

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

多元系：含有两种或两种以上化学组分的系统

比如：氧气、一氧化碳和二氧化碳混合气体：三元系
盐的水溶液，金和银的合金：二元系

- 多元系可以是均匀系也可以是复相系。
- 多元系可以发生相变也可以发生化学变化。

多元系的复相平衡和化学平衡！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

多元系热力学函数的一般性质和热力学方程？

先考虑均匀系： 考虑的系统是单相的或者是复相中的某一相

设该均匀系有 k 个组元： 各组元的质量为： $m_1, \cdots m_k$
各组元物质的量： $n_1, \cdots n_k$ (化学参量)

系统处于平衡态时，必须满足相变或化学平衡，化学参量不能随意改变！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

先考虑均匀系

选取 T, p, n_1, \dots, n_k 为状态参量，基本热力学函数：

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

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

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

广延性：

$$\begin{aligned} V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda V(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ U(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda U(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ S(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda S(T, p, n_1, \dots, n_k) \end{aligned}$$

体积、内能和熵都是各组元的一次齐函数。

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

齐函数的欧勒定理：

$$\text{若：} \quad f(\lambda x_1, \cdots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \cdots, x_k)$$

两边对 λ 求导，同时令 $\lambda = 1$ 有：

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

欧勒定理！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

基本热力学函数：

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

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

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

定义：

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad \text{偏摩尔体积}$$

$$u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad \text{偏摩尔内能}$$

$$s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad \text{偏摩尔熵}$$

n_j 表示除 i 组元外其它全部组元

物理意义

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

于是热力学函数可以简化为：

$$V = \sum_i n_i v_i, \quad U = \sum_i n_i u_i, \quad S = \sum_i n_i s_i$$

任意广延量都是物质质量的一次齐函数：

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i \mu_i$$

μ_i 为 i 组元的偏摩尔吉布斯函数、化学势！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

多元系的热力学基本方程： $G = G(T, p, n_1, \cdots, n_k)$

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

吉布斯函数全微分： $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

另外：
$$U = G + TS - PV$$

多元系基本热力学方程：
$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

同样可以得到 F 、 H 的全微分形式！

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

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

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

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

可得： $SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$ 吉布斯关系！

$k+2$ 个强度量，只有 $k+1$ 个是独立的！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

对于多元复相系统，每一个相有自己的热力学函数和热力学基本方程！

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

$$H^\alpha = U^\alpha + P^\alpha V^\alpha$$

$$F^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha$$

$$G^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha + P^\alpha V^\alpha$$

由热力学函数的广延性可知，整个复相系有：

$$V = \sum_a V^a, \quad U = \sum_a U^a$$
$$S = \sum_a S^a, \quad n_i = \sum_a n_i^a$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

一般整个复相系不存在总焓、自由能和吉布斯函数！

各相压强相同：
$$H = \sum_a H^a$$

各相温度相同：
$$F = \sum_a F^a$$

各相压强和温度相同：
$$G = \sum_a G^a$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.2 多元系的复相平衡条件

- 若两相具有相同的温度和压强，并且保持不变
- 组元间不发生化学反应
- 热平衡和力学平衡条件已满足

设有两相： α 和 β n_i^α 和 n_i^β ($i = 1, \dots, k$)

系统发生虚变动：

- 各相物质的总量保持不变
- 吉布斯函数极小！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.2 多元系的复相平衡条件

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

总吉布斯函数变化： $\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta$

其中：

$$\delta G^\alpha = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$\delta G^\beta = \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

于是有：

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

平衡态吉布斯函数最小，有： $\delta G = 0$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.2 多元系的复相平衡条件

由于虚变动中 δn_i^α 是任意的，必有：

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

在系统达到平衡时，两相中各组元中化学势必须分别相等

如果平衡条件不满足，必须有：

$$\begin{array}{ll} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha < 0 & \text{若 } \mu_i^\alpha > \mu_i^\beta, \text{ 有 } \delta n_i^\alpha < 0 \\ & \text{若 } \mu_i^\alpha < \mu_i^\beta, \text{ 有 } \delta n_i^\alpha > 0 \end{array}$$

