

339880

— 高等学校教材 —

逸度及活度

郭润生 何福城 编

何福城 编

136
792

高 等 教 育 出 版 社

高 中 学 校 教 材



逸 度 及 活 度

郭潤生 何福城編

高 等 教 育 出 版 社

本书是作为高等工业学校化工类专业物理化学课程教学参考书而编写的，目的在于使学生通过本书的阅读能扩大和加深用热力学处理非理想体系这方面的知识。

全书共分三章：引论、逸度和活度。书中着重叙述用热力学的方法处理理想体系与处理非理想体系的关系，化学势的表示式及逸度、活度的基本概念，确定逸度、活度的一些基本方法及有关逸度、活度的一些规律，逸度、活度的某些应用。

本书经天津大学张建侯同志、大连工学院李吕辉同志审阅。

逸 度 及 活 度

郭润生 何福城编

北京市书刊出版业营业许可证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K 13010.1217 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 2 $\frac{1}{16}$

字数 51,000 印数 0,001—3,000 定价(7)¥0.24

1955年11月第1版 1955年11月北京第1次印刷

序

在物理化学中, 化学热力学的方法已广泛地用来处理相平衡及化学平衡等问题。目前, 在化工类专业的物理化学教材中, 对于用热力学处理理想体系的方法讲得多, 对于用热力学处理非理想体系的方法讲得少。从教学的角度来看, 这是有理由的, 而且是必要的。但是, 由于在化学工业的实际工作中, 常常遇到非理想的体系, 所以, 让化工类专业的学生适当地扩大和加深后一方面的知识, 将是有好处的。这本小册子就是为此目的而编写的教学参考书。

本书主要包括以下四方面的内容:

1. 用热力学方法处理理想体系与处理非理想体系的关系;
2. 化学势的表示式及逸度、活度的基本概念;
3. 确定逸度、活度的一些基本方法及有关逸度、活度的一些规律;
4. 逸度、活度的某些应用。

在叙述上, 着重阐明有关基本问题的物理概念, 并力求与物理化学教材衔接。

限于编者的水平, 书中的错误和缺点一定不少, 竭诚希望读者指正。在编写过程中承大连工学院李吕辉同志细致地审阅原稿, 并经工科化学教材编审委员会物理化学小组审阅, 提出不少修改意见, 使本书质量得以提高。谨在此表示感谢。

编者

1965年5月

目 录

序.....	iv
第一章 引论.....	1
§ 1-1 理想体系及其平衡.....	1
§ 1-2 逸度、活度的基本概念.....	4
§ 1-3 关于标准态.....	11
第二章 逸度.....	15
§ 2-1 纯气体逸度的计算.....	15
§ 2-2 逸度与温度和压力的关系.....	22
§ 2-3 混合气体中各组分的逸度与逸度规则.....	24
§ 2-4 凝聚态物质的逸度.....	28
§ 2-5 逸度与气相中的化学平衡.....	30
第三章 活度.....	34
§ 3-1 活度与逸度的关系.....	34
§ 3-2 活度与浓度的表示法.....	35
§ 3-3 活度随温度、压力和组成的变化.....	37
§ 3-4 确定活度的方法.....	40
§ 3-5 电解质及离子的活度.....	47
§ 3-6 非电解质溶液中活度的一些规律.....	57

第一章 引論

§ 1-1 理想体系及其平衡

从热力学第二定律可以得到体系在一定条件下的相平衡及化学平衡条件,这些条件都涉及到平衡时各物质的化学势。例如,定温定压下的相平衡条件,是

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1-1-1)$$

式中 μ_i^α 和 μ_i^β 分别是物质 i 在相 α 和相 β 中的化学势。又如,对于化学反应



在定温定压下的平衡条件是

$$b\mu_B + d\mu_D = g\mu_G + r\mu_R \quad (1-1-3)$$

式中 μ_B 、 μ_D 、 μ_G 和 μ_R 分别是物质 B、D、G 和 R 在平衡时的化学势。

要将化学势所表示的平衡条件进一步具体化,也就是要将它们表示为平衡态的温度、压力和组成之间的关系式,则必需利用化学势的表示式。对于理想气体、理想稀溶液、理想溶液等理想体系中的组分,其化学势的表示式为表 1-1 中所列出的形式。

