

# 多组分系统热力学知识整理

使用本讲义时，我建议对于公式整理部分的公式都自己证明一遍，以便了解公式的使用条件。同时红色标记是定义，蓝色标记是定理或者是重要公式，楷体是例题或者公式说明。

## 1. 基本概念

### 1.1 多组分系统组成描述

对于多组分系统含量的描述，我们给出一下概念：

**定义 1:**

$$B \text{ 的质量浓度 (密度): } \rho_B = \frac{m(B)}{V} \quad (1.1)$$

$$B \text{ 的质量分数: } w_B = \frac{m(B)}{m_0} \quad (1.2) \quad (\text{其中 } m_0 \text{ 是混合物的质量})$$

$$B \text{ 的浓度: } c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1.3)$$

$$B \text{ 的摩尔分数: } x_B = \frac{n_B}{n_0} \quad (1.4) \quad (\text{其中 } n_0 \text{ 是混合物的总物质的量})$$

对于溶液，我们有：

$$B \text{ 的质量摩尔浓度: } m_B = \frac{n_B}{m(A)} \quad (1.5) \quad (\text{其中 } m(A) \text{ 是溶剂的质量})$$

实际上，我们使用较多的是浓度、摩尔分数、质量摩尔浓度。

### 1.2 偏摩尔量

事实上，在多组分系统中，系统某种容量性质通常不等于各个纯组分的该种容量性质之和，比如我们考虑将水和乙醇混合，发现混合体积并不等于两者体积之和，为了方便研究，我们下面给出偏摩尔量的定义。

假定一个均相系统是由组分 1,2,3...k 所组成，系统的任一种容量性质 Z 除了与 p、T 有关外，还和系统中其它组分的数量有关，那么我们写出全微分：dZ =

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

$$\text{那么在 } T、p \text{ 固定后，我们有：} dZ = \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_{i \neq B}} dn_B$$

所以，我们得到偏摩尔量的定义：

**定义 2: 偏摩尔量:** B 的偏摩尔量为：

$$Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_{i \neq B}} \quad (1.6)$$

偏摩尔量的物理意义为：在等温等压下，在多组分系统中，我们控制 B 以外的其他组分的数量不变，B 物质增加小量  $dn_B$  后，容量性质 Z 的改变的量。

注意：我们观察  $Z_B$  的定义中似乎与组分各个物质的量  $n_i$  (i 包括 B) 有关，

但是实际上不能这么理解。我们知道，1mol 水和 1mol 乙醇混合的体积显然是 0.5mol 水和 0.5mol 乙醇的两倍，即此时乙醇的偏摩尔量是不变的。事实上，偏摩尔量是物质的量分数的函数，而不是物质的量的函数。

同样，我们可以给出一些常见的偏摩尔量：

$$\begin{aligned} V_B &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_{i(i\neq B)}} & U_B &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_{i(i\neq B)}} \\ H_B &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_{i(i\neq B)}} & S_B &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_{i(i\neq B)}} \\ A_B &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_{i(i\neq B)}} & G_B &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_{i(i\neq B)}} \end{aligned}$$

偏摩尔 Gibbs 自由能也被定义为化学势，记作  $\mu_B$ 。

根据我们上面注意到的内容，我们给出偏摩尔量的加和公式：

**定理 1：偏摩尔量的加和公式：**

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

我们下面对这个公式进行简单的说明：

式子中的  $Z_B$  是物质 B 在多组分体系中含量为  $x_B$  时的偏摩尔量，该公式说明我们直接加入一定量的 A、B 等物质，等效于逐渐加入相同比例的该混合物至一定的量，这正是由于在相同温度、相同压力、相同物质的量分数下偏摩尔量是定值。

写成数学形式：由于  $dZ = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B$ ，由于我们控制等 p，等 T，等  $x_B$ ，所以  $Z_B$  保持不变，两边积分（相当于逐渐加量），得到偏摩尔量加和公式。

利用偏摩尔量加和公式，我们可以计算其他物质的偏摩尔量。

**例题 1：**对于 1000mL 的液体混合物 A、B，其中  $x_A = 0.70$ ，总物质的量为 50mol，我们已知此物质的量分数下 A 的偏摩尔体积为  $\bar{V}_A = 20\text{mL/mol}$ ，求此时物质 B 的偏摩尔量。

