

### 第3章 多组分系统的热力学， 逸度和活度

#### 思考题解答

1. 化学势的定义是什么？它和偏摩尔吉布斯函数、偏摩尔亥姆霍兹函数、偏摩尔焓、偏摩尔热力学能是否一回事。

解：
$$\mu_i \stackrel{\text{def}}{=} G_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

化学势是偏摩尔吉氏函数，但不是偏摩尔亥氏函数、偏摩尔焓、偏摩尔热力学能。

2. 试写出用逸度表示的理想气体混合物、实际气体混合物和液体混合物中组分  $i$  的化学势表达式，并指出它们的参考状态。

解：理想气体混合物中的组分  $i$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln(f_i / p^\circ)$$

其中  $f_i = py_i$ ，参考状态是温度为  $T$ 、压力为  $p^\circ$  的理想气体  $i$ 。

实际气体混合物和液体混合物中组分  $i$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln(f_i / p^\circ)$$

参考状态同上。

3. 如果手头只有一张普遍化压缩因子图，应该如何求逸度因子，如果有普遍化逸度因子图，如何求逸度因子。

解：用普遍化压缩因子图求逸度因子：由图查得实际气体在相同  $T_r$  不同  $p_r$  下的压缩因子  $Z$ ，计算  $(Z-1)/p_r$  值，以  $(Z-1)/p_r$  为纵坐标，以  $p_r$  为横坐标作图，由式  $\ln \phi_i^* = \int_0^{p_r} [(Z-1)/p_r] dp_r$  可知，曲线在  $0-p_r$  间与横坐标所包面积即为  $\ln \phi_i^*$ ，由此可得逸度因子  $\phi_i^*$ 。

用普遍化逸度因子图求逸度因子：计算物质的对比温度  $T_r$  和对比压力  $p_r$ ，由图直接查得逸度因子  $\phi_i^*$ 。

4. 对纯物质  $i$ ，以  $f_i^*$  对  $p$  作图，当压力升高由气相变为液相时， $f_i-p$  应为一连续而不间断的曲线，为什么。

解：纯物质气液相平衡时，液相与气相的逸度相等，所以当压力升

高出现液相时,  $f_i - p$  是一连续而不间断的曲线, 但在相变时出现转折。

5. 什么叫理想混合物? 理想混合物模型的微观特征是什么? 什么叫理想稀溶液? 理想稀溶液模型的微观特征是什么?

**解:** 所有组分在全部浓度范围内都服从拉乌尔定律的混合物称为理想混合物, 又称理想溶液。理想混合物的微观特征是: 组分分子 A-A、A-B 和 B-B 间的相互作用情况完全相同, 分子大小也完全相同。

溶剂服从拉乌尔定律、溶质服从亨利定律的溶液, 称为理想稀溶液。理想稀溶液的微观特征是: 组分分子间的相互作用 A-A、A-B 和 B-B 情况虽不同, 但由于溶剂分子周围几乎全是溶剂分子, 溶质分子周围也几乎全是溶剂分子, A-A 和 A-B 间的相互作用可认为不随浓度变化。

6. 按活度惯例 I 选择的参考状态与标准状态有什么区别? 它们的化学势可用什么式子来相互换算?

**解:** 活度惯例 I 是以相同温度下的液体或固体纯组分  $i$  作为参考状态。标准状态则是相同温度、压力为  $p^\circ$  下处于理想气体状态的气态纯物质。由于纯液体或纯固体  $i$  的化学势等于其饱和蒸气的化学势, 饱和蒸气压为  $p_i^*$ , 因此这一化学势  $\mu_i^*$  与标准状态的化学势  $\mu_i^\circ(\text{g})$  的差异在于  $p_i^*$  与  $p^\circ$  的差异, 相应换算关系为:

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln(p_i^*/p^\circ)$$

严格地说式中  $p_i^*$  应用  $f_i^*$  代替。

7. 理想混合物有几种不同的定义式? 它们间的关系如何?

**解:** 理想混合物有以下两个定义式:

$$\textcircled{1} \quad p_A = p_A^* x_A, \quad p_B = p_B^* x_B$$

$$\textcircled{2} \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad \text{其中} \quad \mu_i^* = \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln(p_i^*/p^\circ)$$

这两个定义式是等价的, 可以相互推导, 见 3-10.1。严格地说, 式中所有的  $p$  (除  $p^\circ$  外) 均应以逸度  $f$  代替。

8. 理想稀溶液有几种不同的定义式? 它们间的关系如何?

