

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

热力学第三定律

Ch. 4 Heterogeneous and Chemical Equilibrium of Multicomponent System, 3rd Law of Thermodynamics

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering
Qufu Normal University



April 10, 2023

本章目录

- 1 多元均匀系的热力学函数和热力学方程
- 2 多元系的复相平衡条件
- 3 吉布斯相律
- 4 二元系的相图举例 *
- 5 化学平衡条件
- 6 混合理想气体的性质
- 7 理想气体的化学平衡
- 8 热力学第三定律
- 9 本章总结

多元系的三个基本热力学函数 U, V, S

多元系

含有两种及以上化学成分物质的系统.

多元系可以是单相系 (盐的水溶液, 均匀的混合气体), 可以是复相系 (盐的水溶液和水蒸气); 多元系即可以发生相变也可以发生化学反应

为描述处于平衡态的多元系热力学函数, 引入化学参量—物质的量 n . 选择 T, p, n_1, \dots, n_k 为状态参量¹, 系统的最基本热力学函数 U, V, S 可分别写为

$$\begin{aligned} U &= U(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ V &= V(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ S &= S(T, p, n_1, \dots, n_k) \end{aligned} \tag{1}$$

¹系统有 k 个元; 为什么选择强度量 T, p ?

保持温度和压强不变 (相当于要求强度量不变), 所有组元的物质的量全部增加 λ 倍, 对应的热力学函数 U, V, S (广延量) 将变为

$$\begin{aligned} U(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda U(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda V(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ S(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda S(T, p, n_1, \dots, n_k) \end{aligned} \quad (2)$$

NOTE: 一般物质的热力学函数往往是无法理论确定的 (理想气体的理论上是完全可以确定的), 通常都是通过实验进行测量确定. 但是, 有些时候即使不知道这些函数的具体形式, 而只需要知道其自变量, 我们就可以获得一些有用的结论.

欧勒定理

Euler's Theorem

如果函数 $f(x_1, \dots, x_k)$ 满足

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_k) \quad (3)$$

则有称函数 f 是 x_1, \dots, x_k 的 m 次齐函数(Homogeneous Function).

齐次函数满足如下关系

$$\sum_i^k x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f \quad (4)$$

此即欧勒定理.

偏摩尔内能, 体积和熵

根据欧勒定理以及

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

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

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

可知 U, V, S 是 n_i 的一次齐函数.

$$U = \sum_i^k n_i u_i; \quad u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad \leftarrow \text{偏摩尔内能}$$

$$V = \sum_i^k n_i v_i; \quad v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad \leftarrow \text{偏摩尔体积} \quad (5)$$

$$S = \sum_i^k n_i s_i; \quad s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad \leftarrow \text{偏摩尔熵}$$

多元均匀系吉布斯函数

按照上述定义, 可以定义偏摩尔吉布斯函数, 即

$$G = \sum_i^k n_i g_i; \quad g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (6)$$

根据化学势 $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}$, 故对于多元系

$$g_i = \mu_i \quad \leftarrow i \text{ 组元的化学势} \quad (7)$$

从而多元均匀系的吉布斯函数为

$$G = \sum_i^k n_i \mu_i \quad \leftarrow \text{后面要用到} \quad (8)$$

同理可以定义 h_i, f_i .

多元均匀系的基本热力学方程

单元闭合均匀系统的基本热力学方程

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \quad (9)$$

单元开放均匀系统的基本热力学方程

$$\boxed{dU = TdS - pdV + \mu dn} \quad (10)$$

多元均匀系统的基本热力学方程

$$\boxed{dU = TdS - pdV + \sum_i^k \mu_i dn_i} \quad (11)$$

相当于热力学函数 U 的全微分表达式!

化学势的不同‘定义’

根据多元系的基本热力学方程 $dU = TdS - pdV + \sum_i^k \mu_i dn_i$ 和相关热力学函数的定义, 有

$$\begin{aligned} dH &= +TdS + Vdp + \sum_i^k \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_i^k \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_i^k \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (12)$$

据此可得化学势

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (13)$$

吉布斯关系

Gibbs Relation

吉布斯函数的微分表达式

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i^k \mu_i dn_i \quad (14)$$

显然, G 是 T, p, n_1, \dots, n_k 等 $k+2$ 个变量的函数.

