

## 第四章 多元系的复相平衡与化学平衡

§ 4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

§ 4.2 多元系的复相平衡条件

§ 4.3 吉布斯相律

§ 4.4 二元系相图举例

§ 4.5 化学平衡条件

§ 4.6 混合理想气体的性质

§ 4.7 理想气体的化学平衡

§ 4.8 热力学第三定律

**多元系**是指含有两种或两种以上化学组分的系统。

例如，含有氧气、一氧化碳和二氧化碳的混合气体是一个三元系；盐的水溶液，金和银的合金都是二元系。

多元系可以是均匀系，也可以是复相系。

含有氧、一氧化碳和二氧化碳的混合气体是均匀系，盐的水溶液和水蒸气共存是二元二相系，金银合金的固相和液相共存也是二元二相系。在多元系中既可以发生相变，也可以发生化学变化。

本章主要讨论多元系的复相平衡和化学平衡问题。

## § 4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

选  $T, p, n_1, \dots, n_k$  为状态参量，系统的三个基本热力学函数体积、内能和熵为

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

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

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

体积、内能和熵都是广延量。如果保持系统的温度和压力不变而令系统中各组元的摩尔数都增为  $\lambda$  倍，系统的体积、内能和熵也增为  $\lambda$  倍

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

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

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

体积、内能和熵都是各组元摩尔数的一次齐函数

## 齐次函数的一个定理——欧勒(Euler)定理

如果  $f(x_1, \dots, x_k)$  函数满足以下关系式

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

这个函数称为  $x_1, \dots, x_k$  的  $m$  次齐函数

两边对  $\lambda$  求导后，再令  $\lambda = 1$ ，可以得到

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf$$

这就是欧勒定理。

既然体积、内能和熵都是各组元摩尔数的一次齐函数，由欧勒定理知

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf$$

$$V = \sum n_i \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,f} \quad U = \sum n_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,f} \quad S = \sum n_i \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,f}$$

式中偏导数的下标  $n_j$  指除  $i$  组元外的其它全部组元。

定义

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,f} \quad u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,f} \quad s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,f}$$

$v_i, u_i, s_i$  分别称为  $i$  组元的偏摩尔体积，偏摩尔内能和偏摩尔熵

物理意义：在保持温度、压力及其它组元摩尔数不变的条件下，当增加1摩尔的  $i$  组元物质时，系统体积(内能、熵)的增量。

显然，任何广延量都是各组元摩尔数的一次齐次函数。例如对于吉布斯函数 $G$ ，相应的方程是

$$G = \sum_i n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,j} = \sum_i n_i \mu_i$$

其中 $\mu_i$ 是*i*组元的偏摩尔吉布斯函数。

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n,j}$$

$\mu_i$ 也称为*i*组元的化学势。

将吉布斯函数

$$G = G(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

求全微分，得

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

在所有组元的摩尔数都不发生变化的条件下，已知

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


$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$U = G + TS - pV$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

多元系的热力学基本微分方程。

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$

由  $F$  和  $H$  的全微分可以知到， $\mu_i$  也可表为

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$$

$$G = \sum n_i \mu_i$$

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



$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{称为吉布斯关系}$$

它指出在  $k+2$  个强度量  $T, p, \mu_i$  之间存在一个关系，只有  $K+1$  个是独立的。

对于多元复相系，每一相各有其热力学函数和热力学基本微分方程。例如， $\alpha$  相的基本微分方程为

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$\alpha\text{相的焓} \quad H^\alpha = U^\alpha + p^\alpha V^\alpha \quad ,$$

$$\text{自由能} \quad F^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha \quad ,$$

$$\text{吉布斯函数} \quad G^\alpha = U^\alpha - T^\alpha S^\alpha + p^\alpha V^\alpha$$

根据体积、内能、熵和摩尔数的广延性质，整个复相系的体积、内能、熵和*i*组元的摩尔数为

$$V = \sum_\alpha V^\alpha, U = \sum_\alpha U^\alpha$$

$$S = \sum_\alpha S^\alpha, n_i = \sum_\alpha n_i^\alpha$$

在一般的情形下，整个复相系不存在总的焓，自由能和吉布斯函数。即

当各相的压力相同时，总的焓才有意义，等于各相的焓之和，

即

$$H = \sum_{\alpha} H^{\alpha}$$

当各相的温度相等时，总的自由能才有意义，等于各相的自由能之和，

$$F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}$$

当各相的温度和压力都相等时，总的吉布斯函数才有意义，等于各相的吉布斯函数之和，

即

$$G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$$

## § 4.2 多元系的复相平衡条件

设两相 $\alpha$ 和 $\beta$ 都含有 $k$ 个组元这些组元之间不发生化学变化。

并设热平衡条件和力学平衡条件已经满足，即两相具有相同的温度和压力，则温度和压力保持不变。

系统发生一个虚变动，各组元的摩尔数在两相中发生了改变。

用 $\delta n_i^\alpha$ 和 $\delta n_i^\beta$  ( $i=1, 2, \dots, k$ )表示在 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相中 $i$ 组元摩尔数的改变。各组元的总摩尔数不变要求

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0$$

$$\delta G^\alpha = \sum \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha$$

$$\delta G^\beta = \sum_i \mu_i^\beta \delta n_i^\beta$$

总吉布斯函数的变化为  $\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta$

$$\delta G = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha$$

平衡态的吉布斯函数最小，必有  $\delta G = 0$



$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

多元系的相变平衡条件。它指出整个系统达到平衡时，两相中各组元的化学势都必须相等。

如果不平衡，变化是朝着使  $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha < 0$  的方向进行的。

