

第四章 多组分系统热力学

热力学理论对多组分系统的应用

单组分（双变量系统）

多组分（多变量系统）

多组分均相系统（溶液）

§ 4-1 溶液的特点及其组成的表示方法

一、溶液 (solution)

定义：多种物质，每种物质都以分子或离子状态分散其中。

特点：多组分均相，组成可在一定范围内变化

分类 气态溶液（气体混合物）

液态溶液

固态溶液

溶剂A (solvent) 和溶质B (solute)

$l + g \rightarrow sln$

$l + s \rightarrow sln$ l 为A, g 和 s 为 B

$l + l \rightarrow sln$ 含量多的称为溶剂，含量少的称为溶质。

多组分系统，任一物质用B 表示

二、溶液组成的表示法(T,p, 组成是溶液的强度性质)

1. 物质的量分数 χ_B (mole fraction)

$$\chi_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{\sum n_B}$$

2. 质量摩尔浓度 m_B (molality)

$$m_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m_A} \quad \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

3.物质的量浓度 c_B

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{V} \quad \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

4.质量分数 w_B (mass fraction)

$$w_B = \frac{m_B}{\sum m_B}$$

(工程上用的比较多)

注：(1) 各种浓度的换算

(2) 在很稀的浓度范围内，以上各量成正比

\mathcal{W}_B 5%的 $H_2SO_4(B)$

x_B, m_B, C_B ???

关键：组成是强度性质，与取的量无关

§ 4-2 偏摩尔量 (Partial molar quantities)

一、组成可变的封闭系统状态描述

封闭系统(质量守恒)

组成不变 双变量系统 $Z=f(T,p)$

没有化学变化，没有相变，没有混合

组成可变的：多变量系统 $Z=f(T,p, n_1, n_2, \dots)$

化学变化，相变，混合

容量性质

$$V = V(T, p, n_B, n_C, \dots) \quad k+2 \text{ 个变量} \quad (k \text{ 个组分})$$

二元溶液 (溶剂、溶质) $V = V(T, p, n_A, n_B)$

强度性质

$$\rho = \rho(T, p, x_B, x_C, \dots)$$

k+1或者k+2 个变量 (k个组分)

二元溶液

$$\rho = \rho(T, p, x_B)$$

二、偏摩尔量

$$V_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

B的偏摩尔体积 $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$

- (1) 物理意义：
- (2) 注意：下标，均相，容量性质才有相应的偏摩尔量
- (3) V_B 是溶液的强度性质

为什么引出偏摩尔体积？

一般情况下， $V_B \neq V_{m,B}^*$

如：乙醇水溶液溶液

当 x_B 很大， $x_B \uparrow$, $V_B \rightarrow V_{m,B}^*$

在稀溶液中 $V_A \approx V_{m,A}$

其他常用的偏摩尔量及之间的关系

$$U_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$A_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

$$H_B = U_B + pV_B \quad G_B = H_B - TS_B$$

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

三、集合公式 (Additive formula)

$$V = \sum n_B V_B$$

1、意义

溶液中所有组分对体积的贡献相加即为溶液的体积

2、二元溶液

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

3、其他偏摩尔量的集合公式

四、Gibbs-Duhem公式

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \cdots + n_k V_k$$

对V进行微分 $dV = n_1 dV_1 + V_1 dn_1 + \cdots + n_k dV_k + V_k dn_k$ (1)

在等温、等压下某均相体系V的全微分为：

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 + \cdots + V_k dn_k$$
 (2)

(1),(2)两式相比，得：

$$n_1 dV_1 + n_2 dV_2 + \cdots + n_k dV_k = 0$$

即
$$\sum_{B=1}^k n_B dV_B = 0$$

这就称为Gibbs-Duhem公式，说明偏摩尔量之间是具有一定联系的。某一偏摩尔量的变化可从其它偏摩尔量的变化中求得。

(1) 对二元溶液

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0$$

$$x_A dV_A + x_B dV_B = 0$$

(2) 意义：在等T、p条件下组成发生变化时遵循的规律

(3) 溶液中各组分的偏摩尔量具有相关性

§ 5-3 化学势 (Chemical Potential)

一、化学势的定义

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

1、意义

2、强度性质 $\mu_B = f(T, p, x_B \dots)$

3、集合公式 $G = \sum n_B \mu_B \quad G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$

4、G-D公式 $\sum n_B d\mu_B = 0 \quad n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$
 $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$

二、多组分均相系统基本公式和化学势的其他形式

$$G = G(T, p, n_B, n_C, \dots)$$

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

即：

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

(1) 多组分均相系统的全微分形式

(2) $w_f = 0$

$$\text{同理: } U = U(S, V, n_B, n_c, \dots)$$

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

$$H = H(S, p, n_B, n_c, \dots)$$

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

$$A = A(T, V, n_B, n_c, \dots)$$

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

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

的关系

$$\begin{aligned}
 dG &= d(U + pV - TS) \\
 &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\
 &= TdS - pdV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_c(c \neq B)} dn_B + pdV + Vdp - TdS - SdT \\
 &= -SdT + Vdp + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_c(c \neq B)} dn_B
 \end{aligned}$$

化学势的定义

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_c(c \neq B)}$$

同理可得

$$\mu_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_c(c \neq B)} \quad \mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_c(c \neq B)}$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_c(c \neq B)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_c(c \neq B)}$$

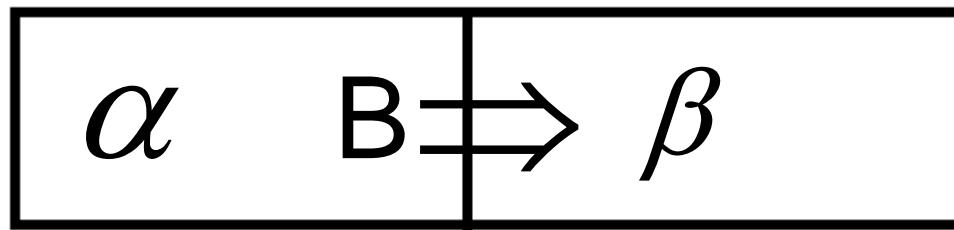
$$= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_c(c \neq B)} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_c(c \neq B)}$$

三、化学势决定传质过程的方向和限度

1、传质过程 (mass transfer process)

物质流动，扩散（混合），相变，化学反应

(1) 以相变为例



$$dn_B \quad \alpha \rightarrow \beta \quad dG = ?$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta$$

$$\begin{aligned} &= \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_B^\beta dn_B^\beta \quad dn_B^\alpha = -dn_B^\beta \\ &= (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha \leq 0 \end{aligned}$$

即 $\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta \geq 0$

$$\mu_B^\alpha \geq \mu_B^\beta \quad \begin{matrix} > \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{matrix}$$

在等T,p,不做非体积功的条件下，物质由化学势高的流向化学势低的相，相平衡时物质的化学势相等

(2) 以化学反应为例

在等T,p,不做非体积功的条件下，系统发生微量反应 $d\xi$

$$dG = \sum \mu_B dn_B = \sum \mu_B r_B d\xi = \sum r_B \mu_B d\xi \leq 0$$

$$\sum r_B \mu_B \leq 0$$

<自发
= 平衡

多组分均相系统的基本公式

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

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

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

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

条件： 没有非体积功的任意过程

四、化学势与温度和压力的关系

1、化学势与T的关系 (对于给定的溶液)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_c} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}\right]_{p,n_B,n_c} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_c}\right]_{T,p,n_c} \\ &= \left[\frac{\partial(-S)}{\partial n_B}\right]_{T,p,n_c} = -S_B \end{aligned}$$

意义：

$$T \uparrow \quad \mu_B \downarrow$$

2、化学势与压力的关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_c} &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}\right]_{T,n_B,n_c} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_c}\right]_{T,p,n_c} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c} \\ &= V_B \end{aligned}$$

