第三章

溶液与相平衡

溶液：

两种或两种以上的物质均匀混合，彼此以分子或离子状态分布所形成的系统。可分为气态溶液（如空气）、固态溶液如合金）和液态溶液。通常多指气体、液体或固体溶于液体所得的液态溶液。

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。如果都为液态一般把含量较少的被溶解组分称为溶质，把含量大的溶解溶质的组分称为溶剂

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。

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

3.1 偏摩尔量

描述单组分封闭系统的状态，只需要T、P两个状态性质就可以了。但对于多组分均相系统，仅规定温度和压力，系统的状态并不能确定，还必须规定系统中每种物质的量（或浓度），方可确定系统的状态。因此必须引入一个新的概念——**偏摩尔量。**

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

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

偏摩尔量Z_B的定义为：

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

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

多组分体系的偏摩尔热力学函数值

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$\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$ 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。

3.1-1偏摩尔量的定义

系统任一种广度量性质X（如V，G，U，H，S等）应该是T，P，n_1，n_2……的函数，即X=f(T，P，n_1，n_2……n_k)。

当系统的状态发生任意无限小的变化时，X也相应改变。考虑到X为状态函数,则:

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2\cdots}dT+\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2\cdots}dp+\left(\frac{\partial x}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2\cdots}dn_1$$

等温与等压条件下

$$dx=\sum_{B=1}^{k}\left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}dn_B$$

令 $\left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c} = X_{B,m}$ （偏摩尔量）

$$dx = x_1 dn_{1,m} + x_2 dn_{2,m} + \cdots + x_k dn_{k,m} = \sum_{B=1}^{k} x_{B,m} d\, n_B$$

$X_{B,m}$的物理意义：等温等压下，在大量的系统中，除B组分以外，保持其他组分的数量不变，加入1molB时所引起的系统广度量性质X的改变。

3.1-2 偏摩尔量的集合公式

积分上式：$x = n_1 x_{1,m} + n_2 x_{2,m} + \cdots + n_k x_{k,m} = \sum_{B=1}^{k} n_{B,m} x_{B,m}$

偏摩尔量的集合公式

设一个均相体系由1、2、$\cdots$、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：

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

在等温、等压条件下：

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2,\cdots,n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1,n_3,\cdots,n_k} dn_2$$

$$+ \cdots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_1,\cdots,n_{k-1}} dn_k$$

$$= \sum_{B=1}^{k} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c(c\neq B)}$$

偏摩尔量的集合公式

按偏摩尔量定义，

$$Z_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{c}}(c\neq \mathrm{B})}$$

则

$$\mathrm{d}Z = Z_1\mathrm{d}n_1 + Z_2\mathrm{d}n_2 + \cdots + Z_{\mathrm{k}}\mathrm{d}n_{\mathrm{k}}$$

$$= \sum_{\mathrm{B}=1}^{\mathrm{k}} Z_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$$

在保持偏摩尔量不变的情况下，对上式积分

$$Z = Z_1\int_0^{n_1}\mathrm{d}n_1 + Z_2\int_0^{n_2}\mathrm{d}n_2 + \cdots + Z_{\mathrm{k}}\int_0^{n_{\mathrm{k}}}\mathrm{d}n_{\mathrm{k}}$$

偏摩尔量的集合公式

$$= n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$$

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

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。

例如：体系只有两个组分，其物质的量和偏摩尔体积分别为 n_1, V_1 和 n_2, V_2 ，则体系的总体积为：

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

习题

水/乙醇混合物, x_{H2O}=0.4 , $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p,n_{H_2O}} = 57.5$

$cm^3 \cdot mol^{-1}$,d=0.8494$g \cdot cm^{-3}$，求水的偏摩尔体积

(16.18)

3.2 化学势

3.2-1 化学势的定义

在所有偏摩尔量中，偏摩尔Gibbs自由能最为重要，亦称化学势

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

对于多种物质的均相系统：

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

类似的亦有：

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_c} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_c} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c}$$

化学势的定义

广义定义：

$$\mu_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_c(\mathrm{c}\neq\mathrm{B})} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_c(\mathrm{c}\neq\mathrm{B})}$$

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

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 n_{B} 的变化率称为化学势。

化学势的定义

狭义定义：

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

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n_{B}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。

于是对于组分可变的多组分系统，无非体积功条件，热力学基本公式为：

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

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

等温、等压、无非体积功，dG≤0判据可变为：

$$(dG)_{T,p} = \sum_B \mu_B dn_B \leq 0$$

<0 自发
=0 可逆

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

其全微分 $$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_B} \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_B} \mathrm{d}V + \sum_{B=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_{c(c\neq B)}} \mathrm{d}n_B$$

即： $$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B$$

同理： $$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B$$

3.2-2 化学势在相平衡中的应用

设系统有α、β相，一定T、P下，β相有 dn_B^{β} (mol)物质，→α相中

此时：$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} + \mu_B^{\beta} dn_B^{\beta}$$

因为 $$dn_B^{\alpha} = -dn_B^{\beta}$$

故 $$dG = (\mu_B^{\alpha} - \mu_B^{\beta}) dn_B^{\alpha}$$

若 $$dn_B^{\alpha} > 0$$

则等温、等压下dG≤0的方向限度判据变成：

$$\mu_B^{\alpha} - \mu_B^{\beta} \leq 0$$

即若$\mu_B^{\alpha} < \mu_B^{\beta}$,B组分由β→α为自发

可见，在两相系统中，组分B只能自发地从化学势较高的相向化学势较低的相迁移，直到B在两相中的化学势相等。（相反的过程不可发生）

推广：多种物质多相系统平衡的条件是：除T、P必须相等，各物质在各相中的化学势必须相等。

化学势与压力的关系

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

$$= \left[\frac{\partial}{\partial n_{\mathrm{B}}}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_{\mathrm{B}},n_{\mathrm{c}}}\right]_{T,p,n_{\mathrm{c}}}$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{c}}} = V_{\mathrm{B}}$$

对于纯组分体系，根据基本公式，有：

$$\left(\frac{\partial G_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_{T} = V_{\mathrm{m}}$$

对多组分体系，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

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

$$= \left[\frac{\partial}{\partial n_{\mathrm{B}}}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_{\mathrm{B}},n_{\mathrm{c}}}\right]_{T,p,n_{\mathrm{c}}}$$

$$= \left[\frac{\partial(-S)}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right]_{T,p,n_{c}} = -S_{\mathrm{B}}$$

根据纯组分的基本公式，$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$

$$\left(\frac{\partial G_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{p} = -S_{\mathrm{m}}$$

将μ_{B}代替G_{m}，则得到的摩尔熵S_{m}换为偏摩尔熵S_{B}。

3.2-3 化学势与温度、压力关系

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

3.2-4 Gibbs-Duhem方程

恒温恒压下 $\Sigma x_B d\mu_B = 0$

溶液中各组分的化学势的联系

推广可得其它偏摩尔量关系：$\sum x_B dX_B = 0$

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 $$\mathrm{d}Z = n_1 \mathrm{d}Z_1 + Z_1 \mathrm{d}n_1 + \cdots + n_k \mathrm{d}Z_k + Z_k \mathrm{d}n_k \qquad (1)$$

在等温、等压下某均相体系任一容量性质的全微分为：

$$\mathrm{d}Z = Z_1 \mathrm{d}n_1 + Z_2 \mathrm{d}n_2 + \cdots + Z_k \mathrm{d}n_k \qquad (2)$$

Gibbs-Duhem公式

（1）（2）两式相比，得：

$$n_1 \mathrm{d}Z_1 + n_2 \mathrm{d}Z_2 + \cdots + n_k \mathrm{d}Z_k = 0$$

即 $$\sum_{B=1}^{k} n_B \mathrm{d}Z_B = 0$$

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。

3.3 理想气体的化学势

- 对于单组分理想气体：

$$\mu(T,P)=\mu^{\theta}(T)+RT\ln P/P^{\theta}$$

$\mu(T,P)$是理想气体T,P时的化学势，常简写μ

$\mu^{\theta}(T)$是理想气体在T，压力为P^{θ}时的化学势，常用来做标准态。

理想气体的化学势

只有一种理想气体，

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p}$$

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

$$= \left[\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right]_{T,p} = V_{\mathrm{m}} \qquad (\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p)$$

$$\int_{p^{\$}}^{p} \mathrm{d}\mu = \int_{p^{\$}}^{p} V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p = \int_{p^{\$}}^{p} \frac{RT}{p}\mathrm{d}p$$

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

理想气体的化学势

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

这是理想气体化学势的表达式。化学势是**T**，**p**的函数。$\mu^{\$}(T,p^{\$})$ 是温度为**T**，压力为标准压力时理想气体的化学势，这个状态就是气体的标准态。

对于混合理想气体中任何一种气体的行为与该气体单独占有混合气体总体积的行为相同，故混合气体任意组分化学势表示式与纯态表示式相同：

$$\mu_B=\mu_B^{\theta}(T)+RT\ln P_B/P^{\theta}$$

将Dolton定律 $P=Px_B$代入

$$\mu_B=\mu_B^{\theta}(T)+RT\ln P/P^{\theta}+RT\ln x_B$$
$$=\mu_B^{\theta}(T,P)+RT\ln x_B$$

P:总压，x_B:mol分数，

$\mu_B^{\theta}(T,P)$并非标准态的化学势

3.4 实际气体的化学势

实际气体的状态方程比较复杂，用起来极不方便。Lewis想出了一个简单方法：让实际气体的化学势表示式采用理想气体方式，而把偏差集中在对实际气体压力的校正上来。

$$\mu=\mu^{\theta}(T)+RT\ln\gamma P/P^{\theta}=\mu^{\theta}(T)+RT\ln f/P^{\theta}$$

γ：逸度系数，f=γP，称为逸度，可看作校正后的压力（有效压力）。

理想气体γ=1，f=P

- 实际气体化学势表示式不仅与理想气体相应表示式形式相同，标准状态也相同。$\mu^{\theta}(T)$此处是为了处理方便引进的假想态。

- 对于混合非理想气体，任一组分化学势为：

$$\mu_B=\mu_B^{\theta}(T)+RT\ln f_B/P^{\theta}$$

f_B: 混合气体中B组分的逸度

逸度是否就是有效压力？

- 逸度的求算：找出实际V_m与p之间关系可通过普遍公式求得。
- 逸度的得来是由于化学势的差别引起的。由化学势推算的公式可以用逸度替代压力，如平衡常数。不能简单的带入一切公式，如理想气体状态方程。

例 1. 已知实际气体的状态方程为 $\frac{pV}{RT}=1+\frac{ap}{1+ap}$，式中 a 仅是温度的函数，试导出该气体逸度与压力的关系式。

解 $(\frac{\partial \mu}{\partial p})_{\mathrm{T}} = V_{\mathrm{m}} \qquad \mathrm{d}\mu = \int V_{\mathrm{m}} \mathrm{d}\, p$

对纯实际气体 $\mu = \mu^{\theta}(T) + RT \ln f / p^{\theta}$

当温度恒定时 $d\,\mu = RTd \ln f$

$$\int_{\ln f^*}^{\ln f} RT \mathrm{d} \ln f = \int_{p^*}^{p} RT \left(\frac{1}{p} + \frac{\alpha}{1+\alpha p} \right) \mathrm{d}\, p$$

$$\ln \frac{f}{f^*} = \ln \frac{p}{p^*} + \ln \frac{1+ap}{1+ap^*}$$

当 $p^* \to 0$ 时 $1+ap^* \to 1, f^* \to p^*$

$$\ln f = \ln p + \ln(1+ap) = \ln p(1+ap)$$

$$f = p(1+ap)$$

3.5 理想溶液各组分的化学势

3.5-1 Raoult(拉乌尔)定律及理想溶液

1887年Raoult得出：定T、P的稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂的物质的量分数。

$$P_A = P_A^* \cdot x_A$$

由$x_A + x_B = 1$(二组分体系)，可得：

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

即：溶剂的蒸气压降低值与其饱和蒸气压之比等于溶质的物质量分数。

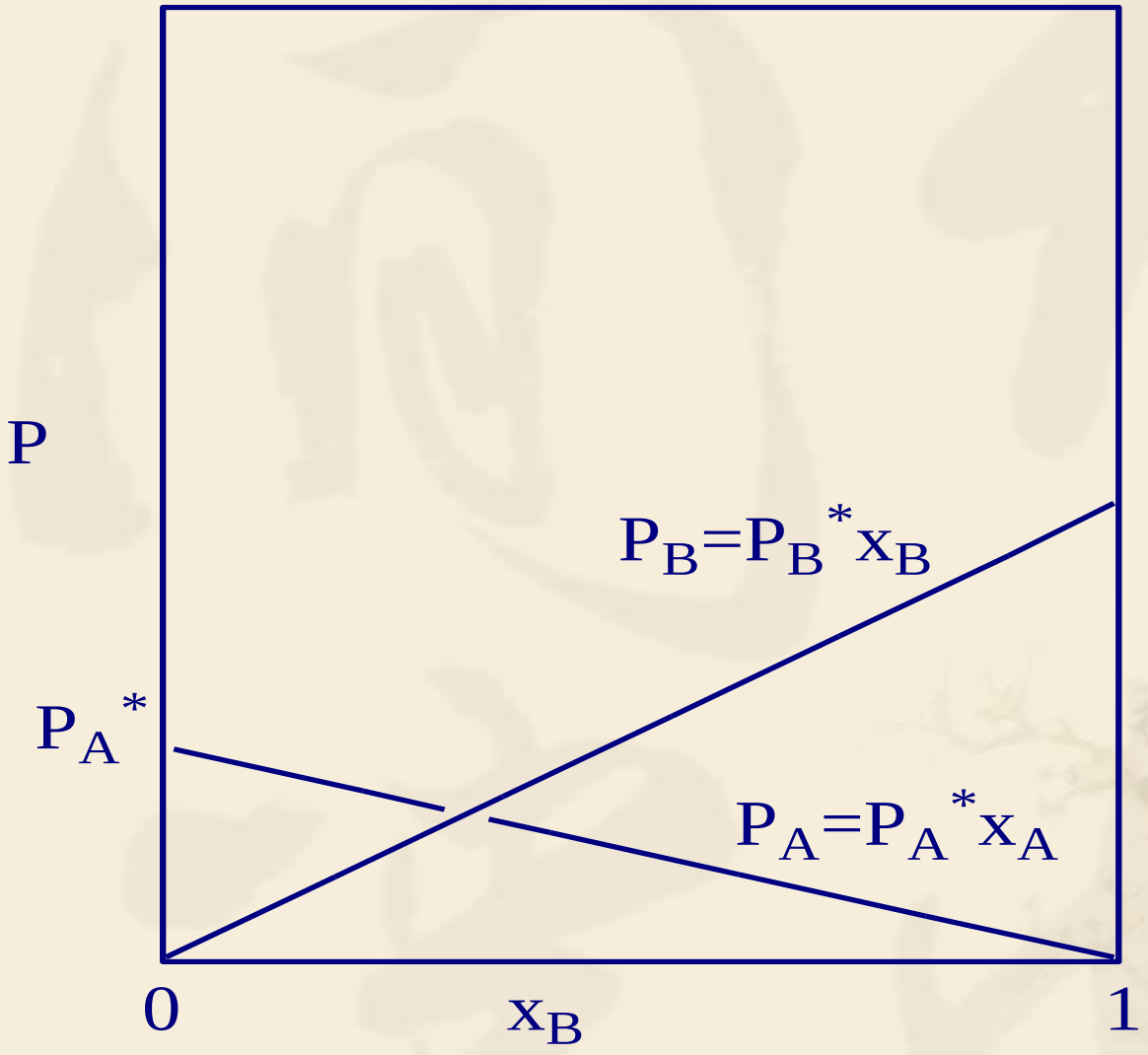
一般来说，只有在稀溶液的溶剂才能准确地遵守Raoult定律（稀溶液分子较少，可忽略其与溶剂分子作用的特异性，进而认为对蒸气压变化的贡献不大）。当溶液浓度较大时，一般不遵守此定律。

那怎么办？

- 虽然当溶液浓度变大时，一般不遵守此定律，然而有些同位素化合物的混合物、同分异构体的混合物、同系物的混合物，如H_2O-D_2O,正己烷/正庚烷等，它们可以在较大浓度范围内，甚至在全浓度范围内遵守Raoult定律。
- 分子间相互作用是关键！
- 推出理想溶液的概念。

理想溶液：由两种或两种以上挥发性液体组成的溶液，若其各个组分在全浓度范围内都遵守Raoult定律，该溶液称为理想溶液。

与理想气体不同，理想溶液并不忽略分子自身体积，也不忽略分子间作用力。只是假定溶液中各组分的分子大小相仿，分子间作用力相近，各组分分子的环境与它们在纯态时极为相似。



$$P_B=P_B^* \cdot x_B$$
$$P_A=P_A^* \cdot x_A$$

理想溶液混合过程:

$\Delta V_{混}=0$　$\Delta H_{混}=0$　可推出$\Delta U_{混}=0$

即 $V_{B,m}=V_m$ (B)　$H_{B,m}=H_m$ (B)

混合熵: $\Delta S_{混}=-R\sum_B n_B \ln x_B < 0$

由ΔG = ΔH - TΔS 得:

$\Delta G_{混}=RT\sum_B n_B \ln x_B < 0$

3.5-2 理想溶液各组分的化学势

温度T时，气-液平衡 $\mu_B^l=\mu_B^g$

若气体为理想气体:

$\mu_B^g=\mu_B^\theta(T)+RT\ln P_B/P^\theta$

若溶液为理想溶液:

$\mu_B^l=\mu_B^\theta(T)+RT\ln P_B^*/P^\theta+RT\ln x_B^l$

(应用Raoult定律)

整理　　$\mu_B^{l}=\mu_B^{\theta,\ g}(T,P^*)+ RT\ln x_B^{l}$

由于纯B组分两相平衡

$\mu_B^{\theta,\ g}(T,P^*)= \mu_B^{\theta,\ l}(T,P^*)$

则　　$\mu_B^{l}=\mu_B^{\theta,\ l}(T,P^*)+ RT\ln x_B^{l}$

对于凝聚相压力影响不大

$\mu_B^{l}=\mu_B^{\theta,\ l}(T,P)+ RT\ln x_B^{l}=\mu_B^{\theta,\ l}(T)+ RT\ln x_B^{l}$

（1）20℃时,纯苯及纯甲苯的蒸气压分别为9.92×10^3Pa和2.93×10^4Pa,若混合等质量的苯和甲苯形成混合理想溶液，求蒸气相中：1）苯分压；2）甲苯分压； 3）总蒸气压；4）苯及甲苯的mol分数。

$(5.36\times10^3;\ 1.35\times10^3;\ 6.71\times10^3;\ 0.80,\ 0.20)$

（2） 挥发性液体A和B组成理想溶液，某温度时溶液蒸气总压为5.41×10^4Pa，气相中A的mol分数为0.45，纯A蒸气压为 3.75×10^4Pa 求纯B蒸气压（8.50×10^4Pa）

3.6 稀溶液及其各组分的化学势

Henry定律：一定温度下，一种挥发性溶质的平衡分压与溶质在溶液中的物质的量分数成正比

$$P_B = K_x \times x_B$$

Henry定律的形式与Raoult定律差不多，但$K_x \neq P_B^*$，其数值与溶剂分子与溶质分子之间的作用力相关，作用力大时，$K_x < P_B^*$，大于溶质分子本身引力。

一般的，物质的量可以用物质的量分数x_B，质量摩尔浓度m_B,物质量浓度C_B

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

同理：$m_B \approx x_B / M_A$

$$C_B \approx \rho x_B / M_A$$

代入Henry定律：

$P_B=K_x\times M_A m_B=K_m \times m_B$

$P_B=K_x \times M_A C_B/\rho=K_c \times C_B$

K_x ,$K_{m,}$ K_c都叫Henry常数

稀溶液：在一定温度和压力下，溶剂遵守Raoult定律，溶质遵守Henry定律的溶液。

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。

稀溶液中：$\Delta H_{混} \neq 0$

3. 6–2 稀溶液中溶剂的化学势

$$\mu_A=\mu_A^{\theta}(T,P)++RT\ln x_A$$

由于溶剂遵守Raoult定律，它的化学势与理想溶液各组分化学势表示式相同。

3.6-3 稀溶液中溶质的化学势

溶质服从Henry定律

$\mu_B=\mu_B^g=\mu_B^\theta(T)+RT\ln P_B/P^\theta$

$=\mu_B^\theta(T)+RT\ln k_x/P^\theta+RT\ln x_B$

于是 $\mu_B=\mu_{B,x}^\theta(T,p)+RT\ln x_B$

类似的 $\mu_B=\mu_{B,m}^\theta(T,p)+RT\ln\dfrac{m_B}{m^\theta}$

$\mu_B=\mu_{B,c}^\theta(T,p)+RT\ln\dfrac{c_B}{c^\theta}$

注意：

式中 $\mu_{B,x}^{\theta}(T,p)=\mu_{B}^{\theta}(T)+RT\ln\frac{k_x}{p^{\theta}}$

$\mu_B^{\theta}(T)$不是纯物质B的化学势，是$x_B=1$时，仍遵守Henry定律，饱和蒸气压=k_x的假想态**实际上并不存在**。

$\mu_{B,m}^{\theta}(T,p),\mu_{B,c}^{\theta}(T,p)$的情况类似

$$\mu_{B,x}^{\theta}(T,p),\quad \mu_{B,m}^{\theta}(T,p),\mu_{B,c}^{\theta}(T,p)$$

- 因所选标准态不同而具有不同的数值，其相应的溶质浓度值也不同，但μ_B的数值为一定，不会因溶质浓度的表示方式不同而异。
- **在计算溶质化学势的变化值Δμ时，只要选定相同的标准态，并不影响计算结果，因为标准态的化学势在计算过程中是可以消去的。**
- ·对非挥发性溶质也适用。

稀溶液中溶质的化学势

Henry定律因浓度表示方法不同，有如下三种形式：

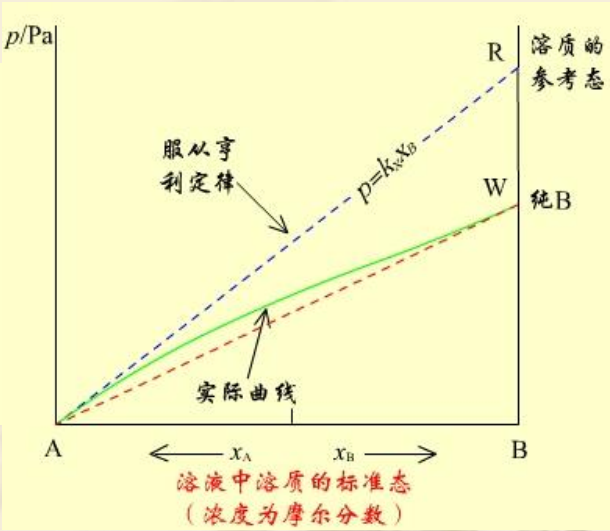
$$p_{\mathrm{B}} = k_x x_{\mathrm{B}} = k_m m_{\mathrm{B}} = k_c c_{\mathrm{B}}$$

