

冯仰娃 等编

应用物理化学

APPLIED PHYSICAL CHEMISTRY



华东化工学院出版社

应用物理化学

冯仰婕 等编

华东化工学院出版社

内 容 简 介

《应用物理化学》是作者在多年教学和科研实践的基础上所编写的一本应用化学专业教材。

本书的特点是在进一步加深物理化学基本理论的基础上,阐明如何应用化学热力学、表面化学、电化学、化学动力学等的基本原理,去解决化学、化工的有关问题,并试图在应用基本理论去解决实际问题的过程中起着“桥梁”的作用。

与本书配套的实验教材《应用物理化学实验》已由高等教育出版社出版。

本书除了作应用化学专业教材外,对化学、化工方面的科技人员也是一本有价值的参考书籍。

责任编辑 李金和

责任校对 盛 红

应用物理化学

Yinyong Wuli Huaxue

冯仰婕 等编

华东化工学院出版社出版发行

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行经销

商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 15.625 字数 420 千字

1991 年 11 月第 1 版 1991 年 11 月第 1 次印刷

印数 1-2000 册

ISBN 7-5628-0108-8/O·18 定价 3.70 元

前 言

在化学、化工过程中,对于化学产品的开发、反应器设计、分离设备的设计与操作等都需要热力学、表面化学、动力学等的基本原理和数据。在物理化学基础上,应用物理化学在加深基础理论的同时,它还为应用这些知识去解决实际问题提供了各种数据的获得方法以及初步解决实际问题的方法。本书试图在基本理论和解决实际问题之间起桥梁作用。

《应用物理化学》是在多年教改实践基础上所编写的应用化学专业的教材。全书共十八章。除第一章绪论外,其余的章分为四个篇:

- 第一篇 第二章至第四章为化学热力学部分;
- 第二篇 第五章至第七章为表面化学部分;
- 第三篇 第八章至第十一章为电化学部分;
- 第四篇 第十二章至第十八章为化学动力学部分。

本书不仅可作为大专院校、工矿企业、科研单位的科技人员学习应用化学的专业教材,而且也是一本有价值的参考书籍。

与本书配套的实验教材《应用物理化学实验》已由高等教育出版社于1990年9月出版。

本书由冯仰婕、吴树森、鲍景旦、邹文樵、方国女编写。全书由冯仰婕定稿。

作者在编写本书的过程中得到胡英教授的支持,在此表示衷心的感谢。由于水平所限,书中的错误及不当之处,请读者批评指正。

作者

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 物质的量	2
1.3 摩尔量和偏摩尔量	3
1.4 偏摩尔量的测定	6
1.5 化学反应进度和反应的摩尔量变化	10

第一篇 化学热力学

第二章 化学热力学基础	14
2.1 引言	14
2.2 热力学的某些基本概念	16
2.3 绝热功与热力学第一定律	21
2.4 热容	23
2.5 节流效应	26
2.6 热力学第一定律对化学反应的应用——化学反应的 $\Delta_r U$ 和 $\Delta_r H$ 的测定	28
2.7 化合物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$	31
2.8 化合物生成焓的测定方法	32
2.9 蒸发焓与升华焓	36
2.10 熵与热力学第二定律	37
2.11 热力学基本方程	42
2.12 热力学温度与理想气体温度的关系	46
2.13 平衡条件	48
2.14 多相平衡	50
2.15 相律	51
2.16 稳定平衡的条件	53
2.17 热力学第三定律	59
第三章 气体与气体混合物	65
3.1 引言	65

3.2	气体的状态方程	66
3.3	研究气体 $p-V-T$ 关系的实验方法	70
3.4	气体混合物的状态方程	73
3.5	偏离函数	75
3.6	逸度与逸度系数	80
3.7	用对应状态原理计算逸度	86
3.8	气体混合物中的化学反应	89
第四章 溶液和相平衡		95
4.1	理想溶液	95
4.2	过量函数	97
4.3	活度与活度系数	98
4.4	微分法建立相平衡关系	106
4.5	一些相平衡系统的压力与温度的关系	109
4.6	积分法建立相平衡关系	113
4.7	活度系数关联式	127