意义：一般 $p \uparrow, \mu_B \uparrow$

§ 5-4 混合气体中各组分的化学势

一、理想气体的化学势

1、纯理想气体

选择的标准状态为 T, p^\ominus 理想气体 μ_B^\ominus

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$$

$$\int_{\mu_B^\ominus}^{\mu_B^*} d\mu = \int_{p^\ominus}^p V_m dp = \int_{p^\ominus}^p \frac{RT}{p} dp$$

$$\mu_B^* - \mu_B^\ominus = RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (1)$$

理想气体的热力学定义

- (1)式各项的物理意义
- 绝对值不知，但不影响比较化学势的高低

2、混合理想气体

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

$$RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = RT \ln \frac{p x_B}{p^\ominus}$$

由混合气体的T,p和组成求出

二、实际气体的化学势

对纯实际气体 $\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$ 不适用

问题：实际气体状态方程不统一，普适性都不高

解决问题的方法：Lewis建议引入校正因子

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{\gamma p}{p^\ominus}$$

令 $\gamma p = f$ 气体的逸度(fugacity)

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT \ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right)$$

f : 气体的逸度, Pa

μ_B^\ominus 纯理想气体B标准态的化学势, 假想态

$$RT \ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right)$$

实际气体B(T,p)与理想气体B(T, p^\ominus)的化学势之差

意义：各种实际气体的化学势表达式整齐统一
并且与理想气体的化学势形式相同。

三、气体的逸度和逸度系数

1、气体的逸度和逸度系数的意义

$$f = \gamma p \quad \text{逸度(fugacity), 校正压力。}$$

γ 称为逸度系数(fugacity coefficient)。

(1) 对理想气体, 不需要校正 $\gamma = 1$, 或 $f = p$

(2) 对实际气体, $\gamma \neq 1$ 反映气体在热力学上对理想气体的
偏离程度

$$\lim_{p \rightarrow 0} \gamma = 1 \quad \text{or} \quad \lim_{p \rightarrow 0} f = p$$

(3) 对标准状态□

$$\gamma^\ominus = 1 \quad f^\ominus = p^\ominus = 10132.5 \text{Pa}$$

假想的标准状态

(4) $\gamma = \gamma(T, p, \text{本性})$

2、逸度或逸度因子的计算

主要方法

(1)解析法: 利用状态方程 (计算)

(2)图解法 : 实验 (测量)

(3)对比状态法: 查图表 (手册, 化工)

(1)解析法 : $B(g, T, p)$ $f=?$

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{B}}^*}{p} \right) = RT \left[\frac{\partial (\ln \frac{f}{p^\ominus})}{\partial p} \right]_T = V_{m,B}$$

$$RT \int_{f_1}^f d \ln \frac{f}{p^\ominus} = \int_{p_1}^p V_{m,B} dp$$

$$RT \ln \frac{f}{f_1} = \int_{p_1}^p V_{m,B} dp$$

例题：若气体的状态方程式为 $pV_m(1 - \beta p) = RT$ ，
求其逸度的表示式。

解： 对纯物 $(\frac{\partial \mu}{\partial p})_T = V_m \quad d\mu = V_m dp$

对纯实际气体 $\mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}$

温度恒定时 $d\mu = RT d \ln f \quad RT d \ln f = V_m dp$

$$\int_{f^*}^f RT d \ln f = \int_{p^*}^p \frac{RT}{p(1 - \beta p)}$$

$$RT \ln \frac{f}{f_1} = RT \left(\ln \frac{p}{p_1} - \ln \frac{1-bp}{1-bp_1} \right)$$

当 $p_1 \rightarrow 0$ 时, $f_1 \rightarrow p_1 / (1 - \beta p_1) \doteq 1$

$$\ln f = \ln p - \ln(1 - \beta p)$$

$$f = \frac{p}{1 - \beta p}$$

(2) 对比状态法—牛顿图求

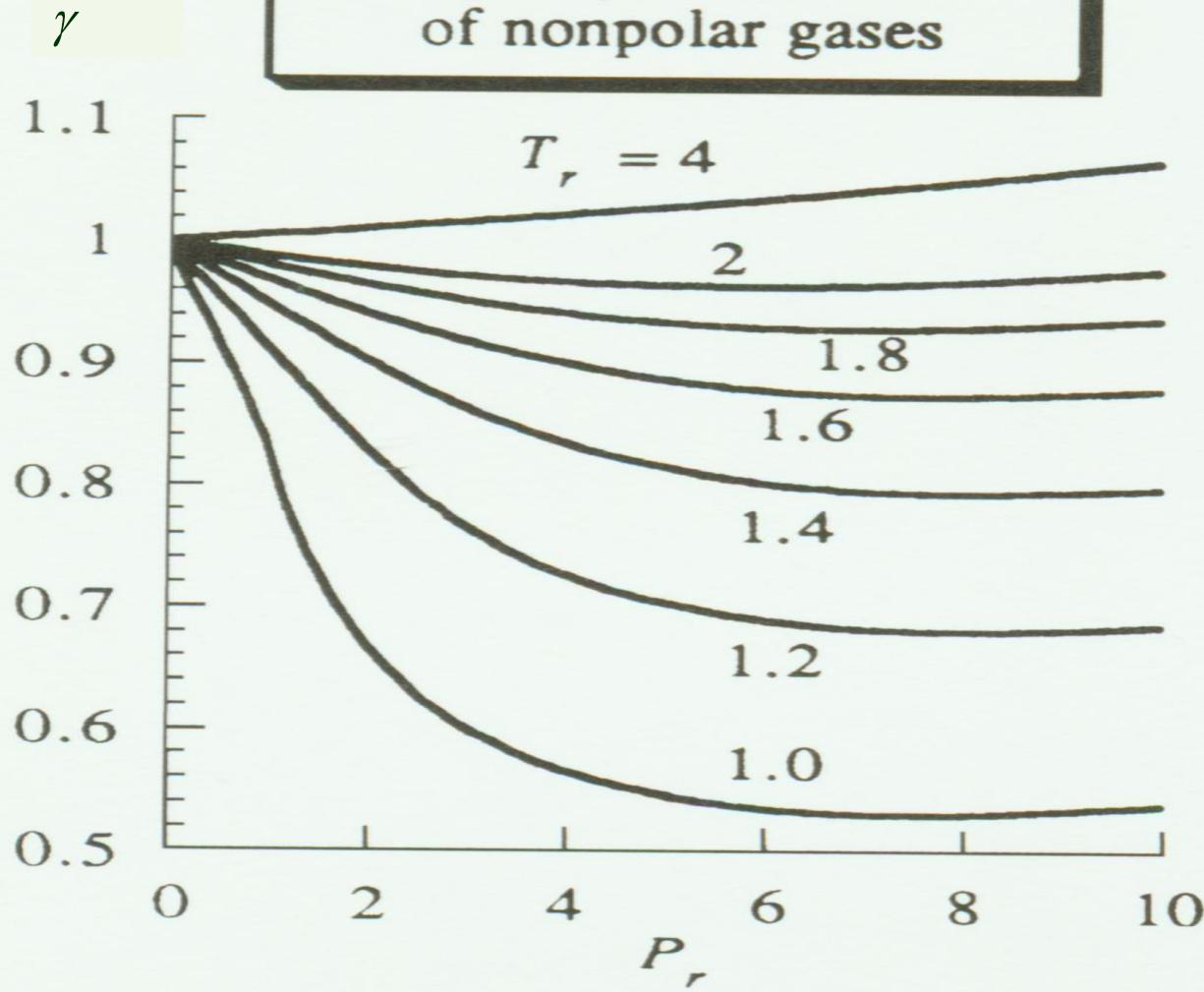
理论和实践均表明，处于相同对比状态的各种气体，具有相同的逸度系数

$$\pi = \frac{p}{p_c} , \quad \pi \text{对比压力, } p_c \text{为气体的临界压力}$$

$$\tau = \frac{T}{T_c} , \quad \tau \text{对比温度, } T_c \text{为气体的临界温度}$$

查牛顿图就可以得到逸度系数或因子

Fugacity coefficients of nonpolar gases



(3) 求算逸度或逸度系数的意义

- 解决了实际气体比较化学势的问题
- 解决了实际气体各种过程的计算

例如：理想气体 $\text{He}(T, p_1) \xrightarrow{\text{等温膨胀}} \text{He}(T, p_2)$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

若 p_1 和 p_2 很大（实际气体），则

$$\Delta G = G_2 - G_1 = n\mu_2 - n\mu_1 = nRT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

3、混合气体的逸度及其估算

Lewis 建议：将实际气体混合物的化学势写作

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus}$$

$$f_B = \gamma_B p_B \text{ 校正分压} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \gamma_B = 1$$

μ_B^\ominus ： 纯B（理想气体， T, p^\ominus ） 假想状态

$$RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus} \leftarrow \mu_B - \mu_B^\ominus$$

f_B 的估算

混合气体	纯B
T, p, x_B	T, p
$f_B = ?$	f_B^*

$$f_B = f_B^* x_B$$

Lewis – Randall 规则

§ 4-5 Raoult定律和理想溶液

(Raoult's law and ideal solution)

一、Raoult定律

蒸气压是液体的重要强度性质

纯液体: $p^* = f(T, p)$ 主要决定于T

溶液: $p_v = f(T, p, x_B, \dots)$ 主要决定于T和组成

$p_v \sim$ 组成 关系如何?

