第二章 多组分系统热力学

第二章 多组分系统热力学

- 前一章对象为单组分系统（纯物质）或组成恒定的系统。
- 常见的系统绝大部分为多组分系统或变组分系统

- 一些基本概念及名词术语：
- 多组分单相系统：是由两种或两种以上物质以分子大小相互均匀混合而成的均匀系统。
- 混合物：当对均匀系统中各组分（B、C、D）均选用同样的标准态和同样方法加以研究时，称之为混合物。
- 溶液：当将均匀系统中的组分区分为溶剂（A）和溶质（B），而对二者选用不同的标准态和不同的方法加以研究时，称之为溶液。

- §2—1 偏摩尔量与化学势
- 1、偏摩尔量
- （1）偏摩尔量的定义

乙醇浓度 w_B%	$V_{醇}$ /cm³	$V_{水}$ /cm³	$\frac{V_{醇}+V_{水}}{cm^3}$	$\frac{V_{醇+水}}{cm^3}$	ΔV/cm³
10	12.67	90.36	103.3	101.84	1.19
20	25.34	80.32	105.66	103.224	2.42
30	38.01	70.28	108.29	104.84	3.45
40	50.68	60.24	110.92	106.93	3.09
50	63.35	50.20	113.55	109.43	4.12
60	76.02	40.16	116.18	112.22	3.96
70	88.69	30.12	118.81	115.25	3.56
80	101.36	20.08	121.44	118.56	2.88
90	114.03	10.04	124.07	122.25	1.82

- 第一，乙醇与水混合后所得溶液体积不等于混合前乙醇与水的体积之和；
- 第二，100g溶液的体积与组成有关。

- 任一广度性质的状态函数X可表示为
- X = X（T, p, n_B, n_C, n_D,……）

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_C} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_C} dp + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}} dn_B$$

- 式（2-1-2）中偏导数下标n_C代表系统的组分n_B、n_C、n_D……均不变。$n_{C\neq B}$表示除B以外的其他组分均不变。

$$\left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$$

- 式（2-1-2）中的偏导数 称为偏摩尔量（partial molar quantity），用符号X_B表示，即

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_C} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{T,n_C} dp + \sum_B X_B dn_B$$

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$$

- 关于偏摩尔量，以下几点值得注意：
- 第一，只有广度性质的状态函数才有偏摩尔量，强度性质的状态函数不存在偏摩尔量 ；
- 第二，只有广度性质的状态函数X在温度、压力和除B以外的其他组分保持不变的条件下，对组分B的物质的量的偏导数才称为偏摩尔量；
- 第三，偏摩尔量是强度性质的状态函数，与系统的温度、压力和组成有关。
- 多组分均相系统中组分B的一些偏摩尔量如下：

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}} \qquad U_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}} \qquad H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$$

$$S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}} \qquad A_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}} \qquad G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$$

- （2）偏摩尔量集合公式

$$\mathrm{d}X = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_C} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{T,n_C} \mathrm{d}p + \sum_B X_B \mathrm{d}n_B$$

- 当温度、压力恒定时，由式（2-1-4）得

$$\mathrm{d}X = \sum_B X_B \mathrm{d}n_B$$

$$X = \int_0^X \mathrm{d}X = \sum_B \int_0^{n_B} X_B \mathrm{d}n_B = \sum_B n_B X_B$$

$$X = \sum_B n_B X_B$$

- 上式称为偏摩尔量集合公式，该式表明，在温度、压力恒定条件下, 多组分均相系统的广度性质的状态函数等于该系统各组分的偏摩尔量与物质的量的乘积之和。

- （3）吉布斯—杜亥姆公式
- 当温度、压力恒定时，

$$X = \sum_B n_B X_B$$

$$\mathrm{d}X = \sum_B X_B \mathrm{d}n_B + \sum_B n_B \mathrm{d}X_B \qquad \mathrm{d}X = \sum_B X_B \mathrm{d}n_B$$

$$\sum_B n_B \mathrm{d}X_B = 0$$

- 上式称为吉布斯—杜亥姆（Gibbs-Duhem）公式，其成立的条件是恒温、恒压。
- 例如对由溶剂A和溶质B组成的二元溶液来说，吉布斯—杜亥姆公式为
  - $n_A dX_A + n_B dX_B = 0$
- $dX_A = -（n_B/n_A）dX_B$

- （4）偏摩尔量之间的函数关系
  - 前一章我们讨论的一些热力学关系式只适用于单组分均相系统，将这些关系对于混合物中任一组分B取偏导数，可知各偏导数之间也有着同样的关系，即
    - $H_B = U_B + pV_B$
    - $A_B = U_B - TS_B$
    - $G_B = H_B - TS_B$

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

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

- 2、化学势
- （1）化学势的定义
- 在多组分均相系统中，组分B的偏摩尔吉布斯函数又称为化学势（chemical potential），并用符号μ_B表示，即

