七、多元系的复相平衡

1. 多元均匀系的热力学

热力学基本微分方程 $$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

化学势 $$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,\{n_{j\neq i}\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\{n_{j\neq i}\}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,\{n_{j\neq i}\}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,\{n_{j\neq i}\}}$$

巨势 $\Psi \equiv F-G=F-\sum_{i=1}^{k} n_i \mu_i$ 热力学基本微分方程 $\mathrm{d}\Psi=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V-\sum_{i=1}^{k} n_i \mathrm{d}\mu_i$

多组元的吉布斯—杜安关系： $S\mathrm{d}T-V\mathrm{d}p+\sum_{i=1}^{k} n_i \mathrm{d}\mu_i=0$

相变平衡条件 $\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}$ **化学平衡条件** $\sum_i \nu_i \mu_i=0$

吉布斯相律 $f=2+n-r$ f: 独立变化的强度量个数；n: 组分数；r：物相数

2. 混合理想气体

道尔顿分压律：混合气体的压强等于各个组元的分压之和。

物态方程 $pV=\sum_i n_i RT$

熵是各组元分熵之和 $S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\{n_i\}}=\sum_i n_i\left(\int c_{pi}\frac{\mathrm{d}T}{T}-R\ln\left(x_i p\right)+s_{i0}\right)$

焓是各组元分焓之和 $H=\sum_i n_i\left(\int c_{pi}\mathrm{d}T+h_{i0}\right)$

内能是各组元分内能之和 $U=\sum_i n_i\left(\int c_{Vi}\mathrm{d}T+u_{i0}\right)$

吉布斯佯谬：两种不同理想气体混合会引起熵增，对于同种理想气体为什么不存在？

质量作用定律：混合理想气体达到平衡时各组分分压之间的关系 $\prod_i p_i^{\nu_i}=K_p\left(T\right)$