

我们开始讨论多元弱电解质的电离，改善题中质的量为 α_i 。由 V, U, S 的广延性质，有： $V = \sum n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$, $U = \sum n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$, $S = \sum n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$ 。

我们定义所谓“偏摩尔量”， $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$, $u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$, $s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$ 。

有一个重要的偏摩尔量是偏摩尔 Gibbs 项数， $\mu_i^0 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$ ，因为它和化学势实际上是一样的。

从而我们有： $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$, $dU = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i$ 。

现在系统共有 $k+2$ 个强度量： T, p, n_1, \dots, n_k ，而它们之间有关系：

$$G = \sum n_i \mu_i \Rightarrow dG = \sum d(n_i \mu_i) = \sum (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i) = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \Rightarrow SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad "Gibbs-Duhem 关系"$$

下面，我们主要研究恒温恒压时化学反应的平衡条件，从而我们应使用 Gibbs 判据。

首先，若 k 个组分不会发生化学反应，即每个组分都发生相同的平衡，此时由 Gibbs 判据易得： $\mu_i^0 = \mu_i \beta \Rightarrow$ 与前一样的结论。利用这个结果可以推导出律。

设系统中有 $k+2$ 个互相反应的组元，每个组分中相，该体系可以独立改变的强度量的个数为 f 。我们要计算 f 的规则。

设各组分相对浓度 $x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n}$, $\sum x_i^\alpha = 1$ 。换言之，每一个相上有 $k+2$ 个： $T^\alpha, p^\alpha, x_i^\alpha$ 。利用加热化平衡条件（各相 T, p 相同）。

平衡时有 $k-1$ 个热， $k-1$ 个 T ， $k-1$ 个 p ， $k-1$ 个 x_i^α ，自由度 $f = (k+2)(\alpha) - (k-1)(\alpha) - 1 = k+2-\alpha$ 。单不依赖参数为 3，此时自由度为 0。

下面研究恒温。我们讨论反应当量级 α 或 $\sum n_i \alpha_i = 0$ ， n_i 为化学计量数。我们使用 ΔH 统一代表化的进程，令 $\Delta n_i = n_i \alpha_i$ 。由 Gibbs 判据直接有： $\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i = \sum n_i \sum \mu_i^\alpha = 0$

由化学平衡条件 $\sum n_i \mu_i^\alpha = 0$ ，接下来讨论最常有的组成体系： $k+2$ 个组分的强酸气体，遵守强弱定律（实验）有： $PV = C_1 n_1 + \dots + C_k n_k$ 。

某种平衡的化学势： $\mu_i = RT[\phi_i + \ln(x_i^\alpha)]$ ， $\phi(T) = \frac{1}{R} \int C_p dT - \frac{1}{R} \int \frac{C_p}{T} dT + \frac{n_0}{R} - \frac{S_0}{R} = - \int \frac{d\phi}{dT} \int C_p(T) dT + \frac{n_0}{R} - \frac{S_0}{R}$ 。

从而 $\mu_i = RT[\phi_i + \ln(x_i^\alpha)] \Rightarrow G = \sum \mu_i n_i = \sum n_i RT[\phi_i(T) + \ln(x_i^\alpha)]$ 。

有了 G, T, n_i ，求得新的 x_i^α ： $s_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -\sum n_i R(\phi_i(T) + \ln(x_i^\alpha)) - \sum n_i R T \left(-\frac{1}{R T^2} \int C_p(T) dT + \frac{n_0}{R^2}\right)$ 。

$$= \sum n_i \left[\underbrace{\frac{R}{T^2} \int C_p(T) dT}_{\text{只与 } T \text{ 有关}} - R \ln(x_i^\alpha) + \underbrace{\frac{1}{T} \int C_p(T) dT}_{\text{只与 } T \text{ 有关}} + \frac{n_0}{T} - \frac{n_0}{R^2} \right]$$

$$= \sum n_i \left[\frac{1}{T} \int C_p(T) dT + S_0 - R \ln(x_i^\alpha) \right]$$

$$= \sum n_i s_i - \sum n_i \ln(x_i^\alpha), \quad s_i = \int C_p(T) dT - R \ln(p) + S_0 \Rightarrow \text{气体混合后，乘积项的“混合熵”}$$

2). 给出更具体的化学平衡条件： $\sum n_i [\phi_i(T) + \ln(x_i^\alpha)] = 0 \Rightarrow \prod n_i \alpha_i = k_p(T)$ ， $\ln k_p(T) = -\sum n_i \phi_i(T)$ 为“反应”的平衡常数。

我们有： $\frac{d}{dT} \ln k_p(T) = -\sum n_i \frac{d\phi_i}{dT} = \frac{1}{R} \sum n_i (n_0 i + \int C_p dT) = \frac{\Delta H}{R T^2} \rightarrow \frac{d}{dT} \ln k_p(T) = \frac{\Delta H}{R T^2} (V_m + H_f - \Delta f)$ 。

