

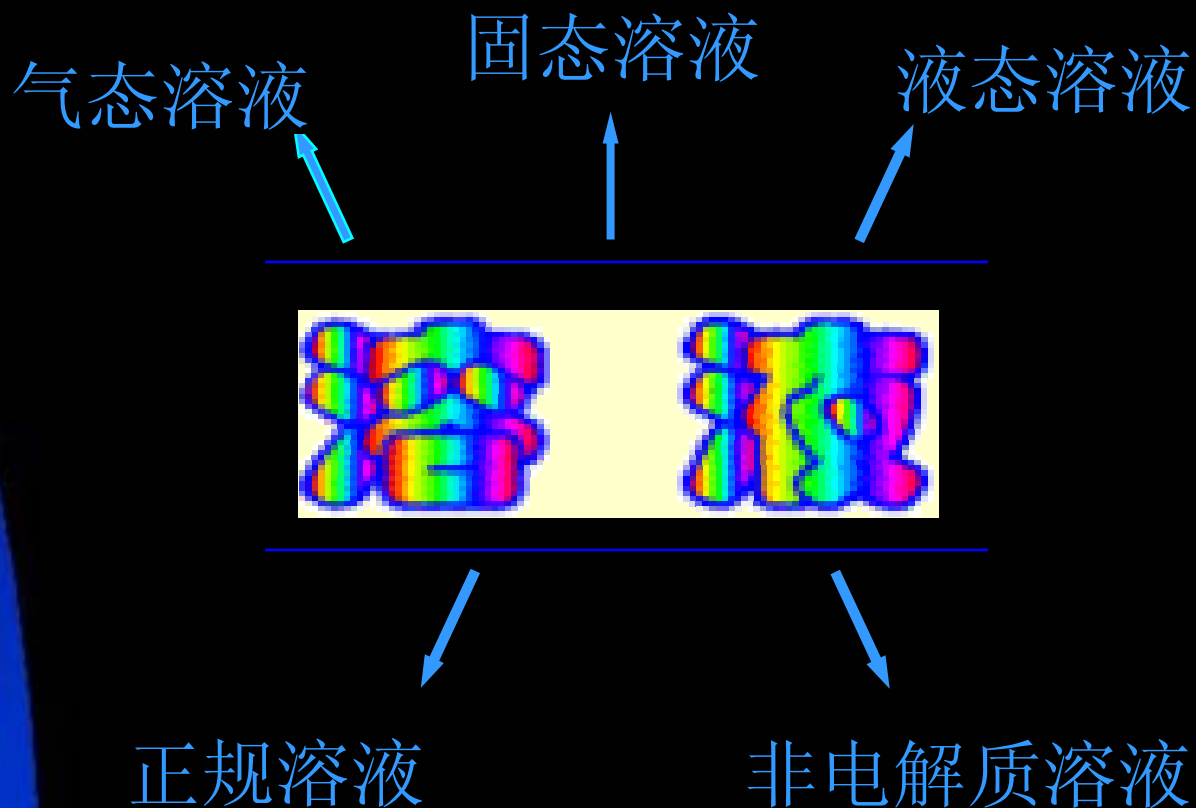


# 物理化学

Copyright © 2006 by H.-T. ZHANG AHNU P.R.CHINA. All rights reserved.



# 第4章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用





# 第4章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

4.1 引言

4.2 多组分系统的组成表示法

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



# 第4章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

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

4.10 Duhem-Margule 公式

4.11 活度与活度因子

4.12 分配定律



# 4.1 引言

## 系统

### ❖ 单组分系统

– 单组均相分系统



– 单组多相分系统



### ❖ 多组分系统



# 多组分单相系统

- 两种以上的物质互相均匀混合，其分散程度达到分子或离子状态，这样的分散体系就称为**广义溶液或溶体**
- **广义溶液**是各部分的化学组成和物理性质皆相同的**均相体系**。按聚集状态分类有三类：
  - 气态溶体（混合气体）
  - 液态**溶液**（溶液）**电解质溶液和非电解质溶液**
  - 固态**溶液**（固溶体）



# 气态溶体

- 即气体混合物，一般地不同的气体能以任意比例互相混合，而且其分散程度达分子状态，没有相互溶解度的问题。
- 在压力不太大时，气体混合物行为可适用理想气体定律，并且可根据道尔顿分压定律描述气体混合物中各种气体的行为。



# 液态溶液

## ◆ 溶液的形成方式有三种

- ☞ 气体溶解在液体中：气-液溶体
- ☞ 固体溶解在液体中：固-液溶体
- ☞ 液体溶解在液体中：液-液溶体

通常有溶剂溶质之分，无溶剂溶质之分的是混合物





# 溶解现象及溶解度

以前人们认为溶解现象仅是一物理现象，现在已认识到了溶液中各物质分子之间的化学相互作用对溶液性质的影响。对于稀溶液还建立了一系列定量的理论，这些理论使我们有可能根据溶液的组成来预测溶液的某些性质。可是对浓溶液来说，由于互相作用的复杂性，尚未很好地解决此问题。例如，关于物质在某一液体中的溶解度问题，现在还没有理论来定量地预测。但在定性方面可有一些规律可循，如：物质的结构和性质相近者，多半能互溶。如苯和甲苯互溶；而甲苯和水就几乎完全不互溶。苯和甲苯为非极性液体，水为极性液体。（相似相溶）。根据这一观点，醇类既有非极性官能团—烃基，又有极性官能团—羟基，故其应当既可溶于水也可溶于甲苯。但随着醇中碳链的增长，非极性官能团增大，它在水中的溶解度应随之减小。事实上， $C_{10}$ 以上的醇几乎不溶于水。固态盐类通常是离子晶体，离子间的引力很大，只有用强极性的溶剂方能溶解，非极性溶剂不能溶解。这也说明为什么一般无机盐在水中均有一定的溶解度，而在有机溶剂的溶解度则大大降低。上述定性规则也有不少例外，故欲知物质在一液体中的溶解度，最可靠而直接的方法还是用实验方法来测定。



# 温度与溶解度

一般说来物质**溶解**于某一液体中时，往往有**热**效应，即产生吸热现象或放热现象，故物质的溶解度往往与**温度**有关：气体溶于水多为放热，故温度升高时，气体的溶解度将减小；固体在水中的溶解度一般随温度升高而增大（少数例外）。若固体的晶型在温度变化范围内不变，则溶解度-温度变化曲线是光滑连续的；若在某温度点发生晶型转变，则在该温度处其溶解度会突变，溶解度-温度曲线不连续。



# 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（连续），含量少的称为溶质（不连续）。
- 混合物(mixture): 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。



# 稀溶液

- ✓ 溶质含量很少，例如摩尔分数总和远小于1，这种溶液称为稀溶液。
- ✓ 热力学的定义



## 4.2 多组分系统的组成表示

多组分系统的性质或状态与温度、压力有关，此外和系统组成液密切相关。组成改变，就会引起性质变化。所以怎样表示溶液的组成是研究溶液性质的一个基本问题。

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几种：



# 混合物中**B**的组成表示

**B**的质量浓度

$$\rho_B = \frac{m(B)}{V} [kg \cdot m^{-3}]$$

**B**的质量分数

$$w_B = \frac{m(B)}{\sum_A m_A} [1]$$



# 混合物中**B**的组成表示

**B**的浓度

$$c_B = \frac{n_B}{V} \left[ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \right]$$

**B**的摩尔分数

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_A n_A} [1]$$



# 混合物中**B**的组成表示

溶质**B**的质量摩尔浓度

$$m_B = \frac{n_B}{m(A)} \left[ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \right]$$

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。





# 混合物中**B**的组成表示

溶质**B**的摩尔比

$$r_B = \frac{n_B}{n_A} [1]$$

各种表示之间可以互算，其中涉及**V**的表示因体积与**温度**有关而随温度改变，但通常质量与摩尔数不随温度变化



# 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 偏摩尔量

偏摩尔量的定义

偏摩尔量的加和公式

*Gibbs-Duhem*公式——系统中偏摩尔量之间的关系



# 4.3 偏摩尔量

101325Pa, 20°C C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(l)与H<sub>2</sub>O(l)混合时的体积变化

$x_{H_2O}$	$V_m$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_m^*$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta V_m$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$n_{H_2O} / \text{mol}$ ( $n_{H_2O} = 1000x_{H_2O}$ )	$V^m / \text{cm}^3$ ( $V_m = V^m/n_{H_2O}$ )	$V^*$ / $\text{cm}^3$ ( $V_m^* = V^*/n_{H_2O}$ )
0.0000	18.076	18.076	-0.00	0.00000	000.00	000.00
0.0001	21.67	21.18	-0.49	0.00016	201.93	180.48
0.1405	23.87	23.11	-0.76	1.4050	170.00	166.01
0.2968	26.47	25.47	-1.00	2.9678	121.34	121.08
0.4511	29.46	28.34	-1.12	4.5110	64.13	64.10
0.6097	33.08	31.86	-1.22	6.0967	37.08	36.81
0.7771	37.51	36.18	-1.33	7.7710	21.67	21.60
0.9480	43.86	41.85	-2.01			
0.9997	49.46	48.75	-0.71			

注。由傅德《化学热力学》(1963)图11.6数据经计算而得。





## 偏摩尔量的定义

质量具有加和性质，但其他容量性质不一定具有加和性质。这源于分子间相互作用的不同。这说明对多组分单相体系，仅规定体系的温度和压力，还不能确定体系的状态。要确定该体系的容量性质（如 $V$ ），还须规定各组分的量；要确定该体系的强度性质（如密度 $\rho$ ），也须规定各组分的浓度。由此需要引入一个新的概念——**偏摩尔量**



设一体系由1、2、3...， $k$ 若干种物质所组成，体系的任何一种容量性质 $Z$ 是 $T, p, n_1, n_2 \dots n_k$ 的函数

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

当体系的状态发生任意无限小量的变化，状态函数 $Z$ 的改变量是一全微分

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_i} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_i} dp + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_i} dn_2 + \dots + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_{k-1}} dn_k$$

等温等压时

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



# 物质B的某种容量性质Z的偏摩尔量

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

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

偏摩尔量的物理意义是在等温、等压时，在大量的系统中，保持除B外的其它组分的数量不变，加入1mol的B所引起的该系统容量性质Z的改变。常见的偏摩尔量有 $V_B$ 、 $U_B$ 、 $H_B$ 、

$S_B$ 、 $A_B$ 、 $G_B$

$$V_B = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)}$$

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

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

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

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

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



# 偏摩尔量

1. 偏摩尔量的含义是：在等温、等压、保持**B**物质以外的所有组分的物质的量不变的条件下，改变 $dn_B$ 所引起广度性质**Z**的变化值，或在等温、等压条件下，在大量的定组成体系中加入单位物质的量的**B**物质所引起广度性质**Z**的变化值。
2. 只有体系的**容量性质**才有偏摩尔量，而体系的强度性质则没有。因为只有容量性质才与体系中组分的数量有关。
3. 在**恒温恒压条件**下的偏微商才称为偏摩尔量，否则不能叫偏摩尔量。任何偏摩尔量都是**T**，**p**和**组成**的函数。
4. 对于纯组分系统，偏摩尔量 $Z_B$ 就是摩尔量 $Z_{m,B}^*$ (\*代表纯物质)。
5. 偏摩尔量是**强度性质**。与混合物的浓度有关而与总量无关。





# 偏摩尔量的加和公式

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k$$

$$= \sum_{B=1}^k Z_B dn_B$$

$$Z = Z_1 \int_0^{n_1} dn_1 + Z_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \cdots + Z_k \int_0^{n_k} dn_k$$

$$= n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k = \sum_{B=1}^k n_B Z_B$$



# 偏摩尔量的加和公式

$$V = \sum_{B=1}^k n_B V_B$$

$$U = \sum_{B=1}^k n_B U_B \quad H = \sum_{B=1}^k n_B H_B$$

$$S = \sum_{B=1}^k n_B S_B$$

$$A = \sum_{B=1}^k n_B A_B \quad G = \sum_{B=1}^k n_B G_B = \sum_{B=1}^k n_B \mu_B$$

