前节内容回顾

1 均相敞开系统的热力学基本关系式

$$dU_t = TdS_t - pdV_t + \sum_i^N \left(\frac{\partial U_t}{\partial n_i}\right)_{S_t,V_t,\{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$dH_t = TdS_t - V_t dp + \sum_i^N \left(\frac{\partial H_t}{\partial n_i}\right)_{S_t,p,\{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$dA_t = -S_t dT - pdV_t + \sum_i^N \left(\frac{\partial A_t}{\partial n_i}\right)_{T,V_t,\{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$dG_t = -S_t dT + V_t dp + \sum_i^N \left(\frac{\partial G_t}{\partial n_i}\right)_{T,p,\{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$\longrightarrow \sum_i^N \mu_i dn_i$$

2 化学势

热力学总性质U_t，H_t，A_t，G_t在一定条件下对组分摩尔数的偏导数称为化学势，表示为

$$\mu_i=\left(\frac{\partial U_t}{\partial n_i}\right)_{S_t,V_t,\{n\}_{\neq i}}=\left(\frac{\partial H_t}{\partial n_i}\right)_{S_t,p,\{n\}_{\neq i}}$$

$$=\left(\frac{\partial A_t}{\partial n_i}\right)_{T,V_t,\{n\}_{\neq i}}=\left(\frac{\partial G_t}{\partial n_i}\right)_{T,p,\{n\}_{\neq i}}$$

化学势表达了不同条件下热力学总性质随组成的变化，可用以描述相平衡。

3 偏摩尔性质

在T，p，$\{n\}_{\neq i}$一定条件下，总容量性质(M_t)对于i组分摩尔数(n_i)的偏导数统称为偏摩尔性质。即

$$\overline{M}_i = \left(\frac{\partial M_t}{\partial n_i}\right)_{T,p,\{n\}\neq i}$$

$$(M = V, U, H, S, A, G, C_V, C_p \cdots)$$

保持T，p和$\{n\}_{\neq i}$不变的条件下，在系统中加入极少量的i组分dn_i，引起系统的某一容量性质的变化。

$$M_t = \sum_i^N n_i \overline{M}_i$$

- 本次课新内容
- 1. 用偏摩尔性质表达摩尔性质
- 2. 用摩尔性质表达偏摩尔性质
- 3. 偏摩尔性质之间的关系
- 4. 混合过程性质变化

❖ §4-6 摩尔性质和偏摩尔性质之间的关系

◆偏摩尔性质反映了物质传递对系统性质的影响，因此由偏摩尔性质可以得到摩尔性质与组成的关系。

◆ 偏摩尔性质的热力学关系与摩尔性质的热力学关系在形式上具有相似性，见P70表4-1

◆1　用偏摩尔性质表达摩尔性质

1）一次齐次函数

- 均相混合物，各组分的摩尔数为$n_1,n_2,\cdots,n_N$
- T，p一定时，某一总容量性质表达为

$$M_t=M_t(n_1,n_2,\cdots,n_N)$$

- 若各组分的量同时增加λ倍，则有：

$$\lambda M_t=M_t(\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_N)$$

这样的函数M_t就是数学上的一次齐次函数。

2）Euler定理

一次齐次函数$F(z_1,z_2,\cdots,z_N)$与其偏导数之间存在如下关系：

$$F=\sum_i^N z_i\left(\frac{\partial F}{\partial z_i}\right)_{\{z\}\neq i}$$

- 3）用偏摩尔性质表达摩尔性质
- 温度压力恒定，热力学总性质$M_t=M_t(n_1,n_2,\cdots,n_N)$

根据Euler定理得 $$M_t=\sum_i^N n_i\left(\frac{\partial M_t}{\partial n_i}\right)_{T,p,\{n\}\neq i}=\sum_i^N n_i\overline{M}_i$$

- $M_t=nM$， $$M=\sum_i^N\frac{n_i}{n}\left(\frac{\partial M_t}{\partial n_i}\right)_{T,p,\{n\}\neq i}=\sum_i^N x_i\overline{M}_i$$