第二篇 表面化学

第五章 液体界面		129
5.1	引言	129
5.2	表面对高度分散物质的重要性	129
5.3	表面张力与表面自由焓	132
5.4	界面热力学与相平衡条件	135
5.5	拉普拉斯公式及其若干应用	139
5.6	表面张力测定	142
5.7	动表面张力的测定与应用	151
5.8	界面张力的理论计算	153
5.9	表面张力的应用	155
5.10	开尔文公式与应用	157
5.11	溶液的表面张力	160
5.12	吉布斯吸附等温式	162
5.13	古根海姆的热力学处理	170
第六章 表面活性剂与胶束溶液		173
6.1	表面活性剂及其类型	173

6.2	表面活性剂的胶束作用	175
6.3	胶束作用的热力学处理	179
6.4	胶束结构	183
6.5	增溶作用及其应用	185
6.6	胶束作用的应用	187
第七章 固体界面		189
7.1	引言	189
7.2	固体表面特征	189
7.3	吸附作用	192
7.4	朗缪尔单分子层吸附理论	194
7.5	BET 多层吸附理论及其应用	200
7.6	毛细凝聚与吸附滞后现象	207
7.7	接触角与润湿作用	212
7.8	固体表面的临界表面张力	215

第三篇 电 化 学

第八章 电动势形成机理与双电层结构		220
8.1	电动势形成的机理	220
8.2	电极电位	227
8.3	电毛细现象	230
8.4	微分电容	237
8.5	双电层结构	240
第九章 电极过程动力学		251
9.1	极化基本概念	251
9.2	传质过程动力学	257
9.3	电化学过程动力学	271
第十章 金属腐蚀与防护		284
10.1	引言	284
10.2	金属的电化学腐蚀	285
10.3	腐蚀速度	293
10.4	金属的钝化	302
10.5	金属的防护	307

第十一章 电化学能源	320
11.1 引言	320
11.2 一次电池	321
11.3 二次电池	338
11.4 燃料电池	345

第四篇 化学反应动力学

第十二章 溶液中的反应	353
12.1 碰撞理论与过渡状态理论对溶液反应的应用	353
12.2 扩散速率控制与反应速率控制	356
12.3 影响溶液中反应速率的因素	359
12.4 溶液中的快速反应	364
第十三章 酶催化反应	369
13.1 酶催化反应概述	369
13.2 米切里斯-门吞方程	371
13.3 多底物顺序机理与动力学方程	373
13.4 多底物乒乓机理与动力学方程	377
13.5 温度、pH 值对酶催化反应的影响	379
第十四章 链反应动力学	384
14.1 链反应的特征	384
14.2 链长与链反应速率	388
14.3 有机物热分解反应的赖斯-赫茨菲尔德历程	392
14.4 加成聚合链反应机理与动力学方程	394
14.5 燃烧与爆炸	396
第十五章 局部化学反应	399
15.1 局部化学反应特点与研究方法	399
15.2 局部化学反应动力学	402
15.3 反应机理判断与动力学参数测求	408
15.4 动力学补偿效应	411
第十六章 均相理想反应器	415
16.1 反应器内流体的流动型式	415
16.2 连续流动过程的停留时间分布	417

16.3	理想反应器的计算	421
16.4	流动反应器中的停留时间分布	435
16.5	理想反应器的热量衡算	443
16.6	全混流反应器的热稳定性	446
16.7	理想反应器中的平行反应	451
16.8	理想反应器中的连串反应	456
第十七章 多相催化反应动力学		459
17.1	表面质量作用定律	459
17.2	理想吸附层中的催化反应动力学方程	460
17.3	真实吸附层中的催化反应动力学方程	471
第十八章 非均相反应过程中的质量和热量传递		477
18.1	多相催化反应过程	477
18.2	流体与催化剂外表面间的传质	479
18.3	催化剂颗粒内部的传质	483
18.4	固定床反应器的热稳定性	485
参考资料		489
I	化学热力学部分	489
II	表面化学部分	489
III	电化学部分	489
IV	化学动力学部分	490

第一章 绪 论

1.1 引 言

《应用物理化学》主要包括下列几方面内容:

化学热力学部分,在进一步加深热力学的基础理论上,着重介绍在应用热力学基本原理解决实际问题时所必需的热力学参数是如何由实验或适当的模型关联式所获得的。由于一个具体系统的这些参数值不能由热力学直接确定,因此还介绍了一些实验测定方法和一些简单的模型举例;同时也介绍一些直接应用热力学原理解决化学化工问题的实例,如化学工业中的配对反应技术,超临界萃取技术等,从而使我们明了化学热力学在化学工业中的应用前景。

表面化学部分,主要阐述了液体界面热力学及其应用、固体界面及吸附作用、表面活性剂的临界胶束浓度、胶束作用的热力学处理、增溶作用及其应用等。

电化学部分,主要介绍电化学基本原理及其应用,论述了带电界面性质及其研究方法,电化学反应速率与各种因素的关系,以及腐蚀机理、电化学防护措施以及化学电池的类型、性质及其研究方法。

化学动力学部分,从基元反应的角度讨论了溶液中的反应、酶催化反应、气相中与液相中的链式反应、有固相存在的局部化学反应的机理、多相催化反应及其动力学方程。同时用实际应用观点分析了外部条件对反应速率的影响与有关动力学参数测求的方法。化学反应必须在一定的空间即反应器中进行,为此还介绍了反应器内流体的流型、理想反应器的类型、反应器的计算及理想反应器中的复合反应、各种因素对选择率的影响。非均相反应过程

中的质量和热量传递。

有关的参考书籍及文献列于书的最后部分。

本书所使用的单位均采用国家标准局 1986 年所颁布的法定单位。

在本章要介绍几个量的定义。尽管这几个量在物理化学乃至分析化学、无机化学中多次碰到过,但仍然发现有被模糊地理解之处。例如本书 1.2 中要介绍的“物质的量”这一术语,在近来的书籍、文献中就发现有混淆的概念。又如本书 1.5 中介绍的化学反应的摩尔量变化 ΔX_m 的计算,也是一个容易引起错误的问题,所以在这里先加以说明。

1.2 物质的量

系统中一个实体 B 的物质的量是一种物理量,用符号 n_B 表示,它正比于系统中实体 B 的数目 N_B 。即 $N_B = N_A n_B$ 。式中比例常数 N_A 称阿佛加德罗(Avogadro)常数,它是一个数被物质的量除的结果。

当谈到某实体 B 的物质的量 n_B 时,必须把实体 B 表明清楚,它可以是一个原子、一个分子、一个离子、一个电子、一个光子或任何其他粒子、或由这些粒子所组成的特定组合,这里并不限于已知的那些特定组合,还包括某些想象作为独立实体存在的任何组成,甚至这些组合中原子数目还可以不是整数。因此我们不仅可以说 H_2O 的物质的量,也可以说 $\frac{1}{2} H_2O$, 或者 $2H_2O$ 的物质的量,而且还可以说 $(H_2 + \frac{1}{2} O_2)$ 和 $(H_2 + 0.234O_2)$ 的物质的量,以及 SO_4^{2-} 物质的量、 $HgCl(s)$ 物质的量等等。如果说“硫酸物质的量”而不写出化学式就含糊不清了,不仅当谈到某实体的物质的量时要表明化学式,而且当谈到由物质的量所导出的物理量如浓度(包括摩尔分数、质量摩尔浓度等)、摩尔量(molar quality)、偏摩尔量和反应速率等时也都要表明化学式。

在国际单位制中物质的量的单位为摩尔(mole)。当系统中包括基元实体 B 的数目与 0.012 kg 碳-12 的原子数目一样多时, 定 B 的物质的量为 1 摩尔, 国际单位制中摩尔用符号“mol”表示。

