

Chimie Avancée V  
高等化学 V  
(TC1-TC3)

G.ROISINE

Pris par F.YANG

如有问题联系作者

Email: [2023100038@mail.buct.edu.cn](mailto:2023100038@mail.buct.edu.cn)

# TC1 CHANGEMENT D'ÉTATS ISOBARES DE MÉLANGE BINAIRES

## 双相组分的等压相变

### 1. 自由度(Le variance)

**Def.<sup>1</sup>(de Variance):** 自由度是指在不破坏热力学平衡的前提下，可选取的最大强度量的数量。一般这样的系统的强度量包括：压力  $P$ 、温度  $T$  以及各相的摩尔分数  $x$ 。

如果用  $X$  表示强度量个数， $Y$  表示参数间存在的关系式数量，则自由度定义为：

$$v = X - Y$$

**Def.(de Loi des phases de Gibbs):** Gibbs 相率是指如下的关系：

$$v = C - P + N$$

其中  $C$  是体系的组分数， $P$  指代体系的相数， $N$  是外界变量数，只有温度和压力的情况下  $N=2$ 。

### 2. 双组分气-液双相平衡(L'Équilibres Binaire Liquide-Vapeur)

此处给出我们的模型假定：这是一个包含液-气两相的二元混合体系，所有相态都被假定为均匀理想的。

#### 2.1 摩尔分数与质量分数(**la Fraction Molaire et la Fonction massique**)

**Def.(de la Fraction Molaire):** 摩尔分数指的是在多相或者多物质系统中，研究物质的某相态占总体的物质的量的比例，定义式如下：

$$x_A^l = \frac{n_A^l}{n_A^l + n_B^l} = \frac{n_A^l}{n_{tot.}^l}$$

$$x_A^g = \frac{n_A^g}{n_A^g + n_B^g} = \frac{n_A^g}{n_{tot.}^g}$$

$$x_A^{tot} = x_A = \frac{n_A^{tot}}{n_A^{tot} + n_B^{tot}} = \frac{n_A^{tot}}{n_{tot.}^{tot}}$$

<sup>1</sup> Def.=Definition, 定义。

**Def.(de la Fraction Massique):** 质量分数指的是在多相或者多物质系统中，研究物质的某相态占总体的质量的比例，定义式如下：

$$w_A^l = \frac{m_A^l}{m_A^l + m_B^l} = \frac{m_A^l}{m_{tot.}^l}$$

$$w_A^g = \frac{m_A^g}{m_A^g + m_B^g} = \frac{m_A^g}{m_{tot.}^g}$$

$$w_A^{tot} = w_A = \frac{m_A^{tot}}{m_A^{tot} + m_B^{tot}} = \frac{m_A^{tot}}{m_{tot}^{tot}}$$

**⚠ Remarque:** 两者之间的换算关系为：

$$x_A^i = \frac{\frac{w_A^i}{M_A}}{\frac{w_A^i}{M_A} + \frac{w_B^i}{M_B}}$$

$$w_A^i = \frac{x_A^i M_A}{x_A^i M_A + x_B^i M_B}$$

## 2.2 气-液二元相图和热学分析曲线(Diagramme ( $T,x$ ) du liquide-vapeur , Diagramme de refroidissement et Diagramme de chauffage)

**Def.(du Diagramme ( $T,x$ ) du liquide-vapeur):** 气-液二元相图指的是在气-液平衡体系下的温度-组分所构成的图表，这种图一般分为三类：

(1) 无限混溶情况 (Raoult 符合的, Miscibilité totale à l'état liquide, sans extremum)

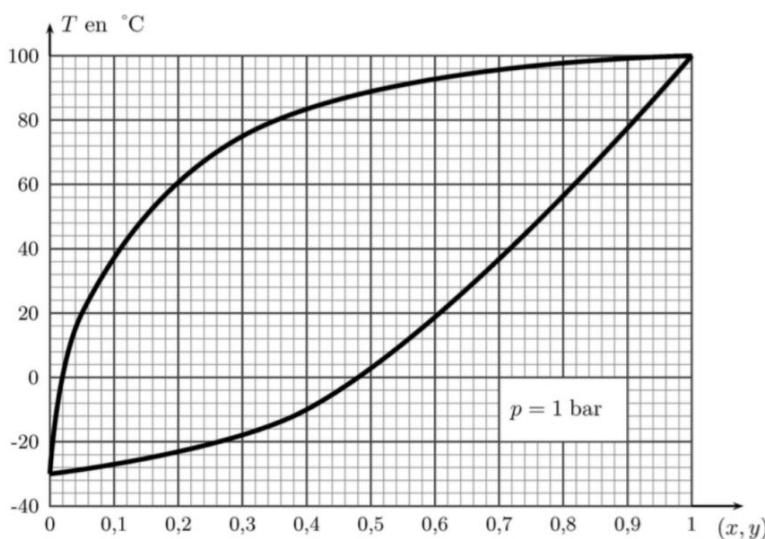


FIGURE 3 – Diagramme binaire eau/ammoniac.

(2) 有限混溶情况 (Raoult 偏差的, Miscibilité totale à l'état liquide, avec extremum)

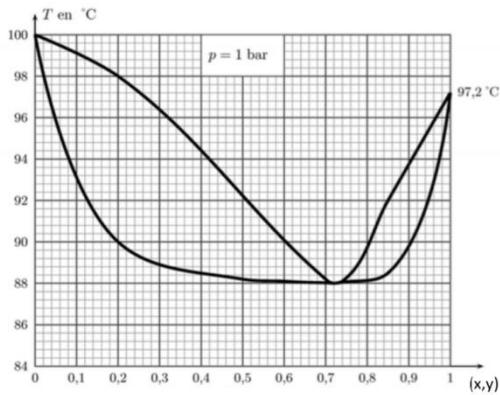


FIGURE 4 – Diagramme binnaire eau/propanol.

