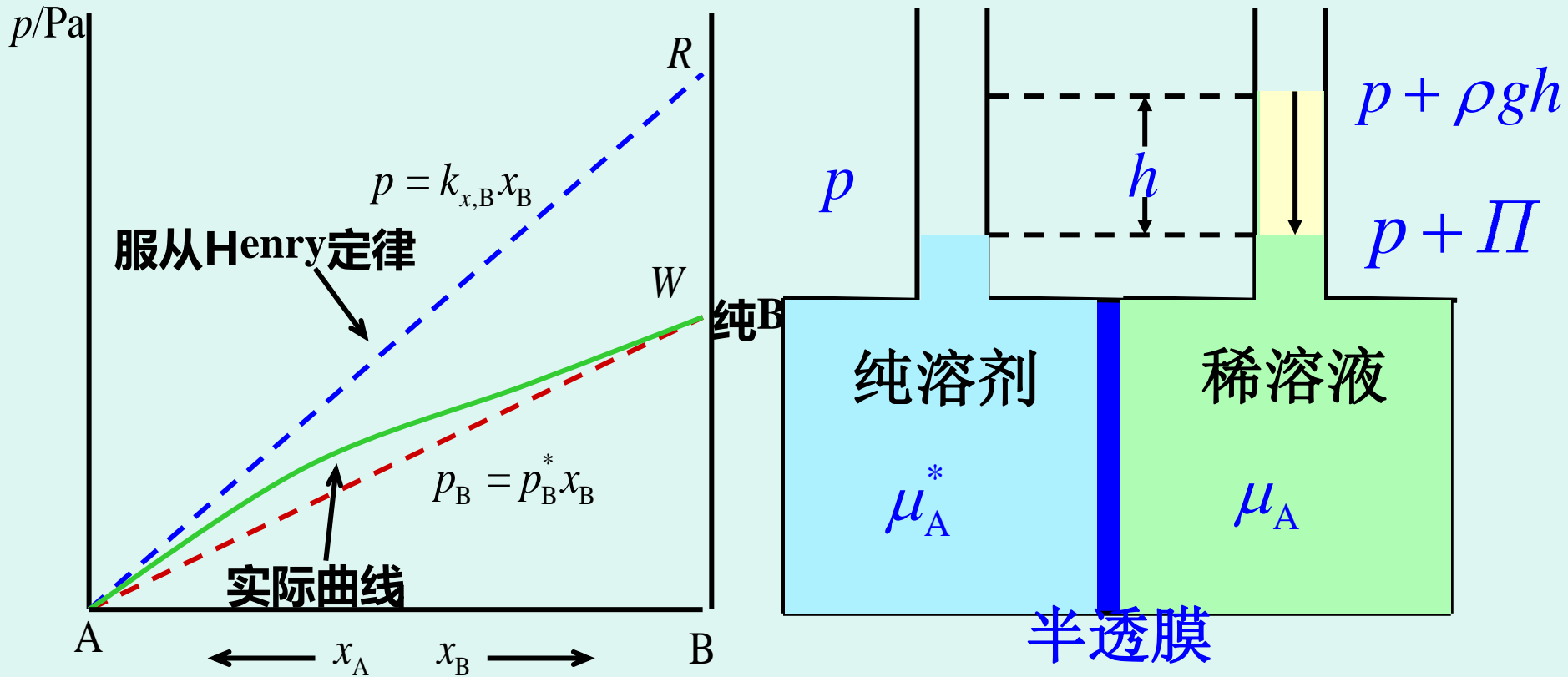


第四章

多组分系统热力学及其在溶液中的应用



Thermodynamics of Multicomponent System

引言

多组分系统

两种或两种以上的物质（或称为组分）所形成的系统称为多组分系统。

多组分系统可以是均相的，也可以是多相的。

混合物 (mixture)

