

# 物理化学

## 第三章 溶液



3. 1 引言

3. 2 溶液组成的表示法

3. 3 多组分体系热力学

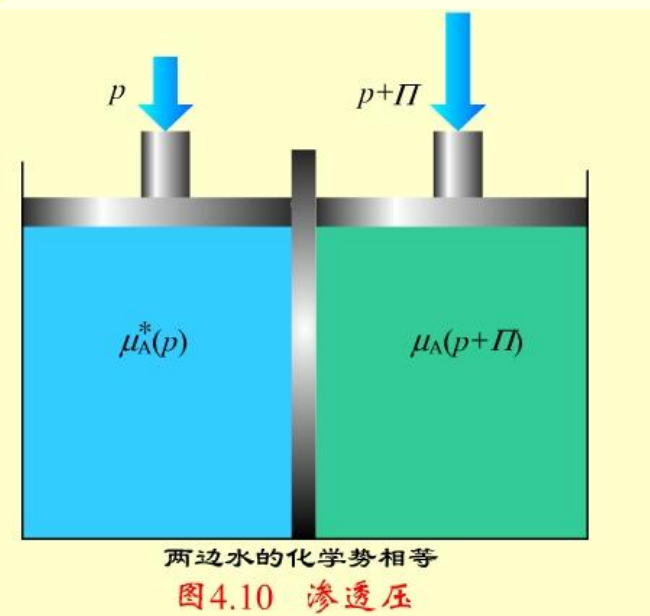
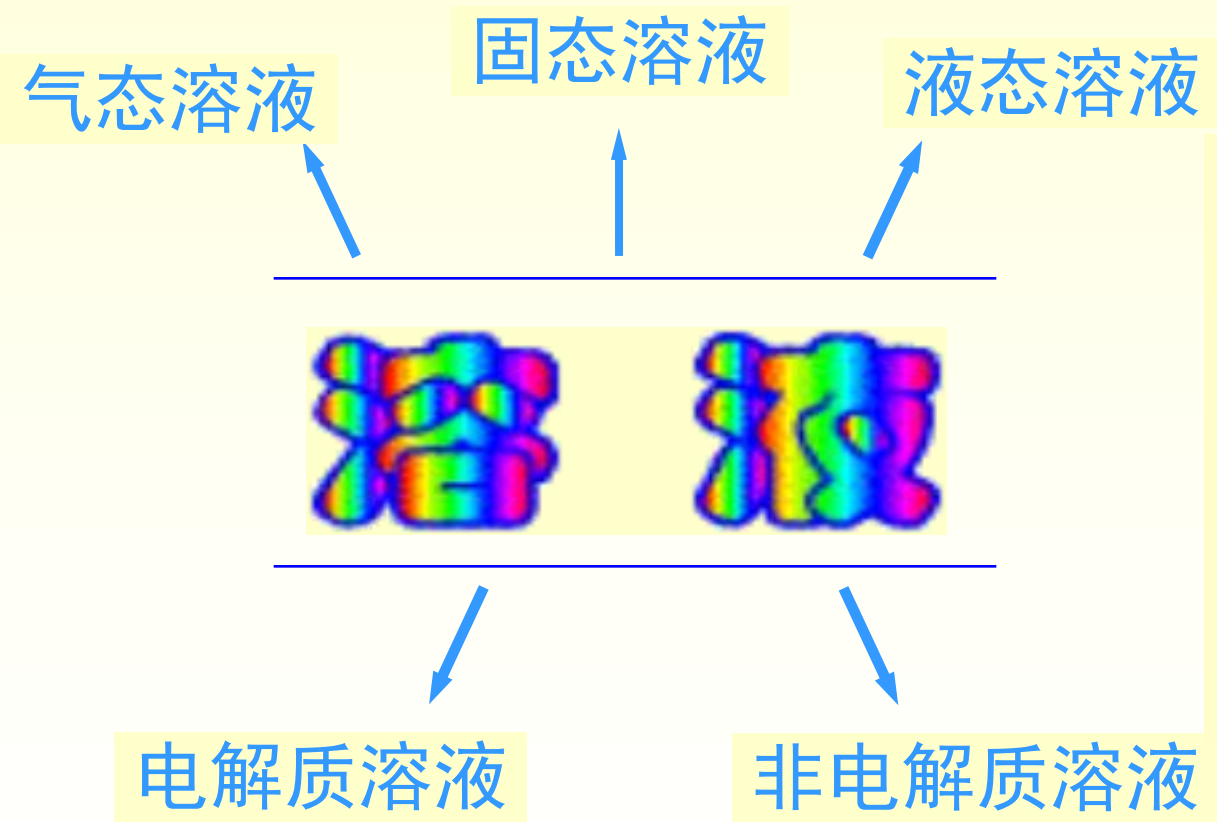
3. 4 稀溶液中的两个经验定律

3. 5 理想溶液及其化学势

3. 6 理想稀溶液及其化学势

3. 7 稀溶液的依数性

3. 8 非理想溶液



## 3.1 引言

### 溶液 (solution)

广义地说，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**。

溶液以物态可分为**气态溶液**(如空气等)、**液态溶液**(如白酒等)和**固态溶液**(如某些金银饰品)。根据溶液中溶质的导电性又可分为**电解质溶液**和**非电解质溶液**。

本章主要讨论液态的**非电解质溶液**。

## 3.1 引言

### 溶剂 (solvent) 和溶质 (solute)

如果组成溶液的物质有不同的状态，通常将液态物质称为溶剂，气态或固态物质称为溶质。

如果都是液态，则把含量多的一种称为溶剂，含量少的称为溶质。

# 第一节 溶液表示法

在液态的非电解质溶液中，溶质B的浓度表示法主要有如下四种：

1. 物质的量分数

2. 质量摩尔浓度

3. 物质的量浓度

4. 质量分数

# 第一节 溶液表示法

## 1. 物质的量分数 $x_B$ (mole fraction)

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{n(\text{总})}$$

溶质B的物质的量与溶液中总的物质的量之比称为溶质B的物质的量分数，又称为**摩尔分数**，它是无量纲的纯数。

在化学热力学中，摩尔分数是最常用最方便的浓度单位。

# 第一节 溶液表示法

## 2. 质量摩尔浓度 $m_B$ (molality)

$$m_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m_A}$$

溶质B的物质的量与溶剂A的质量之比称为溶质B的质量摩尔浓度，单位是  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这个表示方法的优点是可以准确的称重法来配制溶液，不受温度影响，电化学中用的很多。

- 对于极稀的溶液，摩尔分数  $x_B$  与  $m_B$  可以简化为：
- $x_B = m_B M_A$  (极稀溶液)



# 第一节 溶液表示法

## 3.物质的量浓度 $c_B$ (molarity) (摩尔浓度)

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{V}$$

溶质B的物质的量与溶液体积 $V$ 的比值称为溶质B的物质的量浓度，或称为溶质B的浓度，单位是  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，但常用单位是  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

•物质的量浓度在分析化学中经常用到，其优点是配制和计算比较容易，但其缺点是它随着溶液的温度而变化。

# 第一节 溶液表示法

## 4.质量分数 $w_B$ (mass fraction)

$$w_B = \frac{m_B}{m(\text{总})}$$

溶质B的质量与溶液总质量之比称为溶质B的质量分数，它是无量纲的纯数。

## § 2 多组分体系热力学

- 当体系中有相变和化学反应时, 简单体系的热力学理论是无法解决此内问题的, 有必要将其推广到复杂体系.
- 一. 偏摩尔量(partial molar quantity):
- 物质的纯组分的性质与当与其它物质形成溶液等多组分体系时, 有许多性质会发生变化. 如体积等. 例如: 50ml 的水和 50ml 的乙醇混合, 溶液的体积不是简单的加和, 而只有约 96ml.
- 为了准确地描述多组分体系的性质, 有必要引入新的热力学函数, 如偏摩尔量.
- 设多组分体系的状态可由  $T$ 、 $p$ 、 $n_1 \dots n_r$  确定. 对任意一广度热力学性质  $Z$ :
- $$Z = Z(T, p, n_1, n_2, \dots n_r) \quad (1)$$
- 求  $Z$  的全微分:
- $$dZ = (\partial Z / \partial T) dT + (\partial Z / \partial p) dp + \sum (\partial Z / \partial n_i)_{T, p, n(j \neq i)} dn_i$$

- 对于等温, 等压过程, 上式变为:

- $$dZ = \sum (\partial Z / \partial n_i)_{T,p,n(j \neq i)} dn_i \quad (dT=0, dp=0) \quad (2)$$

- 定义:

- $$Z_{i,m} = (\partial Z / \partial n_i)_{T,p,n(j \neq i)} \quad (3)$$

- $Z_{i,m}$ : i 物质的偏摩尔量(partial molar quantity).

- 代入(2)式, 得:

- $$dZ = \sum Z_{i,m} dn_i \quad (4)$$

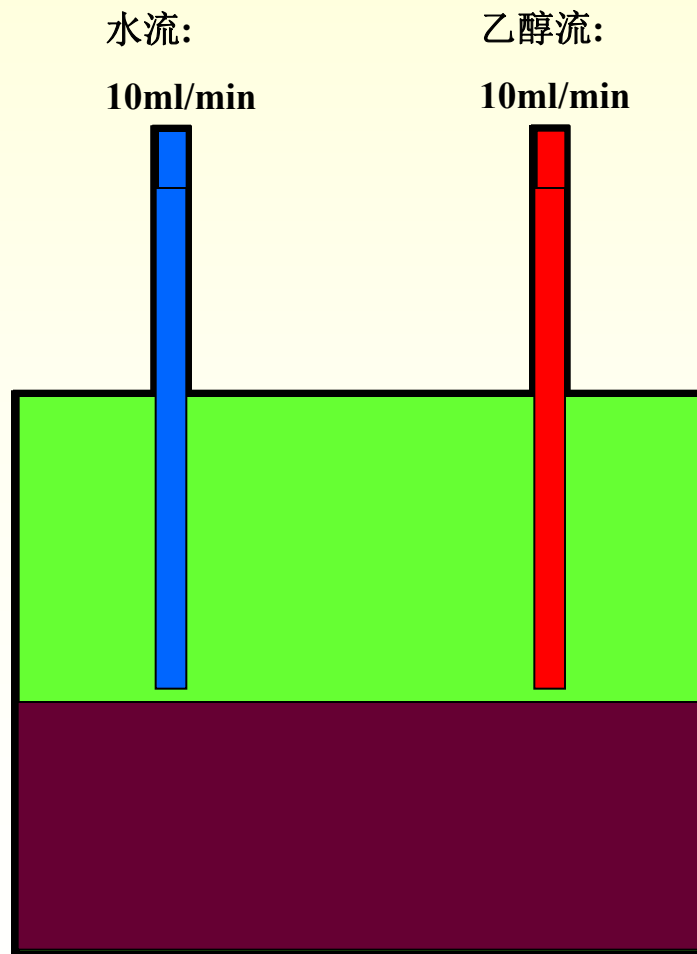
- Z可以是任意一种广度热力学量, 如体积:

- $$V_{i,m} = (\partial V / \partial n_i)_{T,p,n(j \neq i)}$$

- 二. 偏摩尔量集合公式:

- 偏摩尔量是两个广度函数的比值, 故其是一强度性质. 因为是强度性质, 所以偏摩尔量的数值只与体系中各组分的浓度有关, 而与体系的大小多少无关.

- 对一偏摩尔量求积分dZ:
- $\int_0^Z dZ = \int \sum Z_{i,m} dn_i$  (恒温恒压下积分)
- 若保持在积分过程中体系各组分的浓度不变, 则各组分的偏摩尔量 $Z_{i,m}$ 的值也不变, 可以作为常数提出积分号外, 于是得:
- $\int dZ = \sum Z_{i,m} \int dn_i$
- $Z = \sum Z_{i,m} n_i$  (5)
- (5)式即为偏摩尔量集合公式. 其物理含义是: 多组分体系的热力学量等于各组分的摩尔数与其相应的偏摩尔量乘积的总和.
- 如由A,B组成的溶液, 其体积为:
- $V = n_A V_{A,m} + n_B V_{B,m}$
- 偏摩尔量所表示的是体系中的组分对某热力学性质的贡献.
- 注意:
- 偏摩尔量是体系广度性质的偏微商, 其微商的条件是:
- 等温, 等压, 其它组分的物质的量不变.



偏摩尔量的积分过程可以用左图表示, 当水与乙醇以等体积混合时, 可以设计成向一容器中同时加入水流和乙醇流, 两者的流量完全相等, 随着水和乙醇的加入, 体系从无到有, 但在整个积分过程中, 溶液的浓度是不变的, 因此, 在此过程中, 水的偏摩尔量和乙醇的偏摩尔量也是不变的, 所以, 积分式中的水和乙醇的偏摩尔量均可作为常数提到积分号之外.

- 三. 化学势和广义Gibbs关系式:

- 定义: 偏摩尔吉布斯自由能为化学势(chemical potential):

- $$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n(j \neq i)} \quad (6)$$

- $\mu_i$ : i物质的化学势.

- 化学势也是一种偏摩尔量, 因为G的偏摩尔量在化学中特别重要, 在计算中常常出现, 故人们特意定义它为化学势.

- 对于多组分体系:

- $$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

- $$dG = (\partial G / \partial T) dT + (\partial G / \partial p) dp + \sum (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n(j \neq i)} dn_i$$

- $$= -SdT + Vdp + \sum (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n(j \neq i)} dn_i$$

- 将化学势的定义式代入上式:

- $$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (7)$$

- (7)式为推广的热力学基本关系式, 可以适用于有化学反应发生的多组分体系. 对U, H, F等函数也可作类似的推广.

- 内能U:
- $U=G-pV+TS$
- $dU=dG-pdV-Vdp+TdS+SdT$
- 将多组分体系dG的展开式代入上式:
- $dU=-SdT+Vdp+\sum\mu_i dn_i-pdV-Vdp+TdS+SdT$
- $dU=TdS-pdV+\sum\mu_i dn_i$  (8)
- 另直接由多元函数的全微分定义:
- $dU=dU(S,V,n_1,n_2,...n_r)$
- $=(\partial U/\partial S)dS+(\partial U/\partial V)dV+\sum(\partial U/\partial n_i)_{S,V,n(j\neq i)}$
- 比较(8)式和上式, 可得:
- $\mu_i=(\partial U/\partial n_i)_{S,V,n(j\neq i)}$
- 上式也是化学势的定义式, 与定义式(6)是等价的.
- 用类似的方法, 可以将热力学的四个基本关系式推广到多组分体系, 其结果为:



- $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$  (8)

- $dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i$  (9)

- $dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$  (10)

- $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$  (11)

- 相应地有化学势的四个等价的定义式:

- $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n(j \neq i)}$  (12)

- $\mu_i = (\partial H / \partial n_i)_{S, p, n(j \neq i)}$  (13)

- $\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{T, V, n(j \neq i)}$  (14)

- $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n(j \neq i)}$  (15)

- (8)到(11)式也称为Gibbs关系式, 其适用范围是, 达力平衡, 热平衡, 只作体积功的均相多组分体系.

- 许多化学反应为多相反应, 为了解决多相体系的热力学问题, 还需将热力学基本关系式推广到多相体系.
- 一般可以认为: 对于多相体系, 整个体系的热力学函数值是各相的热力学函数值之和. 以吉布斯自由能为例:
- $G = \sum G^\alpha$
- $dG = \sum dG^\alpha$
- 某一相的G的全微分式为:
- $dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$
- $dG = -\sum S^\alpha dT + \sum V^\alpha dp + \sum (\alpha) \sum (i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$
- $\sum S^\alpha = S \quad \sum V^\alpha = V$
- $\therefore dG = -SdT + Vdp + \sum (\alpha) \sum (i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$
- $\mu_i^\alpha = (\partial G / \partial n_i(\alpha))_{T, p, n(j \neq i, \alpha)}$
- 以上两式为复相多组分体系的吉布斯自由能全微分展开式和化学势的定义式.
- 对其它热力学函数可作类似推广, 结果为:

- $dU = TdS - pdV + \sum(\alpha) \sum(i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$  (16)

- $dH = TdS + Vdp + \sum(\alpha) \sum(i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$  (17)

- $dF = -SdT - pdV + \sum(\alpha) \sum(i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$  (18)

- $dG = -SdT + Vdp + \sum(\alpha) \sum(i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$  (19)

- (16)式到(19)的适用范围: 达力平衡, 热平衡, 且只作体积功的复相多组分体系.

- 物质平衡判据: 化学势为物质平衡判据.

- $dG = -SdT + Vdp + \sum(\alpha) \sum(i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$

- 在等温, 等压条件下, 体系达平衡, 有 $dG=0$ , 于是有:

- $\sum(\alpha) \sum(i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0 \quad (dT=0, dp=0, W_f=0)$  (20)

- 体系在等温, 等容条件下达平衡, 有 $dF=0$ , 于是有:

- $\sum(\alpha) \sum(i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0 \quad (dT=0, dV=0, W_f=0)$  (21)

- (20)和(21)式即适用于等温等压过程, 也适用于等温等容过程, 这至少说明不等压不等容的过程它也是适用的.

- 联系G判据的条件, 物质平衡判据的条件为:
- $\sum(\alpha)\sum(i) \mu_i^\alpha dn_i^\alpha=0$  (封闭体系,  $W_f=0$ , 可逆过程) (22)
- 上式是一般的物质达平衡的条件, 对任意过程均适合, 其应用范围是封闭体系, 不作有用功.
- 以相平衡为例:
- 若 i 物质在 $\beta$ 相和 $\delta$ 相均存在, 并以达相平衡, 设有 $dn$ 的i物质由 $\beta$ 相流入 $\delta$ 相, 对平衡过程有:
  - $\mu_i^\beta dn_i^\beta + \mu_i^\delta dn_i^\delta = 0$  (其余各项 $dn=0$ , 不计)
  - $\therefore dn_i^\beta = -dn_i^\delta$
  - $\therefore \mu_i^\beta dn_i^\beta - \mu_i^\delta dn_i^\beta = 0$
  - $\therefore \mu_i^\beta - \mu_i^\delta = 0$
  - $\mu_i^\beta = \mu_i^\delta$

- 若 i 物质自发地从 $\beta$ 相流向 $\delta$ 相, 为一自发过程,  $dG < 0$

- $\therefore (\mu_i^\beta - \mu_i^\delta) dn_i^\beta < 0$

- $\therefore \mu_i^\beta > \mu_i^\delta$

- 由此可得到化学势判据, 即物质流向的判据:

- $\mu_i^\beta > \mu_i^\delta$       i物质由 $\beta$ 相流入 $\delta$ 相

- $\mu_i^\beta < \mu_i^\delta$       i物质由 $\delta$ 相流入 $\beta$ 相      (22)

- $\mu_i^\beta = \mu_i^\delta$        $\beta$ 相与 $\delta$ 相达平衡

- 四. 化学势与温度和压力的关系
- 化学势与T,p的关系类似于G对T,p的关系.

