

第四章

多元系的复相平衡和化学平衡

多元系的复相平衡和化学平衡

热力学第三定律

复相平衡：各化学组元间无化学反应时，多元多相共存时的情况。

化学平衡：各化学组元间有化学反应时，多元多相共存时的情况。

§ 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：是指含有两种或两种以上化学组分的系统。

例如：含有氧气、一氧化碳和二氧化碳的混合气体是一个三元系，盐的水溶液，金和银的合金都是二元系。

多元系可以是**均匀系**，也可以是**复相系**。

例如：含有氧、一氧化碳和二氧化碳的混合气体是均匀系，盐的水溶液和水蒸气共存是二元二相系，金银合金的固相和液相共存也是二元二相系。

在**多元系**中既可以发生**相变**，也可以发生**化学变化**。

二、均匀系热力学函数

设均匀系含有 k 个组元

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、内能和熵为

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

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

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

体积、内能和熵都是广延量。如果保持系统的温度和压强不变而令系统中各组元的摩尔数都增为 λ 倍，系统的体积、内能和熵也增为 λ 倍

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

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

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

体积、内能和熵都是各组元摩尔数的一次齐函数

齐次函数的一个定理——欧勒(Euler)定理

如果函数 $f(x_1, \dots, x_k)$ 满足以下关系式:

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

这个函数称为 x_1, \dots, x_k 的 m 次齐函数

两边对 λ 求导数后, 再令 $\lambda=1$, 可以得到

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

这就是欧勒定理, 当 $m=1$ 时, 对应的的就是一次齐次函数。

既然体积、内能和熵都是各组元摩尔数的一次齐函数，
由欧勒定理知

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

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

式中偏导数的下标 n_j 指除 i 组元外的其它全部组元

定义：

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

v_i, u_i, s_i 分别称为 i 组元的偏摩尔体积，偏摩尔内能和偏摩尔熵

物理意义为：在保持温度、压强及其它组元摩尔数不变的条件
下，增加1摩尔的 i 组元物质时，系统体积（内能、熵）的增量。

因此得到

$$V = \sum_i n_i v_i$$

$$U = \sum_i n_i u_i$$

$$S = \sum_i n_i s_i$$

同理得到其他热力学函数

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

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

其物理意义为：在保持温度、压强及其它组元摩尔数不变的条件下，当增加1摩尔的 i 组元物质时，系统吉布斯函数的增量。

三、热力学方程

将吉布斯函数 $G = G(T, p, n_1, \dots, n_k)$ 全微分得到:

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

在所有组元的摩尔数都不发生变化的条件下, 已知

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \quad \text{式3.2.6}$$

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

由于 $U = G + TS - pV$

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

多元系的热力学基本微分方程

同理得到其他的热力学微分方程

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

由于

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

对其全微分：

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

而又有：

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

两等式联立得：

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{吉布斯关系}$$

物理意义： 指出在 $k+2$ 个强度量 T, p, μ_i ($i=1, 2, \dots, k$) 之间存在一个关系，只有 $k+1$ 个是独立的。

四、各相的热力学基本方程

对于多元复相系，每一相各有其热力学函数和热力学基本微分方程。例如， α 相的基本微分方程为

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

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

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

根据体积、内能、熵和摩尔数的广延性质，整个复相系的体积、内能、熵和 i 组元的摩尔数为

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

在一般的情形下，整个复相系不存在总的焓，自由能和吉布斯函数。

当各相的压强相同时，总的焓才有意义，等于各相的焓之和，即

$$H = U + pV \xrightarrow{\text{各相的压强 } p \text{ 相同}} H = \sum_{\alpha} H^{\alpha}$$

当各相的温度相等时，总的自由能才有意义，等于各相的自由能之和，即

$$F = U - TS \xrightarrow{\text{各相的温度 } T \text{ 相同}} F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}$$

当各相的温度和压强都相等时，总的吉布斯函数才有意义，等于各相的吉布斯函数之和，即

$$G = U - TS + pV \xrightarrow{\text{各相的温度压强 } T、p \text{ 都相同}} G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$$

