

# Chapter 4 相平衡与混合物

若你曾凝视一滴墨坠入清水,看它舒展成丝缕的烟霭,最终消融为一盏静谧的碧色;若你曾触碰冬日玻璃上的霜花,目睹冰晶与雾气在晨光中悄然谈判边界;若你煮咖啡时,牛奶的漩涡与棕褐的液体缠绵成大理石纹路——那么你早已在生活的褶皱里,窥见过相平衡的隐喻.

这是一场关于“共存”的哲学实验.在这里,乙醇与水不再争论谁更热情,而是牵起氢键的手,在微观世界里跳起优雅的圆舞曲;盐粒坠入大海时,结晶的执念被潮汐温柔瓦解,化作离子间无声的契约.相律如同一位沉默的指挥家,用 $F = C - P + 2$ 的韵律,为冰,水,蒸汽的三重奏谱写节拍.

我们将穿越由杠杆原理搭建的彩虹桥,在苯与水的分层中听见不溶的叹息,却又在乙醇与乙醚的拥抱里领悟混溶的浪漫.分馏塔像一首循环的十四行诗,用沸点的平仄将石油吟唱成汽油,柴油与沥青的韵脚;而Henry定律的常数,则是层叠在夏日汽水里的海潮,轻轻一摇便迸发出二氧化碳的浪沫.

当你在实验室摇晃分液漏斗,看两相液体在重力中缓慢诀别,那分明是宇宙在演示最古老的分离术——它让玫瑰提取液沉淀于醚,让叶绿素悬浮成翡翠的云.而相图里交错的曲线,原是物质写给温度与压力的情书;共晶点如一次宿命的邂逅,临界点则是液态与气态放弃界限的私奔.

翻开这一章吧,带上你的烧杯作茶盏,温度计当笔杆.我们将从咖啡杯里的扩散方程,一直航行到星际尘埃云的相变史诗.当科学的逻辑戴上诗意的冠冕,连蒸馏瓶折射的光,都成了实验室窗边未完成的十四行诗.

## 4A 纯物质的相平衡

一直以来,我们讨论的系统都是均一的流体系统,而忽略了事实上更常见的情形:系统很可能不是均一的,而是由多个性质不同的部分组成.这就需要对这样的系统做出定义和研究.

### 4A.1 相,相变与相平衡

#### 相

我们知道,大多数物质在不同的温度和压强下都会呈现出不同的形态.关于实际气体的气态和液态的转变,我们已经在1C.1中进行了详细地讨论.现在,我们需要对这样的同一物质的不同状态做一个定义.

##### Definition 4A.1.1 相

相是一种化学组成和物理状态都均匀的物质存在形式.

常见的相包括固相,液相,气相等.一般来说,无论系统中有多少种物质,都应当只有一个气相,但液相和固相则视情况而定.同一种物质的固相也并非只有一种,典型的例如固态的碳单质有立方金刚石,六方金刚石和石墨三种(经典的)相.

#### 相变与相平衡

施加一定的条件,相就可能发生变化.

##### Definition 4A.1.2 相变

物质在一定条件下发生不同相之间的转变称为相变.

相变在生活中是很常见的,例如水的沸腾和凝固,冰的融化等等.如果系统中相的组成不随时间发生变化,我们就认为系统在宏观上不再发生相变,这时系统的平衡称为相平衡.

##### Definition 4A.1.3 相平衡

如果系统的各相组成不随时间发生变化,就称系统达到了相平衡.

相平衡也可以认为是相变过程达到极限后的状态.现在,我们来进一步地讨论相平衡的系统除了热平衡和力平衡之外(对于一般的系统而言,这两点应当是显然的)应当满足的条件.由于本节讨论的是纯物质组成的系统(又称单组分系统),因此不涉及化学平衡.

## Derivation.

设系统由 $\alpha$ 和 $\beta$ 两相构成.

在定温定压下,假定有 $dn$ (此处 $n$ 为物质的量)的物质从 $\alpha$ 相转移到 $\beta$ 相.

对于纯物质的某一特定相而言,其性质是均一的.因此,可以假设在此温度和压强下 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的摩尔Gibbs自由能分别为 $G_{m,\alpha}$ 和 $G_{m,\beta}$ .

于是该过程的Gibbs自由能变

$$dG = G_{m,\beta}dn - G_{m,\alpha}dn = (G_{m,\beta} - G_{m,\alpha})dn$$

如果 $G_{m,\beta} < G_{m,\alpha}$ ,则有 $dG < 0$ ,于是根据**3E.2.2**可知物质从 $\alpha$ 相转移到 $\beta$ 相的过程是自发的.反之,如果 $G_{m,\beta} > G_{m,\alpha}$ ,则这样的转移过程是非自发的.只有 $G_{m,\beta} = G_{m,\alpha}$ 时, $dG = 0$ ,表示这样的相变过程是平衡的.

## Theorem 4A.1.4 相平衡的条件

纯物质在 $\alpha$ 和 $\beta$ 两相之间达到相平衡需满足

1. 热平衡,即 $T_\alpha = T_\beta$ .
2. 压力平衡,即 $p_\alpha = p_\beta$ .
3. 相平衡,即 $G_{m,\alpha} = G_{m,\beta}$ .

总结来说,对于单组分多相平衡系统,平衡时系统的各相有共同的温度和压力,并且该物质的各相的摩尔Gibbs自由能<sup>1</sup>相等.

关于相平衡,还有一些概念需要介绍.

## Definition 4A.1.5 相平衡中的概念

在研究固相,液相和气相的相平衡中,我们会用到以下概念.

1. (饱和)蒸气压:在指定温度下,液相与气相达到平衡的压力.
2. 沸点:蒸气压达到指定压强时的温度.
3. 熔点/凝固点:在指定压强下,固相与液相达到平衡的温度.
4. 三相点<sup>2</sup>:物质的固相,液相和气相同时平衡时的温度和压强.

<sup>1</sup>对于多组分系统,这里的摩尔Gibbs自由能实际上应当由化学势来代替.我们将在本章之后的部分对化学势进行详细介绍.

<sup>2</sup>我们一般所说的三相点都是固相,液相和气相.当然,它们也可以是其它三个相.

### Definition 4A.1.6 自由度

确定平衡系统的状态所需要的独立的强度量<sup>3</sup>的数目称为系统的自由度,记作 $f$ .

因此,我们采取压强 $p$ 和温度 $T$ 作为变量描述系统的状态(体积 $V$ 是广度量,就不作为我们此处描述系统性质的变量了).对于纯物质构成的系统,有如下的性质.

### Theorem 4A.1.7 单组分系统的相律<sup>4</sup>

单组分平衡系统的自由度 $f$ 和相的数目 $\Phi$ 满足

$$f + \Phi = 3$$

当相数 $\Phi = 1$ 时 $f = 2$ ,此时(至少在一个范围内) $p$ 和 $T$ 可以自由变动而不改变相的数目.

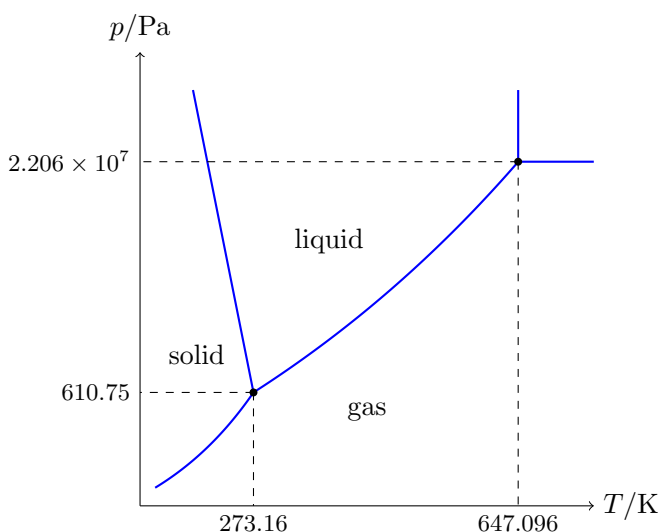
当相数 $\Phi = 2$ 时 $f = 1$ ,此时 $p$ 和 $T$ 中只有一个是独立变量,确定其中之一就确定了另一变量.

当相数 $\Phi = 3$ 时 $f = 0$ ,此时 $p, T$ 是固定的,因而三相点的状态是确定的.

单组分系统不可能存在四相(及以上)平衡的状态.

## 4A.2 单组分系统的相图

我们以水的相图为例向你介绍一般的单组分系统的相图.



由于相的数目 $\Phi \geq 1$ ,因此系统的自由度至多为2.因此,采取温度 $T$ 和压强 $p$ 描述系统的性质即可(在4D中还会用到某一组分的摩尔分数 $x$ ).

对于给定的温度和压强( $p_0, T_0$ ),在相图上对应的点的位置就对应了此时系统的状态.如果

<sup>3</sup>系统的广度性质和强度性质(详见2A.1.5)又分别叫做广度和强度量.

<sup>4</sup>关于完整的相律(涉及到多组分系统)及其证明,我们将在本章之后的部分介绍.

这一点落在相图中gas/liquid/solid区域中,就表明此时系统为纯气相/液相/固相,在这三个区域内,可以有限地改变 $p$ 和 $T$ ,而系统仍然保持原来的相。

图中的实线即**相界线**.在相界线上,两相平衡共存,各自的摩尔Gibbs自由能相同.以气-液相界线为例,我们可以在给定温度下读出此时物质的饱和蒸气压,也可以在给定压强下读出此时物质的沸点.其余相界线的识读方法也是类似的.相界线的斜率可由**4A.3.1**介绍的Clapeyron方程确定.

当气相,液相和固相共存时,系统的自由度为0,对应相图中的一点,即**三相点**. $\text{H}_2\text{O}$ 在三相点的压强为610.75 Pa,温度为273.16 K.需要注意的是,这与水的常压冰点相差0.01 K.<sup>5</sup>

气-液相界线并不能无限地向右上方延伸.在温度和压强提高的过程中,液相的密度将由于热膨胀而减小,气相的密度将由于压力增大而增大.当两相的密度相同时,相界线消失,这就是我们在**1C.1.3**中提到的超临界态. $\text{H}_2\text{O}$ 的临界温度为647.096 K,压力为 $2.206 \times 10^7$  Pa,高于此温度和压力时就处于超临界态.在相图上,这表现为两条与坐标轴平行的相界线.

## 4A.3 相变热力学

### Clapeyron方程

由**4A.1.7**可知,在相平衡时 $p$ 和 $T$ 中只有一个是独立变量,亦即它们存在一定的函数关系.这在**4A.2**中的相图中可以观察地十分明显.现在我们着手通过数学推导求出它们的关系.

#### Derivation.

设在一定的压力 $p$ 和温度 $T$ 下,某物质的两个相 $\alpha$ 和 $\beta$ 呈平衡关系.当温度改变 $dT$ ,压力改变 $dp$ 后,系统仍呈现相平衡.此时,两相的摩尔Gibbs自由能发生变化,但仍保持相等.于是有

$$G_{\text{m},\alpha} = G_{\text{m},\beta} \quad (1)$$

$$G_{\text{m},\alpha} + dG_{\text{m},\alpha} = G_{\text{m},\beta} + dG_{\text{m},\beta} \quad (2)$$

由(1)(2)可得

$$dG_{\text{m},\alpha} = dG_{\text{m},\beta} \quad (3)$$

根据热力学基本方程

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4)$$

可知

$$-S_{\text{m},\alpha}dT + V_{\text{m},\alpha}dp = -S_{\text{m},\beta}dT + V_{\text{m},\beta}dp \quad (5)$$

整理后可得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\text{m},\alpha} - S_{\text{m},\beta}}{V_{\text{m},\alpha} - V_{\text{m},\beta}} = \frac{\Delta S_{\text{m}}}{\Delta V_{\text{m}}} \quad (6)$$

<sup>5</sup>这一差别主要由三相点压力与常压相差较大,以及空气在水中溶解所致.我们将在本章的习题中半定量地对此进行计算.

如果代入3C.2中关于相变的熵变的结论,就有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (7)$$

上面的(6)(7)两式就是Clapeyron方程.

### Theorem 4A.3.1 Clapeyron方程

单组分系统两相平衡时满足

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

对于特定过程的摩尔焓变和摩尔体积变化,我们有如下记号表示.

### Definition 4A.3.2 蒸发,熔化的符号表述

蒸发用下标vap表示,熔化用下标fus表示.例如,摩尔蒸发焓可以记作 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ .

我们现在将4A.3.1应用于固液相的分界线.

### Derivation.

通常假定融化过程的 $\Delta_{\text{fus}}H_m$ 和 $\Delta_{\text{fus}}V_m$ 随 $p$ 和 $T$ 变化很小,可以看作定值.因此对4A.3.1移项积分可得

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \ln \frac{T}{T_0}$$

其中 $p_0, T_0$ 为固相和液相平衡时的某一已知状态.考虑到 $\ln(1+x)$ 的Taylor展开

$$\ln(1+x) = x - o(x)$$

因此在 $T$ 与 $T_0$ 较为接近时有

$$\ln \frac{T}{T_0} = \ln \left( \frac{T - T_0}{T_0} + 1 \right) \sim \frac{T - T_0}{T_0}$$

对 $\ln \frac{p}{p_0}$ 做同样近似,最后移项就有

$$p = p_0 + \frac{\Delta H_m}{T_0\Delta V_m} (T - T_0)$$

因此通常纯物质的相图上固相和液相的分界线近似于一条直线(通常较为陡峭,这是因为 $\Delta_{\text{fus}}V_m$ 较小而 $\Delta_{\text{fus}}H_m$ 较大).

