

第四章

多元系的复相平衡和化学平衡

热力学第三定律

§ 4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

一、基本概念：

多元系是含有两种或两种以上化学组分的系统。

多元系可以是均匀系，也可以是复相系。

在多元系中既可以发生相变，也可以发生化学变化。

二、多元均匀(单相)系的热力学函数

设均匀系含有 k 个组元。

引进各组元的**物质的量** n_1, \dots, n_k 作为描述平衡态的状态参量，即引进**化学参量**。

选 T, p, n_1, \dots, n_k 为状态参量，系统的三个基本热力学函数体积、熵和内能分别为

$$V = V(T, p, n_1, \dots, n_k),$$

$$S = S(T, p, n_1, \dots, n_k),$$

$$U = U(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

如果保持系统的温度和压强不变而令系统中各组元的物质的量都增为 λ 倍，系统的体积、熵和内能也将增为 λ 倍

$$V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, \dots, n_k),$$

$$S(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, p, n_1, \dots, n_k),$$

$$U(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

这说明，体积、熵和内能都是各组元物质的量的一次齐函数。

如果函数 $f(x_1, \dots, x_k)$ 满足以下关系

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_k)$$

则函数 f 称为 x_1, \dots, x_k 的 m 次齐函数。

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} = m \lambda^{m-1} f$$

将上式对 λ 求导数后再令 $\lambda=1$, 可得

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f$$

此式称为欧勒定理。

既然体积、熵和内能都是各组元摩尔数的一次齐函数, 由欧勒定理可知

$$V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad S = \sum_i n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad U = \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

定义:

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

在保持 T, p 和其它组元物质的量不变的条件下, 增加1mol第 i 组元物质时, 系统内能、熵、体积的增量

偏摩尔体积

偏摩尔熵

偏摩尔内能

$$V = \sum_i n_i v_i, \quad S = \sum_i n_i s_i, \quad U = \sum_i n_i u_i, \quad G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i \mu_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

对于吉布斯函数 $G=G(T,p,n_1,\dots,n_k)$ ，求其全微分可得

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i$$

在所有组元物质的量都不发生变化的条件下，我们已知

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} = V, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

(第*i*组元的偏摩尔吉布斯函数, *i*组元的化学势.)

所以吉布斯函数的全微分可写为:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

可见，吉布斯函数 G 是以 T, p, n_1, \dots, n_k 为变量的特性函数。

对于内能： $dU = TdS - pdV + \mu dn$ $U = G + TS - pV$

$$\therefore dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

此式是多元（单相）系的热力学基本方程。

同理得到其他的热力学微分方程,以 T, p, n_1, \dots, n_k 为变量

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn$$

$$\rightarrow dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn$$

$$\rightarrow dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

$$\rightarrow dJ = -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i$$

根据 U 、 F 、 H 的全微分可知，化学势 μ_i 也可表为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

由前面 $G = \sum n_i \mu_i$ ，求微分有

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

将此式与 G 的全微分式：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

相比较，得

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

此式称为**吉布斯关系**。它指出，在 k 加上2个强度量变量 T ， p ， μ_1, \dots, μ_k 中，只有 $k+1$ 个是独立的。

➤ 多元复相系

对于多元复相系，每一个相各有其热力学函数和热力学基本方程。例如， α 相的基本方程为

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

α 相的焓 $H^\alpha = U^\alpha + p^\alpha V^\alpha$ ，自由能 $F^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha$ ，吉布斯函数 $G^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha + p^\alpha V^\alpha$ 。

根据广延量的性质，整个复相系的体积、熵、内能和 i 组元的物质的量为

$$V = \sum_{\alpha} V^\alpha, \quad S = \sum_{\alpha} S^\alpha, \\ U = \sum_{\alpha} U^\alpha, \quad n_i = \sum_{\alpha} n_i^\alpha$$

在一般情形下，整个复相系不存在总的焓、自由能和吉布斯函数。

仅当各相压强相同时，总焓才有定义

$$H = \sum_{\alpha} H^{\alpha}$$

$$H^{\alpha} = U^{\alpha} + p^{\alpha} V^{\alpha}, \text{ 当 } p^{\alpha} = p^{\beta} = \dots, ,$$

$$\sum_{\alpha} H^{\alpha} = \sum_{\alpha} U^{\alpha} + p \sum_{\alpha} V^{\alpha} = U + pV = H$$

