

第四章 多组分系统热力学

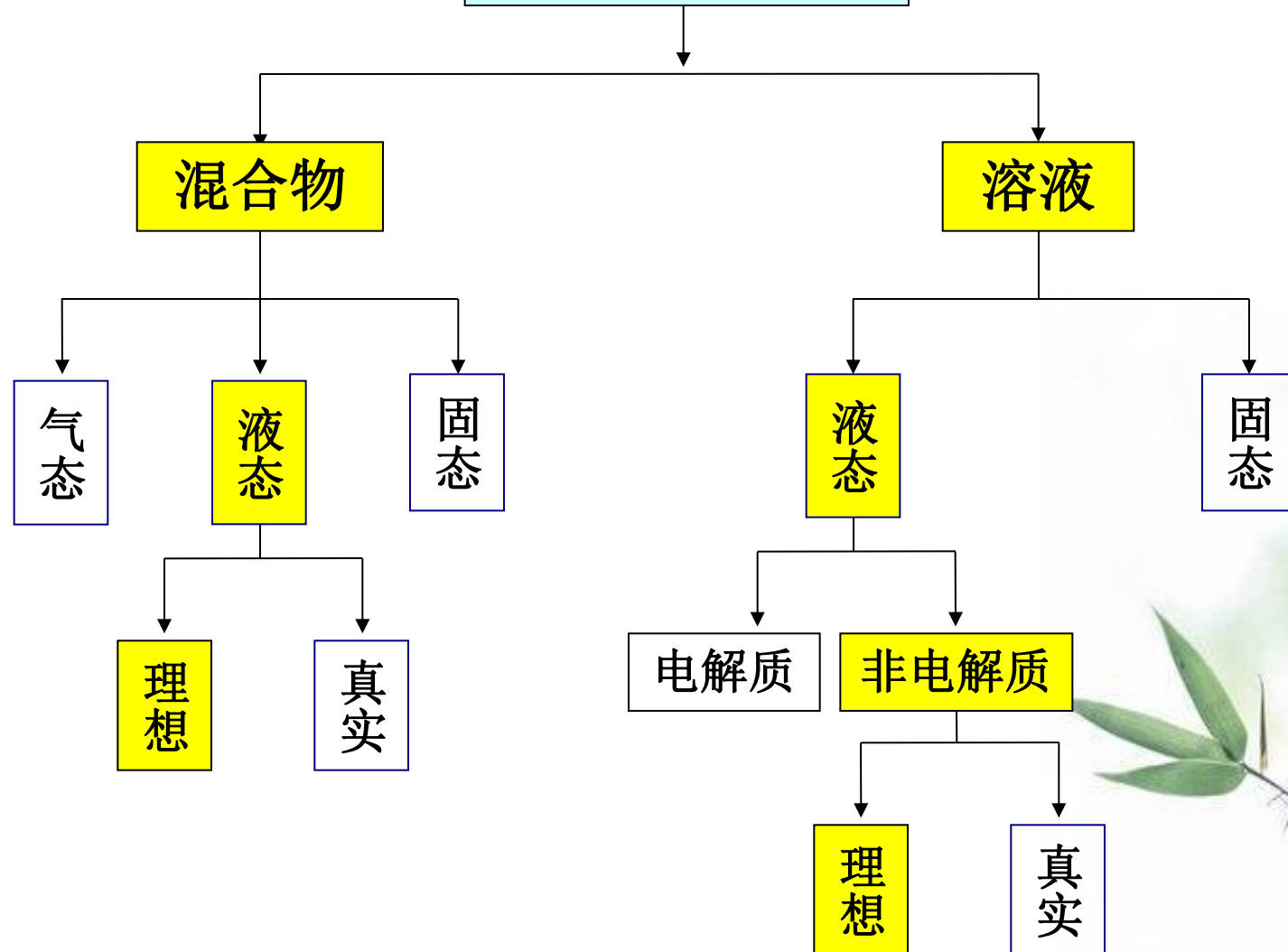
广东工业大学轻化学院



多组分系统可以是单相的或多相的。对多相系统，可以把它分成几个多组分单相系统。因此，从多组分单相系统热力学出发加以研究。



多组分单相系统



偏摩尔量

理想混合物的体积等于各组分的摩尔体积与其物质的量的乘积。

$$V = n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^*$$

真实混合物的体积在混合前后发生变化，

即

$$V \neq n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^*$$



物质B的偏摩尔体积

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

真实液态混合物的体积等于各组分的偏摩尔体积与其物质的量的乘积之和。

$$V = n_B V_B + n_C V_C$$

注意： V_B 、 V_C 还因组成的不同而有变化。



偏摩尔体积的测定

$V - n_B$ 曲线上任一点作曲线的切线，切线的斜率即为 $\left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$

根据定义，组成为 x_B 的混合物中组分 B 的偏摩尔体积为 V_B 。

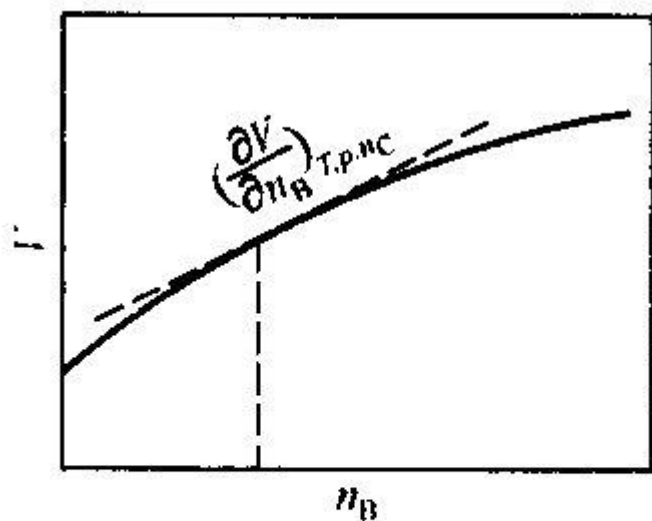


图 4.1.1 偏摩尔体积求
算法示意图

V 表示成 n_B 的函数式

$V = f(n_B)$, 则

偏摩尔体积

$$V_B = \left(\partial V / \partial n_B \right)_{T,p,nB} = f'(n_B)$$

偏摩尔体积与摩尔体积的差别

理想混合物摩尔体积

$$\begin{aligned} V_m &= x_B V_{m,B}^* + x_C V_{m,C}^* \\ &= V_{m,B}^* + (V_{m,C}^* - V_{m,B}^*) \cdot x_C \end{aligned}$$

真实混合物的摩尔体积

过 d 点作切线，

与左右纵轴截距为 **偏摩尔体积**。

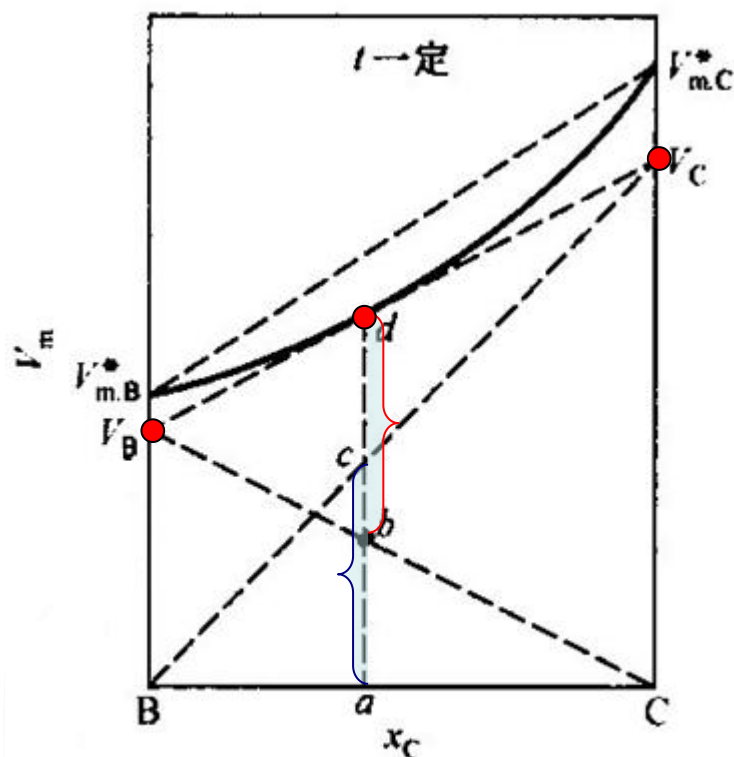


图 4.1.2 二组分液态混合物的偏摩尔体积示意图

$$\begin{array}{ccccc} V_m & = & x_B & V_B & + & x_C & V_C \\ \downarrow & & \downarrow & & & \downarrow & \\ \overline{ad} & & \overline{ab} & & & \overline{bd} = \overline{ac} & \end{array}$$

在温度、压力及除了组分 B 以外其余各组分的物质的量均不改变的条件下，广度量 X 随组分 B 的物质的量 n_B 的变化率 X_B 称为 B 的偏摩尔量。

$$X_B \xrightarrow{\text{def}} \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$



