

多元系的复相平衡和化学平衡

北京師範大學



I. 多元系的热力学函数和热力学方程

多元系是含有两种或两种以上化学组分的系统

相变和化学变化

单相(或复
相系中的一
个相)均匀
系

$$\begin{aligned} V &= V(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) \\ U &= U(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) \\ S &= S(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k) \end{aligned}$$

各组元物质的
量(化学参量)

体积，内能和熵都是广延量，是物质的量的一次齐次函数，
温度和压强是强度量

北京師範大學



$$V = V(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$U = U(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$S = S(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

根据Euler定理

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

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

f 是变量的 m 次齐次函数

仅对于广延量成立！！

北京師範大學



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

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

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

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

$$V = \sum_i n_i v_i$$

$$U = \sum_i n_i u_i$$

$$S = \sum_i n_i s_i$$

一般的，任何广延量都是物质的量的一次齐次函数

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad i \text{组元的化学势}$$

多元系的热力学基本方程

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \underbrace{\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i}_{\text{考虑了化学参量}}$$

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

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Lagrangian 不定乘子}$$

北京師範大學



根据 $U = G + TS - pV$

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

多元系的热力学基本方程

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

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

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

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

吉布斯关系 (在 $k+2$ 个强度量中, 只有 $k+1$ 个是独立的)

北京师范大学



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

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

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

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

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

对于整个多元复相系

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

当各相压强相等时 $H = \sum_{\alpha} H^{\alpha}$

当各相温度相等时 $F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}$

当各相温度和压强相等时 $G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$

例题：若将 U 看作独立变量 T, V, n_1, \dots, n_k 的函数，

试证明：

$$(1) \quad U = \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right);$$

$$(2) \quad u_i = \frac{\partial U}{\partial n_i} + v_i \frac{\partial U}{\partial V}$$

II. 多元系的复相平衡条件

方法：吉布斯函数判据

α 相和 β 相各含 k 个组元，各组元之间不发生化学反应

着重研究相平衡，所以设热平衡和化学平衡条件已满足，即两相具有相同的温度和压强，且温度和压强保持不变。

与单相系相平衡问题的研究方法相同，设系统发生了一个虚变动，在虚变动中各组元物质的量发生变化，但总质量不变

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

在温度和压强保持不变的条件下，各组元吉布斯函数的变化为

$$\delta G^{\alpha} = \sum_i \mu_i^{\alpha} \delta n_i^{\alpha}$$

$$\delta G^{\beta} = \sum_i \mu_i^{\beta} \delta n_i^{\beta}$$

总吉布斯函数的变化为

$$\delta G = \delta G^{\alpha} + \delta G^{\beta}$$

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

根据平衡态的吉布斯函数最小 $\delta G = 0$, $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$

这就是多元系的复相平衡条件

北京師範大學



如果多元系的复相平衡条件不满足，则系统将发生相变。相变的方向为：

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha < 0$$

即*i*组元物质将由该组元化学势高的相转变到化学势低的相。

III. 吉 布 斯 相 律

从单元系复相平衡的研究中,我们知道:在平衡状态下,单相系的温度和压强在一定范围内可以独立改变(物态方程),两相系的温度和压强必须满足一定的条件(相平衡曲线,一个独立),而在三相共存时,温度和压强是确定的(三相点)。

现在我们来,多元系复相平衡状态下,独立变量的个数

ϕ 个相, k 个组元

对于第 α 相: $T^\alpha, p^\alpha, n_i^\alpha, (i = 1, 2, \dots, k)$

($K+2$)个变量

北京師範大學



引入强度量（即各组元中物质的相对比例）

$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{\sum_{i=1}^k n_i^\alpha}, \quad \sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1$$

$k-1$ 独立

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

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

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

$(k+2)(\phi-1)$ 个方程

独立变量的个数为 $f = (k+1)\phi - (K+2)(\phi-1)$

$$f = k + 2 - \phi$$

吉布斯相律

北京師範大學



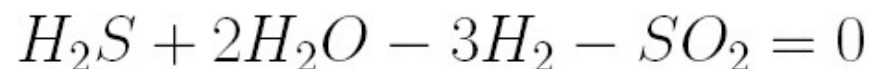
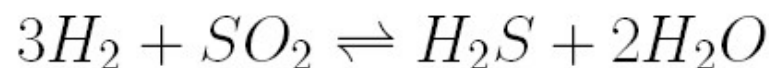
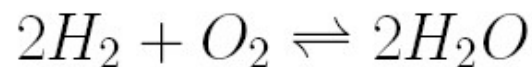
$$f = k + 2 - \varphi$$

