第四章 多元系的复相平衡和化学平衡

（6 课时）

※ 简介

【第三章内容】：单元系的相变问题.

【本章内容 】：多元系的复相平衡;
多元系的化学平衡.

【教学重点】：热力学函数和方程。

【教学难点】：复相平衡和化学平衡条件。

§4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

※ 本节内容:

1) 多元系热力学函数的一般性质;
2) 多元系的热力学方程.

一、多元系

1、【多元系】是含有两种或两种以上化学组分的系统。

例如:	盐水溶液	二元系
	CO, CO_2 混合气体	二元系
	金，银合金	二元系
	O_2, CO, CO_2 混合气体	三元系
	金，银，铜合金	三元系

2【均匀系、非均匀系】

多元系可以是均匀系（单相系）， 也可是非均匀系（多相系）

【例如】:	O2,CO,CO2 混合气体	均匀系 （多元单相系）
	盐的水溶液和水蒸气	二元二相系（多元多相系）

【注意】:

1） 在多元系中即可以发生相变，也可以发生化学变化。
2）下面研究多元系的热力学函数的一般性质和热力学方程.

二、热力学函数

1、【多元单相系统】

对于均匀系统： (单相系或复相系中的一相) 设这个均匀系统中有K个组元。 (或考虑复相系中的一个相，它含有K个组元)

各组元的质量为: m_1，… m_K.

摩尔数为: n_1，… n_K.

选状态参量为: T，P，n_1，…n_K

2、【基本热力学函数】

系统的三个基本热力学函数体积、内能、熵分别为：

$$\boxed{V=V(T,p,n_1,\cdots,n_k)}$$

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

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

3、【齐函数的欧勒定理】

如果函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_k)$ 满足以下关系：

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, x_2, \cdots, x_k)$$

这个函数称为 x1,…,xk 的 m 次齐函数。

两边对λ求导数后再令λ=1，可得：

$$\text{左} = \frac{\partial f}{\partial \lambda x_i} \bullet \frac{\partial \lambda x_i}{\partial \lambda} + \cdots + = \frac{\partial f}{\partial \lambda x_i} \bullet x_i + \cdots + = \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

$$\text{右} = m\lambda^{m-1} f = mf$$

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

欧勒定理

若：$f(\lambda x_1, \cdots, x_k) = \lambda^m f(x_1, \cdots, x_k)$ 则有 $\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf$

4、【一次齐函数】

系统的三个基本热力学函数体积，内能和 熵分别是各组元物质量 (摩尔数) 的一次齐函数。

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

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

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

体积、内能和熵都是广延量。因此，如果保持系统的温度和压强不变而令系统中各组成元的摩尔 数都为λ倍。系统的体积，内能和熵也将增为λ倍。

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

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

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

5、【三个基本热力学函数、G】

1）、体积 V

根据欧勒定理，m=1 的情况，可得：

$$V(T, p, \lambda n_1, \cdots\cdots, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, \cdots\cdots, n_k) \Rightarrow V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

nj：除 i 组元以外的其他组元。

2）

$$U(T,p,\lambda n_1,\cdots\cdots,\lambda n_k) = \lambda U(T,p,n_1,\cdots\cdots,n_k) \Rightarrow U=\sum_i n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

$$S(T,p,\lambda n_1,\cdots\cdots,\lambda n_k) = \lambda S(T,p,n_1,\cdots\cdots,n_k) \Rightarrow S=\sum_i n_i\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

$$G(T,p,\lambda n_1,\cdots\cdots,\lambda n_k) = \lambda G(T,p,n_1,\cdots\cdots,n_k) \Rightarrow G=\sum_i n_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

任何广延量都是：各元摩尔数的一次齐函数。

3）定义组元的偏摩尔量：

偏摩尔体积v_i

偏摩尔内能u_i

偏摩尔熵 s_i

偏摩尔吉布斯函数g_i

$$v_i=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad u_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

$$s_i=\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad g_i=\mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