## Clausius–Clapeyron方程

我们将接下来讨论液相与气相之间的平衡条件.

### Derivation.

由于气相的摩尔体积远大于液相的摩尔体积,因此 $\Delta_{\text{vap}} V_{\text{m}} \sim V_{\text{m,g}}$ .

再假定气相是理想气体,就有

$$V_{\text{m,g}} = \frac{RT}{p}$$

代入4A.3.1中就有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T \cdot \frac{RT}{p}} = \frac{p \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

又因为 $\frac{dp}{p} = d \ln p$ ,于是移项后就有

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

如果再假定 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 与温度无关,对上式移项积分就有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

这就是Clausius–Clapeyron方程.

### Theorem 4A.3.3 Clausius–Clapeyron方程

如果假定气相的摩尔体积远大于液相摩尔体积,并假定气相是理想气体,那么气相和液相平衡时就有

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

如果再假定 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 与温度无关(或者在一定温度范围内变化很小),就有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

固相和气相的平衡可以参照上述推导过程,只需把蒸发焓替换成升华焓.

## 外压对蒸气压的影响

我们在之前讨论的是单组分系统的液相和气相平衡,但是一般置于大气中的液体的蒸发并不满足单组分的条件.现在假定空气是惰性而不溶于水的,我们来推导外界压力对蒸气压的影响.

### Derivation.

设在一定温度 $T$ 和一定外压 $p_e$ 下液体与其气相平衡,设此时的蒸气压为 $p_g$ .

等温下假定外压改变了 $dp_e$ ,蒸气压相应改变了 $dp_g$ .

由于改变前后都达到相平衡,于是与4A.3.1的推导同理有

$$dG_{m,l} = dG_{m,g}$$

在等温条件下有 $dG = Vdp$ ,于是就有

$$V_{m,l}dp_e = V_{m,g}dp_g$$

假定气相是理想气体,就有

$$V_{m,g} = \frac{RT}{p_g}$$

代入上式有

$$d \ln p_g = \frac{V_{m,l}}{RT} dp_e$$

由于液体一般具有明显的不可压缩性,因此可认为 $V_{m,l}$ 不受压力的影响,于是对上式积分就有

$$\ln \frac{p_g}{p_0} = \frac{V_{m,l}}{RT} (p_e - p_0)$$

其中 $p_0$ 是纯物质的饱和蒸气压.

从上面的推导可以看出,外压越大 $p_e$ 越大则蒸气压 $p_g$ 越大.不过,由于一般液体的 $V_{m,l}$ 都较小,因此外压变化对蒸气压变化的影响在大部分情况下可以忽略.



## 4B 混合物的热力学

我们在4A中已经简单探讨了单组分多相系统的热力学.现在我们把目光转向另一种极为常见的体系,即混合物.

### 4B.1 混合物的分类与组成表示法

#### 混合物的分类

我们首先来界定混合物的概念.

##### Definition 4B.1.1 多组分系统与混合物

系统中不同种类的物质称为**组分**.两种及以上组分构成的系统称为**多组分系统**.

多组分系统可以有多个相.称仅含一个相的系统为**均相的**.称均相的多组分系统为**混合物**.

由此界定的混合物就是我们本章主要讨论的对象.由此可见,一定范围内的大气可以视作各种气体的混合物,可溶物质的溶液也是混合物,诸如此类等.现在,我们对溶液这一概念做更严格的界定.

##### Definition 4B.1.2 溶液

称固相或液相的混合物为**溶液**(不包含气相混合物).

将溶液中的一种组分称为**溶剂**,其余组分称为**溶质**.通常将含量高的称作溶剂,含量低的称作溶质.

如果溶质的含量足够小,就称这样的溶液为**稀溶液**.

在热力学中将按照不同方法对溶质和溶剂进行处理,我们将会在后面的讨论中看到.溶质又有电解质和非电解质之分,本章主要讨论非电解质溶液(电解质溶液将在**Chapter 6**中讨论).

#### 混合物的组成表示法

对于一个混合物系统,除了像单组分系统那样用温度,压力和体积等参数描述其状态之外,还应表明各组分的相对含量(即浓度).浓度的表示方法有很多种,下面给出了一些常见的表示方法.

##### Definition 4B.1.3 混合物中组分浓度的表示方法

对于混合物中某一组分X的浓度,有下面的表示方法.

##### 1. 浓度(又称物质的量浓度)

$$c_X = \frac{n_X}{V}$$

其中 $n_X$ 为X的物质的量, $V$ 为混合物的体积. $c_X$ 也可以用 $[X]$ 表示,这在化学动力学中应用得较为广泛.

## 2. 摩尔分数

$$x_X = \frac{n_X}{\sum_A n_A}$$

其中分母的求和项表示混合物中所有组分的总的物质的量.

## 3. 质量分数

$$w_X = \frac{m_X}{\sum_A m_A}$$

其中 $m_X$ 为X的质量,分母的求和项表示混合物的总质量.

## 4. 质量浓度

$$\rho_X = \frac{m_X}{V}$$

## 5. 溶质的质量摩尔浓度

$$m_X = \frac{n_X}{m_S}$$

其中 $m_S$ 为溶剂S的物质的量.这一浓度表示方法仅限于描述溶液的组成.

# 4B.2 偏摩尔量

## 偏摩尔体积

不论在什么系统中,质量总是具有加和性的.如果系统中的各组分不发生化学反应,那么物质的量也是具有加和性的.然而,系统的某些广度性质却并不像这两个量一样有加和性.

实验表明,向大量 $H_2O$ 中加入1 mol  $H_2O$ 后,系统的体积增加 $18\text{ cm}^3$ ,说明纯水的摩尔体积为 $18\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;而向大量乙醇中加入1 mol  $H_2O$ 后,系统的体积仅增加 $14\text{ cm}^3$ .相应的,如果是向大量一定浓度的水和乙醇的溶液中加入1 mol  $H_2O$ ,体积变化应当与溶液的浓度有关.这说明体积并不在任何时候都具有加和性.

### Hint.

造成上述情况的原因主要是少量的水在大量的乙醇中没有办法形成纯水那样的氢键网络,导致这些水实际上在乙醇中堆积地更加紧密,因此所占的体积更小.

我们需要想办法求算这样的系统的体积.

### Derivation.

假定系统中 $k$ 中组分的物质的量为 $n_1, \dots, n_k$ , 温度为 $T$ , 压强为 $p$ .

系统的体积 $V$ 应当可以由上述参数唯一确定, 即有函数关系

$$V = V(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

对 $V$ 做全微分有

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

在等温等压下假定向系统中加入第 $i$ 种物质, 加入的量为 $\Delta n_i$ , 造成系统的体积改变为 $\Delta V$ . 于是

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'} = \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta n_i}$$

其中下标的 $n'$ 代表系统中其余组分的量不变. 这一偏微分就是系统在该特定组成下, 体积 $V$ 对组分 $i$ 的物质的量 $n_i$ 的变化率.

从上面的式子中可以看出, 如果令 $\Delta n_i$ 为单位的物质的量, 那么系统的规模足够大时 $\Delta n_i$ 也可以视作无穷小量, 因此上述偏微分的值就等于向大量的一定成分的系统中加入单位的物质的量的组分 $i$ 造成的体积变化.

我们在上面的推导中定义了一种新的与体积相关的量.

### Definition 4B.2.1 偏摩尔体积

在等温等压下, 在大量的系统中加入单位物质的量的组分 $i$ 而保持其余组分的量不变而引起的系统的体积变化称为**偏摩尔体积**, 记作 $V_{m,i}$ ,  $V'_i$ 或 $\overline{V}_i$ .

偏摩尔体积等价于在等温等压下这样的系统中, 体积 $V$ 对组分 $i$ 的物质的量 $n_i$ 的变化率.

纯物质的(偏)摩尔体积记作 $V_m^*$ , 上标 $*$ 表示纯物质.

你可以发现, 偏摩尔体积所规定的“保持其余组分的量不变”实际上就是保证系统中各组分的浓度不变. 因此, 系统的偏摩尔体积与系统的规模大小无关, 只要它们的组分浓度都相等.

通过偏摩尔体积就能计算指定组成的系统的体积.

### Derivation.

在等温等压下, 系统的体积 $V$ 的全微分为

$$dV = \sum_{i=1}^k V_{m,i} dn_i$$

我们按照目标系统中各物质的比例同时加入组分 $1, \dots, k$ . 由于这一比例与终态(即目标系统)中各组分比例相同, 并且在过程中保持不变, 因此各物质的偏摩尔体积在这一过程中是定值.

假定各组分在目标系统中的物质的量分别为 $n_1, \dots, n_k$ , 则对上式积分就有

$$V = \sum_{i=1}^k \left( \int_0^{n_i} V_{m,i} dn_i \right) = \sum_{i=1}^k \left( V_{m,i} \int_0^{n_i} dn_i \right) = \sum_{i=1}^k V_{m,i} n_i$$

由此可以发现, 偏摩尔体积是有加和性的, 系统的体积等于各物质的偏摩尔体积与其物质的量之积的加和. 最终, 我们找到了计算多组分系统的体积的方法.

需要说明的是, 尽管看起来求和项中的 $V_{m,i} n_i$ 像是第 $i$ 中组分对系统贡献的体积, 但实则不然. 在纯水(或者你可以认为是无限稀的溶液)中,  $\text{MgSO}_4$ 的偏摩尔体积为 $-1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 显然在这一体系中 $\text{MgSO}_4$ 所占的体积并不是负数, 但向该体系中加入 $\text{MgSO}_4$ 的确会导致系统体积的减小.

### Hint.

造成 $\text{MgSO}_4$ 此时的偏摩尔体积为负数主要是因为 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 水合后破坏了水中原有的氢键结构, 导致溶液体积减小.

显然, 在这样的体系中分别讨论水所占的体积和 $\text{MgSO}_4$ 所占的体积是较为困难的. 不过, 在热力学中我们更加关心体积的变化量而非各组分占的绝对的体积值, 因此也就无需单独考虑每个组分的情况.

## 偏摩尔量

现在我们把偏摩尔体积的定义应用在系统的其它不具有加和性的广度性质上, 就有了偏摩尔量的定义.

### Definition 4B.2.2 偏摩尔量

在等温等压下, 在大量的系统中加入单位物质的量的组分 $i$ 而保持其余组分的量不变而引起的系统的某种广度性质 $Z$ 的变化称为**偏摩尔量**, 记作 $Z_{m,i}$ ,  $Z_i'$ 或 $\overline{Z}_i$ .

偏摩尔量等价于在等温等压下这样的系统中, 广度量 $Z$ 对组分 $i$ 的物质的量 $n_i$ 的变化率. 纯物质的(偏)摩尔量记作 $Z_m^*$ , 上标\*表示纯物质.

系统的热力学能 $U$ , 焓 $H$ , Gibbs自由能 $G$ 等等都有相应的偏摩尔量. 与偏摩尔体积相似的, 所有偏摩尔量都遵循如下定理.

### Theorem 4B.2.3 偏摩尔量的加和公式

系统的广度量 $Z$ 满足

$$Z = \sum_{i=1}^k Z_{m,i} n_i$$

其中 $Z_{m,i}$ 为组分 $i$ 在此时系统组成下的偏摩尔量, $n_i$ 为组分 $i$ 的物质的量.

具体推导过程和系统体积的求算是类似的.上面的定理告诉我们,系统的偏摩尔量之间满足一定的关系,并不是彼此无关的.具体关系的推导如下.

#### Derivation.

假定我们向系统中随意地加入各种组分,此时 $Z_{m,i}$ 和 $n_i$ 都成为了变量,但仍然满足4B.2.3中的等式.对该式做全微分可得

$$dZ = \sum_{i=1}^n d(Z_{m,i} n_i) = \sum_{i=1}^k (n_i dZ_{m,i} + Z_{m,i} dn_i)$$

又根据等温等压下 $Z$ 本身的全微分

$$dZ = \sum_{i=1}^n Z_{m,i} dn_i$$

可知

$$\sum_{i=1}^k n_i dZ_{m,i} = 0$$

对上式两边除以系统的总物质的量,就有

$$\sum_{i=1}^k x_i dZ_{m,i} = 0$$

其中 $x_i$ 为组分 $i$ 的摩尔分数.

### Theorem 4B.2.4 Gibbs–Duhem公式

等温等压下,系统各组分的偏摩尔量满足

$$\sum_{i=1}^k n_i dZ_{m,i} = 0$$

或写作

$$\sum_{i=1}^k x_i dZ_{m,i} = 0$$

这表明系统中各组分的偏摩尔量互为盈亏关系,一个组分的偏摩尔量增加必将导致其余组

分的偏摩尔量减少.

