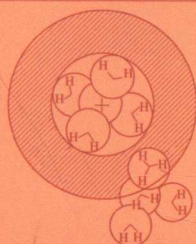
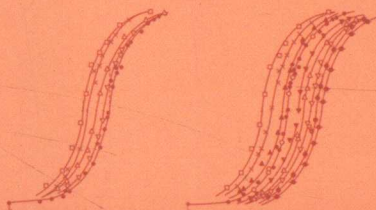
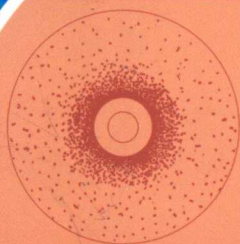


Marine Physical Chemistry

海洋物理化学

王江涛 谭丽菊 主编



中国海洋大学出版社
CHINA OCEAN UNIVERSITY PRESS

中国海洋大学教材建设基金资助

Marine Physical Chemistry
海洋物理化学

王江涛 谭丽菊 主编

中国海洋大学出版社
· 青岛 ·

图书在版编目(CIP)数据

海洋物理化学/王江涛,谭丽菊主编. —青岛:中国海洋大学出版社, 2015. 8

ISBN 978-7-5670-0981-3

I. ①海… II. ①王… ②谭… III. ①海洋化学—物理化学 IV. ①P734

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 218763 号

出版发行 中国海洋大学出版社

社 址 青岛市香港东路 23 号

出 版 人 杨立敏

网 址 <http://www.ouc-press.com>

电子信箱 1079285664@qq.com

订购电话 0532-82032573

责任编辑 孟显丽

印 制 日照报业印刷有限公司

版 次 2015 年 11 月第 1 版

印 次 2015 年 11 月第 1 次印刷

成品尺寸 170 mm×230 mm

印 张 13.5

字 数 242 千

定 价 28.00 元

邮政编码 266071

电 话 0532-85901092

前 言

自 1989 以来,中国海洋大学海洋化学专业本科生的“海洋物理化学”课程一直以张正斌和刘莲生先生的《海洋物理化学》专著作为主要教学参考书,而没有专门教材。《海洋物理化学》专著内容宏大,对本科生来说显得内容过多且较难理解。自十余年前我们接手“海洋物理化学”课程以来,为了满足本科生教学的需要,对原著进行了删繁就简、择其精要的处理,选择了更加适合本科生的学习内容,结合编著者十几年来教学实践和体会,加入了近年来海洋化学理论研究的最新成果,并对整个结构进行了调整,重新编写了这本适合于本科教学的教材《海洋物理化学》。

海洋化学的研究内容非常广泛,如海水的组成、物理化学性质及其规律,水体和大气的作用,海水中元素的分布、存在形式和迁移变化规律,洋底沉积物和间隙水化学,河口化学,海洋中各种化学资源的开发和利用,海洋自然环境的保护,海洋中生物、地质和水文等环境因子与海洋化学的关系,等等。这些研究内容在海洋科学中占有十分重要的地位,与海洋科学其他领域的关系也极为密切。近年来,国际上已有不少版本的《海洋化学》专著相继出版,国内的研究成果亦层出不穷,说明这门学科已日趋成熟。海洋化学作为一门独立的学科,必须有自己的理论体系,海洋物理化学即是这一学科的理论体系之一。海洋物理化学主要研究液态水的结构、海水状态方程式、海水热力学、海洋中的各种平衡过程等。《海洋物理化学》比较全面地介绍了海洋化学的基础理论,内容由浅入深、循序渐进,以促进本科生对海洋化学和海洋科学发展的全面了解。该书亦可作为相关专业硕士研究生的教学参考书。

在本书的编写过程中,承蒙刘莲生教授在百忙之中指导和修正,中国海洋大学为本书的出版提供了经费支持,在此一并表示感谢。限于水平,书中疏漏、谬误之处,敬请读者批评指正。

