纯净物或化合物而言是适用的, 这是没有问题的, 但是如果判断混合物溶液, 就可能涉及复杂的情况。

依据通常的见解, 气体如果溶于溶剂或水中, 这个气体也就完全变成了液体, 这似乎是不言而喻的, 因为溶液混合物的分子与分子之间的距离似乎完全符合液体的定义。但是现在的问题在于, 这种气体溶质溶于水的过程如果也理解为即是该气体液化的过程, 那么这种情况与其作为纯净物存在的时候同一个液化的过程存在什么样的联系呢? 气体作为纯净物存在的时候要发生液化是有条件的, 不同气体是需要有不同的条件才能液化的。把 100℃ 的液态水完全化为气态需要吸收大量的热, 叫水的汽化热, 为 40.8 千焦/摩尔, 或换算为 2260 千焦/千克。同样 100℃ 气态水完全液化为液态会放出大量的热, 叫水的液化热, 两者的值是相等的。但是我们可以把具有不同液化点的气体同时溶于同一种液体或水中, 这是不是意味着不同气体可以在同一个条件下都液化了呢? 事实上可能并不是如此。

不同气体溶于水的情况是很复杂的, 有的气体溶于水类似于纯净物的液化过程, 同样放出大量的热。比如氨气溶于水, 这种情况实际上是氨气借助于水溶剂的性质, 将氨气液化的条件改变了(氨气在水中的反应可表示为: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。即是将纯氨气的液化变为氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的液化, 这样就有可能把纯氨气的液化点从 -33.5°C 变为氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的液化点 37.7°C (25%纯度)或 24.7°C (32%纯度)。这样把常温下氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)中的氨气认定为是液体是没有问题的。

但是对于不同的气体而言, 这个过程是不一样的。实验观测到的情况是有的气体溶于水有液化热产生, 而有的气体并没有产生明显的液化热。这样气体溶于水的情况是不是就改变了纯净物气体液化必然要产生液化热的化学定律呢? 这看来是不可能的。正是在这样一个领域存在着未知的问题, 这是需要我们要关注的。正是基于对这个问题的思考, 我们才提出了气液相溶态与气液相混态两个概念区分的理论。

我们认为气体溶于水的情况其实可以区分为两种: 一种情况是, 如果气体溶于水的确有液化热产生, 那就意味着这个气体在溶剂中的确完成或部分完成了液化的过程, 同时伴随这个过程的是气体分子的热运动也转化为液体的分子之间的结构模式, 有液化热产生, 而且这个气体液化后的分子之间的距离也拉近了。所以我们才看到, 在 20°C 和气体的压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 氨气溶于水的溶解度达到了惊人的 702, 也就是一升水可以溶解的氨气气体的体积为 702 L。纯氨气的温度需要低于它的沸点(-33.35°C)时才能被液化, 但是在氨气与水结合的情况下, 常温就可以被液化。这种情况往往是水与溶质气体发生极性反应和水合反应, 以及伴随着离解和缔合等现象的结果。也就是说, 这种情况下的气体溶于水实际上是靠化学反应才改变了溶质气体分子与溶剂分子之间的距离, 进而也改变了溶质气体分子之间的距离, 使之趋近于液态时分子之间的距离。这样的水溶液可以称为气液相溶态。

另一种情况是, 如果气体溶于水没有液化热产生, 或者液化热很小, 那么我们就怀疑了, 这个溶于水的过程是否真的是液化过程呢? 如果这样也是液化过程, 那么这不就意味着与其在纯净物状态下的液化过程必然要放出热量的定律相冲突矛盾了吗? 所以我们不得不进一步思考这个过程的实质是什么。我们认为这种气体溶于水的情况本质上没有发生液化过程, 而仅仅是溶质气体化整为零扩散进入了液体溶剂的分子空隙中存在下来。由于它们与溶剂分子之间没有发生极性反应和水合反应等, 或者说这种作用十分微弱, 因此在环境气温还远远没有达到其液化点的温度的情况下, 溶于水的过程实际上并没有改

