

6. 理想气体的化学势

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$$

7. 真实气体的化学势

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} + \int_0^p \left(V_B - \frac{RT}{p} \right) dp$$

§ 4.4 拉乌尔 (Raoult)定律 与亨利(Henry)定律

1. 拉乌尔定律

恒温下溶剂的蒸气分压等于同温度下纯溶剂的饱和蒸气压与溶液中溶剂摩尔分数的乘积，即

$$p_A = p_A^* x_A$$

对于二组分系统:

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

该定律适用于稀溶液之溶剂
及理想液态混合物中任一组分

2. 亨利定律

恒温下溶质的蒸气分压与溶质的摩尔分数成正比, 即

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

亨利常数

$k_{x,B}$ 的单位为: Pa

适用于一切含有挥发性非电解质溶质的稀溶液中溶质

Henry定律的其它形式

(1) 以 c_B 表示溶液的组成

$$x_B = \frac{c_B}{c_B + c_A} = \frac{c_B}{\frac{\rho - M_B c_B}{M_A} + c_B} = \frac{c_B M_A}{\rho - M_B c_B + c_B M_A} \approx \frac{c_B M_A}{\rho}$$

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{x,B} \frac{c_B M_A}{\rho} = \left(k_{x,B} \frac{M_A}{\rho} \right) c_B = k_{c,B} c_B$$

$k_{c,B}$ 的单位为: $\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$

(2) 以 b_B 表示溶液的组成

$$x_B = \frac{b_B}{b_B + b_A} = \frac{b_B}{\frac{1}{M_A} + b_B} = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A} \approx b_B M_A$$

$$p_B = k_{x,B} x_B = (k_{x,B} M_A) b_B = k_{b,B} b_B$$

$k_{b,B}$ 的单位为: $\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

使用亨利定律的几点说明

1. 对于气相是混合气体, 在总压不大时, 亨利定律适用于每一种气体
2. 浓度除用 x_B 表示外, 还可以 b_B 、 c_B 表示, k 的数值及单位因不同的表示方式而不同
3. 溶质在气相与液相的分子状态必须是相同的.

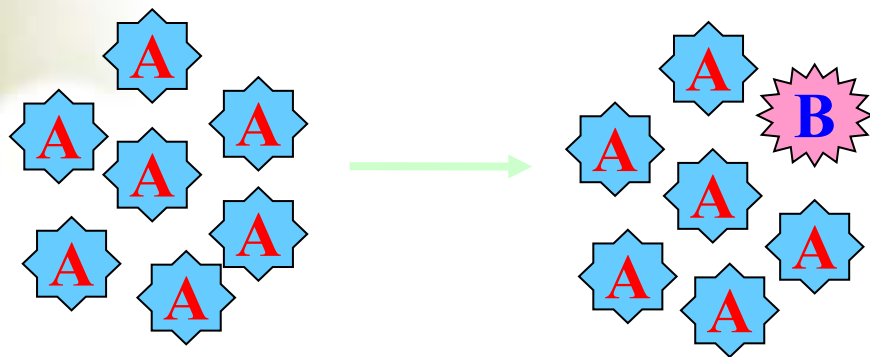
例如: HCl 溶于 $CHCl_3$ 为分子状态

HCl 溶于 H_2O 中为 H^+ 和 Cl^-

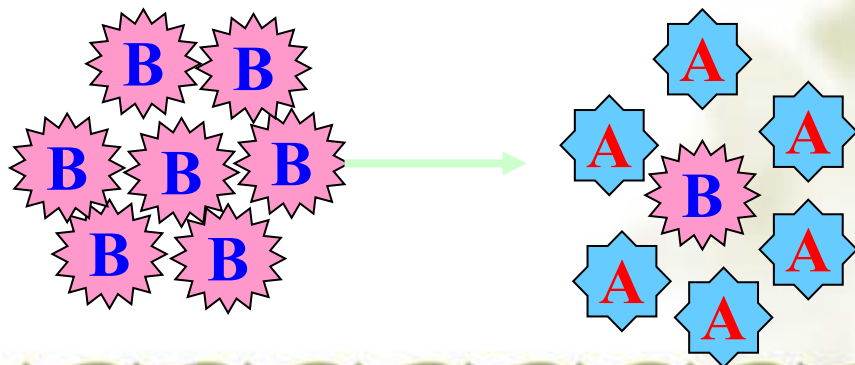
对于电离度较小的溶质, 应用亨利定律时必须用溶液中分子态的溶质的浓度.