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。

IV. 化学平衡条件

在前面的讨论中，我们假定各组元之间不发生化学反应。现在我们讨论，当各组元之间发生化学反应时，系统达到平衡所应该满足的条件，即化学平衡条件

仅限单相化学反应



$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

ν_i 是反应方程中*i*组元的系数 A_i 是*i*组元的分子式

当发生化学反应时，各组元物质质量的改变必与
各组元在反应方程中的系数成正比。

北京师范大学



对反应 $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

当发生化学反应时，各组元物质的量的改变与各组元在反应中的系数成正比

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0 \quad dn_{H_2O} : dn_{H_2} : dn_{O_2} = 2 : -2 : -1$$

$$dn_{H_2O} = 2dn, \quad dn_{H_2} = -2dn, \quad dn_{O_2} = -dn$$

$dn > 0$ 时反应正向进行 $dn < 0$ 时反应逆向进行

$$dn_i = \nu_i dn (i = 1, 2, \dots, k)$$

系统焓的改变

$$\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$$

$$Q_p = \Delta H \quad \text{反应热}$$

赫斯定律：如果一个反应可以通过两组不同的中间过程达到，两组过程的反应热之和彼此应相等。

北京师范大学



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

$$\delta G = 0 \implies \underline{\sum_i \nu_i \mu_i = 0} \quad \text{化学平衡条件}$$

讨论化学平衡条件，各组元的
化学势是关键

$$\delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i < 0 \text{ 时反应正向进行 } (\delta n > 0)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i > 0 \text{ 时反应逆向进行 } (\delta n < 0)$$

北京師範大學



$$n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n (i = 1, 2, \dots, k)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b}$$

化学反应度

当反应正向进行达到最大限度时 $\epsilon = 1$

当反应逆向进行达到最大限度时 $\epsilon = 0$

如果 $\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$

则反应就达到平衡

北京師範大學



V. 混合理想气体的性质

混合理想气体的描写

$$p = \sum_i p_i$$

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

$$pV = \sum_i n_i RT$$

道尔顿分压定理

物态方程

定义强度量

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i (x_i \text{ 是 } i \text{ 组元的摩尔分数})$$

以混合理想气体为例讨论化学平衡条件及各组元的化学势。

这源于在理想气体模型中，忽略了粒子之间的剩余相互作用，粒子可视为独立粒子。

利用半透膜的概念

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

$$\mu_i = RT(\phi_i + \ln p_i) = RT(\phi_i + \ln x_i p)$$

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

如果热容量看作常量 $\phi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - s_{i0}}{R}$

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

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

混合理想气体的吉布斯函数。以此函数作为特性函数，可以推求混合理想气体的其他热力学函数。

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \quad \text{这正是混合理想气体的物态方程}$$

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

混合理想气体的熵，等于各组元的分熵之和

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

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

所以，混合理想气体的熵(压强, 焓, 内能)，等于各组元的分熵(分压, 分焓, 分内能)之和。原因是：在理想气体中，分子之间没有相互作用。

北京師範大學



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

$x_i < 0, C > 0$

对于两种气体，如果 $n_i = n$

$$C = 2nR \ln 2$$

吉布斯佯谬

该结果与两种气体的具体性质无关。

如果两种气体相同，则混合气体的熵应是二者之和，C为零。

如果两种气体不同，则混合气体的熵应是分熵之和再加上C，且C不为零。

那么，如果两种气体无限的接近？

北京师范大学



VI. 混合理想气体的化学平衡

在研究化学反应时，通常用理想气体的理论作为第一级近似

化学反应及
平衡条件

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

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

$$RT \sum_i \nu_i (\phi_i(T) + \ln p_i) = 0$$

$$\ln K_p = - \sum_i \nu_i \phi_i(T) \quad \text{定压平衡常数，是温度的函数}$$

$$K_p(T) = \prod_i p_i^{\nu_i} \quad \begin{array}{l} \text{给出气体反应达到平衡时各组元} \\ \text{分压之间的关系} \end{array}$$

质量作用定律

北京师范大学



给出反应达到平衡时各组元摩尔分数之间的关系,是质量作用定律的另一表达

$$K(T, p) = \prod_i x_i^{\nu_i}$$

$$K(T, p) = p^{-\nu} K_p(T), (\nu = \sum_i \nu_i)$$

反应正向进行的条件

$$\sum_i \nu_i \mu_i < 0$$

$$\sum_i \nu_i (\phi_i(T) + \ln p_i) < 0$$

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

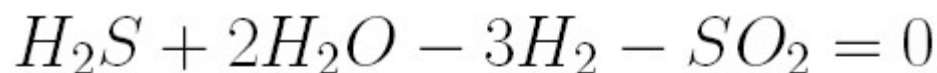
请同学们自己推导平衡常量随温度和压强的变化关系!

$$\left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

北京師範大學





$$\mu_{H_2S} + 2\mu_{H_2O} - 3\mu_{H_2} - \mu_{SO_2} = 0$$

$$n_{H_2S} = \frac{1}{2} + \Delta n$$

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

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

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

终态个组元物质的量

$$x_{H_2S} = \frac{0.25 + \Delta n}{4.25 - \Delta n}$$

$$n = \sum_i n_i = 4.25 - \Delta n$$

$$\frac{(0.5 + \Delta n)(0.75 + 2\Delta n)^2(4.25 - \Delta n)}{(1 - \Delta n)(2 - 3\Delta n)} = pK_p(T)$$

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

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B \quad \text{平衡常量的热力学公式}$$

$$A = \frac{\sum_i \nu_i h_{i0}}{R}, \quad B = \frac{1}{R} \sum_i \nu_i (s_{i0} - c_{pi}), \quad C = \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{R}$$

