

第四章 相平衡

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

4-1 引言

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

相平衡：研究一个多相系统达到相平衡时，温度、压力和各相组成间的关系。

$$f(T, p, x_1^{(\alpha)}, \dots, x_{K-1}^{(\alpha)}, x_1^{(\beta)}, \dots, x_{K-1}^{(\beta)}) = 0$$

$$\begin{aligned} \mu_i^{(\alpha)} &= \mu_i^{(\beta)} \\ f_i^{(\alpha)} &= f_i^{(\beta)} \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, K-1$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(\text{g}) + RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus} = \mu_i^* + RT \ln \alpha_i$$

理想混合物气液平衡 (VLE)

$$f_i^{(V)} = f_i^{(L)}$$

$$p_i = py_i \quad \equiv \quad p_i = p_i^* x_i$$

$$py_i = p_i^* x_i$$

4-2 两组分系统的气液平衡相图

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

两组分系统（二元系）特征

$$p, T, x_1, y_1$$

$$K=2, R=0, R'=0$$

$$f = K - \pi + 2 = 4 - \pi \leq 3$$

恒压相图 p 一定, $T \sim x_1$

恒温相图 T 一定, $p \sim x_1$

1. 理想混合物的恒温相图

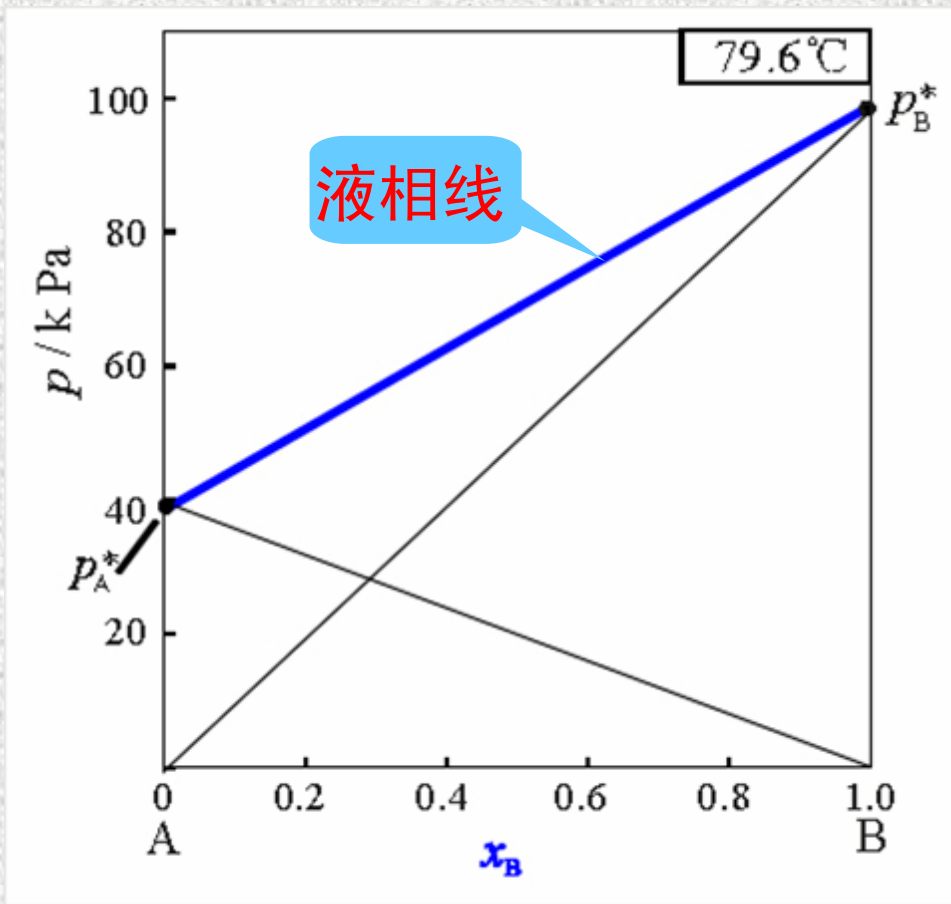
$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B)$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

$$p = p_A + p_B$$

$$= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$$

液相线： $p \sim x$ ，恒温下蒸气压随液相组成的变化。对理想溶液来说是直线。



1. 理想混合物的恒温相图

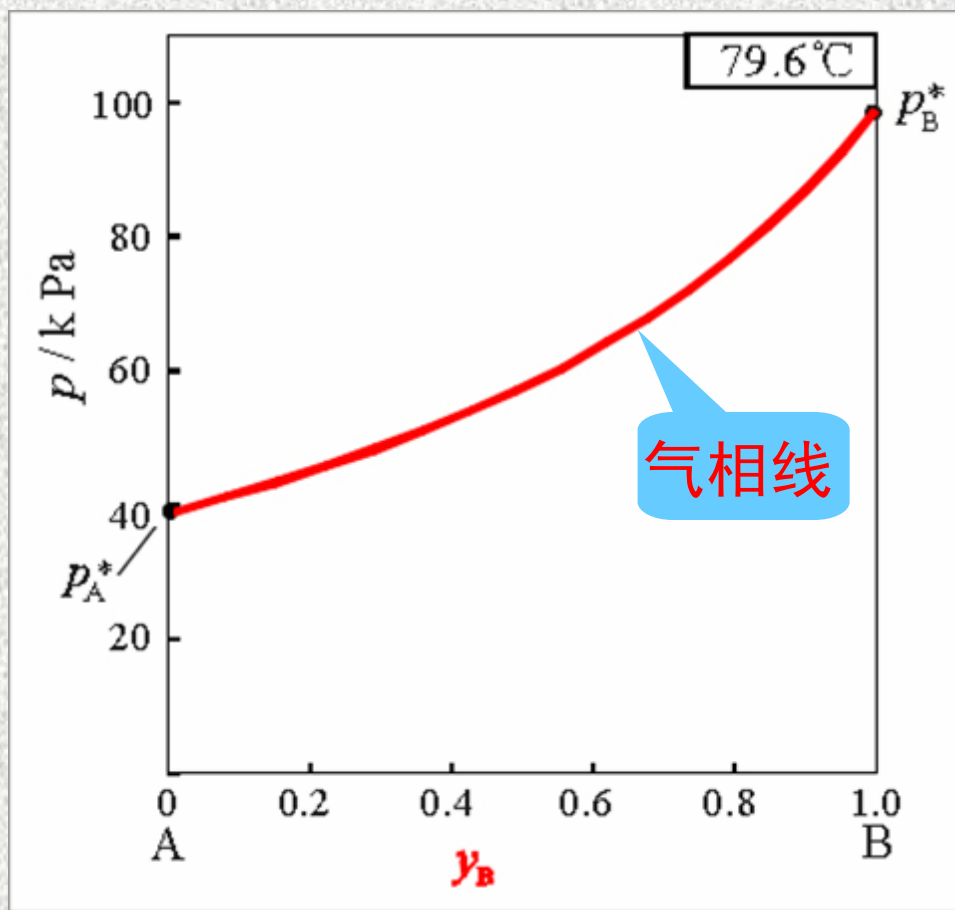
$$p_A = p(1 - y_B)$$

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

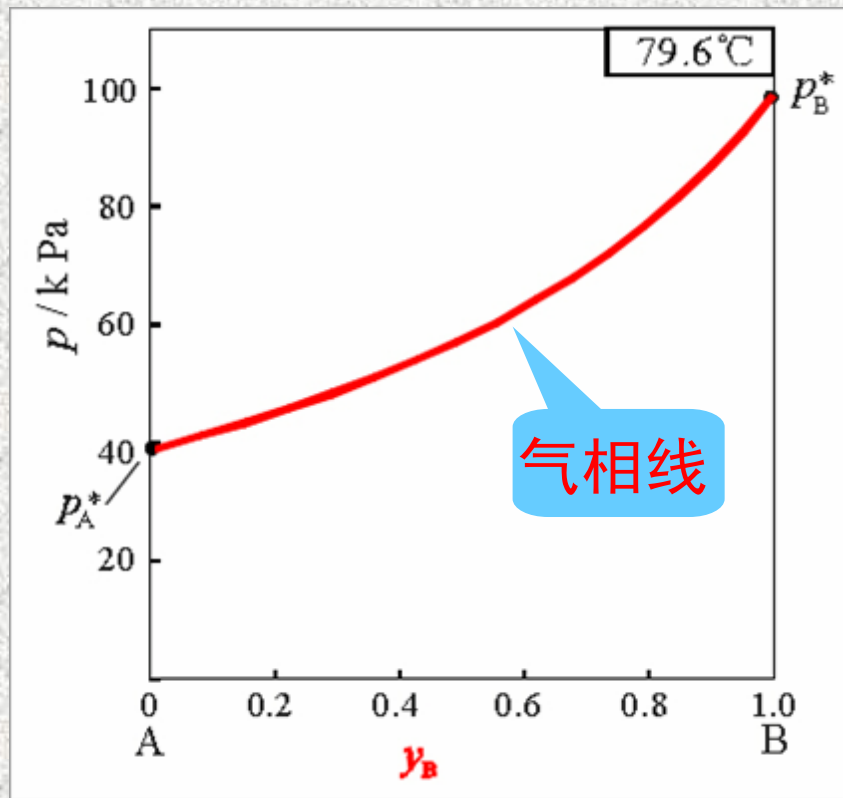
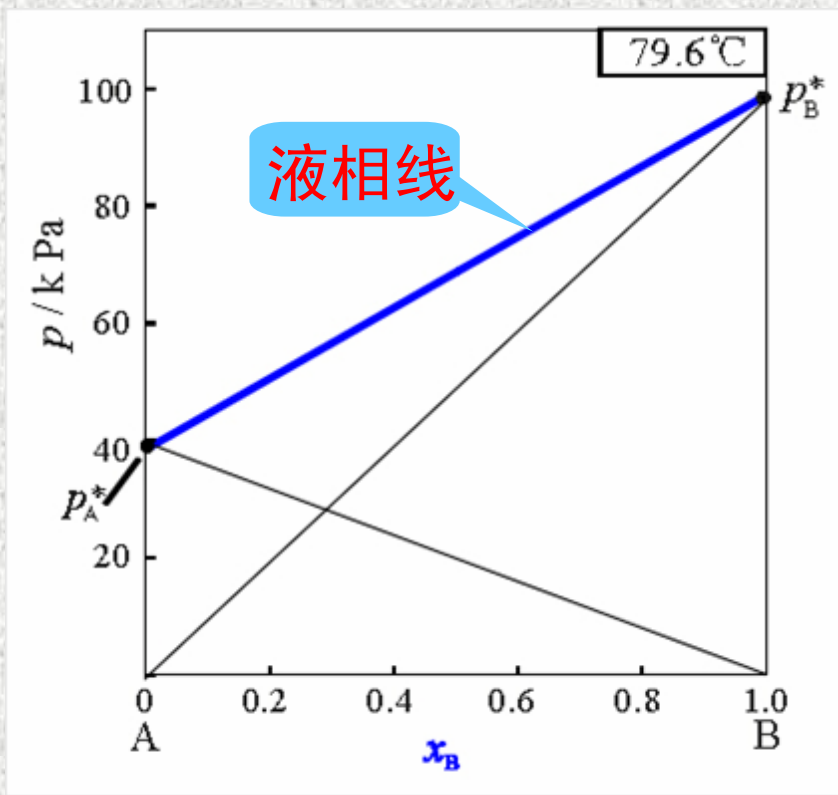
$$p_B = py_B = p_B^*x_B$$