表 1-1 理想体系中的化学势

	化学势在定温或定温定压下的微分式	化学势的积分表示式	注
1. 純理想气体	$(d\mu = RTd\ln p)_T$ (1-1-4)	$\mu = \mu^+(T) + RT\ln p$ (1-1-5)	p 为压力
2. 理想混合气体中的组分 i	$(d\mu_i = RTd\ln p_i)_T$ (1-1-6)	$\mu_i = \mu_i^+(T) + RT\ln p_i$ (1-1-7)	$p_i = N_i p$ 为组分 i 的分压
3. 理想稀溶液中的溶剂	$(d\mu_1 = RTd\ln N_1)_{T,p}$ (1-1-8)	$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT\ln N_1$ (1-1-9)	N_1 为溶剂的克分子分数
4. 理想稀溶液中的溶质 i	$(d\mu_i = RTd\ln N_i)_{T,p}$ (1-1-10)	$\mu_i = \mu_i^e(T, p) + RT\ln N_i$ (1-1-11)	N_i 为溶质 i 的克分子分数
5. 理想溶液中的组分 i	$(d\mu_i = RTd\ln N_i)_{T,p}$ (1-1-12)	$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT\ln N_i$ (1-1-13)	N_i 为任一组分 i 的克分子分数

从上表可以看出, 理想体系中各组分的化学势都可以表示为两项之和, 其中第一项对于给定的组分, 只与温度或只与温度及压力有关, 它的绝对值虽然和化学势本身一样, 是不确定的, 但是从以下的讨论中可以看出, 这并不妨碍应用; 第二项都是 $RT \ln Y$ 的简单形式, Y 在不同的情况下, 分别是压力、分压或克分子分数。化学势分解为这样两项之和, 是理想体系的基本性质。正因为这样, 理想体系在平衡态的温度、压力和组成之间的关系式才特别简单。

考察理想混合气体和理想稀溶液在定温、定压下的相平衡, 因为溶质 i 在气相和液相的化学势相等, 所以利用式 (1-1-7) 和 (1-1-11), 便得到

$$\mu_i^+(T) + RT \ln p_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln N_i$$

于是

$$\frac{p_i}{N_i} = \exp \left[\frac{\mu_i^\circ(T, p) - \mu_i^+(T)}{RT} \right] = K_i(T, p)$$

这就是亨利(Henry)定律。亨利定律中的 $K_i(T, p)$ 对于给定的溶质 i 而言, 在一定温度、压力下是一个常数, 称为亨利常数。亨利常数的数值, 可以从 $\frac{p_i}{N_i}$ 的实验值来求得, 而不需要从 $\mu_i^\circ(T, p)$ 和 $\mu_i^+(T)$ 在给定 T, p 下的绝对数值来求得, 所以 $\mu_i^\circ(T, p)$ 和 $\mu_i^+(T)$ 的绝对数值虽不确定, 仍无碍于亨利定律的应用。

亨利定律给出了理想体系中气液相成平衡时, 气相的分压和液相的组成之间的简单关系, 这个简单关系式就是利用了理想体系中各组分化学势的积分表示式, 而使相平衡条件式(1-1-1)具体化的结果。

我们还可以看出, 温度、压力对上述相平衡的影响, 集中表现在亨利常数与温度及压力的关系, 这种关系式也可以从热力学推导出来^①, 即

① 可参考傅鹰编著, 化学热力学导论, 科学出版社, 1963年, 第251页。

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_i}{RT^2}, \quad \left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{v}_i}{RT}$$

式中 ΔH_i 是溶质 i 的偏克分子气化热, $\bar{v}_i$ 是溶质 i 在液相的偏克分子体积。从上面这两个式子, 可以计算 K_i 在任意温度和压力下的数值, 所以这也就从原则上解决了温度和压力对上述相平衡的影响。

