

.0.1 化学势的引入

热力学能 U 作为特性函数,是以熵 S 、体积 V 和各组分的摩尔数 n_1, n_2, \dots 为特征变量的函数。以下简记各组份的摩尔数为 $\{n_i\}$ 。热力学能作为特性函数的全微分是

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} dn_i$$

与由热力学第一、二定律得到的式子

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{可逆过程}) \quad (.0.1)$$

比较,得

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}}, \quad -p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}}, \quad \mu_i \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}}$$

其中 T 是温度, p 是压强, μ_i 是此处引入的,表示由于组份 i 的分子数变化 dn_i 所造成的混合物体系热力学能的变化,称为组份 i 在混合物中的化学势(chemical potential)。由微分关系可进一步导出其他几个特性函数的微分式(可逆过程):

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (.0.2)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (.0.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (.0.4)$$

其中 H 是焓, A 是亥姆霍兹自由能, G 是吉布斯自由能。它们的定义是

$$H = U + pV \quad (.0.5)$$

$$A = U - TS \quad (.0.6)$$

$$G = U + pV - TS \quad (.0.7)$$

由式(.0.2)至(.0.4)可见,化学势恰好同时是其他几个特性函数对组份的偏导数:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, p, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (.0.8)$$

我们常常考虑体系的平衡状态由 T 、 p 和 $\{n_i\}$ 确定的过程。此时应考虑的特性函数是吉布斯自由能 $G(T, p, \{n_i\})$ 。由吉布斯自由能的定义 $G \equiv U - TS + pV$,

$$\begin{aligned} dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp && (\text{微分规则}) \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - TdS - SdT + dV + Vdp && (\text{代入式(.0.1)}) \\ &= \sum_i \mu_i dn_i - SdT + Vdp \end{aligned}$$

与式(.0.4)比较得：

$$S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}}, \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (.0.9)$$

通过类似的方法，可以针对其他特性函数得出类似的关系并再一次确认式(.0.8)。若进一步对共享同一量的偏导数求交叉偏导数，可得到一系列 Maxwell 关系：

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} &= - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} &= - \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} \\ \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} &= \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} \\ \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_{k \neq j}\}} &= \left. \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{k \neq i}\}} \end{aligned} \quad (.0.10)$$

将式(.0.9)重新代入吉布斯自由能的定义中可得：

$$U = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} - p \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}}$$

其他热力学函数也可由 G 导出：

$$H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} \quad (.0.11)$$

$$A = G - p \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} \quad (.0.12)$$

.0.2 偏摩尔量

作为广延量的热力学函数 $Z = Z(X, Y, \{n_i\})$ ，在恒定 X, Y 下是 $\{n_i\}$ 的一次齐函数，即

$$Z(X, Y, \{\lambda n_i\}) = \lambda Z(X, Y, \{n_i\}), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}$$

由齐函数的欧拉定理??，在恒定 X, Y 下 Z 总能写成

$$Z = \sum_i n_i \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}} = \sum_i n_i z_i$$

其中

$$z_i \equiv \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}}$$

称偏摩尔 Z (partial molar Z), 是 Z 关于组份 i 的偏摩尔量 (partial molar quantity)。由齐函数定义易推出, 在恒定 X, Y 下, z_i 是 $\{n_i\}$ 的零次齐函数。特别地, 当 $\lambda = 1/\sum_i n_i = 1/n$ 时有

$$z_i(X, Y, \{\lambda x_i\}) = z_i(X, Y, \{n_i\})$$

其中 $x_i \equiv n_i/n$ 是组份 i 在体系中的摩尔分数, $n \equiv \sum_i n_i$ 。上述结论相当于说, 偏摩尔量都是强度量。

延续上一段文字的符号设定, Z 直接被 n 除所得到的量叫平均摩尔 Z (mean molar Z) 或简称摩尔 Z (molar Z), 是体系的 Z 的摩尔量 (molar quantity), 记作

$$Z_m \equiv \frac{Z}{n}$$

特别地, 化学势是各特性函数的偏摩尔量。以吉布斯自由能为例, 有 $G = \sum_i n_i \mu_i$ 。对其求微分得

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i)$$

与式(.0.4)比较得

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (.0.13)$$

称为吉布斯-杜亥姆方程 (Gibbs-Duhem equation)。在恒定 T, p 下, 上式变为

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

由上述关于 Z 的一般讨论不难推出, 一般地, 在恒定 X, Y 下, 总有

$$\sum_i n_i dz_i = 0 \quad (.0.14)$$

留意到, Maxwell 关系式(.0.10)中含有偏摩尔量, 即

$$s_i = - \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}}, \quad v_i = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}}$$

.0.3 偏摩尔量的实验测量原理

实验上, 我们往往只能测量一个多组份体系的摩尔量 $Z_m = Z_m(X, Y, \{n_i\})$ 随某组份 i 在恒定 X, Y 下的变化。以下推算, 使得我们能够通过 Z_m 对 x_i 的曲线得出 z_i 。

在恒定 X, Y 下, $Z = nZ_m$, 对其进行微分有

$$d(nZ_m) = n dZ_m + Z_m dn$$

对 $n = \sum_i n_i$ 进行微分有

$$\mathrm{d}n = \sum_i \mathrm{d}n_i$$

上列两式联立起来有

$$n\mathrm{d}Z_{\mathrm{m}} + Z_{\mathrm{m}} \sum_i \mathrm{d}n_i = \sum_i z_i \mathrm{d}n_i$$

利用该式求关于 n_i 的偏导(即保持 $\{n_{j \neq i}\}$ 恒定),得到

$$\begin{aligned} n \left. \frac{\partial Z_{\mathrm{m}}}{\partial n_i} \right|_{X,Y,\{n_{j \neq i}\}} + Z_{\mathrm{m}} &= z_i + \sum_{j \neq i} z_j \left. \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \right|_{n_{j \neq i}} \\ \Leftrightarrow (1 - x_i) \left. \frac{\partial Z_{\mathrm{m}}}{\partial x_i} \right|_{X,Y,\{n_{j \neq i}\}} + Z_{\mathrm{m}} &= z_i \end{aligned}$$

利用这一结论,偏摩尔量 z_i 就能由 Z_{m} 对 x_i 的曲线数据,如图.0.1所示般得出。

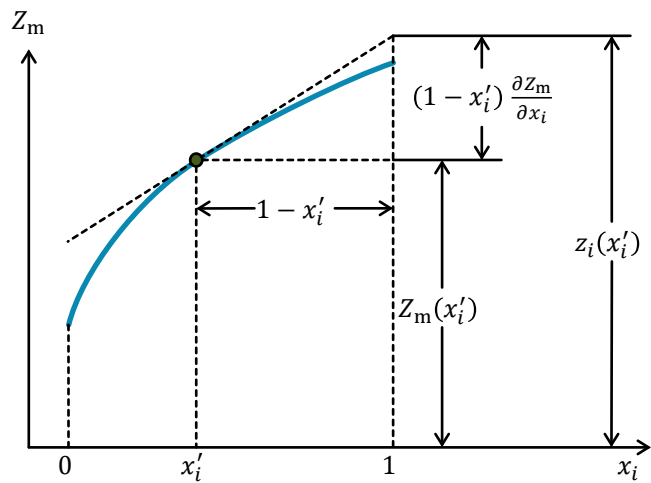


图 .0.1: 从摩尔量曲线求偏摩尔量的“截距法”。

《物理化学》§4.3 中的“偏摩尔量的求法”之“3. 截距法”介绍了上述方法对于双组份混合物的特例。