- 对于纯组分系统，x_i=?， $$\boxed{\lim_{x_i\to 1}\overline{M}_i=M_i}$$
- 即纯组分的摩尔性质与偏摩尔性质相同

❖ 2 用摩尔性质表达偏摩尔性质

❖ 从偏摩尔性质的定义着手，由摩尔性质也可以得到偏摩尔性质。

对于二元系统，在T，p一定时，有

$$M=M(x_1)\text{或}nM=M(n_1,n_2)$$

根据偏摩尔性质的定义得

$$\overline{M}_1=\left(\frac{\partial nM}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}=\frac{d(nM)}{dn_1}=M\frac{dn}{dn_1}+n\frac{dM}{dn_1}=M\bullet 1+n\left(\frac{dM}{dx_1}\bullet\frac{dx_1}{dn_1}\right)$$

$$=M+n\left[\frac{dM}{dx_1}\bullet\frac{d(n_1/n)}{dn_1}\right]=M+\cancel{n}\left[\frac{dM}{dx_1}\cdot\frac{n-n_1}{n^{\cancel{2}}}\right]$$

- 得 $\overline{M_1} = M + \left[\frac{dM}{dx_1}\cdot(1-x_1)\right]$
- 同样方法可得组分2的偏摩尔性质

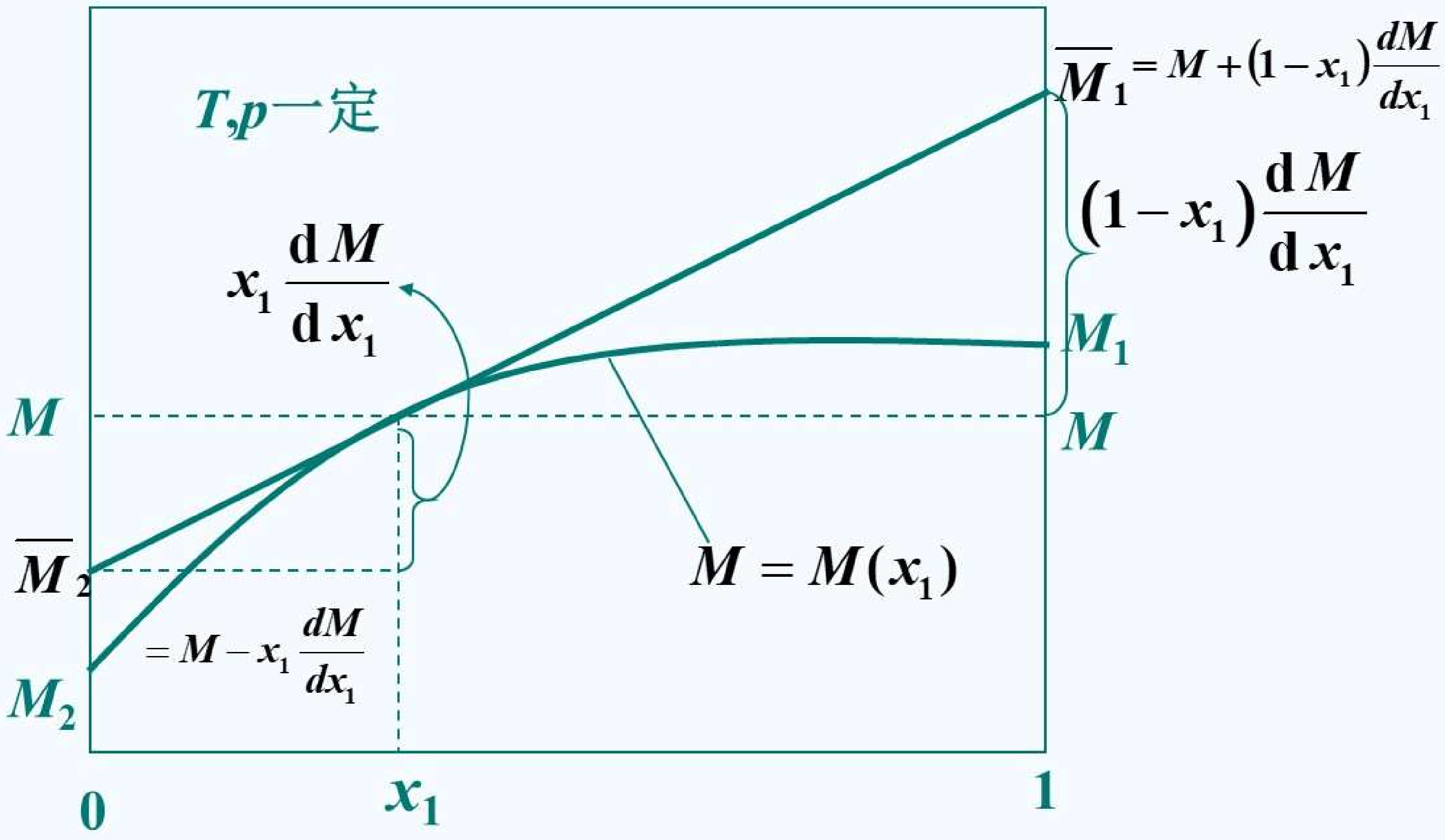
$$\overline{M_2} = \left(\frac{\partial nM}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \frac{d(nM)}{dn_2} = M + n\frac{dM}{dn_2} = M + n\left[\frac{dM}{dx_1}\cdot\frac{dx_1}{dn_2}\right]$$