当各相温度相等时，总自由能才有定义 ($F = U - TS$)

$$F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}$$

当各相的温度和压强都相等时，总吉布斯函数才有定义
($G = U - TS + pV$)

$$G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$$

§ 4.2 多元系的复相平衡条件

设两相 α 和 β 都含有 k 个组元，组元间不发生化学反应，并具有相同的温度和压强，且温度和压强保持不变。

$$T^\alpha = T^\beta; p^\alpha = p^\beta$$

设想系统发生一虚变动。在虚变动中两相各组元物质的量分别发生改变 δn_i^α 和 δn_i^β ($i=1, \dots, k$)。

在不发生化学反应的情形下，有

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 \quad (i=1, \dots, k)$$

根据吉布斯函数全微分，温度和压强不变时，两相的吉布斯函数在虚变动中的变化分别为

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ \delta G^\alpha &= \sum_i \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha, \quad \delta G^\beta = \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i^\beta \end{aligned}$$

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0$$

总吉布斯函数的变化为

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta \quad \delta G^\alpha = \sum_i \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha, \quad \delta G^\beta = \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i^\beta$$

将前面两式代入此式，得

$$\delta G = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha$$

平衡态的吉布斯函数最小，必有 $\delta G = 0$ 。由于虚变动中各 δn_i^α 任意，故有

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, \dots, k)$$

此式即多元系的相变平衡条件。它指出整个系统达到平衡时，两相中各组元的化学势必须分别相等。

如果平衡条件不满足，系统将发生相变。相变朝着使 $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha < 0$ 的方向进行。

§ 4.3 吉布斯相律

两相平衡在一条线上(汽化线、熔解线、升华线),**线**的自由度为**1**。

三相平衡, **点**的自由度为**零**。

设多元复相系有 ϕ 个相, 每相有 k 个组元, 彼此间不发生化学反应。

由热平衡、力学平衡和相变平衡条件可知, 系统是否达到热动平衡是由强度量决定的。

因此, 为了确定 α 相的强度量性质, 除温度 T 和压强 p 外, 应用描述各组元相对比例的强度量变量 x_i^α 代替广延量变量 n_i^α 作为状态参量。

x_i^α 的定义是

$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$$

式中 $n^\alpha = \sum n_i^\alpha$ 是 α 相中的总物质的量。 x_i^α 称为 α 相中 i 组元的摩尔分数，满足

$$\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1$$

由此式可知， k 个 x_i^α 中只有 $k-1$ 个是独立的，加上温度 T 和压强 p ，描述 α 相共需 $k+1$ 个强度量变量。

整个系统有 ϕ 个相，共有 $(k+1)\phi$ 个强度量变量。

这些变量必须满足热平衡、力学平衡和相变平衡条件。

热平衡条件是各相温度相等

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\phi$$

力学平衡条件是各相压强相等

$$p^1 = p^2 = \dots = p^\phi$$

相变平衡条件是每一组元在各相的化学势都相等

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi \quad (i=1, \dots, k)$$

这三个平衡条件共有 $(k+2)(\varphi-1)$ 个方程。因此总数为 $(k+1)\varphi$ 个的强度量变量中可以独立改变的只有 f 个

$$f = (k+1)\varphi - (k+2)(\varphi-1)$$

即 $f = k + 2 - \varphi$

此式称为**吉布斯相律**。 f 称为多元复相系的**自由度数**，是多元复相系可以独立改变的**强度量变量**的数目。

对于水： $k=1, \varphi = 1, f = 2$

盐水溶液： $k=2, \varphi = 1, f = 3$

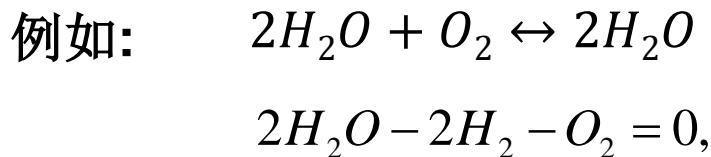
溶液、蒸汽两相平衡： $k=2, \varphi = 2, f = 2$

溶液、蒸汽、冰三相平衡： $k=2, \varphi = 3, f = 1$

溶液、蒸汽、冰、盐四相平衡： $k=2, \varphi = 4, f = 0$

§ 4.5 化学平衡条件

单相化学反应:



$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

化学平衡条件

$$\delta n_i = \nu_i \delta n, \quad \delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$


$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

化学反应方向: 反应进行的方向必使吉布斯函数减小

$$\delta G = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0, \quad \sum_i \nu_i \mu_i < 0, \quad \Delta n > 0, \quad (\text{正方向})$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i > 0, \quad \Delta n < 0, \quad (\text{逆方向})$$

化学反应度: $n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n, \quad i = 1, 2, \dots, k.$

$$\varepsilon = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b}, \quad \Delta n_a \leq \Delta n \leq \Delta n_b.$$

§ 4.6 混合理想气体的性质——基本热力学方程

设混合气体含有 k 个组元，各组元的物质的量分别为 n_1, \dots, n_k 。混合气体的温度为 T ，体积为 V 。

实验指出，混合气体的压强等于各组元的分压之和：

$$p = \sum_i p_i$$

此式称为**道尔顿分压定律**，其中 p_i 是 i 组元的分压强。

道尔顿分压定律对实际气体并不完全正确，只是低压下的极限性质，因而只适用于**混合理想气体**。

由理想气体的物态方程有

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

代入道尔顿分压定律，可得

$$pV=(n_1+\dots+n_k)RT$$

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

此式就是混合理想气体的物态方程。

上两式相比较，又可得到*i* 组元的分压 p_i 与混合理想气体的总压强 p 的关系

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n_1 + \dots + n_k} = x_i$$

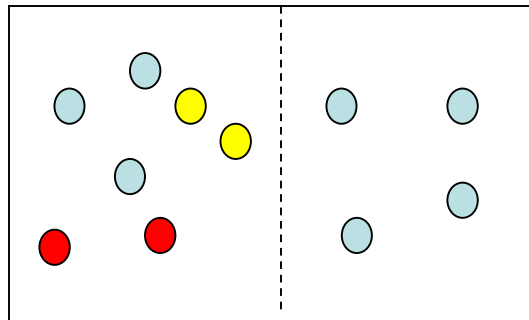
式中 x_i 是*i* 组元的摩尔分数。

实验指出，一个能通过半透膜的组元，它在膜两边的分压在平衡时相等。

假设半透膜的一边是混合气体，另一边是纯*i* 组元气体。

如果*i* 组元可以通过半透膜，则达到平衡时，两边温度相等，*i* 组元在两边的化学势也相等，再加上*i* 组元在两边的分压相等，即有

$$\mu_i = \mu'(T, p_i)$$



式中 μ_i 是*i* 组元在混合理想气体中的化学势， μ' 是纯*i* 组元理想气体的化学势。

第2.4节例题一中给出了纯理想气体的化学势

$$\mu = G_m = RT (\varphi + \ln p)$$

其中

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int C_{p,m} dT - \frac{S_{m0}}{R}$$

利用此式，可以求得此处*i* 组元的化学势

$$\mu_i = RT (\varphi_i + \ln p_i) = RT [\varphi_i + \ln(x_i p)]$$

其中

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT - \frac{s_{i0}}{R}$$

c_{pi} 、 h_{i0} 和 s_{i0} 分别是*i*组元理想气体的定压摩尔热容、摩尔焓常量和摩尔熵常量。若热容可以看作常量，则有

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - s_{i0}}{R}$$

由第1节公式，混合理想气体的吉布斯函数为

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT [\varphi_i + \ln(x_i p)]$$

此式是混合理想气体的特性函数 $G(T, p, n_1, \dots, n_k)$ 。由

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

可得

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \quad G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT \left[\varphi_i + \ln(x_i p) \right]$$

