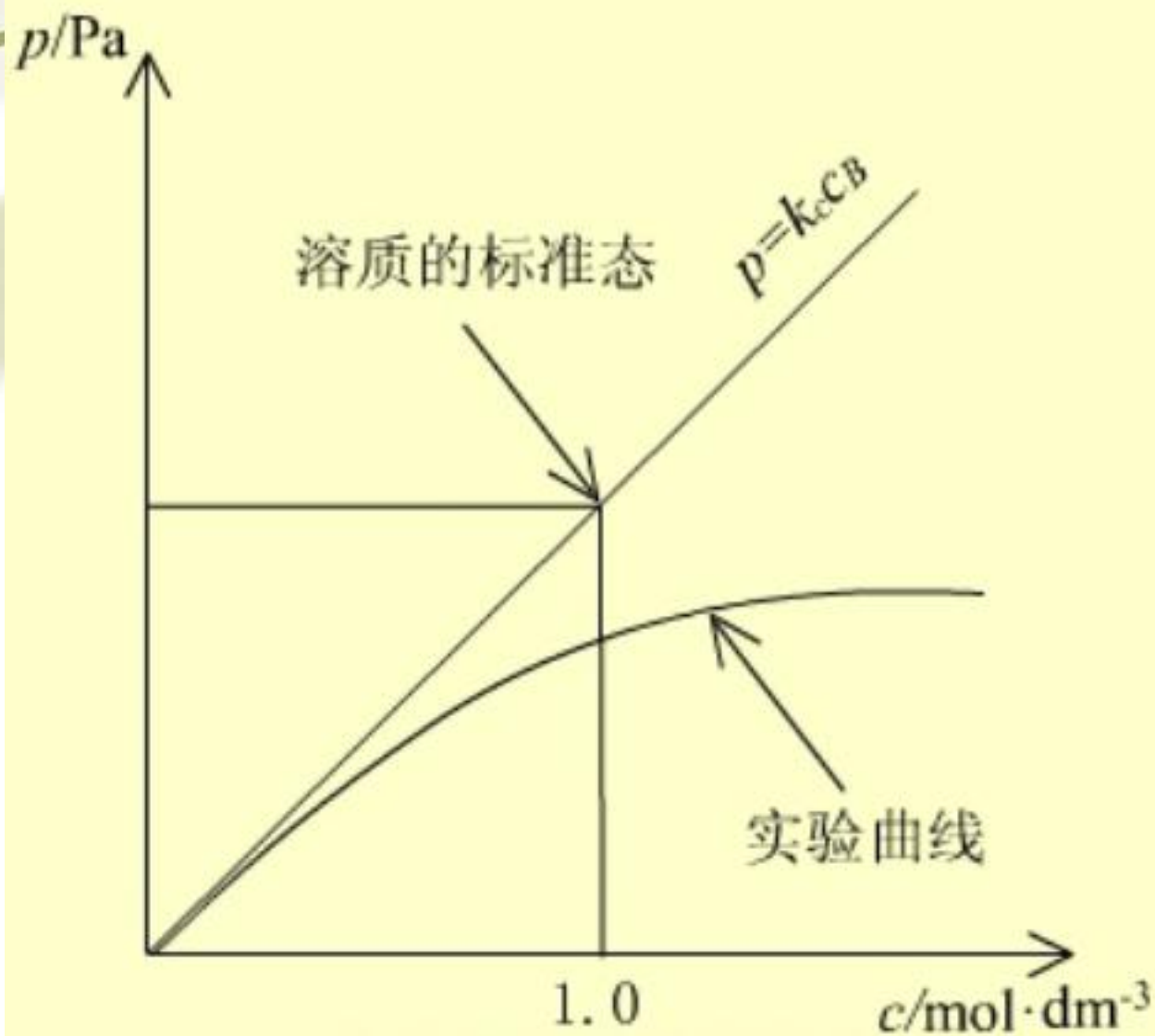




溶液中溶质的标准态
(浓度为 c)

例： 苯(A)和甲苯(B)的混合物可看作理想混合物。
20℃时它们的饱和蒸气压分别为9.96kPa和2.97kPa。试
计算：(1) $x_A=0.200$ 时，混合物中苯和甲苯的分压和蒸
气总压；(2) 当蒸气的 $y_A=0.200$ 时，液相的 x_A 和蒸气总压。

解：

拉
乌
尔
定
律

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) = p y_A$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A) = p y_B$$

