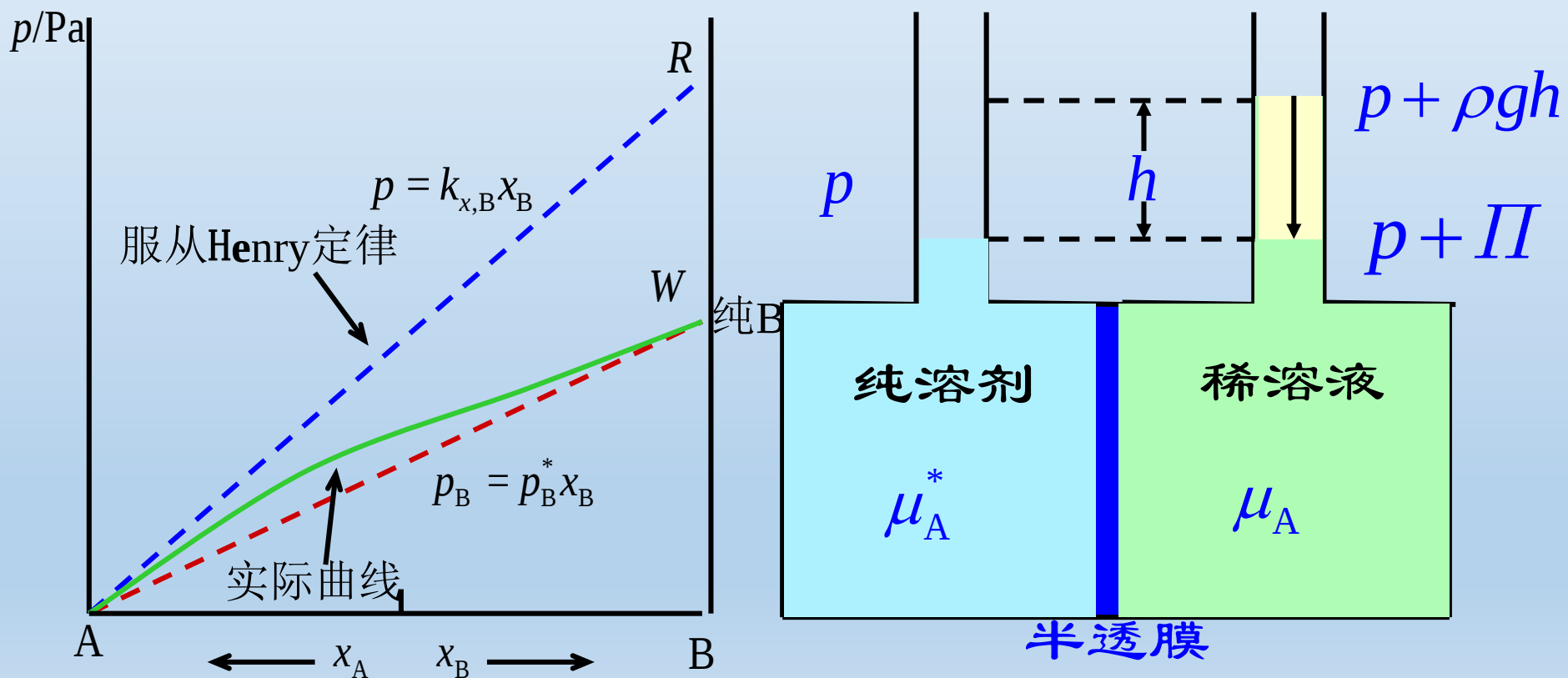


物理化学电子教案—第四章

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

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。

化学势定义式为：

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

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

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

多组分系统的热力学基本公式应表示为：

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

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

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

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

化学势的狭义定义：

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。

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

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

$$\mu_{\text{B}}^{\alpha} = \mu_{\text{B}}^{\beta}$$

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。

$$\mu_{\text{B}}^{\alpha} < \mu_{\text{B}}^{\beta}$$

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

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

对于纯组分系统, $\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$

化学势与温度的关系

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

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

§ 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

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

$n_1, n_2, \dots, n_k$	
p_B	p_B^*
μ_B	μ_B^*

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：

$$p_{\text{B}} = p x_{\text{B}}$$

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

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

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:

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

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

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 $p \rightarrow 0$ $\gamma \rightarrow 1$

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, $\gamma = 1$

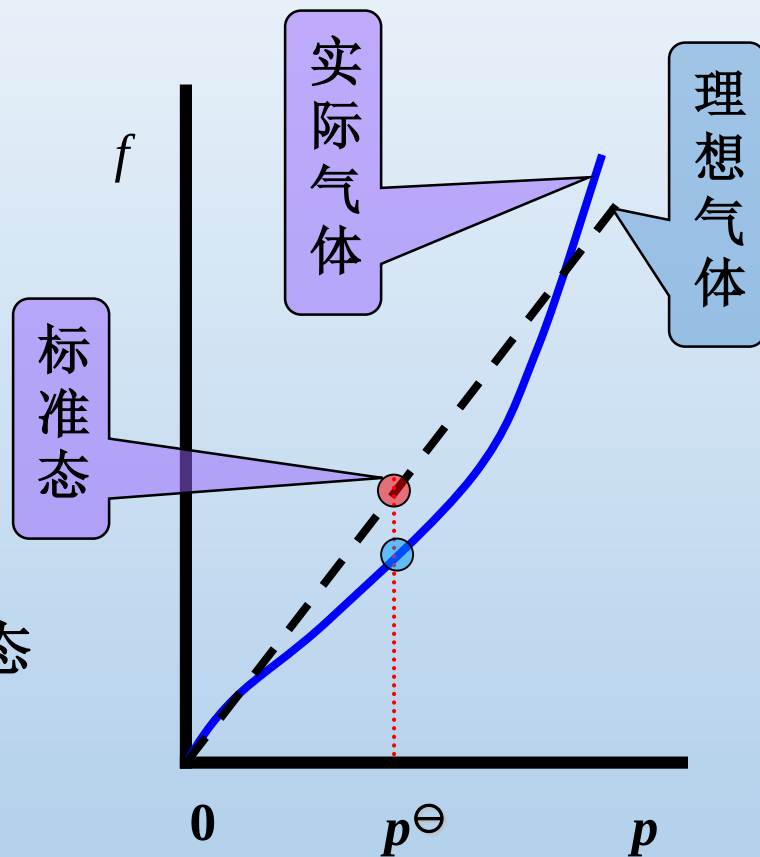
实际气体行为趋向于理想气体

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

- 识别符号:

$$\mu(T, P^{\ominus});$$

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

$$\mu(T, P)$$

$$\mu_B(T, P)$$

$$\mu_B^{\ominus}(T)$$

$$\mu_B^*(T, P)$$

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。

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

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

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

纯实际气体

$$\begin{aligned}\mu(T, p) &= \mu^{\ominus}(T) + RT \ln \left(\frac{p\gamma}{p^{\ominus}} \right) \\ &= \mu^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{f}{p^{\ominus}}\end{aligned}$$

混合实际气体中B组分的化学势

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\theta}(T) + RT \ln \frac{f_{\text{B}}}{p^{\theta}}$$

$$f_{\text{B}} = f_{\text{B}}^* x_{\text{B}}$$

§ 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: $p = p^\theta$

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

$$\therefore x'_A = 0.25$$

$$x'_B = 0.75$$

§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

Henry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：

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad \text{或} \quad x_B = \frac{p_B}{k_{x,B}}$$

