

# 第四章 多组分系统热力学

## 教学基本要求

- 了解混合物与溶液的区别。
- 理解拉乌尔定律、亨利定律及运用。
- 理解稀溶液的依数性。
- 理解偏摩尔量及化学势的概念及化学势判据。
- 理解理想液态混合物的定义及混合性质。
- 理解理想气体、真实气体、理想液态混合物、理想稀溶液中各组分化学势的表达式。
- 了解逸度的定义及计算。
- 理解活度及活度系数的概念。了解理想液态混合物、真实溶液中各组分化学势的表达式。

# 第四章 多组分系统热力学

§ 4.1 偏摩尔量

§ 4.2 化学势

§ 4.3 气体组分的化学势

§ 4.4 逸度及逸度因子

§ 4.5 拉乌尔定律和亨利定律

§ 4.6 理想液态混合物

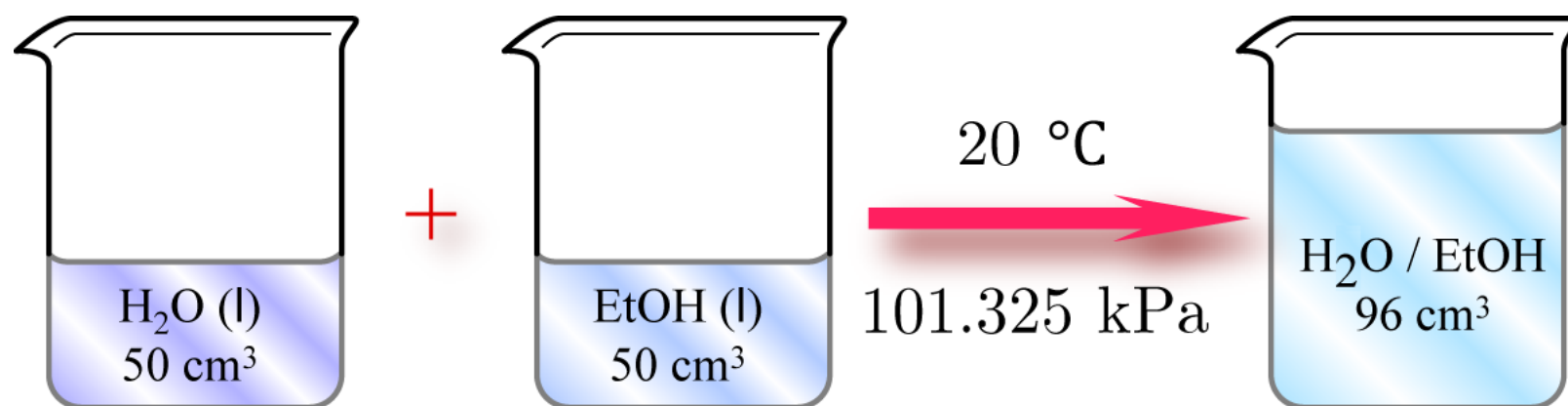
§ 4.7 理想稀溶液

§ 4.8 活度及活度因子

§ 4.9 稀溶液的依数性

## § 4.1 偏摩尔量

### 1. 问题的提出



### 结果

恒温、恒压下混合后，混合物的体积不等于混合前纯组分体积之和：

$$V \neq n_{\text{B}}V_{\text{m,B}}^* + n_{\text{C}}V_{\text{m,C}}^*$$

# 1. 问题的提出

系统的广度量  $X$  存在这样的结果:

$$X \neq \sum_B n_B X_B^*$$

原因:

- ① 水分子之间、乙醇分子之间和水分子与乙醇分子之间的分子间相互作用不同;
- ② 水分子与乙醇分子体积及形状不同。

## 2. 偏摩尔量

① 系统广度量  $X$  为温度  $T$ 、压力  $p$  及系统各组分物质的量  $n_B$ 、 $n_C$ 、 $n_D$ 、... 等的函数：

$$X = X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

② 恒温、恒压下，系统中每一组分物质的量增加相同的倍数，则其广度量增加同样的倍数：

$$\begin{aligned} X\{T, p, (\lambda n_B), (\lambda n_C), (\lambda n_D), \dots\} \\ = \lambda X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots) \end{aligned}$$

即，系统广度量为系统各组分物质的量的一次齐次函数。

③ 齐次函数的欧拉公式：

$$X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots) = \sum_B n_B \left( \frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$

④ 偏摩尔量：

$$X_B \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$

## 2. 偏摩尔量

⑤ 偏摩尔量集合公式：

$$X = \sum_B n_B X_B$$

注：

① 只有恒温、恒压下的偏导数  $(\partial X / \partial n_B)_{T,p,n_C}$  才称之为偏摩尔量。

② 偏摩尔量为强度量。

③ 偏摩尔量  $X_B$  为系统温度、压力及各组分摩尔分数的函数，它是整个系统的性质，而不仅仅只与组分 B 有关。因此不能将  $n_B X_B$  简单地看作是 B 组分对系统广度量  $X$  的贡献。

④ 纯组分的偏摩尔量等于其摩尔量。

## 2. 偏摩尔量

$$V_B = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

偏摩尔体积

$$U_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

偏摩尔热力学能

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

偏摩尔焓

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

偏摩尔熵

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

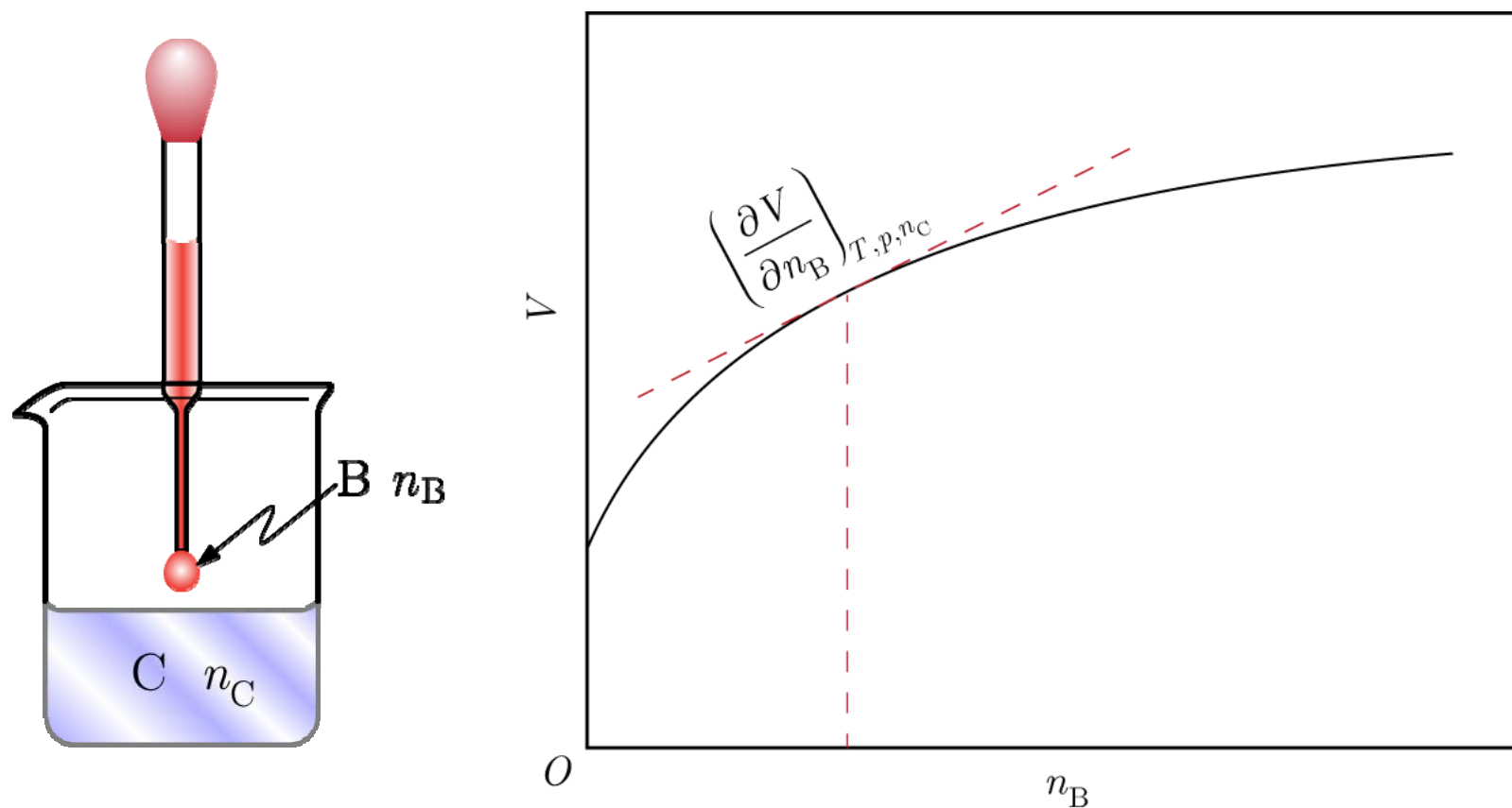
偏摩尔亥姆霍兹函数

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

偏摩尔吉布斯函数

### 3. 偏摩尔量的测定法举例

以二组分系统偏摩尔体积测定为例：



### 4. 偏摩尔量与摩尔量的差别



## 5. 吉布斯 - 杜亥姆方程

广度量  $X = X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$  的微分:

