

热力学与统计物理

王延颢

2020 年 10 月 13 日

七. 多元系的复相平衡

7.1. 多元均匀系的热力学

7.1.1. 基本微分方程

多元均匀系的系统包含 k 种不同的分子，摩尔数为 $n_1, n_2, \dots, n_k$ ，称为**化学变量**，简记为 $\{n_i\}$ 。若选 $(T, p, \{n_i\})$ 为独立状态变量，则物态方程、内能和熵表达为

$$\begin{aligned} V &= V(T, p, \{n_i\}) \\ U &= U(T, p, \{n_i\}) \\ S &= S(T, p, \{n_i\}) \end{aligned} \quad (7.1)$$

化学变量作为广延量，具有如下的线性性质：

$$U(T, p, \lambda \{n_i\}) = \lambda U(T, p, \{n_i\}) \quad (7.2)$$

或者

$$U(T, \lambda V, \lambda \{n_i\}) = \lambda U(T, V, \{n_i\}) \quad (7.3)$$

数学上定义 m 次齐次函数满足关系：

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_n) \quad (7.4)$$

上式两边对 λ 求微商后令 $\lambda=1$ ，可以得到齐次函数满足**欧拉定理**：

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f \quad (7.5)$$

热力学广延量是一次齐次函数。对 $U(T, p, \{n_i\})$ 应用欧拉定理，得到

$$U(T, p, \{n_i\}) = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (7.6)$$

定义组元 i 的**偏摩尔内能**为

$$u_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (7.7)$$

则有

$$U = \sum_{i=1}^k n_i u_i \quad (7.8)$$

类似地，体积和熵也可以用相应的偏摩尔量表达为：

$$V = \sum_{i=1}^k n_i v_i, \quad v_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (7.9)$$

和

$$S = \sum_{i=1}^k n_i s_i, \quad s_i \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (7.10)$$

所有的偏摩尔量都是强度量。特别地，组元 i 的**化学势**是偏摩尔吉布斯函数：

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \quad (7.11)$$

从而吉布斯函数

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \quad (7.12)$$

一般而言，当不同种类分子之间有相互作用时，组元 i 的偏摩尔量不等于相应的单元均匀系中的纯摩尔量。

多元均匀系的热力学基本微分方程为：

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (7.13)$$

其他等价形式有：

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (7.14)$$

从而化学势有几种完全等价的表达式：

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \{n_{j \neq i}\}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \{n_{j \neq i}\}} \quad (7.15)$$

巨势定义为 $\Psi \equiv F - G = F - \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$ ，则相应的基本微分方程为

$$d\Psi = -SdT - pdV - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i \quad (7.16)$$

多组元的吉布斯—杜安关系为：

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (7.17)$$

表明 $k+2$ 各个强度变量 $(T, p, \{\mu_i\})$ 之间存在一个关系，从而只有 $k+1$ 个独立的强度变量。

多元均匀系的特性函数为：

独立变量	特性函数	相应的热力学基本方程
$(S, V, \{n_i\})$	U	$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$
$(S, p, \{n_i\})$	H	$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$
$(T, V, \{n_i\})$	F	$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$
$(T, p, \{n_i\})$	G	$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$
$(T, V, \{\mu_i\})$	Ψ	$d\Psi = -SdT - pdV - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i$
$(U, V, \{n_i\})$	S	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T}dn_i$

7.1.2. 复相平衡

以上公式对于多元复相系中的每一个均匀相都成立。整个复相系的广延量具有可加性：

$$\begin{aligned} V &= \sum_{\alpha} V^{\alpha}, \quad U = \sum_{\alpha} U^{\alpha}, \quad S = \sum_{\alpha} S^{\alpha} \\ n_i &= \sum_{\alpha} n_i^{\alpha}, \quad i=1,2,\dots,k \end{aligned} \quad (7.18)$$

如果不存在化学反应，两相 (α, β) 系已经满足热平衡条件和力学平衡条件：

$$\begin{cases} T^{\alpha} = T^{\beta} \\ p^{\alpha} = p^{\beta} \end{cases} \quad (7.19)$$

其中 $\alpha, \beta=1,2,\dots,k$ ，则应用吉布斯函数判据：

$$\begin{cases} \delta G = 0 \\ \delta^2 G > 0 \\ \delta T = 0, \quad \delta p = 0, \quad \delta n_i = 0 \end{cases} \quad (7.20)$$