4. 温度越高、压力越低、溶液越稀, 亨利定律越准确.

3.拉乌尔定律与亨利定律的微观解释



若A、B分子的性质非常接近，则在全浓度范围内A及B都遵守Raoult定律，这类系统就称为**理想液态混合物**。



4.拉乌尔定律与亨利定律比较

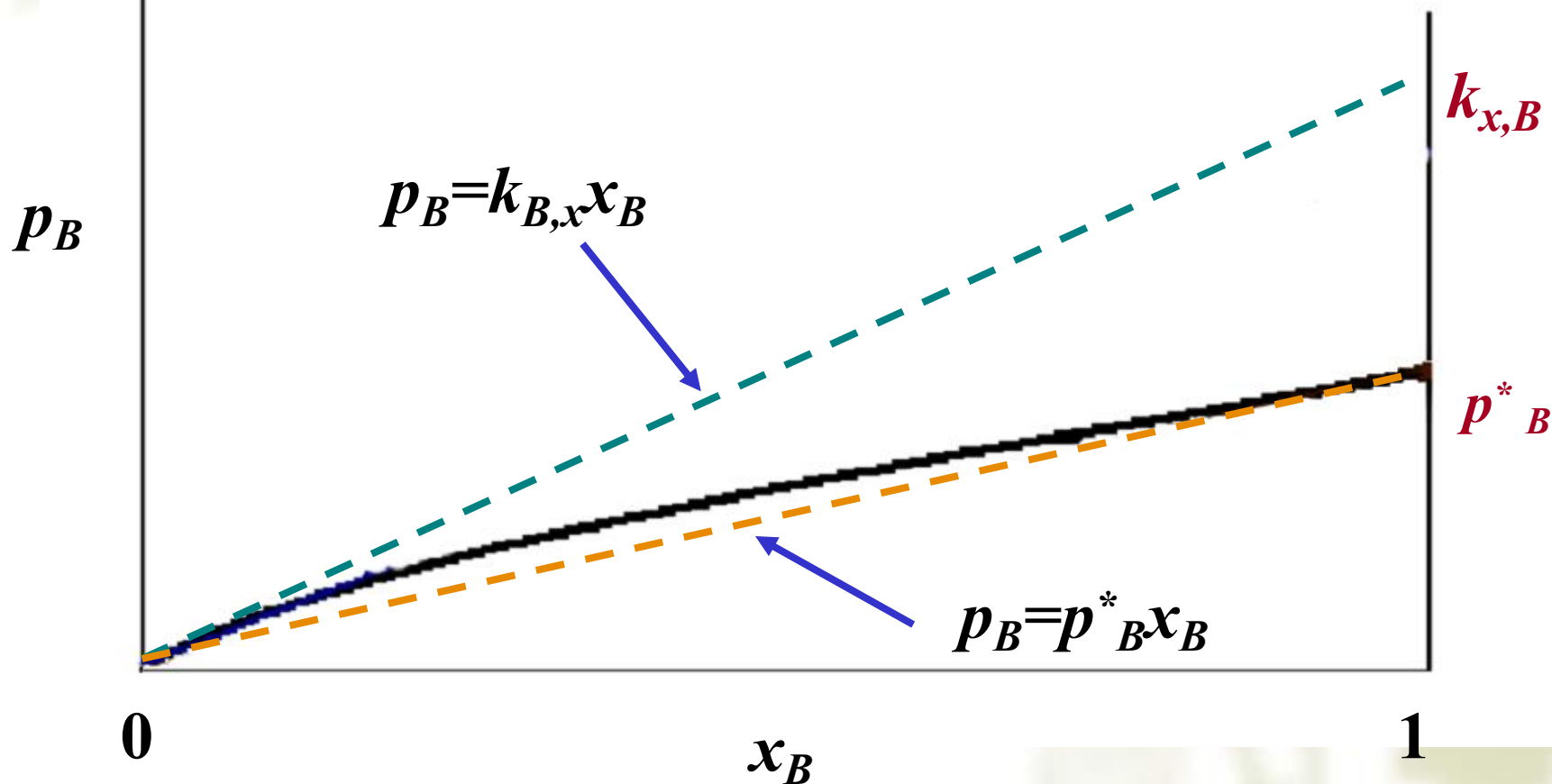
形式相似内容有别

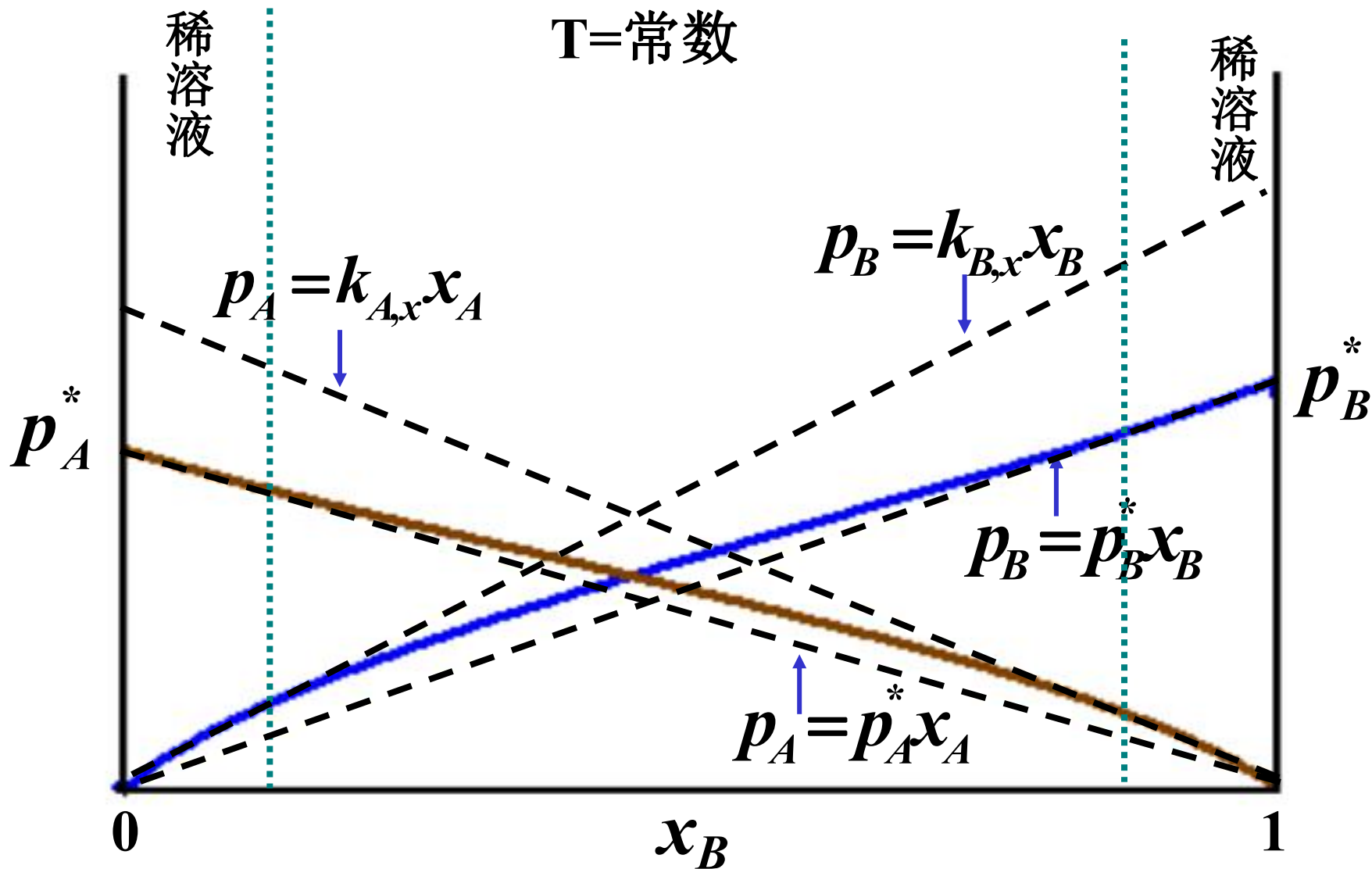
$$p_A = p_A^* x_A \quad A \rightarrow \text{溶剂}$$

