

逸度与气体标准态的选择

武振国

(化工系)

实际气体同理想气体性质之间存在着偏差,且偏差随气体压力升高而增大。为使理想气体的热力学函数关系式能用于实际气体,路易斯(G.N.Lewis)提出一个新函数,称为逸度 f ,用来代替理想气体关系式中的压力 P 。这就使理想气体的热力学函数关系式能用于实际气体。但是,在热力学函数计算中,因为许多热力学函数只能求其相对值,所以就必须选一标准态。标准态的选择是个复杂问题,这里仅介绍纯气体标准态—— $f = p = 1$ 大气压的假想理想气体状态的选择问题。

逸度与气体标准态的选择是研究、处理非理想系的重要理论工具之一。本文在概述逸度的意义及气体标准态选择的同时,着重讨论了对逸度和气体标准态的理解中,容易产生的一些错误概念。

一、逸 度

逸度的名称繁多,如逸力^[1]、修正压力、有效压力^[2]、逃逸度,等等。虽然名称不少,但其意义皆表示物质逃逸性的大小。更具体地说,它表示物质从一相逃逸到另一相的能力的大小。

“逸度”概念的引入是基于对实际气体性质的研究,由于实际气体与理想气体性质之间存在着偏差,而且这种偏差随着气体压力的升高而增大,因而使得由理想气体所得的规律,或一些热力学函数关系式就不能用于实际气体。在1901年,美国物理化学家路易斯为使理想气体的规律能用于实际气体,并能保留理想气体的热力学关系所具有的那种简单的数学式,于是就引入了一个为压力的函数 f ,它等于气体的压力(p)乘以校正系数 r (又叫做逸度系数),即^[3]

$$f = r \cdot p \quad (1)$$

显然, r 表示实际气体压力与理想气体压力之间的偏差程度,对理想气体 $r = 1$,对非理想气体 $r \neq 1$ 。

下面我们就从自由焓(G)与 P 间的关系式入手进一步阐明上述问题。根据^[4]

$$dG = v dp \quad (\text{在一定温度} T \text{时}) \quad (2)$$

设由1摩尔理想气体组成的体系,则(2)式中

的 v 可用 $\frac{RT}{p}$ 代替,于是得

$$dG = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p$$

式中的G为理想气体的摩尔自由焓。

由于纯气体的摩尔自由焓就等于化学位(μ)，因此，上式可写成

$$dG = d\mu = RT d \ln p \quad (3a)$$

若将此式在某一给定态(设气体压力为p，化学位为 μ)和某一自由选择的标准态(设气体压力为 p^0 ，化学位为 μ^0)之间进行积分，则得

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \\ \text{或 } \Delta\mu &= \mu - \mu^0 = RT \ln \frac{p}{p^0} \end{aligned} \right\} \quad (3b)$$

若选择 $p^0 = 1$ 大气压为理想气体标准态，则

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p \quad (3c)$$

(3)式只能适用于理想气体。要使它能够用于实际气体，根据路易斯的观点，就应以f和 f^0 (在标准态时，气体的逸度)代替相应的p和 p^0 ，因此得

$$dG = d\mu = RT d \ln f \quad (4a)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} \\ \text{或 } \Delta\mu &= \mu - \mu^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} \end{aligned} \right\} \quad (4b)$$

对于实际气体选择 $f^0 = 1$ 大气压为标准态。因此

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad (4c)$$

采用(4)式的形式，可以大大地简化用实际气体状态方程式求化学位的复杂计算。否则即使是应用较简单的范德华(Van der Waals)方程，其化学位的公式也是相当烦琐的。

例如，根据(2)、(4a)式可得

$$RT d \ln f = v dp$$

积分得

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad (5)$$

由范德华方程式^[8]

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (6a)$$

可以解得气体的压力

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (6b)$$

将(5)、(6b)两式结合起来，利用 $P \rightarrow 0$ ， $v \rightarrow \infty$ 的极限概念，可得下式

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v - b} + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{RTv} \quad (7)$$

将(7)式代入(4c)式，可得实际气体化学位公式

$$\mu = \mu^0 + RT \left[\ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv} \right] \quad (8)$$

比较(4c)、(8)两式可知,当引入 f 后,(4c)式较(8)式既简单又实用(因为只要知道 f 值,即可求出 $\Delta\mu$ 值)。由此可见,实际气体的化学位与压力的关系,对于理想气体的偏差是通过化学位公式中的压力项进行修正的,故 f 又叫做修正压力。

必须指出,这里说的“修正压力”决非指的“是把实际气体的压力修正为理想气体的压力”。因为在范德华方程式中的 $(P + \frac{a}{v^2})$ 项才是把实际气体的压力修正为理想气体的

压力。此处的 P 是实际气体的压力,而 $\frac{a}{v^2}$ 是由实际气体分子间的引力产生的名曰“内压力”。由于理想气体分子间不存在相互间的引力,因此,在相同条件下,理想气体较实际气体要表现出的压力大,故要使实际气体的压力修正为理想气体的压力应加上修正项 $\frac{a}{v^2}$ 。通常在压力不太高时,(1)式中的 $r < 1$,因此, $r \cdot p = f < P$,即修正后的压力小于实际气体的压力。显然, $P + \frac{a}{v^2}$ 也不会等于 f 。正因为如此,其相应的化学位大小亦必然不同。为更深入地理解上述问题,特以 0°C ,400大气压的氧气为例说明如下:

