

## 物理化学 课程教案

<b>授课题目(教学章节或主题):</b> 第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	<b>授课类型</b>	<b>专业必修</b>
	<b>授课时间</b>	
<b>教材分析:</b> 本章介绍了溶液组成的表示法，借助于两个经验定律，将多组分系统的热力学理论应用于溶液中各组分的化学势的表示，从而为研究溶液的各种性质奠定了基础，在此基础上，讨论了稀溶液的最基本的性质—依数性。它是热力学理论对于溶液系统的应用。		
<b>教学目的与要求:</b> 使学生了解和掌握有关溶液的浓度的各种表示方法，拉乌尔定律及亨利定律、稀溶液、理想溶液的意义；实际溶液与理想溶液的区别；活度的概念与意义，以及标准态的选用。掌握稀溶液与理想溶液、非理想溶液三者的区别、关系及各自性质。加深对拉乌尔定律及亨利定律的理解并熟悉其应用。活度的概念与标准态的选用及溶液中各组分化学势的表示，是本章的一个难点，必须使学生理解这些概念及其意义。		
<b>重点与难点:</b> 拉乌尔定律及亨利定律、以及由两个经验定律导出理想溶液和稀溶液的化学势的过程和思路，稀溶液、理想溶液的意义；实际溶液与理想溶液的区别；活度的概念与意义，以及标准态的选用。稀溶液与理想溶液、非理想溶液三者的区别、关系及各自性质。		
<b>教学内容与过程（设想、方法、手段）:</b> 概述与组成表示法，偏摩尔量和化学势概念，溶液的基本性质和两个经验定律，混合气体中各组分的化学势，稀溶液(组分的化学势与标准态依数性)，理想溶液(理想溶液的定义，理想溶液的化学势、通性，成理想溶液过程中，体系各热力学函数的改变)，非理想溶液(非理想溶液中各组分的化学势，活度的概念)。		
<b>思考题、讨论题、作业</b> 1. 课后全部复习题 2. 作业题：2，5，7，8，12，16，18，20，23，25。		
<b>参考资料(含参考书、文献等)</b> 1. 胡英主编，《物理化学》 2. 天津大学主编，《物理化学》 3. 大连理工大学主编，《物理化学》 4. 各种习题解题辅导书 5. 课后所列各种参考读物		

# 第四章 溶液—多组分体系热力学在溶液中的应用

## § 4.1 引言

溶液： 定义

溶液的种类： 气体溶液， 固体溶液， 液体溶液。

电解质溶液和非电解质溶液。

多组分体系的偏摩尔量的概念。

溶液中各组分的化学势的概念。

## § 4.2 多组分系统组成的表示法

对于多组分系统，为描述它的状态，除压力、温度和体积外，还应标明各组分的浓度（即相对含量），其表示的方法也有多种。对于混合物中任一组分 B 的浓度常用如下几种方法表示。

(1) B 的质量浓度  $\rho_B$

$$\rho_B = m(B)/V$$

即用 B 的质量  $m(B)$  除以混合物的体积  $V$ ， $\rho_B$  的单位是  $kg \cdot m^{-3}$ 。

(2) B 的质量分数  $\omega_B$

$$\omega_B = \frac{m(B)}{\sum_A m_A}$$

即用 B 的质量  $m(B)$  除以混合物的质量  $\sum_A m_A$ ，为量纲一的量，单位为 1。

(3) B 物质的量的浓度  $c_B$  ( $mol \cdot dm^{-3}$  或  $mol \cdot m^{-3}$ )

定义：单位体积 ( $dm^{-3}$  或  $m^{-3}$ ) 的溶液中所含的溶质的物质的量  $c_B = \frac{m_B}{V(L)}$

(4) 浓度物质的量的分数  $x_B$  (摩尔分数)

定义：物质 B 的物质的量与溶液中总的物质的量之比

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_A n_A}$$

即用 B 的物质的量  $n_B$  除以混合物的物质的量  $\sum_A n_A$ ， $x_B$  为量纲一的量，单位为 1。

由于溶液在热力学上处理的方法有别于混合物（溶液有溶剂与溶质之分），所以溶液的组成的表示法也有所不同。

(1) 物质 B 的质量摩尔浓度： $m_B (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

定义：每千克溶剂中所含的溶质的物质的量

$$m_B = \frac{n_B}{W_A(\text{kg})}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + \sum_B n_B} = \frac{m_B}{\frac{1}{M_A} + \sum_B m_B} = \frac{M_A m_B}{1 + M_A \sum_B n_B}$$

$x_B$  与  $m_B$  的关系：

(

1)

在极稀的溶液中

$$1 \gg M_A \sum_B m_B$$

$$\therefore x_B \approx m_B M_A$$

(2) 溶质 B 的摩尔比  $r_B$

定义： $r_B = n_B / n_A$

$x_B$  与  $c_B$  的关系

设：浓度为  $c_B$  的溶液的密度为  $\rho$

$$\rho V = n_A M_A + \sum_B n_B M_B$$

则

$$\therefore V = \frac{n_A M_A + \sum_B n_B M_B}{\rho}$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{\rho n_B}{M_A n_A + \sum_B n_B M_B}$$

代入  $c_B$  定义式中

(2)

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + \sum_B n_B} \quad \text{和} \quad \frac{c_B}{x_B} = \frac{\rho(n_A + \sum_B n_B)}{M_A n_A + \sum_B n_B M_B}$$

相比较，得到

$$\sum_B n_B \rightarrow 0 \quad \sum_B n_B M_B \rightarrow 0$$

对极稀的溶液来说

$$\therefore x_B = \frac{c_B M_A}{\rho} \quad m_B = \frac{c_B}{\rho}$$

由于  $c_B$  和温度有关，而  $m_B, x_B$  和温度无关，这也是物理化学中常使用这种浓度的原因。

例：

## § 4.3 偏摩尔量

以前讨论的热力学函数的计算化式仅有两个变数，它们仅适用于组成不变

的封闭系统，而对于敞开体系和组成变化（由于化学反应的相的变化）的系统，必须对以前的公式进行扩充。

## 偏摩尔量的定义

设：有一均相系统，由 1, 2, 3, ……， $k$  个组分组成，系统的任一个容量性质  $Z$ （例： $V, G, S, U$  等）均可以表示成  $T, P$  的函数，

$$Z = Z(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$$

对上式求微分

$$\begin{aligned} dZ &= \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dp \\ &+ \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{k-1}} dn_k \\ &= \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dp + \sum_{B=1}^k \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (C \neq B)} dn_B \end{aligned}$$

令

$$Z_B = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (C \neq B)} \quad (3)$$

则

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dp + \sum_{B=1}^k Z_B dn_B \quad (4)$$

式中  $Z_B$  为  $B$  种物质的偏摩尔量。它的物理意义是在等温等压的条件下，在大量的系统中，保持除  $B$  组分以外的其它组分不变（即  $n_c$  等不变， $C$  代表除  $B$  组分以外的其它组分），加入 1 mol  $B$  进所引起该系统容量性质  $Z$  的改变。或者是在有限量的系统中加入  $dn_B$  后，系统的容量性质变化了  $dZ$ ， $dZ$  与  $dn_B$  的比值就是  $Z_B$ （由于只加入  $dn_B$ ，所以实际上系统的浓度可视为不变）。

偏摩尔量和摩尔量不同，但当系统仅有一种物质时，偏摩尔量和摩尔量的数值相同。

## 偏摩尔量的加和公式

在  $T, P$  不变时 
$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \dots + Z_k dn_k$$

如在  $T, P$  不变以及各种物质的比例不变的情况下，使系统的总量逐渐增大，则各物质的偏摩尔量均为一个常数，在这样的条件下对上式积分。

$$\begin{aligned} Z &= Z_1 \int_0^{n_1} dn_1 + Z_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \dots + Z_k \int_0^{n_k} dn_k \\ &= Z_1 n_1 + Z_2 n_2 + \dots + Z_k n_k = \sum_{B=1}^k Z_B n_B \end{aligned} \quad (5)$$

