内能和物质的量是广度性质，所以内能对物质的量的偏导数是强度性质

第 i 个组分物质的量共轭的强度性质定义为第 i 个组分的化学势

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{(S,V,n\neq n_i)}$$

内能 U 的全微分 $dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$

（组分物质的量可变条件下的热力学基本方程）

内能变化特点：以环境-系统平衡及内平衡对应的广度性质为变量

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{(S,P,n\neq n_i)} \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{(T,V,n\neq n_i)} \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{(T,p,n\neq n_i)}$$

麦克斯韦方程（略）

理想气体系统，内部均匀，具有确定的 P, T，此时系统具有确定的化学势，$T = T_{环}$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \qquad V = \frac{nRT}{P}$$

等温条件下 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_T = RT\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = RT\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = RT \cdot \frac{RT}{P} = \frac{RT}{c}$

约定：在一个给定系统中，对于任意一个给定温度，$P = 1\,bar$ 为共同起点状态，把它称为理想气体的标准态，右上标 $\ominus$

$p^{\ominus}$、$c^{\ominus}$，$\mu^{\ominus}$

$$\int_{\mu^\ominus}^{\mu} d\mu = \int_{c^\ominus}^{c} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_T dc = \int_{c^\ominus}^{c} \frac{RT}{c}\, dc = RT \int_{p^\ominus}^{p} \frac{dp}{p}$$

$$\mu - \mu^\ominus = RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \qquad \therefore\ \mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{c}{c^\ominus}$$

$$dS_{总} = \frac{dU + PdV - \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i}{T}$$

$dU=0$ ，$dV=0$ $\qquad \therefore\ dS = R \ln \frac{c}{c_{环}}\ dn$

内外化学势相等，系统处于平衡态 (or $C_{外}=C_{内}$)

开放系统，物质从 μ 高的地方向 μ 低的地方运动

对纯理想气体，μ 是 c 的增函数

定温定压，$W_{非}=0$ 过程中

$$0 \geq dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

系统吉布斯自由能变化完全来自于系统内各组分之间的变化

若 $dW_{非} \neq 0$ ，改为 $dW_{非} \geq dG = \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$

$$A = U - TS = U(0) + nRT^2 \frac{d(\ln b_{总})}{dT} - nRT\left(T\frac{d(\ln b_{总})}{dT} + \ln b_{总}\right)$$

$$A = U(0) - nRT \ln b_{总}$$

$$\Delta A = -nRT \ln \frac{b_{总,终}}{b_{总,始}}$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial (nRT \ln b_{总})}{\partial V}\right)_{T,n} = nRT \left(\frac{\partial (\ln b_{总})}{\partial V}\right)_{T,n}$$

A 对应的独立基本变量组是 (T,V) ，$b_{总}$ 的独立变量也是 (T,V)