

高分子物理补充讲义

孙尉翔

mswxsun@scut.edu.cn

2025-08-20

前言

本讲义旨在帮助高分子专业的同学联系大二学的物理化学知识和大三学的高分子物理知识。现有内容是笔者在日常工作中的零星积累,所以主题是分散的。

本讲义假定大二物理化学指定课本是《物理化学(第六版)》(傅献彩,侯文华),大三高分子物理指定课本是《高分子物理(第三版)》(何曼君,张红东,陈维孝,董西侠)。在讲义当中,凡不加说明地提到“《物理化学》”或“《高分子物理》”就默认指这两本书。选择这两本书是为了适应笔者所在院系学生的实际,而非这两本书是最好的。

孙尉翔
2025 年 8 月

目录

第一章 热力学从理论到应用	1
1.1 热力学的学习建议	1
1.2 热力学是怎么应用的	2
1.2.1 状态函数的微积分	2
1.2.2 热力学基本关系	5
1.2.3 响应函数	6
1.2.4 Maxwell 关系和 Tobolsky 方法	8
1.2.5 体系的完整热力学性质	10
第二章 混合物的热力学	11
2.1 混合物组成的定量描述方法	11
2.2 偏摩尔量	12
2.2.1 偏摩尔量的加和性	13
2.2.2 吉布斯-杜安方程	14
2.2.3 不同状态变量下的偏摩尔量之间的关系	14
2.2.4 偏摩尔量的测定	15
2.3 理想气体混合物	16
2.4 一般混合物	20
2.4.1 混合物的压缩因子	20
2.4.2 逸度和逸度因子	20
2.4.3 混合物标准态	23
2.4.4 理想混合物	26
2.4.5 剩余函数与超额函数	26
2.4.6 混合函数	30
2.5 液态混合物热力学的典型问题	31
2.5.1 平衡态的稳定性简介	31
2.5.2 气液共存	31
2.5.3 “非挥发溶质”问题	35
2.5.4 半透膜问题	37
第三章 非电解质溶液热力学	41
3.1 初识格子模型	42
3.1.1 小分子溶液的内能的微观根源	42
3.1.2 格子模型	43

3.1.3	溶液的熵的微观根源	45
3.2	正规溶液	46
3.2.1	平均场近似	46
3.2.2	准化学近似	47
3.3	高分子溶液	49
3.3.1	高分子无热溶液	49
3.3.2	高分子溶液的混合焓	53
3.4	本章小节	55
3.5	本章内容的研究历史	55
第四章	数学知识补充	61
4.1	欧拉齐次函数定理的证明	61
第五章	物理学知识补充	63
5.1	平衡态统计力学基础	63
5.1.1	系综与公设	63
5.1.2	正则系综	64

第一章 热力学从理论到应用

1.1 热力学的学习建议

仅靠在本科阶段的物理化学课堂学习是很难一次性把热力学学透彻的。

首先,想要往后的学习比较顺利,就要求我们对热力学最基础的概念和思想——尤其是引出热力学第一定律之前的准备性概念——拥有十分准确理解。而准确理解这些概念是需要反复地反思、质疑和消化的。最好还能批判地回顾热力学的发展历史,以便理解热力学是如何从历史上的纷繁表象发展到现在的本质认识的。这便更是一个很长的学习过程,也是学习热力学的第一道槛。

学习热力学的第二道槛是把物理上关于体系及其过程的陈述,与数学上的多元函数微积分语言统一起来。大部分同学在本科阶段只学习了一遍高等数学,对多元函数的微积分的理解可能还不准确、不熟练,面对热力学关系中大量出现的微分关系和偏导数关系无法自行验算;哪怕是被动接受(“记公式”),也不知道何时使用、如何使用。

学习热力学的第三道槛就是灵活应用热力学理论去处理科学研究或工业生产中的问题。

我建议同学们分清这三个学习阶段,认识到热力学学习之路的悠远,不必急于一蹴而就。热力学是统领大半个物理学的基本理论,它值得任何一名未来的科技工作者花一生的时间去掌握,因此不必强求学习进度的快慢。以下我将分几个方面介绍一些写得好、易于自学的参考资料。

一、热力学思想和概念(到热力学第二定律为止)

以下章节可供读者在有限时间内,不太发散地集中学习这方面内容:

- 王竹溪. 热力学 [M]. 第二版. 高等教育出版社, 1960. 绪论、第一至三章
- 韩德刚高执棣高盘良. 物理化学 [M]. 第二版. 高等教育出版社, 2008. 第一章

以下资料可供本科层次读者细致地了解热力学理论的历史脉络:

- Fowler, Michael. Physics 152: Heat and Thermodynamics [EB/OL]. [2024/8/12].
<https://galileo.phys.virginia.edu/classes/152.mf1i.spring02/HeatIndex.htm>.
- Müller, I. A History of Thermodynamics[M]. Springer, 2007.

以下资料可供读者在初步完整地学习完热力学之后温故而知新:

- 王竹溪. 热力学 [M]. 第二版. 高等教育出版社, 1960. 全书
- Callen, Herbert B. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics [M]. 2nd ed. Wiley, 1985. Part I
- Reichl, E L. A Modern Course in Statistical Physics [M]. 2nd ed. University of Texas Press, 1980. Ch.1~4

二、复习高等数学中函数微积分部分的内容,并用这些知识去理解物理化学或热力学课本当中出现的数学式子和推导过程。这部分资料很多,不一一罗列了。建议在数学过关的基础上,亲自推导物理化学或热力学课本上的全部微分和偏导数关系式,最好重复若干次。

三、关于热力学的实践应用,可以参考以“化工热力学”为标题的教材,并重点留意关于处理非理想体系的内容。

- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics [M]. 9th ed. McGraw Hill, 2022.

除了一般的化工热力学教材之外,还可以参阅一些热力学在你关心领域的应用专著。例如溶液热力学:

- Van Ness, H. C. Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions [M]. Pergamon Press, 1964.
- Van Dijk, M.; Wakker, A. Concepts of Polymer Thermodynamics [M]. ChemTec Publishing, 1997
- Klenin, V. J. Thermodynamics of Systems Containing Flexible-Chain Polymers [M]. Elsevier, 1999
- Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry [M]. Cornell University Press, 1953
- Tompa, H. Polymer Solutions [M]. Butterworths Publications, 1956

最后,我列出几条一般的学习建议,希望能够解决学习过程中常见的困惑。

- 区分体系与环境。在讨论过程中要注意明确讨论对象。在有些问题当中我们不止讨论一个体系,或者会变换所讨论的体系(比如相平衡问题)。在这种情况下就更要敏感和清醒,每句陈述是视什么为体系,视什么为环境。然后进一步认清体系与环境之间的关系,即:有无物质交换和能量(包括功和热)交换。所谓的“开放”、“封闭”、“孤立”、“绝热”、“等温”、“等容”、“等压”……等限定词,都是在讲体系在一个变化过程中与环境的关系问题。
- 认真理解各类“过程”(可逆、不可逆、准静态、自发……)。任何时候都能立刻回答:当前式子用到热力学第二律了没有?用到第二定律的式子,为什么写成等式?什么时候关心变化量 ΔM ,什么时候关心微分 dM ? 它们之间有什么关系?
- 为物理化学课本上的微分关系式推导过程补全至高等数学课所要求的细致程度,并重视在这件事上碰到的困惑,努力寻求解答。高等数学本身比较弱的同学,不要急着开始学习热力学,而是建议先复习和加强高等数学。最终要习惯于不依赖文字,只通过数学式子,就能听懂、讲好故事。

1.2 热力学是怎么应用的

1.2.1 状态函数的微积分

热力学理论认为,一个物体在没有外界影响的条件下必将趋近于一个称为平衡态(*equilibrium state*)的状态*。平衡态是这样一种状态:在没有外界影响的条件之下,物体的各部分在长时间内不发生任何变化。这里的“任何”一词意味着,体系所有能观察到的性质都不随时间改变。

热力学理论进一步认为,两个物体之间能通过接触而相互影响,由它们原本各已处于的平衡态,达到它们共同的平衡态。普遍来说,不管有多少个物体互相接触互相影响,只要时间够长,又没有外界影响,它们最后必定达到一个共同的平衡态。

以上论断,都是大量经验的总结,但在热力学理论的体系中要当作公设。

我们常把互相接触的若干个物体中的某一个作为关心的对象,称作系统(*system*)。而与系统接触的其他物体,在接触前已经达到已知的平衡态,在与系统接触达到新的平衡态之后,称作环境(*environment*)。系统与环境是一对概念。我们常通过使环境的规模比系统大得多,视环境在与系统接触前后的性质变化不大,而近似地视环境的条件被恒定了。比如,环境是一个温度为 T 的“大热源”,体系与这个大热源接触并发生热传导,二者的温度应该都变化到一个新的温度 T' 。但所谓“大热源”意味着它的温度变化非常小,故 $T' \approx T$ 。依此类推,我们在实验上总是能够通过设计系统与环境的接触方式,来控制或改变一个系统所处于的平衡态。

按照这样的实验思路进行大量实验,我们终究能够发现,一个系统的平衡态能够由少数必要的参数所确定。我们称这些参数为状态变量(*state variables*)。可以用来确定一个系统的平衡态的状态变量有很多,但是通过大量实验总能发现,其中只有少数几个之间是相互独立的。所谓两个状态变量相互独立,是指我们能够

*建议读者先阅读王竹溪《热力学(第二版)》第一章。本节仅为了强调状态变量与状态函数的概念复述和补充原书的一些说法。

保持系统的其中一个状态变量恒定，独立改变系统的另一个状态变量。反之，如果我们改变一个系统的两个状态变量，它的第三个状态变量就要随之改变，无法恒定，那这第三个状态变量就不独立于前两个。

系统的状态及其变化规律是由实验总结的，那么我们最初所认识系统的这些状态变量就都是可测量的量。通过实验，可以找出这些可测量状态变量之间的依赖关系——即状态方程(*equation of state*)——从而知道这些状态变量中相互独立的是哪些。状态方程是描述一个体系凡处于任一平衡态时，各状态变量之间总满足的函数关系。例如，理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

就是说，尽管理想气体在任一平衡态下，各部分的温度 T 、压强 p 和摩尔体积 V/n 均不随时间变化，但是它们的取值之间还受上列等式约束。因此，这三个状态变量中只有两个是相互独立的。

状态变量分为广度性质和强度性质。我们倾向于把状态方程写成仅含强度性质的形式，以彰显物质的规律性不依赖物体的大小和规模。例如，1 升水和 1 毫升水，在比较广的范围内，热力学性质应该相同。按照这种喜好，再以理想气体状态方程为例，它将被写成

$$pV_m = RT$$

其中 $V_m \equiv V/n$ 是摩尔体积。

不同的物体的状态方程是不同的，这是物质的特殊性的体现。但是热力学的理论基础是若干条对所有体系均普适的基本定律。由这些热力学基本定律首先形成内能和熵的概念，并由此衍生出焓、亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能等函数。其中内能和熵是一个系统最基本的热力学函数。它们是系统的平衡态性质，且都是广度性质，因此可以写成确定体系平衡态的几个独立状态变量的函数。焓、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能都是用内能和熵再定义出来的函数，故它们也是体系的平衡态性质，且都是广度性质，因此可以写成确定体系平衡态的几个独立状态变量的函数。这些由热力学基本定律生出来的状态函数都不能直接测量，甚至不能讨论其绝对取值，只能讨论它们在体系从一个状态变为另一个状态时的变化量。我们把这些函数称为热力学势(*thermodynamic potential*)。它们虽然是抽象的，但却是很重要的，因为根据热力学基本定律，它们决定了任何一个物体：1) 是否可能发生一个过程；2) 能否稳定处于某一个状态；3) 一个过程中是否吸、放热……等与实际应用直接相关的最重要的若干基本预测。而且，通过微分关系，它们能被表达成可以测量的状态变量的函数，所以并非完全不可知。热力学理论于是才能够应用于实际问题。

当我们说，一个物体在平衡态下，它的所有可观察的性质不随时间变化，且具体由一组状态变量确定；同时又说，一个物体能够通过与特定的环境接触，从一个平衡态变化到另一个平衡态，那就相当于说，一个物体处于任一平衡态时，它的所有可观察的性质不依赖它达到当前状态的历史路径（因为它只依赖当前状态变量）。任何体系只要处于某平衡态，不管它的状态变量是可测量的体系性质，还是热力学势函数，在热力学基本定律和状态方程的联合约束下，总是同一组相互独立的状态变量的函数，称为体系的状态函数(*state function*)。我们写成 $M = M(X, Y, \dots)$ ，并假定 M 是广度性质， X, Y, \dots 等是除摩尔数 n 之外的一组互相独立的状态变量^{*}。

物体在两个状态之间变化所做的功和吸的热是依赖路径的，所以功和热一般不是体系的状态变量。热力学第一定律说，就算功和热依赖路径，但它们的总和[†]却总是一个状态函数（对于孤立系统这个状态函数是内能）。而热力学第二定律，除了能分辨事物的发展路径是“自发”还是“不可能”的方向性外，也同时暗示了[‡]只要物体在其路径上的变化“无限慢”，路径的不同所造成的差异就收敛了，两状态之间的功和热各自也只依赖这两个状态，而不再依赖到达的路径。所以我们只要讨论可逆过程，功和热各自也成了状态函数。

^{*}按惯例，广度性质 M 的自变量中不把摩尔数 n 明确写出来了，因为按照广度性质的定义， M 关于 n 的函数关系都是正比例关系，而没有其他复杂表达式的可能性。

[†]热和功是同量纲的物理量，这件事是由焦耳的热功当量实验确立的。所以可以拿它们来求总和。

[‡]通过规定熵是状态函数，或说通过公理化地宣称这样的状态函数的存在。

只有状态函数才可作为数学上的函数来处理,使热力学的思想能用数学语言精确地陈述。热力学理论在状态函数作为数学上的函数性质上,还有一些默认的规定。物理上,热力学认为物体总能从一个状态连续地变化至另一个状态,也就是说状态变量的取值范围是连通的。不可能有一个状态是物体从另一个状态无论如何都变不到的。而且,任何一条变化路径,都能通过“准静态化”变为可逆的路径,从而任意两个状态间,无论实际吸放热或做功几何,它们的可逆吸放热和可逆功总可独立视为状态函数。这在数学上相当于规定状态函数作为一个函数 $M(X, Y, \dots)$ 总是连续可微的。也就是说,它们不仅可微分,而且导函数都连续,所以二阶交叉偏导数可交换求导顺序,即

$$\frac{\partial^2 M}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 M}{\partial Y \partial X}$$

我们特别要注意明确一个状态函数的独立、完整的一组自变量。独立、完整确定体系状态的变量,可以不止一组。例如,说一个体系的状态可独立、完整地由温度 T 和压强 p 确定,它也可以独立、完整地由温度 T 和体积 V 确定,因为这个体系的压强、温度和体积由其状态方程所联系,这三个量就不是互相独立的;确定了两个就同时确定了第三个。比如确定了 (T, p) 就同时确定了 V , 即 $V = V(T, p)$ 是体系状态方程的一种表达形式。若说 $M = M(T, V)$, 则理论上总能通过把 $V = V(T, p)$ 代进去,写出 $M = M(T, V(T, p)) = M(T, p)$ 的形式。但若说 $M = M(T)$, 那就叫“不完整”;若说 $M = M(T, p, V)$, 那就叫“不独立”。

经验表明,一个多组份体系(即混合物体系)的状态参数,除在相同前提下的单组份体系所需要的那些外,还需要增加各组份的摩尔数 n_1, n_2, \dots , 简记为 $\{n_i\}$ 。例如,一个不受外场(重力、电、磁等)作用,且接触力作用只有各向同性静压(即所谓的“只做体积功”)的单组分体系,摩尔数 n 一定时,它的状态可用温度 T 、压强 p 、体积 V 三个变量中的两个所确定。而对于总摩尔数 $n \equiv \sum_i n_i$ 一定的多组分体系,则还要在单组份情况的基础上加上 $\{n_i\}$ 才能确定其状态。如果我们把一个状态函数 $M(T, p, \{n_i\})$ 换成相应的强度性质——即除以总摩尔数 n 得一其摩尔量 $M_m \equiv M/n$, 那么这个摩尔量就会是 $M_m(T, p, \{x_i\})$, 其中 $x_i \equiv n_i/n$ 是组份 i 的摩尔分数,是强度性质。这样混合物体系的性质就仍可表示为强度性质之间的关系。

只要 (X, Y, \dots) 是一个体系的一组独立完整的状变量,则任一状态函数关于这组自变量的全微分可写成

$$dM(X, Y, \dots) = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \dots} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \dots} dY + \dots$$

任意两个状态 $(X^\circ, Y^\circ, \dots)$ 和 (X, Y, \dots) 之间的变化量

$$\begin{aligned} \Delta M &= M(X, Y, \dots) - M(X^\circ, Y^\circ, \dots) \\ &= \int_{X^\circ}^X \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \dots} dX + \int_{Y^\circ}^Y \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \dots} dY + \dots \end{aligned} \quad (1.1)$$

因此,热力学理论的数学推导有两个关键,第一是状态函数的完整微分式 dM 的表达式,第二就是恰当选择一个参考态 $(X^\circ, Y^\circ, \dots)$, 利用上列的积分式表出任意状态 (X, Y, \dots) 下的状态函数的明显表达式。这样的参考态在热力学资料中常被称为各种“标准态”(standard states),是为了方便不同的实际问题的解而灵活地选定的。

我们常常关注 M 作为热力学势时的微分式 dM 或变化量 ΔM 。因为,只要所选用的热力学势 M , 与实验方便控制的一组完整独立状态变量 (X, Y, \dots) , 一齐形成的是体系的特性函数(将在下节正式定义), 那么其变化量 ΔM 将表明系统在两状态间变化的可能性和方向性,其微分式 dM 将给出系统在某状态下的稳定性,最终发挥出热力学理论的实践应用中的威力。剩下的问题就是如何把不可直接测量的热力学势用可直接测量的状态变量表示出来——而这是可以实现的。

以下各节,将把本节的文字说法变为的数学现实。

1.2.2 热力学基本关系

热力学基本关系是仅凭热力学基本定律和状态函数的微分性质就能得出的普适关系。具体物质之间的性质差异,是由状态方程来负责的。从热力学基本定律出发的推导过程,无论推出什么东西,只要没有代入具体的状态方程(包括理想气体状态方程),那么就仍是对所有体系都普适的热力学关系(前提当然是数学推算过程没有出错),有没有用则另说。本节我们就是来看一下,坚持不代入任何状态方程,仅从热力学基本定律出发,能够推出哪些比较实用的热力学基本关系。

一个体系最基本的状态函数性质就是内能 U 和熵 S 。它们的引入与热力学第一和第二定律直接相关,详见其他热力学教材,此略。对于单组份体系,由热力学第一定律

$$dU = dQ + dW$$

和第二定律

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

可以给出内能在可逆过程中的微分式

$$dU = TdS + dW_{\text{rev}}$$

在只做体积功的情况下, $dW_{\text{rev}} = -pdV$, 得到

$$dU = TdS - pdV$$

由于内能 U 是状态量, 上列式子又是普适定律, 故上列式子可视为 U 的完整全微分, 即 (S, V) 独立、完整地确定这种体系的状态, 具体有

$$\begin{aligned} dU &= \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV \\ &= TdS - pdV \\ \Leftrightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V &= T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p \end{aligned}$$

对于多组份体系, 确定体系状态的变量还包括 $\{n_i\}$, 即 $U = U(S, V, \{n_i\})$, 故

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \quad (1.2)$$

若保持该体系组成恒定, 又可视体系相当于一个不区分组份种类的单组份体系, 故仍有

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} = -p$$

而新引入的偏导数 $(\partial U / \partial n_i)_{S, V, \{n_{j \neq i}\}}$ 则定义为组份 i 在混合物中的化学势(chemical potential), 记为

$$\mu_i \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}},$$

对焓、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能的定义式(仍假定体系只做体积功)

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV, \quad A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS, \quad G \stackrel{\text{def}}{=} U + pV - TS$$

作微分,可得出这些热力学函数作为特性函数(*characteristic functions*)*的微分式[†]

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.3)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.5)$$

例如,对吉布斯自由能定义式作全微分,就有

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

把式(1.2)代入上式就能得到式(1.5)。

式(1.3)至(1.5)与它们的全微分式比较可得

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S,p,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T,V,\{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \quad (1.6)$$

以及

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,\{n_i\}} = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{V,\{n_i\}}, \quad (1.7)$$

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,\{n_i\}} = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T,\{n_i\}}, \quad (1.8)$$

$$V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,\{n_i\}} = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,\{n_i\}}, \quad (1.9)$$

$$S = - \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{V,\{n_i\}} = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} \quad (1.10)$$

1.2.3 响应函数

U 、 S 、 H 、 A 、 G 等热力学函数(及其偏导数)是无法直接测量的。我们能直接测量的是体系的状态方程出现的那些状态变量。此外我们还能通过量热实验测量体系的热容。因此,我们需要把热力学函数的微分式中的那些偏导数努力地表示成仅含这些可测量的表达形式,才有望得到实用化。以下介绍的是,物质的量恒定(封闭系统),只做体积功的单组份均相体系的可测量量的定义。它们又称为响应函数(*response functions*)。

表 1.1: 各种响应函数的定义及普适关系

热响应函数:

$$\text{定容热容}^\ddagger \quad C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ_{\text{rev}}}{dT} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,\{n_i\}} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,\{n_i\}} \quad (1.11)$$

$$\text{定压热容}^\S \quad C_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ_{\text{rev}}}{dT} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,\{n_i\}} \quad (1.12)$$

*见《物理化学》§3.13。

[†]在处理开放系统时,还会用到巨热力学势 $J \stackrel{\text{def}}{=} U - TS - n\mu$,这里不介绍了。

[‡]定义式中的 Q_{rev} 是可逆等容变温过程。

[§]定义式中的 Q_{rev} 是可逆等压变温过程。

热容比 $\gamma \stackrel{\text{def}}{=} C_p/C_V$ (1.13)

$pVTn_i$ 响应函数:

等压膨胀系数 $\alpha_p \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}}$ (1.14)

等温压缩系数 $\kappa_T \stackrel{\text{def}}{=} -V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}}$ (1.15)

等容压强系数 $\beta_V \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, \{n_i\}}$ (1.16)

等熵响应函数:

等熵热膨胀系数 $\alpha_S \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{S, \{n_i\}}$ (1.17)

等熵压缩系数 $\kappa_S \stackrel{\text{def}}{=} -V^{-1} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{S, \{n_i\}}$ (1.18)

等熵压强系数 $\beta_S \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{S, \{n_i\}}$ (1.19)

普适关系式:

$$\alpha_p = \beta_V \kappa_T \quad (1.20)$$

$$\gamma = \kappa_T / \kappa_S \quad (1.21)$$

$$C_p - C_V = TV \alpha_p^2 / \kappa_T \quad (1.22)$$

多组份体系的各组份物质的量 $\{n_i\}$ 也是状态参数, 所以状态参数之间的偏导数还应包括:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}}, \quad \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial n_i} \right|_{p, V, \{n_{j \neq i}\}}$$

其中第二个就是偏摩尔体积。实际上只需要测量偏摩尔体积即可。因为

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} &= \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = -\frac{1}{\kappa_T V} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}, \\ \left. \frac{\partial T}{\partial n_i} \right|_{p, V, \{n_{j \neq i}\}} &= \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{p, \{n_i\}} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = \frac{1}{\alpha_p V} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \end{aligned}$$

类似地, p, V 关于 n_i 的等温偏导数也有另一套对应的等熵的版本, 不再列出了。

1.2.4 Maxwell 关系和 Tobolsky 方法

运用 Tobolsky 方法^[1], 可以把任意热力学函数偏导数表示成仅含上列可测量的形式, 从而打通热力学理论和实验应用的道路。这个方法需要使用 Maxwell 关系*。

Maxwell 关系

具体地, 对式(1.6)至式(1.10)中的偏导数再作不同变量的交叉二阶导数, 并由于这些状态函数都假定连续可微而可交换偏导数顺序, 可以得到一系列 Maxwell 关系式。其中将会出现很多 $pVTn_i$ 响应函数。

表 1.2: Maxwell 关系

由内能的交叉偏导数得到:

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right|_{\{n_i\}} = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} = (\alpha_S V)^{-1} = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} \quad (1.23)$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial S} \right|_{V, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial T}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.24)$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial V} \right|_{S, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.25)$$

由焓的交叉偏导数得到

$$\left. \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \right|_{\{n_i\}} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{S, \{n_i\}} = \beta_S^{-1} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{p, \{n_i\}} \quad (1.26)$$

$$\left. \frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial S} \right|_{p, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right|_{p, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial T}{\partial n_i} \right|_{S, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.27)$$

$$\left. \frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial p} \right|_{S, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{S, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{S, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.28)$$

由亥姆霍兹自由能的交叉偏导数得到:

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} \right|_{\{n_i\}} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, \{n_i\}} = \beta_V \quad (1.29)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial T} \right|_{V, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{V, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.30)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial V} \right|_{T, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.31)$$

由吉布斯自由能的交叉偏导数得到:

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right|_{\{n_i\}} = \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} = -\alpha_p V \quad (1.32)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} \right|_{p, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.33)$$

* 参见《物理化学》§3.13。

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p} \right|_{T, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.34)$$

最后, 从上述 Maxwell 关系可归纳出, 除了 C_p 、 C_V 、各 $pVTn_i$ (等温或等熵) 响应函数, 还有两种必须知道的量我们还没讨论, 那就是等压或等容偏摩尔熵 (式(1.30)和(1.33))。具体地, 它们分别是含在视熵为 $(T, V, \{n_i\})$ 或 $(T, p, \{n_i\})$ 的函数的全微分中的:

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} dV + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \beta_V dV + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \end{aligned} \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \\ &= \frac{C_p}{T} dT - \alpha_p V dp + \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \end{aligned} \quad (1.36)$$

其中用到了式(1.12)和(1.11)。这些偏摩尔熵的实验测量, 跟熵本身一样, 最终是落实到相应的偏摩尔热容

$$C_{p,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.37)$$

$$C_{V,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial C_V}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.38)$$

和偏摩尔 pVT 等温响应函数

$$\alpha_{p,i} \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1} \left. \frac{\partial \alpha_p}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.39)$$

$$\kappa_{T,i} \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1} \left. \frac{\partial \kappa_T}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (1.40)$$

的测量上。式(1.39)和(1.40)的定义式使得 $\alpha_{p,i} \neq (\partial \alpha_p / \partial n_i)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}$ 、 $\kappa_{T,i} \neq (\partial \kappa_T / \partial n_i)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}$ 。这是为了使 $\alpha_{p,i}$ 、 $\kappa_{T,i}$ 与 α_p 、 κ_T 分别都满足偏摩尔量加和性 (见 §2.2)。

Tobolsky 方法

有了这些关系, 就总是利用已知体系的状态方程解析式或实验测量的 $pVTn_i$ 数据, 把式(1.2)至(1.5)表示成仅含可测量的形式, 再由式(1.1)得到体系的任何平衡态热力学行为, 实现“想算什么就算什么”的自由。其中一种常见的套路就是 Tobolsky 方法。

例如, 我们随便要求算一个古怪的偏导数: $\left. \frac{\partial H}{\partial A} \right|_S$ 。从这个偏导数形式上看, 它来自 (A, S) 所独立而完整确定的形式 $H = H(A, S)$, 是单组分体系。故令 $X \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial F} \right|_S$ 、 $Y \equiv \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_A$, 则 H 的全微分可表示成

$$dH = X dA + Y dS$$

但是 H 自己有作为特性函数的微分式(1.3)(单组分体系 $dn_i = 0$), 故可联系而得到以下式子:

$$X dA + Y dS = T dS + V dp$$

然后,我们需要确定,我们的实验是在什么特性参数条件下做的。例如,我们的实验是恒温恒压下做的,那么我们就需要把上列的微分式中的 dA 、 dS 换成 dT 和 dp 。这需要恰当选用相应的式子。比如,如果我们用式(1.4)把 dA 换掉,就会新增我们所不需要的一个 dV 项。这时只需再通过状态方程按 $V = V(T, p)$, 可以把 $dV = \alpha_p V dT - \kappa_T V dp$ 再代进去,就得到只含 dT 和 dp 的项了。类似地 dS 用式(1.36)代入,最终可得到:

$$\left(-SX - pX\alpha_p V + \frac{YC_p}{T} - C_p\right)dT + (pX\kappa_T V - Y\alpha_p V + T\alpha_p V - V)dp = 0$$

由于上式是热力学关系推出来的,总成立,故有

$$\begin{aligned} -SX - pX\alpha_p V + \frac{YC_p}{T} - C_p &= 0 \\ pX\kappa_T V - Y\alpha_p V + T\alpha_p V - V &= 0 \end{aligned}$$

解得

$$\begin{aligned} X &= \frac{C_p}{C_p p \kappa_T - T \alpha_p (S + p V \alpha_p)} \\ Y &= T \left(1 - \frac{S + p V \alpha_p}{T \alpha_p (S + p V \alpha_p) - C_p p \kappa_T} \right) \end{aligned}$$

其中 X 是我们想要的。我们发现,这些表达式中除了含有之前说到的各种可测量响应函数之外,还含有熵值 S 。选定一个参考态,由式(1.36)和式(1.1),仍然能把 $S = S(T, p)$ 的表达式以仅含可测量的形式表达出来,结果无非是使 X 或 Y 的表达式依赖参考态的选择而已。

1.2.5 体系的完整热力学性质

给定一个封闭系统,至少要测量哪些物理量,就能完整地确定它的热力学性质,以预测它在各种状态间过程的行为?

