

# 非电解质溶液理论导论

黄子卿

科学出版社

# 非电解质溶液理论导论

黄子卿

科学出版社

1973

## 内 容 简 介

本书主要介绍四种关于非电解质的现代溶液理论：(1)正规溶液；(2)似晶格模型理论；(3)平均位能模型理论；(4)Flory的溶液理论。从分子间力出发，以微观的分子参数表达和阐明非极性分子溶液的宏观热力学性质，从而使读者对这些理论有较深入的了解。

### 非电解质溶液理论导论

黄子卿

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1973年12月第一版 开本：850×1168 1/32

1973年12月第一次印刷 印张：5 1/2

印数：0001—11,000 字数：141,000

统一书号：13031·156

本社书号：276·13—4

定价：0.70元

## 序

近二、三十年来,微观的非电解质溶液理论发展迅速,颇为惊人。不仅各式各样模型的理论已经一一建立,并且理论涉及的范围愈来愈广(从简单小分子溶液直到高聚物溶液),精确程度也愈来愈高,至少非极性分子的混合物是如此。这个进展一方面是由于分子间力知识的增加,另一方面是由于统计热力学的应用。尽管现在的分子间力理论离完善阶段还相差很远,物理化学家利用已有的成就,以概率论和统计力学为运算工具处理溶液,得出不少重要结果。本文介绍四个不同的非电解质溶液理论:(1)正规溶液;(2)似晶格模型的溶液理论;(3)平均位能模型的溶液理论;(4)Flory的溶液理论。此外还介绍了一章“简单的胞腔模型的溶液理论”和一章“保形溶液”,但这两章只是为理论(3)所做的准备,因此不计在内。理论(1)、(2)和(3)已为化学和化工界所广泛接受和应用。理论(4)是近几年的新生事物,直到作者执笔时尚未见于书籍。但是这个理论的成就,对溶液中种种现象,不论是定性的解释或定量的计算,都是很出色的,无疑地很快就会得到普遍承认。因此作者总结Flory等所发表的原始文献,在第八章作了扼要的叙述。非电解质溶液理论并不限于上面四种,但本书是导论,只是有选择地叙述那些有代表性的理论,而作者认为上面四个理论是有代表性的。

本书是非极性分子混合物的理论,完全不适用于由高度极性分子形成的混合物。对有氢键存在的溶液和有缔合或溶剂化发生的溶液,本书的理论也不适用。关于这些溶液,目前还没有真正像样的微观理论;处理它们的方法主要是宏观热力学,不在本书的范围。

本书对数学公式的推导比一般专著要详细得多。对于某些需

要较长演算才能得出的公式,作者一步一步地循序下推,并尽可能在下推过程中加以解释,直到最后结果。数理知识较好的人也许认为过于啰嗦。但是对数理基础较差的读者,推导过简的公式往往成为“拦路虎”,使他不能继续下读。作者这样做的目的是要使一般具有微积分、热力学和溶液的基本知识的科学工作者都能阅读此书。

此书只是导论,对微观的非电解质溶液理论作初步介绍,因此作者没有把每章内容的原始文献一一录出。

在写第六章时,有几处曾与王竹溪教授商酌,得到他的启发和帮助。没有王教授的支援,这一章恐怕是不易写好的,谨此致谢。

黄子卿

1973年2月

# 目 录

## 第一章 引 论

1.1 理想溶液的定义 .....	1
1.2 实际溶液对 Raoult 定律的偏差 .....	2
1.3 温度对 Raoult 定律的偏差的影响 .....	6
1.4 物质在任何温度和任何压力都遵守 Raoult 定律的必要条件 ...	8
1.5 过量函数 .....	10

## 第二章 正规溶液

2.1 引言 .....	13
2.2 Scatchard-Hildebrand 公式的推导 .....	13
2.3 其它热力学函数 .....	21
2.4 理论推导中存在的问题 .....	23
2.5 混合时体积的变化 .....	25
2.6 有很大体积差别的两种分子的混合熵 .....	29
2.7 有序无序问题 .....	30
2.8 溶度参数的算法 .....	31
2.9 溶度参数理论的评价 .....	34

