

# 活度与液态溶液\*标准态的选择

武 振 国

(化工系)

## 提 要

本文主要阐述活度与标准态的关系,溶剂和溶质标准态的选择,着重推证溶质的各标准态化学位之间,及各标准态活度之间的关系,并举例说明其应用。

活度与逸度是由路易斯(G. N. Lewis)提出,作为联系理想体系和实际体系的纽带,解决二者之间所存偏差的两个重要函数,其作用是使理想体系中某组分的蒸气压或化学位等公式能够用于实际体系,且能保留其原简洁形式。在讨论气态时,用逸度较为有益,在研究液态溶液时,用活度比较方便。某物质的逸度与活度除与温度、压力和组成有关外,尚与该物质所选的标准态有关。有关逸度与气态标准态的选择作者已做过论述<sup>[1]</sup>。

## 一、活度与标准态

所谓组分*i*的活度( $a_i$ )就是*i*组分在实际溶液中表现出的活动能力,其定义<sup>[2]</sup>是,任意给定状态(化学为 $\mu_i$ )时逸度 $f_i$ 与相同温度下某一标准态(化学位为 $\mu_i^0$ )时逸度 $f_i^0$ 之比,即

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

由此可知,活度和逸度间的关系甚为密切,因此要讨论活度,还必须从逸度开始。已知混合物中*i*摩尔实际气体*i*的化学位 $\mu_i$ ,恒温时随逸度 $f_i$ 的变化是<sup>[3]</sup>:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

若在恒温下,将该式进行积分,则得

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

将(1)式代入此式得,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

由此式知,活度是某一状态和标准态的化学位之差的直接量度。显然,若选取的标准态一定,则 $\mu_i^0$ 为定值。所以在一定温度、压力下,组分*i*的活度增加,意味其化学位增大,反之亦然。换言之,活度相当于化学位,这就是活度的基本性质。

已知在任意给定温度时,气态的标准态是选择逸度和压力等于1atm的状态,由(1)式

\*包括固态溶液

知道,当采用这种标准态时,任何气体的逸度在数值上就等于其活度。同时由(3)式看出,当 $a_i = 1$ 时,则 $\mu_i = \mu_i^0$ ,故规定组分i的标准态就是该组分的活度等于1时的状态,即 $f_i = f_i^0$ 的状态。

组分i的活度是通过活度系数( $r_i$ )与其浓度( $x_i$ )相关联的,二者间的关系为

$$a_i = r_i x_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

这里的 $x_i$ 是组分i的摩尔分数浓度,当然,式中的 $x_i$ 亦可以用体积摩尔浓度( $c_i$ ),重量百分浓度(%i),质量摩尔浓度( $m_i$ )等代替。

若将(4)式代入(3)式,得:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln r_i \quad \dots\dots\dots (5)$$

已知,理想溶液中组分i的化学位 $\mu_i(id)$ 与其浓度 $x_i$ 间关系<sup>[4]</sup>

$$\mu_i(id) = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad \dots\dots\dots (6)$$

(5)式减(6)式得:

$$\mu_i - \mu_i(id) = RT \ln r_i$$

该式指出,同一组分i在实际溶液中与理想溶液中的化学位之差为 $RT \ln r_i$ ,因此 $\ln r_i$ 意味着与理想性偏差的程度。

## 二、液态溶液的标准态

由于溶液是由溶剂和溶质组成,因此溶液的标准态常常是把溶剂和溶质分开选其标准态的。

### 1. 溶剂的标准态

溶剂i的标准态是选作在体系的温度和1atm(或纯成分的蒸气)压力下的纯液态,简言之,纯溶剂为其标准态。这里值得注意的是,此标准态与气体情况不同。气体的标准态是 $p_i^0 = f_i^0 = 1\text{atm}$ 的状态,而这里的 $f_i^0$ 一般不等于1atm。因为标准态是纯溶剂,所以纯溶剂的活度等于1即

$$a_i(\text{标准态}) = a_i^0 = \frac{f_i^0}{f_i^0} = 1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

根据溶剂在无限稀范围内趋于拉乌尔定律所表示的行为,我们可以用下式来描述。

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} r_i = 1$$

对于理想溶液中的溶剂,由(1)式和拉乌尔定律,

$$f_i = f_i^0 x_i$$

比较可得  $a_i = x_i$

即,理想溶液中溶剂的活度等于其摩尔分数。将此关系代入(3)式得。理想溶液中溶剂的化学位与摩尔分数的关系

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

由(7)式知,当 $a_i = x_i = 1$ 时,则 $f_i = f_i^0$ (纯溶剂的逸度)。此即溶剂的标准态是以拉乌尔定律为参考的纯溶剂之道理。

### 2. 溶质的标准态

溶质*i*标准态的选择较溶剂要复杂, 其因来源于溶质的浓度标度可以用 $x_i$ ,  $c_i$ 等, 而对应于每一种浓度标度各有一标准态。

如果采用组分的摩尔分数标度, 则选取在亨利定律是有效的无限稀范围内, 活度趋近于摩尔分数为标准态, 即

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} r = 1 \quad \dots\dots\dots(8)$$