组元物质由化学势高的相转变到化学势低的相

膜平衡

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.3 吉布斯相律

- 单相系温度和压强可以独立改变
- 两相系达到平衡，压强和温度需要满足一定关系
- 三相系只能在确定的温度和压强下才能达到平衡

多元复相系达到平衡时，独立参量？

考虑一个多元系： φ 个相

假设每个相有 k 个组元

对于某一组元用 $k+2$ 个量描述！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.3 吉布斯相律

系统达到平衡时，如果不改变压强、温度和相对比例，平衡不会受到破坏！

引入新的强度变量：
$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha} \quad \sum_i x_i = 1$$

x_i^α 为 α 相中 i 组元的摩尔分数！

因此描述一个平衡态中的一个相，需要 $k+1$ 个变量！

φ 个相中总的变量数： $(k+1)\varphi$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.3 吉布斯相律

当考虑到系统平衡条件时：

热平衡条件： $T^1 = T^2 = \dots = T^\varphi$ $\varphi - 1$ 个方程！

力学平衡条件： $p^1 = p^2 = \dots = p^\varphi$ $\varphi - 1$ 个方程！

相变平衡条件： $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi$ $k(\varphi - 1)$ 个方程！

三个平衡条件共有： $(k + 2)(\varphi - 1)$ 个方程！

因此，可以独立改变的有：

$f = (k + 1)\varphi - (k + 2)(\varphi - 1) = k + 2 - \varphi$ 吉布斯相律！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.3 吉布斯相律

如果某一个相中少了一个组元？

系统强度量： $(k+1)\varphi \rightarrow (k+1)(\varphi-1)+k$

热平衡条件： $T^1 = T^2 = \dots = T^\varphi$ $\varphi-1$ 个方程！

力学平衡条件： $p^1 = p^2 = \dots = p^\varphi$ $\varphi-1$ 个方程！

相变平衡条件： $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi$ $k(\varphi-1)-1$ 个方程！