再考察理想混合气体中的化学平衡。对于式 (1-1-2) 化学反应, 因为这时 B、D、G 和 R 等组分的化学势都由式 (1-1-7) 表示, 将它们代入平衡条件式 (1-1-3), 则得

$$\frac{p_G^g p_R^r}{p_B^g p_D^g} = \exp \left[\frac{b\mu_B^+(T) + d\mu_D^+(T) - g\mu_G^+(T) - r\mu_R^+(T)}{RT} \right]$$

$$= K_p(T)$$

$K_p(T)$ 对于给定的反应只是温度的函数, 它在某特定温度 (例如 25°C) 下的数值, 可以从平衡时 $\frac{p_G^g p_R^r}{p_B^g p_D^g}$ 的实验值来确定, 或者用物理化学中所讲的一些方法来计算, 而无需分别确定 $\mu_B^+(T)$ 、 $\mu_D^+(T)$ 、 $\mu_G^+(T)$ 和 $\mu_R^+(T)$ 等项在给定温度下的绝对数值。这里, 我们再一次看到, 表 1-1 中所列的化学势表示式, 虽然都包含一个数值不确定的项, 但是这并不妨碍实际应用。

$K_p(T)$ 随温度的变化, 就是大家熟知的等压方程式, 即

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

式中 ΔH^0 是化学反应的标准反应热。因为 ΔH^0 可以表示为温度的已知函数, 所以利用上式即可计算 K_p 随温度的变化。

总之, 由于理想体系中各组分的化学势表示式 (如表 1-1 所列) 比较简单, 所以理想体系在平衡态时的温度、压力和组成之间的关系式也比较简单; 同时, 各种平衡问题的具体计算也比较容易解决。

§ 1-2 逸度、活度的基本概念

如上节所述,因为理想体系中各组分的化学势表示式较简单,所以理想体系的有关平衡的具体规律也比较简单,而且各种平衡问题的计算也比较容易。然而,我们在实际工作中所遇到的体系,却不一定是理想的或者很近似于理想的体系,所以,我们还应该研究非理想体系中的平衡问题。非理想体系中各组分的化学势与温度、压力和组成等的关系式是很复杂的,因而非理想体系在平衡态的温度、压力和组成之间的关系式也很复杂,但是它们在特殊条件下,都趋近于理想体系,此时各组分的化学势表示式趋于表 1-1 中所列出的形式。所以,我们将理想体系中各组分化学势的表示式加以适当“校正”后,就可使之既适用于理想体系,又适用于非理想体系。为了使各种有关平衡的具体规律,对于理想或非理想体系,在形式上能统一起来,我们只变更表 1-1 所列各化学势表示式中的一个量,即将压力(或分压)换成一个新的状态函数——逸度,将浓度换成另一个新的状态函数——活度,而当体系趋近于理想时,逸度就趋近于压力(或分压),活度就趋近于浓度。

下边先讨论逸度及活度的详细规定方法,然后再论述逸度、活度的物理意义。

1. 逸度的定义 如上所述,我们应该规定纯气体的逸度 f , 在定温下满足以下的微分关系式,即

$$(d\mu = RTd \ln f)_T \quad (1-2-1)$$

式中 μ 为纯气体的化学势。积分上式,即得

$$\mu = \mu^+(T) + RT \ln f \quad (1-2-2)$$

其中 $\mu^+(T)$ 是仅与温度和物质性质有关的积分常数,显然它等于气体在任意状态下的化学势 μ 和 $RT \ln f$ 之差。若用“*”表示纯气体的温度为 T , 但压力为 p^* 的状态(称为参考态), 则式(1-2-2)

可改写为

$$\mu = (\mu^* - RT \ln f^*) + RT \ln f \quad (1-2-3)$$

由此可见:

(1)仅由式(1-2-1)及其积分式(1-2-2),我们只能在确定了气体的化学势差 $\mu - \mu^*$ 的数值之后,才能由式(1-2-3)定出气体在同温度和不同压力下的逸度比 $\frac{f}{f^*}$;

