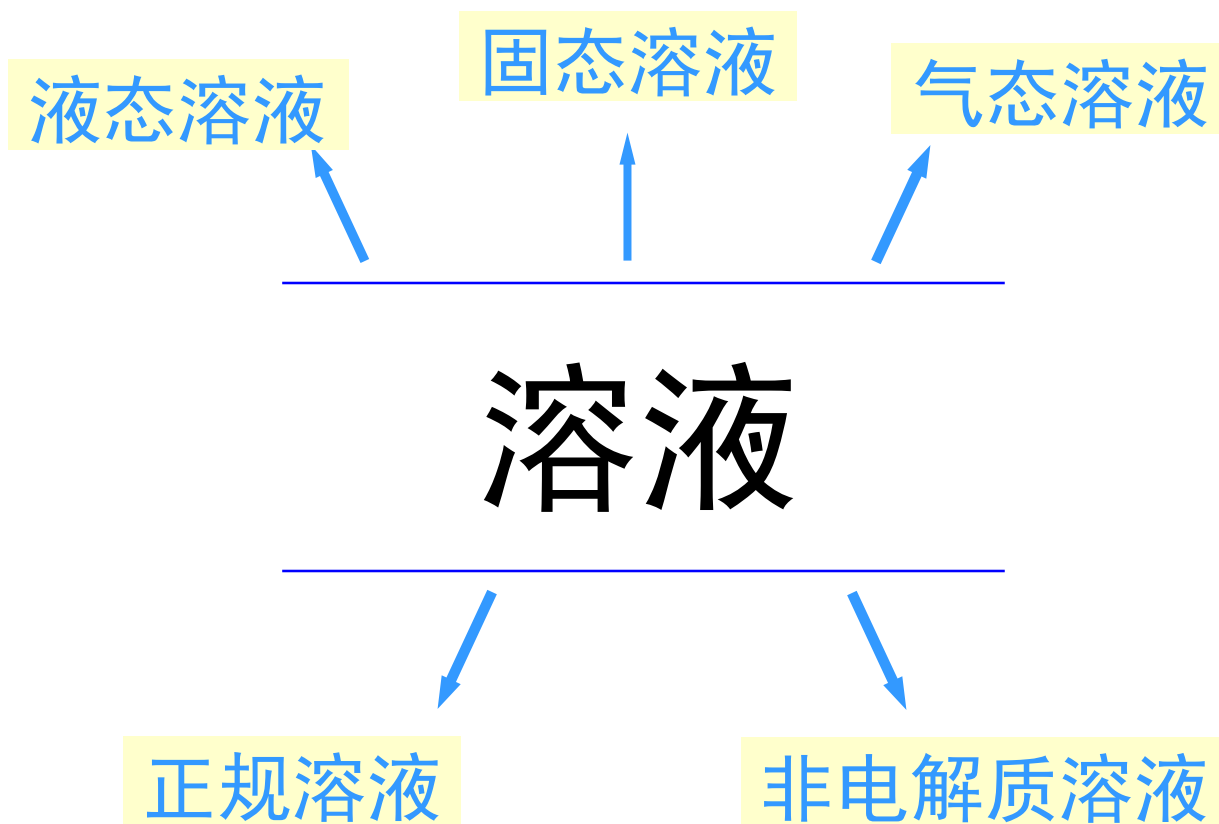




# 第四章 多组分体系热力学





# 第四章 多组分体系热力学

4.1 引言

4.2 溶液组成的表示法

4.3 偏摩尔性质

4.3 化学势

4.4 稀溶液的气液平衡

4.5 理想稀溶液

4.6 稀溶液的依数性

4.7 理想溶液

4.8 非理想溶液

4.9 溶液中的化学平衡



# 本章重点难点

- (1) 掌握偏摩尔量和化学势的概念，理解并熟练应用化学势相等的相平衡条件。
- (2) 掌握稀溶液的性质，熟练运用拉乌尔定律和亨利定律，学会计算稀溶液各组分的化学势，了解稀溶液的依数性的应用。
- (3) 掌握理想溶液的定义和基本性质。
- (4) 理解活度、活度系数的概念，掌握试剂溶液中组分的活度和活度系数的计算方法。



# 引言

前几章的研究对象：**封闭体系**，**单相组成不变**的体系简单物理变化，纯物质相变或气相、纯凝聚相参加的化学反应。

$$dU = TdS - pdV \quad U = U(S, V)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad H = H(S, p)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad A = A(T, V)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad G = G(T, p)$$

**适用条件：****组成恒定**的封闭体系中不做非体积功的过程

**多组分组成可变体系？ 引入化学势的概念**



# 引言

均相纯物质

$$dU = TdS - pdV$$



组成可变的多组分系统

主要内容

热力学**普遍规律**对多组分系统的扩展：化学势、相律

具有实用意义的**物质特性**：逸度、活度、混合热性质



# 引言

## 溶液 (solution)

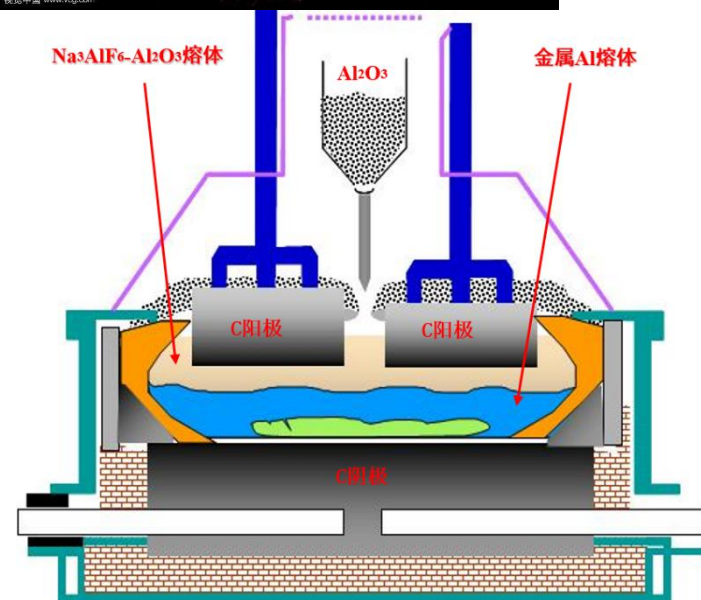
广义地说，两种或两种以上物质彼此以分子或离子状态**均匀混合**所形成的体系称为**溶液**。

溶液以物态可分为**气态溶液**、**固态溶液**和**液态溶液**。根据溶液中溶质的导电性又可分为**电解质溶液**和**非电解质溶液**。

本章主要讨论液态的**非电解质溶液**。



# 引言





# 引言

## 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。

如果都是液态，则把含量多的一种称为溶剂，含量少的称为溶质。





# 引言

## 溶液浓度的表示方法

在液态的非电解质溶液中，溶质B的浓度表示法主要有如下四种：

1. 物质的量分数

2. 质量摩尔浓度

3. 物质的量浓度

4. 质量分数



# 引言

## 1. 摩尔分数 $x_B$

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{n(\text{总})}$$

溶质B的物质的量与溶液中总的物质的量之比称为溶质B的物质的量分数，又称为物质的量分数，单位为1。



# 引言

## 2. 质量摩尔浓度 $m_B$

$$m_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m_A}$$

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，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。



# 引言

## 3.物质的量浓度 $c_B$

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

溶质B的物质的量与溶液体积 $V$ 的比值称为溶质B的物质的量浓度，或称为溶质B的浓度，单位是  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，但常用单位是  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。



# 引言

## 4. 质量分数 $w_B$

$$w_B = \frac{m_B}{m(\text{总})}$$

溶质B的质量与溶液总质量之比称为溶质B的质量分数，单位为1。



## 4.1 偏摩尔性质

4.1.1 单组分体系的摩尔热力学函数值

4.1.2 多组分体系的偏摩尔热力学函数值

4.1.3 偏摩尔量的集合公式

4.1.4 Gibbs-Duhem公式



## 4.1.1 单组分体系的摩尔热力学函数值

体系的状态函数中  $V$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $G$  等是**广度性质**，与物质的量有关。设由物质B组成的单组分体系的物质的量为  $n_B$ ，则各摩尔热力学函数值的定义式分别为：

摩尔体积 (molar volume)

$$V_{m,B}^* = \frac{V}{n_B}$$

摩尔热力学能 (molar thermodynamic energy)

$$U_{m,B}^* = \frac{U}{n_B}$$



## 4. 1. 1 单组分体系的摩尔热力学函数值

摩尔焓 (molar enthalpy)

$$H_{m,B}^* = \frac{H}{n_B}$$

摩尔熵 (molar entropy)

$$S_{m,B}^* = \frac{S}{n_B}$$

摩尔Helmholz自由能 (molar Helmholtz free energy)

$$A_{m,B}^* = \frac{A}{n_B}$$

摩尔Gibbs 自由能 (molar Gibbs free energy)

$$G_{m,B}^* = \frac{G}{n_B}$$

这些摩尔热力学函数值都是**强度性质**。





## 4. 1. 2多组分体系的偏摩尔热力学函数值

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, 形成**溶液**, 其**热力学性质不等于各组分性质的简单加和**。

$$V \neq 1 \text{ mol} \times V_{m,B}^* + 1 \text{ mol} \times V_{m,C}^*$$

**描述单组分体系的状态只需两个变量—— T、P或T、V ;**  
**描述多组分体系的状态除了确定温度压力外 , 还要考虑物质的数量—— T、P、n。**



## 4. 1. 2多组分体系的偏摩尔热力学函数值

例如：C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(B)和H<sub>2</sub>O(A)混合时的体积变化

w <sub>B</sub> %	V <sub>A</sub> <sup>*</sup> /cm <sup>3</sup>	V <sub>B</sub> <sup>*</sup> /cm <sup>3</sup>	(V <sub>A</sub> <sup>*</sup> +V <sub>B</sub> <sup>*</sup> )/cm <sup>3</sup>	V/cm <sup>3</sup>
40	50.68	60.24	110.92	106.93
60	76.02	40.16	116.18	112.22
80	101.36	20.08	121.44	118.56
	100 .00	100.00	200.00	192.00
	50.00	150.00	200.00	193.00
	150.00	50.00	200.00	195.00

$$V \neq n_A V_{m,A}^* + n_B V_{m,B}^*$$



## 4. 1. 2多组分体系的偏摩尔热力学函数值

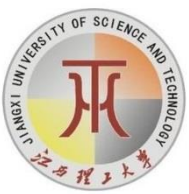
在多组分体系中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成体系各组分的物质的量有关。设 $Z$ 代表 $V, U, H, S, A, G$ 等广度性质，则对多组分体系

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

对状态函数 $Z$ 求全微分：

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

偏摩尔量



## 4. 1. 2多组分体系的偏摩尔热力学函数值

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（partial molar quantity）。

注意：下标表示恒T、恒p，且除组分B本身外，其它所有组分均保持不变。

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_{B=1}^k Z_B dn_B$$



## 4. 1. 2多组分体系的偏摩尔热力学函数值

$$V_B = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \quad U_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c}$$

$$H_B = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \quad G_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c}$$

$$A_B = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \quad S_B = \left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c}$$



## 4. 1. 2多组分体系的偏摩尔热力学函数值

### 使用偏摩尔量时应注意：

- 1.偏摩尔量的物理意义是：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条件下，改变 $dn_B$ 所引起广度性质 $Z$ 的变化值，或在等温、等压条件下，在无限大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。
- 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.任何偏摩尔量本身都是 $T$ ， $p$ 和组成的函数。



## 4. 1. 3 偏摩尔量的集合公式

设一个均相体系由1、2、 $\cdots$ 、 $k$ 个组分组成，则体系任一容量性质 $Z$ 应是 $T$ ， $p$ 及各组分物质的量的函数，即：

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

在等温、等压条件下：

$$\begin{aligned} dZ &= \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \cdots, n_k} dn_1 + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, n_3, \cdots, n_k} dn_2 \\ &\quad + \cdots + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, \cdots, n_{k-1}} dn_k \\ &= \sum_{B=1}^k \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} dn_B \end{aligned}$$



## 4.1.3 偏摩尔量的集合公式

按偏摩尔量定义,

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

则

$$\begin{aligned} dZ &= Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k \\ &= \sum_{B=1}^k Z_B dn_B \end{aligned}$$

在保持偏摩尔量不变的情况下, 对上式积分

$$Z = Z_1 \int_0^{n_1} dn_1 + Z_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \cdots + Z_k \int_0^{n_k} dn_k$$