因此，可以独立改变的有：

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

这时 k 理解为系统总组元数！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.3 吉布斯相律

例： 盐的水溶液

盐的水溶液单相存在： $k = 2$ $f = k + 2 - \varphi = 3$
 $\varphi = 1$

温度、压强和浓度可以独立改变！

溶液与水蒸气平衡： $k = 2$ $f = k + 2 - \varphi = 2$
 $\varphi = 2$

温度和浓度可以独立改变！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.4 二元系相图举例

- 通过化学势可以确定相图
- 化学势难以测定
- 相图是实验直接测定

相律！

二元系： 两个组元

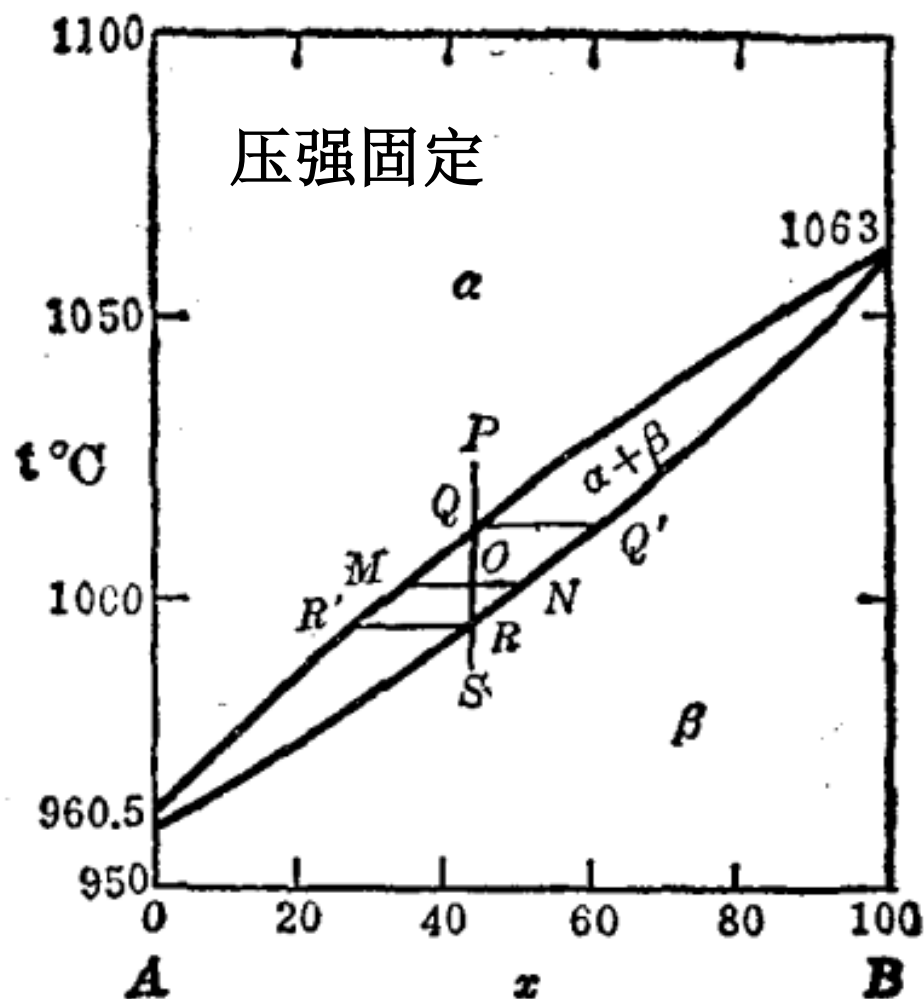
每个相由三个强度量描述：

温度 压强 摩尔分数或质量百分比

$$x = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ 或 } x = x_2 = \frac{100m_2}{m_1 + m_2} \%$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.4 二元系相图举例