$$p = \frac{p_A^*x_A}{y_A} = \frac{p_B^*x_B}{y_B}$$

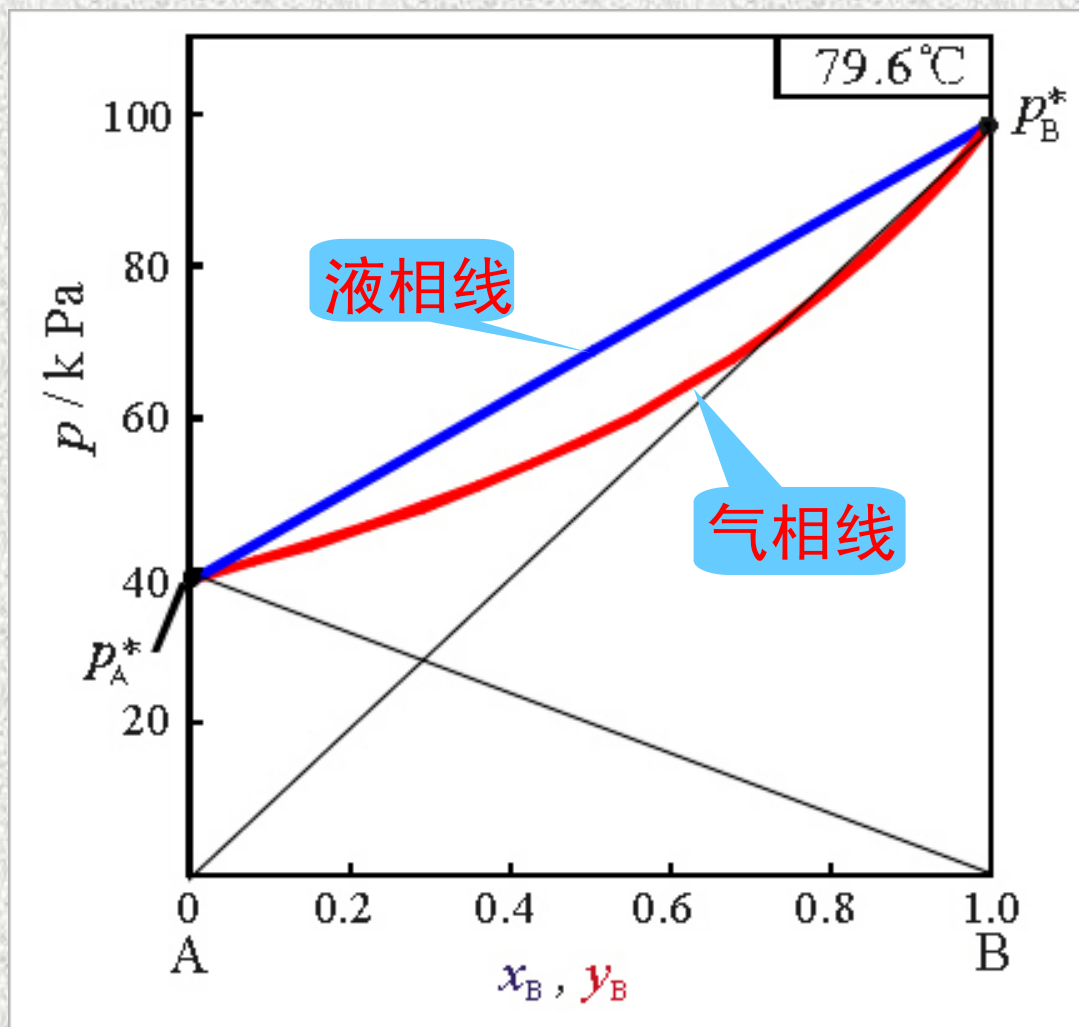
气相线： $p \sim y$ ，**恒**
温下蒸气压随气相
组成的变化。



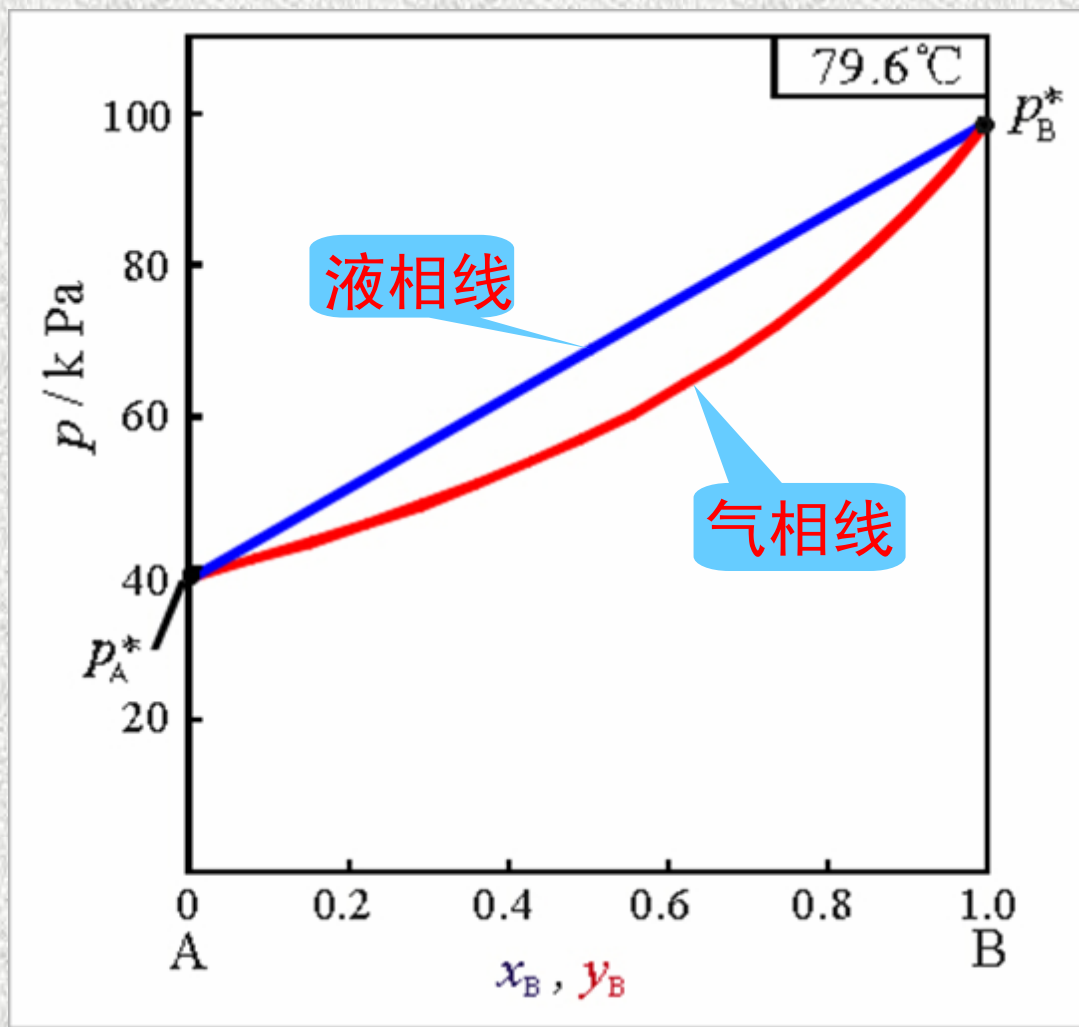
1. 理想混合物的恒温相图



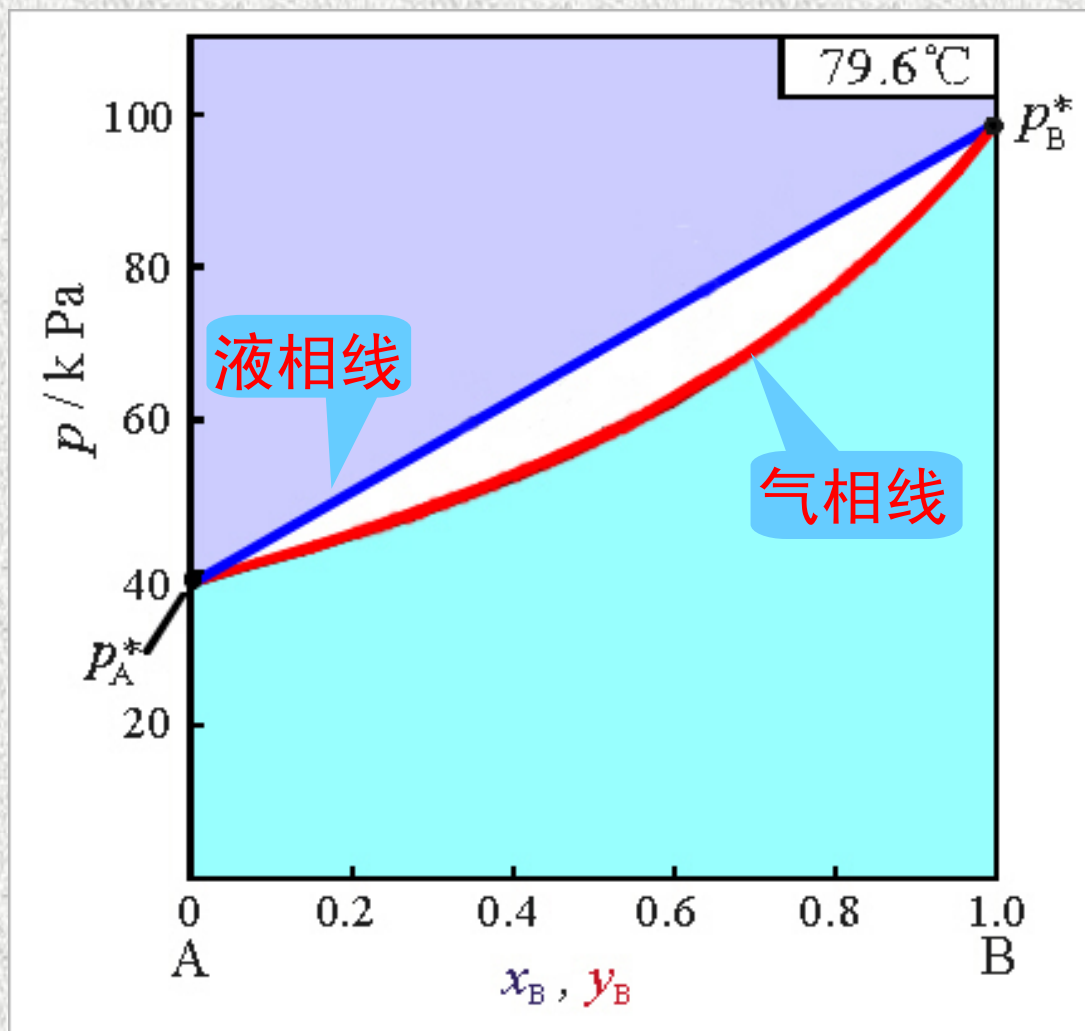
1. 理想混合物的恒温相图



1. 理想混合物的恒温相图



1. 理想混合物的恒温相图



1. 理想混合物的恒温相图

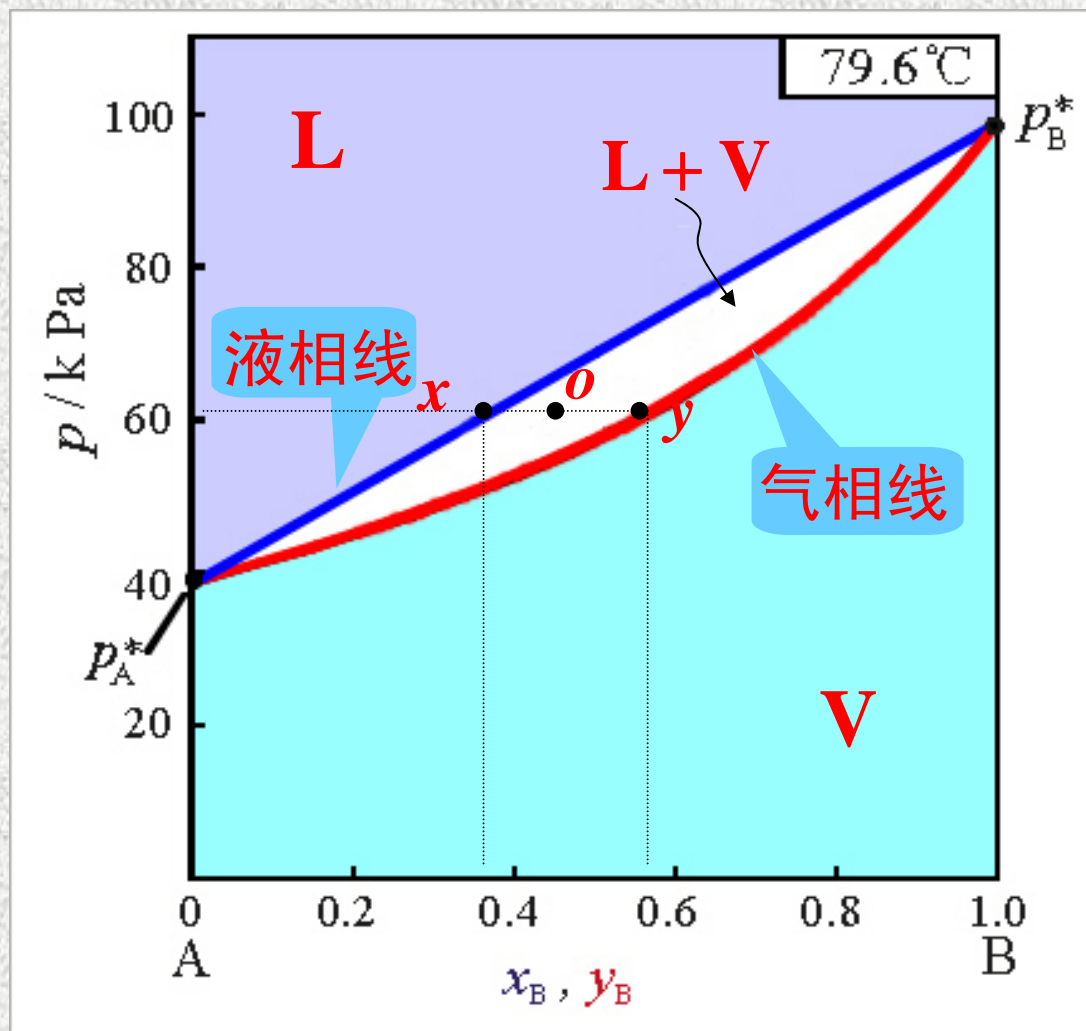
液相面

气相面

气液共存面

$$\pi = 2$$

$$f = 1(T \text{ 恒定})$$



1. 理想混合物的恒温相图

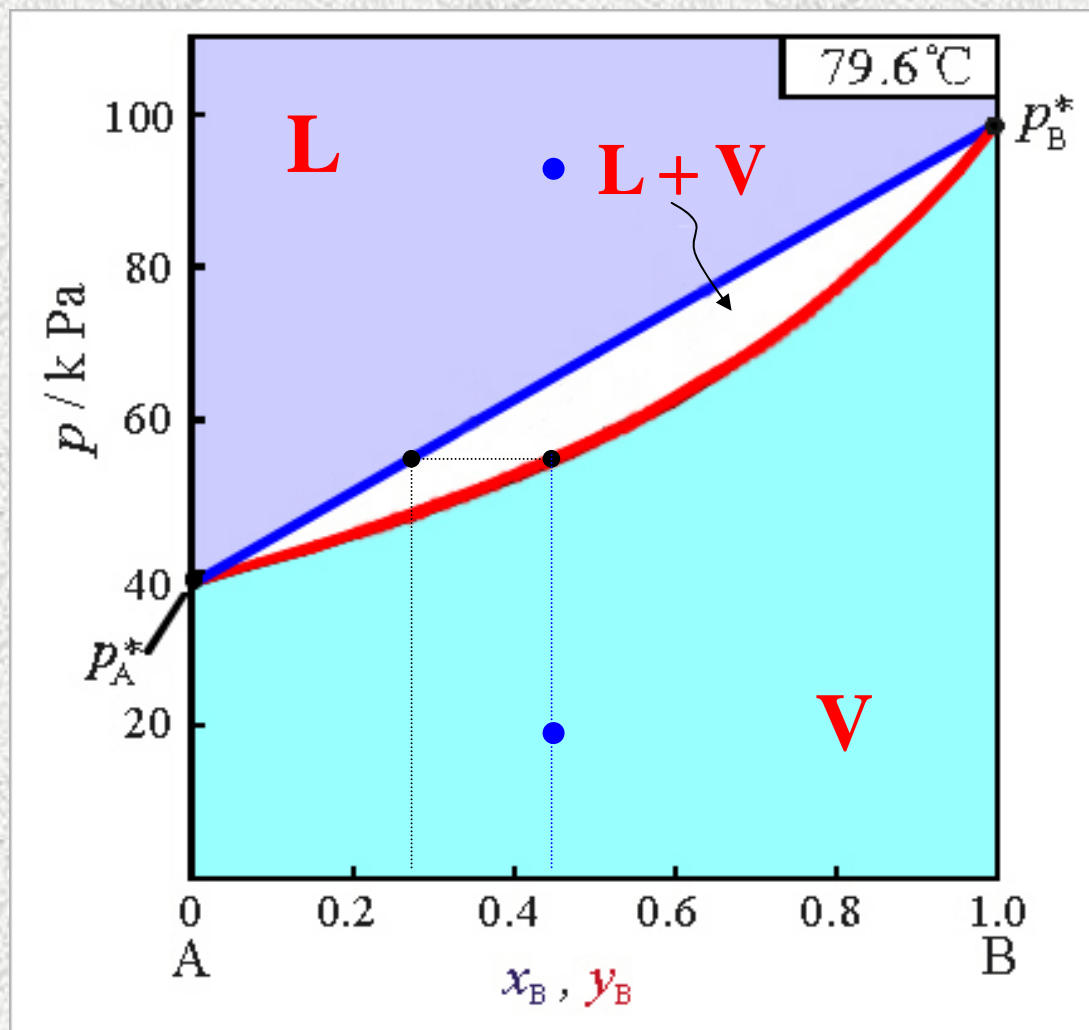
液相面

气相面

气液共存面

$$\pi = 2$$

$$f = 1(T \text{ 恒定})$$



1. 理想混合物的恒温相图

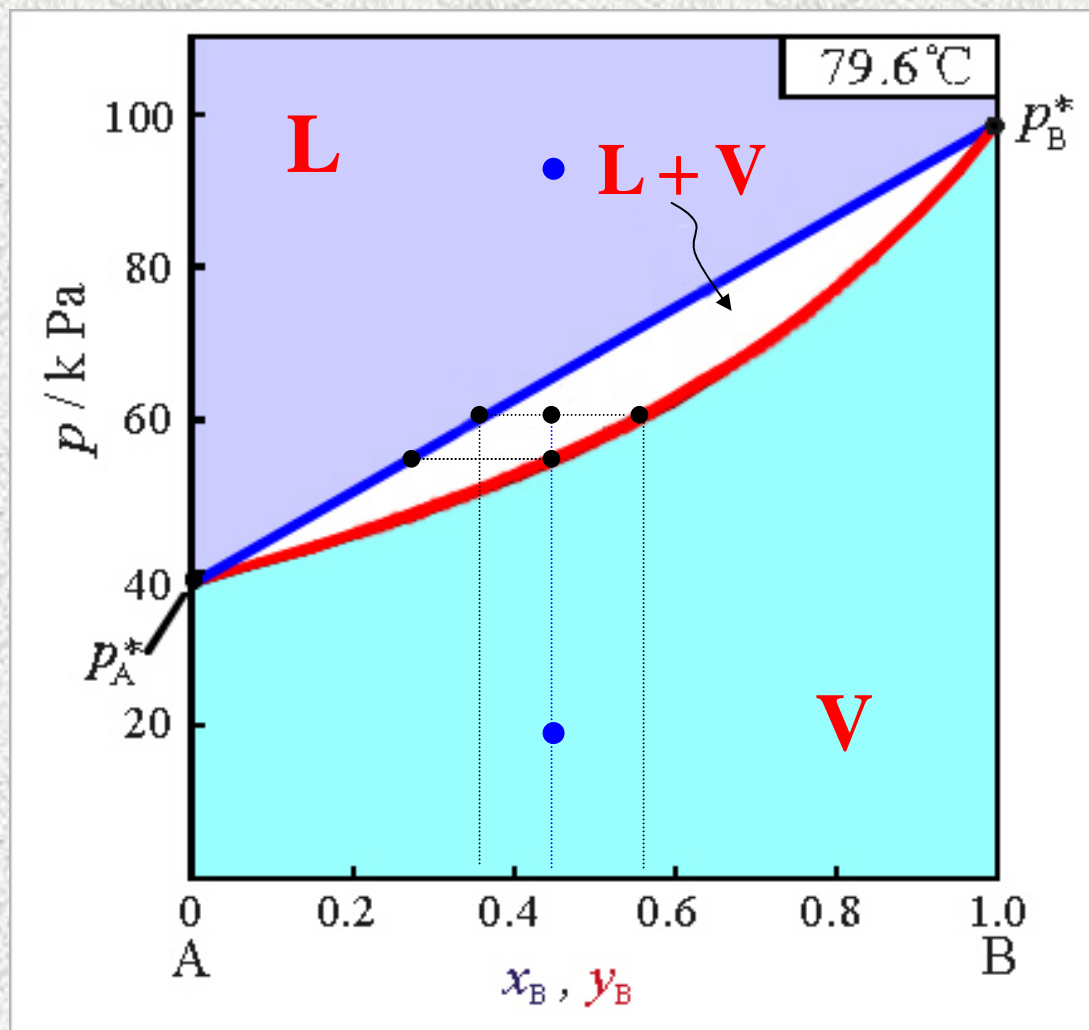
液相面

气相面

气液共存面

$$\pi = 2$$

$$f = 1(T \text{ 恒定})$$



1. 理想混合物的恒温相图

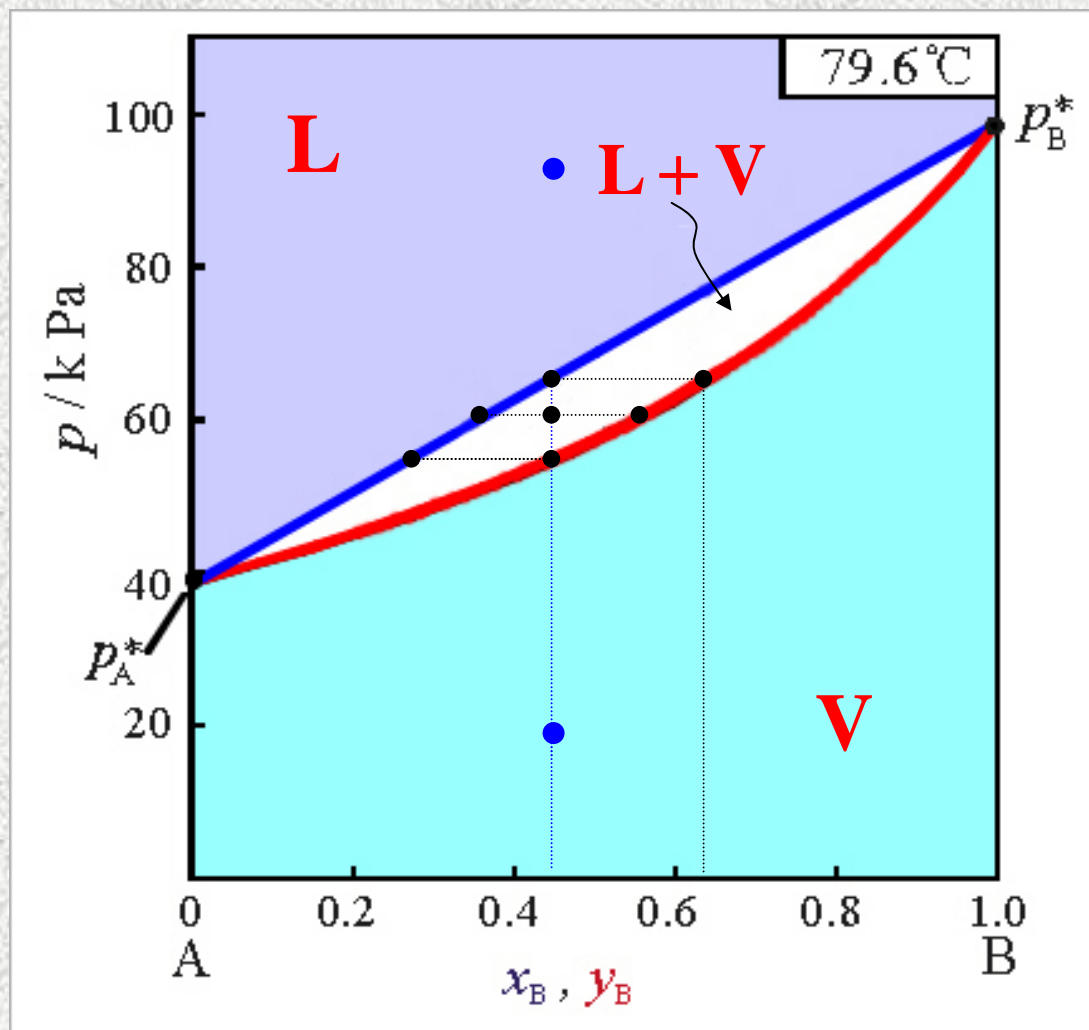
液相面

气相面

气液共存面

$$\pi = 2$$

$$f = 1(T \text{ 恒定})$$



1. 理想混合物的恒温相图

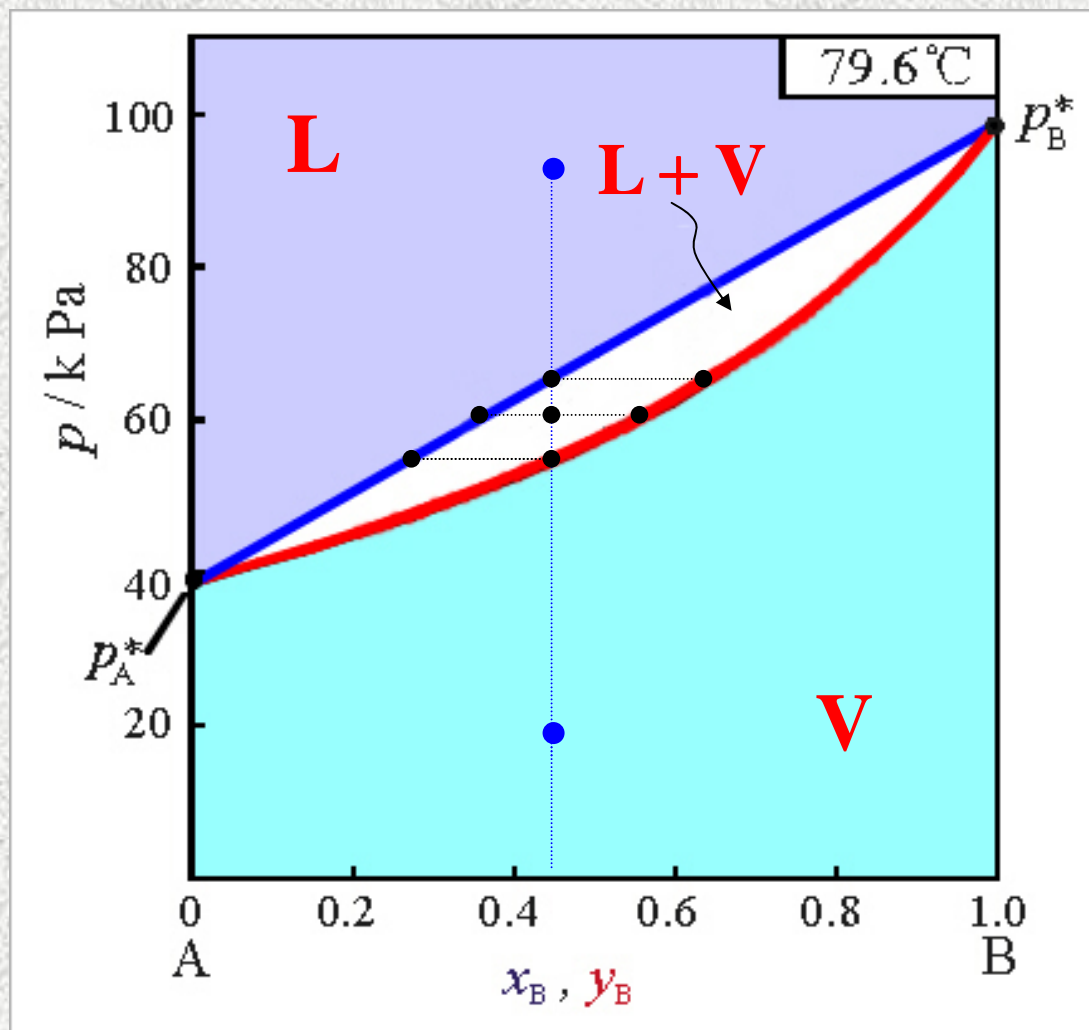
液相面

气相面

气液共存面

$$\pi = 2$$

$$f = 1(T \text{ 恒定})$$



2. 理想混合物的恒压相图

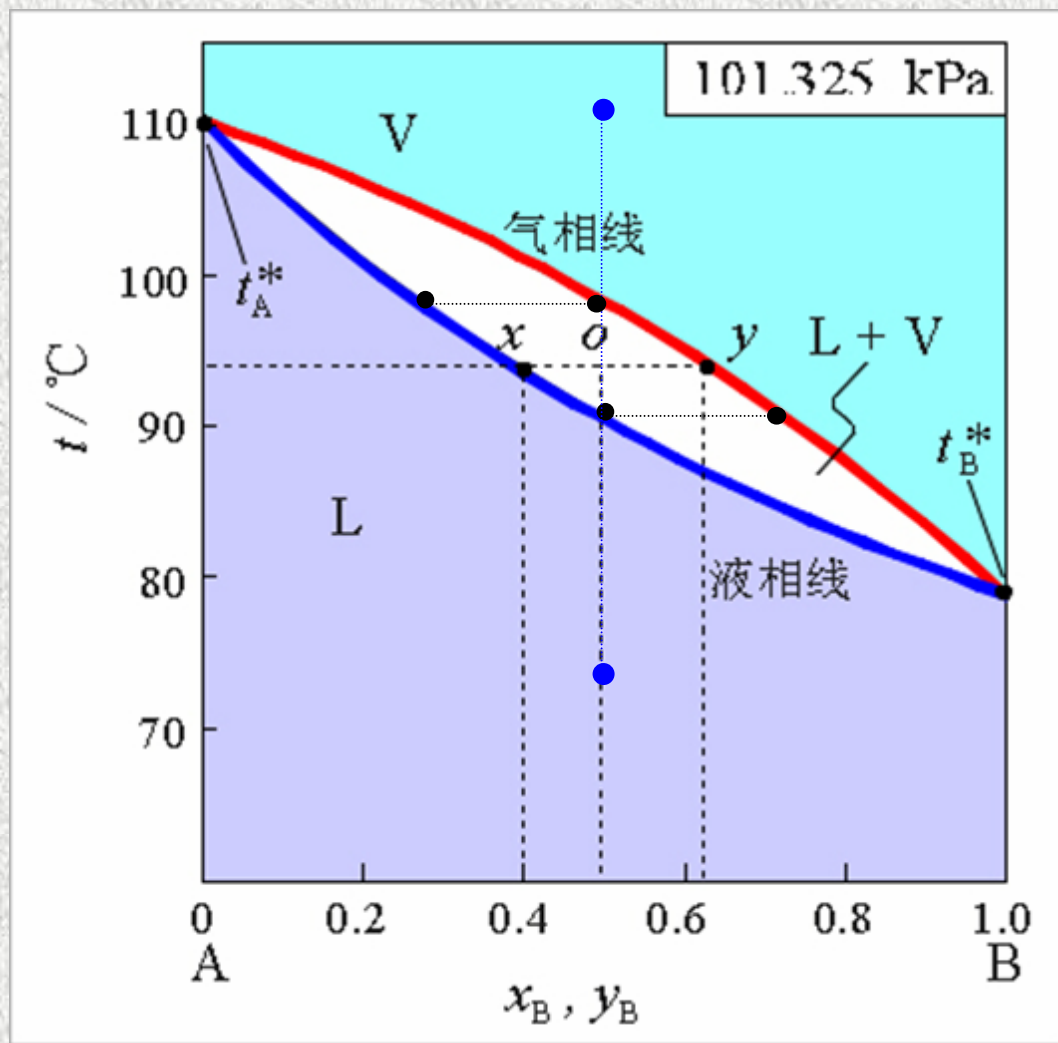
液相线(泡点线)

气相线(露点线)

液相面

气相面

气液共存面



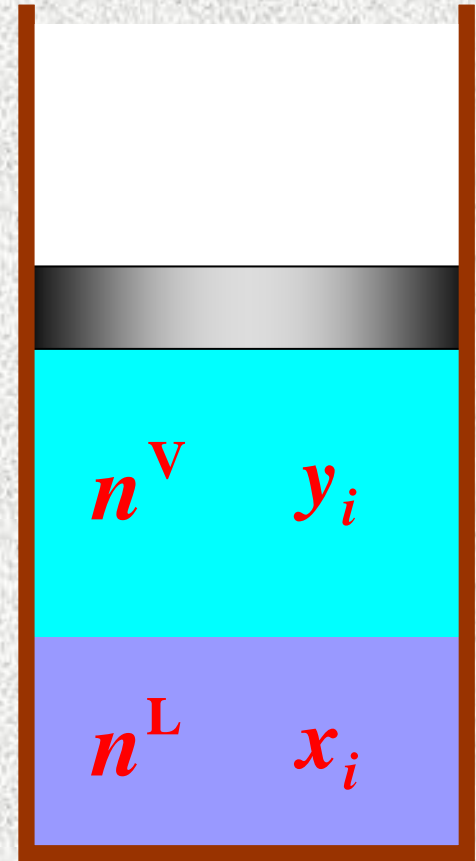
(3)

$$n = n^V + n^L$$

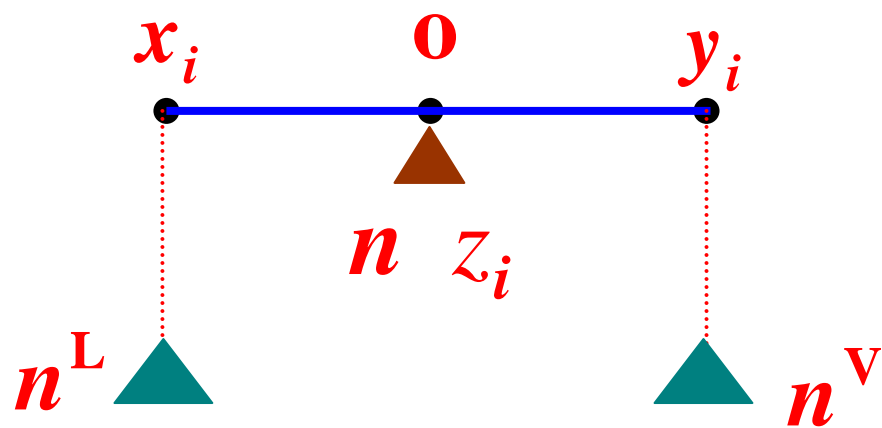
$$nz_i = n^V y_i + n^L x_i$$

$$n^V z_i + n^L z_i = n^V y_i + n^L x_i$$

$$\frac{n^V}{n^L} = \frac{x_i - z_i}{z_i - y_i}$$



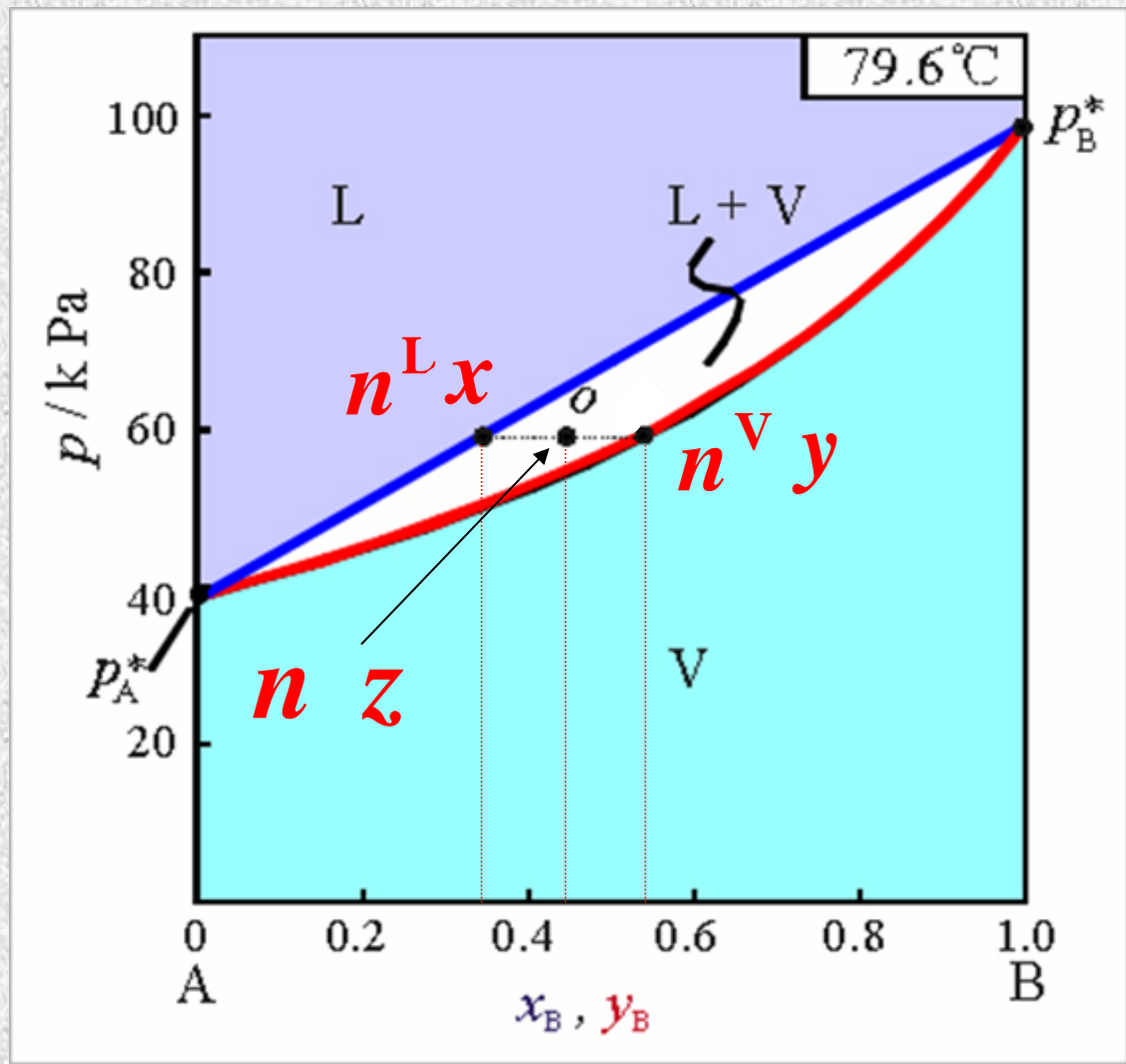
n, z_i



$$\frac{n^V}{n^L} = \frac{x_i - z_i}{z_i - y_i}$$

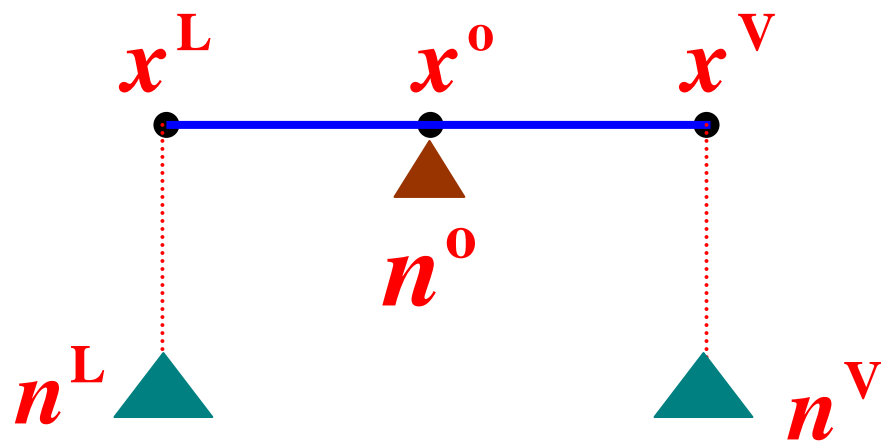
$$= \frac{\overline{x_i 0}}{\overline{0 y_i}}$$

杠杆规则



$$\frac{n^V}{n^L} = \frac{x - z}{z - y}$$

$$= \frac{xO}{Oy}$$



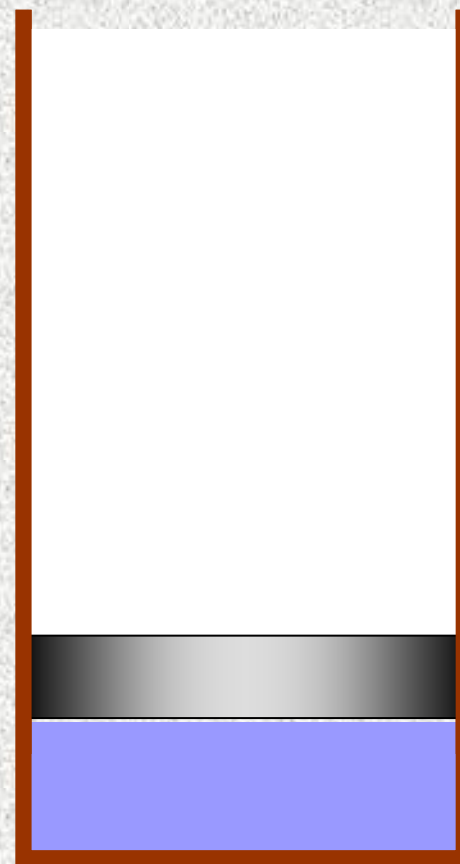
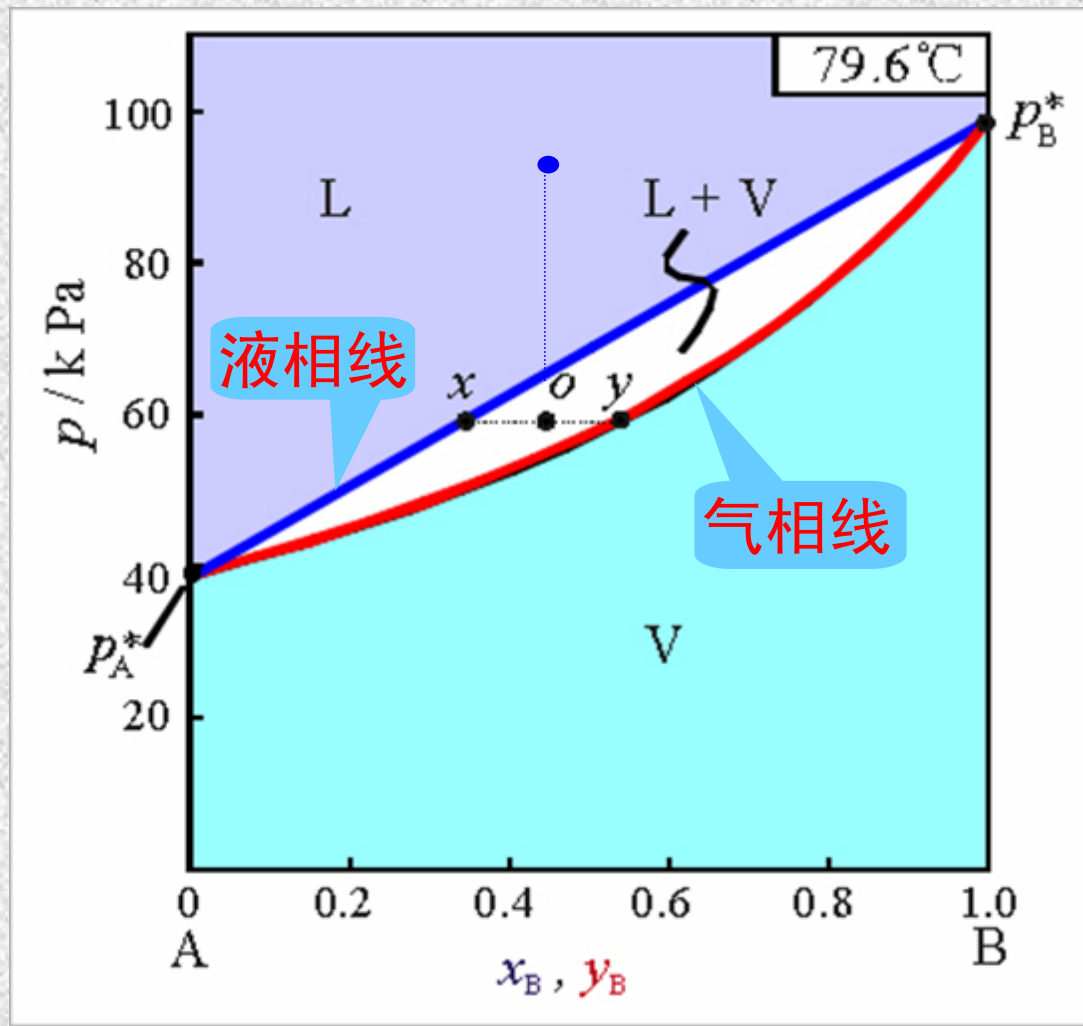
$$\frac{n^V}{n^L} = \frac{x^0 - x^L}{x^V - x^0}$$

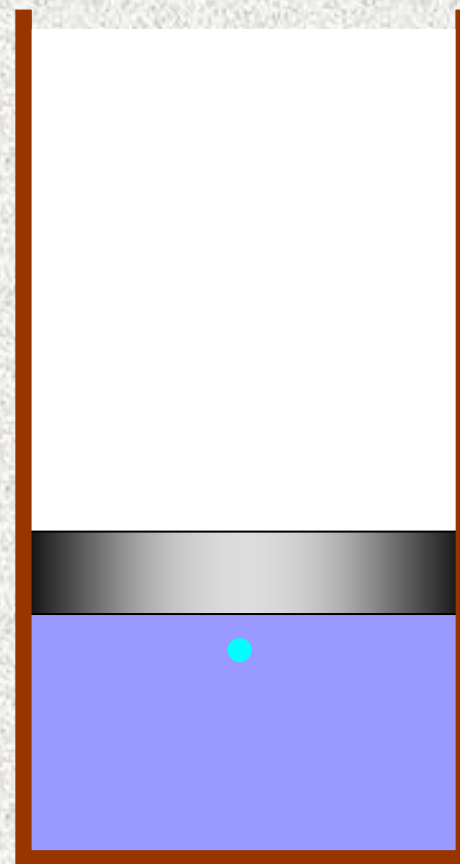
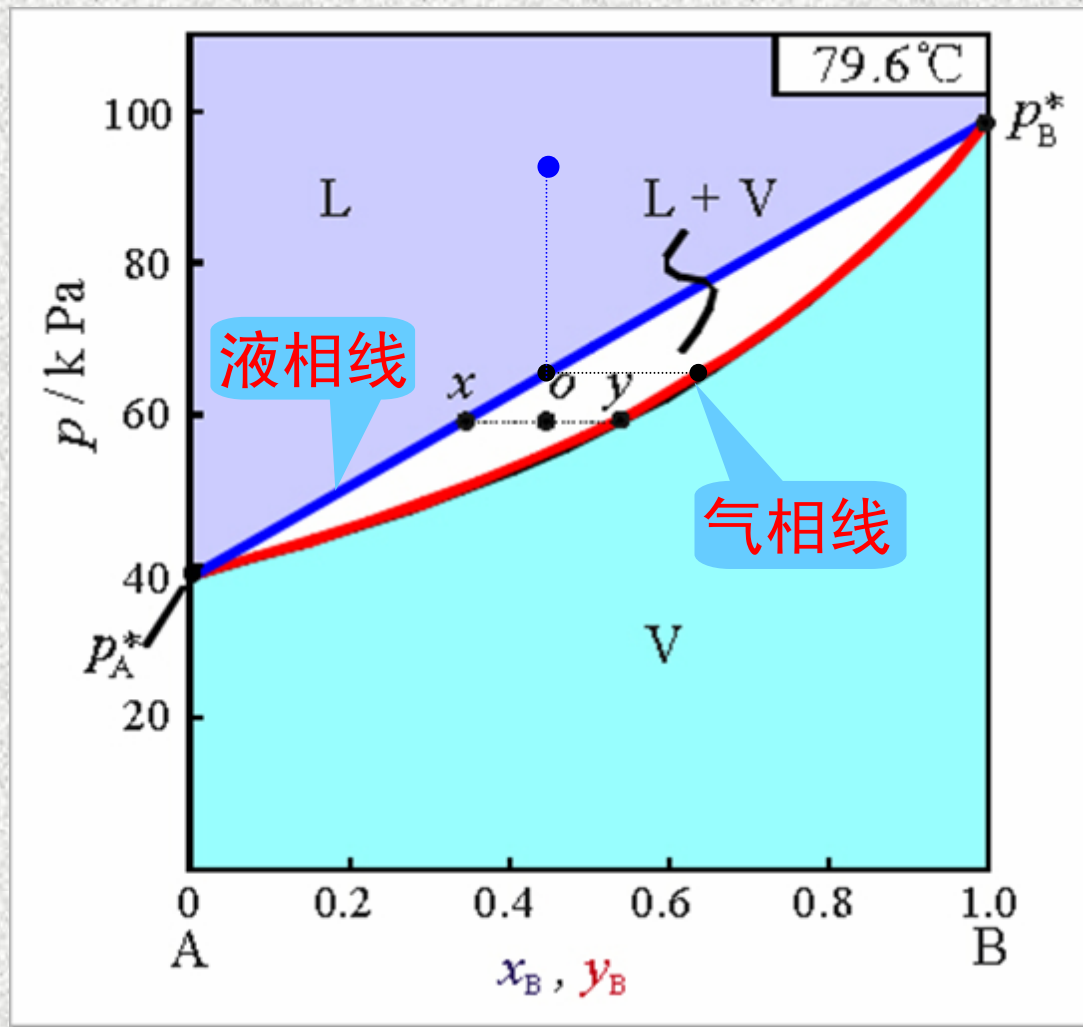
$$\frac{n^V}{n^0} = \frac{x^0 - x^L}{x^V - x^L}$$

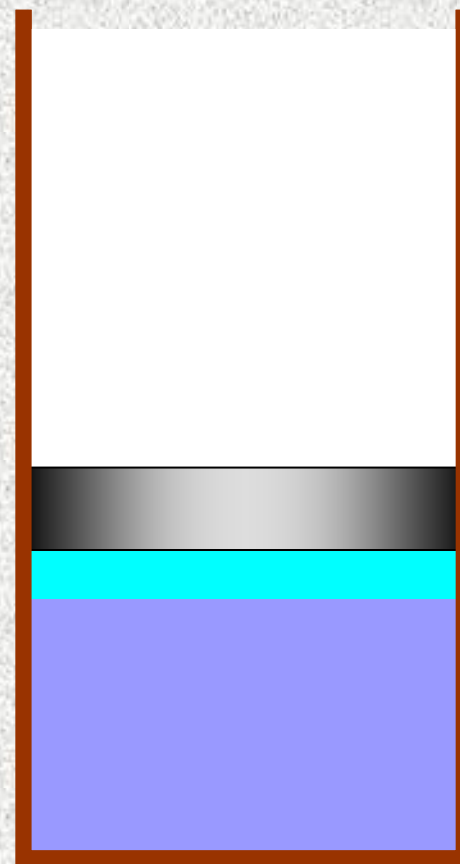
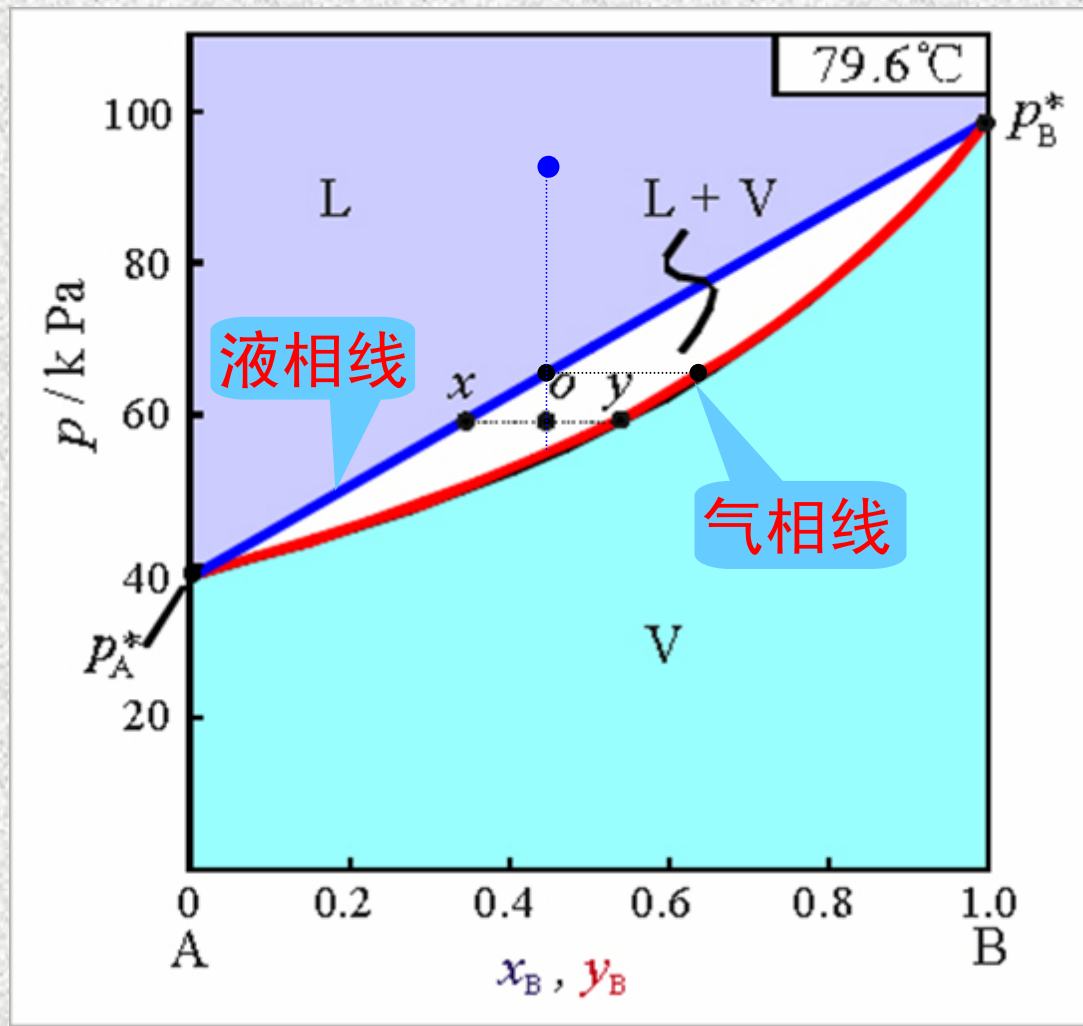
$$\frac{n^L}{n^0} = \frac{x^0 - x^V}{x^L - x^V}$$

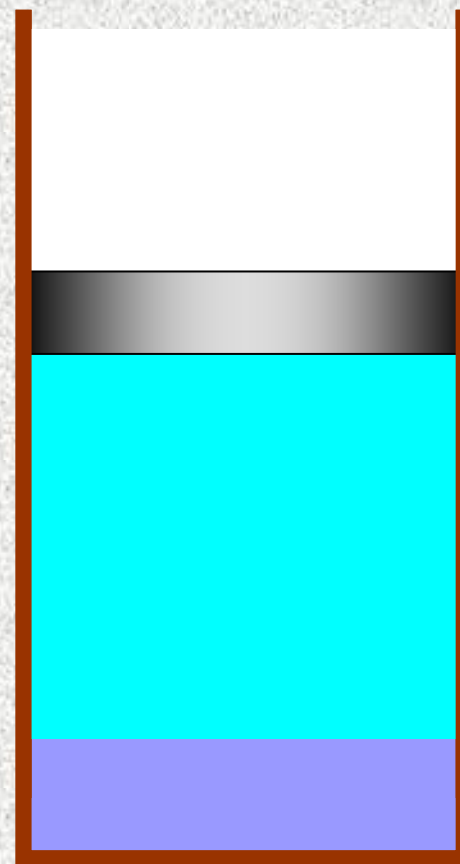
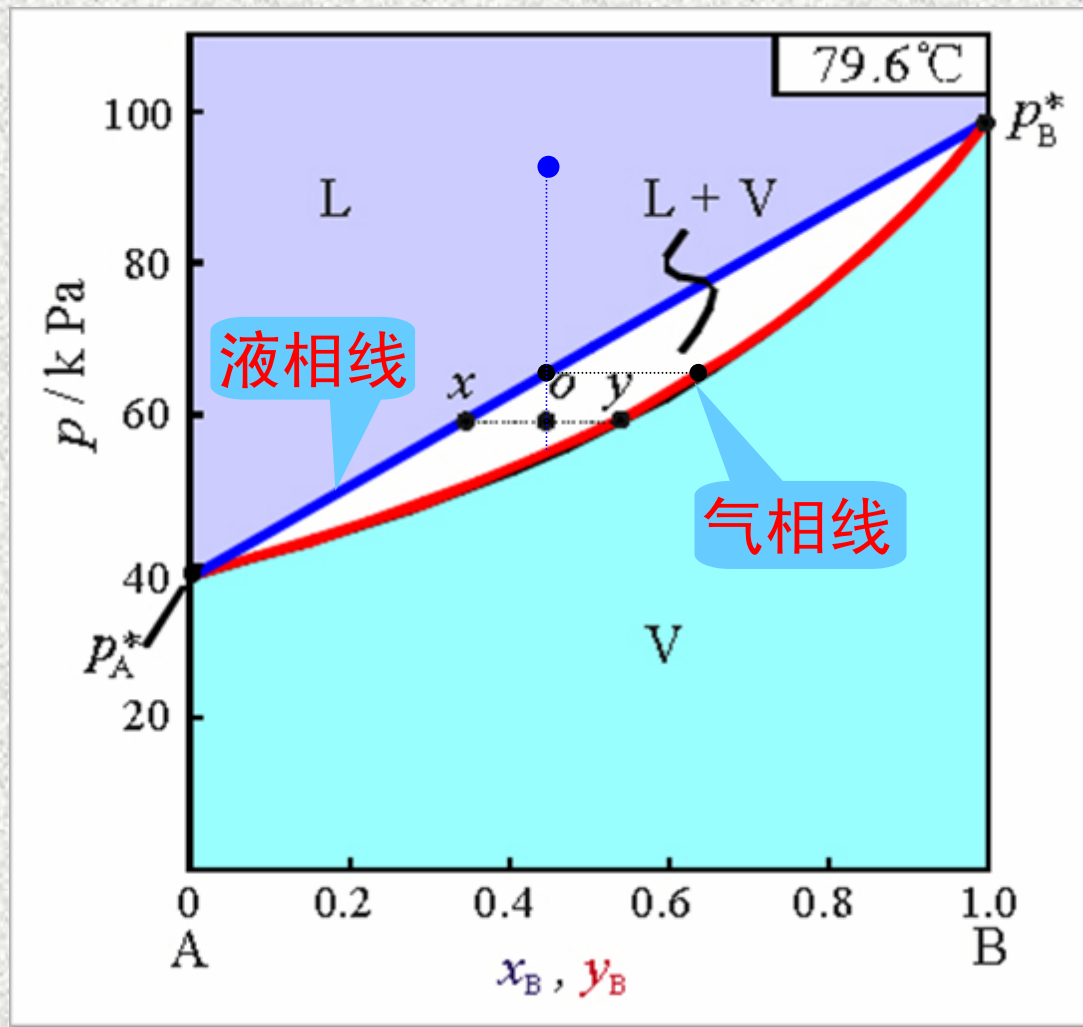
例：20℃时纯甲苯的饱和蒸气压是2.97KPa，纯苯的饱和蒸气压是9.96KPa。现将4mol甲苯(A)和1mol苯(B)组成的溶液(设为理想溶液)放在一个有活塞的汽缸中，温度保持在20℃。开始时活塞上的压力较大，汽缸内只有液体，随着活塞上的压力逐渐减小，则溶液逐渐气化。