多组分均匀系统中，各组分均可选用相同的方法处理，有相同的标准态，遵守相同的经验定律，这种系统称为混合物。

混合物有气态、液态和固态之分。

溶液 (Solution)

含有一种以上组分的液体相或固体相称之。溶液有液态溶液和固态溶液之分，但没有气态溶液。

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。

如果都具有相同状态，则把含量多的一种称为溶剂，含量少的称为溶质。

溶剂和溶质要用不同方法处理，他们的标准态、化学势的表示式不同，服从不同的经验定律。

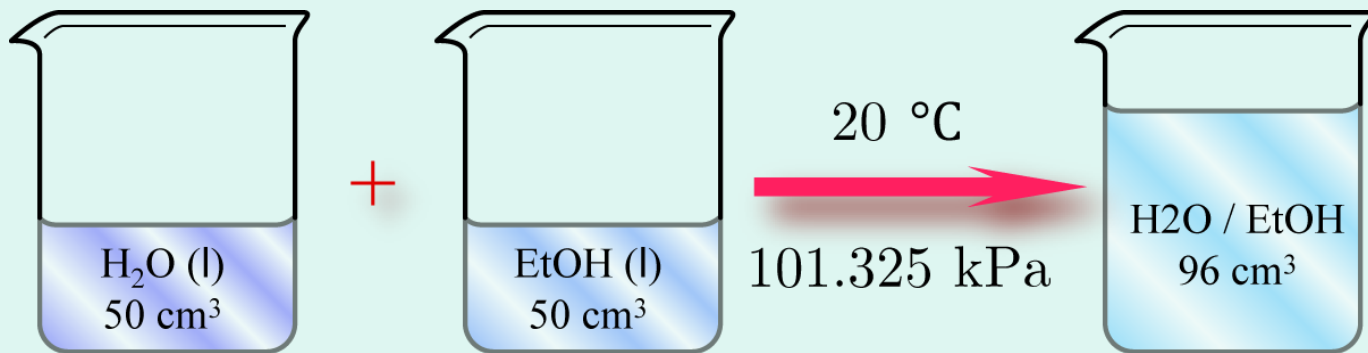
溶质有电解质和非电解质之分，本章主要讨论非电介质所形成的溶液。

如果在溶液中含溶质很少，这种溶液称为稀溶液，常用符号“ ∞ ”表示。

多种气体混合在一起，因混合非常均匀，称为气态混合物，而不作为气态溶液处理。

§ 4.1 偏摩尔量

1. 问题的提出



结果 恒温、恒压下混合后，混合物的体积不等于混合前纯组分体积之和：

$$V \neq n_{\text{B}} V_{\text{m,B}}^* + n_{\text{C}} V_{\text{m,C}}^*$$

§ 4.3 偏摩尔量

多组分系统与单组分系统的差别

单组分系统的**广度性质具有加和性**

若1 mol单组分B物质的体积为 $V_{m,B}^*$
则2 mol单组分B物质的体积为 $2 \times V_{m,B}^*$

而1 mol单组分B物质和1 mol单组分C物质混合，
得到的**混合体积可能有两种情况：**

(1) $V = 1 \text{ mol} \times V_{m,B}^* + 1 \text{ mol} \times V_{m,C}^*$ **形成了混合物**

(2) $V \neq 1 \text{ mol} \times V_{m,B}^* + 1 \text{ mol} \times V_{m,C}^*$ **形成了溶液**

偏摩尔量的定义

在多组分系统中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成系统各物的物质的量有关

设系统中有 $1, 2, 3, \dots, k$ 个组分

系统中任一容量性质 Z （代表 V, U, H, S, A, G 等）除了与温度、压力有关外，还与各组分的数量有关，即

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

如果温度、压力和组成有微小的变化，则系统中任一容量性质 Z 的变化为：

偏摩尔量的定义

$$\begin{aligned} dZ = & \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, n_3, \dots, n_k} dn_1 \\ & + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, n_2, n_3, \dots, n_{k-1}} dn_k \end{aligned}$$