4）物理意义：

在保持温度T，压强P，和其他组元的摩尔数n_j不变的条件下，每增加1摩尔i 组元的物质的量时，系统的体积，内能，熵和吉布斯函数的增量。μ_i 也称为i 组元化学势。它是强度量， 与温度， 压强及各组元的相对比例有关。

5）系统的体积，内能，熵和吉布斯函数可表示为：

$$V=\sum_i n_i\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}=\sum_i n_i v_i \qquad U=\sum_i n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}=\sum_i n_i u_i$$

$$S=\sum_i n_i\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}=\sum_i n_i s_i \qquad G=\sum_i n_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}=\sum_i n_i \mu_i$$

三、多元系的热力学基本方程

一个系统的热力学函数与状态参量 T, P, $n_1,\ldots n_K$ 的具体函数关系需要利用有关的实验数据来确定。只要知道这些函数关系，就可以得到很多有用的结论。

由于各组元的物质的量可以改变，必须将热力学基本方程加以推广，求出多元系的热力学基本方程。

1、吉布斯函数 G=G（T,P,$n_1,\ldots,n_k$）全微分

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

n_j：除i组元以外的其他组元。 n_i：全部k个组元。在所有组元的摩尔数都不发生变化的条件下，我们已知

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}=-S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}=V \qquad dG=-SdT+Vdp$$

吉布斯函数 G 的全微分可表示为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

吉布斯函数 G 是以 T,P,n ,…,n 为变量的特征函数。

2、内能 U 的全微分

由 U=G+TS-PV，可得

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$$

内能U是以S,V,n ,…,n为变量的特征函数。

3、焓 H 的全微分

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j}$$

焓 H 是以 S, p,n ,…,n 为变量的特征函数。

4、自由能 F 的全微分

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

自由能 F 是以 T, V,n ,…,n 为变量的特征函数。

四、吉布斯关系

吉布斯函数 $$G = \sum_i n_i \mu_i$$

对G函数求微分得 $$dG = \sum_i n_i \, d\mu_i + \sum_i \mu_i \, dn_i$$

比较G的全微分 $$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

得吉布斯关系 $$SdT - Vdp_i + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

【表明】：对于K+2个强度变量T，P，μ ,…, μ中，只有K+1个是独立的。

五、 多元复相系的热力学基本方程

1、多元复相系，各相都有其热力学基本方程和热力学函数.

例如：α相的基本方程为 $dU^{\alpha}=T^{\alpha}dS^{\alpha}-P^{\alpha}dV^{\alpha}+\sum_i \mu^{\alpha}{}_i dn_i^{\alpha}$

α相的热力学函数 焓 $H^{\alpha}=U^{\alpha}+p^{\alpha}V^{\alpha}$

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

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

2、整个复相系的热力学函数

根据体积、内能，熵和摩尔数的广延性，

可以得到整个复相系的:

体积 $V=\sum_{\alpha} V^{\alpha}$ 内能 $U=\sum_{\alpha} U^{\alpha}$

熵 $S=\sum_{\alpha} S^{\alpha}$ 摩尔数 $n=\sum_{\alpha} n^{\alpha}$

在一般情况下，整个复相系不存在总的：焓**H**、自由能**F**吉布斯函数**G**。

※【注意】:

1） 仅当各相压强相同时，总的焓才有意义，等于各相的焓之和： $H=\sum_{\alpha} H^{\alpha}$

2）仅当各相温度相同时，总的自由能才有意义，等于各相的自由能之和 $F=\sum_{\alpha} F^{\alpha}$

3）仅当各相温度和压强都相同时，总的G才有意义，等于各相的吉布斯函数之和 $G=\sum_{\alpha} G^{\alpha}$

六、总结基本微分方程

1、孤立系

$dU=TdS-pdV$ $dF=-SdT-pdV$

$dG=-SdT+Vdp$ $dH=TdS+Vdp$

2、单元开系

$dU=TdS-pdV+\mu dn$ $dF=-SdT-PdV+\mu dn$

$dG=-SdT+Vdp+\mu dn$ $dH=TdS+Vdp+\mu dn$

3、多元单相系

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

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

§ 4.2 多元系的复相平衡条件

※ 简介

1）类似于单元系的复相平衡条件，本节讨论多元系的复相平衡条件；

2）应用吉布斯函数判据讨论多元系的相变平衡条件。

一、判断方法

借助于G判据,利用虚变动,讨论在等温等压的条件下多元复相系的相变平衡条件.