## 4B.3 化学势

### 化学势的定义

对于多组分系统,热力学基本方程还需考虑组成成分对系统的热力学函数的影响,这也可以用偏摩尔量进行研究.我们先以Gibbs自由能为例讨论多组分系统中热力学函数的变化.

#### Derivation.

多组分系统的Gibbs自由能 $G$ 的全微分为

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

当系统的组成不变时,有

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp$$

下标 $n$ 表示所有组分的量保持一定.此时,系统仍然满足热力学基本方程,即

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} = -S \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} = V$$

从而 $G$ 的全微分就可以写作

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

为了方便考虑,我们将 $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'}$ 记作 $\mu_i$ ,这样就有

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

这就是多组分系统的热力学基本方程(之一).

#### Definition 4B.3.1 偏摩尔Gibbs自由能与化学势

定义多组分系统中组分 $i$ 的偏摩尔Gibbs自由能 $G_{m,i}$ 为其化学势,记作 $\mu_i$ .

对于其它热力学函数,也可以通过相似的方法推出基于它们给出的化学势的定义.我们以热力学能 $U$ 为例.

### Derivation.

对于多组分系统的热力学能 $U$ ,我们以 $S, V$ 和 $n_1, \dots, n_k$ 作为其独立变量,则 $U$ 的全微分为

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_k} dV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

类似地,对于组成一定的系统总有 $dU = TdS - pdV$ ,于是

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

我们知道 $U = G + TS - pV$ ,对该式微分并代入 $dG$ 的全微分可得

$$\begin{aligned} dU &= dG + TdS + SdT - pdV - Vdp \\ &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned}$$

将上面的式子与 $dU$ 的全微分比较系数,就可以得到

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n'}$$

一点奇怪而需要注意的是,我们在上述推导中的右边一项并非组分 $i$ 的偏摩尔热力学能.因为偏摩尔量的定义是定温定压的,而上式的右边一项是保持熵和体积恒定的,因此两者略有区别.

对其余热力学函数进行相似的处理,就可以得到化学势的四个定义式.

### Definition 4B.3.2 化学势

多组分系统中组分 $i$ 的化学势 $\mu_i$ 满足

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n'} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n'} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n'}$$

其中常用的仍为第一个等式,因为大多数化学反应都是等温等压条件下进行的,在这样的过程中研究Gibbs自由能更加便捷.

## 化学势与温度和压力的关系

根据简单的偏微分关系,就可以导出化学势与温度和压力的关系.

## Derivation.

考虑多组分系统中组分 $i$ 的化学势 $\mu_i$ ,有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}\right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}\right]_{T,p,n'} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = V_{m,i}$$

其中第二个等号用到了偏微分的可交换性,第三个等号是因为我们已经知道对于组成不变的系统有 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ .

由此可见,对于多组分系统,每个组分的化学势 $\mu_i$ 对压强 $p$ 的变化率即为其偏摩尔体积,这与纯物质系统是一致的,只需把对应的广度性质改写为偏摩尔量即可.

对于化学势与温度的关系,类似地有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}\right]_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}\right]_{T,p,n'} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = -S_{m,i}$$

考虑Gibbs-Helmholtz方程的推导过程,我们对 $G = H - TS$ 两边对 $n_i$ 微分可得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} - T \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}$$

于是

$$\mu_i = H_{m,i} - TS_{m,i}$$

于是同理地有

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{p,n} = \frac{T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} - \mu_i}{T^2} = -\frac{TS_{m,i} + \mu_i}{T^2} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$$

这也符合Gibbs-Helmholtz方程的结果.

于是我们可以得到如下定理.

### Theorem 4B.3.3 化学势与温度和压力的关系

多组分系统中组分 $i$ 的化学势 $\mu_i$ 满足

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = V_{m,i} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_{m,i} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{p,n} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$$

由此可见,多组分系统中的各种热力学性质与纯物质系统具有完全一致的形式,只是把对应的广度性质换成偏摩尔量即可.

## 化学势的意义

与Gibbs自由能用于判断等温等压下系统自发变化的方向类似地,化学势可以判断多组分



系统中某一组分自发“移动”的方向.

### Derivation.

我们考虑多组分系统中某一组分*i*.假定*i*在这一系统中的不同部分*A*, *B*的化学势为 $\mu_i^A, \mu_i^B$ . 这里的*A*和*B*可以是不同的相,也可以是半透膜隔绝(但允许组分*i*通过)的两个部分,总之是可以直接或间接地使组分*i*在*A*, *B*之间发生物质交换的部分.

在等温等压下,假定有 $dn_i$ 的物质*i*从*A*转移至*B*,这一过程的Gibbs自由能变化

$$dG = dG^A + dG^B = -\mu_i^A dn_i + \mu_i^B dn_i = (\mu_i^B - \mu_i^A) dn_i$$

根据等温等压下系统自发变化方向的判据(即3E.2.2),如果 $\mu_i^A > \mu_i^B$ ,那么这一转移过程就是自发的,直至 $\mu_i^A = \mu_i^B$ 为止,此时组分*i*在*A*, *B*两个部分的转移达到平衡.从宏观上来讲,这时*A*, *B*两部分中组分*i*的量不再变化.

上面的推导实际上和我们在4A.1.4推导相平衡的条件是极为相似的,区别只在于把纯物质的摩尔Gibbs自由能换成某一组分*i*的化学势即可<sup>6</sup>.

由此,我们可以得到用化学势判断多组分体系中自发变化的方向的方法.

### Theorem 4B.3.4 多组分体系自发变化的方向

等温等压下不做非体积功的多组分封闭体系中,任意组分总是从化学势大的地方转移至化学势小的地方,直到该组分在系统各处的化学势相等.

如此,我们可以更严谨地表述相平衡的条件.

### Theorem 4B.3.5 相平衡的条件

如果系统的各个组分在各相中的化学势相等,系统就达到相平衡.

## 4B.4 气体混合物中各组分的化学势

许多化学反应都是在气相中进行的,因此我们需要知道混合气体中各组分的化学势.另外,由于气体混合物相对较为简单,从这样的体系入手也方便我们之后讨论溶液中各组分的化学势.

我们先从理想气体混合物开始讨论.

### 理想气体及其混合物的化学势

我们现在来推导理想气体混合物的化学势.

<sup>6</sup>事实上我们在之后讨论混合物的相平衡时就要用到这一结论.

## Derivation.

考虑理想气体混合物中的某种气体组分*i*.

纯的*i*的化学势,实际上就是其摩尔Gibbs自由能,满足

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \quad (8)$$

移项积分,在恒定温度*T*下从标准压力 $p^\ominus$ 积分至任意压力*p*,则有

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

其中 $\mu_i^\ominus$ 是压力为标准压力 $p^\ominus(T, p^\ominus)$ ,给定温度为*T*纯的理想气体*i*的化学势.由于压力 $p^\ominus$ 为定值,因此也常常简写为 $\mu^\ominus(T)$ .

现在我们考虑混合物中的所有组分.根据Dalton分压定律, $p_i = x_i p$ 对所有组分都成立.

为了求出这些气体混合后某一组分的化学势,考虑一个容器,其中一边装有要研究的理想气体混合物,另一边装有组分*i*的纯物质,中间有一层仅能通过组分*i*的半透膜,在平衡时*i*在两边的分压相同<sup>7</sup>.

在等温等压下达达到平衡后,两边组分*i*的压力和化学势都应当相等.于是在混合物中组分*i*的化学势与另一侧纯的*i*的化学势相同,即

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (9)$$

其中 $\mu_i^*(T, p)$ 为纯的气体*i*在温度为*T*,压力为*p*的化学势(实际上就是摩尔Gibbs自由能).

于是我们就得到了想要求的某一组分的化学势.

## Theorem 4B.4.1 理想气体混合物中各组分的化学势

温度为*T*,压力为*p*的理想气体混合物中组分*i*的化学势 $\mu_i$ 满足

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

其中 $\mu_i^*(T, p)$ 为该条件下纯的气体*i*的化学势(实际上就是其摩尔Gibbs自由能), $x_i$ 为组分*i*的物质的量分数.

需要注意的是, $\mu^*(T, p)$ 显然不是气体*i*的标准态下的化学势.标准态要求压力为标准压力 $p^\ominus$ .

## 实际气体及其混合物的化学势,逸度

同样地,我们采取类似的步骤推导实际气体混合物的化学势.

<sup>7</sup>虽然看起来符合直觉,但这一点实际上需要统计力学的知识来严格证明,在热力学的范畴内我们只能接受这一实验事实.

## Derivation.

为了方便考虑,依然先考虑纯的实际气体的情况.

我们采取变形的维里方程,即

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1)$$

代入 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = V_m$ 后,在恒定温度 $T$ 下做不定积分可得

$$\mu(T, p) = \int V_m dp = RT \ln p + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots + I(T) \quad (2)$$

积分常数 $I(T)$ 是 $T$ 的函数.为了求得 $I(T)$ ,考虑 $p \rightarrow 0$ 时(4)中所有 $p$ 的幂次项相对 $\ln p$ 都可以忽略,于是

$$\mu(T, p) = RT \ln p + I(T), p \rightarrow 0 \quad (3)$$

理想气体的化学势为

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (4)$$

实际气体的压力 $p \rightarrow 0$ 时就满足理想气体状态方程,于是对比(3)和(4)可得

$$I(T) = \mu^\ominus(T) - RT \ln p^\ominus \quad (5)$$

将(5)代入(2)中可得

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots \quad (6)$$

为了更简单地表示该式,不妨令

$$RT \ln \gamma = Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots \quad (7)$$

则上式可以改写成

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p\gamma}{p^\ominus} \quad (8)$$

为了和理想气体的化学势保持一致,再令 $p\gamma = f$ ,就有

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad (9)$$

为了更简单地表示实际气体的化学势,我们引入了一个新的变量.

### Definition 4B.4.2 逸度

实际气体的逸度 $f$ 是满足

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

的变量,其物理意义是与实际气体具有相同化学势的理想气体的压力,也可以视为实际气体的压力的修正值.

逸度因子 $\gamma$ 是实际气体逸度与压力的比值,即 $\gamma = \frac{f}{p}$ .

有了逸度因子和逸度的概念,再同样地根据半透膜平衡原理(详见4B.4.1的推导),就可以给出实际气体混合物中各组分的化学势.

### Theorem 4B.4.2 实际气体混合物中各组分的化学势

温度为 $T$ ,压力为 $p$ 的实际气体混合物中组分 $i$ 的化学势 $\mu_i$ 满足

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

其中 $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ 为该温度下处于标准态的纯的气体 $i$ 的化学势, $f_i$ 为其逸度.

对于非理想气体混合物,Lewis-Randall给出了各组分逸度的近似计算方法.

### Theorem 4B.4.3 实际气体混合物中各组分逸度的近似计算

对于一些常见的气体,在相当大的一部分压力范围内有

$$f = f^* x$$

其中 $f^*$ 为纯物质的逸度, $x$ 为该物质在混合物中所占的摩尔分数.

## 4C 溶液

在系统地探讨了化学势和气体混合物中各组分的化学势后,我们将把目光放在一种更加复杂的体系——溶液上.研究溶液,事实上包括系统中液相和气相的相平衡问题,因此这一节也将作为联系4B和4D的桥梁.事实上,由于液相反应在化学中也十分广泛,因此研究溶液的热力学性质也是很有必要的.

### 4C.1 理想溶液和理想稀溶液

#### 理想溶液与Raoult定律

我们从考虑多组分系统的液相与气相之间的相平衡开始.

##### Derivation.

假定多组分系统中有气液两相,假定组分*i*的蒸气为理想气体.

首先考虑纯的物质*i*的相平衡,根据4B.4.1,其气相的化学势为

$$\mu_{i,g}^* = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\ominus}$$

其中 $p_i^*$ 即为纯物质*i*在此温度下的饱和蒸气压.又根据4B.3.5,相平衡时有

$$\mu_{i,l}^* = \mu_{i,g}^*$$

现在考虑多组分系统,假定组分*i*的蒸气压变为 $p_i$ ,在液相的化学势变为 $\mu_{i,l}$ ,则有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g} = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus}$$

联立上面三个式子可得

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

以上是我们基于气相是理想气体的假设所导出的结论.

##### Hint.

如无额外说明,我们都假定研究的理想溶液或理想稀溶液的蒸气是理想气体.

事实上,理想溶液和理想稀溶液并不要求气相是理想气体,相应地在相平衡时应当用逸度代替压力,并且仍需要运用Lewis-Randall定律进行进一步的简化.

由于这样会使得推导复杂化,因此我们做如上的假设,以得到更简洁的结果.

显然,式中的最后一项 $\frac{p_i}{p_i^*}$ 与溶液的组成有关.1887年,在对一系列性质相近的液体混合物的

蒸气压研究后,Francois Raoult发表了如下重要的实验事实.

