

第3章 多组分系统热力学

本部分要求准确理解偏摩尔量及化学势概念。掌握稀溶液的依数性。

1. 摩尔分数 (y_B)

◆ **定义：** 物质B的物质的量 n_B 与混合物的总物质的量之比。

$$y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$$

$$p = \sum_B p_B \begin{cases} p_B = y_B p_{\text{总}} & (\text{道尔顿分压定律}) \\ p_B = n_B RT/V \end{cases}$$

2. 偏摩尔量 (X_B)

对于由**k种组分组成系统**，若X为系统任意一种广度性质，则：

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

◆ 定义：

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A \neq B}}$$

偏摩尔量

2022/7/2

$$X = \sum_B n_B X_B$$

偏摩尔量的集合公式

吉布斯-杜亥姆方程：

$$\sum_B x_B dX_B = 0$$

物理意义：恒温恒压下，多组分系统某一组成偏摩尔量增加，则另一组分的偏摩尔量必然减小。且变化大小比例与两组分的摩尔分数成反比。

◆ 特点

1. 只有广度性质才有偏摩尔量，强度性质没有偏摩尔量；
2. 纯物质，偏摩尔量等于摩尔量 $V_B = V_m$ ；
3. 偏摩尔量角注必须是 $T, p, n_{A \neq B}$ 。

3. 化学势 (μ_B)

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

◆ 特点

1. 化学势不全是偏摩尔量，偏摩尔量也不全是化学势；
2. 化学势是状态函数，强度量，绝对值不能确定，其值与温度、压力、组成有关。

◆ 化学势判据:

$$\sum_{\text{B}} \mu_{\text{B}} \text{d}n_{\text{B}} \leq 0$$

{ 物质A自发由 α 向 β 转移: $\mu_{\text{A}(\alpha)} > \mu_{\text{A}(\beta)}$
化学反应正向自发进行方向: $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} < 0$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = (\partial G / \partial \xi)_{T, p} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}$$

I. 定性判断

1. 过饱和溶液中溶质化学势____纯溶质的化学势.
2. 若体系为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，则相平衡条件为____，若冰融化为水，说明_____。
3. 恒温恒压下，化学反应 $2\text{A}(\text{g}) = \text{C}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g})$ 正向自发进行，则化学势应满足_____。

◆ 1. 稀溶液 (x_A 趋于1, x_B 趋于0) 的性质

(1) 拉乌尔 (Raoult, 蒸气压下降) 定律

稀溶液中, 溶剂的蒸气压等于同温度下纯溶剂蒸气压与溶液中溶剂摩尔分数的乘积。

$$p_A = p_A^* x_A$$

适用: 理想液态混合物中的各组分及稀溶液中的溶剂。

①若溶质难挥发, p_A 即为溶液的蒸汽压。

②对二组分系统

$$p_A = p_A^* (1 - x_B) \quad \Rightarrow \quad x_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\Delta p}{p_A^*}$$

只与溶质的数量有关而与溶质本性无关的性质称为依数性。

(2) 亨利 (Henry) 定律

一定温度下，气体B的平衡分压力 p_B 与它在溶液中的浓度成正比，比例系数为一常数。

$$p_B = k_x x_B$$

k_x 的单位为Pa

$$p_B = k_c c_B$$

k_c 的单位为 $\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$

$$p_B = k_b b_B$$

k_b 的单位为 $\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

偏差是指蒸气压相对于拉乌尔定律计算结果的差别。

(3) 沸点升高定律

向溶剂A中加入**不挥发性溶质B**时，同一外压下，溶液的沸点较纯溶剂的沸点高的现象称为溶液的沸点升高。

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

沸点升高值与溶液中溶质的浓度成正比：

$$\Delta T_b = K_b b_B$$

□ 关于沸点升高定律应该清楚：

①适用于非电解质、非挥发性溶质的稀溶液；

②沸点升高常数 $K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{vap} H_{m,A}^*}$ ，其值取决于溶剂的本性
单位为 K kg mol^{-1} ；

