

第四章 多组分系统热力学

Thermodynamics of Polycomponent system

刘向荣

📖 西安科技大学 化学与化工系

📖 *Department of Chemistry and Chemical Engineering*

📖 *Xi'an University of Science & Technology*

本章简介:

§4.1 偏摩尔量

§4.2 化学势

§4.3 气体组分的化学势

§4.4 拉乌尔定律和亨利定律

§4.5 理想液态混合物

§4.6 理想稀溶液

§4.7 稀溶液的依数性

§4.8 逸度与逸度系数

§4.9 活度及活度因子

多组分系统常采用的术语

混合物〔mixture〕

多组分均匀体系中，溶剂和溶质不加区分，各组分均可选用相同的标准态，使用相同的经验定律，这种体系称为混合物，也可分为气态混合物、液态混合物和固态混合物。

溶剂〔solvent〕和溶质〔solute〕

如果组成溶液的物质有不同的状态，通常将液态物质称为溶剂，气态或固态物质称为溶质。

如果都是液态，那么把含量多的一种称为溶剂，含量少的称为溶质。

分类

◆ 混合物

气态混合物
液态混合物
固态混合物

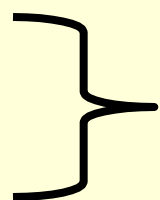


流体混合物

◆ 溶液

溶剂
溶质

气态
液态
固态



溶液

◆ 稀溶液

(1)物质B的摩尔分数 x_B (mole fraction)

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{\sum n_i}$$

(2)质量摩尔浓度 b_B [molality]

$$b_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{m_A}$$

(3)物质的摩尔浓度 c_B [molarity]

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{V}$$

(4)质量分数 w_B [mass fraction]

$$w_B = \frac{m_B}{\sum m_i}$$

1. 偏摩尔量的定义与物理意义

在由组分B, C, D, …形成的混合系统中, 任一广延量 X 是 $T, P, n_B, n_C, n_D, \dots$ 的函数, 即:

$$X = X(T, P, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_B, n_C, \dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_B, n_C, \dots} dp + \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_C, n_D, \dots} dn_B + \left(\frac{\partial X}{\partial n_C}\right)_{T, P, n_B, n_D, \dots} dn_C + \dots$$

偏摩尔量

偏摩尔量 X_B 的定义为：在温度、压力及除了组分B以外其余各组分的物质的量均不改变的情况下，广度量 X 随组分B的物质的量 n_B 的变化率 X_B 称为组分B的偏摩尔量。

偏摩尔量

$$X_B \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C}$$

X_B 称为物质B的某种容量性质 X 的偏摩尔量〔partial molar quantity〕。

偏摩尔量



$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T, n_B} dp + \sum_B X_B dn_B$$

在恒温恒压下:

$$dX = \sum_B X_B dn_B$$

$$\begin{aligned} X &= \int_0^X dX = \int_0^{n_B} X_B dn_B + \int_0^{n_C} X_C dn_C + \dots \\ &= n_B X_B + n_C X_C + \dots \end{aligned}$$

$$X = \sum_B n_B dn_B$$

这就是偏摩尔量的集合公式，说明体系的总的容量性质等于各组分偏摩尔量的加和。

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

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 = \sum_B n_B V_B$$

对偏摩尔量含义的理解：

1. 偏摩尔量的含义是：在等温、等压、保持B物质以外的所有组分的物质的量不变的条件下，改变 dn_B 所引起广度性质X的变化值，或在等温、等压条件下，在大量的定组成体系中加入单位物质的量的B物质所引起广度性质X的变化值。
2. 只有广度性质才有偏摩尔量，偏摩尔量是强度性质，它是针对某一组分的偏摩尔量，不是体系的状态函数。
3. 纯物质的偏摩尔量就是它的摩尔量。
4. 任何偏摩尔量都是T，p和组成的函数。

偏摩尔量

偏摩尔体积

$$V_B = (\partial V / \partial n_B)_{T,p,n_C}$$

偏摩尔热力学能

$$U_B = (\partial U / \partial n_B)_{T,p,n_C}$$

偏摩尔焓

$$H_B = (\partial H / \partial n_B)_{T,p,n_C}$$

偏摩尔熵

$$S_B = (\partial S / \partial n_B)_{T,p,n_C}$$

偏摩尔亥姆霍兹函数

$$A_B = (\partial A / \partial n_B)_{T,p,n_C}$$

偏摩尔吉布斯函数

$$G_B = (\partial G / \partial n_B)_{T,p,n_C}$$

2. 吉布斯—杜亥姆方程

$$dX = \sum_B X_B dn_B$$



$$dX = \sum_B n_B dX_B + \sum_B X_B dn_B$$



$$\sum_B n_B dX_B = 0$$

吉布斯—杜亥姆方程

$$\sum_B x_B dX_B = 0$$

偏摩尔量



二元系统:

$$x_B dX_B + x_C dX_C = 0$$

$$x_B dX_B = -x_C dX_C$$

4.2 化学势

1. 化学势定义 (Chemical potential)

