

# Chapter 1 气体

欢迎来到物理化学的世界!<sup>1</sup>

在这里,你即将与一群“自由散漫”的气体分子展开一场充满哲学意味的对话.是的,它们看似毫无纪律(毕竟连分子间作用力都懒得维持),但正是这些“懒汉”构成了人类理解热力学与物质世界的完美起点.如果你曾对着一只气球发呆,疑惑它为何越吹越大却不会爆炸;或者试图和17世纪的人们一样因为痴迷热气球旅行而试图弄清楚烧热的气体为什么会带你飞向蓝天,那么本章将解答你的(至少是一部分)疑惑.

气体,这个看似“稀薄透明”的章节,实则藏着一部人类与自然法则斗智斗勇的史诗.从波义耳在17世纪用简陋的汞柱实验发现压强与体积的反比关系,到焦耳为了测热功当量差点烧穿实验室的桌子,科学家用鲜血(好吧,主要是汞蒸气),汗水和咖啡因,硬生生从混乱的分子运动中提炼出了秩序.

在本章,你将见证理想气体如何用一句简洁的 $pV = nRT$ 统治教科书,却在现实中被van der Waals方程无情揭穿“完美人设”;温度的本质是分子运动的速度快慢,而压强不过是它们对容器壁的集体“拍打抗议”.当然,我们也会严肃讨论(至少假装严肃):为什么研究气体像驯服一群喝醉的蜜蜂?为何“理想气体”在现实中(也许)的唯一用途,是让考试题看起来不那么绝望?以及,当你在实验室里手抖打翻液氮罐时,气体如何瞬间从“理论模型”变成“职场危机”……

最后,请记住:气体虽轻,但它的故事重若千钧.它是热力学的序章,统计力学的新手村,更是你理解物理化学的入门课.毕竟,如果连这群“自由奔放”的分子都搞不定,后面的液体,固体大概会联名要求你再好好学学了.

盖好瓶塞,检查好气密性,调整好气压——我们的分子冒险,现在开始.

---

<sup>1</sup>本书的章节导言均由DeepSeek生成.

# 1A 理想气体<sup>\*2</sup>

几百年前的人们在艰苦而简陋的实验室里通过日复一日的测定建立了一套定量描述气体的定律.这些定律最终都指向我们所熟知的理想气体定律.不过在此之前,我们需要学习如何描述气体.

## 1A.1 状态函数

顾名思义,状态函数是以“状态”为自变量的函数<sup>3</sup>.如果两个物体具有相同的状态,那么它们的一些物理性质也应当相同.因此,状态函数可以定量的描述系统的状态.我们将在后面的学习中更进一步地了解各种状态函数.

在本章,我们只需知道表征气体系统状态的变量包括物质的量 $n$ ,压强 $p$ ,温度 $T$ 和体积 $V$ .如果气体是由多种物质混合而成的,那么我们还需要各个组分的物质的量.

物质的量和体积都是我们熟知的,在这里我们主要对压强和温度进行简单的讨论.

### Definition 1A.1.1 压力与压强

**压力(compressive force)**是物体间相互挤压而垂直作用在物体表面的一种弹性力,其作用效果用压力除以受力面积表示,称为**压强(pressure)**,用字母 $p$ 表示.

上述名词在不同地方略有不同.在研究气体时,我们提到气体的压力通常就指它的压强,是由于大量气体分子撞击器壁所产生的持续且稳定的力造成的.

我们所说的器壁并非特指盛装气体的容器.它可以是任何限制气体运动的物体.你感受不到大气对你的压力也许只是因为你的身体里也有气体,不是因为你不是器壁.

### Definition 1A.1.2 压力的单位,标准压力

压力的SI(国际单位制)单位为帕斯卡(Pa),定义为 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ .

此外,常用的单位有kPa,bar等.我们有

$$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

定义压力1 bar为**标准压力**,记作 $p^\ominus$ .

相比于压力,我们对温度的认识也许更粗浅一些.考虑我们感受温度或者温度计测定温度的方式,都是与被测物体直接接触,通过热交换判断物体的冷热程度.因此,温度可以被简单地作为当两个物体接触时,热量传递方向的判据:总是从温度高的物体传向温度低的物体.

<sup>2</sup>标\*的内容表示你应该在第一次学习物理化学时(或者更应试地说,参加初赛之前)掌握.

<sup>3</sup>我们将在2A中给出更加明确的定义.

### Definition 1A.1.3 温度的单位,温标

温标是标定温度大小的方式.

我们常用摄氏温标(单位为 $^{\circ}\text{C}$ )或热力学温标(单位为 $\text{K}$ )描述物体的温度.它们之间有如下换算关系

$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273.15$$

其中 $T$ 和 $\theta$ 分别表示同一温度在热力学温标和摄氏温标下的温度.

### Hint.

在2A.2中,我们将基于热力学第零定律对温度和热的定义做更详细的讨论.

在1B.1.4中,我们将基于分子动理论提出第一种温标,即理想气体温标.在3D.1.1中,我们将基于热力学第二定律提出第二种温标,即上面所述的热力学温标,并证明热力学温标和理想气体温标实际上是等价的.

## 1A.2 理想气体状态方程

### 状态方程

原则上,我们可以用1A.1中提到的四个量 $n, p, T, V$ 表示组分单一的气体的状态.然而,大量的实验表明,给定其中的三个量,第四个量也就随之确定了.也就是说,经验告诉我们这四个量之间存在一定的关系.我们把它称作状态方程.

### Definition 1A.2.1 状态方程

状态方程是这样的一个方程,它描述了物质的各个状态函数之间存在的等量关系.例如,关于 $n, p, T, V$ 四个状态函数的状态方程具有通式 $p = f(n, T, V)$ 或 $V = f(n, p, T)$ ,等等.

### 描述气体的经验定律和理想气体状态方程

人们对于气体的研究由来已久,也提出了很多经验定律(如前言所说,多半是为了热气球旅行).你也许在普通化学的学习中已经见过它们,不过我们还是在此加以罗列(虽然,在你掌握理想气体状态方程后,你不记得其中的任何一个也没关系).

### Theorem 1A.2.2 描述气体的经验定律

#### 1. Boyle–Mariotte定律

定温定量下气体的体积与压力成反比,即

$$pV = C$$

其中 $C$ 为常数,下同.

## 2. Charles–Gay-Lussac定律

定量定压下气体的体积和温度成正比,即

$$\frac{V}{T} = C$$

以及,定量定容下气体的压力和温度成正比,即

$$\frac{p}{T} = C$$

## 3. Avogadro原理

定温定压下气体的体积和物质的量成正比,即

$$\frac{V}{n} = C$$

**1A.2.2.1**和**1A.2.2.2**作为经验定律都是有限制的,它们在 $p \rightarrow 0$ 时才严格地成立.不过,在一般条件下(例如大气压),它们也能很好地符合气体的行为.

对上述几个式子进行适当的变换(尽管并不严谨)即可得到 $\frac{pV}{nT} = C$ .定义式中的常数为气体常数 $R$ ,我们就得到了理想气体状态方程.

### Theorem 1A.2.3 理想气体状态方程

当压力趋于0时,对所有气体都有状态方程

$$pV = nRT$$

### Proof.

我们刚才说的”并不严谨”是指把**1A.2.2.2**和**1A.2.2.3**直接相乘得到

$$\frac{pV}{nT} = C \tag{1}$$

尽管这一步看似合理,但是却忽略了各个定律不同的使用范围.Charles定律要求定量定容,而Avogadro原理要求定温定压.(1)的得出自然有不合理之处.

这里,我们采用一种更加严谨的,也更加”数学”的方式进行推导.

对状态方程的一般式

$$V = f(n, p, T) \tag{2}$$

全微分可得

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} dn + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{n,T} dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,p} dT \quad (3)$$

根据Avogadro原理,定温定压下气体的体积和物质的量成正比,即 $V = C_1 n$ .于是

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} = C_1 = \frac{V}{n} \quad (4)$$

根据Boyle–Mariotte定律,定温定量下气体的体积与压力成反比,即 $pV = C_2$ ,于是

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{n,T} = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{C_2}{p} \right) = -\frac{C_2}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (5)$$

根据Charles–Gay-Lussac定律,定量定压下气体的体积和温度成正比,即 $V = C_3 T$ ,于是

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,p} = C_3 = \frac{V}{T} \quad (6)$$

将(4)(5)(6)代入(3)中有

$$dV = \frac{V}{n} dn - \frac{V}{p} dp + \frac{V}{T} dT \quad (7)$$

移项积分可得

$$\ln p + \ln V = \ln T + \ln n + C \quad (8)$$

即

$$\frac{pV}{nT} = C' \quad (9)$$

令积分常数 $C' = R$ ,则有

$$pV = nRT \quad (10)$$

由于实际气体只在 $p \rightarrow 0$ 时满足理想气体状态方程,因此我们可以对总是满足这方程的气体做一种理想化的定义(尽管它并不存在).

#### Definition 1A.2.4

在任何压力下都符合1A.2.3的气体称为理想气体.

# 1B 气体分子动理论

据说,从前有个农民,他养了一些鸡,但是它们不下蛋.于是他去找物理学家求救.这个物理学家便做了些计算,然后说:“我有个办法,不过只适用于真空中的球形鸡.”

虽然这个笑话讽刺了物理学家们做的研究似乎总是不太切实际(恕我直言,现代化学也有相当一部分是这样),但是所有的理论总是建立在一个又一个理想化的假设上的.当我们知道了这些假设和它们的推论,也就离描述真实的世界又近了一步.毕竟,真空中的球形鸡也是一种鸡.

## 1B.1 气体分子动理论的基本公式

### 气体分子动理论的基本方程

我们从气体分子运动的微观模型开始本节.

#### Theorem 1B.1.1 气体分子运动的微观模型

(理想)气体分子运动的微观模型可表述为:

1. 气体是大量分子的集合体.相较于气体分子之间的距离和所占据的体积,其本身的体积是很小而可以忽略不计的.因此,可以把气体分子当作质点处理.
2. 气体分子总是做无规则的运动,均匀分布在容器中.
3. 分子之间的碰撞或分子与容器壁的碰撞是完全弹性的.

应当思考的是,一定量的气体在一定体积下具有恒定的压强.从微观角度解释,这一压强来源于大量气体分子均匀地碰撞容器壁而产生.因此,压强和体积这两个宏观物理量应当与气体分子的微观性质(例如运动速度,质量,数目等等)相关联.下面我们从上述假设和一些基本的物理知识推导联系上述宏观量和微观量的气体分子动理论的基本方程.

#### Derivation.

为了简单考虑,我们不妨设容器为一个边长为 $l$ 的正方体.一个质量为 $m$ 的粒子 $X_i$ 以 $v_i$ 的速度沿 $x$ 轴撞击某一壁.

根据1B.1.1.3可知该分子与容器壁的碰撞是完全弹性的,于是该过程的动量变化为

$$\Delta p = mv_{x,i} - (-mv_{x,i}) = 2mv_{x,i}$$

其中 $v_{x,i}$ 为 $X_i$ 沿 $x$ 方向的速度分量. $X_i$ 每隔 $\frac{2l}{v_{x,i}}$ 的时间便撞击一次该壁,于是此面受的力为

$$F_{x,i} = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_{x,i}}{\frac{2l}{v_{x,i}}} = \frac{mv_{x,i}^2}{l}$$

考虑容器内的所有粒子,假定它们质量相同,总数目为 $N$ ,则有

$$\sum F_x = \frac{\sum_{i=1}^N m v_{x,i}^2}{l} = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2$$

令 $\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2$ ,  $F_x = \frac{mN\overline{v_x^2}}{l}$ , 其中 $F_x$ 即为所有分子对 $x$ 方向某侧器壁的作用力. 同理可得

$$F_y = \frac{mN\overline{v_y^2}}{l} \quad F_z = \frac{mN\overline{v_z^2}}{l}$$

又因为 $v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2 = v_i^2$ , 于是可以定义

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

根据**1B.1.1.2**和正方体的对称性可知,各个方向上器壁的受力应当相同,于是 $F_x = F_y = F_z$ ,从而

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

每个面受到的压强 $p$ 为

$$p = \frac{F}{S} = \frac{\frac{mN\overline{v_x^2}}{l}}{l^2} = \frac{mN\overline{v_x^2}}{l^3} = \frac{mN\overline{v^2}}{3V}$$

移项即可得

$$pV = \frac{1}{3}mN\overline{v^2}$$

如果令 $u = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$ , 称为均方根速率, 则有

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2$$

我们就得到了联系宏观量和微观量的一个方程.

### Theorem 1B.1.2 气体分子动理论的基本方程

设气体体积为 $V$ , 压强为 $p$ , 气体分子质量为 $m$ , 数目为 $N$ , 均方根速率为 $u$ , 则有

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2$$

由**1B.1.2**,我们可以得到压强 $p$ 的统计学意义.在上述推导中,压强实际上就是大量分子撞击器壁产生的总结果.

### Theorem 1B.1.3 压强的统计学意义

大量气体分子撞击器壁,总体来说器壁受到的作用力(压力)具有持续性,稳定性.在宏观上这就表现为压强.

那么温度究竟是什么呢?我们在**1A**中对温度做过一个粗浅的定义,用于衡量两个物体接触时热量的传递方向.对于两个温度不同的气体(不妨假定为A和B),假定它们的能量仅来源于其动能,那么交换能量的方式就是通过碰撞而互相传递能量.在宏观上就表现为平均动能<sup>4</sup>.高的气体分子向平动能低的气体分子传递能量.因此,如果它们的温度不同,就应当具有平动能上的区别.否则,如果平动能相同,那么宏观上两种气体没有能量传递,也就不应当具有温度的差别.

因此,可以认为平动能 $\overline{E_t} = \frac{1}{2}u^2$ 与温度具有正相关性,平动能越高则气体温度越高,向别的物体传热的能力就越强.一种直接而合理的想法是将平动能直接称为温度,不过为了和现行的温度的尺度相符,我们可以添加一个比例系数,即

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

这里的 $k_B$ 即Boltzmann常数,而 $\frac{3}{2}$ 则是方便计算而引入的系数(我们马上就会看到这样写的合理性).这就是基于分子动理论的温度的定义.

### Definition 1B.1.4 理想气体温标

理想气体的温度 $T$ 被定义为

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

其中 $\frac{1}{2}mu^2$ 是气体分子的平均平动能.

基于这样的温度的定义,我们不难可以得到

$$pV = \frac{1}{3}Nmu^2 = Nk_B T = nRT$$

如此,你就从气体分子动理论得到了理想气体状态方程.基于这个式子可以得到

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

这是一个比较重要的式子,在推导Maxwell速率分布时将要用到.

<sup>4</sup>这里指的是平动能,即分子整体移动的动能,而有别于转动能.



**Hint.**

我们将在Chapter 3中给出温度的另一种定义,即热力学温标,并且说明两种定义的等价性.

## 1B.2 分子运动的速率分布

### Maxwell速率分布的推导

气体包含数量众多的分子.它们在容器内每时每刻都在互相碰撞,其速度都在发生变化.那么,是否有一种方法能总体地描述气体分子运动速率呢?我们将从简单的概率论出发推导分子运动的速率的分布情况.

我们首先需要知道一些概率论的知识.当随机变量是离散的时候,我们都知道它的的每一个取值都对应一个大于等于0的概率值.例如,均匀的六面骰子掷出1到6中任意一点的概率均为 $\frac{1}{6}$ .

然而,当随机变量是连续的时候,我们不再能逐一例举每一个随机变量,而且很显然的一个结论是随机变量的每一个取值的概率都是0.例如,在区间 $(0, 1)$ 上任意取实数,取到某个特定的实数的概率都是0(你可以粗略地理解为 $\frac{1}{\infty}$ ).这时,真正有意义的是随机变量落在某一个区间的概率,例如你所取的实数落在区间 $(0, \frac{1}{2})$ 内的概率(直观的)为 $\frac{1}{2}$ .

#### Definition 1B.2.1 连续随机变量的概率密度函数

对于随机变量 $x$ ,我们假定一个概率函数 $P(x)$ ,使得对于某个特定的取值 $x_0$ ,随机变量落在一个无穷小区间 $(x_0, x_0 + dx)$ 内的概率(这当然也是一个无穷小量)满足

$$P(x_0 < x < x_0 + dx) = dP(x_0)$$

如果要求 $x$ 落在区间 $(a, b)$ 内的概率,应当进行积分

$$P(a < x < b) = \int_a^b dP(x)$$

将 $dP(x)$ 写成 $f(x)dx$ ,就有

$$P(a < x < b) = \int_a^b f(x)dx$$

我们将这样的函数 $f(x)$ 称作随机变量 $x$ 的**概率密度函数**.

对于某个特定的 $x_0$ , $f(x_0)dx$ 就等于 $x \in (x_0, x_0 + dx)$ 的概率.

概率密度函数需要满足**归一化条件**.如果 $x$ 的所有可能的取值范围为 $(A, B)$ ,那么我们有

$$\int_A^B f(x)dx = 1$$

这代表 $x$ 落在 $(A, B)$ 内的概率是1.

类似地,分子速率也是一个连续随机函数.我们可以类似地得到分子速率分布函数的定义.

### Definition 1B.2.2 分子速率分布函数

在一定温度 $T$ 下,某个气体分子的运动速率 $v$ 是一个连续随机变量.如果关于速率 $v$ 的函数 $f(v)$ 满足对任意的 $0 < v_a < v_b$ 都有

$$P(v_a < v < v_b) = \int_{v_a}^{v_b} f(v) dv$$

成立,则称 $f(v)$ 是该温度下气体的分子速率分布函数.

于是,只要我们知道了 $f(v)$ 的具体形式,就能研究分子处于任意一个速率范围内的概率,进而获知气体分子的速率分布.下面我们着手推导 $f(v)$ .

### Derivation.

设分子的速率为 $v$ ,其速度在空间直角坐标系上可以分解为 $v_x, v_y, v_z$ .

以 $v_x, v_y, v_z$ 为轴建立一个三维空间.这样,每个分子都可以根据其三个方向上的速度(含正负)对应到这空间中的一个点.

先考虑 $v_x$ 方向.假定分子总数为 $N$ ,速率处于 $(v_x, v_x + dv_x)$ 上的分子数目为 $dN_{v_x}$ .这样,分子的 $x$ 方向上速率处于该区间内的概率为 $\frac{dN_{v_x}}{N}$ .

分子在 $x$ 方向上的速率当然也是连续随机变量,设其概率密度函数为 $f_x(v_x)$ .根据1B.2.1可知

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = f_x(v_x) dv_x \quad (1)$$

类似地,在 $y$ 方向和 $z$ 方向上有

$$\frac{dN_{v_y}}{N} = f_y(v_y) dv_y \quad \frac{dN_{v_z}}{N} = f_z(v_z) dv_z \quad (2)$$

根据气体分子运动的特性,我们认为分子在总体上并没有倾向于向任何方向运动(即“没有择优方向”),即速度的分布是各向同性的.于是,我们有理由认为各个方向上的速率分布函数 $f_x, f_y, f_z$ 具有相同的形式,记为 $f$ .

同样地,我们可以假设各个方向上的速度是独立的.直观地想,分子在某个方向上的速率应当不会影响它在该方向垂直方向上的速率.

几件独立事件同时发生的概率应当等于它们各自发生的概率之积,于是,在三个方向上的运动速率分别处于 $(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y)$ 和 $(v_z, v_z + dv_z)$ 中的分子的数目 $dN_{v_x, v_y, v_z}$ 为

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = N f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3)$$

这个区域的体积为 $dV = dv_x dv_y dv_z$ .既然我们知道这区域内的分子数目和体积,就可以定义一个密度函数 $\rho(v_x, v_y, v_z)$ (注意这里的 $\rho$ 不是概率密度函数,  $\frac{\rho}{N}$ 才是),使得

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{dV} = N f(v_x) f(v_y) f(v_z) \quad (4)$$

对 $\rho$ 做偏微分有

$$\begin{aligned} d\rho &= \left( \frac{\partial \rho}{\partial v_x} \right) dv_x + \left( \frac{\partial \rho}{\partial v_y} \right) dv_y + \left( \frac{\partial \rho}{\partial v_z} \right) dv_z \\ &= N f'(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x + N f(v_x) f'(v_y) f(v_z) dv_y + N f(v_x) f(v_y) f'(v_z) dv_z \end{aligned} \quad (5)$$

仍然由于速度具有各向同性,因此指定速率为 $v$ 时,只要满足 $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ ,  $\rho(v_x, v_y, v_z)$ 的取值就应相同.于是在这个球壳上,有 $d\rho = 0$ ,即 $\frac{d\rho}{\rho} = 0$ .于是

$$\begin{cases} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} dv_z = 0 \\ v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z = 0 \end{cases} \quad (6)$$

后者是对球面方程微分得到的,决定了 $dv_x, dv_y, dv_z$ 之间满足的关系.前者是速率分布的各向同性决定的 $\rho$ 在球面上的取值不变而得到的.现在,我们要在这两个限制条件下求解 $f$ 的表达式.考虑Lagrange乘数法,将第二个方程乘以参数 $\lambda$ 后与第一个方程相加可得

$$\left( \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right) dv_x + \left( \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right) dv_y + \left( \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right) dv_z = 0 \quad (7)$$

选定 $\lambda$ 使得

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x = 0 \quad (8)$$

则上式变为

$$\left( \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right) dv_y + \left( \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right) dv_z = 0 \quad (9)$$

现在, $dv_y$ 和 $dv_z$ 不再有限定关系(无论这两者如何变化,我们都可以根据(6)求出 $dv_x$ 后使得约束条件成立).令 $dv_y = 0$ 可得

$$\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z = 0 \quad (10)$$

同理令 $dv_z = 0$ 可得

$$\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y = 0 \quad (11)$$

于是我们得到了三个形式相同的微分方程.以(8)为例,变形可得

$$\frac{df(v_x)}{f(v_x)} = -\lambda v_x dv_x$$

两边积分可得

$$\ln f(v_x) = -\frac{1}{2} \lambda v_x^2 + \ln \alpha$$

式中 $\alpha$ 为积分常数.令 $\beta^2 = \frac{1}{2} \lambda$ ,并取指数有

$$f(v_x) = \alpha e^{-\beta^2 v_x^2} \quad (12)$$

同理

$$f(v_y) = \alpha e^{-\beta^2 v_y^2} \quad (13)$$

$$f(v_z) = \alpha e^{-\beta^2 v_z^2} \quad (14)$$

将(12)(13)(14)代入(4)中可得

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = N\alpha^3 \exp(-\beta^2(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)) = N\alpha^3 \exp(-\beta^2 v^2) \quad (15)$$

于是密度函数是以 $v$ 为自变量的函数.

考虑速度落在 $(v, v + dv)$ 区间上的分子,这是一个球壳层,其体积为 $dV = 4\pi v^2 dv$ .在这个球壳层内,分子分布的密度 $\rho$ 近似相等,于是在这个球壳上分布的分子数目 $dN_v$ 为

$$dN_v = \rho(v)dV = N\alpha^3 \exp(-\beta^2 v^2) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (16)$$

由于分子速率一定处于 $(0, +\infty)$ 上,于是

$$\int_0^{+\infty} dN_v = \int_0^{+\infty} N\alpha^3 \exp(-\beta^2 v^2) \cdot 4\pi v^2 dv = N \quad (17)$$

化简可得

$$4\pi\alpha^3 \int_0^{+\infty} v^2 \exp(-\beta^2 v^2) dv = 1$$

查阅积分表可得

$$\int_0^{+\infty} v^2 \exp(-\beta^2 v^2) dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3}$$

代入上式可得

$$\sqrt{\pi}\alpha = \beta \quad (18)$$

又因为均方根速率

$$u = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 F(v) dv} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (19)$$

于是

$$\frac{3k_B T}{m} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} v^4 \exp(-\beta^2 v^2) dv$$

查阅积分表可得

$$\int_0^{+\infty} v^4 \exp(-\beta^2 v^2) dv = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^5}$$

于是

$$\frac{3k_B T}{m} = \frac{3}{2\beta^2} \quad (20)$$

根据(18)与(20)可得

$$\alpha = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \quad \beta = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}}$$

代入(16)可得

$$dN_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \quad (21)$$

根据 $dN_v$ 的定义,  $\frac{dN_v}{N}$ 表示气体速率在 $(v, v + dv)$ 内的概率, 因而根据1B.2.1可知

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)dv \quad (22)$$

其中 $f(v)$ 为气体的速率分布函数. 将(21)代入(22)有

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

这就是Maxwell速率分布函数.

总结我们的推导过程, 大致按照

1. 写出各个方向上的速率分布函数 $f(v_x), f(v_y), f(v_z)$ .
2. 用运动的各向同性写出在速率空间内的密度函数 $\rho(v_x, v_y, v_z)$ .
3. 考虑到 $\rho(v_x, v_y, v_z)$ 在球壳上的取值不变, 写出关于 $f$ 的微分方程.
4. 求解 $f$ 和 $\rho$ 的含待定参量 $\alpha, \beta$ 的形式.
5. 根据概率密度函数的归一化性质和分子的均方根速率求得待定的参量 $\alpha, \beta$ .
6. 得出速率分布函数.

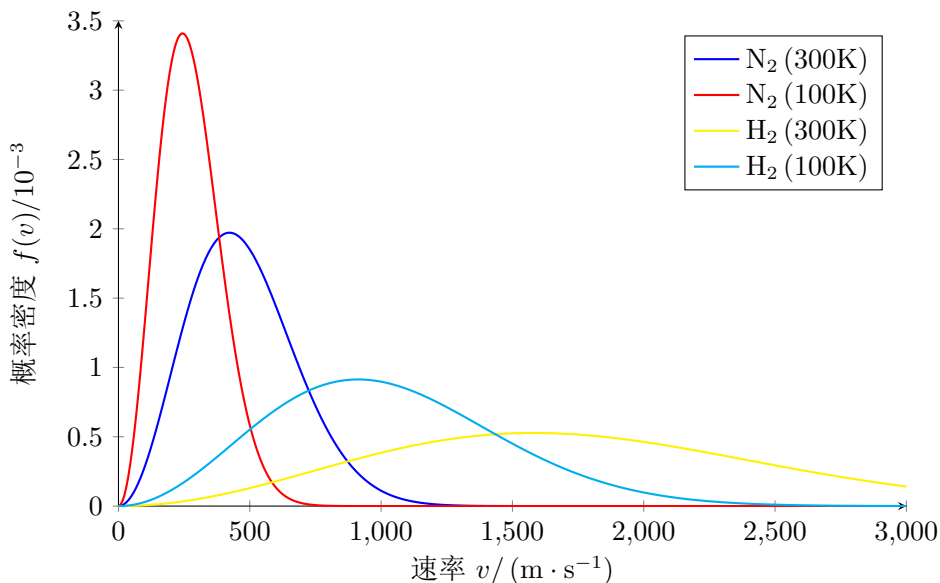
的过程进行推导. 这样就得到了Maxwell速率分布.

### Theorem 1B.2.2 Maxwell速率分布

气体分子运动的速率函数 $f(v)$ 具有如下形式

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

下面绘制了不同温度和分子质量下的Maxwell速率分布的图像, 以供你理解这一分布的性质. 可以看到, 分子质量越大, 温度越低, 速率分布的越集中.



## 描述分子速率分布的三个特征量

不难发现,上图的每条曲线都有一个最高点,表示具有该速度的分子所占比例最大.于是可以做如下定义.

### Definition 1B.2.3 最概然速率

分子的最概然速率 $v_m$ 是气体分子在一定条件下最有可能具有的速率,对应速率分布函数 $f(v)$ 取到最大值时 $v$ 的取值.

我们可以尝试对 $v_m$ 的具体值进行推导.

### Derivation.

$f(v)$ 图像的最高点满足

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

于是

$$\frac{d}{dv} \left( v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_{BT}} \right) \right) = 0$$

化简可得

$$\left( 2v - \frac{mv^3}{k_{BT}} \right) \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_{BT}} \right) = 0$$

由此解得

$$v = \sqrt{\frac{2k_{BT}}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

由此可见,分子的最概然速率与温度的平方根成正比,与摩尔质量的平方根成反比,这也符合我们对图像的观察.

除了最概然速率之外,还有一个值得考量的统计量,即所有分子的速率的数学平均值.

#### Definition 1B.2.4 数学平均速率

分子的数学平均速率 $v_a$ 是所有分子速率的数学平均值.

同样地,我们也可以计算 $v_a$ 的具体值.

#### Derivation.

考虑所有 $N$ 个分子,处于速率 $v$ 的分子有 $dN_v$ 个,将它们求和(对无穷小量的求和实际上就是积分运算)有

$$v_a = \frac{\sum v \cdot dN_v}{N} = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v dN_v = \int_0^{+\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

做代换 $x = \frac{mv^2}{2k_B T}$ ,则上式可以写作

$$v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \int_0^{+\infty} x e^{-x} dx$$

查阅积分表可得

$$\int_0^{+\infty} x e^{-x} dx = 1$$

于是

$$v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

至此,我们得到了关于分子运动速率的三个统计量:均方根速率 $u$ ,最概然速率 $v_m$ 和数学平均速率 $v_a$ .它们之间的比例关系如下

$$v_m : v_a : u = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$

### 1B.3 分子平动能的分布

从Maxwell分布很容易就能推出分子能量(这里指的就是平动能)的分布.

#### Derivation.

各分子的平动能为 $E = \frac{1}{2}mv^2$ ,于是

$$dE = mv dv$$

代入1B.2.2有

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp \left( -\frac{E}{k_B T} \right)$$

其实就是把 $f(v)$ 改写成 $E$ 的函数以得到关于能量的分布.

### Theorem 1B.3.1 三维空间中的能量分布函数

分子平动能在三维空间中的能量分布函数 $f(E)$ 为

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \exp \left( -\frac{E}{k_B T} \right)$$

对于任意的 $0 < E_1 < E_2$ ,分子能量 $E$ 满足 $E_1 < E < E_2$ 的概率为

$$P(E_1 < E < E_2) = \int_{E_1}^{E_2} f(E) dE$$

我们还可以考虑所有分子中能量大于 $E_0$ 的分子的数目 $N_{E_0 \rightarrow \infty}$ (这在化学反应动力学的研究中非常重要).根据1B.3.1就有

$$\frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = P(E_0 < E) = \int_{E_0}^{+\infty} f(E) dE$$

用分部积分法对上面的积分做展开,可得

$$\frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_0}{k_B T}} \exp \left( \frac{E_0}{k_B T} \right) \left[ 1 + \left( \frac{k_B T}{2E_0} \right) - \left( \frac{k_B T}{2E_0} \right)^2 + 3 \left( \frac{k_B T}{2E_0} \right)^3 - \dots \right]$$

一般情况下 $E_0 \gg k_B T$ ,因此求和项可以只保留第一项.于是我们有

### Theorem 1B.3.2 大于某个能量值的分子数目

气体分子能量大于某个定值 $E_0$ 的概率为

$$P_{E_0 \rightarrow \infty} = \frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_0}{k_B T}} \exp \left( \frac{E_0}{k_B T} \right)$$

通常在物理化学中,我们只需用到能量分布的近似公式,这是通过二维空间中的Maxwell速率分布推出的.在我们学习推导三维空间中的情况后,也许此时你可以先合上书,在草稿纸上自己演算一遍.



## Derivation.

设分子速率为 $v$ ,其速度在平面直角坐标系上可以分解为 $v_x, v_y$ .

同样地,建立一个二维的速度空间将每个分子对应到其上的一点.

考虑 $x$ 方向和 $y$ 方向的速率分布函数 $f_x(v_x)$ 和 $f_y(v_y)$ .与三维空间相同地,我们有

$$f(v_x) = \alpha e^{-\beta^2 v_x^2}$$

$$f(v_y) = \alpha e^{-\beta^2 v_y^2}$$

于是概率密度函数

$$\rho(v_x, v_y) = N f(v_x) f(v_y) = \frac{Nm}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{v^2}{2k_B T}\right)$$

做极坐标变换,即 $v_x = v \cos \theta, v_y = v \sin \theta$ ,则 $dv_x dv_y = v dv d\theta$ .考虑到所有速率为 $v$ 的分子,运动方向介于 $0$ 到 $2\pi$ 之间,于是

$$dN_v = \int_{v_x^2 + v_y^2 = v^2} \rho dv_x dv_y = \int_0^{2\pi} \rho v dv d\theta = 2\pi \rho v dv$$

从而速率分布函数

$$f(v) = \frac{dN_v}{dv} = 2\pi \rho = \left(\frac{Nm}{k_B T}\right) v \exp\left(-\frac{v^2}{2k_B T}\right)$$

与三维空间中同理可以推出

$$f(E) = \frac{N}{k_B T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

进行无穷积分可得

$$\frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = \int_{E_0}^{+\infty} f(E) dE = \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

这就是我们更常用的能量分布公式.事实上,这正是Boltzmann分布的结果.

### Theorem 1B.3.3 能量分布的近似公式

在二维空间中,气体分子的能量分布函数

$$f(E) = \frac{N}{k_B T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

气体分子能量大于某个定值 $E_0$ 的概率为

$$P_{E_0 \rightarrow \infty} = \frac{N_{E_0 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$$

这一结论在能量分布的推导中更加常用.

## 1B.4 分子的碰撞频率,平均自由程与隙流

### 分子的互碰频率与平均自由程

分子以很高的速度做无规则运动,每时每刻都在发生大量的碰撞.研究气体分子的碰撞过程对于了解气体的扩散,热传导等现象具有重要的意义.

#### Definition 1B.4.1 自由程与平均自由程

分子在两次连续碰撞之间所经过的路程称为**自由程**,记为 $l$ .

自由程在无规则地不断地改变着,其平均值称为**平均自由程**,记为 $\bar{l}$ .

我们知道,分子之间的碰撞实际上是分子靠近后相斥而使它们又互相远离的过程.为了方便地讨论这一过程,我们定义**有效直径**.

#### Definition 1B.4.2 有效直径

分子碰撞时,两个分子的质心所能达到的最短距离称为**有效直径**,记为 $d$ .

下面我们着手推导互碰频率与平均自由程.

#### Derivation.

设某个分子 $X$ 的半径为 $r$ ,平均速率为 $v_a$ ,在时间 $t$ 内与其它分子碰撞的次数为 $z'$ ,那么显然有

$$\bar{l} = \frac{v_a t}{z'} \quad (1)$$

我们假定在体积 $V$ 内均匀分布着 $N$ 个分子.首先,假设其它分子都是静止的,仅考虑 $X$ 分子.它在这段时间走过的路程为 $v_a t$ .我们要计算有多少分子会与之发生碰撞,就要考虑有多少分子会落在与 $X$ 的质心距离小于 $d = 2r$ 的范围 $D_X$ 内.

换一个角度思考这个问题,我们只需知道区域 $D_X$ 在这段时间扫过的体积和单位体积内的分子数 $n$ ,就可以知道与之发生碰撞的分子总数.

显然, $D_X$ 是一个以 $X$ 为球心,半径为 $d$ 的球.由于我们假设分子体积忽略不计,那么 $d$ 相对于 $v_a t$ 应当很小.于是,这个球扫过的体积可以近似为多段圆柱(这是因为 $X$ 由于碰撞而多次改变方向)的体积.这些圆柱的总长度为 $v_a t$ ,圆柱的半径为 $d$ ,因此

$$V_X = \pi d^2 v_a t \quad (2)$$

又因为单位体积内的分子数目为

$$n = \frac{N}{V} \quad (3)$$

于是与 $X$ 发生碰撞的分子总数(实际上就是碰撞次数 $z'$ )

$$z' = n\pi d^2 v_a t \quad (4)$$

然后再考虑每个分子都在运动的情况.这时,应当用平均相对速率 $v_r$ 代替上面式子中的 $v_a$ .

考虑两个分子 $X, Y$ 碰撞时速度(不妨记为 $\vec{v}_X, \vec{v}_Y$ )的夹角为 $\theta$ ,它们的相对速率 $v_r$ 应当为

$$v_r = |\vec{v}_X - \vec{v}_Y| = \sqrt{|\vec{v}_X - \vec{v}_Y|^2} = \sqrt{|\vec{v}_X|^2 + |\vec{v}_Y|^2 - 2|\vec{v}_X||\vec{v}_Y|\cos\theta}$$

先代入所有分子的平均速率 $v_a$ ,即 $|\vec{v}_X| = |\vec{v}_Y| = v_a$ ,则有

$$v_r = v_a \sqrt{2(1 - \cos\theta)}$$

$\theta$ 应在 $[0, \pi]$ 上均匀分布,则 $\cos\theta$ 应对称地取遍 $[-1, 1]$ 上的值.于是 $(1 - \cos\theta)$ 的均值为1,于是

$$v_r = \sqrt{2}v_a \quad (5)$$

将(5)代入(4)可得

$$z' = \sqrt{2}v_a \pi d^2 n t \quad (6)$$

于是平均自由程

$$\bar{l} = \frac{v_a t}{z'} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (7)$$

现在,考虑所有 $N$ 个分子,每个分子在时间 $t$ 内发生碰撞的次数均为 $z'$ .又因为每次碰撞都是两个分子参与的,因此实际次数应是上面计数方法所得的一半.这样,在单位体积内的碰撞频率

$$\nu = \frac{Nz'}{2Vt} = \frac{\pi d^2 n^2 v_a}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

将 $v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ 代入(8)有

$$\nu = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (9)$$

由两种气体构成的体系,其推导方法较为复杂.我们将公式列在后面,如果你有兴趣,可以自行查阅推导方法.

### Theorem 1B.4.3 气体分子的互碰频率与平均自由程

单组分气体的互碰频率 $\nu$ 为

$$\nu = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

平均自由程 $\bar{l}$ 为

$$\bar{l} = \frac{v_a t}{z'} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

上面的式子中的 $d$ 为有效直径, $n$ 为单位体积内的分子数目.

对于由A,B两种分子构成的双组分体系,我们不加证明地给出其互碰频率

$$\nu = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} n_A n_B$$

其中

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$$

为两种分子的有效直径的平均值. $\mu$ 代表折合质量,满足

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

$n_A, n_B$ 分别为单位体积内A和B的分子数目.

## 分子碰撞器壁的频率与隙流

同样地,分子与器壁也存在碰撞.我们可以用相似的方法推导气体与器壁的碰撞频率.

### Derivation.

考虑空间直角坐标系内分子的运动.根据气体分子运动的对称性,我们考虑 $x$ 方向上的速率 $v_x$ .我们已经在Maxwell分布的推导中得出了一维方向上的速率分布函数

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$$

这是一个尚未归一化的分布函数.据此可得

$$\overline{v_x} = \frac{\int_0^{+\infty} v_x f(v_x) dv_x}{\int_0^{+\infty} f(v_x) dv_x} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}$$

式中的积分可以查表求得.这样,我们就有

$$\overline{v_x} = \frac{1}{2} \overline{v_a}$$

仍设 $n$ 为单位体积内的分子数目.考虑垂直于 $x$ 方向上的一侧器壁的面积元 $dA$ ,那么应当只有一半的分子朝向此器壁运动.在时间 $t$ 内能撞击 $dA$ 的分子数目应当与以 $dA$ 为底, $\overline{v_x}t$ 为高的柱体内的分子数目的一半相同.因此单位时间单位面积内碰撞该壁的碰撞频率

$$\nu' = \frac{\overline{v_x} t dA \cdot \frac{n}{2}}{dA} = \frac{n \overline{v_x}}{2} = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$$

已知 $pV = Nk_B T$ ,即 $n = \frac{p}{k_B T}$ ,则有

$$\nu' = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

#### Theorem 1B.4.4 气体分子与器壁的碰撞频率

气体分子与器壁的碰撞频率(以分子数记)(简称碰撞频率) $\nu'$ 为

$$\nu' = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

如果碰撞频率以物质的量记,那么上式即为

$$\nu' = \frac{p}{\sqrt{2\pi M R T}}$$

不知道你有没有思考过一个带有小孔的气球缓慢向外漏气的情形.这是一个与气体分子碰撞器壁息息相关的一个物理过程,即**隙流**(顾名思义,就是从缝隙中流出).

