高分子物理补充讲义

孙尉翔

mswxsun@scut.edu.cn

2024-08-11

前言

本讲义旨在帮助高分子专业的同学联系大二学的物理化学知识和大三学的高分子物理知识。现有内容是笔者在日常工作中的零星积累，所以主题是分散的。

本讲义假定大二物理化学指定课本是《物理化学（第六版）》（傅献彩，侯文华），大三高分子物理指定课本是《高分子物理（第三版）》（何曼君，张红东，陈维孝，董西侠）。在讲义当中，凡不加说明地提到"《物理化学》"或"《高分子物理》"就默认指这两本书。

孙尉翔

2024 年 8 月

目录

第一部分

热力学基础

第一章　热力学从理论到应用

一般地，某体系的性质 M 若是状态函数，那它就是独立、完整地确定体系状态的一组变量 $(X, Y, \cdots)$ 的函数 $M = M(X, Y, \cdots)$。如果 $\mathrm{d}M$ 是函数 M 的全微分，则应有

$$\mathrm{d}M = \left.\frac{\partial M}{\partial X}\right|_{Y,\cdots} \mathrm{d}X + \left.\frac{\partial M}{\partial Y}\right|_{X,\cdots} \mathrm{d}Y + \cdots$$

反之，如果告诉你 $\mathrm{d}M$ 在最一般的情况下能写成上式，意思就是说 $(X, Y, \cdots)$ 独立、完整地确定函数 M 的值，如果 M 还是状态函数且是体系的平衡态某性质，那就是说这个体系的状态独立地由 $(X, Y, \cdots)$ 所确定，那么这个体系的其他状态函数性质也以 $(X, Y, \cdots)$ 为自变量。独立、完整确定体系状态的变量可以不止一组。例如，说一个体系的状态可独立、完整地由温度 T 和压强 p 确定，那它也可以独立、完整地由温度 T 和体积 V 确定，因为这个体系的压强、温度和体积由状态方程所联系，所以不是三个量都互相独立，确定了两个就同时确定了第三个。例如，确定了 (T, p) 就同时确定了 V，即 $V = V(T, p)$，是体系状态方程的一种表达形式。若说 $M = M(T, V)$，则理论上总能通过把 $V = V(T, p)$ 代进去，写出 $M = M(T, V(T, p)) = M(T, p)$ 的形式。但若说 $M = M(T)$，那就叫“不完整”；若说 $M = M(T, p, V)$，那就叫“不独立”。有的书用状态参数（state parameters）来称呼这样的一组变量。

经验表明，独立、完整地确定一个多组份混合物体系平衡状态的变量，除在相同前提下的单组份体系所需要的那些外，还需要增加各组份的摩尔数 $n_1, n_2, \cdots$，简记为 $\{n_i\}$。例如，一个不受外场（重力、电、磁等）作用，且接触力作用只有各向同性静压（即所谓的“只做体积功”）的单组分体系，摩尔数 n 一定时，它的状态可用温度 T、压强 p、体积 V 三个变量中的两个所确定。而对于总摩尔数 $n \equiv \sum_i n_i$ 一定的多组分体系，则还要在单组份情况的基础上加上 $\{n_i\}$ 才能确定其状态。

一个体系最基本的状态函数性质就是内能 U 和熵 S。它们的引入可详见其他热力学教材。对于单组份体系，由热力学第一定律

$$\mathrm{d}U = đQ + đW$$

和第二定律

$$\mathrm{d}S = \frac{\text{đ}Q_{\text{rev}}}{T}$$

给出，在可逆过程中

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mathrm{d}W_{\text{rev}}$$

在只做体积功的情况下，

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

由于内能 U 是状态量，上列式子又是普适定律，故上列式子可视为 U 的完整全微分，暗示 $U = U(S, V)$，即 (S, V) 独立、完整地确定这种体系的状态，具体有

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U &= \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V \mathrm{d}S + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S \mathrm{d}V \\ &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \\ \Leftrightarrow \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V &= T, \quad \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = -p\end{aligned}$$

对于多组份体系，确定体系状态的变量新增 $\{n_i\}$，即 $U = U(S, V, \{n_i\})$，故

$$\mathrm{d}U = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,\{n_i\}} \mathrm{d}S + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,\{n_i\}} \mathrm{d}V + \sum_i \left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right|_{S,V,\{n_{j\neq i}\}} \mathrm{d}n_i \tag{1.1}$$

若保持该体系组成恒定，又可视体系相当于一个不区分组份种类的单组份体系，故仍有

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

而新引入的偏导数 $(\partial U/\partial n_i)_{S,V,\{n_{j\neq i}\}}$ 则定义为组份 i 在混合物中的化学势（chemical potential），记为

$$\mu_i \overset{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right|_{S,V,\{n_{j\neq i}\}},$$

对焓、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能的定义式（仍假定体系只做体积功）

$$H \overset{\text{def}}{=} U + pV, \quad A \overset{\text{def}}{=} U - TS, \quad G \overset{\text{def}}{=} U + pV - TS$$

作微分，可得出这些热力学函数作为特性函数（characteristic functions）* 的微分式†

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1.2}$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1.3}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1.4}$$