这正是混合理想气体的**物态方程**。而由 $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ ，得

$$S = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right]$$

此式给出混合理想气体的**熵函数**。它表明，混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和。

由 $H = G + TS$ ，代入前面 G 和 S 的表达式，可得

$$H = \sum_i n_i \left(\int c_{pi} dT + h_{i0} \right)$$

此式为混合理想气体的**焓**。它表明，混合理想气体的焓等于各组元的分焓之和。

由 $U=G+TS-pV$ ，代入前面 G 、 S 和 V 的表达式，可求得混合理想气体的内能

$$U = \sum_i n_i \left(\int c_{Vi} dT + u_{i0} \right)$$

此式表明，混合理想气体的内能等于分内能之和。

从微观角度看，混合理想气体的压强（内能、焓等）等于其分压（分内能、分焓等）之和的原因是，理想气体分子间没有相互作用。

对于混合理想气体的熵函数，可将其表达式改写为

$$S = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{i0} \right] + C$$

其中

$$C = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

因为 $x_i < 1$ ， C 必大于零。

在此熵函数的表达式中，右边第一项是各组元气体**单独存在**且具有混合理想气体的温度和压强时的**熵之和**；而第二项 C 则是各组元气体在等温等压**混合后的熵增**。

理想气体的等温等压混合是一个不可逆过程。

假设有两气体，物质的量各为 n 。令它们在等温等压下混合，由上式可知，混合后熵增为

$$C = 2nR\ln 2$$

这结果与气体的具体性质无关。

对于同种气体，由熵的广延性可知，“混合”后气体的熵应等于“混合”前两气体的熵之和。

吉布斯佯谬：由性质任意接近的两种气体过渡到同种气体，熵增由 $2nR\ln 2$ 突变为零。

例 实验发现，稀溶液中某溶质蒸气的分压与该溶质在溶液中的摩尔分数成正比。这结果称为**亨利定律**。如果在任意浓度下亨利定律均成立，溶液称为**理想溶液**。求理想溶液各组元的化学势。

解 将稀溶液的饱和蒸气看作混合理想气体。蒸气中*i* 组元的化学势为

$$\mu_i = RT [\phi_i(T) + \ln p_i]$$

以 x_i^L 表示溶液中*i* 溶质的摩尔分数，有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \frac{RT}{p_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = RT \frac{\partial}{\partial x_i^L} \ln p_i = \frac{RT}{x_i^L}$$

最后一步用了亨利定律。积分可得

$$\mu_i(T,p) = g_i(T,p) + RT \ln x_i^L$$

其中 $g_i(T,p)$ 是待定函数。上式给出了溶质 i 蒸气的化学势。平衡时 i 组元在两相中的化学势相等，所以上式也是稀溶液中溶质的化学势。

对于理想溶液，上式适用于包括溶剂在内的任何组元。令 $x_i^L \rightarrow 1$ ，知 $g_i(T,p)$ 是纯 i 组元的化学势。

§ 4.8 热力学第三定律

1906年，能斯特在研究各种化学反应在低温下的性质时引出一个结论，称为**能斯特定理**，简称**能氏定理**。它的内容如下：

凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

其中 $(\Delta S)_T$ 指在等温过程中熵的改变。

1912年，能斯特根据他的定理推出一个原理，名为**绝对零度不能达到原理**。其内容如下：

不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度。

热力学第三定律的正确性依赖于其推论的正确性

➤能氏定理

已知，在等温过程中

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

上式两边同除以 T ，得

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S$$

在 $T \rightarrow 0$ 时等式左边是 $0/0$ 型不定式，应用洛必达法则，有

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T=0} - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T=0} = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$$

如果假设

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

则 ΔH 和 ΔG 在 $T \rightarrow 0$ 处不但相等而且有相同的偏导数。

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{T=0}$$

热力学第三定律的正确性依赖于其推论的正确性

➤ 应用

➔ 能氏定理的一个重要推论是 $T \rightarrow 0$ 时物质系统的热容趋于零。

以 T 、 y 表为状态参量，参照定容热容和定压热容，状态参量 y 不变时的热容可表为

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y$$

$T \rightarrow 0$ 时 $\ln T \rightarrow -\infty$ ，而 S 是有限的，由此可知 $T \rightarrow 0$ 时

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$$

➔ 根据能氏定理， $T \rightarrow 0$ 时物质系统的熵与体积和压强无关，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$$

利用麦氏关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

可得

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

此式意味着， $T \rightarrow 0$ 时物质的体胀系数和压强系数趋于零。

由克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

知 $T \rightarrow 0$ 时一级相变的相平衡曲线斜率为零。

➤ 热力学第三定律的几种表述

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$$

不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度。

作业： 4.3

