

非理想气体的逸度因子和非理想溶液的活度系数

陈飞武* 顾 聪 钱维兰 李旭琴

(北京科技大学化学与生物工程学院, 化学与化学工程系, 北京 100083)

摘要: 对单组分非理想气体, 推导了它的逸度因子的微分方程式。对多组分非理想气体, 推导了各组分逸度因子满足的微分方程式, 定义了一个总逸度因子, 并找到了总逸度因子和各组分逸度因子之间的关系。同样, 对非理想溶液, 推导了各组分活度系数满足的微分方程式, 定义了非理想溶液的总活度系数, 并找到了两者满足的关系。最后分析了逸度因子和活度系数之间的异同点。

关键词: 非理想气体; 非理想溶液; 逸度; 逸度因子; 活度; 活度系数

中图分类号: G64; O6

The Fugacity Coefficient of Non-Ideal Gas and Activity Coefficient of Non-Ideal Solution

CHEN Fei-Wu* Gu Cong Qian Wei-Lan Li Xu-Qin

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: A differential equation for the fugacity coefficient of the single-component non-ideal gas is derived. As for the multi-component non-ideal gas, differential forms for each component are also derived. A total fugacity coefficient is defined for this mixed non-ideal gas and its relationship with the fugacity coefficient of each component is obtained. In the similar way, the activity coefficients of each component of the non-ideal solution are derived, a total activity coefficient of the non-ideal solution is defined and its relationship with the activity coefficient of each component is also obtained. Comparisons between the expressions of the fugacity coefficient and activity coefficient are made finally and discussed in details.

Key Words: Non-ideal gas; Non-ideal solution; Fugacity; Fugacity coefficient; Activity; Activity coefficient

在物理化学课程中, 理想气体模型简单, 应用广泛。它被应用于讨论绝热可逆过程、Carnot 循环, 以及计算热力学函数的变化等方面。但是, 理想气体模型毕竟和实际气体相差甚远, 在讨论多组分体系的热力学时, 为了较好地描述理想气体和实际气体的差异, 引入了逸度和逸度因子。逸度为体系压力和逸度因子之积。逸度因子的大小常用来衡量实际气体偏离理想气体的程度。逸度因子大于 0 且小于等于 1。气体的逸度因子等于 1, 表明该气体为理想气体。虽然有很多实验方法可以确定逸度因子, 但在目前国内外的物理化学教材中都没有给出逸度因子的表达式。为了课堂教学的需要, 我们利用非理想气体化学势的表达式, 推导出了多组分体系中总逸度因子和各组分逸度因子的表示式, 并

*通讯作者, Email: chenfeiwu@ustb.edu.cn.

基金资助: 北京科技大学研究型示范教学项目和慕克课程示范项目

讨论它们之间的关系。由此，我们联想到溶液中的活度和活度系数。采用类似的方式，我们找到了溶液的总活度系数和各组分活度系数类似的表示式。如果仔细比较逸度因子和活度系数相关的表达式，会发现描述二者的相似之处以及存在的差异。这些将加深我们对非理想气体和非理想溶液的认识。因此，我们不揣冒昧地将这些关系式写出来，希望对大学生学习物理化学中的这部分内容时有所帮助。

1 非理想气体的逸度和逸度因子

在温度 T 和压力 p 时，单组分理想气体体系的化学势有如下表达式^[1-7]：

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln p \quad (1)$$

$\mu^\ominus(T, p^\ominus)$ 为标准态的化学势。 R 为气体常数。对单组分体系，化学势就是摩尔 Gibbs 自由能。如果该气体为非理想气体，则其化学势的表达式为：