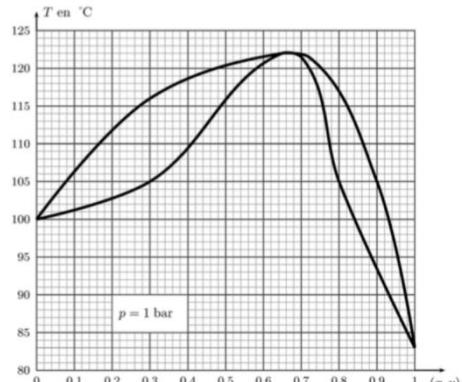
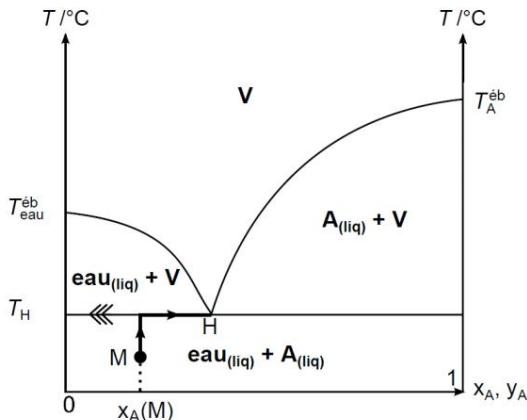


FIGURE 5 – Diagramme binnaire eau/acide nitrique.

(3) 不互溶情况 (非 Raoult 的, Miscibilité nulle à l'état liquide)



**Def.(de la courbe d'ébullition et courbe de rosée):** 在任意气-液二元相图中必然存在至少两条线, 其一对应从液相到气相的第一股蒸汽 (premier bulle du gaz) 的产生, 这条线处于升温的最开始, 这条线被称为蒸发线 (courbe d'ébullition); 对应的, 第二条线在蒸发线的上方, 对应着从气相到液相第一滴液体的 (premier goutte du liquide) 产生, 这条线被称为露点线 (courbe de rosée)。

**Pro.(de la courbe d'ébullition et courbe de rosée):**

(1) 对于无限混溶的体系, 这两条线在两纯物质的沸点收拢, 更低沸点的一侧被称为更易挥发的 (Plus Volatil)。

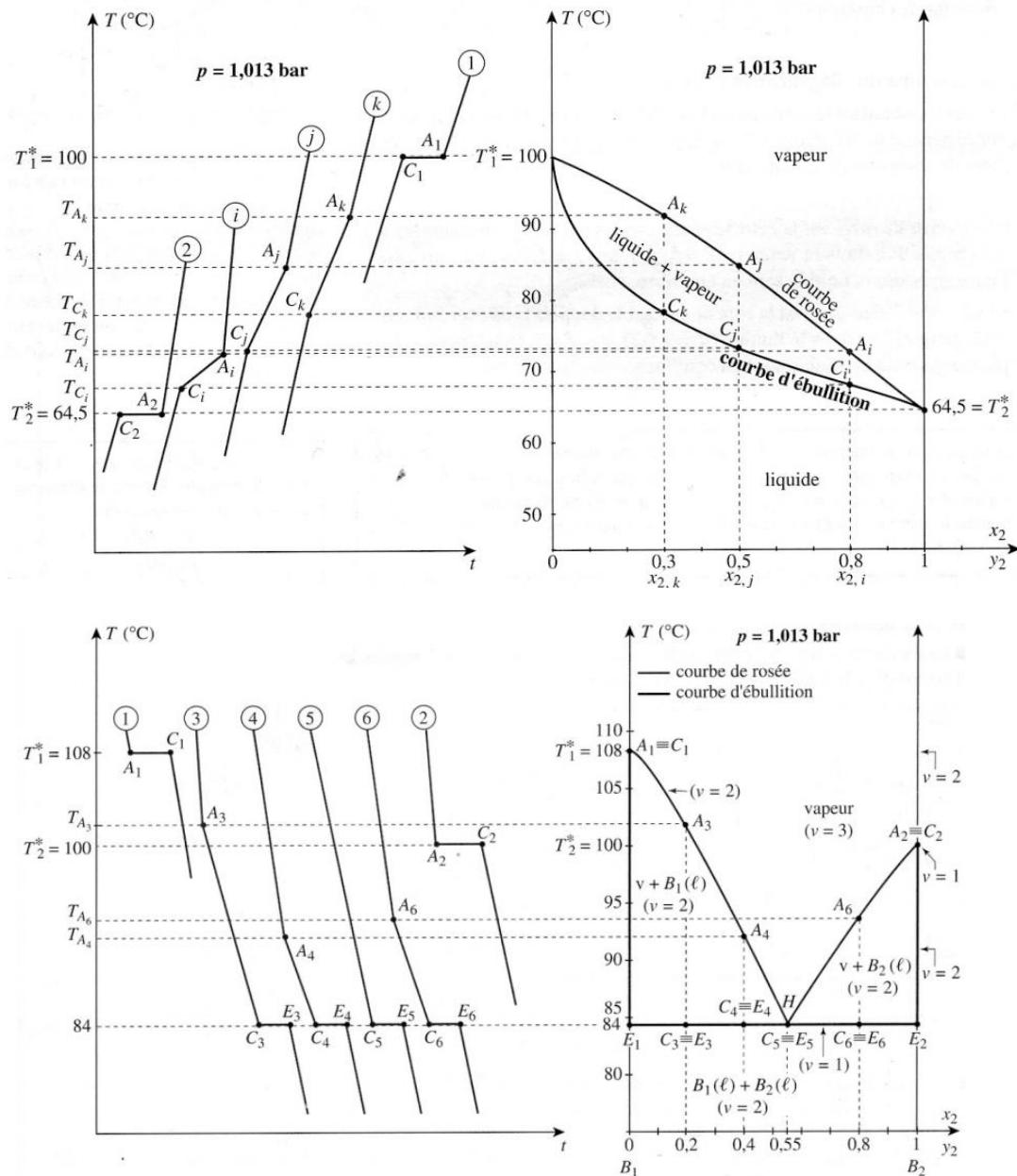
(2) 对于有限混溶的体系, 这两条线除了在两纯物质的沸点收拢, 还具有极值点, 这个极值点是 Raoult 偏差导致的, 这个点被称为均相共沸点 (Homoazéotrope), 此时共沸物可以认为是纯物质。

(3) 对于不互溶的体系, 其蒸发线是水平的, 这个时候蒸发线被称为三相

线 (**Ligne Triphasique**)，在该线上体系同时存在一种气相和两种液相。蒸发线和露点线的交点被称为异相共沸点 (**Hétéroazéotrope**)，此时共沸物可以认为是纯物质。

**Def.(du Diagramme de refroidissement et Diagramme de chauffage):** 在上述的二元相图中，我们可以在某一个组分条件下画一条竖直线，这条线是温度的变化线，于是我们可以给出一对热学分析曲线 (斜率问题需要考虑气液化吸放热)：