#### Definition 1B.4.5 隙流

气体从一个小孔向容器外泄露的过程被称作**隙流**.

试想这一小孔即为我们在上述推导中的面积元 $dA$ ,那么原来应当撞击到 $dA$ 上的气体分子就改为泄露出容器.于是,隙流速率就等于碰撞频率.

#### Theorem 1B.4.6 隙流定律\*

气体隙流的速率 $v$ 为

$$v = \frac{p}{\sqrt{2\pi M R T}}$$

因此,在同一温度下,气体隙流的速率与其摩尔质量的平方根成反比.这一定律也被称为**Graham定律**.

利用隙流定律,我们可以通过测量隙流的速率以求算气体的摩尔质量:只需测定该气体与已知气体的隙流速率之比即可.此外,隙流还可以应用于同位素分离中.

# 1C 实际气体

“有时,你会发现科学家们做的假设也许比你的新年计划还要理想”。

实验发现,在实际情况下,真实气体的行为与理想气体状态方程有明显偏差.造成这一偏差是由于低温高压时,气体分子之间间距减小,其本身的体积不能再忽略不计,也不能看作弹性质点,1B.1.1的假设就失效了.基于此,人们提出了对理想气体状态方程的修正,即各类实际气体的状态方程.

## 1C.1 实际气体的行为

### 压缩因子与波义耳温度

实际气体,由于我们在本节导言中提到的原因,以及分子间作用力的缘故,常常会与理想气体状态方程有所偏离.我们需要定义一个能描述这种偏离的大小的参数.

Definition 1C.1.1 实际气体的压缩因子

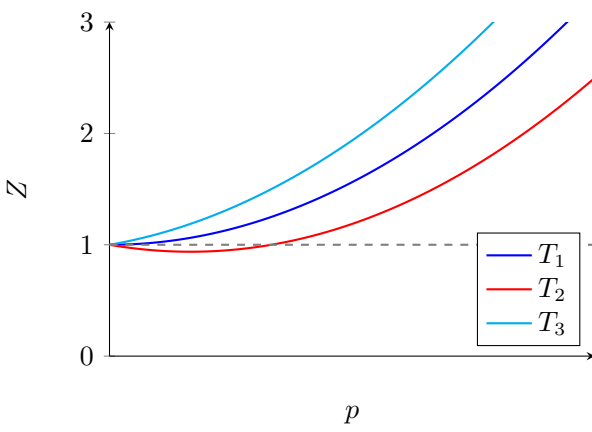
定义压缩因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT}$$

以衡量实际气体与理想气体的偏差程度.

压缩因子实际上反映了受到同样压力时,实际气体与理想气体的摩尔体积之比.因此,压缩因子 $Z$ 越大,实际气体越难被压缩(即难以液化).可以预见的是,当压力 $p \rightarrow 0$ 时,所有气体都符合理想气体状态方程,因此此时 $Z \rightarrow 1$ .

一般来说,实际气体的 $Z - p$ 曲线有两种类型.一种是随着 $p$ 增大而单调增大,一种是随着 $p$ 增大先减小后增大,如下图所示.



在某个特定的温度(即图中的 $T_1$ )下,当压力在 $p = 0$ 附近的一定范围内, $Z$ 的变化都不大,即满足

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = 0$$

时,在这一范围内用理想气体状态方程描述实际气体的偏差都是十分小的.这时的 $Z - p$ 曲线满足 $p = 0$ 时 $Z$ 对 $p$ 的偏导数为0.对这样的温度 $T_1$ ,我们做如下定义.

### Definition 1C.1.2 实际气体的波义耳温度

定义实际气体的波义耳温度 $T_B$ 为使得

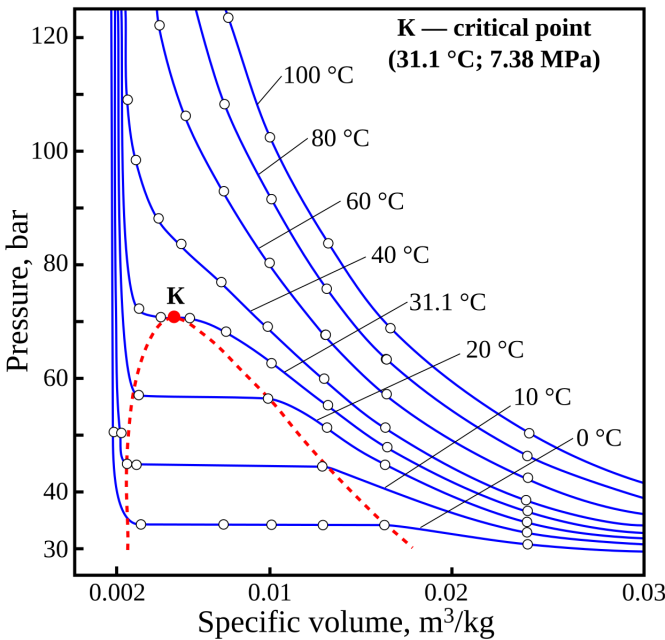
$$\left(\frac{\partial (pV_m)}{\partial p}\right)_{T_B, p \rightarrow 0} = 0$$

的温度.

当温度低于 $T_B$ 时, $\left(\frac{\partial (pV_m)}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} < 0$ .根据导数的知识,存在一段压强范围使得 $Z < 1$ ,即气体容易被压缩而液化.反之,当温度高于 $T_B$ 时,恒有 $Z > 1$ ,气体难以被压缩而液化.

### 实际气体的 $p - V$ 图

除了 $Z - p$ 图之外,我们还有一种描述实际气体行为的图像,即定温条件下的 $p - V_m$ 图.我们给出 $\text{CO}_2$ 在各个温度下的 $p - V_m$ 图以供参考(原谅笔者懒得自己画于是找了一张图).



上图中的曲线大致可以分为三类.

在较低的温度下,曲线大致可以分为三段.当 $V_m$ 较大时,曲线符合气体的一般性质,即体积减

小(压缩)时压力增大.然而,中间出现了一段水平线,表明此时压缩并不改变体系的压力.由此可以想见,气体在此过程中发生了液化,这条线上 $V_m$ 的减小表示液相占比的增多.最后一段时,已经完全是液体,压力线陡然上升,表示液体不易压缩.

在较高的温度下,曲线大致符合等轴双曲线的形状,即 $pV = C$ ,表示此时 $\text{CO}_2$ 的性质与理想气体差别不大.

我们注意到在这些曲线中有这样特殊的一条:等温线的水平部分缩成一点,在此出现**拐点**.

### Hint.

曲线的**拐点**的严格定义是曲线凹凸性发生改变的点.对于一个函数 $f(x)$ ,如果点 $(x_0, f(x_0))$ 是此函数(图像)的拐点,那么我们有 $f'(x_0) = f''(x_0) = 0 \neq f'''(x_0)$ .

你可以注意到,在这条线上方,不再出现表示气液共存的水平线.这代表一个简单的事实:在此曲线对应的温度之上,你无论如何操作都不再能得到液体.反之,在此温度之下,总存在气液共存的状态.我们给这一特殊的温度及其状态做如下定义.

### Definition 1C.1.3 临界态与超临界态

**临界态**是指纯物质的气、液两相平衡共存的极限状态.此时的温度为**临界温度** $T_c$ ,此时的压力为**临界压力** $p_c$ ,体积为**临界体积** $V_c$ ,统称为**临界常数**.该状态对应的等温线为**临界等温线**.

温度高于临界温度,压力高于临界压力的状态即为**超临界态**.

在临界态下,气-液两相的一切差别都消失了,比体积相同,表面张力为零,汽化热为零,因而气液两相的界面也将消失.在超临界态下,物质兼具气体和液体的性质,在工业上也有一定的应用(例如用超临界 $\text{CO}_2$ 萃取咖啡因).

我们对上述图中的区域也做一些描述.高于临界等温线的区域为单相区域,如果此时压力还高于临界压力,那么物质为超临界态,否则为气态;温度低于临界温度时,中间的帽形区域为气液两相共存的区域,帽形区域的边界与临界等温线所夹区域的左半部分为纯液相,右半部分为纯气相.

可以看出,当压力足够低或温度足够高时,气体总是无法液化,说明分子间作用力并不显著.此时的气体接近于理想气体.

## 1C.2 维里(位力)方程

对于现实中的问题,我们很难用纯理论化的方式对其进行量化.迄今为止,以及你以后看到的许多公式都只存在纸面上,尽管再精密,都和现实世界有一定的差距.实际气体的状态方程就是这样的问题.不过,我们还有一计:用足够多的参数拟合.

维里方程,又称为维里展开(virial expansion,此处的维里和位力都是音译),由Kammerlingh



Onnes提出,就是这样的一个用于拟合实际气体状态方程的方法.

### Theorem 1C.2 维里方程

在一定的温度下,压缩因子 $Z$ 应当是 $p$ 或者 $\frac{1}{V_m}$ 的函数.

将 $Z$ 对 $p$ 做级数展开,则有

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$

或者更常见地,对 $\frac{1}{V_m}$ 做级数展开

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

系数 $B', C', \dots$ 或 $B, C, \dots$ 被称为第二,第三,  $\dots$  **维里系数**,它们是关于温度的函数.

维里系数可以通过测定实际气体的 $p - V_m - T$ 数据后拟合得到.

在这里,我们需要做一些额外的说明.我们所说的压力 $p \rightarrow 0$ 时,实际气体符合理想气体状态方程,并非符合理想气体的所有性质.例如,理想气体的压缩因子 $Z$ 不论何时都等于1,因此对 $p$ 的变化率 $\frac{dZ}{dp} = 0$ .然而,对于符合维里方程(我们采取第一种形式)的实际气体,则有

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2C'p + \dots$$

当 $p \rightarrow 0$ 时有 $\frac{dZ}{dp} = B'$ .因此,变化率这一性质不一定与理想气体相符.然而,当上式中 $B' = 0$ 时,我们有

$$\left( \frac{\partial (pV_m)}{\partial p} \right)_{T_B, p \rightarrow 0} = \left( \frac{dZ}{dp} \right)_{p \rightarrow 0} = B' = 0$$

此时对应的温度即为波义耳温度.在波义耳温度下,气体符合 $pV \approx nRT$ 的压力范围比其它温度下更宽.

维里方程在实际生产过程中应用广泛(只要你的数据测得够多够准,你就可以得到足够精度的方程),并且无需对底层的热力学有了解.它甚至还可以用于液体和固体的状态方程.所谓参数够多,你就是造物主.

## 1C.3 van der Waals方程

### van der Waals方程及其物理意义

在所有描述实际气体的状态方程中,van der Waals(范德华)方程是最有名的.不仅是因为它与实验数据符合的相当好,还因它对理想气体状态方程进行了有物理意义的修正,而非简单的拟合(比如那些费尽心思凑出符合实验数据的公式的可怜的科研人员们).

### Theorem 1C.3.1 van der Waals 方程

我们有

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

其中 $a, b$ 为修正项,其物理意义将在接下来叙述.

#### Derivation.

我们来讨论如何得到这两个修正项.

理想气体状态方程 $pV_m = RT$ 中的 $V_m$ 应当指气体分子能自由活动的体积.现实世界中,我们不能忽略分子自身的体积,因此 $V_m$ 需要减去体积修正项 $b$ .

我们仍然拿出我们的边长为 $l$ 的正方体容器,并且向其中一个一个地加入半径为 $r$ 的球体分子.计算这些气体分子能自由活动的范围时,我们仍然把它们抽象成质点,但是任意两个质点之间的间距不能小于 $2r$ .

放入第一个分子 $X_1$ ,它与所有壁都至少应保持 $r$ 的距离(后面的分子也一样),因此它能自由活动的体积为

$$V_{1,\text{free}} = (l - 2r)^3$$

第二个分子 $X_2$ 除了与器壁保持不小于 $r$ 的距离之外,还要求不能进入以第一个分子为球心,半径为 $2r$ 的球内.因此 $X_2$ 能自由活动的体积为

$$V_{2,\text{free}} = (l - 2r)^3 - \frac{4}{3}\pi(2r)^3$$

依次类推,放入第 $N$ 个分子 $X_N$ 后,它能自由活动的体积为

$$V_{N,\text{free}} = (l - 2r)^3 - (N - 1) \cdot \frac{4}{3}\pi(2r)^3$$

平均来说,每个分子能自由活动的体积为

$$\begin{aligned}\overline{V_{\text{free}}} &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_{i,\text{free}} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( (l - 2r)^3 - (i - 1) \cdot \frac{4}{3}\pi(2r)^3 \right) \\ &= (l - 2r)^3 - \frac{1}{N} \cdot \frac{N(N - 1)}{2} \cdot \frac{32}{3}\pi r^3 \\ &\stackrel{N \gg 1, l \gg r}{=} V - N \cdot \frac{16}{3}\pi r^3\end{aligned}$$

按体积修正量的定义,此容器体积应为 $V_m$ ,含有 $N_A$ 个分子.因此,体积修正项为

$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$$

即体积修正项为1mol分子体积总和的四倍.

气体分子之间的作用力也是不可忽略的.当气体分子靠近容器壁时,在容器壁一侧的分子数目少,对其作用力小;在远离容器壁一侧的分子数目多,对其作用力大.总体来说,气体分子在靠近器壁时会被其余分子向后拉,导致实际压力小于理论压力.

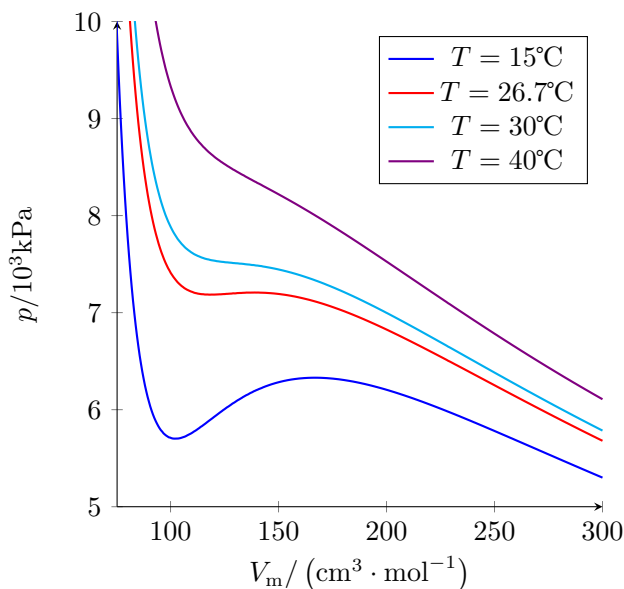
我们把这一差值称为内压力 $p_i$ .既然内压力是由于气体分子之间的相互吸引造成的,这一作用应当同时造成气体碰撞频率和碰撞时的动量的同时减小.而这两个量的减少各自都应正比于分子分布的密度 $\rho = \frac{N}{V}$ .因此(直觉地)可以得出, $p_i$ 应当与 $\rho^2$ 成正比,又因为 $\rho = \frac{N_A}{V_m}$ ,于是

$$p_i \propto \frac{1}{V_m^2} \quad \text{或} \quad p_i = \frac{a}{V_m^2}$$

上式中的 $a$ 就是分子间引力的校正项.

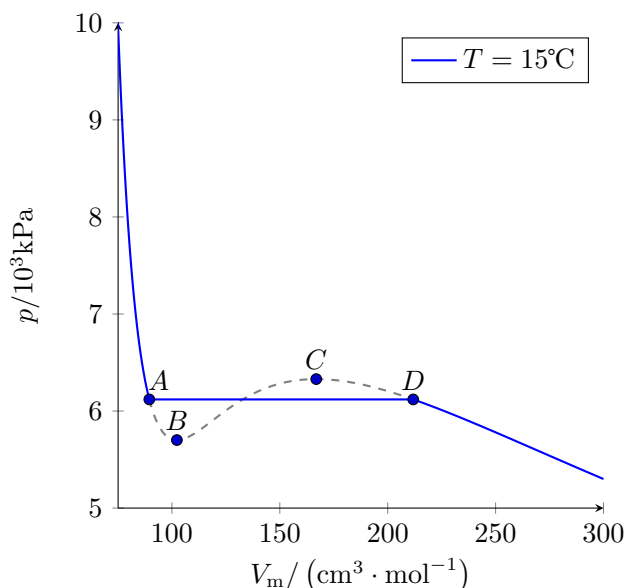
### van der Waals气体的 $p - V$ 图

虽然van der Waals方程并不是一个完全准确的方程,但由于其中的修正都是有比较明确的物理意义的,因此是我们研究实际气体行为的一个重要工具.下图给出了将 $\text{CO}_2$ 当作van der Waals气体处理时,在各自温度下得到的 $p - V_m$ 图.



我们似乎可以注意到,当温度低于某个温度时(例如图中的 $15^\circ\text{C}$ ), $\text{CO}_2$ 似乎在某一段上出现了压力和体积同时增大的状况.想想这个诡异的情况吧!当你把这气体放在带活塞的容器内并用力压它时,竟然会出现体积增大的现象.这是怎么回事呢?

事实上,如果你还记得我们在1C.1中给出的实际情况下 $\text{CO}_2$ 的 $p - V_m$ 图,就会发现这诡异的一段(和它左右的一小部分)实际上是代表气体发生液化的气液共存线,就像下面这样.



这一段不太符合事实的曲线段 $ABCD$ ,我们定义为**范德华环(van der Waals loops)**.替代范德华环的线段 $AD$ 将曲线分为面积相等的两个部分,这一替代称为**麦克斯韦构造(Maxwell construction)**.

#### Hint.

关于Maxwell构造的物理意义,我们将在**Chapter 4**中讲到实际气体的相变时再讨论.

虽然 $BC$ 段的上升是没有实际意义的(就像我们前面所说的那样),但在特定条件下,人们仍然复现了 $AB$ 段和 $CD$ 段的实验结果.

将气体在没有尘埃和电荷的空间中加压,则气体会由于缺乏凝结核而成为**过饱和蒸汽**,即图中的 $CD$ 段.如果向体系引入带电粒子,那么气体将迅速凝结为液体,回到 $AD$ 这条气液平衡线上.Wilson云雾室就是利用了气体的这一性质,将带电粒子射入过饱和蒸汽中,当粒子与蒸汽分子碰撞后,蒸气就将以这些被碰撞的分子为中心液化,形成一连串小液滴,从而反映其轨迹.

同样地,将纯的液体自 $A$ 点等温减压,由于缺少气化中心<sup>5</sup>液体会下降到 $B$ 点而不气化,成为**过热液体**.稍有扰动,液体就将发生剧烈气化,即**暴沸**现象.如果在实验或实际生产中出现这一现象,会造成巨大安全隐患.锅炉内反复煮沸的水,微波炉内加热的牛奶等等都可能发生暴沸.

我们由分析van der Waals方程得到了两种非平衡态的体系,即

#### Definition 1C.3.2 过饱和蒸汽

**过饱和蒸汽**是指蒸汽超过该温度下的饱和压力而不发生相变的现象.

<sup>5</sup>以后我们会知道,由于表面张力的缘故,纯液相中较难出现气泡.

从饱和蒸汽表来看,过饱和蒸汽的压力所对应的饱和温度高于目前本身的温度,所以过饱和蒸汽也叫做过冷蒸汽.

### Definition 1C.3.3 过热液体与暴沸

过热是指液体被加热到沸点以上的温度而不沸腾的现象,这样的液体称为过热液体.

暴沸是指过热液体突然剧烈沸腾的现象,通常在过热液体接触气泡或杂质时发生.

这说明van der Waals方程对实际气体的某些性质具有较好的符合性质.

## van der Waals气体的临界常数

对van der Waals气体的数学处理也是丰富而具有深刻的物理意义的,我们将在接下来给出一些例子.例如,我们可以求算van der Waals气体的临界温度 $T_c$ .

### Derivation.

我们在1C.1.3中已经知道临界温度 $T_c$ 下,曲线

$$p = \frac{RT_c}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

有拐点,于是存在 $V_m$ 使得

$$\begin{cases} \frac{dp}{dV_m} = \frac{2a}{V_m^3} - \frac{RT_c}{(V_m - b)^2} = 0 \\ \frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \end{cases}$$

于是

$$\frac{(V_m - b)^2}{V_m^3} = \frac{RT_c}{2a} \quad \frac{(V_m - b)^3}{V_m^4} = \frac{RT_c}{3a}$$

于是

$$\frac{(V_m - b)^2}{V_m^3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{(V_m - b)^3}{V_m^4}$$

于是

$$V_m = 3b$$

回代可得

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p = \frac{a}{27b^2}$$

于是我们有

### Theorem 1C.3.4 van der Waals气体的临界态

van der Waals气体的临界常数为

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad V_{m,c} = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

因此,可以通过测量 $T_c$ 和 $p_c$ 来得到 $a, b$ ( $V_{m,c}$ 不易测准,故不采用),即

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

通过适当的化简,我们还可以得到一个与 $a, b$ 无关的式子,即

$$\frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3}$$

所有van der Waals气体均应当满足此等式.不过,实际测量表明,只有He, H<sub>2</sub>等难以液化的气体才符合上述等式,可见van der Waals方程在极端条件下仍然有局限性.

### 对比状态定律

科学上研究不同物质特性的一种通用的方法是为它们选择一个同类的物理性质,并以此为基础设置一个相对标度.气体的临界常数就是一个很好的标定方法(这时的气体有诸多相似之处,我们已经在前面叙述过).因此,我们可以以此为基准建立一套标度体系.

### Definition 1C.3.5 对比变量

将气体的各状态函数与临界常数做比得到的无量纲量称作气体的**对比变量**,即

$$V_r = \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad p_r = \pi = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \tau = \frac{T}{T_c}$$

其中 $V_r, p_r, T_r$ 和 $\beta, \pi, \tau$ 为不同出处的记法. $\beta, \pi, \tau$ 分别称作**对比体积,对比压力和对比温度**.

1C.3.4的推导中已经将 $a, b$ 和 $R$ 用临界常数表出,因此van der Waals方程可以写作用临界常数表达的形式.那么这是否意味着对比变量之间也有类似于状态方程的等量关系呢?答案是肯定的.

### Derivation.

将我们在推导1C.3.4时求算的 $a, b$ 和 $R$ 代入1C.3.1可得

$$\left( p + \frac{3p_c V_{m,c}^2}{V_m^2} \right) \left( V_m - \frac{V_{m,c}}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{m,c}}{T_c} T$$

两边同时除以 $p_c V_{m,c}$ 可得

$$\left( \frac{p}{p_c} + \frac{3V_{m,c}^2}{V_m^2} \right) \left( \frac{V_m}{V_{m,c}} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$$

即

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau$$

### Theorem 1C.3.6 van der Waals气体的对比状态定律

任何van der Waals气体都满足

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau$$

事实上,我们有

### Theorem 1C.3.7 对比状态定律

在相同的对比体积和对比温度之下,不同的真实气体具有相同的对比压力,这一状态被称为对比状态.

对比状态定律对结构相近的分子符合地较好.在相同的对比状态下,这些物质的诸多物理性质(例如折射率,黏度等)具有简单的关系.这一定律很好地表现了宏观性质与微观结构的相关性.

“对比状态定律确实可以看作van der Waals方程最有用的副产品.” Guggenheim如是说.

# Chapter 2 热力学第一定律

如果你在第一章成功驯服了那群自由散漫的气体分子,那么恭喜——现在,你即将踏入热力学的核心战场,直面宇宙最公平的法则:能量守恒.是的,本章的主题可以用一句话概括:“能量不会消失,只会变着花样让你算到头秃.”

让我们先做个深呼吸(毕竟气体的体积变化你已了如指掌),然后思考一个灵魂问题:为什么你不能通过打开冰箱使得房间里更凉快?答案就在热力学第一定律的“铁三角”中:内能,功与热.它们的关系比你抽屉里的杂物还复杂,但数学表达却简单到令人怀疑人生—— $\Delta U = Q + W$ (注:公式的简洁程度与理解它的脑细胞死亡率成反比).

本章你将解锁以下成就:围观焦耳如何用搅拌水桶的执念证明“热与功是一家”;理解内能不是某种神秘内力,而是分子在微观层面集体狂欢的账单;发现迈尔医生一边给船员放血治坏血病,一边偷偷推演能量守恒的跨界操作;学会用系统与外界划分宇宙,从此理直气壮地把实验室爆炸归咎于“开放系统的不可控性”.

值得一提的是,本章的数学公式将比你的新年计划更守信用——它们绝不会凭空消失或无故增生.不过,符号规则可能会让你在功是正还是负的哲学问题中怀疑人生.(友情提示:小心在考试中上演负负得正的悲剧.)

最后,请牢记:热力学第一定律是宇宙的终极储蓄卡,能量可以转账,兑换,甚至分期付款,但余额永远不变.现在,就让我们一起走进这家银行,看一看存款规则吧.



## 2A 热力学的基本概念<sup>1</sup>

热力学(Thermodynamics,源自古希腊语 $\theta\epsilon\rho\mu\omicron\varsigma$ 和 $\delta\nu\nu\alpha\mu\iota\varsigma$ ),是研究热现象中物态转变和能量转换规律的学科.它着重研究物质的平衡状态以及为准平衡态的物理和化学过程.广义地说,热力学是研究系统宏观性质变化和系统状态变化的科学,它回答了一个过程能否发生的问题.

### 2A.1 系统

#### 系统是热力学研究的对象

我们进行科学研究时,需要确定所研究的对象,把研究的物质与其余分开(这一分隔可以是实际存在的,也可以是你假想的).我们对研究对象做如下定义.

##### Definition 2A.1.1 系统与环境

系统是人为划定的研究对象(以前也称为体系),而在系统外与系统密切相关且影响所能及的部分则称为环境<sup>2</sup>.

系统可以是一个反应容器,一台发动机,你的一个细胞,一杯水……你可以发现,系统和环境之间有时候是完全隔离的,有时候则不是.根据系统与环境之间的关系,我们可以对系统进行如下分类.

##### Definition 2A.1.2 系统的分类

根据系统与环境之间的关系,我们可以把系统分成如下三类.

1. 隔离系统:系统完全不受环境的影响,和环境没有物质或能量的交换;又称为孤立系统.
2. 封闭系统:系统与环境没有物质交换,但可以有能量交换.
3. 敞开系统:系统与环境既可以有能量交换又可以有物质交换.

敞开系统在我们的研究中提到的较少,而隔离系统和封闭系统是我们重点关注的研究对象.

#### 过程,途径和平衡态

世界是变化的,系统也是变化的.

##### Definition 2A.1.3 过程与途径

给定系统的两个状态,记为始态和终态.在一定环境条件下,系统发生由始态到终态的变

<sup>1</sup>本节的前两部分内容偏经验化和理论化,也没有严格的论证以支撑,在逻辑上可能也有不周之处,敬请谅解.

<sup>2</sup>你也可以简单地理解为除系统之外的其余部分.

化,则称系统发生了一个**热力学过程**,简称**过程(process)**.

系统从始态到终态的变化可以由一个或者多个步骤进行,这些步骤被称作**途径(path)**.

按照始态,终态的性质和过程中环境的性质,可以将过程大致分为如下几类.

#### Definition 2A.1.4 常见的过程

常见的过程有如下几类.

1. **等温过程**:系统在过程中保持温度不变,且等于恒定的环境温度.
2. **等压过程**:系统在过程中保持压力不变,且等于恒定的环境压力.
3. **等容过程**:系统在过程中保持的体积不变.  
刚性密闭容器内发生的过程一般都是等容过程.
4. **绝热过程**:系统在过程中与环境没有热的交换,或因变化太快而来不及与环境热交换.  
带绝热壁的容器内的过程,或者爆炸过程,都可以视作**绝热过程**.

一般来说,经过足够长的时间,系统总会达到一个稳定的状态,这一稳定状态下我们才能描述系统的各项性质(否则它们总是处于不断的变动中).因此,我们需要定义**平衡态**.

#### Definition 2A.1.5 热力学平衡状态

当系统的所有性质都不随时间而改变时,称系统处于**热力学平衡状态**.此时的系统须满足如下条件.

1. **热平衡**:系统各部分的温度相等.
2. **力平衡**:系统各部分没有不平衡的力存在.
3. **相平衡**:当系统有多个相时,物质在各相之间的分布达到平衡,相间没有物质的净转移.
4. **化学平衡**:如果系统内各物质发生化学反应,那么达到平衡后系统的物质组成不随时间而改变.

在本章(乃至热力学这一整个部分)我们都主要讨论平衡态(或者近平衡态)的系统.对于非平衡态的系统,我们将在之后讨论.

### 系统的性质

我们通常用系统的宏观可测性质(例如体积,压力,温度,物质的量,表面张力等等)来描述系统的热力学状态.这些性质称为**热力学变量**.根据热力学变量的性质,我们可以将其分为两类.

### Definition 2A.1.5 热力学变量的分类

根据是否具有加和性,可以将系统的热力学变量分为如下两类.

1. **广度性质**:又称为**容量性质**,其数值与系统的规模成正比.广度性质具有加和性,即系统的某种广度性质等于这系统各部分的这种广度性质的总和.
2. **强度性质**:其数值与系统的规模无关,不具有加和性(例如,你不能把两杯 $50^{\circ}\text{C}$ 的水混在一起并宣称现在它们是 $100^{\circ}\text{C}$ 的).

常见广度性质有物质的量,质量,热力学能<sup>3</sup>等;常见强度性质有压力,温度,密度,黏度等等.

回顾我们在1A.1中提到的状态函数,是为了描述系统的状态而存在的.因此,同一个状态的系统应当对应一个固定的状态函数值,而不论它是由什么途径得到的.因此,我们给出状态函数的严格定义.

### Definition 2A.1.6 状态函数

处于平衡状态的热力学系统,若其宏观物理量具有确定的值,并且这些物理量仅由系统所处的状态所决定,与达到平衡态的过程无关,我们就称这一物理量为系统的**状态函数**.

## 2A.2 热平衡,热力学第零定律和热

我们在1A中给出了温度的粗浅的定义,现在我们详细地再次论述这一概念.

温度的概念最初源于人类对冷热现象的直观感知.在日常生活中,人们通过触觉区分物体的“冷”与“热”,例如感知火焰的灼热,冰雪的寒冷,或通过观察自然现象(如水结冰或沸腾)推测环境温度的变化.古代文明已尝试量化冷热程度,例如中国汉代用“炭火变色”判断冶炼温度,古希腊通过混合冷热水调节沐浴温度.然而,这些方法依赖主观感受或经验观察,缺乏普适性和精确性.

17世纪后,随着温度计的发明,温度的测量逐渐脱离主观感知,成为基于物质热膨胀性质的客观物理量.例如,水银温度计通过液柱长度变化反映温度差异,首次将冷热程度转化为可量化,可复现的数值.这一工具的发展促使科学家追问温度的本质,最终通过热力学与统计力学的理论框架,将生活中的“冷热”抽象为描述系统热运动强度的物理量——温度.

我们不禁要问:为什么温度计能测定温度呢?这就要从它的原理——**热平衡**开始讲起.

### Definition 2A.2.1 热平衡

当两个或多个热力学系统通过导热壁(允许热量传递的界面)接触时,若它们的宏观性质在

<sup>3</sup>我们将在2B中提到热力学能的概念.

长时间后不再发生任何变化,则称这些系统达到了**热平衡**.此时,系统间的净热流量为零,但微观粒子仍存在动态的能量交换.

那么,温度计是如何判定温度相等的呢?换句话说,如果它和两个不同物体都建立了热平衡,这两个物体之间是否也能建立平衡呢?大量实验事实表明,热平衡具有递推性.

### Theorem 2A.2.2 热力学第零定律

若两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡状态,此两个系统也必互相处于热平衡.

热力学第零定律不能通过任何理论上的推导得出,这是一条类似数学中的公理的定律.

在我们的设想中,建立了热平衡的两个系统必定有一个相等的状态函数,我们就定义这一状态函数为**温度**.简而言之,如果两个系统建立了热平衡,那么它们的温度相等.热力学第零定律的实质是指出了温度这一状态函数的存在,并且给出了一种比较温度的方法.在比较各个系统的温度时,不需要将它们互相接触,只需将一个作为标准的第三系统分别于各个系统接触达到热平衡即可.这个作为标准的第三系统就是**温度计**.

人们对于热的本质的认识进行了长时间的探寻,一段时间内错误的“热质说”也甚嚣尘上.经由我们在1B中对温度的统计学概念的讨论,我们知道温度可以衡量微观分子做无规则运动的强度(实际上是平动能).当温度不同的系统接触时,应当通过分子的碰撞交换能量.经由这种方式交换的能量就是**热**.

### Definition 2A.2.3 热

**热**是由于温度不同而在系统与环境之间交换或传递的能量,用符号 $Q$ 表示.

当系统吸热时, $Q$ 取正值,即 $Q > 0$ ;系统放热时, $Q$ 取负值,即 $Q < 0$ .

### Hint.

热力学中的最基本的概念,即温度和热量,常常难以界定的十分妥帖.人们为了先有温度再有热量还是先有热量再有温度争论了许久.

一种观点认为,应该先引入温度的概念,然后定义热量为两个不同温度的系统接触时传递的能量;另一种观点认为,应该首先讨论热平衡(即宏观上没有热量的流动),然后定义温度为两个处于热平衡的系统所共有且相等的状态函数.应当说,温度和热量是两个相互依存的物理量,它们之间在逻辑上是循环的关系.

不过,你也许应当把主要的精力放在研究热力学的基本原理和将它们应用于解决化学中的实际问题,而非刻意追求形式逻辑上的圆满.毕竟这不是数学,而我们的理论已经能相当好地描述这个世界了.

## 2A.3 功

### 功的定义

你也许在初中物理中已经学过机械功,电功等等关于功的概念.在热力学中,功的定义如下.

#### Definition 2A.3.1 功

除了热以外以其它各种形式传递的能量称为功,用符号 $W$ 表示.

系统对外做功时, $W$ 取负值,即 $W < 0$ ;环境对系统做功时, $W$ 取正值,即 $W > 0$ .

#### Hint.

有别于我们提到的各种状态函数,功和热都是依赖于途径的.因此,为了以示区别,功和热对应的小量改用 $\delta$ 表示,而非其它状态函数所用的微分符号 $d$ .

一般来说,各种形式的功都是广度量和强度量的乘积.例如机械功是位移 $dx$ 与力 $F$ 的乘积,即

$$\delta W = F dx$$

而电功是电势差 $E$ 与电荷量 $dQ$ 的乘积,即

$$\delta W = E dQ$$

等等.强度量决定了能量的传递方向,广度量决定了功的大小.

宏观地看,功是大量质点以有序运动而传递的能量,热是大量质点以无序运动传递的能量.

### 膨胀功

气体的膨胀会对外界做功,这是机械功的一种简单的体现.设想气体存放在带活塞(与器壁之间无摩擦)的容器中,容器横截面积为 $A$ .设气体压力为 $p_i$ ,外界压力为 $p_e$ <sup>4</sup>.当 $p_i > p_e$ 时,气体就会向外膨胀,对外界做功.设活塞移动的距离为 $dx$ ,于是气体做的膨胀功 $\delta W$ 为

$$\delta W = -F_e dx = -\left(\frac{F_e}{A}\right)(A dx) = -p_e dV$$

需要注意的是,由于气体是对环境做功,因此计算力 $F$ 时应当计算外界对活塞的压力(你可以想象活塞上放了一个重物,重物对活塞的压力为 $F_e$ ,那么气体膨胀的力将用于抬升该重物,该力与抬升距离的乘积就是气体所做的功).

根据膨胀过程中外压的不同,我们可以对其做如下分类.

<sup>4</sup>此处的 $i$ 和 $e$ 分别指internal和external,用于表示内压和外压.

### Definition 2A.3.2

我们大致将气体的膨胀分为如下几类.

1. 自由膨胀:外压 $p_e$ 恒为0,即气体向真空膨胀.
2. 恒外压膨胀:外压 $p_e$ 恒为一定值.
3. 准静态膨胀<sup>5</sup>:外压 $p_e$ 保持比内压 $p_i$ 大一个无穷小量 $dp$ .

假定我们研究的气体是理想气体.现在,我们逐一推导在上述几种过程下气体从体积 $V_1$ 膨胀到 $V_2$ 时所做的功.

### Derivation.

1. 自由膨胀时,我们有

$$W = \int_{V_1}^{V_2} 0 dV = 0$$

这表明气体自由膨胀时不对外做功.

2. 对抗恒外压膨胀时,我们有

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_e dV = -p_e (V_2 - V_1)$$

如果气体发生了多次恒外压膨胀,那么只需分别计算即可.

3. 我们首先考虑气体体积变化为无穷小量 $dV$ 时,气体做的功

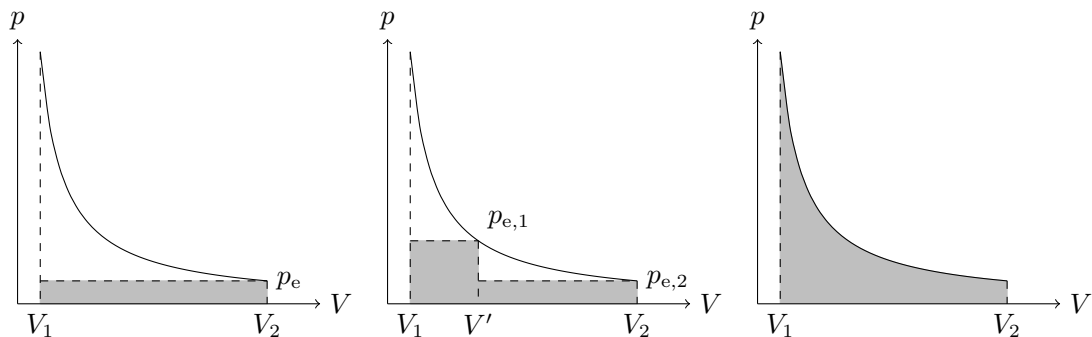
$$\delta W = -p_e dV = -(p_i + dp) dV$$

注意到其中有一个二阶无穷小量 $dp dV$ ,可以忽略(通俗地来说,你可以认为 $dp \ll p_i$ ,因此可以忽略不计),于是积分可得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_i dV = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

如果我们观察 $p - V$ 图像,就可以发现准静态膨胀是同一过程下系统做功最大的途径.当我们把 $p - V$ 曲线下的矩形取得足够细时,系统压力 $p_i$ 和环境压力 $p_e$ 差别足够小而可以忽略,此时众多的矩形的面积之和(根据定积分的定义)就等于 $p - V$ 曲线下围的面积,也就是准静态膨胀所做的功.除此之外的任何一种膨胀方式,所做的功均小于等于该曲线下围的面积.

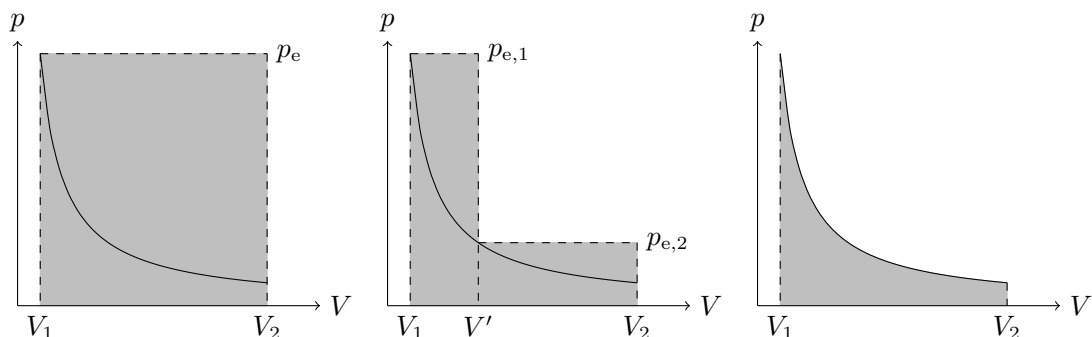
<sup>5</sup>此处的(以及本节之后的)准静态膨胀是指等温条件下的准静态膨胀.我们在2C中还会看到绝热条件下的准静态膨胀.