**解：**利用偏摩尔量的加和公式  $V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$ ，我们代入  $n_A = 30\text{mol}$ ， $\bar{V}_A = 20\text{mL/mol}$ ， $n_B = 20\text{mol}$ ，解得  $\bar{V}_B = 20\text{mL/mol}$ 。

课本上还给出了求解偏摩尔量的一些方法，比如图解法、截距法，此处内容较多，如果时间较为充足，可以看课本进行学习。

下面给出另一个非常重要的定理：

**定理 2：Gibbs-Duhem 公式：**

$$\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0 \quad (1.7)$$

**证明：**根据偏摩尔量的加和公式  $Z = \sum_{B=1}^k n_B Z_B$ ，当 B 物质的量发生改变  $dn_B$  时，考虑偏摩尔量  $Z_B$  也发生了变化  $dZ_B$ ，进行微分，我们得到：

$$dZ_B = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B + n_B dZ_B$$

同时，我们有  $dZ_B = \sum_{B=1}^k Z_B dn_B$ ，将两式比较，得到  $\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0$ ，证毕。

注意：该公式表明偏摩尔量之间不是独立无关的，具有一定的联系，对于二组分体系，一个物质的偏摩尔量升高，必然导致另一个物质的偏摩尔量减小。

### 1.3 化学势

我们在上文中已经提及了化学势，不过是基于 Gibbs 自由能的化学势，此处我们要进行推广：

我们以内能  $U$  为例：

在多组分体系下： $U = U(S, V, n_k)$  ( $k=1,2,3\dots n$ ) (热力学微分关系)

由于  $U$  是状态函数，对其进行全微分。我们有：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_k} dV + \sum_B^n \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_{i(i \neq B)}} dn_B$$

所以我们定义化学势： $\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_{i(i \neq B)}}$

同样的，我们对于所有热力学函数都能给出相应的化学势定义：

**定义 3：化学势**

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_{i(i \neq B)}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_{i(i \neq B)}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_{i(i \neq B)}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_{i(i \neq B)}} \quad (1.8)$$

实际上，我们最常用的是  $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_{i(i \neq B)}}$ 。

我们要求能区分什么是化学势，什么是偏摩尔量，还有什么都不是的。偏摩尔量是  $T, p$  都不变，化学势要根据热力学微分关系来确定。

我们下面讨论影响化学势的因素：

化学势与压力的关系： $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} = \overline{V}_B \quad (1.9)$

化学势与温度的关系： $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} = -\overline{S}_B \quad (1.10)$

同时，我们也可以得到  $\mu_B = \overline{H}_B - T\overline{S}_B \quad (1.11)$

以及： $\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_B}{T}\right)}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} = -\frac{\overline{H}_B}{T^2} \quad (1.12)$

我们这里对于 (1.9) 进行证明，其他公式的证明与之类似：

我们需要利用交换求导次序，结果不变的数学结论，我们有： $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} =$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C}}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} = \overline{V}_B, \text{ 证毕。}$$

## 2. 化学势的应用

### 2.1 气体混合物中组分的化学势

我们先考虑只有一种理想气体的情况：在等温条件下，我们有： $(\frac{\partial \mu}{\partial p})_T = \bar{V}$

所以我们两边积分，从标准大气压下开始积分，积分至任意压力，得到：  
**单组分理想气体化学势：**

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (2.1)$$

接下来，我们考虑混合理想气体的化学势，假定共存在  $k$  个气体组分，其中  $B$  占摩尔分数为  $x_B$ ，总压强为  $p$ ，那么根据 (2.1) 的结果和道尔顿分压定律，我们有： $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p x_B}{p^\ominus} = \mu_B(p) + RT \ln x_B$

$\mu_B(p)$  等效于压强为  $p$  的纯  $B$  的化学势，记作  $\mu_B^*(p)$ 。因此，我们有：  
**理想气体混合物中  $B$  的化学势：**

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (2.2)$$

需要注意的是，这里  $\mu_B^*(T, p)$  并不是标准态。

我们接下来考虑非理想气体：对于非理想气体，其与理想气体存在偏差，为了形式上的统一与简洁，我们在这里引入逸度这一概念：

**定义 4：逸度与逸度因子：**对于非理想气体的化学势，我们引入校正因子：

$$\mu_B = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{\gamma p}{p^\ominus} = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad (2.3)$$