* 见《物理化学》§3.13。

† 在处理开放系统时，还会用到巨热力学势 $J \overset{\text{def}}{=} U - TS - n\mu$，这里不介绍了。

例如，对吉布斯自由能定义式作全微分，就有

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

把式(1.1)代入上式就能得到相应的微分式。

由于特性函数的用处，体系在两个我们关心的状态之间变化的可逆性和方向性就可以判断了。例如体系状态由 $(X, Y, \{n_i\})$ 独立、完整地确定，且对照特性函数与特征变量的对应关系应选用 $M = M(X, Y, \{n_i\})$，则两个状态——$(X_1, Y_1, \{n_{i,1}\})$ 到 $(X_2, Y_2, \{n_{i,2}\})$——的 M 值变化不依赖路径（因 M 是状态函数），故总可找到一条可逆路径，将 M 的微分式 $\mathrm{d}M = X\mathrm{d}Y + Y\mathrm{d}X + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$ 用于以下积分

$$\begin{aligned}\Delta M &= M(X_2, Y_2, \{n_{i,2}\}) - M(X_1, Y_1, \{n_{i,1}\}) \\ &= \int_{(X_1,Y_1,\{n_{i,1}\})\to_{\text{rev}}(X_2,Y_2,\{n_{i,2}\})} \mathrm{d}M \\ &= \int_{Y_1}^{Y_2} X\mathrm{d}Y + \int_{X_1}^{X_2} Y\mathrm{d}X + \sum_i \int_{n_{i,1}}^{n_{i,2}} \mu_i \mathrm{d}n_i\end{aligned} \tag{1.5}$$

知道 ΔM 还有许多其他应用，在《物理化学》课的学习中我们已有深刻体会。而 ΔM 全是靠 dM 在两个状态之间的积分算出来。所以在热力学中我们主要的篇幅都是在讨论 $\mathrm{d}M$ 的表达式和它们之间的关系。

式(1.2)至(1.4)与它们的全微分式比较可得

$$\mu_i = \left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right|_{S,V,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial H}{\partial n_i}\right|_{S,p,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial A}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial G}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.6}$$

以及

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,\{n_i\}} = \left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_{V,\{n_i\}}, \tag{1.7}$$

$$p = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,\{n_i\}} = -\left.\frac{\partial A}{\partial V}\right|_{T,\{n_i\}}, \tag{1.8}$$

$$V = \left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_{S,\{n_i\}} = \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}}, \tag{1.9}$$

$$S = -\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{V,\{n_i\}} = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}} \tag{1.10}$$

U、S、H、A、G 等热力学函数（及其偏导数）是无法直接测量的。我们能直接测量的是体系的状态参数——即独立、完整确定体系状态的那些量，及其关系——即状态方程。此外我们还能通过量热手段测量体系的热容。因此，我们需要把热力学函数的微分式中的那些偏导数努力地表示成我们能直接测量的量。对于物质的量恒定，只做体积功的单组份体系，这些可直接测量的量包括：

两种可逆过程热容：定容热容

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \mathrm{d}Q_{\text{可逆等容变温}}/\mathrm{d}T$$

和定压热容

$$C_p \stackrel{\text{def}}{=} \mathrm{d}Q_{\text{可逆等压变温}}/\mathrm{d}T$$

它们常直接重新定义为

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,\{n_i\}}, \quad C_p \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}}$$

但更有用的是由可逆过程熵变的热温商式得到的

$$C_p = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}} \tag{1.11}$$

$$C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,\{n_i\}} \tag{1.12}$$

体系状态参数之间的偏导数，可称之为 pVT 响应函数。它们之所以能有相互的偏导数是因为它们数学上由体系的状态方程所联系。组份不变时，有——

等压热膨胀系数：$\alpha_p \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}}$

等温压缩系数：$\kappa_T \stackrel{\text{def}}{=} -V^{-1}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}}$

等容压强系数：$\beta_V \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{V,\{n_i\}}$

由于 p、V、T 之间是相关联的，这三个偏导数之间也是相关联的：$\alpha_p = -\beta_V\kappa_T$*。

上列 pVT 响应函数是适用于等温实验的。还有另一系列等熵（isentropic）实验的对应参数†——

等熵热膨胀系数：$\alpha_S \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{S,\{n_i\}}$

等熵压缩系数：$\kappa_S \stackrel{\text{def}}{=} -V^{-1}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{S,\{n_i\}}$

等熵压强系数：$\beta_S \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{S,\{n_i\}}$

等到后面面介绍 Maxwell 关系时我们将会发现，等温系列和等熵系列参数之间可通过热力学基本定律和状态方程相互关联。

还有一些表征体系特性的系数也是热力学函数的偏导数——

焦汤系数：$\mu_{\mathrm{JT}} \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_{H,\{n_i\}}$

热容比：$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p}{C_V}$

*见《物理化学》附录 I.3 式 (2)。

†等熵过程就是可逆绝热过程。在多数实验中，我们一般是控制一定的温度。如果体系在定温下等到平衡态再记录测量数据，得到的就是等温响应函数；而如果是在条件突然变化的瞬间测得数据，则由于热来不及传导而近似绝热条件的响应，这样的实验结果常近似作为等熵参数来报道。这是等熵参数的实际意义。

它们也是可以通过热力学定律和状态方程与上述的响应函数相关联的。特别地，

$$\gamma = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \tag{1.13}$$

多组份体系的各组份物质的量 $\{n_i\}$ 也是状态参数，所以状态参数之间的偏导数还应包括：

$$\left.\frac{\partial p}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}},\quad \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}},\quad \left.\frac{\partial T}{\partial n_i}\right|_{p,V,\{n_{j\neq i}\}}$$

其中第二个就是偏摩尔体积。实际上只需要测量偏摩尔体积即可。因为

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial p}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}} &= \left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T,\{n_i\}} \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} = -\frac{1}{\kappa_T V} \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}}, \\
\left.\frac{\partial T}{\partial n_i}\right|_{p,V,\{n_{j\neq i}\}} &= \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{p,\{n_i\}} \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} = \frac{1}{\alpha_p V} \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}}
\end{aligned}$$