- (1) 加热曲线 (**Diagramme de chauffage**)：即从低温到高温的(T-t)图。
- (2) 冷却曲线 (**Diagramme de refroidissement**)：即从高温到低温的(T-t)图。



### 2.3 组分杠杆原理(Théorème des moments)

**Def.(du Théorème des moments):** 组分杠杆原理指的是，在任何的二元相图中，两种相的两种物质的摩尔分布和总分数、相分数有如下关系：

$$\frac{n_A^g}{n_A^l} = \left| \frac{x_A^l - x_A}{x_A^g - x_A} \right|$$

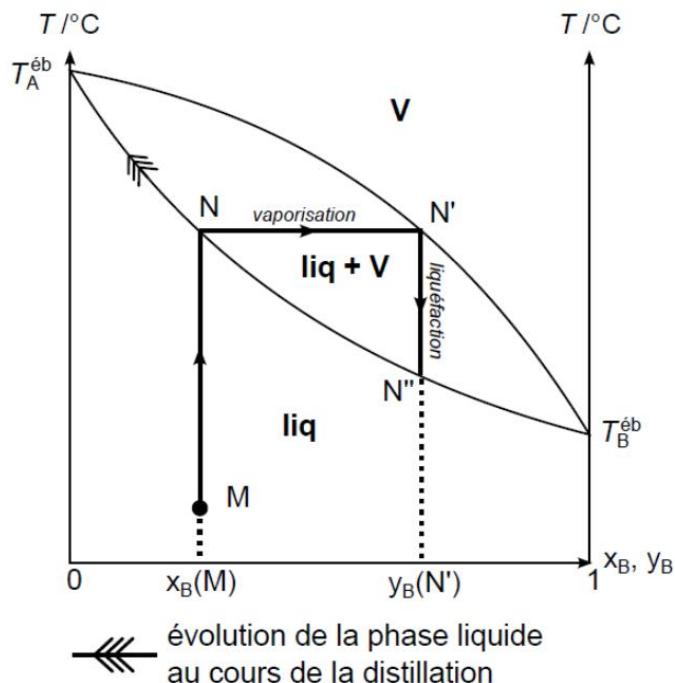
$$\frac{m_A^g}{m_A^l} = \left| \frac{w_A^l - w_A}{w_A^g - w_A} \right|$$

**Pro.(du Théorème des moments):** 组分杠杆原理的几何解释：

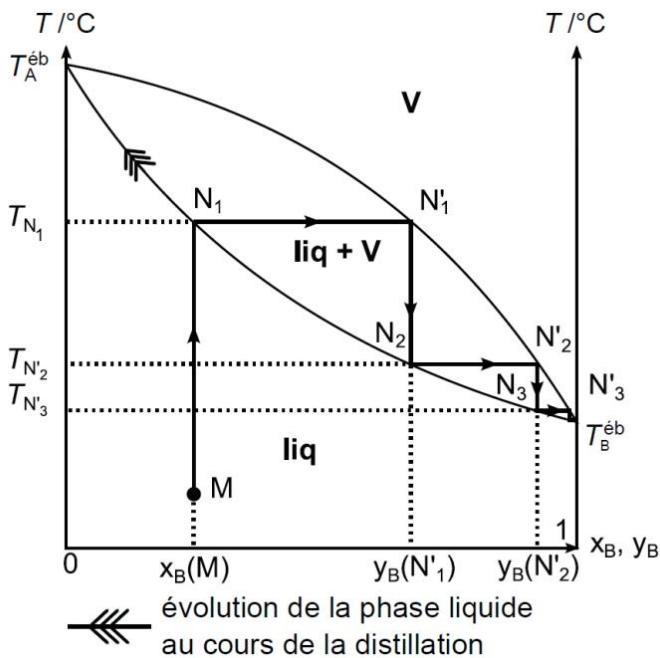
即在体系的混合相区时（比如液-气两相的混相区）其该温度和该总分数可以确定一个点。其对应的等温线与露点线（混相-气相界）交点给出了其蒸汽中的物种摩尔分数；其对应的等温线与蒸发线（混相-液相界）交点给出了其析出的液相中物种的摩尔分数。

### 2.4 简单蒸馏和精馏(Distillation simple et Distillation fractionnée)

**Def.(du Distillation simple):** 简单蒸馏即简单的某压力下的一次蒸馏，这种操作在相图上可以如下表述：



**Def.(du Distillation fractionnée):** 精馏即进行多次蒸馏，这种操作在相图上可以如下表述：



**Mét.(du Distillation):** 常见的几个问题:

- (1) 什么时候用精馏什么时候用简单蒸馏: 如果在某组分情况下, 给定蒸馏温度, 如果这条等温线与露点线的交点的组分达到要求就只需要进行简单蒸馏, 否则需要进行精馏。
- (2) 体系沸点的递变规律: 体系的沸点向高沸方向移动
- (3) 体系组分的递变规律: 体系的组分逐渐向低点靠近 (达到共沸点或者得到纯物质)
- (4) 体系蒸馏头处(Tête à distiller)的物质组分: 蒸馏头是精馏塔顶的位置, 所以得到精馏的最终产物 (共沸物或者纯物质)。
- (5) 恒沸现象: 当体系得到共沸物后, 在压力不变的情况下, 共沸物蒸馏后仍得到共沸物。
- (6) 对于异相共沸物, 使用 Dean-Stark 分水器(Le montage de Dean-Stark)进行处理。

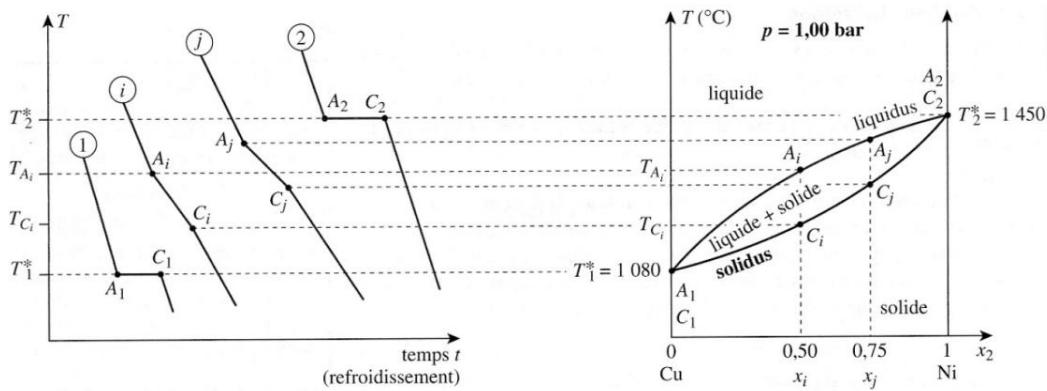
## 2.5 简单结晶和再结晶(Cristallisation simple et Cristallisation fractionnée)