(2)如果要完全确定逸度 f 的数值,必需也只需明确指定气体的参考态,以及气体在参考态的逸度 f^* 的数值。

很明显,参考态的选择有一定的任意性,但为了使式(1-2-1)所定义的逸度,对于纯理想气体就等于压力,而对于真实气体在压力极低时也还原为压力,我们选择与气体的温度相同,但压力极低的状态为参考态,并规定此时气体的逸度就等于压力。这可用数学式子表示如下:

$$\lim_{p^* \rightarrow 0} \frac{f^*}{p^*} = 1 \quad (1-2-4)$$

式(1-2-1)和(1-2-4)一起,就是纯气体逸度的完全定义。

式(1-2-2)中的积分常数 $\mu^+(T)$,对于给定的气体,只与温度有关,这是它的基本性质,但是 $\mu^+(T)$ 的绝对数值,如同化学势一样,是无法确定的。在 § 1-1 中我们曾指出, $\mu^+(T)$ 这类积分常数的数值虽然无法确定,但是它并不妨碍实际应用;这里,我们再指出,它也不妨碍确定气体的逸度,因为气体在任意状态的逸度完全由下式所决定:

$$\begin{aligned} RT \ln f &= \mu - \mu^+(T) = \\ &= \mu - \lim_{p^* \rightarrow 0} (\mu^* - RT \ln p^*) = \\ &= \lim_{p^* \rightarrow 0} (\mu - \mu^* + RT \ln p^*) \end{aligned} \quad (1-2-5)$$

我们在计算气体的逸度时,只需要计算上式最后的极限表示式就

够了,而不需要确定 $\mu_i^+(T)$ 。

参照式(1-1-6),对于混合气体,我们规定其中的组分 i 的逸度 f_i ,与其化学势 μ_i 在定温下的微分关系式为:

$$(d\mu_i = RT d \ln f_i)_T \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-6)$$

k 是混合气体中所包含的组分数。上式的积分式为:

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + RT \ln f_i \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-7)$$

与纯气体的情况完全相似,只凭式(1-2-6)或(1-2-7),我们只能确定在相同温度下,组分 i 在两个不同组成和不同总压下的逸度比。(若要确定 f_i 的数值,必需也只需明确指定组分 i 的参考态,以及它在参考态的逸度值。因为实际的混合气体,在总压力极低时,都成为理想的混合气体,所以我们选择在相同温度、组成下,总压力极低的状态为组分 i 的参考态(以“*”表示),并规定组分 i 在参考态的逸度 f_i^* 就等于其分压 p_i^*)。这也可表示为

$$\lim_{p^* \rightarrow 0} \frac{f_i^*}{p_i^*} = 1 \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-8)$$

这里关于组分 i 的分压,应理解为它的克分子分数 N_i 和总压的乘积。

式(1-2-6)和(1-2-8)一起,便是混合气体中各组分逸度的完全定义。这是因为混合气体中任一组分 i 的逸度 f_i ,都可由下式确定:

$$\begin{aligned} RT \ln f_i &= \mu_i - \mu_i^+(T) = \\ &= \mu_i - \lim_{p^* \rightarrow 0} (\mu_i^* - RT \ln p_i^*) = \\ &= \lim_{p^* \rightarrow 0} (\mu_i - \mu_i^* + RT \ln N_i p^*) \end{aligned} \quad (1-2-9)$$

为了研究和计算方便起见,我们用下面的式子定义纯气体的逸度系数:

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (1-2-10)$$

混合气体中组分 i 的逸度系数, 定义为

$$\gamma_i = \frac{f_i}{p_i} \quad (1-2-11)$$

显然, 逸度和逸度系数都是强度性质, 对于纯气体, 它们是温度和压力的函数; 对于混合气体中的组分, 它们是温度、压力和组成的函数。因为纯理想气体的逸度就等于压力, 故这时 $\gamma \equiv 1$; 因为理想混合气体中任何组分 i 的逸度就等于其分压, 故这时 $\gamma_i \equiv 1$ 。