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

- G = G（T, p, n_B, n_C, n_D,……）

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_C}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_C}\mathrm{d}p + \sum_B\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}\mathrm{d}n_B$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_C} = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_C} = -S$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B$$

- 由热力学基本关系式得：

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

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

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

- **U = U（S, V, n_B, n_C, n_D,……）**

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_{C\neq B}} dn_B$$

- **H = H（S, p, n_B, n_C, n_D,……）**

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_{C\neq B}} dn_B$$

- **A = A（T, V, n_B, n_C, n_D,……）**

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_{C\neq B}} dn_B$$

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

- （2）化学势与温度压力的关系

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

- 通常情况下，S_B＞0，所以当温度升高时，化学势降低。

$$\left[\frac{\partial(\mu_B/T)}{\partial T}\right]_{p,n_C} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p,n_C} - \frac{\mu_B}{T^2} = -\frac{\mu_B + TS_B}{T^2} = -\frac{H_B}{T^2}$$

- 一般说来，V_B＞0，所以当压力升高时，化学势升高。

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

- （3）化学势的应用
- 在等温等压且W ′ = 0条件下，封闭体系中过程自发性判据为

$$\mathrm{d}G_{T,p} \le 0 \qquad \begin{cases} \text{自□} \\ \text{平衡} \end{cases} \qquad (W' = 0)$$

$$\mathrm{d}G_{T,p} = \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \le 0 \qquad \begin{cases} \text{自□} \\ \text{平衡} \end{cases} \qquad (W' = 0)$$

- 对于一个单组分多相封闭系统有

$$\mathrm{d}G_{T,p} = \sum_\alpha \mu^\alpha \mathrm{d}n^\alpha \le 0 \qquad \begin{cases} \text{自□} \\ \text{平衡} \end{cases} \qquad (W' = 0)$$

§2—2 多组分系统组成的表示与物质的标准态

- 1、物质的量分数x_B (mole fraction)
- 物质B的物质的量分数又称为摩尔分数，用符号x_B表示（在气相中用y_B表示），物质B的物质量分数是物质B的物质的量n_B与系统的总物质的量 $\sum_B n_B$ 之比，即

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \qquad \sum_B x_B = 1$$

- 2、质量分数w_B（weight fraction）
- 物质B的质量分数是物质B的质量m_B与系统的质量 $\sum_B m_B$ 之比，用符号w_B表示，即

$$w_B = \frac{m_B}{\sum_B m_B} \qquad \sum_B w_B = 1$$

- 3、物质的量浓度c_B (molarity)
- 物质B的物质的量浓度是溶液中物质B的物质的量n_B与溶液的体积V之比，用符号c_B表示，即

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

- c_B的单位为$mol \cdot m^{-3}$
- 对于二组分溶液，x_B与c_B之间的关系为

$$x_B = \frac{c_B}{\frac{\rho - M_B c_B}{M_A} + c_B}$$

- 若溶液足够稀，则 $x_B = \frac{c_B M_A}{\rho}$

- 4、质量摩尔浓度b_B（molality）
- 物质B的质量摩尔浓度是溶液中物质B的物质的量n_B与溶剂的质量m_A之比，用符号b_B表示，即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

- b_B的单位为$mol \cdot kg^{-1}$。
- 对于二组分溶液，x_B与b_B之间的关系为

$$x_B = \frac{b_B}{\frac{1}{M_A} + b_B}$$

- 若溶液足够稀，则
  - $x_B = b_B M_A$

- 5、物质的标准态

- 在热力学中规定，
- 气体物质的标准态是在标准压力 p^{Θ} 下具有理想气体行为的纯气体的状态，这是一个假想态。
- 液体、固体物质的标准态是标准压力 p^{Θ} 下的纯液体或纯固体状态。
- 物理量的上标“Θ”表示标准态。按规定，标准态压力 $p^{\Theta}=100kPa$ 。

- 标准态对于温度则没有作出规定，因此在使用标准态数据时应说明温度。

§2—3 理想气体和非理想气体的化学势

- 1、理想气体的化学势
- （1）纯理想气体的化学势
- 对纯理想气体来说， $\mu = G_m$
- 气体的标准态：温度为T，压力为 $p^{\Theta} = 100kPa$ 的纯理想气体。
- 理想气体的标准化学势：理想气体处于标准态时的化学势

$\mu^{\Theta}(T)$

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

$$\mathrm{d}\mu = V_m \mathrm{d}p$$

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

- 理想气体的化学势： $\mu(T, p) = \mu^{\Theta}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\Theta}}$

- （2）理想气体混合物中各组分化学势
- 若混合气体的温度为T、压力为p，组分B在混合理想气体中的分压为p_B，则组分B的化学势 $\mu_B(T,p,y_B)$ 为