两者和蒸馏与精馏等价, 线方向相反。

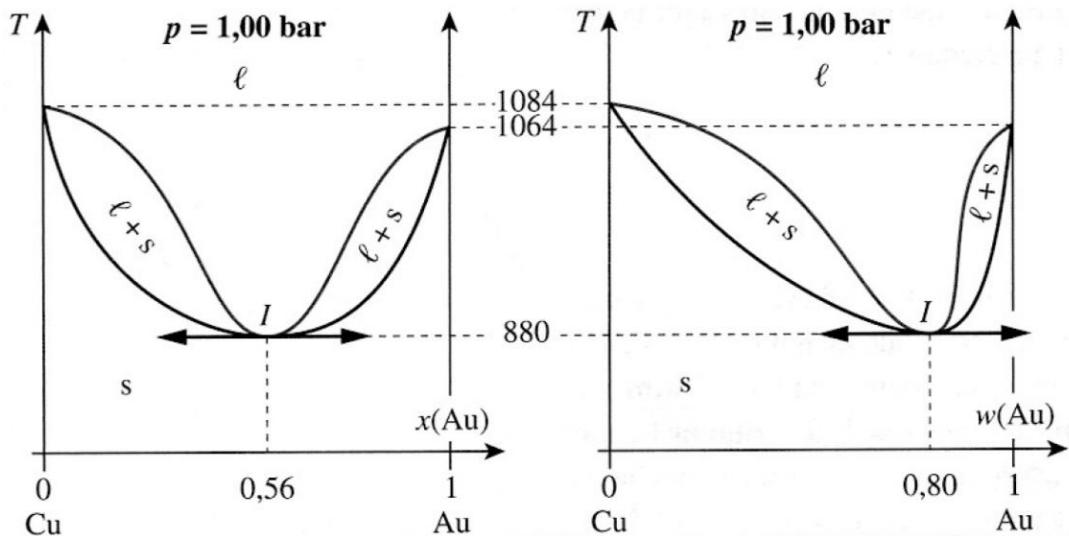
## 2.6 固-液二元相图(Diagramme (T,x) du solide-liquide)

**Def.(du Diagramme (T,x) du solide-liquide):** 固-液二元相图指的是在固-液平衡体系下的温度-组分所构成的图表, 这种图一般分为四类:

(1) 固体无限混溶情况 (匀晶相图, les deux solides sont totalement miscibles), 具有两条特征曲线即固相线 (Solidus) 和液相线 (Liquidus), 固相线对应第一滴液体 (premier goutte de liquide) 的形成, 液相线对应第一颗晶体 (premier cristal de solide) 的形成且两条线交于两纯物质熔点。



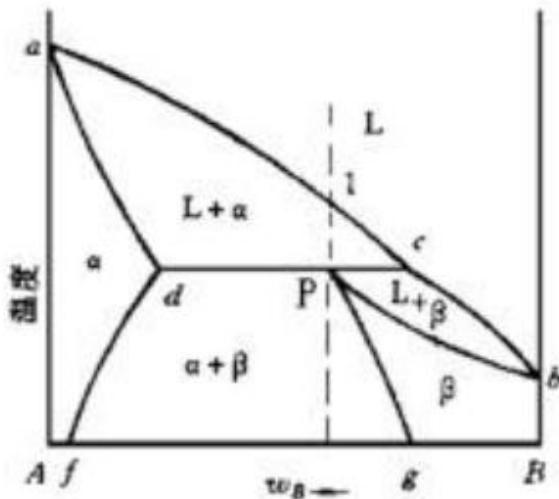
(2) 固体有限混溶情况 (匀晶相图, les deux solides sont partiellement miscibles), 具有两条特征曲线即固相线 (Solidus) 和液相线 (Liquidus), 且两条线具有极值, 该极值点称为无变量点 (Point Indifférent) 此时体系处于自由度为1的状态。



(3) 固体不互溶, 在某点共晶(共晶相图, les deux solides sont non miscibles), 具有两条特征曲线即固相线 (Solidus) 和液相线 (Liquidus), 其中固相线是等温的, 也被称为三相线, 这个三相线与液相线的交点称为共晶点 (Point Eutectique) 此时体系处于自由度为1的状态。

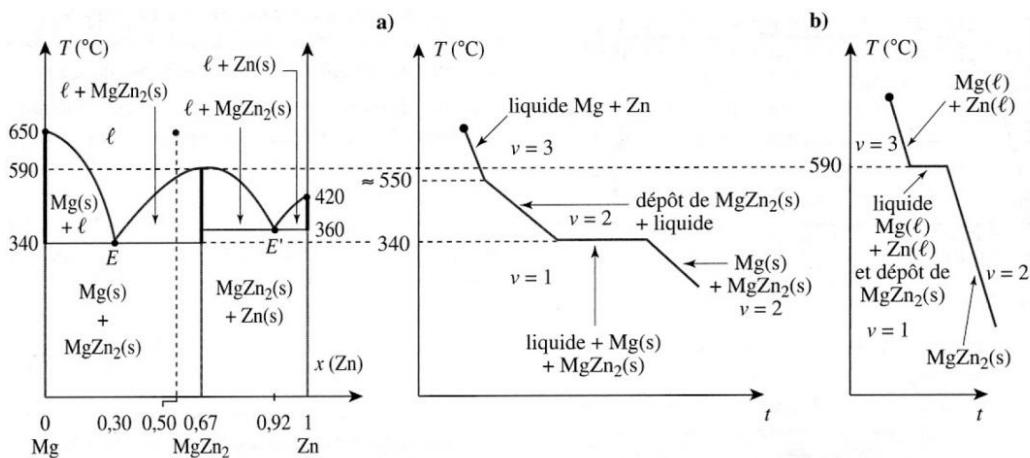
(4) 固体不互溶, 在某点包晶(包晶相图, les deux solides sont non miscibles),