## 4.1.3 偏摩尔量的集合公式

$$Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$$

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

这就是偏摩尔量的集合公式，说明体系的总的容量性质等于各组分偏摩尔量的加和。

——偏摩尔量具有加和性

例如：体系只有两个组分，其物质的量和偏摩尔体积分别为  $n_1, V_1$  和  $n_2, V_2$ ，则体系的总体积为：

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$



## 4. 1. 3 偏摩尔量的集合公式

写成一般式有：

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

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

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

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

$$\begin{aligned} G &= \sum_B n_B G_B & G_B &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \\ &= \sum_B n_B \mu_B & &= \mu_B \end{aligned}$$



## 4. 1. 4 Gibbs-Duhem方程

### —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。

根据集合公式

$$Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$$

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、等压下某均相体系任一容量性质的全微分为：

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



## 4.1.4 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，表现为互为盈亏的关系。对于一个含有 **n** 个组分的均相体系，只有 **n-1** 个偏摩尔量是独立的。某一偏摩尔量的变化可从其它偏摩尔量的变化中求得。



# 同一组分的各种偏摩尔量之间的关系

在多元体系中的热力学公式与组成恒定的体系具有完全相同的形式，所不同的只是用偏摩尔量代替相应的摩尔量而已。

## (1) 定义式关系

$$H_B = U_B + pV_B$$

$$A_B = U_B - TS_B$$

$$G_B = H_B - TS_B$$

$$= U_B + pV_B - TS_B$$

$$= A_B + pV_B$$



# 同一组分的各种偏摩尔量之间的关系

## (2) 对应系数关系

$$\left( \frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_{p, n_B} = -S_B; \quad \left( \frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_{T, n_B} = V_B; \dots\dots$$

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



## 4.2 化学势

### 4.2.1 化学势的定义

### 4.2.2 多组分体系中的基本公式

### 4.2.3 化学势在相平衡中的应用

### 4.2.4 理想气体各组分的化学势



## 4. 2. 1 化学势的定义

广义定义：

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

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





## 4.2.1 化学势的定义

狭义定义：

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

保持温度、压力和除B以外的其它组分不变，体系的Gibbs自由能随  $n_B$  的变化率称为化学势，所以化学势就是偏摩尔Gibbs自由能。

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。



## 4.2.2 多组分体系中的基本公式

在多组分体系中，热力学函数的值不仅与其特征变量有关，还与组成体系的各组分的物质的量有关。

例如：热力学能  $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$

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

即：□ 
$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

同理：

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$
$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$



## 4. 2. 3 化学势在相平衡中的应用

设系统中有 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相，恒温恒压下，设有 $dn_i$ 的 $i$ 组分从 $\alpha$ 相转移到 $\beta$ 相，则：

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$\alpha$ 相所失等于 $\beta$ 相所得，即：

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$$

若 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相两相达到平衡，则：

$$dG = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

$$dn_i^\alpha \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$



## 4.2.3 化学势在相平衡中的应用

若恒温恒压下， $dn_i$ 的  $i$  组分从 $\alpha$ 相转移到 $\beta$ 相的过程是自发的，则：

$$dG = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha < 0$$

$$dn_i^\alpha < 0 \quad \rightarrow \quad \mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

若是从 $\beta$ 相转移到 $\alpha$ 相，则：

$$dn_i^\alpha > 0 \quad \rightarrow \quad \mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$$

因此，自发变化的方向是物质  $i$  从化学势较大的相向化学势较小的相转移，直至达到平衡。



## 4.2.3 化学势在相平衡中的应用

多相系统相平衡的**必要条件**：

系统各相温度和压力都相等，且各组分在各相的化学势都相等。

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \cdots = \mu_B^\varphi$$



为什么是必要条件？



## 4.2.4 理想气体的化学势

只有一种理想气体，则有

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p}$$

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

$$(dG = -SdT + Vdp)$$

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

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

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



## 4. 2. 4 理想气体的化学势

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

这是理想气体化学势的表达式。化学势是 $T$ ,  $p$ 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, 这个状态就是**气体的标准态**。



# 理想气体混合物中各组分的化学势

由于理想气体忽略分子间相互作用力，各组分相互独立，和单独存在时性质相同。气体混合物中某一种气体B的化学势

$$\mu_{\text{B}}(T, p) = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T, P^{\ominus}) + RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}}$$

这个式子也可看作理想气体混合物的定义。





## 4. 3 稀溶液的气液平衡

4. 3. 1 拉乌尔定律 (Raoult's Law)

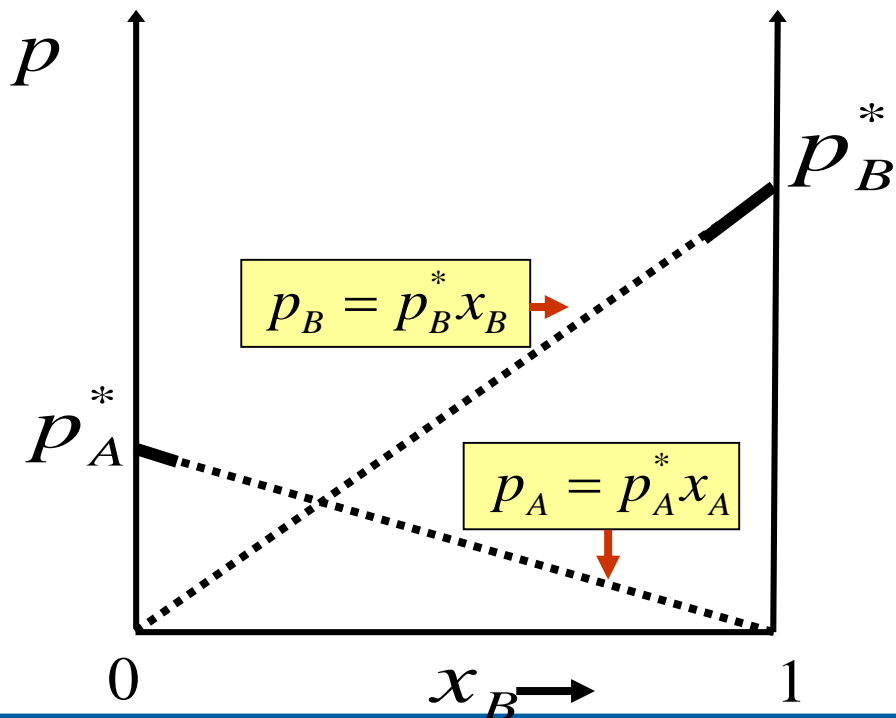
4. 3. 2 亨利定律 (Henry's Law)



## 4.3.1 拉乌尔定律

1887年，法国化学家Raoult从实验中归纳出一个经验定律：**在定温下，在稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 $p_A^*$ 乘以溶液中溶剂的物质的量分数 $x_A$** ，  
用公式表示为：

$$p_A = p_A^* x_A$$





## 4.3.1 拉乌尔定律

如果溶液中只有A，B两个组分，则  $x_A + x_B = 1$

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

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

拉乌尔定律也可表示为：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。



## 4.3.2 亨利定律

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。实验证明：**稀溶液中挥发性溶质的平衡分压与该溶质在溶液中的浓度成正比**，用公式表示为：

$$p = k_x x$$

式中 $k_x$ 称为亨利定律常数，其数值与温度、压力、溶剂和溶质的性质有关。

若浓度的表示方法不同，亨利定律表现出不同的形式，即：

$$p = k_m m_B$$

$$p = k_c c_B$$



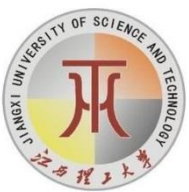
## 4.3.2 亨利定律

使用亨利定律应注意：

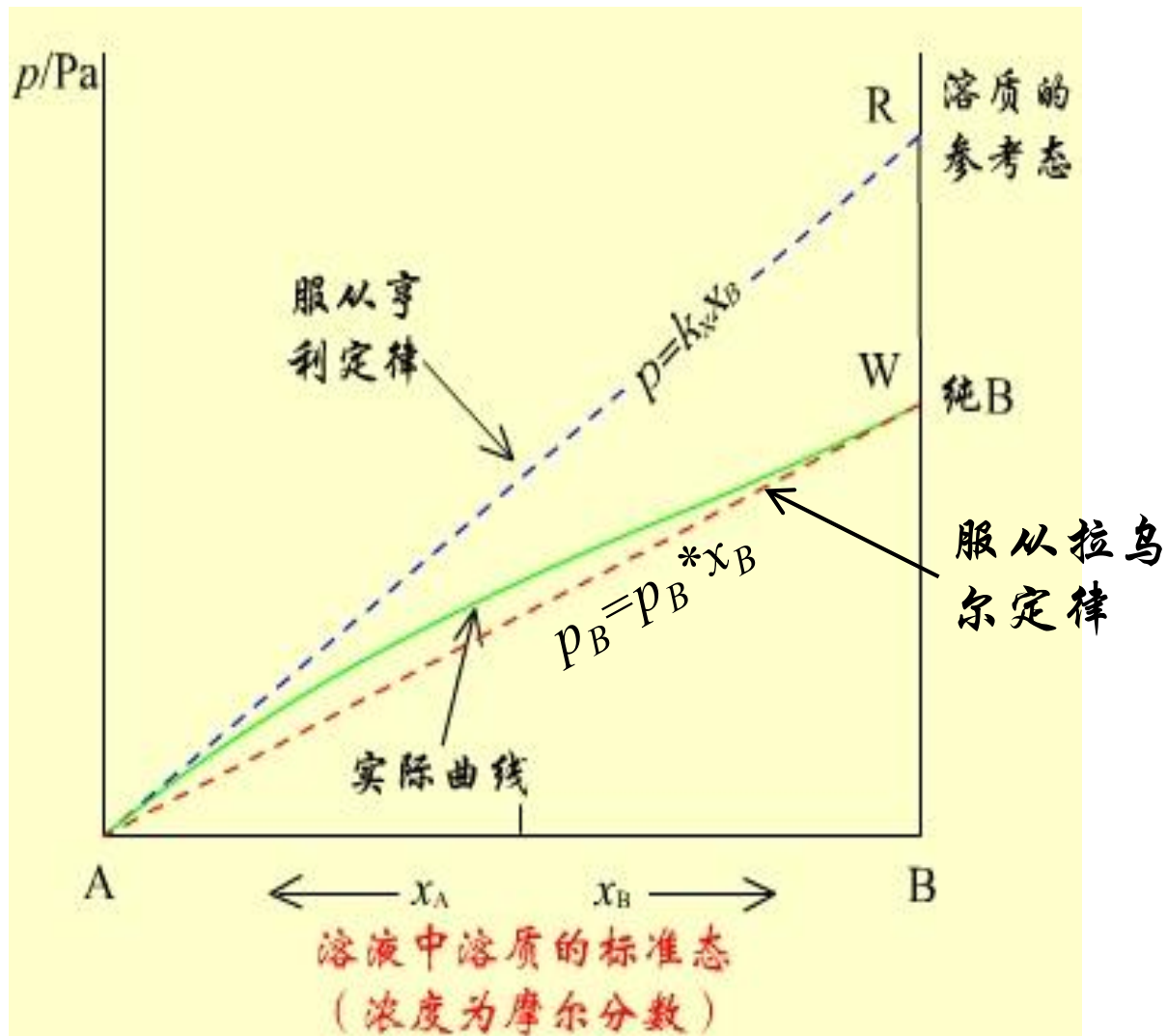
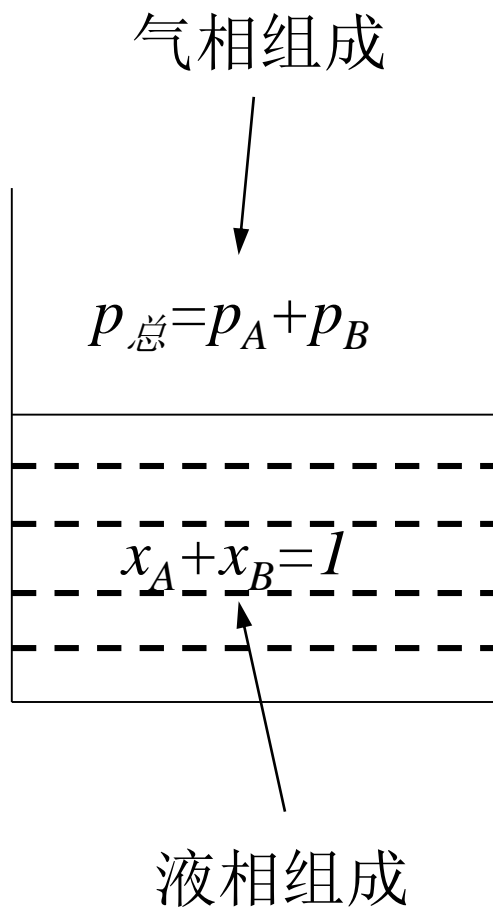
(1) 式中 $p$ 为该气体的分压。对于混合气体，在总压不大时，亨利定律分别适用于每一种气体。