在等温、等压的条件下：

$$\begin{aligned} dZ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, n_3, \dots, n_k} dn_2 \\ &+ \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_{k-1}} dn_k \\ &= \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} dn_B \end{aligned}$$

偏摩尔量的定义

偏摩尔量 Z_B 的定义为：

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

Z_B 称为物质B的某种容量性质Z的偏摩尔量
代入下式并整理得

$$\begin{aligned} dZ &= \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} dn_B \\ &= Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k \\ &= \sum_{B=1}^k Z_B dn_B \end{aligned}$$

常见的偏摩尔量定义式有：

$$V_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$U_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$H_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$S_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

$$A_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

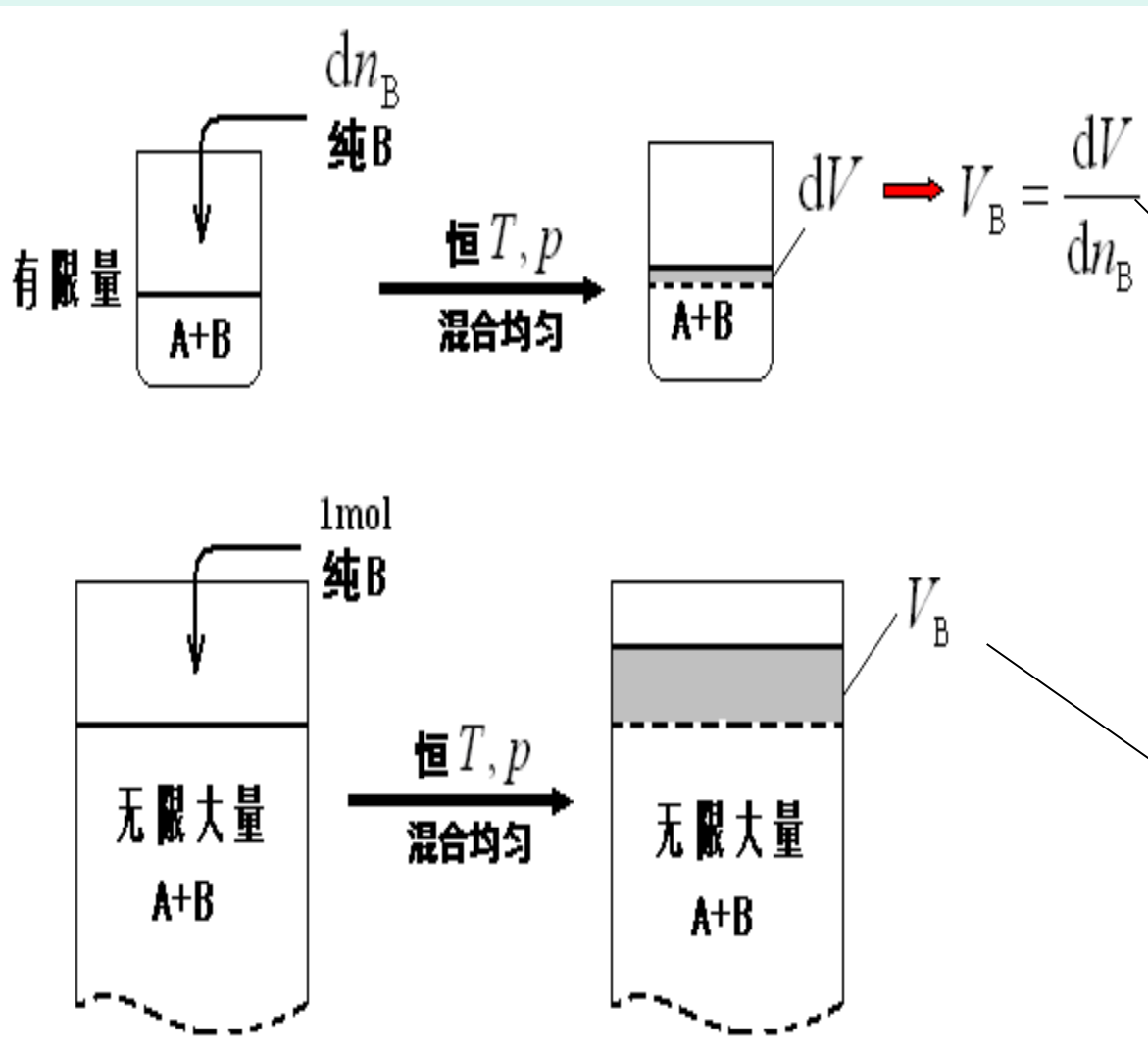
$$G_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

