



# 学风朋辈引领行动中心

## 期末复习资料-物化

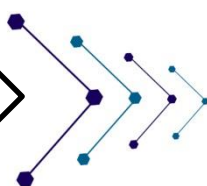
编写：

刘佳洋、刘文豪、刘嘉晖、白文轩

曲志倩、李子琦、陈朋

审校：李语婷、谭贵平

扫描右侧二维码  
关注学风朋辈微信平台  
获取课程资料动态





学风朋辈的全称为：北京化工大学学风朋辈引领行动中心，英文名称为：Student Peer Center of Beijing University of Chemical Technology (简称“SPC”)。

学风朋辈隶属于北京化工大学学生工作办公室，接受指导教师管理。对所辖二级学生组织进行管理，对院级学业辅导组织进行指导。学风朋辈的二级学生组织包括化学工程学院学业指导中心、信息科学与技术学院学业指导中心、生命学院学业指导中心、理学院学业指导中心、英国皇家化学会北京化工大学分会等，共同为全体学生服务。

学风朋辈的主要工作是按照学校学风建设的总体要求，开展包括朋辈学业辅导、学业咨询、资源共享、难点解答、学风营造等与学生学业发展相关的工作。

学风朋辈的宗旨是服务我校学生学业发展，致力于营造积极向上、你争我赶、公平竞争的校园学习文化氛围，定时更新学习资源和有效信息，秉承我校校训“宏德博学，化育天工”，用热情及责任进一步推动我校学风建设工作。

按照学习学风建设的总体目标，学风朋辈在发展过程中不断寻求自身的改革创新，根据自身发展需求，现下设朋辈辅导部、发展咨询部、推广宣传部、秘书处、人事部、事务拓展部共六大职能部门。

学风朋辈自成立已开展了多项精品活动：“朋辈学业辅导”、“学业咨询工作坊”、“学习资料发放”、“学霸答疑”、“学霸经验分享会”。同时，本着强化我校学生专业知识技能，提高学生学习主动性和积极性的服务宗旨，学风朋辈已承办了多次学业发展辅导中心“团体工作坊”活动、“学业·职业规划大赛”等特色活动。学风朋辈正以更加积极的姿态协助我校不断完善教学过程中教与学的环节。

为了及时有效地为我校学子进行学业辅导，分享学习资源。学风朋辈创建了学委网，并拥有自己的微信公众平台（BUCTSPC），定时更新学习资源和有效信息，方便广大学生的学习和生活。



## 四、多组分系统热力学

### 1、偏摩尔量

#### 【必备知识点】

(1)、偏摩尔量:在温度、压力及组分除 B 以外其他组分的物质的量均不变的条件下,加入 1mol 组分 B 时所引起的系统容量 X 的增量,称为组分 B 的偏摩尔量。

偏摩尔量的定义式;

$$X_B = \left( \frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C}$$

讨论分析:

- a、X 为广度量: V, S, U, H, A, G 等广度量均有偏摩尔性质, 而强度量则没有。
- b、只有在等温等压恒组成条件下广度量随某组分的物质的量的变化率才是偏摩尔量。
- c、 $X = \sum_B n_B X_B$  (偏摩尔量的加和公式) 系统在某组成下的广度量为系统各组分在该组成时的偏摩尔量  $X_B$  与其物质的量  $n_B$  乘积的加和。

- d、偏摩尔体积  $V_B = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C}$

$$\text{偏摩尔热力学能 } U_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C}$$

$$\text{偏摩尔焓 } H_B = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C}$$

$$\text{偏摩尔熵 } S_B = \left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C}$$

$$\text{偏摩尔亥姆霍兹函数 } A_B = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C}$$

$$\text{偏摩尔吉布斯函数 } G_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C}$$

- e、偏摩尔量是强度量。

(2)、吉布斯-杜亥姆方程:

$$\sum_B n_B dX_B = 0$$

或除以  $n = \sum_B n_B$  得

$$\sum_B x_B dX_B = 0$$

讨论分析:

- a、吉布斯-杜亥姆方程表明了, 在恒定的温度、压力下, 混合物的组成发生变化时, 各组分偏摩尔量变化的相互依赖关系。
- b、若为二组分混合物, 则有  $x_B dX_B = -x_C dX_C$  表明在恒温恒压下, 当混合物的组成发生微小变化时, 如果一组分的偏摩尔量增大, 则另一组分的偏摩尔量必然减小, 且增大与减小的比例与混合物中的两组分的摩尔分数 (或物质的量) 成反比。

(3)、偏摩尔量之间的函数关系

热力学函数之间存在的函数关系均适用于纯物质或组成不变的系统:

例如: 热力学函数关系  $H = U + pV$ ,  $A = U - TS$ ,  $G = H - TS = A + pV$

偏摩尔量之间的函数关系  $H_B = U_B + pV_B$ ,  $A_B = U_B - TS_B$ ,  $G_B = H_B - TS_B = A_B + pV_B$

**【常见题型与详解】**

(1)、下列各物理量为偏摩尔量的是 ( )

(A)  $(\frac{\partial S}{\partial n_B})_{T,p,n_C}$

(B)  $(\frac{\partial H}{\partial V})_{T,p,n_C}$

(C)  $(\frac{\partial A}{\partial n_B})_{T,V,n_C}$

(D)  $(\frac{\partial \mu_B}{\partial n_B})_{T,p,n_C}$

解：选 (A)

偏摩尔量的定义式为  $X_B = (\frac{\partial X}{\partial n_B})_{T,P,n_C}$  (注意在 C 选项中，式子的下标错误，下标必须是恒温恒压。)

偏摩尔量是强度量，故排除 (D)

(2)、求证：  $(\frac{\partial G_B}{\partial p})_{T,n_B} = V_B$

证明：根据定义  $G_B = (\frac{\partial G}{\partial n_B})_{T,P,n_C}$

$$\text{因此：} (\frac{\partial G_B}{\partial p})_{T,n_B} = \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C} \right\}_{T,n_B} = \left\{ \frac{\partial}{\partial n_B} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_B} \right\}_{T,P,n_C} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_C} = V_B$$

注意：这里  $n_B$  表示所有组分物质的量， $n_C$  表示系统除 B 组分外其余组分物质的量。

(3)、2mol A 物质和 3mol B 物质在等温等压下，混合形成理想液态混合物，该系统中 A 和 B 的偏摩尔体积分别为  $1.79 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $2.15 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则混合物的总体积为 ( )

(A)  $9.67 \times 10^{-5} \text{m}^3$

(B)  $9.85 \times 10^{-5} \text{m}^3$

(C)  $1.003 \times 10^{-4} \text{m}^3$

(D)  $8.95 \times 10^{-5} \text{m}^3$

解：选 (C)

运用偏摩尔量的加和公式：

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 = (2 \times 1.79 + 3 \times 2.15) \times 10^{-5} = 1.003 \times 10^{-4} \text{m}^3$$

**【例题】**

下列函数中为强度性质的是 ( )

(A) S

(B)  $(\frac{\partial U}{\partial V})_S$

(C)  $(\frac{\partial G}{\partial p})_T$

(D)  $C_V$

答案：(B)

解析：A：S 为广度量；B：此结果为压力  $p$  (联系热力学基本方程)， $p$  为强度量，正确；

C：此结果为  $V$ ，为广度量；D：热容为广度量，摩尔热容为强度量，注意二者区别



## 2、化学势

### 【必备知识点】

(1)、化学势的定义：定义混合物（或溶液）中组分 B 的偏摩尔吉布斯函数  $G_B$  为 B 的化学势（恒温恒压条件下，偏摩尔吉布斯函数的变化决定了系统中物质传递的方向）。

$$\mu_B = G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C \neq n_B}$$

注：对于纯物质，其化学势就等于它的摩尔吉布斯函数

(2)、多组分系统热力学基本方程

a、单项多组分系统的热力学基本方程

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \\ dU &= TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \end{aligned}$$

注意：上述四个方程同全微分方程比较可得到

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,P,n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$$

其中，这四个偏导数中只有  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C}$  是偏摩尔量，其余三个则不是。

b、多相多组分系统的热力学基本方程

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} \\ dU &= TdS - pdV + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} \end{aligned}$$

(3)、化学势判据及应用举例

a、恒温恒压及非体积功为零的条件下（根据吉布斯函数判据式）：

单项多组分系统：

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B \leq 0 \quad (dT = 0, dp = 0, \delta W' = 0) \quad \begin{cases} < & \text{自发, 不可逆} \\ = & \text{平衡, 可逆} \end{cases}$$