采用国际单位制摩尔以后, 就不再有克原子、克分子、克当量、克式量、克离子、法拉弟、爱因斯坦等等单位。例如 1 mol 的 Ar, 不再用 1 克原子的 Ar 表示; 1 mol 的 H_2SO_4 , 不再用 1 克分子 H_2SO_4 ; 1 mol 的 $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$, 不再用 1 克当量的 H_2SO_4 ; 用 1 mol 的 e^- , 而不再用 1 \mathcal{F} (法拉弟)电子; 用 1 mol 的 γ , 而不再用 1 爱因斯坦。相应地溶液的当量浓度单位也停止使用。例如我们用 $c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 或者

$$c_{(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

而不再用 0.2 当量浓度的 H_2SO_4 。读者要特别注意所用的单位, 要建立法定标准单位(国际单位)的概念。

1 3 摩尔量和偏摩尔量

摩尔量和偏摩尔量在物理化学中是经常遇到的, 所以先加以说明是很有必要的。

在一个相中任何一个容量性质 X 可以定义为一个叫做摩尔量的强度性质 X_m 。 X 与 X_m 的关系为

$$X_m = \frac{X}{\sum_B n_B} \quad (1-1)$$

这里 $\sum_B n_B = n_A + n_B + n_C + \dots + n_b$ 为总的物质的量。例如一个相的摩尔体积 V_m 就是这个相的体积 V 除以这个相中总的物质的量。如果式(1-1)左边下标 m 被物质 B 的符号所代替, 则 X_B 即为 B 的偏摩尔量。如果是纯物质, 另加上上标“*”, 则 X_B^* 表示纯 B 的摩尔量。

物质的偏摩尔量定义为

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A \neq B}} \quad (1-2)$$

这里下标表示 T 、 p 及除 n_B 以外所有的 n 都保持不变，所以偏摩尔量 X_B 是指在上述条件下， X 对 n_B 作图，所得曲线在指定 n_B 时的斜率。

对于一个相的任何容量性质 X 可以表达为 T 、 p 和各物质的 n_B 的函数。于是可以写成：

$$\begin{aligned} dX &= \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A \neq B}} dn_B \\ &= \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \sum_B X_B dn_B \end{aligned} \quad (1-3)$$

应用欧拉(Euler)齐次函数原理，马上可以从式(1-3)得到

$$X = \sum_B n_B X_B \quad (1-4)$$

式(1-4)两边除以 $\sum n_B$ 便得

$$X_m = \sum_B x_B X_B \quad (1-5)$$

x_B 为 B 的摩尔分数。式(1-4)和式(1-5)在数学上与式(1-2)是完全等同的，因此对式(1-4)和式(1-5)决不要加等温等压条件。

如果一个相是由纯 A 所组成，则 X_A 应写成 X_A^* ，它是纯物质 A 的摩尔量 X_m ，在这种特殊情况下， $X_A = X_A^* = \frac{X}{n_A} = X_m$ 。

对式(1-4)进行微分得

$$dX = \sum_B n_B dX_B + \sum_B X_B dn_B \quad (1-6)$$

式(1-6)与(1-3)比较，可导得

$$0 = - \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n} dT - \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \sum_B n_B dX_B \quad (1-7)$$

当等温等压时上式变为

$$0 = \sum_B n_B dX_B \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1-8)$$

于是式(1-6)变为

$$dX = \sum_B X_B dn_B \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1-9)$$

用 $\sum_B n_B$ 除式(1-7), 便可得

$$0 = -\left(\frac{\partial X_m}{\partial T}\right)_{p,n} dT - \left(\frac{\partial X_m}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_B x_B dX_B \quad (1-10)$$

或者等温等压时写成

$$0 = \sum_B x_B dX_B \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1-11)$$

微分式(1-5)与式(1-11)比较, 得

$$dX_m = \sum_B X_B dx_B \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1-12)$$

式(1-7)~式(1-11)称为杜亥姆方程, 以后将会看到, 当用 X 代表吉布斯函数 G 时, 则式(1-7)和式(1-10)称为吉布斯-杜亥姆方程。吉布斯-杜亥姆方程在相平衡计算中有着重要应用。在下一节中将会看到用式(1-5)和式(1-12)找到确定偏摩尔量的方法。

我们还可以把杜亥姆方程写成另外一种形式。如果把偏摩尔量 X_B 写成 T 、 p 和 n_A 、 n_B 、 \dots 的函数, 由于 X_B 是强度性质, 于是按欧拉齐次函数定理可知 X_B 是 n 的零阶齐次函数, 故

$$\sum_B n_A \left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_{A+B}} = 0 \quad (1-13)$$