(1) $$\mu_{\mathrm{B}}(T,p) = \mu_{\mathrm{B}}^{\$}(T) + RT\ln(p_{\mathrm{B}}/p^{\$})$$

$$= \mu_{\mathrm{B}}^{\$}(T) + RT\ln(k_x/p^{\$}) + RT\ln x_{\mathrm{B}}$$

$$= \mu_{\mathrm{B}}^{*}(T,p) + RT\ln x_{\mathrm{B}}$$

$\mu_{\mathrm{B}}^{*}(T,p)$ 是 $x_{\mathrm{B}}=1$ 时又服从**Henry**定律那个假想态的化学势，实际不存在，如图中的**R**点。利用这个参考态，在求 ΔG 或 $\Delta\mu$ 时，可以消去，不影响计算。



溶质实际的蒸气压曲线如实线所示，**W**点是 $x_{\mathrm{B}}=1$ 时的蒸气压。

溶质的化学势

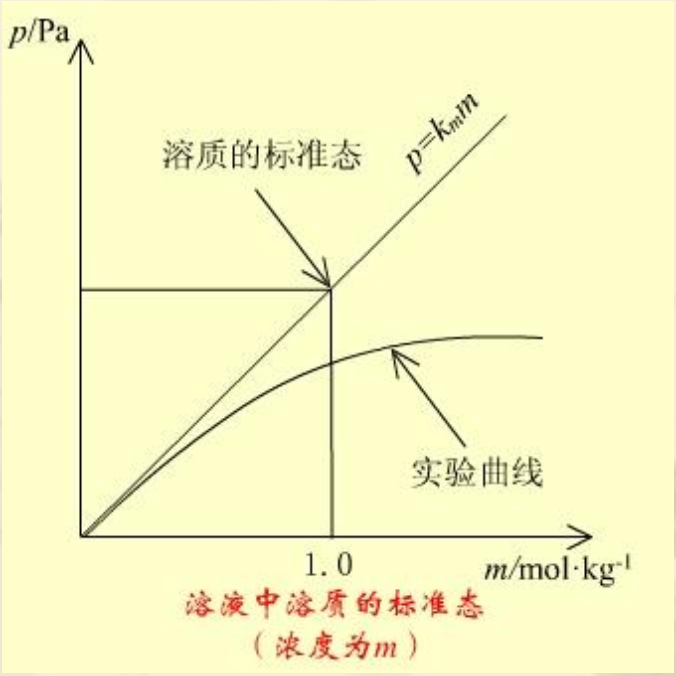
（2）当 $p_B = k_m m_B$ 时，同理：

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^{\$}(T) + RT\ln\frac{k_m \cdot m^{\$}}{p^{\$}} + RT\ln\frac{m}{m^{\$}}$$

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

$\mu_B^{**}(T,p)$ **是** $m = m^{\$}$ **时，又服从Henry定律那个假想态的化学势。**

$$m^{\$} = 1\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$$



溶质的化学势

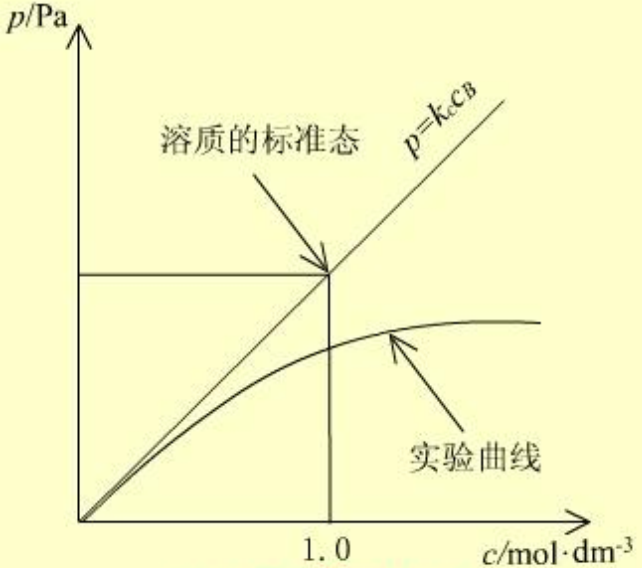
（3）当$p_B = k_c c_B$ 时

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^{\$}(T) + RT\ln\frac{k_c \cdot c^{\$}}{p^{\$}} + RT\ln\frac{c}{c^{\$}}$$

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

$\mu_B^{***}(T,p)$ 是 $c = c^{\$}$ 时又服从 **Henry定律那个假想态的化学势，**

$c^{\$} = 1\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3}$ 。



溶液中溶质的标准态
（浓度为c）

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，

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

3.7　稀溶液的依数性

对于稀溶液而言，一些现象如“蒸气压降低”、“沸点升高”等数值仅与溶液中溶质的质点数有关，而与溶质的性质无关，因此亦称“依数性”。相关的关系，可根据稀溶液中溶剂遵守Raoult定律这一共性，推导而出。

3.7-1 蒸气压降低

二组分系统：$P_A=P_A^*x_A=P_A^*(1-x_B)$,

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

$$\frac{\Delta p_A}{p_A^*}=x_B=\frac{n_B}{n_A+n_B}\approx\frac{n_B}{n_A}(\text{稀溶液})=\frac{\omega_B/M_B}{\omega_A/M_A}$$

$$M_B=\frac{\omega_B}{\omega_A}M_A\frac{p_A^*}{\Delta p_A}$$

3.7-2 凝固点降低

定义：溶液的凝固点是指在一定压力下，溶液与其固态纯溶剂共存时的温度。

推导：纯溶剂A的固相和溶液平衡

$$\mu_A^S(T,P)= \mu_A^l(T,P)= \mu_A^\theta(T,P)+RT\ln x_A$$

$$-RT\ln x_A=[\mu_A^\theta(T,P)- \mu_A^S(T,P)]/RT$$

$$= [\Delta\mu]/RT$$

对温度求微商，由 $\frac{\partial\left(\frac{\Delta\mu}{T}\right)}{\partial T}=-\frac{\Delta H_{B,m}}{T^2}$

ΔH_m是纯A的摩尔熔化热$\Delta_{fus}H_m$，
假定其与温度无关，积分：

$$-RT\ln x_A=\frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\frac{\Delta T_f}{T_0T}(T_f=T_0-T)$$

T_0:纯溶剂凝固点；T：溶液凝固点
近似的有$T_0T\approx T_0^2$
$-RT\ln x_A=-RT\ln(1-x_B$
X_B较小时 $\ln(1-x_B)\approx x_B=n_B/n_A$

$$\text{于是}\Delta T_f = \frac{RT_0^2 n_B}{\Delta_{fus}H_m n_A} = \frac{RT_0^2}{\Delta_{fus}H_m} m_B M_A = k_f m_B$$

K_f：质量摩尔凝固点降低常数，简称凝固点降低常数

$$k_f = \frac{RT_0^2}{\Delta_{fus}H_m} M_A$$

K_f数值只与溶剂性质有关，与溶质性质无关，通过测定ΔT_f，M_B亦可求：

$$M_B = \frac{k_f}{\Delta T_f} \frac{\omega_B(\text{溶质质量})}{\omega_A(\text{溶剂质量})}$$

注意上述结论有如下条件：

- 必须是稀溶液
- 析出的固体必须是纯固体溶剂，而非固溶体
- **要考虑溶解与缔合，独立质点数。**

如$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$ 要考虑×2（质点数）

3.7-3 沸点升高

沸点是蒸气压等于外压时的温度。相同温度时，含有非挥发性溶质的溶液的蒸气压总是比纯溶剂低，因此溶液蒸气压等于外压时所需温度必然升高。

类似于凝固点降低的热力学分析，有：

沸点升高

$$T_b - T_0 = \Delta T_b = K_b m_B = \frac{RT_0^2}{\Delta_{vap}H_m} M_A$$

$$M_B = K_b \frac{\omega_B(\text{溶质质量})}{\Delta T_b \omega_A(\text{溶剂质量})}$$

例 4. 1.22×10^{-2}kg 苯甲酸，溶于 0.10kg 乙醇后，使乙醇的沸点升高了 1.13K，若将1.22×10^{-2}kg 苯甲酸溶与 0.10kg 苯中，则苯的沸点升高了 1.36K。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。（沸点升高常数可从表上查阅）

解 在乙醇中 $K_b = 1.19\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta T_b = K_b m_B = K_b \frac{W_B}{M_B W_A}$$

$$M_B = \frac{K_b W_B}{\Delta T_b W_A} = \frac{(1.19\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(0.0122\text{kg})}{(1.13\text{K})(0.10\text{kg})}$$

$$= 0.128\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

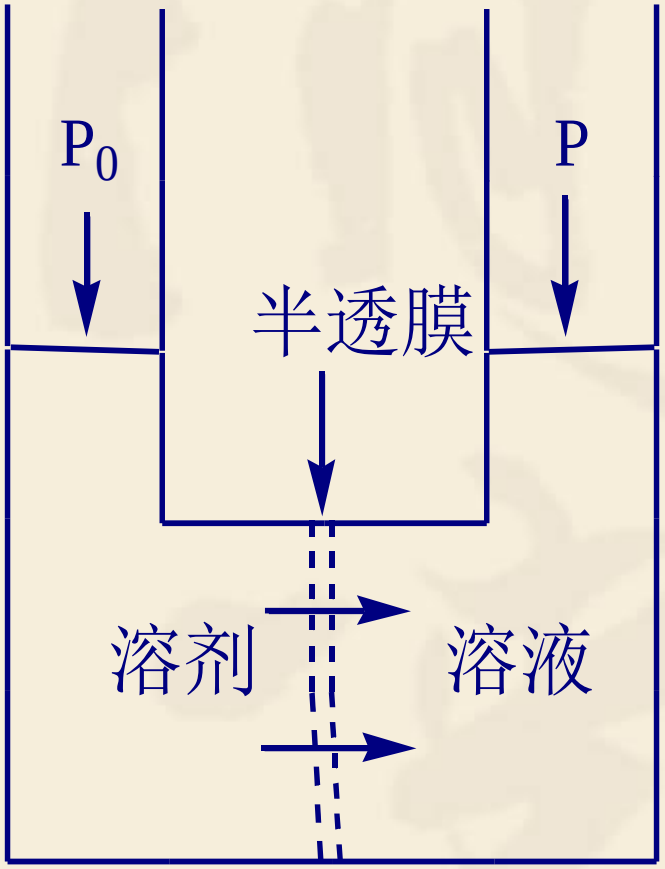
在苯中 $K_b = 2.60\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$M_B = \frac{K_b W_B}{\Delta T_b W_A} = \frac{(2.60\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(0.0122\text{kg})}{(1.36\text{K})(0.10\text{kg})}$$

$$= 0.233\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

上述计算结果说明，苯甲酸在苯中以双分子缔合。

3.7-4 渗透压



渗透：若只允许溶剂分子通过，而不允许溶质分子通过，则溶剂分子会自发通过半透膜进入溶液（由于纯溶剂的化学势高）

渗透压：　为阻止渗透现象发生，必须在溶液上方加压，以增加溶液中溶剂的化学势，使两边溶剂的化学势相等。

$$\pi = P - P_0$$

推：$\mu_A^*(T,P_0)=\mu_A^\theta(T,P)+RT\ln x_A$

$\ln x_A=[\mu_A^*(T,P_0)-\mu_A^\theta(T,P)]/RT$

对P求微商，后积分：　　$-\ln x_A=V_{A,m}\,\pi/RT$

同样对于稀溶液：$-\ln x_A\approx x_B=n_B/n_A$

$$\pi=\frac{n_BRT}{n_AV_{A,m}}\approx\frac{n_BRT}{V}=c_BRT\,(c_B:\text{物质的量浓度})$$

$$\pi=\frac{c_BRT}{M_B}\qquad(c_B:\text{质量浓度})$$

例：20℃时，将68.4g蔗糖（$C_{12}H_{22}O_{11}$）溶于1000g水中形成稀溶液，求ΔT_f，ΔT_b，π（$d=1.024g\cdot cm^{-3}$）

解：$m=68.4/342=0.2mol\cdot kg^{-1}$

$\Delta T_f=K_f\cdot m=1.86\times0.2=0.372℃$

$\Delta T_b=K_f\cdot m=0.52\times0.2=0.104℃$

$V=\omega/d=(1000+68.4)/1.024=1.043\times10^{-3}m^3$

$\Pi=n_2RT/V$

$=(0.2\times8.314\times293)/(1.043\times10^{-3})Pa$

$=4.67\times10^5Pa$

注意：

- 在溶液的依数性中，渗透压是最灵敏的一种。 但对于小分子溶液，半透膜不易制备。
- 对于大分子、高聚物，半透膜选择性好→常用（对于大分子，凝固点降低，沸点升高值变化太小，很难测准）。
- 同样有独立质点数目问题。

3.8 非理想溶液及其各组分的化学势

许多实际溶液并非是理想溶液，也不很稀，其溶剂不遵守Raoult定律，溶质也不遵守Henry定律，此类溶液被称为非理想溶液。

采用了保留理想溶液（或稀溶液）中各组分化学势表示式及原有标准态的方法，而把相对于理想溶液和稀溶液的偏差完全集中到浓度项上加以校正。

3.8-1 非理想溶液中溶剂的化学势

$\mu_A=\mu_A^{\theta}(T,P)+RT\ln\gamma_A x_A$

$=\mu_A^{\theta}(T,P)+RT\ln a_A$

γ：活度系数

γ_A：溶剂型活度系数

$x_A\rightarrow 1,\ \gamma_A=1$

3.8-2 非理想溶液中溶质的化学势

$$\mu_B = \mu_B^{\theta}(T,P) + RT\ln\gamma_x x_B$$

$$= \mu_{B,x}^{\theta}(T,P) + RT\ln a_x$$

$$= \mu_{B,m}^{\theta}(T,P) + RT\ln a_m$$

$$= \mu_{B,c}^{\theta}(T,P) + RT\ln a_c$$

$$a_X = \gamma_X X_B$$

$$a_m = \gamma_m \frac{m_B}{m^{\theta}}$$

$$a_c = \gamma_c \frac{c_B}{c^{\theta}}$$

在引入“活度”概念以后，对于非理想溶液只要用活度a代替x（或m，或C），其化学势表示式与理想溶液（或稀溶液）的化学势的形式完全相同。即可运用此式对非理想溶液进行一系列热力学处理。

活度系数 γ 表示实际溶液与理想溶液的偏差，γ 可>1，亦可 $\gamma<1$，其偏差反映实际溶液的非理想程度。活度系数会随溶液浓度而变化（包括其他组分浓度），一般需通过实验来测定。

3.9 活度与活度系数的测定

一、利用稀溶液的依数性

如：蒸气压法

凝固点降低法

(可参见南大p292-293)

二、电化学方法

3.10 离子平均活度系数的理论计算

- 1923 Debye-Hückel离子互吸理论

$$\lg\gamma_{\pm} = -B|Z_+ Z_-|\ \mathbf{I}^{1/2}$$

$$I:\text{离子强度} = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2$$

当T=298K：

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.509|Z_+ Z_-|\ \mathbf{I}^{1/2}$$ I<0.01mol · kg^{-1}适用

离子强度恒定，体系的活度系数是确定的。

3.11 相律

相律：表示平衡系统内相数、组分数、自由度数以及影响系统性质的其他因素如温度、压力……等)之间关系的规律。

3.11-1 相平衡的几个重要概念

- **相：系统内物理和化学性质完全均一的部分称为一“相”，相数用Φ表示。**

相数：

系统内不论有多少种气体，都只有一个气相。液体视其互溶程度不同，可以出现一 个，两个甚至三个液相，固体一般有一种固体就有一相，晶型不同，亦非一相。

相（phase） 体系内部物理和化学性质完全均匀的部分称为相。相与相之间在指定条件下有明显的界面，在界面上宏观性质的改变是飞跃式的。体系中相的总数称为相数，用Φ表示。

气体，不论有多少种气体混合，只有一个气相。

液体，按其互溶程度可以组成一相、两相或三相共存。

固体，一般有一种固体便有一个相。两种固体粉末无论混合得多么均匀，仍是两个相（固体溶液除外，它是单相）。

物种数和组分数：

系统内所含化学物质种类的数目称为系统的“物种数”S，用于表示平衡系统中各相组成需要最少的独立物种数称为“组分数”K。

☞***组分数不一定和物种数相同***

例：试确定在 $H_2(g) + I_2(g)$ 2HI(g) 平衡系统中的组分数

1）反应前只有HI　　1

2）反应前有等物质的I_2和H_2　　1

3）反应前有任意量的I_2，H_2和HI　　2

ⓘ注意：

1）不同聚集态的同一物质可看作S=1

2）有解离的不必考虑

3）考虑平衡时注意组合

S种物质，Φ个相，R个独立的化学反应的pVT体系

每一相的独立强度变量选为

$T^1, p^1, x_1^1, x_2^1, \cdots, x_{S-1}^1$ S+1个变量

$T^2, p^2, x_1^2, x_2^2, \cdots, x_{S-1}^2$ S+1个变量

$\cdots$

$T^\Phi, p^\Phi, x_1^\Phi, x_2^\Phi, \cdots, x_{S-1}^\Phi$ S+1个变量

总变量数 $(S+1)\Phi$

热平衡 $T^1 = T^2 = \cdots = T^\Phi$ Φ-1个

力学平衡 $p^1 = p^2 = \cdots = p^\Phi$ Φ-1个

相平衡 $\mu_1^1 = \mu_1^2 = \cdots = \mu_1^\Phi$ Φ-1个

$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \cdots = \mu_2^\Phi$ Φ-1个

$\cdots$

$\mu_S^1 = \mu_S^2 = \cdots = \mu_S^\Phi$ Φ-1个

化学平衡 $\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B},\rho}\mu_{\mathrm{B}} = 0$ R个

同一相内（由于浓度限制条件）有 R' 个独立浓度关系

总关系式数 $(\Phi-1)(S+2)+R+R'$

自由度与自由度数：

在不引起旧相消失和新相形成的前提下，可以在一定范围内自由变动的**强度**性质（如T，P，C）称为系统在指定条件下的自由度，自由度数 f。

体系的自由度数

$$f = (S+1)\Phi - [(\Phi-1)(S+2)+R+R'] = (S-R-R')-\Phi+2$$

定义组分数（独立可变的物种数）

$$K = S-R-R'$$

Gibbs相律

$$f = K-\Phi+2$$

同一系统，S值可以随人们考虑问题的出发点不同而有所差别，但K不变。

2的物理意义：温度、压力

自由度（degrees of freedom） ***确定平衡体系的状态所必须的独立强度变量的数目称为自由度，用字母 f 表示。这些强度变量通常是压力、温度和浓度等。***

如果已指定某个强度变量，除该变量以外的其它强度变量数称为条件自由度，用 f^* ***表示。***

例如：指定了压力， $f^* = f - 1$

指定了压力和温度， $f^{**} = f - 2$

大多数时候都简写为f，另外若有外场介入2变为n

相律

相律（phase rule）

$$f+\Phi=\mathrm{K}+2$$

相律是相平衡体系中揭示相数Φ，独立组分数C和自由度 f 之间关系的规律，可用上式表示。式中2通常指T，p两个变量。相律最早由Gibbs提出，所以又称为Gibbs相律。如果除T，p外，还受其它力场影响，则2改用n表示，即：

$$f+\Phi=\mathrm{K}+n$$

3.12 单组分系统的相平衡

一般有：$f=1-\Phi+2=3-\Phi$，最多三相共存，单相时$f_{最大}=2$。

单组分体系的相图

相点　　表示某个相状态（如相态、组成、温度等）的点称为相点。

物系点　相图中表示体系总状态的点称为物系点。在T-x图上，物系点可以沿着与温度坐标平行的垂线上、下移动；在水盐体系图上，随着含水量的变化，物系点可沿着与组成坐标平行的直线左右移动。

在单相区，物系点与相点重合；在两相区中，只有物系点，它对应的两个相的组成由对应的相点表示。

单组分体系的相图

单组分体系的相数与自由度

$C=1$　　$f+F=3$

当 $F=1$ 单相　　$f=2$ 双变量体系

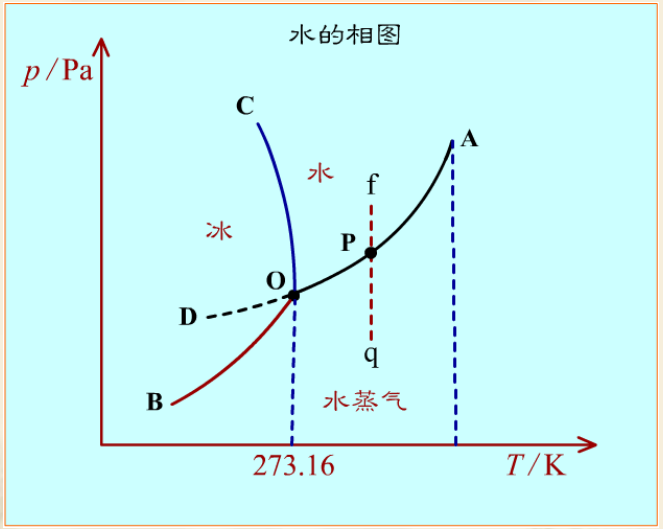
$F=2$ 两相平衡　　$f=1$ 单变量体系

$F=3$ 三相共存　　$f=0$ 无变量体系

单组分体系的自由度最多为2，双变量体系的相图可用平面图表示。

水的相图

水的相图是根据实验绘制的。图上有：

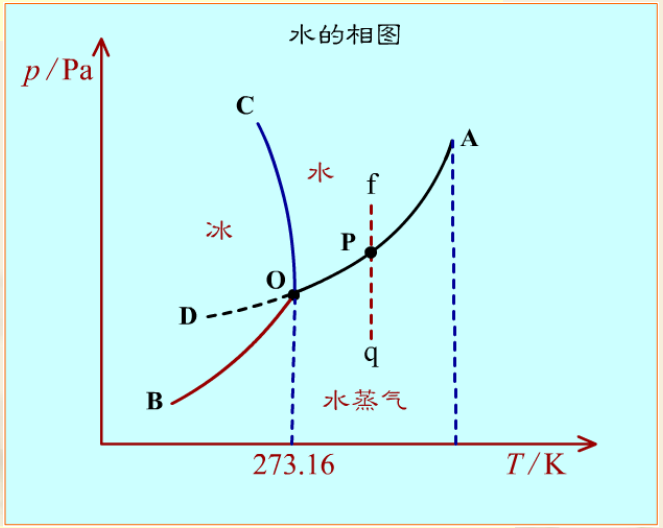


三个单相区　在气、液、固三个单相区内，$F=1, f=2$，温度和压力独立地有限度地变化不会引起相的改变。

三条两相平衡线 $F=2, f=1$，压力与温度只能改变一个，指定了压力，则温度由体系自定。

水的相图

OA 是气-液两相平衡线，即水的蒸气压曲线。它不能任意延长，终止于临界点。临界点 $T = 647\ \mathrm{K}$，$p = 2.2\times10^{7}\ \mathrm{Pa}$，这时气-液界面消失。高于临界温度，不能用加压的方法使气体液化。