具有两条特征曲线即固相线 (Solidus) 和液相线 (Liquidus)，其中具有多个相节的共存点，这个点称为包晶点 (Point Eutectique) 此时体系处于自由度为1 的状态。



**Def.(du Composé Défini):** 定组分化合物指的是在某些体系中会产生的新的固相，其具有确定的化学组成。

**Def.(du Composé Défini à Fusion Congruente):** 若该定组分化合物在二元相图的液相线上对应一个极大值，则它是一致熔融的 (à Fusion Congruente)，其对应下面的相图：



**Def.(du Composé Défini à Fusion Incongruente):** 若该定组分化合物是对应的包晶相图的固体相，则它是不一致熔融的 (à Fusion Inongruente)。

# TC2 APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

## 物理化学变化中的热力学第一定律

### 1. 物理化学的系统描述(**Description d'un Système Thermodynamique**)

#### 1.1 系统和宇宙(**Système et Univers**)

**Def.(du Système):** 所有被研究的物质的集合称为**系统**。

**Def.(de l'Univers):** 所有物质都在的集合被称为**宇宙**。

**Def.(de l'Extérieur du Système):** 除去系统以外宇宙剩下的部分（即系统对宇宙的余）称为**环境**。

#### 1.2 系统的分类

有三种热力学系统：

**Def.(du Système ouvert):** 与环境**既有物质交换也有能量交换**的系统称为**敞开系统**。

**Def.(du Système fermé):** 与环境**没有物质交换但有能量交换**的系统称为**封闭系统**。

**Def.(du Système isolé):** 与环境**既没有物质交换也没有能量交换**的系统称为**孤立系统**。

#### 1.3 强度量与广延量 (**Grandeur Intensive et Grandeur Extensive**)

**Def.(du Variables d'état):** 状态变量是描述系统宏观平衡状态的物理量。

**Def.(du Grandeur Intensive et Grandeur Extensive):** 若系统 S 由两个性质相同的子系统  $S_A$  和  $S_B$  结合而成。

则若物理量 X 是**广延量 (Grandeur extensive)**, 如物质的量、体积等), 当且仅当:

$$X(S) = X(S_A \cup S_B) = X(S_A) + X(S_B)$$

否则则称为**强度量 (Grandeur intensive)**, 压力、温度)。

**⚠ Remarque:** 两个广延量的比值属于强度量；广延量与强度量的乘积仍是广延量。

**Def.(du Grandeur Molaire):** 摩尔物理量定义为每摩尔所具有的某性质，这

是一个强度量:

$$X_m = \frac{X}{n}$$

**Def.(du Fonction d'état):** 状态函数是关于状态参数的函数, 其也是一个依赖系统状态变量的广延量。

**⚠ Remarque 1:** 状态函数  $X$  的变化记为  $\Delta X$ , 其大小必然是路径无关的, 若初始状态与最终状态极为接近, 则称这种变化为无穷小变化, 记作  $dX$ 。

**⚠ Remarque 2:** 两种微元记号的差别仅在于路径有关( $\delta X$ )和路径无关( $dX$ )。

#### 1.4 热力学过程的类型 (Transformations d'un système)

系统的热力学过程一般被建模为下表:

变化类型	<b>Def.</b>
恒容过程 <b>(Isochore)</b>	系统体积恒定的过程 ( $V = \text{cte.}$ )
恒压过程 <b>(Isobare)</b>	系统压力恒定且时刻等于外压的过程 ( $P_{\text{ext}} = P = \text{cte.}$ )
恒温过程 <b>(Isotherme)</b>	系统温度恒定且时刻等于外温的过程 ( $T_{\text{ext}} = T = \text{cte.}$ )
等压过程 <b>(Monobare)</b>	外压力均匀恒定的过程 ( $P_{\text{ext}} = \text{cte.}$ )
等温过程 <b>(Monotherme)</b>	外温度均匀恒定的过程 ( $T_{\text{ext}} = \text{cte.}$ )
绝热过程 <b>(Adiabatique)</b>	系统与外界无热交换的过程 ( $Q = 0$ )
准静过程 <b>(Quasi-Statique)</b>	系统在变化过程中所经过的路径, 由一系列无限接近的平衡态构成
同路可逆过程 <b>(Renversible)</b>	系统在过程中所经过的路径能够双向进行
可逆过程 <b>(Réversible)</b>	同路可逆且准静的过程

## 2. 热力学第一定律(Le Premier Principe de Thermodynamique)

### 2.1 能量与内能 (Énergie et Énergie Interne)

**Def.(de l'Énergie):** 任何系统都存在一个被称为能量的广延量  $E$ , 当系统处于孤立状态时, 该能量保持守恒。

给出能量的定义, 即宏观动能, 宏观势能与内能的和:

$$E = E_{m,c} + E_{m,p} + U$$

**Def.(de l'Énergie Interne):** 内能指的是一切微观粒子之间的平均动能和作用势能的和, 记号为  $U$ , 是一个状态函数。

**Pro.(de l'Énergie Interne): 第一 Joule 定律(Premier loi de Joule):**

理想气体的内能只和温度有关, 其大小是, 其中  $F$  是该分子的自由度, 单分子理想气体  $F=3$ , 双分子理想气体是  $F=5$ :

$$U_{GP} = \frac{F}{2} nRT$$

对于理想凝聚态, 其内能也只与温度有关。

**Def.(de Capacité thermique à volume constante):** 一个封闭体系的内能对温度的微分被称为等容热容。这是一个强度量, 其摩尔形式不是。

$$C_v dT = dU$$

$$\text{i. e. } \Delta U = \int_{T_0}^T C_v dT$$

一般情况下  $C_v$  取常数, 对于理想凝聚态, 其值等于等压热容, 一并简称热容, 记  $C$ 。

**Pro.(de Capacité thermique à volume constante):** 理想气体的等容热容和摩尔等容热容的值是:

$$C_{v,GP} = \frac{F}{2} nR$$

$$C_{v,m,GP} = \frac{F}{2} R$$

### 2.2 体系的能量交换: 体积功与换热量以及其他功

**Def.(de Travail des force de pression):** 体积功是体系对外做功的表现, 其大小用下面微分式定义:

$$\delta W_p = - p_{ext} dV$$

- (1) 当  $W_p > 0$  说明体系被外界做功，否则体系对外界做功。
- (2) 在  $p$ - $V$  图上，演变方向按照正三角方向的循环该功为负值。
- (3) 如果是恒容变换：