金银合金相图！

（无限固溶体）

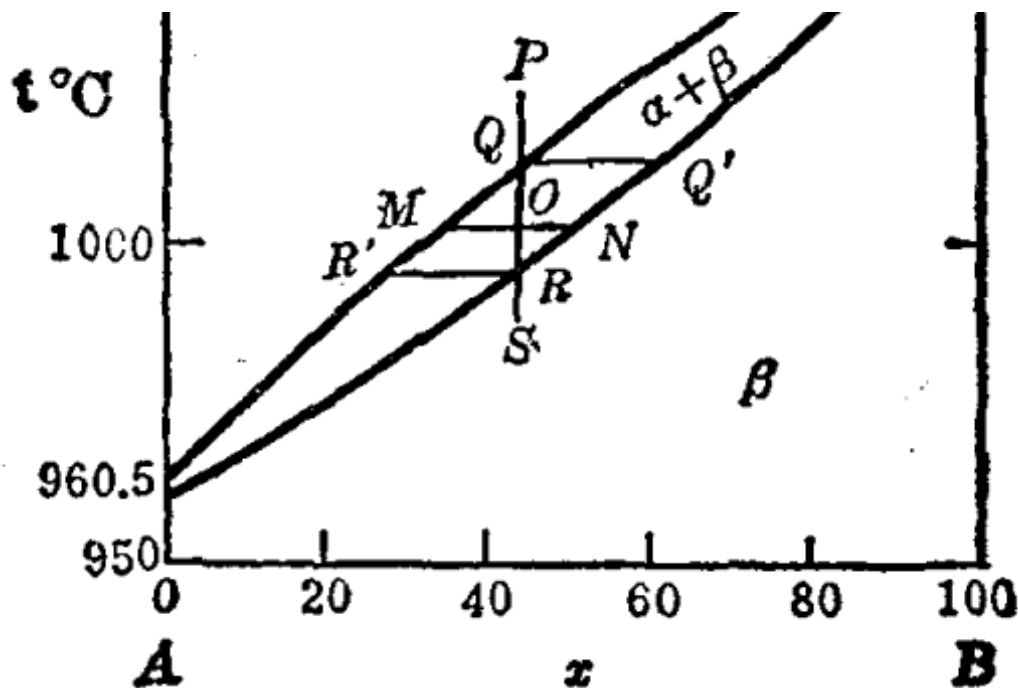
固相可以任意比例互相溶解

相变过程是平衡相变过程

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.4 二元系相图举例

杠杆定则：



$$\frac{m^{\alpha}}{m^{\beta}} = \frac{\overline{ON}}{\overline{MO}}$$

m^{α} : 液相的质量

m^{β} : 固相的质量

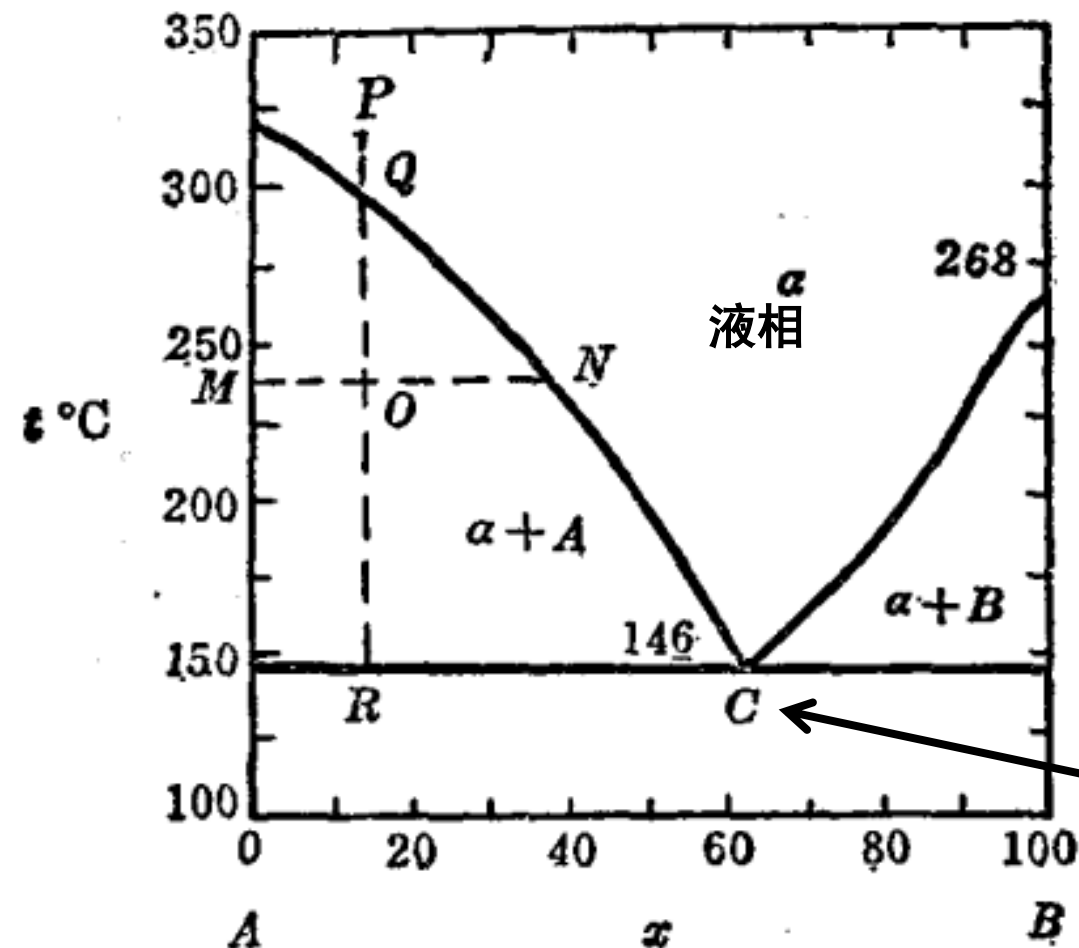
第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.4 二元系相图举例

镉-铋合金相图！

液相可以任意比例互相溶解
固相完全不相溶解！

低共溶点



第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

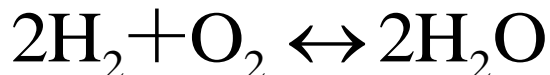
4.5 化学平衡条件

化学平衡条件：

多元系中各组元可以发生化学反应时系统达到平衡所要满足的条件！

仅考虑系统为单相系的情形，单相化学反应！

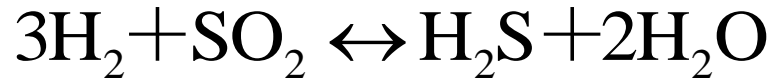
化学反应的表达：



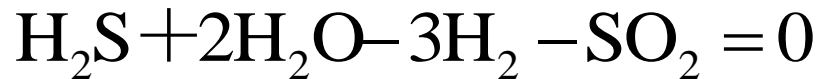
在热力学中写作： $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2 = 0$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.5 化学平衡条件