表明各组分的偏摩尔量不是彼此无关的，必须满足偏摩尔量加和公式



# 偏摩尔量的集合公式

$$U = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} U_{\text{B}} \quad U_{\text{B}} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_{\text{c}} (c \neq \text{B})}$$

$$H = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{B}} \quad H_{\text{B}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_{\text{c}} (c \neq \text{B})}$$

$$A = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} A_{\text{B}} \quad A_{\text{B}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_{\text{c}} (c \neq \text{B})}$$

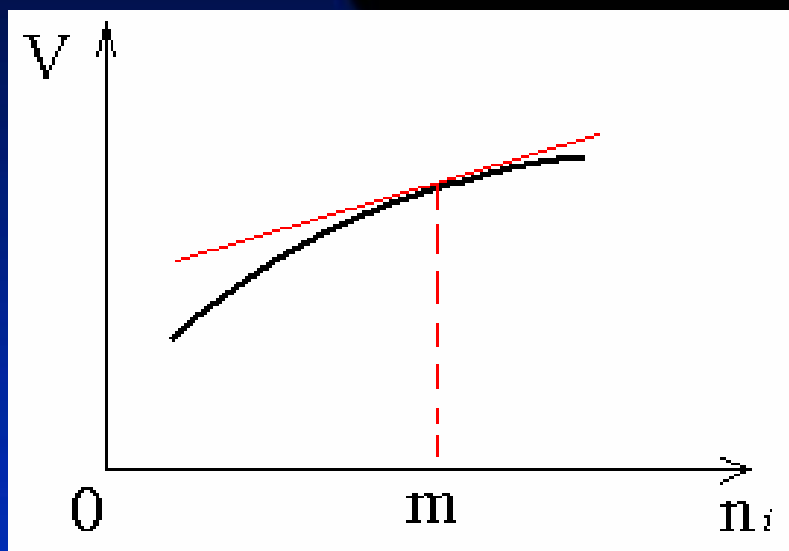
$$S = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} S_{\text{B}} \quad S_{\text{B}} = \left( \frac{\partial S}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_{\text{c}} (c \neq \text{B})}$$

$$G = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} G_{\text{B}} \quad G_{\text{B}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_{\text{c}} (c \neq \text{B})}$$

$$= \mu_{\text{B}}$$



# 偏摩尔量的求法



- ❖ 从微商的概念理解，以体系的容量性质  $V$  对组分  $i$  的摩尔数  $n_i$  作  $V \sim n_i$  曲线，在  $n_i = m$  时的斜率，即组分  $i$  的量为  $m$  时，体系中组分  $i$  的偏摩尔体积
- ❖ 所以偏摩尔量也可以理解为恒温恒压下，体系中组分  $i$  改变无限小量  $dn_i$  时，体系容量性质  $Z$  的变化率

如果有公式表示体积与组成的关系，可以直接从公式求偏微商得到偏摩尔体积



# *Gibbs-Duhem*公式——系统中偏摩尔量之间的关系

- ✓ 如果在上述体系中不是按原溶液的组分比例同时添加各组分，而是分批先后加入  $n_1$  mol 组分1； $n_2$  mol 组分2 ...；则过程中体系的量和浓度均在不断变化，各组分的偏摩尔量及体系的容量性质  $Z$  也同时在变化。

$$dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + \cdots + n_k dZ_k + Z_k dn_k$$



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

$$dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + \cdots + n_k dZ_k + Z_k dn_k$$

事实上，不论是按比例同时添加或分批先后加入组分，一定温度、压力下最终状态是一样的。即终了、初始状态间状态函数  $Z$  的改变量相同，上两个  $dZ$  表达式是等价的



**Gibbs-Duhem**公式：表示各组分偏摩尔量之间不是独立无关，而具有一定联系：互为盈亏

某一偏摩尔量的变化可从其它偏摩尔量的变化中求得

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

$$\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0$$

$$x_1 dZ_1 + x_2 dZ_2 + \cdots + x_k dZ_k = 0$$

$$\sum_{B=1}^k x_B dZ_B = 0$$



## 4.4 化学势

化学势的定义

化学势在相平衡中的应用

化学势与温度、压力的关系





## 4.4 化学势

对于多组分系统，当组分数变化时，系统的热力学状态函数也会随之变化。

### 热力学能

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_B} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_B} dV + \sum_{B=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C} dn_B$$

物质**B**的化学势[J/mol]  $\mu_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C}$



## 化学势的定义

对于组成不变的系统，热力学基本公式仍然适用

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_B} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_B}$$

$$\mu_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$



# 化学势的定义

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

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

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_{B=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} dn_B$$

$$= -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} dn_B \quad \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} = \mu_B$$



## 化学势的广义定义

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_C} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_C} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_C}$$

保持特征变量和除**B**以外其它组分不变，某热力学函数**[J]**随其物质的量 $n_B$ 的变化率称为化学势

注意不是任意热力学函数对 $n_B$ 的偏微商都是化学势

组分的化学势（同一物质在不同状态下的化学势不同）是决定物质传递方向和限度的强度因素。



# 多组分系统热力学基本公式

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1} \mu_B dn_B \quad (a)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{B=1} \mu_B dn_B \quad (b)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{B=1} \mu_B dn_B \quad (c)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1} \mu_B dn_B \quad (d)$$

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

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

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

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

它们适用于均相的封闭体系，  
敞开体系，对可逆与否不加限制，  
但它们没有涉及非体积功

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



# 化学势与偏摩尔量

- ❖ 偏摩尔自由能只是化学势  $\mu_B$  的一种形式，还可得到  $\mu_B$  的其他表达形式。
- ❖ 其它几种化学势表示不是偏摩尔量，因为不是恒温、恒压条件。
- ❖ 保持特征变量和除  $B$  以外其它组分不变，具有能量量纲的某热力学函数随其物质的量  $n_B$  的变化率称为化学势。
- ❖ 化学势在判断相变和化学变化的方向和限度方面有重要作用。



# 化学势在相平衡中的应用

设系统有 $\alpha$ 、 $\beta$ 两相，两相均为多组分。等温、等压下，设相 $\beta$ 中有极微量的B物质 $dn_B^\beta$ 转移到 $\alpha$ 相中

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_B^\beta dn_B^\beta \quad dn_B^\alpha = -dn_B^\beta$$

$$dG=0 \quad (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha = 0 \quad dn_B^\alpha \neq 0$$

$$(dG)_{T,p} < 0$$

$$\mu_B^\alpha < \mu_B^\beta$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

$$(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha < 0$$

$$dn_B^\alpha > 0$$

组分B在 $\alpha$ 、 $\beta$ 两相中达到平衡的条件是该组分在两相中的化学势相等；自发变化的方向是物质B从 $\mu_B$ 较大的相流向 $\mu_B$ 较小的相，直到在两相中的 $\mu_B$ 相等为止。



# 化学势与温度、压力的关系

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

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \right]_{p, n_B, n_C} = \left[ \frac{\partial}{\partial n_B} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} \right]_{T, p, n_C} = \left( \frac{\partial}{\partial n_B} (-S) \right)_{T, p, n_C} = -S_B \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = -V_B$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \quad \mu_B = H_B - TS_B$$

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\mu_B}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_B, n_C} = \frac{T \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right) - \mu_B}{T^2} = \frac{TS_B + \mu_B}{T^2} = -\frac{H_B}{T^2}$$

相对于纯物质系统，多组分系统的热力学公式具有完全相同的公式，所不同的是用偏摩尔量代替摩尔量。





# 4.5 气体混合物中各组分的化学势

理想气体及其混合物的化学势

非理想气体混合物的化学势

逸度及逸度因子



# 4.5 气体混合物中各组分的化学势

理想气体  $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p}$   $(dG = -SdT + Vdp)$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p}\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_{T,p} = \left[\frac{\partial V}{\partial n_B}\right]_{T,p} = V_m$$

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

$\mu^\theta$  为标准状态的理想气体化学势

理想气体混合物

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

$$pV = \sum_B n_B RT = nRT$$

$$p_B = px_B$$

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

$$\begin{aligned} \mu_B^* &= \mu_B \\ p_B^* &= p_B \end{aligned}$$



# 理想气体混合物的热力学定义

标准态

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

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

是纯种B气体在指定 $T$ ， $p$ 时的化学势， $p$ 是总压。这个状态不是标准态。



# 非理想气体混合物的化学势—— 逸度的概念

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

$$Bp + \frac{C}{2}p^2 + \dots = RT \ln \gamma \quad \mu(T, p) = \int V_m dp = \int \left( \frac{RT}{p} + B + Cp + \dots \right) dp$$

$$= RT \ln p + Bp + \frac{C}{2}p^2 + \dots + I(T)$$

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

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

$$I(T) = \mu^\theta(T) - RT \ln p^\theta$$



# 逸度及逸度因子

$$p\gamma=f \quad \text{当 } p \rightarrow 0 \text{ 时, } \gamma=1, f=p \quad \Delta\mu = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

非理想气体中任一组分的化学势原则上可以表示为与各自状态方程无关的一种形式

显然，实际气体的状态方程不同，逸度系数也不同。逸度相当于一种“修正压力”，逸度因子相当于“修正因子”。应该注意，逸度因子数值随温度和压力而变

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

标准态



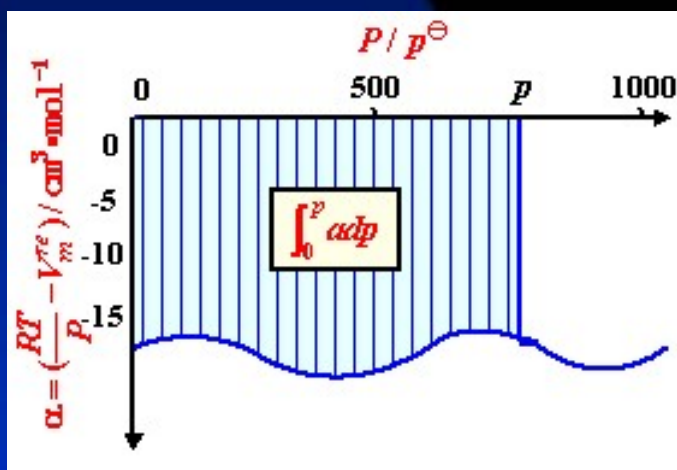
# 逸度因子

- ❖ 利用全微分和状态方程
  - ❖ 图解法
  - ❖ 对比状态法
  - ❖ 近似法
- ❖ **Lewis-Randall**规则



# 逸度因子

- 只要实际气体的状态方程式为已知，则在一定温度下，将其摩尔体积表为压力的函数后，直接可求出逸度和逸度因子



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

$$\ln \gamma = \ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp = \int_0^\pi \frac{Z-1}{\pi} d\pi$$

在较低压力下，体积差 $\alpha$ 的数值常接近于一常数

$$f = \frac{p^2}{p^{id}}$$

体积差  $\alpha = V^{id} - V^{re}$

$$RT \ln \gamma = RT \ln \frac{f}{p} = - \int_0^p \alpha dp$$

$$f_B = f_B^* x_B$$



## 4.6 稀溶液中的两个经验定律

Raoult定律

Henry定律





## 4.6 稀溶液中的两个经验定律

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。值得注意的是，化学热力学中的稀溶液并不仅仅是指浓度很小的溶液。



# Raoult定律

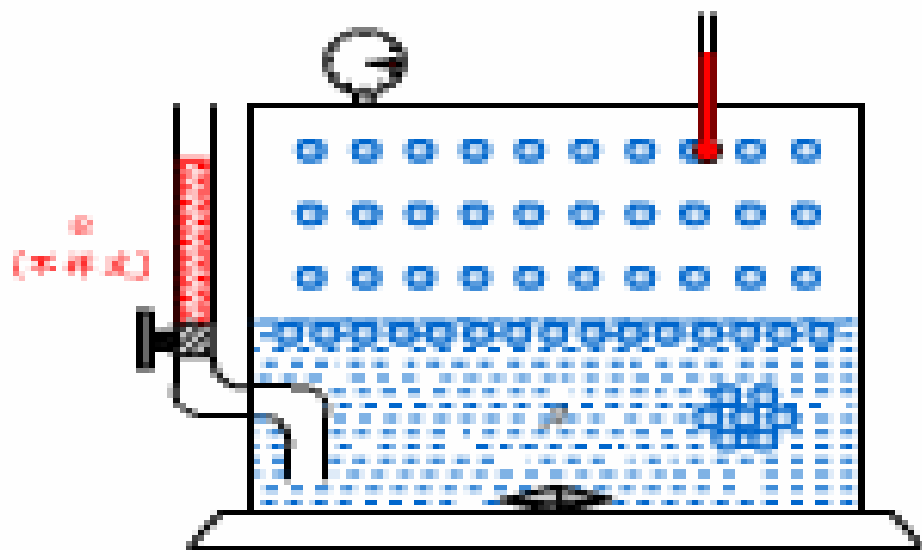
在溶剂中加入非挥发性溶质后，溶剂的蒸气压降低，拉乌尔 (*Francois Marie Raoult*，1830~1901，法国化学家)归纳多次实验的结果，于1887年发表了定量的关系，叫做拉乌尔定律 (**Raoult's Law**)，即“定温下，在稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数”。