1. 物质偏摩尔量与摩尔量有什么异同点？

答：① 对于单组分体系，只有摩尔量，没有偏摩尔量。或者说，在单组分体系中，偏摩尔量等于摩尔量。② 只有多组分体系，各种物质的量也成为体系的变量，当某物质的量发生改变时，就会引起体系的某些容量性质发生改变，由此才引入了偏摩尔量的概念。③ 体系总的容量性质要用偏摩尔量的加和公式计算，而不能用纯物质的摩尔量计算。



2. 如果1升水中加入1mol的硫酸，体积增加了 ΔV ，则硫酸的偏摩尔体积是 ΔV 吗？为什么？

答：不是。这里的 ΔV 值是溶液变化的体积，不是硫酸的偏摩尔体积，

因为偏摩尔体积的定义是 $V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_i}$

可以理解为无限大量的硫酸水溶液中，加入1 mol的硫酸所引起的溶液体积变化值 ΔV 。本题条件不是无限大量体系，因此， ΔV 不是硫酸的偏摩尔体积。



对于任意数 λ , 有 $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots) = \lambda^n f(x, y, z, \dots)$,
则 $f(x, y, z, \dots)$ 称为 n 次齐次方程。对于齐次方程有
如下重要性质(欧拉公式):

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, z, \dots} + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x, z, \dots} + z \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x, y, \dots} + \dots = n f(x, y, z, \dots)$$

n 等于1时,

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, z, \dots} + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x, z, \dots} + z \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x, y, \dots} + \dots = f(x, y, z, \dots)$$

广度热力学性质为各组分的物质的量的一次齐次函数，即 $X=X(n_B, n_C, n_D, \dots)$ ，故

$$X = \sum n_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{n_C} = \sum n_B X_B$$

恒温恒压时，对 $X(n_B, n_C, n_D, \dots)$ 展开全微分

$$\begin{aligned} dX &= \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, n_D \dots} dn_B + \left(\frac{\partial X}{\partial n_C} \right)_{T, p, n_B, n_D \dots} dn_C + \dots \\ &= \sum X_B dn_B \end{aligned}$$

下面矛盾吗？

根据总广度量与偏摩尔量的关系

$$X = \sum n_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{n_C} = \sum n_B X_B$$

展开全微分可得，

$$dX = \sum (n_B dX_B + X_B dn_B) = \sum n_B dX_B + \sum X_B dn_B$$

恒温恒压时，对 $X(n_B, n_C, n_D, \dots)$ 展开全微分

$$\begin{aligned} dX &= \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, n_D, \dots} dn_B + \left(\frac{\partial X}{\partial n_C} \right)_{T, p, n_B, n_D, \dots} dn_C + \dots \\ &= \sum X_B dn_B \end{aligned}$$

吉布斯—杜亥姆方程

$$T, p \text{ 恒定: } dX = \sum_B n_B dX_B + \sum_B X_B dn_B$$

$$\because dX = \sum_B X_B dn_B$$

$$\therefore \sum_B n_B dX_B = 0$$

上式除以 $n = \sum_B n_B$, 可得

$$\sum_B x_B dX_B = 0$$



G-D方程



化学势

$$G = G(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} dn_B \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B G_B dn_B \end{aligned}$$

将偏摩尔吉布斯函数 G_B 定义为组分B的化学势，则

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



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

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

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

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

多组分多相系统的热力学公式见123页。



化学势判据及应用举例

在恒温恒压下若任一物质B在两相中具有相同的分子形式，但化学势不等，则相变化自发进行的方向必然是从化学势高的一相转变到化学势低的一相，即朝化学势减少的方向进行。

2 请比较下列各情况化学势的大小,并简单说明理由?

- (1) 未饱和糖水溶液中糖的化学势与固体糖.
- (2) 重结晶过程中析出固体 NaCl 与母液中 NaCl .
- (3) 过饱和溶液中溶剂的化学势与纯溶剂的化学势.
- (4) 过饱和溶液中溶质的化学势与纯溶质的化学势.
- (5) 纯物质过冷液体的化学势与其固体的化学势.
- (6) 自由水分子与多孔硅表面吸附的水分子.



答 (1) 未饱和糖水溶液中糖的化学势小于固体糖的化学势, 因为未饱和, 固体糖有向水溶液中溶解的趋势, 即固体糖的化学势大于未饱和糖水溶液中糖的化学势。

(2) 重结晶制作过程中, 析出固体 NaCl 的化学势等于母液中 NaCl 的化学势, 因为析出固体 NaCl 与母液中 NaCl 的到达平衡状态。

(3) 过饱和溶液中溶剂的化学势小于纯溶剂的化学势, 不论溶液是否饱和, 溶剂的化学势都小于纯溶剂的化学势, 若用一半透膜置于过饱和溶液与纯溶剂之间, 纯溶剂会自动向过饱和溶液渗透。

(4) 过饱和溶液中溶质化学势大于纯溶质的化学势, 因为过饱和溶液是亚稳态, 一经搅拌溶质就会自动析出纯溶质沉积。

(5) 纯物质过冷液体的化学势大于其固体的化学势, 因为过冷液体变成固体的相变过程是自发过程。

(6) 自由水分子的化学势大于与多孔硅表面吸附的水分子的化学势, 因为在吸附进行过程中, 自由水分子吸附到多孔硅表面时自发过程。



气体组分的化学势

气体的标准态是在标准压力100kPa下具有理想气体性质的纯气体。对温度没有规定。该状态下的化学势称为**标准化学势**。

纯理想气体的化学势

$$\mu_{B(g)}^{\phi}$$

$$B(p_g, p^{\phi}) \xrightarrow{dT=0} B(p_g, p)$$

$$d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

$$\Rightarrow d\mu^* = dG_m^* = V_m^* dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

$$\therefore \int_{\mu^{\phi}(g)}^{\mu^*(pg)} d\mu^* = RT \int_{p^{\phi}}^p d \ln p$$

$$\mu^*(pg) = \mu^{\phi}(g) + RT \ln(p/p^{\phi})$$

理想气体混合物中任一组分的化学势

$$\begin{aligned} B(pg, p^\phi) &\xrightarrow{dT=0} B(pg, \text{mix}, p_B = y_B p) \\ B(pg, \text{mix}, y_B, p_B = p^\phi) \\ \mu_B(pg) &= \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(p_B / p^\phi) \end{aligned}$$

纯真实气体的化学势

$$\begin{array}{ccc} B(pg, p^\phi) & \xrightarrow{\Delta G_m} & B(g, p) \\ \mu^\phi(g) & & \mu^*(g) \end{array}$$



$$B(pg, p) \xrightarrow{\Delta G_{m,2}} B(g, p \rightarrow 0)$$

$$\text{即 } B(pg, p \rightarrow 0)$$



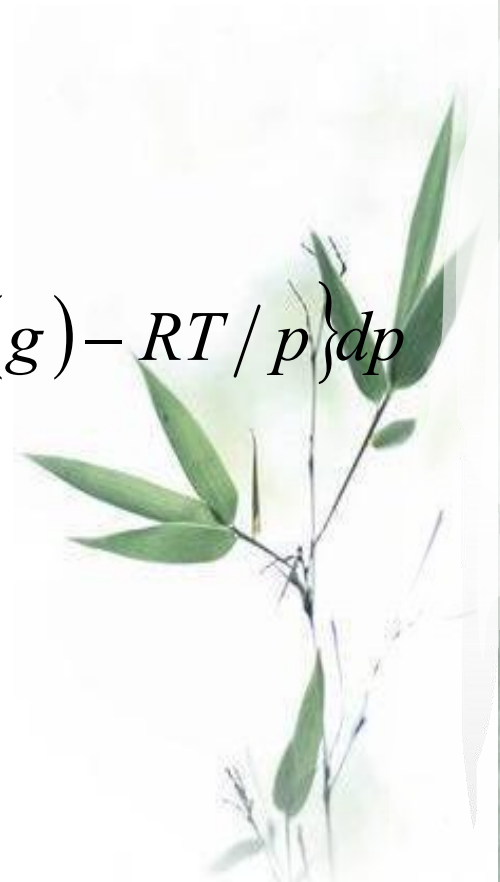
$$\Delta G_m = \mu^*(g) - \mu^\phi(g)$$

$$\Delta G_{m,1} = RT \ln(p/p^\phi)$$

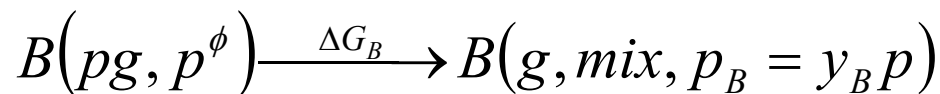
$$\Delta G_{m,2} = \int_p^0 V_m^*(pg) dp = - \int_0^p V_m^*(pg) dp$$

$$\Delta G_{m,3} = \int_0^p V_m^*(g) dp$$

$$\mu^*(g) = \mu^\phi(g) + RT \ln(p/p^\phi) + \int_0^p \{V_m^*(g) - RT/p\} dp$$



真实气体混合物的化学势

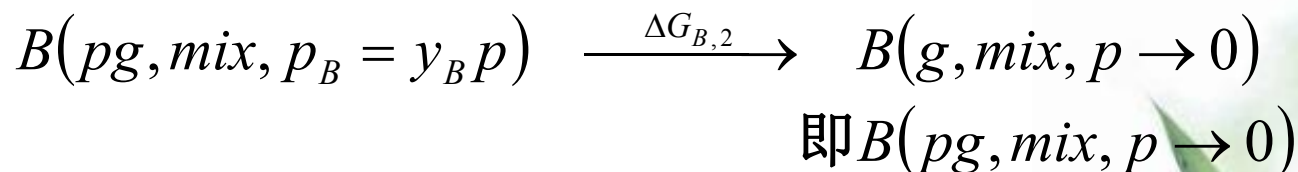


等同于 $B(pg, \text{mix}, y_B, p_B = p^\phi)$

$$\mu_B^\phi(g)$$



$$\mu_B(g)$$



$$\mu_B(g) = \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(p_B / p^\phi) + \int_0^p \{V_{B(g)} - RT / p\} dp$$