我们首先考虑单组分体系。观察热力学第一定律的微分形式(1.2)(封闭体系 $dn = 0$)可见,想要完整确定体系内能函数形式,若视温度 T 和压强 p 属于可实验控制的参数,则还需要知道 dS 和 dV 两个函数微分。其中函数 $V = V(T, p)$ 就是这个体系的 pVT 状态方程,而由熵的定义和热容的定义,想要知道熵函数至少要知道某种可逆过程热容关于体系状态的函数(例如 $C_p = C_p(T, p)$)。若已经知道了内能 U 、熵 S 的全微分,以及状态方程 $V(T, p)$,那么通过 Tobolsky 方法,其他热力学势函数的全微分,以及任意热力学函数偏导数也就都知道了。归结起来我们可以说,内能和熵是一个体系最基本的两个热力学函数。而从可测量的角度,确定一个体系完整热力学性质,至少需要知道其 pVT 状态方程,以及某一种可逆过程热容关于体系状态的函数。

对于多组分体系,式(1.2)暗示我们还需要在单组份的基础上知道每一组份的化学势 μ_i 。这不是直接可测的量。但是到 §2.2 节我们将会知道,偏摩尔热力学函数之间也有一般关系(见式(2.1)及其讨论)。因此,正如单组份体系的情况中,我们需要知道一种可逆过程热容和 pVT 状态方程那样,为了多组份体系的 μ_i ,我们相应需要知道各组份的偏摩尔可逆过程热容和偏摩尔 pVT 关系,后者即偏摩尔体积的函数 $V_i(T, p, \{n_j\})$ 的形式。实际上,由 §2.2 介绍的偏摩尔量的加和性质及实验测量原理,我们只需要测量混合物体系的相应摩尔性质随各组份的变化关系,就能得到相应的偏摩尔性质。归结起来就可以说,对于多组分体系,至少需要知道其 $pVTn_i$ 状态方程($V(T, p, \{n_i\})$ 函数的完整表达式)和某一可逆过程热容关于体系状态的函数(关于 $(T, p, \{n_i\})$ 的完整依赖关系),才足以确定一个混合物的完整热力学性质。仅知道一个混合物体系在某组成下的 pVT 状态方程和可逆热容是信息不足的。

第二章 混合物的热力学

2.1 混合物组成的定量描述方法

本节介绍三种刻画混合物的组成 (*composition*) 的方法。考虑一个均一的混合物体系, 记 m_i 、 n_i 分别是组份 i 在体系中的质量和物质的量, 由可定义以下三种强度性质:

质量分数 (*mass fraction*):

$$w_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_i}{\sum_j m_j}$$

摩尔分数 (*mole fraction*):

$$x_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

浓度 (*concentration*):

$$c_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_i}{V}$$

一般地, 完整确定体系的组成需要所有组份的质量或物质的量, 记为 $\{m_i\} = \{m_1, m_2, \dots\}$ 和 $\{n_i\} = \{n_1, n_2, \dots\}$ 。

如果采用 $\{w_i\}$ 或 $\{x_i\}$ 来表示组成, 虽然利用恒等关系

$$\sum_i x_i = \sum_i w_i = 1$$

似乎可比使用 $\{n_i\}$ 或 $\{m_i\}$ 少用一个变量来确定体系的组成, 但计算 x_i 或 w_i 所需要的分母 $\sum_i n_i$ 和 $\sum_i m_i$ 本身就要求所有 $\{n_i\}$ 和 $\{m_i\}$, 因此独立、完整地确定混合物体系组成的变量个数仍是一定的。

注意到, 对于给定的一个混合物体系, 其各组份的摩尔数 $\{n_i\}$ 可视为摩尔份数 $\{x_i\}$ 恒定下的广度性质, 因为它们在这种条件下正比于体系的(总)摩尔数 n : $n_i = x_i n$ 。因此 x_i 就是与 n_i 对应的强度性质。

给定一个混合物体系的状态函数 M , 我们经常写成 $M = M(X, Y, \{n_i\})$, 其中 X, Y 是除组成外的其他状态参数。但是在讨论中, 我们又经常考虑某组份 i 的摩尔分数 x_i 在保持总摩尔数 n 恒定(封闭体系)时, 取值的连续变化过程, 而不对其他组份的摩尔数 $\{n_{j \neq i}\}$ 的变化方式作出规定。诚然, 满足这一要求的组成变化路径是有无数条的。在理论探讨中, 我们仅需要明确, 状态函数的取值不依赖历史路径的选择, 且总有一条可逆的路径使得式(1.1)得以适用即可。因此, 在本讲义和很多其他资料中, 都不会仔细区分 $M(T, p, \{n_i\})$ 和 $M(T, p, \{n; x_i\})$ 这两种写法, 例如会出现类似以下的表达式:

$$\int_a^b M(T, p, \{n_i\}) dx_i$$

上式表示, 找到组份 i 的摩尔分数 x_i 由 a 连续变化至 b 的某条可逆路径来求这个积分。这不是一个简单的定积分, 而是一个在组成空间中某条规定路径上的曲线积分。所幸的是我们几乎不可能被要求具体计算这样一个积分。不限制组份数, 且坚持使用数学语言, 是为了保证理论构建的严格性和一般性。

浓度定义中的 V 是混合物体系的体积。它本身又依赖体系的状态, 由该体系的 $pVTn_i$ 状态方程来主导其变化规律。因此给定组成的混合物体系的浓度仍然依赖该体系的状态, 不是独立反映体系组成的量, 所以

在热力学理论叙述中不常采用。但是对于远离临界点的凝聚态, 体积随温度、压强的变化一般不大, 所以在实验中广泛使用。

若记组份 i 的摩尔质量(*molar mass*)*为

$$M_{w,i} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_i}{m_i}$$

则易知 x_i 与 w_i 之间有如下关系

$$w_i = x_i \frac{M_i}{M_w}$$

其中

$$\overline{M_w} \equiv \frac{\sum_j n_j M_{w,j}}{\sum_j n_j} = \frac{\sum_j m_j}{\sum_j n_j}$$

是混合物的平均摩尔质量。混合物组成与组分的摩尔质量的关系是利用稀溶液依数性测量分子量的基础。

在上述讨论中, 我们并不明确体系所含组份种类的个数。这是考虑到开放体系不仅各组份的量可能会变化, 就连组份种类数量也可能会变化。

2.2 偏摩尔量

设一混合物体系的某广度性质 M 是状态函数, 不妨记作 $M = M(X, Y, \{n_i\})$, 其中 X, Y 表示除组成 $\{n_i\}$ 外, 独立、完整确定体系状态的其他强度性质。组份 i 在体系中的偏摩尔性质(*partial molar properties*)定义为[†]

$$M_i \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial M}{\partial n_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}}$$

表 2.1: 各种摩尔量和偏摩尔量的符号和定义

$M(X, Y, \{n_i\})$	混合物的某广度性质	
$M_m(X, Y, \{n_i\})$	混合物的摩尔性质	$M_m \stackrel{\text{def}}{=} M/n$
$M_i(X, Y, \{n_j\})$	组份 i 在混合物中的偏摩尔性质	$M_i \stackrel{\text{def}}{=} (\partial M / \partial n_i)_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}}$
$M_{m,i}^*(X, Y) \equiv M_i^*(X, Y)$	组份 i 纯物质的(偏)摩尔性质	$M_i^*(X, Y, n_i)$, 按上列定义计算。

偏摩尔热力学函数之间的关系, 跟总热力学函数的形式一样。这是可以通过 Tobolsky 方法推出来的。例如, 取 $(T, p, \{n_i\})$ 为状态变量, 由 $U = U(T, p, \{n_i\})$,

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_i U_i dn_i$$

按照 Tobolsky 方法, 我们由式(1.2)出发, 把 dS 和 dV 换成 dT 和 dp 。由 $S = S(T, p, \{n_i\})$ 和式(1.32)有:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V \alpha_p dp + \sum_i S_i dn_i$$

由 $V = V(T, p, \{n_i\})$ (即体系的 $pVTn_i$ 状态方程)有:

$$dV = V \alpha_p dT - V \kappa_T dp + \sum_i n_i V_i$$

*即平时说的“分子量”, 但我们考虑的组份的微观最小单元未必是分子。

[†]大部分资料中的偏摩尔量定义规定为 $X = T, Y = p$ 的情况, 但这并不是必要的。我们将看到, 推广为一般情况并不增加难度, 且所有偏摩尔量的规律仍成立。本节的推导过程是跟《物理化学》§4.3 很像的。

代入式(1.2)得

$$dU = (C_p - pV\alpha_p) dT + (pV\kappa_T - TV\alpha_p) dp + \sum_i (\mu_i + TS_i - pV_i) dn_i$$

与 $U(T, p, \{n_i\})$ 的全微分比较可得:

$$\mu_i = U_i + pV_i - TS_i \quad (2.1)$$

留意到 $\mu_i \equiv G_i$, 可见上式的定义跟吉布斯自由能本身的定义形式是一模一样的。这将使得第一章推导的那些关于 U 、 S 、 H 、 A 和 G 之间的各种热力学关系式——(1.2)至(1.5)、式(1.7)至(1.11), 以及表1.2, 式(1.35)和(1.36)——对于它们的偏摩尔量也适用, 只需把这些关系式里面凡是广度性质都换成偏摩尔性质即可。应用 Tobolsky 方法还能把这些偏摩尔量相应地表示成式(1.37)至(1.40)定义的偏摩尔响应函数的形式。

仅由偏摩尔量的定义和热力学基本关系, 还可推出两个重要知识: 偏摩尔量的加和性和吉布斯-杜安方程。

2.2.1 偏摩尔量的加和性

在本小节我们将证明

$$M = \sum_i n_i M_i \quad (2.2)$$

定义混合物体系的摩尔量(*molar properties*)为

$$M_m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{M}{n}$$

则式(2.2)又可写成

$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad (2.3)$$

这件事称为偏摩尔量的加和性。由此可知, 摩尔量和偏摩尔量(包括化学势)都是强度性质。

值得注意的是, 摩尔量也满足第一章推导的那些关于 U 、 S 、 H 、 A 和 G 之间的各种热力学关系式——(1.2)至(1.5)、式(1.7)至(1.11), 以及表1.2, 式(1.35)和(1.36)——只需把这些关系式中的广度性质全部换成摩尔量即可。以下以吉布斯自由能为例证明式(1.5)对摩尔吉布斯自由能的适用性。从以下微分出发, 并作相应的偏导数, 不难得到

$$\begin{aligned} dG_m &= d(G/n) = \left. \frac{\partial(G/n)}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial(G/n)}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_i \left. \frac{\partial(G/n)}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \\ &= -S_m dT + V_m dp + \sum_i (\mu_i - G_m) dx_i \\ &= -S_m dT + V_m dp + \sum_i \mu_i dx_i \end{aligned}$$

其中用到条件 $\sum_i dx_i \equiv 0$ 。

以下简单证明偏摩尔量的加和性。由广度性质的定义可知, M 与 $n \equiv \sum_i n_i$ 成正比。故对每一 X, Y 有

$$M(X, Y, \{\lambda n_i\}) = \lambda M(X, Y, \{n_i\})$$

其中 λ 为任意正实数。该性质又可说成是: 混合物体系的广度性质, 是体系各组份摩尔数的 1 次齐函数*。由欧拉齐函数定理可直接得到偏摩尔量的加和性结论。

* 见《物理化学》附录 I.8, 或者 §4.1。

式(2.3)又可以这样推导。由全微分式

$$dM = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} dY + \sum_i M_i dn_i$$

和以下系列微分关系式

$$\begin{aligned} dM &= d(nM_m) = n dM_m + M_m dn \\ dn_i &= d(x_i n) = x_i dn_i + n dx_i \\ \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} &= \left. \frac{\partial (nM_m)}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} = n \left. \frac{\partial M_m}{\partial X} \right|_{Y, \{x_i\}} \\ \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} &= \left. \frac{\partial (nM_m)}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} = n \left. \frac{\partial M_m}{\partial Y} \right|_{X, \{x_i\}} \end{aligned}$$

可得

$$\begin{aligned} &n \left(dM_m - \left. \frac{\partial M_m}{\partial X} \right|_{Y, \{x_i\}} dX - \left. \frac{\partial M_m}{\partial Y} \right|_{X, \{x_i\}} dY - \sum_i M_i dx_i \right) \\ &+ \left(M_m - \sum_i x_i M_i \right) dn = 0 \end{aligned}$$

上式第一项恰好就是 M 的全微分式, 故为零。剩下的含 dn 的一项也只能为零, 得到式(2.3)。

2.2.2 吉布斯-杜安方程

由偏摩尔量的加和性, 联系 M 的全微分式

$$\begin{aligned} dM &= d \left(\sum_i n_i M_i \right) = \sum_i n_i dM_i + \sum_i M_i dn_i \\ &= \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} dY + \sum_i M_i dn_i \end{aligned}$$

可得到下式

$$\sum_i n_i dM_i = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} dY \quad (2.4)$$

该式称吉布斯-杜安方程 (*Gibbs-Duhem equation*)。它在 X, Y 恒定条件下的形式是

$$\sum_i n_i dM_i = 0 \quad (2.5)$$

《物理化学》书上的吉布斯-杜安方程只是 $M = G, X = T, Y = p$ 的特例而已:

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (2.6)$$

其中用到了式(1.6)、(1.9)和(1.10)。

2.2.3 不同状态变量下的偏摩尔量之间的关系

对于同一体系, 采用不同的两组状态变量——

$$(X, Y, \{n_i\}) \text{ 和 } (X', Y', \{n_i\})$$

下, $M(X, Y, \{n_i\})$ 和 $M(X', Y', \{n_i\})$ 一般是不同表达式的函数, 因此在相应条件下定义的偏摩尔量也是不同表达式的函数。若我们小心地将同一体系在第二组状态参数 $(X', Y', \{n_i\})$ 下的同一性质另记为

$$M' \equiv M'(X', Y', \{n_i\})$$

则如下所示 M_i 与 M'_i 是相互联系的。

由于体系的平衡状态是唯一的, 使体系处于相同状态的一对状态参数 $(X, Y, \{n_i\})$ 和 $(X', Y', \{n_i\})$ 取值之间是一一对应的。由 M 的全微分式,

$$dM = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} dY + \sum_i M_i dn_i$$

两边除以 dn_i , 保持 X', Y' 恒定, 可得

$$M'_i = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{X', Y', \{n_{j \neq i}\}} + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} \left. \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right|_{X', Y', \{n_{j \neq i}\}} + M_i$$

此即为 M'_i 与 M_i 之间的一般关系式。所用到的两个偏微分——

$$\left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{X', Y', \{n_{j \neq i}\}}, \quad \left. \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right|_{X', Y', \{n_{j \neq i}\}}$$

是由混合物体系的状态方程可知的。例如, 我们要考虑 $(T, p, \{n_i\})$ 和 $(T, V, \{n_i\})$ 下定义的偏摩尔量之间的关系, 那就是

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial M}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} &= \left. \frac{\partial M}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} \left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} + \left. \frac{\partial M}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \\ \left. \frac{\partial M}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} &= \left. \frac{\partial M}{\partial V} \right|_{T, \{n_i\}} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} + \left. \frac{\partial M}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} \end{aligned}$$

可见, 要作两种偏摩尔性质之间的转换计算需已知混合物的状态方程, 以便求得以下两个偏导数

$$\left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}}, \quad \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}$$

这两个偏导数在第一章已经讨论过了, 都属于可测量。

2.2.4 偏摩尔量的测定

实验上, 我们往往只能测量一个多组份体系的摩尔量 $M_m = M_m(X, Y, \{n_i\})$ 随某组份 i 在恒定 X, Y 下的变化。以下推算, 使得我们能够通过 M_m 对 x_i 的曲线得出 M_i 。

在恒定 X, Y 下, $M = nM_m$, 对其进行微分有

$$d(nM_m) = n dM_m + M_m dn$$

对 $n = \sum_i n_i$ 进行微分有

$$dn = \sum_i dn_i$$

上列两式联立起来有

$$n dM_m + M_m \sum_i dn_i = \sum_i M_i dn_i$$

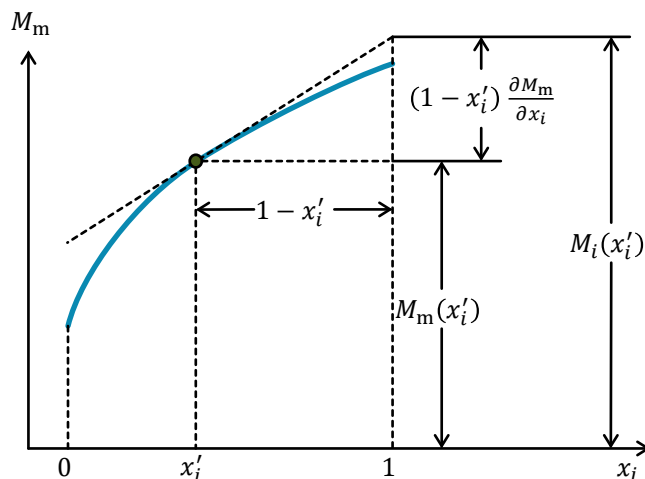


图 2.1: 从摩尔量曲线求偏摩尔量的“截距法”。

利用该式求关于 n_i 的偏导(即保持 $\{n_{j \neq i}\}$ 恒定), 得到

$$n \left. \frac{\partial M_m}{\partial n_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}} + M_m = M_i + \sum_{j \neq i} M_j \left. \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \right|_{n_{j \neq i}}$$

$$\Leftrightarrow (1 - x_i) \left. \frac{\partial M_m}{\partial x_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}} + M_m = M_i$$

利用这一结论, 偏摩尔量 M_i 就能由摩尔量 M_m 对 x_i 的曲线数据, 如图2.1所示般得出。

《物理化学》§4.3 中的“偏摩尔量的求法”之“3. 截距法”介绍了上述方法对于双组份混合物的特例。

2.3 理想气体混合物

在 §1.2 中已经提到, 要确定混合物体系的完整热力学性质, 除它的某一可逆过程热容关于体系状态的完整函数外, 还需要知道其 $pVTn_i$ 状态方程。这样, 就能过依照偏摩尔量的测量原理, 把确定各组份化学势所需的偏摩尔响应函数都获知, 以便确定体系最基本的热力学函数——内能和熵——的微分表达式。

但是, 样的实验工作量会随组份数的增多而成倍增加。我们朴素地希望, 能否仅测量各组份纯物质的性质 $M_i^*(X, Y)$, 就能通过形如

$$M(X, Y, \{n_i\}) = \sum_i n_i M_i^*(X, Y)$$

而得到混合物同样条件下任一组成 $\{n_i\}$ 的性质 $M(X, Y, \{n_i\})$ 了呢? 很遗憾, 这种针对纯物质性质的加和性, 并不普遍成立。普适的加和性只有偏摩尔量的加和性(式(2.2)或(2.3))。回忆《物理化学》的知识, 道尔顿分压定律, 好像就是形如上式的某种针对纯物质的加和性。是否能够根据理想气体混合物满足道尔顿分压定律的性质, 来得出理想气体混合物的各热力学性质满足针对其纯物质性质的加和性呢? 本节将讨论这个问题, 并最终确定理想气体混合物的完整定义。

我们知道*, 理想气体除了在单组份的情况下满足

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†;
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;

* 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”。

† 亦可见《物理化学》§2.8 式 (2.18)。

这三条之外,在多组份的情况下还要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一种加和性: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 $p = \sum_i n_i RT/V = nRT/V$, 即混合后的体系将仍是一个理想气体。

这四条定律,似乎给出了一个气体混合物的 $pVTn_i$ 状态方程,即 $V(T, p, \{n_i\}) = RT \sum_i n_i/p$ 。尽管还缺少热容,但至少应该足以预测体系在任一等温实验下的性质了。以下这个实例说明,仅从上列四条定律,也不足以预测气体混合物在等温实验的热力学行为。

考虑如图2.2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:

$$p_i^*(T) = x_i p(T), \quad \text{理想气体混合物} \quad (2.7)$$

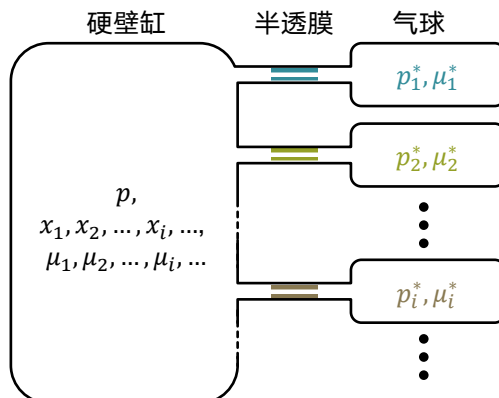


图 2.2: 确定气体混合物行为的实验示意图。整个体系与环境保持温度为 T 。达到平衡时左侧硬壁缸内的混合气体压强为 p ,右侧为一系列同品质的气球,经半透膜,它们只含有纯气体 i ,气球膨胀的大小可反映气球内的压强大小 p_i^* (示意图中显得一样大了)。 p_i^* 各是多少一般将取决于左侧混合气体的组成 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots$, 但具体取决方式依赖气体混合物的状态方程。理想气体混合物满足 $p_i^* = x_i p$ 。

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(2.7)),

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

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。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

$$d\mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\}) = RT d \ln(x_i p) \quad (2.8)$$

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 μ_i^{ig} 自然是状态参量 $(T, p, \{n_i\})$ 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(2.8)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(2.8)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(1.1)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° 作为参考压强, 则理想气体混合物等温等组分的体积变化过程各组份的化学势变化就是

$$\begin{aligned} \mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\}) - \mu_i^{\text{ig}}(T, p^\circ, \{n_j\}) &= \int_{p^\circ}^p d\mu_i^{\text{ig}}(T, p', \{n_j\}) \\ &= RT \int_{p^\circ}^p d \ln(x_i p') \\ &= RT \ln \left(\frac{x_i p}{p^\circ} \right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

《物理化学》书上的理想气体混合物化学势的定义式(§4.5 式(4.31))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: 气体混合物在任何组成下遵循——

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;
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。

*亦可见《物理化学》§2.8 式(2.18)。

式(2.8)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(1.33)和式(1.32)有,

$$S_i^{\text{ig}} = - \left. \frac{\partial \mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\})}{\partial T} \right|_{p, \{n_j\}} = S_i^{\circ, \text{ig}} - R [\ln x_i + \ln (p/p^\circ)] \quad (2.10)$$

$$V_i^{\text{ig}} = \left. \frac{\partial \mu_i^{\text{ig}}(T, p, \{n_j\})}{\partial p} \right|_{T, \{n_j\}} = \frac{RT}{p} \quad (2.11)$$

其中 $S_i^{\circ, \text{ig}} \equiv - \left(\partial \mu_i^{\text{ig}}(T, p^\circ, \{n_j\}) / \partial T \right)_{\{n_i\}}$ 。恒压恒组成下,又由式(1.12)和式(1.32)有

$$\left. \frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} = \frac{C_p}{T} \quad (2.12)$$

$$\left. \frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} = - \frac{nR}{p} \quad (2.13)$$

故理想气体混合物的熵的完整全微分式是

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

恒定 T, p 下,由偏摩尔量加和性,

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

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)

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

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

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,

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

而由式(2.8),

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

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。带 Δ_{mix} 的函数变化量叫混合函数这将在 §2.4 节中混合函数一节详细讨论。按其定义,若一性质的混合函数为零,就说明混合物体系的该性质具有针对其各组份纯物质性质的加和性。这是对本节开头提出的问题的回应。

2.4 一般混合物

在第一章最后已经明确,完整确定一个混合物体系的热力学性质,需要其各组份的偏摩尔热容以及偏摩尔状态方程。后者来自体系的 $pVTn_i$ 状态方程对 n_i 的偏导数。对于等温过程,混合物的 $pVTn_i$ 状态方程是混合物体系的核心性质。对于均相真实混合物体系,无论物态是气、液还是固态,我们都可以引入两种衍生于 $pVTn_i$ 状态方程的量:压缩因子(*compressibility factor*) Z 和逸度(*fugacity*) f 来描述。它们都是体系的强度性质。

2.4.1 混合物的压缩因子

压缩因子的定义是

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV_m}{RT} = Z(X, Y, \{n_i\})$$

其中 X, Y 是 T, p, V_m 中的任意两个参量。我们常常取 (T, p) 或 (T, ρ) , 其中 $\rho \equiv V_m^{-1}$ 。对于纯物质,写成关于 p 或 ρ 的函数时,对应不同形式的位力展开式:

$$\begin{aligned} Z(T, p, \{n_i\}) &= 1 + B_1 p + B_2 p^2 + \cdots \\ Z(T, \rho, \{n_i\}) &= 1 + b_1 \rho + b_2 \rho^2 + \cdots \end{aligned}$$

这些位力展开式都保证了以下一致收敛性质

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z(T, p, \{n_i\}) = 1, \quad \lim_{\rho \rightarrow 0} Z(T, \rho, \{n_i\}) = 1$$

即真实体系在压强极小时近似于理想气体^{*}。若需强调组份 i 纯物质的压缩因子则记为 $Z_i^* \stackrel{\text{def}}{=} pV_{m,i}^*/RT = Z_i^*(T, p)$ 。

由 Z 的定义, nZ 才是广度性质,故相对应的偏摩尔量应从 nZ 定义:

$$Z_i \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right|_{X, Y, \{n_j \neq i\}}$$

例如,若 $X = T, Y = p$, 则 $Z_i = pV_i/(RT)$ 。由偏摩尔量的加和性质,同温同压下

$$nZ(T, p, \{n_i\}) = \sum_i n_i Z_i(T, p, \{n_i\}), \quad \text{即 } Z = \sum_i x_i Z_i$$

根据各种压缩因子的定义,我们可以写它与各种体积的关系:

$$V_i = \frac{RTZ_i}{p}, \quad V_{m,i}^* = \frac{RTZ_i^*}{p}, \quad V_m = \frac{RTZ}{p}$$

虽然,原则上一个状态方程可用于描述一个体系的三种物态(例如范德华气体状态方程可描述气液转变),但由于相变潜热效应很大,因此实践上同一体系在不同物态的条件范围内将采用仅适用于该物态的状态方程。而采用压缩因子表示的状态方程,更常用于描述气态体系。可以提前说的是,逸度和逸度因子也不方便用于液态混合物,原因将在把逸度的具体知识介绍完之后明确。

2.4.2 逸度和逸度因子

引入

我们可以令真实混合物的化学势取形如理想气体混合物的化学势的简单形式。定义组份 i 在混合物中的逸度 f_i , 以替代式(2.8)中的 $x_i p$, 使得恒定 T ($dT = 0$) 下

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (2.14)$$

^{*}虽然这里讨论的真实体系未限定物态,但默认了任何体系在压强足够小时总是变成气态。

此处 $f_i = f_i(T, p, \{n_j\})$ 。对于理想气体混合物, 自然有 $f_i^{\text{ig}} \equiv x_i p$ 。但我们也由经验知道, 真实混合物在压强极低时近似理想气体混合物, 故在定义逸度时还要求以下一致收敛性质:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i(T, p, \{n_i\})}{x_i p} = 1$$

定义式(2.14)在纯物质($x_i = 1$)时的形式就是(恒定 T 下)

$$d\mu_i^* = RT d \ln f_i^* \quad (2.15)$$

其中 $f_i^* = f_i^*(T, p)$ 是组份 i 纯物质的逸度, 相应地它也满足在 $p \rightarrow 0$ 时的一致收敛性质

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i^*(T, p)}{p} = 1$$

我们还可以为混合物体系定义其逸度 f , 它要满足:

$$dG_m = RT d \ln f \quad (2.16)$$

其中 $f = f(T, p, \{n_i\})$, 而且还满足以下一致收敛性质:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f(T, p, \{n_i\})}{p} = 1$$

各种定义下的逸度的量纲与压强相同。

以上用来定义各逸度的微分式都是在 $dT = 0$ 下的形式, 不是的完整全微分式。以组份 i 在混合物中的化学势为例, 它作为状态函数应该完整、独立地由 $(T, p, \{n_i\})$ 确定, 故其完整的全微分式应该是

$$\begin{aligned} d\mu_i(T, p, \{n_i\}) &= -S_i dT + RT d \ln f_i \\ &= -S_i dT + V_i dp + \sum_j \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} \end{aligned}$$

于是我们得到了组份 i 在混合物中的逸度与其在混合物中的偏摩尔体积之间的关系:

$$V_i = \left. \frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right|_{T, \{n_j\}}$$

以及

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} = \left. \frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right|_{T, \{n_{k \neq j}\}}$$

类似地可得到

$$V_{m,i}^* = \left. \frac{\partial \ln f_i^*}{\partial p} \right|_T, \quad V = \left. \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}}$$

讨论恒温恒组成过程时($dT = dn_i = 0$)可直接写成

$$\begin{aligned} d\mu_i^* &= V_i^* dp = RT Z_i^* d \ln p = RT d \ln f_i^* \\ V_i dp &= RT Z_i d \ln p = RT d \ln f_i \\ V_m dp &= RT Z d \ln p = RT d \ln f \end{aligned}$$

留意到, 恒定 T 和组成时

$$d \ln \frac{f}{p} = d \ln f - d \ln p = (Z - 1) d \ln p$$

则等号两边同求以下广义积分有

$$\begin{aligned} \int_0^p d \ln \frac{f(T, p', \{n_i\})}{p'} &= \int_0^p [Z(T, p', \{n_i\}) - 1] d \ln p' \\ \Leftrightarrow \ln \frac{f(T, p, \{n_i\})}{p} - \lim_{p' \rightarrow 0} \ln \frac{f(T, p', \{n_i\})}{p'} &= \int_0^p [Z(T, p', \{n_i\}) - 1] d \ln p' \\ \Leftrightarrow \ln \frac{f}{p} &= \int_0^p (Z - 1) d \ln p' \end{aligned}$$

