

混合物的化学势

2021年12月22日 星期三 下午7:54

△ 多组份体系的内能，在孤立时，是 $(S, V, \{n_i\})$ 的函数 $U = U(S, V, \{n_i\})$

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

各率，二觉得比较得 (准静态过程) $dU = TdS - pdV + \mu_i dn_i$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}}, \quad -p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}}, \quad \mu_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}}$$

μ_i 是由于组份 i 分子数变化 dn_i 造成内能的变化，引入化学势。

孤立体系

这三个关系 (不妨) 视为 T, p, μ_i 这三个量的定义。

△ 考虑体系平衡态由 $(T, p, \{n_i\})$ 决定的情况，此时热力学势是吉布斯自由能。

$$G \stackrel{\text{def}}{=} U - TS + pV, \quad dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$= TdS - pdV + \mu_i dn_i - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$= -SdT + Vdp + \mu_i dn_i$$

$$= \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} dn_i$$

$$\Rightarrow -S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}}, \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}$$

$(T, p, \{n_i\})$ 约束体系 (开放)

Maxwell 关系:

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

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

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

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} = \left. \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{k \neq i}\}} \right) \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} = \left. \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} \right) \right|_{T, p, \{n_{k \neq i}\}} = \left. \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{k \neq i}\}}$$

其中定义 $V_i \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}$ 为组份 i 在 $(T, p, \{n_i\})$ 下的偏摩尔体积。

$S_i \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}}$ 为组份 i 在 $(T, p, \{n_i\})$ 下的偏摩尔熵。

例 $V_i = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}}, \quad S_i = - \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}}$

由 $\mu_i = \mu_i(T, p, \{n_i\})$ 求 i 个组份的化学势全微分

$$d\mu_i = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_j \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} dn_j$$

化学势本身也依赖组成

$$= -S_i dT + V_i dp + \sum_j \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} dn_j$$

△ 理想气体单组份，化学势的变化是

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp, \quad S_m, V_m \text{ 分别是气体的摩尔熵和摩尔体积。}$$

理想气体 $pV = nRT, \quad V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = V_m(T, p)$ 由此可知理想气体单组份化学势依赖温度和压力。

理想气体由 (T, p_1) 到 (T, p_2) 的化学势变化 (等温变压)

理想气体由 (T, p_1) 到 (T, p_2) 的化学势变化 (等温变压)

$$\mu(T, p_2) - \mu(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T dp = \int_{p_1}^{p_2} V_m(T, p) dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

标准状态 $p^\ominus \equiv 10^5 \text{ Pa}$ 下理想气体的化学势 (ν 为常量) 为 $\mu^\ominus(T) \equiv \mu(T, p^\ominus)$. 则在 (T, p) 下理想气体的化学势

$$\mu^{id}(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}, \text{ 该式是准确的公式}$$

对 μ^{id} 全微分有简单形式

$$d\mu^{id} = RT d \ln p$$

对于真实气体我们定义逸度 f 使得真实气体的化学势 μ 也形如上述:

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}, \text{ 所以逸度的定义: 实际气体的逸度是相同条件下与其化学势相同的理想气体的压强}$$

从而 f 的定义是

$$f(T, p) \stackrel{\text{def}}{=} p^\ominus \exp \frac{\Delta \mu(T, p)}{RT}$$

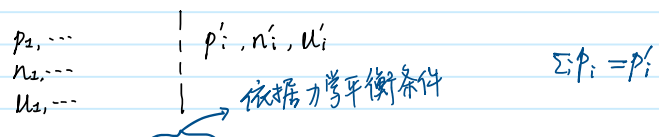
物质由化学势高的地方扩散到化学势低的地方, 对于气体而言, 相同压差的两处, 理想气体与实际气体化学势差不同, 但相同逸度差的两处, 理想气体与实际气体化学势差相同.

$$\text{使得 } \mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}$$

$$\text{逸度因子 } \gamma = f/p, \text{ 则 } \mu(T, p) = \mu^{id}(T, p) + RT \ln \gamma$$

由于真实气体在 $p \rightarrow 0$ 时趋于理想气体, 故 $\lim_{p \rightarrow 0} \gamma = 1$

理想气体混合物: 设存在只透组份 i 的半透膜.