变其分子热运动的能量状态, 因此其本质上并没有变成液态, 而是依然是气态。如常温下氧气溶于水的情况, 由于氧气与水基本上不发生反应, 在水中的氧气依然是氧气, 氧气的液化点(即沸点)是 -183°C , 距离常温十分遥远, 所以在常温的水中的氧气不能认为是液态的氧气, 而是仍然是气态, 因为其作为气态分子热运动所含的能量在溶于水后并没有改变。这样的水溶液可以称为气液相混态。

虽然在气液相混态的水溶液中作为混合物的溶质分子和溶剂水分子之间的距离可以作为判断是液态的标志之一, 但不是决定性的标志, 而仅仅是物态的现象表征。我们知道分子之间的距离并不是决定物态的本质性的因素, 真正本质性的因素是分子的热运动状态水平决定了物态是气态、液态还是固态。我们可以把某些气体的体积通过高压压缩到接近于液体状态的分子之间的距离, 这样的分子由于分子自由热运动能量没有降低, 而是增加了, 所以还是气体, 不能称为是液体。根据理想气体状态方程($pV = nRT$)和分子平均平动动能¹($E = 3KT/2$)可知, 物质的温度是它的分子热运动的平均动能的标志, 分子平均平动动能这一微观量与宏观量温度 T 是联系在一起的, 温度代表了分子热运动的剧烈程度, 温度越高分子运动越剧烈, 速度就越大, 分子的平均动能就大。具有相同温度的不同理想气体, 具有相同的分子的平均动能。亦即决定气体物相的决定性因素是温度, 而不是分子之间的距离。

对于气液相混态的水溶液中的气体溶质而言, 我们可以猜想, 气体分子可能会以溶剂分子之间的空隙作为自己的藏身之所, 在溶于水后依然能够保持自己的分子热运动状态水平不变。这样的气体因为它不容易与溶剂分子发生极性反应和水合反应, 也就没有离解和缔合现象发生, 或者这些反应和现象只有很微弱的水平, 所以可以保持溶质气体的物相不变。但是由于这一气体的分子生存空间已经不是该气体作为纯净物状态时的自由运动空间, 而是周围充满溶液溶剂的水分子, 所以其自由运动状态是被大大束缚的, 被周围密布的水分子束缚。但是, 由于它不与水分子混在一起, 自身温度也远没有降到液化点, 所以从分子热运动的本质上来说仍然保持气态。只有这样理解的气体溶解于水的过程规律, 与其作为纯净物状态存在时的气态与液态之间的物相变化规律才是不存在矛盾的, 也只有这样我们才能维护而不违反化学基本规律或定律的同一性。

因此之故, 我们就有必要将气体溶于水(或其他溶剂)所得到的溶液从根本上分为两种: 气液相溶态与气液相混态。后者本质上并没有发生真正的“溶解”, 而只是溶剂和溶质两种物质的混合, 即是气态与液态的混合物溶液。这种溶液的溶质分子的存在状态决定了其溶解度不会超过 1, 因为其溶质分子之间仍然组成相对独立的气态, 而且由于这样的气态隐藏于液态的溶剂之间, 故其密度一般会小于其作为纯净物存在的时候的密度。而对于气液相溶态而言, 在溶剂和溶质两种物质混合后本质上已经发生了分子水平的变化, 已经有了准化合物或新化合物的生成, 所以其溶解度很可能会超过 1。

这就是我们在溶解度表中所看到的分布在 CO_2 两边的情形: 左边小于 1, 右边大于 1。所以溶解度表所反映的规律体现了本质上根本不同的两种溶液(气液相溶态与气液相混态)的溶解度分布规律, 越往左边的气体越是极性反应或水反应强烈, 以至于溶解过程与液化过程可以是一回事, 是完全同一的过程, 或不完全是同一的过程。越往右边的气体越是极性反应或水反应微弱, 以至于溶解过程与液化的过程是完全分开的, 完全不是一回事。我们可以把这样一个规律称为是溶液的溶解过程规律或溶解度定律。