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln f \quad (2)$$

其中 f 为逸度，它的单位和压力 p 的单位一样，都是帕斯卡(Pascal)。它和 p 的关系如下：

$$f = p\gamma_g \quad (3)$$

其中 γ_g 为气体逸度因子。由于逸度和逸度因子都是未知量，式(3)既不能作为逸度也不能作为逸度因子的定义式。

我们知道化学势有如下的微分关系式^[1-7]：

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (4)$$

式中 S_m 和 V_m 分别表示体系的摩尔熵和摩尔体积。从式(4)看出，摩尔体积是温度不变时化学势对压力的偏导数。这样，从式(2)–式(4)可求出摩尔体积的表达式如下：

$$V_m = \frac{RT}{p} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_g}{\partial p} \right)_T \quad (5)$$

式(5)左边表示实际体系的摩尔体积，右边第一项表示理想气体的摩尔体积，右边第二项表示它们两者的差，正好和逸度因子对压力的偏导数有关。式(5)是逸度因子的微分方程式，也是物理化学教科书中图解法计算逸度因子的依据。

对于混合多组分理想和理想气体，它们的化学势分别为：

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A \quad (6)$$

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^\ominus + RT \ln f_A \quad (7)$$

式(6)和式(7)中 p_A 和 f_A 分别表示组分 A 的压力和逸度。组分 A 的化学势的微分式如下：

$$d\mu_A = -S_A dT + V_A dp_A \quad (8)$$

其中 S_A 和 V_A 分别表示组分 A 的偏摩尔熵和偏摩尔体积。若组分 A 的摩尔分数为 x_A ，则组分 A 的逸度 f_A 和逸度因子 γ_A 之间的关系为：

$$f_A = p_A \gamma_A \quad (9)$$

类似式(5)，可推导出组分 A 的逸度因子的微分方程式，其具体形式如下：

$$V_A = \frac{RT}{p_A} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial p_A} \right)_T \quad (10)$$

式(5)和式(10)是我们给化学系学生上物理化学课时提出来的。式(5)和式(10)也可以看成是非理想气体的状态方程式。等温下，如果将式(5)和式(10)分别代入式(4)和式(8)，然后积分，得到的化学势关系式分别与单组分非理想气体化学势的表达式(2)和混合非理想气体化学势的表达式(7)相差一个积分因子： $RT \ln \gamma_g^\ominus$ 和 $RT \ln \gamma_A^\ominus$ 。于是，问题是 $\gamma_g^\ominus$ 和 $\gamma_A^\ominus$ 的值究竟该为多少呢？这时，我们想起气体标准态的定义^[1]：温度为 T 、压力为 100 kPa 时，且具有理想气体性质的状态称为标准态。因此， $\gamma_g^\ominus$ 和 $\gamma_A^\ominus$ 的值均为 1。

课堂上这样的分析, 有助于加深学生对气体标准态的认识。

对混合非理想气体, 其逸度、总压和总逸度因子也满足式(3)。因此, 仿照式(5), 可以定义一个总逸度因子的微分方程式。为避免重复, 该公式不再另外写出。在不引起混淆的情况下, 我们以后将不再另外说明, 而是直接使用式(5)作为总逸度因子的表达式。这样, 一个很自然的问题就是, 总逸度因子 γ_g 和各组分逸度因子 γ_A 之间的关系是什么呢? 众所周知, 混合理想气体各组分的分压 p_A 满足 Dalton 分压定律^[1-6]:

$$p_A = px_A \quad p = \sum_A p_A \quad (11)$$

对混合非理想气体, 各组分的逸度 f_A 也满足类似的关系^[1-7]:

$$f_A = fx_A \quad f = \sum_A f_A \quad (12)$$

式(3)、式(5)和式(9)–式(12)为我们寻找逸度因子 γ_g 和 γ_A 之间的关系提供了必要的条件。

由式(5)和式(10), 得到总压 p 和分压 p_A 的表达式如下:

$$p = \frac{RT}{V_m} + \frac{RT}{V_m} \left(\frac{\partial \ln \gamma_g}{\partial \ln p} \right)_T \quad p_A = \frac{RT}{V_A} + \frac{RT}{V_A} \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln p_A} \right)_T \quad (13)$$