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left( \frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left( \frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} dn_B$$



恒温、恒压

$$dX = \sum_B X_B dn_B$$

另一方面, 由于恒温、恒压下  $X = \sum_B n_B X_B$ , 则

$$dX = \sum_B n_B dX_B + \sum_B X_B dn_B$$

因此：

$$\sum_B n_B dX_B = 0 \quad \text{或} \quad \sum_B x_B dX_B = 0$$

此即吉布斯－杜亥姆方程。该方程指出，系统中各组分的偏摩尔量并非完全独立，而是相互依存的。

应用：

判断所测不同组成  $x$  下各组分  $X_B$  数据质量：

符合吉布斯－杜亥姆方程 —— 数据可靠

不符吉布斯－杜亥姆方程 —— 数据不可靠

—— 热力学一致性的校验

—— 溶液热力学基础

## 6. 偏摩尔量之间的关系

组成固定系统热力学函数之间的关系，对于偏摩尔量同样成立。如

$$H_B = U_B + p V_B \qquad A_B = U_B - TS_B$$

$$G_B = H_B - TS_B = U_B - TS_B + TS_B = A_B + pV_B$$

$$(\partial G_B / \partial p)_T = V_B \qquad (\partial G_B / \partial T)_p = -S_B$$

例 4.1.1 求证  $(\partial G_B / \partial p)_{T, n_B} = V_B$  。

证明：根据定义

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

因此：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G_B}{\partial p}\right)_{T, n_B} &= \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \right\}_{T, n_B} \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial n_B} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} \right\}_{T, p, n_C} \\ &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} = V_B\end{aligned}$$

**注：**这里  $n_B$  代表所有组分物质的量， $n_C$  表示系统除 B 组分外其余组分物质的量。

## § 4.2 化学势

### 1. 化学势的定义

混合物(或溶液)中组分 B 的偏摩尔吉布斯函数  $G_B$  定义为 B 的化学势，并用符号  $\mu_B$  表示：

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} G_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$

纯物质的化学势即为其摩尔吉布斯函数： $\mu_B = G_{m, B}^*$ 。

化学势是**最重要的**热力学函数之一，系统中其它偏摩尔量均可通过化学势、化学势的偏导数或它们的组合表示：

$$S_B = -\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_p \quad V_B = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T$$

$$A_B = \mu_B - pV_B = \mu_B - p\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T$$

$$H_B = \mu_B + TS_B = \mu_B - T\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_p$$

$$U_B = A_B + TS_B = \mu_B - p\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_p$$

系统的各热力学函数则由偏摩尔量的加和公式得到。

## 2. 多相多组分系统的热力学基本方程

### ① 单相多组分系统

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_B}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_B}}_V dT + \sum_B \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}}_{\mu_B} dn_B$$

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

**适用条件：**系统处于热平衡、力平衡及非体积功为零的情况；不仅能应用于变组成的封闭系统，也适用于开放系统。

利用上式，容易得到另外三个热力学基本方程：

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

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

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

它们具有相同的适用条件。由上述基本方程可知：

$$\begin{aligned} \mu_B &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_C} \\ &\quad \swarrow \text{偏摩尔量} \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_C} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_C} \end{aligned}$$



## ② 多相多组分系统

对于多相系统，如果忽略相之间的界面效应，则系统的广度性质  $X$  是每个相广度性质  $X(\alpha)$  之和：

$$G = \sum_{\alpha} G(\alpha)$$

故：

$$dG = \sum_{\alpha} dG(\alpha)$$

$$= \sum_{\alpha} \left\{ -T dS(\alpha) + V(\alpha) dp + \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \right\}$$

$$= -T d \sum_{\alpha} S(\alpha) + \left\{ \sum_{\alpha} V(\alpha) \right\} dp + \sum_{\alpha} \sum_B n_B(\alpha) \mu_B(\alpha)$$

即

$$dG = -T dS + V dp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$$

基于同样的推导，得到

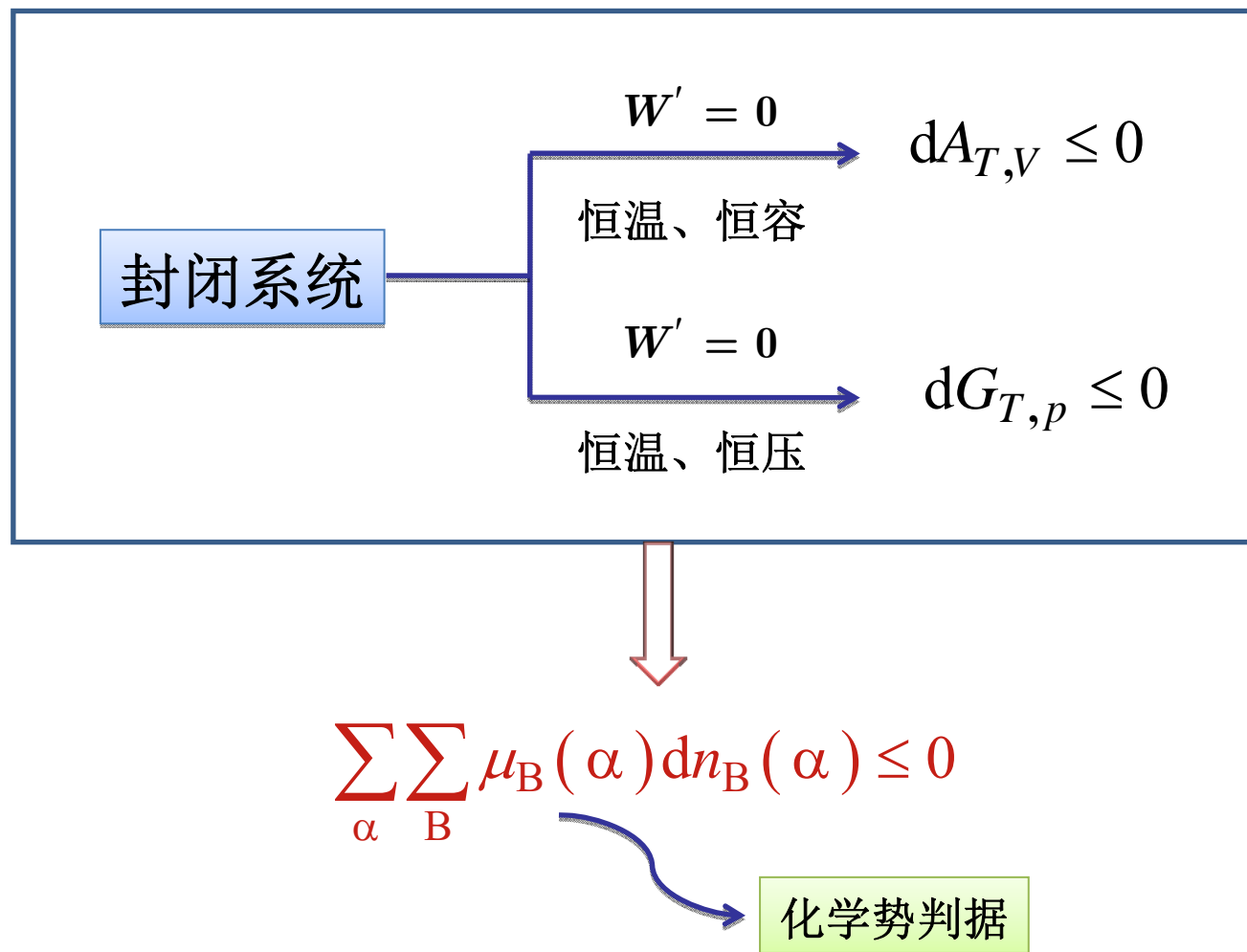
$$dU = T dS - p dV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$$

$$dA = -S dT - p dV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$$

这四个公式适用于封闭的多组分多相系统发生  $pVT$  变化、相变化和化学变化过程。当然也适用于开放系统。

### 3. 化学势判据及应用举例



非体积功为零的情况下，封闭系统达到平衡时均有

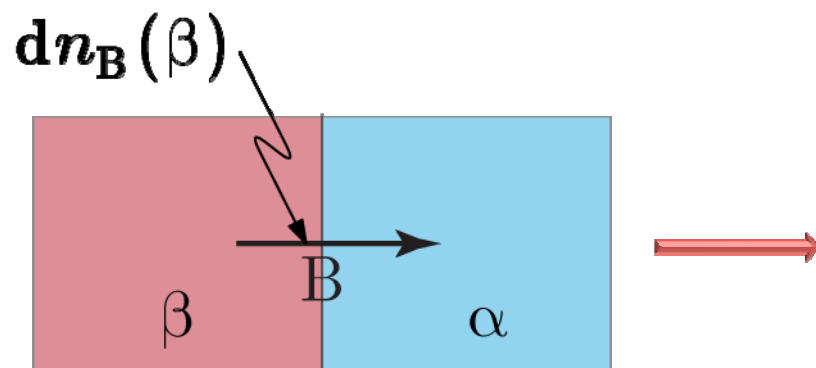
$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) = 0$$

