

物理化学

Physical Chemistry



北京化工大学 化学学院

白守礼 (教授)



Introduction

Chapter 1 The properties of gases

Chapter 2 The first law of thermodynamics

Chapter 3 The second law of thermodynamics

Chapter 4 The thermodynamics of mixtures

Chapter 5 Chemical equilibrium

Chapter 6 Phase equilibrium

物理化学 I



第四章 多组分系统热力学 The thermodynamics of mixtures

§ 4-! 本章基本要求

§ 4-1 多组分系统基本概念及术语

§ 4-2 偏摩尔量与化学势

§ 4-3 拉乌尔定律与亨利定律

§ 4-4 理想液态混合物

§ 4-5 理想稀溶液

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液

§ 4-\$ 小结与学习指导

总目录

第四章 多组分系统热力学



§ 4-1 本章基本要求

- 理解拉乌尔定律、亨利定律，掌握其有关计算
- 理解偏摩尔量、化学势及化学势判据
- 理解理想液态混合物的定义，理解混合性质
- 理解稀溶液的定义，理解稀溶液的依数性及其应用
- 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
- 理解逸度的定义，了解逸度的计算
- 理解活度及活度系数的概念，了解真实理想液态混合物、真实溶液中各组分化学势的表达式

第四章

第四章 多组分系统热力学



§ 4-1 多组分系统基本概念及术语

一、分散系统

二、多组分系统

三、组成表示法

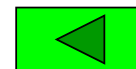
第四章

§ 4-1多组分系统基本概念及术语



一、分散系统

- 前三章研究的都是简单系统：一种物质的系统，或几种物质组成不变的系统。
- 化学反应大多是组成变化的混合物系统。
 1. 分散系统：由两个或两个以上物质均匀分散的混合系统。
 2. 分散系统按分散均匀程度分类：多组分系统、胶体系统、粗分散系统。
- 本章学习多组分系统。

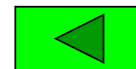


§ 4-1 多组分系统基本概念及术语



二、多组分系统

1. 多组分系统定义：由两个或两个以上物质以分子大小相互均匀分散而成的混合系统。
 2. 混合物：对均匀混合系统研究中，各组分选用同样的标准，用同样的方法研究时称为混合物。
 3. 溶液：对均匀混合系统研究中，各组分选用不同的标准，用不同的方法研究时称为溶液。
- 混合物和溶液是同一个系统，研究方法不同时选用的不同名称。



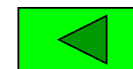
§ 4-1 多组分系统基本概念及术语



二、多组分系统

4. 多组分系统分类:

- 多组分系统按相数分类: 单相多组分、多相多组分
- 多组分系统按集聚状态分类: 气态、液态、固态
- 多组分系统按电解质分类: 电解质、非电解质
- 多组分系统按规律分类: 理想混合、真实混合



§ 4-1 多组分系统基本概念及术语



三、组成表示法

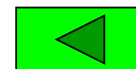
1、物质B的物质的量分数(或摩尔分数):

(气体有时用 y_B 表示)

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_B}, \text{ 对二组分系统: } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

2、物质B的质量分数:

$$w_B = \frac{m_B}{\sum m_B}, \text{ 对二组分系统: } w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$



§ 4-1多组分系统基本概念及术语



三、组成表示法

3、物质B的浓度： C_B (也就是体积摩尔浓度)，是单位体积溶液中溶质B的物质的量。

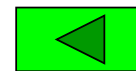
● C_B 与 x_B 的关系：
$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{C_B}{\frac{\rho - M_B C_B}{M_A} + C_B}$$

● 单位： mol m^{-3}

4、物质B的质量摩尔浓度： b_B (或表示为 m_B)，每千克溶剂中所含溶质B的物质的量。

● b_B 与 x_B 的关系：
$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{b_B}{\frac{1}{M_A} + b_B}$$

● 单位： mol kg^{-1}



第四章多组分系统热力学



§ 4-2 偏摩尔量与化学势

一、偏摩尔量

二、吉布斯—杜亥母方程

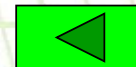
三、化学势

四、化学势判据

五、气体化学势表示

六、单组份液固体化学势表示

第四章



§ 4-2 偏摩尔量与化学势



一、偏摩尔量

1. 偏摩尔量定义:

混合物中任意广延性质 $X(V, S, U, H, A, G)$, 是 $T, p, n_A, n_B, n_C \dots$ 的函数。 $X = f(T, p, n_A, n_B, n_C \dots)$

X 的全微分:
$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, p, n'_C \neq n_B} dn_B$$

B 的偏摩尔量为:
$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, p, n'_C \neq n_B}$$

如偏摩尔体积
$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, p, n'_C \neq n_B}$$

偏摩尔量是等温等压下广延量随某一组分的物质的量的变化率

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



一、偏摩尔量

2. 偏摩尔量与摩尔量的差别

● 区分：偏摩尔量 X_B 、纯物质的摩尔量 X_B^* 、混合物的摩尔量 X_m

$$X = \sum n_B X_B = n X_m \neq \sum n_B X_B^*,$$

$$X_m = \sum X_B X_B \neq \sum X_B X_B^*$$

$$X_B \neq X_m, \quad X_B \neq X_B^*$$

如： V, V_B, V_B^*, V_m

$$V = \sum n_B V_B = n V_m \neq \sum n_B V_B^*, \quad V_B \neq V_m, \quad V_B \neq V_B^*$$

§ 4-2 偏摩尔量与化学势

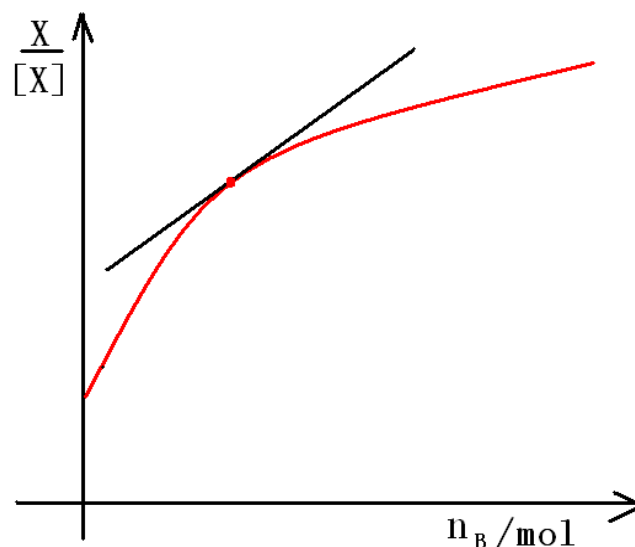


一、偏摩尔量

3. 偏摩尔量的测定

●在温度、压力一定条件下，保持除B物质外其他物质的量 n_C 保持不变，不断加入B物质测定广延性质，作 X 随 n_B 的变化图， $X-n_B$ 曲线上切线的斜率为：

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n'_C \neq n_B}$$



§ 4-2 偏摩尔量与化学势



一、偏摩尔量

4. 偏摩尔量之间关系

- H_B 、 A_B 、 G_B 定义式与纯物质相同:

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

- 偏摩尔量热力学基本关系式及其导出式与纯物质相同:

$$dU_B = TdS_B - pdV_B, dH_B = TdS_B + V_B dp,$$

$$dA_B = -S_B dT - pdV_B, dG_B = -S_B dT + V_B dp$$

导出式如: 麦克斯韦关系式等: $\left(\frac{\partial T}{\partial V_B}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S_B}\right)_V$