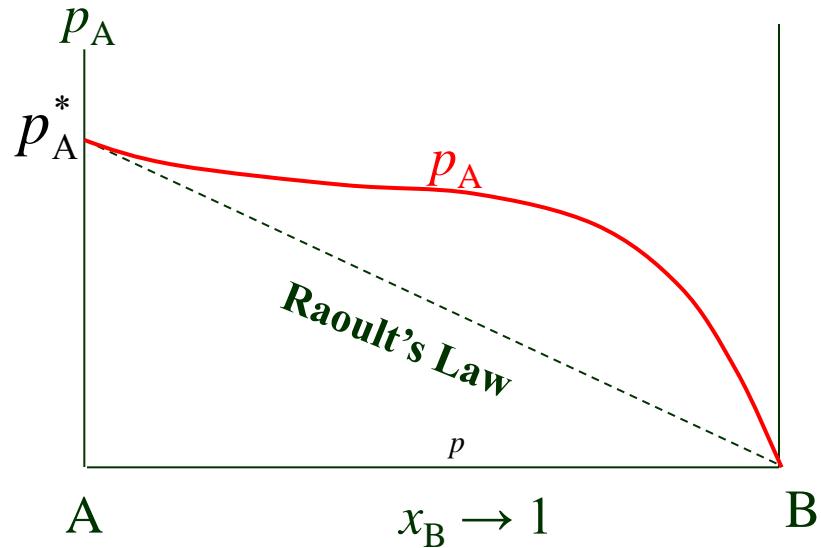
1887年在实验基础上

$$p_A = p_A^* x_A$$

① p_A : 溶液中溶剂的蒸气分压

p_A^* : 同温(同压)下纯溶剂的蒸气压, $p_A^*(T, p)$

② 适用条件：稀溶液中的溶剂



③ 解决什么问题：在一定T, p下，稀溶液中
 p_A 与组成的关系。

二、理想溶液及其化学势

1. 理想溶液 (Ideal solution)

定义：任意组分在全部浓度范围内都严格服从Raoult定律。

$$p_A = p_A^* x_A \quad (0 < x_A < 1)$$

$$p_B = p_B^* x_B \quad (1 > x_B > 0)$$

微观特征：

$$f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B}$$

2. 理想溶液的化学势：

对任意组分B, $\mu_B = ?$

sln
T, p, x_B , ...

设 $sln \rightleftharpoons g$

则 $\mu_B(sln) = \mu_B(g) = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$ (理想气体)

$$= \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B^* x_B}{p^\ominus} \quad (\text{理想溶液})$$

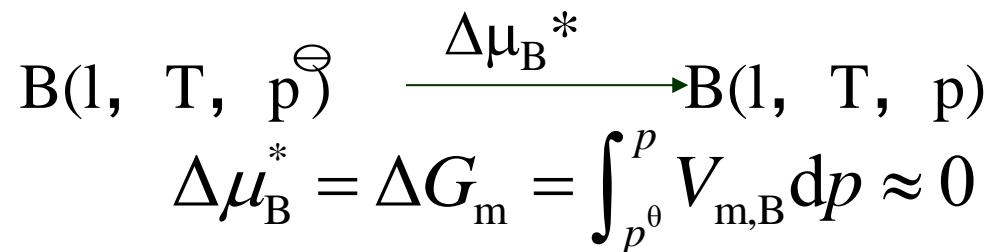
$$= \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} \right) + RT \ln x_B$$

$$= \mu_B^*(g, T, p_B^*) + RT \ln x_B$$

$$= \mu_B^*(1, T, p) + RT \ln x_B \quad (1)$$

$$\mu_B(sln) = \mu_B^*(1, T, p) + RT \ln x_B \quad (1)$$

选 $B(1, T, p^\ominus)$ 为标准状态，其化学势为 μ_B^\ominus



$$\therefore \mu_B^*(1, T, p) \approx \mu_B^\ominus \quad (2)$$

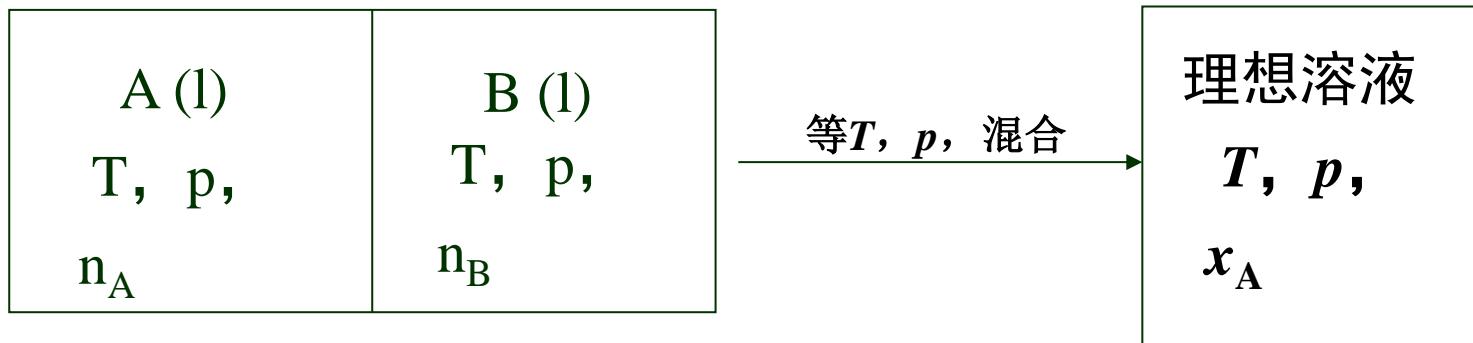
(2)代入(1):

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B$$

条件：理想溶液中的任意组分

三、理想溶液的通性 (Namely, mixing properties of ideal solutions)

在等T, p下由纯液体混合配制理想溶液



1. 无热效应: $\Delta_{\text{mix}} H = 0$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} H &= H_2 - H_1 \\ &= (n_A H_A + n_B H_B) - (n_A H_{m,A} + n_B H_{m,B}) \\ &= n_A (H_A - H_{m,A}) + n_B (H_B - H_{m,B}) \quad (1)\end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = n_A (H_A - H_{m,A}) + n_B (H_B - H_{m,B}) \quad (1)$$

$$\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln x_A$$

$$\mu_A = \mu_A^*(1, T, p) + RT \ln x_A$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_A}{T} \right) \right]_{p,x_A} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_A^*}{T} \right) \right]_{p,x_A} + \left(\frac{\partial R \ln x_A}{\partial T} \right)_{p,x_A}$$

$$-\frac{H_A}{T^2} = -\frac{H_A^*}{T^2} + 0 \quad H_A = H_A^* \quad \text{即} \quad H_A = H_{m,A}$$

