

溶液热力学2: 逸度与活度

2022年3月22日 星期二 上午12:17

I. 气体混合物的逸度与活度

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

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

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

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

$$\mu^{id}(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}, \quad \text{该式是确实的公式}$$

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 也形如上述式:

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

从而 f 的定义是

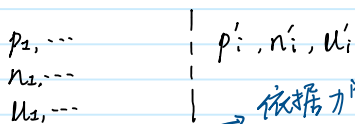
$$f(T, p) \stackrel{\text{def}}{=} p^\ominus \exp \frac{\Delta \mu(T, p)}{RT}$$

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

逸度因子 $\gamma = f/p$, 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: 设有存在只透组份 i 的半透膜,



$$\sum p_i = p$$

过里的内容并不简单, 见 Callen (1985)

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

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

由分压定律 $p_i = p x_i$

理想气体标准状态下的化学势

不同化学物质的 $\mu_i^\ominus(T)$ 是否相同 (下称 i 是否必要)? 见 Callen 对理想气体的定义, 特别是内能.

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

$$= \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

组份 i 纯物质 (T, p) 下化学势

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

$$\mu_i(T, p, \{n_i\}) - \mu_i^\ominus(T)$$

△ 非理想气体混合物: $\mu_i(T, p, \{n_i\}) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^0}$

其中组份 i 在混合物中的逸度 $f_i(T, p, \{n_i\})$ 顺势定义了。 $f_i \stackrel{\text{def}}{=} p^0 \exp \frac{\mu_i(T, p, \{n_i\}) - \mu_i^0(T)}{RT}$

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

一般地 $f_i = f_i(T, p, \{n_i\})$ $\gamma_i = \gamma_i(T, p, \{n_i\})$ i 在理想气体混合物中的化学势。

定义真实气体的活度 (activity) $a_i \stackrel{\text{def}}{=} f_i/p^0$, 在标准态下 $a_i = 1$.

II. 溶液的逸度与活度

△ 为了讨论液相的, 利用已有的气相的知识, 我们建立气液平衡。

△ 为了讨论真实溶液, 定义一种可表出的理想溶液并以此为基础引入逸度。

△ 定义“标准态”, 引入活度。
(在恒定 T 下)

△ 拉乌尔定律: $p_i = p_i^* x_i$ (在 $x_{j \neq i} \rightarrow 0$ 时满足), 即 $p_i = p_i^* (1 - \sum_{j \neq i} x_j)$

其中 p_i : 气液平衡气相组份 i 分压 (即组份 i 溶液状态下的蒸气压)
 p_i^* : 组份 i 纯物质时的蒸气压
 x_i : 组份 i 溶液中的摩尔分数。

由于组分 $x_{j \neq i}$ 的添入造成组份 i 蒸气压相比纯物质时的下降与 $x_{j \neq i}$ 呈线性关系, 故拉乌尔定律是一种 first order 近似, 在 $x_{j \neq i} \rightarrow 0$ 时的近似。

我们就定义理想液体混合物为在组成范围内均满足拉乌尔定律的假想体系。气液平衡时

又假设气相是理想气体 (两相皆理想) 则由相平衡可写出

$$\begin{aligned} \mu_i^l(T, p) &= \mu_i^g(T, p_i) \quad (\text{其中 } p_i \text{ 是组份 } i \text{ 气相分压}) \\ &= \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad \text{理想气体混合物中组份 } i \text{ 的化学势} \\ &= \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i^* x_i}{p^0} \quad \text{拉乌尔定律} \\ &= \underbrace{\mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^0}}_{\text{纯 } i \text{ 在其 } T \text{ 下的饱和蒸气压 } p_i^* \text{ 的化学势}} + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^{*g}(T, p_i^*) + RT \ln x_i \end{aligned}$$

由于纯 i 在 T 下饱和蒸气压的化学势满足与液相的相平衡故

$$\mu_i^{*g}(T, p_i^*) = \mu_i^{*l}(T, p_i^*), \mu_i^{*l}(T, p_i^*) \text{ 是纯 } i \text{ 液相在 } (T, p_i^*) \text{ 下的化学势。}$$

注意饱和蒸气压依赖 T , $p_i^* = p_i^*(T)$, 故 (T, p_i^*) 不是独立二元条件, 纯物质气/液在饱和蒸气压下的化学势仅为 T 的函数。

为进一步表出 $\mu_i^{*l}(T, p_i^*)$, 设置纯 i 液相从 $(T, p) \rightarrow (T, p_i^*)$ (封闭体系), 则

$$\begin{aligned} \mu_i^{*l}(T, p_i^*) - \mu_i^l(T, p) &= \int_{p_i^*}^p \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_T dp' \\ &= \int_{p_i^*}^p \underbrace{v_i(T, p')}_{\text{纯 } i \text{ 液体的摩尔体积}} dp' \quad (\text{利用 Maxwell 关系}) \end{aligned}$$

$$= \int_{p_i^*}^p v_i(T, p') dp' \quad (\text{利用 Maxwell 关系})$$

纯*i*液体的摩尔体积，依赖液体PVT关系，并非如理想气体般有通用表达式，在此我们再假定不可压缩液相，即 $\int_{p_i^*}^p v_i(T, p') dp' = 0 \Rightarrow v_i(T)$ 不依赖压强 $\partial v_i / \partial p = 0$

则 $u_i^l(T, p) = u_i^{*l}(T, p_i^*) + RT \ln x_i \rightarrow$ 此式实际定义了理想液体混合物。

△ 亨利定律：气液平衡时，组份*i*在液相的摩尔分数与其在气相的分压 p_i 满足 $p_i = k_{i,H} x_i, x_i \rightarrow 0$

比较拉乌尔定律 $p_i = p_i^* x_i, x_i \rightarrow 1$

如果不同组份 i - i 作用与 i - $(j \neq i)$ 作用无差别，则 $p_i^* = k_{i,H}$
 $\left\{ \begin{array}{l} i-i \text{ 作用} < i-(j \neq i) \\ \quad \quad \quad > \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} p_i^* > k_{i,H} \\ p_i^* < k_{i,H} \end{array}$

△ 真实液体混合物：1) 每个组份都不满足拉乌尔定律 2) 气相不是理想气体 3) $\int_{p_i^*}^p v_i(T, p') dp'$ 不可忽略
 活度定义选取标准态的方法有多种。