2. 活度的定义 参照式(1-1-8)、(1-1-10)和(1-1-12), 对于一个由 k 个组分组成的均匀体系, 在任一温度及压力下, 我们可用下式定义其中任一组分 i 的活度 a_i , 即

$$(d\mu_i = RT d \ln a_i)_{T,p} \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-12)$$

式中 μ_i 是组分 i 的化学势。上式的积分形式为

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-13)$$

其中 $\mu_i^\circ(T, p)$ 是与温度、压力、物质的种类和聚集态有关的积分常数^①。

可以看出:

(1) 式(1-2-12)的定积分形式为

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \frac{a_i}{a_i^*} \quad (1-2-14)$$

由此式只能从化学势的差 $\mu_i - \mu_i^*$ 来确定组分 i 在温度、压力相同, 但浓度不同的两个状态的活度比 $\frac{a_i}{a_i^*}$;

(2) 要确定组分 i 在任一状态下的活度, 必需选定在相同的温

① 这里所说的聚集态, 包括组分 i 所处环境的差异, 例如同一组分在相同的温度、压力下, 溶于不同的溶剂中时, $\mu_i^\circ(T, p)$ 也不相同。

度和压力下,某确定的状态(或某确定的极限状态)作为参考态,同时规定组分 i 在参考态的活度值。

至于如何具体选定参考态和规定组分在参考态的活度值,这都有一定的任意性,但原则上要求由此而定义的活度,在理想的情况下即还原为浓度,或者与浓度成比例。下面叙述两种不同的规定方法:

(i) 不对称的活度定义 在均匀体系的 k 个组分中,根据具体情况选定其中一个组分为溶剂,其余组分则为溶质,并规定溶剂叫做第一组分。现选定在相同的温度和压力下,溶液以第一组分为溶剂,且包含其余 $k-1$ 个组分为溶质的无限稀释的状态,作为 k 个组分共同的极限参考态,并规定各组分在极限参考态的活度,分别等于它们的克分子分数,即

$$\lim_{N_i^* \rightarrow 1} \frac{a_i^*}{N_i^*} = 1 \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-15)$$

式(1-2-12)及(1-2-15)一起,就是不对称活度的完全定义。

根据式(1-2-15), 式(1-2-13)中的 $\mu_i^\circ(T, p)$ 对于溶剂来说,显然就等于纯溶剂在温度 T 和压力 p 时的化学势,我们特别用 $\mu_1^0(T, p)$ 来表示。对于溶质来说, $\mu_i^\circ(T, p)$ 是下式所表示的极限函数,即

$$\mu_i^\circ(T, p) = \lim_{N_i^* \rightarrow 1} (\mu_i^* - RT \ln N_i^*) \quad (i=2, 3, \dots, k) \quad (1-2-16)$$

所以,采用不对称的活度定义时,溶剂和溶质的化学势表示式略有不同,这时

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln a_1 \quad (1-2-17)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i \quad (i=2, 3, \dots, k) \quad (1-2-18)$$

原则上,我们可以通过 μ_1 和 $\mu_1^0(T, p)$ 的差值,来确定溶剂的活度 a_1 ; 可以根据

$$\begin{aligned}
 RT \ln a_i &= \mu_i - \mu_i^\ominus(T, p) = \\
 &= \lim_{N_i^* \rightarrow 1} [(\mu_i - \mu_i^*) + RT \ln N_i^*] \quad (1-2-19)
 \end{aligned}$$

来确定溶质的活度 a_i 。

有必要强调的是, $\mu_i^\ominus(T, p)$ 的意义对于溶质来说, 应该从式(1-2-16)去理解。式(1-2-16)使 $\mu_i^\ominus(T, p)$ 有完全确定的意义, 这里, 我们暂时将它看做是一个与极限参考态的选择有关的极限函数, 在下节中我们将从式(1-2-16)出发, 进一步讨论 $\mu_i^\ominus(T, p)$ 的物理意义。