将式(1)代入(8)式, 得

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{f_i^\circ x_i} = 1 \quad \dots\dots\dots(9)$$

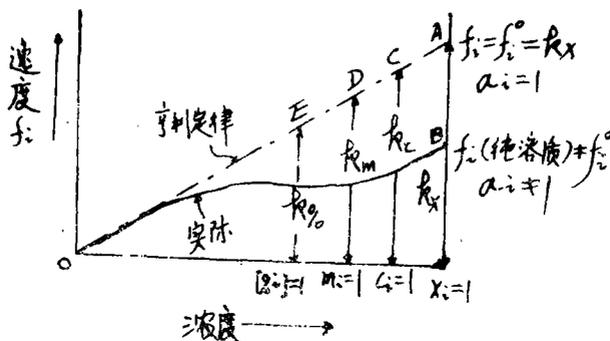
由于无限稀溶液中溶质遵守亨利定律所表示的行为, 即

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} = k_x \quad (k_x \text{为亨利常数})$$

或 
$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{k_x x_i} = 1 \quad \dots\dots\dots(10)$$

因此对比(9)、(10)两式知, 溶质的标准态是 $f_i^\circ = k_x$ 的状态, 也就是图中A点所示的状态。显然, 此标准态是一个假想的状态(简称假想纯溶质)。因为在此态时, 溶质的摩尔分数高达1时, 又要服从亨利定律, 而后者只适用于无限稀溶液( $x_i \rightarrow 0$ )情况。从图中可以看出:

$$f_i(\text{标准态}) = f_i^\circ \neq f_i(\text{纯溶质})$$



溶质标准态的确定

这就是说, 通常纯溶质的实际逸度不等于选作标准态的溶质的逸度。换句话说, 没有一个其逸度与标准态逸度相对应的实际状态。

根据(3)、(8)二式可得, 溶液中组分*i*的化学位 $\mu_i(x)$ 和摩尔分数 $x_i$ 关系

$$\mu_i(x) = \mu_i^\circ(x) + RT \ln x_i$$

同理, 若采用 $c_i$ ,  $m_i$ 和 $[\%i]$ 浓度标度时, 则选取在亨利定律是有效的无限稀范围内, 其活度分别趋近于 $c_i$ ,  $m_i$ 及 $[\%i]$ 为标准态。即溶质的标准态分别是 $c_i = k_c$ ,  $m_i = k_m$ 和 $[\%i] = k\%$ 的状态, 相当于图中C、D和E点所表示的状态, 这些标准态同样都是些假想态。相应于这些标准态时的化学位分别以 $u_i^\circ(c)$ ,  $u_i^\circ(m)$ 和 $u_i^\circ(\%)$ 表示。概括地说, 溶质的标准态是单位浓度而又以亨利定律为参考的假想态。每种浓度标度时的化学位与其浓度间关系列于表1中。

表1 不同浓度标度时, 化学位与其浓度标度、活度与活度系数的关系, 以及标准态与使用体系

参考定律	浓度标度	标准状态 $a_i=1$	化学位与其浓度 标度的关系	活度和活度 系数的关系	使用体系
拉乌尔定律 (溶剂型)	$x_i$	$x_i=1$ (纯溶剂)	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$	$r_i = \frac{a_i}{x_i}$	合金, 熔盐
	$c_i$	$c_i=1$	$\mu_i(c) = \mu_i^0(c) + RT \ln c_i$	$r_i(c) = \frac{a_i(c)}{c_i}$	水溶液
亨利定律 (溶质型)	$x_i$	$x_i=1$	$\mu_i(x) = \mu_i^0(x) + RT \ln x_i$	$r_i(x) = \frac{a_i(x)}{x_i}$	化学反应
	$m$	$m_i=1$	$\mu_i(\%) = \mu_i^0(m) + RT \ln m_i$	$r_i(m) = \frac{a_i(m)}{m_i}$	生产过程
	$[\%i]$	$[\%i]=1$	$\mu_i(\%) = \mu_i^0(\%) + RT \ln [\%i]$	$r_i(\%) = \frac{a_i(\%)}{(\%i)}$	

