

在《物理化学》课本当中,真实体系的性质是直接另行举出的理想气体“比较”而定义的,二者之间的热力学过程联系并不清楚,因而会造成误解。

经典条件下,我们认为任一处于凝聚态的真实体系在压强 p 小到一定程度时都会是气态,且在 $p = 0$ 邻近接近理想气体。因此我们常对真实体系取 $p \rightarrow 0$ 极限,以便为同一个(真实)体系构造出“从理想气体($p = 0$)变成当前状态”的过程。这样才能利用热力学基本关系,严格地把真实体系的性质写成对理想气体的偏离形式。当然,如果所讨论的(假想的)体系的气态就是理想气体,那在它处于气态的压强范围内的任一压强下都有理想气体的性质,而不必限制在 $p = 0$ 邻近。

由于上述观念是“我们认为”的,它是热力学理论中的规定。这种规定当然是来自经验总结的,旨在使所建立的理论与经验相符,而非相悖。皆因它除了来自经验总结之外,无法再由更基本的原则推出(在不借助统计力学的情况下),才只好在热力学理论中作为公设“规定”而提出。本节我们将介绍若干用于描述真实体系的概念和相应的物理量。它们的定义都包括在理想气体极限下趋于理想气体值的要求。

0.1 气体混合物的分压

气体的压强 p 是容器壁单位面积受到的法向分力。气体混合物中,某组份 i 的分压 (partial pressure) 是

$$p_i \equiv x_i^{(g)} p$$

其中 $x_i^{(g)}$ 表示组份 i 在气相中的摩尔分数。对于理想气体混合物,组份 i 的分压是同样摩尔数的纯组份 i 在相同体积下和其余条件下的压强。但对于真实气体混合物, $x_i^{(g)} p$ 没有如此直接的物理意义,因此我们以下不写“ p_i ”而写“ $x_i^{(g)} p$ ”,以表示这个量只是个乘积;对于真实气体,我们只是拿实验可知量 x_i 和 p 相乘得出一个被标为 p_i 的量。但这种分压的定义保证了,无论是理想还是真实气体混合物,都有“分压定律” $p = \sum_i p_i$ 。

0.2 气体的压缩因子

气体混合物的压缩因子 (compressibility factor) 由下式定义

$$pV_m = ZRT$$

且

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z(p; T, \{n_i\}) \equiv 1$$

其中 R 是气体常数。 V_m 是气体混合物的摩尔体积。自此,字母 Z 有了特定的物理意义(不同于上节)。由定义可知,压缩因子表示的是,给定温度 T 和压强 p 下,气体的摩

尔体积与理想气体值之比。压缩因子是一个摩尔量,但按照《物理化学》的符号惯例,我们没有用 Z_m 表示。与压缩因子相对应的偏摩尔量应由下式给出:

$$z_i \equiv \left. \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} = z_i(T,p,\{n_i\})$$

称为组份 i 在气体混合物中的偏摩尔压缩因子。由偏摩尔量的加和性有

$$Z = \sum_i x_i^{(g)} z_i$$

注意,压缩因子是仅针对气态物质而提出的概念。

$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$ 的规定是来自经验总结的,可参考《物理化学》图 1.21。

压缩因子定义式中含摩尔体积,我们进一步推导偏摩尔压缩因子与偏摩尔体积的关系:

$$\begin{aligned} v_i^{(g)} &= \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \\ &= \left. \frac{\partial(nV_m)}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \\ &= \left. \frac{\partial n}{\partial n_i} \right|_{\{n_{j \neq i}\}} V_m + n \left. \frac{\partial V_m}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \\ &= \frac{ZRT}{p} + \frac{nRT}{p} \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \\ &= \frac{RT}{p} \left. \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} = \frac{RT z_i}{p} \end{aligned}$$

即对气体混合物的任一组份 i ,有

$$pv_i^{(g)} = z_i RT$$

10.3 气体的残余体积

气体混合物的残余体积(residual volume)是给定温度和压强下,实际气体的体积与理想气体值之差,具体定义为

$$\alpha \equiv \frac{RT}{p} - V_m = \alpha(T,p,\{n_i\})$$

可见, α 是一个摩尔量。与其相应的偏摩尔量(称偏摩尔残余体积)应是

$$\alpha_i \equiv \left. \frac{\partial(n\alpha)}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} = \alpha(T,p,\{n_i\})$$