分
压
的
定
义


$$p = p_A + p_B$$

$$(1) \quad p_A = p_A^* x_A = 9.96 \text{ kPa} \times 0.200 = 1.99 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A)$$

$$= 2.97 \text{ kPa} \times (1 - 0.200) = 2.38 \text{ kPa}$$

$$p = p_A + p_B = 1.99 \text{ kPa} + 2.38 \text{ kPa} = 4.37 \text{ kPa}$$

$$(2) \quad y_A = p_A / p = p_A^* x_A / (p_A^* x_A + p_B^* x_B)$$

$$y_A = 0.200 = 9.96 x_A / [9.96 x_A + 2.97(1 - x_A)]$$

$$x_A = 0.0694$$

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

$$= [9.96 \times 0.0694 + 2.97 \times (1 - 0.0694)] \text{ kPa} = 3.46 \text{ kPa}$$

3.溶质化学势表示式的应用举例—分配定律

Nernst分配定律：若溶质B同时溶解在两个共存的不互溶的液体中，所形成的均为稀溶液时，达平衡后，溶质B在两液相中的浓度之比为一常数。

若以 μ^α 与 μ^β 分别代表溶质在两相中的化学势，据相平衡条件

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

对稀溶液有：

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B^\theta(\alpha) + RT \ln \frac{c(\alpha)}{c^\theta} \quad \mu_B(\beta) = \mu_B^\theta(\beta) + RT \ln \frac{c_B(\beta)}{c^\theta}$$

$$\mu_B^\theta(\alpha) + RT \ln \frac{c_B(\alpha)}{c^\theta} = \mu_B^\theta(\beta) + RT \ln \frac{c_B(\beta)}{c^\theta}$$

$$\ln \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = \left[\mu_B^\theta(\beta) - \mu_B^\theta(\alpha) \right] \frac{1}{RT}$$

在T一定时， μ^θ 为常数

$$K_c = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = \text{常数}$$

$$K_c = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = \text{常数}$$

应用上式除要求B在两相中浓度很小外，还要求B在两相中分子形态必须相同。

上节课主要内容

1. 拉乌尔定律 (Raoult) 与亨利定律 (Henry)

$$p_A = p_A^* x_A$$

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

2. 理想液态混合物:

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

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\theta + RT \ln x_B + \int_{p^\theta}^p V_m^* dp$$

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

3. 理想液态混合物的混合性质

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0 ; \Delta_{\text{mix}} H = 0 ; \Delta_{\text{mix}} S > 0 ; \Delta_{\text{mix}} G < 0$$

4. 理想稀溶液

(1) 溶剂的化学势

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\theta + RT \ln x_A$$

(2) 溶质的化学势

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{x,B(\text{溶质})}^\theta + RT \ln x_B$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{b,B(\text{溶质})}^\theta + RT \ln \frac{b_B}{b^\theta}$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{c,B(\text{溶质})}^\theta + RT \ln \frac{c_B}{c^\theta}$$

3.溶质化学势表示式的应用举例—分配定律

Nernst分配定律：若溶质B同时溶解在两个共存的不互溶的液体中，所形成的均为稀溶液时，达平衡后，溶质B在两液相中的浓度之比为一常数。

若以 μ^α 与 μ^β 分别代表溶质在两相中的化学势，据平衡条件

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

对稀溶液有：

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B^\theta(\alpha) + RT \ln \frac{c(\alpha)}{c^\theta} \quad \mu_B(\beta) = \mu_B^\theta(\beta) + RT \ln \frac{c_B(\beta)}{c^\theta}$$

$$\mu_B^\theta(\alpha) + RT \ln \frac{c_B(\alpha)}{c^\theta} = \mu_B^\theta(\beta) + RT \ln \frac{c_B(\beta)}{c^\theta}$$

$$\ln \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = \left[\mu_B^\theta(\beta) - \mu_B^\theta(\alpha) \right] \frac{1}{RT}$$

在T一定时， μ^θ 为常数

$$K_c = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = \text{常数}$$

$$K_c = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = \text{常数}$$

应用上式除要求B在两相中浓度很小外，还要求B在两相中分子形态必须相同。

§ 4.7 稀溶液的依数性

(*colligative properties*)

稀溶液的依数性：含有非挥发性溶质的稀溶液蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降及渗透压只决定于溶质的数量，而与溶质的本性无关