其中  $f$  是逸度， $\gamma$  是逸度因子。

说明：当  $p$  很小时， $\lim_{p \rightarrow 0} f = p$ ， $\lim_{p \rightarrow 0} \gamma = 1$ ；同时，对于非理想气体标准态的选取，是选取  $f=p^\ominus$  作为标准态。

对于逸度因子的求法，可以参考教材所写的三种方法：图解法、对比状态法、近似法。此处不在赘述，给出一道例题作为参考：

**例题 2：**某气体状态方程为  $p(V_m - b) = RT$ ，其中  $b$  为常数，求该气体的逸度系数的表达式。

解：由于  $(\frac{\partial \mu_B}{\partial p})_T = V_m^{re}$ ，所以我们需要将  $V_m^{re}$  表示出来进行积分。

根据气体状态方程，我们有： $V_m = \frac{RT}{p} + b$ ，所以进行积分： $\mu_B = \mu^*(T) +$

$$\int_{p^*}^p V_m dp = \mu^*(T) + \int_{p^*}^p (\frac{RT}{p} + b) dp = \mu^*(T) + RT \ln \frac{p}{p^*} + b(p - p^*)$$

所以对照逸度的定义表达式，同时，当  $p$  很小时， $f=p$ ，令  $p^* \rightarrow 0$ ，我们有： $RT \ln \frac{p}{p^*} +$

$$bp = RT \ln \frac{f}{p^*}，从而得到  $f = p e^{\frac{bp}{RT}}$ ，所以  $\gamma = \frac{f}{p} = e^{\frac{bp}{RT}}$$$

### 2.2 液态混合物中组分的化学势

在讨论液态混合物的化学势之前，我们先要介绍稀溶液中的两个经验规律：  
**定理 3: Raoult 定律:** 在溶液中加入非挥发性溶质后，溶剂的蒸气压降低。

$$p_A = p_A^* x_A \quad (2.4)$$

**定理 4: Henry 定律:** 在一定温度和平衡条件下，气体在液体中的溶解度和该气体的平衡分压成正比：

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad (2.5)$$

说明：Henry 定律要求  $p_B$  是气体 B 在液面上的分压，在总压力不大时，可以认为与其他气体的分压无关（事实上，我们一般默认该条件成立），并且要求溶质在气态和液态的分子状态是相同的，像 HCl 就不适用。Henry 定律也有其他表述形式，如采用质量摩尔浓度，此处不赘述。

根据这两个定律，我们给出理想液态混合物的定义：

**定义 5: 理想液态混合物:**

液态混合物任一组分在全部浓度范围内都服从 Raoult 定律者称为理想液态混合物。

同样地，我们先讨论理想液态混合物中任一组分的化学势：

考虑理想液态混合物与其蒸汽达到平衡时，两相中组分 A 的化学势相等，即有： $\mu_A(g) = \mu_A(l)$ ，此时  $\mu_A(l) = \mu_A(g) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}$ 。

根据 Raoult 定律： $p_A = p_A^* x_A$ ，代入，得到： $\mu_A(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln \frac{p_A^* x_A}{p^\ominus}$

而对于纯液体 B，我们定义： $\mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus}$

所以我们有：

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (2.6)$$

注意：式 (2.6) 给出的  $\mu_A^*(l)$  是在 A 组分的蒸气压为  $p_A^*$  时（即纯液体 A 的饱和蒸汽下）的化学势。

**理想液态混合物有重要性质:**

$$\Delta H_{mix} = 0, \Delta V_{mix} = 0 \quad (2.7)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_B^k n_B \ln x_B \quad (2.8)$$

$$\Delta G_{mix} = RT \sum_B^k n_B \ln x_B \quad (2.9)$$

证明与气体混合物的类似，此处不赘述。

同时，在理想液态混合物中，Raoult 定律和 Henry 定律是等价的，但是还是要区分公式的使用条件，其比例系数并不相同  $k_{A,x} \neq p_A^*$ 。