$$p_A^* = f(T, \text{溶剂})$$

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad B \rightarrow \text{溶质}$$

$$k_{x,B} = f(T, \text{溶质}, \text{溶剂})$$





实验证明:对挥发性溶质, 在稀溶液中溶质若符合亨利定律, 溶剂必符合拉乌尔定律

§ 4.5 理想液态混合物

1. 理想液态混合物：

所有组分在全部浓度范围内都服从拉乌尔定律的液态混合物。

例如：光学异构体混合物（*d*—樟脑+*l*—樟脑）
结构异构体混合物（邻二甲苯+对二甲苯）
紧邻同系物混合物（乙醇+甲醇）

二元液系A—B

$$p_A = p_A^* x_A \quad p_B = p_B^* x_B$$

2. 理想液态混合物中任一组分的化学势

气液两相平衡时

$$\mu_B(l) = \mu_B(g)$$

p - 蒸气总压 p_B - 气相中 B 组分的分压

$$\begin{aligned}\mu_B(g) &= \mu_B^\ominus(g) + RT \ln p_B / p^\ominus \\ &= \mu_B^\ominus(g) + RT \ln p_B^* x_B / p^\ominus \\ &= \mu_B^\ominus(g) + RT \ln p_B^* / p^\ominus + RT \ln x_B\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_B(l) &= \mu_B(g) \\ &= \left[\mu_B^\ominus(g) + RT \ln p_B^* / p^\ominus \right] + RT \ln x_B\end{aligned}$$

$$\mu_B^*(l) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln p_B^* / p^\ominus$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$$

$$\int_{\mu_B^\theta(p^\theta)}^{\mu_B^*(p)} d\mu_B^* = \int dG^* = \int_{p^\theta}^p V_B^* dp$$

$$\mu_B^*(l) - \mu_B^\theta(l) = \int_{p^\theta}^p V_B^* dp$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^\theta(l) + RT \ln x_B + \int_{p^\theta}^p V_B^* dp$$

当p与p θ 相差不大时，忽略积分项，可得：

$$\mu_B(l) = \mu_B^\theta(l) + RT \ln x_B$$

3.理想液态混合物的混合性质

$$\Delta_{\text{mix}} V=0 ; \Delta_{\text{mix}} H=0 ; \Delta_{\text{mix}} S>0 ; \Delta_{\text{mix}} G<0$$

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

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

又 $\therefore \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T,x} = V_B$ 及 $\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_T = V_{m,B}^* \Rightarrow V_B = V_{m,B}^*$

对二组分系统: $\Delta_{\text{mix}} V = n_B V_B + n_C V_C - (n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^*) = 0$

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

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p &= -\frac{H}{T^2} \\ &= -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\frac{G}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{H - TS}{T^2} - \frac{TS}{T^2} \end{aligned}$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad \frac{\mu_B}{T} = \frac{\mu_B^*}{T} + R \ln x_B$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B / T}{\partial T} \right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \mu_B^* / T}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B / T}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{H_B}{T^2} \quad \left(\frac{\partial \mu_B^* / T}{\partial T} \right)_p = -\frac{H_{m,B}^*}{T^2}$$



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

对二组分系统：

$$\Delta_{mix} H = n_B H_B + n_C H_C - (n_B H_{m,B}^* + n_C H_{m,C}^*) = 0$$

$$(3) \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

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

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p,x} = -S_B \quad \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T} \right)_p = -S_{m,B}^* \Rightarrow S_B - S_{m,B}^* = -R \ln x_B$$