3. 各标准态化学位间的关系

从以上讨论知道, 由于溶质的浓度标度不同, 导致所选标准态及其在此态时的化学位不同。那么 $\mu_i^0(x) \sim \mu_i^0(c) \sim \mu_i^0(m) \sim \mu_i^0(\%)$ 之间关系如何? 这是值得探讨的问题。

正如前述, 对气体说 $a_i = f_i$ , 因此由(3)式得

$$\mu_i = \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln f_i \quad \dots\dots\dots(11)$$

溶液中组分i的化学位可以根据平衡条件求出。当溶液与其饱和蒸气平衡共存时, 组分i在气液两相中的化学位相等, 即

$$\mu_i(\text{液}) = \mu_i(\text{气}) \quad \dots\dots\dots(12)$$

由于溶液的蒸气压(或逸度 $f_i$ )一般都不太高, 因此可视为理想气体混合物。于是由(11)、(12)式得

$$\mu_i(\text{液}) = \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln f_i \quad \dots\dots\dots(13)$$

基于无限稀溶液中溶质i服从亨利定律( $f_i = k_x x_i$ )因此(13)式可写作:

$$\begin{aligned} \mu_i(\text{液}) &= \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln k_x x_i \\ &= \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln k_x + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^0(x) + RT \ln x_i \end{aligned}$$

其中 $\mu_i^0(x)$ 为溶液中组分i在标准态时的化学位, 其值为

$$\mu_i^0(x) = \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln k_x \quad \dots\dots\dots(14)$$

同理, 若将亨利定律中的浓度项分别以 $c_i, m_i$ 和 $[\%i]$ 代入时, 则得类似于(14)式的 $\mu_i^0(c), \mu_i^0(m)$ 和 $\mu_i^0(\%)$ 与其相应的亨利常数间的关系式, 见表2。

必须指出, 表2所列公式中的 $k_x, k_c, k_m$ 及 $k\%$ 虽然都是亨利常数, 其值并非互等(见前图), 但它们之间却存在着一定关系, 这是由于在无限稀溶液中, 溶质i的浓度间互成比例的缘故。例如, 在二组分无限稀溶液中,  $x_i^* - [\%i]^* - c_i^* - m_i^*$ 间的关系为:

表2 不同浓度标度时, 亨利定律及相应的 $\mu_i^0$ 与亨利常数的关系, 以及标准态

浓度标度	亨利定律	标准化学位与亨利常数关系	标准态
$x_i$	$f_i = k_x x_i$	$\mu_i^0(x) = \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln k_x$	$x_i = 1$
$c_i$	$f_i = k_c c_i$	$\mu_i^0(c) = \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln k_c$	$c_i = 1$
$m_i$	$f_i = k_m m_i$	$\mu_i^0(m) = \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln k_m$	$m_i = 1$
$[\%i]$	$f_i = k_{\%} [\%i]$	$\mu_i^0(\%) = \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln [\%i]$	$[\%i] = 1$

$$x_i^* = \frac{M_1}{100 M_i} [\%i]^* = \frac{M_1}{1000 \rho_1} c_i^* = \frac{M_1}{1000} m_i^* \quad \dots\dots(15)$$

上标\*表示无限稀溶液,  $\rho_1$ 是纯溶剂密度,  $M_1$ ,  $M_i$ 分别表示溶剂和溶质的摩尔质量。

根据亨利定律, 对于无限稀溶液中同一组分 $i$ , 只要温度一定, 其逸度为定值, 而与浓度标度无关, 因此,

$$k_x x_i^* = k_{\%} [\%i]^* \\ \text{或} \quad \frac{k_x}{k_{\%}} = \frac{[\%i]^*}{x_i^*} = \frac{[\%i]^*}{\frac{[\%i]^*}{100 M_i}} = \frac{100 M_i}{M_1}$$

显然, 对于一定的溶剂和溶质,  $100 M_i / M_1$ 为定值。令后者为 $A_i$ , 则得 $k_x = A_i k_{\%}$   $\dots\dots(16)$

同理可得, 其它亨利常数间的类似关系。据此可导出各标准态化学位之间的关系。

例如, 根据表2及(16)式得

$$\begin{aligned} \mu_i^0(x) &= \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln k_x \\ &= \mu_i^0(\text{气}) + RT \ln k_{\%} + RT \ln A_i \\ &= \mu_i^0(\%) + RT \ln A_i \end{aligned} \quad \dots\dots(17)$$