$$W_p = 0$$

- (5) 如果是等压或者恒压变换：

$$W_p = p_{ext} \cdot \Delta V$$

- (6) 如果是理想气体的恒温过程：

$$W_p = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

**Def.(de Transfert Thermique):** 换热量或者简称为热量，是以热形式与外界交换的能量，符号  $Q$ 。

**Def.(de Thermostat):** 热库指的是一个热容量相较于系统相当大的热源，其在热传递中被视为恒温。

### 2.3 热力学第一定律、焓 (Le Premier Principe de Thermodynamique, Entalpie)

**Def.(de Le Premier Principe de Thermodynamique):** 热力学第一定律即能量守恒定律指的是下面的式子：

$$\Delta E = W + Q$$

对于没有宏观动能的体系，其写作：

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta U &= W + Q \\ dU &= \delta W + \delta Q \end{aligned}}$$

**Def.(de l'Entalpie):** 焓的定义如下，其也是状态函数：

$$H = U + pV$$

用焓形式写的热力学第一定律如下，可以看出，在没有非体积功的时候，焓变即体系的恒压热效应：

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta H &= W_{autre} + Q \\ dH &= \delta W_{autre} + \delta Q \end{aligned}}$$

**Pro.(de l'Entalpie): 第二 Joule 定律(Deuxième loi de Joule):**

理想气体的焓只和温度有关，其大小是，其中  $F$  是该分子的自由度，单分子理想气体  $F=3$ ，双分子理想气体是  $F=5$ ：

$$H_{GP} = \left(\frac{F}{2} + 1\right)nRT$$

对于理想凝聚态，其焓也只与温度有关。

**Def.(de Capacité thermique à pression constante):** 等压热容的定义如下，其是广延量：

$$C_p dT = dH$$

$$\Delta H = \int_{T_0}^T C_p dT$$

用焓形式写的热力学第一定律如下，可以看出，在没有非体积功的时候，焓变即体系的恒压热效应。

## 2.4 Mayer 关系(Les Relations de Mayer)

对于理想气体来说，其等压热容与等容热容有一个固定的比值，这个比值被称为热容比，下面关系被称为 Mayer 关系：

$$\begin{cases} \frac{C_p}{C_v} = \gamma \\ C_p - C_v = nR \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \\ C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \end{cases}$$

## 3. 在物理化学体系的应用

### 3.1 标准状态 (État standard Référence, ESR)

为了便于统计热力学数据，需要定义一个最常见的状态用于描述所有物质，这个状态被称为标准状态：

- (1) 对于气体：ESR 表述的是  $p=1 \text{ bar}$ ,  $T=298 \text{ K}$  的纯理想体系。
- (2) 对于凝聚相：ESR 表述的是  $p=1 \text{ bar}$ ,  $T=298 \text{ K}$  的纯凝聚相（通常可存在，Possible）。
- (3) 对于溶液：ESR 表述的是  $p=1 \text{ bar}$ ,  $T=298 \text{ K}$  的， $c=1 \text{ M}$  的溶液（通常假定的 Hypothétique）。
- (4) 对于化学元素：ESR 描述的是  $p=1 \text{ bar}$ ,  $T=298 \text{ K}$  的，最稳定情况的纯物质。

### 3.2 反应焓 (Enthalpie de réaction)

**Def.(de la Grandeur Molaire Partielle):** 若体系是一个混合物，那么可以给出任意一个物理量对物质的量的偏微分作为一个强度量。这种量被称为偏摩尔量，

下面即偏摩尔量的定义式：

$$X_{m,i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$$

对于整个体系：

$$X = \sum_i n_i X_{m,i}$$

*Pro.(de la Grandeur Molaire Partielle):*

- (1) 对于标准纯物质，其偏摩尔量在等压力下是至于温度相关的，在标温下，这被称为该物质的**标准偏摩尔量**；
- (2) 对于理想混合态，其偏摩尔量也是与只与温度相关的。

*Def.(de la Grandeur de réaction):* 对于任何一个平衡反应，任何偏摩尔量可以与一个广延的**反应量**描述，这个反应量这么定义：

$$\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$$\Delta_r X = \sum_i v_i X_{m,i}$$

因此存在至少在标准状况下有：

$$\Delta_r X^\circ = \sum_i v_i X_{m,i}^\circ$$

*Def.(de l'Enthalpie de réaction):* 由于焓是一个偏摩尔量，所以显然，在描述体系的同压热效应的时候可以直接定义**反应焓**：

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i v_i H_{m,i}^\circ$$

*Pro.(de l'Enthalpie de réaction):*

- (1)  $\Delta_r H^\circ > 0$  体系吸热 (Endothermique) ；
- (2)  $\Delta_r H^\circ < 0$  体系放热 (Exothermique) ；
- (3)  $\Delta_r H^\circ = 0$  体系无热 (Athermique) 。
- (4) 标准反应焓本身的偏摩尔量为标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\circ$

### 3.3 生成焓 (Enthalpie de formation)

*Def.(de la Réaction de formation):* 定义对于一个物质来说，用构成其的元素单质的标准态生成所需要的物质（且该物质计量数为+1）的反应称为**生成反应**。

**Def.(de l'Enthalpie de formation):** 生成反应的反应焓被定义为该物质的生成焓，记作 $\Delta_f H^\circ$ 。

**Pro.(de l'Enthalpie de formation):** 对于任何单质其标准摩尔生成焓（对应压力 1 bar）都是 0。

### 3.4 Hess 定律和 Born-Haber 循环 (Loi de Hess et Cycle Thermodynamique)

**Def.(du Cycle Thermodynamique):** 对于一个体系，由于焓是状态函数与反应路径 (Chemin suivi) 无关，因此可以假定多个状态达成循环，这样初末反应态一致，给出体系反应加和为 0，这被称为 Born-Haber 循环或者热力学循环。

