

第四章 多组分系统热力学

化学系 物理化学组

张丽丹 教授 博士

Tel:01064434903

E-mail:zhangld@mail.buct.edu.cn

目 录

本章基本要求

§ 4-1 组成表示法

§ 4-2 拉乌尔定律

§ 4-3 亨利定律

§ 4-4 偏摩尔量

§ 4-5 化学势

§ 4-6 理想液态混合物

§ 4-7 理想稀溶液

§ 4-8 稀溶液的依数性

§ 4-9 逸度、逸度系数

§ 4-10 活度、活度系数

本章基本要求

1. 了解混合物与溶液的区别，会各种组成表示之间的换算。
2. 理解拉乌尔定律、亨利定律，掌握其有关计算。
3. 了解稀溶液的依数性，并理解其应用。
4. 理解偏摩尔量及化学势的概念。了解化学势判别式的使用。
5. 理解理想液态混合物的定义，理解混合性质。
6. 了解理想气体、真实气体、理想液态混合物、理想稀溶液中各组分化学势的表达式。
7. 理解逸度的定义，了解逸度的计算。
8. 理解活度及活度系数的概念。了解真实理想液态混合物、真实溶液中各组分化学势的表达式。

引言

混合物

两种或两种以上物质以任意比例相互混合均匀的系统。该均匀系统中各组分选用相同的标准态加以研究，称混合物。

例如：气态混合物、液态混合物、固态混合物。

溶液

两种或两种以上物质均匀混合且呈分子分散状态的系统。该系统中的物质选不同的标准和不同的方法加以研究称溶液，分为溶剂(A)和溶质(B)。

例如：液态溶液、固态溶液。或按溶质的导电性可分为：非电解质溶液和电解质溶液。

§ 4-1 组成表示法

一、物质B的质量分数 (或摩尔分数) X_B :

$$X_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \quad \sum_B X_B = 1$$

$$X_B = \frac{\text{物质 } B \text{ 的质量}}{\text{混合物 (溶液) 的质量}}$$

二、物质B的质量分数 W_B :

$$W_B = \frac{m_B}{\sum_B m_B} \quad \sum_B W_B = 1$$

$$W_B = \frac{\text{物质 } B \text{ 的质量}}{\text{混合物 (溶液) 的质量}}$$

三、物质B的浓度 C_B (体 积 摩 尔 浓 度)

$$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{\text{溶液中物质 } B \text{ 的质量}}{\text{溶液的体积}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)$$

C_B 与 X_B 的关系:

$$X_B = \frac{C_B}{C_B + \frac{r - M_B C_B}{M_A}}$$

四、物质B的质量摩尔浓度 b_B

$$b_B = \frac{\text{溶液中物质 } B \text{ 的质量}}{\text{溶剂的质量}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)$$

b_B 与 X_B 的关系:

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

§ 4-2 拉乌尔定律

1886年拉乌尔根据实验得出蒸汽压与组成的关系

实验现象

一定温度下纯溶剂的饱和蒸汽压有一定值，若该温度下于纯溶剂中加入少量溶质，则溶剂的蒸汽压下降。

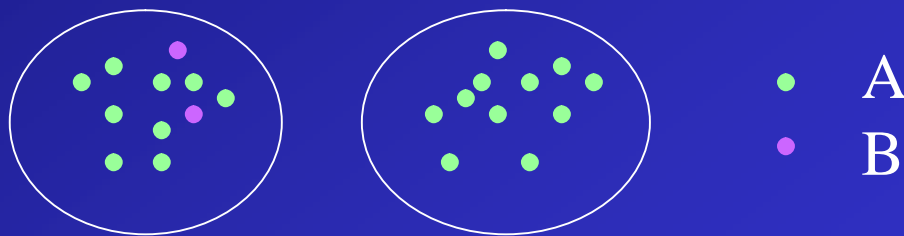
拉乌尔定律

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

$$p_A = p_A^* x_A$$

讨论

- 1、溶质是非挥发性物质， p_A 为溶液的蒸汽压；
- 2、溶质是挥发性物质， p_A 为溶剂在气相中的分压；
- 3、溶质的摩尔分数 $x_B = (1 - x_A) = (p_A^* - p_A) / p_A^*$ ；
- 4、 $y_A = p_A / p = p_A^* \cdot x_A / p$ ；
- 5、拉乌尔定律的微观解释：



稀溶液： $F_A - F_A \neq F_B - F_B \neq F_A - F_B$

理想液态混合物： $F_A - F_A = F_B - F_B = F_A - F_B$

§ 4-3 亨利定律

1803年亨利根据实验得出溶质的蒸汽压与组成的关系：

实验现象

一定温度下，气体在溶液中的溶解度与气体的平衡压力成正比。溶液中的挥发性溶质也同样适用。

亨利定律

在一定温度和平衡态下稀溶液中挥发性溶质(B)在气相中的分压(p_B)与其在溶液中摩尔分数(x_B)成正比，称为亨利定律。

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

$k_{x,B}$ 单位: Pa

讨论

1、 $k_{x,B}$ 称为亨利常数, $k_{x,B}=f(T、\text{溶剂、溶质})$

2、微观解释:

① $F_A - F_A \neq F_B - F_B \neq F_A - F$: $k_{x,B} \neq p_B^*$

② $F_A - F_A = F_B - F_B = F_A - F_B$: $k_{x,B} = p_B^*$ (符合拉乌尔定律)

3、拉乌尔定律与亨利定律的关系:

稀溶液: 溶剂----拉乌尔定律

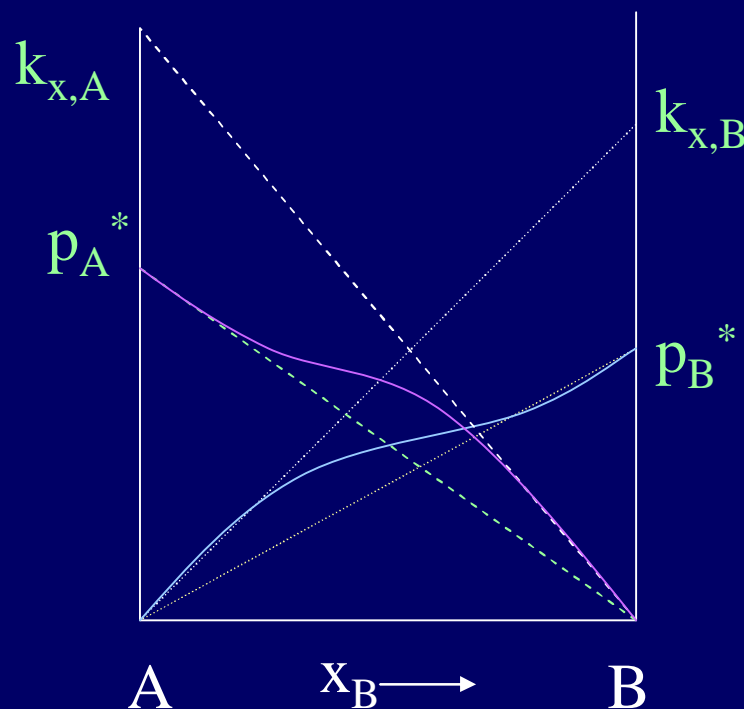
溶质----亨利定律

理想液态混合物:

全部浓度----拉乌尔定律

4、亨利定律的其它表示

$$p_B = k_{C,B} \cdot C_B, \quad p_B = k_{b,B} \cdot b_B$$



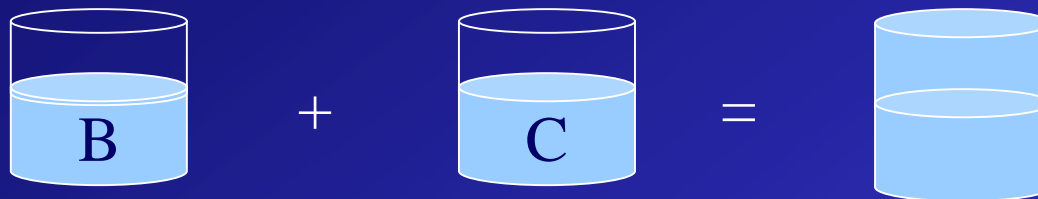
5、几点说明:

- ① 同一种溶剂中，溶有几种气体时，形成的稀溶液中，每一种气体分别适用于亨利定律。
- ② 亨利定律的几种不同表示中，亨利常数 k 的值不同，单位也不同。
- ③ 亨利常数 k 与溶剂、溶质的性质以及温度有关。
- ④ 应用拉乌尔定律、亨利定律时，物质在气、液两相的分子必须相同。

例如： CO_2 溶于 H_2O 中,使用亨利定律计算 CO_2 分压时,溶质中不包括 H_2CO_3 。

§ 4-4 偏摩尔量

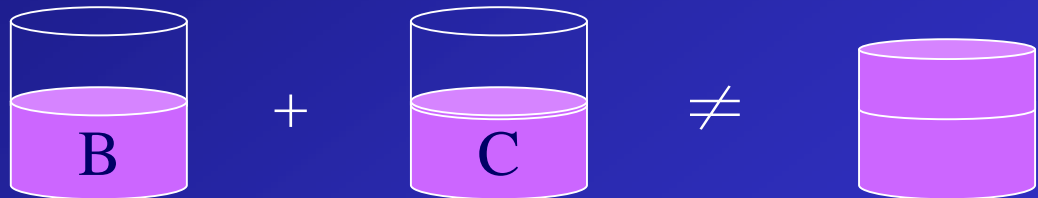
实验一



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

理想液态混合物

实验二



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

真实液态混合物

实例

水和乙醇的摩尔体积分别为：18.09cm³/mol, 58.37cm³/mol。

各取0.5mol, 则 $V = 37.20\text{cm}^3 \neq 38.22\text{cm}^3$ 。

$$V = n_B V_B + n_C V_C$$

一、偏摩尔体积定义

$$V = n_B V_B + n_C V_C$$

在一定温度、压力下，1mol组分B在确定的混合物中对体积的贡献值 V_B ，等于在无限大量该组成的混合物中加入1mol B，引起系统体积的增加值。

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

二、偏摩尔量定义

在温度、压力及组分除B以外其他组分的物质质量均不变的条件下，加入1mol组分B时所引起的系统容量量X的增量，称为组分B的偏摩尔量。

定义

$$X=f(T,p,n_A,n_B,n_C,\dots)$$

$$\begin{aligned}dX &= \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_C,\dots} dp + \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,n_D,\dots} dn_B \\&\quad + \left(\frac{\partial X}{\partial n_C}\right)_{T,p,n_B,n_D,\dots} dn_C + \dots \\&= \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_C,\dots} dp + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n'_C \neq n_B} dn_B\end{aligned}$$

组分B的偏摩尔量

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n'_C \neq n_B}$$

讨论

- 1、X为容量性质：V,S,U,H,A,G，等容量性质均有偏摩尔性质，而强度性质则没有；
- 2、只有在恒温恒压恒组成条件下容量性质随某组分的物质量的变化率才是偏摩尔量。
- 3、由 dX 得 $X=\sum X_B n_B$ 容量性质等于物质质量与偏摩尔量乘积之和；
- 4、吉布斯---杜亥姆方程： $\sum n_B dX_B=0$ 或 $\sum x_B dX_B=0$ ；
- 5、偏摩尔量之间的关系：热力学函数之间的关系，偏摩尔量之间也有同样的关系，例如：

$$H_B=U_B+pV_B \quad (\partial G_B/\partial p)_{T, nc}=V_B$$

§ 4-5 化学势

一、化学势定义

偏摩尔量吉布斯函数称为化学势。

用 μ_B 表示:

$$\mu_B = G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C' \neq n_B}$$

二、热力学基本关系式

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C, \dots} dp + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C' \neq n_B} dn_B$$