蒸气压降低： $\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$

沸点升高： $\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B$

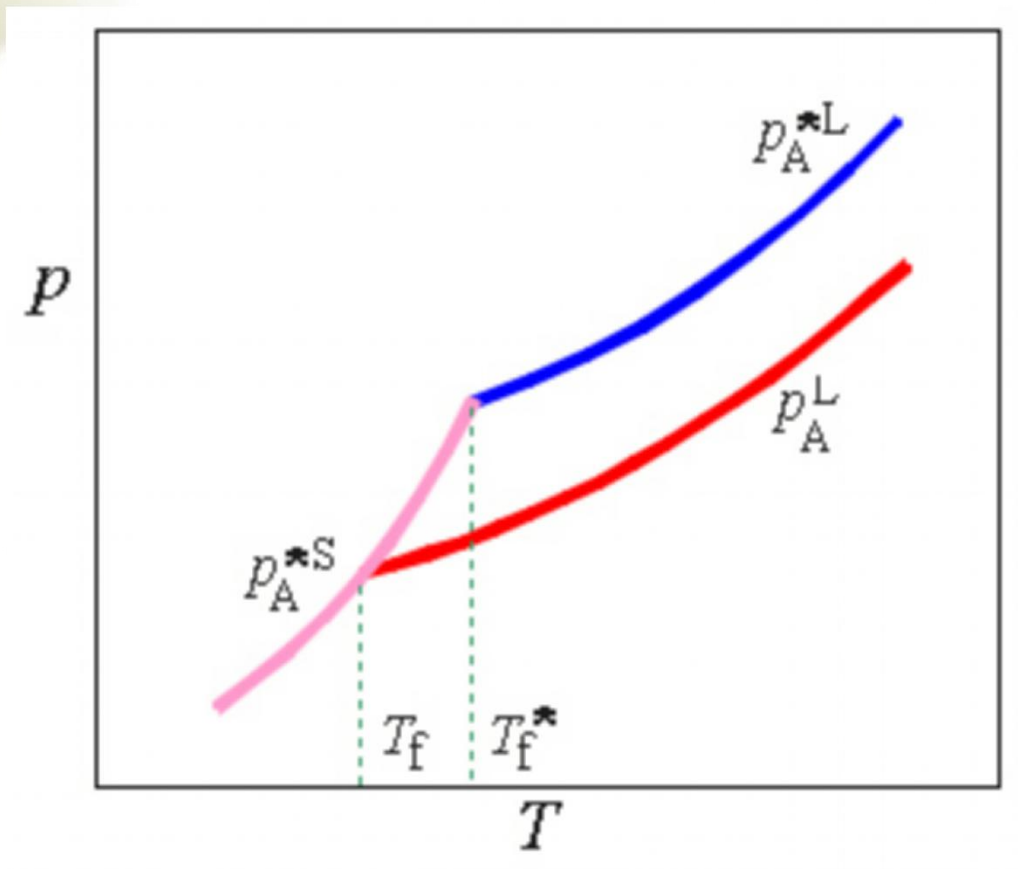
凝固点下降： $\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$

渗透压： $\Pi = c_B RT$

1. 蒸气压下降 $p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) = p_A^* - p_A^* x_B$

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$$

2. 凝固点下降



溶液与固体纯溶剂 A 成相平衡

$$\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)} \quad x_A + dx_A, T + dT \quad \text{达新的平衡}$$

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

$$\text{则} \quad d\mu_{A(s)}^* = d\mu_{A(l)}$$

$$\mu_{A(s)}^* = f(T, p) \quad d\mu_{A(s)}^* = \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}^*}{\partial T} \right)_p dT = -S_{m,A(s)}^* dT$$

$$\mu_{A(l)} = f(T, p, x) \quad \mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$$

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

$$= -S_{A(l)} dT + RT \frac{dx_A}{x_A}$$

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

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

$$H_{A(l)} \approx H_{A(l)}^* \quad d \ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{RT^2} dT$$

$$\int_1^{x_A} d \ln x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{RT^2} dT$$

对上式积分 ($x_A : 1 \rightarrow x_A \quad T : T_f^* \rightarrow T_f$)