溶剂的蒸气压，因加入溶质而降低。这可定性地解释为：如果溶质和溶剂分子间的相互作用的差异可以不计，而且当溶质和溶剂形成溶液时 $\Delta_{mix}V=0$ ，则由于在纯溶剂中加入溶质后减少了单位体积和单位表面上溶剂分子的数目，因而也减少了单位时间内可能离开液相表面而进入气相的溶剂分子数目，以致溶剂与其蒸气在较低的溶剂蒸气压力下即可以达到平衡，亦即溶液中溶剂的蒸气压较纯溶剂的蒸气压为低。



# Raoult定律

饱和蒸气压与拉乌尔定律演示

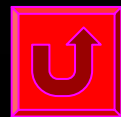


$$p_A = p_A^* x_A$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$p_A = p_A^* (1 - x_B)$$

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

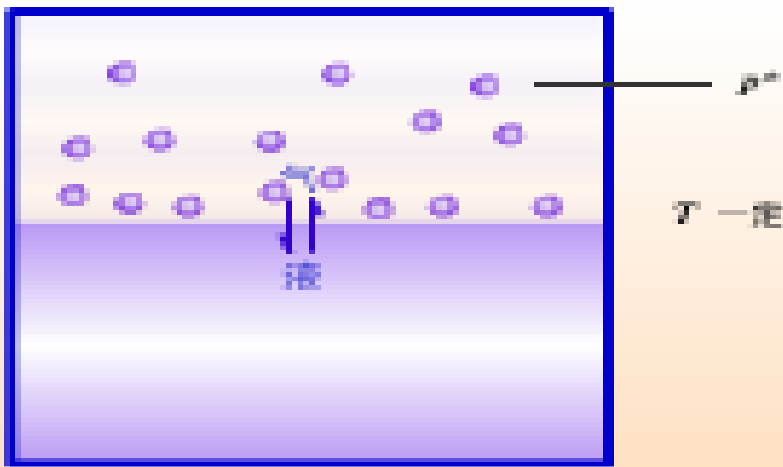




$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B$$

# Raoult定律

在一定温度和压力下，稀溶液中溶剂蒸气压的相对降低值等于溶质的摩尔分数



液体的饱和蒸气压

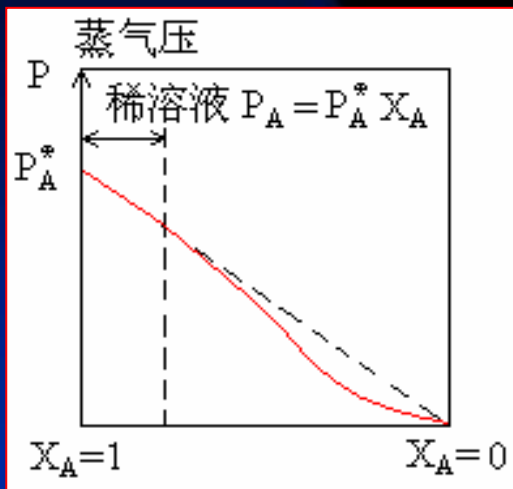


蒸气压可用来衡量溶液中某一组分分子逸入气相倾向的大小，这种倾向和该组分在溶液中所处状态有关。研究溶液蒸气压随温度、压力和浓度变化的规律，是讨论溶液其它平衡性质变化规律（如冰点下降、沸点上升等现象）的基础。





# Raoult定律



拉乌尔定律指出，一定温度和压力下，溶液中某一组分 A 的蒸气压，仅取决于它在溶液中所占摩尔分数  $x_A$ ，而与其它因素无关。以上现象的发生可近似地解释为加入 B 组分之后，在中心分子 A 周围的部分 A 分子虽然为 B 分子所代替，然而 A 和 B 分子间的引力与 A 和 A 分子间的引力相同，组分 B 的加入仅降低了 A 分子所占总分子数的比例，而没有改变其“环境”——周围分子对中心分子的相互作用。故组分 A 的蒸气压仅因 A 分子所占百分数减少有了相应的降低，而与其摩尔分数成正比。

使用拉乌尔定律时必须注意，在计算溶剂的物质的量时，其摩尔质量应该用气态时的摩尔质量。严格说此式只适用于无限稀释溶液中的溶剂且其蒸气服从理想气体状态方程，更为严格的表述应如同“路易斯-伦道尔规则”

$$f_B = f_B^* x_B$$



# 稀溶液中溶剂蒸气压的降低值与溶质在溶液中的总摩尔分数成正比

在稀溶液中，溶剂分子之间的相互作用受溶质的影响很小（溶质分子很稀疏地散布于大量溶剂中），所以溶剂分子的周围环境与纯溶剂分子的几乎相同。因此溶剂的饱和蒸气压只与单位体积(或单位面积表面层)中溶剂分子数成正比，而与溶质分子的性质无关，当溶液的浓度增加，溶质分子对溶剂分子的作用显著，此时溶剂的蒸气压不仅与溶剂的浓度有关，还与溶质与溶剂的相互作用（即溶质的浓度和性质）有关。因此，在较高浓度下，溶剂的蒸气压与其摩尔分数就不成正比关系，即不遵守 *Raoult* 定律。只有在稀溶液中的溶剂较准确地遵守 *Raoult* 定律。



# Henry定律

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 $x_B$ 表示）与该气体的平衡分压 $p_B$ 成正比。

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

亨利定律常数 $k_x$ ，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

$$p_B = k_{m,B} m_B$$

$$p_B = k_{c,B} c_B$$

当溶液很稀时， $n_A \gg n_B$

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{x,B} \frac{n_B}{n_B + n_A} \approx k_{x,B} \frac{n_B}{n_A} = k_{x,B} \frac{n_B M_A}{m_A}$$

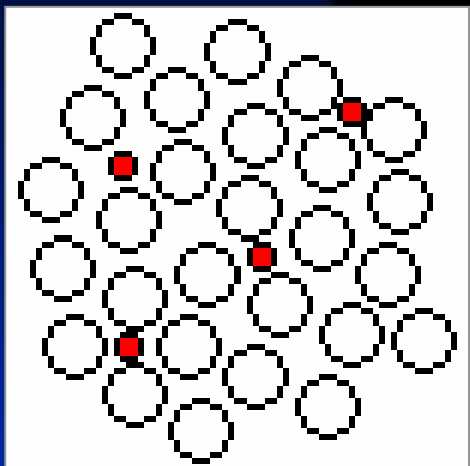
从微观上看，当溶液很稀时，每个溶质分子的周围几乎都被溶剂分子所围绕着，环境是均匀的。因而，单位时间内溶质分子自液相逸入气相的倾向仅取决于溶液中溶质分子所占分子数比例，故其气相平衡分压力与它在液相中的摩尔分数 $x_B$ 成正比。



$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

# Henry定律



从形式上看，亨利定律与拉乌尔定律相似，区别在于其比例系数  $k_x$  并非纯溶质在该温度时的饱和蒸气压  $p^*$ 。事实上定温下  $k_x$  的大小不仅与溶质的性质有关，还与溶剂的性质有关。稀溶液中，溶质分子极稀疏地散布于大量溶剂分子中，每个溶质分子周围几乎均被溶剂分子所包围。溶质分子的周围环境均相同，因此其逸出液相的能力(即蒸气压)正比于溶质的浓度。而相应的比例系数  $k_x$  取决于溶质分子与周围溶剂分子的相互作用；而不是  $p_1^*$  ( $p_1^*$  取决于纯溶质中溶质分子间的相互作用)。

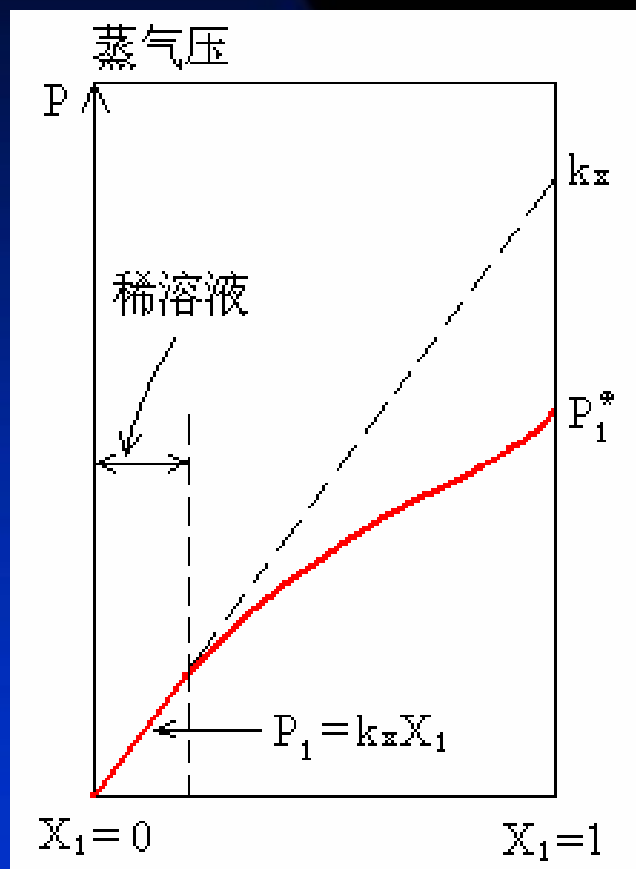
当溶质、溶剂分子间的引力大于纯溶质分子本身之间的引力时， $k_x < p_1^*$   
当溶质、溶剂分子间的引力小于纯溶质分子本身之间的引力时， $k_x > p_1^*$   
当溶质分子与溶剂分子性质相近，即溶质、溶剂分子的引力等于纯溶质分子间的引力时， $k_x = p_1^*$  此时亨利定律就表现为类似拉乌尔定律形式：

$$p_1 = p_1^* \cdot x_1$$





# Henry定律



- 当溶液的浓度增大到一定程度时，溶质分子的周围环境发生变化，即每个溶质分子周围不但有溶剂分子，还有溶质分子，并且随着溶液浓度的改变而改变。
- 此时，溶质分子逸出液相的能力不同于稀溶液中，并且随浓度变化而变化。
- 因此其蒸气压不再与溶质分子的浓度成正比关系，即不再遵守亨利定律。



# Henry定律

使用亨利定律应注意：

1. 式中 $p_B$ 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. 溶质在气体和溶液中的分子状态必须相同。例如氯化氢溶于苯或 $\text{CHCl}_3$ 中，在气相和液相里都是呈 $\text{HCl}$ 的分子状态，所以服从亨利定律。但是如果氯化氢溶在水里，在气相中是 $\text{HCl}$ 分子，在液相中则为 $\text{H}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ ，这时亨利定律就不适用。使用亨利定律时，必须注意公式中所用的浓度应该是溶解态的分子在溶液中的浓度。例如 $\text{NH}_3$ 溶于水，只有在 $\text{NH}_3$ 的压力十分低的情况下才能适用。因为 $\text{NH}_3$ 在水中有电离平衡。
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。



# Henry定律

当溶质部分地与溶剂化合形成“溶剂化物”时，并且此“溶剂化物”不电离(或很少电离)、不聚合，由于溶剂化度( $\alpha$ )为常数(与浓度无关)，所以溶质的蒸气压与溶质的总浓度间仍遵守Henry定律，只是比例常数  $k' = k(1 - \alpha)$  变小。如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$  水溶液属此情况。