§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

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

式中 $k_{x,B}$ 称为Henry定律常数，其数值与温度、压力、溶剂和溶质的性质有关。

对于稀溶液，上式可简化为

$$\begin{aligned} p_B &= k_{x,B} x_B = k_{x,B} \frac{n_B}{n_B + n_A} \approx k_{x,B} \frac{n_B}{n_A} = k_{x,B} \frac{n_B M_A}{m_A} \\ &= k_{x,B} M_A m_B = k_{m,B} m_B \end{aligned}$$

同理可得

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

§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

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

$$p_B = k_{m,B} m_B$$

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

$k_{x,B}, k_{m,B}, k_{c,B}$ 都称为Henry系数

显然三个Henry系数的数值和单位都不同

§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律

使用Henry定律应注意：

(1) 式中 p_B 为该气体的分压。对于混合气体，在总压不大时，Henry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。

如 HCl ，在气相为 HCl 分子，在液相为 H^+ 和 Cl^- ，则Henry定律不适用。

(3) 溶液浓度愈稀，对Henry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Henry定律。

亨利定律的应用

例：合成氨的原料气通过水洗塔除去其中的 CO_2 ，已知气体混合物中含 28%（体积）的 CO_2 ，水洗塔的操作压力为 $1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，温度为 298 K。计算每立方米水最多可吸收多少 CO_2 ？（标准状况下体积）

已知 298 K 时 CO_2 在水中的 $k_{\text{CO}_2, x} = 1.66 \times 10^8 \text{ Pa}$

解： 由亨利定律得溶于水中的 $x_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2, x}}$

$$\text{得 } x_{\text{CO}_2} = \frac{1.01 \times 10^6 \times 0.28}{1.66 \times 10^8} = 1.70 \times 10^{-3}$$

因为 CO_2 在水中的浓度很小，故可认为是稀溶液，故

$$x_{\text{CO}_2} \approx \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{n_{\text{CO}_2}}{10^3 / 0.018}$$

$$\text{得到 } n_{\text{CO}_2} = 1.70 \times 10^{-3} \times \frac{10^3}{0.018} \text{ mol} = 94.44 \text{ mol}$$

它在标准状况下的体积

$$V_{\text{CO}_2} = 94.44 \times 0.0224 \text{ m}^3 = 2.115 \text{ m}^3$$

亨利定律的应用

- 1、高原反应
- 2、宇航员在太空中必须着宇航服。
- 3、潜水人员出舱不能过快。
- 4、减压病



减压病

- 水下作业时，身体每下潜**10m**，大致相当于增加一个大气压的压力。人体在高气压环境下，肺泡内各种气体分压随之增高，并立即与吸入压缩空气中各种气体的分压相平衡。相应地增加了气体在血液中的溶解量，再经血液循环运送至各组织。
- 当人体由高气压环境逐步转向正常气压时，体内多余的气体便由组织中释放而进入血液；并经肺泡逐渐缓慢地排出体外，无不良后果。
- 当减压过速，气体无法继续维持溶解状态，于是在几秒至几分钟内游离为气相，以气泡形式聚积于组织和血液中；减压愈快，产生气泡愈速，聚积量也愈多。氮可长期以气泡状态存在。氮气泡多在血管内形成栓塞，阻碍血液循环。气泡可引起血管痉挛，导致远端组织缺血、水肿及出血。

§ 4.7 理想液态混合物

理想液体混合物定义：

不分溶剂和溶质，任一组分在全部浓度范围内都符合Raoult定律；

从分子模型上看，各组分分子大小和作用力彼此相似，在混合时没有热效应和体积变化，即

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

这种混合物称为理想液态混合物。

光学异构体、同位素、立体异构体和紧邻同系物混合物属于这种类型。

§ 4.7 理想液态混合物

理想液态混合物中任一组分的化学势

在一定温度下，当任一组分B在与其蒸气达平衡时，液、气两相中化学势相等

$$\mu_{\text{B}}(\text{l}) = \mu_{\text{B}}(\text{g})$$

设气相为混合理想气体

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

液态混合物中任一组分都服从Raoult定律

$$p_{\text{B}} = p_{\text{B}}^* x_{\text{B}}$$

理想液态混合物中任一组分的化学势

代入上式

$$\mu_{\text{B(l)}} = \mu_{\text{B(g)}}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_{\text{B}}^*}{p^{\ominus}} + RT \ln x_{\text{B}}$$

对纯液体

$$x_{\text{B}} = 1 \quad \mu_{\text{B(l)}}^* = \mu_{\text{B(g)}}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_{\text{B}}^*}{p^{\ominus}}$$

代入上式，得

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

式中 $\mu_{\text{B(l)}}^*$ 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。但通常近似认为 $\mu_{\text{B(l)}}^* \approx \mu_{\text{B(l)}}^{\ominus}$

理想液态混合物中任一组分的化学势

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

已知 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V_B$ 对该式进行定积分

$$\int_{\mu_{B(l)}^\ominus}^{\mu_{B(l)}^*} d\mu_{B,l} = \int_{p^\ominus}^p V_B(l) dp \quad \mu_{B(l)}^* = \mu_{B(l)}^\ominus + \int_{p^\ominus}^p V_B(l) dp$$

由于压力对凝聚相影响不大，略去积分项，得

$$\mu_{B(l)}^* \approx \mu_{B(l)}^\ominus \quad \text{则} \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\ominus(T) + RT \ln x_B$$

这就是理想液态混合物中任一组分化学势表示式

任一组分的化学势可以用该式表示的则称为理想液态混合物。

理想液态混合物的通性(记住结论)

$\Delta_{\text{mix}} V = 0$ 总体积等于各纯组分的体积之和

$\Delta_{\text{mix}} H = 0$ 混合前后总焓值不变，没有混合热

$\Delta_{\text{mix}} S > 0$ 混合是自发的，有理想的混合熵

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

$\Delta_{\text{mix}} G < 0$ 混合Gibbs自由能小于零，混合是自发的

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B$$

Raoult定律与Henry定律没有区别

理想液态混合物的通性（记住结论，了解过程）

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

$$V_{\text{B}} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{B}}}{\partial p} \right)_{T, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}} = \left\{ \frac{\partial \mu_{\text{B}}^*(T, p)}{\partial p} \right\}_{T, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}} = V_{\text{m}, \text{B}}^*$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = V_{\text{混合后}} - V_{\text{混合前}} = V_{\text{sln}} - \sum_{\text{B}} V^*(\text{B})$$

$$= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} V_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} V_{\text{m}, \text{B}}^* = 0$$

理想液态混合物的通性

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

将化学势表示式除以 T ，得

$$\frac{\mu_{\text{B}}(1)}{T} = \frac{\mu_{\text{B}}^*(1)}{T} + R \ln x_{\text{B}}$$

对 T 微分，得

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_{\text{B}}(1)}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_{\text{B}}^*(1)}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}}$$

根据Gibbs-Helmholtz公式，得 $H_{\text{B}} = H_{\text{m,B}}^*$

理想液态混合物的通性

$$(2) \quad \Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad H_{\text{B}} = H_{\text{m,B}}^*$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = H_{\text{混合后}} - H_{\text{混合前各纯组分}}$$

$$= H_{\text{sln}} - \sum_{\text{B}} H^*(\text{B})$$

$$= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{m,B}}^* = 0$$

理想液态混合物的通性

$$(3) \quad \Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$$

将化学势表示式对 T 微分，得

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{B}}(T, p)}{\partial T} \right)_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}} = \left[\frac{\partial \mu_{\text{B}}^*(T, p)}{\partial T} \right]_{p, n_{\text{B}}, n_{\text{C}}} + R \ln x_{\text{B}}$$

$$-S_{\text{B}} = -S_{\text{m}, \text{B}}^* + R \ln x_{\text{B}}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = S_{\text{混合后}} - S_{\text{混合前}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} S_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} S_{\text{m}, \text{B}}^*$$

$$= -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}} \quad \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