例如，如果  $\delta n_i^\alpha < 0$ ，变化将朝着  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$  的方向进行。

这就是说  $i$  组元将由该组元化学势高的相转变到该组元化学势低的相去。

## § 4.3 吉布斯相律

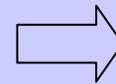
多元复相系： $\left\{ \begin{array}{l} \varphi \text{ 个相} \\ k \text{ 个组元} \end{array} \right.$

$\alpha$  相平衡态  $T^\alpha, P^\alpha, n_1^\alpha, \dots, n_k^\alpha$

系统是否达到热动平衡由强度量决定

$\left\{ \begin{array}{l} \text{改变一相、多相总质量} \end{array} \right.$

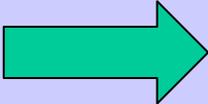
$T^\alpha, P^\alpha$ ，每一相中各组元的  
相对比例的都不变



系统平衡不受破坏

$\alpha$  相的强度量  $x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$

$n^\alpha = \sum_{i=1}^k n_i^\alpha$   $\alpha$  相物质总量,  $x_i^\alpha$   $i$ 组元的摩尔分数

  $\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1$

$K$ 个  $x_i^\alpha$   $K-1$ 个独立 +  $P, T$  总共  $K+1$ 个独立强度变量

该相物质总量包含变量  $n_\alpha$  此时总共  $K+2$ 个变量

$\varphi$  个相  $\varphi(k+1)$  个强度变量

$$\left\{ \begin{array}{l} T^1 = T^2 = \dots = T^\varphi \\ P^1 = P^2 = \dots = P^\varphi \quad i = 1, 2, \dots, k \\ \mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi \end{array} \right.$$

$(k+2)(\varphi-1)$  个独立方程。 $(k+1)\varphi$  个强度变量中可以独立

$$\begin{aligned} f &= (k+1)\varphi - (k+2)(\varphi-1) \\ &= k+2-\varphi \quad \text{吉布斯相律} \end{aligned}$$

$f$  : 多元复相系的自由度数。

盐的水溶液二元系  $f = 2 + 2 - \varphi = 4 - \varphi$

盐的水溶液单相系  $f = 4 - 1$

水溶液，蒸气，冰和盐  $\varphi = 4, f = 0$

## § 4.8 热力学第三定律

### 1. 能斯特定理

1906年能斯特从大量实验中总结出如下结论：  
凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零。

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

1912年能斯特根据他的定理推出一个原理，名为绝对零度不能达到原理。

这个原理现在也成为了热力学第三定律的标准表述：

不可能使一个物体冷却到绝对温度的零度。  
即绝对零度不可到达。

## 2. 低温物性

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} \alpha_p = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} \beta_V = 0$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

沿等容线积分  $S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$

熵值有限  $\longrightarrow \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$

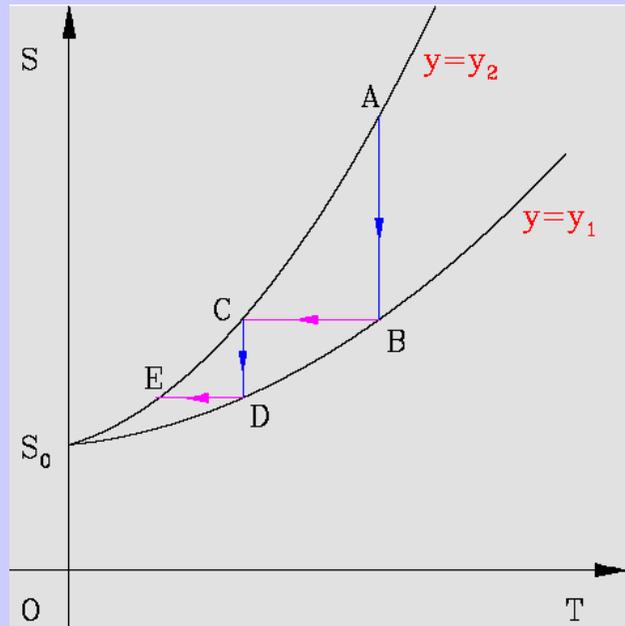
沿等压线积分  $S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$

熵值有限  $\longrightarrow \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$

### 3.能氏定理证明

理论上，达到极低温的最有效方法是可逆绝热过程。

$dU = \delta Q - \delta W$  不存在温度更低的热源可对之放热，只能是通过绝热做功降温。



$y_1$ 、 $y_2$ 为外参量，当温度趋于绝对零度时，能斯特定理预言，这两条曲线将相交于一点，即在任何等温过程中的熵的改变趋于零。如果这点不对，我们可能通过如图所示的过程证明如果对应于不同外参量的两条熵的曲线在温度趋于零时并不相交于一点，则可以通过有限的步骤使这个物体冷却到绝对零度，从而与热力学第三定律矛盾。因此，这两条熵的曲线必定在温度趋于零时相交于一点，即证明了能斯特定理。

能斯特定理告诉我们，体系的熵在绝对零度时是一个绝对的常数，与体系的其它参量无关，普朗克提出，可以把这个绝对的熵常数选为零，则熵的数值就完全确定了。在统计物理中，我们可以通过计算来确定绝对熵。