由此可见,即使始态和终态一样,过程中做的功 $W$ 也会随着途径的改变而改变.因此,功不是状态函数,它与变化的途径有着密切的联系.同样地,热也具有这样的性质.我们不能说系统中含有多少功或热,只能在具体的变化过程中求出功和热.

## 压缩功

与膨胀功类似,当气体被压缩时,环境对气体做功.我们来看以下三种对气体做功的方式.



可以发现,准静态压缩所做的功是最小的,而一次性恒外压压缩所做的功是最大的.

## 2A.4 准静态过程和可逆过程

### 准静态过程

我们已经在2A.3.2中提到了准静态膨胀.现在,我们对准静态过程进行较为严谨的定义.

#### Definition 2A.4.1 准静态过程

如果在一个过程的每个瞬间,系统都接近于平衡状态,其状态函数在系统的各部分都有确定的取值,整个系统可以看成一系列极接近平衡的状态构成,这样的过程被称作**准静态过程**.

在准静态膨胀中,不论何时内外压仅相差一个无穷小量 $dp$ ,可以近似地看作内外力平衡,因而是准静态过程.

准静态过程在实际上是办不到的(你不可能让一个系统在变化的同时时刻保持平衡),但当



一个过程进行地很慢时,这个过程就趋近于准静态过程.

## 可逆过程

考虑我们在上面提到的准静态膨胀和准静态压缩过程,你可以发现膨胀时系统对环境做的功恰好等于压缩时环境对系统做的功.换句话说,如果你把膨胀时做的功收集起来(例如转化为重力势能)并再次压缩,那么系统将复原.

然而,如果你采取了其它的膨胀方式,就会发现无论如何你不能用膨胀所做的功再将其压缩回原来的状态.如果你执意这么做,就会发现环境发生了不可逆的变化:它向系统做功,自己得到热<sup>6</sup>.

显然,准静态膨胀和压缩是特殊的,经过准静态膨胀后可以在不造成任何影响的情况下将系统和环境复原.这是一种在热力学中极为重要的过程,即可逆过程.

### Definition 2A.4.2 可逆过程

**可逆过程**是指过程发生后能够被复原并对系统本身或外界不产生任何影响的过程;另一种定义是系统能够在无能量损失或耗散的情形下通过无穷小的变化实现反转的热力学过程.

反之,如果采取任何方法都不能使系统和环境复原,就称为**不可逆过程**.

如果这一过程是一个循环的过程,那么系统和环境将恢复初始态而没有任何变化,称这样的过程为**可逆循环**.

很多实际过程都可以视作可逆过程,例如液体在沸点的蒸发,可逆电池在外加电动势和电池电动势近似相等时的充电和放电,等等.

以后我们将会知道,可逆过程是能量利用效率最高的过程.

---

<sup>6</sup>关于功和热转化的不可逆性,我们将在Chapter 3中讨论.



## 2B 热力学第一定律

“退休后打算做什么?”

“去当博物馆保安,看守‘永动机原型机’——反正它们永远不需要充电。”

“那是个空壳子啊喂!”

### 2B.1 热力学第一定律

#### 内能

一块烧红了的铁和一块常温下安静地躺在地面上的铁,相信你对它们蕴含的能量大小肯定有一个依赖于直觉的判断.在热力学中,“物质蕴含的能量”有一个准确的定义——**内能**.

##### Definition 2B.1.1 内能

系统的总能量称为**内能**,又称为**热力学能**,记为 $U$ .

通常,系统的内能是系统内所有粒子的动能与势能之和.

需要说明的是,系统总体的动能和势能并不包含在内能之中.你携带在高铁上的咖啡<sup>7</sup>和在家里喝的咖啡虽然速度不同,但是内能是相同的;同样,这罐咖啡的内能也不会因为你把它带到山上就发生改变.不过,要是你有兴趣加热或者冰镇这瓶咖啡,它的内能自然就会发生改变.

我们需要指出下一事实.

##### Theorem 2B.1.2 内能的性质

内能是状态函数.

这不难理解,毕竟无论经历怎样的改变,只要系统的状态确定,其中粒子的运动情况和相互作用就是确定的,内能也就是确定的.

#### 热力学第一定律

热力学第一定律的诞生与人类对“永动机”的追求密切相关.自中世纪起,许多人试图设计无需外部能量输入的机械(如利用重力,浮力或磁力的“自驱动机”),但均以失败告终.18世纪末,工业革命推动了对蒸汽机效率的研究,科学家逐渐意识到热,功与能量之间存在深层联系.

大量事实(例如Joule做的精确测定热功当量的实验)表明,能量不会凭空产生或消失,只会以不同的形式发生转化.这就是我们熟知的**能量守恒定律**.

能量守恒定理表明,一个孤立系统的总能量不会发生改变(这一系统不与环境发生能量或物质的交换,因而它的能量不会增加或减少).考虑到我们研究的体系的总能量一般指内能(通常你

<sup>7</sup>原稿为可乐,但考虑到可乐中的 $\text{CO}_2$ 容易逸出造成内能改变,因此改为咖啡.

也不会让它整体做奇怪的运动),因此我们就有**热力学第一定律**.

### Theorem 2B.1.3 热力学第一定律

隔离系统的内能是守恒的.其数学形式为

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

我们将在接下来的很多地方用到热力学第一定律.不过,在此之前,我们先引入一些别的状态函数以更好地描述系统.

## 2B.2 焓与热容

### 焓

假定系统在变化过程中不做其余功,则根据热力学第一定律有

$$\Delta U = Q + W$$

如果系统的变化是等容过程,那么 $W = 0$ ,于是

$$\Delta U = Q$$

如果系统的变化是等压过程,那么不妨设压力保持为 $p$ ,则有

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

即

$$U_2 - U_1 = Q - pV_2 + pV_1$$

移项可得

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

这告诉我们,等压过程下系统的热量变化等于始态和终态的 $(U + pV)$ 之差.这促使我们定义一个新的状态函数以更好地描述等压过程.

### Definition 2B.2.1 焓

焓是定义为 $U + pV$ 的状态函数,记为 $H$ .

上面的推导告诉我们,在没有其它功的情况下,等容过程中的热 $Q_V$ 全部用于系统热力学能 $U$ 的增加,而等压过程中的热 $Q_p$ 全部用于系统焓的增加.尽管我们不知道 $U$ 和 $H$ 的具体值,却可以通过测量上面两种过程中的热效应来衡量过程中的内能变化 $\Delta U$ 或焓变 $\Delta H$ .

由于化学反应更常见的是恒压反应,因此在处理化学问题时,焓也许更加常用.

## 热容

我们知道,使不同的系统升高相同的温度,需要提供的热也不同.在阳光照射下的沙滩,你会明显感觉沙子的温度比海水要高.因此,物质吸收热而升高温度的能力是不同的,这促使我们定义热容以定量地表述这种能力.

### Definition 2B.2.2 热容

热容的定义是系统升高单位热力学温度时吸收的热,记为 $C$ ,即

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

显然,热容与物质的量有关,因此定义摩尔热容为

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

我们已经知道,在等压和等容过程中,分别有

$$\delta Q_V = dU \quad \delta Q_p = dH$$

因此可以定义定压热容和定容热容.

### Definition 2B.2.3 定压热容和定容热容

定压热容 $C_p$ 和定容热容 $C_V$ 分别定义为

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

以及与2B.2.2类似地,也可以定义定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 和定容摩尔热容 $C_{V,m}$ .

有了上述两种热容,我们就可以计算等压过程中的焓变和等容过程中的内能变,即

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

其中 $T_1, T_2$ 分别为始态和终态的温度.

热容是温度的函数,这意味着它也可以做如下的展开

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \cdots \quad C_{V,m} = a' + b'T + c'T^2 + \cdots$$

实际计算中也常常用到这类展开式以求更精确的计算.

## 2C 热力学第一定律对气体的应用

作者很懒,于是什么都没留下.向各位征集导言.

### 2C.1 热力学第一定律对理想气体的应用

#### 理想气体的 $U$ 和 $H$

Gay-Lussac和Joule分别独立完成了真空膨胀实验.他们在水浴的容器中添加一块隔板,一边充入高压气体,另一边抽成真空.随后,撤掉挡板,气体向真空膨胀.水浴内的温度计显示温度没有变化,因此这个过程满足 $Q = W = 0$ ,因此热力学能 $U$ 没有变化.我们将从这一实验结果推出一个重要的推论.

#### Derivation.

对于定量的理想气体,其内能 $U$ 可以用 $p, V, T$ 三个变量中的两个进行表示.

假如我们选择 $T, V$ 作为 $U$ 的变量,对 $U$ 全微分可得

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

根据上述实验结果,有

$$dU = 0 \quad dT = 0 \quad dV \neq 0$$

于是

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

换用 $p, T$ 作为 $U$ 的变量,同理可得

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$$

这表明温度一定时,理想气体的 $U$ 不随 $p, V$ 的改变而改变. 又因为

$$\left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial(U + pV)}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \left( \frac{\partial pV}{\partial V} \right)_T$$

而对于定量的理想气体,温度一定时有 $pV = nRT = \text{定值}$ ,于是 $\left( \frac{\partial pV}{\partial V} \right)_T = 0$ ,从而

$$\left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0$$

同理可得

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

这表明温度一定时,理想气体的 $H$ 也不随 $p, V$ 的改变而改变.

### Theorem 2C.1.1 Joule定律

理想气体的热力学能和焓都是仅以温度为自变量的函数,与压力和体积无关,即

$$U = U(T) \quad H = H(T)$$

我们可以从分子动理论进行简单的解释:热力学能是分子的动能与相互作用的势能的总和.对于理想气体,动能仅与温度有关,而分子之间的相互作用力被忽略,即没有相互作用的势能这一项,因此其热力学能仅与温度有关.

#### Hint.

严格来讲,Gay-Lussac和Joule的实验并不精确,因为水的热容很大,一点小的热量变化也不会使温度发生明显改变.不过,我们仍然可以通过外推 $p \rightarrow 0$ 的情形来说明Joule定律的合理性.

在学习Chapter 3之后,我们可以根据Maxwell关系式来确证Joule定律的合理性.可以证明

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T - p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

对于理想气体有 $pV = nRT$ ,代入上式可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

而

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$

于是 $U, H$ 均不随 $p$ 和 $V$ 的改变而改变.

### 理想气体的 $C_p$ 和 $C_V$

考虑到

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

于是理想气体的定容热容也是仅与温度有关的函数.

对于等压过程,气体除了吸收热量升温之外,还要多吸收一部分热量膨胀对外做功,因此 $C_p$ 总是比 $C_V$ 大.我们现在来求两者的差值.

#### Derivation.

首先考虑对于所有系统的普适情况.

对于一个一般的系统,我们有

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (1)$$

考虑 $U$ 作为 $V, T$ 的函数和 $V$ 作为 $p, T$ 的函数,即

$$U = U(V, T) \quad V = V(p, T)$$

根据复合函数的链式求导法则有

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

将(2)代入(1)中可得

$$C_p - C_V = p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

上式就是一般气体的定压热容与定容热容之差的公式.对于理想气体,又有

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \quad (4)$$

将(4)代入(3)可得

$$C_p - C_V = nR \quad (5)$$

或

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (6)$$

于是,我们得到了以下重要定理.

### Theorem 2C.1.2 气体的 $C_p$ 与 $C_V$ 之差

对于一般的气体有

$$C_p - C_V = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

对于理想气体有

$$C_p - C_V = nR \quad \text{或} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

在以后,你也许会经常遇到要使用 $C_p$ 或 $C_V$ 却只给出了另外一种数据的情形,此时**2C.1.2**就将发挥它的作用.

## 理想气体的绝热过程

绝热过程是化学反应中的常见过程.对于气体的绝热膨胀,由于向外界做功的同时不能从外界吸收热,于是根据热力学第一定律可知气体的内能减小,温度必然降低.我们在此先讨论理想气体的绝热过程.

### Derivation.

在绝热过程中,  $Q = 0$ . 在不做非膨胀功的情况下, 我们有

$$dU = \delta W = -pdV$$

对  $U$  做全微分有

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT$$

由于理想气体满足  $p = \frac{nRT}{V}$ , 于是代入有

$$-\frac{nRT}{V} dV = C_V dT$$

即

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

我们已经知道  $C_p - C_V = nR$ . 令热容比  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ , 则有

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

如果  $C_V$  与温度无关(我们将来会知道对于理想气体, 其热容确实是常数), 那么上述式子积分可得

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

将  $T = \frac{pV}{nR}$  代入上式可得

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

因此, 我们可以得到理想气体绝热过程中满足的条件.

### Theorem 2C.1.3 理想气体的绝热过程

理想气体从  $T_1$  变化至  $T_2$  的绝热过程满足

$$W = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

且

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

在实际情况下,气体的变化一般介于等温过程和绝热过程之间,此时有 $pV^\beta = \text{常数}$  ( $1 < \beta < \gamma$ ).这种过程被称为多方过程.

## 2C.2 Carnot循环<sup>8</sup>

自从蒸汽机被发明以来,人们一直利用热机做功而应用于生产生活.

**Definition 2C.2.1 热机**

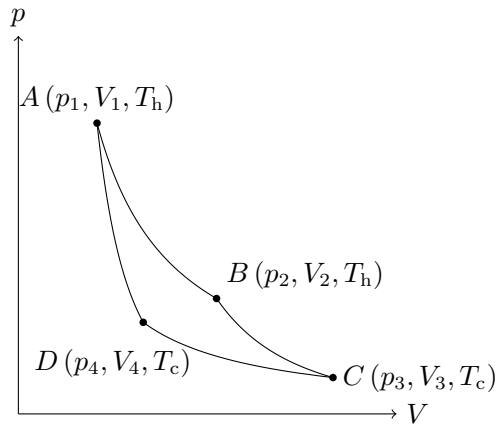
热机是能够将热源提供的一部分热量转化成为对外输出的机械能的机器.

一般的热机由高温热源<sup>9</sup>,低温热源,工作系统构成,在热源和工作系统之间用来进行能量传递和转化的媒介叫做工作物质.

19世纪初,蒸汽机的效率很低,只有3%到5%,大量的能量被浪费.热机工程师们望从理论上找出提高热机效率的办法.1824年,年轻的法国工程师N.L.S.Carnot设计了一个由两个等温过程和两个绝热过程构成的最简单的理想循环,后来被称为Carnot循环.这一热力学循环的提出为提高热机效率指明了方向,为推动热力学理论的发展做出了重要贡献.

### Carnot循环

我们先介绍Carnot设计的循环过程.



**Definition 2C.2.2 Carnot循环**

以 $n$  mol理想气体为工作物质,温度为 $T_h$ 的高温热源和温度为 $T_c$ 的低温热源作为能量来源,进行如下四个步骤.

**1. 等温可逆膨胀**

系统与高温热源 $T_h$ 接触,作等温可逆膨胀,由状态 $A(p_1, V_1, T_h)$ 变为状态 $B(p_2, V_2, T_h)$ .

<sup>8</sup>音译为“卡诺循环”.

<sup>9</sup>热源是具有恒定温度且温度不随吸收或放出热量而发生的系统.



## 2. 绝热可逆膨胀

系统离开热源,作绝热可逆膨胀,由状态 $B(p_2, V_2, T_h)$ 变为状态 $C(p_3, V_3, T_c)$ .

## 3. 等温可逆压缩

系统与高温热源 $T_c$ 接触,作等温可逆压缩,由状态 $C(p_3, V_3, T_c)$ 变为状态 $D(p_4, V_4, T_c)$ .

## 4. 绝热可逆压缩

系统离开热源,作绝热可逆压缩,由状态 $D(p_4, V_4, T_c)$ 变为状态 $A(p_1, V_1, T_h)$ .

接下来,我们来推导Carnot循环中各步骤的功和热,以计算整个循环的效率.

### Derivation.

1. 等温可逆膨胀时 $\Delta U_1 = 0$ ,且 $W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$ ,于是 $Q_h = -W_1 = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

2. 绝热可逆膨胀时 $Q = 0$ ,则 $W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_h}^{T_c} C_V \, dT$ .

3. 等温可逆压缩时 $\Delta U_3 = 0$ ,且 $W_3 = - \int_{V_3}^{V_4} p \, dV = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$ ,于是 $Q_c = -W_3 = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$ .

4. 绝热可逆压缩时 $Q = 0$ ,则 $W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_c}^{T_h} C_V \, dT$ .

由于2.和4.均为绝热过程,根据2C.1.3可知

$$T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1} \quad T_c V_4^{\gamma-1} = T_h V_1^{\gamma-1}$$

于是

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

于是

$$W_{\text{tot}} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4} = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$Q = -W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是我们有

### Theorem 2C.2.3 Carnot循环的功和热

系统完成一次2C.2.1所示的Carnot循环,做的总功为

$$W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

从高温热源吸收的热 $Q_h$ 为

$$Q_h = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

向低温热源放出的热 $Q_c$ 为

$$Q_c = nRT_c \ln \frac{V_1}{V_2}$$

## 热机效率

热机从高温热源吸热 $Q_h$ ,仅将一部分转化为功,将另一部分热 $Q_c$ 传递给低温热源.我们可以定义**热机效率**来衡量热机将吸收的热转化为功的比例.

### Definition 2C.2.4 热机效率

将热机对环境做的功 $W$ 和从高温热源吸收的热 $Q_h$ 之比称为**热机效率**,记为 $\eta$ .

对于Carnot热机有

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_c + Q_h}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} \quad (2)$$

因此,Carnot热机的效率 $\eta < 1$ .我们将在**Chapter 3**中证明所有工作于 $T_h$ 和 $T_c$ 的热机的效率都不可能超过Carnot热机,从而所有热机的效率都小于1.

## 制冷机与热泵

如果把Carnot热机沿 $A - D - C - B - A$ 的途径倒开,就得到了一个制冷机.此时,环境对系统做功,系统从低温热源吸收热量 $Q'_c$ ,向高温热源放出热量 $Q'_h$ .与热机相似的,我们可以定义**制冷效率**.

### Definition 2C.2.5 制冷效率

将制冷机从低温热源吸收的热量 $Q'_c$ 与环境对系统做的功 $W$ 之比称为**制冷效率**,记为 $\beta$ .

对于Carnot热机有

$$\beta = \frac{Q'_c}{W} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

对于制冷机,我们关注的是通过做功使得从低温热源中吸收热量.对于热泵,虽然它的本质是和制冷机相同的,不过我们更关心它向高温热源输送的热量.同样地,我们有热泵的工作效率.

### Definition 2C.2.6 热泵的工作效率

将热泵向高温热源放出的热量 $Q'_h$ 与环境对系统做的功 $W$ 之比称为热泵的工作效率,记为COP.

对于Carnot热机有

$$COP = \frac{Q'_h}{W} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

一般的商用热泵的COP在2到7之间,说明做1 J的功可以向高温热源输送2 J到7 J热能.这比直接用这些功转化为热量要高效得多.

## 2C.3 热力学第一定律对实际气体的应用

### Joule-Thomson效应

前面已经指出,Joule所做的自由膨胀实验并不精确.因此,在1853年,他与Thomson合作完成了节流膨胀实验.

节流膨胀实验在一段内部装有多孔塞(或节流阀)<sup>10</sup>的绝热管道中进行.将气体通入管道的一端,并调节该侧气体的压力恒定为 $p_1$ .随后,气体缓慢流经多孔塞,由于多孔塞的局部阻力,气体压力降低至 $p_2$ .经过一段时间达到稳定态后,入口和出口的气体温度各自稳定在 $T_1$ 和 $T_2$ .这一过程被称为节流膨胀过程.

#### Derivation.

我们假定体积为 $V_1$ 的气体经过上述节流膨胀后的体积变为 $V_2$ .

后来的气体对这气体做等温压缩,压力为 $p_1$ ,体积由 $V_1$ 变化至0,做的功为

$$W_1 = -p_1 \Delta V = p_1 V_1$$

气体从多孔塞出来后等温膨胀,对前面的气体做功,压力为 $p_2$ ,体积由0变化至 $V_2$ ,做的功为

$$W_2 = -p_2 \Delta V = -p_2 V_2$$

又因为这一过程是绝热过程,于是 $Q = 0$ .根据热力学第一定律有

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

即

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

即

$$H_1 = H_2$$

<sup>10</sup>Joule也许采用的是棉花或者软木塞.

### Theorem 2C.3.1 节流膨胀过程

节流膨胀前后,气体的焓不变.

实验发现实际气体经过节流膨胀后温度会发生改变,这表明实际气体的焓可能还与压力有关.Joule和Thomson为了定量描述这种效应而提出了Joule-Thomson系数.

### Definition 2C.3.2 Joule-Thomson系数

实际气体经节流膨胀后的温度变化与压力变化的比值的微分形式为

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

称作**Joule-Thomson系数**.它表示气体经过节流膨胀后温度随压力的变化率,是一个微分效应(即 $H$ 一定时 $T-p$ 曲线的斜率),因此又称为**微分节流效应**.

在常温下,一般气体的 $\mu_{J-T}$ 都是正值,这表明经过节流膨胀后温度下降.不过, $H_2$ 和He等气体的 $\mu_{J-T}$ 在常温下是负值.不过,在较低的温度下,它们的 $\mu_{J-T}$ 也会变成正值. $\mu_{J-T} = 0$ 时的温度称为**转化温度**.

下面讨论 $\mu_{J-T}$ 的正负情况.

### Derivation.

对于定量的气体, $H$ 是 $T, p$ 的函数.对 $H$ 做全微分有

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

节流膨胀过程是等焓过程,因此 $dH = 0$ ,于是

$$\begin{aligned} \mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H &= - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial(U + pV)}{\partial p} \right)_T \\ &= \left[ - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right] + \left[ - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \right] \end{aligned}$$

对于理想气体,由于 $\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T = 0$ ,因此其 $\mu_{J-T} = 0$ .

而对于实际气体,由于其内能不仅是温度的函数,还与压力有关.对于一般的气体,等温下压力增大,必须吸收能量以克服分子间作用力,因此

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T < 0$$

而后一项则可以由等温 $p-V$ 图求出.

Joule-Thomson效应最重要的用途是给气体降温.显然,只有 $\mu_{J,T} > 0$ 的气体才能通过节流膨胀而降温.

## 实际气体的 $U$ 和 $H$

在下一章中,借助Maxwell关系式可以得出

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

因此,只要知道实际气体的状态方程,就可以求出等温下实际气体的 $U, H$ 随 $p, V$ 变化的关系.下面以van der Waals气体为例求 $U, H$ 随 $p, V$ 的变化关系.

### Derivation.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{nR}{V - nb} - p = \frac{an^2}{V^2}$$

所以等温条件下van der Waals气体从体积为 $V_1$ 变化至体积为 $V_2$ 的内能变和焓变为

$$\Delta U = an^2 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$\Delta H = an^2 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + \Delta(pV)$$

按照分子动理论的观点,体积膨胀后应当克服分子之间的引力做功.因此,可以用等温膨胀时反抗分子间引力(即我们在1C.3.1中提到的内压力 $p_i$ )所做的功衡量此过程的内能变化,即

$$p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2} \quad \Delta U = p_i dV$$

可以发现,这样的推导和1C.3中的论述得到了相同的结果.这进一步表明了van der Waals方程的正确性.

# Chapter 3 热力学第二和第三定律

沙漏里的粒子开始攀爬峭壁  
最后一滴墨  
在宣纸上晕染出  
无限种灰  
废墟中  
所有钟表都指向同一处锈斑  
齿轮咬碎的呼吸凝结成  
不可逆的琥珀  
我在绝对零度的冰晶体表面  
反复擦拭指纹  
那些被冻结的数字仍以恒定的速度  
坠入熵的沼泽  
公式在高温中解开发髻  
散落成无法拾取的碎片  
宇宙的账簿正在被夜蛾蚕食  
每页都写着  
借来的光  
终将归还给永夜  
而微观世界的深处  
有座正在塌缩的圣堂  
黑色十字架上  
挂满结霜的证明

## 3A 熵与热力学第二定律

“既然大海是一个巨大的恒温热源,那么我们为什么不提取海水中的热量来给远洋航行的船功能呢?”

“傻瓜,你不知道热力学第二定律吗?”

### 3A.1 热力学第二定律

想象一个网球在地上弹跳的过程,显然它会随着弹跳次数的增加而降低高度,最终静止在地面上.在这一过程中,网球的机械能转化为地面和网球的热能.显然,这一过程是自发进行的,无需外力的干涉(除了重力,不过我们可以把地球和网球作为系统).

#### Hint.

关于自发过程的准确的描述,也许并没有一个很清晰的答案.一般来说,我们认为自发过程是使得系统从非平衡态趋向平衡态的过程,或者认为它是热力学上的不可逆过程.这两种说法应当是等价的,并且也符合我们对客观世界的认识.

然而,从来没有人看到过一个在地上的网球自发的降低它的温度而从地面上弹跳起来.换言之,在不施加干预的情况下,热能不能自发的转化为机械能.

种种迹象表明,热能和其余形式的能量似乎不能随意的转化.因此,在观察了大量实验现象后,Kelvin和Clausius分别总结出了热力学第二定律的两种表述.

#### Theorem 3A.1.1 热力学第二定律

热力学第二定律有如下两种自然语言表述方式.

**Kelvin表述:**不可能从单一热源取出热使其完全转化为功而不发生其它变化.

**Clausius表述:**不可能把热从低温物体传到高温物体而不发生其它变化.

尽管表述方法有差别,实际上两种说法是等价的.我们在此用Carnot热机做简单地说明.

#### Proof.

如果Clausius表述不成立,考虑一个工作于高温热源 $T_h$ 和低温热源 $T_c$ 之间的Carnot热机.假定Carnot热机从高温热源吸热 $Q_h$ ,其中一部分 $Q_c$ 传给低温热源,另一部分 $W = Q_h - Q_c$ 用于做功,然后再从低温热源传递 $Q_c$ 的热量至高温热源.这一过程的净结果是Carnot热机从高温热源吸收了 $Q_h - Q_c$ 的热量并全部用于做功,这与Kelvin表述相悖.

如果Kelvin表述不成立,那么假定某热机能从低温热源 $T_c$ 吸热 $Q$ 并将其全部转化为功 $W$ ,然后考虑另一个热机将功 $W$ 全部转化为热 $Q$ 并传递给高温热源 $T_h$ (这在实际中是可以做到

的).这一过程的净结果是从低温热源吸热 $Q$ 并全部传递给高温热源而不发生其它变化,这表明Clausius表述不成立.

于是我们可以知道两者是等价的.

热力学第二定律否定了第二类永动机<sup>1</sup>的存在,我们不能随意地无限地从一个热源中提取热量,也不能将热全部转化为功而不引起其余变化.这表明热机的效率存在一定上限.下面我们来探究热机能达到的最高的工作效率.

## 3A.2 Carnot定理

Carnot循环为提高热机效率提供了理论指导.事实上,它也成了热机效率的上限.尽管提出这一点早于热力学第二定律的提出,不过正确地证明它仍然需要用到热力学第二定律.下面我们来论证之.

### Proof.

设在高温热源 $T_h$ 和低温热源 $T_c$ 之间有可逆机 $C$ (例如Carnot热机)和另一任意的热机 $I$ 工作.调节两个热机做的功相等,即 $C$ 从高温热源吸热 $Q_C$ ,做功 $W$ ,放热 $Q_C - W$ 到低温热源; $I$ 从高温热源吸热 $Q_I$ ,做功 $W$ ,放热 $Q_I - W$ 到低温热源.于是两者的热机效率分别为

$$\eta_C = -\frac{W}{Q_C} \quad \eta_I = -\frac{W}{Q_I}$$

取 $W$ 为其绝对值.

现在,假设 $I$ 的效率大于 $C$ ,于是

$$\eta_I = \frac{W}{Q_I} > \frac{W}{Q_C} = \eta_C$$

即 $Q_C > Q_I$ .

现在以 $I$ 带动 $C$ 倒开,使得 $C$ 成为制冷机.这样, $I$ 从高温热源吸热 $Q_I$ 后放热 $Q_I - W$ 到低温热源,然后 $C$ 从低温热源吸热 $Q_C - W$ ,接受 $I$ 做的功 $W$ 后将 $Q_C$ 的热量传递至高温热源.

由于 $Q_C - Q_I > 0$ ,于是这一过程的净结果是从低温热源吸收 $Q_C - Q_I$ 的热量传递至高温热源,而没有引起其它变化.这显然违反了Clausius表述,因此我们的假设不成立,于是

$$\eta_I \leq \eta_C$$

这就证明了我们的命题.

另外,这一证明过程还说明任何可逆机的效率都是相同的.考虑将上述热机 $I$ 换成可逆机 $C'$ ,则有

$$\eta_{C'} \leq \eta_C$$

<sup>1</sup>第二类永动机即违反Kelvin表述的机器,例如从海水中提取热量驱动轮船工作(这实际上需要一个与海洋规模相当且温度低于海水温度的热源).因此Kelvin表述也可以表达为:第二类永动机不可能造成.



交换 $C$ 与 $C'$ 的位置,又可以得到

$$\eta_C \leq \eta_{C'}$$

于是

$$\eta_{C'} = \eta_C$$

### Theorem 3A.2.1 Carnot定理

所有工作于同温热源和同温冷源的热机,其效率都不可能超过可逆机.

## 3A.3 熵

### 熵的热力学定义

回忆我们在2C.2.4中提到的Carnot热机的效率

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h}$$

这表明

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

再回想我们再上一节中所证明的所有可逆机的效率都相等,可逆循环过程是否都满足上面的条件呢?答案是肯定的<sup>2</sup>.

#### Proof.

考虑一个可逆循环的过程 $X$ ,在 $p - V$ 图上应当表现为一条闭合的曲线 $L$ .我们为其选定一个方向(例如逆时针方向),并记作 $L^+$ .

在 $L$ 上按循环的方向取两点 $P, Q$ ,过 $P, Q$ 两点作可逆绝热线 $l_P, l_Q$ .

然后作等温线 $l_1$ 分别交 $l_P, l_Q$ 于 $A, B$ ,并且使得气体按 $P - A - B - Q$ 和 $P - Q$ 的过程所作的功相等(这实际上只需要等温线截 $L, l_P, l_Q$ 所得的两个三角形面积相等).

现在,假定 $l_P, l_Q$ 再交 $L$ 于 $M, N$ ,类似地,作等温线 $l_2$ 交 $l_P, l_Q$ 于 $C, D$ ,使得气体按 $M - C - D - N$ 和 $M - N$ 的过程所作的功相等.

这样, $l_1, l_2, l_P, l_Q$ 分别是两条等温线和绝热线,于是 $A - B - D - C$ 构成一个Carnot循环.

我们用上述办法把 $L$ 足够精细地划分,使得 $L$ 的每一段都可以用Carnot循环来代替.

对于每一个小的Carnot循环,都有

$$\frac{\delta Q_{i,h}}{T_{i,h}} + \frac{\delta Q_{i,c}}{\delta T_{i,c}} = 0$$

<sup>2</sup>这里的证明只做简略的说明.

其中由于我们的分割足够精细,因此 $Q$ 可以写成无穷小量 $\delta Q$ .我们把上面的式子对 $i$ 求和(高温热源和低温热源的温度/热量可以归属于 $L^+$ 这一整个循环,就不必区分),即有

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

由于可逆循环在 $p - V$ 图上是性质良好的光滑图像,因此将其无限细分并进行上述替代是可行的.将求和符号改写为积分,就有

$$\oint_{L^+} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

这里的 $\oint$ 符号为环程积分符号,意为按照曲线 $L^+$ 的路径进行积分<sup>3</sup>.

考虑 $L$ 上的两点 $A, B$ ,有两种方向相反的沿 $L$ 从 $A$ 到 $B$ 的路径,不妨记为 $(\widehat{AB})^+$ 和 $(\widehat{AB})^-$ ,就有

$$\oint_{L^+} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(\widehat{AB})^+} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(\widehat{AB})^-} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

于是

$$\int_{(\widehat{AB})^+} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(\widehat{AB})^-} \frac{\delta Q}{T}$$

把任意两条从 $A$ 到 $B$ 的可逆过程对应的路径拼接成 $L$ ,就可知对于任意可逆过程,  $\int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$  是定值.于是Clausius据此定义了一个状态函数 $S$ ,其变化值就是任意可逆过程中  $\int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$  的值,即

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_{AB} \frac{\delta Q}{T}$$

将上式两边微分可得

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

这个状态函数就是我们所说的熵.

### Definition 3A.3.1 熵的热力学定义

熵(用符号 $S$ 表示)是这样的一个状态函数,对给定系统的任意可逆过程 $L$ 都有

$$\Delta S = \int_L \frac{\delta Q}{T}$$

其微分形式为

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

需要注意的是,上面的 $\delta Q$ 指可逆过程的热量变化.

<sup>3</sup>实际上这是第一型曲线积分.关于曲线积分的内容详见数学基础部分.

## Clausius不等式

我们已经定义了一个全新的热力学函数以描述系统的某种性质.尽管它的中文名——熵是好理解的,由胡刚复教授取热温商(即可逆过程中热量与温度的商)之意译成.

然而,Clausius给它取的名字却为Entropy,其希腊语意为:一个系统不受外部干扰时往内部最稳定状态发展的特性.这和我们刚刚的推导似乎没有什么关系,毕竟我们一直讨论的是可逆过程,而这里似乎谈论的是自发变化(即不可逆过程)的特性.为此,我们需要知道这句话和我们定义的熵之间的联系.

### Derivation.

回忆我们在证明Carnot定理时使用的两个热机 $C$ 和 $I$ .不难知道

$$\eta_I = \frac{Q_{I,c} + Q_{I,h}}{Q_{I,h}} = 1 + \frac{Q_{I,c}}{Q_{I,h}}$$
$$\eta_C = 1 - \frac{T_h}{T_c}$$

现在假定 $I$ 是不可逆机,则 $\eta_I < \eta_C$ ,于是

$$1 + \frac{Q_{I,c}}{Q_{I,h}} < 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

即

$$\frac{Q_{I,c}}{T_c} + \frac{Q_{I,h}}{T_h} < 0$$

考虑由热机 $I$ 完成的从状态 $A$ 到状态 $B$ 的不可逆过程 $L_1$ ,并假设 $I$ 与多个热源 $T_1, \dots, T_n$ 接触,分别吸收的热量为 $Q_1, \dots, Q_n$ ,于是有

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0$$

再考虑状态 $B$ 到状态 $A$ 的可逆过程 $L_2$ . $L_1 + L_2$ 仍是一个不可逆过程,于是有

$$\oint_{L_1+L_2} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

这里把求和符号改为积分符号,且由于 $L_1 + L_2$ 是一个循环构成,故采取环程积分.又由于

$$\int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S = S_A - S_B$$

代入上式有

$$\int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} < S_A - S_B$$

这表明系统经历不可逆过程的热温商小于系统的熵变.如果 $A$ 和 $B$ 足够接近,就有微分形式

$$\frac{\delta Q}{T} < dS$$

这里的 $\delta Q$ 是不可逆过程的热量变化.

这样就得到了热力学第二定律的数学表示形式——Clausius不等式.

### Theorem 3A.3.2 Clausius不等式

对于任意过程都有

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

或其微分形式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

当且仅当该过程是可逆过程时等号成立.

现在,我们知道熵变可以判断过程是否是可逆变化.这就涉及到了熵增加原理.

### 熵增加原理

在一个绝热系统中, $\delta Q = 0$ ,于是根据3A.3.2就有

$$dS \geq 0$$

这表明绝热系统中的任意变化都不会使系统的熵减小.隔离系统当然也是绝热系统,于是上述结论可以表述为以下原理.

### Theorem 3A.3.3 熵增加原理

绝热系统(或隔离系统)中的任意过程都不会使熵减小.特别地,如果这一过程是不可逆过程,那么系统的熵将增大.

熵增加原理也可以表述为:绝热系统中的任意自发变化都朝着熵增大的方向进行.

我们知道,一个自发过程是系统从非平衡态趋向平衡态的过程.倘若系统处于平衡态,那么其中发生的过程不可能为自发过程(否则这与系统达到平衡态相悖),也不可能是非自发过程(否则,将该过程反过来即为自发过程).这表明处于平衡态的系统中只能发生可逆过程.

综合上述论述,我们可以得出以下结论.

### Theorem 3A.3.4 绝热系统熵最大的状态

处于平衡态的绝热系统的熵最大.

这是很好理解的,因为如果系统不处于平衡态,那么就会发生某些自发过程趋近平衡态并且使熵增大;直至达到平衡态时,不能再发生自发或非自发变化,只能发生可逆变化,熵也就不再改变了.

## 3A.4 熵和能量退降

我们似乎可以从Carnot定理发现这样一件事实,即能量是有区别的,同样的热在高温热源和低温热源上表现出的做功的能力是不同的.我们可以对这一过程进行具体地推导.

### Derivation.

考虑三个热源 $A, B, C$ ,其中 $T_A > T_B > T_C$ .

考虑工作于 $A, C$ 之间的Carnot热机,其热机效率为 $\eta_{AC} = 1 - \frac{T_C}{T_A}$ .

考虑工作于 $B, C$ 之间的Carnot热机,其热机效率为 $\eta_{BC} = 1 - \frac{T_C}{T_B}$ .

由于 $T_A > T_B$ ,于是 $\eta_{AC} > \eta_{BC}$ .这表明同样从 $A, B$ 吸热 $Q$ ,所能做的功是不等的,温度更高的 $A$ 中取出的热的做功能力就更强.我们有

$$W_{AC} - W_{BC} = Q(\eta_{AC} - \eta_{BC}) = T_C \left( \frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} \right)$$

考虑从 $A$ 向 $B$ 直接传热的过程,这显然是一个不可逆过程(否则将违背Clausius表述),于是这一过程的熵变

$$\Delta S = \frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} > 0$$

这就再一次验证了 $W_{AC} > W_{BC}$ ,即高温热源的热做功能力更强.

这就表明,系统熵的增加会导致其中一部分能量失去做功的能力.尽管能量是守恒的,但是功可以无条件地转化为热,热却不能无条件地转化为功,必须要将一部分热传递给低温热源.这说明功的“等级”是高于热的.同样,高温热源的热做功的能力就比低温热源要强,因此高温热源的热“等级”也是高于低温热源的.

因此,不同“等级”的能量的转化是不可逆的,尽管能量总体是守恒的,但是其做功的能力会越来越低.这就是我们说的能量退降.

## 3B 熵的统计学意义<sup>4</sup>

“如果下次你的家长指责你的房间太过混乱,你可以微微一笑,并指出你的衣服和书的混乱摆放是熵增的,因而是自发的.你在帮宇宙执行它的规律.”

### 3B.1 熵与热力学概率的关系——Boltzmann公式

回忆我们在3A.1中提到的网球,它经由一个不可逆过程将机械能(也就是功)转化为了热.我们在2A.3中提到了功与热的统计学意义,那么这一过程就是大量质点由有序运动传递的能量变为大量质点无需运动传递的能量.

我们再考虑一个经典的不可逆过程:气体在绝热容器中向真空膨胀.显然,气体不会自己坚决地待在容器的某一个角落,而是会自发地,均匀地布满容器.或者,更严谨地说,气体分子在宏观上均匀地处在容器中的概率最大.

显然,系统中的各分子处于一个无序运动的状态的概率要比它们同时做有序运动的概率大得多,系统中的各分子均布的概率也比它们同时处在系统中的某一部分的概率大.这似乎告诉我们熵与概率有一定的关系.为此,我们先定义热力学概率.

#### Definition 3B.1.1 热力学概率

系统处于某宏观状态时对应的微观状态数即为系统处于此宏观状态的热力学概率.