(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  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ，则亨利定律不适用。

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



# 拉乌尔定律与亨利定律的比较





# 拉乌尔定律与亨利定律的比较

拉乌尔定律:  $p_A = p_A^* x_A$

亨利定律:  $p_B = K_{Hx,B} x_B = K_{Hc,B} c_B = K_{Hb,B} b_B = \dots$

区别:

(1) 拉乌尔定律适用于稀溶液溶剂, 亨利定律适用于稀溶液溶质。

(2) 拉乌尔定律的比例系数是纯溶剂的蒸气压, 与溶质无关; 亨利定律的比例系数与溶质性质有关。

(3) 拉乌尔定律中浓度只可以用摩尔分数表示; 亨利定律中溶质浓度可以使用任何浓度量纲。



例：25℃时甲烷溶在苯中，当平衡浓度 $x(\text{CH}_4)=0.0043$ 时， $\text{CH}_4$ 在平衡气相中的分压为 245 kPa。试计算：

- (1) 25℃时当 $x(\text{CH}_4)=0.01$ 时的甲烷苯溶液的蒸气总压 $P$ 。
- (2) 与上述溶液成平衡的气相组成 $y(\text{CH}_4)$ 。

已知25℃时液态苯和苯蒸气的标准生成焓分别为 48.66 和 82.93 kJ mol<sup>-1</sup>，苯在101 325 Pa下的沸点为 80.1℃。





解： (1)  $k_x(\text{CH}_4) = P(\text{CH}_4) / x(\text{CH}_4)$   
 $= 245 / 0.0043 = 5.698 \times 10^4 \text{ kPa}$

$$\ln(p_2/p_1) = \Delta_{\text{vap}} H_m(T_2 - T_1) / (RT_1 T_2)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = \Delta_f H_m(\text{g, 苯}) - \Delta_f H_m(\text{l, 苯}) = 34.27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln(P(\text{苯})^* / 101325)$$

$$= 34270 \times (298.15 - 353.25) / (8.314 \times 353.25 \times 298.15)$$

$$P(\text{苯})^*(298.15\text{K}) = 11726.9 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{总}} = P(\text{CH}_4) + P(\text{苯}) = k_x x_{\text{CH}_4} + P(\text{苯})^* x(\text{苯}) = 581409.7 \text{ Pa}$$

$$(2) y(\text{CH}_4) = p(\text{CH}_4) / P_{\text{总}} = K_x x(\text{CH}_4) / P_{\text{总}} = 0.98$$



# 上次课程回顾

## 1. 引入偏摩尔量

考虑组分的物质的量对溶液热力学函数的影响

集合公式 
$$Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$$

吉布斯-杜亥姆方程 
$$n_1 dZ_1 + n_2 dZ_2 + \cdots + n_k dZ_k = 0$$

## 2. 化学势

等温等压下相平衡的必要条件:

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \cdots = \mu_B^\phi$$

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

理想气体溶液化学势:

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

## 3. 稀溶液的两个公式

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = K_{Hx,B} x_B = K_{Hc,B} c_B = K_{Hb,B} b_B = \dots$$



## 4.5 理想稀溶液

### 4.5.1 理想稀溶液的定义

### 4.5.2 稀溶液中各组分的化学势

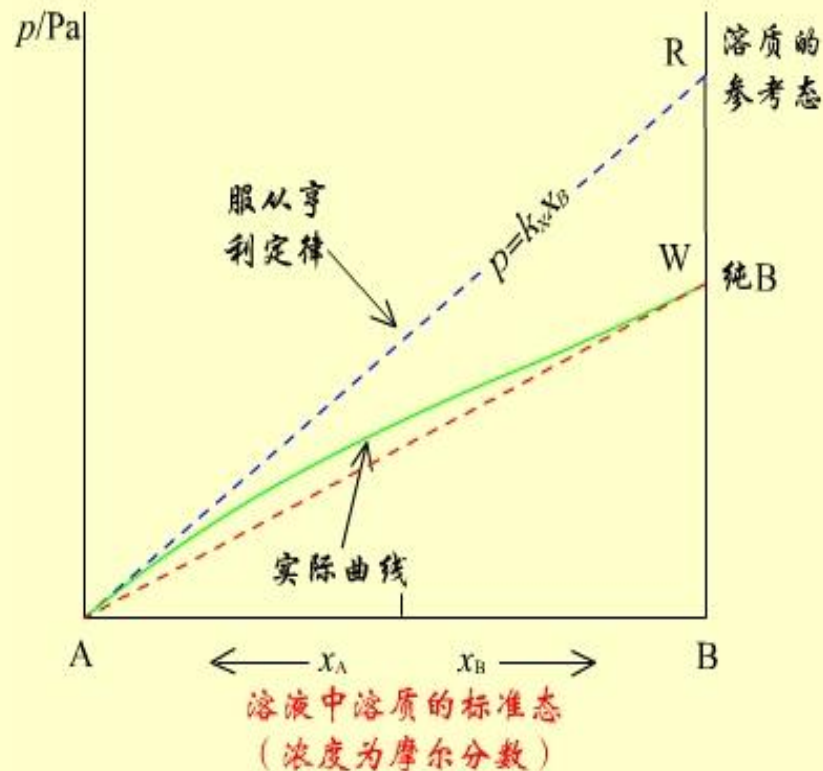
### 4.5.3 分配定律



## 4.5.1 理想稀溶液的定义

### 稀溶液的定义

两种物质组成一溶液，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，且溶质遵守Henry定律**，这种溶液称为**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。





## 4.5.2 稀溶液中各组分的化学势

### 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。

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

$\mu_A(T, p_A^*)$  称为标准化学势, 其物理意义是: **等温、等压时, 纯溶剂 A ( $x_A = 1$ ) 的化学势。**



## 4.5.2 稀溶液中各组分的化学势

### 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：

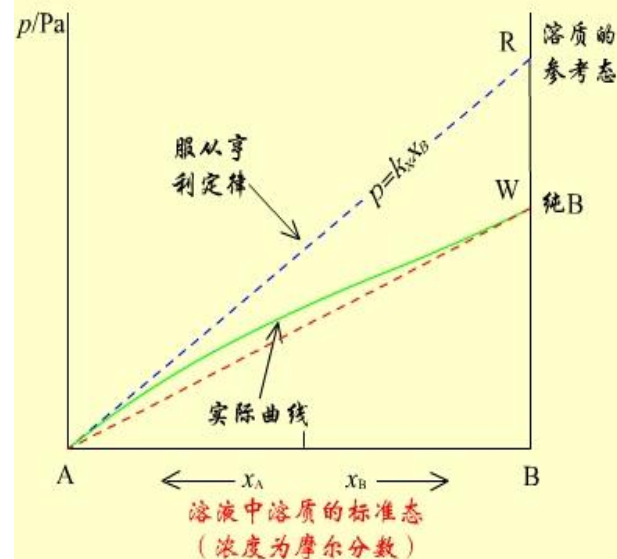
$$p_B = k_x x_B = k_m m_B = k_c c_B$$

(1) 当  $p_B = k_x x_B$  时，

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

$\mu_B^*(T, p)$  是  $x_B = 1$  时又服从Henry定律那个假想态的化学势，实际不存在，如图中的R点。利用这个参考态，在求  $\Delta G$  或  $\Delta\mu$  时，可以消去，不影响计算。

溶质实际的蒸气压曲线如实线所示，W点是  $x_B = 1$  时的蒸气压。





## 4.5.2 稀溶液中各组分的化学势

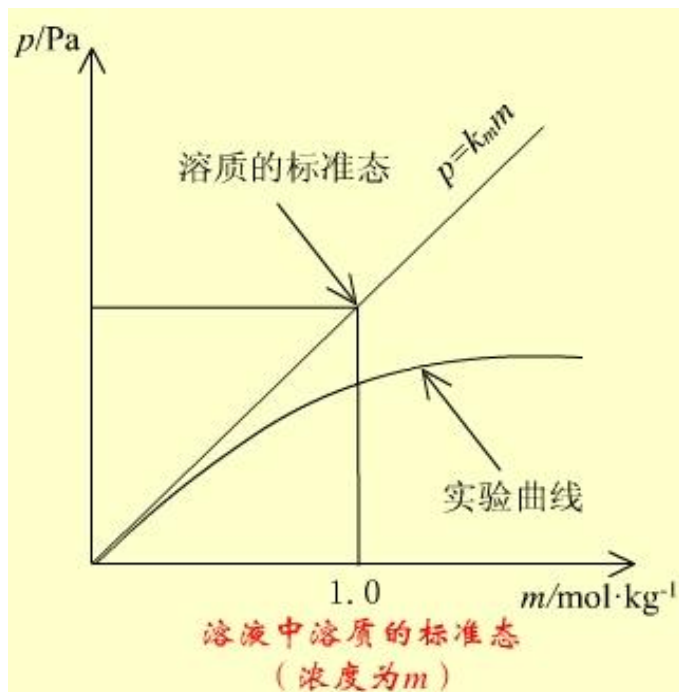
### 溶质的化学势

(2) 当  $p_B = k_m m_B$  时, 同理:

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

$\mu_B^{**}(T, p)$  是  $m = m^\ominus$  时, 又服从 Henry 定律那个假想态的化学势。

$$m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$





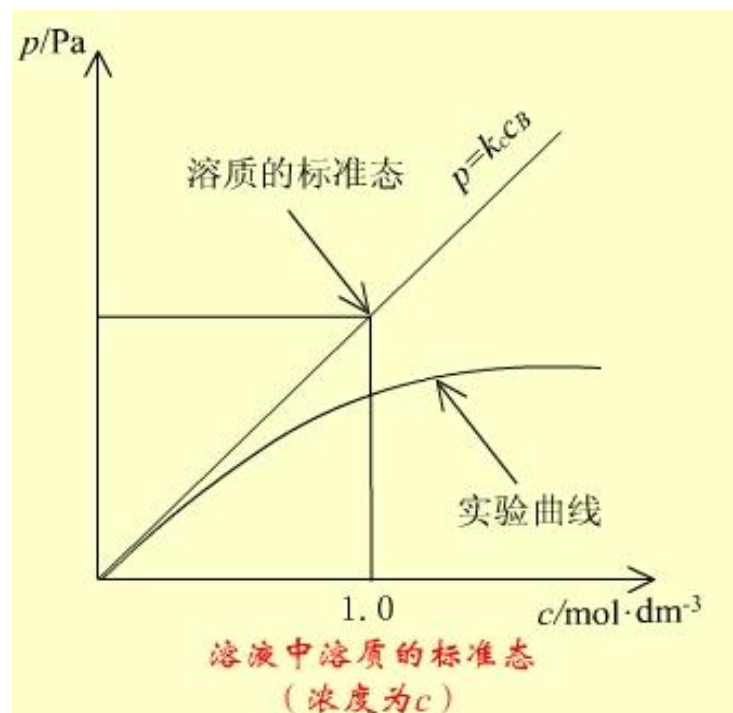
## 4.5.2 稀溶液中各组分的化学势

### 溶质的化学势

(3) 当  $p_B = k_c c_B$  时

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

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







## 4.5.3 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形成稀溶液里，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  $c_B^\alpha$  和  $c_B^\beta$  分别为溶质B在两个互不相溶的溶剂  $\alpha, \beta$  中的浓度， $K$  称为分配系数（distribution coefficient）。



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，稀溶液中溶质B在  $\alpha, \beta$  两相中的化学势相等，即：

$$\mu_{\text{B}}^{\alpha} = \mu_{\text{B}}^{\beta}$$

$$(\mu_{\text{B}}^{\alpha})^{*} + RT \ln x_{\text{B}}^{\alpha} = (\mu_{\text{B}}^{\beta})^{*} + RT \ln x_{\text{B}}^{\beta}$$

$$\frac{x_{\text{B}}^{\alpha}}{x_{\text{B}}^{\beta}} = \exp\left[\frac{(\mu_{\text{B}}^{\alpha})^{*} - (\mu_{\text{B}}^{\beta})^{*}}{RT}\right] = K(T, p)$$



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

质量摩尔浓度，物质的量浓度：

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

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。

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：

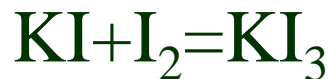
(1) 可以计算萃取的效率问题。例如，使某一定量溶液中溶质降到某一程度，需用一定体积的萃取剂萃取多少次才能达到。