- 化学势与压力的关系:

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad (\partial\mu_i/\partial p)_{T,n(j)} = [\partial/\partial p(\partial G/\partial n_i)_{T,p,n(j)}]_{T,n(j)} \\
 & \bullet \quad \quad \quad = [\partial/\partial n_i(\partial G/\partial p)_{T,n(j)}]_{T,p,n(j)} \\
 & \bullet \quad \quad \quad = (\partial V/\partial n_i)_{T,p,n(j)} \\
 & \bullet \quad \quad \quad = V_{i,m} \qquad \qquad \qquad (24)
 \end{aligned}$$

- 化学势与温度的关系:

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad (\partial\mu_i/\partial T)_{p,n(j)} = [\partial/\partial T(\partial G/\partial n_i)_{T,p,n(j)}]_{p,n(j)} \\
 & \bullet \quad \quad \quad = [\partial/\partial n_i(\partial G/\partial T)_{p,n(j)}]_{T,p,n(j)} \\
 & \bullet \quad \quad \quad = -(\partial S/\partial n_i)_{T,p,n(j)} \\
 & \bullet \quad \quad \quad = -S_{i,m} \qquad \qquad \qquad (25)
 \end{aligned}$$

- 化学势与其它偏摩尔量之间的关系:

- $G=H-TS$

- 对i 物质的量求偏微商:

- $(\partial G/\partial n_i)_{T,p,n(j)}=(\partial H/\partial n_i)_{T,p,n(j)}-T(\partial S/\partial n_i)_{T,p,n(j)}$

- 得:  $\mu_i=H_{i,m}-TS_{i,m} \quad (26)$

- 用类似方法可以推得:

- $(\partial(\mu_i/T)/\partial T)_{p,n(j)}=-H_{i,m}/T^2 \quad (27)$

# 吉布斯-杜亥姆方程

- 多组分体系中各成分的性质是相互关联的.

- $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$  (1)

- 另由偏摩尔量集合公式:

- $G = \sum \mu_i n_i$  对此式进行微分:

- $dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$  (2)

- 比较(1)式和(2)式,得:

- $-SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$

- $SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$  (3)

- (3)式即为Gibbs-Duhem方程. 对等温等压过程,上式变成:

- $\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (dT=0, dp=0)$  (4)

- 将G-D方程推广至其它热力学状态函数Y,有:

- $Y = Y(T, p, n_1, \dots, n_i, \dots)$

- $\sum n_i dY_{i,m} = 0 \quad (dT=0, dp=0)$  (5)



- 例：由A,B组成溶液,  $x_A=0.2$ , 在恒温恒压下, 向溶液中加入无限小量的A和B, 由此将产生无限小量体积改变 $dV_{A,m}$ 和 $dV_{B,m}$ , 试求两者之间的关系?

- 解：由广义的吉布斯-杜亥姆方程：

- $$\sum n_i dV_{i,m} = 0 \quad (dT=0, dp=0)$$

- $$x_A dV_{A,m} + x_B dV_{B,m} = 0$$

- $$dV_{A,m} = -x_B/x_A dV_{B,m}$$

- 

- $$\because x_A=0.2 \quad x_B=0.8$$

- $$\therefore dV_{A,m} = -4dV_{B,m}$$

- 即A的偏摩尔体积的改变量是B的4倍.

- 理想气体的化学势

- 一. 纯理想气体

- 首先讨论纯组分的理想气体, 纯组分的化学势 $\mu$ 即为其摩尔吉布斯自由能 $G_m$ . 由热力学基本关系式, 有:

- $$(\partial\mu/\partial p)_T = (\partial G_m/\partial p)_T = V_m \quad (1)$$

- 在恒温条件下积分:

- $$\therefore \int d\mu = \int V_m dp = \int RT/p dp$$

- $$\therefore \mu(T, p) = \mu^0(T, p^0) + RT \ln(p/p^0) \quad (2)$$

- 注意积分的上下限分别为:

- $\mu$ : 温度为 $T$ , 压力为 $p$ 的纯理想气体;

- $\mu^0$ : 标准状态(standard state)下理想气体化学势.

- $\mu^0$ 对应的标态: 温度为T, 压力为 $p^0$ 的纯理想气体.
- 标准压力 $p^0$ : 100,000Pa (过去为101325Pa=1atm)
- 理想气体标准状态下的化学势 $\mu^0$ 是温度的函数,与压力无关.
- 化学势 $\mu$ 不仅仅是温度的函数, 还是压力的函数.
- 纯组分理想气体化学势表达式常简化为:

- $$\mu = \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \quad (3)$$

## • 二. 理想气体混合物

- 多种理想气体混合在一起所组成的体系称为理想气体混合物. 其数学模型为:
- (1) 所有物种分子之间均没有作用力;
- (2) 所有分子的体积均可视为零.
- 由以上模型可以推出理想气体混合物也服从理想气体状态方程式.

- 理想气体混合物的性质:
- (1)  $pV=(\sum n_i)RT=n_{\text{总}}RT$  (4)
- (2)  $p_i=p x_i$  (5)
- $p_i=p_i^*$
- 上式中,  $p$ 为体系总压; $p_i$ 为*i*气体的分压; $x_i$ 为*i*的摩尔分数.



半透膜

因为半透膜允许*i*分子自由通过, 且左边的*i*分子行为不受其它分子的影响, 故有:  $p_i = p_i^*$

- 可说明如下:
- 理想气体混合物的每一组分均服从状态方程式:

- $p_1 V_1 = n_1 RT, \dots p_i V_i = n_i RT$

- $\therefore V_1 = V_2 = \dots = V_i = V$

- $\therefore \sum p_i V_i = V \sum p_i = \sum n_i RT = pV$

- $\therefore \sum p_i = p$

- $p_i/p = (n_i RT/V) / (\sum n_i RT/V) = n_i/n_{\text{总}} = x_i$

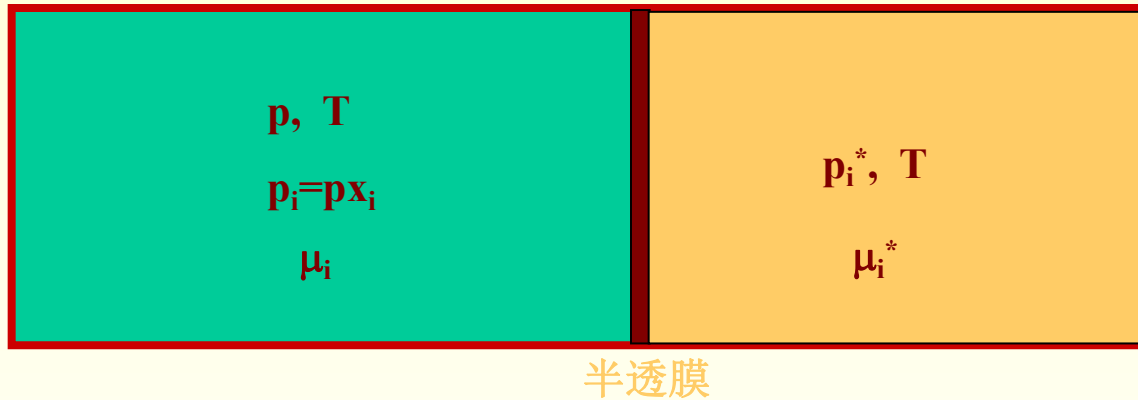
- $\therefore p_i = p x_i$

- (3) 理想气体混合热效应为零

- 因为理想气体混合物中所有分子之间均没有作用力, 在等温等压条件下混合时, 体系的温度不变, 故体系的内能和焓均不变, 所以在混合时没有热效应:

- $\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (6)$

- 理想气体混合物 i 组分的化学势:
- 见下图:



在恒温恒压下达平衡, 左右两边i组分的化学势必定相等:

$$\therefore \mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(p_i^*/p^0)$$

$$\therefore \mu_i = \mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(p_i^*/p^0) \quad (p_i = p_i^* = p x_i)$$

$$\therefore \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p/p^0) + RT \ln x_i \quad (7)$$

(7)式为理想气体混合物中任意组分i的化学势表达式.

$\mu_i^0$ 是标态化学势, 其标态定义为: 纯i气体, 温度为T, 压力为 $p^0$ .

# 实际气体,逸度

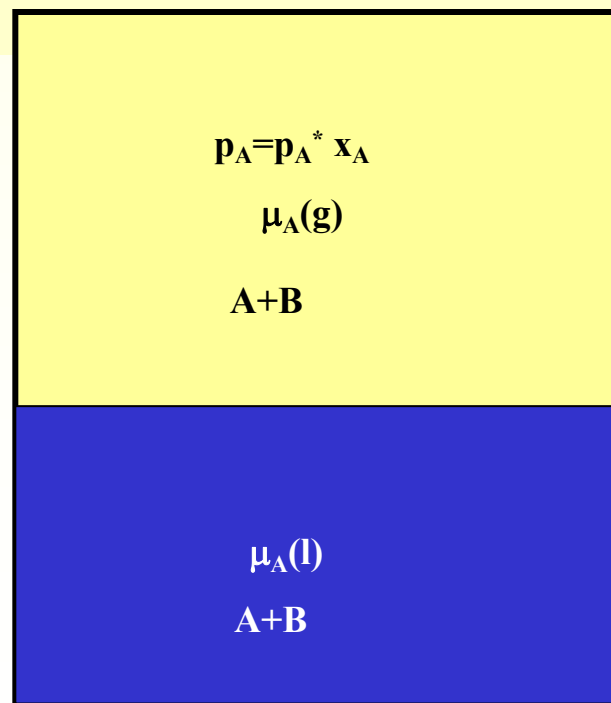
- 一. 单组分实际气体的化学势和逸度:
- 对于纯的实际气体,有:
- $(\partial\mu/\partial p)_T=(\partial G_m/\partial p)_T=V_m$
- 在恒温恒压下,对上式积分可得:
- $$\mu=\mu^0(T)+\int V_m dp \quad (8)$$
- 理论上,只要知道实际气体的p-V-T关系,即状态方程式,即可由上式求出任意状态下实际气体的化学势 $\mu$ . 但实际气体的状态方程式往往很复杂,求解积分相当困难.
- 为方便地表达实际气体的化学势,Lewis提出了逸度的概念,使实际气体化学势与理想气体化学势的表达式
- $$\mu= \mu^0+RT \ln(f/p^0) \quad (9)$$
- $$f=\gamma p \quad (10)$$
- f:气体的逸度(fugacity); $\gamma$ :逸度系数(fugacity coefficient).

## 第四节 稀溶液中的两个经验定律

### 拉乌尔定律 (Raoult's Law)

1887年，法国化学家Raoult从实验中归纳出一个经验定律：在定温下，在稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 $p_A^*$ 乘以溶液中溶剂的摩尔分数 $x_A$ ，用公式表示为：

$$p_A = p_A^* x_A$$





## 第四节 稀溶液中的两个经验定律

如果溶液中只有A，B两个组分，则  $x_A + x_B = 1$

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

拉乌尔定律也可表示为：溶剂蒸气压的降低值与纯溶剂蒸气压之比等于溶质的摩尔分数。（蒸气压降低）

应用：测物质（溶质）的分子量

- 若溶质是非挥发性物质，溶液的蒸汽压等于溶剂的蒸汽压，加入的溶质愈多，溶液的蒸汽压下降得愈厉害。
- 应用拉乌尔定律时，溶剂的摩尔质量采用其气态时的摩尔质量，不考虑分子缔合等因素，如H<sub>2</sub>O仍为18g·mol<sup>-1</sup>。

## 第四节 稀溶液中的两个经验定律

### 亨利定律 (Henry's Law)

1803年英国化学家Henry根据实验总结出另一条经验定律：在一定温度和平衡状态下，气体在液体里的溶解度（用摩尔分数 $x$ 表示）与该气体的平衡分压 $p$ 成正比。用公式表示为：

$$p = k_x x$$

或

$$x = p / k_x$$

式中  $k_x$  称为亨利定律常数，其数值与温度、压力、溶剂和溶质的性质有关。若浓度的表示方法不同，则其值亦不等，即：

$$p = k_m m_B$$

$$p = k_c c_B$$

## 第四节 稀溶液中的两个经验定律

使用亨利定律应注意：

(1) 式中 $p$ 为该气体的分压。对于混合气体，在总压不大时，亨利定律分别适用于每一种气体。

(2) 溶质在气相和在溶液中的分子状态必须相同。  
如  $\text{HCl}$ ，在气相为  $\text{HCl}$  分子，在液相为  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ，则亨利定律不适用。

(3) 溶液浓度愈稀，对亨利定律符合得愈好。对气体溶质，升高温度或降低压力，降低了溶解度，能更好服从亨利定律。

## 第四节 稀溶液中的两个经验定律

### 3. 拉乌尔定律和亨利定律的比较

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p = k_x x$$

相同点：

- (1) 都用于平衡系统、稀溶液
- (2) 计算组分时要求该组分在平衡液相与气相的分子结构相同
- (3) 都是正比关系

## 第四节 稀溶液中的两个经验定律

不同点:  $p_A = p_A^* x_A$   $p = k_x x$

(1) 拉乌尔定律用于液体混合物任一组分和稀溶液中的溶剂.

亨利定律用于稀溶液中的溶质.

(2) 拉乌尔定律中组成只能用 $x$ 表示;

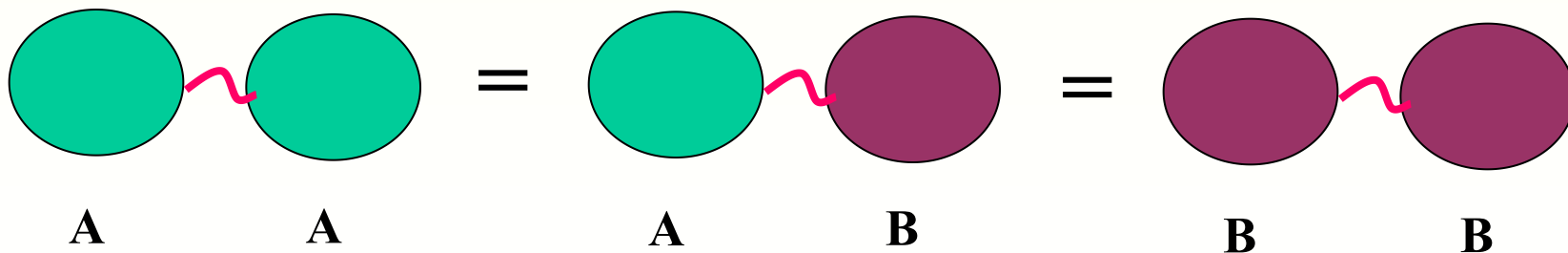
亨利定律中组成可有多种形式.

(3) 拉乌尔定律中的比例系数 ( $p_A^*$ ) 只是与溶剂的性质及温度有关.

亨利定律中的比例系数 ( $k$ ) 与 $T$ 、 $p$ 及溶剂、溶质的性质有关, 其单位与组成的表示法有关.

## 第五节 理想溶液及其化学势

- 一、理想溶液(ideal solution)
- 热力学定义： 若溶液中任一组分在全部浓度范围内 ( $0 \leq x_i \leq 1$ ) 均服从拉乌尔定律, 则其为理想溶液.
- 理论模型： 满足以下条件的体系为理想溶液(以二元溶液为例)：
  1. A分子与B分子的大小相同, 形状相似;
  2. A-A; A-B; B-B分子对之间具有相同的势能函数.



- 理想溶液模型和理想气体模型的区别:

- 理想气体分子间无作用力, 理想溶液的分子间存在作用力, 但只强调分子间的作用力相似; 理想气体要求分子的体积为零, 理想溶液不要求分子体积为零, 但要求各种分子的大小、形状相似.

- 实际上, 许多溶液体系热力学性质很接近理想溶液: 如同系混合物所组成的溶液(苯与甲苯)、同分异构体所组成的溶液(正戊烷与异戊烷)、同位素化合物(水-重水)、光学异构体等.

## 二、理想溶液的化学势:

如图: A,B形成理想溶液,且让溶液相与气相达平衡.

由化学势判据,当两相达平衡时,有:

$$\mu_A^{\text{sol}} = \mu_A^{\text{g}}$$

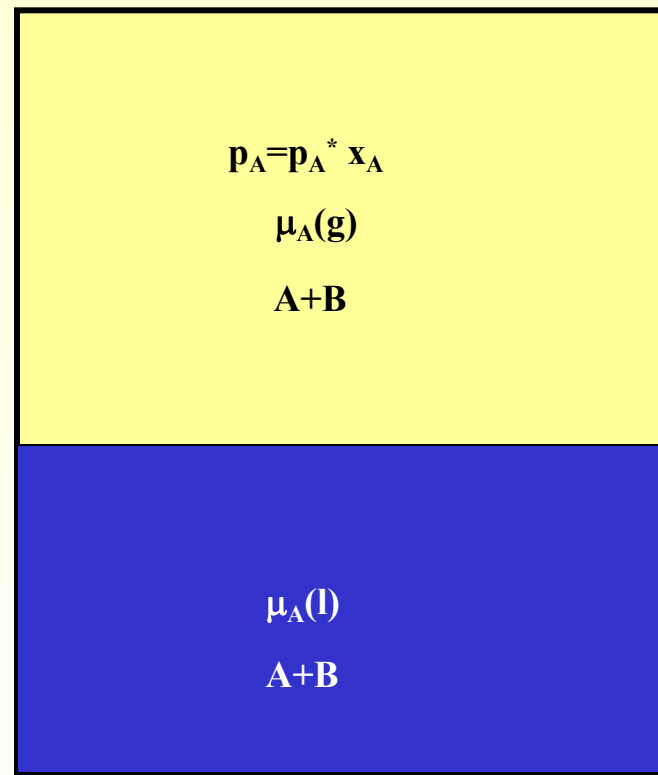
$$\begin{aligned} \because \quad \mu_A^{\text{g}} &= \mu_A^0 + RT \ln(p_A/p^0) \\ &= \mu_A^0 + RT \ln(p_A^*/p^0) + RT \ln x_A \end{aligned}$$

$$\text{令} \quad \mu_A^*(T,p) = \mu_A^0 + RT \ln(p_A^*/p^0)$$

$$\mu_A^{\text{sol}} = \mu_A^*(T,p) + RT \ln x_A$$

对一般组分,化学势表达式为:

$$\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT \ln x_i \quad (1)$$





- (1)式中:  $\mu_i^*(T,p)$ 是 i 组分参考态的化学势.
- 参考态规定为: 纯i液体,温度为T,液相所受压力等于体系的压力p.
- $\mu_i^*(T,p)$ 是温度和压力的函数,但随压力的变化不显著.
- 通常可以查阅的文献数据为标准压力下的值 $\mu_i^*(T,p^0)$ ,两者的关系由下式表示:
- $$\mu_i^*(T,p)=\mu_i^*(T,p^0)+\int_{p^0}^p V_m(i)dp$$
- $$=\mu_i^*(T,p^0)+V_m(i)(p-p^0) \quad (2)$$
- 对于溶液这样的凝聚相,  $\int V_m dp$ 的值一般非常小,当体系的压力变化不大时,完全可以忽略不计.
- 理想溶液组分的化学势表达式可总结为:
- $$\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT \ln x_i$$
- $$= \mu_i^*(T,p^0) + RT \ln x_i + \int_{p^0}^p V_m(i)dp$$
- $$\approx \mu_i^*(T,p^0) + RT \ln x_i \quad (3)$$

- 三、理想溶液的通性:

- 理想溶液具有和理想气体类似的通性.