整个推导是在恒温恒组成条件下的,在推导过程中强调了完整的状态参数。最后得到的关系,对于 Z_i^* 与 f_i^* 、 Z_i 与 f_i 都以类似形式成立。

f/p 、 f_i^*/p 、 $f_i/(x_i p)$ 都将定义为相应讨论对象的逸度因子。组份 i 在混合物中的逸度因子 (fugacity factor) φ_i 定义为

$$\varphi_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{f_i}{x_i p} = \varphi_i(T, p, \{n_i\}) \quad (2.17)$$

由 f_i 的一致收敛规定有 $\lim_{p \rightarrow 0} \varphi_i = 1$ 。纯物质 i 的逸度因子 φ_i^* 、混合物的 (平均) 逸度因子 φ 可类似地得到定义。上面推导的逸度与压缩因子的关系式,用逸度因子表示将更简洁: 恒温恒组成时 ($dT = dn_i = 0$),

$$\begin{aligned} \ln \varphi &= \int_0^p (Z - 1) d \ln p' \\ \ln \varphi_i &= \int_0^p (Z_i - 1) d \ln p' \\ \ln \varphi_i^* &= \int_0^p (Z_i^* - 1) d \ln p' \end{aligned}$$

由混合物的逸度、逸度因子、压缩因子和偏摩尔体积之间的关系式可以看到,这些全是混合物体系的 $pVTn_i$ 状态方程的等效表达形式。逸度或逸度因子可通过某体系的 $p-V-T-n_i$ 数据表计算得到,也可通过某给定的 $pVTn_i$ 状态方程的解析式得到。

逸度与逸度因子的加和性

值得注意的是,尽管 f 、 φ 是强度性质,但 f_i 、 φ_i 不是 nf 、 $n\varphi$ 的偏摩尔量。与逸度相关的偏摩尔量对应关系是

$$\left. \frac{\partial}{\partial n_i} (n \ln f) \right|_{T, p, \{n_j \neq i\}} = \ln \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{x_i}$$

证明过程如下——

按照式(1.1)的精神,同温同组成下有

$$\begin{aligned} G(T, p, \{n_i\}) - G(T, p', \{n_i\}) &= nG_m(p) - nG_m(p') \\ &= n \int_{p'}^p dG_m(T, p'', \{n_i\}) \\ &= RT [n \ln f(p) - n \ln f(p')] \end{aligned}$$

等号两边同求偏摩尔量——

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial n_i} lns \right|_{T, p, \{n_j \neq i\}} &= \mu_i(T, p, \{n_j\}) - \mu_i(T, p', \{n_j\}) \\ &= \left. \frac{\partial}{\partial n_i} rhs \right|_{T, p, \{n_j \neq i\}} \\ &= RT \left. \frac{\partial}{\partial n_i} [n \ln f(T, p, \{n_j\}) - n \ln f(T, p', \{n_j\})] \right|_{T, p, \{n_j \neq i\}} \end{aligned}$$

又由 f_i 的定义,

$$\begin{aligned}\mu_i(T, p, \{n_j\}) - \mu_i(T, p', \{n_j\}) &= \int_{p'}^p d\mu_i(T, p'', \{n_j\}) \\ &= RT \int_{p'}^p d \ln f_i(T, p'', \{n_j\}) \\ &= RT d \ln \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{f_i(T, p', \{n_j\})}\end{aligned}$$

比较两个结果可得

$$\begin{aligned}&\left. \frac{\partial}{\partial n_i} [n \ln f(T, p, \{n_j\})] \right|_{T, p, \{n_j \neq i\}} - \left. \frac{\partial}{\partial n_i} [n \ln f(T, p', \{n_j\})] \right|_{T, p, \{n_j \neq i\}} \\ &= \ln f_i(T, p, \{n_j\}) - \ln f_i(T, p', \{n_j\})\end{aligned}$$

两边求 $p' \rightarrow 0$ 的极限, 由各逸度的一致收敛规定, 可得到

$$\begin{aligned}&\left. \frac{\partial}{\partial n_i} [n \ln f(T, p, \{n_j\})] \right|_{T, p, \{n_j \neq i\}} - \ln p' = \ln f_i(T, p, \{n_j\}) - \ln(x_i p') \\ \Leftrightarrow \ln f_i/x_i &= \left. \frac{\partial}{\partial n_i} (n \ln f) \right|_{T, p, \{n_j \neq i\}}\end{aligned}$$

证毕。

由偏摩尔量的加和性, 定温定压下有

$$n \ln f = \sum_i n_i \ln f_i/x_i \quad \text{或} \quad \ln f = \sum_i x_i \ln f_i/x_i$$

相应地, 逸度因子也有如下偏摩尔量加和关系

$$\ln \varphi = \sum_i x_i \ln \varphi_i$$

2.4.3 混合物标准态

混合物标准态的选择惯例

式(2.8)这种微分形式的定义是不便直接使用的。我们经常需要选择一个参考状态, 然后应用式(1.1)来写下一个状态函数的显式表达式。例如在 §2.3 中, 我们在给出理想气体混合物化学势的微分式定义式(2.8)之后, 选择同温同组成下组份 i 在某选定压强 p° 值下的状态为参考状态, 而得到了式(2.9)。

这里我们一般性地讨论参考状态选择的三条惯例。

现在我们的目标是, 利用式(1.1)的精神, 通过选定某状态 $(T^\circ, p^\circ, \{n_i^\circ\})$ 为参考态, 写出任一状态 $(T, p, \{n_i\})$ 下, 组份 i 在混合物中的化学势 $\mu_i(T, p, \{n_j\})$ 的表达式。它将形如:

$$\mu_i(T, p, \{n_j\}) = \mu_i(T^\circ, p^\circ, \{n_j^\circ\}) + RT \ln \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{f_i(T^\circ, p^\circ, \{n_j^\circ\})}$$

第一条惯例是, 在同一问题的讨论下, 应固定参考态的选择。无论要表出哪一相、哪一组份, 在什么状态下的化学势, 都采用同一参考态的化学势表达式。这样在各类问题的计算中, 表达式所含的参考态化学势将消掉或约掉。诚然, 客观规律不会依赖参考态的主观选择。为了实现“消掉或约掉”的目的, 不同具体问题可能需要灵活选择不同的状态作为参考态。

第二条惯例是, 我们在混合物热力学中我们常常考虑等温过程, 特别是逸度的引入是通过恒温过程的化学势微分式, 因此我们总是选择的与当前状态同温度的某压强和某组成为参考态, 亦即参考温度 $T^\circ = T$ 。这样的话, 各类参考态性质至少都是依赖温度 T 的。

第三条惯例就是要避开相变。我们之所以能使用式(1.1)，是假想了某条由参考态到当前态的可逆过程。这个变化过程中，体系有可能发生了物态变化或者相分离。比如，我们选择同温同组成下某压强 p° 为参考状态。此状态下混合物体系为气态。如果在我们关心的压强 p 下混合物为液态，则由参考态到当前态的过程将发生气液相变。相比相变潜热造成的热力学性质变化，由组成变化造成的热力学性质变化将小到可以忽略，这不利于以后者为目的的研究。为了避免相变潜热主导，我们就希望所选定的参考状态与需要描述的当前状态体系保持物态相同，在这两个状态间的路径中不要发生相变。

总结这三条惯例，选择某参考态后，组份 i 在混合物中的化学势表达式总有如下形式

$$\mu_i(T, p, \{n_j\}) = \mu_i(T, p^\circ, \{n_j^\circ\}) + RT \ln \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{f_i(T, p^\circ, \{n_j^\circ\})} \quad (2.18)$$

在混合物热力学中，为上述目的、按上述惯例规定的参考状态，称为组份 i 的混合物标准态 (*mixture standard state for component i*)。原则上，为每一组分 i ，可选择不同的状态作为其混合物标准态。但实际上我们常常为所有组分 i 统一某种选择方式。

第一条惯例和第三条惯例经常是很难兼顾的。我们经常坚持第一条惯例，然后考虑到参考态的化学势一项反正会“消掉或约掉”的，那么它哪怕是假的也没关系，所以在第三条惯例中我们假想一个不发生相变的假想状态。例如明明在同温同组成下压强为 p° 时混合物为气态，但我们却硬说选择一个假想的、在同温同组成下压强为 p° 的液态混合物状态为参考态。同样的情况也见于选择同温同压下某组份纯物质为参考态的情况。实际上在同温同压下该组份纯物质与混合物物态已不同，我们就说选择的是一个同温同压下该纯物质与混合物物态相同的假想态。

更直白地说，所谓“假想态”，就是我们所选用的 $pVTn_i$ 状态方程无法描述实际所发生的相变，而仍以该状态方程在参考状态下得出的结果作为参比。而我们之所以选择这一状态方程，仅因为它适用于体系在我们所关心的当前状态范围内的行为；它未必需要适用于体系在我们所选择的参考状态下的行为，因为参考状态只用于写出表达式，计算时反正会消掉或约掉的。

总之，采用微分式来表达热力学关系和定义模型体系，就是为了最大的一般性和灵活性。在实际问题当中，我们总是利用式(1.1)的精神，巧妙选择参考态来求算各种问题。

活度与活度因子

我们可进一步把式(2.18)中的逸度比定义为一个新的量。正式地，选定了某种混合物标准态后，组份 i 在混合物中的活度 (*activity*) 是

$$a_i(T, p, \{n_j\}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{f_i(T, p^\circ, \{n_j^\circ\})} \quad (2.19)$$

活度因子 (*activity factor*) 是

$$\gamma_i(T, p, \{n_j\}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a_i(T, p, \{n_j\})}{x_i} \quad (2.20)$$

逸度和逸度因子则是由化学势的微分式(2.14)和(2.17)定义的概念。而活度和活度因子是规定了混合物标准态，把化学势写成式(2.18)形式之后才衍生出来的概念。对于同一混合物体系，采用不同的混合物标准态选择方式，就有不同的活度和活度因子。

我们从逸度和逸度因子的引入形式发现，由于 $p \rightarrow 0$ 的一致收敛要求，它们在使用时常与压强 p 相比较。而压强在气态体系的实验中确实是可以方便地控制的。此时，选择同温同组成下的某固定压强值（例如 p° ）作为混合物标准态在处理实际问题的时候是方便的。但对于凝聚态体系，我们常常在定温定压下进行实验，这时常选择同温同压下某固定组成（例如纯物质）作为混合物标准态，这时坚持使用逸度的表达式将不提供便利，而采用活度或活度因子的表达式才是方便的。以下介绍两种常用于液态混合物的混合物标准态选择惯例。

拉乌尔定律标准态

如果组份 i 纯物质在问题所关心的温度和压强范围内的物态与混合物相同,则可直接定义

$$p^R = p, \quad x_i^R = 1$$

即选择同温同压下组份 i 的纯物质态作为组份 i 的混合物标准态。此时,定温定压下

$$\begin{aligned} a_i^R(T, p, \{n_j\}) &= \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{f_i^*(T, p)} \\ \gamma_i^R(T, p, \{n_j\}) &= \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{x_i f_i^*(T, p)} \end{aligned}$$

式(2.18)就变成

$$\mu_i(T, p, \{n_j\}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i^R(T, p, \{n_j\}) \quad (2.21)$$

$$= \mu_i^{\text{id}}(T, p, \{n_j\}) + RT \ln \gamma_i^R(T, p, \{n_j\}) \quad (2.22)$$

亨利定律标准态

如果组份 i 在混合物中的溶解度有限,无法从 $x_i = 1$ 连续地变至所关心的组成 x_i ; 或者组份 i 纯物质在所关心的温压下的物态与混合物不同,我们就不方便选用拉乌尔定律标准态。此时可考虑选组份 i 无限稀 ($x_i \rightarrow 0$) 的极限状态为标准态,具体定

$$p^H = p, \quad f_i^H \equiv \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i(T, p, \{n_i\})}{x_i}$$

其中 $f_i^H = f_i^\circ(T, p, \{n_i\})$ 是亨利定律标准态逸度。则定温定压下

$$\begin{aligned} a_i^H(T, p, \{n_j\}) &= \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{f_i^\circ(T, p, \{n_j\})} \\ \gamma_i^H(T, p, \{n_j\}) &= \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{x_i f_i^\circ(T, p, \{n_j\})} \end{aligned}$$

式(2.18)就变成

$$\mu_i(T, p, \{n_j\}) = \mu_i^H(T, p, \{n_j\}) + RT \ln a_i^H(T, p, \{n_j\}) \quad (2.23)$$

其中

$$\mu_i^H(T, p, \{n_j\}) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \mu_i(T, p, \{n_j\})$$

是组份 i 在亨利定律标准态下的化学势。

这两种标准态选择的活度和活度因子之间有转换关系。注意到定温定压下

$$\begin{aligned} \gamma_i^R(T, p, \{n_j\}) &= \frac{\varphi_i(T, p, \{n_j\})}{\varphi_i^*(T, p)} \\ \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i(T, p, \{n_j\})}{x_i} &= p \lim_{x_i \rightarrow 0} \varphi_i(T, p, \{n_j\}) \equiv p \varphi_i^\infty(T, p, \{n_j\}), \quad \gamma_i^H = \frac{\varphi_i(T, p, \{n_j\})}{\varphi_i^\infty(T, p, \{n_j\})} \\ \gamma_i^H &= \frac{\varphi_i^\infty(T, p, \{n_j\})}{\varphi_i^*(T, p)} \gamma_i^R \end{aligned}$$

其中 φ_i 的两个极限—— φ_i^* 和 φ_i^∞ ——可通过 φ_i 与 Z_i 的关系式,转变为求 Z_i 的相应极限得到。由这一转换关系,组份 i 在混合物中的化学势又可表示成

$$\mu_i(T, p, \{n_j\}) = \mu_i^{\text{id}}(T, p, \{n_j\}) + RT \ln \frac{\varphi_i^*(T, p)}{\varphi_i^\infty(T, p, \{n_j\})} \gamma_i^H(T, p, \{n_j\}) \quad (2.24)$$

《物理化学》中关于非理想稀溶液活度的内容是双组份混合物的特例。对于双组份混合物，视关心的组份 B 为“溶质”，则另一组份 A 为“溶剂”， x_B 可以连续地趋于 0，此极限无非是作为“溶剂”的组份 A 的纯物质状态 ($x_A = 1$)。

我们注意到，本讲义中理想混合物的定义不依赖拉乌尔定律。上述两种标准态的规定，虽然分别称作“拉乌尔定律标准态”和“亨利定律标准态”，但是也没有直接利用相关的定律来定义。这些做法与《物理化学》课本不同。在下一节，我们将利用本节介绍的真实混合物描述方式，来得出理想混合物中的组份 i 在 $x_i = 1$ 时满足拉乌尔定律，以及在 $x_i \rightarrow 0$ 时满足亨利定律的结论。

2.4.4 理想混合物

理想混合物概念不限定混合物的物态。在引入它的定义之后，我们将看到，尽管理想气体混合物必为理想混合物，但一个一般的气态理想混合物未必是理想气体混合物。为引入理想混合物的概念，我们先选择拉乌尔标准态。此时由式(1.1)、(2.14)和(2.18)有

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

我们再对该式取 $p \rightarrow 0$ 的极限，由逸度定义所规定的一致收敛行为，有

$$\lim_{p \rightarrow 0} [\mu_i(T, p, \{n_i\}) - \mu_i^*(T, p)] = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left[\ln \frac{f_i(p)}{x_i p} - \ln \frac{f_i^*(p)}{p} + \ln x_i \right] = RT \ln x_i$$

其中为了简洁，不求极限的状态参量没有明显写出。上式所表示的极限关系暗示了，在 p 足够小时，真实混合物的化学势可近似为

$$\mu_i(T, p, \{n_j\}) \approx \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

上式是我们定义理想混合物的起点。我们正式地把理想混合物 (ideal mixture) 定义为上式精确取等号的模型体系，即理想混合物的每一组份的化学势都满足：

$$\mu_i^{\text{id}}(T, p, \{n_j\}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (2.25)$$

其中上标“id”表示理想混合物。

注意到，理想气体混合物就是理想混合物。由理想气体混合物的定义式(2.8)应用式(1.1)作类似的定积分有

$$\mu_i^{\text{ig}}(T, p, x_i) - \mu_i^{*, \text{ig}}(T, p) = RT \ln x_i$$

与式(2.25)是相同的。但是，理想混合物比理想气体混合物具有更一般的属性。具体地， $\mu_i^{*, \text{ig}} = \mu_i^{*, \text{ig}}(T)$ 遵循理想气体的性质，所以它才只依赖温度。而 $\mu_i^* = \mu_i^*(T, p)$ 则未必按照理想气体性质而定，它只是组份 i 纯物质在 (T, p) 下的化学势，而此时体系甚至不是气态；它依赖我们为该混合物体系所选用的 $pVTn_i$ 状态方程，而这一状态方程仅需不与式(2.25)冲突就属于理想混合物，而不必完全符合理想气体混合物的形式。

易知，理想混合物的逸度、逸度系数、活度、活度系数分别满足

$$f_i^{\text{id}} = p x_i, \quad \varphi_i^{\text{id}} = 1, \quad a_i^{\text{id}} = x_i, \quad \gamma_i^{\text{id}} = 1$$

其中，理想混合物的活度和活度系数结论对任意混合物标准态选择方式都是一致的。

2.4.5 剩余函数与超额函数

偏离函数的引入

在混合物热力学中常采用偏离函数 (deviation function) 来描述真实混合物。偏离函数是指一类按照如下精神定义的函数。设 M 是混合物体系的某广度性质， $M = M(X, Y, \{n_i\})$ ， X, Y 是除组成外的其余状态

参数,则我们把实际体系性质 M 与某模型在同状态下的性质 M^{mod} 之差定义为该体系的偏离函数,表征体系性质偏离相应模型预测的程度。

具体地,我们介绍两种状态参数的偏离函数:

$$M^{\text{D}} \stackrel{\text{def}}{=} M - M^{\text{mod}}(T, p, \{n_i\}) \quad (2.26)$$

$$M^{\text{d}} \stackrel{\text{def}}{=} M - M^{\text{mod}}(T, V, \{n_i\}) \quad (2.27)$$

两组状态参数的偏离函数之间的换算关系

同一体系处于同一状态时,体系的上列两种偏离函数之间存在换算关系。设在 $(T, V, \{n_i\})$ 下,体系的压强是 p ,则可尝试求

$$M^{\text{d}}(T, V, \{n_i\}) - M^{\text{D}}(T, p, \{n_i\}) = M^{\text{mod}}(T, p, \{n_i\}) - M^{\text{mod}}(T, V, \{n_i\})$$

由于真实体系和模型一般是不同的,故在 $(T, V, \{n_i\})$ 和 $(T, p, \{n_i\})$ 两组状态参量下,虽然真实体系恰为同一状态(即这一组 $T, p, V, \{n_i\}$ 取值满足真实体系的状态方程),但对模型体系则是不同的状态(即这一组 $T, p, V, \{n_i\}$ 取值满足真实体系的状态方程,却不满足模型状态方程),因此上式等号右边一般不为零,而是

$$\int_{p'}^p \frac{\partial M^{\text{mod}}(T, p'', \{n_i\})}{\partial p''} \bigg|_{T, \{n_i\}} dp''$$

其中 p' 是使模型体系在 $T, \{n_i\}$ 下体积为 V 的压强值。正式结论就是

$$M^{\text{d}} = M^{\text{D}} + \int_{p'}^p \frac{\partial M^{\text{mod}}(T, p'', \{n_i\})}{\partial p''} \bigg|_{T, \{n_i\}} dp'' \quad (2.28)$$

易知,热力学状态函数的偏离函数之间仍保持相同的关系。第一章中的那些热力学关系中的状态函数全改成某种偏离函数,关系式仍成立。

剩余函数和超额函数

理想气体混合物和理想混合物就是使用偏离函数来描述真实混合物的性质时常常选用的两个模型。我们具体又称选用理想气体混合物为模型时的偏离函数为剩余函数(*residual function*),称选用理想混合物为模型时的偏离函数为超额函数(*excess function*)。由偏离函数的一般定义式(2.26)和(2.27)自然有

$$M^{\text{R}} \stackrel{\text{def}}{=} M - M^{\text{ig}}(T, p, \{n_i\}) \quad (2.29)$$

$$M^{\text{r}} \stackrel{\text{def}}{=} M - M^{\text{ig}}(T, V, \{n_i\}) \quad (2.30)$$

$$M^{\text{E}} \stackrel{\text{def}}{=} M - M^{\text{id}}(T, p, \{n_i\}) \quad (2.31)$$

$$M^{\text{e}} \stackrel{\text{def}}{=} M - M^{\text{id}}(T, V, \{n_i\}) \quad (2.32)$$

由于理想气体的状态方程是明确的,故两种剩余函数之间的转换关系可以写得更明确些。由式(2.28)及其中 p' 的意义,有

$$M^{\text{r}} = M^{\text{R}} + \int_{RT/V}^p \frac{\partial M^{\text{ig}}(T, p'', \{n_i\})}{\partial p''} \bigg|_{T, \{n_i\}} dp'' \quad (2.33)$$

具体地,理想气体的内能、焓、等容和等压热容均不依赖压强,故对这些状态函数而言,

$$M^{\text{r}} = M^{\text{R}}, \quad M = U, H, C_V, C_p$$

而理想气体的熵、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能依赖压强,具体地

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} &= -nR/p \\ \left.\frac{\partial A^{\text{ig}}}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} &= \left.\frac{\partial G^{\text{ig}}}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} = nRT/p\end{aligned}$$

代入式(2.33)得

$$\begin{aligned}S^{\text{r}} &= S^{\text{R}} - nR \ln Z \\ A^{\text{r}} - A^{\text{R}} &= G^{\text{r}} - G^{\text{R}} = nRT \ln Z\end{aligned}$$

其中 Z 是混合物体系的压缩因子。

理想混合物没有明显的状态方程形式,因此无法写出式(2.28)中积分下限的 p' 的具体形式。 p' 是理想混合物在 $T, \{n_i\}$ 时体积为 V 的压强。而理想混合物的体积可通过偏摩尔量的加和性,由偏摩尔体积表出。利用式(1.32),

$$V_i^{\text{id}} = \left.\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}}$$

而由式(2.25),

$$\left.\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} = \left.\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p}\right|_T = V_i^*$$

故

$$V^{\text{id}} = \sum_i n_i V_i^*$$

因此,使理想混合物的体积在 $T, \{n_i\}$ 下为 $V(T, p, \{n_i\})$ 的压强 p' , 就是以下方程的解

$$V(T, p, \{n_i\}) = \sum_i n_i V_i^*(T, p', \{n_i\})$$

可见,两种状态参量下的超额函数之间的换算关系既需要理想混合物的状态方程(以便明确上式等号右边的表达式),也需要真实混合物的状态方程(以便明确上式等号左边的表达式),因此不如两种状态参量下的剩余函数之间的换算关系那般明确。

气态体系的状态方程常以压缩因子的形式给出。各热力学函数的剩余函数,都能用偏摩尔压缩因子方程得到,具体结果列于表2.2。这些公式等号左边都是混合物体系的(平均)摩尔量。它们都是通过相应的偏摩尔量由加和性公式间接得到的,此时等号右边的压缩因子 Z 就要换成偏摩尔压缩因子 Z_i 。以 $(T, p, \{n_i\})$ 作为状态参数的情况为例,偏摩尔压缩因子 $Z_i = Z_i(T, p, \{n_i\})$ 这个函数在实际上是通过各组份在混合物中的偏摩尔体积 V_i 对温、压的依赖关系 $V_i(T, p)$ 的测量得到的,而根据偏摩尔量的测量方法,测定某组份 i 的偏摩尔体积需要测定平均摩尔体积 V_{m} 随该组份在混合物中的摩尔分数 x_i 的变化曲线,且由 $\rho \equiv V_{\text{m}}^{-1}$, 实验上往往是通过密度测定来完成的。

表 2.2: 剩余函数的压缩因子表达式

以 $(T, p, \{n_i\})$ 为状态参数时,

$$V_{\text{m}}^{\text{R}} = \frac{RT(Z-1)}{p} \quad (2.34)$$

$$U_m^R = -RT^2 \int_0^p \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{p, \{n_i\}} d \ln p - RT(Z - 1) \quad (2.35)$$

$$H_m^R = -RT^2 \int_0^p \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{p, \{n_i\}} d \ln p \quad (2.36)$$

$$S_m^R = -R \int_0^p \left(T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{p, \{n_i\}} + Z - 1 \right) d \ln p \quad (2.37)$$

$$A_m^R = RT \int_0^p (Z - 1) d \ln p - RT(Z - 1) \quad (2.38)$$

$$G_m^R = RT \int_0^p (Z - 1) d \ln p \quad (2.39)$$

$$C_{p,m}^R = -RT \int_0^p \left(T \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \Big|_{p, \{n_i\}} + 2 \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{p, \{n_i\}} \right) d \ln p \quad (2.40)$$

$$C_{V,m}^R = C_{p,m}^R + R - R \left(Z + T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{p, \{n_i\}} \right)^2 \left(Z - p \frac{\partial Z}{\partial p} \Big|_{T, \{n_i\}} \right)^{-1} \quad (2.41)$$

以 $(T, \rho, \{n_i\})$ 为状态参数时,

$$p^r = \rho RT(Z - 1) \quad (2.42)$$

$$U_m^r = -RT^2 \int_0^\rho \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{\rho, \{n_i\}} d \ln \rho \quad (2.43)$$

$$H_m^r = -RT^2 \int_0^\rho \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{\rho, \{n_i\}} d \ln \rho + RT(Z - 1) \quad (2.44)$$

$$S_m^r = -R \int_0^\rho \left(T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{\rho, \{n_i\}} + Z - 1 \right) d \ln \rho \quad (2.45)$$

$$A_m^r = RT \int_0^\rho (Z - 1) d \ln \rho \quad (2.46)$$

$$G_m^r = RT \int_0^\rho (Z - 1) d \ln \rho + RT(Z - 1) \quad (2.47)$$

$$C_{V,m}^r = -RT \int_0^\rho \left(T \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \Big|_{\rho, \{n_i\}} + 2 \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{\rho, \{n_i\}} \right) d \ln \rho \quad (2.48)$$

$$C_{p,m}^r = C_{V,m}^r - R + R \left(Z + T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_{\rho, \{n_i\}} \right)^2 \left(Z + \rho \frac{\partial Z}{\partial \rho} \Big|_{T, \{n_i\}} \right)^{-1} \quad (2.49)$$

超额函数的活度因子表达式

超额函数以理想混合物为参考模型, 恰好十分便于结合拉乌尔定律标准态的活度因子表达式(2.22)。留意到化学势就是偏摩尔吉布斯自由能, 而偏摩尔热力学函数遵循第一章的热力学关系式, 因此很容易得到各超额热力学函数的活度因子表达式(见表2.3)。

表 2.3: 超额热力学函数的活度因子表达式

以 $(T, p, \{n_i\})$ 为状态参数时,

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.50)$$

$$S_i^E = -R \left(\gamma_i + T \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \Big|_{p, \{n_j\}} \right) \quad (2.51)$$

$$V_i^E = RT \frac{\partial \gamma_i}{\partial p} \Big|_{T, \{n_j\}} \quad (2.52)$$

$$H_i^E = -RT^2 \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \Big|_{p, \{n_j\}} \quad (2.53)$$

$$U_i^E = -RT \left(T \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \Big|_{p, \{n_j\}} + p \frac{\partial \gamma_i}{\partial p} \Big|_{T, \{n_j\}} \right) \quad (2.54)$$

$$A_i^E = RT \left(\gamma_i - p \frac{\partial \gamma_i}{\partial p} \Big|_{T, \{n_i\}} \right) \quad (2.55)$$

混合物的超额函数可由上述偏摩尔超额函数通过加和性质得到(即《物理化学》§4.12“超额函数”下的式(4.107)、(4.109)、(4.110) 和 (4.111))。

2.4.6 混合函数

除了依靠与模型体系比较(偏离函数)以突出混合物的非理想性之外,我们还会拿混合物的性质与纯物质相应性质的加和相比较,来描述混合造成的额外效应。具体地,混合物体系某广度性质 M 的混合函数定义为:

$$\Delta_{\text{mix}} M(X, Y, \{n_i\}) \stackrel{\text{def}}{=} M(X, Y, \{n_i\}) - \sum_i n_i M_i^*(X, Y) \quad (2.56)$$

而由偏摩尔量加和性,又直接有

$$\Delta_{\text{mix}} M = \sum_i n_i (M_i - M_i^*)$$

结合式(2.21),混合函数适合采用拉乌尔标准态的表达式的活度来表达。以 $(T, p, \{n_i\})$ 为状态参数时,

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_i \quad (2.57)$$

$$V_i - V_i^* = RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \Big|_{T, \{n_j\}} \quad (2.58)$$

$$S_i - S_i^* = -R \ln a_i - RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \Big|_{p, \{n_j\}} \quad (2.59)$$

$$H_i - H_i^* = -RT^2 \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \Big|_{p, \{n_j\}} \quad (2.60)$$

$$U_i - U_i^* = -RT \left(T \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \Big|_{p, \{n_j\}} + p \frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \Big|_{T, \{n_j\}} \right) \quad (2.61)$$

$$A_i - A_i^* = RT \left(\ln a_i - p \frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \Big|_{T, \{n_j\}} \right) \quad (2.62)$$

特别地,对于理想混合物,代入 $a_i^{\text{id}} = x_i$,可以得到

$$\Delta_{\text{mix}} V^{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}} H^{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}} U^{\text{id}} = 0 \quad (2.63)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}} A^{\text{id}} = -T \Delta_{\text{mix}} S^{\text{id}} = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (2.64)$$

在实验上,活度和活度因子不能直接测量。其中一种常见的方法是用量热法测偏摩尔焓 $H_i^{\text{[2]}}$,用密度法测量偏摩尔体积 V_i ,从而完成活度对温、压的偏导数的测定。注意到, H_i^* 与纯物质的标准生成焓直接相关, V_i^* 与纯物质的密度直接相关,都可以查手册解决。