由于

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_{B+A}} &= \left[\frac{\partial}{\partial n_A} \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A+B}} \right] \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial X}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_{B+A}} \right] \\ &= \left(\frac{\partial X_A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A+B}} \end{aligned}$$

于是得

$$\left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_{B+A}} = \left(\frac{\partial X_A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A+B}} \quad (1-14)$$

因此, 对于二元系, 式(1-13)可写成

$$n_A \left(\frac{\partial X_A}{\partial n_A}\right) + n_B \left(\frac{\partial X_A}{\partial n_B}\right) = n_A \left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right) + n_B \left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right) = 0$$

所以, 只要知道 $\left(\frac{\partial X_A}{\partial n_A}\right)$ 和组成, 就可算得 $\left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right)$ 。

如果以摩尔分数作为 X_B 的独立变数, 则可写出类似式(1-13)的如下式子:

$$\sum_B^b x_B \left(\frac{\partial X_B}{\partial x_A} \right)_{T, p, x(A, b)} = 0 \quad (1-15)$$

由于 b 组分组成的系统只有 $(b-1)$ 个 x 是独立的, 这里设 x_b 为应变变数, (即 $x_b = 1 - x_A - x_B - \dots$), 所以式(1-15)的下标 $x(A, b)$ 表示除 x_A 和 x_b 外, 其他 x 均保持不变, 式(1-15)是很容易通过另一途径导得, 因为 $X_m = \sum_B x_B X_B$, 所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X_m}{\partial T} \right)_{p, a} &= \sum_B x_B \left(\frac{\partial X_B}{\partial T} \right)_{p, a} \\ \left(\frac{\partial X_m}{\partial p} \right)_{T, a} &= \sum_B x_B \left(\frac{\partial X_B}{\partial p} \right)_{T, a} \end{aligned}$$

代入式(1-10), 得

$$\sum_B^b x_B \left[dX_B - \left(\frac{\partial X_B}{\partial T} \right)_{p, a} dT - \left(\frac{\partial X_B}{\partial p} \right)_{T, a} dp \right] = 0 \quad (1-16)$$

又因 $X_B = f(T, p, x_A, x_B, x_C, \dots, x_{b-1})$,

$$\begin{aligned} \text{所以 } dX_B &= \left(\frac{\partial X_B}{\partial T} \right)_{p, a} dT + \left(\frac{\partial X_B}{\partial p} \right)_{T, a} dp \\ &\quad + \sum_A^{b-1} \left(\frac{\partial X_B}{\partial x_A} \right)_{T, p, x(A, b)} dx_A \end{aligned} \quad (1-17)$$

把式(1-17)代入式(1-16)得

$$\sum_B^b x_B \sum_A^{b-1} \left(\frac{\partial X_B}{\partial x_A} \right)_{T, p, x(A, b)} dx_A = 0$$

交换求和项次序

$$\sum_A^{b-1} \left[\sum_B^b x_B \left(\frac{\partial X_B}{\partial x_A} \right)_{T, p, x(A, b)} \right] dx_A = 0$$

由于 $(b-1)$ 个 dx_A 可以独立变化, 因此上式中每一个系数为零才能满足方程式等于零, 所以

$$\sum_B^b x_B \left(\frac{\partial X_B}{\partial x_A} \right)_{T, p, x(A, b)} = 0 \quad (1-18)$$

此即式(1-15)。式(1-13)和式(1-15)也称杜亥姆方程。

1.4 偏摩尔量的测定

偏摩尔量的确定方法有好几种。如果 X 的值测定方便, 则按

偏摩尔量的定义

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A+B}} = \lim_{\Delta n_B \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta X}{\Delta n_B} \right)_{T, p, n_{A+B}} \quad (1-19)$$