)：保持温度、压力和除B以外的其它组分不变，体系的Gibbs自由能随 n_B 的变化率称为化学势，所以化学势就是偏摩尔Gibbs自由能。

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

化学势在判断相变和化学变化的方向和限度方面有重要作用。

2. 多组分单相系统的热力学公式

在单相多组分体系中，热力学函数的值不仅与其特征变量有关，还与组成体系的各组分的物质的量有关。

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

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

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

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

$$\begin{aligned}\mu_B &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C} \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C} \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}\end{aligned}$$

3. 多组分多相系统的热力学公式

$$\begin{aligned}dU &= Td \sum_{\alpha} S(\alpha) - pd \sum_{\alpha} V(\alpha) + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \\ &= TdS - pdV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}dH &= Td \sum_{\alpha} S(\alpha) + \sum_{\alpha} V(\alpha) dp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \\ &= TdS + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}dG &= -\sum_{\alpha} S(\alpha)dT + \sum_{\alpha} V(\alpha)dp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \\ &= -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}dA &= -\sum_{\alpha} S(\alpha)dT - p\sum_{\alpha} V(\alpha) + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \\ &= -SdT - pdV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)\end{aligned}$$

适用于只做体积功时的任何可逆或不可逆过程

4 化学势判据

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix} (dT = 0, dV = 0, \delta W' = 0)$$

等温等容

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix} (dT = 0, dp = 0, \delta W' = 0)$$

等温等压

4.3 气体组分的化学势

↑ 气体的标准化学势 μ^\ominus (g)

处于气体标准状态时物质的化学势，即温度为 T ，压力为 p^\ominus 的理想气体 i 的化学势 μ_i^\ominus (g)

1. 纯理想气体的化学势

Chemical potential of perfect pure gas

2. 理想气体混合物中各组分的化学势

Chemical potential of perfect gas mixture

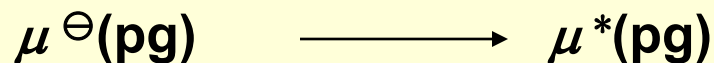
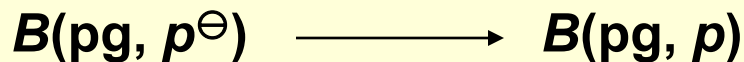
3. 纯真实气体的化学势

Chemical potential of real pure gas

4. 真实气混合物中各组分的化学势

Chemical potential of real gas mixture

1. 纯理想气体的化学势



$$du = dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

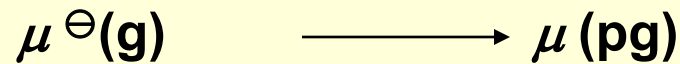
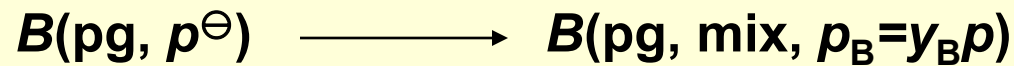
$$du^* = dG_m^* = V_m^* dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

$$\int_{\mu^\ominus(\text{g})}^{\mu^*(\text{pg})} du^* = \int_{p^\ominus}^p V_m^* dp = \int_{p^\ominus}^p \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p^\ominus}^p d \ln p$$

