

第四章 多组分系统热力学

主要内容

- 引言
- 溶液组成的表示法
- 偏摩尔量与化学势
- 稀溶液中的两个经验定律
- 混合气体中各组分的化学势
- 体混合物
- 稀溶液中各组分的化学势
- 稀溶液的依数性
- Duhem-Margules 公式
- 非理想溶液
- 分配定律

4.1 引言:

溶液 (solution)

广义地说, 两种或两种以上物质彼此以分子或离子状态均匀混合所形成的体系称为溶液。

溶液以物态可分为气态溶液、固态溶液和液态溶液。根据溶液中溶质的导电性又可分为电解质溶液和非电解质溶液。

本章主要讨论液态的非电解质溶液。

溶剂 (solvent) 和溶质 (solute)

如果组成溶液的物质有不同的状态, 通常将液态物质称为溶剂, 气态或固态物质称为溶质。

如果都是液态, 则把含量多的一种称为溶剂, 含量少的称为溶质。

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。

4.2 溶液组成的表示法

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四种:

1. 物质的量分数
2. 质量摩尔浓度
3. 物质的量浓度
4. 质量分数

1. 物质的量分数 (mole fraction) $x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{n(\text{总})}$

溶质 B 的物质的量与溶液中总的物质的量之比称为溶质 B 的物质的量分数, 又称为摩尔分数, 单位为 1。

2. 质量摩尔浓度 m_B (molality)

$$m_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m_A}$$

溶质 B 的物质的量与溶剂 A 的质量之比称为溶质 B 的质量摩尔浓度。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。

3. 物质的量浓度 c_B (molarity)

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{V}$$

溶质 B 的物质的量与溶液体积 V 的比值称为溶质 B 的物质的量浓度，或称为溶质 B 的浓度，单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，但常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

4. 质量分数 w_B (mass fraction)
$$w_B = \frac{m_B}{m(\text{总})}$$

溶质 B 的质量与溶液总质量之比称为溶质 B 的质量分数，单位为 1。

4.3 偏摩尔量与化学势

- 单组分体系的摩尔热力学函数值
- 多组分体系的偏摩尔热力学函数值
- 偏摩尔量的集合公式
- Gibbs-Duhem 公式
- 化学势的定义
- 多组分体系中的基本公式
- 化学势与压力的关系
- 化学势与温度的关系

● 单组分体系的摩尔热力学函数值

体系的状态函数中 V, U, H, S, A, G 等是广度性质，与物质的量有关。设由物质 B 组成的单组分体系的物质的量为 n_B ，则各摩尔热力学函数值的定义式分别为：

摩尔体积 (molar volume)
$$V_{m,B}^* = \frac{V}{n_B}$$

摩尔热力学能 (molar thermodynamic energy)

$$U_{m,B}^* = \frac{U}{n_B}$$

摩尔焓 (molar enthalpy)

摩尔熵 (molar entropy)

摩尔 Helmholtz 自由能 (molar Helmholtz free energy)

摩尔 Gibbs 自由能 (molar Gibbs free energy)

这些摩尔热力学函数值都是强度性质。

多组分体系的偏摩尔热力学函数值

在多组分体系中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成体系各物的物质的量有关。设 Z 代表 V, U, H, S, A, G 等广度性质，则对多组分体系

偏摩尔量 Z_B 的定义为：

$$Z_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

Z_B 称为物质 B 的某种容量性质 Z 的偏摩尔量 (partial molar quantity)。

● 使用偏摩尔量时应注意：

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 n_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. 只有广度性质才有偏摩尔量，而偏摩尔量是强度性质。
3. 纯物质的偏摩尔量就是它的摩尔量。
4. 任何偏摩尔量都是 T, p 和组成的函数。

● 偏摩尔量的集合公式

设一个均相体系由 1、2、k 个组分组成，则体系任一容量性质 Z 应是 T 、 p 及各组分物质的量的函数，即：

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

在等温、等压条件下：

$$\begin{aligned} dZ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 \\ &+ \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k}\right)_{T, p, n_1, \dots, n_{k-1}} dn_k \\ &= \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \end{aligned}$$

按偏摩尔量定义， $Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$

则

$$\begin{aligned} dZ &= Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \dots + Z_k dn_k \\ &= \sum_{B=1}^k Z_B dn_B \end{aligned}$$

在保持偏摩尔量不变的情况下，对上式积分

$$\begin{aligned} &= n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \dots + n_k Z_k \\ Z &= \sum_{B=1}^k n_B Z_B \end{aligned}$$

