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*

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

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（状态函数）	
$M_\mathrm{m}(X, Y, \{n_i\})$	混合物的摩尔性质	$M_\mathrm{m} \overset{\text{def}}{=} M/n$
$M_i(X, Y, \{n_j\})$	组份 i 在混合物中的偏摩尔性质	$M_i \overset{\text{def}}{=} (\partial M/\partial n_i)_{X,Y,\{n_j$
$M^*_{\mathrm{m},i}(X, Y) \equiv M^*_i(X, Y)$	组份 i 纯物质的（偏）摩尔性质	从纯物质广度性质 $M(X, Y, n_i)$ 按

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 $U = U(T, p, \{n_i\})$，

$$\mathrm{d}U = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}} \mathrm{d}T + \left.\frac{\partial U}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}} \mathrm{d}p + \sum_i U_i \mathrm{d}n_i$$

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：

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - V\alpha_p \mathrm{d}p + \sum_i S_i \mathrm{d}n_i$$

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

$$\mathrm{d}V = V\alpha_p \mathrm{d}T - V\kappa_T \mathrm{d}p + \sum_i n_i V_i$$

代入式(??)得

$$\mathrm{d}U = (C_p - pV\alpha_p)\,\mathrm{d}T + (pV\kappa_T - TV\alpha_p)\,\mathrm{d}p + \sum_i (\mu_i + TS_i - pV_i)\,\mathrm{d}n_i$$

比较可得：

$$\mu_i = U_i + pV_i - TS_i \tag{1}$$

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——

*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。

(??)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

$$M=\sum_i n_i M_i \tag{2}$$

定义混合物体系的摩尔量（molar porperty）为

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

则式(2)又可写成

$$M_{\mathrm{m}}=\sum_i x_i M_i \tag{3}$$

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

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}=\mathrm{d}\left(G/n\right)&=\left.\frac{\partial\left(G/n\right)}{\partial T}\right|_{p,\{n_i\}}\mathrm{d}T+\left.\frac{\partial\left(G/n\right)}{\partial p}\right|_{T,\{n_i\}}\mathrm{d}p+\sum_i\left.\frac{\partial\left(G/n\right)}{\partial n_i}\right|_{T,p,\{n_{j\neq i}\}}\mathrm{d}n_i\\
&=-S_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T+V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p+\sum_i\left(\mu_i-G_{\mathrm{m}}\right)\mathrm{d}x_i \qquad =-S_textr
\end{aligned}$$

其中用到条件 $\mathrm{d}x_i\equiv 0$。

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

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

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。

*见《物理化学》附录 I.8，或者 §??。

式(3)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(3)。

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

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

偏摩尔等温压缩系数定义为

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

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

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

可得到下式

$$\sum_i n_i \mathrm{d}M_i = \left.\frac{\partial M}{\partial X}\right|_{Y,\{n_i\}} \mathrm{d}X + \left.\frac{\partial M}{\partial Y}\right|_{X,\{n_i\}} \mathrm{d}Y \tag{4}$$

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

$$\sum_i n_i \mathrm{d}M_i = 0 \tag{5}$$

《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：

$$\sum_i n_i d\mu_i = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \tag{6}$$

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，

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

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

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

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 $M_\mathrm{m} = M_\mathrm{m}(X, Y, \{n_i\})$ 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，$M = nM_\mathrm{m}$，对其进行微分有

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

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

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

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。

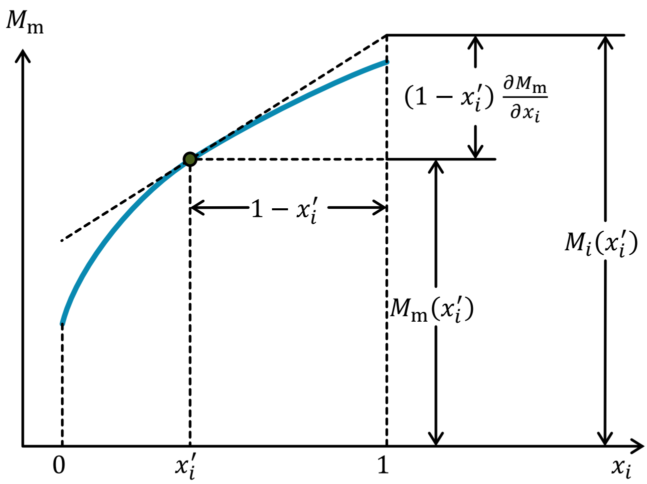

图 1: 从摩尔量曲线求偏摩尔量的“截距法”。