对二组分系统： $\Delta_{\text{mix}} S = n_B S_B + n_C S_C - (n_B S_{m,B}^* + n_C S_{m,C}^*)$

$$= -R(n_B \ln x_B + n_C \ln x_C)$$

若生成1mol的液态混合物，则

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = -R(x_B \ln x_B + x_C \ln x_C)$$

$$\because x_B < 1; \quad x_C < 1 \quad \therefore \Delta_{\text{mix}} S > 0$$

$$\because \Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad \therefore \Delta S(\text{环境}) = -\frac{\Delta_{\text{mix}} H}{T} = 0$$

$$\Delta S(\text{总}) = \Delta S(\text{系统}) + 0 > 0 \quad \text{则过程自发}$$

$$(3) \Delta_{\text{mix}} G < 0$$

对二组分系统：

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G &= n_B G_B + n_C G_C - (n_B G_{m,B}^* + n_C G_{m,C}^*) \\ &= n_B (\mu_B - \mu_{m,B}^*) + n_C (\mu_C - \mu_{m,C}^*) \\ &= RT(n_B \ln x_B + n_C \ln x_C)\end{aligned}$$

若生成1mol的液态混合物，则

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = RT(x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) < 0$$

过程自发

§ 4.6 理想稀溶液

1. 溶剂的化学势

2. 溶质的化学势

$$\mu_A(l) = \mu_A^\theta(l) + RT \ln x_A$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(g)}$$

气液两相平衡时:

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\theta + RT \ln(p_B / p^\theta)$$

$$= \mu_{B(g)}^\theta + RT \ln(k_{x,B} x_B / p^\theta)$$

$$= \mu_{B(g)}^\theta + RT(\ln k_{x,B} / p^\theta) + RT \ln x_B$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(g)}$$

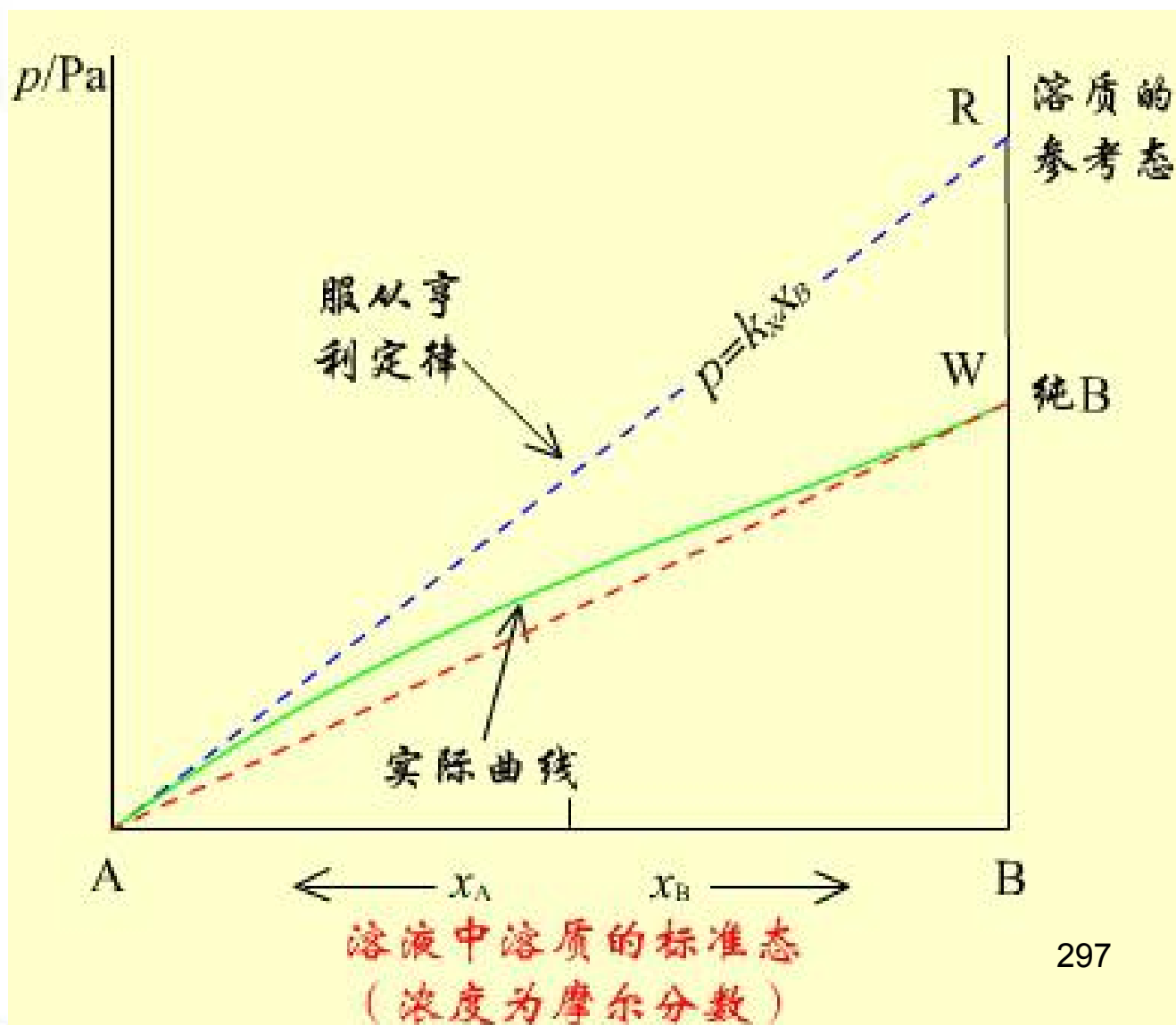
$$= \left[\mu_{B(g)}^\theta + RT \ln(k_{x,B} / p^\theta) \right] + RT \ln x_B$$