Z_B 代表偏摩尔量

$Z_{m,B}^*$ 代表纯物的摩尔量

- 1. 偏摩尔量的含义是：在等温、等压条件下，在大量的定组成系统中，加入单位物质的量的B物质所引起广度性质Z的变化值。**
- 2. 只有广度性质才有偏摩尔量，而偏摩尔量是强度性质。**
- 3. 纯物质的偏摩尔量就是它的摩尔量。**
- 4. 任何偏摩尔量都是 T ， p 和组成的函数。**

偏摩尔量物理意义



恒 T 、 p 及其它组分
都不变下：

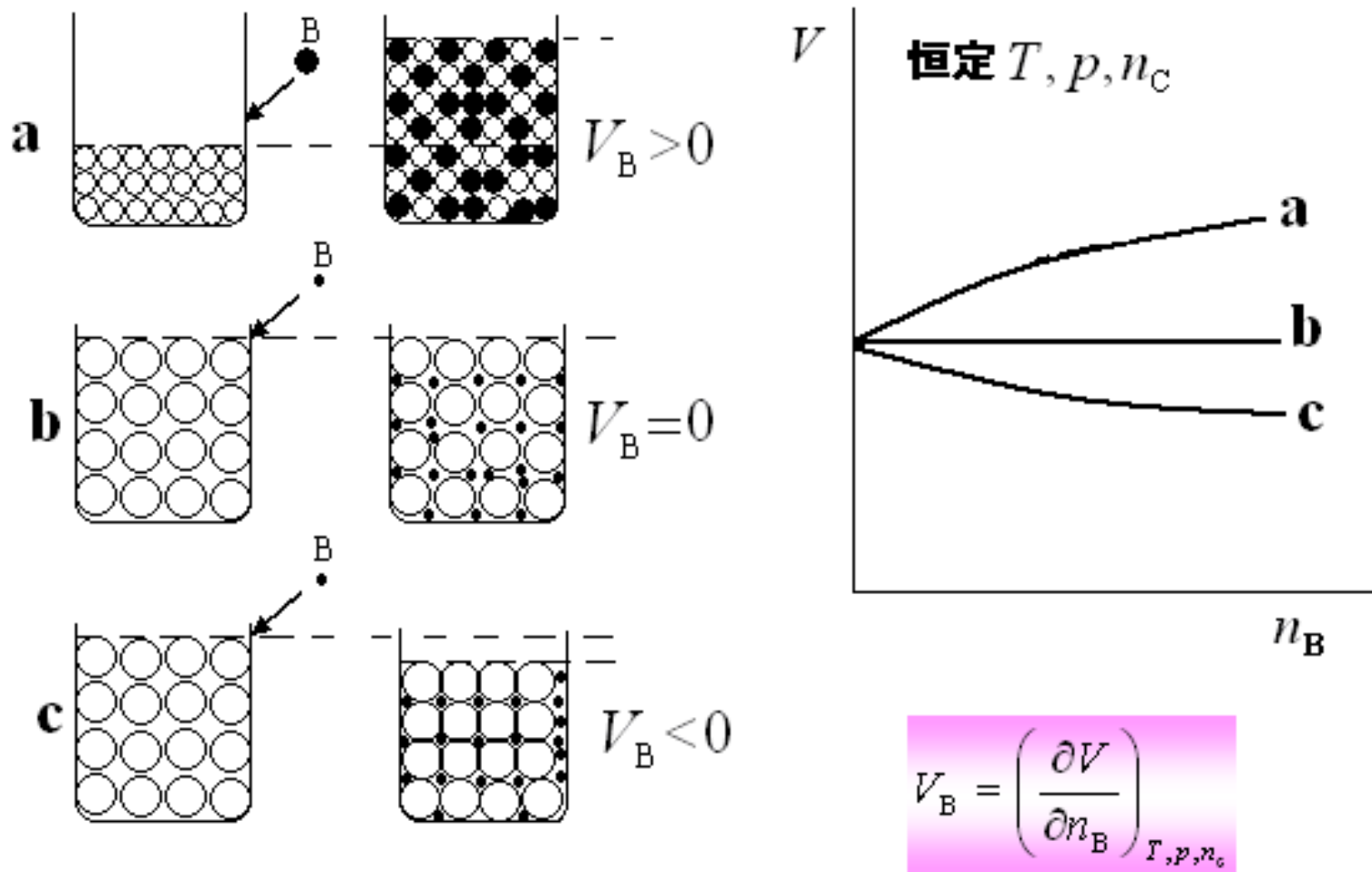
有限量系统中加入
 $dn_B \rightarrow dV \rightarrow$ 折合成
加入 1mol 增加体积