同理: $H_B = H_{m,B}$

代入(1): $\Delta_{\text{mix}} H = 0$

2. 无体积效应: $\Delta_{\text{mix}}V = 0$

$$\Delta_{\text{mix}}V = n_A(V_A - V_{m,A}) + n_B(V_B - V_{m,B}) \quad (2)$$

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_{T,x_A} = \left(\frac{\partial \mu_A^\ominus}{\partial p}\right)_{T,x_A} + \left(\frac{\partial RT \ln x_A}{p}\right)_{T,x_A}$$

$$V_A = 0 + 0 + V_{m,A} \quad \text{同理:} \quad V_B = V_{m,B}$$

代入(2): $\Delta_{\text{mix}}V = 0$

3. 熵增加

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

4. Gibbs函数减少

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

§ 5—6 Henry定律和理想稀溶液

(Henry's law and ideal dilute solution)

一、Henry定律 (Henry's Law)

气体在溶液中的溶解度

$$P_B \propto x_B$$

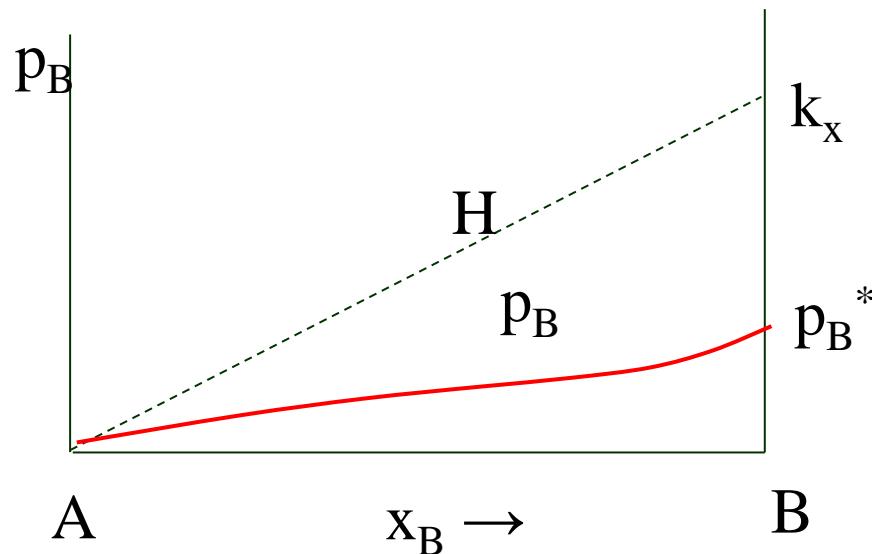
$$P_B = k_x x_B$$

① 条件：稀溶液中的挥发性溶质B

$$p_B = k_x x_B$$

② k_x : Henry常数, Pa

与T, p及A和B的本性有关。 $k_x \neq p_B^*$



物理意义: $x_B=1$ 且服从Henry's Law
时蒸气压

$$p_B = k_x x_B$$

③ 注意事项：

(1) B在气、液相中的分子形式必须相同

(2) 若含多种物质，可分别使用

(3) 定律的其他常用形式：

$$p_B = k_m m_B$$

$$p_B = k_c c_B$$

$$p_B = k_m \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$$p_B = k_c \frac{c_B}{c^\ominus}$$

写作

$m^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ：标准质量摩尔浓度

$c^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ：标准浓度

$k_x \neq k_m \neq k_c$ ，可相互换算

二、理想稀溶液及其化学势

定义：溶剂和溶质分别服从Raoult定律
和Henry定律的溶液。

1. 溶剂的化学势：

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A$$

2. 溶质的化学势：

设 $\text{sln} \rightleftharpoons g$

$$\begin{aligned}\text{则 } \mu_B(\text{sln}) &= \mu_B(g) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \left(\mu_B^\ominus(g) + RT \ln \frac{k_x}{p^\ominus} \right) + RT \ln x_B\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_B(sln) &= \left(\mu_B^\ominus(g) + RT \ln \frac{k_x}{p^\ominus} \right) + RT \ln x_B \\ &= \mu_B^*(T, p, x_B = 1 \text{ 且服从Henry定律}) + RT \ln x_B \\ &\quad \text{假想液体}\end{aligned}$$

选B($T, p^\ominus, x_B = 1$ 的假想液体)为标准状态，则



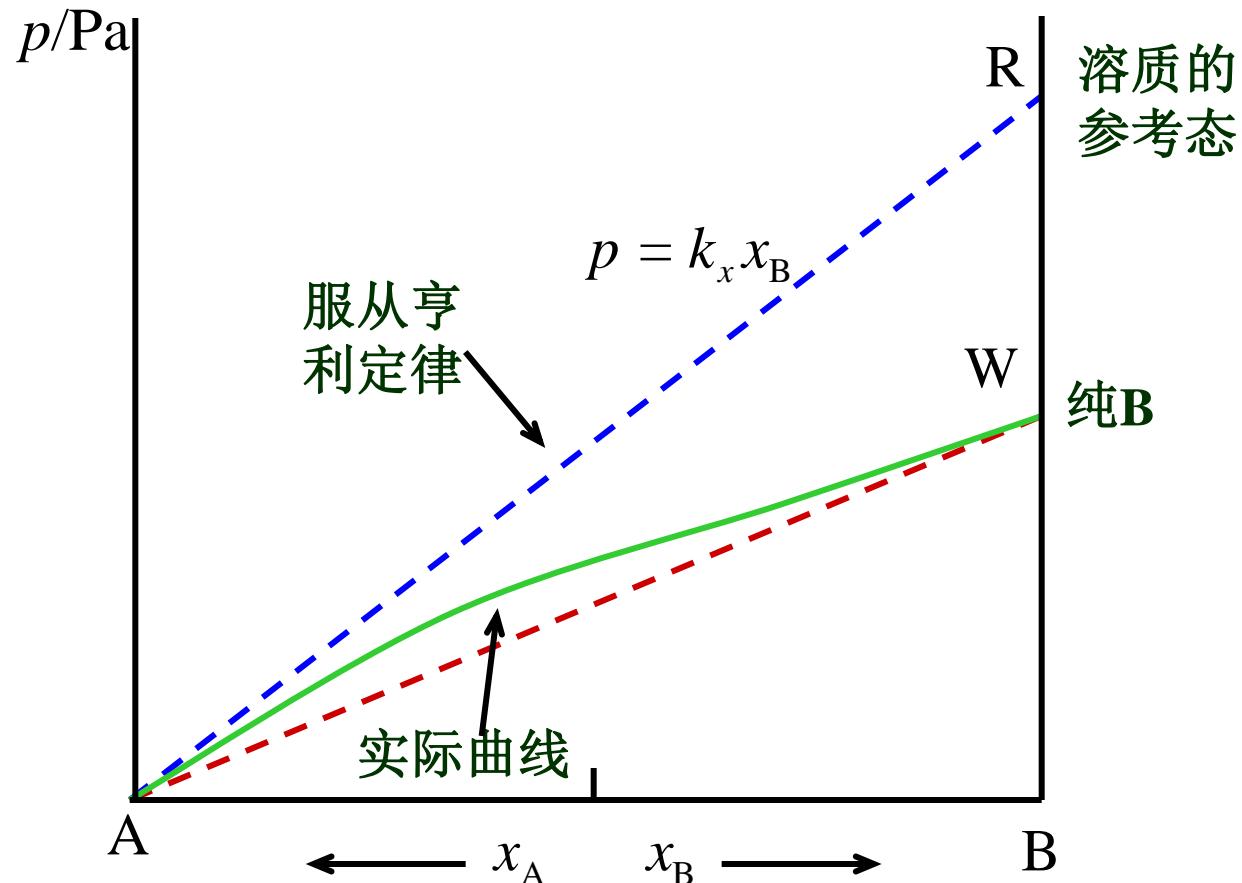
$$\Delta\mu_B = \mu_B^* - \mu_B^\ominus = \int_{p^\ominus}^p V_{m,B}^* dp \approx 0$$

$$\mu_B^*(T, p, x_B = 1, \text{服从亨利定律}) \approx \mu_B^\ominus(T, x_B = 1, \text{服从亨利定律})$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B$$

