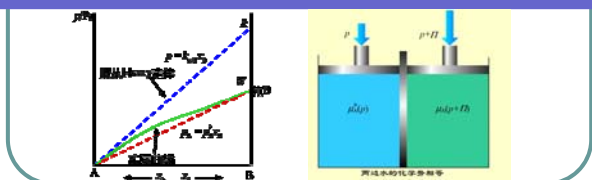


第四章 多组分体系热力学及其在溶液中的应用



苏州大学

Edited by SunRu 2021.10.25 14:05

第四章 多组分体系热力学(contents)

- 4.1 引言
- 4.2 多组分系统的组成
- 4.3 偏摩尔量
- 4.4 化学势
- 4.5 气体混合物中各组分的化学势
- 4.6 稀溶液中的两个经验定律
- 4.7 理想液态混合物
- 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势
- 4.9 稀溶液的依数性
- 4.11 活度和活度因子
- 4.13 分配定律

SudaSR

2

4.1 引言 P204

广义定义：两种或两种以上物质彼此以分子或离子状态均匀混合所形成的体系称为**溶液**。

溶液的分类：

根据物态：**气态溶液**、**固态溶液**和**液态溶液**。

根据溶质的导电性：**电解质溶液**和**非电解质溶液**。

狭义定义：液态溶液 { 溶剂 (solvent): 下标 A, 1
溶质 (solute): 下标 B, 2

多组分均匀体系中，溶剂和溶质不加区分，各组分均可选用相同的标准态，使用相同的经验定律，这种体系称为**混合物**，也可分为气态混合物、液态混合物和固态混合物。

SudaSR

3

4.2 多组分系统的组成表示法P205

一、质量浓度 ρ_B (mass concentration)

$$\rho_B = \frac{W_B}{V} \quad \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad (4.1)$$

二、质量分数 w_B (mass fraction)

$$w_B = \frac{W_B}{W_{\text{总}}} \quad (4.2) \quad \text{无量纲的纯数}$$

三、物质的量浓度 c_B

$$(4.3) \quad \text{单位: } \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{mol dm}^{-3}$$

SudaSR

4

四、物质的量分数 x_B (液) 或 y_B (气) (mole fraction)

$$(4.3) \quad \text{无量纲的纯数}$$

五、质量摩尔浓度 m_B (molality)

表达式: (4.3) 单位:

即每 kg 溶剂中所含溶质 B 的物质的量。

优点: 可用准确的称重法配制溶液。

SudaSR

5

4.3 偏摩尔量 P207 why?

乙醇的质量百分浓度	乙醇体积 (cm^3)	水体积 (cm^3)	混合前的体积相加值 (cm^3)	混合后的体积实验值 (cm^3)	ΔV (cm^3)
20	25.34	80.32	105.66	103.24	2.42
40	50.68	60.24	110.92	106.93	3.99
60	76.02	40.16	116.18	112.22	3.96
80	101.36	20.08	121.44	118.56	2.88

SudaSR

6

4.3 偏摩尔量 P207

一、定义

$$Z = f(T, p, n_1, n_2 \dots)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_C} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_C} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_C(C \neq 1)} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_C(C \neq k)} dn_k$$

$$\text{等温等压下 } dZ = \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} dn_B \quad (4.7)$$

SudaSR

7

$$\text{等温等压下 } dZ = \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} dn_B$$

$$\text{偏摩尔量:} \quad (4.8)$$

$$\therefore dZ = \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} dn_B = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \dots + Z_k dn_k$$

$$(4.9)$$

Z 为任一_____性质的状态函数

SudaSR

8

常见的偏摩尔量定义式有:

$$\begin{aligned} V_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} & U_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \\ H_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} & S_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \\ A_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} & G_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Z_B 代表偏摩尔量 $Z_{m,B}^*$ 代表纯物质的摩尔量

SudaSR

$$Z_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)}$$

则 $dZ =$

物理意义: (1) 大量的体系
(2) 有限量的体系

SudaSR

10

二、偏摩尔量的加合公式

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \dots + Z_k dn_k = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B$$

在保持偏摩尔量不变的情况下, 对上式积分

$$\begin{aligned} Z &= Z_1 \int_0^{n_1} dn_1 + Z_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \dots + Z_k \int_0^{n_k} dn_k \\ &= n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \dots + n_k Z_k \end{aligned}$$

$$(4.11)$$

SudaSR

偏摩尔量的加和公式

$$\begin{aligned} V &= \sum_B n_B V_B & V_B &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \\ U &= \sum_B n_B U_B & U_B &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \\ H &= \sum_B n_B H_B & H_B &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \\ S &= \sum_B n_B S_B & S_B &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \\ A &= \sum_B n_B A_B & A_B &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \\ G &= \sum_B n_B G_B & G_B &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)} \end{aligned} \quad (4.12)$$

SudaSR

三、偏摩尔量的求法*

说明:

(1) Z_B 为强度性质的状态函数, 其数值只与 T 、 p 、浓度有关, 与总量无关。因此_____

(2) 纯物质: Z_B 即为摩尔数量

(3) 偏摩尔量是一个计算用的数量, 其值可为_____。

(4) 多组分体系中的热力学公式:

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

SudaSR

13

三、Gibbs-Duhem公式 ——系统中偏摩尔量之间的关系

根据加和公式 $Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$

对 Z 进行微分

$$dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + \cdots + n_k dZ_k + Z_k dn_k \quad (1)$$

在等温、等压下某均相系统任一容量性质的全微分为

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k \quad (2)$$

(1),(2)两式相比, 得:

$$n_1 dZ_1 + n_2 dZ_2 + \cdots + n_k dZ_k = 0$$

(4.13)

(4.14)

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。

SudaSR

4.4 化学势 P214

一. 定义:

(4.19) 则 $G = f(T, p, n_B)$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (4.18)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (4.21)$$

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

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

多组分体系热力学基本公式

适用条件:

SudaSR

15



(4.20)

说明:

(1) μ_B 是一个强度性质的状态函数, 其值决定于 T 、 p 、组成。

(2) 纯物质: $\mu = G_m$

(3) μ_B 的大小变化可作为过程 (尤其是化学变化和相变化过程) 的判据。

SudaSR

16

二. 化学势判据

$$\begin{cases} (dG)_{T,p,W_f=0} < 0 & \sum_B \mu_B dn_B < 0 & \text{自发正向进行} \\ (dG)_{T,p,W_f=0} = 0 & \sum_B \mu_B dn_B = 0 & \text{达平衡} \\ (dG)_{T,p,W_f=0} > 0 & \sum_B \mu_B dn_B > 0 & \text{不可正向进行} \end{cases}$$

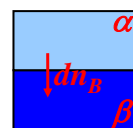
SudaSR

17

(1) 相变化

$$dn_B: \alpha \rightarrow \beta \quad \text{则} \quad dn_B^\beta = -dn_B^\alpha > 0$$

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B = \mu_B^\beta dn_B^\beta + \mu_B^\alpha dn_B^\alpha$$



(4.22)

$$\Rightarrow \mu_B^\beta - \mu_B^\alpha < 0 \quad \text{即} \quad \mu_B^\beta < \mu_B^\alpha$$

B的迁移方向:

相平衡时:

(4.23)

SudaSR

18

(2) 化学变化 $T, p \quad dD + eE \rightarrow fF + gG$

$$dG = \mu_F dn_F + \mu_G dn_G - \mu_D dn_D - \mu_E dn_E$$

$$= (f\mu_F + g\mu_G - d\mu_D - e\mu_E) d\xi$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \sum_B \nu_B \mu_B < 0 & \text{自发} \\ \sum_B \nu_B \mu_B = 0 & \text{达平衡} \\ \sum_B \nu_B \mu_B > 0 & \text{不能进行} \end{cases}$$

三. 化学势与 T, p 关系

$$(1) \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_C} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \right]_{p, n_C}$$

(4.25)

$$(2) \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_C} = V_B \Rightarrow \int d\mu_B = \int V_B dp$$

(4.24)

记住喽!

