

第四章 溶液

4.1 引言

4.2 溶液组成的表示法

4.3 稀溶液中的两个经验定律

4.4 混合气体中各组分的化学势

4.5 理想溶液的定义、通性及各组分的化学势

4.6 稀溶液中各组分的化学势

4.7 稀溶液的依数性

4.8 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居尔公式

4.9 非理想溶液

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**。

溶液以物态可分为**气态溶液**、**固态溶液**和**液态溶液**。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**。

4.1 引言

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。

4.1 引言

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，单位为1。

4.2 溶液组成的表示法

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 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这个表示方法的优点是可以用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。

4.2 溶液组成的表示法

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 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

4.2 溶液组成的表示法

4.质量分数 w_B

$$w_B = \frac{m_B}{m(\text{总})}$$

溶质B的质量与溶液总质量之比称为溶质B的质量分数，单位为1。

4.3 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^* 乘以溶液中溶剂的物质的量分数 x_A ，用公式表示为：

$$p_A = p_A^* x_A$$

如果溶液中只有A，B两个组分，则 $x_A + x_B = 1$

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

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。

4.3 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（用物质的量分数 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：

$$p = k_m m_B$$

$$p = k_c c_B$$

4.4 混合气体中各组分的化学势

理想气体的化学势

气相混合物中各组分的化学势

非理想气体的化学势

理想气体的化学势

只有一种理想气体, $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p}$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p}\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_{T,p} \\ &= \left[\frac{\partial V}{\partial n_B}\right]_{T,p} = V_m \quad (dG = -SdT + Vdp)\end{aligned}$$

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

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

理想气体的化学势

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

这是理想气体化学势的表达式。化学势是 T , p 的函数。 $\mu^{\$}(T, p^{\$})$ 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**。

气体混合物中各组分的化学势

气体混合物中某一种气体B的化学势

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

这个式子也可看作理想气体混合物的定义。

将道尔顿分压定律 $p_B = px_B$ 代入上式，得：

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

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

非理想气体的化学势

设非理想气体的状态方程可用Kamerling-Onnes公式表示,

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots$$

$$\begin{aligned}\mu &= \int V_m dp = \int \left(\frac{RT}{p} + B + Cp + \dots \right) dp \\ &= RT \ln p + Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots + C(T)\end{aligned}$$

$C(T)$ 为积分常数, 从边界条件求得。当 p 很小时,

$$\mu = RT \ln p + C(T) \quad (\text{A})$$

当 $p \rightarrow 0$ 时, 即为理想气体

$$\mu = \mu^\$(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\$} \right) \quad (\text{B})$$

比较 (A)、(B) 两式,

得: $C(T) = \mu^\$(T) - RT \ln p^\$$

非理想气体的化学势

将 $C(T)$ 代入非理想气体化学势表示式，得：

$$\mu = \mu^{\$}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\$}} + Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots$$

令 $Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots = RT \ln \gamma$

则 $\mu = \mu^{\$}(T) + RT \ln \left(\frac{p\gamma}{p^{\$}} \right) = \mu^{\$}(T) + RT \ln \frac{f}{p^{\$}}$

$f = p\gamma$ f 称为逸度，可看作是有效压力。

γ 称为逸度系数

当 $p \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$, 则 $f = p$, 就是理想气体。

显然，实际气体的状态方程不同，逸度系数也不同。可以用（1）图解法（2）对比状态法或（3）近似法求逸度系数。

4.5 理想溶液的定义、通性及各组分的化学势

液体混合物以前称为理想溶液。

液体混合物定义： 不分溶剂和溶质，任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律；从分子模型上看，各组分分子彼此相似，在混合时没有热效应和体积变化，这种溶液称为液体混合物。光学异构体、同位素和立体异构体混合物属于这种类型。

4.5 理想溶液的定义、通性及各组分的化学势

液体混合物通性:

$$(1) \quad \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

$$(2) \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$(3) \quad \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

$$(4) \quad \Delta_{\text{mix}} G < 0$$

(5) 拉乌尔定律和亨利定律没有区别

$$p_B = p_B^* x_B = k_x x_B \quad p_B^* = k_x$$

4.5 理想溶液的定义、通性及各组分的化学势

液体混合物中各组分的化学势

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

或

$$\mu_B = \mu_B^\$(T) + RT \ln x_B + \int_{p^\$}^p V_B dp \quad (2)$$

(1)式中 $\mu_B^*(T, p)$ 不是标准态化学势，而是在温度 T ，液面上总压 p 时纯B的化学势。考虑到压力对化学势的影响，用 (2) 式表示，(2) 式中 $\mu_B^\$(T)$ 是标准态化学