多相多组分系统：

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} \leq 0 \quad (dT = 0, dp = 0, \delta W' = 0) \quad \begin{cases} < & \text{自发, 不可逆} \\ = & \text{平衡, 可逆} \end{cases}$$

b、恒温恒容及非体积功为零的条件下（根据亥姆霍兹函数判据式）

单项多组分系统：



$$dG = \sum_B \mu_B dn_B \leq 0 \quad (dT = 0, dV = 0, \delta W' = 0) \quad \begin{cases} < & \text{自发, 不可逆} \\ = & \text{平衡, 可逆} \end{cases}$$

多相多组分系统:

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} \leq 0 \quad (dT = 0, dV = 0, \delta W' = 0) \quad \begin{cases} < & \text{自发, 不可逆} \\ = & \text{平衡, 可逆} \end{cases}$$

注意: 物质总是从化学势高的一相向化学势低的一相迁移, 直至两相化学势相等。即, 自发进行的方向是向着化学势减少的方向进行。

### 【常见题型与详解】

下列偏导数中, 是偏摩尔量但不是化学势的是 ( )

(A)  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C \neq n_B}$

(B)  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C \neq n_B}$

(C)  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C \neq n_B}$

解: 选 (C)

偏摩尔量的定义式为  $X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$  (注意在 B 选项中, 式子的下标错误)

化学势的定义为  $\mu_B = G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C \neq n_B}$

## 3、气体组分的化学势

(1)、纯理想气体的化学势

$$\mu^*(pg) = \mu^\theta(g) + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

注: 理想气体的标准态为温度 T, 压力为标准压力  $p^\theta$  的纯态理想气体, 其化学势为

$\mu_{B(pg, T)}$  表示。

(2)、理想气体混合物中任一组分的化学势

$$\mu_{B(pg)} = \mu_{B(g)}^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$$

a、其标准态为该气体单独存在于该混合物的温度及标准压力下的状态。

b、若当 B 组分的摩尔分数为  $y_B$  时, 分压  $p_B = y_B p$

(3)、纯真实气体的化学势

$$\mu^*(g) = \mu^\theta(g) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} + \int_0^p \left[ V_m^*(g) - \frac{RT}{p} \right] dp$$

注: 真实气体的标准态是温度 T, 标准压力  $p^\theta$  下的假想的纯态理想气体。

(4)、真实气体混合物中任一组分的化学势

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} + \int_0^p \left[ V_{B(g)} - \frac{RT}{p} \right] dp$$

注: 公式4为普遍意义上化学势公式, 当 B 为纯组分  $V_{B(g)}$  变成  $V_m^*$ , 压力  $p$  不再是  $p_B$ , 即为公式



3; 当真实气体混合物变成理想气体混合物, 积分项为零, 则变为公式2; 当理想气体混合物变为理想纯气体, 则 $p_B$ 变为 $p$ 。

### 【例题】

真实气体化学式的表达式为 $(\ )$ , 式中 $(\ )$ 为标准化学势, 其物理量意义为 $(\ )$ 。

答案:  $\mu^*(g) = \mu^\theta(g) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} + \int_0^p [V_m^*(g) - \frac{RT}{p}] dp$

标准化学势 $\mu^\theta(g)$

真实气体的标准态是温度 T, 标准压力 $p^\theta$ 下的假想的纯态理想气体。

## 4、逸度及逸度因子

### 【必备知识点】

(1)、定义

a、逸度 $\tilde{p}_B$  (具有压力的量纲)

混合气体中, B 组分逸度 $\tilde{p}_B$ 是在温度 T、总压力 P 下满足如下方程:  $\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\theta + RT \ln \left( \frac{\tilde{p}_B}{p^\theta} \right)$  的物理量。

b、逸度因子 $\varphi_B$  (量纲为 1)

$$\varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\tilde{p}_B}{p_B}$$

c、气体的普适化学势表达式

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\theta + RT \ln \left( \frac{\varphi_B p_B}{p^\theta} \right)$$

注: 逸度因子 $\varphi_B$ 起到修正真实气体对理想气体偏差的作用。

(2)、逸度及逸度因子的计算

主要求逸度因子, 逸度可由公式  $\tilde{p}_B = \varphi_B p_B$  计算得到。

逸度因子计算公式

$$\ln \varphi_B = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[ V_{B(g)} - \frac{RT}{p} \right] dp$$

适用情况:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{纯真实气体: } V_{B(g)} = V_{m(g)}^* \\ \text{真实气体混合物: } V_{B(g)} = B \text{ 的偏摩尔体积} \end{array} \right.$

a、纯真实气体逸度因子的计算

法一: 将真实气体的  $V_{m(g)}^*$  表示成压力 p 的函数关系代入上式积分, 求出该气体在所需压力下的 $\varphi$ ;

法二: 测得不同压力下的 $V_{m(g)}^*$ 后, 做 $\left[ V_{m(g)}^* - \frac{RT}{p} \right]$ 对 p 图进行图解积分, 求出该气体在所需



压力下的 $\varphi$ ;

法三：使用普遍化逸度因子图（此图对任何真实气体均适用）求解。

b、真实气体混合物逸度的计算

情况一：体积具有加和性时：

路易斯-兰德尔逸度规则： $\tilde{p}_B = \varphi_B p_B = \varphi_B y_B p = \varphi_B^* p y_B = \tilde{p}_B^* y_B$

即 B 的逸度等于纯 B 在混合温度和总压 p 下的逸度与该组分在混合物中摩尔分数的乘积。

情况二：体积不具有加和性：

通过实验测定 B 组分的偏摩尔体积，再代入  $\ln \varphi_B = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[ V_{B(g)} - \frac{RT}{p} \right] dp$  计算 B 的逸度因子，

进而计算逸度

## 5、拉乌尔定律和亨利定律

### 【必备知识点】

(1)、拉乌尔定律：

a、语言描述：稀溶液中溶剂的蒸气压等于同一温度下纯溶剂的饱和蒸气压与溶液中溶剂摩尔分数的乘积。

公式表示： $p_A = p_A^* x_A$

注： $p_A^*$ 为同样温度下纯溶剂的饱和蒸气压； $x_A$ 为溶液中溶剂的摩尔分数；

b、适用范围：稀溶液中的溶剂与理想液态混合物中任意组分。

(2)、亨利定律

a、在一定温度下，稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压与其在溶液中的摩尔分数（或质量摩尔浓度、或物质的量浓度）成正比，比例系数称为亨利系数，

公式表示：

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad k_{x,B} \text{ 单位为 Pa}$$

$$p_B = k_{b,B} b_B \quad k_{b,B} \text{ 单位为 Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$p_B = k_{c,B} c_B \quad k_{c,B} \text{ 单位为 Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$$

b、适用范围：稀溶液中溶质与理想液态混合物中任意组分（此时  $k_{x,B} \rightarrow p_B^*$ ）

(3)、混合物中各组分组成的表示方法：

摩尔分数： $x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{n}$

质量摩尔浓度： $b_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m_A}$





物质的量浓度:  $c_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{V}$

### 【常见题型与详解】

#### a、拉乌尔定律

题目:  $80^\circ \text{C}$  时纯苯的蒸气压为  $100\text{kPa}$ , 纯甲苯的蒸气压为  $38.7\text{kPa}$ 。两液体可形成理想液态混合物。若有苯-甲苯的气液平衡混合物,  $80^\circ \text{C}$  时气相中苯的摩尔分数  $y_{\text{苯}} = 0.300$ , 求液相的组成。

解题过程:

根据拉乌尔定律

$$y_{\text{苯}} = \frac{x_{\text{苯}} \cdot p_{\text{苯}}^*}{x_{\text{苯}} \cdot p_{\text{苯}}^* + (1 - x_{\text{苯}}) \cdot p_{\text{甲苯}}^*}$$

$$x_{\text{苯}} = \frac{y_{\text{苯}} \cdot p_{\text{甲苯}}^*}{p_{\text{苯}}^* + y_{\text{苯}} (p_{\text{甲苯}}^* - p_{\text{苯}}^*)} = \frac{0.300 \times 38.7}{100 + 0.300 \times (38.7 - 100)} = 0.142$$

$$x_{\text{甲苯}} = 1 - x_{\text{苯}} = 0.858$$

#### b、亨利定律

题目: 在  $18^\circ \text{C}$ , 氧气和氮气压力均为  $101.325\text{kPa}$ ,  $1\text{dm}^3$  的水中能溶解  $\text{O}_2$   $0.045\text{g}$ 、 $\text{N}_2$   $0.02\text{g}$ 。现将  $1\text{dm}^3$  被  $202.65\text{kPa}$  空气所饱和了的水溶液加热至沸腾, 赶出所溶解的  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ , 并干燥之, 求此干燥气体在  $101.325\text{kPa}$ 、 $18^\circ \text{C}$  下的体积及组成。设空气为理想气体混合物, 其组成的体积分数为:  $\varphi_{\text{O}_2} = 0.21$ ,  $\varphi_{\text{N}_2} = 0.79$ 。

解题过程:

问题的关键是求出  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的亨利常数。

$$b_{\text{O}_2} = \frac{0.045 \div 31.9988\text{mol}}{1\text{kg}} = 1.406 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$b_{\text{N}_2} = \frac{0.02 \div 28.0134\text{mol}}{1\text{kg}} = 7.139 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

根据亨利定律,  $1\text{dm}^3$  被  $202.65\text{kPa}$  空气所饱和了的水溶液中  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的质量摩尔浓度分别为:

$$b_{\text{O}_2,2} = \frac{y_{\text{O}_2} p_2}{k_{b,B}} = b_{\text{O}_2} \frac{y_{\text{O}_2} p_2}{P_1} = 1.46 \times 10^{-3} \frac{0.21 \times 202.65}{101.325} = 5.9052 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$b_{\text{N}_2,2} = \frac{y_{\text{N}_2} p_2}{k_{b,B}} = b_{\text{N}_2} \frac{y_{\text{N}_2} p_2}{P_1} = 7.139 \times 10^{-4} \frac{0.79 \times 202.65}{101.325} = 1.128 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.5905 + 1.128) \times 10^{-3} \times 8.314 \times 291.15}{101.325 \times 10^3} = 4.11 \times 10^{-5} \text{m}^3 = 41.1 \text{cm}^3$$



$$\frac{y_{O_2}}{y_{N_2}} = \frac{b_{O_{2,2}}}{b_{N_{2,2}}} = \frac{5.9092 \times 10^{-4}}{1.128 \times 10^{-3}} = 0.5236$$

$$y_{N_2} = 0.656$$

$$y_{O_2} = 0.343$$

**【例题】**

(1) 20℃下 HCl 溶于苯中达平衡，气相中 HCl 的分压为 101.325kPa 时，溶液中 HCl 的摩尔分数为 0.0425。已知 20℃时苯的饱和蒸气压为 10.0kPa，若 20℃时 HCl 和苯蒸气总压为 101.325kPa，求 100g 苯中溶解多少克 HCl。

答案：1.867g

(2) H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 与 100g 水在 40℃时处于平衡，平衡总压为 105.4kPa。平衡气体经干燥后的组成分数  $\varphi_{H_2} = 0.40$ 。假设溶液的水蒸气压等于纯水的饱和蒸气压，即 40℃时的 7.33kPa。已知 40℃时，H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 在水中的亨利系数分别为 7.61GPa 及 10.5GPa，求 40℃时水中溶解 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 的质量。

答案： $m_{H_2} = 57.68\mu g$ ,  $m_{N_2} = 871.4\mu g$

## 6、理想液态混合物

**【必备知识点】**

(1) 定义

若液态混合物中每个组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律，则该混合物称为理想液态混合物，简称为理想混合物。

(严格讲理想液态混合物是不存在的，如同理想气体模型之于气体，理想液态混合物则为液态混合物的研究提供了一种简化的理论模型。)

(2) 理想液态混合物中任一组分的化学势

相同温度 T、压力 p 下纯液体 B 的化学势：

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

理想液态混合物中任一组分的化学势表达式：

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

常用公式：

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

(3) 理想液态混合物的混合性质



## a、定义

理想液态混合物的混合性质指的是在恒温、恒压下由物质的量分别为 $n_B, n_C, n_D, \dots$ 的纯液体 B, C, D,  $\dots$ 相互混合形成组成为 $x_B, x_C, x_D, \dots$ 的理想混合物这一过程中, 系统的广度性质的变化。

## b、广度量变化

$$\Delta_{mix}U = 0, \Delta_{mix}V = 0 \text{ (混合过程中没有能量及体积变化)}$$

$$\Delta_{mix}H = Q = 0 \text{ (混合过程没有吸或放) 热现象}$$

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

$$\Delta_{mix}S = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

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

## 【常见题型与详解】

## (1) 理想液态混合物

题目: 液体 B 与液体 C 可形成理想液态混合物。在常压及  $25^\circ \text{C}$  下, 向量  $n=10\text{mol}$ , 组成 $x_C = 0.4$ 的 B、C 液态混合物中加入  $14\text{mol}$  的纯液体 C, 形成新的混合物。求过程的 $\Delta G$ 、 $\Delta S$ 。

解题过程:

$$\Delta G = RT \sum_B n_B \ln x_B = RT\{6 \ln x_2(B) + 18 \ln x_2(C) - 4 \ln x_1(C) - 6 \ln x_1(B)\}$$

$$x_2(C) = \frac{0.4 \times 10 + 14}{10 + 14} = 0.75$$

$$x_2(B) = 0.25$$

$$\Delta G = RT\{6 \ln x_2(B) + 18 \ln x_2(C) - 4 \ln x_1(C) - 6 \ln x_1(B)\}$$

$$= 8.314 \times 298.15 \left\{ 6 \ln \frac{0.25}{0.6} + 18 \ln 0.75 - 4 \ln 0.4 \right\} = 16.77 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= -R \sum_B n_B \ln x_B = -R\{6 \ln x_2(B) + 18 \ln x_2(C) - 4 \ln x_1(C) - 6 \ln x_1(B)\} \\ &= 56.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

## (2) 理想稀溶液

题目: 在  $25^\circ \text{C}$  向  $1\text{kg}$  溶剂 A ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 和  $0.4\text{mol}$  溶质 B 形成的稀溶液中又加入  $1\text{kg}$  的纯溶剂, 若溶液可视为理想稀溶液, 求过程的 $\Delta G$ 。

解题过程: (1) 溶剂的  $\Delta G$  (溶剂):

$$\text{因为 } \mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RTM_A \sum_B b_B$$



所以  $\Delta G = G_{2A(l)} - G_{A(l)} = -\Delta n_A RT M_A \sum_B b_B = 0 \text{ J}$

(2) 溶质的  $\Delta G$  (溶质):

因为  $\Delta G = G_B(\text{溶质}) - G_B^\ominus(\text{溶质}) = \mu_{B(\text{溶质})} - \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus = RT \ln \frac{b_B}{b^\ominus}$

所以  $\Delta G(\text{溶质}) = \Delta G_2(\text{溶质}) - \Delta G_1(\text{溶质})$

$$= 8.314 \times 298.15 \times 0.4 \times \ln \frac{0.2}{1} - 8.314 \times 298.15 \times 0.4 \times \ln \frac{0.4}{1} \text{ J}$$

$$= -687.27 \text{ J}$$

综上此过程的  $\Delta G = -687.27 \text{ J}$ 。

### 【例题】

(1)  $25^\circ \text{C}$  下, 由各为  $0.5 \text{ mol}$  的 A 和 B 混合形成理想液态混合物, 试求混合过程的  $\Delta_{\text{mix}} V$ 、 $\Delta_{\text{mix}} H$ 、 $\Delta_{\text{mix}} G$  及  $\Delta_{\text{mix}} S$ 。

答案:  $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} G = -1.719 \text{ kJ}$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S = 5.764 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(2) 液体 B 和液体 C 可形成理想液态混合物。在  $25^\circ \text{C}$  下, 向无限大量组成  $x_C = 0.4$  的混合物中加入  $5 \text{ mol}$  的纯液体 C。求过程的  $\Delta G$ 、 $\Delta S$ 。

答案:  $\Delta G = -11.36 \text{ kJ}$ ,  $\Delta S = 38.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

## 7、理想稀溶液

### 【必备知识点】

(1)、理想稀溶液, 指的是无限稀薄的溶液, 溶质相对含量趋于零的溶液。

(2)、溶剂化学势

a、溶剂符合拉乌尔定律, 常用化学势公式为  $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus + RT \ln x_A$

b、溶液常用质量摩尔浓度  $b_A$  表示组成, 所以溶剂化学势还可以表示为

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RT M_A \sum_B b_B$$

(3)、溶质化学势

a、 $\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln \frac{b_B}{b^\ominus}$

b、因  $b_B = b^\ominus$  时, 溶质 B 在气相中分压不可能符合亨利定律, 所以溶质 B 的标准态实际是一种假象态。

(4)、其他标度表示的溶质化学势

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

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

(5)、能斯特分配定律

a、概念: 当溶质在共存的互不相溶的两液体间达到平衡时, 若形成理想稀溶液, 则溶质在两液相中的浓度之比为一常数。



$$b、K = \frac{b_{B(\alpha)}}{b_{B(\beta)}} \quad K = \exp\{[\mu_{B(\beta)}^\ominus - \mu_{B(\alpha)}^\ominus]/(RT)\}$$

$$c、K_c = \frac{c_{B(\alpha)}}{c_{B(\beta)}} \quad K_c = \exp\{[\mu_{c,B(\beta)}^\ominus - \mu_{c,B(\alpha)}^\ominus]/(RT)\}$$