类似地，p、V 关于 n_i 的等温偏导数也有另一套对应的等熵的版本，不再列出了。我们把混合物体系的这些等温或等熵性质叫做 $pVTn_i$ 响应函数。

运用 Tobolsky 方法[1]，可以把任意热力学函数偏导数表示成仅含上列可测量的形式，从而打通热力学理论和实验应用的道路。这个方法需要使用 Maxwell 关系*。具体地，对式(1.6)至式(1.10)中的偏导数再作不同变量的交叉二阶导数，并由于这些状态函数都假定连续可微而可交换偏导数顺序，可以得到一系列 Maxwell 关系式。其中将会出现很多 $pVTn_i$ 响应函数。由内能的交叉偏导数得到：

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right|_{\{n_i\}} = \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,\{n_i\}} = (\alpha_S V)^{-1} = -\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,\{n_i\}} \tag{1.14}$$

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial S}\right|_{V,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right|_{V,\{n_i\}} = \left.\frac{\partial T}{\partial n_i}\right|_{S,V,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.15}$$

$$\left.\frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial V}\right|_{S,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right|_{S,\{n_i\}} = -\left.\frac{\partial p}{\partial n_i}\right|_{S,V,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.16}$$

由焓的交叉偏导数得到

$$\left.\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}\right|_{\{n_i\}} = \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_{S,\{n_i\}} = \beta_S^{-1} = \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_{p,\{n_i\}} \tag{1.17}$$

$$\left.\frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial S}\right|_{p,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right|_{p,\{n_i\}} = \left.\frac{\partial T}{\partial n_i}\right|_{S,p,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.18}$$

$$\left.\frac{\partial^2 H}{\partial n_i \partial p}\right|_{S,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right|_{S,\{n_i\}} = \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{S,p,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.19}$$

*参见《物理化学》§3.13。

由亥姆霍兹自由能的交叉偏导数得到：

$$\left.\frac{\partial^2 A}{\partial T\partial V}\right|_{\{n_i\}} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,\{n_i\}} = \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{V,\{n_i\}} = \beta_V^{-1} \tag{1.20}$$

$$\left.\frac{\partial^2 A}{\partial n_i\partial T}\right|_{V,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right|_{V,\{n_i\}} = -\left.\frac{\partial S}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.21}$$

$$\left.\frac{\partial^2 A}{\partial n_i\partial V}\right|_{T,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right|_{T,\{n_i\}} = -\left.\frac{\partial p}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.22}$$

由吉布斯自由能的交叉偏导数得到：

$$\left.\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\right|_{\{n_i\}} = \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}} = -\alpha_p V \tag{1.23}$$

$$\left.\frac{\partial^2 G}{\partial n_i\partial T}\right|_{p,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}} = -\left.\frac{\partial S}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.24}$$

$$\left.\frac{\partial^2 G}{\partial n_i\partial p}\right|_{T,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} = \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.25}$$

最后，从上述 Maxwell 关系可归纳出，除了 C_p、C_V、各 $pVTn_i$（等温或等熵）响应函数，还有两种必须知道的量我们还没讨论，那就是等压或等容偏摩尔熵（式(1.21)和(1.24)）。具体地，它们分别是含在视熵为 $(T, V, \{n_i\})$ 或 $(T, p, \{n_i\})$ 的函数的全微分中的：

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,\{n_i\}} \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,\{n_i\}} \mathrm{d}V + \sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}} \\
&= \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \beta_V^{-1}\mathrm{d}V + \sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}}
\end{aligned} \tag{1.26}$$

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}} \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} \mathrm{d}p + \sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} \\
&= \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \alpha_p V\mathrm{d}p + \sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}}
\end{aligned} \tag{1.27}$$

其中用到了式(1.11)和(1.12)。这些偏摩尔熵的实验测量，跟熵本身一样，最终是落实到相应的偏摩尔热容

$$C_{p,i} \overset{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right|_{T,p\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.28}$$

$$C_{V,i} \overset{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial C_V}{\partial n_i}\right|_{T,V\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.29}$$

和偏摩尔 pVT 等温响应函数

$$\alpha_{p,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial \alpha_p}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.30}$$

$$\kappa_{T,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial \kappa_T}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.31}$$

$$\beta_{V,i} \stackrel{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial \beta_V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} \tag{1.32}$$

的测量上。而偏摩尔 pVT 等温响应函数又可由 $pVTn_i$ 响应函数得到，所以真正需要额外测量的就是偏摩尔热容，这可以用一系列不同组成的试样在同温同压下的热容数据得到*。总而言之，想要完整确定体系的热力学性质，需要测定体系的热容和 pVT 响应函数；若是混合物体系，还需测定偏摩尔热容和偏摩尔体积。

有了这些关系，就总是能从已知体系的状态方程出发（无论是来自实验测量或者理论模型），把式(1.1)至(1.4)表示成仅含可测量的形式，再由式(1.5)得到体系的任何平衡态热力学行为，实现“想算什么就算什么”的自由。

例如，我们随便要求算一个古怪的偏导数：$\left.\frac{\partial H}{\partial A}\right|_S$。从这个偏导数形式上看，它来自由 (A,S) 所独立而完整确定的形式 $H=H(A,S)$，是单组分体系。故令 $X \equiv \left.\frac{\partial H}{\partial F}\right|_S$、$Y \equiv \left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_A$，则 H 的全微分可表示成

$$\mathrm{d}H = X\mathrm{d}A + Y\mathrm{d}S$$

但是 H 自己有作为特性函数的微分式(1.2)（单组分体系 $\mathrm{d}n_i=0$），故可联系而得到以下式子：

$$X\mathrm{d}A + Y\mathrm{d}S = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

