

第四章 溶 液

教学目的:

通过本章的教学使学生了解理想溶液、拉乌尔定律及亨利定律的意义;掌握溶液中各组分化学势的表示及标准态的选择;理解活度的概念。

基本要求:

- 1.掌握理想溶液、稀溶液与实际溶液三者的区别与关系;加深对拉乌尔定律与亨利定律的理解并熟悉其应用。
- 2.掌握溶液中各组分化学势的表示及标准态的选择
- 3.掌握稀溶液的依数性。

重点和难点:

化学势的表示及标准态的选择、活度的概念,稀溶液的依数性。

教学内容:

§ 4.1 引言

溶液: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。

溶液分类:

按物态分:固态溶液,液态溶液,气态溶液。

按溶液中电解液的导电性分:电解质溶液,非电解质溶液。

溶剂和溶质:

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。

混合物:

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。

§ 4.2 溶液组成的表示法

1.物质的量分数 x_B

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

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,无单位。

2.质量摩尔浓度 m_B

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

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 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3.物质的量浓度 c_B

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

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 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

4. 质量分数 w_B

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{W_B}{W_{\text{总}}}$$

溶质 B 的质量与溶液总质量之比称为溶质 B 的质量分数，无单位。

说明：

这些表示方法中前两种比较常用，因为与温度无关，可以用准确的称重法来配制溶液，不受温度影响，质量摩尔浓度在电化学中用的很多。

表示法之间的关系

$$x_B = \frac{m_B W_A}{n_A + \sum m_B W_A} = \frac{m_B W_A}{1 + M_A \sum m_B}$$

$$x_B = \frac{c_B V}{n_A + \sum n_B} = \frac{c_B W}{\rho(n_A + \sum n_B)} = \frac{c_B(n_A M_A + \sum n_B M_B)}{\rho(n_A + \sum n_B)}$$

$$m_B = \frac{c_B V}{W_A} = \frac{c_B W}{\rho W_A} = \frac{c_B(n_A M_A + \sum n_B M_B)}{\rho n_A M_A}$$

$$c_B = \frac{\rho w_B}{M_A}$$

§ 4.3 稀溶液中的两个经验定律

一、拉乌尔定律

1. 文字表述

1887 年，法国化学家拉乌尔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乘以溶液中溶剂的物质的量分数 x_A 。

2. 数学表达

$$p_A = p_A^* x_A$$

如果溶液中只有 A, B 两个组分，则 $x_A + x_B = 1$

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B$$

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。

1. 拉乌尔定律定性说明

溶质溶于溶剂时，减少了单位体积内溶剂分子数目，因而也减少了单位时间内可能逸出液相表面而进入气相的溶剂分子的数目，故溶剂与其气态分子能在较低压力下达平衡，因而溶液中溶剂组分的饱和蒸气压便会降低。

2. 适用条件

只有在低浓度范围内，大多数溶液中溶剂才遵守拉乌尔定律。

3. 注意

计算溶剂的物质的量时，用气态时的摩尔质量（无缔合时）。

二、亨利定律

1. 文字表述

1803年英国化学家亨利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（用物质的量分数 x 表示）与该气体的平衡分压 p 成正比。

2. 数学表达

$$p = k_x x$$

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，其值亦不等，即：

$$p = k_m m \quad p = k_c c$$

3. 定性解释

稀溶液中每个溶质分子几乎完全被溶剂分子包围，处于一个均匀的环境里，溶质的蒸气压正比于其浓度。

4. 适用条件 稀溶液

5. 关于亨利定律的说明：

(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 HCl ，在气相为 HCl 分子，在水溶液为 H^+ 和 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。

§ 4.4 混合气体中各组分的化学势

一、理想气体的化学势

1. 纯组分理想气体，

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

移项积分，压力从 p^θ 到 p ，得到

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

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

这是理想气体化学势的表达式。化学势是 T ， p 的函数。

$\mu^\theta(T)$ 是温度为 T ，压力为标准压力时理想气体的化学势，这个状态就是气体的标准态。因为压力是已知量，所以 $\mu^\theta(T)$ 只是与温度有关的函数。