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

- 根据道尔顿分压定律 $p_B = y_B p$

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

$$\mu_B(T,p,y_B)=\mu_B(T,p)+RT\ln y_B$$

- 在混合理想气体中， $\mu_B(T,p)$ 是组分B单独存在，但和混合理想气体处于同温，同压下的化学势。

- 2、实际气体的化学势
- （1）实际气体的化学势

$$\mathrm{d}\mu = V_m \mathrm{d}p$$

- $pV_m = RT（1+Bp+Cp^2+Dp^3+……）$

$$\mu^*(T,p) = \mu^\Theta(T) + RT\ln\frac{p}{p^\Theta} + RT\int_{p^\Theta}^{p}(B + Cp + Dp^2 + \cdots\cdots)dp$$

- 逸度f（fugacity）又称为校正压力，它等于逸度系数（fugacity coefficient）乘以压力，可表示为

$$f = \varphi p$$

- φ 称为逸度系数，代表了实际气体对理想气体的偏差。

- 当压力趋于零时，逸度系数 φ 也趋于1。

$$\lim_{p\to 0}\frac{f}{p}=\lim_{p\to 0}\varphi=1$$

- 实际气体的化学势：

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

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

- （2）逸度系数的计算 φ
- 实际气体的等温线：在不同温度所测得的一定量气体的压力与摩尔体积的关系曲线。
- 临界点：在实际气体的等温线中的一点，此点处液体与其自身蒸气平衡共存且两者密度、折射率等性质相同，气液相界面消失，物质呈乳浊状态。
- 在临界点处所对应的压力、温度和摩尔体积分别称为临界压力，临界温度和临界摩尔体积。
- 对于实际气体来说，引入对比变量p_r, T_r和 V_r, 定义如下：

$$p_r = \frac{p}{p_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} \qquad V_r = \frac{V}{V_c}$$

- p_c, T_c和 V_c分别为临界压力，临界温度和临界摩尔体积。

- 实验发现，对比变量之间的关系，即
- $f(T_r, p_r, V_r) = 0$
- 压缩因子的定义为

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

$$Z = \frac{p_c V_c}{nRT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} = Z_c \frac{p_r V_r}{T_r}$$

- Z_c为临界压缩因子，实验表明多数气体Z_c在0.27~0.29范围内，可近似看作常数。

$$V_m = Z\frac{RT}{p}$$

$$\mu^*(T,p) - \mu^\Theta(T) = RT\int_{p^\Theta}^{p} \frac{Z}{p}dp$$

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

$$\ln\varphi = \int_{p^\Theta}^{p} \frac{Z}{p}dp - \ln\frac{p}{p^\Theta} = \int_{p^\Theta}^{p} (\frac{Z-1}{p})\mathrm{d}p$$

- 引入积分变换，用对比压力p_r代换压力p得

$$\ln\varphi = \int_0^{p_r} (\frac{Z-1}{p_r})\mathrm{d}p_r$$

- 根据式 $\ln\varphi=\int_0^{p_r}(\frac{Z-1}{p_r})dp_r$ 可以计算出在T_r一定时的$\phi(p_r)$。图2—2绘出了不同T_r时，ϕ与p_r关系的曲线，称为普遍化逸度系数图，又称为牛顿（Newtom）图。利用普遍化逸度系数图，可以计算实际气体的逸度系数。

例2-3-1　试用普遍化逸度系数图计算N_2、NH_3在30.3975MPa和450℃时的逸度系数。

解：由表2-3-1查得

	N_2	NH_3
p_c(MPa)	3.390	11.313
T_c(K)	126.15	405.48

可计算出

	N_2	NH_3
p_r	8.97	2.69
T_r	5.73	1.78

查普遍化逸度系数图可得

$\varphi_{H_2}=1.05$　　$\varphi_{NH_3}=0.9$

（3）实际混合气体中各组分化学势

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

$$f_B=\varphi_B p_B$$

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

§2—4 拉乌尔定律和亨利定律

- 1、拉乌尔定律
- 拉乌尔(Raoult)定律：在一定温度下，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。即

$$p_A = p_A^* x_A$$

- 式中 p_A^* 为纯溶剂的蒸气压，x_A为溶剂在溶液中的摩尔分数。
- 若溶液由溶剂A和溶质B组成， $x_A + x_B = 1$

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

- 应当指出，
- （1）如果溶质是不挥发的，p_A即为溶液的蒸气压；如果溶质是挥发的，则p_A为溶剂A在气相中的分压。
- （2）在计算溶剂的物质的量时，其摩尔质量应采用气态分子的摩尔质量。例如水在液态时有缔合现象，但计算时摩尔质量仍用$18.01\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$。

- 2、拉乌尔定律的微观解释
- 如果加到液体A中的液体B分子的性质与A分子的性质非常相近，那么在全部浓度范围内，混合物或溶液中的A及B均遵循拉乌尔定律，这类系统就称为理想液态混合物或理想溶液。即，

$$p_A = p_A^* x_A \qquad p_B = p_B^* x_B$$

- 拉乌尔定律适用于稀溶液中的溶剂及理想液态混合物或理想溶液中的任一组分。
-

例2-4-1　在298.15K时，纯乙醚的蒸气压为58.95kPa，今在0.10kg乙醚中溶入某非挥发性有机物质0.01kg，乙醚的蒸气压降低到56.79kPa，试求该有机物的摩尔质量。