## 第三章 似晶格模型的溶液理论

3.1 引言 .....	36
3.2 S-正规溶液 .....	37
3.3 无热溶液 .....	45
3.4 非无热溶液 .....	54
3.5 大分子溶液 .....	62
附录 “似化学方法”处理 S-正规溶液 .....	67

## 第四章 统计热力学的基本概念与 Lennard-Jones 和 Devonshire 的液体结构理论

4.1 统计热力学的某些基本公式 .....	70
4.2 对应状态原理 .....	74
4.3 Lennard-Jones 和 Devonshire 的液体结构理论 .....	77
4.4 汽-液平衡 .....	85
4.5 平滑位能的胞腔模型 .....	89

## 第五章 简单的胞腔模型的溶液理论

5.1 圆球式非极性分子混合物的分子间力 .....	92
5.2 大小相似圆球式分子的胞腔模型的溶液理论 .....	95
5.3 Lennard-Jones 和 Devonshire 的位能模型 .....	97
5.4 平滑位能模型 .....	99
5.5 分子间力和过量函数 .....	100

## 第六章 保形溶液

6.1 引言 .....	104
6.2 一组份体系 .....	104
6.3 混合物——保形溶液 .....	108
6.4 讨论 .....	114

## 第七章 平均位能模型的溶液理论

7.1 引言 .....	117
7.2 平均位能 .....	117
7.3 对应状态原理和热力学函数 .....	120
7.4 过量函数 .....	123
7.5 平均位能模型的精细处理 .....	130
7.6 和实验比较 .....	134

## 第八章 Flory 的溶液理论

8.1 引言 .....	140
--------------	-----

8.2	液体的配分函数和状态方程式 .....	141
8.3	二元溶液 .....	145
8.4	混合热函(等于过量热函) .....	148
8.5	剩余自由能和剩余焓 .....	150
8.6	化学势和偏克分子性质 .....	151
8.7	纯组份的特性参数 .....	154
8.8	一般溶液(即小分子溶液)的数据处理 .....	155
8.9	高聚物溶液 .....	159
8.10	聚异丁烯和正烷烃混合时热力学性质的变化 .....	162
附录	公式(8.57)的推导 .....	166
	参考书举要 .....	168



# 第一章 引 论

## 1.1 理想溶液的定义

G. N. Lewis 引入“逸度”的概念，用来衡量一个物质的“逃逸趋势”。逸度的意义是经过改正偏差后的理想气体的有效压力，以  $f$  为它的符号。逸度的数学表达式是：

$$\left. \begin{aligned} \mu &= RT \ln f + B(T) \\ f/p &\rightarrow 1, \text{ 当 } p \rightarrow 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

式中  $\mu$  是物质的化学势，即克分子 Gibbs 自由能（以后简称自由能）， $B$  是纯粹温度函数， $p$  是气体的压力。第二公式指出，如果气体是理想的 ( $p \rightarrow 0$ )，逸度等于压力。这是第一公式的补充条件，没有这个条件，逸度的定义是不完整的。当一个物质在两个不同状态 A 和 B 时，它的相应逸度  $f_A$  和  $f_B$  的关系是：

$$\mu_B - \mu_A = RT \ln \frac{f_B}{f_A}$$

现在把逸度概念用在二元溶液。如果把一克分子的组份 1 从纯液态迁移到它和组份 2 的混合物里，前者的化学势和逸度的关系是：

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \ln \frac{f_1}{f_1^\circ} \quad (1.2)$$

式中  $\mu_1$  是组份 1 在溶液中的化学势，即偏克分子自由能， $\mu_1^\circ$  是它在纯液体中的化学势，即克分子自由能； $f_1$  和  $f_1^\circ$  是组份 1 在溶液中和在纯液体中的逸度。我们取纯液体为物质的标准状态，因此  $f_1^\circ$  是组份 1 在标准状态下的逸度。