然后，我们需要确定，我们的实验是在什么特性参数条件下做的。例如，我们的实验是恒温恒压下做的，那么我们就需要把上列的微分式中的 $\mathrm{d}A$、$\mathrm{d}S$ 换成 $\mathrm{d}T$ 和 $\mathrm{d}p$。这需要恰当选用相应的式子。比如，如果我们用式(1.3)把 $\mathrm{d}A$ 换掉，就会新增我们所不需要的一个 $\mathrm{d}V$ 项。这时只需再通过状态方程按 $V=V(T,p)$，可以把 $\mathrm{d}V=\alpha_p V\mathrm{d}T-\kappa_T V\mathrm{d}p$ 再代进去，就得到只含 $\mathrm{d}T$ 和 $\mathrm{d}p$ 的项了。类似地 $\mathrm{d}S$ 用式(1.27)代入，最终可得到：

$$\left(-SX - pX\alpha_p V + \frac{YC_p}{T} - C_p\right)\mathrm{d}T + \left(pX\kappa_T V - Y\alpha_p V + T\alpha_p V - V\right)\mathrm{d}p = 0$$

由于上式是热力学关系推出来的，总成立，故有

$$-SX - pX\alpha_p V + \frac{YC_p}{T} - C_p = 0$$
$$pX\kappa_T V - Y\alpha_p V + T\alpha_p V - V = 0$$

*关于偏摩尔量，还有很多重要的热力学关系，将在后续章节专门介绍。

解得

$$
\begin{aligned}
X &= \frac{C_p}{C_p p\kappa_T - T\alpha_p\left(S + pV\alpha_p\right)} \\
Y &= T\left(1 - \frac{S + pV\alpha_p}{T\alpha_p\left(S + pV\alpha_p\right) - C_p p\kappa_T}\right)
\end{aligned}
$$

其中 X 是我们想要的。我们发现，这些表达式中除了含有之前说到的各种可测量响应函数之外，还含有熵值 S。这也是不用担心的。将来在最后应用式(1.5)时，可转化成同状态间的熵变 ΔS，又可通过式(1.27)由积分(1.5)得到。此例说明，我们总是能用我们方便实验的条件（恒温恒压）测量的结果，去计算任意一个也许在特定理论分析中碰到的，又很难实验直接测量的偏导数（"恒熵下含随亥姆霍兹自由能的变化量"）。因此，热力学在实操层面上的重点在于体系的热容和状态方程的确定（多组份情况下还包括必要的偏摩尔热容和偏摩尔体积）。

第二章　混合物的热力学

2.1　混合物组成的定量描述方法

本节介绍三种刻划混合物组成的方法。考虑一个均一的混合物体系，记 m_i、n_i 分别是组份 i 在体系中的质量和物质的量，由可定义以下三种强度性质：

质量分数（mass fraction）：$w_i \overset{\text{def}}{=} \frac{m_i}{\sum_j m_j}$

摩尔分数（mole fraction）：$x_i \overset{\text{def}}{=} \frac{n_i}{\sum_j n_j}$

浓度（concentration）：$c_i \overset{\text{def}}{=} \frac{n_i}{V}$

一般地，完整确定体系的组成需要所有组份的质量或物质的量，记为 $\{m_i\} = \{m_1, m_2, \cdots\}$ 和 $\{n_i\} = \{n_1, n_2, \cdots\}$。

如果采用 $\{w_i\}$ 或 $\{x_i\}$ 来表示组成，虽然利用恒等关系

$$\sum_i x_i = \sum_i w_i = 1$$

似乎可比使用 $\{n_i\}$ 或 $\{m_i\}$ 少用一个变量来确定体系的组成，但计算 x_i 或 w_i 所需要的分母 $\sum_i n_i$ 和 $\sum_i m_i$ 本身就要求所有 $\{n_i\}$ 和 $\{m_i\}$，因此独立、完整地确定混合物体系组成的变量个数是一定的。

浓度定义中的 V 是混合物体系的体积。它本身又依赖体系的状态，由该体系的状态方程来主导其变化规律。因此浓度是依赖体系状态的，不是独立反映体系组成的量，在热力学理论叙述中不常采用。但是对于远离临界点的凝聚态，体积随温度、压强的变化一般不大，所以在实验中广泛使用。

若记组份 i 的摩尔质量（molar mass）[†]为

$$M_{\mathrm{w},i} \overset{\text{def}}{=} \frac{n_i}{m_i}$$

则易知 x_i 与 w_i 之间有如下关系

$$w_i = x_i \frac{M_i}{\overline{M_{\mathrm{w}}}}$$

[†]即平时说的“分子量”，但我们考虑的组份的微观最小单元未必是分子。

其中

$$\overline{M_{\mathrm{w}}} \equiv \frac{\sum_j n_j M_{\mathrm{w},j}}{\sum_j n_j} = \frac{\sum_j m_j}{\sum_j n_j}$$

是混合物的平均摩尔质量。混合物组成与组分的摩尔质量的关系是利用稀溶液依数性测量分子量的基础。

在上述讨论中,我们并不明确体系所含组份种类的个数。这是考虑到开放体系不仅各组份的量可能会变化,就连组份种类数量也可能会变化。

2.2 偏摩尔量

设一混合物体系的某广度性质 M 是状态函数,不妨记作 $M = M(X, Y, \{n_i\})$, 其中 X、Y 表示除组成 $\{n_i\}$ 外,独立、完整确定体系状态的其他强度性质。组份 i 在体系中的偏摩尔性质(partial molar property)定义为*

$$M_i \overset{\text{def}}{=} \left.\frac{\partial M}{\partial n_i}\right|_{X,Y,\{n_{j\neq i}\}}$$

