



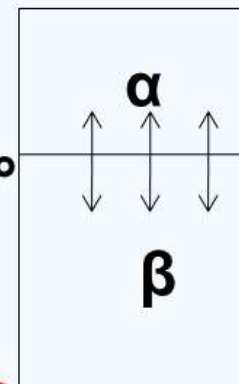
## 第四章 均相敞开系统热力学 及相平衡准则

- ❖ § 4-1 引言
- ❖ 1 研究均相封闭系统热力学关系的意义
- ❖ 1) 解决纯物质或均相定组成混合物的物性计算问题。
- ❖ 2) 解决纯物质的相平衡及平衡状态下各相的热力学性质的计算





- ❖ 2 研究均相敞开系统热力学关系的意义
- ❖ 敞开系统
- ❖ 相之间通过物质和能量的传递使系统达到平衡，平衡后各相即为均相封闭系统。
- ❖ 研究均相敞开系统的意义
- ❖ 1) 描述系统热力学性质随状态、组成的变化
- ❖ 2) 是研究非均相系统相平衡的基础





### ❖ 3 混合物热力学性质计算的方法

#### ❖ 1) 将混合物作为均相封闭系统（即定组成混合物）

常用的模型一般是**状态方程**及其**混合法则**，表达了混合物性质与温度、压力和组成的关系，适用于汽、液相。





- ❖ 2) 将混合物看作是均相敞开系统（即变组成混合物）
- ❖ 由敞开系统热力学性质随组成的关系求解
- ❖ 所用的模型一般是一个液体溶液模型（如  $G^E$ ），适用于液相，常表示等温、等压条件下的性质随组成的变化关系。
- ❖ 理论上两种方法得到的结果是一致的。



- ❖ 4 本章的主要内容
  - ❖ 1) 敞开系统的热力学关系式及化学势
  - ❖ 2) 偏摩尔性质及其与摩尔性质间的关系
  - ❖ 3) **Gibbs-Duhem**方程
  - ❖ 4) 混合过程性质变化
  - ❖ 5) 混合物中组分逸度及其计算方法
  - ❖ 6) 理想溶液模型、超额性质与活度系数模型



## ❖ 5 符号说明

### ❖ 1) 用大写字母表示摩尔性质

如  $M=U, H, S, A, G, C_p, C_v$  等

### ❖ 2) 有下标 “ $t$ ” 的大写字母表示总容量性质 $M_t$

❖ 如  $U_t, S_t, H_t$

### ❖ 3) 均相封闭系统中, $M$ 与 $M_t$ 可以相互统一转换, $M_t = nM$ , 但在敞开系统中不能互换。

Why





## ❖ § 4-2 均相敞开系统的热力学关系

### ❖ 1 均相敞开系统的热力学基本关系式

❖ 对于含有N个组分的均相敞开系统，系统的总热力学能为

$$U_t = U_t(S_t, V_t, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad \sum_i^N \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$
$$dU_t = \left( \frac{\partial U_t}{\partial S_t} \right)_{V_t, \{n\}} dS_t + \left( \frac{\partial U_t}{\partial V_t} \right)_{S_t, \{n\}} dV_t + \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_1} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq 1}} dn_1$$
$$+ \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_2} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq 2}} dn_2 + \dots$$

封闭系统

$$dU = TdS - pdV$$

$$U = U(S, V)$$



## 化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$dU_t = \left( \frac{\partial U_t}{\partial S_t} \right)_{V_t, \{n\}} dS_t + \left( \frac{\partial U_t}{\partial V_t} \right)_{S_t, \{n\}} dV_t + \sum_i^N \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$\{n\} = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$  指所有组分的摩尔数

$$\{n\}_{\neq i} = \{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N\}$$

指除*i*组分之外的所有组分的摩尔数

❖ 由于  $\left( \frac{\partial U_t}{\partial S_t} \right)_{V_t, \{n\}} = \left( \frac{\partial U_t}{\partial S_t} \right)_{V_t} = T$

$$\left( \frac{\partial U_t}{\partial V_t} \right)_{S_t, \{n\}} = \left( \frac{\partial U_t}{\partial V_t} \right)_{S_t} = -p$$





得：

$$dU_t = TdS_t - pdV_t + \sum_i^N \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

此为均相敞开系统的热力学基本关系式之一。



同理,由H, A, G的定义可得其它关系式:

$$dA_t = -S_t dT - p dV_t + \sum_i^N \left( \frac{\partial A_t}{\partial n_i} \right)_{T, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$dH_t = T dS_t + V_t dp + \sum_i^N \left( \frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$dG_t = -S_t dT + V_t dp + \sum_i^N \left( \frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$



## ❖ 均相敞开系统的热力学基本关系式

$$dU_t = TdS_t - pdV_t + \sum_i^N \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$dH_t = TdS_t - V_t dp + \sum_i^N \left( \frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$dA_t = -S_t dT - pdV_t + \sum_i^N \left( \frac{\partial A_t}{\partial n_i} \right)_{T, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

$$dG_t = -S_t dT + V_t dp + \sum_i^N \left( \frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

组成对总  
热力学性  
质的影响





## ❖ 2 化学势 chemical potential

### ❖ 1) 定义

热力学总性质  $U_t$ ,  $H_t$ ,  $A_t$ ,  $G_t$  在一定条件下对组分摩尔数的偏导数称为化学势, 表示为


$$\begin{aligned}\mu_i &= \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} = \left( \frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} \\ &= \left( \frac{\partial A_t}{\partial n_i} \right)_{T, V_t, \{n\}_{\neq i}} = \left( \frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}}\end{aligned}$$