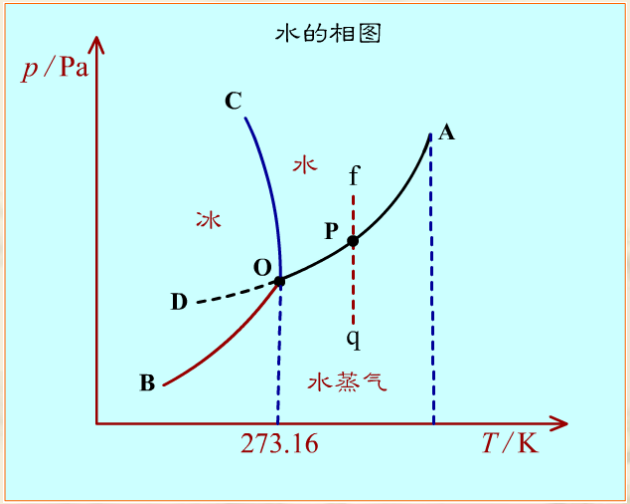
OB 是气-固两相平衡线，即冰的升华曲线，理论上可延长至0 K附近。

OC 是液-固两相平衡线，当C点延长至压力大于 $2\times10^{8}\ \mathrm{Pa}$ 时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。

水的相图

OD 是AO的延长线，是过冷水和水蒸气的介稳平衡线。因为在相同温度下，过冷水的蒸气压大于冰的蒸气压，所以OD线在OB线之上。过冷水处于不稳定状态，一旦有凝聚中心出现，就立即全部变成冰。

O点 是三相点（triple point），气–液–固三相共存，$F=3,\ f=0$ 。三相点的温度和压力皆由体系自定。

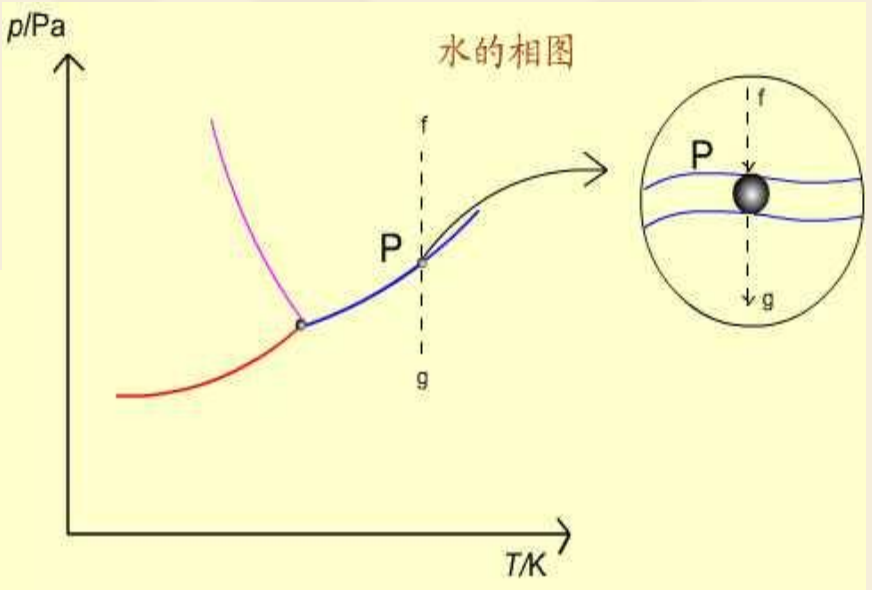


H_2O的三相点温度为273.16 K，压力为610.62 Pa。

水的相图

两相平衡线上的相变过程

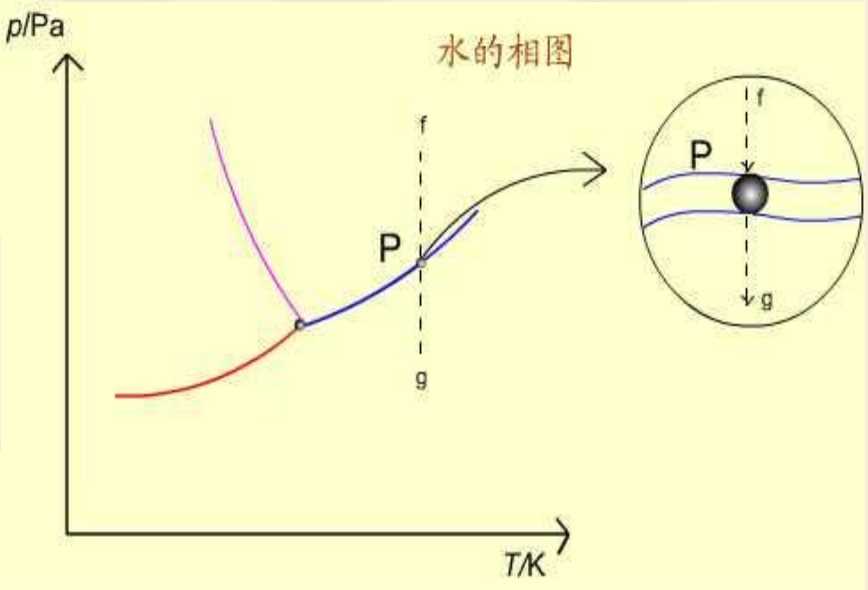
在两相平衡线上的任何一点都可能有三种情况。如OA线上的P点：



（1）处于f点的纯水，保持温度不变，逐步减小压力，在无限接近于P点之前，气相尚未形成，体系自由度为2。用升压或降温的办法保持液相不变。

水的相图

（2）到达P点时，气相出现，在气–液两相平衡时，$f=1$ 。
压力与温度只有一个可变。

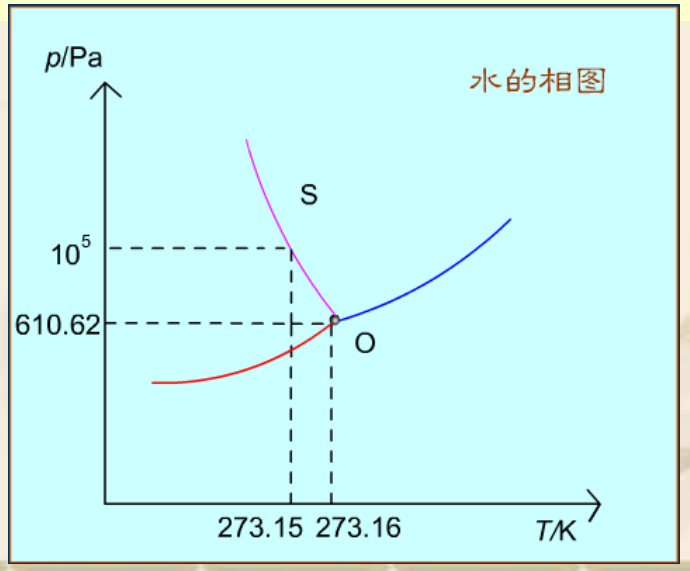


（3）继续降压，离开P点时，最后液滴消失，成单一气相，$f=2$ 。
通常只考虑（2）的情况。

三相点与冰点的区别

三相点是物质自身的特性，不能加以改变，如H_2O的三相点 $T=273.16\ \mathrm{K}$，$p=610.62\ \mathrm{Pa}$.

冰点是在大气压力下，水、冰、气三相共存。当大气压力为 10^5 Pa时，冰点温度为 $273.15\ \mathrm{K}$ ，改变外压，冰点也随之改变。

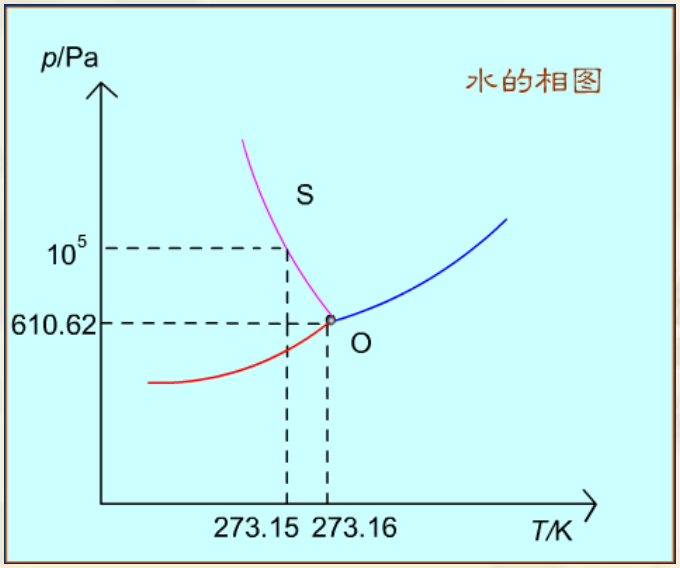


三相点与冰点的区别

*冰点温度比三相点温度低*0.01 K *是由两种因素造成的：*

（1）因外压增加，使凝固点下降 0.00748 K ；

（2）因水中溶有空气，使凝固点下降 0.00241 K 。



单组分体系相平衡热力学

（1）Clapeyron方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m}$$

方程适用于纯物质的任何二相平衡，但

$\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m\neq 0$　　$\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m\neq 0$　。　其中

$\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m=H_m^{\beta}-H_m^{\alpha}$　　$\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m=V_m^{\beta}-V_m^{\alpha}$

分别为物质由α相变到β相的摩尔焓变和摩尔体积的改变。

在研究固-固或固-液平衡且解决压力对转变温度或熔点的影响时，Clapeyron方程采用下式

$$\frac{dT}{dp}=\frac{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}$$

若压力变化不大，$\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m$　$\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m$ 可作为常数对待，则上方程积分为

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}(p_2-p_1)$$

Clapeyron方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

- 对于气体参与的两相平衡，凝聚相体积变化可忽略 $\Delta V_m=V_m(g)$
- 假设气体为理想气体（非理想气体的C_C方程P193

可转化为简单的Clapeyron-clausius方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta V_m(g)}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{TRT}p=\frac{\Delta H_m}{RT^2}p \quad 或 d\ln p=\frac{\Delta H_m}{RT^2}pdT$$

❖ 变化：$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{R}\frac{1}{T} + 1$$

对 $\ln P - \frac{1}{T}$ 作图 直线斜率可求焓变

定积分：$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{vap} H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

(**注意假设**)

❖ **液体气化热数据缺乏时，可利用经验的Trouton规则** $$\frac{\Delta_{vap} H_m}{T_0} = 88 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

适用于：不缔合的非极性液体且正常沸点<150K

（2）Planck方程（纯物质相变焓与温度的关系）

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}}{\mathrm{d}T}=\Delta_{\alpha}^{\beta}C_{p,m}+\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}}{T}-\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}}{\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{m}}\left(\frac{\partial\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{m}}{\partial T}\right)_{p}$$

Planck方程应用到两相中有一相为气体时，视 $\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{m}=V_{m}^{g}$，且假设蒸气为理想气。此时

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_{\alpha}^{g}H_{m})}{\mathrm{d}T}=\Delta_{\alpha}^{g}C_{p,m}$$

Planck方程应用到凝聚态相变时：

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m})}{\mathrm{d}T}=\Delta_{\alpha}^{\beta}C_{p,m}+\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}}{T}$$

（3）凝聚相蒸气压与外压P的关系 $\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{V_m^{*l}}{V_m^{*g}}$

- 若蒸气为理想气体，则

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{V_m^{*l} p}{RT}$$ ，即 $$\left(\frac{\partial \ln \frac{p}{p^\theta}}{\partial P}\right)_T = \frac{V_m^{*l}}{RT}$$

- 若 V_m^{*l} 为常数，$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_m^{*l}}{RT}(P_2 - P_1)$。通常选饱和蒸气压（$p_1^*$）为积分下限，此时 $p_1 = p_1^* = P_1$ 上述公式也适用于物质B在惰性气体中与其他蒸气呈平衡时的情况。

例:已知水在100℃时饱和蒸气压为1.013×10^5P_a,气化热为$2260J\cdot g^{-1}$,

求：1）水在95℃时的饱和蒸气压

2）水在1.10×10^5P_a时的沸点

8.48×10^4Pa　　375K

例2:青藏高原大气压为5.73×10^4Pa，求其沸点。

有$\ln P(Pa)=25.567-5216/T$　357K=84℃

[例1] 273K时，压力增加100kPa，冰的熔点降低$7.42*10^{-8}$ $K\cdot Pa^{-1}$。已知冰和水在273K、p^{θ}下的摩尔体积分别为$19.633cm^3\cdot mol^{-1}$和$18.004cm^3\cdot mol^{-1}$，求273K、p^{θ}下的摩尔熔化焓。

解析 $-7.42\times10^{-8}\,K\cdot Pa^{-1}$实际上是$\frac{dT}{dp}$值，再应用Clapeyron方程即可求得$\Delta_s^l H_m$。

$$-7.42\times10^{-8}\,K\cdot Pa^{-1}=\frac{T\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m}=\frac{T(V_m^l-V_m^s)}{\Delta_s^l H_m}$$

$$=\frac{273K(18.0046-19.633)\times10^{-6}\,m^3\cdot mol^{-1}}{\Delta_s^l H_m}$$

$$\Delta_s^l H_m=5993J\cdot mol^{-1}$$

- 冰比水的摩尔体积大，这与大多数物质不同。因此导致了压力升高而熔点下降。这一点从水的相图上也能直观得到。

- 另外除水外，对于大多数物质来说 $\frac{dT}{dP}=\frac{T\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m}$

$\Delta_s^l V_m>0$，$\Delta_s^l H_m>0$，$T>0$，所以$dT/dp>0$，即压力升高，熔点也升高。

[例2] 乙烯蒸气压与温度的关系为

$$\lg\frac{p}{p^{\theta}}=-\frac{834.13K}{T}+1.75\lg\frac{T}{K}-8.375\times10^{-3}\frac{T}{K}+8.20421$$

试求乙烯在正常沸点169.3K时的摩尔气化焓和摩尔气化熵。

解析 因为是l-g平衡，可用Clapeyron-Clausius方程，因此想法尽量使已知条件（p-T关系）转化成Claoeyron-Clausius方程的形式，加以对比，求得$\Delta_{l}^{g}H_{m}$-T关系，这是问题的关键。

$$\frac{\mathrm{d}\lg(p/p^{\theta})}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{l}^{g}H_{m}}{2.303RT^{2}} \qquad ①$$

把已知p-T关系式对T微分，得

$$\frac{\mathrm{d}\lg(p/p^{\theta})}{\mathrm{d}T}=\frac{834.13\mathrm{K}^{2}}{T^{2}}+1.75\times(2.303)^{-1}\frac{1}{T}-8.375\times10^{-3}\mathrm{K}^{-1}$$

$$=\frac{2.303R[(834.13\mathrm{K}-0.760T)-(8.375\times10^{-3}\mathrm{K}^{-1})T^{2}]}{2.303RT^{2}} \qquad ②$$

对比①、②式，得

$$\Delta_{l}^{g}H_{m}=2.303R[(834.13\mathrm{K}+0.760T)-(8.375\times10^{-3}\mathrm{K}^{-1})T^{2}]$$

将乙烯正常沸点代入上式，得

$$\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}} = 13.84\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}S_{\mathrm{m}} = \frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{T_{\mathrm{b}}} = \frac{13.84\times10^{3}\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}}{169.3\mathrm{K}} = 81.75\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

[例3] SO_2（s）在177.0K的蒸气压133.7Pa，在195.8K时为1337Pa，SO_2（l）在209.6K的蒸气压为4.448kPa，225.3K时为13.3kPa。求：

（1）SO_2三相点的温度和压力（说明计算中所作的合理近似）。

（2）在三相点时SO_2的摩尔熔化热，摩尔熔化熵。

解析 根据题意是单组分相平衡，在三相点时有

$SO_2(s) \rightleftharpoons SO_2(g)$，　$SO_2(s) \rightleftharpoons SO_2(l)$，　$SO_2(l) \rightleftharpoons SO_2(g)$，

根据平衡条件，此时三相有共同的温度和蒸气压。因只要据固-气平衡及液-气平衡即可求出三相点时的T和p。

我们可以用简单的Clapeyron-Clausius方程来解决这个问题，而且用不定积分更好些。

因此 $\lg(p/p^{\theta}) = -\frac{A}{T} + B$ ，A和 ΔH、B和 ΔS联系起来，同时可利用 $\Delta_s^l H_m = \Delta_s^g H_m - \Delta_l^g H_m$ 及 $\Delta_s^l S_m = \Delta_s^l H_m / T$ ，本题就可以解决了。令

$$\lg \frac{p}{p^{\theta}} = -\frac{A}{T} + B \qquad ①$$

（1）对s-g平衡，将已知数据代入，得

$$\begin{cases} \lg 1.32\times10^{-3} = -\dfrac{A}{177.0K} + B \\ \lg 1.32\times10^{-2} = -\dfrac{A}{195.8K} + B \end{cases}$$

解上述联立方程，得 $A = 1.84\times10^{3}K$，B=7.52

所以对s-g平衡，有 $\lg\dfrac{p^{s}}{p^{\theta}} = -\dfrac{1.84\times10^{3}K}{T} + 7.52$ ②

同理对l-g平衡解得 $\lg\dfrac{p^{l}}{p^{\theta}} = -\dfrac{1.43\times10^{3}K}{T} + 5.49$ ③

三相点时，$p^{s}=p^{l}$，②式和③式相等，即

$$-\frac{1.84\times10^{3}\,\mathrm{K}}{\mathrm{T}}+7.52=-\frac{1.43\times10^{3}\,\mathrm{K}}{\mathrm{T}}+5.49$$

$$\mathrm{T}=202\mathrm{K}$$

将T=202K代入②式或③式，得

$$\mathrm{p}=2.604\mathrm{kPa}$$

（2）$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}\mathrm{H}_{\mathrm{m}}=\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}}\mathrm{H}_{\mathrm{m}}-\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}\mathrm{H}_{\mathrm{m}}$，且 $\lg\frac{\mathrm{p}}{\mathrm{p}^{\theta}}=-\frac{\Delta_{s}^{g}H_{m}}{2.303\mathrm{RT}}+\mathrm{B}$

将此式与①式比较，得 $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}}\mathrm{H}_{\mathrm{m}}=2.303\mathrm{RA}$

同理，可得 $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}\mathrm{H}_{\mathrm{m}}=2.303\mathrm{RA}'$，所以

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}\mathrm{H}_{\mathrm{m}}=7.86\times10^{3}\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}},\ \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}\mathrm{S}_{\mathrm{m}}=\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}\mathrm{H}_{\mathrm{m}}}{\mathrm{T}}=38.87\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

[例4] 某种油的摩尔质量为120g·mol^{-1}，正常沸点为473K，现有1m^{3}空气通过油，估算油随空气跑掉的质量(气态油可视为理想气体）。设空气是在293K、p^θ状态下。

解析 空气能带走油，只能带走气态的油，因此是一个液-气（l-g）平衡的问题。又因为油（l）和油（g）达平衡，此时油气压力即油的饱和蒸气压，油的压力知道了，则它在1m^{3}中含有的量也就知道了。因此求算油的压力是关键，而要知压力须知 $\Delta_l^g H_m$ ，这可由Trouton规则求。

$$\Delta_l^g H_m = \Delta_l^g S_m \times T_b = 87.78 \times 473.2 J \cdot mol^{-1} = 41.54 kJ \cdot mol^{-1}$$

应用Clapeyron-Clausius方程积分式

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_l^g H_m}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

将T_1=473.2K、p_1=p^θ=101.325kPa、T_2=293.2K代入公式，得油气压力

$$p_2 = 154 Pa$$

设油气为理想气体，其质量为m：

$$m = \frac{pV}{RT} M = \frac{154 \times 1}{8.314 \times 293.2} \times 120 g = 7.58 g$$

[例5] 在273K、p^{θ}下，冰的熔化焓为333.5J·g^{-1}，水和冰的密度分别为0.9998g·cm^{-3},0.9168g·cm^{-3}。问在该状态下，压力增加1Pa时，冰的熔点将改变多少度？

解析 H_2O的摩尔质量为18g·mol^{-1}，因此

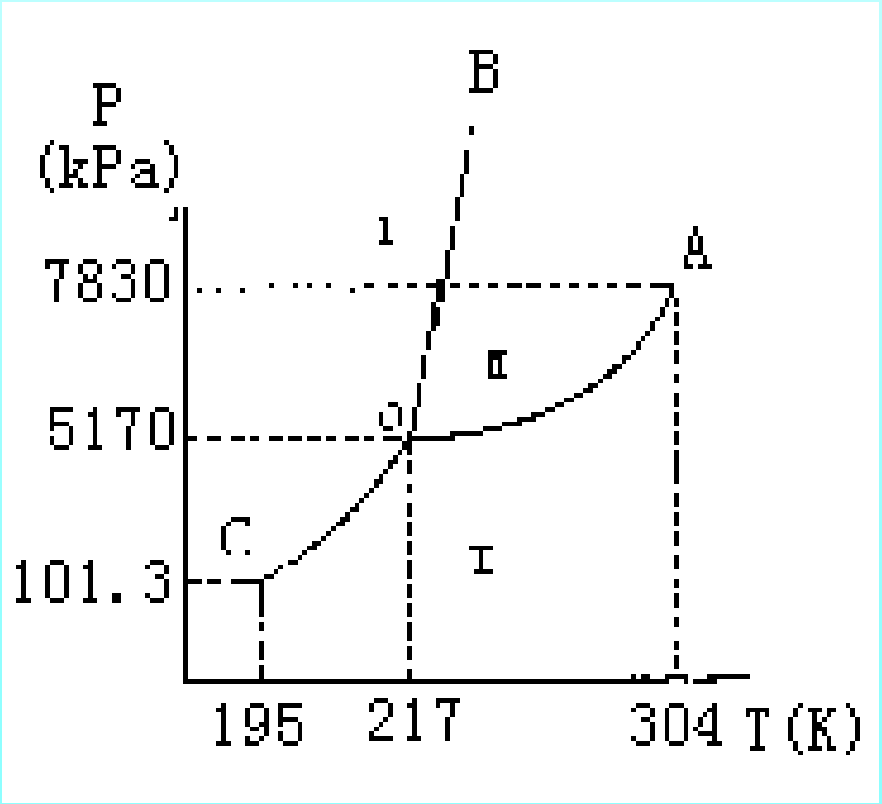
$$\Delta_s^l H_m = 333.5\times 18\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}} = 6003\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_s^l V_m = \left(\frac{18}{0.9998}-\frac{18}{0.9168}\right)\times 10^{-6}\,\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = -1.630\times 10^{-6}\,\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m} = \frac{273\times(-1.630\times 10^{-6})}{6003}\,\mathrm{K\cdot Pa^{-1}} = -7.41\times 10^{-6}\,\mathrm{K\cdot Pa^{-1}}$$