理想液态混合物的通性

$$(4) \quad \Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$$

已知 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= \Delta_{\text{mix}} H - T\Delta_{\text{mix}} S = 0 - T\Delta_{\text{mix}} S \\ &= RT \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}} \quad \Delta_{\text{mix}} G < 0 \end{aligned}$$

对于非理想液态混合物，混合过程的热力学函数的变化值与理想的会发生偏离，见下图

理想液态混合物的通性

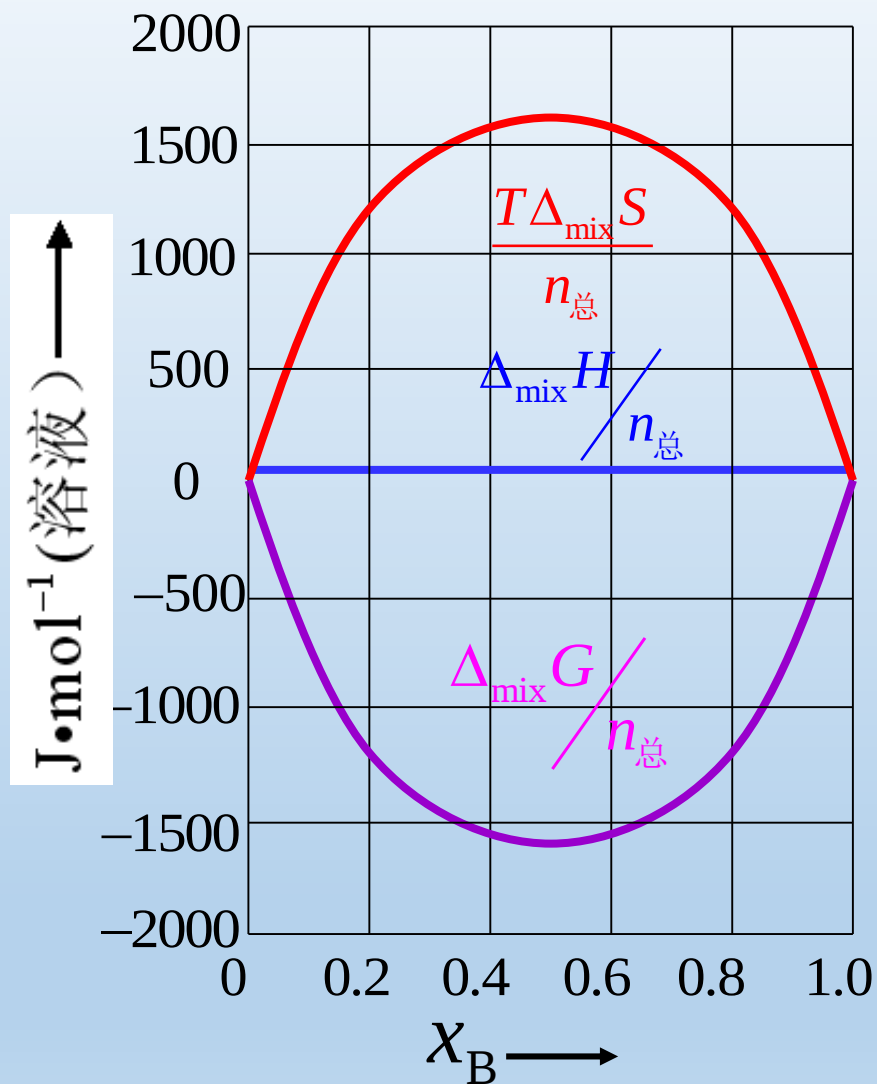


图4. 4

$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (溶液) ↑

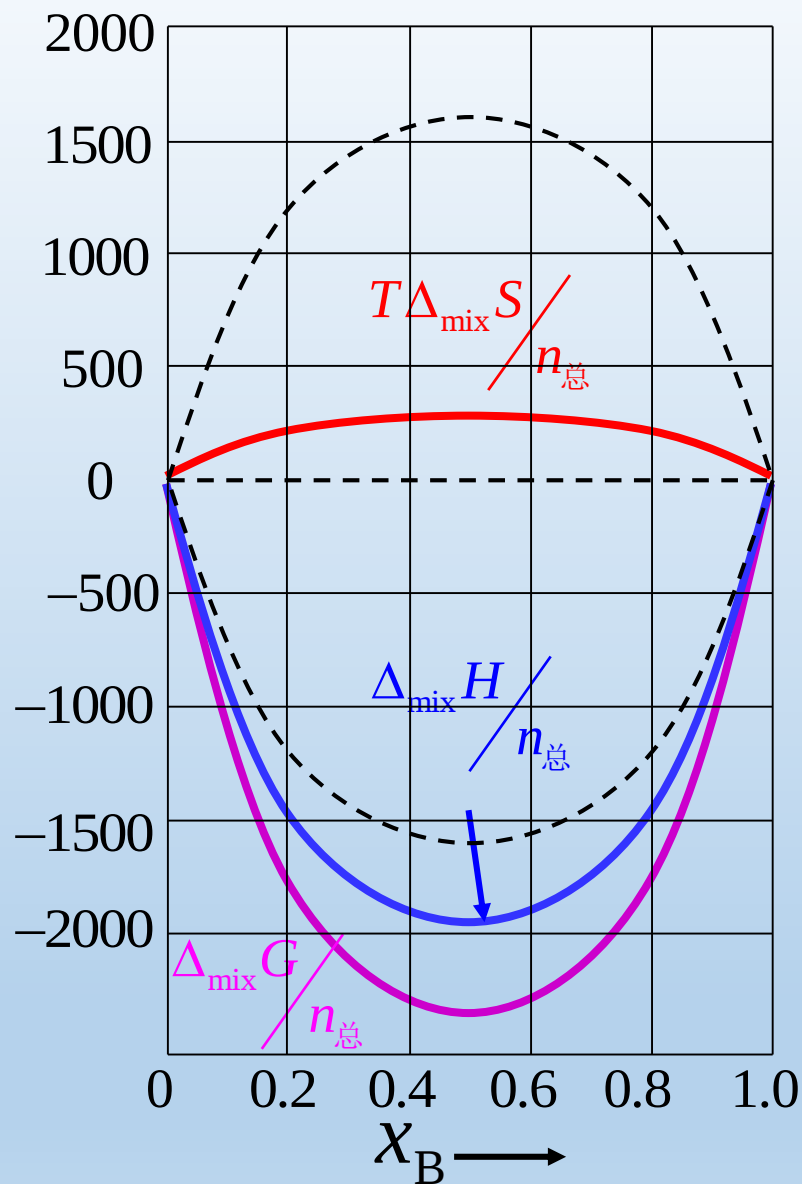


图4. 5

理想液态混合物的通性

(5) Raoult定律与Henry定律没有区别

$$\mu_B(\text{液态混合物}) = \mu_B(\text{蒸汽})$$

$$\mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(p_B / p^\ominus)$$

$$\frac{p_B / p^\ominus}{x_B} = \exp \left[\frac{\mu_B^*(T, p) - \mu_B^\ominus(T)}{RT} \right]$$

$$\text{令: } k_B p^\ominus = k_{x,B} \qquad \frac{p_B}{x_B} = k_B p^\ominus = k_{x,B}$$

$$x_B = 1, \quad k_{x,B} = p_B^* \qquad p_B = p_B^* x_B$$

理想液态混合物中化学势的应用（掌握）

$\Delta G_{T,P} = W_{f,R}$; 求物质分离过程所需的非膨胀功

$$\begin{aligned}\Delta G_{T,P} &= G_{(\text{终})} - G_{(\text{始})} \\ &= \sum n_B G_{B,m(\text{终})} - \sum n_B G_{B,m(\text{始})} \\ &= \sum n_B \mu_{B(\text{终})} - \sum n_B \mu_{B(\text{始})}\end{aligned}$$