### Theorem 4C.1.1 Raoult定律

温度一定时,溶液中组分的蒸气压与该组分的纯物质的蒸气压之比等于该组分在液相中的摩尔分数,即

$$p_i = p_i^* x_i$$

我们把Raoult定律代入上述推导中,就能得到理想溶液的定义.

### Definition 4C.1.2 理想溶液

如果溶液中的任意组分*i*都满足

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

则称该溶液为**理想溶液**.换言之,任意组分都满足Raoult定律的溶液为理想溶液.

需要注意的是,上述定义意味着Raoult定律的成立,而非来源于Raoult定律,你需要明确两者的因果关系.这一定义也比用Raoult定律作为理想溶液的定义更好,因为它事实上并不依赖于理想气体模型.

Raoult定律的微观解释有两种:

- (1) 从蒸发的微观过程考虑,理想溶液的组分之间相互作用的差异可以不计,而形成液体混合物将导致对于每个组分来说,其单位体积和单位表面积内的分子数目都将小于纯物质时的分子数目,因而单位时间内离开溶液的分子数目相较纯液体将减少,使得该组分在更低的蒸气压下就能达成气液平衡.
- (2) 从熵的角度考虑,蒸发是熵增过程,而溶液的熵相较纯液体应当更大,于是就有更小的趋势通过蒸发使系统获取最高的熵,因而各组分的蒸气压都将下降.

尽管实际情况下大部分溶液都对Raoult定律有一定偏离,但是在溶质极稀的情况下,溶剂总是满足Raoult定律的(对4C.1.1中取 $x_i \rightarrow 1$ 即可得知),因此Raoult定律也可以视作一种极限状态下的定律(就和理想气体状态方程是所有气体在 $p \rightarrow 0$ 时的极限情况那样).不过,由于离子的库仑作用,强电解质的溶液即使在很稀的情况下也与Raoult定律有所偏离.

### 理想稀溶液与Henry定律

对于低浓度的实际溶液,尽管溶剂是满足Raoult定律的,但William Henry却发现溶质的蒸气压与其摩尔分数虽然也成正比,但比例系数并非纯溶质的饱和蒸气压.总结实验数据之后,他提出了以下定律<sup>8</sup>.

<sup>8</sup>尽管我们叙述上的逻辑如此,但事实上Henry定律的提出是在1803年,比Raoult定律早84年.

### Theorem 4C.1.3 Henry定律

温度一定时,气体*i*在溶液中的摩尔分数(也就是气体的溶解度)与该气体的平衡分压成正比,比例系数记为**Henry常数** $k_i$ ,即

$$p_i = k_i x_i$$

以及,我们可以根据前面的两条经验定律给出理想稀溶液的定义.

### Definition 4C.1.4 理想稀溶液

溶剂满足Raoult定律,溶质满足Henry定律的溶液称为理想稀溶液.

对于溶剂和溶质的行为差异,我们给出一种定性的微观解释:对于理想稀溶液,溶剂分子附近仍然是大量的溶剂分子,因此对溶剂分子的作用力实际上相当于纯溶剂液体并未改变多少,于是溶剂符合Raoult定律.与之相反,溶质分子周围几乎全部都是溶剂分子,这使得其周围的环境与纯溶质时完全不同,因此遵守Henry定律.如果溶剂分子和溶质分子足够相似,那么溶质就满足Raoult定律,此时的Henry常数 $k$ 就是纯溶质的饱和蒸气压.

在实际应用中,Henry常数常常由以下方式给出.

### Derivation.

对于稀溶液,设溶剂的物质的量为 $n_s$ <sup>9</sup>,其余溶质的物质的量为 $n_1, \dots, n_k$ .对于溶质*i*,Henry定律可以化简如下

$$p_i = k_i x_i = k_i \frac{n_i}{n_s + \sum_{j=1}^k n_j} \xrightarrow{n_s \gg n_j} k_i \frac{n_i}{n_s} = k_i \frac{n_i M_s}{m_s}$$

令 $k_{m,i} = k_i M_s$ ,于是就有

$$p_i = k_{m,i} m_i$$

其中 $m_i$ 为*i*的质量摩尔浓度.实际应用常常用此种单位的 $k_{m,i}$ 来给出Henry常数.

应用Henry定律,需要注意两相中的物质的存在形式应当相同.例如,如果考虑CO<sub>2</sub>的稀溶液,Henry定律给出的关系应为CO<sub>2</sub>分子在溶液中的摩尔分数,而非各种存在形式(例如H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等等)的和.

### 理想稀溶液的溶质的化学势

前面我们已经知道满足Raoult定律的组分的化学势(也即理想溶液中各组分的化学势).可以看出,Henry定律与Raoult定律具有十分相似的形式,那么理想稀溶液的溶质的化学势是否具有类似的表达式呢?下面我们来尝试推导.

<sup>9</sup>下标s代表solvent,意为溶剂.

### Derivation.

对于溶质*i*而言,在气相和液相平衡时有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus}$$

根据Henry定律有

$$p_i = k_i x_i$$

代入上式有

$$\mu_{i,l} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_i}{p^\ominus} + RT \ln x_i = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

需要注意的是,这里的 $\mu_{i,l}^*$ 指的是满足Henry定律的那个纯态.对于大部分稀溶液而言,这样的纯态实际上是不存在的,因此这是一个假想的情形.在之后我们会证明,对于理想溶液,这一纯态就是满足Raoult定律的纯态.

### Theorem 4C.1.5 理想稀溶液的溶质的化学势

理想稀溶液的溶质*i*的化学势

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

其中 $\mu_{i,l}^*$ 指的是满足Henry定律的纯态,尽管在客观上它可能并不存在.

## 4C.2 理想溶液的性质

基于4C.1.2,我们可以推导出理想溶液的诸多热力学性质.

### Derivation.

由化学势与温度,压强的关系(见4B.3.3)有

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,i} \quad (1)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} = -S_{m,i} \quad (2)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{p,n} = -\frac{H_{m,i}}{T^2} \quad (3)$$

以及理想溶液的定义

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i \quad (4)$$

将(4)代入(1)有

$$V_{m,i} = \left( \frac{\partial \mu_{i,l}}{\partial p} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial \mu_{i,l}^*}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,i}^* \quad (5)$$



其中第二个等号是因为各组分的物质的量 $n$ 一定时 $x_i$ 是定值.

于是理想溶液中各组分的偏摩尔体积等于纯的该组分的摩尔体积.应用偏摩尔量加和公式有

$$V = \sum_{i=1}^k V_{m,i} n_i = \sum_{i=1}^k V_{m,i}^* n_i \quad (6)$$

于是理想溶液的体积就等于混合前的各组分的体积之和,即混合过程中没有体积变化.

将(4)代入(2)有

$$-S_{m,i} = \left( \frac{\partial \mu_{i,1}}{\partial T} \right)_{p,n} = \left( \frac{\partial \mu_{i,1}^*}{\partial T} \right)_{p,n} + R \ln x_i = -S_{m,i}^* + R \ln x_i \quad (7)$$

于是将各组分混合形成理想溶液的混合熵

$$\Delta S = \sum_{i=1}^k S_{m,i} n_i - \sum_{i=1}^k S_{m,i}^* n_i = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i = -nR \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (8)$$

其中 $n$ 为总物质的量.可以看出,理想溶液的混合熵与理想气体混合物的混合熵具有完全一致的形式.

将(4)代入(3)有

$$H_{m,i} = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{p,n} = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]_{p,n} = H_{m,i}^* \quad (9)$$

与(6)同理有

$$H = \sum_{i=1}^k H_{m,i} n_i = \sum_{i=1}^k H_{m,i}^* n_i \quad (10)$$

于是理想溶液的焓就等于纯的各组分的焓的和,混合过程的焓变 $\Delta H$ 为零,不产生热效应.

将Gibbs自由能的定义与(8)和(10)相结合可得

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i = nRT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (11)$$

可见混合过程的 $\Delta G > 0$ ,因而是自发过程.

于是我们就得到了理想溶液的一些热力学性质.

### Theorem 4C.2.1 理想溶液的热力学性质

由纯的组分混合得到理想溶液的过程满足

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} V &= \Delta_{\text{mix}} H = 0 \\ \Delta_{\text{mix}} S &= -R \ln \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \ln \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i$$

事实上,理想溶液并不仅仅满足Raoult定律,它其实也满足Henry定律.

### Theorem 4C.2.2 理想溶液的Henry定律与Raoult定律

对于理想溶液,Henry定律和Raoult定律是等价的.

#### Proof.

考虑理想溶液的组分*i*在气相和液相的平衡.根据4B.4.1和4C.1.2以及相平衡条件可得

$$\mu_{i,l}^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (1)$$

移项后可得

$$\frac{p_i}{x_i} = p^\ominus \exp \left[ \frac{\mu_{i,l}^*(T, p) - \mu_{i,g}^\ominus(T)}{RT} \right] \quad (2)$$

在等温等压下,(2)的右边是定值,不妨记为 $k_i$ ,于是就有

$$p_i = k_i x_i \quad (3)$$

这就是Henry定律.令 $x_i \rightarrow 1$ ,就可以得到 $k_i = p_i^*$ ,代入(3)中有

$$p_i = p_i^* x_i \quad (4)$$

这就是Raoult定律.这就表明,理想溶液组分的Henry系数与纯的该组分的饱和蒸气压一致.

## 4C.3 稀溶液的依数性

大量实验表明,非挥发双组分稀溶液的某些性质仅与溶质的摩尔分数有关,而与溶液的组成物质无关.这些性质被称为稀溶液的依数性.

### 凝固点降低

我们知道向水中加入盐可以显著降低其凝固点,一些除雪剂就是根据这一原理工作的.我们可以从理想稀溶液的定义来定量地确定溶液中溶剂的凝固点降低的程度.

先从简单的情况入手,假定溶质和溶剂不形成固溶体,固相是纯的溶剂.

## Derivation.

设在压力为 $p$ 时,溶液的凝固点为 $T_f$ ,溶剂 $A$ 的摩尔分数为 $x_A$ .此时固相和液相平衡,即

$$\mu_{A,l}(T_f, p, x_A) = \mu_{A,s}(T, p) \quad (1)$$

保持压强恒定,若使得溶液浓度变化 $dx_A$ ,则凝固点相应地变化 $dT$ .与Clapeyron方程的推导过程类似地,可知此时有

$$d\mu_{A,l} = d\mu_{A,s} \quad (2)$$

将 $\mu_{A,l}$ 和 $\mu_{A,s}$ 的全微分代入(2),并令 $dp = 0$ ,就有

$$\left(\frac{\partial \mu_{A,l}}{\partial T}\right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A,l}}{\partial x_A}\right)_{T, p} dx_A = \left(\frac{\partial \mu_{A,s}}{\partial T}\right)_p dT \quad (3)$$

对于理想稀溶液有

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln x_A \quad (4)$$

又根据化学势与温度的关系

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T}\right)_{p, x_A} = -S_{m,A} \quad (5)$$

将(4)(5)代入(3)就有

$$-S_{m,A,l} dT + \frac{RT}{x_A} dx_A = -S_{m,A,s}^* dT \quad (6)$$

又因为

$$S_{m,A,l} - S_{m,A,s}^* = \frac{H_{m,A,l} - H_{m,A,s}^*}{T} = \frac{\Delta H_{m,A}}{T} \quad (7)$$

式中 $\Delta H_{m,A}$ 是在凝固点时单位量的固态溶剂 $A$ 熔化进入溶液所吸收的热.由于溶液是稀溶液,因此其性质与纯的液态 $A$ 接近, $\Delta H_{m,A}$ 也就近似地与纯的 $A$ 的摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*$ 相等.将这一近似关系和(7)一起代入(6)就有

$$\frac{RT}{x_A} dx_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{T} dT \quad (8)$$

对于纯的 $A$ ,即 $x_A = 1$ ,设此时的凝固点为 $T_f^*$ .对(8)积分可得

$$\int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{RT^2} dT \quad (9)$$

由于溶液很稀,那么凝固点改变不大,于是再假设这一温度范围内 $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*$ 为定值,于是由(9)可得

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (10)$$

你可以发现(10)与Clausius–Clapeyron方程在形式上的一致.

现在我们进一步简化该式.令 $\Delta T_f = T_f^* - T_f$ ,又因为 $T_f$ 与 $T_f^*$ 接近,于是 $T_f T_f^* \sim (T_f^*)^2$ .据此由(10)可得

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{R} \cdot \frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{R (T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f \quad (11)$$

设溶质的物质的量为 $n_B$ ,并考虑函数 $\ln(1+x)$ 在0处的一阶Taylor展开,于是

$$-\ln x_A = -\ln(1-x_B) \sim x_B \sim \frac{n_B}{n_A} \quad (12)$$

于是(11)式可以改写为

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A} \quad (13)$$

将 $\frac{n_B}{n_A}$ 继续改写如下

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m(A)} \cdot M_A = M_A m_B \quad (14)$$

其中 $m_B$ 为溶质的质量摩尔分数, $M_A$ 为溶剂分子的摩尔质量.将(14)代入(13)就有

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot M_A \cdot m_B = k_f m_B \quad (15)$$

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

现在,我们得到了一个简洁的式子,以近似地确定稀溶液凝固点下降的程度.