仅由该定义和热力学基本关系,可依次推出两个重要知识:偏摩尔量的加和性和吉布斯–杜亥姆方程。

2.2.1 偏摩尔量的加和性

在本小节我们将证明

$$M = \sum_i n_i M_i \tag{2.1}$$

这件事称为偏摩尔量的加和性。

由广度性质的定义可知,M 与 $n \equiv \sum_i n_i$ 成正比。故对每一 X、Y 有

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

其中 λ 为任意正实数。该性质又可说成是:混合物体系的广度性质,是体系各组份摩尔数的 1 次齐函数†。由欧拉齐函数定理可直接得到偏摩尔量的加和性结论。

定义混合物体系的摩尔量(molar porperty)为

$$M_{\mathrm{m}} \overset{\text{def}}{=} \frac{M}{n}$$

*大部分资料中的偏摩尔量定义规定为 $X = T$、$Y = p$ 的情况,但这并不是必要的。我们将看到,推广为一般情况并不增加难度,且所有偏摩尔量的规律仍成立。本节的推导过程是跟《物理化学》§4.3 很像的。

†见《物理化学》附录 I.8,或者 §4.1.1。

则式(2.1)又可写成

$$M_{\mathrm{m}} = \sum_i x_i M_i \tag{2.2}$$

式(2.2)又可以这样推导。由全微分式

$$\mathrm{d}M = \left.\frac{\partial M}{\partial X}\right|_{Y,\{n_i\}} \mathrm{d}X + \left.\frac{\partial M}{\partial Y}\right|_{X,\{n_i\}} \mathrm{d}Y + \sum_i M_i \mathrm{d}n_i$$

和以下系列微分关系式

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}M &= \mathrm{d}\left(nM_{\mathrm{m}}\right) = n\mathrm{d}M_{\mathrm{m}} + M_{\mathrm{m}}\mathrm{d}n \\
\mathrm{d}n_i &= \mathrm{d}\left(x_i n\right) = x_i \mathrm{d}n_i + n\mathrm{d}x_i \\
\left.\frac{\partial M}{\partial X}\right|_{Y,\{n_i\}} &= \left.\frac{\partial\left(nM_{\mathrm{m}}\right)}{\partial X}\right|_{Y,\{n_i\}} = n\left.\frac{\partial M_{\mathrm{m}}}{\partial X}\right|_{Y,\{x_i\}} \\
\left.\frac{\partial M}{\partial Y}\right|_{Y,\{n_i\}} &= \left.\frac{\partial\left(nM_{\mathrm{m}}\right)}{\partial Y}\right|_{X,\{n_i\}} = n\left.\frac{\partial M_{\mathrm{m}}}{\partial Y}\right|_{X,\{x_i\}}
\end{aligned}$$

可得

$$\begin{aligned}
& n\left(\mathrm{d}M_{\mathrm{m}} - \left.\frac{\partial M_{\mathrm{m}}}{\partial X}\right|_{Y,\{x_i\}} \mathrm{d}X - \left.\frac{\partial M_{\mathrm{m}}}{\partial Y}\right|_{X,\{x_i\}} \mathrm{d}Y - \sum_i M_i \mathrm{d}x_i\right) \\
& + \left(M_{\mathrm{m}} - \sum_i x_i M_i\right)\mathrm{d}n = 0
\end{aligned}$$

上式第一项恰好就是 M 的全微分式，故为零。剩下的含 $\mathrm{d}n$ 的一项也只能为零，得到式(2.2)。

2.2.2 吉布斯–杜亥姆方程

由偏摩尔量的加和性，联系 M 的全微分式

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}M &= \mathrm{d}\left(\sum_i n_i M_i\right) = \sum_i n_i \mathrm{d}M_i + \sum_i M_i \mathrm{d}n_i \\
&= \left.\frac{\partial M}{\partial X}\right|_{Y,\{n_i\}} \mathrm{d}X + \left.\frac{\partial M}{\partial Y}\right|_{X,\{n_i\}} \mathrm{d}Y + \sum_i M_i \mathrm{d}n_i
\end{aligned}$$

可得到下式

$$\sum_i n_i \mathrm{d}M_i = \left.\frac{\partial M}{\partial X}\right|_{Y,\{n_i\}} \mathrm{d}X + \left.\frac{\partial M}{\partial Y}\right|_{X,\{n_i\}} \mathrm{d}Y \tag{2.3}$$

该式称吉布斯–杜亥姆方程（Gibbs–Duhem equation）。它在 X、Y 恒定条件下的形式是

$$\sum_i n_i \mathrm{d}M_i = 0 \tag{2.4}$$

《物理化学》书上的吉布斯–杜亥姆方程只是 $M = G$、$X = T$、$Y = p$ 的特例而已。

2.2.3 不同状态变量下的偏摩尔量之间的关系

在不同的状态变量——

$$(X, Y, \{n_i\})\text{ 和 }(X', Y', \{n_i\})$$

下，$M(X, Y, \{n_i\})$ 和 $M(X', Y', \{n_i\})$ 一般是不同的函数，因此相应条件下定义的偏摩尔量也是不同的函数。若记同一体系在控制条件 $(X', Y', \{n_i\})$ 下的同一性质为

$$M' \equiv M'(X', Y', \{n_i\})$$

则 M_i 与 M_i' 是相互联系的。由于体系的平衡状态是唯一的，使体系处于相同状态的 $(X, Y, \{n_i\})$ 和 $(X', Y', \{n_i\})$ 有一一对应关系。由 M 的全微分式，

$$\mathrm{d}M = \left.\frac{\partial M}{\partial X}\right|_{Y,\{n_i\}} \mathrm{d}X + \left.\frac{\partial M}{\partial Y}\right|_{X,\{n_i\}} \mathrm{d}Y + \sum_i M_i \mathrm{d}n_i$$

