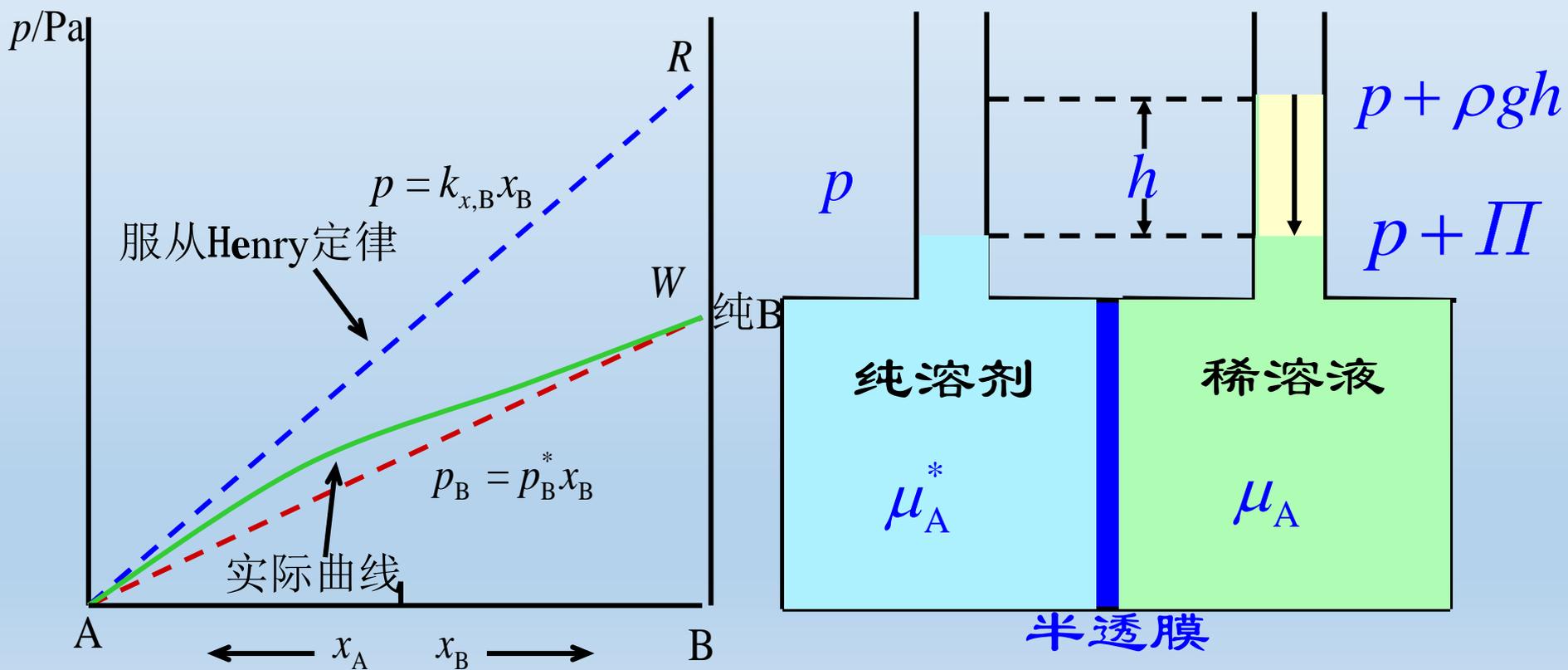


物理化学电子教案—第四章

多组分系统热力学及其在溶液中的应用



第四章 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

§ 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-Margules公式

§ 4.11 活度与活度因子

第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

* § 4.12 渗透因子和超额函数

§ 4.13 分配定律——溶质在两互不相溶液相中的分配

* § 4.14 理想液态混合物和理想稀溶液的微观说明

* § 4.15 绝对活度

热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

热力学基本方程适用于什么体系？

敞开系统或组成发生变化的体系，各热力学函数如何变化？

单组分体系与多组分体系热力学状态

单组分系统，或是**组成不变**的系统，只需用两个变量即可描述系统的状态，而没有包括物质质量的变化对系统状态的影响。

多组分系统，即**敞开系统或组成发生变化**的多组分系统，由于系统中物质质量的变化将引起系统热力学状态的变化。因此，描述系统状态的变量中应该包括各组分的物质的量 (n_B) 作为变化量。