由此,  $\mu_i^0(x)$ 与 $\mu_i^0(\%)$ 间相差一常数项 $RT \ln A_i$ 。同理可得, 其它标准态化学位之间的类似关系。

#### 4. 各标准态活度间的关系

根据各标准态 $\mu_i^0$ 间关系, 可得到各标准态活度间仅相差一常数因子 $A_i$ 的关系。

如以 $a_i(x)$ 和 $a_i(\%)$ 分别表示在 $x_i = 1$ 和 $[\%i] = 1$ 为标准态时活度, 则因组分 $i$ 的化学位 $\mu_i$ 是状态函数, 只要状态一定,  $\mu_i$ 为定值而与标准态选择无关。因此,

$$\begin{aligned} \mu_i^0(x) + RT \ln a_i(x) &= \mu_i^0(\%) + RT \ln a_i(\%) \\ \text{或} \quad \mu_i^0(x) - \mu_i^0(\%) &= RT \ln \frac{a_i(\%)}{a_i(x)} \end{aligned}$$

$$\text{此式与(17)式比较得} \quad \frac{a_i(\%)}{a_i(x)} = A_i \quad \dots\dots(18)$$

同理可得, 其它标准态活度间的类似关系。

由此说明, 对温度和浓度都一样的同一溶液, 两种标准态活度之比为一常数, 此点可由表3中的实验数据证明之。由此表可得, 各标准态活度间均存在  $a_{cd}^R/a_{cd}^H = 2.79$ ,  $a_{cd}^R/a_{cd}^{\%} = 0.051$ , 和  $a_{cd}^H/a_{cd}^{\%} = 0.0183$  的关系。

表3  $c_d$ -pb合金中  $c_d$  的蒸气压和活度 (500 °C)

%cd	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$x_{cd}$	0.0183	0.170	0.316	0.441	0.551	0.648	0.734	0.811	0.881	0.943	1.000
$p_{cd}$ (mmHg)	0.71	5.62	8.21	9.57	10.43	10.97	11.65	12.17	12.62	13.31	13.87
以纯cd 为标态	$a_{cd}^R$	0.051	0.405	0.592	0.690	0.752	0.791	0.877	0.910	0.960	1.000
	$r_{cd}$	2.787	2.382	1.873	1.565	1.365	1.221	1.144	1.083	1.033	1.018
以假想纯 cd为标态	$a_{cd}^H$	0.0183	0.145	0.212	0.247	0.269	0.283	0.314	0.325	0.343	0.357
	$r'_{cd}$	1	0.853	0.671	0.559	0.433	0.436	0.409	0.387	0.369	0.364
以1%cd 为标态	$a_{cd}^{1\%}$	1	7.92	11.56	13.48	14.69	15.45	16.41	17.14	17.78	18.75
	$f'_{cd}$	1	0.792	0.578	0.449	0.307	0.309	0.274	0.245	0.222	0.208

\*此表取自梁英教主编, 物理化学, 冶金工业出版社, 142(1983)。

利用(18)式, 如果已知  $A_i$  及某一标准态活度, 则可求出另一标准态的活度。

例如, 在碳与  $r$ -Fe 的固溶体(奥氏体)中通入  $CO_2$ , 达到下列反应的平衡:



$[C]$  表示在固溶体中溶解的碳。在 1273K 及总压  $p = 1 \text{ atm}$  时测得的  $x_c$  和 %CO 数据, 以及以石墨为 C 的标准态求得不同浓度时的活度及活度系数值列于下表中:

$x_c$	0.06643 (饱和)	0.04507	0.02743	0.00928	0.00233	0.000466
%CO	99.3	98.7	97.5	92.4	77.9	51.6
$a_c$ (石墨)	1	0.532	0.270	0.080	0.0195	0.0039
$r_c$ (石墨)	15.05	11.80	9.84	8.62	8.37	8.37

利用表中数据, 计算:

- (1) 以假想纯物质为标准态;
- (2) 以1%为标准态时奥氏体中C的活度和活度系数。

解: (1) 设以假想纯物质为标准态时, 活度和活度系数为  $a_c$ (石墨) 和  $r_c$ (石墨), 因为溶液无限稀时,  $a_c(x) = x_c$ , 因此根据(18)式

$$A_i = \frac{a_c(\text{石墨})}{a_c(x)} = \frac{a_c(\text{石墨})}{x_c}$$

$$= \frac{0.0039}{0.000466} = 8.37$$

由于 $A_i$ 与浓度无关, 所以可用 $A_i$ 值求出其它浓度时的活度。例如, 求饱和时 $a_c(x)$ 值为

$$a_c(x) = \frac{a_c(\text{石墨})}{8.37} = \frac{1}{8.37} = 0.119$$

$$r_c(x) = \frac{a_c(x)}{x_c} = \frac{0.119}{0.06643} = 1.79$$

由此可得其余数据, 见下表中的3, 4两行。

$X_c$	0.06643 (饱和)	0.04507	0.02743	0.00928	0.00233	0.000466
%c	1.429	0.969	0.590	0.200	0.050	1.010
$a_c(x)$	0.119	0.063	0.032	0.0096	0.00233	0.000466
$r_c(x)$	1.79	1.40	1.17	1.03	1.00	1.00
$a_c(\%)$	2.56	1.36	0.69	0.205	0.05	0.010
$r_c(\%)$	1.79	1.40	1.17	1.03	1.00	1.00