### Theorem 4C.3.1 凝固点降低

理想稀溶液凝固点降低的大小(即 $T_f^* - T_f$ )为

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

其中 $m_B$ 为所有溶质的质量摩尔分数, $k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot M_A$ 为凝固点降低常数,其中 $T_f^*$ 为纯溶剂的凝固点, $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的熔化焓(取正值), $M_A$ 为溶剂分子的摩尔质量.

可以看出,凝固点下降的程度与溶质的质量摩尔分数成正比.

现在,你可以尝试推导固相和液相都是溶液(我们一般称固相的溶液为固溶体)的情形.过程相较前面的推导也许会复杂一些,不过你应当已经有足够的知识以解决它.

### Derivation.

现在假定压力为 $p$ 时,溶液的凝固点为 $T_f$ ,溶剂 $A$ 在液相和固相的摩尔分数分别为 $x_{A,l}$ 和 $x_{A,s}$ .于是跟前面的推导类似地有

$$d\mu_{A,l} = d\mu_{A,s} \quad (1)$$

代入化学势的全微分和理想稀溶液中溶剂的性质(这在固相和液相中都成立),就有

$$-S_{m,A,l}dT + \frac{RT}{x_{A,l}}dx_{A,l} = -S_{m,A,s}dT + \frac{RT}{x_{A,s}}dx_{A,s} \quad (2)$$

又因为

$$S_{m,A,l} - S_{m,A,s} = \frac{H_{m,A,l} - H_{m,A,s}}{T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{T} \quad (3)$$

其中 $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}$ 为此情况下单位物质的量 $A$ 从固相进入液相的焓变.将(3)代入(2)即可得

$$\frac{dx_{A,l}}{x_{A,l}} - \frac{dx_{A,s}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{RT^2} dT \quad (4)$$

对上式从纯溶剂的情形(即 $x_{A,l} = x_{A,s} = 1, T = T_f^*$ )开始积分,可得

$$\int_1^{x_{A,l}} \frac{dx_{A,l}}{x_{A,l}} - \int_1^{x_{A,s}} \frac{dx_{A,s}}{x_{A,s}} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{RT^2} dT \quad (5)$$

同样地,我们做出 $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}$ 随温度变化不大的假设,就有

$$\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (6)$$

在对 $T_f$ 和 $T_f^*$ 做近似后就有

$$-\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{R (T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f \quad (7)$$

这就得到了两相均是理想稀溶液时的凝固点降低公式.我们也可以从上式推出凝固点下降或升高的情况.

### Theorem 4C.3.2 固相为固溶体时的凝固点变化

液相和固相都是稀溶液时,凝固点变化可由

$$-\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{R (T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f$$

近似地给出.

如果 $x_{A,l} > x_{A,s}$ ,即液相中 $A$ 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_f < 0$ ,凝固点升高.

如果 $x_{A,l} < x_{A,s}$ ,即固相中 $A$ 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_f > 0$ ,凝固点降低.

## 沸点升高

Raoult定律告诉我们,理想稀溶液的溶剂的蒸气压会降低,于是达到沸点的温度就应当升高.事实上,气液两相的平衡和液固两相的平衡具有诸多相似之处,采用与上一节完全相同的方法就可以得到理想稀溶液的沸点升高的程度.

### Theorem 4C.3.3 沸点升高

非挥发性溶质的理想稀溶液沸点升高的大小(即 $T_b - T_b^*$ )为

$$\Delta T_b = k_f m_B$$

其中 $m_B$ 为所有溶质的质量摩尔分数, $k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^*} \cdot M_A$ 为沸点升高常数,其中 $T_b^*$ 为纯溶剂的沸点, $\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的蒸发热, $M_A$ 为溶剂分子的摩尔质量.

同样地,如果溶质有挥发性,那么液相是稀溶液,气相则可以假定为理想气体混合物.与前面  
对固溶体-溶液平衡的推导类似地有

#### Theorem 4C.3.4 溶质和溶剂均可蒸发时的沸点变化

液相是理想稀溶液,气相为理想气体混合物时,沸点变化可由

$$\ln \frac{x_{A,g}}{x_{A,l}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_b$$

近似地给出.

如果 $x_{A,g} > x_{A,s}$ ,即液相中 $A$ 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_b < 0$ ,沸点降低.

如果 $x_{A,g} < x_{A,s}$ ,即气相中 $A$ 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_b > 0$ ,沸点升高.

## 渗透压

我们知道理想稀溶液中溶剂的化学势为 $\mu_s = \mu_s^* + RT \ln x_s$ .在恒定温度下, $x_s$ 越大(即越接近纯溶剂),化学势越大.这表明我们将同一溶剂形成的不同浓度的稀溶液用仅能通过溶剂分子的半透膜隔开时,溶剂分子总是向溶质浓度高的地方移动(这也符合我们对浓度不同的溶液混合情况的直觉).

如果想要阻止这一移动的过程,我们需要想办法提高更浓的一侧的 $\mu_s$ .最简单的办法就是提高对溶液的压力,以阻止另一侧的溶剂向此处扩散.

#### Definition 4C.2.5 渗透压

为了阻止溶剂从(溶质)浓度低的一侧经由半透膜扩散至浓度高的一侧而向高浓度溶液施加的最小压力即渗透压.

同样地,利用化学势,我们也可以推出渗透压的大小.

#### Derivation.

我们假定半透膜两侧溶剂 $A$ 的摩尔分数为 $x_{A,l}^l$ 和 $x_{A,l}^r$ (上标 $l$ 和 $r$ 分别表示左右),于是

$$\mu_{A,l}^l(T, p) = \mu_{A,l}^*(T, p) + RT \ln x_{A,l}^l \quad (1)$$

$$\mu_{A,l}^r(T, p) = \mu_{A,l}^*(T, p) + RT \ln x_{A,l}^r \quad (2)$$

假定  $x_{A,1}^l < x_{A,1}^r$ , 那么应当向右边的溶液施加压力  $\Pi$  使得两边化学势相等, 即

$$\mu_{A,1}^l(T, p) = \mu_{A,1}^r(T, p + \Pi) \quad (3)$$

考虑到恒定温度下化学势随压力的变化

$$\left( \frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,A} \quad (4)$$

于是

$$\begin{aligned} \mu_{A,1}^r(T, p + \Pi) &= \mu_{A,1}^*(T, p + \Pi) + RT \ln x_{A,1}^r \\ &= \mu_{A,1}^*(T, p) + \int_p^{p+\Pi} V_{m,A} dp + RT \ln x_{A,1}^r \\ &= \mu_{A,1}^*(T, p) + V_{m,A} \Pi + RT \ln x_{A,1}^r \end{aligned} \quad (5)$$

将(5)和(1)代入(3)有

$$\mu_{A,1}^*(T, p) + RT \ln x_{A,1}^l = \mu_{A,1}^*(T, p) + V_{m,A} \Pi + RT \ln x_{A,1}^r \quad (6)$$

对(6)移项化简可得

$$RT \ln \frac{x_{A,1}^l}{x_{A,1}^r} = V_{m,A} \Pi \quad (7)$$

考虑到两边都是稀溶液, 因此  $x_{A,1}^l, x_{A,1}^r \rightarrow 1$ . 假定两边溶质的摩尔分数分别为  $x_B^l, x_B^r$ , 利用近似  $\ln(1+x) \sim x (x \rightarrow 0)$  就有

$$RT (x_B^r - x_B^l) = V_{m,A} \Pi \quad (8)$$

而稀溶液中有近似

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \sim \frac{n_B}{n_A} \quad (9)$$

将(9)代入(8)并移项可得

$$RT (n_B^r - n_B^l) = n_A V_{m,A} \Pi = V_A \Pi \quad (10)$$

又因为稀溶液的体积可以近似地看作溶剂的体积, 并且  $c_B = \frac{n_B}{V}$ , 于是

$$\Pi = (c_B^r - c_B^l) RT \quad (11)$$

或者可以写作

$$\Pi = \Delta c RT \quad (12)$$

特别地, 如果左侧是纯溶剂, 就有  $\Pi = c RT$ .

这样, 我们就得到了一个简洁的关于渗透压和溶质浓度的(近似的)等式, 即

### Theorem 4C.2.6 van't Hoff 公式

理想稀溶液的渗透压 $\Pi$ 满足

$$\Pi = cRT$$

其中 $c$ 为溶质的浓度.

渗透压常常被用于测定大分子(例如蛋白质)的摩尔质量,只需知道质量摩尔浓度和渗透压即可根据 $M = \frac{m}{c}$ 求算摩尔质量.不过,由于大分子溶液对van't Hoff公式有明显偏差,因此我们可以对上式virial展开<sup>10</sup>,即

$$\Pi = cRT (1 + Ac + Bc^2 + \cdots)$$

一般取到 $Ac$ 项即可,通过拟合数据得到virial系数 $A$ ,就可以求得待测分子的摩尔质量.

## 4C.4 Duhem-Margule公式<sup>11</sup>

我们已经知道,偏摩尔量总是满足Gibbs-Duhem公式.在溶液中,我们可以对这一公式进行延伸,以得到溶液中各个状态函数的关系.

### Derivation.

当系统中气相和液相平衡时,对任意组分 $i$ 在两相中都有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} \quad (1)$$

其中 $p_i$ 是 $i$ 在蒸气中的分压.对上式微分即可得

$$d\mu_{i,l} = RT \frac{dp_i}{p_i} \quad (2)$$

现在考虑液相.根据偏摩尔量的加和公式的微分形式有

$$dG_l = \sum_{i=1}^k (n_{i,l} d\mu_{i,l} + \mu_{i,l} dn_{i,l}) \quad (3)$$

又因为

$$dG_l = -SdT + V_l dp + \sum_{i=1}^k \mu_{i,l} dn_{i,l} \quad (4)$$

保持温度恒定,比较上面两式就有

$$\sum_{i=1}^k n_{i,l} d\mu_{i,l} = V_l dp \quad (5)$$

<sup>10</sup> 多么令人熟悉的操作.

<sup>11</sup> 本节内容仅做相关介绍,并不要求掌握.



将(2)代入(5)就有

$$RT \sum_{i=1}^k n_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = V_l dp \quad (6)$$

在(6)式两边同除以液相总物质的量,移项后可得

$$\sum_{i=1}^k x_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = \frac{V_l dp}{RT \sum_{i=1}^k n_{i,l}} = \frac{V}{\sum_{i=1}^k n_{i,l}} \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{dp}{p} = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p} \quad (7)$$

一般情况下,气相的摩尔体积总是远大于液相,即  $V_{m,g} \gg V_{m,l}$ . 于是略去上式中右边的项即可得

$$\sum_{i=1}^k x_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = 0 \quad (8)$$

现在,对于只含有A和B的双组分系统,由上式有

$$x_{A,l} \frac{dp_A}{p_A} + x_{B,l} \frac{dp_B}{p_B} = 0 \quad (9)$$

在恒定温度和压力下,分压的改变仅与液相的组成有关,即

$$x_{A,l} \left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} dx_{A,l} + x_{B,l} \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} dx_{B,l} = 0 \quad (10)$$

又因为  $dx_{A,l} + dx_{B,l} = 0$ , 于是可以将(10)写为

$$x_{A,l} \left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} = x_{B,l} \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (11)$$

或者可以对(11)变形得到

$$\left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_{A,l}} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (12)$$

和

$$\frac{x_{A,l}}{p_A} \left( \frac{\partial p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} = \frac{x_{B,l}}{p_B} \left( \frac{\partial p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (13)$$

这样,我们就得到了具有气液两相的多组分系统的各组分分压与在液相中的含量应当遵守的关系.

#### Theorem 4C.4.1 Duhem-Margule公式

对于具有气液两相的多组分系统,如果把气相视作理想气体混合物,就有

$$\sum_{i=1}^k x_i d \ln p_i = 0$$

其中  $x_i$  为组分  $i$  在液相的摩尔分数,  $p_i$  为组分  $i$  在气相的分压.

特别地,对于由A和B组成的双组分系统有

$$\frac{x_A}{p_A} \left( \frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \frac{x_B}{p_B} \left( \frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p}$$

其中各符号的意义与前面相同.并且,这式子还有其等价形式(11)与(13).

通过Duhem-Margule公式,我们也可以得到一些有用的推论.

#### Problem 4C.4.2

试通过Duhem-Margule公式证明:如果双组分溶液的组分A满足Raoult定律,那么另一组分B一定满足Henry定律.

**Proof.**

根据Raoult定律有 $p_A = p_A^* x_A$ ,于是

$$\frac{x_A}{p_A} \left( \frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \frac{1}{p_A^*} \cdot p_A^* = 1$$

根据Duhem-Margule公式,就有

$$\left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_{B,1}} \right)_{T,p} = 1$$

即

$$d \ln p_B = d \ln x_B$$

对上式两边积分可得

$$\ln p_B = \ln x_B + C$$

其中C为积分常数.再变形可得

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

这就说明B满足Henry定律.