根据 $G = \sum_i^k n_i \mu_i$ 可得

$$dG = \sum_i^k n_i d\mu_i + \sum_i^k \mu_i dn_i \quad (15)$$

联立(14)和(15)两式得到吉布斯关系

$$SdT - Vdp + \sum_i^k n_i d\mu_i = 0 \quad (16)$$

吉布斯关系指出: $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ 等 $k+2$ 个强度量只有 $k+1$ 个独立.

多元复相系的热力学函数

对于多元复相系, 可以将每个相看作多元均匀系, 从而每个相有其自身的热力学函数.

设, 复相系中有一 α 相, 含有 k 个组元, 则此相的基本热力学函数形式与前面的相同, 例如

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_i^k \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (17)$$

其他热力学函数可以根据相关定义获得.

$$V = \sum_{\alpha} V^\alpha; \quad U = \sum_{\alpha} U^\alpha; \quad S = \sum_{\alpha} S^\alpha; \quad n_i = \sum_{\alpha} n_i^\alpha \quad (18)$$

一般情况下, 整个复相系不存在总的焓, 自由能和吉布斯函数; 然, 存在总的体积, 内能, 熵等. 举例说明原因: 对整个系统而言, 焓满足 $H = U + pV$; 焓是广延量, 因此总焓应是各相的焓的和, 即 $H = \sum_{\alpha} H^\alpha = \sum_{\alpha} U^\alpha + p^\alpha V^\alpha$. p^α 是强度量, 不满足‘求和’, 只有压强均匀的复相系才能谈整个系统的焓.

多元复相系的平衡条件

$$T^{\alpha} = T^{\beta}; \quad p^{\alpha} = p^{\beta}; \quad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$$

利用熵判据可得多元复相系 (设有两个相 α, β , 每相含有 k 个组元, 各组元间不发生化学反应) 的相变平衡条件为

$$T^{\alpha} = T^{\beta}; \quad p^{\alpha} = p^{\beta}; \quad \mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (i = 1, 2, \cdots, k) \quad (19)$$

只是要求相同成分的化学势相等, 组元与组元间的化学势没有要求.

强度量决定系统的相平衡.

证明如下:

- 1 利用基本热力学方程, 写出每个相的熵的虚变动;
- 2 孤立系的约束条件;
- 3 熵判据平衡要求得平衡条件。

易知

$$\delta S = \frac{\delta U + p\delta V - \sum_i^k \mu_i \delta n_i}{T} \quad (20)$$

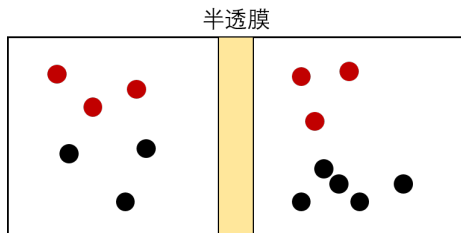
孤立系约束条件

$$\begin{aligned} \delta U^\alpha + \delta U^\beta &= 0 \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta &= 0 \\ \delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta &= 0 \quad (i = 1, 2, \dots, k) \end{aligned} \quad (21)$$

利用熵判据要求 $\delta S = 0$ 得平衡条件。

膜平衡

半透膜：只允许特定物质通过的膜。



平衡时，温度必须相同，否则有热流；可以穿过膜的组元的化学势必须相同，不能通过的无要求；压强亦无要求。

吉布斯相律

The Gibbs Phase Rule

根据吉布斯关系 $SdT - Vdp + \sum_i^k n_i d\mu_i = 0$ 可知 $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ 等 $k+2$ 个强度变量中只有 $k+1$ 个独立。

设多元复相系有 φ 个相, 每个相有 k 个组元, 且系统内没有化学反应. 分两种情况讨论独立强度变量个数: 1) 未平衡; 2) 相平衡. (之所以分析强度变量的独立性, 是因为相变平衡条件由强度量决定).

(一) 未平衡, 独立强度变量个数

$$f = \varphi(k+1) \quad (22)$$

(二) 平衡, 独立强度变量个数

$$f = k + 2 - \varphi \quad (23)$$

式(23)即吉布斯相律, f 为多元复相系相变平衡时的自由度.

NOTE: 吉布斯相律的适用条件: 无化学反应.

吉布斯相律举例

Examples By Gibbs Phase Rule

- 1 单元均匀 (单相) 系: $k = 1, \varphi = 1$, 故 $f = 2$.