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

§ 4.1 引言---明确几个概念

多组分系统

两种或两种以上的物质（或称为组分）所形成的系统称为多组分系统。

多组分系统可以是均相的，也可以是多相的。

混合物（mixture）

多组分均匀系统中，各组分均可选用相同的方法处理，有相同的标准态，遵守相同的经验定律，这种系统称为混合物。

混合物有气态、液态和固态之分。

溶液 (Solution)

含有一种以上组分的液体相或固体相称之。溶液有液态溶液和固态溶液之分，但没有气态溶液。

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。

如果都具有相同状态，则把含量多的一种称为溶剂，含量少的称为溶质。

溶剂和溶质要用不同方法处理，它们的标准态、化学势的表示式不同，服从不同的经验定律。

溶质有电解质和非电解质之分，本章主要讨论非电介质所形成的溶液。

如果在溶液中含溶质很少，这种溶液称为稀溶液，常用符号“ ∞ ”表示。

多种气体混合在一起，因混合非常均匀，称为气态混合物，而不作为气态溶液处理。

§ 4.2 多组分系统的组成表示法——一定要掌握

一、在均相的混合物中，任一组分B的浓度表示法主要有如下几种：

1. B的质量浓度
2. B的质量分数
3. B的浓度
4. B的摩尔分数

二、在溶液中，表示溶质浓度的方法有：

- (1) 溶质B的质量摩尔浓度 m_B
- (2) 溶质B的摩尔比 r_B

§ 4.2 多组分系统的组成表示法

1. B的质量浓度 ρ_B

$$\rho_B \stackrel{\text{def}}{=} m(\text{B}) / V$$

即用B的质量 $m(\text{B})$ 除以混合物的体积 V ,

ρ_B 的单位是: $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

§ 4.2 多组分系统的组成表示法

2. B的质量分数 w_B

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m(B)}{\sum_A m_A}$$

即B的质量 $m(B)$ 与混合物的质量之比

w_B 的单位为1

§ 4.2 多组分系统的组成表示法

3. B的浓度 c_B (又称为 B的物质的量浓度)

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

即B的物质的量与混合物体积V的比值

c_B 单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

但常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_B = [\text{B}]$

§ 4.2 多组分系统的组成表示法

4. B的摩尔分数 x_B

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{\sum_A n_A}$$

即指B的物质的量与混合物总的物质的量之比称为溶质B的摩尔分数，又称为物质的量分数。

摩尔分数的单位为1

气态混合物中摩尔分数常用 y_B 表示

在溶液中，表示溶质浓度的方法有：

(1) 溶质B的质量摩尔浓度 m_B

$$m_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m(A)} \quad m_B = b_B$$

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。

质量摩尔浓度的单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

这个表示方法的优点是可以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

在溶液中，表示溶质浓度的方法有：

(2) 溶质B的摩尔比 r_B

$$r_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{n_A}$$

溶质B的物质的量与溶剂A的物质的量之比

溶质B的摩尔比的单位是1

§ 4.3 偏摩尔量

偏摩尔量的定义

偏摩尔量的加和公式

*偏摩尔量的求法

Gibbs-Duhem公式——

系统中偏摩尔量之间的关系

§ 4.3 偏摩尔量

多组分系统与单组分系统的差别

单组分系统的**广度性质具有加和性**

若1 mol单组分B物质的体积为 $V_{m,B}^*$

则2 mol单组分B物质的体积为 $2 \times V_{m,B}^*$

而1 mol单组分B物质和1 mol单组分C物质混合，
得到的**混合体积**可能有两种情况：

(1) $V = 1 \text{ mol} \times V_{m,B}^* + 1 \text{ mol} \times V_{m,C}^*$ 形成了混合物

(2) $V \neq 1 \text{ mol} \times V_{m,B}^* + 1 \text{ mol} \times V_{m,C}^*$ 形成了溶液

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)

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

单组分体系的摩尔热力学函数值

摩尔焓 (molar enthalpy)

$$H_{m,B}^* = \frac{H}{n_B}$$

摩尔熵 (molar entropy)

$$S_{m,B}^* = \frac{S}{n_B}$$

摩尔Helmholz自由能 (molar Helmholtz free energy)

$$A_{m,B}^* = \frac{A}{n_B}$$

摩尔Gibbs自由能 (molar Gibbs free energy)

$$G_{m,B}^* = \frac{G}{n_B}$$

这些摩尔热力学函数值都是强度性质。

偏摩尔量的定义

在多组分系统中，每个热力学函数的变量不止两个，还与组成系统各物的物质的量有关

设系统中有 $1, 2, 3, \dots, k$ 个组分

系统中任一容量性质 Z （代表 V, U, H, S, A, G 等）除了与温度、压力有关外，还与各组分的数量有关，即

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

如果**温度、压力和组成**有微小的变化，则系统中任一容量性质 Z 的变化为：

偏摩尔量的定义

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, n_3, \dots, n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_{k-1}} dn_k$$