这个溶解度定律能够得到的最重要的推论就是, 在气液相混态中一种气体的分子热运动可以隐藏在另一种液体的分子的间隙, 这使得相同体积的气态与液态混合所得到的混合物的体积不是两者的相加, 而是等于或略大于液体的体积, 这是比较违背化学常识和普通见解的地方。可是通过我们上面的分析可以发现, 只有承认这个现象的存在, 才能使得目前已经有的化学和物理规律协调起来, 而不会发生矛盾。假如我们不承认这一点, 那就意味着我们目前的化学规律彼此之间是有矛盾的, 这一点只是我们通常没

¹分子热运动的平均动能: 物体中分子热运动的速率大小不一, 其动能也有大有小, 且在不断改变。在热现象的研究中, 我们关心的是组成系统的大量分子整体表现出来的热学性质, 因而重要的不是系统中某个分子的动能大小, 而是所有分子动能的平均值。这个平均值叫做分子热运动的平均动能。

有发现而已。这个矛盾就是，在气体溶解过程中所发生的液化过程与纯净物气体的液化过程规律之间的不相容性。解决这个矛盾的唯一出路就是承认存在两种本质不同的溶液：气液相溶态与气液相混态。

我们进而可以推论，被束缚在溶剂水分子中的溶质气体分子由于事实上没有被液化，所以没有放出液化热，而这一部分热量实际上是被束缚于溶液中，这样的气体分子对于溶剂的液态分子是有推动力的。虽然气液相混态中所含的气体量是很少的，但是这样一种推动力如果有序表现出来，就会在中观和宏观上显示自己的巨大作用。如人体经络和海洋洋流的动力都可能与这个问题有关，根据我们的进一步研究发现，这种关联具有很大的确定性。

关于气液相溶态与气液相混态的区分理论的最大应用，在于可以说明人体经络的本质是气体推动液体运动的气液混合态。关于这个问题，笔者将另文正式论述。关于这个问题的非正式尚未成熟的论述，参见笔者的《论人体经络的本质是气体推动液体运动的气液混合态》一文[1]。

我们还可以进一步推论，气液相溶态中的气体其实也并不是完全液态的，而只是部分液态和部分气态。关于这个判断的实验证明是：我们可以进一步创造条件推进液态溶剂之中的气态溶质的液化过程，那就是要将溶液的液化过程继续下去，方法就是降低溶液温度，使之达到气体溶质的液化点，这时即使溶液的溶质的溶解度已经饱和了，也会继续液化，从而放出液化热。这个过程的实验应该选择那些沸点大于溶剂熔点或凝固点的气体进行，如戊烷(C_5H_{12})在水中的气化实验(见下文的实验设计)。

所以我们不可把气液相混态的溶液理解为似乎是一个不可分割的整体，要知道混在一起的不同纯净物依然会保持自身的相对独立性，这个独立性可能是靠同类物质之间的量子纠缠产生统计性的相关联系在一起的。所以，溶液中每一种溶质都是一个独立的命运共同体，它们处于什么状态是由各自性质随温度变化的历史过程规律所决定的，不同溶质的三相变化的规律在混合溶液中并不会被完全打破，所以不能完全根据溶剂(水)的分子之间的距离来确定溶质的三相差别，应该不忽略溶质气体在做独立的分子运动的时候如何保证自己本性的表现方式。当它们进入同一个溶液环境之后，实际上不是把自己的本性完全改变或隐藏起来了，而是在相同的溶液环境中其本性表现出似乎相同的现象属性，我们要在这种相同中看到其中不同的特殊性来。

3. 从亨利定律和拉乌尔定律的适用条件看气液相溶态与气液相混态的区分

最值得注意的是，笔者在得出以上结论之后进一步发现，物理化学的教科书实际上已经接近于告诉我们：气液相溶态、气液相混态的分类分别符合于拉乌尔定律和亨利定律的适用条件。从本文的上述观点来看这些化学定律，会得到全新的视角和新的推论。可以说正因为存在气液相溶态与气液相混态之区分，所以才存在亨利定律和拉乌尔定律。亨利定律实际上是关于气液相混态的定律，这一点至今没有人认识清楚。笔者是在得出气液相溶态与气液相混态的区分之后，才知道存在亨利定律。笔者认为亨利定律的重要意义远远没有被认识到。

