

# 主题 5

## 简单混合物

混合物，无论以其自身的特点，还是作为化学反应的起始原料，都是化学学科中的重要组成部分。本主题涉及混合物的多种物理性质，以及如何用热力学量来表达这些物理性质。

### 5A 混合物的热力学描述

本主题的第一个专题提出了化学势的概念，将其作为偏摩尔量的一个例子，并探究如何利用物质的化学势描述混合物的物理性质。需要记住的基本原则是，在平衡状态时一个物种的化学势在各相中都相同。利用拉乌尔定律和亨利定律这两个经验定律，可用混合物中某物质的摩尔分数来表达该物质的化学势。

5A.1 偏摩尔量；5A.2 混合过程热力学；5A.3 液体的化学势

### 5B 溶液的性质

本专题中，应用化学势的概念讨论溶质对溶液的一些热力学性质的影响。这些性质包括溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压的来源。有可能构建一类被称为“正规溶液”的实际溶液的模型，它们的性质不同于理想溶液。

5B.1 液体混合物；5B.2 依数性

### 5C 双组分系统的相图：液体

一种广泛用于总结混合物的平衡性质的方法是相图。本专题描述复杂性逐渐增加的液体系统的相图。在每种情况下，相图总结了系统在液相和气相都稳定的条件下的实验结果。

5C.1 蒸气压图；5C.2 温度-组成图；5C.3 蒸馏；5C.4 液-液相图

### 5D 双组分系统的相图：固体

本专题中可以看到，在系统液相和固相都稳定的条件下的实验结果是如何总结在固体混合物的相图中。

5D.1 低共熔混合物；5D.2 反应系统；5D.3 不相合熔化

## 5E 三组分系统的相图

许多现代材料（也有古老材料）中含有两个以上组分。本专题给出如何将相图拓展至三组分系统的描述，以及如何解释三角形相图。

5E.1 三角形相图；5E.2 三组分系统

## 5F 活度

将化学势的概念扩展到实际溶液中需要引入一个有效浓度，即活度。在某些情况下，可以用分子间的相互作用来解释活度。一个重要例子是电解质溶液。这种溶液由于离子之间存在强烈的长程相互作用，通常严重偏离理想行为。本专题显示当溶液非常稀时，如何利用模型来估计其对理想行为的偏离，以及如何将得到的表达式应用于更浓的溶液。

5F.1 溶剂的活度；5F.2 溶质的活度；5F.3 正规溶液的活度；5F.4 离子的活度

## 网络资源 这部分内容有何应用？

这部分内容讨论了两个应用，一个来自生物学，另一个来自材料科学（对这一非常重要的领域，可选出众多的应用）。“应用案例7”显示渗透现象是如何有助于生物细胞具有维持其形状的能力。“应用案例8”讨论了具有技术重要性的液晶的相图。

# 混合物的热力学描述

## ► 为何需要学习这部分内容？

化学涉及多种混合物，包括能够发生反应的物质的混合物。因此，将主题4中引入的概念进行推广，以处理混合在一起的物质就非常重要。

## ► 核心思想是什么？

混合物中某物质的化学势是其浓度的对数函数。

## ► 需要哪些预备知识？

本专题在纯物质化学势的基础上（专题4A），将化学势的概念扩展到混合物中的多种物质。它利用吉布斯能随温度的变化和熵之间的关系式（专题3E），以及分压的概念（专题1A）。在本专题及其他相关专题中，溶液中溶质浓度采用多种表示方式，它们总结于“化学家工具箱11”中。

考虑放在一起不发生反应的物质的混合物是讨论化学反应（在专题6A中讨论）的第一步。在现阶段，讨论的中心是**双组分混合物**（binary mixtures），即混合物中含有两个组分A和B。专题1A已经给出分压（即某组分对总压的贡献）是如何用于讨论气体混合物性质的。为了对混合物的热力学性质进行更普适的描述，需要引入其他类似的“分”性质。

### 5A.1 偏摩尔量

最容易看到的偏摩尔性质是“偏摩尔体积”，即混合物中某组分对样品总体积的贡献。

#### (a) 偏摩尔体积

想象25℃下大量体积的纯水。当进一步加入1 mol  $\text{H}_2\text{O}$ 时，体积增加 $18\text{ cm}^3$ ，说明纯水的摩尔体积是 $18\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但是，在大量体积的纯乙醇中加入1 mol  $\text{H}_2\text{O}$ 时，发现体积仅增加了 $14\text{ cm}^3$ 。产生这种差异的原因是给定数目的水分子所占有的体积与其周围的分子种类有关。在后一种情况下，每个水分子被大量的乙醇分子包围，在正常

情况下保持水分子之间固定距离的氢键网络没有形成。因此，水分子更紧密地堆积在一起，体积仅增加 $14\text{ cm}^3$ 。 $14\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 就是水在乙醇中的偏摩尔体积。一般地，物质A在混合物中的**偏摩尔体积**（partial molar volume）就是在大量混合物中加入单位物质的量的A所引起的体积变化。

混合物中各组分的偏摩尔体积随着组成变化而发生变化，因为当组成从纯A变到纯B时，每类分子的环境都发生了变化。这种变化的分子环境，以及由此而来的分子间相互作用力的改变，都会导致混合物的热力学性质随其发生变化。25℃时，水和乙醇在全组成范围内的偏摩尔体积示于图5A.1。

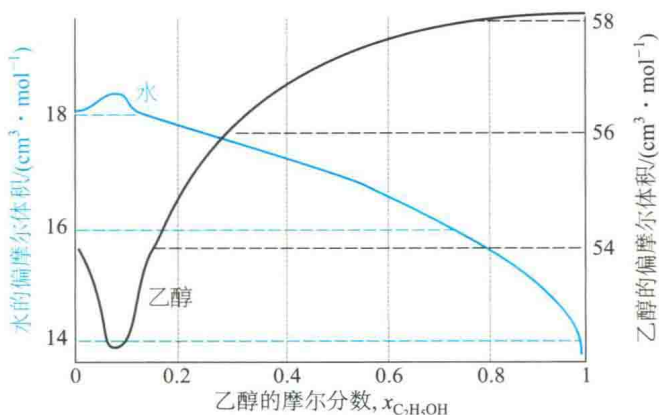


图5A.1 水和乙醇在25℃时的偏摩尔体积

在一般组成时, 物质J的偏摩尔体积  $V_J$ , 正式定义如下:

$$V_J = \left( \frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'} \quad \text{偏摩尔体积 [定义]} \quad (5A.1)$$

式中下标  $n'$  指系统中存在的所有其他物质的量是不变的。偏摩尔体积是在压力、温度和其他组分的物质的量保持不变时, 总体积随物质J的物质的量变化的斜率 (图5A.2)。其数值与组成有关, 如水和乙醇的混合物。

**实用小贴士** 国际纯粹与应用化学联合会推荐, 当有可能与物理量X发生混淆时, 可用符号  $\bar{X}$  表示偏摩尔量。例如, 为避免混淆, 水中NaCl的偏摩尔体积可以写为  $\bar{V}(\text{NaCl}, \text{aq})$ , 以与溶液的总摩尔体积  $V$  相区分。

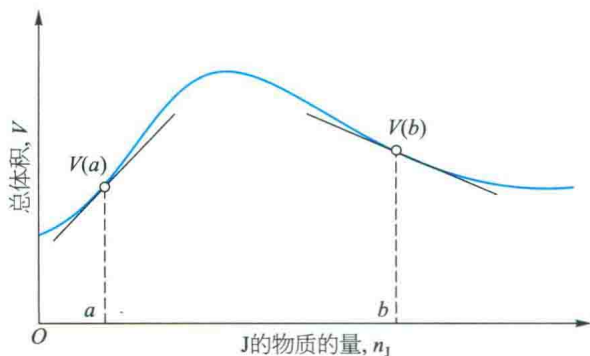


图5A.2 物质的偏摩尔体积是样品的总体积随该物质的物质的量变化的斜率 (通常, 偏摩尔量随组成而变, 如a和b处不同的斜率所示。注意b处偏摩尔体积是负的, 即样品的总体积随物质J的加入而降低)

式(5A.1)中的定义意味着, 当双组分混合物的组成通过加入  $dn_A$  的A和  $dn_B$  的B而变化时, 混合物的总体积也会变化, 即

$$\begin{aligned} dV &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B \\ &= V_A dn_A + V_B dn_B \end{aligned} \quad (5A.2)$$

假如A和B的量以保持恒定比例的方式增加, 这个方程就可以对  $n_A$  和  $n_B$  积分。这一关系确保了偏摩尔体积  $V_A$  和  $V_B$  都是常数, 可以移到积分符号外:

$$\begin{aligned} V &= \int_0^{n_A} V_A dn_A + \int_0^{n_B} V_B dn_B = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B \quad (5A.3) \\ &= V_A n_A + V_B n_B \end{aligned}$$

虽然这两个积分是相互关联的 (为了保持恒定的相对组成), 但由于  $V$  是状态函数, 故不管实际上溶液是如何制备的, 式(5A.3)总是成立的。

有几种方式可以测量偏摩尔体积。一种方法是测量体积随组成的变化, 并将观测的体积拟合为物质的量的函数。一旦函数关系建立, 其在任一组成的斜率就可以通过微分方法计算。

### 例题 5A.1 测定偏摩尔体积

测量含有 1.000 kg 水的水/乙醇混合物在 25 °C 时的总体积, 拟合的多项式为

$$v = 1\,002.93 + 54.666\,4z - 0.363\,94z^2 + 0.028\,256z^3$$

式中  $v = V/\text{cm}^3$ ,  $z = n_E/\text{mol}$ ,  $n_E$  是混合物中乙醇的物质的量。求乙醇的偏摩尔体积。

**整理思路** 使用式(5A.1)中的定义, 注意将相对于  $n$  的导数转换为相对于  $z$  的导数, 并且保持单位不变。

**解:** 乙醇的偏摩尔体积  $V_E$  为

$$\begin{aligned} V_E &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_E} \right)_{p, T, n_W} = \left[ \frac{\partial (V/\text{cm}^3)}{\partial (n_E/\text{mol})} \right]_{p, T, n_W} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \\ &= \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)_{p, T, n_W} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

然后, 因为

$$\frac{dv}{dz} = 54.666\,4 - 2 \times 0.363\,94z + 3 \times 0.028\,256z^2$$

所以

$$V_E/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 54.666\,4 - 0.727\,88z + 0.084\,768z^2$$

图5A.3 给出该函数的图形。

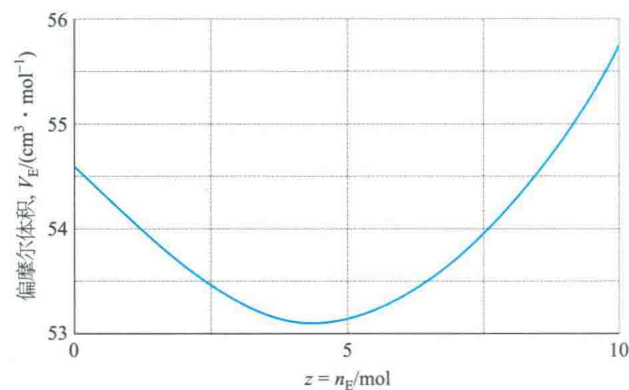


图5A.3 由例题5A.1中的多项式表示的乙醇的偏摩尔体积

**自测题 5A.1** 25 °C 时, 质量分数为 50% 乙醇/水溶液的质量密度为  $0.914 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。如果该溶液中水的偏摩尔体积是  $17.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则乙醇的偏摩尔体积是多少?

**答案:** 依据式(5A.3), 等于  $56.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。按题上式计算, 等于  $54.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

摩尔体积总是正的, 但偏摩尔体积不是。例如,  $\text{MgSO}_4$  在水中的极限偏摩尔体积 (在接近零浓度极限时的偏摩尔体积) 是  $-1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 意

味着在大量水中加入 1 mol  $\text{MgSO}_4$  导致体积降低  $1.4 \text{ cm}^3$ 。混合物收缩是因为当  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  发生水合时, 盐破坏了水的开放结构, 导致水的结构轻微坍塌。

### (b) 偏摩尔吉布斯能

偏摩尔量的概念可拓展到任一广度状态函数。对混合物中的一种物质, 化学势被定义为偏摩尔吉布斯能:

$$\mu_J = \left( \frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'} \quad \text{化学势 [定义]} \quad (5A.4)$$

式中  $n'$  代表混合物中其他组分的物质的量保持不变。也就是说, 化学势是在压力、温度和其他组分的物质的量保持不变时, 吉布斯能随组分  $J$  的物质的量变化的斜率 (图 5A.4)。对于纯物质,  $G = n_J G_{m, J}$ , 由式 (5A.4), 得出  $\mu_J = G_{m, J}$ 。此时, 化学势就是物质的摩尔吉布斯能, 如在专题 4A 中使用的。

与得到式 (5A.3) 的讨论同理, 双组分混合物的总吉布斯能为

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (5A.5)$$

式中  $\mu_A$  和  $\mu_B$  是混合物某一组成时两个组分的化学势。也就是说, 某组分的化学势乘以混合物中该组分的物质的量, 就是它对混合物总吉布斯能的贡献。由于化学势与组成 (以及温度和压力) 有关, 当这些变量变化时, 混合物的吉布斯能也可

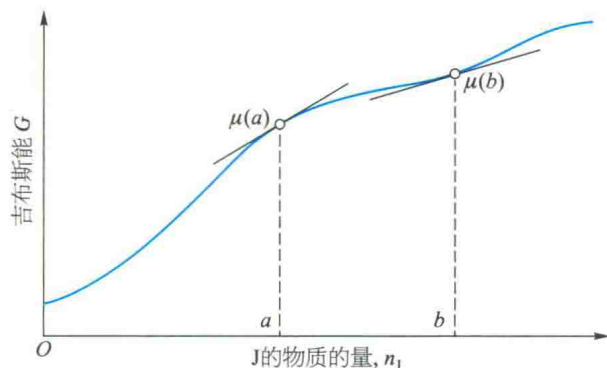


图 5A.4 物质的化学势是混合物总吉布斯能随该物质的物质的量的变化率 (通常, 化学势随组成而变, 如图中所示  $a$  和  $b$  点的两个数值。本例中, 两个化学势都为正值)

能发生变化。对一个由组分 A, B, ... 组成的系统, 表示吉布斯能变化的方程 (3E.7) ( $dG = Vdp - SdT$ ) 变为

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad \text{化学热力学的基本方程} \quad (5A.6)$$

这个表达式是化学热力学的基本方程 (fundamental equation of chemical thermodynamics)。其含义及重要性将在本专题及下一个专题中探讨及展开。

在等温等压下, 式 (5A.6) 可简化为

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5A.7)$$

如在专题 3E 中所述, 在同样条件下, 有  $dG = dw_{\text{add, max}}$ 。因此, 在等温等压下, 有

$$dw_{\text{add, max}} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5A.8)$$

即额外功 (非膨胀功) 可以来源于系统组成的改变。例如, 在电化学电池中, 在两个不同的位置 (在两个电极上) 发生化学反应, 电池所做电功可以归因于从反应物形成产物时其组成的变化。

### (c) 化学势更广泛的意义

化学势并不仅是说明  $G$  是如何随组成变化的。因为  $G = U + pV - TS$ , 所以  $U = -pV + TS + G$ 。对于一个组成可变的系统,  $U$  的微小变化的一般形式是

$$\begin{aligned} dU &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG \\ &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + \\ &\quad (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \end{aligned}$$

此表达式是式 (3E.1) ( $dU = TdS - pdV$ ) 应用于组成可变系统的一般形式。在等容等熵时, 该式变为

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5A.9)$$

所以

$$\mu_J = \left( \frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S, V, n'} \quad (5A.10)$$

因此, 化学势不仅表示吉布斯能如何随组成变化而变化, 它也表示内能是如何变化的 (但在不同的条件下)。通过同样方式, 可以推导出

$$(a) \mu_j = \left( \frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S, p, n'} \quad (b) \mu_j = \left( \frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T, V, n'} \quad (5A.11)$$

所以,  $\mu_j$  表示所有的广度热力学性质  $U$ 、 $H$ 、 $A$  和  $G$  如何随组成变化而变化。这就是化学势对化学非常重要的原因。

### (d) 吉布斯-杜亥姆公式

因为双组分混合物的总吉布斯能由式 (5A.5) ( $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ ) 给出, 并且化学势随组成变化而变化, 所以当组成发生微小变化时, 双组分系统的吉布斯能按下式变化:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

然而, 在等温等压时, 吉布斯能的变化可由式 (5A.7) 给出。因为吉布斯能是状态函数,  $dG$  的这两个表达式必然相等, 这意味着在等温等压下, 有

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (5A.12a)$$

该式是吉布斯-杜亥姆公式 (Gibbs-Duhem equation) 的一个特例:

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad \text{吉布斯-杜亥姆公式} \quad (5A.12b)$$

吉布斯-杜亥姆公式的意义在于, 混合物中一个组分的化学势不能独立于另一个组分的化学势而独自改变。在双组分混合物中, 如果一个组分的化学势升高, 则另一个组分的化学势必然降低, 二者的变化是相关联的, 可由式 (5A.12a) 给出。因此:

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \quad (5A.13)$$

### 简要说明 5A.1

如果一种混合物的组成为  $n_A = 2n_B$ , 组成的微小改变导致  $\mu_A$  的变化为  $\Delta\mu_A = +1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\mu_B$  将变化

$$\Delta\mu_B = -2 \times 1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同样的推理路线适用于所有偏摩尔量。例如, 在混合物中各物质的偏摩尔体积的变化由下式关联:

$$\sum_j n_j dV_j = 0 \quad (5A.14a)$$

对于双组分混合物, 则有

$$dV_B = -\frac{n_A}{n_B} dV_A \quad (5A.14b)$$

如图 5A.1 所示, 水的偏摩尔体积升高, 则乙醇的偏摩尔体积就降低。而且, 正如式 (5A.14b) 所示, 及图 5A.1 所见, 如果  $n_A/n_B$  很大, 组分 A 的偏摩尔体积的微小变化对应着组分 B 的偏摩尔体积的很大变化; 而当  $n_A/n_B$  很小时, 相反的情况也成立。实际上, 通常使用吉布斯-杜亥姆公式, 通过测量双组分混合物中某一组分的偏摩尔体积, 来计算另一组分的偏摩尔体积。

### 例题 5A.2 使用吉布斯-杜亥姆公式

298 K 时,  $K_2SO_4$  溶液的偏摩尔体积的实验数值符合如下表达式:

$$v_B = 32.280 + 18.216z^{1/2}$$

其中  $v_B = V_{K_2SO_4}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ ,  $z$  是  $K_2SO_4$  溶液的质量摩尔浓度的数值 ( $z = b/b^\ominus$ ; 参见“化学家工具包 11”)。利用吉布斯-杜亥姆公式, 导出该溶液中水的偏摩尔体积的表达式。已知纯水在 298 K 的摩尔体积是  $18.079 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**整理思路** A 代表溶剂水, B 代表溶质  $K_2SO_4$ 。对两个组分的偏摩尔体积, 由吉布斯-杜亥姆公式可知,  $dv_A = -(n_B/n_A)dv_B$ ,  $v_A$  可由积分得到:

$$v_A = v_A^* - \int_0^{v_B} \frac{n_B}{n_A} dv_B$$

式中  $v_A^* = V_A^*/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$  是纯 A 摩尔体积的数值。第一步是从  $v_B$  到  $z = b/b^\ominus$  改变积分变量; 然后将右侧在  $z = 0$  (纯 A) 和一定质量摩尔浓度之间积分。

**解:** 从题中信息可以得到, 组分 B 为  $K_2SO_4$ ,  $dv_B/dz = 9.108z^{-1/2}$ 。因此, 所要求的积分为

$$v_A = v_A^* - 9.108 \int_0^{b/b^\ominus} \frac{n_B}{n_A} z^{-1/2} dz$$

组分 A ( $H_2O$ ) 的物质的量是  $n_A = (1 \text{ kg})/M_A$ , 其中  $M_A$  是水的摩尔质量。并且, 在比例  $n_B/n_A$  中出现的  $n_B/(1 \text{ kg})$ , 将被认为是 B 的质量摩尔浓度:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{(1 \text{ kg})/M_A} = \frac{n_B M_A}{1 \text{ kg}} = b M_A = z b^\ominus M_A$$

因此有

$$\begin{aligned} v_A &= v_A^* - 9.108 M_A b^\ominus \int_0^{b/b^\ominus} z^{1/2} dz \\ &= v_A^* - \frac{2}{3} (9.108 M_A b^\ominus) (b/b^\ominus)^{3/2} \end{aligned}$$

然后, 通过代入数据 (包括  $M_A = 1.802 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的摩尔质量), 计算结果为

$$V_A/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 18.079 - 0.1094(b/b^\ominus)^{3/2}$$

偏摩尔体积在图 5A.5 中绘出。

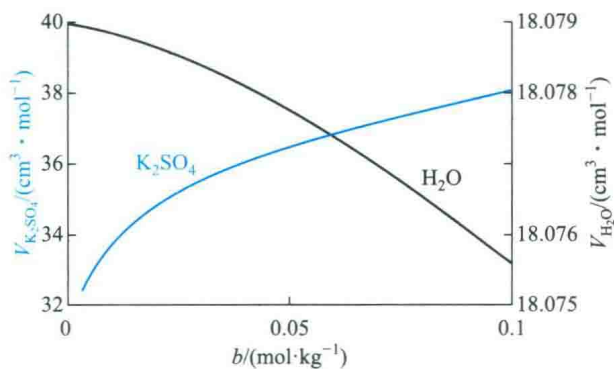


图 5A.5 硫酸钾溶液中两组分的偏摩尔体积

自测题 5A.2 已知对盐 B 有

$$V_B/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 6.218 + 5.146z - 7.147z^2$$

式中  $z = b/b^\ominus$ , 请重复上述计算。

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p} + \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p} \frac{dn_A}{dn_B} = \mu_B + \mu_A \frac{dn_A}{dn_B}$$

## 5A.2 混合过程热力学

式 (5A.5) 表明, 混合物的吉布斯能随其组成变化而变化; 另外, 如专题 3E 中所述, 在等温等压下, 系统趋向于较低的吉布斯能。为了将热力学应用于组成的自发变化的讨论, 如在两种物质的混合中, 这是一个必要的连接。一个自发混合过程的简单例子是将两种气体引入同一个容器中。混合是自发的, 它必然对应着吉布斯能的降低。

### (a) 完美气体的混合吉布斯能

设在混合前, 两个容器中的两种完美气体的物质的量为  $n_A$  和  $n_B$ , 且都处于温度  $T$  和压力  $p$  下 (图 5A.6)。此时, 两种气体的化学势等于它们的“纯”数值, 该数值可以通过将定义式  $\mu = G_m$  应用于式 (3E.15)  $[G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)]$  得到:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad \text{化学势随压力的变化 [完美气体]} \quad (5A.15a)$$

式中  $\mu^\ominus$  是标准化学势 (standard chemical potential), 即纯气体在 1 bar 下的化学势。

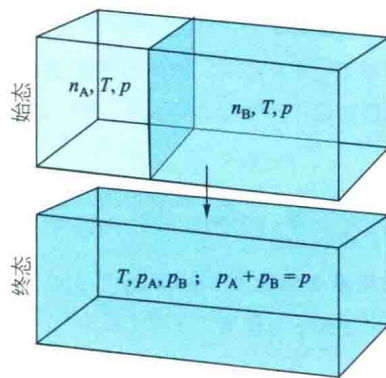


图 5A.6 计算两种完美气体混合热力学函数的示意图

用  $p$  本身替换  $p/p^\ominus$  可以将标记简化, 则式 (5A.15a) 变为

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln p \quad (5A.15b)$$

实际上, 用  $p$  替换  $p/p^\ominus$  意味着压力的单位为 bar。单独存在的两种气体的总吉布斯能由式 (5A.5) 给出:

$$\begin{aligned} G_i &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ &= n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p) \end{aligned} \quad (5A.16a)$$

混合后, 两种气体的分压为  $p_A$  和  $p_B$ , 并且  $p_A + p_B = p$ 。总吉布斯能变为

$$G_f = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p_B) \quad (5A.16b)$$

差值  $G_f - G_i$ , 即混合吉布斯能 (Gibbs energy of mixing)  $\Delta_{\text{mix}} G$  为

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \quad (5A.16c)$$

此时,  $n_i$  可以用  $x_i n$  替换,  $n$  是 A 和 B 的总物质的量; 对于每一个组分, 分压和摩尔分数的关系 (专题 1A,  $p_i = x_i p$ ) 可写为  $p_i/p = x_i$ 。因此有

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{混合吉布斯能 [完美气体]} \quad (5A.17)$$

因为摩尔分数不会大于 1, 式中的对数都是负的, 所以  $\Delta_{\text{mix}} G < 0$  (图 5A.7)。所有组成范围内  $\Delta_{\text{mix}} G$  均为负值的结论确认了完美气体在所有比例范围内的混合是自发的。

## 化学家工具包 11 浓度的度量

设A为溶剂，B为溶质。物质的量浓度， $c_B$ 或 $[B]$ ，是溶质分子的物质的量（用物质的量表示）除以溶液的体积 $V$ ：

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

它通常以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为单位，或等价地， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其标准值定义为 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

溶质的质量摩尔浓度（molality）， $b_B$ ，是溶液中溶质的物质的量除以溶剂的总质量（千克） $m_A$ ：

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

质量摩尔浓度和摩尔分数都与温度无关，而物质的量浓度与温度有关。质量摩尔浓度的标准值定义为 $b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

## 1. 质量摩尔浓度和摩尔分数的关系

考虑含有一种溶质的溶液，分子的总物质的量为 $n$ 。如果溶质的摩尔分数是 $x_B$ ，则溶质分子的物质的量是 $n_B = x_B n$ 。溶剂的摩尔分数是 $x_A = 1 - x_B$ ，则溶剂分子的物质的量为 $n_A = x_A n = (1 - x_B)n$ 。摩尔质量为 $M_A$ 的溶剂的质量为 $m_A = n_A M_A = (1 - x_B)n M_A$ 。因此，溶质的质量摩尔浓度为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{x_B n}{(1 - x_B)n M_A} = \frac{x_B}{(1 - x_B)M_A}$$

将该关系式逆转，用溶质的质量摩尔浓度来表示摩尔分数，得到

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

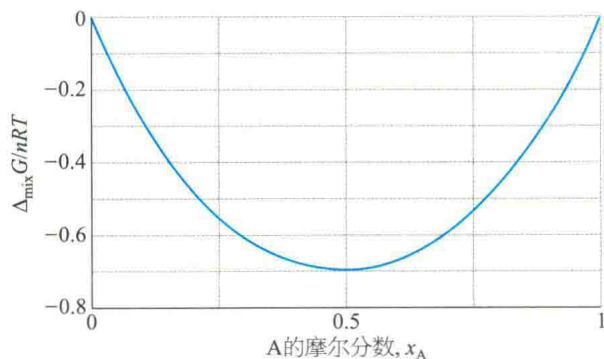


图5A.7 等温等压下，两种完美气体的混合吉布斯能及（稍后讨论）形成理想溶液的两种液体的混合吉布斯能（在全部组成范围内混合吉布斯能都是负的，所以完美气体在全部比例内的混合是自发的）

## 例题 5A.3 计算混合吉布斯能

一个容器被均分为两部分（图5A.8）。一部分装有 $25^\circ\text{C}$ 的 $3.0 \text{ mol H}_2(\text{g})$ ；另一部分装有 $25^\circ\text{C}$ 的 $1.0 \text{ mol N}_2(\text{g})$ 。当移去隔板时，计算混合吉布斯能。假设气体均为完美气体。

**整理思路** 不能直接使用式（5A.17），因为两种气体的始态压力不同。因此，从化学势计算始态吉布斯能

## 2. 质量摩尔浓度与物质的量浓度的关系

体积为 $V$ 、质量密度为 $\rho$ 的溶液（不是溶剂）的总质量为 $m = \rho V$ 。该溶液中溶质分子的物质的量为 $n_B = c_B V$ ，则其中溶质的质量 $m_B = n_B M_B = c_B V M_B$ ，溶剂的质量 $m_A = m - m_B = \rho V - c_B V M_B = (\rho - c_B M_B)V$ 。因此，溶质的质量摩尔浓度等于

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{c_B V}{(\rho - c_B M_B)V} = \frac{c_B}{\rho - c_B M_B}$$

将该关系式逆转，用溶质的质量摩尔浓度来表示摩尔浓度，得到

$$c_B = \frac{b_B \rho}{1 + b_B M_B}$$

## 3. 物质的量浓度与摩尔分数的关系

将用 $x_B$ 表示的 $b_B$ 表达式插入 $c_B$ 的表达式中，则溶质B的物质的量浓度可用其摩尔分数表示为

$$c_B = \frac{x_B \rho}{x_A M_A + x_B M_B}$$

式中 $x_A = 1 - x_B$ 。对于稀溶液， $x_B M_B \ll x_A M_A$ ，则

$$c_B \approx \frac{\rho}{x_A M_A} x_B$$

如果更进一步， $x_B \ll 1$ ，则 $x_A \approx 1$ 。那么有

$$c_B \approx \frac{\rho}{M_A} x_B$$

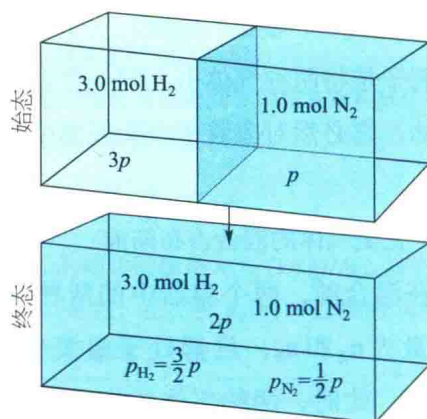


图5A.8 用于计算不同初始压力下气体混合吉布斯能时的始态和终态

入手。为此，计算每种气体的压力：氮气的压力写为 $p$ ，从气体定律可以得到氢气的压力为 $p$ 的倍数。接下来，计算移走隔板时系统的吉布斯能。此时，每种气体占有的体积加倍，所以其终态分压是始态压力的一半。

**解：**假设氮气的压力为 $p$ ，则氢气的压力为 $3p$ ，所以始态吉布斯能为

$G_i = 3.0 \text{ mol} \times (\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln 3p) + 1.0 \text{ mol} \times (\mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln p)$   
当移走隔板，每种气体占据两倍初始体积时，终态的总

压为  $2p$ 。氮气的分压降为  $1/2p$ ，氢气的分压降为  $3/2p$ 。

因此，终态吉布斯能为

$$G_f = 3.0 \text{ mol} \times \left( \mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \ln \frac{3}{2} p \right) + 1.0 \text{ mol} \times \left( \mu_{\text{N}_2}^\ominus + RT \ln \frac{1}{2} p \right)$$

混合吉布斯能是这两个量的差值：

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= 3.0 \text{ mol} \times RT \ln \frac{3}{2} p + 1.0 \text{ mol} \times RT \ln \frac{1}{2} p \\ &= -3.0 \text{ mol} \times RT \ln 2 - 1.0 \text{ mol} \times RT \ln 2 \\ &= -4.0 \text{ mol} \times RT \ln 2 = -6.9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**说明** 在这个例子中， $\Delta_{\text{mix}} G$  的数值是两项贡献之和：混合过程本身，以及两种气体的压力变为终态总压  $2p$ 。不要误以为吉布斯能的变化为负就可以将其看作自发性的标记：在本例中，压力变了，而  $\Delta G < 0$  是自发变化的标记仅在等温等压下才成立。当  $3.0 \text{ mol H}_2$  与  $1.0 \text{ mol N}_2$  在同压下混合，容器的容积必然相应变化，吉布斯能的变化为  $-5.6 \text{ kJ}$ 。因为这是等温等压时的吉布斯能变化，其为负值的事实确实意味着自发。

**自测题 5A.3** 假设容器内隔板两侧为  $2.0 \text{ atm}$ 、 $25^\circ\text{C}$  下的  $2.0 \text{ mol H}_2$  和  $3.0 \text{ atm}$ 、 $25^\circ\text{C}$  下的  $4.0 \text{ mol N}_2$ 。当移走隔板时，两种气体混合。计算  $\Delta_{\text{mix}} G$ 。

°[1 L'6- : 显示

## (b) 其他热力学混合函数

在专题 3E 中已说明， $(\partial G / \partial T)_p = -S$ 。因此，根据式 (5A.17)，对于始态压力相同的完美气体混合物，混合熵  $\Delta_{\text{mix}} S$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S &= - \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_p \quad \text{混合熵} \\ &= -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{[完美气体, 等温等压]} \quad (5A.18) \end{aligned}$$

因为  $\ln x < 0$ ，所以在所有组成范围内，都有  $\Delta_{\text{mix}} S > 0$  (图 5A.9)。

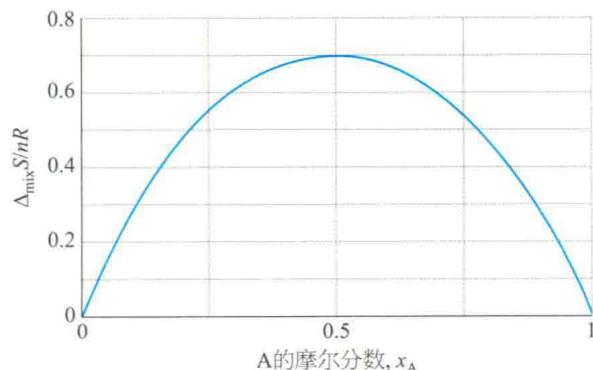


图 5A.9 等温等压下，两种完美气体的混合熵及（稍后讨论）形成理想溶液的两液体的混合熵（在全部组成范围内熵增大，并且由于完美气体混合时没有热传递至环境，环境的熵不变。因此，图形也显示了系统和环境的总熵；由于在全部组成范围内总的混合熵为正，故完美气体在所有比例范围内都自发混合）

## 简要说明 5A.2

对于在相同压力下混合的等量完美气体，设  $x_A = x_B = 1/2$ ，得到

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR \left( \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = nR \ln 2$$

$n$  是气体分子的总物质的量。若每种气体为  $1 \text{ mol}$ ，则  $n = 2 \text{ mol}$ ，故

$$\Delta_{\text{mix}} S = 2 \text{ mol} \times R \times \ln 2 = +11.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

当一种气体分散进入另一种气体时，无序度增大，故熵增加。

在等温等压条件下，两种完美气体的混合焓 (enthalpy of mixing)  $\Delta_{\text{mix}} H$ ，即混合过程的焓变，可以由式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  来计算。根据式 (5A.17) 和式 (5A.18)，可得

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad \text{混合焓} \quad (5A.19)$$

[完美气体, 等温等压]

