

滲透壓公式 $PV = nRT$ 的推導

熱力學過程都是緩慢而均勻，每一小步的對外作功 $\Delta W = P\Delta V$ 或吸入熱 $\Delta Q = T\Delta S$ 都是在 $\Delta V \rightarrow 0$ 、 $\Delta S \rightarrow 0$ 下進行，系統內部與外界的壓力差（才能作功）、溫度差（才能吸放熱）也都是在 $\Delta P \rightarrow 0$ 、 $\Delta T \rightarrow 0$ 下進行，系統在任何瞬間都處在幾乎熱平衡的**準靜態**，因而可用單一的壓力 P 、體積 V 、溫度 T 、熵 S 等描述。

熵 S ($dS = dQ/T$) 在統計上的意義

統計力學的基本假設：總能量相同的“分子系統的微觀狀態 ($\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N$)”（位置與動量的 microstate）被系統佔據的機率均相同。

Boltzmann 導出 (1877): $S = k \ln W$ ， $W \equiv$ (分子系統 microstates 的總數)。

Boltzmann 常數 $k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。若 $S \sim O(1)$ 則 $W \sim O(\exp(10^{23}))$ ，**超級大**。

例：若純水被加入溶質，水分子活動的空間由 V 降為 xV ($x < 1$)， N 個水分子系統的空間狀態數目被降為原來的 x^N 倍，故 S 的改變 $\Delta S = k \ln(Wx^N) - k \ln W = kN \ln(x) = knN_A \ln(x) = nR \ln(x)$ 。

$$\text{內能 } U = U(n, V, S) \cdot dU = \frac{\partial U}{\partial n} dn + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial S} dS = \mu dn - PdV + TdS$$

當體積不變故作功 $dW = PdV = 0$ 且熵不變故吸熱 $dQ = TdS = 0$ (絕熱) 時，把 dn (莫耳) 的分子加入系統中所作的功就是內能 U 的改變， μ 就是每莫耳需作的功，叫化學勢。

但化學家常在定溫 T 下操作，因此作 Legendre 轉換把變數由 V, S 變成 P, T ：

$$G = U(n, V, S) + PV - TS, \quad \text{則}$$

$$dG = \frac{\partial U}{\partial n} dn + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} - T \right) dS + VdP - SdT$$

$$\text{代入 } P = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad \text{得 } dG = \mu dn + VdP - SdT,$$

$$\text{即 } G = G(n, P, T) \cdot \frac{\partial G}{\partial n} = \mu \cdot \frac{\partial G}{\partial P} = V \cdot \frac{\partial G}{\partial T} = -S。$$

$G(n, P, T)$ 的一個好處是當定溫時，系統可吸熱可作功，但 G 只與壓力 P 與分子數 n 有關。

定溫、定壓時 $dG = \mu dn$ 。又由定義知此時 $dG = dU(n, V, S) + PdV - TdS$ ，其中 $-PdV + TdS$ 是用吸熱與作功的方式與外界交換能量，內能總改變 dU 減去這部分後就是純粹因加入 dn 分子而獲得的能量，與定容不作功、定熵不吸熱下獲得的能量 μdn 相同。

當兩系統處在某物質**分子交換平衡**時，雙方該物質分子的化學勢必相同，就是**甲方送一顆分子給乙方所花的能量與乙方送給甲方的相同，即 $\mu_1 = \mu_2$** 。

intensive 量 (內含量或強度量) · 無關物質的量，有 T, P ；

extensive 量 (外延量或廣延量) · 正比於物質的量，有 U, G, S, V 。

$$U(n, P, T) = nu(P, T) \cdot V(n, P, T) = nv(P, T) \cdot S(n, P, T) = ns(P, T),$$

$$G(n, P, T) = n\mu(P, T), \quad \partial G / \partial n = \mu \quad \text{化學勢。}$$