### 【常见题型与详解】

(1)、关于组分摩尔分数等一系列计算问题

解题思路：

a、首先判断题中是理想稀溶液(有溶质和溶剂的区别)还是理想液态混合物(没有溶剂和溶质的区别)

b、对于理想稀溶液来说,溶质符合亨利定律,溶剂符合拉乌尔定律,而对于理想液态混合物来说,溶质和溶剂都遵循拉乌尔定律

c、要掌握对各类物理量(重点为  $\omega_B, c_B, b_B, x_B$ )之间的转换

### 【例题】

(1)、20℃下 HCl 溶于苯中达平衡。当气相中 HCl 的分压为 101.325kPa 时,溶液中 HCl 的摩尔分数为 0.0425。已知 20℃时苯的饱和蒸气压为 10.0kPa,若 20℃时 HCl 和苯的蒸气总压为 101.325kPa,求 100g 苯中溶解多少克 HCl。

首先已知该题为溶液, HCl 为溶质(B)所以满足亨利定律,苯为溶剂(A)满足拉乌尔定律。但题中没有直接给出亨利系数。所以先求出亨利系数

$$k_{x,B} = \frac{p_{B,1}}{x_{B,1}} = \frac{101.325}{0.0425} \text{ kPa} = 2384.12 \text{ kPa}$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + k_{x,B} x_B$$

$$\text{所以 } x_B = \frac{p - p_A^*}{k_{x,B} - p_A^*} = \frac{101.325 - 10}{2384.12 - 10} = 0.03847$$

$$\text{又 } \frac{n_B}{n_B + n_A} = x_B \quad n_B = \frac{n_A x_B}{1 - x_B} = \frac{m_A x_B}{M_A(1 - x_B)}$$

所以

$$m_B = n_B M_B = 1.868 \text{ g}$$

## 8、活度及活度因子

### 【必备知识点】

(1)、真实液态混合物

a、定义组分 B 的活度  $a_B$  活度因子  $f_B$

$$b、\mu_{B(1)} = \mu_{B(1)}^\ominus + RT \ln a_B$$

$$c、\text{拉乌尔定律在真实液态混合物中的应用 } a_B = \frac{p_B}{p_B^*} \quad f_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{p_B^* x_B}$$

(2)、真实溶液

a、溶剂  $\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^\ominus + RT \ln a_A$ , 引入了渗透因子  $g$ ,  $a_A = x_A^g$

$$b、\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln a_B$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln(\gamma_B b_B / b^\ominus) \quad \gamma_B = a_B / (b_B / b^\ominus) \quad \gamma_B \text{ 称为溶质 B 的活度因子}$$

(3)、化学势表达式小结



	理想系统	真实系统
气体	$\mu_{B(pg)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B}{p^{\ominus}}$	$\mu_{B(pg)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \frac{\tilde{p}_B}{p^{\ominus}}$
液态混合物	$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\ominus} + RT \ln x_B$	$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\ominus} + RT \ln a_B$
液态溶液溶剂	$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} + RT \ln x_A$	$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} + RT \ln a_A$
液态溶液溶质	$\mu_{B(溶质)} = \mu_{B(溶质)}^{\ominus} + RT \ln \frac{b_B}{b^{\ominus}}$	$\mu_{B(溶质)} = \mu_{B(溶质)}^{\ominus} + RT \ln a_B$
拉乌尔定律	$p_B = p_B^* x_B$	$p_B = p_B^* a_B, f_B = \frac{a_B}{x_B}$
亨利定律	$p_B = k_{b,B} b_B$	$p_B = k_{b,B} a_B(b^{\ominus}), \gamma_B = a_B/(b_B/b^{\ominus})$

## 9、稀溶液的依数性

### 【必备知识点】

#### (1)、溶剂蒸汽压下降

稀溶液溶剂的蒸汽压下降值与溶液中溶质的摩尔分数成正比，比例系数即同温度下纯溶剂的饱和蒸气压。表达式： $\Delta p_A = p_A^* x_B$

#### (2)、凝固点降低（析出固态纯溶剂）

凝固点降低公式： $\Delta T_f = K_f b_B$   $K_f$ 凝固点降低系数， $K_f$ 的量值只与溶剂的性质有关。

#### (3)、沸点升高（溶质不挥发）

沸点升高公式： $\Delta T_b = K_b b_B$   $K_b$ 沸点升高系数， $K_b$ 的量值只与溶剂的性质有关。

#### (4)、渗透压

范特霍夫渗透压公式： $\Pi = c_B RT$ ，可用此公式求出大分子溶质的摩尔质量。

由此公式可以看出，溶液渗透压的大小只由溶液中溶质的浓度决定，而与溶质的本性无关。



## 五、化学平衡

### 1、化学反应的方向及平衡条件

#### 【必备知识点】

(1)、摩尔反应吉布斯函数  $\Delta_r G_m$

a、定义

$$\begin{aligned} \text{化学反应} 0 = \sum_B \nu_B B &\xrightarrow{\text{恒定 } T, p, w'=0} dG = \sum_B \mu_B dn_B \xrightarrow{\text{反应进度 } d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}} \\ dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi &\xrightarrow{\text{两侧同时除以 } d\xi} \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m \end{aligned}$$

b、物理意义（两种说法）

一定温度、压力和组成条件下，

① 反应进行了  $d\xi$  的微量进度折合成每摩尔进度时所引起系统吉布斯函数的变化

② 在反应系统为无限大量时进行了 1 mol 进度化学反应时所引起系统吉布斯函数的改变

(2)、化学反应的平衡条件

$$\Delta_r G_m \begin{cases} < 0 & \text{反应将正向进行} \\ = 0 & \text{反应达到平衡} \\ > 0 & \text{反应不能自发正向进行,} \\ & \text{(逆反应可自发进行)} \end{cases}$$

### 2、理想气体反应的等温方程及标准平衡常数

#### 【必备知识点】

(1)、理想气体反应的等温方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$$

其中，压力商  $J_p = \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$

(2)、理想气体反应的标准平衡常数

a、定义

反应达到平衡时

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p^{eq} = 0$$

以标准平衡常数  $K^\ominus$  表示平衡压力商  $J_p^{eq}$

$$\text{定义式} \begin{cases} \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \\ K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}} \end{cases} \quad (\text{普适})$$

$$K^\ominus = \prod_B \left( \frac{p_B^{eq}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (\text{理想气体})$$

b、判断反应方向和限度

$$J_p \begin{cases} < K^\ominus \\ = K^\ominus \\ > K^\ominus \end{cases} \text{ 时, } \Delta_r G_m \begin{cases} < 0 & \text{反应将正向进行} \\ = 0 & \text{反应达到平衡} \\ > 0 & \text{反应不能自发正向进行,} \\ & \text{(逆反应可自发进行)} \end{cases}$$

**【常见题型与详解】**

$\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解反应:  $\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 在 $p^\theta$ 、 $T$ 的条件下,  $K^\theta = 0.255$ , 系统中有 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔分数为 0.65 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 混合气体, 能否使 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 避免分解?

$$\text{解: } \because J_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\theta} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta} = \frac{x p^\theta (1-x) p^\theta}{p^\theta p^\theta} = 0.2275 < 0.255 = K^\theta$$

$\therefore$  反应正向进行, 不能避免 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 分解

解题思路: 本题实质上是判断反应方向, 根据 $J_p$ 、 $K^\theta$ 的计算式得到二者的关系即可判断。

**【必备知识点】**

(3)、相关化学反应标准平衡常数之间的关系

a、相关反应

有线性加和关系的几个化学反应

b、推导

①根据各个化学方程式的加和性得到 $\Delta_r G_m^\theta$ 的线性加和关系

②由 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$ 得各反应的 $K^\theta$ 的关系

**【例题】**

已知下列反应的平衡常数:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 为 $K_1$ ,  $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$ 为 $K_2$ , 则 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的平衡常数为?

答案:  $\frac{K_1}{K_2}$

**【必备知识点】**

(4)、有凝聚态物质参加的理想气体化学反应

$\Delta_r G_m^\theta$ 中包含所有参加反应的物质的 $\mu_B$ , 但 $J_p$ 、 $K^\theta$ 中只包括气体的分压。

例: 碳酸钙的分解反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$K^\theta = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta}$$

$p_{\text{CO}_2}$ 为 $\text{CO}_2$ 的平衡压力, 也称为 $\text{CaCO}_3$ 的分解压力; 分解压力越小, 固体化合物的稳定性越高。分解压力等于环境压力时, 对应的温度称为分解温度。

**【常见题型与详解】**

$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 的分解反应:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 设气相为理想气体, 298.15 K 时,

	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-506.14	167.36	106.23
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	-30.57	121.71	66.86
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.15	213.64	39.37

(1)、计算298 K, 100 kPa下, 1 mol  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 分解反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $K^\theta$ ;

(2)、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 分解反应的分解温度?