两边除以 $\mathrm{d}n_i$，保持 X'、Y' 恒定，可得

$$M_i' = \left.\frac{\partial M}{\partial X}\right|_{Y,\{n_i\}} \left.\frac{\partial X}{\partial n_i}\right|_{X',Y',\{n_{j\neq i}\}} + \left.\frac{\partial M}{\partial Y}\right|_{X,\{n_i\}} \left.\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right|_{X',Y',\{n_{j\neq i}\}} + M_i$$

此即为 M_i' 与 M_i 之间的一般关系式。所用到的两个偏微分——

$$\left.\frac{\partial X}{\partial n_i}\right|_{X',Y',\{n_{j\neq i}\}}, \quad \left.\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right|_{X',Y',\{n_{j\neq i}\}}$$

是由混合物体系的状态方程可知的。例如，我们要考虑 $(T, p, \{n_i\})$ 和 $(T, V\{n_i\})$ 下定义的偏摩尔量之间的关系，那就是

$$\left.\frac{\partial M}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial M}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} \left.\frac{\partial p}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}} + \left.\frac{\partial M}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}}$$
$$\left.\frac{\partial M}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial M}{\partial V}\right|_{T,\{n_i\}} \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} + \left.\frac{\partial M}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}}$$

可见，要作两种偏摩尔性质之间的转换计算需已知混合物的状态方程，以便求得以下两个偏导数

$$\left.\frac{\partial p}{\partial n_i}\right|_{T,V,\{n_{j\neq i}\}}, \quad \left.\frac{\partial V}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}}$$

这两个偏导数在 §一介绍过了，都属于可测量。

2.2.4　偏摩尔量的测定

实验上，我们往往只能测量一个多组份体系的摩尔量 $M_{\mathrm{m}}=M_{\mathrm{m}}\left(X,Y,\{n_i\}\right)$ 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 M_{m} 对 x_i 的曲线得出 M_i。

在恒定 X、Y 下，$M=nM_{\mathrm{m}}$，对其进行微分有

$$\mathrm{d}\left(nM_{\mathrm{m}}\right)=n\mathrm{d}M_{\mathrm{m}}+M_{\mathrm{m}}\mathrm{d}n$$

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

$$n\mathrm{d}M_{\mathrm{m}}+M_{\mathrm{m}}\sum_i \mathrm{d}n_i=\sum_i M_i\mathrm{d}n_i$$

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

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

利用这一结论，偏摩尔量 M_i 就能由摩尔量 M_{m} 对 x_i 的曲线数据，如图2.1所示般得出。

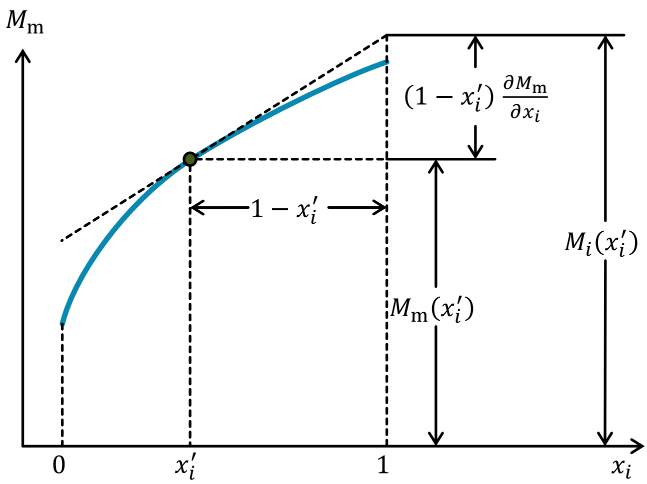

图 2.1: 从摩尔量曲线求偏摩尔量的“截距法”。

《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。

2.3 理想混合物

在第一章中我们已经介绍了混合物体系的基本热力学关系。我们清楚，仅仅知道各组份纯物质的热力学性质，是无法直接得到它们的混合物体系的热力学性质的。以任一热力学状态函数（广度性质）M 为例，已知所有组份 i 纯物质的 $M_i^*(T,p)$*，我们朴素地希望，混合物的相应性质 $M(T,p,\{n_i\})$ 在任一组成 $\{n_i\}$ 下就是以下简单加和

$$M(T,p,\{n_i\}) = \sum_i n_i M_i^*(T,p)$$

但实际体系往往并不如此。普适成立的加和性只有偏摩尔量的加和性。我们于是视上述性质为一种“理想混合物”。

一般的理想混合物的正式定义，会在下一小节给出。本小节对理想气态混合物进行讨论。

单组份理想气体，可归结为以下 3 条定义：

1. 玻义耳定律：pV 是温度的函数；
2. 焦耳定律：内能 U 是温度的函数；
3. 阿伏伽德罗定律：同温同压下 1 摩尔的各种气体的体积相等。

这三条不仅完成了单组份理想气体的状态方程，还规定了其完整的热力学性质。如果我们要推广到理想气体混合物，将不得不新增以下 3 条定义：

4. 道尔顿分压定律；
5. 混合气体的内能等于分内能之和；
6. 混合气体的熵等于分熵之和。

这三条表述的细节有不同的等价版本，但总之，我们不能仅凭前三条定义和道尔顿分压定律就推广出理想气体混合物的完整热力学性质。以下将作出详细解释。

道尔顿分压定律说的是：在恒定温度 T 下，若各组份纯物质气态取体积 V 时压强为 p_i，则它们以组成 $\{n_i\}$ 混合之后，在同温度下取体积 V 时的压强总是 $p = \sum_i x_i p_i$，而不论 $\{n_i\}$ 的具体取值情况。