四、偏摩尔量与化学势的异同

相同: 都是强度性质的状态函数, 偏微商, 都是加入 1mol 物质引起体系热力学性质的改变。

相异:

● 偏摩尔量: $Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)}$ 只有_____的意义

● 化学势: 具有_____的意义



联系: G_B 就是化学势, 对于纯物质就是摩尔自由能。

练习

$$\begin{array}{llll} 1. \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} & 2. \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} & 3. \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} & 4. \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C} \\ 5. \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} & 6. \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C} & 7. \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C} & 8. \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \\ 9. \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C} & 10. \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} & 11. \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C} & 12. \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C} \end{array}$$

以上为偏摩尔量的是:

为化学势的有:



4.5 气体混合物中各组分的化学势 P218

一、理想气体及其混合物的化学势

1. 单组分理想气体

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \left. \begin{array}{l} \mu = G_m \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$$

$$\Rightarrow d\mu = V_m dp = \frac{RT}{p} dp \Rightarrow \int_{\mu^\theta}^{\mu} d\mu = \int_{p^\theta}^p \frac{RT}{p} dp$$

单组分理想气体

$$\mu(T, p) = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} \quad (4.28)$$

标准态化学势
标准态: _____.

思考: ig. 等温过程 $p_1 \rightarrow p_2$, 求 ΔG ?

Notice: $\Delta\mu$ 与体系的 _____
(因为 μ 是强度性质的状态函数)。

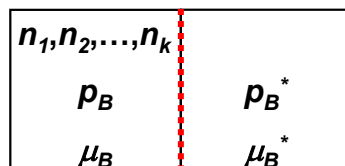
SudaSR

25

2. 理想气体混合物P218

状态方程 $pV = n_{\text{总}}RT = \sum_B n_B RT$ (4.29)

道尔顿分压定律 $p_{\text{总}} = \sum_B p_B = \frac{\sum_B n_B RT}{V}$
或 (4.30)



半透膜

平衡时:

SudaSR

26

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p) &= \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} \\ &= \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{p x_B}{p^\theta} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{理想气体混合物的} \\ \text{热力学定义} \end{array} \right. \quad (4.31)$$

(4.32)

$\mu_B^\theta(T)$ — 标准态 ($T, p_B = p^\theta$ 时的纯 B) 化学势
 $\mu_B^*(T, p)$

SudaSR

27

二、非理想气体混合物的化学势p219

1. 单组分非理想气体

$$\mu(T, p) = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{f}{p^\theta} \quad (4.36)$$

f --- 逸度 (fugacity, 校正压力)
 γ --- 逸度因子 (fugacity coefficient), 为无量纲的纯数

$\mu^\theta(T)$ — 标准态 (T, p^θ 时的 ig.) 化学势

SudaSR

28

2. 非理想气体混合物

$$\mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\theta} \quad (4.37) \quad \text{假想态}$$

$\mu_B^\theta(T)$ — 标准态 ($T, p_B = p^\theta, \gamma = 1$ 时的纯 B) 化学势

路易斯—兰道尔规则P224:

$$f_B = f_B^\bullet x_B$$

f_B^\bullet — 同温度时, 纯 B 在 $p_B = p_{\text{总}}$ 时的逸度

$$f_B = \gamma_B^\bullet p_B$$

γ_B^\bullet — 同温度时, 纯 B 在 $p_B = p_{\text{总}}$ 时的逸度因子

SudaSR

29

3. 逸度因子的求法P221

(1) 图解法

令 $\alpha = V_m^{id} - V_m^{re} = \frac{RT}{p} - V_m^{re}$ 或 $V_m^{re} = \frac{RT}{p} - \alpha$
气体的实际体积
气体的实际压力

$$\left. \begin{aligned} d\mu &= V_m^{re} dp \\ \mu &= \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{f}{p^\theta} \end{aligned} \right\} \Rightarrow RT d \ln f = \left[\frac{RT}{p} - \alpha \right] dp$$

若压力极低, 则 $f^* \approx p^*$

(4.38)

SudaSR

α 对 p 作图, 由曲线下的积分面积求得

30

(2) 对比状态法

压缩因子: 为了定量描述实际气体与理想气体的 p - V - T 行为的偏离程度

P41

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV_m}{RT}$$

对于 $ig.$, $Z = 1$ 。

对于 $rg.$, 若 $Z > 1$, 则表示同温同压条件下实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积, 也就是说, 实际气体比理想气体难于压缩。

若 $Z < 1$, 则情况正好相反。

SudaSR

31

(2) 对比状态法

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V_m^{re} = \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{pV_m^{re}}{RT} \right) = \frac{RT}{p} (1 - Z) \quad (4.39)$$

$$\text{而 } RT \ln f = RT \ln p - \int_{0Pa}^p \alpha dp \quad (4.38)$$

$$\therefore \ln \gamma = \ln \frac{f}{p} = \int_{0Pa}^p \frac{Z-1}{p} dp$$

又 $\pi = \frac{p}{p_c}$, 以 π 取代上式中的 p , 则

$$\ln \gamma = \ln \frac{f}{p} = \int_{0Pa}^p \frac{Z-1}{\pi} d\pi \quad (4.40)$$

SudaSR

32

$$\ln \gamma = \ln \frac{f}{p} = \int_{0Pa}^p \frac{Z-1}{\pi} d\pi \quad (4.40)$$

实际气体的压缩因子图 (Z - π 图) $\Rightarrow \frac{Z-1}{\pi}$
(P54-55)

$\frac{Z-1}{\pi} \sim \pi$ 作图, 由曲线下面积求得 $\int_{0Pa}^p \frac{Z-1}{\pi} d\pi \Rightarrow \frac{f}{p}$

$\frac{f}{p} \sim \pi$ 作图 \Rightarrow 图4.3 (P223) \rightarrow 牛顿 (Newton) 图

SudaSR

33

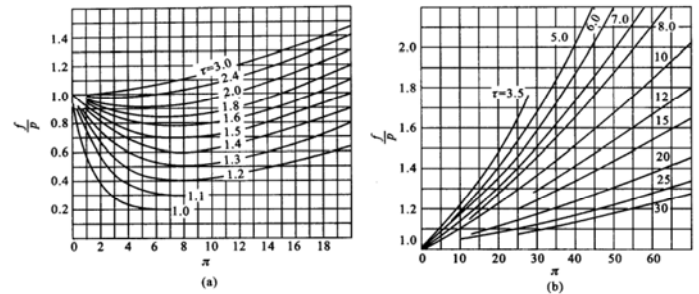


图4.3 逸度因子和对比压力、对比温度的关系图

SudaSR

34

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m \Rightarrow d\mu = V_m dp$$

$$\mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\theta} \begin{cases} \text{单组分 } ig. & f_B = p \\ \text{混合 } ig. & f_B = p_B \\ \text{单组分 } rg. & f_B = f \\ \text{混合 } rg. & f_B = f_B \end{cases}$$

$\mu^\theta(T)$ — 标准态 (T , p^θ 时的 $ig.$) 化学势

SudaSR

35

3. 逸度因子的求法

$$(3) \text{ 近似法 } RT \ln f = RT \ln p - \int_{0Pa}^p \alpha dp \quad (4.38)$$

p 不大时, α 为常数

$$\Rightarrow \ln \frac{f}{p} = -\frac{\alpha p}{RT} \quad \text{或} \quad \frac{f}{p} = \exp \left(-\frac{\alpha p}{RT} \right)$$