与达到平衡的方式无关。

恒温、恒压下  $\longrightarrow G$  达到极小值

恒温、恒容下  $\longrightarrow A$  达到极小值

## ① 相平衡



$$\begin{aligned}\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) &= \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) + \mu_B(\beta) dn_B(\beta) \\ &= [-\mu_B(\alpha) + \mu_B(\beta)] dn_B(\beta) \leq 0\end{aligned}$$

$$dn_B(\beta) < 0 \quad \longrightarrow \quad \mu_B(\beta) \geq \mu_B(\alpha)$$

物质总是从其化学势高的相向化学势低的相迁移，这一过程将持续至物质迁移达平衡时为止，此时系统中每个组分在其所处的相中的化学势相等。

## ① 化学平衡

首先假定系统已处于相平衡，有

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

用  $\mu_B$  表示 B 组分的化学势，从而

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) = \sum_B \mu_B \left( \sum_{\alpha} dn_B(\alpha) \right) = 0$$

$\downarrow$   
 $dn_B$

故化学平衡条件

$$\sum_B \mu_B dn_B = 0$$

该平衡条件与化学反应达到平衡的方式无关。

## § 4.3 气体组分的化学势

### 1. 纯理想气体的化学势

对纯气体 ① 化学势是温度 和压力的函数:  $\mu_B(T, p)$

② 知道其微分为

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

要得到  $\mu_B(T, p)$  的解析表达式, ① 定义一标准态以确定积分常数; ② 作一系列垂直于温度轴的平面, 用这些平面与曲面  $\mu_B(T, p)$  的交线表示曲面  $\mu_B(T, p)$ 。

**标准态:** 温度  $T$ , 标准压力  $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ , 理想气体。

$$\mu_B(T, p)$$

恒温  $T$  下

$$d\mu^* = V_m dp = \frac{RT}{p} dp \quad \longrightarrow$$

$$\int_{\mu^\ominus(g)}^{\mu^*(pg)} d\mu^* = RT \int_{p^\ominus}^p d \ln p$$

得到

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

标准态化学势

$\mu^\ominus(g)$  只是温度的函数。



## 2. 理想气体混合物中任一组分的化学势

由理想气体模型可知，理想气体混合物中 **B** 组分的性质并不受其它组分的影响，故其化学势表达式与纯理想气体化学势表达式相同：

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

式中  $p_{\text{B}} = y_{\text{B}} p$  为混合理想气体中 **B** 组分的分压。

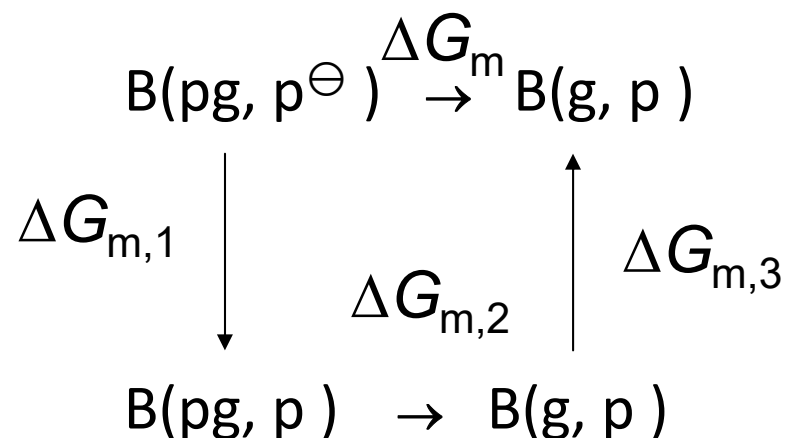
### 3. 纯真实气体的化学势

通常选定温度  $T$ ，标准压力  $p^\ominus$  下的纯态理想气体为**标准态**。

则  $B(\text{pg}, p^\ominus) \rightarrow B(\text{g}, p)$

$$\Delta G_m = \mu(\text{g}, p) - \mu^\ominus(\text{pg}, p^\ominus) = \int_{p^\ominus}^p V_m dp$$

设计一个过程

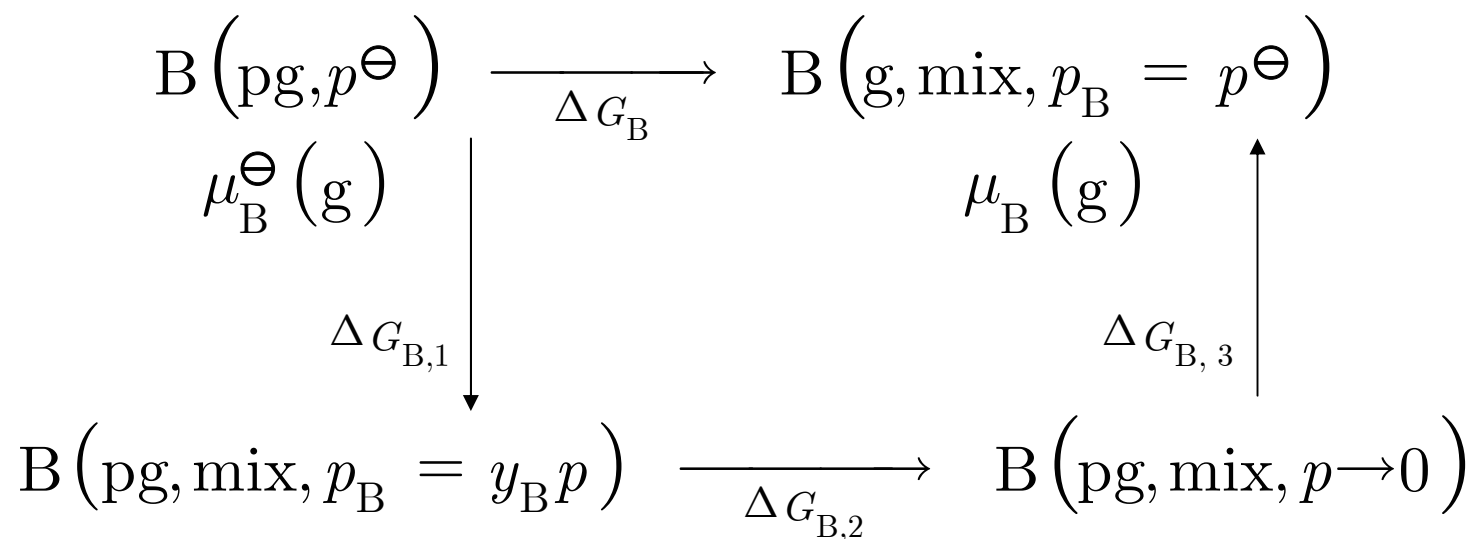


$$\Delta G_m = \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3}$$

$$\mu^*_{(\text{g})} = \mu^\ominus(\text{g}) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + \int_0^p \left\{ V_{\text{m}(\text{g})} - \frac{RT}{p} \right\} dp$$

## 4. 真实气体混合物中任一组分的化学势

设立如下途径：



注意到  $\text{B}(\text{pg}, p^\ominus)$  等同于  $\text{B}(\text{pg, mix}, y_{\text{B}}, p_{\text{B}} = p^\ominus)$

$\text{B}(\text{g, mix}, p_{\text{B}} \rightarrow 0)$  等同于  $\text{B}(\text{pg, mix}, p_{\text{B}} \rightarrow 0)$  。

易于导出：

$$\mu_{\text{B(g)}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} + \int_0^p \left\{ V_{\text{B(g)}} - \frac{RT}{p} \right\} dp$$

因为这一关系式具有普遍意义，它对于真实气体、理想气体及它们的混合物中的任一组分B均适用，故作为气体B在温度  $T$  及总压  $p$  下的化学势的定义式。

真实气体混合物

$$\mu_{B(g)} = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} + \int_0^p \left\{ V_{B(g)} - \frac{RT}{p} \right\} dp \quad (4.3.5)$$

理想气体混合物  
 $V_{B(g)} = RT/p$

$$\mu_{B(pg)} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{y_B p}{p^\ominus} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \quad (4.3.3)$$

纯理想气体  
 $p_B = p$

$$\mu^*(pg) = \mu^\ominus(g) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (4.3.2)$$

纯真实气体  
 $p_B = p$   
 $V_{B(g)} = V_B^*(g)$

$$\mu^*(g) = \mu^\ominus(g) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + \int_0^p \left\{ V_m^*(g) - \frac{RT}{p} \right\} dp \quad (4.3.4)$$

纯理想气体  
 $p_B = p$

## § 4.4 逸度及逸度因子

### 1. 逸度及逸度因子

难于处理

$$\mu_{\text{B(g)}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} + \int_0^p \left\{ V_{\text{B(g)}} - \frac{RT}{p} \right\} dp$$

定义

$$\mu_{\text{B(g)}} = \mu_{\text{B(g)}}^{\ominus} + RT \ln \left( \frac{\tilde{p}_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right)$$