2.5 液态混合物热力学的典型问题

2.5.1 平衡态的稳定性简介

我们知道,由热力学第二定律,以温度、压强和组成 $(T, p, \{n_i\})$ 作为状态参数的体系,任何可能发生的变动都使其特性函数——吉布斯自由能——的变化小于零。那么,假定体系被实验控制在 $(T^\circ, p^\circ, \{n_i^\circ\})$ 下,考虑体系由此状态出发至任一微小变化后的状态 $(T^\circ + \Delta T, p^\circ + \Delta p, \{n_i^\circ + \Delta n_i\})$ 造成的吉布斯自由能变 $\Delta^\circ G$, 必须总小于零——否则体系在不加控制的情况下就会自发离开当前状态点 $(T^\circ, p^\circ, \{n_i^\circ\})$ 往某一个吉布斯自由能值更小方向变化。实验上,我们碰到的问题常常并不是把所有状态参量都控制住的。若在某实验中,我们只控制体系的部分状态量恒定,任由体系自发变化剩余的状态量,所最终达到的平衡态一定满足:在此状态点邻近状态上的吉布斯自由能都比该状态点处的值大,也就是说体系所达到这个状态点是一定范围内吉布斯自由能作为特性函数的极小值点。如果对于该体系,在此实验下吉布斯自由能在其可变状态参数的整个取值范围内只有一个极小值,那这个极小值对应的状态点就是该体系在此实验条件下的稳定平衡态。如果同样条件下,函数有多个极小值,则值最小的那个极小值所对应的状态点就是该体系在此实验条件下的稳定平衡态,而其他极小值对应的状态点就是该体系在此实验条件下的亚稳定平衡态(亚稳态)*。

在数学中,极小值的条件既要求一阶导数为0,还要求二阶导数大于零。应用这个条件,可以具体推出,以温度、压强和组成 $(T, p, \{n_i\})$ 作为状态参数的体系的平衡态稳定充要条件如下:体系在 $(T, p, \{n_i\})$ 状态是热力学平衡态,即满足热平衡、力学平衡和相平衡条件†,且‡:

$$C_V > 0, \quad \kappa_T > 0, \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0, \quad i = 1, 2, \dots$$

以上不等式,不等号左边的函数值或导数值是在 $(T, p, \{n_i\})$ 处的值。

一个混合物封闭体系(总物质的量不变),在定温定压下处于稳定的平衡态时,将会分为多少个相,也是由热力学第二定律确定的,理论上可通过平衡态稳定性进行分析。

2.5.2 气液共存

我们假定,某混合物体系在温度和压强的某范围内,凡处于平衡态时,无论总组成如何,均分为气、液两相,则两相中的各组份均应满足相平衡条件

$$\mu_i^{\text{V}} = \mu_i^{\text{L}}, \quad i = 1, 2, \dots$$

其中上标“V”和“L”分别表示气相和液相(如图2.3(a)所示)。

*这个知识在《物理化学》中是没有介绍的。读者可以参考王竹溪《热力学(第二版)》§26和第六章。

†可由 $dG = 0$ 得出。

‡由 $d^2G > 0$ 得出。

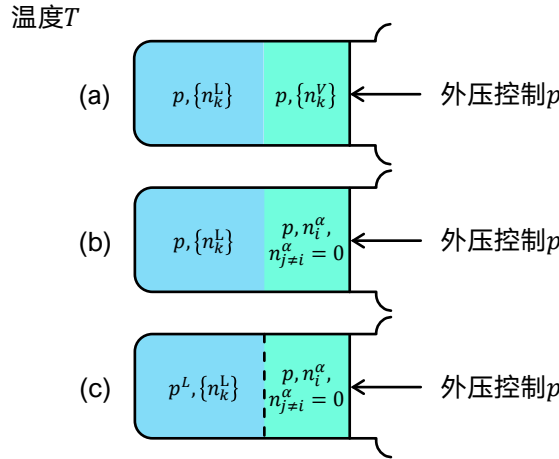


图 2.3: 恒定温度下, 液体混合物的三种典型相平衡问题。(a) 气液共存, 两相压强相同, 且物质自由交换; (b) “非挥发溶质”相平衡问题, 两相压强相同, 只有组份 i (溶剂) 在两相间自由交换; (c) 半透膜问题, 两相压强不同, 只有组份 i 在两相间自由交换。

此时我们需要把上式的化学势的具体表达式写出来, 面临标准态的选择问题。留意到, 标准态的选择原则中有一条“避免相变”, 即体系从所选择的标准态到当前态的过程不发生相变。这在本问题当中就要求视气、液相为两个不同的状态方程所描述的体系, 各状态方程均不描述该体系的气、液相变和共存行为, 仅为我们分别考虑各相时使用。

如果我们分别为气、液两相选择拉乌尔定律标准态, 则有

$$\mu_i^\alpha(T, p, \{n_j^\alpha\}) = \mu_i^{*,\alpha}(T, p) + RT \ln a_i^\alpha(T, p, \{n_j^\alpha\}), \quad i = 1, 2, \dots, \quad \alpha = V, L$$

其中, 组份 i 纯物质在不同相态下的化学势 $\mu_i^{*,\alpha}$ 及其在不同相态混合物中的活度 a_i^α 是关于 $(T, p, \{n_j^\alpha\})$ 的不同的函数, 源自两相各自的状态方程。把这种表达式代入相平衡条件, 标准态的化学势不能被消掉。这又不符合标准态选择的原则。

纯物质 i 在给定温度下, 处于气、液共存平衡态时的压强——即纯物质 i 的蒸气压 $p_i^{*,\text{vap}} = p_i^{*,\text{vap}}(T)$ 时, 由相平衡条件有

$$\mu_i^{*,V}(T, p_i^{*,\text{vap}}) = \mu_i^{*,L}(T, p_i^{*,\text{vap}})$$

这为我们提供了一个适用于考虑混合物的气液共存问题的标准态。以这个状态为标准态, 则

$$\mu_i^\alpha(T, p, \{n_j^\alpha\}) = \mu_i^{*,\alpha}(T, p_i^{*,\text{vap}}) + RT \ln \frac{f_i^\alpha(T, p, \{n_j^\alpha\})}{f_i^{*,\alpha}(T, p_i^{*,\text{vap}})}, \quad i = 1, 2, \dots, \quad \alpha = V, L \quad (2.65)$$

代入相平衡条件后得到

$$\frac{f_i^V(T, p, \{n_j^V\})}{f_i^{*,V}(T, p_i^{*,\text{vap}})} = \frac{f_i^L(T, p, \{n_j^L\})}{f_i^{*,L}(T, p_i^{*,\text{vap}})}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.66)$$

其中, $f_i^{*,\alpha}$ 是组份 i 纯物质在不同相态下的逸度, 它们直接联系到组份 i 纯物质不同相态下的状态方程。

以下我们逐步往理想体系靠拢。首先如果各相是理想混合物(但气相暂未必是理想气体混合物), 则上式化为

$$\ln x_i^V + \ln \frac{f_i^{*,V}(T, p)}{f_i^{*,V}(T, p_i^{*,\text{vap}})} = \ln x_i^L + \ln \frac{f_i^{*,L}(T, p)}{f_i^{*,L}(T, p_i^{*,\text{vap}})}, \quad i = 1, 2, \dots$$

其中用到了理想混合物活度系数等于 1 的条件。气态纯物质保持使用逸度是因为气态虽是理想混合物但不是理想气体混合物, 所以至少有些组分纯物质气态不遵守理想气体状态方程。由逸度与(偏)摩尔体积的关

系,有

$$\ln \frac{f_i^{*,\alpha}(T, p)}{f_i^{*,\alpha}(T, p_i^{*,\text{vap}})} = \int_{p_i^{*,\text{vap}}}^p \frac{V_{m,i}^{*,\alpha}(T, p')}{RT} dp', \quad i = 1, 2, \dots, \quad \alpha = \text{V, L}$$

则各相均为理想混合物情况的关系式变为

$$\ln x_i^{\text{V}} + \int_{p_i^{*,\text{vap}}}^p \frac{V_{m,i}^{*,\text{V}}(T, p')}{RT} dp' = \ln x_i^{\text{L}} + \int_{p_i^{*,\text{vap}}}^p \frac{V_{m,i}^{*,\text{L}}(T, p')}{RT} dp', \quad i = 1, 2, \dots$$

再往理想体系靠拢一步:若某组份 i 纯物质的气态是理想气体,即

$$V_{m,i}^{*,\text{V}}(T, p) = RT/p$$

则对这个组份 i 就有

$$\ln x_i^{\text{V}} + \ln \frac{p}{p_i^{*,\text{vap}}} = \ln x_i^{\text{L}} + \int_{p_i^{*,\text{vap}}}^p \frac{V_{m,i}^{*,\text{L}}(T, p')}{RT} dp'$$

若各组份 i 纯物质的气态都是理想气体(即混合物体系的气态是理想气体混合物),则上式对各组份 $i = 1, 2, \dots$ 均成立。

若考虑液态的体积随压强的变化很小,则等号右边的积分也可以略掉,我们就得到

$$x_i^{\text{V}} p = x_i^{\text{L}} p_i^{*,\text{vap}}, \quad i = 1, 2, \dots$$

再加上气相是理想气体混合物,满足道尔顿分压定律,上式左边是组份 i 在气相中的分压 $p_i^{\text{V}} = x_i^{\text{V}} p$, 故上式又进一步写成

$$p_i^{\text{V}} = x_i^{\text{L}} p_i^{*,\text{vap}}, \quad i = 1, 2, \dots$$

这就是拉乌尔定律。

可见,拉乌尔定律包括以下假定:

- 气相是理想气体混合物;
- 液相是理想混合物;
- 液相不可压缩。

我们如果不为了“消掉”而给两相选择统一的标准态,保持液相是理想混合物、气相是理想气体混合物的条件,按照各相通常的参考态选择方式,组份 i 在各相的化学势可以写成

$$\begin{aligned} \mu_i^{\text{V,ig}}(T, p, \{n_j^{\text{V}}\}) &= \mu_i^{\text{V,*ig}}(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_i^{\text{V}}, \\ \mu_i^{\text{L,id}}(T, p, \{n_j^{\text{L}}\}) &= \mu_i^{\text{L,*id}}(T, p) + RT \ln x_i^{\text{L}}, \\ i &= 1, 2, \dots \end{aligned}$$

代入相平衡条件后得

$$\mu_i^{\text{L,*id}}(T, p) - \mu_i^{\text{V,*ig}}(T, p^\circ) + RT \ln p^\circ + RT \ln x_i^{\text{L}} - RT \ln (x_i^{\text{V}} p) = 0, \quad i = 1, 2, \dots$$

引入组份 i 的亨利系数 k_i , 满足

$$RT \ln k_i = \mu_i^{\text{L,*id}}(T, p) - \mu_i^{\text{V,*ig}}(T, p^\circ) + RT \ln p^\circ, \quad i = 1, 2, \dots$$

则有

$$p_i^{\text{V}} = k_i x_i^{\text{L}}$$

这就是亨利定律。与拉乌尔定律相比较可见,拉乌尔定律中的比例系数是组份 i 纯物质在温度 T 下的蒸气压 $p_i^{*,\text{vap}} = p_i^{*,\text{vap}}(T)$, 仅为温度的函数;而亨利定律中的比例系数 $k_i = k_i(T, p)$ 是温度和压强的函数,且其数值

依赖所选定的参考压强值 p° 。这个差别是推导亨利定律没有采用推导拉乌尔定律时使用的“液相不可压缩”的等效后果。

值得注意的是,混合物在各相内的各组份摩尔分数 x_i 满足 $\sum_i x_i \equiv 1$ 的约束。由于这一约束,我们以下将推出,对于液相是理想混合物、气相是理想气体混合物的体系,如果确定了 $j \neq i$ 的亨利系数,则剩下的这个组份 i 的气液相分配也就已被确定。由

$$x_j^V p = k_j x_j^L, \quad j \neq i$$

和各组份的相平衡条件

$$\mu_k^L = \mu_k^V \Leftrightarrow d\mu_k^L = d\mu_k^V, \quad k = 1, 2, \dots$$

以及恒温恒压下的吉布斯-杜安方程有(只应用于液相)

$$n_i^L d\mu_i^L + \sum_{j \neq i} n_j^L d\mu_j^L = 0 \Leftrightarrow n_i^L d \ln(x_i^V p) + \sum_{j \neq i} n_j^L d \ln(k_j x_j^L)$$

而

$$\begin{aligned} \sum_{j \neq i} n_j^L d \ln(k_j x_j^L) &= \sum_{j \neq i} \frac{n_j^L}{x_j^L} dx_j^L \\ &= n \sum_{j \neq i} dx_j^V \\ &= -n dx_i^L \end{aligned}$$

其中运用了 k_j 只依赖 T, p 的条件(故在恒温恒压下的微分按常数处理), 以及 $x_i^L = 1 - \sum_{j \neq i} x_j^L$ 。因此液相的吉布斯-杜安方程就变成以下微分方程:

$$\frac{dx_i^L}{x_i^L} = d \ln(x_i^V p)$$

利用 $x_i^L = 1$ 时 $x_i^V = 1$ 的条件解上列方程得

$$x_i^L p (x_i^V = 1) = p x_i^L \Leftrightarrow x_i^L p_i^{*, \text{vap}} = p_i^V$$

即组份 i 满足拉乌尔定律。与之前得到的所有组份满足拉乌尔定律相比较, 这里的结论是仅一个组份满足拉乌尔定律, 其余组份满足亨利定律, 这是不需要依靠“液相不可压缩”条件, 仅基于液相是理想混合物、气相是理想气体混合物就能得到的结论。如果把组份 $j \neq i$ 称作“溶质”, 则组份 i 就是溶剂, 于是也就得到通常《物理化学》教科书中, 所谓“理想溶液”^{*}的溶剂满足拉乌尔定律(而无要求其液相不可压缩)、溶质满足亨利定律的结论。

常见热力学教科书还常介绍杜安-马居尔方程(Duhem-Margules equation)。对于双组份混合物在定温定压下的气液平衡, 由吉布斯-杜安方程有(只应用于液相):

$$x_1^L d\mu_1^L + x_2^L d\mu_2^L = 0$$

在定温定压下 $\mu_i^L = \mu_i^L(T, p, x_i^L)$ 的全微分给出

$$d\mu_i^L = \left. \frac{\partial \mu_i^L}{\partial x_i^L} \right|_{T, p} dx_i^L, \quad i = 1, 2$$

^{*}“溶液”一词专用于讨论混合物时区分溶质和溶剂的情况。除此之外, 若不再加其他说明, 那么“理想溶液”就应就等价于“理想混合物”。但既然对“理想溶液”的溶质溶剂遵守这两个定律的陈述, 那似乎又认为“理想溶液”在气液共存时气态总是理想气体混合物, 而不仅仅是处于气态的理想混合物。这是普通的《物理化学》课本不够严谨的地方。

利用 $dx_1^L + dx_2^L = 0$, 以上两式联立可得

$$x_1 \left. \frac{\partial \mu_1^L}{\partial x_1^L} \right|_{T,p} = x_2 \left. \frac{\partial \mu_2^L}{\partial x_2^L} \right|_{T,p}$$

把式(2.65)代入上式, 就可以得到推广的杜安-马居尔方程:

$$x_1^L \left. \frac{\partial \ln f_1^V}{\partial x_1^L} \right|_{T,p} = x_2^L \left. \frac{\partial \ln f_2^V}{\partial x_2^L} \right|_{T,p}$$

结合气液平衡条件, 又可表示成

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_1^L}{\partial \ln x_1^L} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial \ln \gamma_2^L}{\partial \ln x_2^L} \right|_{T,p}$$

推导过程留作练习。当气相是理想气体混合物时, 以上方程可以化为

$$x_1^L \left. \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_1^L} \right|_{T,p} = x_2^L \left. \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2^L} \right|_{T,p}$$

其中 p_i 是组份 i 在气相中的分压。这是常见于教科书中的杜安-马居尔方程形式。

2.5.3 “非挥发溶质”问题

有一类问题是液态混合物与其某一组份纯物质的另一相态之间在定温下的相平衡问题 (如图2.3(b) 所示)。这类问题的相平衡条件是

$$\mu_i^L(T, p, \{n_k^L\}) = \mu_i^{\alpha,*}(T, p), \quad n_{j \neq i}^{\alpha} = 0, \quad \alpha = V, L \text{ 或 } S \quad (2.67)$$

如果 α 相是气相 ($\alpha = V$), 视组份 $j \neq i$ 为“溶质”, 就可以称其为“非挥发”的溶质。只有“溶剂”组份 i 有气液共存的行为。最典型的情况就是这个溶质是高分子。

如果 α 相是固相 ($\alpha = S$), 则类似组份 i 在一个溶液中“析出”其晶体 (或称“重结晶”)。

如果 α 相是液相 ($\alpha = L$), 则类似该液体混合物发生了“分层”, 且有一相几乎没有其他组份 $j \neq i$ 的奇怪情况。

尽管第三种情况很少见, 但无论 α 相是什么物态, 以下讨论的热力学结论是普适的。应用时只需按以下几种情况作相应的解读就可以了。假定体系在当前 $(T, p, \{n_j\})$ 取值下处于如式(2.67)所表达的稳定的平衡态, 那么:

- n_i 是组份 i 在 T, p 下, 其余组成为 $\{n_{j \neq i}\}$ 时的溶解度;
- T 是液相混合物在该 p 下, 组成为 $\{n_j\}$ 时的相变点。例如当 $\alpha = V$ 时是液相混合物在该条件下的沸点; 当 $\alpha = S$ 时是组份 i 从该条件下的液相混合物析出的凝固点;
- p 是组份 i 在 T 下, 与组成为 $\{n_j\}$ 的液相混合物共存时的饱和蒸气压。

因此由式(2.67)出发的以下分析, 将使我们获得上述这些性质的变化规律。由式(2.67), 在当前状态点附近的微变化将满足

$$\begin{aligned} d\mu_i^L(T, p, \{n_i^L\}) &= d\mu_i^{\alpha,*}(T, p) \\ \Leftrightarrow -S_i^L dT + V_i^L dp + \sum_j \left. \frac{\partial \mu_i^L}{\partial n_j^L} \right|_{T,p,\{n_{k \neq j}\}} dn_j^L &= -S_{m,i}^{\alpha,*} dT + V_{m,i}^{\alpha,*} dp, \quad \alpha = V, L \text{ 或 } S \end{aligned}$$

由于液相只有组份 i 的摩尔数发生变化(与 α 相交流),而其他组份 $j \neq i$ 都不变化,因此上式变为

$$\begin{aligned}
 -S_i^L dT + V_i^L dp + \frac{\partial \mu_i^L}{\partial n_i^L} \Big|_{T,p} dn_i^L &= -S_{m,i}^{\alpha,*} dT + V_{m,i}^{\alpha,*} dp \\
 \Leftrightarrow -(S_i^L - S_{m,i}^{\alpha,*}) dT + (V_i^L - V_{m,i}^{\alpha,*}) dp + \frac{\partial \mu_i^L}{\partial n_i^L} \Big|_{T,p} dn_i^L &= 0 \\
 \Leftrightarrow dn_i^L &= -\frac{V_i^L - V_{m,i}^{\alpha,*}}{(\partial \mu_i^L / \partial n_i^L)_{T,p}} dp + \frac{S_i^L - S_{m,i}^{\alpha,*}}{(\partial \mu_i^L / \partial n_i^L)_{T,p}} dT \\
 \Leftrightarrow \frac{\partial n_i^L}{\partial p} \Big|_T &= -\frac{V_i^L - V_{m,i}^{\alpha,*}}{(\partial \mu_i^L / \partial n_i^L)_{T,p}}, \quad \frac{\partial n_i^L}{\partial T} \Big|_p = \frac{S_i^L - S_{m,i}^{\alpha,*}}{(\partial \mu_i^L / \partial n_i^L)_{T,p}}, \quad \alpha = V, L \text{ 或 } S
 \end{aligned}$$

在式(2.67)成立的条件下,由偏摩尔热力学函数之间的关系,又有

$$H_i^L - TS_i^L = H_{m,i}^{\alpha,*} - TS_{m,i}^{\alpha,*} \Leftrightarrow H_i^L - H_{m,i}^{\alpha,*} = T(S_i^L - S_{m,i}^{\alpha,*})$$

故上面得到的两个偏导数又可表示为:

$$\frac{\partial n_i^L}{\partial p} \Big|_T = \frac{V_{m,i}^{\alpha,*} - V_i^L}{(\partial \mu_i^L / \partial n_i^L)_{T,p}}, \quad \frac{\partial n_i^L}{\partial T} \Big|_p = -\frac{\lambda_i}{T} \frac{1}{(\partial \mu_i^L / \partial n_i^L)_{T,p}}$$

其中 $\lambda_i \equiv H_{m,i}^{\alpha,*} - H_i^L$ 。另外,由《物理化学》附录 §I.3 的式 (7) 可得到

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{n_i^L} = \frac{\lambda_i}{T(V_{m,i}^{\alpha,*} - V_i^L)}$$

注意上列式子均只在使式(2.67)成立的条件下成立。

由平衡态的稳定性判据,这些偏导数表达式中的 $\partial \mu_i^L / \partial n_i^L > 0$ 。因此它们的符号由 λ_i 或 $V_{m,i}^{\alpha,*} - V_i^L$ 的符号决定。

λ_i 是每摩尔组份 i 从纯物质 α 状态变为置身于同温同压下相应组成 $\{n_j\}$ 的液相状态的焓变。它与两状态中组份 i 分子处于的分子间作用力强弱差异有关。分子间力增大,这个过程的焓变为负。换个角度也可以说 $\lambda_i > 0$ 表示溶解时放热,反之亦然。

$V_{m,i}^{\alpha,*} - V_i^L$ 是组份 i 纯物质在 α 相的(偏)摩尔体积与其处于同温同压下其在组成为 $\{n_j^L\}$ 的液相混合物时的偏摩尔体积之差。一般来说,气、液、固态物质,摩尔体积依次大幅减小,这个差异比同相态不同组成间的差异大。

现在考虑偏微分 $(\partial n_i^L / \partial T)_p$ 。如果 α 相是气态,那么一般从气态到液态分子间力增大,所以 $\lambda_i > 0$,此时温度升高,组份 i 在液相的溶解度降低。若 α 是固相,由于一般从固态到液态分子间力减小,所以 $\lambda_i < 0$,此时温度升高时组份 i 在液相的溶解度增加。若 α 是液相, λ_i 没有通常的情况可以讨论。再考虑该偏微分的倒数 $(\partial T / \partial n_i^L)_p$,当 α 相是气相时,沸点随组份 i 在液相浓度减小而增加。若视组份 i 为“溶剂”,则可说溶质浓度增加将使溶液的沸点增加。若 α 是固相,组份 i 的凝固点随其在液相中浓度的减小而降低。若视组份 i 为“溶剂”,则溶质浓度增加将使溶剂凝固点降低。以上这些性质均在《物理化学》§4.8 以“溶剂服从拉乌尔定律、溶质服从亨利定律”的情况推导过了。以下我们从一般混合物出发,在“稀溶液极限”得出相应的表达式。

之前得到的一个偏导数 $(\partial T / \partial n_i^L)_p$ 的倒数,可解读成等温条件下混合物的 L- α 共存温度 $T = T_c$ 随组成 n_i^L 的变化率

$$\frac{\partial T_c}{\partial n_i^L} \Big|_p = -\frac{\partial \mu_i^L}{\partial n_i^L} \Big|_{T_c,p} \frac{T_c}{\lambda_i} \quad (2.68)$$

视混合物的 L- α 共存温度是组份 i 在混合物中的摩尔分数 x_i^L 的函数, $T_c = T_c(x_i^L)$,则它在 x_i^L 附近的展开式为

$$T_c(x_i^L) = T_{i,c}^* + \frac{\partial T_c}{\partial x_i^L} \Big|_{p,x_i^L=1} (x_i^L - 1) + o(x_i^L - 1)$$

其中 $T_{i,c}^* \equiv T_c(1)$ 是纯份 i 液态纯物质在同压强 p 下的 L- α 共存温度, 而

$$\frac{\partial T_c}{\partial x_i^L} = \frac{\partial T_c}{\partial n_i^L} \frac{\partial n_i^L}{\partial x_i^L}$$

可见, 利用式(2.68), 可以表出在 x_i^L 很接近 1 时的 L- α 共存温度表达式。这里还需要推导的是导数 $\partial n_i^L / \partial x_i^L$ 。由于 L 相混合物除组份 i 之外的剩余组份的摩尔数 $n^L - n_i^L$ 保持恒定, 令 $C \equiv n^L - n_i^L$, 则 n_i^L 与 x_i^L 的关系可表示为

$$n_i^L = \frac{C x_i^L}{1 - x_i^L}$$

进而

$$\frac{\partial n_i^L}{\partial x_i^L} = \frac{C}{(1 - x_i^L)^2} = \frac{n^L}{1 - x_i^L}$$

进而

$$\frac{\partial T_c}{\partial x_i^L} = -\frac{T_c}{\lambda_i} \frac{\partial \mu_i^L}{\partial n_i^L} \frac{n^L}{1 - x_i^L}$$

把式(2.21)在 $T = T_c$ 时的形式代入上式, 得到

$$\left. \frac{\partial T_c}{\partial x_i^L} \right|_{p, x_i^L=1} = -\frac{R(T_{i,c}^*)^2}{\Delta_c H_{m,i}^*}$$

其中用到了 $x_i^L = 1$ 时 $\partial \gamma_i^L / \partial n_i^L = 0$, 并且记

$$\Delta_c H_{m,i}^* \equiv \lambda_i(x_i^L = 1) = H_{m,i}^{\alpha,*} - H_{m,i}^{L,*}$$

为组份 i 纯物质的 L- α 相变焓。代入 $T_c(x_i^L)$ 的展开式可得, 液体理想混合物在 x_i^L 很接近 1 时

$$\Delta T_c \approx \frac{R(T_{i,c}^*)^2}{\Delta_c H_{m,i}^*} (1 - x_i^L)$$

若视组份 i 为溶剂, 省去上标 L, 得到

$$\Delta T_c \approx \frac{R(T_{i,c}^*)^2}{\Delta_c H_{m,i}^*} x_B$$

其中 $x_B \equiv 1 - \sum_j x_{j \neq i}$ 是溶质的摩尔分数。

若 α 相是气相, 则纯溶剂的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}^* = \Delta_c H_{m,i}^*$, $\Delta T_b = \Delta T_c$, 上式就是“沸点升高”的公式(《物理化学》式(4.67)); 若 α 相是固相, 则组份 i 纯物质的摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_{m,i}^* = -\Delta_c H_{m,i}^*$, $\Delta T_f = -\Delta T_c$, 上式就是“凝固点降低”的公式(《物理化学》式(4.64))。

现在考虑偏微分 $(\partial n_i^L / \partial p)_T$ 。无论 α 相是什么相态, 我们可以统一地说, 加压将使组份 i 往两相中偏摩尔体积更小的相跑。再考虑该偏微分的倒数 $(\partial p / \partial n_i^L)_T$, 与它比较相关的实际情况是 α 为气相的情况。则在温度不变时, 当液相中组份 i 减小, 饱和蒸气压降低。这时视组分 i 为“溶剂”, 则可说溶质浓度增加将使溶液的饱和蒸气压降低。

最后一个偏微分 $(\partial p / \partial T)_{n_i^L}$ 是液相混合物体系的克拉佩龙-克劳修斯方程。《物理化学》§6.4 的式(6.12)是这个方程的纯物质版。

2.5.4 半透膜问题

半透膜问题中, 也分两相, 其中一相是液态混合物, 另一相是同温下某组份 i 的纯物质, 但压强与液态混合物相不同(如图2.3(c)所示)。这要依靠半透膜来实现。它是隔开两相的一个界面, 但位置和形状是固定的。在大部分问题中, 半透膜通常是导热的, 允许两边的分体系之间达到热平衡。但由于它是刚的, 因此能承担

它两侧存在的压差。半透膜最重要的特点是，它两侧的压强之间并非独立，而是通过组分的部分透过性而相互关联的。所以可以说这种壁还允许部分物质交换。我们将推导发现，半透膜左右两相的压差——即渗透压——与可透过组份摩尔数在两相的分配有关。

具体地，设半透膜左侧是液态混合物相，压强为 p^L ；右侧为组份 i 组物质相，压强为 p ，物态不重要，故记为 α 相。我们不妨假定半透膜右侧与环境外压 p 达到力学平衡，即 α 相的压强 p 保持恒定。化学平衡条件

$$\mu_i^L(T, p^L, \{n_j^L\}) = \mu_i^{\alpha,*}(T, p) \quad (2.69)$$

两边全微分 ($dn_{j \neq i}^L = 0, dT = 0, dp = 0$) 得到

$$V_i^L dp^L + \frac{\partial \mu_i^L}{\partial n_i^L} dn_i^L = 0$$

而由平衡态稳定性条件, $\partial \mu_i^L / \partial n_i^L > 0$, 故上式表明, 当可透过组份 i 减小时, 液体混合物相的压强增加。若视组份 i 为溶剂, 并记 $\Pi \stackrel{\text{def}}{=} p^L - p$ 为液体混合物的渗透压, 则可以说, 当溶质浓度增加时, 溶液的渗透压相应增加, 增加率是溶剂在溶液中的偏摩尔体积 V_i^L 。注意以上等式是在定温定压下两相体系达到稳定平衡态时成立。我们可以写下定温定压下液体混合物的渗透压随可透过组份在混合物中的浓度的变化率, 即偏导数

$$\frac{\partial \Pi}{\partial n_i^L} = \frac{\partial p^L}{\partial n_i^L} = -\frac{1}{V_i^L} \frac{\partial \mu_i^L}{\partial n_i^L} \quad (2.70)$$