$$= M + n\left[\frac{dM}{dx_1}\cdot\frac{d(n_1/n)}{dn_2}\right] = M + \cancel{n}\left[\frac{dM}{dx_1}\cdot\frac{0-n_1}{\cancel{n^2}}\right] = M - x_1\frac{dM}{dx_1}$$

- 总起来有

$$\boxed{\begin{aligned}\overline{M_1} &= M + (1-x_1)\frac{dM}{dx_1}\\ \overline{M_2} &= M - x_1\frac{dM}{dx_1}\end{aligned}}$$

二元混合物的偏摩尔性质和摩尔性质图示



- 对于N元系统，各组分的偏摩尔性质与摩尔性质之间的关系是：

$$\overline{M}_i = M - \sum_{j=1\text{且}\neq i}^{N} x_j \left(\frac{\partial M}{\partial x_j}\right)_{T,p,\{x\}_{\neq i,j}}$$

❖ 总结一下 二元混合物的偏摩尔性质和摩尔性质的关系

$$\boxed{\begin{aligned}\overline{M_1} &= M + (1 - x_1)\frac{dM}{dx_1} \\ \overline{M_2} &= M - x_1\frac{dM}{dx_1}\end{aligned}}$$

$$\underline{M} = \sum_{i=1}^{N} x_i \overline{M_i} = \sum_{i=1}^{2} x_i \overline{M_i} = \underline{x_1 \overline{M_1} + x_2 \overline{M_2}}$$

- 例：已知某二元液体混合物的摩尔体积与组成的关系为$V=100x_1+95x_2+x_1x_2$，计算其偏摩尔体积。
- 可以有几种方法？
- ① 根据定义

$$\overline{V_1}=\left(\frac{\partial V_t}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2};\quad \overline{V_2}=\left(\frac{\partial V_t}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$$