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

同理:

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

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

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

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

同全微分方程比较得:

$$m_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n'_C \neq n_B}$$

$$m_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n'_C \neq n_B}$$

$$m_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n'_C \neq n_B}$$

$$m_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n'_C \neq n_B}$$

三、化学势判据

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

恒温恒压且 $W'=0$

单相多组分系统:

$$\sum_B m_B dn_B \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发, 不可逆} \\ \text{平衡, 可逆} \end{array}$$

多相多组分系统:

$$\sum_a \sum_B m_B^a dn_B^a \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发, 不可逆} \\ \text{平衡, 可逆} \end{array}$$

例

B(α)

B(β)

μ^α

$dn^\alpha = -dn^\beta$

μ^β

dn^β

$$dG = \sum_a \sum_B m_B^a dn_B^a = m^a dn^a + m^b dn^b = (m^b - m^a) dn^b \leq 0$$

自发进行时: $\mu^\beta < \mu^\alpha$

平衡时: $\mu^\beta = \mu^\alpha$

结论:

自发进行的方向是向着化学势减小的方向进行

四、理想气体化学势

理想气体的标准态

气体的标准态为温度 T ，压力为标准压力 p^\ominus 的纯态理想气体，其化学势为 $\mu_B(pg, T)$ 表示。

1、纯理想气体的化学势



$$m^* = m^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

2、理想气体混合物组分B的化学势

1mol理想气体
 T, p^\ominus



1mol理想气体
 T, p_B, y_C

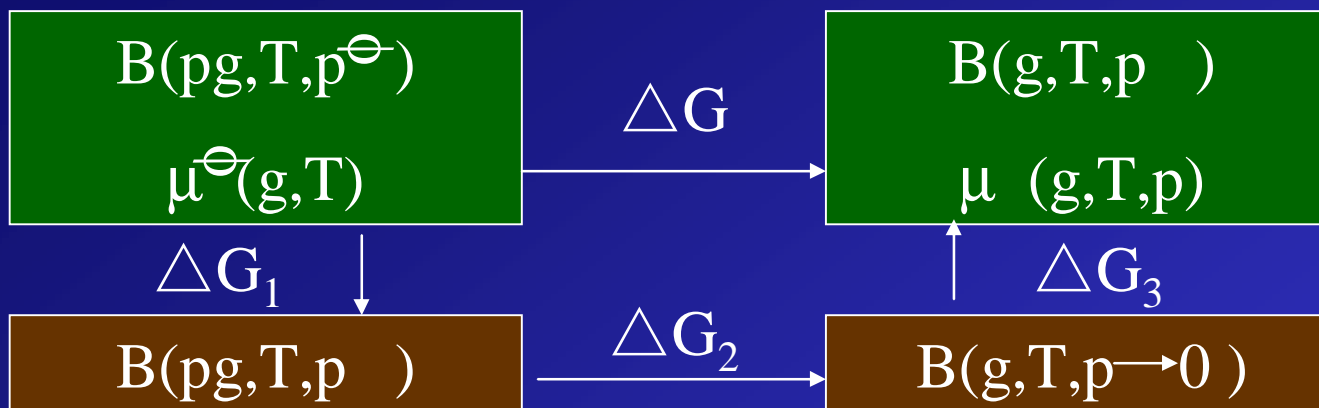
$$m_B^* = m_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)$$

真实气体化学势

真实气体的标准态：温度 T ，标准压力 p^\ominus 下的假想的
纯态理想气体。

1、纯态真实气体化学势

⊖

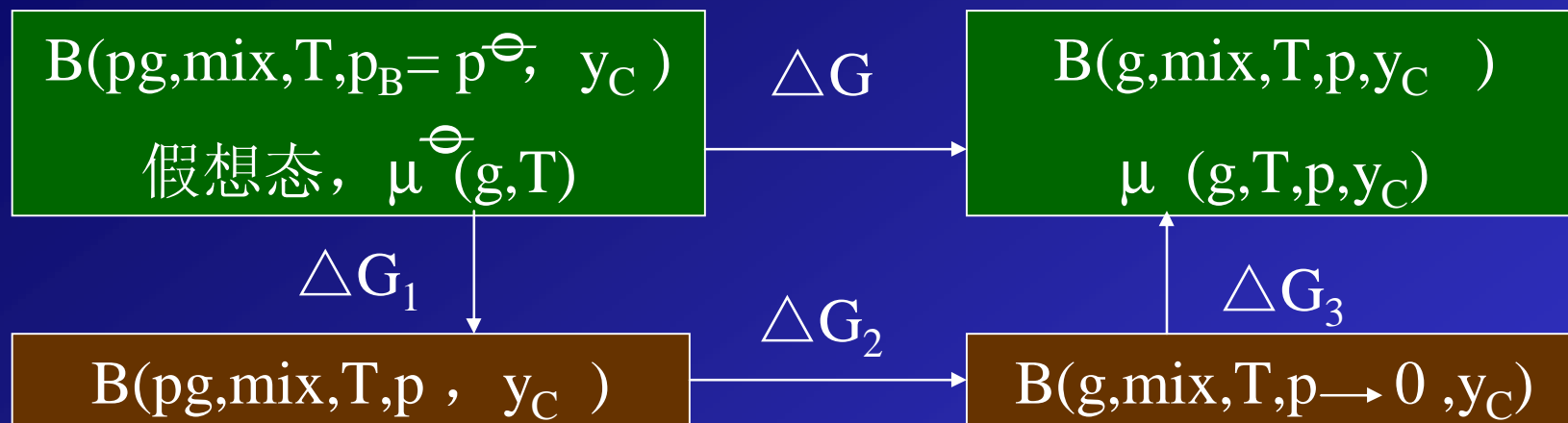


$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\begin{aligned} m - \bar{m}^{\ominus} &= \int_{p^{\ominus}}^p V_m^*(pg, T) dp + \int_p^0 V_m^*(pg, T) dp + \int_0^p V_m^*(g, T) dp \\ &= RT \ln \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right) + \int_0^p \left[V_m^*(g, T) - \frac{RT}{p} \right] dp \end{aligned}$$