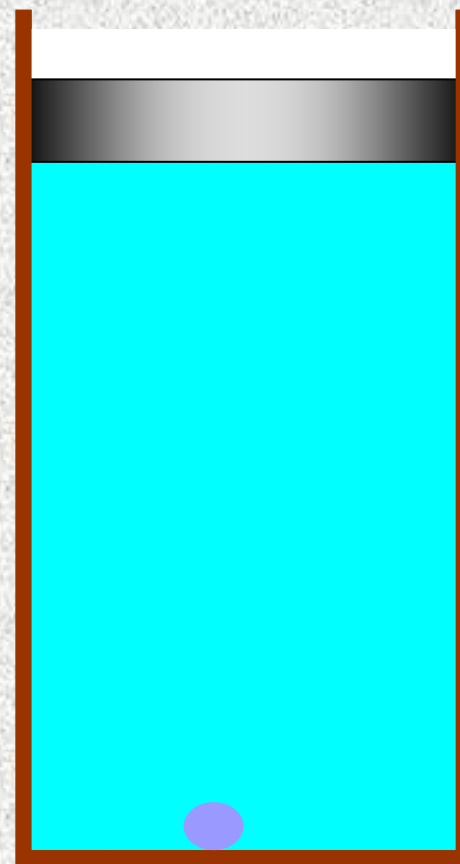
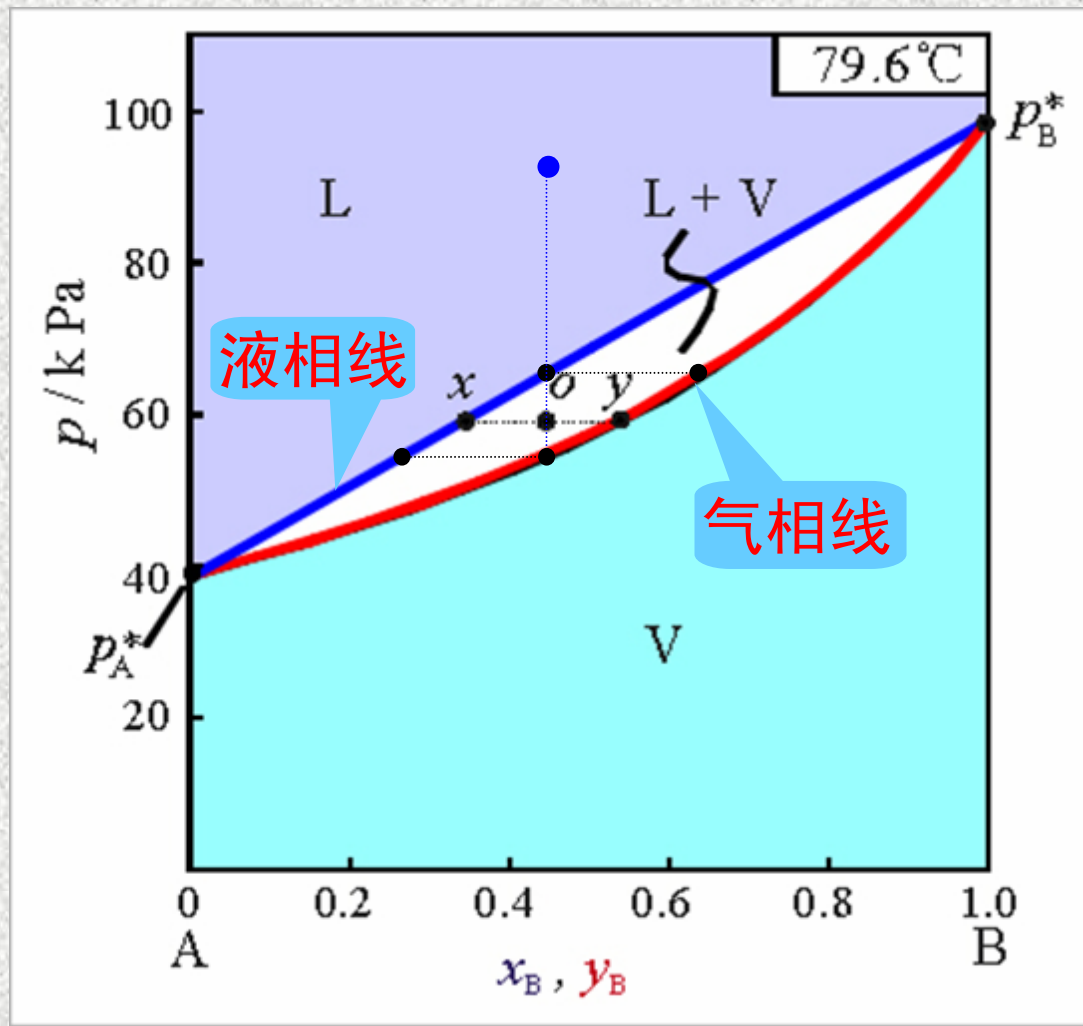
- (1)求刚出现气相时蒸气的组成及压力； (2)求溶液几乎完全气化时最后一滴溶液的组成及系统的压力； (3)在气化过程中，若液相的组成变为 $x_B=0.100$ ，求此时液相和气相的数量； (4)若测得某组成下，溶液在9.00kPa下的沸点为20℃，求该溶液的组成； (5)在20℃下若两组分在气相中的蒸气压相等，则液相的组成又如何？











解:

拉
乌
尔
定
律

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) = p y_A$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A) = p y_B$$


$$p = p_A + p_B$$


道
尔
顿
定
律

拉乌尔定律



$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) = p y_A$$

$$p_B = K_{Hx,B} x_B = p y_B$$



$$p = p_A + p_B$$



亨利定律

道尔顿定律

解:

$$(1) \quad x_A = 0.8 \quad x_B = 0.2$$

$$p = (2.97 \times 0.8 + 9.96 \times 0.2) \text{kPa} = 4.37 \text{kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = p y_B$$

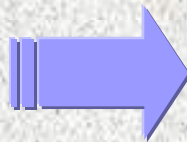
$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{9.96 \times 0.2}{4.37} = 0.456$$

$$y_A = 0.544$$

(2)

$$py_B = p_B^* x_B$$

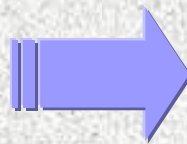
$$py_A = p_A^* x_A$$



$$\frac{y_B}{y_A} = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* x_A}$$

$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* x_A} y_A$$

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



$$x_B = 0.069$$

$$x_A = 0.931$$

$$p = 3.455 \text{ kPa}$$

(3)

$$p = (2.97 \times 0.9 + 9.96 \times 0.1) \text{kPa} = 3.669 \text{kPa}$$

$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{9.96 \times 0.1}{3.669} = 0.271$$

$$y_A = 0.728$$

$$n^L = \left(5 \times \frac{0.8 - 0.728}{0.9 - 0.728} \right) \text{mol} = 2.09 \text{mol}$$

$$n^V = (5 - 2.09) \text{mol} = 2.91 \text{mol}$$

(4)

$$p = [2.97x_A + 9.96(1 - x_A)]\text{kPa}$$
$$= 9.00\text{kPa}$$

$$x_A = \frac{9.00 - 9.96}{2.97 - 9.96} = 0.137$$

$$x_B = 0.863$$

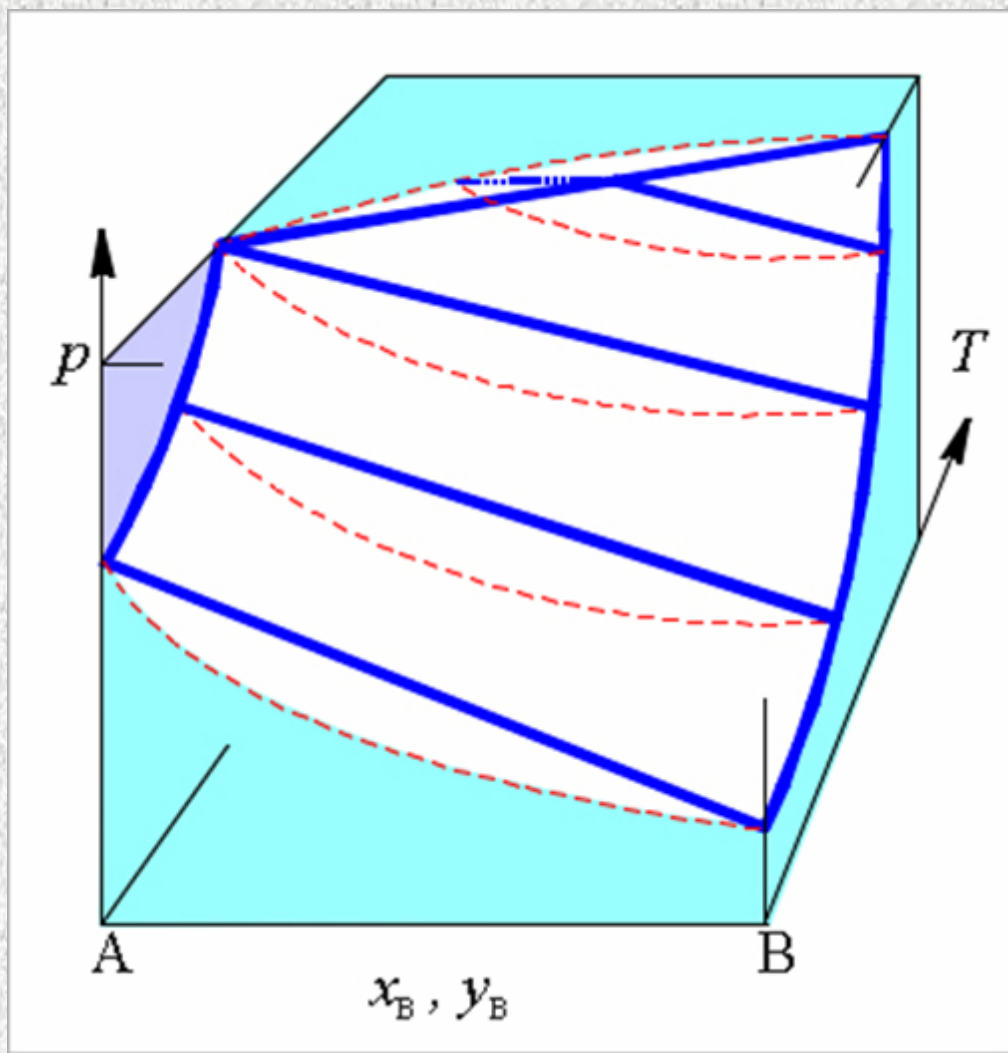
(5)

$$p_A = p_A^* x_A = p_B^* (1 - x_A) = p_B$$

$$x_A = \frac{p_B^*}{p_A^* + p_B^*} = \frac{9.96}{2.97 + 9.96} = 0.770$$

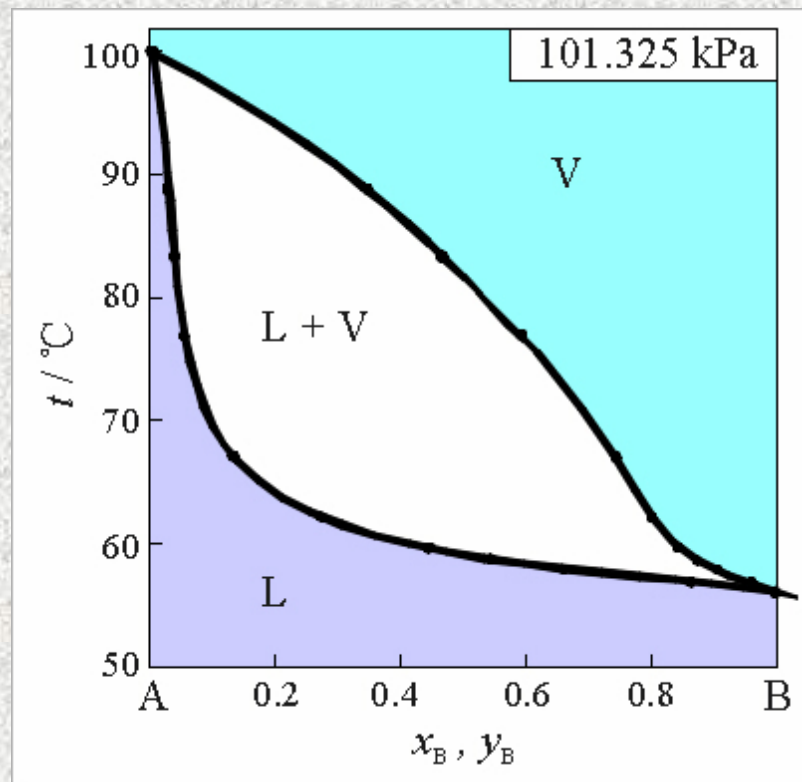
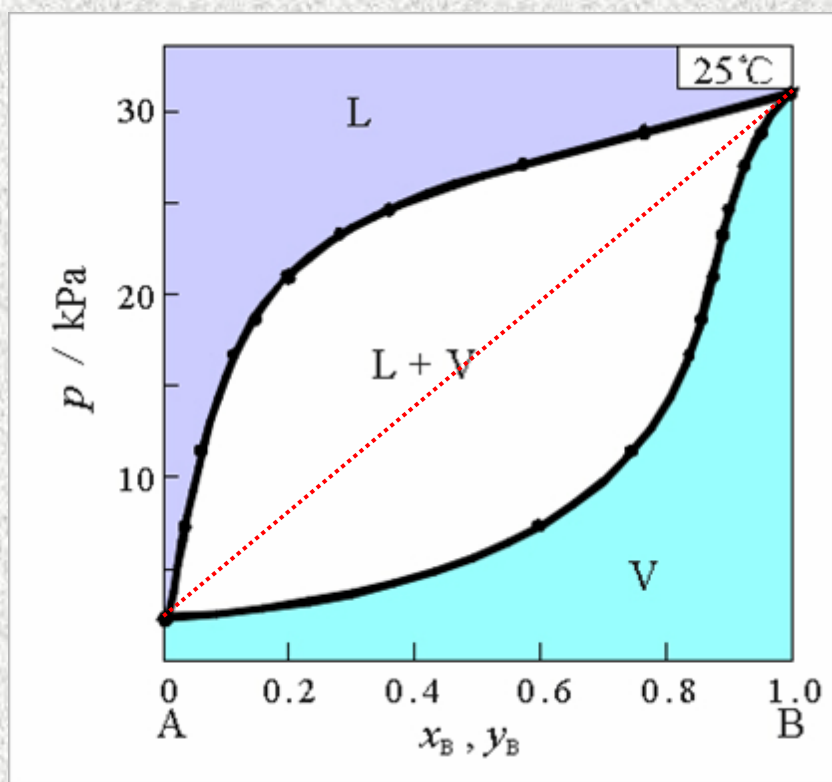
$$x_B = \frac{p_A^*}{p_A^* + p_B^*} = \frac{2.97}{2.97 + 9.96} = 0.230$$

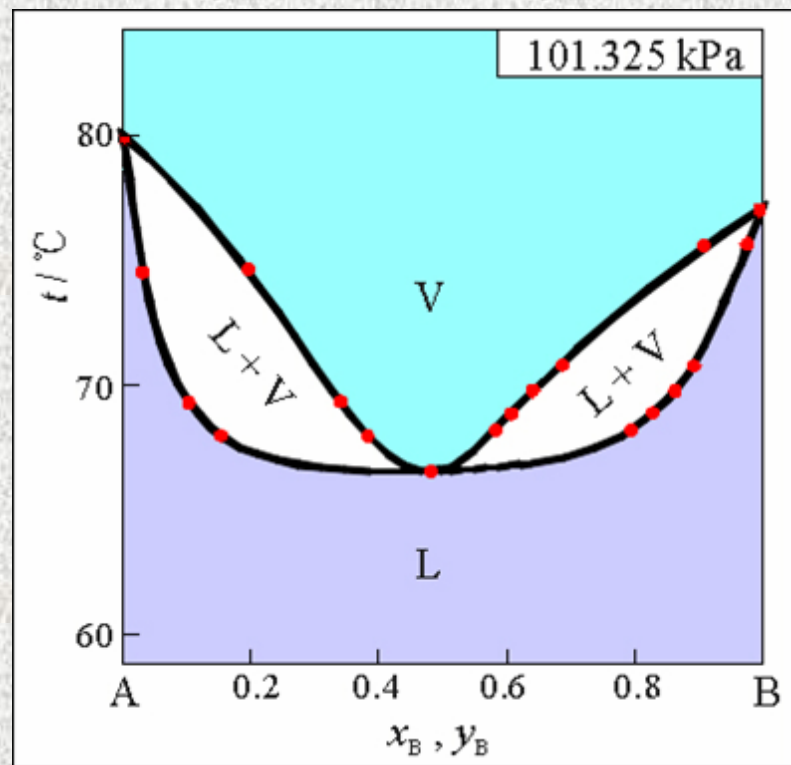
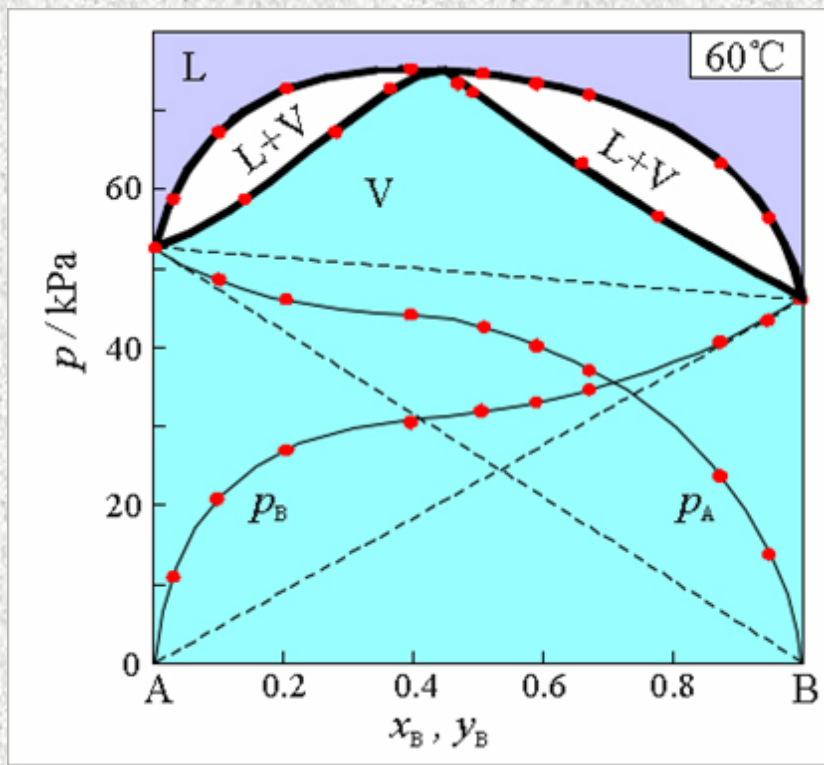
3. 理想混合物的立体相图



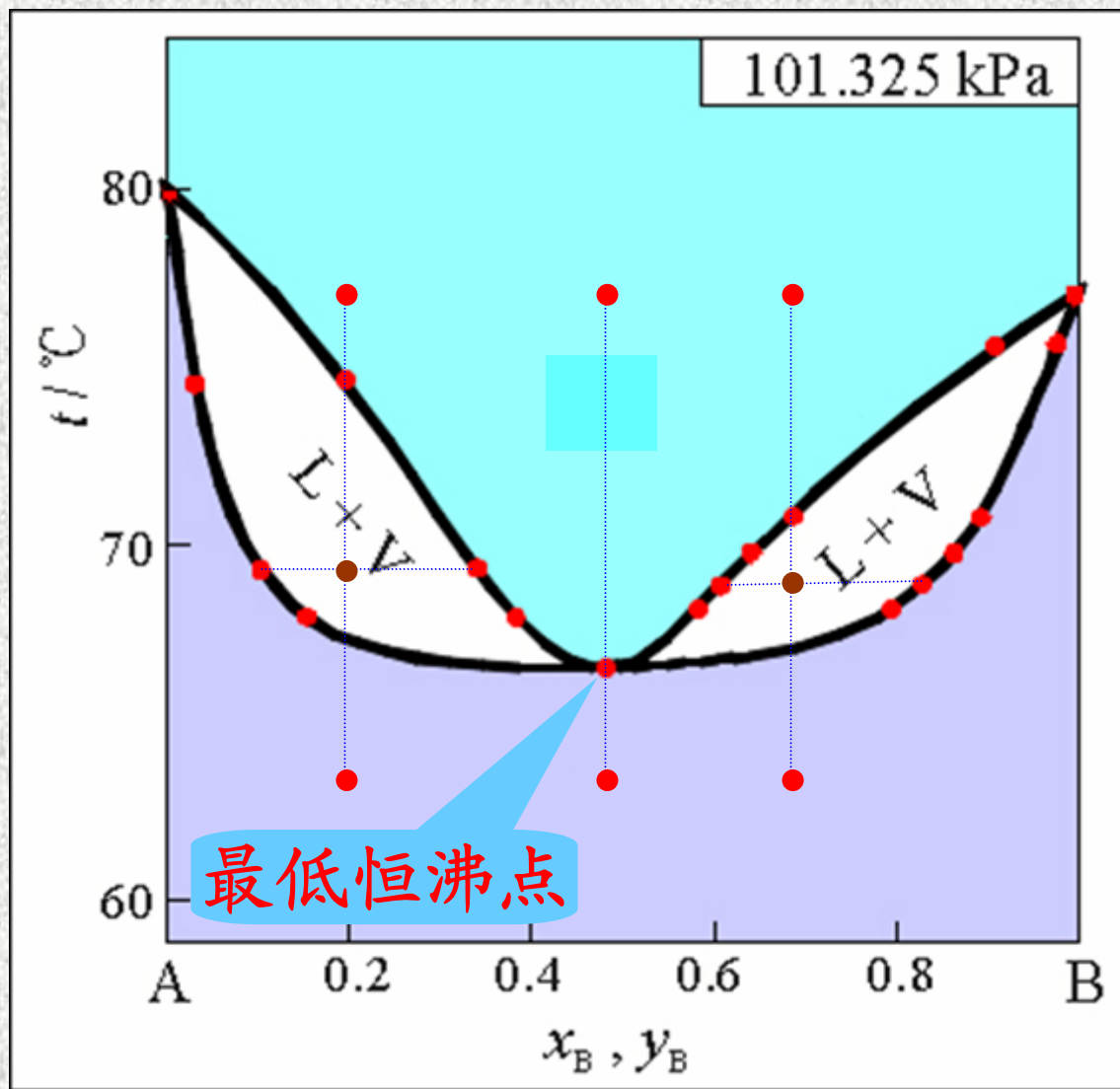
4. 正偏差系统的恒温相图与恒压相图

$$p_i > p_i^* x_i \quad \gamma_i > 1$$





恒温时总蒸气压随 x_B 变化不但比理想混合物(虚线)为高, 且出现极大, 恒压时沸点随 x_B 变化出现极小。



在极值左面

$$y_B > x_B$$

在极值右面

$$y_B < x_B$$

在极值点

$$y_B = x_B$$

恒沸混合物不是一种具有确定组成的化合物，当条件变化，如压力变化，恒沸点就会移动。

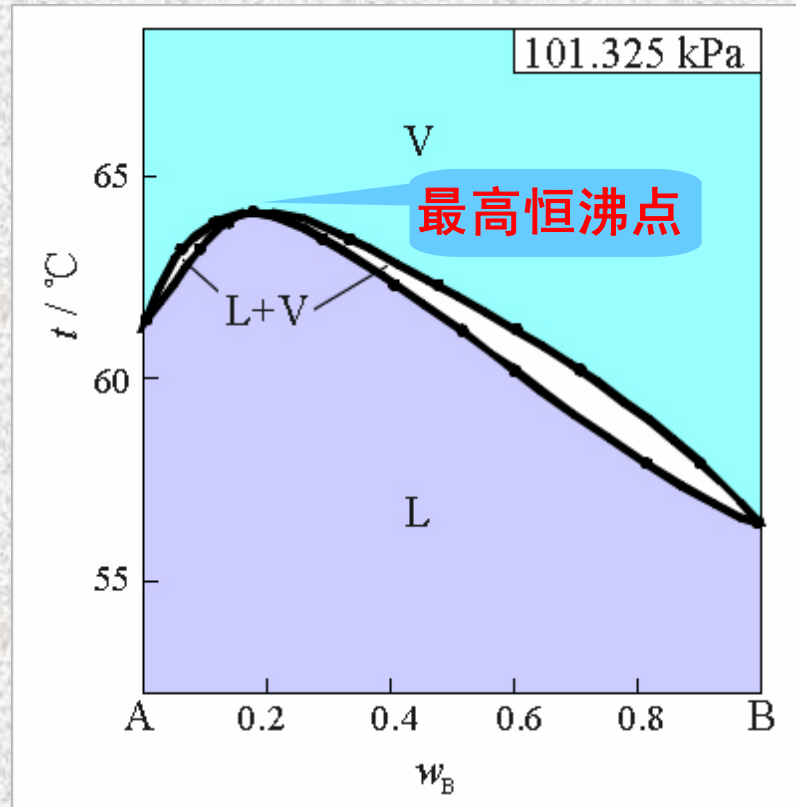
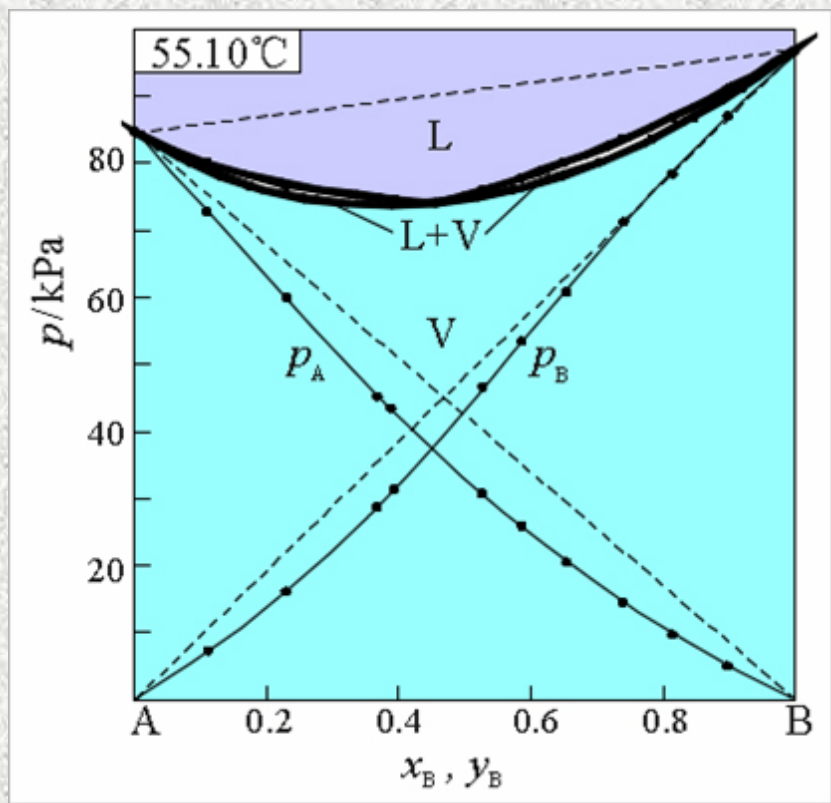
$$f = 2 - 2 + 2 - 1 = 1$$

p/kPa	9.33	12.65	17.29	26.45	53.94	101.3	143.3	193.4
$t/^\circ\text{C}$	--	33.35	39.20	47.63	63.04	78.15	87.12	95.39
$w_A \cdot 10^2$	0	0.5	1.3	2.7	3.75	4.4	4.45	4.75

注： w_A 为A的质量分数。引自 R. W. Merriman, *J. Chem. Soc.*, 103 628, 774, 1790, 1801(1913)

5. 负偏差系统的恒温相图与恒压相图

$$p_i < p_i^* x_i \quad \gamma_i < 1$$

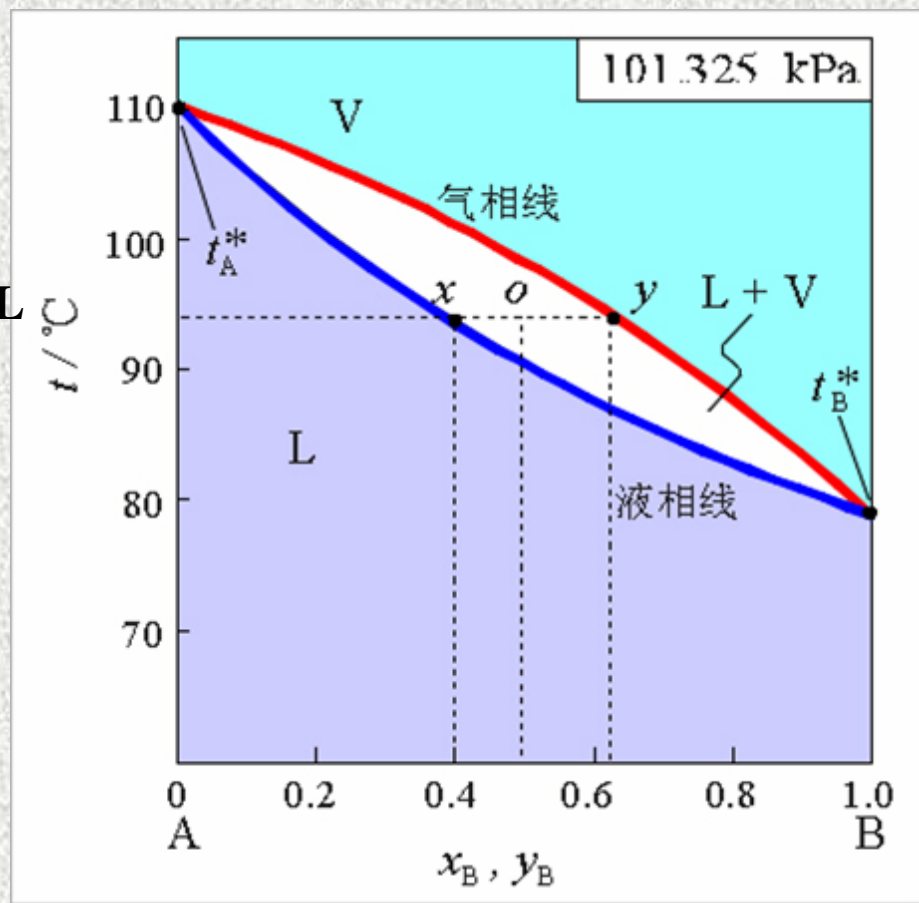


6. 杠杆规则

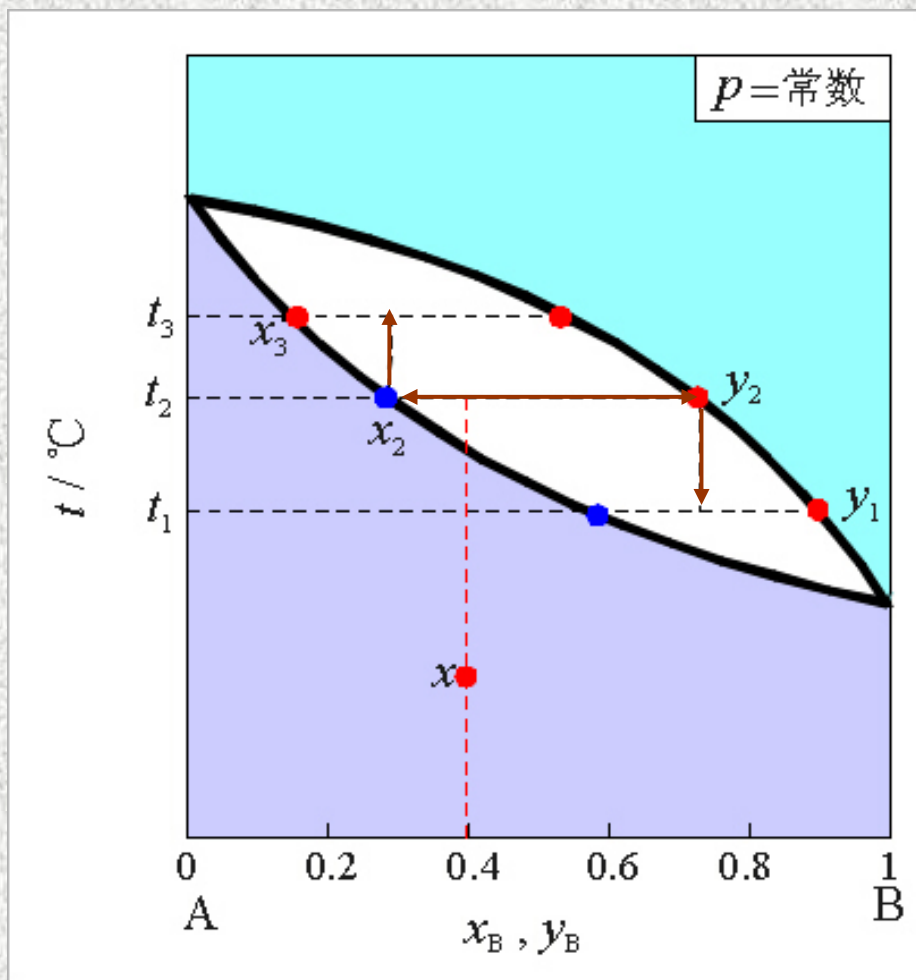
$$n^o = n^V + n^L$$

$$n^o x^o = n^V x^V + n^L x^L$$

$$\frac{n^V}{n^L} = \frac{x^o - x^L}{x^V - x^o} = \frac{ox}{yo}$$



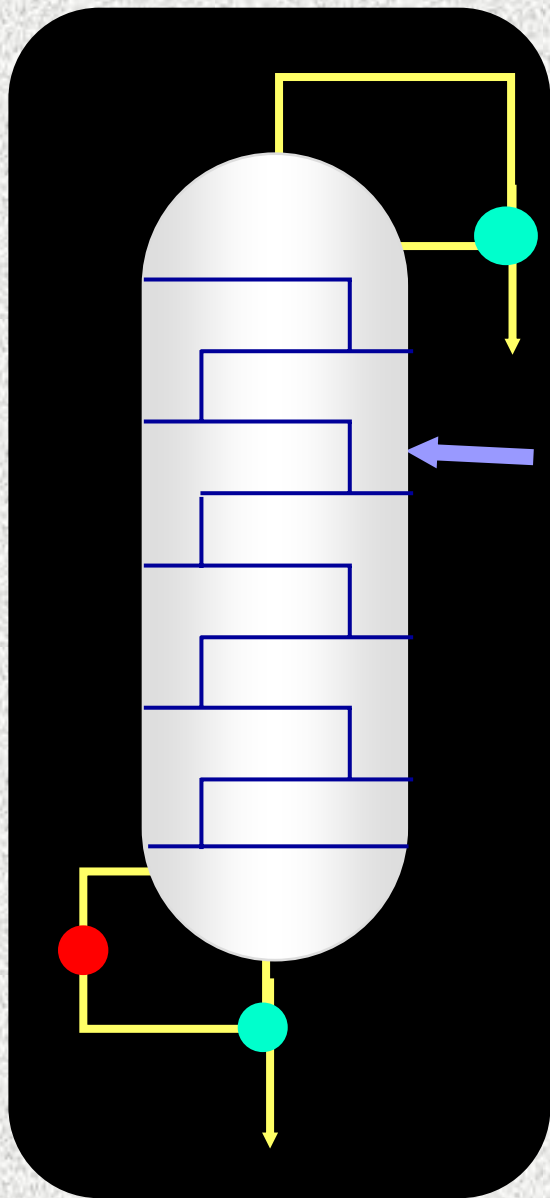
7. 精馏



→ $t_3 : x_3 < x_2$

→ $t_2 : y_2 > x > x_2$

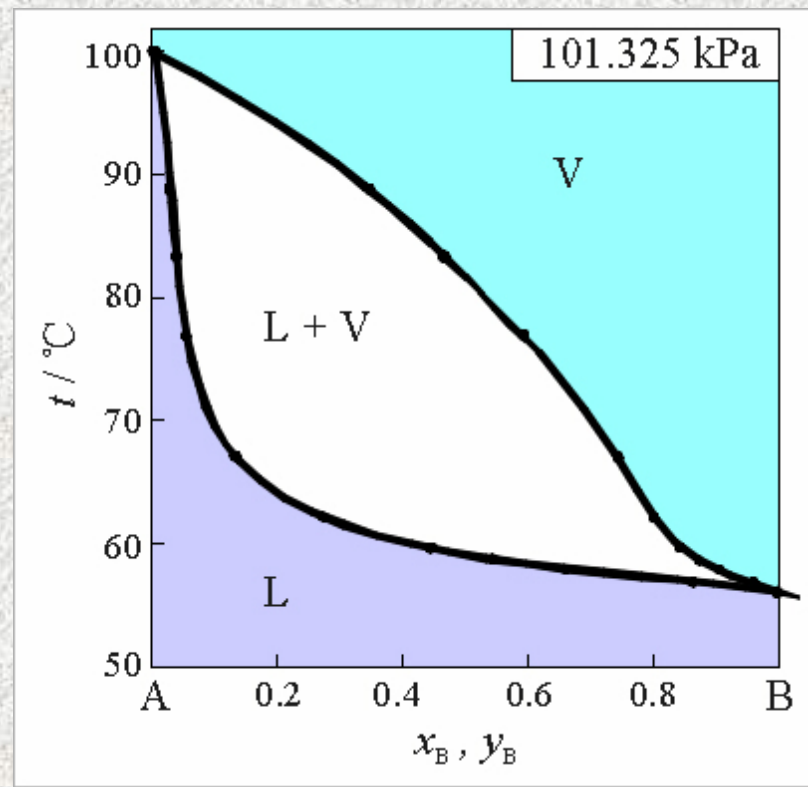
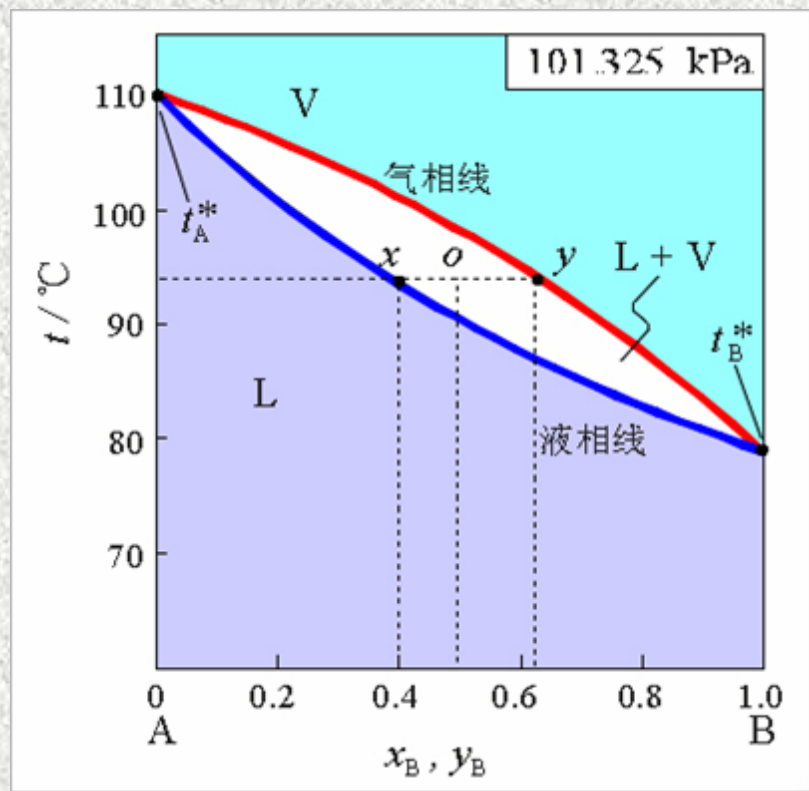
→ $t_1 : y_1 > y_2$