以下推导混合物在极稀条件下的范托夫定律。恒温、恒外压 p 下, 渗透压可表示组份 i 在混合物相中的摩尔分数 x_i^L 的函数, 其在 $x_i^L = 1$ 附近的展开式是

$$\Pi(x_i^L) = \Pi(1) + \left. \frac{\partial \Pi}{\partial x_i^L} \right|_{x_i^L=1} (x_i^L - 1) + o(x_i^L - 1)$$

其中 $\Pi(1) = 0$, 而

$$\frac{\partial \Pi}{\partial x_i^L} = \frac{\partial \Pi}{\partial n_i^L} \frac{\partial n_i^L}{\partial x_i^L}$$

可见, 利用式(2.70), 可以表出在 x_i^L 很接近 1 时的渗透压表达式。这里所需要的偏导数 $\partial n_i^L / \partial x_i^L$ 之前已经推导过了。我们直接可以得到

$$\left. \frac{\partial \Pi}{\partial x_i^L} \right|_{x_i^L=1} = -\frac{RT}{V_i^{L,*}}$$

再代入 $\Pi(x_i^L)$ 的展开式可得, 液态理想混合物在 x_i^L 很接近 1 时

$$\Pi \approx \frac{RT}{V_i^{L,*}} (1 - x_i^L)$$

若视组份 i 为溶剂, 且在 $x_i^L \rightarrow 1$ 时

$$V_i^{L,*} = V^L / n_i^L \approx V^L / n^L$$

省去上标 L, 有

$$\Pi \approx \frac{RT n_B}{V} = RT c_B \quad (2.71)$$

其中 $n_B \equiv \sum_{j \neq i} n_j$ 是溶质的物质的量。该式就是《物理化学》§4.9 式 (4.73) 的范托夫定律(*van 't Hoff law*)。

对于非理想溶液的一般情况, 仅有式(2.70)是不方便得出渗透压的一般表达式的。把式(2.22)代入(2.69), 可以得出

$$\int_{p^L}^p V_{m,i}^*(T, p') dp' = RT \ln x_i^L + \ln \gamma_i^L(T, p^L, \{n_j^L\}) \quad (2.72)$$

尽管该式在理想稀溶液近似条件下也能得到式(2.71),但是对于一般混合物,上式并不显现渗透压。以下是由上式取理想稀溶液近似得到式(2.71)的过程。首先需假定组份 i 纯物质的摩尔体积随压强变化不大,故

$$\int_{p^L}^p V_{m,i}^*(T, p') dp' \approx -\Pi V_{m,i}^*$$

再利用 $\ln(1/x_i^L) = 1 - x + o(x - 1)$, 就可以得到式(2.71)。

在半透膜问题中人们习惯把溶质视为“气体分子”,而把渗透压视为“气体压强”,讨论渗透压关于溶质浓度的函数形式

$$\Pi = \frac{RT}{V} (c_B + B_2 c_B^2 + \cdots)$$

并把这个式子也叫做“位力展开”。渗透压的位力展开的二次项系数,也被称为溶质 B 在溶剂 A 中的第二位力系数。这是与纯物质的 pVT 状态方程的第二位力系数不同的概念。纯物质 pVT 状态方程的第二位力系数来自纯物质处于相应物态时分子间的二体相互作用势。而溶质在溶液中的第二位力系数则反映溶质分子之间的二体相互作用势与溶质-溶剂二体相互作用势的差别。它的具体表达式将在后面的章节介绍。此处值得提示的是,如果想用热力学关系式来表达出第二位力系数,则本讲义采用的基于逸度、标准态、活度等概念的描述框架(称 Lewis-Randall 框架)是不方便或不直接的。采用 McMillan-Mayer 框架,则可以比较直接地表示出第二位力系数^[3]。这里就不作详细介绍了。

第三章 非电解质溶液热力学

本章虽冠以“非电解质溶液的热力学”，但此称谓主要出于习惯。热力学理论只能一般地规定热力学函数是哪些状态变量的函数，而无法给出具体的函数表达形式。后者随系统本身的物理化学特性而变化，需要从微观模型出发来建模完成，而这是统计力学的任务。

对于液体混合物（或称溶液）体系，最核心的热力学函数是混合 Gibbs 自由能 $\Delta_{\text{mix}}G$ （由式(2.56)定义，详见 §2.4.6）。一旦获得 $\Delta_{\text{mix}}G$ ，诸多应用便可顺理成章地推出，例如渗透压、化学势与相平衡判据等；相关内容已在 §2.5 介绍。

值得说明的是，§2.5 貌似给出了各类问题的一些具体表达式，但是它们都是在特定的限制条件下的。例如，在 §2.5.2 “气液共存”中，最一般地我们只能得到逸度关系(2.66)，而由逸度的定义，它无非是化学势的另一种表达方式。后面最终得到“可以用来做题”的拉乌尔定律，包括了“液相是不可压缩的理想液体混合物”以及“气相是理想气体混合物”的假定。实际上，这些理想混合物，无非是抹去了体系的化学特异性的理想体系。一旦化学特异性被引入，实际行为不可能是普适的，而必然依赖化学变量。基本热力学关系是不负责给出化学特异性的，这需从引入化学特异性后的微观模型出发，依赖统计力学来完成。在 §2.5.3 和 §2.5.4 中，依数性和渗透压的可用表达式，都是极稀溶液的情况，也就是溶质-溶质相互作用可以忽略的情况，这也等于抹去了溶质分子的化学特异性。总之，热力学理论是负责给出普适关系的。因此，它要么无法解释具体体系化学特异性造成的行为差异，要么就是在化学特异性不明显的限定条件或理想情况下给出仍然普适但具体明显的表达式。

用于构建凝聚态物质理论的统计力学大致可以分为两种出发点：格子模型和连续空间模型。所谓连续空间的模型，就是假定粒子可以在 3 维空间内任意分布。而格子模型则规定粒子只能放入某个网格(lattice)的格子或位点(cells/sites)中。这个网格可能是在 d 维空间上构建的，并且规定了每个位点周边直接相邻的位点数——称为配位数(coordination number) z 。例如，一个 3 维空间中的立方结构网格(参照氯化钠晶体的结构)的配位数就是 6。

所谓“非电解质”的设定，实际意思是排除了分子或原子间的静电相互作用势。这是一种作用距离比较长的相互作用。我们将会看到，本章只近似考虑最邻近两分子间的相互作用势，如果有静电相互作用，这是不够的。原则上，我们还应加上“非极性”的限定。具有极性的分子间的相互作用势有分子方向的依赖性（或称各向异性），这也是本章的介绍中没有考虑的。最终本章的模型讨论最适用于非极性分子间的色散力相互作用势；它的作用距离越不过一个分子的大小，而且没有分子方向依赖性。

本章将仅基于格子模型来介绍。以下列出一些连续空间模型的参考书。这类统计力学理论用于高分子体系又分为两类。一类是基于粒子的统计力学，不管是小分子，还是高分子链段，都明确视为可数的质点。另一类是基于场论的统计力学，视高分子链为连续曲线。前者的代表性著作有（仅限于溶液的平衡态统计）——

- 孙民华, 牛丽. 液态物理概论 [M]. 北京: 科学出版社, 2013
- S. Rice, P. Gray (1965), *The Statistical Mechanics of Simple Liquids*, Interscience
- J.-P. Hansen, I. McDonlad (2013), *Theory of Simple Liquids*, 4th ed., Academic Press
- 山川裕巳/Hiromi Yamakawa (1971), *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row

后者可参考——

- H. Kleinert (1995), *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, and Polymer Physics*, 2nd ed., World Scientific
- 藤田博/Hiroshi Fujita (1990), *Polymer Solutions*, Elsevier

3.1 初识格子模型

在混合物热力学的章节中,我们定义了理想混合物,并指出其各混合热力学函数的特点((2.63)和(2.64))。在这里定义一种简单的非理想溶液:对于液态混合物(溶液),如果其混合熵变与理想混合物相同,即

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

但是混合焓变与理想混合物不同,即 $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$,且混合体积变化为零($\Delta_{\text{mix}}V = 0$),那么我们就称这种溶液是正规溶液(regular solution)。本节介绍正规溶液的格子模型(lattice model)。在格子模型中我们能复现理想或正规溶液混合熵变表达式,而且能给出正规溶液非零混合焓变的一种表达式。通过这个过程我们也能了解,溶液体系的熵、焓的微观来源是什么。

3.1.1 小分子溶液的内能的微观根源

热力学系统的内能(或称热力学能)是除开其作为一个整体质心运动的动能,以及其处于外场下的势能之外,体系内部的总能量。若体系由 N 个经典微观粒子组成,那么在没有外场时,这种热力学体系的内能是其内部的动能和势能之和。在任一瞬间这 N 个粒子的总能量 E_N 可写成:

$$E_N = K_N + V_N$$

其中 K_N 和 V_N 分别是这 N 个粒子的瞬时总动能和总势能。若这 N 个粒子的瞬时位置是 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, 动量是 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$, 则 K_N 和 V_N 分别只与动量和位置有关*。瞬时总动能 K_N 可直接写出来

$$K_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\|\mathbf{p}_i\|^2}{m}$$

其中 m 是粒子的质量。在没有外场时,瞬时总势能就是粒子间相互作用势的总和。一般地,我们只能写成

$$V_N = V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

在恒温恒容的热力学平衡态下,宏观体系的内能是体系内部总能量的系综平均:

$$U = \langle E_N \rangle = \langle K_N \rangle + \langle V_N \rangle$$

其中系统的平均总动能正比于温度 $\langle K_N \rangle \propto T$, 因此恒温过程的内能变化 ΔU 仅依赖体系的平均势能 $\langle V_N \rangle$ 的变化。为此我们需要更加具体地考虑 $V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 的函数形式。

一般地,粒子间的相互作用是“多体”的。比方说,如果体系只有两个粒子 1 和 2,我们知道它们的相互作用势能随距离的函数 $u(r_{12})$, 那么当体系有三个粒子 1、2 和 3 时,它们的总相互作用势能未必直接等于加和 $u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23})$, 而必须另外考虑一种三体相互作用势。大量理论与实验表明:在许多简单原子流体及一定条件下,只考虑二体项已能较好描述宏观与结构性质;但在极化、氢键、金属键或高精度需求下,三体及更高阶项往往不可忽略。此时瞬时总势能可以写成

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

*前提是一个没有外场作用的保守体系,但理解这些术语需要经典力学知识。

其中 r_{ij} 是第 i 个粒子与第 j 个粒子之间的距离, 即 $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$, $u(r)$ 是两粒子相互作用势能随距离的函数。图3.1展示了 $u(r)$ 的一种典型曲线形状。

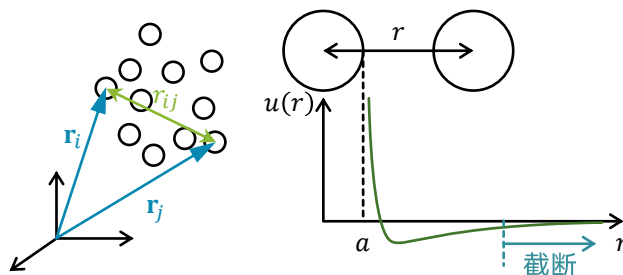


图 3.1: 用于说明粒子相互作用势的示意图。任意两个粒子 i 和 j 的相互作用势依赖它们的距离 r_{ij} , 可由热能函数 $u(r)$ 来描述。对于硬球粒子, r 的取值范围是 $[2a, \infty)$, a 是粒子的半径。无论 $u(r)$ 的具体形式, 在 $r \rightarrow \infty$ 时 u 总是趋于零。因此为了简化可设置某截断值, 不考虑距离大于这个值的粒子间作用势(见正文介绍)。

由于相互作用势 $u(r)$ 总是规定在 $r \rightarrow \infty$ 处为零。我们可以认为距离大于某个值的两个粒子的势能贡献小到可以忽略, 从而少算很多对粒子。以下以两个典型的相互作用势为例进行考察。

两个相同半径 a 的球形粒子间的范德华作用势是

$$u_{\text{vdW}}(r) = -\frac{A_H a}{6r}$$

其中 A_H 是 Hamaker 常数, 它与粒子作为一个实际物质被诱导出偶极矩的难易程度有关, 负号使作用势取负值, 这是因为惯例上以负值的作用势表示吸引作用势。 A_H 的值一般在 -10^{19} J 到 -10^{20} J 。我们可以用热运动单位能量 $k_B T$ 作为一个判据, 如果吸引势能的大小小于 $k_B T$, 它将无法束缚粒子的热运动。由 $|u_{\text{vdW}}(r)| < k_B T$ 得 $r > A_H a / (6k_B T) \equiv r_{\text{cut}}$, r_{cut} 是我们按这个标准定义的截断距离。在 30°C 时, 水分子 ($A_H = 3.7 \times 10^{-20} \text{ J}$) 之间的作用势截断距离 $r_{\text{cut}} \approx 1.5a$ 。可见, 范德华势对总势能的贡献, 一般只需考虑相邻两粒子间的加和即可。

在水中, 同种电荷的单价电解质之间的静电势

$$u_{\text{el}}(r) = \frac{1}{k_B T} \lambda_B \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

其中 λ_B 是 Bjerrum 长度, κ^{-1} 是 Debye-Hückel 屏蔽长度。在室温下, 1 mmol L^{-1} 的 NaCl 水溶液, $\lambda_B \approx 0.71 \text{ nm}$, $\kappa^{-1} \approx 0.074 \text{ nm}$ 。令 $|u_{\text{el}}(r)| < k_B T$ 得 $r_{\text{cut}} \approx 7.1a$ 。可见, 静电相互作用在两、三个分子的距离范围内都是十分重要的势能贡献。所以我们常说, 范德华作用是短程作用, 静电作用是长程作用。

尽管采用了截断距离的近似能让我们少算好多对粒子的势能, 但这只对计算机模拟时减少计算量有利。在一定温度下, 宏观上处于平衡态的体系, 微观下粒子一直在运动。宏观性质的系统平均是按各微观状态出现概率求得的数学期望。如果只有草稿纸和铅笔, 沿着上述思路是很难继续下去的。下面引入格子模型和平均场假定来计算内能。

3.1.2 格子模型

我们假想溶液体系所占体积被划分成网格, 格子的大小都相同。无论是溶剂还是溶质分子, 每个分子只能放在一格, 这相当于认为溶质和溶剂分子的大小相同, 且混合前后体积不变, 即 $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ 。

在 3 维空间中,我们可以设定这套网络的配位数 z ,即每个格子周围相邻的格子个数。在三维空间中,尺寸相同的球的堆积密度与堆积的方式有关,造成不同的配位数。显然,需要 $z \geq 2$ 才有可能构成可在三维空间中延展的网格结构。最紧密的堆砌方法是面心立方 (face-centered cubic, FCC) 或六方密排 (hexagonal close-packed, HCP), 它们的配位数都是 12。因此 z 的理论上的取值范围须是 2 到 12, 实际体系 z 一般大于 6。此外,液体中的分子不是静止不动的;在任一瞬间,各分子都并不精确地落在一套周期性的晶格内。因此,格子模型的配位数仅反映液态体系中平均而言每个分子邻近的分子数,故 z 可取 6 至 12 间的任意一个有理数。

我们马上会看到,格子模型和平均场思想简化了我们考虑体系的总势能的难度。现在,我们只考虑处于相邻格子的两个分子间的势能对总势能的贡献,这相当于取 $r_{\text{cut}} = 2a$ 。这对于仅有范德华作用势的体系是比较合理的近似。既然任意两个相邻分子的间距都是 $2a$, 那么势能只需考虑三个定值:

$$\varepsilon_{11} = u_{11}(2a), \quad \varepsilon_{22} = u_{22}(2a), \quad \varepsilon_{12} = u_{12}(2a)$$

其中 $u_{11}(r)$ 、 $u_{22}(r)$ 和 $u_{12}(r)$ 分别是两溶剂分子间、两溶质分子间以及一溶剂分子与一溶质分子间的相互作用势能函数。由于分子种类不同,它们应是不同的势能函数。

之前已经说过,恒温过程内能变化仅依赖体系的平均势能的变化;只考虑二体相互作用势时,体系的总势能是各对粒子间作用势能之和。现在如果进一步只考虑最邻近两原子间的作用势能,那么体系的内能就是所有相邻格子间势能之和。为此我们规定一些记号和变量。如果记“(i-j)”为组份 i 粒子和组份 j 粒子处于相邻格子的情况, $i, j = 1, 2$, 记 zP_{ij} 是网格中所有 (i-j) 的个数*, 那么有

$$U_{\text{溶液}} = zP_{11}\varepsilon_{11} + zP_{12}\varepsilon_{12} + zP_{22}\varepsilon_{22}$$

我们可以通过以下讨论进一步把上式中的 P_{11} 和 P_{22} 用 P_{12} 表示。已知网格中放了 N_1 个溶剂分子,每个溶剂分子周围有 z 个格子,那么 N_1z 这个数就把所有 (1-1) 相邻对计算了两次,再加上所有的 (1-2) 相邻对,写成式子就是

$$N_1z = 2zP_{11} + zP_{12}$$

即

$$N_1 = 2P_{11} + P_{12}$$

同理有

$$N_2 = 2P_{22} + P_{12}$$

用这两个关系就可以消去 $U_{\text{溶液}}$ 中的 P_{11} 和 P_{22} , 得

$$U_{\text{溶液}} = \frac{1}{2}N_1z\varepsilon_{11} + \frac{1}{2}N_2z\varepsilon_{22} + zP_{12}\Delta\varepsilon$$

其中 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$ 是交换能 (interchange energy)。

纯溶剂的内能,对应于上式 $N_2 = 0$ 和 $zP_{12} = 0$ 的情况,纯溶质的类似,因此混合内能变就是

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}U = zP_{12}\Delta\varepsilon \quad (3.1)$$

* P_{ij} 是一个概率,表示在任意两个相邻格子中,一个格子是组份 i 的粒子,另一个格子是组份 j 的粒子的概率。然而读者在这里只需要理解整个乘积 zP_{ij} 是 (i-j) 的个数即可。

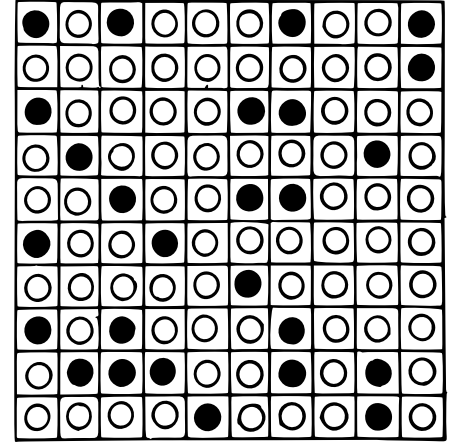


图 3.2: 二元液体混合物中溶质分子在正规溶液格子模型中的分布示意图

这里由于我们假定了 $\Delta_{\text{mix}}V = 0$, 因此将有 $\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}U + p\Delta_{\text{mix}}V = \Delta_{\text{mix}}U$, 也体现在上式了。我们可以看到, 在格子模型的帮助下, 对于仅考虑最邻近两原子间的作用势能的体系, 混合内能变的表达式写成了体系的化学特异性参数—— z 和 $\Delta\epsilon$ ——与混合物的组成参数 P_{12} 的乘积。诚然, P_{12} 与溶液的组成 x_1 和 x_2 的直接关系, 还有待推导, 这将会在后面解决。

3.1.3 溶液的熵的微观根源

当分子数 N 非常大时, 热力学系统在定温定压下或定温定容下某宏观状态的熵都近似于内能相同的孤立系统表达式, 即

$$S \approx k_B \ln \Omega$$

其中 Ω 是具有与实际关注的系统相同的分子数、相同的体积以及相同的内能的孤立系统的可取微观状态数。对于一个由 N 个微观粒子组成的经典力学系统, 一组位置 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 和动量 $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ 的取值就唯一确定系统的一个微观状态。所以 Ω 就是表示这个孤立系统在定温定容定内能下可以取多少种不同值的一组 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ 。这将是一个天文数字, 但我们坚持继续讨论下去。

注意到, 经典力系的动量与位置取值相互独立, 意思是说, 体系可以取的动量值个数不依赖体系已取的位置值, 反之亦然。那么, 若体系可取 Ω_m 种动量值和 Ω_c 种位置值*, 则总共可取的微观状态数将直接是它们的乘积 $\Omega = \Omega_m \Omega_c$ 。再考虑到, 溶质与溶剂混合前、后温度是相同的, 由温度“平均动能”的物理意义, 我们不难接受“混合前、后 Ω_m 相同”的说法†。此时混合前后体系的熵变化

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}S &= S_{\text{溶液}} - S_{\text{纯组份}} \\ &= k_B (\ln \Omega_m + \ln \Omega_{c, \text{溶液}} - \ln \Omega_m - \ln \Omega_{c, \text{纯组份}}) \\ &= k_B (\ln \Omega_{c, \text{溶液}} - \ln \Omega_{c, \text{纯组份}}) \\ &= \Delta_{\text{mix}}S_c \end{aligned}$$

其中 $S_c = k_B \ln \Omega_c$ 叫位形熵(configurational entropy)。上式表明, 对于等温混合过程, 只需统计混合前后位形数 Ω_c ——即分子空间排布的方法数——的变化, 就能得到体系的混合熵变了。

在格子模型中, 分子空间排布的方法数可抽象成一个组合数问题。若考虑把 N_1 个溶剂分子和 N_2 个溶质分子依次放入 $N = N_1 + N_2$ 个格子中, 总共有 $N!$ 种放法。但由于同组分的分子是不可区分的, 因此还要除以 $N_1!N_2!$ 。于是溶液分子的位形数是

$$\Omega_{c, \text{溶液}} = \frac{N!}{N_1!N_2!} \quad (3.2)$$

在混合前, 组份 1 和 2 处于纯物质状态, 相当于把 N_1 个溶剂分子放入一个盒子中, 以及把 N_2 个溶剂分子放入第二个盒子中的方法——只有一种。因此 $\Omega_{c, \text{纯组份}} = 1, S_{c, \text{纯组份}} = 0$ 。混合熵变就是

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}S &= k_B \ln \Omega_{c, \text{溶液}} \\ &= k_B [\ln(N!) - \ln(N_1!) - \ln(N_2!)] \end{aligned}$$

当 N 很大时, 可以用 Stirling 近似(Stirling's approximation):

$$\ln(N!) \approx N \ln N - N$$

代入上式, 得

$$\Delta_{\text{mix}}S = -k_B (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (3.3)$$

我们发现, 这个混合熵变表达式恰好是理想溶液的混合熵变表达式(式(2.64)的双组份情况)。

*m 代表动量(momentum); c 代表位形(configuration)。

†严格的统计力学理由待补充。

把构形熵直接估计为上述的组合问题,暗中假定了,每个格子放什么球,不受周围格子放置方式的限制。实际情况中,如果不同的构形的总势能不同,那么在恒温条件下,不同构形出现的概率是不均等的,而应该按照构形的总势能来加权平均。这件事情将会在下一节仔细讨论。现在既然得到了理想混合物的混合熵变表达式,那说明理想溶液可理解为不同分子构形势能差别可忽略的一种理想情况。按照上一小节关于混合内能变的讨论,则就算仅考虑最相邻对作用势,也仍需 $\Delta\varepsilon = 0$,那就是彻底要求 $\Delta_{\text{mix}}U = \Delta_{\text{mix}}H = 0$ ——这也就是理想溶液的热力学条件。我们知道,理想混合物的混合熵变是由理想溶液的热力学定义和基本热力学关系所规定的。这里我们通过格子模型的微观模型的推导复现出了理想溶液的混合熵变表达式。我们因此可以认为,尽管格子模型作了各种简化假定,但它基本抓住了溶液的微观机理。

3.2 正规溶液

正规溶液相对于理想溶液的不同之处就是 $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$ 。按照上一小节格子模型的讨论,这也是交换能 $\Delta\varepsilon \neq 0$ 。按照交换能的意义,如果它不为零,那么分子在网格中排布的不同构形就有势能的差别。我们就不能视这些构形为概率均等的。按照统计力学基本理论,恒温体系的不同微观状态如果对应不同的能量,那么这些状态的概率服从玻尔兹曼分布。如果某一微观状态的总能量是 ε ,那么它的概率正比于 $\exp(-\varepsilon/(k_B T))$ 。

如果不同构形的概率不均等,那么我们就不能简单地按照完全随机混合来考虑构形数。我们将会看到,平均场近似(*mean-field approximation*)的做法,在承认 $\Delta\varepsilon \neq 0$ 的同时,仍然假定分子排布的不同构形概率均等,来计算混合焓变。而准化学近似(*quasi-chemical approximation*)则恰当地考虑了非零的交换能造成的构型概率变化。

3.2.1 平均场近似

如果考虑分子排布的不同构形概率均等,那么每个分子邻近格子是什么分子,就完全按照溶液中该种分子的浓度来决定。在总共 N 个格子的网格中,有 $x_1 N$ 个格子放了溶剂分子。如果我们考虑到每个放了溶剂的格子周围有 z 个格子,这些格子按平均场思想,就有 x_1 比例放了溶剂,于是 $x_1 N \times z$ 这个数量,就把所有 (1-1) 恰好重复算了两次。所以所有 (1-1) 对的个数应是 $z P_{11} = (1/2)x_1 N z$ 即 $P_{11} = (1/2)x_1^2 N$ 。同理有 $P_{22} = (1/2)x_2^2 N$ 和 $P_{12} = x_1 x_2 N$ 。代入(3.1)就得到

$$\Delta_{\text{mix}}H = z w x_1 x_2 N \quad (3.4)$$

然后我们将通过吉布斯-亥姆霍兹方程 (*Gibbs-Helmholtz equation*) 来推出混合吉布斯自由能。吉布斯-亥姆霍兹方程是热力学基本关系。将式(1.10)代入到吉布斯自由能的定义式,我们得到

$$H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} \quad (3.5)$$

此即吉布斯-亥姆霍兹方程。应用时我们常把它改写成更方便使用的式:

$$\left. \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} = -\frac{H}{T^2}$$

和

$$\left. \frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right|_{p, \{n_i\}} = H$$

这样的话,如果溶液的混合焓变关于温度的函数表达式是已知的,则混合自由能变就可由上式积分得到,即

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{T} = \int \Delta_{\text{mix}}H d\left(\frac{1}{T}\right) + C$$

其中 C 是积分常数,它不依赖温度,但可能仍依赖压强和混合物组成。 C 的确定需再援引理由来确定,依赖具体问题的物理条件。

在平均场假定下,我们享受到的简单情况是 $\Delta_{\text{mix}}H$ 不依赖温度(式(3.4)),因此由上式

$$\Delta_{\text{mix}}G = zx_1x_2N\Delta\varepsilon + CT$$

要确定积分常数 C ,我们按照 $\Delta\varepsilon = 0$ 时体系理应是理想溶液的物理要求,可得到 $C = -\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$ (式(2.64)),代入上式我们就得到平均场近似下的正规溶液混合自由能变表达式:

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + \chi_{12}n_1x_2) \quad (3.6)$$

其中

$$\chi_{12} = \frac{z\Delta\varepsilon}{RT}$$

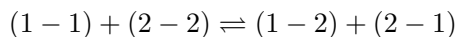
称作相互作用参数(interaction parameter)。

二元混合物的平均场近似一般称为布拉格-威廉斯平均场近似(Bragg-Williams mean-field approximation)^{[4-5]*},但类似的想法几乎同时出现在 G. Borelius^{[6]†}和 U. Dehlinger^{[7]‡}的论文当中。

3.2.2 准化学近似

正如本节一开始所说,既然 $\Delta\varepsilon \neq 0$,那么不同构形的势能是有差别的。在恒温体系中,这些不同构形要通过它们的势能值按玻尔兹曼分布来加权平均。上一小节的平均场近似的做法是在计算混合焓的时候仍假定所有构型是等概率的,同时又认为 $\Delta\varepsilon = 0$,因此至多只能说这种近似仅适用于 $\Delta\varepsilon$ 极小的情况。要比这种近似再精确些,就需要正视不同构型的势能差别对构型概率的影响。直接写出这种情况下各构型的概率分布是比较困难的。E. Guggenheim[§]提出的准化学近似及后续推导逻辑简洁自洽。因此我们按照他的办法来讨论。

所谓准化学近似或准化学平衡近似,就是视 $(i-j)$ 相邻对的平衡为类似以下化学反应的平衡:



且平衡常数按照交换能满足

$$\frac{P_{12}^2}{4P_{11}P_{22}} = \exp\left(-\frac{2\Delta\varepsilon}{RT}\right) \quad (3.7)$$

记平均场近似的结果为 $P_{12}^{\text{mf}} = x_1x_2N$, 一般情况下的 $P_{12} = \kappa P_{12}^{\text{mf}}$, 其中 κ 是用来表示偏离平均场近似的一个修正系数。再记

$$\eta \equiv \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_{\text{B}}T}\right)$$

*威廉·亨利·布拉格爵士(Sir William Henry Bragg, 1862年7月2日—1942年3月12日)是英国物理学家和X射线晶体学家,他与儿子劳伦斯·布拉格共同获得了1915年诺贝尔物理学奖,这是历史上唯一一次父子共同获奖的案例。该奖项的颁发是“为了表彰他们在利用X射线分析晶体结构方面的贡献”。埃文·詹姆斯·威廉姆斯爵士(Evan James Williams FRS, 1903年6月8日—1945年9月29日)是一位威尔士实验物理学家,曾与同时代最杰出的物理学家合作,包括帕特里克·布莱克特、劳伦斯·布拉格、埃尔内斯特·卢瑟福和尼尔斯·玻尔。威廉姆斯在斯旺西大学获得学位,在曼彻斯特大学和剑桥大学获得博士学位,并在阿伯里斯特威斯大学担任教授。他深受同事们的尊敬,并于1939年当选为英国皇家学会会员。他因癌症去世,享年42岁。