令  $x_1$  为溶液里组份 1 的克分子分数，Raoult 定律的准确表式是：

$$f_1 = f_1^\circ x_1 \quad (1.3)$$

我们对理想溶液下一个定义：理想溶液是一个在任何温度和压力下都遵守 Raoult 定律的溶液。根据这个定义，我们从公式(1.2)和(1.3)得出：

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \ln x_1 \quad (1.4)$$

作为理想溶液的热力学表式。

## 1.2 实际溶液对 Raoult 定律的偏差

一般的实际溶液并不遵守 Raoult 定律。为了表示前者对后者的偏差，我们下一定义，叫物质在溶液状态中的逸度对它在标准状态的逸度之比为活度，以  $a$  为比的符号，即：

$$\frac{f_1}{f_1^\circ} = a_1 \quad (1.5)$$

把公式(1.5)代入(1.2)，我们得出实际溶液的热力学表式：

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \ln a_1 \quad (1.6)$$

把这个公式和(1.4)比较，或者把(1.5)和(1.3)比较，我们看出实际溶液对理想溶液的偏差就是  $a$  对  $x$  的偏差。这个偏差可用活度系数  $\gamma$  衡量，即：

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{f_1}{f_1^\circ x_1} \quad (1.7)$$

对理想溶液， $a_1 = x_1$ ， $\gamma = 1$ ；对实际溶液， $a_1 = \gamma_1 x_1$ 。

我们用 Gibbs-Duhem 公式来分析偏差。Gibbs-Duhem 公式用在化学势上是：

$$x_1 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} + x_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{p,T} = 0 \quad (1.8)$$

根据公式(1.1)， $d\mu_1 = RT d \ln f_1$ ，又  $dx_1/x_1 = d \ln x_1$ ， $dx_1 = -dx_2$ ，代入上式，得出：

$$\left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2} \right)_{p,T} \quad (1.9)$$

从这个公式，我们推出下面的结论：

(1) 如果 Raoult 定律适用于二元溶液里组份 1 的全部浓度, 它也适用于组份 2 的全部浓度. 把公式 (1.3) 写成对数式, 然后微分, 得出:

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right)_{p,T} = 1$$

代入公式(1.9), 即得:

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2}\right)_{p,T} = 1$$

把这个公式积分, 然后去掉对数, 得出:

$$f_2 = k_2 x_2$$

式中  $k_2$  来自积分常数  $\ln k_2$ . 由于  $f_1 = f_1^\circ x_1$  的公式一直用到  $x_2 = 1$ , 从它得出的公式  $f_2 = k_2 x_2$  也可以用到  $x_2 = 1$ . 但是当  $x_2 = 1$  时,  $f_2 = f_2^\circ$ , 代入上式, 得  $k_2 = f_2^\circ$ , 因此,

$$f_2 = f_2^\circ x_2$$

即组份 2 也遵守 Raoult 定律.

(2) 如果 Raoult 定律只适用于稀释溶液的溶剂, Henry 定律只适用于稀释溶液的溶质. 按照上法作数学处理, 得出:

$$f_2 = k_2 x_2$$

由于原来的 Raoult 定律只适用于  $x_1 \approx 1, x_2 \approx 0$  的浓度, 而不适用于  $x_2 \approx 1, x_1 \approx 0$ , 这个公式也是如此. 我们不能用上面办法变  $k_2$  为  $f_2^\circ$ , 只好保留原式, 这就是只适用于  $x_1 \approx 1, x_2 \approx 0$  的 Henry 定律.

(3) 反过来说, 如果 Henry 定律只适用于稀释溶液的溶质, Raoult 定律只适用于稀释溶液的溶剂. 我们从  $f_2 = f_2^\circ x_2$  出发, 取其对数, 然后微分, 得:

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2}\right)_{p,T} = 1$$

代入公式(1.9), 得出:

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right)_{p,T} = 1$$

积分这个公式,即得:

$$f_1 = k_1 x_1$$

原来的 Henry 公式只适用于  $x_2 \approx 0$ ,  $x_1 \approx 1$ , 这个公式也是如此。当  $x_1 = 1$  时,  $f_1 = f_1^\circ$ 。代入上式,得  $k_1 = f_1^\circ$ , 从而得出:

$$f_1 = f_1^\circ x_1$$

这个 Raoult 定律只能用在  $x_1 \approx 1$ ,  $x_2 \approx 0$  的稀释溶液。

(4) 如果在二元溶液里组份 1 对组成的曲线已经知道, 组份 2 对组成的曲线可以求出。方法是: (1)分析法 and (2)制图法; 这里只谈分析法。根据 Margules 的办法, 实际溶液对 Raoult 定律的偏差可以用下面的级数来表达:

$$\ln \gamma_1 = \ln a_1 - \ln x_1 = A_1 x_2 + B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 + \dots \quad (1.10)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln a_2 - \ln x_2 = A_2 x_1 + B_2 x_1^2 + C_2 x_1^3 + \dots \quad (1.11)$$