正如所期望的，混合焓为零，这是由于形成气体混合物的分子之间没有相互作用。由于环境的熵不变，整个混合过程的驱动力全部来自系统的熵增加。

## 5A.3 液体的化学势

为了讨论液体混合物的平衡性质，有必要知道液体的吉布斯能如何随组成而变化。计算这种依赖关系要使用的事实是：如专题 4A 中所述，平衡时，一种物质在气相的化学势必然等于其在液相中的化学势。

### (a) 理想溶液

与纯物质有关的物理量用上标 “\*” 标记，所以纯 A 的化学势写为  $\mu_A^*$ ；当需要强调 A 是液体时，写为  $\mu_A^*(\text{l})$ 。因为纯液体的蒸气压是  $p_A^*$ ，由式 (5A.15b) 可知，气相中 A（当作完美气体处理）的化学势是  $\mu_A^\ominus + RT \ln p_A$  ( $p_A$  可以理解为  $p_A/p^\ominus$ )。这两个化学势在平衡时是相等的 (图 5A.10)，所以有

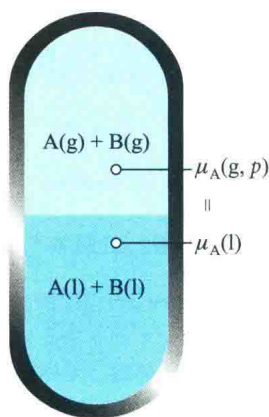


图5A.10 平衡时，物质A的气相化学势等于其凝聚相的化学势（如果还存在一溶质，该等式也成立。因为气相中A的化学势与其分压有关，因此液体A的化学势可与其蒸气压关联）

$$\overbrace{\mu_A^*(l)}^{\text{液体}} = \overbrace{\mu_A^\circ(g)}^{\text{蒸气}} + RT \ln p_A^* \quad (5A.20a)$$

如果另一种物质，即溶质，也存在于液体中，则液体中A的化学势变为 $\mu_A$ ，其蒸气压变为 $p_A$ 。由于蒸气和溶剂仍然处于平衡，所以

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln p_A \quad (5A.20b)$$

下一步就是联合这两个方程以消去气体的标准化学势 $\mu_A^\circ(g)$ 。为此，将式(5A.20a)写为 $\mu_A^\circ(g) = \mu_A^*(l) - RT \ln p_A^*$ ，并把这个表达式代入式(5A.20b)中，得到

$$\begin{aligned} \mu_A(l) &= \overbrace{\mu_A^*(l)}^{\mu_A^\circ(g)} - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A \\ &= \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \end{aligned} \quad (5A.21)$$

最后一步需要用到额外的实验信息，即液体的蒸气压与其组成的关系式。在一系列性质相近的液体混合物（如苯和甲苯）的实验中，Francois Raoult发现，每种组分的分压与该组分以纯液体存在时的饱和蒸气压的比值， $p_A/p_A^*$ ，约等于液体混合物中组分A的摩尔分数。这样，他建立了拉乌尔定律（Raoult's law）：

$$p_A = x_A p_A^* \quad \text{拉乌尔定律} \quad \text{[理想溶液]} \quad (5A.22)$$

该定律示于图5A.11中。一些混合物很好地符合拉乌尔定律，特别当组分之间的结构非常相似时（图5A.12）。从纯A到纯B的全部浓度范围内都遵守拉乌尔定律的混合物被称为**理想溶液**（ideal solution）。

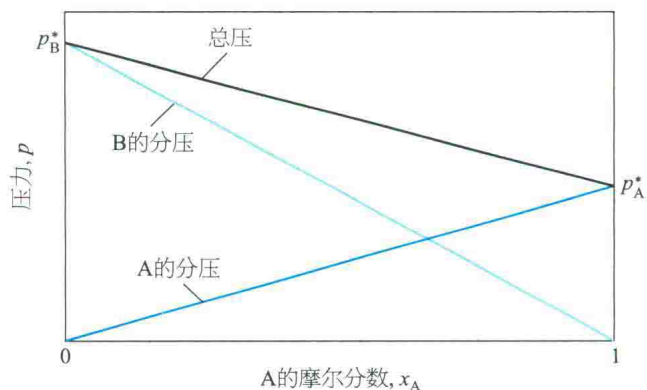


图5A.11 理想双组分混合物中，两个组分的蒸气压与组分的摩尔分数成正比，符合拉乌尔定律，总压也与每种组分的摩尔分数呈线性关系

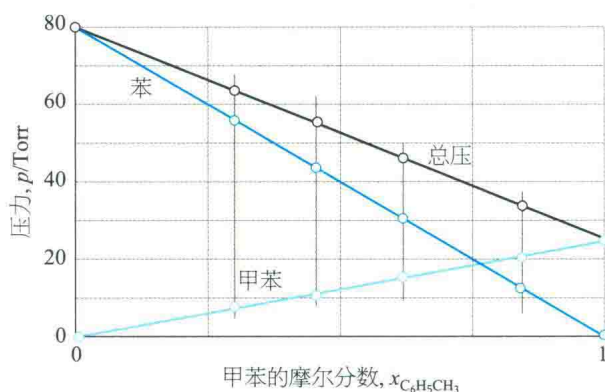


图5A.12 两种相似的液体，本例中为苯和甲苯，行为几乎理想，它们的蒸气压随组成的变化与理想溶液类似

### 简要说明5A.3

20℃时，纯苯的饱和蒸气压是75 Torr，纯甲苯的饱和蒸气压为25 Torr。在一个等物质的量的混合物中， $x_{\text{苯}} = x_{\text{甲苯}} = \frac{1}{2}$ 。所以，混合物中每种组分的蒸气压为

$$p_{\text{苯}} = \frac{1}{2} \times 75 \text{ Torr} = 37.5 \text{ Torr}$$

$$p_{\text{甲苯}} = \frac{1}{2} \times 25 \text{ Torr} = 12.5 \text{ Torr}$$

混合物的总蒸气压是50 Torr。根据分压的定义（专题1A），气相中两个组分的摩尔分数分别为

$$x_{\text{苯}}(g) = \frac{37.5 \text{ Torr}}{50 \text{ Torr}} = 0.75$$

$$x_{\text{甲苯}}(g) = \frac{12.5 \text{ Torr}}{50 \text{ Torr}} = 0.25$$

可见，气相更易富集易挥发组分（苯）。

对于理想溶液，由式(5A.21)和式(5A.22)可知

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad \text{化学势} \quad \text{[理想溶液]} \quad (5A.23)$$

这个重要的公式可被用作理想溶液的定义式（它意味着拉乌尔定律，而不是来源于拉乌尔定律）。实际上，

这个定义式优于式 (5A.22), 因为没有假定气相是完美气体。

拉乌尔定律的微观根源是溶质对溶液的熵的影响。在纯溶剂中, 分子有一定的无序性及对应的熵; 蒸气压代表着系统及其环境达到更高熵的趋势。当溶质存在时, 溶液比纯溶剂有较大的无序性, 因为随机选定的一个分子可能是溶剂分子, 也可能不是溶剂分子。因为溶液的熵大于纯溶剂的熵, 溶液有较小的趋势通过溶剂蒸发达到更高的熵。换句话说, 溶液中溶剂的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压。

一些溶液明显偏离拉乌尔定律 (图 5A.13)。然而, 即使是这样的溶液, 对于其中量多的组分 (溶剂), 当其越接近纯物质就越符合拉乌尔定律。这个定律是极限定律 (当  $x_A \rightarrow 1$  时, 关系式成立) 的另一个例子, 并且是稀溶液中溶剂性质的一个较好近似。

### (b) 理想稀溶液

在理想溶液中, 溶质及溶剂都符合拉乌尔定律。然而, William Henry 通过实验发现, 对于低浓度的实际溶液, 尽管溶质的蒸气压与其摩尔分数成正比, 比例系数却不是纯溶质的饱和蒸气压 (图 5A.14)。亨利定律 (Henry's law) 为

$$p_B = x_B K_B \quad \text{亨利定律} \quad \text{[理想稀溶液]} \quad (5A.24)$$

式中  $x_B$  是溶质的摩尔分数,  $K_B$  是经验常数 (具有压力的量纲), 其值等于以 B 的蒸气压对摩尔分数的作图中, 在  $x_B = 0$  处实验曲线的斜率。因此, 亨利定律是一个极限定律, 当  $x_B \rightarrow 0$  时关系式成立。

溶质符合亨利定律、溶剂符合拉乌尔定律的混合物被称为 **理想稀溶液** (ideal-dilute solutions)。在低浓度时溶质和溶剂行为的差异 (如亨利定律和拉乌尔定律所示) 来源于这样的事实: 稀溶液中溶剂分子的环境与纯溶剂中非常相近 (图 5A.15)。相反, 溶质分子被溶剂分子包围, 这完全不同于纯溶质的环境。这样, 溶液中的溶剂就像被轻微改变的纯液体, 但溶液中的溶质与

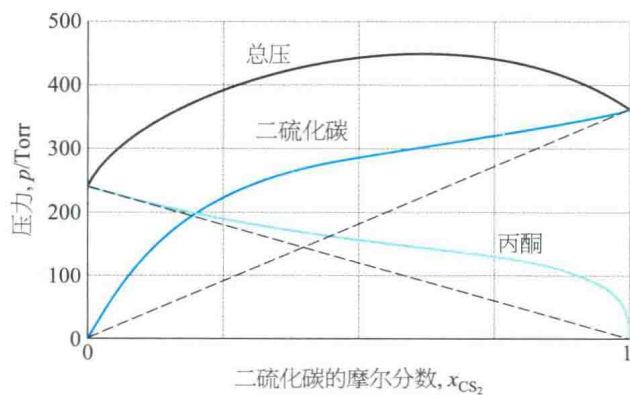


图 5A.13 不相似的液体 (这里是二硫化碳和丙酮) 显示对理想性的明显偏差 (虚线表示由拉乌尔定律计算的数值)

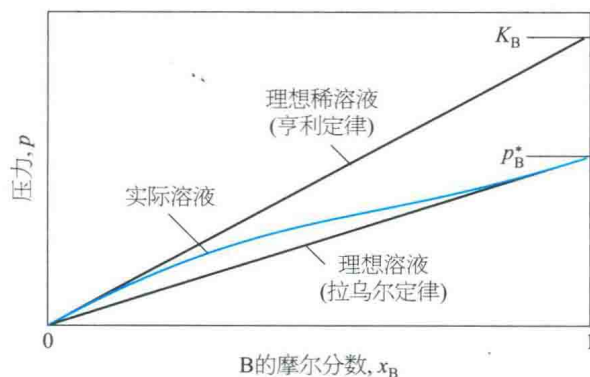


图 5A.14 当一个组分 (溶剂) 接近纯态时, 其蒸气压与摩尔分数成正比, 斜率为  $p_B^*$  (拉乌尔定律)。对量少的组分 (溶质), 其蒸气压仍然与摩尔分数成正比, 但比例系数为  $K_B$  (亨利定律)

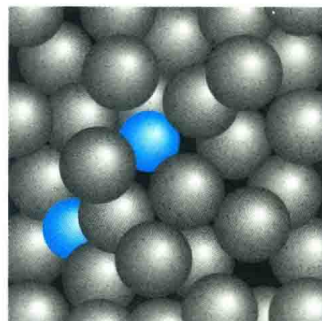


图 5A.15 在稀溶液中, 溶剂分子 (灰色球) 处在一个与纯溶剂略微不同的环境中, 但溶质分子 (蓝色球) 则处在一个与纯溶质完全不同的环境中

它的纯态完全不同, 除非溶剂和溶质恰好非常相似。在后一种情况中, 溶质也符合拉乌尔定律。

### 例题 5A.4 考察拉乌尔定律和亨利定律的有效性

对于丙酮 (A) 和三氯甲烷 (C) 的混合物, 在 35 °C 时测量了每种组分的蒸气压, 结果如下:

|                  |      |      |      |      |      |      |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| $x_C$            | 0    | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1    |
| $p_C/\text{kPa}$ | 0    | 4.7  | 11   | 18.9 | 26.7 | 36.4 |
| $p_A/\text{kPa}$ | 46.3 | 33.3 | 23.3 | 12.3 | 4.9  | 0    |

验证混合物中大量存在的组分遵守拉乌尔定律, 以及量

少的组分遵守亨利定律。求出亨利定律系数。

**整理思路** 拉乌尔定律和亨利定律都是对蒸气分压与摩尔分数的图形形式的描述。因此,以蒸气分压对摩尔分数作图。对每种组分,在其过量区域(相当于溶剂),可通过比较数据和直线 $p_i = x_i p_i^*$ 来验证拉乌尔定律;而在低浓度 $x$ 时(组分可看成溶质),则可找到与每条蒸气分压曲线相切的直线 $p_i = x_i K_i$ 来验证亨利定律。

**解:** 数据及拉乌尔定律线在图5A.16中绘出。亨利定律需要两个系数 $K_A = 24.5 \text{ kPa}$ (丙酮)及 $K_C = 23.5 \text{ kPa}$ (三氯甲烷)。

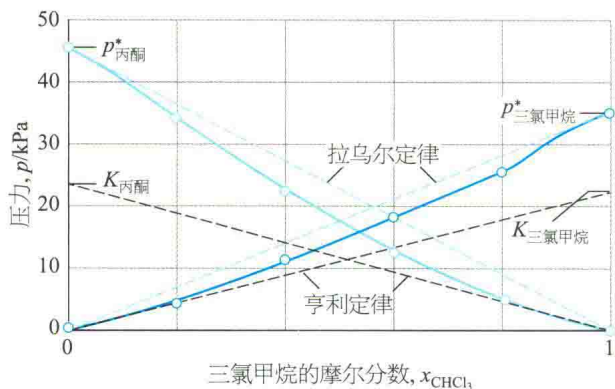


图5A.16 在例题5A.4中数据的基础上,三氯甲烷和丙酮混合物的实验蒸气分压(如在例题中所解释的, $K$ 的数值可通过外推稀溶液的蒸气压得到)

**说明** 注意系统是如何既偏离拉乌尔定律,又偏离亨利定律的,即使是对 $x = 1$ 和 $x = 0$ 很小的偏离。这类偏离在专题5E中讨论。

**自测题5A.4** 25℃时,测得混合物中不同摩尔分数的氯甲烷的蒸气压如下:

|                |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| $x$            | 0.005 | 0.009 | 0.019 | 0.024 |
| $p/\text{kPa}$ | 27.3  | 48.4  | 101   | 126   |

估算氯甲烷的亨利定律系数。

答案: 5 MPa。

对于实际应用,亨利定律用溶质的质量摩尔浓度 $b$ 表示,即 $p_B = b_B K_B$ 。这种表示法的一些亨利定律系数数据列于表5A.1。表中数据除了提供溶质的摩尔分数和其蒸气分压的关系外,还可以用来计算气体的溶解度。血液和脂肪中气体亨利定律系数的知识,对讨论呼吸(特别是在潜水和登山中氧气的分压异常时)及气体麻醉剂的作用非常重要。

表5A.1 298 K时一些气体在水中的亨利定律系数\*

|               | $K/(\text{kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|---------------|--------------------------------------------------------|
| $\text{CO}_2$ | $3.01 \times 10^3$                                     |
| $\text{H}_2$  | $1.28 \times 10^5$                                     |
| $\text{N}_2$  | $1.56 \times 10^5$                                     |
| $\text{O}_2$  | $7.92 \times 10^4$                                     |

\*更多的数据参见资源部分。

#### 简要说明5A.4

为了估计25℃和21 kPa(在海平面处大气中氧的分压)下,氧气在水中的溶解度,可写出

$$b_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2}} = \frac{21 \text{ kPa}}{7.9 \times 10^4 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

因此,饱和溶液中的质量摩尔浓度是 $0.29 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。为了将这个量转化为物质的量浓度,假设该稀溶液的质量密度与25℃时的纯水相同,即 $\rho = 0.997 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。则氧气的物质的量浓度为

$$[\text{O}_2] = b_{\text{O}_2} \rho = 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.997 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.29 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

## 概念清单

- ☐ 1. 物质的**偏摩尔体积**是该物质为混合物的一部分时，对总体积的贡献。
- ☐ 2. 化学势是**偏摩尔吉布斯能**，是该物质为混合物的一部分时，对总吉布斯能的贡献。
- ☐ 3. 化学势也表示，在多种不同条件下，热力学函数随组成的变化。
- ☐ 4. **吉布斯-杜亥姆公式**表示混合物中各组分化学势（或其他偏摩尔量）的变化是如何相互关联的。
- ☐ 5. 在相同的温度和压力下，完美气体的**混合吉布斯能**为负值。
- ☐ 6. 始态压力相同的、完美气体的**混合熵**为正值，**混合焓**为零。
- ☐ 7. **拉乌尔定律**提供了混合物中一种物质的蒸气压与其摩尔分数之间的关系式。
- ☐ 8. **理想溶液**是一种在全部浓度范围内都遵守拉乌尔定律的溶液；对于实际溶液，拉乌尔定律是一极限定律，在物质的摩尔分数接近1时成立。
- ☐ 9. **亨利定律**提供了混合物中溶质的蒸气压与其摩尔分数的关系式；它是理想稀溶液定义的基础。
- ☐ 10. **理想稀溶液**是低浓度的溶质遵守亨利定律、溶剂遵守拉乌尔定律的溶液。

## 公式清单

| 性质         | 公式                                                                  | 说明                                  | 公式编号   |
|------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------|
| 偏摩尔体积      | $V_j = \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p, T, n'}$   | 定义                                  | 5A.1   |
| 化学势        | $\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p, T, n'}$ | 定义                                  | 5A.4   |
| 总吉布斯能      | $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$                                         | 双组分混合物                              | 5A.5   |
| 化学热力学的基本方程 | $dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$                  |                                     | 5A.6   |
| 吉布斯-杜亥姆公式  | $\sum_j n_j d\mu_j = 0$                                             |                                     | 5A.12b |
| 气体的化学势     | $\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$                        | 完美气体                                | 5A.15a |
| 混合吉布斯能     | $\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$            | 完美气体和理想溶液                           | 5A.17  |
| 混合熵        | $\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$            | 完美气体和理想溶液                           | 5A.18  |
| 混合焓        | $\Delta_{\text{mix}} H = 0$                                         | 完美气体和理想溶液                           | 5A.19  |
| 拉乌尔定律      | $p_A = x_A p_A^*$                                                   | 理想溶液；极限定律（当 $x_A \rightarrow 1$ 时）  | 5A.22  |
| 组分的化学势     | $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$                                | 理想溶液                                | 5A.23  |
| 亨利定律       | $p_B = x_B K_B$                                                     | 理想稀溶液；极限定律（当 $x_B \rightarrow 0$ 时） | 5A.24  |

# 溶液的性质

## ► 为何需要学习这部分内容？

混合物和溶液在化学中具有中心地位，掌握它们的组成如何影响其沸点和凝固点等热力学性质是非常重要的。渗透压是溶液的重要物理性质之一，如渗透压可用于测量大分子的摩尔质量。

## ► 核心思想是什么？

混合物中某物质的化学势在各相中相等。

## ► 需要哪些预备知识？

本专题建立在由拉乌尔定律（专题 5A）得到的表达式的基础上，即化学势与摩尔分数有关。推导利用了吉布斯 - 亥姆霍兹公式（专题 3E）及压力对化学势的影响（专题 5A）。一些推导过程与讨论完美气体混合（专题 5A）时用到的相同。

热力学可以深入洞察液体混合物的性质，几个简单的思想能够统一整个研究领域。

## 5B.1 液体混合物

此部分内容基于专题 5A 中得到的关系式，即在理想混合物或溶液中，一个组分（标记为 J，在双组分混合物中，J = A 或 B）的化学势  $\mu_J$  与其纯态时化学势  $\mu_J^*$  和在混合物中的摩尔分数  $x_J$  之间有如下关系：

$$\mu_J = \mu_J^* + RT \ln x_J \quad \text{化学势} \quad \text{理想溶液} \quad (5B.1)$$

### (a) 理想溶液

两种液体混合形成理想溶液的吉布斯能可以用与两种气体混合（专题 5A）完全相同的方法来进行计算。在液体混合之前，总吉布斯能为

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* \quad (5B.2a)$$

式中 \* 表示纯液体。当液体混合后，各组分化学势由式 (5B.1) 给出，总吉布斯能为

$$G_f = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B) \quad (5B.2b)$$

因此，混合吉布斯能，即这两个量的差值，为

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{混合吉布斯能} \quad \text{理想溶液} \quad (5B.3)$$

式中  $n = n_A + n_B$ 。与气体一样，两种液体的理想混合熵为

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{混合熵} \quad \text{理想溶液} \quad (5B.4)$$

然后，由式  $\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S$ ，可得到理想混合焓为 0，即  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ 。理想混合体积，即混合前后体积的变化，也为 0。为了找出原因，考虑如下：由于  $(\partial G / \partial p)_T = V$  [式 (3E.8)]，故  $\Delta_{\text{mix}} V = (\partial \Delta_{\text{mix}} G / \partial p)$ 。但是，式 (5B.3) 中  $\Delta_{\text{mix}} G$  与压力无关，所以其对压力的微分为 0。因此， $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ 。

式 (5B.3) 和式 (5B.4) 与两种完美气体混合的公式相同，当时得到的结论在此处也适用：因为混合焓为 0，环境的熵不变，因此混合的驱动力是当分子混合时，系统的熵增加。但是，应当注意的是，溶液的理想性与气体的理想性含义不同。在完美气体中，分子之间没有相互作用力。在理想溶液中，分子之间存在相互作用，但是混合物中 A-B 作用的平均能量与纯液体中 A-A 和 B-B 作用的平均能量相同。混合吉布斯能和混合熵随组成的变化与气体混合时相同（图 5A.7 和图 5A.9）；此处再现了这两个图形（如图 5B.1 和图 5B.2）。

**实用小贴士** 正是基于这种区别，术语“完美气体”要优于普遍使用的术语“理想气体”。在理想溶液中，分子之间有相互作用

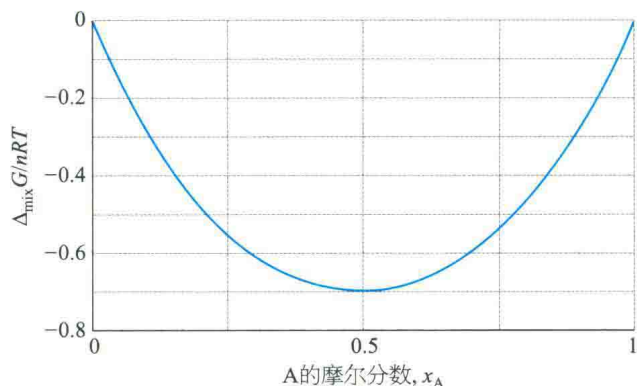


图 5B.1 两种液体形成理想溶液时的混合吉布斯能

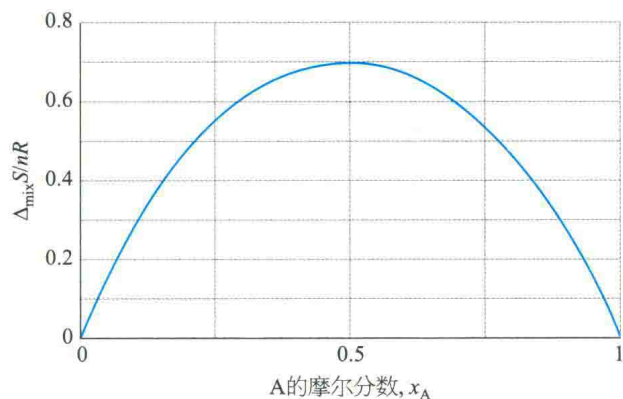


图 5B.2 两种液体形成理想溶液时的混合熵

用,但是不同物质之间的作用是相等的。在完美气体中,不仅分子之间相互作用相同,而且都为0。但是,很少有人愿意费心进行这种有价值的区分。

### 简要说明 5B.1

考虑苯和甲苯的混合物,近似为理想溶液。假定 1.0 mol  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  与 2.0 mol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l})$  混合,则该混合物中  $x_{\text{苯}} = 0.33$ ,  $x_{\text{甲苯}} = 0.67$ 。在  $25^\circ\text{C}$  时,  $RT = 2.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,混合吉布斯能和混合熵分别为

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G/n &= 2.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times (0.33 \times \ln 0.33 + 0.67 \times \ln 0.67) \\ &= -1.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}S/n &= -8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (0.33 \times \ln 0.33 + 0.67 \times \ln 0.67) \\ &= +5.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

混合焓等于零(假定溶液是理想的)。

实际溶液是由 A-A、B-B 和 A-B 相互作用都不同的分子组成的。当这样的液体混合时,不仅焓和体积发生变化,而且对熵有额外的贡献,这是由于某种分子有可能团聚在一起,而不是与其他种分子自由混合。如果焓变较大且为正,或者如果熵变为负(因为分子重组会形成有序混合

物),混合吉布斯能有可能为正。在这种情况下,分离是自发的,液体间不互溶。或者,液体可能部分互溶,即液体只在一定的组成范围内互溶。

### (b) 超额函数和正规溶液

实际溶液的热力学性质用超额函数(excess function)  $X^E$  来表示,即实际观察到的混合热力学函数和形成理想溶液时的混合热力学函数间的差值:

$$X^E = \Delta_{\text{mix}}X - \Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}} \quad \text{超额函数 [定义]} \quad (5B.5)$$

例如,超额熵(excess entropy)  $S^E$ ,就可利用式(5B.4)给出的  $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{ideal}}$  数值计算。超额焓和超额体积都等于实际观察到的混合焓和混合体积,因为它们的理想值都为零。

图 5B.3 给出超额函数与组成有关的两个例子。

图 5B.3 (a) 给出苯/环己烷混合物的数据:

$H^E$  为正值,意味着  $\Delta_{\text{mix}}H > 0$ ,说明混合物中 A-B 相互作用弱于纯液体中 A-A 和 B-B 相互作用。曲线的对称形状反映出 A-A 和 B-B 相互作用的强度相近。图 5B.3 (b) 显示四氯乙烯/环戊烷混合物的超额体积  $V^E$  随组成的变化。当环戊烷的摩尔分数较大时,加入四氯乙烯时溶液收缩,因为环戊烷的环状结构引起分子的非紧密堆积,而当加入四氯乙烯时混合物中的分子更紧密地堆积在一起。类似地,当四氯乙烯的摩尔分数较大时,加入环戊烷时溶液膨胀,因为四氯乙烯分子近似平面,在纯液体中可有效堆积,但在大的环状环戊烷加入后,则变得混乱了。

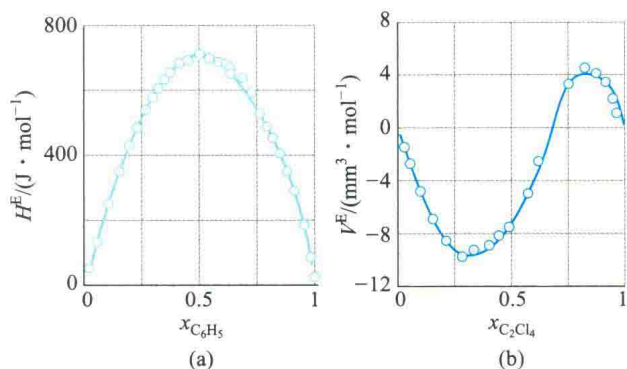


图 5B.3 25°C 时的实验超额函数。(a) 苯/环己烷的  $H^E$ , 该图显示混合是吸热的(因为理想溶液的  $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ ); (b) 四氯乙烯/环戊烷的超额体积  $V^E$ , 该图显示在四氯乙烯摩尔分数较小时, 体积收缩, 但在摩尔分数较大时, 体积膨胀(因为理想混合物的  $\Delta_{\text{mix}}V = 0$ )

超额焓对零的偏离显示溶液的非理想程度。在这种关系中, 一个有用的模型系统是正规溶液 (regular solution), 即溶液的  $H^E \neq 0$ , 但  $S^E = 0$ 。正规溶液可以看成其中的两种分子在溶液中随机分布 (如在理想溶液中), 但相互间有不同的作用能。为了更加定量地表示这个概念, 假定超额焓与组成的依赖关系如下:

$$H^E = n\xi RTx_Ax_B \quad (5B.6)$$

式中  $\xi$  是一个量纲为 1 的参数, 是 A-B 作用能相对于 A-A 和 B-B 作用能的一种量度 (对表示为摩尔量的  $H^E$ , 舍弃物质的量  $n$ )。由式 (5B.6) 给出的函数在图 5B.4 中绘出, 它类似于图 5B.3a 中的实验曲线。如果  $\xi < 0$ , 混合是放热的, A-B 作用强于 A-A 和 B-B 作用。如果  $\xi > 0$ , 那么混合是吸热的。因为正规溶液的混合熵具有其理想值, 故混合吉布斯能为

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}G &= \overbrace{n\xi RTx_Ax_B}^{\Delta_{\text{mix}}H} - T[-nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)] \quad (5B.7) \\ &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_Ax_B) \end{aligned}$$

图 5B.5 显示了对于不同数值的  $\xi$ ,  $\Delta_{\text{mix}}G$  如何

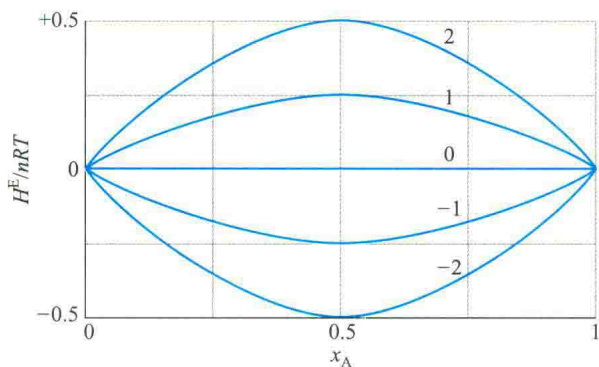


图 5B.4 参数  $\xi$  的数值不同时, 超额焓与  $\xi x_Ax_B$  成正比的模型中的超额焓

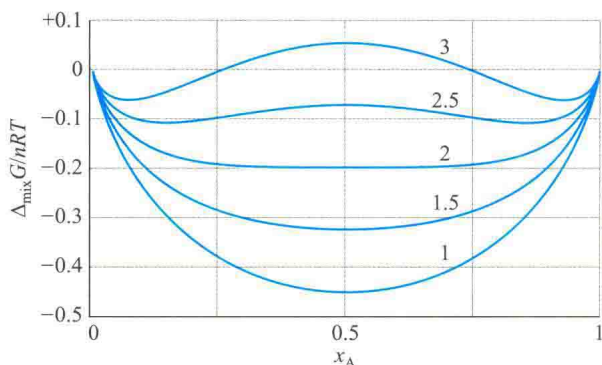


图 5B.5 参数  $\xi$  的数值不同时对应的混合吉布斯能

随组成变化。重要特点是当  $\xi > 2$  时, 图形显示出由一个最大值分开的两个最小值。这个现象的含义是: 如果  $\xi > 2$ , 系统将自发分离为两相, 相组成对应着两个最小值, 因为这种分离对应着吉布斯能的降低。这个知识点将在专题 5C 中深入讨论。

### 例题 5B.1 确定正规溶液的参数

确定 25 °C 时适于建立苯和环己烷混合物模型的参数  $\xi$  的数值, 并估算等物质的量混合物的混合吉布斯能。

**整理思路** 参考图 5B.3 (a), 确定曲线中最大值的数值; 然后将它与写为摩尔量的式 (5B.6) ( $H^E = \xi RTx_Ax_B$ ) 关联。对第二部分, 假设溶液为正规溶液, 且混合吉布斯能由式 (5B.7) 给出。

**解:** 在实验数据中, 最大值出现在接近  $x_A = x_B = \frac{1}{2}$  处, 最大值的数值接近  $701 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此有

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{H^E}{RTx_Ax_B} = \frac{701 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}} \\ &= 1.13 \end{aligned}$$

所以, 达到指定组成 (假定为正规溶液) 的总混合吉布斯能为

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}G/n &= \frac{1}{2} RT \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} RT \ln \frac{1}{2} + 701 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -RT \ln 2 + 701 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.701 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**自测题 5B.1** 由图 5B.3a 读出下列数据:

|                                        |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $x$                                    | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| $H^E/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 150 | 350 | 550 | 680 | 700 | 690 | 600 | 500 | 280 |

使用曲线拟合程序, 将上述数据拟合为与式 (5B.6) 一样的表达式, 写为  $H^E/n = Ax(1-x)$ 。

°\_LJou · ( 069 = V : 差量

## 5B.2 依数性

**依数性 (colligative property)** 是只与系统中存在的溶质粒子的相对数目有关, 而与其化学种类无关的一种物理性质 (“依数”指“依赖数目”)。依数性包括因溶质的存在而引起的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压。在稀溶液中, 这些性质只与溶质粒子的数目有关, 而与其种类无关。

在本节中, 溶剂用 A 表示, 溶质用 B 表示。有

两个假定：首先，溶质是不挥发的，即溶质对蒸气无贡献；其次，溶质不溶解在固态溶剂中，即当溶液凝固时，析出纯固态溶剂。后一个假定相当苛刻，尽管这对很多混合物是真实情况；如果没有第二个假定，会有更多的数学计算，但那并没有引入任何新的原理。

### (a) 依数性的共性

所有的依数性质起源于加入溶质后，液体溶剂的化学势降低。对于理想溶液（遵守拉乌尔定律，专题 5A； $p_A = x_A p_A^*$ ），降低是指从纯溶剂的  $\mu_A^*$  降为有溶质存在时的  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ （ $\ln x_A$  为负，因为  $x_A < 1$ ）。溶质对溶剂蒸气和固态溶剂的化学势并没有直接的影响，因为溶质既不出现在气相中，也不在固相中。如图 5B.6 所见，溶剂化学势的降低意味着液 - 气平衡发生在更高的温度（沸点升高），以及固 - 液平衡发生在更低的温度（凝固点降低）。

化学势降低的微观原因不是溶质和溶剂的相互作用能，因为即使在理想溶液中化学势也降低（此时混合焓为零）。如果不是焓效应的原因，必然是熵效应<sup>1</sup>的原因。当溶质存在时，其对溶剂的熵有额外的贡献，导致形成气相的趋势较弱（图 5B.7），这会使蒸气压下降，从而使沸点升高。类似地，溶液分子无序度的增加会降低凝固的趋势。因而，达到固 - 液平衡之前必然达到一个更低的温度，所以凝固点降低。

定量讨论沸点升高和凝固点降低的策略就是寻找 1 atm 下，一相（纯溶剂蒸气或纯固态溶剂）的化学势与溶液中溶剂化学势相等时的温度。这是 1 atm 下相变的新平衡温度，因而对应着溶剂新的沸点或新的凝固点。