**我们考虑溶质的化学势:** 根据 Henry 定律，我们容易得到：

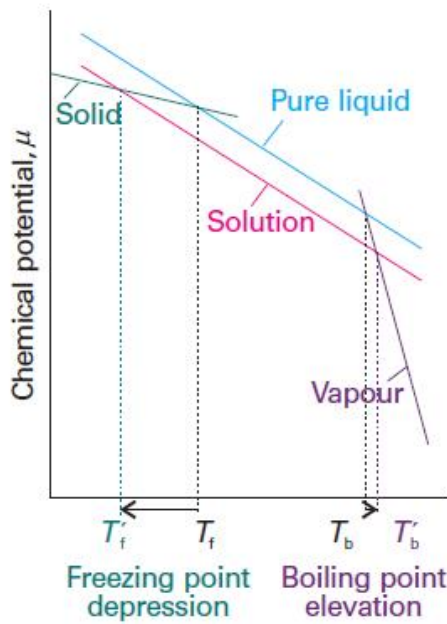
$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \quad (2.10)$$

注意：与 Henry 定律类似，我们也可以写出质量摩尔分数和浓度的形式。

## 2.3 稀溶液的依数性

溶液会产生凝固点降低和沸点升高的现象，这是由于化学势降低导致的，我

们可以通过下面的图像直观感受：



我们不加证明，直接给出依数性的三个重要公式(证明参考教材或老师 PPT)：  
凝固点降低：

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (2.11)$$

其中  $T_f^*$  是纯 A 的凝固点， $T_f$  是溶液的凝固点， $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$  是 A 的凝固焓。

当体系是稀溶液时 (B 非常少)， $T_f^* \approx T_f$ ， $\ln x_A \sim -x_B$ ，令  $\Delta T_f = T_f^* - T_f$

我们有：

$$\Delta T_f = K_f m_b \quad (2.12)$$

$$\text{其中 } K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}} \quad (2.13)$$

沸点升高：

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right) \quad (2.14)$$

同样地，在稀溶液中，我们有： $\Delta T_b = T_b - T_b^*$

$$\Delta T_b = K_b m_b \quad (2.15)$$

$$\text{其中 } K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}} \quad (2.16)$$

溶液渗透压：

$$V_{m,A} \pi = -RT \ln x_A \quad (2.17)$$

当溶液时稀溶液时，我们有：

$$\pi = c_B RT \quad (2.18)$$

注意：渗透压是稀溶液依数性中对浓度最灵敏的，往往用其确定大分子的分子量。

对于非理想溶液，与上面非理想气体一致，我们需要引入另一概念：

定义 6：活度与活度因子的定义：对于非理想溶液，我们引入校正因子：

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln(\gamma_{x,B} x_B) = \mu_B^* + RT \ln a_{x,B} \quad (2.19)$$

其中  $a_{x,B}$  称为组分 B 用摩尔分数表示的活度， $\gamma_{x,B}$  称为活度因子，也称活度系数。

$$\text{同样有, } \lim_{x_B \rightarrow 1} a_{x,B} = x_B, \lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_{x,B} = 1$$

不过，对于稀溶液的化学势，我们除了用活度表示，还可以用质量摩尔分数与浓度表示：

$$\mu_B = \mu_{m,B}^\square + RT \ln \frac{\gamma_{m,B} m_B}{m^\ominus} = \mu_{m,B}^\square + RT \ln \frac{a_{m,B}}{m^\ominus} \quad (2.20)$$

$$\mu_B = \mu_{c,B}^\Delta + RT \ln \frac{\gamma_{c,B} c_B}{c^\ominus} = \mu_{c,B}^\Delta + RT \ln \frac{a_{c,B}}{c^\ominus} \quad (2.21)$$

他们也满足上面的极限条件。

对于活度系数的求法，可以参考教材，简而言之，就是将依数性公式中的  $x_A$  换为  $a_A$  即可求得，当然，也可以用 Gibbs-Duhem 公式。

## 2.4 分配定律

定理 5：分配定律：

在定温定压下，如果一种物质溶解在两个同时存在的互不相溶的液相里，达到平衡后，该物质在两相中的浓度之比为定值

$$\text{即: } \frac{c(\alpha)}{c(\beta)} = K \text{ 或者 } \frac{m(\alpha)}{m(\beta)} = K \quad (2.22)$$