上述公式称为偏摩尔量的加和公式，它为计算系统中某一个容量性质的值提供了方便。在上边的积分中，我们把看作常数，这只是特殊情况的一种情形，实际上，它是  $T, p, n_1, n_2, \dots, n_k$  的函数。

偏摩尔量的加和公式说明系统的容量性质绝不是各物质的这种性质之和。

## 偏摩尔量的求法

### Gibbs — Duhem 公式 — 系统中偏摩尔量之间的关系

$$Z = \sum_{B=1}^k Z_B n_B$$

由偏摩尔量的集合公式

如系统在扩大时不是按比例地扩大，则  $Z$  为变数，对上式进行微分

$$dZ = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B + \sum_{B=1}^k n_B dZ_B$$

$$\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0$$

和前边的公式相比较 (5)

$$\sum_{B=1}^k x_B dZ_B = 0$$

对上式除以体系中各物质的量 (6)

以上两个公式称为吉布斯—杜亥姆公式，它说明偏摩尔量之间是有关系。

## § 4.4 化学势

### 化学势的定义

为了方便地处理敞开体系和组成可变的封闭系统的平衡问题，需要引入化学势的概念。

对一个敞开系统和组成可变和系统来说，它的任一个热力学函数都可以写成系统中各物质的量以及  $T, V, p, S$  中任意两个独立变量的函数

$$1. \text{ 热力学能 } U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_B} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_B} dV + \sum_{B=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} dn_B$$

$$\text{令 } \mu_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)}$$
(7)

为第  $i$  种物质的化学势。

对于组成不变的体系，有  $\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$ ， $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$ ，这个结论现仍成立，这样微分式可以写成

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

### 2. Gibbs 自由能

$$\text{由 } G = U + pV - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

取微分后再将上式代入

$$\text{如取 } G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_{B=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} dn_B$$

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)}$$

两式相比较

利用类似的方法，可以得到如下的关系

$$\text{令 } \mu_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C (C \neq B)} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C (C \neq B)} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \quad (8)$$

这样可以把热力学的基本公式扩展为

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B \\ dU &= TdS + Vdp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B \end{aligned} \quad (9)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

$\mu_B$  的含义：在保持系统特定的一组（两个）热力学变量和除  $B$  组成以外的其它组分的物质的量不变的条件下，向系统中加入  $dn_B \text{ mol}$   $B$  的物质，引起系统的热力学函数  $U, H, A, G$  中之一有一个增量，则两者的比为系统中第  $B$  个组分的化学势。

## 化学势在相平衡中的应用

设：体系有  $\alpha$  和  $\beta$  两相（两相均为多组分），在  $T, P$  不变的情况下，有  $dn_{\alpha}^{(\alpha)} \text{ mol}$  的物质从  $\alpha$  相传到  $\beta$  相，使  $\beta$  相的物质增加  $dn_{\beta}^{(\beta)} \text{ mol}$  ( $-dn_{\alpha}^{(\alpha)} = dn_{\beta}^{(\beta)}$ )，这个过程吉布斯自由能变化为

$$\begin{aligned} dG &= dG^{\alpha} - dG^{\beta} = \mu_B^{\alpha} dn_{\alpha}^{\alpha} + \mu_B^{\beta} dn_{\beta}^{\beta} \\ &= (\mu_B^{\beta} - \mu_B^{\alpha}) dn_{\beta}^{\beta} \end{aligned}$$

如果这个过程是在可逆的情况下进行的，则

$$dG_{T, p} = 0$$

即

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}$$

(10)

)

$B$  组分在  $\alpha, \beta$  两相达成平衡的条件是使该组分在两相的化学势相等。

如果这个转移过程是自发的，则  $dG < 0$ ，可以得到  $\mu_B^{\alpha} > \mu_B^{\beta}$ ，可见物质总是从化学势高的相向化学势低的相转移，直到该组分在两相的化学势相等为止。

化学势在不同的条件下可以表示成不同的热力学函数的改变量，因此在不同的条件下，都可以用化学势来判断变化过程的方向和限度。

## 化学势与温度、压力的关系

系统中的化学势是温度、压力与组成的函数，它与温度压力的关系可导出如下：

(1) 化学势与压力的关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} &= \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \right]_{T, n_B, n_C} = \left[ \frac{\partial}{\partial n_B} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C} \right]_{T, p, n_C (C \neq B)} \\ &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} = V_B \end{aligned} \quad (11)$$

$V_B$  就是物质 B 的化学势，对于纯物质来说， $V_B = V_m(B)$

(2) 化学势与温度的关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} &= \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \right]_{p, n_B, n_C} = \left[ \frac{\partial}{\partial n_B} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} \right]_{T, p, n_C (C \neq B)} \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} = -S_B \end{aligned} \quad (12)$$

由  $G = H - TS$

$$G_B = H_B - TS_B \quad \therefore -S_B = \frac{G_B - H_B}{T} = \frac{\mu_B}{T} - \frac{H_B}{T}$$

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_C, n_B} - \frac{\mu_B}{T^2} = -\frac{H_B}{T^2}$$

代入上式，同除以 T

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_B}{T} \right) \right]_{p, n_C, n_B} = -\frac{H_B}{T^2} \quad (13)$$

)

这此公式和前边的公式有相对应的关系，只不过是把某个热力学函数或体积等容量性质换成它的偏摩尔量罢了。

## § 4.5 气体混合物中各组分的化学势

为了处理混合体气的有关计算问题，需要知道气体混合物中各组分的化学势的计算问题。首先讨论理想气体混合物中各组分的化学势。

### 理想气体及其混合物的化学势

若只有一种理想气体，由  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$

如积分  $(p^\ominus \rightarrow 0)$   $\mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$

(14)

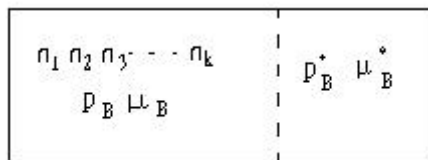
式中  $\mu(T, p)$  是在状态  $T, p$  时某种气体的化学势， $\mu^\ominus(T, p^\ominus)$  为标准压力  $p^\ominus$  及温率为  $T$  时的化学势， $\mu^\ominus(T, p^\ominus)$  仅是温度的函数， $T, p^\ominus$  这一状态为理想气体的标准态。

对混合理想气体  $pV = \sum_B n_B RT = n_1 RT + n_2 RT + \dots$

或  $p = \sum_B p_B$  (道尔顿分压定律)

也可以写成下列的形式  $p_B = px_B$

对混合理想气体，可以用想象的半透膜的平衡条件来求混合理想气体中某一组分的化学势  $\mu_B$



达到平衡时，膜两边 B 的化学势相等

$$\mu_B = \mu_B^* \quad p_B = p_B^*$$

右边 B 气体的化学势

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus}$$

左 边 B 气 体 的 化 学 势

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

由道尔顿分压定律  $p_B = px_B$  ( $p$  为左边气体的总压)

$$\therefore \mu_B^* = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_B$$

式中  $x_B$  为混合理想气体中 B 组分的物质的量的分数， $\mu_B^*(T, p)$  为第 B 种气体在指定的条件  $T, p$  时的化学势，这个状态不是标准态)。

### 非理想气体的化学势——逸度的概念

设：非理想气体的状态方程可以用卡末林—昂尼斯公式表示

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots$$

代入公式  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$  后作不定积分

$$\begin{aligned} \mu &= \int V_m dp = \int \left(\frac{RT}{p} + B + Cp + \dots\right) dp \\ &= RT \ln p + Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots - C(T) \end{aligned}$$