[例6] CO2的相图如图所示。

- （1）写出各相区的物态，各曲线，及点O的含意。
- （2）试求CO2的汽化热与升华热。



6.29×10^4

2.24×10^3

两相平衡线的斜率

三条两相平衡线的斜率均可由Clausius-Clapeyron方程或Clapeyron方程求得。

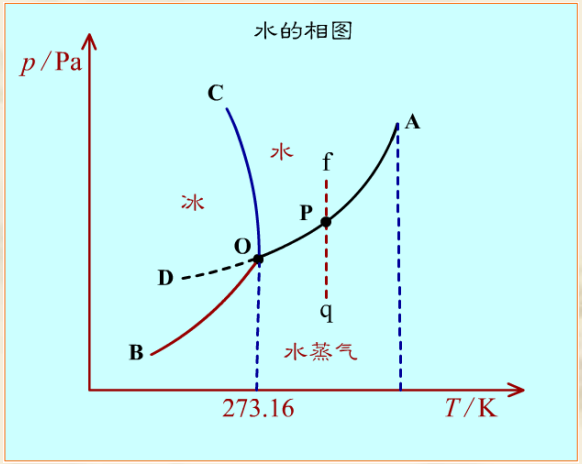
OA线 $\dfrac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}}{RT^{2}}$ $\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}>0$ ***斜率为正。***

OB线 $\dfrac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{fus}H_{\mathrm{m}}}{RT^{2}}$ $\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}>0$ ***斜率为正。***

OC线 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{\mathrm{fus}}V}$

$\Delta_{\mathrm{fus}}H>0,\quad \Delta_{\mathrm{fus}}V<0$

斜率为负。



3.13 二组分系统的相图及其应用

二组分系统相律的一般表示式为：

$$f=K-\Phi+2=4-\Phi$$

f=0时 Φ=4，最多可以有四相

Φ=1时 f=3，即最多可以有三个自由度，

T，P，浓度

因此，要完善地作出二组分状态图，需用三个坐标，为方便起见，往往指定一变量固定不变，即可采用平面图表示二组分状态，此时相律为：

$$f=K-\Phi+1=3-\Phi$$

常碰到的为二组分气/液，固/液相图

→完全互溶的P-x，T-x图

3.13-1 二组分理想系统的P-x和T-x图

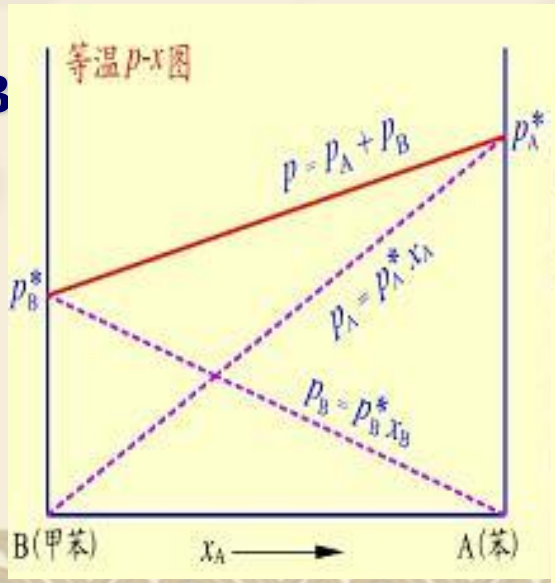
理想A、B二组分系统，两个组分在全浓度范围内服从Raoult定律，蒸气服从分压定律，几个组分在溶液中的行为与纯态时一样，溶液形成时无体积变化和热效应

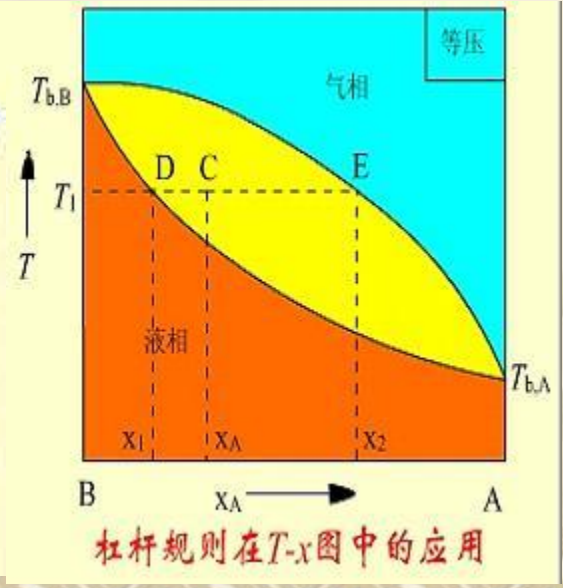
由Raoult定律：

$$P_A=P_A^*x_A \quad P_B=P_B^*x_B$$

$$P=P_A+P_B$$

$$=P_A^*+(P_B^*-P_A^*)x_B$$





由于A、B二组分蒸气压不同,故与溶液平衡的气相组成和液相组成并不相同,（y_A，y_B）有:

$$\frac{y_A}{y_B}=\frac{P_A/P}{P_B/P}=\frac{P_A^*x_A}{P_B^*x_B}$$

- 若$P_A^* > P_B^*$，则$y_A/y_B > x_A/x_B$, 可得$y_A > x_A$即蒸气压较大的组分在气相中浓度大于在液相中浓度。因此理想二组分系统的P-x图应该是气相线位于液相线下方，两端重合而中间不重合的梭形线。

理想的完全互溶双液系

（2） p-x-y 图

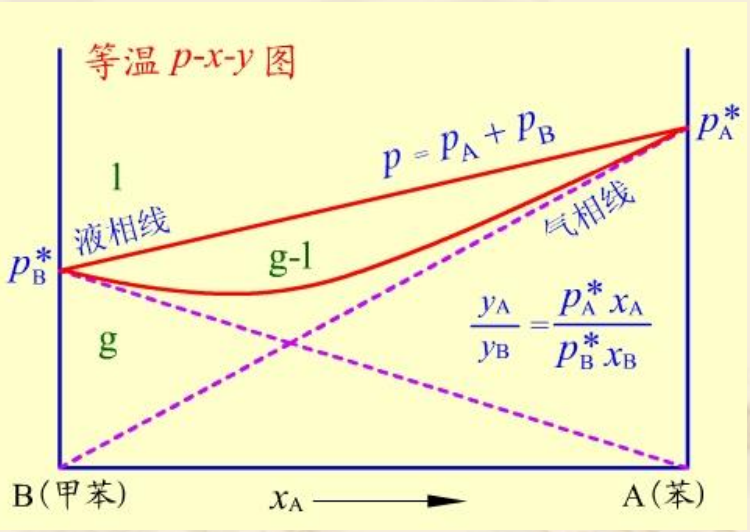
这是 p-x 图的一种，把液相组成 x 和气相组成 y 画在同一张图上。A和B的气相组成 y_A 和 y_B 的求法如下：

$$y_A = \frac{p_A}{p} \qquad y_B = 1 - y_A$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

$$= p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

$$= p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$



已知 p_A^*，p_B^*，x_A 或 x_B，就可把各液相组成对应的气相组成求出，画在 p-x 图上就得 p-x-y 图。

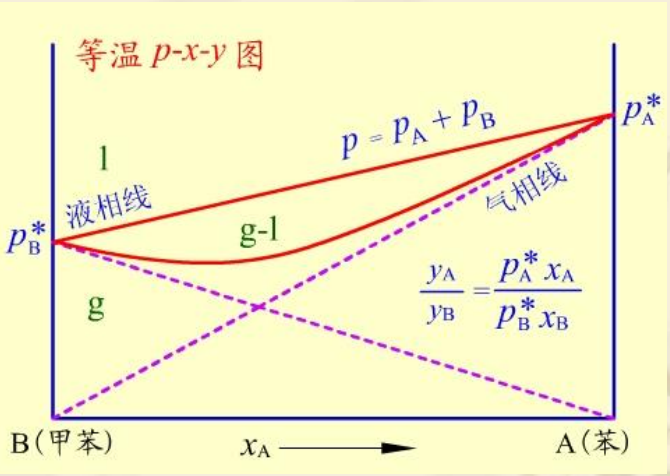
理想的完全互溶双液系

如果 $p_A^* > p_B^*$ ，则 $y_A > x_A$ ，即易挥发的组分在气相中的成分大于液相中的组分，反之亦然。

在等温条件下，p-x-y 图分为三个区域。在液相线之上，体系压力高于任一混合物的饱和蒸气压，气相无法存在，是液相区。

在气相线之下，体系压力低于任一混合物的饱和蒸气压，液相无法存在，是气相区。

在液相线和气相线之间的梭形区内，是气-液两相平衡。



理想的完全互溶双液系

(3) T-x图

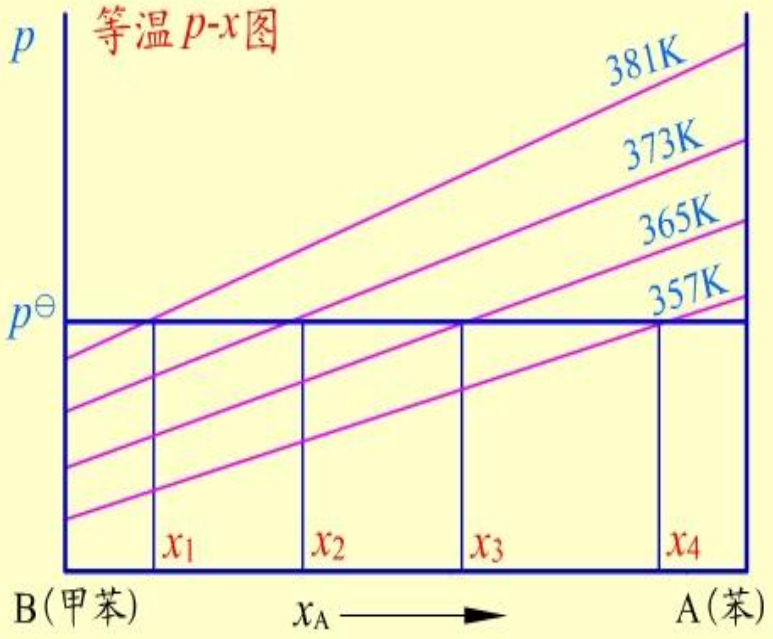
亦称为沸点-组成图。外压为大气压力，**当溶液的蒸气压等于外压时，溶液沸腾**，这时的温度称为**沸点**。某组成的蒸气压越高，其沸点越低，反之亦然。

T-x图在讨论蒸馏时十分有用，因为蒸馏通常在等压下进行。T-x图可以从实验数据直接绘制。也可以从已知的p-x图求得。

理想的完全互溶双液系

(4) 从p-x图求对应的T-x图

右图为已知的苯与甲苯在4个不同温度时的 p-x 图。在压力为 $p^{\$}$ 处作一水平线，与各不同温度时的液相组成线分别交在x_1, x_2, x_3 和 x_4各点，代表了组成与沸点之间的关系，即组成为x_1的液体在381K时沸腾，余类推。

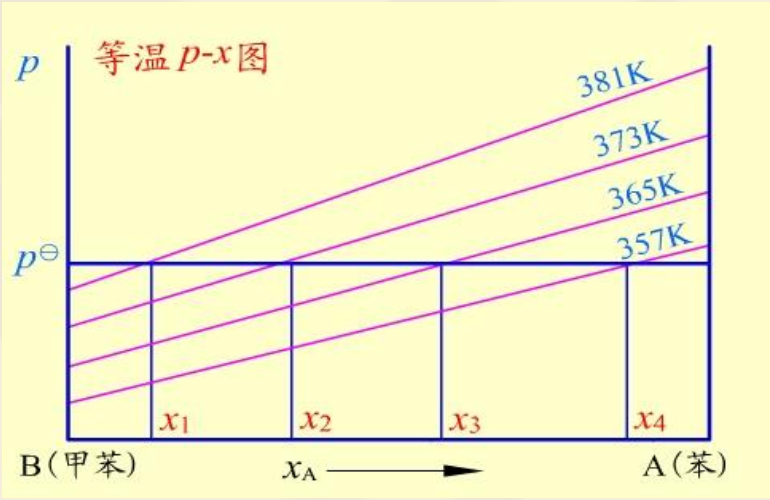


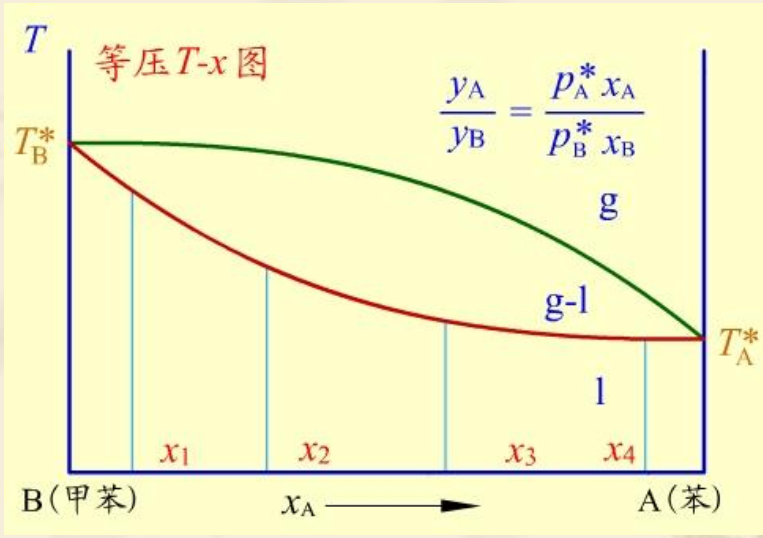
理想的完全互溶双液系

将组成与沸点的关系标在下一张以温度和组成为坐标的图上，就得到了T-x图。

将x_1，x_2，x_3和x_4的对应温度 连成曲线就得液相组成线。

T_B^* 和 T_A^* 分别为甲苯和苯的沸点。显然p^* 越大，T_b 越低。

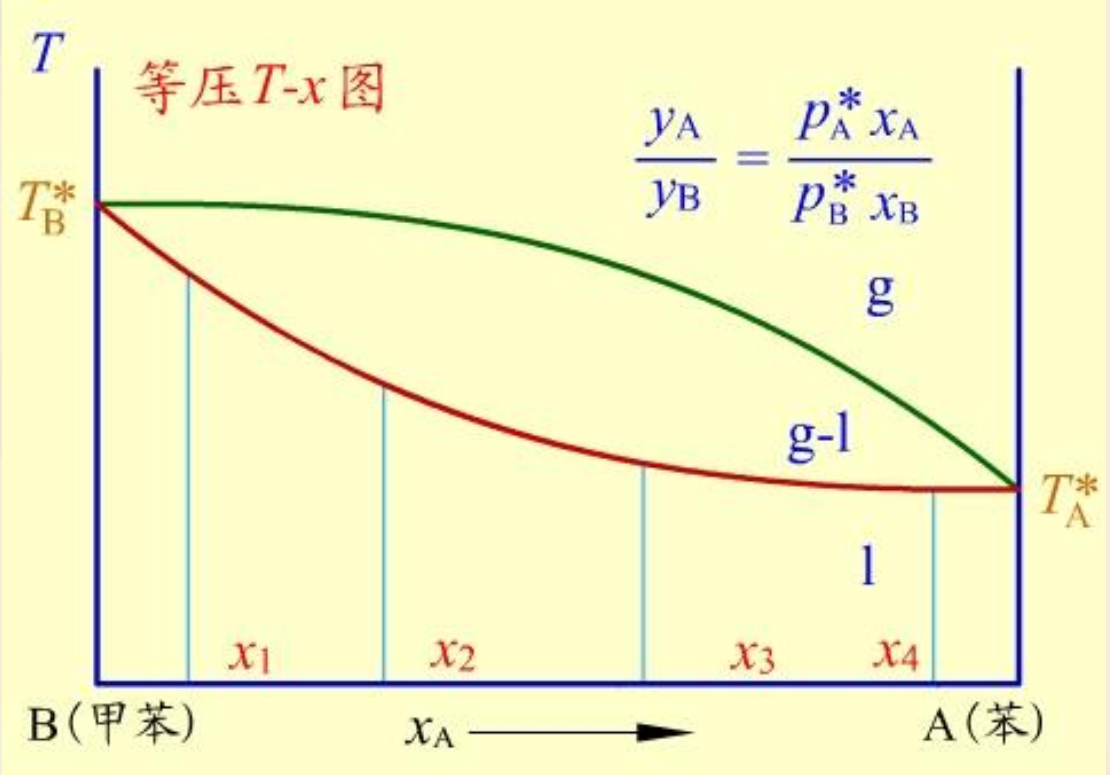




理想的完全互溶双液系

用 $y_A = \dfrac{p_A}{p}$ 的方法求出对应的气相组成线。

在T-x图上，气相线在上，液相线在下，上面是气相区，下面是液相区，梭形区是气-液两相区。



- **T-x图也叫沸点组成图（压力为101.325Pa时，气液两相平衡温度就是正常沸点）。**

理想二组分系统的T-x图是气相线处于液相线上方，两端重合中间不重合的曲线。比较P-x与T-x图可发现，**气相区与液相区，气相线与液相线形成的梭形区二端点恰好颠倒。**

如果系统的物系点落在温度-组成图的两相共存区内，则系统成两相平衡共存，通过物系点作水平线与液相线交点为液相点，可给出液相组成，与气相线交点为气相点，可给出气相组成。

杠杆规则：

如果以物系点为分界，将两个相点的结线分为两个线段，一相的量乘以本侧线段长度，等于另一相的量乘以另一侧线段的长度。

注意：

1）二组分溶液与纯液体不同，纯液体沸点是一个定值。二组分溶液从气化开始到完成，系统的温度是逐渐升高的。

2）由于气液两相组成不同，可以在气相中富集某种成分→冷凝→再蒸馏→提纯

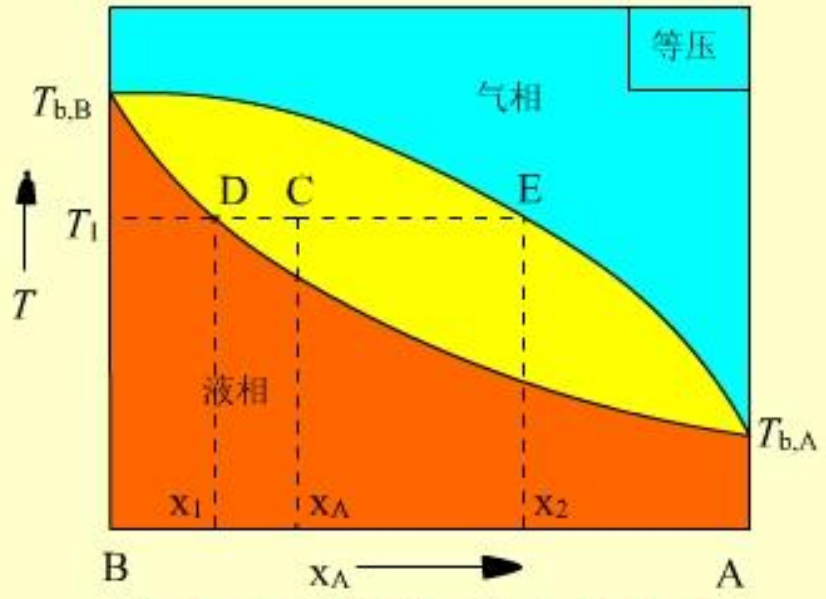
分馏原理

杠杆规则（Lever rule）

在T-x图的两相区，物系点C代表了体系总的组成和温度。

通过C点作平行于横坐标的等温线，与液相和气相线分别交于D点和E点。**DE线称为等温连结线**（tie line）。

落在DE线上所有物系点的对应的液相和气相组成，都由D点和E点的组成表示。



杠杆规则在T-x图中的应用

杠杆规则（Lever rule）

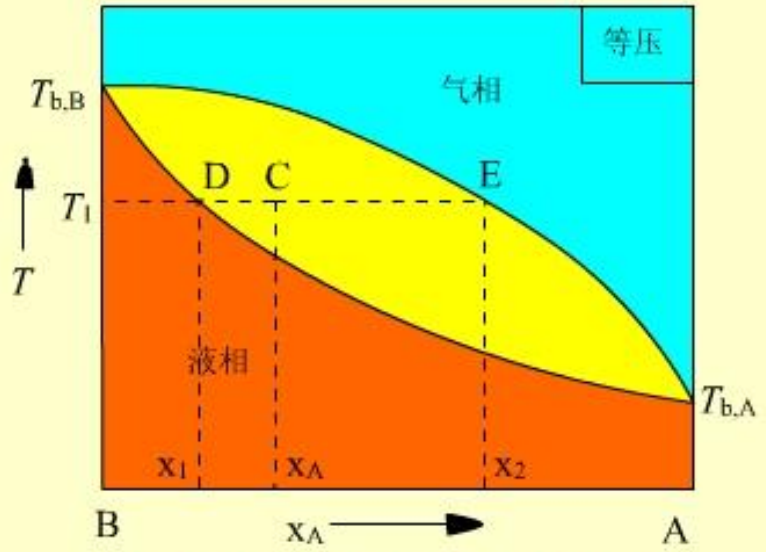
液相和气相的数量借助于力学中的杠杆规则求算，即以物系点为支点，支点两边连结线的长度为力矩，计算液相和气相的物质的量或质量，这就是可用于任意两相平衡区的**杠杆规则**。即