这就是偏摩尔量的集合公式，说明体系的总的容量性质等于各组分偏摩尔量的加和。

写成一般式有：

$$\begin{aligned} U &= \sum_B n_B U_B & U_B &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \\ H &= \sum_B n_B H_B & H_B &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \\ A &= \sum_B n_B A_B & A_B &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \\ S &= \sum_B n_B S_B & S_B &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \\ G &= \sum_B n_B G_B & G_B &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \\ & & &= \mu_B \end{aligned}$$

● Gibbs-Duhem 公式

如果在溶液中不按比例地添加各组分，则溶液浓度会发生改变，这时各组分的物质的量和偏摩尔量均会改变。

根据集合公式 $Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$

对 Z 进行微分 $dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + \cdots + n_k dZ_k + Z_k dn_k$ (1)

在等温、等压下某均相体系任一容量性质的全微分为:

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k \quad (2)$$

(1) (2) 两式相比, 得:

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

即
$$\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0$$

这就称为 Gibbs-Duhem 公式, 说明偏摩尔量之间是具有一定联系的。某一偏摩尔量的变化可从其它偏摩尔量的变化中求得。

化学势的定义

广义定义:

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

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

狭义定义:

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

保持温度、压力和除 B 以外的其它组分不变, 体系的 Gibbs 自由能随 的变化率称为化学势, 所以化学势就是偏摩尔 Gibbs 自由能。

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。

● 多组分体系中的基本公式

在多组分体系中, 热力学函数的值不仅与其特征变量有关, 还与组成体系的各组分的物质的量有关。

例如: 热力学能

其全微分
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_B} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_B} dV + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_c (c \neq B)} dn_B$$

□

即:

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

同理:

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

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

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

化学势与压力的关系:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_c} &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \right]_{T, n_B, n_c} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_c} \right]_{T, p, n_c} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} = V_B \end{aligned}$$

对于纯组分体系, 根据基本公式, 有:

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

对多组分体系，把 V_m 换为 V_B ，则摩尔体积变为偏摩尔体积 V_B 。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_c} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_c}\right]_{p, n_B, n_c} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_c}\right]_{T, p, n_c} \\ &= \left[\frac{\partial(-S)}{\partial n_B}\right]_{T, p, n_c} = -S_B \end{aligned}$$

4.4 稀溶液中的两个经验定律：

●拉乌尔定律 (Raoult's Law)

1887年，法国化学家 Raoult 从实验中归纳出一个经验定律：在定温下，在稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 p_A^* 乘以溶液中溶剂的物质的量分数，用公式表示为：

$$p_A = p_A^* x_A$$

如果溶液中只有 A, B 两个组分，则

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

拉乌尔定律也可表示为：溶剂蒸气压的降低值与纯溶剂蒸气压之比等于溶质的摩尔分数。

亨利定律 (Henry's Law)

1803年英国化学家 Henry 根据实验总结出另一条经验定律：在一定温度和平衡状态下，气体在液体里的溶解度（用物质的量分数 x 表示）与该气体的平衡分压 p 成正比。用公式表示为：

$$p = k_x x \quad \text{或} \quad x = p / k_x$$

式中 k_x 称为亨利定律常数，其数值与温度、压力、溶剂和溶质的性质有关。若浓度的表示方法不同，则其值亦不等，即：

$$p = k_m m_B \quad p = k_c c_B$$

使用亨利定律应注意：

- (1) 式中 p 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) 溶质在气相和在溶液中的分子状态必须相同。
- (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。

4.5 混合气体中各组分的化学势

- 理想气体的化学势
- 气相混合物中各组分的化学势
- *非理想气体的化学势
- 理想气体的化学势

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

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

$$(dG = -SdT + Vdp)$$

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

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

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

这是理想气体化学势的表达式。

● 气体混合物中各组分的化学势

气体混合物中某一种气体 B 的化学势

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

这个式子也可看作理想气体混合物的定义。

将道尔顿分压定律代入上式，得：

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

是纯气体 B 在指定 T, p 时的化学势，显然这不是标准态。

4.6 液体混合物

液体混合物以前称为理想溶液。

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

液体混合物通性：

$$\begin{array}{ll} (1) \quad \Delta_{\text{mix}} V = 0 & (2) \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0 \\ (3) \quad \Delta_{\text{mix}} S > 0 & (4) \quad \Delta_{\text{mix}} G < 0 \end{array}$$

