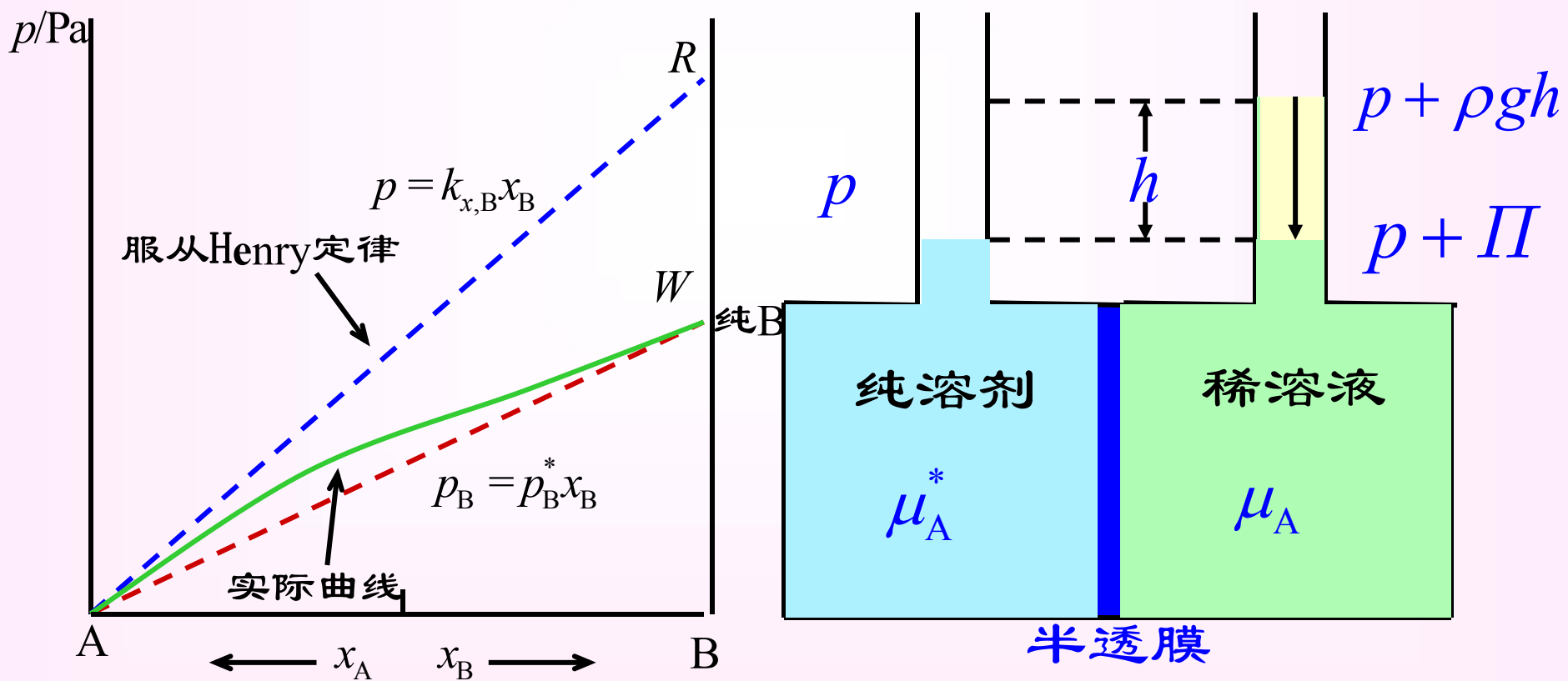




物理化学电子教案—第四章

多组分系统热力学及其在溶液中的应用





第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

§ 4.1 引言

§ 4.2 多组分系统的组成表示法

§ 4.3 偏摩尔量

§ 4.4 化学势

§ 4.5 气体混合物中各组分的化学势

§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

§ 4.7 理想液态混合物

§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

§ 4.9 稀溶液的依数性

* § 4.10 Duhem-Margules公式

§ 4.11 活度与活度因子



第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

* § 4.12 渗透因子和超额函数

§ 4.13 分配定律——溶质在两互不相溶液相中的分配

* § 4.14 理想液态混合物和理想稀溶液的微观说明

* § 4.15 绝对活度



§ 4.1 引言

多组分系统

两种或两种以上的物质（或称为组分）所形成的系统称为多组分系统。

多组分系统可以是均相的，也可以是多相的。

混合物 (mixture)

多组分均匀系统中，各组分均可选用相同的方法处理，有相同的标准态，遵守相同的经验定律，这种系统称为混合物。

混合物有气态、液态和固态之分。



溶液 (Solution)

含有一种以上组分的液体相或固体相称之。溶液有液态溶液和固态溶液之分，但没有气态溶液。

溶剂 (solvent) 和溶质 (solute)

如果组成溶液的物质有不同的状态，通常将液态物质称为溶剂，气态或固态物质称为溶质。

如果都具有相同状态，则把含量多的一种称为溶剂，含量少的称为溶质。

溶剂和溶质要用不同方法处理，他们的标准态、化学势的表示式不同，服从不同的经验定律。



溶质有电解质和非电解质之分，本章主要讨论非电介质所形成的溶液。

如果在溶液中含溶质很少，这种溶液称为稀溶液，常用符号“ ∞ ”表示。

多种气体混合在一起，因混合非常均匀，称为气态混合物，而不作为气态溶液处理。



§ 4.2 多组分系统的组成表示法

在均相的混合物中，任一组分B的浓度表示法主要有如下几种：

1. B的质量浓度
2. B的质量分数
3. B的浓度
4. B的摩尔分数



§ 4.2 多组分系统的组成表示法

1. B的质量浓度 ρ_B

$$\rho_B \stackrel{\text{def}}{=} m(\text{B}) / V$$

即用B的质量 $m(\text{B})$ 除以混合物的体积 V ,

ρ_B 的单位是： $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$



§ 4.2 多组分系统的组成表示法

2. B的质量分数 w_B

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m(B)}{\sum_A m_A}$$

即B的质量 $m(B)$ 与混合物的质量之比

w_B 的单位为1



§ 4.2 多组分系统的组成表示法

3. B的浓度 c_B （又称为 B的物质的量浓度）

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{V}$$

即B的物质的量与混合物体积 V 的比值

c_B 单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

但常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_B = [\text{B}]$



§ 4.2 多组分系统的组成表示法

4. B的摩尔分数 x_B

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{\sum_A n_A}$$

即指B的物质的量与混合物总的物质的量之比称为溶质B的摩尔分数，又称为物质的量分数。

摩尔分数的单位为1

气态混合物中摩尔分数常用 y_B 表示



在溶液中，表示溶质浓度的方法有：

(1) 溶质B的质量摩尔浓度 m_B

$$m_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m(A)} \quad m_B = b_B$$

溶质B的物质的量与溶剂A的质量之比称为溶质B的质量摩尔浓度。

质量摩尔浓度的单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

这个表示方法的优点是可以用准确的称重法来配制溶液，不受温度影响，电化学中用的很多



在溶液中，表示溶质浓度的方法有：

(2) 溶质B的摩尔比 r_B

$$r_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{n_A}$$

溶质B的物质的量与溶剂A的物质的量之比

溶质B的摩尔比的单位是1



§ 4.3 偏摩尔量

偏摩尔量的定义

偏摩尔量的加和公式

*偏摩尔量的求法

Gibbs-Duhem公式——

系统中偏摩尔量之间的关系



§ 4.3 偏摩尔量

多组分系统与单组分系统的差别

单组分系统的**广度性质具有加和性**

若1 mol单组分B物质的体积为 $V_{m,B}^*$

则2 mol单组分B物质的体积为 $2 \times V_{m,B}^*$

而1 mol单组分B物质和1 mol单组分C物质混合，
得到的**混合体积可能有两种情况：**

(1) $V = 1 \text{ mol} \times V_{m,B}^* + 1 \text{ mol} \times V_{m,C}^*$ 形成了混合物

(2) $V \neq 1 \text{ mol} \times V_{m,B}^* + 1 \text{ mol} \times V_{m,C}^*$ 形成了溶液



偏摩尔量的定义

在多组分系统中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成系统各物的物质的量有关

设系统中有 $1, 2, 3, \dots, k$ 个组分

系统中任一容量性质 Z （代表 V, U, H, S, A, G 等）除了与温度、压力有关外，还与各组分的数量有关，即

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

如果温度、压力和组成有微小的变化，则系统中任一容量性质 Z 的变化为：



偏摩尔量的定义

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, n_3, \dots, n_k} dn_1$$

$$+ \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_{k-1}} dn_k$$

在等温、等压的条件下：

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2$$

$$+ \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_{k-1}} dn_k$$

$$= \sum_B^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} dn_B$$



偏摩尔量的定义

偏摩尔量 Z_B 的定义为：

$$Z_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

Z_B 称为物质B的某种容量性质Z的偏摩尔量
代入下式并整理得

$$\begin{aligned} dZ &= \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} dn_B \\ &= Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k \\ &= \sum_{B=1}^k Z_B dn_B \end{aligned}$$



常见的偏摩尔量定义式有：

$$V_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$U_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$H_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$S_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$A_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$G_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

Z_B 代表偏摩尔量

$Z_{m,B}^*$ 代表纯物的摩尔量



1. 偏摩尔量的含义是：在等温、等压条件下，在大量的定组成系统中，加入单位物质的量的B物质所引起广度性质 Z 的变化值。

或在等温、等压、保持B物质以外的所有组分的物质的量不变的有限系统中，改变 dn_B 所引起广度性质 Z 的变化值，

2. 只有广度性质才有偏摩尔量，而偏摩尔量是强度性质。

3. 纯物质的偏摩尔量就是它的摩尔量。

4. 任何偏摩尔量都是 T ， p 和组成的函数。



偏摩尔量的加和公式

按偏摩尔量定义， $Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c (c \neq B)}$

$$\text{则 } dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B$$

在保持偏摩尔量不变的情况下，对上式积分

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



偏摩尔量的加和公式

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

这就是偏摩尔量的加和公式，说明系统的总的容量性质等于各组分偏摩尔量的加和。

例如：系统只有两个组分，其物质的量和偏摩尔体积分别为 n_1, V_1 和 n_2, V_2 ，则系统的总体积为：

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

偏摩尔量的加和公式

所以有：

$$U = \sum_B n_B U_B$$

$$U_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$H = \sum_B n_B H_B$$

$$H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$A = \sum_B n_B A_B$$

$$A_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$S = \sum_B n_B S_B$$

$$S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$G = \sum_B n_B G_B$$

$$G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$= \sum_B n_B \mu_B$$

$$= \mu_B$$



Gibbs-Duhem公式——系统中偏摩尔量之间的关系

如果在溶液中不按比例地添加各组分，则溶液浓度会发生改变，这时各组分的物质的量和偏摩尔量均会改变。

根据加和公式
$$Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$$

对 Z 进行微分

$$dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + \cdots + n_k dZ_k + Z_k dn_k \quad (1)$$

