

§ 4.7

理想稀溶液

理想稀溶液：溶剂服从拉乌尔定律

溶质服从亨利定律且溶质相对含量趋于零的溶液

二元系A-B 溶剂 $p_A = p_A^* x_A$

溶质 $p_B = k_{x,B} x_B = k_{c,B} c_B = k_{b,B} b_B$

1. 溶剂A的化学势

T 一定，若与理想稀溶液成平衡的气体为理想气体混合物，溶剂遵循拉乌尔定律，

溶剂A的化学势： $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus + RT \ln x_A + \int_{p^\ominus}^p V_{m,A(l)}^* dp$$

↓ p 与 p^\ominus 相差不大

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus + RT \ln x_A$$

当溶液中有B, C...等多种溶质时，组成变量为 $b_B, b_C \dots$,

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RT M_A \sum_B b_B$$



当溶液中有B, C...等多种溶质时, 组成变量为 b_B, b_C, \dots ,

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + \sum_B n_B}, \text{得} \quad x_A = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + \sum_B n_B} = \frac{1}{1 + M_A \sum_B (n_B/m_A)}$$

质量摩尔浓度 b_B

$$x_A = \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B}$$

M_A 为溶剂 A 的摩尔质量
 $\sum_B b_B$ 为溶液中各溶质质量摩尔浓度之和

$$\ln x_A = \ln \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B} = -\ln(1 + M_A \sum_B b_B)$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A = \mu_{A(l)}^* - RT \ln(1 + M_A \sum_B b_B)$$

p 与 p^\ominus
 相差不大

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RT \ln(1 + M_A \sum_B b_B)$$

稀溶液, b_B 很小

$$\approx M_A \sum_B b_B$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RT M_A \sum_B b_B$$

2. 溶质的化学势 (溶液的组成用质量摩尔浓度 b_B 表示)

假设在稀溶液中, 溶质服从亨利定律, T 、 p 时, 气液两相达平衡

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

亨利定律 $p_B = k_{b,B} b_B$

$$= \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln(k_{b,B} b_B / p^{\ominus})$$

$b^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶质的标准质量摩尔浓度

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \underbrace{\mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln(k_{b,B} b^{\ominus} / p^{\ominus})}_{\downarrow} + RT \ln(b_B / b^{\ominus})$$

p 、 T 下, $b_B = b^{\ominus}$ 且符合亨利定律, 溶质B的化学势

两者相差 $\int_{p^{\ominus}}^p V_{B(\text{溶质})}^{\infty} dp$

无限稀的溶液中溶质B的偏摩尔体积

p^{\ominus} 、 T 下, $b_B = b^{\ominus}$ 且符合亨利定律, 溶质B的标准化学势 $\mu_{B(\text{溶质})}^{\ominus}$

$$\mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln(k_{b,B} b^{\ominus} / p^{\ominus}) - \mu_{B(\text{溶质})}^{\ominus} = \int_{p^{\ominus}}^p V_{B(\text{溶质})}^{\infty} dp$$