- 1.  $\Delta_{\text{mix}}V=0$  (形成理想溶液时,体系的总体积不变):

- 从微观上看,由于理想溶液体系各种分子的大小,形状相似,作用力也相似,故在混合形成理想溶液时,分子周围的微观空间结构不会发生变化,从宏观上看,体系的总体积不变.

- 此结果可由理想溶液的化学势推出:

- $(\partial\mu_i/\partial p)_{T,n(j\neq i)}=V_{i,m}$

- 又  $(\partial\mu_i/\partial p)_{T,n(j\neq i)}=\partial/\partial p(\mu_i^*(T,p^0)+RT\ln x_i+\int_{p^0}^p V_m(i)dp)$

- $=V_m(i)$  (其它为常数,微分等于零)

- 比较以上两式,理想溶液*i*组分的摩尔体积等于偏摩尔体积.

- $\therefore V_{(\text{混合前})}=\sum n_i V_m(i)$

- $V_{(\text{混合后})}=\sum n_i V_{i,m}$

- $\therefore V_{(\text{混合前})}=V_{(\text{混合后})}$

- $\therefore \Delta_{\text{mix}}V=0$

- 2.  $\Delta_{\text{mix}}H=0$  (理想溶液的混合热等于零):
- 理想溶液各种分子对之间的作用势能相同,当体系的总体积不变时,分子对间的平均距离也不变,故总的作用势能也不变,因此理想溶液的混合热效应等于零.
- $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$
- $[\partial(\mu_i/T)/\partial T]_p = H_{i,m}/T^2$  化学势的性质
- 另  $[\partial(\mu_i/T)/\partial T]_p = [\partial((\mu_i^* + RT \ln x_i)/T)/\partial T]_p$
- $= [\partial(\mu_i^*/T)/\partial T]_p$  其余为常数
- $= H_m^0(i) / T^2$
- $H_{i,m} = H_m^0(i)$
- $H_{(\text{混合前})} = \sum n_i H_m(i)$
- $H_{(\text{混合后})} = \sum n_i H_{i,m}$
- $\therefore H_{(\text{混合前})} = H_{(\text{混合后})}$
- $\therefore \Delta_{\text{mix}}H = 0$

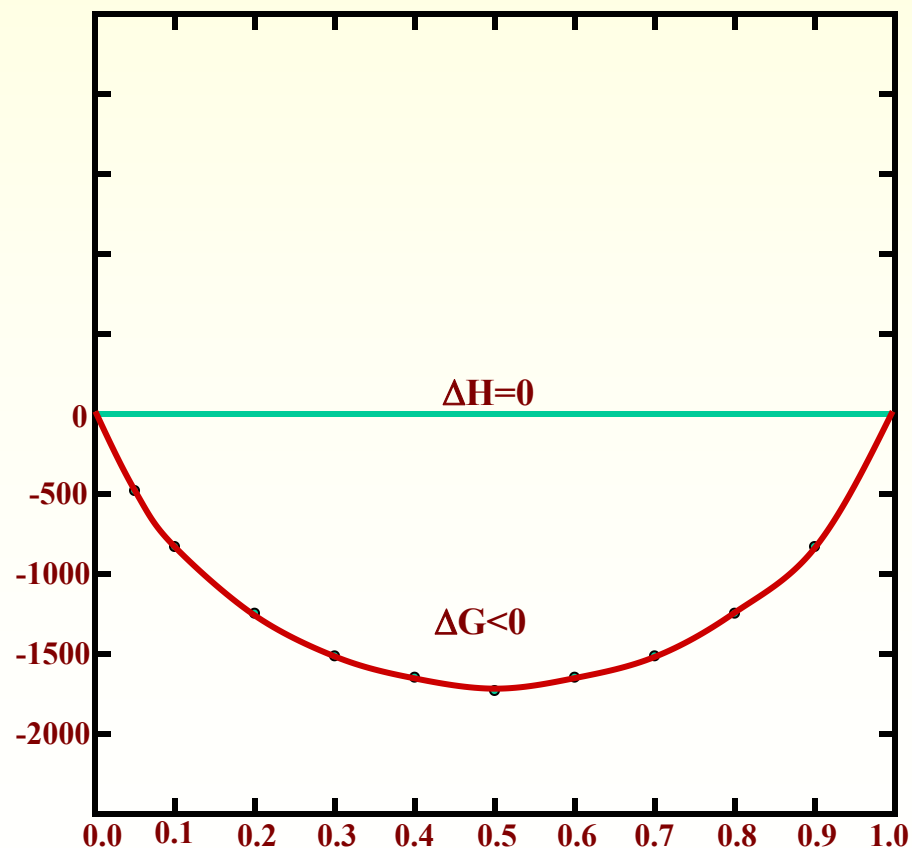
- 3.  $\Delta_{\text{mix}}S > 0$  (理想溶液的混合熵大于零):
- 理想溶液的混合过程与理想气体的混合过程相类似, 分子的排列从有序到无序, 因而是一熵增过程.
- $(\partial\mu_i/\partial T)_p = -S_{i,m}$
- 另  $= ((\partial\mu_i^* + RT\ln x_i)/\partial T)_p$
- $= -S_m(i) + R\ln x_i$
- $\therefore -S_{i,m} = -S_m(i) + R\ln x_i$
- $S_{i,m} - S_m(i) = -R\ln x_i$
- $\Delta_{\text{mix}}S = S(\text{溶液}) - S(\text{混合前})$
- $= \sum n_i S_{i,m} - \sum n_i S_m(i)$
- $\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum n_i \ln x_i > 0 \quad \because x_i < 1$
- 以上理想溶液混合熵的计算公式与理想气体混合熵的计算公式完全相同, 这说明两者混合熵的来源相同, 是因不同种分子的混杂而引起的熵增.

- 4.  $\Delta_{\text{mix}}G < 0$  (理想溶液混合过程吉布斯自由能改变小于零):
- $\therefore \Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S = -T\Delta_{\text{mix}}S$
- $= RT\sum n_i \ln x_i < 0$
- 因为在等温等压下的理想溶液混合过程是一自发过程, 所以此过程的 $\Delta G$ 小于零.
- 理想溶液的通性:
- $\Delta_{\text{mix}}V = 0$  (1)
- $\Delta_{\text{mix}}H = 0$  (2)
- $\Delta_{\text{mix}}S = -R\sum n_i \ln x_i > 0$  (3)
- $\Delta_{\text{mix}}G = RT\sum n_i \ln x_i < 0$  (4)
- 对于理想溶液, 拉乌尔定律和亨利定律没有区别, 两者是等同的, 且有:
- $k_x = p_i^*$  理想溶液 (5)

# 形成1摩尔理想溶液时的热力学改变值:

|  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A:                                       | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.50 | 0.60 | 0.70 | 0.80 | 0.90 | 0.95 |
| B:                                       | 0.95 | 0.90 | 0.80 | 0.70 | 0.60 | 0.50 | 0.40 | 0.30 | 0.20 | 0.10 | 0.05 |
| $-\Delta G/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 491  | 805  | 1240 | 1513 | 1667 | 1717 | 1667 | 1513 | 1240 | 805  | 491  |

-



## 第六节

## 理想稀溶液

- 理想稀溶液定义:
- $x_A \rightarrow 1; \sum x_i \rightarrow 0$  的溶液称为理想稀溶液.
- 理想稀溶液的性质:
- 溶剂: 服从拉乌尔定律;
- 溶质: 服从亨利定律.
- 稀溶液是化学反应中常见的体系. 实际溶液当其浓度无限稀释时, 均可视为理想稀溶液.
- 1. 溶剂的化学势:
- 因为理想稀溶液的溶剂服从拉乌尔定律, 所以其性质和行为与理想溶液的相同, 故理想稀溶液溶剂的化学势具有和理想溶液组分化学势相同的表达式:
- $$\mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \quad (1)$$
- $\mu_A^*(T, p)$ : 纯溶剂,  $T, p$  下的参考态化学势.

- 2. 溶质的化学势: 设由A,B组成理想稀溶液,B为溶质.
- 当此溶液与气相达平衡时,溶质B的气,液两相的化学势相等:
- $\mu_B(l)=\mu_B(g)=\mu_B^0(T)+RT\ln(p_B/p^0)$
- 由亨利定律:  $p_B=k_x x_B$  代入上式:
- $\mu_B^{sol}=\mu_B^0(T)+RT\ln(k_x x_B/p^0)$
- $=\mu_B^0(T)+RT\ln(k_x/p^0)+RT\ln x_B$
- 令  $\mu_B^*(T)=\mu_B^0(T)+RT\ln(k_x/p^0)$
- 理想稀溶液溶质的化学势表达式为:
- $\mu_B=\mu_B^*(T)+RT\ln x_B$  (2)
- $\mu_B^*(T)$ 是参考态化学势,理想稀溶液溶质的参考态规定为:
- 纯溶质, $x_B=1$ ,且服从亨利定律的虚拟态.
- 溶质的参考态在实际上是不存在的.稀溶液的溶质只是在 $x_B$ 很小时才服从亨利定律,此参考态是假定溶液浓度很浓,以致到 $x_B$ 趋近于1时,溶液仍服从亨利定律,这是一不存在的虚拟态.

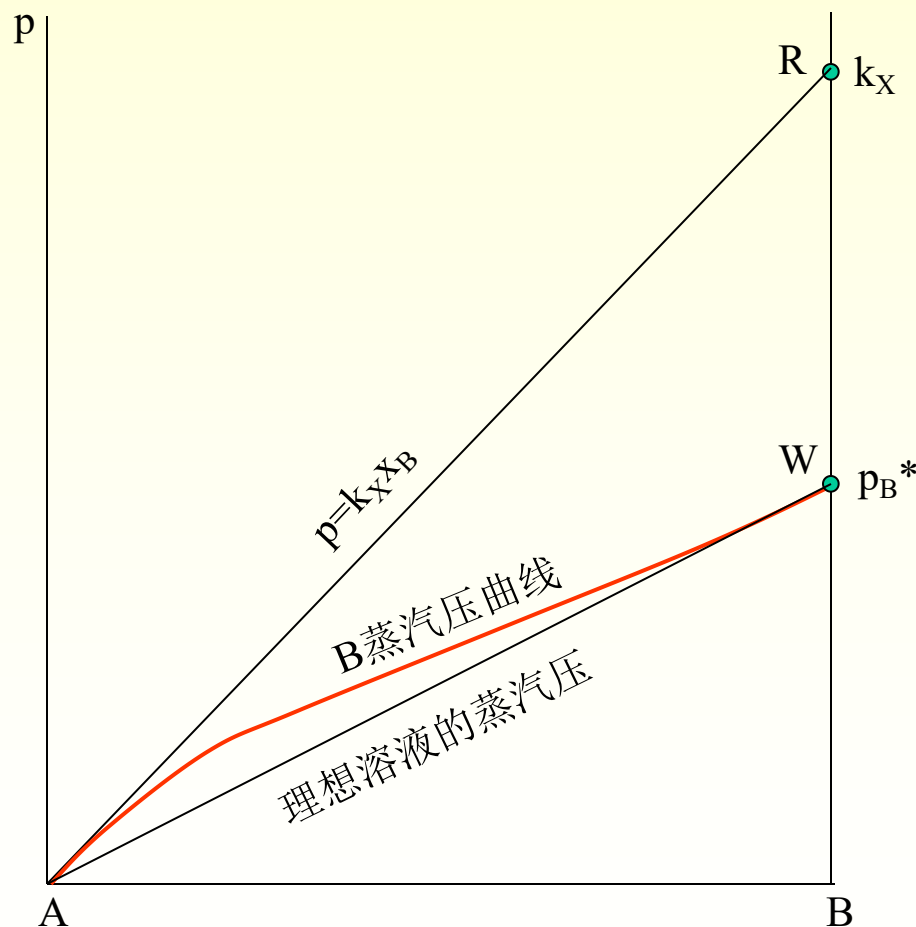


# 溶质的标准态

图中红线为B的蒸汽压曲线

当 $x_B=1$ 时,B的蒸汽压为纯B组分的饱和蒸汽压,由W表示.

溶质B的标准态由R点表示.  
点R是一虚拟状态,实际上并不存在,此虚拟态是假设当 $x_B \rightarrow 1$ 时,溶质B仍服从亨利定律所具有的状态.R点是将亨利定律外推至 $x_B=1$ 所得到的点,此点所具有的化学势即为溶质的标态化学势 $\mu_B^0(T,p)_x$ .



- 溶质 化学势除了采用摩尔分数外,还可采用其它浓度单位.

- 用质量摩尔浓度表示溶质的化学势:

- 

- $p_B = k_m m_B$

- $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln(p_B/p^0)$

- $= \mu_B^0 + RT \ln((k_m m_B/p^0)(m^0/m^0))$

- $= \mu_B^0 + RT \ln(k_m m^0/p^0) + RT \ln(m_B/m^0)$

- $\mu_B = \mu_{B \Delta} + RT \ln(m_B/m^0) \quad (3)$

- $\mu_{B \Delta} = \mu_B^0 + RT \ln(k_m m^0/p^0) \quad (4)$

- $\mu_{B \Delta}$  : 溶质的参考态化学势.

- 参考态:  $m_B = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ , 且服从亨利定律的虚拟态.

- 用物质的量浓度表示溶质的化学势:

- $p_B = k_c c_B$

- $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln(p_B/p^0)$

- $= \mu_B^0 + RT \ln((k_c c_B/p^0)(c^0/c^0))$

- $= \mu_B^0 + RT \ln(k_c c^0/p^0) + RT \ln(c_B/c^0)$

- $\mu_B = \mu_B^\Delta + RT \ln(c_B/c^0) \quad (3)$

- $\mu_B^\Delta = \mu_B^0 + RT \ln(k_c c^0/p^0) \quad (4)$

- $\mu_B^\Delta$ : 溶质的参考态化学势.

- 参考态:  $c_B = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , 且服从亨利定律的虚拟态.

## 第七节

## 稀溶液的依数性

- **依数性质：** 指这样一些性质,在指定溶剂的种类和数量后,这些性质只取决于溶质分子的数目,而与溶质的本质无关.简单的说就是只与浓度有关的性质. 主要介绍蒸气压降低、溶液凝固点降低、沸点上升和渗透压三种.
- 一、蒸气压降低（假设溶质是非挥发性的）

$$\begin{aligned} p_A &= p_A^* x_A & \Delta p &= p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A \\ & & &= p_A^* (1 - x_A) = p_A^* x_B \end{aligned}$$

应用：测物质（溶质）的分子量

$$\begin{aligned} \Delta p &= p_A^* \cdot \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = P_A^* \frac{n_B}{n_A + n_B} = P_A^* \frac{\frac{n_B}{M_B}}{\frac{n_A}{M_A} + \frac{n_B}{M_B}} \\ &= P_A^* M_A \frac{W_B}{W_A} \end{aligned}$$

若溶质是挥发性的(If solute is volatile)

$$p = p_A^* x_A + k_{x,B} \cdot x_B = p_A^* + (k_{x,B} - p_A^*) \cdot x_B$$

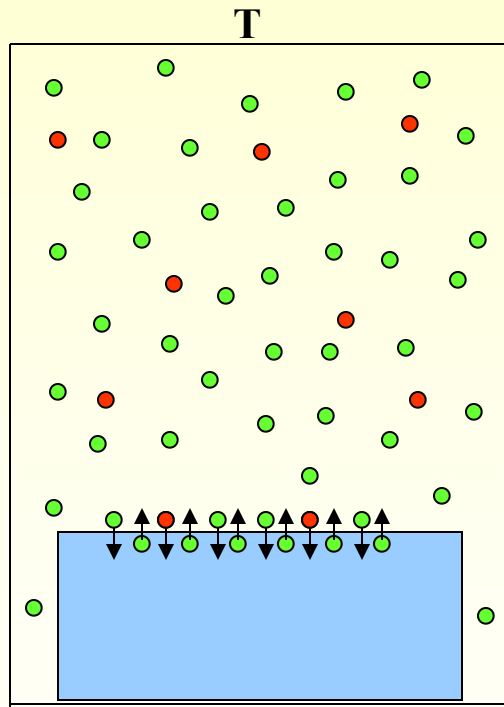
当

$$p_A^* > k_{x,B} \text{ 则 } p < p_A^*$$

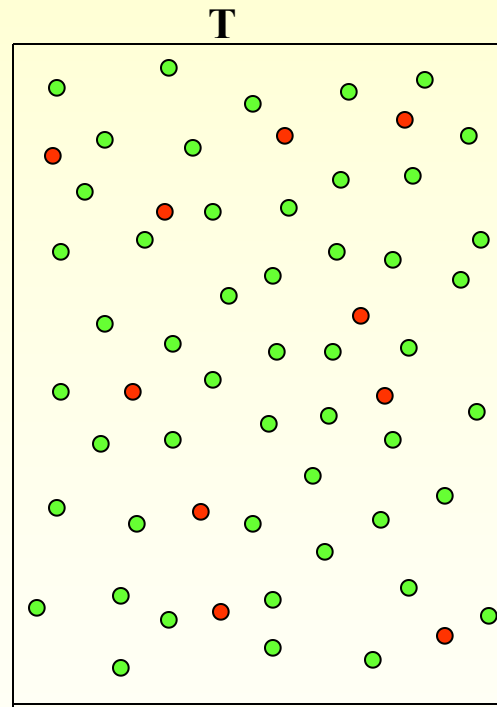
当

$$p_A^* < k_{x,B} \text{ 则 } p > p_A^*$$

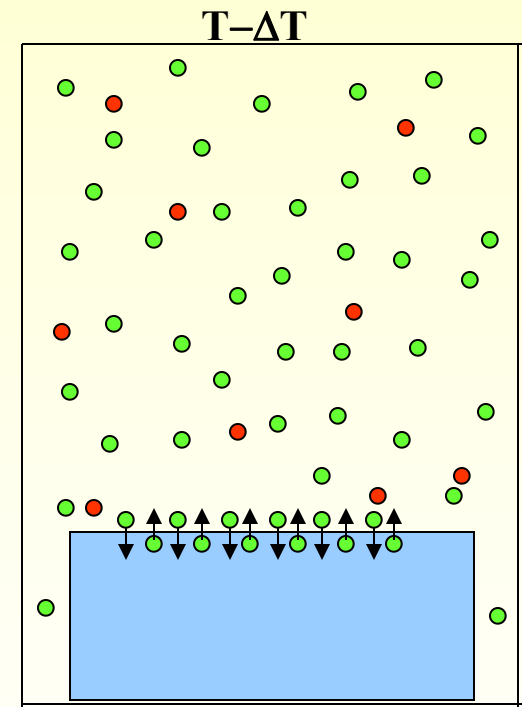
# 溶剂凝固点下降



在温度 $T$ 下,纯溶剂的液固两相达平衡,A分子从固相向液相逸出的速率等于其由液相向固相凝固的速率.加入少量溶质B,A由液相向固相凝固的速率减慢,而由固相逸出的速率不变,于是固相逐步溶解.