在等温、等压的条件下：

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

偏摩尔量的定义

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
代入下式并整理得

$$\begin{aligned} dZ &= \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} dn_B \\ &= Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k \\ &= \sum_{B=1}^k Z_B dn_B \end{aligned}$$

常见的偏摩尔量定义式有：

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

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

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

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

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

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

Z_B 代表偏摩尔量

$Z_{m,B}^*$ 代表纯物的摩尔量

注意：

1、偏摩尔量的含义是：在等温、等压条件下，在大量的定组成系统中，加入单位物质的量的B物质所引起广度性质Z的变化值。

或在等温、等压、保持B物质以外的所有组分的物质的量不变的有限系统中，改变 dn_B 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，与混合物浓度有关，与混合物总量无关。

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。

• 下列偏微分中，能称为偏摩尔量的是 ()

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

• (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C(C\neq B)}$

• (C) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,V,n_C(C\neq B)}$

• (D) $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,H,n_C(C\neq B)}$

偏摩尔量的加和公式

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

在保持偏摩尔量不变的情况下, 对上式积分

$$\begin{aligned} Z &= Z_1 \int_0^{n_1} dn_1 + Z_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \cdots + Z_k \int_0^{n_k} dn_k \\ &= n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k = \sum_{B=1}^k n_B Z_B \end{aligned}$$

偏摩尔量的加和公式

$$Z = \sum_{B=1}^k n_B Z_B$$

这就是偏摩尔量的加和公式，说明系统的总的容量性质等于各组分偏摩尔量的加和。

例如：系统只有两个组分，其物质的量和偏摩尔体积分别为 n_1, V_1 和 n_2, V_2 ，则系统的总体积为：

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

偏摩尔量的加和公式

所以有：

$$U = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} U_{\text{B}}$$

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

$$H = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{B}}$$

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

$$A = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} A_{\text{B}}$$

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

$$S = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} S_{\text{B}}$$

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

$$G = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} G_{\text{B}}$$

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

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

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

偏摩尔量的求法（了解）

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

以体积为例：

1. 分析法

通过大量实验数据，建立公式表示体积与组成的关系，则直接从公式求偏微商，可以得到偏摩尔体积

2. 图解法

若已知体积与组成的关系，即可构成 $V-n_B$ 实验曲线，实验上某点的切线斜率，即为该浓度的偏摩尔量。

3. 截距法

(见书P212)

- 例题：乙醇水溶液的密度是 $0.8494 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，其中水(A)的摩尔分数为0.4，乙醇(B)的偏摩尔体积是 $57.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求水(A)的偏摩尔体积（已知乙醇及水的相对分子质量 M 分别为46.07及18.02）。

- 解：假设1mol溶液，则总体积为：

•

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{\rho} (x_A M_A + x_B M_B) \\ &= \left\{ \left[\frac{1}{0.8494} (0.4 \times 18.02 + 0.6 \times 46.07) \right] \times 10^{-3} \right\} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 41.03 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$V = x_A V_A + x_B V_B$$

$$V_A = (V - x_B V_B) / x_A$$

$$= 16.3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

课本P266-3

- 质量分数:

Gibbs-Duhem公式——系统中偏摩尔量之间的关系

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。

根据加和公式 $Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$

对 Z 进行微分

$$dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + \cdots + n_k dZ_k + Z_k dn_k \quad (1)$$

在等温、等压下某均相系统任一容量性质的全微分为

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

Gibbs-Duhem公式—重要

(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。

这个公式在多组分系统中很有用。

§ 4.4 化学势—重要

化学势的定义

在多组分系统中，每个热力学函数的变量不止两个，还与组成系统各物的物质的量有关，所以要在基本公式中增加组成 这个变量。

(1) 热力学能 $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$

设系统中有 $1, 2, 3, \dots, k$ 个组分

所含的量分别为 n_1, n_2, \dots, n_k

化学势的定义

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

其全微分为

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

定义化学势

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_c(c \neq B)}$$

第一个基本公式就可表示为：

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

化学势的定义

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad \mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_c (c \neq B)}$$