2.混合理想气体中各组分的化学势可用想象的半透膜平衡条件来求:

平衡时

$$\begin{aligned} \mu^* &= \mu_B & p^* &= p_B \\ \mu^* &= \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{p^*}{p^\theta} & \mu_B &= \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} \end{aligned}$$

将道尔顿分压定律代入上式, 得:

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{p x_B}{p^\theta} \\ &= \mu^*(T, p) + RT \ln x_B \end{aligned}$$

$\mu^*(T, p)$ 是纯气体 B 在指定 T, p 时的化学势, 显然这不是标准态。

二、非理想气体的化学势

1. 纯组分非理想气体的化学势

设非理想气体状态方程表示为: $pV_m = RT + bp$ (常温下, b 为常数)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m = \frac{RT}{p} + b$$

进行不定积分

$$\begin{aligned} \mu &= \int V_m dp = \int \left(\frac{RT}{p} + b \right) dp \\ &= RT \ln p + bp + c(T) \end{aligned}$$

$c(T)$ 与温度有关的积分常数

$p \rightarrow 0$ 实际气体的化学势:

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

为了得到简单明了的公式, 对实际气体对理想气体的偏差归结为一个校正项, 令 $bp = RT \ln \gamma$ 实际气体的化学势表示为:

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

$p\gamma = f$ 所以实际气体化学势表示式

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

f 称为逸度, 也可以看成是校正的压力或者说是有效压力。γ 为逸度系数。

2. 混合非理想气体的化学势

$$\mu_B = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\theta}$$

f_B 是同温时, 组分 B 的分逸度, 由路易斯-兰道尔规则求得。

逸度系数的求法

对于已知状态方程的实际气体, 其逸度系数可以由其状态方程求出除此之外, 还有其它方法:

- (1) 图解法
- (2) 对比状态法
- (3) 近似法

§ 4.5 理想溶液

一、理想溶液的定义

分子模型：在溶液中任何粒子的大小、形状及粒子间的引力彼此相同，当用其中的一种粒子取代另一种物质的粒子时，不会改变溶液的空间结构和粒子之间的相互作用。

二、理想溶液各组分化学势

$$\mu_B^{s\ln}(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

$$\mu_B^{s\ln} = \mu_B^\theta(T) + \int_{p^\theta}^p V_{B,m} dp + RT \ln x_B$$

说明：通常情况下，压力对 $V_{B,m}$ 影响不大，可以忽略

三、理想溶液热力学定义：

凡是溶液中任一组分的化学势在全部浓度范围之内都符合拉乌尔定律，该溶液就称为理想溶液。

四、理想溶液通性

1. $\Delta V_{mix} = 0$
2. $\Delta H_{mix} = 0 \quad \Delta U_{mix} = 0$
3. 具有理想的混合熵 $\Delta_{mix} S = -R \sum n_B \ln x_B$
4. 具有理想的混合吉布斯自由能 $\Delta_{mix} G = RT \sum n_B \ln x_B$
5. 拉乌尔定律与亨利定律没有区别

§ 4.6 稀溶液中各组分的化学势

一、稀溶液的定义

两种挥发性物质组成一溶液，在一定的温度和压力下，在一定的浓度范围内，溶剂遵守拉乌尔定律，溶质遵守亨利定律，这种溶液称为稀溶液。

注意：

1. 化学热力学中的稀溶液并不仅仅是指浓度很小的溶液。
2. 稀溶液的概念只适用于非电解质溶液
3. 与理想溶液不同，稀溶液的溶剂与溶质分别遵守不同的经验定律。

二、各组分的化学势

1. 溶剂的化学势

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

$\mu_A^*(T, p)$ 的物理意义是：等温、等压时，纯溶剂 A 的化学势，它不是标准态。

2. 溶质的化学势

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

$\mu_B^*(T, p)$ 是 $x_B=1$ 时又服从亨利定律的假想态的化学势，实际不存在，利用这个参考态，在求 ΔG 或 $\Delta \mu$ 时，可以消去，不影响计算。