(ii) 对称的活度定义 (对 k 个组分中的每一个组分 i , 我们都选定在相同的温度和压力下, 组分 i 的纯态为它的参考态, 并规定组分 i 在参考态的活度 $\hat{a}_i^*$ 等于 1) 即

$$\lim_{N_i^* \rightarrow 1} \frac{\hat{a}_i^*}{N_i^*} = 1 \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-20)$$

式(1-2-12)中的 a_i 换为对称定义的活度 $\hat{a}_i$ 时, 它和式(1-2-20)一起, 就是对称的活度的完全定义。采用对称的活度定义时, 每个组分的活度等于 1 的状态, 都是该组分的纯态, 所以这时各组分的化学势都用下式表示:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln \hat{a}_i \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-21)$$

式中 $\mu_i^\ominus(T, p)$ 是组分 i 在纯态时的化学势。

比较式(1-2-17)、(1-2-18)和(1-2-21), 即得

$$a_1 = \hat{a}_1 \quad (1-2-22)$$

$$a_i = \hat{a}_i \theta^{\frac{(\mu_i^\ominus - \mu_i^\oplus)}{RT}} \quad (i=2, 3, \dots, k) \quad (1-2-23)$$

这就是两套活度 a_i 和 $\hat{a}_i$ 之间的关系, 并可根据这些关系式进行换算(具体例子如本章习题 3)。上两式说明, 对于选作溶剂的组分来说, a_i 和 $\hat{a}_i$ 并无区别, 而对于作为溶质的其他组分来说, a_i 只与

$\hat{a}_i$ 成比例。根据式(1-2-15), 当溶液逐渐稀释时, a_i 对各个组分均分别趋近于其克分子分数; 而 $\hat{a}_i$ 对于作为溶质的组分, 从式(1-2-23)可知, 则只趋近于与其克分子分数成正比, 所以, 实用上常采用 a_i 。但是由于 $\hat{a}_i$ 与化学势的关系式, 对各个组分都是式(1-2-21), 而且 $\mu_i^0(T, p)$ 的物理意义十分明确, 故在活度的理论研究中, 采用 $\hat{a}_i$ 则比较方便。

为了应用和研究的需要, 我们用下式定义活度系数 γ_i 和 $\hat{\gamma}_i$, 即

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}, \quad \hat{\gamma}_i = \frac{\hat{a}_i}{N_i} \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (1-2-24)$$

显然, 活度与活度系数都是强度性质, 对于给定的 k 个组分所构成的均匀体系, 其中每个组分的活度都是温度、压力和组成(即浓度)的函数。

3. 逸度、活度的意义 从应用上来看, 逸度、活度的引入, 使非理想体系中各组分的化学势表示式, 在形式上和理想体系中各组分的相同, 这就使理想和非理想体系的热力学公式和有关平衡态的具体规律, 在形式上统一起来, 要解决非理想体系中的平衡问题, 都归结为求逸度、活度, 或者求逸度系数及活度系数的问题。

从理论的研究方法上来看, 逸度、活度是将非理想的体系, 与由相同组分构成的假想理想体系对比起来研究时, 所引入的状态函数。逸度系数、活度系数正是在这种对比研究中, 在化学势的表示式中所引入的“校正”因子, 它们和化学势超理想的部分有关。例如真实气体的化学势可用下式表示:

$$\mu = \underbrace{\mu^+(T)}_{\text{假定气体为理想时的化学势}} + \underbrace{RT \ln p}_{\text{化学势超过理想气体的部分}} + RT \ln \gamma$$

所以, 从化学势的分解项来看, 我们可以将真实气体的化学势, 看做是理想气体的化学势和超过理想气体部分的和; $RT \ln \gamma$ 即表示

真实气体对理想气体的偏离。当然，理想气体的化学势还可分解为 $\mu^+(T)$ 和 $RT \ln p$ 两项；关于 $\mu^+(T)$ 的物理意义，将在下节中予以讨论。