与溶剂表达式的区别：

标准状态不同



溶液中溶质的标准态
(浓度为摩尔分数)

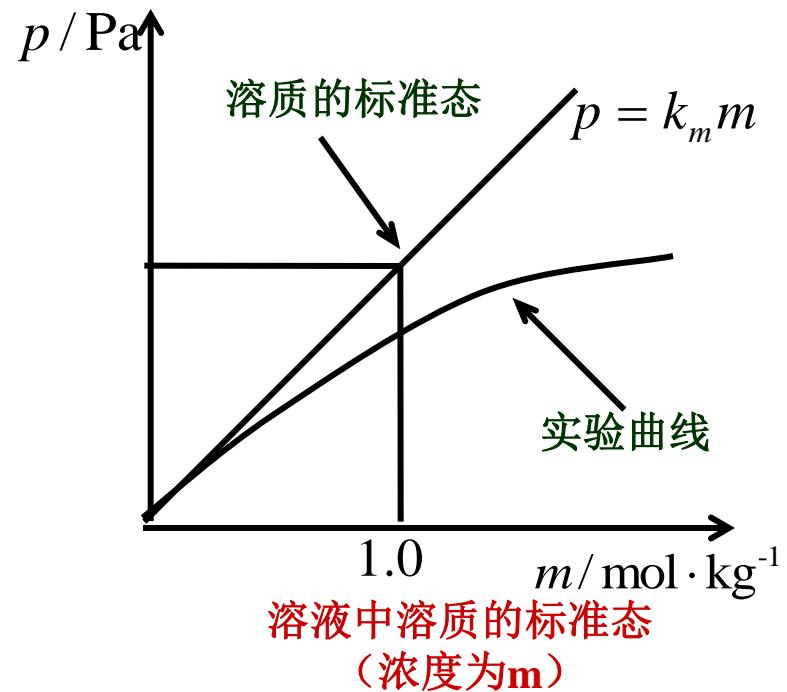
若以 $p_B = k_m \frac{m_B}{m^\ominus}$ 为基础，则

$$\mu_B(sln) = \mu_B(g) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln \frac{k_b m_B / m^\ominus}{p^\ominus}$$

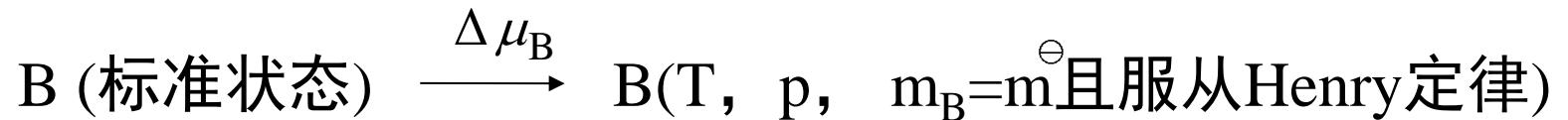
$$= \left(\mu_B^\ominus(g) + RT \ln \frac{k_m}{p^\ominus} \right) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$$= \mu_B^\square(T, p, m_B = m^\ominus \text{且服从Henry定律}) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}$$

假想溶液



选B(T , p^\ominus , $m_B = m^\ominus$ 的假想溶液)为标准状态，则



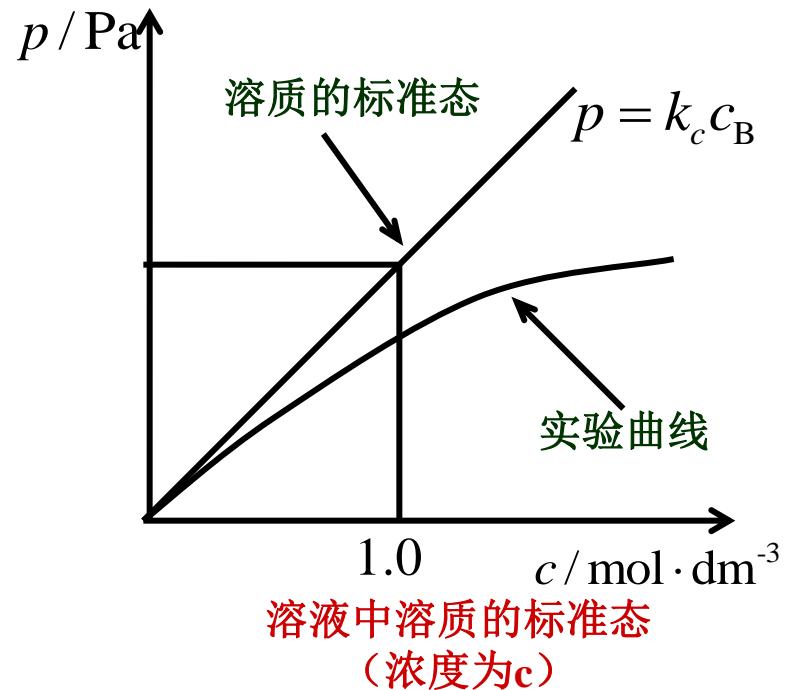
$$\Delta\mu_B = \mu_B^\square - \mu_B^\ominus = \int_{p^\ominus}^p V_B^\square dp \approx 0$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$$p_B = k_c \frac{c_B}{c^\ominus}$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}$$

标准状态： B(T, p[⊖], c_B=c[⊖]且服从Henry定律)



三、依数性 (Colligative properties)

定义：

1. 蒸气压降低

对非挥发性溶质的溶液： $p_A < p_A^*$

$$\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A = p_A^*(1 - x_A)$$

$$\Delta p_A = p_A^* x_B$$

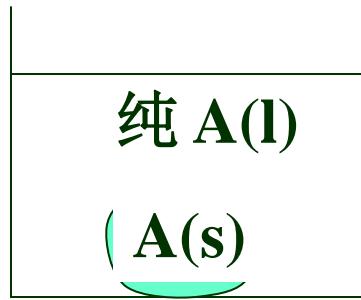
(1) 条件：非挥发性溶质的理想溶液

或理想稀薄溶液

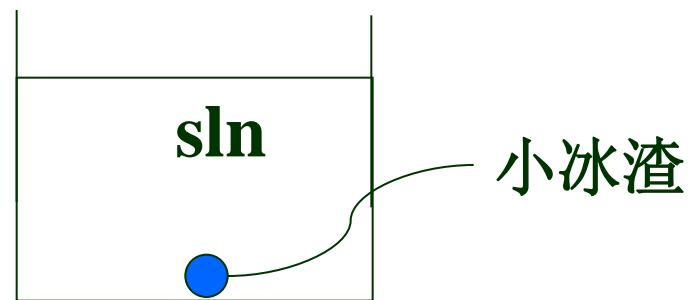
(2) Δp_A 是依数性

2. 冰点降低 (freezing point depression)

1. 溶液的冰点和纯溶剂的冰点：在一定压力下



$$T_f^*$$



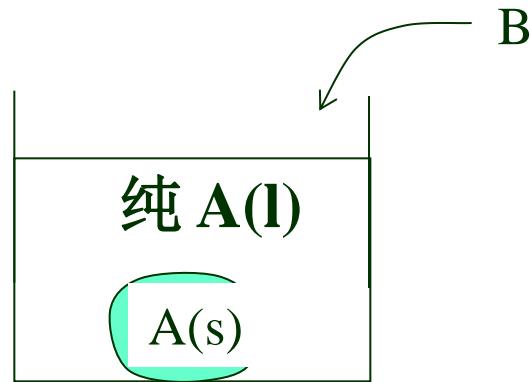
$$T_f$$

经验：若sln在 T_f 时析出A(s)，则 $T_f < T_f^*$

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

热力学分析：

在定T定p下，
往容器中加入溶
质B，则纯A(l)
变成sln



$$\text{加入前: } T_f^* \quad \mu_A(l) = \mu_A(s)$$

∨ ∥

$$\text{加入后: } T_f^* \quad \mu_A(\text{sln}) < \mu_A(s)$$

$\therefore A(s)$ 熔化 ($T_f < T_f^*$)