$$(2) \mu_B(T, p) = \mu_B^\square(T, p) + RT \ln m_B$$

$\mu_B^\square(T, p)_B$ 是 $m=m^0$ ($m^0=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 时, 又服从亨利定律那个假想态的化学势。

$$(3) \mu_B(T, p) = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln c_B$$

$\mu_B^\Delta(T, p)_B$ 是 $c=c^0$ ($c^0=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 时又服从亨利定律那个假想态的化学势。

§ 4.7 稀溶液的依数性

依数性质: 指定溶剂的类型和数量后, 这些性质只取决于所含溶质粒子的数目, 而与溶质的本性无关。溶质的粒子可以是分子、离子、大分子或胶粒, 这里只讨论粒子是分子的情况, 其余在下册讨论。

依数性的种类:

一、蒸气压下降

对于二组分稀溶液, 加入非挥发性溶质 B 以后, 溶剂 A 的蒸气压会下降。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。

这是造成凝固点下降、沸点升高和渗透压的根本原因。

二、凝固点降低

$$\Delta T = k_f m_B \quad \Delta T = T_f^* - T_f$$

m_B 为非电解质溶质的质量摩尔浓度, 单位: $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

k_f 称为凝固点降低常数。

三、沸点升高

$$\Delta T = k_b m_B \quad \Delta T = T_b - T_b^*$$

k_b 称为沸点升高常数, 常用溶剂的 k_b 值有表可查。

K_f (K_b) 求算

1. 作图

2. 量热法

3. 克-克方程

四、渗透压

为了阻止溶剂渗透, 在右边施加额外压力, 使半透膜双方溶剂的化学势相等而达到平衡。这个额外施加的压力就定义为渗透压 Π 。 $\Pi = cRT$ c 是溶质的浓度。浓度不能太大。

§ 4.8 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居尔公式一、吉布斯-杜亥姆公式

$$\sum_B n_B dz_B = 0 \quad \text{或} \quad \sum_B x_B dz_B = 0$$

对于只含 A 和 B 的二组分体系, 可以从一种偏摩尔量的变化求出另一偏摩尔量的变化值。

吉布斯-杜亥姆公式的一般形式

$$\sum_B n_B d\mu_B + SdT - Vdp = 0$$

二、杜亥姆-马居尔公式

它是吉布斯-杜亥姆公式的延伸, 主要讨论二组分体系中各组分蒸气压与组成之间的关系, 即

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

杜亥姆-马居尔公式的应

用：(1) 在某一浓度区间，若 A 遵守拉乌尔定律，则另一组分 B 必遵守亨利定律，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。

§ 4.9 非理想溶液

一、活度的概念

1907，路易斯提出了活度的概念。

$$\mu_B - \mu_B^{id} = RT \ln(a_B / x_B)$$

定义活度系数：

$$\gamma_B = a_B / x_B$$

a_B 称为活度，没有量纲； γ_B 称为活度系数或者活度因子，它表示实际溶液中物质 B 的化学势偏离理想溶液时的偏离程度。

一、非理想溶液

1. 溶质 B 的化学势

非理想溶液中组分 B 的化学势表示式，由于浓度的表示式不同，化学势表示式也略有差异。

(1) 浓度用摩尔分数表示

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B$$

$\mu_B^*(T, p)$ 是在 T, p 时，当 $x=1, \gamma=1, a=1$ 那个假想状态的化学势。因为在 x 从 0—1 的范围内不可能始终服从亨利定律，这个状态实际上不存在，但不影响 $\Delta \mu$ 的计算。

