

# 第三章相平衡和化学平衡

- ❖ 导引
- ❖ 多元均匀开系的热力学基本方程
  - 偏摩尔量
  - 多元均匀开系的热力学基本方程
- ❖ 热力学系统的平衡条件
  - 平衡判据
  - 平衡条件
    - 平衡稳定性条件
- ❖ 相平衡
  - 单元双相系的平衡
  - 二级相变
  - 多元复相系的平衡
- ❖ 化学平衡
  - 化学平衡条件
  - 混合理想气体的性质
  - 理想气体的化学平衡

## 导引

到目前为止，我们只讨论了粒子数不变的系统，即孤立系或封闭系。但是，自然界中很多现象的发生都伴随着粒子数的变化，即系统是开放的。例如，在水和其蒸气共存的系统中，水及其蒸气都分别是开放系。即使在气体情形，如果我们在它的内部划出一个固定体积的空间作为研究的系统，它也是开放的；其它如细胞膜隔开的系统也是如此。还有一类有化学反应参与的现象，那里有好几种化学性质不同的分子参与反应，每一种分子的数目都是可变的，因此也是开放系。本章将讨论如何用热力学理论处理这种复杂系统的平衡问题。

作为讨论的基础，首先从均匀闭系的热力学基本方程推广出多元粒子数可变系统的热力学基本方程；进而由平衡判据出发讨论开放系统的平衡条件和平衡稳定性条件；作为它们的应用，将依次讨论相平衡和化学平衡。



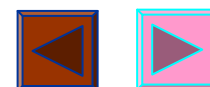
# 一、多元均匀开系的热力学基本方程

## (一) 偏摩尔量

设均匀系含有  $k$  个组元。由于可能发生相变和化学反应，均匀系中各组元的摩尔数是可变的。因此，为了描述多元系的平衡态，必须引入各组元的摩尔数（或粒子数）作为独立变量。取为  $T, p, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$  状态参量，系统的三个基本热力学函数体积、内能和熵可表为

$$\left. \begin{aligned} V &= V(T, p, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k) \\ U &= U(T, p, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k) \\ S &= S(T, p, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k) \end{aligned} \right\}$$

由于这些函数均为广延量，如果保持系统的温度和压强不变，而使系统中各组元的摩尔数都增大  $\lambda$  倍，则所有的广延量也增大  $\lambda$  倍，即



$$\left. \begin{aligned} V &= V(T, p, \lambda v_1, \lambda v_2, \dots, \lambda v_k) & V &= \lambda V(T, p, v_1, v_2, \dots, v_k) \\ U &= U(T, p, \lambda v_1, \lambda v_2, \dots, \lambda v_k) & U &= \lambda U(T, p, v_1, v_2, \dots, v_k) \\ S &= S(T, p, \lambda v_1, \lambda v_2, \dots, \lambda v_k) & S &= \lambda S(T, p, v_1, v_2, \dots, v_k) \end{aligned} \right\}$$

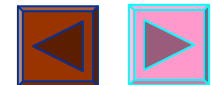
这就是说，体积、内能和熵都是各组元摩尔数的线性齐次函数。根据齐次函数的欧拉定理，有

$$V = \sum_i v_i \left( \frac{\partial V}{\partial v_i} \right)_{T, p, v_j} ; \quad U = \sum_i v_i \left( \frac{\partial U}{\partial v_i} \right)_{T, p, v_j} ; \quad S = \sum_i v_i \left( \frac{\partial S}{\partial v_i} \right)_{T, p, v_j}$$

令 
$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial v_i} \right)_{T, p, v_j} ; \quad u_i = \left( \frac{\partial U}{\partial v_i} \right)_{T, p, v_j} ; \quad s_i = \left( \frac{\partial S}{\partial v_i} \right)_{T, p, v_j}$$

其中  $v_i$ 、 $u_i$ 、 $s_i$  分别为  $i$  组元的偏摩尔体积、偏摩尔内能和偏摩尔熵。

同理，可定义偏摩尔焓  $h_i$ 、偏摩尔自由能  $f_i$  和偏摩尔吉布斯函数  $\mu_i$ 。 $\mu_i$  也称为  $i$  组元的化学势。



## 讨论:

(1) 系统某一偏摩尔量的物理意义是: 在保持温度、压强及其它摩尔数不变条件下, 增加1摩尔的  $i$  组元物质时系统该广延量的增加量。

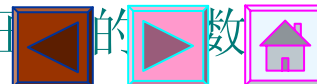
(2) 系统的所有偏摩尔量都是强度量, 系统中第  $i$  个组元的某个偏摩尔量属于本组元的性质。

(3) 多元系中一个组元的偏摩尔量与该组元作为纯物质的摩尔量不同。摩尔量只是  $T$ 、 $p$  的函数, 偏摩尔量不仅是  $T$ 、 $p$ , 而且是各组元的浓度  $v_i / \sum_i v_i$  的函数。