称  $\tilde{p}_{\text{B}}$  为 B 组分的逸度，它具有压力的量纲。

进一步，定义 B 组分的逸度因子为

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

其量纲为一。利用逸度因子，B 组分化学势表达式为：

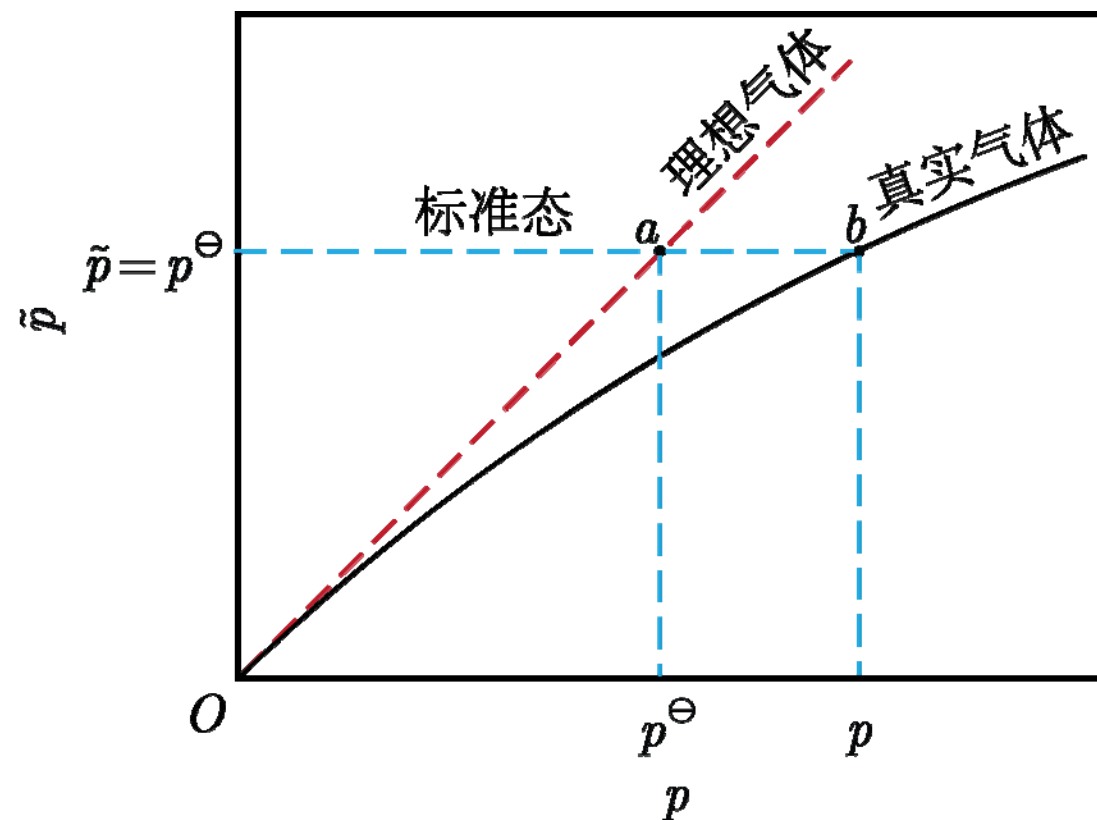
$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \left( \frac{\varphi_B p_B}{p^{\ominus}} \right)$$

此即为气体普适化学势表达式，逸度因子  $\varphi_B$  起到修正真实气体对理想气体偏差的作用。对理想气体  $\varphi_B \equiv 1$ 。

与 B 组分化学势表达式比较，可得

$$\tilde{p}_B = p_B \exp \int_0^p \left\{ \frac{V_{B(g)}}{RT} - \frac{1}{p} \right\} dp, \quad \varphi_B = \exp \int_0^p \left\{ \frac{V_{B(g)}}{RT} - \frac{1}{p} \right\} dp$$

真实气体和理想气体的  $\tilde{p} \sim p$  ( $\tilde{p}_B < p_B$ ) 及标准态





## 2. 逸度因子的计算及普遍化逸度因子图

① 利用气体的状态方程进行积分或通过实验测定的  $V_{m(g)}^* \sim p$  数据进行图解积分：

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

② 应用普遍化的逸度因子图：

将  $V_m = ZRT/p$  代入上式

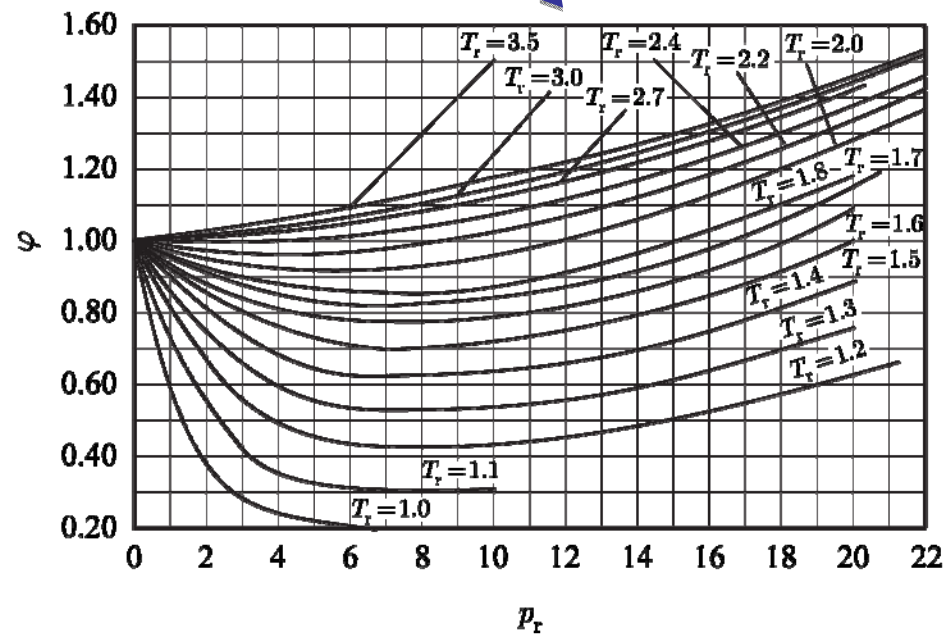
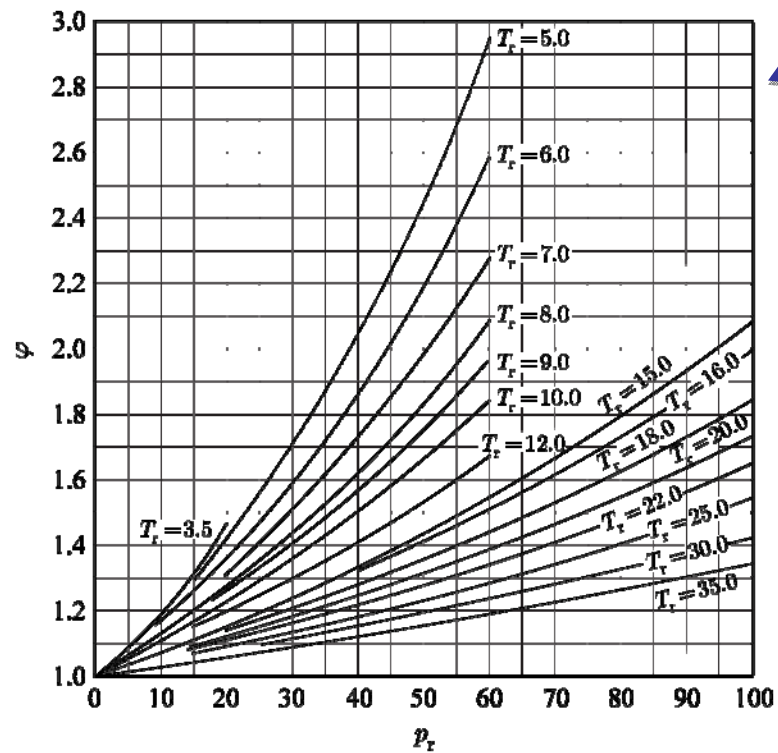
$$\ln \phi_B = \frac{1}{RT} \int_0^p \left\{ \frac{ZRT}{p} - \frac{RT}{p} \right\} dp = \int_0^p \frac{(Z-1)}{p} dp$$

因  $p = p_r p_c$  有  $dp/p = dp_r/p_r$

有  $\ln \varphi_B = \int_0^p \frac{(Z-1)}{p_r} dp_r$

利用压缩因子图，得到

普遍化逸度因子图



## ②路易斯－兰德尔逸度规则

如果真实气体混合物的体积具有加合性，即

$$V_{(g)} = \sum_B n_B V_{B(g)}$$

则混合气体中组分B的逸度因子等于该组分B在混合气体温度及总压下单独存在时的逸度因子，于是

$$\tilde{p}_B = \varphi_B p_B = \varphi_B y_B p = \varphi_B^* p y_B = \tilde{p}_B^* y_B$$

此即为路易斯－兰德尔逸度规则，可被用于计算气体混合物中各组分的逸度。

## § 4.5 拉乌尔定律和亨利定律

### 1. 拉乌尔定律

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的摩尔分数的乘积：

$$p_A = p_A^* x_A$$

### 2. 亨利定律

一定温度下气体在液态溶剂中的溶解度与该气体的压力成正比。

### 3 组成表示

#### ① 质量摩尔浓度(molality) $b_B$ :

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

溶质物质的量, 单位 mol

溶剂的质量, 单位 kg

$b_B$  的单位:  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

#### ② 物质的量浓度(molarity) $c_B$ :

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

$c_B$  的单位:  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。如果文献中用 molarity, 则指单位为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

二组分系统  $b_B$ ,  $c_B$  与  $x_B$  的关系:

$$x_B = \frac{M_A b_B}{1 + M_A b_B} \approx \boxed{M_A b_B} \quad \leftarrow \text{稀溶液}$$

$$x_B = \frac{M_A c_B}{\rho + (M_A - M_B) c_B} \approx \boxed{\frac{M_A}{\rho_A} c_B} \quad \leftarrow \text{稀溶液}$$

亨利定律用公式表示为:

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

$$p_B = \boxed{k_{b,B}} b_B$$

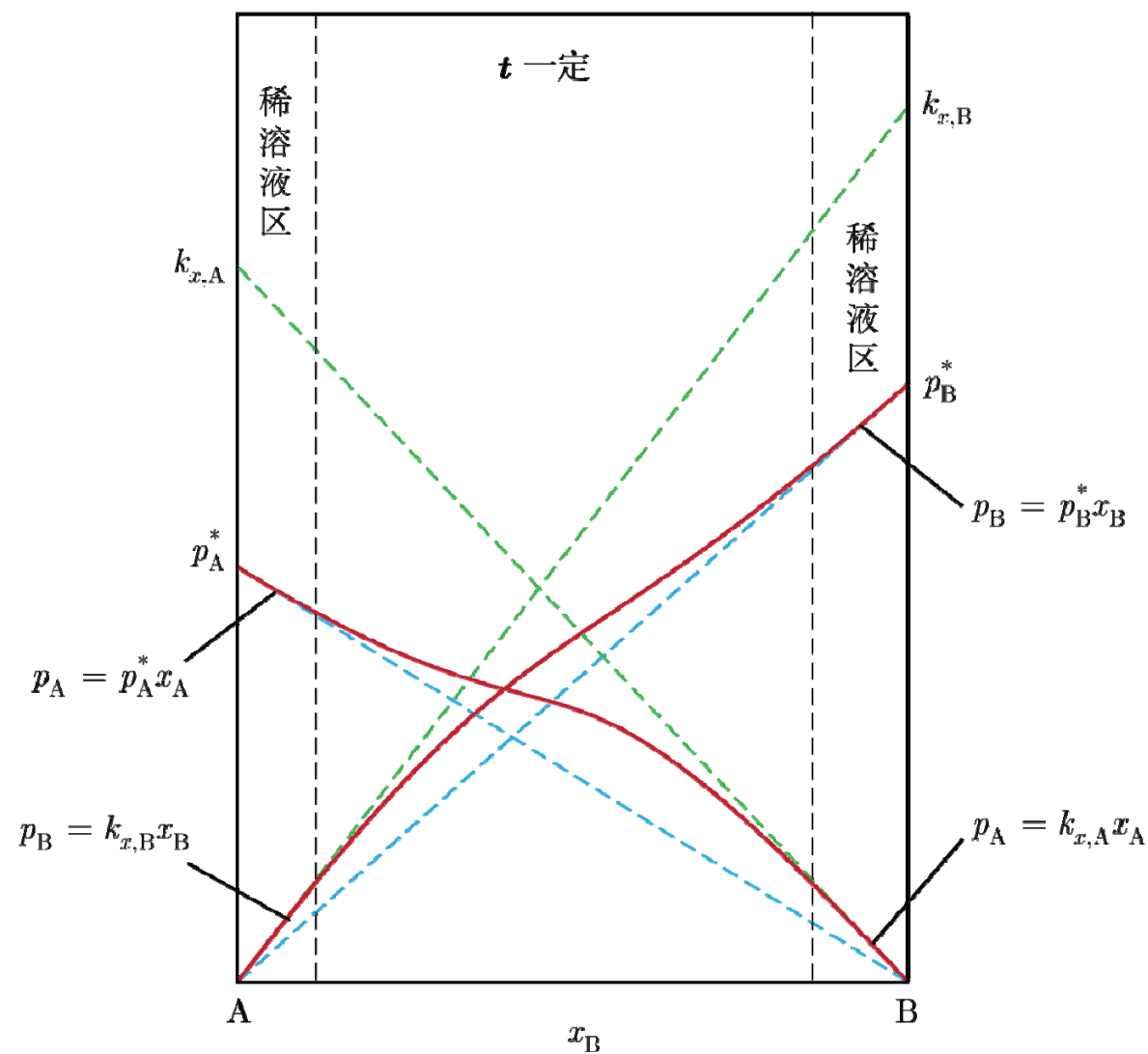
亨利系数

单位:

$$k_{x,B} : \text{Pa}$$

$$k_{b,B} : \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

## 4. 拉乌尔定律与亨利定律的对比



例 4.5.1 97.11 °C 时，纯水(H<sub>2</sub>O)的饱和蒸气压为 91.3 kPa。在此温度下，乙醇C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的质量分数为 3% 的乙醇水溶液上，蒸气压为 101.325 kPa。今有另一乙醇的摩尔分数为 0.02 的乙醇水溶液，求此水溶液在 97.11 °C 下的蒸气总压。

解：两溶液均按乙醇在水中的稀溶液考虑。水 H<sub>2</sub>O(A) 符合拉乌尔定律，乙醇 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(B) 符合亨利定律。

$$x_B = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A + m_B / M_B} = \frac{w_B / M_B}{w_A / M_A + w_B / M_B}$$

将  $w_B = 3\%$  ,  $w_A = 97\%$  代入求得

$$x_B = \frac{3 / 46.069 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{97 / 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 / 46.069 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01195$$



## 稀溶液蒸气总压

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

对题给  $w = 3\%$  的溶液, 将  $p = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $p_A^* = 91.3 \text{ kPa}$

$x_B = 0.01195$ ,  $x_A = 0.98805$ , 代入, 求得

$$\begin{aligned} k_{x,B} &= (101.325 - 91.3 \times 0.98805) \text{ kPa} / 0.01195 \\ &= 930 \text{ kPa} \end{aligned}$$

再按上述由摩尔分数求总压公式, 将  $x_A = 0.98$ ,  $x_B = 0.02$  及  $p_A^*$ ,  $k_{x,B}$  值代入, 得所求溶液的总压为

$$p = (91.3 \times 0.98 + 930 \times 0.02) \text{ kPa} = 108.1 \text{ kPa}$$

## § 4.6 理想液态混合物

### 1. 理想液态混合物

定义：

任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物称为理想液态混合物，简称为理想混合物。

特点：

混合物中每个组分的地位是相同的。

微观模型：

① 同一组分分子之间与不同组分分子之间(二组分系统时即  $B - B$ 、 $C - C$  及  $B - C$ ) 的相互作用相同；

② 各组分分子具有相似的形状和体积。

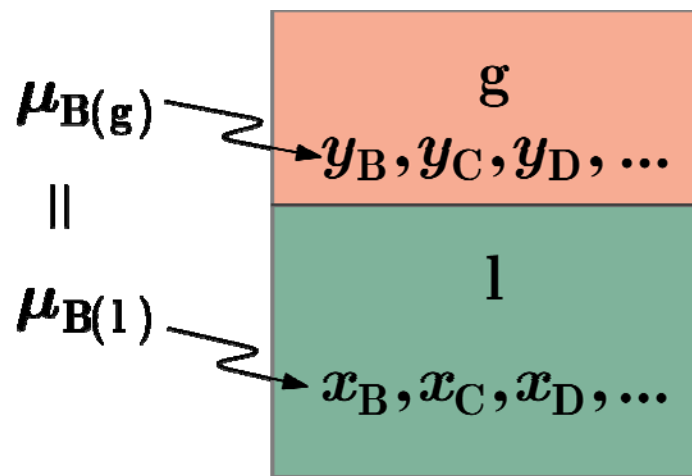
## 2. 理想液态混合物中任一组分的化学势

思路：

- ① 相平衡时，任一组分在气、液两相的化学势相同；
- ② 任一组分在气相中的分压符合拉乌尔定律；
- ③ 一般相平衡条件下，气相可看作理想气体。

标准态：

温度  $T$ ，标准压力  $p^\ominus$  下的纯液体。



$$\mu_{\text{B}(1)} = \mu_{\text{B}(\text{g})}$$



理想气体

$$\mu_{\text{B}(1)} = \mu_{\text{B}(\text{g})} = \mu_{\text{B}(\text{g})}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}}$$



拉乌尔定律  $p_{\text{B}} = p_{\text{B}}^* x_{\text{B}}$

$$\mu_{\text{B}(1)} = \mu_{\text{B}(\text{g})}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_{\text{B}}^*}{p^{\ominus}} + RT \ln x_{\text{B}}$$



$$\mu_{\text{B}(1)}^* = \mu_{\text{B}(\text{g})}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_{\text{B}}^*}{p^{\ominus}}$$

因此：

$$\mu_{\text{B}(1)} = \mu_{\text{B}(1)}^* + RT \ln x_{\text{B}}$$

由纯液体 B 标准态的定义可知，

$$\mu_{\text{B}(1)}^* = \mu_{\text{B}(1)}^{\ominus} + \int_{p^{\ominus}}^p V_{\text{m},\text{B}(1)}^* dp$$