或

无限大量系统中加
入 1mol 组分 B 增加的
体积

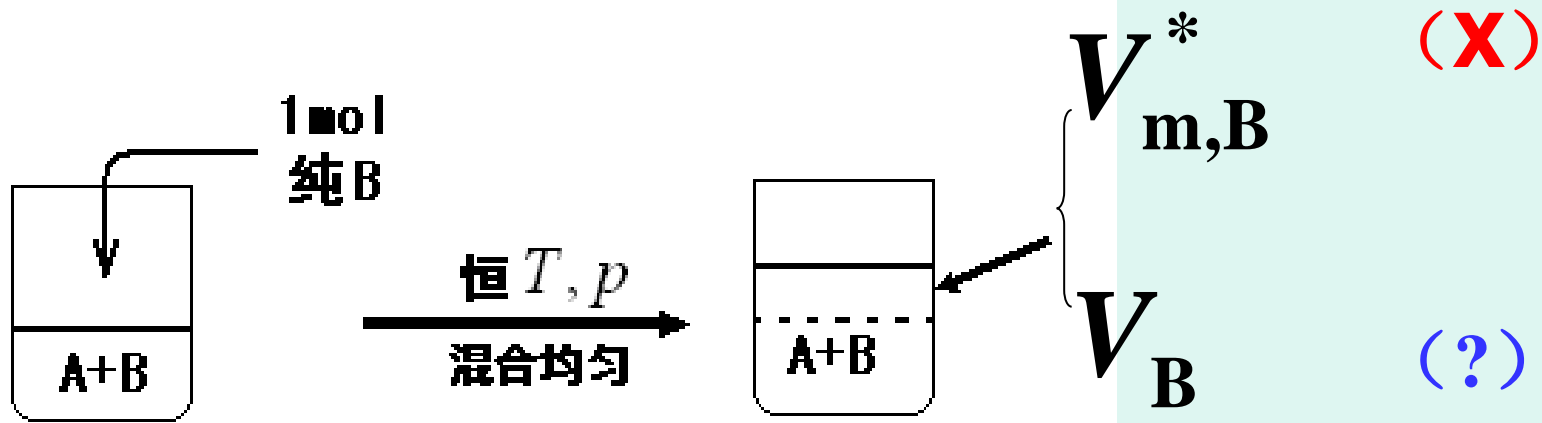
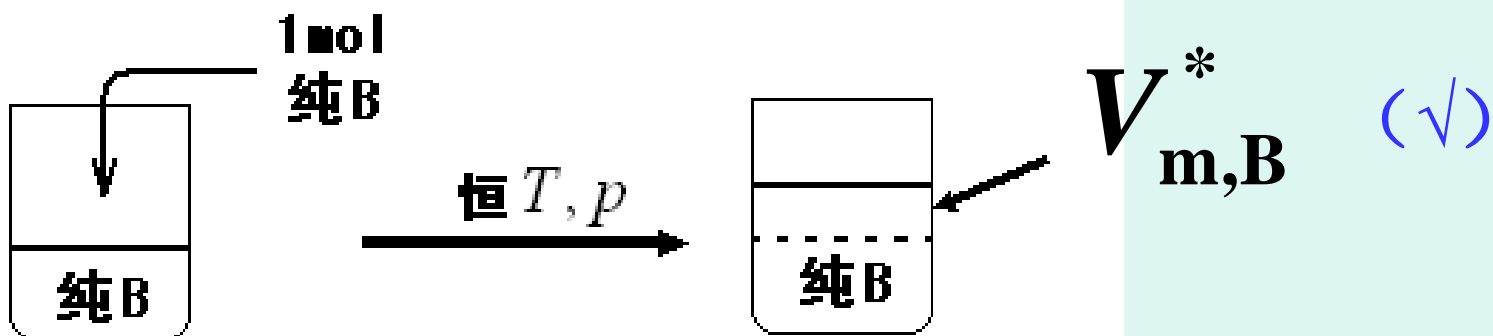
偏摩尔量物理意义

