§4.3　气体组分的化学势

1．纯理想气体的化学势

纯理想气体：$\mu = G_B = G_m$

▲标准状态下的化学势：$\mu_B^\ominus(g)$

纯理想气体B在T，$p^\ominus$ 下的化学势

▲任意压力下的化学势：$\mu^*(pg)$

$$\mathrm{B}(\mathrm{pg}, p^\ominus) \xrightarrow{\mathrm{d}T=0} \mathrm{B}(\mathrm{pg}, p)$$

$$\mu^\ominus(\mathrm{g}) \qquad\qquad \mu^*(\mathrm{pg})$$

pg:理想气体
g:真实气体

$$\because\ \mathrm{d}\mu = \mathrm{d}G_m = -S_m\mathrm{d}T + V_m\mathrm{d}p \qquad \text{又} \because\ \mathrm{d}T = 0$$

$$\therefore\ \mathrm{d}\mu^* = \mathrm{d}G_m^* = V_m^*\mathrm{d}p = \frac{RT}{p}\mathrm{d}p = RT\mathrm{d}\ln p$$

$$\int_{\mu^\ominus(\mathrm{g})}^{\mu^*(\mathrm{pg})} \mathrm{d}\mu^* = RT\int_{p^\ominus}^{p} \mathrm{d}\ln p$$

$$\mu^*(\mathrm{pg}) = \mu^\ominus(\mathrm{g}) + RT\ln(p/p^\ominus)$$

2. 理想气体混合物中任一组分的化学势

混合物中组分B的标准态指：气体单独处于该混合物温度及标准压力下的状态

●组成为y_B，总压为p，B的分压$p_B=py_B$的理想气体混合物中B的状态，

●与同一温度、压力为p_B的理想气体B单独存在时的状态相同。

$$\mathrm{B(pg},\ p^{\ominus}) \xrightarrow{\mathrm{d}T=0} \mathrm{B(pg,mix},\ p_B = y_B\, p)$$

$$\| $$

$$\mathrm{B(pg,mix},\ y_B,\ p_B = p^{\ominus})$$

$$\mu^{\ominus}_{B\,(g)} \qquad\qquad \mu_{B(pg)}$$

$$\mathrm{d}\mu_B = \mathrm{d}G_B = V_B\,\mathrm{d}p = V_m\,\mathrm{d}p = (RT/p)\,\mathrm{d}p$$

$$\therefore\ \mu_{B(pg)} - \mu^{\ominus}_{B\,(g)} = \int_{p^{\ominus}/y_B}^{p} (RT/p)\mathrm{d}p = RT\ln\frac{p}{p^{\ominus}/y_B} = RT\ln\frac{y_B\,p}{p^{\ominus}}$$

$$= RT\ln(p_B/p^{\ominus})$$

$$\mu_{B(pg)} = \mu^{\ominus}_{B\,(g)} + RT\ln(p_B/p^{\ominus})$$

3．纯真实气体的化学势

▲标准态规定：某温度及标准压力下的假想的纯态理想气体

▲纯真实气体的化学势：可设计下面途径

标准状态下的假想纯态理想气体 → 压力为p的真实气体

↓ ↑

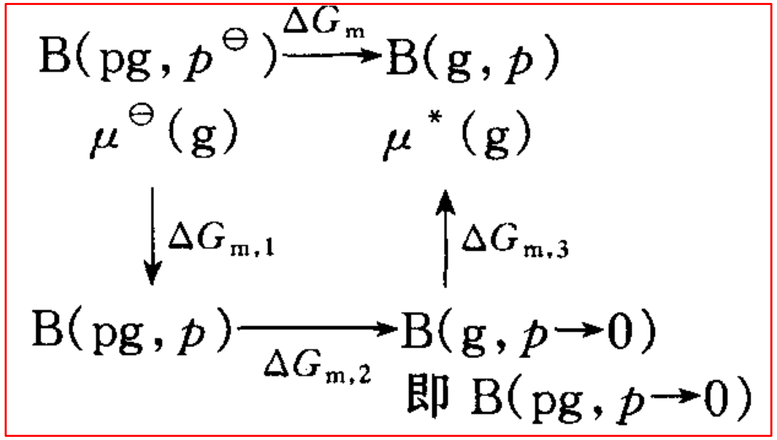
压力为p的理想气体 → 压力$p \to 0$的气体

$$\Delta G_{\mathrm{m}} = \mu^*(\mathrm{g}) - \mu^{\ominus}(\mathrm{g}) = \Delta G_{\mathrm{m},1} + \Delta G_{\mathrm{m},2} + \Delta G_{\mathrm{m},3}$$

$$\Delta G_{m,1} = RT\ln(p/p^{\ominus})$$

$$\Delta G_{m,2} = \int_p^0 V_{\mathrm{m}}^*(\mathrm{pg})\mathrm{d}p = -\int_0^p V_{\mathrm{m}}^*(\mathrm{pg})\mathrm{d}p$$