在热力学中写作：



生成物：方程中带正系数的组元

反应物：方程中带负系数的组元

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.5 化学平衡条件

单相化学反应方程式一般形式为：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

A_i : 为*i*组元的分子式
 ν_i : 为*i*组元的系数

当发生化学反应时，各组元物质的量的改变必与
各组元在反应方程中系数成正比！

$$dn_{\text{H}_2\text{O}} : dn_{\text{H}_2} : dn_{\text{O}_2} = 2 : -2 : -1$$

令 dn 表示共同比例因子，有：

$$dn_{\text{H}_2\text{O}} = 2dn, \quad dn_{\text{H}_2} = -2dn, \quad dn_{\text{O}_2} = -dn$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.5 化学平衡条件

$dn > 0$ 时反应正向进行

$dn < 0$ 时反应逆向进行

一般对单相化学反应有： $dn_i = \nu_i dn$ ($i = 1, 2, \dots, k$)

发生化学反应后：系统焓变为： $\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$

h_i 为偏摩尔焓

在等压过程中，焓的增加等于系统在过程中从外界吸收的热量：

$$Q_p = \Delta H$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.5 化学平衡条件

焓为状态函数与过程无关  赫斯定律！

如果一个反应可以通过不同两组中间过程达到，
两组过程的反应热应当相等。

（可以用来计算实验上不能直接测量的反应热）

单相反应的平衡条件

（假设反应是在等温等压条件下进行）

系统发生一个虚变动，组元物质的量改变为：

$$\delta n_i = \nu_i \delta n \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

引起的吉布斯函数改变：

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.5 化学平衡条件

等温等压条件下，平衡态的吉布斯函数最小：

$$\delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{单相化学反应化学平衡条件！}$$

若该条件不满足，反应就要进行，使得系统吉布斯函数减小

$$\begin{array}{lll} \delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0 & \sum_i \nu_i \mu_i < 0 & \delta n > 0 \quad \text{反应正向进行} \\ & \sum_i \nu_i \mu_i > 0 & \delta n < 0 \quad \text{反应逆向进行} \end{array}$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.5 化学平衡条件

反应度:

初态各组元物质的量: n_1^0, \dots, n_k^0

终态各组元物质的量: $n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n \quad (i = 1, 2, \dots, k)$

$$\Delta n = ?$$

约束条件: n_i 非负! $\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$

反应度: $\varepsilon = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b}$

$= 1$ 反应正向达到最大限度

$= 0$ 反应逆向达到最大限度

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.6 混合理想气体的性质

若要确定反应度，必须知道化学势。

热力学函数 \longrightarrow 化学势 \longrightarrow 反应度

先讨论混合理想气体性质

混合气体压强： $p = \sum_i p_i$ 各组元分压之和！

p_i 为 i 组元单独存在，与混合气体具有相同温度和体积时的压强！

（道尔顿分压定律）

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.6 混合理想气体的性质

对于理想气体：

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

分压定律：

$$pV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_k)RT$$

混合气体物态方程

比较后有：

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \cdots + n_k} = x_i$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.6 混合理想气体的性质

如何求混合理想气体内能和熵？

由平衡条件可知：

能通过半透膜的气体分压、温度和化学势相等

i 组元理想气体的化学势：

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu'(T, p_i) = RT(\varphi_i + \ln p_i) \\ &= RT(\varphi_i + \ln x_i p)\end{aligned}$$

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

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.6 混合理想气体的性质

于是混合气体的吉布斯函数为：

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT (\phi_i + \ln x_i p)$$

为混合气体的特性函数，由此可以得到气体热力学量！

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

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \quad \text{混合气体物态方程！}$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.6 混合理想气体的性质

可以得到：

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

混合气体的熵等于各组元的分熵和

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad H = \sum_i n_i \left[\int c_{p_i} dT + h_{i0} \right]$$

混合气体的焓等于各组元的分焓和

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.6 混合理想气体的性质

$$U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - p \frac{\partial G}{\partial p} \quad U = \sum_i n_i \left[\int c_{V_i} dT + u_{i0} \right]$$