定量处理：

若在凝固点时，固相为纯A(s)，则

$$A(sln, T, p, x_A) \rightleftharpoons A(s, T, p) \quad T \text{ 即 } T_f$$

$$\mu_A(sln) = \mu_A(s)$$

$$d\mu_A(sln) = d\mu_A(s)$$

$$-S_A^{sln}dT + V_A^{sln}dp + \left(\frac{\partial \mu_A^{sln}}{\partial x_A} \right)_{T,p} dx_A = -S_A^s dT + V_A^s dp$$

若sln是理想溶液或理想稀溶液，则

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{sln}}{\partial x_A} \right)_{T,p} = 0 + \frac{RT}{x_A} + 0$$

$$A(sln, T, p, x_A) \rightleftharpoons A(s, T, p)$$

$$-S_A^{sln}dT + V_A^{sln}dp + RTd\ln x_A = -S_{m,A}^s dT + V_{m,A}^s dp$$

在一定压力下 (通常 $p \approx 101325 \text{ Pa}$)

$$-S_A^{sln}dT + RTd\ln x_A = -S_{m,A}^s dT$$

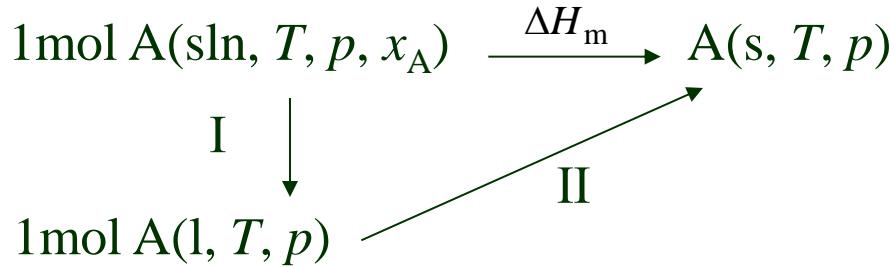
$$RTd\ln x_A = -(S_{m,A}^s - S_A^{sln})dT$$

$$RTd\ln x_A = -\Delta S_m dT$$

$$RTd\ln x_A = -\frac{\Delta H_m}{T} dT \quad (\text{等 } T, p, W' = 0)$$

$$d\ln x_A = -\frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$$

$$d \ln x_A = -\frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$$



$$\Delta H_m = \Delta H_I + \Delta H_{II} = \Delta H_{II} = \Delta_l^s H_{m,A}$$

$$\int_{x_A=1}^{x_A} d \ln x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_l^s H_{m,A}}{RT^2} dT$$

若 $\Delta_l^s H_{m,A} = \text{const.}$

$$\ln x_A = \frac{\Delta_l^s H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$\ln x_A = \frac{\Delta_s^s H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

★ 条件：理想或理想稀溶液，冰点时析出

纯固态溶剂， $\Delta_s^l H_{m,A} = \text{const.}$

② 用途： $x_A \rightarrow T_f$

③ 若 $x_B \ll 1$ (理想稀溶液)

$$\begin{aligned} \ln(1-x_B) &= \frac{\Delta_s^s H_{m,A}}{R} \cdot \frac{(T_f - T_f^*)}{T_f^* T_f} \\ -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3} - \dots &= -\frac{\Delta_s^s H_{m,A} \Delta T_f}{R T_f^* T_f} \end{aligned}$$

$$x_B = \frac{\Delta_1^s H_{m,A} \Delta T_f}{R(T_f^*)^2} \quad (\because x_B \ll 1)$$

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_1^s H_{m,A}} x_B = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_1^s H_{m,A}} \frac{n_B}{n_A} \quad (\because x_B \ll 1) \\ &= \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_1^s H_{m,A}} \frac{n_B}{n_A w_A} \end{aligned}$$

$$\Delta T_f = K_f m_B$$

$$\Delta T_f = K_f m_B$$

$$① \quad K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_s^1 H_{m,A}} \quad \text{freezing point depression const.}$$

溶剂性质，可查手册

如：水 $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

苯 $K_f = 5.10 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

② 条件：稀溶液

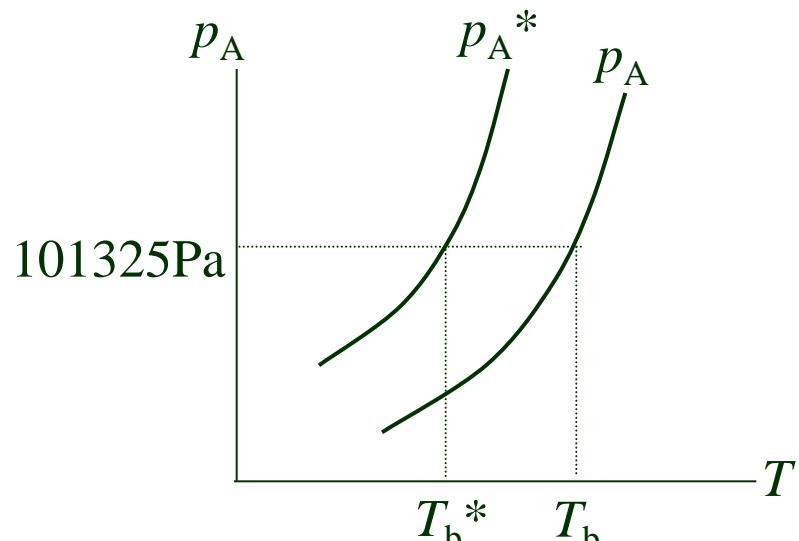
3. 沸点升高：

对非挥发性溶质的溶液：

$$p_A < p_A^*$$

$$\therefore T_b > T_b^*$$

定义 $\Delta T_b = T_b - T_b^*$



沸点时：



$$\ln x_A = \frac{\Delta_1^g H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$$

- ① 条件：非挥发性溶质的理想溶液或理想稀溶液， $\Delta_1^g H_{m,A} \approx \text{const.}$
- ② 用途： $x_A \rightarrow T_b$

③ 当溶液很稀时

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

其中 $K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_l^g H_{m,A}}$ boiling point elevation const.

溶剂性质，可查手册

如：水 $K_b = 0.52 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

苯 $K_b = 2.60 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. 渗透压 (Osmotic pressure):

渗透现象和渗透平衡:

渗透现象:

热力学原因:

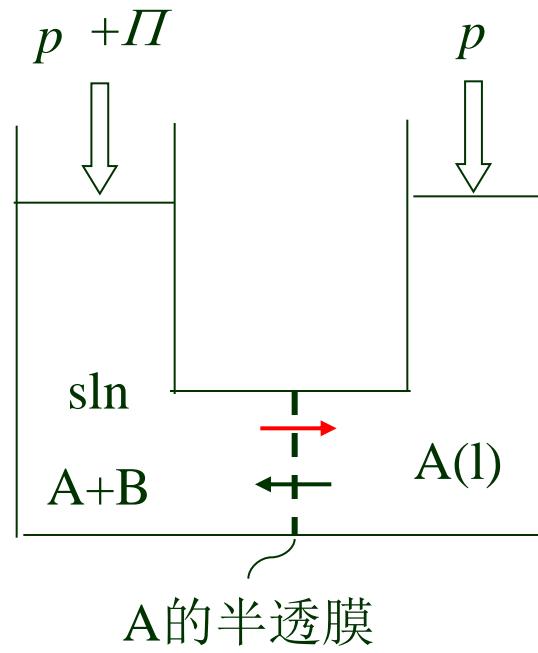
$$\mu_A(sln) < \mu_A(l)$$

渗透平衡:



Π : Osmotic pressure

此时由 Π 所引起的溶液中 μ_A 升高恰好补偿了由于浓度降低所引起的 μ_A 降低。



定量处理：

$$\mu_A(s \ln T, p + \Pi, x_A) = \mu_A^*(1, T, p)$$

对理想溶液或理想稀溶液，则

$$\mu_A^\ominus + RT \ln x_A + \int_{p^\ominus}^{p+\Pi} V_{m,A} dp = \mu_A^\ominus + \int_p^p V_{m,A} dp$$

$$\int_p^{p^\ominus} V_{m,A} dp + \int_{p^\ominus}^{p+\Pi} V_{m,A} dp = -RT \ln x_A$$

$$\int_p^{p+\Pi} V_{m,A} dp = -RT \ln x_A$$

$$V_{m,A}\Pi = -RT \ln x_A$$

① 条件：理想溶液或理想稀溶液

② 用途： $x_A \rightarrow \Pi$

$$V_{m,A}\Pi = -RT \ln x_A$$

③ 若 $x_B \ll 1$ (理想稀溶液)

$$V_{m,A}\Pi = RTx_B \quad (x_B \ll 1)$$

$$= RT \frac{n_B}{n_A} \quad (x_B \ll 1)$$

$$n_A V_{m,A}\Pi = n_B RT$$

$$V\Pi = n_B RT \quad (x_B \ll 1)$$

$$\Pi = c_B RT$$

依数性的应用：广泛

例如： ① 反渗透法：溶液提浓
制取淡水

② 测相对分子质量
relative molecular mass
(molecular weight)

表观相对分子质量

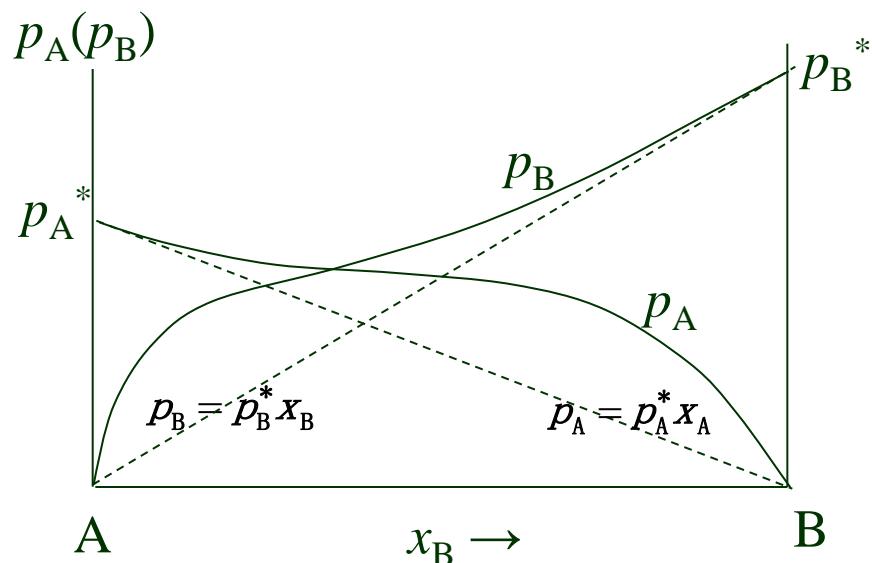
③ 测物质纯度：

§ 5—7 非理想溶液 (Non-ideal solution)

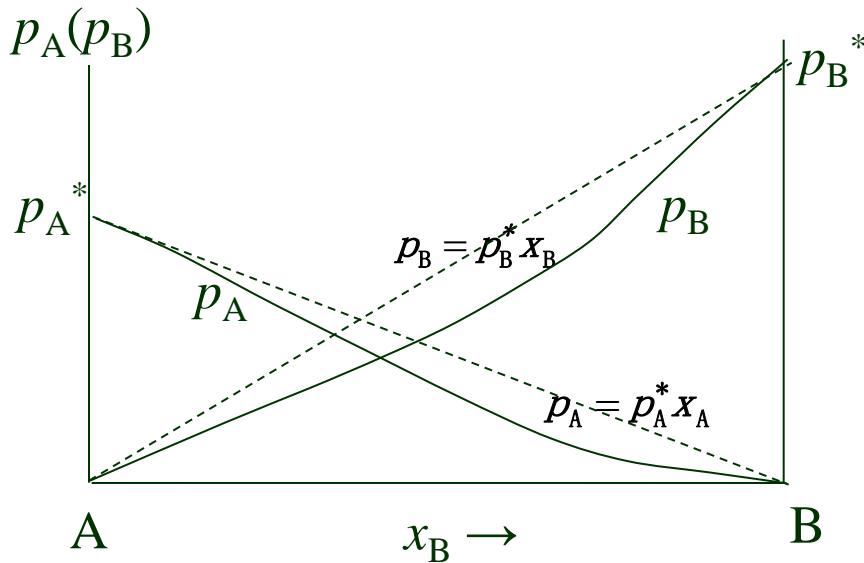
一、活度和活度系数 (Activity and activity coefficient)

1. 实际溶液对理想溶液的偏差

$$\left. \begin{array}{l} p_A > p_A^* x_A \\ p_B > p_B^* x_B \end{array} \right\} \text{正偏差}$$



$$\left. \begin{array}{l} p_A < p_A^* x_A \\ p_B < p_B^* x_B \end{array} \right\} \text{负偏差}$$



- 产生偏差的原因: $f_{A-B} \neq f_{A-A}$, $f_{A-B} \neq f_{B-B}$
- 至今尚未研究出非理想溶液的统一规律

2. 活度和活度系数的概念：

Lewis提出：对实际溶液进行修正

$$\begin{aligned} p_A &= \gamma_A p_A^* x_A = p_A^* a_A \\ p_B &= \gamma_B p_B^* x_B = p_B^* a_B \end{aligned}$$

其中 a_A, a_B : A和B的活度

γ_A, γ_B : A和B的活度系数

(1) 活度的意义：

$$\left. \begin{aligned} a_A &= \gamma_A x_A \\ a_B &= \gamma_B x_B \end{aligned} \right\} \text{校正浓度 L. relative fugacity}$$

(2) γ 的意义：代表对Raoult定律的偏差情况

- 例 γ_B
- * $\gamma_B > 1$: 正偏差，且 $\gamma_B \uparrow$ 正偏差↑
 - * $\gamma_B < 1$: 负偏差，且 $\gamma_B \downarrow$ 负偏差↑
 - * $\gamma_B = 1$: B服从Raoult定律

$|\gamma_B - 1|$ 是B不理想程度的标志

$$\gamma_B = \gamma_B(T, p, x_B, x_C, \dots)$$

设法求 γ_B 是溶液化学的重要任务之一

(3) 对理想溶液：

$$\gamma_A = 1 \quad a_A = x_A$$

$$\gamma_B = 1 \quad a_B = x_B$$

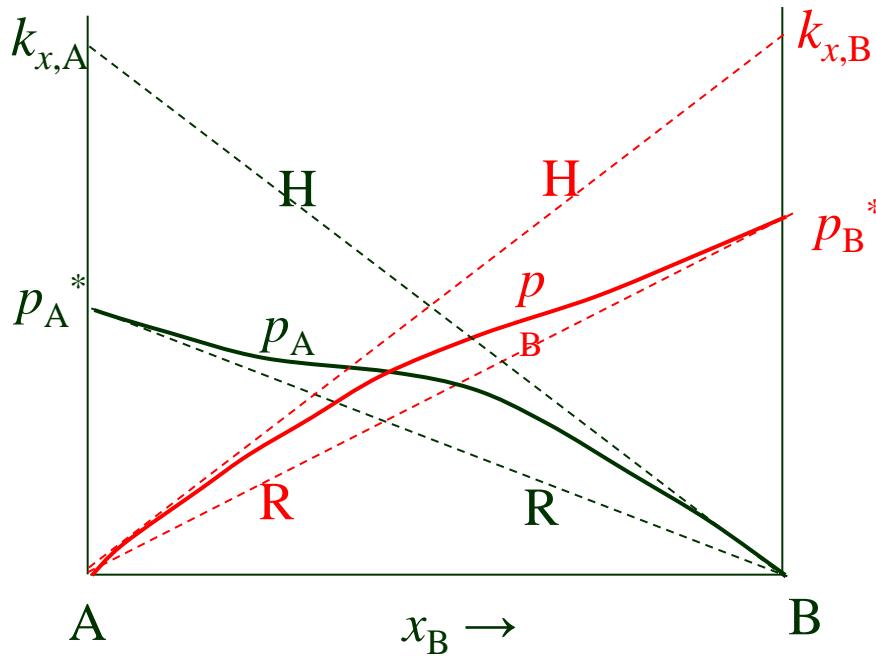
对非理想溶液： $\gamma \neq 1$

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A = 1 \quad \text{or} \quad \lim_{x_A \rightarrow 1} a_A = x_A$$

$$\lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_B = 1 \quad \text{or} \quad \lim_{x_B \rightarrow 1} a_B = x_B$$