亨利定律(Henry's law)可表述为：

在等温等压下，某种气体在溶液中的溶解度与液面上该气体的平衡压力成正比。

亨利定律也可陈述为：

在一定温度下的密封容器内，稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压与其在溶液内的摩尔分数(或质量摩尔浓度)成正比。

其公式为：

$$P_g = Hx$$

式中：H 为 Henry 常数，x 为气体摩尔分数溶解度， P_g 为气体的分压。H 能够很好的表示气体的溶解量。亨利定律中的浓度单位除可用克分子分数外，也可用其他浓度单位表示，有用单位体积中所溶解气体的

体积来表示的。但是采用不同的单位时, 常数 k 不同。

一般认为, 亨利定律只适用于溶解度很小的体系, 如 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 CH_4 的水溶液, 这些气体都属于上表中 CO_2 之右边。这一定律对于稀溶液中挥发性溶质也同样有用。在稀溶液中挥发性溶质的实验中, 实验表明, 只有当气体在液体中的溶解度不很高时, 该定律才是正确的, 此时的气体实际上是稀溶液中的挥发性溶质, 气体压力则是溶质的蒸气压。亦即亨利定律的适用有条件是:

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。

在这个意义上, 亨利常数只是温度的函数, 与压力无关。现代化学已经认识到, 亨利定律不能用于压力较高的体系。若溶质分子在溶液中有离解、缔合等, 如 HCl 溶于水, 由于 HCl 要分解为 H^+ 和 Cl^- 离子, 也不服从亨利定律。因为上式中的 x (溶质的摩尔分数) 应是指与气相中分子状态相同的那一部分的含量。在总压力不大时, 若多种气体同时溶于同一个液体中, 亨利定律可分别适用于其中的任一种气体。一般来说, 溶液越稀, 亨利定律愈准确, 在 x_B (溶质 B 的摩尔分数) $\rightarrow 0$ 时, 溶质能严格服从定律。例如: 温度不同, 亨利系数不同, 温度升高, 挥发性溶质的挥发能力增强, 亨利系数增大。亦即同样分压下温度升高, 气体的溶解度减小。若有几种气体同时溶于同一溶剂中形成稀溶液时, 每种气体的平衡分压与其溶解度关系分别适用亨利定律。空气中的 N_2 和 O_2 在水中的溶解就是这样的例子。所以亨利定律还可表述为: 在一定温度下, 稀薄溶液中溶质的蒸气分压与溶液浓度成正比。

我们特别注意到, 亨利定律适用的条件通常被表述为: 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。即只有**溶质在气相和液相中的分子状态相同时**, 亨利定律才是适用的[2]。这只是根据亨利定律的内容所作出的推断, 但是我们事实上并没有重视这个推断的实际内涵。这句话从表面看似乎是矛盾的, 气相和液相中的分子运动状态怎么会相同呢? 细看才会体会到其中的真正内涵是, 溶质在液相溶液液面以下的分子状态只有是以气体的形式存在, 才可能与液面以上溶质气体的运动状态相同。很少有人在这里曾经细细留心过。

溶质在气相和液相中的分子状态相同, 这就表明亨利定律实际上是适用于气液相混态的定律。这里值得注意的还有以上两个关键词, 一个是“挥发性溶质”, 一个是“稀薄溶液”。这两者其实是必然联系在一起。什么是挥发性溶质? 挥发性溶质发生挥发的时候其实很可能不都是或主要不是从液态转化为了气态, 而是从溶液中本来就存在的气态中挥发出溶液表面。因为这样所以溶液中含有的挥发性溶质当然很少, 只能是稀薄溶液, 其中的溶质含量一般不会超过与溶液液态体积对应的相同溶质气体的含量。这样的稀薄溶液一定是气液相混态的, 其根本的特征表现在只有溶质在气相中和液相中的分子状态相同时, 亨利定律才能适用。在这样的气液相混态之下才存在溶质的蒸气分压。这表明关于亨利定律的研究实际上已经涉及到了气液相混态这个概念。如果认为溶液外的气体是从液态的溶质挥发而来, 那需要吸收大量的热, 这是需要热源供给的, 在这种情况下就不能说: 溶质在气相和液相中的分子状态相同。