同理,

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

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

相应的化学势定义式为:

$$\begin{aligned} \mu_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_c (c \neq B)} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_c (c \neq B)} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \end{aligned}$$

• 下列偏微分中，不是化学势的是 ()

• (A) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C(C\neq B)}$

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

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

• (D) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)}$

化学势的定义：

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

多组分系统的热力学基本公式应表示为：

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

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

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

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

化学势的定义：

通常实验都是在等温、等压下进行，所以如不特别指明，**化学势就是指偏摩尔Gibbs自由能。**

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

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 α 和 β 两相，在等温、等压下， β 相中有极微量的B种物质 dn_B^β 转移到 α 相中

系统Gibbs自由能的变化值为

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

α 相所得等于 β 相所失，即： $dn_B^\alpha = -dn_B^\beta$

如果转移是在平衡条件下进行，则

$$dG = 0 \quad \text{又} \quad dn_B^\alpha = -dn_B^\beta$$

所以 $(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta)dn_B^\alpha = 0$

化学势在相平衡中的应用

$$(\mu_{\text{B}}^{\alpha} - \mu_{\text{B}}^{\beta})dn_{\text{B}}^{\alpha} = 0$$

因为 $dn_{\text{B}}^{\alpha} \neq 0$ 所以 $\mu_{\text{B}}^{\alpha} = \mu_{\text{B}}^{\beta}$

组分B在 α ， β 两相中，达平衡的条件是该组分在两相中的化学势相等。

如果组分B在 α ， β 两相中的转移是自发的，则

$$(dG)_{T,p} < 0 \quad (\mu_{\text{B}}^{\alpha} - \mu_{\text{B}}^{\beta})dn_{\text{B}}^{\alpha} < 0$$

$$dn_{\text{B}}^{\alpha} > 0 \quad \mu_{\text{B}}^{\alpha} < \mu_{\text{B}}^{\beta}$$

自发变化的方向是组分B从化学势高的 β 相转移到化学势较低的 α 相。

化学势与压力的关系

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

对于纯组分系统，根据基本公式，有：

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

对多组分系统，把 G_m 换为 μ_B ，则摩尔体积变为偏摩尔体积 V_B 。

化学势与温度的关系

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

根据纯组分的基本公式， $dG = -SdT + Vdp$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

将 μ_B 代替 G_m ，则得到的摩尔熵 S_m 换为偏摩尔熵 S_B 。

化学势与温度的关系

根据Gibbs自由能的定义式 $G = H - TS$

在等温、等压条件下，各项对 n_B 微分，得

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

上式即等于 $\mu_B = H_B - TS_B$

同理可证

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

§ 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——逸度的概念

逸度因子的求法

* (不同压力下) 理想气体及其混合物的化学势

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

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

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

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

**最基本的形式，
必须记住**

1、纯组分理想气体的化学势

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

这是单个理想气体化学势的表达式

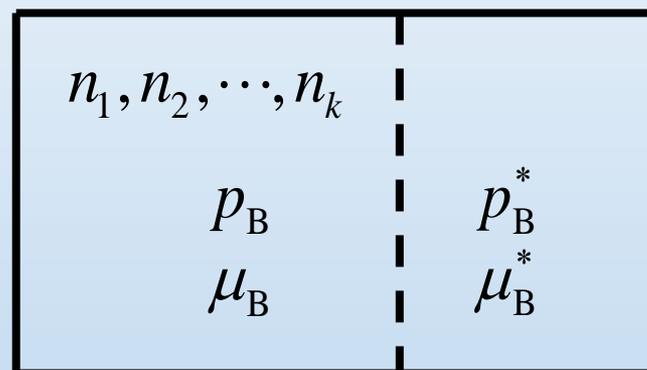
化学势 $\mu(T, p)$ 是 T, p 的函数

$\mu^{\ominus}(T, p^{\ominus})$ 是温度为 T ，压力为标准压力时理想气体的化学势，仅是温度的函数。

这个状态就是**气体的标准态**

2、理想气体混合物中任一组分的化学势

对于理想气体混合物，设有一个盒子，
盒子左边是混合理想气体
中间半透膜只让B气体通过
盒子右边是纯B理想气体



达到平衡时 $\mu_B = \mu_B^*$, $p_B = p_B^*$

右边纯B气体的化学势为

左边B气体的化学势为

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

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

$$\mu_{\text{B}}(T, p) = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}}$$