$$\Delta G_{\mathrm{m},3} = \int_0^p V_{\mathrm{m}}^*(\mathrm{g})\mathrm{d}p$$



$$\mu^*(\mathrm{g}) - \mu^{\ominus}(\mathrm{g}) = RT\ln(p/p^{\ominus}) + \int_0^p [V_m^*(\mathrm{g}) - V_m^*(\mathrm{pg})]\mathrm{d}p$$

$$\mu^*(\mathrm{g}) = \mu^{\ominus}(\mathrm{g}) + RT\ln(p/p^{\ominus}) + \int_0^p [V_{\mathrm{m}}^*(\mathrm{g}) - RT/p]\mathrm{d}p$$

纯理想气体的化学势

纯真实气体与理想气体化学势的差别，由两者在同温度、同压力下摩尔体积不同造成的。

4. 真实气体混合物中任一组分的化学势

$\mathrm{B(pg},p^{\ominus})$ $\xrightarrow{\Delta G_{\mathrm{B}}}$ $\mathrm{B(g,mix},p_{\mathrm{B}}=y_{\mathrm{B}}p)$

等同于 $\mathrm{B(pg,mix},y_{\mathrm{B}},p_{\mathrm{B}}=p^{\ominus})$

$\mu^{\ominus}_{\mathrm{B(g)}}$ $\quad\downarrow \Delta G_{\mathrm{B,1}}$ $\qquad\qquad \mu_{\mathrm{B(g)}}$ $\quad\uparrow \Delta G_{\mathrm{B,3}}$

$\mathrm{B(pg,mix},p_{\mathrm{B}}=y_{\mathrm{B}}p)$ $\xrightarrow[\Delta G_{\mathrm{B,2}}]{}$ $\mathrm{B(g,mix},p\to 0)$

等同于 $\mathrm{B(pg,mix},p\to 0)$

$$\Delta G_{\mathrm{B}}=\mu_{\mathrm{B(g)}}-\mu^{\ominus}_{\mathrm{B\ (g)}}=\Delta G_{\mathrm{B,1}}+\Delta G_{\mathrm{B,2}}+\Delta G_{\mathrm{B,3}}$$

$$\Delta G_{\mathrm{B,1}}=\int_{p^{\ominus}/y_{\mathrm{B}}}^{p}(RT/p)\mathrm{d}p=RT\ln\frac{p}{p^{\ominus}/y_{\mathrm{B}}}=RT\ln\frac{y_{\mathrm{B}}p}{p^{\ominus}}=RT\ln(p_{\mathrm{B}}/p^{\ominus})$$

$$\Delta G_{\mathrm{B,2}}=\int_{p}^{0}V_{\mathrm{B(pg)}}\mathrm{d}p=\int_{p}^{0}V_{\mathrm{m(pg)}}\mathrm{d}p=-\int_{0}^{p}V_{\mathrm{m(pg)}}\mathrm{d}p$$

$$\Delta G_{\mathrm{B,3}}=\int_{0}^{p}V_{\mathrm{B(g)}}\mathrm{d}p$$

$$\mu_{\mathrm{B(g)}}-\mu^{\ominus}_{\mathrm{B\ (g)}}=RT\ln(p_{\mathrm{B}}/p^{\ominus})+\int_{0}^{p}[V_{\mathrm{B(g)}}-V_{\mathrm{m(pg)}}]\mathrm{d}p$$

真实气体混合物中组分B偏摩尔体积，与同温度及总压 p 下理想气体的摩尔体积的差值

$$\mu_{\mathrm{B(g)}}=\mu^{\ominus}_{\mathrm{B(g)}}+RT\ln(p_{\mathrm{B}}/p^{\ominus})+\int_{0}^{p}[V_{\mathrm{B(g)}}-RT/p]\mathrm{d}p$$

§ 4.3　气体组分的化学势

理想气体

纯

$$\mu^*(\mathrm{pg}) = \mu^\ominus(\mathrm{g}) + RT\ln(p/p^\ominus)$$

混合物

$$\mu_{\mathrm{B(pg)}} = \mu^\ominus_{\mathrm{B\ (g)}} + RT\ln(p_{\mathrm{B}}/p^\ominus)$$

真实气体

纯

$$\mu^*(\mathrm{g}) = \mu^\ominus(\mathrm{g}) + RT\ln(p/p^\ominus) + \int_0^p [V^*_{\mathrm{m}}(\mathrm{g}) - RT/p]\mathrm{d}p$$

混合物

$$\mu_{\mathrm{B(g)}} = \mu^\ominus_{\mathrm{B(g)}} + RT\ln(p_{\mathrm{B}}/p^\ominus) + \int_0^p [V_{\mathrm{B(g)}} - RT/p]\mathrm{d}p$$