由道尔顿分压定律可等价地推出分体积定律，表述语言也是相似的。

由条件 1 至 4 是得不出 5 和 6 的。后两条的成立需要再规定理想气体混合物在以下这个实验中的行为。考虑由只透组份 i 的半透膜分隔的封闭系统（可参考《物理化学》图 4.2），半透膜的位置固定且导热。膜左边是气体混合物，右边是组份 i 纯物质（也

上标“”号表示纯物质。

是气态)。视整个容器内的气体为体系,它与环境保持温度 T 和体积 V 恒定,但不存在物质效换。因此左右两室组份 i 的物质的量满足

$$n_i^{左}+n_i^{右}\equiv 常数,\quad \mathrm{d}n_i^{左}=-\mathrm{d}n_i^{右}$$

接下来,我们将应用热力学第二定律的最大熵表述,即平衡态下,无约束的广度性质将取使熵最大的值。由于熵是广度性质,有加和性,故体系的熵可写成左、右两室的熵之和,即

$$S\left(U,V,\{n_j\}\right)=S^{左}\left(U^{左},V^{左},\left\{n_i^{左}\right\}\right)+S^{右}\left(U^{右},V^{右},\left\{n_i^{右}\right\}\right)$$

平衡态下,熵最大的条件是 $\mathrm{d}S=0$,再考虑到由于理想气体的内能仅与温度有关,故左、右室各自的内能都是恒定的,再加上体积和除组份 i 之外的其他组份也恒定,故有

$$\mathrm{d}S=\frac{\partial S^{左}}{\partial n_i^{左}}\mathrm{d}n_i^{左}+\frac{\partial S^{右}}{\partial n_i^{右}}\mathrm{d}n_i^{右}=\left(\mu_i^{右}-\mu_i^{左}\right)\mathrm{d}n_i^{右}=0$$

其中用到了式(1.21)。以上得到

$$\mu_i^{左}=\mu_i^{右}$$

此即相平衡条件。至此我们只用到热力学的普适关系式。但是,要继续得出混合物(左室)的热力学性质,还必须具体指出,这时右室的压强会是多少。这对于真实体系而言是不定的。若要定义理想行为,就必须声称:理想气体混合物无论组成 $\{n_i\}$ 是多少,在这种平衡态下能透过半透膜的那个组份在膜两边的分压总相等,即

$$x_i p^{左}=p^{右}$$

且对任一组份均成立。由这条性质可以推出上列的规定 5 和 6,故可可作为在道尔顿分压定律基础上的新增规定,以代替规定 5 和 6。我们改记膜右室纯物质 i 的性质为带上标“*”的符号,而膜左室的混合物性质为无上标的符号。由于膜右室是单组份理想气体,由 $\mu_i^*=\mu_i^*\left(T,p\right)$ 及恒温过程 $\mathrm{d}T=0$,

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\mu_i^* &= \left.\frac{\partial\mu_i^*}{\partial T}\right|_p\mathrm{d}T+\left.\frac{\partial\mu_i^*}{\partial p}\right|_T \\ &= V_i^*\left(T,p\right)\mathrm{d}p \\ &= \frac{RT}{p}\mathrm{d}p=RT\,\mathrm{d}\ln p\end{aligned}$$

因此由相平衡条件 $\mu_i=\mu_i^*$ 和理想气体混合物的规定 $p_i^*=x_ip$,

$$\mathrm{d}\mu_i=\mathrm{d}\mu_i^*=RT\,\mathrm{d}\ln p_i^*=RT\,\mathrm{d}\ln\left(x_ip\right)$$

以上对所有组份 i 均成立。可见，体系这一特定实验中的性质规定，其实是规定了理想气体混合物的偏摩尔吉布斯自由能的表达形式。反过来说，只有当一个气体混合物体系是理想的（即其化学势满足上列形式）时，我们才能定量地确定它在具体实验（特别是直接反映体系状态对组成变化依赖性的半透膜类实验）中将处于的状态。因此，可为理想气体混合物写下如下定义性的化学势表达式：恒定 T 下，对任意组成 i，

$$\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{ig}} = RT\,\mathrm{d}\ln\left(x_i p\right) \tag{2.5}$$

其中上标“ig”表示理想气体。

这一表达式是以微分关系的形式给出的。我们之所以不直接用明显的表达式来定义模型体系，是因为热力学函数的值是不可知的，只有其变化量是可是可知的。用微分表达式来规定规律性，可供我们随时通过式(1.5)来进行任意状态之间的热力学函数变化量，故有最好的一般性和灵活性。所以我们要习惯用微分关系来定义模型体系的方式。例如，我们可任选某压强 p° 作为参考压强，则理想气体混合物等温等组分压它们过程的化学势变化就是

$$\begin{aligned}\mu_i^{\mathrm{ig}}\left(T,p,\{n_i\}\right)-\mu_i^{\mathrm{ig}}\left(T,p^\circ,\{n_i\}\right) &= \int_{p^\circ}^{p}\mathrm{d}\mu_i^{\mathrm{ig}}\left(T,p',\{n_i\}\right)\\ &= RT\int_{p^\circ}^{p}\mathrm{d}\ln\left(x_i p'\right)\\ &= RT\ln\left(\frac{x_i p}{p^\circ}\right)\end{aligned} \tag{2.6}$$