可以看出升温使吸热反应 \rightarrow 使放热反应 \leftarrow 这是所谓 Le Chatelier 原理的一个例子。

除了恒温 T, P 的气体体系和一个部分“下部”的的理想溶液(非稀薄的溶液). 将溶剂作为第一组分, 其余 $n_2 \dots n_k$. 稀理想溶液 $\Rightarrow \frac{n_i}{n} \ll 1$.

$$u = u(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum n_i \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} \quad \Rightarrow \frac{u}{n} \text{ 只与 } (T, p, n) \text{ 有关. 由于 } \frac{n}{n} \text{ 在稀溶液中 } \ll 1 \text{ 于是我们有在 } \partial_i \text{ Taylor 展开. } \frac{u}{n_i} = u_i(T, p) + \frac{1}{n_2} u_{12}(T, p, \frac{n_1}{n_i}).$$

从而可以将 u 写成 $u = \sum n_i u_i(T, p, n)$. 同样地对 $v = \sum n_i v_i(T, p, n)$. 从而一般的热力学能方程为: $Tds = \sum n_i (du_i + pdv_i)$.

在 n_i 不变的情况下, 我们可以通过叠加给出以上方程的解: $s = \sum n_i s_i^* + c$, 其中 s_i^* 是 $Tds_i^* = du_i + pdv_i$ 的解. 下面, 我们将使用类似于常数级别的策略.

那么令 n_i 可变 \rightarrow 将参数 c 换成 n_i 的函数. 根据物理意义, 我们认为 c 代表一种“混合熵”, 与理想气体一致, $\Rightarrow c = -R \sum n_i \ln(x_i)$.

从而我们有: $s = \sum n_i (s_i^* - R \ln x_i)$. 从而有了内能、体积熵, 我们就有 Gibbs FE: $G = U + PV - TS = \sum n_i (g_i(T, p) + RT \ln x_i)$. 其中 $g_i(T, p) = u_i(T, p) - s_i^*(T, p) + PV_i(T, p)$.

$$\text{第 } i \text{ 组分的化学势 } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = g_i + RT \ln x_i.$$

以上是理想溶液理论, 若不再理想, 则引入一个 a_i 代替 x_i : $a_i = x_i \cdot \alpha$. 将 a_i 称为第 i 组分的活度, α 称为活度因子.

$$\text{现在就第 } i \text{ 组分的相变 (溶液中) 且化学势 = 热力学势 } \Rightarrow RT[\psi_i(T) + \ln p_i] = g_i + RT \ln x_i$$

$$\text{从而有重要结论 对于各组分其在膜两侧的分压与其在溶液中物质的量之比: } p_i = K_i x_i, \quad \ln K_i = \frac{g_i}{RT} - \psi_i(T).$$

$$\text{对于溶剂: } \frac{P^0 - P_1}{P^0} = \frac{1}{K_1} x_1 \quad (\text{拉乌尔定律}).$$

最后讨论渗透压: 若有一个膜只允许溶剂通过, 而不允许高浓度的溶质通过, 则溶剂可认为其在膜两侧为两相. 由相平衡条件: $\tilde{P}(T, p) = g_1(T, p) + RT \ln x_1$.

$$P^0 - P_1 = \tilde{P}(T, p) - \tilde{P}(T, p') \approx \alpha \cdot \Pi, \quad \alpha \text{ 是纯溶剂 molality.}$$

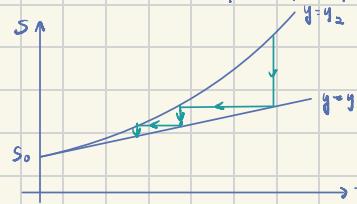
$$\text{在溶液浓时有近似: } g_1(T, p) \approx \tilde{P}(T, p') \Rightarrow \Pi \approx -RT \ln x_1 \approx RT \frac{x_1}{x_1} \text{ 由于 } V \approx n_1 \cdot \alpha, \text{ 从而 } \Pi \approx \frac{RT}{V} n_1 k_B T.$$

由此, 渗透压是被混合熵引导的一种物理效应.

现在, 我们声明属于热力学的最后一条公理 (热三定律) 不可能用有限手段将物体冷却至绝对零度.

我们可以由此证明 Nernst 定理: 凝聚物的熵在任何等温过程中的改变, 随绝对温度 $\rightarrow 0$ 而 $\rightarrow 0$. 换言之, $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_{T=0}$

- ↳ 1) (信息直觉), 绝热是最有效率的降温方法 2) 凝聚物熵在 $T \rightarrow 0$ 时 $\rightarrow 0$. $\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) \rightarrow 0$



从而, $S_{T=0}$ 是一个绝对的量, 我们通常将其设为 0.