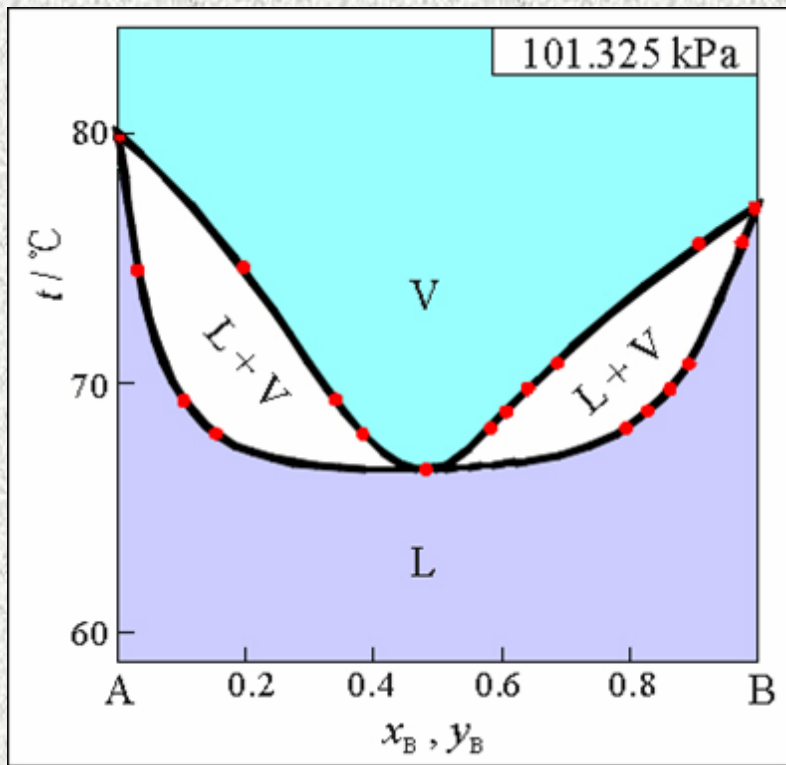


精馏原理：气液
平衡时气相组成
与液相组成不同

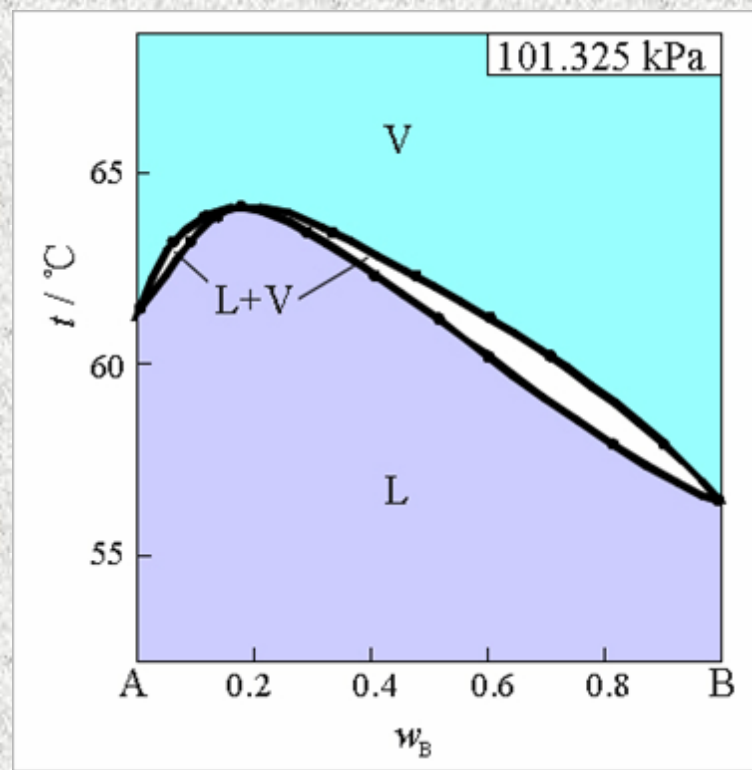
塔顶：轻组分（低沸
点）

塔底：重组分（高沸
点）



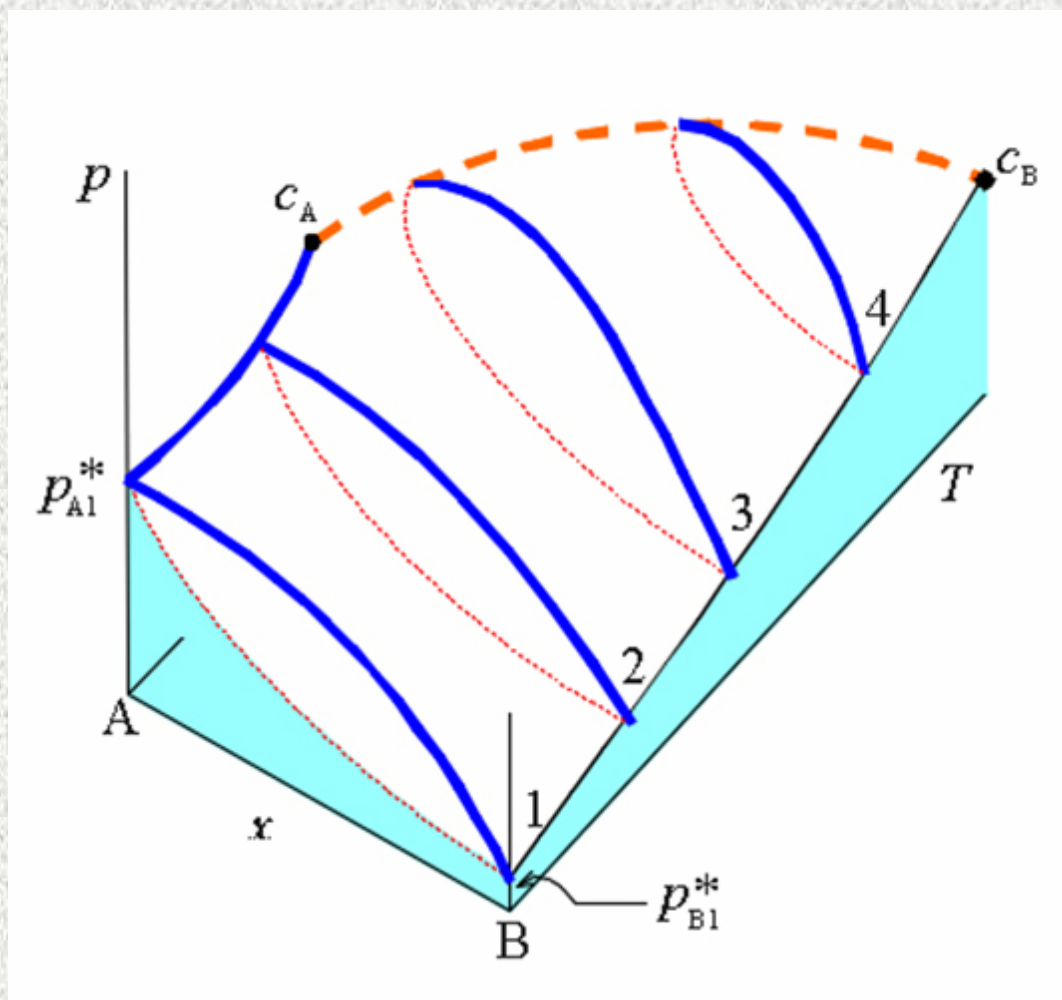


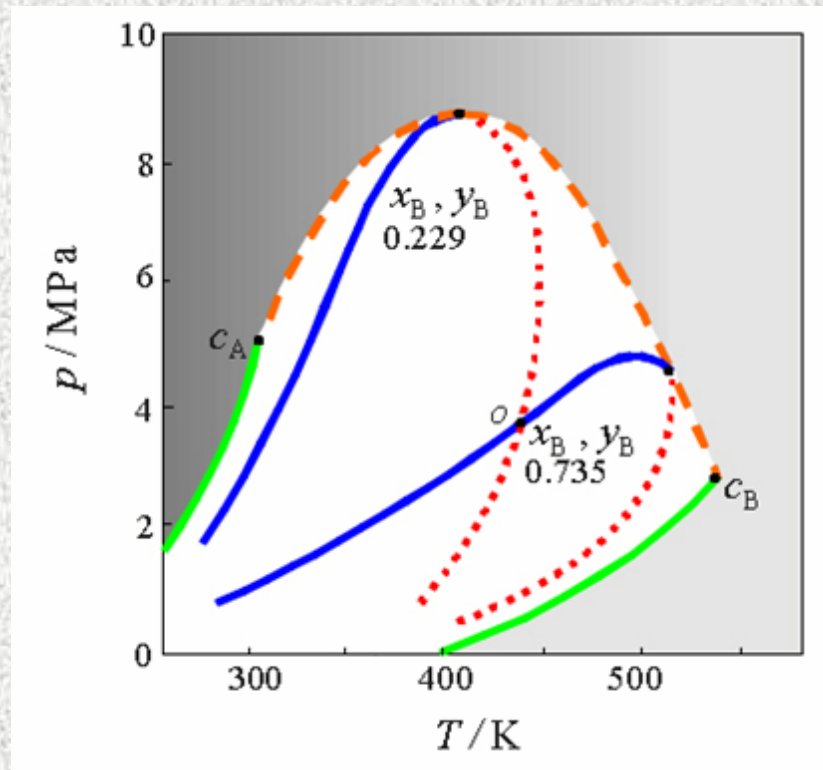
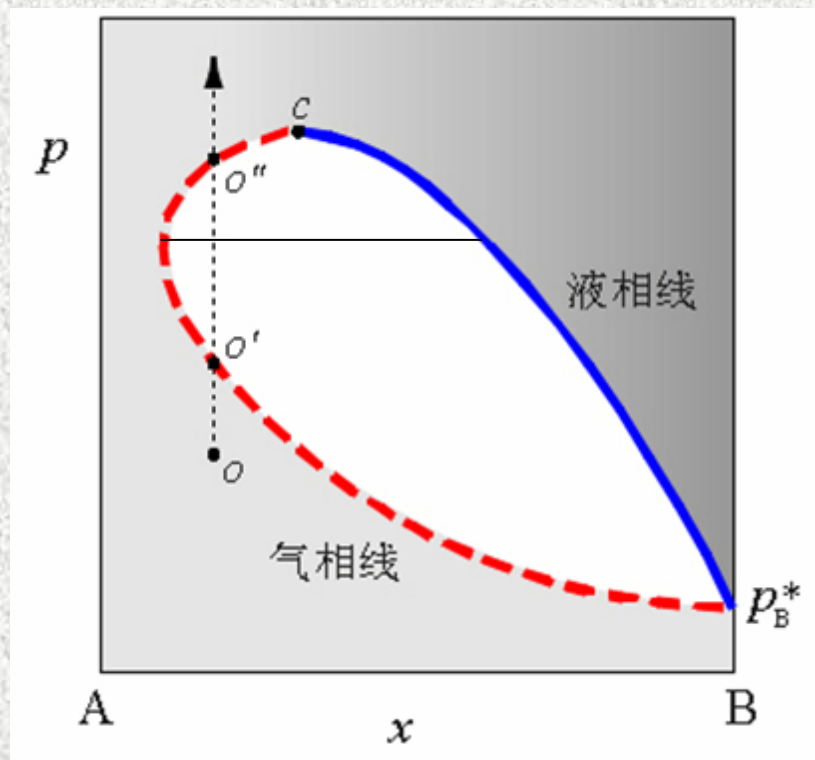
塔底：纯A 或纯B
塔顶：恒沸混合物



塔底：恒沸混合物
塔顶：纯A 或纯B

8. 高压气液平衡相图





相图掌握：

- ◆ 点、线、面意义，自由度分析
- ◆ 过程在图上的表示
- ◆ 各个状态之间量的关系——杠杆规则

二元系 VLE 相图:

	$(\quad)_T$	$(\quad)_p$	f
液相线:	$p = p(x)$	$T = T(x)$	1

蒸气压与液相组成的关系

沸点与液相组成的关系

$$\sum y_i = \sum K_i x_i = \sum p_i^* x_i / p = 1$$

气相线:	$p = p(y)$	$T = T(y)$	1
-------------	------------	------------	---

饱和蒸气的压力与气相组成的关系

露点与气相组成的关系

$$\sum x_i = \sum y_i / K_i = \sum p y_i / p_i^* = 1$$

$(\quad)_T$

$(\quad)_p$

f

液相线以上: $p > p(x)$, 液相区

2

液相线以下: $T < T(x)$, 液相区

气相线以下: $p < p(y)$, 气相区

2

气相线以上: $T > T(y)$, 气相区

液相线以下
气相线以上: $p(y) < p < p(x)$
两相区

液相线以上
气相线以下: $T(x) < T < T(y)$
两相区

- ◆ 恒温时总蒸气压随 x_B 变化出现极大，恒压时沸点随 x_B 变化出现极小。
- ◆ 在极值左面 $y_B > x_B$ ， 极值右面 $y_B < x_B$ 。
- ◆ 在极值处，气液相线会合， $y_B = x_B$ → 恒沸点

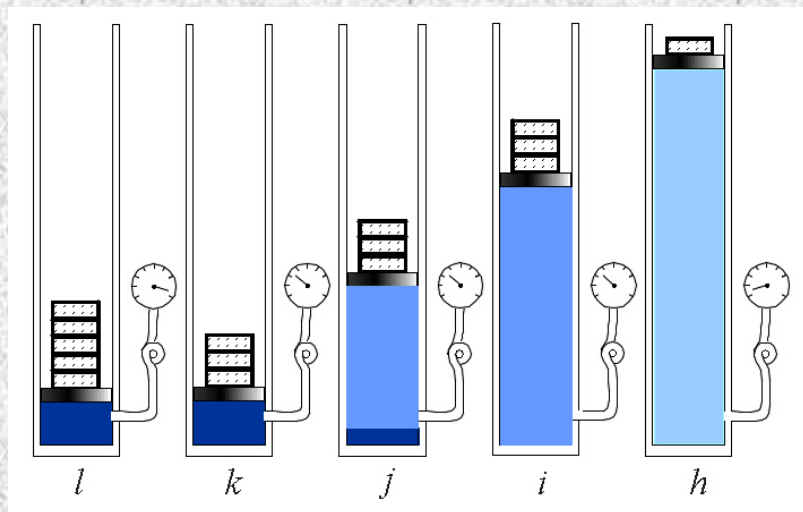
$$f = 2 - 2 + 2 - 1 = 1$$

- ◆ 恒沸混合物不是一种具有确定组成的化合物，当条件变化，如压力变化，恒沸点就会移动。

- ◆ 恒温时总蒸气压随 x_B 变化出现极小，恒压时沸点随 x_B 变化出现极大。
- ◆ 在极值左面 $y_B < x_B$ ，极值右面 $y_B > x_B$ 。
- ◆ 在极值处，气液相线会合， $y_B = x_B$ → 恒沸点

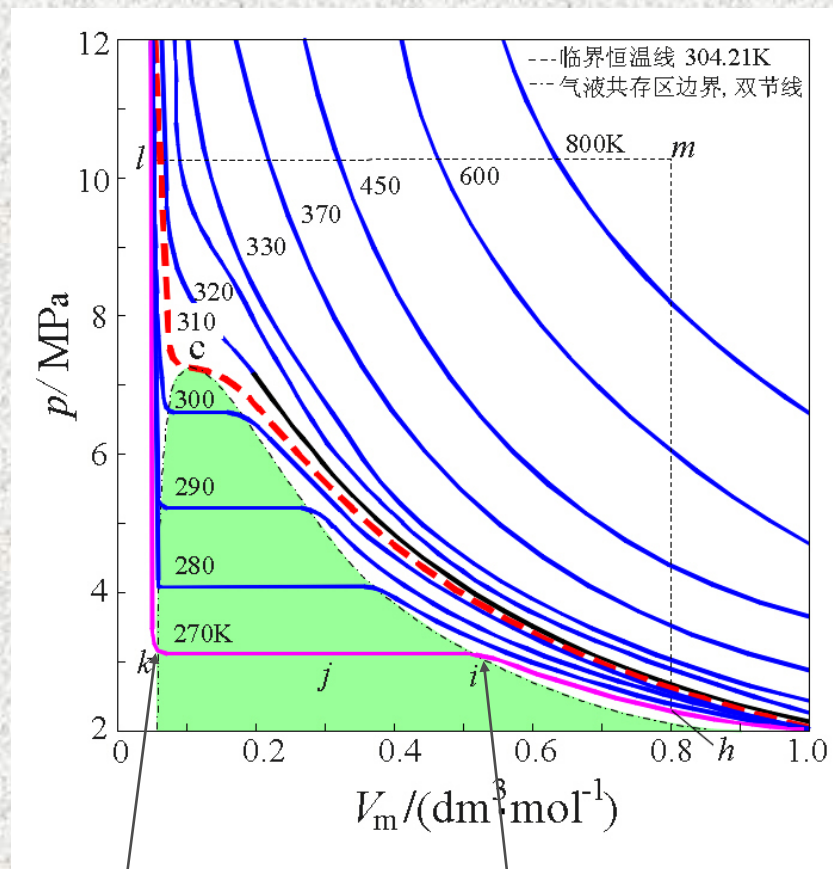
$$f = 2 - 2 + 2 - 1 = 1$$

- ◆ 恒沸混合物不是一种具有确定组成的化合物，当条件变化，如压力变化，恒沸点就会移动。



ijk 一相平衡，气体凝结趋势与液体挥发趋势

P_{ijk} 一饱和蒸气的压力，液体的饱和蒸气压

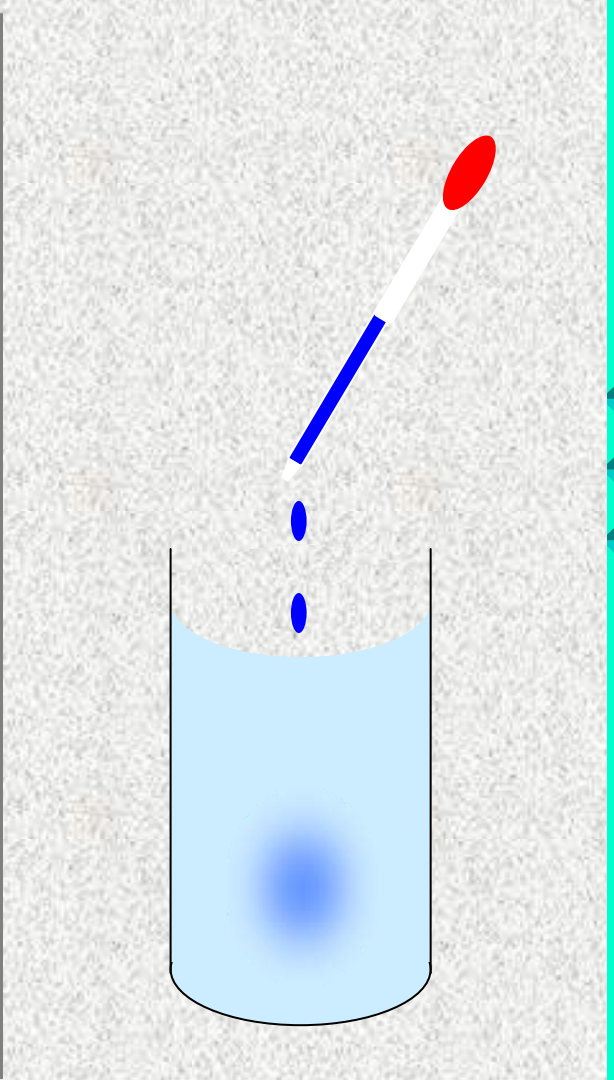
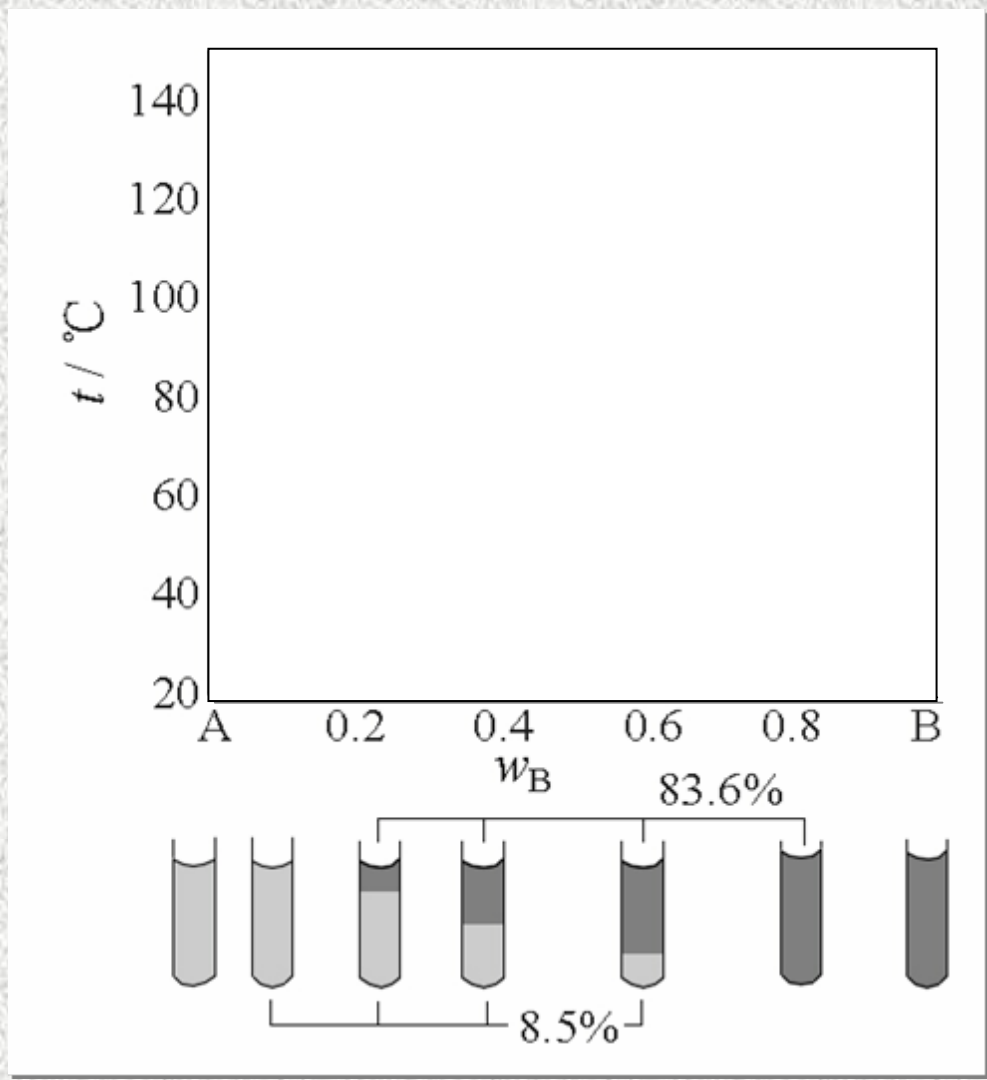


k 饱和液体 ***i*** 饱和蒸气

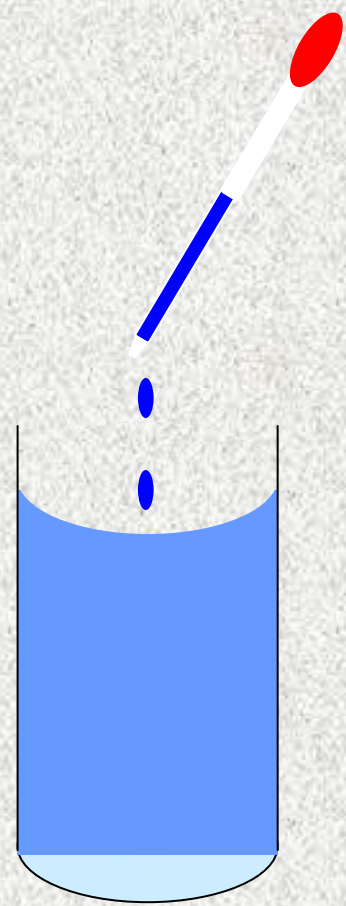
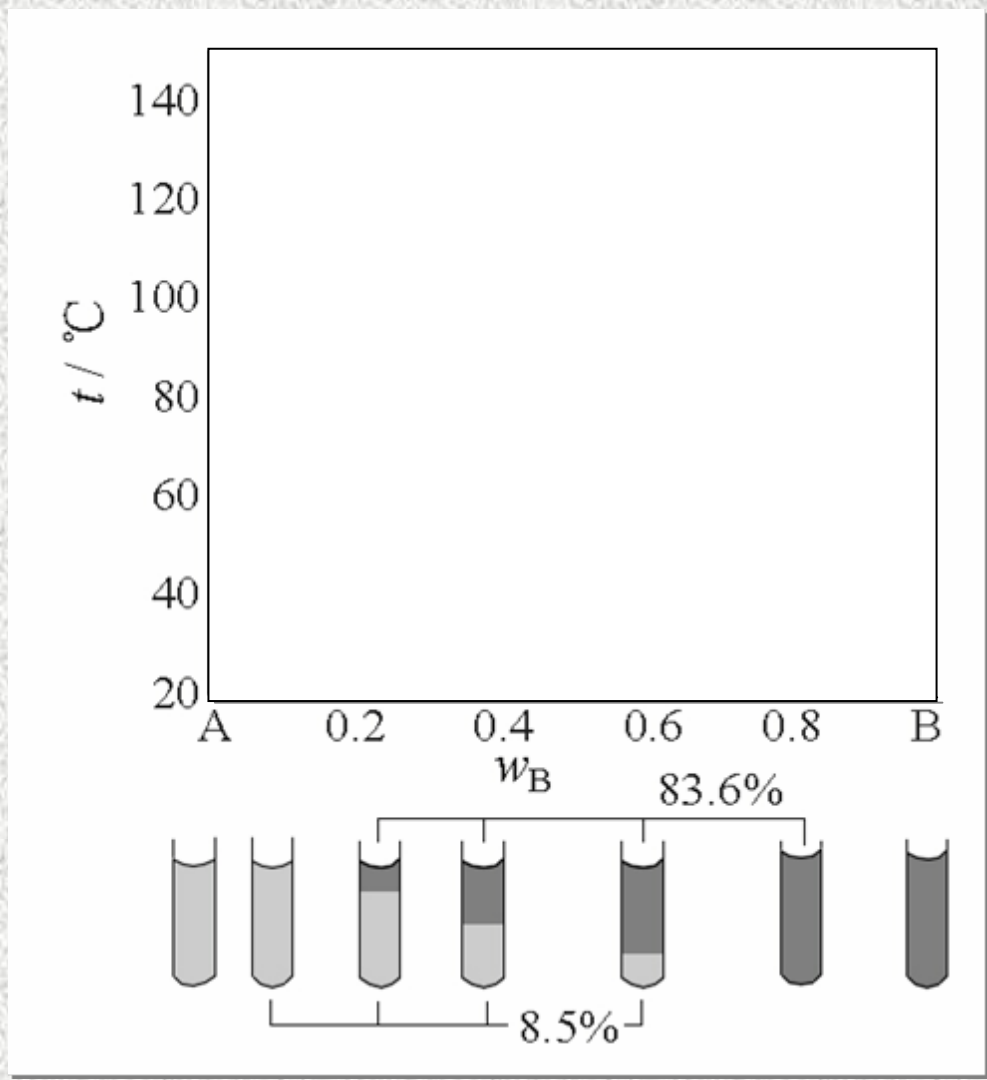
4-4 两组分系统的气 液液平衡相图

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

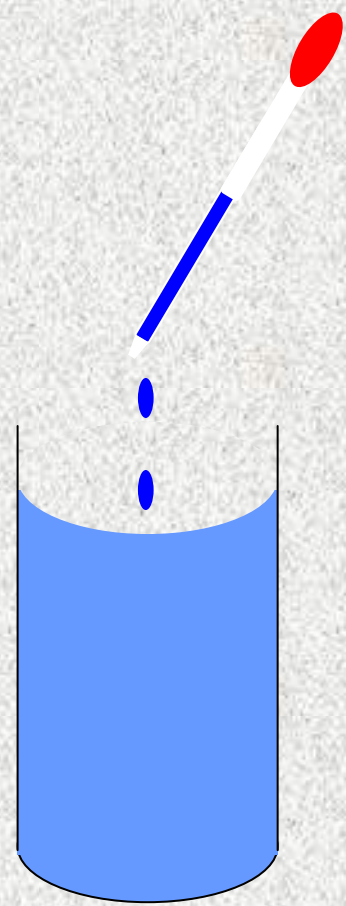
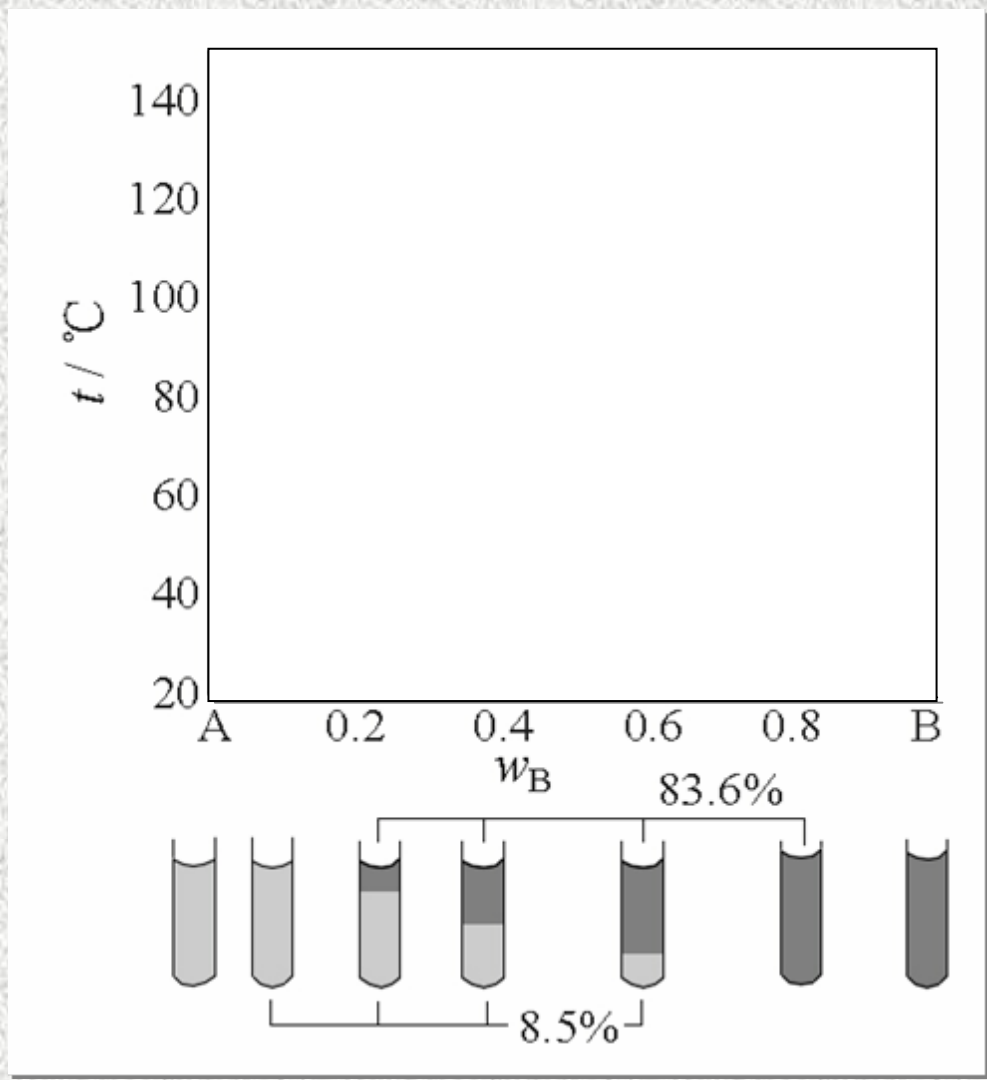
1. 液液平衡 p 一定, $T \sim x_1$