逸度及逸度因子

气体 B 的逸度 $\tilde{p}_B$ 是在温度 T ，总压力 p 下满足

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(\tilde{p}_B / p^\phi)$$

$$RT \ln(\tilde{p}_B / p^\phi) = RT \ln(p_B / p^\phi) + \int_0^p \{V_{B(g)} - RT/p\} dp$$

逸度定义: $\tilde{p}_B \xrightarrow{\text{def}} p_B \exp \int_0^p \{V_{B(g)} / RT - 1/p\} dp$

逸度因子

$$\varphi_B \xrightarrow{\text{def}} \tilde{p}_B / p_B \quad \text{理想气体的逸度因子恒等于1。}$$

注意：标准态与 $\tilde{p} = p^\phi$ 状态的区别。

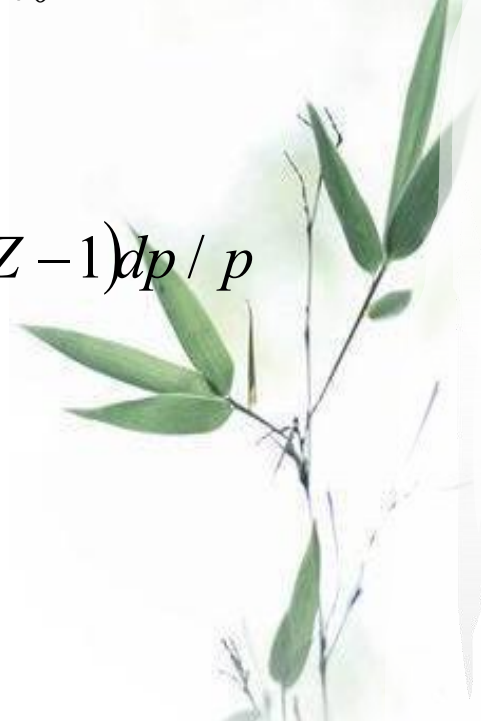
逸度物理意义

逸度是一种校正的压力，或为**有效的压力**。所谓有效，指无论气体的真实压力有多大，其效应却只有 $\tilde{p}$ 那么大。既然逸度和气体压力的关系密切，而气体的压力、液体或固体的蒸气压却是用来表征该物质的**逃逸趋势**，故逸度也是表征体系逃逸趋势的，逸度因此而得名。

逸度因子的计算及普遍化逸度因子图

$$\tilde{p}_B = \varphi_B p_B \Rightarrow \varphi_B = \tilde{p}_B / p_B = \exp \int_0^p \{V_{B(g)} / RT - 1/p\} dp$$

$$\ln \varphi_B = \ln(\tilde{p}_B / p_B) = \int_0^p \{V_{B(g)} / RT - 1/p\} dp = \frac{1}{RT} \int_0^p \{V_{B(g)} - RT/p\} dp$$

$$\begin{aligned} \ln \varphi &= \frac{1}{RT} \int_0^p (ZRT/p - RT/p) dp = \int_0^p (Z - 1) dp / p \\ &= \int_0^{p_r} (Z - 1) dp_r / p_r \end{aligned}$$


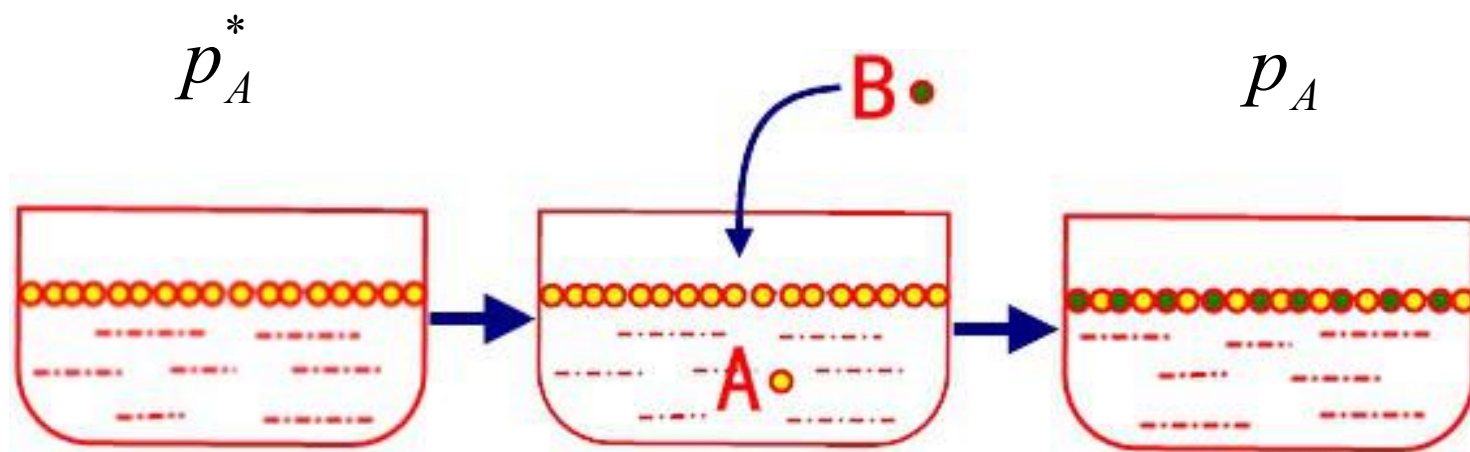
路易斯-兰德尔逸度规则

真实气体混合物的体积具有加和性时，混合气体中组分B的逸度因子等于该组分B在混合气体温度及总压下单独存在时的逸度因子。

$$\tilde{p}_B = \varphi_B p_B = \varphi_B p y_B = \varphi_B^* p y_B = \tilde{p}_B^* y_B$$

真实气体混合物中组分B的逸度等于该组分在混合气体的温度和总压下单独存在时的逸度与该组分在混合物中摩尔分数的乘积。即路易斯-兰德尔逸度规则。

拉乌尔定律



$$p_A < p_A^*$$

$$p_A = p_A^* \cdot x_A$$



拉乌尔定律

在一定温度下纯溶剂 A 中加入溶质 B ，无论溶质挥发与否，溶剂 A 在气相中的蒸气分压 p_A 就要下降。

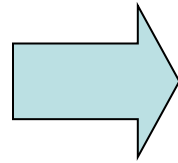
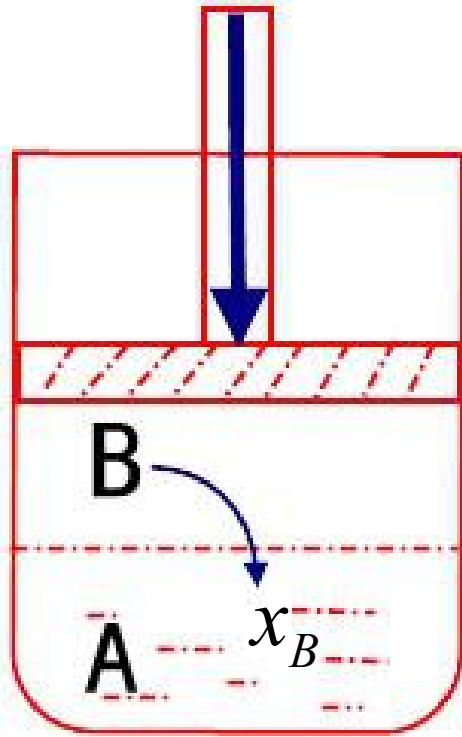
稀溶液中溶剂的蒸气压等于同一温度下纯溶剂的饱和蒸气压与溶剂的摩尔分数的乘积。即拉乌尔定律。

$$p_A = p_A^* \cdot x_A$$

将任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物定义为理想液态混合物。



亨利定律



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

$$p_B = k_{b,B} b_B$$

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

x_B 、 b_B 和 c_B 可相互转换,对于二组分系统:

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

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

若以 ρ_A 表示纯溶剂 A 的密度,对稀溶液, b_B 、 c_B 均很小

$$x_B \approx M_A b_B \approx M_A c_B / \rho_A$$



亨利定律

一定温度下气体在液体溶剂中的溶解度与该气体的压力成正比，这一规律对于稀溶液中挥发性溶质也适用。

在一定温度下，稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压与其在溶液中的摩尔分数（或质量摩尔浓度、物质的量浓度）成正比。比例系数称为亨利系数。

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

$$p_B = k_{b,B} b_B$$

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

拉乌尔定律与亨利定律的对比

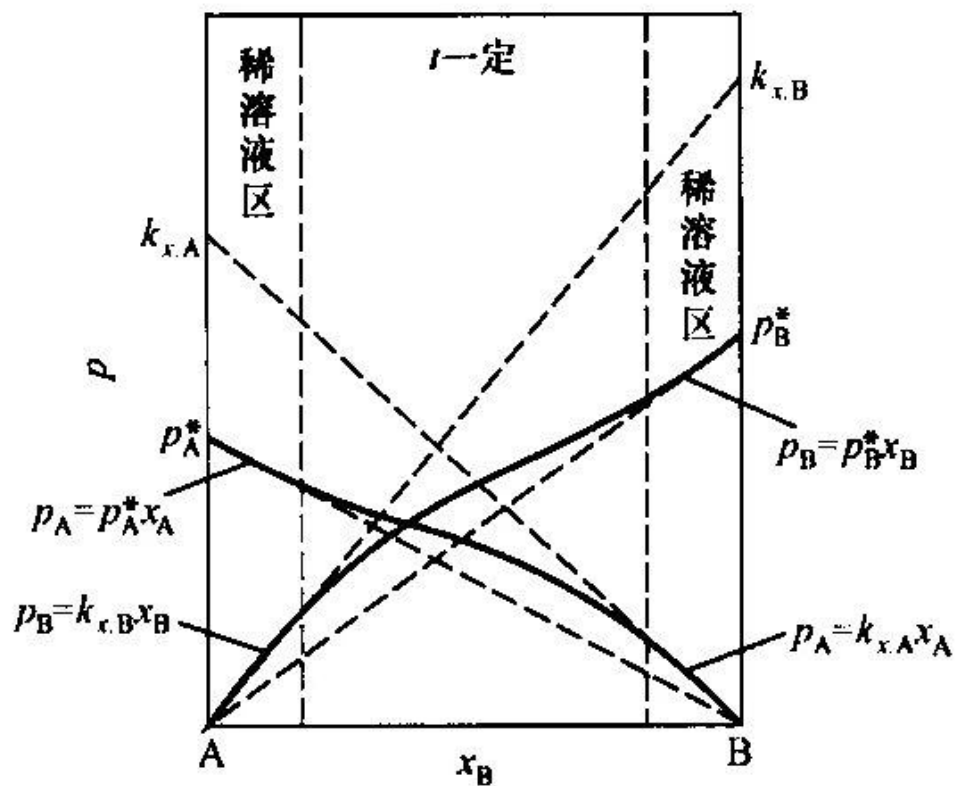


图 4.4.1 二组分液态完全互溶系统中组分的蒸气压与组成的关系

理想液态混合物

若液态混合物中任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律，则该混合物称为理想液态混合物，简称理想混合物。

$$p_B = p_B^* \cdot x_B \quad (0 \leq x_B \leq 1)$$

气液平衡时，任一组分B的化学势

$$\begin{aligned} \mu_{B(l)} &= \mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(p_B / p^\phi) \\ &= \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(p_B^* / p^\phi) + RT \ln x_B \end{aligned}$$

纯液体B的化学势

$$\mu_{B(l)}^* = \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(p_B^* / p^\phi)$$

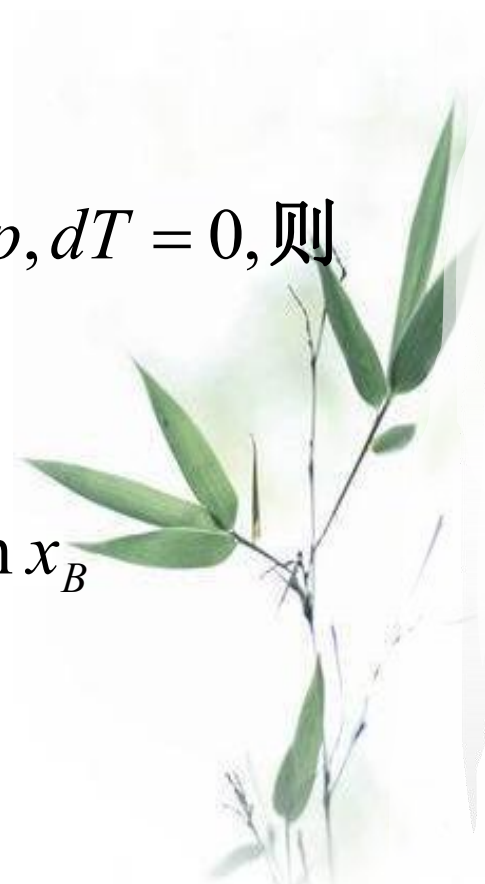
$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B$$

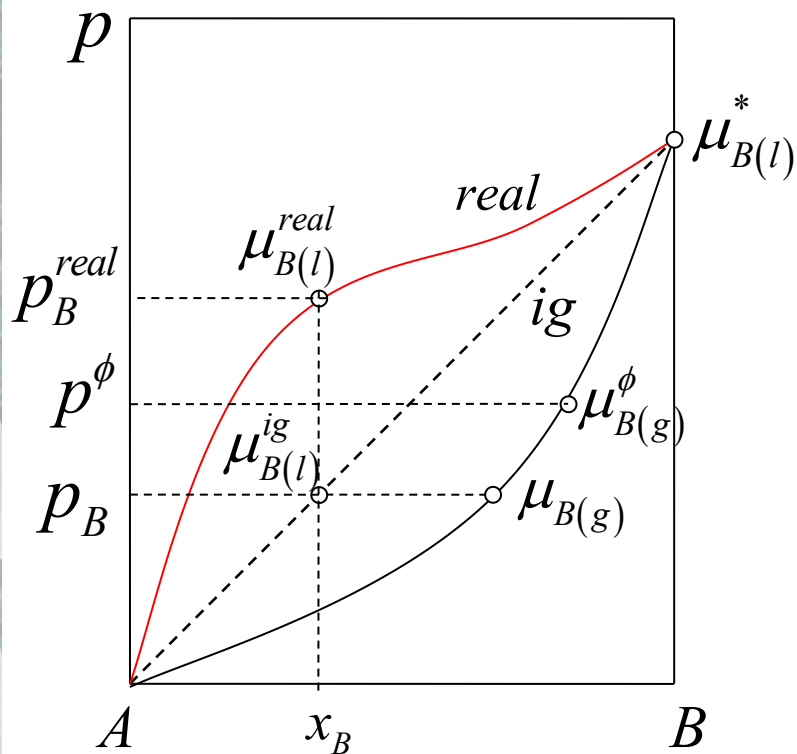
纯液体B, $dG_m = -S_m dT + V_m dp, dT = 0$, 则

$$\mu_{B(l)}^* = \mu_{B(l)}^\phi + \int_{p^\phi}^p V_{m,B(l)}^* dp$$

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\phi + \int_{p^\phi}^p V_{m,B(l)}^* dp + RT \ln x_B$$

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\phi + RT \ln x_B$$





$$\begin{aligned}
 \mu_{B(l)}^{ig} &= \mu_{B(g)} \\
 &= \mu_{B(g)}^{\phi} + RT \ln(p_B / p^{\phi}) \\
 &= \mu_{B(g)}^{\phi} + RT \ln(p_B^* / p^{\phi}) + RT \ln x_B \\
 &= \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu_{B(l)}^{real} &= \mu_{B(l)}^{ig} + RT \ln(p_B^{real} / p_B) \\
 &= \mu_{B(l)}^{ig} + RT \ln(f_B) \\
 &= \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B + RT \ln f_B \\
 &= \mu_{B(l)}^* + RT \ln a_B
 \end{aligned}$$