<sup>1</sup> 更精确地说，如果不是焓效应（即由于以吸热或放热形式的能量交换，由环境的熵变引起的效应），那么必然是由系统的熵引起的效应。

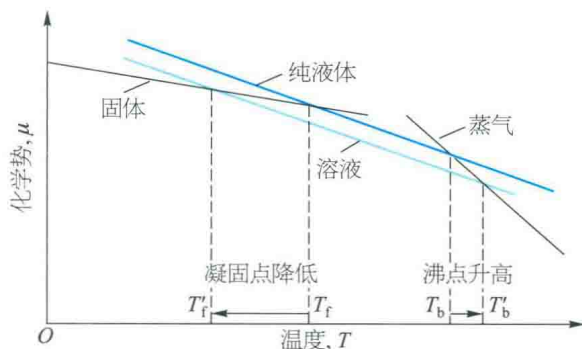


图 5B.6 溶液中溶剂的化学势低于纯溶剂的化学势 [因此，溶剂的化学势与固态溶剂化学势相等时的温度（凝固点）降低，与气态化学势相等时的温度（沸点）升高。液体化学势的降低对凝固点的影响大于对沸点的影响，因为线相交的角度不同]

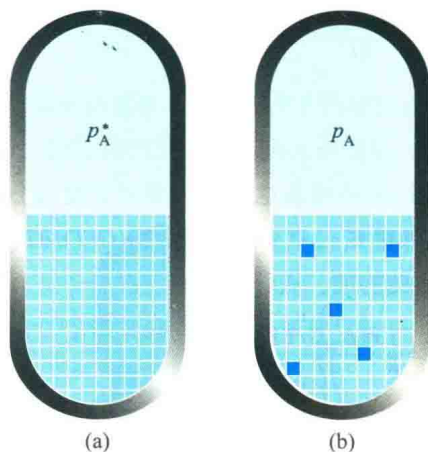


图 5B.7 纯液体的蒸气压代表由蒸发引起的无序度增加和环境无序度降低之间的平衡。(a) 此处液体的结构由高度格式化的方格表示；(b) 当溶质（深蓝色方格）存在时，凝聚相的无序度高于纯液体，获得蒸气无序度特征的趋势下降

### (b) 沸点升高

当沸腾时，所研究的是在 1 atm 下溶剂蒸气和溶液中溶剂之间的平衡（图 5B.8）。在某一温度时平衡建立，则有

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (5B.8)$$

式中  $\mu_A^*(g)$  是纯蒸气的化学势；压力 1 atm 在整个

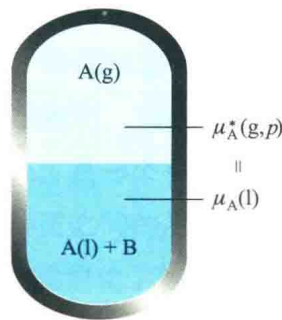


图 5B.8 在沸点升高的计算中，涉及的是纯蒸气 A 和混合物中 A 之间的平衡（A 为溶剂，B 为非挥发性溶质）

平衡系统内相等，不用明确写出。可以证明，这个关系式的结果是，溶剂的正常沸点升高了，且在稀溶液中，升高值与溶质的摩尔分数成正比。

### 如何完成？ 5B.1 推导沸点升高的表达式

计算的出发点是液相中溶剂的化学势与其气相的相等，即式 (5B.8)。然后，步骤中包含检验温度必须如何改变以保持溶质加入后二者仍相等。需要进行下述步骤。

#### 步骤 1 将 $\ln x_A$ 与蒸发吉布斯能关联

式 (5B.8) 可以改写为

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}G}{RT}$$

式中  $\Delta_{\text{vap}}G$  是纯溶剂 A 的 (摩尔) 蒸发吉布斯能。

#### 步骤 2 写出 $\ln x_A$ 随温度变化的表达式

将步骤 1 中所得表达式的两侧对温度微分，并用吉布斯 - 亥姆霍兹公式 { 专题 3E,  $[\partial(G/T)/\partial T]_p = -H/T^2$  } 改写等式右侧的项，从而得到

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d(\Delta_{\text{vap}}G/T)}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

因此，加入溶质后维持平衡所需的温度变化  $dT$  和  $\ln x_A$  的变化  $d \ln x_A$  之间的关系为

$$d \ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT$$

#### 步骤 3 通过积分找出 $\ln x_A$ 和温度的可测量变化的关系式

对上述表达式进行积分，从  $x_A = 1$ ，对应着  $\ln x_A = 0$  (此时  $T = T^*$ ，为纯 A 的沸点) 到  $x_A$  (沸点为  $T$ )。像往常一样，为了避免将积分变量与它们的终态值相混淆，用  $\ln x'_A$  代替  $\ln x_A$ ，用  $T'$  代替  $T$ ：

$$\int_0^{\ln x_A} d \ln x'_A = -\frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T'^2} dT'$$

等式左侧积分为  $\ln x_A$ ，等于  $\ln(1 - x_B)$ 。如果假定蒸发焓在较小测量温度范围内为常数，可以将其移到积分符号的外面，等式右侧可以积分为

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T'^2} dT'$$

积分 A.1  
其中  $n = -2$

因此有

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

#### 步骤 4 针对稀溶液对表达式近似处理

假定溶质的加入量非常少，以至于  $x_B \ll 1$ ；此时，就可以使用近似式  $\ln(1 - x) \approx -x$  (“化学家工具包 12”)，因而有

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

最后，因为沸点升高值很小， $T \approx T^*$ ，故

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{T - T^*}{T^{*2}} = \frac{\Delta T_b}{T^{*2}}$$

式中  $\Delta T_b \approx T - T^*$ 。这样，之前的方程就变为

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T^{*2}} \quad (5B.9a)$$

这验证了沸点升高值与溶质的摩尔分数互为比例关系。

#### 步骤 5 重排表达式

计算已经表明，摩尔分数为  $x_B$  的溶质的存在引起正常沸点从  $T^*$  升高到  $T^* + \Delta T$ ，将式 (5B.9a) 微调后，关系式为

$$\Delta T_b = K x_B \quad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}}H} \quad \text{沸点升高 [理想稀溶液]} \quad (5B.9b)$$

式 (5B.9b) 未指明溶质的种类，仅与其摩尔分数有关，因此，表明沸点升高是一个依数性质。 $\Delta T$  的数值确实与溶剂的性质有关，且最大升高值发生在高沸点的溶剂上。由特鲁顿规则 (专题 3B)， $\Delta_{\text{vap}}H/T^*$  是一个常数；因此，式 (5B.9b) 具有  $\Delta T \propto T^*$  的形式，且与  $\Delta_{\text{vap}}H$  本身无关。如果  $x_B \ll 1$ ，则 B 的摩尔分数与其质量摩尔浓度  $b$  成正比 (见专题 5A 中 “化学家工具包 11”)。因此，式 (5B.9b) 可写为

$$\Delta T_b = K_b b \quad \text{沸点升高 [经验关系式]} \quad (5B.9c)$$

式中  $K_b$  是溶剂的经验沸点升高常数 (boiling-point constant) (表 5B.1)。

表 5B.1 凝固点降低常数 ( $K_f$ ) 和沸点升高常数 ( $K_b$ )

|    | $K_f/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $K_b/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|----|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 苯  | 5.12                                                   | 2.53                                                   |
| 樟脑 | 40                                                     |                                                        |
| 苯酚 | 7.27                                                   | 3.04                                                   |
| 水  | 1.86                                                   | 0.51                                                   |

\* 更多的数据参见资源部分。

## 化学家工具包 12 级数展开

函数  $f(x)$  可以使用泰勒级数 (Taylor series), 用它在  $x = a$  附近的数值表示:

$$f(x) = f(a) + \left(\frac{df}{dx}\right)_a (x-a) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_a (x-a)^2 + \dots$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n}\right)_a (x-a)^n$$

泰勒级数

式中符号  $(\dots)_a$  意味着微分在  $x = a$  处求值,  $n!$  代表阶乘 (factorial), 定义为

$$n! = n(n-1)(n-2)\cdots 1, \quad 0! \equiv 1$$

阶乘

函数的麦克劳林级数 (Maclaurin series) 是泰勒级数在  $a = 0$  处的特殊情况。下列麦克劳林级数在本书的不同阶段用到:

$$(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^n$$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

## 简要说明 5B.2

水的沸点升高常数是  $0.51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 质量摩尔浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶质仅使沸点升高  $0.051 \text{ K}$ 。苯的沸点升高常数明显大得多, 为  $2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以沸点升高为  $0.25 \text{ K}$ 。

## (c) 凝固点降低

现在要讨论的是纯固态溶剂 A 与溶质摩尔分数为  $x_B$  的溶液之间的平衡 (图 5B.9)。在凝固点时, A 在两相中的化学势相等:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (5B.10)$$

式中  $\mu_A^*(s)$  是纯固态 A 的化学势。式 (5B.10) 与式 (5B.8) 的唯一区别是用固态化学势代替蒸气化学势。因此, 由式 (5B.9b) 可以直接写出结果:

$$\Delta T_f = K'_f x_B \quad K'_f = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H} \quad (5B.11)$$

凝固点降低

式中  $T^*$  是纯溶剂的凝固点,  $\Delta T_f$  是凝固点降低 ( $T^* - T$ ),  $\Delta_{\text{fus}} H$  是溶剂的熔化焓。具有较低熔化焓和较高熔点的溶剂可观测到较大的凝固点降低。对于稀溶液, 溶质的摩尔分数正比于其质量摩尔浓度  $b$ , 通常把最后一个方程写为

$$\Delta T_f = K_f b \quad (5B.12)$$

凝固点降低  
[经验关系式]

式中  $K_f$  是溶剂的经验凝固点降低常数 (freezing-point constant) (表 5B.1)。

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}$$

级数展开式被用来简化计算, 因为当  $|x| \ll 1$  时, 可能在 1 项或 2 项之后就结束级数, 这是一个很好的近似。因此, 假定  $|x| \ll 1$ , 有

$$(1+x)^{-1} \approx 1 - x$$

$$e^x \approx 1 + x$$

$$\ln(1+x) \approx x$$

如果当  $n$  接近于无穷时, 加和趋近于一个有限的、明确的数值, 则级数是收敛的 (converge)。反之, 级数是发散的 (diverge)。因此,  $(1+x)^{-1}$  的级数展开式, 在  $|x| < 1$  时收敛, 在  $|x| \geq 1$  时发散。关于收敛的测试请参见相关数学教材。

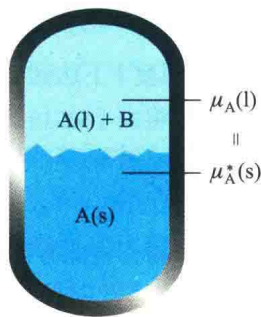


图 5B.9 计算凝固点降低时涉及的是纯固态 A 与混合物中 A 之间的平衡 (A 是溶剂, B 是溶质, 在固态 A 中不溶解)

## 简要说明 5B.3

水的凝固点降低常数是  $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 质量摩尔浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶质将使凝固点降低  $0.19 \text{ K}$ 。樟脑的凝固点降低常数很大, 为  $40 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以凝固点降低  $4.0 \text{ K}$ 。

## (d) 溶解度

尽管溶解度不是依数性 (因为溶解度随溶质的种类而变化), 却可以用相似的方法估算。当固态溶质与溶剂接触时, 溶质溶解直至溶液饱和。饱和 (saturation) 是一个平衡状态, 未溶解的溶质与已溶解的溶质之间的平衡。因此, 在饱和溶液中, 纯固体溶质的化学势  $\mu_B^*(s)$  和溶液中溶质的化学势  $\mu_B$  相等 (图 5B.10)。因为后者与溶液中溶质的摩尔分数有关, 所以有

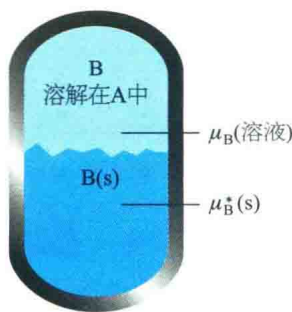


图5B.10 计算溶解度涉及的是纯固态B和混合物中B之间的平衡

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \quad (5B.13)$$

这个表达式与上一部分(c)中的起始方程一样,除了物理量指的是溶质B,不是溶剂A。可以用类似的方法来推导溶解度和温度之间的关系式。

### 如何完成? 5B.2 推导溶解度和温度之间的关系式

当前的目标是找到温度 $T$ 下达到平衡时,溶液中溶质B的摩尔分数。因此,将式(5B.13)重排为

$$\ln x_B = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}G}{RT}$$

与式(5B.9)中的推导一样,将此方程的两侧对 $T$ 微分,以便把组成的变化与温度的变化相联系,并使用吉布斯-亥姆霍兹公式。

然后,对得到的表达式从B的熔点(当 $x_B = 1$ ,即 $\ln x_B = 0$ 时)积分到目标温度(当 $x_B$ 为0和1之间的某一数值):

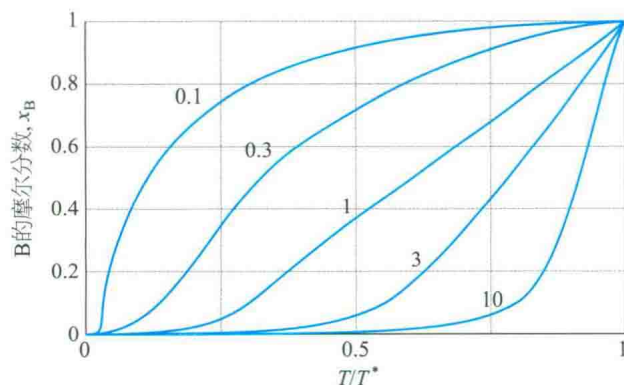
$$\int_0^{\ln x_B} d \ln x_B' = \frac{1}{R} \int_{T_f}^T \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T'^2} dT'$$

式中 $\Delta_{\text{fus}}H$ 是溶质的熔化焓, $T_f$ 是溶质的熔点。

在最后一步中,假定B的熔化焓在研究的温度范围内是常数,可把它移到积分符号外面。则计算结果为

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{理想溶解度} \quad (5B.14)$$

这个方程在图5B.11中绘出。图形显示,B的溶解度随温度从其熔点的降低而下降。图例也显示出,在正常温度下具有高熔点和大熔化焓的溶质的溶解度较低。但是,式(5B.14)的详细内容不应该被过于认真对待,因为它是基于有较大问题的近似,如溶液的理想性。近似特征的一个方面就是它无法预测在不同的溶剂中,溶质的溶解度不同,因为表达式中没有出现溶剂的性质。

图5B.11 溶解度(饱和溶液中溶质的摩尔分数)随温度的变化( $T^*$ 是纯溶质的凝固温度,各条曲线标记有 $\Delta_{\text{fus}}H/RT^*$ 的值)

### 简要说明5B.4

萘在苯中的理想溶解度可用式(5B.14)计算。已知萘的熔化焓是 $18.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,其熔点是 $354 \text{ K}$ ,则在 $20^\circ\text{C}$ 时,有

$$\ln x_{\text{萘}} = \frac{1.880 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{354 \text{ K}} - \frac{1}{293 \text{ K}} \right) = -1.32$$

因此, $x_{\text{萘}} = 0.26$ 。该摩尔分数对应的质量摩尔浓度为 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (580 g 萘溶解在1 kg 苯中)。

### (e) 渗透压

**渗透(osmosis)**现象(来自希腊语“推”)是指纯溶剂自发进入由**半透膜(semipermeable membrane)**隔开的溶液中。半透膜只允许溶剂而不允许溶质透过(图5B.12)。**渗透压(osmotic pressure)** $\Pi$ ,是为了阻止溶剂流入而必须施加到溶液上的压力。渗透的一些重要例子包括体液透过细胞膜的传输、透析和**渗透压测定法(osmometry)**,通过测量渗透压确定摩尔质量。渗透压测定法被广泛用于测定大分子的摩尔质量。

在示于图5B.13的简单装置中,施加的压力来自渗透自身产生的液柱。当液柱的压力与渗透压相等时,达到平衡。该装置的复杂之处在于溶剂进入溶液导致溶液稀释,所以数学处理比图5B.12中的设置更困难,因为那里没有溶剂的流入,溶液的浓度不变。

渗透压的热力学处理取决于一点,即在平衡状态下,溶剂的化学势在半透膜的两侧必然相等。溶剂的化学势在加入溶质后降低,但是可以通过施加压力恢

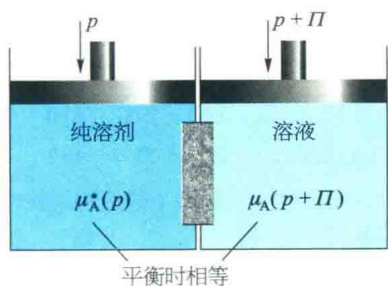


图 5B.12 计算渗透压  $\Pi$  涉及的是半透膜一侧压力为  $p$  的纯溶剂 A 和另一侧压力为  $p + \Pi$  的混合物中组分 A 之间的平衡

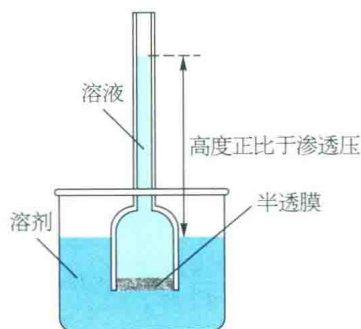


图 5B.13 渗透压实验的简单装置（当足够的溶剂进入溶液引起静压差时，在半透膜的两侧 A 处于平衡）

复到“纯”溶剂的数值。此时的挑战性是证明：假如溶液是稀溶液，施加的额外压力正比于溶液中溶质的摩尔分数。

### 如何完成？5B.3 推导渗透压和溶质物质的量浓度之间的关系式

在纯溶剂一侧，溶剂在压力  $p$  下的化学势为  $\mu_A^*(p)$ 。在溶液一侧，由于溶质的存在，溶剂的摩尔分数从 1 降到  $x_A$ ，故其化学势降低。但是，A 的化学势由于向溶液一侧施加了更大的压力  $p + \Pi$  而增加。现在，按照这些步骤，通过假设溶液是稀溶液 ( $x_B \ll 1$ ) 来准备做一些近似。

#### 步骤 1 写出溶液中溶剂的化学势表达式

平衡时，A 的化学势在两侧相等：

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$

通过使用式 (5B.1) 来考虑溶质的存在：

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

联合这两个表达式，得到

$$\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

因而

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) - RT \ln x_A$$

#### 步骤 2 求压力对溶剂化学势的影响

通过使用式 (3E.12b) 来考虑压力的影响：

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

写为

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p + \Pi} V_m dp$$

式中  $V_m$  是纯溶剂 A 的摩尔体积。将  $\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) - RT \ln x_A$  代入上式，消去  $\mu_A^*(p)$ ，得到

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p + \Pi} V_m dp \quad (5B.15)$$

#### 步骤 3 积分求值

假定积分的压力范围很小，溶剂的摩尔体积是常数。则式 (5B.15) 右边简化为

$$\int_p^{p + \Pi} V_m dp = V_m \int_p^{p + \Pi} dp = V_m \Pi$$

即

$$-RT \ln x_A = V_m \Pi$$

在该表达式的左侧， $\ln x_A$  可以被替换为  $\ln(1 - x_B)$ ，且如果是稀溶液，有  $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ （“化学家工具包 12”），则

$$-RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_B) \approx RT x_B$$

方程变为

$$RT x_B = \Pi V_m$$

#### 步骤 4 简化稀溶液渗透压的表达式

对于稀溶液， $x_B \approx n_B/n_A$ ；因此， $RT n_B \approx n_A \Pi V_m$ 。而且， $n_A V_m = V$  为溶剂的总体积，所以， $RT n_B \approx \Pi V$ 。此时， $n_B/V$  可以看作溶质 B 的物质的量浓度  $[B]$ 。因此，稀溶液的渗透压为

$$\Pi = [B]RT \quad \text{范特霍夫公式} \quad (5B.16)$$

式 (5B.16) 称为范特霍夫公式 (van't Hoff equation)，仅对理想溶液成立。但是，渗透压测定法最通常的应用之一就是测定诸如蛋白质和合成高聚物等大分子的摩尔质量。当这些大分子溶解，形成远离理想性的溶液时，可以假定范特霍夫公式是类维里展开式的第一项，非常类似完美气体方程向真实气体的扩展（专题 1C），以考虑分子间的相互作用：

$$\Pi = [J]RT(1 + B[J] + \cdots) \quad \text{渗透压的维里展开式} \quad (5B.17)$$

（溶质标记为 J，以避免表达式中太多不同的 B）。额外的项考虑了溶液的非理想性；经验常数 B 称为渗透维里系数 (osmotic virial coefficient)。当可忽略含 B 项之后的校正时，渗透压被写成

$$\Pi = [J]RT(1 + B[J]) \quad \text{或} \quad \Pi/[J] = RT + BRT[J] \quad (5B.18)$$

因此，如图 5B.14 (a) 所示，渗透维里系数 B 可以从  $\Pi/[J]$  对  $[J]$  作图所得的斜率  $BRT$  来计算。

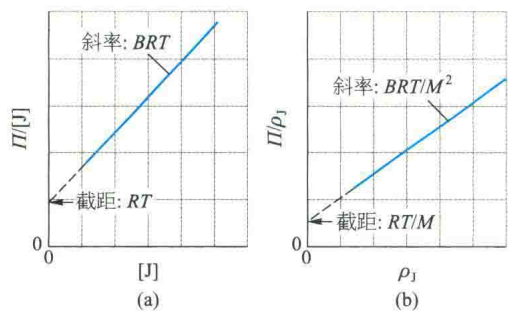


图 5B.14 分析渗透压测定法实验结果的作图及外推: (a) 使用物质的量浓度; (b) 使用质量浓度

例题 5B.2 使用渗透压法测定大分子的摩尔质量

298 K 时, 聚合物 J 溶于水所得溶液的渗透压数值如下所示。确定聚合物的摩尔质量。

|                                          |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $\rho_1/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$ | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 7.00 | 9.00 |
| $\Pi/\text{Pa}$                          | 27   | 70   | 197  | 500  | 785  |

**整理思路** 此例是式 (5B.18) 的应用, 但由于数据用质量浓度表示, 应先进行单位转换。为此, 注意物质的量浓度  $[J]$  和质量浓度  $\rho_1$  的关系式为  $[J] = \rho_1/M$ , 其中  $M$  是 J 的摩尔质量。然后确定合适的图形和物理量 (即纵轴上  $\rho_1 = 0$  时的截距), 就可以得到摩尔质量的数值。

**解:** 为了用质量浓度表示式 (5B.18), 用  $\rho_1/M$  替换  $[J]$ , 得到

$$\frac{\Pi/[J]}{\rho_1} = RT + \frac{BRT[J]}{M} + \dots$$

等式两边除以  $M$ , 得到

$$\frac{y}{x} = \frac{\text{截距}}{\rho_1} + \frac{\text{斜率}}{\left(\frac{BRT}{M^2}\right)} \frac{x}{\rho_1} + \dots$$

据此, 若以  $\Pi/\rho_1$  对  $\rho_1$  作图, 应得到一条截距为  $RT/M$  的直线。根据题中数据, 计算出  $\Pi/\rho_1$  的下列数值:

|                                                            |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $\rho_1/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$                   | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 7.00 | 9.00 |
| $(\Pi/\text{Pa})/[\rho_1/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})]$ | 27   | 35   | 49.2 | 71.4 | 87.2 |

当  $\rho_1 = 0$  时, 在纵轴上的截距 (最好利用线性回归和数学软件得到) 为

$$\frac{\Pi/\text{Pa}}{\rho_1/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})} = 19.8$$

重写为

$$\Pi/\rho_1 = 19.8 \text{ Pa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

由于此截距等于  $RT/M$ , 故

$$M = \frac{RT}{19.8 \text{ Pa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^3} = \frac{RT}{1.98 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3}$$

结果为

$$M = \frac{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1.98 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3} = 1.25 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此, 聚合物的摩尔质量为  $125 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**说明** 如图 5B.14 b 所示, 一旦  $M$  已知, 就可以从直线的斜率 (它等于  $BRT/M^2$ ) 求出系数  $B$ 。

**自测题 5B.2** 聚氯乙烯 PVC 溶于二氧六环所得溶液在 25 °C 时的渗透压如下:

|                                          |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $\rho_1/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$ | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 2.50 |
| $\Pi/\text{Pa}$                          | 33.6 | 35.2 | 36.8 | 38.4 | 40.0 |

确定聚合物的摩尔质量。

°C · g · mol<sup>-1</sup> : 渗透压

概念清单

- 1. 两种液体形成理想溶液的混合吉布斯能可以用与两种完美气体混合时相同的方法来计算。
- 2. 理想溶液的混合焓为零, 混合吉布斯能完全来自混合熵。
- 3. 正规溶液的混合熵与理想溶液相同, 但混合焓不等于零。
- 4. 依数性只与存在的溶质粒子的数目有关, 而与其种类无关。
- 5. 所有的依数性质都来源于溶质存在时, 液体溶剂化学势的降低。
- 6. 沸点升高与溶质的质量摩尔浓度成正比。
- 7. 凝固点降低也与溶质的质量摩尔浓度成正比。
- 8. 渗透压是为了阻止溶剂通过半透膜流入溶液而施加于溶液上的压力。
- 9. 渗透压和溶质物质的量浓度之间的关系式可由范特霍夫公式给出, 这是一种测量摩尔质量的灵敏方法。

公式清单

| 性质        | 公式                                                                 | 说明                      | 公式编号  |
|-----------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------|
| 混合吉布斯能    | $\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$            | 理想溶液                    | 5B.3  |
| 混合熵       | $\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$            | 理想溶液                    | 5B.4  |
| 混合焓       | $\Delta_{\text{mix}}H = 0$                                         | 理想溶液                    |       |
| 超额函数      | $X^E = \Delta_{\text{mix}}X - \Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}}$ | 定义                      | 5B.5  |
| 正规溶液      | $H^E = n_2^E RT x_A x_B$                                           | 模型, $S^E = 0$           | 5B.6  |
| 沸点升高      | $\Delta T_b = K_b b$                                               | 经验关系式, 非挥发性溶质           | 5B.9c |
| 凝固点降低     | $\Delta T_f = K_f b$                                               | 经验式, 溶质在固态溶剂中不溶         | 5B.12 |
| 理想溶解度     | $\ln x_B = (\Delta_{\text{fus}}H/R)(1/T_f - 1/T)$                  | 理想溶液                    | 5B.14 |
| 范特霍夫公式    | $\Pi = [B]RT$                                                      | $[B] \rightarrow 0$ 时成立 | 5B.16 |
| 渗透压的维里展开式 | $\Pi = [J]RT(1 + B[J] + \cdots)$                                   | 经验关系式                   | 5B.17 |

# 双组分系统的相图：液体

## ► 为何需要学习这部分内容？

复杂混合物的分离是化学工业的常见任务。相图中包含了制定有效的分离方法所需要的信息，所以相图的解释非常重要。

## ► 核心思想是什么？

液体混合物的相图可理解为液相和气相相互平衡时，液相和气相的组成随温度和压强的变化。

## ► 需要哪些预备知识？

复习一下单组分相图的解释和相律（专题 4A）对学习本专题是有帮助的。本专题还利用了拉乌尔定律（专题 5A）和分压的概念（专题 1A）。

专题 4A 讨论了单组分相图。双组分系统的相平衡更复杂一些，因为组成是一个额外的变量。但是，这些相图提供了对理想系统和真实系统相平衡的实用总结。本专题集中讨论液相双组分混合物。液-固混合物的相图在专题 5D 中讨论。

## 5C.1 蒸气压图

两种易挥发液体组成的理想溶液中，各组分的蒸气分压与液体混合物组成的关系，可由拉乌尔定律（专题 5A）给出：

$$p_A = x_A p_A^* \quad p_B = x_B p_B^* \quad (5C.1)$$

式中  $p_j^*$  ( $j = A, B$ ) 是纯  $j$  的蒸气压， $x_j$  是液相中  $j$  的摩尔分数。因此，混合物的蒸气总压  $p$  等于

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* \\ \xrightarrow{x_B = 1 - x_A} p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A \quad \text{蒸气总压 (5C.2)}$$

式 (5C.2) 表明，蒸气总压（在某固定温度下）随组成从  $x_A = 0 \rightarrow 1$  而从  $p_B^*$  线性变化为  $p_A^*$ （图 5C.1）。

相互平衡的液相和气相的组成不一定相等。常识告诉我们，气相中易挥发组分更富集。这一常识可验证如下。如果气相中各组分的摩尔分数为  $y_j$  ( $j = A, B$ )，那么它们的分压为  $p_j = y_j p$  ( $p$  为

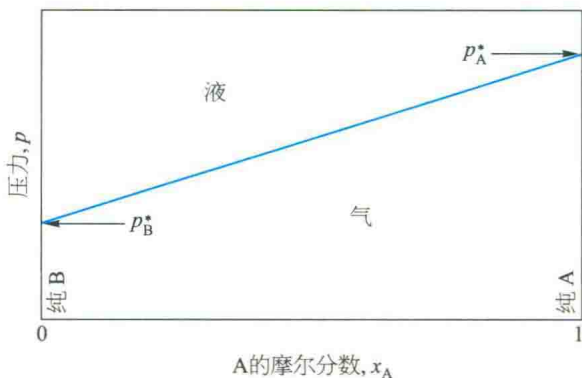


图 5C.1 当溶液遵守拉乌尔定律时，双组分混合物的总压随液相中 A 的摩尔分数的变化

总压)。因此有

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = \frac{p_B}{p} \quad (5C.3)$$

假定为理想混合物，则各组分的分压  $p_j$  和系统总压  $p$  都可以由式 (5C.1) 和式 (5C.2) 用液相的摩尔分数表示。联合这些关系式，得到

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A} \quad y_B = 1 - y_A \quad \text{蒸气的组成 (5C.4)}$$

图 5C.2 显示了  $p_A^*/p_B^* > 1$  的不同数值时，气相组成对液相组成的作图。假如  $p_A^*/p_B^* > 1$ ，则  $y_A > x_A$ ：气相比液相更易富集易挥发组分。注意，如果 B 是非挥发性的，在考察温度下  $p_B^* = 0$ ，即组分 B 不存在于蒸气中 ( $y_B = 0$ )。

可以联合式 (5C.2) 和式 (5C.4)，将蒸气总压用蒸气的组成表示。

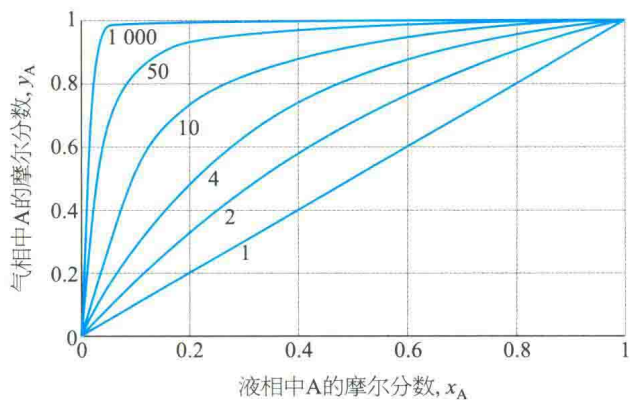


图5C.2 利用式(5C.4)计算的不同 $p_A^*/p_B^*$ 值时, 双组分理想溶液的气相中A的摩尔分数与液相中A的摩尔分数之间的关系 [如果A比B更易挥发( $p_A^*/p_B^* > 1$ ), 则气相比液相更富集A]

### 简要说明5C.1

25 °C 时, 纯苯和纯甲苯的蒸气压分别为 75 Torr 和 21 Torr, 则与液相混合物 ( $x_{\text{苯}} = x_{\text{甲苯}} = 1/2$ ) 平衡的气相组成为

$$y_{\text{苯}} = \frac{\frac{1}{2} \times 75 \text{ Torr}}{21 \text{ Torr} + (75 - 21) \text{ Torr} \times \frac{1}{2}} = 0.78$$

$$y_{\text{甲苯}} = 1 - 0.78 = 0.22$$

每种组分的分压为

$$p_{\text{苯}} = \frac{1}{2} \times 75 \text{ Torr} = 37.5 \text{ Torr}$$

$$p_{\text{甲苯}} = \frac{1}{2} \times 21 \text{ Torr} = 10.5 \text{ Torr}$$

蒸气总压是这两个值的加和, 为 48 Torr。

### 如何完成? 5C.1 导出用气相组成表示双组分混合物蒸气总压的关系式

将式(5C.4)变形, 用 $y_A$ 表示 $x_A$ 。首先, 在等式两侧都乘以 $[p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A]$ , 得到

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

然后, 将 $x_A$ 有关的项归在一起, 有

$$p_B^* y_A = [p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A] x_A$$

变形为

$$x_A = \frac{p_B^* y_A}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$

从式(5C.2)和上述 $x_A$ 的表达式, 得到

$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A = p_B^* + \frac{(p_A^* - p_B^*) p_B^* y_A}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$

最后, 经过代数运算, 得到

$$p = \frac{p_A^* p_B^* + (p_B^* - p_A^*) p_B^* y_A + (p_A^* - p_B^*) p_B^* y_A}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$

简化为

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A} \quad \text{蒸气总压} \quad (5C.5)$$

这个表达式在图5C.3中绘出。

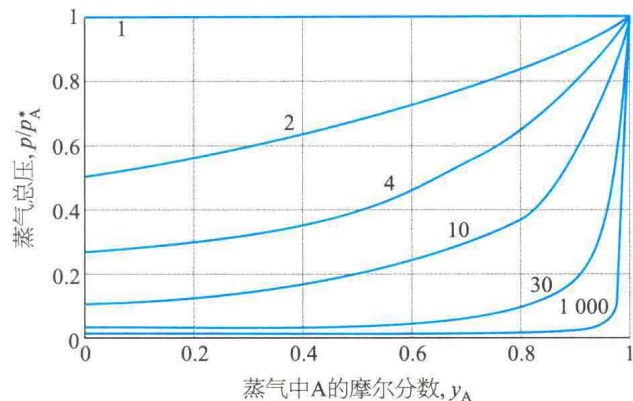


图5C.3 与图5C.2中相同的系统的蒸气压, 但通过式(5C.5)用气相中A的摩尔分数表示 (每条曲线标记有 $p_A^*/p_B^*$ 值)

## 5C.2 温度-组成图

温度-组成图 (temperature-composition diagram)

中的边界线给出在不同温度和给定压力 (通常为 1 atm) 时, 平衡时各相的组成。图5C.4给出一个例子。注意液相线位于相图的下方。温度-组成图对讨论蒸馏非常重要。在下述讨论中, 最好记住, 系统由液体及其蒸气组成, 密封在一个带有可移动活塞的柱状容器内。容器内压力恒定, 大多数情况下, 为 1 atm。在这种情况下, 液体及其蒸气在混合物的正常沸点下达到平衡。