(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。



例：15℃时，将碘溶于含0.1 mol·l<sup>-1</sup> KI的水溶液中，于四氯化碳一起振荡，达平衡后分为两层。将两层液体分离后，用滴定方法测定水层中碘的浓度为0.050 mol·l<sup>-1</sup>，CCl<sub>4</sub>层中为0.085 mol·l<sup>-1</sup>。已知碘在四氯化碳和水中的分配系数为  $C_{I_2}^{CCl_4} / C_{I_2}^{H_2O} = 85$ 。求反应KI+I<sub>2</sub>=KI<sub>3</sub>在15℃时的平衡常数K<sub>c</sub>？

解：I<sub>2</sub>溶于KI水溶液中，生成KI<sub>3</sub>的平衡反应如下：



水中I<sub>2</sub>的平衡浓度  $C_{I_2}^{H_2O}$  可由分配定律得到：

$$C_{I_2}^{H_2O} = \frac{0.085}{85} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



用滴定方法求得水中 $I_2$ 的浓度为 $0.05\text{mol/L}$ ，表明有  
( $0.05-0.001$ )  $\text{mol/L}=0.049\text{mol/L}$ 的 $I_2$ 是从 $KI_3$ 分解得到的，  
即 $KI_3$ 的平衡浓度  $c_{KI_3}^{H_2O} = 0.049\text{mol} \cdot L^{-1}$ ，并全部来自 $KI$ 与 $I_2$ 的  
反应。

因此 $KI$ 的平衡浓度为 ( $0.1-0.049$ )  $=0.051\text{mol/L}$ 。

反应平衡常数：

$$K_c = \frac{c_{KI_3}^{H_2O}}{c_{KI}^{H_2O} \cdot c_{I_2}^{H_2O}} = \frac{0.049}{0.051 \times 0.001} = 960.8\text{mol}^{-1} \cdot L$$



## 4.6 稀溶液的依数性





## 4.6 稀溶液的依数性

**依数性质：**（colligative properties）少量不挥发性溶质溶解在溶剂中形成稀溶液，会使溶剂的某些物理性质发生变化，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。

**依数性的种类：**

1. 蒸气压下降

2. 凝固点降低

3. 沸点升高

4. 渗透压







# 蒸气压下降

对于二组分稀溶液，加入非挥发性溶质B以后，溶剂A的蒸气压会下降。

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

这是造成凝固点下降、沸点升高和渗透压的根本原因。



# 沸点升高

什么是沸点？

气体蒸气压达到外压时的温度

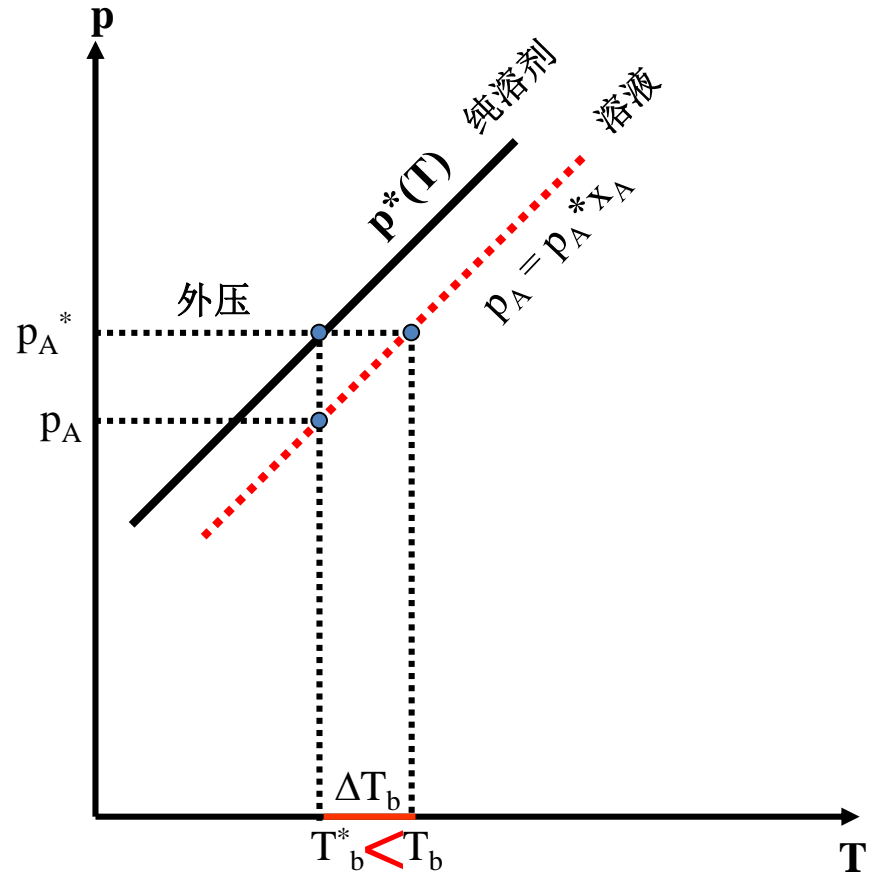
溶质为非挥发性物质：

黑线：纯溶剂蒸汽压曲线；

红线：溶液的蒸汽压曲线。

纯A的正常沸点为 $T_b^*$ ，蒸汽压为 $p_A^*$ ，溶液在 $T_b^*$ 时的蒸汽压为 $p_A$ ，低于 $p_A^*$ ，溶液不能沸腾。

欲使溶液在此压力下沸腾，须增加体系的温度，当体系温度增至 $T_b$ 时，溶液的蒸汽压达到 $p_A^*$ ，体系又达到气液两相平衡。



$T_b^*$ 与 $T_b$ 之差即为稀溶液溶剂的沸点升高值， $\Delta T_b = K_b m_B$ 。



# 沸点升高

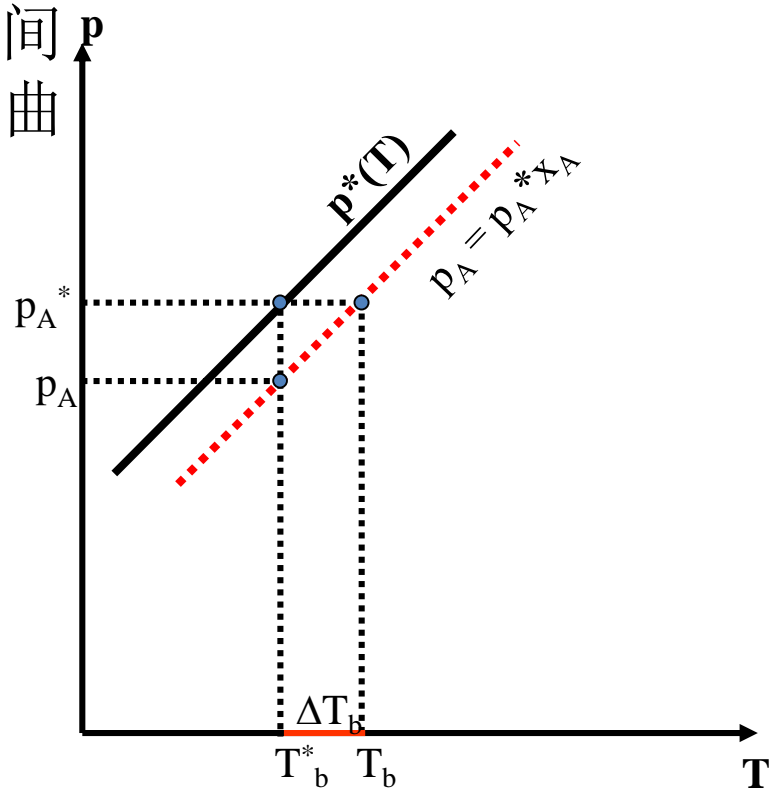
假设稀溶液中溶剂服从克-克方程，在区间  $T_b^* \rightarrow T_b$ 、 $p_A^* \rightarrow p_A$  沿着溶液蒸气压-温度曲线积分：

$$\int_{p_A}^{p_A^*} d \ln p = \int_{T_b^*}^{T_b} \frac{\Delta_v H_m}{RT^2} dT$$
$$\ln \frac{p_A^*}{p_A} = \frac{\Delta_v H_m}{RT_b^* T_b} (T_b - T_b^*)$$

$\Delta T_b = T_b - T_b^*$  为系溶液的沸点上升。

由于稀溶液  $T_b^*$  与  $T_b$  相差极小， $T_b T_b^* \approx T_b^{*2}$

$$\ln \frac{p_A^*}{p_A} = \frac{\Delta_v H_m}{RT_b^{*2}} \Delta T_b$$





# 沸点升高

由于稀溶液服从拉乌尔定律，即  $p_A = p_A^* x_A$ ，

则  $\frac{p_A^*}{p_A} = \frac{1}{x_A} = \frac{1}{1-x_B}$ ，代入上式得， $\ln \frac{1}{1-x_B} = \frac{\Delta_v H_m}{RT_b^{*2}} \Delta T_b$ ，

而  $\ln \frac{1}{1-x_B} = -\ln(1-x_B) \approx x_B$

因此，稀溶液的沸点上升为  $\Delta T_b = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta_v H_m} x_B$ 。

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^{*2} M_A}{\Delta_v H_m} m_B = k_b m_b$$

比例系数  $k_b = \frac{RT_b^{*2} M_A}{\Delta_v H_m}$ ，由溶剂的性质决定，与溶质性质无关。



# 沸点升高

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

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

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

$k_b$  称为沸点升高系数 (boiling point elevation coefficients), 单位  $\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。常用溶剂的  $k_b$  值有表可查。