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



二、吉布斯—杜亥母方程

任意广延性质 X 的全微分为：

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, p, n'_C \neq n_B} dn_B$$

在 T 、 p 一定的条件下， $dX = \sum_B X_B dn_B$ (1)

在 T 、 p 一定的条件下，设 $X = f(n_A, n_B, n_C \cdots, n_A, n_B, n_C \cdots)$

$$\text{则： } dX = \sum_B n_B dX_B + \sum_B X_B dn_B \quad (2)$$

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

二组分系统： $n_A dX_A = -n_B dX_B$, $x_A dX_A = -x_B dX_B$

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



三、化学势

1. 化学势定义:

● 偏摩尔量吉布斯函数, 用 μ_B 表示。 $\mu_B = G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n'_C \neq n_B}$

● 单组分化学势就是摩尔量吉布斯函数, 用 G_B^* 表示。 $\mu_B^* = G_B^* = G / n$

2. 多组分系统热力学基本关系式

$$G = f(T, p, n_A, n_B, n_C \dots), \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n'_C \neq n_B} dn_B$$

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

将 $A = G - pV$, $H = G + TS$, $U = G - pV + TS$ 得:

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

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



三、化学势

3. 化学势广义定义

由热力学基本关系式可以得到

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \Rightarrow \mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C \neq n_B}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \Rightarrow \mu_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C \neq n_B}$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \Rightarrow \mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C \neq n_B}$$

●这三个偏导数称为化学势的广义定义

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



四、化学势判据

1. 单相多组分系统的判据

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

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

恒温、恒压下: $dG = \sum_B \mu_B dn_B$

$\sum_B \mu_B dn_B$	$<$	不可逆, 自发
	$= 0$	可逆, 平衡
	$>$	不可能, 反自发

(此判据适用条件恒温、恒压下对单相多组分
或恒温、恒容下对单相多组分)

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



四、化学势判据

2. 多相多组分化学势判据:

恒温、恒压下对多相多组分系统 $dG = \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \begin{matrix} < & \text{不可逆, 自发} \\ = 0 & \text{可逆, 平衡} \\ > & \text{不可能, 反自发} \end{matrix}$$

(此判据适用条件恒温、恒压下对多相多组分)

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



四、化学势判据

3. 多相多组分平衡时:

对恒温、恒压下对多相多组分系统平衡时:

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} = 0$$

且: $\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \mu_B^{\gamma} = \dots\dots$

同一个物质在各相中的化学位相同

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



五、气体化学势表示

- 化学势表示的要素

- ① 确定标准态，确定标准态化学势 $\mu_B^\theta(T)$ ，它是温度的函数。

- 气体标准态：指定温度，纯物质、 $p = p^\theta$ ，具有理想气体行为的状态

- 液体、固体标准态：指定温度，纯物质、（ $p = p^\theta$ ）状态。

- ② 化学势表示： $\mu_B(T) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \left(\right)$

- 要确定括弧内的内容。

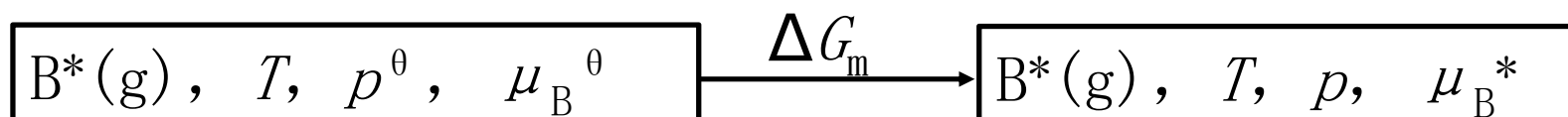
§ 4-2 偏摩尔量与化学势



五、气体化学势表示

1. 单组份理想气体化学势

- 标准态：指定温度、 $p = p^\theta$ 状态。



$$\Delta G_m = R T \ln \left(p / p^\theta \right)$$

$$\mu_B^* = \mu_B^\theta + \Delta G_m = \mu_B^\theta + R T \ln \left(p / p^\theta \right)$$

- 化学势表示式： $\mu_B^* = \mu_B^\theta + R T \ln \left(p / p^\theta \right)$

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



五、气体化学势表示

2. 理想气体混合物中某组分的化学势

●标准态：指定温度、纯物质B、 $p = p^\theta$ 状态。



$$\Delta G_B = R T \ln \left(p_B / p^\theta \right) = R T \ln \left(p \times y_B / p^\theta \right)$$

$$\mu_B = \mu_B^\theta + \Delta G_B = \mu_B^\theta + R T \ln \left(p_B / p^\theta \right) = \mu_B^\theta + R T \ln \left(p \times y_B / p^\theta \right)$$

●化学势表示式： $\mu_B = \mu_B^\theta + R T \ln \left(p_B / p^\theta \right)$

$$\mu_B = \mu_B^\theta + R T \ln \left(p \times y_B / p^\theta \right)$$

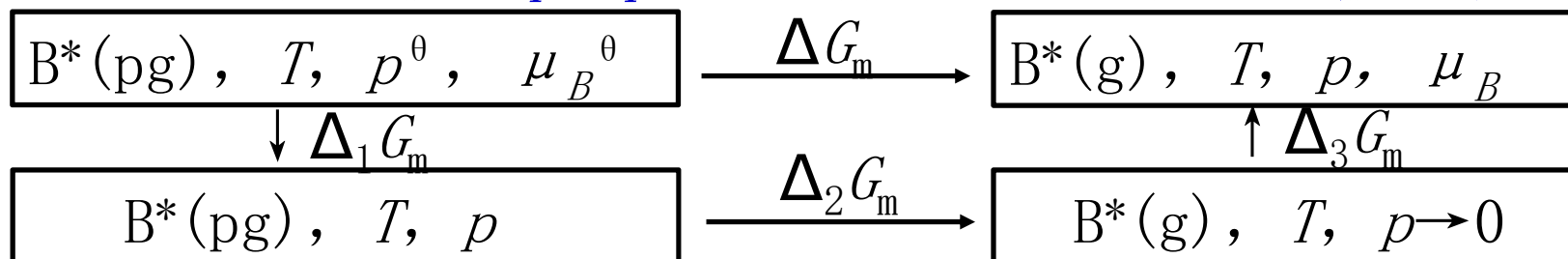
§ 4-2 偏摩尔量与化学势



五、气体化学势表示

3. 单组份真实气体化学势

●标准态：指定温度、 $p = p^\theta$ 、具有理想气体行为的假想状态。



$$\Delta_1 G_m = R T \ln \frac{p}{p^\theta}, \quad \Delta_2 G_m = \int_p^0 V_m^*(pg) dp = - \int_0^p \frac{R T}{p} dp, \quad \Delta_3 G_m = \int_0^p V_m^*(g) dp$$

$$\mu_B^* = \mu_B^\theta + \Delta G_m = \mu_B^\theta + \Delta_1 G_m + \Delta_2 G_m + \Delta_3 G_m = \mu_B^\theta + R T \ln \frac{p}{p^\theta} + \int_0^p \left(V_m^*(g) - \frac{R T}{p} \right) dp$$

●化学势表示式： $\mu_B^* = \mu_B^\theta + R T \ln \left(p / p^\theta \right) + \int_0^p \left(V_m^*(g) - R T / p \right) dp$