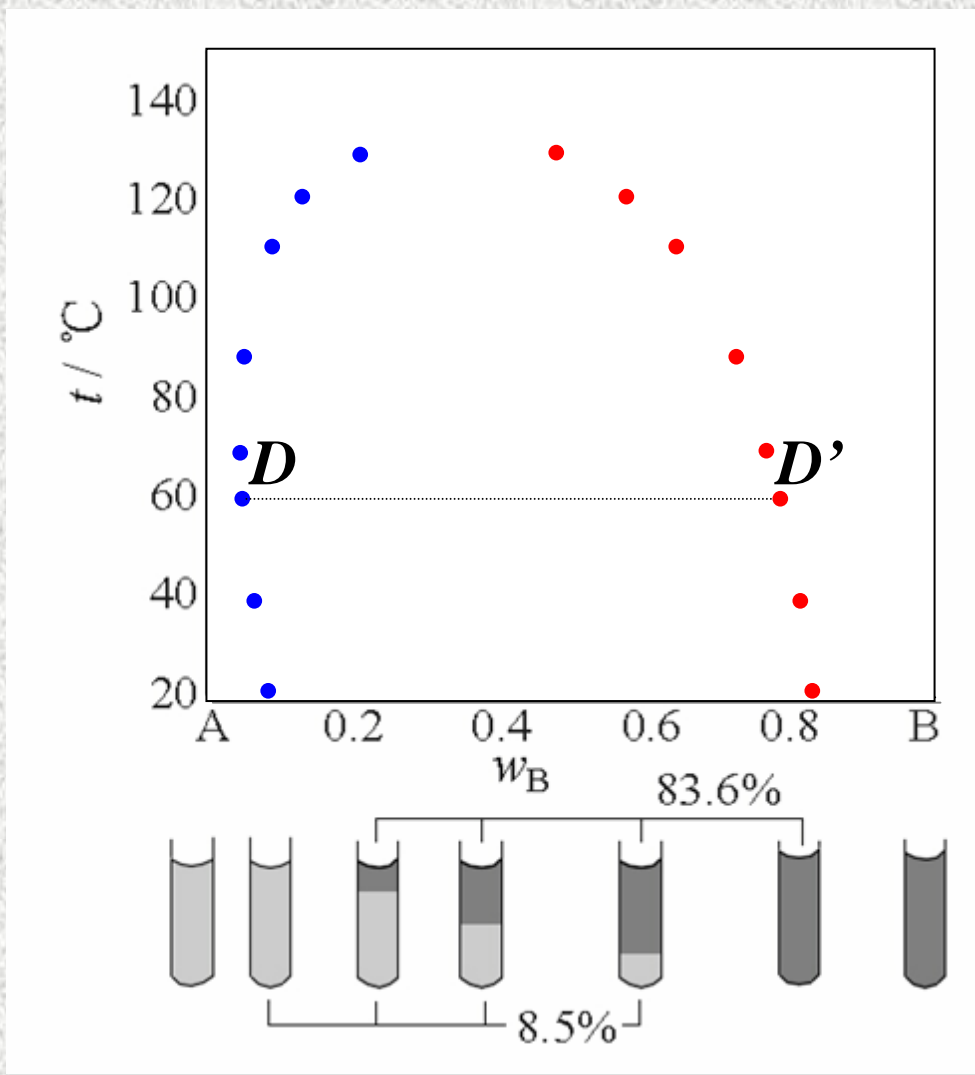
1. 液液平衡 p 一定, $T \sim x_1$



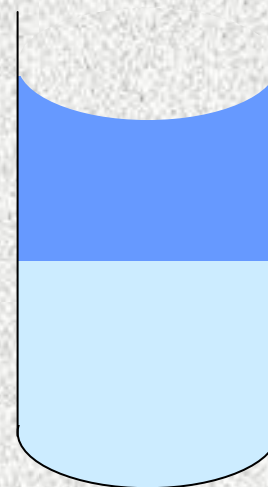
1. 液液平衡 p 一定, $T \sim x_1$



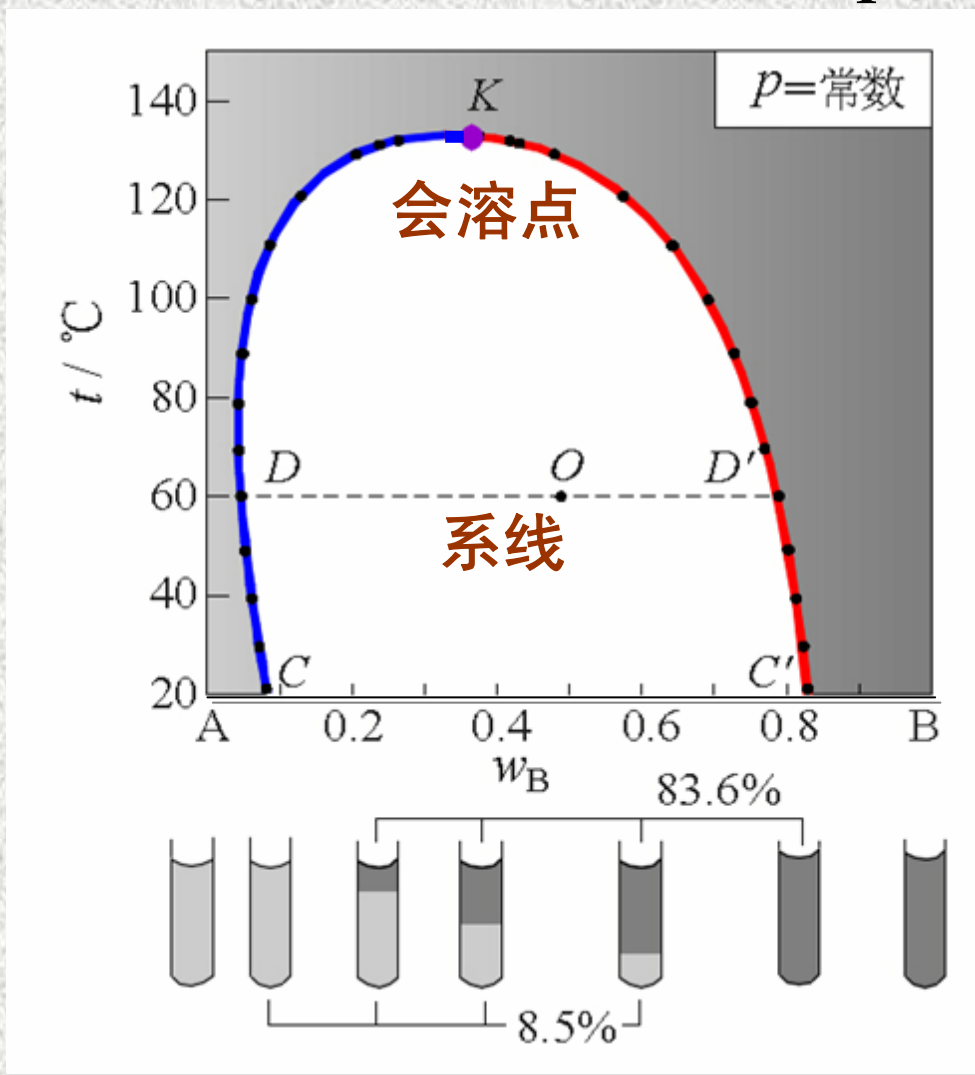
1. 液液平衡 p 一定, $T \sim x_1$



D D' 相互平衡的两个液层，称为共轭相

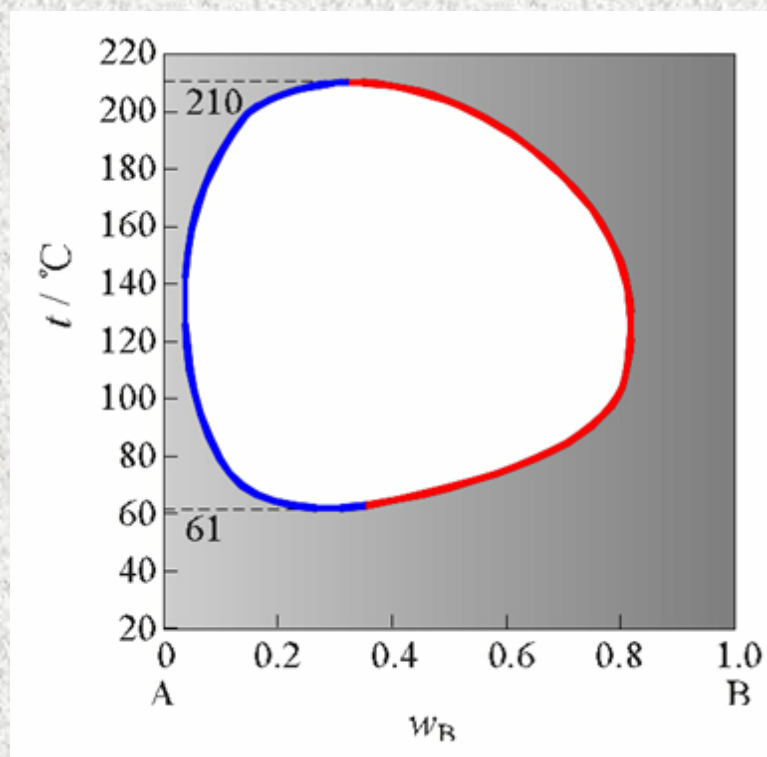
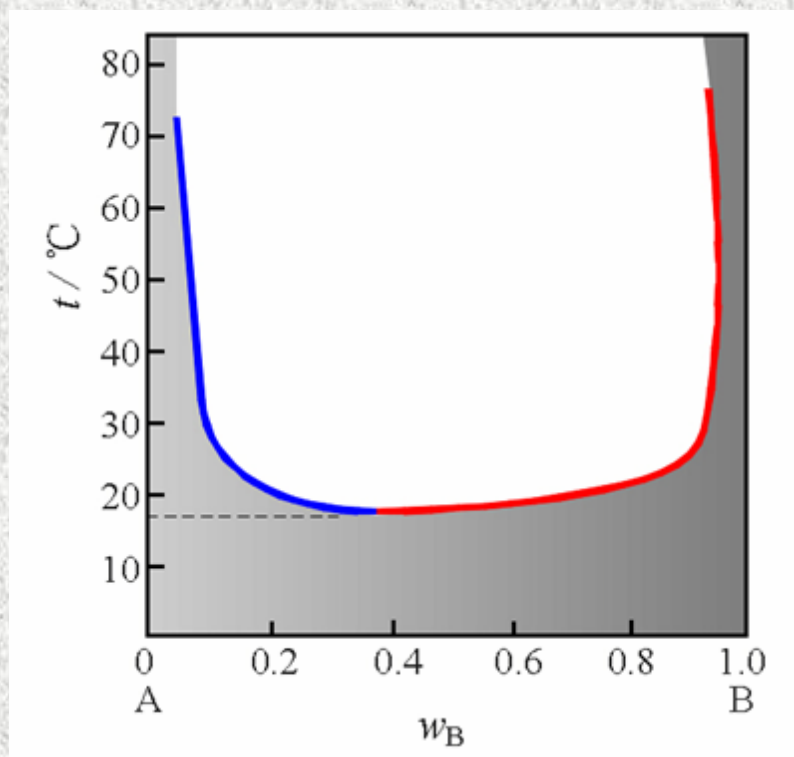


1. 液液平衡 p 一定, $T \sim x_1$

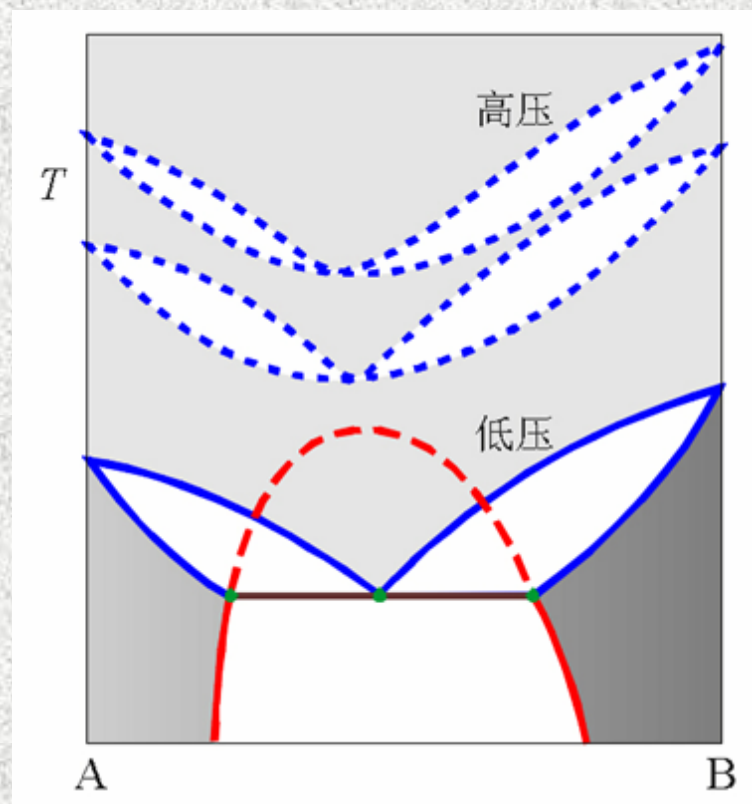
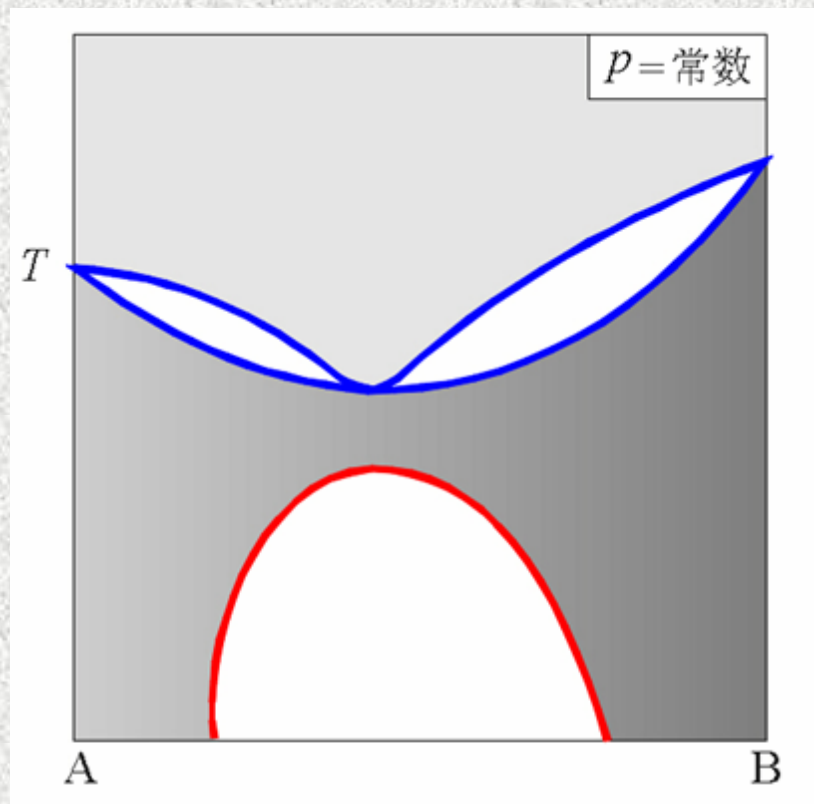


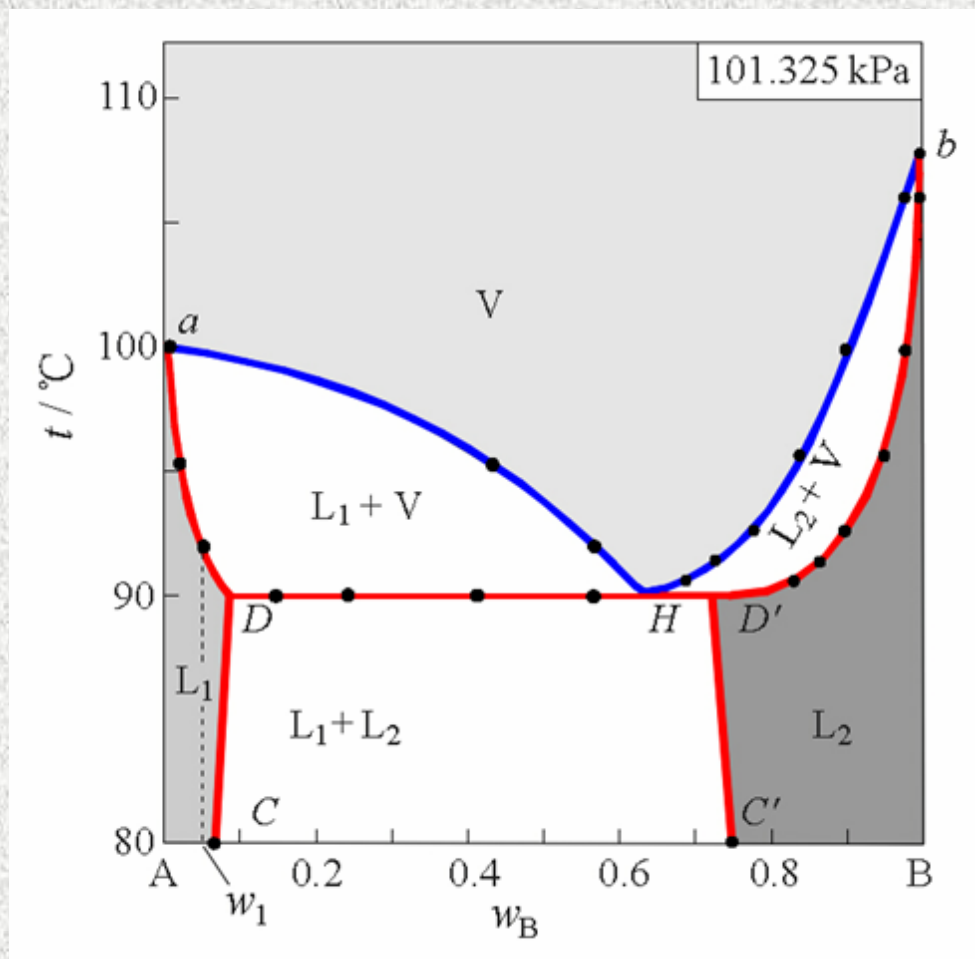
D D' 相互平衡的两个液层，称为共轭相

CK 线, $C'K$ 线: 溶解度随温度的变化曲线

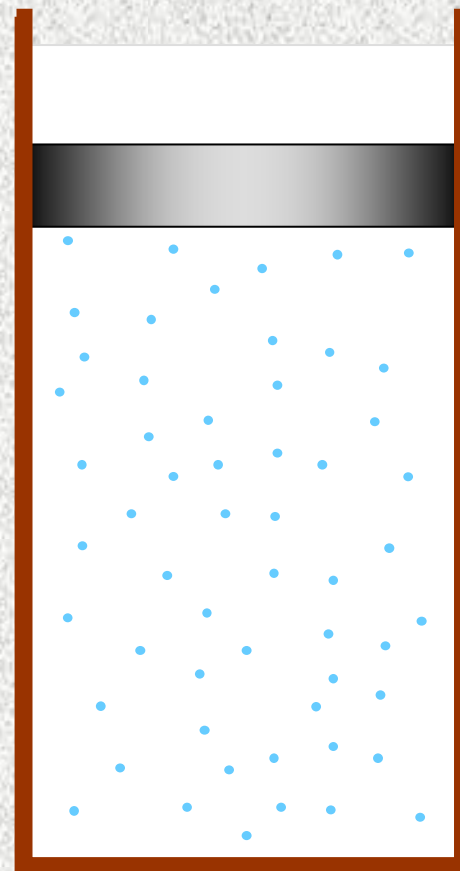
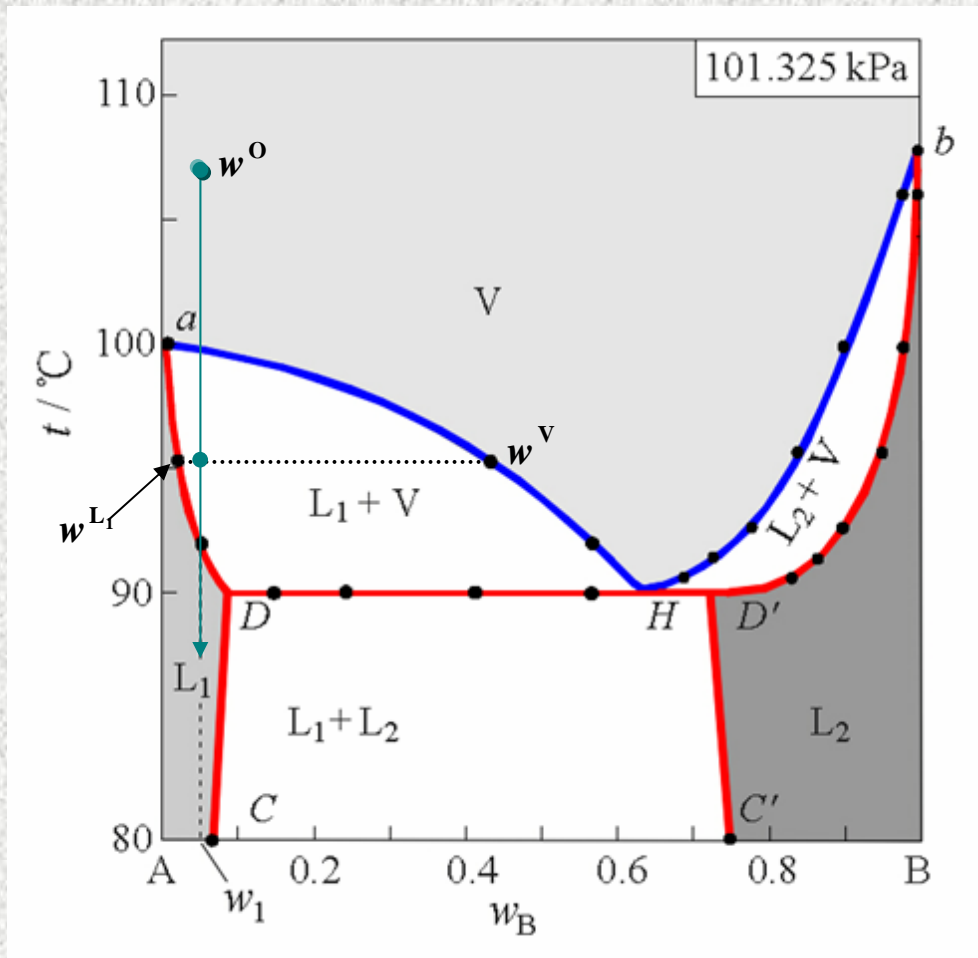


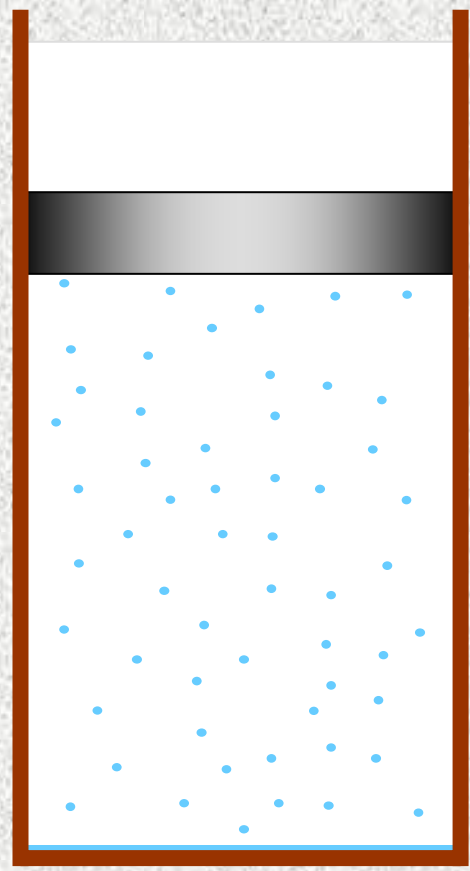
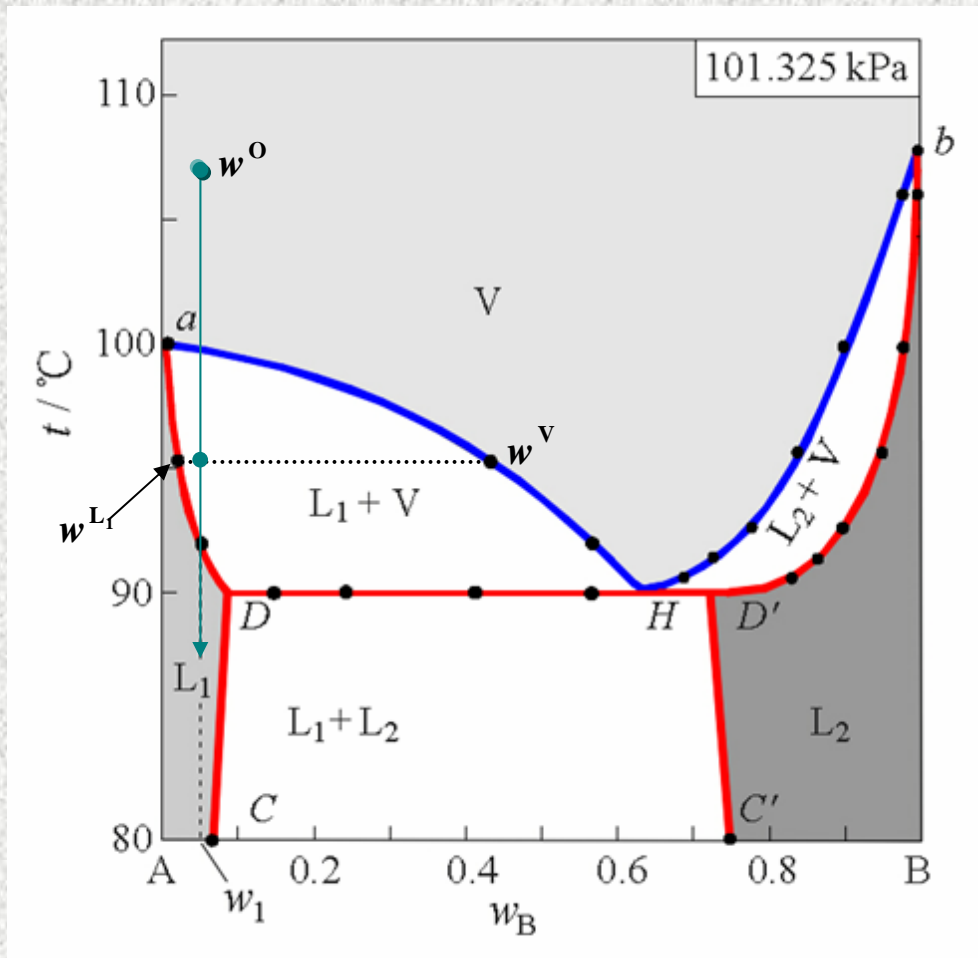
2. 气液液平衡

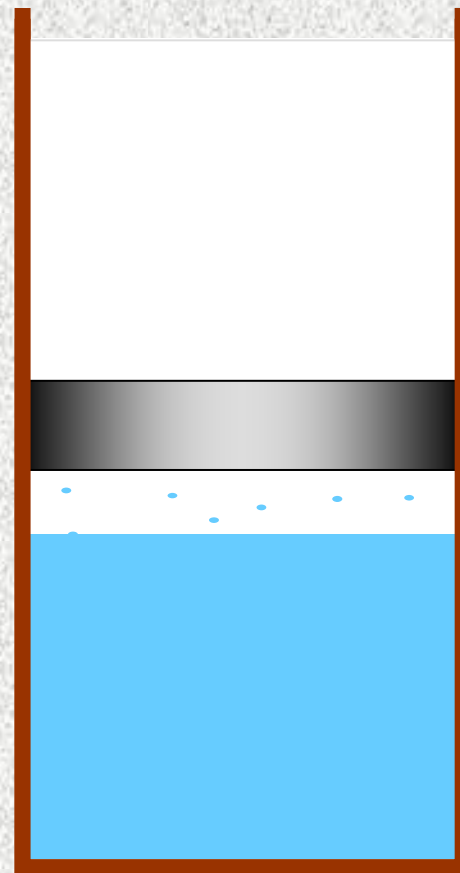
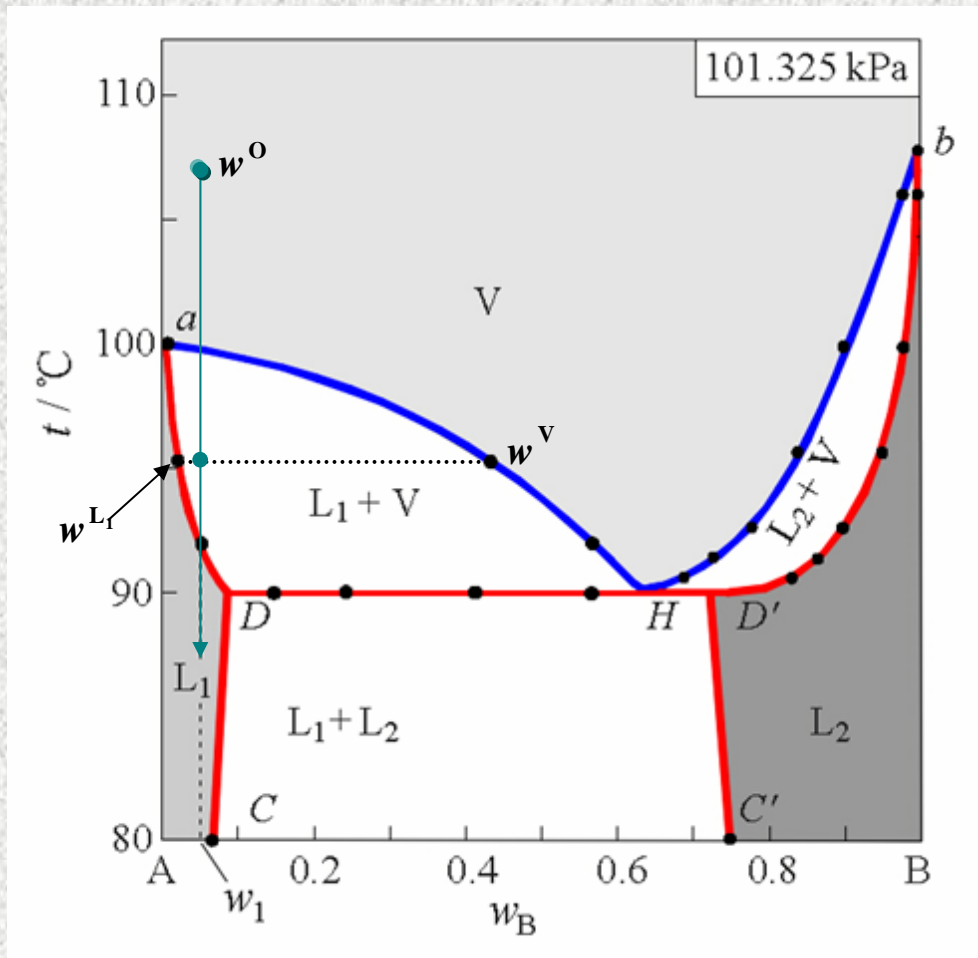




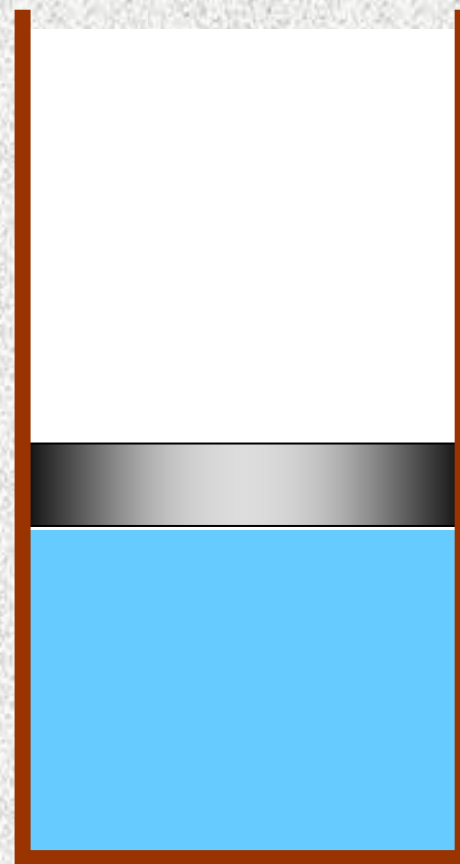
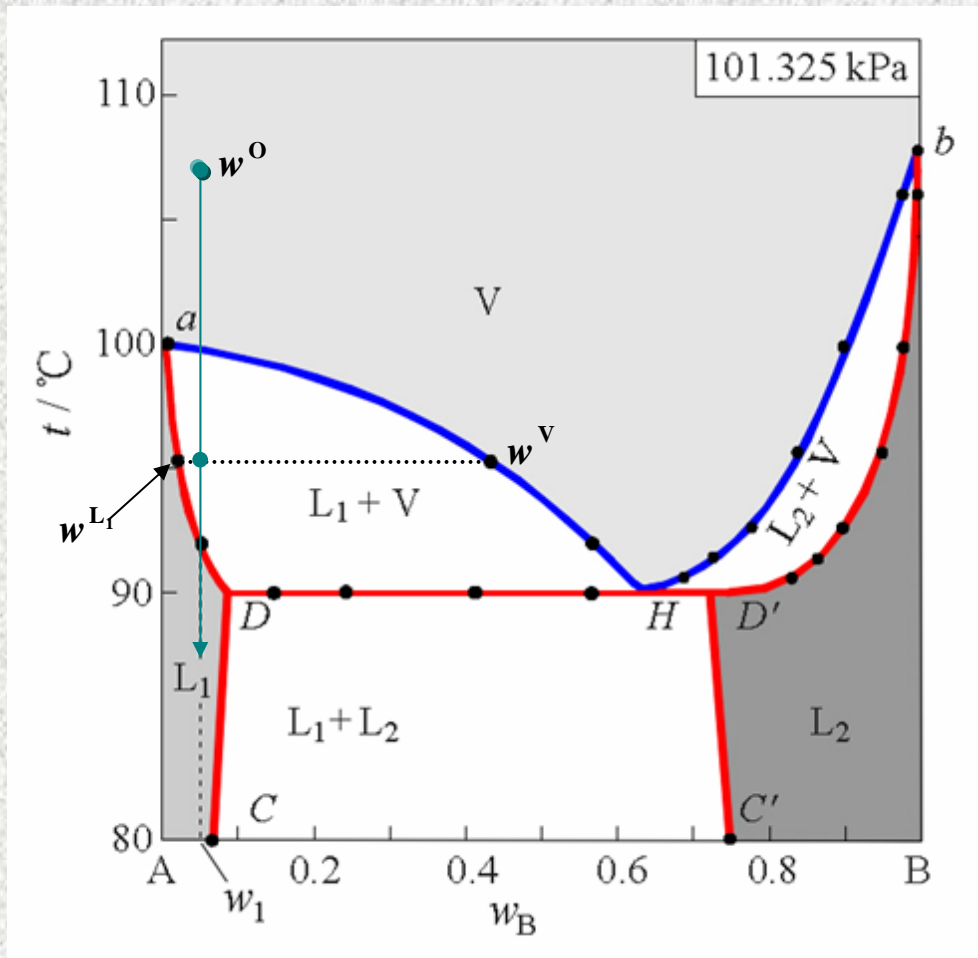
点、线、面

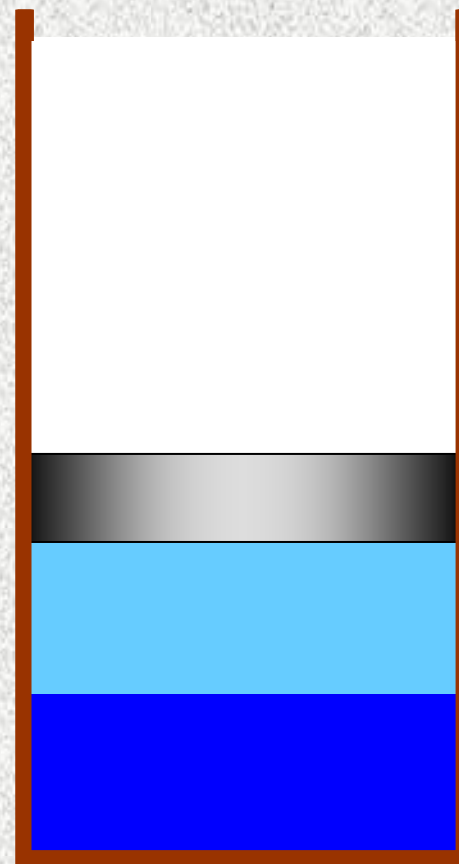
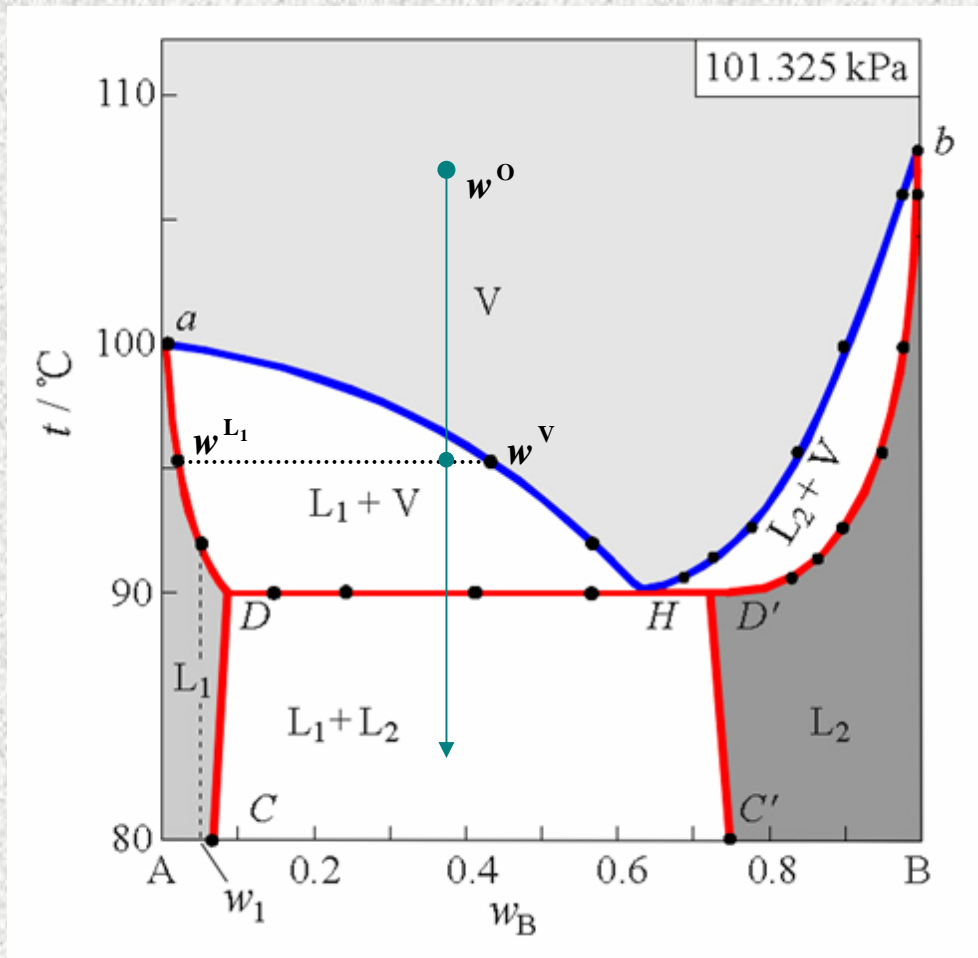