测定  $\Delta T_b$  值, 查出  $k_b$ , 就可以计算溶质的摩尔质量。

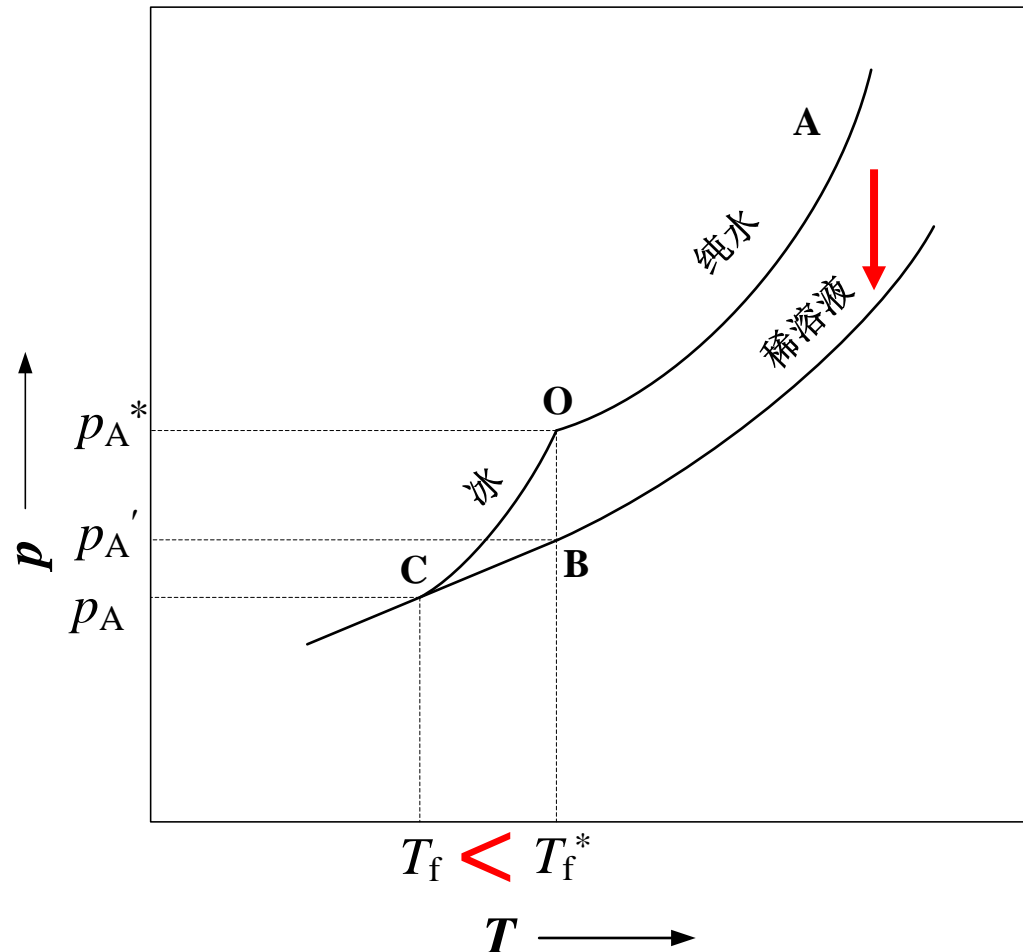


# 凝固点降低

什么是凝固点？

在大气压力下，纯物质固态和液态的蒸气压相等，固-液两相平衡共存时的温度。

纯溶剂和稀溶液中溶剂的蒸气压如图所示。





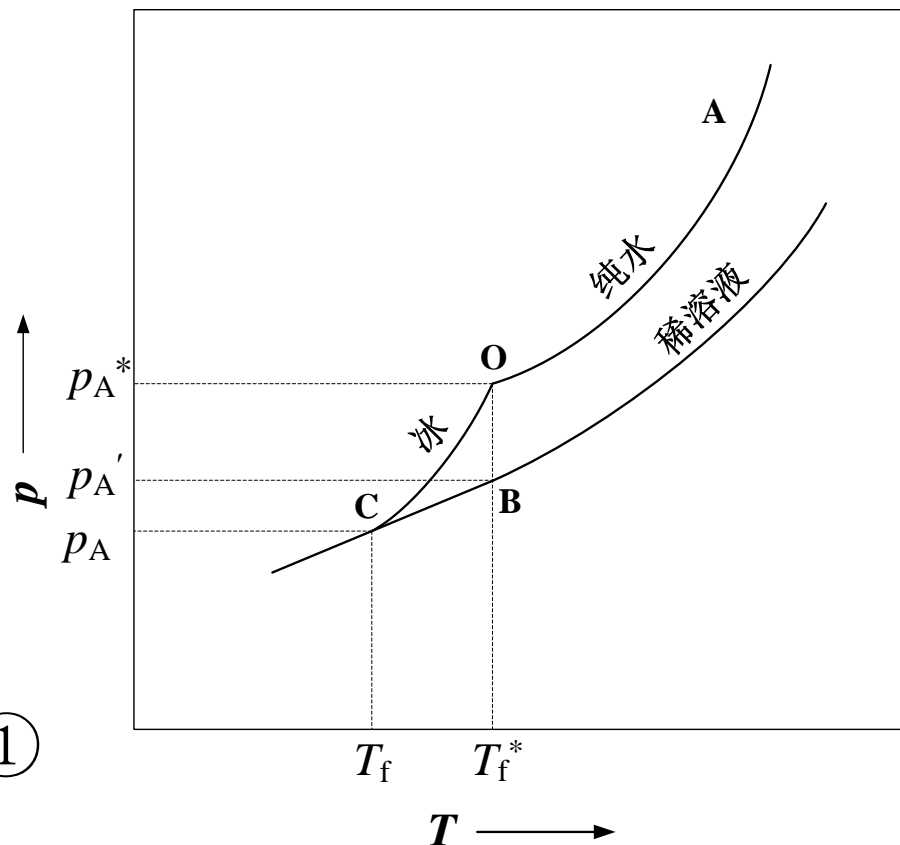
# 凝固点降低

$OC$ 线是纯水的固气平衡线，  
沿 $OC$ 线对克-克方程进行积分，  
从 $C$ 点到 $O$ 点积分，即温度从

$T_f \rightarrow T_f^*$ 、压力区间 $p_A \rightarrow p_A^*$ ，得：

$$\int_{p_A}^{p_A^*} d \ln p = \int_{T_f}^{T_f^*} \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2} dT$$

$$\ln\left(\frac{p_A^*}{p_A}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT_f^* T_f} (T_f^* - T_f) \dots \textcircled{1}$$



$\Delta_{\text{sub}} H_m$  分别是溶剂的摩尔升华焓， $p_A^*$  是纯溶剂A在熔点 $T_f^*$ 时的蒸汽压，假设 $T_f T_f^* \approx T_f^{*2}$ 。



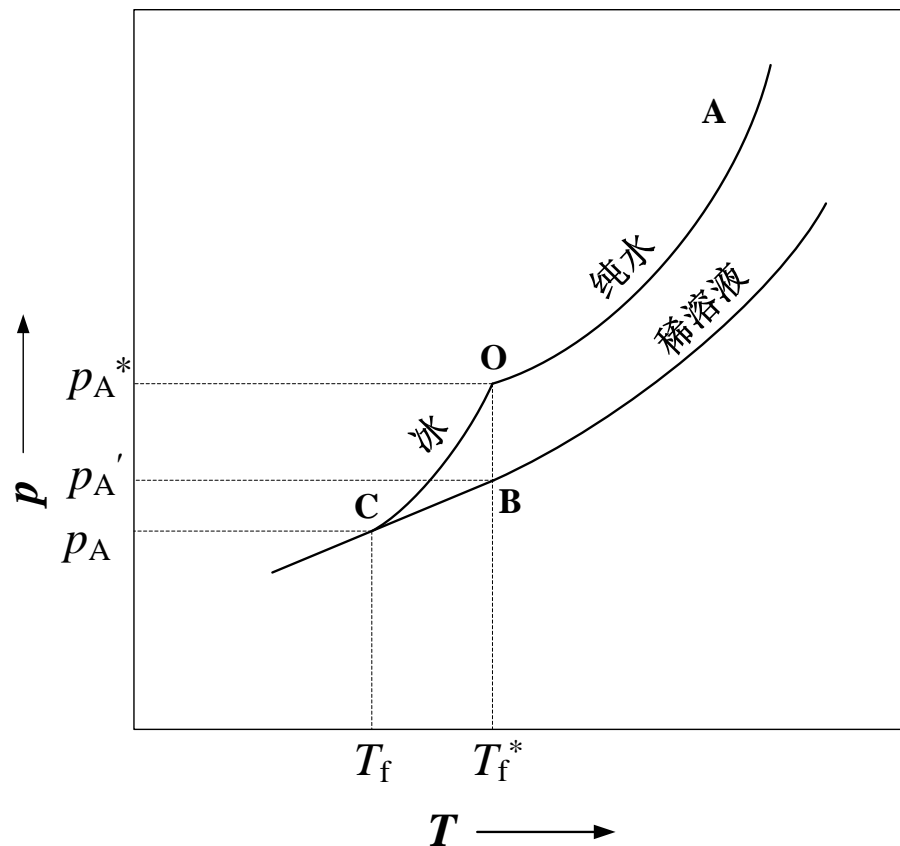
# 凝固点降低

$BC$ 线是稀溶液与气液两相平衡线，  
沿 $BC$ 线对克-克方程进行积分，  
从 $C$ 点到 $B$ 点积分，即温度从 $T_f \rightarrow T_f^*$ 、  
压力区间 $p_A \rightarrow p_A'$ ，得：

$$\int_{p_A}^{p_A'} d \ln p = \int_{T_f}^{T_f^*} \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} dT$$
$$\ln\left(\frac{p_A'}{p_A}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT_f^{*2}} (T_f^* - T_f) \dots \textcircled{2}$$

①②两式相减，得： $\ln\left(\frac{p_A^*}{p_A'}\right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT_f^{*2}} (T_f^* - T_f)$

式中 $\Delta_{\text{fus}} H_m$ 是水的摩尔熔化焓， $\Delta_{\text{fus}} H_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$







# 凝固点降低

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

利用拉乌尔定律  $p_A' = p_A^* x_A$ , 得  $\frac{p_A^*}{p_A} = \frac{1}{x_A}$ , 取对数, 则:

$$\ln \frac{p_A^*}{p_A} = \ln \frac{1}{x_A} = -\ln x_A = -\ln(1 - x_B) \approx x_B$$

所以,  $\ln \frac{p_A^*}{p_A} \approx x_B$  得稀溶液凝固点的下降值为

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



# 凝固点降低

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

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

$m_B$  为非电解质溶质的质量摩尔浓度，单位： $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

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

$k_f$  称为凝固点降低系数（freezing point lowering coefficients），单位  $\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

常用溶剂的  $k_f$  值有表可查。用实验测定  $\Delta T_f$  值，查出  $k_f$ ，就可计算溶质的摩尔质量。

这里的凝固点是指纯溶剂固体析出时的温度。



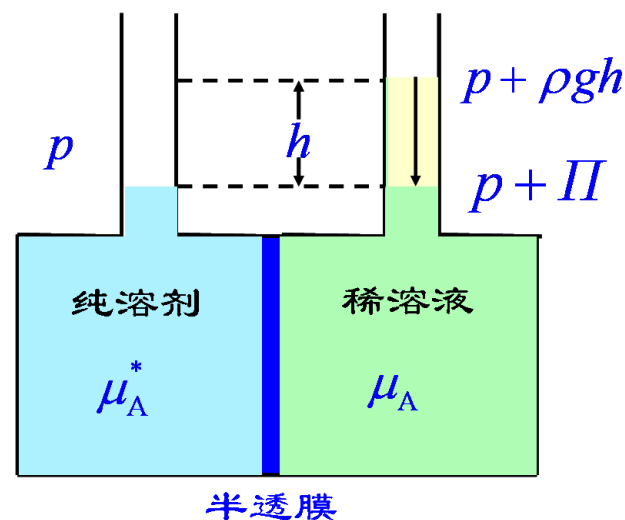
## 沸点升高及凝固点降低的应用意义：

- (1) 考查液体**纯度**，测量杂质含量；
- (2) 测定溶质**分子量**；
- (3) 利用凝固点降低，制造**冰盐浴**(氯化钙—冰的混合物，凝固点可达—**55°C**)、**防冻液**、**低熔点合金**等；
- (3) 利用沸点升高，可制造**热盐浴**(NaOH、NaNO<sub>2</sub>的水溶液的加热温度可达**140°C**以上)



# 渗透压 (osmotic pressure)

如图所示，在半透膜左边放溶剂，右边放溶液。只有溶剂能透过半透膜。由于**纯溶剂的化学势  $\mu_A^*$  大于溶液中溶剂的化学势  $\mu_A$** ，所以溶剂有自左向右渗透的倾向。



为了阻止溶剂渗透，在右边施加额外压力，使半透膜双方溶剂的化学势相等而达到平衡。**这个额外施加的压力就定义为渗透压  $\Pi$ 。**

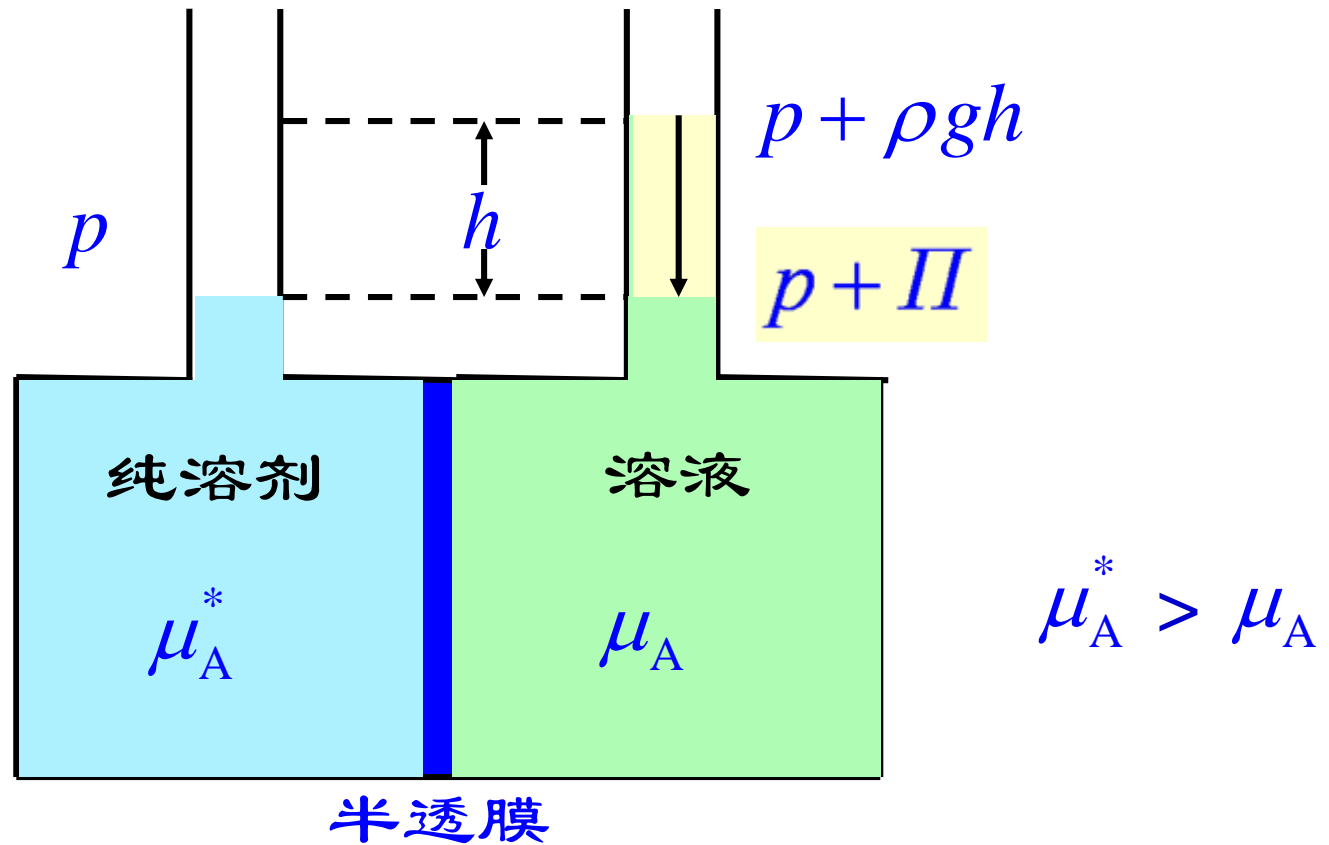
$$\Pi = p_2 - p_1$$

$$\Pi = c_B RT$$

$c_B$  是溶质的浓度。溶剂穿过半透膜产生的渗透压与稀溶液中溶质的浓度成正比。



# 渗透压 (osmotic pressure)





**反渗透:** 若向溶液施加足够大的压力,使**溶液中溶剂的化学势大于纯溶剂的化学势**,则溶液中的溶剂会自动地流入纯溶剂相.这种现象称为反渗透.

反渗透技术被广泛地应用于**海水淡化、污水净化**等领域.