解：

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

$$\frac{m_B / M_B}{(m_B / M_B) + (m_A / M_A)} = 1 - \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$\frac{0.01 / M_B}{(0.01 / M_B) + (0.1 / 0.07411)} = 1 - \frac{56.79}{58.95}$$

$$M_B = 0.195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 3、亨利定律
- 亨利定律：在一定温度和平衡状态下，稀溶液中挥发性溶质（B）在气相中的分压力（p_B）与其在溶液中的摩尔分数（x_B）成正比。表示为：
- $p_B = k_{x,B}x_B$
- $k_{x,B}$为用摩尔分数表示的亨利常数，单位为Pa。
- 亨利定律和拉乌尔定律的区别：亨利定律和拉乌尔定律的形式上类似，但适用对象不同。拉乌尔定律适用于稀溶液中的溶剂，比例系数p_A^*为同温度下纯溶剂的饱和蒸气压；而亨利定律适用于稀溶液中的挥发性的溶质，比例系数$k_{x,B}$在一定温度下只是和溶质、溶剂性质有关的一个常数，并不具有纯溶质在同温度下的饱和蒸气压的含义。

- 若浓度用物质的量浓度表示，有
- $p_B = k_{c,B}c_B$
- $k_{c,B}$为用物质的量浓度表示的亨利常数，单位为$Pa\cdot mol^{-1}\cdot m^3$，习惯上也用$Pa\cdot mol^{-1}\cdot dm^3$。

- 若浓度用质量摩尔浓度表示，有
- $p_B = k_{b,B}b_B$
- $k_{b,B}$为用质量摩尔浓度表示的亨利常数，单位为$Pa\cdot mol^{-1}\cdot kg$。

- 亨利定律适用于稀溶液中的挥发性溶质 。

- 使用亨利定律时要注意以下几点：

1) 和拉乌尔定律类似，稀溶液中挥发性溶质符合亨利定律只是近似的，只有理想稀溶液即无限稀溶液中溶质才真正符合亨利定律

2) 由于亨利定律中溶液的组成可以用不同方法表示，亨利常数的值及单位也因组成表示不同而异，因此在应用亨利定律时，要注意从亨利常数的单位来判断应当选用哪个亨利定律表示式。

3) 式中p_B是该气体在液面上的分压力。对于混合气体在总压力不大时，亨利定律能分别适用于每一种气体，可以近似认为与其它气体的分压无关。

4) 同一种溶液，拉乌尔定律和亨利定律的适用范围相同，即若溶液中溶剂适用于拉乌尔定律，挥发性溶质也适用于亨利定律。

5) 温度不同，亨利常数也不同。温度升高，挥发性溶质的挥发能力增强，故k_B值增大。换言之，同样压力下，温度越高，气体的溶解度越小。

6) 应用亨利定律时应当注意，溶质在气相和在溶液中的分子状态必须是相同的。即适用亨利定律时，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。

§2—5 理想溶液和理想稀溶液

- 1、理想溶液中各组分的化学势
- 理想溶液:溶液的任一组分在整个浓度范围内都服从拉乌尔定律的溶液。
- 化学势判据 :对于一相变化（判断其可能性）

$$B(\alpha) \xrightarrow[\delta W'=0]{T,p} B(\beta)$$

$$\mu^{\alpha} \longrightarrow \mu^{\beta}$$

$$d\mu^{\alpha} = -d\mu^{\beta}$$

$$dn^{\alpha} = -dn^{\beta}$$

$$dG = \sum_{\alpha}\sum_{B} \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} = \mu^{\alpha} dn^{\alpha} + \mu^{\beta} dn^{\beta} = (\mu^{\beta} - \mu^{\alpha}) dn^{\beta}$$

- 若相变化自发进行，定有 $dG < 0, \mu^{\beta} < \mu^{\alpha}$
- 若两相处于平衡时，定有 $dG = 0, \mu^{\beta} = \mu^{\alpha}$

- 恒温、恒压下，若溶液与其气相达到平衡，则组分B在气、液两相的化学势相等。即

$$\mu_B(l,T,p,x_B)=\mu_B(g,T,p,y_B)$$

$$\mu_B(g,T,p,y_B)=\mu_B^{\Theta}(g,T)+RT\ln\frac{p_B}{p^{\Theta}} \qquad p_B=p_B^*x_B$$

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

- 当x_B=1时，有 $\mu_B^*(l,T,p)=\mu_B^{\Theta}(g,T)+RT\ln\frac{p_B^*}{p^{\Theta}}$

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

- $\mu_B^*(l,T,p)$ 是液态纯组分B在温度T、压力p时的化学势 。

- $\mu_B^*(l,T,p)$ 还不是标准态化学势，因为液体的标准态是温度为T、压力为 p^Θ 的纯液体，其化学势用 $\mu_B^\Theta(l,T)$ 表示。