在等温、等压下某均相系统任一容量性质的全微分为

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k \quad (2)$$



Gibbs-Duhem公式

(1),(2)两式相比，得：

$$n_1 dZ_1 + n_2 dZ_2 + \cdots + n_k dZ_k = 0$$

即
$$\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0$$

这就称为Gibbs-Duhem公式，说明偏摩尔量之间是具有一定联系的。某一偏摩尔量的变化可从其它偏摩尔量的变化中求得。

这个公式在多组分系统中很有用



§ 4.4 化学势

化学势的定义

在多组分系统中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成系统各物的物质的量有关，所以要在基本公式中增加组成这个变量

(1) 热力学能

设系统中有 $1, 2, 3, \dots, k$ 个组分

所含的量分别为 n_1, n_2, \dots, n_k

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$



化学势的定义

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

其全微分为

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

定义化学势

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_{c \neq B}}$$

第一个基本公式就可表示为：

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$



化学势的定义

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

同理，

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

相应的化学势定义式为：

$$\begin{aligned} \mu_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_c (c \neq B)} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_c (c \neq B)} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \end{aligned}$$



化学势的定义：

保持热力学函数的特征变量和除B以外其它组分不变，某热力学函数随物质的量 n_B 的变化率称为化学势。

多组分系统的热力学基本公式应表示为：

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

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



化学势的定义：

通常实验都是在等温、等压下进行，所以如不特别指明，化学势就是指偏摩尔Gibbs自由能。

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

化学势在判断相变和化学变化的方向和限度方面有重要作用。



化学势在相平衡中的应用

设系统有 α 和 β 两相，在等温、等压下， β 相中有极微量的B种物质 dn_B^β 转移到 α 相中

系统Gibbs自由能的变化值为

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_B^\beta dn_B^\beta$$

α 相所得等于 β 相所失，即： $dn_B^\alpha = -dn_B^\beta$

如果转移是在平衡条件下进行，则

$$dG = 0 \quad \text{又} \quad dn_B^\alpha = -dn_B^\beta$$

所以 $(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta)dn_B^\alpha = 0$



化学势在相平衡中的应用

$$(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta)dn_B^\alpha = 0$$

因为 $dn_B^\alpha \neq 0$ 所以 $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$

组分B在 α ， β 两相中，达平衡的条件是该组分在两相中的化学势相等。

如果组分B在 α ， β 两相中的转移是自发的，则

$$(dG)_{T,p} < 0 \quad (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta)dn_B^\alpha < 0$$

$$dn_B^\alpha > 0 \quad \mu_B^\alpha < \mu_B^\beta$$

自发变化的方向是组分B从化学势高的 β 相转

移到化学势较低的 α 相。



化学势与压力的关系

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_c} &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \right]_{T, n_B, n_c} \\
 &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_c} \right]_{T, p, n_c} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \\
 &= V_B
 \end{aligned}$$

对于纯组分系统，根据基本公式，有：

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$$

对多组分系统，把 G_m 换为 μ_B ，则摩尔体积变为偏摩尔体积 V_B 。



化学势与温度的关系

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_c} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \right]_{p, n_B, n_c} \\
 &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_c} \right]_{T, p, n_c} = \left[\frac{\partial(-S)}{\partial n_B} \right]_{T, p, n_c} \\
 &= -S_B
 \end{aligned}$$

根据纯组分的基本公式， $dG = -SdT + Vdp$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

将 μ_B 代替 G_m ，则得到的摩尔熵 S_m 换为偏摩尔熵 S_B 。



化学势与温度的关系

根据Gibbs自由能的定义式 $G = H - TS$

在等温、等压条件下，各项对 n_B 微分，得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

上式即等于 $\mu_B = H_B - TS_B$

同理可证

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

$$= - \frac{TS_B + \mu_B}{T^2} = - \frac{H_B}{T^2}$$



§ 4.5 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

非理想气体混合物的化学势——逸度的概念

逸度因子的求法



理想气体及其混合物的化学势

只有一种理想气体， $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p}$ $dG = -SdT + Vdp$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p} \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \right]_{T,p} \\ &= \left[\frac{\partial V}{\partial n_B} \right]_{T,p} = V_m \end{aligned}$$

$$\int_{p^\ominus}^p d\mu = \int_{p^\ominus}^p V_m dp = \int_{p^\ominus}^p \frac{RT}{p} dp$$

$$\mu(T, p) - \mu(T, p^\ominus) = RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$



理想气体及其混合物的化学势

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

这是单个理想气体化学势的表达式

化学势 $\mu(T, p)$ 是 T, p 的函数

$\mu^\ominus(T, p^\ominus)$ 是温度为 T ，压力为标准压力时理想气体的化学势，仅是温度的函数。

这个状态就是**气体的标准态**



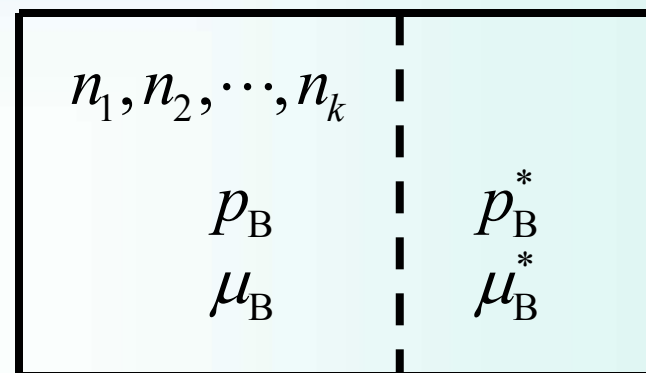
气体混合物中各组分的化学势

对于理想气体混合物，设有一个盒子

盒子左边是混合理想气体

中间半透膜只让B气体通过

盒子右边是纯B理想气体



达到平衡时 $\mu_B = \mu_B^*$, $p_B = p_B^*$

右边纯B气体的化学势为

左边B气体的化学势为

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

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



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

这就是理想气体混合物中气体B的化学势表示式
这个式子也可看作理想气体混合物的定义。

对于理想气体混合物，根据Dalton定律：

$$p_B = px_B$$

代入上式，得

$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_B \\ &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B\end{aligned}$$

$\mu_B^*(T, p)$ 是纯气体B在指定 T, p 时的化学势，显然这不是标准态。



非理想气体混合物的化学势——逸度的概念

设非理想气体的状态方程可用Kamerling-Onnes公式表示，

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

代入上式，作不定积分

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

式中 $I(T)$ 为积分常数，可从边界条件求得



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

当 p 很小时， $\mu(T, p) = RT \ln p + I(T)$ (A)

当 $p \rightarrow 0$ 时，即为理想气体

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (\text{B})$$

比较(A),(B)两式，得积分常数：

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

将 $I(T)$ 代入非理想气体化学势表示式，得：

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



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

等式右边第一项是气体标准态时的化学势，它仅是温度的函数，压力为标准压力。

等式右边第二项之后的其他项，都是非理想气体才有的项，它表示了与理想气体的偏差。

为了使化学势有更简洁的形式，把所有校正项集中成一个校正项，于是引入逸度的概念。

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

$$\text{则} \quad \mu(T, p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln \left(\frac{p\gamma}{p^{\ominus}} \right)$$

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



$$f = p\gamma$$

f 称为逸度 (fugacity)，可看作是有效压力。

γ 称为逸度因子 (fugacity factor) 或逸度系数 (fugacity coefficient)。

当 $p \rightarrow 0$ $\gamma \rightarrow 1$

则 $f = p$ 这就是理想气体

显然，实际气体的状态方程不同，逸度因子也不同

逸度因子可以分别用如下方法求得：

1. 图解法；
2. 对比状态法；
3. 近似法



§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

Raoult定律 (Raoult's Law)

1887年，法国化学家Raoult从实验中归纳出一个经验定律：

“定温下，在稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 p_A^* 乘以溶液中溶剂的摩尔分数 x_A ”

用公式表示为：

$$p_A = p_A^* x_A$$



§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

如果溶液中只有A，B两个组分， $x_A + x_B = 1$

$$p_A = p_A^* (1 - x_B) \quad \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B$$

Raoult定律也可表示为：溶剂蒸气压的降低值与纯溶剂蒸气压之比等于溶质的摩尔分数。

使用Raoult定律时，物质的摩尔质量用其气态时的摩尔质量，不管其在液相时是否缔合。

稀溶液的各种依数性都可用Raoult定律来解释



§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

Henry定律 (Henry's Law)

1803年，英国化学家Henry根据实验总结出另一条经验定律：

“在一定温度和平衡状态下，气体在液体里的溶解度（用物质的量分数 x 表示）与该气体的平衡分压 p 成正比”。

用公式表示为：

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad \text{或} \quad x_B = \frac{p_B}{k_{x,B}}$$



§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

式中 $k_{x,B}$ 称为Henry定律常数，其数值与温度、压力、溶剂和溶质的性质有关。

对于稀溶液，上式可简化为

$$\begin{aligned} p_B = k_{x,B} x_B &= k_{x,B} \frac{n_B}{n_B + n_A} \approx k_{x,B} \frac{n_B}{n_A} = k_{x,B} \frac{n_B M_A}{m_A} \\ &= k_{x,B} M_A m_B = k_{m,B} m_B \end{aligned}$$

同理可得

$$p_B = k_{c,B} c_B$$



§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

$$p_B = k_{m,B} m_B$$

$$p_B = k_{c,B} c_B$$

$k_{x,B}, k_{m,B}, k_{c,B}$ 都称为Henry系数

显然三个Henry系数的数值和单位都不同



§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

使用Henry定律应注意：

(1) 式中 p_B 为该气体的分压。对于混合气体，在总压不大时，Henry定律分别适用于每一种气体。

(2) 溶质在气相和在溶液中的分子状态必须相同。

如 HCl ，在气相为 HCl 分子，在液相为 H^+ 和 Cl^- ，则Henry定律不适用。

(3) 溶液浓度愈稀，对Henry定律符合得愈好。对气体溶质，升高温度或降低压力，降低了溶解度，能更好服从Henry定律。



§ 4.7 理想液态混合物

理想液体混合物定义：

不分溶剂和溶质，任一组分在全部浓度范围内都符合Raoult定律；

从分子模型上看，各组分分子大小和作用力彼此相似，在混合时没有热效应和体积变化，即

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

这种混合物称为理想液态混合物。

光学异构体、同位素、立体异构体和紧邻同系物混合物属于这种类型。



§ 4.7 理想液态混合物

理想液态混合物中任一组分的化学势

在一定温度下，当任一组分B在与其蒸气达平衡时，液、气两相中化学势相等

$$\mu_{\text{B}}(\text{l}) = \mu_{\text{B}}(\text{g})$$

设气相为混合理想气体

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

液态混合物中任一组分都服从Raoult定律

$$p_{\text{B}} = p_{\text{B}}^* x_{\text{B}}$$



理想液态混合物中任一组分的化学势

代入上式

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

对纯液体

$$x_B = 1 \quad \mu_{B(l)}^* = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B^*}{p^{\ominus}}$$