我们做一个简单的说明.假定一个容器中的分子有两种微观状态,即在左半部分和右半部分,处于这两种微观状态的概率是等同的.容器中的 $2N$ 个分子在左边有 $n$ 个,在右边有 $2N - n$ 个的状态数为 $C_{2N}^n$ <sup>5</sup>,即处于此状态的热力学概率为 $C_{2N}^n$ ,当 $n = N$ 时取到最大,即该系统的分子在左右均匀分布的热力学概率最大.

我们采取如下方式简单地推导熵与热力学概率的关系.

#### Derivation.

考虑一个体积为 $V$ 的绝热容器,其中的气体分子数目为 $N$ ,将其可逆膨胀至体积为 $V'$ .

记膨胀前后气体的状态分别为 $A$ 和 $B$ .

膨胀后在原先的体积为 $V$ 的部分中找到一个气体分子的概率为 $\frac{V}{V'}$ ,于是所有 $N$ 个分子处于原先的部分的概率为

$$\left(\frac{V}{V'}\right)^N$$

<sup>4</sup>本节关于熵的统计学意义的解释是十分粗浅的,而在你学过统计热力学基础后会对这一内容有更深刻的理解.

<sup>5</sup>这是组合数公式, $C_n^m = \frac{n!(n-m)!}{m!}$ .

因此,  $A$  与  $B$  对应的微观状态数  $W_A$  和  $W_B$  之比为

$$\frac{W_A}{W_B} = \left( \frac{V}{V'} \right)^N$$

两边取对数就有

$$\ln \frac{W_A}{W_B} = N \ln \frac{V}{V'}$$

由于系统绝热, 于是根据热力学第一定律有

$$\delta Q = -\delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

由于过程可逆, 于是将  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  代入可得

$$dS = -nR \frac{dV}{V}$$

两端积分可得

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \ln \frac{V'}{V}$$

于是

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V'}{V} = Nk_B \ln \frac{V'}{V} = k_B \ln \frac{W_B}{W_A} = k_B \ln W_B - k_B \ln W_A$$

于是就可以定义

$$S = k_B \ln W$$

### Theorem 3B.1.1 Boltzmann公式

熵  $S$  与热力学概率  $W$  满足

$$S = k_B \ln W$$

其中  $k_B$  为 Boltzmann 常数.

Boltzmann 公式说明一切熵增的过程都是热力学概率由小变大的过程.

从统计学角度来说, 微观状态数越多表明宏观状态越无序. 例如, 所有分子向同一方向运动显然比所有分子向各个方向运动更加有序, 而前者对应的微观状态数也更少. 因此, 结合熵增加原理(3A.3.3)可知孤立系统总是朝着混乱程度变大的方向变化.

于是你可以向你的家长解释你的房间自发地变得混乱的原因. 一切都是熵增加原理导致的(笑).

**Hint.**

需要说明的是,在Boltamann公式中的热力学概率并不是在经典力学下的微观状态数.由于经典力学框架下能量的分布等是连续的,而此处的微观状态数是定域子系统Boltzmann分布的状态数,它假定分子的状态只有特定的一些取值.这需要你学习统计热力学基础后才能有更深刻的认识.



## 3C 特定过程熵变的计算

熵不仅是一个抽象的衡量系统混乱度的状态函数,还是一个可以被度量的实际量.由于熵是状态函数,因此对于任意过程,我们都可以设计一个与它的始态和终态相同的可逆过程以计算系统的熵变.

### 3C.1 气体的膨胀与压缩

理想气体的等温可逆过程中气体的熵变可以按如下方式推导.

#### Derivation.

设理想气体的物质的量为 $n$ ,体积等温可逆地从 $V_1$ 膨胀至 $V_2$ .

等温过程的理想气体热力学能不变,根据热力学第一定律有 $Q + W = 0$ .

我们已经在2A.3中知道

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

由于熵是状态函数,因此有

#### Theorem 3C.1.1 理想气体等温过程的熵变

对于理想气体的等温过程,其熵变为

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

其中 $p_1$ ,  $V_1$ 和 $p_2$ ,  $V_2$ 分别为变化前后的压力和体积.

我们自然的可以想到一种简单的自发过程:气体的混合.这相当于各种组分的气体各自向真空膨胀.考虑下面的混合过程.

#### Problem 3C.1.2

设 $m$ 种理想气体各自的压力都为 $p$ ,物质的量为 $n_i$ ,将其在温度为 $T$ 时均匀混合,混合后各组分的摩尔分数为 $x_i$ ,求此过程的熵变.

### Solution.

均匀混合的过程相当于这 $n$ 种气体各自向真空膨胀.

对于第 $i$ 种气体,膨胀前压力为 $p$ ,膨胀后压力为 $px_i$ ,于是其熵变

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{px_i}{p} = -n_i R \ln x_i$$

于是总体熵变为

$$\Delta S = \sum_{i=1}^m \Delta S_i = - \sum_{i=1}^m n_i R \ln x_i$$

如果总体物质的量为 $n$ ,就有

$$\Delta S = -nR \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i$$

上面的结论也可以作为一个公式进行简单的记忆,不过更重要的是理解熵变的计算方式,即设计可逆过程后求算热温商.这在下面的其它情况中也是类似的.

## 3C.2 相变

当物质从液态转变为气态时,分子运动的更为分散,可以预计的是熵会显著增大.同样地,当固体熔化为液体时也会产生显著的熵增.

一般的相变都是等温等压的可逆相变(例如恒压下物体在沸点的沸腾,在熔点的熔化等).如果这一过程不可逆(例如过热液体的暴沸,过冷液体的凝固等),那么应当设计适当的可逆过程以计算熵变.

可逆相变,由于是等压变化,因此过程的热效应就等于其焓变.于是有

### Theorem 3C.2.1 可逆相变的熵变

设可逆相变的焓变为 $\Delta H$ ,相变温度为 $T$ ,则有

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

人们测定了大量液体的摩尔蒸发熵,发现它们的值都接近于 $85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .这一经验规则也被称作**Trouton**<sup>6</sup>规则.不过,仍有一些明显偏离Trouton规则的物质,例如水.水的摩尔蒸发熵为 $109.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,可能是由于液态水中的氢键使其变得更加有序.

## 3C.3 加热与冷却

<sup>6</sup> 音译为楚顿或特鲁顿.

物质的温度改变,显然也会引起熵的变化(毕竟温度变化一定会伴随热的吸收或放出).现在来简要推导可逆变温过程的熵变.

### Derivation.

考虑我们在**2B.2.3**中提出的等压热容和等容热容的概念.

对于等压可逆变温过程有 $\delta Q_p = C_p dT$ ,于是其熵变

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

假定温度从 $T_1$ 变化至 $T_2$ 并且热容与温度无关,对上式两端积分就有

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

同样地,对于等容可逆变温过程有

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

### Theorem 3C.3.1 等容或等压变温过程的熵变

物质以等容或等压过程由 $T_1$ 变温至 $T_2$ 的熵变分别为

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \Delta S_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

如果热容与温度有关,则有

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

如果物质不能经由等容或等压变温过程从始态达到终态,则可以与**3C.1**结合.例如

### Problem 3C.3.2

设物质的量为 $n$ 的理想气体从状态 $A(p_1, V_1, T_1)$ 变化至状态 $B(p_2, T_2, V_2)$ .求此过程的熵变.

### Solution.

#### Method I.

令系统从 $A$ 等温可逆变化至状态 $C(p_3, V_2, T_1)$ ,然后再等容可逆变温至 $B$ ,则有

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

#### Method II.

令系统从A等温可逆变化至状态D ( $p_2, V_3, T_1$ ),然后再等压可逆变温至B,则有

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

两种方法求得的熵变相等,这是由于对于理想气体恒有  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ ,于是

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nR \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

而

$$\ln \frac{p_1}{p_2} + \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

于是

$$nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

## 3D 热力学第三定律

热力学第三定律像一位低调的温度守门员,为宇宙划定了低温的终极底线.我们从未明确地讨论过温度的下限,也从未明确地规定熵的绝对值.在本节,我们就将为你解答这两个问题,并且给出温度的第二种定义.

### 3D.1 热力学温标

现在,抛开你对Carnot热机等一切以特定工作物质为基础的可逆机的一切想法,而从一个不依赖于理想气体的基础上来定义一种新的温标.在我们的重新定义中,只需要用到Carnot定理,而它是由热力学第二定律推出的一条无关热机的具体工作物质和流程的定理.

#### Derivation.

按照Carnot定理,可逆机的热机效率仅与温度有关.我们考虑一个二元函数 $\eta(\theta_1, \theta_2)$ 表示工作于某一温标下温度为 $\theta_1, \theta_2$  ( $\theta_1 > \theta_2$ )之间的可逆机 $C_{12}$ 的效率,于是就有

$$\eta(\theta_1, \theta_2) = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

其中 $Q_1$ 和 $Q_2$ 分别为从高温热源 $\theta_1$ 吸收的热量<sup>7</sup>和向低温热源 $\theta_2$ 放出的热量.

现在,考虑一个更高温的热源 $\theta_3$ ,可逆机 $C_{31}$ 工作于 $\theta_3, \theta_1$ 之间,并且假定它向 $\theta_1$ 放出的热量也为 $Q_1$ .再假定 $C_{31}$ 此时从 $\theta_3$ 吸收的热量为 $Q_3$ ,就有

$$\eta(\theta_3, \theta_1) = 1 - \frac{Q_1}{Q_3}$$

考虑 $C_{31}$ 和 $C_{12}$ 联合工作,就构成了一个工作于 $\theta_3, \theta_2$ 之间的可逆机 $C_{32}$ ,于是有

$$\eta(\theta_3, \theta_2) = 1 - \frac{Q_2}{Q_3}$$

为了方便处理,我们令 $F(\theta_1, \theta_2) = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2)$ ,于是

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)}$$

考虑到 $\theta_3$ 是任取的,而上面的式子总是成立,因此只有取

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

时才能成立,其中 $f(\theta)$ 是关于温度的函数.

这样,我们可以自然地选取 $T = f(\theta)$ 作为我们对温度的标定.

<sup>7</sup>为了方便考虑,在这里我们将热量都写成绝对值,其具体传递方向可以由上下文推定.

### Definition 3D.1.1 热力学温标

定义热力学温度 $T$ 使得在此温标下,工作于温度 $T_1, T_2$ 的可逆机满足

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

其中 $Q_1, Q_2$ 分别为从高温热源 $\theta_1$ 吸收的热量和向低温热源 $\theta_2$ 放出的热量,均取正值.

热力学温标的单位是开尔文,记为K.

这恰好与我们从理想气体的性质推出的Carnot热机的热机效率结果相同.因此,热力学温标实际上与理想气体温标是等价的(在3F中我们将进行更为严谨的理论推导).另外,你可以发现上面的定义式的值恰好就是系统的熵.一切都是那么完美地形成了闭环.

## 3D.2 热力学第三定律

如果你有足够敏锐的直觉,你就会发现我们似乎并没有提到温度的下限在哪里.一个比较符合直觉的想法是,根据热力学温标下可逆机的热机效率

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

可知低温热源 $T_2$ 的温度必须大于零(否则你将得到热机效率等于1的热机,这显然违反热力学第一和第二定律).或者,根据理想气体温标可知

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

由于动能不能为负值,故其温度 $T$ 必须非负.

### Definition 3D.2.1 绝对零度

定义热力学温标下 $T = 0$ 时的温度为**绝对零度**.

虽说如此,但这两种想法都是外推的结果.对于 $T = 0$ 的情况,根据Clausius不等式有 $\delta Q \leq TdS = 0$ ,因此热机不能与 $T = 0$ 的冷源进行热量交换,也就没有可逆循环一说;根据理想气体状态方程, $pV = nRT = 0$ ,这要求压强 $p$ 和体积 $V$ 至少有一个为0,这显然不符合我们对理想气体的假定,因此也是不正确的.

因此,我们需要一个更严谨的定律来描述温度的下限以及有关的性质.1906年,Nernst系统地研究了低温下的化学反应,得出了有关凝聚态系统的熵的理论.

### Theorem 3D.2.1 Nernst定理

凝聚态系统在等温过程中的熵变随温度趋于零而趋于零,即

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

下标 $T$ 表示过程为恒定温度为 $T$ 的等温过程.

几年之后,Nernst又根据他的理论提出了一个重要的定律,即我们所熟知的热力学第三定律.

### Theorem 3D.2.2 热力学第三定律

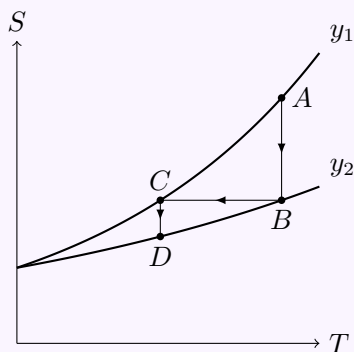
不可能用有限的步骤使得系统的热力学温度降低至热力学温标下的零度.

与热力学第一和第二定律相同,热力学第三定律也是无法从理论证明的,只能作为大量实验事实总结而成的结果.这三条热力学定律,连同热力学第零定律,构成了热力学中的四条铁律,维持着热力学研究的基础.

下面我们来证明热力学第三定律与Nernst定理等价.

#### Proof.

首先我们从热力学第三定律出发推出Nernst定理.考虑系统在两种状态 $y_1$ 和 $y_2$ 下熵随温度变化的 $S - T$ 图.



Nernst定理预言 $y_1$ 和 $y_2$ 的 $S - T$ 图将在 $T = 0$ 时交于一点.若否,那么可以想象从 $A$ 出发经历等温过程到 $B$ ,然后通过绝热可逆过程到 $C$ ,如此周而复始,只要两条曲线在 $T = 0$ 处不相交,就能通过有限的步骤使得系统达到 $T = 0$ ,这与热力学第三定律相悖.

现在从Nernst定理出发推出热力学第三定律.为简单考虑,设系统的状态可以用两个状态函数 $T, y$ 表示.考虑某一系统在 $T_1$ 时的状态为 $A(T_1, y_1)$ ,则有

$$S_A = S(0, y_1) + \int_0^{T_1} \frac{C_{y_1}}{T} dT$$

这是熵的定义式,其中 $C_{y_1}$ 表示 $y_1$ 固定时系统的热容.

现在将系统经绝热可逆过程变化至 $B(T_2, y_2)$ ,同理有

$$S_A = S(0, y_2) + \int_0^{T_2} \frac{C_{y_2}}{T} dT$$

由Nernst定理可知 $S(0, y_1) = S(0, y_2)$ ,于是

$$\int_0^{T_1} \frac{C_{y_1}}{T} dT = \int_0^{T_2} \frac{C_{y_2}}{T} dT$$

当 $T > 0$ 时 $C_{y_1}, C_{y_2} > 0$ (否则系统将吸热而温度降低,这是荒谬的),所以上式的左边总是正值.这要求 $T_2 > 0$ ,否则右边即为0,不能成立.于是,不管起始温度 $T_1$ 多小,只要 $T_1 > 0$ ,就有 $T_2 > 0$ ,因而不能通过有限的手段使得最终温度降至 $0^8$ .

这就证明了两种说法的等价性.需要注意的是,热力学第三定律并没有排斥人们向绝对零度的迈进,人们已经在实验室中实现了 $10^{-14}$  K量级的低温,也许还会向更低的温度前进,探明绝对零度附近下物质的性质.

### 3D.3 规定熵

也许你已经发现我们并没有定义熵的绝对值,而是在过程中定义了熵的变化值.从之前的学习与论述来看,熵的绝对值并不重要,其变化值才是我们主要考虑的.在1912年,M. Planck提出了以下假设(后来又经Lewis和Gibson的修改).

#### Theorem 3D.3.1 完美晶体的熵

温度为0时,完美晶体的熵值为0,即

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

所谓完美晶体即晶体中的分子或原子只有一种有序排列的形式(例如NO在晶体中可以有NO和ON两种取向,所以不能认为是完美晶体).这是符合Boltzmann公式的,因为这样的晶体在0 K时微观状态数并不为1.

#### Exercise E.3D.1

求1 mol NO在0K的熵.

<sup>8</sup>事实上,绝热过程已经是降低温度效率最高的过程,因为其余过程会向系统引入额外的热.



### Solution.

考虑到每个NO在晶体中的取向只有两种形式(NO或者ON),于是

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 2^{N_A} = k_B \cdot N_A \ln 2 = R \ln 2$$

### Exercise E.3D.2

求1 mol六方冰<sup>9</sup>在0K的熵.

### Solution.

考虑到六方冰中O原子做六方密堆积排列,因此O的位置就固定不动.

由于固态的冰中存在氢键网络,每个O原子都通过氢键和周围四个O原子连接,因此我们需要做一个假设,即每个O原子周围都有两个H与其距离较远,另外两个与其距离较近.这对应着O形成两根O—H化学键和两根O··H氢键.

这样,我们只需要考虑H的位置即可.对于1 mol冰中的2 mol H原子,都有两种状态,即处于两个O原子之间离其中某个O原子更近的位置.这样的微观状态数一共有 $2^{2N_A}$ 种.

考虑到O原子对H原子的位置,每个O原子周围恰好有两个H靠近,两个H远离.这样的概率为

$$P_O = \frac{C_4^2}{2^4} = \frac{3}{8}$$

于是总的微观状态数为

$$\Omega = 2^{2N_A} \cdot (P_O)^{N_A} = \left(\frac{3}{2}\right)^{N_A}$$

于是

$$S = k_B \ln \Omega = R \ln \frac{3}{2}$$

这些非完美晶体在0 K时的熵还有一个名称.

### Definition 3D.3.2 残余熵

非完美晶体在0K的熵称为残余熵.

既然有0 K下物质的熵,我们就可以通过3C.3中的方法计算物质在任意温度下的熵.

---

<sup>9</sup>即自然界中最常见的冰的晶型.

### Theorem 3D.3.3 规定熵

物质在温度为 $T$ 的熵值可以由下式计算

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

采取恒压热容是因为我们在之后的化学反应热力学中讨论恒压过程较多.

如果过程发生相变,那么依然可以根据3C.2中的方法计算熵变.

由于物质在低温时缺乏热容数据,因此可以通过Debye给出的公式<sup>10</sup>进行估算.

### Theorem 3D.3.4 Debye公式

固体的等容热容可以由

$$C_V = 9nR \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

推算.其中Debye温度 $T_D = \frac{h\omega_D}{2\pi k_B}$ , $\omega_D$ 为Debye频率.

在低温下,经过一系列近似与数学变换后可得

$$C_V \approx \frac{12\pi^4 nR}{5} \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \approx 1943.8n \left( \frac{T}{T_D} \right)^3$$

一般来说,如果要求应用此公式,则会给出相对应的简正振动频率 $\nu = \frac{\omega_D}{2\pi}$ .

从上面的式子也可以看出低温下固体热容与 $T$ 的三次方成正比.在低温下,等压热容近似地等于等容热容,于是就可以采用Debye公式辅助计算其规定熵.

另外一点较为有趣的是,Debye公式在高温下将近似为 $C_V = 3nR$ ,即Dulong-Petit定律:大部分固态物质在温度较高的情况下摩尔热容接近于 $3R$ .

<sup>10</sup>关于Debye公式的推导,可以参考<https://zhuanlan.zhihu.com/p/467448964>.

## 3E 自由能

衡量绝热系统中的变化是否自发可以用熵,那么衡量其它系统中的变化是否自发应当用什么状态函数呢?你也许在普通化学中的学习中简单了解过自由能的概念,那么它到底为何如此定义,并被用作自发变化的判据呢?

### 3E.1 Helmholtz自由能

热力学第二定律要求自发和可逆变化满足 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ ,而热力学第一定律表明 $dU = \delta Q + \delta W$ .可以想见,如果我们把这两个式子联系在一起,就可以导出一些新的结论.

#### Derivation.

设系统从温度为 $T_{env}$ 的热源吸热 $\delta Q$ ,根据热力学第二定律有

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{env}}$$

由热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W$$

可知

$$\delta W \geq dU - T_{env}dS$$

如果保持系统温度恒定为 $T_{env}$ ,对上式积分可得

$$W \geq \Delta U - T_{env}\Delta S$$

于是,定义

$$A = U - TS$$

就有

$$W \geq \Delta A$$

如果过程是等容的且不做非体积功,就有 $W = 0$ ,此时有

$$\Delta A \leq 0$$

#### Definition 3E.1.1 Helmholtz自由能<sup>11</sup>

定义系统的Helmholtz自由能 $A = U - TS$ ,亦称功函.

<sup>11</sup>近来根据IUPAC的规定应当称为Helmholtz能,但由于历史原因称Helmholtz自由能的仍不在少数,后面的Gibbs自由能同理.

### Theorem 3E.1.2 Helmholtz自由能用于自发过程的判据

根据我们前面的推导,可知等温(由于 $U, T, S$ 都是状态函数,其实只需始态,终态的温度和环境温度一致即可)过程中,一个封闭系统能做的最大功等于其Helmholtz自由能的减少值.

系统在等温等容且没有做非体积功的情况下有

$$\Delta A \leq 0$$

即等温等容的系统中的自发变化总是朝向Helmholtz自由能减少的方向进行,直至减小至允许的最小值,达到平衡为止.

你可以将上述判据与熵增加原理进行对比,从而发现两者的相似性,即都是判断在某种限制条件下的系统中自发变化的方向.

## 3E.2 Gibbs自由能

### Gibbs自由能的定义

我们已经提到化学反应中更常见的是恒压条件下的变化.在这样的系统里,自发变化的判据可以类似地通过如下方式推导.

#### Derivation.

将功 $\delta W$ 写成两部分,即体积功 $\delta W_e = -p_e dV$ 和非体积功 $\delta W_f$ .于是

$$\delta W_e + \delta W_f \geq dU - T_{env} dS$$

即

$$\delta W_f \geq dU - T_{env} dS + p_e dV$$

如果保持系统温度恒定为 $T_{env}$ ,压强恒定为 $p_e$ ,就有

$$W_f \geq \Delta(U + p_e V - T_{env} S)$$

定义

$$G = u + pV - TS = H - TS$$

就有

$$W_f \geq \Delta G$$

如果过程等温等压且不做非体积功,就有 $W_f = 0$ ,此时有

$$\Delta G \leq 0$$

### Definition 3E.2.1 Gibbs自由能

定义系统的Gibbs自由能 $G = H - TS$ .

### Theorem 3E.2.2 Gibbs自由能用于自发过程的判据

等温等压过程中,一个封闭系统能做的最大非体积功等于其Gibbs自由能的减少值.

系统在等温等压且没有做非体积功的情况下有

$$\Delta G \leq 0$$

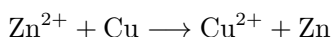
即等温等压的系统中的自发变化总是朝向Gibbs自由能减少的方向进行,直至减小至允许的最小值,达到平衡为止.

一个非膨胀功的典型例子是等温等压的可逆电池反应中,非膨胀功即电功,故

$$\Delta G = -nFE$$

其中 $n$ 是反应转移电子的物质的量, $F$ 为Faraday常数, $E$ 是电池的电动势<sup>12</sup>.

系统在某一过程中是否做非膨胀功是与路径相关的.例如考虑置换反应



如果把这个反应放在电池中进行,那么就做电功;如果放在烧杯中直接进行反应,那么就不做非膨胀功.显然,后者放出的热会更多.然而,Gibbs自由能是状态函数,它不与具体过程相关, $\Delta G$ 只给出了获取非膨胀功的上限,却并不会指出具体方式.

<sup>12</sup>这些概念将在学习电化学时详细地解释

## 3F 热力学基本方程

我们已经学过了热力学的所有基本定律,现在是时候将它们结合起来了.通过一些数学推导,你将获得很多非常有用的结论.

### 3F.1 热力学基本方程

对于只做体积功的封闭系统有

$$\delta W = -p_e dV$$

根据热力学第二定律,系统发生可逆变化时有

$$\delta Q = T dS$$

假定系统的体积功是在准静态过程中做的(这也符合可逆变化的要求),就有 $p = p_e$ .代入热力学第一定律的微分形式,就可以得到热力学的基本方程

$$dU = T dS - p dV$$

尽管我们推出这个方程是在过程可逆的基础上而得,不过由于 $U, T, S, p, V$ 均为状态函数,因而这个式子在任何情况下都成立,但只有在可逆的情况下才有 $\delta W = -p dV$ 和 $\delta Q = T dS$ .

同样地,对于 $H, A, G$ 进行相似的操作可得四个热力学基本方程.

#### Theorem 3F.1.1 热力学基本方程

对于组成不变且只做体积功的封闭系统有

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$dA = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

### 3F.2 Maxwell关系

#### Maxwell关系

我们首先讨论由简单的流体系统.假定系统只做体积功,那么根据热力学基本方程有

$$dU = T dS - p dV$$

这个方程可以看作内能 $U$ 以熵 $S$ 和体积 $V$ 为独立变量的全微分表达式.根据全微分的性质,可以得出

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

这个关系被称为Maxwell关系,它是 $U$ 的全微分的数学性质的体现.

### Hint.

如果一个关于 $x, y$ 的函数 $z = f(x, y)$ 有全微分

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

那么令

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad B(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

对 $A, B$ 分别微分就有

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

其中中间的等号正是全微分性质的体现.于是就有

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

类似地,我们还可以基于**3F.1.1**中其余式子得到对应的Maxwell关系,即

### Theorem 3F.2.1 Maxwell关系

对于组成不变且只做体积功的封闭系统有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

Maxwell关系的重要意义在于可以把一些难以测定的量(尤其是有关熵的偏微分)转化为容易测定的量(例如与状态方程,热容等物理量相关的偏微分),从而起到重要作用.

### Maxwell关系的应用

本节简单举一些应用Maxwell关系的例子以介绍其应用.

### Problem 3F.2.2

将 $U$ 写为关于 $T, V$ 的微分方程.

#### Solution.

有关 $U$ 的热力学基本方程为

$$dU = TdS - pdV \quad (3)$$

熵 $S$ 关于 $T, V$ 的全微分

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (4)$$

将(2)代入(1)有

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV \quad (5)$$

根据(3)就可以得到定容热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

将3F.2.1代入(3),即可得等温情况下热力学能 $U$ 随体积 $V$ 的变化关系

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (7)$$

特别地,对于理想气体来说有 $pV = nRT$ ,代入(5)中有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V}\right)}{\partial T}\right)_V - p = T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0 \quad (8)$$

这也印证了2C.1中说明的理想气体的热力学能不随体积变化而变化.

对于其余实际气体,可以通过对应状态方程求算(5)而得到相应的结果.

### Problem 3F.2.3

将 $H$ 写为关于 $T, p$ 的微分方程.

#### Solution.

采用与3F.2.2中一样的变换,可以得到

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp \quad (1)$$

于是等温情况下焓 $H$ 随压强 $p$ 的变化关系

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$



对于理想气体来说有 $pV = nRT$ ,于是

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{p}\right)}{\partial T}\right)_p = V - T \cdot \frac{nR}{p} = 0 \quad (3)$$

于是理想气体的焓不随体积变化而变化.

### Problem 3F.2.4

求 $S$ 随 $p$ 或 $V$ 的变化关系.

**Solution.**

由3F.2.1有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1)$$

定义

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

则等温时有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (3)$$

代入(1)(2)并积分可得

$$\Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} \alpha V dp \quad (4)$$

又由3F.2.1可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5)$$

定义

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

则等温时有

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (7)$$

代入(5)(6)并积分可得

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} p \beta dV \quad (8)$$

我们在推导中用到了两个参量 $\alpha$ 和 $\beta$ .它们有明确的定义和物理含义.

**Definition 3F.2.5** 等压热膨胀系数,等温压缩系数,等体压强系数

定义等压热膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

定义等温压缩系数

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

定义等体压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

**Problem 3F.2.6**

求 $C_p$ 与 $C_v$ 之差.

**Solution.**

由3F.2.2和3F.2.3可知

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

将 $S(T, V)$ 改写为 $S(T, V(T, p))$ ,则有

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

于是

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

对于理想气体有 $pV = nRT$ ,于是

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial \left( \frac{nRT}{V} \right)}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial \left( \frac{pV}{RT} \right)}{\partial V} \right)_p = T \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{p}{RT} = nR$$

这与我们在2C.1.2中推出的结论一致.

或者可以用 $\alpha$ 和 $\kappa$ 表示 $C_p - C_V$ ,即

$$C_p - C_V = \frac{VR\alpha^2}{\kappa}$$

最后,作为本节的结束,我们来讨论Gibbs自由能 $G$ 随温度 $T$ 的变化关系.

### Derivation.

根据热力学基本公式有

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

又 $G = H - TS$ ,于是

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}$$

对上式两边同除 $T$ 并移项可得

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

注意到

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$

于是

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

保持压强恒等,对上式移项积分可得

$$\frac{G}{T} = -\int \frac{H}{T^2} dT + I$$

其中 $I$ 是积分常数.

如果还知道体系的 $C_p$ ,就有

$$H = H_0 + \int C_p dT$$

假定 $C_p$ 作为 $T$ 的函数可以写作 $C_p = a + bT^2 + cT^3 + \dots$ ,则有

$$H = H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots$$

最终代入上式可得

$$G = H_0 - aT \ln T - \frac{1}{2}bT^2 - \frac{1}{6}cT^3 - \dots + I$$

这就是Gibbs自由能关于温度的一个重要的定理.

### Theorem 3F.2.7 Gibbs–Helmholtz方程

对于组成不变且只做非体积功的系统有

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

或其积分形式

$$\frac{G}{T} = - \int \frac{H}{T^2} dT + I$$

这在我们研究化学热力学的时候非常有用.

### 3F.3 特性函数

本节我们将讨论如何从一些基本的热力学性质(例如物态方程,热容等)出发确定一个系统的重要的热力学函数(热力学能,熵等).我们先以焓 $H$ 和熵 $S$ 为例.

#### Derivation.

假定我们有系统的如下物态方程

$$V = V(T, p) \quad (1)$$

由3F.2.3(1)可得

$$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2)$$

对上式进行第二型曲线积分就有

$$H(p, T) = H_0 + \int_{(p_0, T_0)}^{(p, T)} \left\{ C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\} \quad (3)$$

由于 $H$ 是状态函数,因此上式实际上与积分路径无关.我们可以任意采取一种路径求算 $H$ 的值(例如先等压变温至 $T$ ,再等温压缩或膨胀至 $p$ ).只要规定某一基准点的焓和知道物态方程(1),就可以知道任意状态下焓的值.

事实上对于(3)式,我们并不需要知道所有压强下的定压热容,只需要知道某一压强下的定压热容即可.这是由于

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= T \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = -T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p \\ &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned} \quad (4)$$

其中第二步交换了求偏导的顺序,第三步代入了Maxwell关系式.

于是对(4)积分就有

$$C_p(p, T) = C_p(p_0, T) - T \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (5)$$

将(5)代入(3)中即可完全由物态方程和某一状态的等压热容确定 $H$ .

将熵 $S$ 作为 $p, T$ 的函数,对其全微分有

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (6)$$

代入Maxwell关系和热容的定义可得

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (7)$$

仿照与(3)相同的步骤即可得到 $S$ 关于 $p, T$ 的表达式.

这样,我们就由物态方程 $V = V(T, p)$ 和某一状态 $p_0, T_0$ 时的定压热容 $C_{p_0}$ 得到任意状态下的焓和熵.

对于其余热力学函数,过程也是类似的.

1869年,Massieu证明如果独立变量选取地适当,那么只要知道一个热力学函数就可以完全确定一个均匀且平衡的热力学系统的性质.这样的函数称为特性函数.

### Definition 3F.3.1 特性函数

如果某个状态函数的独立变量选取适当,从而能通过此函数的偏微分求得系统的其余状态函数,进而确定系统的性质,就把这样的状态函数(和与之对应的独立变量)称为特性函数.

我们以内能 $U$ 为例.根据热力学基本方程3F.1.1有

$$dU = TdS - pdV$$

将 $S, V$ 作为 $U$ 的独立变量,于是根据全微分的性质可得

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

然后根据 $H, G, A$ 与 $U$ 的关系就可以得到

$$H = U + pV = U - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$G = H - TS = U - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S - S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$A = U - TS = U - S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

进而确定系统的性质.可以证明,如果选取其它的状态函数作为独立变量(例如 $p, V$ )就不能将所有状态函数表示为偏微分的形式,进而不能确定系统的性质.

对于 $U, H, A, G$ 作为特性函数的独立变量的选取,实际上只需关注其对应的热力学基本方程的全微分的对应变量即可.例如, $U$ 的热力学基本方程是对 $S, V$ 微分,这就是 $U$ 对应的独立变量; $G$ 的热力学基本方程是对 $T, p$ 微分,这就是 $G$ 对应的独立变量.

# Chapter 4 相平衡与混合物

若你曾凝视一滴墨坠入清水,看它舒展成丝缕的烟霭,最终消融为一盏静谧的碧色;若你曾触碰冬日玻璃上的霜花,目睹冰晶与雾气在晨光中悄然谈判边界;若你煮咖啡时,牛奶的漩涡与棕褐的液体缠绵成大理石纹路——那么你早已在生活的褶皱里,窥见过相平衡的隐喻。

这是一场关于“共存”的哲学实验.在这里,乙醇与水不再争论谁更热情,而是牵起氢键的手,在微观世界里跳起优雅的圆舞曲;盐粒坠入大海时,结晶的执念被潮汐温柔瓦解,化作离子间无声的契约.相律如同一位沉默的指挥家,用  $F = C - P + 2$  的韵律,为冰,水,蒸汽的三重奏谱写节拍。

我们将穿越由杠杆原理搭建的彩虹桥,在苯与水的分层中听见不溶的叹息,却又在乙醇与乙醚的拥抱里领悟混溶的浪漫.分馏塔像一首循环的十四行诗,用沸点的平仄将石油吟唱成汽油,柴油与沥青的韵脚;而Henry定律的常数,则是层叠在夏日汽水里的海潮,轻轻一摇便迸发出二氧化碳的浪沫。

当你在实验室摇晃分液漏斗,看两相液体在重力中缓慢诀别,那分明是宇宙在演示最古老的分离术——它让玫瑰提取液沉淀于醚,让叶绿素悬浮成翡翠的云.而相图里交错的曲线,原是物质写给温度与压力的情书;共晶点如一次宿命的邂逅,临界点则是液态与气态放弃界限的私奔。

翻开这一章吧,带上你的烧杯作茶盏,温度计当笔杆.我们将从咖啡杯里的扩散方程,一直航行到星际尘埃云的相变史诗.当科学的逻辑戴上诗意的冠冕,连蒸馏瓶折射的光,都成了实验室窗边未完成的十四行诗。

## 4A 纯物质的相平衡

一直以来,我们讨论的系统都是均一的流体系统,而忽略了事实上更常见的情形:系统很可能不是均一的,而是由多个性质不同的部分组成.这就需要对这样的系统做出定义和研究.

### 4A.1 相,相变与相平衡

#### 相

我们知道,大多数物质在不同的温度和压强下都会呈现出不同的形态.关于实际气体的气态和液态的转变,我们已经在1C.1中进行了详细地讨论.现在,我们需要对这样的同一物质的不同状态做一个定义.

##### Definition 4A.1.1 相

相是一种化学组成和物理状态都均匀的物质存在形式.

常见的相包括固相,液相,气相等.一般来说,无论系统中有多少种物质,都应当只有一个气相,但液相和固相则视情况而定.同一种物质的固相也并非只有一种,典型的例如固态的碳单质有立方金刚石,六方金刚石和石墨三种(经典的)相.

#### 相变与相平衡

施加一定的条件,相就可能发生变化.

##### Definition 4A.1.2 相变

物质在一定条件下发生不同相之间的转变称为相变.

相变在生活中是很常见的,例如水的沸腾和凝固,冰的融化等等.如果系统中相的组成不随时间发生变化,我们就认为系统在宏观上不再发生相变,这时系统的平衡称为相平衡.

##### Definition 4A.1.3 相平衡

如果系统的各相组成不随时间发生变化,就称系统达到了相平衡.

相平衡也可以认为是相变过程达到极限后的状态.现在,我们来进一步地讨论相平衡的系统除了热平衡和力平衡之外(对于一般的系统而言,这两点应当是显然的)应当满足的条件.由于本节讨论的是纯物质组成的系统(又称单组分系统),因此不涉及化学平衡.

## Derivation.

设系统由 $\alpha$ 和 $\beta$ 两相构成.

在定温定压下,假定有 $dn$ (此处 $n$ 为物质的量)的物质从 $\alpha$ 相转移到 $\beta$ 相.

对于纯物质的某一特定相而言,其性质是均一的.因此,可以假设在此温度和压强下 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的摩尔Gibbs自由能分别为 $G_{m,\alpha}$ 和 $G_{m,\beta}$ .

于是该过程的Gibbs自由能变

$$dG = G_{m,\beta}dn - G_{m,\alpha}dn = (G_{m,\beta} - G_{m,\alpha})dn$$

如果 $G_{m,\beta} < G_{m,\alpha}$ ,则有 $dG < 0$ ,于是根据**3E.2.2**可知物质从 $\alpha$ 相转移到 $\beta$ 相的过程是自发的.反之,如果 $G_{m,\beta} > G_{m,\alpha}$ ,则这样的转移过程是非自发的.只有 $G_{m,\beta} = G_{m,\alpha}$ 时, $dG = 0$ ,表示这样的相变过程是平衡的.

## Theorem 4A.1.4 相平衡的条件

纯物质在 $\alpha$ 和 $\beta$ 两相之间达到相平衡需满足

1. 热平衡,即 $T_\alpha = T_\beta$ .
2. 压力平衡,即 $p_\alpha = p_\beta$ .
3. 相平衡,即 $G_{m,\alpha} = G_{m,\beta}$ .

总结来说,对于单组分多相平衡系统,平衡时系统的各相有共同的温度和压力,并且该物质的各相的摩尔Gibbs自由能<sup>1</sup>相等.

关于相平衡,还有一些概念需要介绍.

## Definition 4A.1.5 相平衡中的概念

在研究固相,液相和气相的相平衡中,我们会用到以下概念.

1. (饱和)蒸气压:在指定温度下,液相与气相达到平衡的压力.
2. 沸点:蒸气压达到指定压强时的温度.
3. 熔点/凝固点:在指定压强下,固相与液相达到平衡的温度.
4. 三相点<sup>2</sup>:物质的固相,液相和气相同时平衡时的温度和压强.

<sup>1</sup>对于多组分系统,这里的摩尔Gibbs自由能实际上应当由化学势来代替.我们将在本章之后的部分对化学势进行详细介绍.

<sup>2</sup>我们一般所说的三相点都是固相,液相和气相.当然,它们也可以是其它三个相.



### Definition 4A.1.6 自由度

确定平衡系统的状态所需要的独立的强度量<sup>3</sup>的数目称为系统的自由度,记作 $f$ .

因此,我们采取压强 $p$ 和温度 $T$ 作为变量描述系统的状态(体积 $V$ 是广度量,就不作为我们此处描述系统性质的变量了).对于纯物质构成的系统,有如下的性质.

### Theorem 4A.1.7 单组分系统的相律<sup>4</sup>

单组分平衡系统的自由度 $f$ 和相的数目 $\Phi$ 满足

$$f + \Phi = 3$$

当相数 $\Phi = 1$ 时 $f = 2$ ,此时(至少在一个范围内) $p$ 和 $T$ 可以自由变动而不改变相的数目.

当相数 $\Phi = 2$ 时 $f = 1$ ,此时 $p$ 和 $T$ 中只有一个是独立变量,确定其中之一就确定了另一变量.

当相数 $\Phi = 3$ 时 $f = 0$ ,此时 $p, T$ 是固定的,因而三相点的状态是确定的.

单组分系统不可能存在四相(及以上)平衡的状态.

## 4A.2 单组分系统的相图

## 4A.3 相变热力学

### Clapeyron方程

由4A.1.7可知,在相平衡时 $p$ 和 $T$ 中只有一个是独立变量,亦即它们存在一定的函数关系.这在4A.2中的相图中可以观察地十分明显.现在我们着手通过数学推导求出它们的关系.