根据亨利定律我们可以进一步推论, 在气液相混态的溶液中, 如果把溶液表面以上的气体溶质抽干, 使其分压降到 0, 那么溶液中溶质含量也会降为接近于 0。而对于气液相溶态却一定不会如此。如把氨气的气液相溶态溶液表面以上的氨气的气压抽干到接近于 0, 溶液中氨的含量虽会降低, 但是绝对不会降到接近于 0。关于这一点可以通过具体的实验来测定和证明。

实际上中医汤药的可挥发性物质也是如此, 不过汤药中的可挥发性物质需要从草药或芳香药物那里转化为汤液中的可挥发性气体。在草药或芳香药物那里药物成分是以固体的方式存在的, 其本身在空气的一定温度的作用下可以通过化学作用产生这样的气体, 因此发生挥发。而在汤液中加热肯定会加快这个过程。这应该是中药熬制过程的主要原理, 而且在中医汤药中可挥发性物质一定多是起了中心疗效的作用, 否则就没有办法说明中药中十分普遍存在的味道了。

笔者写下以上内容后进一步发现, 拉乌尔定律的适用条件也正好是气液相溶态。拉乌尔定律指出:

如果溶质是不挥发性的, 即它的蒸气压极小, 与溶剂相比可以忽略不计, 则在一定的温度下, 稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压与分数的摩尔分数乘积。

其数学表达式为:

$$p_A = p^* n_A / (n_A + n_B)$$

其中: p : 溶液的蒸气压, p^* : 纯溶剂的蒸气压, n_A : 溶剂物质的量, n_B : 溶质物质的量。

拉乌尔定律还可以表述为:

在某一温度下, 稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂的摩尔分数。

其数学表达式为:

$$p_A = p x_A$$

式中 p_A 是溶液中溶剂的蒸气压; p 是纯溶剂的蒸气压; x_A 是溶剂的物质的量分数。

拉乌尔定律最初是在研究不挥发性非电解质的稀薄溶液时总结出来的, 后来发现, 对于其他稀薄溶液中的溶剂也是正确的。对于溶质是挥发性物质, 它的蒸气压不能忽略时, 拉乌尔定律仍然适用, 但要注意此时 p_A 是溶液中溶剂的蒸气压。

为什么拉乌尔定律中的比例常数与溶质无关, 而亨利定律中的比例常数却与溶质及溶剂都有关呢? 有一种解释是这样的[2]: 这是由于稀溶液的溶质浓度很小, 对溶剂分子来说, 其周围几乎都是溶剂分子, 其活动很少受到溶质分子的影响, 所以拉乌尔定律中的比例常数只由溶剂的性质就基本可以确定。而对于稀溶液的溶质分子来说, 它的周围几乎全是溶剂分子, 所以亨利定律中的比例常数不能单独由溶质性质决定, 而必须由溶质和溶剂二者共同决定[2]。这种解释显然是勉强的, 不过是重复而已, 根本没有涉及它们之间的差别是如何造成的。

拉乌尔定律的适用条件是: 溶质是不挥发性的, 这样的气体溶液是属于气液相溶态。对于气液相溶态来说, 溶质已经变成液体了, 溶液外残留的溶质气体与溶液中溶质液体不存在形态上的关联, 所以适用于拉乌尔定律。而气液相混态中的溶质气体, 由于溶液液面上下的气态是连通的, 所以必然表现为可挥发性。而亨利定律当然是适用于可挥发性气体了。亨利定律中的比例常数之所以与溶剂和溶质的溶解度成正比, 是因为溶液中的溶质气体与溶液外的气体是连通的, 溶液是属于气液相混态, 所以才存在这种成正比关系。