偏摩尔量可正、可负还可为0



偏摩尔量物理意义

思考



偏摩尔量的加和公式

按偏摩尔量定义, $Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c(c \neq B)}$

则 $dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B$

在保持偏摩尔量不变的情况下, 对上式积分

$$\begin{aligned} Z &= Z_1 \int_0^{n_1} dn_1 + Z_2 \int_0^{n_2} dn_2 + \cdots + Z_k \int_0^{n_k} dn_k \\ &= n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k = \sum_{B=1}^k n_B Z_B \end{aligned}$$

偏摩尔量的加和公式

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

这就是偏摩尔量的加和公式，说明系统的总的容量性质等于各组分偏摩尔量的加和。

例如：系统只有两个组分，其物质的量和偏摩尔体积分别为 n_1, V_1 和 n_2, V_2 ，则系统的总体积为：

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

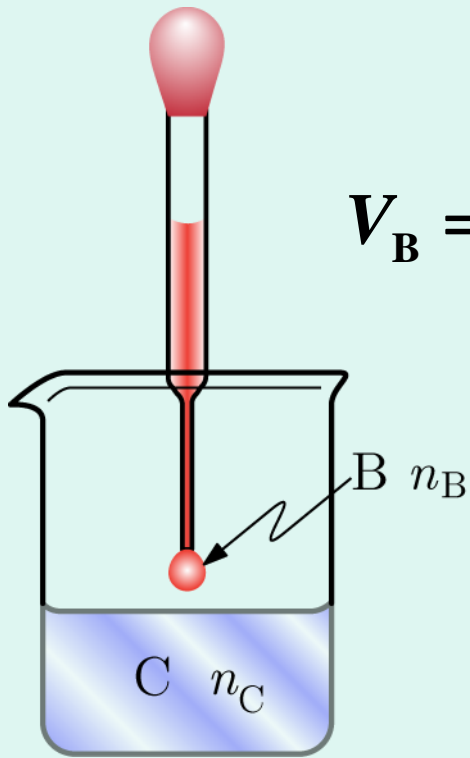
偏摩尔量的加和公式

所以有：

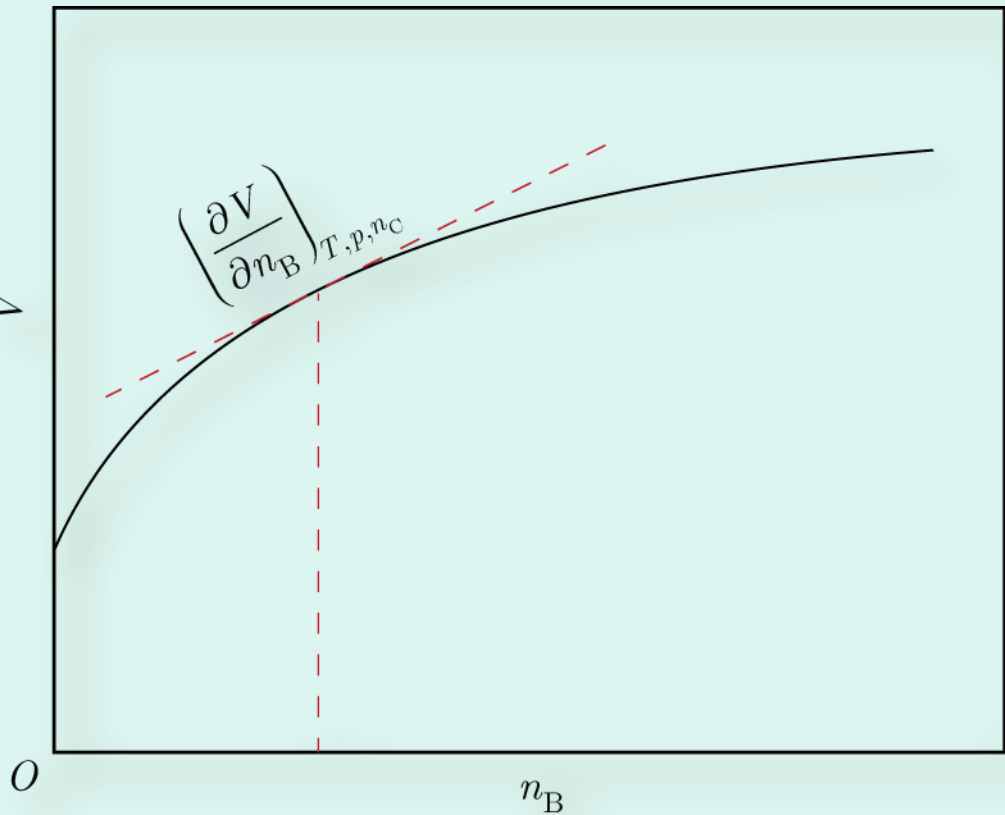
$$U = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} U_{\text{B}} \quad U_{\text{B}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_c (c \neq \text{B})}$$
$$H = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} H_{\text{B}} \quad H_{\text{B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_c (c \neq \text{B})}$$
$$A = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} A_{\text{B}} \quad A_{\text{B}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_c (c \neq \text{B})}$$
$$S = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} S_{\text{B}} \quad S_{\text{B}} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_c (c \neq \text{B})}$$
$$G = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} G_{\text{B}} \quad G_{\text{B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{T, p, n_c (c \neq \text{B})}$$
$$= \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \mu_{\text{B}} \quad = \mu_{\text{B}}$$

偏摩尔量的测定

以二组分系统偏摩尔体积测定为例：



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



—— 测量偏摩尔体积的方法之一。

Gibbs-Duhem公式——系统中偏摩尔量之间的关系

如果在溶液中不按比例地添加各组分，则溶液浓度会发生改变，这时各组分的物质的量和偏摩尔量均会改变。

根据加和公式 $Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$

对 Z 进行微分

$$dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + \cdots + n_k dZ_k + Z_k dn_k \quad (1)$$