$$m = \bar{m}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right)$$

2、真实气体混合物中某组分B的化学势



$$m_B - m_B^{\ominus} = \int_{p^{\ominus}}^p V_m^*(pg, T) dp + \int_{p_B}^0 V_m^*(pg, T) dp + \int_0^{p_B} V_m^*(g, T) dp$$

$$= RT \ln \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}} \right) + \int_0^{p_B} \left[V_m^*(g, T) - \frac{RT}{p} \right] dp$$

$$m_B = m_B^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}} \right)$$

§ 4-6 理想液态混合物



宏观定义

液态混合物中任意组分在整个组成范围内都符合拉乌尔定律，则称该液态混合物为理想液态混合物。

微观模型

- 1、各组分的物理性质相近；
- 2、分子间作用力(引力)相同： $F_{A--A}, F_{A--B}, F_{B--B}$ 相同。

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

例如：邻、间、对二甲苯、甲苯--苯、甲醇--乙醇。

一、理想液态混合物中任意组分的化学势

B(液, T, p, x_C)

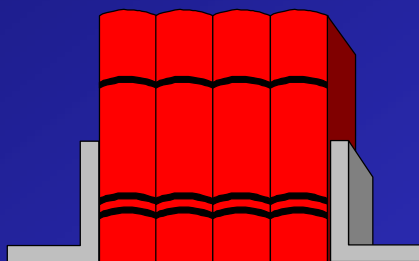
B(气, T, p_B, y_C)

$$\begin{aligned} m_B(l, T, P, x_C) &= m_B(pg, T, P, y_C) = \bar{m}_B^\ominus(pg, T) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) \\ &= \bar{m}_B^\ominus(pg, T) + RT \ln \left(\frac{p_B^* x_B}{p^\ominus} \right) \\ &= \bar{m}_B^\ominus(pg, T) + RT \ln \left(\frac{p_B^*}{p^\ominus} \right) + RT \ln x_B \\ &= m_B^*(g, T, p) + RT \ln x_B \\ &= m_B^*(l, T, p) + RT \ln x_B \end{aligned}$$

$$m_B^*(l, T, p) = m_B^\ominus(l, T) + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B}^*(T, p) dp \approx m_B^\ominus(l, T)$$

$$m_B(l, T, P, x_C) = m_B^\ominus(l, T, p) + RT \ln x_B$$

液体的标准态：T、 p^\ominus 下纯物质的液体



二、理想液态混合物的混合性质

$$1、\Delta_{\text{mix}} V=0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$m_B = m_B^* + RT \ln x_B$$

$$\left(\frac{\partial m_B}{\partial p} \right)_{T,x} = \left[\frac{\partial}{\partial p} (m_B^* + RT \ln x_B) \right]_{T,x} = \left(\frac{\partial m_B^*}{\partial p} \right)_T$$

$$V_B = V_{m,B}^*$$

结论：几种纯液体等温混合成理想液态混合物时，混合前后系统的体积不变。

$$2、\Delta_{\text{mix}}H=0$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{H}{T^2}$$

$$m_B = m_B^* + RT \ln x_B$$

$$\frac{m_B}{T} = \frac{m_B^*}{T} + R \ln x_B$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{m_B}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p,x} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{m_B^*}{T} + R \ln x_B \right) \right]_{p,x} = \left[\frac{\partial \left(\frac{m_B^*}{T} \right)}{\partial T} \right]_p$$

$$H_B = H_{m,B}^*$$

结论：几种纯液体等压混合成理想液态混合物时，混合前后系统的焓不变。

$$3、\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum n_B \ln \chi_B > 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$m_B = m_B^* + RT \ln x_B$$

$$\left(\frac{\partial m_B}{\partial T} \right)_{p,x} = \left[\frac{\partial}{\partial T} (m_B^* + RT \ln x_B) \right]_{p,x} = \left(\frac{\partial m_B^*}{\partial T} \right)_p + R \ln x_B$$

$$S_B = S_{m,B}^* - R \ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum n_B \ln \chi_B$$

结论： $0 < x_B < 1, \Delta_{\text{mix}}S > 0$

理想液态混合物的混合过程是自发过程。

$$4、\Delta_{\text{mix}}G=RT\sum n_B\ln\chi_B\leq 0$$

$$\Delta_{\text{mix}}G= \Delta_{\text{mix}}H- T\Delta_{\text{mix}}S= RT\sum n_B\ln\chi_B$$

结论： $0 < x_B < 1$, $\Delta_{\text{mix}}G < 0$

理想液态混合物的混合过程是自发过程。



§ 4-7 理想稀溶液

定义

无限稀溶液即溶质的浓度趋于零的溶液。溶剂符合拉乌尔定律，溶质符合亨利定律。

溶剂的标准态：温度 T 、压力 P^\ominus 下的纯溶剂液体。

溶剂的化学势

$$m_A(l, T, P, x_A) = m_A^\ominus(l, T) + RT \ln x_A$$

溶质的标准态： T, P^\ominus 下符合亨利定律的纯溶质，假想状态。

溶质的化学势

\ominus

$$\begin{aligned} m_B(l, T, P, x_C) &= m_B(pg, T, P, y_C) = m_B^{\ominus}(pg, T) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}} \right) \\ &= m_B^{\ominus}(pg, T) + RT \ln \left(\frac{k_{x,B} x_B}{p^{\ominus}} \right) \\ &= m_B^{\ominus}(pg, T) + RT \ln \left(\frac{k_{x,B}}{p^{\ominus}} \right) + RT \ln x_B \\ &= m_B^*(g, T, p) + RT \ln x_B \\ &= m_B^*(l, T, p) + RT \ln x_B \end{aligned}$$

$$m_B^*(l, T, p) = m_B^{\ominus}(l, T) + \int_{p^{\ominus}}^p V_{m,B}^*(T, p) dp \approx m_B^{\ominus}(l, T)$$