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

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

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{1}{2}x_B^2 - \frac{1}{3}x_B^3 - \dots$$

x_B 很小时 $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$

$$x_B = \frac{b_B}{1/M_A + b_B} \approx M_A b_B$$

$$T_f T_f^* \approx (T_f^*)^2$$

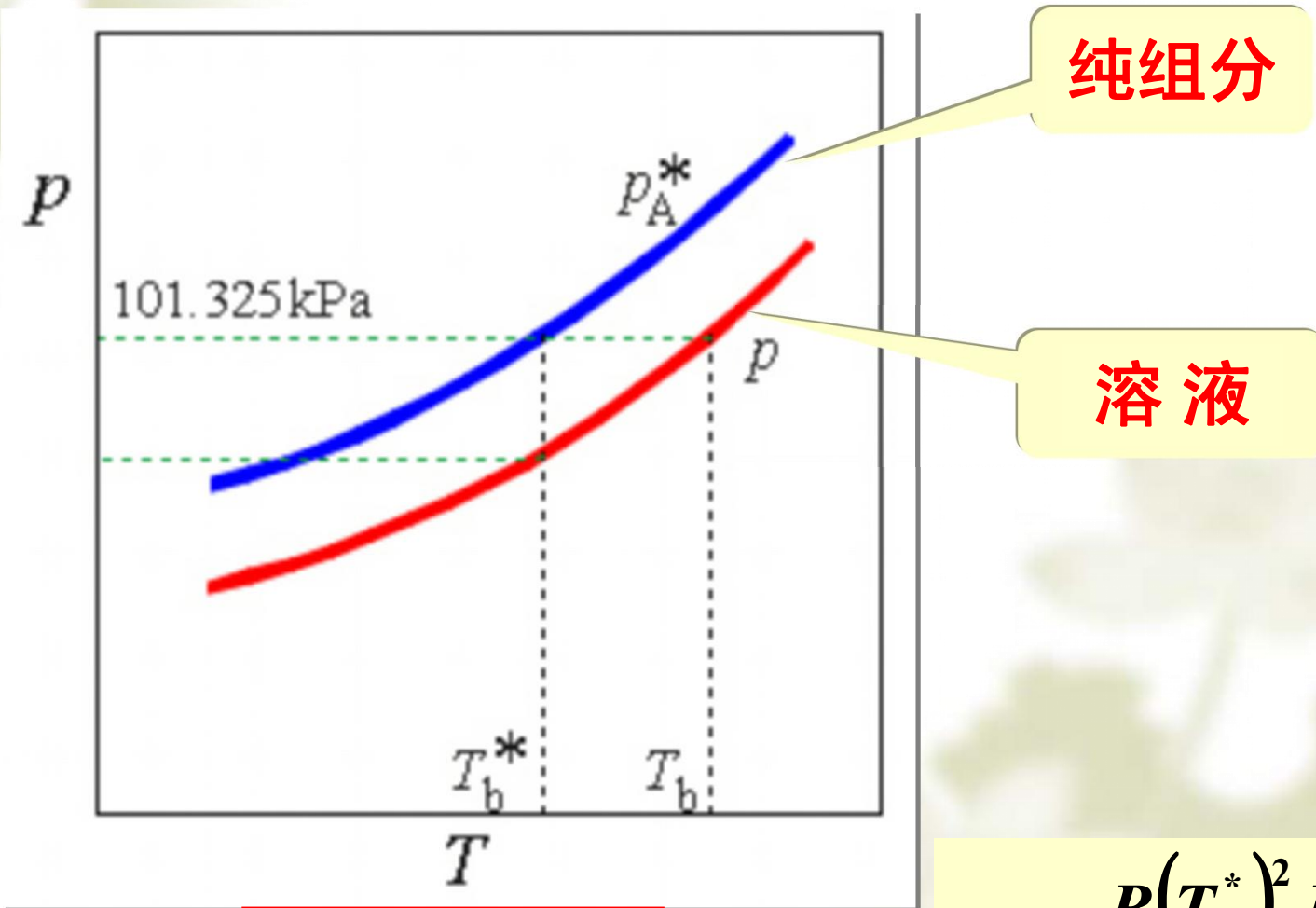
$$\Delta_{fus} H_{m,A}^* \approx \Delta_{fus} H_{m,A}^\theta$$

$$T_f^* - T_f = \left[\frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}^*} \right] b_B = K_f b_B$$

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

K_f —凝固点下降常数，仅与溶剂的性质有关

3. 沸点升高 (溶质不挥发)



$$\Delta T_b = K_b b_B$$

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

4. 渗透压

纯A时： $\mu_{A,l}^* = \mu_{A,g}^* = \mu_A^\theta + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\theta}$