从有关书中查得, O_2 的 $a = 1.009 \times 10^6 \text{ 大气压} \cdot \text{厘米}^6 \cdot \text{摩}^{-2}$, $b = 26.4 \text{ 厘米}^3 \cdot \text{摩}^{-1}$,将 a 、 b 及 $P = 400 \text{ 大气压}$, $T = 273 \text{ K}$ 代入(6a)式中得

$$V^3 - 82.49 V^2 + 2523 V - 66570 = 0$$

解此方程得, $V = 58.9 \text{ 毫升} \cdot \text{摩}^{-1}$ 。

再将 a 、 b 、 T 、 V 值代入(7)式,可以解得, $f = 336 \text{ 大气压}$ 。

$$\text{由(1)式得, } r = \frac{f}{P} = \frac{336}{400} = 0.84$$

把 0°C ,400大气压,58.9毫升 $\cdot \text{摩}^{-1} \text{O}_2$ 之压力修正成理想气体的压力为:

$$P + \frac{a}{V^2} = 400 + \frac{1.009 \times 10^6}{58.9^2} = 690.3 \text{ 大气压}$$

根据(3c)式,分别可得当 $P = 400$ 及 690.3 大气压 时 O_2 的化学位为

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln 400$$

$$\mu_2 = \mu^0 + RT \ln 690.3$$

根据(4c)式可得,当 $f = 336 \text{ 大气压}$ 时 O_2 的化学位为

$$\mu_3 = \mu^0 + RT \ln 336$$

若以上诸式中的 μ^0 均为同一标准态下 O_2 的化学位,由此说明:在定温下,压力为 P 的实际气体的化学位(μ_1),不等于将压力修正成理想气体压力时的化学位(μ_2)。但是, $\mu_1 = \mu_3$ ($\because f = \gamma P$),即在定温下,压力为 P 的实际气体的化学位等于压力为 f 时的理想气体的化学位,此乃是 f 称为“修正压力”的正确含义。换句话说, f 就是实际气体要表现出和理想气体有同样的作用时所应产生的压力。

二、气体标准态的选择

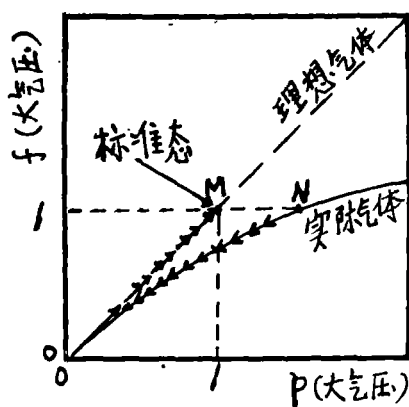
在热力学函数的计算中,由于体系内能的绝对值不知道,致使其它的热力学函数,如

热函、自由焓、化学位等的绝对值也无法求算,只能计算其相对值。例如,根据(3b)、(4b)式,要计算 $\Delta\mu$ 值就需选择一个标准态。标准态的选择,从原则上讲是具有任意性的,但是,要考虑到计算上的方便。

纯气体的标准态是选择为任一温度下的假想的状态,在此状态中 $f = p = 1$ 大气压。通常记作 $f^\circ = p^\circ = 1$ 大气压。

标准态没有什么具体的物理意义,它不是气体的实际状态,因此说它是一种假想的状态,之所以要选择这样的标准态,其目的在于使实际气体在此状态下具有理想的行为,便于理论上的计算。

下面用理想气体与实际气体的 $f-p$ 图^{〔4〕}进一步说明一下气体标准态的确定。



气体标准态的确定

如图所示,在任意状态的实际气体(N点)沿实验曲线(→所示方向)移动,直到接触理想气体曲线为止,而后再沿理想曲线移回到 $p = 1$ 大气压止。此时气体的状态将相当于M点,即 $f = p = 1$ 大气压。特别要注意的是,气体的标准态是M点,而不是N点所示的状态。其原因是,实际气体 $f = 1$ 大气压的状态,而 $\gamma \neq 1$,所以要假想成 $f = 1$ 大气压 $\gamma = 1$ 的理想气体状态M为其标准态。

应当指出,某些书^{〔5〕}上说:“气体的标准态是指任何温度时逸度等于1的气体。”

此种说法与其说难以理解,倒不如说是似欠严谨。因为由 $f-p$ 图知道,实际气体 $f = 1$ 大气压的状态(N点)和理想气体 $p = 1$ 大气压的状态(M点)并不是同一个状态。要使这一说法更严格,应加上 $\gamma = 1$ 的附加条件。

在选择气体的标准态时,还应注意如下两点:

1.不需要对温度作出任何规定。由此应与物理学中规定的标准态^{〔6〕}相区别。后者指温度为 0°C ,压强为76厘米高水银柱的状态。

2.规定实际气体的标准态时,要以理想气体为参考态。其原因是,在计算实际气体与理想气体的热力学函数的变化差值中,皆以同一标准态为准,从而使实际气体与理想气体的标准热力学函数值相等,于是即可互相抵消,就不必顾虑因二者的标准态不同所引起的误差。

参 考 文 献

- 〔1〕卡拉别捷扬茨著,余国琮、陈洪钊译,化学热力学(上册),高等教育出版社,142—145(1956)。
- 〔2〕S.Glasstone, Thermodynamics for Chemists., 250—255, 351(1958)。
- 〔3〕Irving M.Klotz, Robert M.Rosenberg, Chemical Thermodynamics., 70, 240—243, 245—246(1972)。
- 〔4〕Walter J.Moore, Physical Chemistry., 300—301(1976)。
- 〔5〕天津大学物理化学教研室,物理化学(下),人民教育出版社,23—24(1979)。
- 〔6〕数理化自学丛书,物理(第二册),上海科学技术出版社,111(1979)。