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



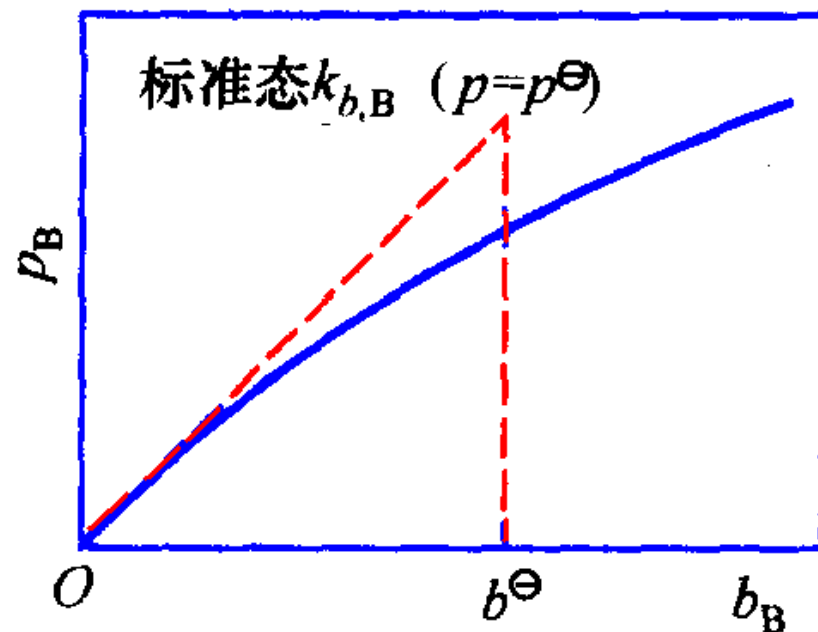
2. 溶质的化学势（溶液的组成用质量摩尔浓度 b_B 表示）

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

↓ p 与 p^{\ominus} 相差不大

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^{\ominus} + RT \ln(b_B / b^{\ominus}) \quad \text{溶质的化学势}$$

p^{\ominus} 、 T 下， $b_B = b^{\ominus}$ 且符合亨利定律，溶质B的标准化学势
(虚拟假想状态)



挥发性溶质B的标准态（假想状态）



3. 其它组成标度表示的溶质的化学势（一般了解）

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

溶质在 T, p^{\ominus} 下, $c_B = c^{\ominus}$ 且符合亨利定律时的标准化学势（虚拟假想状态）。

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

溶质在 T, p^{\ominus} 下, $x_B = 1$ 且符合亨利定律时的标准化学势（虚拟假想状态）。

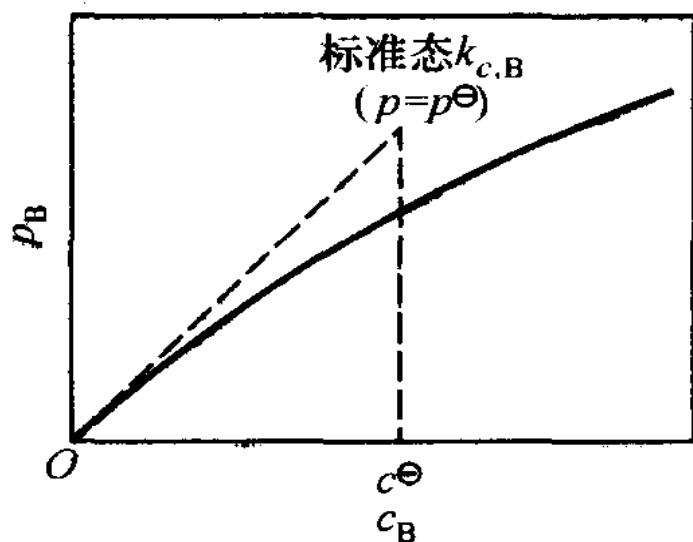


图 4.6.2 组成标度 c_B 时挥发性溶质 B 的标准态

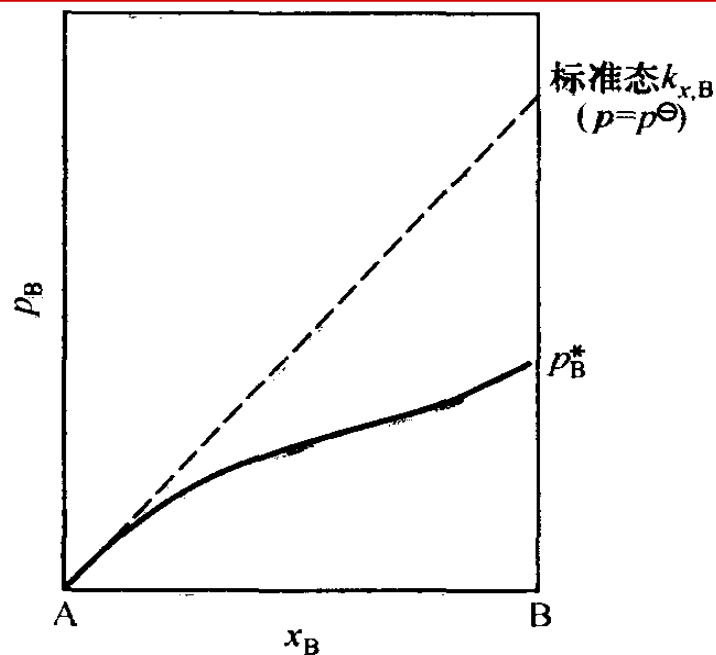


图 4.6.3 组成标度用 x_B 时挥发性溶质 B 的标准态

§ 4.7

理想稀溶液

溶剂的化学势：

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} + RT \ln x_A$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} - RT M_A \sum_B b_B$$