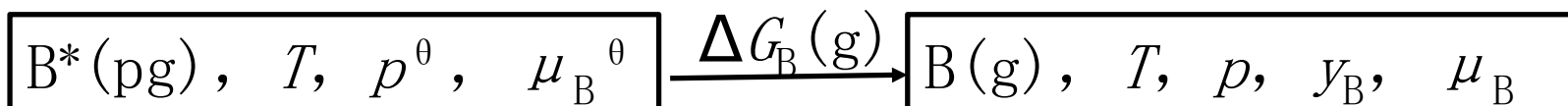
§ 4-2 偏摩尔量与化学势



五、气体化学势表示

4. 真实气体混合物中某组分的化学势

●标准态：指定温度、纯物质B、 $p = p^\theta$ 、具有理想气体行为的假想状态。



●化学势表示式：

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

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



五、气体化学势表示

5. 真实气体混合物中某组分用逸度表示的化学势

●标准态：不变。



●用逸度化学势表示式：

$$\begin{cases} \mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{\tilde{p}_B}{p^\theta} \\ \text{且 } \lim_{p \rightarrow 0} \tilde{p}_B = p_B \end{cases}$$

\tilde{p}_B 叫逸度(有效压力), $\tilde{p}_B = p_B \times \varphi_B$, φ_B 叫逸度因子, 其中 $p_B = p \times y_B$

6. 路易斯兰德尔逸度规则：某组分B的逸度等于纯B在混合温度和总压下的逸度与该组分的摩尔分数的乘积。 $\tilde{p}_B = \tilde{p}_B^ y_B$

§ 4-2 偏摩尔量与化学势

五、气体化学势表示

7. 逸度和逸度系数计算

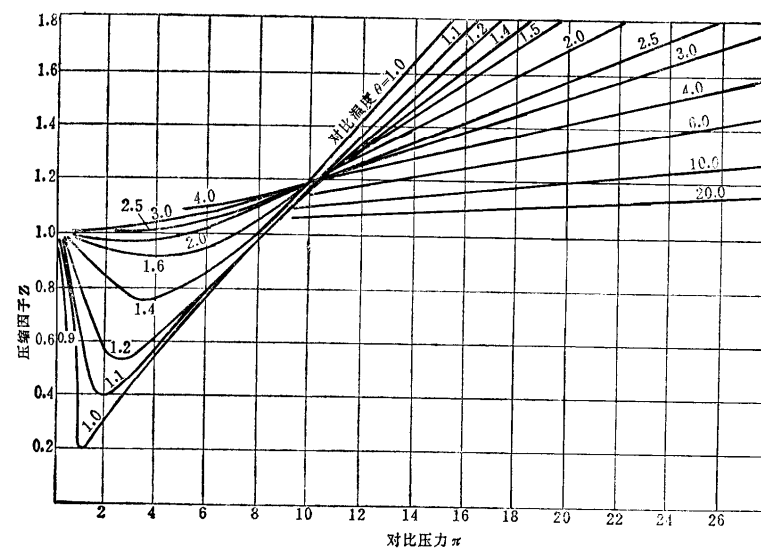
(1) 计算公式

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

$$\varphi_B = \exp \left\{ \int_0^p \left(\frac{V_B}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \right\}$$

(2) 普遍化逸度因子图

在 $\varphi \sim p_r$ 图的等 T_r 线

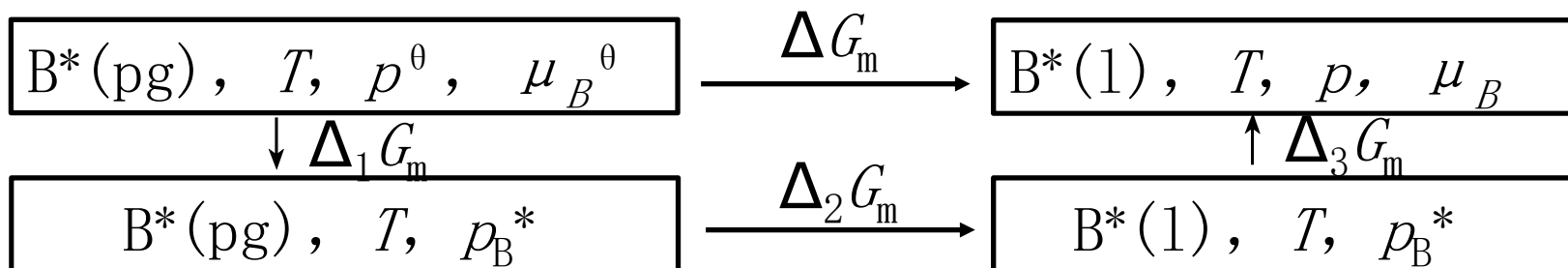


§ 4-2 偏摩尔量与化学势



六、纯组分液（固）体的化学势

1. 以气体的标准态为标准态 (设气体符合理想气体)



$$\Delta_1 G_m = R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}, \quad \Delta_2 G_m = 0, \quad \Delta_3 G_m = \int_{p_B^*}^p V_m^*(1) dp$$

$$\mu_B^*(1) = \mu_B^\theta(g) + \Delta G_m = \mu_B^\theta(g) + \Delta_1 G_m + \Delta_2 G_m + \Delta_3 G_m = \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + \int_{p_B^*}^p V_B^*(1) dp$$

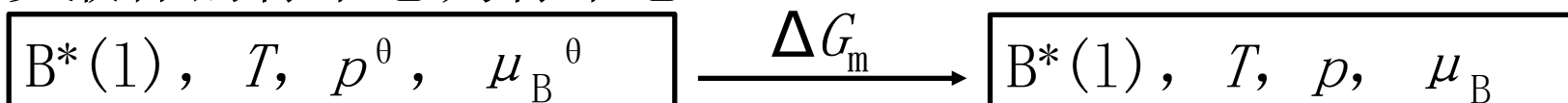
化学势表示式: $\mu_B^*(1) = \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + \int_{p_B^*}^p V_B^*(1) dp, \quad \mu_B^*(1) \approx \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}$

§ 4-2 偏摩尔量与化学势



六、纯组分液（固）体的化学势

2. 以液体的标准态为标准态



都以气体的标准态为标准态则：

$$\mu_B^*(1) = \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + \int_{p_B^*}^p V_B^*(1) dp \approx \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}$$
$$\mu_B^\theta(1) = \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + \int_{p_B^*}^{p^\theta} V_B^*(1) dp \approx \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}$$

两者相减，化学势表示式：

$$\mu_B^*(1) = \mu_B^\theta(1) + \int_{p^\theta}^p V_B^*(1) dp$$
$$\mu_B^*(1) \approx \mu_B^\theta(1)$$

纯组分液体的状态就可以作为液体的标准态

第四章多组分系统热力学



§ 4-3 拉乌尔定律与亨利定律

- 一、拉乌尔定律与亨利定律
- 二、亨利定律的其它表示
- 三、几点说明

第四章

§ 4-3拉乌尔定律与亨利定律



一、拉乌尔定律与亨利定律

1. 拉乌尔定律:在一定温度下,稀溶液中溶剂(A)的蒸气压等于同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。

(为了学习方便: 溶剂—A, 溶质—B)

$$p_A = p_A^* x_A,$$

2. 亨利定律:在一定温度下,稀溶液中挥发性溶质(B)在气相中的分压与其在溶液中摩尔分数成正比。

$$p_B = k_{x,B} x_B, \quad k_{x,B} \text{单位: Pa, (压力单位)}$$

§ 4-3拉乌尔定律与亨利定律



一、拉乌尔定律与亨利定律

拉乌尔定律与亨利定律

$$\begin{cases} p_A = p_A^* x_A \\ p_B = k_{x,B} x_B \end{cases} \begin{pmatrix} x_A + x_B = 1 \\ x_B \rightarrow 0 \end{pmatrix}$$