例：298 K, p^θ 下若在：（a）大量等摩尔比的 C_6H_6 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 溶液中；（b）1摩尔 C_6H_6 与1摩尔 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 溶液中，这两种情况分离出1摩尔 C_6H_6 ，求最少对系统做多少功？

解：

在等温等压下，分离出1摩尔 C_6H_6 所需的最少功 $W_{f,R}$ ，

即为此可逆过程所需的非体积功，此功等于该过程的

$$\Delta G_{T,p} \quad \text{即：} \quad \Delta G_{T,p} = W_{f,R}$$

因此，只需要求得分离过程的 $\Delta G_{T,p}$ 即可。

(a) 苯、甲苯性质近似，故构成的溶液可当作理想液态混合物。在分离此溶液时，各组分的状态发生改变。

$$\text{初态} \quad x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0.5 \quad x_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 0.5$$

$$\text{末态} \quad 1\text{mol纯苯} \quad x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1 \quad \text{大量原溶液} \quad x_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 0.5$$

由于甲苯在分离前后状态不变，故 $\Delta G(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0$

$$\therefore \Delta G_{T,p} = \Delta G(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$= \mu(\text{C}_6\text{H}_6, \text{纯}l) - \mu(\text{C}_6\text{H}_6, l)$$

$$= \mu^*(\text{C}_6\text{H}_6, l, T, p) - \left[\mu^*(\text{C}_6\text{H}_6, l, T, p) + RT \ln 0.5 \right]$$

$$= -RT \ln 0.5 = 1717 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore W_{f,R} = 1717 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(b) 由于系统仅由1mol C_6H_6 与1mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 组成，因此在此系统中分出1mol C_6H_6 后，剩下的就是1mol 纯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 了。

$$\text{初态} \quad x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0.5$$

$$x_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 0.5$$

$$\text{末态} \quad x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1$$

$$x_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 1$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G_{T,p} &= \Delta G(\text{C}_6\text{H}_6) + \Delta G(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) \\ &= \mu^*(\text{C}_6\text{H}_6, l, T, p) - [\mu^*(\text{C}_6\text{H}_6, l, T, p) + RT \ln 0.5] \\ &\quad + \mu^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, l, T, p) - [\mu^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, l, T, p) + RT \ln 0.5] \\ &= 3434 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore W_{f,R} = 3434 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

理想稀溶液的定义

有两个组分组成一溶液，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，这种溶液称为理想稀溶液。

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。

§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶剂的化学势

溶剂服从Raoult定律, $p_A = p_A^* x_A$, p_A^* 是在该温度下纯溶剂的饱和蒸气压。

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

$\mu_A^*(T, p)$ 的物理意义是：等温、等压时，纯溶剂 A ($x_A = 1$) 的化学势，它不是标准态。

§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

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：

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{m,B} m_B = k_{c,B} c_B$$

(1) 浓度用摩尔分数表示

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

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

$\mu_B^*(T, p)$ 是 $x_B = 1$ 时又服从Henry定律那个假

想态的化学势

§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势

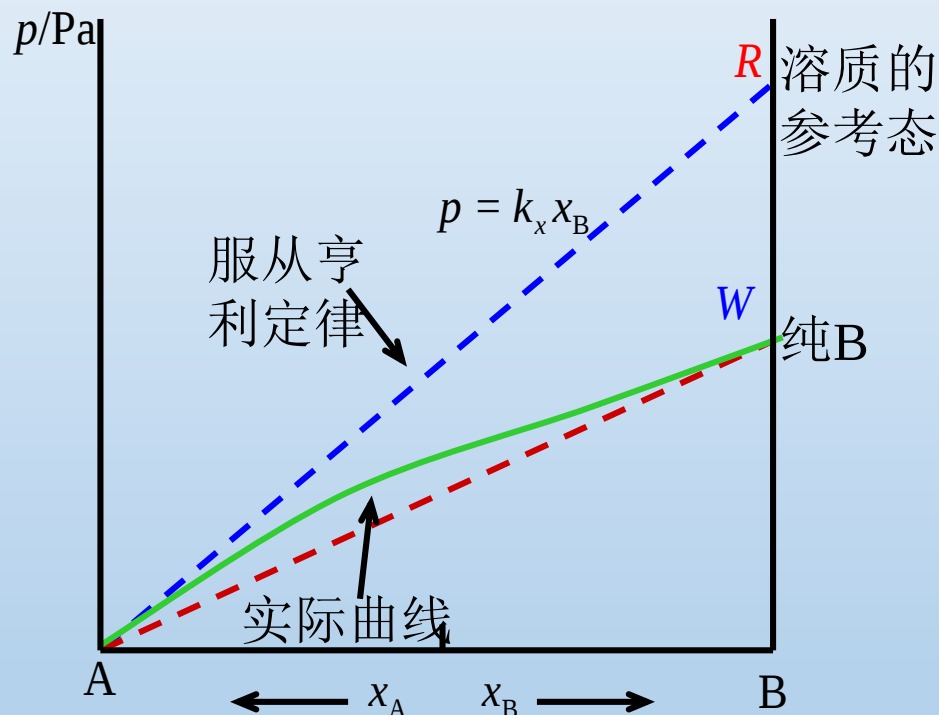
$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