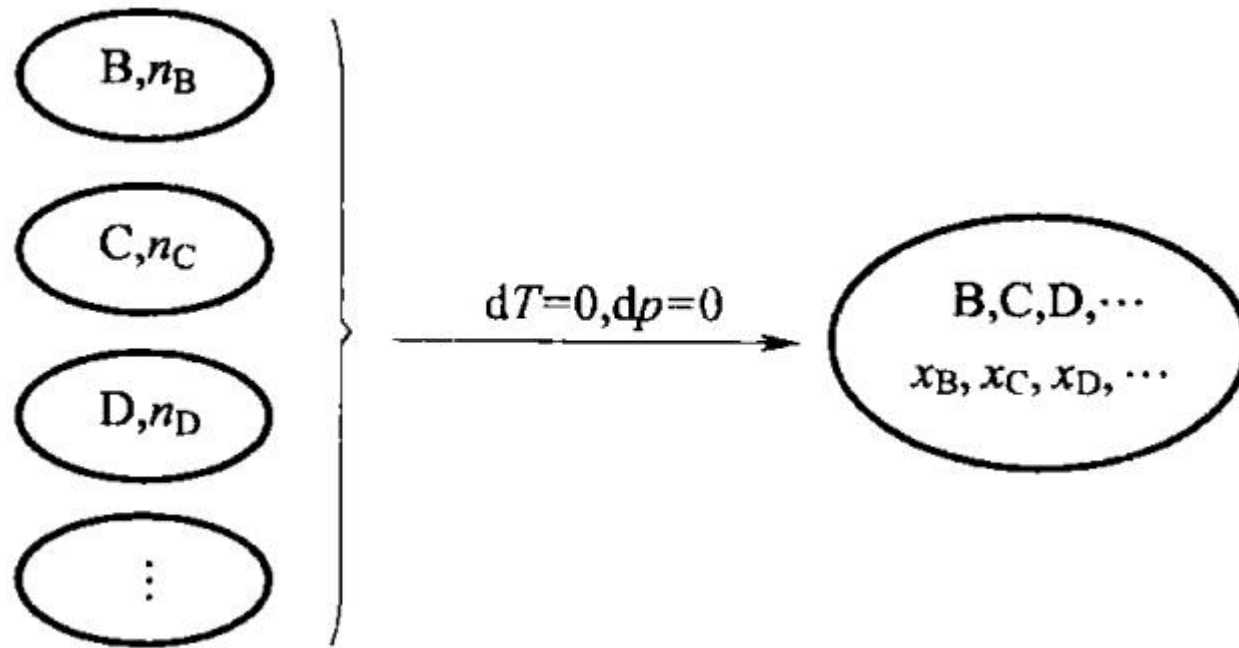
$$a_B = f_B \cdot x_B$$

$$\frac{p_B^{real}}{p_B} = f_B = \frac{a_B}{x_B}$$

$$\rightarrow \frac{p_B^{real}}{p_B / x_B} = a_B \rightarrow \frac{p_B^{real}}{p_B^*} = a_B$$

物理意义

理想液态混合物的混合性质



$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B$$





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

$$\Delta_{mix} V = n_B V_B + n_C V_C - (n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^*) = 0$$

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

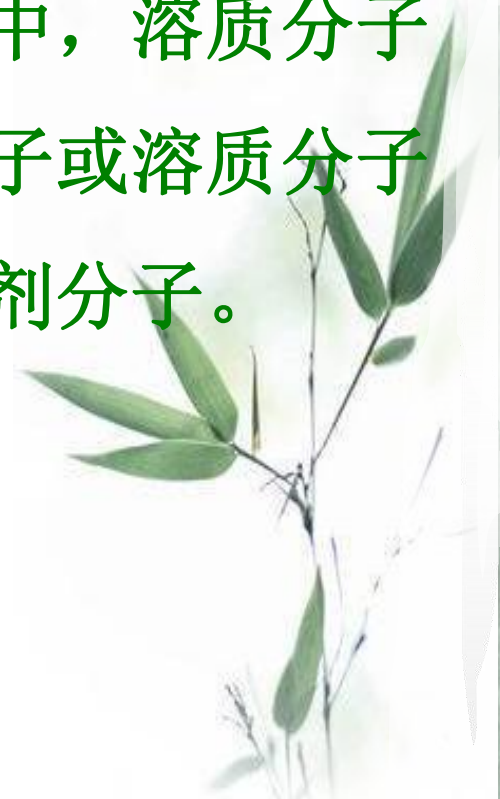
$$(3) \Delta_{mix} S = -nR(x_B \ln x_B + x_C \ln x_C)$$

$$(4) \Delta_{mix} G = RT(n_B \ln x_B + n_C \ln x_C)$$



理想稀溶液

理想稀溶液，即无限稀薄溶液，指的是溶质的相对含量趋于零的溶液。在这种溶液中，溶质分子之间的距离非常远，每一个溶剂分子或溶质分子周围几乎没有溶质分子而完全是溶剂分子。



溶剂的化学势

溶剂的标准态即为温度 T ，标准压力下的纯液态。

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\phi + \int_{p^\phi}^p V_{m,A(l)}^* dp + RT \ln x_A$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\phi + RT \ln x_A$$

$$x_A = \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B}$$

$$\Rightarrow \ln x_A = -\ln \left(1 + M_A \sum_B b_B \right)$$

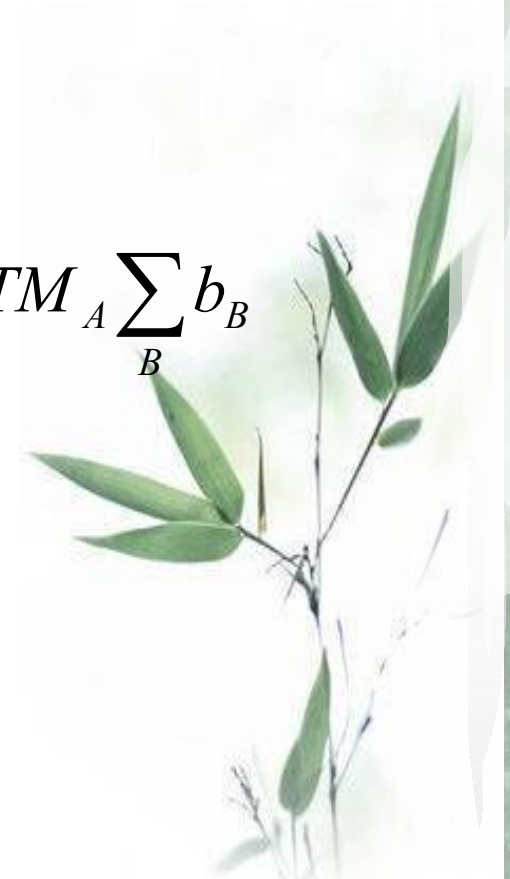


$$\ln x_A = -\ln\left(1 + M_A \sum_B b_B\right) \approx -M_A \sum_B b_B$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* - RTM_A \sum_B b_B$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\phi + \int_{p^\phi}^p V_{m,A(l)}^* dp - RTM_A \sum_B b_B$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\phi - RTM_A \sum_B b_B$$



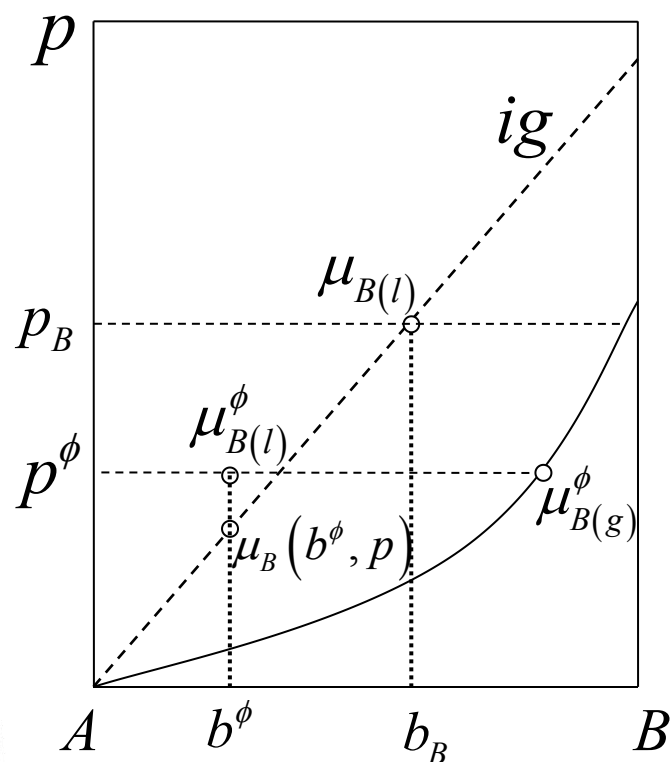
溶质的化学势

$$\begin{aligned}\mu_{B(\text{溶质})} &= \mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^{\phi} + RT \ln(p_B / p^{\phi}) \\ &= \mu_{B(g)}^{\phi} + RT \ln(k_{b,B} b_B / p^{\phi}) \\ &= \mu_{B(g)}^{\phi} + RT \ln(k_{b,B} b^{\phi} / p^{\phi}) + RT \ln(b_B / b^{\phi})\end{aligned}$$

$$\mu_{B(g)}^{\phi} + RT \ln(k_{b,B} b^{\phi} / p^{\phi}) = \mu_{B(\text{溶质})}^{\phi} + \int_{p^{\phi}}^p V_{B(\text{溶质})}^{\infty} dp$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^{\phi} + RT \ln(b_B / b^{\phi}) + \int_{p^{\phi}}^p V_{B(\text{溶质})}^{\infty} dp$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^{\phi} + RT \ln(b_B / b^{\phi})$$