加入B后,若保持温度不变,固相将消失,体系成为均匀的液相.



降低体系的温度,使溶剂凝结为固相的倾向增加,当温度下降到一定程度时,溶液中的A与纯固相A达新的平衡.

## 二、凝固点降低(freezing-point lowering):

- 稀溶液的凝固点比纯溶剂的凝固点低.

注意:凝固时析出的是纯溶剂(固相为纯溶剂),溶质在溶液中不解离不缔合

- 设 一定压力下, 溶液与固态纯溶剂达平衡:

- $\mu_A^s = \mu_A^{sol} = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$

- $\therefore \mu^* = G_m$

- $\therefore \Delta_{fus} G_m = \mu_A^* - \mu_A^s$  熔化过程的 $\Delta G$

- $= -RT \ln x_A$

- $\Delta G/T = -R \ln x_A$

- $[\partial/\partial T(\Delta G/T)]_p = -R(\partial \ln x_A/\partial T)_p = -\Delta H/T^2$

- $\therefore (\partial \ln x_A/\partial T)_p = \Delta H/RT^2$

- 对上式积分:

- $\int d\ln x_A = \int \Delta H / RT^2 dT$  在等压条件下
- $\ln x_A = \Delta H / R (-1/T) \Big|_{\text{下}}^{\text{上}} = - \Delta H / R (1/T_f - 1/T_f^*)$
- $= - \Delta H \Delta T / RT_f T_f^* \quad \Delta T = T_f^* - T_f > 0$

- 对于稀溶液:  $x_A \rightarrow 1; x_B \rightarrow 0$
- $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$

- $\ln(1-x) =$
- 代入上式,得:

- $x_B = \Delta_{\text{fus}} H_m (\Delta T / RT_f T_f^*) \approx \Delta_{\text{fus}} H_m \Delta T_f / R (T_f^*)^2$
- $\Delta T_f = R (T_f^*)^2 / \Delta_{\text{fus}} H_m \cdot x_B \quad (1)$

- $\approx R (T_f^*)^2 / \Delta_{\text{fus}} H_m \cdot (n_B / n_A)$
- $= M_A R (T_f^*)^2 / \Delta_{\text{fus}} H_m \cdot (n_B / W_A) = m_B$

- $\Delta T_f = K_f m_B \quad (2)$

- $K_f = R (T_f^*)^2 / \Delta_{\text{fus}} H_m \cdot M_A \quad (3)$

- $K_f$ : 溶剂凝固点降低常数(cryoscopic constant); 单位:  $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- $K_f$ 的值只与溶剂的性质有关,与溶质的性质无关.

- 水的  $K_f = 1.86 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 凝固点降低的应用: 1、防冻剂;
- 2、测定物质的纯度



- 三、沸点升高(boiling-point elevation) :
- 若溶液中加入非挥发性溶质, 溶液的沸点将升高.
- 对稀溶液  $p_A = p_A^* x_A < p_A^*$
- 故稀溶液在正常沸点时的蒸汽压小于纯溶剂的蒸汽压, 不能沸腾, 须升高体系的温度才能使溶液沸腾.
- $\mu_A^{\text{sol}} = \mu_A^{\text{g}} = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$
- $\Delta_{\text{vap}} G = \mu_A^* - \mu_A^{\text{sol}} = -RT \ln x_A$       蒸发过程的  $\Delta G$
- 用与上节相类似的方法, 可得:
- $\Delta T_b = R(T_b^*)^2 / \Delta_{\text{vap}} H_m \cdot x_B$       (4)
- $\Delta T_b = K_b m_B$       (5)
- $K_b = R(T_b^*)^2 / \Delta_{\text{vap}} H_m \cdot M_A$       (6)
- 沸点升高常数(ebullioscopic constant)  $K_b$  与凝固点降低常数一样, 也只与溶剂的性质有关, 与溶质的性质无关.
- 一般在相同的浓度下, 沸点升高的幅度小于凝固点降低的幅度.

- 当溶液中的溶质也挥发性物质时,加入溶质后,溶液沸点的变化比较复杂,有可能上升,也可能下降.
- 若溶质的挥发性比溶剂高,加入溶质后,溶液的沸点一般将下降;若溶质的挥发性比溶剂低,加入溶质后,溶液的沸点一般将升高.
- 用与前面相类似的方法,可以推得:

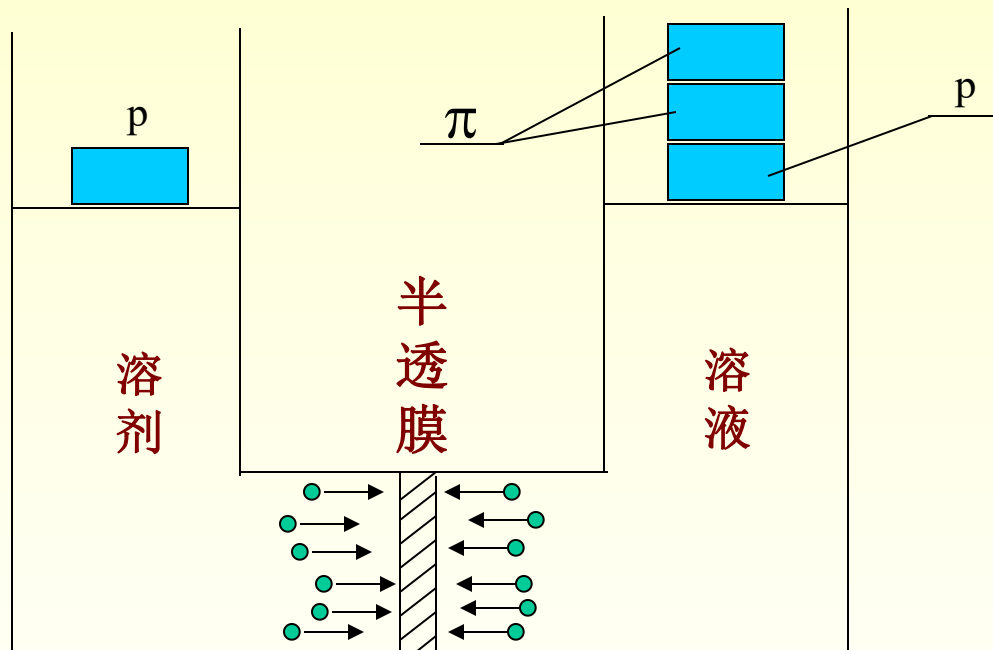
- $$\Delta T_b = K_b m_B (1 - x_B^g / x_B^{sol}) \quad (7)$$

- 上式中:  $x_B^g$ : B在气相中的摩尔分数;
- $x_B^{sol}$ : B在溶液中的摩尔分数.
- 对于不挥发溶质, B在气相的摩尔分数为零, (7)式又还原为(5)式.

- 几种物质的数据如下:

|                         | 水    | 苯    | 萘   | HAc  |                   |
|-------------------------|------|------|-----|------|-------------------|
| • $K_f / K.kg.mol^{-1}$ | 1.86 | 5.12 | 6.9 | 3.90 |                   |
| • $K_b / K.kg.mol^{-1}$ | 0.51 | 2.53 | 5.8 | 3.07 | Why $K_f > K_b$ ? |

# 溶液的渗透压



开始： 右边中溶剂A的化学势  $\mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$   
左边纯溶剂A的化学势  $\mu_A^*(T, p)$ , 且大于  $\mu_A$   
此时, A 将从化学势较高的左边经半透膜自动流向右边。

若在体系的右边向溶液施加额外的压力, 溶液的化学势将随之增加, 溶剂A的化学势也会增加, 当压力增加到一定程度时, 溶液中A的化学势将等于左边纯溶剂A的化学势, 于是容器两边A的化学势相同, A不再向右边渗透, 此额外附加的压力称为渗透压, 记为 $\pi$ 。

- 四、渗透压(osmotic pressure):
- 纯溶剂A与溶液中的溶剂相比,纯溶剂的化学势高于溶液中A的化学势,若将纯溶剂和溶液用一半透膜(可自由通过溶剂分子)隔开,则A会从纯溶剂一方向溶液一方渗透,若希望阻止溶剂的渗透,可在溶液一方施加一定的压力,以提高溶液中溶剂的化学势,使纯溶剂的化学势与溶液中溶剂的化学势相等,此时,A将停止向溶液相的渗透,这种附加的压力称为渗透压.
- 在一定温度和压力下:
- 纯溶剂的化学势为:  $\mu_A^*(T,p)$
- 稀溶液中A的化学势:  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A < \mu_A^*$
- 对溶液方施加附加压力 $\pi$ ,使溶液中A的化学势与纯A的化学势相等,此时溶液中溶剂的化学势为:
- $$\mu_A = \mu_A^*(T,p+\pi) + RT \ln x_A = \mu_A^*(T,p) \quad (8)$$
- $$\therefore \mu_A^*(T,p+\pi) = \mu_A^*(T,p) + \int V_m^*(A) dp = \mu_A^*(T,p) + V_m^*(A) \pi \quad (9)$$
- 比较(8)式和(9)式:

- $\int V_m^*(A) dp = -RT \ln x_A$
- $V_m^*(A) \pi = -RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_B) \quad x_B \ll 1$
- $\approx RT x_B \approx RT n_B / n_A$
- $V \approx n_A V_m^*(A)$
- $\therefore \pi V = n_B RT \quad (10)$
- $\pi = n_B / V \cdot RT = c_B RT \quad (11)$
- (10),(11)式为渗透压的计算公式.
- 应用:
  - 1、求大分子(高聚物,蛋白质)的分子量
  - 2、反渗析: 若向溶液施加足够大的压力,使溶液中溶剂的化学势大于纯溶剂的化学势,则溶液中的溶剂会自动地流入纯溶剂相.这种现象称为反渗析.反渗析技术被广泛应用于海水的淡化.
  - 3、渗透现象在生命体内起着非常重要的作用,细胞靠渗透作用完成新陈代谢过程,细胞膜是半透膜,可让水,氧和有机小分子通过,而不能让蛋白质,多糖等高聚体通过.

例题:298K下  $m_B = 0.001 \text{ mol.kg}^{-1}$  的水溶液,  
溶液的依数性如下

$$\Delta p = 5.7 \times 10^{-2} \text{ Pa} = 4.2 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$$

$$\Delta T_f = 1.86 \times 10^{-3} \text{ K}$$

$$\Delta T_b = 5.2 \times 10^{-4} \text{ K}$$

$$\Pi = 2478 \text{ Pa} = 18.6 \text{ mmHg}$$

可见在溶液很稀时, 渗透压的值往往不很小, 所以渗透压是最灵敏的一种性质.

## 第八节 真实溶液各组分的化学势

- 实际溶液的行为偏离理想溶液和理想稀溶液, 对实际溶液行为的描述须引进活度的概念.
- 理想溶液的化学势:
- $$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$
- 为了使非理想溶液化学势的表达式与理想溶液的相类似, Lewis 引入了活度的概念. 路易斯定义溶液的化学势可以表达为:
- $$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i \quad (2)$$
- $$a_i = \gamma_i x_i \quad (3)$$
- 式中:  $a_i$ : i组分的活度(activity);
- $\gamma_i$ : i组分的活度系数(activity coefficient).
- $a_i, \gamma_i$ 均为无量纲的纯数, 它们都是  $T, p, n_i$  的函数.
- 活度系数  $\gamma_i$  是实际溶液偏离理想程度的度量.

- 二. 实际溶液的标准态:
- 溶液中,溶剂和溶质的活度及其标准态的定义不同.
- 溶剂A: 标准状态与理想溶液的规定相同,是纯A液体(T,p);
- 溶质i: 其标准态与理想稀溶液中溶质的标准态相同.
- 对溶剂, 化学势与理想溶液化学势相同:
- $\mu_A = \mu_A^*(T,p) + RT \ln a_A$
- $= \mu_A^*(T,p) + RT \ln(\gamma_A x_A)$  (4)
- 当  $x_A \rightarrow 1$  时,  $\gamma_A \rightarrow 1$   $a_A \rightarrow x_A$
- 对溶质, 其化学势表达式为:
- $\mu_i = \mu_i^0(T,p) + RT \ln(\gamma_{i,x} x_i)$  (5)
- 当  $x_A \rightarrow 1, x_i \rightarrow 0$  时,  $\gamma_i \rightarrow 1$   $a_i \rightarrow x_i$
- 在标准态时:  $\mu_i = \mu_i^0(T,p)$
- $\therefore \ln(\gamma_{i,x} x_i) = 0$
- 因为标准态的活度系数 $\gamma$ 等于1,故有  $x_i = 1$ .
- 溶质的标准态是当  $x_i \rightarrow 1$  时,  $\gamma_i$  仍等于1的虚拟态.



- 溶质的标准态是一虚拟态,其物理意义是假定当溶液体系几乎为纯溶质B,即 $x_B$ 等于1时,体系中每个B分子所受到的力仍与B在以A为溶剂,且无限稀时所受到的作用力相同.
- 溶质的浓度还可以m和c为单位,对不同的浓度单位,相应的溶质化学势的标态不同,化学势的表达式也有所不同.
- 以质量摩尔浓度为单位,溶质i的化学势为:
  - $\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_{i,x} x_i) \quad m_i = n_i / W_A = n_i / (n_A M_A) = x_i / (x_A M_A)$
  - $= \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_{i,x} m_i x_A M_A) \quad x_i = m_i (x_A M_A)$
  - $= \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln(M_A m^0) + RT \ln(\gamma_{i,x} x_A m_i / m^0)$
  - $\mu_i = \mu_{i^\square}(T, p) + RT \ln a_{i,m} \quad (11)$
- 式中:  $\mu_{i^\square}(T, p) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln(M_A m^0) \quad (12)$
- $a_{i,m} = \gamma_{i,m} m_i / m^0 \quad (13)$
- $\gamma_{i,m} = \gamma_{i,x} x_A \quad (14)$
- 当 $x_A \rightarrow 1$ ,  $x_i \rightarrow 0$ 时,  $\gamma_{i,m} \rightarrow 1$ .

- 以物质的量浓度为单位,溶质i的化学势为:

- $$\mu_i = \mu_i^\Delta(T, p) + RT \ln a_{i,m} \quad (11)$$

- 式中: 
$$a_{i,m} = \gamma_{i,m} c_i / c^0 \quad (13)$$

- $$\gamma_{i,m} = \gamma_{i,c} c_i \quad (14)$$

- 当  $x_A \rightarrow 1$ ,  $x_i \rightarrow 0$  时,  $\gamma_{i,c} \rightarrow 1$ .

- 标准态: 体系温度为T,压力为p,溶质的浓度为1.0 mol.dm<sup>3</sup>,且服从亨利定律的虚拟态.

- 标准态的化学势为  $\mu_i^\Delta(T, p)$ .

- 三.活度的测定

- 溶液活度的测定有许多方法,如电动势法,凝固点下降法,渗透压法等等,本节介绍测定活度水常用的一种方法:蒸汽压法.

- 1. 挥发性组分活度的测定:

- 对溶剂:

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

- 其活度服从拉乌尔定律:

- $$p_i = p_i^* a_i = p_i^* \gamma_i x_i$$

- $$a_i = p_i / p_i^* \quad (1)$$

- 由(1)式可以通过测定与溶液相达平衡的气相中*i*组分的分压求出其活度.若气相可以视为理想气体,有:

- $$p_i = p_{\text{总}} x_i^g = p_i^* a_i \quad (2)$$

- 用化学分析等方法测出*i*组分在气相中的浓度*x<sub>i</sub>*,便可由(2)式直接算出溶液中*i*组分的活度.由活度便可进一步求出活度系数.

- 对于挥发性的溶质,活度与蒸汽压的关系为:
- $$p_B = k a_B = k \gamma_B x_B \quad (3)$$
- $$a_B = p_B / k \quad (4)$$
- 式中 $k$ 是组分的亨利常数.若测得 $B$ 在气相的平衡分压,便可由(4)式得到 $B$ 的活度.
- 溶质的亨利常数 $k$ 可由测定稀溶液的气相分压而求出.实际上,常测定不同浓度的多组数据,再外推至 $x_B \rightarrow 0$ ,从而得到亨利常数.
- 2. 非挥发性组分活度的测定:
- 对于非挥发性溶质,难以直接测定其气相的平衡分压,不能直接用以上方法求活度及活度系数,但可以通过测定溶剂的活度,再由吉布斯-杜亥姆公式求出非挥发性组分溶质的活度.

**P160**

**3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12**

# 第四章 相平衡

## 第七节 相 律

- 热力学体系达平衡时, 要求同时达到四大平衡:热平衡,力平衡,化学平衡和相平衡.相平衡是十分重要的研究领域,它在化学,化工,冶金,化肥,采矿,选矿,农业,医药等等国民经济重要领域中都有广泛地应用.
- **相(phase):** 体系内物理性质和化学性质都完全均匀的部分.
- 一个体系中可以含有多个相,这些相与相之间一般存在明显的界面,界面处体系的热力学性质是间断的.
- 气体一般为一相,体系中无论有多少种气体,一般都可以达到分子水平的混合,所以凡气体成一相.
- 液体若可以相互溶解,即为一相;若互不相溶,出现分层现象,则每层液体为一相;同一体系中的液相最多可以同时并存三相.
- 固体物质,一般一种固体为一相.同一固体的颗粒与颗粒之间虽然存在明显的界面,但应同种固体的物理性质和化学性质完全相同,所以计为一相.但有些固体可以形成固溶体,如合金,此时应视为一相.