代入上式，得

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B$$

式中 $\mu_{B(l)}^*$ 不是标准态化学势，而是在温度 T ，液面上总压 p 时纯 B 的化学势。



理想液态混合物中任一组分的化学势

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B$$

已知 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V_B$ 对该式进行定积分

$$\int_{\mu_{B(l)}^\ominus}^{\mu_{B(l)}^*} d\mu_{B,l} = \int_{p^\ominus}^p V_B(l) dp \quad \mu_{B(l)}^* = \mu_{B(l)}^\ominus + \int_{p^\ominus}^p V_B(l) dp$$

由于压力对凝聚相影响不大，略去积分项，得

$$\mu_{B(l)}^* \approx \mu_{B(l)}^\ominus \quad \text{则} \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\ominus(T) + RT \ln x_B$$

这就是理想液态混合物中任一组分化学势表示式

任一组分的化学势可以用该式表示的则称为理想液态混合物。



理想液态混合物的通性

$$(1) \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

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

$$\Delta_{\text{mix}} V = V_{\text{混合后}} - V_{\text{混合前}} = V_{\text{sln}} - \sum_B V^*(B)$$

$$= \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_{m, B}^* = 0$$



理想液态混合物的通性

$$(2) \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

将化学势表示式除以 T ，得

$$\frac{\mu_B(1)}{T} = \frac{\mu_B^*(1)}{T} + R \ln x_B$$

对 T 微分，得

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_B(1)}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_B, n_C} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_B^*(1)}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_B, n_C}$$

根据Gibbs-Helmholtz公式，得 $H_B = H_{m,B}^*$



理想液态混合物的通性

$$(2) \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad H_{\text{B}} = H_{\text{m,B}}^*$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = H_{\text{混合后}} - H_{\text{混合前各纯组分}}$$

$$= H_{\text{sln}} - \sum_{\text{B}} H^*(\text{B})$$

$$= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{m,B}}^* = 0$$



理想液态混合物的通性

$$(3) \quad \Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$$

将化学势表示式对 T 微分，得

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{B}}(T, p)}{\partial T} \right)_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}} = \left[\frac{\partial \mu_{\text{B}}^*(T, p)}{\partial T} \right]_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}} + R \ln x_{\text{B}}$$

$$-S_{\text{B}} = -S_{\text{m}, \text{B}}^* + R \ln x_{\text{B}}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = S_{\text{混合后}} - S_{\text{混合前}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} S_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} S_{\text{m}, \text{B}}^*$$

$$= -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}} \quad \Delta_{\text{mix}} S > 0$$



理想液态混合物的通性

$$(4) \quad \Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B$$

已知 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= \Delta_{\text{mix}} H - T\Delta_{\text{mix}} S = 0 - T\Delta_{\text{mix}} S \\ &= RT \sum_B n_B \ln x_B \quad \Delta_{\text{mix}} G < 0 \end{aligned}$$

对于非理想液态混合物，混合过程的热力学函数的变化值与理想的会发生偏离，见下图



理想液态混合物的通性

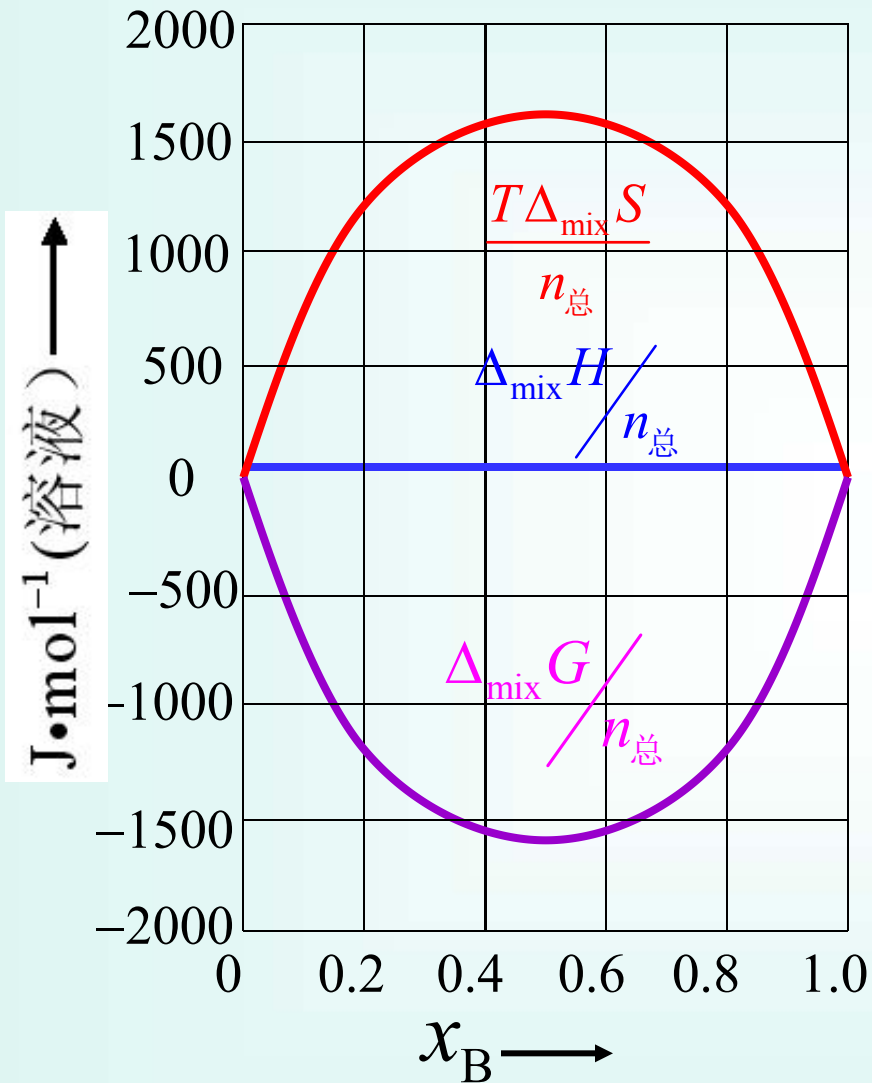


图 4.4

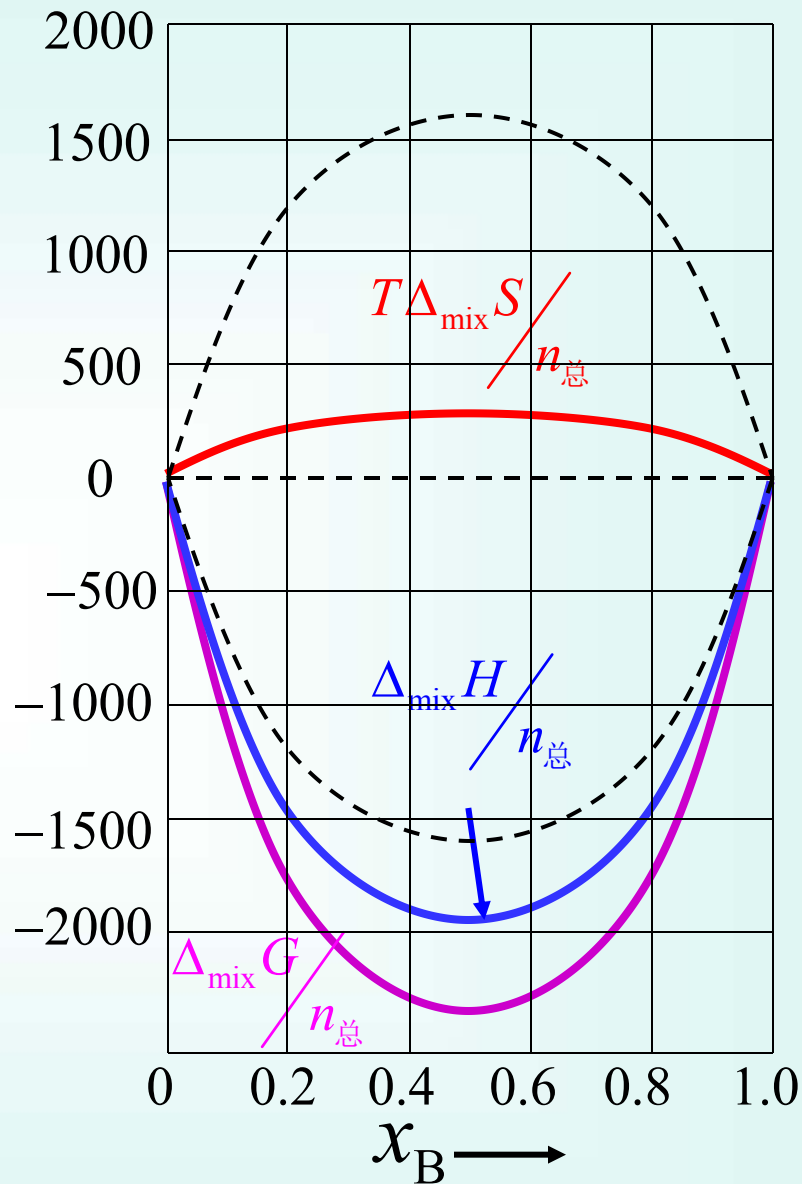


图 4.5



理想液态混合物的通性

(5) Raoult定律与Henry定律没有区别

$$\mu_B(\text{液态混合物}) = \mu_B(\text{蒸汽})$$

$$\mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(p_B / p^\ominus)$$

$$\frac{p_B / p^\ominus}{x_B} = \exp \left[\frac{\mu_B^*(T, p) - \mu_B^\ominus(T)}{RT} \right]$$

$$\text{令: } k_B p^\ominus = k_{x,B} \quad \frac{p_B}{x_B} = k_B p^\ominus = k_{x,B}$$

$$x_B = 1, \quad k_{x,B} = p_B^* \quad p_B = p_B^* x_B$$



§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

理想稀溶液的定义

有两个组分组成一溶液，在一定的温度和压力下，在一定的浓度范围内，溶剂遵守Raoult定律，溶质遵守Henry定律，这种溶液称为理想稀溶液。

值得注意的是，化学热力学中的稀溶液并不仅仅是指浓度很小的溶液。



§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶剂的化学势

溶剂服从Raoult定律， $p_A = p_A^* x_A$ ， p_A^* 是在该温度下纯溶剂的饱和蒸气压。

$$\begin{aligned}\mu_A(T, p) &= \mu_A^\ominus(T) + RT \ln(p_A / p^\ominus) \\ &= \mu_A^\ominus(T) + RT \ln(p_A^* / p^\ominus) + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A\end{aligned}$$