将指数项展开, 略去高次项, 得

$$\frac{f}{p} = 1 - \frac{\alpha p}{RT} = 1 - \frac{p}{RT} \left[\frac{RT}{p} - V_m^{re} \right] = \frac{pV_m^{re}}{RT} = \left(\frac{p}{V_m^{re}} \right) = \frac{p}{p^{id}}$$

$$\Rightarrow f = \frac{p^2}{p^{id}} \quad p^{id} \text{ — 为以 } V_{m, \text{实测}} \text{ 按 } ig. \text{ 状态方程计算所得的压力。} \quad (4.41)$$

SudaSR

36

(4)解析法 $\mu = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{f}{p^\theta}$

$$d\mu = RT d \ln f = V_m dp$$

$$\Rightarrow RT \int_{f^*}^f d \ln f = \int_{p^*}^p V_m dp$$

[例1] 如实际气体NH₃的状态方程式为 $p(V_m - b) = RT$,
NH₃的 $b = 0.037 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算298K,
1013.3kPa时NH₃的 f 及 γ

SudaSR

[例] 2mol H₂由20p^o, 300K进行等温膨胀, 终态压力为p^o. 已知 $f_2/f_1 = 0.05058$, 则
 $\Delta\mu =$ _____.

SudaSR

38

三、纯液体、纯固体的化学势

例题3 (请用四种方法解题)

1mol过冷水在压力为101.325kPa, 温度为-3°C时变为冰, 求此过程的 ΔG 。已知: -3°C时,

$$p_{\text{水}}^* = 489 \text{ Pa}, \quad p_{\text{冰}}^* = 475 \text{ Pa},$$

$$C_{p,m}(\text{水}) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}(\text{冰}) = 37.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\theta(273 \text{ K}) = 5858 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

SudaSR

39

SudaSR

40

讨论

- 比较各解法, 以解法1最为简洁且概念清楚。
- 各物质绝对值不必知道 (实际上也不知道)
- 在各解法中, 均忽略了外压对蒸气压的影响。
- 由于采用不同的原始数据, 故各解法的结果略有差异。

SudaSR

41

4.6 稀溶液中的两个经验定律 P224

一、Raoult定律 (Raoult's Law) 1887年

1. 内容: 定温下, 在稀溶液中, _____ 等于纯溶剂蒸气压乘以溶液中溶剂的 _____

(4.44)

2. 二组分体系

(4.45) 蒸汽压下降
——稀溶液依数性

SudaSR

42

3. 说明:

- (1) 定性解释
- (2) 如果某种溶剂在溶液中有_____存在, 在计算溶剂的摩尔分数时, 应该用其_____的相对分子质量。
- (3) 适用范围: 非挥发性溶质的稀溶液⇒双液系, 对挥发性溶质也适用。

二、Henry定律 (Henry's Law) 1803年

1. 内容: 在一定温度和平衡状态下, 稀溶液中_____的平衡分压与该溶质在溶液中的浓度成正比。
(4.46-4.48)

◆ $k_{x,B}$ (Pa), $k_{m,B}$ (kg·mol⁻¹·Pa), $k_{c,B}$ (m³·mol⁻¹·Pa) 均为Henry常数, _____, 其数值决定于T、p及溶质、溶剂的性质。

稀溶液: $k_{x,B} = \frac{k_{m,B}}{M_A} = \frac{k_{c,B} \rho_A}{M_A}$

2. 适用范围:

3. 说明:

- (1) p_B 为B的平衡分压而非液面上 $p_{总}$
- (2) 溶质和溶剂不发生作用, 即溶质在气相和在溶液中的_____。
- (3) 可通过_____使溶液更稀更符合亨利定律。

三、两定律间的关系

		Raoult定律	Henry定律
联系		理想液态混合物中, 两定律一致	
区别	研究对象		
	比例系数	p_A^* (具明确物理意义)	k 为实验值 (无明确物理意义)

4.7 理想液态混合物 P226

一、定义

1. 宏观: 任一组分在全部浓度范围内都符合Raoult定律的溶液

微观 (分子模型): 各组分混合成溶液时没有热效应和体积的变化

2. 可近似看作理想液态混合物的有:

立体异构体混合物 (光学异构, 几何异构, 构象异构), 同位素化合物的混合物、紧邻同系物的混合物

3. 引入is. (Idea Solution) 的原因

- (1) is.所服从的规律较简单
- (2) 许多溶液在一定的浓度区间的某些性质表现得很象is.
- (3) 将从is.中所得到的公式作一些修正, 就能用之于实际溶液.

二、各组分的化学势

$$= \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} \quad (4.49)$$

(4.50)

(4.52)

式中 $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T, p^\theta) + \int_{p^\theta}^p \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T dp$

$$\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T, p^\theta) + \int_{p^\theta}^p \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.53)$$

p 与 p^θ 相差不大时, 则 $\mu_B^*(T, p) \approx \mu_B^*(T, p^\theta) \approx \mu_B^\theta(T)$

——标准态 () 化学势

$$\therefore \mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln x_B \quad (4.54)$$

——is.的热力学定义

三、理想液态混合物的通性 P257

假定:

(1) A分子与B分子的体积相仿, 且混合前后总体积不变。

(2) 分子间的作用能满足

(4.116)

(3)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_{mix} S &= k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} - k \ln 1 - k \ln 1 \\ &= -k \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right] \end{aligned}$$

(4.117)

(4) $H = U + pV \Rightarrow \Delta_{mix} H = \Delta_{mix} U + p \Delta_{mix} V$
 $\Delta_{mix} H = 0 \quad (4.118)$

(5) $A = U - TS \Rightarrow \Delta_{mix} A = \Delta_{mix} U - T \Delta_{mix} S$
 $\Delta_{mix} A = RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (4.119)$

(6) $G = H - TS \Rightarrow \Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T \Delta_{mix} S$
 $\Delta_{mix} G = RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (4.120)$

理想液态混合物的通性

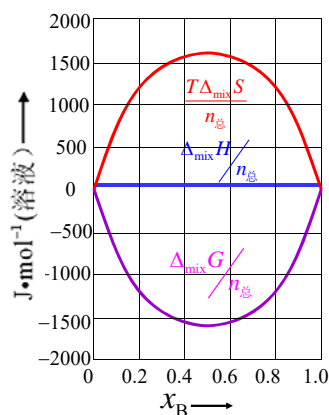


图4.4

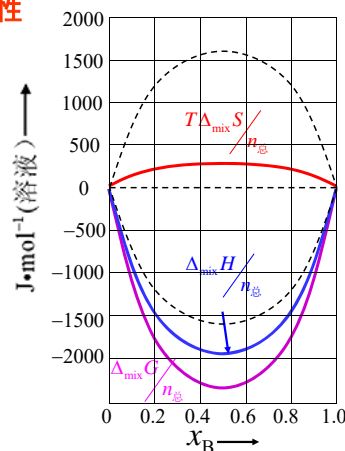


图4.5

(7) 化学势

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



$$\therefore n_A \frac{\partial \ln x_A}{\partial n_A} + n_B \frac{\partial \ln x_B}{\partial n_A} = \frac{n_A}{x_A} \frac{\partial x_A}{\partial n_A} + \frac{n_B}{x_B} \frac{\partial x_B}{\partial n_A}$$

$$\therefore \mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \quad (4.121a)$$

$$\text{同理 } \mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (4.121b)$$

SudaSR

55

(8) Raoult定律与Henry定律没有区别P229-230

$$\mu_B(\text{sln.}) = \mu_B(g)$$

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

$$\Rightarrow \frac{p_B / p^\ominus}{x_B} = \exp \left[\frac{\mu_B^*(T, p) - \mu_B^\ominus(T)}{RT} \right] = k_B$$

$$\text{再令: } k_B p^\ominus = k_{x,B} \quad \text{则 } \frac{p_B}{x_B} = k_B p^\ominus = k_{x,B}$$

$$\therefore x_B = 1 \text{ 时, } k_{x,B} = p_B^* \quad \therefore p_B = p_B^* x_B$$

思考:

如何从各组分的化学势表达式来推导 i s.的通性?

