



2. 多组分系统热力学

2.1 浓度表示法

多组分系统热力学主要考虑分子大小的粒子相互分散的均相系统。为了便于后续讨论，我们首先建立溶液的浓度表示法。

对于溶质为 B，溶剂为 A 的二元溶液体系，我们定义

1. 质量浓度

$$\rho_B = \frac{m(B)}{V} \quad (2.1)$$

2. 质量分数

$$w_B = \frac{m(B)}{\sum_A m(A)} \quad (2.2)$$

3. 浓度

$$c_B = [B] = \frac{n_B}{V} \quad (2.3)$$

4. 摩尔分数

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_A n_A} \quad (2.4)$$

5. 质量摩尔浓度

$$m_B = \frac{n_B}{m(A)} \quad (2.5)$$

6. 摩尔比

$$r_B = \frac{n_B}{n_A} \quad (2.6)$$

2.2 偏摩尔量

注意到均匀的多组分系统中，系统的容量性质通常不等于各纯组分的该性质之和，因此有必要引入偏摩尔量

对于任一容量性质 $Z = Z(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$ ，当温度、压力恒定时

$$dZ = \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} dn_B \quad (2.7)$$

定义 2.1 — 偏摩尔量.

$$Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \quad (2.8)$$

偏摩尔量的物理意义为：温度、压力恒定时，在大量系统中保持 n_C 不变，加入 1 mol 组分 B 时引起 Z 的改变。

对式2.7积分

$$Z = Z_1 \int_0^{n_1} dn_1 + \dots + Z_k \int_0^{n_k} dn_k = \sum_{B=1}^k n_B Z_B \quad (2.9)$$

偏摩尔量的求法主要包括：

1. 分析法：基于 Z 与 n 做微分运算；
2. 图解法：根据 $V - n_B$ 图的斜率判断。

■ **例题 2.1** 298 K 时，含有 1.000 kg 水的-乙醇混合物总体积满足如下关系式：

$$v = 1002.93 + 546664x - 0.36394x^2 + 0.028256x^3 \quad (2.10)$$

式中 $v = V/\text{cm}^3$ ， $x = n_E/\text{mol}$ ， n_E/mol 为乙醇物质的量，请求出乙醇的偏摩尔体积。

解答：

$$\begin{aligned} V_E &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_E} \right)_{p, T, n_W} = \left(\frac{\partial (V/\text{cm}^3)}{\partial (n_E/\text{mol})} \right)_{p, T, n_W} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \\ &= \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p, T, n_W} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2.11)$$

因为

$$\frac{dv}{dx} = 54.6664 - 2(0.36394)x + 3(0.028256)x^2 \quad (2.12)$$

可以求出

$$V_E / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 54.6664 - 0.72788x + 0.084768x^2 \quad (2.13)$$

对式2.9微分

$$dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + \cdots + n_k dZ_k + Z_k dn_k \quad (2.14)$$

与偏摩尔量的定义式作差，温度、压力恒定时

$$n_1 dZ_1 + \cdots + n_k dZ_k = 0 \quad (2.15)$$

上式即 **Gibbs-Duhem** 方程。

对上式除总体积，得到 Gibbs-Duhem 方程的等效表达式

$$\sum_{B=1}^k c_B dZ_B = 0 \quad (2.16)$$

■ **例题 2.2** 298 K 时，实验测得 $K_2SO_4(aq)$ 的偏摩尔体积满足如下表达式

$$v_B = 32.280 + 18.216x^{1/2} \quad (2.17)$$

式中， $v_B = V_{K_2SO_4}/cm^3 \cdot mol^{-1}$ ， x 为 K_2SO_4 的质量摩尔浓度 ($x = b/b^\ominus$)。用 Gibbs-Duhem 方程推导溶液中水的摩尔体积的方程。已知纯水在 298 K 下的摩尔体积为 $18.079 cm^3 \cdot mol^{-1}$ 。

解答：

用 $B = K_2SO_4$ ， $dv_B/dx = 9.108x^{1/2}$ ，因此

$$v_A = v_A^* - 9.108 \int_0^{b/b^\ominus} \frac{n_B}{n_A} x^{-1/2} dx \quad (2.18)$$

这里 $b = n_B/(1 \text{ kgwater})$ 且 $n_A = (1 \text{ kgwater})mM_A$

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{(1 \text{ kg})/M_A} = \frac{n_B M_A}{(1 \text{ kg})} = bM_A = xb^\ominus M_A \quad (2.19)$$