(4) 在各偏摩尔量中, 偏摩尔吉布斯函数即化学势对研究相变和化学反应有特别重要的作用。若是单元系, 则有

$$G = v\mu \quad \text{或} \quad \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial v} \right)_{T,p} = \frac{G}{v} = g(T, p)$$

可见单元系的化学势等于1摩尔吉布斯函数, 它仅是温度和压



## (二) 多元均匀开系的热力学基本方程

设有  $k$  种组元, 则  $G = G(T, p, \nu_1, \dots, \nu_k)$ , 求其全微分得

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \nu_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \nu_i} dp + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial \nu_i} \right)_{T, p, \nu_j} d\nu_i$$

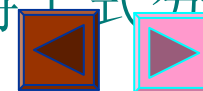
式中偏摩尔数的下标  $\nu_i$  指全部组元,  $\nu_j$  指除  $i$  组元外的其余组元。已知当所有组元的摩尔数不变即闭系时有

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

代入上式, 并考虑到  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial \nu_i} \right)_{T, p, \nu_j}$ , 有

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i d\nu_i$$

利用定义  $G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$ , 可将上式分别  
化为



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

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

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

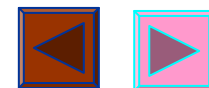
定义一个热力学量巨热力学势  $J = F - G = -pV$  ，得巨热力学

势的基本微分方程为  $dJ = -SdT - pdV - \sum_i v_i d\mu_i$

**讨论：**

(1) 化学势的其它表示方法（注意所选用独立变量的不同）

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial v_i} \right)_{S, V, v_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial v_i} \right)_{S, p, v_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial v_i} \right)_{T, V, v_j}$$



(2) 对  $G = \sum_i v_i \mu_i$  求全微分得

$$dG = \sum v_i d\mu_i + \sum \mu_i dv_i$$

与  $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dv_i$  比较, 有

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

此式称为吉布斯关系, 它指出在  $k+2$  个强度量  $T, V, \{\mu_i\}$  之间存在着一个关系。

(3) 由  $dJ = -SdT - pdV - \sum_i v_i d\mu_i$  可知, 当选取  $T, V, \mu_i$  为状态参量时,  $J(T, V, \mu_i)$  是特性函数。

(4) 若系统只有一种组元, 即可得单元开系的一组方程。

作业: 课后思考题及习题1—3





## 二、热力学系统的平衡条件

当系统与外界达到平衡时，系统的热力学参量所满足的条件称为系统的平衡条件。

### (一) 平衡判据

$$dU \leq TdS - pdV + dW' + \sum_i \mu_i dv_i \Rightarrow \delta U = 0; \delta^2 U > 0 \quad \text{内能判据}$$

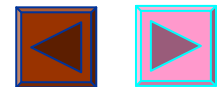
$$dH \leq TdS + Vdp + dW' + \sum_i \mu_i dv_i \Rightarrow \delta H = 0; \delta^2 H > 0 \quad \text{焓判据}$$

$$dF \leq -SdT - pdV + dW' + \sum_i \mu_i dv_i \Rightarrow \delta F = 0; \delta^2 F > 0 \quad \text{自由能判据}$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + dW' + \sum_i \mu_i dv_i \Rightarrow \delta G = 0; \delta^2 G > 0 \quad \text{吉布斯函数判据}$$

$$dS \geq \frac{dU}{T} + \frac{pdV - dW'}{T} - \sum_i \frac{\mu_i dv_i}{T} \Rightarrow \delta S = 0; \delta^2 S < 0 \quad \text{熵判据}$$

$$dJ \leq -SdT - pdV + dW' - \sum_i v_i d\mu_i \Rightarrow \delta J = 0; \delta^2 J > 0 \quad \text{巨热力学势判据}$$



说明：

(1) 上面所述判据中第一式是表示平衡的必要条件，第二式表示平衡的稳定性条件。

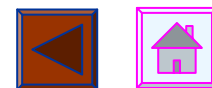
(2) 几种判据是等价的。

(3) 判据中所说的各种可能的变动，是指平衡态附近的一切变动，包括趋向平衡态的变动和离开平衡态的变动（虚变动）。

(4) 如果孤立系的熵有几个可能的极大值，则其中最大的极大值对应于稳定平衡；较小的极大值对应于亚稳平衡；若对各种平衡变动，孤立系的熵满足  $\delta S = 0; \delta^2 S = 0$ ，这相当于随遇平衡。同理，其它判据也有类似情况。