$$\mu_{B(\text{假想})}^* = \mu_{B(g)}^\theta + RT \ln(k_{x,B} / p^\theta)$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{假想})}^* + RT \ln x_B$$

$$\mu_{B(\text{假想})}^* = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln(k_{x,B} / p^\ominus)$$

表示压力为 $k_{x,B}$ 的溶质蒸气的化学势，即假定溶质 B 在全浓度范围内都遵守 Henry 定律，那么当 $x_B=1$ 时，它的蒸气压就是 $k_{x,B}$ 实际上这个状态是不存在的



$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{假想})}^* + RT \ln x_B$$

因为 $k_{x,B}$ 是 T, p 的函数,
所以 μ_B^* 也是 T, p 的函数.

$$\mu_{B(\text{假想})}^* - \mu_{B(\text{溶质})}^\theta = \int_{p^\theta}^p V_{B(\text{溶质})}^\infty dp$$

$V_{B(\text{溶质})}^\infty$ – 理想稀溶液中溶质 B 的偏摩尔体积

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{x,B(\text{溶质})}^\theta + RT \ln x_B + \int_{p^\theta}^p V_{B(\text{溶质})}^\infty dp$$

当 p 与 p^θ 相差不大时, 忽略积分项, 可得:

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{x,B(\text{溶质})}^\theta + RT \ln x_B$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{x,B(\text{溶质})}^{\theta} + RT \ln x_B + \int_{p^{\theta}}^p V_{B(\text{溶质})}^{\infty} dp$$