编者
2015 年于青岛

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 海洋物理化学的发展历史	(2)
1.2 发展趋势及展望	(2)
1.3 海洋物理化学的特点	(3)
第2章 溶液热力学的基本概念	(5)
2.1 基本概念	(5)
2.2 溶液的偏摩尔量	(6)
2.2.1 偏摩尔吉布斯自由能	(6)
2.2.2 偏摩尔体积	(10)
2.2.3 偏摩尔焓	(11)
2.3 溶液的活度和活度系数	(13)
2.3.1 活度	(13)
2.3.2 标准状态的选择	(13)
2.3.3 活度系数	(14)
2.3.4 活度和活度系数的测定	(15)
2.3.5 测定电解质溶液活度的方法	(16)
2.4 实际体系的各种溶液	(21)
2.4.1 理想溶液	(21)
2.4.2 稀溶液	(23)
2.4.3 正规溶液	(23)
2.4.4 强电解质溶液	(24)
2.5 电解质溶液的化学热力学性质	(25)
2.5.1 溶液的焓	(26)

2.5.2	溶液的热容	(27)
2.5.3	溶液的熵	(27)
2.5.4	溶液的体积	(28)
2.5.5	溶液的膨胀性	(28)
2.5.6	溶液的压缩性	(28)
第3章	液态水的结构	(30)
3.1	水分子的结构	(30)
3.2	液态水的结构模型	(32)
3.2.1	混合型理论模型	(34)
3.2.2	连续体模型	(37)
3.3	压力和温度对纯水结构的影响	(39)
3.3.1	压力对纯水结构的影响	(39)
3.3.2	温度对液态水结构的影响	(41)
第4章	离子水化作用——海水中离子与水的相互作用	(45)
4.1	溶质对水结构的影响	(45)
4.1.1	电缩作用	(46)
4.1.2	双区模型	(47)
4.1.3	三区模型	(48)
4.2	离子水化数	(52)
4.2.1	离子水化数的测定方法	(52)
4.2.2	离子水化数测定方法的比较	(54)
4.3	离子水化的热力学模型	(57)
4.3.1	离子—水相互作用的模型	(57)
4.3.2	离子—溶剂相互作用的连续(非结构)电解质模型	(57)
4.3.3	离子—溶剂相互作用的结构性水化模型	(63)
第5章	海水体系中离子—离子相互作用	(69)
5.1	基本概念	(69)
5.1.1	电解质活度和离子活度	(71)
5.1.2	部分解离的电解质的活度系数	(73)
5.1.3	渗透系数	(73)

5.2 离子互吸的 Debye—Hückel 离子氛理论	(74)
5.2.1 离子互吸的 Debye—Hückel 理论的基本假设	(74)
5.2.2 离子氛概念	(74)
5.2.3 离子互吸的 Debye—Hückel 理论的基本方程式	(76)
5.2.4 电解质活度系数与离子互吸理论	(85)
5.3 离子缔合理论	(88)
5.3.1 离子缔合概念	(88)
5.3.2 Bjerrum 的离子缔合理论	(90)
5.3.3 Fuoss 的离子缔合理论	(96)
5.4 特殊相互作用模型和 Pitzer 理论	(97)
5.5 影响电解质活度系数的其他因素	(98)
5.5.1 温度对电解质活度系数的影响	(98)
5.5.2 压力对电解质活度系数的影响	(99)
5.6 混合电解质溶液的过剩性质——过剩函数	(100)
5.7 混合电解质溶液的其他性质	(101)
5.7.1 混合电解质溶液的焓	(101)
5.7.2 混合电解质溶液的体积	(101)
5.7.3 混合电解质溶液压缩性变化	(102)
5.7.4 混合电解质溶液活度系数的 Pitzer 方程表达	(102)
5.8 非电解质在盐溶液中的活度系数	(102)
第6章 海水的物理化学性质	(104)
6.1 海水的组成及其化学计量学	(107)
6.2 海水状态方程	(108)
6.2.1 海水状态方程式概述	(109)
6.2.2 一个大气压下海水的 pVT 性质	(113)
6.2.3 高压下海水的 pVT 性质	(115)
6.2.4 海水热力学方程	(117)
6.3 海水组成的变化对密度—盐度关系的影响	(117)
6.4 海水的化学热力学性质	(119)
6.4.1 海水的焓	(119)