**Def.(du Loi de Hess):** 依据 Born-Haber 循环，我们可以截取循环的一部分，构造完全从生成反应假定的反应链，给出下面结果：

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f H_T^\circ(i)$$

上面公式被称为 Hess 定律。

### 3.5 标准键焓 (标准键解离能, Enthalpie standard de liaison)

**Def.(de l'Enthalpie standard de liaison):** 标准键解离能指的是在标准状态下气体分子 AB 解离产生气态原子 A、B 过程的焓变：



### 3.6 Ellingham 近似 (Approximation d'Ellingham)

**Def.(de l'Approximation d'Ellingham):** 当温度变化幅度有限且不发生相变时，标准反应焓可视为与温度无关。

因此在计算等压热效应过程的温度时（一般是瞬间过程，比如爆燃或者爆炸）可以直接反应焓变然后再加体系的热效应（即热容吸收），需要列出热学循环（恒容使用 $\Delta U=Q$ ）。

# TC3 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

## 物理化学变化中的热力学第二定律

### 1. 熵与热力学第二定律的回顾

#### 1.1 熵 (Entropie)

**Def.(de l'Entropie):** 熵是一个广延的状态函数，其也被表征为混乱的量度。

对于其微观定义是：

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega)$$

其中  $\Omega$  是体系的状态数（混乱度）。

**Def.(de l'Entropie échangée):** 与外界交换得到或者失去的熵被称为交换熵，其定义为换热量与温度的比值，其是路径相关的：

$$S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{ts}}$$

**Def.(de l'Entropie créée):** 由体系直接生成的熵被称为产生熵，其也是路径相关的，同时产生熵永远非负。

#### 1.2 热力学第二定律 (Second principe de la thermodynamique)

对于一个热力学系统，其熵变可以表述为下式子，这个式子被称为热力学第二定律：

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$$

#### 1.3 熵增定律与绝热可逆变换的等熵性

依据热力学第二定律，我们可以知道：

(1) 对于孤立系统，其没有交换熵，因此导出**熵增定律**：对任何孤立系统，其体系的熵永远增加。

(2) 对于绝热变换，体系也没有交换熵，因此，若  $S_{\text{créée}} = 0$  该过程是可逆过程，若  $S_{\text{créée}} > 0$  该过程是不可逆过程。

#### 1.4 热力学第三定律 (Troisième principe de la thermodynamique)

定义熵的偏摩尔量位**摩尔熵**，则在绝对零度时，所有完美结晶的固体（无无

序状态) 的摩尔熵按惯例均为零。这里定义的摩尔熵被称为**绝对摩尔熵**, 对于在体系压力位 1 bar 条件下的绝对摩尔熵称**标准绝对摩尔熵**。

## 1.5 Gibbs 自由能、热力学恒等式与化学亲和势 (Enthalpie libre et Affinité Chimique)

**Def.(de l'Enthalpie libre):** 对于一个体系来说, 其 Gibbs 自由能定义为:

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

其中对于右侧的式子, 可给出 Gibbs-Helmholtz 方程:

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

由此可以推出下面几个热力学恒等式, 即 Gibbs 热力学基本关系:

### 1.5.1 Gibbs 热力学基本关系

将热力学第二定律与焓的偏微分形式联立下面得到下面的几个式子:

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dH = TdS + Vdp \\ dA = -SdT - pdV \\ dG = Vdp - SdT \end{cases}$$

这是热力学基本关系的 Gibbs 形式。

### 1.5.2 化学亲和势

**Def.(de l'Affinité Chimique):** 对于一个反应, 如果其反应  $d\xi$  的反应进度, 就有  $\delta_i S$  的生成熵, 那么定义这个反应的化学亲和势为:

$$T\delta_i S = Ad\xi$$

对于任何一个状态, 其化学亲和势大于 0 则反应正向进行。

则根据 Gibbs-Helmholtz 方程的微分形式, 我们有在恒温恒压体系下给出下面化学亲和势的定义:

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = -\Delta_r G = -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

## 2. 化学势 (Potentiel Chimique)

**Def.(du Potentiel Chimique):** 定义 Gibbs 自由能对系统中某个物质的偏摩尔量为这个物化组分的化学势:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

对于 Gibbs 自由能来说：

$$\Delta_r G = -\mathcal{A} = \sum_i v_i \mu_i$$

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

给出下面几个形式：

(1) 微分形式：

$$dG = -\mathcal{A} d\xi = \sum_i dn_i \mu_i$$

(2) Gibbs-Duhem 方程：

$$Vdp - SdT = -\mathcal{A} d\xi = \sum_i n_i d\mu_i$$

由 Gibbs-Duhem 方程给出，体系如果恒压恒温，其 Gibbs 自由能变为 0。

## 2.1 多组分的化学势

如果一个体系中有多个物种，则在某一项  $\varphi$  中给出的该物种  $i$  的化学势为：

$$\mu_i^\varphi(T, P, comp) = \mu_i^{\varphi,0}(T, P) + RT \ln(\alpha_i^\varphi)$$

其中  $\mu_i^{\varphi,0}(T, P)$  是该温度下的标准化学势， $\alpha_i^\varphi$  是体系的活度（对于气体是  $P/P_0, \dots$ ）

## 2.2 相平衡 (Équilibre de phase)

体系的 Gibbs 自由能变定义为：

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

由于物料守恒，对于一个相平衡过程，其对于  $\alpha$  相和  $\beta$  相给出的  $dn$  应当是相反数：

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$$

因此：

$$dG = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

由于自发过程  $\Delta G \leq 0$ ，有：

(1) 若  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ , 则必然有  $d\eta_i^\alpha < 0$  物质从  $\alpha$  相变到  $\beta$  相

(2) 若  $\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$ , 则必然有  $d\eta_i^\alpha > 0$  物质从  $\beta$  相变到  $\alpha$  相

(3) 若  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ , 则必然有  $d\eta_i^\alpha = 0$  物质无相转移

### 3. 反应的自发性、反应的倾向与平衡的移动

#### 3.1 反应自发性的判据

##### 3.1.1 Gibbs-Helmholtz 方程

由上面给出的推导可以得到下面的几个式子是等价的，这被称为 Gibbs-Helmholtz 方程的微分形式与积分形式：

**微分式：**

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

**积分式：**

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \text{ avec } \Delta_r S = \sum_i v_i S_i$$

$$\boxed{\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \text{ avec } \Delta_r S^\circ = \sum_i v_i S_i^\circ}$$

对于 1 bar 下最稳定状态的单质来说，其标准摩尔 Gibbs 自由能为 0。  
(Ellingham 近似给出的初始的自由能，焓变与熵变都几乎相同)