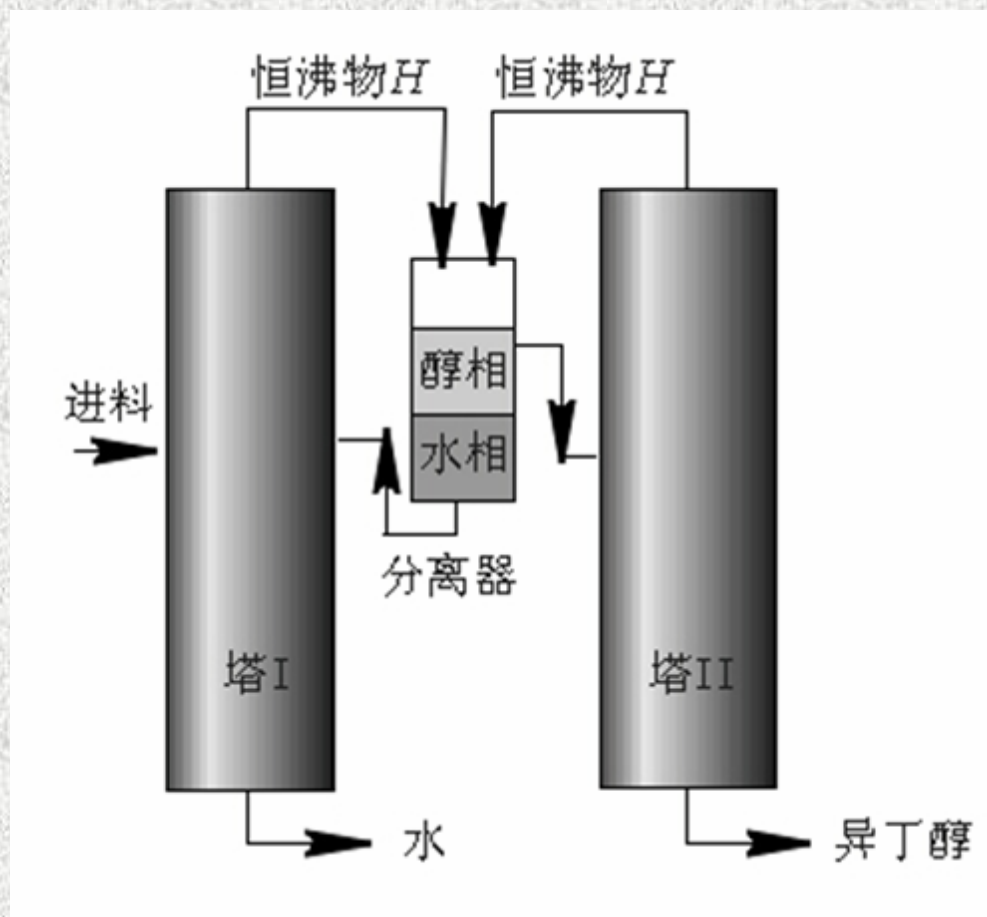


$$\frac{m^{L_1}}{m^V} = \frac{w^V - w^O}{w^O - w^{L_1}}$$

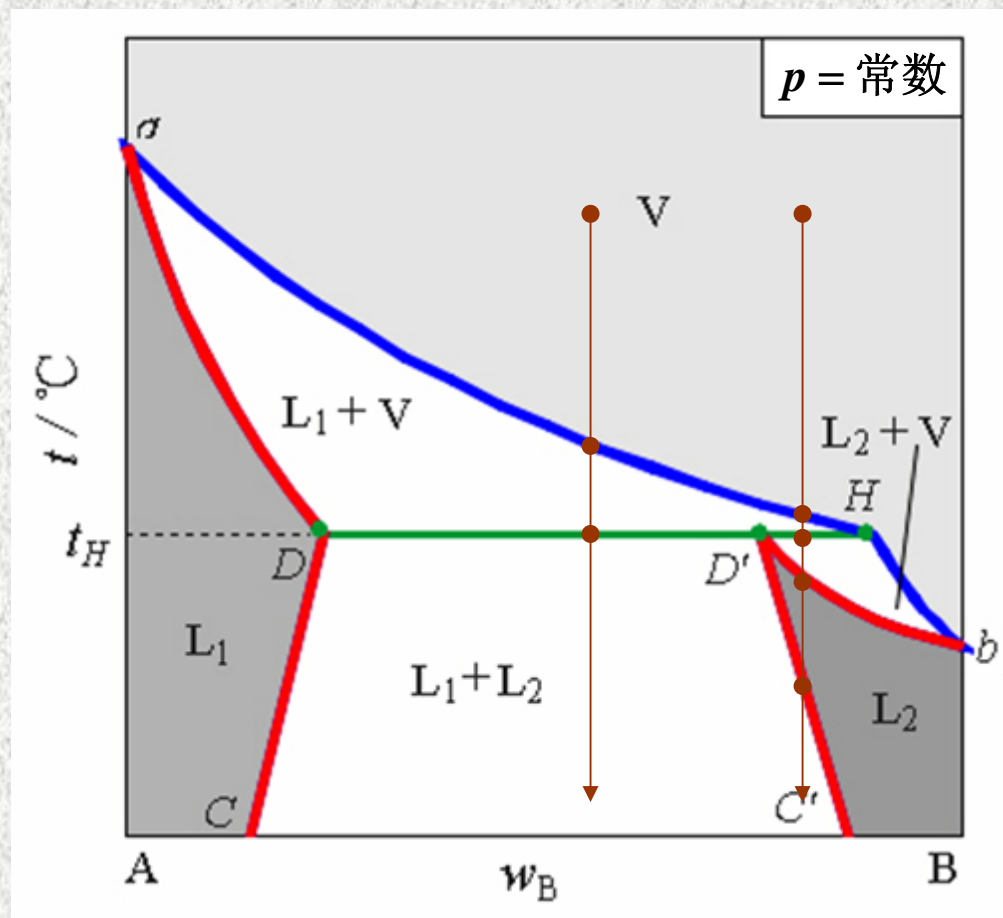


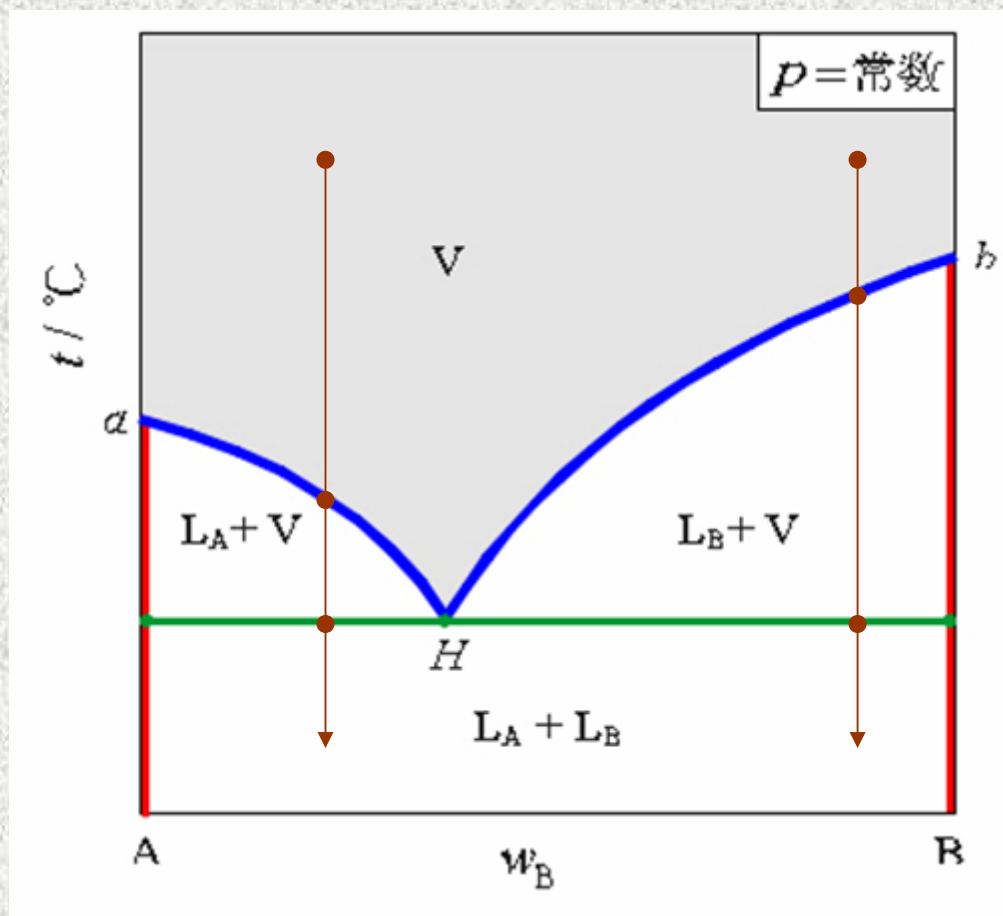


$$\frac{m^{D_1}}{m^{B_2}} = \frac{w^{B_2} - w^O}{w^O - w^{D_1}}$$



双塔精馏





练习：25℃时，苯(A)和正己烷(B)形成正偏差溶液。现将80.44g苯和241.36g正己烷在25℃下混合并达到气液平衡。测得平衡时气相总压为20.078 kPa，气相和液相组成分别为 $y_A=0.247$ 和 $x_A=0.290$ 。已知A和B的摩尔质量 $M_A = 78.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_B = 86.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，25℃时饱和蒸气压 $p_A^* = 12.693 \text{ kPa}$ $p_B^* = 20.371 \text{ kPa}$ 。设气体服从理想气体状态方程。

- (1) 示意画出该系统25℃时的恒温相图。
- (2) 求25℃下系统达平衡时各相物质的量。
- (3) 试按活度参考状态选取的惯例I，计算活度因

4-5 两组分系统的 液固平衡相图

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

4-5 两组分系统的 液固平衡相图

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

凝聚系统

$$f = K - \pi + 1 - R - R'$$

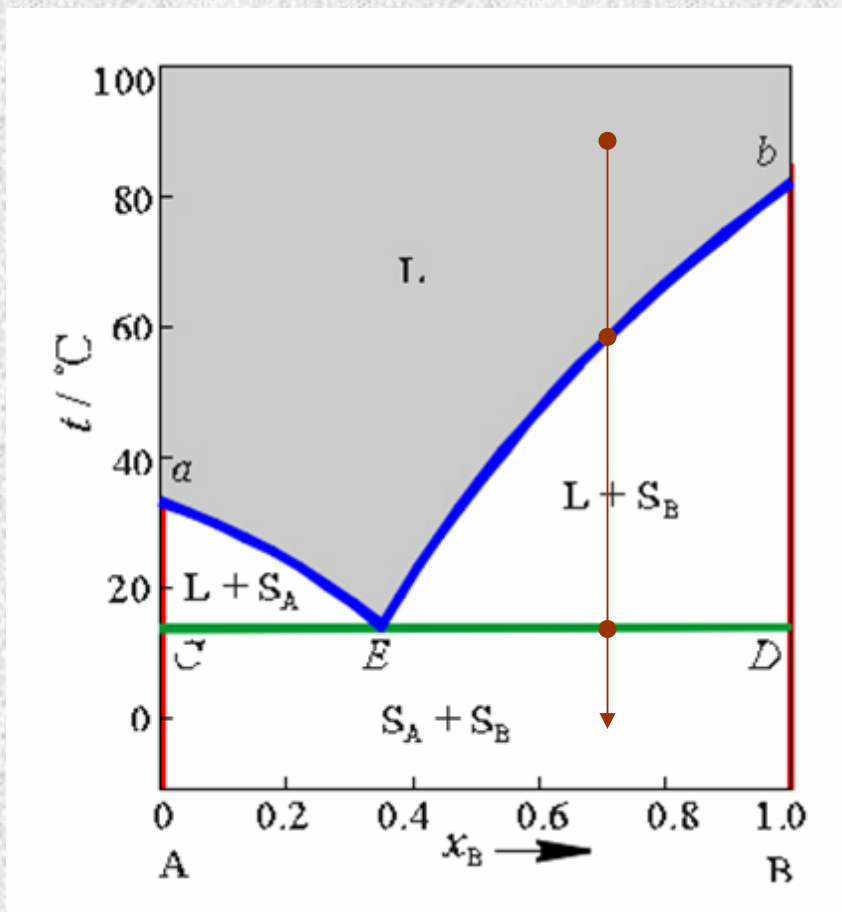
相图类型

- ◆ 液相完全互溶，固相完全互溶
- ◆ 液相完全互溶，固相部分互溶
- ◆ 液相完全互溶，固相完全不互溶
- ◆ 形成最低、最高恒熔点
- ◆ 形成稳定化合物
- ◆ 形成不稳定化合物

V → L

L → S

1. 固相完全不互溶的两组分系统



a 、 b —纯物质熔点

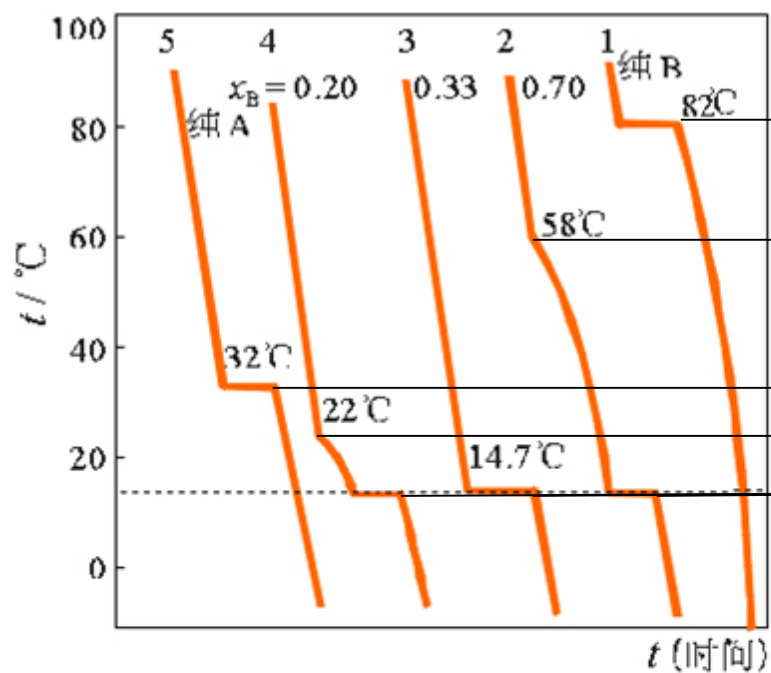
E —最低共熔点

aE 、 bE —溶液凝固点
随溶液组成变化关系；
固体A、B在溶液中的溶解度随温度的变化关系。

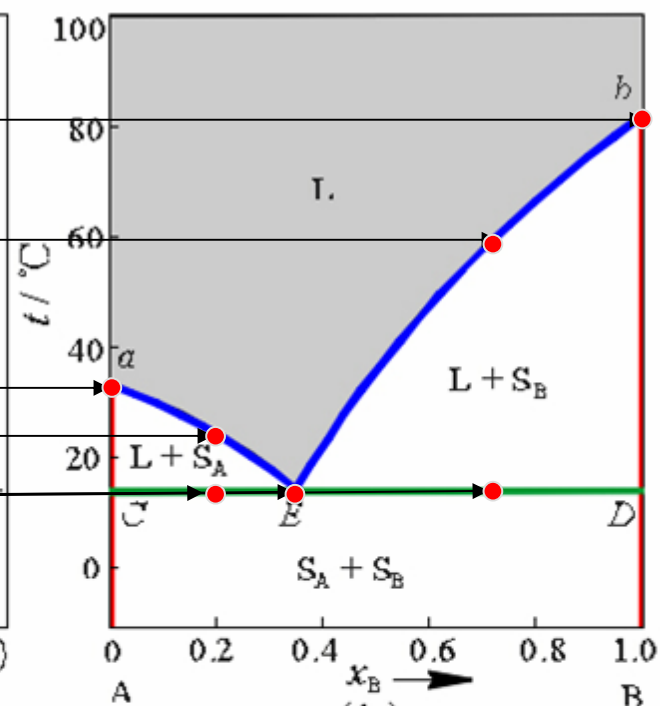
A: 邻硝基氯苯 B: 对硝基氯苯

2. 相图绘制——热分析法

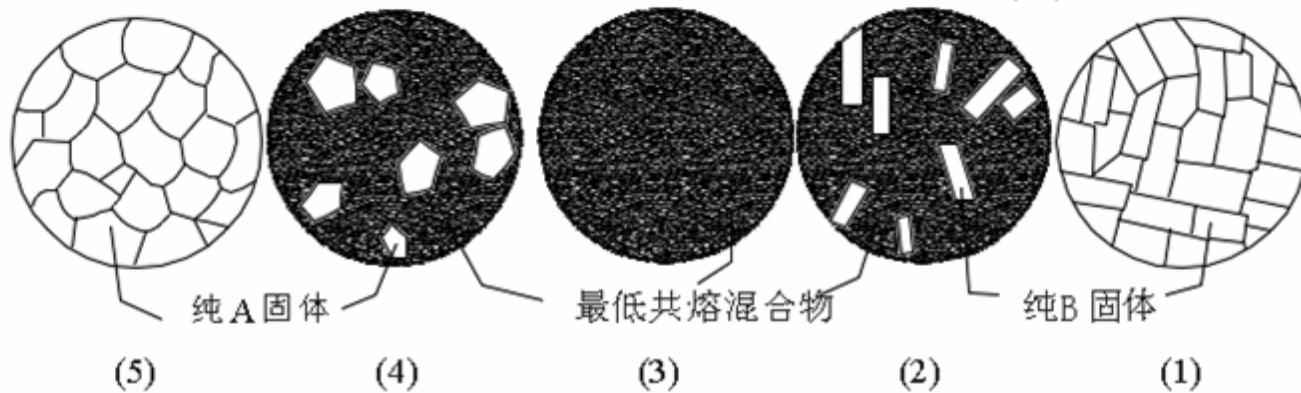
使一定组成的液态混合物慢慢冷却，记录其温度随时间的变化，以温度为纵坐标、时间为横坐标作图，即得**冷却曲线**。由此可判断在什么温度时有相变发生，进一步可绘制相图。



(a)



(b)



纯A固体

最低共熔混合物

纯B固体

(5)

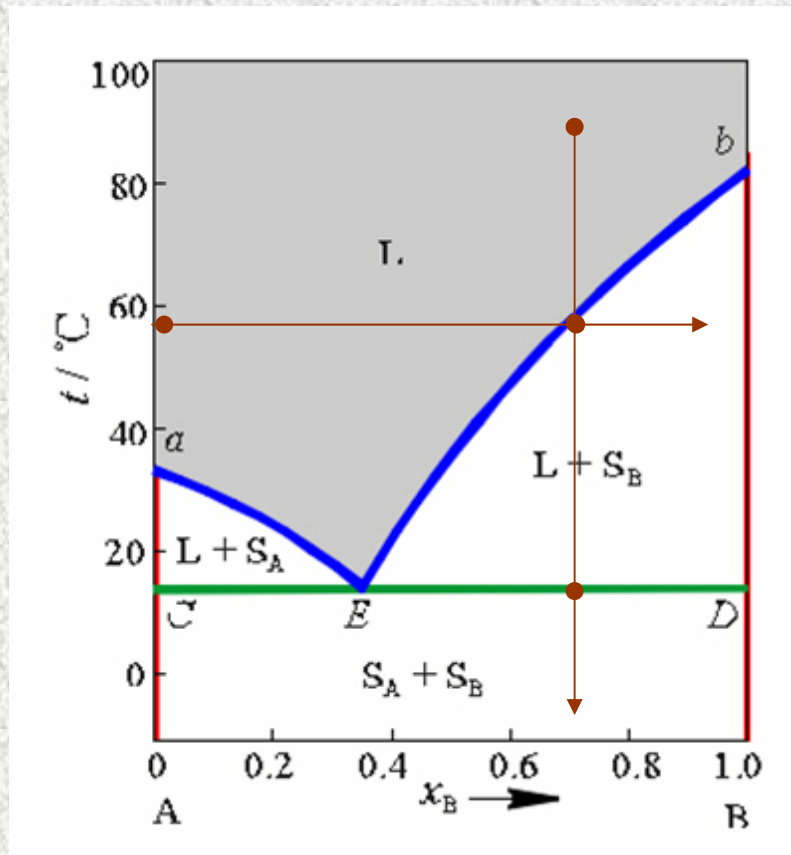
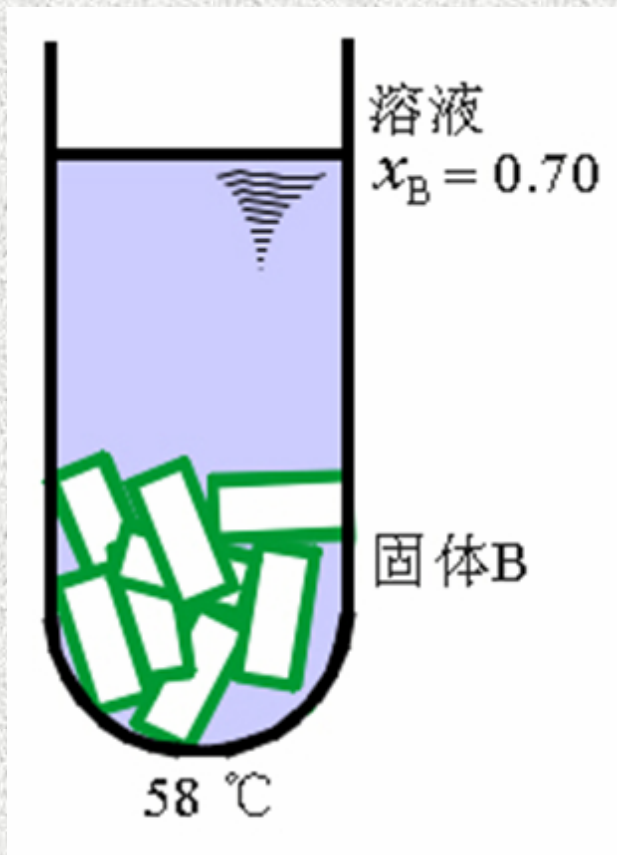
(4)

(3)

(2)

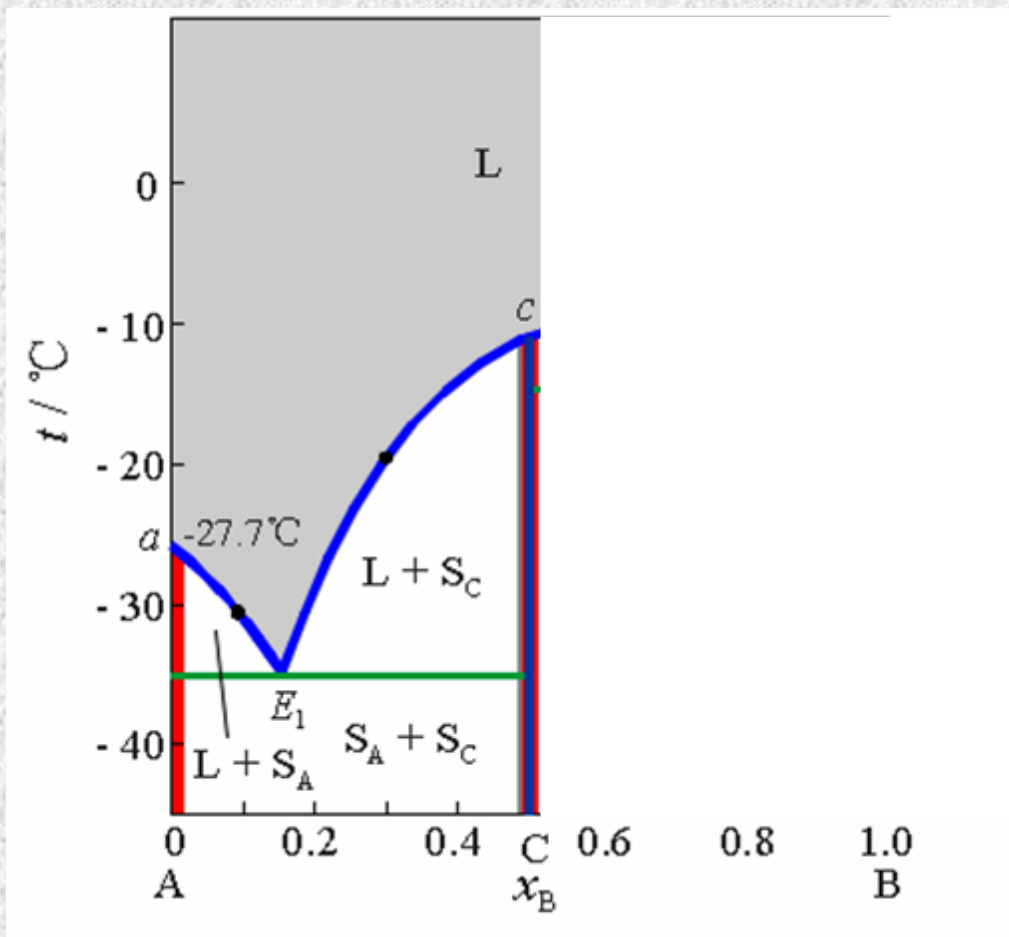
(1)