6.4.2	海水的热容	(121)
6.4.3	海水的自由能	(122)
6.4.4	海水中水的活度	(122)
6.4.5	海盐的活度	(127)
6.4.6	海水的熵	(128)
6.5	海水的其他物理性质	(129)
6.5.1	最大密度时的温度	(129)
6.5.2	沸点	(130)
6.5.3	扩散系数	(130)
6.5.4	海水的折射率	(130)
6.5.5	海水的介电常数	(131)
第7章	海水中的离子平衡	(133)
7.1	气体的溶解度	(133)
7.1.1	气体在水中的溶解度	(133)
7.1.2	气体在海水中的溶解度	(134)
7.2	酸的解离	(135)
7.2.1	天然水中的 pH	(135)
7.2.2	海水中酸的离子化	(138)
7.3	碳酸盐体系的热力学	(139)
7.3.1	碳酸	(140)
7.3.2	硼酸	(142)
7.3.3	水	(143)
7.3.4	磷酸	(143)
7.3.5	硅酸	(144)
7.3.6	硫化氢	(144)
7.3.7	铵离子	(144)
7.4	温度对海水二氧化碳分压和 pH 的影响	(145)
7.5	海水中的固—液平衡	(146)
7.6	金属有机配合物的形成	(149)
7.7	压力和温度对离子平衡的影响	(150)

7.7.1 酸的解离	(152)
7.7.2 压力对固体溶解度的影响	(153)
第8章 Pitzer 理论在海洋物理化学中的应用——海水的热力学性质	(156)
8.1 使用 Pitzer 方程计算海水的热力学性质	(157)
8.2 海水中主要组分的化学存在形式	(158)
8.2.1 离子对和配合物	(158)
8.2.2 Garrels 和 Thompson 的海水化学模型	(160)
8.2.3 Pitzer 方程引出的海水中离子的活度系数	(166)
8.2.4 离子强度对稳定常数的影响	(167)
8.3 海水中微量元素的存在形式	(170)
8.4 河水化学模型	(171)
第9章 海洋中的界面化学作用	(174)
9.1 液—固界面的相互作用	(174)
9.1.1 海洋中的固体粒子	(174)
9.1.2 吸附等温线和等温式	(177)
9.1.3 液—固界面的离子/配位子交换性质	(181)
9.1.4 影响液—固界面吸附作用的因素	(182)
9.2 海—气界面过程	(183)
9.2.1 气体交换薄层模型	(184)
9.2.2 海—气交换的双膜模型	(184)
9.2.3 改进的双膜(层)模型——在液膜中具有最大溶质浓度 $c_{\max}$	(185)
9.3 海洋—河流界面化学过程	(186)
参考文献	(192)

第1章 绪 论

海洋化学是海洋科学的一个重要分支,其研究内容非常广泛,例如:海水的组成,海水中物质的分布、存在形式和迁移变化规律,水体和大气的作用,海洋沉积物和间隙水化学,河口化学,海洋中各种化学资源的开发利用,海洋环境保护,以及物理海洋、海洋生物和海洋地质等环境因子与海洋化学的关系,等等。这些内容与海洋科学相关领域的关系极为密切,对于海洋经济的可持续发展至关重要。

