

在 §1.1 中我们已经介绍了混合物体系的基本热力学关系。我们清楚, 仅仅知道各组份纯物质的热力学性质, 是无法直接得到它们的混合物体系的热力学性质的。以任一热力学状态函数 (广度性质)  $M$  为例, 已知所有组份  $i$  纯物质的  $M_i^*(T, p)^*$ , 我们朴素地希望, 混合物的相应性质  $M(T, p, \{n_i\})$  在任一组成  $\{n_i\}$  下就是以下简单加和

$$M(T, p, \{n_i\}) = \sum_i n_i M_i^*(T, p)$$

但实际体系往往并不如此。普适成立的加和性只有偏摩尔量的加和性 (式 (1.18) 或 (1.19))。

我们知道<sup>†</sup>, 理想气体除了满足

1. 玻意耳定律:  $pV$  = 温度的函数;
2. 焦耳定律: 内能是温度的函数<sup>‡</sup>;
3. 阿伏伽德罗定律: 同温同压下, 一摩尔各种气体的体积相等;

这三条之外, 还满足道尔顿分压定律。而后者说的就是多组份气体混合物压强的加和性: 混合气体的压强等于各组份气体同温同体积下的压强之和, 写成式子就是

$$p(T, V) = \sum_i p_i^*(T, V)$$

其中  $p_i^*(T, V)$  是组份  $i$  纯物质的压强。如果这些组份的纯物质气态都是理想气体, 则有  $p_i^*(T, V) = n_i RT/V$ , 由道尔顿分压定律可得  $p = \sum_i n_i RT/V = nRT/V$ , 即此时混合后的体系将仍是一个理想气体。上式与本小节开头设想的简单情况很类似, 那么这是否给出了理想气体混合物的完整热力学性质呢?

考虑如图 1 所示的实验。整个体系与环境保持温度为  $T$ 。达到平衡时, 左侧硬壁缸内的混合气体压强为  $p$ , 右侧为一系列品质相同的气球, 经过半透膜的分隔, 它们各只含有纯气体  $i$ , 气球膨胀的大小可反映气球内的压强大小  $p_i^*$  (示意图中显得一样大了)。  $p_i^*$  各是多少一般将取决于左侧混合气体的组成  $\{x_i\}$ 。

仅靠道尔顿分压定律和基本热力学关系, 是无法给出右侧各气球的压强  $p_i^*$  应是多少的。还需要规定, 理想气体混合物在这样的实验中: 给定温度  $T$  的平衡态下, 任一能通过半透膜的组份  $i$ , 在膜两边的分压相等。写成式子就是:

$$p_i^*(T) = x_i p(T), \quad \text{理想气体混合物} \quad (1)$$

\* 上标“\*”号表示纯物质。

<sup>†</sup> 见《物理化学》§1.1 之“气体分子运动公式对几个经验定律的说明”。

<sup>‡</sup> 亦可参见《物理化学》§2.8 式 (2.18)。

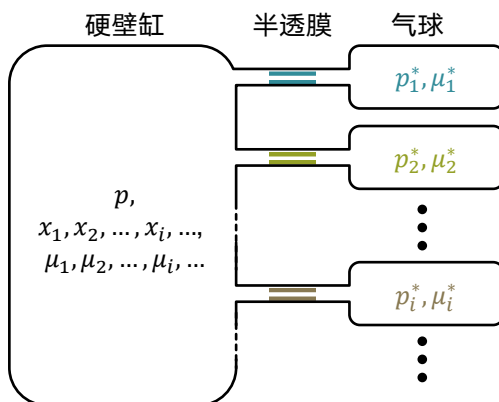


图 1: 确定气体混合物行为的实验示意图。整个体系与环境保持温度为  $T$ 。达到平衡时左侧硬壁缸内的混合气体压强为  $p$ , 右侧为一系列同品质的气球, 经半透膜, 它们只含有纯气体  $i$ , 气球膨胀的大小可反映气球内的压强大小  $p_i^*$  (示意图中显得一样大了)。 $p_i^*$  各是多少一般将取决于左侧混合气体的组成  $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots$ , 但具体取决方式依赖气体混合物的状态方程。理想气体混合物满足  $p_i^* = x_i p$ 。

由于膜右室是单组份理想气体, 由  $\mu_i^* = \mu_i^*(T, p)$  以及恒温过程  $dT = 0$ ,

$$\begin{aligned} d\mu_i^* &= \left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T dp \\ &= V_i^*(T, p) dp \\ &= \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p \end{aligned}$$

因此由相平衡条件  $\mu_i = \mu_i^*$  和理想气体混合物的规定 (式(1)),

$$d\mu_i = d\mu_i^* = RT d \ln p_i^* = RT d \ln (x_i p)$$

以上对所有组份  $i$  均成立。可见, 体系这一特定实验中的性质规定, 其实是规定了理想气体混合物的偏摩尔吉布斯自由能的表达形式。反过来说, 只有当一个气体混合物体系是理想的时候, 我们才能定量地预测它在实验中的行为 (特别是图1的代表性实验)。因此, 我们为理想气体混合物写下如下定义性质的化学势表达式: 恒定  $T$  下, 理想气体混合物的任意组成  $i$  的化学势均满足

$$d\mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\}) = RT d \ln (x_i p) \quad (2)$$