**渗透现象**在生命体内起着非常重要的作用,细胞靠渗透作用完成新陈代谢过程,细胞膜是半透膜,可让水、氧和有机小分子通过,而不能让蛋白质,多糖等高聚体通过.



值得注意的是，稀溶液的渗透压相当可观，  
如25°C时，0.1mol·dm<sup>-3</sup>溶液的渗透压为：

$$\pi = c_B RT = \{0.1 \times 8.314 \times 298\} \text{ kPa} = 248 \text{ kPa}$$

这相对于25m高水柱所产生的静压力。而一般植物细胞液的渗透压大约可达2000kPa。



# 上次课程回顾

- 理想稀溶液：溶剂遵守Raoult定律，且溶质遵守Henry定律

✓ 溶剂的化学势

$$\mu_A^l = \mu_A^g = \mu_A(T, p) = \mu_A(T, p_A^*) + RT \ln x_A$$

✓ 溶质的化学势

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad \mu_B(T, p) = \mu^{**}(T, p) + RT \ln \frac{m}{m^\ominus}$$
$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{***}(T, p) + RT \ln \frac{c}{c^\ominus}$$

- 分配定律：在定温、定压下，溶质溶解在两个互不相溶的稀溶液中

$$\frac{m_B^\alpha}{m_B^\beta} = K$$

- 稀溶液的依数性

1. 蒸气压下降

2. 凝固点降低

3. 沸点升高

4. 渗透压





## 4.7 理想溶液

**理想溶液定义：** 不分溶剂和溶质，任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律；从分子模型上看，各组分分子彼此相似，在混合时没有热效应和体积变化，这种溶液称为理想溶液。

近似理想溶液：

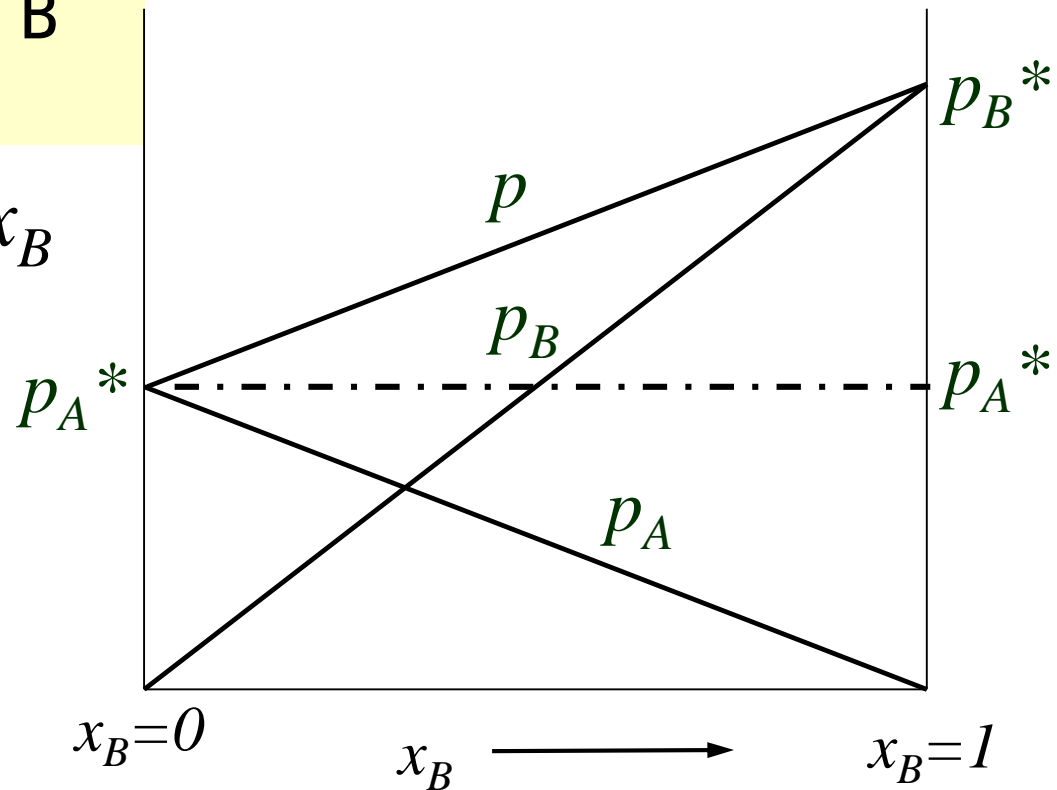
(1) 由同位素化合物组成溶液， $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ ；(2) 同分异构体组成溶液，如邻、间、对；(3) 同族或同一周期相邻金属构成合金；(4) 只有一个取代基不同的化合物组成溶液， $\text{ArCl}$ 、 $\text{ArBr}$ ；(5) 相邻同系物组成溶液，甲醇—乙醇。



# 理想溶液的蒸气压

对于A-B两组分形成的理想溶液，气相总压等于A、B分压之和：

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B \\ &= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B \end{aligned}$$





# 理想溶液中组分的化学势

$$\begin{aligned}\mu_B(l) &= \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} \\ &= \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^* x_B}{p^\theta} \\ &= \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + RT \ln x_B\end{aligned}$$

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

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

$\mu_B^*(T)$  温度为 $T$ 、压力为  $p_B^*$  的气体  $B$  的化学势,

亦即纯液体或纯固体**饱和蒸气**的化学势,



# 理想溶液的热力学性质

## 溶液的混合过程



多个纯组分物质混合成为理想溶液，系统热力学性质如何变化？



# 理想溶液的热力学性质

混合前

$$G_1 = \sum_B n_B G_{m,B}^* = \sum_B n_B \mu_{B(l)}^*$$

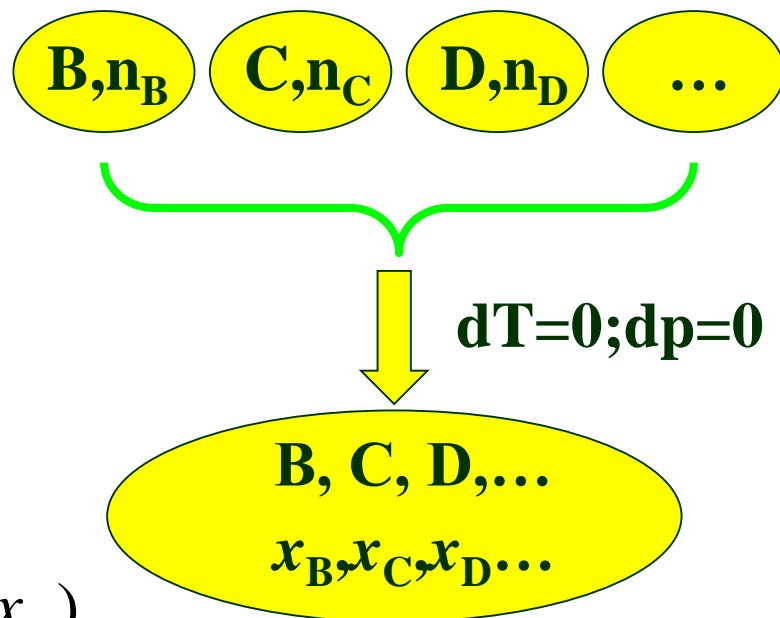
混合后

$$G_2 = \sum_B n_B \mu_{B(l)} = \sum_B n_B (\mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix} G = G_2 - G_1 = \sum_B n_B (\mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B) - \sum_B n_B \mu_{B(l)}^*$$

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_B n_B \ln x_B < 0$$

自发进行





# 理想溶液的热力学性质

由于  $\Delta_{mix} G = RT \sum_B n_B \ln x_B$

$$S = -(\partial G / \partial T)_p \quad V = (\partial G / \partial p)_T$$

$$\Delta_{mix} S = -(\partial \Delta_{mix} G / \partial T)_p = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

$$\Delta_{mix} V = -(\partial \Delta_{mix} G / \partial p)_T = 0$$

$$\Delta_{mix} A = \Delta_{mix} G - p \Delta_{mix} V = \Delta_{mix} G = RT \sum_B n_B \ln x_B$$

$$\Delta_{mix} H = \Delta_{mix} G + T \Delta_{mix} S = 0$$

$$\Delta_{mix} U = \Delta_{mix} A + T \Delta_{mix} S = 0$$



# 理想溶液的热力学性质

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

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

$$(3) \quad \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

$$(4) \quad \Delta_{\text{mix}} G < 0$$

(5) 拉乌尔定律和亨利定律没有区别

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



# 理想溶液的热力学性质

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

形成理想溶液时,体系总体积不变.

从微观上看,由于理想溶液体系各种分子的大小,形状相似,作用力也相似,故在混合形成理想溶液时,分子周围的微观空间结构不会发生变化,从宏观上看,体系的总体积不变.





# 理想溶液的热力学性质

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

各种分子对作用势能相同

体系的总体积不变

分子对间的平均距离也不变

分子对平均作用势能不变

体系总势能也不变

因此理想溶液混合热效应等于零



# 理想溶液的热力学性质

$$(3) \quad \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

•理想溶液的混合过程与理想气体的混合过程相类似,分子的排列从有序到无序,因而是一熵增过程.

$$(4) \quad \Delta_{\text{mix}} G < 0$$

•因为在等温等压下的理想溶液混合过程是一自发过程,所以此过程的 $\Delta G$ 小于零.