以上这一点说明,如果稀溶液的溶剂满足Raoult定律,那么它就是理想稀溶液.

#### Theorem 4C.4.3 科诺瓦洛夫规则

在溶液的 $p-x$ 图(或 $T-x$ 图)上,如果有最高(或最低)点,则在该点时气液两相的组成相等.如果增加溶液的蒸气中一个组分的含量,能使溶液的总蒸气压增加,则该组分在气相中的含量要比在液相中的含量大.

这是由俄国人亚历山大·科诺瓦洛夫总结出的经验规则.上述两条规则也被称作科诺瓦洛夫第一规则和科诺瓦洛夫第二规则.根据Duhem-Margule公式,我们可以在理论上对其进行证明.

### Proof.

现在考虑由A和B组成的双组分系统.假定气相仅由A和B组成,就有

$$p_A = px_{A,g} \quad p_B = px_{B,g} = p(1 - x_{A,g})$$

根据Duhem-Margule公式有

$$x_{A,l} \frac{d(px_{A,g})}{px_{A,g}} + (1 - x_{A,l}) \frac{d[p(1 - x_{A,g})]}{p(1 - x_{A,g})} = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p}$$

将微分项分离变量有

$$x_{A,l} \left( \frac{dp}{p} + \frac{dx_{A,g}}{x_{A,g}} \right) + (1 - x_{A,l}) \left( \frac{dp}{p} - \frac{dx_{A,g}}{1 - x_{A,g}} \right) = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p}$$

移项可得

$$\left( \frac{x_{A,l}}{x_{A,g}} - \frac{1 - x_{A,l}}{1 - x_{A,g}} \right) dx_{A,g} = \left( \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} - 1 \right) \frac{dp}{p}$$

即有

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = \frac{x_{A,g} - x_{A,l}}{x_{A,g}(1 - x_{A,g}) \left( \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} - 1 \right)}$$

由于  $\frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \ll 1$ , 于是上式可以写为

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = \frac{x_{A,g} - x_{A,l}}{x_{A,g}(1 - x_{A,g})}$$

因此,如果增加 $x_{A,g}$ 时 $p$ 也增加,说明 $\left( \frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T > 0$ ,即 $x_{A,g} > x_{A,l}$ .反之如果增加 $x_{A,g}$ 时 $p$ 减小,说明 $x_{A,g} < x_{A,l}$ .

如果 $p - x$ 图像上出现最高点,那么此时就有 $\left( \frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = 0$ ,这就要求 $x_{A,g} = x_{A,l}$ ,于是两相的成分相同.

## 4C.5 分配定律与萃取

前面我们已经比较系统地讨论了理想溶液和理想稀溶液中的性质,而溶剂总是只有一种(或者更严谨地说,溶剂只有一项).事实上我们知道,大多数溶质在各种不同的溶剂中都有一定的溶解性,有时这些溶剂也并不互溶.可以想见的是,溶质 $i$ 应当在不互溶的溶剂 $s_\alpha$ 和 $s_\beta$ 中都占有一定的比例.而实验证实了这一比例是定值.

### Theorem 4C.5.1 分配定律

在等温等压下,如果一个溶质 $i$ 同时溶解在两个同时存在的不互溶的液相 $\alpha$ 和 $\beta$ 中,那么达到平

衡之后,该物质在两相中的浓度之比为定值,即

$$\frac{c_{i,\alpha}}{c_{i,\beta}} = K_i$$

常数 $K_i$ 称为分配系数.

同样地,分配定律也可以通过理想稀溶液的性质来证明.

### Proof.

平衡后溶质 $i$ 在 $\alpha$ 和 $\beta$ 两相中的化学势相等,即

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$$

代入理想稀溶液中溶质的化学势就有

$$\mu_{i,\alpha}^* + RT \ln x_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}^* + RT \ln x_{i,\beta}$$

移项整理可得

$$\frac{x_{i,\alpha}}{x_{i,\beta}} = \exp\left(-\frac{\mu_{i,\alpha}^* - \mu_{i,\beta}^*}{RT}\right)$$

我们在推导稀溶液的渗透压时已经用过近似 $x_i \sim \frac{n_i}{n_s} = \frac{n_i}{V_s} \cdot V_{m,s} = c_i V_{m,s}$ ,于是上式可变形为

$$\frac{c_{i,\alpha}}{c_{i,\beta}} = \frac{V_{m,\beta}}{V_{m,\alpha}} \exp\left(-\frac{\mu_{i,\alpha}^* - \mu_{i,\beta}^*}{RT}\right)$$

在恒定温度与压强下,右边的式子是常数,即我们所述的分配系数 $K_i$ .这就证明了分配定律.

你可以看出,上式右边的指数部分与我们在普通化学中的平衡常数的表达式十分类似.我们将在**Chapter 5**中详细讨论化学平衡与分配平衡(乃至所有类型的相平衡)之间的联系.

需要注意的是,两相中的溶质的存在形式应当相同.如果溶质在某一相中会发生缔合或解离等等一系列改变形态的变化,那么这些变化后的形体都不应当计入分配平衡的等式中.这与我们讨论Henry定律的应用条件是一致的.

分配定律在化学中的一个重要的应用就是萃取.利用溶质在不同溶剂中的溶解度的差异,可以将溶质从一相转移到另一相,从而实现物质的分离.

### Definition 4C.5.2 萃取

萃取是利用系统中组分在溶剂中有不同的溶解度来分离混合物的单元操作.

利用分配定律,我们可以推算萃取操作的效率,以指导这一步骤的高效进行.

### Problem 4C.5.3

设在体积为 $V_\beta$ 的溶剂为 $\beta$ 的溶液中含有溶质 $i$ 的浓度为 $c_0$ .用体积为 $V_\alpha$ 的溶剂 $\alpha$ 对其萃取.假定分配系数为 $K = \frac{c_\alpha}{c_\beta}$ ,试计算萃取效率 $\eta$ (即被 $\alpha$ 带走的 $i$ 的占总体的比例).假定两相的体积不发生变化.

### Solution.

平衡时有

$$\begin{cases} c_0 V_\beta = c_\alpha V_\alpha + c_\beta V_\beta \\ \frac{c_\alpha}{c_\beta} = K \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} c_\beta = \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0 \\ c_\alpha = \frac{KV_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0 \end{cases}$$

于是萃取效率

$$\eta = \frac{c_\alpha V_\alpha}{c_0 V_\beta} = \frac{KV_\alpha}{KV_\alpha + V_\beta}$$

由此可见,分配系数 $K$ 越大,萃取剂体积 $V_\alpha$ 越大,萃取效率 $\eta$ 越高.

实际情况中我们并不会只萃取一次,而是尽量用少量萃取剂萃取多次以达到更好的效果.现在我们来着手证明之.

### Theorem 4C.5.4 多次萃取

用同样的总体积为 $V$ 的萃取剂平均地萃取,多次萃取的总效率更高.

### Proof.

我们在4C.5.3的解答过程中考虑留存于 $\beta$ 相中的溶质 $i$ 的浓度 $c_\beta$ ,有

$$c_\beta = \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0$$

因此进行 $m$ 次萃取后的留存浓度

$$c_{\beta,k} = c_0 \prod_{i=1}^m \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} = \frac{c_0}{\prod_{i=1}^m \left(1 + \frac{K}{V_\beta} \cdot V_\alpha\right)}$$

又因为进行平均萃取,则每次用去的萃取剂的体积 $V_\alpha = \frac{V}{m}$ .于是

$$\eta = 1 - \frac{c_{\beta,k}}{c_0} = 1 - \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m}$$

令

$$f(m) = \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m}$$

我们有

$$f'(m) = -\frac{KV}{V_\beta} \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m} \ln \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)$$

当 $m > 1$ 时 $f'(m) < 0$ ,这表明 $f(m)$ 随 $m$ 的增大而减小,于是 $\eta = 1 - f(m)$ 随 $m$ 的增大而增大. 这就证明了萃取次数越多,萃取效率越高.

需要注意的是,尽管我们在理论上验证了萃取次数越多越好,实际上因为重复萃取几次后浓度便可降得很低,又考虑到操作的损耗,因此一般萃取次数在三到四次为宜.

## 4C.6 非理想溶液的性质<sup>12</sup>

### 活度与活度系数

在研究实际气体的性质时,我们曾经引入了逸度这一概念以计算实际气体的化学势,这里的逸度可以视作校准后的压力.同样地,在面对偏离Raoult定律的非理想溶液时,我们也可以定义一个新的变量来校准各组分的浓度.

考虑Raoult定律 $\frac{p_i}{p_i^*} = x_i$ .我们对摩尔分数 $x_i$ 做校准,令

$$\frac{p_i}{p_i^*} = \gamma_{x,i} x_i$$

这样,组分 $i$ 的化学势就可以改写为

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(\gamma_{x,i} x_i)$$

为了方便考虑,我们不妨把 $\gamma_{x,i} x_i$ 定义为一个新的变量以描述非理想溶液中各组分的化学势.

#### Definition 4C.6.1 活度与活度系数

非理想溶液中组分 $i$ 的用摩尔分数表示的活度 $a_i$ 是满足

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_{x,i}$$

的变量.用摩尔分数表示的活度系数 $\gamma_{x,i}$ 定义为 $\gamma_{x,i} = \frac{a_{x,i}}{x_i}$ .

对于纯物质的情况,有

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_{x,i} = 1$$

这时纯物质的活度就与其浓度相同.

<sup>12</sup>除了解活度的概念外,本节的其余内容也仅作相关介绍,并不要求掌握.

需要注意的是,尽管我们仍然用Raoult定律引入活度的概念,但它的定义仍应基于化学势<sup>13</sup>.从上面的定义可以看出, $\gamma_{x,i}$ 实际上也可以看作组分*i*对Raoult定律的偏离系数.

可以看出,上述表达式和用逸度表示实际气体的化学势的式子具有相同的形式.这再一次印证了两种体系具有某种程度上的相似性.

可以想见的是,对于双组分系统,两个组分的活度应当存在一定的联系.

### Derivation.

由Gibbs-Duhem公式可知,在双组分系统的液相中有

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

又因为

$$d\mu = d(\mu^* + RT \ln \gamma x) = RT \left( \frac{dx}{x} + \frac{d\gamma}{\gamma} \right)$$

代入上式有

$$x_A \left( \frac{dx_A}{x_A} + \frac{d\gamma_A}{\gamma_A} \right) + x_B \left( \frac{dx_B}{x_B} + \frac{d\gamma_B}{\gamma_B} \right) = 0$$

又因为 $dx_A + dx_B = 0$ ,于是

$$\frac{x_A}{\gamma_A} d\gamma_A + \frac{x_B}{\gamma_B} d\gamma_B = 0$$

根据上式移项积分可得 $\gamma$ 的值.

### Theorem 4C.6.2 双组分系统中活度的关系

在由A和B构成的双液系中,两者的(摩尔分数表示的)活度系数满足

$$\frac{x_A}{\gamma_A} d\gamma_A + \frac{x_B}{\gamma_B} d\gamma_B = 0$$

对于理想稀溶液,由于其溶质多是固体或气体,很难找到实际存在的纯液相的溶质作为标准态.此时,我们更常用物质的量浓度表示的活度系数 $\gamma_{c,i}$ ,而它衡量的实际上是溶质对Henry定律的偏离程度.在研究电解质溶液的性质时,我们会更加详细地讨论活度及其应用.

### 渗透因子

尽管看起来,我们已经找到了一个实用的参数——活度来描述非理想溶液,并且活度对非理想稀溶液的溶质也能很好地描述.然而,用活度表示此时溶剂对理想情况的偏差时,却会遇到活度与浓度差异很小的问题.例如,室温下水的KCl溶液(水的摩尔分数 $x_s = 0.9328$ )中水的活度 $a_s = 0.9364$ ,活度系数 $\gamma_s = 1.004$ ,这几乎与理想溶液相似,因此偏差难以得到更加精确的衡量.为此,我们定义一个新的变量描述此时溶剂对理想情况的偏离程度.

<sup>13</sup>这和我们讨论理想溶液的热力学定义是同理的.

### Definition 4C.6.3 渗透因子

定义非理想稀溶液中溶剂的渗透因子 $\phi$ 为满足

$$\mu_s = \mu_s^* + \phi RT \ln x_s$$

的参数,并且满足

$$\lim_{x_s \rightarrow 1} \phi = 1$$

不难看出 $\phi$ 与 $\gamma_s$ 满足

$$\phi = 1 + \frac{\ln \gamma_s}{\ln x_s}$$

的关系.

对于上述KCl溶液,水的渗透因子 $\phi = 0.944$ ,这比用 $\gamma$ 描述水对理想情况的偏离程度要显著得多.

### 超额函数

以上我们总体讨论了理想溶液和理想稀溶液中各组分的性质.如果要衡量整个溶液对理想情况的偏离,可以通过观察由各个组分混合成溶液前后的热力学函数的变化,于是就引出了下面的定义.