海洋化学作为一门独立的学科,必须有自己的理论体系。海洋物理化学是海洋化学的理论核心,它应用物理化学的理论、观点和方法研究海洋中的化学问题和生物地球化学过程。物理化学的研究范畴很广泛,但其在海洋体系中的应用目前还受到研究方法、研究条件等多方面的限制。鉴于目前的研究深度和编著者的学识,本书将重点讨论海洋中最重要的一些物理化学问题,主要是热力学和化学平衡问题,对于涉及海洋体系的其他一些重要的界面,如海洋—陆地界面、海洋—大气界面、海洋—悬浮颗粒物界面、海洋—生物界面等,在本书中只做简单介绍。

海洋物理化学,目前主要包括三个研究领域:① 物质的结构,其中包括量子化学、核化学、光化学、放射化学及相关物理化学的统计方法等;② 化学热力学;③ 化学动力学。作为本科生使用的教材,我们将重点讨论海水的化学热力学问题。学生在读完本书后,如果能学会运用物理化学的基本概念和方法来理解和解决海洋中的化学问题,那么本书的目的就达到了。

依据上述理念,本书主要包括以下研究内容。

(1) 基本的化学热力学概念:简单介绍热力学的三大定律,电解质溶液的简单分类,溶液的化学热力学等。

(2) 离子反应:包括海水中离子与水的相互作用,海水中离子—离子的相互作用等。

(3) 海水的物理化学性质及海水中的化学平衡:主要介绍海水中化学物质的性质,在不同温度、盐度、压力条件下海洋物理化学性质的变化,海洋中存在

的各种化学平衡及其影响因素等。

(4) 海洋界面过程:简单介绍海洋主要界面过程的物理化学知识。

1.1 海洋物理化学的发展历史

海洋化学的研究起步较早,基本上是从公元前的海水制盐开始,但作为理论体系的海洋物理化学,形成的时间则不长。海洋物理化学的先驱性工作在 20 世纪初已有记载。1901—1908 年,Knudsen 和 Ekman 建立了经典的海水状态方程式,将海水的密度、温度、盐度和压力等联系到一个数学表达式中。20 世纪 50 年代初对 CO_2 的研究已具雏形。1959 年在纽约召开的国际海洋大会上,瑞典著名物理化学家 Sillén 教授作了题为“海洋物理化学”的演讲,对海水中的—些化学作用进行了定量研究,提出了一些新观点和新的海水化学模型。以此作为标志,海洋物理化学作为—门新的学科诞生了。20 世纪 60 年代,化学平衡理论等物理化学原理被系统地 and 定量地应用到海洋研究中,研究海水中元素的存在形式,建立海水化学模型,为海洋物理化学的发展奠定了基础。在这以后的一段时间里,海水化学模型(包括微量元素的溶存形式)的研究成了海洋化学中众所瞩目的一个研究内容。海洋物理化学的发展初期,研究对象主要是海水,随后研究范围逐渐扩大到海底沉积物和海洋的其他界面,并逐步把电化学、化学动力学、胶体和表面化学、量子 and 统计化学的理论和实验方法应用到海洋研究中,使海洋物理化学这一学科蓬勃发展起来。

我国研究人员对海洋物理化学的发展作出了突出的贡献。张正斌先生及其研究团队在海洋界面化学方面做了大量的工作,他系统研究了海洋中固体粒子和海水中溶解离子相互作用的规律和应用。在海洋化学模型方面,张正斌先生提出的“海水化学模型的结构参数计算法”得到了普遍认可;张经及其研究团队系统研究了海洋—河口界面的相互作用,研究成果居于国际先进水平;在海洋—大气界面研究方面,我国科学家围绕大气沉降、二氧化碳和海洋的相互作用进行了大量的现场调查和理论研究工作;对于海水和生物的相互作用,以及赤潮的演变过程等,我国科学家也做了相应的研究工作。特别需要指出的是,在海洋资源的应用、海洋污染的防护研究中,海洋物理化学的研究已成为其主要的推动力,而该学科本身也在实际应用过程中得到了长足的发展。

1.2 发展趋势及展望

进入 21 世纪,世界海洋科学发展的总体趋势主要表现在四个方面。一是研究方法趋于多学科交叉、渗透和综合。由于海洋是多种因素并存且相互影响的一个流动的水体,对其的研究必定是综合的,因此开展综合性的学科交叉研