③ $\Delta T_b \propto b_B$ 为依数性标志， ΔT_b 与溶质本性无关。

(3) 凝固点下降定律

若向溶剂A中加入少量溶质B，且溶剂A与溶质B不形成固态溶液，则溶液的凝固点会低于纯溶剂的凝固点。

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

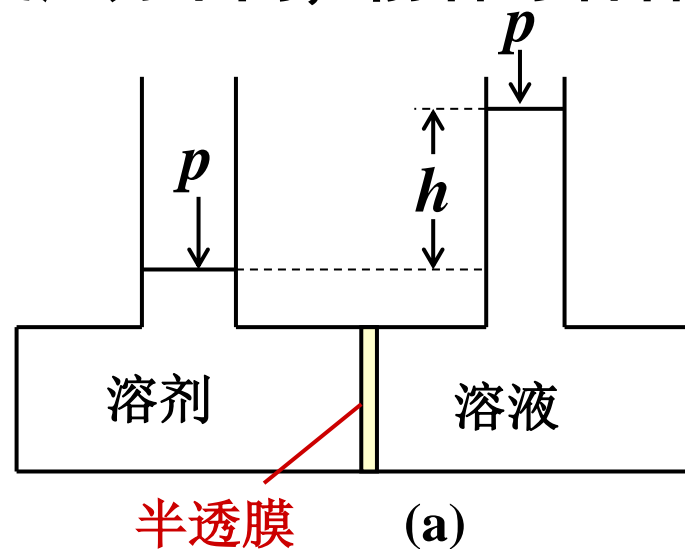
稀溶液的凝固点降低值与溶液中溶质的浓度成正比： $\Delta T_f = K_f b_B$

③ $\Delta T_f \propto b_B$ 为依数性标志, ΔT_f 与溶质本性无关。

(4) 渗透压

一定温度下，用半透膜将纯溶剂与溶液隔开，溶剂会通过半透膜渗透到溶液中，使溶液液面升高，达到渗透平衡时，溶剂液面和同一水平的溶液截面上所受压力不同，前者与后者之差，称作渗透压，用 Π 表示。

$$\Pi = p_{\text{溶液}} - p_{\text{纯溶剂}}$$



$$p_{\text{溶液}} - p_{\text{纯溶剂}} \begin{cases} < \Pi & \text{渗透：纯溶剂} \rightarrow \text{溶液} \\ = \Pi & \text{渗透平衡} \\ > \Pi & \text{反渗透：溶液中溶剂} \rightarrow \text{纯溶剂} \end{cases}$$

稀溶液的Van't Hoff渗透压公式

$$\Pi = c_B RT$$

◆ 关于渗透压应该清楚：

①渗透压是稀溶液的一种属性，无论有无半透膜都存在，只是通过半透膜时才能表现出来！

②渗透压是稀溶液的依数性之一。

③ 电解质的依数性比非电解质明显。乙醇、甲醇、葡萄糖、NaCl

1、将 1 g葡萄糖和 5 g蔗糖溶于 1 kg水中，降温至凝固点以下时，首先析出冰的是_____。

2、相同浓度的葡萄糖与盐水溶液，凝固点降低更多的为_____溶液。

温度 T 、压力 p 下理想液态混合物与其蒸气达平衡，
 若蒸气视为理想气体，则：

是 $x_B=1$,即纯液体B在 T 、 p 下的化学势。

$$\begin{aligned}\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} &= \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B}{p^{\ominus}} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B^* x_B}{p^{\ominus}} \\ &= \left[\mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B^*}{p^{\ominus}} \right] + RT \ln x_B = \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B\end{aligned}$$