✓ 使用亨利定律时，溶液的浓度必须是与气相分子状态相同的分子的浓度。

✓ 例如

- ◆  $\text{SO}_2$  在  $\text{CHCl}_3$  中
- ◆  $\text{HCl}$  在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中
- ◆  $\text{H}_2\text{S}$  在  $\text{H}_2\text{O}$  中
- ◆  $\text{CO}_2$  在  $\text{H}_2\text{O}$  中

此“溶剂化物”又部分电离或聚合时，则溶质蒸气压与总浓度间不遵守Henry定律。但溶质蒸气压与溶液中分子状态的溶质浓度间仍遵守Henry定律（如上例  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ）。



## Henry定律

## Raoult 定律

- ❖ 对于溶剂来说，在稀溶液中溶质的部分“溶剂化物(或聚合)”、或电离，不影响溶液中溶剂的浓度，故溶剂仍然遵守 *Raoult* 定律。
- ❖ 即使在极限情况下，如溶质完全电离，并且离子高度溶剂化，但对稀溶液而言，其对溶剂的浓度影响不大。



## 4.7 理想液态混合物

理想液态混合物的定义

理想液态混合物中任一组分的化学势

理想液态混合物的通性



## 4.7 理想液态混合物

### 理想液态混合物的定义

任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液称为理想溶液。这是从宏观上对理想溶液的定义。从分子模型上讲，各组分分子的大小及作用力，彼此相似，当一种组分的分子被另一种组分的分子取代时，没有能量的变化或空间结构的变化。换言之，即当各组分混合成溶液时，没有热效应和体积的变化。光学异构体的混合物、同位素化合物的混合物、立体异构体的混合物以及紧邻同系物的混合物



# 理想液态混合物中任一组分的化学势

$$p_B = p_B^* x_B$$

组分在溶液上的分压（蒸气压）正比于它在溶液中的浓度，而且其比例系数即为该组分在纯态时的饱和蒸气压。

若多组分溶液，溶质为挥发性的，则当此溶液与蒸气相达成平衡时，根据相平衡条件，此时溶液中任意组分在两相中的化学势相等

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

$$\mu_B(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + RT \ln x_B$$

$$\mu_B^*(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} \quad \mu_B^*(l) \approx \mu_B^\theta(l)$$

纯液体B的化学势，这个状态不是标准态

$$\mu_B(l) = \mu_B(g)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^\theta(l) + RT \ln x_B$$



# 溶剂的标准态

$$\mu_B^*(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V_B$$

$$\mu_B^*(l) = \mu_B^\theta(l) + \int_{p^\theta}^p \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T dp = \mu_B^\theta(l) + \int_{p^\theta}^p V_B(l) dp \approx \mu_B^\theta(l)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^\theta(l) + RT \ln x_B$$





# 理想液态混合物的通性

理想溶液中各组分分子的大小、相互作用力几乎完全相同，即溶剂分子之间、溶质分子之间及溶剂与溶质分子之间的相互作用均相同。在这种情况下，溶液中任一组分的一个分子所处的环境与它在纯物质时的情况完全相同。所以该组分在溶液上的分压（蒸气压）正比于它在溶液中的浓度，而且其比例系数即为该组分在纯态时的饱和蒸气压。

理想液态混合物的热力学定义 任一组分B的  
化学势表示式，在全部浓度范围内适用

$$\mu_B(l) = \mu_B^\theta(l) + RT \ln x_B$$

- ❖ 混合前后体积不变  $\Delta_{\text{mix}} V = 0$
- ❖ 不产生热效应  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$
- ❖ 理想的混合熵  $\Delta_{\text{mix}} S > 0$
- $\Delta_{\text{mix}} G < 0$

❖ 拉乌尔定律和亨利定律没有区别

$$p_B = p_B^* x_B = k_x x_B$$

$$p_B^* = k_x$$



$$\mu_B(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p}$$

混合前后体积不变

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$$

$$\left( \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V_B$$

$$V_B = \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C} = \left\{ \frac{\partial \mu_B^*(T, p)}{\partial p} \right\}_{T, n_B, n_C} = V_{m, B}^*$$

理想液态混合物中组分B的偏摩尔体积等于该纯组分的摩尔体积

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} V &= V_{\text{混合后}} - V_{\text{混合前}} = V_{s \ln} - \sum_B V^*(B) \\ &= \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_{m, B}^* = 0 \end{aligned}$$



# 不产生热效应

$$\frac{\mu_B(l)}{T} = \frac{\mu_B^*(l)}{T} + R \ln x_B$$

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

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$H_B = H_{m,B}^*$$

在混合过程中**B**的摩尔焓没有变化，所以混合前后不产生热效应



# 理想的混合熵

$$\left( \frac{\partial \mu_B(T, p)}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} = \left[ \frac{\partial \mu_B^*(T, p)}{\partial T} \right]_{p, n_B, n_C} + R \ln x_B$$

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad -S_B = -S_{m,B}^* + R \ln x_B$$

$$\Delta_{mix} S = S_{\text{混合后}} - S_{\text{混合前}} = \sum_B n_B S_B - \sum_B n_B S_{m,B}^* = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T \Delta_{mix} S = 0 - T \Delta_{mix} S = RT \sum_B n_B \ln x_B$$



# 拉乌尔定律和亨利定律没有区别

$$\mu_B(\text{液态混合物}) = \mu_B(\text{蒸汽}) \quad \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$$

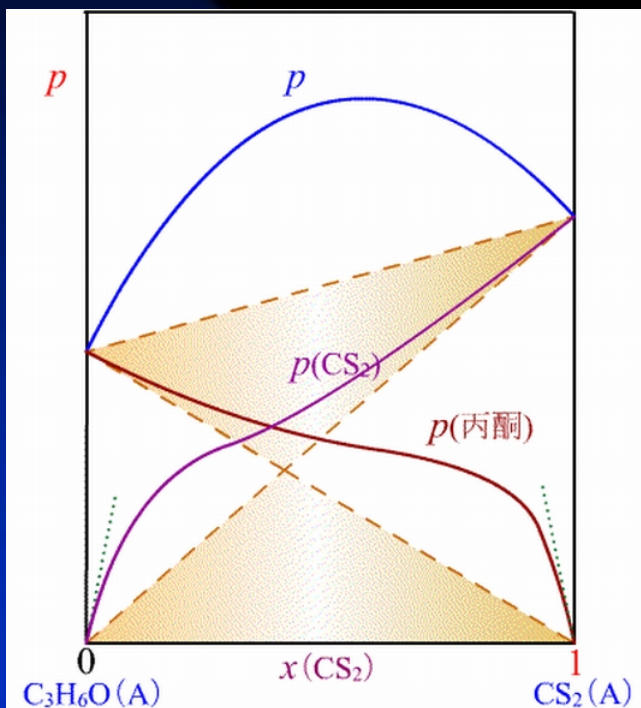
$$\frac{p_B / p^\theta}{x_B} = \exp \left[ \frac{\mu_B^*(T, p) - \mu_B^\theta(T)}{RT} \right] = k_B(T, p) \quad \frac{p_B}{x_B} = k_B p^\theta = k_{x,B}$$

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

理想液态混合物中任一组分B在全部浓度范围内都符合上式，故 $x_B=1$ 时， $k_{x,B}=p_B^*$ ，所以： $p_B=p_B^* x_B$ ——Raoult定律。因此从热力学角度看，对于理想液态混合物，Henry定律和Raoult定律没有区别，或溶剂和溶质没有热力学上的区别。

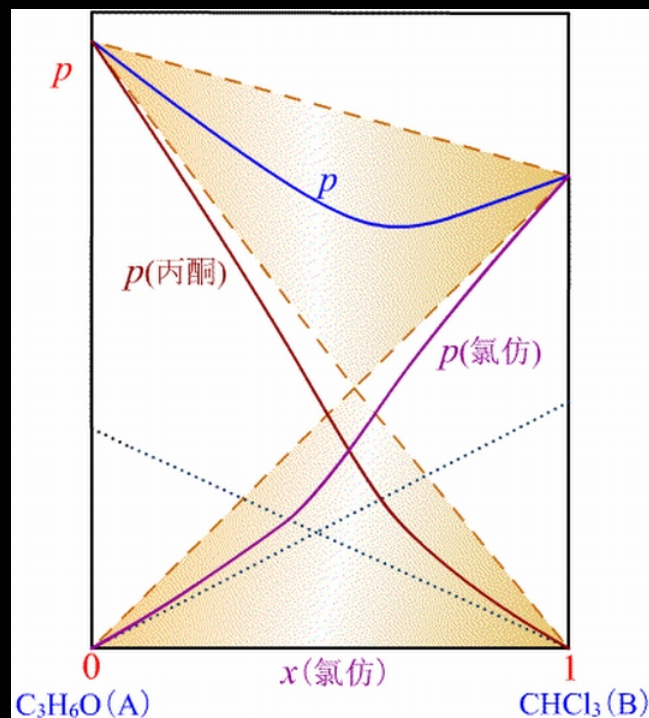


# 真实溶液



29°C下丙酮- $\text{CS}_2$ 溶液（正偏差）

真实液态混合物和溶液对理想液态混合物和理想稀溶液的偏差  
(蒸气分压和蒸气总压-组成关系)

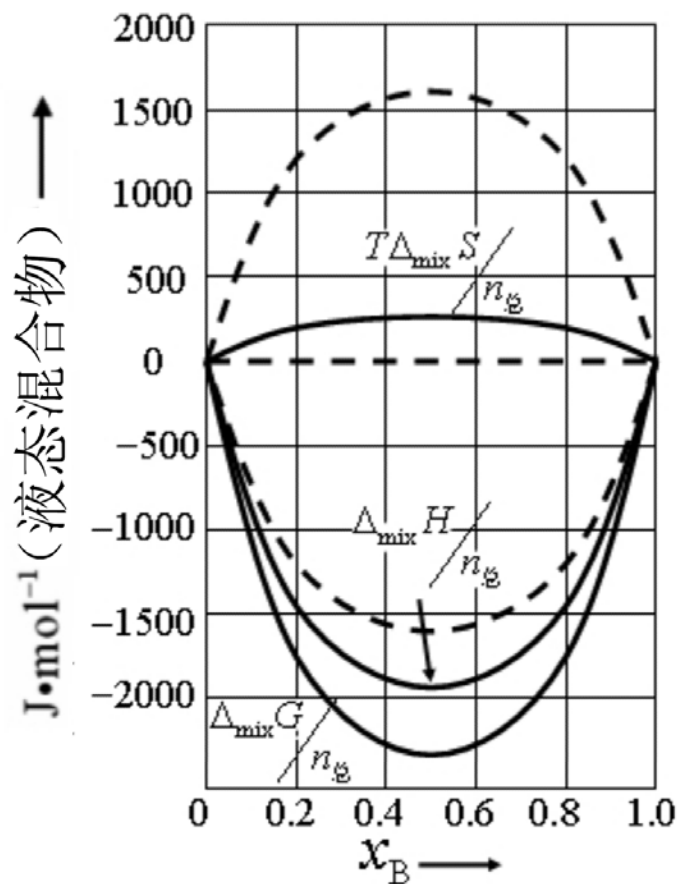
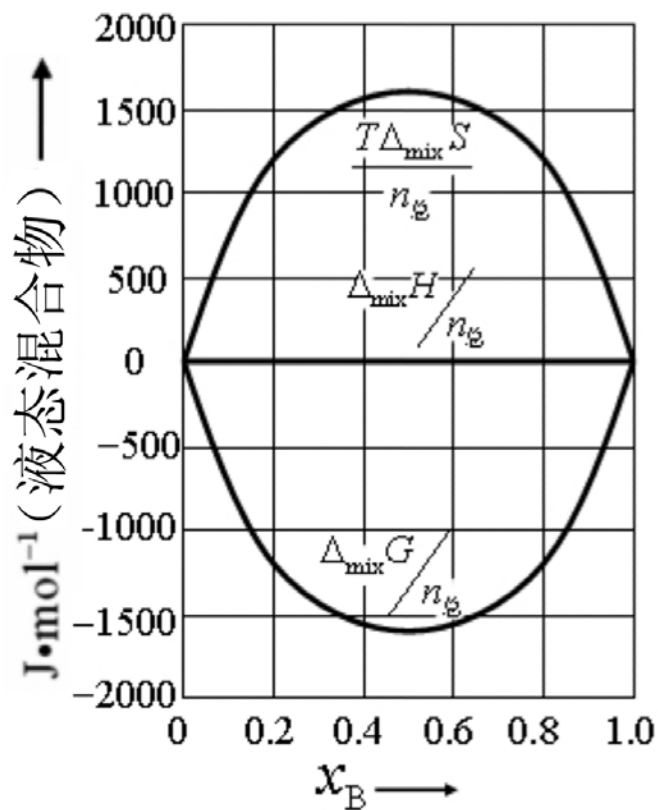