以  $1 - x_1$  代替  $x_2$ , 上面两式变为:

$$\begin{aligned} \ln a_1 = \ln x_1 + A_1(1 - x_1) + B_1(1 - x_1)^2 \\ + C_1(1 - x_1)^3 + \dots \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$\ln a_2 = \ln(1 - x_1) + A_2 x_1 + B_2 x_1^2 + C_2 x_1^3 + \dots \quad (1.13)$$

将公式(1.6)用在(1.8)给出:

$$x_1 \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} + x_2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} \right)_{p,T} = 0 \quad (1.14)$$

从公式(1.12)和(1.13)求出:

$$\begin{aligned} x_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} = 1 - A_1 x_1 - 2B_1 x_1 + 2B_1 x_1^2 - 3C_1 x_1 + 6C_1 x_1^2 \\ - 3C_1 x_1^3 + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1} = - \frac{x_2}{1 - x_1} + A_2 x_2 + 2B_2 x_1 x_2 + 3C_2 x_1^2 x_2 + \dots \\ = -1 + A_2 - A_2 x_1 + 2B_2 x_1 - 2B_2 x_1^2 + 3C_2 x_1^2 \\ - 3C_2 x_1^3 + \dots \end{aligned}$$

代入公式(1.14), 得出:

$$\begin{aligned} A_2 - (A_1 + 2B_1 + 3C_1 + A_2 - 2B_2)x_1 \\ + (2B_1 + 6C_1 - 2B_2 + 3C_2)x_1^2 \\ - (3C_1 + 3C_2)x_1^3 + \dots = 0 \end{aligned}$$

这个公式适用于 0 和 1 间的任何  $x_1$  值, 因此公式左边等于 0 的条件是:  $x_1^0$ 、 $x_1$ 、 $x_1^2$  和  $x_1^3$  前面的系数等于 0, 即:

$$A_2 = 0 \quad (1.15)$$

$$A_1 + 2B_1 + 3C_1 + A_2 - 2B_2 = 0 \quad (1.16)$$

$$2B_1 + 6C_1 - 2B_2 + 3C_2 = 0 \quad (1.17)$$

$$3C_1 + 3C_2 = 0 \quad (1.18)$$

公式(1.18)给出:

$$C_2 = -C_1 \quad (1.19)$$

代入公式(1.17), 得出:

$$B_2 = B_1 + \frac{3}{2} C_1 \quad (1.20)$$

把这个公式代入(1.16), 并引用(1.15), 即得:

$$A_1 = 0 \quad (1.21)$$

把这个公式代入(1.10), 再把公式(1.15)、(1.19)和(1.20)代入(1.11), 结果是:

$$\ln \gamma_1 = B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 \quad (1.22)$$

$$\ln \gamma_2 = \left( B_1 + \frac{3}{2} C_1 \right) x_1^2 - C_1 x_1^3 \quad (1.23)$$

公式(1.23)只有  $\ln \gamma_1$  的系数  $B_1$  和  $C_1$ , 因此可以从它们算出  $\ln \gamma_2$ . 在某些溶液中, 两组份的  $\ln \gamma$  对组成的曲线接近对称形式, 因此上两式中的  $C_1$  可以忽略, 从而得出:

$$\ln \gamma_1 = B_1 x_2^2 \quad \ln \gamma_2 = B_1 x_1^2 \quad (1.24)$$

$$\log \gamma_1 = B'_1 x_2^2 \quad \log \gamma_2 = B'_1 x_1^2 \quad (1.25)$$

由于  $A_1 = A_2 = 0$ , 公式(1.22)和(1.23)的右边没有  $x$  的线性式项. 这是一个非常重要的结果. 组份 1 遵守 Raoult 定律的条件是  $\ln \gamma_1 = 0$ . 当组份 2 的浓度是很小时,  $x_2 \ll 1$ ,  $x_2^2 \approx 0$ , 这个条件得到满足. 同样地,  $x_1 \ll 1$ ,  $x_1^2 \approx 0$  使组份 2 遵守 Raoult 定律. 根据上面的结论(2), Raoult 定律的存在决定 Henry 定律的存在. 如果公式(1.22)和(1.23)有线性式的  $x$  项, 溶液的浓度将限于毫无实际意义的稀释范围才能使  $\ln \gamma = 0$ , Raoult 和 Henry 定

律也没有存在的价值了。

公式(1.22)和(1.23)适用一般非理想溶液,公式(1.24)适用于一种“正规溶液 (regular solution, 见第二章)”。这种正规溶液形成的条件是两组份在纯态时有差不多相同的体积 [见第二章公式

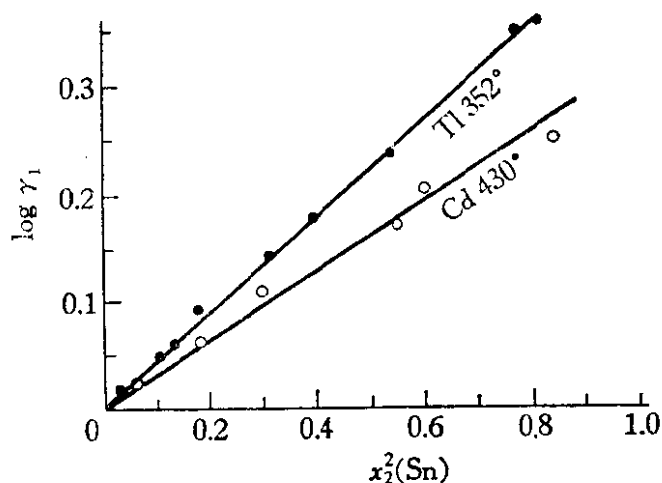


图 1.1 在 Tl-Sn 和 Cd-Sn 溶液中  $\log \gamma_1$  对 Sn 的  $x_2^2$  的直线关系

(2.41)]. 在这类溶液里,组份 1 的  $\log \gamma_1$  对组份 2 的克分子分数的图是一条通过 O 点的直线。例如在  $352^\circ$  的铊和锡溶液以及在  $430^\circ$  的镉和锡溶液中铊和镉的  $\log \gamma_1$  与锡的克分子分数的平方成正比 (图 1.1)。图 1.1 的  $\log \gamma_1$  并非来自蒸气压,而是从合金的浓差电池的电动势测出来的。

### 1.3 温度对 Raoult 定律的偏差的影响

温度增加,溶液性质渐渐接近 Raoult 定律,不管原来的偏差是正的还是负的。我们试看温度下降对偏差的影响。根据公式(1.25),

$$\log \gamma_1 = \log \frac{a_1}{x_1} = B' x_2^2 = B'(1 - x_1)^2$$

$$a_1 = x_1 10^{B'(1-x_1)^2} \quad (1.26)$$

选择几个  $B'$  值,作  $\log \gamma_1$  对  $x_1$  的图,即得图 1.2; 作  $a_1$  对  $x_1$  的图,却得图 1.3。

在图(1.2)中不同的  $B'$  值给出同一类型的曲线。图(1.3)却大不相同。当  $B' > 0.87$  (例如  $B' = 1.25$ ) 时,  $a_1$  对  $x_1$  的图有 van der Waals 公式曲线的形式(倒转来看); 物理意义也甚相似。一个压力有三个相应组成,而混合物分为两液相,两液相的组成即直线 AB 的两终点。曲线中的虚线,除属于过饱和溶液那部分外,皆不