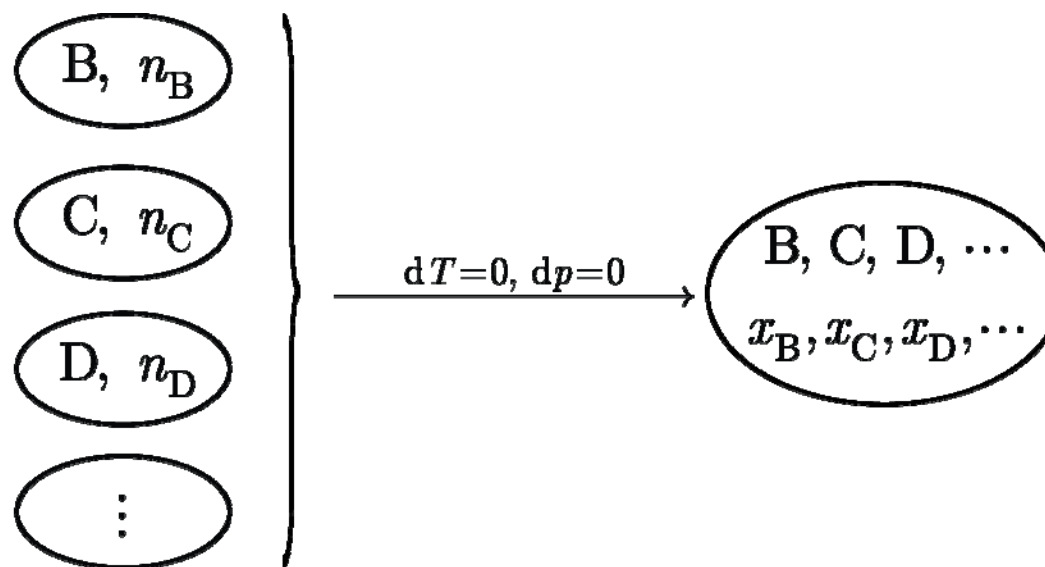
最后得到理想液态混合物中 B 组分化学势表达式：

$$\mu_{\text{B}(1)} = \mu_{\text{B}(1)}^{\ominus} + RT \ln x_{\text{B}} + \int_{p^{\ominus}}^p V_{\text{m},\text{B}(1)}^* dp$$

通常情况下， $p$  与  $p^{\ominus}$  相差不大，上式中积分项可忽略：

$$\mu_{\text{B}(1)} = \mu_{\text{B}(1)}^{\ominus} + RT \ln x_{\text{B}}$$

### 3. 理想液态混合物的混合性质



分别用 1 和 2 表示上述混合过程的始态和末态，则

$$G_1 = \sum_B n_B G_{m,B}^* = \sum_B n_B \mu_{B(1)}^*$$
$$G_2 = \sum_B n_B \mu_{B(1)} = \sum_B n_B \left\{ \mu_{B(1)}^* + RT \ln x_B \right\}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = G_2 - G_1 = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left\{ \mu_{\text{B}(1)}^* + RT \ln x_{\text{B}} \right\} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mu_{\text{B}(1)}^*$$

即

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$$

由于  $S = -(\partial G / \partial T)_p$  ,  $V = (\partial G / \partial p)_T$  , 故有

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T} \right)_p = -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$$

$$\Delta_{\text{mix}}V = \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial p} \right)_T = 0$$

结合定义

$$\Delta_{\text{mix}}A = \Delta_{\text{mix}}G - p\Delta_{\text{mix}}V = \Delta_{\text{mix}}G = RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$$

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

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

$\Delta_{\text{mix}}G$	$RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$
$\Delta_{\text{mix}}S$	$-R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$
$\Delta_{\text{mix}}A$	$RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$
$\Delta_{\text{mix}}V$	0
$\Delta_{\text{mix}}H$	0
$\Delta_{\text{mix}}U$	0

这些结果对于理想气体的恒温、恒压混合过程完全适用。



## § 4.7 理想稀溶液

理想稀溶液，即无限稀薄溶液，指的是溶质的相对含量趋于零的溶液。

→ 溶剂符合拉乌尔定律

→ 溶质符合亨利定律

一般假定：① 与液体成平衡的气相可看作理想气体；② 系统压力与标准压力 $p^\ominus$ 相差不大，由 $p \neq p^\ominus$ 引起的积分项可忽略。

# 1. 溶剂的化学势

由于理想稀溶液的溶剂遵循拉乌尔定律，可知其化学势表达式与理想液态混合物中任一组分 B 的化学势表达式形式相同，只是溶剂用 A 表示：

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^* + RT \ln x_A$$

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^\ominus + RT \ln x_A$$

用质量摩尔浓度  $b_B$  表示：

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{n_A}{n_A + \sum_B n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + \sum_B n_B} \\ &= \frac{1}{1 + M_A \sum_B n_B/m_A} = \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B} \end{aligned}$$

$$\ln x_A = \ln \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B} = -\ln \left( 1 + M_A \sum_B b_B \right)$$

理想稀溶液

$$-M_A \sum_B b_B$$

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^\ominus - RTM_A \sum_B b_B$$

## 2. 溶质的化学势

以挥发性溶质 B 为例，导出溶质的化学势  $\mu_{B(\text{溶质})}$  与溶液  $b_B$  的关系式，然后将其推广到非挥发性溶质。

$$\begin{aligned}\mu_{B(\text{溶质})} &= \mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{k_{b,B} b_B}{p^\ominus} \\ &= \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{k_{b,B} b^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln \frac{b_B}{b^\ominus}\end{aligned}$$

亨利定律

$\mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + \int_{p^\ominus}^p V_{B(\text{溶质})}^\infty dp$

**标准态：** 标准压力  $p^\ominus$ ，标准质量摩尔浓度  $b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  具有理想稀溶液性质(即 B 符合亨利定律)的状态。

忽略积分项，得

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

**注意：**上述标准态为假想态。

### 3. 其它组成标度表示的溶质的化学势

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

**标准态：**标准压力  $p^{\ominus}$ ，标准摩尔浓度  $c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  下具有理想稀溶液性质的状态。

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

**标准态：**标准压力  $p^{\ominus}$ ， $x_{\text{B}} = 1$  下具有理想稀溶液性质的状态。

忽略积分项，得

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

**注意：**上述标准态为假想态。

### 3. 其它组成标度表示的溶质的化学势

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

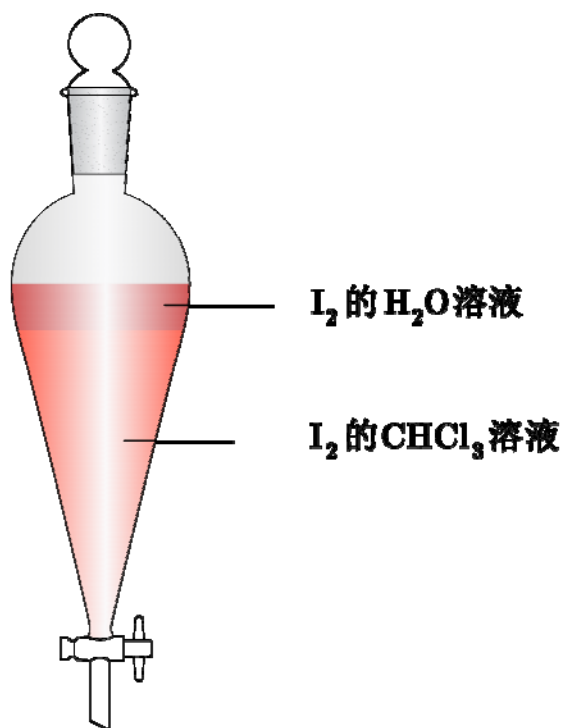
**标准态：**标准压力  $p^{\ominus}$ ，标准摩尔浓度  $c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  下具有理想稀溶液性质的状态。

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

**标准态：**标准压力  $p^{\ominus}$ ， $x_{\text{B}} = 1$  下具有理想稀溶液性质的状态。

**注意：**在使用组成的不同标度时，溶质 B 的标准态、标准化学势及化学势表达式不同，但对于同一溶液，在相同条件下其化学势的值是唯一的。

#### 4. 溶质化学势表示式的应用举例 — 能斯特分配定律



$$\mu_B(\alpha) = \mu_B^\ominus(\alpha) + RT \ln \frac{b_B(\alpha)}{b^\ominus}$$
$$\parallel$$
$$\mu_B(\beta) = \mu_B^\ominus(\beta) + RT \ln \frac{b_B(\beta)}{b^\ominus}$$

$$\ln \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} = \frac{\mu_B^\ominus(\beta) - \mu_B^\ominus(\alpha)}{RT}$$

令 
$$K = \exp \left\{ \frac{\mu_B^\ominus(\beta) - \mu_B^\ominus(\alpha)}{RT} \right\}$$

$K$  称为分配系数，只与温度有关。

$$K = \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} \longleftarrow \text{能斯特分配定律}$$

用  $c_B$  表示的化学势表达式，得到

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

$$K_c = \exp \left\{ \frac{\mu_{c,B}^\ominus(\beta) - \mu_{c,B}^\ominus(\alpha)}{RT} \right\}$$



## § 4.8 活度及活度因子

### 1. 真实液态混合物

同对气体的研究一样，在液态混合物和溶液中引入活度因子来修正真实液态混合物(溶液)对理想液态混合物(理想稀溶液)的偏差。

按下式定义真实液态混合物中组分 B 的活度  $a_B$  及活度因子  $f_B$ ：

$$\mu_{B(1)} \stackrel{\text{def}}{=} \mu_{B(1)}^* + RT \ln a_B$$

$$\mu_{B(1)} \stackrel{\text{def}}{=} \mu_{B(1)}^* + RT \ln x_B f_B$$

活度因子  $f_B$  具有性质

$$\lim_{x_B \rightarrow 1} f_B = \lim_{x_B \rightarrow 1} (a_B / x_B) = 1$$

用标准态化学势表示:

$$\mu_{B(1)} = \mu_{B(1)}^{\ominus} + RT \ln a_B + \int_{p^{\ominus}}^p V_{m,B(1)}^* dp$$