温度 T 下，对纯液体B $d\mu_{B(l)} = dG_{m,B(l)}^* = V_{m,B(l)}^* dp$ ，积分得：

$$\int_{\mu_{B(l)}^{\ominus}}^{\mu_{B(l)}^*} d\mu_{B(l)} = \int_{p^{\ominus}}^p V_{m,B(l)}^* dp$$

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

◆ 2. 理想液态混合物中各组分的化学势

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

标准态为T、 p^{\ominus} 下的纯液体B。

此为理想液态混合物中任一组分B的化学势的表示式，也可以作为理想液态混合物的热力学定义：即任一组分的化学势可以用该式表示的溶液称为理想液态混合物。

◆ 标准态

为使同一物质在不同的化学反应中能够有一个公共的参考状态

气体的标准态：压力为 p^\ominus 的理想气体，是假想态。

固体、液体的标准态：压力为 p^\ominus 的纯固体或纯液体。

$\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ：当参与化学反应的各组分均处于温度 T 的**标准态**时，该反应的摩尔焓变称为反应的标准摩尔焓变

$S_m^\ominus(B, T)$ ：温度 T 下，1 mol 物质处于标准态时的规定熵。

- ① 标准态不规定温度，但要注意一般所说的化学反应都是在恒温下进行的；
- ② 热力学中在物理量上加上 \ominus 标表示标准态，表示压力标准态；
- ③ 一般**298.15 K**，标准态下的热力学数据可查。

(2) 理想稀溶液中的溶质的化学势

理想稀溶液中的溶质服从亨利定律，所以从气、液平衡条件——组分B在气、液两相的化学势相等出发，引入亨利定律，以导出理想稀溶液中溶质B的化学势与溶液组成的关系式。

□ 液相浓度以 x_B 表示 常压下，近似为：

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

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

$\mu_{B(l)}^{\ominus}$: T, p^{\ominus} 下, $x_B = 1$ 且服从 $p_B = k_x x_B$ 的假想状态。

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\ominus} + RT \ln \frac{b_B}{b^{\ominus}} + \int_{p^{\ominus}}^p V_{B,\infty} dp$$

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\ominus} + RT \ln \frac{b_B}{b^{\ominus}}$$

$\mu_{B(l)}^{\ominus}$: T, p^{\ominus} 下, $b_B = b^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且服从 $p_B = k_b b_B$ 的假想状态。

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\ominus} + RT \ln \frac{c_B}{c^{\ominus}} + \int_{p^{\ominus}}^p V_{B,\infty} dp$$

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\ominus} + RT \ln \frac{c_B}{c^{\ominus}}$$

$\mu_{B(l)}^{\ominus}$ 为 T, p^{\ominus} 下, $c_B = c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 且 $p_B = k_b c_B$ 的假想状态。

三种表达式等价，即对确定组成的稀溶液中的溶质，用三个式子求得的化学势值相等（状态函数、态定、值一定），但三种标准态不同， $\mu_{B(l)}^{\ominus}$ 也不同。✓

第4章 化学变化热力学

掌握标准平衡常数的定义及其影响因素，并会用热力学数据计算平衡常数及平衡组成。理解范特霍夫等温方程的推导，并能用其判断一定条件下化学反应可能进行的方向。

混合理想气体中组分B在T、p下的化学势：

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(p_B / p^\ominus)$$

(1) 任意理想气体化学反应: $0 = \sum_B \nu_B B$

等温、等压、 $W' = 0$, 反应达到平衡时:

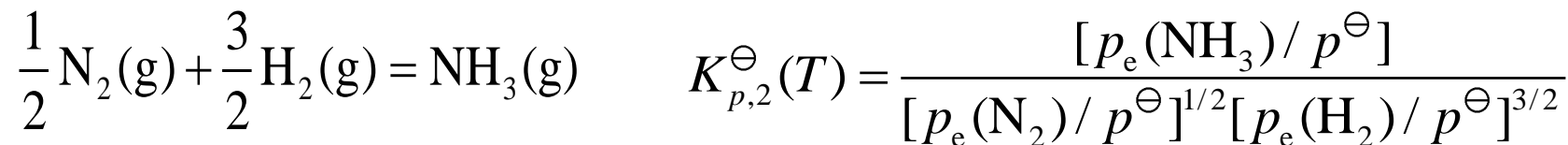
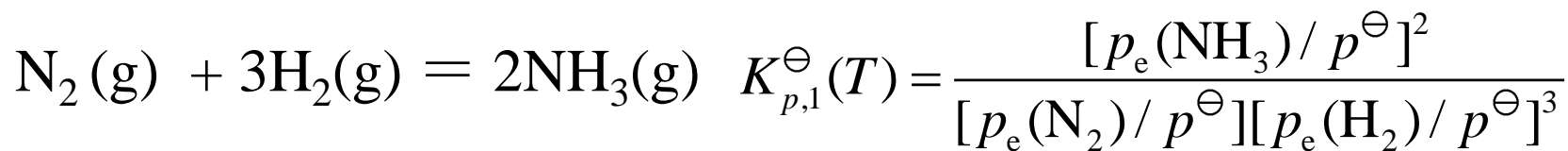
$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

B的平衡分压

$$K_p^\ominus(T) \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B \left(\frac{p_{B,e}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \exp \left[- \frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T)}{RT} \right]$$

化学反应标准平衡常数!!!

例:合成氨反应:



◆ 特点:

- ① K_p^{\ominus} 是一定温度下化学反应达平衡时的特征数值, 其大小仅取决于T和反应的本性, 与p 和组成无关; ✓
- ② K_p^{\ominus} 为一无量纲量;
- ③ K_p^{\ominus} 值与反应式的写法有关。同一反应, 反应式写法不同, 其平衡常数也不相同。

反应的标准摩尔吉布斯函数变：

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T) &= \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) \\ &= -RT \ln K_p^{\ominus}(T)\end{aligned}$$

$$J_p^{\ominus} = \prod_{\text{B}} (p_{\text{B}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}}$$

标准分压商

则：

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}(T) = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T) + RT \ln J_p^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}(T) = -RT \ln K_p^{\ominus}(T) + RT \ln J_p^{\ominus}$$

范特霍夫等温方程式

Van't Hoff isotherm

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}(T) = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(T) + RT \ln J_p^{\ominus} = RT \ln \frac{J_p^{\ominus}}{K_p^{\ominus}}$$

◆ 等温方程式的物理意义

① 通过比较 J_p^\ominus 和 K_p^\ominus 的相对大小，判断反应方向。

$$\left\{ \begin{array}{ll} J_p^\ominus < K_p^\ominus & , \Delta_r G_m < 0, \text{反应正向自发进行;} \\ J_p^\ominus = K_p^\ominus & , \Delta_r G_m = 0, \text{反应达到平衡;} \\ J_p^\ominus > K_p^\ominus & , \Delta_r G_m > 0, \text{反应逆向自发进行。} \end{array} \right.$$

② 计算无限大系统中，完成1mol反应的吉布斯函数变。

③ 通过改变组分组成，可以改变反应的方向，对平衡系统

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{增加反应物, } J_p^\ominus \text{ 减小, 使 } J_p^\ominus < K_p^\ominus, \text{ 反应正向进行;} \\ \text{增加产物, } J_p^\ominus \text{ 增大, 使 } K_p^\ominus < J_p^\ominus, \text{ 反应逆向进行。} \end{array} \right.$$

◆ 注意:

- ① 区别 $\Delta_r G_m(T)$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 。 $\Delta_r G_m(T)$ 是化学反应系统在反应进度为 ξ 条件下的摩尔吉布斯函数变，用于判断反应方向；而 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 为反应系统中各组分均处于标准态时反应的摩尔吉布斯函数变，是衡量反应限度的量。当化学反应达到平衡时， $\Delta_r G_m(T)=0$ ，而 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 不一定为零。
- ② 区别 K_p^\ominus 和 J_p^\ominus 。 K_p^\ominus 是平衡分压商，即标准平衡常数。 J_p^\ominus 为任意时刻分压商。
- ③ 化学反应的等温方程式对非理想气体，液相反应也适用，只是对不同的反应平衡常数表达式不同。