$C(T)$  是积分常数，可以由边界条件求得，当  $p \rightarrow 0$  时，为理想气体

$$\mu = RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + \mu^\ominus(T) = RT \ln p + C(T)$$

$$\therefore C(T) = \mu^\ominus(T) - RT \ln p^\ominus$$

代入上式，可以得到非理想气体的化学势的表示式

$$\mu = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots$$

用上述方法表示非理想气体的化学势很不方便，为了保持理想气体的化学势表示式那种简洁的形式

令  $RT \ln \gamma = Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots$



$$\mu = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p\gamma}{p^\ominus} \quad (15)$$

则有

$$f = p\gamma \quad (16)$$

为逸度， $\gamma$  为逸度因子 ( $p \rightarrow 0, \gamma \rightarrow 1, f = p$ )

### 逸度因子的求法

对于只有一种气体其逸度因子的求法，除前边所述的可从状态方程式求得外，还可举出如下几种方法。

#### (1) 图解法

设：各有 1 mol 理想气体和非理想气体，在相同温度  $T$  和  $p \rightarrow 0$  时发生状态变化，到状态  $T, p$ 。

$$\begin{aligned} & \Delta\mu = RT \ln \frac{p}{p^\ominus} - RT \ln \frac{p^*}{p} = \int_{p^*}^p V_{\text{理}} dp \\ & \text{理想气体 } (T, p^* \rightarrow 0) \xrightarrow{\hspace{10em}} \text{理想气体 } (T, p) \\ & \mu_{\text{理}} = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p^*}{p^\ominus} \qquad \qquad \qquad \mu_{\text{理}} = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \\ & \Delta\mu = RT \ln \frac{p\gamma}{p^\ominus} - RT \ln \frac{p^*}{p} \\ & \text{非理想气体 } (T, p^* \rightarrow 0) \xrightarrow{\hspace{10em}} \text{非理想气体 } (T, p) \\ & \mu_{\text{非}} = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p^*}{p^\ominus} = \int_{p^*}^p V_{\text{非}} dp \qquad \qquad \qquad \mu_{\text{非}} = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p\gamma}{p^\ominus} \\ & \therefore \mu_{\text{非}} - \mu_{\text{理}} = RT \ln \gamma = \int_{p^*}^p [(V_m)_{\text{非}} - (V_m)_{\text{理}}] dp \\ & \text{如假定 } V_{\text{非}} = \frac{RT}{p} - \alpha, \quad V_{\text{理}} = \frac{RT}{p} \\ & \therefore RT \ln \gamma = - \int_{p^*}^p \alpha dp \quad (17) \end{aligned}$$

对任何一种实际气体来说，它和理想气体的偏差可以通过实验求得，以  $\alpha$  对  $p$  作

图，曲线下边的面积为  $\int_{p^*}^p \alpha dp$ ，从而求得逸度系数。

#### (2) \* 对比状态法

##### 1. 对比状态原理和压缩因子图

由于实际气体和理想气体的性质不同，所以用理想气体状态方程表示实际气体在高压时的性质就会出现偏差。为了保持理想气体状态方程方便的形式，又能表示实际气体的行为，将理想气体状态方程外修正为

$$pV_m = ZRT \quad \text{或} \quad Z = \frac{pV_m}{RT}$$

式中  $Z$  为压缩因子，对理想气体  $Z = 1$ 。对实际气体  $Z \neq 1$ ， $Z > 1$  时，表示实测的气体的  $pV_m$  值大于按理想气体状态方程计算所得的值，表示实际气体不易

压缩，当  $Z < 1$  时，表示实际气体易于压缩。因此， $Z$  称为压缩因子。

$Z$  的数值与温度，压力有关，须从实验测定。

对比状态的含义：令  $\pi = \frac{p}{p_c}$ ,  $\beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}$ ,  $\tau = \frac{T}{T_c}$

对每一种气体，有一个状态，在此状态时， $(\frac{dp}{dV})_{T_c} = 0 \cdot (\frac{d^2p}{dV^2})_{T_c} = 0$

## 2. 由对比状态法求算气体的逸度系数

由实际气体的状态方程  $V_m = Z \frac{RT}{p}$

令  $\alpha = V_{m,理} - V_{m,真} = \frac{RT}{p} - \frac{ZRT}{p} = (1-Z) \frac{RT}{p}$

$$\therefore RT \ln \gamma = - \int_{p^*}^p \alpha dp = \int_{p^*}^p (1-Z) \frac{RT}{p} dp$$

$$\therefore \ln \gamma = \int_{\pi^*}^{\pi} \frac{1-Z}{\pi} d\pi$$

(18)

### (3) 近似法

在压力不大时，可以近似地认为  $\alpha$  是一个数值不变的常数

由  $\alpha = V_{m,理} - V_{m,真}$  及  $\therefore RT \ln \gamma = RT \ln \frac{f}{p} = - \int_{p^*}^p \alpha dp = \alpha p$

得到  $\ln \frac{f}{p} = - \frac{\alpha p}{RT}$

或

$$\frac{f}{p} = \exp(-\frac{\alpha p}{RT})$$

$$= 1 - \frac{\alpha p}{RT} + \frac{1}{2!} (\frac{\alpha p}{RT})^2 + \dots + \frac{1}{n!} (\frac{\alpha p}{RT})^n + \dots$$

略去高次项

$$\frac{f}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT} = 1 - \frac{p}{RT} [\alpha] = 1 - \frac{p}{RT} [\frac{RT}{p} - V_{m,真}]$$

$$= \frac{p}{RT} [\frac{RT}{p} - \frac{RT}{p} - V_{m,真}] = \frac{p}{RT} = \frac{p}{V_{m,真} p}$$

$$f = \frac{p^2}{p_{真}}$$

式中  $p$  是实验测定的压力， $p_{真}$  是以实测的  $V_{m(真)}$  按照理想气体公式计算而得的压力。由半透膜的扩散平衡和道尔顿分压定律，人们导出了混合理想气体中某一组分的分学势

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \mu^0 + RT \ln x_B$$

对于混合的实际气体，也可以参照上述方法。在平衡时，两边气体的逸度相等，即

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

式中  $\mu_B^\ominus$  指实际气体在  $f=1$  时，同时具有理想气体的性质的假想状态的化学势。对实际气体，有近似的规则

$$f_B = f_B^0 x_B$$

式中  $f_B^0$  指  $B$  气体单独存在，且具有混合气体相同的温度和压力时的逸度。

## § 4.6 稀溶液的两个经验定律

稀溶液的两个经验定律—Raoult 定律和 Henry 定律，都是实践的总结，这两个定律在溶液热力学的发展中起着重要的作用。

### Raoult 定律：

1887 年，Raoult 根据实验总结了描述溶液的蒸汽压与纯溶剂的蒸汽压之间的关系，即 Raoult 定律：在一定的温度下，在稀溶液中，溶剂的蒸汽压等于纯溶剂的蒸汽压乘以溶液中溶剂的摩尔分数。

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (19)$$

式中  $p_A^0$  为纯溶剂的蒸汽压， $x_A$  代表溶液中的摩尔分数。

$$\begin{aligned} \because x_A + x_B &= 1 & x_A &= 1 - x_B \\ \therefore p_A &= p_A^0(1 - x_B) & \text{或} & & x_B &= \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} \end{aligned}$$

### 关于拉乌尔定律的微观解释

如果忽略两种分子的差异，在加入溶有质以后，两种分子不发生相互作用，（即  $\Delta_{Max}V=0$ ），在加入溶质以后，溶液表面单位面积上溶剂的分子数减少，也减少了溶剂蒸发的速度，致使溶剂的蒸汽压降低。

在使用拉乌尔定律时，摩尔质量应使用溶剂在气相的摩尔质量。

### 亨利定律

在一定的温度和平衡状态下，气体在液体中的溶解度（溶质的物质的量的分数）和该气体的平衡分压成正比。

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad \text{或} \quad x_B = k_{x,B}^{-1} p_B \quad (20)$$