§ 4.2 多元系的复相平衡条件

一、复相平衡条件

设两相 α 和 β 都含有 k 个组元这些组元之间不发生化学变化。并设热平衡条件和力学平衡条件已经满足，即两相具有相同的温度和压强，且温度和压强保持不变。设想系统发生一个虚变动，在这虚变动中各组元的摩尔数在两相中发生了改变。

用 δn_i^α 和 δn_i^β ($i=1, 2, \dots, k$)表示在 α 相和 β 相中 i 组元摩尔数的改变。各组元的总摩尔数不变要求：

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

温度和压强保持不变时，两相的吉布斯函数在虚变动中的变化为：

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

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

总吉布斯函数的变化为 $\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta$



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

由等温等压系统——吉布斯判据

平衡态的吉布斯函数最小，必有 $\delta G = 0$ ，由于在虚变动中各 δn_i^α 的改变是任意的，故有



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

——多元系的相变平衡条件：指出整个系统达到平衡时，两相中各组元的化学势都必须相等。

二、趋向平衡的方向

如果不平衡，变化是朝着使 $\delta G < 0$ 的方向进行的。

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

例如，如果 $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) > 0$ ，变化将朝着 $\delta n_i^\alpha < 0$ 的方向进行。

这就是说 i 组元物质将由该组元化学势高的相转变到该组元化学势低的相去。

三、膜平衡（半透膜）

自然界有些物质可造成半透膜。例如铂可以让氢通过而不让氮通过，生物细胞的膜可让水分子通过而不让糖分子通过，等等。当两相用固定的半透膜隔开，半透膜只让 i 组元通过而不让其他组元通过时，达到平衡时两相的温度必须相等， i 组元在两相中的化学势必须相等：

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

由于半透膜可以承受两边的压强差，平衡时两相的压强不必相等，其他组元既然不能通过半透膜，平衡时它们在两相的化学势也不必相等。这种平衡称为膜平衡。

§ 4.3 吉布斯相律：独立参量数

问题提出：

单元系的复相平衡时，平衡状态下单相系的温度和压强在一定的范围内可以独立改变。

两相系要达到平衡，压强和温度必须满足一定的关系，两相平衡在一条线上（汽化线、熔解线、升华线），只有一个参量可以独立改变。

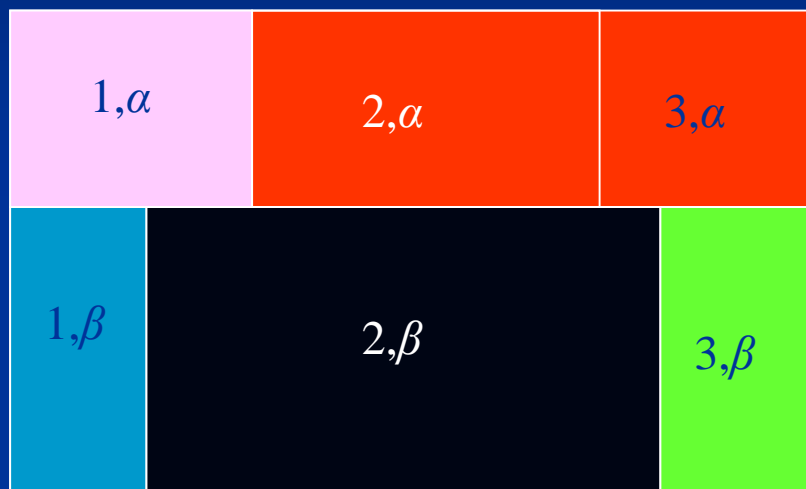
三相系只能在确定的温度和压强下平衡共存，水的三相平衡只出现在一个点 (p, T)

点的自由度为零，线的自由度为1。



相律

根据多元系的复相平衡条件讨论多元复相系达到平衡时的独立参量数：



多元复相系：

$\left\{ \begin{array}{l} \varphi \text{ 个相} \\ k \text{ 个组元} \end{array} \right.$

$$n^\alpha = \sum_i n_i^\alpha$$

α 相平衡态 $T^\alpha, p^\alpha, n_1^\alpha, \dots, n_k^\alpha$

系统是否达到热动平衡由强度量决定，
即是否有

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

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

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

改变一相、多相总质量；
 T 、 p 不变；
每相中各元的相对比例不变；

→ 系统平衡不受破坏

假设每个相都有 k 个组元

定义: α 相的强度量 $x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$ 表示 i 组元的摩尔分数