可见, 事实已经很明显, 拉乌尔定律和亨利定律的适用条件之区别基本上也就是我们提出的气液相溶态与气液相混态的区别。所以我们提出的气液相溶态与气液相混态的区分, 其实是与现在已经发现的所有化学规律一致的, 并没有矛盾的地方。两个概念区分中最关键的还是气液相混态的提出, 它不仅是亨利定律成立的前提条件, 而且还与道尔顿分压定律一致, 在此忽略这个问题。

4. 戊烷(C_5H_{12})在水中的气化实验设想

我们通常所说的空气或氧气溶于水所得到的实际上大都是气液混合态, 因为溶于水的空气主体并没有变成液态, 而是以混于液态中的气态存在, 因为这时的温度通常没有低于气体的沸点。如氧气 O_2 是无色无味气体, 其熔点 $-218.4^\circ C$, 沸点 $-183^\circ C$ 。氧气不易溶于水, 1 L 水只能溶化 30 mL 的氧气, 也就是将 30 mL 的氧气均匀分散在 1000 mL 的水中。但分散在 1000 mL 的水中的氧气仍然是气态, 不是液态。如果是液态氧气, 溶于水的过程就是相溶态, 就是没有溶解度限制的, 而这在常温下氧气与水之间是不可能发生的。

我们可以选择水与液态的戊烷(C_5H_{12})之间的相混做实验来证明这一点。戊烷的沸点是 $36.1^\circ C$, 最接近于常温, 温度高于 $0^\circ C$ 和低于 $36.1^\circ C$ 时, 水与戊烷相混组成气液相溶态。高于 $36.1^\circ C$ 低于 $100^\circ C$ 时戊烷

是气态, 水是液态, 这时水与戊烷相混组成气液相混态。这两种情况应该是不同的, 可以通过实验观测到这两种状态的转化过程。或许由于戊烷溶于水的缘故, 其沸点可能会微弱偏离 36.1°C 。

实验开始, 我们可以根据戊烷的溶解度, 将一定的气体戊烷与一升的水通过压强压在同一空间中, 这样也就制备出了戊烷与水的气液相混态溶液。

假定在真空中操作, 在温度低于 36.1°C 时, 戊烷与水处于气液相溶态, 溶液的表面可以没有气压, 或气压极低的水蒸气压。而在温度高于 36.1°C 时, 戊烷与水处于气液混合态, 其表面则一定有较高的气压, 而且这个气压主要是由气体戊烷形成的。这样一个过程可以通过升高温度来测定气压的变化来检验。可以预测, 当戊烷与水的气液相溶态溶液的温度上升达到 36.1°C 时, 会观测到一个戊烷气化的持续过程, 这时加热不会导致温度的上升。只有在水中的戊烷气化结束, 溶液的温度才会继续上升。这就是说, 戊烷气化的过程不仅是指戊烷气体溢出水面的过程, 同时也指在水溶液内部戊烷气化的过程。这样一个简单实验足以证明在混合态溶液内部存在着特殊的气态, 可以称为是溶液气态。

这个实验也将证明, 拉乌尔定律和亨利定律本质上不一定是适用于不同溶液的定律, 也可以适用于同一溶液的不同状态。对于戊烷与水的气液相溶态溶液而言, 当温度达到 36.1°C 时是拉乌尔定律和亨利定律适用条件的分水岭。当温度上升超过 36.1°C 时适用于亨利定律, 这时水中的戊烷已经被气化, 故对戊烷气体的分压有所贡献。当温度下降低于 36.1°C 时适用于拉乌尔定律, 这时水中的戊烷已经被液化, 故对戊烷气体的分压无所贡献。

到本文发稿为止, 笔者还没有找到进行这个实验的机会和条件。

5. 水的蒸发量与水量的相关性理论及实验

受以上对于气液相溶态、气液相混态的区分理论的启发, 我们可以进一步设想, 液态的纯水本身也在某种程度上是气液相混态, 特别是在相同的气压下, 温度越高, 水中所含的气态水分子也越多。所谓水分的蒸发, 并非都是在液面的液态水在阳光照射和空气分子热运动的作用下变成气态水, 而也是水中所含的气态水溢出液态水表面的过程。