所以

$$\begin{aligned} v_A &= v_A^* - 9.108 M_A b^\ominus \int_0^{b/b^\ominus} x^{1/2} dx \\ &= v_A - \frac{2}{3} (9.108 M_A b^\ominus) (b/b^\ominus)^{3/2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

可求出 A 的偏摩尔体积

$$V_A/(cm^3 \cdot mol^{-1}) = 18.079 - 0.1094(b/b^\ominus)^{3/2} \quad (2.21)$$

2.3 化学势

2.3.1 定义

多组分系统的内能 $U = U(S, V, n_1, \dots, n_k)$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} dn_B \quad (2.22)$$

定义 2.2 — 化学势.

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} \quad (2.23)$$

基于该定义，可将内能的微分改写为

$$dU = TdS - pdV + \sum_{B=1}^k \mu_{S, V, n_C (C \neq B)} dn_B \quad (2.24)$$

对 Gibbs 自由能、Helmholtz 自由能和焓做类似处理，可得化学势的其他表达式

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \quad (2.25)$$

对于多组分体系的热力学基本关系，要添加 $\sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$ 项。

2.3.2 化学势与温度的关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \right]_{p, n_B, n_C} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} \right]_{T, p, n_C} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} (-S)_{p, n_B, n_C} \right]_{T, p, n_C} \\ &= -S_B \end{aligned} \quad (2.26)$$

根据 $G = H - TS$ ，可推出 $\mu_B = H_B - TS_B$

$$\left[\frac{\partial (\mu_B/T)}{\partial T} \right]_{p, n_B, n_C} = -\frac{H_B}{T^2} \quad (2.27)$$

2.3.3 化学势的求解方法

首先考虑一种理想气体的化学势:

对 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$ 积分

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (2.28)$$

这里 μ^\ominus 表示标准态 (p^\ominus 和 T 时) 时气体的化学势, 它只是 T 的函数。

基于此, 我们可以计算混合气体的化学势, 根据 Dalton 分压定律 $p_B = px_B$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_B \quad (2.29)$$

这里我们定义纯 B 在 T 、 p (总压) 时的化学势

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (2.30)$$

于是

$$\mu_B = p_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (2.31)$$

对于实际气体, 需要用逸度对压力修正。

定义 2.3 — 逸度.

$$f = p\gamma \quad (2.32)$$

这里 γ 为逸度因子, 当 $p \rightarrow 0$ 时, $\gamma = 1$, $f = p$, 基于逸度给出非理想气体的化学势

$$\mu = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad (2.33)$$

■ **例题 2.3** 在 293 K 时, 氨的水溶液 A 中 NH_3 与 H_2O 的量之比为 1:8.5, 溶液 A 上方 NH_3 的分压为 10.64 kPa; 氨的水溶液 B 中 NH_3 与 H_2O 的量之比为 1:21, 溶液 B 上方 NH_3 的分压为 3.597 kPa。试求在相同温度下

(1) 从大量的溶液 A 中转移 1 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 到大量的溶液 B 中的 ΔG ;

(2) 将处于标准压力下的 1 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 溶于大量的溶液 B 中 ΔG 。

解答:

(1)

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum_B n_B \mu_B = n \left\{ \mu^\ominus + RT \ln \frac{p(\text{NH}_3, \text{B})}{p^\ominus} - \left[\mu^\ominus + RT \ln \frac{p(\text{NH}_3, \text{A})}{p^\ominus} \right] \right\} \\ &= nRT \ln \frac{p(\text{NH}_3, \text{B})}{p(\text{NH}_3, \text{A})} = \left(1 \times 8.3145 \times 293 \times \ln \frac{3.597}{10.64} \right) \text{J} = -2.642 \text{kJ} \end{aligned} \quad (2.34)$$

(2)

$$\Delta G = n \left[\mu^{\ominus} + RT \ln \frac{p(\text{NH}_3, \text{B})}{p^{\ominus}} - \mu^{\ominus} \right] = nRT \ln \frac{p(\text{NH}_3, \text{B})}{p^{\ominus}} \quad (2.35)$$

$$= \left(1 \times 8.3145 \times 293 \times \ln \frac{3.597}{100} \right) \text{J} = -8.100 \text{kJ} \quad (2.36)$$

2.4 稀溶液的依数性

2.4.1 两条经验定律

定理 2.4.1 — Raoult 定律. 定温下溶剂的蒸气压为

$$p_A = p_A^* x_A \quad (2.37)$$

定理 2.4.2 — Henry 定律. 定温下, 对于溶解于溶液中的气体

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad (2.38)$$

在稀溶液中

$$p_B = k_{x,B} x_B = p_B = k_{x,B} \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong k_{x,B} \frac{n_B}{n_A} = k_{x,B} \frac{n_B M_A}{m_A} = k_{m,B} m_B \quad (2.39)$$

同理可得 $p_B = k_{c,B} c_B$.