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p}\right)_T = V_{m,B}^*$$

$$\mu_B^*(l,T,p) = \mu_B^\Theta(l,T) + \int_{p^\Theta}^{p} V_{m,B}^* \mathrm{d}p$$

$$\mu_B(l,T,p,x_B) = \mu_B^\Theta(l,T) + RT\ln x_B + \int_{p^\Theta}^{p} V_{m,B}^* \mathrm{d}p$$

- 积分项 $\int_{p^\Theta}^{p} V_{m,B}^* \mathrm{d}p$ 在压力变化不太大时，数值很小，若略去这一项可得

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

- 简写为：

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

- 2、理想溶液的混合性质

- （1） $\Delta_{mix}V = 0$

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

$$(\frac{\partial \mu_B}{\partial p})_{T,x} = (\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p})_T$$

$$V_B = V_{m,B}^*$$

$$\Delta_{mix}V = V_{混合后} - V_{混合前} = \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_{m,B}^* = 0$$

- 上式表明，理想溶液混合前后的体积不变。

- （2） $\Delta_{mix}H = 0$

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

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

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

$$-\frac{H_B}{T^2} = \frac{H_{m,B}^*}{T^2} \qquad H_B = H_{m,B}^*$$

$$\Delta_{mix}H = H_{混合后} - H_{混合前} = \sum_B n_B H_B - \sum_B n_B H_{m,B}^* = 0$$

- 上式表明，理想溶液混合过程前后焓不变。混合过程是在恒压条件下进行，则$Q_{mix}=\Delta_{mix}H$，而$\Delta_{mix}H=0$，表明混合过程的热效应为零。

- (3) $$\Delta_{mix}S = -nR\sum_B x_B \ln x_B$$

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

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T}\right)_p + R\ln x_B$$

$$-S_B = -S_{m,B}^* + R\ln x_B \qquad S_B - S_{m,B}^* = -R\ln x_B$$

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

- 因为 $n_B = nx_B$ $$\Delta_{mix}S = -nR\sum_B x_B \ln x_B$$

- 因为 $0 < x_B < 1$ ，所以混合熵 $\Delta_{mix}S > 0$，说明液体的混合过程是一个自发过程。（因 $\Delta_{mix}H = 0$，环境熵变为零，系统熵变即为隔离系统的熵变）。

- （4） $$\Delta_{mix}G = nRT\sum_B x_B \ln x_B$$

- 在等温条件下， $$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S = nRT\sum_B x_B \ln x_B$$

- 因为 $0 < x_B < 1$ ，所以 $\Delta_{\mathrm{mix}}G < 0$ ，而混合过程是在恒温、恒压及W＇=0条件下进行的，故混合过程为自发过程。

例2-5-2　在25℃下，由各为0.5mol的A和B混合形成理想溶液，试求混合过程的ΔV、ΔH、ΔS及ΔG。

解：在一定温度下，理想溶液中任一组分的偏摩尔体积等于该组分纯液体的摩尔体积；任一组分的偏摩尔焓等于该组分纯液体的摩尔焓。即

$$V_B = V_{m,B}^*, \qquad H_B = H_{m,B}^*$$

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

$$\Delta_{mix}S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$= (-2 \times 8.314 \times 0.5 \times \ln 0.5) J \cdot K^{-1} = 5.76 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S = -T\Delta_{mix}S = -1.72\text{kJ}$$

- 3、理想稀溶液中各组分的化学势
- （1）溶剂的化学势

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

$$\mu_A = \mu_B^\Theta(T) + RT \ln x_A + \int_{p^\Theta}^{p} V_{m,A}^* \mathrm{d}p$$

- 当p与 p^Θ 相差不大时， $\mu_A = \mu_A^\Theta(T) + RT \ln x_A$

- （2）溶质的化学势
- 当气、液两相达到平衡时，溶质在气、液两相的化学势应相等，即 $\mu_B(l, T, p) = \mu_B(g, T, p_B)$

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

- 1）溶质的浓度用摩尔分数x_B表示
- 亨利定律为$p_B = k_{x,B}x_B$，溶质B的化学势按式为

$$\mu_B(l,T,p,x_B) = \mu_B^{\ominus}(g,T) + RT\ln\frac{k_{x,B}x_B}{p^{\ominus}} = \mu_B^{\ominus}(g,T) + RT\ln\frac{k_{x,B}}{p^{\ominus}} + RT\ln x_B$$

$$\mu_B^*(\text{假想}\quad g,T) = \mu_B^{\ominus}(g,T) + RT\ln\frac{k_{x,B}}{p^{\ominus}}$$