式中  $p_B$  为挥发性溶质（或溶解的气体）在液面上的压力， $x_B$  为气体或挥发性溶质的溶解度（摩尔分数）。 $k_{x,B}$ ，对稀溶液。

$$p_B = k_x x = k_x \frac{n_B}{n_B + n_A} \approx k_x \frac{n_B}{n_A} = k_x \frac{n_B}{W_A / M_A} = k_x M_A \frac{n_B}{W_A} = k_m m_B$$

$$(k_m = k_x m_B)$$

$$p = k_x \frac{n_B}{n_A + n_B} = k_x \frac{n_B}{V} \frac{V}{n_A + n_B} = k_x \frac{\frac{n_A M_A + n_B M_B}{V} \rho}{n_A + n_B} \frac{n_B}{V} \approx k_x \frac{M_A n_A}{\rho n_A} c_B$$

$$= k_x \frac{M_A}{\rho} c_B = k_c c_B$$

或

$$\left( k_c = k_x \frac{M_A}{\rho} \right)$$

使用亨利定律应注意的一些问题：

1. 拉乌尔定律指的是溶剂， $P_B$  是纯溶剂的蒸气压（实际存在）。亨利定律指的是溶质， $k_{x,B}$  仅为比例常数（不是纯溶剂的蒸气压）
2. 亨利定律是对一种溶质而言的，它可以近似的认为与其它气体的分压无关。
3. 亨利定律要求溶质的气相和溶液中的分子状态必须是相同的。
4. 大多数气体的溶质随温度的升高而降低。

## § 4.7 理想液态混合物

### 理想液态混合物的定义

定义：任一组分在全部浓度范围内都服从拉乌尔定律的溶液称为理想液态混合物。

理想液态混合物的微观模型：

理想液态混合物微观模型的宏观结果：（ $\Delta_{Max} V = 0, \Delta_{Max} H = 0$ ）

理想液态混合物的例子

引入理想液态混合物的意义

### 理想液态混合物中任一组成的化学势

$P_A$
A+B $x_A$

设：在温度  $T$  时，由  $A$  和  $B$  两个组分组成理想液态混合物，浓度为  $x_A$  的溶液中  $A$  的组分的蒸气压为  $P_A^0$ ，且符合拉乌尔定律

$$\begin{aligned} \mu_A(l) &= \mu_A(g) = \mu_A^\theta(T) + RT \ln \frac{P_A}{P^\theta} \\ &= \mu_A^\theta(T) + RT \ln \frac{P_A^0}{P^\theta} + RT \ln x_A \end{aligned}$$

将拉乌尔定律代入

$$\therefore \mu_A^{s,ln} = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$$

式 中

$$\mu_A^*(T, P) = \mu_A^\theta(T) + RT \ln \frac{P_A^0}{P^\theta}$$

( 21

### 理想液态混合物的通性

理想液态混合物的化学势的表示式很容易导出它的一些性质

$$1. \quad \Delta_{\text{Mix}} V = 0$$

$$V_B = \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C} = \left( \frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C} = V_m(B)$$

证明：

(22)

即理想溶液中组分 B 的偏摩尔体积等于纯 B 的摩尔体积

$$\Delta_{\text{Mix}} V = V_{\text{混合后}} - V_{\text{混合前}} = \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_m(B) = 0$$

$$2. \quad \Delta_{\text{Mix}} H = 0$$

由 
$$\frac{\mu_B}{T} = \frac{\mu_B^*(T, P)}{T} = R \ln x_B$$

$$-\frac{H_B}{T^2} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\mu_B}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_B, n_C} = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\mu_B^*}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_B, n_C} = -\frac{H_m(B)}{T^2}$$

$$\therefore H_B = H_m(B)$$

$$\Delta_{\text{Mix}} H = H_{\text{混合后}} - H_{\text{混合前}} = \sum_B n_B H_B - \sum_B n_B H_m(B) = 0$$

(23)

$$3. \quad \Delta_{\text{Mix}} S > 0$$

$$-S_B = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} = \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} + R \ln x_B$$

$$= -S_m(B) + R \ln x_B$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S &= S_{\text{混合后}} - S_{\text{混合前}} \\ &= \sum_B n_B S_m - \sum_B n_B S_m(B) \\ &= \sum_B n_B S_m(B) - \sum_B n_B R \ln x_B - \sum_B n_B S_m(B) \\ &= -\sum_B n_B R \ln x_B \end{aligned}$$

(24)

$$\because x_B < 1, \quad \therefore \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

4. 混合过程的吉布斯自由能  $\Delta_{\text{Mix}} G$  小于零。

由

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\therefore \Delta_{\text{Mix}} G = \Delta_{\text{Mix}} H - T \Delta_{\text{Mix}} S$$

$$= RT \sum_B \ln x_B$$

(25)

5. 对于理想溶液，拉乌尔定律和亨利定律没有区别在定温定压下，某理想溶液的气相与液相达成平衡，

$$\mu_B(\text{溶液}) = \mu_B(\text{蒸气})$$

$$\mu_B^*(T, P) + RT \ln x_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{P_B}{P^\theta}$$

$$\frac{1}{x_B} \frac{P_B}{P^\theta} = \exp \left[ \frac{\mu_B^*(T, P) - \mu_B^\theta(T)}{RT} \right]$$

在  $T, P$  一定的条件下，右边为常数，令等于  $k$

$$\frac{P_B}{x_B} = k_x x_B \quad \therefore P_B = k_x x_B$$

这就是亨利定律，又因为理想溶液在全部浓度范围内符合此式，当  $x_B = 1$  时，

$$k_x = P_B^* \quad \therefore P_B = P_B^* x_B \quad (\text{拉乌尔定律})$$

### § 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

关于液态混合物与溶液的界定，一般来说，在液态混合物中，对其任一组分在热力学上是等同的。而对于溶液来说，有溶剂与溶质之分，它们的标准态不同，需要进行不同的处理。

**理想稀溶液的定义：**在全部浓度范围内，溶剂符合拉乌尔定律，溶质符合亨利定律的溶液为稀溶液。

#### 理想稀溶液中溶剂 A 的化学势

由于溶剂符合拉乌尔定律，所以

$$\therefore \mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A \quad (26)$$

这个表示式和理想溶液中一个组分的化学势的表示式相同，式中  $\mu_A^*(T, P)$  为纯溶剂在  $T, P$  状态的化学势。

#### 理想稀溶液中溶质 B 的化学势

理想稀溶液中溶质 B 组分在气液两相达成平衡时

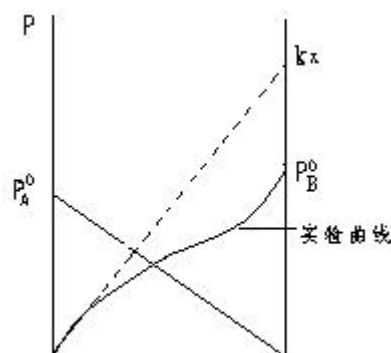
$$p_B = k_x x_B, \mu_B(g) = \mu_B(l)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{P_B}{P^\theta} \quad (27)$$

将亨利定律代入，

$$\mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_x}{P^\theta} + RT \ln x_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

式中  $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_x}{P^\theta}$ ，它不是纯 B 的化学势，而是在温度为  $T$ ，压力为  $p$ ，并且中  $x_B = 1$  时，且仍然符合亨利定律那个假想状态的化学势。可以用下图表示。



引入这个假的状态，是为了利用将组分 B 的化学势以简洁的形式表示出来，且不影响  $\Delta \mu$  和  $\Delta G$  的计算，因为在求这些数值的时候，有关标准态的项将消掉。

由此可见，理想稀溶液中溶质 B 和溶剂 A 的化

学势有相同的形式，但它们的标准态的含义不同。

亨利定律可以写成  $p_B = k_m m_B$

$B$  组分的化学势

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_m m^\theta}{p^\theta} \frac{m_B}{m^\theta} \\ &= \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_m m^\theta}{p^\theta} + RT \ln \frac{m_B}{m^\theta} \\ &= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\theta}\end{aligned}$$