(2) 浓度用质量摩尔浓度表示

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\square(T, p) + RT \ln a_B$$

$\mu_B^\square(T, p)$ 是在 T, p 时，当 $m=1, \gamma=1, a=1$ 时仍服从亨利定律那个假想状态的化学势， $m^0=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(3) 浓度用物质的量浓度表示

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln a_B$$

$\mu_B^\Delta(T, p)$ 是在 T, p 时，当 $c=1, \gamma=1, a=1$ 时假想状态的化学势， $c^0=1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

显然 $\mu_B^*(T, p) \neq \mu_B^\square(T, p) \neq \mu_B^\Delta(T, p)$ ，但 B 物质的化学势是相同的，并不因为浓度的表示方法不同而有所不同。

2. 溶剂 A 的化学势

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

$\mu_A^*(T, p)$ 是在 T, p 时，当 $x=1, \gamma=1, a=1$ 那个状态的化学势。这个状态实际上是纯组分溶剂。所以这个式子具有更大的普遍性，既可以用于理想溶液体系，也可以用于非理想溶液体系，另外，由理想溶液体系导出的一些热力学方程式，也可以用于非理想溶液体系，只要把 a 代替 x 即可。

三、活度(或活度系数)的求算

1. 蒸气压法

2. 稀溶液的依数性

3.图解积分法（吉布斯-杜亥姆方程）：

四、渗透系数

溶液中溶剂占多数，如果也用活度因子来表示，偏差不明显，所以贝耶伦建议用渗透系数 Φ 来表示溶剂的非理想程度。

渗透系数的定义：

$$\mu_A = \mu_A^* + \phi RT \ln x_A \quad \text{或} \quad \phi = -\frac{x_A}{x_B} RT \ln \gamma_A x_A$$
$$\text{或} \quad \phi = -(M_A \sum m_B)^{-1} \ln a_A$$

五、超额函数

用活度因子表示溶质的非理想程度，用渗透系数可以较显著地表示溶剂的非理想程度，而超额函数用来较方便地表示整个溶液的非理想程度。

超额函数定义：

实际溶液的热力学量 X_{re} 与其理想化溶液的热力学量 X_{id} 之差称为该实际溶液的超额函数，用 X^E 表示

(1) 超额吉布斯自由能

$$G^E \stackrel{def}{=} \Delta_{mix} G_{re} - \Delta_{mix} G_{id}$$

根据吉布斯自由能与化学势的关系

$$G^E = \sum_B n_B RT \ln \gamma_B$$

当 $G^E > 0$ ，表示体系对理想情况发生正偏差；当 $G^E < 0$ ，则发生负偏差。

(2) 超额体积

$$V^E \stackrel{def}{=} \Delta_{mix} V_{re} - \Delta_{mix} V_{id} = \Delta_{mix} V_{re}$$

$$V^E = RT \sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial p} \right)_T \neq 0$$

(3) 超额焓 $H^E \stackrel{def}{=} \Delta_{mix} H_{re} - \Delta_{mix} H_{id} = \Delta_{mix} H_{re}$

$$H^E = -RT^2 \sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial p} \right)_p$$

(4) 超额熵

$$S^E \stackrel{def}{=} \Delta_{mix} S_{re} - \Delta_{mix} S_{id}$$

$$S^E = -R \sum_B n_B \ln \gamma_B - RT \sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial p} \right)_p$$

采用超额函数的方法可以将溶液分为两类：

1. 正规溶液

$$S^E = 0$$

溶液的非理想性完全由混合热效应（焓效应）引起

$\ln \gamma \propto \frac{1}{T}$ 即正规溶液中物质的活度系数的对数与温度成反比

2. 无热溶液

$$H^E = 0$$

溶液的非理想性完全由熵效应引起的

$(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T})_p = 0$ 所以在无热溶液中，各组分的活度系数均与 T 无关。