忽略积分项

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

假定气相为理想气体混合物，由平衡时 B 组分在气、液两相中化学势相等，容易导出：

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*}, \quad f_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{p_B^* x_B}$$

## 2. 真实溶液

为了使真实溶液中溶剂和溶质的化学势表达式分别与理想稀溶液中的形式相同，也是以溶剂的活度  $a_A$  代替  $x_A$ ，以溶质的活度  $a_B$  代替  $b/b^\ominus$

### ① 溶剂的化学势


稀溶液中，由于溶剂的活度接近于 1，用活度因子  $f_A$  ( $a_A = f_A x_A$ ) 不能准确地反映溶液(特别是电解质溶液)的非理想性。因此引入渗透因子的概念。

合理的渗透因子  $g$  定义为

$$g = \frac{\ln a_A}{\ln x_A}, \quad a_A = x_A^g \quad g \text{ 的量纲为一}$$

溶液中溶剂化学势的表达式为

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^{\ominus} + RTg \ln x_A$$


$$\ln x_A = -\ln \left( 1 + M_A \sum_B b_B \right)$$

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^{\ominus} - RTg \ln \left( 1 + M_A \sum_B b_B \right)$$


$$\ln \left( 1 + M_A \sum_B b_B \right) \approx -M_A \sum_B b_B$$

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^{\ominus} + RTg M_A \sum_B b_B$$

定义渗透因子  $\varphi$  为

$$\varphi \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{\ln a_A}{M_A \sum_B b_B}$$

得到用质量摩尔浓度作为溶液组成变量表示的稀溶液中溶剂的化学势：

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^\ominus - RT \varphi M_A \sum_B b_B$$

渗透因子性质：

$$\lim_{\sum b_B \rightarrow 0} \varphi = 1$$

## ② 溶质的化学势

对于溶质 B，在温度  $T$ ，压力  $p$  下真实溶液中化学势的表达式规定为

$$\mu_{\text{B(溶质)}} = \mu_{\text{B(溶质)}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{B}} + \int_{p^{\ominus}}^p V_{\text{B(溶质)}}^{\infty} dp$$

$$\mu_{\text{B(溶质)}} = \mu_{\text{B(溶质)}}^{\ominus} + RT \ln \left( \gamma_{\text{B}} b_{\text{B}} / b^{\ominus} \right) + \int_{p^{\ominus}}^p V_{\text{B(溶质)}}^{\infty} dp$$

溶质 B 的活度因子  $\gamma_{\text{B}} = a_{\text{B}} / (b_{\text{B}} / b^{\ominus})$

性质：

$$\lim_{\Sigma b \rightarrow 0} \gamma_{\text{B}} = \lim_{\Sigma b \rightarrow 0} \left\{ a_{\text{B}} / (b_{\text{B}} / b^{\ominus}) \right\} = 1$$

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

$$\mu_{\text{B(溶质)}} = \mu_{\text{B(溶质)}}^{\ominus} + RT \ln \left( \gamma_{\text{B}} b_{\text{B}} / b^{\ominus} \right)$$

用  $c_{\text{B}}$  作为组成表示:

$$\mu_{\text{B(溶质)}} = \mu_{c,\text{B(溶质)}}^{\ominus} + RT \ln a_{c,\text{B}} + \int_{p^{\ominus}}^p V_{\text{B(溶质)}}^{\infty} dp$$

$$\mu_{\text{B(溶质)}} = \mu_{c,\text{B(溶质)}}^{\ominus} + RT \ln \left( y_{\text{B}} c_{\text{B}} / c^{\ominus} \right) + \int_{p^{\ominus}}^p V_{\text{B(溶质)}}^{\infty} dp$$

$$y_{\text{B}} = a_{c,\text{B}} / \left( c_{\text{B}} / c^{\ominus} \right)$$

也称为溶质 B 的活度因子(或称活度系数), 并且

$$\lim_{\Sigma c \rightarrow 0} y_{\text{B}} = \lim_{\Sigma c \rightarrow 0} \left\{ a_{c,\text{B}} / \left( c_{\text{B}} / c^{\ominus} \right) \right\} = 1$$

同样，当  $p$  和  $p^\ominus$  相差不大时

$$\mu_{\text{B(溶质)}} = \mu_{c,\text{B(溶质)}}^\ominus + RT \ln a_{c,\text{B}}$$

$$\mu_{\text{B(溶质)}} = \mu_{c,\text{B(溶质)}}^\ominus + RT \ln \left( y_{\text{B}} c_{\text{B}} / c^\ominus \right)$$



## § 4.9 稀溶液的依数性

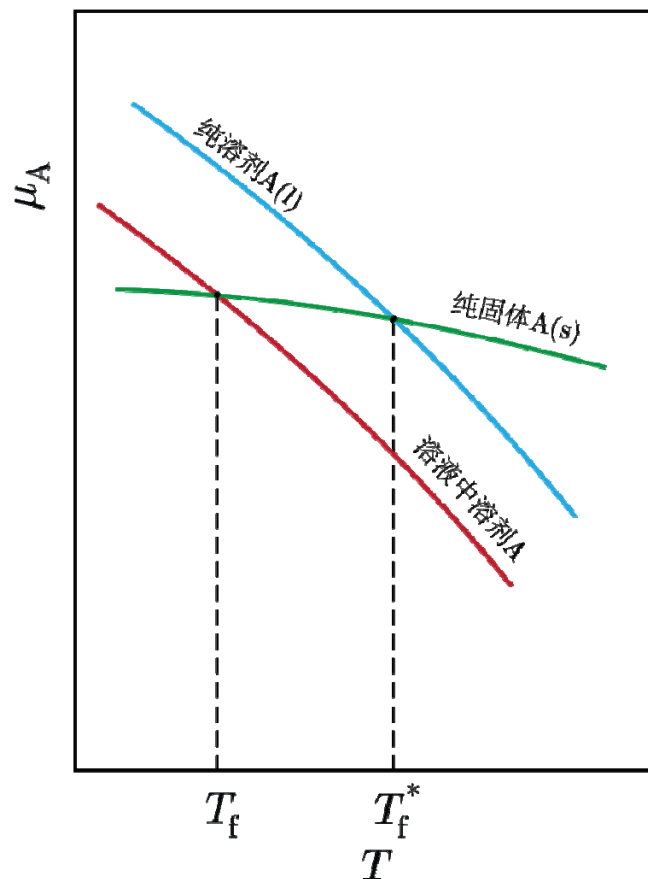
所谓稀溶液的**依数性**(colligative properties), 是指只依赖溶液中溶质分子的数量, 而与溶质分子本性无关的性质。

**依数性** { 溶剂的蒸气压下降  
凝固点降低(析出纯固态溶剂)  
沸点升高(溶质不挥发)  
渗透压的数值

### 1. 溶剂蒸气压下降

$$\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* x_B \quad \text{或} \quad \frac{\Delta p_A}{p_A^*} = x_B$$

## 2. 凝固点降低(析出固态纯溶剂)



固—液平衡时

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



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

溶液中，溶剂 A 的化学势：

$$\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^* - RTM_A b_B$$

故有：

$$\left( \frac{\partial \mu_{A(s)}^*}{\partial T} \right)_p dT = \left( \frac{\partial \mu_{A(l)}^*}{\partial T} \right)_p dT - RM_A b_B dT - RTM_A db_B$$

对理想稀溶液,  $RM_A b_B dT$  可忽略, 因此

$$-S_{m,A(s)}^* dT = -S_{m,A(l)}^* dT - RM_A b_B dT - RTM_A db_B$$



$$db_B = \frac{S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^*}{RM_A T} dT$$



$$S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^* = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{T}$$
$$db_B = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{RM_A T^2} dT$$

通常凝固点降低值  $\Delta T_f = T_f^* - T_f$  很小,  $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*$  在  $T_f - T_f^*$  的温度范围内可看作常数, 因此

$$\int_0^{b_B} db_B = - \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^*}{R M_A T^2} dT$$



$$M_A b_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^*}{RT} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right)$$

在常压下  $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^* \approx \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^\ominus$  并可认为  $T_f T_f^* \approx (T_f^*)^2$

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

令

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

称为凝固点降低系数，则

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

此即为稀溶液的凝固点降低公式。式中  $K_f$  的量值仅与溶剂的性质有关。

## 例 4.9.1

在 25.00 g 苯中溶入 0.245 g 苯甲酸，测得凝固点降低为  $\Delta T_f = 0.2048 \text{ K}$  试求苯甲酸在苯中的分子式。