《物理化学》书上的理想气体混合物化学势的定义式只是具体选择 $p^\circ = p^\ominus$ 作为惯例而已。

式(2.5)足以给出理想气体混合物的所有热力学性质，以下列出部分。由式(1.24)和式(1.23)有，

$$\left.\frac{\partial S^{\mathrm{ig}}}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} = -\left.\frac{\partial\mu_i^{\mathrm{ig}}\left(T,p,\{n_j\}\right)}{\partial T}\right|_{p,\{n_j\}} = -R\ln\left(x_i p\right)+R\ln p^\circ \tag{2.7}$$

$$\left.\frac{\partial V^{\mathrm{ig}}}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} = \left.\frac{\partial\mu_i^{\mathrm{ig}}\left(T,p,\{n_j\}\right)}{\partial p}\right|_{T,\{n_j\}} = \frac{RT}{p} \tag{2.8}$$

恒压恒组份下，又由式(1.11)和式(1.23)有

$$\left.\frac{\partial S^{\mathrm{ig}}}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}} = \frac{C_p}{T} \tag{2.9}$$

$$\left.\frac{\partial S^{\mathrm{ig}}}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} = \frac{nR}{p} \tag{2.10}$$

故理想气体混合物的熵的完整全微分式是

$$\mathrm{d}S^{\mathrm{ig}} = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T + nR\mathrm{d}\ln p + \sum_i \left(-R\ln\left(x_i p\right) + R\ln p^{\circ}\right)\mathrm{d}n_i$$

恒定 T、p 下，由偏摩尔量加和性，

$$S^{\mathrm{ig}}\left(T, p, \{n_i\}\right) = \sum_i n_i\left[-R\ln\left(x_i p\right) + R\ln p^{\circ}\right]$$

故同条件下的混合熵变（即把 $n_1, n_2, \cdots$ 纯物质混合为组成是 $\{n_i\}$ 的气体混合物的熵变）

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathrm{mix}}S^{\mathrm{ig}} &= S^{\mathrm{ig}}\left(T, p, \{n_i\}\right) - S^{*,\mathrm{ig}}\left(T, p\right) \\ &= -R\sum_i n_i\left[\ln\left(x_i p\right) - \ln p\right] \\ &= -R\sum_i n_i \ln x_i\end{aligned}$$

其中利用到纯物质 $x_i = 1$。

然后我们推导一下混合吉布斯自由能变。利用偏摩尔量的加和性，

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{ig}} &= G^{\mathrm{ig}}\left(T, p, \{n_i\}\right) - G^{*,\mathrm{ig}}\left(T, p\right) \\ &= \sum_i n_i\left(\mu_i^{\mathrm{ig}}\left(T, p, \{n_i\}\right) - \mu_i^{*,\mathrm{ig}}\left(T, p\right)\right)\end{aligned}$$

而由式(2.5)，

$$\mu_i^{\mathrm{ig}}\left(T, p, \{n_i\}\right) - \mu_i^{*,\mathrm{ig}}\left(T, p\right) = RT\int_1^{x_i}\mathrm{d}\ln\left(x_i' p\right) = RT\ln x_i$$

故有

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{ig}} = RT\sum_i n_i\ln x_i = -T\Delta_{\mathrm{mix}}S^{\mathrm{ig}} \Rightarrow \Delta_{\mathrm{mix}}H^{\mathrm{ig}} = 0$$

其中后面的等号和结论是与混合熵变的表达式比较而得。这些都是理想气体混合物的重要的热力学特征。

2.4 真实混合物

2.5 气液共存

第二部分

高分子热力学

第三部分

高分子平衡态统计力学

第三章　链统计

第四部分

高分子动力学和流变学

第五部分

附录

第四章　数学

4.1　多元函数微积分

4.1.1　欧拉齐次函数定理的证明

定义 1. 设 k 是整数,$\mathcal{V}$、$\mathcal{W}$ 是同数域 $\mathbb{F}$ 上的向量空间,C 是 $\mathcal{V}$ 的一个满足 $\forall \mathbf{r} \in C, s \in \mathbb{F} \setminus 0 \wedge s\mathbf{r} \in C$ 的凸锥。若函数 $f : \mathcal{V} \to \mathcal{W}$ 有一个以 C 为定义域的偏函数满足

$$\forall \mathbf{r} \in C \forall s \in \mathbb{F} \setminus 0, f(s\mathbf{r}) = s^k \mathbf{r}$$

则称 f 是一个*k 次齐函数*(*homogeneous function of degree k*)。

留意到,0 次齐函数就是恒等映射。

若 $\mathbb{F} = \mathbb{R}$,我们常考虑正次齐函数,即限制 $s > 0$。此时 k 可推广至实数。此时留意到,有些正次齐函数不是齐函数。例如,若 $\mathcal{V}$、$\mathcal{W}$ 是赋范向量空间,函数 $f(\mathbf{r}) = \|\mathbf{r}\|$ 是正次齐函数,但不是齐函数。

定理 1 (齐函数的欧拉定理)**.** 设 k 是实数、n 是正整数,函数 $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ 在 $\mathbb{R}^n$ 的开子集 D 上可微分,且为 k 次齐函数,则 f 在 D 上满足偏微分方程

$$kf(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \cdot \nabla f(\mathbf{r})$$

证明. 因为 f 是正次齐函数,故在 D 上有

$$\forall s > 0, f(s\mathbf{r}) = s^k f(\mathbf{r})$$

两边对 s 求导下式在开集 D 上仍成立

$$\forall s > 0, s\mathbf{r} \cdot \nabla f(s\mathbf{r}) = ks^{k-1} f(\mathbf{r})$$

当 $s = 1$ 时命题得证。 □

不太严格但较易懂的版本可见《物理化学》上册附录 I.8。

第五章　物理学

5.1　平衡态统计进阶

参考文献

[1] TOBOLSKY A. A Systematic Method of Obtaining the Relations Between Thermodynamic Derivatives[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1942, 10(10): 644-645. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/10/10/644/18792815/644_1_online.pdf. https://doi.org/10.1063/1.1723632. DOI: 10.1063/1.1723632.