推广到任意反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 得:

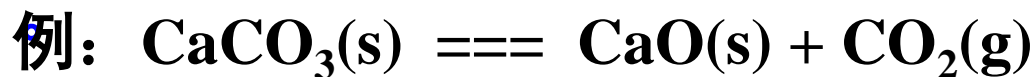
$$K_p^\ominus(T) \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B \left(\frac{p_{B,e}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \exp \left[- \frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T)}{RT} \right]$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K_p^\ominus(T)$$

所有组分

仅含气相

◆ **!!**一定温度下，将固体置于抽空容器中，当固体分解达到平衡时，**平衡气体的压力**称为该温度下该固体的**分解压力**



$\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解达到平衡时， p_{CO_2} 为 CaCO_3 的分解压。

$$K_p^\ominus = \frac{P_{\text{CO}_2, e}}{p^\ominus}$$



$\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解达到平衡时， $(p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2})$ 混合气体的平衡总压即是 NaHCO_3 的分解压。

$$K_p^\ominus = \left(\frac{p_{\text{CO}_2, e}}{p^\ominus} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}, e}}{p^\ominus} \right) = \left(\frac{2p_e}{3p^\ominus} \right)^2 \left(\frac{p_e}{3p^\ominus} \right) = \frac{4}{27} \left(\frac{p_e}{p^\ominus} \right)^3$$

◆ 分解气体的压力等于外压(通常为101.3 kPa)时固体开始分解的温度为**分解温度**。

(3) 化学平衡的计算

$$K_p^\ominus(T) = \prod_B \left(\frac{p_{B(g),e}}{p^\ominus} \right)^{\nu_{B(g)}}$$

a. 由平衡组成（包括含量以及转化率）计算 K_p^\ominus

平衡转化率： 化学反应达到平衡时，系统中某种反应物转化掉的数量占该反应物原始数量的分数或百分数

$$\alpha_A = \frac{\Delta n_A}{n_{A,0}} \times 100\%$$

$$\Delta n_A = n_{A,0} - n_{A,e}$$

b. 由 $\Delta_r H_m^\ominus(298K)$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(298K)$ 计算 K_p^\ominus

温度 T 下:

$$K_p^\ominus(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}\right)$$

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

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298K) &= \Delta_r H_m^\ominus(298K) - T\Delta_r S_m^\ominus(298K) \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298K) - T \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, 298K)\end{aligned}$$

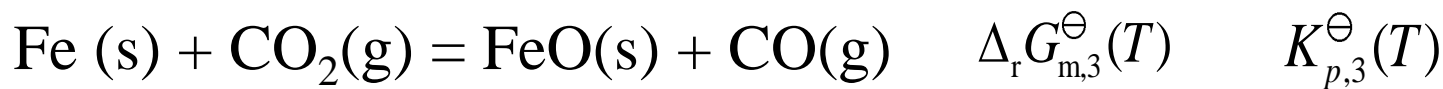
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T) \\ &= \Delta_r H_m^\ominus(298K) + \int_{298K}^T \Delta C_p dT - T[\Delta_r S_m^\ominus(298K) + \int_{298K}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT]\end{aligned}$$

c. 由 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, 298\text{K})$ 计算标准平衡常数