相图绘制——溶解度法



3. 固相完全不互溶且生成化合物的系统

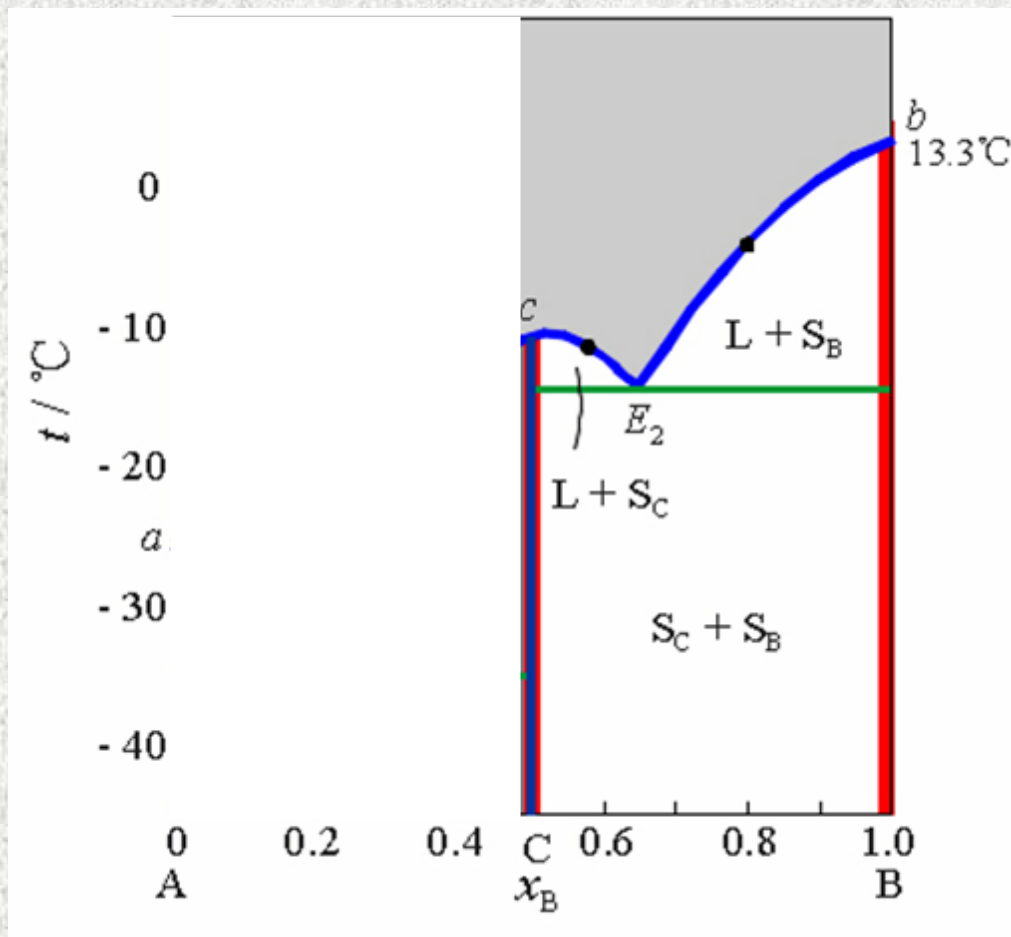
生成稳定化合物的系统



A: 四氯化碳 B: 对二甲苯

3. 固相完全不互溶且生成化合物的系统

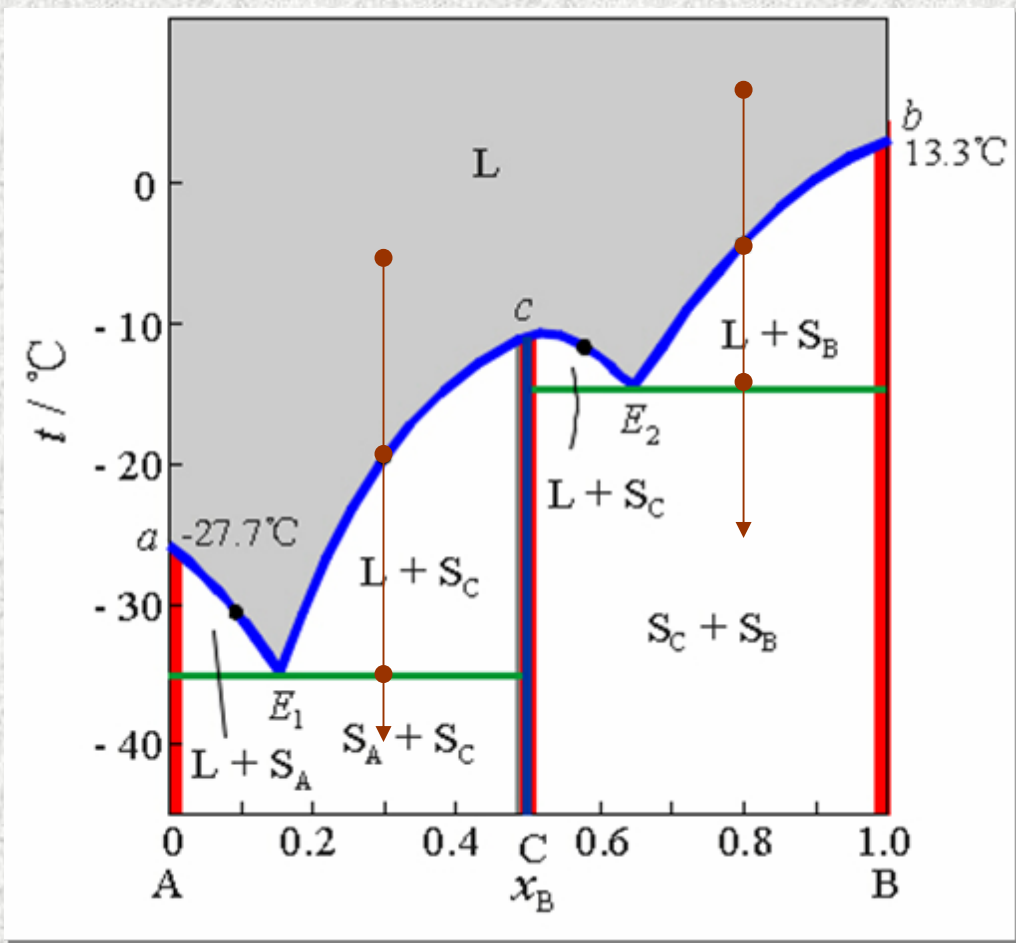
生成稳定化合物的系统



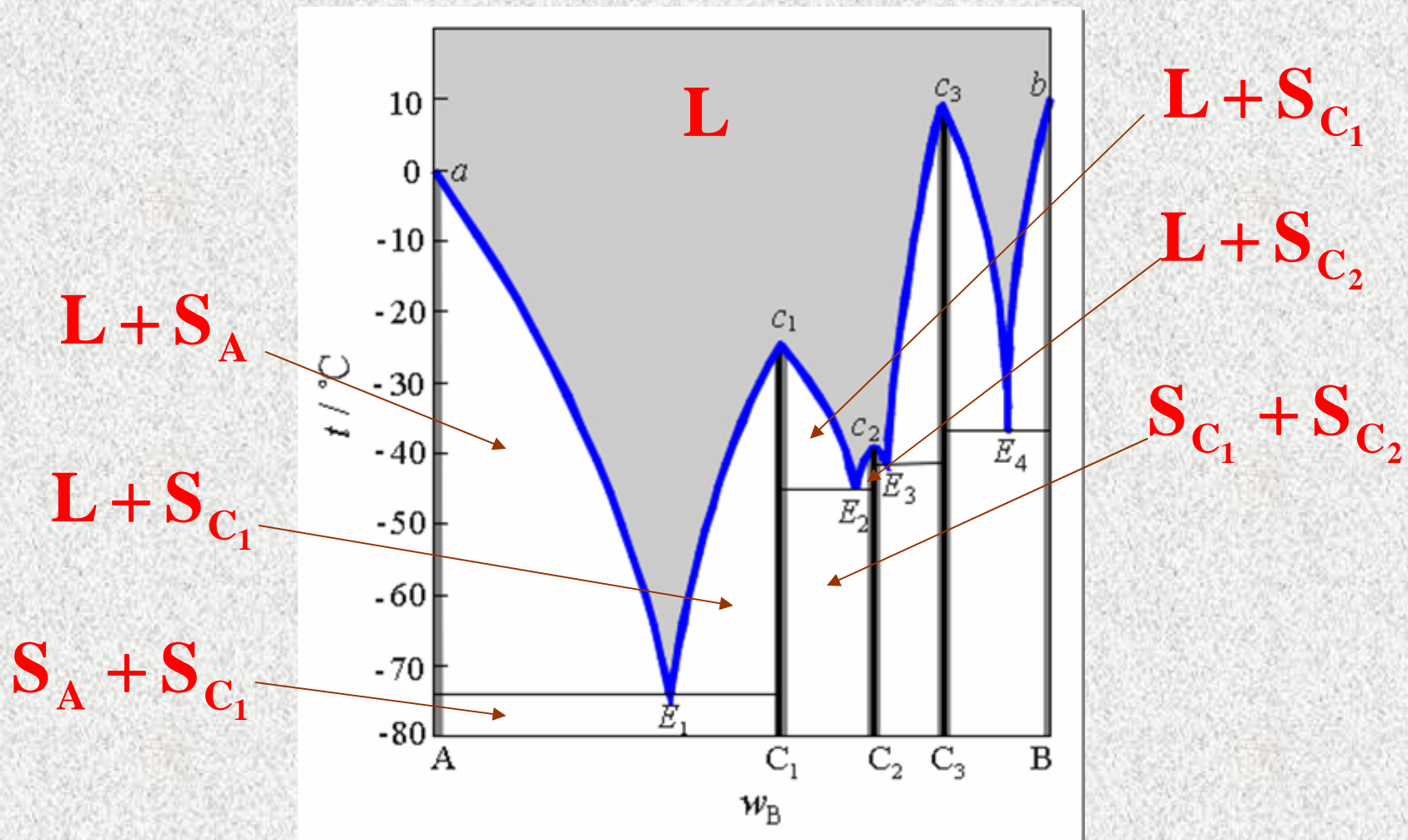
A: 四氯化碳 B: 对二甲苯

3. 固相完全不互溶且生成化合物的系统

生成稳定化合物的系统

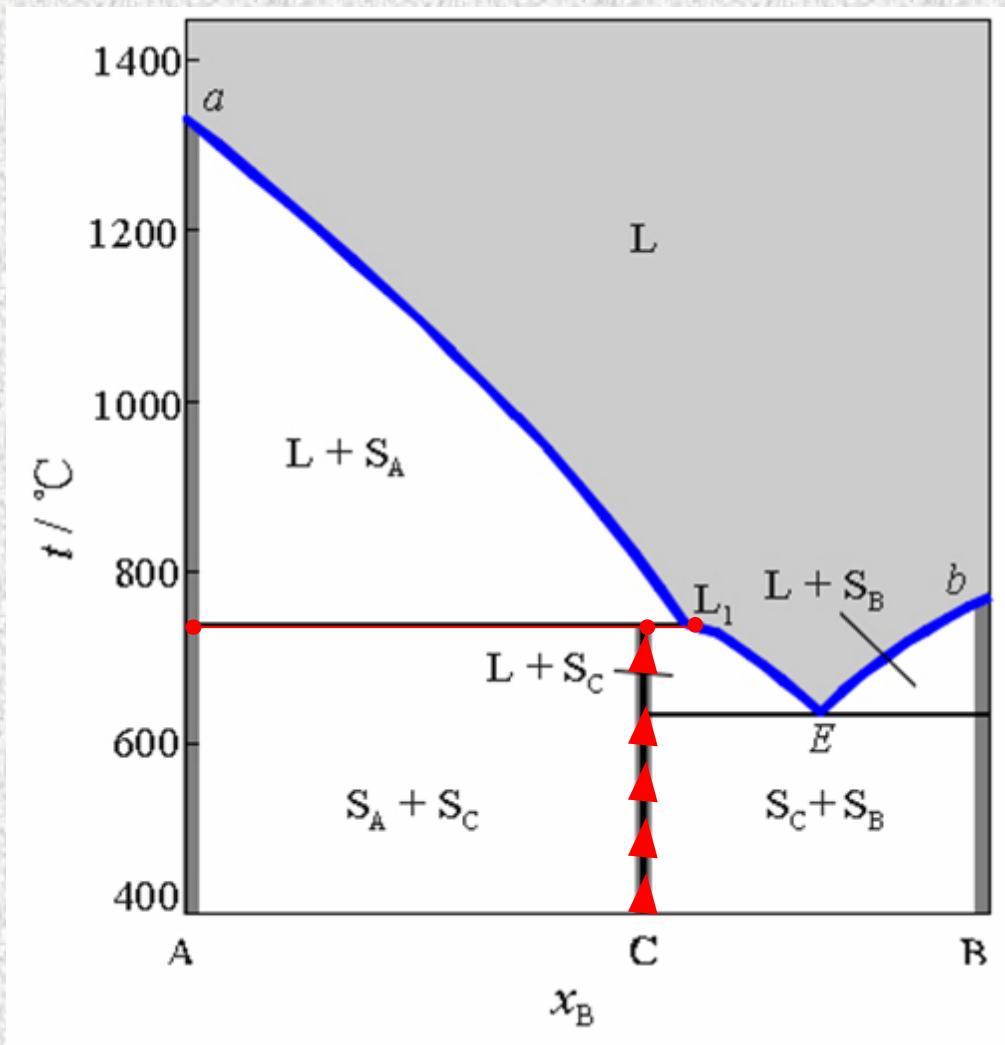


A: 四氯化碳 B: 对二甲苯



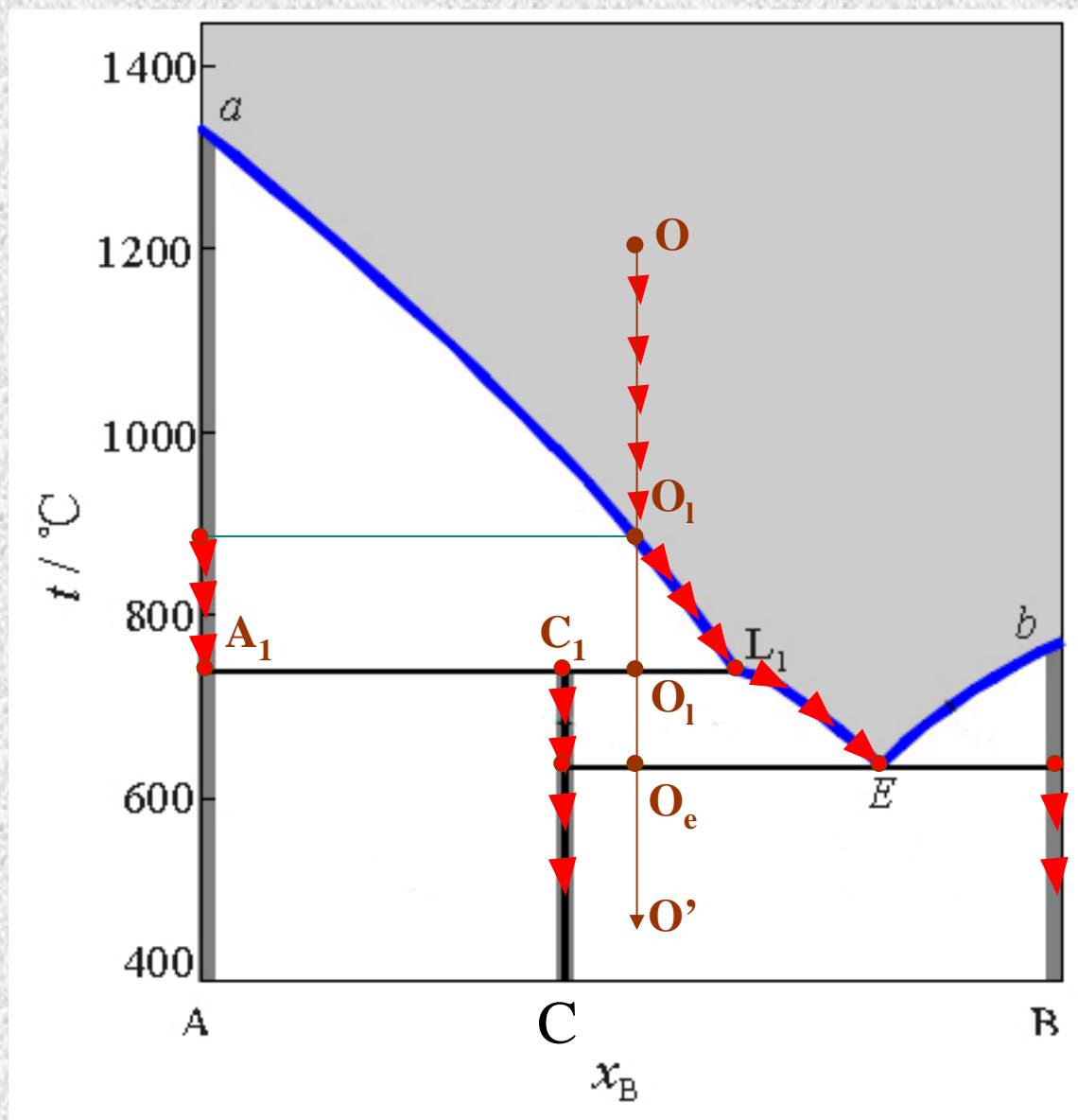
水-硫酸二元系相图

生成不稳定化合物的系统

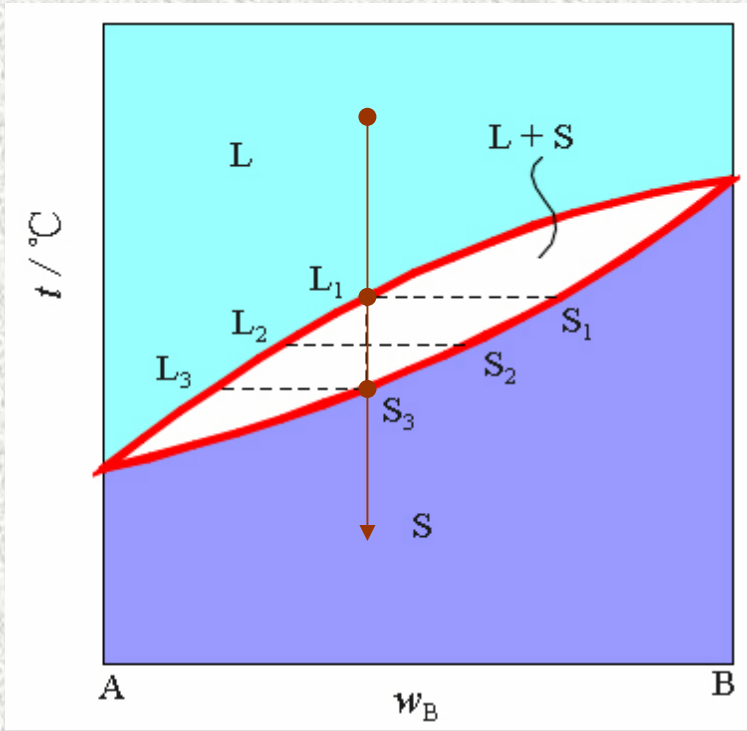


$\text{CaF}_2(\text{A}) - \text{CaCl}_2(\text{B})$ 相图

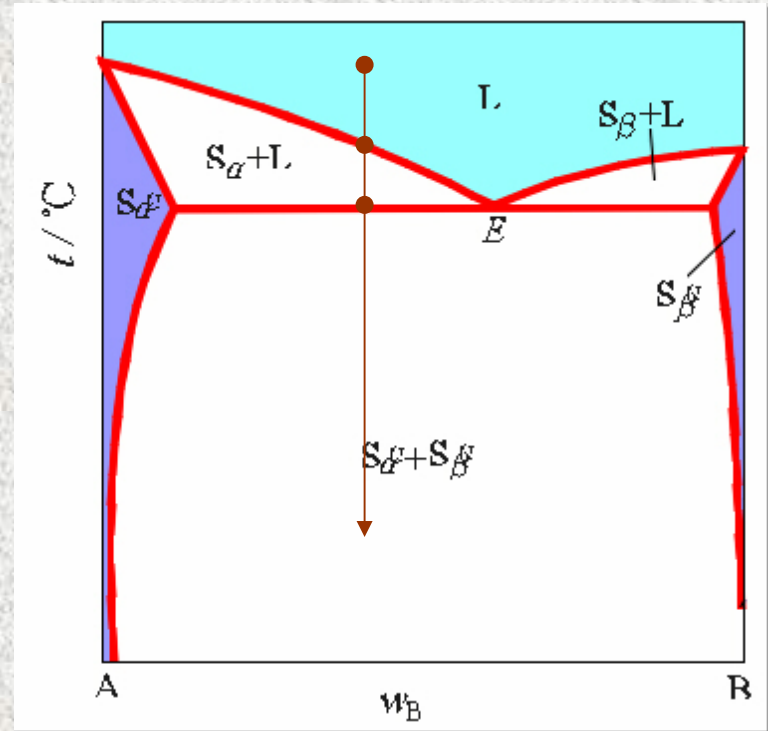
生成不稳定化合物的系统



4. 固相完全互溶或部分互溶的系统

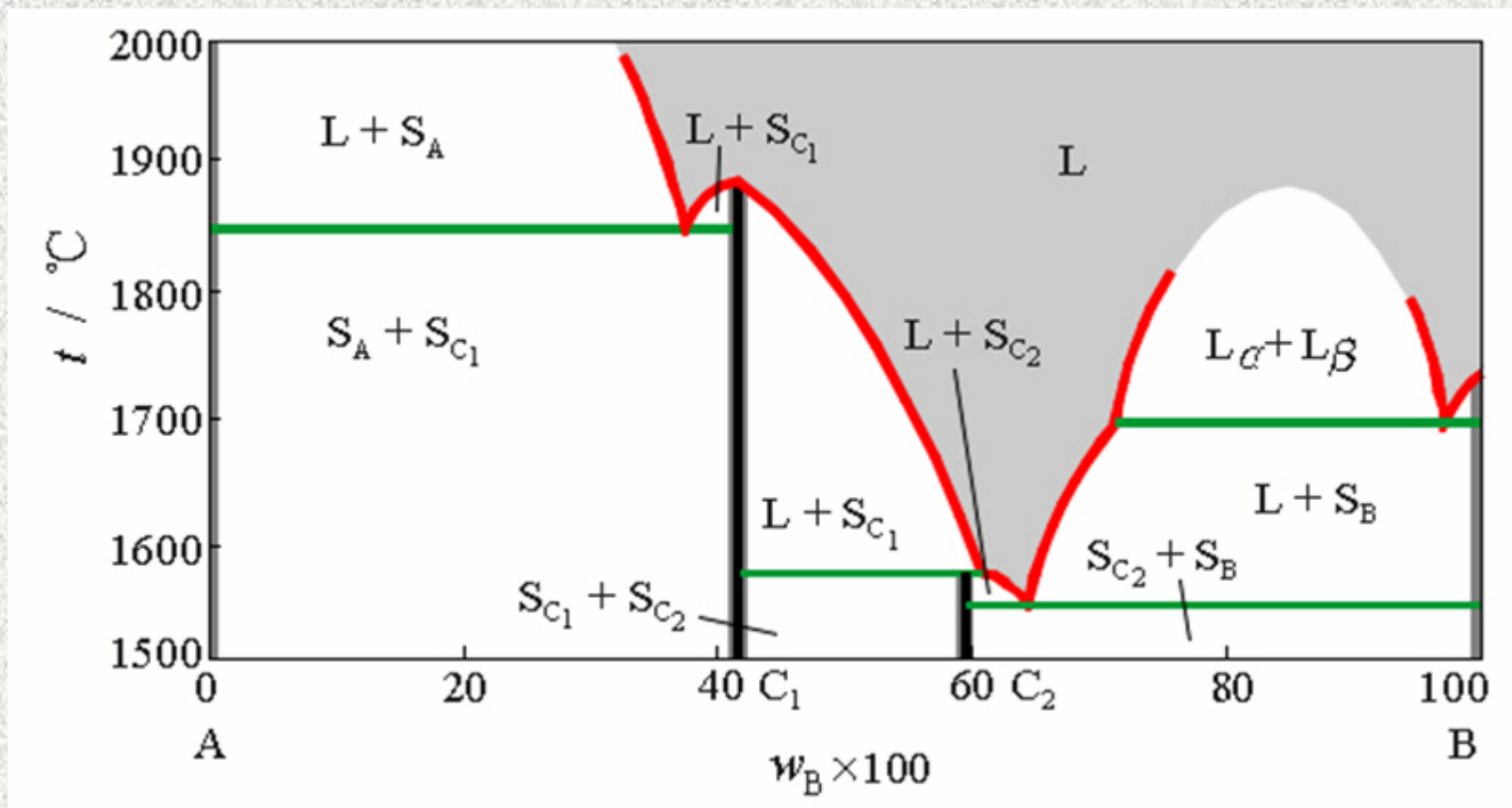


Cu(A) - Ni(B)



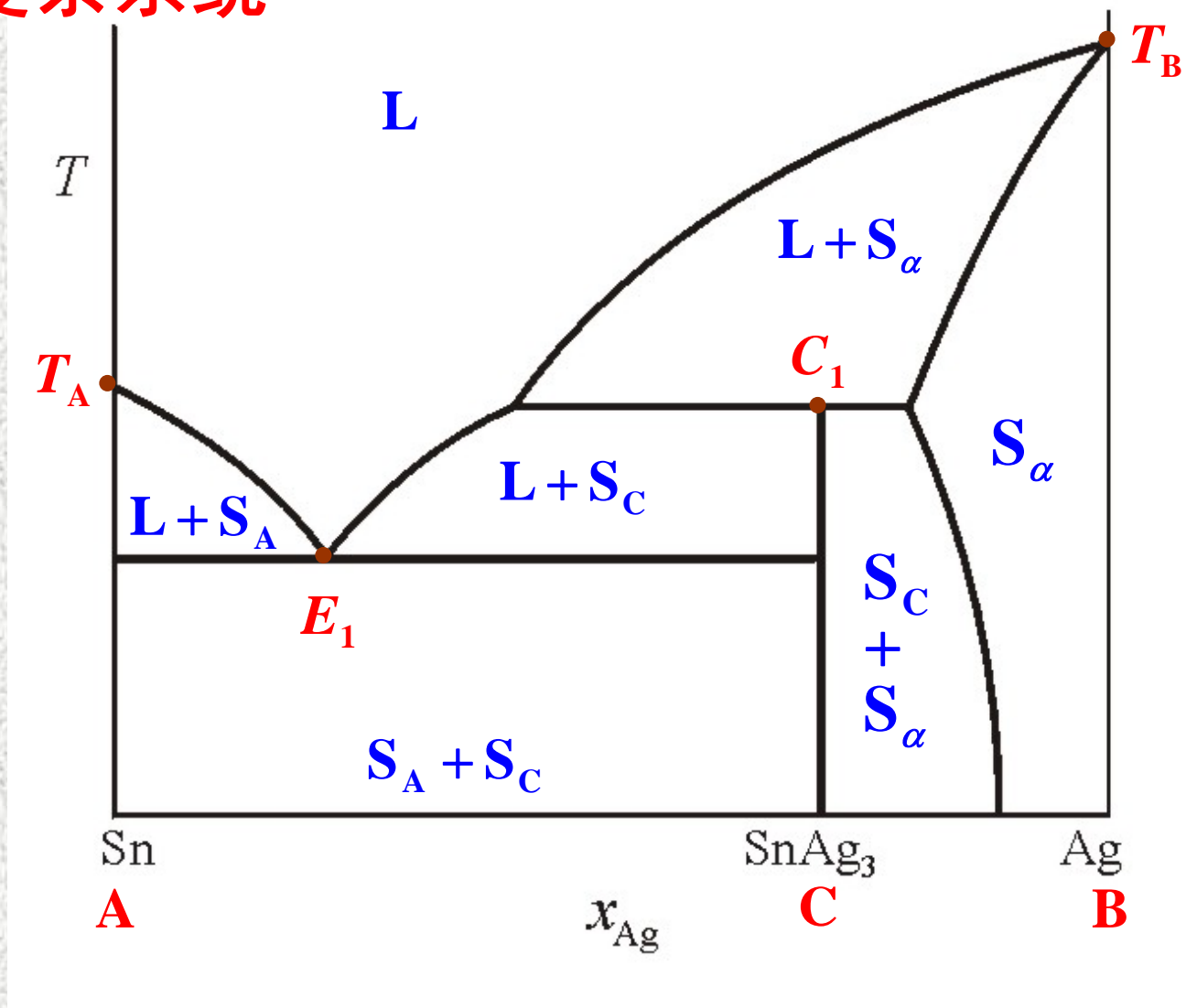
Al(A) - CuAl₂(B)

5. 复杂系统

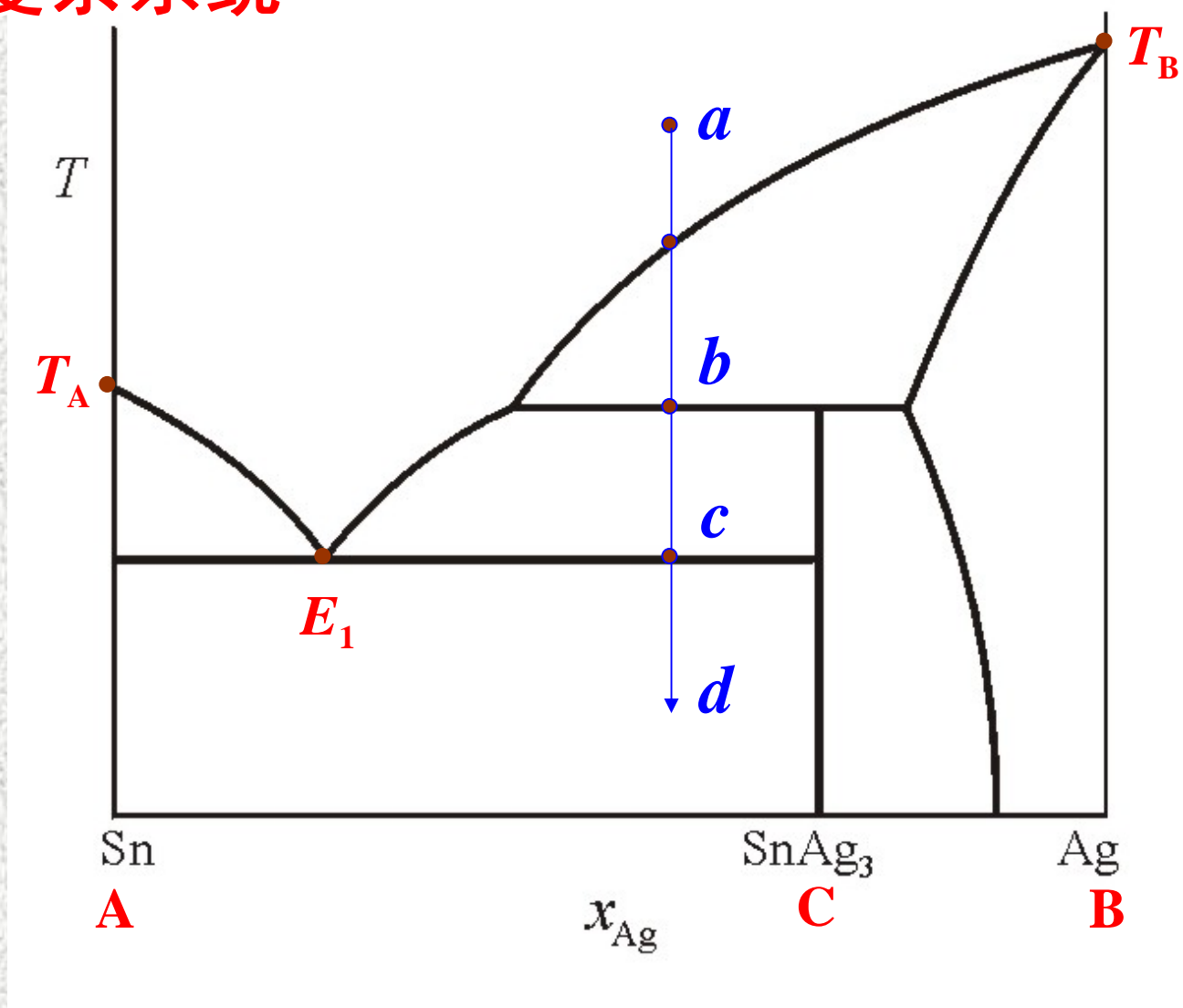


MgO - SiO₂ 的二元液固平衡相图

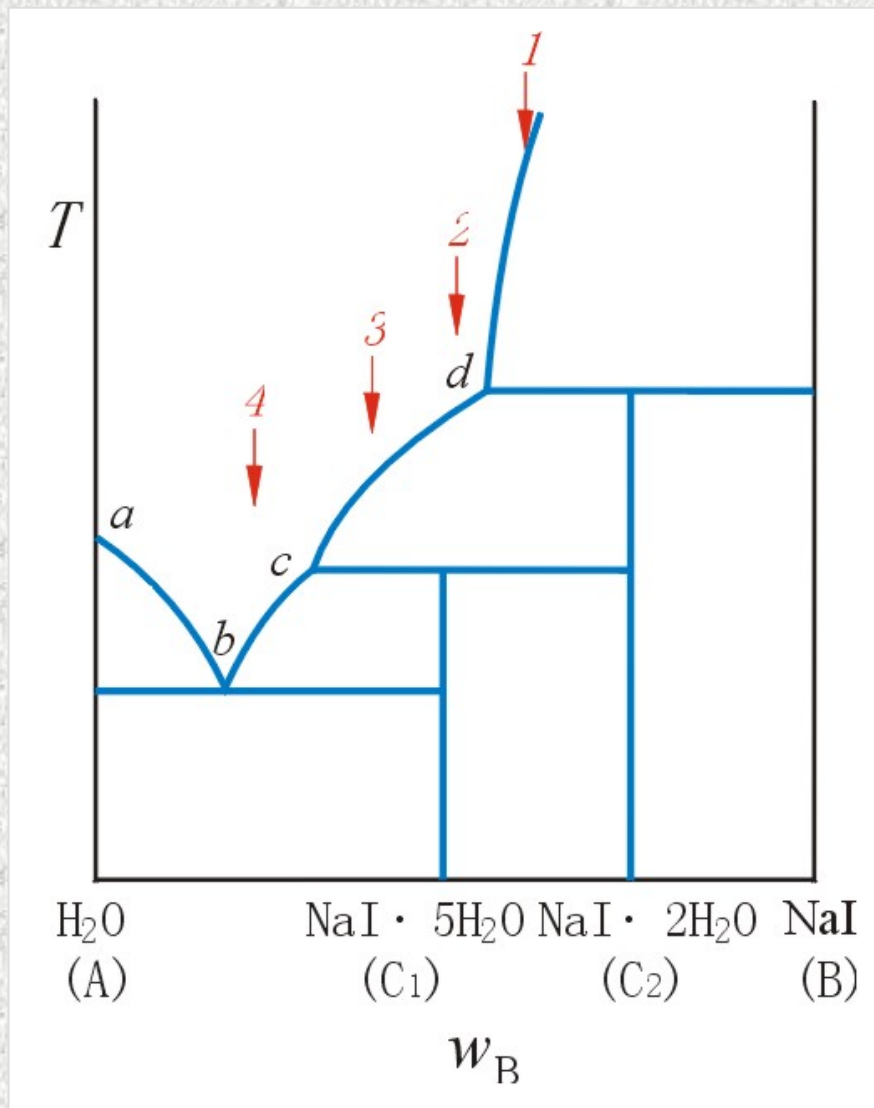
5. 复杂系统



5. 复杂系统

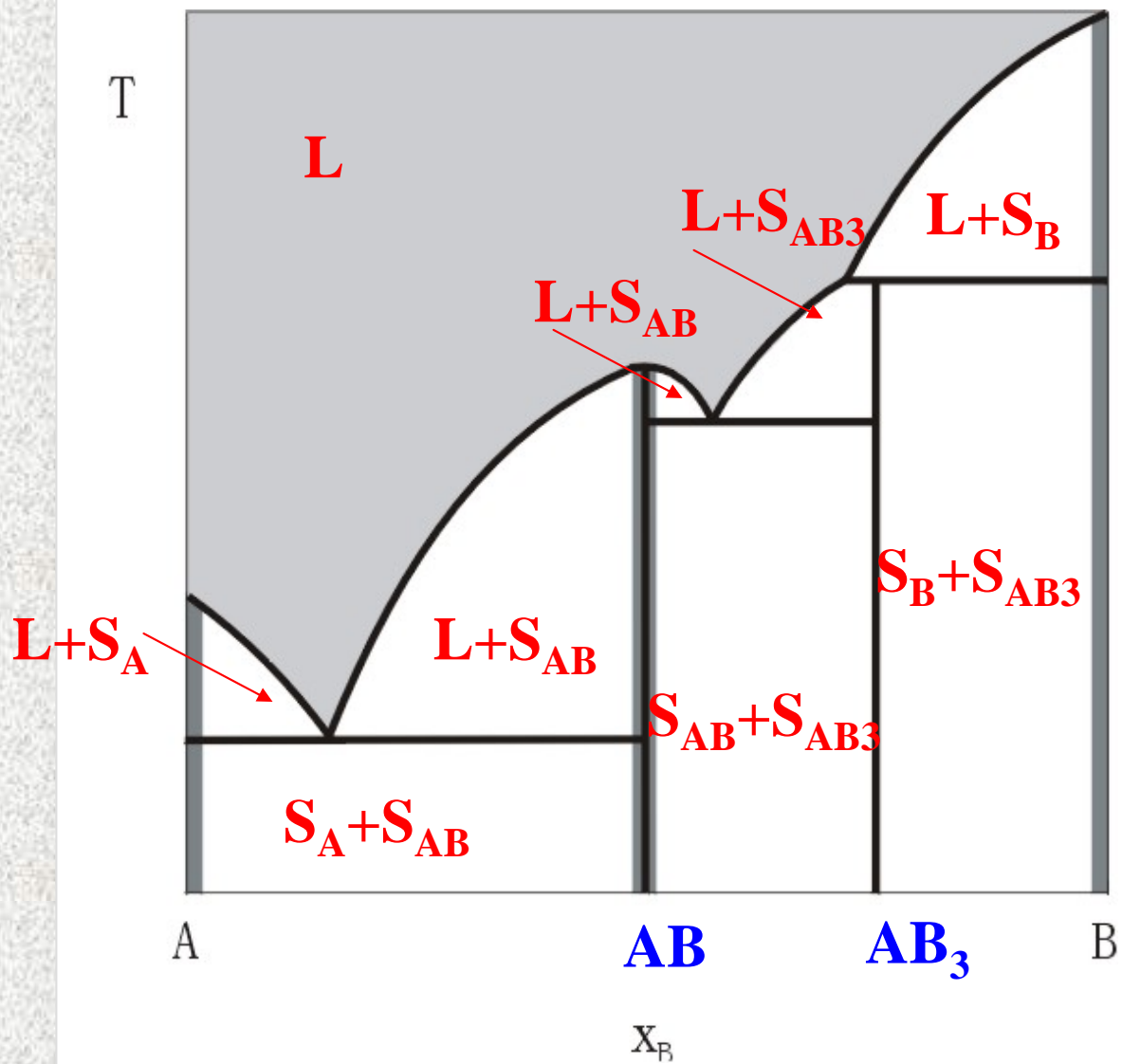


练习：右面为系统在101.325kPa下的相图，试指出各相区内存在的相(标明物质与相态)，指出曲线 ab 、 cd 的含义。并请描述图中1、2、3、4点的液态混合物在冷却过程中的相态变化，画出相应的冷却曲线。



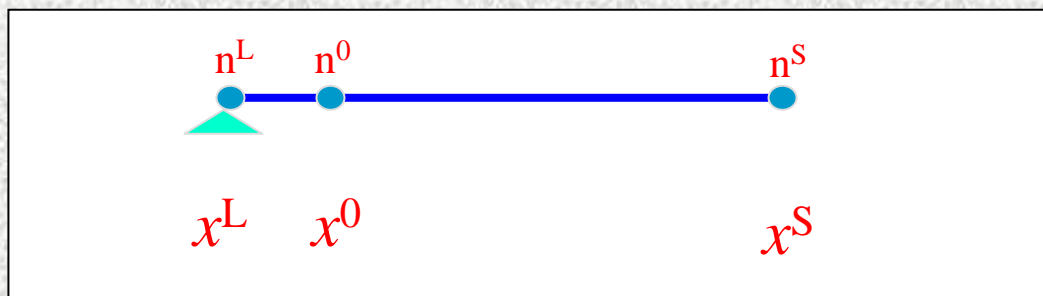
练习：有两种物质A、B，其熔点分别为 80°C 、 150°C ，能形成稳定化合物AB（熔点为 100°C ）及不稳定化合物 AB_3 ， AB_3 于 110°C 时分解，得到固体B及含B为0.68（摩尔分数，下同）的液态混合物。已知该系统有两个最低共熔点（0.18， 70°C ），（0.54， 96°C ）。(1) 试画出该系统相图的大致形状；(2) 有1 mol含B 0.80的混合物冷却，问首先析出的物质是什么？最多可得到多少该物质？

1.



练习：有两种物质A、B，其熔点分别为 80°C 、 150°C ，能形成稳定化合物AB（熔点为 100°C ）及不稳定化合物 AB_3 ， AB_3 于 110°C 时分解，得到固体B及含B为0.68（摩尔分数，下同）的液态混合物。已知该系统有两个最低共熔点（0.18， 70°C ），（0.54， 96°C ）。(1) 试画出该系统相图的大致形状；(2) 有1 mol含B 0.80的混合物冷却，问首先析出的物质是什么？最多可得到多少该物质？

2.



$$\frac{n^S}{n^0} = \frac{x^0 - x^L}{x^S - x^L} \quad n^0 = 1\text{mol}$$

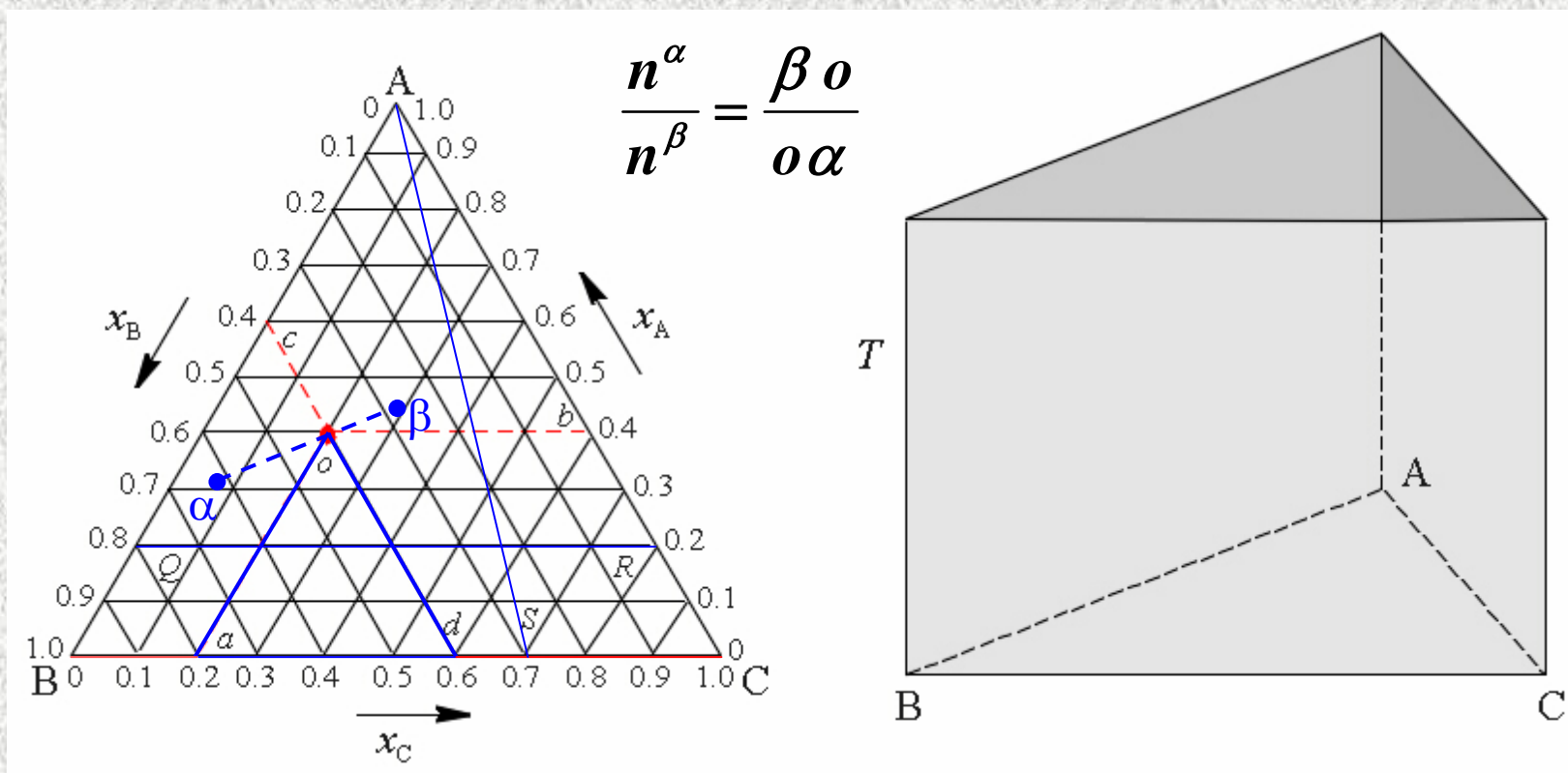
$$n^S = 1 \times \frac{0.8 - 0.68}{1 - 0.68} = 0.375\text{mol}$$