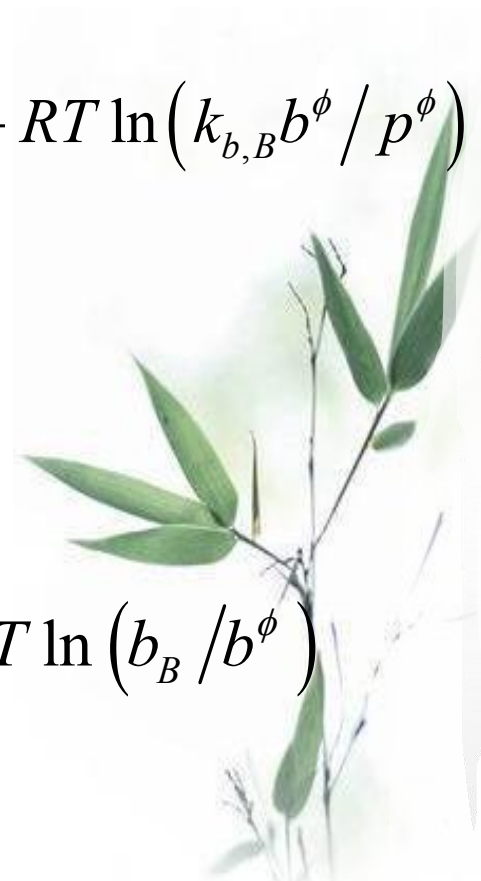


$$\mu_{B(l)}^\phi = \mu_B^\phi(b^\phi, p^\phi)$$

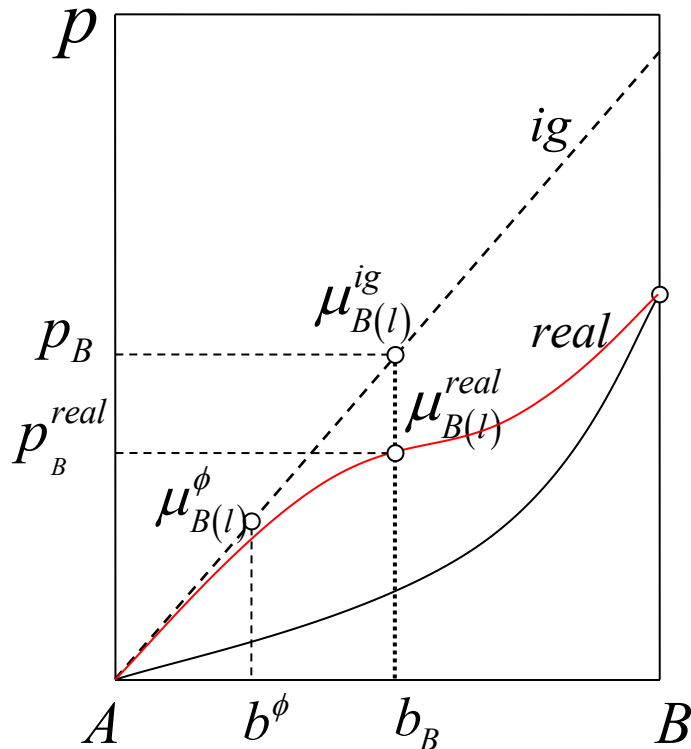
$$\mu_B(b^\phi, p) = \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(k_{b,B} b^\phi / p^\phi)$$

$$\mu_B(b^\phi, p) = \mu_{B(l)}^\phi + \int_{p^\phi}^p V_{B(l)}^\infty dp \approx \mu_{B(l)}^\phi$$

$$\mu_{B(l)} = \mu_B(b^\phi, p) + RT \ln(b_B / b^\phi) \approx \mu_{B(l)}^\phi + RT \ln(b_B / b^\phi)$$



$$\begin{aligned}
 \mu_{B(l)}^{real} &= \mu_{B(l)}^{ig} + RT \ln \left(\frac{p^{real}}{p_B} \right) = \mu_{B(l)}^{ig} + RT \ln (\gamma_B) \\
 &= \mu_{B(l)}^{\phi} + RT \ln \left(\frac{b_B}{b^{\phi}} \right) + RT \ln (\gamma_B) \\
 &= \mu_{B(l)}^{\phi} + RT \ln a_B
 \end{aligned}$$



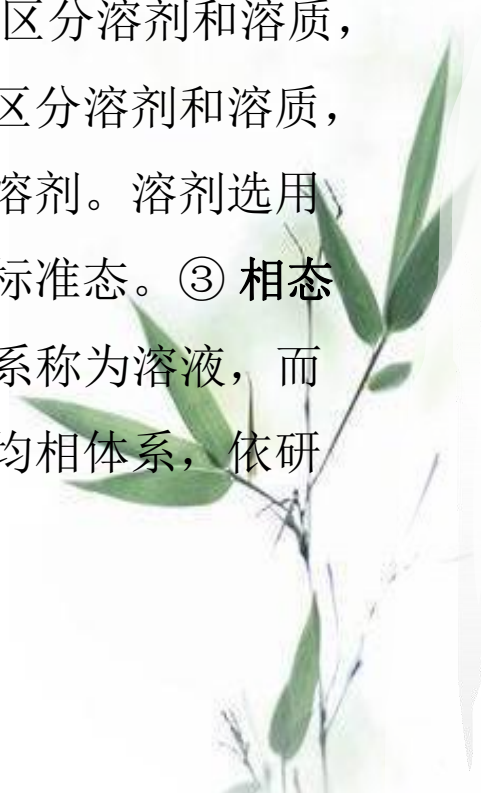
$$\frac{p_B^{real}}{p_B} = \gamma_B = \frac{p_B^{real}}{k_{b,B} b_B}$$

$$a_B = \gamma_B \cdot \frac{b_B}{b^{\phi}}$$



1. 混合物与溶液有什么异同？

答：① **定义有区别**。混合物是指两种以上物质以任意比例混合形成的均相体系。混合物可分为气态、液态和固态混合物；溶液是两种以上物质按照一定比例形成的均相体系，溶液分为液态和固态溶液，也可分为电解质和非电解质溶液。② **溶剂区别**。混合物不区分溶剂和溶质，对其中任意组分都选用其纯态为化学势标准态；溶液区分溶剂和溶质，常将含量较少的物质称为溶质，含量较多的物质称为溶剂。溶剂选用其纯态为化学势标准态，溶质选用其假想态为化学势标准态。③ **相态上区别**。对于气态物质、固态物质溶于液体的均相体系称为溶液，而不称混合物。对于液体与液体混合或液体溶于液体的均相体系，依研究需要，可称为混合物，也可称为溶液。



2. 25°C 、 1atm 时，液态水与其蒸气之间是否处于平衡态？两者的化学势是否相等？

答：在 25°C 、 1atm 时，若是敞开体系，一般是不能达到气液平衡的，除了空气的湿度为100%；若在密闭体系中，液态水与其蒸气之间可以处于平衡态。达到平衡时，两者的化学势相等，不平衡时化学势不相等。



3. “物质B从 α 相扩散到 β 相，是因为B在 α 相的浓度大于 β 相。” 这种说法正确吗？

答：错误。因为物质B相转移的方向不是决定于浓度，而是决定于化学势。物质B在 α 相的化学势大于在 β 相的化学势，从发生相扩散。



溶质化学势表示式的应用举例

——分配定律

能斯特分配定律：在一定温度、压力下，当溶质在共存的两不互溶液体间成平衡时，若形成理想稀溶液，则溶质在两液相中的**质量摩尔浓度之比**为一常数。

B 在 α 、 β 相中均形成理想稀溶液

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B^\phi(\alpha) + RT \ln \{b_B(\alpha)/b^\phi\}$$

$$\mu_B(\beta) = \mu_B^\phi(\beta) + RT \ln \{b_B(\beta)/b^\phi\}$$

$$\Rightarrow \ln \{b_B(\alpha)/b_B(\beta)\} = \{\mu_B^\phi(\beta) - \mu_B^\phi(\alpha)\}/RT$$

分配系数 K

$$K = b_B(\alpha)/b_B(\beta)$$

活度及活度因子

真实液态混合物中组分 B 的活度 a_B 及活度因子 f_B

$$\mu_{B(l)} \xrightarrow{\text{def}} \mu_{B(l)}^* + RT \ln a_B$$

$$\mu_{B(l)} \xrightarrow{\text{def}} \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B f_B$$

$$f_B = a_B / x_B \quad \lim_{x_B \rightarrow 1} f_B = \lim_{x_B \rightarrow 1} (a_B / x_B) = 1$$

标准压力定为 p^ϕ , 压力为 p 下的化学势

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\phi + RT \ln a_B + \int_{p^\phi}^p V_{m,B(l)}^* dp$$