35°C下丙酮-氯仿溶液（负偏差）

真实液态混合物和溶液对理想液态混合物和理想稀溶液的偏差  
(蒸气分压和蒸气总压-组成关系)



# 真实溶液对理想溶液的偏差





## 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

经验告诉我们，当两种挥发性物质组成一非理想溶液，在溶液浓度较稀时：若溶剂遵守拉乌尔定律，则溶质就遵守亨利定律；当溶剂不遵守拉乌尔定律，溶质也不遵守亨利定律。

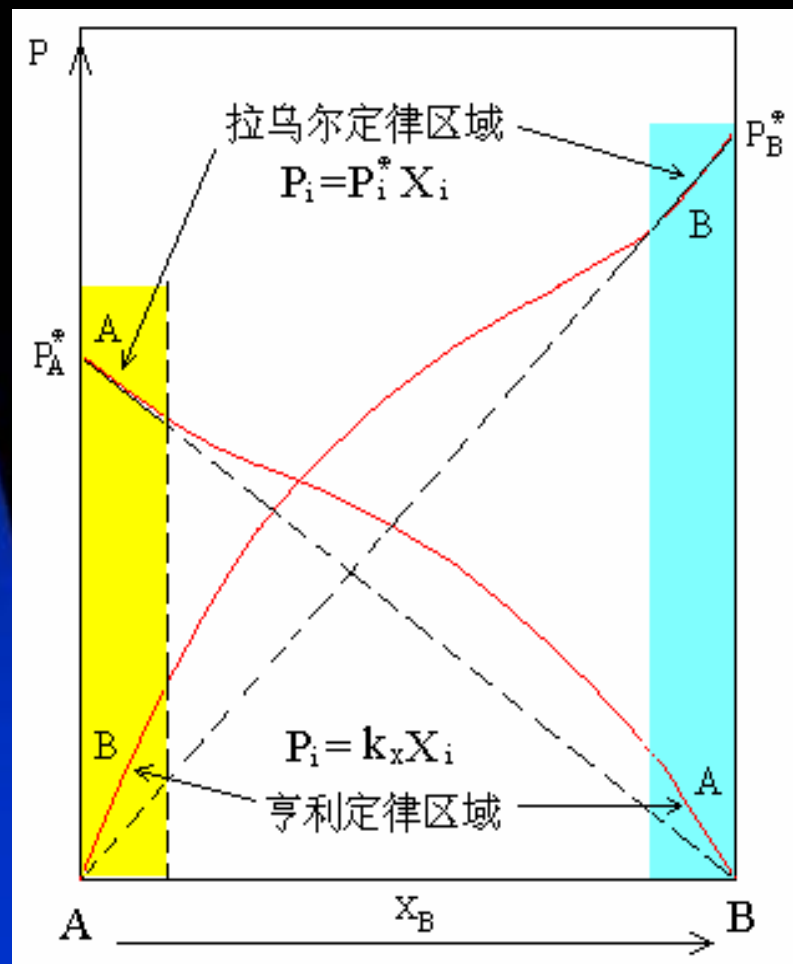
两种挥发性物质组成一溶液，在一定的温度和压力下，在一定的浓度范围内，**溶剂遵守Raoult定律**，**溶质遵守Henry定律**，这种溶液称为稀溶液。值得注意的是，化学热力学中的稀溶液并不仅仅是指浓度很小的溶液。





# A Raoult 定律

# B Henry 定律





# 稀溶液

当溶液稀释到每个溶剂分子的周围环境与纯溶剂分子一样时，即溶剂遵守**Raoult**定律；这时相应地每个溶质分子的周围环境也相同，完全被溶剂分子所包围，因而遵守**Henry**定律。

所以溶剂遵守 **Raoult**定律与溶质遵守 **Henry**定律两者等价。



# 溶剂的化学势

溶剂A服从Raoult定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$\mu_A(l) = \mu_A(g) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ} + RT \ln x_A$$

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\circ(l) + \int_{p^\circ}^p \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(l) + RT \ln x_A$$

$$= \mu_A^\circ(l) + \int_{p^\circ}^p V_A(l) dp$$

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

$$\approx \mu_A^\circ(l)$$

纯溶剂的化学势

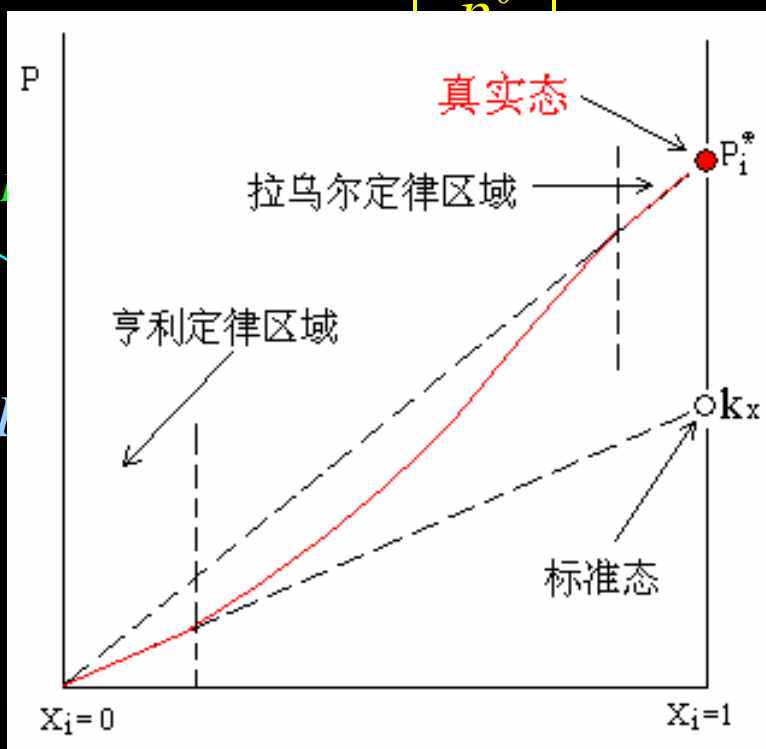
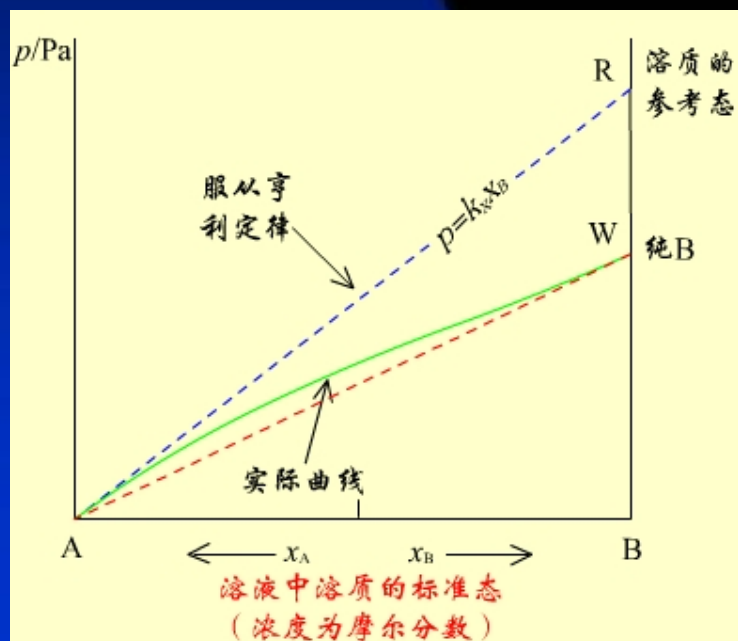


# 溶质的化学势

溶质B服从Henry定律

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

$$\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \left( \frac{p_B}{p^\theta} \right)$$

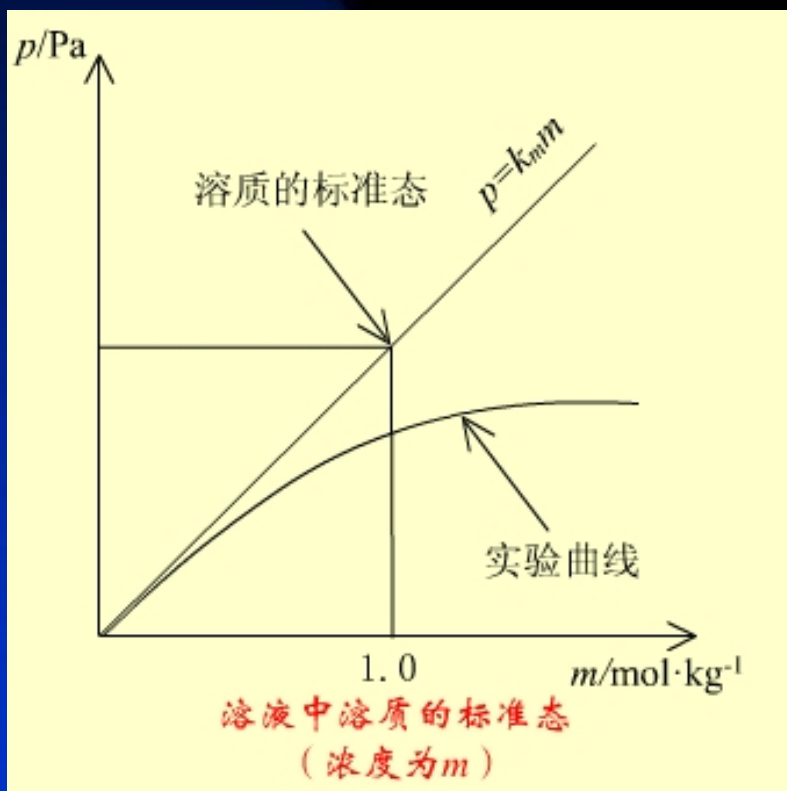


$$RT \ln x_B$$

$$k_x x_B$$



# 溶质的化学势

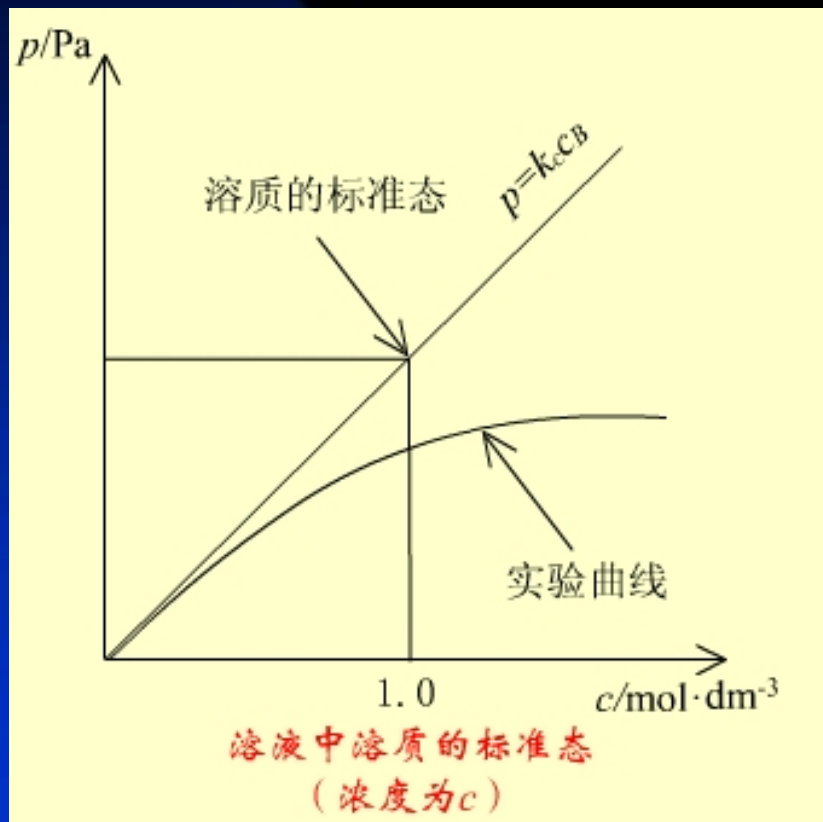


$$p_B = k_m m_B$$

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{k_{m,B} \cdot m^\circ}{p^\circ} + RT \ln \frac{m_B}{m^\circ} \\ &= \mu^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\circ} \end{aligned}$$