**解:** 理想稀溶液有以下两个定义式:

$$\textcircled{1} \quad p_A = p_A^* x_A, \quad p_B = K_{\text{Hx,B}} x_B$$

$$\textcircled{2} \quad \begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^* + RT \ln x_A, \quad \text{其中} \quad \mu_A^* = \mu_A^\circ(\text{g}) + RT \ln(p_A^*/p^\circ) \\ \mu_B &= \mu_{\text{x,B}}^* + RT \ln x_B, \quad \text{其中} \quad \mu_{\text{x,B}}^* = \mu_B^\circ(\text{g}) + RT \ln(K_{\text{Hx,B}}/p^\circ) \end{aligned}$$

这两个定义式是等价的, 可以相互推导, 见 3-12.1。严格地说, 式中所

有的  $p$  (除  $p^\circ$  外) 均应以逸度  $f$  代替。另一方面, 亨利常数亦可采用  $K_{Hb,B}$  或  $K_{Hc,B}$ , 相应将  $x_B$  改为  $b_B/b^\circ$  或  $c_B/c^\circ$ 。

9. 亨利常数有三种形式, 即  $K_{Hx,B}$ 、 $K_{Hb,B}$  和  $K_{Hc,B}$ , 它们间具有下列关系:  $K_{Hb,B} = K_{Hx,B} M_A$ ,  $K_{Hc,B} = K_{Hx,B} M_A / \rho_A$ , 请证明这些关系式。提示: 应用  $x_B$ 、 $b_B$  和  $c_B$  的换算式(3-6), 并注意溶质的逸度或分压是不随亨利定律不同形式而异的。

证:  $x_B$  与  $b_B$  的换算关系为

$$x_B = b_B M_A / (b_B M_A + 1)$$

对于无限稀的溶液,  $b_B \rightarrow 0$ ,  $x_B \rightarrow b_B M_A$ , 将其代入式

$$p_B = K_{Hx,B} x_B = K_{Hb,B} b_B$$

得

$$K_{Hx,B} b_B M_A = K_{Hb,B} b_B$$

因此

$$K_{Hb,B} = K_{Hx,B} M_A$$

$x_B$  与  $c_B$  的换算关系为

$$x_B = c_B / [c_B + (\rho - c_B M_B) / M_A]$$

对于无限稀的溶液,  $c_B \rightarrow 0$ ,  $\rho \rightarrow \rho_A$ ,  $x_B \rightarrow c_B M_A / \rho_A$ , 将其代入式

$$p_B = K_{Hx,B} x_B = K_{Hc,B} c_B$$

得

$$K_{Hx,B} c_B M_A / \rho_A = K_{Hc,B} c_B$$

因此

$$K_{Hc,B} = K_{Hx,B} M_A / \rho_A$$

10. 试利用吉布斯-杜亥姆方程证明, 如果溶剂遵守拉乌尔定律, 溶质必定遵守亨利定律。

证: 在恒温、恒压下, 两组分溶液的吉布斯-杜亥姆方程为

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

而

$$\mu_i = \mu_i^\circ(g) + RT \ln p_i / p^\circ$$

$$d\mu_i = RT dp_i / p_i$$

代入上式, 有

$$x_A dp_A / p_A + x_B dp_B / p_B = 0$$

溶剂 A 遵守拉乌尔定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

恒温下

$$\begin{aligned} dp_A &= p_A^* dx_A \\ dp_A / p_A &= dx_A / x_A \end{aligned}$$

代入上式，得

$$x_B dp_B / p_B = -x_A dp_A / p_A = -x_A dx_A / x_A = -dx_A = dx_B$$

即

$$dp_B / p_B = dx_B / x_B$$

两边积分，

$$\begin{aligned} \ln\{p_B\} &= \ln x_B + \ln\{C\} \\ p_B &= C x_B \end{aligned}$$

令  $C = K_{\text{Hx,B}}$ ，得

$$p_B = K_{\text{Hx,B}} x_B$$

可见溶质遵守亨利定律。