常压下, 积分项近似为零, 故有

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\phi + RT \ln a_B$$

真实液态混合物中组分 B 的标准态为标准压力下 的纯液体 B 。

气液平衡时，液相中： $\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln a_B$

气相中： $\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(p_B / p^\phi) = \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(p_B^* / p^\phi) + RT \ln(p_B / p_B^*)$

$\therefore \mu_{B(g)}^\phi + RT \ln(p_B^* / p^\phi) = \mu_{B(l)}^*$

$\therefore a_B = p_B / p_B^*$ 及 $f_B = a_B / x_B = p_B / p_B^* x_B$

真实溶液中溶剂的活度 a_A 及活度因子 f_A

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln a_A$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\phi + RT \ln a_A + \int_{p^\phi}^p V_{m,A(l)}^* dp \approx \mu_{A(l)}^\phi + RT \ln a_A$$

$$a_A = f_A x_A$$

渗透因子

$$g = \ln a_A / \ln x_A \Rightarrow a_A = x_A^g$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RTg \ln x_A$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\phi + RTg \ln x_A + \int_{p^\phi}^p V_{m,A(l)}^* dp \approx \mu_{A(l)}^\phi + RTg \ln x_A$$

$$\ln x_A = -\ln\left(1 + M_A \sum_B b_B\right) \text{代入上面等式}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* - RTg \ln\left(1 + M_A \sum_B b_B\right)$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\phi - RTg \ln\left(1 + M_A \sum_B b_B\right) + \int_{p^\phi}^p V_{m,A(l)}^* dp$$

$$\approx \mu_{A(l)}^\phi - RTg \ln\left(1 + M_A \sum_B b_B\right)$$

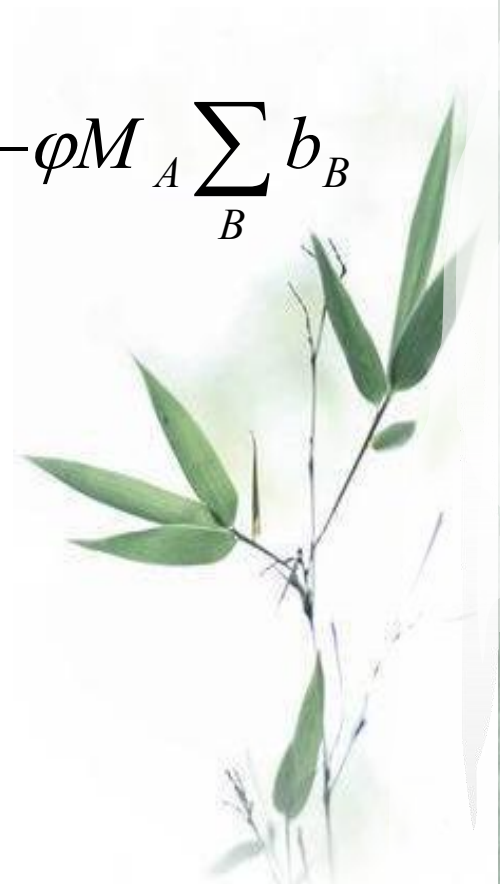


对于稀溶液, $\ln\left(1 + M_A \sum_B b_B\right) \approx M_A \sum_B b_B$,

定义溶剂 A 的渗透因子 φ

$$\varphi \xrightarrow{\text{def}} -\frac{\ln a_A}{M_A \sum_B b_B}, \text{ 即 } \ln a_A = -\varphi M_A \sum_B b_B$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\phi - RT\varphi M_A \sum_B b_B$$



对于溶质 B ，真实溶液中化学势表 达为

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\phi} + RT \ln a_B + \int_{p^{\phi}}^p V_{B(l)}^{\infty} dp$$

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^{\phi} + RT \ln(\gamma_B b_B / b^{\phi}) + \int_{p^{\phi}}^p V_{B(l)}^{\infty} dp$$

式中， $\gamma_B = a_B / (b_B / b^{\phi})$ ，称为溶质 B 的活度因子。

$$\mu_{B(l)} \approx \mu_{B(l)}^{\phi} + RT \ln a_B$$

$$\mu_{B(l)} \approx \mu_{B(l)}^{\phi} + RT \ln(\gamma_B b_B / b^{\phi})$$



稀溶液的依数性

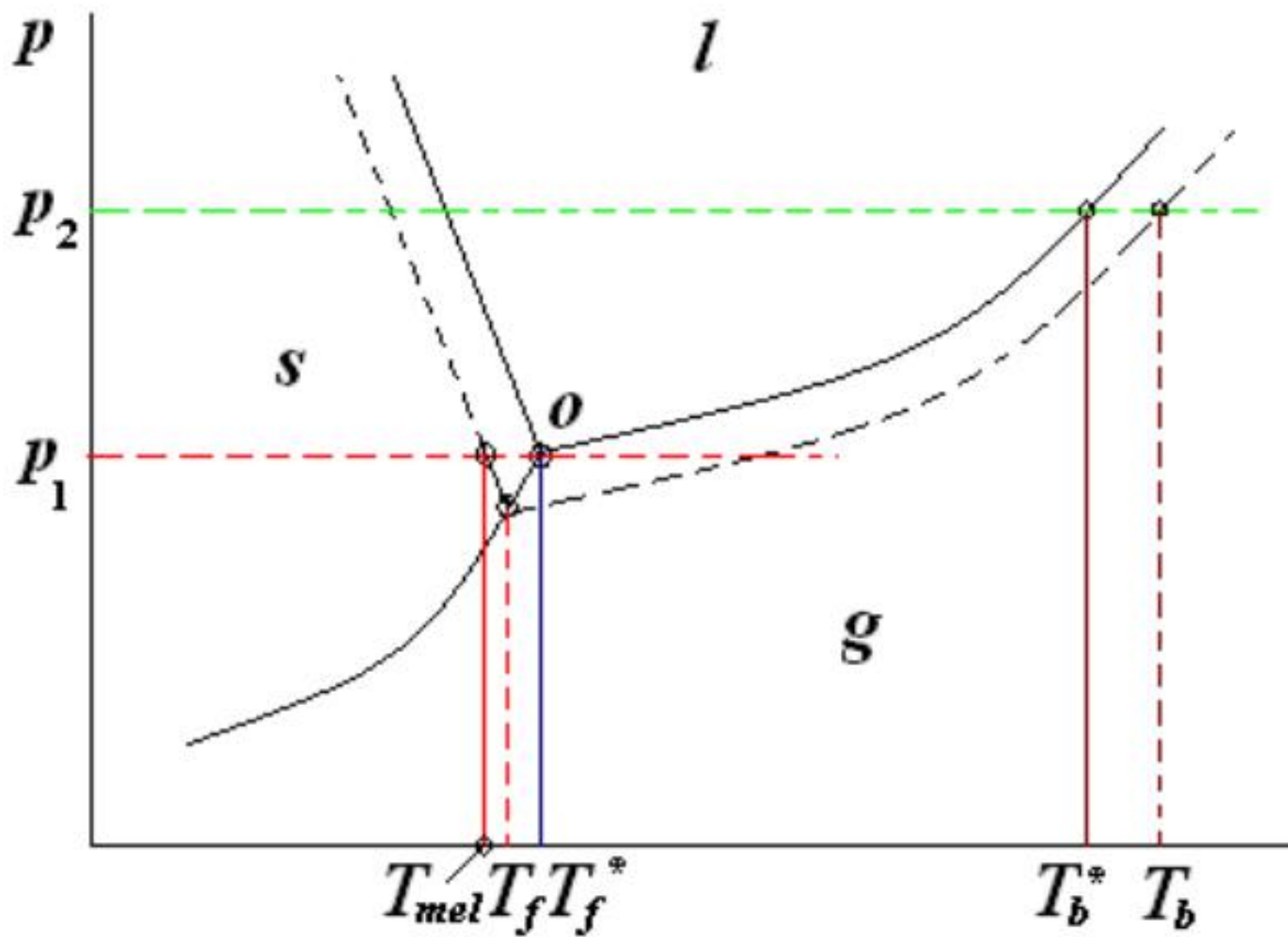
溶剂的蒸气压、凝固点、沸点和渗透压的数值，仅与溶质的质点数有关而与其本性无关，这些性质称为依数性。