#### Derivation.

设在一定的压力 $p$ 和温度 $T$ 下,某物质的两个相 $\alpha$ 和 $\beta$ 呈平衡关系.当温度改变 $dT$ ,压力改变 $dp$ 后,系统仍呈现相平衡.此时,两相的摩尔Gibbs自由能发生变化,但仍保持相等.于是有

$$G_{m,\alpha} = G_{m,\beta} \quad (1)$$

$$G_{m,\alpha} + dG_{m,\alpha} = G_{m,\beta} + dG_{m,\beta} \quad (2)$$

由(1)(2)可得

$$dG_{m,\alpha} = dG_{m,\beta} \quad (3)$$

根据热力学基本方程

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4)$$

<sup>3</sup>系统的广度性质和强度性质(详见2A.1.5)又分别叫做广度和强度量.

<sup>4</sup>关于完整的相律(涉及到多组分系统)及其证明,我们将在本章之后的部分介绍.

可知

$$-S_{m,\alpha}dT + V_{m,\alpha}dp = -S_{m,\beta}dT + V_{m,\beta}dp \quad (5)$$

整理后可得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,\alpha} - S_{m,\beta}}{V_{m,\alpha} - V_{m,\beta}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (6)$$

如果代入3C.2中关于相变的熵变的结论,就有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (7)$$

上面的(6)(7)两式就是Clapeyron方程.

### Theorem 4A.3.1 Clapeyron方程

单组分系统两相平衡时满足

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

对于特定过程的摩尔焓变和摩尔体积变化,我们有如下记号表示.

### Definition 4A.3.2 蒸发,熔化的符号表述

蒸发用下标vap表示,熔化用下标fus表示.例如,摩尔蒸发焓可以记作 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ .

我们现在将4A.3.1应用于固液相的分界线.

### Derivation.

通常假定融化过程的 $\Delta_{\text{fus}}H_m$ 和 $\Delta_{\text{fus}}V_m$ 随 $p$ 和 $T$ 变化很小,可以看作定值.因此对4A.3.1移项积分可得

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \ln \frac{T}{T_0}$$

其中 $p_0, T_0$ 为固相和液相平衡时的某一已知状态.考虑到 $\ln(1+x)$ 的Taylor展开

$$\ln(1+x) = x - o(x)$$

因此在 $T$ 与 $T_0$ 较为接近时有

$$\ln \frac{T}{T_0} = \ln \left( \frac{T - T_0}{T_0} + 1 \right) \sim \frac{T - T_0}{T_0}$$

对 $\ln \frac{p}{p_0}$ 做同样近似,最后移项就有

$$p = p_0 + \frac{\Delta H_m}{T_0\Delta V_m} (T - T_0)$$

因此通常纯物质的相图上固相和液相的分界线近似于一条直线(通常较为陡峭,这是因为 $\Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}$ 较小而 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}$ 较大).

## Clausius–Clapeyron方程

我们将接下来讨论液相与气相之间的平衡条件.

### Derivation.

由于气相的摩尔体积远大于液相的摩尔体积,因此 $\Delta_{\text{vap}}V_{\text{m}} \sim V_{\text{m,g}}$ .

再假定气相是理想气体,就有

$$V_{\text{m,g}} = \frac{RT}{p}$$

代入4A.3.1中就有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T \cdot \frac{RT}{p}} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{RT^2}$$

又因为 $\frac{dp}{p} = d \ln p$ ,于是移项后就有

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{RT^2}$$

如果再假定 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 与温度无关,对上式移项积分就有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

这就是Clausius–Clapeyron方程.

### Theorem 4A.3.3 Clausius–Clapeyron方程

如果假定气相的摩尔体积远大于液相摩尔体积,并假定气相是理想气体,那么气相和液相平衡时就有

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{RT^2}$$

如果再假定 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 与温度无关(或者在一定温度范围内变化很小),就有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

固相和气相的平衡可以参照上述推导过程,只需把蒸发焓替换成升华焓.

## 外压对蒸气压的影响

我们在之前讨论的是单组分系统的液相和气相平衡,但是一般置于大气中的液体的蒸发并不满足单组分的条件.现在假定空气是惰性而不溶于水的,我们来推导外界压力对蒸气压的影响.

### Derivation.

设在一定温度 $T$ 和一定外压 $p_e$ 下液体与其气相平衡,设此时的蒸气压为 $p_g$ .

等温下假定外压改变了 $dp_e$ ,蒸气压相应改变了 $dp_g$ .

由于改变前后都达到相平衡,于是与4A.3.1的推导同理有

$$dG_{m,l} = dG_{m,g}$$

在等温条件下有 $dG = Vdp$ ,于是就有

$$V_{m,l}dp_e = V_{m,g}dp_g$$

假定气相是理想气体,就有

$$V_{m,g} = \frac{RT}{p_g}$$

代入上式有

$$d \ln p_g = \frac{V_{m,l}}{RT} dp_e$$

由于液体一般具有明显的不可压缩性,因此可认为 $V_{m,l}$ 不受压力的影响,于是对上式积分就有

$$\ln \frac{p_g}{p_0} = \frac{V_{m,l}}{RT} (p_e - p_0)$$

其中 $p_0$ 是纯物质的饱和蒸气压.

从上面的推导可以看出,外压越大 $p_e$ 越大则蒸气压 $p_g$ 越大.不过,由于一般液体的 $V_{m,l}$ 都较小,因此外压变化对蒸气压变化的影响在大部分情况下可以忽略.

## 4B 混合物的热力学

我们在4A中已经简单探讨了单组分多相系统的热力学.现在我们把目光转向另一种极为常见的体系,即混合物.

### 4B.1 混合物的分类与组成表示法

#### 混合物的分类

我们首先来界定混合物的概念.

##### Definition 4B.1.1 多组分系统与混合物

系统中不同种类的物质称为**组分**.两种及以上组分构成的系统称为**多组分系统**.

多组分系统可以有多个相.称仅含一个相的系统为**均相的**.称均相的多组分系统为**混合物**.

由此界定的混合物就是我们本章主要讨论的对象.由此可见,一定范围内的大气可以视作各种气体的混合物,可溶物质的溶液也是混合物,诸如此类等.现在,我们对溶液这一概念做更严格的界定.

##### Definition 4B.1.2 溶液

称固相或液相的混合物为**溶液**(不包含气相混合物).

将溶液中的一种组分称为**溶剂**,其余组分称为**溶质**.通常将含量高的称作溶剂,含量低的称作溶质.

如果溶质的含量足够小,就称这样的溶液为**稀溶液**.

在热力学中将按照不同方法对溶质和溶剂进行处理,我们将会在后面的讨论中看到.溶质又有电解质和非电解质之分,本章主要讨论非电解质溶液(电解质溶液将在**Chapter 6**中讨论).

#### 混合物的组成表示法

对于一个混合物系统,除了像单组分系统那样用温度,压力和体积等参数描述其状态之外,还应表明各组分的相对含量(即浓度).浓度的表示方法有很多种,下面给出了一些常见的表示方法.

##### Definition 4B.1.3 混合物中组分浓度的表示方法

对于混合物中某一组分X的浓度,有下面的表示方法.

##### 1. 浓度(又称物质的量浓度)

$$c_X = \frac{n_X}{V}$$

其中 $n_X$ 为X的物质的量, $V$ 为混合物的体积. $c_X$ 也可以用 $[X]$ 表示,这在化学动力学中应用得较为广泛.

## 2. 摩尔分数

$$x_X = \frac{n_X}{\sum_A n_A}$$

其中分母的求和项表示混合物中所有组分的总的物质的量.

## 3. 质量分数

$$w_X = \frac{m_X}{\sum_A m_A}$$

其中 $m_X$ 为X的质量,分母的求和项表示混合物的总质量.

## 4. 质量浓度

$$\rho_X = \frac{m_X}{V}$$

## 5. 溶质的质量摩尔浓度

$$m_X = \frac{n_X}{m_S}$$

其中 $m_S$ 为溶剂S的物质的量.这一浓度表示方法仅限于描述溶液的组成.

# 4B.2 偏摩尔量

## 偏摩尔体积

不论在什么系统中,质量总是具有加和性的.如果系统中的各组分不发生化学反应,那么物质的量也是具有加和性的.然而,系统的某些广度性质却并不像这两个量一样有加和性.

实验表明,向大量 $H_2O$ 中加入1 mol  $H_2O$ 后,系统的体积增加18  $cm^3$ ,说明纯水的摩尔体积为18  $cm^3 \cdot mol^{-1}$ ;而向大量乙醇中加入1 mol  $H_2O$ 后,系统的体积仅增加14  $cm^3$ .相应的,如果是向大量一定浓度的水和乙醇的溶液中加入1 mol  $H_2O$ ,体积变化应当与溶液的浓度有关.这说明体积并不在任何时候都具有加和性.

### Hint.

造成上述情况的原因主要是少量的水在大量的乙醇中没有办法形成纯水那样的氢键网络,导致这些水实际上在乙醇中堆积地更加紧密,因此所占的体积更小.

我们需要想办法求算这样的系统的体积.

### Derivation.

假定系统中 $k$ 中组分的物质的量为 $n_1, \dots, n_k$ , 温度为 $T$ , 压强为 $p$ .

系统的体积 $V$ 应当可以由上述参数唯一确定, 即有函数关系

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

对 $V$ 做全微分有

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

在等温等压下假定向系统中加入第 $i$ 种物质, 加入的量为 $\Delta n_i$ , 造成系统的体积改变为 $\Delta V$ . 于是

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'} = \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta n_i}$$

其中下标的 $n'$ 代表系统中其余组分的量不变. 这一偏微分就是系统在该特定组成下, 体积 $V$ 对组分 $i$ 的物质的量 $n_i$ 的变化率.

从上面的式子中可以看出, 如果令 $\Delta n_i$ 为单位的物质的量, 那么系统的规模足够大时 $\Delta n_i$ 也可以视作无穷小量, 因此上述偏微分的值就等于向大量的一定成分的系统中加入单位的物质的量的组分 $i$ 造成的体积变化.

我们在上面的推导中定义了一种新的与体积相关的量.

### Definition 4B.2.1 偏摩尔体积

在等温等压下, 在大量的系统中加入单位物质的量的组分 $i$ 而保持其余组分的量不变而引起的系统的体积变化称为**偏摩尔体积**, 记作 $V_{m,i}$ ,  $V'_i$ 或 $\overline{V}_i$ .

偏摩尔体积等价于在等温等压下这样的系统中, 体积 $V$ 对组分 $i$ 的物质的量 $n_i$ 的变化率.

纯物质的(偏)摩尔体积记作 $V_m^*$ , 上标 $*$ 表示纯物质.

你可以发现, 偏摩尔体积所规定的“保持其余组分的量不变”实际上就是保证系统中各组分的浓度不变. 因此, 系统的偏摩尔体积与系统的规模大小无关, 只要它们的组分浓度都相等.

通过偏摩尔体积就能计算指定组成的系统的体积.

### Derivation.

在等温等压下, 系统的体积 $V$ 的全微分为

$$dV = \sum_{i=1}^k V_{m,i} dn_i$$

我们按照目标系统中各物质的比例同时加入组分 $1, \dots, k$ . 由于这一比例与终态(即目标系统)中各组分比例相同, 并且在过程中保持不变, 因此各物质的偏摩尔体积在这一过程中是定值.

假定各组分在目标系统中的物质的量分别为 $n_1, \dots, n_k$ , 则对上式积分就有

$$V = \sum_{i=1}^k \left( \int_0^{n_i} V_{m,i} dn_i \right) = \sum_{i=1}^k \left( V_{m,i} \int_0^{n_i} dn_i \right) = \sum_{i=1}^k V_{m,i} n_i$$

由此可以发现, 偏摩尔体积是有加和性的, 系统的体积等于各物质的偏摩尔体积与其物质的量之积的加和. 最终, 我们找到了计算多组分系统的体积的方法.

需要说明的是, 尽管看起来求和项中的 $V_{m,i} n_i$ 像是第 $i$ 中组分对系统贡献的体积, 但实则不然. 在纯水(或者你可以认为是无限稀的溶液)中,  $\text{MgSO}_4$ 的偏摩尔体积为 $-1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 显然在这一体系中 $\text{MgSO}_4$ 所占的体积并不是负数, 但向该体系中加入 $\text{MgSO}_4$ 的确会导致系统体积的减小.

### Hint.

造成 $\text{MgSO}_4$ 此时的偏摩尔体积为负数主要是因为 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 水合后破坏了水中原有的氢键结构, 导致溶液体积减小.

显然, 在这样的体系中分别讨论水所占的体积和 $\text{MgSO}_4$ 所占的体积是较为困难的. 不过, 在热力学中我们更加关心体积的变化量而非各组分占的绝对的体积值, 因此也就无需单独考虑每个组分的情况.

## 偏摩尔量

现在我们把偏摩尔体积的定义应用在系统的其它不具有加和性的广度性质上, 就有了偏摩尔量的定义.

### Definition 4B.2.2 偏摩尔量

在等温等压下, 在大量的系统中加入单位物质的量的组分 $i$ 而保持其余组分的量不变而引起的系统的某种广度性质 $Z$ 的变化称为**偏摩尔量**, 记作 $Z_{m,i}$ ,  $Z_i$ 或 $\overline{Z}_i$ .

偏摩尔量等价于在等温等压下这样的系统中, 广度量 $Z$ 对组分 $i$ 的物质的量 $n_i$ 的变化率. 纯物质的(偏)摩尔量记作 $Z_m^*$ , 上标\*表示纯物质.

系统的热力学能 $U$ , 焓 $H$ , Gibbs自由能 $G$ 等等都有相应的偏摩尔量. 与偏摩尔体积相似的, 所有偏摩尔量都遵循如下定理.



### Theorem 4B.2.3 偏摩尔量的加和公式

系统的广度量 $Z$ 满足

$$Z = \sum_{i=1}^k Z_{m,i} n_i$$

其中 $Z_{m,i}$ 为组分 $i$ 在此时系统组成下的偏摩尔量, $n_i$ 为组分 $i$ 的物质的量.

具体推导过程和系统体积的求算是类似的.上面的定理告诉我们,系统的偏摩尔量之间满足一定的关系,并不是彼此无关的.具体关系的推导如下.

#### Derivation.

假定我们向系统中随意地加入各种组分,此时 $Z_{m,i}$ 和 $n_i$ 都成为了变量,但仍然满足4B.2.3中的等式.对该式做全微分可得

$$dZ = \sum_{i=1}^n d(Z_{m,i} n_i) = \sum_{i=1}^k (n_i dZ_{m,i} + Z_{m,i} dn_i)$$

又根据等温等压下 $Z$ 本身的全微分

$$dZ = \sum_{i=1}^n Z_{m,i} dn_i$$

可知

$$\sum_{i=1}^k n_i dZ_{m,i} = 0$$

对上式两边除以系统的总物质的量,就有

$$\sum_{i=1}^k x_i dZ_{m,i} = 0$$

其中 $x_i$ 为组分 $i$ 的摩尔分数.

### Theorem 4B.2.4 Gibbs–Duhem公式

等温等压下,系统各组分的偏摩尔量满足

$$\sum_{i=1}^k n_i dZ_{m,i} = 0$$

或写作

$$\sum_{i=1}^k x_i dZ_{m,i} = 0$$

这表明系统中各组分的偏摩尔量互为盈亏关系,一个组分的偏摩尔量增加必将导致其余组

分的偏摩尔量减少.

## 4B.3 化学势

### 化学势的定义

对于多组分系统,热力学基本方程还需考虑组成成分对系统的热力学函数的影响,这也可以用偏摩尔量进行研究.我们先以Gibbs自由能为例讨论多组分系统中热力学函数的变化.

#### Derivation.

多组分系统的Gibbs自由能 $G$ 的全微分为

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

当系统的组成不变时,有

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

下标 $n$ 表示所有组分的量保持一定.此时,系统仍然满足热力学基本方程,即

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

从而 $G$ 的全微分就可以写作

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

为了方便考虑,我们将 $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'}$ 记作 $\mu_i$ ,这样就有

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

这就是多组分系统的热力学基本方程(之一).

#### Definition 4B.3.1 偏摩尔Gibbs自由能与化学势

定义多组分系统中组分 $i$ 的偏摩尔Gibbs自由能 $G_{m,i}$ 为其化学势,记作 $\mu_i$ .

对于其它热力学函数,也可以通过相似的方法推出基于它们给出的化学势的定义.我们以热力学能 $U$ 为例.

### Derivation.

对于多组分系统的热力学能 $U$ ,我们以 $S, V$ 和 $n_1, \dots, n_k$ 作为其独立变量,则 $U$ 的全微分为

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_k} dV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

类似地,对于组成一定的系统总有 $dU = TdS - pdV$ ,于是

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i$$

我们知道 $U = G + TS - pV$ ,对该式微分并代入 $dG$ 的全微分可得

$$\begin{aligned} dU &= dG + TdS + SdT - pdV - Vdp \\ &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned}$$

将上面的式子与 $dU$ 的全微分比较系数,就可以得到

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n'}$$

一点奇怪而需要注意的是,我们在上述推导中的右边一项并非组分 $i$ 的偏摩尔热力学能.因为偏摩尔量的定义是定温定压的,而上式的右边一项是保持熵和体积恒定的,因此两者略有区别.

对其余热力学函数进行相似的处理,就可以得到化学势的四个定义式.

### Definition 4B.3.2 化学势

多组分系统中组分 $i$ 的化学势 $\mu_i$ 满足

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n'} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n'} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n'} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n'}$$

其中常用的仍为第一个等式,因为大多数化学反应都是等温等压条件下进行的,在这样的过程中研究Gibbs自由能更加便捷.

## 化学势与温度和压力的关系

根据简单的偏微分关系,就可以导出化学势与温度和压力的关系.

## Derivation.

考虑多组分系统中组分 $i$ 的化学势 $\mu_i$ ,有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}\right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}\right]_{T,p,n'} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = V_{m,i}$$

其中第二个等号用到了偏微分的可交换性,第三个等号是因为我们已经知道对于组成不变的系统有 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ .

由此可见,对于多组分系统,每个组分的化学势 $\mu_i$ 对压强 $p$ 的变化率即为其偏摩尔体积,这与纯物质系统是一致的,只需把对应的广度性质改写为偏摩尔量即可.

对于化学势与温度的关系,类似地有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}\right]_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}\right]_{T,p,n'} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = -S_{m,i}$$

考虑Gibbs-Helmholtz方程的推导过程,我们对 $G = H - TS$ 两边对 $n_i$ 微分可得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'} - T \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n'}$$

于是

$$\mu_i = H_{m,i} - TS_{m,i}$$

于是同理地有

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{p,n} = \frac{T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} - \mu_i}{T^2} = -\frac{TS_{m,i} + \mu_i}{T^2} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$$

这也符合Gibbs-Helmholtz方程的结果.

于是我们可以得到如下定理.

## Theorem 4B.3.3 化学势与温度和压力的关系

多组分系统中组分 $i$ 的化学势 $\mu_i$ 满足

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = V_{m,i} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_{m,i} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_{p,n} = -\frac{H_{m,i}}{T^2}$$

由此可见,多组分系统中的各种热力学性质与纯物质系统具有完全一致的形式,只是把对应的广度性质换成偏摩尔量即可.

## 化学势的意义

与Gibbs自由能用于判断等温等压下系统自发变化的方向类似地,化学势可以判断多组分

系统中某一组分自发“移动”的方向.

### Derivation.

我们考虑多组分系统中某一组分*i*.假定*i*在这一系统中的不同部分*A*, *B*的化学势为 $\mu_i^A, \mu_i^B$ . 这里的*A*和*B*可以是不同的相,也可以是半透膜隔绝(但允许组分*i*通过)的两个部分,总之是可以直接或间接地使组分*i*在*A*, *B*之间发生物质交换的部分.

在等温等压下,假定有 $dn_i$ 的物质*i*从*A*转移至*B*,这一过程的Gibbs自由能变化

$$dG = dG^A + dG^B = -\mu_i^A dn_i + \mu_i^B dn_i = (\mu_i^B - \mu_i^A) dn_i$$

根据等温等压下系统自发变化方向的判据(即3E.2.2),如果 $\mu_i^A > \mu_i^B$ ,那么这一转移过程就是自发的,直至 $\mu_i^A = \mu_i^B$ 为止,此时组分*i*在*A*, *B*两个部分的转移达到平衡.从宏观上来讲,这时*A*, *B*两部分中组分*i*的量不再变化.

上面的推导实际上和我们在4A.1.4推导相平衡的条件是极为相似的,区别只在于把纯物质的摩尔Gibbs自由能换成某一组分*i*的化学势即可<sup>5</sup>.

由此,我们可以得到用化学势判断多组分体系中自发变化的方向的方法.

### Theorem 4B.3.4 多组分体系自发变化的方向

等温等压下不做非体积功的多组分封闭体系中,任意组分总是从化学势大的地方转移至化学势小的地方,直到该组分在系统各处的化学势相等.

如此,我们可以更严谨地表述相平衡的条件.

### Theorem 4B.3.5 相平衡的条件

如果系统的各个组分在各相中的化学势相等,系统就达到相平衡.

## 4B.4 气体混合物中各组分的化学势

许多化学反应都是在气相中进行的,因此我们需要知道混合气体中各组分的化学势.另外,由于气体混合物相对较为简单,从这样的体系入手也方便我们之后讨论溶液中各组分的化学势.

我们先从理想气体混合物开始讨论.

### 理想气体及其混合物的化学势

我们现在来推导理想气体混合物的化学势.

<sup>5</sup>事实上我们在之后讨论混合物的相平衡时就要用到这一结论.

## Derivation.

考虑理想气体混合物中的某种气体组分*i*.

纯的*i*的化学势,实际上就是其摩尔Gibbs自由能,满足

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \quad (8)$$

移项积分,在恒定温度*T*下从标准压力 $p^\ominus$ 积分至任意压力*p*,则有

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

其中 $\mu_i^\ominus$ 是压力为标准压力 $p^\ominus$  ( $T, p^\ominus$ ),给定温度为*T*纯的理想气体*i*的化学势.由于压力 $p^\ominus$ 为定值,因此也常常简写为 $\mu^\ominus(T)$ .

现在我们考虑混合物中的所有组分.根据Dalton分压定律, $p_i = x_i p$ 对所有组分都成立.

为了求出这些气体混合后某一组分的化学势,考虑一个容器,其中一边装有要研究的理想气体混合物,另一边装有组分*i*的纯物质,中间有一层仅能通过组分*i*的半透膜,在平衡时*i*在两边的分压相同<sup>6</sup>.

在等温等压下达达到平衡后,两边组分*i*的压力和化学势都应当相等.于是在混合物中组分*i*的化学势与另一侧纯的*i*的化学势相同,即

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (9)$$

其中 $\mu_i^*(T, p)$ 为纯的气体*i*在温度为*T*,压力为*p*的化学势(实际上就是摩尔Gibbs自由能).

于是我们就得到了想要求的某一组分的化学势.

## Theorem 4B.4.1 理想气体混合物中各组分的化学势

温度为*T*,压力为*p*的理想气体混合物中组分*i*的化学势 $\mu_i$ 满足

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

其中 $\mu_i^*(T, p)$ 为该条件下纯的气体*i*的化学势(实际上就是其摩尔Gibbs自由能), $x_i$ 为组分*i*的物质的量分数.

需要注意的是, $\mu^*(T, p)$ 显然不是气体*i*的标准态下的化学势.标准态要求压力为标准压力 $p^\ominus$ .

## 实际气体及其混合物的化学势,逸度

同样地,我们采取类似的步骤推导实际气体混合物的化学势.

<sup>6</sup>虽然看起来符合直觉,但这一点实际上需要统计力学的知识来严格证明,在热力学的范畴内我们只能接受这一实验事实.

## Derivation.

为了方便考虑,依然先考虑纯的实际气体的情况.

我们采取变形的维里方程,即

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1)$$

代入 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = V_m$ 后,在恒定温度 $T$ 下做不定积分可得

$$\mu(T, p) = \int V_m dp = RT \ln p + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots + I(T) \quad (2)$$

积分常数 $I(T)$ 是 $T$ 的函数.为了求得 $I(T)$ ,考虑 $p \rightarrow 0$ 时(4)中所有 $p$ 的幂次项相对 $\ln p$ 都可以忽略,于是

$$\mu(T, p) = RT \ln p + I(T), p \rightarrow 0 \quad (3)$$

理想气体的化学势为

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (4)$$

实际气体的压力 $p \rightarrow 0$ 时就满足理想气体状态方程,于是对比(3)和(4)可得

$$I(T) = \mu^\ominus(T) - RT \ln p^\ominus \quad (5)$$

将(5)代入(2)中可得

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots \quad (6)$$

为了更简单地表示该式,不妨令

$$RT \ln \gamma = Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \dots \quad (7)$$

则上式可以改写成

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{p\gamma}{p^\ominus} \quad (8)$$

为了和理想气体的化学势保持一致,再令 $p\gamma = f$ ,就有

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad (9)$$

为了更简单地表示实际气体的化学势,我们引入了一个新的变量.

### Definition 4B.4.2 逸度

实际气体的逸度 $f$ 是满足

$$\mu(T, p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{f}{p^{\ominus}}$$

的变量,其物理意义是与实际气体具有相同化学势的理想气体的压力,也可以视为实际气体的压力的修正值.

逸度因子 $\gamma$ 是实际气体逸度与压力的比值,即 $\gamma = \frac{f}{p}$ .

有了逸度因子和逸度的概念,再同样地根据半透膜平衡原理(详见4B.4.1的推导),就可以给出实际气体混合物中各组分的化学势.

### Theorem 4B.4.2 实际气体混合物中各组分的化学势

温度为 $T$ ,压力为 $p$ 的实际气体混合物中组分 $i$ 的化学势 $\mu_i$ 满足

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + RT \ln \frac{f_i}{p^{\ominus}}$$

其中 $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ 为该温度下处于标准态的纯的气体 $i$ 的化学势, $f_i$ 为其逸度.

对于非理想气体混合物,Lewis-Randall给出了各组分逸度的近似计算方法.

### Theorem 4B.4.3 实际气体混合物中各组分逸度的近似计算

对于一些常见的气体,在相当大的一部分压力范围内有

$$f = f^* x$$

其中 $f^*$ 为纯物质的逸度, $x$ 为该物质在混合物中所占的摩尔分数.



## 4C 溶液

在系统地探讨了化学势和气体混合物中各组分的化学势后,我们将把目光放在一种更加复杂的体系——溶液上.研究溶液,事实上包括系统中液相和气相的相平衡问题,因此这一节也将作为联系4B和4D的桥梁.事实上,由于液相反应在化学中也十分广泛,因此研究溶液的热力学性质也是很有必要的.

### 4C.1 理想溶液和理想稀溶液

#### 理想溶液与Raoult定律

我们从考虑多组分系统的液相与气相之间的相平衡开始.

##### Derivation.

假定多组分系统中有气液两相,假定组分*i*的蒸气为理想气体.

首先考虑纯的物质*i*的相平衡,根据4B.4.1,其气相的化学势为

$$\mu_{i,g}^* = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\ominus}$$

其中 $p_i^*$ 即为纯物质*i*在此温度下的饱和蒸气压.又根据4B.3.5,相平衡时有

$$\mu_{i,l}^* = \mu_{i,g}^*$$

现在考虑多组分系统,假定组分*i*的蒸气压变为 $p_i$ ,在液相的化学势变为 $\mu_{i,l}$ ,则有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g} = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus}$$

联立上面三个式子可得

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

以上是我们基于气相是理想气体的假设所导出的结论.

##### Hint.

如无额外说明,我们都假定研究的理想溶液或理想稀溶液的蒸气是理想气体.

事实上,理想溶液和理想稀溶液并不要求气相是理想气体,相应地在相平衡时应当用逸度代替压力,并且仍需要运用Lewis-Randall定律进行进一步的简化.

由于这样会使得推导复杂化,因此我们做如上的假设,以得到更简洁的结果.

显然,式中的最后一项 $\frac{p_i}{p_i^*}$ 与溶液的组成有关.1887年,在对一系列性质相近的液体混合物的

蒸气压研究后,Francois Raoult发表了如下重要的实验事实.

### Theorem 4C.1.1 Raoult定律

温度一定时,溶液中组分的蒸气压与该组分的纯物质的蒸气压之比等于该组分在液相中的摩尔分数,即

$$p_i = p_i^* x_i$$

我们把Raoult定律代入上述推导中,就能得到理想溶液的定义.

### Definition 4C.1.2 理想溶液

如果溶液中的任意组分*i*都满足

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

则称该溶液为**理想溶液**.换言之,任意组分都满足Raoult定律的溶液为理想溶液.

需要注意的是,上述定义意味着Raoult定律的成立,而非来源于Raoult定律,你需要明确两者的因果关系.这一定义也比用Raoult定律作为理想溶液的定义更好,因为它事实上并不依赖于理想气体模型.

Raoult定律的微观解释有两种:

- (1) 从蒸发的微观过程考虑,理想溶液的组分之间相互作用的差异可以不计,而形成液体混合物将导致对于每个组分来说,其单位体积和单位表面积内的分子数目都将小于纯物质时的分子数目,因而单位时间内离开溶液的分子数目相较纯液体将减少,使得该组分在更低的蒸气压下就能达成气液平衡.
- (2) 从熵的角度考虑,蒸发是熵增过程,而溶液的熵相较纯液体应当更大,于是就有更小的趋势通过蒸发使系统获取最高的熵,因而各组分的蒸气压都将下降.

尽管实际情况下大部分溶液都对Raoult定律有一定偏离,但是在溶质极稀的情况下,溶剂总是满足Raoult定律的(对4C.1.1中取 $x_i \rightarrow 1$ 即可得知),因此Raoult定律也可以视作一种极限状态下的定律(就和理想气体状态方程是所有气体在 $p \rightarrow 0$ 时的极限情况那样).不过,由于离子的库仑作用,强电解质的溶液即使在很稀的情况下也与Raoult定律有所偏离.

### 理想稀溶液与Henry定律

对于低浓度的实际溶液,尽管溶剂是满足Raoult定律的,但William Henry却发现溶质的蒸气压与其摩尔分数虽然也成正比,但比例系数并非纯溶质的饱和蒸气压.总结实验数据之后,他提出了以下定律<sup>7</sup>.

<sup>7</sup>尽管我们叙述上的逻辑如此,但事实上Henry定律的提出是在1803年,比Raoult定律早84年.

### Theorem 4C.1.3 Henry定律

温度一定时,气体*i*在溶液中的摩尔分数(也就是气体的溶解度)与该气体的平衡分压成正比,比例系数记为**Henry常数** $k_i$ ,即

$$p_i = k_i x_i$$

以及,我们可以根据前面的两条经验定律给出理想稀溶液的定义.

### Definition 4C.1.4 理想稀溶液

溶剂满足Raoult定律,溶质满足Henry定律的溶液称为理想稀溶液.

对于溶剂和溶质的行为差异,我们给出一种定性的微观解释:对于理想稀溶液,溶剂分子附近仍然是大量的溶剂分子,因此对溶剂分子的作用力实际上相当于纯溶剂液体并未改变多少,于是溶剂符合Raoult定律.与之相反,溶质分子周围几乎全部都是溶剂分子,这使得其周围的环境与纯溶质时完全不同,因此遵守Henry定律.如果溶剂分子和溶质分子足够相似,那么溶质就满足Raoult定律,此时的Henry常数 $k$ 就是纯溶质的饱和蒸气压.

在实际应用中,Henry常数常常由以下方式给出.

### Derivation.

对于稀溶液,设溶剂的物质的量为 $n_s$ <sup>8</sup>,其余溶质的物质的量为 $n_1, \dots, n_k$ .对于溶质*i*,Henry定律可以化简如下

$$p_i = k_i x_i = k_i \frac{n_i}{n_s + \sum_{j=1}^k n_j} \xrightarrow{n_s \gg n_j} k_i \frac{n_i}{n_s} = k_i \frac{n_i M_s}{m_s}$$

令 $k_{m,i} = k_i M_s$ ,于是就有

$$p_i = k_{m,i} m_i$$

其中 $m_i$ 为*i*的质量摩尔浓度.实际应用常常用此种单位的 $k_{m,i}$ 来给出Henry常数.

应用Henry定律,需要注意两相中的物质的存在形式应当相同.例如,如果考虑CO<sub>2</sub>的稀溶液,Henry定律给出的关系应为CO<sub>2</sub>分子在溶液中的摩尔分数,而非各种存在形式(例如H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等等)的和.

### 理想稀溶液的溶质的化学势

前面我们已经知道满足Raoult定律的组分的化学势(也即理想溶液中各组分的化学势).可以看出,Henry定律与Raoult定律具有十分相似的形式,那么理想稀溶液的溶质的化学势是否具有类似的表达式呢?下面我们来尝试推导.

<sup>8</sup>下标s代表solvent,意为溶剂.

### Derivation.

对于溶质*i*而言,在气相和液相平衡时有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus}$$

根据Henry定律有

$$p_i = k_i x_i$$

代入上式有

$$\mu_{i,l} = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_i}{p^\ominus} + RT \ln x_i = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

需要注意的是,这里的 $\mu_{i,l}^*$ 指的是满足Henry定律的那个纯态.对于大部分稀溶液而言,这样的纯态实际上是不存在的,因此这是一个假想的情形.在之后我们会证明,对于理想溶液,这一纯态就是满足Raoult定律的纯态.

### Theorem 4C.1.5 理想稀溶液的溶质的化学势

理想稀溶液的溶质*i*的化学势

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

其中 $\mu_{i,l}^*$ 指的是满足Henry定律的纯态,尽管在客观上它可能并不存在.

## 4C.2 理想溶液的性质

基于4C.1.2,我们可以推导出理想溶液的诸多热力学性质.

### Derivation.

由化学势与温度,压强的关系(见4B.3.3)有

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,i} \quad (1)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} = -S_{m,i} \quad (2)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{p,n} = -\frac{H_{m,i}}{T^2} \quad (3)$$

以及理想溶液的定义

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i \quad (4)$$

将(4)代入(1)有

$$V_{m,i} = \left( \frac{\partial \mu_{i,l}}{\partial p} \right)_{T,n} = \left( \frac{\partial \mu_{i,l}^*}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,i}^* \quad (5)$$

其中第二个等号是因为各组分的物质的量 $n$ 一定时 $x_i$ 是定值.

于是理想溶液中各组分的偏摩尔体积等于纯的该组分的摩尔体积.应用偏摩尔量加和公式有

$$V = \sum_{i=1}^k V_{m,i} n_i = \sum_{i=1}^k V_{m,i}^* n_i \quad (6)$$

于是理想溶液的体积就等于混合前的各组分的体积之和,即混合过程中没有体积变化.

将(4)代入(2)有

$$-S_{m,i} = \left( \frac{\partial \mu_{i,1}}{\partial T} \right)_{p,n} = \left( \frac{\partial \mu_{i,1}^*}{\partial T} \right)_{p,n} + R \ln x_i = -S_{m,i}^* + R \ln x_i \quad (7)$$

于是将各组分混合形成理想溶液的混合熵

$$\Delta S = \sum_{i=1}^k S_{m,i} n_i - \sum_{i=1}^k S_{m,i}^* n_i = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i = -nR \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (8)$$

其中 $n$ 为总物质的量.可以看出,理想溶液的混合熵与理想气体混合物的混合熵具有完全一致的形式.

将(4)代入(3)有

$$H_{m,i} = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{p,n} = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]_{p,n} = H_{m,i}^* \quad (9)$$

与(6)同理有

$$H = \sum_{i=1}^k H_{m,i} n_i = \sum_{i=1}^k H_{m,i}^* n_i \quad (10)$$

于是理想溶液的焓就等于纯的各组分的焓的和,混合过程的焓变 $\Delta H$ 为零,不产生热效应.

将Gibbs自由能的定义与(8)和(10)相结合可得

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i = nRT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (11)$$

可见混合过程的 $\Delta G > 0$ ,因而是自发过程.

于是我们就得到了理想溶液的一些热力学性质.

### Theorem 4C.2.1 理想溶液的热力学性质

由纯的组分混合得到理想溶液的过程满足

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} V &= \Delta_{\text{mix}} H = 0 \\ \Delta_{\text{mix}} S &= -R \ln \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \ln \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i$$

事实上,理想溶液并不仅仅满足Raoult定律,它其实也满足Henry定律.

### Theorem 4C.2.2 理想溶液的Henry定律与Raoult定律

对于理想溶液,Henry定律和Raoult定律是等价的.

#### Proof.

考虑理想溶液的组分*i*在气相和液相的平衡.根据4B.4.1和4C.1.2以及相平衡条件可得

$$\mu_{i,l}^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_{i,g}^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (1)$$

移项后可得

$$\frac{p_i}{x_i} = p^\ominus \exp \left[ \frac{\mu_{i,l}^*(T, p) - \mu_{i,g}^\ominus(T)}{RT} \right] \quad (2)$$

在等温等压下,(2)的右边是定值,不妨记为 $k_i$ ,于是就有

$$p_i = k_i x_i \quad (3)$$

这就是Henry定律.令 $x_i \rightarrow 1$ ,就可以得到 $k_i = p_i^*$ ,代入(3)中有

$$p_i = p_i^* x_i \quad (4)$$

这就是Raoult定律.这就表明,理想溶液组分的Henry系数与纯的该组分的饱和蒸气压一致.

## 4C.3 稀溶液的依数性

大量实验表明,非挥发双组分稀溶液的某些性质仅与溶质的摩尔分数有关,而与溶液的组成物质无关.这些性质被称为稀溶液的依数性.

### 凝固点降低

我们知道向水中加入盐可以显著降低其凝固点,一些除雪剂就是根据这一原理工作的.我们可以从理想稀溶液的定义来定量地确定溶液中溶剂的凝固点降低的程度.

先从简单的情况入手,假定溶质和溶剂不形成固溶体,固相是纯的溶剂.

## Derivation.

设在压力为 $p$ 时,溶液的凝固点为 $T_f$ ,溶剂 $A$ 的摩尔分数为 $x_A$ .此时固相和液相平衡,即

$$\mu_{A,l}(T_f, p, x_A) = \mu_{A,s}(T, p) \quad (1)$$

保持压强恒定,若使得溶液浓度变化 $dx_A$ ,则凝固点相应地变化 $dT$ .与Clapeyron方程的推导过程类似地,可知此时有

$$d\mu_{A,l} = d\mu_{A,s} \quad (2)$$

将 $\mu_{A,l}$ 和 $\mu_{A,s}$ 的全微分代入(2),并令 $dp = 0$ ,就有

$$\left(\frac{\partial \mu_{A,l}}{\partial T}\right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A,l}}{\partial x_A}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial \mu_{A,s}}{\partial T}\right)_p dT \quad (3)$$

对于理想稀溶液有

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln x_A \quad (4)$$

又根据化学势与温度的关系

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T}\right)_{p, x_A} = -S_{m,A} \quad (5)$$

将(4)(5)代入(3)就有

$$-S_{m,A,l}dT + \frac{RT}{x_A}dx_s = -S_{m,A,s}^*dT \quad (6)$$

又因为

$$S_{m,A,l} - S_{m,A,s}^* = \frac{H_{m,A,l} - H_{m,A,s}^*}{T} = \frac{\Delta H_{m,A}}{T} \quad (7)$$

式中 $\Delta H_{m,A}$ 是在凝固点时单位量的固态溶剂 $A$ 熔化进入溶液所吸收的热.由于溶液是稀溶液,因此其性质与纯的液态 $A$ 接近, $\Delta H_{m,A}$ 也就近似地与纯的 $A$ 的摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 相等.将这一近似关系和(7)一起代入(6)就有

$$\frac{RT}{x_A}dx_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{T}dT \quad (8)$$

对于纯的 $A$ ,即 $x_A = 1$ ,设此时的凝固点为 $T_f^*$ .对(8)积分可得

$$\int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{RT^2}dT \quad (9)$$

由于溶液很稀,那么凝固点改变不大,于是再假设这一温度范围内 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 为定值,于是由(9)可得

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (10)$$

你可以发现(10)与Clausius–Clapeyron方程在形式上的一致.