†Gudmund Borelius(1889年4月18日—1985年10月1日),瑞典物理学家,专精于固体物理,尤其是金属物理领域。他长期担任瑞典皇家理工学院(KTH)物理学教授,并于1932年创立该校技术物理工程专业。因其在固体物理研究及技术物理教育方面的卓越贡献,曾获瑞典工程科学院金质奖章,并被授予KTH荣誉博士学位。

‡Ulrich Dehlinger(1901年7月6日—1981年6月29日),德国物理学家,长期致力于金属物理研究。自1934年至1969年,他在凯撒·威廉及马普金属研究所担任部门主管,并于1938年至1969年出任斯图加特工业大学教授。

§爱德华·阿曼德·古根海姆(Edward Armand Guggenheim, 1901年8月11日—1970年8月9日),英国物理化学家,曾在哥本哈根大学师从酸碱理论大师约翰内斯·尼古拉斯·布伦斯特(J. N. Brønsted),对化学热力学的发展作出奠基性贡献。他以吉布斯方法系统化现代热力学理论,推进了化学势、偏摩尔量等概念的严谨应用,并在非电解质溶液平衡、相图解析和统计力学推广中产生深远影响。他的研究不仅革新了教材体系,也影响了跨越化学与工程的实验设计与工业过程规划,奠定了20世纪中叶英国化学热力学的重要学派地位。

代入式(3.7)并整理可得到

$$1 - \kappa = \kappa^2 x_1 x_2 (\eta^2 - 1) \quad (3.8)$$

注意, 由于 (1-2) 对的个数无论如何受溶剂和溶质分子数的限制, 因此 κ 的取值范围是 $0 \leq \kappa \leq 2$, 故上式作为关于 κ 的方程要在这个范围内的根才有物理意义, 但是具体的解 $\kappa = \kappa(\eta)$ 的表达式不必具体写出。

带着参数 κ , 混合焓变按式(3.1)就是

$$\Delta_{\text{mix}} H = z \Delta \varepsilon P_{12} = z \Delta \varepsilon \kappa x_1 x_2 N$$

这时我们利用吉布斯-亥姆霍兹方程的定积分可以得到:

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} G}{T} = \int z \Delta \varepsilon \kappa x_1 x_2 N d\left(\frac{1}{T}\right) + C = z \Delta \varepsilon x_1 x_2 N \int \kappa d\left(\frac{1}{T}\right) + C$$

这里注意到只有 κ 是依赖温度的, 因为 κ 与 η 有关, 而 η 是依赖温度的。为了做上面这个不定积分, 我们首先看到 η 关于温度的微分是

$$\begin{aligned} d\eta &= e^{\Delta \varepsilon / (k_B T)} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \frac{\Delta \varepsilon}{k_B} dT \\ &= -\frac{\Delta \varepsilon}{k_B} d\left(\frac{1}{T}\right) \\ &= \frac{d\eta}{\eta} = \frac{\Delta \varepsilon}{k_B} d\left(\frac{1}{T}\right) \end{aligned}$$

另一方面, 式(3.8)可整理成

$$\begin{aligned} (1 - \kappa x_1)(1 - \kappa x_2) &= \kappa^2 x_1 x_2 \eta^2 \\ \Rightarrow \ln(1 - \kappa x_1) + \ln(1 - \kappa x_2) &= 2 \ln \kappa + \ln x_1 + \ln x_2 + 2 \ln \eta \end{aligned}$$

两边求关于温度变化造成 η 和 κ 变化的微分:

$$\left(-\frac{x_1}{1 - \kappa x_1} - \frac{x_2}{1 - \kappa x_2} \right) d\kappa = \frac{2}{\kappa} d\kappa + \frac{2}{\eta} d\eta$$

解得

$$\frac{\kappa d\eta}{\eta} = \frac{\kappa - 2}{2(1 - \kappa x_1)(1 - \kappa x_2)} d\kappa$$

故

$$\int \kappa d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{k_B}{\Delta \varepsilon} \int \kappa \frac{d\eta}{\eta} = \frac{k_B}{\Delta \varepsilon} \int \frac{\kappa - 2}{2(1 - \kappa x_1)(1 - \kappa x_2)} d\kappa$$

注意到

$$\frac{1}{1 - \kappa x_1} + \frac{1}{1 - \kappa x_2} = \frac{2 - \kappa}{(1 - \kappa x_1)(1 - \kappa x_2)}$$

其中用到了 $x_1 + x_2 = 1$, 故原积分式可以写成

$$\begin{aligned} &\frac{k_B}{\Delta \varepsilon} \int -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 - \kappa x_1} + \frac{1}{1 - \kappa x_2} \right) d\kappa \\ &= \frac{k_B}{\Delta \varepsilon} \left[\frac{1}{x_1} \ln(1 - \kappa x_1) + \frac{1}{x_2} \ln(1 - \kappa x_2) \right] + C \end{aligned}$$

这里用到了不定积分公式

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln |x| + C$$

且被积函数分母大于零是可以讨论得出的。把以上不定积分结果代入吉布斯-亥姆霍兹方程的积分结果中, 吉布斯自由能变就是

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{k_{\text{B}}T} = \frac{1}{2}zx_2N \ln(1 - \kappa x_1) + \frac{1}{2}zx_1N \ln(1 - \kappa x_2) + C'$$

当 $\Delta\varepsilon = 0$ 即 $\kappa = 1$ 时上式应回到理想溶液的表达式, 因此

$$C' + \frac{1}{2}zN_2 \ln(1 - x_1) + \frac{1}{2}zN_1 \ln(1 - x_2) = N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2$$

这一条件确定了 C' 故有

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{RT} = n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + \frac{1}{2}zx_2n \ln(1 - \kappa x_1) + \frac{1}{2}zx_1n \ln(1 - \kappa x_2) \quad (3.9)$$

通过式(1.10)我们发现, 在准化学近似下, 超额混合自由能变

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G^{\text{E}}}{RT} = \frac{1}{2}zn_2 \ln(1 - \kappa x_1) + \frac{1}{2}zn_1 \ln(1 - \kappa x_2) = \frac{\Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S^{\text{E}}}{RT}$$

其中 $\Delta_{\text{mix}}H = z\Delta\varepsilon\kappa n_1x_2N_{\text{A}}$ 。也就是说, 考虑了非零的交换能或说混合焓变后, 溶液应有非零的超额混合焓变, 反映了不同构形的势能差别对构形概率的影响。

准化学近似考虑的化学平衡并非假想的, 而是实际体系存在着的动态平衡。易验当 $\Delta\varepsilon = 0$ 时, $\eta = 1$, $\kappa = 1$, P_{ij} 之间的关系回到上一小节平均场近似假设下的计数结果。

准化学近似考虑且只考虑了最相邻两格子放置分子种类的条件概率 P_{ij} 的影响。直观地说, 这是考虑了一个格子放置的分子种类对其相邻格子放置的分子种类的影响。但对更远的格子的影响, 则未作考虑。我们原则上可以依次考虑更远程的相互作用对混合物热力学的贡献, 但这仅增加数学计算上的复杂性, 故不在此处讨论。

3.3 高分子溶液

3.3.1 高分子无热溶液

在前面几节, 我们考虑的情况是溶质和溶剂分子大小相当, 都占 1 个格子。在这种情况下, 只要混合焓变为零, 任一格子既可以放溶剂分子, 也可以放溶质分子, 溶液的构形数就是简单的二项式系数

$$\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

由此我们得出了理想溶液的混合熵变。如果溶质分子比溶剂分子大, 在格子模型中的效果是溶质分子占据多个格子, 那么就算不考虑混合焓变, 溶液构形数的计数也不会是简单的二项式系数, 可以预见这将导致混合熵变的表达式偏离理想溶液的形式。也就是说, 分子尺寸不同的组成, 就算混合焓为零, 也不是理想溶液。我们将这种情况称为无热溶液 (athermal solution)。“无热”是指 $\Delta_{\text{mix}}H = 0$, 但仅此而已。一般地无热溶液的混合熵 $\Delta_{\text{mix}}S \neq \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$, 也就是其超额混合熵 $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{E}} \neq 0$ 。

如图3.3所示, 考虑 N_1 个溶剂分子和 N_2 个聚合度为 r 的高分子, 总格子数 $N = N_1 + rN_2$ 。这里我们把高分子视为占据 r 个相连格子的大分子, 每个格子放置的称为高分子的一个“链段”。这里所谓“链段”仅具有格子模型下的意义, 跟高分子物理中其他理论中的“链段”(例如库恩链段)没有直接的关系。

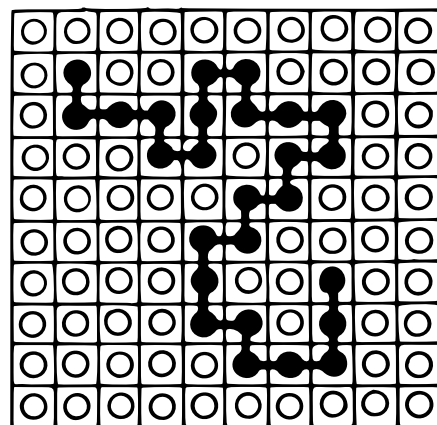


图 3.3: 一条高分子链的链段在网格中的一种放置方式。

仍记网格的配位数为 z ，则每个溶剂分子周围有 z 个相邻的分子或链段，但每个高分子周围相邻的格子数则不是 rz ，而是要比这个数少。我们先假定高分子是线形长链，那么它将有二个链端链段，每个有 $z-1$ 个相邻的格子；同时有 $r-2$ 个中间链段，每个中间链段周围有 $z-2$ 个相邻格子。因此整个高分子周围的相邻格子数将是

$$qz = 2(z-1) + (r-2)(z-2) = rz - 2r + 2$$

这里引入了参数 q 来表示上面的式子，仅为了后续结果形式简洁。

注意到，这个式子也适用于支化的高分子。在一个支化高分子中，一个支化点链段，将比线形高分子的中间链段少 $f-2$ 个相邻格子（ f 是这个支化点的官能度），但由于这个支化点的存在，整个高分子又会比线形高分子多 $f-2$ 个链端，每个链端的相邻格子数比线形高分子的中间链端多 1 个的，所以总是能扯平维持上式。

若记高分子的链段是 P，溶剂分子是 S， $f(S)$ 是任一格子被溶剂占据的概率， $f(P)$ 是任一格子被链段占据的概率，那么在平衡态下，我们有

$$f(S) = \phi_1, \quad f(P) = \phi_2$$

其中

$$\phi_1 \equiv \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \quad \phi_2 \equiv \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

是溶剂和溶质的体积分数（已假定每个格子的体积相等）。但是，这个简单的练习并不直接得到溶液的构形数。下面我们按照 E. Guggenheim 的办法^[8-9]，不用直接计数构形数，可以直接得到高分子溶液的混合熵。这个办法的步骤比较长，以下分成了 3 个步骤来介绍。

第一步，我们考虑溶液中第一格为 X、同时相邻的第二格为 Y 的概率（X、Y 代表 S 或 P） $f(XY)$ 。在这里 PP 不是同一条链的两个链接链段——后面这种情况我们用 \overline{PP} 来表示。我们需要写出概率 $f(SS)$ 、 $f(SP)$ 、 $f(\overline{PP})$ 和 $f(PP)$ 。

我们把首个放置的位置视为“中心”位置。它的相邻格子视为这个中心位置所“生出”的。每个溶剂分子中心将生出 z 个相邻位置，而每个高分子总共生出 qz 个相邻位置。如果我们把溶液中的每个分子作为中心都看一遍，它们生出的相邻位置数全加起来，这个总数将是 $(N_1 + qN_2)z$ 。它当然是超过网格本身的格子总数 N 的。我们把这个 $(N_1 + qN_2)z$ 总数解读为溶液中所有“有序相邻对”的个数。用“有序”一词是因为我们区分了一对格子中谁是“中心”谁是“生成”，因此无序对 SS 将会分别以第一个 S 为中心（ $S \rightarrow S$ 和第二个 S 为中心（ $S \leftarrow S$ ）的方式被计算两次。我们这里需要计算的概率是有序相邻对的概率。在下一节讨论混合焓变时，我们将考虑无序对的概率。

我们先讨论 $f(SS)$ 和 $f(SP)$ 已知任一格子是溶剂分子的概率是 $f(S) = \phi_1$ 。给定一个放了溶剂的格子，它生出的相邻位置放置了溶剂的概率，在平衡态下，应是所有有序相邻对中 $S \rightarrow S$ 的个数比上总有序相邻对个数的比值，即

$$\xi_1 \equiv \frac{N_1 z}{(N_1 + qN_2) z} = \frac{N_1}{N_1 + qN_2}$$

因此

$$f(SS) = \phi_1 \xi_1$$

类似的推理有

$$f(SP) = \phi_1 \xi_2, \quad \xi_2 \equiv \frac{qN_2}{N_1 + qN_2}$$

我们再来考虑 $f(PS)$ 、 $f(PP)$ 和 $f(\overline{PP})$ 。给定一个位置被 P 占据的事实下，它周围相邻位置有多少可放置其他链段 P（除开与自身链接的 \overline{P} 之外）以及溶剂分子 S 的空格呢？这似乎还要取决于这个 P 是一个链端、一个中间链段、还是一个支化点链段。但我们用整个高分子的平均结果来讨论。如果不是因为高分子链段的连接性，每个高分子（ r 聚体）周围应有 rz 个相邻格子可以放链段和溶剂分子。现在由于高分子的连接

性,每个高分子只生出 qz 个相邻格子,以供放置 P 和 S。因此,平均而言一个高分子链段周围的 z 个格子中的任一个,放置了 P 或 S 的比例或概率是 q/r ,放置了 \bar{P} 的概率就是 $1 - q/r$ 。因此

$$f(\text{PS}) = \phi_2 \frac{q}{r} \xi_1, \quad f(\text{PP}) = \phi_2 \frac{q}{r} \xi_2$$

于是

$$f(\text{PS}) + f(\text{PP}) = \phi_2 \frac{q}{r}$$

就是给定一个格子是链段,其相邻的格子不是 \bar{P} 的概率。这里用到了 $\xi_1 + \xi_2 \equiv 1$ 。易得

$$f(\overline{\text{PP}}) = 1 - [f(\text{PS}) + f(\text{PP})] = \frac{r-q}{r} \phi_2$$

推广至连续 r 个格子的情况。不难得出, $f(\text{SSS}) = \phi_1 \xi_1^2, \dots, f(r\text{S}) = \phi_1 \xi_1^{r-1}$ 。 $f(\overline{r\text{P}})$ 并不能简单推广出明显的表达式,但可以保证的是至少它正比于 ϕ_2 , 因此可记 $f(\overline{r\text{P}}) = K' \phi_2$ 。后面我们将会看到, K' 会约掉,所以 K' 的具体形式不用写出来。

第二步,我们讨论以下概率比值

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{f(\overline{r\text{P}})}{f(r\text{S})} = \frac{K' \phi_2}{\phi_1 \xi_1^{r-1}}$$

因为这个比值可通过一个假想的气液平衡问题和精细平衡 (*detailed balance*) 原则来联系到这个溶液体系的热力学函数。精细平衡原则说,处于热力学平衡态的系统,任一假想过程的发生必伴随一个逆过程的发生,以保持实际处于稳定的平衡态。这里我们考虑以下这对互逆过程:

1. 一个高分子从溶液相蒸发出去的同时, r 个溶剂分子从气相凝聚回到溶液相。
2. r 个溶剂分子从溶液相蒸发出去的同时, 一个高分子从气相凝聚回到溶液相。

实际上,高分子几乎不蒸发,但这不影响现在这个讨论的逻辑。设 p_1 和 p_2 分别是溶剂和高分子在气相的分压。那么, r 个溶剂从气相凝聚到液相这个过程的速率将正比于 p_1^r 。

为什么正比于 p_1^r ? 考虑这一传质过程在气液界面处的通量(即单位面积单位时间通过的分子个数) J , 由动理学理论可知

$$J = \frac{p_1}{\sqrt{2\pi m_1 k_B T}} \propto p_1$$

其中 m_1 是溶剂分子的质量。给定气液界面的面积 A , 则单位时间平均就有 JA 个分子打到界面。作为一个泊松过程 (*Poisson process*)*, δt 时间间隔有 r 个打中的概率 $P(r)$ 就是

$$P(r) = \frac{(\lambda \delta t)^r}{r!} e^{-\lambda \delta t}$$

其中 $\lambda = JA$ 。故当 $\delta t \rightarrow 0$ 时 $P(r) \propto \lambda^r \propto J^r \propto p_1^r$ 。

这 r 个溶剂分子要想进到液相去,就要有一个高分子被置换出来。假想我们一直用溶剂去打气液表面,打中一个高分子的概率就正比于 $f(\overline{r\text{P}})$, 所以过程 1 的发生速率 R_1 就正比于 $f(\overline{r\text{P}}) p_1^r$, 记 $R_1 = K_1 f(\overline{r\text{P}}) p_1^r$ 。类似的推理可以得出,逆过程 2 的发生速率 $R_2 = K_2 f(r\text{S}) p_2$ 。按照精细平衡原则,这两个速率在平衡态下是相等的,因此有

$$\frac{K_1 f(\overline{r\text{P}}) p_1^r}{K_2 f(r\text{S}) p_2} = 1 = \alpha \frac{K_1 p_1^r}{K_2 p_2} \Rightarrow \alpha = \frac{K'' p_2}{p_1^r}$$

其中 $K'' \equiv K_1/K_2$ 是相应的比例系数。

我们通过混合物气液平衡,可以把上式中的分压用液相的化学势表出。不失一般性地,我们都不假定液相和气相是理想混合物。利用第二章的知识,我们可以写出气相分压的如下表达式

$$p_i = \frac{p_i^{*,\text{vap}} \varphi_i^{\text{g},*}}{\varphi_i^{\text{g}}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{mix}} \mu_i^{\text{l}}}{RT}\right), \quad i = 1, 2$$

*在齐次泊松过程中,事件在时间轴上以常数速率 λ 随机发生。则在时间区间 $[0, t]$ 内恰好发生 k 次事件的概率 $P(k) = \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t}$ 。这里 k 应该为非负整数。

上式使用的字母和上下标惯例与第二章的相同。作为回顾请读者自己识别。把这个表达式代入 α 的表达式中, 我们得到

$$\alpha = \frac{K'' p_2^{*,\text{vap}} \varphi_2^{g,*}}{\varphi_2^g} \left(\frac{\varphi_1^g}{p_1^{*,\text{vap}} \varphi_1^{g,*}} \right)^r \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{mix}} \mu_2^1 - r \Delta_{\text{mix}} \mu_1^1}{RT} \right)$$

上式除了 φ_i^g 外, $\exp(\cdot)$ 的前置系数都不依赖液相混合物的组成。我们在后面会解释: 在考虑无热溶液, 就已经假定气相是理想气体混合物, 即这个 $\varphi_i^g \equiv 1$ 。于是

$$\Delta_{\text{mix}} \mu_2^1 - r \Delta_{\text{mix}} \mu_1^1 = RT \ln \alpha + C \quad (3.10)$$

这里的 C 是不依赖液相混合物组成的常数。由偏摩尔量的加和性,

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_1 \Delta_{\text{mix}} \mu_1^1 + n_2 \Delta_{\text{mix}} \mu_2^1$$

我们终于看到, $\Delta_{\text{mix}} G$ 的形式了。但现在我们需要计算 $\Delta_{\text{mix}} \mu_i$ 关于溶液组成的具体表达式。

第三步, 推算 $\Delta_{\text{mix}} \mu_i$ 关于溶液组成的具体表达式。以下我们不再涉及气液平衡问题, 讨论的都是液相性质, 因此我们把上标“1”省略掉了。我们可以把 $\Delta_{\text{mix}} \mu_i$ 写成定积分:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} \mu_i &= \mu_i(\phi_i) - \mu_i^* \\ &= \int_1^{\phi_i} d\mu_i \end{aligned} \quad (3.11)$$

因此需要把 μ_i 关于 ϕ_i 的导数求出来。

首先我们拥有吉布斯-杜亥姆关系(恒温恒压过程),

$$n_1 d\mu_1^1 + n_2 d\mu_2^1 = 0$$

其次对式(3.10)两边同时求关于液相组成的全微分, 得到

$$d\mu_2^1 - r d\mu_1^1 = \frac{RT}{n_2} d \ln \alpha$$

在这里我们利用了 μ_i^* 不依赖组成的事实, 即 $d\Delta_{\text{mix}} \mu_i = d\mu_i$ 。再注意到 $n_1/n_2 = r\phi_1/\phi_2$ 。通过这些式子, 消出 $d\mu_1$ 可以得到

$$d\mu_2 = RT \phi_1 d \ln \alpha = RT (1 - \phi_2) \frac{d \ln \alpha}{d \phi_2} d \phi_2$$

其中用到了 $\phi_1 + \phi_2 \equiv 1$ 。消去 $d\mu_2$, 我们又得到

$$d\mu_1 = RT \frac{1 - \phi_1}{r} \frac{d \ln \alpha}{d \phi_2} d \phi_1$$

其中用到了 $d\phi_2 = -d\phi_1$ 。两个式子都出现 $\ln \alpha$ 关于 ϕ_2 的导数。由 α 的定义式,

$$\ln \alpha = \ln K' + \ln \phi_2 - \ln \phi_1 - (r - 1) \ln \xi_1$$

注意到, 若记 $\vartheta \equiv \phi_1 + (q/r) \phi_2$, 则有 $\ln \xi_1 = \ln \phi_1 - \ln \vartheta$, 所以

$$\begin{aligned} \ln \alpha &= \ln K' + \ln \phi_2 - r \ln \phi_1 + (r - 1) \ln \vartheta \\ \frac{d \ln \alpha}{d \phi_2} &= \phi_2^{-1} + \frac{r}{\phi_1} - \frac{(r - 1)(q/r - 1)}{\phi_1 + q\phi_2/r} \end{aligned}$$

上式可按需表示成仅含 ϕ_1 或 ϕ_2 的形式, 不再一一列出。把这个导数形式代入 $d\mu_i$ 的表达式中,

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= RT \left(\phi_1^{-1} + \frac{1 - r}{q + (r - q) \phi_1} \right) d\phi_1 \\ d\mu_2 &= RT \left(\phi_2^{-1} + \frac{q(r - 1)}{r + (q - r) \phi_2} \right) d\phi_2 \end{aligned}$$

再代入定积分表达式(3.11)得到。

$$\begin{aligned}\frac{\Delta_{\text{mix}}\mu_1}{RT} &= \ln \phi_1 + \frac{z}{2} \ln \frac{\xi_1}{\phi_1} \\ \frac{\Delta_{\text{mix}}\mu_2}{RT} &= \ln \phi_2 + \frac{qz}{2} \ln \frac{\xi_2}{\phi_2}\end{aligned}$$

最后可以得到

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G^a}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \frac{z}{2} n_1 \ln \frac{\xi_1}{\phi_1} + \frac{qz}{2} n_2 \ln \frac{\xi_2}{\phi_2} \quad (3.12)$$

我们从这个混合自由能表达式可以考察出, $\Delta_{\text{mix}}G^a = -T\Delta_{\text{mix}}S^a$, 即 $\Delta_{\text{mix}}H^a = 0$ 。因此这确实是无热溶液的行为。在这里我们用上标“a”表示无热条件。

最后补充说明一下上述推导中假定气相是理想气体混合物这件事。如果不用这个假定, 那么最后结果会多出关于 φ_i^g 的项, 即跟组份在气相时的逸度系数有关。一般地, $\varphi_i^g = \varphi_i^g(T, p, \{n_j\})$, 因此它将引入非零的 $\Delta_{\text{mix}}H$ 。物理上, 逸度系数也是分子间相互作用势的体现。既然我们一开始就以推导无热溶液为任务, 那么在假想这个气液平衡时也应取消所有来自相互作用热的效应, 也就包括要假定 $\varphi_i^g \equiv 1$ 。实际上, 由于高分子的蒸气压极低, 我们只需考虑溶剂 $i = 1$ 的情况。一般地, 溶剂的气态在常压下温度足够高的时候是接近理想气体的。所以假定 $\varphi_1^g \equiv 1$ 后的适用范围并不窄。

3.3.2 高分子溶液的混合焓

我们可以用类似正规溶液的办法来推导高分子溶液的混合焓。由于相互作用势不区分两个原子的顺序, 我们只需考虑无序相邻对。我们用 zP_{ij} 表示无序相邻 ($i-j$) 对的个数。其中 P_{22} 不包括两个链段为同一个大分子上的链接链段的情况。

已知溶液中一共有 N_1 个格子放了溶剂分子, 则 N_1z 这个数就包括了所有 (1-2) 和两倍的 (1-1), 即

$$N_1z = 2zP_{11} + zP_{12} \Rightarrow P_{11} = \frac{1}{2}(N_1 - P_{12})$$

而在 N_2 个大分子周围, 平均有 qz (而非 rz) 个相邻位置可以放置除开自身连接的链段之外的链段和溶剂分子, 于是有

$$N_2qz = 2zP_{22} + zP_{21} \Rightarrow P_{22} = \frac{1}{2}(qN_2 - P_{12})$$

代入溶液内能式(在 $\Delta_{\text{mix}}V = 0$ 条件下即溶液的焓式)中仍然得到式(3.1)。

接下来, 我们同样分开两种近似——平均场近似和准化学近似——来讨论。

注意到 P_{ij} 是无序相邻对的个数。上一小节我们得出过, 有序相邻对的总数是 $z(N_1 + qN_2)$ 且这等于无序对的两倍, 因此所有无序对的总数就是 $\frac{1}{2}z(N_1 + qN_2)$ 。

在所有这些无序相邻对中, 有多少 (1-1)? 在所有 $(N_1 + qN_2)z$ 个有序对中, 有 ξ_1 比例是一头为溶剂的, 其中再有 ξ_1 比例是另一头也是溶剂的, 因此 $\xi_1^2(N_1 + qN_2)$ 恰好按照平均场近似的思想把两头都是溶剂的无序对重复算了两次。于是有

$$zP_{11}^{\text{mf}} = \frac{1}{2}\xi_1^2(N_1 + qN_2) \Rightarrow P_{11}^{\text{mf}} = \frac{1}{2}\xi_1^2(N_1 + qN_2)$$

上标“mf”表示平均场近似。同理有

$$P_{22}^{\text{mf}} = \frac{1}{2}\xi_2^2(N_1 + qN_2), \quad P_{12}^{\text{mf}} = \xi_1\xi_2(N_1 + qN_2)$$

注意到

$$\frac{P_{12}^{\text{mf}}}{4P_{11}^{\text{mf}}P_{22}^{\text{mf}}} = 1$$

确实是平均场近似的性质。这时我们可以用式(3.1)写下平均场近似下的混合焓

$$\Delta_{\text{mix}} H^{\text{mf}} = z \xi_1 \xi_2 (N_1 + q N_2) \Delta \varepsilon \quad (3.13)$$

若考虑准化学近似($\eta \neq 1$ 的一般情况), 仍然可记 $P_{12} = \kappa P_{12}^{\text{mf}}$, 从而得到

$$1 - \kappa = \kappa^2 \xi_1 \xi_2 (\eta^2 - 1)$$

P_{11} 和 P_{22} 可用 P_{12} 表示, 再利用上式, 我们可以得到

$$P_{11} = \frac{1}{2} \xi_1 (1 - \kappa \xi_2) (N_1 + q N_2), \quad P_{22} = \frac{1}{2} \xi_2 (1 - \kappa \xi_1) (N_1 + q N_2)$$

从而

$$\Delta_{\text{mix}} H = z \Delta \varepsilon P_{12} = z \Delta \varepsilon \kappa \xi_1 \xi_2 (N_1 + q N_2) \quad (3.14)$$

后续计算也是类似正规溶液一节的做法——由吉布斯-杜亥姆关系做不定积分得出混合吉布斯自由能, 其中积分常数要用 $\Delta \varepsilon = 0$ 的状态来确定。但这里我们需要注意, 对于高分子溶液, $\Delta \varepsilon = 0$ 的状态并非理想溶液, 而是无热溶液。具体的推导留作练习, 应该能得到

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} G}{RT} = \frac{\Delta_{\text{mix}} G^a}{RT} + \frac{1}{2} z n_1 \ln \frac{1 - \kappa \xi_2}{\xi_1} + \frac{1}{2} z q n_2 \ln \frac{1 - \kappa \xi_1}{\xi_2} \quad (3.15)$$

这里的 $\Delta_{\text{mix}} G^a$ 是式(3.12)中的无热高分子溶液混合自由能。

回忆到正规溶液的讨论我们说过, $\Delta \varepsilon \neq 0$ 必定使混合熵在 $\Delta \varepsilon = 0$ 的情况 (此处即无热溶液的情况) 之上再产生超额熵贡献。因此精确地 $\kappa = 1$ 就是无热溶液。但平均场近似的结果却形如 $\Delta \varepsilon = 0$ 时的混合熵变 (即无热溶液) 加上一个假定混合概率不受相互作用势能差别影响的混合焓变, 即式(3.13), 因此平均场近似下的高分子溶液混合自由能是

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} G^{\text{mf}}}{RT} = \frac{\Delta_{\text{mix}} G^a}{RT} + \frac{z \Delta \varepsilon}{RT} \xi_1 \xi_2 (N_1 + q N_2) \quad (3.16)$$

常见于常规教科书的 Flory-Huggins 结果, 其实是配位数 $z \rightarrow \infty$ 的极限, 加上平均场近似。对式(3.12)和(3.16)取 $z \rightarrow \infty$ 的极限, $\xi_i \rightarrow \phi_i$, $q \rightarrow r$, 我们可以得到*

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} G^{\text{FH}}}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2 \quad (3.17)$$

其中 $\chi_{12} = z \Delta \varepsilon / (k_B T)$ 是相互作用参数。

这时我们可以进一步理解《高分子物理》书中 p.57 一段话:

“高分子溶液的热力学性质与理想溶液的偏差有两个方面: 首先是溶剂分子之间, 高分子重复单元之间以及溶剂与重复单元之间的相互作用能都不相等, 所以混合热 $\Delta H_M \neq 0$; ……”

这里我们进一步知道, 混合焓不为零同时还会造成混合熵偏离理想或无热情况 (除非采用平均场近似)。书中 p.59 的这段话也明确了这一点:

“……在此并没有考虑在溶解过程中由于高分子与溶剂分子相互作用变化所引起的熵变。”

书中 p.57 继续说:

“……其次是因为高分子是由许多重复单元组成的长链分子, ……这就意味着混合熵 $\Delta S_M > \Delta S_M^i$ 。”

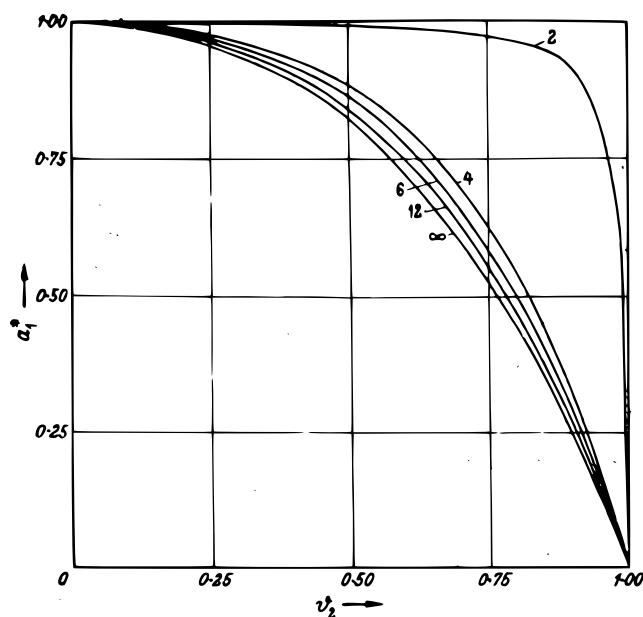


图 3.4: 无热溶液溶剂活度对溶质体积分数的曲线, 不同 z 值的结果^[9]。

这里指的其实就是无热溶液的混合熵与理想溶液的混合熵的差别。

后世保持使用 Flory-Huggins 形式的惯例, 有一定的合理之处。一般液体的平均配位数 $z > 6$ 。而数值计算结果表明无热溶液行为在 $z > 4$ 之后的差别很小(见图3.4)。因而混合熵部分采用 Flory-Huggins 形式有简洁方便的优势, 至于混合焓部分, q 与 r 的差别是否也总是可忽略? 对于线形聚合物来说,

$$\frac{q}{r} = \begin{cases} (z-1)/z, & r=2 \\ (z-2)/z, & r \rightarrow \infty \end{cases}$$

因此考虑到实际 $z < 12$, 上面这样的比值不算特别接近 1。可是, 哪怕是逻辑自洽得到的式(3.15), 也与大量实际体系的实验结果差别很大, 主要来自仅考虑相邻作用势的假定。因此 q/r 是否足够近似于 1 的问题已经不重要。实践上常把式(3.17)中的 χ_{12} 视为一个唯象的可调参数, 从而 Flory-Huggins 式成了至今大量采用的形式。

3.4 本章小节

3.5 本章内容的研究历史

至二十世纪之前, 人们对液态体系的理论认识十分有限。关于液态, 大家的理解程度仅限于范德华方程。以至溶液, 也仅知道拉乌尔定律和范托夫定律。显然, 实际体系常常偏离这些简单定理。因此, 探寻溶液的非理想现象(例如相对拉乌尔定律的偏离)的化学或微观根源, 很快就成为了研究的主题^[10]。经过近二十年的争论, 大家渐渐接受了分子间相互作用势在混合前后的差异是溶液行为偏离理想行为的原因。1916 年, J. Hildebrand 在前人的基础上总结了溶液非理想性与分子间相互作用势的关系^[11], 也就是溶液的分子间相互作用势与各组分纯物质的分子间相互作用势的差别导致了溶液的非理想性。这个物理图像被承认至今。

顺便值得一提的是, 在 1901 1910 年期间, G. Lewis 陆续提出了现在见于主流热力学教材的“偏摩尔量”、“逸度”、“活度”的概念体系^[12-13], 为描述一般真实混合物提供了完善而且数学表达简洁的概念体系。但这个体系并未迅速获得像在今天这样的广泛统治性地位。

*在 $z \rightarrow \infty$ 时类似 $z \ln f(z)$ 的式子都收敛到 0, 其中 $\lim_{z \rightarrow \infty} f(z) = 0$ 。

1920 年 1929 年期间, Hildebrand 发表了一系列论文, 提出“正规溶液”的概念^[14], 即混合体积变为零且超额混合熵变为零的溶液(因它允许混合焓变不为零)。这是一种比理想溶液适用范围更广的参考体系。正规溶液的提出, 一方面把人们的注意力集中到了非零混合焓变的微观机理的研究上, 另一方面也突出了超额熵不为零的认识空白。

正规溶液在合金材料领域立刻得到了响应。因为正规溶液的混合自由能可以解释合金材料当中的有序无序转变。Bragg 和 Williams^[4-5]正是在合金的研究兴趣背景下提出以他们命名的平均场近似的。

至此, 人们普遍认为只要 $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$, 溶液就是理想的。1935 年, E. Guggenheim 首次注意到^[15], 这一结论还需加上“溶质与溶剂分子尺寸相近”的必要条件。这一条是“必要条件”的结论, 是在通过具体统计力学出发推导出理想溶液混合熵的过程发现的。逻辑上这说明, 如果溶剂分子尺寸不同, 无热条件下的混合熵变未必仍是理想溶液的形式, 即超额混合熵不必为零。也正是在这个推导任务中, Guggenheim 使用了格子模型。

值得说明的是, 在当时统计力学刚刚兴起。R. Fowler 是统计力学除吉布斯之外的另一位奠基人。Guggenheim 是 Fowler 的第一位学生。

Bragg-Williams 平均场近似的结果与实验的差异, 继续引起当时研究者的关注。1935 年 H. Bethe 首次认识到, 既然假定了分子间作用势的差异, 就不能再假定分子间完全随机混匀^[16]。他在这篇论文中首次提出一种方法去考虑有序相邻对的条件概率。按照 Bethe 的方法, 可以按需考虑任一中心格子之外数层分子的种类的条件概率。但实际操作下, 到第二层已经十分繁琐, 因此第一层的结果——也就是有序相邻对的条件概率——获得了重视。次年, R. Peierls 重新梳理了 Bethe 的方法, 提出了一种通过自洽性原则来处理有序相邻对的条件概率的方法^[17], 使得数学操作从人工枚举转化为积分微分方程。这个近似今天也被称为 Bethe-Peierls 近似。至此, 这些研究工作都是以合金材料为研究背景的。

另一方面, Fowler 不断尝试用他当时建立的统计力学基本理论来处理各种实际问题。其中他采用格子模型来处理气体在固体表面吸附的问题^[18], 这个问题在数学模型上跟二元混合物是相同的。Fowler 在这篇论文里仍然只做了平均场假定。Peierls 认识 Bethe 的方法也可以用到这个实际问题中^[19]。他的论文发表后, Fowler 的另一名学生——中国科学家张宗燧——就接着进行 Bethe-Peierls 方法的推广和一般化的数学物理工作, 发表了一系列论文^[20-21], 最终在 1939 年已赴哥本哈根后发表了最具一般性的结果: 把 n 个球放入 $N > n$ 个格子中, 使得连续两格都有球的总数为 X 的方法数 $g_2(N, n, X)$ 的表达式^[22]。其中, Fowler 的又一名中国学生——王竹溪, 也在期间发表了相关的工作^[23]。王竹溪回国后, 在西南联大任教。杨振宁在王竹溪的指导下攻读硕士期间继续了关于溶液格子模型统计的工作^[24]。1945 年, 他针对 Bethe-Peierls 方法的计算需要计算一个很难的微分积分方程的问题, 提出了一个勒让德变换的聪明技巧, 不仅解决了 Bethe 的一阶近似, 还可以推广到比最邻近相互作用更加远程的相关性的计算^[25]。在此基础上, 1949 年李荫远发表了在不同实际体系上的应用工作^[26]。可以说, 中国科学家在那个艰苦的年代, 在溶液格子模型统计的研究领域仍洒下了浓墨重彩的一笔。

以上工作均把重点放在了非零的相互作用势如何影响局域分子排布的相关性, 从而影响混合熵变上, 一般是假定溶剂和溶质分子尺寸相当的, 因而属于正规溶液的工作。自 1935 年 Guggenheim 提出尺寸相当是 $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ 时溶液为理想溶液的必要条件后, 他在 1936 年的会议上再次强调这一点^[27]并引起了更广泛的重视。1937 年 Fowler 和 Rushbrooke 首先尝试了溶质为 2 聚体(占两个格子)的推导^[28]。在当时, 无论是混合熵还是混合焓都是需要写下配分函数后给出的, 后者需要计数构形数。Fowler 和 Rushbrooke 在这篇论文中没有采用 Bethe 的方法, 仅得出 $N_1 \ll N_2$ 和 $N_1 \gg N_2$ 的情况, 至少证明了哪怕 $\Delta_{\text{mix}}H = 0$, 仅由于溶质尺寸较大, 也会使溶液偏离拉乌尔定律。准确的二聚体结果则由张宗燧于 1939 年给出^[29]。A. Miller 于 1942 年推广到了三聚体的情况^[30-31]。1944 年 W. Orr 用 Bethe 方法给出了一般 r 聚体的结果^[32]。

同在 1944 年 Guggenheim 为这件本已划上句号的事情作了实质上更重要的贡献。他用比 Bethe-Peierls 更简单的方法得出了 r 聚体的无热混合熵, 并确认了张宗燧和 Miller 关于二聚体和三聚体的结果^[33]; 同时

又证明了 Bethe 的一阶近似,跟他提出的准化学近似是等价的^[34]。精细平衡的考虑和准化学近似,都在物理上作为更充份的理由支撑了 Bethe–Peierls 的做法,而且数学推导大大简化至本科一年级数学的水平。这些两大成果总结在了他于 1952 年出版的书中^[8],也已经体现在本讲义之前几节的讲述当中。

从 Bragg 开始介绍的主要是发生在英国的研究进展(杨振宁的工作除外)。1935 年, K. Meyer 和 Lühdemann 发表的论文报道了几种大分子溶质(分子量几百左右)在一系列溶剂中的溶液的渗透压数据,旨在研究溶液的非理想性^[35]。他们发现了所研究的体系有超额混合熵。1936 年, E. Hückel^[36]推导了范托夫定律的偏离展开式,发现一次近似系数含有混合物组份分子体系的比例,因此暗示了仅分子体积差异就足以造成非理想性。他在同一篇论文中分析了 Meyer 和 Lühdemann 的实验数据,发现数据支持了这一说法。1937 年法国科学家 C. Boissonnas 用量热法直接测混合焓变,同时结合已报道的混合自由能数据计算混合熵变,发现了正的超额混合熵变^[37]。Fowler 和 Rushbrooke 在 1937 年的工作,理论上证实了分子尺寸差异足以造成超额混合熵变,这引起了 Meyer 的重视。1940 年 Meyer 对之前的实验结果进行总结^[38],正式提出大分子溶质溶解增加超额混合熵的物理原因是这种分子有大量的“内部活动性”(effet de mobilité intérieure)。在这篇论文中的插图(见图 3.5)已十分接近今天教科书中高分子溶液格子理论的图示。

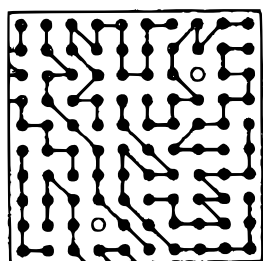


Fig. 1 a.

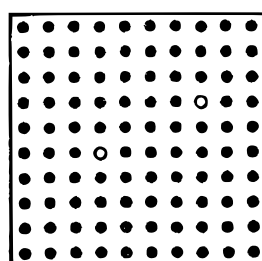


Fig. 1 b.

Possibilités d'arrangement de blanc dans un système de chaînes noires (a) ou de boules noires (b). A concentration élevée de noir, le nombre de complexions de blanc est le même dans les deux cas.

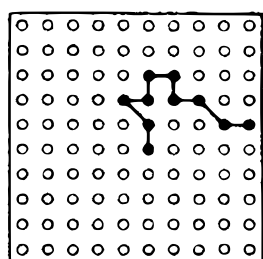


Fig. 2 a.

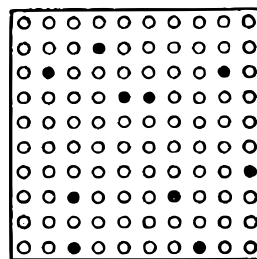


Fig. 2 b.

Possibilités d'arrangement de blanc dans un système comprenant des chaînes noires (a) ou des boules noires (b). A faible concentration de noir, les complexions de blanc sont plus nombreuses dans b.

图 3.5: K. Meyer 在 1940 年的论文中展示大分子与小分子溶质的构形数。Fig. 1 是浓溶液情况,溶剂分子的排布方法数在大分子和小分子溶液中差不多; Fig. 2 是稀溶液情况,溶剂分子的排布方法数在小分子溶液中远大于大分子溶液。Meyer 认为这种差异是造成超额混合熵的原因。图自^[38]。

至 1940 年, Guggenheim、Fowler、Rushbrooke、Hückel 和 Meyer 等人在英国和欧洲大陆的工作开始引起了在美国的 M. Huggins 的重视,他在 1941 年发表了第一篇论文^[39]。根据 Flory 自述^[40],他第一次了解到 Huggins 的工作,是在 1941 年 6 月于康奈尔大学举行的胶体研讨会上。在那次研讨会上, Flory 发表了一篇关于非线形聚合物凝胶化和网络形成理论的论文,这个主题与溶液热力学内容无关,后来也获得了广泛的认可。从 Huggins 的演讲中, Flory 惊讶地得知他所进行的工作与 Flory 当时正准备发表的关于聚合物溶液热力学的研究非常相似。演讲结束后, Flory 跟 Huggins 说他也在进行类似的研究。Huggins 非常和蔼地鼓励

作为他晚辈的 Flory。Flory 在同年稍晚于 Huggins 发表了他关于溶液热力学的论文^[41]。正如本讲义之前总结的那要, Flory-Huggins 正确地得出了高分子无热溶液的混合熵变在配位数 $z \rightarrow \infty$ 的结果, 同时按平均场近似得出了混合焓变的结果。

虽然 1960 年以来非格子的统计力学得到了长足发展, 包括聚合物溶液在内的液体统计力学中, 格子模型已非主流, 但它仍然在获得近世化的改善。最值得注意的是 K. Freed 及其同事的多年工作。Freed 基于格子模型做了类似 Mayer 集团展开的处理。使得格子模型可作为一个不亚于非格子统计模型的液体研究手段^[42], 应用于不限于溶液, 甚至不限液态聚合物体系问题中^[43-45]。正如本章开头所言, 格子模型对粒子空间排布的离散化处理, 使得计算构形数——即粒子排布方式的总数——这件艰巨任务有可行性。在应用方面, 1970 年代形成的 UNQUAC (UNiversal QUAsiChemical) 模型^[46-47]已成为常用的液体热力学参数计算模型, 常用于相平衡(即液-固、液-液或液-气平衡)的描述。正如前面介绍的那样, 准化学近似只是 Bethe 的一阶近似。最新的 COSMOSPACE 模型^[48]则通过自洽原则给出了适用于更加强相关体系的应用模型。这些都说明, 格子模型至今仍是液态物理理论与应用研究的重要理论模型。

附录

第四章 数学知识补充

4.1 欧拉齐次函数定理的证明

定义 1. 设 k 是整数, \mathcal{V}, \mathcal{W} 是同数域 \mathbb{F} 上的向量空间, C 是 \mathcal{V} 的一个满足 $\forall \mathbf{r} \in C, s \in \mathbb{F} \setminus 0 \wedge s\mathbf{r} \in C$ 的凸锥。若函数 $f: \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{W}$ 有一个以 C 为定义域的偏函数满足

$$\forall \mathbf{r} \in C \forall s \in \mathbb{F} \setminus 0, f(s\mathbf{r}) = s^k f(\mathbf{r})$$

则称 f 是一个 k 次齐函数 (*homogeneous function of degree k*)。

留意到, 0 次齐函数就是恒等映射。

若 $\mathbb{F} = \mathbb{R}$, 我们常考虑正次齐函数, 即限制 $s > 0$ 。此时 k 可推广至实数。此时留意到, 有些正次齐函数不是齐函数。例如, 若 \mathcal{V}, \mathcal{W} 是赋范向量空间, 函数 $f(\mathbf{r}) = \|\mathbf{r}\|$ 是正次齐函数, 但不是齐函数。

定理 1 (齐函数的欧拉定理). 设 k 是实数, n 是正整数, 函数 $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ 在 \mathbb{R}^n 的开子集 D 上可微分, 且为 k 次齐函数, 则 f 在 D 上满足偏微分方程

$$kf(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \cdot \nabla f(\mathbf{r})$$

证明. 因为 f 是正次齐函数, 故在 D 上有

$$\forall s > 0, f(s\mathbf{r}) = s^k f(\mathbf{r})$$

两边对 s 求导下式在开集 D 上仍成立

$$\forall s > 0, s\mathbf{r} \cdot \nabla f(s\mathbf{r}) = ks^{k-1}f(\mathbf{r})$$

当 $s = 1$ 时命题得证。□

不太严格但较易懂的版本可见《物理化学》上册附录 I.8。

第五章 物理学知识补充

5.1 平衡态统计力学基础

5.1.1 系综与公设

在量子力学基础里,我们已经清楚,给定一个处于某能级 E 的系统,它的简并度 $\Omega(E)$ 由该系统的粒子数 N 和势阱限制区域体积 V 所确定。一个只做体积功的简单孤立体系,其热力学能 U 就是其总能量 E 。确定这个体系的平衡态的状态变量是 (N, V, E) 。此时,系统可以且只可以取由 (N, V, E) 所确定的 $\Omega(E)$ 个简并量子态;系统无论采取这 $\Omega(E)$ 个简并量子态的哪一个,都满足相同的 (N, V, E) 约束值。

在经典力学基础里,我们也已经清楚,如果我们考虑的是由 N 个质点所组成的经典力系,限制在一个体积为 V 的区域内,那么它的动力学状态可由各粒子的位置和动量

$$(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \equiv (\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$$

的一组取值所确定。在限制总能量为 E 下,这个系统仍然可以取很多组不同值的 $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ 。

一般地,我们称体系由一组宏观状态变量 (X, Y, \dots) 所确定的热力学平衡态称作体系的一个宏观状态,这组状态变量称为宏观约束。在一定的宏观约束下,体系可以取大量的微观状态(无论是量子态还是经典动力学状态),且由一个微观状态,也能计算出相同的宏观性质。我们系统的某性质 M 在确定状态参数 (X, Y, \dots) 平衡态下恒定的宏观观测结果记为 $M(X, Y, \dots)$,而把从微观状态计算得到的性质记为 \tilde{M} 。性质 \tilde{M} 顶上的“ \sim ”表示这是微观状态的函数,以区别于同一物理量的宏观状态性质 M 。

体系可以取的所有微观状态组成一个概率论意义上的样本空间。例如非相对论经典力学中 N 个粒子的位置 $\mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3$ 和动量 $\mathbf{p}_i \in \mathbb{R}^3$ 可在整个 \mathbb{R}^{6N} 空间取值。但是在一定的宏观约束下,体系取不同微观状态的概率是不同的。例如,在恒定粒子数 N 、体积 V 和总能量 U 的宏观约束下,任一粒子位置处在这个体积区域之外的概率就无限小。如果我们给一个在某宏观约束 (X, Y, \dots) 下处于平衡态的体系不断拍摄快照,快照中能分辨该体系的瞬时微观状态。则这些微观状态均满足 $\tilde{X} = X, \tilde{Y} = Y, \dots$ 。随着拍照次数 \mathcal{N} 的增加,体系在这个宏观约束下能取的微观状态都出现过了,而且出现次数的直方图将趋于一个稳定的分布。这是概率论当中“随机试验”的思想。现在我们进一步假想,每次拍照不仅把这个系统当时处于的微观状态记录了下来,还对处于这个宏观约束的系统作了一分“活的复制”。我们讨论的快照次数 \mathcal{N} 很大,于是对系统的复制数也就很大。所谓“活的复制”,就是复制下来的每个假想系统都能够在相同的宏观约束下自行运动发展而不必保持其在被拍摄快照时的那个微观状态。如果我们要求,这一套复制的数量 \mathcal{N} 非常大,以保证平衡态下任一时刻只要我们把它们拿出来统计一番,其微观状态分布直方图都已经达到了那一个稳定的曲线(在概率论意义上我们其实要求 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$);而且这些复制的系统完全相同且处于相同的宏观约束之外,但它们各自的运动变化是相互独立的,那么就把这样一个对实际系统的大量复制的集合称为系综(ensemble)。系综当然是一个假想的概念。它的出发点是无穷次随机试样反映统计规律的概率论思想,但又有超出了这个想法的内容(这些系统复制是“活的”)。

我们如果能够知道体系在一定的宏观约束 (X, Y, \dots) 下达到平衡态时,满足该宏观约束的个微观状态的概率,那么对系统的某一性质 $M(X, Y, \dots)$ (若它有对应的微观状态计算方法所得到的 $\tilde{M}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$),我们

都可以按这个密度去计算 \tilde{M} 的期望。具体地, 设满足宏观约束的第 j 个微观状态的概率质量函数是 P_j , 按这个微观状态计算的性质取值是 \tilde{M}_j , 则记

$$\langle \tilde{M} \rangle \equiv \sum_{j \in \{\text{满足宏观约束 } (X, Y, \dots) \text{ 的所有微观状态}\}} P_j \tilde{M}_j$$

称为性质 M 的系综平均 (ensemble average)。其中, 除了求和序号 j 遍历的是满足宏观约束 (X, Y, \dots) 的所有微观状态个数外, 各微观状态的概率质量 $\{p_i\}$ 的取值是依赖宏观约束 (X, Y, \dots) 的, 因此, 尽管求完系综平均之后的 $\langle \tilde{M} \rangle$ 已经不依赖具体的微观状态了, 但还依赖宏观体系的状态变量 (X, Y, \dots) 。

平衡态统计力学的第一个公设是系综平均公设: 在平衡状态下, 体系的宏观性质 M 等于相应宏观约束下体系的微观状态的系综平均, 即 $M = \langle \tilde{M} \rangle$ 。

我们实际上不可能真给一个系统拍无穷多个快照然后统计出这个系统在某宏观约束下的微观状态概率分布函数。统计力学理论在给出系综平均公设之后, 必须还要先验地告诉我们, 这个概率分布是怎样的。

现在我们考虑宏观约束为 (N, V, E) 的情况。热力学中, 一个体系的平衡态由 (N, V, E) 确定的, 应属于一个体积为 V 的单组份孤立系统 (且没有外场的作用)。我们把 (N, V, E) 约束下的系综称作微正则系综 (microcanonical ensemble)。

平衡态统计力学的第二个公设是孤立系统的等先验概率原则 (principle of equal apriori probabilities)。量子力学告诉我们, 一个体系在宏观约束 (N, V, E) 下, 其能量简并度 $\Omega(E)$ 是确定的。此时等先验概率原则要求, 实际体系处于这 $\Omega(E)$ 个微观状态中的任一个的概率相等。具体地, 假定能量 E 的简并态标记为 $\{1, 2, \dots, j, \dots\}$, 则微正则系综的微观状态概率质量函数就是

$$P_j = \frac{1}{\Omega(E)}, \quad j = 1, 2, \dots$$

其归一化条件是

$$\sum_{j=1}^{\Omega(E)} P_j \equiv 1$$

5.1.2 正则系综

正则系综概率分布的形式推导

封闭系统允许了系统与环境的能量交换。达到平衡太, 系统与环境同处一个温度 T 。因此确定一个单组份简单封闭系统的状态变量是 (N, V, T) 。在热力学基础的章节我们已经解释过, 我们常常让系统跟一个温度就是 T 的“大热源”环境接触来实现控制系统下于我们想要的温度, 只要这个环境规模足够大, 它自己的温度变化就可以忽略, 近似于一个总能恒定在温度 T 的体系。

我们把宏观约束为 (N, V, T) 的体系的系综称为正则系综 (canonical ensemble)。正则系综就是用来讨论上述这种封闭系统的情况的。从统计力学的角度, 我们需要知道, 在宏观约束 (N, V, T) 下, 体系每一微观状态概率, 以便我们能够对微观状态计算出来的性质进行系综平均, 来预测宏观性质。但是我们唯一拥有的, 能够赋予微观状态以概率的公设——等先验概率原则——是应用于一个孤立系统 (微正则系综) 的。而在 (N, V, T) 约束下, 系统的各微状态可能取不同的能量, 而显示出一个能量的分布谱。我们注意到, 系统与大热源环境一齐可视为一个达到了平衡态的孤立系统。我们将通过恰当地构造一个很大的孤立系统, 然后视其中一个子系统为与这个大系统的剩余部分热交换达到平衡态, 来解决这个子系统处于它的某微状态的概率问题。此时, 由于大系统满足微正则系综, 因而这个大系统的各个微观状态概率相等, 但在大系统的这么多微观状态当中, 只有部分是我们所关心的小系统恰好处于我们所关心的微观状态的。通过概率论可以从前者的概率去计算后者的概率, 从而得出这个小系统的微状态概率, 而这正是一个 (小) 封闭系统在热平衡时 (即正则系综) 的微观状态概率。

具体地,我们假想有 \mathcal{N} 个数量为 N 、体积为 V 的小系统,拼接成一个大的系统。这些小系统之间的分隔不允许物质交换,体积也恒定,但允许热交换。我们先把如此拼接而成的大系统放到一个更加大的、温度为 T 的大热源环境中达到热平衡,此时这个大系统中的各个小系统都处于 (N, V, T) 状态了。然后我们把这个大系统从大热源环境中取出并隔绝,变成一个孤立系统。

由于这个大系统是孤立系统,它能取的微观状态均等概率。但是我们要进一步讨论大系统的微观状态与小系统的关系,以便得出某一个小系统处于其某个微观状态的概率。

首先,这个大系统的总粒子数应该是 $\mathcal{N}N$ 、总体积应是 $\mathcal{N}V$ 。由于每个子系统的粒子数 (N, V) 是确定的,因此每个子系统可取的能级(量子本征值)以及每个能级的简并度也是确定的(见量子力学基础)。我们把每个子系统可取的能级值列为 $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$ 。这里的各个能量值不是一个能级列表;如果某能级有简并度,我们就把这一能级按其简并数列成 j 不同的多个取值相同的 E_j 。也就是说 j 遍历的是,每个小系统可取的所有微观状态;当我们说一个小系统取能量 E_j 时,不仅说出了它所取能量的大小是 E_j 的值,还说出它取了哪个能级下的哪个简并态。

然后我们再考虑,这个大系统在当初与大热源环境处于热平衡时,体系取了某总能量 \mathcal{E} 。现在它被孤立出来了,总能量 \mathcal{E} 保持不变。也就是说它是一个宏观约束为 $(\mathcal{N}N, \mathcal{N}V, \mathcal{E})$ 的系统。但是它的各个小系统之间可以发生热交换,所以这些小系统,谁取什么能级,可以变来变去,只要满足它们加起来的总能量恒定为 \mathcal{E} 。我们可以先作一个类别区分。记有 n_j 个小系统取能量值 E_j 。那么不管 n_j 怎么取值,以下总成立

$$\sum_j n_j = \mathcal{N}, \quad \sum_j n_j E_j = \mathcal{E} \quad (5.1)$$

满足这个规定的 $\{n_1, n_2, \dots\}$ 的取值可以有很多套。我们把某一套取值简记为向量 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots)$ 。

第三步,我们要注意到,在我们所考虑的这个问题中,各个小系统之间是可区分的。因为我们最后要关心某一个选定的小系统的微状态,这种可选定性说明,我们能够分辨小系统。这样的话,某一满足约束(5.1)的 \mathbf{n} , 就仅规定了有 n_1 个小系统能量为 E_1 、 n_2 个小系统能量为 E_2 、……而没有具体区分,到底哪 n_1 个小系统能量为 E_1 、哪 n_2 个小系统能量为 E_2 、……。如果我们想要讨论,各小系统能量值,在满足约束(5.1)下的取法一共有多少种,那么就相当于要从 \mathcal{N} 个可分辨的小球中,选 n_1 个放到 E_1 盒子里、选 n_2 个放到 E_2 盒子里、……这样的放法还只是给定某 \mathbf{n} 时的情况。记它的方法数是 $W(\mathbf{n})$, 则

$$W(\mathbf{n}) = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_j (n_j!)}$$

注意到,满足约束(5.1)的 \mathbf{n} 还有好多个。所以总共有 $\sum_{\{\mathbf{n}\}} W(\mathbf{n})$ 种满足约束(5.1)情况。这里面的每种情况,既是大系统的一个微观状态,其中各小系统又都处在了其某一微观状态(取了某 E_j)。