使用 Henry 定律时应注意其组分的气相存在形式和液相存在形式应相同。

■ **例题 2.4** 液体 A 与液体 B 能形成理想溶液, 在 343 K 时, 1 mol 纯 A 和 2 mol 纯 B 形成的理想液态混合物的总蒸气压为 50.66 kPa。若在液态混合物中再加入 3 mol 纯 A, 则液态混合物的总蒸气压增加到 70.93 kPa, 试求:

(1) 纯 A 和纯 B 的饱和蒸气压;

(2) 对第一种理想液态混合物, 在对应的气相中 A 与 B 各自的摩尔分数。

解答:

(1)

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B \quad (2.40)$$

$$50.66 \text{ kPa} = p_A^* \times \frac{1}{3} + p_B^* \times \frac{2}{3} \quad (2.41)$$

$$70.93 \text{ kPa} = p_A^* \times \frac{4}{6} + p_B^* \times \frac{2}{6} \quad (2.42)$$

$$p_A^* = 91.20 \text{ kPa}, \quad p_B^* = 30.39 \text{ kPa} \quad (2.43)$$

(2)

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p_{\text{总}}} = \frac{91.20 \times 1/3}{50.66} = 0.60 \quad (2.44)$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.60 = 0.40 \quad (2.45)$$

2.4.2 沸点、凝固点的变化

电解质溶液的沸点升高、凝固点降低。

对于稀溶液的凝固点

$$\Delta T_f = -\frac{RT_f^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} \frac{n_B}{n_A} = -\frac{RT_f^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} M_A \frac{m(B)}{M_B m(A)} = k_f m_B \quad (2.46)$$

对于沸点，同理可证

$$\Delta T_b = k_b m_B \quad (2.47)$$

稀溶液的渗透压满足

定理 2.4.3 — van't Hoff 定律.

$$\Pi V = n_B RT \quad (2.48)$$

2.5 理想液态混合物的化学势

理想液态混合物服从 Raoult 定律，从而满足

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (2.49)$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad (2.50)$$

根据平衡条件 $\mu_{\text{B}}(\text{l}) = \mu_{\text{B}}(\text{g})$, 可列出方程

$$\mu_{\text{B}}(\text{l}) = \mu_{\text{B}}(\text{g}) = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \quad (2.51)$$

代入 Henry 定律

$$\mu_{\text{B}}(\text{l}) = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \frac{p_{\text{B}}^*}{p^{\ominus}} + RT \ln x_{\text{B}} \quad (2.52)$$

可以定义

$$\mu_{\text{B}}^* = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \frac{p_{\text{B}}^*}{p^{\ominus}} \quad (2.53)$$

这里的 μ_{B}^* 为纯 B 在 T 、 p 时的非标准化学势。

分析液相化学势

$$\begin{aligned} \mu_{\text{B}}^*(\text{l}) &= \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{l}) + \int_{p^{\ominus}}^p \left(\frac{\partial \mu_{\text{B}}^*}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{l}) + \int_{p^{\ominus}}^p V_{\text{B}}^*(\text{l}) dp \end{aligned} \quad (2.54)$$

积分项很小, 可以忽略, 因此

$$\mu_{\text{B}}(\text{B}) = \mu_{\text{B}}^{\ominus}(\text{l}) + RT \ln v_{\text{B}} \quad (2.55)$$

对于理想液态混合物, Raoult 定律和 Henry 定律实际上是相同的。

对于非理想液体混合物, 需要用活度修正浓度。

$$a_{\text{B}} = \gamma_{\text{B}} x_{\text{B}} \quad (2.56)$$

当 $x_{\text{B}} \rightarrow 1$ 时, 活度因子 $\gamma_{\text{B}} = 1$, 对于非理想溶液的化学势, 同样应用活度进行修正。

根据 Gibbs-Duhem 方程

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (2.57)$$

2.6 化学平衡

这里我们考察形如 $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \text{B} = 0$ 的反应。

2.6.1 反应进度

定义 2.4 — 反应进度.