(3)、383 K下 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 的分解压力?

解: (1)、 $\Delta_r C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m} = 66.86 + 39.37 - 106.23 = 0$





$\therefore \Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus$  不随温度变化

$$\Delta_r H_m^\ominus(298K) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15K), \Delta_r S_m^\ominus(298K) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15K)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus = (-30.57 - 393.15 + 506.14) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 82.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus = (121.71 + 213.64 - 167.36) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 167.99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298K) &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = (82.42 - 298 \times 167.99 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 32.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus(298K) = -RT \ln K^\ominus(298K)$$

$$\therefore K^\ominus(298K) = 2.13 \times 10^{-6}$$

$$(2)、K^\ominus(T_1) = \frac{p_{CO_2}}{p^\ominus} = \frac{101.325}{100} = 1.01325$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T_1) = \Delta_r H_m^\ominus - T_1 \Delta_r S_m^\ominus = -RT_1 \ln K^\ominus(T_1)$$

$$\therefore \text{分解温度 } T_1 \text{ 为 } 490.94 \text{ K}$$

$$(3)、\therefore \Delta_r G_m^\ominus(383K) = \Delta_r H_m^\ominus - T_2 \Delta_r S_m^\ominus = -RT_2 \ln K^\ominus(T_2)$$

$$\therefore K^\ominus(T_2) = 3.42 \times 10^{-3}$$

$$\therefore K^\ominus(T_2) = \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\therefore \text{分解压力 } p \text{ 为 } 342 \text{ Pa}$$

解题思路：根据题目所给数据选用恰当的计算方法，用已知的摩尔生成焓、摩尔生成熵结合化学计量系数计算反应焓、反应熵，在理解分解温度和分解压力含义的基础上，联立标准平衡常数 $K^\ominus$ 的两种定义式即可算出所求参数。

### 【必备知识点】

(5)、理想气体反应平衡常数的不同表示法

a、 $K_p$

$$K^\ominus = K_p^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B(g)}$$

b、 $K_c^\ominus$

$$K^\ominus \xrightarrow{p_B = \frac{n_B}{V} RT = c_B RT = \frac{c_B}{c^\ominus} c^\ominus RT} K_c^\ominus \left( \frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B(g)}$$

c、 $K_y$

$$K^\ominus \xrightarrow{p_B = y_B p} K_y \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B(g)}$$

d、 $K_n$

$$K^\ominus \xrightarrow{p_B = y_B p = \frac{n_B}{\sum_B n_B} p} K_n \left( \frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B(g)}$$

## 3、平衡常数及平衡组成的计算

### 【必备知识点】

(1)、 $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $K^\ominus$  的计算

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ，计算 $K^\ominus$ ，即计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ ：

a、化学反应



$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

其中,  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus$

b、 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus$

c、相关反应 (参考第 2 节 (3))

### 【例题】

见第 2 节  $Ag_2CO_3$  分解的例题

### 【必备知识点】

(2)、 $K^\ominus$  的实验测定及平衡组成的计算

a、平衡组成的特点

反应条件不变时, 平衡组成不随时间变化;

一定温度下, 由正向或逆向反应算得的  $K^\ominus$  一致;

改变原料配比  $K^\ominus$  不变。

b、转化率与产率

**转化率**  $\alpha = \frac{\text{A 反应物的消耗量}}{\text{A 反应物的原始量}}$  (由一种反应物分解生成两种以上产物的反应转化率也称为解离度)

**产率** =  $\frac{\text{转化为指定产物的 A 反应物的消耗量}}{\text{A 反应物的原始量}}$

二者关系: 若无副反应, 产率=转化率; 若有副反应, 产率<转化率。

### 【常见题型与详解】

在压力 100 kPa、温度为  $K^\ominus = 1$  的反应温度时, 将 1 mol  $H_2O(g)$ 、1 mol  $CO(g)$ 、2 mol  $N_2(g)$  通入反应容器中反应, 计算水蒸气的平衡转化率。

解:  $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$

开始时 $n_B / \text{mol}$	1	1	0	0
平衡时 $n_B / \text{mol}$	$1 - \alpha$	$1 - \alpha$	$\alpha$	$\alpha$

$$\therefore K_n = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

$$\therefore K^\ominus = K_n \left( \frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B(g)}, \sum n_B = (\alpha + \alpha + 1 - \alpha + 1 - \alpha + 2) \text{ mol} = 4 \text{ mol}$$

$$\therefore \alpha = 0.5$$

解题思路: 由化学方程式列出开始和平衡时各物质的量, 根据题目的条件, 以分压、浓度、摩尔分数或物质的量等表示, 并计算相应的平衡常数, 利用不同表示的平衡常数之间的关系 (第 2 节知识点 (5)), 将  $K^\ominus$  与  $\alpha$  等联系起来, 计算转化率等。

## 4、温度对标准平衡常数的影响

### 【必备知识点】

(1)、范特霍夫方程

$$\text{吉布斯-亥姆霍兹方程} \left[ \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2} \xrightarrow{\text{标准压力下化学反应}} \frac{d \left( \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} \right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} \xrightarrow{\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus}$$

$$\text{范特霍夫方程} \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta_r H_m^\ominus < 0, \text{放热反应, } K^\ominus \text{ 随 } T \text{ 的升高而减小, 升温对正反应不利} \\ \Delta_r H_m^\ominus > 0, \text{吸热反应, } K^\ominus \text{ 随 } T \text{ 的升高而增大, 升温对正反应有利} \end{cases}$$

(2)、 $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度变化时  $K^\ominus$  的计算



a、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化的两种情况

① $\Delta_r C_p^\ominus \approx 0$ 时

②温度变化不大时

b、此时，将范特霍夫方程积分，得：

$$\text{定积分式 } \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

不定积分式  $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C \Rightarrow$  通过实验测得多个温度下的 $K^\ominus$ ， $\ln K^\ominus$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图

(或线性回归)，由斜率求得 $\Delta_r H_m^\ominus$

### 【常见题型与详解】

(1)、有 A、B 两个吸热反应，其标准平衡常数分别为 $K^\ominus(A)$ 、 $K^\ominus(B)$ ， $\Delta_r H_m^\ominus(A) > \Delta_r H_m^\ominus(B)$ ，反应温度从 $T_1$ 升高至 $T_2$ 时，哪个反应的标准平衡常数变化较大？

解：由范特霍夫方程得， $\ln \frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\therefore \text{A: } \ln \frac{K_2^\ominus(A)}{K_1^\ominus(A)} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(A)}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{B: } \ln \frac{K_2^\ominus(B)}{K_1^\ominus(B)} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(B)}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln \frac{K_2^\ominus(A)}{K_1^\ominus(A)} - \ln \frac{K_2^\ominus(B)}{K_1^\ominus(B)} = -\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \frac{\Delta_r H_m^\ominus(A) - \Delta_r H_m^\ominus(B)}{R}$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus(A) > \Delta_r H_m^\ominus(B), T_1 < T_2$$

$$\therefore \ln \frac{K_2^\ominus(A)}{K_1^\ominus(A)} - \ln \frac{K_2^\ominus(B)}{K_1^\ominus(B)} > 0$$

$$\therefore \frac{K_2^\ominus(A)}{K_1^\ominus(A)} > \frac{K_2^\ominus(B)}{K_1^\ominus(B)}$$

$\therefore$  A 的标准平衡常数变化较大

解题思路：要求得标准平衡常数随温度的变化情况，已知 $\Delta_r H_m^\ominus(A)$ 的前提下，可以考虑范特霍夫方程将 $K^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus(A)$ 、 $T$ 联系起来。

### 【必备知识点】

(3)、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化时 $K^\ominus$ 的计算

a、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化的两种情况

① $\Delta_r C_p^\ominus \neq 0$ 时

②温度变化较大时

b、此时，求 $K^\ominus$ 的两种方法：

①已知 $T_1$ （通常为 25℃）下热力学数据，通过求 $T_2$ 下的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，计算 $K_2^\ominus$ ；

②将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度的关系式直接带入范特霍夫方程积分。

## 5、其他因素对理想气体反应平衡移动的影响

### 【必备知识点】

(1)、压力对 $\alpha$ 平的影响

$$K^\ominus = K_y \left( \frac{P}{P^\ominus} \right)^{\sum \nu_{B(g)}}$$

恒温下：a、 $\sum \nu_{B(g)} > 0$ ，若压力变大，因为 $K^\ominus$ 不变（ $T$ 不变），故 $K_y$ 变小， $\alpha$ 平变小



b、 $\Sigma v_{B(g)} < 0$ , 若压力变大, 因为 $K^\theta$ 不变 ( $T$  不变), 故 $K_y$ 变大,  $\alpha$  平变大

c、 $\Sigma v_{B(g)} = 0$ , 若压力变大, 因为 $K^\theta$ 不变 ( $T$  不变), 故 $K_y$ 不变,  $\alpha$  平不变