由于液体体积受压力影响较小，通常忽略积分项，得：

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

这就是液体混合物中任一组分化学势的表示式，也可以作为液体混合物的热力学定义：即任一组分的化学势可以用该式表示的溶液称为液体混合物。

4.6 稀溶液中各组分的化学势

稀溶液的定义

溶剂的化学势

溶质的化学势

4.6 稀溶液中各组分的化学势

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Raoult定律，溶质遵守Henry定律，这种溶液称为稀溶液。

溶剂的化学势

溶剂服从Raoult定律, $p_A = p_A^* x_A$, p_A^* 是在该温度下纯溶剂的饱和蒸气压。

$$\begin{aligned}\mu_A(T, p) &= \mu_A^\$(T) + RT \ln(p_A / p^\$) \\ &= \mu_A^\$(T) + RT \ln(p_A^* / p^\$) + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A\end{aligned}$$

$\mu_A^*(T, p)$ 的物理意义是：等温、等压时，纯溶剂 A ($x_A = 1$) 的化学势，它不是标准态。

溶质的化学势

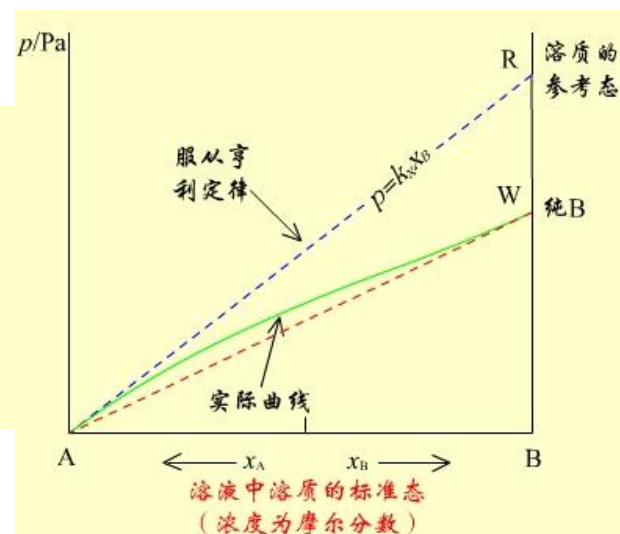
Henry定律因浓度表示方法不同，有如下三种形式：

$$p_B = k_x x_B = k_m m_B = k_c c_B$$

$$\begin{aligned} (1) \quad \mu_B(T, p) &= \mu_B^{\$}(T) + RT \ln(p_B / p^{\$}) \\ &= \mu_B^{\$}(T) + RT \ln(k_x / p^{\$}) + RT \ln x_B \\ &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \end{aligned}$$

$\mu_B^*(T, p)$ 是 $x_B = 1$ 时又服从Henry定律那个假想态的化学势，实际不存在，如图中的R点。利用这个参考态，在求 ΔG 或 $\Delta\mu$ 时，可以消去，不影响计算。

溶质实际的蒸气压曲线如实线所示，W点是 $x_B = 1$ 时的蒸气压。



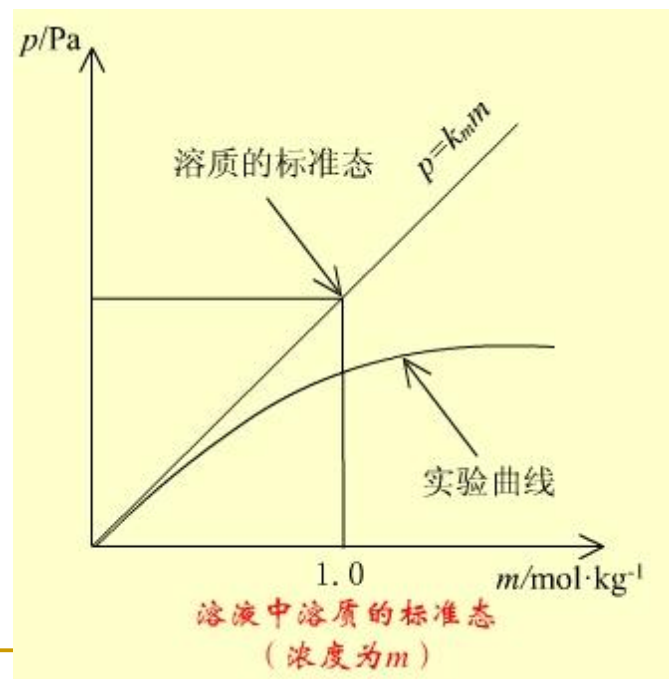
溶质的化学势

(2) 当 $p_B = k_m m_B$ 时, 同理:

$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^{\$}(T) + RT \ln \frac{k_m \cdot m^{\$}}{p^{\$}} + RT \ln \frac{m}{m^{\$}} \\ &= \mu_B^{**}(T, p) + RT \ln \frac{m}{m^{\$}}\end{aligned}$$

$\mu_B^{**}(T, p)$ 是 $m = m^{\$}$ 时, 又服从 Henry 定律那个假想态的化学势。

$$m^{\$} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

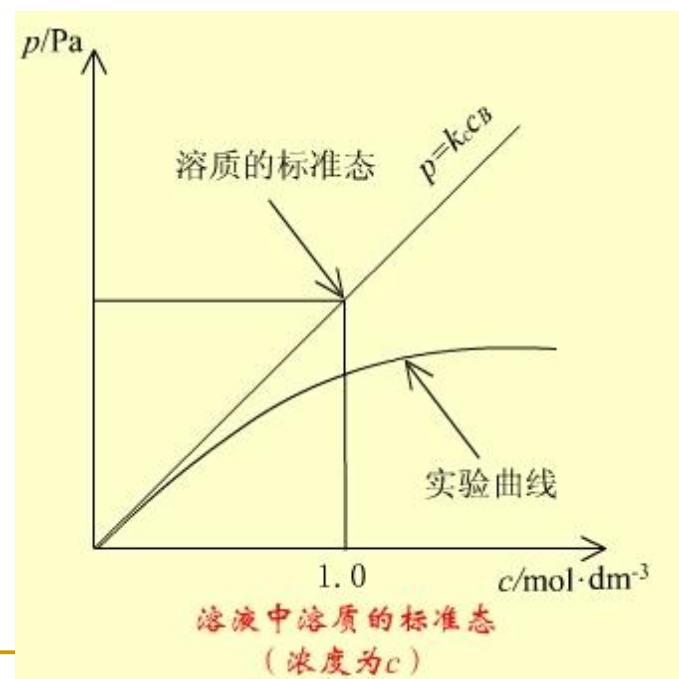


溶质的化学势

(3) 当 $p_B = k_c c_B$ 时

$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^\$(T) + RT \ln \frac{k_c \cdot c^\$}{p^\$} + RT \ln \frac{c}{c^\$} \\ &= \mu_B^{***}(T, p) + RT \ln \frac{c}{c^\$}\end{aligned}$$

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



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

1. 蒸气压下降

2. 凝固点降低

3. 沸点升高

4. 渗透压

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。

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

这是造成凝固点下降、沸点升高和渗透压的根本原因。

凝固点降低

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

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

位：

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

K_f 称为凝固点降低系数

常用溶剂的 k_f 值有表可查。用实验测定 ΔT_f 值，查出 k_f ，就可计算溶质的摩尔质量。

这里的凝固点是指纯溶剂固体析出时的温度。

沸点升高

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

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

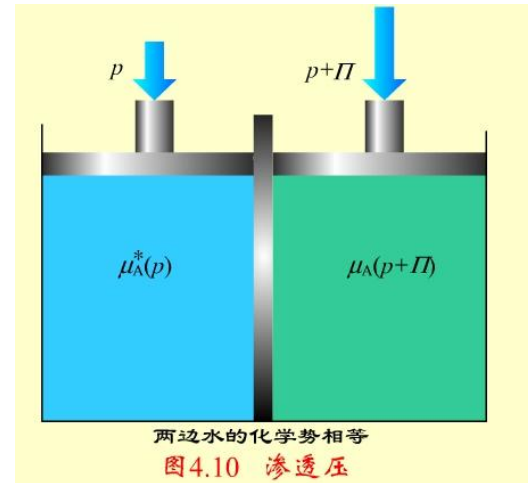
$$k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}} \cdot M_A$$

k_b 称为沸点升高系数 (boiling point elevation coefficients), 单位 $\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。常用溶剂的 k_b 值有表可查。