$$n_l \cdot \mathrm{CD} = n_g \cdot \mathrm{CE}$$

或

$$m_l \cdot \mathrm{CD} = m_g \cdot \mathrm{CE}$$

可以用来计算两相的相对量（总量未知）或绝对量（总量已知）。



杠杆规则在T-x图中的应用

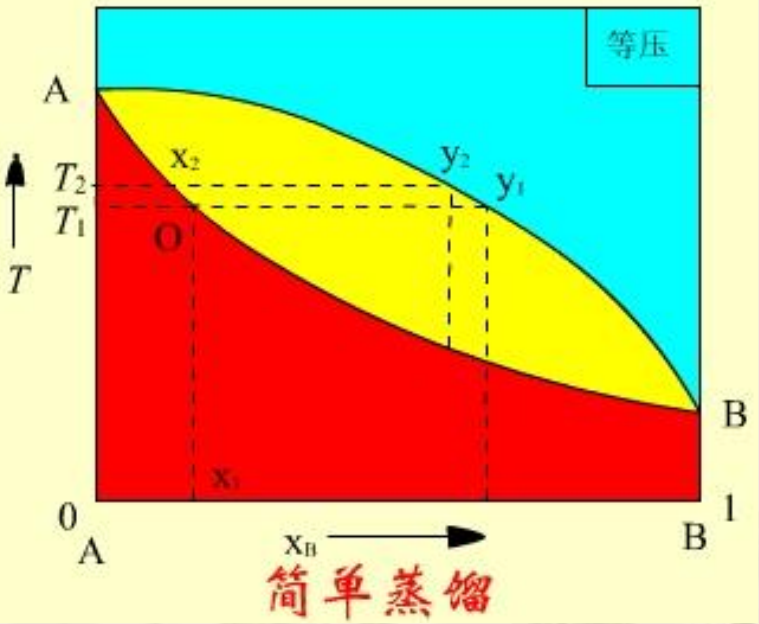
蒸馏（或精馏）原理

简单蒸馏

简单蒸馏只能把双液系中的A和B粗略分开。

在A和B的T-x图上，纯A的沸点高于纯B的沸点，说明蒸馏时**气相中B组分的含量较高**，液相中A组分的含量较高。

一次简单蒸馏，馏出物中B含量会显著增加，剩余液体中A组分会增多。

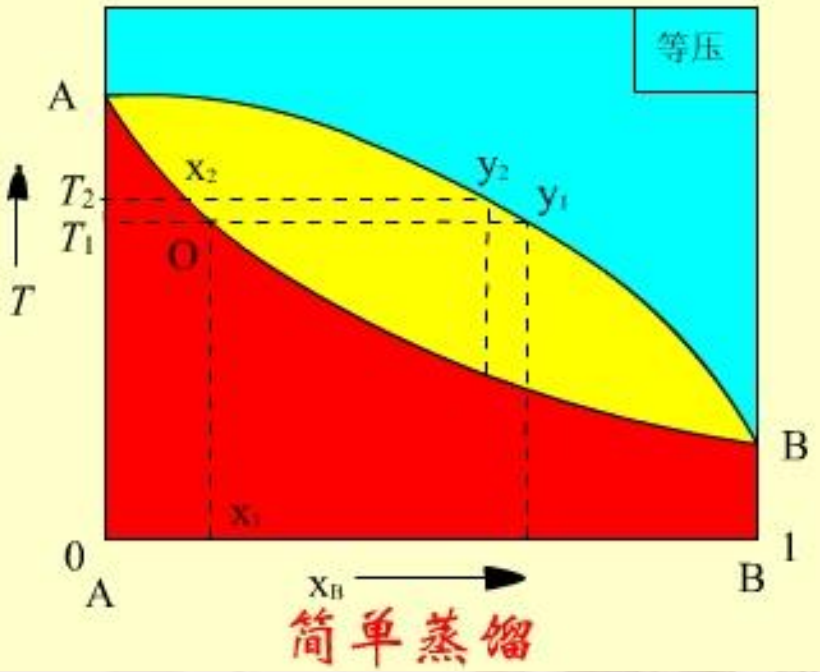


蒸馏（或精馏）原理

如有一组成为x_1的A，B二组分溶液，加热到T_1时开始沸腾，与之平衡的气相组为y_1，显然含B量显著增

将组成为y_1的蒸气冷凝，液相中含B量下降，组成沿OA线上升，沸点也升至T_2，这时对应的气相组成为y_2。

接收$T_1 - T_2$间的馏出物，组成在y_1与y_2之间，剩余液组成为x_2，A含量增加。这样，将A与B粗略分开。



简单蒸馏

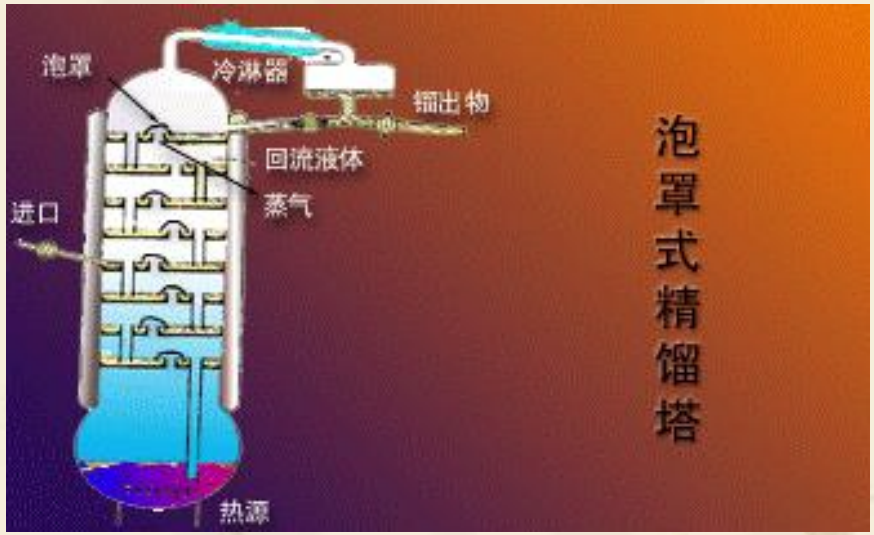
蒸馏（或精馏）原理

精馏　　精馏是多次简单蒸馏的组合。

精馏塔底部是加热区，温度最高；

塔顶温度最低。

精馏结果，塔顶冷凝收集的是纯低沸点组分，纯高沸点组分则留在塔底。



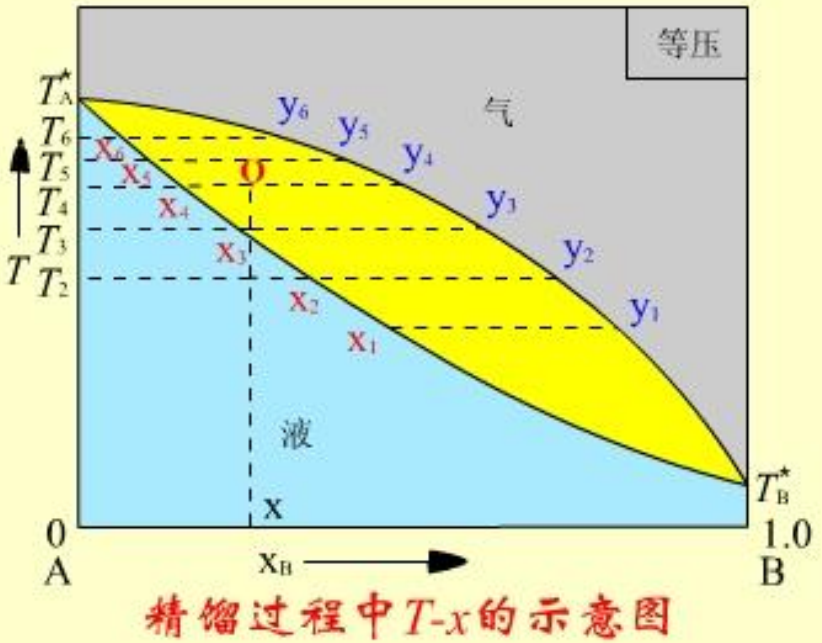
精馏塔有多种类型，如图所示是泡罩式塔板状精馏塔的示意图。

蒸馏（或精馏）原理

用A、B二组分T-x图表述精馏过程。

取组成为x的混合物从精馏塔的半高处加入，这时温度为T_4，物系点为O，对应的液、气相组成分别为x_4和y_4。

组成为y_4的气相在塔中上升，温度降为T_3，有部分组成为x_3的液体凝聚，气相组成为y_3，含B的量增多。

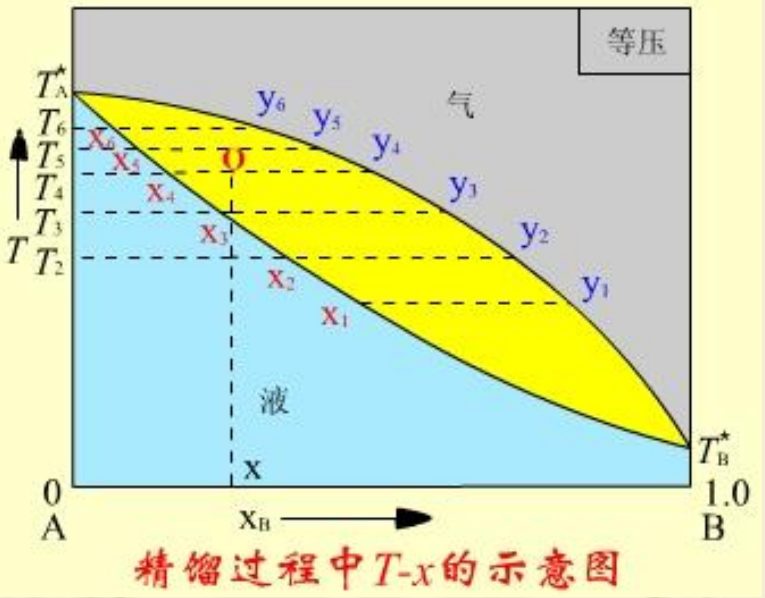


精馏过程中T-x的示意图

组成为y_3的气体在塔中继续上升，温度降为T_2，如此继续，到塔顶，温度为纯B的沸点，蒸气冷凝物几乎是纯B。

蒸馏（或精馏）原理

组成为 x_4 的液相在塔板冷凝后滴下，温度上升为 T_5。又有部分液体气化，气相组成为 y_5，剩余的组成为 x_5 的液体再流到下一层塔板，温度继续升高。如此继续，在塔底几乎得到的是纯A，这时温度为A的沸点。



精馏过程中T-x的示意图

精馏塔中的必须塔板数可以从理论计算得到。每一个塔板上都经历了一个热交换过程：蒸气中的高沸点物在塔板上凝聚，放出凝聚热后流到下一层塔板，液体中的低沸点物得到热量后升入上一层塔板。

3.13-2二组分非理想溶液的P-x和T-x图

若A-B分子间的引力<A-A,B-B分子间引力，正偏差。反之，负偏差。

理解：

溶液的总蒸气压：

1）总是在两纯组分之间
- 大于Raoult定律值 CCl_4/苯 甲醇/水
- 小于Raoult定律值 - 乙醚/氯仿

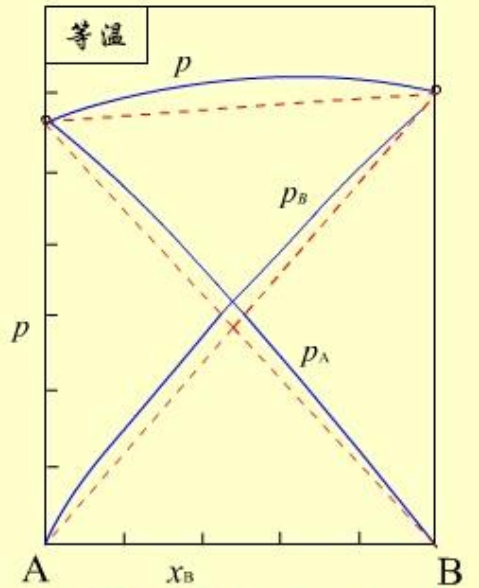
2）溶液的蒸气压后出现极值点
- 极大：最低恒沸点
- 极小： 最高恒沸点

非理想的完全互溶双液系

(1)对拉乌尔定律发生偏差

由于某一组分本身发生分子缔合或A、B组分混合时有相互作用，使体积改变或相互作用力改变，都会造成某一组分对拉乌尔定律发生偏差，这偏差可正可负。

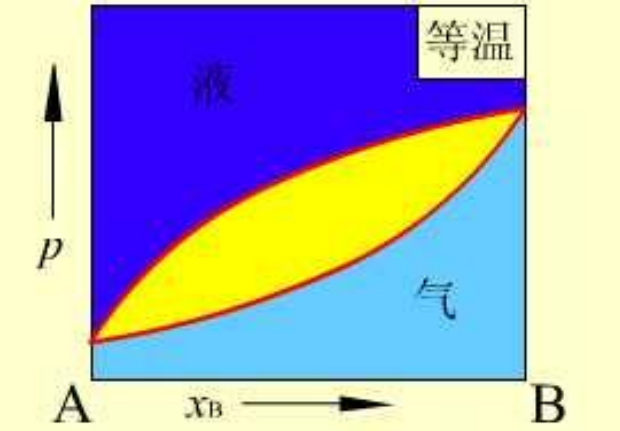
如图所示，是对拉乌尔定律发生正偏差的情况，虚线为理论值，实线为实验值。真实的蒸气压大于理论计算值。



非理想体系的p-x和T-x图

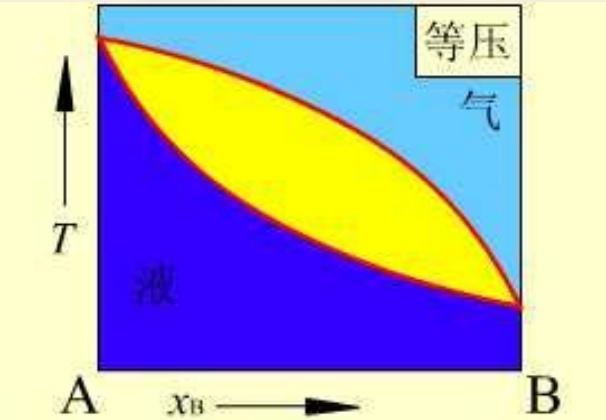
非理想的完全互溶双液系

如果把它对应的气相组成线也画出来，分别得到对应的p-x(y)图和T-x(y)图，这时液相线已不再是直线。



非理想体系的*p*-*x*和*T*-*x*图

发生负偏差的情况与之类似，只是真实的蒸气压小于理论计算值，液相线也不是直线。



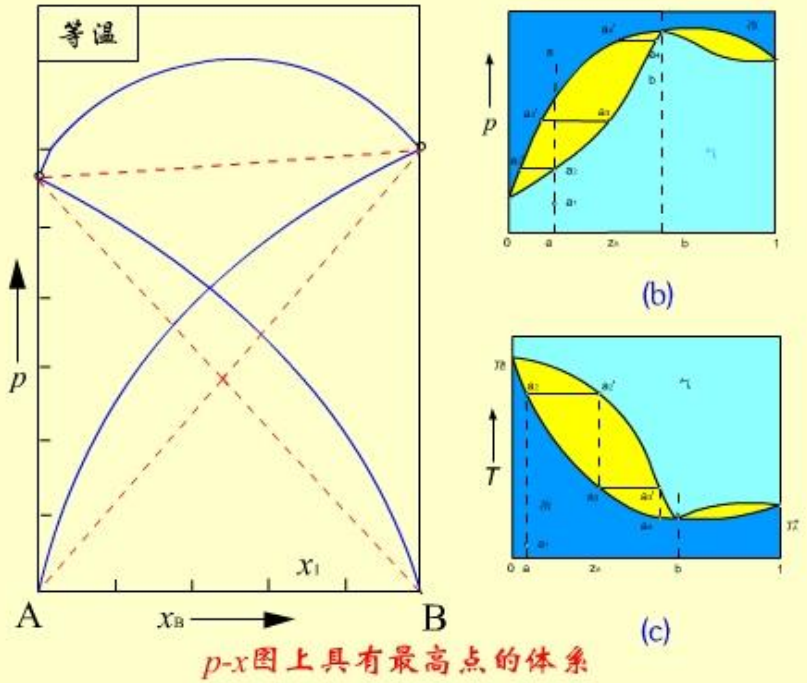
非理想体系的*p*-*x*和*T*-*x*图

非理想的完全互溶双液系

(2)正偏差在p-x图上有最高点

由于A，B二组分对拉乌尔定律的正偏差很大，在p-x图上形成最高点，如左图。

计算出对应的气相的组成，分别画出p-x(y)和T-x(y)图，如(b)，(c)所示。



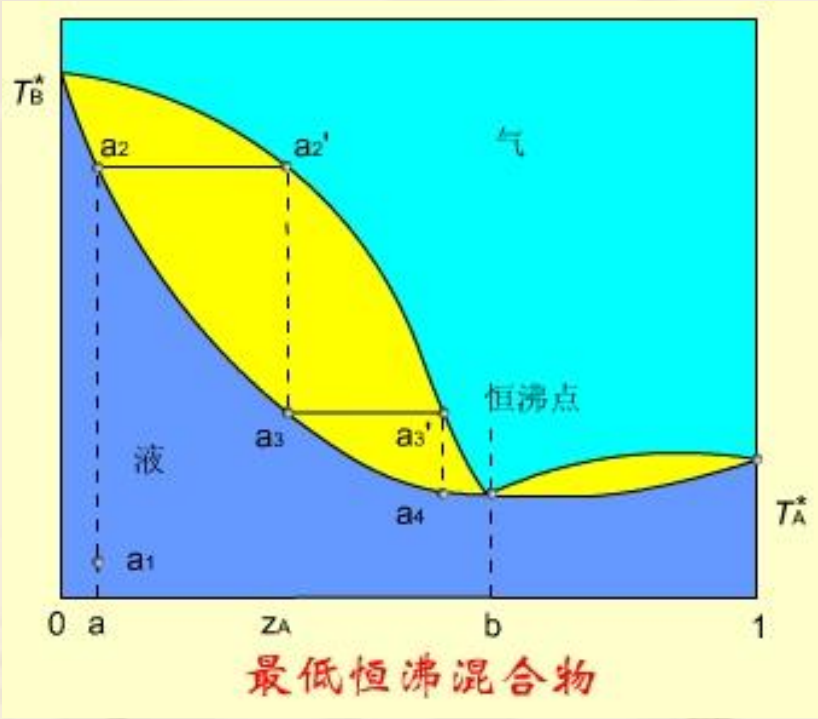
p-x图上具有最高点的体系

在p-x图上有最高点者，在T-x图上就有最低点，这最低点称为最低恒沸点（minimum azeotropic point）

非理想的完全互溶双液系

最低恒沸混合物

在T-x（y）图上，处在最低恒沸点时的混合物称为**最低恒沸混合物**（Low-boiling azeotrope）。它**是混合物而不是化合物**，它的组成在定压下有定值。改变压力，最低恒沸点的温度也改变，它的组成也随之改变。

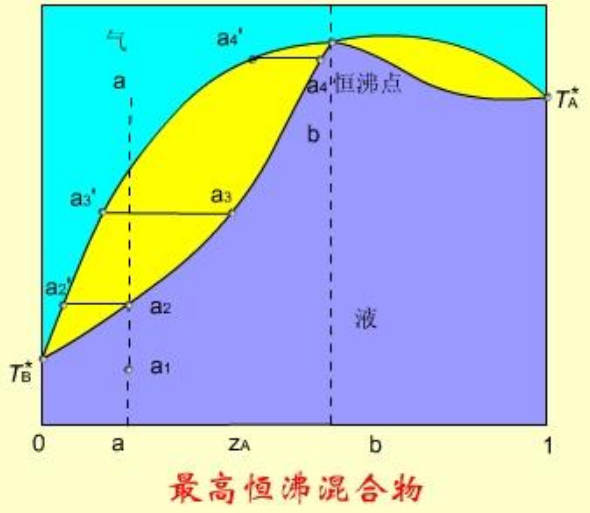


属于此类的体系有：H_2O-C_2H_5OH，CH_3OH-C_6H_6，C_2H_5OH-C_6H_6 等。在标准压力下，H_2O-C_2H_5OH 的最低恒沸点温度为351.28K，含乙醇95.57% 。

非理想的完全互溶双液系

最高恒沸点混合物

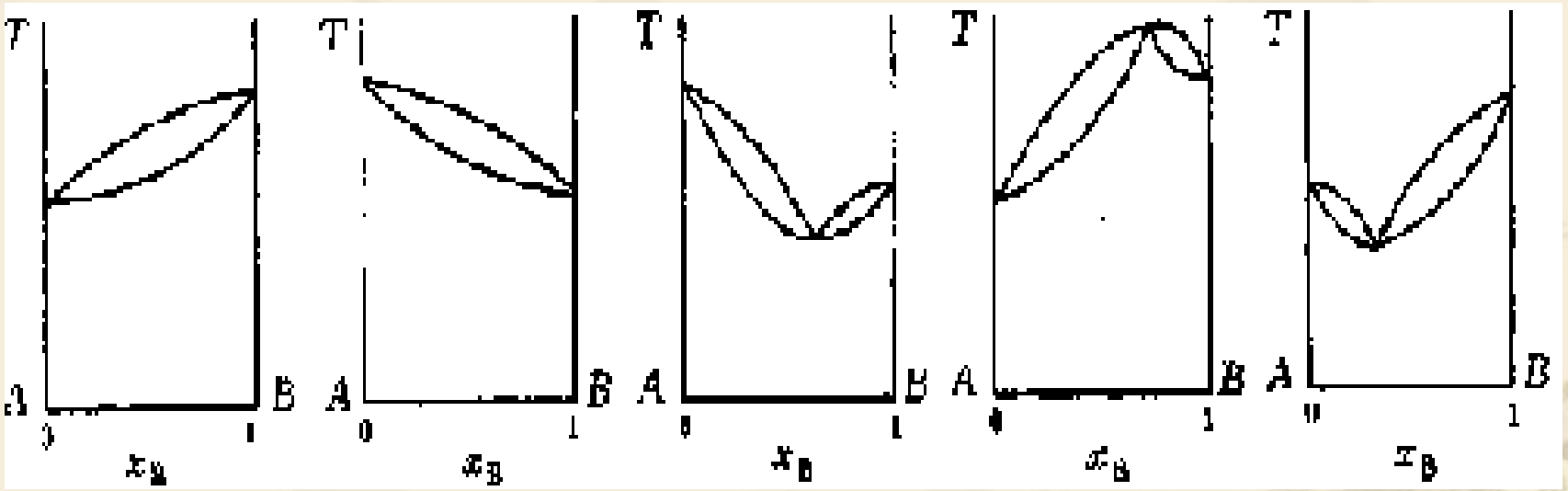
在T-x(y)图上，处在最高恒沸点时的混合物称为**最高恒沸混合物**（high-boiling azeotrope）。



它**是混合物而不是化合物**，它的组成在定压下有定值。改变压力，最高恒沸点的温度会改变，其组成也随之改变。

属于此类的体系有：H_2O-HNO_3, H_2O-HCl 等。在标准压力下，H_2O-HCl 的最高恒沸点温度为381.65 K，含HCl 20.24%，分析上常用来作为标准溶液。

[例7]在50℃时两种液体A与B的饱和蒸汽压分别为255与470mmHg，当A与B形成完全互溶的溶液时，XA＝0.3，A与B的平衡分压分别是182mmHg与433mmHg，则此二元溶液在常压下的T－X图应该是