图中的 R 点实际不存在，因那时Henry 定律不适用

利用这个标准态，在求 ΔG 或 $\Delta\mu$ 时，可以消去，不影响计算。

W 点是 $x_B = 1$ 时的蒸气压

溶质实际的蒸气压曲线如实线所示



§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势

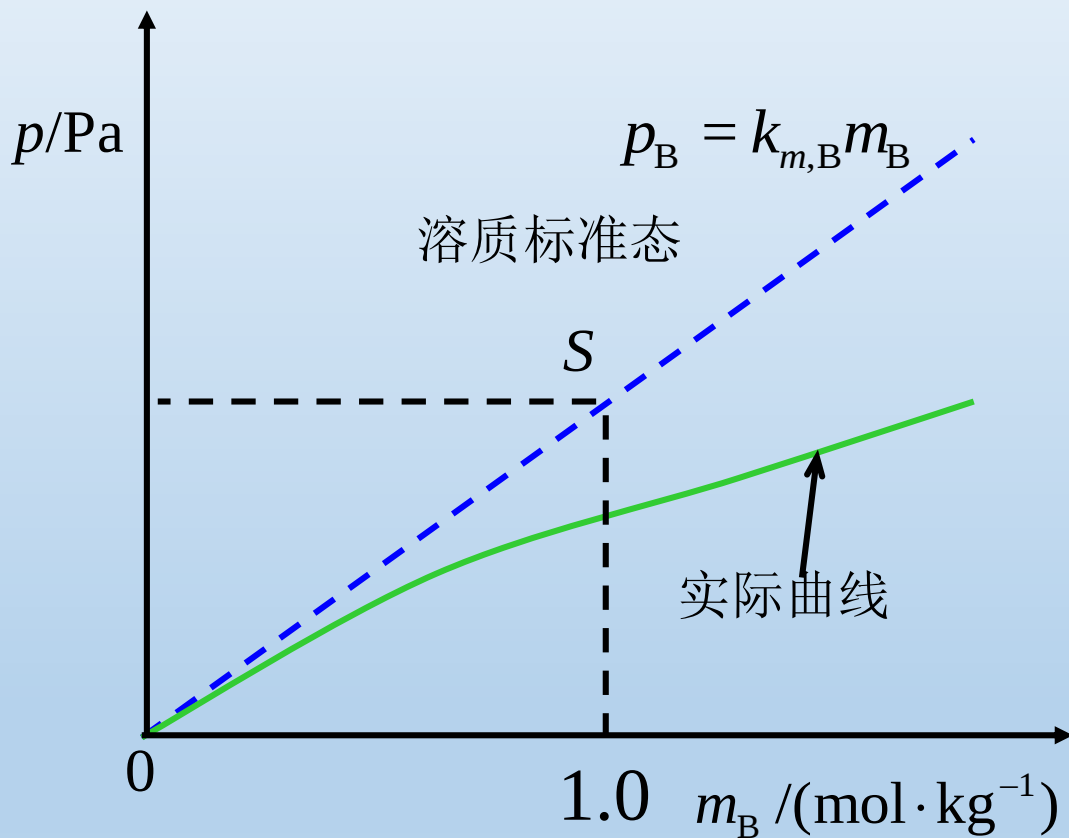
(2) 浓度用质量摩尔浓度表示 $p_B = k_{m,B} m_B$

$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_{m,B} \cdot m^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus} \\ &= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}\end{aligned}$$

$\mu_B^\square(T, p)$ 是 $m_B = m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 又服从Henry定律那个假想态的化学势。

§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势 $\mu_B(T, p) = \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}$



溶液中溶质的标准态
(浓度为质量摩尔浓度)

§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势

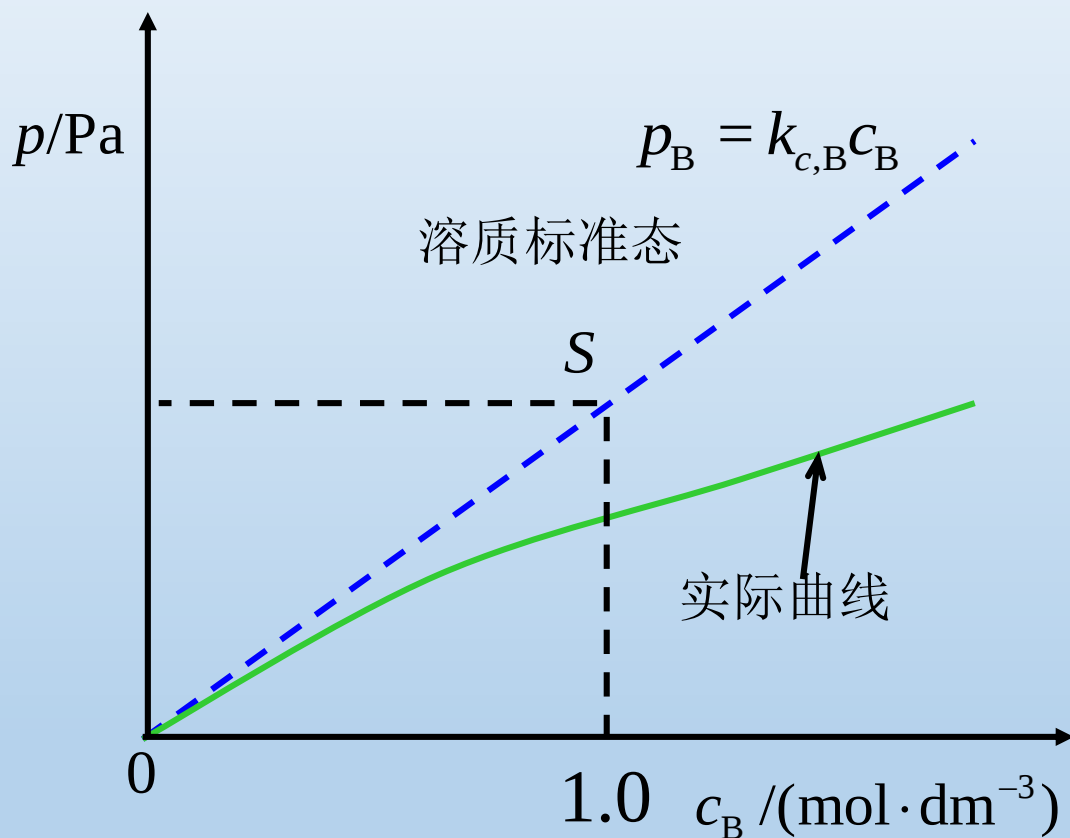
(3) 浓度用物质的量浓度表示 $p_B = k_{c,B} c_B$

$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_{c,B} \cdot c^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus} \\ &= \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}\end{aligned}$$

$\mu_B^\Delta(T, p)$ 是 $c_B = c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，又服从Henry定律那个假想态的化学势。

§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势

溶质的化学势 $\mu_B(T, p) = \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}$



溶液中溶质的标准态
(浓度为物质的量浓度)

小结稀溶液中溶质的化学势

溶质B的浓度表示方法不同，其化学势的表示式也不同

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

$$= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}$$

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

但是，溶质的化学势相同。

不同的是：三个假想的标准态化学势不同

$$\mu_A^*(T, p) \neq \mu_A^\square(T, p) \neq \mu_A^\Delta(T, p)$$

注 意

- 1、化学势是偏摩尔Gibbs自由能，Gibbs自由能的特征变量是(T 、 p)，所以化学势也是(T 、 p)的函数。
- 2、单组份系统，化学势就是摩尔Gibbs自由能；多组分系统，化学势就是系统中某个组分的偏摩尔Gibbs自由能。因此，
- 对于溶液，有溶剂的化学势和溶质的化学势，
- 但不可能有溶液的化学势。
- 4、化学势表达式出现了 RT 项，这是因为推导化学势的表达式时用到了理想气体状态方程。
- 5、所有化学势的表达式在形式上都一样。
- 因为对于凝聚相系统，用的是与凝聚相平衡的气相组分的化学势。
- 6、标准态的问题：因为与内能有关的热力学函数的绝对值都未知。
- 标准态的化学势一般不需计算，在计算热力学函数的变化量时可消去。

§ 4.9 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

依数性的表现:

1. 凝固点降低
2. 沸点升高
3. 渗透压

§ 4.9 稀溶液的依数性

出现依数性的根源是：

由于非挥发性溶质的加入，使溶剂的蒸气压降低

根据Raoult定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

只有一种非挥发溶质

$$x_A + x_B = 1$$

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

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B$$

设 $\Delta p_A = p_A^* - p_A$ 则 $\Delta p_A = p_A^* x_B$

溶剂蒸气压下降的数值与溶质的摩尔分数成正比，而与溶质的性质无关

§ 4.9 稀溶液的依数性

1. 凝固点降低

什么是凝固点？

在大气压力下，纯物固态和液态的蒸气压相等，固-液两相平衡共存时的温度。

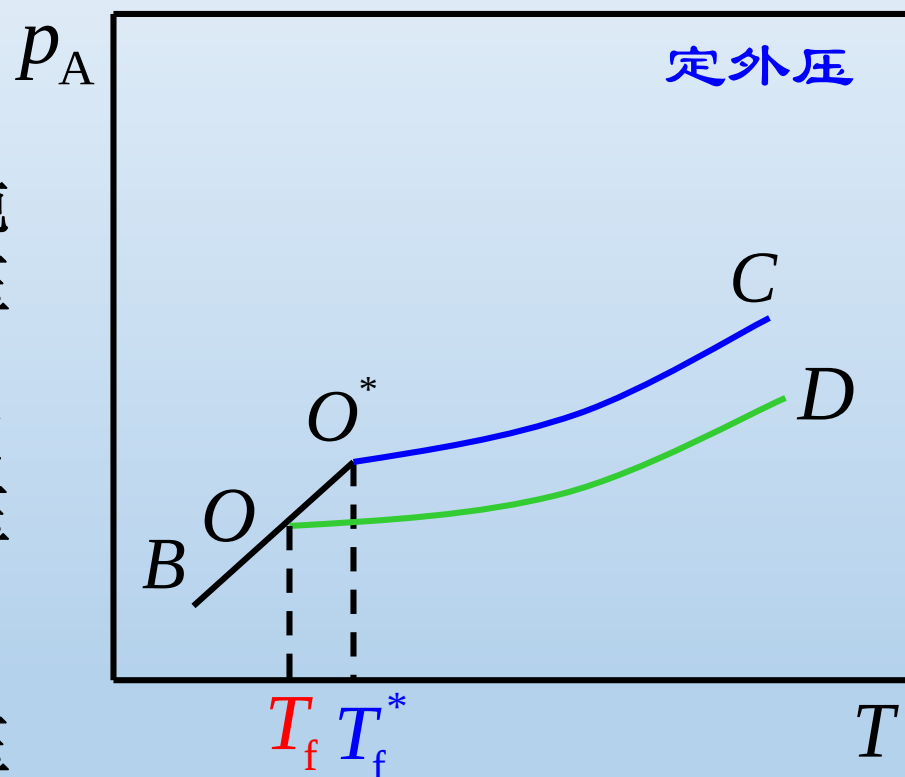
稀溶液的凝固点是指，溶剂和溶质不形成固溶体，纯溶剂固-液两相平衡共存的温度。

纯溶剂和稀溶液中溶剂的蒸气压如下图所示

§ 4.9 稀溶液的依数性

1. 凝固点降低

BOO*: 固态纯溶剂的蒸汽压曲线;
O*C: 液态纯溶剂的蒸汽压曲线;
OD: 稀溶液中溶剂的蒸汽压曲线



T_f^* : 纯溶剂的凝固点;
 T_f : 稀溶液中溶剂的凝固点

溶剂凝固点下降示意图

§ 4.9 稀溶液的依数性

1. 凝固点降低（记住结论，了解推导过程中作了哪些近似）

设在一定压力下，溶液中溶剂的凝固点为 T_f
固-液两相平衡共存时有

$$\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = \mu_{A(s)}(T, p)$$

在温度为 $T + dT$ 时有

$$\mu_{A(l)} + d\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} + d\mu_{A(s)}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} \quad d\mu_{A(l)} = d\mu_{A(s)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T} \right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x_A} \right)_{T, p} dx_A = \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T}\right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x_A}\right)_{T, p} dx_A = \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}}{\partial T}\right)_p dT$$

对于稀溶液 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$

又已知 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} = -S_B$

得 $-S_{A(l)} dT + \frac{RT}{x_A} dx_A = -S_{m, A(s)}^* dT$

因为 $S_{A(l)} - S_{m, A(s)}^* = \frac{H_{A(l)} - H_{m, A(s)}^*}{T} = \frac{\Delta H_{m, A}}{T}$

近似1 对于稀溶液，设 $\Delta H_{m, A} \approx \Delta_{\text{fus}} H_{m, A}^*$

$$-S_{A(l)}dT + \frac{RT}{x_A}dx_A = -S_{m,A(s)}^*dT$$

代入上式，得

$$\frac{RT}{x_A}dx_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{T}dT$$

对上式积分

$$\int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{RT^2}dT$$

近似2 设 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 与温度无关

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{T_f - T_f^*}{T_f^*T_f} \right)$$

如令 $\Delta T_f = T_f^* - T_f$, $T_f^*T_f \approx (T_f^*)^2$ 近似3

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^*}{R(T_{\text{f}}^*)^2} \cdot \Delta T_{\text{f}}$$

展开级数，设 $\ln(1-x) \approx -x$ 近似4

$$-\ln x_A = -\ln(1-x_B) \approx x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

代入上式得

$$\Delta T_{\text{f}} = \frac{R(T_{\text{f}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A}$$

$$\textcolor{red}{\Delta T_{\text{f}}} = \frac{R(T_{\text{f}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^*} \cdot M_A \left(\frac{m(\text{B})}{M_{\text{B}} m(\text{A})} \right) = k_{\text{f}} \left(\frac{m(\text{B})}{M_{\text{B}} m(\text{A})} \right)$$

$$\textcolor{red}{\Delta T_{\text{f}}} = k_{\text{f}} m_{\text{B}}$$

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

掌握，会用

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f \quad \text{称为凝固点降低值}$$

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^\ominus} M_A \quad \text{称为凝固点降低常数, 与溶剂性质有关}$$

常见溶剂的凝固点降低系数值有表可查

$$k_f \quad \text{单位} \quad \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

应用：

实验测定凝固点降低值，求溶质摩尔质量

k_f 的计算方法 (了解)

(1) 作图法: $\left(\frac{\Delta T_f}{m_B}\right) \sim m_B$ 外推求极值, 得

$$\left(\frac{\Delta T_f}{m_B}\right)_{m_B \rightarrow 0}$$

(2) 量热法测定 $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}^*$ 代入公式计算

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

(3) 从固态的蒸气压与温度的关系求

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m,A}}^*}{RT^2} \quad k_f = \frac{dT}{d \ln p} \cdot M_A$$