3. 两个定律的微观解释：

A—B两种物质组成的稀溶液，溶质B的浓度很小。

A分子周围几乎都是A分子，B分子周围也都是A分子受力不变。

A分子受力与纯A液体中的受力相似，B分子受力是常数。

分压与分子受力和表面分子含量成正比。

§ 4-3 拉乌尔定律与亨利定律



二、亨利定律的其它表示

1. 溶液组成用 C_B 时亨利定律表示:

$$\text{对稀溶液 } X_B = \frac{C_B}{\frac{\rho - M_B C_B}{M_A} + C_B} \approx \frac{M_A}{\rho_A} C_B$$

$$p_B = k_{x,B} X_B = k_{x,B} \frac{M_A}{\rho_A} C_B = k_{C,B} C_B$$

$$p_B = k_{C,B} C_B, \quad k_{C,B} \text{ 单位: } \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$$

§ 4-3拉乌尔定律与亨利定律



二、亨利定律的其它表示

2. 溶液组成用 b_B 时亨利定律表示:

$$X_B = \frac{b_B}{\frac{1}{M_A} + b_B} \approx M_A b_B$$

$$p_B = k_{x,B} X_B = k_{x,B} M_A b_B = k_{b,B} b_B$$

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

§ 4-3拉乌尔定律与亨利定律



三、几点说明

1. 拉乌尔定律与亨利定律的关系:

●在稀溶液中若对溶剂符合拉乌尔定律，则对溶质一定符合亨利定律，反之亦然。同时符合，或同时不符合。

2. 亨利定律的几种表示中，亨利常数 k 的值不同，单位也不同。

3. 亨利常数 k 与溶剂、溶质的性质、与温度有关。

4. 两个定律应用时，物质在气、液两相的分子必须相同。如： CO_2 溶于 H_2O 中，亨利定律计算 CO_2 分压，不包括形成 H_2CO_3 的部分。

§ 4-3拉乌尔定律与亨利定律



例题

例：乙醇的质量百分数为3%的水溶液的正常沸点为370K，在该温度下纯水的饱和蒸汽压为91.3kPa。

计算370K, 乙醇摩尔分数为0.015的水溶液的蒸汽压及气相中乙醇的摩尔分数。

（乙醇的分子量为46.069, 水的分子量为18.015）

§ 4-3拉乌尔定律与亨利定律



例题

解：乙醇质量百分数为3%的溶液摩尔分数为：

$$x_B = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A + m_B / M_B} = \frac{3 / 46.069}{(100 - 3) / 18.015 + 3 / 46.069} = 0.012$$

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

$$k_{x,B} = \frac{p - p_A^* x_A}{x_B} = \frac{101.325 - 91.3(1 - 0.012)}{0.012} \text{ kPa} = 926.7 \text{ kPa}$$

$$x_B = 0.015 \text{ 时:}$$

$$p = p_A + p_B = (91.3 \times (1 - 0.015) + 926.7 \times 0.015) \text{ kPa} = 103.8 \text{ kPa}$$

$$y_B = k_{x,B} x_B / p = 926.7 \times 0.015 / 103.8 = 0.134$$

第四章 多组分系统热力学



§ 4-4 理想液态混合物

一、理想液态混合物宏观定义

二、理想液态混合物中任意组分的化学势

三、理想液态混合物混合性质

四、理想液态混合物气液平衡

第四章

§ 4-4理想液态混合物



一、理想液态混合物定义

1. 宏观定义：液态混合物中任意组分在整个组成范围内都符合拉乌尔定律，则称该液态混合物为理想液态混合物。

对二组分： $p_A = p_A^* x_A$, $p_B = p_B^* x_B$ 适用 $0 \leq x_B \leq 1$

2. 理想液态混合物微观模型

- 分子间作用力(引力)相同。

A-A, A-B, B-B相同。

- 分子大小(半径)相同或相近。

§ 4-4理想液态混合物



二、理想液态混合物中任意组分的化学势

- 理想液态混合物研究问题时，对各组分采用相同的处理，不区分溶质和溶剂。

1. 标准态：指定温度，纯物质液体、（ $p = p^\theta$ ）状态。

液体的标准态以气体的标准态为标准态时化学势为：

$$\mu_B^*(l) = \mu_B^\theta(l) = \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + \int_{p_B^*}^p V_B^*(l) dp \approx \mu_B^\theta(g) + R T \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}$$

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

§ 4-4理想液态混合物



二、理想液态混合物中任意组分的化学势

2.化学势表示

相平衡条件下：各组分气相和液相的化学势相同 $\mu_B(1) = \mu_B(g)$

气体化学势为： $\mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(p_B/p^\theta)$

$$\mu_B(1) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(p_B/p^\theta) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(p_B^* x_B/p^\theta)$$

$$\mu_B(1) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(p_B^*/p^\theta) + RT \ln x_B$$

$$\text{对照：} \mu_B^\theta(1) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(p_B^*/p^\theta)$$

理想液态混合物中任意组分的化学势：

$$\mu_B(1) = \mu_B^\theta(1) + RT \ln x_B, \text{ 或 } \mu_B(1) = \mu_B^*(1) + RT \ln x_B$$

§ 4-4理想液态混合物



三、理想液态混合物混合性质

1. $\Delta_{\text{mix}} G$:

在恒温、恒压下混合

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum_B n_B \mu_B - \sum_B n_B \mu_B^* = \sum_B n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B) - \sum_B n_B \mu_B^*$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B < 0, \quad \Delta_{\text{mix}} G_m = RT \sum_B x_B \ln x_B < 0$$

§ 4-4 理想液态混合物



三、理想液态混合物混合性质

$$2. \Delta_{\text{mix}} V: d\mu_B = dG_B = -S_B dT + V_B dp \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = V_B, \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = V_B^* \\ d\mu_B^* = dG_B^* = -S_B^* dT + V_B^* dp$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\sum_B n_B \mu_B - \sum_B n_B \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_B^* = \Delta_{\text{mix}} V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial (RT \sum_B n_B \ln x_B)}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad \text{或} \quad \Delta_{\text{mix}} V_m = 0$$

§ 4-4 理想液态混合物



三、理想液态混合物混合性质

$$\begin{aligned} 3. \Delta_{\text{mix}} S: \quad d\mu_B &= -S_B dT + V_B dp \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p = -S_B, \quad \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T} \right)_p = -S_B^* \\ d\mu_B^* &= -S_B^* dT + V_B^* dp \\ \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_p &= \left(\left(\sum_B n_B \mu_B - \sum_B n_B \mu_B^* \right) / \partial T \right)_p = \sum_B n_B (-S_B) - \sum_B n_B (-S_B^*) = -\Delta_{\text{mix}} S \\ \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_p &= \left(\partial (RT \sum_B n_B \ln x_B) / \partial T \right)_p = R \sum_B (n_B \ln x_B) \\ \Delta_{\text{mix}} S &= -R \sum_B (n_B \ln x_B) > 0 \quad \Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum_B (x_B \ln x_B) > 0 \end{aligned}$$

§ 4-4理想液态混合物



三、理想液态混合物混合性质

$$4. \Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = RT \sum_B (n_B \ln x_B) - T \times R \sum_B (n_B \ln x_B) = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0, \Delta_{\text{mix}} H_m = 0$$

$$5. \Delta_{\text{mix}} A = \Delta_{\text{mix}} G - p \Delta_{\text{mix}} V = \Delta_{\text{mix}} G$$

$$\Delta_{\text{mix}} A = RT \sum_B (n_B \ln x_B) < 0 \quad \Delta_{\text{mix}} A_m = RT \sum_B (x_B \ln x_B) < 0$$