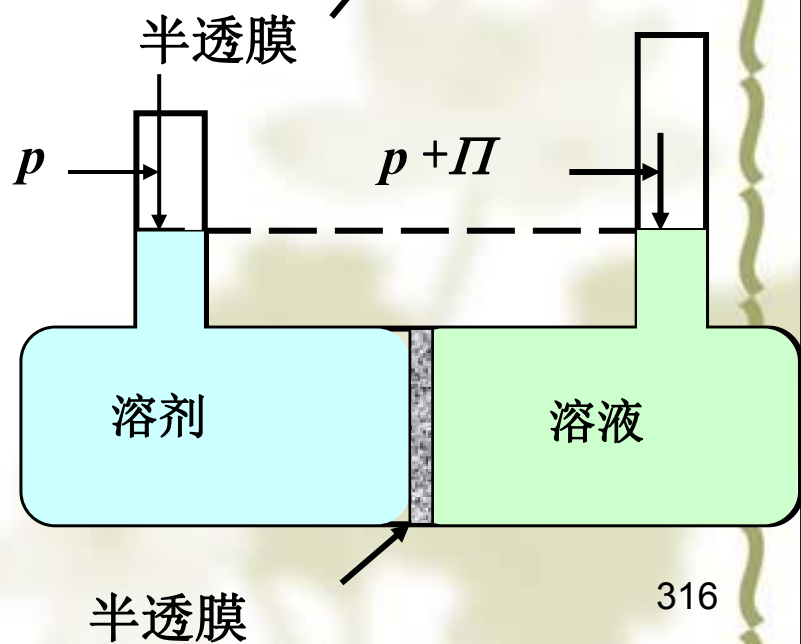
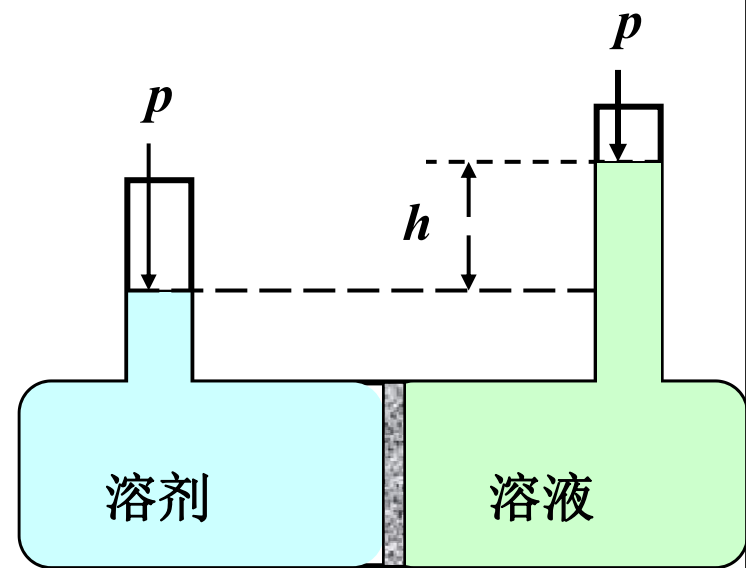
在溶液中： $\mu_{A,l} = \mu_{A,g} = \mu_A^\theta + RT \ln \frac{p_A}{p^\theta}$

$$\because p_A^* > p_A \quad \therefore \mu_A^* > \mu_A$$

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V}$$

$$\Pi = c_B RT$$

反渗透



- ❖ 例4. 7. 2: 在30℃时 $b=0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液,
- ❖ 沸点升高0. 052 ℃;
- ❖ 凝固点下降0. 186℃,
- ❖ 渗透压为252kPa.
- ❖ 各依数性中以渗透压最为灵敏
- ❖ 所以科学工作者常用测定渗透压的方法来求大分子的摩尔质量

上节课主要内容

1. 分配定律

$$K_c = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = \text{常数}$$

2. 稀溶液的依数性

蒸气压降低:

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$$

沸点升高:

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

凝固点下降:

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$$

渗透压:

$$\Pi = c_B RT$$

§ 4.8 逸度与逸度因子

理想气体混合物

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

真实气体混合物

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} + \int_0^p \left(V_B - \frac{RT}{p} \right) dp$$

1. 逸度及逸度因子

气体的逸度是满足下列方程的物理量，它具有压力的单位

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{\tilde{p}_B}{p^\theta}$$

$$\therefore RT \ln \frac{\tilde{p}_B}{p^\theta} = RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} + \int_0^p \left(V_B - \frac{RT}{p} \right) dp$$

$$\therefore RT \ln \frac{\tilde{p}_B}{p_B} = \int_0^p \left(V_B - \frac{RT}{p} \right) dp$$

定义：

$$\tilde{p}_B = p_B \cdot \exp \int_0^p \left(\frac{V_B}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

对于纯气体

$$\tilde{p}^* = p \cdot \exp \int_0^p \left(\frac{V_m^*}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

对于理想气体积分项为0

$$\tilde{p}_B = p_B$$