由 $dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$ 以及式(7.19)，有

$$\delta G^{\alpha} = \sum_{i=1}^k \mu_i^{\alpha} \delta n_i^{\alpha} \quad (7.21)$$

而

$$\delta n_i = \delta n_i^{\alpha} + \delta n_i^{\beta} = 0 \Rightarrow \delta n_i^{\alpha} = -\delta n_i^{\beta} \quad (7.22)$$

所以

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta G^{\alpha} + \delta G^{\beta} = \sum_{i=1}^k (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \delta n_i^{\alpha} = 0 \\ \Rightarrow \mu_i^{\alpha} &= \mu_i^{\beta} \end{aligned} \quad (7.23)$$

这就是**相变平衡条件**。

如果相变平衡条件不满足，则系统向着 $dG < 0$ 的方向进行，有

$$dG = \sum_{i=1}^k (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} < 0 \quad (7.24)$$

因为粒子数的变化相互独立，所以有

$$(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} < 0, \quad i=1,2,\dots,k \quad (7.25)$$

上式表示粒子从化学势高的相向化学势低的相转变。

7.1.3. 化学平衡条件

化学反应方程可以写成形式

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0 \quad (7.26)$$

其中 A_i 代表组元 i ， ν_i 是反应方程中组元 A_i 的系数，表示因化学反应引起的各组元摩尔数变化的比例关系，生成物取正，反应物取负。例如，对于化学反应



有 $k=3$ ，且

$$\begin{aligned} A_1 &= \text{CO}, & A_2 &= \text{O}_2, & A_3 &= \text{CO}_2; \\ \nu_1 &= -1, & \nu_2 &= -\frac{1}{2}, & \nu_3 &= 1. \end{aligned}$$

如果一个多元系已经具备了热平衡条件 $\delta T = 0$ 和力学平衡条件 $\delta p = 0$ ，化学反应引起组元 i 数量上的虚变化为 δn_i ，则

$$\delta G = \sum_{i=1}^k \mu_i \delta n_i \quad (7.28)$$

其中粒子数的虚变动由虚拟的内部化学反应引起，因此

$$\delta n_i = \nu_i \varepsilon \quad (7.29)$$

其中 ε 是不等于零的虚变动，代入上式并应用吉布斯自由能判据，得到

$$\begin{aligned} \delta G &= \varepsilon \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) = 0 \\ \Rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i &= 0 \end{aligned} \quad (7.30)$$

这就是化学反应的**化学平衡条件**。当条件满足时，反应不再进行，系统达到平衡态。

如果化学平衡条件不满足，则化学反应将向着化学势小的方向进行。若 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$ ，说明反应物的化学势大，反应正向进行，生成物增加；反之则反向进行，生成物减少。

7.1.4. 吉布斯相律 (Gibbs' Phase Rule)

由 n 个组分组成的 r 个物相中，温度 T 和压强 P 必须处处相等，同时每个组分在不同相中的化学势也必须相等：

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \cdots \mu_1^{(r)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \cdots \mu_2^{(r)} \\ &\vdots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \cdots \mu_n^{(r)} \end{aligned} \quad (7.31)$$

上式中有 $n(r-1)$ 个关于 $2+(n-1)r$ 个强度自变量 $(P, T, c_1^{(1)}, \cdots, c_{n-1}^{(1)}, \cdots, c_1^{(r)}, \cdots, c_{n-1}^{(r)})$ 的方

程，其中 $c_i^{(j)}$ 是第 i 个组分在第 j 个相中归一化的相对浓度， $c_n^{(j)} = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} c_i^{(j)}$ 不是独立变量。

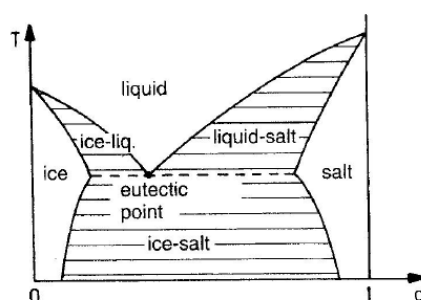
因此系统的独立强度变量个数为

$$f = 2 + (n-1)r - n(r-1) = 2 + n - r \quad (7.32)$$

这就是吉布斯相律。

例如：（1）对于单组分系统 $n=1$ ，只有一个相 $r=1$ ， $f=2$ ， T 和 P 可以任意变化；对于两个相 $r=2$ ， $f=1$ ，压强 $P=P_0(T)$ 的变化形成相变曲线；对于三个相 $r=3$ ， $f=0$ ，对应于 P 和 T 都固定的三相共存点，此时广延量体积和熵还可以在一定范围内变化。