混合气体的内能分内能和

吉布斯佯谬：

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

改写：

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

单独存在时与混合气体具有 等温等压
相同温度和压强混合后熵增 混合贡献

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.6 混合理想气体的性质

两种不同气体等温等压下，各 $n \text{ mol}$ 混合后熵增为：

$$C = 2nR \ln 2$$

对于同种气体由熵的广延性可知，同种气体混合：

$$C = 0$$

吉布斯佯谬：当两种气体性质任意接近时，熵发生突变！

如何解释？

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.7 理想气体的化学平衡

理想气体理论可以做实际气体化学反应的一级近似！

对于化学反应有：
$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

达到平衡有：
$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

理想气体有：
$$\mu_i = RT[\varphi_i(T) + \ln p_i]$$

定义：

$$\ln K_p = -\sum_i \nu_i \varphi_i(T)$$
 定压平衡常数！

平衡条件为：
$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T)$$
 反应达到平衡时
组分压强关系！

质量作用律！

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.7 理想气体的化学平衡

又因： $p_i = x_i p$

可以得到： $\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T, p)$ 达到平衡时组分mol分数关系！

其中： $K(T, p) = p^{-\nu} K_p (\nu = \sum_i \nu_i)$ 平衡常数！

注意：

达到平衡后各组元分压的连乘积与初始分压无关！

系统未达到平衡时，反应就要进行：

反应正向条件： $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$

$$\prod_i p_i^{\nu_i} < K_p(T)$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.7 理想气体的化学平衡

如果已知某一化学反应的平衡常数，在给定初始各组元的物质的量，由质量作用律可求出反应达到平衡时各组元物质的量

例： $\frac{1}{2}mol$ 的 H_2S ， $\frac{3}{4}mol$ 的 H_2O ， $2mol$ 的 H_2 ， $1mol$ 的 SO_2 ，

进行化学反应： $H_2S + 2H_2O - 3H_2 - SO_2 = 0$

平衡条件为： $\mu_{H_2S} + 2\mu_{H_2O} - 3\mu_{H_2} - \mu_{SO_2} = 0$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.7 理想气体的化学平衡

终态各组元物质的量: $n_{H_2S} = 1/2 + \Delta n$

$$n_{H_2O} = 3/4 + 2\Delta n$$

$$n_{H_2} = 2 - 3\Delta n$$

$$n_{SO_2} = 1 - \Delta n$$

终态总的物质量为: $n = \sum_i n_i = 4.25 - \Delta n$

$$\prod_i x_i^{v_i} = K(T, p) \quad \Longrightarrow \quad \frac{(0.5 + \Delta n)(0.75 + 2\Delta n)^2(4.25 - \Delta n)}{(2 - 3\Delta n)^3(1 - \Delta n)} = pK_p(T)$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.7 理想气体的化学平衡

平衡常数如何确定？

$$\ln K_p = -\sum_i \nu_i \varphi_i = -\frac{\sum_i \nu_i h_{i0}}{RT} + \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \int \frac{dT}{T^2} \int c_{pi} dT + \frac{\sum_i \nu_i s_{i0}}{R}$$

若温度变化不大，热容视为常数：

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B$$

也可由实验直接测定！

$$A = \frac{\sum_i \nu_i h_{0i}}{R}, \quad B = \frac{\sum_i \nu_i (s_{0i} - c_{pi})}{R}, \quad C = \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{R}$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

研究低温现象时总结出来的规律

能斯特定律：

凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (\Delta S)_T \text{ 为等温过程中的熵变}$$

推论：不可能通过有限步骤，使一个物体冷却到绝对零度

能氏定律如何分析出来的？

- 等温等压过程中化学反应朝着吉布斯函数减少的方向进行: $\Delta G < 0$
- Thomson-Berthelot原理：化学反应朝着放热方向进行: $\Delta H < 0$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

在低温下，化学反应方向用： $\Delta G < 0$ ，和 $\Delta H < 0$

可得到相似的结论。

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

$$\text{当 } T \text{ 趋向于零时有: } \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$$