二、k元两相系

两个相 ： α相、β相

各有k个组元： i =1,2,···,k (这些组元之间不发生化学反应)

设系统已经满足 热平衡条件 ： $T^{\alpha}=T^{\beta}=T$

力学平衡条件： $P^{\alpha}=P^{\beta}=P$

即两相具有相同温度和压强且保持不变. 故可用G判据

三、推导过程

1、G 判据

设想系统发生的虚变动所引起的α相和β相中组元摩尔数的改变分别用δn^{α}和δn^{β}表示,

虚变动 ： δn^{α} 和 δn^{β}

各组元的总摩尔数不变： $\delta n^{\alpha}+\delta n^{\beta}=0$ (i=1,2,…,k)

两相的 G 在虚变动的变化分别为：

$$\delta G^{\alpha} = \sum_i \mu^{\alpha}{}_i \, \delta n^{\alpha}{}_i$$

$$\delta G^{\beta} = \sum_i \mu^{\beta}{}_i \, \delta n^{\beta}{}_i$$

温度和压强保持不变

总的 G 变化 ：

$$\delta G = \delta G^{\alpha} + \delta G^{\beta} = \sum_i \mu^{\alpha}{}_i \, \delta n^{\alpha}{}_i + \sum_i \mu^{\beta}{}_i \, \delta n^{\beta}{}_i$$

G 是广延量

考虑到： $\delta n^{\alpha}+\delta n^{\beta}=0$ (i=1,2,…,k)

得：

$$\delta G = \delta G^{\alpha} + \delta G^{\beta} = \sum_i \mu^{\alpha}{}_i \, \delta n^{\alpha}{}_i + \sum_i \mu^{\beta}{}_i \, \delta n^{\beta}{}_i = \sum_i (\mu^{\alpha}{}_i - \mu^{\beta}{}_i)\delta n^{\alpha}{}_i$$

根据 G 判据：平衡态的吉布斯函数最小,必有δG=0.

在虚变动中各δn_j^α的改变是任意的，故有：

2、多元系的相变平衡条件 $\boxed{\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (I= 1,2,\cdots,k)}$

表明：

整个系统达到平衡时，两相 K 个组元的化学势都必须分别相等.

如果平衡条件不满足,系统将发生相变.

3、相变方向：

T,P 一定的条件下，G 永不增加，$\delta G<0$

相变朝着使 $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\delta n_i^\alpha < 0$ 的方向进行.

如果 $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ 则变化朝着 $\delta n_i^\alpha < 0$ 的方向进行.

表明： i 组元物质将由该组元化学势高的相转变到低的相。

4、半透膜与膜平衡

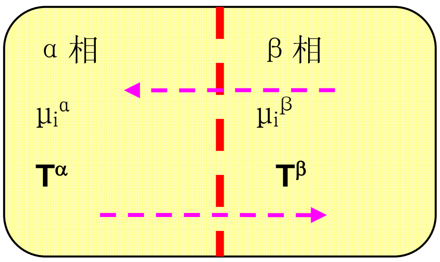
自然界有些物质可造成半透膜：如生物的细胞膜，它只让某种特定的分子通过，而其他分子不能通过；铂可让氢通过而不让氮通过。

设半透膜只让 i 组元通过，达到平衡时，

1) 两相温度相等： $T^\alpha=T^\beta=T$

2) i 组元平衡时，i 组元在两相中化学势相等,其他组元的化学势不必相等:

半透膜可以承受两侧的压强差 $P^\alpha \neq P^\beta$。 这种平衡称为膜平衡.



作业：