

第四章 溶 液

§ 4.1 引言

一、溶体

- 两种以上的物质互相混合，其分散程度达到分子状态，这样的分散体系就称为**溶体**。
- **溶体**是各部分的化学组成和物理性质皆相同的**均相体系**。溶体 (按聚集状态) 分类有三类：

- ◆ 气态溶体（混合气体）
- ◆ 液态溶体（溶液）
- ◆ 固态溶体（固溶体）

气态溶体：

- 即气体混合物，一般地不同的气体能以任意比例互相混合，而且其分散程度达分子状态，没有相互溶解度的问题。
- 在压力不太大时，气体混合物行为可适用理想气体定律，并且可根据道尔顿分压定律描述气体混合物中各种气体的行为。
- 这些规律大家已熟知，故气态溶体不在本章中讨论。

固溶体：

- 将在后面的多相平衡一章中讨论。

液态溶体：

- 本章着重讨论液态溶体——溶液，溶液的形成方式有三种：
 - ◆ 气体溶解在液体中：气-液溶体
 - ◆ 固体溶解在液体中：固-液溶体
 - ◆ 液体溶解在液体中：液-液溶体

二、溶解现象及溶解度

- 以前人们认为溶解现象仅是一物理现象，现在已认识到了溶液中各物质分子之间的化学相互作用对溶液性质的影响；
- 对于**稀溶液**还建立了一系列定量的理论，这些理论使我们有可能根据溶液的组成来预测溶液的某些性质。

- 可是对**浓溶液**来说，由于互相作用的复杂性，尚未很好地解决此问题。
- **例如**，关于物质在某一液体中的溶解度问题，现在还没有理论来定量地预测。
- 但在定性方面可有一些规律可循，如：

1) 物质的结构和性质相近者，多半能互溶。

- 如苯和甲苯互溶；

- 而甲苯和水就几乎完全不互溶。

- 苯和甲苯为非极性液体，水为极性液体。（相似相溶）。

- 2) 根据这一观点，醇类既有非极性官能团——烃基，又有极性官能团——羟基，故其应当既可溶于水也可溶于甲苯。
- 但随着醇中碳链的增长，非极性官能团增大，它在水中的溶解度应随之减小。
 - 事实上， C_{10} 以上的醇几乎不溶于水。

3) 固态盐类通常是离子晶体，离子间的引力很大，只有用强极性的溶剂方能溶解，非极性溶剂不能溶解。

■ 这也说明为什么一般无机盐在水中均有一定的溶解度，而在有机溶剂的溶解度则大大降低。

- 上述定性规则也有不少例外，故欲知物质在一液体中的溶解度，最可靠而直接的方法还是用实验方法来测定。

温度与溶解度：

- 一般说来物质溶解于某一液体中时，往往有热效应，即产生吸热现象或放热现象，故物质的溶解度往往与温度有关：

- 1) 气体溶于水多为放热，故温度升高时，气体的溶解度将减小；
- 2) 固体在水中的溶解度一般随温度升高而增大（少数例外）。
 - 若固体的晶型在温度变化范围内不变，则溶解度-温度变化曲线是光滑连续的；
 - 若在某温度点发生晶型转变，则在该温度处其溶解度会突变，溶解度-温度曲线不连续。

注意：

- 溶液中的所谓溶质和溶剂也是相对的。

习惯上：

- ◆ 气体或固体溶于液体中时，后者称为溶剂，前者称为溶质；
- ◆ 如果是液体溶于液体时，量多者为溶剂，量少者为溶质。

- 本章着重讨论非电解质溶质的溶液(非电解质溶液)。
- 至于电解质溶液，由于溶质溶解时部分或全部解离成离子，而离子在溶液中的相互作用较复杂，不在本章中讨论，下册“电解质溶液”一章有讨论。

§ 4.2 溶液的组成表示法

- 溶液的性质与溶液的组成关系密切，组成改变，就会引起性质变化。
- 所以怎样表示溶液的组成是研究溶液性质的一个基本问题。
- 一般常用的溶液组成表示法有以下几种：

一、重量百分数：

- 组分 i 的重量百分数： $W_i \%$ ；
- 组分 i 的质量分数： W_i （溶质质量与溶液总质量之比）。
- 重量浓度百分数：
 - ◆ 数值上等于每 100g 溶液中所含溶质的克数（无量纲）。

二、质量（重量）摩尔浓度

- 组分 i 的质量摩尔浓度： m_i (mol/kg)，
溶质 i 的摩尔数与溶剂的千克数之比：

$$m_i = \frac{n_i (mol)}{W_A (kg)}$$

（下标 “_A” 表示溶剂）

三、体积摩尔浓度

- 组分 i 的体积摩尔浓度： c_i (mol/dm^3 , 或 mol/m^3)，组分 i 的摩尔数与溶液的体积之比：

$$c_i = \frac{n_i(mol)}{V(dm^3, \text{或} m^3)}$$

四、当量浓度

- 组分 i 的当量浓度： N_i (N)，每升溶液含组分 i 的当量数（在分析化学中常用）。

五、摩尔分数

- 组分 i 的摩尔分数： x_i （无量纲），组分 i 的摩尔数与溶液总摩尔数之比：

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n}$$

- 物理化学中最常用的溶液浓度表示法为：
 - ◆ 摩尔分数 (x_i) ；
 - ◆ 质量摩尔浓度 (m_i) ；
 - ◆ 质量分数 (W_i) ； 重量百分数($W_i\%$)。
- 而体积摩尔浓度 (c_i) 和当量浓度 (N_i) 则在分析化学中较常用。
- 这些浓度表示法都是可以相互换算的。

例：在足够稀的溶液中：

$$\sum n_i = n \approx n_A$$

$$\sum w_i = w \approx w_A$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} \approx \frac{n_i}{n_A} = \frac{n_i / W_A}{n_A / W_A} = \frac{m_i}{1/M_A} = M_A \cdot m_i$$

(稀溶液) ...①

式中： M_A 为溶剂的摩尔质量 (kg/mol) 。

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{W / \rho} = \frac{\rho n_i}{W} \approx \frac{\rho n_i}{W_A} = \rho \cdot m_i$$

(稀溶液) ...②

式中： ρ 为溶液的密度 (kg / m^3) 。

$$x_i \approx M_A \cdot m_i \dots \textcircled{1} \quad c_i \approx \rho \cdot m_i \dots \textcircled{2}$$

由 ① ②:

$$c_i \approx \frac{\rho}{M_A} \cdot x_i \dots \textcircled{3}$$

- 由于 $\rho \approx \rho_A$ 随温度变化而变化, 故 c_i 随温度变化而变化;
- 但 x_i 、 m_i 与温度无关, 所以物理化学中常用 x_i 、 m_i 表示浓度。

§ 4.3 拉乌尔 (Raoult) 定律

- 很早以前人们就已经知道，当溶质溶于溶剂中时，将使溶剂的蒸气压降低。
- 1887年，拉乌尔 (Raoult) 总结了这方面的规律，得到拉乌尔定律。

一、拉乌尔定律表述

- 定温下稀溶液中溶剂的饱和蒸气压 P_A 正比于溶剂在溶液中的摩尔分数 x_A ；
- 其比例系数即为该温度下纯溶剂 A 的饱和蒸气压 P_A^* ：

$$P_A = P_A^* \cdot x_A \quad (\text{稀溶液})$$

上式适用于单溶质或多溶质稀溶液。

- 对于单溶质 ($i=1$) 溶液(两组分溶液),
上式可写为:

$$P_A = P_A^* \cdot x_A = P_A^* (1 - x_1)$$

$$= P_A^* - P_A^* \cdot x_1$$

$$\Rightarrow P_A^* - P_A = P_A^* \cdot x_1$$

■ 对多溶质溶液：

$$P_A^* - P_A = P_A^* \cdot \left(\sum_i x_{i(i \neq A)} \right)$$

结论：

- 稀溶液中溶剂蒸气压的降低值与溶质在溶液中的总摩尔分数成正比。

二、拉乌尔定律适用范围

- 只有在稀溶液中的溶剂，方能较准确地遵守 R- 定律。

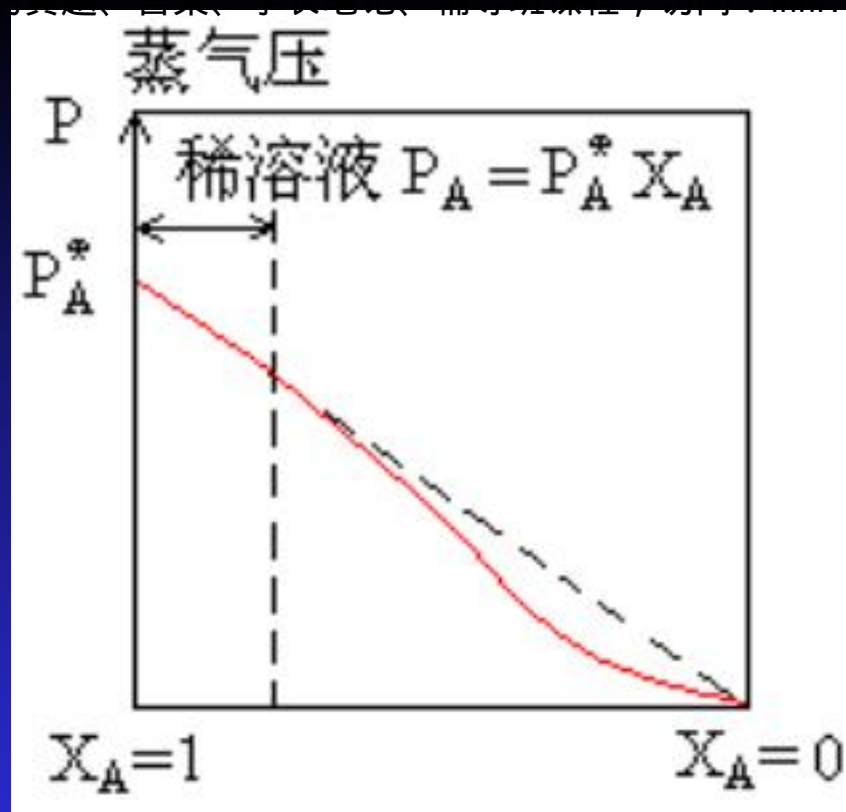
解释：

- 在稀溶液中，溶剂分子之间的相互作用受溶质的影响很小（ $\because$ 溶质分子很稀疏地散布于大量溶剂中），所以溶剂分子的周围环境与纯溶剂分子的几乎相同。