§ 4-4理想液态混合物



三、理想液态混合物混合性质

$$6. \Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} H + p\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} U = 0 \quad , \quad \Delta_{\text{mix}} U_{\text{m}} = 0$$

$$7. Q = \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$Q = 0 \quad , \quad Q_{\text{m}} = 0$$

$$8. W = -p\Delta_{\text{mix}} V_{\text{m}} = 0$$

$$W = 0 \quad , \quad W_{\text{m}} = 0$$

§ 4-4理想液态混合物



三、理想液态混合物混合性质

理想液态混合物混合性质小结：

在恒温、恒压下进行

$$1. \Delta_{\text{mix}} V = 0, \Delta_{\text{mix}} U = 0, \Delta_{\text{mix}} H = 0, Q = 0, W = 0$$

$$2. \Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B (n_B \ln x_B) > 0$$

$$3. \Delta_{\text{mix}} A = \Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B < 0$$

§ 4-4理想液态混合物



四、理想液态混合物气液平衡

4. 气液平衡计算

$$\begin{cases} p_A = p_A^*(1-x_A) = p(1-y_B) \\ p_B = p_B^*x_B = py_B \end{cases}$$

液相符合拉乌尔定律，气相符合分压定律。

§ 4-4理想液态混合物

例题

例： A、B两液体形成理想液态混合物，已知在温度300K时纯A和B的饱和蒸气压分别为 $p_A^*=40\text{kPa}$ 和 $p_B^*=120\text{ kPa}$ ，若该混合物在温度300K及总压力为100 kPa达到气液平衡。

求此时的液相和气相组成；并计算由纯组分形成混合物过程的 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}$ 。



§ 4-4理想液态混合物

例题

$$\begin{cases} p_A = p(1 - y_B) = p_A^*(1 - x_B) \\ p_B = py_B = p_B^*x_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} 100(1 - y_B) = 40(1 - x_B) \\ 100y_B = 120x_B \end{cases} \quad \begin{matrix} x_B = 0.75 & y_B = 0.9 \\ x_A = 1 - x_B = 0.25 \end{matrix}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = RT \sum_B x_B \ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = 8.314 \times 300(0.25 \ln 0.25 + 0.75 \ln 0.75) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -1403 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



第四章 多组分系统热力学



§ 4-5 理想稀溶液

一、理想稀溶液定义

二、理想稀溶液溶剂的化学势

三、理想稀溶液溶质的化学势

四、稀溶液的依数性

第四章

§ 4-5理想稀溶液



一、理想稀溶液定义

理想稀溶液定义：

- 无限稀溶液，溶质的浓度趋于零的溶液。
- 对溶剂用符合拉乌尔定律，对溶质符合亨利定律的溶液。

$$\begin{cases} p_A = p_A^* X_A \\ p_B = k_{x,B} X_B \end{cases} \quad (X_B \rightarrow 0)$$

§ 4-5理想稀溶液



二、理想稀溶液溶剂的化学势

1. 标准态: 指定温度, 纯溶剂液体、($p = p^\theta$) 状态。

2. 化学势:

●组成用 x_A 表示: $\mu_A(1) = \mu_A^\theta(1) + RT \ln x_A$, 或 $\mu_A(1) = \mu_A^*(1) + RT \ln x_A$

●组成用 x_B 表示: $\mu_A(1) = \mu_A^\theta(1) + RT \ln (1 - x_B)$

●组成用 b_B 表示:

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

当 $x \rightarrow 0$ 时, $\ln(1 + x) \approx x$

$$\mu_A(1) = \mu_A^\theta(1) - RT M_A b_B$$

§ 4-5 理想稀溶液



三、理想稀溶液溶质的化学势

1. 组成用 x_B 表示: $\mu_B(1) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(p_B/p^\theta)$

溶质符合亨利定律 $\mu_B(1) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(k_{x,B} x_B/p^\theta)$

$$\mu_B(1) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(k_{x,B}/p^\theta) + RT \ln x_B$$

$$\text{设: } \mu_{x,B}^\theta(1) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(k_{x,B}/p^\theta)$$

●标准态: 指定温度, 溶质在 $x_B \rightarrow 1$, 且符合亨利定律 ($x_B \rightarrow 0$) 的假想状态。

●化学势表示: $\mu_B(1) = \mu_{x,B}^\theta(1) + RT \ln x_B$

§ 4-5 理想稀溶液



三、理想稀溶液溶质的化学势

2. 组成用 b_B 表示: $\mu_B(1) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(p_B/p^\theta)$
可以写成: $\mu_B(1) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(k_{b,B} b_B/p^\theta)$
$$\mu_B(1) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{b,B} b^\theta}{p^\theta} + RT \ln \frac{b_B}{b^\theta}$$

设: $\mu_{b,B}^\theta(1) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(k_{b,B} b^\theta/p^\theta)$

●标准态: 指定温度, 溶质在 $b_B \rightarrow b^\theta$, 且符合亨利定律 ($b_B \rightarrow 0$) 的假想状态。 ($b^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-3}$)

●化学势表示: $\mu_B(1) = \mu_{b,B}^\theta(1) + RT \ln(b_B / b^\theta)$

§ 4-5 理想稀溶液



三、理想稀溶液溶质的化学势

3. 组成用 C_B 表示: $\mu_B(1) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(p_B/p^\theta)$
可以写成:

$$\mu_B(1) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{C,B} C^\theta}{p^\theta} + RT \ln \frac{C_B}{C^\theta}$$

$$\text{设: } \mu_{C,B}^\theta(1) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln(k_{C,B} C^\theta / p^\theta)$$

●标准态: 指定温度, 溶质在 $C_B \rightarrow C^\theta$, 且符合亨利定律 ($C_B \rightarrow 0$) 的假想状态。 ($C^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

●化学势表示: $\mu_B(1) = \mu_{C,B}^\theta(1) + RT \ln(C_B / C^\theta)$

§ 4-5理想稀溶液



三、理想稀溶液溶质的化学势

4. 几点说明:

①由挥发性溶质推出的化学势表示也适用于非挥发性溶质。

如：糖水里的糖。

②溶质化学势三种表示的标准态不同，标准化学势也不同，但同一物质的化学势相同。

§ 4-5 理想稀溶液



三、理想稀溶液溶质的化学势

5. 分配定律：在 T 、 p 一定的条件下，溶质B在共存的各互不相溶的液相中的浓度之比为一常数。

证：物质B在 α 相中的浓度为 $b_B(\alpha)$ ，在 β 相中的浓度为 $b_B(\beta)$ ，
则： $K_b = b_B(\alpha) / b_B(\beta)$ ， K_b 称为分配系数。

$$\mu_B(\alpha) = \mu_{b,B}^\theta(\alpha) + RT \ln \frac{b_B(\alpha)}{b^\theta}, \quad \mu_B(\beta) = \mu_{b,B}^\theta(\beta) + RT \ln \frac{b_B(\beta)}{b^\theta}$$

$$\ln \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} = \frac{\mu_{b,B}^\theta(\beta) - \mu_{b,B}^\theta(\alpha)}{RT} = \text{常数} \quad \therefore K_b = \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} = \text{常数}$$

