

第四章 多组分溶液热力学 学习要求

1. 了解化学势的含义及其功用

首先真正理解偏摩尔量： $Z_{i,m} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ ，即等温等压下在无限大体系中加入

1mol 之物质所引起的体系中某个热力学性质的改变。

在各种偏摩尔量中，以偏摩尔自由能，即化学势最重要，定义为：

$$\mu_i = G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j};$$

其次掌握下述方程式的意义： $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$ 、

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{集合公式})、$$

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{Gibbs-Dahem 公式})$$

最后了解化学势作为判据的功用：

在多相平衡中： $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

在化学反应中： $\sum_B \nu_B \mu_B \leq 0, > 0$ (自发平衡，不发生)

理想气体的化学势： $\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

真实气体的化学势： $\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{P^\circ}$

2. 了解拉乌尔定律、亨利定律的内容、区别和应用

这两个定律都是描述稀溶液的经验规律，拉乌尔定律描述的是稀溶液中溶剂的行为，亨利定律描述的则是稀溶液中溶质的行为。注意两个定律表示式中，拉乌尔定律中只能用摩尔分数表示浓度，比例常数是纯溶剂的蒸汽压，亨利定律的浓度可用各种形式 (x 、 m 、 c) 表示，比例常数与溶质和溶剂的本性皆有关系，且其数值随所用浓度表示法不同而异。

3. 掌握理想溶液的特点和行为

理想溶液是一种理想模型，在这种溶液内的所有组分在全部浓度范围内，都遵守拉乌尔定律。描述理想溶液的一个最基本的方程式是： $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ ，明确 i 组分的标准态是纯液体 i 。并由此明确理想溶液的通性，如混合时体积不变，焓值不变，混合熵变和自由能变化是理想的。

4. 了解稀溶液中溶剂和溶质的行为

溶剂服从拉乌尔定律，溶质服从亨利定律，明确溶剂的化学势为：

$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ ，而溶质的化学势为： $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$ ，理解此时溶质的标准态是一种假想的 $x_B=1$ 的纯溶质。若溶质的化学势表示为 $\mu_B = \mu_{B,(m)}^* + RT \ln m_B / m^\circ$ ，则标准态是假想的 $m_B=1$ ，服从亨利定律的状态。

通过凝固点降低、沸点升高、渗透压等依数性，具体地了解稀溶液的行为及热力学处理这些问题的方法，进一步体会化学势这一概念的意义和应用。

5. 了解非理想溶液的行为，掌握活度这一概念的意义

掌握实际溶液中任一组分的化学势的表示法，活度系数的引入，活度相当于校正浓度，溶剂和溶质标准态的选择方法。