- 因此溶剂的饱和蒸气压只与单位体积(或单位面积表面层)中溶剂分子数成正比，而与溶质分子的性质无关，即

$$P_A \propto x_A \text{ (比例系数为 } P_A^*)$$

- 当溶液的浓度增加，溶质分子对溶剂分子的作用显著，此时溶剂的蒸气压不仅与溶剂的浓度有关，还与溶质与溶剂的相互作用（即溶质的浓度和性质）有关。



- 因此，在较高浓度下，溶剂的蒸气压与其摩尔分数就不成正比关系，即不遵守 Raoult 定律。

三、不挥发性溶质溶液

- 当溶质为不挥发性物质时，溶液的蒸气压即为溶剂的蒸气压；
- 可通过测定溶液与纯溶剂的蒸气压之差 ($P_A^* - P_A$)，并根据 Raoult 定律求算此不挥发性溶质的摩尔分数，进而推得其分子量：

$$\frac{P_A^* - P_A}{P_A^*} = x_1 \approx M_A \cdot m_1$$

$$= M_A \cdot \frac{n_1}{W_A} = \frac{M_A}{W_A} \cdot \frac{W_1}{M_1}$$

$$\Rightarrow M_1 = \left(\frac{W_1}{W_A} \cdot \frac{P_A^*}{P_A^* - P_A} \right) \cdot M_A$$

- 式中 W_1 、 W_A 分别为配制溶液时溶质、溶剂的质量。

§ 4.4 亨利定律

- 1807年，Henry 在研究一定温度下气体在溶剂中的溶解度时，发现其溶解度与溶液液面上该气体的平衡压力成正比；
- 后来进一步研究发现，这一规律对挥发性溶质（不仅仅是气体）也适用。由此得到亨利定律：

一、亨利定律表述

- 定温下稀溶液中挥发性溶质的平衡分压 (P_1) 与溶质在溶液中的摩尔分数成正比，比例系数为某常数 k_x 。
- 数学表述：

$$P_1 = k_x \cdot x_1 \quad (\text{稀溶液})$$

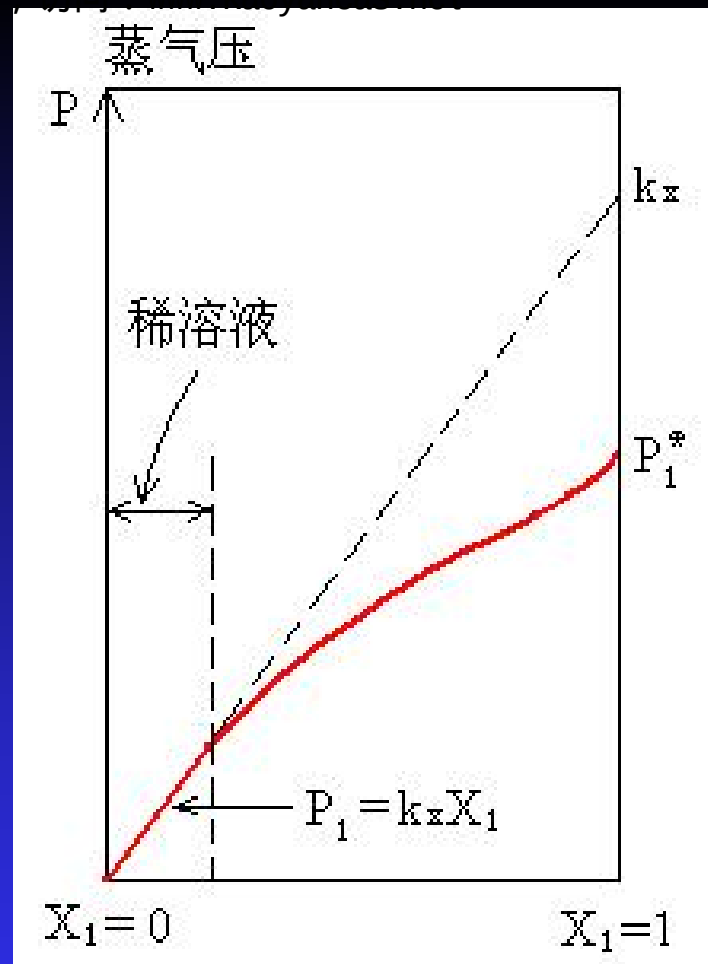
$$P_1 = k_x \cdot x_1 \quad (\text{稀溶液})$$

说明:

- 从形式上看，亨利定律与拉乌尔定律相似，区别在于其比例系数 k_x 并非纯

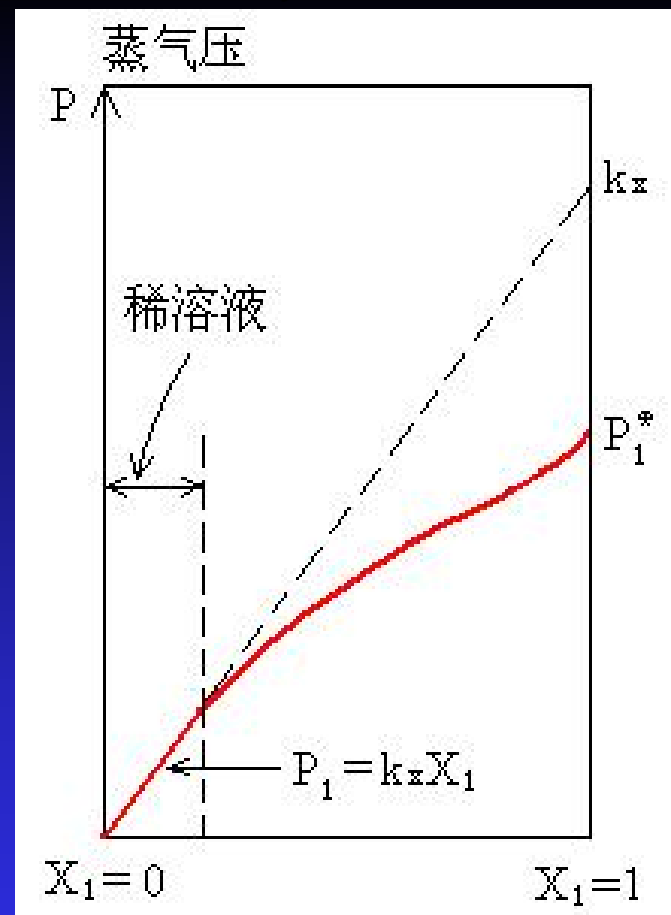
溶质在该温度时的饱和蒸气压 (P_1^*)，

即 $k_x \neq P_1^*$ 。



■ 事实上定温下 k_x 的大小不仅与溶质的性质有关，还与溶剂的性质有关；

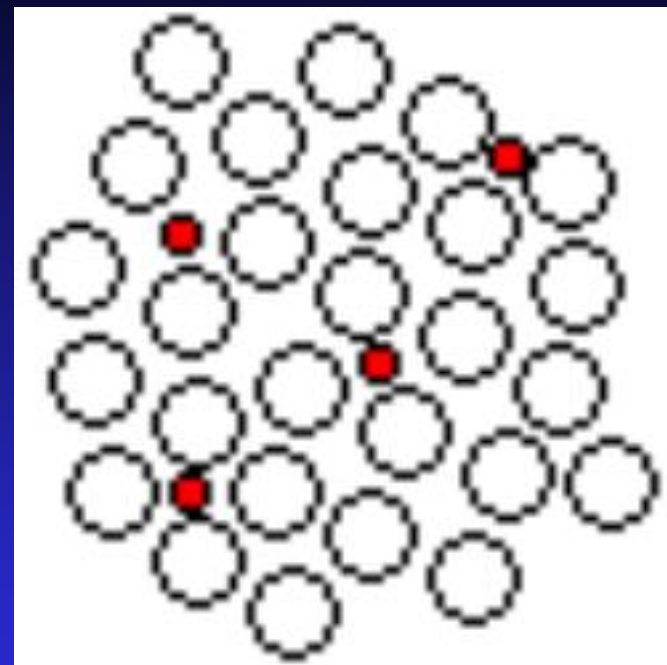
■ k_x 数值既可大于 P_1^* ，也可小于 P_1^* 。



■ 请注意亨利定律与拉乌尔定律两者比例系数的差别。

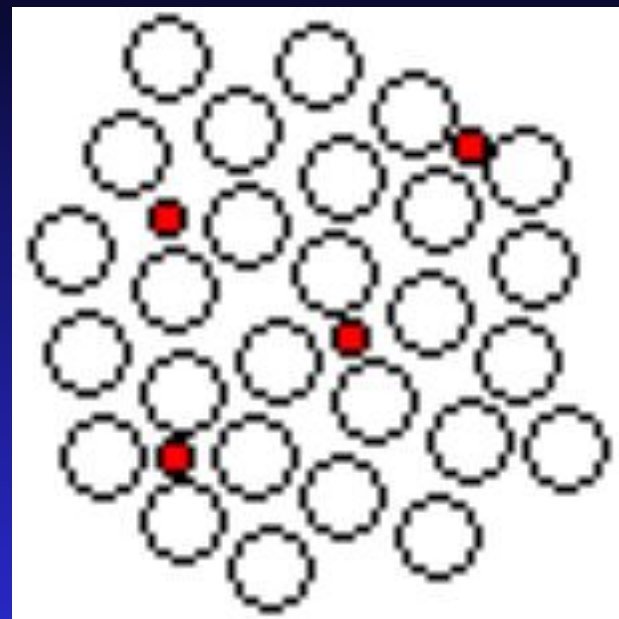
定性解释：

- 稀溶液中，溶质分子极稀疏地散布于大量溶剂分子中，每个溶质分子周围几乎均被溶剂分子所包围（如图）：



- 溶质分子的周围环境均相同，因此其逸出液相的能力（即蒸气压）正比于溶质的浓度。

- 而相应的比例系数 k_x 取决于溶质分子与周围溶剂分子的相互作用；
- 而不是 P_1^* (P_1^* 取决于纯溶质中溶质分子间的相互作用)。
- 分三种情况讨论：

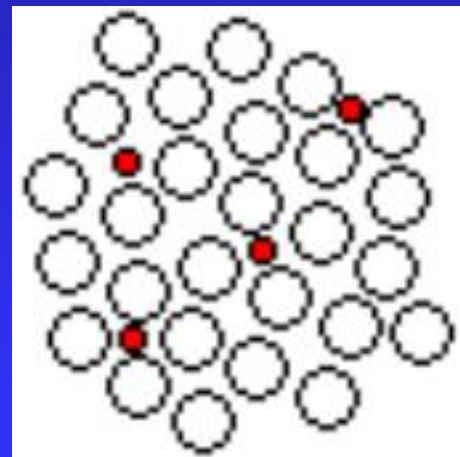


① 当溶质、溶剂分子间的引力大于纯溶质分子本身之间的引力时,

$$k_x < P_1^*$$

② 当溶质、溶剂分子间的引力小于纯溶质分子本身之间的引力时,

$$k_x > P_1^*$$

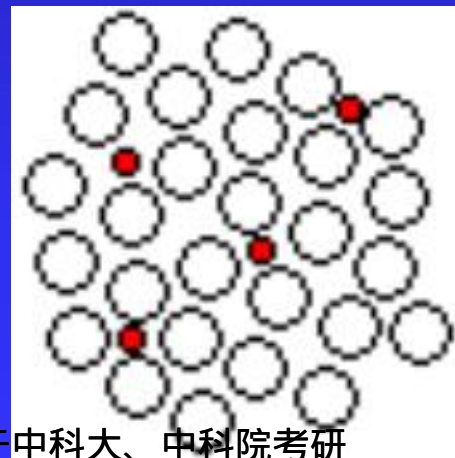


③ 当溶质分子与溶剂分子性质相近，即溶质、溶剂分子的引力等于纯溶质分子间的引力时，

$$k_x = P_1^*$$

此时亨利定律就表现为类似拉乌尔定律形式：

$$P_1 = P_1^* \cdot x_1$$



- 当溶液的浓度增大到一定程度时，溶质分子的周围环境发生变化，即每个溶质分子周围不但有溶剂分子，还有溶质分子，并且随着溶液浓度的改变而改变。
- 此时，溶质分子逸出液相的能力不同于稀溶液中，并且随浓度变化而变化。
- 因此其蒸气压不再与溶质分子的浓度成正比关系，即不再遵守亨利定律。

二、Henry 定律的不同表达式

$$P_1 = k_x \cdot x_1 \quad (\text{稀溶液})$$

- 对于多溶质稀溶液，组分 i 的分压：

$$P_i = k_{x,i} \cdot x_i$$

- $k_{x,i}$ 取决于组分 i 与溶剂的作用。由于稀溶液， P_i 足够小，可看作理想气体。
- 所以多组分溶质稀溶液：

■ 所以多组分溶质稀溶液：

$$P_{\text{溶质}} = \sum P_i = \sum k_{x,i} \cdot x_i$$

（通常 $k_{x,i}$ 简写成 k_x ）

■ 在稀溶液中，由于 $x_1 \approx M_A \cdot m_1$

■ 代入 $P_1 = k_x \cdot x_1$ 得：

$$P_1 = k_x \cdot M_A \cdot m_1 = k_m \cdot m_1$$

（其中： $k_m = k_x \cdot M_A$ ）

$$P_1 = k_m \cdot m_1 \quad (\text{稀溶液})$$

■ 同理：由于 $x_1 \approx \frac{M_A}{\rho} \cdot c_1 \approx \frac{M_A}{\rho_A} \cdot c_1$

代入 $P_1 = k_x \cdot x_1$ 得：

$$P_1 = k_x \cdot \frac{M_A}{\rho_A} \cdot c_1 = k_c \cdot c_1$$

$$(\text{其中： } k_c = \frac{M_A}{\rho_A} \cdot k_x)$$

即: $P_1 = k_x \cdot x_1$

$$P_1 = k_m \cdot m_1 \quad (\text{稀溶液})$$

$$P_1 = k_c \cdot c_1$$

- k_x 、 k_m 、 k_c 均称亨利常数，不同的溶质 i 有不同的 k 值。

注意:

- ① 亨利常数的 k_x 、 k_m 、 k_c 的单位各不相同，同一溶质的 k_x 、 k_m 、 k_c 数值上也不相同；
- ② 温度改变时， k 值也会随之而变。
 - ◆ 对大多数气体溶质，温度升高，溶解度降低，更能使稀溶液服从亨利定律。

三、亨利定律的适用范围

1. 稀溶液；
 2. 溶质在气相中和在溶液相中的分子状态必须相同。
- 如果溶质分子在溶液中与溶剂形成了化合物（或水合物），或发生了聚合或解离（电离），就不能简单地套用亨利定律。

- 使用亨利定律时，溶液的浓度必须是与气相分子状态相同的分子的浓度。

- 例如：

- ◆ SO_2 在 CHCl_3 中；

- ◆ HCl 在 C_6H_6 中；

- ◆ H_2S 在 H_2O 中；

- ◆ CO_2 在 H_2O 中。

- 通常压力下遵循亨利定律。

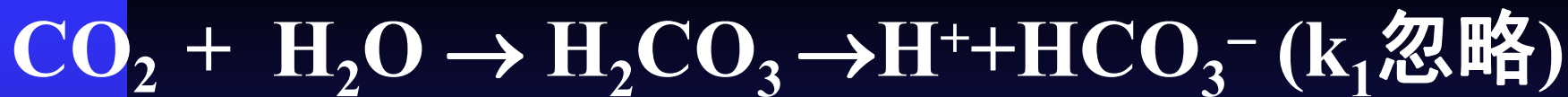
- 但 HCl 在水中就不遵守亨利定律；
- 因为 HCl 在水稀溶液中完全电离成 H^+ 、 Cl^- 。
- 而 SO_2 在水中也不能较好地遵守亨利定律（后面分析）。

例1. CO_2 在水中能部分地与溶剂（水）化合形成“溶剂化物” H_2CO_3 ， H_2CO_3 的电离度很小，电离常数 $k_1=4.3 \times 10^{-7}$ ，计算时可忽略其电离部分浓度。



$$m(1-\alpha) \quad 1 \quad m \cdot \alpha$$

$$\text{由} \quad K = \frac{m \cdot \alpha}{m(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{K}{1+K}$$



$$m(1-\alpha) \quad 1 \quad m \cdot \alpha$$

$$\alpha = \frac{K}{1+K}$$

- 定温下 α 是一常数；
- 即若 CO_2 溶于水的总浓度为 m ，则溶液中 CO_2 分子状态的 CO_2 浓度为：

$$m' = m(1-\alpha) \quad (\text{常数})$$

- 由亨利定律：

$$P_{\text{CO}_2} = k_m \cdot m' = k_m \cdot m (1 - \alpha)$$

$$= [k_m (1 - \alpha)] \cdot m$$

$$= k_m' \cdot m$$

- 式中的 k_m' 也为常数，也可叫作 Henry 常数。

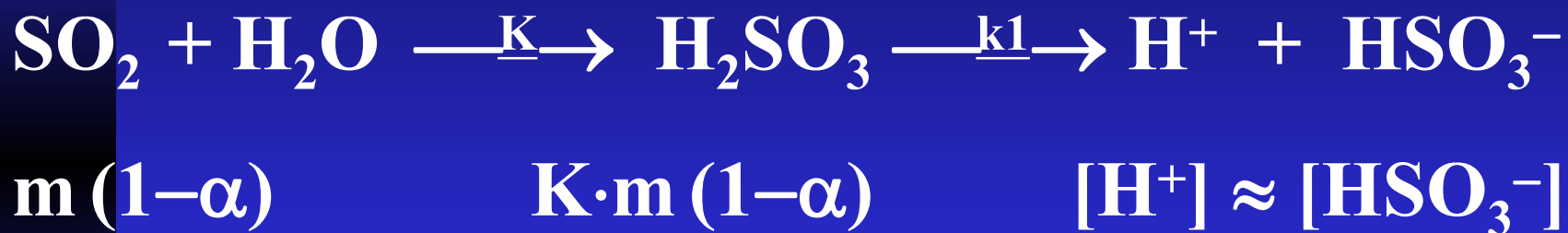
结论:

- 当溶质部分地与溶剂化合形成“溶剂化物”时，并且此“溶剂化物”不电离(或很少电离)、不聚合，由于溶剂化度(α)为常数(与浓度无关)，所以溶质的蒸气压与溶质的总浓度间仍遵守Henry定律，只是比例常数

$$k' = k(1 - \alpha)$$

变小 如 H_2S 、 CO_2 水溶液属此情况。

例2. SO_2 在 H_2O 中，水合成 H_2SO_3 ，它的电离常数 $k_1 = 1.29 \times 10^{-2}$ 较大，不能忽略。若 m 为 SO_2 在水中的总浓度：



$$\frac{[\text{H}^+]^2}{K \cdot m \cdot (1-\alpha)} = k_1$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] = \sqrt{Kk_1m(1-\alpha)}$$



$$m(1-\alpha) \quad K \cdot m(1-\alpha) \quad [\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_3^-]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] = \sqrt{Kk_1m(1-\alpha)}$$

由 S 平衡（硫平衡）：

$$\Rightarrow m\alpha = Km(1-\alpha) + \sqrt{Kk_1m(1-\alpha)}$$

解上述关于 α 的一元两次方程得：

$$\alpha = \alpha(K, k_1, m)$$

$$\alpha = \alpha (K, k_1, m)$$

- 定温下， K, k_1 为常数，即 α 只随 m 变化：

$$\alpha = \alpha (m)$$

- 亦即溶液中分子态的 SO_2 浓度

$$m' = m (1 - \alpha) = m [1 - \alpha(m)]$$

- 即 m' 值不与总浓度 m 成正比。

■ 由Henry定律:

$$P_{\text{SO}_2} = k_m \cdot m' = k_m [1 - \alpha(m)] \cdot m$$

■ 其中 $k_m [1 - \alpha(m)]$ 定温下不是常数。

■ 即溶质蒸气压 P_{SO_2} 与总浓度 m 间不遵守 Henry 定律。

表：298K时 SO₂ 溶于水中的数据

$m / m^{\ominus}$	0.287	0.501	0.764	1.027
$P_{\text{SO}_2} / \text{mmHg}$	0.179	0.333	0.526	0.723
α	0.230	0.184	0.153	0.134
P_{SO_2} / m	0.621	0.667	0.690	0.705 (不是常数)
$P_{\text{SO}_2} / m(1-\alpha)$	0.814	0.814	0.814	0.814 (常数 k_m)

结论：

1. 当溶质分子在溶液中部分地与溶剂化合形成“溶剂化物”，并且此“溶剂化物”又部分电离或聚合时，则溶质蒸气压与总浓度间不遵守Henry定律。
· 但溶质蒸气压与溶液中分子状态的溶质浓度间仍遵守Henry定律（如上例 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ）。

2. 对于溶剂来说，在稀溶液中溶质的部分“溶剂化物(或聚合)”、或电离，不影响溶液中溶剂的浓度，故溶剂仍然遵守Raoult 定律。

- 即使在极限情况下，如溶质完全电离，并且离子高度溶剂化，但对稀溶液而言，其对溶剂的浓度影响不大。

§ 4.5 理想溶液

一、理想溶液定义：

- “溶液中任意组分在任意浓度均遵守拉乌尔定律的溶液为理想溶液。”
- 数学表达式：

$$P_i = P_i^* x_i$$

(i: 包括溶剂和溶质)

定性解释：

- 理想溶液中各组分分子的大小、相互作用力几乎完全相同，即溶剂分子之间、溶质分子之间及溶剂与溶质分子之间的相互作用均相同。
- 在这种情况下，溶液中任一组分的一个分子所处的环境与它在纯物质时的情况完全相同。

- 所以该组分在溶液上的分压（蒸气压）正比于它在溶液中的浓度，而且其比例系数即为该组分在纯态时的饱和蒸气压。

二、理想溶液中组分的化学势（位）

- 若多组分溶液，溶质为挥发性的，则当此溶液与蒸气相达成平衡时，根据相平衡条件，此时溶液中任意组分 i 在两相中的化学势相等，即：

$$\mu_i^{\text{sln}}(T, P) = \mu_i^{\text{g}}(T, P)$$

（ P 为体系总压力）

- 而蒸气相为混合气体，通常可假定蒸气均遵守理想气体定律 (P_i 低压)，则：

$$\mu_i^g(T, P) = \mu_i^\ominus(T, P_i = P^\ominus) + RT \ln(P_i / P^\ominus)$$

(理气蒸气)

- 亦即：

$$\mu_i^{sln}(T, P) = \mu_i^\ominus(T, P_i = P^\ominus) + RT \ln(P_i / P^\ominus)$$

- 上式适用于理想气体蒸气下的任何溶液组分 i 的化学势。

■ 如果溶液为理想溶液，则任一组分 i 均遵守Raoult 定律： $P_i = P_i^* \cdot x_i$

■ 代入：

$$\mu_i^{\text{sln}}(T, P) = \mu_i^{\ominus}(T, P_i = P^{\ominus}) + RT \ln(P_i / P^{\ominus})$$

■ 得：

$$\begin{aligned}\mu_i^{\text{sln}}(T, P) &= \mu_i^{\ominus}(T, P_i = P^{\ominus}) + RT \ln(P_i^* x_i / P^{\ominus}) \\ &= \mu_i^{\ominus}(T, P_i = P^{\ominus}) + RT \ln(P_i^* / P^{\ominus}) + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^*(T, P_i = P_i^*) + RT \ln x_i\end{aligned}$$

$$\mu_i^{\text{sln}}(T, P) = \mu_i^*(T, P_i = P_i^*) + RT \ln x_i$$

式中

- ◆ P_i^* 为 $x_i=1$ 纯组分 i 的饱和蒸气压；
- ◆ $\mu_i^*(T, P_i = P_i^*)$ 为 T、P 下纯液体 i 的化学势，它在数值上等于理想气体 i 在压力为 P_i^* 时的化学势。

- 总压 P 对纯液体的饱和蒸气压影响甚微， P_i^* 仅与温度有关，即 $\mu_i^*(T, P_i = P_i^*)$ 仅与温度有关，可表示为 $\mu_i^*(T)$ 。

$$\therefore \mu_i^{\text{sln}}(T, P) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i$$

(μ_i^* 仅与温度有关)

- 上式表明压力对溶液中组分的化学势几乎不起作用，故溶液组分的化学势通常表示为：

$$\mu_i^{\text{sln}}(T) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i$$

(理想溶液)

其中:

$$\begin{aligned}\diamond \mu_i^*(T) &= \mu_i^*(T, P_i = P_i^*) \\ &= \mu_i^\ominus(T, P_i = P^\ominus) + RT \ln (P_i^* / P^\ominus) \\ &= \mu_i^\ominus(T) + RT \ln (P_i^* / P^\ominus)\end{aligned}$$

注意: $\mu_i^*(T)$ 与 $\mu_i^\ominus(T)$ 的区别:

- ◆ $\mu_i^*(T)$ 为纯液体 i 的化学势;
- ◆ $\mu_i^\ominus(T)$ 为理气 i 压力为 $P^\ominus$ 时的化学势。

结论：

- 凡是溶液中任一组分的化学势在全部浓度范围内都满足化学势公式：

$$\mu_i(T) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i$$

的溶液，称为理想溶液。反之亦然。

例： 在 298K 时，将 1mol 纯苯转移到苯的摩尔分数为 0.2 的大量苯和甲苯的溶液中去，计算此过程的 ΔG ：

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \bar{G}_{\text{苯}} - G_{m,\text{苯}} = \mu_{\text{苯}} - \mu_{\text{苯}}^* \\ &= RT \ln x_{\text{苯}} = RT \ln 0.2 \\ &= -3.99 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

三、理想溶液的热力学特性

1. 由化学势 μ_i 与 P 的关系:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \bar{V}_i$$

将 $\mu_i(T) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i$ 代入上式,
偏摩尔体积:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i^*(T)}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial P}\right)_{T,n} = V_{m,i}$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i^*(T)}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial P} \right)_{T,n} = V_{m,i}$$