出现最高恒沸点或最低恒沸点的系统不能用简单的分馏法分馏，因为在极值点溶液相与平衡蒸气相组成相同，会出现恒沸混合物A+B。

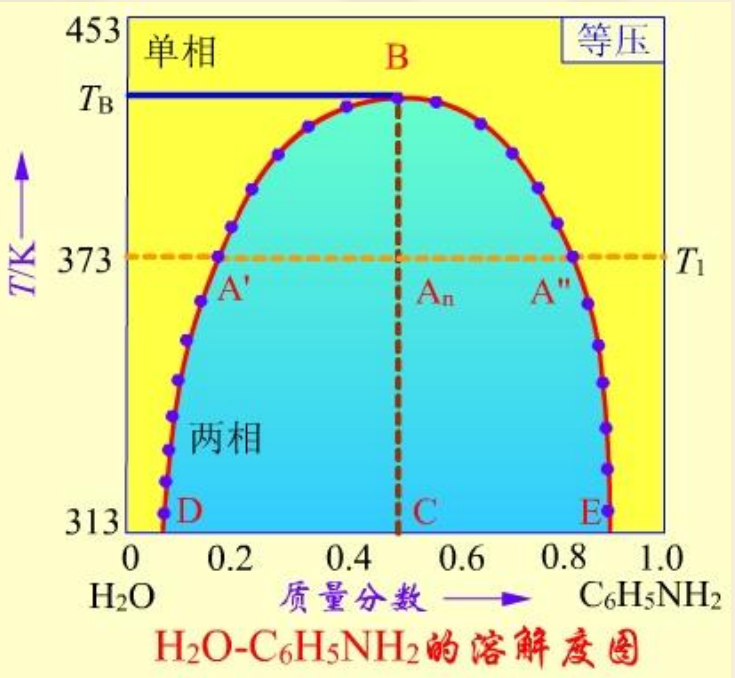
3.14部分互溶的液液平衡相图

部分互溶的双液系

（1）具有最高会溶温度

$H_2O-C_6H_5NH_2$ 体系在常温下只能部分互溶，分为两层。

下层是水中饱和了苯胺，溶解度情况如图中左半支所示；上层是苯胺中饱和了水，溶解度如图中右半支所示。升高温度，彼此的溶解度都增加。到达B点，界面消失，成为单一液相。



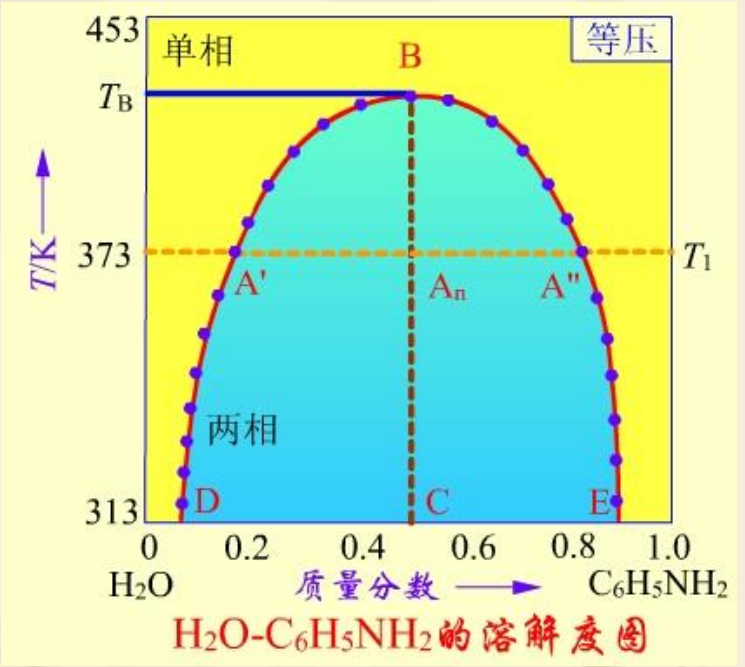
$H_2O-C_6H_5NH_2$的溶解度图

B点温度称为最高临界会溶温度（critical consolute temperature）T_B 。温度高于 T_B，水和苯胺可无限混溶。

部分互溶的双液系

帽形区外，溶液为单一液相，帽形区内，溶液分为两相。

在373 K时，两层的组成分别为A’和A”，称为**共轭层**（conjugate layers），A’和A”称为**共轭配对点**。A_n是共轭层组成的平均值。



H_2O-$C_6H_5NH_2$的溶解度图

所有平均值的连线与平衡曲线的交点为**临界会溶温度**。

会溶温度的高低反映了一对液体间的互溶能力，可以用来选择合适的萃取剂。

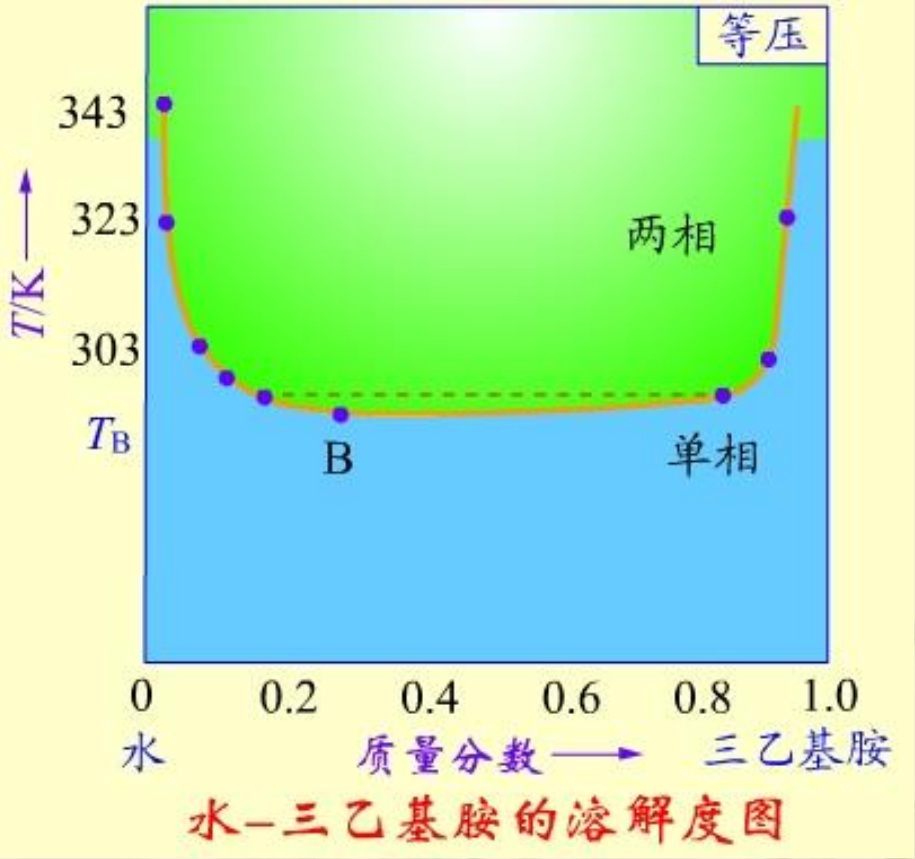
部分互溶的双液系

（2）具有最低会溶温度

水-三乙基胺的溶解度图如图所示。

在 T_B 温度（约为291.2K）以下，两者可以任意比例互溶，升高温度，互溶度下降，出现分层。

T_B 以下是单一液相区，以上是两相区。



水-三乙基胺的溶解度图

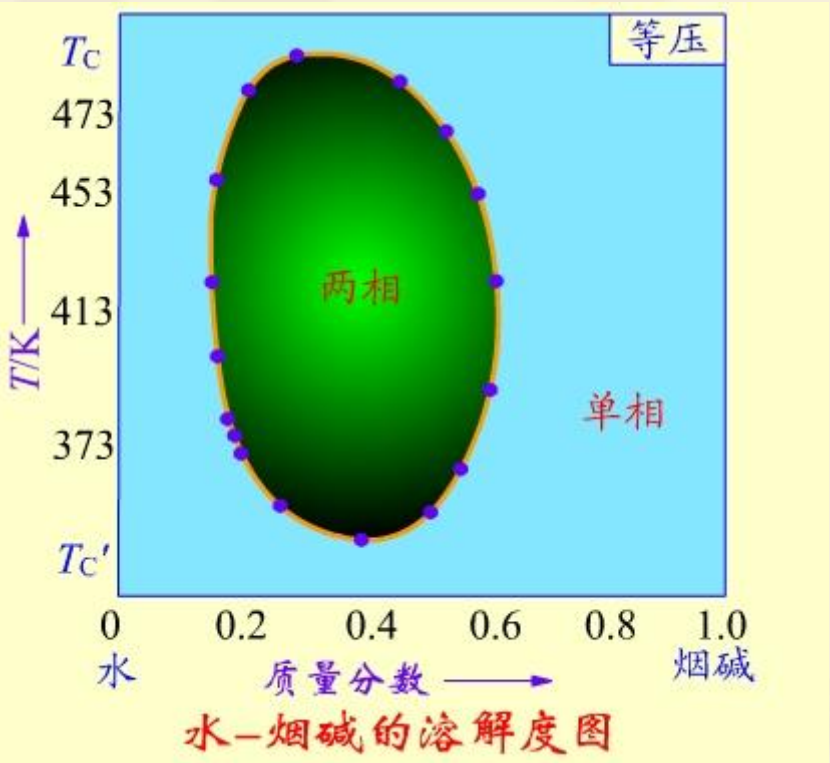
部分互溶的双液系

（3）同时具有最高、最低会溶温度

如图所示是水和烟碱的溶解度图。

在最低会溶温度$T_{C'}$(约334 K)以下和在最高会溶温度T_c（约481K)以上，两液体可完全互溶，而在这两个温度之间只能部分互溶。

形成一个完全封闭的溶度曲线，曲线之内是两液相区。

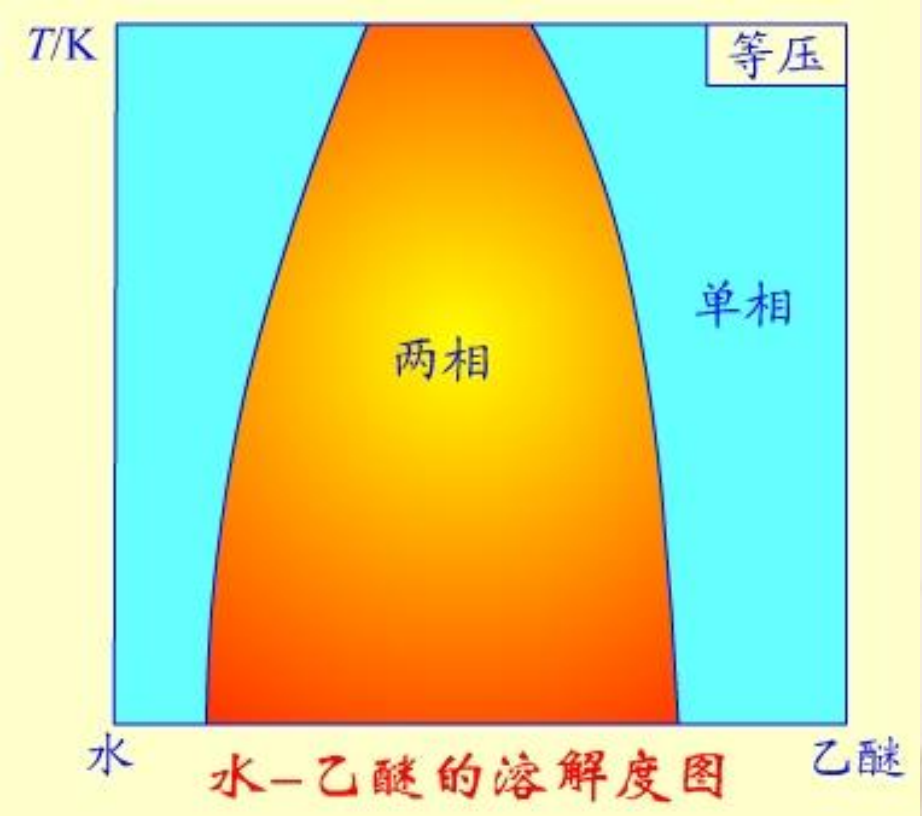


水—烟碱的溶解度图

部分互溶的双液系

（4） 不具有会溶温度

乙醚与水组成的双液系，在它们能以液相存在的温度区间内，一直是彼此部分互溶，不具有会溶温度。

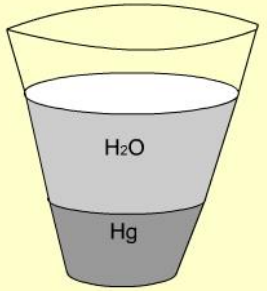


不互溶的双液系

不互溶双液系的特点

如果A，B 两种液体彼此互溶程度极小，以致可忽略不计。则A与B共存时，各组分的蒸气压与单独存在时一样，液面上的**总蒸气压等于两纯组分饱和蒸气压之和。**

即： $p = p_{\mathrm{A}}^{*} + p_{\mathrm{B}}^{*}$



当两种液体共存时，不管其相对数量如何，其总蒸气压恒大于任一组分的蒸气压，**而沸点则恒低于任一组分的沸点。**

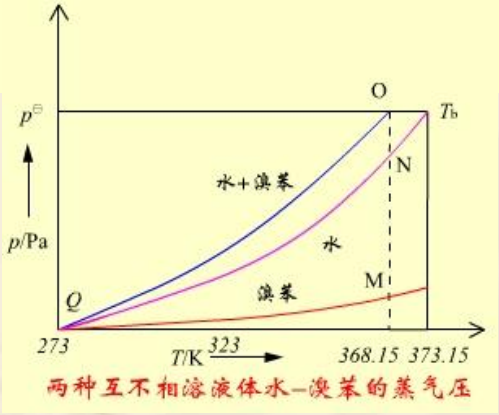
通常在水银的表面盖一层水，企图减少汞蒸气，其实是徒劳的。

不互溶的双液系

水蒸气蒸馏

以水-溴苯体系为例，两者互溶程度极小，而密度相差极大，很容易分开，图中是蒸气压随温度变化的曲线。

物系	蒸气压曲线	沸点
溴苯	QM	429K
水	QN	373.15K
水+溴苯	QO	368.15K



两种互不相溶液体水-溴苯的蒸气压

由表可见，在溴苯中通入水气后，双液系的沸点比两个纯物的沸点都低，很容易蒸馏。由于溴苯的摩尔质量大，蒸出的混合物中溴苯含量并不低。

不互溶的双液系

馏出物中两组分的质量比计算如下：

$$p_B^* = py_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad p_A^* = py_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$\frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A} \qquad \frac{m_B}{m_A} = \frac{p_B^*}{p_A^*} \cdot \frac{M_B}{M_A}$$

虽然p_B^*小，但M_B大，所以m_B也不会太小。

3.15 溶质在两互不相溶的液相中的分配——分配定律

分配定律：

定P、T下，某物质在二共存、不互溶液体中溶解平衡后，其在两液相浓度比=常数

$$K=C_B^{\alpha}/\ C_B^{\beta}$$

仅适用于溶剂中分子形态相同部分。

萃取：少量多次原理

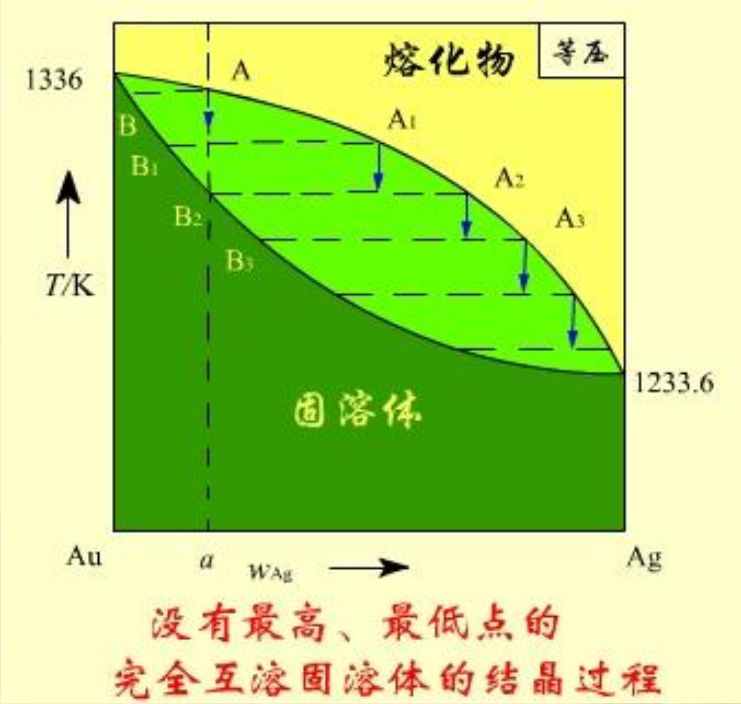
二组分体系固液平衡相图

- 固相完全互溶
- 简单低共溶体系（步冷曲线概念）
- 有化合物生成的低共溶体系（稳定化合物、不稳定化合物）注意相图加和与相区理解
- 固态部分互溶

完全互溶固溶体的相图

两个组分在固态和液态时能彼此按任意比例互溶而不生成化合物，也没有低共熔点，称为**完全互溶固溶体**。Au-Ag，Cu-Ni，Co-Ni体系属于这种类型。

以Au-Ag相图为例，梭形区之上是熔液单相区，之下是固体溶液（简称固溶体）单相区，梭形区内是固–液两相共存，上面是液相组成线，下面是固相组成线。

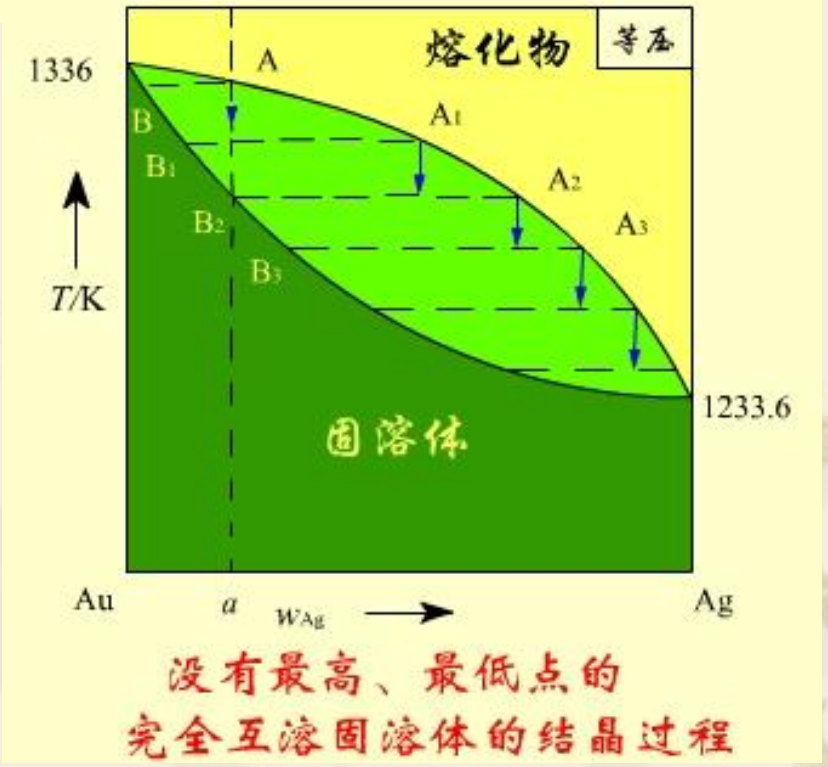


没有最高、最低点的完全互溶固溶体的结晶过程

完全互溶固溶体的相图

当物系从A点冷却，进入两相区，析出组成为B的固溶体。因为Au的熔点比Ag高，固相中含Au较多，液相中含Ag较多。

继续冷却，液相组成沿 AA_1A_2 线变化，固相组成沿 BB_1B_2 线变化，在 B_2 点对应的温度以下，液相消失。



没有最高、最低点的完全互溶固溶体的结晶过程

简单的低共熔混合物

（1） 热分析法绘制低共熔相图

基本原理：二组分体系 $K=2$ **，指定压力不变，**

$$f^{*}=K+1-\Phi=3-\Phi$$

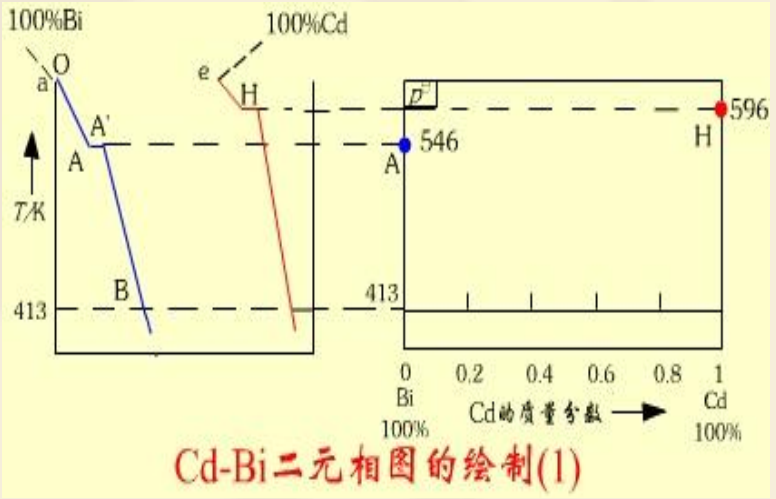
$\Phi=1$	$f^{*}=2$	*双变量体系*
$\Phi=2$	$f^{*}=1$	*单变量体系*
$\Phi=3$	$f^{*}=0$	*无变量体系*

首先将二组分体系加热熔化，记录冷却过程中温度随时间的变化曲线，即**步冷曲线（cooling curve）**。
当体系有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率改变。$f^{*}=1$，**出现转折点**；$f^{*}=0$，**出现水平线段**。
据此在T-x图上标出对应的位置，得到低共熔T-x图。

Cd-Bi二元相图的绘制

1.首先标出纯Bi和纯Cd的熔点

将100%Bi的试管加热熔化，记录步冷曲线，如a所示。在546K时出现水平线段，这时有Bi(s)出现，凝固热抵消了自然散热，体系温度不变，



Cd-Bi二元相图的绘制(1)

这时条件自由度 $f^* = \mathrm{K} + 1 - F = 1 + 1 - 2 = 0$ 。当熔液全部凝固，$F = 1, f^* = 1$，温度继续下降。所以546 K是Bi的熔点。