式中  $\mu_B^\square(T, p)$  是在  $T$ ,  $p$  以及  $m_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，且符合亨利定律那个假想的状态的化学势

如将亨利定律写成  $p_B = k_c c_B$

则  $B$  组分的化学势  $\mu_B = \mu_B^\wedge(T, p) + RT \ln \frac{c}{c^\theta}$

式中  $\mu_B^\wedge(T, p) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_c c^\theta}{p^\theta}$  是  $c_B = 1 \text{ mol} / L$ ，且符合亨利定律那个假想状态的化学势。

## § 4.9 稀溶液的依数性

由于在溶剂中加入了溶质，使溶剂的化学势不同于纯溶剂的化学势，所以表现出了溶液的沸点升高，冰点降低，以及渗透压的性质。这些性质的出现都不得来源于溶液中溶剂的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压（或溶液中溶剂的化学势低于纯溶剂的化学势）。

溶液的依数性就是仅依赖于溶质的微粒的数目，而于微粒的本质无关的一些性质。

溶液的沸点升高和凝固点降低的定性说明：

**溶液的依数性的定量关系**

### 1. 冰点降低

设：溶液中溶剂的浓度为  $x_A$ ，并在温度为  $T$  和压力  $p$  时和固相达成平衡（固相由纯  $A$  组成，不形成固溶体），由平衡条件：

$$\mu_A^l(T, p, x_A) = \mu_A^s(T, p)$$

在压力不变的条件下，使溶液的浓度变化  $dx_A$ ，则平衡的温度为  $T + dT$ ，由相平衡时化学势相等的条件，化学势的改变必相等。

$$\begin{aligned}d\mu_A^l &= d\mu_A^s \\ \left( \frac{\partial \mu_A^l}{\partial T} \right)_{p, x_A} dT + \left( \frac{\partial \mu_A^l}{\partial x_A} \right)_{T, p} dx_A &= \left( \frac{\partial \mu_A^s}{\partial T} \right)_p dT\end{aligned}$$

$$-S_{A,m}^l dT + RT d \ln x_A = -S_m^S(A) dT$$

$$d \ln x_A = \frac{S_{A,m}^l - S_m^S(A)}{RT} dT$$

$$\therefore S_{A,m}^l - S_m^S(A) = \frac{\Delta_{fus} H_m}{RT^2} dT$$

代入上式，积分

$$\int_1^{x_A} d \ln x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_m}{RT^2} dT$$

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{fus} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) = -\frac{\Delta_{fus} H_m}{RT_f^{*2}} (T_f^* - T_f)$$

在这里，使用了  $T_f^* T_f \approx T_f^{*2}$  的假定，令  $\Delta T_f = T_f^* - T_f$  为溶剂的凝固点降低的数值，上式变成

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_m}{RT_f^{*2}} \Delta T_f$$

$$\therefore -\ln x_A = \ln(1 - x_B) = -\left( x_B + \frac{x_B^2}{2} + \frac{x_B^3}{3} + \dots \right) \approx -x_B$$

$$\therefore \Delta T_f = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta_{fus} H_m} x_B$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{W_A / M_A} = m_B M_A$$

又由

$$\therefore \Delta T_f = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta_{fus} H_m} m_B M_A = k_f m_B$$

代入上式

$$k_f = \frac{\Delta_{fus} H_m}{RT_f^{*2}} M_A \quad (2)$$

8)

凝固点降低公式的应用：分子量的测定

凝固点降低公式的另一种推导方法

纯溶剂在  $T_f^*$  和压力  $p$  时达成平衡，平衡时两相蒸气压必须相等

$$p_A^{\circ}(l) = p_A(S) \quad (\text{温度为 } T_f^*) \quad (1)$$

当有溶剂 A 中加入溶质，使浓度为  $x_A$ ，此时在  $T_f$  时达成两相平衡，由于平衡的条件，两相的蒸气压仍应相等，即

$$p_A^{\circ}(l) x_A = p_A'(S) \quad (\text{温度为 } T_f) \quad (2)$$

(2) / (1) 后再取对数

$$\ln \frac{p_A^{\circ}(l)}{p_A^{\circ}(l)} + \ln x_A = \ln \frac{p_A'(S)}{p_A(S)}$$

由蒸气压于温度的关系（克拉贝龙方程）



$$-\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT_f^{*2}}(T_f^* - T_f) + \ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{RT_f^{*2}}(T_f^* - T_f)$$

$$\ln x_A = -\left[ \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m - \Delta_{\text{vap}}H_m}{RT_f^{*2}}(T_f^* - T_f) \right]$$

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{RT_f^{*2}}\Delta T_f$$

这就是凝固点降低公

式

## 2. 沸点升高

加入溶质后，由于蒸气压降低，使溶液的沸点比纯溶剂的沸点升高，采用类似的推导方法，可以得到

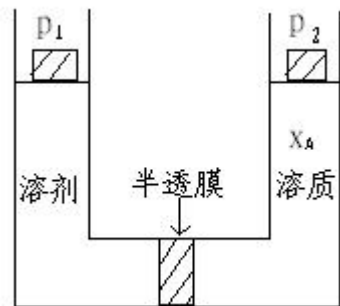
$$\Delta T_b = K_b m_B$$

$$K_b = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta_{\text{vap}}H_m} M_A$$

式中  $K_b$  为溶剂的沸点升高常数。( )

## 3. 渗透压( $\Pi$ )

如果用一个半透膜将溶液和纯溶剂分开，半透膜只让溶剂分子通过，而不让溶质分子通过，则在达到平衡时，溶液一方的液面将高于纯溶剂一方的液面，为了



维持两边的液面高度相等，必须给溶液的一方的液面施加一定的压力，这个压力称为渗透压。

从热力学的角度说明渗透压产生的原因。

渗透压公式的推导：

设：在 U 型管中的两边分别放置纯溶剂的溶液 ( $x_A$ )，两边的温度相同，两边的液面上施加的压力为  $p_1$  和  $p_2$ ，当渗透成平衡时，两边的化学势相等

$$\mu_A(T, p, x_A = 1) = \mu_A(T, p, x_A)$$

$$\mu_A^*(T, p_1) = \mu_A^*(T, p_2) + RT \ln x_A$$

$$-RT \ln x_A = \mu_A^*(T, p_2) - \mu_A^*(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{T, x_A} dp$$

$$= V_m(A)(p_2 - p_1) = V_m(A)\Pi$$

$$\therefore -RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_B) \approx RT x_B \approx RT \frac{n_B}{n_A}$$

$$\therefore V_m(A)\Pi = \frac{n_B}{n_A} RT$$

$$V\Pi = n_B RT \quad \text{或} \quad \Pi = c_B RT$$

(

29)

式中的  $c_B$  单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\text{如将上式写成 } V\Pi = \frac{W_B}{M_B} RT \quad \text{可以得到 } \frac{\Pi}{c_B} = \frac{RT}{M_B},$$

此时，渗透压公式中  $c_B$  的单位为  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1945 年，麦克兰林和麦耶尔提出了一个更精确的公式

$$\Pi = RT \left( \frac{c}{M} + Bc^2 + Dc^3 + \dots \right)$$

式中  $c$  为浓度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 而  $B, D$  为常数。

在稀溶液中，可以忽略去第三项，得到  $\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + RTBC$ ，利用作图法可以得到分子量。