- 即理想溶液中任一组分的偏摩尔体积等于该组分纯态时的摩尔体积。
- 理想溶液中，组分混合前后的体积改变：

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} V &= V_{\text{混合后}} - V_{\text{混合前}} \\ &= \sum_i n_i \bar{V}_i - \sum_i n_i V_{m,i} = 0 \end{aligned}$$

即：

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

- 纯组分混合成理想溶液时，混合体积变化为零。

2. 由化学势 μ_i 与 T 的关系：

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\bar{S}_i$$

将 $\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i$ 代入上式：

$$\bar{S}_i = -\left\{\frac{\partial}{\partial T} [\mu_i^*(T) + RT \ln x_i]\right\}_{P,n}$$

$$= -\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}\right)_{P,n} - R \ln x_i$$

$$= -\left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial T}\right)_{T,n} - R \ln x_i$$

$$= S_{m,i} - R \ln x_i$$

■ 混合熵变：

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}S &= \sum_i n_i \bar{S}_i - \sum_i n_i S_{m,i} \\ &= \sum_i n_i (\bar{S}_i - S_{m,i}) \\ &= -\sum_i n_i R \ln x_i\end{aligned}$$

即：

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

$(x_i < 1, \therefore \Delta_{\text{mix}}S > 0, \text{自发})$

3. 由
$$\mu_i = \bar{G}_i = \mu^*(T) + RT \ln x_i$$
$$= G_{m,i} + RT \ln x_i$$

($\mu_i^* = G_{m,i}$, 纯组分化学势即纯组分摩尔自由能)

即:
$$\bar{G}_i = G_{m,i} + RT \ln x_i$$

混合自由能变化:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{mix}} G &= \sum n_i \bar{G}_i - \sum n_i G_{m,i} \\
 &= \sum n_i (\bar{G}_i - G_{m,i}) \\
 &= RT \sum n_i \ln x_i
 \end{aligned}$$

即:

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum n_i \ln x_i \quad (x_i < 1)$$

$\therefore \Delta_{\text{mix}} G < 0$, 自发

$$\Delta_{\text{mix}} F = RT \sum n_i \ln x_i$$

4. 由 $\bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i$ 得:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}H &= \sum (n_i \bar{H}_i - n_i H_{m,i}) \\ &= \sum (n_i \bar{G}_i - n_i G_{m,i}) + T \sum (n_i \bar{S}_i - n_i S_{m,i}) \\ &= \sum (n_i RT \ln x_i) + T \sum (-n_i R \ln x_i) \\ &= 0\end{aligned}$$

即：

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

纯组分混合成理想溶液时，混合热效应为零。

结论：理想溶液的通性：

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

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0 \quad (\text{显然 } \Delta_{\text{mix}}U = 0)$$

四、理想溶液的蒸气压 - 组成关系

- 当A和B两种挥发性物质组成一理想溶液时，根据拉乌尔定律，有：

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

- 此溶液上方的总蒸气压为A、B之蒸气分压之和，即：

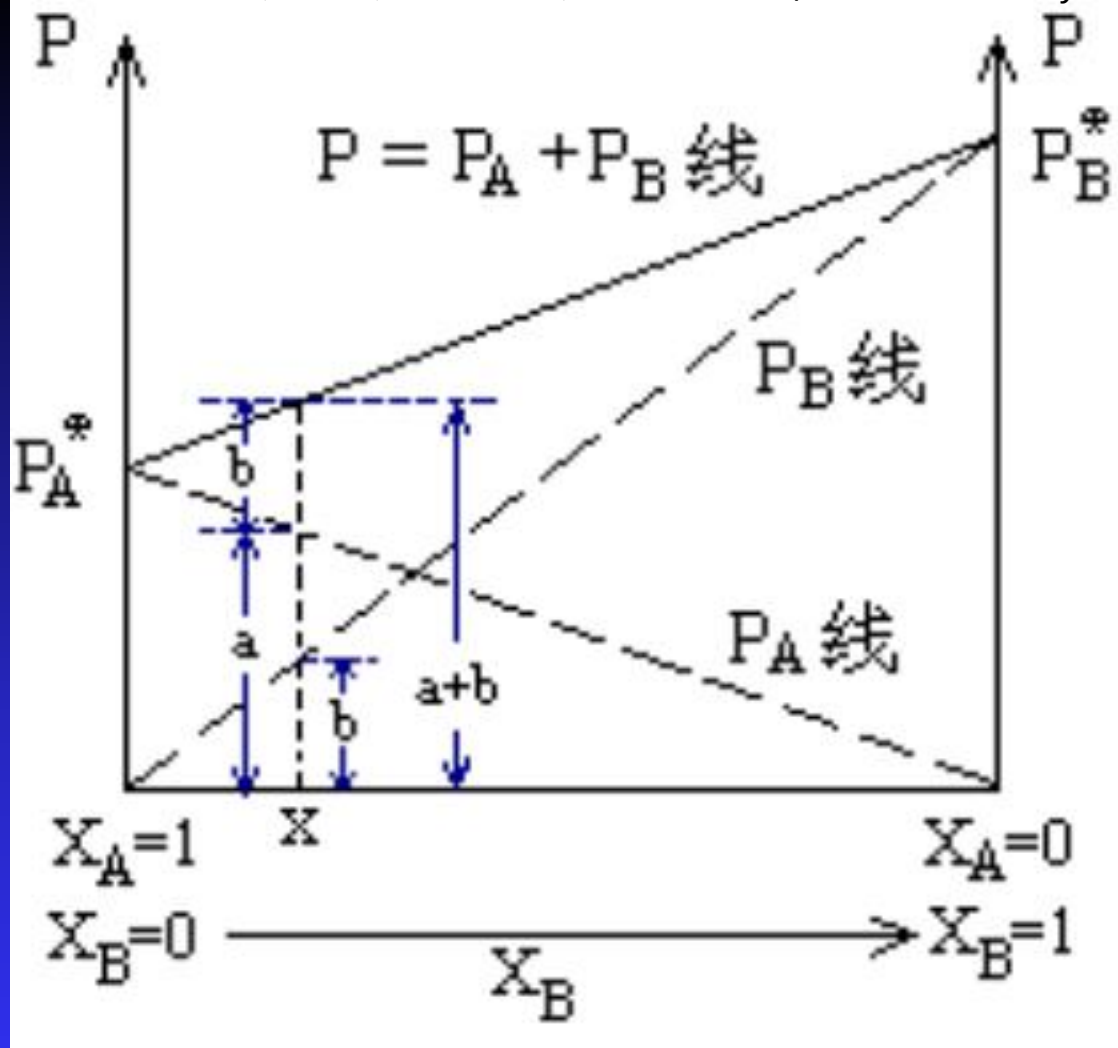
$$P = P_A + P_B = P_A^* \cdot x_A + P_B^* \cdot x_B$$

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

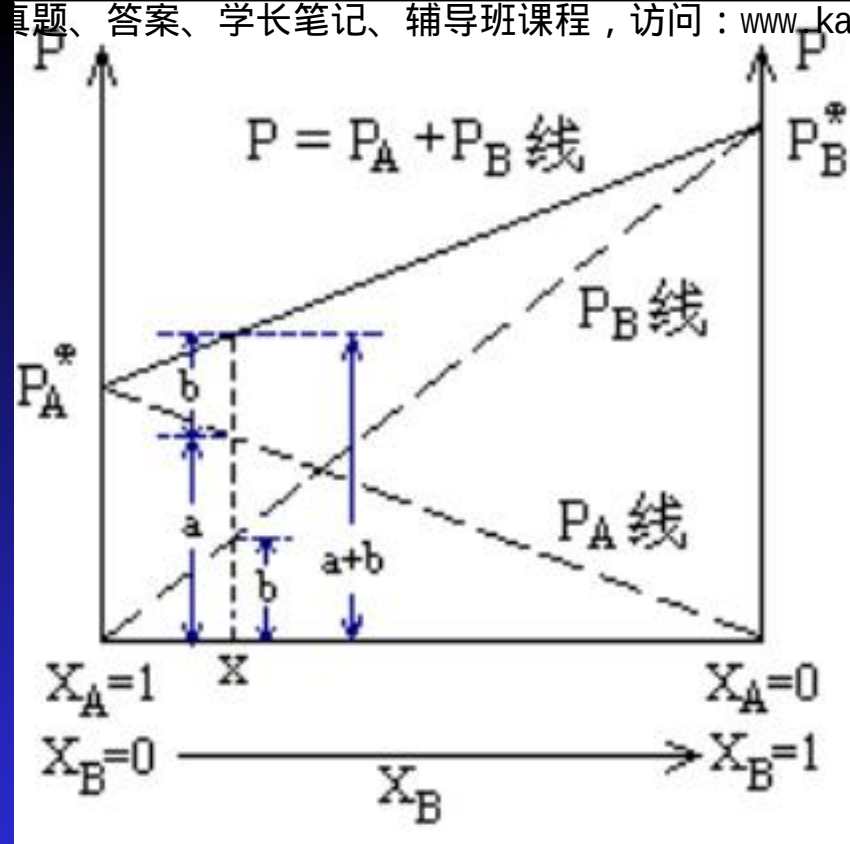
• 将 $x_A = 1 - x_B$ 代入上式:

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

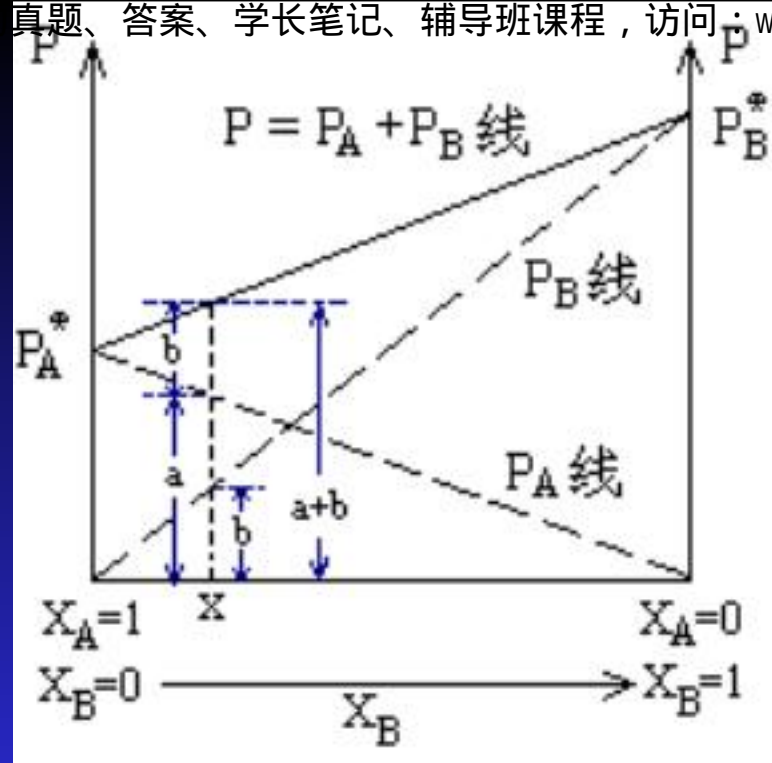
- 在总蒸气压 $P \sim x_B$ 关系图上得到一条斜率为 $(P_B^* - P_A^*)$ ，截距为 P_A^* 的直线。
- 此线已把所有可能的液相(A和B的)组成溶液的总蒸气压都包括在内了。



$$P = (P_B^* - P_A^*) X_B + P_A^*$$



- 对于双组分理想溶液，其总蒸气压一定是在两个纯物质蒸气压 P_A^* 、 P_B^* 之间的一条直线。如图：当液相组成为 X 点时：



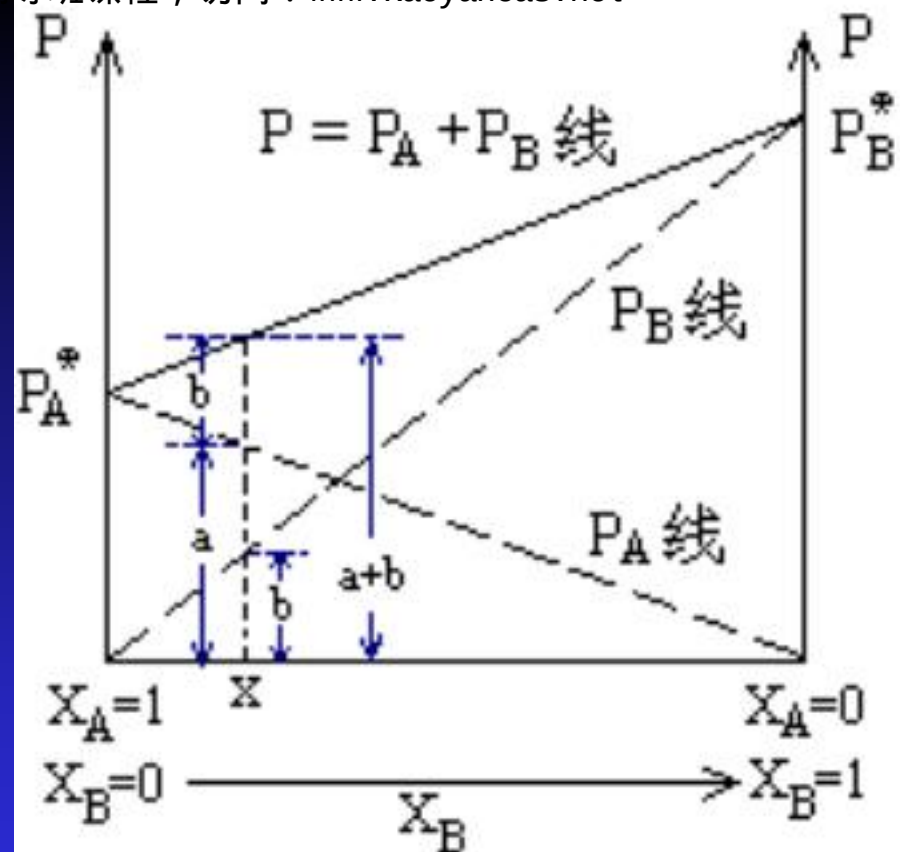
$$P_A = a, \quad P_B = b, \quad P = P_A + P_B = a + b$$

- 上述为溶液总蒸气压与溶液组成的关系。
- 那末，当液相组成为 X 点时蒸气相的组成如何呢？

■ 设 y_A 、 y_B 分别为蒸气相中 A、B 的摩尔分数，则：

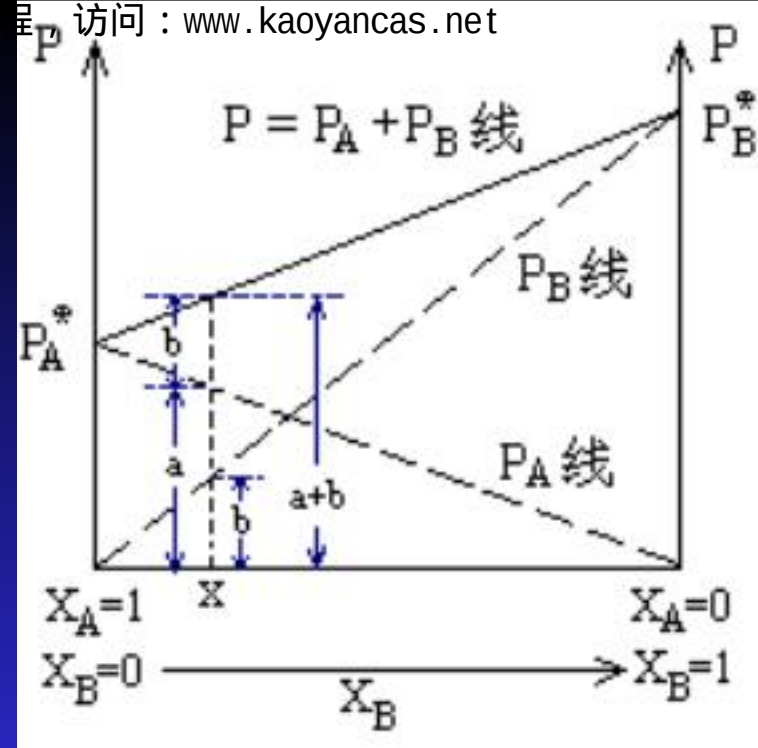
$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B}{P_A + P_B}$$

$$= \frac{P_B^* \cdot X_B}{P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot X_B} = \frac{X_B}{\frac{P_A^*}{P_B^*} \cdot X_A + X_B}$$



$$y_B = \frac{x_B}{\frac{P_A^*}{P_B^*} \cdot x_A + x_B}$$

若组分B比组分A易挥发，即 $P_B^* > P_A^*$ ，则



上式分母: $\frac{P_A^*}{P_B^*} \cdot x_A + x_B < x_A + x_B = 1$

即: $y_B > x_B$ (当 $P_B^* > P_A^*$)

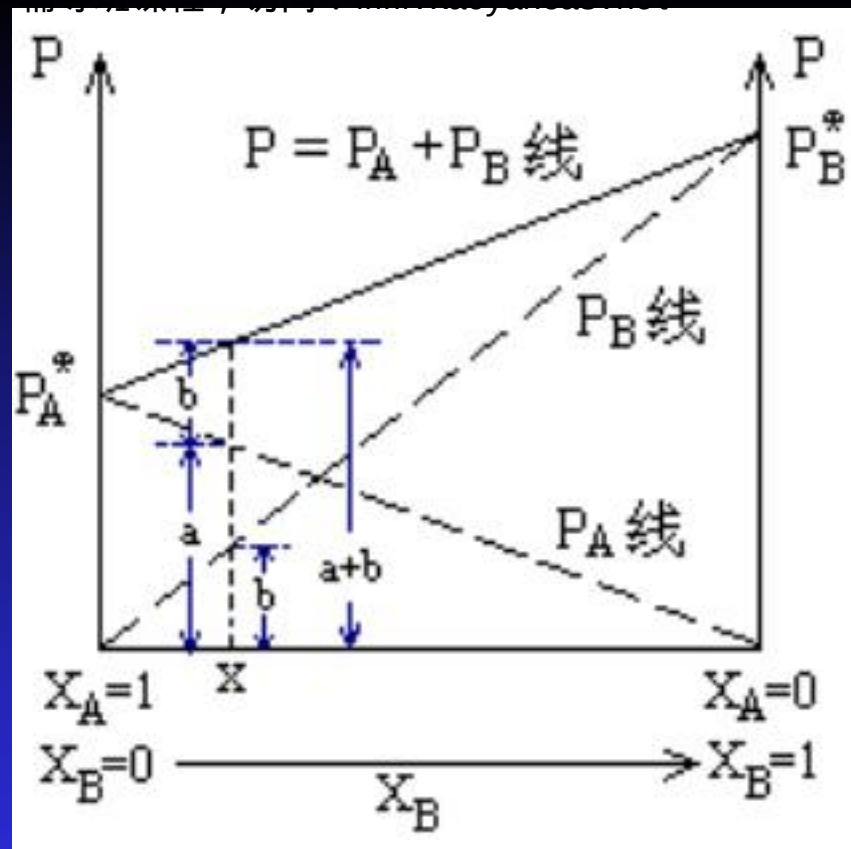
反之: $y_B < x_B$ (当 $P_B^* < P_A^*$)