理想气体 $pV = \nu RT$, 可以选 T, p 为独立变量或者...

- 2 单元二相系: $k = 1, \varphi = 2$, 故 $f = 1$.

水和冰的混合物, 可以选 T 或者 p 作为独立变量—回想一下平衡曲线 (汽化线...)

- 3 二元单相系: $k = 2, \varphi = 1$, 故 $f = 3$.

水和酒精的混合溶液, 可以选 T, p 和酒精或者水的摩尔分数 (下一页幻灯片讲) 为独立变量或者...

- 4 单元三相系: $k = 1, \varphi = 3$, 故 $f = 0$.

水的三相点是确定的.

摩尔分数

Mole Fraction

吉布斯关系指出 $T, p, \mu_1, \dots, \mu_k$ 等 $k + 2$ 个变量中只有 $k + 1$ 个独立, 这说明定然有一个约束条件限制了这些变量中可以自由独立变化的‘度’.

这个约束条件是: 当物质的量同比例变化时, 系统的宏观强度量并不发生改变, 例如摩尔内能, 摩尔体积等. T, p 是强度量, 但是物质的量 n_i, \dots, n_k 非也, 故引入

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i^k n_i} \quad (24)$$

作为状态参量描述系统的强度量. x_i 称之为摩尔分数, 满足约束条件

$$\sum_i^k x_i = 1 \quad (25)$$

因此摩尔分数 x_1, \dots, x_k 中只有 $k - 1$ 个独立.

空白页, 表本节略

化学方程式

Equations of Chemical Reactions

只考虑单相系 (均匀系) 的化学平衡问题...

一般, 用化学方程式表示一个化学反应, 例如



通式可以表示为

$$\sum_i \nu_i \text{A}_i = 0 \quad (27)$$

其中 A_i 为 i 组元的分子式, ν_i 为对应系数.

对于化学反应(26), $\nu_{\text{H}_2} = -2$; $\nu_{\text{O}_2} = -1$; $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$.

化学反应时, 各组元物质的量的增量 $\text{d}n_i$ 应正比于系数 ν_i .

化学平衡条件

Conditions of Chemical Reactions

一般情形下, 化学反应均是在等温等压条件下进行的, 因此宜用吉布斯函数判据进行平衡判定.

已知吉布斯函数

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (28)$$

在等温等压条件下, 物质的量的虚变动引起的吉布斯函数变化为

$$\delta G = \sum \mu_i \delta n_i \quad (29)$$

已知在化学反应时,

$$\delta n_i : \delta n_j : \cdots = \nu_i : \nu_j : \cdots \quad (30)$$

故对于任意虚变动, 要求吉布斯函数 $\delta G = 0$ 时的化学平衡条件:

$$\boxed{\sum \nu_i \mu_i = 0} \quad (31)$$

理想气体的物态方程

Equation of State for A Mixture of Ideal Gases

理想气体：压强趋于 0 时的气体。(理想气体分子间没有相互作用, 且分子没有体积, 那么分子所能产生的影响尤其是力学和几何影响, 都来自分子数.)

混合理想气体的压强为 p , 体积为 V , 温度为 T , 各成分气体的物质的量为 n_i , 则物态方程为

$$pV = nRT = \sum_i n_i RT \quad (32)$$

其中 $n = \sum_i n_i$.

变换一下形式

$$V = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \quad \text{or} \quad p = \frac{\sum_i n_i RT}{V} \quad (33)$$

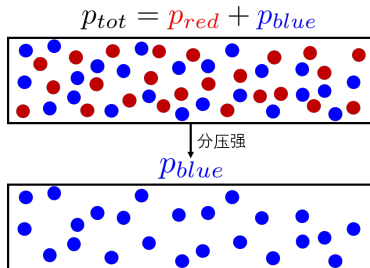
道尔顿分压定律

Dolton's Law of Partial Pressure

某理想气体有 k 种气体组成, 温度和体积分别为 T, V , 则整个气体的压强 p 等于个组元的分压之和, 即

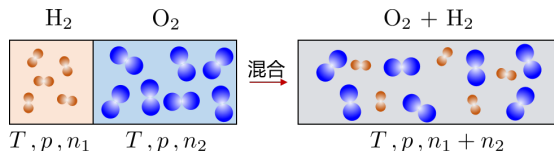
$$p = \sum_i^k p_i; \quad p_i = x_i p \quad (34)$$

其中 x_i 为 i 组元的摩尔分数. 此定律只适用于理想气体.