- 热力学体系达相平衡时,体系的相数,物种数和体系的独立变量数(即体系的自由度)等服从一定的规律,此规律即为相律.
- 体系的自由度(degree of freedom):体系达到热力学平衡时,为了描述体系状态所需最少强度变量的数值,称为体系的自由度.
- 当体系达平衡时,体系中的每个局域也达热力学平衡,平衡的条件只需用 $T, p, \mu_i$ 等强度性质来描述.
- 一个多组分体系的状态原则上可以用 $T, p, x_1, x_2 \dots x_i$ 等强度量描述.但在事实上,体系达平衡后,有相与相之间同种物质的化学势相同等限制条件,故描述体系状态所需的变量数不会这么多,体系的独立变量数会大为减少.
- 对于一般的化学体系,可以不考虑除 $T, p$ 以外的环境条件因素,如电场,磁场,重力场等等.通常可以认为体系处于恒定的电磁场,重力场条件下,当体系经历某过程时,这些强度因素可以视为常数,故在计算体系的独立变量数时,这些因素可以不计.



- 设有一热力学体系,含有S种物质,并有 $\Phi$ 个相共存.
- 假设: **每个物种在每个相中均存在**
- 求体系的独立变量数:
- 体系共含 $\Phi$ 个相,每个相中含有S种化学物质,故共有 $S\Phi$ 个摩尔分数,再加上T,p两个变量,最多可能有的变量数为:
- 总变量数:  **$S\Phi+2$**
- 但这 $S\Phi+2$ 个变量不全是独立变量,相互间满足一些关系式,每列出一个独立的关系式,意味着可以减少一个变量.
- 1. **每一相各组分的浓度必满足下列关系式:**
- $$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_s^\alpha = 1 \quad (\alpha \text{相})$$
- 体系共有 $\Phi$ 个相,故有 $\Phi$ 个类似的方程. 变量数需减去 $\Phi$ .

## 2. 体系达平衡时, 同一物种在各相中的化学势相等:

|                            |   |   |                           |
|----------------------------|---|---|---------------------------|
| S<br>个<br>不<br>同<br>物<br>种 | { | $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\gamma$ | $\Phi$ 个相共有 $\Phi-1$ 个关系式 |
|                            |   | $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\gamma$ | $\Phi$ 个相共有 $\Phi-1$ 个关系式 |
|                            |   | $\dots \quad \dots \quad \dots$                     |                           |
|                            |   | $\mu_s^\alpha = \mu_s^\beta = \dots = \mu_s^\gamma$ | $\Phi$ 个相共有 $\Phi-1$ 个关系式 |

有关物质化学势之间关系的方程式共有:

$$S(\Phi-1)$$

体系的独立变量数 $f$ (即自由度)为:

$$\begin{aligned} f &= S\Phi + 2 - \Phi - S(\Phi-1) \\ &= S\Phi + 2 - \Phi - S\Phi + S \end{aligned}$$

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

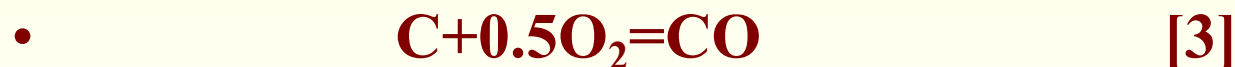
(1)式就是相律的数学表达式.

- 相律的物理含义是:
- **体系的自由度等于体系的物种数 $S$ 减去相数 $\Phi$ 再加上环境变量数2(温度和压力).**
- 如物种A在某一相中不存在,则体系的总变量数需减去1,但同时因A在一相中不存在,故联系A在各相化学势的关系式个数中也少了1,两者相抵,体系的独立变量数 $f$ 并不变,故**取消原来提出的假设后,相律依然成立.**
- 在某些特殊条件下,环境变量不仅仅为温度和压力,可能存在其它变量,故相律一般地可表达为:
- **$f=S-\Phi+n$  (2)**
- 式中:  $f$ 为体系的自由度;
- $S$ 为物种数;
- $\Phi$ 为相数;
- $n$ 为环境变量数,一般情况下 $n=2(T,p)$ .

- 相律表达式(1),(2)值适用于各物种间不发生化学反应的体系,若物种间有化学反应发生,则相律的表达式须进行修正.
- 1. 化学反应限制条件:
- 体系中每存在一个化学反应,达平衡时必满足 $\Delta G=0$ 的物质平衡条件,即参加反应的组分的化学势必满足 $\sum \nu_i \mu_i = 0$ 的条件.对应于每一个独立的化学反应均存在一个类似的关系式,每一个关系式意味着可以减去一个变量,如果体系中同时存在 $R$ 个独立的化学反应,则体系的独立变量数应减去 $R$ ,有:
- $$f = S - \Phi - R + 2 \quad (3)$$
- **R:** 化学反应限制条件,是体系中存在的独立反应数.
- 应注意的是:  $R$ 个化学反应必定是相互独立的.

- 例：由 $\text{O}_2, \text{C}, \text{CO}, \text{CO}_2$ 组成体系,求体系的独立化学反应数 $R$ ?

- 解：对于由 $\text{O}_2, \text{C}, \text{CO}, \text{CO}_2$ 组成体系,存在如下化学反应：



- 以上三个反应中,只有两个是独立的,剩下的一个可以由此两个独立反应组合得到,如反应(3)可由反应(1)减反应(2)得到：



- 故题给体系的化学反应限制条件 $R=2$ .

- 2. 浓度限制条件:
- 若平衡体系的某相中的组分浓度之间存在某种函数关系, 此种浓度间的联系称为浓度限制条件.

- 例如有一气体体系, 开始为纯的 $\text{NH}_3$ 气体, 当温度比较高, 并有催化剂存在的条件下, 体系中将有如下反应达平衡:



- 体系达平衡后有3个物种:  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$
- 存在一个化学反应, 故化学反应限制条件 $R=1$ .
- 另外, 因为体系中的 $\text{H}_2$ 和 $\text{N}_2$ 是由 $\text{NH}_3$ 分解而来, 故两者的物质的量的比是一常数, 等于反应计量系数之比:

- $$n(\text{H}_2):n(\text{N}_2)=3:1$$

- $$p(\text{H}_2):p(\text{N}_2)=3:1$$

反应产物的浓度间的关系称为浓度限制条件 $R'$ ,每存在一个浓度限制条件,体系的独立变量数就要减去1.

- $\therefore R'=1$

- 此体系的自由度为:

- $S=3$  ( $\text{NH}_3, \text{H}_2, \text{N}_2$ );

- $\Phi=1$  (气相);

- $R=1$  ( $2\text{NH}_3=\text{N}_2+3\text{H}_2$ );

- $R'=1$  ( $p(\text{H}_2):p(\text{N}_2)=3:1$ );

- $f=S-\Phi-R-R'+2=3-1-1-1+2=2$

- 若例中体系的温度压力均为恒定值,则体系的自由度 $f=0$ ,即体系无自由度.事实上也如此:在一定的温度和压力条件下, $\text{NH}_3$ 的离解度是一定的,故整个体系的组成是固定的,体系没有变量,所以体系的自由度等于零.

- 相律的一般表达式为:

- $$f = K - \Phi + n \quad (4)$$

- 式中:

- $f$ : 体系自由度
- $K$ : 独立组分数
- $\Phi$ : 相数
- $n$ : 环境变量数

- 一般取 $n=2$ (温度,压力), 有时 $n$ 可能大于2, 如存在渗透平衡时,  $n$ 一般为3.



- **独立组分数K:**
- **确定体系组成所必须的变量数**
- **K: (number of independent component).**
- **$K = S - R - R'$  (5)**
- **$= S - \sum R_i$   $R_i$ :各种限制条件**
- 除了化学反应限制条件和浓度限制条件之外,还可能存在其它限制条件,如电荷平衡等.
- 例如:若已知体系的总的物质的量,相当于增加了一个限制条件,体系的自由度应减去1.
- **所有的限制条件均必须的相互独立的.**

- **注意：**浓度限制条件只有在同一相中才能使用, 若两组分分别出现于不同的相中, 虽然两者的量之间存在某恒定的关系, 也不能构成浓度限制条件.
- 例: 由 $\text{CaCO}_3$ 分解得到的体系, 有反应:
- $$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
- 体系:  $S=3, R=1, \Phi=3.$
- 有关系:  $n(\text{CaO})=n(\text{CO}_2)$
- 但因两者分别存在于固相和气相, 不在同一相中, 所以不能构成浓度限制条件, 故 $R'=0$ . 体系的自由度为:
- $$K=S-R-R'=3-1-0=2$$
- $$f=K-\Phi+2=2-3+2=1$$
- 若体系的  $T, p$  恒定, 则  $f=0$ .
- 如果此题的 $R'$ 取为1, 那么体系在恒温, 恒压下的自由度 $f=-1$ , 这无疑是错误的, 故不在同一相中的组分没有浓度限制条件.

- 应用最广的相律数学表达式为:

- $$f = K - \Phi + n \quad (6)$$

- $$K = S - R - R'$$

- $$= S - \sum R_i$$

- $$n: T, p, \text{等}$$

- $$\Phi = \text{相数}$$

- 求体系的自由度的关键在于正确确定体系的独立组分数 $K$ ,要求能正确判断各种限制条件的数目,一旦求得独立组分数 $K$ ,体系的自由度便可由(6)式得到.

- 例1: 将 $\text{NH}_4\text{HS}$ 放入抽空的瓶中分解,求体系的  $f$ ?
- 解: 有反应:  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
- $S = 3$
- $R = 1$           分解反应平衡
- $R' = 1$            $[p(\text{NH}_3)=p(\text{H}_2\text{S})]$
- $\therefore K = 3 - 1 - 1 = 1$
- $f = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$
- 即此体系的温度和压力两变量中只有一个独立的.  
如当体系的温度固定时, 因为 $\text{NH}_4\text{HS}$ 的分解压力一定,故体系的压力恒定; 反之,若体系的压力一定,体系的温度必也被确定.

- 例2: 求食盐水溶液的自由度?

- 解: 此体系的K可以有多种求法

- (1)  $S=2$

- $R=0$  无化学反应

- $R'=0$  无浓度限制条件

- $K = S - R - R' = 2 - 0 - 0 = 2$

- $f = K - \Phi + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$

- 体系在一般情况下的独立变量数为3, 如T,p和NaCl的浓度.

- 在确定体系的物种数时, 应遵守尽量简单的原则.

- (2) 考虑食盐的电离, 物种数会增加:



- 物种数  $S=4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )

- 但同时会增加限制条件:

- $R=1$  (食盐的电离平衡);

- $R'=1$  ( $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ )

- $K = S - R - R' = 4 - 1 - 1$

- $= 2$

- 此例说明,体系的物种数会随人们考虑的角度不同而不同,但体系的独立组分数  $K$  是一定值,对于同一体系,不会因为物种数的变化而变化.

- (3) 此例中的物种数还可以更多:

- 若考虑水的电离和水的缔合,有:



- .....

- 物种:  $\text{NaCl}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{OH}^-, (\text{H}_2\text{O})_2 \dots$

- $S=7$

- $R=3$  (食盐,水的电离和水的缔合);

- $R'=2$  (  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ ;  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  );

- $K=7-3-2$

- $=2$  仍然不变.

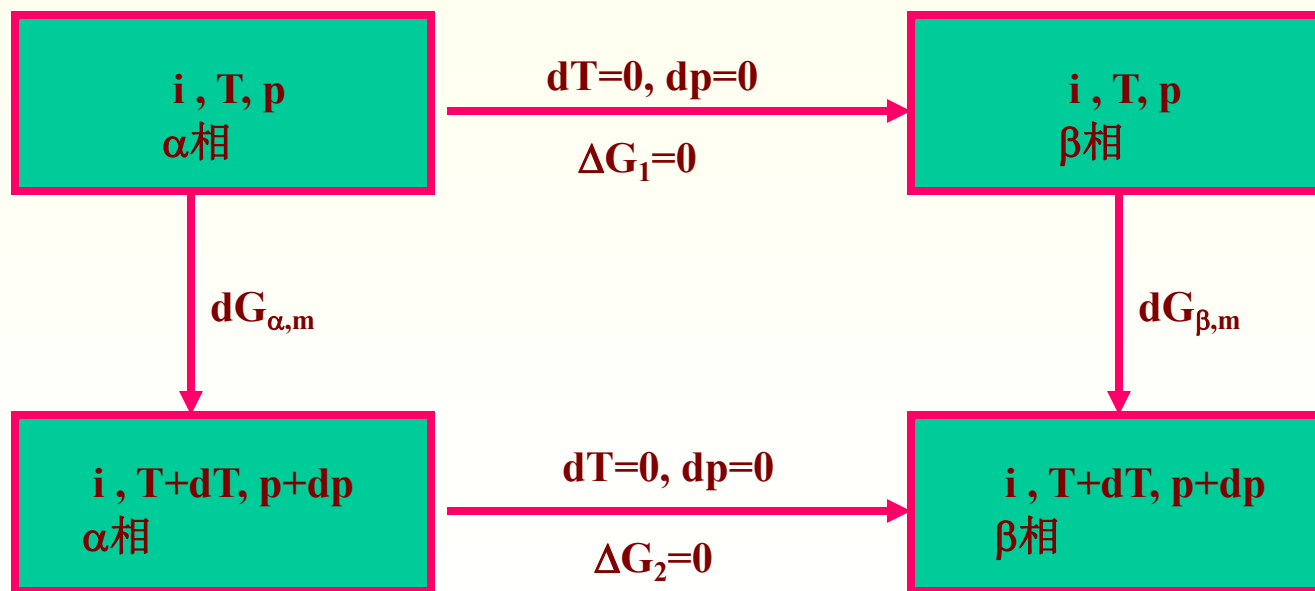
## 第八节

## 单组分相图

- 单组分体系只有一个物种,故此节所研究的是纯物质的相律.
- 单组分体系的相律为:
- $$f = K - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2$$
- $$f = 3 - \Phi \quad (1)$$
- 当 $f=0$ 时,  $\Phi_{\max}=3$ ,单组分体系最多可以有3相共存.
- 一个纯物质,可以有許多不同的相,如C: 气相,液相,固相存在各种不同形态:无定形碳;石墨;金刚石;富勒烯族( $C_{60}$ 等). 但碳的相图中最多只能三相共存,不可能出现四相共存的现象.
- 体系至少有一相,故有:
- $$f_{\max}=3-1=2$$
- 单组分体系的自由度最多等于2,其变量一般是温度和压力.
- 若 $\Phi=2$ ,体系中有两相共存,则 $f=1$ ,即只有一个自由度,事实上也如此.如水达成气液两相共存,体系的压力是温度的函数,T和p中只有一个独立变量,另一个是因变量.



- 一. 克-克方程(Clausius-Clapeyron equation)
- 当单组分体系中有两相共存时, 体系的温度和压力间存在一定的关系, 此关系即为克-克方程.
- 设一纯物质在温度 $T$ , 压力 $p$ 条件下达两相平衡, 由吉布斯自由能判据, 平衡相变的 $\Delta G=0$ ; 将体系的温度升高到 $T+dT$ , 若欲继续维持两相平衡, 体系的压力将升至 $p+dp$ , 此过程可用下图表示:



- 因体系在两中环境条件下,均达平衡,故有:

- $$dG_{\alpha,m} = dG_{\beta,m} \quad (1)$$

- $$dG = -SdT + Vdp$$

- $$\therefore -S_{\alpha,m}dT + V_{\alpha,m}dp = -S_{\beta,m}dT + V_{\beta,m}dp$$

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

- $$\therefore dp/dT = (S_{\alpha,m} - S_{\beta,m}) / (V_{\alpha,m} - V_{\beta,m}) = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) / (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})$$

- $$dp/dT = \Delta S_m / \Delta V_m \quad (2)$$

- 式中:  $\Delta S_m$  为1mol物质由 $\alpha$ 相变为 $\beta$ 相的熵变;

- $\Delta V_m$  为1mol物质由 $\alpha$ 相变为 $\beta$ 相的体积变化.

- 因为是平衡相变,有:  $\Delta S_m = L_m / T$

- $L_m$  是物质的相变潜热;  $T$  为平衡相变的温度. 代入(2)式:

- $$dp/dT = L_m / T \Delta V_m \quad (3)$$

- (3)式称为克拉贝龙方程.

- 克拉贝龙方程适用于纯物质任何平衡相变过程,应用范围很广.

- 1. 气-液,气-固两相平衡:
- 纯物质的两相平衡中有一相为气相,另一相必为凝聚相,在常压下,一般气态均可视为理想气体.以气-液平衡为例,有:
- $$dp/dT = \Delta H_m / T \Delta V_m = \Delta H_m / T (V_{m,g} - V_{m,l}) \quad (4)$$
- $\because V_{m,g} \gg V_{m,l}$
- $\therefore V_{m,g} - V_{m,l} \approx V_{m,g} = RT/p$
- 代入(4)式:
- $$dp/dT = \Delta H_m / [T(RT/p)]$$
- $$d \ln p / dT = \Delta H_m / RT^2$$
- $$= L_m / RT^2 \quad (5)$$
- 上式即为克拉贝龙-克劳修斯方程. 表示纯物质的蒸汽压与相变温度的关系. 对(5)式积分可得:
- $$\ln(p_2/p_1) = \Delta H_m / R \cdot (T_2 - T_1) / T_1 T_2 \quad (6)$$
- (6)式为克-克方程的积分式.

- 若对(5)式作不定积分:
- $\ln p = -L_m/R \cdot (1/T) + K$  (7)
- 式中:  $K$ 为积分常数.
- (7)式表明, 将 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图可得一直线, 由直线的斜率可求得液体的蒸发潜热 $L_m$ .
- 已知某温度下物质的蒸汽压, 可由克-克方程式求出其它温度下物质的蒸汽压. 但必须知道物质的相变潜热. 对于气液的相变热, **Trouton**提出一个近似的规则. **楚顿规则**认为对于正常液体(非极性, 分子间不发生缔合的液体), 其气化潜热与其正常沸点之间有下列关系存在:
- $L_{m,vap} \approx 88T_b$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> (8)
- **Trouton**规则适用于有机非极性物质, 但对于极性强的液体, 如水, 就不适用.