SudaSR

4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势 P231

一、定义

一定 T 、 p 下, 溶剂服从Raoult定律, 溶质服从Henry定律的溶液。

二、各组分的化学势

1、溶剂

(4.59)

$$= \mu_A^\theta(T) + \int_{p^\theta}^p V_{A,m} dp + RT \ln x_A$$

SudaSR

57

$$2、\text{溶质 } \mu_B^{\text{sln}} = \mu_B^g = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$$

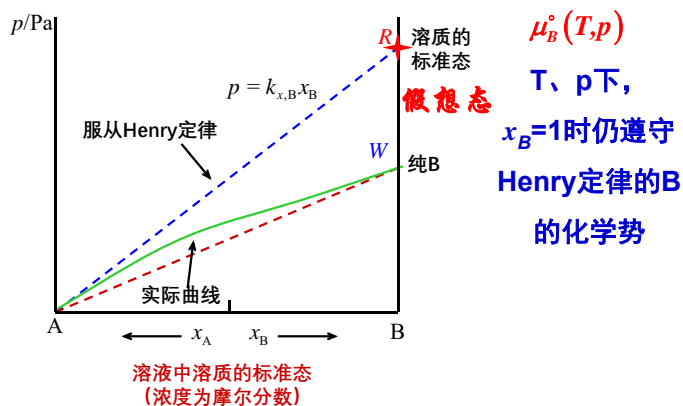
$$(1) \quad p_B = k_{x,B} x_B$$

(4.60)

SudaSR

58

$$\text{溶质的化学势 } \mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln x_B$$



SudaSR

$$(2) \quad p_B = k_{m,B} m_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_{m,B} m_B^\theta}{p^\theta} + RT \ln \frac{m_B}{m^\theta}$$

$$= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\theta} \quad (4.61)$$

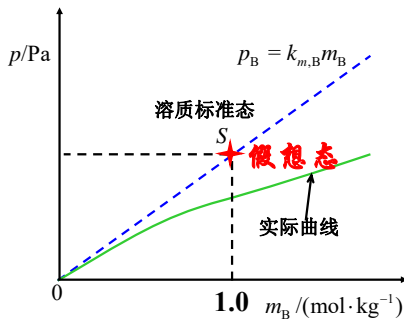
T、p下, $m_B = m^\theta$ 时仍遵守Henry定律的B的化学势

SudaSR

60

溶质的化学势

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



溶液中溶质的标准态
(浓度为质量摩尔浓度)

T、p下，
 $m_B = m^\ominus$ 时仍遵守
Henry 定律的 B 的
化学势

SudaSR

$$(3) p_B = k_{c,B} c_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_{c,B} c_B}{p^\theta} + RT \ln \frac{c_B}{c^\theta}$$

$$= \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\theta} \quad (4.62)$$

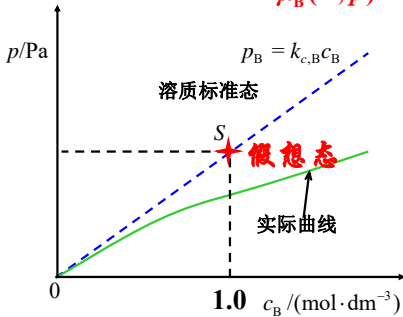
T、p下， $c_B = c^\theta$ 时仍遵守
Henry 定律的 B 的化学势

62

SudaSR

溶质的化学势

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}$$



溶液中溶质的标准态
(浓度为物质的量浓度)

T、p下， $c_B = c^\theta$ 时
仍遵守 Henry 定律
的 B 的化学势

SudaSR

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln x_B$$

$$= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\theta}$$

$$= \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\theta}$$

注意：虽稀溶液中_____的标准态的选择
_____，但在_____下，
相应的_____。

SudaSR

64

【例8】设葡萄糖在人体血液中和尿中的质量摩尔浓度分别为 5.50×10^{-3} 和 $5.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，若将 1 mol 葡萄糖从尿中转移到血液中，肾脏至少需做功多少？

【例9】在 60°C ，把水(A)与有机物(B)混合形成两个液层，一层 (α) 为含 B 质量分数 $w_B = 0.17$ 的水层，另一层 (β) 为含水质量分数 $w_A = 0.045$ 的有机物层。若两液层均可看作稀溶液，求：

(1) 此混合物体系的总压及气相组成

(2) A 与 B 的亨利常数之比

已知 60°C 时， $p_A^* = 19.97 \text{ kPa}$ ， $p_B^* = 40.00 \text{ kPa}$

$M_B = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

SudaSR

三、稀溶液的微观说明 P260

两个假定：

1. A 分子和 B 分子的体积相仿，且混合前后总体积不变。

$$\text{即 } V = V_A + V_B, \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

2. 只有邻近分子有作用能

$$\Delta_{\text{mix}} U = Z N_B W \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} U = n_B \chi$$

$$\therefore U = U_A + U_B + n_B \chi$$

$$3. S = S_A + S_B - R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (4.123)$$

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

SudaSR

$$4. \Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} U + p\Delta_{\text{mix}} V = n_B \chi \quad (4.124)$$

$$H = H_A + H_B + n_B \chi$$

$$5. \Delta_{\text{mix}} A = \Delta_{\text{mix}} U - T\Delta_{\text{mix}} S$$

$$= n_B \chi + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$A = A_A + A_B + n_B \chi + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (4.125)$$

$$6. \Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T\Delta_{\text{mix}} S$$

$$= n_B \chi + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$G = G_A + G_B + n_B \chi + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (4.126)$$

SudaSR

7. 化学势

$$G = G_A + G_B + n_B \chi + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \quad (4.127)$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = \mu_B^*(T, p) + \chi + RT \ln x_B \quad (4.128)$$

$$= \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln x_B \quad (4.129)$$

$\mu_B^*(T, p)$ — 纯B化学势，客观存在

$\mu_B^\circ(T, p)$ — $x_B = 1$ ，且服从亨利定律的假想态

SudaSR

4.9 稀溶液的依数性 P233

依数性质 (colligative properties) :

指定_____后，这些性质只取决于所含_____。

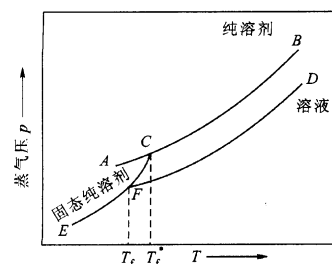
1. 蒸气压下降
2. 凝固点降低
3. 沸点升高
4. 渗透压 Π

SudaSR

69

一、蒸气压下降

二、凝固点降低
(假定溶剂与溶质不形成固溶体，析出纯溶剂固体)



SudaSR

70

二、凝固点降低 (假定溶剂与溶质不形成固溶体，析出纯溶剂固体)

溶液的凝固点 (T_f) : 固体纯溶剂与溶液成平衡时的温度。

$$\Rightarrow -\ln x_A = \frac{\mu_A^*(T, p) - \mu_{A(s)}}{RT}$$

SudaSR

$$\Rightarrow -\ln x_A = \frac{\mu_A^*(T, p) - \mu_{A(s)}}{RT}$$

$$\int_0^{\ln x_A} d \ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(A)}{R} \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{dT}{T^2}$$