§ 4-5 理想稀溶液



三、理想稀溶液溶质的化学势

若浓度用 C_B 表示时同样可以得到：

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

例如： I_2 在 H_2O 和 CCl_4 中有 $K_c = \frac{C_{I_2}(H_2O)}{C_{I_2}(CCl_4)}$

若： $2B(\alpha)$ 与 $B_2(\beta)$ 达平衡，则有：

$$K_c = \frac{C_B^2(\alpha)}{C_B(\beta)} = \text{常数}$$

§ 4-5 理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

1. 蒸气压下降 $\Delta p_A = p_A^* x_B$

由拉乌尔定律可得: $\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_A)$

溶剂的蒸气压下降: $\Delta p_A = p_A^* x_B$

溶剂的蒸气压下降的量与B的性质无关, 只与B的浓度有关, 称为依数性。

2. 凝固点降低 $\Delta T_f = K_f b_B$

纯溶剂固态与溶液达平衡时的温度成为溶液的凝固点。

在凝固点, 溶液中溶剂与纯溶剂固体化学势相等。 $\mu_A(l) = \mu_A^*(s)$

§ 4-5 理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

$$\mu_A(1) = \mu_A^*(1) + RT \ln x_A = \mu_A^*(s)$$

$$\text{微分: } \left(\frac{\partial \mu_A^*(1)}{\partial T} \right)_p dT + R \ln x_A dT + RT d(\ln x_A) = \left(\frac{\partial \mu_A^*(s)}{\partial T} \right)_p dT$$
$$d\mu_A^* = -S_A^* dT + V_A^* dp, \therefore \left(\frac{\partial \mu_A^*(1)}{\partial T} \right)_p = -S_A^*(1), \quad \left(\frac{\partial \mu_A^*(s)}{\partial T} \right)_p = -S_A^*(s)$$

$$-S_A^*(1) dT + R \ln x_A dT + RT d(\ln x_A) = -S_A^*(s) dT$$

$$RT d(\ln x_A) = [S_A^*(1) - S_A^*(s)] dT - R \ln x_A dT \quad S_A^*(1) - S_A^*(s) = \Delta_{\text{fus}} S_{m,A}^* = \Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^* / T$$

稀溶液 $\ln x_A \approx 0$, 相对 $[S_A^*(1) - S_A^*(s)] dT$, $R \ln x_A dT$ 可以忽略。

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

§ 4-5 理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

对 $d(\ln x_A) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^*}{RT^2} dT$ 两边积分 $\int_1^{x_A} d(\ln x_A) = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^*}{RT^2} dT$ 得:

$$\text{常压下 } \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^* \approx \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^0 \text{ 与 } T \text{ 无关, } \ln x_A = \frac{-\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^0}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) = \frac{-\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^0}{R} \frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*}$$

稀溶液 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$, 温差变化不大 $T_f T_f^* \approx T_f^{*2}$

$$\text{令 } \Delta T_f = T_f^* - T_f, \text{ 则: } x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^0}{R T_f^{*2}} \Delta T_f \quad \text{稀溶液 } x_B \approx M_A b_B, \quad M_A b_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^0}{R T_f^{*2}} \Delta T_f$$

$$\Delta T_f = \frac{R T_f^{*2} M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^0} b_B, \quad \text{令: } K_f = \frac{R T_f^{*2} M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^0}, \quad \text{则: } \Delta T_f = K_f b_B$$

溶剂凝固点降低的量与B的性质无关, 只与B的浓度有关, 称为依数性

§ 4-5 理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

3. 沸点升高（溶质不挥发时） $\Delta T_b = K_b b_B$

稀溶液溶质不挥发溶剂蒸发1—g 两相处于平衡时 $\mu_A(1) = \mu_A^*(g)$

证明凝固点降低类似 $\mu_A^*(g) = \mu_A(1) = \mu_A^*(1) + R T \ln x_A$

$$\left(\frac{\partial \mu_A^*(g)}{\partial T} \right)_p dT = \left(\frac{\partial \mu_A^*(1)}{\partial T} \right)_p dT + R \ln x_A dT + R T d(\ln x_A) \quad \left(\frac{\partial \mu_A^*(1)}{\partial T} \right)_p = -S_A^*(1), \quad \left(\frac{\partial \mu_A^*(g)}{\partial T} \right)_p = -S_A^*(g)$$

$$-S_A^*(g) dT = -S_A^*(1) dT + R \ln x_A dT + R T d(\ln x_A), \quad R \ln x_A dT \text{ 可以忽略}$$

$$R T d(\ln x_A) = [S_A^*(g) - S_A^*(1)] dT = \Delta_{\text{vap}} S_{m,A}^* dT = (\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^* / T) dT$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^* \approx \Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\theta, \quad d(\ln x_A) = \Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\theta / (R T^2) dT$$

§ 4-5 理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

$$\text{对 } d(\ln x_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, A}^{\theta}}{R T^2} dT \text{ 积分 } \int_1^{x_A} d(\ln x_A) = \int_{T_b^*}^{T_b} \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, A}^{\theta}}{R T^2} dT$$

$$\ln x_A = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, A}^{\theta}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right) = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, A}^{\theta}}{R} \frac{T_b^* - T_b}{T_b T_b^*} \approx \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, A}^{\theta}}{R T_b^{*2}} (T_b^* - T_b)$$

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B \approx -M_A b_B$$

$$\Delta T_b = \frac{R T_b^{*2} M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^{\theta}} b_B, \text{ 令: } K_b = \frac{R T_b^{*2} M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^{\theta}}, \text{ 则: } \Delta T_b = K_b b_B$$

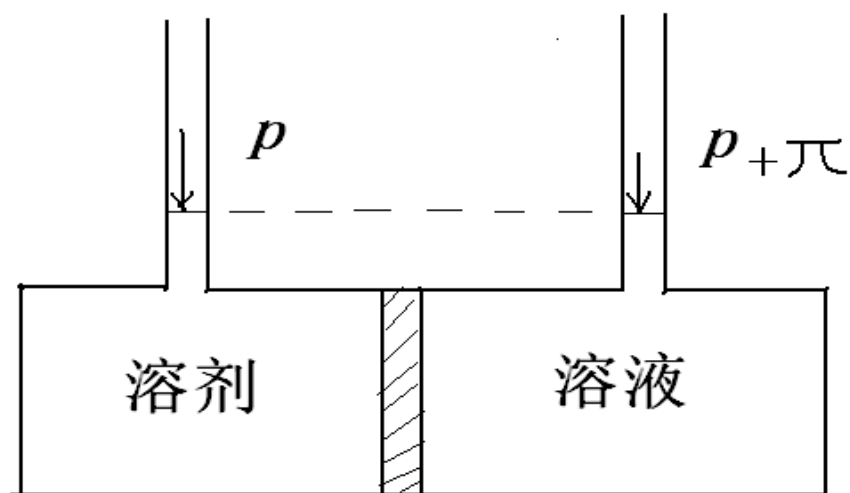
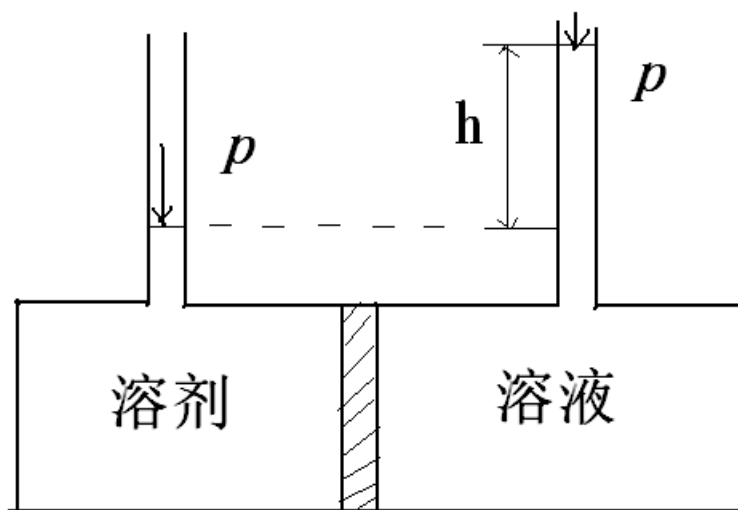
溶剂沸点升高的量与B的性质无关, 只与B的浓度有关, 称为依数性