$\mu_A^*(T, p)$ 的物理意义是：等温、等压时，纯溶剂A($x_A = 1$)的化学势，它不是标准态。



§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势

Henry定律因浓度表示方法不同，有如下三种形式：

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{m,B} m_B = k_{c,B} c_B$$

(1) 浓度用摩尔分数表示

$$\begin{aligned} \mu_B(l, T, p) &= \mu_B(g, T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_{x,B}}{p^\ominus} + RT \ln x_B \end{aligned}$$

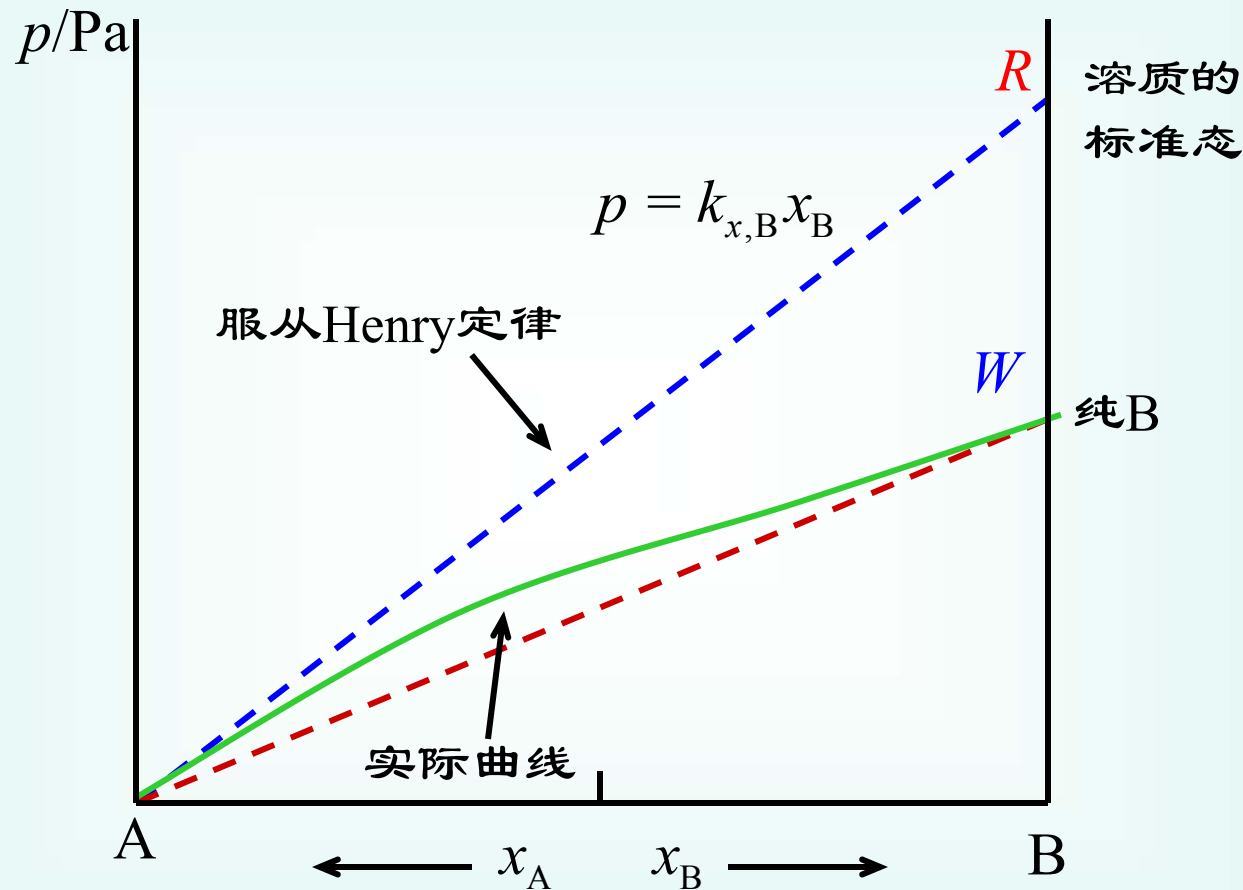
$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

$\mu_B^*(T, p)$ 是 $x_B = 1$ 时又服从Henry定律那个假

想态的化学势



溶质的化学势



溶液中溶质的标准态
(浓度为摩尔分数)



§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势

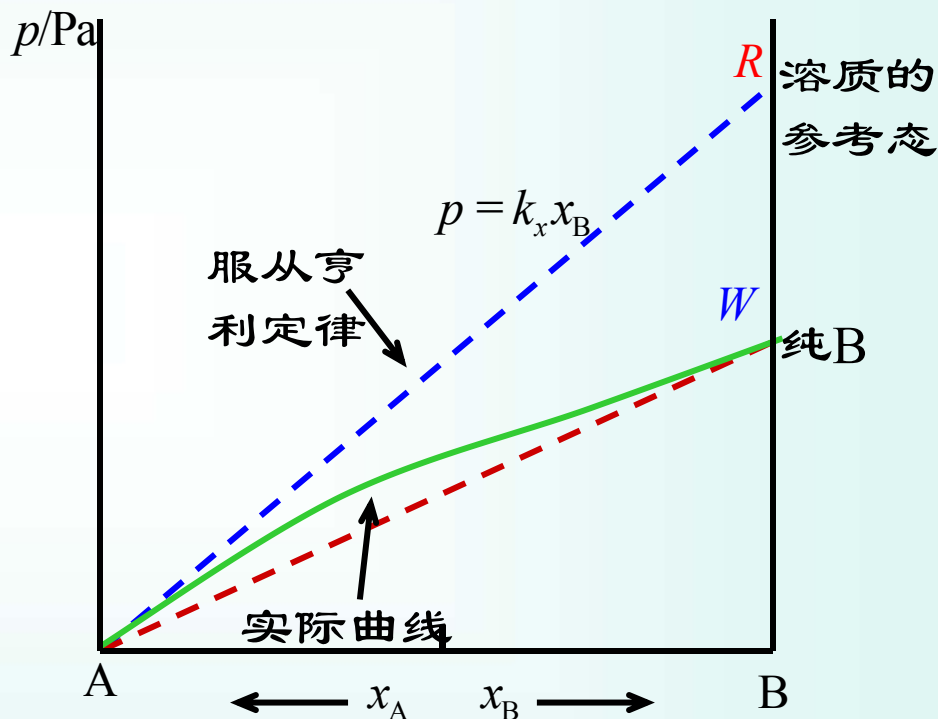
$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

图中的 R 点实际不存在，因那时Henry定律不适用

利用这个标准态，在求 ΔG 或 $\Delta\mu$ 时，可以消去，不影响计算。

W 点是 $x_B = 1$ 时的蒸气压

溶质实际的蒸气压曲线如实线所示





§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势

(2) 浓度用质量摩尔浓度表示 $p_B = k_{m,B} m_B$

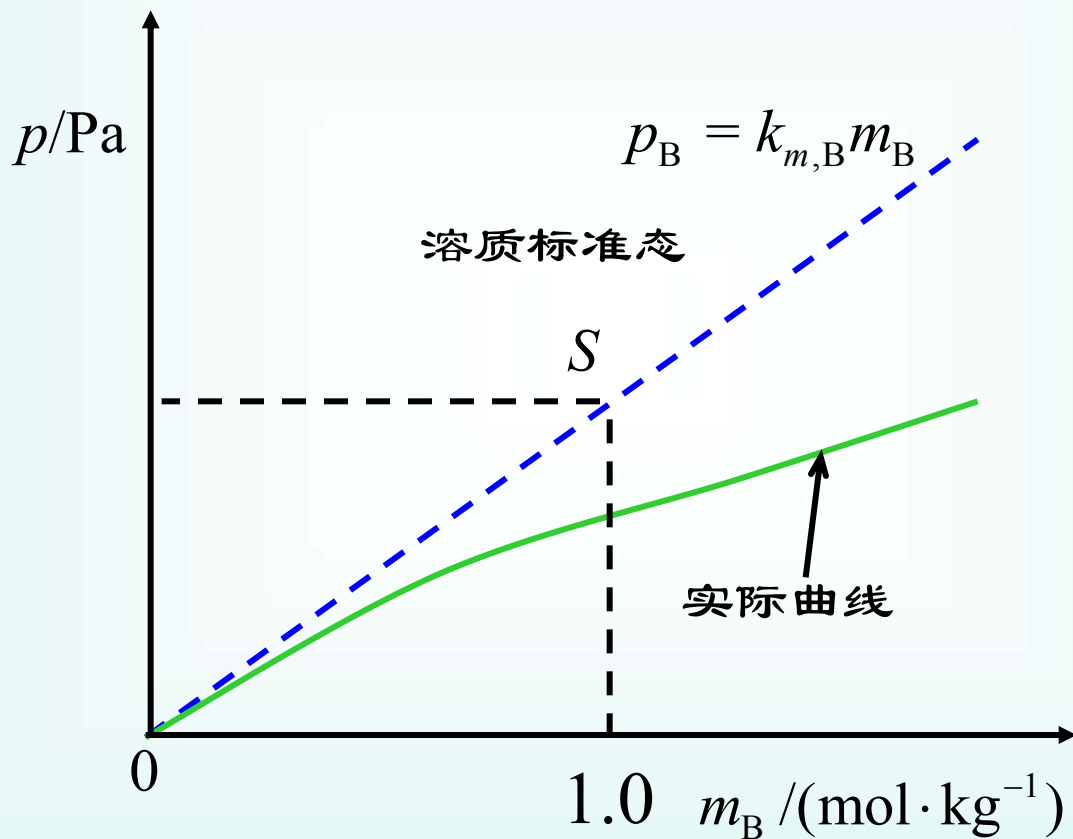
$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_{m,B} \cdot m^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus} \\ &= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}\end{aligned}$$