同理，在步冷曲线e上，596 K是纯Cd的熔点。分别标在T-x图上。

Cd-Bi二元相图的绘制

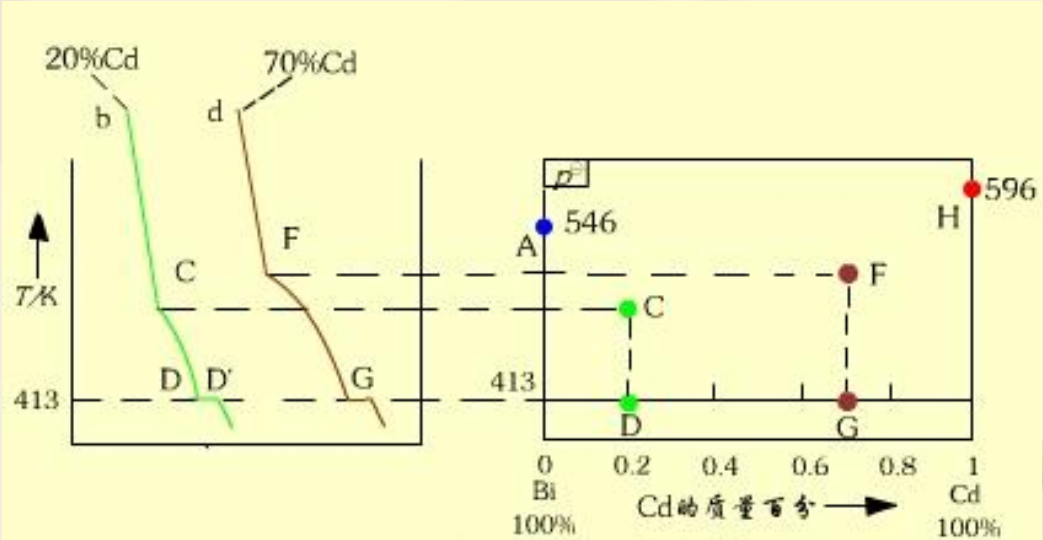
2. 作含20%Cd，80%Bi的步冷曲线。

将混合物加热熔化，记录步冷曲线如b所示。在C点，曲线发生转折，有Bi(s)析出，降温速度变慢；

$$f^* = \mathrm{K} + 1 - F = 2 + 1 - 2 = 1$$

至D点，Cd(s)也开始析出，温度不变；

$$f^* = 2 + 1 - 3 = 0$$



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

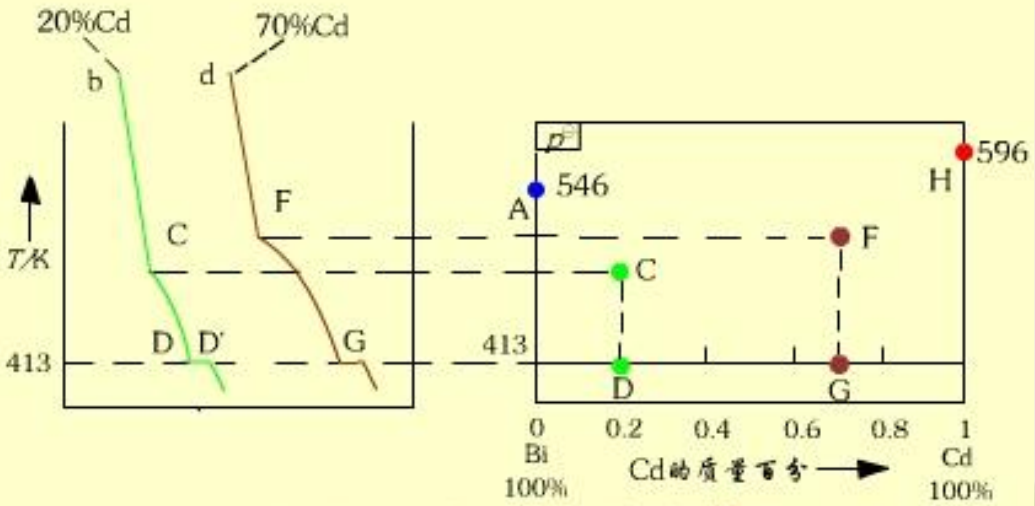
Cd-Bi二元相图的绘制

2. 作含20%Cd，80%Bi的步冷曲线。

至D’点，熔液全部凝结为Bi(s)和Cd(s)，温度又开始下降；

$$f^* = 2 + 1 - 2 = 1$$

含70%Cd的步冷曲线d情况类似，只是转折点F处先析出Cd(s)。将转折点分别标在T-x图上。



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

Cd-Bi二元相图的绘制

3．作含40%Cd的步冷曲线

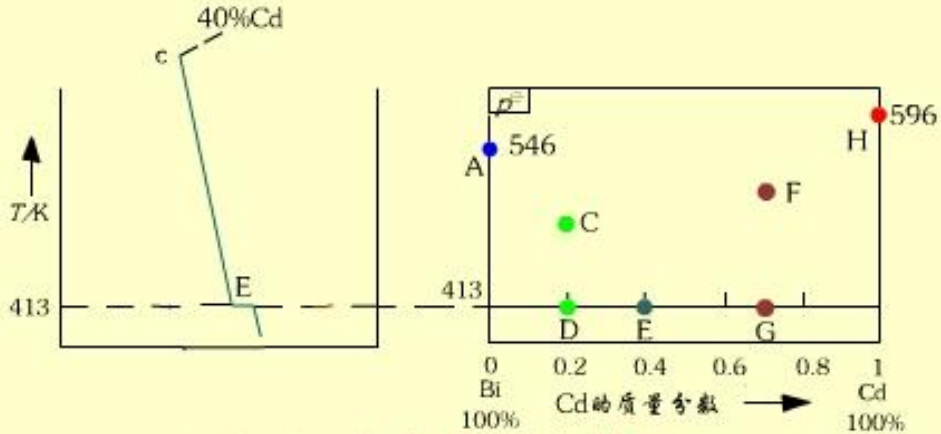
将含40%Cd，60%Bi的体系加热熔化，记录步冷曲线如C所示。开始，温度下降均匀，到达E点时，Bi(s)，Cd(s)同时析出，出现水平线段。

$$f^* = \mathrm{K} + 1 - F = 2 + 1 - 3 = 0$$

当熔液全部凝固，温度又继续下降，

$$f^* = 2 + 1 - 2 = 1$$

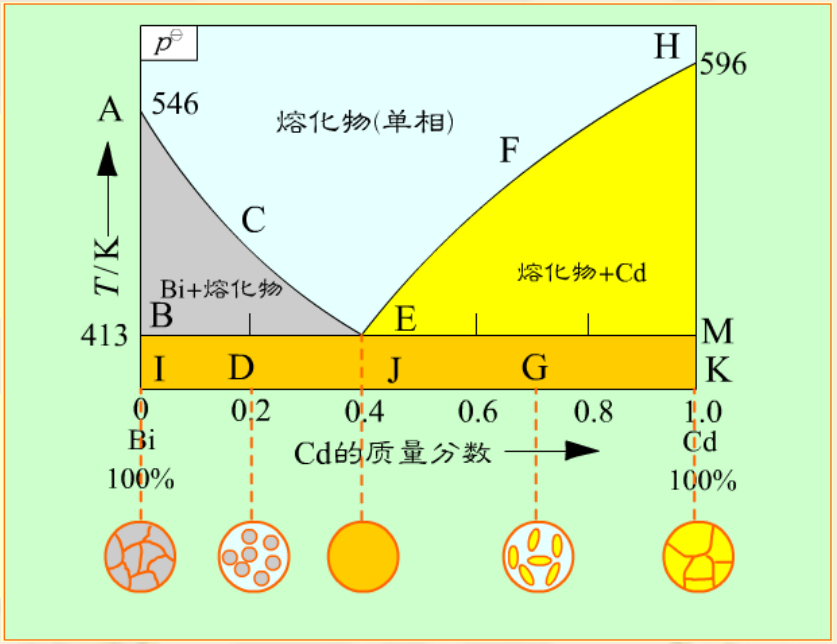
将E点标在T-x图上。



Cd-Bi二元相图的绘制(3)

Cd-Bi二元相图的绘制

4. 完成Bi-Cd T-x相图



将A,C,E点连接，得到Bi(s)与熔液两相共存的液相组成线；

将H,F,E点连接，得到Cd(s)与熔液两相共存的液相组成线；

将D,E,G点连接，得到Bi(s),Cd(s)与熔液共存的三相线；熔液的组成由E点表示。

这样就得到了Bi-Cd的T-x图。

Cd-Bi二元相图的绘制

图上有4个相区：

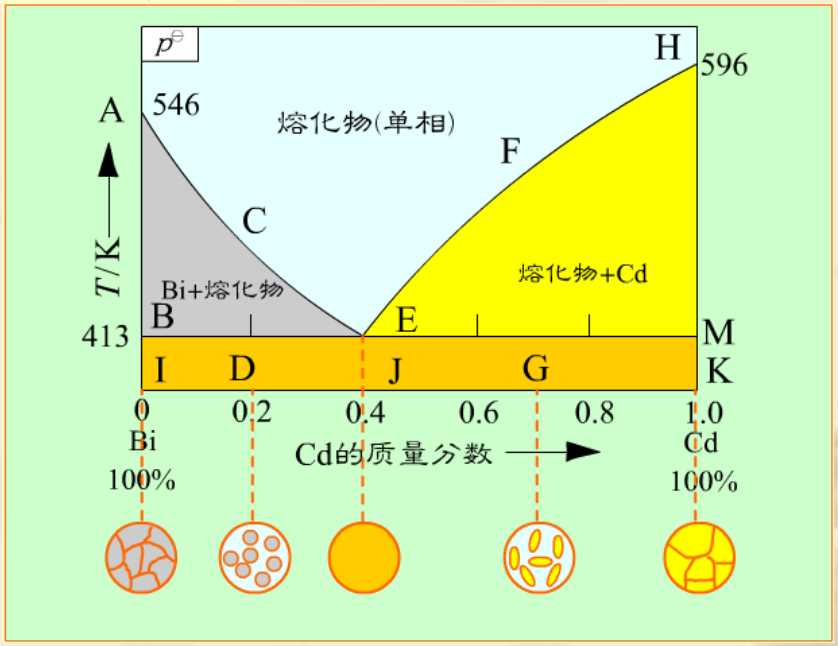
1. AEH线之上，熔液（l）单相区， $f^* = 2$

2. ABE之内，Bi(s)+ l 两相区， $f^* = 1$

3. HEM之内，Cd(s)+l 两相区， $f^* = 1$

4. BEM线以下，Bi(s)+Cd(s)两相区，

$f^* = 1$

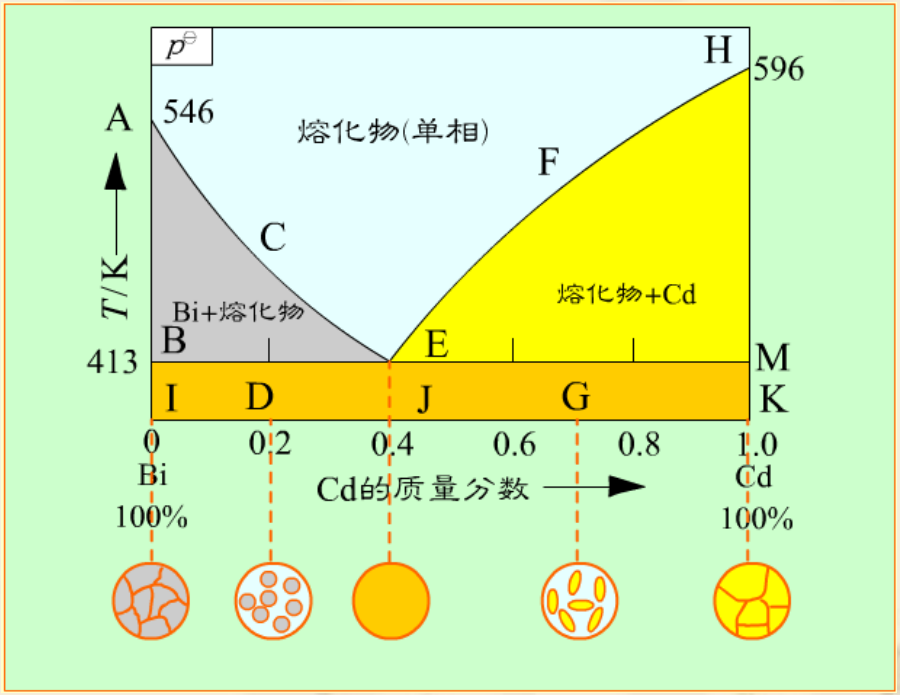


Cd-Bi二元相图的绘制

有三条多相平衡曲线

1. ACE线，Bi(s)+ l 共存时，熔液组成线。

2. HFE线，Cd(s)+ l 共存时，熔液组成线。



3. BEM线，Bi(s)+Cd(s)+l 三相平衡线，三个相的组成分别由B，E，M三个点表示。

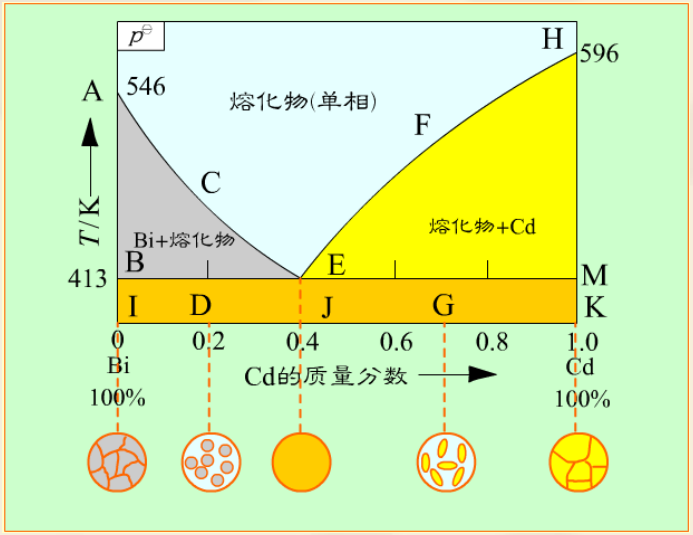
Cd-Bi二元相图的绘制

有三个特殊点：

A点，纯Bi(s)的熔点

H点，纯Cd(s)的熔点

E点，Bi(s)+Cd(s)+ l 三相共存点。



因为E点温度均低于A点和H点的温度，称为**低共熔点（eutectic point）**。在该点析出的混合物称为**低共熔混合物（eutectic mixture）**。**它不是化合物**，由两相组成，只是混合得非常均匀。**E点的温度会随外压的改变而改变**，在这T-x图上，E点仅是某一压力下的一个截点。

简单的低共熔混合物

（2） 溶解度法绘制水–盐相图

以 $H_2O-(NH_4)_2SO_4$ 体系为例，在不同温度下测定盐的溶解度，根据大量实验数据，绘制出水–盐的T-x图。

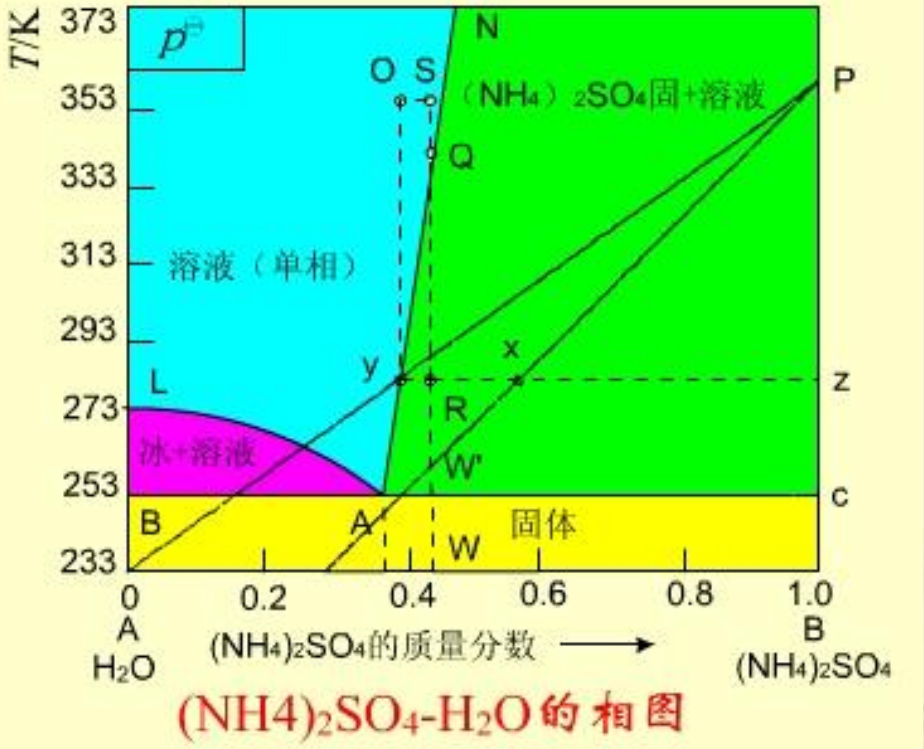
图中有四个相区：

LAN以上，溶液单相区

LAB之内，冰+溶液两相区

NAC以上，$(NH_4)_2SO_4(s)$ 和溶液两相区

BAC线以下，冰与$(NH_4)_2SO_4(s)$ 两相区



(NH4)2SO4-H2O的相图

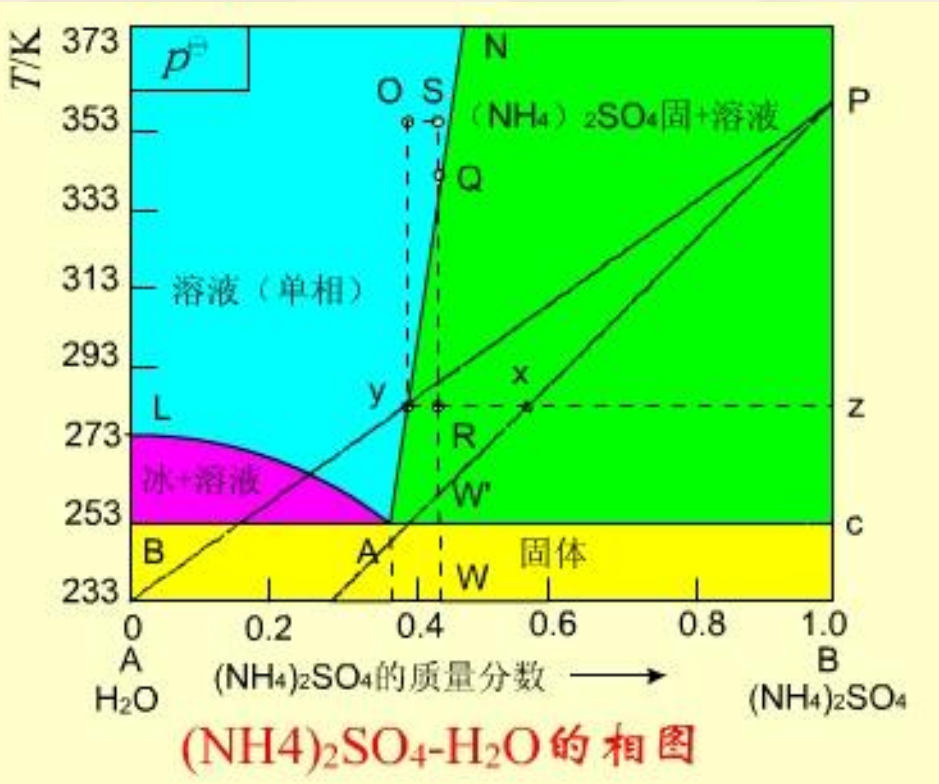
简单的低共熔混合物

图中有三条曲线：

LA线　冰+溶液两相共存时，溶液的组成曲线，也称为冰点下降曲线。

AN线　$(NH_4)_2SO_4(s)$ +溶液两相共存时，溶液的组成曲线，也称为盐的饱和溶度曲线。

BAC线　冰+$(NH_4)_2SO_4(s)$+溶液三相共存线。



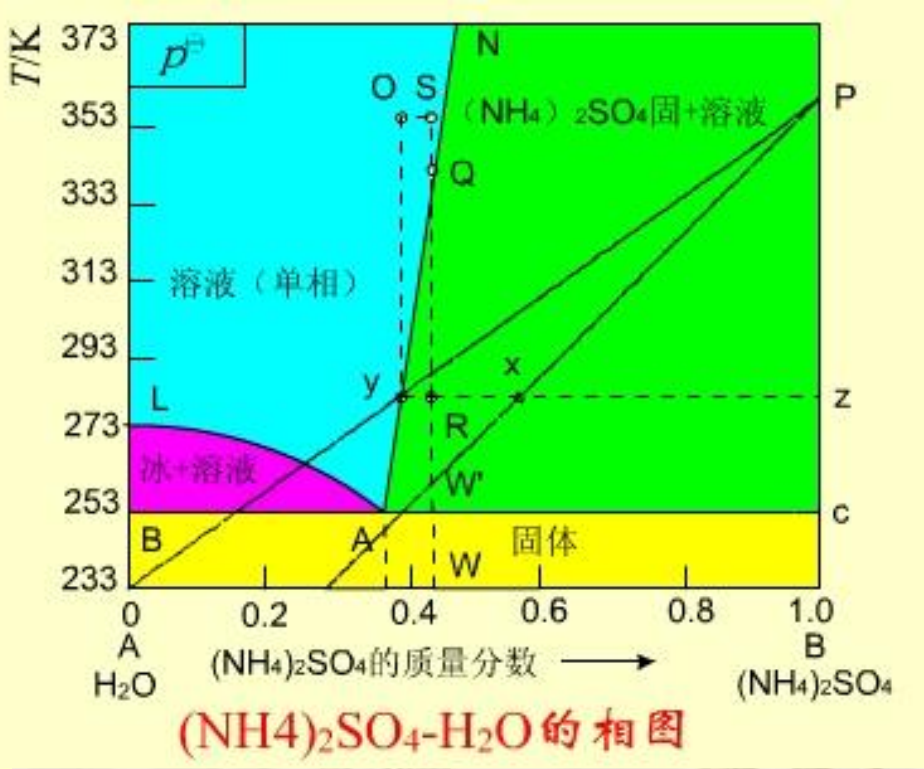
$(NH_4)_2SO_4$-H_2O 的相图

简单的低共熔混合物

图中有两个特殊点：

L点　　冰的熔点。盐的熔点极高，受溶解度和水的沸点限制，在图上无法标出。

A点　　冰+ $(NH_4)_2SO_4(s)$ + 溶液三相共存点。溶液组成在A点以左者冷却，先析出冰；在A点以右者冷却，先析出$(NH_4)_2SO_4(s)$。



(NH4)2SO4-H2O的相图

水–盐冷冻液

在化工生产和科学研究中常要用到低温浴，配制合适的水–盐体系，可以得到不同的低温冷冻液。例如：

水盐体系	低共熔温度
$H_2O - NaCl(s)$	252 K
$H_2O - CaCl_2(s)$	218 K
$H_2O - KCl(s)$	262.5 K
$H_2O - NH_4Cl(s)$	257.8 K