(2)、惰性气体对 $\alpha$  平的影响

$$K^\theta = K_n \left( \frac{P}{P^\theta \Sigma n_B} \right)^{\Sigma v_{B(g)}}$$

加入惰性气体,  $\Sigma n_B$  增加

恒温下: a、体积一定, 加入惰性气体, 各组分平衡分压不变,  $\alpha$  平不变

b、压强一定, 加入惰性气体, 气体分压变小

$$\begin{cases} \Sigma v_{B(g)} > 0: K^\theta \text{ 不变, 故 } K_n \text{ 变大, } \alpha \text{ 平变大} \\ \Sigma v_{B(g)} < 0: K^\theta \text{ 不变, 故 } K_n \text{ 变小, } \alpha \text{ 平变小} \\ \Sigma v_{B(g)} = 0: K^\theta \text{ 不变, 故 } K_n \text{ 不变, } \alpha \text{ 平不变} \end{cases}$$

(3)、增加反应物的量对平衡移动的影响

a、恒温恒容: 增加反应物的量, 平衡向右移动,  $\alpha$  平变大

b、恒温恒压: 增加反应物的量, 平衡移动不确定

### 【常见题型与详解】

恒温恒压气相反应:  $2A + B \rightleftharpoons C$ , 平衡时各组分物质的量是:  $n_A = 3\text{mol}$ ,  $n_B = 6\text{mol}$ ,  $n_C = 2\text{mol}$ , 于平衡系统中添加 $1\text{mol}$  B 物质, 平衡向哪个方向移动?

解题思路: 用 $K_y$ 与 $J_y$ 大小比较

平衡时 $\Sigma n_B = 11\text{mol}$

$$K_y = \frac{y_C}{y_A^2 y_B} = \frac{\frac{2}{11}}{\left(\frac{3}{11}\right)^2 \left(\frac{6}{11}\right)} = 4.482$$

$$J_y = \frac{\frac{2}{12}}{\left(\frac{3}{12}\right)^2 \left(\frac{6}{12}\right)} = 4.571 > K_y \quad \therefore \text{平衡向左移动}$$

## 6、真实气体反应的化学平衡

### 【必备知识点】

(1)、真实气体标准平衡常数

$$a、K^\theta = \prod_B \left( \frac{\bar{P}_B}{P^\theta} \right)^{v_B}$$

$\bar{P}_B$  是 B 组分平衡时的逸度

$$b、\bar{P}_B = \varphi_B P_B \quad \therefore K^\theta = \prod_B \varphi_B^{v_B} \prod_B \left( \frac{P_B}{P^\theta} \right)^{v_B}$$

$K^\theta = K_\varphi K_P^\theta$  如果 $K_\varphi > 1$ ,  $T$  一定 ( $K^\theta$  不变),  $K_P^\theta < 1$ , 平衡会向反应物方向移动

对于真实气体:  $K_P^\theta = K_n \left( \frac{P}{P^\theta \Sigma n_B} \right)^{\Sigma v_{B(g)}}$

(2)、真实气体的吉布斯函数



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \prod_B \left( \frac{\widetilde{P}_B}{P^\theta} \right)^{v_B}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln \prod_B \left( \frac{\widetilde{P}_B}{P^\theta} \right)^{v_B}$$

## 7、混合物与溶液中的化学平衡

### 【必备知识点】

(1)、常压下液态混合物中的化学平衡

a、真实液态混合物的标准平衡常数

$$K^\theta = \prod_B a_B^{v_B}$$

## 第六章、相平衡

### 1、单组分相图

#### 【必备知识点】

(1)、单组分系统平衡相图

由 1 可知,  $C = 1$ , 当  $P = 1$  时  $F = 2$  可以用面表示系统状态;  $P = 2, F = 1$  时在  $P - T$  图上可以用线表示系统状态, 符合克拉佩龙方程;  $P = 3, F = 0$ , 无独立变量, 在  $P - T$  图上可以用点表示系统状态, 该点固-液-气三相平衡共存, 又称三相点。

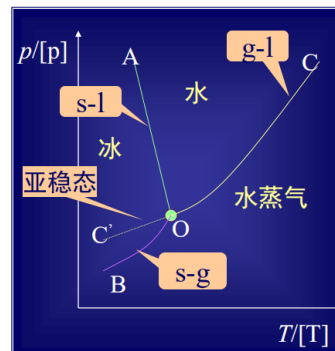
例如水的相图:

静分析:

a、图中分三块区域(面), 分别代表三个不同的单相区, 即液、固、汽, 每个区域为双变量区。

b、图中三条线代表着三个两相平衡单变量系统, 即固-液两相平衡线(熔化曲线)、固-气两相平衡线(升华曲线)、液-气两相平衡线(蒸发曲线)。

c、三相点 o 点, 纯物质三相平衡;



### 2、两组分系统理想液态混合物的气-液平衡相图

#### 【必备知识点】

(1)、压力-组成相图, 如图

两组分  $C = 2, F = 2 - P + n$ , 固定  $T, P$  中一项,  $n = 1$ , 可用平面图来表示(组分 A, 组分 B, 分压  $P_A, P_B$ , 纯态饱和蒸气压  $P_A^*, P_B^*$ , B 的液相组成  $x_B$ , 气相组成  $y_B$ )

由于理想液体混合物, 利用拉乌尔定律, 道尔顿分压定律可得:

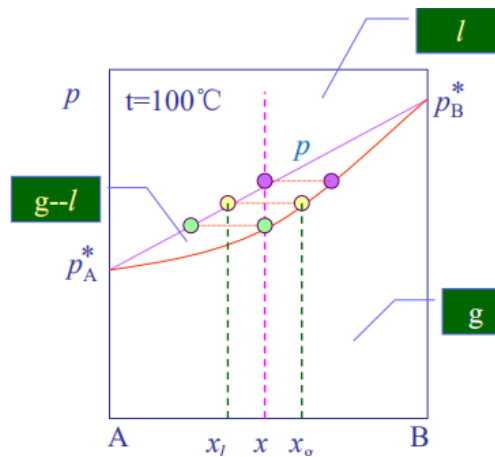
$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A^*(1-x_B)}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*)x_B}; \quad y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B^*x_B}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*)x_B}$$

静分析:

a. 左上方为液相线, 右下方为气相线, (并无两相平衡线的概念)

b. 上方为液相区, 下方为气相区, 中间为气液两相共存区(做水平线与气、液相线分别的交点对于其组分);

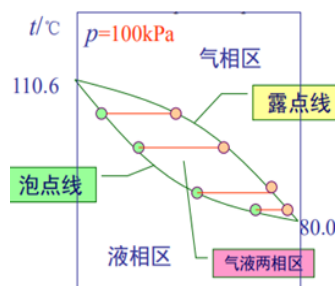
动分析: 组分为  $x$  的液体从高压降压, 与液相线交点出现气体, 进入两相共存区, 做水平线即其对应液、气状态

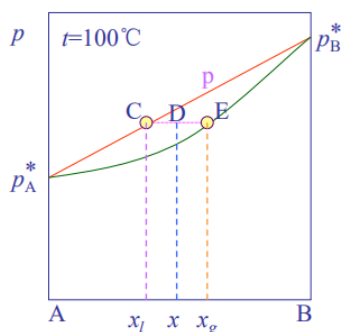


(2)、温度-组成相图

左下方为液相线, 当液体升温后达到液相线出现气体(即交点), 该点成为该液相泡点, 故液相线又称泡点线; 右上方为气相线, 同理又称露点线, 分析同压力-组成相图相似

(3)、杠杆规则





杠杆规则即物料守恒，如图在D点对应的状态， $x(n_l + x_g) =$

$x_l n_l + x_g n_g$ , 即  $n_l(x - x_l) = n_g(x_g - x)$ ,  $x - x_l$  即  $\overline{CD}$ ,  $x_g - x$  即  $\overline{DE}$

### 【常见题型与详解】

在 101.325 kPa 时，A 液体的沸点为 338 K，其汽化热为  $34.727 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，把 1 mol 的 A 和 9 mol 的 B 混合形成理想液态混合物，沸点为 320 K。问在组成  $x_A = 0.4$  时与 B 的理想液态混合物降低压力至出现第一个气泡的气相总压  $p_{\text{总}}$  为多少？

解题思路：

首先有 A 液体 101.325 kPa 下沸点、汽化热，根据克-克方程可得沸点为 320 K 时 A 的饱和蒸气压  $\ln \frac{101.325 \text{ kPa}}{p_{A,l}^*} = -\frac{34727}{8.314} \left( \frac{1}{338} - \frac{1}{320} \right)$ ,  $p_{A,l}^* = 50.56 \text{ kPa}$