② 根据摩尔量与偏摩尔量的关系

$$\boxed{\begin{aligned}\overline{M_1} &= M + (1 - x_1)\frac{dM}{dx_1} \\ \overline{M_2} &= M - x_1\frac{dM}{dx_1}\end{aligned}}$$

$$\overline{V}_1 = V + (1 - x_1)\frac{dV}{dx_1}$$

$$\overline{V}_2 = V - x_1\frac{dV}{dx_1}$$

- $V=100x_1+95x_2+x_1x_2$

$$\frac{dV}{dx_1} = 100 - 95 + x_2 - x_1$$

$$= 5 + (1 - x_1) - x_1$$

$$= 6 - 2x_1$$

$$V=100x_1+95x_2+x_1x_2=100x_1+95\left(1-x_1\right)+x_1\left(1-x_1\right)$$
$$=95+6x_1-x_1^2$$

$$\overline{V}_1=V+(1-x_1)\frac{dV}{dx_1}$$
$$=\left(95+6x_1-x_1^2\right)+(1-x_1)\frac{d\left(95+6x_1-x_1^2\right)}{dx_1}$$
$$=\left(95+6x_1-x_1^2\right)+(1-x_1)\left(6-2x_1\right)$$
$$=101-2x_1+x_1^2$$

$$\overline{V}_2=?$$

$$\overline{V}_2 = V - x_1 \frac{dV}{dx_1}$$

$$= \left(95 + 6x_1 - x_1^2\right) + x_1 \frac{d\left(95 + 6x_1 - x_1^2\right)}{dx_1}$$

$$= \left(95 + 6x_1 - x_1^2\right) - x_1\left(6 - 2x_1\right)$$

$$= 95 + x_1^2$$

❖ 若已知偏摩尔体积 $\overline{V}_1$，$\overline{V}_2$，如何得到摩尔体积V?

$$V = x_1\overline{V}_1 + x_2\overline{V}_2$$

$$= x_1\left(101 - 2x_1 + x_1^2\right) + x_2\left(95 + x_1^2\right)$$

$$= 101x_1 - 2x_1^2 + x_1^3 + \left(1 - x_1\right)\left(95 + x_1^2\right)$$

$$= 95 + 6x_1 - x_1^2$$

❖ 例：P73　4-1　$\overline{V}_1$=?　稀溶液溶剂组分（1）的偏摩尔体积；稀溶液溶质组分（1）的偏摩尔体积

$$V=\frac{RT}{p}+\left(ay_1^2+by_2^2+2cy_1y_2\right)$$

$$\overline{V}_1=V+(1-y_1)\frac{dV}{dy_1}$$

$$\frac{dV}{dy_1}=2ay_1-2by_2-2cy_1+2cy_2$$

$$V=\frac{RT}{p}+\left(ay_1^2+by_2^2+2cy_1y_2\right)$$

$$=\frac{RT}{p}+\left[ay_1^2+b\left(1-y_1\right)^2+2cy_1\left(1-y_1\right)\right]$$

$$=\frac{RT}{p}+b+\left(2c-2b\right)y_1+\left(a+b-2c\right)y_1^2$$

$$\frac{dV}{dy_1}=\left(2c-2b\right)+2\left(a+b-2c\right)y_1$$

$$\overline{V}_1 = V + (1 - y_1)\frac{dV}{dy_1}$$

$$\frac{dV}{dy_1} = (2c - 2b) + 2(a + b - 2c)y_1$$

$$\overline{V}_1 = \frac{RT}{p} + b + (2c - 2b)y_1 + (a + b - 2c)y_1^2$$

$$+(1 - y_1)\left[(2c - 2b) + 2(a + b - 2c)y_1\right]$$

$$= \frac{RT}{p} + 2c - b + 2(a + b - 2c)y_1 - (a + b - 2c)y_1^2$$

❖ 对于稀溶液的溶剂组分1，$y_1 \to 1$

$$\overline{V_1} = \frac{RT}{p} + 2c - b + 2(a+b-2c)y_1 - (a+b-2c)y_1^2$$

$$\lim_{y_1 \to 1} \overline{V_1} = \frac{RT}{p} + 2c - b + (a+b-2c) = \frac{RT}{p} + a$$

$$V = \frac{RT}{p} + \left(ay_1^2 + by_2^2 + 2cy_1y_2\right)$$

说明？

$$\lim_{\substack{y_1 \to 1 \\ y_2 \to 0}} V = \frac{RT}{p} + a$$

纯物质：摩尔性质=偏摩尔性质

❖ 对于稀溶液的溶质组分1，$y_1 \to 0$

$$\overline{V_1} = \frac{RT}{p} + 2c - b + 2(a+b-2c)y_1 - (a+b-2c)y_1^2$$

❖ 当无限稀释时，$y_1 \to 0$

$$\lim_{y_1 \to 0} \overline{V_1} = \frac{RT}{p} + 2c - b = \overline{V_1^{\infty}}$$