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

-
- $\mu_B^*(\text{假想},T,p)$ 是温度为T，压力为p时，当$x_B = 1$时溶质B仍服从亨利定律那个假想的纯态的化学势

$$\mu_B^*(\text{假想}\quad T,p) = \mu_{x,B}^{\ominus}(T) + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,B}^{\infty}\mathrm{d}p$$

$$\mu_B(l,T,p,x_B) = \mu_{x,B}^{\ominus}(T) + RT\ln x_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,B}^{\infty}\mathrm{d}p$$

- 当p与p^{θ}相差不大时，$\mu_B(l,T,p,x_B) = \mu_{x,B}^{\ominus}(T) + RT\ln x_B$
- $\mu_{x,B}^{\ominus}(T)$ 是温度为T，压力为p^{θ}时，当$x_B = 1$时溶质B仍服从亨利定律的那个假想的纯态的化学势。

- 2）溶质的浓度用质量摩尔浓度b_B表示
- 亨利定律为$p_B = k_{b,B} b_B$，

$$\mu_B(l,T,p,b_B) = \mu_{b,B}^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{b_B}{b^{\ominus}} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,B}^{\infty}\mathrm{d}p$$

$$b^{\ominus} = 1\mathrm{mol.kg\text{-}1}$$

- 当p与p^{θ}相差不大时，

$$\mu_B(l,T,p,b_B) = \mu_{b,B}^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{b_B}{b^{\ominus}}$$

$$\mu_B = \mu_{b,B}^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{b_B}{b^{\ominus}}$$

- $\mu_{b,B}^{\ominus}(T)$ 是温度为T，压力为p^{θ}时，当 $b^{\ominus} = 1\mathrm{mol.kg^{-1}}$
- 时溶质B仍服从亨利定律的那个假想态的化学势。

- 3）溶质的浓度用物质的量浓度c_B表示
- 亨利定律为$p_B = k_{c,B}c_B$

$$\mu_B(l,T,p,c_B)=\mu_{c,B}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{c_B}{c^{\ominus}}+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{m,B}^{\infty}\mathrm{d}p$$

$$c^{\ominus}=1\mathrm{mol.dm^{-3}}$$

- 当p与p^{θ}相差不大时，

$$\mu_B(l,T,p,c_B)=\mu_{c,B}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{c_B}{c^{\ominus}}$$

$$\mu_B=\mu_{c,B}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{c_B}{c^{\ominus}}$$

- $\mu_{c,B}^{\ominus}(T)$ 是温度为T，压力为p^{θ}时，当 $c^{\ominus}=1\mathrm{mol.dm^{-3}}$ 时溶质B仍服从亨利定律的那个假想态的化学势。

- 溶质化学势的几点说明：

- 1） 溶质化学势的三种表示式虽然是由挥发性溶质遵循亨利定律推导得来的，但对于非挥发性溶质亦同样适用；
- 2）严格地说，化学势的三种表示式只有对理想稀溶液才是适用的，但正如理想气体状态方程式对低压下的真实气体近似适用一样，化学势的表示式对于一般稀溶液中的溶液也是近似适用的。
- 3）化学势的三种表示式中的三种标准态不同，三种标准化学势也互不一样。但对于一个确定组成的稀溶液中的溶质来说，无论选用哪种化学势的表示式，其化学势的值还是相同的。

- 4. 溶质化学势表示式的应用举例—分配定律
- 能斯特分配定律：在一定的温度、压力下，当溶质在共存的两个互不相溶的液体间成平衡时，若所形成的溶液的浓度不大，则溶质在两液相中的浓度之比为一常数。比例系数称为分配系数，符号为K。B在α和β相内的浓度分别为C^{α}和C^{β}; 化学势及标准化学势分别为μ^{α}、μ^{β}及$\mu^{\theta\alpha}$、$\mu^{\theta\beta}$。于是：

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\theta\alpha} + RT\ln\frac{C^{\alpha}}{C^{\theta}} \qquad \mu^{\beta} = \mu^{\theta\beta} + RT\ln\frac{C^{\beta}}{C^{\theta}} \qquad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$$

$$\mu^{\theta\alpha} + RT\ln\frac{C^{\alpha}}{C^{\theta}} = \mu^{\theta\beta} + RT\ln\frac{C^{\beta}}{C^{\theta}}$$

$$\ln\frac{C^{\beta}}{C^{\theta}} = \frac{\mu^{\theta\beta} - \mu^{\theta\alpha}}{RT}$$

- 当T为定值时，右方为常数， $K_c = \dfrac{C^{\alpha}}{C^{\beta}}$

- **5. 稀溶液的依数性**

- （1）蒸气压下降
- 稀溶液中：

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

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

- 即溶剂的蒸气压下降值Δp与溶质的摩尔分数成正比，比例系数为同温度下纯溶剂的饱和蒸气压。

例2-4-2　设某一新合成的有机化合物x，其中含碳63.2%，氢8.8%，其余的是氧（均为质量百分数）。今将该化合物7.02×10^{-5}kg溶于8.04×10^{-4}kg樟脑中，凝固点比纯樟脑低15.3K，求x的摩尔质量及其化学式。