### Definition 4C.6.4 超额函数

实际溶液的热力学性质可以用超额函数 $Z^E$ 衡量,定义为实际观察到的混合过程的热力学函数 $Z$ 的变化值与形成理想溶液时 $Z$ 的变化值,即

$$Z^E = \Delta_{\text{mix}} Z^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} Z^{\text{ideal}}$$

我们在4C.2.1已经讨论过混合得到理想溶液这一过程的各热力学函数的变化.类似地,我们也可以通过活度求得超额函数.

### Derivation.

我们首先讨论超额Gibbs自由能 $G^E$ .利用活度和偏摩尔量的加和公式可得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G^{\text{real}} &= G_{\text{after}} - G_{\text{before}} = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i - \sum_{i=1}^k \mu_i^* n_i \\ &= RT \sum_{i=1}^k n_i \ln a_i = RT \sum_{i=1}^k n_i (\ln x_i + \ln \gamma_i) \end{aligned} \quad (1)$$



又因为理想溶液混合时

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ideal}} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \quad (2)$$

于是(1)减去(2)可以得到

$$G^{\text{E}} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i \quad (3)$$

我们已经知道

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S \quad (5)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (6)$$

理想溶液混合的体积变化 $\Delta_{\text{mix}} V^{\text{ideal}} = 0$ ,于是超额体积

$$\begin{aligned} V^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} V^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} V^{\text{ideal}} = \Delta_{\text{mix}} V^{\text{real}} \\ &= \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial p} \right)_T = RT \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \quad (7)$$

理想溶液混合的焓变 $\Delta_{\text{mix}} H^{\text{ideal}} = 0$ ,于是超额焓

$$\begin{aligned} H^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} H^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} H^{\text{ideal}} = \Delta_{\text{mix}} H^{\text{real}} \\ &= -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^{\text{E}}}{T} \right) \right]_p = -RT^2 \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (8)$$

同理,超额熵

$$\begin{aligned} S^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} S^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ideal}} \\ &= - \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial T} \right)_p \\ &= -R \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (9)$$

由(3)(8)和(9)可以得到

$$G^{\text{E}} = H^{\text{E}} - TS^{\text{E}}$$

这样我们就得到了用活度描述几个主要的超额函数的方法.

#### Theorem 4C.6.5 混合得到非理想溶液的热力学函数变化

混合得到非理想溶液的过程满足

$$G^E = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i$$

$$V^E = RT \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T$$

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p$$

$$S^E = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p$$

并且有

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

对于某些溶液,也许其不理想性的来源是比较单一的,例如可能主要来源于混合焓或者主要来源于混合熵(这正好对应引起超额Gibbs自由能 $G^E$ 的两项).我们尝试通过一定的近似寻找这样的溶液中组分的活度和温度的关系.

### Derivation.

考虑

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

如果 $H^E \gg -TS^E$ ,说明溶液的非理想性主要由混合热引起.此时(近似地)有 $S^E = 0$ .于是

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

考虑各组分的超额化学势 $\mu_i^E$ ,就有

$$\left( \frac{\partial \mu_i^E}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n'} = \left( \frac{\partial^2 G^E}{\partial T \partial n_i} \right)_p = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_p = 0$$

于是我们知道定压下 $\mu_i^E$ 不随温度变化.又因为

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$$

于是

$$\ln \gamma_i \propto \frac{1}{T}$$

如果 $H^E \ll -TS^E$ ,说明溶液的非理想性主要由混合熵引起.此时(近似地)有 $H^E = 0$ .于是

$$H^E = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^E}{T} \right) \right] = 0$$

于是

$$0 = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^E}{T} \right) \right]_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^E}{T} \right)_p = 0$$

于是

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0$$

即此时活度不随温度变化.

我们讨论了超额Gibbs自由能(在某种程度上衡量了液体对理想情况的偏离程度)的主要来源,而上述两种情形各有对应的定义.

#### Definition 4C.6.6 正规溶液和无热溶液

满足  $H^E \gg -TS^E$  的溶液称为**正规溶液**.正规溶液的各组分的活度满足

$$\ln \gamma_i \propto \frac{1}{T}$$

满足  $H^E \ll -TS^E$  的溶液称为**无热溶液**.无热溶液的各组分的活度不随温度变化而变化.

## 4D 多组分系统的相变与相图

在经历了漫长的对溶液的讨论后,我们终于来到了多组分系统与相图这一节.尽管我们没有对多组分系统相变的规律进行总结,不过我们在4C已经不计其数地使用了多组分系统相平衡的条件.因此,本节事实上没有多少新的知识,更多的是总结与归纳,以及引入一些新的方法描述多组分系统各相的平衡情况.

### 4D.1 多组分系统的相律

我们已经在4A.1.7中不加证明地给出了单组分系统的相律.对于更一般的多组分系统,我们也需要给定一定数量的状态函数(例如温度 $T$ ,压力 $p$ 等等)来确定系统的状态.可以想见,需要给定的条件数应当与系统中的组分数和相数都有关系.下面我们来确定其具体关系式.

#### Derivation.

考虑某个平衡的系统,组分数为 $S$ ,相数为 $\Phi$ ,并且假定各组分在每个相中都存在,且不发生化学反应.

采取摩尔分数 $x_i$ 表示每个相的组成.因为有 $\sum_{i=1}^k x_i = 1$ 的限制存在,于是每个相都需要 $S - 1$ 个独立的变量以描述其组成.由于相数为 $\Phi$ ,再加上相平衡时各相的温度 $T$ 和压力 $p$ ,就需要 $\Phi(S - 1) + 2$ 个变量描述该系统.

然而,由于我们需要保证各组分在各相中的化学势 $\mu$ 相等,于是就有

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \cdots = \mu_{i,\phi} (i = 1, 2, \cdots, S)$$

其中 $\alpha, \beta, \cdots, \phi$ 为系统的所有 $\Phi$ 个相.

由于化学势是温度 $T$ ,压力 $p$ 和摩尔分数 $x_i$ 的函数,因此对于每个 $i$ ,只需任意地确定某一相 $\lambda$ 中的 $x_{i,\lambda}$ ,就可以通过上述等量关系求得所有相中的 $x_i$ .因此,对于每个组分 $i$ ,上述等式意味着 $\Phi - 1$ 个需要满足的等量关系,一共就有 $S(\Phi - 1)$ 个需要满足的等量关系.

每个等量关系都可以使我们描述系统的独立变量减少1个.根据自由度的定义,就有

$$f = (\Phi(S - 1) + 2) - (S(\Phi - 1)) = S - \Phi + 2$$

稍作整理,就可得

$$\Phi + f = S + 2$$

推广而言,如果某一组分 $i$ 在某一相 $\lambda$ 中不存在,那么 $x_{i,\lambda}$ 就不需要被描述,保证化学势相等的等量关系也减少一个.这样,变量数和等量关系同步减少,对我们的结论没有影响.

### Theorem 4D.1.1 简单多组分系统的相律

对于一个不发生化学反应的系统,其自由度 $f$ 满足

$$\Phi + f = S + 2$$

其中 $S$ 为系统的组分数, $\Phi$ 为系统的相数.

对于可能发生化学反应的系统,根据我们在普通化学中学过的知识可知一个平衡相当于一个等量关系,相当于这些组分之间并不独立.为此,我们需要把组分数 $S$ 改写成独立组分数 $C$ ,即总的组分数减去需要满足的平衡关系数.

对于凝聚态系统(例如具有很低的蒸汽压的液体和固体),压力对系统的改变可以忽略,此时等式右边的2也可以改写为1.

总结上述讨论,我们可以得出相律的更一般的形式,它由Gibbs在1877年首次提出.

### Theorem 4D.1.2 Gibbs相律

多组分系统的自由度 $f$ 满足

$$\Phi + f = C + n$$

其中 $C$ 为系统的独立组分数, $\Phi$ 为系统的相数, $n$ 为外界因素的数目(多数时候取2,代表温度 $T$ 和压力 $p$ ;如果压力对系统影响可忽略不计,那么也可以取 $n = 1$ ).

Gibbs相律是我们描述多组分系统的相图时所应当遵守的基本规律.

对于双组分系统, $S = 2$ ,就有 $f = 4 - \Phi$ .由于我们讨论的系统至少有一个相,因此,系统的状态可以用至多三个变量来确定.我们一般采取温度 $T$ ,压力 $p$ 和组成 $x$ 描述其状态,这样系统的相图就是一个具有三个坐标轴的立体图.

实际情况中,我们常常采取固定某一变量的方法描述双组分系统的相图(即上述立体图的截面).通常来说,我们会使用 $p - x$ 图和 $T - x$ 图描述系统的状态.我们将在接下来的几节中介绍各种双组分系统的相图.

## 4D.2 双组分溶液的相图

### 双组分理想溶液的相图

我们先讨论 $p - x$ 图.

#### Derivation.

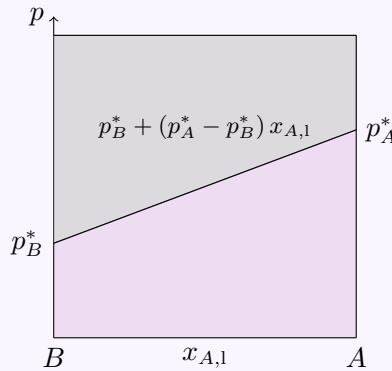
根据Raoult定律,组分A和组分B形成的理想溶液满足

$$\begin{cases} p_A = p_A^* x_{A,l} \\ p_B = p_B^* (1 - x_{A,l}) \end{cases}$$

于是总蒸气压

$$p = p_A + p_B = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_{A,l}$$

如果我们以 $x_{A,l}$ 为横轴, $p$ 为纵轴,就可以得到如下的相图.



可以看到,选取某组分在液相中的摩尔分数 $x_l$ 和压力 $p$ ,作出的理想溶液相图中两相的分界线为直线.其中上面灰色的部分为液相,下面紫色的部分却是意义尚且不明的.事实上,紫色的部分中有一块区域是气-液共存相,而另一部分则为气相(在只有气相时 $x_{A,l}$ 也就失去意义).我们将在介绍 $T - x_{A,g}$ 图后详细阐明这一点.

显而易见的,两种组分在气相中的含量与它们在液相中的含量并不相同.我们有

$$x_{A,g} = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_{A,l}}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_{A,l}}$$

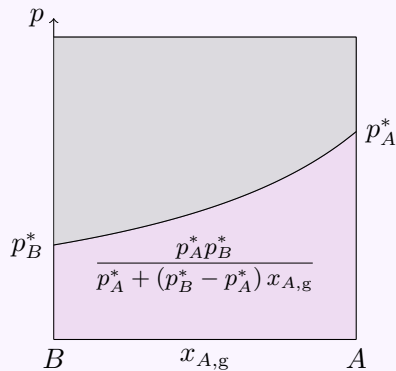
于是

$$x_{A,l} = \frac{p_B^* x_{A,g}}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}}$$

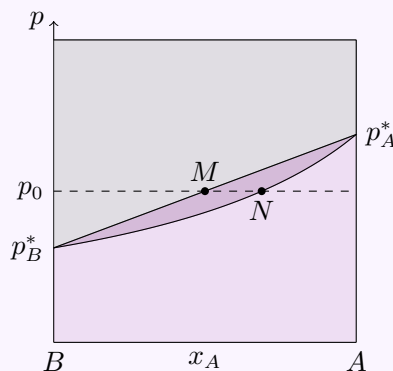
从而

$$p = p_B^* + \frac{p_B^* x_{A,g} (p_A^* - p_B^*)}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}} = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}}$$

我们以 $x_{A,g}$ 为横轴, $p$ 为纵轴,可以得到如下的相图.



可以看到,以气相中A的摩尔分数作出的相图的分界线是一条下凹的曲线,总是处于液相线之下.如果我们把两条线画在同一张图中,就有



在此我们有必要解释梭形区域(即图中颜色加深的部分)的物理意义.前面已经说到在 $p - x_{A,l}$ 线(也称为液相线)之上的区域一定是纯液相,同样地也可以知道在 $p - x_{A,g}$ 线(也称为气相线)之下的区域一定是纯气相,而中间的梭形区域就是液相和气相共存的区域.

根据相律,在梭形区域两相平衡,系统的自由度为 $f = C + n - \Phi = 2 + 2 - 0$ ,只要给定压强 $p_0$ 和温度 $T$ 就可以确定其组成和状态.因此,如果给定系统中A的总含量 $x_A$ 和压力 $p_0$ ,如果作一条直线 $p = p_0$ 分别交两条分界线于M, N两点,满足 $x_M < x_A < x_N$ ,那么此时系统就存在气液两相,液相的成分就是M点,而气相的成分就是N点.当 $x_A$ 在上述范围内变动时,液相和气相的组成都不变,但是物质的量之比会发生变化.

从上面的图中也容易看出在平衡时,蒸气压大的组分在气相中的摩尔分数总是比在液相中的摩尔分数高.

通常来说,我们更常在恒定压力下对系统进行改变,例如蒸馏和精馏等操作.因此, $T - x$ 图更为常用.

## Derivation.

我们仍然讨论由组分A和组分B组成的理想溶液,并保持总压力为 $p$ 不变.