溶质的化学势：

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^{\ominus} + RT \ln(b_B / b^{\ominus})$$

溶质在 T 、 p^{\ominus} 下， $b_B = b^{\ominus}$ 且符合亨利定律时的标准化学势
(虚拟假想状态)

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

溶质在 T 、 p^{\ominus} 下， $c_B = c^{\ominus}$ 且符合亨利定律时的标准化学势
(虚拟假想状态)

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

溶质在 T 、 p^{\ominus} 下， $x_B = 1$ 且符合亨利定律时的标准化学势
(虚拟假想状态)



4. 溶质化学势表示式的应用举例——分配定律

(1) 能斯特分配定律

在一定的温度、压力下，当溶质在共存两个互不相溶的液体间成平衡时，若形成理想稀溶液，则溶质在两液相中的质量摩尔浓度之比为常数。

$$\frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} = K(\text{分配系数})$$

说明： 上式适用于两相中的浓度均不大的情况
溶质在两相中具有相同的分子形式



4. 溶质化学势表示式的应用举例——分配定律

(2) 证明

溶质B在 α 相 的浓度为 $b_B(\alpha)$, 化学势、标准化学势为 $\mu_B(\alpha), \mu_B^\ominus(\alpha)$
相 $b_B(\beta)$, $\mu_B(\beta), \mu_B^\ominus(\beta)$

定温、定压下, 两相平衡时: $\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B^\ominus(\alpha) + RT \ln \frac{b_B(\alpha)}{b^\ominus} \quad \mu_B(\beta) = \mu_B^\ominus(\beta) + RT \ln \frac{b_B(\beta)}{b^\ominus}$$

$$\mu_B^\ominus(\alpha) + RT \ln \frac{b_B(\alpha)}{b^\ominus} = \mu_B^\ominus(\beta) + RT \ln \frac{b_B(\beta)}{b^\ominus} \quad \ln \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} = \frac{\mu_B^\ominus(\beta) - \mu_B^\ominus(\alpha)}{RT}$$

一定温度下 $\mu_B^\ominus(\alpha)$ 、 $\mu_B^\ominus(\beta)$ 均有确定值

$$\frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} = K(\text{分配系数})$$



4.19 25 g的 CCl_4 中溶有0.5455g某溶质，与此溶液成平衡的 CCl_4 蒸气分压为11.1888 kPa，而在同一温度时纯 CCl_4 的饱和蒸气压为11.4008kPa。（1）求此溶质的相对分子质量。（2）根据元素分析结果，溶质中含C和H质量百分数分别为0.9434，0.0556，确定溶质的化学式。

解：（1）已知 CCl_4 的 M_A 为 $153.832\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。设该溶液为理想稀溶液。溶剂符合拉乌尔定律

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{m_A / M_A}{m_B / M_B + m_A / M_A} \quad \frac{m_B}{M_B} = \frac{m_A}{M_A} \left(\frac{p_A^*}{p_A} - 1 \right)$$

$$M_B = \frac{m_B}{m_A} \frac{p_A}{p_A^* - p_A} M_A = \left(\frac{0.5455}{25} \times \frac{11.1888}{11.4008 - 11.1888} \times 153.832 \right) \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 177.14 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{即溶质的相对分子质量为177.14}$$

（2）设该物质的化学式为 C_nH_m ，则

$$\frac{12.011n}{12.011n + 1.0079m} = 0.9434$$

$$12.011n + 1.0079m = 177.14$$

解得 $n = 14, m = 10$

溶质B的化学式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$