测定 ΔT_b 值, 查出 k_b , 就可以计算溶质的摩尔质量。

渗透压

如图所示，在半透膜左边放溶剂，右边放溶液。只有溶剂能透过半透膜。由于纯溶剂的化学势 μ_A^* 大于溶液中溶剂的化学势 μ_A ，所以溶剂有自左向右渗透的倾向。



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 。

$$\Pi = p_2 - p_1$$

$$\Pi = c_B RT$$

c_B 是溶质的浓度。浓度不能太大，这公式就是适用于稀溶液的van't Hoff 公式。

4.8 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居尔公式

Gibbs-Duhem公式

我们已知Gibbs-Duhem公式，它指出溶液中各偏摩尔量之间是有相互关系的，即：

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

例如，对于只含A和B的二组分体系，它们的偏摩尔体积间有如下关系：

$$x_A dV_A + x_B dV_B = 0$$
$$dV_A = -\frac{x_B}{x_A} dV_B$$

可以从一种偏摩尔量的变化求出另一偏摩尔量的变化值。

4.8 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居尔公式

Duhem-Margules 公式

它是Gibbs-Duhem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，Duhem-Margules公式可表示为：

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

或

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

4.8 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居尔公式

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。

4.8 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居尔公式

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：

$$p_A = py_A \quad p_B = py_B = p(1 - y_A)$$

根据Gibbs-Duhem公式并进行数学处理得到：

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

4.8 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居尔公式

(1) 柯诺瓦洛夫第一规则

如果 $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A}\right)_T = 0$ ，这是在总压-组成图（即 $p-x$ 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。

4.8 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居尔公式

(2) 柯诺瓦洛夫第二规则

若 $(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A})_T > 0$ ，则 $(y_A - x_A) > 0$ ，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。同理，若 $(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A})_T < 0$ ，则

$(y_A - x_A) < 0$ 。这称为柯诺瓦洛夫第二规则。

4.9 非理想溶液

活度的概念

溶质B的化学势

渗透系数

超额函数

正规溶液

无热溶液

4.9 非理想溶液

活度的概念

在非理想溶液中，拉乌尔定律应修正为：

$$p_B = p_B^* \gamma_B x_B$$

路易斯（G.N.Lewis）提出了活度的概念。

相对活度的定义：

$$a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B$$

$$\lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_{x,B} = \lim_{x_B \rightarrow 1} \left(\frac{a_{x,B}}{x_B} \right) = 1$$

4.9 非理想溶液

$a_{x,B}$ 称为相对活度，是量纲为1的量。 $\gamma_{x,B}$ 称为活度因子，表示实际溶液与理想溶液的偏差，量纲为1。

显然，这是浓度用 x_B 表示的活度和活度因子，若浓度用 m_B, c_B 表示，则对应应有 $a_{m,B}, a_{c,B}$ 和 $\gamma_{m,B}, \gamma_{c,B}$ ，显然它们彼此不相等。

4.9 非理想溶液

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 x_B 表示

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^\$ + RT \ln(p_B / p^\$) = \mu_B^\$(T) + RT \ln(k_x / p^\$) + RT \ln a_{x,B} \\ &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B}\end{aligned}$$

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

4.9 非理想溶液

(2) 浓度用质量摩尔浓度 m_B 表示

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^\$(T) + RT \ln \frac{k_m m^\$}{p^\$} + RT \ln a_{m,B} \\ &= \mu_B^{**}(T, p) + RT \ln a_{m,B}\end{aligned}$$

$$a_{m,B} = \gamma_{m,B} \cdot \frac{m_B}{m^\$}$$

$\mu_B^{**}(T, p)$ 是在 T, p 时, 当 $m_B = m^\$, \gamma_{m,B} = 1, a_{m,B} = 1$

时仍服从Henry定律那个假想状态的化学势,

$$m^\$ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

4.9 非理想溶液

(3) 浓度用物质的量浓度 c_B 表示

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^\$(T) + RT \ln \frac{k_c c^\$}{p^\$} + RT \ln a_{c,B} \\ &= \mu_B^{***}(T, p) + RT \ln a_{c,B} \quad a_{c,B} = \gamma_{c,B} \cdot \frac{c_B}{c^\$}\end{aligned}$$

$\mu_B^{***}(T, p)$ 是在 T, p 时, 当 $c_B = c^\$, \gamma_{c,B} = 1, a_{c,B} = 1$ 时理想状态的化学势, $c^\$ = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