根据Clausius-Clapeyron方程有

$$\frac{d \ln p_i^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{RT^2} \quad (1)$$

其中 $i = A, B$ .我们再假定摩尔蒸发焓随温度变化很小,设纯的 $i$ 在 $p$ 下的沸点为 $T_i^*$ ,对(1)定积分有

$$\ln \frac{p_i^*}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

移项并取指数就有

$$p_i^* = p \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3)$$

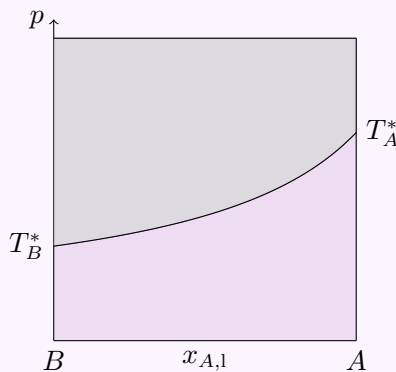
根据Raoult定律有

$$p = p_A^* x_{A,l} + p_B^* (1 - x_{A,l}) \quad (4)$$

将(3)代入其中就有

$$x_{A,l} \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \right] + (1 - x_{A,l}) \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,B}}{R} \left( \frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right) \right] = 1 \quad (5)$$

这就给出了 $T$ 与 $x_{A,l}$ 的函数关系,绘制出的相图如下所示.



现在我们仍尝试用 $x_{A,g}$ 来代替 $x_{A,l}$ 作出相图.在推导 $p - x$ 图时我们已经知道

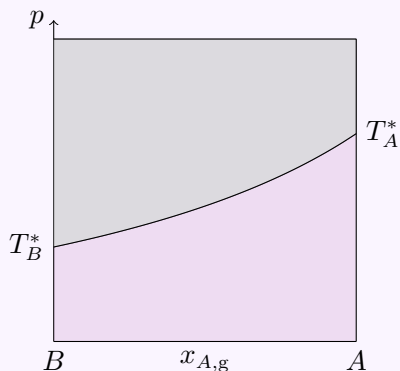
$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}} \quad (6)$$

将(3)代入(6)就有

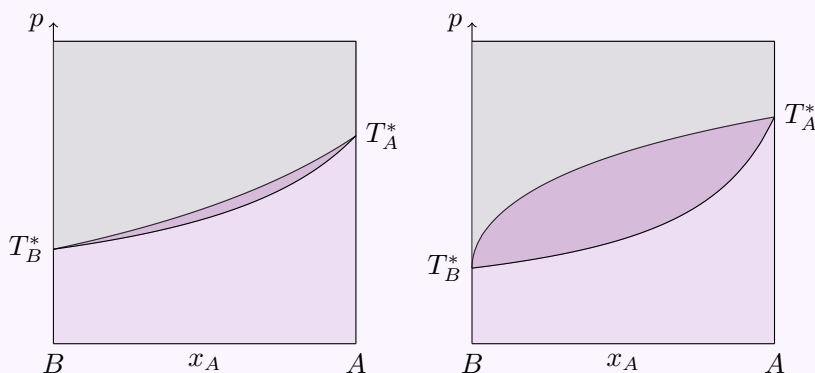
$$\frac{1 - x_{A,g}}{\exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,B}}{R} \left( \frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right) \right]} + \frac{x_{A,g}}{\exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \right]} = 1 \quad (7)$$

这就给出了 $T$ 与 $x_{A,g}$ 的函数关系,绘制出的相图如下所示.





你可能觉得两张图看起来并没有什么区别.为了方便演示,我们将它们放在同一幅图中,即下面左边的相图.



这和你以往见到的 $T-x$ 图似乎有所不同,因为两条线都是下凸的.不要着急,我们再稍稍调整一下A与B的蒸发焓之比,就可以得到上面右边的相图.这就与我们常常见到的 $T-x$ 图相一致了<sup>14</sup>.我们不难发现,这里的液相线总是在气相线的下方,这与 $p-x$ 图恰好相反.

我们将用此图来解释很多重要操作的原理.

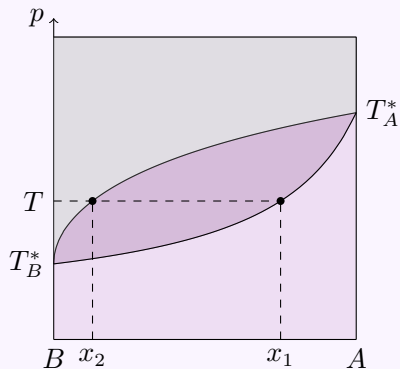
## 蒸馏和分馏的基本原理

在有机化学实验中常常使用蒸馏和分馏方法分离沸点不同的物质.我们从 $T-x$ 图入手对这两种体系进行简单的解释.

### Proof.

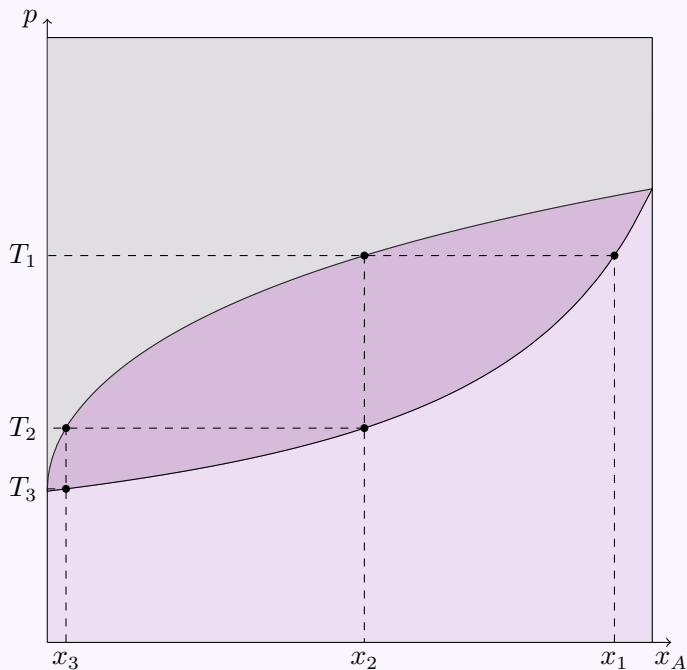
我们假定待分离的混合物是由A和B组成的理想溶液.最初,溶液成分为 $x_1$ .将其加热到温度为 $T$ 时,溶液就应当沸腾,对应的气相中A的含量为 $x_2$ .

<sup>14</sup>其实右图并不是精确绘制的,因为表达式太过冗长,于是笔者采取了一些小小的简化,至少形状看着像就行.



再将气相导出体系后冷凝,就可以得到低沸点组分 $B$ 含量大大提高的馏分,从而实现收集(或除去)低沸点组分的操作。

从上面的图中也可以看出,有时蒸馏的效果也并不好(我们只将 $B$ 的含量从 $1 - x_1$ 提高到了 $1 - x_2$ )。这时,可以采用分馏的方法。分馏的本质就是进行多次蒸馏,就像下面这样。

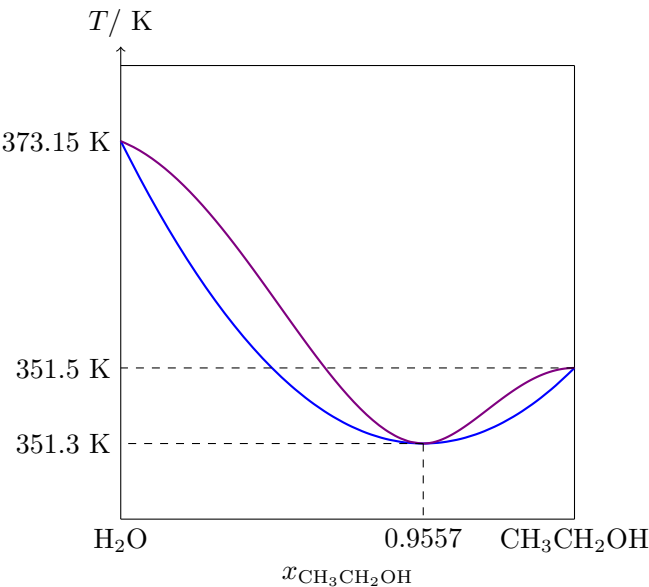


我们将一步蒸馏得到的液体继续进行蒸馏操作,就可以使得到的液体中 $B$ 的含量进一步提高。在实验中,这样的操作可以通过韦氏分馏柱达成,每一步蒸馏得到的气相都将在分馏柱的更上端(温度更低处)发生冷凝,此时气相中 $B$ 的含量继续增大,向上移动,而液相中 $A$ 的含量增大,向下流动回到反应体系中。反复这样的过程,我们就能在分馏柱的顶端得到几乎纯的 $B$ ,而最终下端的容器中得到几乎纯的 $A$ ,从而实现对两种物质的良好的分离。

## 双组分非理想溶液的相图与共沸混合物

我们已经讨论了理想溶液的情况,而实际情况有时会比较复杂.在本节,我们主要把目光放在可以任意互溶的两种液体组成的非理想溶液上.

非理想溶液对理想情况的偏离与两种组分的分子间作用力是密切相关的.假设这两种组分为A和B.如果A-B间作用力小于A-A或B-B间作用力,那么混合后分子受到的作用力减小,其蒸气压相对理想值就会偏高,沸点也相应地会降低. $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 组成的非理想溶液就属于这一种情形.这一系统在常压下的 $T-x$ 图如下.



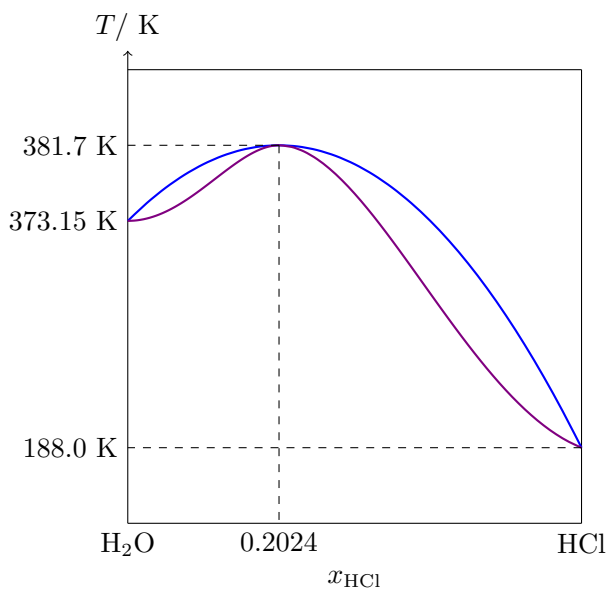
与理想溶液不同,这张 $T-x$ 图上出现了最低点,我们称之为**最低共沸点**.在此处,气相线和液相线重合,即两相具有相同的组成.

**Definition 4D.2.1 共沸**  
**共沸**(或称**恒沸**)是指非理想液体混合物以特定比例组成时,在一定压力下沸腾,其蒸气组成比例与溶液相同的现象.共沸时,沸腾产生的蒸气与液体本身有着完全相同的组成.

**Definition 4D.2.2 最低共沸点**  
如果溶液达到共沸的温度低于其所有组成成分的沸点,则称该共沸温度为**最低共沸点**,此时的溶液称为**最低共沸混合物**.

对于上述混合物而言,达到共沸时 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的摩尔分数分别为4.43%和95.57%.参考蒸馏的原理,对组成为 $0 < x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} < 0.9557$ 的溶液,蒸馏只能得到纯 $\text{H}_2\text{O}$ 蒸汽和上述组成的共沸混合物.因此,如果起始时乙醇浓度不太高,我们无论如何都无法通过蒸馏得到纯的乙醇,只能采取别的手段(例如加入活泼金属后回流除水)来得到无水乙醇.

类似地,我们前面说的组分A和B间的作用力也可能比各自之间作用力都要大,那么混合后分子受到的作用力增大,其蒸气压相对理想值就会偏低,沸点也会相应升高. $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HCl}$ 组成的非理想溶液就属于这一种情形.这一系统在常压下的 $T - x$ 图如下.



与前面的体系不同的是,这张 $T - x$ 图上出现了最高点,我们称之为**最高共沸点**.

**Definition 4D.2.3 最高共沸点**

如果溶液达到共沸的温度高于其所有组成成分的沸点,则称该共沸温度为**最高共沸点**,此时的溶液称为**最高共沸混合物**.

类似地,不论起始时 $\text{HCl}$ 的摩尔分数为多少,在蒸馏后都将得到 $x_{\text{HCl}} = 0.2024$ 的蒸汽.如果起始时 $x_{\text{HCl}} < 0.2024$ ,那么液相将得到纯 $\text{H}_2\text{O}$ ,反之则将得到纯 $\text{HCl}$ .

由此, $x_{\text{HCl}} = 0.2024$ 也可以作为区分稀盐酸和浓盐酸的一个自然的分界线.低于此浓度的盐酸蒸发的蒸汽中 $\text{H}_2\text{O}$ 更多,而高于此浓度的盐酸蒸发的蒸汽中 $\text{HCl}$ 更多.只有恰好为这一浓度时,气相与液相的组分相同.