3. 对实际溶液的其他修正方法：

- 上述思考方法具有普遍意义：以理想溶液为基础修正实际溶液
- 上述方法的缺点：任何一个溶液(不论浓度如何)，至少应求一个活度系数
- 解决办法：以理想稀溶液为基础修正实际溶液
 - 即 A——参考Raoult定律
 - B——参考Henry定律



① 对稀溶液：不必求 γ ($\gamma_A = 1$, $\gamma_B = 1$)

② 在中间浓度范围内：

$$A: \quad p_A = \gamma_A p_A^* x_A = p_A^* a_A$$

$a_A = \gamma_A x_A$, 校正浓度; γ_A 代表 A 对 Raoult 定律的偏差

$$B: \quad p_B = \gamma_B k_x x_B = k_x a_B$$

$$a_B = \gamma_B x_B \text{ 校正浓度}$$

γ_B 代表 B 对 Henry 定律 $p_B = k_x x_B$ 的偏差

$$p_B = k_m \gamma_B \frac{m_B}{m^\ominus} = k_m a_B$$

$$a_B = \gamma_B \frac{m_B}{m^\ominus} \quad \text{校正浓度}$$

γ_B 代表 B 对 Henry 定律 $p_B = k_m \frac{m_B}{m^\ominus}$ 的偏差

$$p_B = k_c \gamma_B \frac{c_B}{c^\ominus} = k_c a_B$$

$$a_B = \gamma_B \frac{c_B}{c^\ominus} \quad \text{校正浓度}$$

γ_B 代表 B 对 Henry 定律 $p_B = k_c \frac{c_B}{c^\ominus}$ 的偏差

二、非理想溶液的化学势

1. 溶剂:

以Raoult定律为基础, $p_A = \gamma_A p_A^* x_A = p_A^* a_A$

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$$

参考态: $\lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A = 1$

标准状态: 纯A(l, T, p $^\ominus$),

$$\gamma_A^\ominus = 1 \quad a_A^\ominus = 1$$

2. 溶质：

以Henry定律为基础，

$$(1) \quad P_B = \gamma_B k_x x_B = k_x a_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

参考态： $\lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$

标准状态： T, p, $x_B=1$ 的假想液体；

$$\gamma_B^\ominus = 1 \quad a_B^\ominus = 1$$

$$(2) \quad p_B = k_m \gamma_B \frac{m_B}{m^\ominus} = k_m a_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

参考态: $\lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$

标准状态: $T, p^\ominus, m=1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的假想溶液;

$$\gamma_B^\ominus = 1 \quad a_B^\ominus = 1$$

$$(3) \quad p_B = k_c \gamma_B \frac{c_B}{c^\ominus} = k_c a_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

参考态: $\lim_{c_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$

标准状态: $T, p^\ominus, c_B=1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的假想溶液;

$$\gamma_B^\ominus = 1 \quad a_B^\ominus = 1$$

三、关于化学势、标准状态和活度的总结

1. 关于化学势：

若以R定律为基础： $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$

若以H定律为基础： $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$

气体($a_B = f_B / p^\ominus$): $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$

∴ 对任意物质B:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

其中：

$$\mu_B^\ominus = f(T)$$

$$RT \ln a_B = f(T, p, \text{组成})$$

2. 溶液标准状态的四种习惯选择方法

标准状态	处理基础	备注
T, p^\ominus 下纯液体	$p_A = p_A^* x_A$	规定I
T, p^\ominus 下 $x_B=1$ 仍服从H定律	$p_B = k_x x_B$	规定II
T, p^\ominus 下 $m_B=m^\ominus$ 仍服从H定律	$p_B = k_m \frac{m_B}{m^\ominus}$	规定III
T, p^\ominus 下 $c_B=c^\ominus$ 仍服从H定律	$p_B = k_c \frac{c_B}{c^\ominus}$	规定IV

- 标准状态可任意选择
 - 实际上是人为处理问题的四种不同方法
3. 对确定状态的溶液： μ_A 和 μ_B 及 p_A 和 p_B 均唯一确定； 而 a_A 、 a_B 、 γ_A 和 γ_B 与标准状态的选择有关
4. a_A 、 a_B 、 γ_A 和 γ_B 均无量纲， 当标准状态选定之后， 它们取决于 T ， p 及各物质的浓度

5. 特定状态下的活度和活度系数：

(1) 标准状态: $\gamma_A^\ominus = 1$ $a_A^\ominus = 1$

$$\gamma_B^\ominus = 1 \quad a_B^\ominus = 1$$

(2) 在理想溶液中:

$$\gamma_A = 1 \quad a_A = x_A$$

$$\gamma_B = 1 \quad a_B = x_B$$

(3) 在理想稀溶液中:

$$\gamma_A = 1 \quad a_A = x_A$$

$$\gamma_B = 1 \quad a_B = x_B$$

$$a_B = \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$$a_B = \frac{c_B}{c^\ominus}$$

标准状态?

四、活度(活度系数)的测定与计算

➤ $\gamma_B = f(T, p, \text{组成})$

主要靠实验测定

1. 蒸气压法:

由 $p_A = p_A^* a_A$ $p_B = k a_B$
(k 为Henry const.)

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad a_B = \frac{p_B}{k}$$

- p_A 、 p_A^* 、 p_B 和 k 均由蒸气压测定而得
- 此法只适用于求溶剂和挥发性溶质的活度

2. 依数性法：

对理想溶液

$$\ln x_A = \frac{\Delta_l^s H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$V_{m,A}\Pi = -RT \ln x_A$$

对非理想溶液

$$\ln a_A = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$\ln a_A = \frac{-V_{m,A}\Pi}{RT}$$

➤ 此法只适用于测定**溶剂**活度

3. Gibbs-Duhem公式法

- 若溶质不挥发，以上两法不可用。可由 a_A 计算 a_B 在等T, p下， Gibbs-Duhem公式

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

$$x_A RT d\ln a_A + x_B RT d\ln a_B = 0$$

$$x_A d\ln a_A + x_B d\ln a_B = 0$$

此式对A、B的标准状态无限制

$$x_A d\ln \alpha_A + x_B d\ln \alpha_B = 0$$

若A按规定I而B按规定II选标准状态，则

$$x_A d\ln (\gamma_A x_A) + x_B d\ln (\gamma_B x_B) = 0$$

$$x_A d\ln \gamma_A + x_B d\ln \gamma_B + x_A d\ln x_A + x_B d\ln x_B = 0$$

$$x_A d\ln \gamma_A + x_B d\ln \gamma_B = 0$$

➤ 欲用此式由 γ_A 求 γ_B ，应先解微分方程

六、超额热力学函数 (Excess functions)

- 整个溶液的不理想程度如何表示
- 定义

$$V_m^E = \Delta_{\text{mix}} V_m - \Delta_{\text{mix}} V_m^{\text{id}}$$
 摩尔超额体积

$$H_m^E = \Delta_{\text{mix}} H_m - \Delta_{\text{mix}} H_m^{\text{id}}$$
 摩尔超额焓

$$S_m^E = \Delta_{\text{mix}} S_m - \Delta_{\text{mix}} S_m^{\text{id}}$$
 摩尔超额熵

$$G_m^E = \Delta_{\text{mix}} G_m - \Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{id}}$$
 摩尔超额Gibbs函数

➤ 超额函数与 γ_A 和 γ_B 有关：

$$\begin{aligned}\text{例如: } G_m^E &= RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \\ &\quad - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &= RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)\end{aligned}$$

§ 5—8 分配定律 (Distribution Law)

自学要求： (1) 分配定律

(2) 分配系数

(3) 用途：萃取 (extract)