用摩尔分数表示

$$m_B(\text{溶质}, T, P, x_B) = m_B^\ominus(\text{溶质}, T) + RT \ln x_B$$

用质量摩尔浓度表示

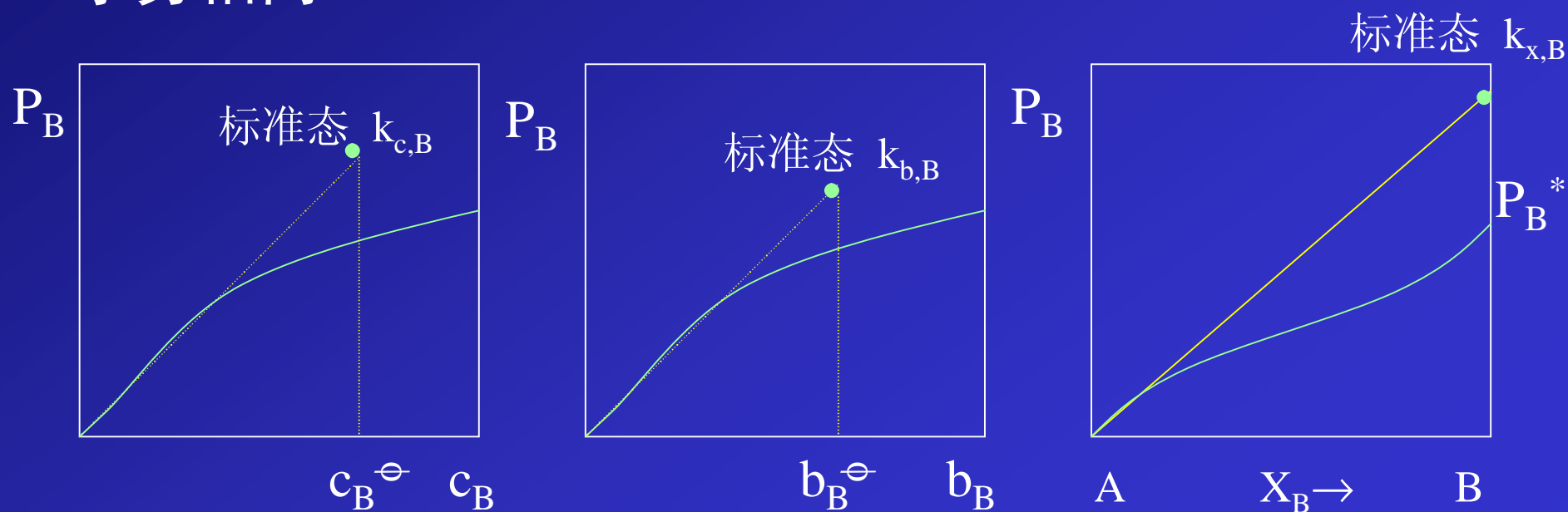
$$m_B(\text{溶质}, T, P, b_c) = m_{b,B}^\ominus(\text{溶质}, T) + RT \ln \left(\frac{b_B}{b^\ominus} \right)$$

用体系摩尔浓度表示

$$m_B(\text{溶质}, T, P, c_c) = m_{c,B}^\ominus(\text{溶质}, T) + RT \ln \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)$$

讨论

- 1、溶质的化学势由挥发性溶质推导而来，但对非挥发性溶质也适用。
- 2、化学势的表示式适用于理想稀溶液，但对一般稀溶液也适用。
- 3、不同浓度表示化学势的标准态不同,但同一物质化学势相同。



溶质化学势的应用举例 -----分配定律

在一定 T 、 P 条件下，溶质 B 在共存的两互不相溶的液相中成平衡时，当所形成的溶液的浓度不大时，溶质在两相中的浓度之比为一常数。



例

碘在水(α 相)及四氯化碳(β 相)中的浓度分别为 c^α , c^β , 推导: 两浓度比。

两相平衡时化学势相等: $\mu^\alpha = \mu^\beta$

$$m^{\ominus a} + RT \ln \left(\frac{c^a}{c^{\ominus}} \right) = m^{\ominus b} + RT \ln \left(\frac{c^b}{c^{\ominus}} \right)$$

$$\ln \left(\frac{c^a}{c^b} \right) = \left(\frac{m^{\ominus b} - m^{\ominus a}}{RT} \right)$$

