

§ 4.7 理想气体的化学平衡

1. 质量作用律

单相化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 平衡条件 $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

将 $\mu_i = RT[\phi_i(T) + \ln p_i]$ 代入

$$RT \sum_i \nu_i [\phi_i(T) + \ln p_i] = 0$$

$$\sum_i \nu_i [\phi_i(T) + \ln p_i] = 0$$

$$-\sum_i \nu_i \phi_i(T) = \sum_i \nu_i \ln p_i$$

$$\text{令 } \ln K_p^{(T)} = -\sum_i \nu_i \phi_i(T)$$

K_p 称为化学反应的定压平衡恒量

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \ln p_i &= \sum_i \ln p_i^{\nu_i} \\ &= \ln p_1^{\nu_1} + \dots + \ln p_i^{\nu_i} + \dots + \ln p_k^{\nu_k} \\ &= \ln(p_1^{\nu_1} \dots p_k^{\nu_k}) = \ln\left(\prod_i p_i^{\nu_i}\right) \end{aligned}$$

$$\ln\left(\prod_i p_i^{\nu_i}\right) = \ln K_p^{(T)}$$

$$\boxed{\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T)} \text{ 质量作用率}$$

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \quad \Rightarrow \quad \prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i x_i^{\nu_i} p^{\nu_i} = \prod_i x_i^{\nu_i} \prod_i p^{\nu_i}$$

$$p_i = x_i p$$

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = p^{\nu_1} \cdots p^{\nu_i} \cdots p^{\nu_k} = p^{\nu_1 + \cdots + \nu_i + \nu_k} = p^{\sum_i \nu_i} = p^{\nu}$$

$$p^{\nu} \prod_i x_i^{\nu_i} = K_p(T)$$

平衡常数，是温度和压强的函数

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = p^{-\nu} K_p(T) = K(T, p)$$

$$K(T, p) = p^{-\nu} K_p(T)$$

如果平衡条件不满足，化学反应将进行

正向进行的条件：

$$\sum_i \nu_i \mu_i < 0 \quad \Rightarrow \quad \prod_i p_i^{\nu_i} < K_p(T)$$

逆向进行的条件：

$$\prod_i p_i^{\nu_i} > K_p(T)$$

2. 平衡常数 K_p 的计算

c_{pi} —— i 组分的摩尔定压热容量

$$\varphi_i = \frac{h_{0i}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - s_{0i}}{R}$$

$$\ln K_p = -\sum_i \nu_i \varphi_i(T) = -\frac{\sum_i \nu_i h_{0i}}{RT} + \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{R} \ln T + \frac{\sum_i \nu_i (s_{0i} - c_{pi})}{R}$$

$$A = \frac{\sum_i \nu_i h_{0i}}{R} \quad C = \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{R} \quad B = \frac{\sum_i \nu_i (s_{0i} - c_{pi})}{R}$$

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B$$

应用举例

求化学反应： $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}_2 - \text{SO}_2 = 0$

平衡时，各组元的摩尔数 n_i 。已知初始条件为：

$$n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = \frac{1}{2} \text{mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{3}{4} \text{mol} \quad n_{\text{H}_2}^0 = 2 \text{mol} \quad n_{\text{SO}_2}^0 = 1 \text{mol}$$

反应温度与压强为 $T = 30^\circ\text{C}$ ， $p = 1 \text{atm}$ 。

解：由 $dn_i = \nu_i dn$

可知： $\Delta n_i = n_i - n_i^0 = \nu_i \Delta n$

$$\therefore n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

由上式得

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2} + \Delta n \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3}{4} + 2\Delta n$$

$$n_{\text{H}_2} = 2 - 3\Delta n \quad n_{\text{SO}_2} = 1 - \Delta n$$

终态物质总量: $n = \sum_i n_i = 4.25 - \Delta n$

各物质的摩尔分数为:

$$x_{H_2S} = \frac{n_{H_2S}}{n} = \frac{0.5 + \Delta n}{4.25 - \Delta n} \quad x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n} = \frac{0.75 + 2\Delta n}{4.25 - \Delta n}$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n} = \frac{2 - 3\Delta n}{4.25 - \Delta n} \quad x_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{n} = \frac{1 - \Delta n}{4.25 - \Delta n}$$