现在我们进一步简化该式.令 $\Delta T_f = T_f^* - T_f$ ,又因为 $T_f$ 与 $T_f^*$ 接近,于是 $T_f T_f^* \sim (T_f^*)^2$ .据此由(10)可得

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R} \cdot \frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*}{R (T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f \quad (11)$$

设溶质的物质的量为 $n_B$ ,并考虑函数 $\ln(1+x)$ 在0处的一阶Taylor展开,于是

$$-\ln x_A = -\ln(1-x_B) \sim x_B \sim \frac{n_B}{n_A} \quad (12)$$

于是(11)式可以改写为

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A} \quad (13)$$

将 $\frac{n_B}{n_A}$ 继续改写如下

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m(A)} \cdot M_A = M_A m_B \quad (14)$$

其中 $m_B$ 为溶质的质量摩尔分数, $M_A$ 为溶剂分子的摩尔质量.将(14)代入(13)就有

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot M_A \cdot m_B = k_f m_B \quad (15)$$

$$\text{其中 } k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot M_A.$$

现在,我们得到了一个简洁的式子,以近似地确定稀溶液凝固点下降的程度.

### Theorem 4C.3.1 凝固点降低

理想稀溶液凝固点降低的大小(即 $T_f^* - T_f$ )为

$$\Delta T_f = k_f m_B$$

其中 $m_B$ 为所有溶质的质量摩尔分数, $k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*} \cdot M_A$ 为凝固点降低常数,其中 $T_f^*$ 为纯溶剂的凝固点, $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的熔化焓(取正值), $M_A$ 为溶剂分子的摩尔质量.

可以看出,凝固点下降的程度与溶质的质量摩尔分数成正比.

现在,你可以尝试推导固相和液相都是溶液(我们一般称固相的溶液为固溶体)的情形.过程相较前面的推导也许会复杂一些,不过你应当已经有足够的知识以解决它.

### Derivation.

现在假定压力为 $p$ 时,溶液的凝固点为 $T_f$ ,溶剂 $A$ 在液相和固相的摩尔分数分别为 $x_{A,l}$ 和 $x_{A,s}$ .于是跟前面的推导类似地有

$$d\mu_{A,l} = d\mu_{A,s} \quad (1)$$

代入化学势的全微分和理想稀溶液中溶剂的性质(这在固相和液相中都成立),就有

$$-S_{m,A,l}dT + \frac{RT}{x_{A,l}}dx_{A,l} = -S_{m,A,s}dT + \frac{RT}{x_{A,s}}dx_{A,s} \quad (2)$$



又因为

$$S_{m,A,l} - S_{m,A,s} = \frac{H_{m,A,l} - H_{m,A,s}}{T} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{T} \quad (3)$$

其中 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$ 为此情况下单位物质的量 $A$ 从固相进入液相的焓变.将(3)代入(2)即可得

$$\frac{dx_{A,l}}{x_{A,l}} - \frac{dx_{A,s}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{RT^2}dT \quad (4)$$

对上式从纯溶剂的情形(即 $x_{A,l} = x_{A,s} = 1, T = T_f^*$ )开始积分,可得

$$\int_1^{x_{A,l}} \frac{dx_{A,l}}{x_{A,l}} - \int_1^{x_{A,s}} \frac{dx_{A,s}}{x_{A,s}} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{RT^2}dT \quad (5)$$

同样地,我们做出 $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$ 随温度变化不大的假设,就有

$$\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (6)$$

在对 $T_f$ 和 $T_f^*$ 做近似后就有

$$-\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f \quad (7)$$

这就得到了两相均是理想稀溶液时的凝固点降低公式.我们也可以从上式推出凝固点下降或升高的情况.

### Theorem 4C.3.2 固相为固溶体时的凝固点变化

液相和固相都是稀溶液时,凝固点变化可由

$$-\ln \frac{x_{A,l}}{x_{A,s}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_f$$

近似地给出.

如果 $x_{A,l} > x_{A,s}$ ,即液相中 $A$ 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_f < 0$ ,凝固点升高.

如果 $x_{A,l} < x_{A,s}$ ,即固相中 $A$ 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_f > 0$ ,凝固点降低.

## 沸点升高

Raoult定律告诉我们,理想稀溶液的溶剂的蒸气压会降低,于是达到沸点的温度就应当升高.事实上,气液两相的平衡和液固两相的平衡具有诸多相似之处,采用与上一节完全相同的方法就可以得到理想稀溶液的沸点升高的程度.

### Theorem 4C.3.3 沸点升高

非挥发性溶质的理想稀溶液沸点升高的大小(即 $T_b - T_b^*$ )为

$$\Delta T_b = k_f m_B$$

其中 $m_B$ 为所有溶质的质量摩尔分数, $k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^*} \cdot M_A$ 为沸点升高常数,其中 $T_b^*$ 为纯溶剂的沸点, $\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的蒸发热, $M_A$ 为溶剂分子的摩尔质量.

同样地,如果溶质有挥发性,那么液相是稀溶液,气相则可以假定为理想气体混合物.与前面  
对固溶体-溶液平衡的推导类似地有

#### Theorem 4C.3.4 溶质和溶剂均可蒸发时的沸点变化

液相是理想稀溶液,气相为理想气体混合物时,沸点变化可由

$$\ln \frac{x_{A,g}}{x_{A,l}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T_b$$

近似地给出.

如果 $x_{A,g} > x_{A,s}$ ,即液相中 $A$ 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_b < 0$ ,沸点降低.

如果 $x_{A,g} < x_{A,s}$ ,即气相中 $A$ 的摩尔分数更高,则 $\Delta T_b > 0$ ,沸点升高.

## 渗透压

我们知道理想稀溶液中溶剂的化学势为 $\mu_s = \mu_s^* + RT \ln x_s$ .在恒定温度下, $x_s$ 越大(即越接近纯溶剂),化学势越大.这表明我们将同一溶剂形成的不同浓度的稀溶液用仅能通过溶剂分子的半透膜隔开时,溶剂分子总是向溶质浓度高的地方移动(这也符合我们对浓度不同的溶液混合情况的直觉).

如果想要阻止这一移动的过程,我们需要想办法提高更浓的一侧的 $\mu_s$ .最简单的办法就是提高对溶液的压力,以阻止另一侧的溶剂向此处扩散.

#### Definition 4C.2.5 渗透压

为了阻止溶剂从(溶质)浓度低的一侧经由半透膜扩散至浓度高的一侧而向高浓度溶液施加的最小压力即渗透压.

同样地,利用化学势,我们也可以推出渗透压的大小.

#### Derivation.

我们假定半透膜两侧溶剂 $A$ 的摩尔分数为 $x_{A,l}^l$ 和 $x_{A,l}^r$ (上标 $l$ 和 $r$ 分别表示左右),于是

$$\mu_{A,l}^l(T, p) = \mu_{A,l}^*(T, p) + RT \ln x_{A,l}^l \quad (1)$$

$$\mu_{A,l}^r(T, p) = \mu_{A,l}^*(T, p) + RT \ln x_{A,l}^r \quad (2)$$

假定  $x_{A,1}^l < x_{A,1}^r$ , 那么应当向右边的溶液施加压力  $\Pi$  使得两边化学势相等, 即

$$\mu_{A,1}^l(T, p) = \mu_{A,1}^r(T, p + \Pi) \quad (3)$$

考虑到恒定温度下化学势随压力的变化

$$\left( \frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_{T,n} = V_{m,A} \quad (4)$$

于是

$$\begin{aligned} \mu_{A,1}^r(T, p + \Pi) &= \mu_{A,1}^*(T, p + \Pi) + RT \ln x_{A,1}^r \\ &= \mu_{A,1}^*(T, p) + \int_p^{p+\Pi} V_{m,A} dp + RT \ln x_{A,1}^r \\ &= \mu_{A,1}^*(T, p) + V_{m,A} \Pi + RT \ln x_{A,1}^r \end{aligned} \quad (5)$$

将(5)和(1)代入(3)有

$$\mu_{A,1}^*(T, p) + RT \ln x_{A,1}^l = \mu_{A,1}^*(T, p) + V_{m,A} \Pi + RT \ln x_{A,1}^r \quad (6)$$

对(6)移项化简可得

$$RT \ln \frac{x_{A,1}^l}{x_{A,1}^r} = V_{m,A} \Pi \quad (7)$$

考虑到两边都是稀溶液, 因此  $x_{A,1}^l, x_{A,1}^r \rightarrow 1$ . 假定两边溶质的摩尔分数分别为  $x_B^l, x_B^r$ , 利用近似  $\ln(1+x) \sim x (x \rightarrow 0)$  就有

$$RT (x_B^r - x_B^l) = V_{m,A} \Pi \quad (8)$$

而稀溶液中有近似

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \sim \frac{n_B}{n_A} \quad (9)$$

将(9)代入(8)并移项可得

$$RT (n_B^r - n_B^l) = n_A V_{m,A} \Pi = V_A \Pi \quad (10)$$

又因为稀溶液的体积可以近似地看作溶剂的体积, 并且  $c_B = \frac{n_B}{V}$ , 于是

$$\Pi = (c_B^r - c_B^l) RT \quad (11)$$

或者可以写作

$$\Pi = \Delta c RT \quad (12)$$

特别地, 如果左侧是纯溶剂, 就有  $\Pi = c RT$ .

这样, 我们就得到了一个简洁的关于渗透压和溶质浓度的(近似的)等式, 即

### Theorem 4C.2.6 van't Hoff 公式

理想稀溶液的渗透压 $\Pi$ 满足

$$\Pi = cRT$$

其中 $c$ 为溶质的浓度.

渗透压常常被用于测定大分子(例如蛋白质)的摩尔质量,只需知道质量摩尔浓度和渗透压即可根据 $M = \frac{m}{c}$ 求算摩尔质量.不过,由于大分子溶液对van't Hoff公式有明显偏差,因此我们可以对上式virial展开<sup>9</sup>,即

$$\Pi = cRT (1 + Ac + Bc^2 + \cdots)$$

一般取到 $Ac$ 项即可,通过拟合数据得到virial系数 $A$ ,就可以求得待测分子的摩尔质量.

## 4C.4 Duhem-Margule公式<sup>10</sup>

我们已经知道,偏摩尔量总是满足Gibbs-Duhem公式.在溶液中,我们可以对这一公式进行延伸,以得到溶液中各个状态函数的关系.

### Derivation.

当系统中气相和液相平衡时,对任意组分 $i$ 在两相中都有

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,g}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} \quad (1)$$

其中 $p_i$ 是 $i$ 在蒸气中的分压.对上式微分即可得

$$d\mu_{i,l} = RT \frac{dp_i}{p_i} \quad (2)$$

现在考虑液相.根据偏摩尔量的加和公式的微分形式有

$$dG_l = \sum_{i=1}^k (n_{i,l} d\mu_{i,l} + \mu_{i,l} dn_{i,l}) \quad (3)$$

又因为

$$dG_l = -SdT + V_l dp + \sum_{i=1}^k \mu_{i,l} dn_{i,l} \quad (4)$$

保持温度恒定,比较上面两式就有

$$\sum_{i=1}^k n_{i,l} d\mu_{i,l} = V_l dp \quad (5)$$

<sup>9</sup> 多么令人熟悉的操作.

<sup>10</sup> 本节内容仅做相关介绍,并不要求掌握.

将(2)代入(5)就有

$$RT \sum_{i=1}^k n_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = V_l dp \quad (6)$$

在(6)式两边同除以液相总物质的量,移项后可得

$$\sum_{i=1}^k x_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = \frac{V_l dp}{RT \sum_{i=1}^k n_{i,l}} = \frac{V}{\sum_{i=1}^k n_{i,l}} \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{dp}{p} = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p} \quad (7)$$

一般情况下,气相的摩尔体积总是远大于液相,即  $V_{m,g} \gg V_{m,l}$ . 于是略去上式中右边的项即可得

$$\sum_{i=1}^k x_{i,l} \frac{dp_i}{p_i} = 0 \quad (8)$$

现在,对于只含有A和B的双组分系统,由上式有

$$x_{A,l} \frac{dp_A}{p_A} + x_{B,l} \frac{dp_B}{p_B} = 0 \quad (9)$$

在恒定温度和压力下,分压的改变仅与液相的组成有关,即

$$x_{A,l} \left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} dx_{A,l} + x_{B,l} \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} dx_{B,l} = 0 \quad (10)$$

又因为  $dx_{A,l} + dx_{B,l} = 0$ , 于是可以将(10)写为

$$x_{A,l} \left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} = x_{B,l} \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (11)$$

或者可以对(11)变形得到

$$\left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_{A,l}} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (12)$$

和

$$\frac{x_{A,l}}{p_A} \left( \frac{\partial p_A}{\partial x_{A,l}} \right)_{T,p} = \frac{x_{B,l}}{p_B} \left( \frac{\partial p_B}{\partial x_{B,l}} \right)_{T,p} \quad (13)$$

这样,我们就得到了具有气液两相的多组分系统的各组分分压与在液相中的含量应当遵守的关系.

### Theorem 4C.4.1 Duhem-Margule公式

对于具有气液两相的多组分系统,如果把气相视作理想气体混合物,就有

$$\sum_{i=1}^k x_i d \ln p_i = 0$$

其中  $x_i$  为组分  $i$  在液相的摩尔分数,  $p_i$  为组分  $i$  在气相的分压.

特别地,对于由A和B组成的双组分系统有

$$\frac{x_A}{p_A} \left( \frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \frac{x_B}{p_B} \left( \frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p}$$

其中各符号的意义与前面相同.并且,这式子还有其等价形式(11)与(13).

通过Duhem-Margule公式,我们也可以得到一些有用的推论.

#### Problem 4C.4.2

试通过Duhem-Margule公式证明:如果双组分溶液的组分A满足Raoult定律,那么另一组分B一定满足Henry定律.

**Proof.**

根据Raoult定律有 $p_A = p_A^* x_A$ ,于是

$$\frac{x_A}{p_A} \left( \frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \frac{1}{p_A^*} \cdot p_A^* = 1$$

根据Duhem-Margule公式,就有

$$\left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_{B,1}} \right)_{T,p} = 1$$

即

$$d \ln p_B = d \ln x_B$$

对上式两边积分可得

$$\ln p_B = \ln x_B + C$$

其中C为积分常数.再变形可得

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

这就说明B满足Henry定律.

以上这一点说明,如果稀溶液的溶剂满足Raoult定律,那么它就是理想稀溶液.

#### Theorem 4C.4.3 科诺瓦洛夫规则

在溶液的 $p-x$ 图(或 $T-x$ 图)上,如果有最高(或最低)点,则在该点时气液两相的组成相等.如果增加溶液的蒸气中一个组分的含量,能使溶液的总蒸气压增加,则该组分在气相中的含量要比在液相中的含量大.

这是由俄国人亚历山大·科诺瓦洛夫总结出的经验规则.上述两条规则也被称作科诺瓦洛夫第一规则和科诺瓦洛夫第二规则.根据Duhem-Margule公式,我们可以在理论上对其进行证明.

### Proof.

现在考虑由A和B组成的双组分系统.假定气相仅由A和B组成,就有

$$p_A = px_{A,g} \quad p_B = px_{B,g} = p(1 - x_{A,g})$$

根据Duhem-Margule公式有

$$x_{A,l} \frac{d(px_{A,g})}{px_{A,g}} + (1 - x_{A,l}) \frac{d[p(1 - x_{A,g})]}{p(1 - x_{A,g})} = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p}$$

将微分项分离变量有

$$x_{A,l} \left( \frac{dp}{p} + \frac{dx_{A,g}}{x_{A,g}} \right) + (1 - x_{A,l}) \left( \frac{dp}{p} - \frac{dx_{A,g}}{1 - x_{A,g}} \right) = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \frac{dp}{p}$$

移项可得

$$\left( \frac{x_{A,l}}{x_{A,g}} - \frac{1 - x_{A,l}}{1 - x_{A,g}} \right) dx_{A,g} = \left( \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} - 1 \right) \frac{dp}{p}$$

即有

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = \frac{x_{A,g} - x_{A,l}}{x_{A,g}(1 - x_{A,g}) \left( \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} - 1 \right)}$$

由于  $\frac{V_{m,l}}{V_{m,g}} \ll 1$ , 于是上式可以写为

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = \frac{x_{A,g} - x_{A,l}}{x_{A,g}(1 - x_{A,g})}$$

因此,如果增加 $x_{A,g}$ 时 $p$ 也增加,说明 $\left( \frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T > 0$ ,即 $x_{A,g} > x_{A,l}$ .反之如果增加 $x_{A,g}$ 时 $p$ 减小,说明 $x_{A,g} < x_{A,l}$ .

如果 $p - x$ 图像上出现最高点,那么此时就有 $\left( \frac{\partial \ln p}{\partial x_{A,g}} \right)_T = 0$ ,这就要求 $x_{A,g} = x_{A,l}$ ,于是两相的成分相同.

## 4C.5 分配定律与萃取

前面我们已经比较系统地讨论了理想溶液和理想稀溶液中的性质,而溶剂总是只有一种(或者更严谨地说,溶剂只有一项).事实上我们知道,大多数溶质在各种不同的溶剂中都有一定的溶解性,有时这些溶剂也并不互溶.可以想见的是,溶质 $i$ 应当在不互溶的溶剂 $s_\alpha$ 和 $s_\beta$ 中都占有一定的比例.而实验证实了这一比例是定值.

### Theorem 4C.5.1 分配定律

在等温等压下,如果一个溶质 $i$ 同时溶解在两个同时存在的不互溶的液相 $\alpha$ 和 $\beta$ 中,那么达到平

衡之后,该物质在两相中的浓度之比为定值,即

$$\frac{c_{i,\alpha}}{c_{i,\beta}} = K_i$$

常数 $K_i$ 称为分配系数.

同样地,分配定律也可以通过理想稀溶液的性质来证明.

### Proof.

平衡后溶质 $i$ 在 $\alpha$ 和 $\beta$ 两相中的化学势相等,即

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$$

代入理想稀溶液中溶质的化学势就有

$$\mu_{i,\alpha}^* + RT \ln x_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}^* + RT \ln x_{i,\beta}$$

移项整理可得

$$\frac{x_{i,\alpha}}{x_{i,\beta}} = \exp \left( -\frac{\mu_{i,\alpha}^* - \mu_{i,\beta}^*}{RT} \right)$$

我们在推导稀溶液的渗透压时已经用过近似 $x_i \sim \frac{n_i}{n_s} = \frac{n_i}{V_s} \cdot V_{m,s} = c_i V_{m,s}$ ,于是上式可变形为

$$\frac{c_{i,\alpha}}{c_{i,\beta}} = \frac{V_{m,\beta}}{V_{m,\alpha}} \exp \left( -\frac{\mu_{i,\alpha}^* - \mu_{i,\beta}^*}{RT} \right)$$

在恒定温度与压强下,右边的式子是常数,即我们所述的分配系数 $K_i$ .这就证明了分配定律.

你可以看出,上式右边的指数部分与我们在普通化学中的平衡常数的表达式十分类似.我们将在**Chapter 5**中详细讨论化学平衡与分配平衡(乃至所有类型的相平衡)之间的联系.

需要注意的是,两相中的溶质的存在形式应当相同.如果溶质在某一相中会发生缔合或解离等等一系列改变形态的变化,那么这些变化后的形体都不应当计入分配平衡的等式中.这与我们讨论Henry定律的应用条件是一致的.

分配定律在化学中的一个重要的应用就是萃取.利用溶质在不同溶剂中的溶解度的差异,可以将溶质从一相转移到另一相,从而实现物质的分离.

### Definition 4C.5.2 萃取

萃取是利用系统中组分在溶剂中有不同的溶解度来分离混合物的单元操作.

利用分配定律,我们可以推算萃取操作的效率,以指导这一步骤的高效进行.



### Problem 4C.5.3

设在体积为 $V_\beta$ 的溶剂为 $\beta$ 的溶液中含有溶质 $i$ 的浓度为 $c_0$ .用体积为 $V_\alpha$ 的溶剂 $\alpha$ 对其萃取.假定分配系数为 $K = \frac{c_\alpha}{c_\beta}$ ,试计算萃取效率 $\eta$ (即被 $\alpha$ 带走的 $i$ 的占总体的比例).假定两相的体积不发生变化.

### Solution.

平衡时有

$$\begin{cases} c_0 V_\beta = c_\alpha V_\alpha + c_\beta V_\beta \\ \frac{c_\alpha}{c_\beta} = K \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} c_\beta = \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0 \\ c_\alpha = \frac{KV_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0 \end{cases}$$

于是萃取效率

$$\eta = \frac{c_\alpha V_\alpha}{c_0 V_\beta} = \frac{KV_\alpha}{KV_\alpha + V_\beta}$$

由此可见,分配系数 $K$ 越大,萃取剂体积 $V_\alpha$ 越大,萃取效率 $\eta$ 越高.

实际情况中我们并不会只萃取一次,而是尽量用少量萃取剂萃取多次以达到更好的效果.现在我们来着手证明之.

### Theorem 4C.5.4 多次萃取

用同样的总体积为 $V$ 的萃取剂平均地萃取,多次萃取的总效率更高.

### Proof.

我们在4C.5.3的解答过程中考虑留存于 $\beta$ 相中的溶质 $i$ 的浓度 $c_\beta$ ,有

$$c_\beta = \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} c_0$$

因此进行 $m$ 次萃取后的留存浓度

$$c_{\beta,k} = c_0 \prod_{i=1}^m \frac{V_\beta}{KV_\alpha + V_\beta} = \frac{c_0}{\prod_{i=1}^m \left(1 + \frac{K}{V_\beta} \cdot V_\alpha\right)}$$

又因为进行平均萃取,则每次用去的萃取剂的体积 $V_\alpha = \frac{V}{m}$ .于是

$$\eta = 1 - \frac{c_{\beta,k}}{c_0} = 1 - \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m}$$

令

$$f(m) = \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m}$$

我们有

$$f'(m) = -\frac{KV}{V_\beta} \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)^{-m} \ln \left(1 + \frac{KV}{V_\beta} \cdot m\right)$$

当 $m > 1$ 时 $f'(m) < 0$ ,这表明 $f(m)$ 随 $m$ 的增大而减小,于是 $\eta = 1 - f(m)$ 随 $m$ 的增大而增大. 这就证明了萃取次数越多,萃取效率越高.

需要注意的是,尽管我们在理论上验证了萃取次数越多越好,实际上因为重复萃取几次后浓度便可降得很低,又考虑到操作的损耗,因此一般萃取次数在三到四次为宜.

## 4C.6 非理想溶液的性质<sup>11</sup>

### 活度与活度系数

在研究实际气体的性质时,我们曾经引入了逸度这一概念以计算实际气体的化学势,这里的逸度可以视作校准后的压力.同样地,在面对偏离Raoult定律的非理想溶液时,我们也可以定义一个新的变量来校准各组分的浓度.

考虑Raoult定律 $\frac{p_i}{p_i^*} = x_i$ .我们对摩尔分数 $x_i$ 做校准,令

$$\frac{p_i}{p_i^*} = \gamma_{x,i} x_i$$

这样,组分 $i$ 的化学势就可以改写为

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(\gamma_{x,i} x_i)$$

为了方便考虑,我们不妨把 $\gamma_{x,i} x_i$ 定义为一个新的变量以描述非理想溶液中各组分的化学势.

#### Definition 4C.6.1 活度与活度系数

非理想溶液中组分 $i$ 的用摩尔分数表示的活度 $a_i$ 是满足

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_{x,i}$$

的变量.用摩尔分数表示的活度系数 $\gamma_{x,i}$ 定义为 $\gamma_{x,i} = \frac{a_{x,i}}{x_i}$ .

对于纯物质的情况,有

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_{x,i} = 1$$

这时纯物质的活度就与其浓度相同.

<sup>11</sup>除了解活度的概念外,本节的其余内容也仅作相关介绍,并不要求掌握.

需要注意的是,尽管我们仍然用Raoult定律引入活度的概念,但它的定义仍应基于化学势<sup>12</sup>.从上面的定义可以看出, $\gamma_{x,i}$ 实际上也可以看作组分*i*对Raoult定律的偏离系数.

可以看出,上述表达式和用逸度表示实际气体的化学势的式子具有相同的形式.这再一次印证了两种体系具有某种程度上的相似性.

可以想见的是,对于双组分系统,两个组分的活度应当存在一定的联系.

### Derivation.

由Gibbs-Duhem公式可知,在双组分系统的液相中有

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

又因为

$$d\mu = d(\mu^* + RT \ln \gamma x) = RT \left( \frac{dx}{x} + \frac{d\gamma}{\gamma} \right)$$

代入上式有

$$x_A \left( \frac{dx_A}{x_A} + \frac{d\gamma_A}{\gamma_A} \right) + x_B \left( \frac{dx_B}{x_B} + \frac{d\gamma_B}{\gamma_B} \right) = 0$$

又因为 $dx_A + dx_B = 0$ ,于是

$$\frac{x_A}{\gamma_A} d\gamma_A + \frac{x_B}{\gamma_B} d\gamma_B = 0$$

根据上式移项积分可得 $\gamma$ 的值.

### Theorem 4C.6.2 双组分系统中活度的关系

在由A和B构成的双液系中,两者的(摩尔分数表示的)活度系数满足

$$\frac{x_A}{\gamma_A} d\gamma_A + \frac{x_B}{\gamma_B} d\gamma_B = 0$$

对于理想稀溶液,由于其溶质多是固体或气体,很难找到实际存在的纯液相的溶质作为标准态.此时,我们更常用物质的量浓度表示的活度系数 $\gamma_{c,i}$ ,而它衡量的实际上是溶质对Henry定律的偏离程度.在研究电解质溶液的性质时,我们会更加详细地讨论活度及其应用.

### 渗透因子

尽管看起来,我们已经找到了一个实用的参数——活度来描述非理想溶液,并且活度对非理想稀溶液的溶质也能很好地描述.然而,用活度表示此时溶剂对理想情况的偏差时,却会遇到活度与浓度差异很小的问题.例如,室温下水的KCl溶液(水的摩尔分数 $x_s = 0.9328$ )中水的活度 $a_s = 0.9364$ ,活度系数 $\gamma_s = 1.004$ ,这几乎与理想溶液相似,因此偏差难以得到更加精确的衡量.为此,我们定义一个新的变量描述此时溶剂对理想情况的偏离程度.

<sup>12</sup>这和我们讨论理想溶液的热力学定义是同理的.

### Definition 4C.6.3 渗透因子

定义非理想稀溶液中溶剂的渗透因子 $\phi$ 为满足

$$\mu_s = \mu_s^* + \phi RT \ln x_s$$

的参数,并且满足

$$\lim_{x_s \rightarrow 1} \phi = 1$$

不难看出 $\phi$ 与 $\gamma_s$ 满足

$$\phi = 1 + \frac{\ln \gamma_s}{\ln x_s}$$

的关系.

对于上述KCl溶液,水的渗透因子 $\phi = 0.944$ ,这比用 $\gamma$ 描述水对理想情况的偏离程度要显著得多.

### 超额函数

以上我们总体讨论了理想溶液和理想稀溶液中各组分的性质.如果要衡量整个溶液对理想情况的偏离,可以通过观察由各个组分混合成溶液前后的热力学函数的变化,于是就引出了下面的定义.

### Definition 4C.6.4 超额函数

实际溶液的热力学性质可以用超额函数 $Z^E$ 衡量,定义为实际观察到的混合过程的热力学函数 $Z$ 的变化值与形成理想溶液时 $Z$ 的变化值,即

$$Z^E = \Delta_{\text{mix}} Z^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} Z^{\text{ideal}}$$

我们在4C.2.1已经讨论过混合得到理想溶液这一过程的各热力学函数的变化.类似地,我们也可以通过活度求得超额函数.

### Derivation.

我们首先讨论超额Gibbs自由能 $G^E$ .利用活度和偏摩尔量的加和公式可得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G^{\text{real}} &= G_{\text{after}} - G_{\text{before}} = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i - \sum_{i=1}^k \mu_i^* n_i \\ &= RT \sum_{i=1}^k n_i \ln a_i = RT \sum_{i=1}^k n_i (\ln x_i + \ln \gamma_i) \end{aligned} \quad (1)$$

又因为理想溶液混合时

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ideal}} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i \quad (2)$$

于是(1)减去(2)可以得到

$$G^{\text{E}} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i \quad (3)$$

我们已经知道

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S \quad (5)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (6)$$

理想溶液混合的体积变化 $\Delta_{\text{mix}} V^{\text{ideal}} = 0$ ,于是超额体积

$$\begin{aligned} V^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} V^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} V^{\text{ideal}} = \Delta_{\text{mix}} V^{\text{real}} \\ &= \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial p} \right)_T = RT \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \quad (7)$$

理想溶液混合的焓变 $\Delta_{\text{mix}} H^{\text{ideal}} = 0$ ,于是超额焓

$$\begin{aligned} H^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} H^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} H^{\text{ideal}} = \Delta_{\text{mix}} H^{\text{real}} \\ &= -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^{\text{E}}}{T} \right) \right]_p = -RT^2 \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (8)$$

同理,超额熵

$$\begin{aligned} S^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} S^{\text{real}} - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ideal}} \\ &= - \left( \frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial T} \right)_p \\ &= -R \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (9)$$

由(3)(8)和(9)可以得到

$$G^{\text{E}} = H^{\text{E}} - TS^{\text{E}}$$

这样我们就得到了用活度描述几个主要的超额函数的方法.

#### Theorem 4C.6.5 混合得到非理想溶液的热力学函数变化

混合得到非理想溶液的过程满足

$$G^E = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i$$

$$V^E = RT \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T$$

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p$$

$$S^E = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p$$

并且有

$$G^E = H^E - TS^E$$

对于某些溶液,也许其不理想性的来源是比较单一的,例如可能主要来源于混合焓或者主要来源于混合熵(这正好对应引起超额Gibbs自由能 $G^E$ 的两项).我们尝试通过一定的近似寻找这样的溶液中组分的活度和温度的关系.

### Derivation.

考虑

$$G^E = H^E - TS^E$$

如果 $H^E \gg -TS^E$ ,说明溶液的非理想性主要由混合热引起.此时(近似地)有 $S^E = 0$ .于是

$$S^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_p = 0$$

考虑各组分的超额化学势 $\mu_i^E$ ,就有

$$\left( \frac{\partial \mu_i^E}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n'} = \left( \frac{\partial^2 G^E}{\partial T \partial n_i} \right)_p = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_p = 0$$

于是我们知道定压下 $\mu_i^E$ 不随温度变化.又因为

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$$

于是

$$\ln \gamma_i \propto \frac{1}{T}$$

如果 $H^E \ll -TS^E$ ,说明溶液的非理想性主要由混合熵引起.此时(近似地)有 $H^E = 0$ .于是

$$H^E = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^E}{T} \right) \right] = 0$$

于是

$$0 = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G^E}{T} \right) \right]_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^E}{T} \right)_p = 0$$

于是

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0$$

即此时活度不随温度变化.

我们讨论了超额Gibbs自由能(在某种程度上衡量了液体对理想情况的偏离程度)的主要来源,而上述两种情形各有对应的定义.

#### Definition 4C.6.6 正规溶液和无热溶液

满足  $H^E \gg -TS^E$  的溶液称为**正规溶液**.正规溶液的各组分的活度满足

$$\ln \gamma_i \propto \frac{1}{T}$$

满足  $H^E \ll -TS^E$  的溶液称为**无热溶液**.无热溶液的各组分的活度不随温度变化而变化.

## 4D 多组分系统的相变与相图

在经历了漫长的对溶液的讨论后,我们终于来到了多组分系统与相图这一节.尽管我们没有对多组分系统相变的规律进行总结,不过我们在4C已经不计其数地使用了多组分系统相平衡的条件.因此,本节事实上没有多少新的知识,更多的是总结与归纳,以及引入一些新的方法描述多组分系统各相的平衡情况.

### 4D.1 多组分系统的相律

我们已经在4A.1.7中不加证明地给出了单组分系统的相律.对于更一般的多组分系统,我们也需要给定一定数量的状态函数(例如温度 $T$ ,压力 $p$ 等等)来确定系统的状态.可以想见,需要给定的条件数应当与系统中的组分数和相数都有关系.下面我们来确定其具体关系式.

#### Derivation.

考虑某个平衡的系统,组分数为 $S$ ,相数为 $\Phi$ ,并且假定各组分在每个相中都存在,且不发生化学反应.

采取摩尔分数 $x_i$ 表示每个相的组成.因为有 $\sum_{i=1}^k x_i = 1$ 的限制存在,于是每个相都需要 $S - 1$ 个独立的变量以描述其组成.由于相数为 $\Phi$ ,再加上相平衡时各相的温度 $T$ 和压力 $p$ ,就需要 $\Phi(S - 1) + 2$ 个变量描述该系统.

然而,由于我们需要保证各组分在各相中的化学势 $\mu$ 相等,于是就有

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \cdots = \mu_{i,\phi} (i = 1, 2, \cdots, S)$$

其中 $\alpha, \beta, \cdots, \phi$ 为系统的所有 $\Phi$ 个相.

由于化学势是温度 $T$ ,压力 $p$ 和摩尔分数 $x_i$ 的函数,因此对于每个 $i$ ,只需任意地确定某一相 $\lambda$ 中的 $x_{i,\lambda}$ ,就可以通过上述等量关系求得所有相中的 $x_i$ .因此,对于每个组分 $i$ ,上述等式意味着 $\Phi - 1$ 个需要满足的等量关系,一共就有 $S(\Phi - 1)$ 个需要满足的等量关系.

每个等量关系都可以使我们描述系统的独立变量减少1个.根据自由度的定义,就有

$$f = (\Phi(S - 1) + 2) - (S(\Phi - 1)) = S - \Phi + 2$$

稍作整理,就可得

$$\Phi + f = S + 2$$

推广而言,如果某一组分 $i$ 在某一相 $\lambda$ 中不存在,那么 $x_{i,\lambda}$ 就不需要被描述,保证化学势相等的等量关系也减少一个.这样,变量数和等量关系同步减少,对我们的结论没有影响.



### Theorem 4D.1.1 简单多组分系统的相律

对于一个不发生化学反应的系统,其自由度 $f$ 满足

$$\Phi + f = S + 2$$

其中 $S$ 为系统的组分数, $\Phi$ 为系统的相数.

对于可能发生化学反应的系统,根据我们在普通化学中学过的知识可知一个平衡相当于一个等量关系,相当于这些组分之间并不独立.为此,我们需要把组分数 $S$ 改写成独立组分数 $C$ ,即总的组分数减去需要满足的平衡关系数.

对于凝聚态系统(例如具有很低的蒸汽压的液体和固体),压力对系统的改变可以忽略,此时等式右边的2也可以改写为1.

总结上述讨论,我们可以得出相律的更一般的形式,它由Gibbs在1877年首次提出.

### Theorem 4D.1.2 Gibbs相律

多组分系统的自由度 $f$ 满足

$$\Phi + f = C + n$$

其中 $C$ 为系统的独立组分数, $\Phi$ 为系统的相数, $n$ 为外界因素的数目(多数时候取2,代表温度 $T$ 和压力 $p$ ;如果压力对系统影响可忽略不计,那么也可以取 $n = 1$ ).

Gibbs相律是我们描述多组分系统的相图时所应当遵守的基本规律.

对于双组分系统, $S = 2$ ,就有 $f = 4 - \Phi$ .由于我们讨论的系统至少有一个相,因此,系统的状态可以用至多三个变量来确定.我们一般采取温度 $T$ ,压力 $p$ 和组成 $x$ 描述其状态,这样系统的相图就是一个具有三个坐标轴的立体图.

实际情况中,我们常常采取固定某一变量的方法描述双组分系统的相图(即上述立体图的截面).通常来说,我们会使用 $p-x$ 图和 $T-x$ 图描述系统的状态.我们将在接下来的几节中介绍各种双组分系统的相图.

## 4D.2 双组分溶液的相图

### 双组分理想溶液的相图

我们先讨论 $p-x$ 图.

#### Derivation.

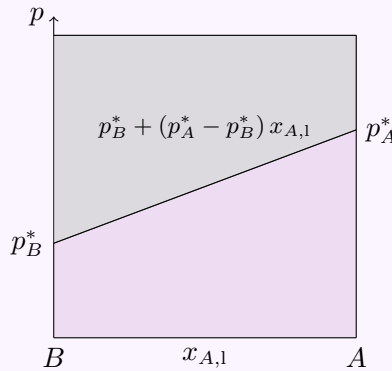
根据Raoult定律,组分A和组分B形成的理想溶液满足

$$\begin{cases} p_A = p_A^* x_{A,l} \\ p_B = p_B^* (1 - x_{A,l}) \end{cases}$$

于是总蒸气压

$$p = p_A + p_B = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_{A,l}$$

如果我们以 $x_{A,l}$ 为横轴, $p$ 为纵轴,就可以得到如下的相图.



可以看到,选取某组分在液相中的摩尔分数 $x_l$ 和压力 $p$ ,作出的理想溶液相图中两相的分界线为直线.其中上面灰色的部分为液相,下面紫色的部分却是意义尚且不明的.事实上,紫色的部分中有一块区域是气-液共存相,而另一部分则为气相(在只有气相时 $x_{A,l}$ 也就失去意义).我们将在介绍 $T - x_{A,g}$ 图后详细阐明这一点.

显而易见的,两种组分在气相中的含量与它们在液相中的含量并不相同.我们有

$$x_{A,g} = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_{A,l}}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_{A,l}}$$

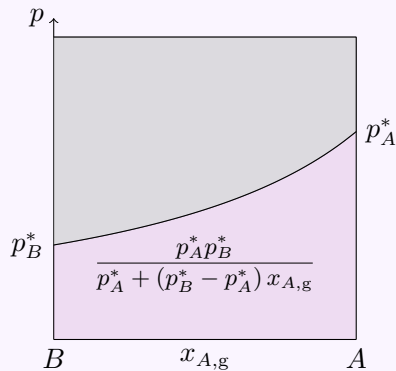
于是

$$x_{A,l} = \frac{p_B^* x_{A,g}}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}}$$

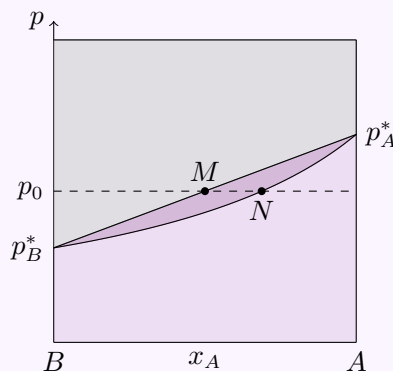
从而

$$p = p_B^* + \frac{p_B^* x_{A,g} (p_A^* - p_B^*)}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}} = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}}$$

我们以 $x_{A,g}$ 为横轴, $p$ 为纵轴,可以得到如下的相图.



可以看到,以气相中A的摩尔分数作出的相图的分界线是一条下凹的曲线,总是处于液相线之下.如果我们把两条线画在同一张图中,就有



在此我们有必要解释梭形区域(即图中颜色加深的部分)的物理意义.前面已经说到在 $p - x_{A,l}$ 线(也称为液相线)之上的区域一定是纯液相,同样地也可以知道在 $p - x_{A,g}$ 线(也称为气相线)之下的区域一定是纯气相,而中间的梭形区域就是液相和气相共存的区域.

根据相律,在梭形区域两相平衡,系统的自由度为 $f = C + n - \Phi = 2 + 2 - 0$ ,只要给定压强 $p_0$ 和温度 $T$ 就可以确定其组成和状态.因此,如果给定系统中A的总含量 $x_A$ 和压力 $p_0$ ,如果作一条直线 $p = p_0$ 分别交两条分界线于M, N两点,满足 $x_M < x_A < x_N$ ,那么此时系统就存在气液两相,液相的成分就是M点,而气相的成分就是N点.当 $x_A$ 在上述范围内变动时,液相和气相的组成都不变,但是物质的量之比会发生变化.