§ 4-5 理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

4. 渗透压 $\pi = C_B R T$



§ 4-5 理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

通过半透膜纯溶剂与溶液达到平衡时：

$$\mu_A^*(T, p) = \mu_A(T, p + \pi) = \mu_A^*(T, p + \pi) + R T \ln x_A$$

稀溶液 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B = -n_B / (n_A + n_B) \approx -n_B / n_A$

$$\mu_A^*(T, p + \pi) - \mu_A^*(T, p) = -R T \ln x_A = R T (n_B / n_A)$$

$$\mu_A^*(T, p + \pi) - \mu_A^*(T, p) = \int_p^{p+\pi} V_{m,A}^* dp = V_{m,A}^* [(p + \pi) - p] = V_{m,A}^* \pi$$

$$V_{m,A}^* \pi = R T (n_B / n_A), \quad \pi = n_B R T / (n_A V_{m,A}^*) \approx n_B R T / V$$

渗透压： $\pi = C_B R T$

溶剂渗透压大小与B的性质无关，只与B的浓度有关，称为依数性

§ 4-5 理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

稀溶液的依数性小结：

1. 蒸气压下降： $\Delta p_A = p_A^* x_B$

2. 凝固点降低： $\Delta T_f = K_f b_B$, $K_f = \frac{R T_f^{*2} M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\theta}$

3. 沸点升高（溶质不会发）： $\Delta T_b = K_b b_B$, $K_b = \frac{R T_b^{*2} M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\theta}$

4. 渗透压： $\pi = C_B R T$

§ 4-5理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

例：含有某非挥发性溶质的水的稀溶液，在271K时凝固，已知水的 K_f 为 $1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 K_b 为 $0.52\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求溶液的正常沸点，及298.15K时的渗透压。

注：常识知识隐含条件：纯水的凝固点为273.15K,纯水的正常沸点为373.15K。

§ 4-5理想稀溶液



四、稀溶液的依数性

解: $\Delta_f T = K_f b_B$

$$\Delta_f T = (273.15 - 271)K = 1.86K \cdot kg \cdot mol^{-1} \times b_B, \quad b_B = 1.156 mol \cdot kg^{-1}$$

$$\Delta_b T = K_b b_B = 0.52 \times 1.156K = 0.60K$$

$$T_b = T_b^* + K_b b_B = (373.15 + 0.60)K = 373.75K$$

稀水溶液: $\rho \approx 1 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$

$$C_B \approx b_B / (1 / \rho) = b_B \rho = 1156 mol \cdot m^{-3}$$

$$\pi \approx C_B R T = 1156 \times 8.314 \times 298.15 Pa = 2.87 \times 10^6 Pa$$

第四章 多组分系统热力学



§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液

- 一、真实液态混合物化学势
- 二、真实液态混合物性质
- 三、真实稀溶液中的溶剂化学势
- 四、真实稀溶液中的溶质化学势
- 五、真实稀溶液性质

第四章

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



一、真实液态混合物化学势

1. 标准态：指定温度，纯物质液体、（ $p = p^\theta$ ）状态。

（标准态选取与理想混合物一致，组成用有效组成代替）

2. 化学势： $\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln a_B$ ，或 $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B$

3. 活度：活度亦称有效浓度，用 a_B 表示。

活度定义： $\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln a_B$ ，且 $\lim_{x_B \rightarrow 1} (a_B / x_B) = 1$

4. 活度系数： $f_B \quad a_B = f_B x_B$

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln f_B x_B, \text{ 或 } \mu_B = \mu_B^* + RT \ln f_B x_B$$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



二、真实液态混合物性质

1. 真实液态混合物蒸汽压

● 真实液态混合物任意组分 $p_B = p_B^* a_B = p_B^* f_B x_B$

2. 真实液态混合物混合性质

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln a_B, \quad \Delta_{\text{mix}} G_m = RT \sum_B x_B \ln a_B$$

$$\Delta_{\text{mix}} V \neq 0, Q = \Delta_{\text{mix}} H \neq 0, \Delta_{\text{mix}} U \neq 0, \Delta_{\text{mix}} A \neq \Delta_{\text{mix}} G$$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



三、真实溶液中的溶剂化学势

1. 标准态：指定温度，纯物质液体、（ $p = p^\theta$ ）状态。

（标准态选取与理想稀溶液一致，组成用有效组成代替）

2. 化学势： $\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln a_A$ ，或 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$

3. 活度：活度亦称有效浓度，用 a_A 表示。

活度定义： $\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln a_A$ ，且 $\lim_{x_A \rightarrow 1} (a_A / x_A) = 1$

4. 活度系数： $f_A \quad a_A = f_A x_A$

$\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln f_A x_A$ ，或 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln f_A x_A$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



三、真实溶液中的溶剂化学势

5. 渗透因子:

● 定义合理渗透因子: $g = \frac{\ln a_A}{\ln x_A}$ 则: $a_A = x_A^g$

$$\mu_A(1) = \mu_A^\theta(1) + RTg \ln x_A$$

● 溶剂渗透因子: $\varphi_A = \frac{\ln a_A}{-M_A b_B}$ 则: $\ln a_A = -\varphi_A M_A b_B$

$$\mu_A(1) = \mu_A^\theta(1) - RT\varphi_A M_A b_B$$

修正理想稀溶液 $\mu_A(1) = \mu_A^\theta(1) - RTM_A b_B$

● 对稀溶液: $g = 1, \varphi_A = 1$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



四、真实溶液中的溶质化学势

1. 溶质组成用 x_B 表示时

● 标准态：指定温度，溶质在 $x_B \rightarrow 1$ ，且符合亨利定律 ($x_B \rightarrow 0$) 的假想状态。（与理想稀溶液一致）

● 化学势表示： $\mu_B = \mu_{x,B}^\theta + RT \ln a_{x,B}$

● 活度：活度亦称有效浓度，用 $a_{x,B}$ 表示。

活度定义： $\mu_B = \mu_{x,B}^\theta + RT \ln a_{x,B}$ ，且 $\lim_{x_B \rightarrow 0} (a_{x,B} / x_B) = 1$

● 活度系数： $\gamma_{x,B} = a_{x,B} / x_B$ 称为活度系数， $\mu_B = \mu_{x,B}^\theta + RT \ln (\gamma_{x,B} x_B)$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



四、真实溶液中的溶质化学势

2. 溶质组成用 b_B 表示时

● 标准态：指定温度，溶质在 $b_B \rightarrow b^\theta$ ，且符合亨利定律 ($b_B \rightarrow 0$) 的假想状态。

● 化学势表示： $\mu_B = \mu_{b,B}^\theta + RT \ln a_{b,B}$

● 活度：活度亦称有效浓度，用 $a_{b,B}$ 表示。

活度定义： $\mu_B = \mu_{b,B}^\theta + RT \ln a_{b,B}$ ，且 $\lim_{b_B \rightarrow 0} [a_{b,B} / (b_B / b^\theta)] = 1$

● 活度系数： $\gamma_{b,B} = a_{b,B} / (b_B / b^\theta)$ ， $\mu_B = \mu_{b,B}^\theta + RT \ln (\gamma_{b,B} b_B / b^\theta)$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