热 力 学 第 三 定 律

能斯特(Nernst)定理：凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零，即

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

绝对零度达不到原理：不可能使一个物体冷却到绝对温度的零度

1906年，是从对低温化学反应的分析中得来的

北京師範大學



分析:

在等温等压过程中, 系统的变化总是朝着吉布斯函数减少的方向进行的

对于化学反应

$$\Delta G = -A \quad A \text{ 为化学亲和势}$$

汤姆孙-伯特洛(Thomson-Bethelot)原理: 化学反应总是朝着 $\Delta H < 0$ (放热) 的方向进行的

$\Delta H < 0$ 和 $\Delta G < 0$ 两个判据之间的关系

(在低温下, 这两个判据往往给出相似的结果)

北京師範大學



在等温过程中

如果 ΔS 有界，则，
当 $T \rightarrow 0$ 时， $\Delta G = \Delta H$

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

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

应用洛必达法则

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

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

当 $T \rightarrow 0$ 时， $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0$
即， ΔG 与 ΔH 相切

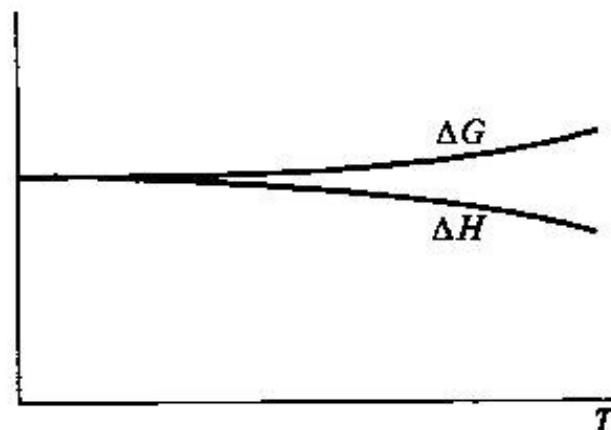
$$S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

北京師範大學



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

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



ΔG 和 ΔH 在 $T \rightarrow 0$ 处不但相等而且具有相同的偏导数相切，公切线与T轴平行

这说明为何

$$\Delta G < 0 \quad \Delta H < 0$$

两个不同的判据在低温下往往给出相似的结论

上述结论在等温等容过程条件下也是成立的，只要把H换成U, G换成F

北京師範大學



经过近30年的理论和实验研究证明，能斯特(Nernst)定理

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

对于任意的等温过程都是成立的。所以，能斯特(Nernst)定理是独立于热力学第一定律和第二定律的另一规律，即
热力学第三定律

另外，由 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ $S(0, y_a) = S(0, y_b)$

即，在极低温度下，熵的数值与状态参量y无关，是一个绝对常量 (Planck:0)

北京師範大學



$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_x$$
$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x = 0$$

系统温度趋于零时，其热容量趋于零

这是一条重要结论

北京師範大學



绝对零度下，物质的性质

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

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

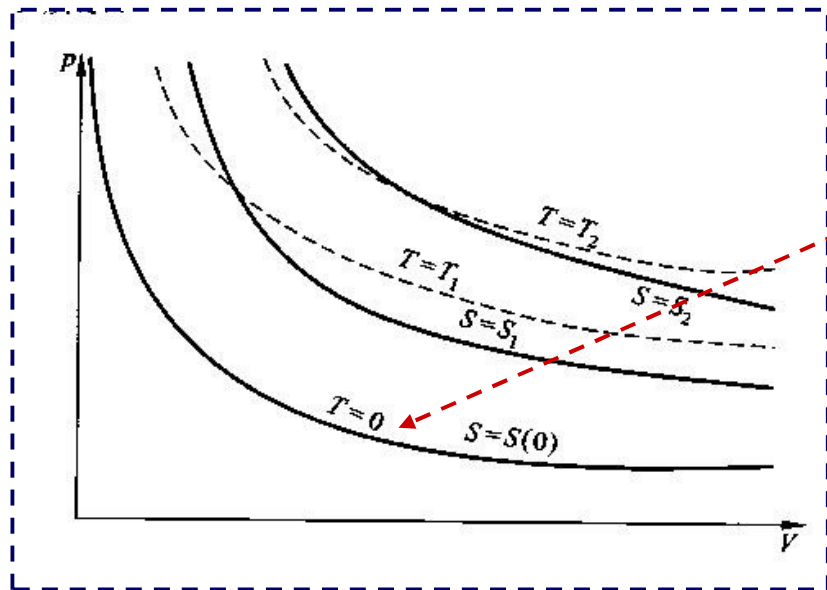
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

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

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

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



根据Nernst定理, $T=0$ 的等温线和 $S=S(0)$ 的等熵线重合。

由于等熵线不能相交, 所以, 不可能通过可逆绝热过程使一个物体从 $T>0$ 的状态变到 $T=0$ 的状态。

绝对零度达不到原理

北京师范大学



作业：4.1-4, 4.8, 4.9

北京師範大學