Henry定律中溶质的浓度还可用于 b_B 与 c_B 来表示，相应的化学势可表示为：

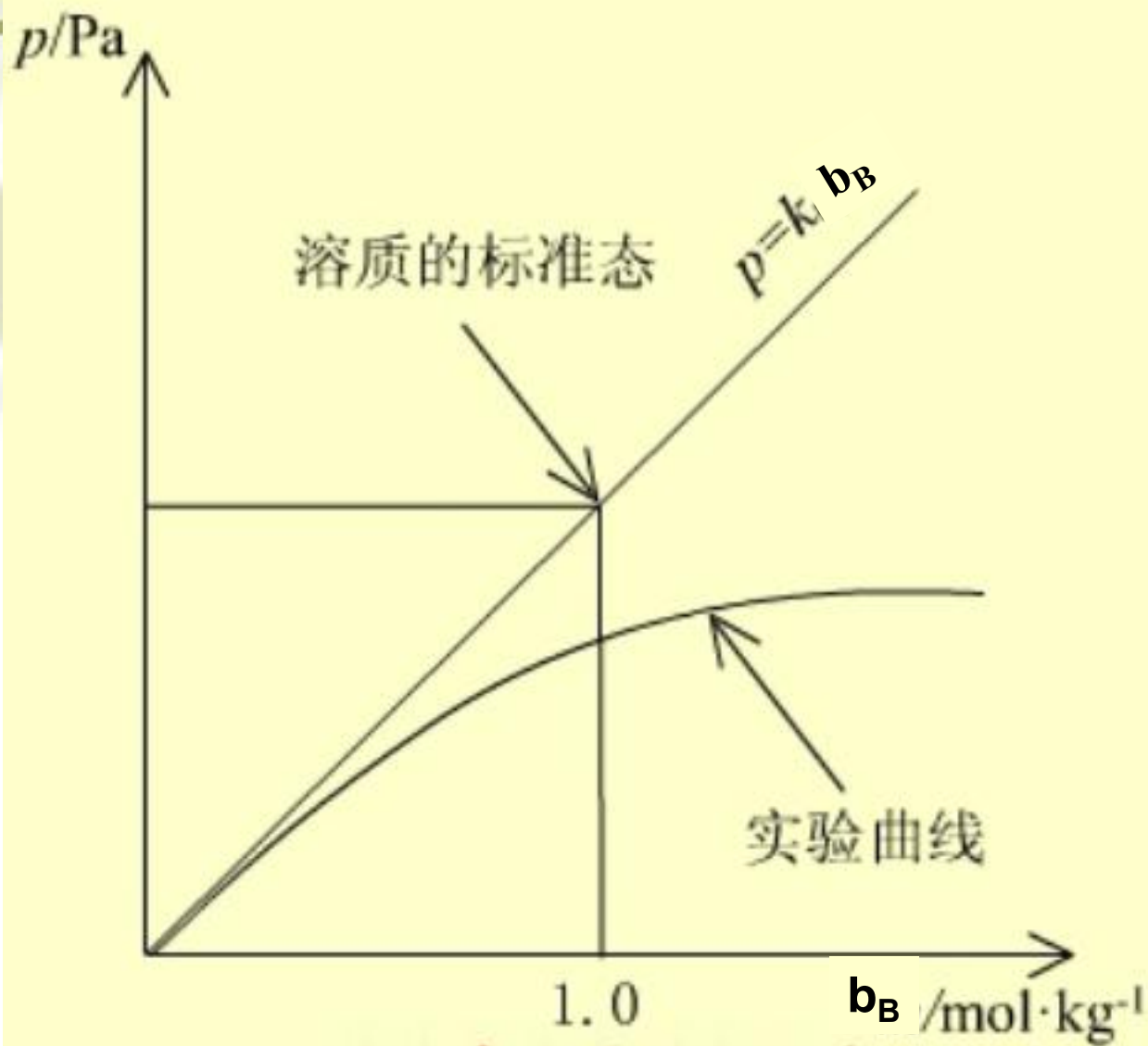
$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{b,B(\text{溶质})}^{\theta} + RT \ln \frac{b_B}{b^{\theta}} + \int_{p^{\theta}}^p V_{B(\text{溶质})}^{\infty} dp$$

忽略积分项

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{b,B(\text{溶质})}^{\theta} + RT \ln \frac{b_B}{b^{\theta}}$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{c,B(\text{溶质})}^{\theta} + RT \ln \frac{c_B}{c^{\theta}}$$

以上二式中： $b^{\theta} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}$ ， $c^{\theta} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



溶液中溶质的标准态
(浓度为 b_{B})