在烧开水过程中有一个简单的事实: 水接近于沸腾时的状态就是液气混合态, 在水面冒出的蒸汽并不都是由水平面的液态水转化而来的, 而可能多数是从水底加热源头处就已经汽化了的水分子向上运动到水面形成沸腾的气泡。如果沸腾得比较激烈, 沸腾的气泡在锅底就形成了。如果沸腾得不够激烈, 沸腾的气泡只在水面形成, 或没有沸腾的气泡, 只有蒸汽的升腾。如果这种气化保持在一定的限度内就不会形成蒸汽泡或强的蒸汽的升腾, 而是在液态水中混合存在着气态水。这种气态水当运动到水面时才溢出到空气中, 这样的水汽在没有溢出时是可以与液态水共存的, 只是我们从视觉上分辨不出来, 但它的实质可以认为是在液态水中已经汽化了, 已经以气态的水分子存在了。因为它的能量状态已与液态水的能量有根本区别, 重要的在于其所内涵的能量态的区别, 而不在于其在可视状态上的区别, 后者仅仅是现象。可见, 水的蒸发问题在某种程度上也可以归结为是气态的水从气液相混态的水中分离出来的过程, 而并非都是从水分子的液态运动状态在液面突变为气态运动状态的过程。水的沸腾之所以发生, 乃是在液态水不断转化为气态水的情况下, 液态水中的气态水分子聚集到一定程度形成蒸汽泡的结果。

据此我们应该可以通过实验建立一个数学模型来反映液态的水中所含的气态水分子的数量随着温度的升高而变化的统计分布规律, 以此来揭示液态水的蒸发量随着温度变化的规律。

我们已经知道, 在水从加热到沸腾的过程中水面的蒸发量与水面下的受热是有关的, 实际上从 0°C 到 100°C 的水都是会蒸发的, 温度越高蒸发量也越大。在相同的蒸发液面的情况下, 液态水体积越大, 蒸发量也越大。根据亨利定律, 液态水中的气态水与空气中的水分是连通的, 状态可以相同, 所以液态水之所以会蒸发, 原因之一在于液态水中水气的含量超过了空气中的正常水分含量(表现为湿度)。空气中

的水分含量或湿度是可以变化的, 每立方米空气中的水蒸气含量约为 $4\sim 40\text{ g/m}^3$, 即在 0.03% 到 0.3% 之间变化, 特殊情况下这个区间还可以更大, 参见《不同压力、温度下饱和湿空气含水量表》。假如水中水分的含量与空气中的水分含量相等, 即达到某种程度的平衡, 则蒸发就不再发生, 这时实际上是气化与液化的平衡态, 即所谓饱和湿空气含水量。所以, 原则上我们可以从饱和湿空气的平衡态来推测液态水中的水汽的含量(表 2)。

据此, 我们可以设计相同液面不同体积的水的蒸发量对比实验来证明: 水的蒸发量与水面下水的体积大小(即水量)之相关性。如设计 1:10 或 1:100 不同体积的水, 观察其在相同液面面积和常温情况下的蒸发量的不同, 由此可以总结出水的蒸发量与水面下水的体积大小之相关性的规律。笔者于 2017 年 2 月 17 日去找王全杰教授说明原理, 后在烟台大学化学化工学院皮革与蛋白质实验室做了这个极为简单又意义重大的实验, 这个实验可名为“在室温下水的蒸发量与水柱高度的相关性实验”。实验员刁岫、秦静参与实验。

试验中选取两组共 4 个试管, 编号为①②③④。一组 2 个, 直径均为 27.5 mm, 满刻度为 100 ml, 初始盛水量分别为: ① 100 ml、② 30 ml; 二组 2 个, 直径均为 21.3 mm, 满刻度为 50 ml, 初始盛水量分别为: ③ 50 ml、④ 10 ml。实验至今(2 月 25 日)为止共经过 8 天(192 小时), 做了 7 次观测记录, 除了第一天没有记录外, 后每天一记录。最后的累积蒸发量分别是, 一组: ① 10 ml, ② 7.5 ml; 二组: ③ 5.5, ④ 2.5。实验数据显示出蒸发量与水量(水柱高)的明显相关性: 两组中水量越大, 蒸发量也明显越大。一组: ①的蒸发量是②的 1.4 倍; 二组: ③的蒸发量是④的 2.2 倍, 这不是传统理论能够解释的, 也无法归结为实验误差的结果。每一个人都可以重复这个简单的实验。