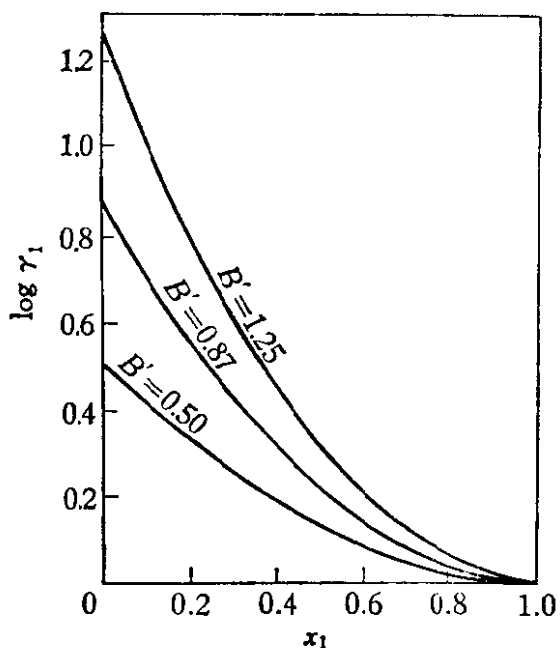


图 1.2 不同  $B'$  值的  $\log \gamma_1$  对  $x_1$  的关系

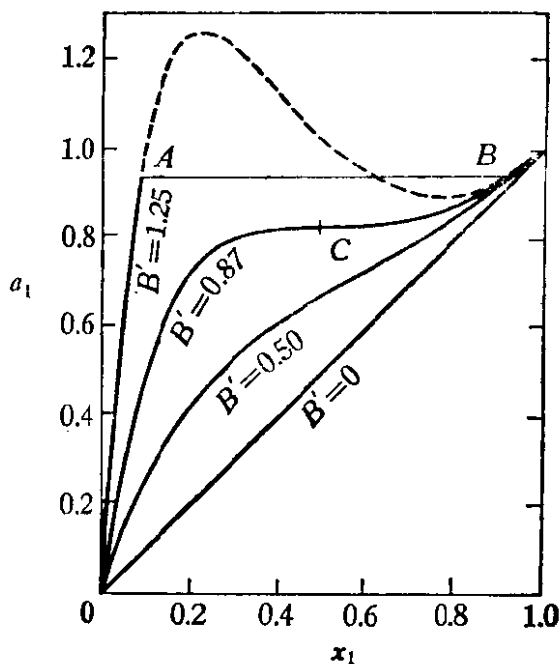


图 1.3 不同  $B'$  值的  $a_1$  对  $x_1$  的关系

能实现。曲线  $B' = 1.25$  的物理意义如下：如把组份 1 加入组份 2,  $a_1$  值沿着曲线上升, 直到  $A$  点, 然后分为两相, 一相的组成是  $A$ , 另一相的是  $B$ ,  $A$  和  $B$  有相同的  $a_1$  值。组份 2 继续增加的结果是  $B$  相的量增加,  $A$  相的量减少。当  $A$  相完全消失时,  $a_1$  值随着  $B$  点右边曲线上升。

如果把组份 2 加入组份 1, 我们得出和图 (1.3) 对称的一批曲线。

$B'$  值下降, 两组份互溶程度增加,  $AB$  直线减短, 最后缩成一点  $C$ 。在  $C$  上可以画一条水平切线, 它是两液体的临界溶解温度。凡是由于温度下降而产生偏离 Raoult 定律的溶液几乎全都分为两个液相, 它们的互溶程度随着温度下降而减少。这就产生一种类型的曲线, 它的典型就是图 (1.4) 的苯胺和己烷的互溶曲线, 曲线内面积是两液相的平衡区域。