其中 $n^\alpha = \sum_{i=1}^k n_i^\alpha$ 表示 α 相的总物质的量
 $\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1$

上式有 k 个 x ，只有 $k-1$ 个独立，加上 T 、 p 共 $k+1$ 个**强度变量**。

另外该相物质总量包含**广延变量** n^α ，共 $k+2$ 个量描述 α 相。

φ 个相 $\varphi(k+1)$ 个强度变量 达到平衡时满足:

热平衡 $T^1 = T^2 = \dots = T^\varphi$ $\varphi - 1$ 个等式

力学平衡 $p^1 = p^2 = \dots = p^\varphi$ $\varphi - 1$ 个等式

相平衡 $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi$
($i = 1, 2, \dots, k$) $k(\varphi - 1)$ 个等式

$(k+2)(\varphi - 1)$ 个
等式

共 $k+2$ 个连等式，每个连等式有 $(\varphi-1)$ 个等号，故共有 $(k+2)(\varphi-1)$ 个方程

$(k+1)\varphi$ 个独立变量， $(k+2)(\varphi-1)$ 个方程约束，
因此可以独立变化的量为：

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

$$\text{参数} \left\{ \begin{array}{l} \varphi \text{个相} \\ k \text{个组元} \end{array} \right.$$

f ：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。

——吉布斯相律

如果某一相的组元少了一个，变成 $k-1$ 个组元，其他相还是 k 个。

则强度变量数目为： $(k+1)(\varphi-1)+k$

热平衡和力平衡共有： $(\varphi-1)+(\varphi-1)$ 个约束

相平衡条件： $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi \quad (i=1, 2, \dots, k-1)$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\varphi-1} \quad (i=k)$$

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

相律形式没变，但此时 k 是复相系中总的组元数。

例题：对于盐的水溶液二元系，对于二元系， $k=2$ ，强度变量有 $k+1=2+1=3$ 个，即温度、压强和盐的浓度，则

吉布斯相律：
$$f = k + 2 - \varphi = 2 + 2 - \varphi = 4 - \varphi$$

讨论： 1、盐的水溶液单相系：

$$\varphi = 1$$

$$f = 4 - \varphi = 3$$

表示：溶液的温度、压强和盐的浓度在一定的范围内都可以独立地改变，有三个独立的强度变量。

2、盐溶液，水蒸气复相系

$$\varphi = 2$$

$$f = 4 - \varphi = 2$$

表示：水蒸气的饱和蒸汽压随温度和溶液中盐的浓度变化，说明只有温度和浓度两个独立的强度变量。

3、盐溶液，水蒸气和冰**复相系**。具有某一浓度的溶液被冷却到一定的温度时，冰开始从溶液中结晶而析出，此时，溶液、水蒸气和冰三相平衡共存。

$$\varphi = 3$$

$$f = 4 - \varphi = 1$$

表示：溶液的冰点和水蒸气的饱和蒸汽压都取决于盐的浓度变化，当冰从溶液中析出后，溶液中盐的浓度升高，溶液的冰点和饱和蒸气压也相应下降，因此三相平衡只有一个**独立的**强度变量。

4、盐溶液，蒸气，冰和盐**复相系**。当溶液中盐的浓度升高到一定的数值时，溶液达到饱和，盐开始从溶液中结晶而析出，此时，溶液，水蒸气，冰和盐四相共存。

$$\varphi = 4$$

$$f = 4 - \varphi = 0$$

表示：在盐结晶析出的同时，冰也继续结晶而析出，溶液中盐的浓度始终为饱和浓度，因此，四相平衡共存时，饱和蒸汽压、冰点温度和盐的饱和浓度都不变化，**没有独立的强度变量**。

四相点