在 320 K 时有  $p_A = p_A^* x_A = 5.056 \text{ kPa}$ ,  $p_B = \frac{p_B}{x_B} = \frac{p_{\text{总}} - p_A}{x_B} = 96.269 \text{ kPa}$

当  $x_A = 0.4$  时， $p_{\text{总}} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = 84.396 \text{ kPa}$  此题还可能出一个相图，

还要学会从相图中获取题目信息，计算方式却是一样的

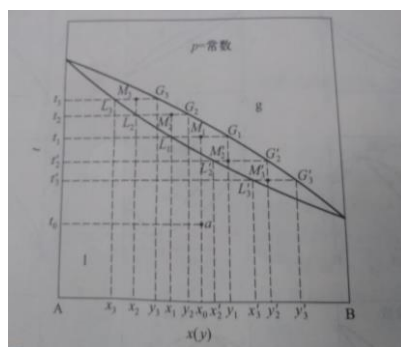
## 3、两组分真实液态混合物的气-液平衡相图

### 【必备知识点】

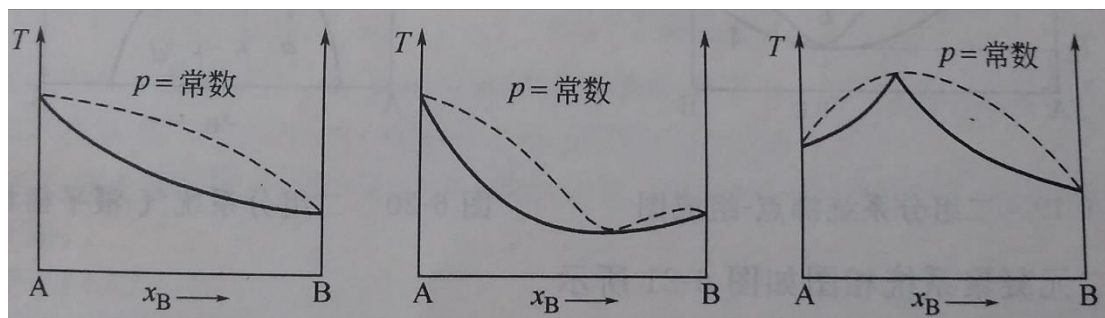
(1)、拉乌尔应用在真实气体-液体混合物会产生正负偏差，有一般正偏差、一般负偏差、最大正偏差、最大负偏差，对应在压力-组成相图、温度-组成相图上，分析同理想状态气-液平衡相图一样，在温度-组成相图上最大正负偏差有最高点、最低点对应最高恒沸物、最低恒沸物。

\* (2)、两组分相图运用：精馏原理

利用温度变化，将液相，气相分离，在升降温，再将气液相分离，多次重复理论上可得到纯态 A、B（当遇到恒沸混合物时无法继续）

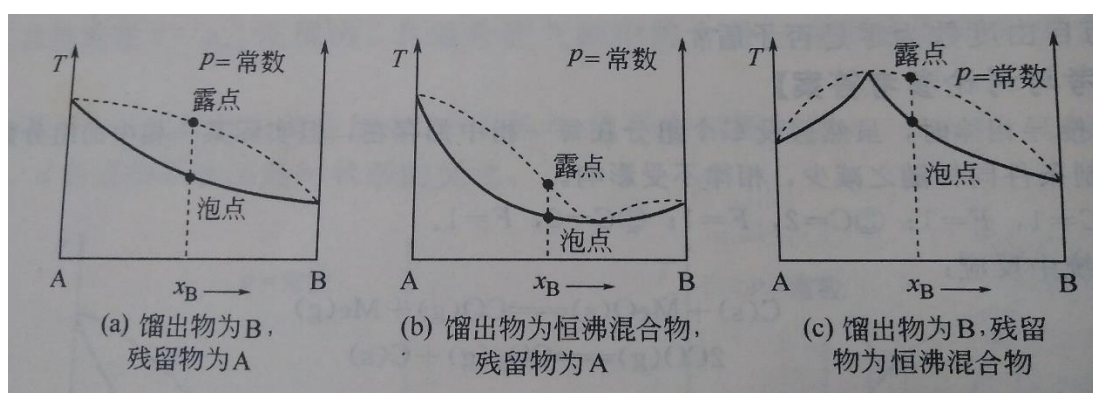






(1)、画出 $x_B = 0.5$ 时溶液的泡点；(2)、画出 $y_B = 0.5$ 时蒸汽的露点；(3)、从 $x_B = 0.5$ 开始蒸馏，在下面标注馏出物和残留物分别是什么？

答案：

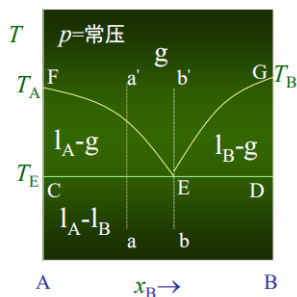


## 4、两组分液态部分互溶及完全不互溶的气-液平衡相图

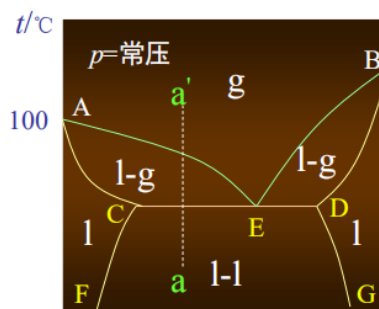
(1)、部分互溶

会存在两个液层（液液平衡两相区），状态区域内做水平线与两边线的交点对应着不同液层的组分；气相、气-液相，液-液相交汇于三相点，通过三相点与温度坐标轴垂直的线段为三相线。要进行静分析（点、线、区域的表示意义）与动分析（某一组分加热或降温的相态变化）

(2)、完全不互溶



即不会出现当一个组分含量少时只出现一种液相的情况，具体分析与部分互溶相似



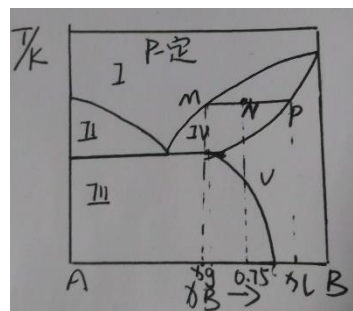


### 【例题】

A、B 两组分的气液平衡相图如图：

(1)、完成下表：

(2)、已知 M 点组成为含 B  $x_g=0.6$ ，P 点组成含 B  $x_l=0.9$ ，现有组成为含 B  $x=0.75$  的 N 点物质 10mol，问液相、气相物质的量各为多少？



区域	I	II	III	IV	V
稳定相					

答案：

区域	I	II	III	IV	V
稳定相	g	$l_A + g$	$l_A + l$	$g + l$	l

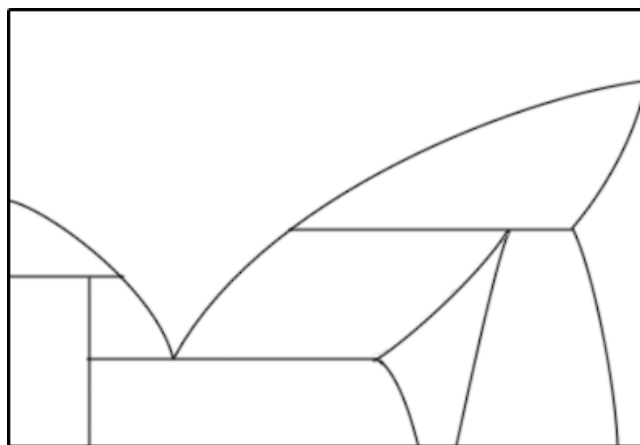
液相 5mol、气相 5mol (杠杆规则)

## 5、凝聚系统相图及冷却曲线

这一块我们只讨论两个问题的一般解法

### 【例题一】关于解读相图的问题

例如本章习题 6.24，要求指出下图各区的稳定相问题：

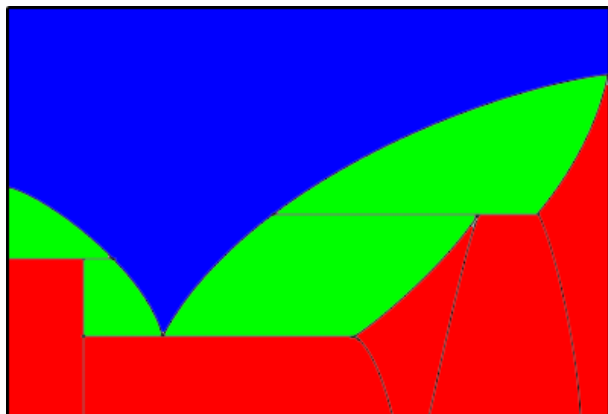


第一步：先对各相区进行粗分类：1. 只有液体；2. 固液共存；3. 只有固体

此步的分类技巧：

1. “只有液体”区域必然与图片顶端线相连
2. “只有固体”区域必然与图片低端线相连
3. 对图中任意位置作一条竖线，则这条竖线从上到下，顺序一定是：“只有液体” → “固液共存” → “只有固体”，不可逆反。（注意，有一个点会直接从蓝区跳到红区，这是因为中间分界的“点”恰好属于“固液共存”，因为这个点在三相线上，固体液体同时存在）