究至关重要。海洋科学的交叉和渗透密切了各基础学科之间的关系,并使得海洋科学在解决全球环境和气候问题时,与政治、经济和海洋管理等社会科学发生了密切的联系。二是研究重点趋于资源、环境、气候等与人类生产与发展密切相关的重大问题。由于陆地资源的日益枯竭,人类对海洋资源的需求日益迫切,而海洋与地球气候、环境变化之间关系日益密切,使得海洋科学研究越来越关注与资源、环境和气候相关的课题。三是研究方式趋于全球化和国际化。海洋中发生的各种现象和过程十分复杂,时间和空间尺度很大,这就决定了海洋研究必须注重实地观测,而在如此大的尺度下进行现场观测和研究,必须进行国际合作,从而拓宽了研究领域的时空尺度。四是研究手段不断创新,获取资料的能力和水平不断提高,推动了海洋科学的快速发展,使海洋科学研究逐步趋于全覆盖、立体化、自动化和信息化。

今后海洋化学包括海洋物理化学研究的重点问题包括:① 大量和微量营养物质的迁移过程及其对植物群落结构的影响;② 海洋边缘的陆海交换,有机物的保存、迁移及其与无机物的相互作用;③ 洋脊系统、海洋边缘沉积和海岸蓄水层的化学平流迁移过程及其变化;④ 大气与海洋的气体交换对全球生态系统的影响;⑤ 光合作用、内部循环和上层水体的物质输出之间的关系;⑥ 沉积相的积累和它们的化学与同位素组成,等等。这些问题的研究,无不需要海洋物理化学的支持。据悉,海洋化学研究有可能在三个领域取得突破:一是主要贮存库间边界的相互作用,包括大气—海洋之间的气体交换以及通过洋中脊系统和海岸蓄水层的对流作用;二是海洋维持生命的能力及其对上层海洋元素循环的影响,以及滋养各种生命形式的有机物质的形成和结构;三是环境变化与海洋化学之间的关系。现代的海洋化学正处于由定性描述向定量推理,由宏观向微观,由可逆平衡态热力学方法向不可逆、非平衡态、统计化学方法的方向发展的变革之中。海洋物理化学作为海洋化学的理论体系和基本方法,已成为海洋科学中一门严密而系统的分支学科。

作为海洋化学的理论核心,海洋物理化学将更多地在全球空间尺度内关注影响地球环境变化的海洋问题,并将研究成果进一步应用到海洋科学的各分支学科中,对海洋化学资源开发、海洋污染和防护、海水腐蚀和防腐等分支学科的发展起到积极的推动作用。

1.3 海洋物理化学的特点

作为一门独立的学科,海洋物理化学在内容和研究方法上有自己的特点,具体表现在以下几个方面。

(1) 所研究的海水体系是地球上极其复杂的化学平衡体系之一,包括络合

平衡、气体的溶解平衡、沉淀—溶解平衡、吸附—解吸平衡等各种化学平衡。这些平衡体系往往相互交叉和渗透,增加了海水体系中各种反应的研究难度。

(2) 所研究的化学过程,许多是少见的低浓度化学过程。海水中各种组分的浓度,从 $19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯到低得无法直接检测的痕量元素,浓度跨度非常大。除了 11 种常量元素之外,其他绝大多数元素浓度都在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,尤其是对海洋生物起着重要作用的营养元素和重金属等浓度很低。在较低的浓度下研究元素的化学过程,与研究一般浓度的化学过程有较大的差别。

(3) 海水是中等强度的多组分电介质溶液,与一般的溶液体系有着很大的区别,其中的每种组分都要受到其他组分的影响,因此,在探讨海水中发生的各种化学反应和过程时都要考虑活度系数的影响。