- 当 $P_B^* > P_A^*$

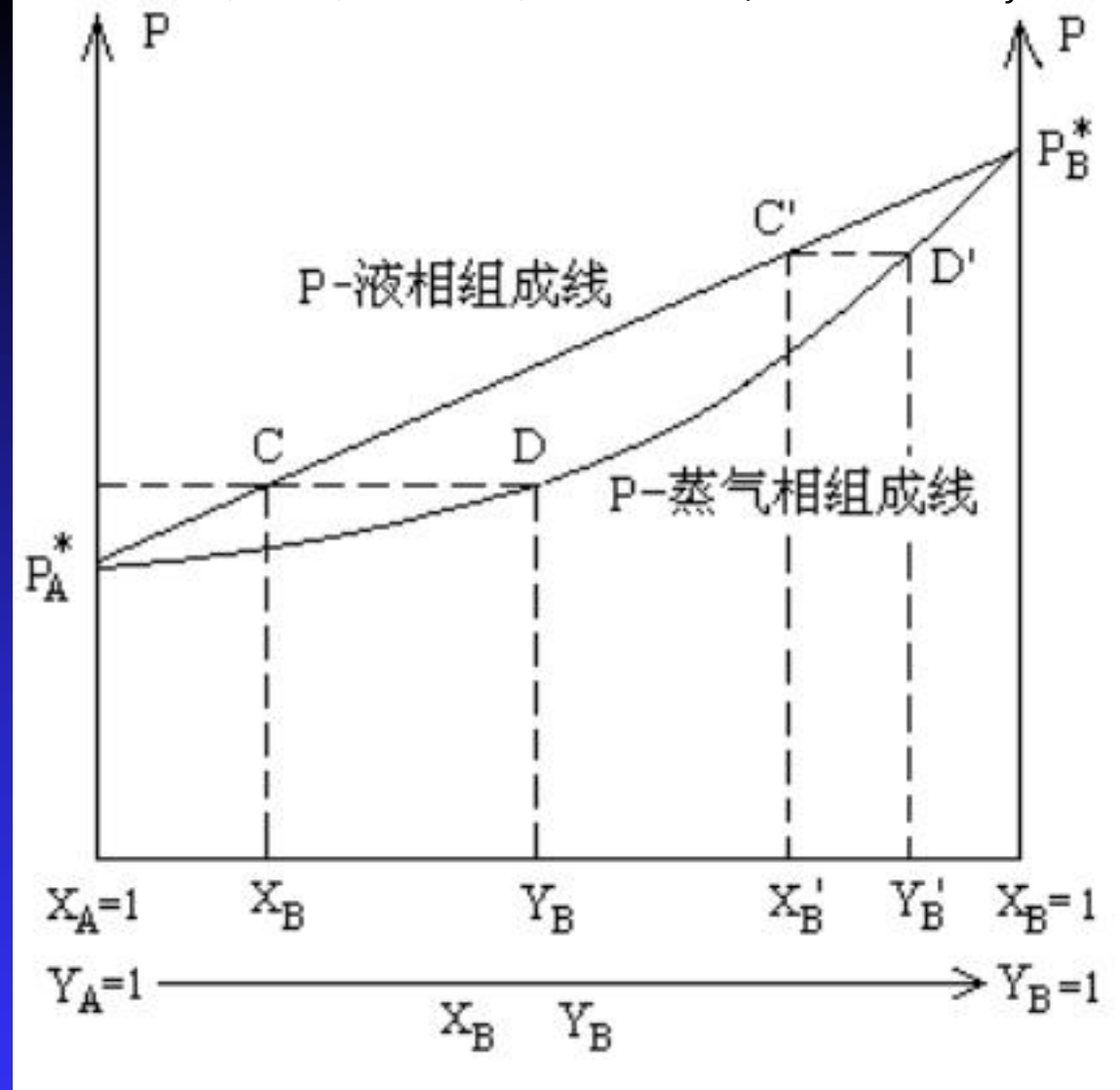
$$y_B > x_B$$

- 当 $P_B^* < P_A^*$

$$y_B < x_B$$



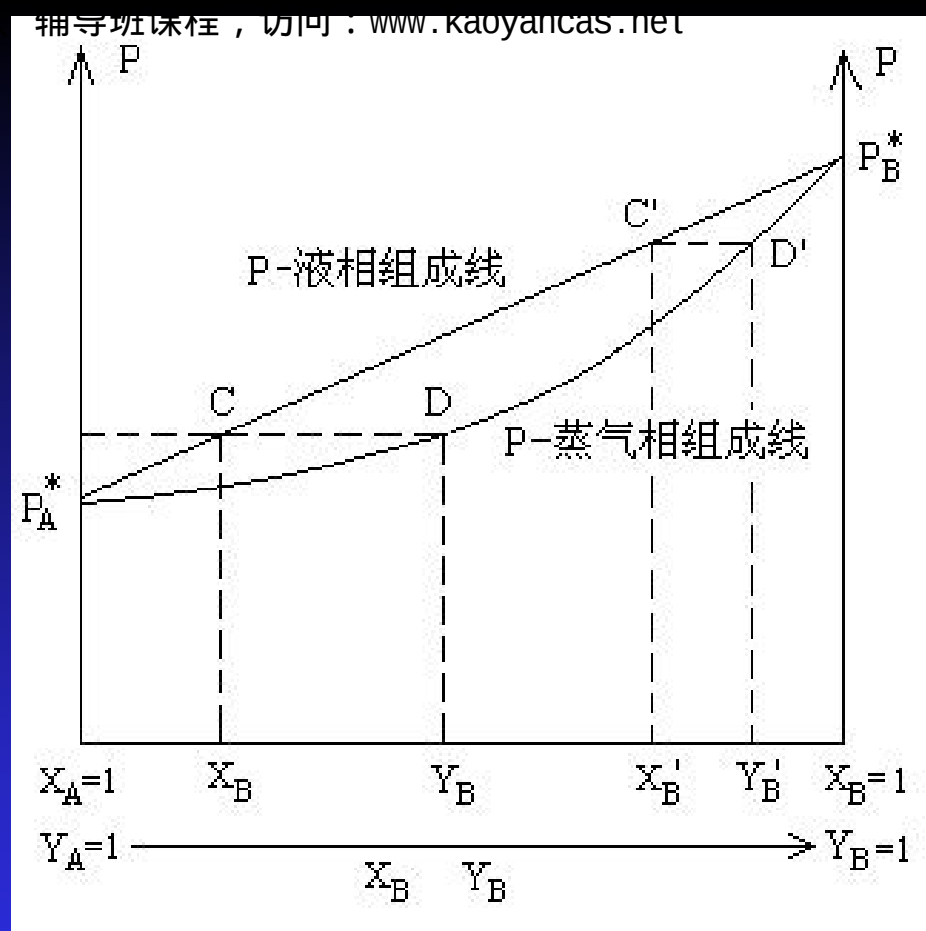
- 纯态时蒸气压较大的组分在气相中的浓度要大于其在液相中的浓度。



蒸气压与气相组成关系图

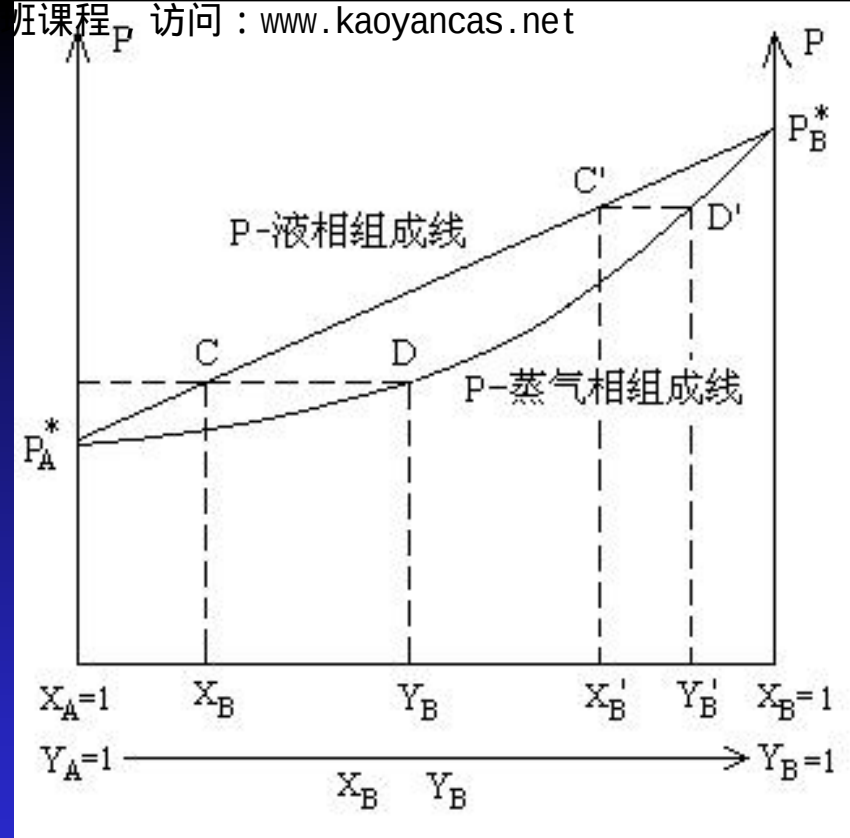
- 由于较易挥发组分 B 在蒸气相中的浓度一定大于其液相浓度，即

$$y_B > x_B$$

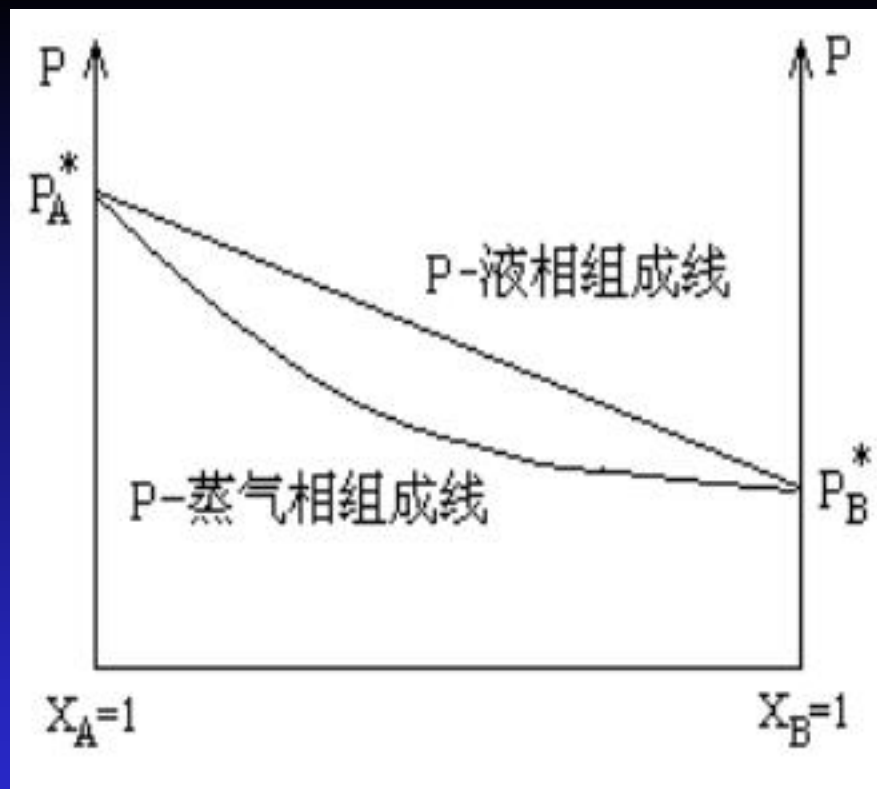


- 所以 **P-蒸气相组成** 曲线一定位于 **P-溶液组成** 曲线右下方（如图）。

- 当溶液组成 x_B 时，气相总压力为CD线；
- 在此压力下蒸气相的组成即为D点所对应的组成 y_B ；

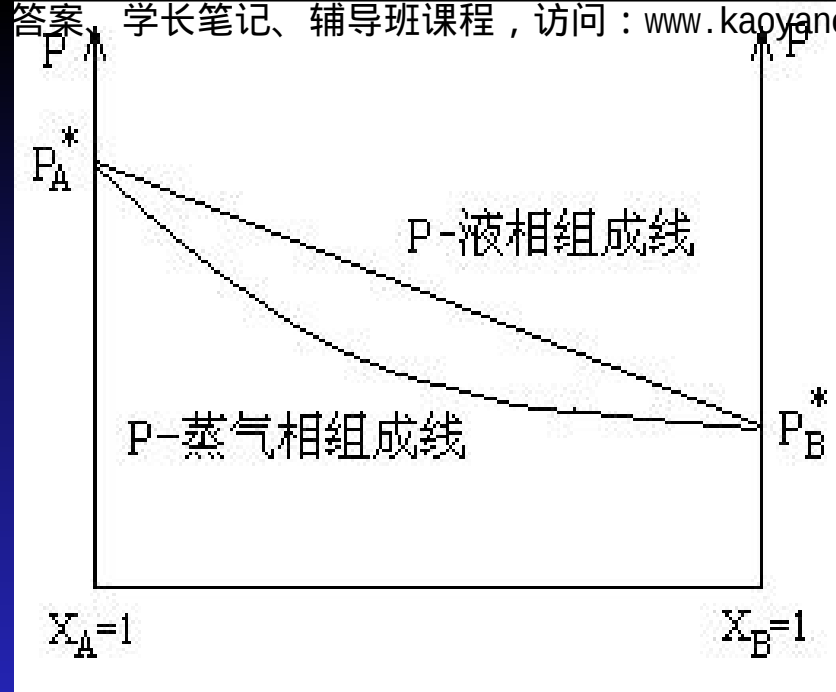


- 且 $y_B > x_B$ ，即 y_B 在 x_B 的右侧；
- 同理，溶液组成 x'_B 时，气相组成 y'_B ，
 $y'_B > x'_B$ 。



- 当 $P_A^* > P_B^*$ 时，P-液体组成曲线斜率为负值，而P-蒸气相组成曲线位于P-液相组成曲线左下方。

结论：



1. P-蒸气相组成曲线位于 P-液相组成曲线下方；
2. 当 $P_A^* = P_B^*$ 时，P-蒸气相组成曲线与 P-液相组成曲线两线重合。

五、理想溶液与理想气体概念的比较

- 与理想气体一样，理想溶液也是一个“极限”的概念，它能以极为简洁的形式给出溶液的一般规律。
- 它们的区别在于：没有一种气体能在任意温度和压力下均遵守理想气体定律（通常必须低压）；

- 但确有任意浓度遵守拉乌尔定律的理想溶液（或非常接近理想溶液）存在。
- 这是因为只要有两种物质的化学结构及性质非常相似，当它们组成溶液时，就有可能成为理想溶液。例如：
 - ◆ 苯和甲苯的混合物；
 - ◆ 正己烷和正庚烷的混合物；都非常类似理想溶液。

§ 4.6 稀溶液及其组分化学势

一、稀溶液定义：

- 经验告诉我们，当两种挥发性物质组成一非理想溶液，在溶液浓度较稀时：
 - ◆ 若溶剂遵守拉乌尔定律，则溶质就遵守亨利定律；
 - ◆ 当溶剂不遵守拉乌尔定律，溶质也不遵守亨利定律。

定性解释：