2. 沸点升高

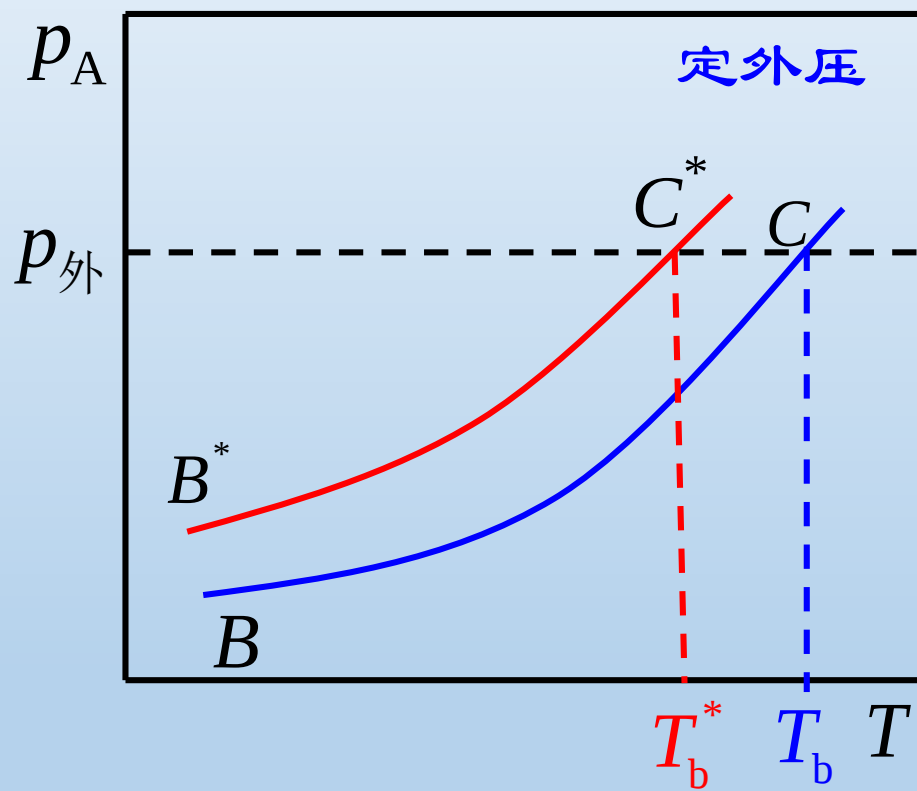
什么是沸点？

在**大气压力**下，液体的蒸气压等于外压（大气压）时的温度，这时**气-液两相平衡共存**。

稀溶液的沸点是指，**纯溶剂气-液两相平衡共存**的温度。

纯溶剂和稀溶液中溶剂的蒸气压如下图所示

2. 沸点升高



溶液沸点升高示意图

2. 沸点升高

当气-液两相平衡共存时，有

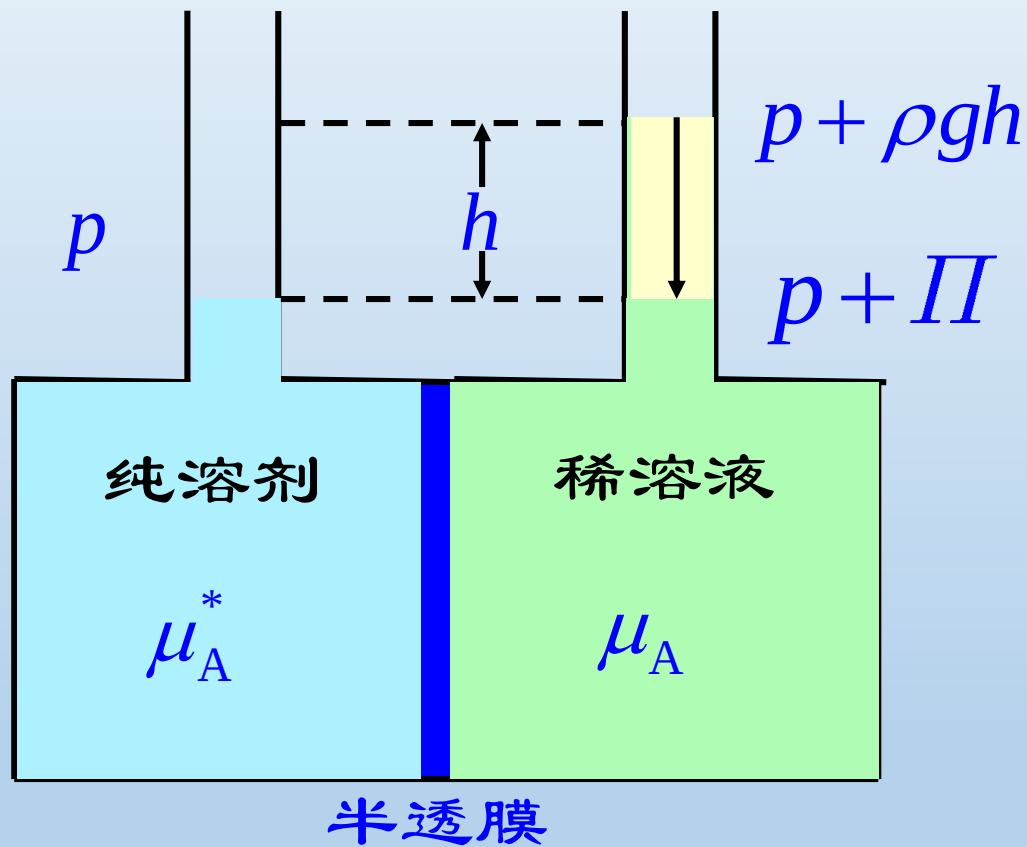
$$\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = \mu_{A(g)}(T, p)$$

若浓度有 dx_A 的变化 则沸点有 dT 的变化

用相同的推导方法可得

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

3. 渗透压 (osmotic pressure)



3. 渗透压

半透膜的作用

半透膜对透过的分子有选择性，这里只让水分子透过

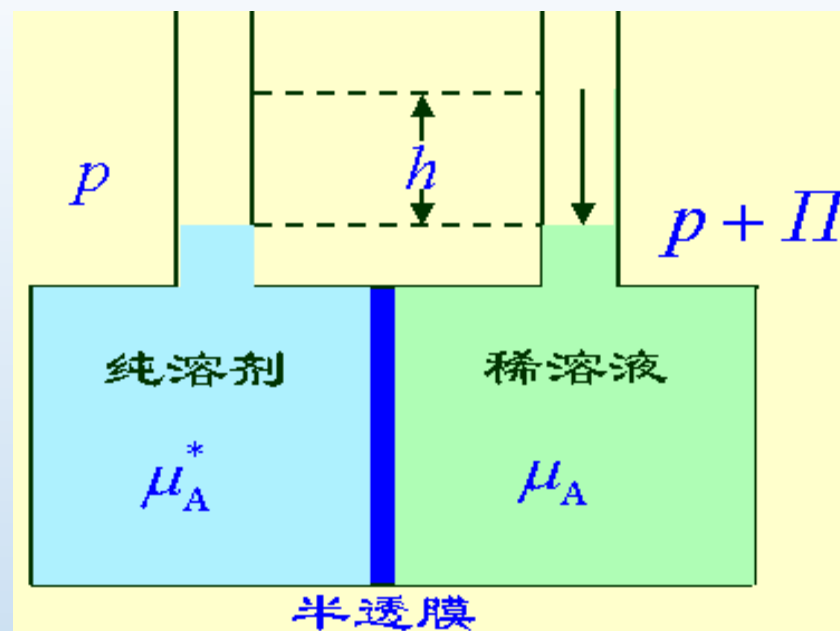
为什么水会发生渗透？

纯水的化学势大于稀溶液中水的化学势
 $\mu_A^* > \mu_A$

什么是渗透压？

渗透压—阻止水分子渗透必须外加的最小压力。

如外加压力大于渗透压，则水会反渗透向纯溶剂一方。



渗透压示意图

渗透压

渗透压与溶液浓度的关系

$$\Pi V_A = n_B RT \quad (\text{稀溶液})$$

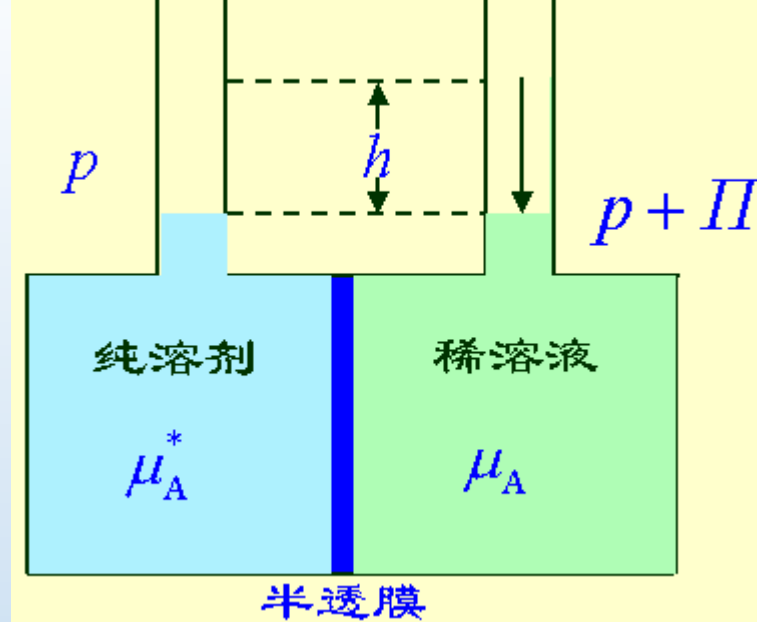
或

$$\Pi = n_B RT / V_A = m(B) RT / V_A M_B$$

这称为适用于稀溶液的 **van't Hoff 渗透压公式**

测量渗透压的用处

渗透压只与溶质的粒子数有关，与粒子的性质无关，
测量渗透压可以**计算大分子物质的摩尔质量**。



反渗透的应用

- 在海水淡化和污水处理中的应用

反渗透法从海水中得到**1 摩尔淡水**,
耗功 **5.790 kJ**.