# 溶质的化学势



$$p_B = k_c c_B$$

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{k_{c,B} \cdot c^\circ}{p^\circ} + RT \ln \frac{c_B}{c^\circ} \\ &= \mu^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\circ}\end{aligned}$$



# 标准态

- ❖ 对于溶剂， $\mu_A^\circ(T, p^\circ)$  为纯溶剂（**真实标准态**）的化学势；区别  $\mu_A^*(T, p)$
- ❖ 对于溶质， $\mu_{B,x}^\circ(T, p^\circ)$ ； $\mu_{B,m}^\circ(T, p^\circ)$ ； $\mu_{B,c}^\circ(T, p^\circ)$  为某**假想标准态**的化学势。
- ❖  $\mu_B^*(T, p)$ ； $\mu_B^\square(T, p)$ ； $\mu_B^\Delta(T, p)$ ？**假想参考态**



## 4.9 稀溶液的依数性

沸点升高

凝固点降低

渗透压





## 4.9 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. 在溶液和纯溶剂之间会产生渗透压



# 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。

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

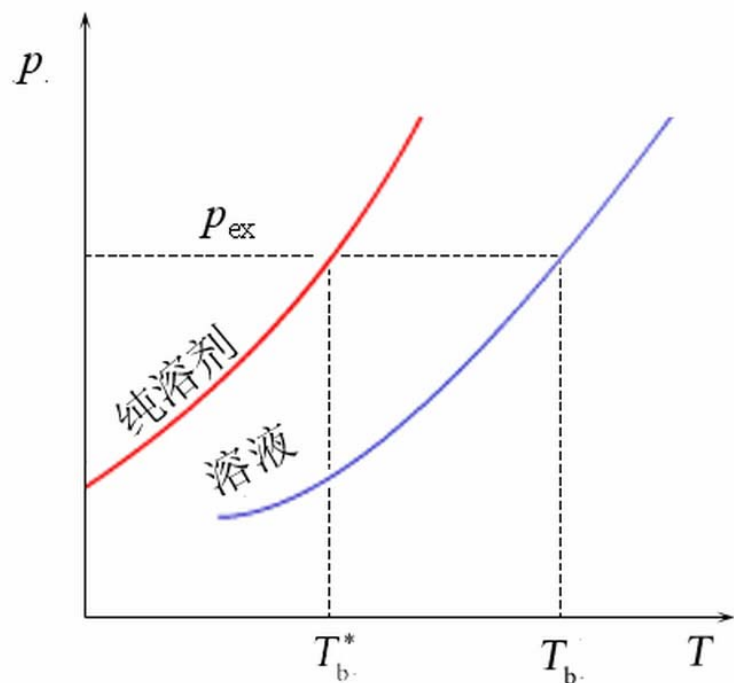


这是造成凝固点下降、沸点升高和渗透压的根本原因。

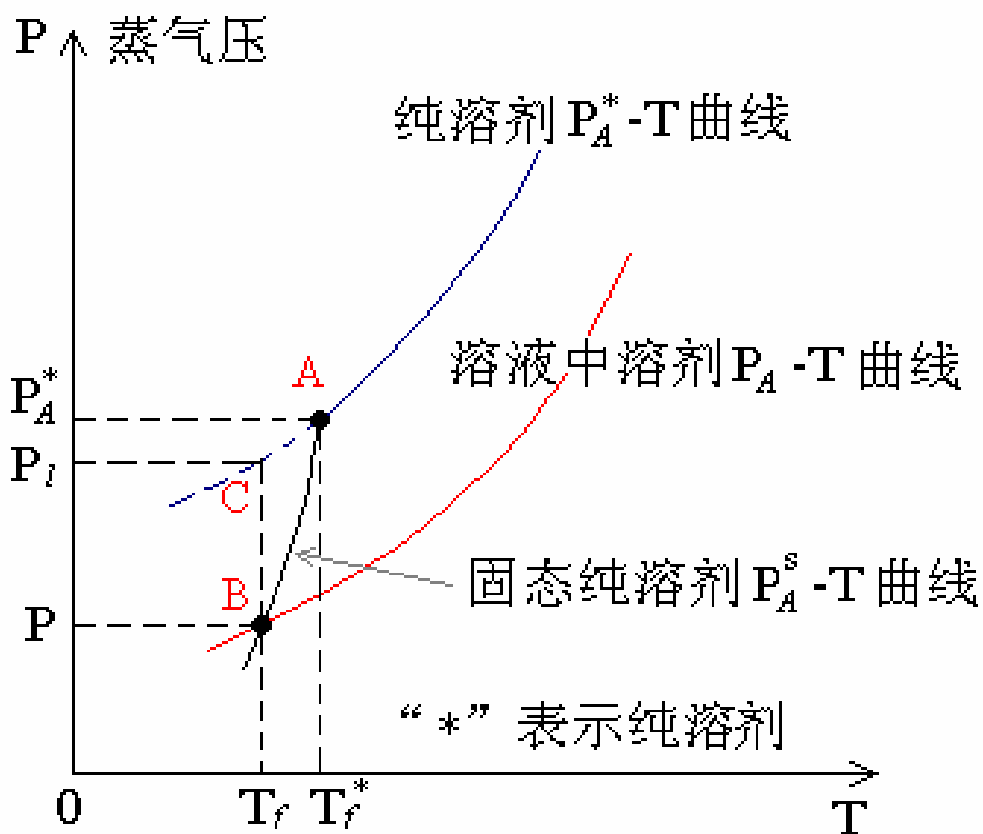


# 沸点升高

# 凝固点降低



稀溶液沸点升高





# 凝固点降低——热力学规律定量推导：微元法

**Solution**

**Solid**

**Equilibrium@ $(T,p)$**

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

Perturbation  $dx_A$

**New Equilibrium@ $(T+dT)$**

$$\mu'_{A(l)}(T + dT) = \mu'_{A(s)}(T + dT)$$

$$\mu_{A(l)} + d\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} + d\mu_{A(s)}$$

$$d\mu_{A(l)} = d\mu_{A(s)}$$



# 凝固点降低

$$d\mu_{A(l)} = d\mu_{A(s)}$$

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

$$\left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial T}\right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x_A}\right)_{T, p} dx_A = \left(\frac{\partial\mu_{A(s)}}{\partial T}\right)_p dT + 0$$

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

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} = -S_B$$

$$-S_{A(l)} dT + \frac{RT}{x_A} dx_A = -S_{m, A(s)}^* dT$$

$$S_{A(l)} - S_{m, A(s)}^* = \frac{H_{A(l)} - H_{m, A(s)}^*}{T} = \frac{\Delta H_{m, A}}{T}$$

$$\frac{RT}{x_A} dx_A = \frac{\Delta_{fus} H_{m, A}^*}{T} dT$$



# 凝固点降低

$$\frac{RT}{x_A} dx_A = \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{T} dT \quad \int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{RT^2} dT$$

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

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f \quad T_f^* T_f \approx (T_f^*)^2$$

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f$$

$$-\ln x = -\ln(1 - x_B) \approx x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

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



# 凝固点降低

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{m,A}} \cdot M_A \left( \frac{m(B)}{M_B m(A)} \right) = k_f \left( \frac{m(B)}{M_B m(A)} \right) = k_f m_B$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

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

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

凝固点降低系数 $k_f$

凝固点是指纯溶剂固体析出时的温度



# 沸点升高

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap} H_{m,A}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A} = k_b m_B$$

沸点升高系数

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

$$\Delta T_b = k_b m_B$$

非挥发性溶质 **B**

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

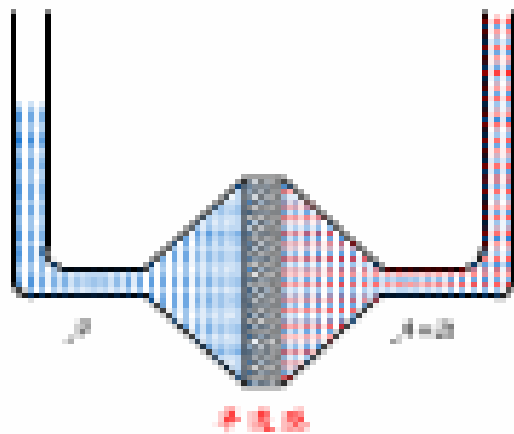
溶剂沸点升高





# 渗透压

渗透压的测定



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 大于溶液中溶剂的化学势，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  $\Pi$ 。





$$\Pi = p_2 - p_1 \quad \text{渗透压}$$

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

$$\mu_A^* = \mu_A(g) = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ} \quad \mu_A = \mu_A(g) = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

$$\Pi V_A = RT \ln \frac{p_A^*}{p_A} = -RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_B) \approx RT x_B \approx RT \frac{n_B}{n_A}$$

$$V_A \approx V_{m,A}$$

$$n_A V_{m,A} \approx V$$

$$\Pi V = n_B RT$$

$$\Pi = \frac{m(B)}{VM_B} RT$$

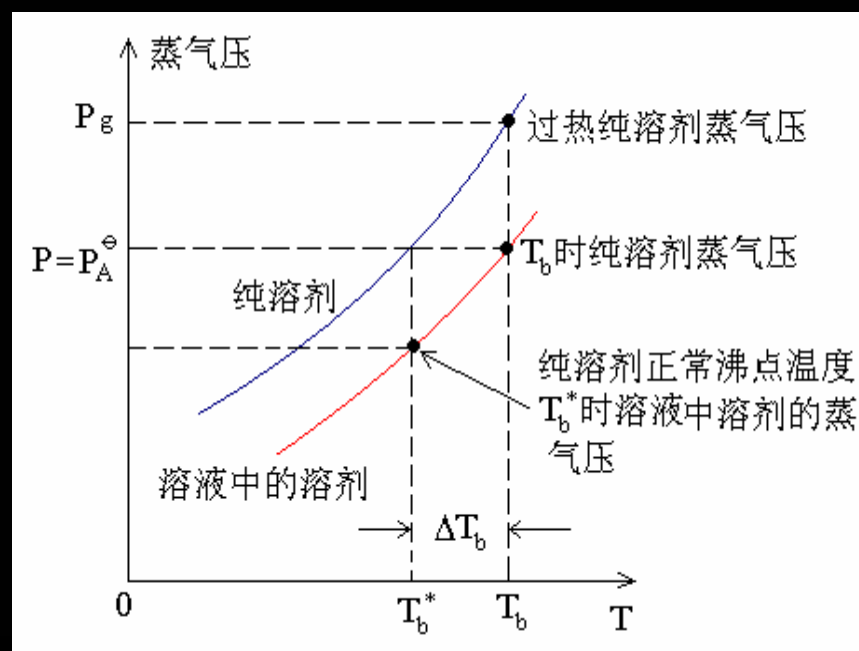
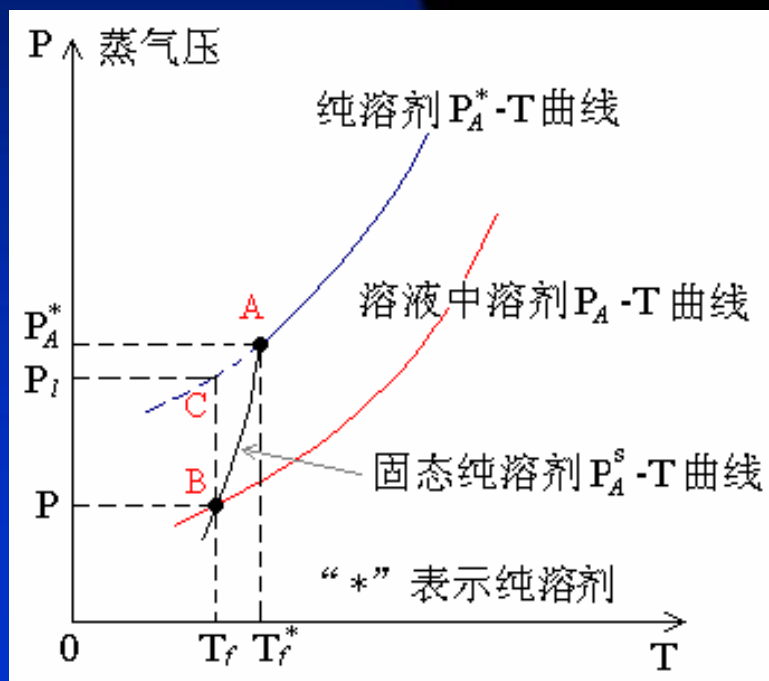
适用于求大分子  
(高聚物、蛋白质  
等)的摩尔质量