依此我们分类完毕：



（这张图是彩色的，关注公众号获取电子版更易理解）

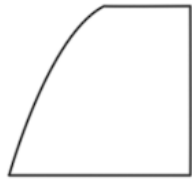

蓝色区域：只有液体

绿色区域：固液共存

红色区域：只有固体

第二步：接下来就是对各个区域的块进行细分，依据是它们的形状特征

粗分类	具体稳定相	特征	形状举例
只有液体	液相完全互溶 (I)	必与图片顶部线相连	无固定形状
	两液相混合物 ( $I_1+I_2$ )	抛物线形	
固液共存	液相混合物和固相混合物 (I、S)	多数为“兔子耳朵”形。 对于“固液共存相” 只与自身相邻	
	液相混合物和纯物质固相 (I、 $S_1$ )	多数有两条或以上直线。 对于“固液共存相” 只与自身相邻	
只有固体	固相混合物 (S)	多数有“棱角”状结构 像三角形和四边形	
	两项混合物 ( $S_1、S_2$ )	等腰梯形结构	

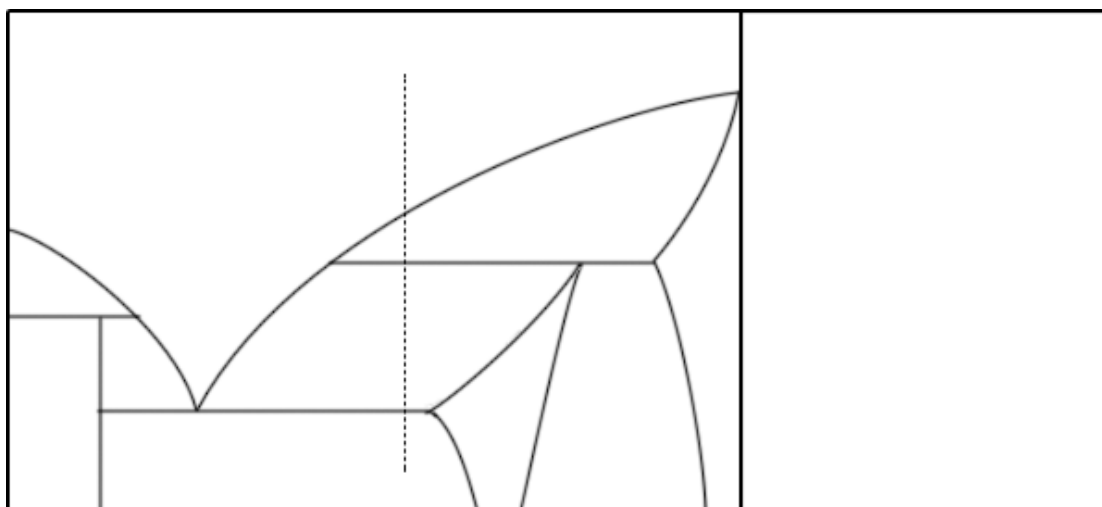
	固相混合物和纯物质固相 ( $S$ 、 $S_1$ )	直角梯形结构	
	两纯物质固相 ( $S_1$ 、 $S_2$ )	矩形结构	

关于区的自由度计算问题，因为单独组分数 ( $C$ ) 总为 2 个且压力不能独立变化， $F=3-P$ 。因此，只有“固相混合物”和“液相混合物”的  $F$  值为 2，其他都是 1。

### 【例题二】利用相图描冷却曲线的问题

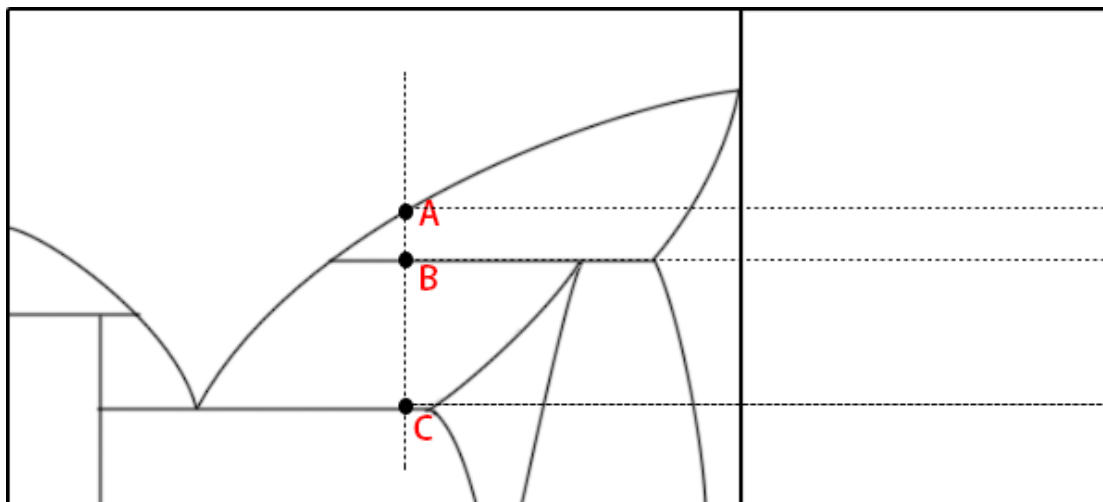
我们依然以上述相图为例。

比如说接下来要求作出虚线的冷却曲线：



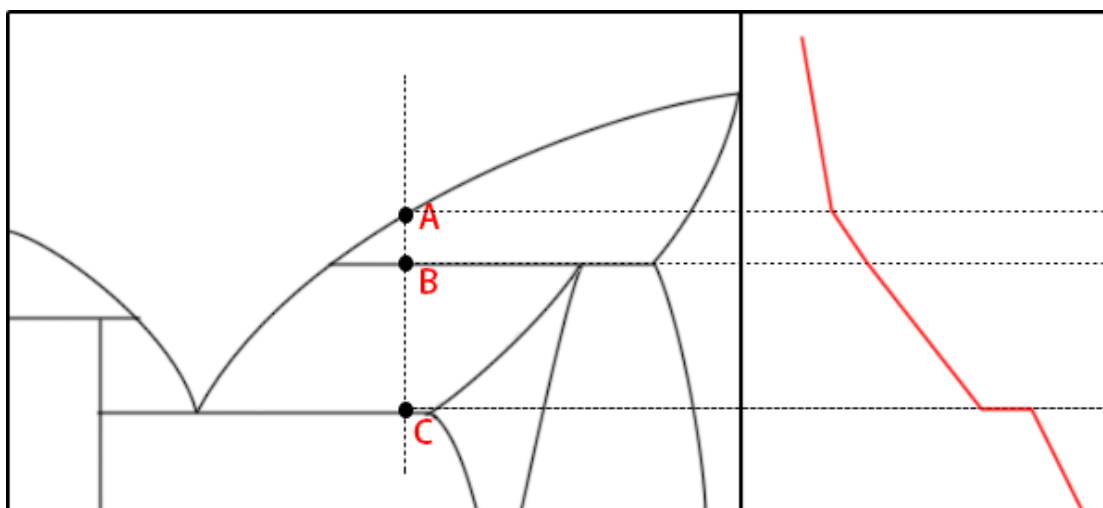
第一步，找交点

可以看出虚线和相图的交点，我们把它水平做辅助线延长



第二步，作图

冷却曲线实际上是折线。穿过 ABC 点都会引起斜率的变化，而斜率的相对大小必须注意。



斜率大小原因分析：

A 上方：温度正常下降

A-B 阶段：凝固温度较高的那种物质（ $\alpha$ ）开始凝固了，这导致温度下降减速。但因为液体中  $\alpha$  含量一直在减少，因此液体的凝固点也在下降，不会发生温度“滞留”的现象。

B-C 阶段：这里是一个转换点， $l+\alpha \rightarrow l+\beta$ 。因为二者是不同的物质，比热容不一样，因此斜率发生变化，但并不明显。同样受到凝固的影响，所以此处的斜率也没有开始那么陡。

C 处：这时液体只有一种物质，而它也要开始凝固了。纯物质的凝固和混合物不一样，其凝固点是保持不变的。而初中我们学过，纯净物凝固过程温度是不变的，因此这里是会发生温度的“滞留”现象的，简单的说，就是一条水平线。

C 以下：温度正常下降，斜率和 A 上方差不多。