实验数据也显示: 蒸发量并非主要取决于水量, 与蒸发液面的关系更大。上述试验中②比③的水量少, 但是因为液面大, 所以蒸发量也大。

关于实验的详细数据及分析笔者将在《水的蒸发量与水量的相关性理论的验证实验分析报告》公布。更多具体实验将持续进行下去。

以上所揭示的这个规律对于说明海洋中的水分蒸发和空气溶解度随温度的变化对于气候的影响意义特别重大。我们已经知道海面的水的蒸发对于风的生成和气候的影响都是至关重要的。实际上海面水的蒸发不仅与阳光照射在海面和海面空气有关, 还与海水全部水体中所含的气态水蒸发有关。

除了海水中的水汽可以蒸发外, 海里含有的空气溶解度也会随着海水温度的变化而变化。根据海水中空气饱和和溶解度随着温度的变化而变化这个事实, 以及与水的蒸发量一起, 可以说明风的起源问题。空气中的主要成分(氧气 O_2 、氮气 N_2 、惰性气体等)对水而言大都属于难溶气体, 适用于亨利定律。空气溶于海水中属于稀溶液, 但是对于海洋之大而言, 其引起的效应却是不可忽略的。笔者认为地球上最大

Table 2. Under different pressure, atmospheric temperature, the saturated moist air moisture content (local)
表 2. 不同大气压力、温度下饱和湿空气含水量表(局部)

| 空气温度 | 饱和水气压分压 MPa | 含水量 g/kg 干空气 |
|------|-------------|--------------|
| 15 | 0.001706 | 10.795 |
| 16 | 0.001819 | 11.524 |
| 17 | 0.001938 | 12.293 |
| 18 | 0.002064 | 13.109 |
| 19 | 0.002198 | 13.979 |
| 20 | 0.002339 | 14.897 |
| 21 | 0.002488 | 15.890 |

的风(海陆风和季风)与海洋中空气溶解度随着海水温度变化而变化所引起的海水呼吸空气现象有紧密的关系, 与水的蒸发量与海水体积相关的原理一起, 由此可以预测台风的源地与海深存在关联, 即台风的源地绝大多数位于那些低纬度且是各大洋最深的海域。在台风多发的季节到来的时候, 只有在这些深海海域才可能在海面聚集起尽可能多的混合着大量水汽的轻空气, 从而产生快速上升突破大气层的旋转气流通道, 形成台风眼和台风结构, 进而在周围形成阵雨带。

另外, 与这种不纯的含有气态水的液态水状态类似的是, 大气中不仅含有气态的水分, 还含有液态的水, 有部分是以前小液滴的状态存在, 越是到高空, 温度越低, 大气中的小液滴水含量就越大, 就可能形成云, 进一步发展就形成降雨。至于空气中的粉尘污染则是固态的。另外在液态的水中, 也存在某种类固态的水, 就是由水分子构成所谓的小分子团的水, 不同分子量的分子团水对于人和生命的健康会产生不同的影响。由此可见, 固态、液态、气体原则上说并不存在截然分开的界限, 物相的变化也不是纯粹的突变, 而是“你中有我, 我中有你”, 其分布应可以用某种数学化的统计规律加以描述。

此外, 以上关于气液相溶态与气液相混态的区分还具有其他重要的理论和实践意义, 特别是可以说明经络的本质是气体推动液体运动的气液混合态。关于这些方面笔者将另文更详细地加以论述。

参考文献 (References)

- [1] 江正杰. 论人体经络的本质是气体推动液体运动的气液混合态[J]. 办公自动化, 2016(5): 38-42.
- [2] 天津大学物理化学教研室, 编. 物理化学(上册) [M]. 第 5 版, 北京: 高等教育出版社, 2009: 170-171.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org