对混合多组分理想和非理想体系, 每个组分的体积都一样, 且等于总体积。设体系的总物质的量为 n , 组分A的物质的量为 n_A , 则总体积 $V = nV_m = n_A V_A$ 。这样, 由式(13), 得到:

$$p = \frac{nRT}{V} + \frac{nRT}{V} \left(\frac{\partial \ln \gamma_g}{\partial \ln p} \right)_T \quad p_A = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_A RT}{V} \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln p_A} \right)_T \quad (14)$$

将式(14)代入到式(12)中的第二个公式, 利用式(3)和式(9), 整理后得:

$$n\gamma_g + n \left(\frac{\partial \gamma_g}{\partial \ln p} \right)_T = \sum_A n_A \gamma_A + \sum_A n_A \left(\frac{\partial \gamma_A}{\partial \ln p_A} \right)_T \quad (15)$$

式(15)就是总逸度因子 γ_g 和 γ_A 之间存在的一般关系。更进一步分析式(15), 我们发现若式(15)左右两边的第一项相等, 即:

$$n\gamma_g = \sum_A n_A \gamma_A \quad (16)$$

则易证式(15)左右两边的第二项也相等。因此, 式(16)成立。式(16)两边同除以 n , 得到:

$$\gamma_g = \sum_A x_A \gamma_A \quad (17)$$

式(16)和式(17)就是总逸度因子 γ_g 和各组分逸度因子 γ_A 之间满足的关系式。

2 非理想溶液的活度和活度系数

在温度 T 和压力 p 时, 理想溶液和非理想溶液中A组分的化学势可分别表示如下^[1-7]:

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \quad (18)$$

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln a_A \quad (19)$$

式(19)中的 a_A 表示溶液中A组分的活度, a_A 和 x_A 的关系如下:

$$a_A = x_A \gamma_{A,x} \quad (20)$$

其中 $\gamma_{A,x}$ 被称之为组分A的活度系数。和非理想气体不同, 活度系数 $\gamma_{A,x}$ 可以由下式直接求出:

$$p_A = p_A^* x_A \gamma_{A,x} \quad (21)$$

其中 p_A^* 为纯组分A在温度 T 时的饱和蒸气压。至此, 我们不禁要问, 活度系数有没有和逸度因子类似的表达式呢? 答案是肯定的。溶液中组分A的化学势的微分式如下^[8]:

$$d\mu_A = -S_A dT + V_A dp \quad (22)$$

在温度不变的情况下, 式(19)两边对压力求偏导, 利用组分 A 的化学式表达式(22), 整理后得到:

$$V_A = V_A^* + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{A,x}}{\partial p} \right)_T \quad (23)$$

其中 V_A^* 表示纯液体 A 的摩尔体积。比较式(10)和式(23), 可以看出, 对非理想气体和非理想溶液, 逸度因子 γ_A 和活度系数 $\gamma_{A,x}$ 的微分方程式是非常相似的。

和混合非理想气体类似, 同样可以定义非理想溶液的总活度系数 γ_1 , 具体形式如下:

$$V_m(\text{aq}) = V_m(\text{id}) + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p} \right)_T \quad (24)$$

其中 $V_m(\text{aq})$ 表示溶液的摩尔体积, $V_m(\text{id})$ 表示理想溶液的摩尔体积, 其形式为:

$$V_m(\text{id}) = \frac{1}{n} \sum_A n_A V_A^* \quad (25)$$

$$V = n V_m(\text{aq}) = \sum_A n_A V_A \quad (26)$$

将式(23)–式(25)代入式(26)中, 两边积分后, 整理得到:

$$\gamma_1^n = \prod_A \gamma_{A,x}^{n_A} \quad (27)$$

对式(27)两边取对数并除以 n , 得:

$$\ln \gamma_1 = \sum_A x_A \ln \gamma_{A,x} \quad (28)$$

式(27)和式(28)就是非理想溶液中总活度系数和各组分活度系数之间的关系式。

为了便于比较, 我们将混合非理想气体的逸度因子和非理想溶液的活度系数列于表1。从表1的第2行和第3行可以看出, 逸度因子和活度系数的微分方程式是很类似的。在混合非理想气体中, 逸度具有加和性, 但在非理想溶液中体积遵守 Gibbs-Duhem 加和公式, 这导致非理想气体的总逸度因子和各组分逸度因子的关系式与非理想溶液中的总活度系数和各组分活度系数的关系式不同。这一点可从表1的最后一行看出来。