SudaSR

$$\int_0^{\ln x_A} d \ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{R} \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{dT}{T^2}$$

(说明: 此式还未进行稀溶液近似处理, 因此对一定浓度的溶液也适用)

稀溶液:

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_m(A)(T_f^* - T_f)}{RT_f^* T_f} \approx \frac{\Delta_{fus} H_m(A) \Delta T_f}{R(T_f^*)^2}$$

$$\text{即 } -\ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f$$

SudaSR

$$\text{即 } -\ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f \quad \ln(1-x) = -x \quad (\text{当 } x \text{ 很小时})$$

$$\text{稀溶液: } -\ln x_A = -\ln(1 - x_B) \approx x_B$$

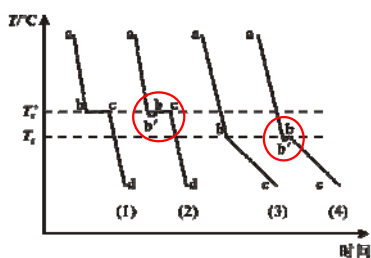
$$\approx \frac{n_B}{n_A} = n_B \frac{M_A}{W_A}$$

(4.65)

K_f —凝固点降低常数, 其值只与溶剂的性质有关, 单位: $K \cdot mol^{-1} \cdot kg$ P235 表4.3

SudaSR

凝固点降低法测 M_B 实验装置



曲线(1)是纯溶剂的理想冷却曲线
曲线(2)是纯溶剂的实验曲线。
曲线(3)是溶液的理想冷却曲线
曲线(4)是溶液的实验曲线。溶液的凝固点是指刚有溶剂固体析出的温度 T_f 。

SudaSR

75

凝固点降低应用实例——冰盐浴

盐	最低共熔点(°C)	组成 $w \times 100$
NaCl	-21.1	23.3
NaBr	-28.0	40.3
NaI	-31.5	39.0
KCl	-30.7	19.7
KBr	-12.6	31.3
KI	-23.0	52.3
$(NH_4)_2SO_4$	-18.3	39.8
$MgSO_4$	-3.9	16.5
Na_2SO_4	-1.1	3.84
KNO_3	-3.0	11.20
$CaCl_2$	-5.5	29.9
$FeCl_3$	-55	33.1
NH_4Cl	-15.4	19.7

SudaSR

76

$$K_f \text{ 的计算方法: } \Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{m,A}} \cdot M_A \cdot m_B = K_f m_B \quad (4.65)$$

$$(1) \text{ 作图法: } \left(\frac{\Delta T_f}{m_B} \right) \sim m_B \text{ 外推求极值, 得 } \left(\frac{\Delta T_f}{m_B} \right)_{m_B \rightarrow 0}$$

(2) 量热法测定 $\Delta_{fus} H_{m,A}$ 代入 K_f 的定义式计算:

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

(3) 从蒸气压与温度的关系求

SudaSR

凝固点降低例题

- 1、冬季建筑施工中, 为了保证施工质量, 常在浇注混凝土时加入盐类, 其主要作用是
- 2、北方人冬天吃冻梨前, 将冻梨放在凉水中浸泡, 过一段时间后冻梨内部解冻了, 但表面结了一层薄冰。试解释原因。



SudaSR

78

三、沸点升高（不挥发性溶质）

蒸发：表面气化现象称为蒸发；

沸腾：表面和内部同时气化的现象；

沸点：液体沸腾过程中的温度。

只有当液体的饱和蒸气压和外界大气的压强相等时，液体的气化才能在表面和内部同时发生，这时的温度即是沸点。

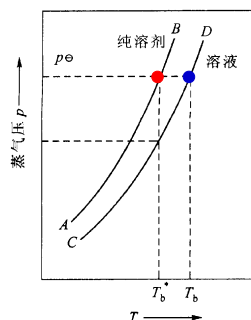


图 4.8 溶液沸点上升示意图

- 当 $p = p^\theta$ 时的温度即为**正常沸点**。

$$\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = \mu_{A(g)}(T, p)$$

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{vap} H_m(A)}{R} \left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} \right)$$

(说明：此式还未进行稀溶液近似处理，因此对一定浓度的溶液也适用)

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap} H_m(A)} \cdot M_A \cdot m_B = K_b \cdot m_B \quad (4.67)$$

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

K_b — **沸点升高常数**，其值只与溶剂的性质有关，单位： $K \cdot mol^{-1} \cdot kg$ P235 表4.3

常见溶剂的 T_b^* , K_b 和 T_f^* , K_f 值

溶剂	$T_b^* / ^\circ C$	$K_b / (K \cdot kg \cdot mol^{-1})$	$T_f^* / ^\circ C$	$K_f / (K \cdot kg \cdot mol^{-1})$
H ₂ O	100	0.512	0.0	1.86
CH ₃ CO ₂ H	118	2.93	17.0	3.90
C ₆ H ₆	80	2.53	5.5	5.10
C ₂ H ₅ OH	78.4	1.22	-117.3	1.99
CCl ₄	76.7	5.03	-22.9	32.0
CH ₃ OCH ₃	34.7	2.02	-116.2	1.8
C ₁₀ H ₈	218	5.80	80.0	6.9

同一溶剂： K_f _____ K_b

K_b 的计算方法：

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap} H_{m,A}} \cdot M_A \cdot m_B = K_b m_B \quad (4.67)$$

(1) 作图法： $\left(\frac{\Delta T_b}{m_B} \right) \sim m_B$ 外推求极值，得 $\left(\frac{\Delta T_b}{m_B} \right)_{m_B \rightarrow 0}$

(2) 量热法测定 $\Delta_{vap} H_{m,A}^*$ 代入 K_f 的定义式计算：

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap} H_{m,A}^*} \cdot M_A$$

(3) 从液态的蒸气压与温度的关系求

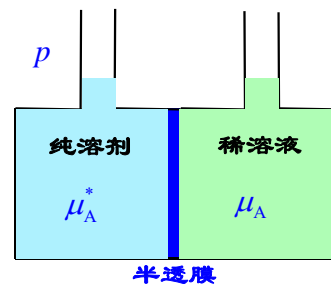
思考：

- 若析出固溶体，则 T_f 是升高？下降？
- 若为挥发性溶质，则 T_b 是升高？下降？

详见微课11及P235-238小字部分！

四、渗透压

- 渗透**：溶剂分子通过半透膜进入到溶液中的过程。
- 渗透原因**：溶剂分子能通过半透膜，而溶质分子不能。
- 条件**：①半透膜 ②膜两侧溶液浓度不等。
- 方向**？



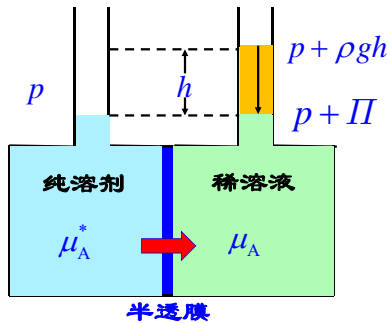
溶剂: (4.68)

溶液: (4.69)

- 方向: 溶剂分子从纯溶剂→溶液, 或是从稀溶液→浓溶液。

额外压力:

(4.70)



85

SudaSR

平衡时:

$$\mu_A = \mu_A' + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \mu_A'}{\partial p} \right)_T dp$$

(4.71)

$$\left. \begin{aligned} \mu_A - \mu_A' &= V_{A,m} \Pi \\ \mu_A - \mu_A' &= RT \ln \frac{p_A^*}{p_A} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Pi V_{A,m} = RT \ln \frac{p_A^*}{p_A} \quad (4.72)$$