从而有

$$\alpha = \sum_i x_i^{(g)} \alpha_i$$

与气体的压缩因子类似,气体的残余体积是仅针对气态体系而提出的概念。由定义易得 α 与 Z 的关系

$$\alpha = \frac{RT}{p} (1 - Z)$$

在理想气体极限,气体的残余体积不为零。具体地

$$\begin{aligned} \lim_{p \rightarrow 0} \alpha &= RT \lim_{p \rightarrow 0} \frac{1 - Z}{p} \\ &= -RT \left. \frac{\partial Z}{\partial p} \right|_{T, p \rightarrow 0, \{n_i\}} \quad (\text{利用洛比达法则}) \end{aligned}$$

也就是说,在理想气体极限下,气体的残余体积是压缩因子在 $p \rightarrow 0$ 的渐近斜率,一般不为零。

0.4 逸度

无论气态还是液态混合物,我们定义混合物体系的平均逸度(简称逸度) f 和组份 i 在混合物中的逸度 f_i 。混合物体系的逸度 f 满足

$$dG_m = RT d \ln f, \quad \text{恒定 } T$$

且

$$\lim_{p' \rightarrow 0} \frac{f(p'; T, \{n_i\})}{p'} \equiv 1$$

组份 i 在混合物中的逸度 f_i 满足

$$d\mu_i = RT d \ln f_i, \quad \text{恒定 } T$$

且

$$\lim_{p' \rightarrow 0} \frac{f_i(p'; T, \{n_i\})}{p'} \equiv 1$$

这两个逸度定义的第一个微分式是恒定 T 下的微变化,所以不是全微分式。在所给定的温度 T 下, f 或 f_i 是压强和组成的函数。

逸度定义的第二个含有极限的条件,其实是要求如此定义的逸度在理想气体极限 ($p \rightarrow 0$) 附近等于压强 p 。这是基于大量经验的总结。严格地,该极限表达式说, f_i^* 是 p 的同阶无穷小。在给定温度 T 下, f_i 关于 p 的函数形式可写成展开式: $f_i^*(p; T, n_i) = p + o(p^2)$ 。所以,虽然当 $p = 0$ 时 $f_i^* = 0$,但当 p 足够接近零时, $f_i^* \approx p$,且 p 越接近零 f_i^* 越接近 p 。

组份 i 在混合物中的逸度定义的第二个含有极限的条件, 是想说, 在压强极小时, 组份 i 的逸度接近 $x_i p$, 亦即气体接近遵守道尔顿分压定律。这是缺乏实验基础的, 因此这一规定甚至不能说是来自经验的总结, 而是纯粹为了使理论自洽而构造出来的。因为, 道尔顿分压定律是理想气体的性质, 如果认为 $p \rightarrow 0$ 时纯物质气体接近理想气体, 则必须同时认为 $p \rightarrow 0$ 时气体混合物接近遵循道尔顿分压定律。

由于这种基于微分关系的定义方式, 想要显定地写下其定义表达式, 就要求定积分, 需要选定一个状态作为参考初态。一个自然的选择就是理想气体极限 ($p \rightarrow 0$)。由 Gibbs-Duhem 方程, 在恒定 T 下, 有

$$\sum_i x_i d\mu_i = V_m dp$$

用等号左边代入逸度定义, 等号右边用压缩因子表示 (即仅考虑体系呈气态压强 p 范围), 上式变为

$$\sum_i x_i d \ln f_i = RT Z d \ln p$$

我们考虑从 $p \rightarrow 0$ 极限到当前压强 p 的等温、恒定组成的变化过程, 即对上式进行如下广义积分

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} \sum_i x_i \ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{f(p'; T, \{n_i\})} &= \lim_{p' \rightarrow 0} \sum_i x_i \ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{p'} \quad (\text{用到了逸度定义的极限规定}) \\ &= \int_0^p Z(p'; T, \{n_i\}) d \ln p' \end{aligned}$$

若所考虑的体系是一个气态总是理想气体的假想体系, 即 $Z \equiv 1$, 则上式变为

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\sum_i x_i \ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{p'} - \ln \frac{p}{p'} \right] &= 0 \\ \Leftrightarrow \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\sum_i x_i \ln f(p; T, \{n_i\}) - \ln p \right] &= 0 \\ \Leftrightarrow f(p) = p, \quad \text{理想气体} \end{aligned}$$

——正如其所应当的那样。

我们可以继续证明, 组份 i 在混合物中的逸度 f_i , 在假想理想气体的情况中就等于 $x_i p$, 即满足道尔顿分压定律。但在这么做之前, 先要认识清楚, f_i 不是与 $n f$ 对应的偏摩尔量 (这是易知的)。实际上, $\ln(f_i/x_i)$ 是对应于 $n \ln f$ 的偏摩尔量。下面是推导过程。考虑从 $p \rightarrow 0$ 极限到当前压强 p 的等温过程, 由 f 的定义式,