混合理想气体的吉布斯函数

Gibbs Function for A Mixture of Ideal Gases



已知 (纯) 理想气体的吉布斯函数: $G = nRT (\varphi + \ln p)$, 其中 φ 只与温度有关.

混合前:

$$\begin{aligned} G'_1 &= n_1 RT (\varphi_1 + \ln p) = n_1 \mu'_1 \\ G'_2 &= n_2 RT (\varphi_2 + \ln p) = n_2 \mu'_2 \end{aligned} \quad (35)$$

φ 加下标不是因为物质的量, 而是因为 φ 跟物质的性质 (热容) 有关.

混合后的如何表示?

必定可写为 H_2 与 O_2 的各自的吉布斯函数的和. 是 $(G'_1 + G'_2 = n_1\mu'_1 + n_2\mu'_2)$ 吗?

若是, 则混合前后的自由能不变, 即 $\Delta G = 0$, 违反热力学第二定律 (为什么违反?)! 这说明气体的混合会影响化学势².

故混合后的吉布斯函数应该为 $G = G_1 + G_2 = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$.

混合这个操作对 H_2 或 O_2 产生的 '直观' 影响是使分子分布在一个大的容器中, 但是温度和分子数量不变. 我们 (是不是) 可以把混合后的吉布斯函数写为

$$G = n_1RT(\varphi_1 + \ln p_1) + n_2RT(\varphi_2 + \ln p_2) \quad (36)$$

其中 p_i ($i = 1, 2$) 表示分压强.

于是混合理想气体的吉布斯函数可以写为

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_i RT (\varphi_i + \ln p_i) \quad (37)$$

自己尝试用膜平衡再走一遍混合气体吉布斯函数的表达.

²侧面反应, 化学势与分子间的相互作用有关 (问号)

附录：理想气体吉布斯函数

第二章中计算得到理想气体的化学势 (摩尔吉布斯函数) 的表达式为

$$\mu = G_m = RT(\varphi + \ln p) \quad (38)$$

其中

$$\varphi = \frac{1}{RT} \int C_{p,m} dT - \frac{1}{R} \int C_{p,m} \frac{dT}{T} - \frac{S_{0,m}}{R} + \frac{H_{0,m}}{RT} \quad (39)$$

只是温度 T 的函数.

再来看理想气体的物态方程

Again...

多元均匀系的特性吉布斯函数的全微分

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (40)$$

因此多元均匀系的物态方程为

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \quad (41)$$

混合理想气体的吉布斯函数

$$G = \sum_i n_i RT (\varphi_i + \ln px_i) \quad (42)$$

故混合理想气体的物态方程

$$V = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \quad (43)$$

混合理想气体的熵

Entropy of A Mixture of Ideal Gases

理想气体的熵 (以 T, p 为自变量)

$$S = n \int \frac{C_{p,m} dT}{T} - nR \ln p + nS_{0,m} \quad (44)$$

因此多元均匀系

$$S = \sum_i n_i \left(\int \frac{C_{ip,m} dT}{T} - R \ln p x_i + S_{i0,m} \right) \quad (45)$$

根据多元均匀系吉布斯函数的全微分有

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (46)$$

将混合理想气体的吉布斯函数代入上式可证!

混合理想气体的熵等于各组元**分熵**之和.

混合理想气体的焓与内能

混合理想气体的焓等于各组元**分焓**之和³, 即

$$H = \sum_i n_i \left(\int C_{ip,m} dT + H_{i0,m} \right) \quad (47)$$

问: 理想气体等温等压过程中的热量交换为多少?!

混合理想气体的内能等于各组元**分内能**之和⁴, 即

$$U = \sum_i n_i \left(\int C_{iV,m} dT + U_{i0,m} \right) \quad (48)$$

从微观角度看, 混合理想气体的压强/内能/焓等于其分压强/分内能/分焓之和, 是因为理想气体中分子间没有相互作用.