$\mu_B^\square(T, p)$ 是 $m_B = m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，又服从Henry定律那个假想态的化学势。



§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势 $\mu_B(T, p) = \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}$



溶液中溶质的标准态

(浓度为质量摩尔浓度)



§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势

(3) 浓度用物质的量浓度表示 $p_B = k_{c,B} c_B$

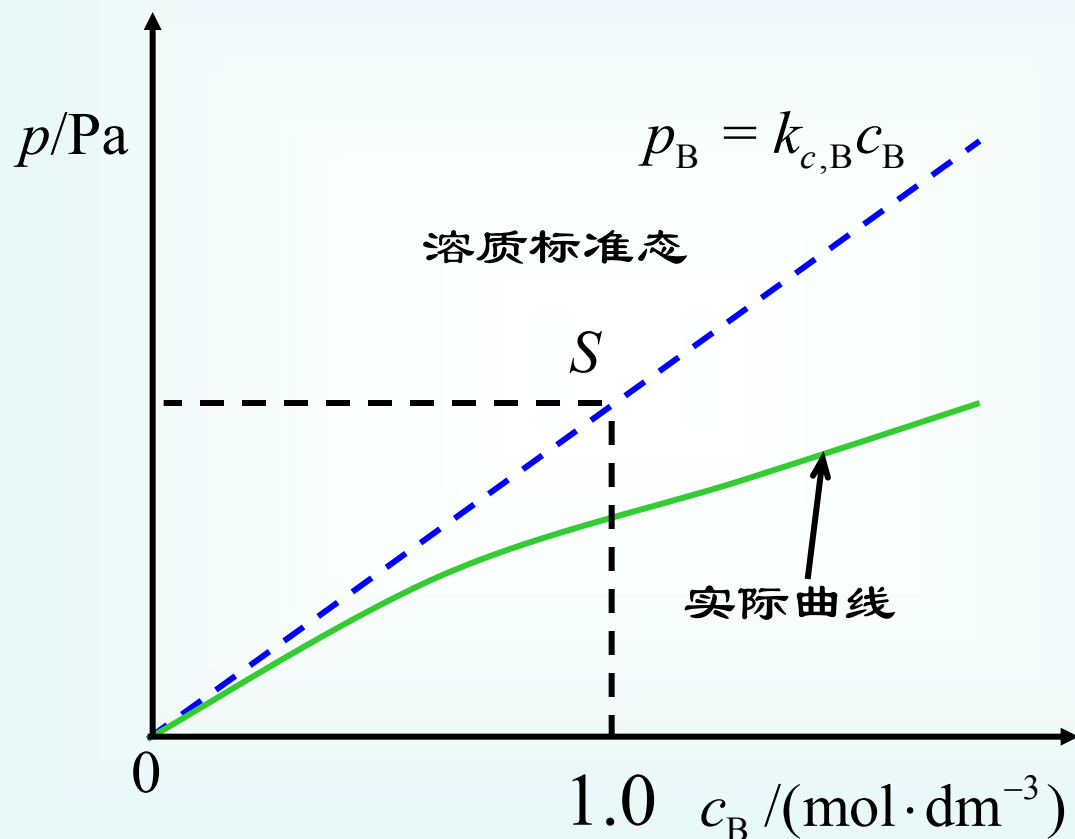
$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_{c,B} \cdot c^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus} \\ &= \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}\end{aligned}$$

$\mu_B^\Delta(T, p)$ 是 $c_B = c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，又服从Henry定律那个假想态的化学势。



§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势 $\mu_B(T, p) = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}$



溶液中溶质的标准态
(浓度为物质的量浓度)



§ 4.9 稀溶液的依数性

依数性质 (colligative properties) :

指定溶剂的类型和数量后，这些性质只取决于所含溶质粒子的数目，而与溶质的本性无关。

溶质的粒子可以是分子、离子、大分子或胶粒，这里只讨论粒子是分子的情况，其余在下册讨论

依数性的表现：

1. 凝固点降低
2. 沸点升高
3. 渗透压



§ 4.9 稀溶液的依数性

出现依数性的根源是：

由于非挥发性溶质的加入，使溶剂的蒸气压降低

根据Raoult定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

只有一种非挥发溶质

$$x_A + x_B = 1$$

$$p_A = p_A^* (1 - x_B)$$

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B$$

设 $\Delta p_A = p_A^* - p_A$ 则 $\Delta p_A = p_A^* x_B$

溶剂蒸气压下降的数值与溶质的摩尔分数成正比，而与溶质的性质无关



§ 4.9 稀溶液的依数性

1. 凝固点降低

什么是凝固点？

在大气压力下，纯物固态和液态的蒸气压相等，固-液两相平衡共存时的温度。

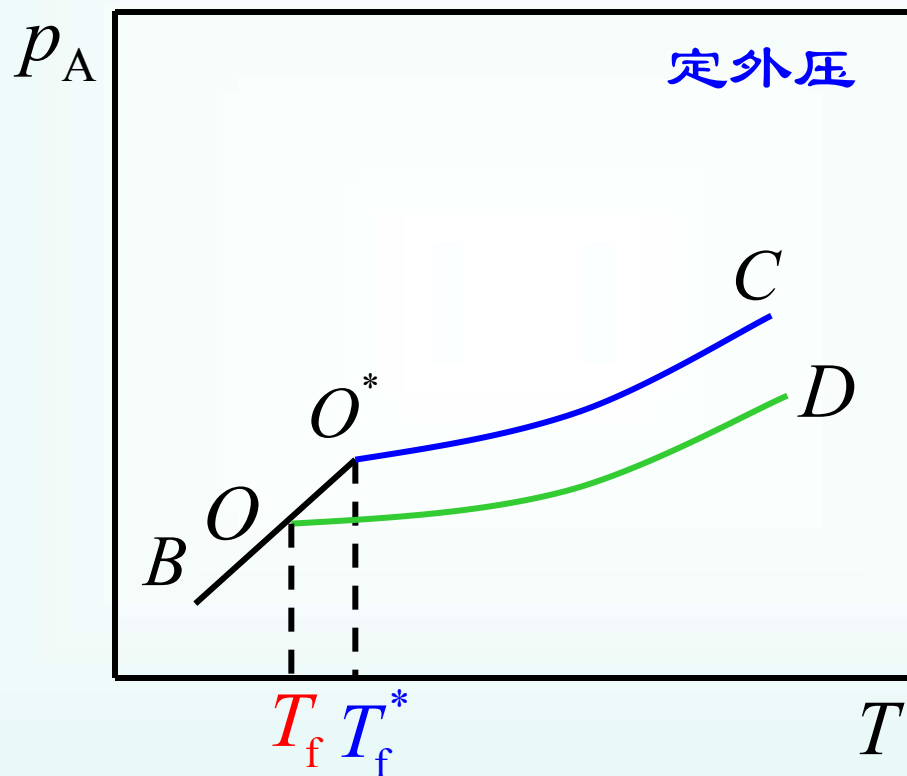
稀溶液的凝固点是指，溶剂和溶质不形成固溶体，纯溶剂固-液两相平衡共存的温度。

纯溶剂和稀溶液中溶剂的蒸气压如下图所示



§ 4.9 稀溶液的依数性

1. 凝固点降低



溶剂凝固点下降示意图



§ 4.9 稀溶液的依数性

1. 凝固点降低

设在一定压力下，溶液中溶剂的凝固点为 T_f
固-液两相平衡共存时有

$$\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = \mu_{A(s)}(T, p)$$

在温度为 $T + dT$ 时有

$$\mu_{A(l)} + d\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} + d\mu_{A(s)}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} \quad d\mu_{A(l)} = d\mu_{A(s)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T} \right)_{T, p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x_A} \right)_{T, p} dx_A = \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}}{\partial T} \right)_{T, p} dT$$



$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T} \right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x_A} \right)_{T, p} dx_A = \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}}{\partial T} \right)_p dT$$

对于稀溶液 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$

又已知 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} = -S_B$

得 $-S_{A(l)} dT + \frac{RT}{x_A} dx_A = -S_{m, A(s)}^* dT$

因为 $S_{A(l)} - S_{m, A(s)}^* = \frac{H_{A(l)} - H_{m, A(s)}^*}{T} = \frac{\Delta H_{m, A}}{T}$

对于稀溶液，设 $\Delta H_{m, A} \approx \Delta_{\text{fus}} H_{m, A}^*$



$$-S_{A(l)}dT + \frac{RT}{x_A}dx_A = -S_{m,A(s)}^*dT$$

代入上式，得 $\frac{RT}{x_A}dx_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{T}dT$

对上式积分 $\int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{RT^2}dT$

设 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 与温度无关

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{T_f - T_f^*}{T_f^* T_f} \right)$$

如令 $\Delta T_f = T_f^* - T_f$ ， $T_f^* T_f \approx (T_f^*)^2$



$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f$$

展开级数，设 $\ln(1-x) \approx -x$

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

代入上式得

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A}$$

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} \cdot M_A \left(\frac{m(\text{B})}{M_B m(\text{A})} \right) = k_f \left(\frac{m(\text{B})}{M_B m(\text{A})} \right)$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$



$$\Delta T_f = k_f m_B$$

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f \quad \text{称为凝固点降低值}$$

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus} M_A \quad \text{称为凝固点降低常数，与溶剂性质有关}$$

常见溶剂的凝固点降低系数值有表可查

$$k_f \quad \text{单位} \quad \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

应用：

实验测定凝固点降低值，求溶质摩尔质量



k_f 的计算方法

(1) 作图法： $\left(\frac{\Delta T_f}{m_B}\right) \sim m_B$ 外推求极值，得

$$\left(\frac{\Delta T_f}{m_B}\right)_{m_B \rightarrow 0}$$

(2) 量热法测定 $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*$ 代入公式计算

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} \cdot M_A$$

(3) 从固态的蒸气压与温度的关系求

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_{m,A}^*}{RT^2} \quad k_f = \frac{dT}{d \ln p} \cdot M_A$$