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} [G_m(p; T, \{n_i\}) - G_m(p'; T, \{n_i\})] &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{f(p'; T, \{n_i\})} \right] \\ &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f(p; T, \{n_i\})}{p'} \end{aligned}$$

其中用到了逸度定义的极限规定。乘以 n , 并对 n_i 求偏导数:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial n_i} \lim_{p' \rightarrow 0} [G(p; T, \{n_k\}) - G(p'; T, \{n_k\})] \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \\ &= RT \frac{\partial}{\partial n_i} \lim_{p' \rightarrow 0} [n \ln f(p; T, \{n_k\}) - n \ln p'] \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \end{aligned}$$

这时, 我们需要假定, 热力学函数对组份的偏导函数具有一致收敛性, 这样的话, 我们才能交换求 $p' \rightarrow 0$ 极限与求 $\partial/\partial n_i$ 偏导的顺序, 得到

$$\begin{aligned} & \lim_{p' \rightarrow 0} [\mu_i(p; T, \{n_k\}) - \mu_i(p'; T, \{n_k\})] \\ &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\frac{\partial (n \ln f(p; T, \{n_k\}))}{\partial n_i} \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} - \frac{d}{dn_i} (n \ln p') \right] \end{aligned}$$

上式等号左边可用组份 i 在混合物中的逸度 f_i 的定义表示出来, 即

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} [\mu_i(p; T, \{n_k\}) - \mu_i(p'; T, \{n_k\})] &= \int_0^p d\mu_i \\ &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{f_i(p'; T, \{n_k\})} \\ &= RT \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{x_i p'} \end{aligned}$$

其中利用到组份 i 在混合物中的逸度定义的极限规定。因此有

$$\begin{aligned} \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{x_i p'} &= \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\frac{\partial (n \ln f(p; T, \{n_k\}))}{\partial n_i} \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} - \ln p' \right] \\ \Leftrightarrow \lim_{p' \rightarrow 0} \left[\ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{x_i} - \frac{\partial}{\partial n_i} (n \ln f(p; T, \{n_k\})) \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \right] &= 0 \\ \Leftrightarrow \ln \frac{f_i(p; T, \{n_k\})}{x_i} &= \frac{\partial}{\partial n_i} (n \ln f(p; T, \{n_k\})) \Big|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \end{aligned}$$

可见, $\ln(f_i/x_i)$ 是对应于 $n \ln f$ 的偏摩尔量。进一步, 由偏摩尔量的加和性有

$$n \ln f = \sum_i n_i \ln \left(\frac{f_i}{x_i} \right) \Leftrightarrow \ln f = \sum_i x_i \ln \frac{f_i}{x_i}$$

其中为了简洁省去了函数自变量的表示。有了这一关系, 由理想气体 $f = p$ 可得出理想气体混合物中 $f_i = x_i p$, 即满足道尔顿分压定律——正如其所应当的那样。

考虑恒定 T 和 p 下, 组份从纯物质 $i(x_i = 1)$ 到组份 i 的摩尔分数为 x_i 的混合过

程。这一过程的化学势变化

$$\begin{aligned}\mu_i(x_i; T, p) - \mu_i^*(T, p) &= \int_1^{x_i} d\mu_i \\ &= RT \ln \frac{f_i(x_i; T, p)}{f_i^*(T, p)}\end{aligned}$$

因此有

$$\mu_i(x_i; T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{f_i(x_i; T, p)}{f_i^*(T, p)}$$

这是混合物的化学势的逸度表达式。在 $p \rightarrow 0$ 极限下，

$$\begin{aligned}\lim_{p \rightarrow 0} [\mu_i(x_i; T, p) - \mu_i^*(T, p)] &= RT \lim_{p \rightarrow 0} \ln \frac{f_i(x_i; T, p)}{f_i^*(T, p)} \\ &= RT \lim_{p \rightarrow 0} \left[\ln \frac{f_i(x_i; T, p)}{x_i p} - \ln \frac{f_i^*(T, p)}{x_i p} \right] \\ &= RT \ln x_i, \quad p \rightarrow 0\end{aligned}$$

故在 $p \rightarrow 0$ 极限，

$$\mu_i(x_i; T, p) \approx \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i, \quad p \rightarrow 0$$