（2）以氯化铵（ NH_4Cl ）的水溶液为例， $n=2$ ，液态 $r=1$ ， $f=3$ ，三个变量 P, T, c 可以自由变化；液态+水蒸气 $r=2$ ， $f=2$ ， P, T 可以自由变化， $c=c(P, T)$ ；液态+水蒸气+一个固相（氯化铵或者水的固相） $r=3$ ， $f=1$ ，只有一个自由变量，比如 T 或者 P ；液态+水蒸气+冰+盐（氯化铵固体） $r=4$ ， $f=0$ ，共熔点（eutectic point）。



7.2. 混合理想气体

7.2.1. 混合理想气体的性质

道尔顿分压律：混合气体的压强 p 等于各个组元的分压 p_i 之和，即

$$p = \sum_i p_i \quad (7.33)$$

分压 p_i 的定义是组元 i 的气体在给定 N, V, T 下的化学纯态的压强。道尔顿分压律只在极低压强极限下（混合理想气体）才成立。

根据道尔顿分压律，混合理想气体的物态方程为

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT \quad (7.34)$$

由纯理想气体的化学势结果可知，混合理想气体的化学势为

$$\mu_i = RT(\varphi_i + \ln p_i) = RT(\varphi_i + \ln(x_i p)) \quad (7.35)$$

其中

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT - \frac{s_{i0}}{R} \quad (7.36)$$

c_{pi} 是第 i 个组元的定压比热， h_{i0} 和 s_{i0} 是第 i 个组元的摩尔焓常量和摩尔熵常量，第 i 个组元的摩尔分数

$$x_i \equiv \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} \quad (7.37)$$

混合理想气体的吉布斯函数为

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT(\varphi_i + \ln(x_i p)) \quad (7.38)$$

因此，由 $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$ ，有

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \{n_i\}} = \frac{\sum_i n_i RT}{p} \quad (7.39)$$

这就是混合理想气体的物态方程。

另有

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{n_i\}} = \sum_i n_i \left(\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right) \quad (7.40)$$

说明混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和。

由 $H = G + TS$ ，得

$$H = \sum_i n_i \left(\int c_{pi} dT + h_{i0} \right) \quad (7.41)$$

说明混合理想气体的焓等于各组元的分焓之和。因为理想气体在等温等压混合的前后焓值相等，所以混合过程中与外界没有热量交换，是一个绝热过程。

由 $U = G + TS - pV$ ，可以求得混合理想气体的内能

$$U = \sum_i n_i \left(\int c_{vi} dT + u_{i0} \right) \quad (7.42)$$

说明混合理想气体的内能等于各组元的分内能之和。

7.2.2. 吉布斯佯谬

将式(7.40)改写成

$$S = \sum_i n_i \left(\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{i0} \right) + C \quad (7.43)$$

其中

$$C = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (7.44)$$

因为 $0 < x_i < 1$ ，所以 $C > 0$ ，其物理含义是各组元气体在等温等压混合后的熵增，因此理想气体的等温等压混合是一个不可逆过程。

假设有两种气体，摩尔数皆为 n ，等温等压混合后的熵增为

$$C = 2nR \ln 2 \quad (7.45)$$

当两种气体实际是同一种气体时， $C = 0$ ，与上式矛盾，这就是**吉布斯佯谬**。对吉布斯佯谬的解释是对于全同粒子，把两部分已经平衡好的系统放在一起，粒子做平衡态下的微观热运动，并不形成引起熵增的“扩散”。因此在统计物理层面考虑粒子的全同性，就不会引起吉布斯佯谬。

7.2.3. 理想气体的化学平衡

化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 的平衡条件为

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (7.46)$$

将混合理想气体各组元的化学势式(7.35)代入上式，得到

$$RT \sum_i \nu_i (\varphi_i(T) + \ln p_i) = 0 \quad (7.47)$$

定义化学反应的**定压平衡常量**

$$\ln K_p = -\sum_i \nu_i \varphi_i(T) \quad (7.48)$$

可以将平衡条件表示为

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \quad (7.49)$$

上式给出了气体反应达到平衡时各组元分压之间的关系，称为**质量作用定律**。

将 $p_i = x_i p$ 代入上式，得到

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T, p) \quad (7.50)$$

其中

$$K(T, p) = p^{-\nu} K_p, \quad \nu = \sum_i \nu_i \quad (7.51)$$

也称为平衡常量。