2. 沸点升高

什么是沸点？

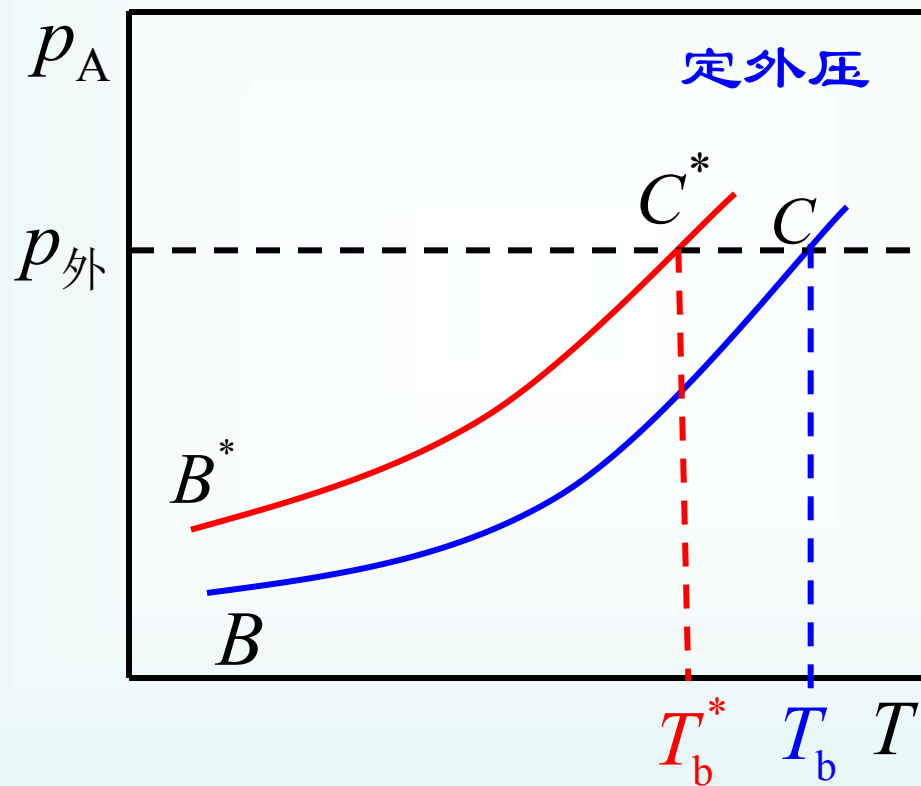
在大气压力下，液体的蒸气压等于外压时的温度，这时气-液两相平衡共存。

稀溶液的沸点是指，纯溶剂气-液两相平衡共存的温度。

纯溶剂和稀溶液中溶剂的蒸气压如下图所示



2. 沸点升高



溶液沸点升高示意图



2. 沸点升高

当气-液两相平衡共存时，有

$$\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = \mu_{A(g)}(T, p)$$

若浓度有 dx_A 的变化 则沸点有 dT 的变化

用相同的推导方法可得

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A} = k_b m_B$$



2. 沸点升高

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

T_b^* 是纯溶剂的沸点

T_b 是溶液中溶剂的沸点

$$k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^*} \cdot M_A$$

k_b 称为沸点升高常数

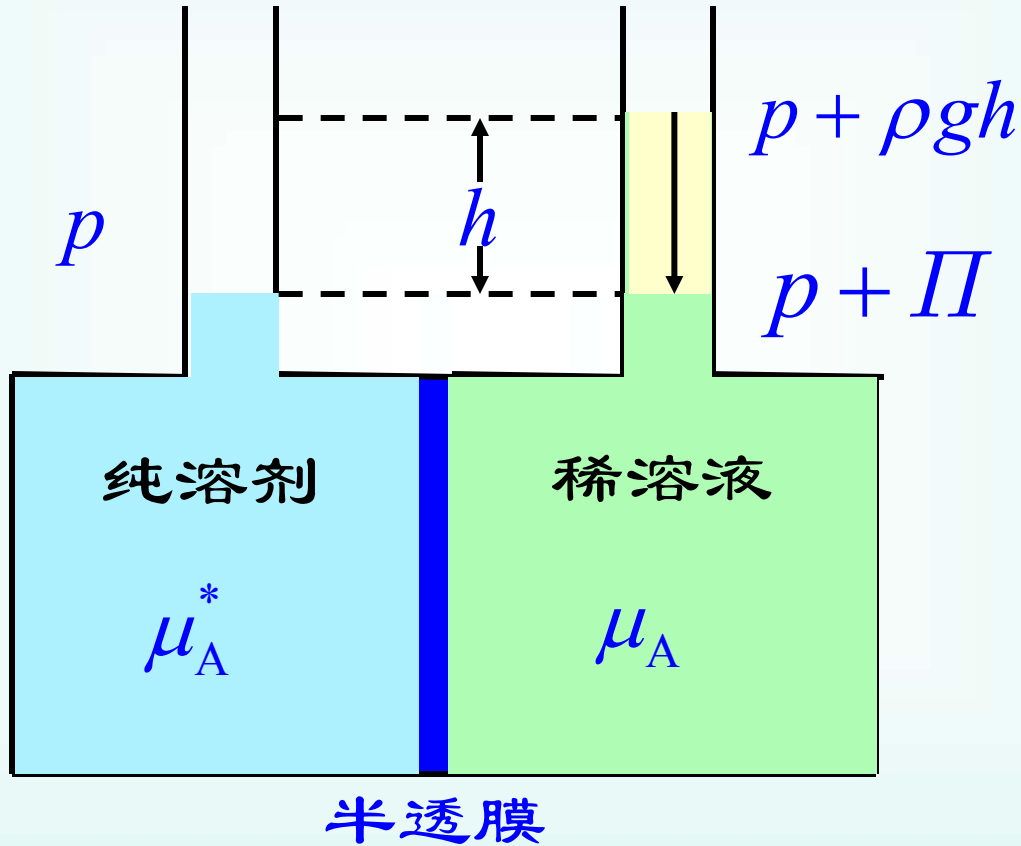
k_b 的单位是 $\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

常用溶剂的 k_b 值有表可查。

测定 ΔT_b 值，查出 k_b ，可以计算溶质的摩尔质量。

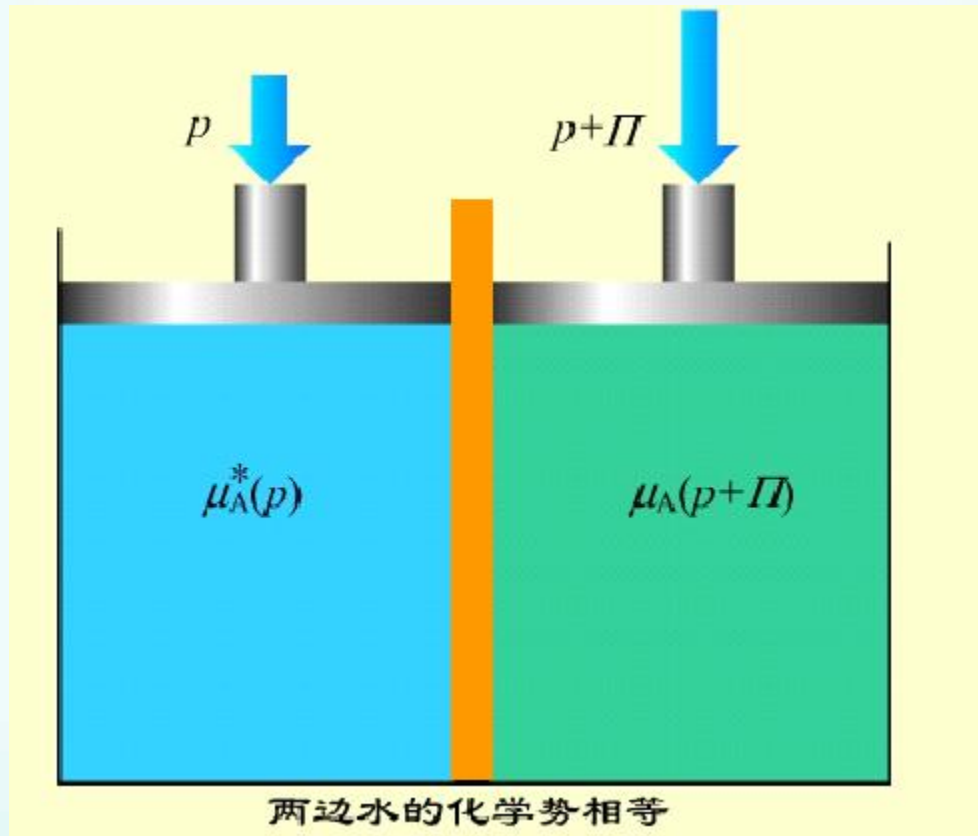


3. 渗透压 (osmotic pressure)





3. 渗透压 (osmotic pressure)