- 2. 凝聚相间的相平衡:

- 凝聚相间的相平衡,如液-固相平衡,由克氏方程:

- $$dp/dT=L_m/T\Delta V_m$$

- $$dp=L_m/\Delta V_m \cdot (dT/T)$$

- 因为凝聚相的体积随压力的变化很小,可以视为常数. 积分:

- $$p_2 - p_1 = L_m/\Delta V_m \cdot \ln(T_2/T_1) \quad (9)$$

- $$\ln(T_2/T_1) = \ln[(T_1 + T_2 - T_1)/T_1]$$

- $$= \ln[1 + (T_2 - T_1)/T_1]$$

- $$\approx (T_2 - T_1)/T_1 \quad (T_2 - T_1)/T_1 \ll 1$$

- 代入(9)式:

- $$p_2 - p_1 = L_m/\Delta V_m \cdot (T_2 - T_1)/T_1 \quad (10)$$

- (10)式所表示的是凝聚相相变的压力随温度变化的规律.当温度变化不大式,可由(10)式求算不同温度下物质的平衡蒸汽压,但当温度和压力变化太大时,在进行积分时,应考虑到相变潜热 $L_m$ 和相变体积的变化.

- 例1 已知水在100°C下的饱和蒸汽压为760mmHg,水的气化热为2260J.g<sup>-1</sup>,试求: (1) 水在95°C的蒸汽压; (2)水在800mmHg压力下的沸点?

- 解: (1) 由克-克方程:

- $$\ln(p_2/p_1)=L_m(T_2-T_1)/RT_1T_2$$
- $$=2260 \times 18.02 \times (368-373)/(8.314 \times 373 \times 368)$$
- $$=-0.1784$$

- $$p_2/760=0.8366$$

- $$p_2=635.8 \text{ mmHg}$$

- (2)

- $$\ln(800/760)=L_m(T_2-T_1)/RT_1T_2$$
- $$=2260 \times 18.02 \times (T_2-373)/(8.314 \times 373 \times T_2)$$
- $$=40725(T_2-373)/3101T_2$$

- 解得: 
$$T_2=376.4\text{K}=103.7^\circ\text{C}$$

- 例2 试计算在 $-5^{\circ}\text{C}$ 下,欲使冰溶化所需施加的压力为多少?  
已知: 冰的熔化热为 $333.5 \text{ J.g}^{-1}$ ;

$$\rho_{\text{水}}=0.9998\text{g.cm}^{-3}; \rho_{\text{冰}}=0.9168\text{g.cm}^{-3}.$$

- 解: 有公式:

- $p_2 - p_1 = L/\Delta V \cdot \ln(T_2/T_1)$

- $\Delta V = 1/0.9998 - 1/0.9168 = -0.09055 \text{ g.cm}^{-3}$

- 能量单位  $1\text{J}=9.87 \text{ atm.cm}^3$

- $p_2 - 1 = 333.5 \times 9.87 / (-0.09055) \cdot \ln(268.15/273.15)$

- $= 671.6$

- $p_2 = 672.6 \text{ atm}$

- 对于水,需施加67.6个大气压才能使其凝固点降低 $0.5^{\circ}\text{C}$ ,充分说明凝聚体系的相变温度随压力的变化很小. 当体系的压力变化不大时,凝聚体系的相变温度可以视为常数.

- 以滑冰为例, 设人质量为 $60\text{Kg}$ , 冰刀底面积为 $0.1\text{cm}^2$ , 其压强仅为 $580\text{atm}$ 。

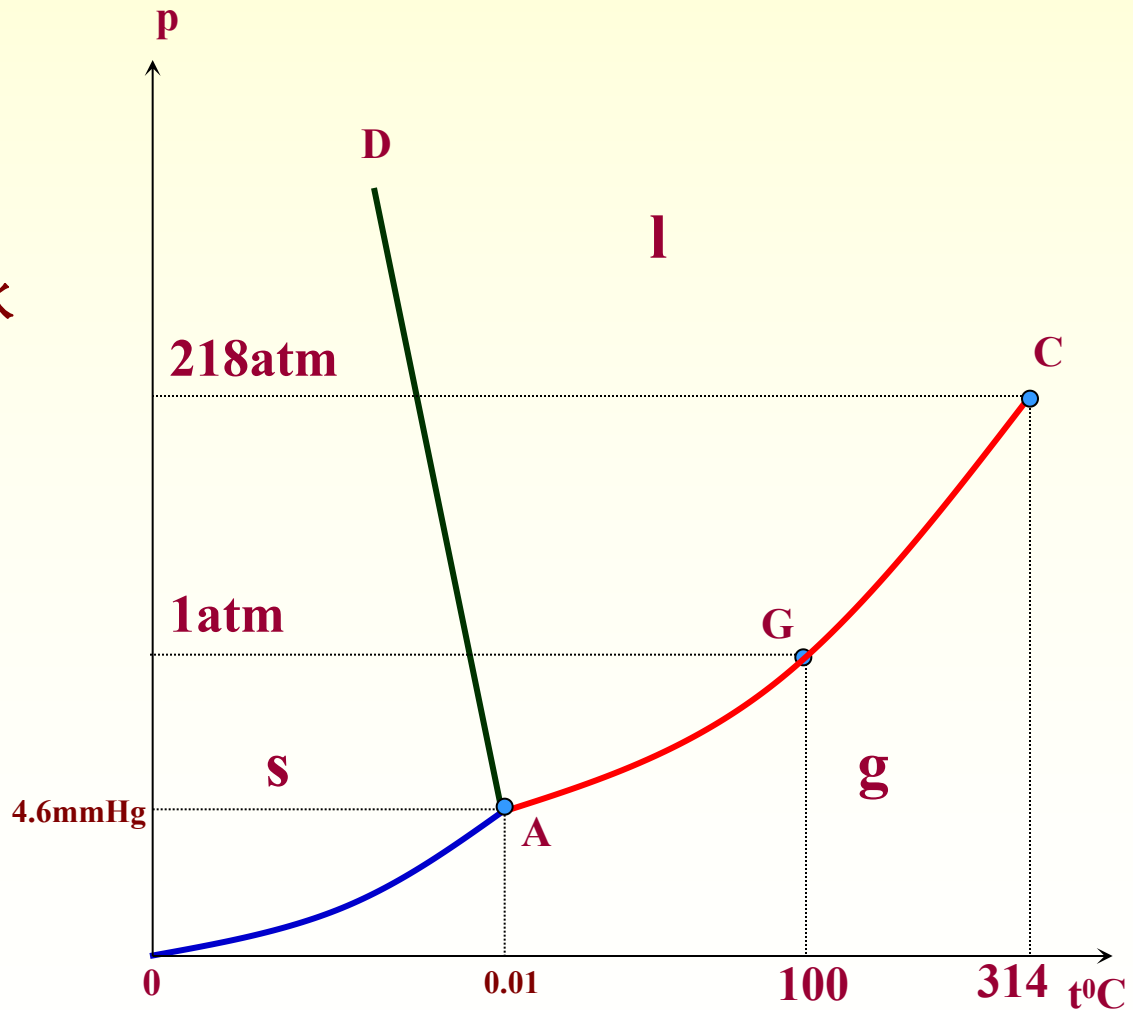
## • 二. 单组分相图:

- 用来表示体系状态变化的图称为相图.
- 相图可以直观而全面地反映体系的相的组成及其随环境条件的改变所发生的变化.
- 单组分体系的相律表达式为:
  - $f=3-\Phi$
- 任何热力学体系至少有一相,故单组分体系的独立变量数最多为2,若用图形来表示,是2维的平面图.
- 单组分体系相图的坐标一般取温度T和压力p.
- 由T,p为坐标的相图中的任何一点称为相点(phase point),每个相点均代表单组分体系的某一平衡状态.
- 相图中有点,线和面.
- 相点落在面中,表示体系状态为单相;相点落在曲线上,表示体系处于两相平衡状态;相图位于两曲线的交点时,体系呈三相共存的状态.



# 水的相图

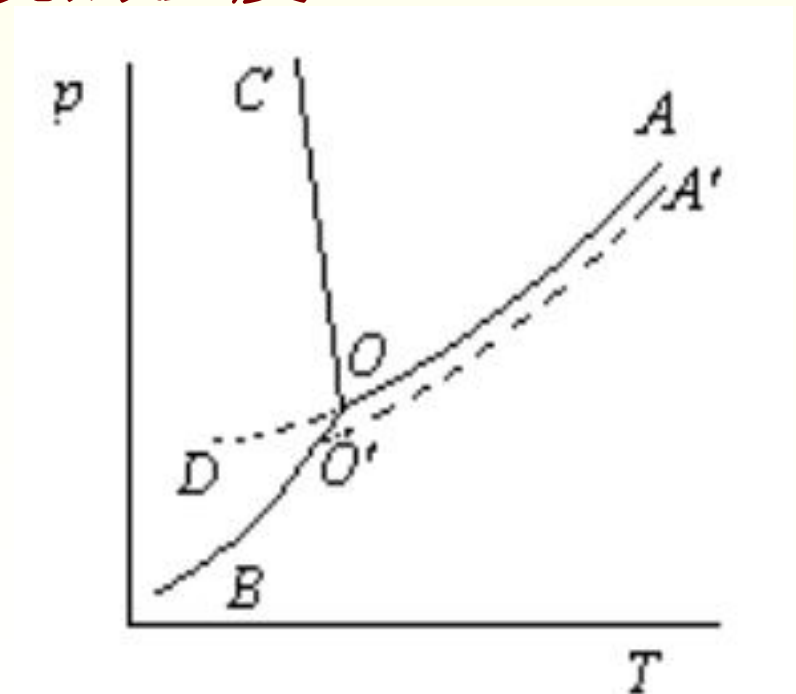
- **OA**: 冰汽两相平衡线  $f=1$
- **AC**: 水汽两相平衡线  $f=1$
- **AD**: 冰水两相平衡线  $f=1$
- **C**: 水的临界点. 水在此条件下( $T=587\text{K}$ ,  $p=218\text{ atm}$ )液态水与水蒸气两相的界限消失, 当体系温度高于此温度时, 水的液相不再存在. 临界点的温度称为临界温度, 压力称为临界压力.
- **A**: 水的三相点. 冰, 水和水蒸气三相共存水在三相点时,  $f=0$ , 固液气三相共存, 体系的自由度为零. 水三相点的温度为 $273.16\text{K}$ , 压力为 $4.6\text{ mmHg}$ .



**O点:**  $\varphi=3$   $f=1-3+2=0$

## 三相平衡共存

- \*水的三相点是: 273.16K, 610.6 pa。
- 是严格的单组分系统。是SI制所认定的。
- 水的冰点是: 273.15K, 101325 pa。 (暴露于空气中的三相共存系统的温度)
- \* \*虚线 **O'A'** 是形成
- 溶液时溶剂蒸汽压下
- 降后的平衡线,
- 因而有冰点下降、
- 沸点升高等现象。



# 单组分相图的应用：

- 是蒸发、干燥、升华、提纯及气体的液化等过程的重要依据。
- 应了解相图上点、线、面所表示的状态，并利用相图来描述相变化过程。

## 第十节 双液系相图

- 两组分体系的相律可表达为:
- $f = K - \Phi + 2 = 2 - \Phi + 2$
- $f = 4 - \Phi$  (1)
- 两组分体系可能共存的最多相数为4:
- $f = 0, \Phi_{\max} = 4$
- 两组分体系的最大自由度  $f_{\max} = 3$ , 若要全面地描述两组分体系的状态, 需要3个独立变量, 即用三维图象才能完整描绘两组分体系的状态.
- 三维相图在实际上使用和绘制均不方便, 所以二元体系的相图常常固定某环境因素不变(如温度或压力), 用二维平面相图表示两组分体系状态的变化情况.
- 二元体系的相图常为:  $T-x$ 图;  $p-x$ 图.

**自由度** (degrees of freedom) 确定平衡体系的状态所必须的独立**强度变量**的数目称为自由度, 用字母  $f$  表示。这些**强度变量**通常是压力、温度和浓度等。

如果已指定某个**强度变量**, 除该变量以外的其它强度变量数称为**条件自由度**, 用  $f^*$  表示。

例如: 指定了压力, 
$$f^* = f - 1$$

指定了压力和温度, 
$$f^{**} = f - 2$$

- 双液系是两组分相图中很重要的内容.

- **一. 理想溶液的相图:**

- 理想溶液各组分在全部浓度范围内均遵守拉乌尔定律,只要掌握了A,B的饱和蒸汽压数据,其相图可以计算出来.

- **p-x图:**

- $p_A = p_A^* \cdot x_A$
- $p_B = p_B^* \cdot x_B = p_B^* \cdot (1 - x_A)$
- $p = p_A + p_B$
- $= p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot (1 - x_A)$

- 体系的总压为:

- $$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A \quad (2)$$

设A,B组成理想溶液. 将体系总组成为 $x_A, x_B$ 的A,B混合体系置于一带活塞的气缸中, 整个装置浸在恒温槽中保持恒温, 开始对体系施加足够大的压力, 使体系呈溶液单相状态. 如图所示.

逐步降低环境压力, 当压力降到等于此溶液的饱和蒸汽压时, 开始出现气相, 并达两相平衡.

体系在刚刚开始出现气相时, 气相的量为无穷小, 液相的组成与体系的总组成相同. 此时体系的总压为:

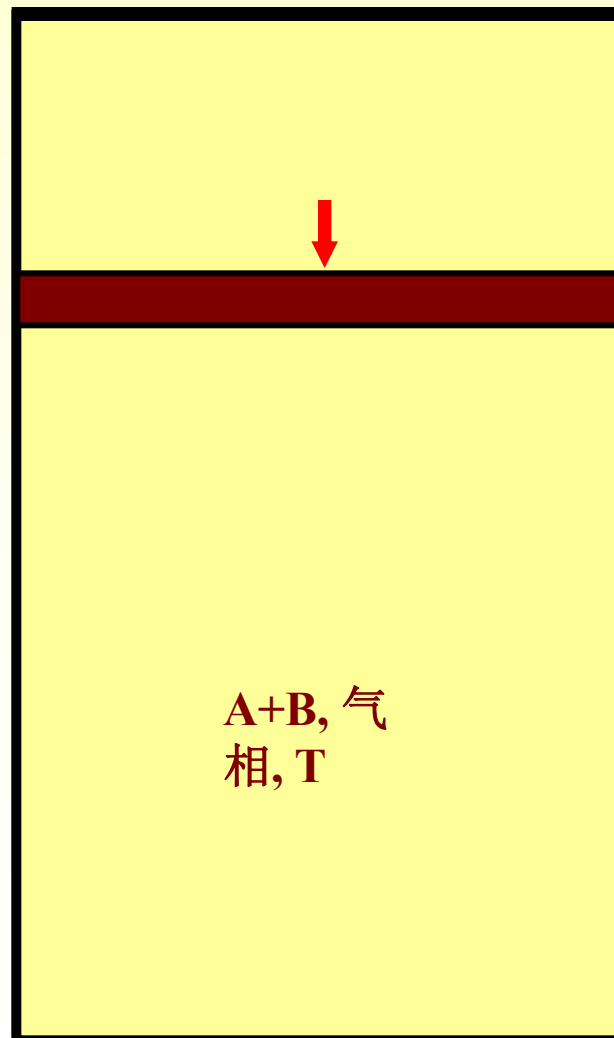
$$x_A^l = x_A, \quad x_B^l = x_B.$$

$$p_{\text{总}} = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A \quad (2)$$

若继续降低体系的压力, 液相的量将减少, 气相的量将增多.

当体系压力降到某一定值时, 体系主要以气相形式存在, 液相几乎消失, 但仍然保持两相平衡.

若进一步降低体系的压力, 体系中的液相将完全消失, 体系为气态单相.



以上过程可用双液系的 $p$ - $x$ 相图表示. 纵坐标为压力 $p$ ,横坐标为A的摩尔分数.

体系中A的浓度为 $x_A$ ,当压力相当大时,体系只有一相,即理想溶液,其状态如C点所示.

逐步降低体系的压力,体系的相点将沿垂线向下移动,当压力降到D点时,体系中开始出现气相,此时液相的组成与体系的总组成仍然相同.

继续降低压力,体系将呈气液两相平衡,体系中气相和溶液相共存. 随着压力的降低,气相的量愈来愈多,液相的量愈来愈少.

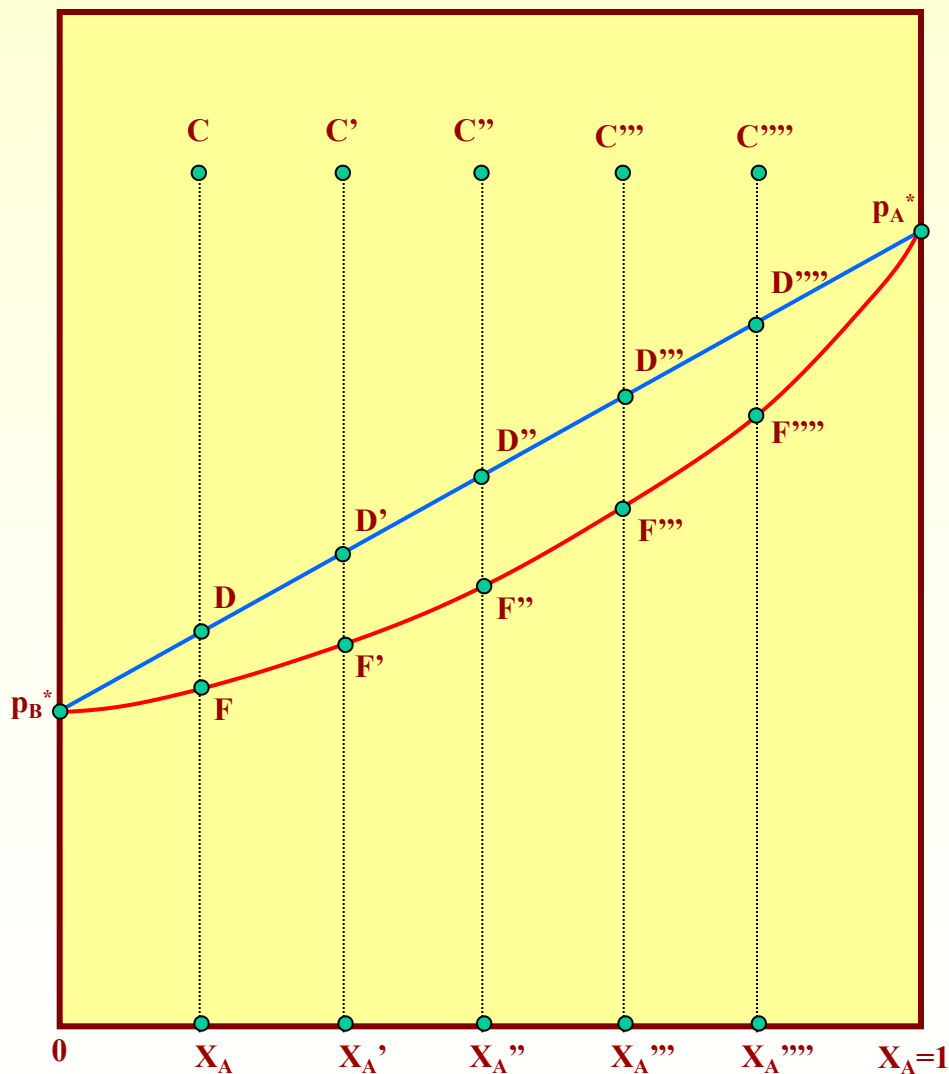
当压力降至F点时,体系基本为气态,残留的液相量无穷小,但体系仍维持两相平衡.