$$\mu^*(\text{pg}) = \mu^\ominus(\text{g}) + RT \ln(p / p^\ominus)$$

理想气体化学
势计算公式

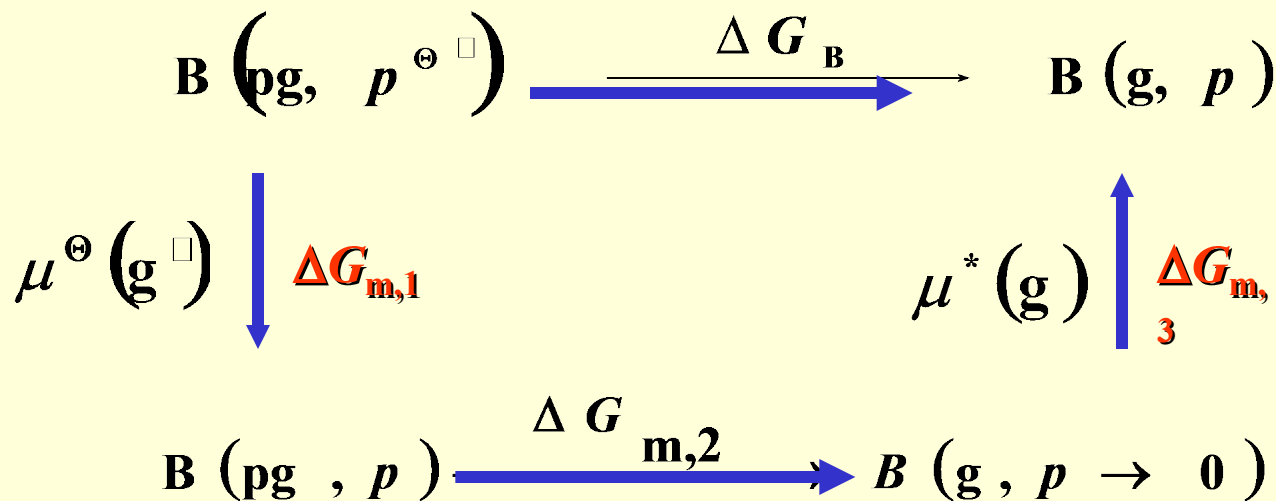
2. 理想气体混合物中任一组分的化学势



$$\mu_B(\text{pg}) = \mu_B^\ominus(\text{g}) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

3. 纯真实气体的化学势

$$dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

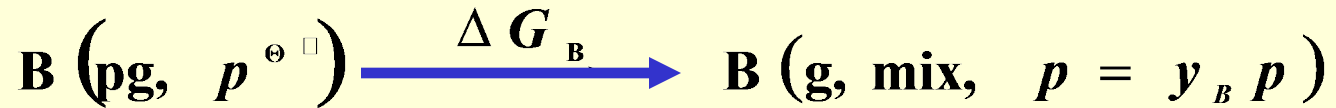


那么 $\Delta\mu = \mu^*(\text{g}) - \mu^\ominus(\text{g}) = \Delta G_m = \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3}$

$$\Delta G_{m,1} = RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad \Delta G_{m,2} = \int_p^0 V_m(\text{pg}, p) dp \quad \Delta G_{m,3} = \int_0^p V_m^*(\text{g}, p) dp$$

$$\mu^*(\text{g}) = \mu^\ominus(\text{g}) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) + \int_0^p \left(V_m^* - \frac{RT}{p} \right) dp$$

4. 真实气体混合物中任一组分化学势



$$\text{则 } \Delta\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}(\text{g}) - \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) = \Delta G = \Delta G_{\text{B},1} + \Delta G_{\text{B},2} + \Delta G_{\text{B},3}$$

$$\Delta G_{\text{B},1} = RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \quad \Delta G_{\text{B},2} = \int_p^0 V_{\text{B}}(\text{pg}, p) dp = \int_p^0 V_m^*(\text{pg}) dp = - \int_0^p V_m^*(\text{pg}) dp$$

$$\Delta G_{\text{B},3} = \int_p^0 V_{\text{B}}(\text{g, mix}, p) dp$$

$$\mu_{\text{B}}(\text{g}) = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \left(p_{\text{B}} / p^{\ominus} \right) + \int_0^p \left(V_{\text{B}} - \frac{RT}{p} \right) dp$$

4.4 拉乌尔定律 (Raoult's Law)

1. 拉乌尔定律 (Raoult's Law)

1887年，法国化学家Raoult从实验中归纳出一个经验定律：
在定温下，稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 p_A^* 乘以溶液中溶剂的物质的量分数 x_A ，用公式表示为：

$$p_A = p_A^* x_A$$

对于A, B两组分溶液中：

$$x_A + x_B = 1$$

那么 $p_A = p_A^* (1 - x_B)$

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

拉乌尔定律也可描述为：溶剂蒸气压的降低值与纯溶剂蒸气压之比等于溶质的摩尔分数。说明在一定温度下向纯溶剂A中参加溶质B，不管溶质是否挥发，溶剂A在气相中的分压 p_A 均要下降。

2. 亨利定律 (Henry's Law)

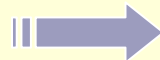
1803年英国化学家Henry根据实验总结出另一条经验定律：**在**一定温度和平衡状态下，**气体在液体里的溶解度与该气体的平衡分压 p_B 成正比**。用公式表示为：

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad \text{或} \quad x_B = p_B / k_{x,B}$$