(4) 海水是具有胶体化学特性的水溶液。海水中含有大量的高分子物质和胶体物质,具有胶体粒子的表面性质,对海洋中的各种反应有着重要的影响。

(5) 必须考虑化学过程的压力效应。海水本身所具有的压力使各种化学过程不同于常压条件下发生的反应,在进行海水中化学平衡和过程的研究时,必须充分考虑深度导致的压力变化对化学反应的影响。

正是由于以上特点,使得海水成为一个非常特殊的溶液体系,对其研究具有很大的挑战性,引起了海洋工作者的广泛关注,新方法和新理论不断出现,为人类更好地认识和开发海洋开辟了新的途径。

思考题

1. 什么是海洋物理化学?
2. 海洋物理化学的主要研究内容有哪些?
3. 作为一门独立的学科,海洋物理化学有什么特点?
4. 海洋物理化学与海洋化学以及海洋科学等其他学科有什么相互联系?
5. 简述海洋物理化学的发展史。
6. 我国科学家对海洋物理化学的发展起到了怎样的推动作用?
7. 海洋物理化学可能会在哪些方面推动海洋科学的发展?
8. 海洋物理化学对科学发展和国民经济有什么意义和作用?

第2章 溶液热力学的基本概念

化学热力学的基本知识和方法对海洋物理化学的研究和发展是至关重要的。海洋物理化学的很多概念和模型直接来自于溶液热力学,因此我们把溶液热力学的基本概念作为本书的第2章作以介绍。在学习本章内容之前,必须明确热力学的两个重要的限制条件:①只研究至少包含 10^{17} 个原子的体系;②只研究平衡的系统。简单体系的热力学函数在许多《物理化学》教材中已有详细介绍,在此不再赘述。这里首先介绍溶液热力学的一些基本内容和概念,然后再具体阐述溶液特殊的热力学函数,如嫡、偏摩尔体积、膨胀性、压缩性、比热和焓等。

海水是多组分电解质溶液,在化学海洋学研究中 Marcet-Dittmar 恒比关系,即无论海水的盐度如何变化,其主要组分的比值几乎保持恒定。据此,可以把海水近似考虑为一个二组分体系,即溶剂(水)和溶质(海盐)组成的体系,这就是海洋物理化学的很多概念和模型直接来自于溶液热力学的基本原因。

2.1 基本概念

溶液被定义为两种或者多种组分共存于一相(气体、液体或者固体)中所形成的系统,组分是溶液中能独立变化的任何物质。溶液的广度性质(如体积、质量、嫡、焓、自由能等)由压力、温度和每种组分的总量所决定。因此,1 kg($S=35$)海水的体积、质量与同温、同压、同盐度下 2 kg 海水相当的量(指体积、质量等广度性质)是不同的。溶液的强度性质(如密度、介电常数等)是由温度、压力、几种组分的相对量(即组成)决定的。已知组成的溶液,每种组分的量是固定的。常被用来描述溶液组成的浓度标度有质量分数、摩尔分数、质量物质的量浓度、体积物质的量浓度等。