由质量作用律: $p^{-\nu} K_p(T) = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (\nu = -1)$

$$\Rightarrow pK_p(T) = \frac{(0.5 + \Delta n)(0.75 + 2\Delta n)^2 (4.25 - \Delta n)}{(2 - 3\Delta n)^3 (1 - \Delta n)}$$

若已知平衡常数 $K_p(T)$ 则可算出 Δn 从而求出各物质的摩尔分数

3. 原子电离



平衡后各粒子的摩尔数: $A^+ : n_0\varepsilon, \quad e : n_0\varepsilon, \quad A : n_0(1-\varepsilon)$

三者的摩尔分数 $x_{A^+} = \frac{n_0\varepsilon}{n_0(1+\varepsilon)} = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon} = x_e \quad x_A = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = \left(\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^1 \left(\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^1 \left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^{-1} = \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} = p^{-\nu} K_p(T) = p^{-1} K_p$$

$$\frac{p\varepsilon^2}{K_p} = 1 - \varepsilon^2 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{p}{K_p}}}$$

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B$$

原子、离子和电子看作单原子理想气体

$$A = \frac{\sum_i \nu_i h_{0i}}{R} = \frac{\Delta H_0}{R} \quad C = \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{R} = \frac{\frac{5}{2}R}{R}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + B \quad \ln K_p + \ln T^{-\frac{5}{2}} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + B$$

$$\ln K_p T^{-\frac{5}{2}} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + B$$

——— 摩尔电离能

$$K_p T^{-\frac{5}{2}} = e^{-\frac{\Delta H_0}{RT} + B} \quad K_p = T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{\Delta H_0}{RT} + B}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{p}{K_p}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + p T^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{\Delta H_0}{RT}} e^{-B}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + b p T^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{\Delta H_0}{RT}}}} \quad \text{萨哈公式}$$

$$T \uparrow \quad \varepsilon \uparrow$$

$$p \downarrow \quad \varepsilon \uparrow$$

电离度随温度的升高和压强的减少而增大

§ 4.8 热力学第三定律

1. 热力学第三定律表述方式

① 能斯特定理

凝聚系的熵在等温过程中的改变，随绝对温度趋于零而趋于零。

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

② 绝对零度不能达到原理

不可能使一个物体冷却到绝对零度。

2. 热力学第三定律的引出 汤姆孙—伯特洛原理

首先定义在等温等压过程中一个化学反应的亲势 A ， $A = -\Delta G$

等压条件下，化学反应朝放热 ($\Delta H < 0$) 的方向进行。 $-\Delta H = Q_p$

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad \text{等温过程} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

在 $T \rightarrow 0$ 时显然有 $\Delta G = \Delta H$ 在一个温度范围内 ΔG 和 ΔH 近似相等

$$\text{将上式除以 } T \text{ 得 } (\Delta H - \Delta G) / T = \Delta S$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

在 $T \rightarrow 0$ 时上式左方是不定式 $0/0$ 。应用洛必达法则，得

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0$$

令 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ 得: $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0$

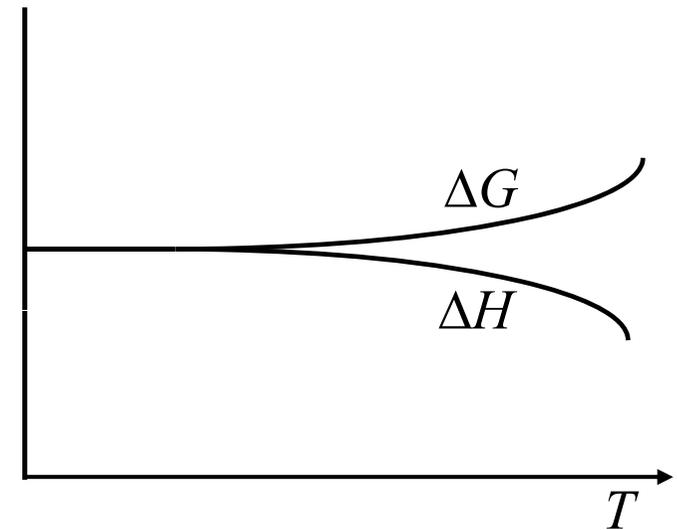
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad \Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 = 0$$