四、真实溶液中的溶质化学势

3. 溶质组成用 C_B 表示时

● 标准态：指定温度，溶质在 $C_B \rightarrow C^\theta$ ，且符合亨利定律 ($C_B \rightarrow 0$) 的假想状态。

● 化学势表示： $\mu_B = \mu_{C,B}^\theta + RT \ln a_{C,B}$

● 活度：活度亦称有效浓度，用 $a_{C,B}$ 表示。

活度定义： $\mu_B = \mu_{C,B}^\theta + RT \ln a_{C,B}$ ，且 $\lim_{C_B \rightarrow 0} [a_{C,B} / (C_B / C^\theta)] = 1$

● 活度系数： $\gamma_{C,B} = a_{C,B} / (C_B / C^\theta)$ ， $\mu_B = \mu_{C,B}^\theta + RT \ln (\gamma_{C,B} C_B / C^\theta)$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



化学势小节

一、化学势定义：

1. 混合物化学势定义：

① 化学势定义：

$$\mu_B = G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n'_C \neq n_B}$$

② 化学势广义定义：

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

2. 单组分化学势广义定义： $\mu_B^* = G_B^* = G / n$

二、自发相变化推动力：

组分B在不同相中存在化学势的差。

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



化学势小节

三、化学势判据：

1. 单相多组分系统的判据： $\sum_B \mu_B dn_B \begin{matrix} < 0 & \text{不可逆, 自发} \\ = 0 & \text{可逆, 平衡} \end{matrix}$

2. 多相多组分系统的判据： $\sum_\alpha \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha \begin{matrix} < 0 & \text{不可逆, 自发} \\ = 0 & \text{可逆, 平衡} \end{matrix}$

3. 相平衡条件： $\sum_\alpha \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha = 0$, 且 $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \dots$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



化学势小节

四、各种系统化学势表示：

1. 理想气体

- **标准态**：指定温度、纯物质B、 $p = p^\theta$ 状态。
- **化学势表示**： $\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \left(p_B / p^\theta \right)$, $p_B = p \times y_B$

2. 真实气体

- **标准态**：指定温度、纯物质B、 $p = p^\theta$ 、具有理想气体行为的假想状态。
- **化学势表示**： $\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \left(\tilde{p}_B / p^\theta \right)$, $\tilde{p}_B = p_B \times \varphi_B$, $p_B = p \times y_B$
- 3. 纯组分液体：就是**标准态**（ $p = p^\theta$ 可以不考虑） $\mu_B^* \approx \mu_B^\theta$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液



化学势小节

4. 液态混合物任意组分:

- 标准态: 指定温度, 纯物质液体、($p = p^\theta$) 状态。
- 化学势表示: $\mu_B(1) = \mu_B^\theta(1) + RT \ln a_B$, $a_B = f_B x_B$

理想液态混合物: $a_B = x_B$, $f_B = 1$

5. 溶液的溶剂:

- 标准态: 指定温度, 纯物质液体、($p = p^\theta$) 状态。
- 化学势表示: $\mu_A(1) = \mu_A^\theta(1) + RT \ln a_A$, $a_A = f_A x_A$
- 理想稀溶液的溶剂: $a_A = x_A$, $f_A = 1$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液

化学势小节



6. 用 x_B 表示浓度溶液的溶质:

- 标准态: 指定温度, 溶质在 $x_B \rightarrow 1$, 且符合亨利定律 ($x_B \rightarrow 0$) 的假想状态。
- 化学势表示: $\mu_B(1) = \mu_{x,B}^\theta(1) + RT \ln a_{x,B}$, $a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B$
- 理想稀溶液的溶质: $a_{x,B} = x_B$, $\gamma_{x,B} = 1$

7. 用 b_B 表示浓度溶液的溶质:

- 标准态: 指定温度, 溶质在 $b_B \rightarrow b^\theta$, 且符合亨利定律 ($b_B \rightarrow 0$) 的假想状态。
- 化学势表示: $\mu_B = \mu_{b,B}^\theta + RT \ln a_{b,B}$, $a_{b,B} = \gamma_{b,B} b_B / b^\theta$
- 理想稀溶液的溶质: $a_{b,B} = b_B / b^\theta$, $\gamma_{b,B} = 1$

§ 4-6 真实液态混合物与真实溶液

化学势小节



8. 用 C_B 表示浓度溶液的溶质:

- 标准态: 指定温度, 溶质在 $C_B \rightarrow C^\theta$, 且符合亨利定律 ($C_B \rightarrow 0$) 的假想状态。
- 化学势表示: $\mu_B = \mu_{C,B}^\theta + RT \ln a_{C,B}$, $a_{C,B} = \gamma_{C,B} C_B / C^\theta$
- 理想稀溶液的溶质: $a_{C,B} = C_B / C^\theta$, $\gamma_{C,B} = 1$

第四章 多组分系统热力学



本章小结与学习指导

本章用热力学原理讨论了混合物和溶液的性质和规律，着重研究了理想液态混合物和理想稀溶液。运用化学势来处理多组分系统的性质，并作为过程方向和限度的重要判据。

1. 偏摩尔量和化学势

偏摩尔量定义： $X_B = \left(\partial X / \partial n_B \right)_{T, p, n_{j \neq B}}$

只有广延性质才有偏摩尔量的概念。偏摩尔量是混合物系统中的强度性质。但偏摩尔量与摩尔量不同。 X 可以是： V, S, U, H, A, G 。

2. 化学势定义：偏摩尔吉布斯函数（见化学势小结）

3. 多组分系统热力学基本方程式： $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$

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

第四章 多组分系统热力学

本章小结与学习指导



4. 理想液混合物:

- 宏观定义: 任意组分在整个组成范围内都符合拉乌尔定律。

- 微观模型: ①分子间作用力相同。②分子大小相同。

- 混合性质: $\Delta_{\text{mix}} V = 0$, $\Delta_{\text{mix}} U = 0$, $\Delta_{\text{mix}} H = 0$, $Q = 0$, $W = 0$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B (n_B \ln x_B) > 0, \Delta_{\text{mix}} A = \Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B < 0$$

- 化学势表示: (见化学势小结)

- 气液平衡计算:
$$\begin{cases} p_A = p_A^*(1 - x_B) = p(1 - y_B) \\ p_B = p_B^* x_B = p y_B \end{cases}$$

第四章 多组分系统热力学



本章小结与学习指导

5. 理想稀溶液:

- 宏观定义: 溶剂符合拉乌尔定律, 溶质符合亨利定律。

- 化学势表示: (见化学势小结)

- 依数性: 蒸气压下降 $\Delta p_A = p_A^* x_B$

凝固点降低 $\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$

沸点升高 (溶质不挥发时) $\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B$

渗透压 $\pi = C_B R T$

- 气液平衡计算:
$$\begin{cases} p_A = p_A^*(1 - x_B) = p(1 - y_B) \\ p_B = k_{x,B} x_B = p y_B \end{cases}$$

第四章 多组分系统热力学

本章小结与学习指导



6 真实液态混合物:

- 活度与活度系数 (见化学势小结)
- 化学势表示 (见化学势小结)

- 气液平衡计算
$$\begin{cases} p_A = p_A^* a_A = p(1 - y_B) \\ p_B = k_{x,B} a_B = p y_B \end{cases}$$

- 混合性质 $\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln a_B$, $\Delta_{\text{mix}} V \neq 0$, $Q = \Delta_{\text{mix}} H \neq 0$, $\Delta_{\text{mix}} U \neq 0$, $\Delta_{\text{mix}} A \neq \Delta_{\text{mix}} G$

7 对真实稀溶液:

- 活度与活度系数 (见化学势小结)
- 化学势表示 (见化学势小结)
- 气液平衡计算: 略

物理化学 I



第四章先讲到这里
下次课再见!

作业:



第四章