可以在恒温恒压力, 加少量的组分 B 到混合物中, 然后测定由此引起 X 的变化, 即可求得偏摩尔量。

偏摩尔量 X_B 是混合物的一种性质, 而不是 B 的一种简单性质。 X_B 一般是随着混合物的组成而变化的一种强度性质, 其微分式如式(1-17)所示。

如果有实验数据, 或 X (或 X_m) 与浓度的表达式, X_B 就可以直接计算得到, 现在分三种可能的情况分别进行讨论:

$$(1) X = f(T, p, n_A, n_B, n_C, \dots, n_b)$$

$$(2) X_m = f(T, p, n_A, n_B, n_C, \dots, n_b)$$

$$(3) X_m = f(T, p, x_A, x_B, x_C, \dots, x_b)$$

对于第(1)种情况, 这种 X 与 T, p, n 的表达式如果有的话, 可以直进行微分, 按式(1-2)即可得 X_B , 不过这种表达式很少。

对于第(2)种情况, 因为 $X = nX_m$, 所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X_m}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A+B}} &= \left(\frac{\partial X/n}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A+B}} \\ &= \frac{X_B}{n} - \frac{X}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A+B}} \\ &= \frac{1}{n} (X_B - X_m) \end{aligned}$$

所以

$$X_B = X_m + n \left(\frac{\partial X_m}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A+B}} \quad (1-20)$$

$\left(\frac{\partial X_m}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A+B}}$ 可从实验测得。利用上式, 即可求得 X_B 。

对于第(3)种情况, 可以直接从实验数据得到 $\left(\frac{\partial X_m}{\partial x_D} \right)_{T, p, x(D, b)}$, 然后把这个偏导数关联成式(1-20)的形式。例如把式(1-20)中的 $\left(\frac{\partial X_m}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{A+B}}$ 表达为 $\left(\frac{\partial X_m}{\partial x_D} \right)_{T, p, x(D, b)}$ 的函数。为此, 先把 X_m 按 $T, p, x_A, x_B, \dots, x_{b-1}$ 的函数进行微分:

$$dX_m = \left(\frac{\partial X_m}{\partial T} \right)_{p, c} dT + \left(\frac{\partial X_m}{\partial p} \right)_{T, c} dp + \sum_{D \neq b} \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_D} \right)_{T, p, c(D, b)} dx_D \quad (1-21)$$

在 $T, p, n_{C \neq B}$ 的情况下, 上式对 n_B 求导, 便得:

$$\left(\frac{\partial X_m}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}} = \sum_{D \neq b} \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_D} \right)_{T, p, c(D, b)} \left(\frac{\partial x_D}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}} \quad (1-22)$$

在此区别两种情况:

(a) $B=b$ (这里 dx_B 不是独立变量), 则

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x_D}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq b}} &= \left(\frac{\partial n_D/n}{\partial n_b} \right)_{T, p, n_{C \neq b}} \\ &= \left[\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n_D}{\partial n_b} \right) - \frac{n_D}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial n_b} \right) \right]_{T, p, n_{C \neq b}} \\ &= -\frac{n_D}{n^2} = -\frac{x_D}{n} \end{aligned}$$

于是式(1-22)变成

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X_m}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq b}} &= \sum_{D \neq b} \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_D} \right)_{T, p, c(D, b)} \left(-\frac{x_D}{n} \right) \\ &= -\frac{1}{n} \sum_{D \neq b} x_D \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_D} \right)_{T, p, c(D, b)} \end{aligned} \quad (1-23)$$

把式(1-23)代入式(1-20)得

$$X_b = X_m - \sum_{D \neq b} x_D \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_D} \right)_{T, p, c(D, b)} \quad (1-24)$$

(b) $B \neq b$

$$\text{当 } B \neq D, \quad \frac{\partial x_D}{\partial n_B} = \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{n_D}{n} \right) \right]_{T, p, n_{C \neq B}} = -\frac{x_D}{n}$$

$$\text{当 } B = D, \quad \frac{\partial x_B}{\partial n_B} = \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{n_B}{n} \right) \right]_{T, p, n_{C \neq B}} = \frac{1 - x_B}{n}$$

代入式(1-22)得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X_m}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}} &= \sum_{D \neq b} \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_D} \right)_{T, p, c(D, b)} \left(\frac{\partial x_D}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}} \\ &= \left(\frac{\partial X_m}{\partial x_B} \right)_{T, p, c(B, b)} \left(\frac{\partial x_B}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}} \end{aligned}$$