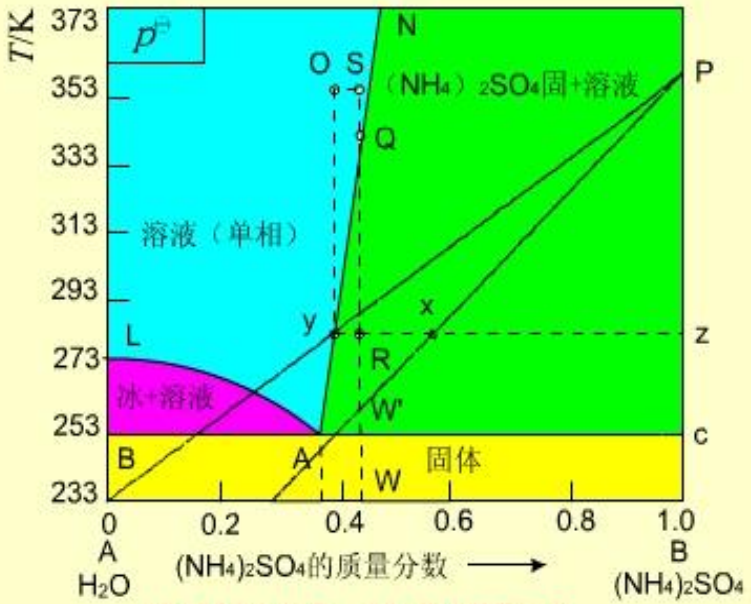
在冬天，为防止路面结冰，撒上盐，实际用的就是冰点下降原理。

结晶法精制盐类

例如，将粗 $(NH_4)_2SO_4$ 盐精制。首先将粗盐溶解，加温至353 K，滤去不溶性杂质，设这时物系点为S。

冷却至Q点，有精盐析出。继续降温至R点（R点尽可能接近三相线，但要防止冰同时析出），过滤，得到纯 $(NH_4)_2SO_4$ 晶体，滤液浓度相当于y点。

再升温至O点，加入粗盐，滤去固体杂质，使物系点移到S点，再冷却，如此重复，将粗盐精制成精盐。



(NH4)2SO4-H2O的相图

母液中的可溶性杂质过一段时间要作处理，或换新溶剂。

形成化合物的体系

A和B两个物质可以形成两类化合物：

(1)稳定化合物，包括稳定的水合物，它们有自己的熔点，在熔点时液相和固相的组成相同。属于这类体系的有：

$CuCl(s) - FeCl_3(s)$

$Au(s) - 2Fe(s)$

$CuCl_2 - KCl$

酚–苯酚

$FeCl_3 - H_2O$ **的4种水合物**

$H_2SO_4 - H_2O$ **的3种水合物**

形成化合物的体系

(2)不稳定化合物，没有自己的熔点，在熔点温度以下就分解为与化合物组成不同的液相和固相。属于这类体系的有：

$CaF_2 - CaCl_2$

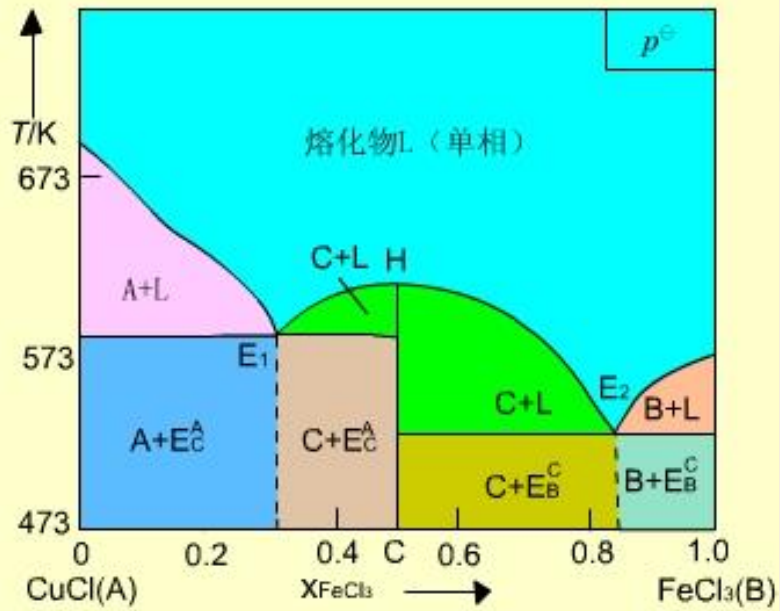
$Au - Sb_2$

$2KCl - CuCl_2$

$K - Na$

形成稳定化合物的相图

CuCl(A)与 $FeCl_3$(B) 可形成化合物C，H是C的熔点，在C中加入A或B组分都会导致熔点的降低。



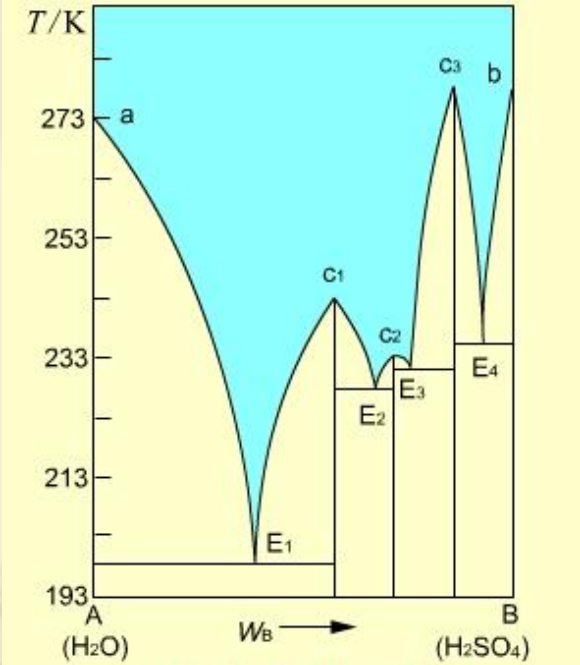
CuCl-$FeCl_3$的相图

这张相图可以看作A与C和C与B的两张简单的低共熔相图合并而成，所有的相图分析与简单的二元低共熔相图类似。

形成稳定水合物的相图

H_2O 与 H_2SO_4 能形成三种稳定的水合物，即 $H_2SO_4 \cdot H_2O\,(C_3)$，$H_2SO_4 \cdot 2H_2O\,(C_2)$，$H_2SO_4 \cdot 4H_2O\,(C_1)$，它们都有自己的熔点。

这张相图可以看作由4张简单的二元低共熔相图合并而成。如需得到某一种水合物，溶液浓度必须控制在某一范围之内。

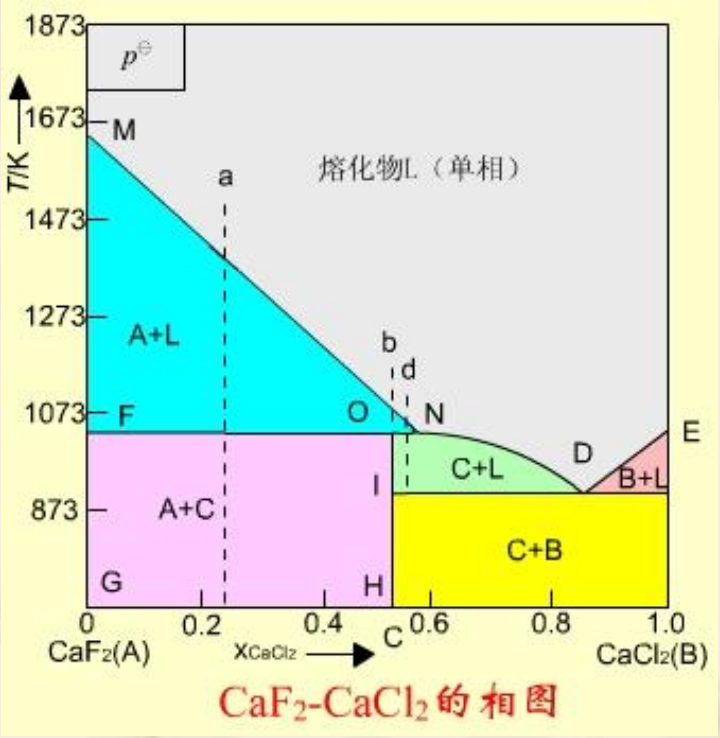


H_2O-H_2SO_4的相图

纯硫酸的熔点在283 K左右，而与一水化合物的低共熔点在235 K，所以在冬天用管道运送硫酸时应适当稀释，防止硫酸冻结。

形成不稳定化合物的相图

在 $CaF_2(A)$ 与 $CaCl_2(B)$ 相图上, C是A和B生成的不稳定化合物。



CaF_2-$CaCl_2$的相图

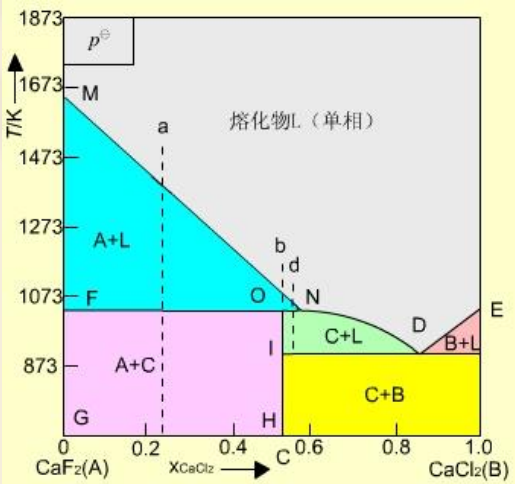
因为C没有自己的熔点，将C加热，到O点温度时分解成 $CaF_2(s)$ 和组成为N的熔液，所以将O点的温度称为**转熔温度。**

FON线也称为三相线，由A(s)，C(s)和组成为N的熔液三相共存，与一般三相线不同的是：**组成为N的熔液在端点**，而不是在中间。

形成不稳定化合物的相图

相区分析与简单二元相图类似，在OIDN范围内是C(s)与熔液(L)两相共存。

分别从a，b，d三个物系点冷却熔液，与线相交就有相变，依次变化次序为：



CaF_2-$CaCl_2$的相图

a线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow A(s) + C(s)$

b线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow C(s)$

d线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow C(s) + L$

$\rightarrow C(s) + B(s) + L(D) \rightarrow C(s) + B(s)$

希望得到纯化合物C，要将熔液浓度调节在ND之间，温度在两条三相线之间。

部分互溶固溶体的相图

两个组分在液态可无限混溶，而在固态只能部分互溶，形成类似于部分互溶双液系的帽形区。在帽形区外，是固溶体单相，在帽形区内，是两种固溶体两相共存。

属于这种类型的相图形状各异，现介绍两种类型：

（1）有一低共熔点，（2）有一转熔温度。

部分互溶固溶体的相图

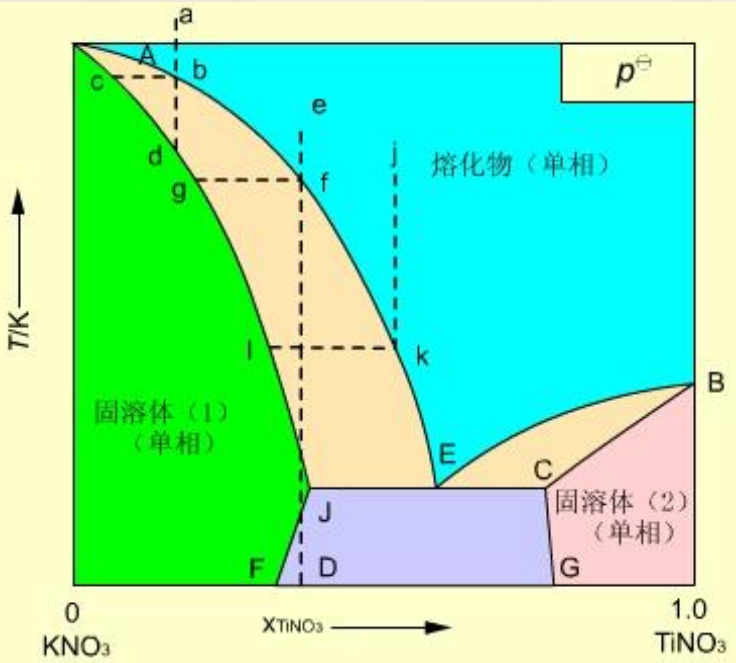
(1) 有一低共熔点者

在相图上有三个单相区：

AEB线以上，熔化物（L）
AJF以左， 固溶体（1）
BCG以右，固溶体 (2)

有三个两相区：

AEJ区， L + （1）
BEC区， L + (2)
FJECG区，（1）+ (2)



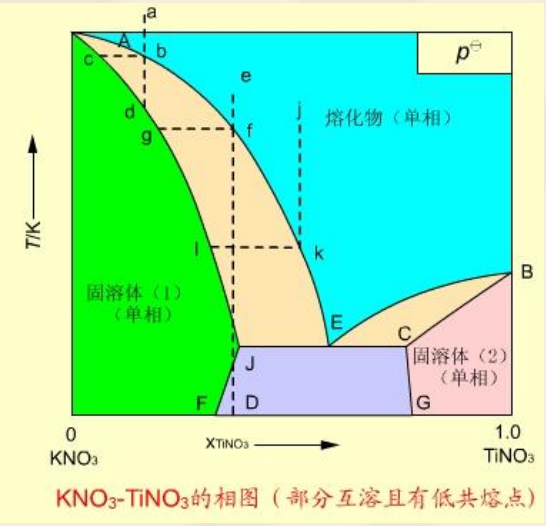
KNO3-TiNO3的相图（部分互溶且有低共熔点）

AE，BE是液相组成线；AJ，BC是固溶体组成线；JEC线为三相共存线，即(1)、(2)和组成为E的熔液三相共存，E点为(1)、(2)的低共熔点。两个固溶体彼此互溶的程度从JF和CG线上读出。

部分互溶固溶体的相图

三条步冷曲线预示的相变化为：

（1） 从a点开始冷却，到b点有组成为C的固溶体（1）析出，继续冷却至d以下，全部凝固为固溶体（1）。



KNO3-TiNO3的相图（部分互溶且有低共熔点）

(2) 从e点开始冷却，依次析出的物质为：

熔液L → L +（1）→（1）→（1）+（2）

(3) 从j点开始，则依次析出物质为：

L → L +（1）→ （1）+（2）+L（组成为E）

→ （1）+（2）

部分互溶固溶体的相图

（2） 有一转熔温度者

相图上有三个单相区：

BCA线以左，熔化物L

ADF区， 固溶体（1）

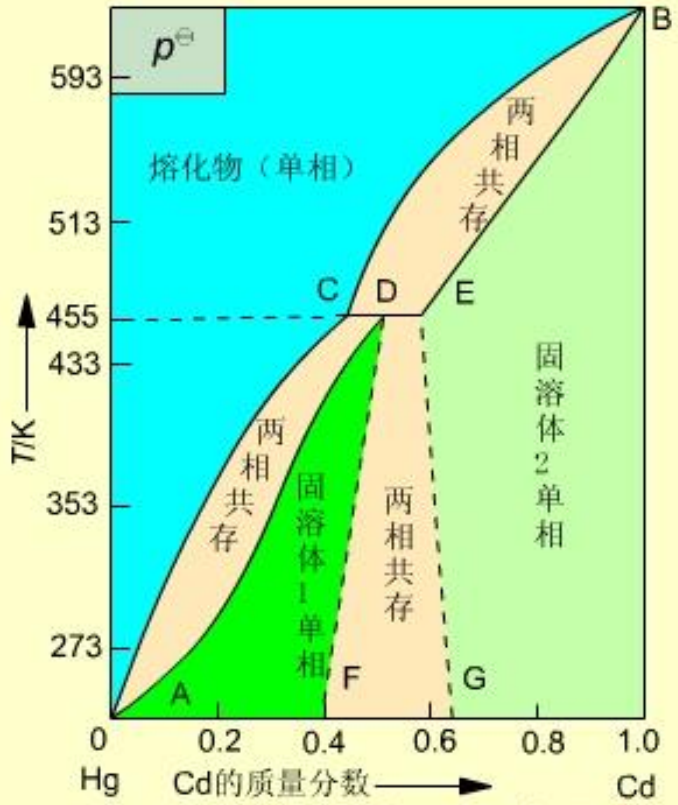
BEG以右， 固溶体（2）

有三个两相区

BCE L+（2）

ACD L+（1）

FDEG （1）+（2）



Hg-Cd的相图（组分在固态部分互溶，并有一转溶温度）

因这种平衡组成曲线实验较难测定，故用虚线表示。

部分互溶固溶体的相图

一条三相线

CDE是三相线：

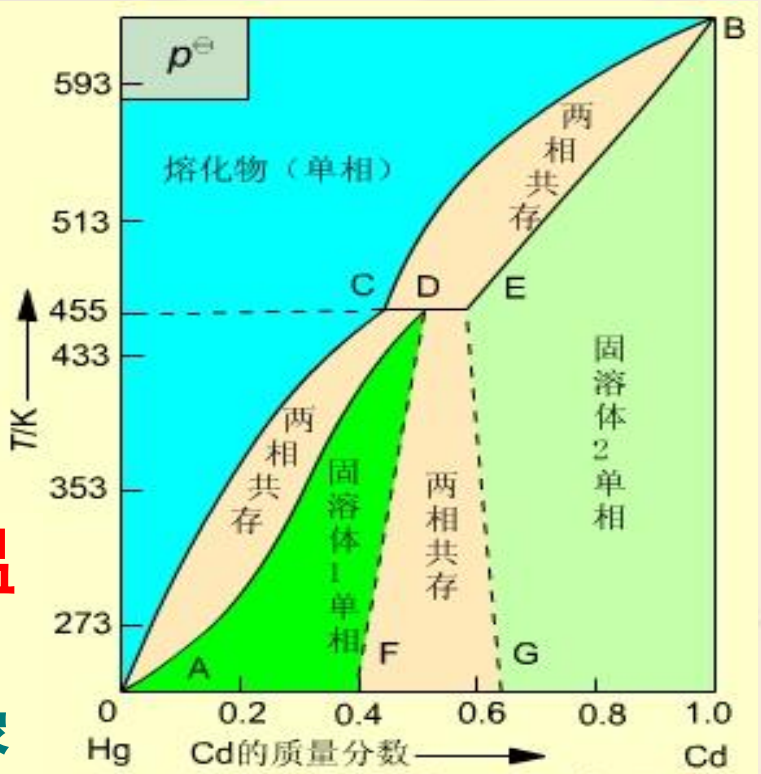
（1）熔液（组成为C），

（2）固溶体（1）（组成为D）

（3）固溶体（2）（组成为E）

三相共存。

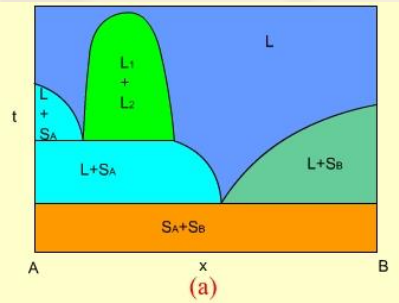
CDE对应的温度称为**转熔温度**，温度升到455K时，固溶体（1）消失，转化为组成为C的熔液和组成为E的固溶体（2）。



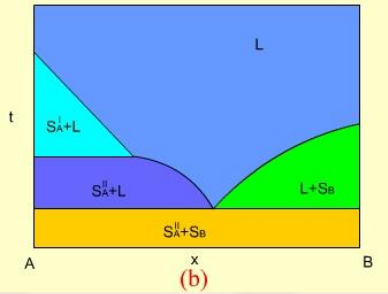
Hg-Cd的相图（组分在固态部分互溶，并有一转溶温度）

其它常见二元相图

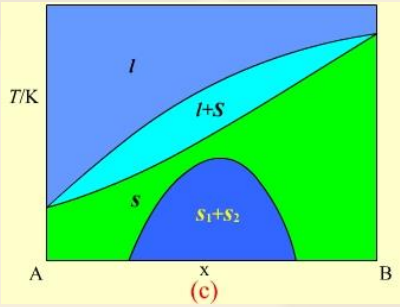
还有一些常见的二元相图如：



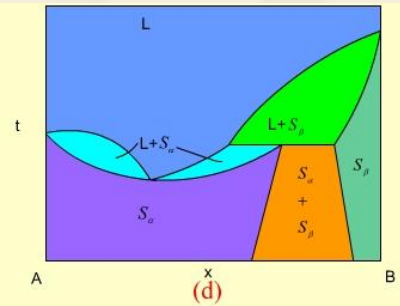
(a)



(b)



(c)



(d)

在图(a)中，有两个液相部分互熔的帽形区

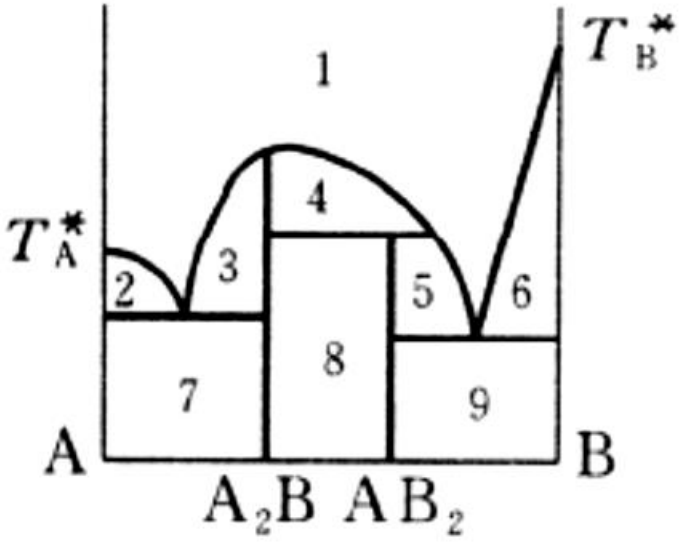
在图(b)中，固体A在不同温度下有不同晶形，那水平线称为转晶线

在图(c)中，温度较低时出现两个固溶体部分互溶的帽形区，而在高温下，A和B可以完全互溶。

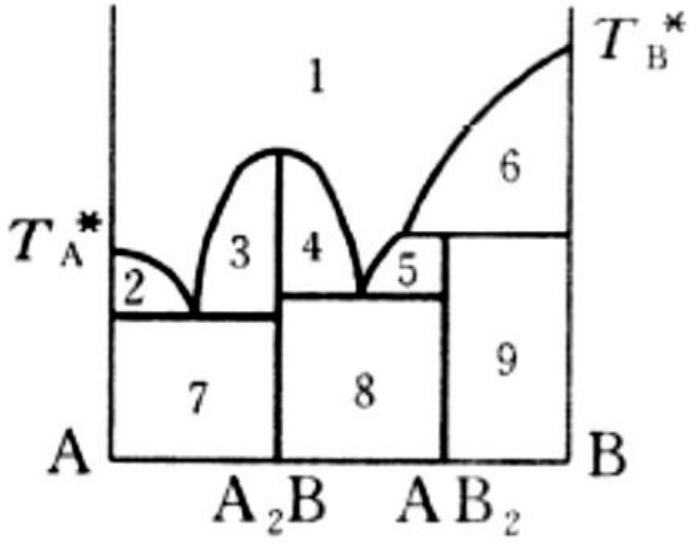
图(d)是具有转晶温度和完全互溶出现最低点的两张相图的组合。

例 5. A 和 B 能形成两种化合物 A_2B 和 AB_2，A 的熔点比 B 低，A_2B 的相合熔点介于 A 和 B 之间，AB_2 的不相合熔点介于 A 和 A_2B 的熔点之间，请画出 T—X 示意图，并注明各区相态。

解：由题意知 A 的熔点比 B 低，所以 $T_A^* < T_B^*$，A_2B 具有相合熔点为稳定化合物，在 A_2B 的熔点两旁为凝固点下降曲线。AB_2 具有不相合熔点，即为不稳定化合物。其在熔点处分解为一液相和另一固相。题中没有给出液相组成，其组成可能在 AB_2 和 B 之间，也可能在 A_2B 与 AB_2 之间，故该相图有两种可能。



(a)



(b)

第三章主要内容与要求：

偏摩尔与化学势概念的建立与掌握，掌握理想气体、实际气体、理想溶液、稀溶液、实际体系的化学势。利用化学势判断变化的方向性；掌握**Raoult**定律、**Henry**定律，稀溶液的依数性（蒸汽压降低、凝固点降低、沸点升高、渗透压等现象，重要过程推导与基本计算）；逸度与活度概念的建立及基本求算。掌握相平衡基本概念，熟练运用相律，掌握基本的单组分二组分相图。利用**Clapeyron-clausius**方程进行相关计算。