- 练习4-3：
- 1 摩尔性质与偏摩尔性质之间的关系
- 2 已知某二元液体混合物的摩尔焓与组成的关系为$H=95x_1+90x_2+2x_1x_2$，计算组分1，2的偏摩尔焓

3 偏摩尔性质之间的依赖关系

—Gibbs-Duhem方程

- Gibbs-Duhem方程表达了混合物中各组分的偏摩尔性质的相互联系，其通式为

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,\{x\}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,\{x\}} dp - \sum_{i=1}^{N} x_i d\overline{M}_i = 0 \qquad （4-45）$$

- 式（4-45）表达了均相敞开系统中的强度性质T，p和各组分偏摩尔性质之间的相互依赖关系。
- 在恒定T、p条件下，式（4-45）则变成

$$\left[\sum_{i=1}^{N} x_i d\overline{M}_i = 0\right]_{T,p} \qquad (4\text{-}46)$$

- 偏摩尔性质之间的相互依赖关系

- 低压下的液体混合物，在温度一定时近似满足（4-46）式（因为压力对液体的影响较小）。
- Gibbs-Duhem方程在检验偏摩尔性质模型、热力学实验数据等方面有重要作用。

- 例：p73 4-2

$$\overline{V}_2 = 18.1 - 3.2x_1^2 cm^3 \bullet mol^{-1} \quad V_1 = 40.7 cm^3 \bullet mol^{-1}$$

- 由Gibbs-Duhem方程得

$$x_1 d\overline{V}_1 + x_2 d\overline{V}_2 = 0 \Rightarrow x_1 \frac{d\overline{V}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\overline{V}_2}{dx_2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}\overline{V}_1}{dx_2} = -\frac{x_2}{x_1}\frac{\mathrm{d}\overline{V}_2}{dx_2}$$

$$\frac{d\overline{V}_2}{dx_2} = \frac{d\left[18.1 - 3.2\left(1 - x_2\right)^2\right]}{dx_2} = 6.4\left(1 - x_2\right) = 6.4x_1$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{V}_1}{dx_2} = -\frac{x_2}{x_1}(6.4x_1) = -6.4x_2$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}\bar{V}_1 = -6.4x_2 dx_2$$

$$\int_{V_1}^{\bar{V}_1} \mathrm{d}\bar{V}_1 = \int_0^{x_2} -6.4x_2 \,\mathrm{d}\,x_2$$

$$\bar{V}_1 - V_1 = -3.2x_2^2$$

$$\bar{V}_1 = 40.7 - 3.2x_2^2$$

$$V = x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2$$

$$= x_1\left(40.7 - 3.2x_2^2\right) + x_2\left(18.1 - 3.2x_1^2\right)$$

$$= 40.7x_1 + 18.1x_2 - 3.2x_2^2$$

- 问题来了：
- 一定温度压力下，偏摩尔体积的模型已知

$$\overline{V_1} = 40.7 - 3.2x_2^2 \left(cm^3 \cdot mol^{-1}\right)$$

$$\overline{V_2} = 18.1 - 3.2x_1^2 \left(cm^3 \cdot mol^{-1}\right)$$

- 如何判断模型的合理性

依据：Gibbs-Duhem方程

$$x_1 \frac{d\overline{V_1}}{dx_1} + x_2 \frac{d\overline{V_2}}{dx_1} = ? \quad 或 \quad x_1 \frac{d\overline{V_1}}{dx_2} + x_2 \frac{d\overline{V_2}}{dx_2} = ?$$