表1 非理想气体逸度因子和非理想溶液活度系数的对比

非理想气体 ^a	非理想溶液 ^b
$V_m = \frac{RT}{p} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_g}{\partial p} \right)_T$	$V_m(\text{aq}) = V_m(\text{id}) + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p} \right)_T$
$V_A = \frac{RT}{p_A} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial p_A} \right)_T$	$V_A = V_A^* + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{A,x}}{\partial p} \right)_T$
$\gamma_g = \sum_A x_A \gamma_A$	$\ln \gamma_1 = \sum_A x_A \ln \gamma_{A,x}$

^a γ_g 和 γ_A 分别表示混合非理想气体的总逸度因子和组分 A 的逸度因子;

^b γ_1 和 $\gamma_{A,x}$ 分别表示非理想溶液的总活度系数和组分 A 的活度系数。

3 结 语

我们从化学势的表达式出发, 推导了单组分非理想气体逸度因子的微分方程式和多组分非理想气体中各组分逸度因子的微分方程式。这些微分方程式也可以看成是单组分和多组分非理想气体的状态方程式。对多组分非理想气体, 我们还定义了一个总逸度因子, 并找出了总逸度因子和各组分逸度因子之间的关系。同样, 对非理想溶液, 我们推导出了各组分活度系数的微分方程式, 定义了一个总活度系数, 并找到了总活度系数与各组分活度系数之间的关系式。最后, 还比较了逸度因子和活度系数之间的异同。我们希望本文中的分析和讨论将加深读者对非理想气体和非理想溶液的认识。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [3] 印永嘉, 奚正楷, 张树永. 物理化学简明教程. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [4] 朱文涛. 物理化学. 北京: 清华大学出版社, 1995.
- [5] 邵之三, 邹荣乐, 左其瑞. 物理化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992.
- [6] Levine, I. N. *Physical Chemistry*, 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 2009.
- [7] Atkins, P.; Paula, J. *Atkins's Physical Chemistry*, 8th ed.; Oxford University Press: London, 2006.
- [8] 陈飞武, 韦美菊, 叶亚平, 袁文霞. 大学化学, **2015**, *30* (4), 63.

关于有奖征集《大学化学》封面设计的通知

《大学化学》是教育部主管、北京大学和中国化学会共同主办, 北京大学化学与分子工程学院编辑出版的化学教育类刊物, 以深化大学化学教育改革为宗旨。创刊至今已32年, 现面向全国高校师生有奖征集《大学化学》2018年封面设计方案。

一、设计要求

- 1、要充分体现“为化学教育教学服务”的办刊宗旨。
- 2、能体现出“化学”及“教育”的双重内涵。
- 3、须保证设计中所使用图片及整体设计的原创性。
- 4、须体现刊名、卷期号、主办单位等信息。
- 5、往年封面信息可浏览大学化学网站: <http://www.dxhx.pku.edu.cn>。

二、奖项设置

凡通过专家评审, 入选为《大学化学》封面的作品, 奖金3000元(税前), 将打入作者提供的个人银行账户。

三、交稿方式

1、请将作品以.tif格式电子版发至大学化学编辑部邮箱: dxhx@pku.edu.cn, 须同时提供图案设计文字说明。

2、在发送作品的同时, 须注明设计者的真实姓名、地址、邮箱、电话等联系方式。

3、投稿截止时间: 2017年11月30日。

联系人: 袁梅; 咨询电话: 010-62751721; QQ: 1711047797。

四、特别申明

所有入选作品的设计创意, 须将作品使用权许可给《大学化学》独家使用。

作者须根据编辑部的要求提供图片的原始文件, 并对其进行相应修改。

大学化学编辑部

2017年7月11日