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

渗透系数

溶液中溶剂占多数，如果也用活度因子 γ_A 来表示，偏差不明显，所以Bjerrum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：

$$(1) \quad \mu_A = \mu_A^* + \Phi RT \ln x_A$$

或

$$(2) \quad \Phi = -\frac{x_A}{x_B} \ln \gamma_A x_A$$

或

$$(3) \quad \Phi = -(M_A \sum m_B)^{-1} \ln a_A$$

渗透系数

以 (1) 式为例: $\mu_A = \mu_A^* + \Phi RT \ln x_A$

因为: $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A x_A$

比较两式得

$$\Phi = \frac{\ln \gamma_A + \ln x_A}{\ln x_A}$$

例如, 298 K时, $x_A = 0.9328$ 的KCl水溶液
 $a(\text{H}_2\text{O}) = 0.9364$, $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1.004$, 这数值很不显著。
而 $\Phi = 0.944$, 就显著地看出溶剂水的非理想程度。

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。

将组分1和组分2以物质的量 n_1 和 n_2 混合，若溶液是理想的，则：

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} G < 0, \quad \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

超额函数

如果溶液是非理想的，则变化值都不为零，但热力学函数之间的基本关系仍然存在。

(1) 超额吉布斯自由能 G^E

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

超额吉布斯自由能表示实际混合过程中的 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{re}}$ 与理想混合时 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{id}}$ 的差值。

超额函数

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G_{\text{id}} &= G(\text{混合后}) - G(\text{混合前}) \\ &= (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2) - (n_1 \mu_1^{\$} + n_2 \mu_2^{\$}) \\ &= n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln x_{\text{B}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G_{\text{re}} &= (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2) - (n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*) \\ &= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln a_{\text{B}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln x_{\text{B}} + \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}}\end{aligned}$$

$$G^{\text{E}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}}$$

超额函数

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

加和项中包含了溶质和溶剂的活度因子，可以衡量整个溶液的不理想程度。

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。

超额函数

(2) 超额体积 V^E

$$V^E = \Delta_{\text{mix}} V_{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} V_{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}} V_{\text{re}} \quad (\text{因为 } \Delta_{\text{mix}} V_{\text{id}} = 0)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\begin{aligned} V^E &= \left(\frac{\partial G^E}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}}\right)\right]_T \\ &= RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

显然 $\Delta_{\text{mix}} V_{\text{re}} \neq 0$

超额函数

(3) 超额焓 H^E

$$H^E = \Delta_{\text{mix}} H_{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} H_{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}} H_{\text{re}} \quad (\text{因为 } \Delta_{\text{mix}} H_{\text{id}} = 0)$$

根据Gibbs-Helmholtz方程

$$\left[\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$
$$H^E = -T^2 \left[\frac{\partial(\frac{G^E}{T})}{\partial T} \right]_p = -RT^2 \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial T} \right)_p$$

超额函数

(4) 超额熵 S^E

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

因为 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

$$\begin{aligned} S^E &= -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p = -\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT \ln \gamma_{\text{B}}\right)\right]_p \\ &= -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln \gamma_{\text{B}} - RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

正规溶液

根据热力学函数间的关系，

$$G^E = H^E - TS^E$$

当 $H^E \gg TS^E$ 或 $S^E = 0$ ，则 $G^E = H^E$ ，这时溶液的非理想性完全由混合热效应引起，这种非理想溶液称为正规溶液。

正规溶液

在正规溶液中，因为 $S^E = 0$ ，所以：

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial n_B}\right)_p = 0 \quad \text{又因为} \quad S^E = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p$$

所以

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial n_B \partial T}\right)_p = 0$$

因为

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_B}\right)_p = \mu_B^E = RT \ln \gamma_B \quad (\mu_B^E \text{称为超额化学势})$$

正规溶液

代入上式，得：

$$\left[\frac{\partial(RT \ln \gamma_B)}{\partial T} \right]_p = 0$$

$$RT \ln \gamma_B = \text{常数}$$

$$\ln \gamma_B \propto \frac{1}{T}$$

正规溶液中，各组分活度系数的对数与 T 成反比。

无热溶液

$$G^E = H^E - TS^E$$

如果 $TS^E \gg H^E$, 或 $H^E = 0$, 则 $G^E = -TS^E$,
这种溶液的非理想性完全由熵效应引起的, 所以称为
无热溶液。

无热溶液

因为 $H^E = 0$ ，所以 $(\frac{\partial H^E}{\partial n_B})_p = 0$

即
$$\left[\frac{\partial^2 (\frac{G^E}{T})}{\partial n_B \partial T} \right]_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial G^E}{\partial n_B} \right)_p = 0$$

则
$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_p = 0$$

所以在无热溶液中，各组分的活度系数均与 T 无关。