第四步,我们现在关心,某个小系统取 E_j 的概率。由于大系统遵循微正则系综,因而其 $\sum_{\{\mathbf{n}\}} W(\mathbf{n})$ 个微状态概率均等。但在些大系统微观状态当中,每一个都可能不同数量的小系统的状态是 E_j 。或者说,每个大系统的微观状态中,取状态 E_j 的小系统个数占比 n_j/\mathcal{N} 是不同的。如果我们要问,某一选定的小系统取 E_j 的概率是多少,那就要问,大系统的这么多微观状态中,平均有几分之几的小系统取 E_j , 这也就是要问 n_j/\mathcal{N} 在大系统的这么多个微状态之中的平均值是多少。现在大系统的微状态概率均等,这个平均值是能算的。关键是要表出,大系统取每一微观状态时,到底有多少个小系统取 E_j 。大系统取每一微观状态时,有多少个小系统取 E_j 呢? 只要这个微观状态是属于某给定 \mathbf{n} 的 $W(\mathbf{n})$ 个之一,那看看这个 \mathbf{n} 中的 n_j 是几,就有几个小系统取 E_j 。我们记 $\pi_j(\mathbf{n})$ 为取向量 \mathbf{n} 的第 j 个分量值的函数。则某给定 \mathbf{n} 的 $W(\mathbf{n})$ 个大系统微状态中的每一个,都有 $\pi_j(\mathbf{n})$ 个小系统取 E_j 。这些大系统微观状态中的第一个中,取 E_j 的小系统占比就都是 $\pi_j(\mathbf{n})/\mathcal{N}$ 。其他 \mathbf{n} 的情况也依此类推。因此,想求取 E_j 的小系统占比的平均值,就要把每一个大系统微观状态下取 E_j 的小系统占比加起来,除以大系统微观状态数总数,它就是:

$$\frac{\overline{n_j}}{\mathcal{N}} = \frac{\sum_{\{\mathbf{n}\}} W(\mathbf{n}) (\pi_j(\mathbf{n})/\mathcal{N})}{\sum_{\{\mathbf{n}\}} W(\mathbf{n})}$$

上式就是我们最终想求的,一个与温度为 T 的大热源保持热平衡的封闭系统,取某一微观状态的概率。

经过这四步考虑,我们完成了正则系综概率分布的形式推导。我们需要具体地把这个表达式计算为更有用的形式。这是需要取 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ 极限才能做到的。附录 xxx(待补充)将会证明,当 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ 时,一个满足多项分布 $W(\mathbf{n})$ 的随机变量 \mathbf{n} 的均值 $\bar{\mathbf{n}}$ 将趋于那个使分布概率密度最大的那个值 \mathbf{n}^* ,且分布的宽度收敛。所以 \mathcal{N} 越大,拿 \mathbf{n}^* 代替 $\bar{\mathbf{n}}$ 的误差就越小。虽然在 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ 的同时 $\mathbf{n}^* \rightarrow \infty$ (意思是均值向量 \mathbf{n}^* 的各分量 n_j^* 都发散),但我们关心的比例 n_j^*/\mathcal{N} 保持有限的定值。因此,在 $\mathcal{N} \rightarrow \infty$,正则系综概率质量函数

$$P_j = \frac{\bar{n}_j}{\mathcal{N}} = \frac{n_j^*}{\mathcal{N}}$$

由于 $\sum_j \bar{n}_j = \mathcal{N}$ 故 P_j 满足归一化条件——正如其所应当。

我们再复述一次 n_j^* 是什么。 n_j^* 是使大系统满足约束(5.1)的某 \mathbf{n} 中,使 $W(\mathbf{n})$ 最大的一个(记为 \mathbf{n}^*)的第 j 个分量。我们可以用拉格朗日乘子法去解,在满足约束(5.1)下使函数 $W(\mathbf{n})$ 最大的这一最值问题(见附录 XXX 待补充)。结果得到, \mathbf{n}^* 的每个分量都取:

$$n_j^* = \mathcal{N} e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}, \quad j = 1, 2, \dots$$

时满足这一要求。其中 α, β 是拉格朗日乘子。利用 $\sum_j n_j^* = \mathcal{N}$ 可以把 α 消掉,从而,正则系综的概率质量函数的形式变为

$$P_j(N, V, T) = \frac{e^{-\beta(T)E_j(N, V)}}{\sum_i e^{-\beta(T)E_i(N, V)}}, \quad j = 1, 2, \dots \quad (5.2)$$

式中我们明显地提醒,系统可取的能量状态数是依赖 (N, V) 约束而确定的。整个问题还有一个控制量,那就是大系统在孤立出来之前的恒定温度 T 。在这个问题中如果改变系统的温度,将会改变这个大系统的总能量 \mathcal{E} ,故会影响满足相应约束的 $\{\mathbf{n}\}$ 。连同小体系的能级 $\{E_j\}$ 对 (N, V) 的依赖,最终 P_j 应该依赖 (N, V, T) ,由上式,对 T 的依赖就应来自 β ,故 $\beta = \beta(T)$ 。这也在式中体现。

式(5.2)中的分母记为 $Q = Q(N, V, T)$,称为正则系综配分函数(partition function),正式地

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

以后我们将会看到,其他不同类型的系综的配分函数 $Q(X, Y, \dots)$ 都是相应宏观约束 (X, Y, \dots) 下,系统微观状态的概率密度函数的归一化因子。

β 是什么?

照理, α 和 β 的值需要代回到原函数中,在令原函数取最值时解出来。但是在我们现在的问题中, $W(\mathbf{n})$ 的值是不可知的。要继续讨论,就需要用到统计力学的第一条公设了。注意到,在没有各种外场作用时,一个系统的总能量就是它的热力学能(即内能)。这就能够联系函数 $W(\mathbf{n})$ 与体系的热力学状态函数。我们将看到,通过联系微观状态统计结果与宏观热力学函数,可进一步明确 β 的热力学角色。

具体地,我们现在直接就能得到,无外场作用下一个分子数为 N 、体积为 V 、温度为 T 的单组分简单封闭系统的内能

$$U = E = \langle \tilde{E} \rangle = \frac{\sum_j P_j E_j}{\sum_j P_j} = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

其次,我们看到

$$-p_j = \left. \frac{\partial E_j}{\partial V} \right|_N$$

是一个压强(参照(1.8))它的意义是,系统取第 j 个微观状态时,体积变化 dV 所做的功。 p_j 是系统的微观状态性质,故有

$$\sum_j P_j \left. \frac{\partial E_j}{\partial V} \right|_N = -\langle \tilde{p} \rangle$$

现在我们就 $U = U(T, V)$ 进行全微分(封闭体系 N 恒定), 并利用 Tobolsky 方法, 可以得到:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T\beta_V - p$$

而刚刚由微观状态的正则系综平均得到的 $\langle \tilde{E} \rangle$ 和 $\langle \tilde{p} \rangle$ 也可以作相应的导数, 与上式对应。记得 $E_j = E_j(T, V)$ 和 $\beta = \beta(T)$, 我们先分别得到

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial V} \right|_{N,T} &= -\langle \tilde{p} \rangle + \beta \langle \tilde{E} \tilde{p} \rangle - \beta \langle \tilde{E} \rangle \langle \tilde{p} \rangle \\ \left. \frac{\partial \langle \tilde{p} \rangle}{\partial T} \right|_{N,V} &= \frac{d\beta}{dT} (\langle \tilde{E} \rangle \langle \tilde{p} \rangle - \langle \tilde{E} \tilde{p} \rangle) \end{aligned}$$

比较两式得

$$\left. \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial V} \right|_{N,T} = -\langle \tilde{p} \rangle - \beta \left(\frac{d\beta}{dT} \right)^{-1} \left. \frac{\partial \langle \tilde{p} \rangle}{\partial T} \right|_{N,V}$$

再与 $(\partial U / \partial V)|_T$ 表达式比较可得

$$\frac{d\beta}{dT} = -\frac{\beta}{T} \Leftrightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$

其中 k 是不依赖温度、体积、分子数的常数。

以下我们将利用“熵是广度性质”这一来自热力学的信息进一步发现 k 是一个普适常数。我们考虑两个系统 A、B 处于同一温度 T , 记它们的熵分别为 S_A 和 S_B , 分子数分别为 N_A, N_B , 体积分别为 V_A, V_B 。在这里, 我们要区分系统 A 和系统 B 的分子种类, 它们是不同的分子。这使得系统 A 与系统 B 之间是可区分的。

我们像之前推算正则系综那样, 把一个系统 A 和一个系统 B 视为一对称作系统 AB, 它们之间可做热交换, 但没有物质交换和体积变化。把 \mathcal{N} 对温度已经处于系统 AB 拼接成一个大系统, 每个小系统 AB 体积一定, 各小系统 AB 之间只有能量交换而没有物质交换。让这样的一个大系统与一个温度为 T 的更大的热源接触达到热平衡之后, 再孤立出来, 成为一个大的孤立系统。此时, 系统 A 和系统 B 的各的可取微观状态数都是确定的, 以能量列表分别记为 $\{E_j^A\}, \{E_j^B\}$ 。记取微观状态 E_j^A 系统 A 数量是 n_j^A , 则一套分类法可用向量 \mathbf{n}_A 表示。系统 B 的也类似。那么, 给定某种分类 $(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_B)$ 下的放法数 $W(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_B)$, 就等于

$$W(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_B) = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_j (n_j^A!)} \frac{\mathcal{N}!}{\prod_j (n_j^B!)}$$

按照约束

$$\sum_j n_j^A = \sum_j n_j^B = \mathcal{N}, \quad \sum_j (n_j^A E_j^A + n_j^B E_j^B) = \mathcal{E}$$

使用拉格朗日乘子法求使 $W(\mathbf{n}_A, \mathbf{n}_B)$ 最大的 $(\mathbf{n}_A^*, \mathbf{n}_B^*)$, 将带有三个待定乘子: α_A, α_B 和 β , 其中 α_A 和 α_B 来自两个数量的约束, β 来自能量的约束。后面的步骤与前面推导正则系统类似, 因此可以得到, 小系统 AB 取微观状态 (E_i^A, E_j^B) 的概率质量函数 P_{ij} 为

$$P_{ij} = P_i^A P_j^B = \frac{e^{-\beta E_i^A} e^{-\beta E_j^B}}{Q_A Q_B}$$

其中 P_i^A, P_j^B 分别是系统 A 取微观状态 E_i^A 而不论与它结伴的系统 B 的微观状态的概率质量函数, 以及系统 B 取微观状态 E_j^B 而不论与它结伴的系统 A 的微观状态的概率质量函数。 $Q_A = \sum_i e^{-\beta E_i^A}, Q_B = \sum_j e^{-\beta E_j^B}$ 。这是两个可分辨系统 A 和 B 在仅有热交换时的正则系综概率分布。由于以上讨论的系统 A 和 B 是一般意义的, 因此我们讨论的结果说明, 某系统 A 与另一个系统 B 达到热平衡时, 它们共享一个 β 。而系统 A 可以再和 $B', B'' \dots$ 达到热平衡, 都共享一个 β 值。换句话说, 任意两个系统之间达到给定 T 下的热平衡时, 都

将有相同的 β 值,而前面又已明确了 $\beta = 1/(kT)$,故 k 是一个普适常数。我们可以通过任何方便的模型来得到 k 的具体值。例如,理想气体的统计力学模型推出 $pV = NkT$,而理想气体状态方程是 $pV = nRT$,其中 R 是气体常数,其发现和值的确定远早于 k 。比较二式可得 $k = nR/N = R/N_A$,其中 n 是摩尔数、 N_A 是阿伏加德罗常数。

这个常数 k 是玻尔兹曼在思考熵与概率的关系时^[49]就已明确的,但是在当时这个常数总是以用气体常数表出的形式出现的。普朗克在推算黑体辐射的能谱形式(并引发了二十世纪早期的物理学危机)时^[50],才采用了明显出现的 k ,并称之为玻尔兹曼常数,同一论文中还连带提出了普朗克常数 h 。现在我们正式将这个常数记为 k_B 。

热力学对应关系

尽管式(5.2)的概率质量函数表达式是正则系综的基本结论,但是体系的宏观热力学状态函数都是相应微观状态函数的系综平均,所以都不再具体依赖各个 E_j ,而可以只用正则系综配分函数 $Q(N, V, T)$ 来表达。首先看到:

$$\left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right|_{N,V} = -\frac{\langle \tilde{E} \rangle}{k_B T^2}$$

故有

$$U = \langle \tilde{E} \rangle = k_B T^2 \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right|_{N,V}$$

类似地不难得出

$$p = k_B T \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{N,T}$$

现在我们找出熵的对应关系。记函数 $f = \ln Q = f(\beta, \{E_j\})$,对其作全微分得

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial \beta} \right|_{\{E_j\}} d\beta + \sum_k \left. \frac{\partial f}{\partial E_k} \right|_{\beta, \{E_{i \neq k}\}} dE_k$$

我们可以计算出其中

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f}{\partial \beta} \right|_{\{E_j\}} &= -\langle \tilde{E} \rangle \\ \left. \frac{\partial f}{\partial E_k} \right|_{\beta, \{E_{i \neq k}\}} &= -\beta P_k \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} df &= -\langle \tilde{E} \rangle d\beta - \beta \sum_j P_j dE_j \\ \Leftrightarrow d(f + \beta \langle \tilde{E} \rangle) &= \beta \left(d\langle \tilde{E} \rangle - \sum_j P_j dE_j \right) \end{aligned}$$

写成上列的形式后,我们假想一个适应上式的过程。我们还是考虑之前的那个由 \mathcal{N} 个小系统拼接成大系统的模型。我们改变每个小系统的体积 dV (做功),这将使得每个小系统的各个微观状态能量产生相应的变化,但却不改变总能量为 \mathcal{E} 的约束。我们再将大系统放回到一个大热源环境中,然后使这个大热源从原来的温度 T 变化到 $T + dT$,然后再把它孤立出来,实现温度的微变化。

如果有 n_j 个系统处于能量 E_j ,那么 $n_j dE_j$ 就是使这些系统的能量从 E_j 变为 $E_j + dE_j$ 所做的功(所以说这个能量变化是做功实现的,是因为我们是通过改变体积 dV 实现的)。但到底处于能量 E_j 的系统数 n_j 平均是多少,必须征询概率质量函数 $P_j = \bar{n}_j/\mathcal{N} = n_j^*/\mathcal{N}$ 。因此,我们可以说通过体积变化 dV 系统所做

的总的功 $\sum_j n_j dE_j = \sum_j P_j dE_j$, 这是上式等号右边的第二项。由热力学第一定律, 总能量变化 $d\langle \tilde{E} \rangle$ 除去所做的功之外, 就是上述过程的可逆热 dQ_{rev} 。所以上式实际上暗示

$$d(f + \beta \langle \tilde{E} \rangle) = \beta dQ_{\text{rev}}$$

因此, 按式(1.1)的精神和 $\beta = 1/(k_B T)$ 可得

$$S = \frac{\langle \tilde{E} \rangle}{T} + k_B \ln Q + C$$

其中 C 与 $T, \{E_j\}$ 都无关的积分常数。考虑到 $E_j = E_j(N, V)$, 我们也可以说 C 是与 (N, V, T) 无关的积分常数。当温度 T 趋于零时(记得热力学公式中的温度 T 是绝对温标), 熵趋于这个积分常数 C , 因此这个积分常数 C 的物理意义是体系在绝对零度的熵, 它是依赖所讨论的体系的类型的, 对于同一体系而言它是不依赖热力学变化过程的常数。本讲义采用 $C = 0$, 这是经典(非量子力学)情况的近似。无论 C 取值如何, 在热力学中我们只讨论熵在两个状态间的变化量, 因此这个常数总是消掉的。总之

$$S = \frac{\langle \tilde{E} \rangle}{T} + k_B \ln Q$$

内能 U 、熵 S 和状态方程 p 的热力学对应关系都明确了之后, 我们还差一个热容就能确定体系的完整热力学性质。由式(1.11),

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial \langle \tilde{E} \rangle}{\partial T} \right|_{N, V} = \frac{\langle \tilde{E}^2 \rangle - \langle \tilde{E} \rangle^2}{k_B T^2}$$

其中 $\langle \tilde{E}^2 \rangle - \langle \tilde{E} \rangle^2$ 是能量的涨落的方差, 表征能量涨幅度的大小。我们以理想气体的内能和等容热容为例, 可以估算能量相对涨落幅度的数量级。理想气体内能 $U \sim O(Nk_B T)$, 热容 $C_V \sim O(Nk_B)$, 故相对涨落幅度(标准差比均值) $(k_B T^2 C_V)^{1/2} / U \sim O(N^{-1/2})$ 。因此, 典型宏观系统的能量涨落幅度非常小。如果能量涨落满足某概率密度函数, 则无论它是什么类型的分布, 它的分布宽度都会非常窄, 以至于, 用使概率分布最大的那个能量值 E^* 来代替平均能量 $\langle \tilde{E} \rangle$ 的误差极小。

原 \mathcal{N} 个小系统拼接起来的大系统, 可把取相同能量值的那些合并起来。具体地, 我们重新把 E_1, E_2, \dots 改记为两两不等的能量值, $\Omega(E_j)$ 为能量值 E_j 的简并度, 则正则系综配分函数可改写成

$$Q(N, V, T) = \sum_j \Omega(N, V, E_j) e^{E_j/(k_B T)}$$

其中 $\{E_j\}$ 是哪些, 以及 $\Omega(E_j)$ 各是多少, 是由宏观约束 (N, V, T) 确定的。前面提到过, 由于典型宏观体系的能量涨落概率分布极窄, 因此 $\{E_j\}$ 中的这些 E_j 虽然严格来说是不同的能量本征值, 但是概率分布极窄, 其中最概然的能量 $E^* \approx \langle \tilde{E} \rangle$ 的贡献几乎占了全部的贡献, 同时因此, 上式在宏观极限条件下可直接写成。

$$Q(N, V, T) = \Omega(N, V, \langle \tilde{E} \rangle) e^{-\langle \tilde{E} \rangle/(k_B T)}$$

此时,

$$A = \langle \tilde{E} \rangle - k_B T \ln \Omega(N, V, \langle \tilde{E} \rangle)$$

由 $S = -(\partial A / \partial T)_V$ 得

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, \langle \tilde{E} \rangle)$$

我们将会看到, 在 (N, p, T) (等温等压系综)、 (μ, T, V) (巨正则系综) 为宏观约束时, 只要 N 很大, 熵在宏观极限都取上式。而在微正则系综(孤立体系)的条件下, 熵精确地就是

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

而无需取宏观极限。因此, 对于 N 并不大的小体系, 不得滥用“ $S = k_B \ln \Omega$ ”。

参考文献

- [1] TOBOLSKY A. A Systematic Method of Obtaining the Relations Between Thermodynamic Derivatives[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1942, 10(10): 644-645. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/10/10/644/18792815/644_1_online.pdf. <https://doi.org/10.1063/1.1723632>. DOI: 10.1063/1.1723632.
- [2] GROLIER J P E. From Solutions to Polymers: A High Temperature-High Pressure Journey in Experimental Thermodynamics[J/OL]. Journal of Solution Chemistry, 2015, 44(5): 1090-1120. DOI: 10.1007/s10953-015-0302-8.
- [3] MOLLERUP J M, BREIL M P. On the thermodynamics of the McMillan-Mayer state function[J/OL]. Fluid Phase Equilibria, 2009, 276(1): 18-23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.10.004>.
- [4] BRAGG W L, WILLIAMS E J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys [J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934, 145(855): 699-730. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0132>. DOI: 10.1098/rspa.1934.0132.
- [5] BRAGG W L, WILLIAMS E J. The effect of thermal agitaion on atomic arrangement in alloys—II [J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 1935, 151(874): 540-566. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0165>. DOI: 10.1098/rspa.1935.0165.
- [6] BORELIUS G. Zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen[J/OL]. Annalen der Physik, 1934, 412(1): 57-74. <https://doi.org/10.1002/andp.19344120105>. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19344120105>.
- [7] DEHLINGER U. Stetiger Übergang und kritischer Punkt zwischen zwei festen Phasen[J/OL]. 1934, 26B(1): 343-352. <https://doi.org/10.1515/zpch-1934-2631>. DOI: doi:10.1515/zpch-1934-2631.
- [8] GUGGENHEIM E A. Mixtures[M]. Clarendon Press, 1952.
- [9] TOMPA H. Polymer Solutions[M]. Butterworths Scientific Publications, 1956.
- [10] HILDEBRAND J H. A History of Solution Theory[J/OL]. Annual Review of Physical Chemistry, 1981, 32(Volume 32): 1-24. <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.pc.32.100181.000245>. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.32.100181.000245>.
- [11] HILDEBRAND J H. SOLUBILITY[J/OL]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38(8): 1452-1473. <https://doi.org/10.1021/ja02265a002>. DOI: 10.1021/ja02265a002.
- [12] LEWIS G N. The Law of Physico-Chemical Change[J/OL]. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 1901, 37(3): 49-69. <http://www.jstor.org/stable/20021635>. DOI: 10.2307/20021635.
- [13] LEWIS G N. Outlines of a New System of Thermodynamic Chemistry[J/OL]. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 1907, 43(7): 259-293. <http://www.jstor.org/stable/20022322>. DOI: 10.2307/20022322.
- [14] HILDEBRAND J H. The Term ‘Regular Solution’ [J/OL]. Nature, 1951, 168(4281): 868-868. <https://doi.org/10.1038/168868a0>. DOI: 10.1038/168868a0.
- [15] GUGGENHEIM E A. The statistical mechanics of regular solutions[J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 1935, 148(864): 304-312. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0020>. DOI: 10.1098/rspa.1935.0020.

- [16] BETHE H A. Statistical theory of superlattices[J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 1935, 150(871): 552-575. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0122>. DOI: 10.1098/rspa.1935.0122.
- [17] PEIERLS R. Statistical theory of superlattices with unequal concentrations of the components[J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 1936, 154(881): 207-222. <https://doi.org/10.1098/rspa.1936.0047>. DOI: 10.1098/rspa.1936.0047.
- [18] FOWLER R H. Adsorption Isotherms. Critical Conditions[J/OL]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1936, 32(1): 144-151. <https://www.cambridge.org/core/product/7FB0F8AE8BCBCB7B23F3B8D238228CCD>. DOI: 10.1017/S0305004100018946.
- [19] PEIERLS R. Statistical theory of adsorption with interaction between the adsorbed atoms[J/OL]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1936, 32(3): 471-476. <https://www.cambridge.org/core/product/6A079C9E25EC4074523AD4AD97058C86>. DOI: 10.1017/S0305004100019162.
- [20] CHANG T S. Superlattice formation of the type AB in alloys with applications to the theory of adsorption[J/OL]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1938, 34(2): 224-237. <https://www.cambridge.org/core/product/E7E6B9463BFB91D85FFAA32AAFDF1F78>. DOI: 10.1017/S0305004100020107.
- [21] CHANG T S. Superlattice formation of the type AB in an adsorbed layer[J/OL]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1939, 35(1): 70-83. <https://www.cambridge.org/core/product/6F74A3D99723A2706E23D4F47E75A5F9>. DOI: 10.1017/S0305004100020740.
- [22] CHANG T S. The number of configurations in an assembly and cooperative phenomena[J/OL]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1939, 35(2): 265-292. <https://www.cambridge.org/core/product/623BA3DE9ADA66AB22FD052A9AB48F3C>. DOI: 10.1017/S030500410002096X.
- [23] WANG J S. Properties of adsorbed films with repulsive interaction between the adsorbed atoms [J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 1937, 161(904): 127-140. <https://doi.org/10.1098/rspa.1937.0137>. DOI: 10.1098/rspa.1937.0137.
- [24] YANG C N. Selected papers, 1945-1980, with commentary[M]. W.H. Freeman, 1983.
- [25] YANG C N. A Generalization of the Quasi-Chemical Method in the Statistical Theory of Superlattices [J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1945, 13(2): 66-76. <https://doi.org/10.1063/1.1724001>. DOI: 10.1063/1.1724001.
- [26] LI Y Y. Quasi-Chemical Method in the Statistical Theory of Regular Mixtures[J/OL]. Physical Review, 1949, 76(7): 972-979. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.76.972>. DOI: 10.1103/PhysRev.76.972.
- [27] GUGGENHEIM E A. The theoretical basis of Raoult's law[J/OL]. Transactions of the Faraday Society, 1937, 33(0): 151-156. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9373300151>. DOI: 10.1039/TF9373300151.
- [28] FOWLER R H, RUSHBROOKE G S. An attempt to extend the statistical theory of perfect solutions [J/OL]. Transactions of the Faraday Society, 1937, 33(0): 1272-1294. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9373301272>. DOI: 10.1039/TF9373301272.

- [29] CHANG T S. Statistical theory of the adsorption of double molecules[J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1939, 169(939):512-531. <https://doi.org/10.1098/rspa.1939.0014>. DOI: 10.1098/rspa.1939.0014.
- [30] MILLER A R. The number of configurations of a cooperative assembly[J/OL]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1942, 38(1): 109-124. <https://www.cambridge.org/core/product/29AF14D933FBB99958E7ADF62B6554A5>. DOI: 10.1017/S030500410002226X.
- [31] MILLER A R. The Vapour-Pressure Equations of Solutions and the Osmotic Pressure of Rubber [J/OL]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1943, 39(1): 54-67. <https://www.cambridge.org/core/product/F7219259E4E3FC64A31EBC66A45BD5FE>. DOI: 10.1017/S0305004100017680.
- [32] ORR W J C. The free energies of solutions of single and multiple molecules[J/OL]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(0):320-332. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9444000320>. DOI: 10.1039/TF9444000320.
- [33] GUGGENHEIM E A. Statistical thermodynamics of mixtures with zero energies of mixing[J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1944, 183(993): 203-212. <https://doi.org/10.1098/rspa.1944.0032>. DOI: 10.1098/rspa.1944.0032.
- [34] GUGGENHEIM E A. Statistical thermodynamics of mixtures with non-zero energies of mixing[J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1944, 183(993): 213-227. <https://doi.org/10.1098/rspa.1944.0033>. DOI: 10.1098/rspa.1944.0033.
- [35] MEYER K H, LÜHDEMANN R. Über das Verhalten höher molekularer Verbindungen in Lösung. I. Dampfdruckerniedrigung und osmotischer Druck[J/OL]. Helvetica Chimica Acta, 1935, 18(1): 307-332. <https://doi.org/10.1002/hlca.19350180139>. DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19350180139>.
- [36] HÜCKEL E. Zur Theorie binärer Lösungen[J/OL]. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 1936, 42(10): 753-778. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19360421010>. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19360421010>.
- [37] BOISSONNAS C G. Propriétés des polymères en solution IV. Énergie libre et chaleur de formation. Solutions de valérianate et de sébacate de butyle[J/OL]. Helvetica Chimica Acta, 1937, 20(1): 768-779. <https://doi.org/10.1002/hlca.193702001110>. DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.193702001110>.
- [38] MEYER K H. Propriétés de polymères en solution XVI. Interprétation statistique des propriétés thermodynamiques de systèmes binaires liquides[J/OL]. Helvetica Chimica Acta, 1940, 23(1): 1063-1070. <https://doi.org/10.1002/hlca.194002301130>. DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.194002301130>.
- [39] HUGGINS M L. Solutions of Long Chain Compounds[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1941, 9(5): 440-440. <https://doi.org/10.1063/1.1750930>. DOI: 10.1063/1.1750930.
- [40] FLORY P J. Current Contents, 1985(18): 18.
- [41] FLORY P J. Thermodynamics of High Polymer Solutions[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1941, 9(8): 660-660. <https://doi.org/10.1063/1.1750971>. DOI: 10.1063/1.1750971.
- [42] DUDOWICZ J, FREED K F, MADDEN W G. Role of molecular structure on the thermodynamic properties of melts, blends, and concentrated polymer solutions: comparison of Monte Carlo simulations with the cluster theory for the lattice model[J/OL]. Macromolecules, 1990, 23(22): 4803-4819. <https://doi.org/10.1021/ma00224a009>. DOI: 10.1021/ma00224a009.

- [43] FOREMAN K W, FREED K F. Lattice Cluster Theory of Multicomponent Polymer Systems: Chain Semiflexibility and Specific Interactions[M/OL]//Advances in Chemical Physics: Advances in Chemical Physics. 1998: 335-390. <https://doi.org/10.1002/9780470141625.ch5>. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470141625.ch5>.
- [44] DUDOWICZ J, FREED K F, DOUGLAS J F. Generalized Entropy Theory of Polymer Glass Formation[M/OL]//Advances in Chemical Physics: Advances in Chemical Physics. 2007: 125-222. <https://doi.org/10.1002/9780470238080.ch3>. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470238080.ch3>.
- [45] XU W S, DOUGLAS J F, FREED K F. ENTROPY THEORY OF POLYMER GLASS-FORMATION IN VARIABLE SPATIAL DIMENSION[M/OL]//Advances in Chemical Physics: Advances in Chemical Physics. 2016: 443-497. <https://doi.org/10.1002/9781119290971.ch6>. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119290971.ch6>.
- [46] ABRAMS D S, PRAUSNITZ J M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems[J/OL]. AICHE Journal, 1975, 21(1): 116-128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>.
- [47] MAURER G, PRAUSNITZ J M. On the derivation and extension of the uniquac equation[J/OL]. Fluid Phase Equilibria, 1978, 2(2): 91-99. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037838127885002X>. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(78\)85002-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(78)85002-X).
- [48] KLAMT A, KROOSHOF G J P, TAYLOR R. COSMOSPACE: Alternative to conventional activity-coefficient models[J/OL]. AICHE Journal, 2002, 48(10): 2332-2349. <https://doi.org/10.1002/aic.690481023>. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690481023>.
- [49] SHARP K, MATSCHINSKY F. Translation of Ludwig Boltzmann's Paper "On the Relationship between the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat and Probability Calculations Regarding the Conditions for Thermal Equilibrium" Sitzungberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-Naturwissen Classe. Abt. II, LXXVI 1877, pp 373-435 (Wien. Ber. 1877, 76:373-435). Reprinted in Wiss. Abhandlungen, Vol. II, reprint 42, p. 164-223, Barth, Leipzig, 1909[J/OL]. Entropy, 2015, 17(4): 1971-2009. <https://www.mdpi.com/1099-4300/17/4/1971>. DOI: <https://doi.org/10.3390/e17041971>.
- [50] PLANCK M. Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum[J/OL]. Annalen der Physik, 1901, 309(3): 553-563. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19013090310>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19013090310>. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19013090310>.