摩尔分数可表示为

$$N_i = n_i / n_T \quad (2-1)$$

式中: n_i 是组分*i*的物质的量,并且 $n_T = \sum n_i$,是溶液组分的总物质的量。

每个组分的摩尔分数之和为1,即

$$N_1 + N_2 + \cdots = 1 \quad (2-2)$$

对于二元溶液(两种组分),有

$$dN_1 = -dN_2 \quad (2-3)$$

即一种组分摩尔分数的增加等于另一种组分摩尔分数的减小。

很多时候考虑 1 mol 的溶液,使用如下关系是方便的。

$$n_1 + n_2 + \cdots = 1 \quad (2-4)$$

这里, $n_1 = N_1$ 。

1 mol 溶液的体积叫作摩尔体积,用 V 表示。

$$V = V_{\text{total}} / (n_1 + n_2 + \cdots) \quad (2-5)$$

式中: V_{total} 表示溶液的总体积。

两个在溶液化学中常用的浓度参数分别是体积物质的量浓度(M)和质量物质的量浓度(m)。对组分 i ,其两种浓度标度分别为

$$M_i = n_i \text{ 1 000/cm}^3 \quad (2-6)$$

$$m_i = n_i \text{ 1 000/g} \quad (2-7)$$

溶液的最大组分通常被称为溶剂,而较少的组分通常被称为溶质。

2.2 溶液的偏摩尔量

同其他均相溶液体系一样,海水溶液也经常用到一些热力学上常见的偏摩尔量。偏摩尔量是强度性质,它的物理意义是:在等温等压下,在大量的体系中,除了 B 组分以外,保持其他组分的数量不变,加入 1 mol B 时所引起的体系容量性质的改变;或者是在有限量的体系中加入 dn_B 后,体系容量性质改变了 dZ , dZ 与 dn_B 的比值就是偏摩尔量。各偏摩尔量详述如下。

2.2.1 偏摩尔吉布斯自由能

如果一个溶液中,溶质的蒸汽压等于零(如 NaCl),对于溶剂来讲,无论是气体进入溶液还是气体从溶液中逃逸,都有如下的蒸发凝聚反应:



体系的总自由能为

$$G = G(\text{g}) + G(\text{sln}) \quad (2-8)$$

$$G(\text{g}) = G_1(\text{g}) n_g \quad (2-9)$$

$G_1(\text{g})$ 是气体水的摩尔吉布斯自由能, n_g 是气体水的物质的量。水在溶液中的自由能是 n_1 、 n_2 (水和溶质的物质的量)、温度和压力的函数,可以写成如下的函数:

$$dG(\text{sln}) = (\partial G / \partial T)_{p, n_1, n_2} dT + (\partial G / \partial p)_{T, n_1, n_2} dp + (\partial G / \partial n_1)_{T, p, n_2} dn_1 + (\partial G / \partial n_2)_{T, p, n_1} dn_2 \quad (2-10)$$

在恒定的温度、压力和溶质浓度下,有

$$dG(\text{sln}) = (\partial G / \partial n_1) dn_1 \quad (2-11)$$

dn_1 摩尔水从溶液进入气体后, 这一过程的自由能变化为

$$dG = dG(\text{sln}) + dG(\text{g}) \quad (2-12)$$

由于 $dn_1 = -dn_g$, 有

$$dG = (\partial G / \partial n_1) dn_1 - G_1(\text{g}) dn_1 \quad (2-13)$$

在平衡的情况下, $dG=0$, 因此:

$$G_1(\text{g}) = [\partial G(\text{sln}) / \partial n_1]_{T, p, n_2} \quad (2-14)$$

由此可以看出, G_1 是溶液逃逸趋势的一个量度。 $\partial G(\text{sln}) / \partial n_1$ 被称为偏摩尔自由能。

$$\bar{G}_1 = (\partial G / \partial n_1)_{T, p, n_2} \quad (2-15)$$

$$\bar{G}_2 = (\partial G / \partial n_2)_{T, p, n_1} \quad (2-16)$$

对于一种溶液, 有

$$dG = (\partial G / \partial T) dT + (\partial G / \partial p) dp + (\partial G / \partial n_i) dn_i \quad (2-17)$$

$$dG = -\$ dT + V dp + \sum \mu_i dn_i \quad (2-18)$$

式(2-18)表明, 在恒温、恒压下, dG 只和化学势 μ_i 有关。

与自由能类似, 对于功函, 有

$$dA = dG - p dV - V dp = -\$ dT - p dV + \sum \mu_i dn_i \quad (2-19)$$

对于焓 H 和内能 U 的变化, 有

$$dH = T d\$ + V dp + \sum \mu_i dn_i \quad (2-20)$$

$$dU = T d\$ - p dV + \sum \mu_i dn_i \quad (2-21)$$

偏摩尔自由能可以同其他的偏摩尔量通过各种热力学关系联系起来。例如压力对 $\bar{G}_i$ 的影响, 可表示为

$$\partial \bar{G}_i / \partial p = \partial (\partial G / \partial n_i) / \partial p = \partial (\partial G / \partial p)_{T, n_i} / \partial n_i = (\partial V / \partial n_i)_{p, T} = \bar{V}_i \quad (2-22)$$