若进一步降低体系的压力,体系将进入单相区,液相消失,只有气相.

改变体系的初始浓度,重复上述过程,可以得到一系列的液相点D' ...和气相点F' ....

查阅此温度下组分A和B的饱和蒸汽压,在相图中可描出相应的点.

连接D,D',D'', ...和F,F',F'' ...,即可得到双液系的液相线和气相线,即为双液系的 $p$ - $x$ 图





## 理想溶液的p-x相图

蓝色区域是液态单相区;紫红色区域是气态单相区;金黄色区域是气-液达平衡的两相区。

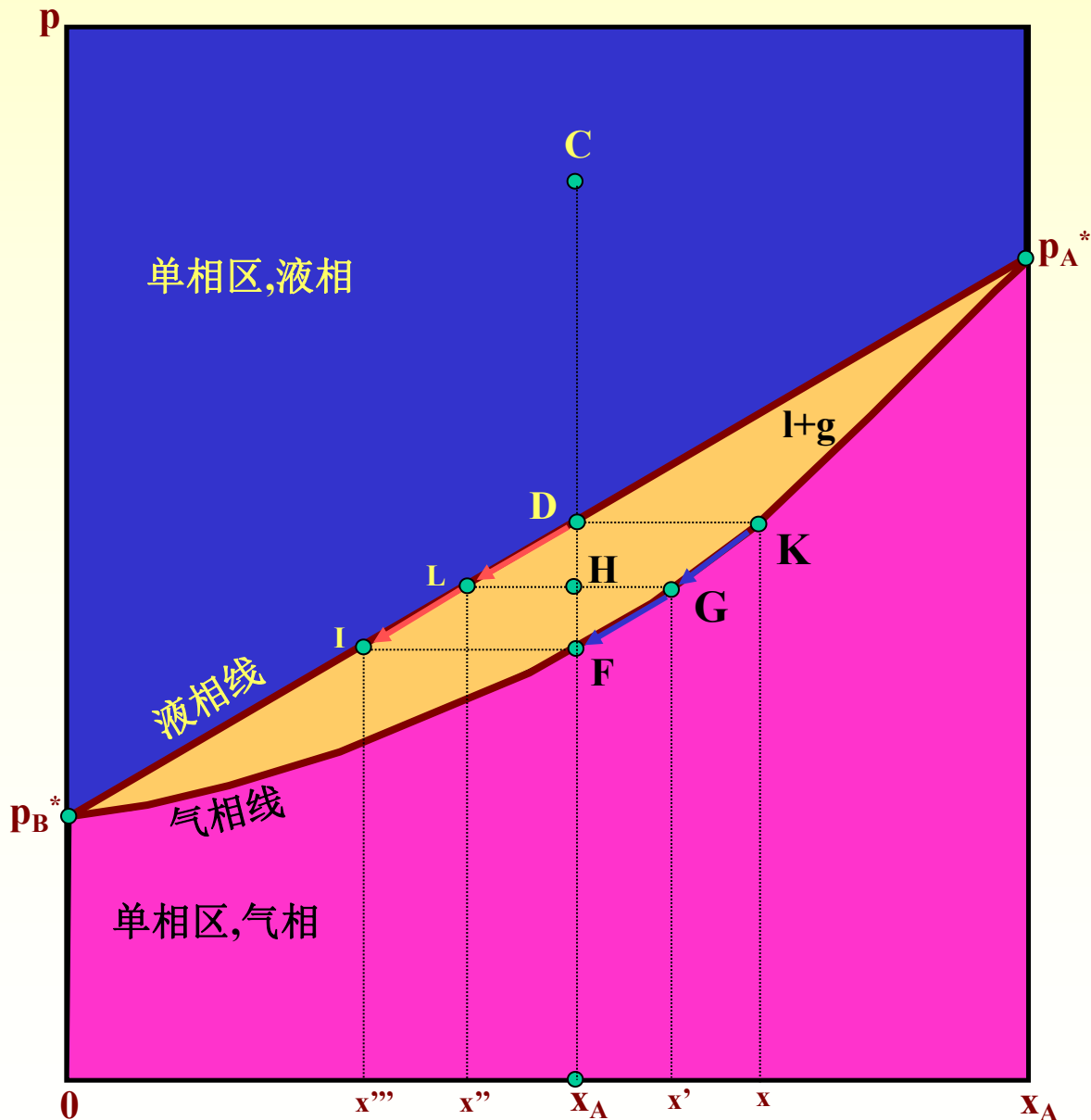
组成为 $x_A$ 的体系点C位于单相区,体系为液相溶液。

体系在等温条件下逐步降压,当体系点到达D时,开始出现气相,气相点为K,气相中A的浓度为 $x$ 。

继续降压,体系进入两相区,气相成分逐步增加,液相成分逐步减少.如在H点,体系分为明显的两相.气相组成为 $x'$ ,液相组成为 $x''$ 。

当体系压力降至F点时,体系几乎全以气态形式存在,只有残余的微少液相存在.气相组成与体系总组成相同,液相组成为 $x'''$ 。

在两相区,体系中液相组成沿DI线移动;气相组成沿KF线移动。



在 $P-x_A$  图中, 气相线总是在液相线的下面

此为双液系的 $p$ - $x$ 图。

单相区:  $f^*=2$ (压力和组成);

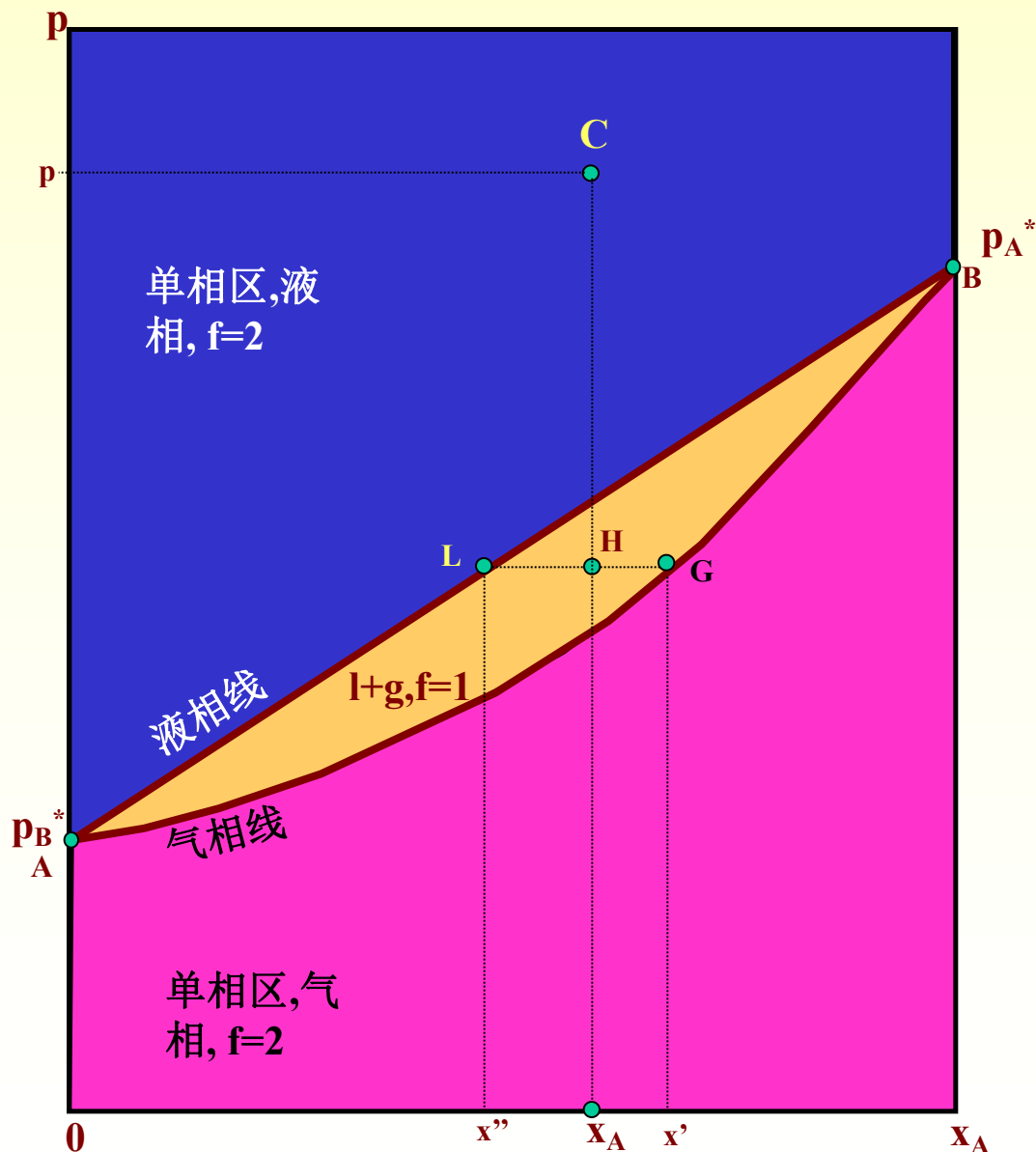
两相区:  $f^*=1$ ( $p$ 是浓度的函数.)

**物系点:** 表示体系总组成及环境条件的点. 如C点: 溶液浓度为 $x_A$ , 体系压力为 $p$ .

**相点:** 表示体系中某一相的状态的点. 二元相图中的体系点和相点可能重合, 也可能分离.

**重合:** C点, 位于单相区, 体系呈液相, 故C点既是体系点又是相点.

**分离:** H点是体系点, 位于两相区, 体系分为两相, 其液相和气相的状态分别由L点和G点描述.



C点: A的浓度为 $x_A$ , 体系压力为 $p$ .

液相线方程:  $p=p_B^*+(p_A^*-p_B^*)x_A$

液相线为一直线.

气相线方程:  $p=p_B^*+(p_A^*-p_B^*)x_A^l$

气相为理想气体:  $p_A/p_B=x_A^g/x_B^g$

$$=x_A^g/(1-x_A^g)$$

$$p_A^*x_A^l/p_B^*(1-x_A^l)=x_A^g/(1-x_A^g)$$

整理得:

$$x_A^l=p_B^*x_A^g/[x_A^g(p_B^*-p_A^*)+p_A^*]$$

将上式代入体系总压的表达式中:

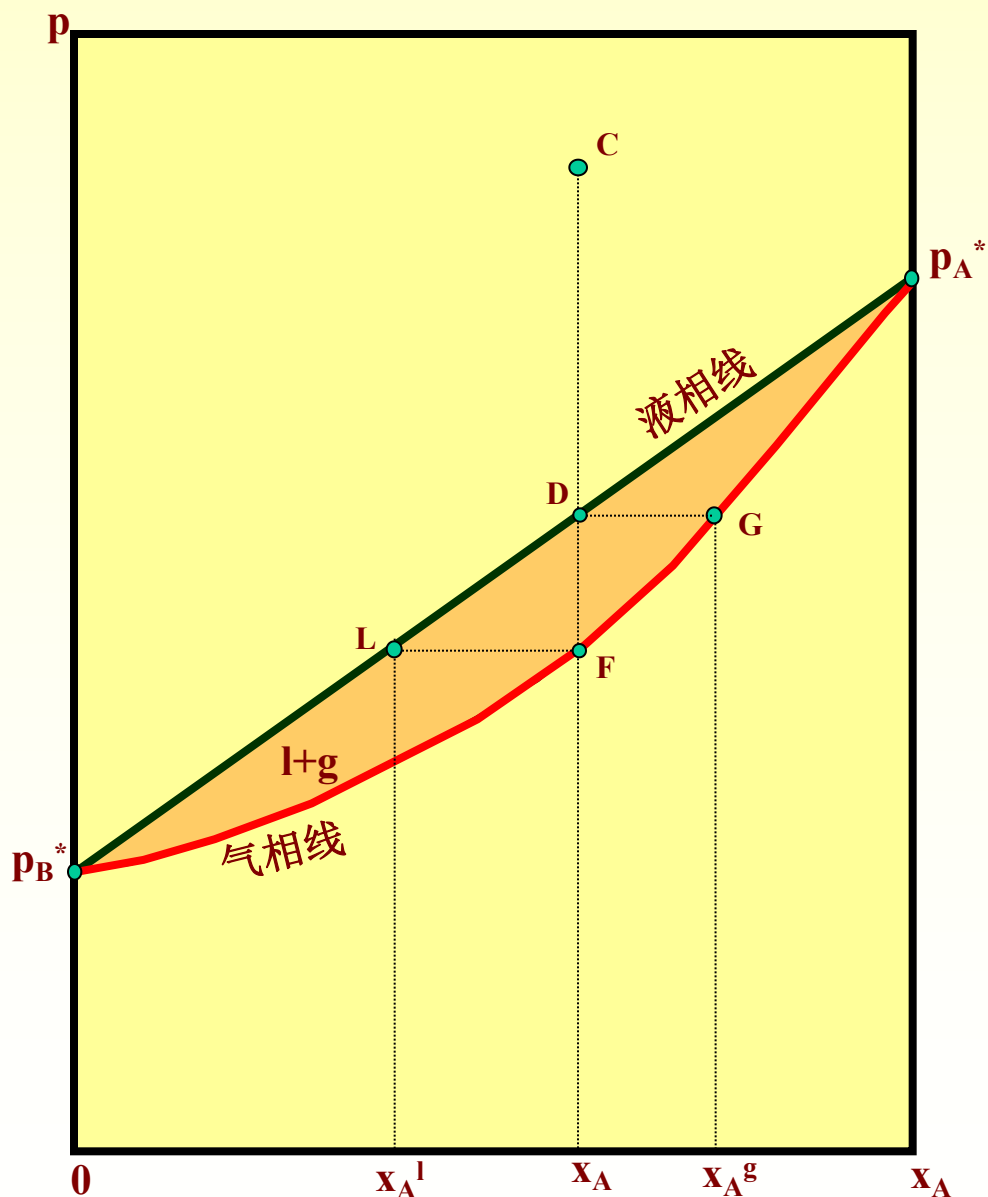
$$p=p_A^*p_B^*/[x_A^g(p_B^*-p_A^*)+p_A^*]$$

气相线上的点,如F,有:

$$x_A^g=x_A$$

得气相线方程:

$$p=p_A^*p_B^*/[x_A(p_B^*-p_A^*)+p_A^*] \quad (3)$$



## 杠杆规则(lever rule):

在两相区,若已知体系的总组成和两相点的组成,可以用杠杆规则求每一相的物质的量.

H点分为两相L和G.总量为 $n$ ,组成为 $x_A$ .

考虑A的总量:  $n_A = n x_A$   $n = n_l + n_g$

$$\therefore n_A = n_l x_A^l + n_g x_A^g \quad (1)$$

$$\text{又 } n_A = n_A^l + n_A^g = n_l x_A^l + n_g x_A^g \quad (2)$$

(1)式与(2)式必相等,故有:

$$n_l x_A + n_g x_A = n_l x_A^l + n_g x_A^g$$

$$\therefore n_l (x_A - x_A^l) = n_g (x_A^g - x_A) \quad (3)$$

从相图可以求出:

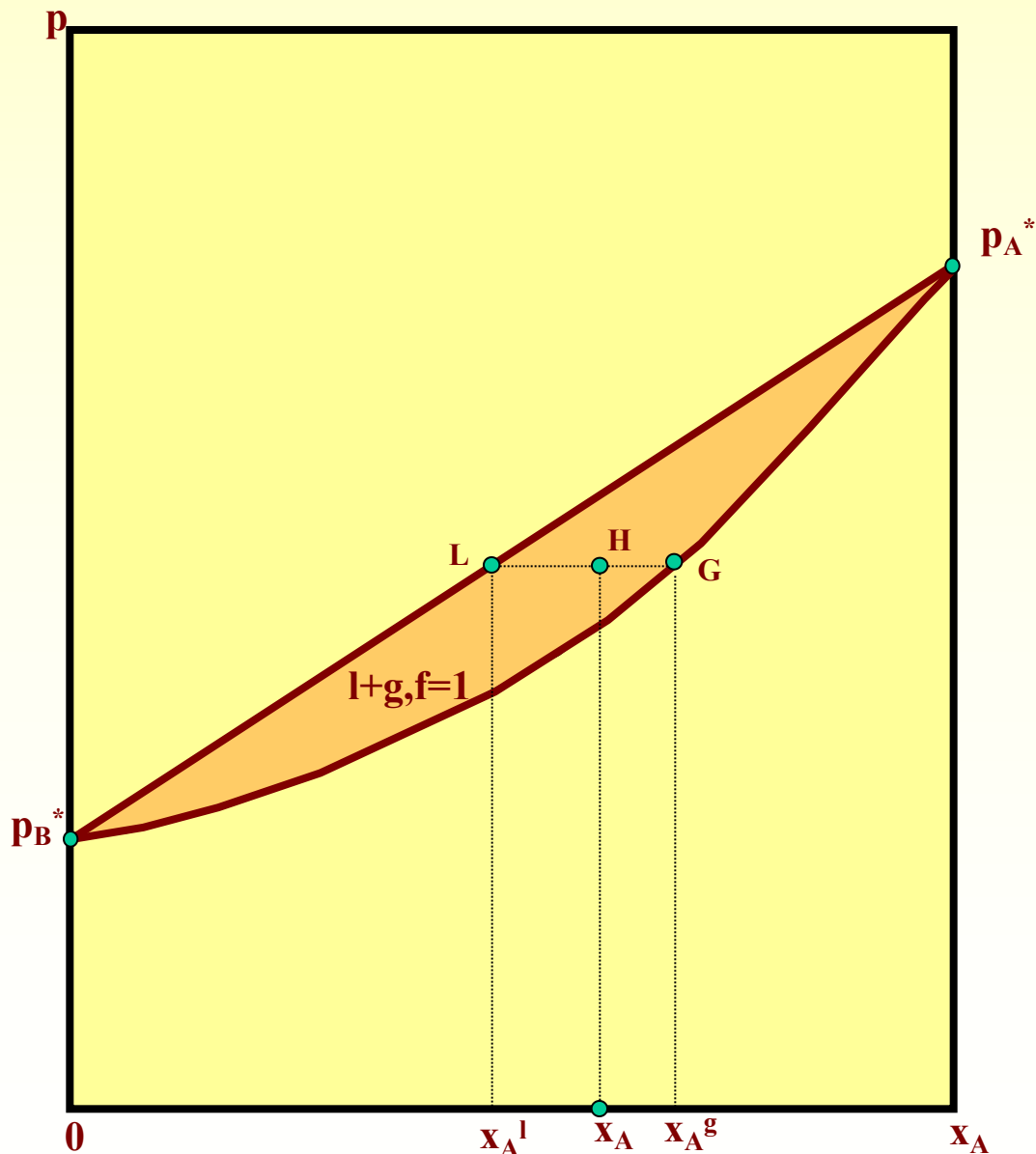
$$(x_A - x_A^l) = HL \quad (x_A^g - x_A) = HG$$

$$\therefore n_l HL = n_g HG \quad (4)$$

(4)式即为杠杆规则的数学表达式.