$$K_c = \frac{c^a}{c^b}$$



$$2B(\alpha) = B_2(\beta)$$

$$K_c = \frac{(c^a)^2}{c^b}$$

应用

化学工业中萃取方法的理论基础



§ 4-8 稀溶液的依数性

一、蒸汽压下降

二、凝固点下降

三、沸点上升

四、渗透压



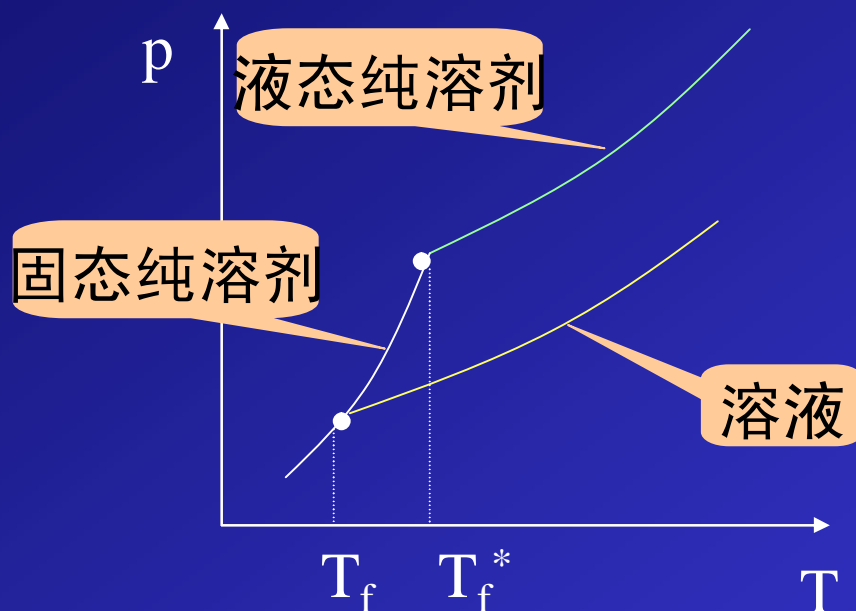
蒸气压下降

$$P_A = P_A^* \chi_A$$

$$\Delta P_A = P_A^* - P_A = P_A^* \chi_B$$

凝固点降低

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

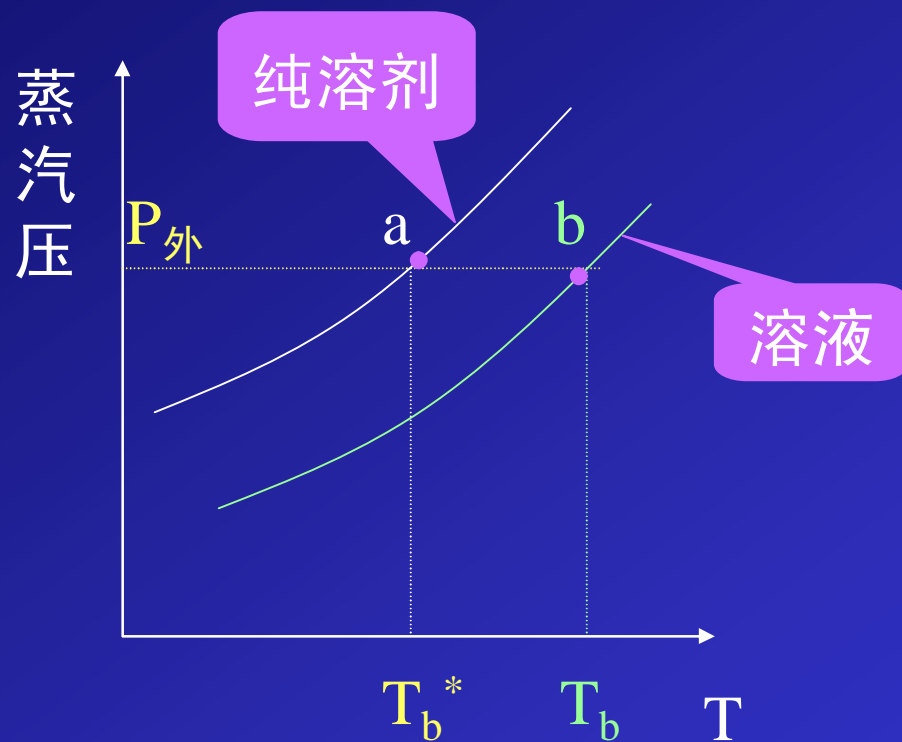


$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}^\ominus} \cdot b_B$$

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

沸点升高

对稀溶液溶质不挥发时沸点升高:



$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B$$

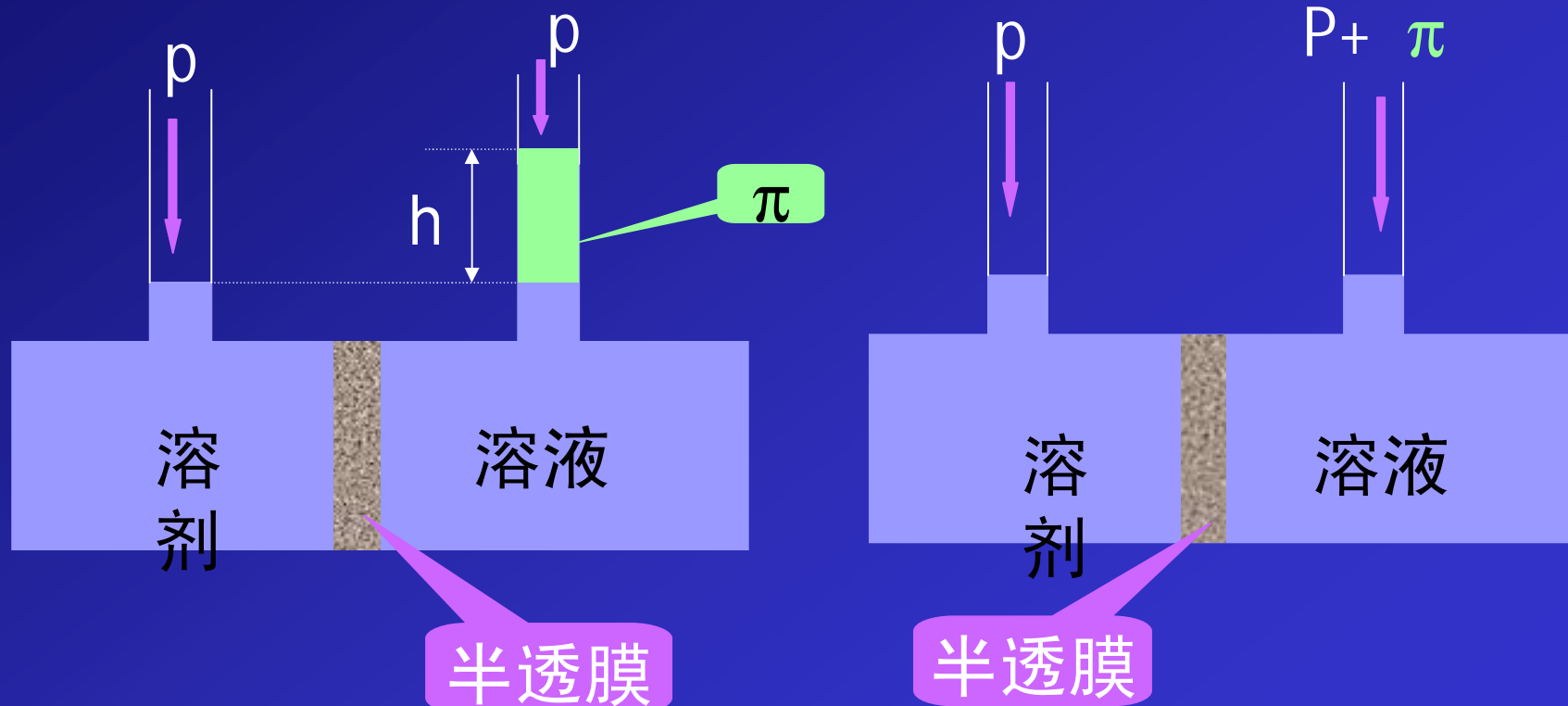
$$K_b = \frac{RT_b^{*2} M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^{\ominus}}$$