ΔG 和 ΔH 随 T 变化的曲线。在 $T \rightarrow 0$ 处不但相等相切而且公切线与 T 轴平行



在低温下一定范围内 $\Delta G = \Delta H$ 。

\therefore 两个不同的判据在低温下往往得到相似的结论

在等温等容过程，系统朝自由能函数减小即 $\Delta F < 0$ 的方向进行。

汤姆孙—伯特洛原理：化学反应总是朝着放热即 $\Delta U < 0$ 的方向进行。

同样的推导过程：**F和U的关系** $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

$$\frac{\Delta U - \Delta F}{T} = \Delta S \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$$

假设 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ \longrightarrow $\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_0$

由于 $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ \longrightarrow $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_0 = -\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S) = 0$

$$\longrightarrow \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_0 = 0$$

两种判据等效，因此从经验上要求假设成立，即： $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

推广到任意等温过程，得到**能氏定理**：它是从实验研究中总结出来的！

3. 绝对熵

T, y 表示状态参量

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} [S(T, y_B) - S(T, y_A)] = 0$$

$$S(0, y_B) = S(0, y_A)$$

当 $T \rightarrow 0$ 时，凝聚系的熵是一个绝对常数与其它状态参量 y (如： p 、 V 、 ρ 等等)无关，称为熵常数。

普朗克建议 $T \rightarrow 0$ 时熵值取为零，

$T = 0K$ 时的熵取为零的熵叫绝对熵

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

4. 趋于绝对零度时凝聚系的性质

麦氏关系
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

根据热力学第三定律 $T \rightarrow 0$ 时, S 为常数

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

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

保证 S 不发散, $C_V \rightarrow 0$

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

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

保证 S 不发散, $C_p \rightarrow 0$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

例：(p135, 4.12)设在压强 p 下，物质的熔点为 T_0 ，相变潜热为 L ，固相的定压热容量为 C_p ，液相的定压热容量为 C'_p ，试求液体的绝对熵的表达式。

解：
$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

以 T ， p 为状态参量，简单系统的绝对熵表达式为

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T, p)}{T} dT$$

积分中压强 p 保持恒定。上式适用于固态物质，这是因为液态或气态一般只存在于较高的温度范围。为求得液态的绝对熵，可以将上式给出的固态物质的绝对熵加上转变为液态后熵的增加值。

物质的熔点为 T_0 ，相变潜热为 L ，固相和液相的定压热容量分别为 C_p 和 C'_p ，则液相的绝对熵为

$$S(T, p) = \int_0^{T_0} \frac{C_p(T, p)}{T} dT + \frac{L}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C'_p(T, p)}{T} dT$$

作业

4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13

第四章 小结

一、多元系复相平衡

1. 热力学函数与广延量的一次齐函数的性质

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

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} = \sum_i n_i \mu_i$$

2. 吉布斯关系

多元单相系中各强度变量之间的关系

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

3. 平衡条件

}	热平衡	各组元的化学势分别相等
	力学平衡	
	相平衡	

4. 热力学微分方程式

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

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

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

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

5. 吉布斯相律 $f = k - \varphi + 2$

二、化学平衡条件

1. 定压反应热

2. 赫斯定律

3. 单相化学反应的平衡条件

4. 反应度

5. 混合理想气体

6. 吉布斯佯谬

7. 理想气体的化学平衡

质量作用律的两种形式

三、热力学第三定律

1. 两种表述
2. 发现
3. 绝对熵的概念
4. $T \rightarrow 0$ 时，凝聚系的各种性质
5. 利用绝对熵的概念求物质在某一状态下的熵