$$\text{如果假设: } \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

则 ΔG ， ΔH 不但相等而且偏导数相同

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

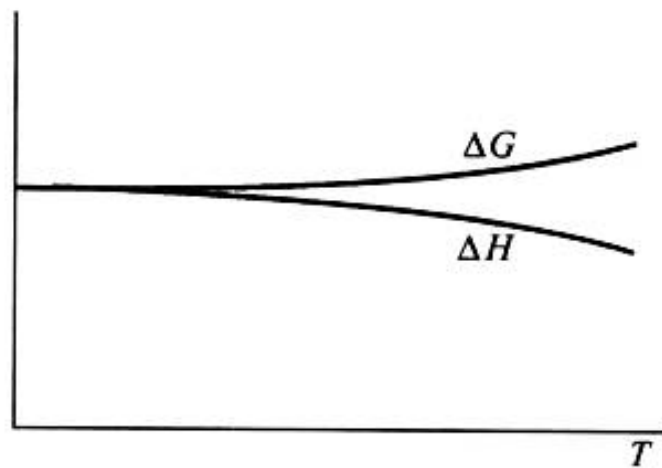
4.8 热力学第三定律

又因为：
$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

可知：
$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta G\right)_0 = -\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

因此有：
$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta G\right)_0 = \left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta H\right)_0 = 0$$

在等温等压条件下， T 趋向于0时，系统在化学反应前后的熵变为0.



第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

将假设推广到任意等温过程，就得到能氏定律

经过多年的实验和理论研究，引出的大量推论都证实是独立于热力学第一、二定律的另外一个规律。

也可表示为： $S(0, y_B) = S(0, y_A)$

含义： T 趋向0时，系统熵的数值与状态参量 y 的数值无关。

y 表示：体积、压强、不同相、反应前后的反应物和生成物

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

温度趋于绝对零度时物质的性质：

1) $T \rightarrow 0$ 时，物质系统的热容量趋于零

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

$T \rightarrow 0$ 时, $\ln T \rightarrow -\infty$, S 有限, 因此: $\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$

2) $T \rightarrow 0$ 时，物质系统的熵与体积和压强无关

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

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

由麦氏关系可知： $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

也就意味着，温度趋近于零温时，物质体胀系数和压强系数趋于零。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

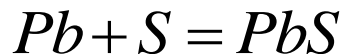
3) $S(0, y_B) = S(0, y_A)$, A, B 理解为不同的相
导致 $T \rightarrow 0$ 时，一级相变的平衡曲线斜率为零。

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

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

- 4) $S(0, y_B) = S(0, y_A)$, y_A, y_B 也可理解反应前后反应物和生成物



$$S_{Pb}(0) + S_S(0) = S_{PbS}(0)$$

- 5) $S(0, y_B) = S(0, y_A)$, A, B 理解为一切热力学平衡的形态熵是一个绝对常量: $\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$ 。

$$S(T, y) = S(0, y) + \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

因： $S(0, y)$ 与 y 无关，可取为零，有：

$$S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT \quad S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

6) 能氏定理也适用于亚稳平衡态

以硫为例： $T > T_0$ 单斜晶 m $T < T_0$ 正交晶 r

单斜 (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2}$ $\beta \neq \frac{\pi}{2}$				
正交 (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$				

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

在 T_0 以上将单斜晶迅速冷却，冻结在单斜晶亚稳态时：

在 T_0 单斜晶的熵可用两种方法计算：

$$S^m(T_0) = S^m(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^m}{T} dT$$

$$S^m(T_0) = S^r(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^r}{T} dT + \frac{L}{T_0}$$

实验发现： $S^m(T_0) - S^m(0) = S^m(T_0) - S^r(0)$

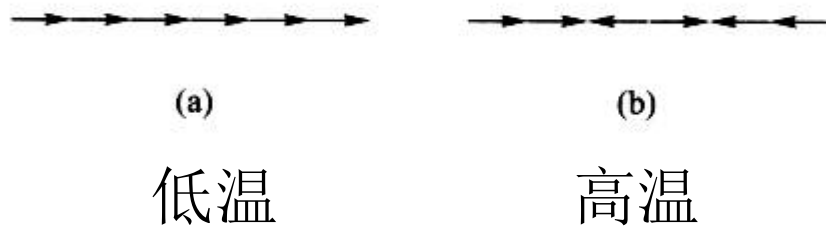
说明： $S^m(0) = S^r(0)$

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

4.8 热力学第三定律

低温下，冻结的非平衡态，熵值不满足 $\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$

以CO为例：



晶体从高温冷却，由于动力学原因，冻结在无序的非平衡态，温度趋向零，熵不为零

作业： 1、 2、 3、 4、 5
8、 9