例1：在定温定压下，二组分混合形成理想溶液，下列哪个函数的变化值正确（ B ）

- (A)  $\Delta S=0$       (B)  $\Delta V=0$       (C)  $\Delta G=0$       (D)  $\Delta A=0$

例2：A(1)与B(1)可形成理想液态混合物，温度 $T$ 时，纯A及纯B的饱和蒸气压 $p_B^* > p_A^*$ ，则当混合物的组成为 $0 < x_B < 1$ 时，则在其蒸气压-组成图上可看出蒸气总压 $p$ 与 $p_A^*$ ， $p_B^*$ 的相对大小为（ C ）

- (A)  $p > p_B^*$                       (B)  $p < p_A^*$   
(C)  $p_A^* < p < p_B^*$               (D) 以上答案均不正确



例3：A(1)与B(1)可形成理想液态混合物，若在一定温度下，纯A、纯B的饱和蒸气压 $p_A^* < p_B^*$ ，则在该二组分的蒸气压组成图上的气、液两相平衡区，呈平衡的气、液两相的组成必有 $y_B$  >  $x_B$ （选填<，=，>）。

解：

$$\begin{aligned} y_B &= p_B / p = p_B / (p_A + p_B) \\ &= p_B^* x_B / (p_A^* x_A + p_B^* x_B) \\ &= 1 / (1 + p_A^* x_A / p_B^* x_B) \\ y_B / x_B &= 1 / (x_B + p_A^* x_A / p_B^* ) \\ \because p_A^* &< p_B^* \\ \therefore y_B / x_B &> 1 \end{aligned}$$



例4：413.2K下， $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的蒸汽压分别为1.236atm和0.6524atm。两者形成理想溶液,此溶液在413.2K，1atm下沸腾，求体系液相和气相的组成？

解：理想溶液服从拉乌尔定律： $p_1=p_1^*x_1$   $p_2=p_2^*x_2$   
下标1代表氯苯；下标2代表溴苯。

溶液在1atm下沸腾，故有：

$$p_1+p_2= p_1^*x_1+p_2^*x_2=p_1^*x_1+p_2^*(1-x_1)=1.0$$

解得： $x_1=0.5956$   $x_2=0.4044$  （液相组成）

气相组成： $y_1=p_1/(p_1+p_2)= p_1^*x_1/(p_1^*x_1 +p_2^*x_2)=0.7362$   
 $y_2=1-y_1=0.2638$



## 4.8 非理想溶液

4.8.1 活度的概念

4.8.2 以拉乌尔定律为基础的活度

4.8.3 以亨利定律为基础的活度

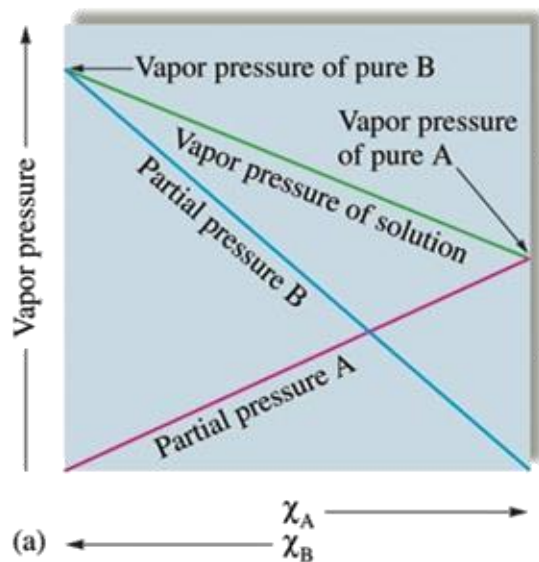
4.8.4 活度及活度系数的测定

4.8.5 超额函数和正规溶液

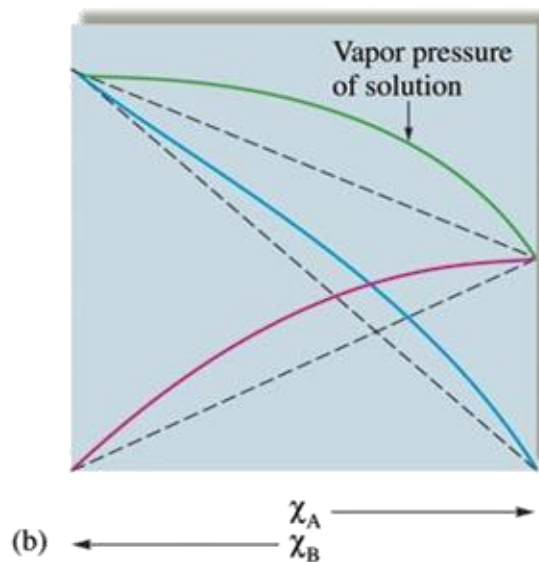


## 4.8.1 活度的概念

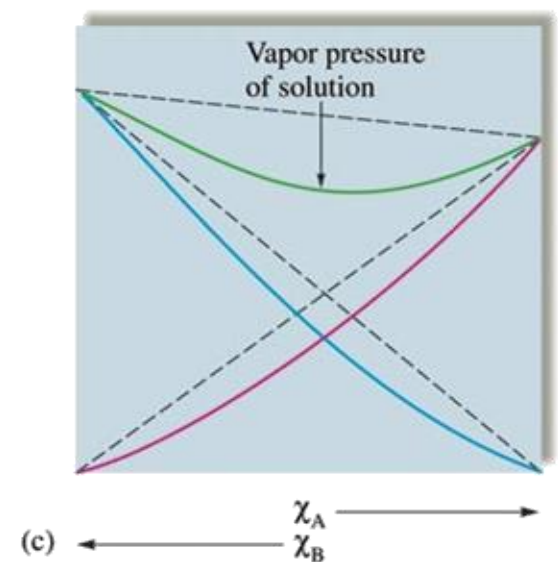
实际溶液与理想溶液存在偏差，不能用拉乌尔定律或亨利定律描述。



理想溶液



正偏差



负偏差

实际溶液如何描述？



## 4.8.1 活度的概念

对于非理想溶液1907年路易斯（Lewis）提出：  
保持理想体系的组分化学势等表示式，把偏差放在浓度项上，引入“活度”的概念。

用活度代替浓度，原理想溶液的公式或规律可用于研究真实体系。

活度可看作对溶液组分浓度的校正，即“有效浓度”





## 4.8.2 以拉乌尔定律为基础的活度

在非理想溶液中，拉乌尔定律应修正为：

$$p_B = p_B^* x_B \quad \longrightarrow \quad p_B = p_B^* \gamma_B x_B$$

活度 (activity) 的定义：

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

选定温度 $T$ ，压力为 $p^\theta$ 下**纯物质B**的状态为参考。

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*}$$

$$\mu_B = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B \quad \longrightarrow \quad \mu_B = \mu_B^*(T) + RT \ln a_B$$

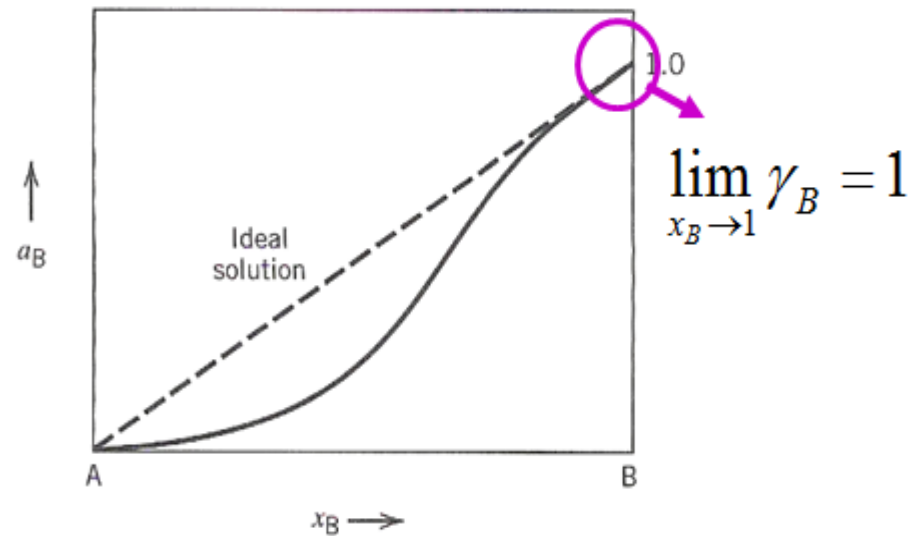


## 4.8.2 以拉乌尔定律为基础的活度

$$a_B = x_B \gamma_B$$

活度系数 (activity factor) : 表示实际溶液与理想溶液的偏差, 量纲为1。

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





## 4.8.3 以亨利定律为基础的活度

Henry定律:  $p_B = K_{Hx,B} x_B = K_{Hm,B} m_B = K_{Hc,B} c_B$

$$p_B = K_B \gamma_B x_B = K_B a_B$$

$$a_B = \frac{p_B}{K_B}$$

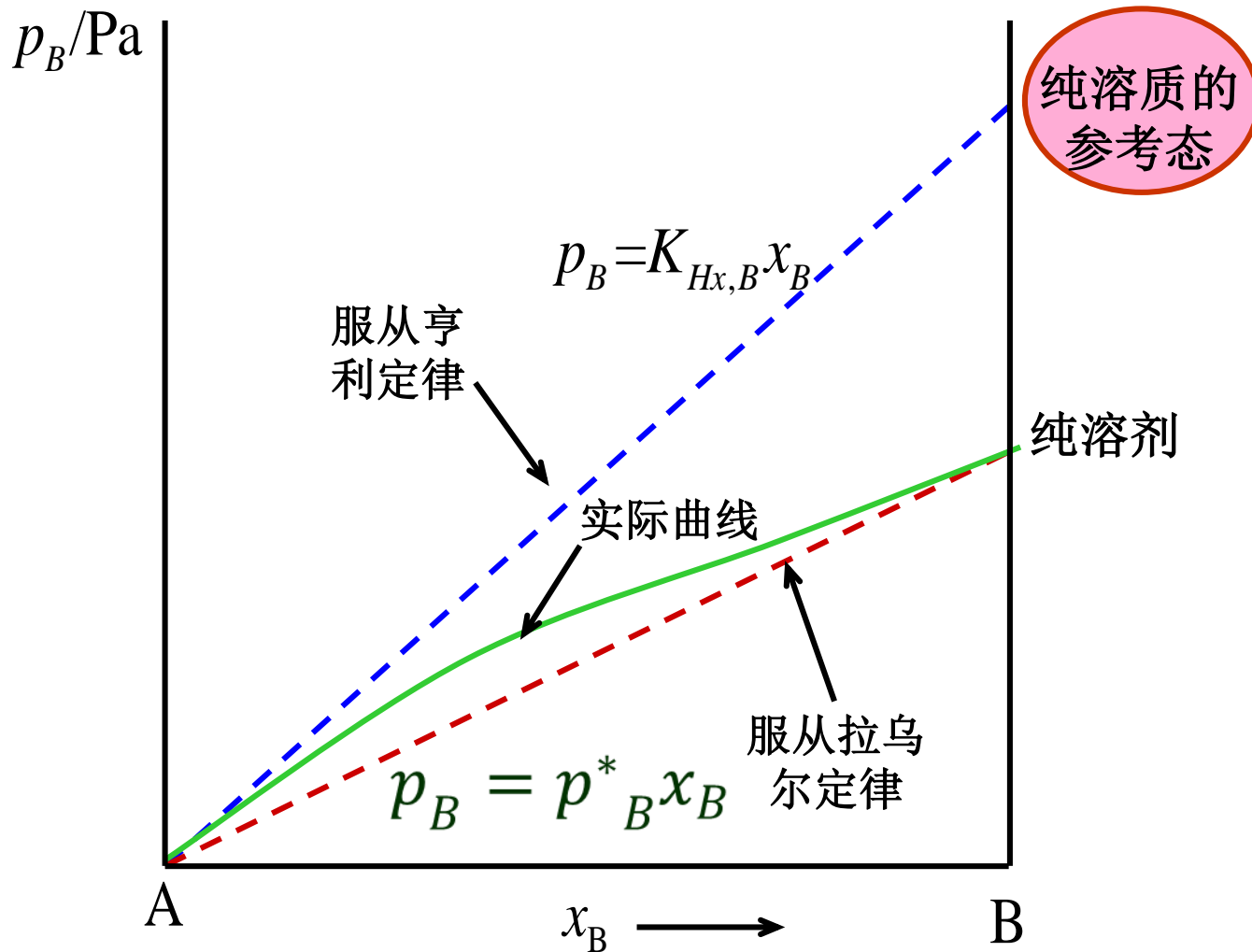
(1) 浓度用摩尔分数  $x_B$  表示

$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(p_B / p^\ominus) \\ &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(K_{Hx,B} / p^\ominus) + RT \ln a_{x,B} \\ &= \mu_{x,B}^*(T, p) + RT \ln a_{x,B}\end{aligned}$$

$\mu_B^*(T, p)$ 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 $\Delta\mu_B$ 的计算。 为什么?