如果采用不对称定义的活度，则溶液中溶剂和溶质的化学势可分别表示如下

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \underbrace{\mu_1^0(T, p)}_{\text{假想溶液为理想稀溶液时, 溶剂的化学势}} + \underbrace{RT \ln N_1}_{\text{溶剂的化学势超过理想的部分}} + RT \ln \gamma_1 \\ \mu_i &= \underbrace{\mu_i^0(T, p)}_{\text{假想溶液为理想稀溶液时, 溶质 } i \text{ 的化学势}} + \underbrace{RT \ln N_i}_{\text{溶质 } i \text{ 的化学势超过理想的部分}} + RT \ln \gamma_i \quad (i=2, 3, \dots, k) \end{aligned}$$

式中 $\mu_1^0(T, p)$ 就是纯溶剂的化学势， $\mu_i^0(T, p)$ 是式(1-2-16)所表示的极限函数，下节还要讨论它的物理意义。

§ 1-3 关于标准态

前两节中讨论了理想体系和非理想体系中各组分的化学势表示式，在这些表示式中，有一类绝对数值不确定的函数，它们是 $\mu^+(T)$ 、 $\mu_i^+(T)$ 、 $\mu_1^0(T, p)$ 及 $\mu_i^0(T, p)$ 。这些函数的物理意义与所谓标准态的概念有直接的联系。

因为气体的化学势表示式为

$$\mu = \mu^+(T) + RT \ln f$$

所以，如果认为 $\mu^+(T)$ 是所谓标准态的化学势，则 $RT \ln f$ 便是气体的化学势超过标准态的部分了。这里所说的标准态究竟是怎样的状态呢？我们先求出 $\mu^+(T)$ 的极限表达式。因压力极低时，逸度就等于压力，所以

$$\mu^+(T) = \lim_{p^* \rightarrow 0} (\mu^* - RT \ln p^*) \quad (1-3-1)$$

式中 μ^* 是气体在极低压力下的化学势，这时气体是严格理想的。

现在假定气体在任意给定的温度下,从极低压力 p^* 改变到压力为 1 的范围内,仍然是严格的理想气体,则此过程中化学势的增加为

$$\Delta\mu = \int_{p^*}^1 v dp = RT \int_{p^*}^1 \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{1}{p^*} = -RT \ln p^*$$

所以,式(1-3-1)表示 $\mu^+(T)$ 是把真实气体假想为理想气体,在温度 T 和压力为 1 时的化学势。(这种假想气体在温度 T 和压力为 1 的状态,也就是这种气体的标准态。显然标准态是与定义逸度时所选择的极限参考态有关的,因为式(1-3-1)是在承认 $p^* \rightarrow 0$ 时, $f^* \rightarrow p^*$ 的基础上得来的)

如何理解将真实气体假想成理想气体呢?从微观的角度来看,气体分子之间存在着引力和斥力,真实气体的非理想性,正是分子间存在着不可忽略的作用力的表现。但是,对于给定的某种气体(例如 N_2 或 H_2),如果保持其分子的内部结构不变,并假想“略去”其分子间的作用力,这就成了一种假想的理想气体,这种假想气体在 $T^\circ K$ 和压力为 1 (标准态)的化学势就是 $\mu^+(T)$ 了。可见, $\mu^+(T)$ 不仅和温度有关,而且和气体分子的内部结构也有关。

式(1-2-7)中的 $\mu_i^+(T)$ 和上边刚讨论过的 $\mu^+(T)$,对于同一种气体来说,根本是一个函数。这是因为当组分 i 在混合气体中的克分子分数 $N_i \rightarrow 1$ 时, $\mu_i \rightarrow \mu$, $f_i \rightarrow f$, 故 $\mu_i^+(T) = \mu^+(T)$ 。

值得注意的是,(虽然当 $f=1$ 时, $RT \ln f=0$, 因而这时 $\mu = \mu^+(T)$,但这只是数值上的相等,而不是状态上的等同。在温度 $T^\circ K$ 时, $f=1$ 的状态是实际存在的,而标准态却是假想的。)我们还可以证明,标准态的熵和焓,就是在数值上也不等于它们在 $f=1$ 时的熵和焓^①。

① 讀者欲知其詳,可參考傅鵬編著,化学热力学导論,科学出版社,1963年,第143頁;或本书 § 2-2。