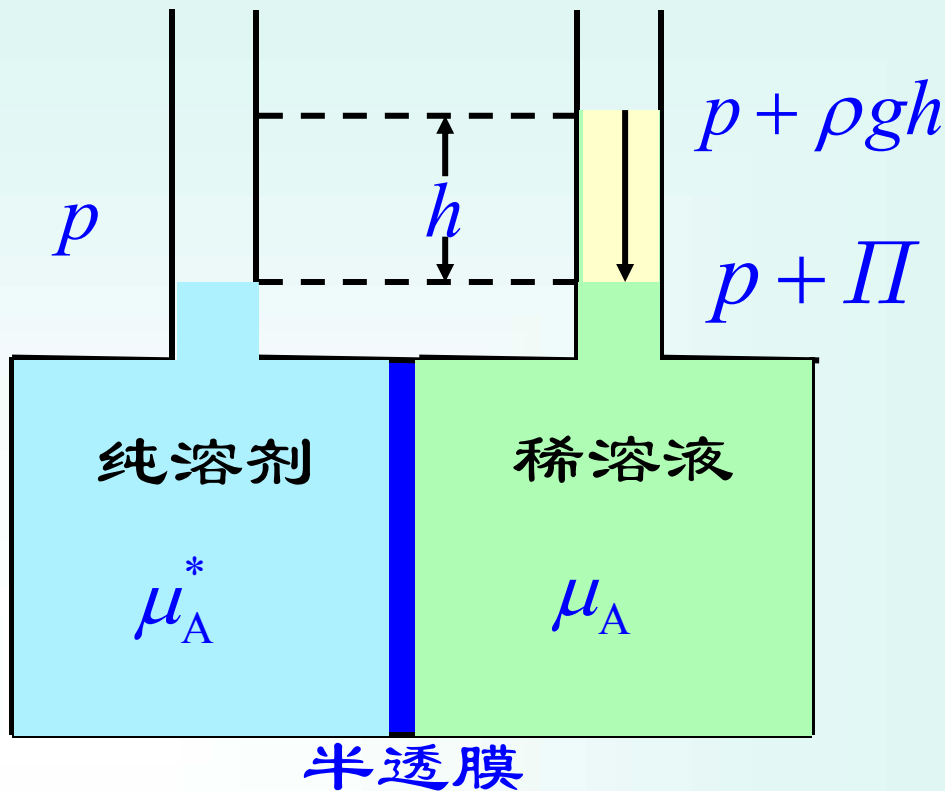
3. 渗透压

半透膜只允许水分子通过

纯水的化学势大于稀溶液中水的化学势

$$\mu_A^* = \mu_A(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus}$$

$$\mu_A = \mu_A(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}$$



$$p_A^* > p_A$$

$$\mu_A^* > \mu_A$$

Π 称为渗透压，阻止水分子渗透必须外加的最小压力

若外加压力大于渗透压，水分子向纯水方渗透，

称为反渗透，可用于海水淡化，污水处理等。



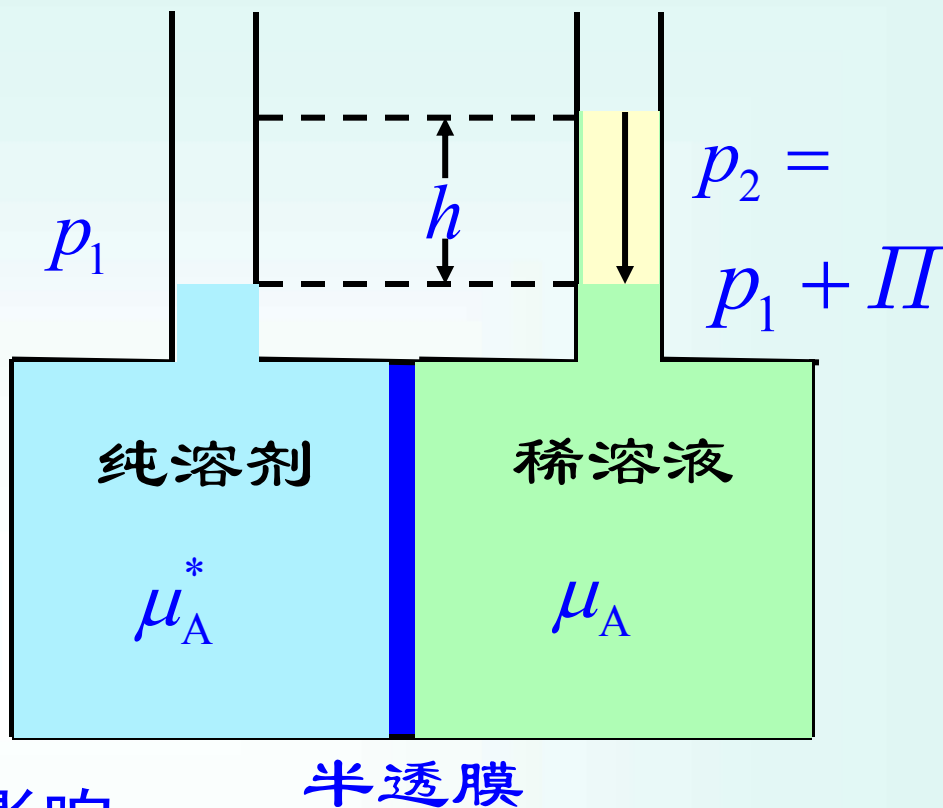
3. 渗透压

$$\Pi = p_2 - p_1$$

达渗透平衡时

$$\mu_A^* = \mu_A + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_T dp$$

$$= \mu_A + \int_{p_1}^{p_2} V_A dp$$



设偏摩尔体积不受压力影响

$$\mu_A^* = \mu_A + V_A (p_2 - p_1)$$

$$\Pi V_A = RT \ln \frac{p_A^*}{p_A}$$

$$p_A = p_A^* x_A$$

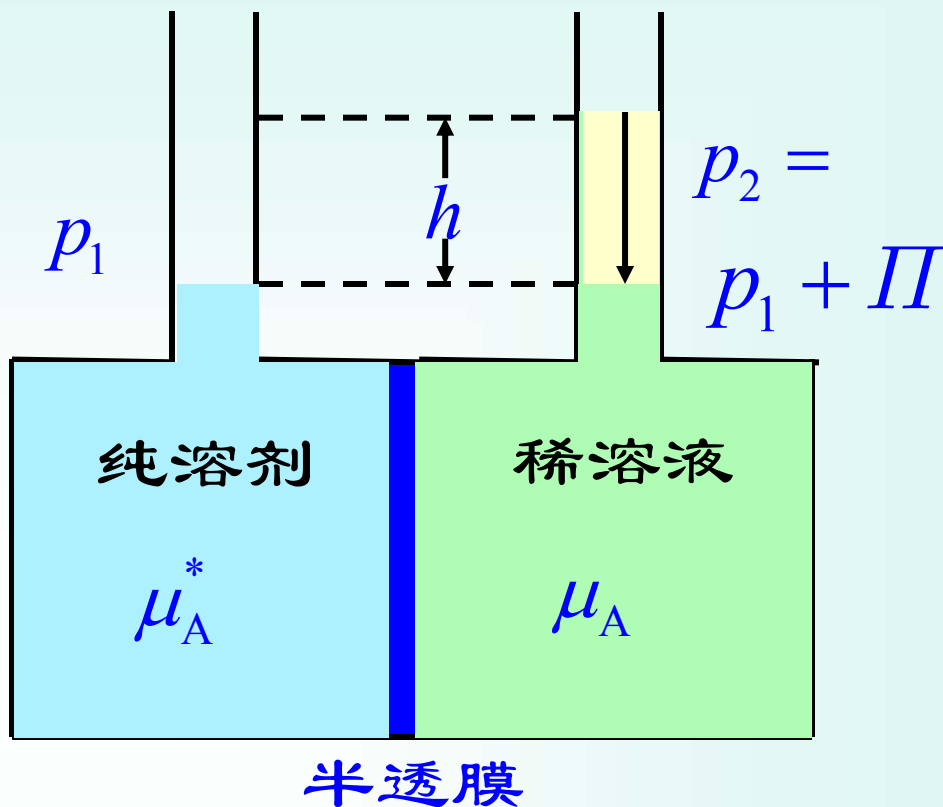
$$\Pi V_A = -RT \ln x_A$$



3. 渗透压

$$\begin{aligned} \Pi V_A &= -RT \ln x_A \\ &= -RT \ln(1 - x_B) \\ &\approx RT x_B \approx RT \frac{n_B}{n_A} \end{aligned}$$

设在稀溶液中



$$V_A \approx V_{m,A} \quad n_A V_{m,A} \approx V$$

得 $\Pi V = n_B RT$

这就是van't Hoff渗透压公式，适用于稀溶液



3. 渗透压

$$\Pi V = n_B RT \quad \text{也可以写作} \quad \Pi = \frac{m(B)}{VM_B} RT$$

令： $\frac{m(B)}{V} = \rho_B$ 则van't Hoff渗透压公式为

$$\frac{\Pi}{\rho_B} = \frac{RT}{M_B}$$

对于非电解质的高分子稀溶液 $\frac{\Pi}{\rho} = \frac{RT}{M} + RTB\rho$

以 $\frac{\Pi}{\rho}$ 对 ρ 作图

从直线截距求高分子的平均摩尔质量 \overline{M}



* § 4.10 Duhem-Margules 公式

Gibbs-Duhem公式

已知Gibbs-Duhem公式，它指出溶液中各偏摩尔量之间是有相互关系的，即：
$$\sum_{B=1}^k x_B dZ_B = 0$$

若容量性质是Gibbs自由能，则有

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

这表明各组分的偏摩尔量之间是有关系的

可以从一种偏摩尔量的变化求出另一偏摩尔量的变化值。



* § 4.10 Duhem-Margules 公式

Duhem-Margules 公式

它是Gibbs-Duhem公式的延伸，主要讨论二组分系统中各组分蒸气压与组成之间的关系

对于均相系统，当气-液平衡时，任一组分B的化学势有：

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

对上式微分

$$d\mu_B = RT d \ln p_B$$



Duhem-Margules 公式

$$d\mu_B = RTd \ln p_B$$

根据偏摩尔量的加和公式

$$G = \sum_B n_B \mu_B$$

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

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

当 $dT = 0$ $\sum_B n_B d\mu_B = Vdp$

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

等式双方除以总物质的量，对于理想气体有



Duhem-Margules 公式

$$\sum_B x_B d \ln p_B = \frac{V dp}{RT \sum_B n_B} = \frac{V_m(1)}{V_m(g)} d \ln p$$

由于 $\frac{V_m(1)}{V_m(g)} \ll 1$ $\sum_B x_B d \ln p_B \approx 0$

对于二组分系统，有

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

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

在恒温 and 总压恒定时，分压的改变是由于组成改变引起的



Duhem-Margules 公式

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

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

因为 $dx_A = -dx_B$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T - x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_T = 0$$

或

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

这些都称为Duhem-Margules公式



Duhem-Margules 公式

从Duhem-Margules公式可知：

(1) 在某一浓度区间，若A遵守Raoult定律，则另一组分B必遵守Henry定律，这与实验事实相符。

(2) 在溶液中，某一组分的浓度增加后，它在气相中的分压上升，则另一组分在气相中的分压必然下降。

(3) 可以求得总蒸气压与组成的关系，见柯诺瓦洛夫规则。



Duhem-Margules 公式

柯诺瓦洛夫规则

设组分A在液相和气相中的摩尔分数分别为 x_A 和 y_A ，则：

$$p_A = py_A$$

$$p_B = py_B = p(1 - y_A)$$

根据Gibbs-Duhem公式并进行数学处理得到：

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



柯诺瓦洛夫规则
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T \approx \frac{y_A - x_A}{y_A (1 - y_A)}$$

(1) 柯诺瓦洛夫第一规则

如果
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T = 0$$

即在总压-组成图($p-x$ 图)上，相当于曲线的最高或最低点。

这时 $y_A = x_A$ ，即气液两相组成相同（是恒沸混合物），这称为柯诺瓦洛夫第一规则。



柯诺瓦洛夫规则

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

(2) 柯诺瓦洛夫第二规则

若 $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T > 0$ 则 $(y_A - x_A) > 0$

也就是气相中A组分的摩尔分数增加使总蒸气压也增加，则气相中的A浓度大于液相中的A浓度。

同理，若 $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T < 0$ 则 $(y_A - x_A) < 0$

也就是气相中A组分的摩尔分数增加使总蒸气压下降，则气相中的A浓度小于液相中的A浓度。



§ 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

非理想稀溶液

双液系中活度因子之间的关系

*活度和活度因子的求法



§ 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

对于理想的液态混合物，任一组分B的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad \frac{p_B}{p_B^*} = x_B$$