4-6 三组分系统的 液液平衡相图

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

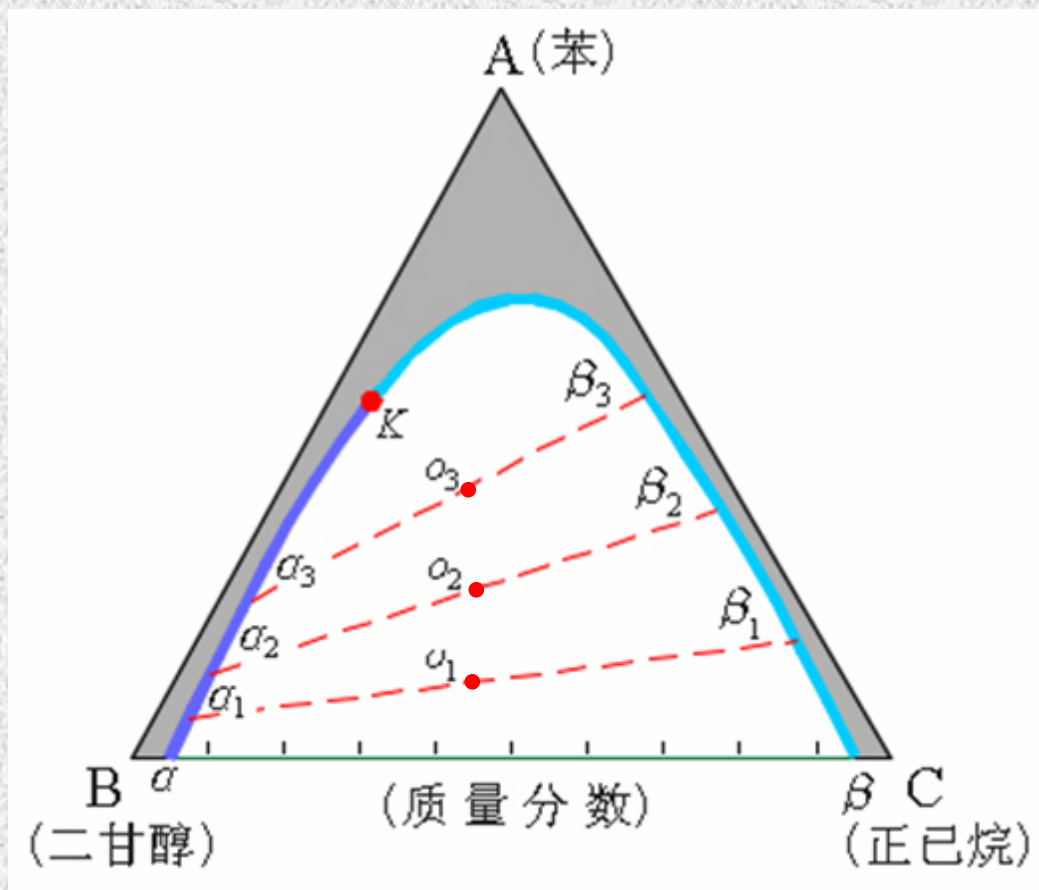
1. 三组分系统相图的坐标

$$f = K - \pi + 2 - R - R' = 5 - \pi$$

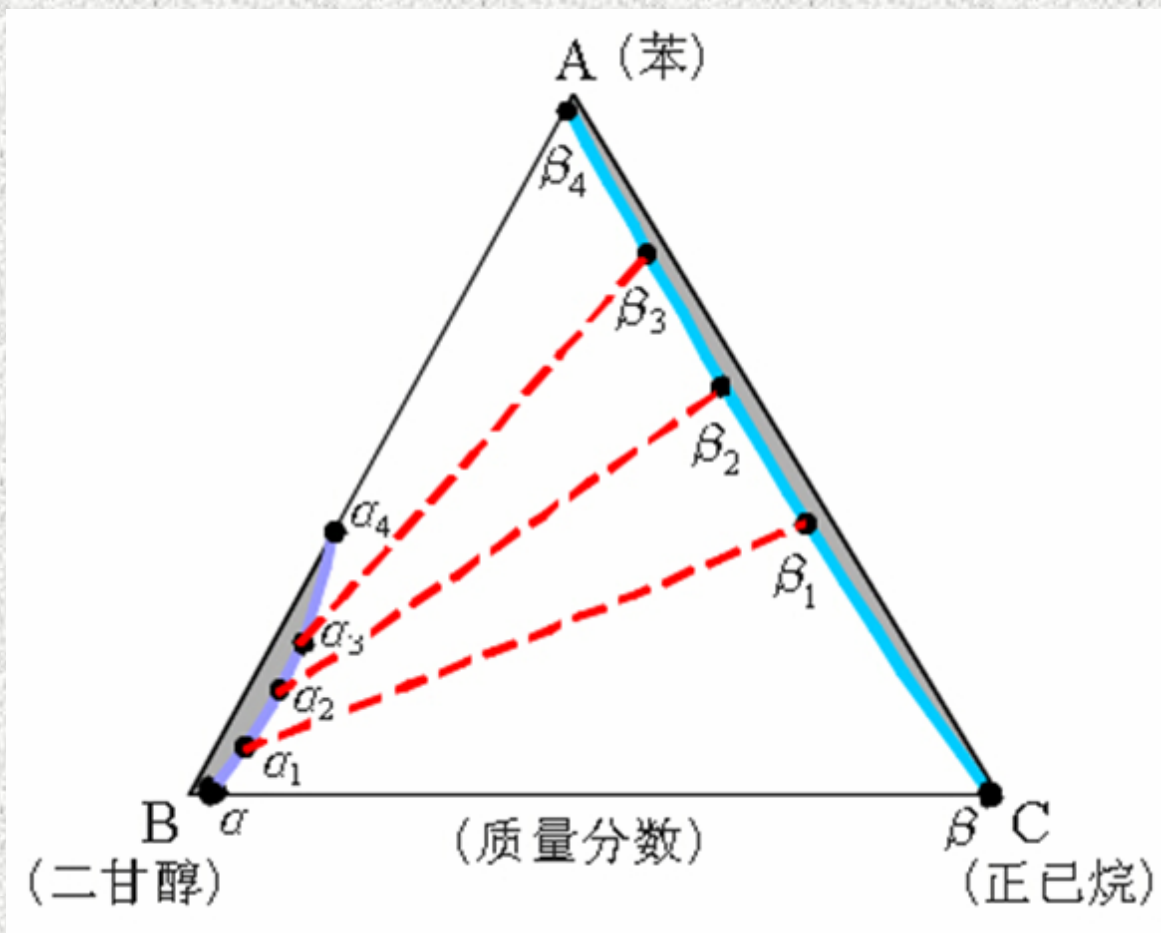


$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{\beta o}{o \alpha}$$

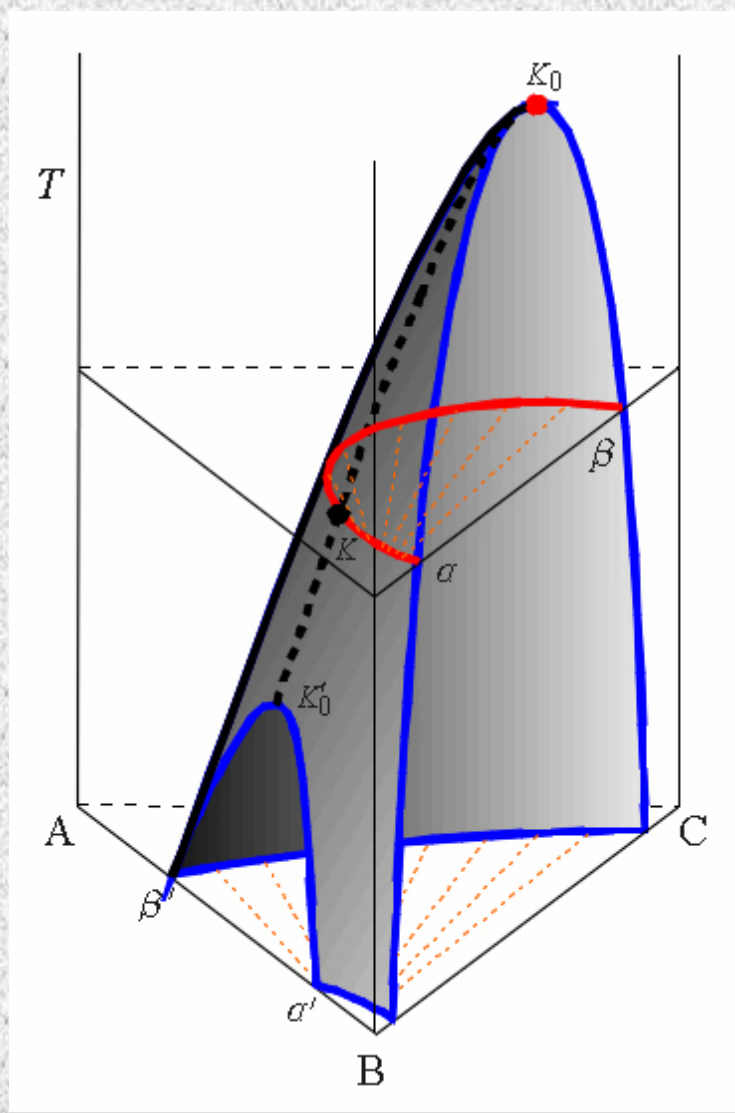
2. 三组分系统液液平衡相图

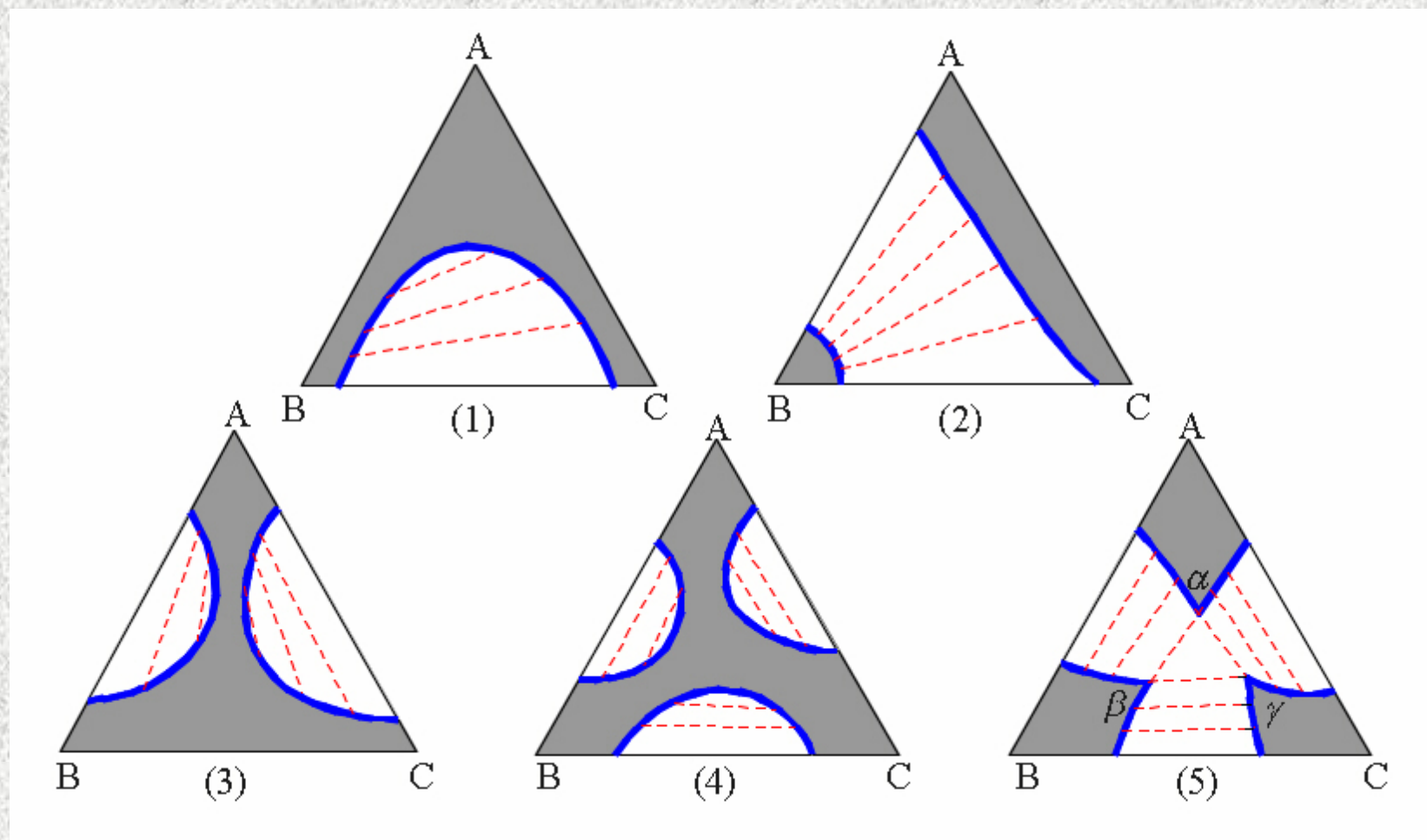


苯(A)-二甘醇(B)-正己烷(C) 125°C

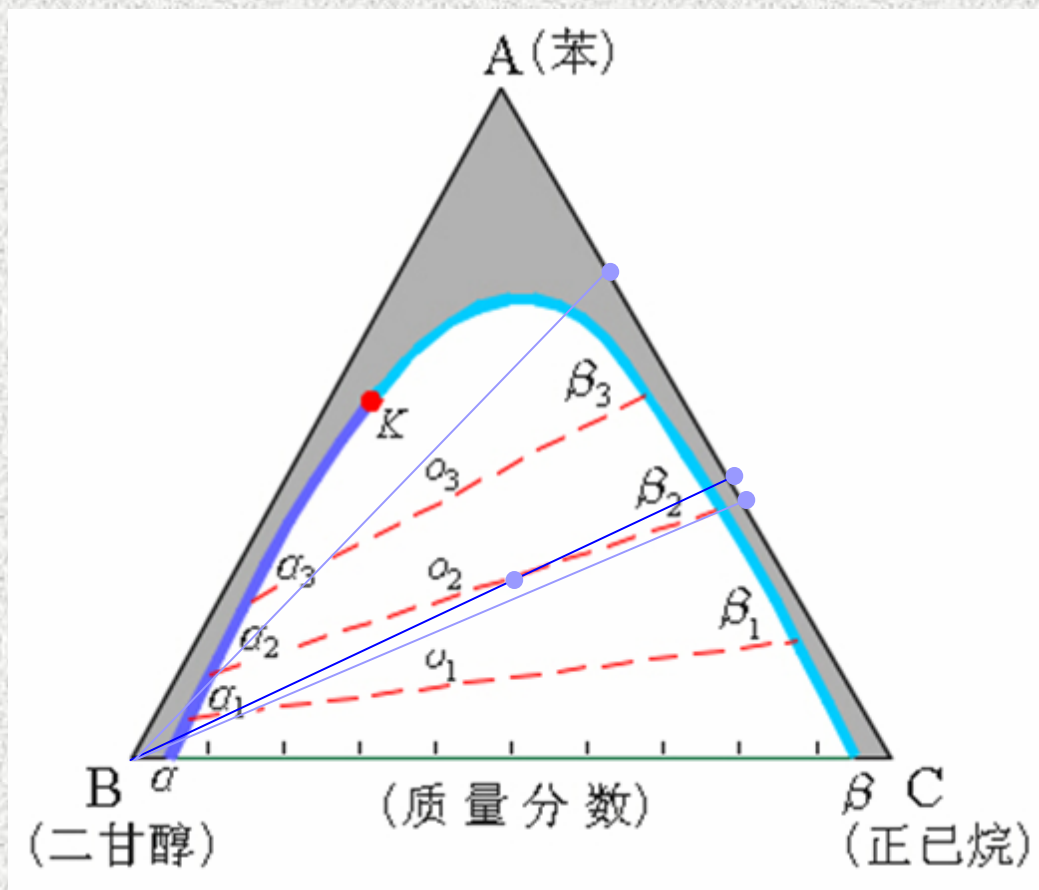


苯(A)-二甘醇(B)-正己烷(C) 25°C





3. 萃取

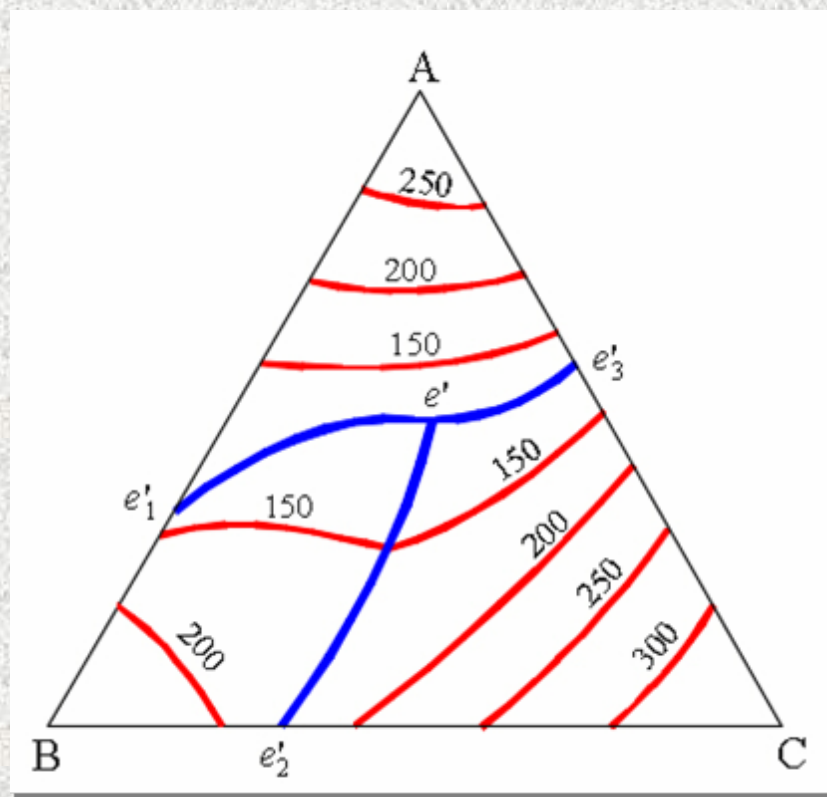
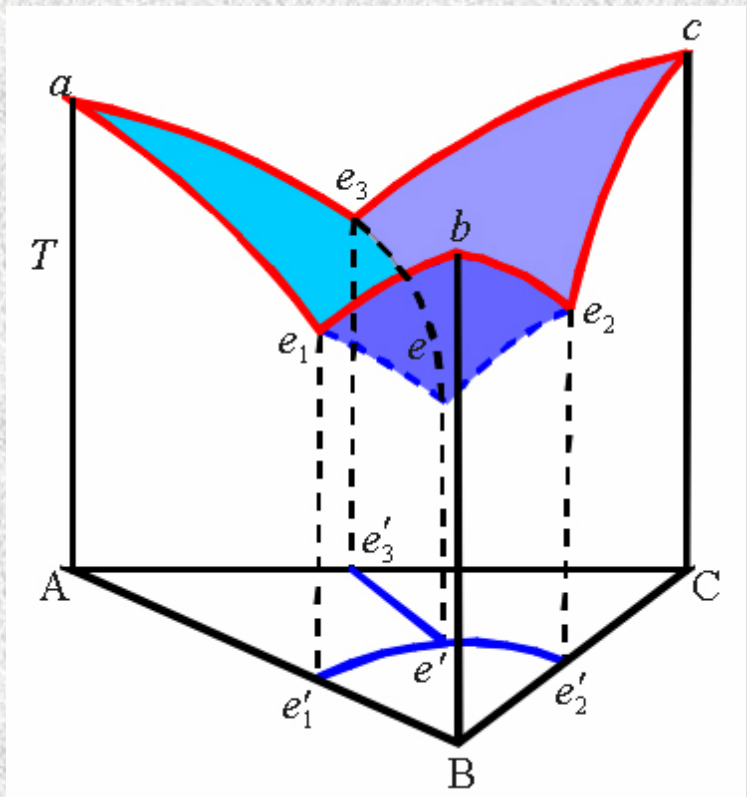


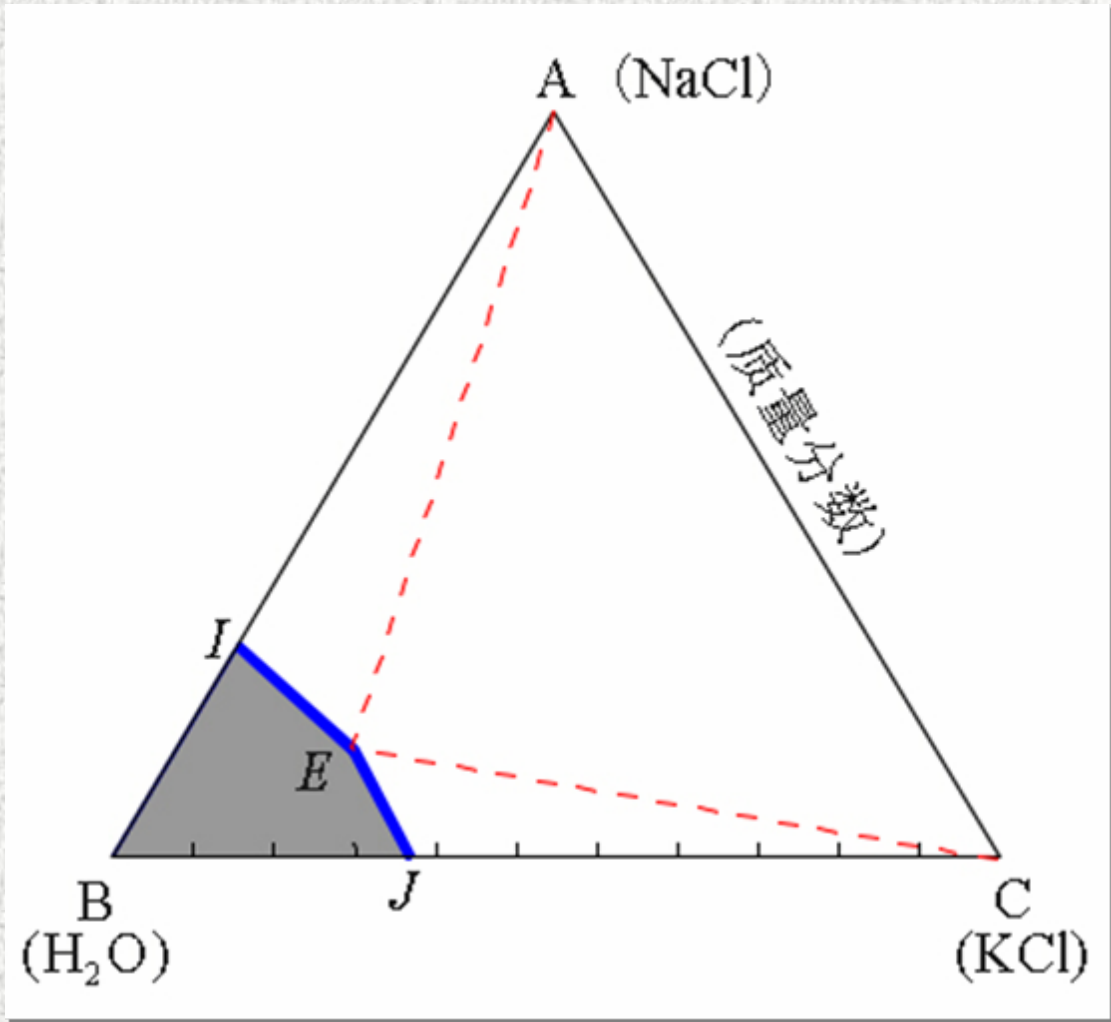
4. 分配定律

$$K_{Dx,i} = x_i^{(\alpha)} / x_i^{(\beta)}$$

$$K_{Db,i} = b_i^{(\alpha)} / b_i^{(\beta)}$$

$$K_{Dc,i} = c_i^{(\alpha)} / c_i^{(\beta)}$$





4-8 相平衡计算

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

理论依据

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \cdots = \mu_i^{(\pi)} \quad i = 1, 2, \cdots, k$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus (\text{g}) + RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus}$$

理论依据

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \cdots = \mu_i^{(\pi)} \quad i = 1, 2, \cdots, k$$

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \cdots = f_i^{(\pi)} \quad i = 1, 2, \cdots, k$$

$$f = K - \pi + 2 - R - R' = K - 2 + 2 - 0 = K$$

1.多组分系统的气液平衡

$$\mu_i^{\text{V}} = \mu_i^{\text{L}}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(\text{g}) + RT \ln \frac{f_i}{p^{\circ}}$$

$$f_i = p y_i \phi_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(\text{g}) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^{\circ}} + RT \ln a_i$$

$$a_i = x_i \gamma_i$$

1.多组分系统的气液平衡

$$\mu_i^{\text{V}} = \mu_i^{\text{L}}$$

$$py_i\phi_i = p_i^*x_i\gamma_i$$

理想气体

$$\phi_i = 1$$

理想溶液

$$\gamma_i = 1$$

1.多组分系统的气液平衡

$$\mu_i^{\text{V}} = \mu_i^{\text{L}}$$

$$py_i\phi_i = p_i^* x_i \gamma_i$$

$$py_i = p_i^* x_i$$

$$py_{\text{B}}\phi_{\text{B}} = K_{\text{Hx,B}} x_{\text{B}} \gamma_{\text{x,B}}$$

$$py_{\text{B}} = K_{\text{Hx,B}} x_{\text{B}}$$

拉乌尔定律



$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) = p y_A$$

$$p_B = K_{Hx,B} x_B = p y_B$$



$$p = p_A + p_B$$



道尔顿定律

亨利定律

2.多组分系统的液液平衡和液固平衡

$$p_i^{*(\alpha)} x_i^{(\alpha)} \gamma_i^{(\alpha)} = p_i^{*(\beta)} x_i^{(\beta)} \gamma_i^{(\beta)}$$

$$x_i^{(\alpha)} \gamma_i^{(\alpha)} = x_i^{(\beta)} \gamma_i^{(\beta)}$$

$$p_i^{*(\alpha)} x_i^{(\alpha)} \gamma_i^{(\alpha)} = K_{\text{Hx},i}^{(\beta)} x_i^{(\beta)} \gamma_{x,i}^{(\beta)}$$

$$\gamma_i^{(\alpha)} = \gamma_{x,i}^{(\beta)} = 1 \quad ?$$

4-9 稀溶液的依数性

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

4-9 稀溶液的依数性

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

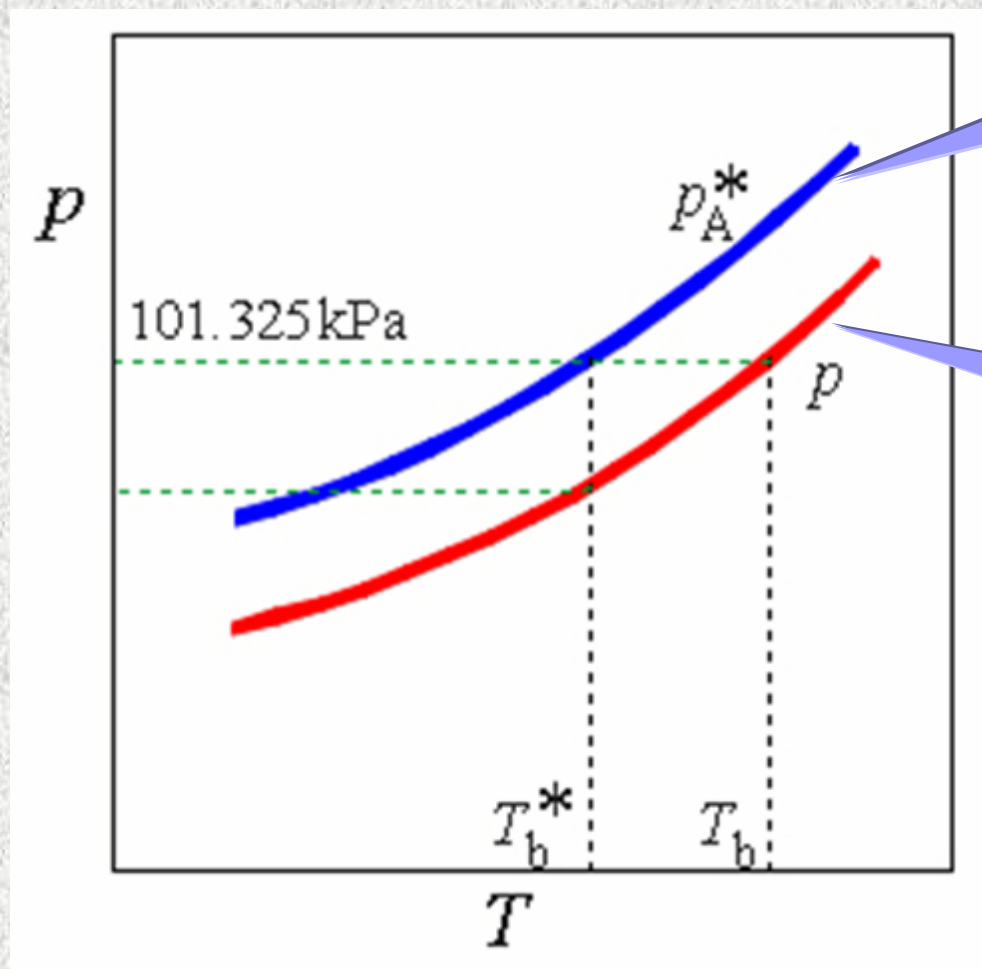
稀溶液的依数性：稀溶液中某些只决定于溶质的浓度，而与溶质的本性无关的性质。

蒸气压降低： $\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$

沸点升高： $\Delta T_b = T_b^* - T_b = K_b b_B$

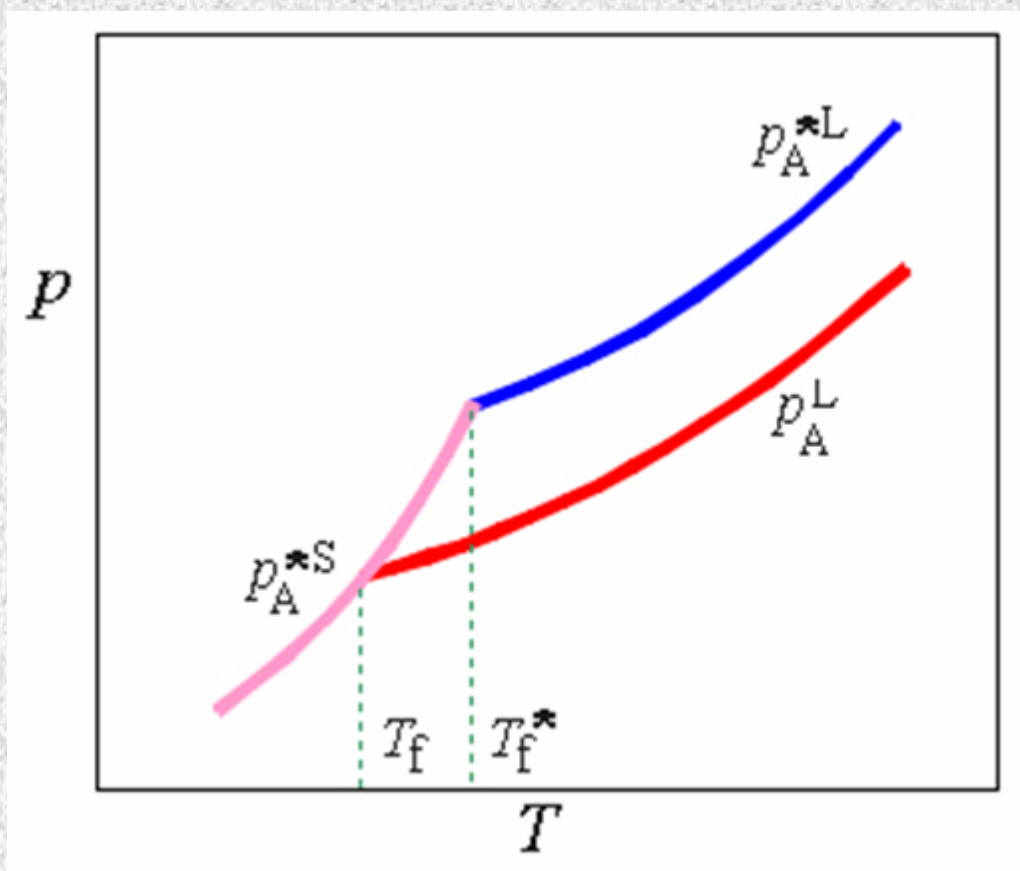
凝固点下降： $\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$

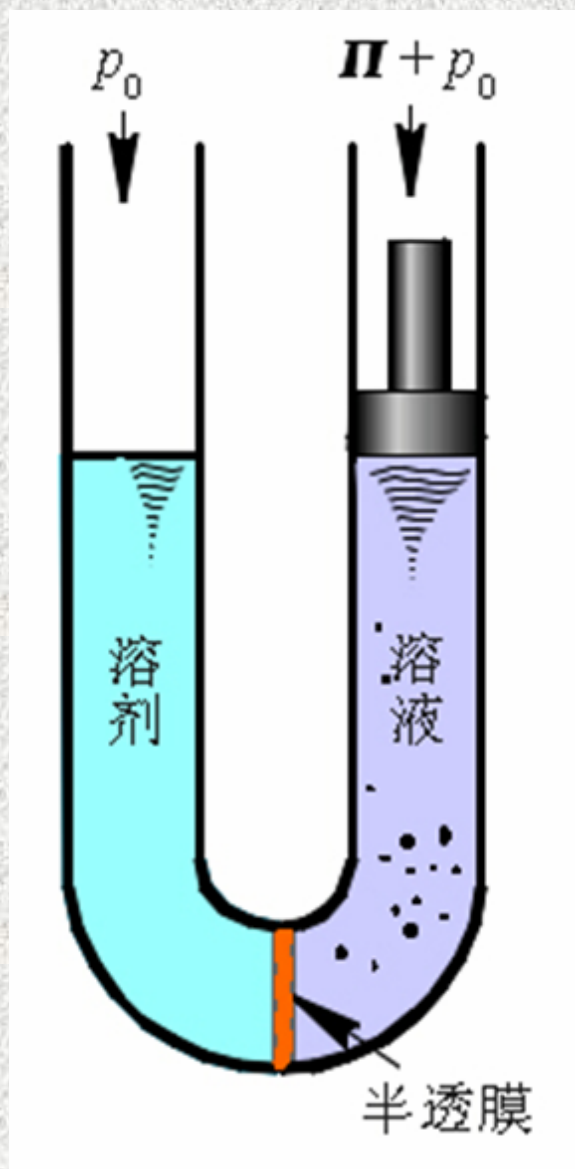
渗透压： $\Pi = n_B RT / (n_A V_A^*)$

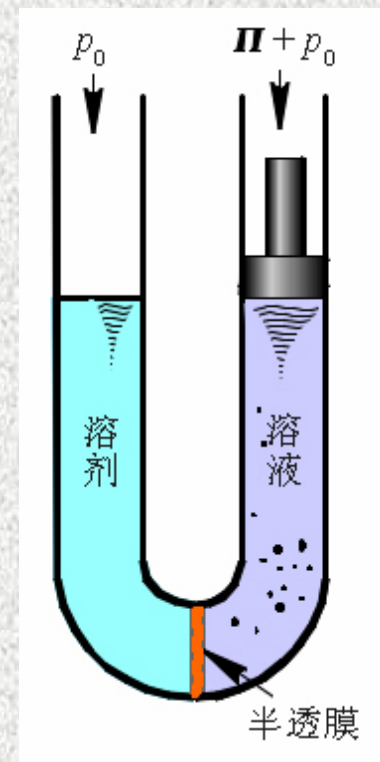
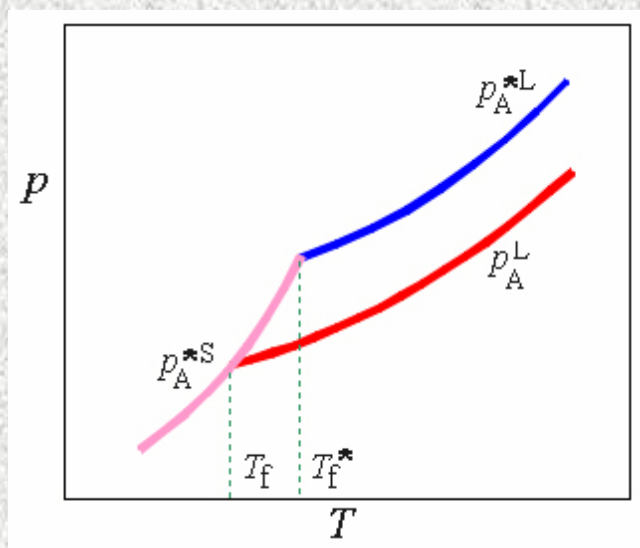
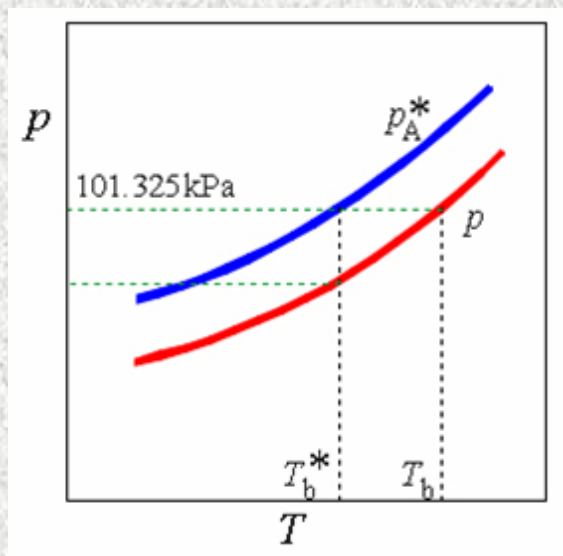


纯组分

溶液







$$\begin{aligned} \Delta T_b &= T_b - T_b^* \\ &= R(T_b^*)^2 \frac{M_A b_B}{\Delta_{\text{vap}} H_m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= T_f^* - T_f \\ &= R(T_f^*)^2 \frac{M_A b_B}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{n_B RT}{n_A V_A} \\ &\approx \frac{n_B RT}{n_A V_A^*} \end{aligned}$$

一级相变

$$\Delta G=0, \quad \Delta H \neq 0, \quad \Delta S \neq 0, \quad \Delta V \neq 0$$

二级相变

$$\Delta G=0, \quad \Delta H=0, \quad \Delta S=0, \quad \Delta V=0$$