### (a) 相图的构建

尽管原则上温度-组成图可以通过测量各

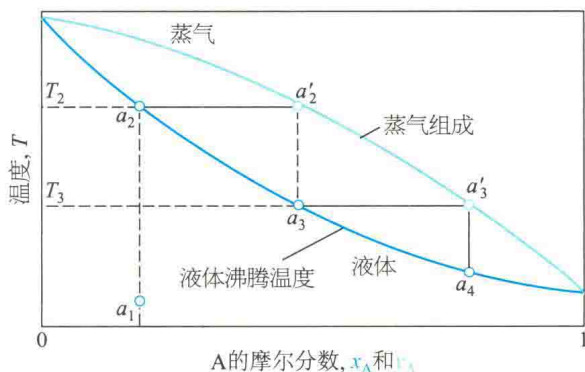


图5C.4 组分A比B易挥发的理想混合物的温度-组成图 (如在5C.2节中所讨论的, 对初始组成为 $a_1$ 的液体进行连续的沸腾和冷凝, 最终得到纯A的冷凝液)

组分的蒸气压随温度的变化及确定蒸气总压等于 1 atm（或感兴趣的任意常压）的温度，由蒸气压相图来构建，但通常是由每一温度下平衡的各相组成的实验数据来画出温度 - 组成图。

假定常压为 1 atm，对于每一个纯液体组分，代表气 - 液平衡的点是它们的正常沸点。标记为“液体”的线显示在所有组成范围内混合物的沸腾温度（总压等于 1 atm 的温度）。标记为“气相”的线是在每一温度下，与液相成平衡的气相组成。正如之前的讨论中所说明的，对于理想溶液，气相更易富集易挥发组分，所以曲线必然朝着具有较高蒸气压（即较低沸点）的纯组分位移。

例题 5C.1 绘制温度 - 组成图

下列温度和组成数据是在 1 atm 下，测试正辛烷（O）和甲苯（M）的混合物获得的，其中  $x_M$  是液相中 M 的摩尔分数， $y_M$  是平衡气相中 M 的摩尔分数。

| $\theta/^\circ\text{C}$ | 110.9 | 112.0 | 114.0 | 115.8 | 117.3 | 119.0 | 121.1 | 123.0 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x_M$                   | 0.908 | 0.795 | 0.615 | 0.527 | 0.408 | 0.300 | 0.203 | 0.097 |
| $y_M$                   | 0.923 | 0.836 | 0.698 | 0.624 | 0.527 | 0.410 | 0.297 | 0.164 |

M 和 O 的沸点分别为 110.6 °C 和 125.6 °C。绘制混合物的温度 - 组成图。

**整理思路** 将每相的组成（横轴）对温度（纵轴）作图。两个沸点分别给出两个对应着  $x_M = 1$  和  $x_M = 0$  的特征点。使用电子制表软件或数学软件画出相边界。

**解：**图 5C.5 中绘出所有点。两组数据点拟合为多项式  $a + bz + cz^2 + dz^3$ 。（对于液相线， $z = x_M$ ；对于气相线， $z = y_M$ ）

对于液相线： $\theta/^\circ\text{C} = 125.422 - 22.9494x_M + 6.64602x_M^2 + 1.32623x_M^3$

对于气相线： $\theta/^\circ\text{C} = 125.485 - 11.9387y_M - 12.5626y_M^2 + 9.36542y_M^3$

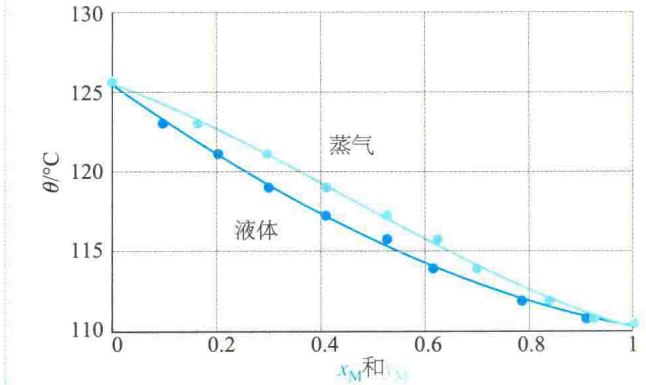


图 5C.5 例题 5C.1 中，正辛烷（O）和甲苯（M）混合物的实验数据点和相应拟合曲线

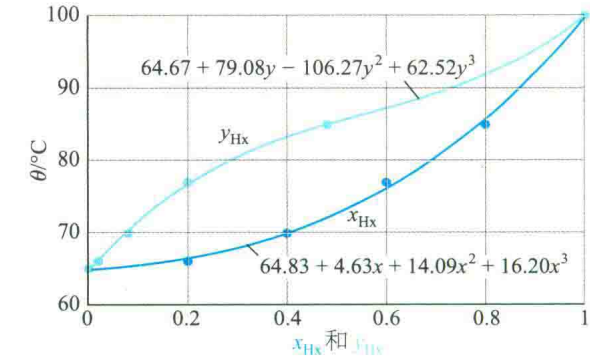


图 5C.6 自测题 5C.1 中，正己烷（Hx）和正庚烷混合物的实验数据点和相应的拟合曲线

**自测题 5C.1** 对正己烷和正庚烷的下列数据，重复上面的分析过程。

|                         |    |      |      |      |      |     |
|-------------------------|----|------|------|------|------|-----|
| $\theta/^\circ\text{C}$ | 65 | 66   | 70   | 77   | 85   | 100 |
| $x_{\text{hexane}}$     | 0  | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1   |
| $y_{\text{hexane}}$     | 0  | 0.02 | 0.08 | 0.20 | 0.48 | 1   |

图 5C.6 自测题 5C.1 中，正己烷（Hx）和正庚烷混合物的实验数据点和相应的拟合曲线

(b) 相图的解析

如例题 5C.1 中所示，相图的水平轴对液相线表示摩尔分数  $x_A$  的数值，对气相线则表示摩尔分数  $y_A$  的数值。即，在  $x_A$  处的垂线与液相线在混合物的沸点处相交。在该温度的水平线称为“**连结线**”（tie line），与气相线相交于一点，该点的组成表示与沸腾的液体成平衡的气相中 A 的摩尔分数  $y_A$ 。水平轴可以标示为  $z_A$ ，可分别解释为液相线的  $x_A$  或气相线的  $y_A$ 。

相图中位于给定温度液相线以下的点对应着低于沸点的某温度下的混合物。如果压力为 1 atm，大于该温度下的蒸气压，则整个样品为液相，其组成为  $x_A$ 。类似地，如果一个点位于某温度的气相线上面，则该点对应温度高于混合物的沸点，其蒸气压大于 1 atm，整个样品为气相，其组成与初始混合物相同（因为混合物完全变为气相）。如果有一点位于液相线上，则液相和它的蒸气处于平衡，且气相的组成可以用通过该点的连结线与气相线的交点来表示。注意，代表不同相区（更稳定的相可以是液体或蒸气）之间的前沿的相界线（共存曲线）是液相线；气相线只简单

提供额外信息。

如果水平轴代表在给定温度下达平衡的混合物的总体组成, 而不是液相或气相组成, 则位于两条曲线之间的点可以提供额外信息。考虑 A 的摩尔分数为  $z_A$  的混合物, 加热时将会发生什么? 不论多少液体汽化, 总组成不变, 所以系统沿着图 5C.7 中  $a$  处的垂线向上移动。这条垂线称为“等组成线”(isopleth, 来自希腊语“等量”)。

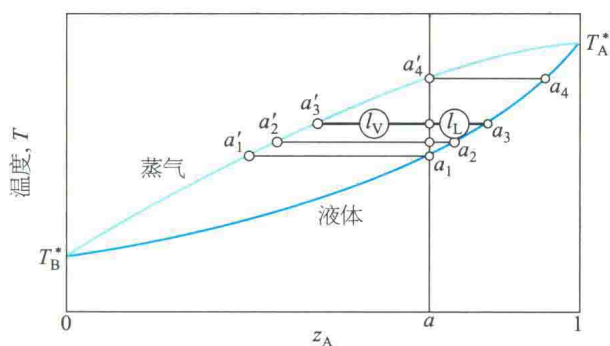


图 5C.7 文中讨论的温度-组成图的各点 (通过  $a$  的垂线是一条等组成线, 是整个系统的恒定组成的线)

在  $a_1$  处液体沸腾, 且最初与组成为  $a'_1$  的蒸气平衡, 如连结线所给出。该蒸气富集易挥发组分 (B), 所以液体中 B 的量变少。因为残余液体更富集 A, 其沸点移到  $a_2$  处, 与该液体平衡的气相组成变为  $a'_2$ 。继续加热, 液体的组成进一步移向纯 A, 沸点升高, 且蒸气的组成相应变为  $a'_3$ 。在  $a'_4$  处, 蒸气的组成与混合物的总组成相同, 意味着所有液体已完全汽化。在该温度以上, 只存在气相, 其组成等于初始混合物的总组成。

当温度和总组成对应着气相线和液相线之间的一点时, 一个组成的液体与另一组成的蒸气成平衡, 此时, 可预测在任一加热阶段液相和气相的相对含量。

### 如何完成? 5C.2 建立杠杆规则

如果气相中 A 的物质的量是  $n_{A,V}$ , 液相中 A 的物质的量是  $n_{A,L}$ , 则 A 的总物质的量是  $n_A = n_{A,V} + n_{A,L}$ 。对于 B, 与此类似。

A 的总摩尔分数是  $z_A = (n_{A,V} + n_{A,L}) / (n_A + n_B)$ 。液相中 (A 和 B) 分子的总物质的量是  $n_L = n_{A,L} + n_{B,L}$ 。与此类似, 气相中分子的总物质的量是  $n_V = n_{A,V} + n_{B,V}$ 。这

些关系式可以用气相中 A 的摩尔分数 ( $y_A$ ) 和液相中 A 的摩尔分数 ( $x_A$ ) 表示。这样, 液相中 A 的物质的量为  $n_L x_A$ 。类似地, 气相中 A 的物质的量为  $n_V y_A$ 。因此, A 的总物质的量为

$$n_A = n_L x_A + n_V y_A$$

A 的总物质的量也可写为

$$n_A = n z_A = n_L z_A + n_V z_A$$

这两个表达式等价, 故  $n_L x_A + n_V y_A = n_L z_A + n_V z_A$ 。因此有

$$n_L (z_A - x_A) = n_V (y_A - z_A)$$

如图 5C.8 所示,  $z_A - x_A$  定义为长度  $l_L$ ,  $y_A - z_A$  定义为长度  $l_V$ , 这个关系式可以表示为杠杆规则 (lever rule):

$$n_L l_L = n_V l_V \quad \text{杠杆规则} \quad (5C.6)$$

杠杆规则可应用于任一相图, 不仅限于液-气平衡。

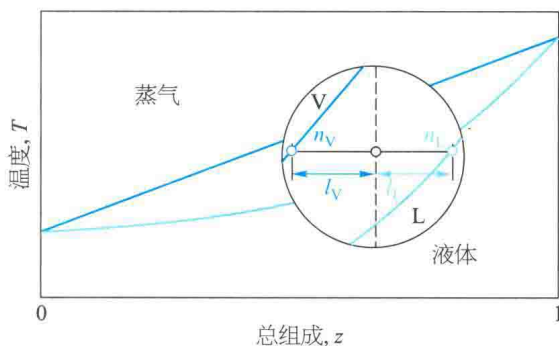


图 5C.8 杠杆规则 [长度  $l_L$  和  $l_V$  用于计算平衡时气相和液相的相对量。之所以被称为杠杆规则, 是因为相似的规则将杠杆两端的质量与两端距离支点的长度联系在一起 (在该情况下, 平衡时有  $n_V l_V = n_L l_L$ )]

### 简要说明 5C.2

在图 5C.7 示例的情况下, 因为在  $a_3$  处的连结线  $l_V \approx 2l_L$ , 故液相中分子的量约是气相的 2 倍。在图 5C.7 中的  $a_1$  处, 该连结线上  $l_V/l_L$  的比值几乎无穷大, 所以  $n_L/n_V$  也几乎无穷大, 只有极少量的蒸气存在。当温度提高到  $a_2$  处,  $l_V/l_L$  的比值约为 6.9, 所以  $n_L/n_V \approx 0.15$ , 即液相中分子的量约为气相的 0.15 倍。当温度升高到  $a_4$  处,  $l_V/l_L \approx 0$ , 只有极少量的液体存在。

## 5C.3 蒸馏

考虑图 5C.4 中组成为  $a_1$  的液体, 加热将会发生什么。当温度达到  $T_2$  时, 液体沸腾。液体的组

成为 $a_2$ （与 $a_1$ 相同），蒸气（只有极少量）的组成为 $a'_2$ 。气相中易挥发组分A（具有较低沸点的组分）更富集。在沸点处，蒸气的组成可根据 $a_2$ 的位置得出，根据 $a_2$ 和 $a'_2$ 连结线的位置，可以读出初始液体混合物的沸腾温度（ $T_2$ ）。

(a) 简单蒸馏和分馏

在简单蒸馏（simple distillation）中，蒸气被移走和冷凝。这项技术被用来将易挥发液体与非挥发溶质或固体分离。在分馏（fractional distillation）中，沸腾和冷凝循环连续多次进行。这项技术被用来分离易挥发液体。

考虑图5C.4中，如果组成为 $a'_2$ 的蒸气冷凝，然后再加热冷凝液（组成为 $a_3$ ），将会发生什么？相图显示混合物在 $T_3$ 沸腾且产生组成为 $a'_3$ 的蒸气，该蒸气进一步富集易挥发组分。移出蒸气并冷凝，第一滴冷凝液的组成为 $a_4$ 。循环可以反复进行，直到在适当的时候，在气相中得到纯A，而纯B则留在液相中。

分馏柱的效率可以用理论塔板数（the number of theoretical plates）来表示，即从给定的馏出物中获得一定组成的冷凝液所需要有效蒸发和冷凝步骤的数目。

简要说明5C.3

为了获得如图5C.9（a）所示的分离度，分馏柱必须有3个理论塔板。对图5C.9（b）所示的系统，两个组分有更相似的正常沸点，为了获得同样的分离度，分馏柱必须设计成有4个理论塔板。

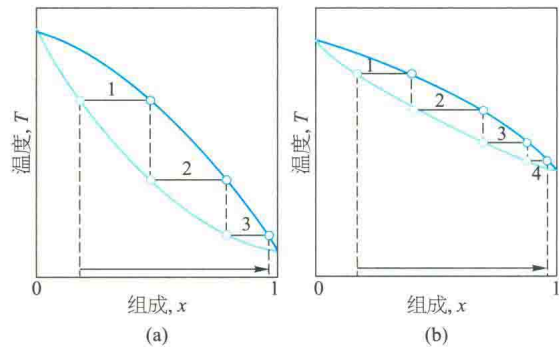


图5C.9 理论塔板数是混合物中两个组分达到一定分离度所需要的操作步骤的数目【图示的两个系统分别对应着（a）3个和（b）4个理论塔板】

(b) 恒沸混合物

尽管许多液体有类似于图5C.4中理想溶液的温度-组成图，但在很多重要的情况下，会有明显的偏差。当分子A与分子B之间较强的相互作用使混合物的蒸气压降低至理想值以下时，沸腾温度就提高了，此时相图中可能会出现最大值（图5C.10）：实际上，A-B相互作用使液体更稳定。在这种情况下，超额吉布斯能 $G^E$ （专题5B）是负的（比理想溶液更易于混合）。相图中出现最小值（图5C.11）表明，相对于理想溶液，混合物是不稳定的，A-B相互作用不利；在这种情况下，沸腾温度降低。对于这类混合物， $G^E$ 是正的（比理想溶液更不易混合），这里面可能既有焓效应的贡献，也有熵效应的贡献。

对理想性的偏离不总是这样明显，以至于相图中出现最大值或最小值，但是，当确实发生这样的情况时，会对精馏产生明显的影响。考虑图5C.10中最大值右侧组成为 $a$ 的液体。沸腾混合物

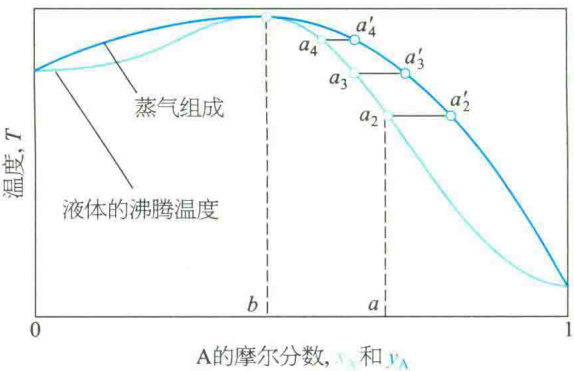


图5C.10 高沸点恒沸混合物（当组成为 $a$ 的液体被蒸馏时，剩余液体的组成向 $b$ 变化，但不会越过 $b$ ）

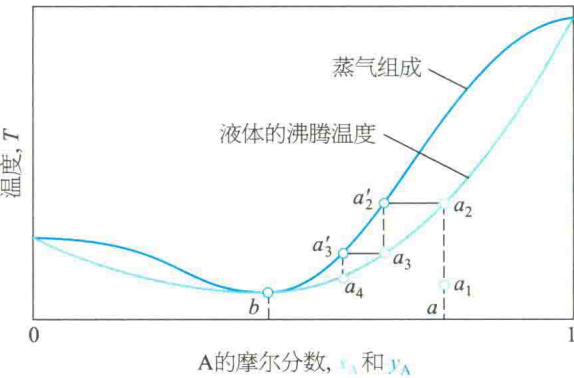


图5C.11 低沸点恒沸混合物（当组成为 $a$ 的混合物被分馏时，在分馏柱内平衡的蒸气向 $b$ 移动，然后保持不变）

(在  $a_2$  处) 的蒸气 (在  $a'_2$  处) 更富集 A。如果该蒸气被移走 (并在别处冷凝), 那么剩余液体将移向更富集 B 的组成, 如  $a_3$  所示, 且与该混合物平衡的蒸气组成将变为  $a'_3$ 。当移走该蒸气时, 沸腾液体的组成将移向  $a_4$  点, 同时蒸气的组成移向  $a'_4$ 。这样, 当气化进行时, 由于 A 被移出, 剩余液体的组成移向 B。液体的沸点升高, 蒸气更富集 B。当非常多的 A 被气化, 液体达到组成  $b$  时, 蒸气具有和液体相同的组成。随后, 气化继续进行, 但组成不变。混合物称为**共沸混合物 (azeotrope)**<sup>1</sup>。达到恒沸组成时, 因为气相冷凝液与恒沸液体的组成相同, 蒸馏就无法将两种液体分离。

图 5C.11 所示系统也是恒沸的, 但是以不同的方式显示其恒沸现象。假定我们从组成为  $a_1$  的混合物开始, 看看通过分馏柱 (本质上是一个垂直的玻璃管内堆满玻璃圆环, 这样表面积较大) 上升的蒸气的组成变化。混合物在  $a_2$  处沸腾, 产生组成为  $a'_2$  的蒸气。该蒸气在柱内冷凝为相同组成的液体 (现在标记为  $a_3$ )。该液体与其蒸气在  $a'_3$  处达平衡, 而该蒸气在管的较高处冷凝, 得到相同组成的液体, 现在称为  $a_4$ 。因此, 分馏将蒸气移向恒沸组成为  $b$  的蒸气, 但不会超过该组成, 并且恒沸蒸气从柱顶逸出。

#### 简要说明 5C.4

图 5C.10 所示的一些典型例子包括 (a) 三氯甲烷/丙酮和 (b) 硝酸/水混合物。盐酸/水混合物在水的质量百分数为 80% 时是恒沸的, 且在 108.6 °C 保持沸腾。图 5C.11 所示的一些典型例子包括 (c) 二氧六烷/水和 (d) 乙醇/水混合物。当水的质量百分数为 4% 时, 乙醇/水混合物在 78 °C 保持沸腾。

#### (c) 完全不互溶液体

考虑两种完全不互溶液体的蒸馏, 如正辛烷和水。平衡时, 极少量的 A 溶解在 B 中, 同时极少量的 B 溶解在 A 中: 两种液体都被另一组分

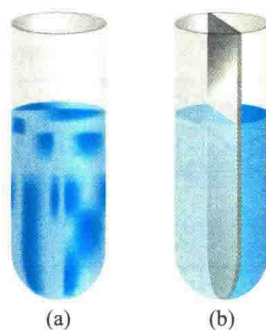


图 5C.12 (a) 两种不互溶液体的蒸馏完全不同于 (b) 分开的两个组分的共同蒸馏, 因为前一种情况中, 当蒸气压之和等于外压时, 发生沸腾

饱和 [图 5C.12 (a)]。结果, 混合物的蒸气压接近  $p = p_A^* + p_B^*$ 。如果提高温度, 使蒸气压等于大气压, 则发生沸腾, 并且溶解的物质从溶液中逸出。然而, 沸腾引起混合物的剧烈搅拌, 每种组分都在另一组分中保持饱和, 并且在非常稀的溶液不断补充时, 逸出一直继续。这种紧密的接触是必要的: 两种不互溶液体在类似图 5C.12 (b) 的容器内加热, 是不会有在相同温度下沸腾的。饱和溶液的存在意味着混合物在比每种组分的单独沸点都低的温度下沸腾, 因为沸腾是在总蒸气压达到 1 atm 时开始, 不是每种组分的蒸气压都达到 1 atm。这个性质是**水蒸气蒸馏 (steam distillation)**的基础, 这一技术可以将热敏感的、不溶于水的有机物在低于正常沸点的温度下蒸馏出来。唯一的缺点是, 冷凝液的组成与各组分的蒸气压成比例, 即低挥发度的油馏出的量较少。

### 5C.4 液-液相图

考虑含有**部分互溶液体 (partially miscible liquid)** 系统的温度-组成图, 其中两种液体不能在全部温度和全部组成范围内互溶。正己烷和硝基苯是一个例子。解释相图的原理与液-气相图相同。

#### (a) 相分离

假如少量液体 B 在温度  $T'$  时加入另一液体 A

<sup>1</sup> 名称来源于希腊语“无变化沸腾”。

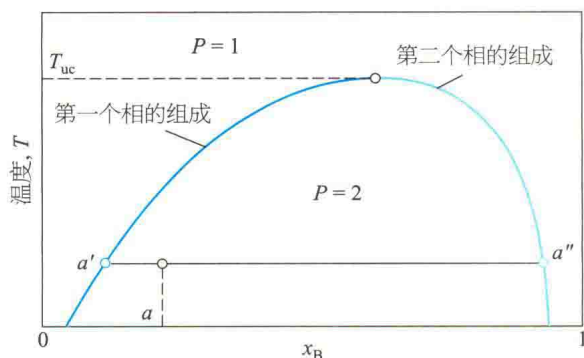


图5C.13 A-B混合物的温度-组成图(曲线以下区域对应着部分互溶液体的温度和组成。最高临界会溶温度 $T_{uc}$ 是两种液体在全部比例内完全互溶的最低温度)

中。液体B完全溶解,双组分系统为单相。当加入更多的B时,会出现一个阶段,此时B不再溶解于A中。样品现在由两个相互平衡的相组成,量多的一相由饱和了B的A组成,量少的一相则是由饱和了A的少量B组成。在图5C.13中绘出的温度-组成图中,前者的组成由 $a'$ 点表示,后者的组成由 $a''$ 点表示。两相的相对含量由杠杆规则给出。当加入更多的B时,组成 $a$ 向相图右侧移动,A略微溶解在加入的B中,平衡两相的组成保持在 $a'$ 和 $a''$ 。当加入更多的B时,组成 $a$ 进一步向相图右侧移动,最终越过相界线进入单相区。所以,现在存在足够多的B,可以溶解全部A,系统转变为单相。此时,加入更多的B只是稀释溶液,系统保持单相。

平衡时两相的组成随温度变化。对于图5C.13所示的系统,升高温度使A和B的相互溶解性变大。因此,两相区变窄,原因是平衡时每一相都更富集量小的组分:A多的相更富集B,B多的相更富集A。整个相图可以通过在不同温度下的重复实验,并绘出两相区的边界来构建。

### 例题 5C.2 解释液-液相图

1 atm下,硝基苯-正己烷系统的相图示于图5C.14中。在290 K下,配制50 g正己烷(0.59 mol  $C_6H_{14}$ )和50 g硝基苯(0.41 mol  $C_6H_5NO_2$ )的混合物。请问各相的组成和摩尔比是多少?样品必须加热到什么温度才能得到单相?

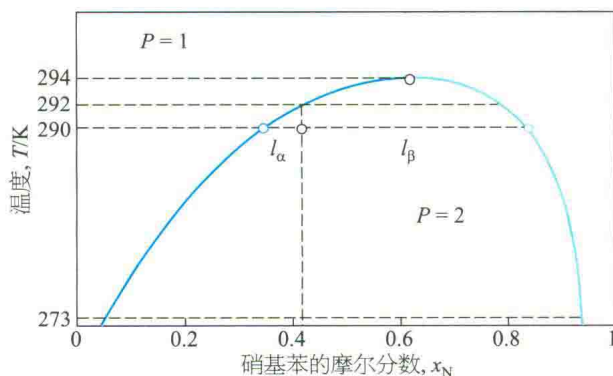


图5C.14 硝基苯-正己烷系统在1 atm下的温度-组成图(点和线长在正文中讨论)

**整理思路** 平衡时各相的组成由相关温度下连结线与相界线的交点给出。两相的比例由杠杆规则(式(5C.6))给出。两个组分完全互溶的温度可通过沿着等组成线向上,观察系统进入单相区的温度找到。

**解:** 分别用H和N标记正己烷和硝基苯,然后参考图5C.14。混合物中N的摩尔分数是 $0.41/(0.59 + 0.41) = 0.41$ 。点 $x_N = 0.41$ 、 $T = 290$  K出现在相图的两相区。水平连结线与相界线交于 $x_N = 0.35$ 和 $x_N = 0.83$ ,所以这两点是两相的平衡组成。

依据杠杆规则,两相(现在标记为 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相)的摩尔比等于距离 $l_\alpha$ 和 $l_\beta$ 之比:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{0.83 - 0.41}{0.41 - 0.35} = \frac{0.42}{0.06} = 7$$

即,富正己烷相的物质的量是富硝基苯相的物质的量的7倍。加热样品到292 K,系统进入单相区。因为相图由实验建立,这些结论并不是基于理想性的假设。如果系统处于不同的压力,上述信息会发生变化。

**自测题 5C.2** 273 K下,对50 g正己烷和100 g硝基苯的混合物,重复上述问题。

答案:  $x_N = 0.095$ ; 摩尔比为1.3; 294 K。

### (b) 临界会溶温度

**最高临界会溶温度**(upper critical solution temperature)  $T_{uc}$ , 是发生相分离的最高温度。超过最高临界会溶温度,两个组分完全互溶。之所以存在该温度是因为更强的热运动克服了一类分子紧密结合在一起的任何势能优势。作为例子,硝基苯-正己烷系统示于图5C.14中。

最高临界会溶温度的热力学解释聚焦于混合吉布斯能及其随温度的变化。在专题5B中讨论了一个实际溶液(具体而言,正规溶液)的简单模

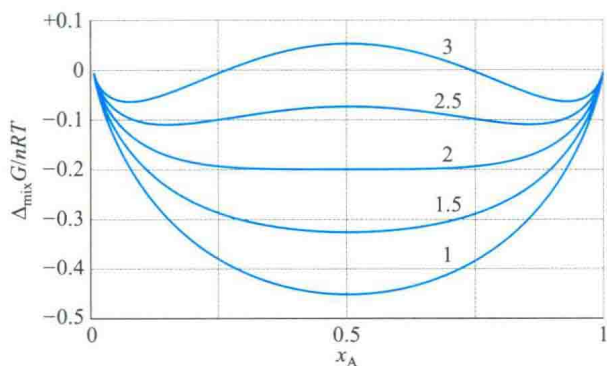


图5C.15 低温时，部分互溶的双组分系统的混合吉布斯能随温度的变化（当在曲线上有两个最小值时，系统分离为两相，两相的组成对应最小值的位置。这个图示与图5B.5完全一样）

型，该模型所引起的混合吉布斯能如图5C.15所示变化。

假如在式(5B.6) ( $H^E = n\xi RTx_Ax_B$ ) 中引入的参数 $\xi$ 大于2，则混合吉布斯能有两个最小值。因此，当 $\xi > 2$ 时，会发生相分离。对应最小值的组成可通过寻找 $\partial\Delta_{\text{mix}}G/\partial x_A = 0$ 的条件获得。式(5B.7) [ $\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_Ax_B)$ ，其中 $x_B = 1 - x_A$ ] 表明：

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial x_A} \right)_{T,p} \\ &= nRT \left\{ \frac{\partial [x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A) + \xi x_A(1-x_A)]}{\partial x_A} \right\}_{T,p} \\ &= nRT [\ln x_A + 1 - \ln(1-x_A) - 1 + \xi(1-2x_A)] \\ &= nRT \left[ \ln \frac{x_A}{1-x_A} + \xi(1-2x_A) \right] \end{aligned}$$

因此，吉布斯能的最小值出现在

$$\ln \frac{x_A}{1-x_A} = -\xi(1-2x_A) \quad (5C.7)$$

该方程是“超越方程”的一个例子，即方程不具有以闭合式表示的解。方程的解（满足方程式的 $x_A$ 的值）可以通过使用数学软件，或通过将等式左边和右边分别对 $x_A$ 作图（选择不同的 $\xi$ 值），并且识别两条线相交时 $x_A$ 的值来找到，两条线相交的点即是两个表达式相等的点（图5C.16）。以这种方式得到的解绘制在图5C.17中。当 $\xi$ 降低时，两个最小值逐渐靠近，并在 $\xi = 2$ 时汇合为一点。

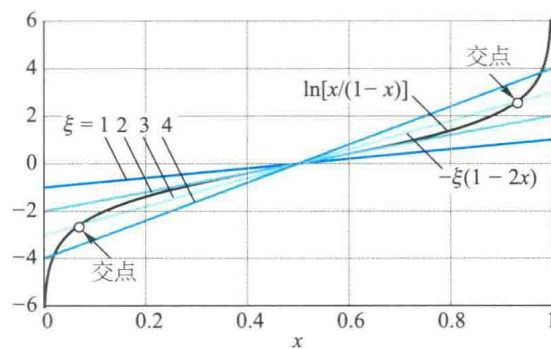


图5C.16 作图法求解方程(5C.7) [当 $\xi < 2$ 时，只在 $x=0$ 处有唯一的交点。当 $\xi \geq 2$ 时，有两个解（ $\xi = 3$ 时的解已标出）]

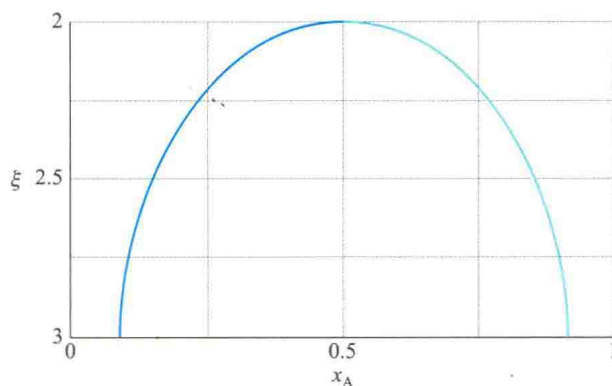


图5C.17 基于专题5B中引入的 $\xi$ 参数计算的相界线位置

### 简要说明5C.5

在例题5B.1中处理的由苯和环己烷组成的系统中，已确定 $\xi = 1.13$ ，所以不会得到两相系统。即两个组分在实验温度下完全互溶。方程

$$\ln \frac{x_A}{1-x_A} + 1.13(1-2x_A) = 0$$

的单个解为 $x_A = 1/2$ ，对应混合吉布斯能的单个最小值，且没有相分离。

一些系统具有**最低临界会溶温度**（lower critical solution temperature） $T_{lc}$ （或称最低会溶温度），即低于该温度，两个组分可以任意比例混合，高于该温度则形成两相。水和三乙胺就是一个例子（图5C.18）。在这种情况下，两个组分在较低温度下更易互溶，因为它们形成了一个弱的络合物；在较高温度下络合物分解，两个组分的互溶性降低。

一些系统同时具有最高和最低临界会溶温度。该现象发生的原因是当弱的络合物被破坏后，导致两个组分的部分互溶，但较高温度下的热运动

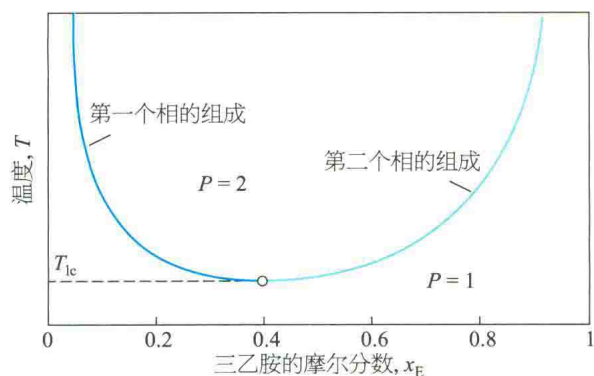


图5C.18 水和三乙胺的温度-组成图[该系统在292 K有一个最低临界会溶温度。标示给出相界线的说明]

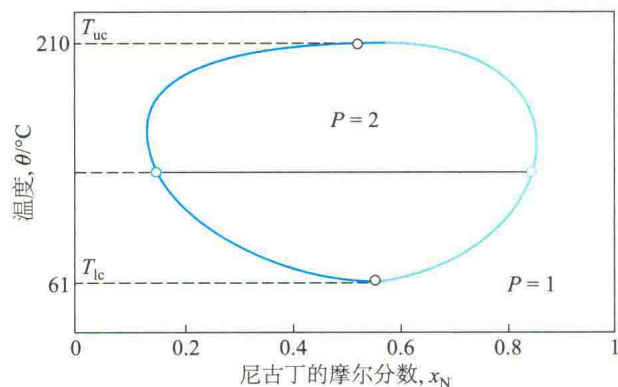


图5C.19 水和尼古丁的温度-组成图[同时具有最高和最低临界会溶温度。注意高温下的液体(特别是水): 该相图对应受压下的样品]

又使混合物趋于均一, 就像通常的部分互溶液体一样。著名的例子是尼古丁和水的混合物, 两个组分在61~210°C之间部分互溶(图5C.19)。

### (c) 部分互溶液体的蒸馏

考虑一对部分互溶的液体, 并形成低沸点共沸物。这种组合很常见, 因为两种性质都反映了两种分子相互回避的趋势。这种情况又存在两种可能性: 液体在沸腾之前变为完全互溶; 或在完全互溶之前发生沸腾。

图5C.20显示两个组分在沸腾之前变为完全互溶的系统相图。蒸馏组成为 $a_1$ 的混合物, 得到组成为 $b_1$ 的蒸气, 冷凝蒸气后可以在 $b_2$ 得到完全互溶的单相溶液。只有当馏出物被冷却到两相液体区域内的点, 如 $b_3$ 时, 才会发生相分离。上述