渗透压测定的应用

## § 4.10 Duhem—Margule 公式

在讨论溶液问题时，有两个重要的热力学公式，即 Gibbs—Duhem 公式和 Duhem—Margule 公式，其前者更具有一般性，而后者是前者的具体应用。

由前边讨论的 Gibbs—Duhem 公式的一般表示式，在恒温恒压的条件下，

$$\sum_{B=1}^k x_B dZ_B = 0 \quad (30)$$

式中  $Z_B$  是系统任一容量性质  $Z$  的偏摩尔量，若容量性质为 Gibbs 自由能，则偏摩尔 Gibbs 自由能就是化学势，所以可得

$$\sum_{B=1}^k x_B d\mu_B = 0 \quad (31)$$

这个公式表明溶液中各组分的化学势间不是彼此无关的，而是通过 Gibbs—Duhem 公式联系在一起，在讨论溶液的有关问题时，总要涉及到各组分的化学势之间的联系，因此 Gibbs—Duhem 公式是一个十分重要的公式，Gibbs—Duhem 公式并不限于联系溶液中组分  $A$  和  $B$  的化学势，溶液中的其它偏摩尔量也具有相同的关系。

Duhem—Margule 公式是 Gibbs—Duhem 公式的延伸，它主要讨论二组分液相系统中各组分的蒸气压之间的关系。

Gibbs—Duhem 公式对任何均相系统皆可使用。当系统中液相与气相达成平衡时，任一组分  $B$  的化学势可表示为：

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

$p_B$  是  $B$  的蒸气在气相中的分压。对上式微分，得

$$d\mu_B = dRT \ln p_B$$

根据偏摩尔量的加和公式，

$$G = \sum_B n_B \mu_B$$

$$dG = \sum_B n_B d\mu_B + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

若保持  $T$  不变，则  $dT = 0$ ，比较上边两式，

$$\sum_B n_B d\mu_B = Vdp_B$$

将上面  $d\mu_B$  的表示式代入，得

$$RT \sum_B n_B d \ln p_B = Vdp$$

(32)

此式表示在恒温下，由于液相组成的改变，相应要各组分的分压  $p_B$  也要改变，但这些分压都要满足上式，此式也可以写成另外的形式，若双方除以总的物质的量，并设气体为理想气体，则得

$$\sum_B n_B d \ln p_B = \frac{Vdp}{RT \sum_B n_B} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)}$$

(33)

式中  $V_m(l)$  代表溶质的体积， $V_m(g) = \frac{V_m(l)}{\sum_B n_B}$ ， $V_m(g)$  代表混合气体的体积  
 $(V_m(g) = \frac{RT}{p})$ ，由于  $V_m(g) \gg V_m(l)$ ，或  $\frac{V_m(l)}{V_m(g)} \ll 1$  (除非温度接近临界温度)，而且在通常情况下，暴露于空气中的系统，其外压总是恒定的，所以可以略去上边等式右方的项，而得到

$$\sum_B n_B d \ln p_B = 0$$

(如果用不溶于液相的惰性气体维持液面的压力  $P$  使之不变，并且用逸度来代替压力，则上式是严格正确的。

对于只含 A 和 B 的二组分系统，则得

$$x_A d \ln p_A + x_B d \ln p_B = 0$$

在恒温及总压恒定时，分压与组成有关，即分压的改变仅是由于组成的改变而引起的，即

$$d \ln p_B = \frac{\partial \ln p_B}{\partial x} dx$$

$$x_A \left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right) dx_A + x_B \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right) dx_B = 0$$

则有

因为  $dx_A = -dx_B$ ，所以上式也可以写作

$$x_A \left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right) = x_B \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)$$

也可以写成

$$\left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right) = \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right) \quad \text{或} \quad \frac{x_A}{p_A} \left( \frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right) = \frac{x_B}{p_B} \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)$$

(34)

这个公式叫做 Duhem—Margule 公式，它指出了各组分的分压与组成的关系。

#### Duhem—Margule 公式的讨论：

(1) 若一组分 A 在某一浓度范围内遵从 Raoult 定律，则在这一浓度区间内，组分 B 必遵从 Henry 定律。

(2) 若在溶液中增加某一组分的浓度后，使它在气相的分压上升，则在气相中加一成分的分压必下降。

(3) 可以求得总的蒸气压与组成的关系。

设以  $x_A$  代表组分 A 在液相的摩尔分数，用  $y_A$  代表组分 A 在气相的摩尔分数，并假设没有惰性气体，则

$$p_A = py_A, p_B = p(1 - y_A)$$

代入式 (33)，得

$$x_A d \ln(py_A) - (1 - x_A) d \ln[p(1 - y_A)] = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} d \ln p$$

重排后得

$$\frac{x_A}{y_A} dy_A - \frac{(1 - x_A)}{(1 - y_A)} dy_A = \left( \frac{V_m(l)}{V_m(g)} - 1 \right) d \ln p$$

因  $\frac{V_m(l)}{V_m(g)} \ll 1$ ，故上式可写成

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T \approx \frac{y_A - x_A}{y_A(1 - y_A)} \quad (35)$$

$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T$  与  $(y_A - x_A)$  的正负号应相同，若  $\left( \frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T > 0$ ，即在气相中增加 A 组分的摩尔分数，总蒸气压也增加，则  $(y_A > x_A)$ ，也就是气相中 A 的浓度大于它在

液相中的浓度。若  $\left( \frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T < 0$ ，即在气相中增加 A 组分的摩尔分数，使总蒸气压降低，则  $(y_A < x_A)$ ，即在液相的 A 的浓度大于它在气相的浓度，这就是柯诺瓦诺夫的第二规则。

如  $\left( \frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T = 0$ ，这在总压组成图（即  $p-x$  图）上，相当于曲线的最高或是最点，则  $(y_A = x_A)$ ，即 A 的气、液两相的组成相同，这就是柯诺瓦诺夫

的第一规则。

柯诺瓦诺夫规则是由实验总结出来的，而根据公式则可以从热力学上给予证明。

## § 4.11 活度与活度因子

### 非理想液态混合物中各组分的化学势 — 活度的概念

为了处理非理想液态混合物，Lewis 引入了活度的概念。在理想液态混合物中，无溶剂与溶质之分，任一组分 B 的化学势可以表示为

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (36)$$

在导出此式时，应用了拉乌尔定律 ( $p_B / p_B^* = x_B$ )，对非理想液态混合物，此式不成立，但可以对其进行修改为

$$\frac{p_B}{p_B^*} = x_{x,B} \gamma_B \quad (37)$$

)

则非理想液态混合物中 B 组分的化学势为：

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln \gamma_{x,B} x_B$$

$$\text{令 } \alpha_{B,x} = \gamma_{x,B} x_B \quad \lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_{x,B} = 1$$

上式可以写成

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln \alpha_B \quad ($$

38)

$\alpha_B$  为活度

适用于非理想液态混合物中的任一组分，它是对拉乌尔定律进行修正后上边的化学势的表示式可以得到的。

### 非理想稀溶液

对于稀溶液中的溶剂，其组成多用摩尔分数 B 表示，因此式 (37) 表示活度与活度因子。但对于溶质说来，情况就复杂一些。当溶质为固体或气体时，其溶解度有一定的限制，因此就不能选择一个真实上的状态作为标准态，而只能是一个假想的状态。若浓度用不同的方法表示时，基标准态有所不同，则溶质的化学势也有不同的形式。

对于溶质，常对亨利定律进行校正来表示溶质的化学势。由亨利定律

$$p_B = k_x x_B \approx k_m m_B \approx k_c c_B$$

在非理想溶液中，可以对上式进行校正

$$p_B = k_x \gamma_{B,x} x_B \approx k_m \gamma_{B,m} m_B \approx k_c \gamma_{B,c} c_B$$

由于是对亨利定律进行校正，显然

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_{B,x} = 1$$

$$\lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_{B,m} = 1$$

(39)

$$\lim_{c_B \rightarrow 0} \gamma_{B,c} = 1$$

式中  $\gamma$  为以不同的浓度单位表示的活度系数。这样，溶液中组分  $B$  的化学势可以表示如下

(1) 组分  $B$  的化学势用物质的分数表示

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_x}{p^\theta} + RT \ln x_B \gamma_{B,x} \\ &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln \alpha_{B,x} \quad (\alpha_{B,x} = \gamma_{B,x} x_B) \end{aligned}$$