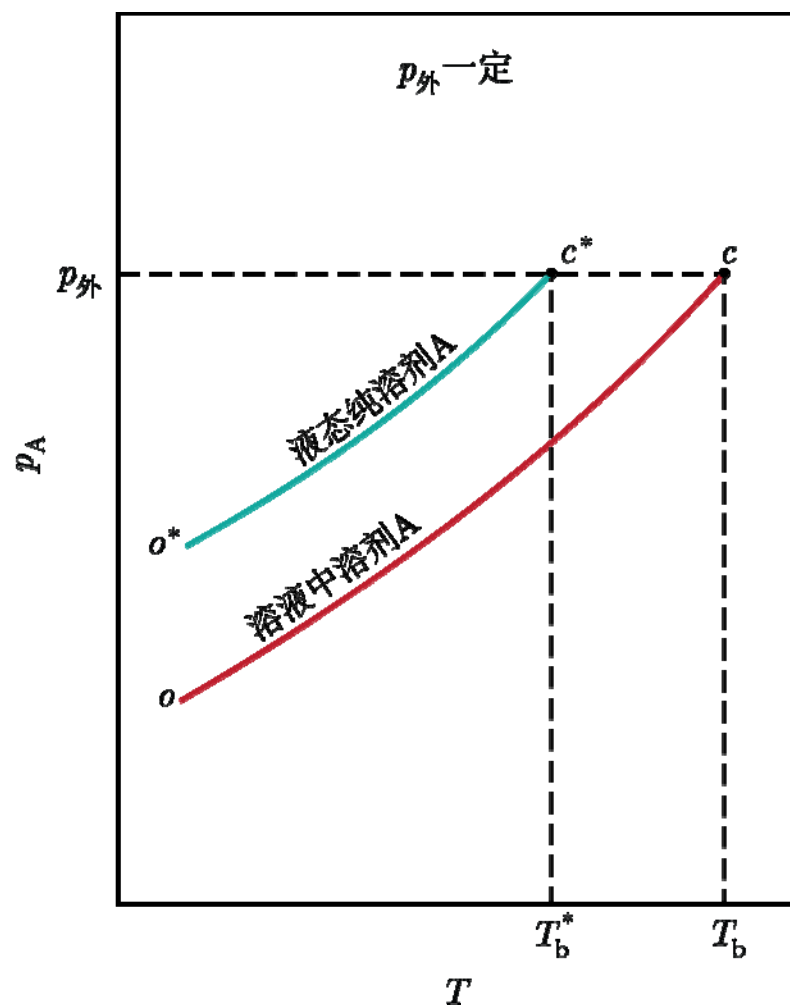
解：由表 4.9.1 查得苯的  $K_f = 5.07 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$  由凝固点降低公式  $\Delta T_f = K_f b_B$  得：

$$\Delta T_f = K_f m_B / M_B m_A$$

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{5.07 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \times 0.245 \text{ g}}{0.2048 \text{ K} \times 25 \text{ g}} \\ &= 0.243 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

已知苯甲酸  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  的摩尔质量为  $0.122 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  故苯甲酸在苯中以二聚体的形式  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$  存在。

### 3. 沸点升高(溶质不挥发)



气—液平衡时

$$\mu_{A(g)}^* = \mu_{A(l)}$$

类似于凝固点下降公式推导:

$$M_A b_b = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^*}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$$

或

$$M_A b_b = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^* \Delta T_b}{RT_b T_b^*}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m,A}}^* \approx \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m,A}}^{\ominus}, \quad T_{\text{b}} T_{\text{b}}^* \approx (T_{\text{b}}^*)^2$$

故：

$$\Delta T_{\text{b}} = \frac{R (T_{\text{b}}^*)^2 M_{\text{A}}}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m,A}}^{\ominus}} b_{\text{B}}$$

令

$$K_{\text{b}} = \frac{R (T_{\text{b}}^*)^2 M_{\text{A}}}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m,A}}^{\ominus}}$$

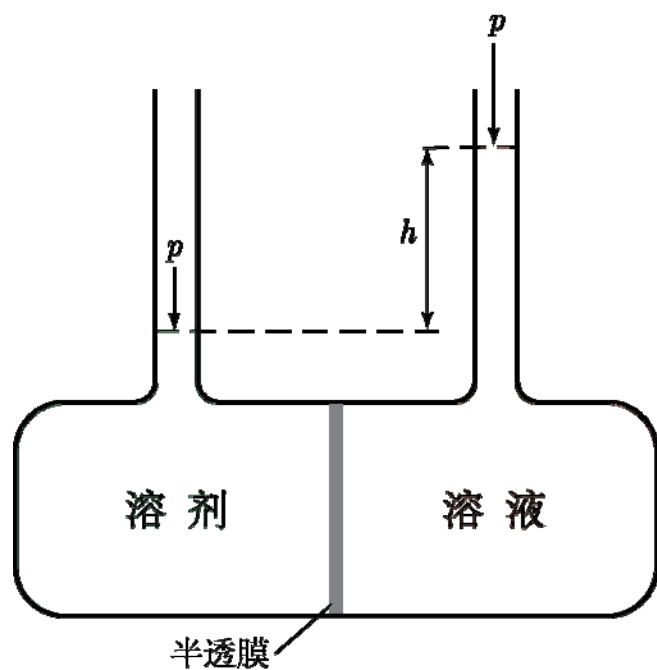
称为沸点升高系数，则

$$\Delta T_{\text{b}} = K_{\text{b}} b_{\text{B}}$$

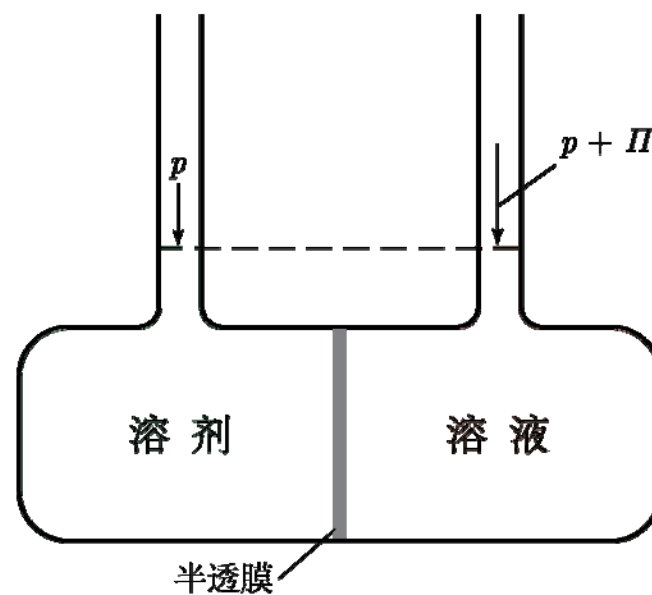
此即为稀溶液的沸点升高公式。



## 4. 渗透压



(a)



(b)

温度  $T$  下，系统达到渗透平衡时，有

$$\mu_{A(1)}^*(T, p) = \mu_{A(1)}(T, p + \Pi)$$

而  $\mu_{A(1)}(T, p + \Pi) = \mu_{A(1)}^*(T, p + \Pi) + RT \ln x_A$

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad \mu_{A(1)}^*(T, p + \Pi) - \mu_{A(1)}^*(T, p) &= \int_p^{p+\Pi} V_{m,A}^* dp \\ &\approx V_{m,A}^* \Pi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \quad \ln x_A = \ln(1 - x_B) &\approx -x_B = -\frac{n_B}{(n_A + n_B)} \approx -\frac{n_B}{n_A} \\ \implies n_B RT &= n_A V_{m,A(1)}^* \Pi \end{aligned}$$

在稀溶液的情况下， $n_A V_{m,A(1)}^* \approx V$ ，故

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

此式就是稀溶液的范特霍夫渗透压公式。

## 例 4.7.2

测得 30 °C 某蔗糖水溶液的渗透压为 252 kPa。试求：

- (1) 该溶液中蔗糖的质量摩尔浓度；
- (2) 该溶液的凝固点降低值；
- (3) 在大气压力下，该溶液的沸点升高值。

解：以 A 代表水  $\text{H}_2\text{O}$ ，B 代表蔗糖  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

(1) 由渗透压公式  $\Pi = c_B RT$ ，得

$$\begin{aligned} c_B &= \Pi / RT = 252.0 \times 10^3 \text{ Pa} / 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 303.15 \text{ K} \\ &= 100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

由溶质的质量摩尔浓度  $b_B$  与溶质的浓度  $c_B$  之间的关系式

$$b_B = \frac{c_B}{\rho - c_B M_B}$$

在  $c_B$  不大的稀溶液中

$$\rho - c_B M_B \approx \rho \approx \rho_A$$

$\rho_A$  为纯溶剂 A 的密度，故得  $b_B \approx c_B / \rho_A$  水的密度近似取  $\rho_A \approx 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，得

$$b_B = \frac{c_B}{\rho_A} = \frac{100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 查表知水的  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ，故

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= K_f b_B = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.186 \text{ K} \end{aligned}$$

(3) 查表知水的  $K_b = 0.513 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ，得

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= K_b b_B = 0.513 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.0513 \text{ K} \end{aligned}$$

# 本章小结

1. 多组分系统广度热力学性质对系统中各组分的偏摩尔量具有加和性。

2. 偏摩尔量中最重要的是化学势：其他偏摩尔量均可用化学势对温度或压力的导数，以及它们的组合得到。也就意味着多组分系统的广度热力学性质可用化学势表示。

3. 化学势决定了系统的物质平衡；它与温度和压力一起共同决定了系统的热力学平衡。

4. 建立多组分系统任一组分  $B$  化学势的解析表达式。两个问题 ① 需要确立各组分的标准态。② 根据不同系统的共同规律建立理想模型。

5. 三个理想模型：理想气体模型、理想液态混合物模型及理想稀溶液模型。共同规律：理想气体状态方程、拉乌尔定律及亨利定律。

6. 液态多组分系统中任一组分 B 的化学势表达式借助气—液平衡时该组分在气相中的化学势表达式建立。

7. 真实系统中任一组分 B 的化学势表达式通过引入逸度因子(气体)、活度因子(液态混合物或溶液)对理想模型加以修正得到。

8. 应用化学势讨论了分配定律、依数性(蒸气压降低、沸点升高、凝固点降低和渗透压的数值)。