把 G 除以 n 得每莫耳的量 $\mu(P, T) = u(P, T) + Pv(P, T) - Ts(P, T)$ 。

$$\text{檢驗： } G(n, P, T) = n\mu(P, T) \Rightarrow dG = \mu(P, T)dn + n \frac{\partial \mu}{\partial P} dP + n \frac{\partial \mu}{\partial T} dT$$

$$\text{即 } dG = \mu dn + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial T} dT = \mu dn + VdP - SdT \cdot \text{ 吻合。}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{\partial(G/n)}{\partial P} = \frac{V}{n} = v, \quad \frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{\partial(G/n)}{\partial T} = \frac{S}{n} = s, \quad \text{故 } d\mu = \frac{\partial \mu}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu}{\partial T} dT = v dP + s dT.$$

在定溫 $dT = 0$ 下, $d\mu = v(P, T) dP$. 故 $\mu(P, T) = \mu^\theta(P^\theta, T) + \int_{P^\theta}^P v(P', T) dP'$.

【註】因能量與狀態的形式都有許多種, 我們不可能知道 u, s 與 μ 的絕對值, 只知它們的改變量, 故需設一參考點。參考點的壓力、化學勢分別加 θ 寫成 P^θ 、 $\mu^\theta(P^\theta, T)$ 。

有了這些基礎知識, **以下推導滲透壓公式**, 方法是先求出溫度 T 時在液體上方的飽和蒸氣的

化學勢 $\mu_g(P_A, T) = \mu_g^\theta(P^\theta, T) + \int_{P^\theta}^{P_A} v_g(P, T) dP$, g 表 gas, P_A 是飽和蒸氣壓。此時氣液

平衡, 液態與氣態的化學勢必相等 (如前述) 而得到液態的化學勢 $\mu_{aq}(P_A, T) = \mu_g(P_A, T)$, 而 $\mu_g(P_A, T)$ 可假設理想氣體 $v_g(P, T) = RT/P$ 而輕易得到。

$$(1) \text{左邊是純溶劑 (純溶劑的量都加*)} \quad \mu_{aq}^*(P_1, T) = \mu_{aq}^*(P_A^*, T) + \int_{P_A^*}^{P_1} v^*(P, T) dP$$

$$\mu_{aq}^*(P_A^*, T) = \mu_g(P_A^*, T) = \mu_g^\theta(P^\theta, T) + \int_{P^\theta}^{P_A^*} v_g(P, T) dP.$$

注意: v^* 表純溶劑莫耳體積、 v_g 表 gas 莫耳體積、 v 表溶液莫耳體積。

$$\mu_{aq}^*(P_1, T) = \mu_g^\theta(P^\theta, T) + \int_{P^\theta}^{P_A^*} v_g(P, T) dP + \int_{P_A^*}^{P_1} v^*(P, T) dP.$$

$$(2) \text{右邊是溶液} \quad \mu_{aq}(P_2, T) = \mu_{aq}(P_A, T) + \int_{P_A}^{P_2} v(P, T) dP.$$

若 x_B 是溶液中溶質分子的數目佔比, $x = 1 - x_B$ 是溶劑分子佔比, 則飽和蒸氣壓 $P_A = P_A^* x$,

$$\mu_{aq}(P_A, T) = \mu_g(P_A, T) = \mu_g^\theta(P^\theta, T) + \int_{P^\theta}^{P_A} v_g(P, T) dP + \int_{P_A^*}^{P_A} v_g(P, T) dP$$

$$\text{假設理想氣體} \quad \int_{P_A^*}^{P_A} v_g(P, T) dP = \int_{P_A^*}^{P_A} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^*} \right) = RT \ln x < 0.$$

$$\text{故} \quad \mu_{aq}(P_A, T) = \mu_g^\theta(P^\theta, T) + \int_{P^\theta}^{P_A^*} v_g(P, T) dP + RT \ln x.$$