一定温度 T 下，由处于标准态下的稳定单质生成 1 mol 处于标准态的物质 B 的吉布斯函数变称为物质 B 的标准摩尔生成吉布斯函数变。稳定单质 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, T) = 0$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, T)$$

d. 由相关反应的平衡常数计算待求反应的标准平衡常数



因反应③=②-①，所以：

$$\Delta_r G_{\text{m},3}^\ominus(T) = \Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus(T) - \Delta_r G_{\text{m},1}^\ominus(T)$$

$$-RT \ln K_{p,3}^\ominus(T) = -RT \ln K_{p,2}^\ominus(T) - (-RT \ln K_{p,1}^\ominus(T))$$

$$K_{p,3}^\ominus(T) = K_{p,2}^\ominus(T) / K_{p,1}^\ominus(T)$$

若反应④=2③-3②+①，则：

$$K_{p,4}^\ominus(T) = \frac{[K_{p,3}^\ominus(T)]^2 \cdot K_{p,1}^\ominus(T)}{[K_{p,2}^\ominus(T)]^3}$$

e. 温度改变化学平衡的计算

升温有利于吸热反应，降温有利于放热反应。

$$\therefore \left[\frac{\partial \ln K_p^\ominus(T)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

对理想气体反应，因其 K_p^\ominus 及 $\Delta_r H_m^\ominus$ 只是温度的函数，与压力无关，所以可将偏导数改为全微分，即：

$$\frac{d \ln K_p^\ominus(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

范特霍夫等压
方程微分式

e. 其他因素改变化学平衡的计算

$$\Delta_r G_m(T) = -RT \ln K_p^\ominus(T) + RT \ln J_p^\ominus$$

浓度：增大平衡系统中某一组分的分压(或浓度)，平衡将向减小该组分分压(或浓度)的方向移动。

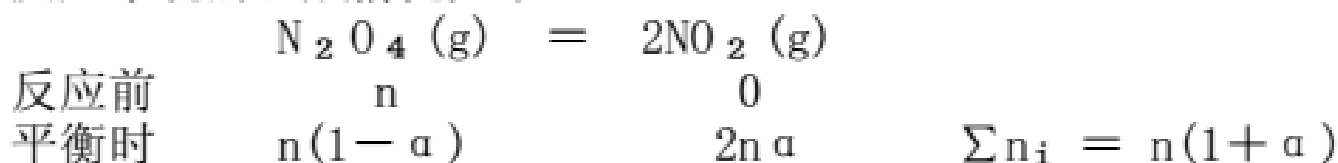
总压：对于理想气体反应，增大总压，平衡将向物质的量减少（即体积收缩）的方向进行；减小总压，平衡将向物质的量增加（即体积膨胀）的方向进行；若反应不会使物质的量或体积发生改变，总压不会影响其平衡组成。

惰性气体：对于理想气体反应，等温等压下加入惰性气体时，平衡将向使物质的量增加（即体积膨胀）的方向进行，这与减小系统总压所产生的效果相同。

在 0.500 dm^3 的容器中装有 1.59 g 的 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 在 25°C 时按下式部分离解: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。实验测得离解平衡时总压力为 100 kPa , 计算其离解度 α 和标准平衡常数 K_p^\ominus 。

解:

反应系统的组成情况如下:



设 N_2O_4 和 NO_2 皆为理想气体, 则

$$pV = \Sigma n_i RT = n(1+\alpha)RT$$

$$\therefore \alpha = pV/(nRT) - 1$$

$$= (100 \times 10^3 \times 0.5 \times 10^{-3}) / [(1.59/92.0) \times 8.32 \times 298] - 1$$

$$= 50 / (0.0173 \times 8.32 \times 298) - 1 = 1.17 - 0.170 = 0.170 = 17.0 \%$$

$$K_p^\ominus = [p(\text{NO}_2)/p^\ominus]^2 / [p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\ominus]$$

$$= \{2n\alpha p / [n(1+\alpha)p^\ominus]\}^2 / \{n(1-\alpha)p / [n(1+\alpha)p^\ominus]\}$$

$$= [4\alpha^2 / (1-\alpha^2)] p / p^\ominus = [4 \times 0.170^2 / (1-0.170^2)] \times 100/100$$

$$= 0.120$$