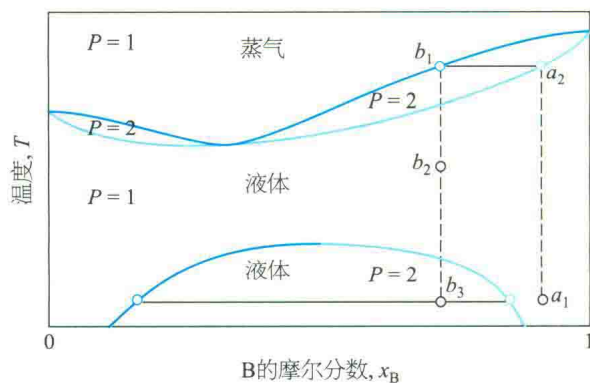


图5C.20 双组分系统的温度-组成图(其中最高临界会溶温度低于所有组成液体的沸点。混合物形成低沸点恒沸物)

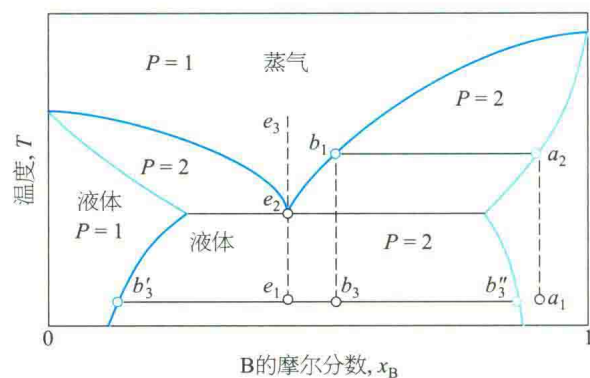


图5C.21 双组分系统的温度-组成图(其中液体在两个组分完全互溶之前沸腾)

描述只适用于第一滴馏出物。如果蒸馏继续进行, 剩余液体的组成会发生变化。最后, 当所有样品都蒸发并且冷凝后, 组成又回到 $a_1$ 。

图5C.21显示第二种可能性, 其中没有最高临界会溶温度。从最初组成为 $a_1$ 的液体得到的馏出物的组成为 $b_3$ , 是两相混合物。其中一相的组成为 $b'_3$ , 另一相的组成为 $b''_3$ 。

图5C.21中由等组成线 $e$ 所示组成的系统的行为非常有趣。在 $e_1$ 处的系统形成两相, 随温度升高一直为两相(但两相的比例发生变化), 直至 $e_2$ 处的沸点。该液体混合物的蒸气具有和液体相同的组成(液体是恒沸物)。与此类似, 冷凝组成为 $e_3$ 的蒸气, 得到与蒸气具有相同总组成的两相液体。在固定温度下, 混合物像单个物质一样蒸发和冷凝。

## 例题 5C.3 解释相图

在图 5C.22 中, 当加热组成为  $x_B = 0.95(a_1)$  的混合物, 以及冷凝组成为  $x_B = 0.66(b_1)$  的蒸气时, 描述系统发生的变化。

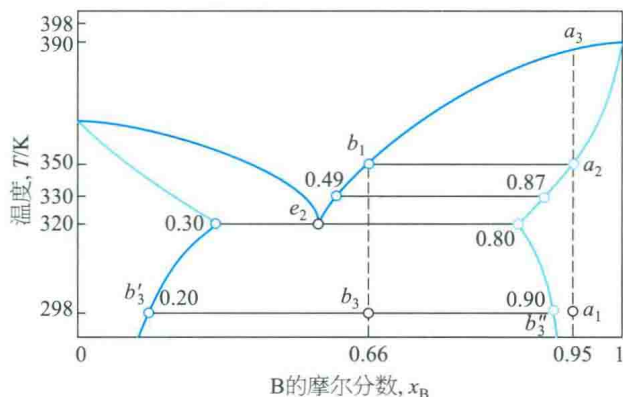


图 5C.22 在例题 5C.3 中讨论的、图 5C.21 中相图的点

**整理思路** 点所在的区域给出相数; 相组成由水平连结线与相界线的交点给出; 由杠杆规则可计算两相的相对含量。

**解:** 初始点  $a_1$  在单相区。加热后, 液体在 350 K ( $a_2$ ) 沸腾, 得到组成为  $x_B = 0.66(b_1)$  的蒸气。随着温度继续升高, 得到的气相越来越多, 馏出物的组成将变得更富集 B。当加热到 386 K ( $a_3$ ) 时, 极少量的液体与大量蒸气平衡, 此时蒸气组成与初始液体混合物 ( $a_1$ ) 相同。继续加热到 368 K 以上, 所有的液体都被汽化, 所以, 液体的沸腾温度是 350~386 K。

如果移走初始的蒸气, 其组成为  $x_B = 0.66$ 。冷却馏出物对应着沿等值线  $x_B = 0.66$  向下移动。例如, 冷却到 330 K, 液相组成是  $x_B = 0.87$ , 气相组成是  $x_B = 0.49$ , 两者的相对比例是 0.81 : 1。冷却到 320 K, 系统有三相, 一个气相和两个液相。其中, 一个液相的组成为  $x_B = 0.30$ , 另一个液相的组成为  $x_B = 0.80$ 。进一步冷却, 系统进入两相区; 在 298 K 两相组成分别为  $x_B = 0.20$  和  $x_B = 0.90$ , 比例为 0.52 : 1。

**自测题 5C.3** 从点  $x_B = 0.40$ 、 $T = 298$  K 开始, 重复上述讨论过程。

## 概念清单

- ☐ 1. 拉乌尔定律用来计算两种易挥发液体组成的双组分系统的总蒸气压。
- ☐ 2. 温度-组成图中的相界线显示在不同温度下平衡的两个相的组成。
- ☐ 3. 平衡时气相和液相的组成位于连结线的两端。
- ☐ 4. 杠杆规则用于计算平衡时两相的相对含量。
- ☐ 5. 用分馏分离液体混合物包含了沸腾和冷凝的多次循环。
- ☐ 6. 恒沸物是蒸发时其组成不变的液体混合物。
- ☐ 7. 部分互溶液体的相分离可能发生在温度低于最高临界会溶温度或高于最低临界会溶温度时; 该过程可用正规溶液模型来讨论。

## 公式清单

| 性质    | 公式                                                                | 说明                                                                    | 公式编号 |
|-------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------|
| 蒸气的组成 | $y_A = x_A p_A^* / [p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A]$ $y_B = 1 - y_A$ | 理想溶液                                                                  | 5C.4 |
| 总蒸气压  | $p = p_A^* p_B^* / [p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A]$                 | 理想溶液                                                                  | 5C.5 |
| 杠杆规则  | $n_L l_L = n_V l_V \quad (\text{液相和气相处于平衡})$                      | 一般地, 对 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相, 有 $n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$ | 5C.6 |

# 双组分系统的相图：固体

- ▶ 为何需要学习这部分内容？

固体混合物的相图广泛使用在材料科学、冶金学、地质学及化学工业中，以总结混合物中各个相的组成。所以，这类相图的解释非常重要。
- ▶ 核心思想是什么？

相图是显示系统的每一相在何种条件下最稳定的图形。
- ▶ 需要哪些预备知识？

复习液 - 液相图的解释和杠杆规则（专题 5C）的意义将是很有帮助的。

本专题讨论在低于沸点的温度下，固相和液相可能都存在的系统。

## 5D.1 低共熔混合物

考虑图 5D.1 中组成为  $a_1$  的双组分液体。当系统被冷却时，发生的变化可表述如下：

- $a_1 \rightarrow a_2$ 。系统进入标示为“液体+B”的两相区。纯固体 B 开始从溶液中析出，同时剩余液体更富集 A。
- $a_2 \rightarrow a_3$ 。形成更多的固体 B，（处于平衡的）固体和液体的相对量由杠杆规则（专题 5C）给出。在这个阶段，每一相的量大致相等。由于析出一些 B，液相较之前更富集 A（其组成由  $b_3$  给出）。
- $a_3 \rightarrow a_4$ 。在该步骤的最后，液体量少于在  $a_3$  时，液体组成由  $e_2$  给出。此时液体凝固，得到由纯 B 和纯 A 组成的两相系统。

物理解释

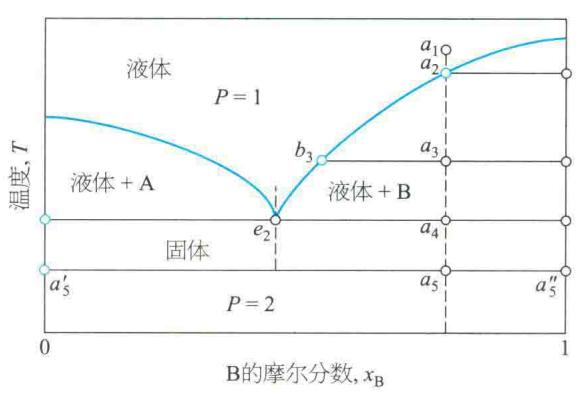


图 5D.1 固相完全不互溶、液相完全互溶的双组分系统温度 - 组成图（注意与图 5C.21 的相似性。通过  $e_2$  的等组成线对应着低共熔组成，即具有最低熔点的混合物）

图 5D.1 中  $e_2$  处的等组成线（组成不变的线）对应着**低共熔（eutectic）**组成，即具有最低熔点的混合物。具有低共熔组成的液体在单一温度下凝固，不会先析出固体 A 或 B。具有低共熔组成的固体，在所有混合物中熔化的温度最低，并且熔化时不改变组成。在  $e_2$  右侧组成的液体在冷却时析出 B，而  $e_2$  左侧组成的液体在冷却时析出 A：只有低共熔混合物（除纯 A 或纯 B 外）在单一确定的温度下凝固，而不会从液体中逐渐析出其他组分。

一个在技术上重要、后来被现代材料取代的低共熔物是焊料，其质量组成约为 67% 锡和 33% 铅，在 183℃ 熔化。由质量分数为 23% 的 NaCl 和 77% 的  $H_2O$  形成的低共熔物在 -21.1℃ 熔化。当 NaCl 在等温条件下加到冰中时（例如，当 NaCl 铺在结冰的路面上时），混合物在温度高于 -21.1℃ 时会熔化（已经达到低共熔组成）。当 NaCl 在绝热条件下加到冰中时（如加到真空瓶中的冰），冰融化了，但是融化时它从混合物的其余部分吸收热。系统的温度下降，并且如果加入足够多的 NaCl，温度会继续降低到低共熔温度。在大量的双组分合金系统中会形成低共熔物，并且对固体材料的微观结构非常重要。尽管低共熔物是一个两相系统，但它以一个近似均匀的微晶混合物结晶出来。两个微晶相可以通过显微技术和诸如 X 射线衍射的结构分析技术进行区分（专题 15B）。

热分析是检测低共熔物的一种非常实用的方法。考虑图 5D.1 中沿着通过  $a_1$  的等组成线的冷却速率，就可以理解如何使用该方法。液体稳步冷却，直到到达  $a_2$  处，B 开始析出（图 5D.2）。此时冷却速率减缓，因为 B 的凝固放热，延缓了降温速率。当剩余液体达到低共熔组成时，温度保持不变，直到全部样品凝固：这个温度保持不变的区域就是低共熔平台（eutectic halt）。如果液体最初具有低共熔组成  $e$ ，就会一直稳定降温直至低共熔物的凝固温度；当整个样品凝固时，存在一个很长的低共熔平台（就像纯液体的凝固一样）。

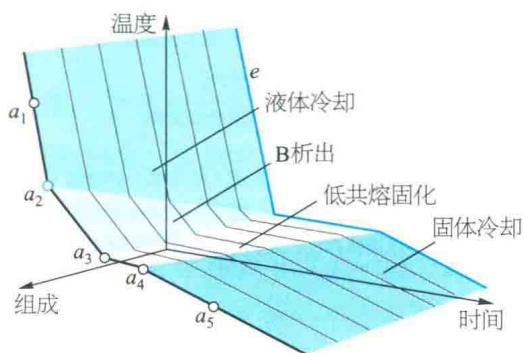


图 5D.2 图 5D.1 中所示系统的步冷曲线 [对等组成线  $a$ ，冷却速率在  $a_5$  处减小，因为固体 B 从溶液中析出。当低共熔物析出时，在  $a_3$  和  $a_4$  之间有一个完整的平台。低共熔等组成线  $e$  的步冷平台最长。对越过  $e$ （富集 A）的系统组成，低共熔平台又缩短。步冷曲线被用于绘制相图]

### 简要说明 5D.1

图 5D.3 显示银-锡系统的相图。当组成为  $a$  的液体冷却时，含有锡的固体银开始在  $a_1$  处析出，并且样品在  $a_2$  处完全凝固。

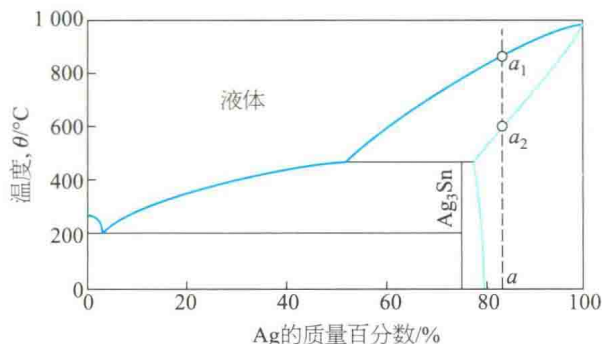


图 5D.3 在简要说明 5D.1 中讨论的银-锡系统的相图

监测不同总组成的步冷曲线，可以给出相图结构的明确信息。固-液相界线由冷却速率发生变化所在的点给出。最长的低共熔平台给出低共熔组成的位置及其熔化温度。

## 5D.2 反应系统

许多双组分混合物反应生成化合物，这在技术上很重要的例子包括 13/15 族（Ⅲ/V）半导体，例如镓-砷系统，可形成化合物 GaAs。尽管系统内存在 3 种物质，组分数仍仅为 2，因为 GaAs 是由反应  $\text{Ga} + \text{As} \rightarrow \text{GaAs}$  生成的。为了说明其中的一些原理，考虑形成化合物 C 的系统，同时 C 与物质 A 和 B 都形成低共熔混合物（图 5D.4）。

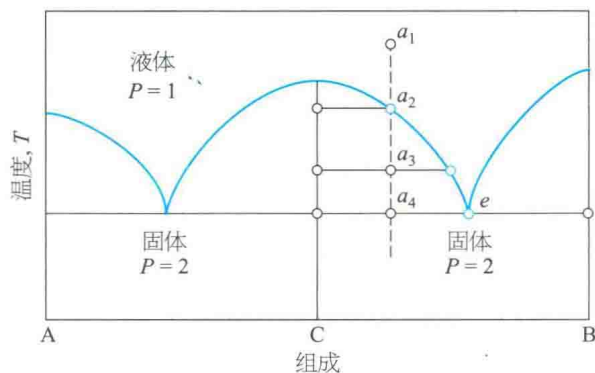


图 5D.4 A 和 B 反应形成化合物  $C = AB$  的系统的相图（该相图类似于两个图 5D.1 的叠加，即每个图 5D.1 相当于图 5D.4 的一半。组成 C 是一个真正的化合物，而不是等物质的量混合物）

通过将过量的 B 与 A 混合制备的系统含有化合物 C 和未反应的 B。这是一个双组分 B-C 系统，并假设形成低共熔物。与图 5D.1 中低共熔相图相比，其主要变化是整个相图被压缩到组成范围位于等量 A 和 B（ $x_B = 0.5$ ，在图 5D.4 中标记为 C）和纯 B 之间。相图中各项信息的解释与图 5D.1 相同。沿着等组成线  $a$  降温析出的固体是化合物 C。温度低于  $a_4$  时，系统中有两个固相，一个是 C，另一个是 B。纯化合物 C 相合（或同成分，congruently）熔化，即熔化时得到的液体的组成与固体化合物相同。

## 5D.3 不相合熔化

在某些情况下，化合物 C 不能以液体稳定存在。合金  $\text{Na}_2\text{K}$  就是一个例子，它只在固态时存在。

(图 5D.5)。当  $a_1$  处的液体被冷却时, 考虑发生了什么:

- 物理解释
- $a_2 \rightarrow a_3$ 。富含 Na 的固态溶液析出, 剩余液体中富含 K。
  - 温度低于  $a_3$ 。样品全部为固体, 固相中富含 Na 的固态溶液和固体  $\text{Na}_2\text{K}$ 。

现在考虑通过  $b_1$  的等组成线:

- 物理解释
- $b_1 \rightarrow b_2$ 。在达到  $b_2$  处相界线之前没有明显的变化发生, 降温到  $b_2$  时, 富含 Na 的固态溶液开始析出。
  - $b_2 \rightarrow b_3$ 。富含 Na 的固态溶液析出, 但在  $b_3$  处发生反应形成  $\text{Na}_2\text{K}$ : 这个化合物是通过 K 原子扩散进入固体 Na 中形成的。
  - 在  $b_3$  处, 达到三相平衡: 液体、化合物  $\text{Na}_2\text{K}$  及富含 Na 的固态溶液。代表这三相平衡的水平线被称为 **转熔线** (peritectic line)。此时, 液体 Na/K 混合物与少量固体  $\text{Na}_2\text{K}$  达平衡, 但仍没有液化化合物。
  - $b_3 \rightarrow b_4$ 。当继续降温时, 固体化合物的量增加, 直到在  $b_4$  处液体达到其低共熔组成。然后液体凝固, 得到由富含 K 的固态溶液和固体  $\text{Na}_2\text{K}$  组成的两相固体。

如果固体被重新加热, 则上述现象的顺序将颠倒。在任一阶段都不会形成液态  $\text{Na}_2\text{K}$ , 因为它太不稳定了, 不能以液态存在。这种行为是**不相合熔化** (或**异成分熔化**, incongruent melting) 的一个例子, 其中化合物熔化为其组分, 而其本身不形成液相。

概念清单

- ☐ 1. 在**低共熔组成**时, 液相凝固, 其组成不变。
- ☐ 2. 相图中的**转熔线**代表三相平衡。
- ☐ 3. 在**相合熔化**中, 形成液体的组成与固体化合物的组成相同。
- ☐ 4. 在**不相合熔化**中, 化合物熔化为其组分, 而其本身不形成液相。

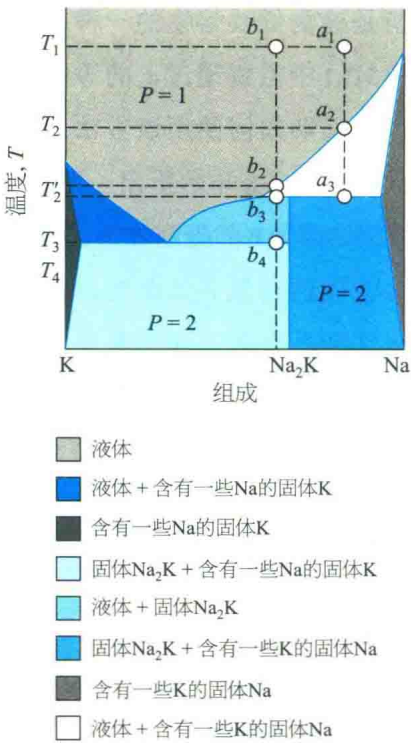


图 5D.5 与图 5D.4 类似的一个实际系统 (Na 和 K) 的相图 (但有两点区别: 一是化合物是  $\text{Na}_2\text{K}$ , 对应着  $A_2B$ , 而不是图 5D.4 中的  $AB$ ; 二是化合物只以固态存在, 而不以液体存在。化合物在其熔点时的转变是不相合熔化的例子)

# 三组分系统的相图

► 为何需要学习这部分内容？

随着对更复杂材料的研究，例如发现具有超导性质的陶瓷，三组分相图在材料科学中变得越来越重要。

► 核心思想是什么？

相图是显示系统中各相均为最稳定的条件的图形。

► 需要哪些预备知识？

复习双组分相图（专题 5C 和 5D）和相律（专题 4A）是有帮助的。这里给出的相图解释使用了杠杆规则（专题 5C）。

考虑一个三组分系统（ternary system）的相图，所以  $C = 3$ 。根据相律（专题 4A）， $F = 5 - P$ 。如果系统限定为等温等压，就舍弃了 2 个自由度， $F'' = 3 - P$ 。如果存在两相（ $P = 2$ ），那么  $F'' = 1$ ，系统有一个自由度：改变一个组分的量将引起另外两个组分的量发生变化。这种状况在相图中用一个区域表示。如果存在三相（ $P = 3$ ），那么  $F'' = 0$ ，此时系统在相图上用一个点表示。

三组分相图中的线代表两相共存时的条件。与在双组分相图中一样，当两个相由连结线相连时，它们处于平衡。

## 5E.1 三角形相图

三组分系统中三个组分的摩尔分数满足  $x_A + x_B + x_C = 1$ 。画为等边三角形的相图可保证自动满足这一性质，边长为 1 的等边三角形内一点以平行各边的方式与各边的距离之和为 1（图 5E.1）。

图 5E.1 给出了这种方法的实际工作原理。边 AB 对应着  $x_C = 0$ ，其他两条边类似。因此，三条边中的每一条分别对应着一个双组分系统（A, B），（B, C）和（A, C）。内部的一点则对应着三个组分都存在的一个系统。例如点 P，表示  $x_A = 0.50$ ，

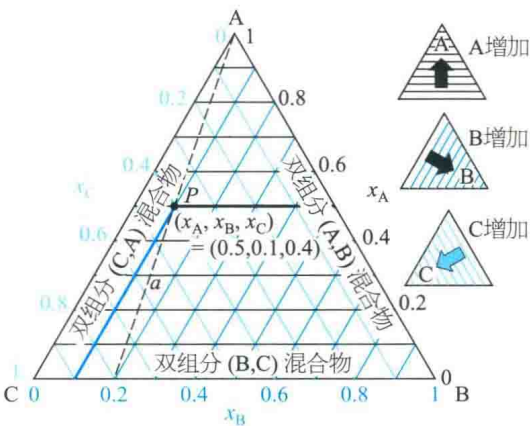


图 5E.1 讨论三组分相图时使用的等边三角形坐标（每条边对应一个双组分系统。沿着虚线 a 的所有点对应 C 和 B 的摩尔分数的比例相同）

$x_B = 0.10, x_C = 0.40。$

连接顶点 A 到对边线上的点的直线（图 5E.1 中的虚线 a）上的任何一点，表示离顶点 A 越靠近的点，其组成越富含 A，但是 B 和 C 的浓度比保持不变。因此，为了表示加入 A 时系统组成的变化，可从顶点 A 到代表初始双组分系统的 BC 线上的点，画一条线。任何通过加入 A 形成的三组分系统都位于该条线上的某一点。

### 简要说明 5E.1

图 5E.2 中示出了下列各点。

| 点 | $x_A$ | $x_B$ | $x_C$ |
|---|-------|-------|-------|
| a | 0.20  | 0.80  | 0     |
| b | 0.42  | 0.26  | 0.32  |
| c | 0.80  | 0.10  | 0.10  |

续表

| 点   | $x_A$ | $x_B$ | $x_C$ |
|-----|-------|-------|-------|
| $d$ | 0.10  | 0.20  | 0.70  |
| $e$ | 0.20  | 0.40  | 0.40  |
| $f$ | 0.30  | 0.60  | 0.10  |

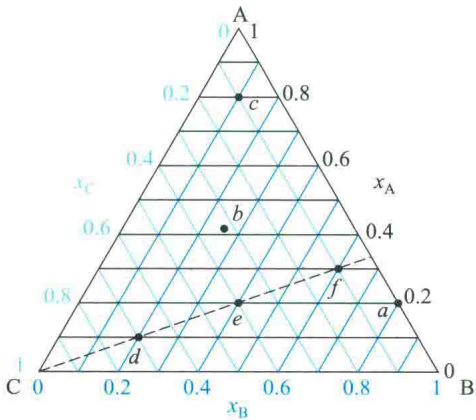


图5E.2 简要说明5E.1中对应的各点

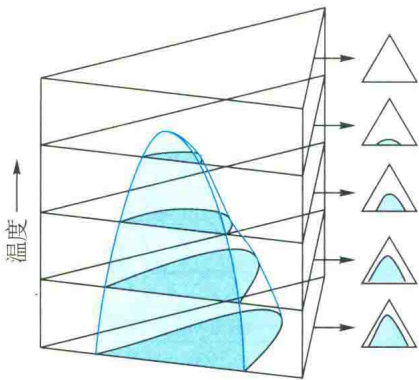


图5E.3 当温度也被当作一个变量时，相图变为一个三角棱柱，通过棱柱的水平部分对应着在图5E.1中讨论和示例的三角形相图

注意，点 $d$ 、 $e$ 和 $f$ 都有 $x_A/x_B = 0.50$ ，且位于一条直线上。

单个三角形代表被舍弃的自由度之一（如温度）有确定数值时的平衡。不同的温度导致不同的平衡行为，因此有不同的三角形相图。因此，每一个都可以认为是通过三维三角棱柱的水平切面，如图5E.3所示。

5E.2 三组分系统

三组分相图广泛应用于冶金学和材料科学中。尽管它们可能变得非常复杂，但可以用与双组分相图相似的方式进行解释。

(a) 部分互溶液体

图5E.4所示的三组分相图中，W（如水）和E（如乙酸）完全互溶，E和T（如三氯甲烷，即氯仿）完全互溶，但是W和T只部分互溶。这个例子是室温下水－乙酸－三氯甲烷系统，其表现如下：

- 物理解释
- 两对完全互溶的液体，(E, W) 和 (E, T) 形成单相区。
  - (W, T) 系统（沿着三角形的底边）形成两相区。

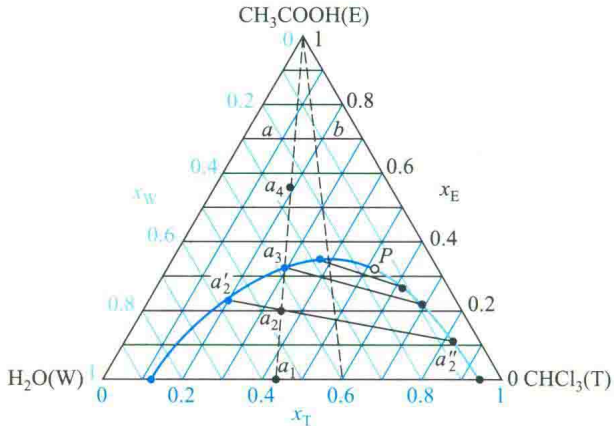


图5E.4 在固定温度和压力下，乙酸（E）、三氯甲烷（T）和水（W）的三组分系统相图（在两相区仅画出了一些连结线。沿着线 $a$ 的所有点对应着三氯甲烷和水以相同的比例存在）

三角形的底边对应于双组分相图中的一个水平线。两相区内的连结线是通过实验确定的，即测定处于平衡状态的两个相的组成，在相图上标记组成，然后用一条直线连接。

当足够多的E加入双组分（W, T）混合物中，形成单相系统。这一效果可在图5E.4中沿着线 $a$ 来说明：

- 物理解释
- $a_1$ ，系统包含两相，两相的相对量可通过杠杆规则读取。
  - $a_1 \rightarrow a_2$ 。加入E，使系统沿着连接 $a_1$ 到顶点E的线变化。在 $a_2$ 处，溶液仍有两相，但是在大部分是T的相中，W的量稍多（由 $a'_2$ 点表示），在大部分是W的相中，T的量稍多（ $a'_1$ ），因为E的加入帮助二者溶解。相图显示，与富含T的相相比，在富含W的相中有更多的E（ $a'_2$ 比 $a'_1$ 更接近顶点E）。
  - $a_2 \rightarrow a_3$ 。在 $a_3$ 处，系统内存在两相，但富含T的液层只有极少量（杠杆规则）。
  - $a_3 \rightarrow a_4$ 。进一步加入E使系统移向并越过 $a_4$ ，此时系统只存在一相。

## 简要说明 5E.2

考虑水 (图 5E.4 中的 W) 和三氯甲烷 (T) 的混合物, 组成为  $x_W = 0.40$ ,  $x_T = 0.60$ 。当向该混合物内加入乙酸 (E) 时, W 和 T 的相对比例保持恒定, 所以代表总组成的点沿着直线  $b$  由底边上的  $x_T = 0.60$  向顶点乙酸移动。初始组成位于两相区: 一相的组成为  $(x_W, x_T, x_E) = (0.05, 0.95, 0)$ , 另一相的组成为  $(x_W, x_T, x_E) = (0.88, 0.12, 0)$ 。当加入足量的乙酸, 使其摩尔分数提高到 0.18 时, 系统含有两相, 其组成为  $(0.07, 0.82, 0.11)$  和  $(0.57, 0.20, 0.23)$ , 两相比例为 1:3。

图 5E.4 中标记的点  $P$  被称为 **褶点 (plait point)**: 在该点处, 相互平衡的两相的组成相等。这也是临界点的另一个例子。为了方便, 三角形相图的一般解释概括在图 5E.5 中。

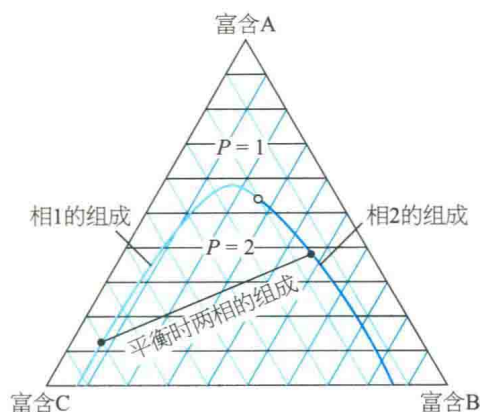


图 5E.5 三角形相图的一般解释 [曲线内的区域含有两相, 平衡时两相的组成由连结线的两个端点给出 (连结线由实验测定)]

## (b) 三组分固体

图 5E.6 中的三角形相图是含有三种不同组成金属 A、B 和 C 的固态合金的典型相图。

## 简要说明 5E.3

图 5E.6 是由铁、铬和镍组成的不锈钢三组分系统的简化三角形相图。各轴表示各组分的质量分数, 而不是摩尔分数, 但由于三个质量分数加起来等于 100%, 三角形内各点表示的含义本质上等同于用摩尔分数表示的含义。点  $a$  对应于 74% Fe、18% Cr 和 8% Ni 的组成。它对应于不锈钢的最常见形式, 即“18-8 不锈钢”。对应于点  $b$  的组成位于两相区, 一相由 Cr 组成, 而另一相则为  $\gamma$ -FeNi 合金。

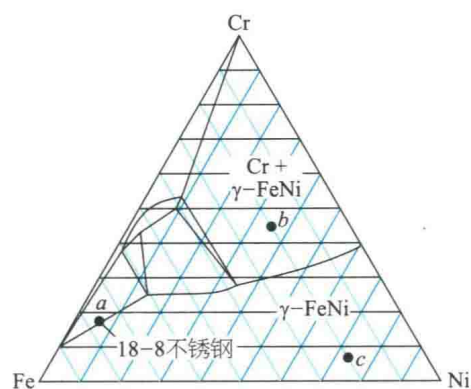


图 5E.6 由铁、铬和镍组成的不锈钢三组分系统的简化三角形相图

## 概念清单

- 1. 等边三角形相图保证自动满足性质  $x_A + x_B + x_C = 1$ 。
- 2. 在褶点处, 平衡的两相组成相等。

# 活度

## ► 为何需要学习这部分内容？

理想溶液的概念是讨论混合物的一个很好的出发点，但是为了理解真实溶液，能够描述真实溶液对理想行为的偏离，并用分子相互作用来表达它们就非常重要。

## ► 核心思想是什么？

物质的活度，即其有效浓度，有助于保持基于理想行为导出的表达式形式，但可扩展到真实混合物。

## ► 需要哪些预备知识？

本专题以拉乌尔定律和亨利定律（专题 5A）导出的物质化学势的表达式为基础，还应用了在专题 5B 中介绍的正规溶液模型的公式。

本专题说明应如何调整专题 5A 和 5B 中推导出的表达式，以考虑对理想行为的偏离。与其他专题中一样，用 A 表示溶剂，B 表示溶质，一般组分用 J 表示。

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad \text{溶剂的活度 [测量]} \quad (5F.2)$$

溶剂的活度没有什么神秘之处：可以简单地通过实验测量蒸气压，然后通过上述关系来确定。

### 简要说明 5F.1

100 °C 时，0.500 mol · dm<sup>-3</sup> KNO<sub>3</sub>(aq) 的蒸气压是 99.95 kPa，该温度下纯水的蒸气压是 1.00 atm (101 kPa)。由此可以得到，在该温度下，溶液中水的活度为

$$a_A = \frac{99.95 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} = 0.990$$

## 5F.1 溶剂的活度

真实或理想溶剂化学势的一般形式可通过对式 (5A.21) [ $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(p_A/p_A^*)$ ] 的直接修正得到。其中， $p_A^*$  是纯 A 的蒸气压， $p_A$  是 A 为溶液中一个组分时的蒸气压。理想溶液中溶剂在全部浓度范围内都服从拉乌尔定律（专题 5A， $p_A = x_A p_A^*$ ），其化学势由式 (5A.23) ( $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ ) 表示。当溶液不遵守拉乌尔定律时，这个关系的形式仍可以保留，写为

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \quad \text{溶剂的活度 [定义]} \quad (5F.1)$$

式中  $a_A$  是 A 的活度 (activity)，是一种“有效”的摩尔分数。

因为式 (5F.1) 对真实及理想溶液都成立，将其与  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(p_A/p_A^*)$  相比较，得到

因为当溶质的浓度接近 0 时，所有溶剂都更遵守拉乌尔定律。所以，当  $x_A \rightarrow 1$  时，溶剂的活度接近于其摩尔分数：

$$a_A \rightarrow x_A \quad (\text{当 } x_A \rightarrow 1 \text{ 时}) \quad (5F.3)$$

表达这种收敛的一种简便方法是引入活度系数 (activity coefficient)  $\gamma$ ，其定义为：在所有温度和压力下，有

$$a_A = \gamma_A x_A \quad \gamma_A \rightarrow 1 \quad (\text{当 } x_A \rightarrow 1 \text{ 时}) \quad \text{溶剂的活度系数 [定义]} \quad (5F.4)$$

这样，溶剂的化学势表达为

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \quad \text{溶剂的化学势} \quad (5F.5)$$

溶剂的标准状态为  $x_A = 1$  (纯溶剂) 和压力等于 1 bar 时的状态。

## 5F.2 溶质的活度

对于溶质, 定义活度系数和标准状态的问题是: 当  $x_B \rightarrow 0$ , 而不是  $x_B \rightarrow 1$  (对应于纯溶质) 时, 它们趋近理想稀溶液 (亨利定律) 行为。

### (a) 理想稀溶液

满足亨利定律 (专题 5A) 的溶质 B 具有的蒸气压由式  $p_B = K_B x_B$  给出, 式中  $K_B$  是一经验常数。这种情况下, B 的化学势为