从上面的图中也容易看出在平衡时,蒸气压大的组分在气相中的摩尔分数总是比在液相中的摩尔分数高.

通常来说,我们更常在恒定压力下对系统进行改变,例如蒸馏和精馏等操作.因此, $T - x$ 图更为常用.

## Derivation.

我们仍然讨论由组分A和组分B组成的理想溶液,并保持总压力为 $p$ 不变.

根据Clausius-Clapeyron方程有

$$\frac{d \ln p_i^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{RT^2} \quad (1)$$

其中 $i = A, B$ .我们再假定摩尔蒸发焓随温度变化很小,设纯的 $i$ 在 $p$ 下的沸点为 $T_i^*$ ,对(1)定积分有

$$\ln \frac{p_i^*}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

移项并取指数就有

$$p_i^* = p \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3)$$

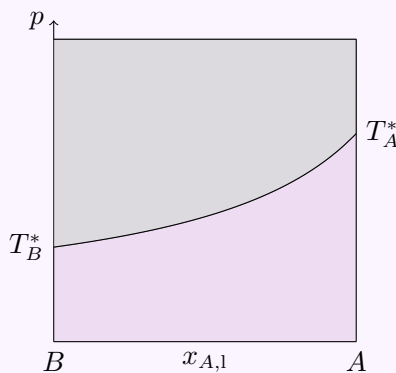
根据Raoult定律有

$$p = p_A^* x_{A,l} + p_B^* (1 - x_{A,l}) \quad (4)$$

将(3)代入其中就有

$$x_{A,l} \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \right] + (1 - x_{A,l}) \exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,B}}{R} \left( \frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right) \right] = 1 \quad (5)$$

这就给出了 $T$ 与 $x_{A,l}$ 的函数关系,绘制出的相图如下所示.



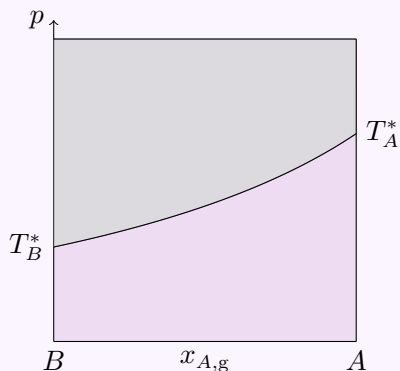
现在我们仍尝试用 $x_{A,g}$ 来代替 $x_{A,l}$ 作出相图.在推导 $p - x$ 图时我们已经知道

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_{A,g}} \quad (6)$$

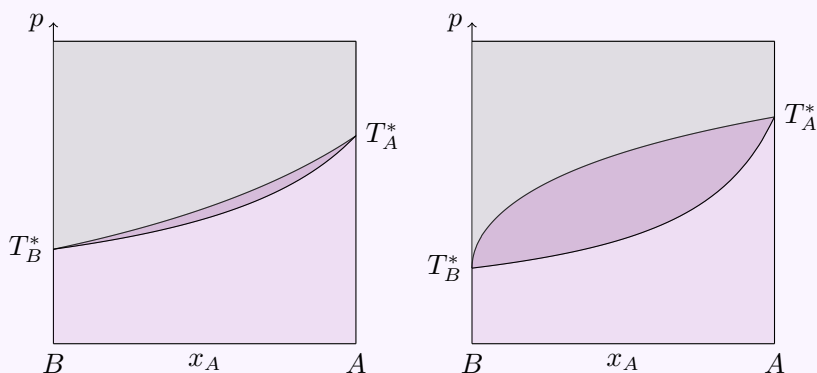
将(3)代入(6)就有

$$\frac{1 - x_{A,g}}{\exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,B}}{R} \left( \frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right) \right]} + \frac{x_{A,g}}{\exp \left[ \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}{R} \left( \frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \right]} = 1 \quad (7)$$

这就给出了 $T$ 与 $x_{A,g}$ 的函数关系,绘制出的相图如下所示.



你可能觉得两张图看起来并没有什么区别.为了方便演示,我们将它们放在同一幅图中,即下面左边的相图.



这和你以往见到的 $T-x$ 图似乎有所不同,因为两条线都是下凸的.不要着急,我们再稍稍调整一下A与B的蒸发焓之比,就可以得到上面右边的相图.这就与我们常常见到的 $T-x$ 图相一致了<sup>13</sup>.我们不难发现,这里的液相线总是在气相线的下方,这与 $p-x$ 图恰好相反.

我们将用此图来解释很多重要操作的原理.

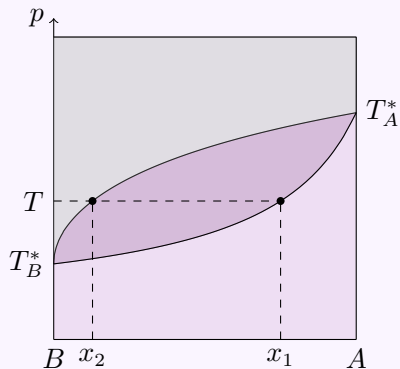
## 蒸馏和分馏的基本原理

在有机化学实验中常常使用蒸馏和分馏方法分离沸点不同的物质.我们从 $T-x$ 图入手对这两种体系进行简单的解释.

### Proof.

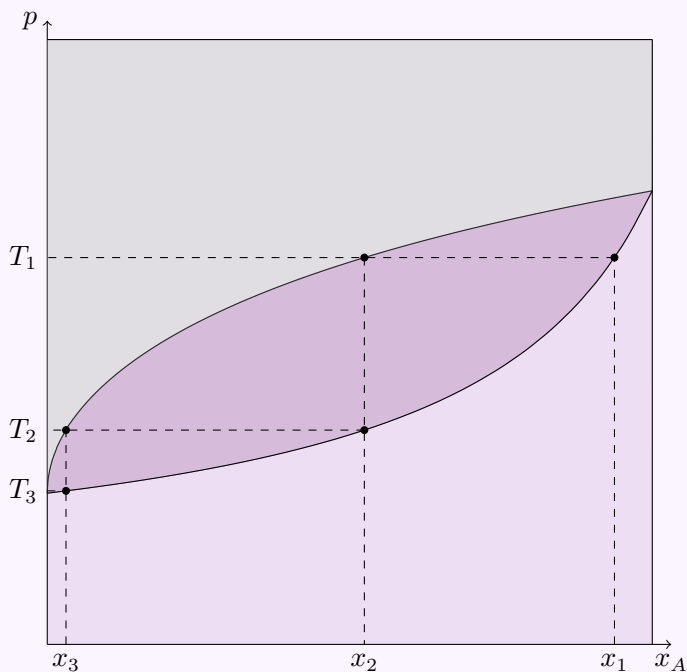
我们假定待分离的混合物是由A和B组成的理想溶液.最初,溶液成分为 $x_1$ .将其加热到温度为 $T$ 时,溶液就应当沸腾,对应的气相中A的含量为 $x_2$ .

<sup>13</sup>其实右图并不是精确绘制的,因为表达式太过冗长,于是笔者采取了一些小小的简化,至少形状看着像就行.



再将气相导出体系后冷凝,就可以得到低沸点组分 $B$ 含量大大提高的馏分,从而实现收集(或除去)低沸点组分

的操作.从上面的图中也可以看出,有时蒸馏的效果也并不好(我们只将 $B$ 的含量从 $1-x_1$ 提高到了 $1-x_2$ ).这时,可以采用分馏的方法.分馏的本质就是进行多次蒸馏,就像下面这样.



我们将一步蒸馏得到的液体继续进行蒸馏操作,就可以使得到的液体中 $B$ 的含量进一步提高.在实验中,这样的操作可以通过韦氏分馏柱达成,每一步蒸馏得到的气相都将在分馏柱的更上端(温度更低处)发生冷凝,此时气相中 $B$ 的含量继续增大,向上移动,而液相中 $A$ 的含量增大,向下流动回到反应体系中.反复这样的过程,我们就能在分馏柱的顶端得到几乎纯的 $B$ ,而最终下端的容器中得到几乎纯的 $A$ ,从而实现对两种物质的良好的分离.

## 双组分非理想溶液的相图与恒沸混合物

我们已经讨论了理想溶液的情况,而实际情况有时会比较复杂.我们在这里给出水-乙醇的 $T-x$ 图供你参考.

(不想写了,真写不动了,各位谅解一下,之后回来接着写.)

# Chapter 5 热化学和化学平衡

兜兜转转,我们终于从物理的部分抽身,得以将我们的热力学知识应用于化学中.有词为证:

焰烬余温犹缱绻,冰晶噬暖成烟.

双生箭底叩重渊.

算尽千钧终有定,焓熵各执权.

星罗棋布皆循法,扰时偏又回圆.

风摧铁幕竟通联.

须弥藏芥子,一念沸冰川.

列位看官,欲知平衡几何,且听下回分解.



## 5A 热化学

终于,在经历一百多页的物理学后,我们走向了与化学变化有关系的一部分——热化学.化学反应常常伴有吸热或者放热现象,对这些热效应进行精密测定并做详尽的讨论,即热化学着重研究的方向.

### Hint.

需要说明的是,我们在Chapter 5中所述的化学反应系统,大部分(除非特殊说明)是指等温等压且不做非体积功的系统.这和一般的化学反应进行的条件是一致的.

## 5A.1 反应进度与标准反应焓变

### 反应进度

为了方便讨论化学反应进行的程度,我们需要用一个统一的量对“反应进行了多少”进行衡量.这一衡量方式应当与参与反应的物质的计量比无关,以具有更好的普适性.因此,我们定义了反应进度.

#### Definition 5A.1.1 反应进度

考虑反应



用 $\nu_X$ 表示物质X的计量系数.对于反应物, $\nu$ 取负值;对于产物, $\nu$ 取正值.定义反应进度 $\xi$ 为

$$n_X(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} n_X(0) + \nu_X \xi$$

其中 $n_X(0)$ ,  $n_X(\xi)$ 分别代表起始时和反应进度为 $\xi$ 时X的物质的量.因此, $\xi$ 的单位是mol.

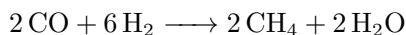
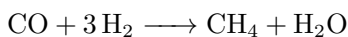
对 $\xi$ 的定义式微分可得

$$d\xi = \frac{dn_X}{\nu_X}$$

引入反应进度最大的优点在于你可以用任意一种反应物或者产物的物质的量的变化衡量反应进行的程度.例如,对于我们在2D.1.1提到的反应有

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d}$$

反应进度必须与具体的化学反应方程式相对应,否则我们无法得知各物质的计量数,也就不能定义反应进度.例如下面的两个反应:



虽然它们描述的是同一个反应,然而同样生成1 mol  $\text{CH}_4$ 时,两者的反应进度分别为1 mol和0.5 mol.

## 等压热效应和等容热效应

系统发生化学反应后可能与环境有热的交换.为了衡量反应的热的大小,进而研究化学反应系统的热力学性质,我们需要定义热效应.

### Definition 5A.1.2 热效应

系统发生化学变化后,其温度回到反应前始态的温度,系统放出或吸收的热量称为该反应的热效应.

需要注意的是,系统的温度一定要回复反应前始态的温度.热效应可以通过各种量热计进行<sup>1</sup>.热效应的正负仍采取热力学惯例,系统吸热为正值,放热为负值.

通常如果不特别说明,反应热都是指等压热效应.然而,常用的量热计都是测定的热效应都是等容的.因此,有必要知道等容热效应 $Q_V$ (根据热力学第一定律,即等容情况下反应的内能变化 $\Delta_r U$ )和等压热效应 $Q_p$ (同理,即反应在等压情况下的焓变 $\Delta_r H$ )的差值.

### Derivation.

我们假定反应可以通过等压和等容两种方式进行.考虑体系的三种状态,即

$A$  : 反应物,  $T, p_1, V_1$

$B$  : 产物,  $T, p_1, V_2$

$C$  : 产物,  $T, p_2, V_1$

那么 $A \rightarrow B$ 即为等压反应, $A \rightarrow C$ 即为等容反应.由于焓是状态函数,于是

$$\Delta_r H_{A \rightarrow B} = \Delta_r H_{A \rightarrow C} + \Delta_r H_{C \rightarrow B} = (\Delta_r U_{A \rightarrow C} + \Delta(pV)_{A \rightarrow C}) + \Delta_r H_{C \rightarrow B}$$

又反应的等压热效应和等容热效应分别为

$$Q_p = \Delta_r H_{A \rightarrow B} \quad Q_V = \Delta_r U_{A \rightarrow C}$$

于是

$$Q_p - Q_V = \Delta(pV)_{A \rightarrow C} + \Delta_r H_{C \rightarrow B}$$

<sup>1</sup>在普通化学书中有详细介绍.

<sup>2</sup>这里的下标r代表reaction,意为“反应”.

先考虑  $A \rightarrow C$  过程中系统的  $pV$  的变化. 对于凝聚态(即液相和固相), 其体积较小,  $\Delta(pV)$  可忽略不计. 再假定气相是理想气体, 就有

$$\Delta(pV) = RT\Delta n$$

其中  $\Delta n$  是反应前后气体的物质的量之差.

对于  $C \rightarrow B$ , 焓随压力和体积的变化相比于化学反应的热效应是微不足道的, 因此  $\Delta H_{C \rightarrow B}$  可以被忽略. 这样, 我们就得到了如下结论

$$Q_p - Q_V = RT\Delta n$$

### Theorem 5A.1.3 等压热效应与等容热效应之差

一般而言, 同一化学反应的等压热效应和等容热效应(近似地)满足

$$Q_p - Q_V = RT\Delta n$$

其中  $\Delta n$  为反应前后气体的物质的量之差. 这个等式也可以写作

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT\Delta n$$

在只有等容热效应的数值时, 可以用此式求出等压热效应.

## 标准摩尔焓变

一个显而易见的事实是, 反应的热效应一定随着反应进度的变化而变化, 毕竟它们都是广度性质. 如果我们需要一个更为普适的强度性质描述反应的热效应, 就可以定义摩尔焓变.

### Definition 5A.1.4 摩尔焓变

定义化学反应的摩尔焓变为

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta \xi}$$

即每进行 1 mol 反应时体系的焓变.

### Hint.

事实上, 在我们学过偏摩尔量的概念之后应当知道, 反应体系中各物质的焓会随着含量的变化而变化, 因此焓变  $\Delta_r H$  也会随着反应的发生而变化. 于是, 上述定义最好写作

$$\Delta_r H_m = \frac{d(\Delta_r H)}{d\xi} = \sum_{i=1}^k \nu_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p}$$

其中 $\nu_i$ 为体系中物质在反应方程式中的计量数。

可以看出,反应的摩尔焓变不仅与系统的压力和温度有关,还有可能与系统的组成变化有关.即使是完全相同的反应,在不同条件下进行也会导致不同的焓变。

为此,我们可以规定物质的标准状态,让反应物和产物都处于这一标准状态下进行反应。

### Definition 5A.1.5 标准态

标准态要求压力为100 kPa,即1 bar,用符号 $p^\ominus$ 表示(这与我们在4B.4中的表示方法一致)。

标准态并没有给定温度,因此在每个温度下物质都有相应的标准态。

习惯上,如果没有注明温度,则默认温度为298.15 K。

一般来说,标准态总是要求物质为纯物质.溶液中的标准态则有所不同,我们将在后面提到。

再次强调,标准态是没有给定温度的,这一点很容易与**标准状况**混淆.这里我们给出标准状况的定义供你参考。

### Definition 5A.1.6 标准状况

**标准状况**(简称为**标况**)是指物质处于温度为273.15 K,压力为101325 Pa的状态,也即温度为0 °C,压力为1 atm(即一个标准大气压)的状态。

给定标准态之后,我们就可以给出标准反应焓变的定义。

### Definition 5A.1.7 标准摩尔焓变

由标准态的反应物完全转变为标准态的产物这一过程的焓变即为**标准反应焓变**。

在此基础上规定 $\xi = 1 \text{ mol}$ ,则这一过程的焓变即为**标准摩尔(反应)焓变**,记为 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

上面的定义中还强调了**完全转变**这一点.例如



这一反应在298.15 K下的标准摩尔焓变为 $53.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 意味着在此温度和 $p^\ominus$ 下,纯的1 mol  $\text{H}_2(\text{g})$ 和纯的1 mol  $\text{I}_2(\text{g})$ 完全转变为纯的2 mol  $\text{HI}(\text{g})$ 这一过程的焓变为53.0 kJ.需要注意的是这里的 $\text{H}_2$ 和 $\text{I}_2$ 并没有混合,因此这是一个假想的过程.我们将在5B中用van't Hoff平衡箱间接地实现这一过程。

### Hint.

直接将1 mol  $\text{H}_2(\text{g})$ 和1 mol  $\text{I}_2(\text{g})$ 在此条件下混合,实际上会由于反应并不能进行地很彻底,从而反应的焓变小于 $53.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

如果在恒定温度为298.15 K和压强为 $p^\ominus$ 的大容器中将足量 $\text{H}_2$ 和 $\text{I}_2$ 混合,并测定反应进度为1 mol时系统的焓变 $\Delta_r H'$ ,这一焓变从定义上来说也不是标准摩尔焓变(我们要求所有反应物和产物都处于标准态,而这里显然发生了混合).

不过,如果把 $\text{H}_2$ 、 $\text{I}_2$ 和 $\text{HI}$ 都视作理想气体,由于理想气体混合或改变压强时焓变为零,因此 $\Delta_r H'$ 与 $\Delta_r H_m$ 应当相同.这也是我们有时并不严格要求反应物和产物都保持纯态的原因(尽管定义要求如此).

## 5A.2 Hess定律与标准摩尔生成焓

### Hess定律<sup>3</sup>

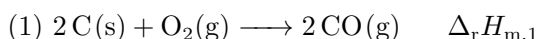
在你学习普通化学时,一定学习过Hess定律,它可以很好地用成语“殊途同归”来概括.

#### Theorem 5A.2.1 Hess定律

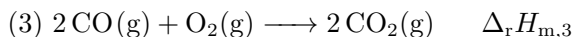
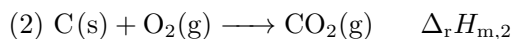
在等容或等压条件下发生的反应的热效应与反应的途径无关.

Hess是根据实验数据总结出此规律的,而我们在高中化学书上也仅仅是在直觉上认为这一点正确.现在,我们知道等容或等压过程的热效应分别等于反应的内能变化 $\Delta_r U$ 和焓变 $\Delta_r H$ ,而在2B.1.2和2B.2.1中我们已经知道系统的 $U$ 和 $H$ 都是状态函数,其变化值仅与始态和终态相关,与变化的途径无关.

利用Hess定律,我们可以间接地测量很多难以发生(或难以测准)的反应的焓变.例如



由于 $\text{C}$ 与 $\text{O}_2$ 反应会不可避免地生成 $\text{CO}_2$ ,因此上面反应的焓变很难测准.因此,我们考虑下面两个反应:



这样就有 $(2) - \frac{1}{2}(3) = (1)$ ,于是 $\Delta_r H_{\text{m},1} = \Delta_r H_{\text{m},2} - \frac{1}{2}\Delta_r H_{\text{m},3}$ .只要测定在相同条件下后两个反应的焓变,就可以得出反应(1)的焓变.

利用Hess定律,我们将在接下来做出一个重要的定义.

### 标准摩尔生成焓

从标准反应焓变的定义可以看出,等温等压下反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 的值就等于标准态下产物的总焓与反应物的总焓的差值.

如果我们想知道任意一个反应的焓变,一种直接的想法是罗列一张表写出所有可能发生的反应的焓变以供查找.但显然,由于化学反应数量众多,这样的方式太过繁琐.另一种想法是给出

<sup>3</sup>音译为“盖斯”,这就是我们所熟知的盖斯定律.

所有物质的焓的值,这样计算焓变就可以用产物的焓减去反应物的焓而得.

由于我们无法获知焓的绝对值,因此合适的方法是规定某些物质为基准,然后其余物质以这些基准为起点规定其焓.由于焓是状态函数,并且我们主要关心在各种变化的焓变而非焓的绝对值,因此这样的处理是合适的.

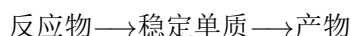
由于化学反应不涉及原子的变化,保持元素守恒,因此我们可以选取各元素的单质作为基准.

### Definition 5A.2.2 标准摩尔生成焓

在标准压力下和给定的温度 $T$ 下,由单质生成物质 $X$ 的标准摩尔焓变即 $X$ 的**标准摩尔生成焓**,用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(X, \text{物态}, T)$ 表示<sup>4</sup>.

一般来说,选取的单质是该元素最稳定的单质,其标准摩尔生成焓即为0;不过也有例外,例如P选取的单质是白磷而非红磷(这可能是由于白磷更容易重复制取).在物态明确的情况下,有时也省去物态的描述.

规定标准摩尔生成焓后,我们就可以通过Hess定律计算任意反应的标准摩尔焓变,即按照



的步骤计算,这样就有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(i, T)$$

注意计量数 $\nu_i$ 的正负.

### 标准摩尔离子生成焓

在溶液中,相当一部分反应是有离子参与的.如果知道每种离子的生成焓,就同样可以知道有离子参与的反应的焓变.然而,我们无法制备出只含阳离子或只含阴离子的溶液,因此可以额外规定

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}^\infty) = 0$$

其中 $\text{aq}^\infty$ 表示无限稀溶液.

如果我们想据此知道 $\text{Cl}^-$ 的标准生成焓,只需考虑HCl的溶解热(稀释至无限稀)即可.我们有

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



<sup>4</sup>这里的下标f代表formation,意为“形成”.

于是

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}^\infty) &= \Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}^\infty) \\ &= (-92.31) + (-74.85) - 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -167.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

同样地,根据KCl的摩尔溶解热和标准摩尔生成焓可以得出 $\text{K}^+$ 的标准摩尔生成焓.运用相似的方法,就可以得出所有离子的标准摩尔生成焓,进而为溶液中反应的焓变的衡量提供了标准.

## 标准摩尔燃烧焓

由于大部分焓变数据都来源于量热计中物质的燃烧热,因此我们专门为燃烧过程定义对应的焓变.

### Definition 5A.2.3 标准摩尔燃烧焓

在标准状态下物质X完全燃烧生成指定稳定产物时的摩尔焓变记为X(在此条件下的)标准摩尔燃烧焓记作 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{X}, \text{相态}, T)$ <sup>5</sup>.燃烧产物一般指定如下:X中的C变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ,H变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (需要着重注意的是这里是液态水),N变为 $\text{N}_2(\text{g})$ ,S变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ 等等.

一般的燃烧反应都是放热的,因此燃烧焓一般为负值.由Hess定律和燃烧焓数据可以求得很多物质的生成焓,方法是类似的,这里就不再赘述了.

## 5A.3 Kirchhoff 定律

测定各个温度下的反应焓变是相当麻烦的,并且在某些温度下反应也并不能发生.实际给出的标准生成焓和反应焓大多都是298.15 K下的,因此我们需要一些间接的方法求得任意温度 $T$ 下反应的焓变.

### Derivation.

假定等压下某反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T_1)$ 已知,现在要求 $T_2$ 下反应的标准摩尔焓变.

我们考虑如下四个状态(假定反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ ).

$A$  : 反应物,  $T_1, p^\ominus$        $B$  : 产物,  $T_1, p^\ominus$

$C$  : 反应物,  $T_2, p^\ominus$        $D$  : 产物,  $T_2, p^\ominus$

于是

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T_2) &= \Delta H_{C \rightarrow D} = \Delta H_{C \rightarrow A} + \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow D} \\ &= \Delta H_{C \rightarrow A} + \Delta H_{B \rightarrow D} + \Delta_r H_m^\ominus(T_1)\end{aligned}$$

<sup>5</sup>这里的下标c代表combustion,意为“燃烧”.

在2B.2.3中我们知道等压下组成不变的系统的焓变可以由等压热容对温度积分得到,即

$$\begin{aligned}\Delta H_{C \rightarrow A} &= \int_{T_2}^{T_1} C_{p, \text{反应物}, \text{tot}}^{\ominus} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{反应物}} \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT\end{aligned}$$

注意到对于反应物,  $\nu_i$  为负值, 因此需要交换积分的上下限.

同理, 对于产物有

$$\begin{aligned}\Delta H_{B \rightarrow D} &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p, \text{产物}, \text{tot}}^{\ominus} dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{产物}} \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT\end{aligned}$$

这样对于所有  $k$  种反应物和产物就有

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2) - \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\ominus} dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^k \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT$$

应当注意的是, 如果在  $C \rightarrow A$  或  $B \rightarrow D$  的过程中有物态的变化, 应当单独考虑相变过程的焓变.

### Theorem 5A.3.1 Kirchhoff 定律

同一反应在不同温度  $T_1$  和  $T_2$  下的标准摩尔焓变满足

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2) - \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\ominus} dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^k \nu_i C_{p, m, i}^{\ominus} dT$$

如果有各物质的标准摩尔热容的具体数值或其与温度的函数关系, 就可以通过积分求出标准摩尔焓变的差值, 进而根据某一给定温度下的  $\Delta_r H_m^{\ominus}$  计算任意温度下的  $\Delta_r H_m^{\ominus}$ .

## 5A.4 绝热反应

在某些特殊的反应体系中, 并不能保持体系等温. 如果反应发生的速度很快, 系统来不及与环境进行热交换, 就会使得系统的温度发生变化. 绝热反应的温度变化可由如下方式求出.

### Derivation.

我们假定系统在给定的温度  $T_0$  下发生反应的焓变为  $\Delta_r H(T_0)$ .

不妨假定系统先等温等压进行反应, 然后再等压变温至最终温度  $T$ , 最终与环境的热交换为 0.

这表明第一步反应的等压热效应  $Q_p$  全部用于第二步等压下的温度变化. 设反应后系统的等



压热容为 $C_p$ 于是就有

$$\Delta_r H(T_0) = Q_p = \int_{T_0}^T C_p dT$$

需要注意的是,即使系统中有不参加反应的物质,考虑 $C_p$ 时也要将其计算在内.

## 5B 化学平衡

正如我们在3E.2.2中讲的那样,等温等压下系统自发变化的方向总是向着Gibbs自由能 $G$ 减小的方向进行,直到系统平衡为止.这一原理自然也可以用于发生化学反应的系统,我们需要通过 $G$ 的变化来研究系统达到平衡的条件.

### 5B.1 平衡常数与标准摩尔Gibbs自由能变

#### 化学反应的Gibbs自由能变

显然的,达到化学平衡的体系必然是混合物,因此我们需要用化学势代替纯物质的Gibbs自由能以对体系进行研究.我们不妨从最简单的平衡反应 $A \rightleftharpoons B$ 开始研究.

##### Derivation.

在等温等压下,含有上述 $A$ 和 $B$ 物质的系统的Gibbs自由能的微分

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

依照反应进度的定义,如果反应进行了 $d\xi$ ,那么 $dn_A = -d\xi$ ,  $dn_B = d\xi$ .这样就有

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

亦即

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (\mu_B - \mu_A)$$

回顾化学势的定义, $\mu_B - \mu_A$ 不仅代表 $B$ 与 $A$ 在这样的系统组成下的化学势的差值,也等于在大量(该组成的)系统中反应进行1 mol上述反应的Gibbs自由能变.这就是摩尔Gibbs自由能变的定义.

##### Definition 5B.1.1 反应摩尔Gibbs自由能变

发生化学反应的系统的反应摩尔Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m$ 定义为

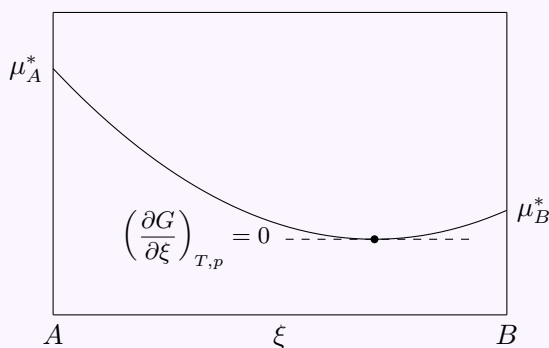
$$\Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$$

在系统的组成一定时, $\Delta_r G_m$ 既可以定义为单位物质的量的产物与反应物的化学势之差,也可以定义为系统的Gibbs自由能 $G$ 对反应进度 $\xi$ 的变化率.这两种定义是等价的.

我们仍然以上述反应为例讨论系统的Gibbs自由能何时达到最小值.

## Derivation.

等温等压下,系统的Gibbs自由能 $G$ 只与 $\xi$ 有关,可以作图如下.



当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$ 时, $G$ 随 $\xi$ 的增大而减小,系统自发地向 $\xi$ 增大的方向变化,这时有 $\mu_B < \mu_A$ .

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ 时, $G$ 随 $\xi$ 的增大而增大,系统自发地向 $\xi$ 减小的方向变化,这时有 $\mu_B > \mu_A$ .

当 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ 时, $G$ 达到最小值,即系统达到平衡,这时有 $\mu_B = \mu_A$ .

这和我们在相平衡用到的判据是一致的,只不过把达成平衡的两相改成达成平衡的两种物质.

## 理想气体混合物的平衡

如果我们知道体系中各种物质的化学势的表达式,就可以得出平衡的条件.现在我们从最简单的情况,假定 $A$ 和 $B$ 都是理想气体开始.

## Derivation.

我们已经知道理想气体混合物的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (1)$$

我们需要根据 $\mu_B - \mu_A$ 的值判断反应是否平衡(或者自发地向哪个方向移动).将(1)代入,则有

$$\begin{aligned} \mu_B - \mu_A &= \left( \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) - \left( \mu_A^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) \\ &= (\mu_B^\ominus(T) - \mu_A^\ominus(T)) + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \end{aligned} \quad (2)$$

我们知道 $\mu_i^\ominus(T)$ 实际上就是纯的 $i$ 在压力为 $p^\ominus$ 时的摩尔Gibbs自由能,于是可以将(2)改写为

$$\Delta_r G_m = (G_{m,B}^\ominus(T) - G_{m,A}^\ominus(T)) + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (3)$$

现在,我们把 $G_{m,B}^\ominus(T) - G_{m,A}^\ominus(T)$ 记为 $\Delta_r G_m^\ominus$ ,这就是我们接下来要定义的标准反应Gibbs自由能变;把分压之比 $\frac{p_B}{p_A}$ 记为 $Q$ ,这就是我们接下来将要定义的反应商.当 $\Delta_r G_m = 0$ 时,反应达

到平衡,又因为 $G_{m,A}^{\ominus}(T)$ 和 $G_{m,B}^{\ominus}(T)$ 在等温条件下都是常数,因此平衡时的 $Q$ 满足

$$Q = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m}{RT}\right)$$

在等温条件下也是常数,这就是我们接下来要定义的平衡常数.

## 标准反应Gibbs自由能变

在前面的推导中首先出现了一个量,即纯的 $i$ 在压力为 $p^{\ominus}$ 时的摩尔Gibbs自由能 $G_{m,i}^{\ominus}(T)$ .与焓相同,我们无法确定 $G_{m,i}^{\ominus}$ 的绝对数值.但因为我们只需知道 $G_{m,i}^{\ominus}$ 的差值,因此我们可以采用与定义标准焓变相似的办法定义一个类似的量,即标准反应Gibbs自由能变.

### Definition 5B.1.3 标准反应Gibbs自由能变

由标准态的反应物完全转变为标准态的产物这一过程的Gibbs自由能的变化即为标准反应Gibbs自由能变.如果令 $\xi = 1 \text{ mol}$ ,则这一过程的焓变即为标准摩尔(反应)Gibbs自由能变,记为 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ .

这样,对于反应 $A \rightleftharpoons B$ 就有

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = G_{m,A}^{\ominus}(T) - G_{m,B}^{\ominus}(T)$$

可以看出,标准反应Gibbs自由能变(5B.1.3)与反应Gibbs自由能变(5B.1.1)的定义完全不同.前者强调完全转化(因此也是假想的情况),是处于标准态的所有产物与反应物的Gibbs自由能之差(或者更准确地说是它们的化学势之差);后者则是一个微分量,与系统的组成相关,并且当 $\Delta_r G = 0$ 时系统就达到平衡.

由于Gibbs自由能也是状态函数,因此Hess定律对它仍然适用.于是为了方便计算所有反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ ,我们可以定义各物质的标准生成Gibbs自由能.

### Definition 5B.1.4 标准生成Gibbs自由能

在标准压力下和给定的温度 $T$ 下,由稳定单质生成物质X的标准摩尔Gibbs自由能变即X的标准摩尔生成Gibbs自由能,用符号 $\Delta_f G_m^{\ominus}(X, \text{物态}, T)$ 表示.

这样,就可以通过标准生成Gibbs自由能来推算各个反应的标准反应Gibbs自由能变.

## 反应商与平衡常数

前面我们已经知道了理想气体混合物的化学平衡存在平衡常数.那么,是否所有化学反应都如此呢?答案是肯定的.

## Derivation.

我们考虑一个具有 $k$ 种物质的系统,并假定它们由一个化学反应联系.

在等温等压下,系统的Gibbs自由能的微分为

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i (\nu_i d\xi) = \left( \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (1)$$

于是

$$\Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \quad (2)$$

根据4B.4.1,理想气体混合物中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (3)$$

根据4B.4.2,实际气体混合物中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{f_i}{p^\ominus} \quad (4)$$

根据4C.1.2和4C.1.5,理想溶液和理想稀溶液中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \quad (5)$$

需要注意的是 $\mu_i^\ominus$ 可能因为选取的标准态满足Henry定律还是满足Raoult定律而有所不同.

根据4C.6.1,非理想溶液中各组分的化学势

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (6)$$

观察上述所有化学势的计算公式,我们都可以把它们写作

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (7)$$

其中 $a_i$ 即为组分 $i$ (广义的)活度.将(7)代入(2)就有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_{i=1}^k (\nu_i \ln a_i) \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left( \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

前面一项即为标准反应Gibbs自由能变的定义.现在,定义后面括号内的一项为反应商 $Q$ .由于反应物的计量系数为负数,因此它们的活度将自然地出现在分母上,而产物的活度将出现在分子上.于是可以将(8)改写为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q \quad (9)$$

当 $\Delta_r G_m = 0$ 时反应达到平衡,记此时的反应商 $Q$ 为**标准平衡常数** $K^\ominus$ ,于是平衡时就有

$$\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) \quad (10)$$

亦即

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (11)$$

一般来说,出现在(7)式中的活度 $a_i$ 和标准态时的 $\mu_i^\ominus$ 将按照如下方式进行替换.

- a. 对于气相物质,活度 $a_i = \frac{f_i}{p^\ominus}$ ,其中 $f_i$ 为组分 $i$ 的逸度.

一般而言,我们总是近似地**假定气相为理想气体混合物**,这样就有 $a_i = \frac{p_i}{p^\ominus}$ .  
选取的标准态即为纯的气体 $i$ 在指定温度 $T$ 和标准压力 $p^\ominus$ 下的状态.

- b. 对于溶液(不管是液相还是固相),我们一般讨论稀溶液的溶质,并有 $a_i = \frac{a_{i,c}}{c^\ominus}$ .

如果**假定溶液是理想的**,就有 $a_i = \frac{c_i}{c^\ominus}$ ,其中 $c_i$ 为 $i$ 的物质的量浓度, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

选取的标准态即为物质的量活度 $a_{i,c} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (非理想情况)或浓度 $c_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (理想情况).

- c. 对于纯的液相或固相,化学势不变,其活度就恒定为1,标准态即为纯的液相或固相.

一般的稀溶液的溶剂(例如水溶液中的水) $x_s$ 几乎恒定为1,根据Raoult定律

$$\mu_s = \mu_s^* + RT \ln x_s$$

其化学势变化很小且几乎与纯态一致,因此这时也可以将溶剂视为纯液相,活度恒定为1,标准态即为纯溶剂.

事实上,为了方便考虑,在无特殊说明的情况下总是假定我们的反应体系是理想混合物(气相为理想气体混合物,溶液相为理想溶液或理想稀溶液).

这样,所有的活度的量纲<sup>6</sup>为1,因而平衡常数 $K^\ominus$ 的量纲也为1.

现在我们可以说,任意的反应都存在反应商和平衡常数.

### Definition 5B.1.5 反应商与平衡常数

对于一个化学反应,其**反应商** $Q$ 定义为

$$Q = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

其中 $\nu_i$ 为物质 $i$ 的化学计量数, $a_i$ 为选定标准态后的活度.

<sup>6</sup>通俗地说,物理量的量纲就是它的单位.

标准平衡常数 $K^\ominus$ (亦称为热力学平衡常数)定义为反应平衡(即 $\Delta_r G_m = 0$ )时的反应商,满足

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

需要注意,如果选定的标准态不同,那么活度和标准反应Gibbs自由能都会发生变化.

上述定义中的最后一个式子是非常重要的,它将处于标准态的各物质与平衡时的体系联系在了一起,成为沟通理想和现实的桥梁.从今往后,只要知道反应在某一温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ,我们就能知道该温度下的平衡常数,进而方便地计算平衡时系统的组成.

## 由反应焓变和熵变求算反应Gibbs自由能变

Gibbs自由能 $G$ 是难以测定的状态函数,因而反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也是难以直接测定的.因此,我们需要考虑以容易测定的量来计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ .

### Derivation.

在恒定温度 $T$ 下,首先有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^\ominus$$

又根据Gibbs自由能的定义

$$G_{m,i}^\ominus = H_{m,i}^\ominus - TS_{m,i}^\ominus$$

其中 $H_{m,i}^\ominus$ 和 $S_{m,i}^\ominus$ 分别为纯的 $i$ 在标准态下的摩尔焓和摩尔熵.

采取我们在3D.3.3中已经给出的物质的规定熵作为其标准摩尔熵,代入上式就有于是我们就有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i (H_{m,i}^\ominus - TS_{m,i}^\ominus) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

其中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 分别为反应的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变.

### Theorem 5B.1.6 由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 求算 $\Delta_r G_m^\ominus$

我们有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

这样就可以由反应的标准摩尔焓变和熵变求算标准摩尔Gibbs自由能变.需要注意的是,所使用的数据要求温度为 $T$ .

我们将在下一节讨论温度对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响.

## 5B.2 条件对化学平衡的影响

## Le Chatelier原理<sup>7</sup>

除了Hess定律之外,我们在普通化学中学到的另一个重要的经验定律就是Le Chatelier原理.

### Theorem 5B.2.1 Le Chatelier原理

化学平衡是动态平衡,如果改变影响平衡的一个因素,平衡就向能够减弱(或消除)这种改变的方向移动,以抗衡该改变.

需要注意的是,如果反应体系的多个条件同时发生了改变,Le Chatelier原理可能失效.

如果你学习过楞次定律,就会发现它们实际上都是负反馈调节的经典的例子<sup>8</sup>.我们将在接下来的几小节中用严谨的推导说明这一原理的正确性,并定量地衡量条件变化对化学平衡的影响.

### 温度对化学平衡的影响——van't Hoff方程

温度对化学平衡的影响是很常见的.恒压条件下装有 $\text{N}_2\text{O}_4$ 的容器,随着温度升高其颜色会变浅;抽成真空的容器放入 $\text{CaCO}_3$ ,容器内气体的压力随着温度升高而增大,等等.究其原因,是因为各物质的标准摩尔Gibbs自由能会随温度变化而变化.现在我们来具体推导温度对平衡的影响.