渗透压

半透膜：对于物质的通过有选择性的膜。

例如：亚铁氰化铜水可通过，水中的糖则不能。

$$\pi V = n_B RT, \quad \pi = C_B RT$$



§ 4-9 逸度、逸度系数

理想气体混合物中组分B的化学势：

$$m_B^* = m_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{y_B p}{p^\ominus} \right) = m_B + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)$$

真实气体混合物中组分B的化学势：

$$m_B = m_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{y_B p}{p^\ominus} \right) + \int_0^{p_B} \left[V_m^*(g, T) - \frac{RT}{p} \right] dp$$

定义

$$m_B = m_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{\tilde{p}_B}{p^\ominus} \right)$$

逸度

$$\tilde{p}_B = (y_B P) \exp \int_0^P \left\{ \frac{V_B}{RT} - \frac{1}{P} \right\} dP$$

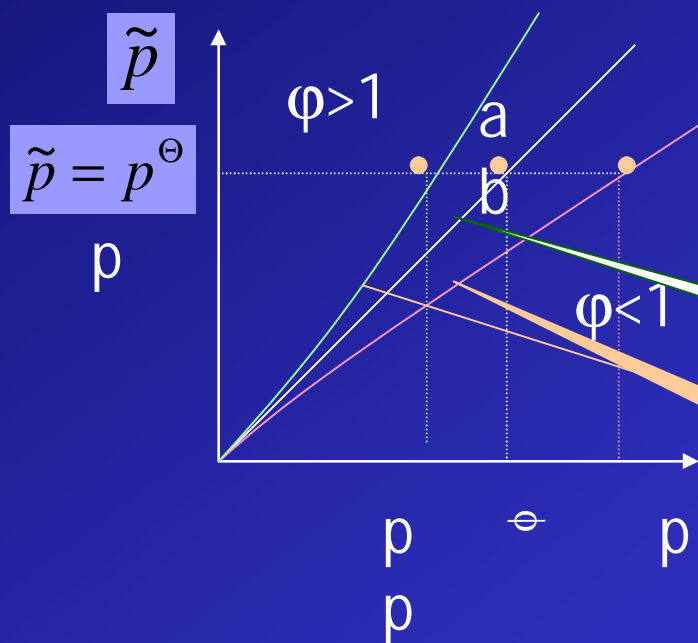
理想气体

$$\tilde{p}_B = y_B p = p_B$$

真实气体

$$j_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\tilde{p}_B}{y_B p} = \frac{\tilde{p}_B}{p_B}$$

ϕ : 逸度系数



气体的标准态：温度 T 压力 p^\ominus 的理想气体。即图中的a点： $\tilde{p} = p = p^\ominus$

理想气体

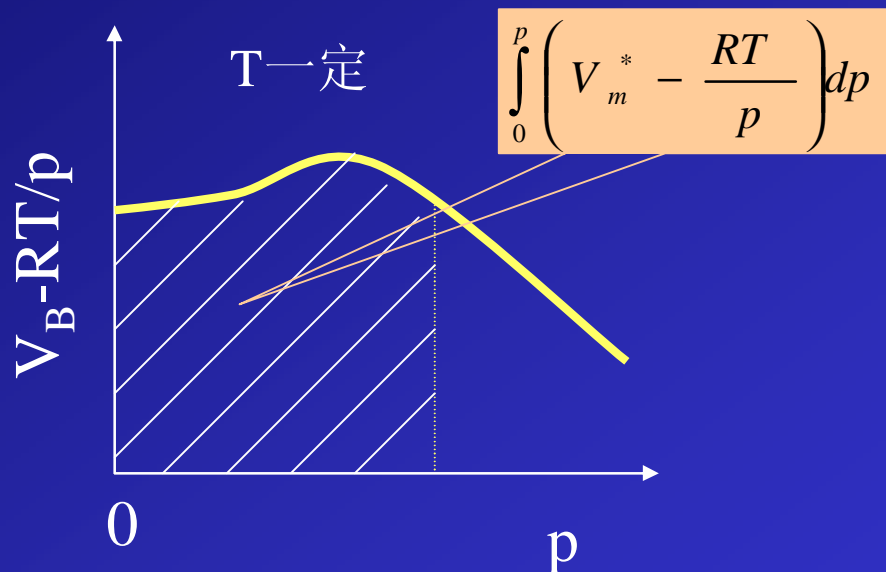
真实气体

逸度系数的计算及普遍化逸度系数图

⊖

$$f_B = (y_B P) \exp \int_0^p \left\{ \frac{V_B}{RT} - \frac{1}{P} \right\} dP$$

$$j_B = \frac{f_B}{y_B p} = \exp \frac{1}{RT} \int_0^p \left\{ V_B - \frac{RT}{P} \right\} dP = \exp \frac{1}{RT} \int_0^p \left\{ \frac{ZRT}{p} - \frac{RT}{P} \right\} dP$$