86

SudaSR

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

$$\therefore \Pi V_{A,m} \approx RT x_B \approx RT \frac{n_B}{n_A} \quad \ln(1-x) = -x \quad (\text{当 } x \text{ 很小时})$$

$$\therefore \text{稀溶液 } V_{A,m} \approx V_m(A) = \frac{V}{n_A}$$

$$\text{即 } V_{A,m} n_A \approx V$$

(4.73)

— van't Hoff公式

SudaSR

87

渗透作用的应用

一、医学上的意义:

等渗溶液: 渗透压相等的两种溶液。

在医疗实践中, 溶液的等渗以血浆总渗透压为标准。血浆总渗透压在正常体温 (37°C) 时约为 769.9kPa。

临床上常用的**等渗**溶液有:

- (1) 生理盐水(0.154mol·L⁻¹NaCl溶液);
- (2) 0.278mol·L⁻¹葡萄糖溶液;
- (3) 0.149mol·L⁻¹碳酸氢钠溶液。

二、利用反渗透作用进行海水淡化和污水处理

SudaSR

渗透浓度的计算

- 计算补液用50.0 g·L⁻¹葡萄糖溶液和9.00 g·L⁻¹NaCl溶液(生理盐水)的渗透浓度。

- 解: 葡萄糖(C₆H₁₂O₆)的摩尔质量为180 g·mol⁻¹,

$$c_{os} = \frac{50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 1000 \text{ mmol/mol}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

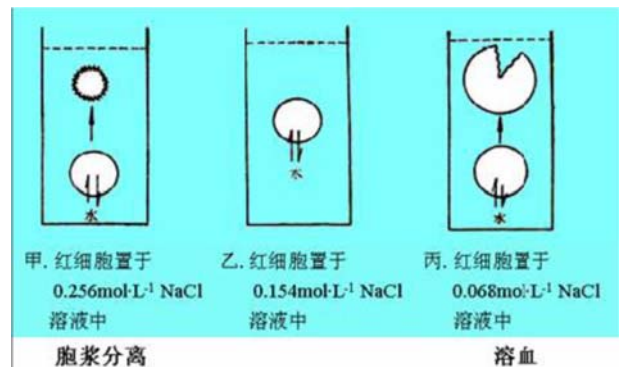
- NaCl的摩尔质量为58.5 g·mol⁻¹,

$$c_{os} = \frac{9.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 1000 \text{ mmol/mol}}{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 154 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

SudaSR

89

渗透作用的应用



SudaSR

◀

渗透压例题

1、自然界中，有的高大树种可以长到100m以上，其能够从地表供给树冠养料和水份的主要动力是：()

- (A) 因外界大气压引起的树干内导管的空吸作用
- (B) 树干内微导管的毛细作用
- (C) 树内体液含盐浓度大，渗透压高
- (D) 营养和水分自雨水直接落到树冠上

2、对消灭蚂蝗比较有效的方法是：()

- (A) 用手拍
- (B) 用刀切成几段
- (C) 扔到岸边晾晒
- (D) 扔到岸上向其身体撒盐

SudaSR

91

3、农田中施肥太浓时植物会被烧死，盐碱地的农作物长势不良，甚至枯萎，其原因是

SudaSR

92

4.9 稀溶液的依数性 (小结)

•蒸气压下降 •凝固点降低 •沸点升高 •渗透压 Π

用途：(1) 检验是否为纯溶剂

(2) 求 M_B

SudaSR

93

(3) 求 x_A

(4) 求 $\Delta_{fus}H_m(A)$ 、 $\Delta_{vap}H_m(A)$

SudaSR

94

稀溶液的依数性(课本P269第23题)

SudaSR

95

稀溶液的依数性

♠ ♠ 同一稀溶液，渗透压最大，由实测数据引进的误差较小，所以渗透压法是测定物质摩尔质量的较为正确的方法，此法最灵敏。但由于半透膜的制备受技术的限制，对于小分子一般采用凝固点降低法测定溶质的摩尔质量（对于同一种溶剂 $K_f > K_b$ ）。

SudaSR

96

【例】298K时，有一浓度为 x_B 的稀的水溶液，测得渗透压为 $1.38 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，试求：

- (1) 该溶液中物质B的浓度 x_B 为多少？
- (2) 该溶液的沸点升高值为多少？
- (3) 从大量的该溶液中取出1mol水来放到纯水中，需做功多少？

已知 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，纯水的正常沸点为373K

SudaSR

97

* § 4.10 Duhem-Margules 公式

Gibbs-Duhem公式 $\sum_{B=1}^k x_B dZ_B = 0$

若容量性质是Gibbs自由能，则有 $\sum_{B=1}^k x_B d\mu_B = 0$ (4.78)

这表明各组分的偏摩尔量之间是有关系的

可以从一种偏摩尔量的变化求出另一偏摩尔量的变化值。

对于二组分均相系统，当气-液平衡时，任一组分B的化学势有：

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

对上式微分 $d\mu_B = RT d \ln p_B$

SudaSR

Duhem-Margules 公式 $d\mu_B = RT d \ln p_B$

根据偏摩尔量的加和公式 $G = \sum_B n_B \mu_B$

$$dG = \sum_B n_B d\mu_B + \sum_B \mu_B dn_B$$

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

当 $dT = 0$ $\sum_B n_B d\mu_B = Vdp$

代入 $d\mu_B$ $RT \sum_B n_B d \ln p_B = Vdp$ (4.79)

等式双方除以总物质的量，对于理想气体有

SudaSR

Duhem-Margules 公式

$$\sum_B x_B d \ln p_B = \frac{Vdp}{RT \sum_B n_B} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} d \ln p \quad (4.80)$$

由于 $\frac{V_m(l)}{V_m(g)} \ll 1$ $\sum_B x_B d \ln p_B \approx 0$ (4.81)

对于二组分系统，有 $x_A d \ln p_A + x_B d \ln p_B = 0$ (4.82)

$$d \ln p_B = \frac{\partial \ln p_B}{\partial x} dx$$

在恒温和总压恒定时，分压的改变是由于组成改变引起的。

SudaSR

Duhem-Margules 公式

$$x_A d \ln p_A + x_B d \ln p_B = 0 \quad d \ln p_B = \frac{\partial \ln p_B}{\partial x} dx$$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T dx_A + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_T dx_B = 0 \quad (4.83)$$

因为 $dx_A = -dx_B$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T - x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_T = 0$$

或

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right)_T \quad (4.84) \quad \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (4.85)$$

这些都称为Duhem-Margules公式

SudaSR

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right)_T \quad \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$$

从Duhem-Margules公式可知：

- (1) 在某一浓度区间，若A遵守Raoult定律，则另一组分B必遵守Henry定律，这与实验事实相符。
- (2) 在溶液中，某一组分的浓度增加后，它在气相中的分压上升，则另一组分在气相中的分压必然下降。
- (3) 可以求得总蒸气压与组成的关系，见柯诺瓦洛夫规则。

SudaSR

柯诺瓦洛夫规则

设组分A在液相和气相中的摩尔分数分别为 x_A 和 y_A ，则：

$$p_A = py_A$$

$$p_B = py_B = p(1 - y_A)$$

根据Gibbs-Duhem公式并进行数学处理得到：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T \approx \frac{y_A - x_A}{y_A(1 - y_A)}$$

SudaSR

$$\text{柯诺瓦洛夫规则} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T \approx \frac{y_A - x_A}{y_A(1 - y_A)}$$

(1) 柯诺瓦洛夫第一规则

$$\text{如果} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T = 0$$

即在总压-组成图($p-x$ 图)上，相当于曲线的最高或最低点。

这时 $y_A = x_A$ ，即气液两相组成相同（是恒沸混合物），这称为柯诺瓦洛夫第一规则。

SudaSR

柯诺瓦洛夫规则

$$(2) \text{ 柯诺瓦洛夫第二规则} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T \approx \frac{y_A - x_A}{y_A(1 - y_A)}$$

$$\text{若} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T > 0 \quad \text{则} \quad (y_A - x_A) > 0$$