则膜两边 i 的分压相等 $p_i = p_i^*$, 化学势相等 $\mu_i = \mu_i^*$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} = \mu_i(T, p, \{n_i\})$$

$$\text{由分压定律 } p_i = p x_i$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu_i(T, p, \{n_i\}) &= \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \end{aligned}$$

非理想气体混合物: $\mu_i(T, p, \{n_i\}) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus}$

$$\text{其中组份 } i \text{ 在混合物中的逸度 } f_i(T, p, \{n_i\}) \text{ 通常定义为: } f_i \stackrel{\text{def}}{=} p^\ominus \exp \frac{\mu_i(T, p) - \mu_i^\ominus(T)}{RT}$$

$$\text{组份 } i \text{ 在混合物中的逸度因子 } \gamma_i \stackrel{\text{def}}{=} f_i/p_i = f_i/p x_i, \text{ 则 } \mu_i(T, p, \{n_i\}) = \mu_i^{id}(T, p, \{n_i\}) + RT \ln \gamma_i$$

i 在理想气体混合物中的化学势。

我们考虑混合液相, 拉乌尔定律: $p_i = p_i^* x_i$ 在 $x_{j \neq i} \rightarrow 0$ 时满足, 即 $p_i = p_i^* (1 - \sum_{j \neq i} x_j)$, $\Delta p = p_i^* - p_i = p_i^* \sum_{j \neq i} x_j$

p_i^* : 纯 i 组份蒸气压; p_i : 混合物中 i 组份蒸气压; 可见由于组份 $j \neq i$ 造成的蒸气压降与组份 $j \neq i$ 浓度呈一次正比。

假设拉乌尔定律对每一组份在全浓度范围内成立 (该对象被定义为“理想液体混合物”), 在与液平衡时, 假设气相是理想气体,

$$\begin{aligned} \mu_i^g(T, p) &= \mu_i^l(T, p_i) \quad \text{其中 } p_i \text{ 是组份 } i \text{ 的分压。} \\ &= \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln (p_i^* x_i / p^\ominus) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln (p_i^* / p^\ominus) + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^{*g}(T, p_i^*) + RT \ln x_i \end{aligned}$$

$$= \mu_i^g(T) + RT \ln p_i/p^0 = \mu_i^g(T) + RT \ln (p_i^* v_i/p^0) = \mu_i^g(T) + RT \ln (v_i/p^0) + RT \ln \chi_i$$

$$= \mu_i^{*g}(T, p_i^*) + RT \ln \chi_i$$

其中 $\mu_i^{*g}(T, p_i^*) = \mu_i^g(T) + RT \ln p_i^*/p^0$ 是 i 气体在其饱和蒸气压 p_i^* 下的化学势 (已假设理想气体)。

纯 i 组份在温度 T 下达到气液平衡时, 气相压力就是 p_i^* , 化学势就是 $\mu_i^{*g}(T, p_i^*)$, 且 $\mu_i^{*l}(T, p_i^*) = \mu_i^{*g}(T, p_i^*)$

而纯 i 组份液相在封闭条件下 (没有气相跟它达到气液平衡, 外压自由施加给它以大小 p) 的化学势 $\mu_i^l(T, p)$ 。若把外压增至 p_i^* , 则有

$$\mu_i^{*l}(T, p_i^*) - \mu_i^l(T, p) = \int_p^{p_i^*} \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p'} \right|_{T, \{n_i\}} dp'$$

$$= - \int_p^{p_i^*} V_i(T, p', \{n_i\}) dp'$$

故原式 $\Leftrightarrow \mu_i^l(T, p) = \mu_i^{*l}(T, p_i^*) + RT \ln \chi_i$

$$= \mu_i^{*l}(T, p) - \int_p^{p_i^*} V_i dp' + RT \ln \chi_i$$

再要求 $\int_p^{p_i^*} V_i dp' = 0$ 时 $\mu_i^l(T, p) = \mu_i^{*l}(T, p) + RT \ln \chi_i$, 则该式定义了理想混合物。

△ 非理想混合物 1) 每个组份偏离拉乌尔定律; 2) 气相不是理想气体; 3) $\int_p^{p_i^*} V_i dp'$ 不可忽略

△ 引入纯物质 i 液相活度 $a_i(T, p, \{n_i\})$, 使得

$$\mu_i^l(T, p, \{n_i\}) = \mu_i^{*l}(T, p) + RT \ln a_i$$

即 $a_i(T, p, \{n_i\}) \stackrel{\text{def}}{=} \chi_i \exp \frac{\mu_i^l(T, p, \{n_i\}) - \mu_i^{*l}(T, p, \{n_i\})}{RT}$

组份 i 在混合物中的活度因子 $\gamma_i \stackrel{\text{def}}{=} a_i/\chi_i$, 则 $\mu_i^l(T, p, \{n_i\}) = \mu_i^{*l}(T, p, \{n_i\}) + RT \ln \gamma_i$

纯 i 在理想混合物中
的化学势。