式中: $\bar{V}_i$ 是组分 i 的偏摩尔体积, 是偏摩尔自由能或者化学势随压力的变化速率量度。

$$\bar{V}_i = \partial \bar{G}_i / \partial p = \partial \mu_i / \partial p \quad (2-23)$$

温度对偏摩尔自由能的影响如下:

$$(\partial \mu_i / \partial T) = (\partial \bar{G}_i / \partial T) = \partial (\partial G / \partial n_i) / \partial T = \partial (\partial G / \partial T)_{T, n_i} / \partial n_i = -(\partial \$ / \partial n_i) = -\$ _i \quad (2-24)$$

偏摩尔焓可由式(2-25)得出

$$\bar{H}_i = \bar{G}_i + T \$ _i = \mu_i + T \$ _i \quad (2-25)$$

偏摩尔热容为

$$\bar{C}_{p_i} = \partial \bar{H}_i / \partial T \quad (2-26)$$

偏摩尔膨胀性和压缩性为

$$\bar{E}_i = \partial \bar{V}_i / \partial T \quad (2-27)$$

$$\bar{K}_i = -\partial \bar{V}_i / \partial p \quad (2-28)$$

逸度对于逃逸趋势来讲,是一个方便的数量,有公式(2-29)

$$\mu_1 = G_1 = RT \ln f_1 + B \quad (2-29)$$

式中: B 在给定温度下,是一个常数; $f_1 = p_1$, 是理想气体的蒸汽压,也就是逸散度。

当一个溶液每种组分的逸度都是常数的时候,我们说溶液处于平衡状态。温度和压力对逸度的影响如下式所示:

$$(\partial \ln f_1 / \partial p)_T = \bar{V}_1 / RT \quad (2-30)$$

$$(\partial \ln f_1 / \partial T)_p = (\bar{H}_1^* - \bar{H}_1) / RT^2 \quad (2-31)$$

式中: $\bar{H}_1^* - \bar{H}_1$ 是当微小量的溶质 1 从溶液蒸发到真空时,每摩尔溶液的吸附热。

在研究溶液时,偏摩尔量的应用能够更方便地处理各种组分对热力学性质的影响。如果 Y 是溶液的广度性质(如 V , C_p , H , E) 并且是 T 、 p 的函数,式(2-32)是成立的。

$$dY = (\partial Y / \partial n_1) dn_1 + (\partial Y / \partial n_2) dn_2 + \dots \quad (2-32)$$

恒温恒压下,

$$(\partial Y / \partial n_1)_{T, p, n_j} = \bar{Y}_1 \quad (2-33)$$

$$(\partial Y / \partial n_2)_{T, p, n_j} = \bar{Y}_2 \quad (2-34)$$

则有

$$dY = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots \quad (2-35)$$

由于 Y 是溶液的广度性质,那么 $\bar{Y}_1$ 、 $\bar{Y}_2$ 等则为溶液的强度性质。使用 Euler 方程式,有:

$$Y = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \dots \quad (2-36)$$

对方程两边偏微分,可得

$$dY = \bar{Y}_1 dn_1 + n_1 d\bar{Y}_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + n_2 d\bar{Y}_2 + \dots \quad (2-37)$$

结合方程(2-35)和(2-37),可得

$$n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2 + \dots = 0 \quad (2-38)$$

如果只考虑 1 mol 溶液,方程(2-36)可变为

$$Y = N_1 \bar{Y}_1 + N_2 \bar{Y}_2 + \dots \quad (2-39)$$

因此