同时，转变温度由下式给出：

$$T_{trans} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$$

##### 3.1.2 van't Hoff 等温式

那么对于混合相过程中，我们代入化学势定义：

$$\Delta_r G = -\mathcal{A} = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i (\mu_i^{\varphi,0}(T, P) + RT \ln(\alpha_i^\varphi))$$

即得到：

**微分式：**

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{d \ln(K^\circ)}{dT}$$

**积分式：**

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln Q = RT \ln \left( \frac{K^\circ}{Q} \right) \\ \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \left( \frac{Q}{K^\circ} \right) \end{array} \right.$$

即 van't Hoff 等温式，因此推出在平衡时有如下关系：

$$K^\circ = \exp \left( -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = \exp \left( \frac{\mathcal{A}^\circ}{RT} \right)$$

### 3.1.3 反应自发性的判据

根据 van't Hoff 等温式，可以简单给出下面三个命题等价：

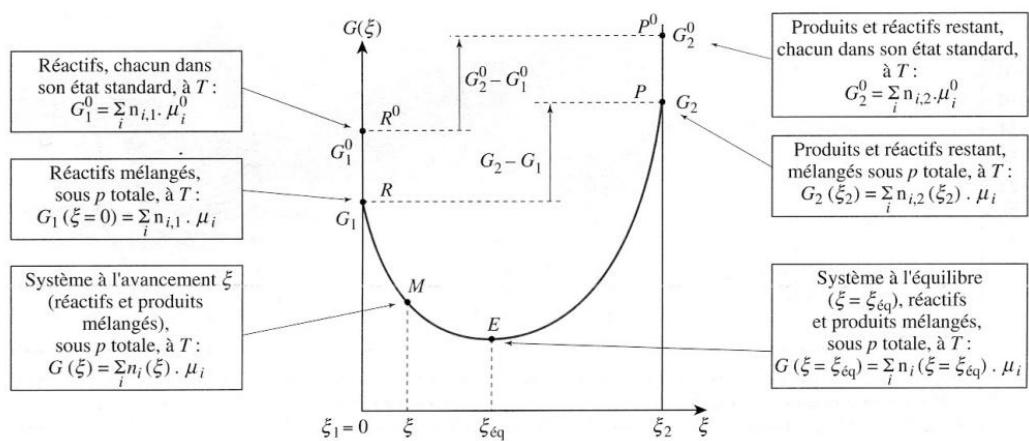
- (1)  $\Delta_r G < 0$ , 反应自发
- (2)  $\mathcal{A}^\circ > 0$ , 反应自发
- (3)  $K^\circ > 1$ , 反应自发

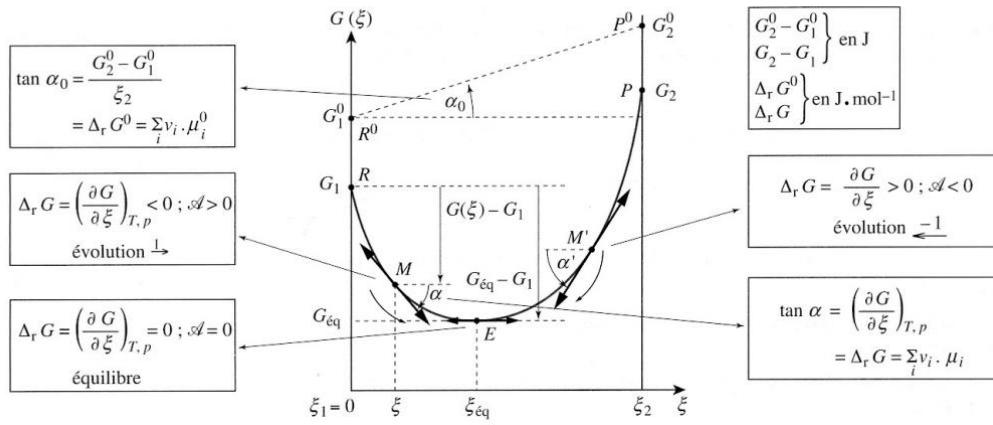
同理，在反应路径中的任何时刻，也都有下面三个命题等价：

- (1)  $\Delta_r G < 0, \mathcal{A} > 0, K^\circ > Q$  反应自发正向进行
- (2)  $\Delta_r G > 0, \mathcal{A} < 0, K^\circ < Q$  反应自发反向进行
- (3)  $\Delta_r G = 0, \mathcal{A} = 0, K^\circ = Q$  反应平衡

### 3.2 G( $\xi$ )图 (Diagramme (G, $\xi$ ))

该图可以给出反应进行过程中的自由能信息，其中最低点是平衡位置：





### 3.3 平衡的移动与 Le Chatlier 原理 (Déplacement d'équilibre et le loi de Le Chatlier)

影响平衡位置的因素无非有三个：温度 (T)、压力 (p) 与组分 (x)，那么下面给出三个因素对于其的影响：

#### 3.3.1 温度的影响

直接应用 van't Hoff 等温式的微分式：

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{d \ln(K^\circ)}{dT}$$

可以直接得出：

- (1) 对于放热反应：升高温度使得平衡常数变小，反应左移；
- (2) 对于吸热反应：升高温度使得平衡常数变大，反应右移；
- (3) 对于无热反应：改变温度不改变其平衡常数。

#### 3.3.2 压力的影响

直接应用反应商的气相表示：

$$Q = \prod_{i,gaz}^{N} x_i^{v_i} \prod_{j,pas gaz}^{N} a_i^{v_i} \cdot \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\Delta_r v_g}$$

可以直接得出：该反应中的气体化学计量数计数差  $\Delta_r v_g$  是压力影响的项

- (1) 对于  $\Delta_r v_g > 0$ ：升高压力使得平衡左移；
- (2) 对于  $\Delta_r v_g < 0$ ：升高压力使得平衡右移；
- (3) 对于  $\Delta_r v_g = 0$ ：改变温度不改变其平衡常数。

#### 3.3.3 组分的影响

添加的组分会导致体系的变化，这点通过 Le Chatelier 原理判定。

### 3.3.4 Le Chatelier 原理

即化学调节原理，对于任意一个外界因素改变时，体系会做出拮抗性改变：

- (1) 升温时：体系向吸热降温方向移动；
- (2) 升压时：体系向吸气释压方向移动；
- (3) 增加组分时：体系向消耗该组分方向移动。