# 4种依数性的关系

$$\Delta T = k \frac{W_B}{M_B W_A}$$

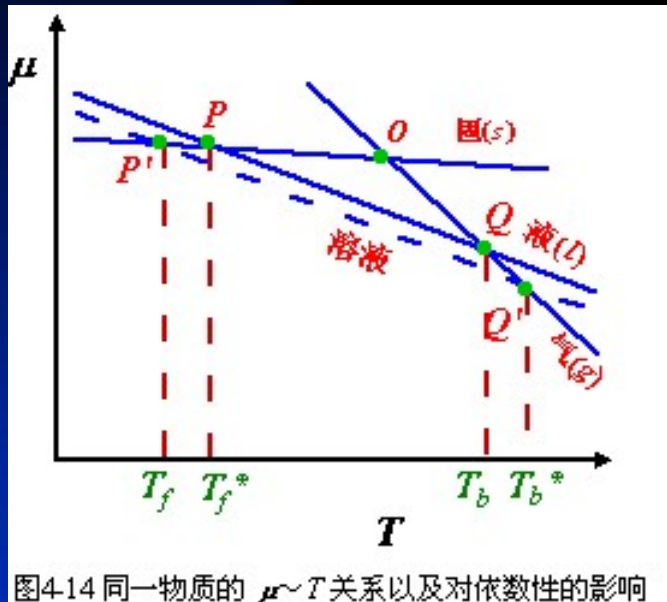
共同的起源，不同的表现





# 4种依数性的关系

共同的起源，不同的表现



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

$$\Pi = p_2 - p_1$$

半透膜

蒸气压降低

$$\Delta p = 5 \times 10^{-2} \text{Pa}$$

很难测量

凝固点降低

$$\Delta T = 0.002 \text{K}$$

不易测量

渗透压

$$\Pi = 2.4 \text{kPa} = 245 \text{mmHg}$$

容易测量

图4-14 同一物质的  $\mu \sim T$  关系以及对依数性的影响



# 4种依数性的关系

有关渗透压的各公式只适用于稀溶液，而溶质是否挥发不受影响；渗透压(数值大小)是稀溶液依数性中对浓度最敏感的一个性质。

■ **20°C**，溶液稀释到 **0.001m** 时，蒸气压降低值为 **0.0004 mmHg**，这样的压力差根本无法用实验方法准确测定；

■ 而凝固点的降低值为 **0.002°C**，即使最精确的温度计也很难准确测定其变化；

■ 但此时渗透压仍然有 **18 mmHg** 左右，即 **245 mmH<sub>2</sub>O** 柱(毛细管液面升高)，准确地测量此数值在实验上毫无困难。

■ 在半透膜的制备方面，对一般溶质来说，在溶剂小分子通过半透膜的同时，不可能完全地阻止溶质分子通过，很难制备出真正理想的半透膜；

■ 但对高分子溶质来说，溶质分子和溶剂分子的大小很悬殊，制备真正的半透膜困难就不大了

■ 常见的半透膜如：羊皮纸、动物膀胱膜、硝酸纤维、醋酸纤维等。



$$-\ln x = -\ln(1 - x_B) \approx x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

# 4种依数性的关系

蒸气压降低

$$\ln x_1 = -x_2 = -\frac{\Delta p_1}{p_1^*}$$

沸点升高

$$-\ln x_1 = x_2 = \frac{\Delta_l^g H_m^*}{RT_b^2} \Delta T_b$$

凝固点降低

$$-\ln x_1 = x_2 = \frac{\Delta_s^l H_m^*}{RT_f^2} \Delta T_f$$

渗透压

$$-\ln x_1 = x_2 = \frac{V_1^*(l)\Pi}{RT}$$

共同的起源，不同的表现

$$-\ln x_1 = x_2 = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m^*}{RT_i^2} \Delta T_i = \frac{V_1^*(l)\Pi}{RT} = \frac{\Delta p_1}{p_1^*}$$



## 4.10 Duhem-Margule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：

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

二组分液-气系统相平衡时， $\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ}$

$$d\mu_B = RT d \ln p_B$$



$$\sum_B n_B d\mu_B = Vdp = RT \sum_B n_B d \ln p_B$$

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

偏摩尔量加和公式

表明在恒温下，由于液相组成的改变，相应地各组分在气相的分压也改变，但这些分压都必须满足这个公式



# Duhem-Margule公式

$$\sum_B x_B d \ln p_B = \frac{V dp}{RT \sum_B n_B} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} d \ln p$$

$$V_m(l) = \frac{V(l)}{\sum_B n_B}, V_m(g) = \frac{RT}{p} \quad \frac{V_m(l)}{V_m(g)} \ll 1$$

$$\sum_B x_B d \ln p_B = 0$$

$$x_A d \ln p_A = x_B d \ln p_B$$

恒温恒压时分压仅与组成有关

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

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

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

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

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





# Duhem-Margule公式

从Duhem-Margules公式可知：

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。

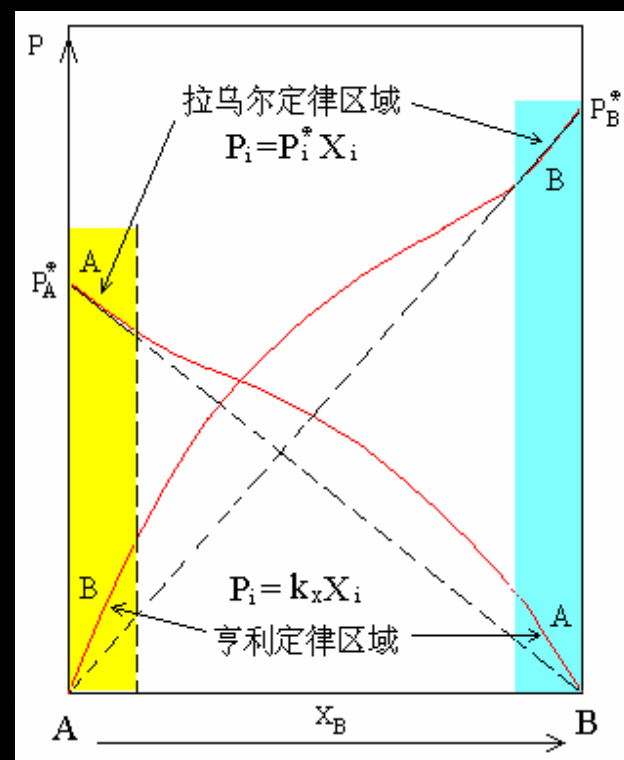
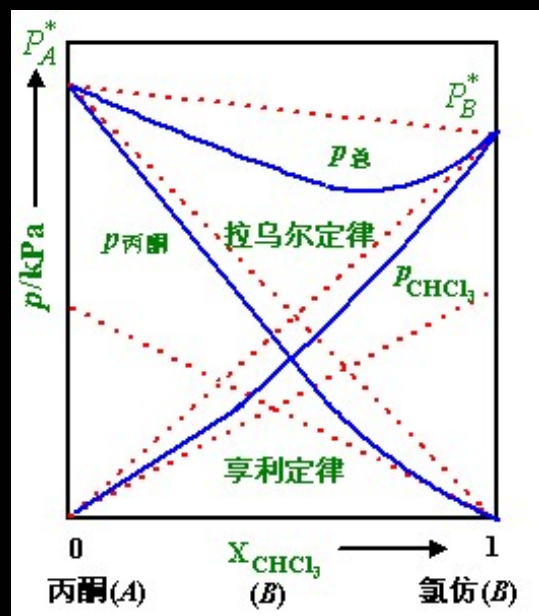
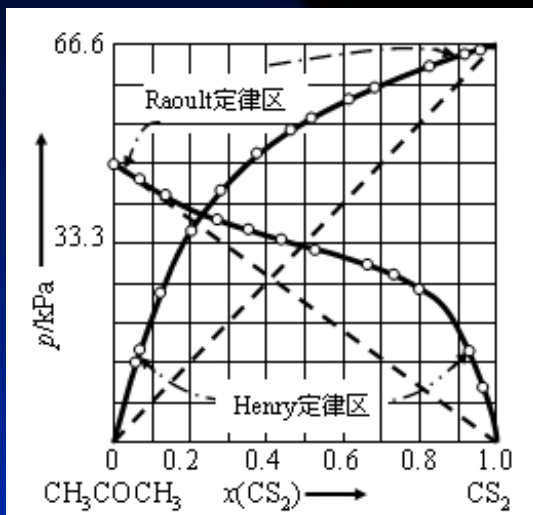
$$p_A = p_A^* x_A \quad d \ln p_A = d \ln x_A \quad \left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,p} = 1$$

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

$$\left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right)_T = 1 \quad d \ln p_B = d \ln x_B \quad p_B = k_{x,B} x_B$$



# Duhem-Margule公式





# Duhem-Margule公式

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

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

可以求得总蒸气压与组成的关系



## Duhem-Margule公式应用——总蒸气压与组成的关系

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

$$\sum_B x_B d \ln p_B = \frac{V dp}{RT \sum_B n_B} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} d \ln p$$

$$x_A d \ln(py_A) + (1 - x_A) d \ln\{p(1 - y_A)\} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} d \ln p$$

$$\frac{x_A}{y_A} dy_A - \frac{(1 - x_A)}{(1 - y_A)} dy_A = \left( \frac{V_m(l)}{V_m(g)} - 1 \right) d \ln p$$

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



# К о н о в а л о в 规则

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T > 0$$

即在气相中增加A的摩尔分数，总蒸气压也增加， $y_A > x_A$ ，即气相中A的浓度大于它在液相中的浓度

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T < 0$$

即在气相中增加A的摩尔分数，总蒸气压降低， $y_A < x_A$ ，即气相中A的浓度小于它在液相中的浓度

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

气、液两相组成相同，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，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。



## 4.11 活度与活度因子

在非理想溶液中，拉乌尔定律应修正为

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

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

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

定义

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

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

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



# 非理想稀溶液

当溶质为固体或气体时，溶解度有一定的限度，因此不能选择真实的状态为标准态，只能是假想态。若浓度采用不同表示，化学势的形式不同。

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{p_B}{p^\circ} \right)$$

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

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

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

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

假想态

标准态

$$\mu_{x,B}^\circ(T, p^\circ)$$



# 非理想稀溶液

$a_{x,B}$  称为相对活度，是量纲为1的量。 $\gamma_{x,B}$  称为活度因子（activity factor），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。





# 非理想稀溶液

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

$$\mu_{B(l)} = \mu_B^\circ(T, p^\circ) + RT \ln\left(\frac{k_{m,B} m^\circ}{p^\circ}\right) + RT \ln\left(\frac{m_B}{m^\circ}\right) = \mu_{m,B}^\square(T, p) + RT \ln\left(\frac{m_B}{m^\circ}\right)$$

$$p_B = k_{m,B} \gamma_{m,B} m_B$$

$$\mu_{B(l)} = \mu_B^\circ(T, p^\circ) + RT \ln\left(\frac{k_{m,B} m^\circ}{p^\circ}\right) + RT \ln\left(\frac{m_B}{m^\circ}\right) = \mu_{m,B}^\square(T, p) + RT \ln\left(\frac{m_B}{m^\circ}\right)$$

$$\mu_B = \mu_{m,B}^\square(T, p) + RT \ln\left(\frac{\gamma_{m,B} m_B}{m^\circ}\right)$$

