

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

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

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

.0.1 气体混合物的分压

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

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

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

.0.2 气体的压缩因子

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

$$pV_m = ZRT$$

且

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$$

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

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

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

称为组份 i 在气体混合物中的偏摩尔压缩因子。由偏摩尔量的加和性有

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

注意，压缩因子是仅针对气态物质而提出的概念。

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

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

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

即对气体混合物的任一组份 i ，有

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

10.3 气体的残余体积

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

$$\alpha \equiv \frac{RT}{p} - V_m$$

可见， α 是一个摩尔量。与其相应的偏摩尔量（称偏摩尔残余体积）是

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

从而有

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

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

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

在理想气体极限下，气体的残余体积不为零。具体地

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

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

0.4 逸度

组份 i 纯物质（无论气态还是液态）的逸度（fugacity） f_i^* 的现代的定义是满足：

$$d\mu_i^* \equiv RT d \ln f_i^*, \quad \text{恒定 } T$$

且

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i^*}{p} = 1$$

逸度定义的第一个微分式是恒定 T 下的微变化，所以不是全微分式。在所给定的温度 T 下， f_i^* 是压强和摩尔数的函数 $f_i^* = f_i^*(p, n_i; T)$ 。所以，可用文字表达上述定义：在给定温度 T 下，由压强和组分变化造成的化学势变化，若用逸度表示，则总是上述形式。

逸度定义的第二个含有极限的条件，其实是要求如此定义的逸度在理想气体极限（ $p \rightarrow 0$ ）附近等于压强。严格地，该极限表达式说， f_i^* 是 p 的同阶无穷小。在给定温度 T 下， f_i^* 关于 p 的函数形式可写成展开式： $f_i^*(p; T) = p + o(p^2)$ 。所以，虽然当 $p = 0$ 时 $f_i^* = 0$ ，但当 p 足够接近零时， $f_i^* \approx p$ ，且 p 越接近零越接近。

由于这种基于微分关系的定义方式，显式地写下 f_i^* 的“定义式”需要选定参考状态（即“积分常数”的确定）。