证明:

$$H_t - U_t = pV_t \Rightarrow d(H_t - U_t) = d(pV_t)$$

$$dH_t - dU_t = p dV_t + V_t dp$$


$$TdS_t + V_t dp + \sum_i^N \left( \frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$


$$TdS_t - pdV_t + \sum_i^N \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$



## 化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\sum_i^N \left( \frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i - \sum_i^N \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i = 0$$

$$\text{即} \quad \sum_i^N \left[ \left( \frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} - \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} \right] dn_i = 0$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} = \left( \frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}}$$





❖ 均相敞开系统的热力学基本关系式也可写为

$$dU_t = TdS_t - pdV_t + \sum_i^N \mu_i dn_i$$

$$dH_t = TdS_t - V_t dp + \sum_i^N \mu_i dn_i$$

$$dA_t = -S_t dT - pdV_t + \sum_i^N \mu_i dn_i$$

$$dG_t = -S_t dT + V_t dp + \sum_i^N \mu_i dn_i$$



- ❖ 2) 意义:
- ❖ 化学势表达了**热力学总性质**在**一定条件**下随**组成**的变化, 描述敞开系统相平衡的重要物理量。
- ❖ 一定条件下, 组分对热力学性质的影响保持一致才能维持平衡状态
- ❖ 即平衡时各相中组分的化学势相等



❖ § 4-5 偏摩尔性质

◆ 1 偏摩尔性质的定义 definition of partial molar property

◆ 在  $T, p, \{n\}_{\neq i}$  一定条件下，总容量性质 ( $M_t$ ) 对于  $i$  组分摩尔数 ( $n_i$ ) 的偏导数统称为偏摩尔性质。即

$$\overline{M}_i = \left( \frac{\partial M_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}}$$

$$(M = V, U, H, S, A, G, C_V, C_p \cdots)$$





## ❖ 2 偏摩尔性质的含义

◆ 保持  $T$ ,  $p$  和  $\{n\}_{\neq i}$  不变的条件下, 在系统中加入极少量的  $i$  组分  $dn_i$ , 引起系统的某一容量性质的变化。

## ◆ 3 偏摩尔性质的应用

◆ 1) 分析一定温度和压力下的混合物摩尔性质与组成的关系。



## 2) 用偏摩尔吉氏函数表达相平衡

$$\overline{G}_i = \left( \frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\} \neq i} \equiv \mu_i = \left( \frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\} \neq i}$$

因此化学势相等的相平衡准则也可以用偏摩尔吉氏函数表示为

$$\overline{G}_i^{(1)} = \overline{G}_i^{(2)} = \cdots = \overline{G}_i^{(M)} \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

## 3) 表达总容量性质

$$M_t = \sum_i^N n_i \overline{M}_i$$



❖ 例1：常温、常压 甲醇（1）0.3—水（2）0.7混合物中加入0.1mol水，测得混合物体积增加了1.78cm<sup>3</sup>，水的偏摩尔体积？

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V_t}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} \approx \left( \frac{\Delta V_t}{\Delta n_2} \right)_{T,p,n_1} = \frac{1.78}{0.1} = 17.8 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

实验测得此条件下水的摩尔体积为18.1cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>

1+1≠2

微小量的影响





❖ 例2：已知某二元液体混合物的摩尔体积与组成的关系为  $V=100x_1+95x_2+x_1x_2$ ，计算其偏摩尔体积

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V_t}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2}$$

$$\begin{aligned} V_t &= nV = n(100x_1 + 95x_2 + x_1x_2) \\ &= n \left( 100 \frac{n_1}{n} + 95 \frac{n_2}{n} + \frac{n_1}{n} \frac{n_2}{n} \right) \\ &= 100n_1 + 95n_2 + n_2 \frac{n_1}{n} \end{aligned}$$



## 化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\begin{aligned}\bar{V}_1 &= \left( \frac{\partial V_t}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \left[ \frac{\partial \left( 100n_1 + 95n_2 + n_2 \frac{n_1}{n} \right)}{\partial n_1} \right]_{T, p, n_2} \\&= 100 + n_2 \frac{n - n_1}{n^2} \\&= 100 + x_2 (1 - x_1) \\&= 100 + x_2^2 = 100 + (1 - x_1)^2 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \\&= 101 - 2x_1 + x_1^2\end{aligned}$$

$\bar{V}_2 = ?$  可以有几种方法求解?



## 化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V_t}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = \left[ \frac{\partial \left( 100n_1 + 95n_2 + n_2 \frac{n_1}{n} \right)}{\partial n_2} \right]_{T, p, n_1}$$

$$= 95 + n_1 \frac{n - n_2}{n^2}$$

$$= 95 + x_1 (1 - x_2)$$

$$= 95 + x_1^2 = 95 + (1 - x_2)^2 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$V_t = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad \Rightarrow \quad \bar{V}_2 = \frac{V_t - n_1 \bar{V}_1}{n_2}$$





❖ 练习4-1:

- ❖ 1. 化学势是指热力学  $( ) U_t, H_t, A_t, G_t$  在一定条件下对组分  $( )$  的  $( )$
- ❖ 2 举一例说明均相封闭系统与敞开系统热力学基本关系式的差别是什么
- ❖ 3 写出以吉氏函数  $G$  表达的化学势的定义式



❖ 练习4-2:

- ❖ 1. 偏摩尔性质如何定义的
- ❖ 2. 写出U,V,G的偏摩尔定义式，偏摩尔吉氏函数与化学势有何关系
- ❖ 3. B溶解于5molA中，形成的溶液总体积与组成的关系为  $V_t = 1001 + 16n_B + 2n_B^{1.5} + 0.5n_B^2$  (cm<sup>3</sup>), 计算n<sub>B</sub>=1mol时，溶液总体积V<sub>t</sub>，B的偏摩尔体积  $\bar{V}_B$ ，A的偏摩尔体积  $\bar{V}_A$