(2) 组分  $B$  的化学势用质量摩尔浓度表示

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_m m^\theta}{p^\theta} + RT \ln \frac{m_B}{m^\theta} \gamma_{B,m} \\ &= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \alpha_{B,m} \quad \left( \alpha_{B,m} = \gamma_{B,m} \frac{m_B}{m^\theta} \right) \end{aligned}$$

(3) 组分  $B$  的化学势用体积摩尔浓度表示

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_c c^\theta}{p^\theta} + RT \ln \frac{c_B}{c^\theta} \gamma_{B,c} \\ &= \mu_B^\wedge(T, p) + RT \ln \alpha_{B,c} \quad \left( \alpha_{B,c} = \gamma_{B,c} \frac{c_B}{c^\theta} \right) \end{aligned}$$

在上边的各种化学势的不同表示中，各标准态的含义和理想稀溶液中各种化学势的表示中的标准态的含义相同。

## 双液系中活度与活度因子之间的关系

根据 Gibbs—Duhem 关系式，在由两种液体构成的双液系中，在室温、定压下

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

或

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (40)$$

又任一组分的化学势可表示为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_B$$

在定温下， $\mu_B^\ominus(T)$  是一个常数，于是有

$$d\mu_B = RT d \ln a_B = RT d \ln x_B + RT d \ln \gamma_{x,B}$$

代入式 (40)，得

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0$$

$$d \ln x_B = \frac{dx_B}{x_B}, dx_1 = -dx_2$$

因为

$$\text{所以得} \quad x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (41)$$

(41) 式表示了  $\gamma_1$  与  $\gamma_2$  之间的关系，将式 (41) 移项后积分

$$\int_{\gamma_1=1}^{\gamma_1} d \ln \gamma_1 = - \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2, (\text{当 } x_1 = 1 \text{ 时}, \gamma_1 = 1)$$

$$\ln \gamma_1 = \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2 \quad (42)$$

得

根据式 (42)，可以求图解积分求得

## 活度与活度因子的求法

### § 4.12 渗透因子与超额函数

#### 溶剂 A 的渗透因子

在上一节里，用活度因子  $\gamma_B$  表示实际溶液与理想液态混合物之间的偏差。在讨论溶质时，用  $\gamma_B$  可以适当地表示溶质偏差的大小，但要用上述方法表示溶剂对理想液态混合物的偏差时，则往往不太显著。例如在 298.15K 时，KCl 的水溶液中如溶剂水的摩尔分数  $x_A = 0.9329$  时，水的活度  $a_A = 0.9364$ ，则水的活度因子  $\gamma_{x,A} = 1.004$ ，可见偏差不大。为了用合适的方法表示溶剂的非理想程度，Bjerrum(贝耶伦)建议用渗透因子来表示溶剂的非理想程度(渗透因子也称为渗透系数)，渗透因子的定义是

$$\mu_A = \mu_A^\theta + \varphi RT \ln x_A$$

且  $x_A \rightarrow 1$  时，则  $\varphi \rightarrow 1$ 。

把渗透因子的定义式与化学势公式  $\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln \gamma_{x,B} x_A$  相比较，得

$$\ln \gamma_{x,B} x_A = \varphi \ln x_A$$

$$\ln \gamma_{x,B} = (\varphi - 1) \ln x_A$$

$$\varphi = \frac{\ln \gamma_{x,A} + \ln x_A}{\ln x_A}$$

上式的 KCl 溶液中，水的  $\gamma_{x,A} = 1.004$ ，而  $\varphi = 0.994$ ，这样，用渗透因子  $\varphi$  来表示溶剂的偏差要比用活度因子  $\gamma_{x,A}$  来表示显著多了。

渗透因子的另一个定义也可以写作

$$\varphi = - \frac{x_A}{x_B} \ln(x_A \gamma_{x,A}) \quad \text{或} \quad \varphi = - \left( M_A \sum b_B \right)^{-1} \ln a_A$$

#### 超额函数

要衡量溶液的不理想程度，活度因子可以用于溶质，渗透因子可以用于溶剂。如果要表述整个溶液的不理想程度，则用超额函数较为方便。

在等温下，将组分 1 的物质的量  $n_1$  和组分 2 的物质的量  $n_2$  混合，若形成理想的液态混合物，则  $\Delta_{Max} V = 0, \Delta_{Max} H = 0$ ，但是  $\Delta_{Max} G \neq 0, \Delta_{Max} S = 0$ 。对于非理想溶液，虽然上面的函数变化值不等于零，但下面的关系是仍然存在的。

$$\Delta_{Max} G = \Delta_{Max} H - T \Delta_{Max} S$$

在实际混合时

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G^{re} &= G_{混合后} - G_{混合前} = (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2) - (n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*) \\ &= n_1 RT \ln a_1 + n_2 RT \ln a_2 \\ &= n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 + n_1 RT \ln \gamma_1 + n_2 RT \ln \gamma_2 \\ &= \sum_B n_B RT \ln x_B + \sum_B n_B RT \ln \gamma_B \end{aligned}$$

等式右方第一项就是当所成溶液是理想液态混合物时的  $\Delta_{mix} G^{id}$ ，第二项是非理想溶液才具有的项。

若令

$$G^E = \Delta_{mix} G^{re} - \Delta_{mix} G^{id}$$

则有

$$G^E = \Delta_{mix} G^{re} - \Delta_{mix} G^{id}$$

上式就是超额 Gibbs 自由能的定义，它代表实际混合过程中的  $\Delta_{mix} G^{re}$  与理想混合过程中的  $\Delta_{mix} G^{id}$  之差，它包含了参与混合的所有溶剂，溶质等各个组分的活度因子，因引可以衡量整个溶液的非理想程度。当  $G^E > 0$  时，表示系统对理想情况发生正偏差，当  $G^E < 0$  时，表示系统对理想情况发生负偏差。

根据对超额 Gibbs 自由能  $G^E$  的定义，类似的还有超额焓  $H^E$ ，超额体积  $V^E$  和超额熵  $S^E$  等。

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \left( \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

已知

所以，超额体积  $V^E$  为

$$\begin{aligned} V^E &= \Delta_{mix} V^{re} - \Delta_{mix} V^{id} = \Delta_{mix} V^{re} \\ &= \left( \frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_T = RT \sum_B n_B \left( \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

超额焓  $H^E$  为

$$\begin{aligned} H^E &= \Delta_{mix} H^{re} - \Delta_{mix} H^{id} = \Delta_{mix} H^{re} \\ &= -T^2 \left( \frac{\partial \left( \frac{G^E}{T} \right)}{\partial p} \right)_T = -RT^2 \sum_B n_B \left( \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

超额熵  $S^E$  为

$$\begin{aligned} S^E &= \Delta_{mix} S^{re} - \Delta_{mix} S^{id} = \Delta_{mix} S^{re} = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_p \\ &= R \sum_B n_B \ln \gamma_B - RT \sum_B n_B \left( \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_p \\ &= \sum_B n_B \left( RT \ln \gamma_B - RT \sum_B n_B \left( \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_p \right) \end{aligned}$$

已知

故

$$G^E = H^E - TS^E$$

如果  $H^E \gg TS^E$ ，或  $S^E = 0$ ，则  $G^E = H^E$ ，此时溶液的非理想性完全是由混合热效应引起的，这种非理想溶液称为正规溶液 (regular solution)。因为，所以



$$S^E = 0$$

$$\left( \frac{\partial S^E}{\partial n_B} \right)_p = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 G^E}{\partial n_B \partial T} \right)_p = 0$$

因为

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} = \mu_B^E = RT \ln \gamma_B$$