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (2.58)$$

化学反应 Gibbs 自由能为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \quad (2.59)$$

Gibbs 自由能对 ξ 求导

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (2.60)$$

因此, 反应的 $G-\xi$ 图存在最低点 ξ_e , 由此也可解释所有化学反应均无法进行完全。

式2.60对 ξ 从 0 到 1 mol 积分

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \quad (2.61)$$

定义 2.5 — 化学反应亲和势.

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (2.62)$$

若 $A > 0$, 则反应可以自发进行。

2.6.2 化学反应等温式

对于理想气体, 代入化学势表达式

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_p \quad (2.63)$$

这里 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T)$, $Q_p = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$

若研究的对象是非理想气体, 则需要用 f 修正压力。

对于液相反应, 类似地, 我们可以给出

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B x_B^{\nu_B} \quad (2.64)$$

非理想溶液需要用活度 a 修正。

2.6.3 标准平衡常数

定义 2.6 — 标准平衡常数.

$$k^\ominus = \exp \left[-\frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus(T)}{RT} \right] \quad (2.65)$$

对于气相反应，根据

$$(\Delta_r G_m^\ominus)_{T,p} = \sum_B \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = 0 \quad (2.66)$$

可以推出

$$K_p^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (2.67)$$

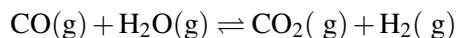
化学反应等温方程如下式

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K_p^\ominus \quad (2.68)$$

经验平衡常数与标准平衡常数可根据下式换算

$$K_p^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B} \quad (2.69)$$

■ **例题 2.5** 在 870 K 和 100 kPa 下，下列反应达到平衡



若将压力从 100 kPa 提高到 50000 kPa，问：

(1) 若各气体仍作为理想气体处理，其标准平衡常数有无变化？

(2) 若各气体的逸度因子分别为 $\gamma(\text{CO}_2) = 1.09$ 、 $\gamma(\text{H}_2) = 1.10$ 、 $\gamma(\text{CO}) = 1.23$ 、 $\gamma(\text{H}_2\text{O(g)}) = 0.77$ ，则平衡应向何方移动？

解答：

(1)

标准平衡常数只是温度的函数，温度一定时，压力增加，标准平衡常数保持不变。

(2)

$$K_f^\ominus = K_\gamma K_p^\ominus = K_\gamma K_x^\ominus (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B} \quad (2.70)$$

$$K_x^\ominus = \frac{K_f^\ominus}{K_\gamma} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B} \quad (2.71)$$

100 kPa 压力下, 各气体可视为理想气体, 则

$$K_\gamma = 1, \quad K_x^\ominus = K_f^\ominus \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B} \quad (2.72)$$

压力提高到 50000 kPa 后

$$K_\gamma = \frac{\gamma(\text{CO}_2)\gamma(\text{H}_2)}{\gamma(\text{CO})\gamma(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1.09 \times 1.10}{1.23 \times 0.77} = 1.266 \quad (2.73)$$

$$K_x^\ominus = \frac{K_f^\ominus}{K_\gamma} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B} = \frac{K_f^\ominus}{1.266} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B} = 0.79 K_f^\ominus \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B} \quad (2.74)$$

温度不变时, 两种压力下的 K_f^\ominus 不变; 题给反应的 $\sum \nu_B = 0$, 压力变化时, $(p/p^\ominus)^{-\sum \nu_B}$ 值也不变。所以 50000 kPa 时的 K_x^\ominus 是 100 kPa 时 K_x^\ominus 的 0.79 倍, 即产物的摩尔分数减小, 平衡向左移动了。

2.7 相平衡

定义 2.7 一相 (phase). 系统中宏观上化学组成和物理、化学性质均匀的部分。

相平衡条件包括为组成系统的各相温度、压力、化学势均相等。基于上述条件, 可以给出相律

$$\Phi + f = C + 2 \quad (2.75)$$

这里 Φ 为相数, f 为自由度, C 为独立组分数。一般, 常数 2 为温度和压力。

定理 2.7.1 一相律.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} V_m} \quad (2.76)$$