解：

$$\Delta T_f = K_f b_B = K_f \frac{m_B}{M_B \cdot M_A}$$

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \left(\frac{40\times7.02\times10^{-5}}{15.3\times8.04\times10^{-4}}\right)\mathrm{kg\cdot mol^{-1}} = 0.2283\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

该化合物的碳、氢、氧的原子数比值为：

$$C:H:O = \frac{63.2\%}{0.012}:\frac{8.8\%}{0.001}:\frac{28\%}{0.016} = 3:5:1$$

则：n（3×0.012 + 5×1 + 1×16）$\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$ = 0.2283 $\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$

得：n = 4

该化合物的化学式为$C_{12}H_{20}O_4$。

例2-4-3　1.22×10^{-2}kg苯甲酸，溶于0.10kg乙醇后，使乙醇的沸点升高了1.20K，若将1.22×10^{-2}kg苯甲酸溶于0.10kg苯中，则苯的沸点升高1.28K。计算苯甲酸在两种溶剂中的摩尔质量。计算结果说明什么问题。

解：在乙醇中K_b = 1.20K·kg·mol^{-1}

$$\Delta T_b = K_b b_B = K_b \frac{m_B}{M_B \cdot M_A}$$

$$M_B = \frac{K_b m_B}{\Delta T_b m_A} = (\frac{1.20 \times 0.0122}{1.20 \times 0.10})\mathrm{kg \cdot mol^{-1}} = 0.122\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

在苯中K_b = 2.57K·kg·mol^{-1}

$$M_B = \frac{K_b m_B}{\Delta T_b m_A} = (\frac{2.57 \times 0.0122}{1.20 \times 0.10})\mathrm{kg \cdot mol^{-1}} = 0.244\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

已知苯甲酸的摩尔质量为0.122kg·mol^{-1}，上述计算结果表明苯甲酸在乙醇中以单分子形态存在，在苯中以双分子缔合形态存在。

（4）渗透压

若要阻止溶剂分子进入稀溶液，则必须在稀溶液上方增加压力，使稀溶液上方的总压增加，在溶液上方额外增加的压力称为渗透压，用Π表示。

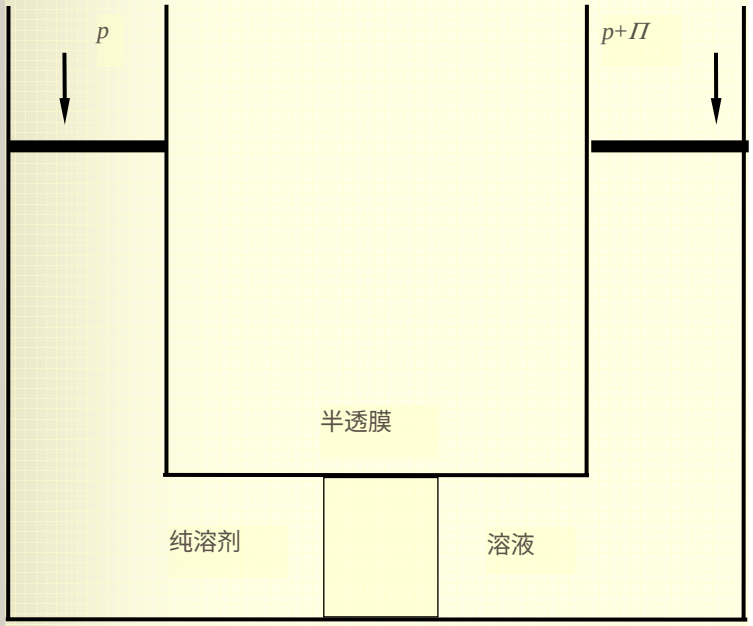

图2—6 渗透平衡示意图

$$\Pi V = n_B RT$$

$$\Pi = c_B RT$$

式称为范特霍夫（Van’t Hoff）方程，c_B为溶质的物质的量浓度，适用于非挥发性稀溶液。

例2-4-4 某水溶液含有非挥发性溶质，在271.7K时凝固，求：

（1）该溶液的正常沸点。

（2）在298.15K时的蒸气压（该温度时纯水的蒸气压为3.178kPa）。

（3）298.15K时的渗透压。

解：（1）查表得水的 $K_b = 0.52K\cdot mol^{-1}\cdot kg$ $K_f = 1.86K\cdot mol^{-1}\cdot kg$

$$\Delta T_f = K_f m_B \qquad \Delta T_b = K_b m_B$$

$$\frac{\Delta T_f}{\Delta T_b} = \frac{K_f}{K_b}$$

$$T_b = T_b^* + \Delta T_b = T_b^* + \frac{K_b}{K_f}\Delta T_f = 373.57\text{K}$$

（2）

$$\Delta T_f = K_f m_B \qquad m_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.5}{1.86}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.806\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$x_B = \frac{0.806}{0.806 + 1/0.01802} = 0.0143 \qquad p_A = p_A^*(1 - x_B) = 3133\text{Pa}$$

