§4.3 偏摩尔量

偏摩尔量的定义

偏摩尔量的加和公式

Gibbs-Duhem公式——

系统中偏摩尔量之间的关系

§ 4.3 偏摩尔量

多组分系统与单组分系统的差别

单组分系统的广度性质具有加和性

若1 mol单组分B物质的体积为 $V^*_{\mathrm{m,B}}$

则2 mol单组分B物质的体积为 $2\times V^*_{\mathrm{m,B}}$

而1 mol单组分B物质和1 mol单组分C物质混合，

得到的混合体积可能有两种情况：

$$(1)\quad V = 1\,\mathrm{mol}\times V^*_{\mathrm{m,B}} + 1\,\mathrm{mol}\times V^*_{\mathrm{m,C}}$$

$$(2)\quad V \neq 1\,\mathrm{mol}\times V^*_{\mathrm{m,B}} + 1\,\mathrm{mol}\times V^*_{\mathrm{m,C}}$$

偏摩尔量的定义

在多组分系统中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成系统各物的物质的量有关

设系统中有 $1,2,3,\cdots,k$ 个组分

系统中任一容量性质Z（代表V，U，H，S，A，G等）除了与温度、压力有关外，还与各组分的数量有关，即

$$Z = Z(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k)$$

如果温度、压力和组成有微小的变化，则系统中任一容量性质Z的变化为：

偏摩尔量的定义

$$\mathrm{d}Z=\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,n_3,\cdots,n_k}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,n_3,\cdots,n_k}\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2,n_3,\cdots,n_k}\mathrm{d}n_1$$

$$+\left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1,n_3,\cdots,n_k}\mathrm{d}n_2+\cdots+\left(\frac{\partial Z}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_1,n_2,n_3,\cdots,n_{k-1}}\mathrm{d}n_k$$

在等温、等压的条件下：

$$\mathrm{d}Z=\left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2,\cdots,n_k}\mathrm{d}n_1+\left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1,n_3,\cdots,n_k}\mathrm{d}n_2$$

$$+\cdots+\left(\frac{\partial Z}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_1,\cdots,n_{k-1}}\mathrm{d}n_k$$

$$=\sum_{B=1}^{k}\left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c(c\neq B)}\mathrm{d}n_B$$

偏摩尔量的定义

偏摩尔量Z_B的定义为：

$$Z_B \overset{\text{def}}{=\!=\!=} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c(c\neq B)}$$

Z_B称为物质B的某种容量性质Z的偏摩尔量

代入下式并整理得

$$dZ = \sum_{B=1}^{k}\left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c(c\neq B)} dn_B$$

$$= Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k$$

$$= \sum_{B=1}^{k} Z_B dn_B$$

常见的偏摩尔量定义式有：

$$V_{\mathrm{B}} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C(C\neq B)}}} \qquad U_{\mathrm{B}} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C(C\neq B)}}}$$

$$H_{\mathrm{B}} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C(C\neq B)}}} \qquad S_{\mathrm{B}} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial S}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C(C\neq B)}}}$$

$$A_{\mathrm{B}} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial A}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C(C\neq B)}}} \qquad G_{\mathrm{B}} \overset{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C(C\neq B)}}}$$

Z_{B} 代表偏摩尔量　　$Z^{*}_{\mathrm{m,B}}$ 代表纯物的摩尔量

1.偏摩尔量的含义是：在等温、等压条件下，在大量的定组成系统中，加入单位物质的量的B物质所引起广度性质Z的变化值。

或在等温、等压、保持B物质以外的所有组分的物质的量不变的有限系统中，改变 dn_B 所引起广度性质Z的变化值，

2. 只有广度性质才有偏摩尔量，而偏摩尔量是强度性质。

3. 纯物质的偏摩尔量就是它的摩尔量。

4. 任何偏摩尔量都是T，p和组成的函数。

偏摩尔量的加和公式

按偏摩尔量定义， $Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c(c\neq B)}$

则 $\mathrm{d}Z = Z_1\mathrm{d}n_1 + Z_2\mathrm{d}n_2 + \cdots + Z_k\mathrm{d}n_k = \sum_{B=1}^{k} Z_B\mathrm{d}n_B$

在保持偏摩尔量不变的情况下，对上式积分

$$Z = Z_1\int_0^{n_1}\mathrm{d}n_1 + Z_2\int_0^{n_2}\mathrm{d}n_2 + \cdots + Z_k\int_0^{n_k}\mathrm{d}n_k$$

$$= n_1Z_1 + n_2Z_2 + \cdots + n_kZ_k = \sum_{B=1}^{k} n_BZ_B$$

偏摩尔量的加和公式

$$Z=\sum_{B=1}^{k} n_B Z_B$$

这就是偏摩尔量的加和公式，说明系统的总的容量性质等于各组分偏摩尔量的加和。

例如：系统只有两个组分，其物质的量和偏摩尔体积分别为 n_1, V_1 和 n_2, V_2 ，则系统的总体积为：

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

偏摩尔量的加和公式

所以有：

$$U=\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}} U_{\mathrm{B}} \qquad U_{\mathrm{B}}=\left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{c}}(c\neq \mathrm{B})}$$

$$H=\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{B}} \qquad H_{\mathrm{B}}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{c}}(c\neq \mathrm{B})}$$

$$A=\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}} A_{\mathrm{B}} \qquad A_{\mathrm{B}}=\left(\frac{\partial A}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{c}}(c\neq \mathrm{B})}$$

$$S=\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}} S_{\mathrm{B}} \qquad S_{\mathrm{B}}=\left(\frac{\partial S}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{c}}(c\neq \mathrm{B})}$$

$$G=\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}} G_{\mathrm{B}} \qquad G_{\mathrm{B}}=\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{c}}(c\neq \mathrm{B})}$$

Gibbs-Duhem公式——系统中偏摩尔量之间的关系

如果在溶液中不按比例地添加各组分，则溶液浓度会发生改变，这时各组分的物质的量和偏摩尔量均会改变。

根据加和公式 $$Z = n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \cdots + n_k Z_k$$

对Z进行微分

$$\mathrm{d}Z = n_1 \mathrm{d}Z_1 + Z_1 \mathrm{d}n_1 + \cdots + n_k \mathrm{d}Z_k + Z_k \mathrm{d}n_k \qquad (1)$$

在等温、等压下某均相系统任一容量性质的全微分为

$$\mathrm{d}Z = Z_1 \mathrm{d}n_1 + Z_2 \mathrm{d}n_2 + \cdots + Z_k \mathrm{d}n_k \qquad (2)$$

Gibbs-Duhem公式

(1),(2)两式相减，得：

$$n_1 \mathrm{d}Z_1 + n_2 \mathrm{d}Z_2 + \cdots + n_k \mathrm{d}Z_k = 0$$

即

$$\sum_{B=1}^{k} n_B \mathrm{d}Z_B = 0$$

这就称为Gibbs-Duhem公式，说明偏摩尔量之间是具有一定联系的。某一偏摩尔量的变化可从其它偏摩尔量的变化中求得。

这个公式在多组分系统中很有用