在等温、等压下某均相系统任一容量性质的全微分为

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k \quad (2)$$

Gibbs-Duhem公式

(1),(2)两式相比, 得:

$$n_1 dZ_1 + n_2 dZ_2 + \cdots + n_k dZ_k = 0$$

即
$$\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0$$

这就称为Gibbs-Duhem公式, 说明偏摩尔量之间是具有一定联系的。某一偏摩尔量的变化可从其它偏摩尔量的变化中求得。

§ 4.2 化学势

化学势的定义

在多组分系统中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成系统各物的物质的量有关，所以要在基本公式中**增加组成这个变量**

(1) 热力学能

设系统中有 $1, 2, 3, \dots, k$ 个组分

所含的量分别为 n_1, n_2, \dots, n_k

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

化学势的定义

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

其全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_B} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_B} dV + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_c (c \neq B)} dn_B$$

定义化学势

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_c (c \neq B)}$$

第一个基本公式就可表示为：

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

化学势的定义

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

同理,

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

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

相应的化学势定义式为:

$$\begin{aligned} \mu_B &\stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_c (c \neq B)} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_c (c \neq B)} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \end{aligned}$$

化学势的定义

保持热力学函数的特征变量和除B以外其它组分不变，某热力学函数随物质的量 n_B 的变化率称为化学势。

多组分系统的热力学基本公式应表示为：

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

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

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

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

化学势的定义

通常实验都是在等温、等压下进行，所以如不特别指明，**化学势就是指偏摩尔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。

化学势与压力的关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_c} &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \right]_{T, n_B, n_c} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_c} \right]_{T, p, n_c} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c} \\ &= V_B\end{aligned}$$

对于纯组分系统，根据基本公式，有：

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$$

对多组分系统，把 G_m 换为 μ_B ，则摩尔体积变为偏摩尔体积 V_B 。

化学势与温度的关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \right]_{p, n_B, n_C} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} \right]_{T, p, n_C} = \left[\frac{\partial(-S)}{\partial n_B} \right]_{T, p, n_C} \\ &= -S_B\end{aligned}$$

根据纯组分的基本公式， $dG = -SdT + Vdp$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

将 μ_B 代替 G_m ，则得到的摩尔熵 S_m 换为偏摩尔熵 S_B 。

化学势与温度的关系

根据Gibbs自由能的定义式 $G = H - TS$

在等温、等压条件下，各项对 n_B 微分，得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

上式即等于 $\mu_B = H_B - TS_B$

同理可证

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_B}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p,n_B,n_C} &= \frac{T \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p,n_B,n_C} - \mu_B}{T^2} \\ &= - \frac{TS_B + \mu_B}{T^2} = - \frac{H_B}{T^2} \end{aligned}$$

化学势判据在相平衡中的应用

设系统有 α 和 β 两相，在等温、等压下， β 相中有极微量的B种物质 dn_B^β 转移到 α 相中

系统Gibbs自由能的变化值为

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_B^\beta dn_B^\beta$$

α 相所得等于 β 相所失，即： $dn_B^\alpha = -dn_B^\beta$

如果转移是在平衡条件下进行，则

$$dG = 0 \quad \text{又} \quad dn_B^\alpha = -dn_B^\beta$$

所以 $(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha = 0$

化学势判据在相平衡中的应用

$$(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta)dn_B^\alpha = 0$$

因为 $dn_B^\alpha \neq 0$ 所以 $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$

组分B在 α , β 两相中, 达平衡的条件是该组分在两相中的化学势相等。

如果组分B在 α , β 两相中的转移是自发的, 则

$$(dG)_{T.p} < 0 \quad (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta)dn_B^\alpha < 0$$

$$dn_B^\alpha > 0 \quad \mu_B^\alpha < \mu_B^\beta$$

自发变化的方向是组分B从化学势高的 β 相转移到化学势较低的 α 相。

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/488031026114006023>