（3）以1kg稀溶液为基准

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} = \frac{m_B RT}{10^{-3} m^3} = 1.998\times 10^6\,\text{Pa}$$

§2—6 非理想溶液和非理想稀溶液的化学势

- 1、非理想溶液各组分的化学势
- 为了使理想溶液的化学势表示形式能用于非理想溶液，路易斯引入了活度的概念。
- 非理想溶液中组分B的蒸气压与活度的关系服从修正的拉乌尔定律，即

$$p_B = p_B^* a_B$$

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

- 式（2-6-2）中a_B称为活度。活度又称为校正浓度，它等于活度系数γ_B 乘以浓度，可表示为

$$a_B = \gamma_B x_B$$

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

- 对非理想溶液，有 $\lim_{x_B\to 1}\frac{a_B}{x_B}=\lim_{x_B\to 1}\gamma_B=1$

- 非理想溶液的标准态与理想溶液相同，即温度为T，压力为 p^Θ 的纯组分B的化学势，因此有

$$\mu_B^*(l,T,p)=\mu_B^\Theta(l,T)+\int_{p^\Theta}^{p}V_{m,B}^*\mathrm{d}p \qquad \mu_B(l,T,p,x_B)=\mu_B^\Theta(l,T)+RT\ln a_B+\int_{p^\Theta}^{p}V_{m,B}^*\mathrm{d}p$$

- 在p与p^θ相差不大时，

$$\mu_B(l,T,p,x_B)=\mu_B^\Theta(l,T)+RT\ln a_B \qquad \mu_B=\mu_B^\Theta(T)+RT\ln a_B$$

- 组分B的活度和活度系数为

$$a_B=p_B/p_B^* \qquad \gamma_B=p_B/p_B^*x_B$$

2、非理想溶液的混合性质

$$\Delta_{mix}V = V_{混合后} - V_{混合前} = \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_{m,B}^* = RT\sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial p}\right)_{T,x}$$

$$\Delta_{mix}H = H_{混合后} - H_{混合前} = \sum_B n_B H_B - \sum_B n_B H_{m,B}^* = -RT^2\sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x}$$

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

$$= -R\sum_B n_B \ln a_B - RT\sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x}$$

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

- 3、非理想稀溶液中各组分的化学势
- （1）溶剂的化学势
- 路易斯认为非理想稀溶液中溶剂的蒸气压与活度的关系服从修正的拉乌尔定律。

$$a_A = \gamma_A x_A$$

$$\lim_{x_A \to 1} \frac{a_A}{x_A} = \lim_{x_A \to 1} \gamma_A = 1$$

$$\mu_A(l, T, p, x_A) = \mu_A^{\Theta}(l, T) + RT \ln a_A$$

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \qquad \gamma_A = \frac{p_A}{p_A^* x_A}$$

- （2）溶质的化学势
- ① 溶质的浓度用x_B表示

$$p_B = k_{x,B} a_{x,B} \qquad a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B \qquad \lim_{x_B \to 0} \frac{a_{x,B}}{x_B} = \lim_{x_B \to 0} \gamma_{x,B} = 1$$

$$\mu_B(l, T, p, x_B) = \mu^{\Theta}_{x,B}(l, T) + RT \ln a_{x,B}$$

- 溶质的标准态化学势是温度为T，压力为 p^{Θ} ，且当$x_B = 1$时仍服从亨利定律的纯组分B的化学势。

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

- ② 溶质的浓度用b_B表示

$$p_B = k_{b,B} a_{b,B} \qquad a_{b,B} = \frac{b_B}{b^\Theta}\gamma_{b,B} \qquad \lim_{b_B \to 0} \frac{a_{b,B}}{b_B} \cdot b^\Theta = \lim_{b_B \to 0} \gamma_{b,B} = 1$$

$$\mu_B(l,T,p,b_B) = \mu_{b,B}^\Theta(l,T) + RT \ln a_{b,B}$$

- $\mu_{b,B}^\Theta(T)$ 是温度为T，压力为 p^Θ 且 $\gamma_{b,B} = 1$ ，$b_B = b^\Theta$ 时假想态的化学势。

$$a_{b,B} = \frac{p_B}{k_{b,B} b^\Theta} \qquad \gamma_{b,B} = \frac{p_B}{k_{b,B} b_B}$$

- ③ 溶质的浓度用c_B表示

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

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

$$\lim_{c_B \to 0} \frac{a_{c,B}}{c_B} \cdot c^\Theta = \lim_{c_B \to 0} \gamma_{c,B} = 1$$

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

- $\mu_{c,B}^\Theta(T)$ 是温度为T，压力 p^Θ 为且 $\gamma_{c,B} = 1$ ，$c_B = c^\Theta$ 时假想态的化学势。

$$a_{c,B} = \frac{p_B}{k_{c,B} c^\Theta} \qquad \gamma_{c,B} = \frac{p_B}{k_{c,B} c_B}$$