2.8 相图

2.8.1 单组分体系相图

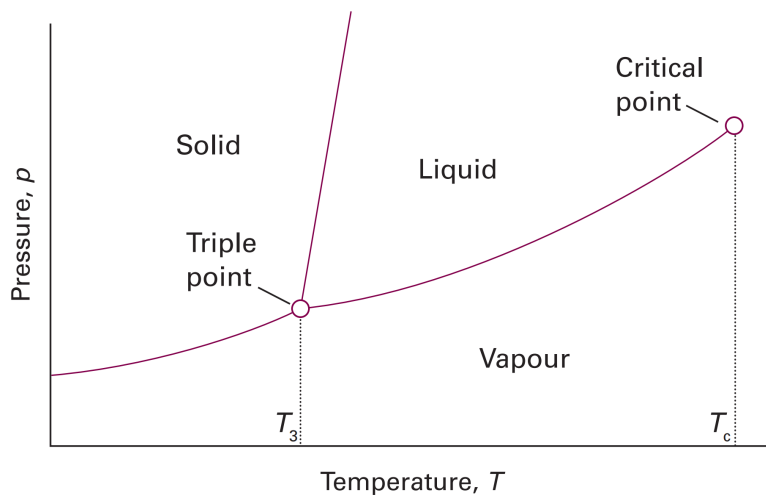


Figure 2.1: 单组分体系相图

图2.1为典型的单组分体系相图，根据相律可总结出：在单组分相图中，单相面、二相线、三相点。

此外，当温度高于 T_c ，压力高于 p_c 时，系统为超临界流体状态，超临界流体在高效液相色谱 (HPLC) 中有巨大应用。

2.8.2 二组分体系相图

二组分体系 $C = 2$ ，自由度最高为 3，为了获得更直观的相图，我们常固定某一变量为常数，现实中常用的二组分体系相图为 $p-x$ 图或 $T-x$ 图。

首先我们考虑二组分体系相图的气-液部分：

1. 完全互溶的双液系

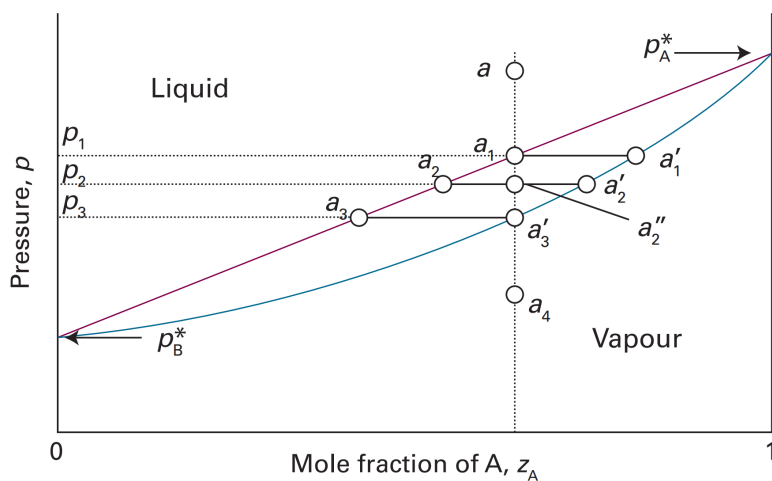


Figure 2.2: 完全互溶的双液系

红线为液相线，蓝线为气相线，两线夹出两相区。两相区内，系统分为气、液两相，需要用杠杆规则确定两相组成。

定理 2.8.1 — 杠杆规则. 在两相区内

$$|a_2 a_2''|n(1) = |a_2' a_2''|n(g) \quad (2.77)$$

上式给出了两相区内物系点的两相分配方式。

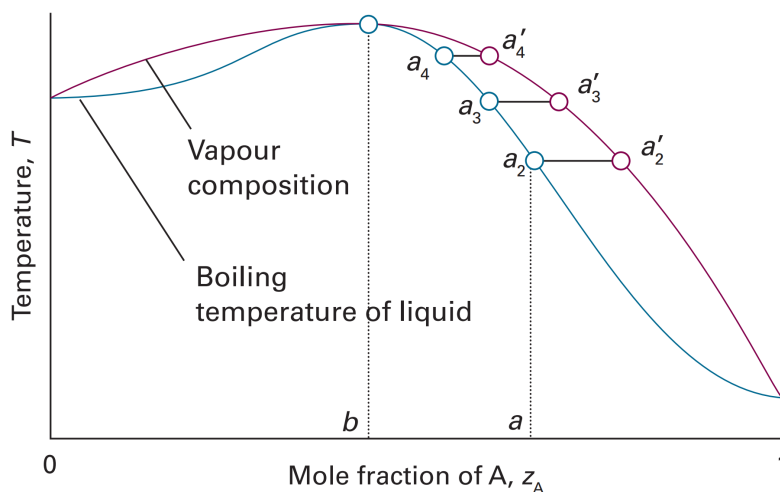


Figure 2.3: 具有最高会溶温度的双液系

非理想溶液相对理想溶液可能有较大偏差，图2.3为有较大负偏差时系统的 $T-x$ 相图，

该相图有最低点，对应**最低恒沸温度**，与之对应的 $p-x$ 相图中有最高点。
最低恒沸温度的存在将导致从最低恒沸温度的两侧的液相开始冷却时，只能获得恒沸物与相应的纯物质。