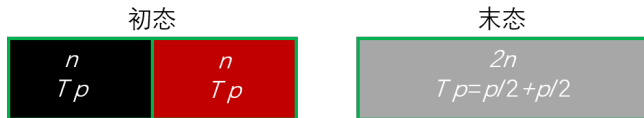
³根据吉布斯-赫姆霍兹方程: $H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$

⁴根据 $U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - p \frac{\partial G}{\partial p}$

理想气体混合过程的熵变

Entropy Change in A Mixing Process of Ideal gases

等量不同气体在等温等压下混合:



混合前熵

$$S_i = n \left(\int c_{pk} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{k0} \right) + n \left(\int c_{pr} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{r0} \right) \quad (49)$$

混合后熵

$$S_f = n \left(\int c_{pk} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{2} + s_{k0} \right) + n \left(\int c_{pr} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{2} + s_{r0} \right) \quad (50)$$

So 熵变

$$\Delta S = S_f - S_i = 2nR \ln 2 \quad (51)$$

因熵变大于 0, 故不同气体的混合是一个不可逆过程, 这是显而易得的, 因为不同气体混合后存在扩散, 扩散是不可逆过程—热力学第二定律.

同种气体等温等压混合呢?

若利用不同种类气体混合计算过程带入, 得到熵变为 $\Delta S = 2nR \ln 2$, 若利用气体的熵计算公式 $S = n \int c_p \frac{dT}{T} - R \ln p$ 以及熵的广延性, 得熵变 $\Delta S = 0$, 同一过程的熵变应该单值有限连续, 然...—吉布斯佯谬 (Gibbs Paradox).

原因: 经典物理和量子物理对微观粒子的认知不同. 经典物理: 粒子可分; 量子物理: 粒子全同.

理想气体的化学平衡

对于化学反应

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (52)$$

其平衡条件为

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (53)$$

又混合理想气体的化学势为

$$\mu_i = RT [\varphi_i + \ln(p_i)] \quad (54)$$

因此, 对于反应物和生成物是理想气体的化学反应, 其平衡条件

$$RT \sum_i \nu_i [\varphi_i + \ln(p_i)] = 0 \quad \text{or} \quad \sum_i \nu_i [\varphi_i + \ln(p_i)] = 0 \quad (55)$$

平衡常量与质量作用律

理想气体化学反应平衡条件

$$\sum_i \nu_i [\varphi_i + \ln(p_i)] = 0 \rightarrow \sum_i \nu_i \ln(p_i) = - \sum_i \nu_i \varphi_i \quad (56)$$

定义

$$\ln K_p = - \sum_i \nu_i \varphi_i \quad (57)$$

称之为定压平衡常量, 简称平衡常量 (Equilibrium Constant), 只是温度的函数.

于是平衡条件可以改写为

$$\sum_i \nu_i \ln(p_i) = \ln K_p \rightarrow \prod_i p_i^{\nu_i} = K_p \quad (58)$$

此为质量作用律 (Law of Mass Action).

质量作用律的另一种写法

已知摩尔分数与分压强和总压强之间满足

$$p_i = x_i p \quad (59)$$

将其代入质量作用律 $\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p$ 得

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T, p) = p^{-\nu} K_p \quad \left(\nu = \sum_i \nu_i \right) \quad (60)$$

上式为质量作用律得另一种表达形式.

热力学第三定律的表述

Statements of the Third Law

热力学第三定律描述的是平衡系统在温度趋于 0 K 时的行为/性质.

能斯特描述 (能氏定理):

凝聚系 (液体 and 固体) 的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于 0 K 而趋于 0, 数学表述为

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (61)$$

绝对零度不能达到原理:

不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度.

普朗克描述:

在热力学温度趋于 0 时, 同一物质的一切形态具有相同的熵, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \text{ (往往设为 0)} \quad (62)$$

热力学第三定律的推论

- 1 温度趋于 0 K 时, 物质系统的熵与体积和压强等参量无关;
- 2 温度趋于 0 K 时, 物质系统的热容趋于 0 (实验和理论支持);
- 3 温度趋于 0 K 时, 物质的体膨胀系数, 压强系数趋于 0 (固体实验中得到验证);
- 4 温度趋于 0 K 时, 一级相变的相平衡曲线斜率趋于 0, 即相平衡曲线平行于 T 轴;
- 5 在 0 K 附近, 熵函数的积分表达式可以写为

$$S(T, y) = S(0, y) + \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$$

本章总结

本章主要是在第三章—单元系基础上考虑多元系问题：先考虑热力学函数，写出相应的基本方程；判断相平衡条件。考察多元系的特例：混合理想气体。

热力学第三定律。