- 当溶液稀释到每个溶剂分子的周围环境与纯溶剂分子一样时，即溶剂遵守R-定律；
- 这时相应地每个溶质分子的周围环境也相同，完全被溶剂分子所包围，因而遵守H-定律。
- 所以溶剂遵守 R-定律与溶质遵守 H-定律两者等价。

定量证明

1. Duhem-Margules 公式

- 由关于 μ_i 的 Gibbs-Duhem 公式：

$$SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0$$

- 对于恒温下的溶液：

$$\sum n_i d\mu_i = V_l dP \quad \dots \textcircled{1}$$

- ◆ 式中： V_l 为溶液体积；

P 为溶液所受的总压。

$$\sum n_i d\mu_i = V_l dP \quad \dots \textcircled{1}$$

- 对于任意溶液，组分 i 的化学势：

$$\mu_i^{\text{sln}}(T, P) = \mu_i^g = \mu_i^\ominus(T, P^\ominus) + RT \ln(P_i/P^\ominus)$$

- 恒温下： $d\mu_i = RT d\ln P_i$ 代入 $\textcircled{1}$

$$RT \sum n_i d\ln P_i = V_l dP$$

- 两边除以 $RT \sum n_i$

$$\sum x_i d\ln P_i = \frac{V_l dP}{RT \sum n_i} \quad \dots (2)$$

$$\sum x_i d \ln P_i = \frac{V_l dP}{RT \sum n_i} \cdots (2)$$

i) 若溶液上面用不溶于液相的惰性气体维持液面总压不变（通常为暴露空气的体系，恒外压），则

$$dP = 0$$

代入②： $\sum x_i d \ln P_i = 0$

$$\sum x_i d \ln P_i = \frac{V_l dP}{RT \sum n_i} \cdots (2)$$

ii) 若溶液上方无其它惰性气体，则

$$P = \sum P_i$$

②式右端：

$$\frac{V_l dP}{RT \sum n_i} = \frac{\frac{V_l}{\sum n_i} \cdot \frac{dP}{P}}{\frac{RT}{P}} = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} d \ln P$$