若有较大正偏差，会产生**最高恒沸温度**。

考虑二组分体系相图的液-液部分，当无法两液体无法完全互溶时，相图如下：

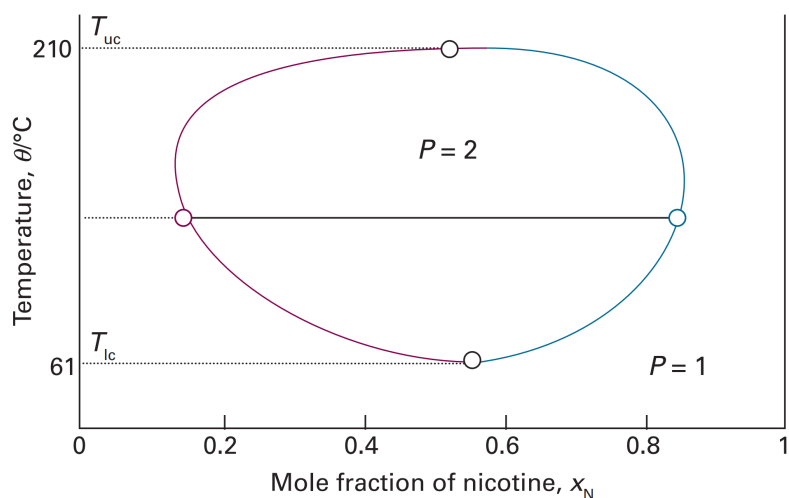


Figure 2.4: 同时具有最高、最低会溶温度的部分互溶双液系

部分互溶的双液系包括具有最高会溶温度的双液系、具有最低会溶温度的双液系、同时具有具有最高和最低会溶温度的双液系三种，图2.4为同时具有具有最高和最低会溶温度的双液系的相图。红线和蓝线夹出的区域为两相区，两相区组成可由杠杆规则确定。