## 4.8.3 以亨利定律为基础的活度





## 4.8.3 以亨利定律为基础的活度

(2) 浓度用质量摩尔浓度  $m_B$  表示

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_m m^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln a_{m,B}$$

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

$$a_{m,B} = \gamma_{m,B} \cdot \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$\mu_B^{**}(T, p)$ 是在 $T, p$ 时, 当  $m_B = m^\ominus$ ,  $\gamma_{m,B} = 1$ ,  $a_{m,B} = 1$  时仍服从Henry定律那个假想状态的化学,  $m^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。



## 4.8.3 以亨利定律为基础的活度

(3) 浓度用物质的量浓度  $c_B$  表示

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

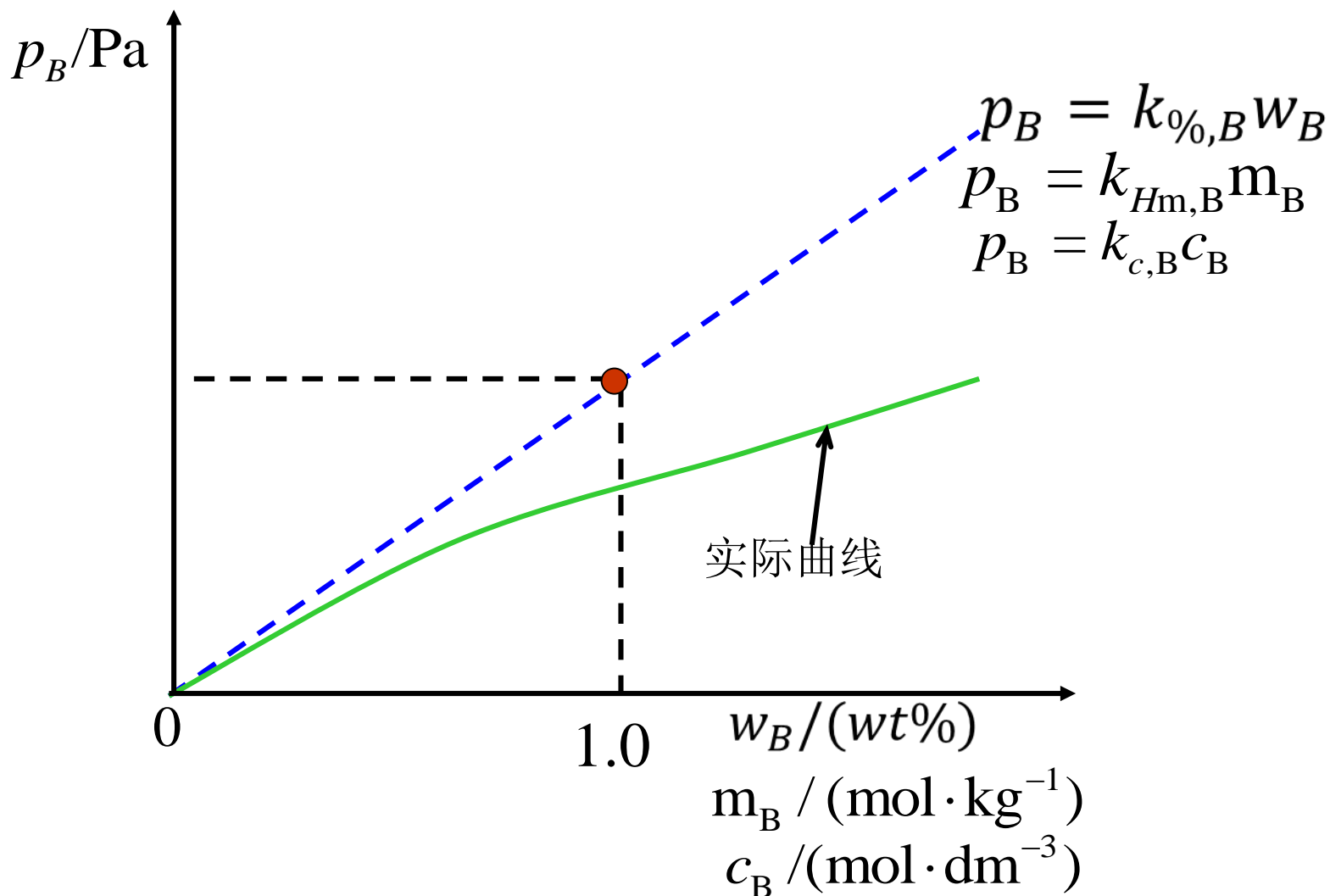
$\mu_B^{***}(T, p)$  是在  $T, p$  时, 当  $c_B = c^\ominus, \gamma_{c,B} = 1, a_{c,B} = 1$  时假设状态的化学势,  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。



溶液中  $\mu_i$  和  $\Delta_r G_m$  与标准态的选取是否有关?



## 4.8.3 以亨利定律为基础的活度





# 活度的物理意义：

- (1) 有效浓度（经校正的浓度）
- (2) 活泼性：activity
- (3)  $a$ 为压力比，单位1。




稀溶液中溶剂和溶质的活度与浓度有何关系？





## 4. 8. 4活度及活度系数的测定（蒸气压法）

$$p_B = p_B^* \gamma_B x_B = p_B^* a_B$$


$$\left\{ \begin{array}{l} a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{py_B}{p_B^*} \\ \gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* x_B} = \frac{py_B}{p_B^* x_B} = \frac{a_B}{x_B} \end{array} \right.$$

选定温度 $T$ ，压力为 $p^0$ 下液体纯物质B的状态为参考。



## 4.8.5 超额函数 (excess function)

**超额函数**是各组分形成实际溶液时的混合热力学函数与假设他们形成**理想溶液**时的混合热力学函数之差。**超额函数**用来较方便地表示整个**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：

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

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



## 4.8.5 超额函数 (excess function)

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。

### (1) 超额吉布斯自由能 $G^E$

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

超额吉布斯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。



## 4.8.5 超额函数 (excess function)

$$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{id}} = G(\text{混合后}) - G(\text{混合前})$$

$$= (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2) - (n_1 \mu_1^\ominus + n_2 \mu_2^\ominus)$$

$$= n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 = \sum_B n_B RT \ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{re}} = (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2) - (n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*)$$

$$= \sum_B n_B RT \ln a_B = \sum_B n_B RT \ln x_B + \sum_B n_B RT \ln \gamma_B$$

$$G^E = \sum_B n_B RT \ln \gamma_B$$



## 4.8.5 超额函数 (excess function)

$$G^E = \sum_B n_B RT \ln \gamma_B$$

加和项中包含了溶质和溶剂的活度因子，可以衡量整个溶液的不理想程度。

当  $G^E > 0$  ，表示体系对理想情况发生正偏差；  
当  $G^E < 0$  ，则发生负偏差。



## 4.8.6 规则（正规）溶液

根据热力学函数间的关系，

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

当  $H^E \gg TS^E$  或  $S^E = 0$ ，则  $G^E = H^E$ ，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规则（正规）溶液。



## 4.8.6 规则（正规）溶液

在正规溶液中，因为  $S^E = 0$ ，所以：

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

所以

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

因为

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_B}\right)_p = \mu_B^E = RT \ln \gamma_B \quad (\mu_B^E \text{称为超额化学势})$$



## 4.9 溶液中的化学平衡

- 溶液中组分用活度进行计算，气相组分用分压表示，利用化学平衡规律解决本章活度和活度系数的计算问题。某一多相反应



因为平衡时 
$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

分别将理想气体和实际溶液中组分的化学势计算公式代入上式得：

$$\begin{aligned} & (\mu_D^\ominus + RT \ln \frac{p_D}{p^\ominus}) dn_D + (\mu_A^\ominus + RT \ln a_A) dn_A \\ & + (\mu_B^\ominus + RT \ln a_B) dn_B = 0 \end{aligned}$$





$$dn_A = -\frac{a}{d} dn_D, dn_B = -\frac{b}{d} dn_D$$

$$d(\mu_D^\ominus + RT \ln \frac{p_D}{p^\ominus}) dn_D - a(\mu_A^\ominus + RT \ln a_A) dn_D$$

$$- b(\mu_B^\ominus + RT \ln a_B) dn_D = 0$$

$$d\mu_D^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{(p_D/p^\ominus)^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = 0$$

移项

$$\ln \frac{(p_D/p^\ominus)^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{-(d\mu_D^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus)}{RT} = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$



令：

$$K^{\ominus} = \ln \frac{(p_D / p^{\ominus})^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

所以

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$$

如果用活度表示，标准平衡常数式：

$$K^{\ominus} = \ln \frac{(p_D / p^{\ominus})^d}{\gamma_A^a x_A^a \cdot \gamma_B^b x_B^b}$$



**例:**  $\text{CHCl}_3(\text{A})$ 与丙酮(B)形成溶液,液相中 $x_{\text{Bl}}=0.713$ ,当体系温度为301.35K时,  $p_{\text{总}}=0.2901\text{atm}$ ,气相中的 $x_{\text{Bg}}=0.818$ ,已知纯A在此温度下的饱和蒸汽压为0.2918atm,求 $\text{CHCl}_3$ 的活度及活度系数?

解: 已知:  $x_{\text{Bl}}=0.713$   $\therefore x_{\text{Al}}=0.287$

$x_{\text{Bg}}=0.818$   $\therefore x_{\text{Ag}}=0.182$

$$p_{\text{A}}=p_{\text{t}}x_{\text{Ag}}=0.2901 \times 0.182=0.0528 \text{ atm}$$

$\text{CHCl}_3$ 的活度为:

$$a_{\text{A}}=p_{\text{A}}/p_{\text{A}^*}=0.0528/0.2918=0.1809$$

$$\gamma_{\text{A}}=a_{\text{A}}/x_{\text{A}}=0.1809/0.287=0.6305$$

$\text{CHCl}_3$ 的活度为0.1809;活度系数为0.6305



# 本章重点难点

- (1) 掌握偏摩尔量和化学势的概念，理解并熟练应用化学势相等的相平衡条件。
- (2) 掌握稀溶液的性质，熟练运用拉乌尔定律和亨利定律，学会计算稀溶液各组分的化学势，了解稀溶液的依数性的应用。
- (3) 掌握理想溶液的定义和基本性质。
- (4) 理解活度、活度系数的概念，掌握试剂溶液中组分的活度和活度系数的计算方法。



## 练习题

1. 1 mol A与 $n$  mol B组成的溶液，体积为 $0.65\text{dm}^3$ ，当 $x_B = 0.8$ 时，A的偏摩尔体积 $V_A = 0.090\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，那么B的偏摩尔 $V_B$  为：

- (A)  $0.140\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  ; (B)  $0.072\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  
(C)  $0.028\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  ; (D)  $0.010\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  。



2. 对于亨利定律，下列表述中不正确的是：

(A) 仅适用于溶质在气相和溶液相分子状态相同的非电解质稀溶液；

(B) 其表达式中的浓度可用  $x_B$ ,  $c_B$ ,  $m_B$ ；

(C) 其表达式中的压力  $p$  是指溶液面上的混合气体总压；

(D) 对于非理想溶液  $k_x \neq p_B^*$  只有理想溶液有

$$k_x = p_B^*$$



3. 对于偏摩尔量，指出下列说法错误者( )

- (1) 偏摩尔量必须有恒温恒压条件；
- (2) 偏摩尔量不随各组分浓度的变化而变化；
- (3) 偏摩尔量不随温度 $T$ 和压力 $p$ 的变化而变化；
- (4) 偏摩尔量不但随温度 $T$ 、压力 $p$ 的变化而变化，而且也随各组分浓度变化而变化。

(A) (2) (4)      (B) (3) (4)      (C) (2) (3)      (D) (1) (4)



4. 下列气体溶于水溶剂中，哪个气体不能用亨利定律：

(A)  $N_2$  ;      (B)  $O_2$  ;      (C)  $NO_2$  ;      (D)  $CO$

5. 拉乌尔定律适用于( )

(A) 非理想溶液中的溶剂      (B) 稀溶液中的溶质；  
(C) 稀溶液中的溶剂      (D) 稀溶液中的溶剂及溶质





6. 已知水的两种状态A(373K, 101.3kPa, g),  
B(373K, 101.3kPa, l), 则 $\mu_A$ 与 $\mu_B$ 的关系为: ( )

A.  $\mu_A = \mu_B$

B.  $\mu_A > \mu_B$

C.  $\mu_A < \mu_B$

D. 两者不能比较

7. 对于稀溶液中的溶质, 下列各式何者不正确? ( )

(A)  $p_B = k_x x_B$

(B)  $p_B = k_m m_B$

(C)  $p_B = k_c c_B$

(D)  $p_B = k_n n_B$



8. 60℃时乙醇A.和甲醇B.的蒸气压分别为 $4.70 \times 10^4 \text{Pa}$ 和 $8.33 \times 10^4 \text{Pa}$ 。今有质量百分数位为50%的乙醇和甲醇的混合物(看成理想溶液)，求该温度时液面上方蒸气的组成。

解： 
$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{n_A / n}{n_B / n} = \frac{W_A / M_A}{W_B / M_B} = \frac{M_B}{M_A} = \frac{32}{46} = 0.696$$

$$x_A + x_B = 1 \qquad x_A = 0.41, \quad x_B = 0.59$$

$$p_A = p_A^* x_A = 4.70 \times 10^4 \times 0.41 \text{Pa} = 1.927 \times 10^4 \text{Pa}$$



$$p_B = p_B^* x_B = 8.33 \times 10^4 \times 0.59 \text{ Pa} = 4.915 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p = p_A + p_B = 6.842 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$y_A = p_A / p = 1.927 \times 10^4 / (6.842 \times 10^4) = 0.282$$

$$y_B = 0.718$$