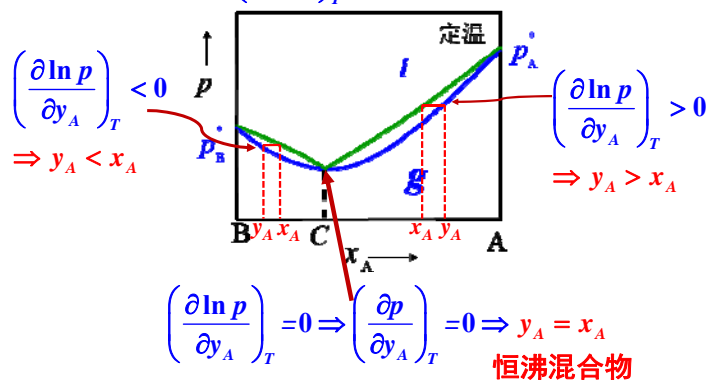
也就是气相中A组分的摩尔分数增加使总蒸气压也增加，则气相中的A浓度大于液相中的A浓度。

$$\text{同理，若} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T < 0 \quad \text{则} \quad (y_A - x_A) < 0$$

也就是气相中A组分的摩尔分数增加使总蒸气压下降，则气相中的A浓度小于液相中的A浓度。

SudaSR

$$\text{柯诺瓦洛夫规则} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T \approx \frac{y_A - x_A}{y_A(1 - y_A)}$$



SudaSR

106

40. 若 $(\partial \ln p / \partial y_A)_T < 0$ ，即在气相中增加 A 组分的摩尔分数，使总蒸气压降低，则：（ ）

- (A) 液相中 A 的浓度大于它在气相中的浓度
- (B) 液相中 A 的浓度小于它在气相中的浓度
- (C) 液相中 A 的浓度等于它在气相中的浓度
- (D) 不能确定 A 在液相中或气相中哪个浓度大

SudaSR

107

4.11 活度与活度因子 P246

一、非理想液态混合物中各组分的化学势——活度的概念

$$\text{is.} \quad p_B = p_B^* x_B \quad \mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (4.87)$$

$$\text{rs.} \quad \text{校正Raoult定律} \quad p_B = p_B^* \gamma_{x,B} x_B \quad (4.88)$$

!!!均为无量纲的纯数

活度，有效浓度

活度因子，偏差系数

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B} \quad (4.91)$$

SudaSR

108

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B} \quad (4.91)$$

为 T, p 下, $x_B=1, \gamma_{x,B}=1$ 即 $a_{x,B}=1$ 时的化学势, 即纯组分B的化学势——**真实存在的状态**

若 $p=p^\theta$ 则为标准态化学势

二、非理想稀溶液

I. 溶剂 (同1)

$$(3) \quad p_B = k_{c,B} \gamma_{c,B} c_B = k_{c,B} a_{c,B} c^\theta$$

$$\mu_B = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{\gamma_{c,B} c_B}{c^\theta} = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln a_{c,B} \quad (4.97)$$

$$\mu_B^\Delta(T, p) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_{c,B} c^\theta}{p^\theta}$$

II. 溶质

$$(1) \quad p_B = k_{x,B} \gamma_{x,B} x_B = k_{x,B} a_{x,B} \quad (4.93)$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln a_{x,B} \quad (4.94)$$

$$\mu_B^\circ(T, p) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_{x,B}}{p^\theta}$$

$$(2) \quad p_B = k_{m,B} \gamma_{m,B} m_B = k_{m,B} a_{m,B} m^\theta$$

$$\mu_B = \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{\gamma_{m,B} m_B}{m^\theta} = \mu_B^\square(T, p) + RT \ln a_{m,B} \quad (4.96)$$

$$\mu_B^\square(T, p) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{k_{m,B} m^\theta}{p^\theta}$$

注意:

(1) $\mu_B^\circ(T, p)$ 、 $\mu_B^\square(T, p)$ 、 $\mu_B^\Delta(T, p)$ 分别为 T, p 下, 当 $x_B=1, m_B=m^\theta, c_B=c^\theta, \gamma=1$ 即 $a=1$ 时仍遵守亨利定律的**假想态**B的化学势。若 $p=p^\theta$ 则为标准态化学势

(2) 活度系数之间的关系

$$\gamma_{x,B} = \gamma_{m,B} \frac{m_B}{x_B} \frac{M_A}{1000} = \gamma_{c,B} \frac{c_B}{x_B} \frac{M_A}{1000 \rho_A}$$

三、双液系中活度因子之间的关系 P249-250

$$\text{Gibbs-Duhem公式} \quad \sum_B n_B dZ_B = 0$$

$$\Rightarrow n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad \left(\begin{array}{l} \mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln a_B \\ a_B = \gamma_B x_B \end{array} \right) \quad (4.98)$$

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

$$\Rightarrow x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0 \quad (4.99)$$

四、活度的测定 P250*

1. 蒸气压法

$$\text{溶剂: } p_A = p_A^* a_A \quad a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad (4.101)$$

$$\text{溶质: } p_B = k_{c,B} \gamma_{c,B} c_B \quad a_{c,B} = \frac{\gamma_{c,B} c_B}{c^\theta} = \frac{p_B}{k_{c,B} c^\theta} \quad (4.102)$$

以 $\frac{p_B}{c_B} \sim c_B$ 作图, 外推至 $c_B=0$, 则 $\left(\frac{p_B}{c_B} \right)_{c \rightarrow 0} = k_{c,B} \quad (\gamma_{c,B}=1)$

2. 稀溶液的依数性

$$-\ln a_{A,x} = \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right)$$

$$= \frac{\Delta_{vap} H_m(A)}{R} \left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} \right) = \frac{\Pi V_{A,m}}{RT}$$

3. 利用吉布斯—杜亥姆公式 $\sum_B n_B d\mu_B = 0$

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

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

4. 电化学方法 $cC + dD = gG + hH$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_C^c a_D^d}$$

【例】在275K，纯液体A、B的蒸汽压分别为 $2.95 \times 10^4 \text{ Pa}$ 和 $2.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，若取A、B各3mol混合，则气相总压为 $2.24 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，气相中A的摩尔分数为0.52，设蒸汽为理想气体，计算：

- (1) 溶液中各物质的活度和活度系数（以纯态为标准态）
- (2) 混合吉布斯自由能 $\Delta_{\text{mix}} G_m$

4.12 渗透因子和超额函数P252

一、渗透因子——衡量溶剂的不理想程度

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B} \quad a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B$$

如：298K时， $x_{\text{水}} = 0.9328$ 的KCl溶液中 $a_{\text{水}} = 0.9364$ ，
则 $\gamma_{\text{水}} = 1.004$

$$\text{渗透因子} \Phi: \mu_A = \mu_A^* + \Phi RT \ln x_A \quad (4.104)$$

且当 $x_A \rightarrow 1$ 时， $\Phi \rightarrow 1$

$$\ln x_A \gamma_A = \Phi RT \ln x_A$$

$$\Phi = \frac{\ln \gamma_A}{\ln x_A} + 1 \quad (4.105) \quad \Phi_{\text{水}} = 0.944$$

二、超额函数——衡量整个溶液的不理想程度

$$1. \quad G^E \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_{\text{mix}} G^{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = \sum_B n_B RT \ln \gamma_{B,x} \quad (4.108)$$