将气-液部分与液-液部分组合起来，可以得到图2.5

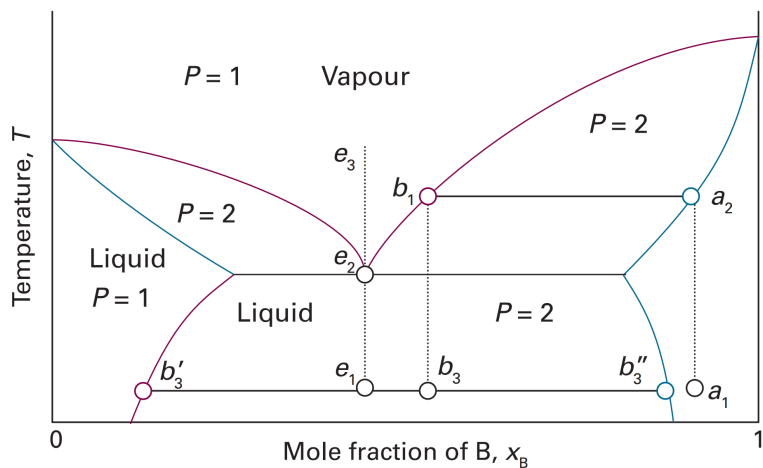


Figure 2.5: 部分互溶的双液系完整相图

考虑液-固部分

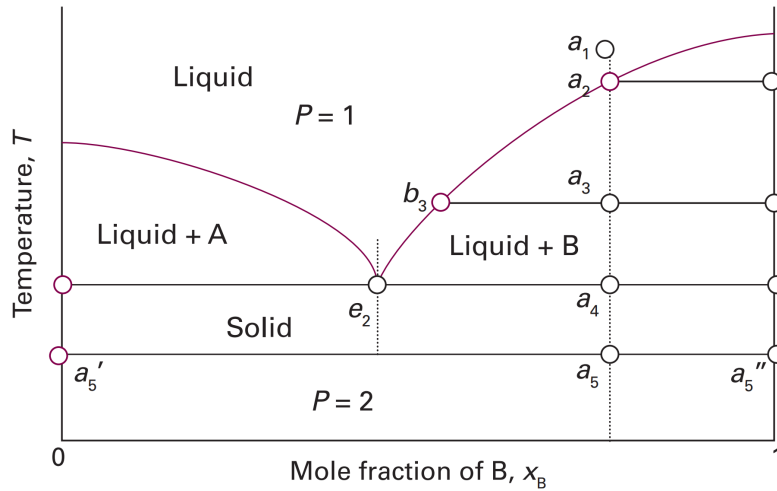


Figure 2.6: 具有低共熔点的二组分相图

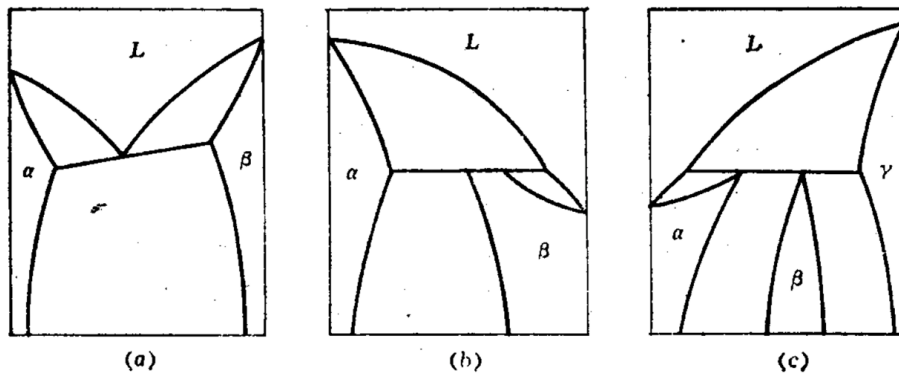
图2.6中， e_2 点为低共熔点，这是一个三相点。

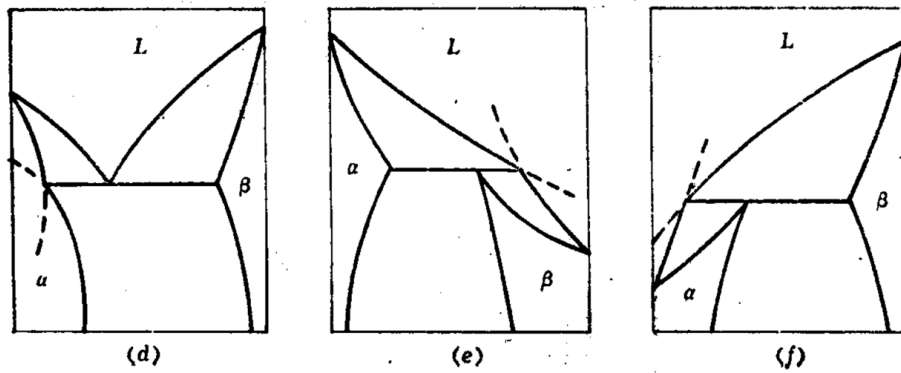
对于形成稳定化合物的二元相图，可将其视为两个二组分相图拼接在一起。

对于形成不稳定化合物的二元相图，中间化合物分解的温度为转熔温度。

固溶体是指各组分可以完全互溶的固相。

■ 例题 2.6 下列相图中均存在错误，请指出并改正。

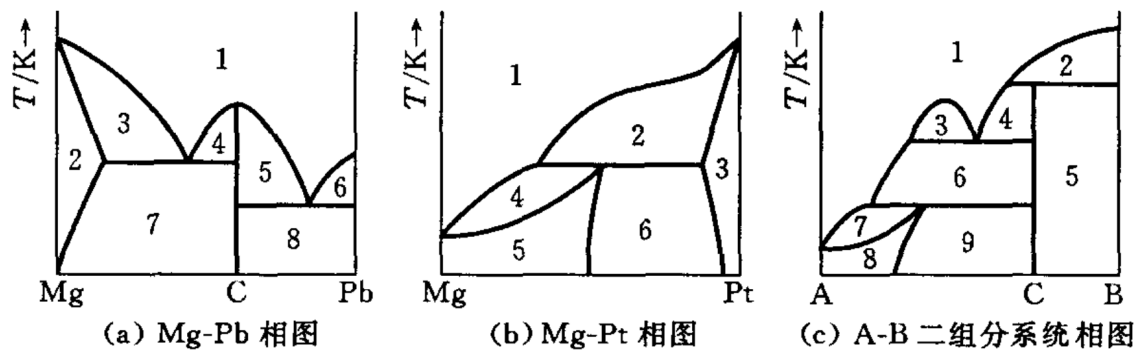




解答:

- (a) 三相区 $f = 0$, 应为水平线;
- (b) β 单相区应与三相点直接相连;
- (c) 出现了四相区;
- (d) ~ (f) 单相区边界线应该进入相邻两相区。

■ 例题 2.7 分别指出下列三个二组分相图中各区域平衡共存的相数、相态和自由度。



解答:

- (a)

相区	相数	相 态	条件自由度
1	1	液态	2
2	1	固熔体	2
3	2	液态+固熔体	1
4	2	液态+Mg-Pb 化合物(s)	1
5	2	液态+Mg-Pb 化合物(s)	1
6	2	液态+Pb(s)	1
7	2	Mg+Mg-Pb 化合物(s)	1
8	2	Mg-Pb 化合物(s)+Pb(s)	1

(b)

相区	相数	相 态	条件自由度
1	1	液态	2
2	2	液态+固熔体 α	1
3	1	固熔体 α	2
4	2	液态+固熔体 β	1
5	1	固熔体 β	2
6	2	固熔体 α +固熔体 β	1

(c)

相区	相数	相 态	条件自由度
1	1	液态	2
2	2	液态+B(s)	1
3	2	液态1+液态2	1
4	2	液态+C(s)	1
5	2	C(s)+B(s)	1
6	2	液态+C(s)	1
7	2	液态+固熔体	1
8	1	固熔体	2
9	2	固熔体+C(s)	1

2.9 公式总结

1. 偏摩尔量

$$Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C(C \neq B)} \quad (2.78)$$

T 、 p 恒定时

$$Z = \sum_B n_B Z_B \quad (2.79)$$

2. Gibbs-Duhem 公式

T 、 p 恒定时

$$0 = \sum_B b_B dZ_B \quad (2.80)$$

$$0 = \sum_B x_B dZ_B \quad (2.81)$$

3. 化学势

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C(C \neq B)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_C(C \neq B)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_C(C \neq B)} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_C(C \neq B)} \quad (2.82)$$

对于理想气体

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(p_B/p^\ominus) \quad (2.83)$$

对于实际气体

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(f_B/p^\ominus) \quad (2.84)$$

4. Raoult 定律

$$p_A = p_A^* x_A \quad (2.85)$$

5. Henry 定律

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{m,B} m_B = k_{c,B} c_B \quad (2.86)$$

6. 溶液化学势的计算

对于理想稀溶液

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \quad (2.87)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (2.88)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\Pi(T, p) + RT \ln(m_B/m^\ominus) \quad (2.89)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B(T, p) + RT \ln(c_B/c^\ominus) \quad (2.90)$$

对于非理想稀溶液

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln a_{x,A}, \quad a_A = \gamma_{x,A} x_A \quad (2.91)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{x,B}, \quad a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B \quad (2.92)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B(T, p) + RT \ln a_{m,B}, \quad a_{m,B} = \gamma_{m,B} m_B / m^\ominus \quad (2.93)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B(T, p) + RT \ln a_{c,B}, \quad a_{c,B} = \gamma_{c,B} c_B / c \quad (2.94)$$

7. 稀溶液的依数性

凝固点降低

$$\Delta T_f = k_f m_B, \quad k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} M_A \quad (2.95)$$

沸点升高

$$\Delta T_b = k_b m_B, \quad k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^*} M_A \quad (2.96)$$

渗透压

$$\Pi V = n_B RT \quad (2.97)$$

8. 理想溶液混合

$$\Delta V_{\text{mix}} = 0, \quad \Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (2.98)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_B n_B \ln x_B, \quad \Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_B n_B \ln x_B \quad (2.99)$$

9. 化学反应等温方程

对于气相反应

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_f^\ominus + RT \ln Q_f \quad (2.100)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_f^\ominus \quad (2.101)$$

对于溶液反应

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\ominus + RT \ln Q_a \quad (2.102)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus \quad (2.103)$$

10. 平衡常数与温度的关系

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (2.104)$$

若 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C \quad (2.105)$$

$$\ln \frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.106)$$

11. 相律

$$f = C - \Phi + 2 \quad (2.107)$$

12. Clapeyron 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (2.108)$$

13. Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (2.109)$$