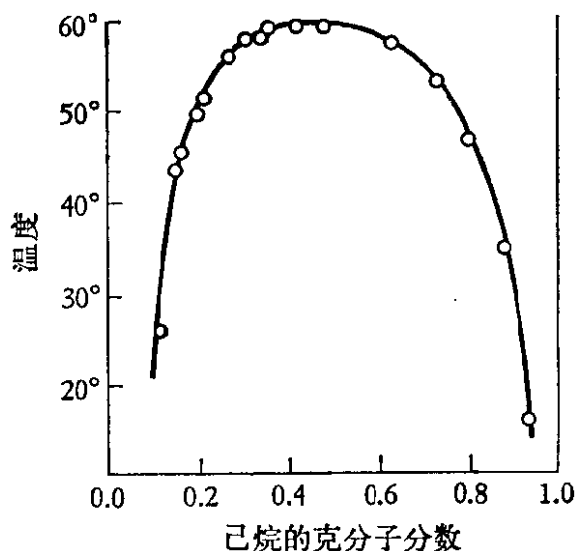


图 1.4 苯胺和己烷混合物的溶度

## 1.4 物质在任何温度和任何压力都遵守

### Raoult 定律的必要条件

一个问题是，甚么物质在任何温度和任何压力下的混合不会产生热效应，体积变化，和对 Raoult 定律的偏差。为了回答这个问题，我们拟出下面的实验：改变溶液的温度和压力，同时在变化中设法保持液相体积的恒值。在这样情形下，我们可以写出下面的数学等恒 (identity) 式，把三个偏微商联系起来：

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial T}\right)_p \quad (1.27)$$

Raoult 定律的对数式是：

$$\ln f_1 = \ln f_1^\circ + \ln x_1$$

在保持体积不变下，Raoult 定律在任何温度都有效的假设可以用下式表达：

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right)_p = 1 \quad (1.28)$$

因为这个公式和温度无关，可以用在任何温度。同样地，Raoult 公式在任何压力都有效的假设的表达式是：

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right)_T = 1 \quad (1.29)$$

若同时变更温度和压力并且在变更中保持体积的恒值，Raoult 定律的表达式是：

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right)_v = 1 \quad (1.30)$$

若把公式(1.27)对  $\ln x_1$  微分，我们得出：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \ln x_1} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial T}\right)_v &= \frac{\partial}{\partial \ln x_1} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \\ &+ \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial p}\right)_T \frac{\partial}{\partial \ln x_1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \frac{\partial}{\partial \ln x_1} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

在逐次微分时，微分先后次序没有关系，因此上式可以写为：



$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_v &= \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \\ &+ \left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial p} \right)_T \frac{\partial}{\partial \ln x_1} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_p \end{aligned}$$

如果 Raoult 定律有普适意义, 如公式 (1.28)、(1.29) 和 (1.30) 所示, 上式左边项和右边第一和第三项都是 0, 从而得出:

$$\left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial p} \right)_T \frac{\partial}{\partial \ln x_1} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = 0$$

根据热力学  $(\partial \ln f_1 / \partial p)_T = \bar{v} / RT > 0$ , 因此,

$$\frac{\partial}{\partial \ln x_1} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = 0 \quad (1.31)$$

这就是说,  $(\partial p / \partial T)_v$  和组成无关, 在溶液的全部组成范围都是恒值. 这意味着两组份有相同的  $(\partial p / \partial T)_v$  值. 因此公式 (1.31) 表示: 只有具备相同的  $(\partial p / \partial T)_v$  的两液体的混合物才能产生在任何温度和任何压力都遵守 Raoult 定律的溶液. 如果一个溶液只在特殊温度或压力下遵守 Raoult 定律, 两液体不一定有相同的  $(\partial p / \partial T)_v$  值.

令  $E$  为溶液的能量, 热力学证明:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (1.32)$$

式中  $(\partial E / \partial V)_T$  叫做内压力 (internal pressure, 因为它就是 van der Waals 的状态方程式中的  $a/V^2$ ),  $T(\partial p / \partial T)_v$  叫做热压力, 而  $p$  是外压力 (即大气压). 一般液体的内压力是几千个大气压 (例如苯的是 3600 大气压/厘米<sup>2</sup>), 外压力完全可以忽略, 因此  $(\partial E / \partial V)_T$  和  $T(\partial p / \partial T)_v$  可以作为等值. 对溶液的两组份 1 和 2, 如果

$$\left( \frac{\partial p_1}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial p_2}{\partial T} \right)_v \quad (1.33)$$

是溶液在任何温度和任何压力都遵守 Raoult 定律的条件, 这个条件也就是:

$$\left( \frac{\partial E_1}{\partial V} \right) = \left( \frac{\partial E_2}{\partial V} \right) \quad (1.34)$$