HL和HG分别为体系点H到液相线和气相线的距离. 因为此规则与物理学中的杠杆定律相似,故称为杠杆规则.

由于 $P_A^*$ 与 $P_B^*$ 不同,所以当气-液两相平衡时,气相的组成与溶液相的组成不同,显然,蒸汽压大的组分,它在气相中的组成比它在液相中的多。



例题：由5mol A 和5mol B 组成的二组分溶液，物系点在H 点，气相点G 对应的 $x_B(g)=0.2$ ；液相点L对应的 $x_B(l)=0.7$ ，求两相的量。

解：由杠杆规则  $n_g \overline{HG} = n_l \overline{HL}$

即 
$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{\overline{HL}}{\overline{HG}} = \frac{0.7 - 0.5}{0.5 - 0.2}$$

又 
$$n_g + n_l = 10 \text{ mol}$$

解之得，  $n_l = 6 \text{ mol}$  ，  $n_g = 4 \text{ mol}$

## 理想溶液的T-x相图:

- 通常蒸馏或精馏都是在恒定压力下进行的，所以  $T-x$  图对讨论蒸馏更有用。
- 沸腾：溶液的蒸汽压等于外压时，开始沸腾，此时对应的温度为沸点。
- 显然，蒸汽压越高的溶液，其沸点越低，反之，蒸汽压越低的溶液，其沸点越高。

## 理想溶液的T-x相图:

固定体系的压力,描绘溶液的相变温度与浓度的关系,一般采用T-x相图.

T-x相图的纵坐标为温度T,横坐标为体系的组成.

图中蓝色区域为液相区;紫红色区域为气相区;白色区域为两相区,体系点落在此区域时,体系呈气-液两相平衡.

设体系总组成为 $x_A$ ,压力为 $p$ ,体系点为H点,落在两相区内,体系两相共存.

E: 液相点,A的浓度为 $x_A^l$ .

F: 气相点,A的浓度为 $x_A^g$ .

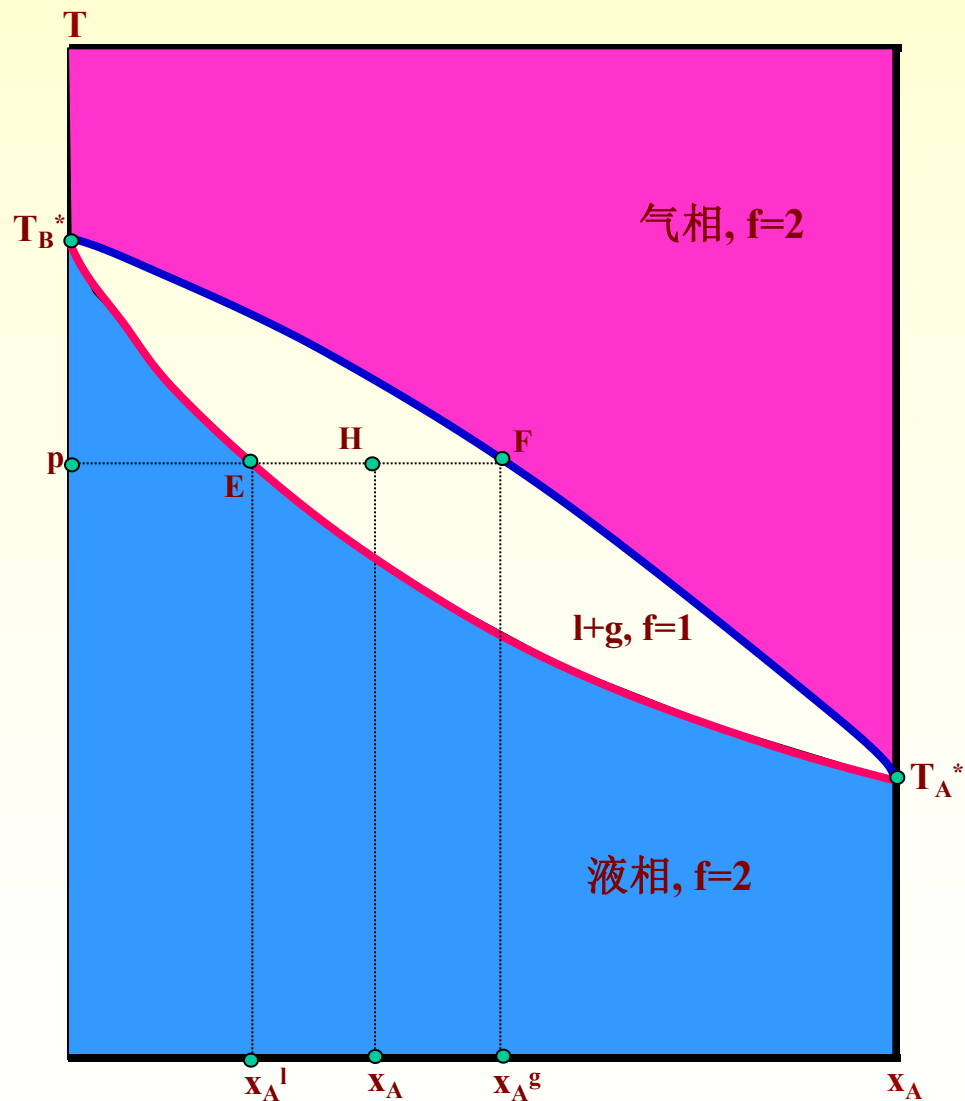
T-x图中液相线方程为:

$$x_A^l = [p - p_B^*(T)] / [p_A^*(T) - p_B^*(T)] \quad (5)$$

T-x图中气相线方程为:

$$x_A^g = p_A^* / p \cdot [(p - p_B^*) / (p_A^* - p_B^*)] \quad (6)$$

注意: (5)式和(6)式中纯A,纯B的饱和蒸汽压均为温度的函数,在方程中是变量,而不是常数.



**记住: 在P— $x_A$  图中, 气相线总是在液相线的下面.**

由p-x图绘制T-x图:

以苯(A),甲苯(B)双液系为例.

由实验数据绘制 $1p^0$ 压力下,不同温度条件的苯-甲苯体系的p-x相图(见上图). 图中红线为357,365,373,381K下的双液系液相线.

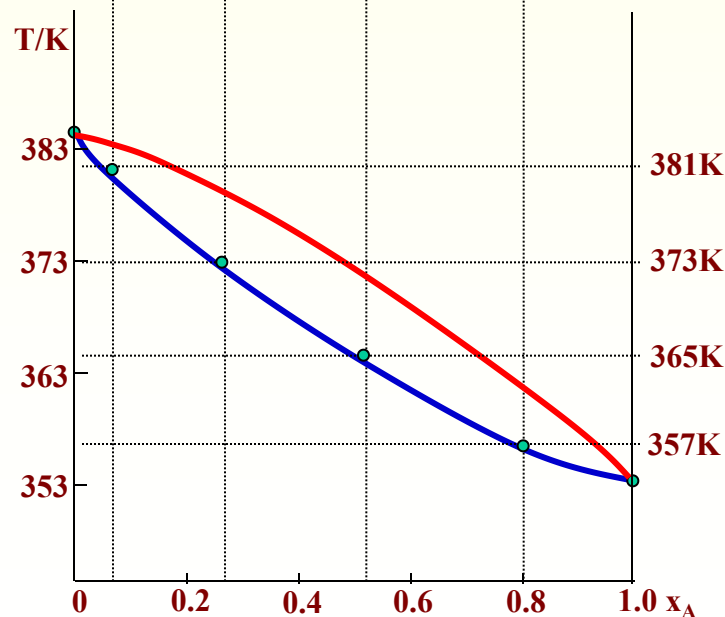
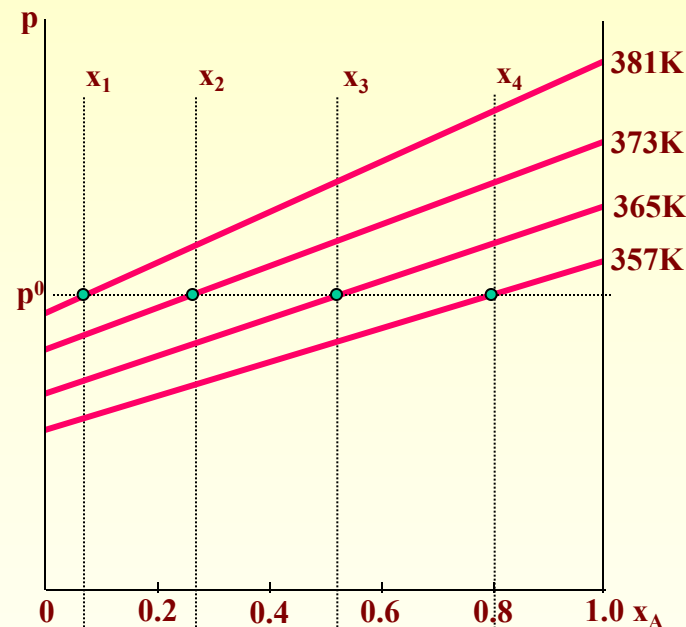
在纵坐标为 $1p^0$ 处作水平线与各液相线分别相交,交点的横坐标分别为 $x_1, x_2, x_3, x_4$ .

在T-x图中分别在纵坐标为381K,373K,365K和357K处作等温水平线,并与相应的表示溶液组成的横坐标垂线相交.

纯甲苯和苯的正常沸点分别为384K和353.3K,在T-x图中分别标出这两点.

连接T-x图中液相线的各点便可得到液相线.

用类似的方法可以绘制T-x图中的气相线,或者用计算的方法也可得到气相线.





# 精 馏 原 理

精馏是化工工业上用来分离,提纯物质的重要手段.以两组分相图说明精馏操作的原理.

设双液系中B的原始浓度为 $x$ ,在一定压力下将体系温度升至 $T$ ,体系点为O,位于;两相区,液气两相的组成分别由 $x_1, y_1$ 表示.

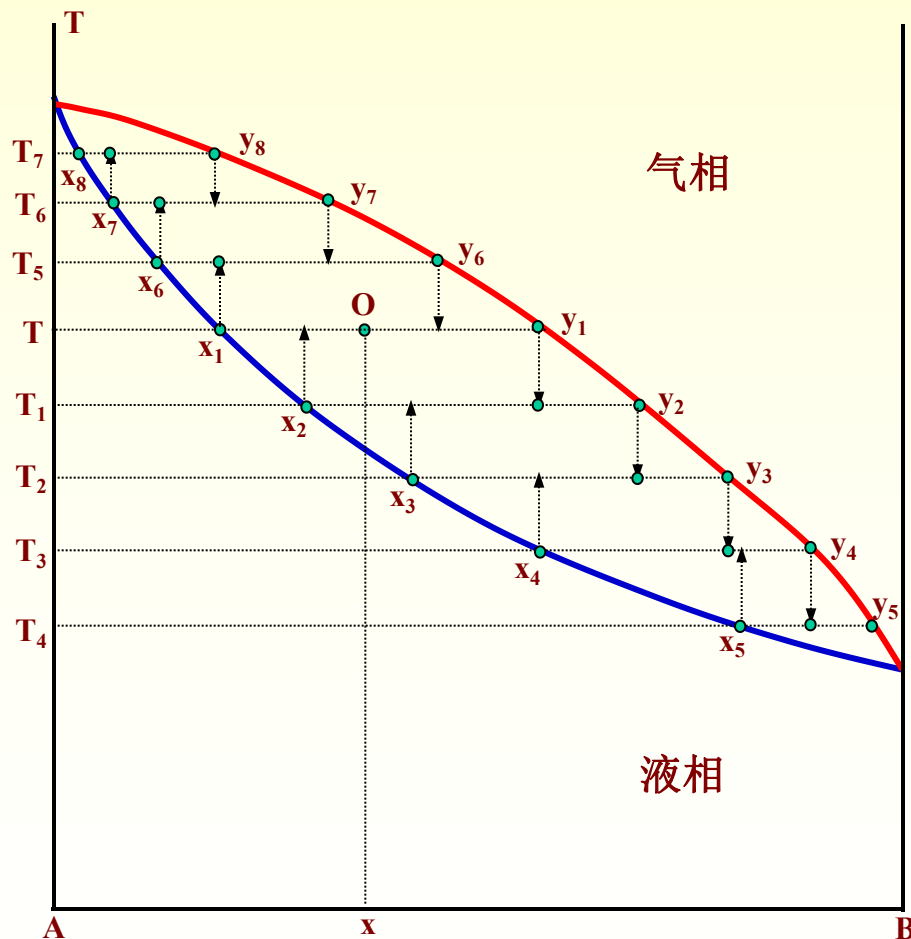
B的沸点低,挥发性较强, B在气相中的浓度较液相高,将组成为 $y_1$ 的气相收集起来,并将其冷却至温度 $T_1$ ,其中将有部分冷凝为液体,液相的组成为 $x_2$ , 与之达平衡的气相组成为 $y_2$ ,由相图可见 $y_2 > y_1$ .

重复以上操作,气相中B的浓度愈来愈高,最后可以获得非常纯净的B.

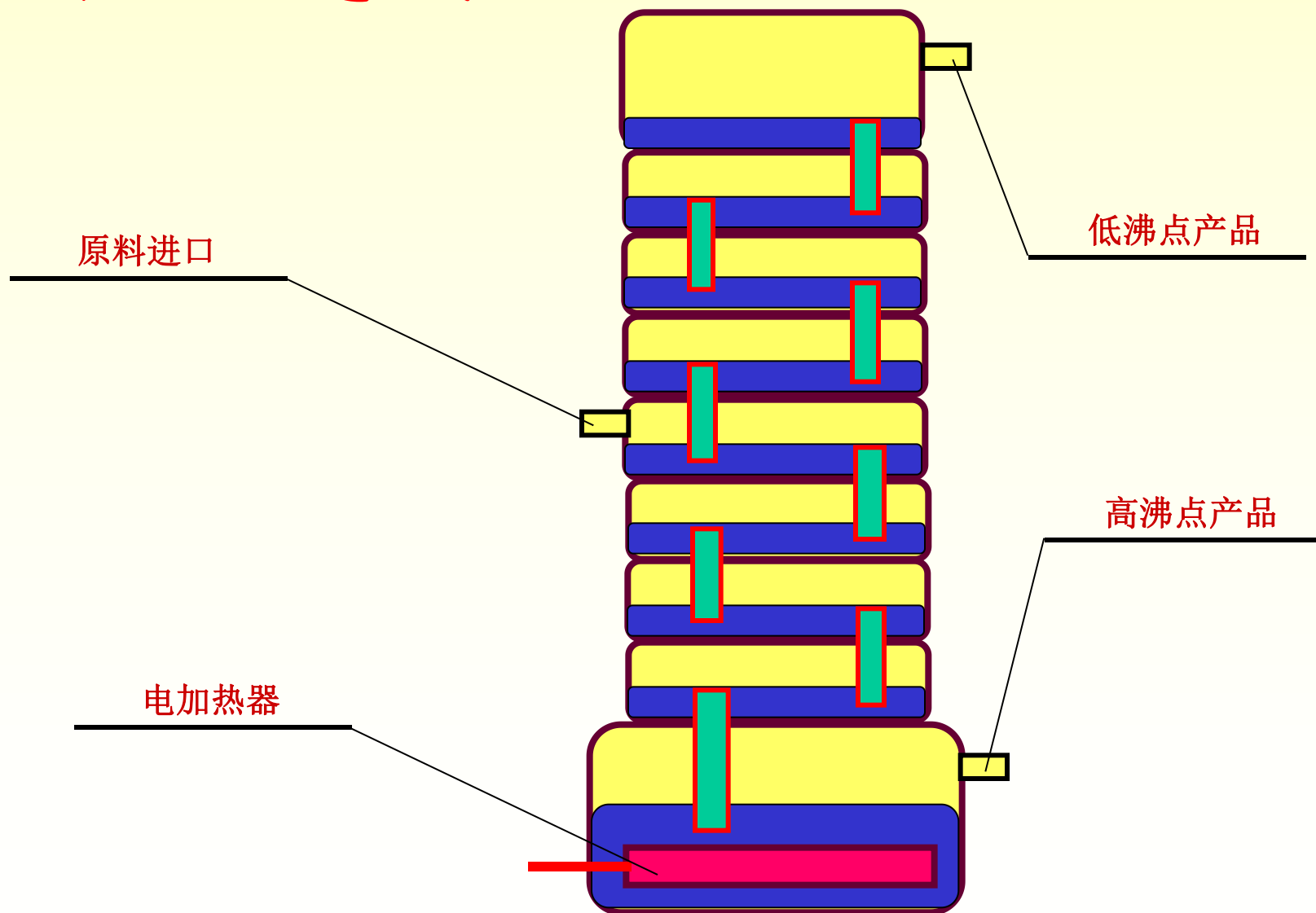
若将组成为 $x_1$ 的液相收集起来,升高温度至 $T_5$ ,达新的两相平衡,液相中B的浓度为 $x_6$ .  
 $x_6 < x_1$ ,说明液相中A的浓度较高.

重复以上操作,液相中A的浓度愈来愈高,最后可以获得非常纯净的A.

实际的工业精馏工段,为连续操作,各层的操作温度相对稳定,溶液的组成也稳定,在精馏塔的低温段一般可以获得纯净的B,在高温段,可获得纯净的A.



# 精馏塔示意图



# 作业

教材：P210

3、4、5、7、8、