溶剂蒸气压下降

溶液中溶剂的蒸气压低于同温纯溶剂的饱和蒸气压。

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

$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$ 是造成蒸气压下降的原因。

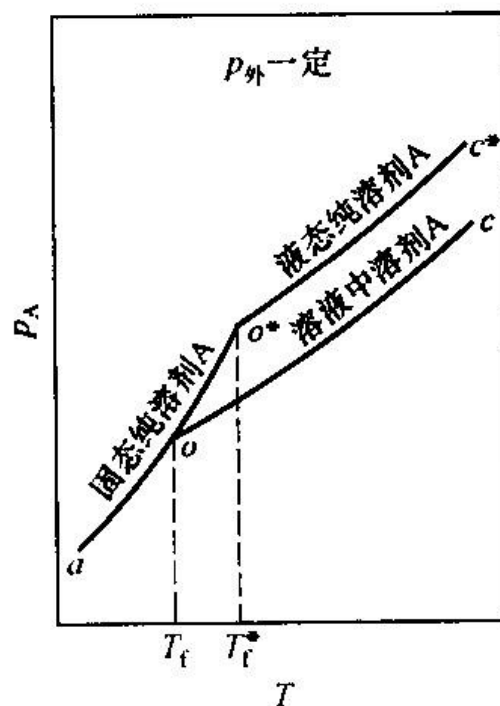


凝固点降低（析出固态纯溶剂）

在B与A不形成固态溶液的条件下，当溶剂A中溶有少量溶质B形成稀溶液，则从溶液中析出固态A的温度，即溶液的凝固点会低于纯溶剂在同样外压下的凝固点。

ao*线为固态纯A的蒸气压曲线，o*c*为液态纯A蒸气压曲线。两者相交于o*。对应的温度为凝固点。

溶液中A的蒸气压低于同样温度下纯液态A的蒸气压，故溶液A的蒸气压曲线oc位于o*c*下方。



凝固点降低公式

$$\Delta T_f = \left\{ R(T_f^*)^2 M_A / \Delta_{fus} H_{m,A}^\phi \right\} b_B = K_f b_B$$

$$K_f = R(T_f^*)^2 M_A / \Delta_{fus} H_{m,A}^\phi \quad \text{称为凝固点降低系数。}$$

沸点升高（溶质不挥发）

沸点升高公式

$$\Delta T_b = \left\{ R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{vap} H_{m,A}^\phi \right\} b_B = K_b b_B$$

$$K_b = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{vap} H_{m,A}^\phi$$

K_b 称为沸点升高系数。

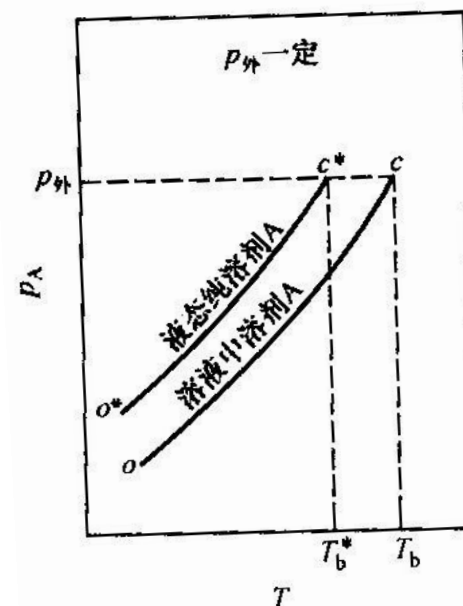


图 4.7.2 稀溶液的沸点升高

渗透压

一定温度下，溶剂通过半透膜使溶液液面上升，至平衡。即渗透平衡。

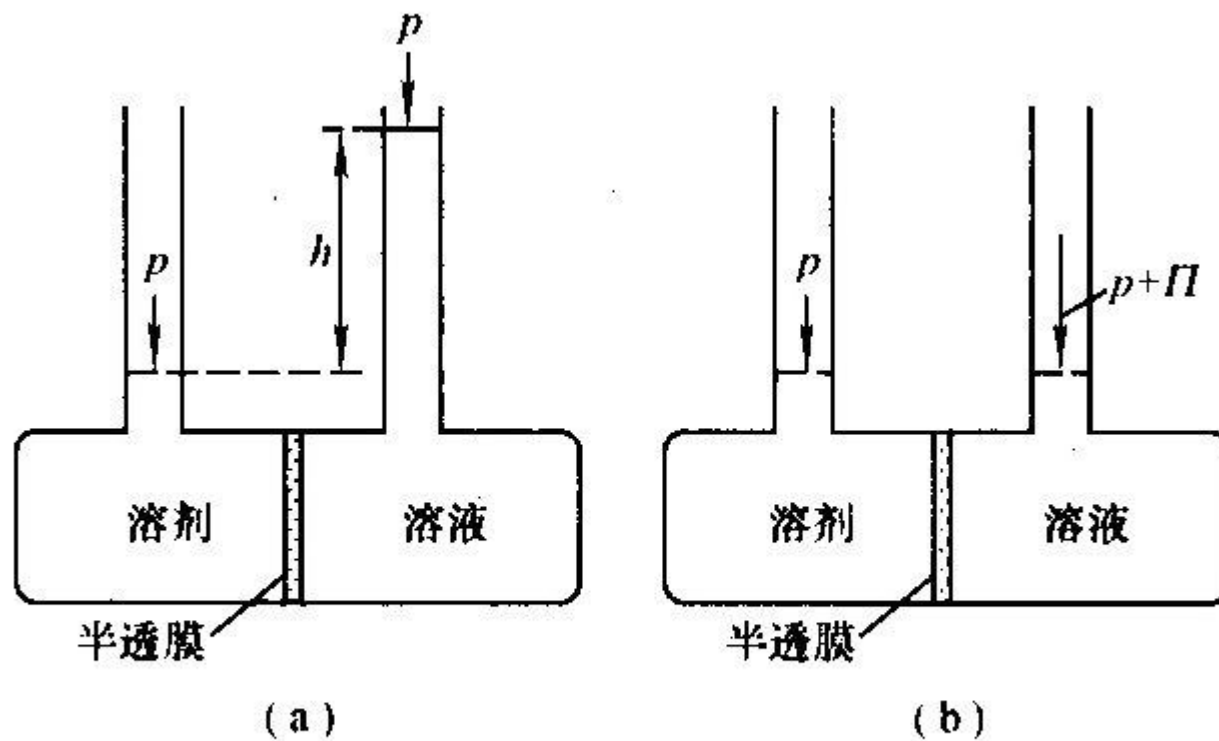
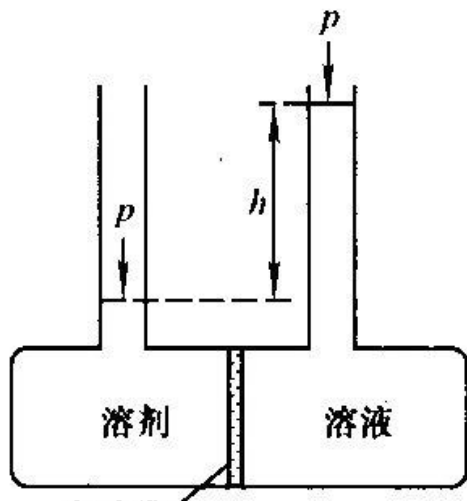


图 4.7.3 渗透平衡示意图

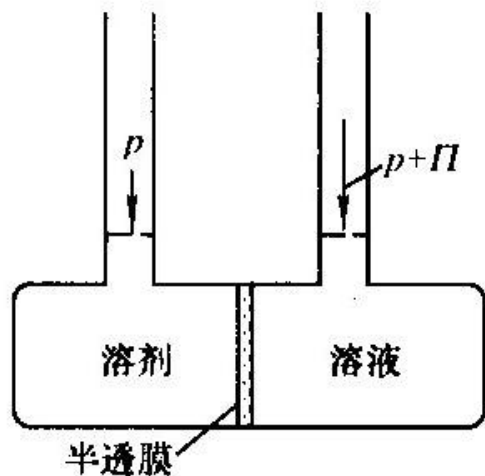
在开始发生渗透之前，左右两边的液面相平，此时左右两边的化学势分别为 $\mu_{A(l)}^*$ $\mu_{A(l)}$



$$\mu_{A(l)}^* > \mu_{A(l)}$$

$$\Delta\mu = \mu_{A(l)}^* - \mu_{A(l)} = RTM_A b_B$$

为了不发生渗透，保持溶液浓度不变，可以在其上加额外压力，以提高溶液的化学势，以等于纯溶剂化学势。此时溶液的化学势为



$$\mu_{A(l)}(T, p + \Pi) = \mu_{A(l)} + \int_p^{p+\Pi} V_{m,A} dp = \mu_{A(l)}^*$$

$$\int_p^{p+\Pi} V_{m,A} dp = \Pi V_{m,A} = RT M_A b_B$$
$$\Rightarrow \Pi = RT \rho_A b_B = c_B RT$$

范特霍夫渗透压公式

反渗透：加在溶液与纯溶剂上的压力差大于溶液的渗透压时，溶液中的溶剂将通过半透膜渗透到纯溶剂中，即**反渗透**。

水中毒

如果人体液过于稀释，血液中的**钠浓度**就会大幅度下降。钠是身体必需的基本矿物之一，它对传递大脑和肌肉的**神经冲动**非常重要。身体通过吸收和排放血液中的**水分来调节钠浓度**。当血液钠浓度过高时，水分就从细胞流动到血液，以提高血压。当水分从脑细胞流向血液时，大脑在收缩，会产生眩晕，甚至引发癫痫。若血液钠浓度太低，水分从血液流向细胞，这时脑细胞吸收水分，**大脑会膨胀，导致昏睡，失去知觉，甚至死亡。**

谢谢

多
少
年
月
始
知
我