式中  $\mu_B^E$  称为超额化学势，从而可得

$$\left\{ \frac{\partial (RT \ln \gamma_B)}{\partial T} \right\}_p = 0$$

$$RT \ln \gamma_B = \text{常数}$$

$$\ln \gamma_B \propto \frac{1}{T}$$

即正规溶液中，各组分活度因子的对数与温度成反比。

如果  $S^E \gg H^E$ ，或  $H^E = 0$ ，则  $G^E = -TS^E$ ，此时溶液的非理想性完全是由混合熵引起的，这种非理想溶液称为无热溶液（athermal solution）。又因为  $H^E = 0$ ，所以

$$\left( \frac{\partial H^E}{\partial n_B} \right)_p = 0$$

$$\left\{ \frac{\partial^2 \left( \frac{G^E}{T} \right)}{\partial n_B \partial T} \right\}_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial G^E}{\partial n_B} \right)_p = 0$$

即

$$\left\{ \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right\}_p = 0$$

由此可知，无热溶液中各组分的活度因子均与温度无关。

## § 4.13 分配定律—溶质在两互不相溶液相中的分配

实验证明，“在定温下，如果一种物质溶解在两个同时存在的互不相溶的液体里，达到平衡后，该物质在两相中的浓度比有定值”，这就是分配定律，用公式表示为

$$\frac{m_B(\alpha)}{m_B(\beta)} = K \quad \text{或} \quad \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = K$$

式中  $m_B(\alpha)$ 、 $m_B(\beta)$  分别为溶质 B 在溶剂  $\alpha$  和  $\beta$  相中的质量摩尔浓度。K 称为分配

系数，。影响  $K$  的因素有：温度，压力，溶质的性质和两种溶剂的性质等。当溶液的浓度不大时，该式能很好地与实验结果相符。

这个经验定律也可以从热力学得到证明，令  $\mu_B(\alpha), \mu_B(\beta)$  分别代表  $\alpha$  和  $\beta$  两相中溶质  $B$  的化学势，在定温，这压下，当达到平衡时

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$$

因为  $\mu_B(\alpha) = \mu_B^*(\alpha) + RT \ln a_B(\alpha)$ ,  $\mu_B(\beta) = \mu_B^*(\beta) + RT \ln a_B(\beta)$

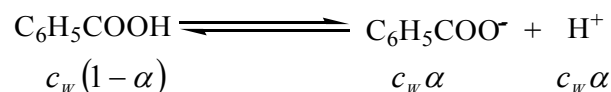
所以  $\mu_B^*(\alpha) + RT \ln a_B(\alpha) = \mu_B^*(\beta) + RT \ln a_B(\beta)$

则  $\frac{a_B(\alpha)}{a_B(\beta)} = \exp\left[\frac{\mu_B^*(\beta) - \mu_B^*(\alpha)}{RT}\right] = K(T, p)$

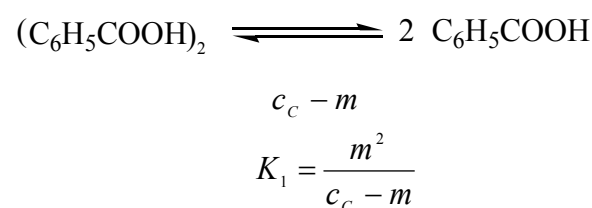
如果溶质  $B$  在溶剂和相中的质量摩尔浓度不大，则可看作活度与浓度在数值上相等，就得到上边的经验式。

应用分配定律时应注意，如果溶质在任一溶剂中有缔合或解离现象，则分配定律仅能适用于在溶剂中分子形态相同的部分。

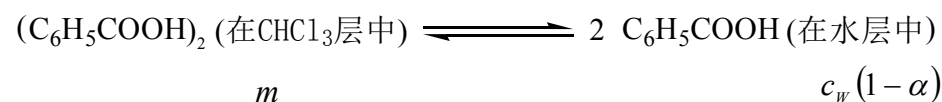
例如，以苯甲酸  $C_6H_5COOH$  在水和间  $CHCl_3$  的分配为例，在水中  $C_6H_5COOH$  部分解离，解离度为  $\alpha$ ，而在  $CHCl_3$  层中形成双分子。如  $c_w$  以代表  $C_6H_5COOH$  在水中的总浓度， $c_c$  代表  $C_6H_5COOH$  在  $CHCl_3$  层中总浓度， $m$  为  $C_6H_5COOH$  在  $CHCl_3$  层中呈单分子状态存在的浓度（浓度单位均为  $mol \cdot dm^{-3}$ ），则在水层中



在  $CHCl_3$  层中



在两层中的分配



若在  $CHCl_3$  层中缔合度很大，即单分子的浓度很小， $c_c \gg m, c_c - m \approx c_c$ ，则

$$K_1 = \frac{m^2}{c_c} \qquad m = \sqrt{K_1 c_c}$$

若在水中的解离度很小， $1 - \alpha \approx 1$ ，则

$$K = \frac{c_w}{m} = \frac{c_w}{\sqrt{K_1 c_c}} \qquad \text{或} \qquad K' = \frac{c_w}{\sqrt{c_c}}$$

如  $\ln c_c$  以对  $\ln c_w$  作图，可得一条直线，其斜率等于 2。

利用分配定律可以计算有关萃取效率问题，设今用某一溶剂  $A$ （与原溶剂互不相溶）从大量的某溶液中抽取其中有用的溶质  $B$ ，假定该溶质  $B$  在两溶剂中没有缔合现象，也没有化学反应。设在体积为  $V$ （单位为  $\text{cm}^3$ ）的溶液中含有溶质  $B$  的质量为  $m(B)$ （单位为  $\text{g}$ ），若萃取  $n$  次，每次用体积为  $V(A)$  的新鲜溶剂，则最后原溶液中所剩溶质的量  $m(B, n)$  为

$$m(B, n) = m(B) \left( \frac{KV}{KV + V(A)} \right)^n$$

被抽出的溶质的量为

$$\begin{aligned} m(B) - m(B, n) &= m(B) - m(B) \left( \frac{KV}{KV + V(A)} \right)^n \\ &= m(B) \left[ 1 - \left( \frac{KV}{KV + V(A)} \right)^n \right] \end{aligned}$$

式中  $K$  是溶质在两溶剂中的分配系数。如果知道  $K$  的数值，从上式就可以算出每次用  $V(A)$ （单位为  $\text{cm}^3$ ）的新鲜溶剂萃取，需要，若干次才能把体积  $V$  中的有用成分从质量  $m(B)$  减到  $m(B, n)$ （换言之，即可求出上式中  $n$  的值）。

还可以证明，如果用作萃取剂的溶剂的数量是有限量，则将溶剂分为若干份，分批萃取的效率比用全部溶剂一次萃取相比，前者的效率高。可以证明如下：

设用体积为  $nV(A)$  的溶剂一次萃取，则有效物质剩余的质量分数为

$$\frac{m(B, 1)}{m(B)} = \left( \frac{KV}{KV + nV(A)} \right)$$

如果每次用体积为  $V(A)$  的溶剂萃取  $n$  次，则有效物质剩余的质量分数为

$$\frac{m(B, n)}{m(B)} = \left( \frac{KV}{KV + V(A)} \right)^n$$

如能证明

$$\left( \frac{KV}{KV + V(A)} \right)^n < \left( \frac{KV}{KV + nV(A)} \right)$$

或

$$\left( \frac{KV + V(A)}{KV} \right)^n > \left( \frac{KV + nV(A)}{KV} \right)$$

即

$$\left( 1 + \frac{V(A)}{KV} \right)^n > \left( 1 + \frac{nV(A)}{KV} \right)$$

则即可说明分批萃取的效率高，将式的左方依二项式定理展开，得

$$1 + \frac{nV(A)}{KV} + \frac{n(n-1)}{2!} \left( \frac{V(A)}{KV} \right)^2 + \dots$$

因为  $V, V(A), k, n$  均为正值，故式中左边的值恒比右边的值大。显然，多次萃取的效率较高。原则上是如此，但在实际的萃取过程中，应考虑具有体的情况，具

体问题具体分析。

#### \* § 4.14 理相液态混合物和理想稀溶液的微观说明