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B x_B}{p_B^*} \quad (5F.6) \\ &= \underbrace{\mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}}_{\mu_B^\ominus} + RT \ln x_B \end{aligned}$$

$K_B$  和  $p_B^*$  都是溶质的特性, 所以两个蓝色的项可以结合, 给出一个新的标准化学势  $\mu_B^\ominus$ :

$$\mu_B^\ominus = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} \quad (5F.7)$$

因此, 理想稀溶液中溶质的化学势可通过下式与其摩尔分数关联:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B \quad (5F.8)$$

如果溶液是理想的, 则  $K_B = p_B^*$  (拉乌尔定律), 式 (5F.7) 还原为  $\mu_B^\ominus = \mu_{B^0}$ 。

### 简要说明 5F.2

在例题 5A.4 中, 已测定丙酮和三氯甲烷的混合物在 298 K 时,  $K_{\text{丙酮}} = 24.5 \text{ kPa}$ , 而  $p_{\text{丙酮}}^* = 46.3 \text{ kPa}$ 。则由式 (5F.7) 可得

$$\begin{aligned} \mu_{\text{丙酮}}^\ominus &= \mu_{\text{丙酮}}^* + RT \ln \frac{24.5 \text{ kPa}}{46.3 \text{ kPa}} \\ &= \mu_{\text{丙酮}}^* + 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{24.5}{46.3} \\ &= \mu_{\text{丙酮}}^* - 1.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

标准化学势与纯液体化学势相差  $-1.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### (b) 真实溶液

真实溶液偏离理想稀溶液亨利定律的行为。

对于溶质, 在式 (5F.8) 中用  $a_B$  替代  $x_B$ , 得到

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B \quad (5F.9)$$

在最后一步中, 标准状态保持不变, 所有对理想性的偏差都包含在活度  $a_B$  中。

式  $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln (p_B/p_B^*)$  仍然正确, 但是现在, 由式 (5F.7) 可知:  $\mu_B^* = \mu_B^\ominus - RT \ln (K_B/p_B^*)$ , 故

$$\mu_B = \underbrace{\mu_B^\ominus - RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}}_{\mu_B^*} + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{K_B}$$

将此表达式与式 (5F.9) 对比, 则活度  $a_B$  为

$$a_B = \frac{p_B}{K_B} \quad (5F.10)$$

溶质的活度  
[测量]

对于溶质, 通过下式引入活度系数是合乎情理的:

$$a_B = \gamma_B x_B \quad (5F.11)$$

溶质的活度系数  
[定义]

现在, 所有对理想性的偏离都包含在活度系数  $\gamma_B$  中。因为溶质在浓度趋于 0 时服从亨利定律 ( $p_B = K_B x_B$ ), 所以, 在任意温度和压力下, 可有

$$a_B \rightarrow x_B \text{ 和 } \gamma_B \rightarrow 1 \quad (\text{当 } x_B \rightarrow 0 \text{ 时}) \quad (5F.12)$$

溶质对理想性的偏离在其浓度趋于 0 时消失。

### 例题 5F.1 测量活度

利用下列信息, 计算 25 °C 时, 三氯甲烷 (C) 在丙酮 (A) 中的活度和活度系数; 先将其看作溶剂, 然后看作溶质。

|                  |      |      |      |      |      |      |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| $x_C$            | 0    | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1    |
| $p_C/\text{kPa}$ | 0    | 4.7  | 11   | 18.9 | 26.7 | 36.4 |
| $p_A/\text{kPa}$ | 46.3 | 33.3 | 23.3 | 12.3 | 4.9  | 0    |

**整理思路** 三氯甲烷作为溶剂时的活度 (拉乌尔定律活度), 写为  $a_C = p_C/p_C^*$ , 及  $\gamma_C = a_C/x_C$ 。三氯甲烷作为溶质时的活度 (亨利定律活度), 新的活度写为  $a_C = p_C/K_C$ , 及  $\gamma_C = a_C/x_C$ 。

**解:** 因为  $p_C^* = 36.4 \text{ kPa}$  及  $K_C = 23.5 \text{ kPa}$  (由例题 5A.4 得到), 写出下面的数据。例如, 在  $x_C = 0.20$  时, 在拉乌尔定律适用的情况下,  $a_C = 4.7 \text{ kPa}/36.4 \text{ kPa} = 0.13$ , 且  $\gamma_C = 0.13/0.20 = 0.65$ 。类似地, 在亨利定律适用的情况下,  $a_C = 4.7 \text{ kPa}/23.5 \text{ kPa} = 0.20$ , 且  $\gamma_C = 0.20/0.20 = 1.0$ 。

由拉乌尔定律 (三氯甲烷作为溶剂):

|            |   |      |      |      |      |      |
|------------|---|------|------|------|------|------|
| $x_C$      | 0 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1    |
| $a_C$      | 0 | 0.13 | 0.30 | 0.52 | 0.73 | 1.00 |
| $\gamma_C$ |   | 0.65 | 0.75 | 0.87 | 0.92 | 1.00 |

由亨利定律 (三氯甲烷作为溶质):

|            |   |      |      |      |      |      |
|------------|---|------|------|------|------|------|
| $x_C$      | 0 | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1    |
| $a_C$      | 0 | 0.20 | 0.47 | 0.80 | 1.14 | 1.55 |
| $\gamma_C$ | 1 | 1.00 | 1.17 | 1.34 | 1.42 | 1.55 |

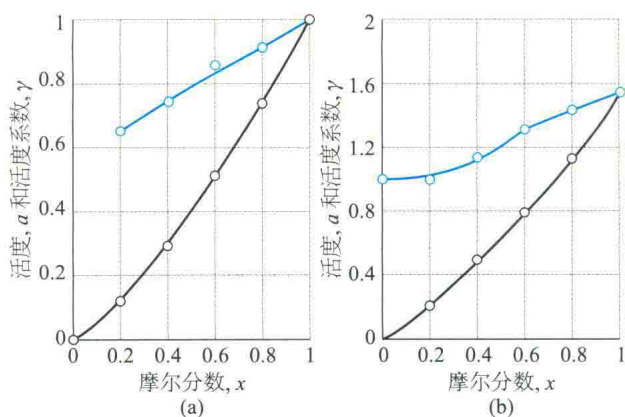


图5F.1 对于三氯甲烷-丙酮混合物, 活度和活度系数随组成的变化 (a) 根据拉乌尔定律; (b) 根据亨利定律

将这些数据绘制于图5F.1。注意: 在拉乌尔定律适用情况下, 当 $x_c \rightarrow 1$ 时,  $\gamma_c \rightarrow 1$ ; 但在亨利定律适用情况下, 当 $x_c \rightarrow 0$ 时,  $\gamma_c \rightarrow 1$ 。

**自测题5F.1** 按照两种规定 ( $p_A^* = 46.3 \text{ kPa}$ ,  $K_A = 24.5 \text{ kPa}$ ), 计算丙酮的活度和活度系数。

$$65^\circ\text{C} = 318\text{K} \quad 56^\circ\text{C} = 329\text{K}$$

$$p_A = 0.84 \text{ kPa} \quad p_B = 0.50 \text{ kPa} \quad p_{\text{total}} = 0.60 \text{ kPa} \quad p_{\text{acetone}} = 0.84 \text{ kPa}$$

### (c) 以质量摩尔浓度表示的活度

标准状态的选择是完全任意的, 并且可以以最合适描述系统组成的方式进行选择。因为组成经常以质量摩尔浓度 $b$ 表示, 来代替摩尔分数 (参见专题5A “化学家工具包11”), 所以可方便地写出

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{b_B}{b^\ominus} \quad (5F.13)$$

式中 $\mu_B^\ominus$ 的值与之前介绍的标准值不同。按照此定义, 当B的质量摩尔浓度是 $b^\ominus$  (即 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 时, 溶质的化学势有其标准值 $\mu_B^\ominus$ 。注意, 当 $b_B \rightarrow 0$ 时,  $\mu_B \rightarrow -\infty$ , 即当溶液变稀薄时, 溶质的热力学稳定性增加。这一结果的实际后果是, 很难从溶液中除去痕量溶质。

与之前一样, 通过引入量纲为1的物理量活度 $a_B$ 和活度系数 $\gamma_B$ 来概括对理想性的偏离。在任意温度和压力下, 有

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus}, \text{ 当 } b_B \rightarrow 0 \text{ 时, } \gamma_B \rightarrow 1 \quad (5F.14)$$

在最后一步, 标准状态保持不变; 并且, 如前所述, 所有对理想性的偏离都包含在活度系数 $\gamma_B$ 中。

所以, 在任一质量摩尔浓度时, 真实溶质化学势的最终表达式为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B \quad (5F.15)$$

## 5F.3 正规溶液的活度

正规溶液的概念 (专题5B) 进一步揭示了对拉乌尔定律偏离的起源及其与活度系数的关系。出发点是超额焓的模型表达式 [式 (5B.6),  $H^E = n\xi RTx_Ax_B$ ] 及其对正规溶液混合吉布斯能的意义 [式 (5B.7),  $\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_Ax_B)$ ]。在该模型的基础上, 有可能利用参数 $\xi$ 来得到活度系数的表达式。

### 如何完成? 5F.1 导出正规溶液活度系数的表达式

形成理想溶液的混合吉布斯能可由式 (5B.3) 给出, 即

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

对于非理想溶液, 其相应的表达式为

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

此关系式遵循与理想混合物相同的方式, 但用活度取代摩尔分数。然而, 在专题5B.7中, 对于正规溶液, 也已建立 [在式 (5B.7) 中] 下面的关系式:

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_Ax_B)$$

这两个式子可以按如下方式变为一致。首先, 用 $\gamma_i x_i$ 替换每个活度:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}G &= nRT(x_A \ln x_A \gamma_A + x_B \ln x_B \gamma_B) \\ &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \end{aligned}$$

为了一致, 括号中最后两项加和必须等于 $\xi x_Ax_B$ , 这可以通过写出 $\ln \gamma_A = \xi x_B^2$ 及 $\ln \gamma_B = \xi x_A^2$ 得到, 由于

$$x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B = \xi x_Ax_B^2 + \xi x_Bx_A^2 = \xi (x_A + x_B)x_Ax_B = \xi x_Ax_B$$

因此, 正规溶液的活度系数可由下式给出, 该式称为马居尔公式 (Margules equations):

$$\ln \gamma_A = \xi x_B^2 \quad \ln \gamma_B = \xi x_A^2 \quad \text{马居尔公式} \quad (5F.16)$$

值得注意的是, 稀溶液的活度系数在下述情况下是正确的: 当 $x_B \rightarrow 0$ 时 $\gamma_A \rightarrow 1$ , 及 $x_A \rightarrow 0$ 时 $\gamma_B \rightarrow 1$ 。还要注意, 这里A和B都被视为混合物的组分, 而不是溶剂和溶质。

此时, 可以利用马居尔公式写出 A 的活度:

$$a_A = \gamma_A x_A = x_A e^{\xi x_B^2} = x_A e^{\xi(1-x_A)^2} \quad (5F.17)$$

$\gamma_A = e^{\xi x_B^2}$   
 $x_B = 1 - x_A$

$a_B$  的表达式与此类似。然而 A 的活度就是溶液中 A 的蒸气压与纯 A 的饱和蒸气压的比值 [ 式 (5F.2),  $a_A = p_A/p_A^*$  ], 故

$$p_A = p_A^* x_A e^{\xi(1-x_A)^2} \quad (5F.18)$$

该函数绘制在图 5F.2 中, 并解释如下:

- 当  $\xi = 0$  时, 对应理想溶液,  $p_A = p_A^* x_A$ , 服从拉乌尔定律。
- 当  $\xi$  为正值时 (混合是吸热的, 不利的溶质 - 溶剂相互作用), 蒸气压高于理想溶液的蒸气压。
- 当  $\xi$  为负值时 (混合是放热的, 有利的溶质 - 溶剂相互作用), 蒸气压低于理想溶液的蒸气压。

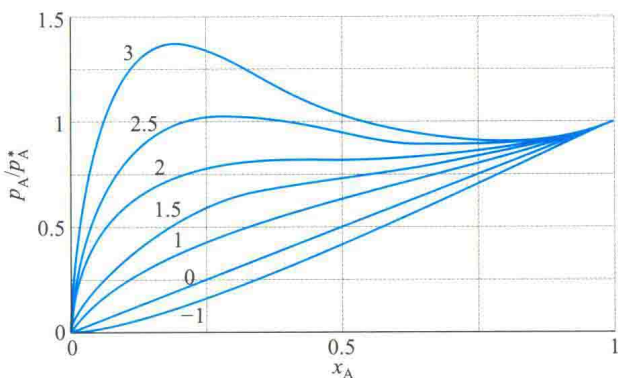


图 5F.2 基于其中超额焓为  $n\xi RTx_Ax_B$  的一个模型的混合物的蒸气压; 线用  $\xi$  值标示。理想溶液对应  $\xi = 0$ , 且为直线, 服从拉乌尔定律。当  $\xi$  为正值时, 蒸气压高于理想溶液的蒸气压。 $\xi$  为负值时, 蒸气压则低于理想溶液的蒸气压

式 (5F.18) 的所有图形在  $x_A \rightarrow 1$  时都接近线性, 并服从拉乌尔定律, 且式 (5F.18) 中的指数函数接近于 1。当  $x_A \ll 1$  时, 式 (5F.18) 变为

$$p_A = p_A^* x_A e^{\xi} \quad (5F.19)$$

一旦  $K$  等于  $e^{\xi} p_A^*$  (其对每一个溶质 - 溶剂系统都是不同的), 此表达式就具有亨利定律的形式。

### 简要说明 5F.3

在专题 5B 的例题 5B.1 中, 已得到在 25 °C 时, 苯和环己烷混合物的  $\xi = 1.13$ 。因为  $\xi > 0$ , 混合物的蒸气压预计大于其理想值。因此, 混合物的蒸气总压为

$$p = p_{\text{苯}}^* x_{\text{苯}} e^{1.13(1-x_{\text{苯}})^2} + p_{\text{环己烷}}^* x_{\text{环己烷}} e^{1.13(1-x_{\text{环己烷}})^2}$$

利用  $p_{\text{苯}}^* = 10.0 \text{ kPa}$  及  $p_{\text{环己烷}}^* = 10.4 \text{ kPa}$ , 将该表达式绘制于图 5F.3 中。

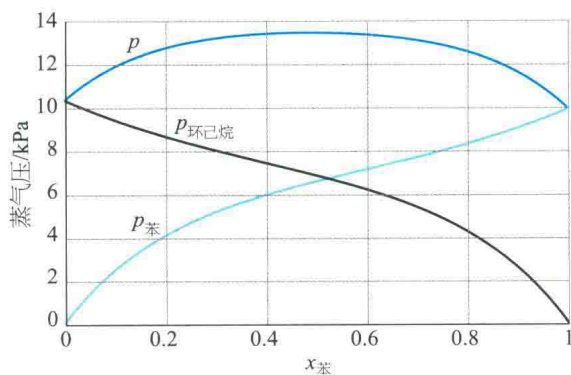


图 5F.3 在 25 °C 时, 计算得到的苯和环己烷混合物的蒸气压曲线

## 5F.4 离子的活度

离子之间的相互作用非常强, 以至于只在非常稀的溶液 (总离子浓度小于  $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 中, 用质量摩尔浓度取代活度的近似才是有效的。在精确的工作中, 必须使用活度本身。

如果阳离子  $M^+$  的化学势表示为  $\mu_+$ , 阴离子  $X^-$  的化学势表示为  $\mu_-$ , 则电中性溶液中离子的摩尔吉布斯能是这些偏摩尔量的加和。这类离子的理想溶液的摩尔吉布斯能为

$$G_m^{\text{ideal}} = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}} \quad (5F.20)$$

式中  $\mu_j^{\text{ideal}} = \mu_j^\ominus + RT \ln x_j$ 。但是, 对同样质量摩尔浓度的  $M^+$  和  $X^-$  的真实溶液, 则应该写为  $\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j$ , 其中  $a_j = \gamma_j x_j$ 。这意味着  $\mu_j = \mu_j^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_j$ 。因此有

$$\begin{aligned} G_m &= \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- \\ &= G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \end{aligned} \quad (5F.21)$$

所有对理想性的偏离都包含在最后一项中。

### (a) 平均活度系数

没有实验方法能将乘积  $\gamma_+ \gamma_-$  分离成阳离子和阴离子的贡献。实验上最好的方法是将非理想性等量地归因于两种离子。因此, 以单个系数的几何平均值引入 “平均活度系数”,  $x^p$  和  $y^q$  的几何平均值是  $(x^p y^q)^{1/(p+q)}$ 。对于 1-1 价型电解质,  $p = 1$ ,  $q = 1$ , 故所需的几何平均值为

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad (5F.22)$$

这样，单个离子的化学势就可以写为

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ \quad \mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_- \quad (5F.23)$$

这两个化学势的加和与式 (5F.21) 相同，但现在非理想性被平均分配在两种离子上。

为了将这种方法推广到化合物  $M_p X_q$  上，每单位该化合物溶解得到含有  $p$  个阳离子和  $q$  个阴离子的溶液，离子的摩尔吉布斯能写为它们偏摩尔吉布斯能（即化学势）的总和：

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{\text{ideal}} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \quad (5F.24)$$

现在，**平均活度系数**（mean activity coefficient）可以用一种更普遍的方式来定义，即

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s} \quad s = p + q \quad \text{平均活度系数 [定义]} \quad (5F.25)$$

而且每一种离子的化学势为

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (5F.26)$$

### (b) 德拜-休克尔极限定律

离子间库仑相互作用的长程性和强度意味着它可能是离子溶液偏离理想性的主要原因，并在所有其他对非理想性的贡献中占据主导地位。这一主导地位是离子溶液的**德拜-休克尔理论**（Debye-Hückel theory）的基础，该理论是由 Peter Debye 和 Erich Hückel 在 1923 年提出的。以下是对该理论及其主要结论的定性描述。对于定量处理，参阅本书网站上的“深入了解1”。

电性相反的离子相互吸引。因此，溶液中的阴离子更容易在阳离子附近出现，反之亦然（图 5F.4）。总体而言，溶液是电中性的，但在任一给定离子周围，反离子（带相反电荷的离子）过量。从长时间平均来说，反离子更有可能在给定离子周围出现。这个时间平均的、围绕中心离子的球形薄雾，称为中心离子的**离子氛**（ionic atmosphere），其中反离子的数目超过与中心离子具有同种电荷的离子数，该离子氛净的电荷在数量上与中心离子上的电荷相等，但符号（电性）相反。因此，任何给定中心离子的能量和化学势，

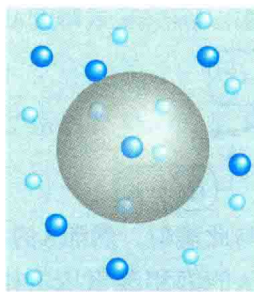


图 5F.4 德拜-休克尔理论的模型 [阴离子更容易在阳离子周围出现，阳离子更容易在阴离子周围出现（局部聚集区域由灰色的球体示出）。离子在不断运动，图形代表离子运动的快照。该理论适用的溶液远没有这里所示的那么浓]

由于与其离子氛的静电相互作用而被降低。能量的降低表现为溶质的摩尔吉布斯能  $G_m$  和摩尔吉布斯能的理想值  $G_m^{\text{ideal}}$  之间的差异，因而可以用式 (5F.21) 中的  $RT \ln \gamma_{\pm}$  项来表示。通过离子与离子氛的相互作用来稳定离子，部分地解释了为什么化学家通常使用稀溶液（其稳定化程度最小）来实现从电解质溶液中沉淀离子。

该模型得出的结果是，在非常低的浓度下，活度系数可由**德拜-休克尔极限定律**（Debye-Hückel limiting law）来计算：

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} \quad \text{德拜-休克尔极限定律} \quad (5F.27)$$

其中，对于 25 °C 时的水溶液， $A = 0.509$ ， $I$  是溶液的**离子强度**（ionic strength），为量纲为 1 的量：

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i / b^{\ominus}) \quad \text{离子强度 [定义]} \quad (5F.28)$$

式中  $z_i$  是离子  $i$  的电荷数（对阳离子为正，阴离子为负）， $b_i$  是其质量摩尔浓度。只要讨论离子溶液，离子强度就经常以平方根的形式出现 [如在式 (5F.27) 中]。加和包含溶液中所有的离子。对由质量摩尔浓度分别为  $b_+$  和  $b_-$  的两种离子组成的溶液，有

$$I = \frac{1}{2} (b_+ z_+^2 + b_- z_-^2) / b^{\ominus} \quad (5F.29)$$

离子强度强调离子的电荷，因为电荷数以平方项出现。表 5F.1 以一种便于使用的形式总结了离子强度和质量摩尔浓度的关系。

表 5F.1 离子强度和质量摩尔浓度的关系  $I = kb/b^\ominus$  中的  $k$  值

|          | $X^-$ | $X^{2-}$ | $X^{3-}$ | $X^{4-}$ |
|----------|-------|----------|----------|----------|
| $M^+$    | 1     | 3        | 6        | 10       |
| $M^{2+}$ | 3     | 4        | 15       | 12       |
| $M^{3+}$ | 6     | 15       | 9        | 42       |
| $M^{4+}$ | 10    | 12       | 42       | 16       |

例如，质量摩尔浓度为  $b$  的  $M_2X_3$  溶液（默认在溶液中得到  $M^{3+}$  和  $X^{2-}$ ）的离子强度是  $15b/b^\ominus$ 。

表 5F.2 298 K 时不同价型盐溶液的平均活度系数\*

| $b/b^\ominus$ | KCl   | $CaCl_2$ |
|---------------|-------|----------|
| 0.001         | 0.966 | 0.888    |
| 0.01          | 0.902 | 0.732    |
| 0.1           | 0.770 | 0.524    |
| 1.0           | 0.607 | 0.725    |

\*更多的数据参见资源部分。

#### 简要说明 5F.4

25 °C 时， $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  KCl 水溶液的平均活度系数可以通过  $I = \frac{1}{2}(b_+ + b_-)/b^\ominus = b/b^\ominus$  来计算。其中  $b$  是溶液的质量摩尔浓度（且  $b_+ = b_- = b$ ）。然后，由式（5F.27）可得

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times (5.0 \times 10^{-3})^{1/2} = -0.036$$

因此， $\gamma_{\pm} = 0.92$ 。实验值是 0.927。

对式（5F.27）使用“极限定律”的名称，是因为中等质量摩尔浓度的离子溶液的活度系数可能不同于此表达式给出的数值，但所有溶液在  $b \rightarrow 0$  时都符合该表达式。表 5F.2 列出了不同价型盐溶液的平均活度系数的实验值。图 5F.5 显示这些数值对  $I^{1/2}$  的作图，并将它们与由式（5F.27）计算得到的理论直线进行比较。在非常低的质量摩尔浓度下（约小于  $1 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，取决于电荷类型）达成的一致性，是支持该模型的有效证据。然而，高于这些质量摩尔浓度时，实际值与理论曲线的偏差很大，表明这些近似仅在非常低的浓度下有效。

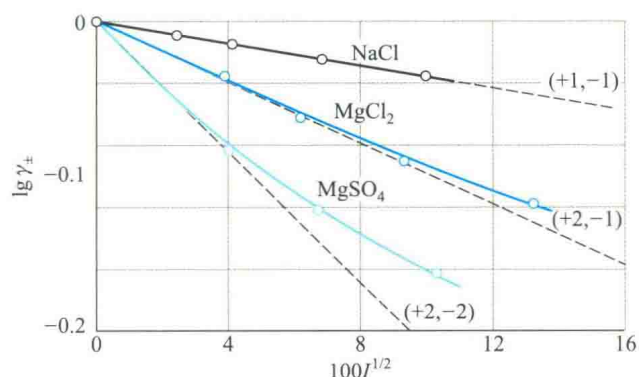


图 5F.5 德拜-休克尔极限定律的实验测试【尽管对中等离子强度的溶液有明显偏差，在  $I \rightarrow 0$  时的极限斜率（由虚线表示）与理论很好地符合，因此该定律可用于将数据外推到非常低的质量摩尔浓度。括号内的数字是离子的电荷数】

#### (c) 极限定律的扩展

当溶液的离子强度太高而使极限定律无效时，可由扩展的德拜-休克尔定律（extended Debye-Hückel law）来估算活度系数：

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1+BI^{1/2}} \quad \text{扩展的德拜-休克尔定律} \quad (5F.30a)$$

式中  $B$  为常数。更灵活的扩展是 C. W. Davies 在 1938 年提出的戴维斯公式（Davies equation）：

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1+BI^{1/2}} + CI \quad \text{戴维斯公式} \quad (5F.30b)$$

式中  $C$  是另一个常数。虽然  $B$  可以被解释为离子最接近的一种量度，它（如  $C$ ）最好被视为一个可调节的经验参数。基于戴维斯公式绘制的图如图 5F.6 所示。显然，式（5F.30b）在中等范围的稀溶液（高达约  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）内解释了一些活度系数；不过，接近  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时仍无法解释。

目前，电解质溶质的活度系数理论采用间接途径。即先为溶剂的活度系数与溶质的质量摩尔浓度的依赖关系建立一个理论，然后利用吉布斯-杜亥姆公式 [式（5A.12a）， $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$ ] 估

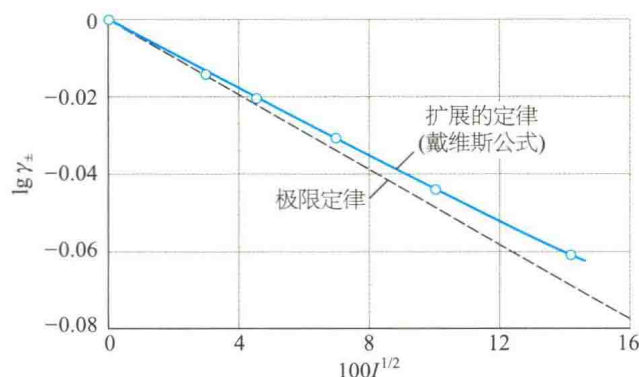


图 5F.6 戴维斯公式比极限定律（用虚线表示）在更宽的质量摩尔浓度范围内与实验结果一致，但不适用于更高的质量摩尔浓度（图中给出的是 1-1 价型电解质的数据）

算溶质的活度系数。所得结果对于质量摩尔浓度大于  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液是合理可靠的，且对混合盐溶液（如海水）的讨论是有参考价值的。

表 5F.3 活度和标准状态的总结\*

| 组分    | 基础    | 标准状态                                       | 活度                                                        | 极限                                                                                             |
|-------|-------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 固体或液体 |       | 纯态, 1 bar                                  | $a = 1$                                                   |                                                                                                |
| 溶剂    | 拉乌尔定律 | 纯溶剂, 1 bar                                 | $a = p/p^*$ , $a = \gamma x$                              | 当 $x \rightarrow 1$ (纯溶剂) 时, $\gamma \rightarrow 1$                                            |
| 溶质    | 亨利定律  | (1) 纯溶质的假想状态<br>(2) 在 $b^\ominus$ 时溶质的假想状态 | $a = p/K$ ,<br>$a = \gamma x$<br>$a = \gamma b/b^\ominus$ | 当 $x \rightarrow 0$ 时, $\gamma \rightarrow 1$<br>当 $b \rightarrow 0$ 时, $\gamma \rightarrow 1$ |
| 气体    | 逸度**  | 纯物质, 1 bar 且具有完美气体行为的假想状态                  | $f = \gamma p$                                            | 当 $p \rightarrow 0$ 时, $\gamma \rightarrow 1$                                                  |

\*在每种情况下,  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$ 。

\*\*逸度在本书网站上的“深入了解2”中讨论。

## 概念清单

- ☐ 1. **活度**是一种可以保留化学势表达式形式的有效浓度，见表 5F.3。
- ☐ 2. 理想稀溶液中溶质的化学势是以亨利定律为基础定义的。
- ☐ 3. 溶质的活度考虑了对亨利定律的偏离。
- ☐ 4. **马居尔公式**将正规溶液模型中各组分的活度与其组成相关联。这些公式给出正规溶液中各组分蒸气压的表达式。
- ☐ 5. **平均活度系数**将离子溶液对理想性的偏离等量地分配给阳离子和阴离子。
- ☐ 6. **离子氛**是在溶液中某离子周围存在的反离子的长时间平均累积。
- ☐ 7. **德拜-休克尔理论**将对理想性的偏离归因于离子与其周围离子氛的库仑相互作用。
- ☐ 8. **德拜-休克尔极限定律**可通过进一步引入两个经验常数而加以扩展。

公式清单

| 性质           | 公式                                                               | 说明                                                | 公式编号   |
|--------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------|
| 溶剂的化学势       | $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$                                   | 定义                                                | 5F.1   |
| 溶剂的活度        | $a_A = p_A / p_A^*$                                              | 当 $x_A \rightarrow 1$ 时, $a_A \rightarrow x_A$    | 5F.2   |
| 溶剂的活度系数      | $a_A = \gamma_A x_A$                                             | 当 $x_A \rightarrow 1$ 时, $\gamma_A \rightarrow 1$ | 5F.4   |
| 溶质的化学势       | $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$                             | 定义                                                | 5F.9   |
| 溶质的活度        | $a_B = p_B / K_B$                                                | 当 $x_B \rightarrow 0$ 时, $a_B \rightarrow x_B$    | 5F.10  |
| 溶质的活度系数      | $a_B = \gamma_B x_B$                                             | 当 $x_B \rightarrow 0$ 时, $\gamma_B \rightarrow 1$ | 5F.11  |
| 马居尔公式        | $\ln \gamma_A = \xi x_B^2, \ln \gamma_B = \xi x_A^2$             | 正规溶液                                              | 5F.16  |
| 蒸气压          | $p_A = p_A^* x_A e^{\xi(1-x_A)^2}$                               | 正规溶液                                              | 5F.18  |
| 平均活度系数       | $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s} \quad s = p + q$   | 定义                                                | 5F.25  |
| 德拜 - 休克尔极限定律 | $\lg \gamma_{\pm} = -A  z_+ z_-  I^{1/2}$                        | 当 $I \rightarrow 0$ 时, 成立                         | 5F.27  |
| 离子强度         | $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i / b^\ominus)$                 | 定义                                                | 5F.28  |
| 戴维斯公式        | $\lg \gamma_{\pm} = -A  z_+ z_-  I^{1/2} / (1 + B I^{1/2}) + CI$ | A、B、C 为经验常数                                       | 5F.30b |

主题 5 简单混合物——讨论题、练习题、问题及综合题

专题 5A 混合物的热力学描述

讨论题

- D5A.1 解释偏摩尔量的概念，并证明溶质的偏摩尔性质也取决于溶剂的性质。
- D5A.2 解释热力学如何将非膨胀功与系统组成的变化联系起来。
- D5A.3 是否存在这样的情况，在这些条件下两种（真实）气体

- 不会自发混合？
- D5A.4 解释如何使用拉乌尔定律和亨利定律来明确混合物中某一组分的化学势。
- D5A.5 解释拉乌尔定律和亨利定律的分子起源。

练习题

- E5A.1(a) A 和 B 的双组分混合物的总体积符合以下多项式：  
$$v = 987.93 + 35.6774x - 0.45923x^2 + 0.017325x^3$$
其中  $v = V/\text{cm}^3$ ， $x = n_B/\text{mol}$ ， $n_B$  是 B 的物质的量。推导 B 的偏摩尔体积的表达式。
- E5A.1(b) A 和 B 的双组分混合物的总体积符合以下多项式：  
$$v = 778.55 - 22.5749x + 0.56892x^2 + 0.01023x^3 + 0.00234x^4$$
其中  $v = V/\text{cm}^3$ ， $x = n_B/\text{mol}$ ， $n_B$  是 B 的物质的量。推导 B 的偏摩尔体积的表达式。
- E5A.2(a) 在一系列质量摩尔浓度  $b$  下，测量 25℃ 时 NaCl 水溶液的体积，发现其符合表达式  $v = 1003 + 16.62x + 1.77x^{3/2} + 0.12x^2$ ，其中  $v = V/\text{cm}^3$ ， $V$  是由 1.000 kg 水形成的溶液的体积， $x = b/b^\ominus$ 。计算在质量摩尔浓度为  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液中各组分的偏摩尔体积。
- E5A.2(b) 在 18℃ 时，由  $\text{MgSO}_4$  和 1.000 kg 水形成的溶液的总 体 积  $V$  符 合 表 达 式  $v = 1001.21 + 34.69(x - 0.070)^2$ ，其中  $v = V/\text{cm}^3$ ， $x = b/b^\ominus$ 。计算在质量摩尔浓度为  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液中无机盐和溶剂的偏摩尔体积。
- E5A.3(a) 假设  $n_A = 0.10 n_B$ ，组成的一个微小变化导致  $\mu_A$  变化  $\delta\mu_A = +12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，那么  $\mu_B$  会发生多大的变化呢？
- E5A.3(b) 假设  $n_A = 0.22 n_B$ ，组成的一个微小变化导致  $\mu_A$  变化  $\delta\mu_A = -15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，那么  $\mu_B$  会发生多大的变化呢？
- E5A.4(a) 一个体积为  $5.0 \text{ dm}^3$  的容器被隔板分成大小相等的两室，左室中是  $1.0 \text{ atm}$  和  $25^\circ\text{C}$  下的氮气，右室中是同温同压下的氢气。计算在移走隔板时的混合熵和混合吉布斯能。假定气体是完美气体。
- E5A.4(b) 一个体积为  $250 \text{ cm}^3$  的容器被隔板分成大小相等的两室，左室中是  $100 \text{ kPa}$  和  $0^\circ\text{C}$  下的氩，右室中是同温同压下的氮。计算在移走隔板时的混合熵和混合吉布斯能。假定气体是完美气体。
- E5A.5(a) 苯在  $20^\circ\text{C}$  时的蒸气压为  $10 \text{ kPa}$ ，在相同的温度下甲苯的蒸气压为  $2.8 \text{ kPa}$ 。各个组分质量相等的混合物的蒸气压是多少？
- E5A.5(b)  $90^\circ\text{C}$  下，1, 2-二甲苯的蒸气压为  $20 \text{ kPa}$ ，1, 3-二甲苯的蒸气压为  $18 \text{ kPa}$ 。这两种组分的等物质的量混合物的蒸气组成是什么？
- E5A.6(a) 在  $\text{CHCl}_3$  的摩尔分数为  $0.4693$  的混合物中，丙酮和

- 三氯甲烷（氯仿）的偏摩尔体积分别为  $74.166 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $80.235 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则  $1.000 \text{ kg}$  溶液的体积是多少？
- E5A.6(b) 在 A 的摩尔分数为  $0.3713$  的混合物中，A 和 B 的偏摩尔体积分别为  $188.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $176.145 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则  $1.000 \text{ kg}$  溶液的体积是多少？
- E5A.7(a)  $25^\circ\text{C}$  时，质量分数为 50% 的乙醇-水溶液的质量密度为  $0.914 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。已知溶液中水的偏摩尔体积为  $17.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算乙醇的偏摩尔体积。
- E5A.7(b)  $20^\circ\text{C}$  时，质量分数为 20% 的乙醇-水溶液的质量密度为  $968.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。已知溶液中乙醇的偏摩尔体积为  $52.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算水的偏摩尔体积。
- E5A.8(a)  $300 \text{ K}$  时，液体  $\text{GeCl}_4$  中  $\text{HCl}$  的蒸气分压如下：

|                             |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| $x_{\text{HCl}}$            | 0.005 | 0.012 | 0.019 |
| $p_{\text{HCl}}/\text{kPa}$ | 32.0  | 76.9  | 121.8 |

证明：在这个摩尔分数范围内，溶液服从亨利定律；并计算  $300 \text{ K}$  时的亨利定律系数。
- E5A.8(b)  $310 \text{ K}$  时，溶解在液体 A 中的物质 B 的蒸气分压如下：

|                  |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|
| $x_B$            | 0.010 | 0.015 | 0.020 |
| $p_B/\text{kPa}$ | 82.0  | 122.0 | 166.1 |

证明：在这个摩尔分数范围内，溶液服从亨利定律；并计算  $310 \text{ K}$  时的亨利定律系数。
- E5A.9(a) 计算  $25^\circ\text{C}$  时氮气在暴露于空气中的苯中的溶解度；氮气在空气中的分压计算见专题 1A 中的例题 1A.2。
- E5A.9(b) 计算  $25^\circ\text{C}$  时， $1.0 \text{ bar}$  下的甲烷在苯中的溶解度。
- E5A.10(a) 当  $\text{CO}_2$  的分压分别为 (i)  $0.10 \text{ atm}$ ，(ii)  $1.00 \text{ atm}$  时，用亨利定律和表 5A.1 中数据计算  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{CO}_2$  在水中的溶解度（用质量摩尔浓度表示）。
- E5A.10(b) 海平面空气中  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的摩尔分数分别约为  $0.78$  和  $0.21$ 。计算  $25^\circ\text{C}$  时一个敞开的水瓶中形成的水溶液的质量摩尔浓度。
- E5A.11(a) 一台通过提供  $5 \text{ atm}$  下的二氧化碳来运行的水碳酸化装置可供家庭使用。估算其产生的碳酸化水中  $\text{CO}_2$  的物质的量浓度。
- E5A.11(b) 经过几个星期的使用，上一练习题中提到的水碳酸化装置的压力已经下降到  $2.0 \text{ atm}$ 。估算在这个阶段所产生的碳酸化水中  $\text{CO}_2$  的物质的量浓度。

## 问 题

**P5A.1** 一种盐在水中的偏摩尔体积的实验值符合表达式  $v_B = 5.117 + 19.121x^{1/2}$ , 其中  $v_B = V_B/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ ,  $x$  是 B 的质量摩尔浓度的数值 ( $x = b/b^\ominus$ )。用吉布斯-杜亥姆公式导出溶液中水的偏摩尔体积公式。在相同温度下, 纯水的摩尔体积为  $18.079 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**P5A.2** 利用吉布斯-杜亥姆公式证明: 如果已知所有组成(直至所研究的组成)下 A 的偏摩尔体积(或任何偏摩尔性质)对于所关注的组分中的所有组分都是已知的, 那么就可以得到组分 B 的偏摩尔体积(或其他性质)。可通过证明下式来完成:

$$V_B = V_B^* - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A} dV_A$$

其中  $x_A$  是  $V_A$  的函数。用下列数据(298 K 时)进行图形积分, 求出在  $x = 0.500$  时溶解在三氯甲烷中的丙酮的偏摩尔体积。

|                                           |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x(\text{CHCl}_3)$                        | 0     | 0.194 | 0.385 | 0.559 | 0.788 | 0.889 | 1.000 |
| $V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ | 73.99 | 75.29 | 76.50 | 77.55 | 79.08 | 79.82 | 80.67 |

**P5A.3** 考虑一气体混合物, 其质量分数组成为 75.5%(N<sub>2</sub>)、23.2%(O<sub>2</sub>) 和 1.3%(Ar)。(a) 计算由纯(完美)气体配制该混合物时的混合熵。(b) 空气可视为质量分数组成为 75.52%(N<sub>2</sub>)、23.15%(O<sub>2</sub>)、1.28%(Ar) 和 0.046%(CO<sub>2</sub>) 的混合物, 计算由纯(完美)气体形成空气时的混合熵, 与(a)部分计算的数值相比有什么变化?