$$\mu_{aq}(P_2, T) = \mu_g^\theta(P^\theta, T) + \int_{P^\theta}^{P_A^*} v_g(P, T) dP + RT \ln x + \int_{P_A}^{P_2} v(P, T) dP.$$

$$\text{滲透平衡時} \quad \mu_{aq}^*(P_1, T) = \mu_{aq}(P_2, T), \quad \text{故} \quad \int_{P_A^*}^{P_1} v^*(P, T) dP = RT \ln x + \int_{P_A}^{P_2} v(P, T) dP.$$

$$0 = RT \ln x + \int_{P_A}^{P_2} v(P, T) dP - \int_{P_A^*}^{P_1} v^*(P, T) dP.$$

在稀溶液 $v^* \approx v$ 且幾乎不變, 故 $v(P, T) \Delta P \approx -RT \ln x$.

$$\text{其中滲透壓} \quad \Delta P = (P_2 - P_1) + (P_A^* - P_A) = (P_2 - P_1) + P_A^* x_B.$$

或 $(P_2 - P_A) - (P_1 - P_A^*)$, 可由“上方各有飽和蒸氣時兩邊液柱的高度差”得出。

溶劑分子數 n 、溶質分子數 n_B , 溶質佔比 $x_B = n_B / (n_B + n) \approx n_B / n$ 很小, $x = 1 - x_B$ 。

乘上 n 後, $V(P, T) \Delta P \approx -nRT \ln x = -nRT \ln(1 - x_B) \approx nRT x_B \approx n_B RT$ 。註: $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ 。#

用直覺定性地理解滲透壓

雖然我們用直覺無法定量地導出滲透壓公式，但可以定性地理解滲透壓究竟是怎麼回事。

半透膜兩邊水的穿透率要相等，水分子受的推力要相等。純水這邊只有水分子間的推擠力，但在溶液這邊則除了水分子間的推擠力外，還有“溶質分子在後面對水分子的吸引力”，故溶液中水分子的推擠力需大些，即水壓需大一些，即需滲透壓。

但這種溶質分子對“穿越半透膜孔洞的水分子”的吸引力並不是因有超距力（分子間只有短距的 van der Waals 力，較近時推擠、較遠時吸引），而是因當水分子由溶液高壓區穿過孔洞進入純水低壓區時，它與其後面水分子的距離會拉遠些，讓推擠力變小一些，相當於出現微小的吸引力，此微小拉力會沿著水分子鏈向後傳播，最後到一顆溶質分子，而形成效應上溶質分子對“穿越中的水分子”的一個吸引力。而若無溶質分子，則更後面的水分子會依次補上來，形成一串水流而使膜兩邊的壓力差消失。這個溶質分子對半透膜壁的非孔洞部分，或貼在膜壁上未穿越孔洞的水分子，並無作用力，壁與壁上水分子受的就是溶液中水的高壓力。

溶質濃度較高時的修正經驗公式： $(\Delta P + an^2/V^2)V = nRT$

這是可講出物理理由的 1-parameter fit (1-參數擬合) 公式。此式對應到氣體 van der Waals 方程 $(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$ 。但不像氣體時需考慮氣體分子的活動空間 $(V - nb)$ ，在溶液中水分子幾佔據了所有 V ，溶質分子的活動空間其實很小，故不需考慮。對“穿越孔洞的水分子”吸引的第一線溶質分子也會受到它們後面第二線溶質分子的吸引力，故對穿洞水分子的吸引力應再加上這些第二線對第一線的吸引力。而每顆第一線溶質分子受到第二線分子的拉力數 $\propto n/V$ (密度)，又每單位體積內第一線溶質分子數是 n/V ，故每單位體積中第一線受第二線溶質分子的拉力總數 $\propto (n/V)^2$ ，故滲透壓應再加上 $a(n/V)^2$ ， $a > 0$ 由實驗作 data fitting 得到。