这就是理想气体混合物中任意组分B的化学势表示式。

这个式子也可看作理想气体混合物的定义。

对于理想气体混合物，根据Dalton定律：

$$p_{\text{B}} = px_{\text{B}}$$

代入上式，得

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}(T, p) &= \mu_{\text{B}}^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\ominus}} + RT \ln x_{\text{B}} \\ &= \underline{\mu_{\text{B}}^*(T, p)} + RT \ln x_{\text{B}}\end{aligned}$$

$\mu_{\text{B}}^*(T, p)$ 是纯气体B在指定 T, p 时的化学势，显然这不是标准态。

非理想气体混合物的化学势——逸度的概念

1、纯组分实际气体的化学势：

已知
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad (1)$$

设非理想气体的状态方程可用Kamerling-Onnes公式表示，
$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots$$

代入 (1) 式，作不定积分

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= \int V_m dp = \int \left(\frac{RT}{p} + B + Cp + \dots\right) dp \\ &= RT \ln p + Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots + I(T) \end{aligned}$$

式中 $I(T)$ 为积分常数，可从边界条件求得

$$\mu(T, p) = RT \ln p + Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots + I(T)$$

当 p 很小时, $\mu(T, p) = RT \ln p + I(T)$ (A)

当 $p \rightarrow 0$ 时, 即为理想气体

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (\text{B})$$

比较(A)=(B), 得积分常数:

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

将 $I(T)$ 代入非理想气体化学势表示式, 得:

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots$$

$$\mu(T, p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\ominus}} + Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots$$

等式右边第一项是气体标准态时的化学势，它仅是温度的函数，压力为标准压力。

等式右边第二项之后的其他项，都是非理想气体才有的项，它表示了与理想气体的偏差。

为了使化学势有更简洁的形式，把所有校正项集中成一个校正项，于是引入**逸度**的概念。

$$\text{令} \quad Bp + \frac{1}{2} Cp^2 + \dots = RT \ln \gamma$$

$$\text{则} \quad \mu(T, p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln \left(\frac{p\gamma}{p^{\ominus}} \right)$$

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

$$f = p\gamma$$

f 称为逸度 (fugacity), 可看作是**有效压力**。

γ 称为逸度因子 (fugacity factor) 或逸度系数 (fugacity coefficient)。其数值标志该气体与理想气体的偏差程度, 它不仅与气体的特性有关, 还与温度、压力有关。

当 $p \rightarrow 0$ 时 $\gamma \rightarrow 1$

则 $f = p$ 这就是理想气体

显然, 实际气体的状态方程不同, 逸度因子也不同

逸度因子可以分别用如下方法求得☹了解, 自学。

- 1.图解法;
- 2.对比状态法;
- 3.近似法

对比纯理想气体与实际气体的化学势

$$f = p\gamma$$

实际气体与理想气体的偏差:

压力较小时, $\gamma < 1$

压力很大时, $\gamma > 1$

$p \rightarrow 0$ 时, $\gamma = 1$

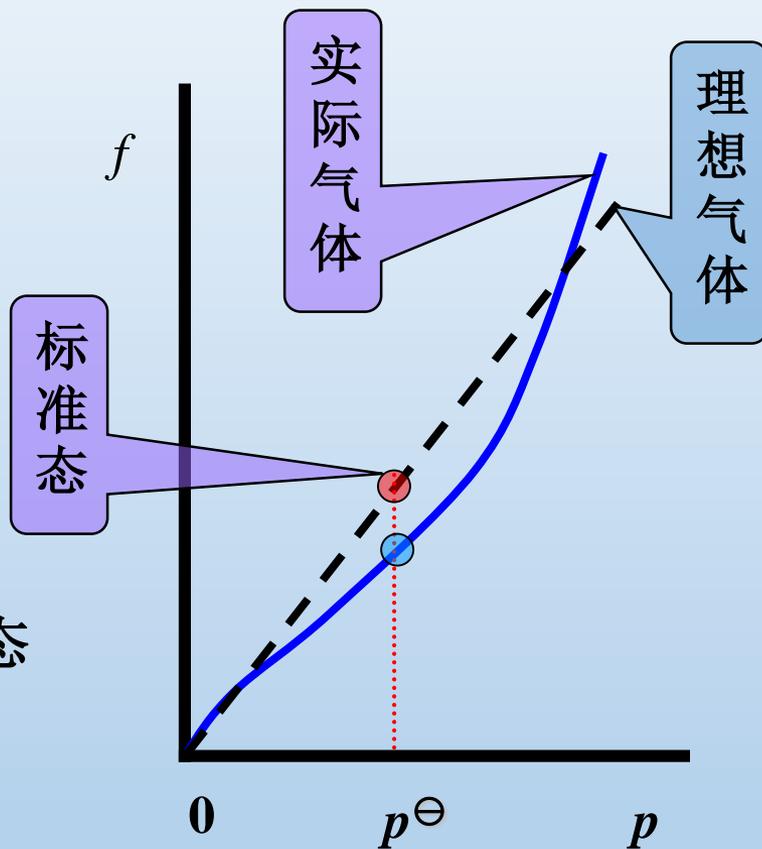
实际气体行为趋向于理想气体

实际气体的标准态: $\gamma = 1, f = p^\ominus$ 的状态

$\mu^\ominus(T)$ 就是实际气体在标准态

($T, \gamma = 1, f = p^\ominus$) 时的化学势

↓
假想态



理想气体与实际气体的化学势

因此：

理想气体标准态的化学势与同温下实际气体标准态化学势是一致的。

只是对理想气体而言，此状态真实存在（前提是理想气体也存在的话），对实际气体而言，此状态是假想存在的。

实际气体的化学势

(2) 实际混合气体中某组分的化学势（了解）

实际混合气体任一组分B的化学势

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

路易斯—伦道尔（Lewis-Randall）规则

$$f_B = f_B^* x_B$$

f_B^* : 是B组分单独存在（纯B），并与混合气体具有相同温度、压力与混合气体总压一样时纯B的逸度。

x_B : 是混合气体中B组分的摩尔分数。

小结

- 1、纯理想气体化学势、混合理想气体中各组分的化学势的表达式，推导思路、气体标准态的定义。
- 2、纯实际气体化学势、混合实际气体中各组分的化学势的表达式，逸度、逸度因子的定义、作用与求解方法。

§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

Raoult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：

“在一定温度下，在稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 p_A^* 乘以溶液中溶剂的摩尔分数 x_A ”

用公式表示为：

$$p_A = p_A^* x_A$$

§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

如果溶液中只有A, B两个组分, $x_A + x_B = 1$

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

Raoult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。

使用Raoult定律时, 物质的摩尔质量用其气态时的摩尔质量, 不管其在液相时是否缔合。

稀溶液的各种依数性都可用Raoult定律来解释

Raoult定律

使用 Raoult 定律时应注意：

1. 该定律只适用于稀溶液
2. 该定律只能计算溶剂的蒸汽压
3. 若溶剂分子有缔合现象, 其摩尔质量仍用其气态分子的摩尔质量。
4. 该定律适用于不挥发的非电解质溶液
5. 该定律也分别适用于A, B两种液体形成的稀溶液, 即

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

拉乌尔定律应用

例：液体A和B可以形成理想液态混合物。现有一含A、B的的蒸气相，其中A物质的量分数为0.4，放在一个带活塞的气缸内，等温下将该混合蒸气慢慢压缩。已知

p_A^* 和 p_B^* 分别为 $0.4 p^\theta$ 和 $1.2 p^\theta$ ，

试计算：

- (a) 当液体开始凝聚出来时的蒸气总压。
- (b) 该液态混合物在正常沸点 T_b 时组成。

拉乌尔定律的应用

解： (a) 液体刚好凝聚时呈现二相平衡，气相中的总压与液相组成的关系为：

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B \\ &= 0.4 \times p^\theta x_A + 1.2 \times p^\theta (1 - x_A) \\ &= 1.2 \times p^\theta - 0.8 \times p^\theta x_A \end{aligned}$$

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

$$0.4 = \frac{0.4 \times p^\theta x_A}{1.2 \times p^\theta - 0.8 \times p^\theta x_A}$$

拉乌尔定律的应用

$$\therefore x_A = 0.6667$$

$$p = 6.755 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(b) 正常沸点时: $p = p^\theta$

$$p^\theta = 1.2 \times p^\theta - 0.8 p^\theta x'_A$$

$$\therefore x'_A = 0.25$$

$$x'_B = 0.75$$