**P5A.4** 对于甲苯(A)和丁酮在 303.15 K 的平衡状态下的混合物,

下面数据给出了 A 在液相中的摩尔分数  $x_A$ , 在气相中的摩尔分数  $y_A$ , 以及总压  $p$ 。蒸气按完美气体处理, 计算这两种组分的分压, 并将它们对各自在液体混合物中的摩尔分数作图, 求出这两个组分的亨利定律系数。

|                |         |          |         |         |         |
|----------------|---------|----------|---------|---------|---------|
| $x_A$          | 0       | 0.089 8  | 0.247 6 | 0.357 7 | 0.519 4 |
| $y_A$          | 0       | 0.041 0  | 0.115 4 | 0.176 2 | 0.277 2 |
| $p/\text{kPa}$ | 36.066  | 34.12 1  | 30.900  | 28.62 6 | 25.23 9 |
| $x_A$          | 0.603 6 | 0.718 8  | 0.801 9 | 0.910 5 | 1       |
| $y_A$          | 0.339 3 | 0.445 0  | 0.543 5 | 0.728 4 | 1       |
| $p/\text{kPa}$ | 23.402  | 20.698 4 | 18.592  | 15.496  | 12.295  |

**P5A.5** 硫酸铜水溶液在 20 °C 时的质量密度如下所示。确定和绘制 CuSO<sub>4</sub> 在测量范围内的偏摩尔体积。

|                                        |       |       |       |       |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $m_{\text{CuSO}_4}/\text{g}$           | 5     | 10    | 15    | 20    |
| $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 1.051 | 1.107 | 1.167 | 1.230 |

其中  $m_{\text{CuSO}_4}$  是溶解在 100 g 溶液中的 CuSO<sub>4</sub> 的质量。

**P5A.6** 血红蛋白是血液中负责运输氧的蛋白质, 每克血红蛋白与约 1.34 cm<sup>3</sup> 氧气结合。正常血液的血红蛋白浓度为 150 g · dm<sup>-3</sup>。肺中的血红蛋白约 97% 被氧气饱和, 而毛细血管中血红蛋白只有 75% 被氧气饱和。当 100 cm<sup>3</sup> 血液从肺部流进毛细血管中时, 释放的氧气的体积是多少?

**P5A.7** 使用例题 5A.1 中的数据来确定  $V_E$  具有最小值时对应的  $b$  值。

## 专题 5B 溶液的性质

## 讨论题

**D5B.1** 解释正规溶液的含义; 有什么额外的特性区分真实溶液和正规溶液?

**D5B.2** 你认为橙汁和甜瓜汁的混合超额体积是正的还是负的?

**D5B.3** 解释依数性的物理起源。

**D5B.4** 指出导致水和苯的沸点升高常数差异的原因。

## 练习题

**E5B.1(a)** 预测液态四氯化锆和 HCl 形成的溶液上方 HCl 的蒸气分压。相关数据见练习题 E5A.8(a)。HCl 的质量摩尔浓度为 0.10 mol · kg<sup>-1</sup>。

**E5B.1(b)** 预测 A 和 B 形成的溶液上方组分 B 的蒸气分压。相关数据见练习题 E5A.8(b)。B 的质量摩尔浓度为 0.25 mol · kg<sup>-1</sup>, A 的摩尔质量为 74.1 g · mol<sup>-1</sup>。

**E5B.2(a)** 苯在 60.6 °C 时的蒸气压为 53.3 kPa, 但当 19.0 g 非挥发性有机物溶解在 500 g 苯中时, 苯的蒸气压降至 51.5 kPa。计算该有机物的摩尔质量。

**E5B.2(b)** 2-丙醇在 338.8 °C 时的蒸气压为 50.00 kPa, 但当 8.69 g 非挥发性有机物溶解在 250 g 2-丙醇中时, 2-丙醇的蒸气压降至 49.62 kPa。计算该有机物的摩尔质量。

**E5B.3(a)** 在 750 g CCl<sub>4</sub> 中加入 100 g 化合物使溶剂的凝固点降低了 10.5 K, 计算该化合物的摩尔质量。

**E5B.3(b)** 在 250 g 蔡中加入 5.00 g 化合物使溶剂的凝固点降低了 0.780 K, 计算该化合物的摩尔质量。

**D5B.5** 为什么溶剂的凝固点降低常数通常大于相应的沸点升高常数?

**D5B.6** 用混合物的热力学和分子性质, 解释渗透作用的起源。

**D5B.7** 依数性与溶质的种类无关, 那么为什么能用渗透压法来测定溶质的摩尔质量?

**E5B.4(a)** 估算加入 2.5 g 蔗糖后 200 cm<sup>3</sup> 水的凝固点, 将该溶液视为理想溶液。

**E5B.4(b)** 估算加入 2.5 g 氯化钠后 200 cm<sup>3</sup> 水的凝固点, 将该溶液视为理想溶液。

**E5B.5(a)** 某水溶液在 300 K 时的渗透压为 120 kPa, 估算该溶液的凝固点。

**E5B.5(b)** 某水溶液在 288 K 时的渗透压为 99.0 kPa, 估算该溶液的凝固点。

**E5B.6(a)** 计算当 0.50 mol C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (己烷) 与 2.00 mol C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (庚烷) 在 298 K 混合时的吉布斯能、熵和焓。将该溶液视为理想溶液。

**E5B.6(b)** 计算当 1.00 mol C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (己烷) 与 1.00 mol C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (庚烷) 在 298 K 混合时的吉布斯能、熵和焓。将该溶液视为理想溶液。

**E5B.7(a)** 为了达到最大的混合熵, 正己烷和正庚烷的混合比例应该是多少? (i) 按摩尔分数; (ii) 按质量。

**E5B.7(b)** 为了达到最大的混合熵，苯和乙苯的混合比例应该是多少？（i）按摩尔分数；（ii）按质量。

**E5B.8(a)** 蒽的熔化焓为  $28.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，熔点为  $217^\circ\text{C}$ 。计算  $25^\circ\text{C}$  时其在苯中的理想溶解度。

**E5B.8(b)** 预测  $280^\circ\text{C}$  时铅在铋中的理想溶解度，已知其熔点为  $327^\circ\text{C}$ ，熔化焓为  $5.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

**E5B.9(a)** 溴的四氯化碳稀溶液是理想稀溶液，在  $298\text{ K}$  时，纯  $\text{CCl}_4$  的蒸气压为  $33.85\text{ Torr}$ 。当用摩尔分数表示  $\text{Br}_2$  浓度时，亨利定律系数为  $122.36\text{ Torr}$ 。当  $\text{Br}_2$  的摩尔分数为  $0.050$  时，计算各组分的蒸气压、总压和气相组成。假设溶液在此浓度下满足理想稀溶液的条件。

**E5B.9(b)** 纯液体 A 在  $20^\circ\text{C}$  时的蒸气压为  $23\text{ kPa}$ ，B 在液体 A 中的亨利定律系数为  $73\text{ kPa}$ 。计算当 B 的摩尔分数为  $0.066$  时各组分的蒸气压、总压和气相组成。假设溶液在此浓度下满足理想稀溶液的条件。

**E5B.10(a)**  $90^\circ\text{C}$  时，甲苯的蒸气压为  $53.3\text{ kPa}$ ，1, 2-二甲苯的蒸气压为  $20.0\text{ kPa}$ 。在  $0.50\text{ atm}$ 、 $90^\circ\text{C}$  下沸腾的液体混合物的组成是什么？产生的蒸气的组成是什么？

**E5B.10(b)**  $90^\circ\text{C}$  时，1, 2-二甲苯的蒸气压为  $20.0\text{ kPa}$ ，1, 3-

二甲苯的蒸气压为  $18.0\text{ kPa}$ 。在  $19\text{ kPa}$ 、 $90^\circ\text{C}$  下沸腾的液体混合物的组成是什么？产生的蒸气的组成是什么？

**E5B.11(a)**  $300\text{ K}$  时，纯液体 A 的蒸气压为  $76.7\text{ kPa}$ ，纯液体 B 的蒸气压为  $52.0\text{ kPa}$ ，这两种化合物形成理想的液体和气体混合物。考虑混合物的平衡组成，其中 A 在气相中的摩尔分数为  $0.350$ ，计算蒸气的总压和液体混合物的组成。

**E5B.11(b)**  $293\text{ K}$  时，纯液体 A 的蒸气压为  $68.8\text{ kPa}$ ，纯液体 B 的蒸气压为  $82.1\text{ kPa}$ ，这两种化合物形成理想的液体和气体混合物。考虑混合物的平衡组成，其中 A 在气相中的摩尔分数为  $0.612$ ，计算蒸气的总压和液体混合物的组成。

**E5B.12(a)**  $x_A = 0.6589$  的 A、B 双组分溶液的沸点为  $88^\circ\text{C}$ 。在此温度下，纯 A 和纯 B 的蒸气压分别为  $127.6\text{ kPa}$  和  $50.60\text{ kPa}$ 。（i）该溶液是否为理想溶液？（ii）溶液上方蒸气的初始组成是多少？

**E5B.12(b)**  $x_A = 0.4217$  的 A、B 双组分溶液的沸点为  $96^\circ\text{C}$ 。在此温度下，纯 A 和纯 B 的蒸气压分别为  $110.1\text{ kPa}$  和  $76.5\text{ kPa}$ 。（i）该溶液是否为理想溶液？（ii）溶液上方蒸气的初始组成是多少？

问 题

**P5B.1** 氟化钾非常易溶于冰乙酸，而且这些溶液具有一些不寻常的性质。为了了解这些性质，采用已知质量摩尔浓度的溶液，并将其稀释数次，获得了以下凝固点降低数据 [J. Emsley, *J. Chem. Soc. A*, 2702(1971)]:

|                                     |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $b/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 0.015 | 0.037 | 0.077 | 0.295 | 0.602 |
| $\Delta T/\text{K}$                 | 0.115 | 0.295 | 0.470 | 1.381 | 2.67  |

计算溶质的表观摩尔质量，并给出解释。已知冰乙酸的  $\Delta_{\text{fus}}H = 11.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $T_f^* = 290\text{ K}$ 。

**P5B.2** 在 Aapelblat、D. Azoulay 和 A. Sahar 的一项关于  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  水溶液性质的研究中 [J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1618 (1973)]，观察到在质量摩尔浓度为  $9.6\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的水溶液中，凝固点降低了  $0.0703\text{ K}$ 。则每个分子式单位的表观离子数目是多少？

**P5B.3** Comelli 和 Francesconi 考察了  $313.15\text{ K}$  时丙酸与各种其他有机液体的混合物 [F. Comelli, R. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 101(1996)]。他们报道了丙酸与四氢吡喃（THP）混合的超额体积为  $V^E = x_1x_2[a_0 + a_1(x_1 - x_2)]$ ，其中  $x_1$  是丙酸的摩尔分数， $x_2$  是 THP 的摩尔分数， $a_0 = -2.4697\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $a_1 = 0.0608\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在此温度下，丙酸的质量密度为  $0.97174\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，THP 的质量密度为  $0.86398\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。（a）推导出在此温度下各组分偏摩尔体积的表达式。（b）计算等摩尔混合物中各组分的偏摩尔体积。

**P5B.4** 公式（5B.14）表明，将其转化为  $x_B$  的表达式后，溶解度是温度的指数函数。下列数据给出了乙酸钙在水中的溶解度  $S$  随温度的变化：

|                                           |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $\theta/^\circ\text{C}$                   | 0    | 20   | 40   | 60   | 80   |
| $S/[\text{g}\cdot(100\text{ g 溶剂})^{-1}]$ | 36.4 | 34.9 | 33.7 | 32.7 | 31.7 |

确定数据在多大程度上符合指数  $S = S_0 e^{\tau/T}$ ，并求出  $S_0$  和  $\tau$  的值。用溶质的性质来表示这些常数。

**P5B.5**  $303.15\text{ K}$  时，甲基环己烷（MCH）和四氢呋喃（THF）

溶液的超额吉布斯能符合以下表达式：

$$G^E = RTx(1-x)[0.4857 - 0.1077(2x-1) + 0.0191(2x-1)^2]$$

其中  $x$  是 MCH 的摩尔分数。计算  $1.00\text{ mol}$  MCH 和  $3.00\text{ mol}$  THF 混合物的混合吉布斯能。

**P5B.6** 某双组分混合物的超额吉布斯能等于  $gRTx(1-x)$ ，其中  $g$  是常数， $x$  是溶质 B 的摩尔分数。写出混合物中 B 的化学势表达式，并画出其与组成的关系。

**P5B.7** 为了测定某蛋白质的摩尔质量，将其溶于水中，测定  $20^\circ\text{C}$  时所得溶液在毛细管中上升的高度  $h$ ，得到以下数据：

|                                       |       |       |       |        |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| $\rho/(\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3})$ | 3.221 | 4.618 | 5.112 | 6.722  |
| $h/\text{cm}$                         | 5.746 | 8.238 | 9.119 | 11.990 |

渗透压可由柱高计算： $\Pi = h\rho g$ ，已知溶液的质量密度为  $\rho = 1.000\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，重力加速度  $g = 9.81\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ 。确定蛋白质的摩尔质量。

**P5B.8** 聚合物科学家通常以各种单位报道他们的数据。例如，在用渗透压法测定溶液中聚合物的摩尔质量时，渗透压通常以克每平方厘米 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )、质量密度以克每立方厘米 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 为单位来报道。（a）当选择这些单位时，范特霍夫方程中  $R$  的单位是什么？（b）下面关于  $25^\circ\text{C}$  下聚异丁烯在氯苯中渗透压与质量密度关系的数据摘编自 J. Leonard, H. Daoust, *J. Polymer Sci.*, 57, 53 (1962)。根据这些数据，通过用  $\Pi/\rho$  对  $\rho$  作图来确定聚异丁烯的摩尔质量。（c）“theta 溶剂”是第二渗透系数为零的溶剂；对于“差”溶剂，作图是线性的，而对于“好”溶剂，则是非线性的。根据你的作图，可将氯苯归类为聚异丁烯的哪类溶剂？根据聚合物和溶剂的分子结构解释结果。（d）通过将曲线拟合成渗透压方程的维里形式来确定第二和第三渗透维里系数。（e）实验发现，维里展开式经常被发现可以表示为

$$\Pi/\rho = RT/M(1 + B'\rho + gB^2\rho^2 + \cdots)$$

其中，在“良”溶剂中，参数  $g$  通常约为  $0.25$ 。忽略二次方以后的项，得到  $(\Pi/\rho)^{1/2}$  的表达式，并将其对  $\rho$  作图。根据作图，

确定第二和第三渗透维里系数，并与第一次作图的值进行比较。该图是否证实了 $g$ 的假设值？

|                                                                                        |         |       |       |       |       |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|------|
| $\frac{\Pi/\rho}{10^2(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}$ | 2.6     | 2.9   | 3.6   | 4.3   | 6.0   | 12.0 |
| $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$                                                 | 0.005 0 | 0.010 | 0.020 | 0.033 | 0.057 | 0.10 |
| $\frac{\Pi/\rho}{10^2(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}$ | 19.0    | 31.0  | 38.0  | 52    | 63    |      |
| $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$                                                 | 0.145   | 0.195 | 0.245 | 0.27  | 0.29  |      |

**P5B.9** K. Sato, F. R. Eirich 和 J. E. Mark [ *J. Polymer Sci, Polym. Phys*, **14**, 619(1976) ] 报道了下面关于 30 °C 下聚氯丁二烯 ( $\rho = 1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 在甲苯 ( $\rho = 0.858 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 中的渗透压数据。

确定聚氯丁二烯的摩尔质量及其第二渗透维里系数。

|                                         |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $\rho/(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 1.33 | 2.10 | 4.52 | 7.18 | 9.87 |
| $\Pi/(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$    | 30   | 51   | 132  | 246  | 390  |

**P5B.10** 使用数学软件，在 298~500 K 的温度区间内，绘制不同温度范围下  $\Delta_{\text{mix}}G$  对  $x_A$  的关系图，在  $x_A$  值为多少时， $\Delta_{\text{mix}}G$  值受温度的影响最大？

**P5B.11** 使用数学软件，重新绘制图 5B.4；然后，固定  $\xi$  并改变温度， $x_A$  取何值时，超额焓受温度的影响最大？

**P5B.12** 导出溶解度温度系数  $dx_B/dT$  的表达式，并将其作为温度的函数作图（针对数个熔化焓值）。

**P5B.13** 根据例题 5B.2 中的数据，计算渗透维里系数  $B$ 。

## 专题 5C 双组分系统的相图：液体

### 讨论题

**D5C.1** 绘制一个完全互溶、在  $x_B = 0.333$  处形成恒沸物的双组分系统温度 - 组成气 - 液相图。标出各相区，并说明有什么物质存在，以及它们是液体还是气体。

**D5C.2** 什么分子特征决定了两种液体的混合物具有在最高和最

### 练习题

**E5C.1(a)** 以下数据是辛烷(O)和甲苯(M)的混合物在 1.00 atm 下的温度 - 组成数据，其中  $x$  是平衡时液相的摩尔分数， $y$  是在平衡时气相的摩尔分数。

|                         |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\theta/^\circ\text{C}$ | 110.9 | 112.0 | 114.0 | 115.8 | 117.3 | 119.0 | 121.1 | 123.0 |
| $x_M$                   | 0.908 | 0.795 | 0.615 | 0.527 | 0.408 | 0.300 | 0.203 | 0.097 |
| $y_M$                   | 0.923 | 0.836 | 0.698 | 0.624 | 0.527 | 0.410 | 0.297 | 0.164 |

M 和 O 的沸点分别为 110.6 °C 和 125.6 °C。绘制混合物的温度 - 组成图。当液相组成为 (i)  $x_M = 0.250$  和 (ii)  $x_O = 0.250$  时，与之平衡的气相组成是什么？

**E5C.1(b)** 以下数据是 A 和 B 的混合物在 1.00 atm 下的温度 - 组成数据，其中  $x$  和  $y$  分别是平衡时液相和气相的摩尔分数。

|                         |      |      |      |      |      |       |
|-------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| $\theta/^\circ\text{C}$ | 125  | 130  | 135  | 140  | 145  | 150   |
| $x_A$                   | 0.91 | 0.65 | 0.45 | 0.30 | 0.18 | 0.098 |
| $y_A$                   | 0.99 | 0.91 | 0.77 | 0.61 | 0.45 | 0.25  |

A 和 B 的沸点分别为 124 °C 和 155 °C。绘制混合物的温度 - 组成图。当液相组成为 (i)  $x_A = 0.50$  和 (ii)  $x_B = 0.33$  时，与之平衡的气相组成是什么？

**E5C.2(a)** 图 5.1 显示了部分互溶的双液系相图，两种液体可以看作是水(A)和 2-甲基丙-1-醇(B)。描述当组成为  $x_B = 0.8$  的混合物被加热时所观察到的情况，给出在每个阶段相的数目、组成和相对量。

**E5C.2(b)** 再次参考图 5.1，描述当组成为  $x_B = 0.3$  的混合物被加热时所观察到的情况，给出在每个阶段相的数目、组成和相对量。

**E5C.3(a)** 苯酚和水形成非理想的液体混合物。当 7.32 g 苯酚和 7.95 g 水在 60 °C 下混合时，形成两个不互溶的液相，其中苯酚的摩尔分数分别为 0.042 和 0.161。(i) 计算混合物中苯酚的总摩尔分数；(ii) 使用杠杆规则确定两相的相对量。

**E5C.3(b)** 苯胺( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ )和正己烷( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )在低于 69.1 °C 的温

度下形成部分互溶的液 - 液混合物。

**D5C.3** 什么因素决定了在分馏中达到理想分离程度所需的理论塔板数？

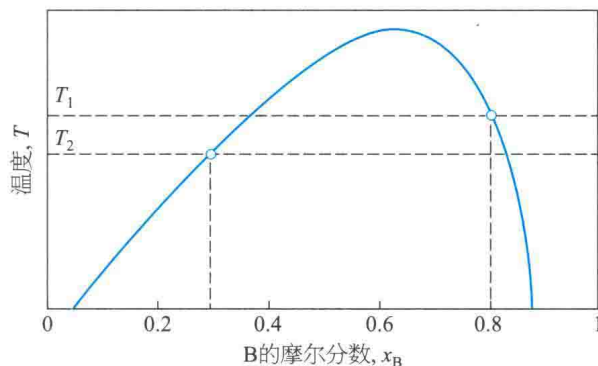


图 5.1 部分互溶的双液系相图

度下形成部分互溶的液 - 液混合物。当 42.8 g 苯胺和 75.2 g 正己烷在 67.5 °C 下混合时，形成两个分离的液相，其中苯胺的摩尔分数分别为 0.308 和 0.618。(i) 确定混合物中苯胺的总摩尔分数；(ii) 使用杠杆规则确定两相的相对量。

**E5C.4(a)** 正己烷和全氟正己烷在低于 22.70 °C 的温度下形成部分互溶的液 - 液混合物。在最高临界会溶温度时的临界浓度为  $x = 0.355$ ，其中  $x$  是  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  的摩尔分数。在 22.0 °C 时，两个平衡的液相组成分别为  $x = 0.24$  和  $x = 0.48$ ；在 21.5 °C 时，两个平衡的液相组成（摩尔分数）分别为 0.22 和 0.51。描述在 (i) 23 °C 和 (ii) 22 °C 时，向一定量的正己烷中添加全氟正己烷时相的变化。

**E5C.4(b)** 两种液体 (A 和 B) 在 52.4 °C 以下表现出部分互溶，在最高临界温度时的临界浓度为  $x = 0.459$ ，其中  $x$  是 A 的摩尔分数。在 40.0 °C 时，两个平衡液相的组成分别为  $x = 0.22$  和  $x = 0.60$ ；在 42.5 °C 时，两个平衡液相的组成（摩尔分数）分别为 0.24 和 0.48。描述在 (i) 48 °C 和 (ii) 52.4 °C 时，向一定量的 A 中添加 B 时相的变化。

## 问 题

**P5C.1** 苯和甲苯在20℃时的蒸气压分别为75 Torr和21 Torr。当混合物中苯的摩尔分数为0.75时,与之平衡的蒸气组成是多少?

**P5C.2** 二溴乙烯(DE, 358 K时 $p_{\text{DE}}^* = 22.9 \text{ kPa}$ )和二溴丙烯(DP, 358 K时 $p_{\text{DP}}^* = 17.1 \text{ kPa}$ )可形成一个近乎理想的溶液。当 $x_{\text{DE}} = 0.60$ 时,确定(a)当系统全部为液体时的总压 $p_{\text{total}}$ , (b)当系统仍然几乎全部是液体时,蒸气的组成。

**P5C.3** 苯和甲苯可形成近乎理想的溶液。现考虑苯和甲苯的等物质的量溶液。在20℃时,纯苯和纯甲苯的蒸气压分别为9.9 kPa和2.9 kPa。通过降低外部压力至低于蒸气压使溶液沸腾。计算(a)沸腾开始时的压力, (b)蒸气中每一组分的组成,以及(c)仅剩几滴液体时的蒸气压。假设汽化速率足够低,从而使温度保持在20℃。

**P5C.4** 1-丁醇和氯苯能够形成具有最低恒沸点的共沸系统。已知在1.000 atm下,不同沸腾温度下1-丁醇在液体中的摩尔分数( $x$ )和在蒸气中的摩尔分数( $y$ )如下[H. Artigas等人, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 132(1997)]:

|              |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T/\text{K}$ | 396.57 | 393.94 | 391.60 | 390.15 | 389.03 | 388.66 | 388.57 |
| $x$          | 0.1065 | 0.1700 | 0.2646 | 0.3687 | 0.5017 | 0.6091 | 0.7171 |
| $y$          | 0.2859 | 0.3691 | 0.4505 | 0.5138 | 0.5840 | 0.6409 | 0.7070 |

纯氯苯在404.86 K沸腾。(a)根据数据,绘制富含氯苯部分的相图。(b)估计1-丁醇的摩尔分数为0.300的溶液开始沸腾的温度。(c)说明1-丁醇初始摩尔分数为0.300的溶液被加热至393.94 K时两相的组成和相对比例。

**P5C.5** 图5.2显示了实验测定的正己烷和正庚烷近乎理想溶液的相图。(a)指出图中每个区域中都存在哪些相?(b)对于由1 mol正己烷和1 mol正庚烷组成的溶液,在70℃时,当降低外部压力,估算蒸发刚开始时的蒸气压。(c)当只剩下一滴液体时,溶液在70℃时的蒸气压是多少?(d)在(b)的条件下,从图中估计正己烷在液相和气相中的摩尔分数;(e)在(c)的条件下,估计正己烷在液相和气相中的摩尔分数又是多少?(f)在85℃和760 Torr下,当 $x_{\text{正庚烷}} = 0.40$ 时,液相和气相中的物质的量是多少?

**P5C.6** 假设在一相图中,当样品中组分A的摩尔分数为0.40时,处于平衡的两相的摩尔分数分别为 $x_{\text{A},\alpha} = 0.60$ 和 $x_{\text{A},\beta} = 0.20$ 。这两相的量的比值是多少?

**P5C.7** 为了重现图5C.2的结果,首先重排式(5C.4),使 $y_{\text{A}}$ 表示为 $x_{\text{A}}$ 和 $p_{\text{A}}^*/p_{\text{B}}^*$ 的函数,然后针对 $p_{\text{A}}^*/p_{\text{B}}^* > 1$ 的几个值,将 $y_{\text{A}}$ 对 $x_{\text{A}}$ 作图。

**P5C.8** 为了重现图5C.3的结果,首先重排式(5C.5),使 $p/p_{\text{A}}^*$ 表示为 $y_{\text{A}}$ 和 $p_{\text{A}}^*/p_{\text{B}}^*$ 的函数,然后针对 $p_{\text{A}}^*/p_{\text{B}}^* > 1$ 的几个值,将 $p/p_{\text{A}}^*$ 对 $y_{\text{A}}$ 作图。

**P5C.9** 在例题5B.1中处理的、由苯和环己烷组成的系统中,已确定 $\xi = 1.13$ ,因此这两个组分在实验温度下是完全互溶的,如果用 $H^{\text{E}} = \xi RT x_{\text{A}}^2 x_{\text{B}}^2$ 来表示超额焓[图5.3(a)],会发生相分离吗?提示:图5.3(b)中给出了最小混合吉布斯能方程的解。

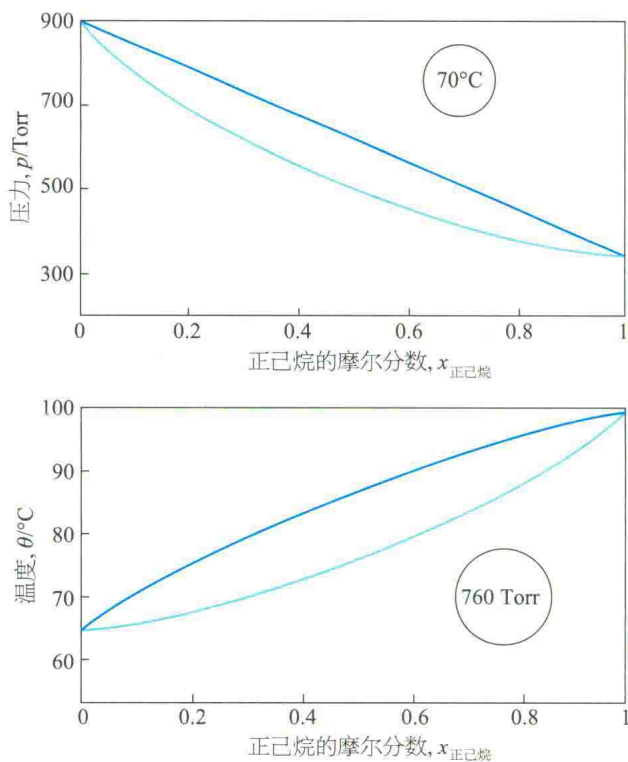


图5.2 问题P5C.5中讨论的溶液的相图

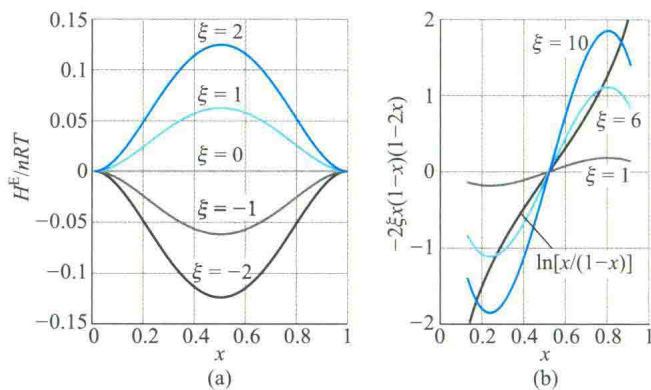


图5.3 问题P5C.9中讨论的苯-环己烷系统的数据

**P5C.10** 用两种方法之一生成 $\xi$ 图,其中 $\Delta_{\text{mix}}G$ 是对 $x_{\text{A}}$ 的最小值:(a)求解超越方程 $\ln[x/(1-x)] + \xi(1-2x) = 0$ ,或(b)将超越方程的第一项对第二项作图,并以 $\xi$ 的变化来识别交点。

## 专题5D 双组分系统的相图: 固体

## 讨论题

**D5D.1** 绘制一个双组分固-液系统的温度-组成图,其中形成的化合物AB具有相合熔点,固-固溶解度可以忽略不计。请在相图上标注不同的相区,说明存在哪些物质,以及它们是固体还是液体。

**D5D.2** 绘制一个双组分固-液系统的温度-组成图,其中形成的化合物AB<sub>2</sub>具有不相合熔点,固-固溶解度可以忽略不计。

## 练习题

**E5D.1(a)** 甲基乙醚(A)和二硼烷 $B_2H_6$ (B)形成一种在133 K下发生相合熔化的化合物。该系统有两个低共熔点, 一个是在123 K、B的摩尔分数为0.25, 另一个是在104 K、B的摩尔分数为0.90。纯A和纯B的熔点分别为131 K和110 K。绘制该系统的相图。假设固-固溶解度可以忽略不计。

**E5D.1(b)** 绘制 $NH_3/N_2H_4$ 系统的相图, 已知两物质不形成化合物,  $NH_3$ 和 $N_2H_4$ 的熔点分别为 $-78^\circ C$ 和 $2^\circ C$ , 在 $N_2H_4$ 的摩尔分数为0.07时形成低共熔物, 其在 $-80^\circ C$ 下熔化。