当 $G^E > 0$ 时，表示体系对理想情况呈正偏差

当 $G^E < 0$ 时，表示体系对理想情况呈负偏差

$$2. \quad H^E \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_{\text{mix}} H^{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} H^{\text{id}}$$

$$3. \quad S^E \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_{\text{mix}} S^{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{id}} \quad \text{且} \quad G^E = H^E - TS^E$$

$$\begin{cases} TS^E \gg H^E \text{ 或 } H^E = 0, \text{ 则 } G^E = -TS^E & \text{无热溶液} \\ TS^E \ll H^E \text{ 或 } S^E = 0, \text{ 则 } G^E = H^E & \text{正规溶液} \end{cases}$$

§ 4.13 分配定律—— 溶质在两互不相溶液相中的分配

“在定温、定压下，若一种物质溶解在两个同时存在的互不相溶的溶剂里，达到平衡后，该物质在两相中浓度之比有定值”，称为分配定律。

用公式表示为：

$$\frac{m_B^\alpha}{m_B^\beta} = K \quad \text{或} \quad \frac{c_B^\alpha}{c_B^\beta} = K' \quad (4.112)$$

式中 m_B^α ， c_B^α 和 m_B^β ， c_B^β 分别为溶质B在两个互不相溶的溶剂 α 、 β 中的浓度， K 称为分配系数（distribution coefficient）。

影响K值的因素有温度、压力、溶质及两种溶剂的性质等。在溶液浓度不太大时能很好地与实验结果相符。

这个经验定律可以从热力学得到证明。定温定压下，达到平衡时，溶质B在α、β 两相中的化学势相等，即：

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$
$$(\mu_B^\alpha)^* + RT \ln a_B^\alpha = (\mu_B^\beta)^* + RT \ln a_B^\beta$$
$$\frac{a_B^\alpha}{a_B^\beta} = \exp \left[\frac{(\mu_B^\alpha)^* - (\mu_B^\beta)^*}{RT} \right] = K(T, p) \quad (4.113)$$

$$\frac{a_B^\alpha}{a_B^\beta} = \exp \left[\frac{(\mu_B^\alpha)^* - (\mu_B^\beta)^*}{RT} \right] = K(T, p) \quad (4.113)$$

当溶液浓度不大时，活度比可用浓度比代替，就得到分配定律的经验式。

$$\frac{m_B^\alpha}{m_B^\beta} = K(T, p) \quad \text{或} \quad \frac{c_B^\alpha}{c_B^\beta} = K'(T, p)$$

如果溶质在任一溶剂中有缔合或离解现象，则分配定律只能适用于在溶剂中分子形态相同的部分。

分配定律的应用：

- (1) 可以计算萃取的效率问题。例如，使某一定量溶液中溶质降到某一程度，需用一定体积的萃取剂萃取多少次才能达到。
- (2) 可以证明，当萃取剂数量有限时，分若干次萃取的效率要比一次萃取的高。

不同形态物质的化学势表达式和某些符号的物理意义

物 质	化学势表达式	标 准 态	标准态化学势符号	备 注
理想气体	单组分: $\mu = \mu^*(T) + RT \ln p / p^*$	T, p^* 的 ig.	$\mu^*(T)$	p 为该 ig. 的压力
	混合气体之 B 组分: $\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$ $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T) + RT \ln p_B / p^*$	T, p^* 的 B 种 ig.	$\mu_B^*(T)$	p 为总压, 不是标准态化学势, 是 T, p 的函数
实际气体	单组分: $\mu = \mu^*(T) + RT \ln f / p^*$ $f = \gamma p$	T, p^* 的 ig. ($p = p^*, \gamma = 1$) (假想态)	$\mu^*(T)$	γ 为逸度系数, f 为逸度
	混合气体之 B 组分: $\mu_B = \mu_B^*(T) + RT \ln f_B / p^*$ $f_B = f_B^* x_B = \gamma_B p_B$	p^* 的 B 种 ig. ($p_B = p^*, \gamma = 1$) (假想态)	$\mu_B^*(T)$	路易斯-兰道尔规则: γ_B^* 为纯 B 在 p_B 时 $= p_B$ 时的逸度系数

理想液态混合物 (is.) 中之 B 组分		$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$ $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T) + RT \ln p_B^* / p^*$	T, p^* 下纯液体 B	$\mu_B^*(T, p^*)$	(1) 各组分遵守拉乌尔定律. (2) 一般忽略总压对 p_B^* 的影响.
	溶剂 A	$\mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$ $\mu_A^*(T, p) = \mu_A^*(T) + RT \ln p_A^* / p^*$	T, p^* 下纯溶剂 A	$\mu_A^*(T, p^*)$	溶剂服从拉乌尔定律.
	溶质 B (1) x_B	$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$ $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T) + RT \ln k_{B,B} / p^*$	T, p^* 下, 当 $x_B = 1$ 时, $m_B = m^*$, $c_B = c^*$ 时, 仍服从亨利定律的 B 组分.	$\mu_B^*(T, p^*)$	溶质服从亨利定律: $p_B = k_{B,B} x_B = k_{B,B} m_B = k_{B,B} c_B$
	(2) m_B	$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln m_B / m^*$ $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T) + RT \ln k_{m,B} m^* / p^*$		$\mu_B^*(T, p^*)$	
	(3) c_B	$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln c_B / c^*$ $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^*(T) + RT \ln k_{c,B} c^* / p^*$		$\mu_B^*(T, p^*)$	

非理想溶液	溶剂 A	$\mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln a_{A,A}$ $a_{A,A} = \gamma_{A,A} x_A$	T, p^* 下纯溶剂 A $x_A = 1, \gamma_{A,A} = 1, a_{A,A} = 1$	$\mu_A^*(T, p^*)$	相对于遵守拉乌尔定律的组分作校正.
	溶质 B (1) x_B	$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{B,B}$ $a_{B,B} = \gamma_{B,B} x_B$	T, p^* 下, 在 $a_{B,B} = 1, a_{m,B} = 1, a_{c,B} = 1$ 时仍服从亨利定律的溶液之溶质. (假想态)	$\mu_B^*(T, p^*)$	(1) 相对于遵守亨利定律的稀溶液之溶质作校正.
	(2) m_B	$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{m,B}$ $a_{m,B} = \gamma_{m,B} m_B / m^*$		$\mu_B^*(T, p^*)$	(2) γ 为活度系数, 当 x_B 或 m_B 、 c_B 趋近于零时 $\gamma = 1$.
	(3) c_B	$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{c,B}$ $a_{c,B} = \gamma_{c,B} c_B / c^*$		$\mu_B^*(T, p^*)$	

FRANCOLS-MARIE RAOULT (1830-1901)

French chemist, was a pioneer in solution chemistry. His work on vapor-pressure lowering and on freezing-point depressions was fundamentally important in the chemistry of solutions, and his realization that both were a function of the number of moles of dissolved solute contributed greatly to the determination of molar masses and the theory of ionic solutions.

His contributions to cryoscopy, or freezing-point depressions, were prodigious, and Victor Meyer used his data as early as 1886 for determining molar masses. Raoult built for these measurements what he called a cryoscope of precision, and the accuracy of his work was unsurpassed, agreeing in many instances with modern measurements within 0.0001 °C.

His thermometer was considered by some to be antediluvian, but as van't Hoff expressed it, "With this antediluvian thermometer the world was conquered." ¹²⁷

SudaSR

WILLIAM HENRY

WILLIAM HENRY (1775-1836) was an English chemist, textbook writer, and translator of Lavoisier. While he was engaged in experiments of the amount of gas absorbed by water, he discovered what is now known as Henry's law; the amount of gas absorbed is directly proportional to the pressure. Henry committed suicide in a fit of melancholia.

SudaSR