

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*

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

表 1: 各种摩尔量和偏摩尔量的符号和定义

$M(X, Y, \{n_i\})$	混合物的某广度性质	
$M_m(X, Y, \{n_i\})$	混合物的摩尔性质	$M_m \stackrel{\text{def}}{=} M/n$
$M_i(X, Y, \{n_j\})$	组份 i 在混合物中的偏摩尔性质	$M_i \stackrel{\text{def}}{=} (\partial M / \partial n_i)_{X, Y, \{n_{j \neq i}\}}$
$M_{m,i}^*(X, Y) \equiv M_i^*(X, Y)$	组份 i 纯物质的(偏)摩尔性质	$M_i^*(X, Y, n_i)$, 按上列定义计算。

偏摩尔热力学函数之间的关系,跟总热力学函数的形式一样。这是可以通过 Tobolsky 方法推出来的。例如,取 $(T, p, \{n_i\})$ 为状态变量,由 $U = U(T, p, \{n_i\})$,

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_i U_i dn_i$$

按照 Tobolsky 方法,我们由式(??)出发,把 dS 和 dV 换成 dT 和 dp 。由 $S = S(T, p, \{n_i\})$ 和式(??)有:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V \alpha_p dp + \sum_i S_i dn_i$$

由 $V = V(T, p, \{n_i\})$ (即体系的 $pVTn_i$ 状态方程)有:

$$dV = V \alpha_p dT - V \kappa_T dp + \sum_i n_i V_i$$

代入式(??)得

$$dU = (C_p - pV \alpha_p) dT + (pV \kappa_T - TV \alpha_p) dp + \sum_i (\mu_i + TS_i - pV_i) dn_i$$

与 $U(T, p, \{n_i\})$ 的全微分比较可得:

$$\mu_i = U_i + pV_i - TS_i \quad (1)$$

留意到 $\mu_i \equiv G_i$, 可见上式的定义跟吉布斯自由能本身的定义形式是一模一样的。这将使得第??章推导的那些关于 U, S, H, A 和 G 之间的各种热力学关系式——(??)至(??)、式(??)至(??), 以及表??, 式(??)和(??)——对于它们的偏摩尔量也适用, 只需把这些关系式里面凡是广度性质都换成偏摩尔性质即可。应用 Tobolsky 方法还能把这些偏摩尔量相应地表示成式(??)至(??)定义的偏摩尔响应函数的形式。

仅由偏摩尔量的定义和热力学基本关系,还可推出两个重要知识:偏摩尔量的加和性和吉布斯-杜亥姆方程。

0.0.1 偏摩尔量的加和性

在本小节我们将证明

$$M = \sum_i n_i M_i \quad (2)$$

*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。

定义混合物体系的摩尔量(molar property)为

$$M_m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{M}{n}$$

则式(2)又可写成

$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad (3)$$

这件事称为偏摩尔量的加和性。由此可知,偏摩尔量(包括化学势)都是强度性质。

值得注意的是,摩尔量也满足第??章推导的那些关于 U 、 S 、 H 、 A 和 G 之间的各种热力学关系式——(??)至(??)、式(??)至(??),以及表??,式(??)和(??)——只需把这些关系式中的广度性质全部换成摩尔量即可。以下以吉布斯自由能为例证明式(??)的对摩尔吉布斯自由能的适用性。从以下微分出发,并作相应的偏导数,不难得到

$$\begin{aligned} dG_m &= d(G/n) = \left. \frac{\partial (G/n)}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial (G/n)}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_i \left. \frac{\partial (G/n)}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} dn_i \\ &= -S_m dT + V_m dp + \sum_i (\mu_i - G_m) dx_i \\ &= -S_{extm} dT + V_m dp + \sum_i \mu_i dx_i \end{aligned}$$

其中用到条件 $\sum_i dx_i \equiv 0$ 。

以下简单证明偏摩尔量的加和性。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。

式(3)又可以这样推导。由全微分式

$$dM = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} dY + \sum_i M_i dn_i$$

和以下系列微分关系式

$$\begin{aligned} dM &= d(nM_m) = n dM_m + M_m dn \\ dn_i &= d(x_i n) = x_i dn_i + n dx_i \\ \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} &= \left. \frac{\partial (nM_m)}{\partial X} \right|_{Y, \{n_i\}} = n \left. \frac{\partial M_m}{\partial X} \right|_{Y, \{x_i\}} \\ \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} &= \left. \frac{\partial (nM_m)}{\partial Y} \right|_{X, \{n_i\}} = n \left. \frac{\partial M_m}{\partial Y} \right|_{X, \{x_i\}} \end{aligned}$$