(5) 拉乌尔定律和亨利定律没有区别

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

液体混合物中各组分的化学势

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

由于液体体积受压力影响较小，通常忽略积分项，得：

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

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

4.7 稀溶液中各组分的化学势

• 稀溶液的定义

• 溶剂的化学势

• 溶质的化学势

● 稀溶液的定义

两种挥发性物质组成一溶液，在一定的温度和压力下，在一定的浓度范围内，溶剂遵守 Raoult 定律，溶质遵守 Henry 定律，这种溶液称为稀溶液。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。

● 溶剂的化学势

溶剂服从 Raoult 定律。

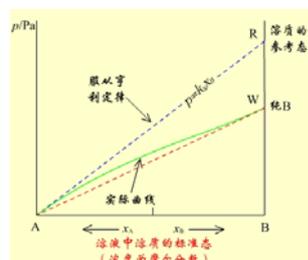
$$\begin{aligned}\mu_A(T, p) &= \mu_A^S(T) + RT \ln(p_A / p^S) \\ &= \mu_A^S(T) + RT \ln(p_A^* / p^S) + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A\end{aligned}$$

● 溶质的化学势

Henry 定律因浓度表示方法不同，有如下三种形式：

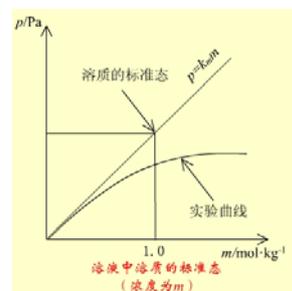
$$p_B = k_x x_B = k_m m_B = k_c c_B$$

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



(2)

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



(3)

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

4. 8 稀溶液的依数性

● 依数性质：(colligative properties) 指定溶剂的类型和数量后，这些性质只取决于所含溶质粒子的数目，而与溶质的本性无关。溶质的粒子可以是分子、离子、大分子或胶粒，这里只讨论粒子是分子的情况，其余在下册讨论。

依数性的种类：

1. 蒸气压下降

2. 凝固点降低
3. 沸点升高
4. 渗透压

● 蒸气压下降

对于二组分稀溶液，加入非挥发性溶质 B 以后，溶剂 A 的蒸气压会下降。

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

这是造成凝固点下降、沸点升高和渗透压的根本原因。

● 凝固点降低

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

为非电解质溶质的质量摩尔浓度，单位：

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

称为凝固点降低系数 (freezing point lowering coefficients)，单位

这里的凝固点是指纯溶剂固体析出时的温度。

● 沸点升高

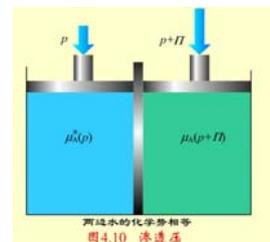
$$\Delta T_b = k_b m_B \quad \Delta T_b = T_b - T_b^*$$

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

称为沸点升高系数 (boiling point elevation coefficients)，

● 渗透压 (osmotic pressure)

如图所示，在半透膜左边放溶剂，右边放溶液。只有溶剂能透过半透膜。由于纯溶剂的化学势 $\mu_A^*(p)$ 大于溶液中溶剂的化学势 $\mu_A(p, \Pi)$ ，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 P 。



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

4.9 Duhem-Margules 公式

● Gibbs-Duhem 公式

我们已知 Gibbs-Duhem 公式，它指出溶液中各偏摩尔量之间是有相互关系的，即：
例如，对于只含 A 和 B 的二组分体系，它们的偏摩尔体积间有如下关系：

可以从一种偏摩尔量的变化求出另一偏摩尔量的变化值。

Duhem-Margules 公式

它是 Gibbs-Duhem 公式的延伸，主要讨论二组分体系中各组分蒸气压与组成之间的关系，

Duhem-Margules 公式可表示为：

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

或

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

从 Duhem-Margules 公式可知:

- (1) 在某一浓度区间, 若 A 遵守 Raoult 定律, 则另一组分 B 必遵守 Henry 定律, 这与实验事实相符。
- (2) 在溶液中, 某一组分的浓度增加后, 它在气相中的分压上升, 则另一组分在气相中的分压必然下降。
- (3) 可以求得总蒸气压与组成的关系, 见柯诺瓦洛夫规则。

●柯诺瓦洛夫规则

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

根据 Gibbs-Duhem 公式并进行数学处理得到:

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