§ 4-7 混合过程性质变化

1 混合过程性质变化ΔM

- 在T，p不变的条件下，混合过程会引起摩尔性质的变化，这种变化即为混合过程性质变化，决定于初、终态。
- ΔM表达了液体混合物的摩尔性质与同温、同压下混合物中各纯组分的摩尔性质的关系。

参考态

T, p, V_1, y_1

$+$

T, p, V_2, y_2

$+$

$\vdots$

$+$

T, p, V_N, y_N

$\xrightarrow{\Delta V}$

研究态

$T, p, V,$

$y_1 + y_2 + \cdots + y_N = 1$

$$\Delta V = V - \sum_{i=1}^{N} y_i V_i$$

$$\text{等压下，} Q = \Delta H = H - \sum_{i=1}^{N} y_i H_i$$

❖ 一般地，混合过程性质变化ΔM可以表示为

$$\Delta M = M - \sum_{i=1}^{N} y_i M_i$$

$$(M = V, U, H, S, A, G, C_V, C_p, \ln f \cdots)$$

其中，M_i是与混合物同温、同压下的纯组分的摩尔性质。

例：酒厂用96%（wt）食用酒精配酒，酒中乙醇含量56%（wt），用1t食用酒精加多少水才能配成，可得酒多少体积？已知水、乙醇的偏质量体积见表

	食用酒精96%	产品酒56%
$\bar{V}_{H_2O}\ cm^3 \cdot g^{-1}$	0.816	0.953
$\bar{V}_{EtOH}\ cm^3 \cdot g^{-1}$	1.273	1.243
V（cm^3/g）	?　1.255	?　1.115

$$1 \times 96\% = x \cdot 56\%$$

$$x = 1.71$$

需加水0.71t

产品质量体积

$$V = x_1\overline{V_1} + x_2\overline{V_2} = 1.115cm^3 \cdot g^{-1}$$

得酒 $V_t = 1.71 \times 1.115 = 1.91m^3$

- 混合过程体积变化

$$\Delta V = V - \sum x_i V_i$$

$$= 1.115 - \left(\frac{1}{1.71} \times V_{96\%} + \frac{0.71}{1.71} \times V_{H_2O} \right)$$

- 代入数据得

$$\Delta V = -0.033 m^3 \cdot t^{-1}$$

$$\Delta V_t = -0.033 \times 1.71 = -0.057 m^3 = -57000 mL$$

2 用偏摩尔性质表示混合过程性质变化

$$\Delta M = M - \sum_{i=1}^{N} y_i M_i \qquad M = \sum_{i=1}^{N} y_i \overline{M}_i$$

$$\Rightarrow \Delta M = \sum_{i=1}^{N} y_i \underline{(\overline{M}_i - M_i)}$$

由摩尔性质与偏摩尔性质的关系可得

$$\Delta M = \sum_{i=1}^{N} y_i \underline{\overline{\Delta M}_i}$$

- 3　理想气体混合过程的性质变化
- 对于理想气体混合物，其混合过程性质变化可以由纯物质的性质和组成来表示，经过运算可表示成组成的简单函数(P75例4-3）。

$$\Delta M^{ig}=\begin{cases}0 & (M=V,U,H,C_V,C_p)\\ -R\sum_{i=1}^{N}y_i\ln y_i & (M=S)\quad \succ 0\\ RT\sum_{i=1}^{N}y_i\ln y_i & (M=A,G)\quad \prec 0\end{cases}$$

- 练习4-4：
- 1 一定温度压力下，二元溶液的偏摩尔吉氏函数的模型是 $\overline{G}_1 = G_1(1+ax_2)$，$\overline{G}_2 = G_2(1+bx_1)$ ，其中G_1、G_2是纯组分摩尔吉氏函数，a、b是常数，判断此模型是否合理
- 2 P98 一（1，2）
- 3 P99四（7）