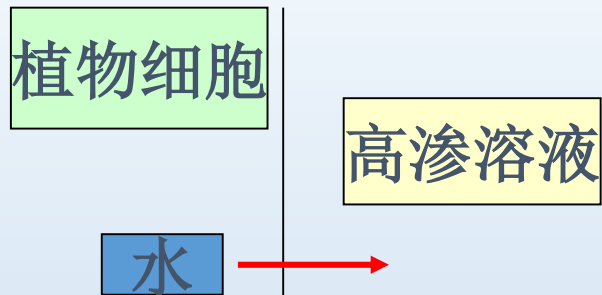
蒸馏法从海水中得到**1 摩尔淡水**,
耗功**41.84 kJ**

冷冻法使纯水结冰, 得到**1 摩尔淡水**,
耗功**58.58 kJ**

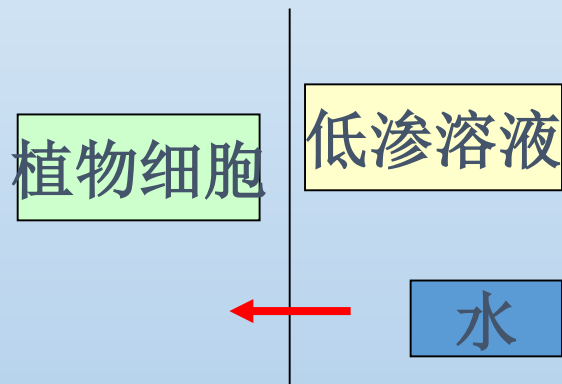
比较:哪个最经济?

渗透压测定的应用

- 通过渗透压测定得到大分子的分子量;
- 等渗溶液的配置。
- 植物和动物细胞壁(膜)起着半透膜作用, 若细胞外部液体浓度大于细胞内部液体浓度, 则细胞失去液体而收缩;
若细胞外部液体浓度小于细胞内部液体浓度, 则液体进入细胞, 细胞破裂, 失去红血球, 造成溶血现象. 因此, 无论植物的施肥, 还是人体输液, 都必须配制等渗溶液。



植物萎缩死亡



植物膨胀死亡

渗透平衡; 红细胞与周围血浆的渗透压相等;
等渗溶液



周围血浆

37℃ 人体血液渗透压 729.5 kPa
人体输液生理盐水 0.9%

问题:关于稀溶液的依数性

1. 溶液凝固点下降、沸点升高,产生的根本原因?
2. 北方的冬天,雪后向路面撒盐水.为什么?
3. 北方人冬天吃冻梨时,将冻梨放入凉水中浸泡,过一段时间,冻梨内部解冻了,但表面依然结了一层薄冰,为什么?

梨的内部相当于无机盐和糖的稀溶液。其凝固点低于纯水的凝固点。凉水温度比冻梨温度高,梨融化时吸收外部水的热量,而解冻后的冻梨内部温度仍略低于水的冰点。所以冻梨内部解冻了,而冻梨表面上仍凝结一层薄冰。

4. 农田中施肥太浓或是盐碱地, 都容易将植物” 烧死”
5. 海水淡化和污水处理所用到的反渗透法依据的原理是什么?
6. 静脉注射纯水为什么会造成死亡? 如何计算生理盐水浓度?
7. 给运动员补充的水分要用与血液细胞内外的渗透压相似的液体. 为什么? 病人失水过多或失钠过多, 如何调节注射盐水浓度?..... . ???

8 吃冰棒时, 边吃边吸, 感觉甜味越来越淡。道理何在?

稀溶液的依数性例题

例：海水中含有大量盐，所以在298K时海水的蒸气压为3.06 kPa，同温下纯水的饱和蒸气压是3.169kPa，计算下述从海水中取出1 mol H₂O过程所需最小非体积功。

解： 海水中的水 → 纯水

$$p_A = 3.06 \text{ kPa}$$

$$p_A^* = 3.169 \text{ kPa}$$

3.7 稀溶液的依数性

欲求最小非体积功，由于 $\Delta G_{T,p} = W_{f,R}$ ，所以也就是求上述过程的 $\Delta G_{T,p}$

$$\Delta G_{T,p} = \mu(\text{H}_2\text{O}, \text{纯水}) - \mu(\text{H}_2\text{O}, \text{海水})$$

$$= \mu_A^* - (\mu_A^* + RT \ln x_A)$$

$$= -RT \ln x_A = RT \ln \frac{p_A^*}{P_A}$$

$$= 8.314 \times 298 \times \ln \frac{3.167}{3.06} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 85.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 $W_{f,R} = 85.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

关键是求
海水浓度
 x_A

关于稀溶液的依数性

例题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 **$7.02 \times 10^{-5} \text{kg}$** 溶于 **$8.04 \times 10^{-4} \text{kg}$** 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:

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

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \left(\frac{40 \times 7.02 \times 10^{-5}}{15.3 \times 8.04 \times 10^{-4}} \right) \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.2283 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该化合物的碳、氢、氧的原子数比值为:

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

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

$$\text{得: } n = 4$$

该化合物的化学式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 。

关于稀溶液的依数性

例题3:

$1.22 \times 10^{-2} \text{kg}$ 苯甲酸，溶于 0.10kg 乙醇后，使乙醇的沸点升高了 1.20K ，若将 $1.22 \times 10^{-2} \text{kg}$ 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 $K_b = 1.20\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

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

在苯中 $K_b = 2.57\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

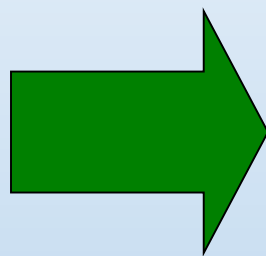
$$M_B = \frac{K_b m_B}{\Delta T_b m_A} = \left(\frac{2.57 \times 0.0122}{1.20 \times 0.10} \right) \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.244 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知苯甲酸的摩尔质量为 $0.122\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，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。

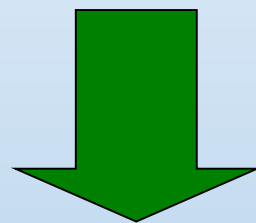
小结：多组分体系热力学——偏摩尔量 化学势

敞开体系或组成发生变化的多组分系统 偏摩尔量

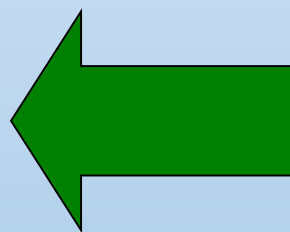
热力学基本方程



化学势



- 1. 物质变化的方向
- 2. 物质转移过程中所需做的功



不同二组分体系
化学势的表达式
和计算方法

两个基本定律

三个依数性及其应用

本周作业

- 课本P268-269
- 15、 18、 21、 25