#### Derivation.

根据3F.2.7(或4B.3.3),纯物质*i*的标准摩尔Gibbs自由能满足

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_{\text{m},i}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p = -\frac{H_{\text{m},i}^{\ominus}}{T^2} \quad (1)$$

又因为

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{\text{m},i}^{\ominus} \quad (2)$$

将(2)代入(1)中有

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p &= \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k \nu_i G_{\text{m},i}^{\ominus} \right) \right]_p = \sum_{i=1}^k \nu_i \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_{\text{m},i}^{\ominus}}{T} \right) \right]_p \\ &= \sum_{i=1}^k \nu_i \left( -\frac{H_{\text{m},i}^{\ominus}}{T^2} \right) = -\frac{\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{T^2} \end{aligned} \quad (3)$$

又因为标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 满足

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} \quad (4)$$

<sup>7</sup>音译为“勒夏特列”,这就是我们所熟知的勒夏特列原理.

<sup>8</sup>笔者曾经读过一篇名为《勒夏特列原理与老庄思想》的文章,其中提到了《道德经》中“反者,道之动”与该原理的相似性.



将(4)代入(3)中有

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (5)$$

这就是van't Hoff方程.

将此式在等压条件下移项积分就有

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT \quad (6)$$

或其不定积分形式

$$\ln K^\ominus(T) = \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + I \quad (7)$$

积分常数可以由给定的数据求得(例如给出的298.15 K下的各标准数据).

如果假定反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化不大,就有

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

你可以发现此式与Clausius-Clapeyron方程是极其相似的.事实上,如果你愿意的话,可以把所有相平衡都当作化学平衡处理,这在物理上是等价的.

如果已知反应的标准等压热容变化 $\Delta C_{p,m}$ ,根据**5A.3.1**Kirchhoff定律

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,m} dT \quad (9)$$

就有不妨对 $\Delta C_{p,m}$ 做Taylor展开(一般展开两到三项即可满足精度需求),就有

$$\Delta C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (10)$$

然后将(10)代入(9)并写成不定积分形式,就有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \int \Delta C_{p,m} dT = \Delta H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots \quad (11)$$

理论上,(11)式中的积分常数 $\Delta H_0$ 为该反应在0 K时的标准焓变,不过在温度接近近绝对零度时(10)的Taylor展开将失效,因此最好只把它当作一个常数,不去深究其物理意义.这一常数亦可以通过给定温度下的标准焓变得出.

由此,我们将(11)代入(7)可得

$$\begin{aligned} \ln K^\ominus(T) &= \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} + I \\ &= \int \frac{1}{RT^2} \left( \Delta H_0 + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \dots \right) dT + I \\ &= \frac{1}{R} \left( -\frac{\Delta H_0}{T} + a \ln T + \frac{1}{2}bT + \frac{1}{6}cT^2 + \dots \right) + I \end{aligned} \quad (12)$$

这样,只需要知道某一给定温度 $T_0$ 下反应的标准平衡常数 $K^\ominus(T_0)$ 和标准焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ 就可以根据(7)式求出积分常数 $I$ ,再由 $\Delta C_p$ 对 $T$ 的级数展开式和 $\Delta_r H_m^\ominus(T_0)$ 就可以根据(11)求得另一积分常数 $\Delta H_0$ ,进而根据(12)式求出任意温度 $T$ 下反应的标准平衡常数.

### Theorem 5B.2.2 van't Hoff方程

等压条件下有

$$\left( \frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

van't Hoff方程的积分形式和各种近似计算的方式已经在前面的推导中给出.

如果将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视作常数,就可以得出以下经验定律.

### Theorem 5B.2.3 温度对平衡的影响

如果一个反应是放热反应(即 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ),那么温度升高会使得 $K^\ominus$ 减小,平衡逆向移动.

如果一个反应是吸热反应(即 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ),那么温度升高会使得 $K^\ominus$ 增大,平衡正向移动.

这里的逆向或正向移动对应 $d\xi < 0$ 或 $d\xi > 0$ .这是符合Le Chatelier原理的,即温度升高会使得平衡向吸热的方向移动,以期阻止温度升高带来的影响.

### 压力对化学平衡的影响

尽管标准平衡常数 $K^\ominus$ 与压力 $p$ 无关,但改变系统的压力 $p$ 仍然可能会导致平衡移动.这主要取决于施加压力的方式.具体而言,如果各组分的分压发生变化,那么平衡就有可能发生改变.

如果是向系统中充入惰性气体并保持气体体积不变,并且假设系统是理想气体混合物,那么各参与反应的组分的分压并不改变,因而此时仍有 $K^\ominus = Q$ ,即充入惰性气体不会使平衡发生移动.

### Theorem 5B.2.4 充入惰性气体对平衡的影响I

如果系统是理想气体混合物,那么恒容时充入惰性气体对平衡没有影响.

在研究普通的气相的化学平衡中,由于我们总是假定各组分理想气体,因而5B.2.4一般而言是成立的.

如果我们以压缩系统的方式增大系统的压力,就会导致各组分的分压也随之增大.仍然假设系统是理想气体混合物,我们现在来简单地讨论此时平衡移动的方向.

### Derivation.

设系统的总压力为 $p$ ,组分 $i$ 的摩尔分数 $x_i = \frac{p_i}{p}$ .

于是有

$$K^\ominus = \prod_{i=1}^k \left( \frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i} \cdot \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} \quad (1)$$

令 $K_x = \prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i}$ ,就可以用 $K_x$ 衡量系统中反应物和产物的相对含量. $K_x$ 越高,产物的含量越

高;反之, $K_x$ 越低,反应物的含量越高.将 $K_x$ 代入(1)式就有

$$\ln K^\ominus = \ln K_x + \frac{p}{p^\ominus} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (2)$$

在恒定温度下, $K^\ominus$ 是常数.将(2)式对 $p$ 求偏微分可得

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (3)$$

考虑到各组分都是理想气体,因此

$$\Delta_r V_m = \sum_{i=1}^k \nu_i V_{m,i} = \frac{RT}{p} \sum_{i=1}^k \nu_i \quad (4)$$

代入(3)式可得

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V_m}{RT} \quad (5)$$

从(5)可以看出,如果 $\Delta_r V_m < 0$ ,则 $K_x$ 随 $p$ 的增大而增大,反之则 $K_x$ 随 $p$ 的增大而减小.

总结地说,压力增大会使得平衡向体积减小的方向移动.

### Theorem 5B.2.5 压缩系统对平衡的影响

以压缩系统的方式增大压强,会使得平衡向体积减小的方向移动.

这也是符合Le Chatelier原理的,反应向体积减小的方向进行是为了减小压缩系统带来的体积减小的效应.特别地,如果我们在恒压条件下向系统充入惰性气体,那么各组分的分压也会等比例地减小,等效于使系统膨胀.这时有

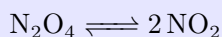
### Theorem 5B.2.6 充入惰性气体对平衡的影响II

如果系统是理想气体混合物,那么恒压时充入惰性气体会使得平衡向体积增大的方向移动.

我们以一个简单的例子让你更直观地感受压力对反应的影响.

### Problem 5B.P.1

假定初始状态下系统中充入一定量的 $N_2O_4$ .考虑反应



在温度为 $T$ 时的标准平衡常数为 $K^\ominus$ .求 $N_2O_4$ 的解离度 $\alpha$ 和系统总压 $p$ 之间的关系.

在解答这道题目之前,我们首先需要介绍解离度的概念.正如它的名字所说的那样,解离度衡量了某一物质(一般是分解反应的反应物)在平衡时分解的比例.

### Definition 5B.2.7 解离度

在一定条件下物质达到解离平衡时,已解离的分子数与原有的分子数之比即为该物质在此条件下的解离度.

一般来说,我们要求系统在起始时只有反应物.如果反应物和产物都存在,并且产物又不成比例,就很难界定解离度了.

现在我们来求解**5B.P.1**.

### Solution.

假定初始时 $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n$ .根据解离度的定义有

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1 - \alpha)n \quad n_{\text{NO}_2} = 2\alpha n$$

于是 $\text{NO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4$ 的摩尔分数分别为

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2}} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

于是

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\ominus}\right)} = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

于是

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + 4\frac{p}{Kp^\ominus}}}$$

这表明解离度随着压强的增大而减小.这也符合**5B.2.5**的结论.

## 5B.3 可逆反应与不可逆反应

或许你已经注意到,我们前面并没有界定一个反应可逆还是不可逆.这或许是因为反应可逆与否与化学反应动力学也有着相当的联系.因此,我们在这里仅对“可逆”与否这一概念做简单的讨论.

### Definition 5B.3.1 热力学中的可逆反应

在一定条件下,正方向和逆方向都可以明显地进行的反应称为可逆反应.

准确来说,如果在同一温度和压强下,我们既能在某一组成的反应体系中观察到 $\xi$ 随时间明显地增大(即反应正向进行),又能在另一组成的反应体系中观察到 $\xi$ 随时间明显地减小(即反应

逆向进行),就认为反应是可逆反应.例如,在室温常压下向容器充入一定量 $\text{N}_2\text{O}_4$ ,其颜色会随时间明显变淡,表明此时反应可以(显著地)向正方向进行;同样向容器中充入一定量 $\text{NO}_2$ ,其颜色又会迅速地变深,表明此时反应也可以(显著地)向逆方向进行.利用热力学与化学平衡的知识,我们可以知道在平衡时体系中总是有大量的 $\text{N}_2\text{O}_4$ 和 $\text{NO}_2$ 存在.

因此,化学热力学要求的“可逆反应”是一个相对的概念,只要平衡时产物和反应物都有相当的量,就认为反应是可逆反应,因为我们总是能在系统只有反应物时观察到反应明显地向正向进行,也可以在系统只有产物时观察到反应明显地向逆方向进行.

基于这样的要求,我们也经常用标准平衡常数 $K^\ominus$ (也常用其它各种平衡常数,这将在5C中介绍)衡量反应可逆与否.

### Theorem 5B.3.2 用平衡常数衡量反应的可逆性

一般而言,如果反应的平衡常数 $K$ 不大于 $10^5$ ,也不小于 $10^{-5}$ ,我们就认为反应是可逆的.

这确实是一个非常粗糙而主观的判断方式.如果你把计量系数倍增或减半,平衡常数就会平方或开平方,因此同一个反应事实上有着可以任意改变的平衡常数.不过大部分时候,我们遇到的反应的计量系数都相当正常,不会太大也不会太小,因此5B.3.2的判断方式也还算有可取之处.

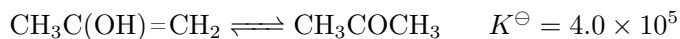
相对的,我们也可以给出不可逆反应的定义.

### Definition 5B.3.3 (热力学中的)不可逆反应

在一定条件下,逆反应能进行的程度相对正反应相当小(以至于可以忽略不计)的反应称为不可逆反应.

我们一般认为逆反应进行程度很小的反应为不可逆反应.如果一个反应与上述定义正好相反,那么这个反应也许称为不可发生的反应比较合适.不过交换它的反应物与产物就是一个不可逆反应,因此上面两种情况实际上是相同的.

在绝大多数情况下,不可逆反应和可逆反应一样,都是相对的概念.我们考虑下面的反应:



这是你熟悉的丙酮的烯醇式向酮式的转化.它的平衡常数相当大,因此无论系统的组成如何,我们都很难观察到逆反应的显著发生,但这并不意味着产物丙酮完全无法转化为反应物丙烯醇.无论如何,体系中总是存在(尽管很少)反应物,这是不可改变的.

有时,你也会遇到平衡常数非常非常大的情形(例如 $K > 10^{100}$ ),以至于体系中反应物的分子数目可能小于1.不过,由于这样稀少的数目已经远远偏离了我们讨论的热力学,因此讨论此时反应物的量也许没有什么意义(甚至可能在达到理论浓度之前,普通的热力学规律就对它失效了).你只需要知道它很少很少即可.

然而,上面的“绝大多数情况”也是存在反例的.我们考虑下面的反应:



反应商  $Q = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$ . 当系统(假定不含有其它气体)的压力小于  $1.16p^\ominus$  时,简单的计算表明体系中将不再含有  $\text{CaCO}_3$ . 这里的不再含有是绝对意义上的,即热力学要求系统中不能存在  $\text{CaCO}_3$ . 因此,在这样的压力条件下,反应是严格意义上不可逆的.

### Hint.

造成这一现象的原因主要是我们一般讨论的体系都是混合物体系(无论气相还是液相),混合过程本身就会带来Gibbs自由能的减小.例如,我们假定系统内没有产物*i*,这样  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$  总是无穷小的,因此系统在此时总是会自发的向生成产物的方向变化.而对于上面的纯相反应,没有物质的混合( $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{CaO}$ 分属两个不同的固相),各组分的化学势在等温等压下是定值,不会因为组成的改变而改变,故  $p_{\text{CO}_2} < K^\ominus p^\ominus$  时系统Gibbs自由能最低的情形就是不存在  $\text{CaCO}_3$  的情形<sup>9</sup>.

这一现象的产生可以与纯物质的相平衡做类比.当压力等于蒸气压时,液相和气相的组成比例可以任意改变,这时系统就处于相平衡;而当压力大于蒸气压时,系统将只有液相;压力小于蒸气压时,系统将只有气相.这也是由于各相组成不变导致的.

在有纯液相或纯固相参与的化学反应中,这样的现象是比较容易出现的.

本节自此之后的部分,你可以在学习**Chapter 7**之后再来深入理解.

在化学动力学中,根据微观可逆性原理(你可以粗浅的理解为反应对时间反演<sup>10</sup>的对称性),一个基本的正反应(即基元反应)必然有其对应的逆反应,而化学反应本身就由一系列基元反应构成,因此事实上所有反应在微观上都是可逆的.这样,我们可以给出可逆反应与不可逆反应的动力学定义.

### Definition 5B.3.5 动力学中的可逆反应与不可逆反应

理论上所有化学反应都是可逆反应(更形象的说是**对峙反应**),但有时因为逆反应速率很慢而可以忽略,就认为这样的反应是**不可逆反应**.

因此,在化学动力学中可逆反应是绝对的概念,不可逆反应则是相对的概念.

再次回到上面的 $\text{CaCO}_3$ 热分解的反应上.即使在热力学上不可能存在 $\text{CaCO}_3$ ,在动力学上仍有 $\text{CaO}$ 和 $\text{CO}_2$ 化合生成 $\text{CaCO}_3$ ,但此时 $\text{CaCO}_3$ 的分解速率与生成速率相同,因此宏观上系统中没有 $\text{CaCO}_3$ 的生成.

<sup>9</sup>因此,对于这样的例外情形,笔者更倾向于认为这是热力学上的不可逆过程,而与我们一般讨论的不可逆反应有所区别(我们也许普遍地认为化学平衡应当发生在混合物体系中).这一过程的逆反应不是相对正反应可以忽略,而是在热力学上根本就不能发生.

<sup>10</sup>通俗的说就是时间倒流

总结地说,热力学研究的是宏观的系统,是以平衡态统计物理学为基础的;动力学研究的是微观的系统,是以非平衡态统计物理学为基础的,因此两者看待反应的视角也有所不同.

## 5C 化学平衡的应用

尽管化学平衡在理论上不过是化学势的简单推论,但它在实验与工业过程中的广泛应用以及由此衍生的诸多问题却构成了物理化学中的一块重要的内容.如何使用除了标准平衡常数以外的其它经验平衡常数,如何用标准Gibbs自由能变粗略判断反应的可行性...都是我们需要在本节探讨的问题.

### 5C.1 经验平衡常数

标准平衡常数是精确的,但由于实际上我们一般测量的是溶液中组分的浓度或气相混合物中气体的分压,由此也引出了各类经验平衡常数.

首先考虑气相反应.我们尝试将 $K^\ominus$ 中的标准项分离以得到以各组分压力 $p_i$ 表示的平衡常数.

#### Derivation.

我们有

$$K^\ominus = \prod_{i=1}^k \left( \frac{f_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i}$$

其中 $f_i$ 为平衡时各组分的逸度.将 $p^\ominus$ 项分离,就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = \prod_{i=1}^k f_i^{\nu_i}$$

其中上标中的求和项省略了从 $i = 1$ 到 $i = k$ .

鉴于逸度难以直接测量,因此我们将逸度 $f_i$ 改写为分压与逸度系数之积 $f_i = \gamma_i p_i$ .这样就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = \prod_{i=1}^k \gamma_i^{\nu_i} \cdot \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$$

令 $K_\gamma = \prod_{i=1}^k \gamma_i^{\nu_i}$ ,  $K_p = \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$ ,就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = K_\gamma K_p$$

活度系数必须在系统的组成给定时才能知道,这可能引起复杂的计算,因为我们在计算前并不知道系统的平衡组成.在实际应用中,我们常常假定各组分的活度系数 $\gamma_i = 1$ ,从而 $K_\gamma = 1$ ,然后由此开始进行迭代计算.

鉴于这样带来的困难,在基础的应用中(你遇见的绝大部分问题都属于此范畴)我们总是假定 $K_\gamma = 1$ ,即各组分组成的混合物为理想气体混合物,从而就有

$$K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = K_p$$



### Definition 5C.1.1 压力平衡常数 $K_p$

在平衡时,气相混合物中各物种以分压计的平衡常数

$$K_p = \prod_{i=1}^k p_i^{\nu_i}$$

称为压力平衡常数.如果忽略活度的影响,就有

$$K_p = K^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i}$$

当 $\sum_{i=1}^k \nu_i \neq 0$ 时, $K_p$ 的量纲就不再为1,而是压力单位的指数(或负指数).

同样地,对于溶液中的反应(事实上对气相反应也成立),我们也可以给出浓度平衡常数 $K_c$ .

### Definition 5C.1.2 浓度平衡常数 $K_c$

在平衡时,溶液中各物种以分压计的平衡常数

$$K_p = \prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i}$$

称为浓度平衡常数.如果忽略活度的影响,就有

$$K_c = K^\ominus (c^\ominus)^{\sum \nu_i}$$

当 $\sum_{i=1}^k \nu_i \neq 0$ 时, $K_c$ 的量纲就不再为1,而是浓度单位的指数(或负指数).

我们在5B.2.5的推导中定义了以摩尔分数表示的“平衡常数” $K_x$ .由于我们已经知道在改变压强时 $K_x$ 就会变化,因此它不是真正意义上的常数.

## 5C.2 估计反应进行的方向

### 估计反应进行的有利温度

系统的Gibbs自由能 $G$ 可以看作由 $H$ 和 $TS$ 两项构成.由于 $G = H - TS$ ,因此焓的减少(即放热)和熵的增加(即混乱度增大)都有利于 $G$ 的减小,从而使得反应能自发进行的程度更大.

对于 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 符号相同的反应,焓变和熵变对于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的影响恰好相反.这时,反应的进行方向就取决于温度.定性地来说,如果反应吸热且熵增,那么高温对反应有利;如果反应放热且熵减,那么低温对反应有利.

为了知道这两类反应在怎样的温度范围内进行时比较合适,我们引入转折温度这一概念.

### Definition 5C.2.1 转折温度

对于 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 符号相同的反应,转折温度 $T$ 定义为 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 时的温度.如果忽略温度对 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的影响,就有

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$$

选取 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 即使得 $K^\ominus = 1$ ,这(大体上)能表明正反应和负反应进行的程度近似相同.对于吸热反应,高于转折温度时正反应有利;对于放热反应,低于转折温度时反应有利.

# Ex5 习题

在开始本章的习题之前,应当说明的是本章的习题应该是这几章以来最多的.掌握热力学与平衡计算对你的化学无疑十分重要,因此笔者希望这些习题能给你带来启发.

**Problem P.5.1**

在恒定压力为 $p^\ominus$ 和298.15 K时将 $\text{CH}_4(\text{g})$ 与理论量的空气( $n(\text{N}_2) : n(\text{O}_2) = 4 : 1$ )混合后点燃.求火焰能达到的最高温度.各物质(均为气体)的热力学数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物质	$a / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$b / (10^{-3} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$
$\text{CO}_2$	-393.51	$\text{CO}_2$	44.22	8.79
$\text{H}_2\text{O}$	-241.82	$\text{H}_2\text{O}$	30.00	10.7
$\text{CH}_4$	-74.6	$\text{N}_2$	28.58	3.77

其中 $a, b$ 为定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 的级数展开的前两项,有 $C_{p,m} = a + bT$ .

**Solution.**

在开始求解之前,我们需要说明一点:求火焰能达到的最高温度等价于求恒压绝热反应体系能达到的最高温度.因为物质燃烧是迅速的,完成反应后其热量来不及与外界交换,因而体系可以近似地看作绝热的.如果是在密闭容器内进行的爆炸过程,应当采取定容热容和反应的内能变进行计算.

现在我们来考虑该体系.不妨假定发生反应之前 $n(\text{CH}_4) = 1 \text{ mol}$ (这里系统的规模与火焰温度无关,因此我们可以任意地指定一个值以方便计算),发生反应

$$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

因此反应前 $n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}$ ,  $n(\text{N}_2) = 8 \text{ mol}$ .先假定系统在恒温下反应,该过程的焓变

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1 &= \sum_i n_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus \\ &= 1 \cdot ((-393.51) + 2 \times (-241.82) - (-74.6) + 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -802.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

反应后,系统的组成为1 mol  $\text{CO}_2$ , 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 mol  $\text{N}_2$ .系统的定压热容为

$$\begin{aligned} C_{p,\text{tot}} &= \sum_i n_i C_{p,m,i} \\ &= [(44.22 + 2 \times 30.00 + 8 \times 28.58) + (8.79 + 2 \times 10.7 + 8 \times 3.77) \times 10^{-3}] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= (332.86 + 60.35 \times 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

假定最终系统的温度为 $T_1$  K,那么升温过程的焓变

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \int_{298.15 \text{ K}}^{T_1 \text{ K}} C_{p,\text{tot}} dT \\ &= \int_{298.15 \text{ K}}^{T_1 \text{ K}} (332.86 + 60.35 \times 10^{-3} T) dT \\ &= (-101924.57 + 332.86 T_1 + 30.18 T_1^2) \text{ J}\end{aligned}$$

由于该过程是等压绝热过程,因此 $\Delta H_{\text{tot}} = Q_p = 0$ ,于是 $\Delta_r H_1 + \Delta H_2 = 0$ .于是

$$(-101924.57 + 332.86 T_1 + 30.18 T_1^2) \text{ J} = -802.55 \text{ kJ}$$

解得 $T_1 = 2256$ .于是火焰温度最高为2256 K.

### Hint.

解答此类题目,首先需要考虑是等压绝热过程还是等容绝热过程.两者的反应热和热容都有所不同,需要予以区分.一般来说,燃烧反应总是进行得很完全,因此不用考虑反应物的剩余.此外,体系的升温需要考虑到所有产物和不参与反应的物质,而后者十分容易忘记.例如上题中的 $\text{N}_2$ ,虽然不反应,但是最终温度也升高,计算总热容时需要一并考虑在内.

### Problem P.5.2

考虑反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .该反应的热力学数据为 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 45.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = 126.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ .<sup>11</sup>

**2-1** 计算 $T = 298.15 \text{ K}$ 时该反应的 $K^\ominus$ .

**2-2** 忽略 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度的变化,计算 $T = 500 \text{ K}$ 时该反应的 $K^\ominus$ .

**2-3** 将 $1.0 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ ,  $3.0 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 和 $1.0 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}$ 混合,形成总压力 $p = p^\ominus$ 的理想气体混合物.通过计算判断该反应在 $500 \text{ K}$ 时进行的方向.

### Solution.

**2-1** 既然给出了 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ ,就可以根据5B.1.6计算反应的 $\Delta_r G_m$ .我们有

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= (45.78 - 298.15 \times 126.19 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

需要注意的是,一般 $^\ominus H_m$ 和 $G_m$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S_m$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .因此,在

<sup>11</sup>我们在5A.1.5中规定了标准压力 $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ ,这也是GB 3102.8之规定.不过,在国外仍有认为 $p^\ominus = 1 \text{ atm}$ 的说法,因此这里为了严谨考虑仍标注了标准压力.此后,如果没有说明标准压力的值,你应当默认其为 $1 \text{ bar}$ .

计算 $T\Delta_r S_m^\ominus$ 一项时,需要将J与kJ进行换算,即乘以 $10^{-3}$ .

另外,这里的有效数字保留可以比修约规则多一位,以保证计算的精度.笔者更建议你将在结果存储在计算器中,需要用到时直接调用.

求出 $\Delta_r G_m^\ominus$ 后,我们就可以根据**5B.1.5**求出 $K^\ominus$ ,即

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{8.156 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}\right) = 0.0372$$

这里仍然需要注意 $R$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,因此 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的数值应当乘以 $10^3$ .

于是 $K^\ominus = 0.0372$ .<sup>13</sup>

**2-2** 保持 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为定值,就根据**5B.2.2**运用van't Hoff方程的近似情形

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

代入题中的数据就有

$$\ln \frac{K^\ominus(500 \text{ K})}{K^\ominus(298.15 \text{ K})} = \frac{45.78 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{500} \right)$$

这就可以解得

$$K^\ominus(500 \text{ K}) = 64.4$$

或者再次计算 $\Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K})$ 后得出平衡常数,这种方法也是可行的(尤其是你不大记得van't Hoff方程的时候).

**2-3** 判断反应进行的方向,最简单的方法是计算此时系统的反应商 $Q$ 并和标准平衡常数比较.因此,我们先计算各组分的分压.

$$p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{5}p^\ominus \quad p(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{3}{5}p^\ominus$$

于是

$$Q = \frac{\frac{p(\text{C}_2\text{H}_4)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\ominus}}{\frac{p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{p^\ominus}} = \frac{\frac{3}{5} \cdot \frac{1}{5}}{\frac{1}{5}} = \frac{3}{5} < K^\ominus(500 \text{ K})$$

于是此时反应正向进行.

### Problem P.5.3

通过热力学计算可以预言许多含氧酸盐的分解产物.以下是关于 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 分解产物的热力学数据.我们假定 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 总是完全分解.

<sup>2</sup>总是有例外的.因此,你需要在开始计算之前首先注意各热力学数据的单位.保证量纲统一非常重要!

<sup>3</sup>在现行的竞赛规定中,一般会在试题的提示部分指明有效数字保留的位数.如果没有,并且你并不熟练有效数字修约规则,那么最简单的办法是视情况保留两到三位.

	MgO(s)	MgCl <sub>2</sub> (s)	O <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-601.83	-641.83	0	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	26.8	89.5	205.0	223.0

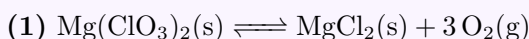
**3-1** 求Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在700 K下分解的产物中MgCl<sub>2</sub>与MgO的比例,假设压力恒定为20p<sup>⊖</sup>.

**3-2** 求Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在700 K下分解的产物,假设压力恒定为p<sup>⊖</sup>.

**3-3** 如果系统内同时存在MgCl<sub>2</sub>与MgO,求此时压力可能达到的最小值.

### Solution.

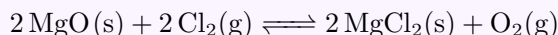
首先,我们应当列出Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>分解反应的方程式.



**3-1** 为了获知分解产物的比例,我们应当先知道气相中两种气体的比例,然后根据反应方程与元素守恒计算两种固相产物的比例.

一种朴实简单的想法是计算上面两个反应的平衡常数,然后设Cl<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的分压并联立求解方程.然而,你会发现题中并没有给出Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的热力学数据,并且体系中也不存在Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,因此上述两个反应很可能就不处于平衡态.这需要我们另寻它法.

由于此时固相物质仅有MgO与MgCl<sub>2</sub>,而它们也通过下面的反应



相联系.根据这一反应也可求出平衡时Cl<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>的比例,从而绕过Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.于是

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [2 \times (-641.83) + 0 - 2 \times (-601.83) - 2 \times 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -80.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [2 \times 89.5 + 205.0 - 2 \times 26.8 - 2 \times 223.0] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -115.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

于是T = 700 K时有

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{80.00 \times 10^3 - 700 \times 115.6}{8.314 \times 700}\right) = 0.854 \end{aligned}$$

平衡时有

$$\begin{cases} p_{\text{O}_2} + p_{\text{Cl}_2} = 20p^\ominus \\ \frac{p_{\text{O}_2}p^\ominus}{(p_{\text{Cl}_2})^2} = K^\ominus \end{cases}$$

解得

$$p_{\text{O}_2} = 15.71 \text{ bar} \quad p_{\text{Cl}_2} = 4.29 \text{ bar}$$

我们假定反应(1)和反应(2)的反应进度分别为 $\xi_1$ 与 $\xi_2$ .于是

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{Cl}_2}} = \frac{3\xi_1 + 5\xi_2}{2\xi_2}$$

解得

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = 1.29$$

因而

$$\frac{n_{\text{MgCl}_2}}{n_{\text{MgO}}} = \frac{\xi_1}{2\xi_2} = 0.387$$

这说明分解产物中仍以 $\text{MgCl}_2$ 为主.

**3-2** 如果我们继续沿用3-1中的方法,就有

$$p_{\text{O}_2} = 0.355 \text{ bar} \quad p_{\text{Cl}_2} = 0.645 \text{ bar}$$

进而解得

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = -0.769$$

这显然是荒诞不经的.因此这个体系内很有可能某些物质已经不存在了.只有这样,我们的反应商才不必严格与 $K^\ominus$ 相等.

如果我们假设 $\text{MgO}$ 不存在,那么体系内仅有 $\text{O}_2$ 与 $\text{MgCl}_2$ .显然这是不成立的,因为这时转化反应的反应商 $Q = \frac{p_{\text{O}_2}p^\ominus}{(p_{\text{Cl}_2})^2} \rightarrow +\infty > K^\ominus$ ,反应必然逆向进行.

如果我们假设 $\text{MgCl}_2$ 不存在,那么体系内有 $n_{\text{O}_2} : n_{\text{Cl}_2} = 5 : 2$ ,进而

$$p_{\text{O}_2} = \frac{5}{7} \text{ bar} \quad p_{\text{Cl}_2} = \frac{2}{7} \text{ bar}$$

此时 $Q = \frac{p_{\text{O}_2}p^\ominus}{(p_{\text{Cl}_2})^2} = \frac{35}{4} > K^\ominus$ ,反应理论上仍应逆向进行.但由于已经没有 $\text{MgCl}_2$ ,因此反应事实上无法继续进行,进而系统达到平衡.于是此时分解产物全部为 $\text{MgO}$ .

事实上,这里出现的情况和 $\text{CaCO}_3$ 在低压下的分解有一定相似性,都是反应继续到尽头后反应商仍与平衡常数不等的情形.笔者在之前已经说过,这种情况由于某些反应物已经消失,因而反应无法继续进行,应当与一般的平衡做区分.

**3-3** 结合前面两小题的叙述,我们应当知道MgO和MgCl<sub>2</sub>应达到平衡.考虑反应(1)和(2)的气体产物的计量比,我们知道体系内必须满足

$$\frac{x_{\text{O}_2}}{x_{\text{Cl}_2}} \geq \frac{5}{2}$$

即 $x_{\text{O}_2} \geq \frac{5}{7}$ .假定系统的总压为 $p$ ,为了满足平衡条件,就有

$$K^\ominus = \frac{p_{\text{O}_2} p^\ominus}{(p_{\text{Cl}_2})^2} = \frac{x_{\text{O}_2} p^\ominus}{(x_{\text{Cl}_2})^2 p} = \frac{x_{\text{O}_2}}{(1 - x_{\text{O}_2})^2} \cdot \frac{p^\ominus}{p}$$

于是

$$\frac{p}{p^\ominus} = \frac{1}{K^\ominus} \cdot \frac{x_{\text{O}_2}}{(1 - x_{\text{O}_2})^2} \geq 10.25$$

于是如果要求MgCl<sub>2</sub>与MgO同时存在时有

$$p \geq 10.25 p^\ominus$$

如果高于此压力,我们就能像**3-1**一样求出MgCl<sub>2</sub>与MgO的比例;如果低于此压力,结果就同**3-2**一样,系统内的含Mg物质均为MgO.

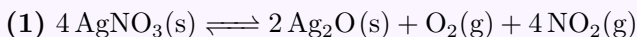
#### Problem P.5.4

通过计算给出AgNO<sub>3</sub>热分解的含Ag的主要产物.假定所有气体的分压均为 $p^\ominus$ .可能用到的热力学数据如下.

	AgNO <sub>3</sub> (s)	Ag <sub>2</sub> O(s)	NO <sub>2</sub> (g)	Ag(s)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-123.14	-30.57	33.85	0	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	140.9	121.7	240.5	42.7	205.0

#### Solution.

我们仍然写出AgNO<sub>3</sub>发生分解的可能途径,即



#### Method I.

由于各气体的分压均为 $p^\ominus$ ,因此 $Q = 1$ .因此,一种朴实简单的想法(这句话好像在哪里见过)是计算上面两个反应的转折温度,转折温度时就有 $K^\ominus = Q = 1$ ,体系恰好平衡.由于这两个分解反应都是吸热熵增的,因此在升温的过程中,首先发生转折温度较低的反应,对应的含Ag产物就是AgNO<sub>3</sub>分解的主要产物.



对于反应(1),我们有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,1}^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [2 \times (-30.57) + 0 + 4 \times 33.85 - 4 \times (-123.14)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 566.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{m,1}^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [2 \times 121.7 + 205.0 + 4 \times 240.5 - 4 \times 140.9] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 846.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

于是该反应的转折温度

$$T_1 = \frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{\Delta_r S_{m,1}^\ominus} = \frac{566.82 \times 10^3}{846.8} = 669.4 \text{ K}$$

对于反应(1),我们有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,2}^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [2 \times 0 + 0 + 2 \times 33.85 - 2 \times (-123.14)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 313.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{m,2}^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [2 \times 42.7 + 205.0 + 2 \times 240.5 - 2 \times 140.9] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 489.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

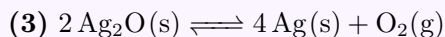
于是该反应的转折温度

$$T_2 = \frac{\Delta_r H_{m,2}^\ominus}{\Delta_r S_{m,2}^\ominus} = \frac{313.98 \times 10^3}{489.6} = 641.3 \text{ K}$$

由于 $T_2 < T_1$ ,因此发生反应(2)为主,即分解产物主要是Ag.

## Method II.

你也许会想,判断 $\text{Ag}_2\text{O}$ 何时向Ag转化就可以知道固相产物.如果反应



发生的温度低于我们在Method I.中计算出的分解温度,就可以认为在 $\text{AgNO}_3$ 分解时不应当出现 $\text{Ag}_2\text{O}$ .对于反应(3),我们有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,3}^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [4 \times 0 + 0 - 2 \times (-30.57)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 61.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{m,3}^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [4 \times 42.7 + 205.0 - 2 \times 121.7] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 132.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

于是该反应的转折温度

$$T_3 = \frac{\Delta_r H_{m,3}^\ominus}{\Delta_r S_{m,3}^\ominus} = \frac{61.14 \times 10^3}{132.4} = 461.8 \text{ K}$$

因此这一反应的转折温度远低于 $T_1$ 或 $T_2$ . 于是在 $\text{AgNO}_3$ 分解时 $\text{Ag}_2\text{O}$ 也分解, 因此含Ag产物为Ag.

### Problem P.5.5

白炽灯在通电时, 灯丝会被加热到 $2000 \sim 3300 \text{ K}$ , 稳定发光后灯泡壁的温度约为 $200 \sim 260^\circ\text{C}$ .

**5-1** 已知钨的升华焓 $\Delta_{\text{sub}} H_m = 851 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 3477 \text{ K}$ 时钨的饱和蒸气压 $p^* = 1 \text{ Pa}$ . 试计算灯丝附近和灯泡内壁附近W的饱和蒸气压(本问取温度的最小值即可). 据此, 解释白炽灯使用过久后变黑的原因.

**5-2** 为了避免上述现象, 可以向灯泡内充入一定量的卤素, 例如 $\text{Br}_2$ . 为了达到效果, 灯泡壁处的温度应被提高至 $250^\circ\text{C}$ . 相关的热力学数据如下.

	W(s)	$\text{Br}_2(\text{g})$	$\text{Br}(\text{g})$	$\text{WBr}_6(\text{g})$	$\text{F}_2(\text{g})$	$\text{F}(\text{g})$	$\text{WF}_6(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	30.91	111.87	-348.5	0	79.38	-1721.7
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	32.6	245.47	175.02	314	272.91	158.75	341.1

**5-2-1** 试计算灯泡内壁附近生成 $\text{WBr}_6(\text{s})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ .

注: 此处由于 $\text{WBr}_6$ 本身含量很少, 因此不会在灯泡壁上沉积.

**5-2-2** 灯丝附近发生了分解反应, 且溴的分压较低, 忽略 $\text{WBr}_6$ 升华的焓变和熵变, 试近似计算该分解反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ .

**5-2-3** 如果用 $\text{F}_2$ 代替 $\text{Br}_2$ , 试计算灯丝附近能否发生类似的分解反应.

### Solution.

**5-1** 这是一个纯物质的相变问题, 可以用Clausius-Clapeyron方程求解. 根据4A.3.3有

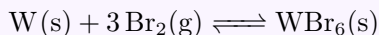
$$\ln \frac{p(T_i)}{p(T)} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right)$$

分别将 $T_1 = 2000 \text{ K}$ ,  $T_2 = 473 \text{ K}$ 代入即可得

$$p_1 = 3.6 \times 10^{-10} \text{ Pa} \quad p_2 = 6.4 \times 10^{-82} \text{ Pa}$$

可以看出,灯丝附近的W的饱和蒸气压远大于灯泡壁处的蒸气压.因此长时间使用后灯丝的W升华后在灯泡壁上沉积,使其变黑.

### 5-2-1 生成WBr<sub>6</sub>的反应方程式为



对于这一反应有

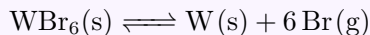
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [-348.5 - 3 \times 30.91] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -441.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [314 - 3 \times 175.02 - 32.6] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -445 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= [(-441.2) - (250 + 273.15) \times (-445) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

### 5-2-2 既然题目中说此时溴的分压较低,那么系统中应当以Br(g)为主.此时发生反应



对于这一反应有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \\ &= [6 \times 111.87 - (-348.5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1019.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus \\ &= [32.6 + 6 \times 175.02 - 314] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 769 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

焓变和熵变都是相当大的值,因此我们可以忽略WBr<sub>6</sub>(s)的升华带来的影响.于是

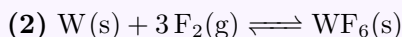
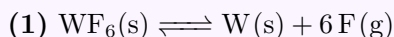
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= [1019.7 - 2000 \times 769 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

于是

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-518 \times 10^3}{2000 \times 8.314}\right) = 3.4 \times 10^{13}$$

这两问的结果共同表明,加入Br<sub>2</sub>可以有效地减少W在灯泡壁上的沉积,并将W带回灯丝让其重新在灯丝上生成,从而减少W的损耗.

**5-2-3** 类似地,我们考虑下面两个反应.



对于反应(1)有

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= [6 \times 79.38 - (-1721.7)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2198.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{\text{m},1}^{\ominus} &= \sum_i \nu_i S_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= [32.6 + 6 \times 158.75 - 341.1] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 644.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

于是在灯泡壁附近有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} &= \Delta_r H_{\text{m},1}^{\ominus} - T_1 \Delta_r S_{\text{m},1}^{\ominus} \\ &= [2198 - 2000 \times (644.0) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 910 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

对于反应(2)有

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m},2}^{\ominus} &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= 1721.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_{\text{m},2}^{\ominus} &= \sum_i \nu_i S_{\text{m}}^{\ominus} \\ &= [32.6 + 3 \times 272.91 - 341.1] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 510.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

焓变和熵变都是相当大的值,因此我们可以忽略WBr<sub>6</sub>(s)的升华带来的影响.于是

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} &= \Delta_r H_{\text{m},2}^{\ominus} - T_2 \Delta_r S_{\text{m},2}^{\ominus} \\ &= [1721.7 - (250 + 273.15) \times 510.2 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 701 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可以看到 $\Delta_r G_{m,1}^\ominus$ 和 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 均为较大的正值,说明这两个反应在各自条件下很难进行,于是 $F_2$ 就不能发挥和 $Br_2$ 相同的作用.