其中上标“ig”表示理想气体。

我们分析一下这个式子蕴含的意义。作为一个状态函数,组份  $i$  在理想气体混合物中的化学势  $\mu_i^{\text{ig}}$  自然应是状态参量  $(T, p, \{n_i\})$  的函数。它在恒定  $T$  ( $dT = 0$ ) 下的微分式理应形如

$$d\mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\}) = \left. \frac{\partial \mu_i^{\text{ig}}}{\partial p} \right|_{T, \{n_j\}} dp + \sum_j \left. \frac{\partial \mu_i^{\text{ig}}}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} dn_j$$

而式(2)等号右边的微分式  $d \ln(x_i p)$  可推算至以下形式

$$d \ln(x_i p) = d \ln p + d \ln n_i$$

其中用到了  $x_i = n_i / \sum_j n_j$  以及体系总摩尔数恒定(封闭系统)  $dn = \sum_i dn_i = 0$ 。故有

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mu_i^{\text{ig}}}{\partial p} \right|_{T, \{n_j\}} &= V_i^{\text{ig}} = RT d \ln p \\ \left. \frac{\partial \mu_i^{\text{ig}}}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} &= \begin{cases} 0, & j \neq i \\ RT d \ln n_i, & j = i \end{cases} \end{aligned}$$

理想气体混合物化学势定义式(2)是以微分关系的形式给出的。我们之所以不直接用明显的表达式来定义这个模型体系,是因为热力学函数的绝对值是不可知的,只有其变化量是可知的。用微分表达式来规定规律性,可供我们随时通过式(??)来进行任意状态之间的热力学函数变化量,故有最好的一般性和灵活性。所以我们要习惯用微分关系来定义模型体系的方式。例如,我们可任选某压强  $p^\circ$  作为参考压强,则理想气体混合物等温等组分压它们过程的化学势变化就是

$$\begin{aligned} \mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\}) - \mu_i^{\text{ig}}(T, p^\circ, \{n_j\}) &= \int_{p^\circ}^p d\mu_i^{\text{ig}}(T, p', \{n_j\}) \\ &= RT \int_{p^\circ}^p d \ln(x_i p') \\ &= RT \ln \left( \frac{x_i p}{p^\circ} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

《物理化学》书上的理想气体混合物化学势的定义式只是具体选择  $p^\circ = p^\circ$  作为惯例而已。

总结理想气体混合物一共要遵守的定律就是:

1. 玻意耳定律:  $pV$  = 温度的函数;
2. 焦耳定律: 内能是温度的函数\*;
3. 阿伏伽德罗定律: 同温同压下, 一摩尔各种气体的体积相等;

\*亦可见《物理化学》§2.8 式 (2.18)。

4. 道尔顿分压定律:混合气体的压强等于各组份气体同温同体积下的压强之和。

5. 给定温度  $T$  的平衡态下,任一能通过半透膜的组份  $i$ ,在膜两边的分压相等。

式(2)足以给出理想气体混合物的完整热力学性质, 以下列出部分。由式(??)和式(??)有,

$$S_i^{\text{ig}} = - \left. \frac{\partial \mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\})}{\partial T} \right|_{p, \{n_j\}} = S_0 - R [\ln x_i + \ln (p/p^\circ)] \quad (4)$$

$$V_i^{\text{ig}} = \left. \frac{\partial \mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\})}{\partial p} \right|_{T, \{n_j\}} = \frac{RT}{p} \quad (5)$$

其中  $S_0 \equiv - \left( \partial \mu_i^{\text{ig}}(T, p^\circ, \{n_j\}) / \partial T \right)_{\{n_i\}}$ 。恒压恒组成下,又由式(??)和式(??)有

$$\left. \frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} = \frac{C_p}{T} \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} = - \frac{nR}{p} \quad (7)$$

故理想气体混合物的熵的完整全微分式是

$$dS^{\text{ig}} = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp + \sum_i [S_0 - R \ln x_i - R \ln (p/p^\circ)] dn_i$$

恒定  $T, p$  下,由偏摩尔量加和性,

$$S^{\text{ig}}(T, p, \{n_i\}) = \sum_i n_i [S_0 - R \ln x_i - R \ln (p/p^\circ)]$$

故同条件下的混合熵变(即把  $n_1, n_2, \dots$  纯物质混合为组成是  $\{n_i\}$  的气体混合物的熵变)

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ig}} &= S^{\text{ig}}(T, p, \{n_i\}) - \sum_i n_i S^{*,\text{ig}}(T, p) \\ &= \sum_i n_i [S_0 - R \ln x_i - R \ln (p/p^\circ)] - \sum_i n_i [S_0 - R \ln (p/p^\circ)] \\ &= -R \sum_i n_i \ln x_i \end{aligned}$$

其中利用到纯物质  $S_i^{*,\text{ig}} = S_i^{\text{ig}}(T, p, x_i = 1)$ 。

然后我们推导一下混合吉布斯自由能变。利用偏摩尔量的加和性,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G^{\text{ig}} &= G^{\text{ig}}(T, p, \{n_i\}) - G^{*,\text{ig}}(T, p) \\ &= \sum_i n_i \left( \mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\}) - \mu_i^{*,\text{ig}}(T, p) \right) \end{aligned}$$

---

而由式(2),

$$\mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\}) - \mu_i^{*, \text{ig}}(T, p) = RT \int_1^{x_i} d \ln(x'_i p) = RT \ln x_i$$

故有

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ig}} = RT \sum_i n_i \ln x_i = -T \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ig}} \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} H^{\text{ig}} = 0$$

其中后面的等号和结论是与混合熵变的表达式比较而得。这些都是理想气体混合物的重要的热力学特征。