对于非理想的液态混合物，Lewis提出了活度的概念

将Raoult定律应修正为：
$$\frac{p_B}{p_B^*} = \gamma_{x,B} x_B$$

则化学势表示式为：

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



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

如定义： $a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B$ $\lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_{x,B} = \lim_{x_B \rightarrow 1} \left(\frac{a_{x,B}}{x_B} \right) = 1$

$a_{x,B}$ 称为用摩尔分数表示的相对活度，简称活度，是量纲一的量。

$\gamma_{x,B}$ 称为活度因子（activity factor），表示实际混合物中，B组分的摩尔分数与理想混合物的偏差，也是量纲一的量。

于是，化学势的表示式为：

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



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

$\mu_B^*(T, p)$ 是在 T, p 时，当 $x_B = 1, \gamma_{x,B} = 1, a_{x,B} = 1$ 那个状态的化学势。

这个状态实际上是存在的，那就是纯组分B。



非理想稀溶液

非理想稀溶液中组分B的化学势表示式，由于浓度的表示式不同，化学势表示式也略有差异。

(1)浓度用摩尔分数 x_B 表示

当气-液平衡时

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

稀溶液中溶质服从Henry定律

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

非理想稀溶液中

$$p_B = k_{x,B} \gamma_{x,B} x_B = k_{x,B} a_{x,B}$$

$\gamma_{x,B}$ 是溶质浓度用摩尔分数表示的活度因子



非理想稀溶液

(1) 浓度用摩尔分数 x_B 表示

$$p_B = k_{x,B} \gamma_{x,B} x_B = k_{x,B} a_{x,B}$$

代入化学势的表示式

$$\begin{aligned} \mu_{B(l)} &= \mu_{B(g)} = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) \\ &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{k_{x,B}}{p^\ominus} \right) + RT \ln a_{x,B} \\ &= \mu_{x,B}^*(T, p) + RT \ln a_{x,B} \end{aligned}$$

$\mu_B^*(T, p)$ 是在 T, p 时，当 $x_B = 1, \gamma_{x,B} = 1, a_{x,B} = 1$ 那个假想状态的化学势。因为在 x_B 从 0 — 1 的范围内不可能始终服从 Henry 定律，这个状态实际上不存在，但不影响 $\Delta\mu$ 的计算。



非理想稀溶液

(2) 浓度用质量摩尔浓度 m_B 表示

$$\begin{aligned}
 \mu_{B(l)} &= \mu_{B(g)} = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) \\
 &= \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \left(\frac{k_{m,B} m_B}{p^\ominus} \right) \\
 &= \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \left(\frac{k_{m,B} m^\ominus}{p^\ominus} \right) + RT \ln \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right) \\
 &= \mu_{m,B}(T, p) + RT \ln \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right) \quad m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

$\mu_{m,B}^\square(T, p)$ 是 T, p 时，当 $m_B = m^\ominus$ 时仍服从

Henry定律那个假想状态的化学势。



非理想稀溶液

(2) 浓度用质量摩尔浓度 m_B 表示

若溶质浓度与Henry定律发生偏差，则校正为

$$p_B = k_{m,B} \gamma_{m,B} m_B$$

$$\mu_B = \mu_{m,B}(T, p) + RT \ln \left(\frac{\gamma_{m,B} m_B}{m^\ominus} \right)$$

令：
$$a_{m,B} = \frac{\gamma_{m,B} m_B}{m^\ominus} \quad \text{且} \quad \lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_{m,B} = 1$$

$$\mu_B = \mu_{m,B}(T, p) + RT \ln a_{m,B}$$



非理想稀溶液

(3) 浓度用物质的量浓度 c_B 表示

若溶质浓度与Henry定律发生偏差，则校正为

$$p_B = k_{c,B} \gamma_{c,B} c_B$$

$$\mu_B = \mu_{c,B}^{\Delta}(T, p) + RT \ln \left(\frac{\gamma_{c,B} c_B}{c^{\ominus}} \right)$$

令：
$$a_{c,B} = \frac{\gamma_{c,B} c_B}{c^{\ominus}} \quad \text{且} \quad \lim_{c_B \rightarrow 0} \gamma_{c,B} = 1$$

$$\mu_B = \mu_{c,B}^{\Delta}(T, p) + RT \ln a_{c,B}$$

显然 $\mu_B^*(T, p) \neq \mu_B^{\square}(T, p) \neq \mu_B^{\Delta}(T, p)$ ，但B物

质的化学势 μ_B 是相同的，只有一个数值。



双液系中活度因子之间的关系

根据Gibbs-Duhem公式

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad \text{或} \quad x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

任一组分化学势为 $\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_B$

在定温下 $\mu_B^\ominus(T)$ 为常数，则

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

代入 $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$

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

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

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



双液系中活度因子之间的关系

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

这说明了双液系中活度因子之间是有关系的

对上式进行定积分，

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

得
$$\ln\gamma_1 = - \int_{\gamma_2(x_2 \rightarrow 0)}^{\gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d\ln\gamma_2$$

可以用图解积分法求 γ_1



* § 4.12 渗透因子和超额函数

溶液中溶剂占多数，如果也用活度因子 γ_A 来表示，偏差不明显，所以Bjerrum建议用渗透因子 ϕ 来表示溶剂的非理想程度。

渗透因子的定义

$$\mu_A = \mu_A^* + \phi RT \ln x_A \quad x_A \rightarrow 1 \quad \phi \rightarrow 1$$

与化学势公式比较 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \gamma_{x,A}$

$$\ln(x_A \gamma_{x,A}) = \phi \ln x_A \quad \ln \gamma_{x,A} = (\phi - 1) \ln x_A$$

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



* § 4.12 渗透因子和超额函数

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

例如，298 K时， $x_A = 0.9328$ 的KCl水溶液中，

$a(\text{H}_2\text{O}) = 0.9364$ ， $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1.004$ ，这数值很不显著

而 $\varphi = 0.994$ ，就显著地看出溶剂水的非理想程度

渗透因子也可定义为

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



超额函数 (excess function)

用活度因子表示溶质的非理想程度

用渗透因子可以较显著地表示溶剂的非理想程度

用超额函数较方便地表示整个溶液的非理想程度

将组分1和组分2以物质的量 n_1 和 n_2 混合，若溶液是理想的，则：

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} G < 0, \quad \Delta_{\text{mix}} S > 0$$



如果溶液是非理想的，则变化值都不为零，但热力学函数之间的基本关系仍然存在。

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

实际混合时

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G^{\text{re}} &= G_{\text{混合后}} - G_{\text{混合前}} = (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2) - (n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*) \\ &= n_1 RT \ln a_1 + n_2 RT \ln a_2 \\ &= n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 + n_1 RT \ln \gamma_1 + n_2 RT \ln \gamma_2 \\ &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln x_{\text{B}} + \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}} \end{aligned}$$

第一项是形成理想的混合物，第二项是非理想混合时才有的



(1) 超额Gibbs自由能 G^E

$$G^E \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_{\text{mix}} G_{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} G_{\text{id}}$$

超额Gibbs自由能表示实际混合过程中的 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{re}}$ 与理想混合时 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{id}}$ 的差值。

$$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{re}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln x_{\text{B}} + \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}}$$

$$G^E = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}}$$

当 $G^E > 0$ ，表示系统对理想情况发生正偏差；

当 $G^E < 0$ ，则发生负偏差。



(2) 超额体积 V^E

$$V^E = \Delta_{\text{mix}} V_{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} V_{\text{id}}$$

$$= \Delta_{\text{mix}} V_{\text{re}} \quad (\text{因为 } \Delta_{\text{mix}} V_{\text{id}} = 0)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}}\right)\right]_T$$

$$= RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial p}\right)_T$$

显然 $\Delta_{\text{mix}} V_{\text{re}} \neq 0$



(3) 超额焓 H^E

$$\begin{aligned} H^E &= \Delta_{\text{mix}} H_{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} H_{\text{id}} \\ &= \Delta_{\text{mix}} H_{\text{re}} \quad (\text{因为 } \Delta_{\text{mix}} H_{\text{id}} = 0) \end{aligned}$$

根据Gibbs-Helmholtz方程

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T} \right]_p &= -\frac{\Delta H}{T^2} \\ H^E &= -T^2 \left[\frac{\partial(\frac{G^E}{T})}{\partial T} \right]_p = -RT^2 \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$



(4) 超额熵 S^E

$$S^E = \Delta_{\text{mix}} S_{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} S_{\text{id}}$$

因为 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

$$S^E = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p = -\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}}\right)_p\right]$$

$$= -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln \gamma_{\text{B}} - RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial T}\right)_p$$



根据热力学函数间的关系：

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

当 $H^E \gg TS^E$

或 $S^E = 0$

得：
$$G^E = H^E$$

这时溶液的非理想性完全由混合热效应引起，
这种非理想溶液称为正规溶液。



在正规溶液中， $S^E = 0$

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

又因为 $S^E = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p$ 所以 $\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial n_B \partial T}\right)_p = 0$

因为 $\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_B}\right)_p = \mu_B^E = RT \ln \gamma_B$

μ_B^E 称为超额化学势 从而得

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



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

$$RT \ln \gamma_B = \text{常数}$$

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

正规溶液中，各组分活度因子的对数与 T 成反比



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

如果 $TS^E \gg H^E$

或 $H^E = 0$

则 $G^E = -TS^E$

这种溶液的非理想性完全是由混合熵效应引起的，所以称为无热溶液。



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

根据Gibbs-Helmholtz方程

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

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

所以在无热溶液中，各组分的活度因子均与 T 无关。



§ 4.13 分配定律—— 溶质在两互不相溶液相中的分配

“在定温、定压下，若一个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，该物质在两相中浓度之比有定值”，这称为分配定律。

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 c_B^α 和 c_B^β 分别为溶质B在两个互不相溶的溶剂 α, β 中的浓度， K 称为分配系数（distribution coefficient）。



影响 K 值的因素有温度、压力、溶质及两种溶剂的性质等。在溶液浓度不太大时能很好地与实验结果相符。

这个经验定律可以从热力学得到证明。定温定压下，达到平衡时，溶质 B 在 α, β 两相中的化学势相等，即：

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

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

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



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

当溶液浓度不大时，活度比可用浓度比代替，就得到分配定律的经验式。

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

如果溶质在任一溶剂中有缔合或离解现象，则分配定律只能适用于在溶剂中分子形态相同的部分



分配定律的应用：

(1) 可以计算萃取的效率问题。例如，使某一定量溶液中溶质降到某一程度，需用一定体积的萃取剂萃取多少次才能达到。

(2) 可以证明，当萃取剂数量有限时，分若干次萃取的效率要比一次萃取的高。