(2) 设以1%为标准态的活度和活度系数为 $a_c(\%)$ 和 $r_c(\%)$ 。由(15)式得

$$\%c = \frac{100M_c}{M_{Fe}} X_{Fe} = \frac{100 \times 12.0}{55.85} X_{Fe}$$

用此式计算的结果见上表第2行。

因为溶液无限稀时,  $a_c(\%) = [\%c]$ , 所以可通过 $X_c = 0.000466$ 时的活度 $a_c(\text{石墨})$ 求出 $A_i$ 。

$$A_i = \frac{a_c(\text{石墨})}{a_c(\%)} = \frac{0.0039}{0.010} = 0.390$$

利用此关系可由 $a_c(\text{石墨})$ 求出 $a_c(\%)$ 。例如,  $X_c = 0.04507$ 时, 已知 $a_c(\text{石墨}) = 0.532$ , 由此求出

$$a_c(\%) = \frac{a_c(\text{石墨})}{0.390} = \frac{0.532}{0.390} = 1.36$$

$$r_c(\%) = \frac{a_c(\%)}{[\%c]} = \frac{1.36}{0.969} = 1.40$$

其余数据算出后列于表中5, 6两行。

通过上述讨论及表3中的数据说明, 由于溶质采用的浓度标度不同, 这就相当于选取了不同的标准态, 而相应于每一标准态都有一套活度和活度系数值。因此在用活度进行计算时, 必须先要明确所用活度是采用什么样的标准态。然而, 还应指出两点: 其一, 选择的标准态不会对溶质在同一溶剂两种不同浓度的溶液中进行转移时的 $\Delta G$ (自由焓变化)值有影响; 其二, 标准态的选择虽对标准自由焓变化 $\Delta G^\circ$ 及平衡常数 $K$ 值有影响, 但是不影响平衡的计算。

## 参 考 文 献

- [1] 武振国, 郑州工学院学报, 第二期, 128 (1982)。
- [2] Irving M. Klotz, Robert M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics*, 321-331(1972)。
- [3] [美]V·尔德弗H·F·哈梅卡U·布卢克斯著, 薛宽宏等译, 物理化学, 高等教育出版社, 145-146(1984)。
- [4] Gilbert W. Castellan, *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, INC, 320-322 (1964)。

(上接114页)

$$\begin{aligned}
 ASN_{\text{极大}} = n_1 + n_2 \cdot \frac{1}{\Gamma(n_1(\alpha+1))} & \left( \left( \frac{n_1 L_1}{\beta_0} \right)^{n_1(\alpha+1)} \left( \frac{1}{n_1(\alpha+1)} \right. \right. \\
 & - \frac{\frac{n_1 L_1}{\beta_0}}{n_1(\alpha+1)+1} + \frac{\left( \frac{n_1 L_1}{\beta_0} \right)^2}{[n_1(\alpha+1)+2]2!} - \frac{\left( \frac{n_1 L_1}{\beta_0} \right)^3}{[n_1(\alpha+1)+3]3!} + \dots \left. \right) \\
 & - \left( \frac{n_1 L_2}{\beta_0} \right)^{n_1(\alpha+1)} \left( \frac{1}{n_1(\alpha+1)} - \frac{\frac{n_1 L_2}{\beta_0}}{n_1(\alpha+1)+1} + \frac{\left( \frac{n_1 L_2}{\beta_0} \right)^2}{[n_1(\alpha+1)+2]2!} \right. \\
 & \left. \left. - \frac{\left( \frac{n_1 L_2}{\beta_0} \right)^3}{[n_1(\alpha+1)+3]3!} + \dots \right) \right)
 \end{aligned}$$

其证明与规定上限时的情形相同。

## 参 考 文 献

- [1] 《工业应用统计》 马毅林编
- [2] 《应用数学学报》第六卷第一期 1983.1
- [3] 《概率论及数理统计》 中山大学数学系编
- [4] 《一类计量二次抽样方案的ASN的极值》 郑州工学院学报 1986年第一期