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

$$\lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_{m,B} = 1$$

$$\mu_B = \mu_{m,B}^\square(T, p) + RT \ln a_{m,B}$$



# 非理想稀溶液

$$\mu_B = \mu_{c,B}^{\Delta}(T, p) + RT \ln \left( \frac{\gamma_{c,B} c_B}{c^{\circ}} \right)$$

$$a_{c,B} = \frac{\gamma_{c,B} c_B}{c^{\circ}}$$

$$\lim_{c_B \rightarrow 0} \gamma_{c,B} = 1$$

$$\mu_B = \mu_{c,B}^{\Delta}(T, p) + RT \ln a_{c,B}$$

非理想溶液化学势虽然保留理想溶液化学势的表示形式，但  $\mu_{x,B}^*(T, p)$ 、 $\mu_{c,B}^{\Delta}(T, p)$  和  $\mu_{m,B}^{\square}(T, p)$  都不是标准态，都是  $T$ 、 $p$  的函数，且数值不等。只有当各自的浓度值等于1并服从Henry定律，各自的活度系数都等于1即各自的活度等于1，且在标准压力  $p^{\circ}$  时才是标准态：

$\mu_{x,B}^{\circ}(T, p)$ 、 $\mu_{c,B}^{\circ}(T, p)$ 、 $\mu_{m,B}^{\circ}(T, p)$ ，显然都是各不相同的假想态。



# 关于标准态

对于溶剂，标准状态是溶剂的纯液态

$$\mu_A^\circ(T, p^\circ)$$

对于固体，通常选择在反应温度 $T$ 、 $p^\circ$ 压力时  
纯固体作为标准态，化学势

$$\mu_B^\circ(T, p^\circ)$$

对于气体

$$\mu_B = \mu_B^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{f_B}{p^\circ}\right) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_B \gamma_B}{p^\circ}\right)$$

标准态是 $f_B = p^\circ$ 的理想气体，这是一个假想态。



# 双液系中活度因子之间的关系

Gibbs-Duhem公式  $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$   $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$

$$\mu_B = \mu_B^\circ(T) + RT \ln a_B \quad d\mu_B = RT d \ln a_B = RT d \ln x_B + RT d \ln \gamma_{x,B}$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0$$

$$d \ln x_B = \frac{dx_B}{x_B} \quad dx_1 = -dx_2$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

$$\int_{\gamma_1=1}^{\gamma_1} d \ln \gamma_1 = - \int_{x_2 \rightarrow 0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2$$

$$\ln \gamma_1 = \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2$$



# 活度和活度因子的求法

蒸气压法

$$\gamma_A = \frac{p_A}{p_A^* \cdot x_A}$$

$$\gamma_{m,B} = \frac{p_B}{k_{m,B} \cdot m_B}$$

$$\gamma_{c,B} = \frac{p_B}{k_{c,B} c_B}$$

亨利常数可用  $c_B \rightarrow 0$   
外推得到

由 **Gibbs-Duhem** 公式，从溶质 (或溶剂) 的活度求溶剂 (或溶质) 的活度

可逆电动势测定法.....

凝固点降低法

$$\ln a_{x,A} = \frac{\Delta_f H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$\approx -\frac{\Delta_f H_{m,A}}{RT_f^{*2}} \cdot \Delta T_f$$

$$\gamma_{x,A} = \frac{a_{x,A}}{x_A}$$



# 非理想溶液

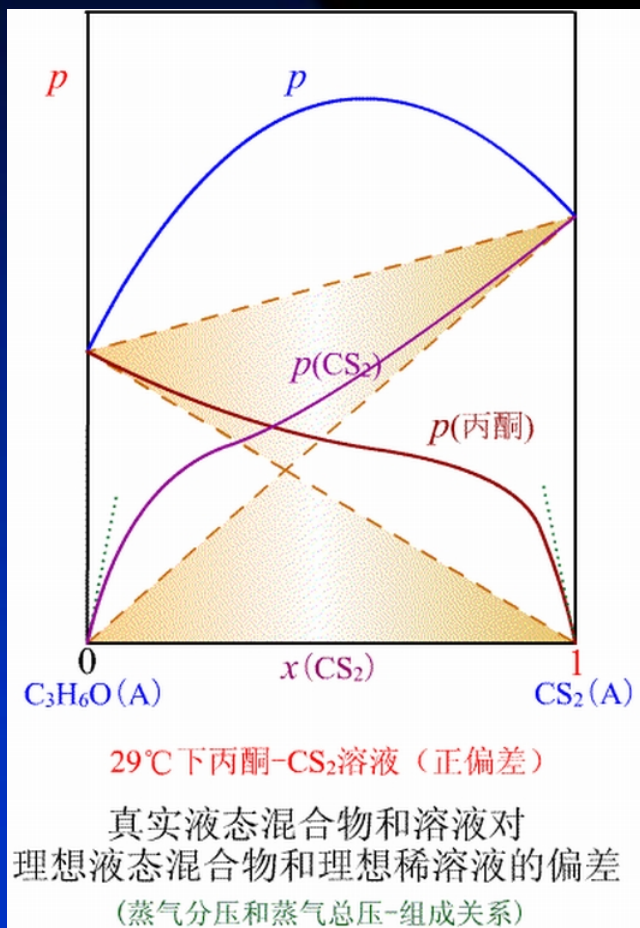
## 实际溶液对理想溶液的偏差：

理想溶液中，溶剂和溶质均遵守拉乌尔定律，溶液中不同分子之间的相互作用和同种分子之间的相互作用相同；在形成理想溶液时无体积变化和热效应。但这类理想溶液（或类似理想溶液）毕竟只是极少数。大多数溶液中由于不同分子之间的作用与同种分子间的作用有着较大的差别，甚至溶剂和溶质分子之间有化学作用。因此在溶液中各组分分子所处的环境与其在纯态时的很不相同，在形成溶液时往往伴随着体积变化和热效应发生。此种溶液即为“非理想溶液”或“实际溶液”。

非理想溶液不具备理想溶液的特性，以蒸气压-组成图来讨论实际溶液对理想溶液的偏差



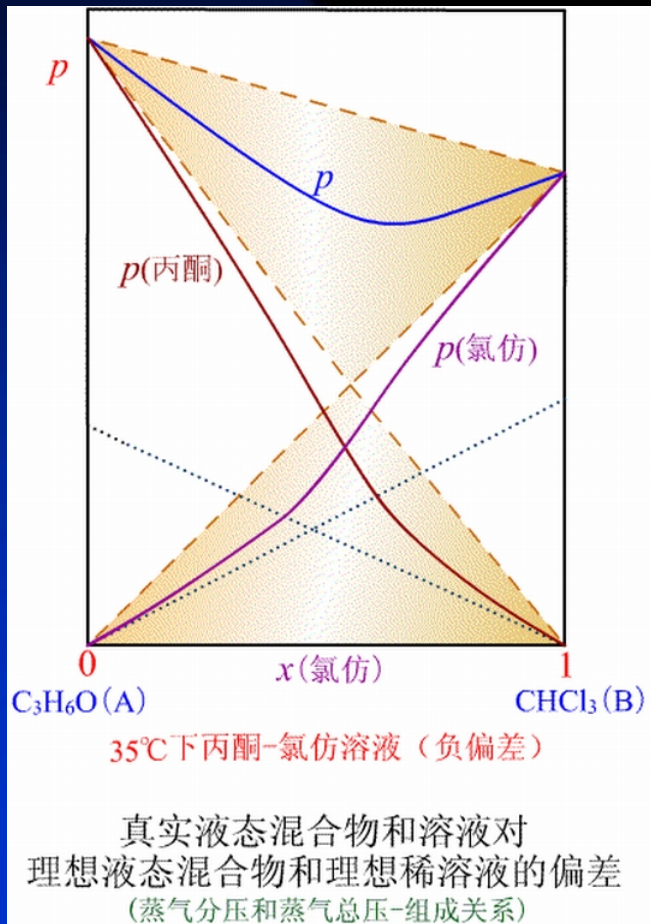
# 正偏差真实溶液



若实际溶液在一定浓度时蒸气压比同浓度时若为理想溶液时的蒸气压大，即**实际溶液的蒸气压大于用拉乌尔定律的计算值**。这种情况称为“正偏差”。两种组分A、B同时产生正偏差的原因，往往是由于**A、B分子间的作用力小于A与A及B与B分子间的作用力**所引起的。可以理解为溶液中A、B分子间的距离明显大于纯溶剂A或纯溶剂B中分子间的距离。特别是在A组分原为缔合分子（如水），在形成溶液时发生部分缔合解离的情况下，更易产生正偏差。**由纯物质混合制备具备正偏差的溶液时，往往发生吸热现象**。溶液中各组分的化学势将大于同浓度时若为理想溶液时各组分的化学势。



# 负偏差真实溶液



实际溶液的蒸气压小于拉乌尔定律的计算值，这种情况叫“负偏差”。实验表明，实际溶液中往往各组分同时产生负偏差，各组分的化学势小于同浓度时若为理想溶液时各组分的化学势。同时产生负偏差的原因，往往是由于异种分子A、B之间的作用力大于同种分子之间A与A或B与B之间的作用。特别是在A和B分子间有化学（键）作用而形成化合物时，更易产生负偏差。





# 渗透系数 (osmotic coefficient)

用溶剂的 $\gamma_A$ 来表示实际溶液与理想的偏差，则往往不很显著。贝耶伦(Bjerrum)建议用渗透系数(osmotic coefficient) $\phi$ 由来代替溶剂的活度系数 $\gamma$ ， $\phi$ 用来表示溶剂的非理想程度。

$$\mu_A = \mu_A^* + \phi RT \ln x_A$$

$$\phi = -\frac{x_A}{x_B} \ln(x_A \gamma_{x,A})$$

$$\phi = -\left(M_A \sum b_B\right)^{-1} \ln a_A$$



# 超额函数 (excess function)

活度系数可用于溶剂或溶质，渗透系数则只用于溶剂。如果要衡量整个溶液的不理想程度，则用超额函数(excess function)较为方便。

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：

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} V &= 0, & \Delta_{\text{mix}} H &= 0 \\ \Delta_{\text{mix}} G &< 0, & \Delta_{\text{mix}} S &> 0\end{aligned}$$

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。

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



# 超额函数 (excess function)

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

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

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。

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

$G^{\text{E}} > 0$  正偏差  
 $G^{\text{E}} < 0$  负偏差



# 超额函数 (excess function)

超额吉布斯自由能  $G^E$  超额体积  $V^E$

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

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

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

$$= RT \sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial p}\right)_T$$

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



# 超额函数 (excess function)

## 超额焓 $H^E$

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

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

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



# 超额函数 (excess function)

超额熵  $S^E$

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

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



# 正规溶液 (regular solution)

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

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。

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial n_B}\right)_p = 0 \quad \text{又因为} \quad S^E = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial n_B \partial T}\right)_p = 0$$

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



# 正规溶液 (regular solution)

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

$$RT \ln \gamma_B = \text{Const.}$$

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

正规溶液中，各组分活度系数的对数与T成反比





# 无热溶液 (athermal solution)

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

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 (athermal solution)

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

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

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

在无热溶液中，各组分的活度系数均与  $T$  无关



## 4.12 分配定律

“在定温、定压下，若一个物质溶解在两个同时存在的互不相溶的液体里，达到平衡后，该物质在两相中浓度之比等于常数”，这称为分配定律。用公式表示为：

$$\frac{c_B^\alpha}{c_B^\beta} = K$$

式中  $c_B^\alpha$  和  $c_B^\beta$  分别为溶质 **B** 在两个互不相溶的溶剂  $\alpha, \beta$  中的浓度，**K** 称为分配系数（**distribution coefficient**）。



# 分配定律

影响**K**值的因素有温度、压力、溶质及两种溶剂的性质，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 $\alpha$ 、 $\beta$ 两相中的化学势相等，

即：

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (\mu_B^\alpha)^* + RT \ln a_B^\alpha = (\mu_B^\beta)^* + RT \ln a_B^\beta$$

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

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。



# 分配定律

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。