可得

$$\begin{aligned} &n \left(dM_m - \left. \frac{\partial M_m}{\partial X} \right|_{Y, \{x_i\}} dX - \left. \frac{\partial M_m}{\partial Y} \right|_{X, \{x_i\}} dY - \sum_i M_i dx_i \right) \\ &+ \left(M_m - \sum_i x_i M_i \right) dn = 0 \end{aligned}$$

上式第一项恰好就是 M 的全微分式,故为零。剩下的含 dn 的一项也只能为零,得到式(3)。

* 见《物理化学》附录 I.8,或者 §??。

需要说明的是,按照等压热膨胀系数和等温压缩系数在第??章的定义方式,它们的偏摩尔量并非直接按照上述的定义得到。具体地,组份 i 在混合物体系中的偏摩尔等压热膨胀系数定义为

$$\alpha_{p,i} \stackrel{\text{def}}{=} V^{-1} \left. \frac{\partial V_i}{\partial T} \right|_{p,\{n_j\}}$$

偏摩尔等温压缩系数定义为

$$\kappa_{T,i} \stackrel{\text{def}}{=} -V^{-1} \left. \frac{\partial V_i}{\partial p} \right|_{T,\{n_j\}}$$

这样定义的偏摩尔响应函数,才与第 §?? 定义的相应响应函数遵循偏摩尔量的加和性。

0.0.2 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

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

可得到下式

$$\sum_i n_i dM_i = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y,\{n_i\}} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X,\{n_i\}} dY \quad (4)$$

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

$$\sum_i n_i dM_i = 0 \quad (5)$$

《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:

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (6)$$

其中用到了式(??)、(??)和(??)。

0.0.3 不同状态变量下的偏摩尔量之间的关系

对于同一体系,采用不同的两组状态变量——

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

下, $M(X, Y, \{n_i\})$ 和 $M(X', Y', \{n_i\})$ 一般是不同表达式的函数,因此在相应条件下定义的偏摩尔量也是不同表达式的函数。若我们小心地将同一体系在第二组状态参数 $(X', Y', \{n_i\})$ 下的同一性质另记为

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

则如下所示 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一对状态参数 $(X, Y, \{n_i\})$ 和 $(X', Y', \{n_i\})$ 取值之间是一一对应的。由 M 的全微分式,

$$dM = \left. \frac{\partial M}{\partial X} \right|_{Y,\{n_i\}} dX + \left. \frac{\partial M}{\partial Y} \right|_{X,\{n_i\}} dY + \sum_i M_i dn_i$$

两边除以 dn_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

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

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

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

这两个偏导数在第??章已经讨论过了, 都属于可测量。

0.0.4 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 $M_m = M_m(X, Y, \{n_i\})$ 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 M_m 对 x_i 的曲线得出 M_i 。

在恒定 X, Y 下, $M = nM_m$, 对其进行微分有

$$d(nM_m) = n dM_m + M_m dn$$

对 $n = \sum_i n_i$ 进行微分有

$$dn = \sum_i dn_i$$

上列两式联立起来有

$$n dM_m + M_m \sum_i dn_i = \sum_i M_i dn_i$$

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

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

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1所示般得出。

《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。

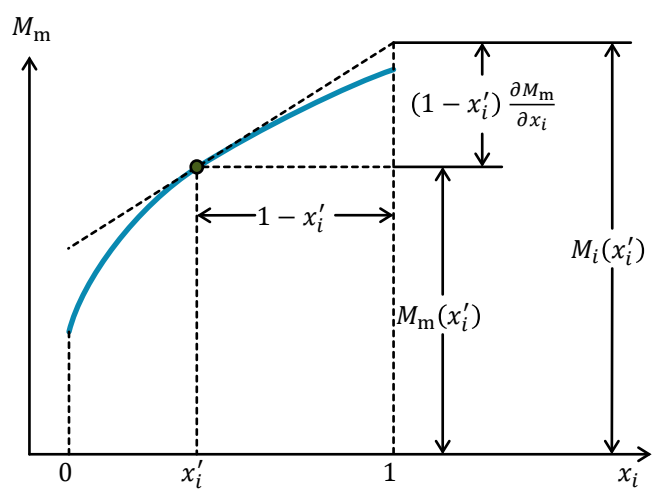


图 1: 从摩尔量曲线求偏摩尔量的“截距法”。