这个可以利用化学势证明，过程可以参考教材 P277，此处不赘述。

萃取计算：假设用体积为 V (A) 的 A 溶剂从体积为 V 的 C 溶液中萃取 n 次，C 中含溶质 B 质量为 m (B)，那么最后原溶液中剩余 B 的质量为：

$$m(B, n) = m(B) \left[ \frac{KV}{KV + V(A)} \right]^n \quad (2.23)$$

$$\text{其中 } K = \frac{c(C)}{c(A)}$$

同样地，我们也可以证明，在相同体积的萃取剂下，将溶剂分为若干份，分批萃取的效率高于用全部溶剂萃取一次，证明可以参考教材。

### 3. 公式总结

1. 若干定义:

$$B \text{ 的质量浓度 (密度): } \rho_B = \frac{m(B)}{V} \quad (3.1)$$

$$B \text{ 的质量分数: } w_B = \frac{m(B)}{m_0} \quad (3.2)$$

$$B \text{ 的浓度: } c_B = \frac{n_B}{V} \quad (3.3)$$

$$B \text{ 的摩尔分数: } x_B = \frac{n_B}{n_0} \quad (3.4) \quad (\text{其中 } n_0 \text{ 是混合物的总物质的量})$$

对于溶液, 我们有:

$$B \text{ 的质量摩尔浓度: } m_B = \frac{n_B}{m(A)} \quad (3.5) \quad (\text{其中 } m(A) \text{ 是溶剂的质量})$$

2. 偏摩尔量:

$$Z_B = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_i(i \neq B)} \quad (3.6)$$

3. 偏摩尔量加和公式:

$$Z = \sum_{B=1}^k n_B Z_B \quad (3.7)$$

4. Gibbs-Duhem 公式:

$$\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0 \quad (3.8)$$

5. 化学势:

$$\mu_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_i(i \neq B)} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_i(i \neq B)} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_i(i \neq B)} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_i(i \neq B)} \quad (3.9)$$

6. 化学势的影响因素

$$\text{对压强: } \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C} = \overline{V}_B \quad (3.10)$$

$$\text{对温度: } \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} = -\overline{S}_B \quad (3.11)$$

$$\text{与焓和熵的关系: } \mu_B = \overline{H}_B - T\overline{S}_B \quad (3.12)$$

7. 气体的化学势:

$$\text{单组分理想气体化学势: } \mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (3.13)$$

$$\text{理想气体混合物中 } B \text{ 的化学势: } \mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (3.14)$$

$$\text{实际气体化学势: } \mu_B = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{yp}{p^\ominus} = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad (3.15)$$



其中  $f$  为逸度,  $\gamma$  为逸度因子

### 8. 液态混合物组分的化学势:

理想液态混合物中溶剂的化学势:  $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$  (3.16)

溶质的化学势:  $\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$  (3.17)

试剂溶液中 B 的化学势:  $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln(\gamma_{x,B} x_B) = \mu_B^* + RT \ln a_{x,B}$  (3.18)

### 9. 理想液态混合物的热力学性质:

$\Delta H_{mix} = 0, \Delta V_{mix} = 0$  (3.19)

$\Delta S_{mix} = -R \sum_B^k n_B \ln x_B$  (3.20)

$\Delta G_{mix} = RT \sum_B^k n_B \ln x_B$  (3.21)

### 10. 稀溶液的依数性:

Raoult 定律:  $p_A = p_A^* x_A$  (3.22)

Henry 定律:  $p_B = k_{x,B} x_B$  (3.23)

凝固点下降:  $\ln a_A = \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$  (3.24)

$\Delta T_f = K_f m_b$  (3.25), 其中  $K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}}$  (适用于稀溶液)

沸点上升:  $\ln a_A = \frac{\Delta_{vap} H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$  (3.25)

$\Delta T_b = K_b m_b$  (3.26), 其中  $K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{vap} H_{m,A}}$

渗透压:  $V_{m,A} \pi = -RT \ln x_A$  (3.27)

当溶液较稀时:  $\pi = c_B RT$  (3.28)

### 11. 分配定律:

$\frac{c(\alpha)}{c(\beta)} = K$  或者  $\frac{m(\alpha)}{m(\beta)} = K$  (3.29)

等体积萃取  $n$  伺候原溶液剩余 B 的质量:  $m(B, n) = m(B) \left[ \frac{KV}{KV+V(A)} \right]^n$  (3.30)

其中  $K = \frac{c(C)}{c(A)}$