式中 $k_{x,B}$ 称为亨利系数，其数值与温度、压力、溶剂和溶质的性质有关。若浓度的表示方法不同，则其值亦不等，即：

$$p_B = k_{b,B} b_B \quad p_B = k_{c,B} c_B$$

温度越高
溶质挥发性强



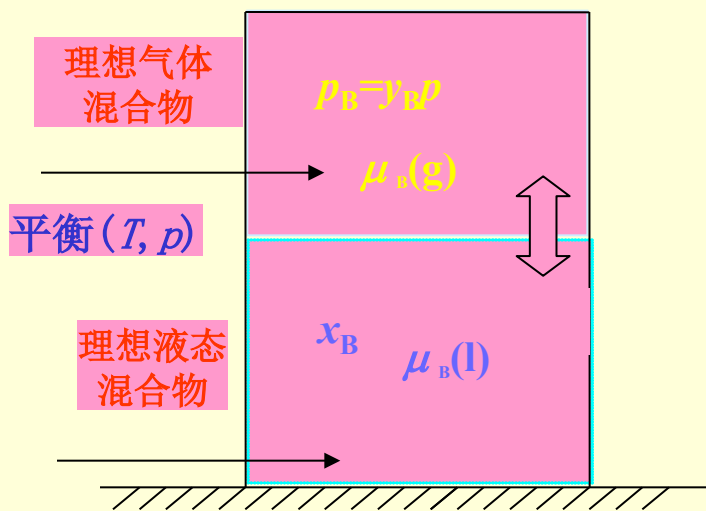
$K_{x,B}$ 增大，
气体在溶剂中的溶解度减小

拉乌尔定律和亨利定律的比照及适用范围

3. 拉乌尔定律和亨利定律的比照及适用范围

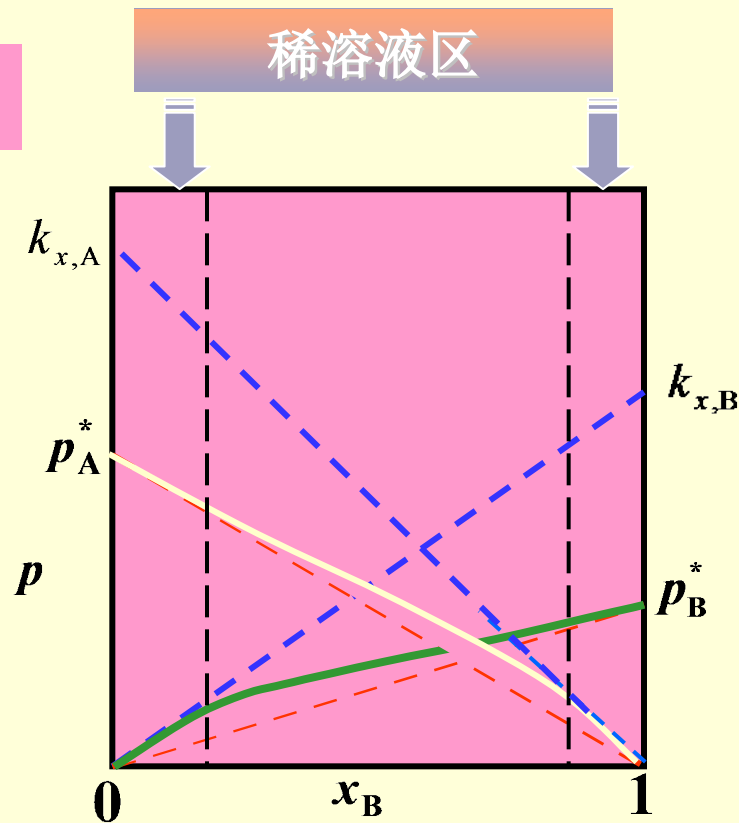
拉乌尔定律——溶剂
亨利定律——溶质

蒸气分压



理想液态混合物的气、液平衡

只有在理想稀溶液中二者才能成立，
如果溶剂A和溶质B性质较接近，适用范围可变宽



溶质的蒸气压与组成的关系

4.5 理想液态混合物

1. 理想液态混合物

假设液态混合中任一组分在全部浓度范围内都服从拉乌尔定律的混合物。又称理想混合物。

二元系A-B

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A)$$

与溶液的区别： 不分溶剂和溶质，任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律；从分子模型上看，各组分分子结构、性质相似，混合后各种分子之间相互作用力与它们各自处于纯态时同种分子之间的相互作用力相同，没有热效应和体积变化，这种溶液称为液体混合物。光学异构体、同位素和立体异构体混合物属于这种类型。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/607100201131006166>