**E5D.2(a)** 甲烷(熔点为91 K)和四氟甲烷(熔点为89 K)不形成固溶体, 状态为液体时部分互溶。液体混合物的最高临界会溶温度为94 K, 组成为 $x_{CF_4} = 0.43$ , 低共熔温度为84 K, 组成为 $x_{CF_4} = 0.88$ 。在86 K时, 与富含四氟甲烷溶液平衡的相发生变化, 从固体甲烷变成富含甲烷的液体。在此温度下, 两个相互平衡的液体溶液组成为 $x_{CF_4} = 0.10$ 和 $x_{CF_4} = 0.80$ 。绘制相图。

**E5D.2(b)** 描述4.0 mol  $B_2H_6$ (熔点为131 K)和1.0 mol  $CH_3OCH_3$ (熔点为135 K)的液体混合物从140 K冷却到90 K时发生的相变。已知这两种物质可形成一稳定化合物 $(CH_3)_2OB_2H_6$ , 此化合物在133 K时熔化。此系统在123 K、 $x_{B_2H_6} = 0.25$ 及104 K、 $x_{B_2H_6} = 0.90$ 时形成低共熔物。

**E5D.3(a)** 参考练习题E5D.2(a)中的信息, 绘制出组成 $x_{CF_4}$ 分别为(i) 0.10, (ii) 0.30, (iii) 0.50, (iv) 0.80和(v) 0.95时液体混合物的步冷曲线。

**E5D.3(b)** 参考练习题E5D.2(b)中的信息, 绘制出组成 $x_{B_2H_6}$ 分别为(i) 0.10, (ii) 0.30, (iii) 0.50, (iv) 0.80和(v) 0.95时液体混合物的步冷曲线。

**E5D.4(a)** 在图5.4中的相图上标明表示不相合熔化的特征。低共熔物的组成是什么? 在什么温度下熔化?

**E5D.4(b)** 在图5.5中的相图上标明表示不相合熔化的特征。低共熔物的组成是什么? 在什么温度下熔化?

**E5D.5(a)** 绘制图5.4中等组成线a和b的步冷曲线。

**E5D.5(b)** 绘制图5.5中等组成线a和b的步冷曲线。

## 问题

**P5D.1** 四氟化铀和四氟化锆的熔点分别为 $1035^\circ C$ 和 $912^\circ C$ 。两物质形成一连续系列固溶体, 其最小熔化温度为 $765^\circ C$ , 对应的组成为 $x_{ZrF_4} = 0.77$ 。在 $900^\circ C$ 时, 组成为 $x_{ZrF_4} = 0.28$ 的液体溶液与组成为 $x_{ZrF_4} = 0.14$ 的固溶体处于平衡状态。在 $850^\circ C$ 时, 两相的组成分别为0.87和0.90。绘制该系统的相图, 并说明当组成为 $x_{ZrF_4} = 0.40$ 的液体从 $900^\circ C$ 缓慢冷却至 $500^\circ C$ 时所观察到的情况。

**P5D.2** 磷和硫形成一系列双组分化合物, 已被表征的有 $P_4S_3$ 、 $P_4S_7$ 和 $P_4S_{10}$ , 它们都发生相合熔化。假设这两种元素只有这三种双组分化合物存在, (a) 绘制P/S相对 $x$ 的示意图, 用各个区域中存在的物质和相态标记各个区域。将水平轴标记为 $x_s$ , 并给出化合物对应的 $x_s$ 值。纯磷的熔点为 $44^\circ C$ , 纯硫的熔点为 $119^\circ C$ 。(b) 绘制组成为 $x_s = 0.28$ 的混合物的步冷曲线。假设一低共熔物出现在 $x_s = 0.2$ 处, 固-固溶解度可忽略不计。

**P5D.3** 考虑图5.6中的相图, 它代表一个固-液平衡。用各个区域中存在的物质和相态标记各个区域。指出图中b、d、e、f、g和k各点处存在的物种和相的数量, 并绘制组成 $x_B = 0.16$ 、

**E5D.6(a)** 用图5D.3中的相图说明: (i)  $800^\circ C$ 时Ag在Sn中的溶解度; (ii)  $460^\circ C$ 时 $Ag_3Sn$ 在Ag中的溶解度; (iii)  $300^\circ C$ 时 $Ag_3Sn$ 在Ag中的溶解度。

**E5D.6(b)** 用图5.4中的相图说明: (i)  $500^\circ C$ 时B在A中的溶解度; (ii)  $390^\circ C$ 时 $AB_2$ 在A中的溶解度; (iii)  $300^\circ C$ 时 $AB_2$ 在B中的溶解度。

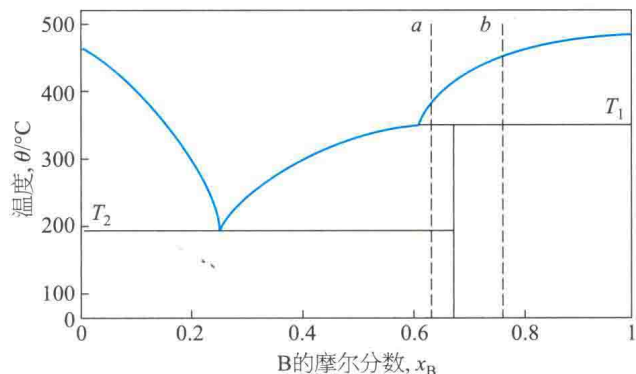


图5.4 练习题E5D.4(a)、E5D.5(a)和E5D.6(b)中讨论的温度-组成图

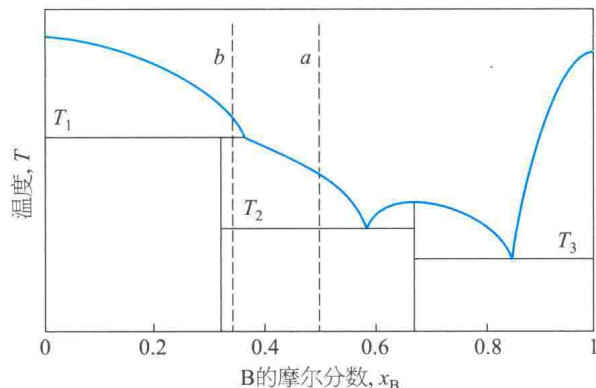


图5.5 练习题E5D.4(b)和E5D.5(b)中讨论的温度-组成图

0.23、0.57、0.67和0.84的步冷曲线。

**P5D.4** 用以下信息绘制Mg/Cu系统的相图:  $\theta_f(Mg) = 648^\circ C$ ,  $\theta_f(Cu) = 1085^\circ C$ ; 形成两个金属间化合物:  $\theta_f(MgCu_2) = 800^\circ C$ 和 $\theta_f(Mg_2Cu) = 580^\circ C$ ; 三个低共熔物的质量分数和熔点分别为10% ( $690^\circ C$ )、33% ( $560^\circ C$ )和65% ( $380^\circ C$ )。在惰

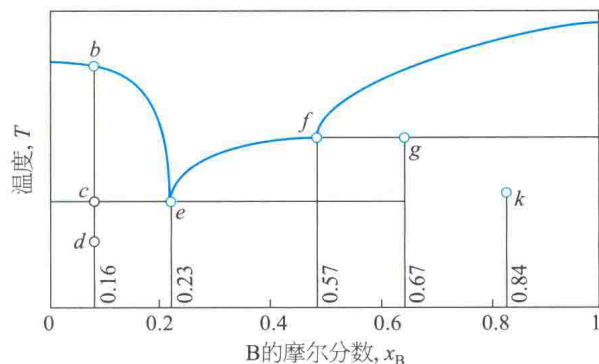


图5.6 问题P5D.3中讨论的温度-组成图

性气氛中加热到 800 °C 的坩埚中制备了含 Mg25% (质量分数) 的 Mg/Cu 合金样品, 描述当熔液缓慢冷却至室温时所观察到的情况, 指明相的组成和相对量, 并绘制步冷曲线。

**P5D.5** 图 5.7 给出了 Ca/Si 双组分系统的温度-组成图。(a) 确定低共熔物、同成分熔化物 and 异成分熔化物。(b) 组成为  $x_{\text{Si}} = 0.20$  的熔液从 1 500 °C 冷却至 1 000 °C, 哪些相 (和相的组成) 将处于平衡状态? 估计每个相的相对量。(c) 描述当组成为  $x_{\text{Si}} = 0.80$  的熔液冷却至 1 030 °C 时所观察到的平衡相。在温度 (i) 略高于 1 030 °C, (ii) 略低于 1 030 °C 时, 哪些相 (和相的相对量) 将处于平衡状态?

**P5D.6** 氯化亚铁 (熔点为 677 °C) 和氯化钾 (熔点为 776 °C) 在高温下形成化合物  $\text{KFeCl}_3$  和  $\text{K}_2\text{FeCl}_4$ ,  $\text{KFeCl}_3$  在 399 °C 下同成分熔化,  $\text{K}_2\text{FeCl}_4$  在 380 °C 下异成分熔化。低共熔物在  $x = 0.38$  (熔点为 351 °C) 和  $x = 0.54$  (熔点为 393 °C) 时形成, 其中  $x$  是  $\text{FeCl}_2$  的摩尔分数。 $\text{KCl}$  溶解度曲线在  $x = 0.34$  处与 A 曲线相交, 绘制相图。说明当组成为  $x = 0.36$  的混合物从 400 °C 冷却至 300 °C 时处于平衡状态的各相。

**P5D.7** 安、赵、江等人研究了  $N,N$ -二甲基乙酰胺和正庚烷的液-液共存曲线 [X. An 等, *J. Chem. Thermodynamics*, **28**, 1221(1996)]。作为温度的函数,  $N,N$ -二甲基乙酰胺在上层相 ( $x_1$ ) 和下层相 ( $x_2$ ) 的摩尔分数分别如下:

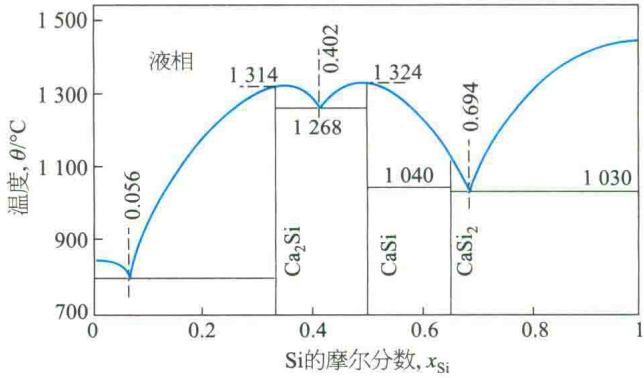


图 5.7 Ca/Si 双组分系统的温度-组成图

|              |         |         |         |         |         |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $T/\text{K}$ | 309.820 | 309.422 | 309.031 | 308.006 | 306.686 |
| $x_1$        | 0.473   | 0.400   | 0.371   | 0.326   | 0.293   |
| $x_2$        | 0.529   | 0.601   | 0.625   | 0.657   | 0.690   |
| $T/\text{K}$ | 304.553 | 301.803 | 299.097 | 296.000 | 294.534 |
| $x_1$        | 0.255   | 0.218   | 0.193   | 0.168   | 0.157   |
| $x_2$        | 0.724   | 0.758   | 0.783   | 0.804   | 0.814   |

(a) 绘制相图。(b) 在 296.0 K 时, 将 0.750 mol  $N,N$ -二甲基乙酰胺和 0.250 mol 庚烷混合, 请指出所形成的两相的比例和组成。为了形成单相, 混合物必须加热到什么温度?

专题 5E 三组分系统的相图

讨论题

- D5E.1 三组分系统中平衡共存的最大相数是多少?
- D5E.2 杠杆规则适用于三组分系统吗?
- D5E.3 正四面体是否可以用来描绘四组分系统的性质?

练习题

- E5E.1(a) 在三角形坐标上, 标出下列特征: (i) 点 (0.2, 0.2, 0.6), (ii) 点 (0, 0.2, 0.8), (iii) 三个摩尔分数都相同的点。
- E5E.1(b) 在三角形坐标上, 标出下列特征: (i) 点 (0.6, 0.2, 0.2), (ii) 点 (0.8, 0.2, 0), (iii) 点 (0.25, 0.25, 0.50)。
- E5E.2(a) 在三组分相图上, 标出  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  系统的以下几点: (i) 25% (质量分数)  $\text{NaCl}$ , 25% (质量分数)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 其余为  $\text{H}_2\text{O}$ ; (ii) 表示两种盐具有相同的相对组成但水量变化的线。
- E5E.2(b) 在三组分相图上, 标出  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  系统的以下几点: (i) 33% (质量分数)  $\text{NaCl}$ , 33% (质量分数)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 其余为  $\text{H}_2\text{O}$ ; (ii) 表示两种盐具有相同的相对组成但水量变化的线。
- E5E.3(a) 参考图 5E.4 中的三组分相图。在含有 2.3 g 水、9.2 g 三氯甲烷和 3.1 g 乙酸的混合物中, 存在几相? 它们的组成和相对含量如何? 描述当 (i) 水, (ii) 乙酸加入混合物中时会发生什么。
- E5E.3(b) 参考图 5E.4 中的三组分相图。在含有 55 g 水、8.8 g 三氯甲烷和 3.7 g 乙酸的混合物中, 存在几相? 它们的组成和相对含量如何? 描述当 (i) 水, (ii) 乙酸加入混合物中时会发生什么。

D5E.4 考虑图 5E.6 中所示的不锈钢的相图, 确定 c 点所示的组成。

- E5E.4(a) 图 5.8 显示了 25 °C 下  $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  三组分系统的相图。确定组成为 (i) (0.2, 0.4, 0.4), (ii) (0.4, 0.4, 0.2), (iii) (0.2, 0.1, 0.7), (iv) (0.4, 0.16, 0.44) 的混合物中存在的相数。括号中这些数值依次是三个组分 [ $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ] 的摩尔分数。
- E5 E.4(b) 参考图 5.8, 确定组成为 (i) (0.4, 0.1, 0.5), (ii) (0.8, 0.1, 0.1), (iii) (0, 0.3, 0.7), (iv) (0.33, 0.33, 0.34) 的混合物中存在的相数。括号中这些数值依次是三个组分 [ $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ] 的摩尔分数。

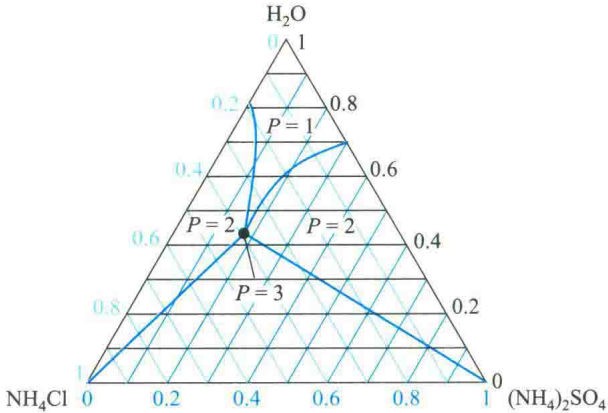


图 5.8 25 °C 时  $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  三组分系统的相图

**E5E.5(a)** 参照图 5.8, 推断在 25 °C 的水中 (i)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 (ii)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的溶解度。

**E5E.5(b)** 描述发生的现象: 当 (i)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  添加到有过量

$\text{NH}_4\text{Cl}$  存在的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  饱和水溶液中; (ii) 水添加到 25 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 75 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的混合物中。

## 问题

**P5E.1** 某温度下,  $\text{I}_2$  在液态  $\text{CO}_2$  中的溶解度为  $x_{\text{I}_2} = 0.03$ 。相同温度下, 其在硝基苯中的溶解度为 0.04。液态  $\text{CO}_2$  与硝基苯在所有比例内均互溶, 且  $\text{I}_2$  在混合物中的溶解度随硝基苯的比例线性变化。画出该三组分系统的相图。

**P5E.2** 双组分系统硝基乙烷 - 十氢萘 (DEC) 部分互溶, 两相区位于  $x = 0.08$  和  $x = 0.84$  之间, 其中  $x$  是硝基乙烷的摩尔分数。双组分系统  $\text{CO}_2$ /DEC 也部分互溶, 两相区位于  $y = 0.36$  和  $y = 0.80$  之间, 其中  $y$  是 DEC 的摩尔分数。硝基乙烷和液态二氧化碳在所有比例内均互溶。在硝基乙烷和 DEC 混合物中加

入液态二氧化碳, 增大了互溶范围, 当  $\text{CO}_2$  摩尔分数为 0.18 且  $x = 0.53$  时, 达到褶点。将硝基乙烷加入二氧化碳和 DEC 的混合物中也导致在  $x = 0.08$  和  $y = 0.52$  的另一个褶点。(a) 画出该三组分系统的相图。(b) 对一些硝基乙烷和液态二氧化碳的双组分混合物, 加入任意量的 DEC 都不会导致相分离。找到这样的双组分混合物的组成范围。

**P5E.3** 证明从三组分相图的顶点 A 到对边 BC 的一条直线表示的混合物中具有恒定比例的 B 和 C, 无论其中存在多少 A。

## 专题 5F 活度

### 讨论题

**D5F.1** 导致活度和浓度差异的原因是什么?

**D5F.2** 为了描述真实溶液的蒸气压, 拉乌尔定律是如何修正的?

**D5F.3** 总结测量活度的方法。

**D5F.4** 为什么溶液中离子的活度系数不是 1? 为什么它们在稀

溶液中小于 1?

**D5F.5** 描述电解质溶液的德拜 - 休克尔理论的一般特征。

**D5F.6** 对扩展的德拜 - 休克尔极限定律中的附加项进行解释。

### 练习题

**E5F.1(a)** 20 °C 下, 硝酸钙饱和溶液的蒸气压为 1.381 kPa。已知在该温度下纯水的蒸气压为 2.339 3 kPa。该溶液中水的活度是多少?

**E5F.1(b)** 100 °C、1.00 atm 下, 某盐溶液的蒸气压为 90 kPa。在该温度下, 溶液中水的活度是多少?

**E5F.2(a)** 物质 A 和 B 都是挥发性液体,  $p_A^* = 300 \text{ Torr}$ ,  $p_B^* = 250 \text{ Torr}$ ,  $K_B = 200 \text{ Torr}$  (组成以摩尔分数表示)。当  $x_A = 0.900$  时,  $p_A = 250 \text{ Torr}$ ,  $p_B = 25 \text{ Torr}$ 。计算 A 和 B 的活度 (使用摩尔分数; A 遵守拉乌尔定律, B 遵守亨利定律), 以及 A 的活度系数。

**E5F.2(b)** 已知 293 K 下, 纯水的蒸气压为  $p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 0.023 08 \text{ atm}$ 。由 0.122 kg 非挥发性溶质 ( $M = 241 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 溶解于 0.920 kg 水中得到的溶液中水的蒸气压为  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.022 39 \text{ atm}$ , 计算该溶液中水的活度和活度系数。

**E5F.3(a)** 通过测量丙酮 (P) - 甲醇 (M) 溶液在 57.2 °C、1.00 atm 下的气 - 液相平衡, 发现当  $y_P = 0.516$  时,  $x_P = 0.400$ 。根据拉乌尔定律, 计算该溶液中两种组分的活度和活度系数。纯组分在该温度下的蒸气压:  $p_P^* = 105 \text{ kPa}$ ,  $p_M^* = 73.5 \text{ kPa}$ 。(  $x_P$  是液相中的摩尔分数,  $y_P$  是气相中的摩尔分数。)

**E5F.3(b)** 30 °C、1.00 atm 下, 通过测量某溶液的气 - 液相平衡, 发现当  $y_A = 0.314$  时,  $x_A = 0.220$ 。根据拉乌尔定律, 计算该溶液中两种组分的活度和活度系数。纯组分在该温度下的蒸气压:  $p_A^* = 73 \text{ kPa}$  和  $p_B^* = 92.1 \text{ kPa}$ 。(  $x_A$  是液相中的摩尔分数, 而  $y_A$  是气相中的摩尔分数。)

**E5F.4(a)** 实验发现, 对于一假想的正规溶液, 有  $\xi = 1.40$ ,  $p_A^* = 15.0 \text{ kPa}$  和  $p_B^* = 11.6 \text{ kPa}$ 。画出与图 5F.3 类似的图形。

**E5F.4(b)** 实验发现, 对于一假想的正规溶液, 有  $\xi = -1.40$ ,  $p_A^* = 15.0 \text{ kPa}$  和  $p_B^* = 11.6 \text{ kPa}$ 。画出与图 5F.3 类似的图形。

**E5F.5(a)** 计算含有  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KCl (aq)}$  和  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CuSO}_4 \text{ (aq)}$  的溶液的离子强度。

**E5F.5(b)** 计算含有  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6] \text{ (aq)}$ ,  $0.030 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KCl (aq)}$  和  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaBr (aq)}$  的溶液的离子强度。

**E5F.6(a)** 为了使溶液的离子强度增加到 0.250, 计算需要向含有 500 g 溶剂的  $0.150 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KNO}_3 \text{ (aq)}$  溶液中单独加入 (i)  $\text{Ca(NO}_3)_2$  和 (ii)  $\text{NaCl}$  的质量。

**E5F.6(b)** 为了使溶液的离子强度增加到 1.00, 计算需要向含有 500 g 溶剂的  $0.110 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KNO}_3 \text{ (aq)}$  溶液中单独加入 (i)  $\text{KNO}_3$  和 (ii)  $\text{Ba(NO}_3)_2$  的质量。

**E5F.7(a)** 计算 25 °C 时, 含有  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CaCl}_2 \text{ (aq)}$  和  $0.030 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaF (aq)}$  的溶液中,  $\text{CaCl}_2$  的离子平均活度系数。

**E5F.7(b)** 计算 25 °C 时, 含有  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaCl (aq)}$  和  $0.035 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Ca(NO}_3)_2 \text{ (aq)}$  的溶液中,  $\text{NaCl}$  的离子平均活度系数。

**E5F.8(a)** 25 °C 时,  $\text{HBr}$  在三个稀水溶液中的平均活度系数是 0.930 ( $5.00 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、0.907 ( $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和 0.879 ( $20.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 估算戴维斯公式中的  $B$  值。

**E5F.8(b)** 25 °C 时,  $\text{KCl}$  在三个稀水溶液中的平均活度系数是 0.927 ( $5.00 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、0.902 ( $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和 0.816 ( $50.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 估算戴维斯公式中的  $B$  值。

## 问 题

**P5F.1\*** Francesconi、Lunelli和Comelli研究了氯甲烷和1,2-环氧丁烷在几个温度下的液-气平衡 [J. Chem. Eng. Data, 41, 310 (1996)]。实验测量了298.15 K时氯甲烷在液相 ( $x_T$ ) 和气相 ( $y_T$ ) 中的摩尔分数及与总压的关系:

|                |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p/\text{kPa}$ | 23.40 | 21.75 | 20.25 | 18.75 | 18.15 | 20.25 | 22.50 | 26.30 |
| $x_T$          | 0     | 0.129 | 0.228 | 0.353 | 0.511 | 0.700 | 0.810 | 1     |
| $y_T$          | 0     | 0.065 | 0.145 | 0.285 | 0.535 | 0.805 | 0.915 | 1     |

以拉乌尔定律为基础, 计算两个组分的活度系数。

**P5F.2** 利用数学软件, 根据式 (5F.18) 和式 (5F.19), 分别绘制  $\xi = 2.5$  时的  $p_A/p_A^* - x_A$  图。当  $x_A$  的值大于多少时, 由这些公式给出的  $p_A/p_A^*$  值相差 10% 以上?

## 主题5 简单混合物

## 综合题

**I5.1** 下面列出了碘乙烷(I)和乙酸乙酯(E)混合物在50℃时的饱和蒸气压数据, 计算两个组分的活度系数。(a)以拉乌尔定律为基础; (b)以亨利定律为基础, 碘乙烷为溶质。

|                  |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $x_i$            | 0      | 0.0579 | 0.1095 | 0.1918 | 0.2353 | 0.3718 |
| $p_i/\text{kPa}$ | 0      | 3.73   | 7.03   | 11.7   | 14.05  | 20.72  |
| $p_E/\text{kPa}$ | 37.38  | 35.48  | 33.64  | 30.85  | 29.44  | 25.05  |
| $x_i$            | 0.5478 | 0.6349 | 0.8253 | 0.9093 | 1.0000 |        |
| $p_i/\text{kPa}$ | 28.44  | 31.88  | 39.58  | 43.00  | 47.12  |        |
| $p_E/\text{kPa}$ | 19.23  | 16.39  | 8.88   | 5.09   | 0      |        |

**I5.2** 下面给出了苯(B)和乙醇酸(E)混合物的蒸气压数据, 绘制50℃时该混合物的蒸气压-组成曲线。然后确认拉乌尔定律和亨利定律在合适的含量区间适用。以拉乌尔定律为基础, 推出两个组分的活度和活度系数; 然后以亨利定律为基础, 以B为溶质, 推出其活度和活度系数。最后, 计算数据覆盖的含量范围内混合物的超额吉布斯能。

|                  |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $x_E$            | 0.0160 | 0.0439 | 0.0835 | 0.1138 | 0.1714 |        |
| $p_E/\text{kPa}$ | 0.484  | 0.967  | 1.535  | 1.89   | 2.45   |        |
| $p_B/\text{kPa}$ | 35.05  | 34.29  | 33.28  | 32.64  | 30.90  |        |
| $x_E$            | 0.2973 | 0.3696 | 0.5834 | 0.6604 | 0.8437 | 0.9931 |
| $p_E/\text{kPa}$ | 3.31   | 3.83   | 4.84   | 5.36   | 6.76   | 7.29   |
| $p_B/\text{kPa}$ | 28.16  | 26.08  | 20.42  | 18.01  | 10.0   | 0.47   |

**I5.3** Chen和Lee研究环己醇和CO<sub>2</sub>气体在较高压力下的液-气平衡 [J. T. Chen, M. J. Lee, J. Chem. Eng. Data, 41, 339 (1996)]。实验测量了393.15 K时环己醇在气相 ( $y$ ) 和液相 ( $x$ ) 中的摩尔分数及与压力的关系:

|                  |        |        |        |         |         |         |
|------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| $p/\text{bar}$   | 10.0   | 20.0   | 30.0   | 40.0    | 60.0    | 80.0    |
| $y_{\text{cyc}}$ | 0.0267 | 0.0149 | 0.0112 | 0.00947 | 0.00835 | 0.00921 |
| $x_{\text{cyc}}$ | 0.9741 | 0.9464 | 0.9204 | 0.892   | 0.836   | 0.773   |

求出环己醇中CO<sub>2</sub>的亨利定律系数, 并计算CO<sub>2</sub>的活度系数。

**I5.4** 100 kPa下, 氮气和氧气混合物的液-气平衡组成数据如下:

|                                |      |     |     |     |     |     |     |      |
|--------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| $T/\text{K}$                   | 77.3 | 78  | 80  | 82  | 84  | 86  | 88  | 90.2 |
| 100 $x_{\text{O}_2}$           | 0    | 10  | 34  | 54  | 70  | 82  | 92  | 100  |
| 100 $y_{\text{O}_2}$           | 0    | 2   | 11  | 22  | 35  | 52  | 73  | 100  |
| $p_{\text{O}_2}^*/\text{Torr}$ | 154  | 171 | 225 | 294 | 377 | 479 | 601 | 760  |

在温度-组成图中绘出这些数据, 并且通过计算每一组成时O<sub>2</sub>

**P5F.3** 25℃时, NaCl水溶液的平均活度系数如下。确认这些数据支持德拜-休克尔极限定律, 以及利用戴维斯公式可以得到改进的拟合。

|                                        |        |        |        |        |        |
|----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $b/(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 1.0    | 2.0    | 5.0    | 10.0   | 20.0   |
| $\gamma_{\pm}$                         | 0.9649 | 0.9519 | 0.9275 | 0.9024 | 0.8712 |

**P5F.4** 考虑戴维斯公式中  $B = 1.50$  和  $C = 0$  时, 以  $\lg \gamma_{\pm}$  对  $I^{1/2}$  的作图, 作为某电解质溶液MX的实验数据的代表。在什么样的离子强度范围内, 应用德拜-休克尔极限定律所得活度系数的误差低于扩展定律预测值的10%?

的活度系数, 确定其与理想溶液预测值的吻合程度。

**I5.5** 对于溶剂中气体溶解度  $c$  的计算, 经常方便地使用表达式  $c = Kp$ , 其中  $K$  是亨利定律系数。在高压下呼吸空气, 例如潜水, 导致溶解氮气的浓度增加。氮气溶解度的亨利定律系数是  $0.18 \mu\text{g}/(\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{atm})$ 。在4.0 atm和20℃时, 在100 g饱和了空气的水中溶解的氮气质量是多少? 将答案与1.0 atm时、100 g饱和了空气的水中溶解的氮气质量进行比较。(空气中氮气的摩尔分数是78.08%) 如果氮气在脂肪组织中的溶解度是在水中的4倍, 则压力从1 atm变为4 atm时, 在脂肪组织中的氮气含量增加多少?

**I5.6** 透析可用于研究小分子与大分子的结合, 例如抑制剂与酶、抗生素与DNA的结合, 以及小分子与大分子结合的任何其他协作或抑制实例。要了解这可能以何种方式进行, 假设在透析袋内, 大分子M的浓度是  $[M]$ , 小分子A的总浓度是  $[A]_{\text{in}}$ 。这个总浓度是自由A和结合A的浓度之和, 分别写为  $[A]_{\text{自由}}$  和  $[A]_{\text{结合}}$ 。在平衡时,  $\mu_{A, \text{free}} = \mu_{A, \text{out}}$ , 这意味着  $[A]_{\text{free}} = [A]_{\text{out}}$ , 假设A在两种溶液中的活度系数相同。因此, 通过测量袋外溶液中A的浓度, 可以得到大分子溶液中未结合的A的浓度, 并且从差值  $[A]_{\text{in}} - [A]_{\text{free}} = [A]_{\text{in}} - [A]_{\text{out}}$  可得到结合的A的浓度。现在探讨刚刚描述的实验装置的定量结果。

(a) 与M分子结合的A分子的平均数目,  $\nu$ , 等于

$$\nu = \frac{[A]_{\text{bound}}}{[M]} = \frac{[A]_{\text{in}} - [A]_{\text{out}}}{[M]}$$

结合的和未结合的A分子处于平衡:



回想一下在化学入门课中, 结合的平衡常数  $K$ , 可以写为

$$K = \frac{[MA]c^\ominus}{[M]_{\text{free}}[A]_{\text{free}}}$$

证明:

$$K = \frac{\nu c^\ominus}{(1-\nu)[A]_{\text{out}}}$$

(b) 如果每个大分子上都有  $N$  个相同且独立的结合位点, 那么每个大分子的行为就像  $N$  个分开的小分子一样, 每个位点具有相同的  $K$  值。因此, 每个位点上A分子的平均数目就是  $\nu/N$ 。证明: 在这种情况下, 可得到 Scatchard 方程:

$$\frac{v c^{\ominus}}{[A]_{\text{out}}} = KN - Kv$$

(c) 为了应用 Scatchard 方程, 考虑溴化乙锭 ( $E^-$ ) 通过所谓的插入过程与 DNA 短链片段结合, 其中芳香族乙锭阳离子匹配在两个相邻的 DNA 碱基对之间。采用平衡透析实验, 研究了溴化乙锭 (EB) 与 DNA 短链片段的结合。将  $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 DNA 样品的水溶液针对过量的 EB 进行透析。对于 EB 的总浓度  $[EB]/(\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ , 获得了如下数据:

|          |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 无 DNA 一侧 | 0.042 | 0.092 | 0.204 | 0.526 | 1.150 |
| 有 DNA 一侧 | 0.292 | 0.590 | 1.204 | 2.531 | 4.150 |

根据这些数据, 绘制 Scatchard 图, 并计算固有平衡常数  $K$  和每个 DNA 分子的总位点数。相同且独立的结合位点模型适用吗?

**I5.7** 在综合题 I5.6 中给出的 Scatchard 方程的形式仅适用于大分子具有相同且独立的结合位点的情况。对于不相同的独立结合位点  $i$ , Scatchard 方程是

$$\frac{v c^{\ominus}}{[A]_{\text{out}}} = \sum_i \frac{N_i K_i}{1 + K_i [A]_{\text{out}} / c^{\ominus}}$$

针对以下情况, 对  $v/[A]$  作图: (a) 在每个酶分子上有 4 个独立位点, 固有结合常数为  $K = 1 \times 10^7$ ; (b) 每个聚合物共有 6 个位点。其中 4 个位点是相同的, 其固有结合常数为  $1 \times 10^5$ , 其他 2 个位点的结合常数为  $2 \times 10^6$ 。

**I5.8** 向含有带电荷蛋白质的溶液中添加少量无机盐, 如  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 可增加蛋白质在水中的溶解度。这种现象被称为盐溶效应。然而, 加入大量的无机盐会降低蛋白质的溶解度, 以至于蛋白质从溶液中沉淀出来。这种现象被称为盐析效

应, 被生物化学家广泛应用于分离和纯化蛋白质。考虑平衡  $\text{PX}_v(\text{s}) \rightleftharpoons \text{P}^{v+}(\text{aq}) + v \text{X}^{-}(\text{aq})$ , 其中  $\text{P}^{v+}$  是电荷为  $v+$  的一种聚阳离子蛋白质, 而  $\text{X}^{-}$  是它的反离子。利用勒夏特列原理和德拜-休克尔理论背后的物理原理, 为盐溶和盐析效应提供分子解释。

**I5.9** 渗透系数  $\phi$  定义为  $\phi = -(x_A/x_B) \ln a_A$ 。通过写出  $r = x_B/x_A$ , 并使用吉布斯-杜亥姆公式, 证明 B 的活度可以通过使用下式, 根据一定组成范围内 A 的活度来计算。

$$\ln \frac{a_B}{r} = \phi - \phi(0) + \int_0^r \frac{\phi - 1}{r} dr$$

**I5.10** 证明: 实际溶液的渗透压可由  $\Pi V = -RT \ln a_A$  给出。继续证明: 如果溶液浓度低, 则该表达式采取  $\Pi V = -RT[B]$  的形式, 故渗透系数  $\phi$  (在问题 I5.9 中定义) 可由渗透测量确定。

**I5.11** 证明: 摩尔质量为  $M$  的溶剂具有活度  $a_A$  的实际溶液的凝固点降低遵守

$$\frac{d \ln a_A}{d(\Delta T)} = -\frac{M}{K_f}$$

使用吉布斯-杜亥姆公式, 证明:

$$\frac{d \ln a_B}{d(\Delta T)} = -\frac{1}{b_B K_f}$$

式中  $a_B$  是溶质的活度,  $b_B$  是其质量摩尔浓度。利用德拜-休克尔极限定律, 证明渗透系数  $\phi$  (问题 I5.9) 可由  $\phi = 1 - \frac{1}{3} A' I$  给出, 其中  $A' = 2.303 A$ ,  $I = b/b^{\ominus}$ 。