普遍化逸度系数图

$$\ln j_B = \int_0^p (Z - 1) \frac{dp}{p}$$

§ 4-10 活度、活度系数

一、真实液态混合物

活度亦称有效浓度，用 a 表示。

标准态 温度 T （标准压力）下纯组分液体

化学势

$$m_B = m_B^* + RT \ln a_B$$

$$m_B = m_B^\ominus + RT \ln a_B$$

$$m_B = m_B^* + RT \ln f_B \cdot x_B$$

$$m_B = m_B^\ominus + RT \ln f_B \cdot x_B$$

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

$$f_B = a_B / x_B \quad f_B \text{ 叫活度系数}$$

二、真实稀溶液中的溶剂

同真实液态混合物处理方法。

真实溶液中的溶剂标准态

温度 T 、 p^\ominus 下纯溶剂液体

化学势

$$m_A = m_A^\ominus + RT \ln a_A = m_A^\ominus + RT \ln f_A \cdot x_A$$

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} f_A = \lim_{x_A \rightarrow 1} (a_A / x_A) = 1$$

$$f_A = a_A / x_A$$

f_A 叫活度系数

三、真实溶液中的溶质

标准态

T, p^\ominus 下当 $\chi_B \rightarrow 1$ ，且符合亨利定律 ($\chi_B \rightarrow 0$) 的假想状态。

化学势

$$m_B = m_{x,B}^\ominus + RT \ln a_{x,B}$$

$$a_{x,B} = g_{x,B} \cdot x_B$$

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} g_{x,B} = \lim_{x_B \rightarrow 0} (a_{x,B} / x_B) = 1$$

$a_{x,B}$: ----- 称为活度

$g_{x,B}$: ----- 称为活度系数

组成用 C_B 表示

标准态

T, p^\ominus 下当 $C_B = C^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 且符合亨利定律 ($C_B \rightarrow 0$) 的假想状态。

化学势

$$m_B = m_{c,B}^\ominus + RT \ln a_{c,B} \quad a_{c,B} = g_{c,B} \cdot \frac{C_B}{C^\ominus}$$

$$\lim_{C_B \rightarrow 0} g_{c,B} = \lim_{C_B \rightarrow 0} \left(a_{c,B} \cdot \frac{C_B}{C^\ominus} \right) = 1$$

$a_{C,B}$ ----- 称为活度

$g_{C,B}$ ----- 称为活度系数

组成用 b_B 表示

标准态

T, \hat{p} 下当 $b_B = b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且符合亨利定律($b_B \rightarrow 0$)的假想状态。

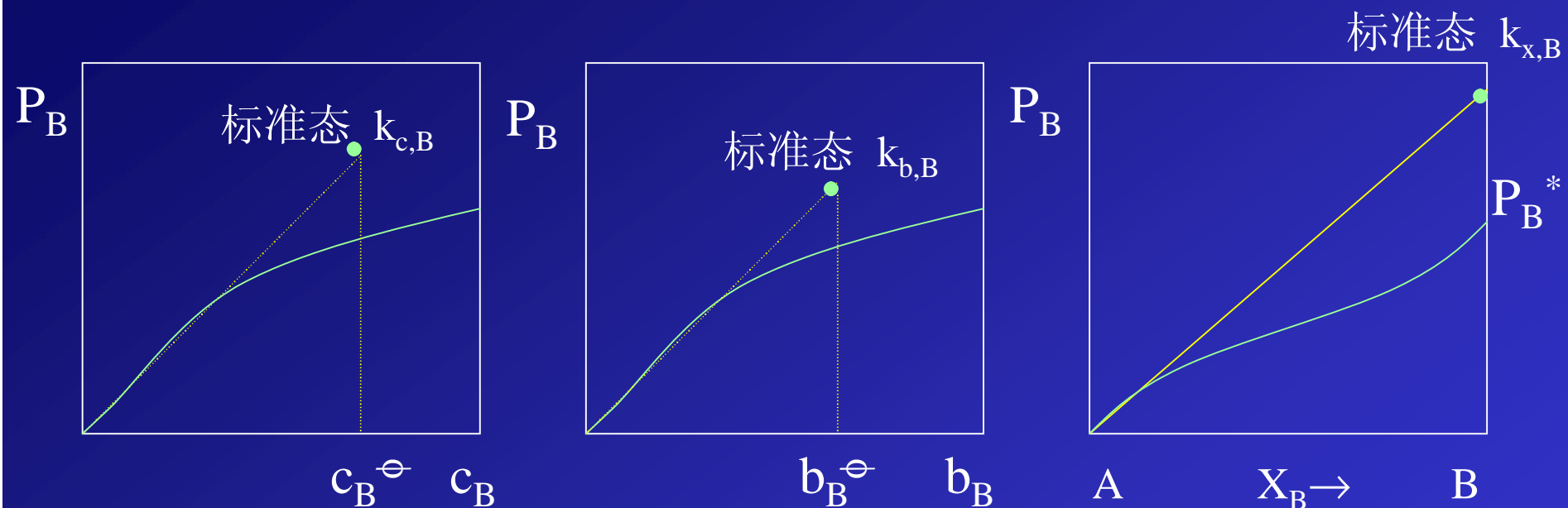
化学势

$$m_B = m_{b,B}^\ominus + RT \ln a_{b,B} \quad a_{b,B} = g_{b,B} \cdot \frac{b_B}{b^\ominus}$$

$$\lim_{b_B \rightarrow 0} g_{b,B} = \lim_{b_B \rightarrow 0} \left(a_{b,B} \cdot \frac{b_B}{b^\ominus} \right) = 1$$

$a_{b,B}$ ----- 称为活度

$g_{b,B}$ ----- 称为活度系数



测验

- 1、写出理想气体化学势的表示式;
- 2、写出真实气体化学势的表示式_____,
并指出标准化学势的意义:_____;
- 3、理想液态混合物 $\Delta V_{\text{混合}}$ _____零;
 $\Delta H_{\text{混合}}$ _____零; $\Delta S_{\text{混合}}$ _____零;
 $\Delta G_{\text{混合}}$ _____零; ____ (填<、>或=)
- 4、298K时A、B 两种气体在同一溶剂中溶解
的亨利系数 $k_A > k_B$, 在相同条件下该溶
剂中溶解的量A_____B。(填<、>或=)