(5) 熵判据是基本的平衡判据，能够解答各种平衡问题。

(6) 在实际应用中，可根据系统所给外界条件的不同选取相应的判据，以便应用更为简便。



## (二) 平衡条件

利用熵判据求系统的平衡条件。

考虑一个体积  $V$ 、内能  $U$  和总摩尔数  $\nu$  都不变的单元孤立系统。将它任意分为 1、2 两部分。这两部分或者是两个相，或者一部分是划出作为研究的系统，而另一部分是与系统有关的环境。各部分的相应独立变数  $V_1$ 、 $\nu_1$ 、 $U_1$  和  $V_2$ 、 $\nu_2$ 、 $U_2$  是  $V_1+V_2=V$ ， $\nu_1+\nu_2=\nu$ ， $U_1+U_2=U$ ，

显然满足关系  $S = S_1(U_1, V_1, \nu_1) + S_2(U_2, V_2, \nu_2)$

孤立系统的熵为  $\delta S_1 + \delta S_2 = 0$ ， $\delta V_1 + \delta V_2 = 0$ ， $\delta U_1 + \delta U_2 = 0$

设想系统在平衡态附近发生一无限小变动，设变动的约束条件是  $\delta S = \delta S_1 + \delta S_2$

熵在平衡态邻域的一级变动项为  $TdS = dU + pdV - \mu d\nu$

由热力学基本方程

，有



$$\delta S_1 = \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{p_1}{T_1} \delta V_1 - \frac{\mu_1}{T_1} \delta v_1, \quad \delta S_2 = \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{p_2}{T_2} \delta V_2 - \frac{\mu_2}{T_2} \delta v_2$$

联立以上各式，可得

$$\delta S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta v_1$$

由于  $\delta U_1, \delta V_1$  和  $\delta v_1$  都是独立的变动，故由极值条件  $\delta S = 0$  得

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

这表明在平衡态时，系统内任意两部分的温度、压强和化学势必须相等。这就是系统达到平衡时所满足的平衡条件。

讨论：

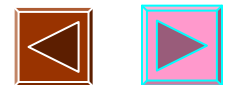
(1) 若平衡条件未能满足，系统将发生变化，其变化总是朝着熵增加的方向进行。若热平衡条件未能满足，变化将朝着  $(1/T_1 - 1/T_2)\delta U_1 > 0$  的方向进行。例如，当  $T_1 > T_2$  时，变化将朝



着  $\delta U_1 < 0$  的方向进行，即能量将从高温部分传递给低温部分。

(2) 在热平衡条件已满足的情况下，如果力学平衡条件未能满足，变化将朝着  $(p_1/T_1 - p_2/T_2)\delta V_1 > 0$  的方向进行。例如，当  $p_1 > p_2$  时，变化将朝着  $\delta V_1 > 0$  的方向进行，即压强大的部分将膨胀，压强小的部分将被压缩。

(3) 在热平衡条件已满足的情况下，若相变平衡条件未能满足，变化将朝着  $-(\mu_1/T_1 - \mu_2/T_2)\delta v_1 > 0$  的方向进行。例如，当  $\mu_1 > \mu_2$  时，变化将朝着  $\delta v_1 < 0$  的方向进行，即物质将由化学势高的部分转移到化学势低的部分去。可见，化学势是促使物质迁移的势，化学势的大小反映了物质想其它部分迁移能力的大小。如果系统内有化学反应，则化学反应的方向也将由化学势确定，这就是  $\mu$  被称为化学势的原因。



(4) 对粒子数不守恒的孤立系，例如光子系统，由于两部分粒子数的变动不受任何约束，所以有

$$\delta S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \frac{\mu_1}{T_1} \delta v_1 - \frac{\mu_2}{T_2} \delta v_2$$

故平衡条件为  $T_1 = T_2$ ,  $p_1 = p_2$ ,  $\mu_1 = \mu_2 = 0$

可见，总粒子数不守恒的孤立系处于平衡态时，化学势等于零。

►注意：上面所给的平衡条件仅在天外力场情况下是正确的。

如果系统处在外力场（如重力场）中，平衡的两部分只是温度相同，而各部分的压强就化学势是坐标的函数。

►作业：课后思考题及习题1、2



### \* (三) 平衡稳定性条件

➤ 数学表示:  $\delta^2 U > 0 \Rightarrow C_V > 0; \quad \kappa_T > 0$

➤ 推导依据: 内能判据

➤ 讨论: (1)  $C_V > 0$ , 受热升温, 系统稳定; 反之, 受热降温, 系统不稳定。  $\kappa_T > 0$  等温增压体积减小, 稳定; 反之不稳定。

(2) 稳定性条件的其它表示: 
$$\left. \begin{aligned} U_{VV} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S > 0 \quad \text{或} \quad \kappa_S > 0; \\ H_{SS} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0. \quad \text{或} \quad C_p > 0. \end{aligned} \right\}$$

(3) 对粒子数可变的系统, 稳定性条件的表示:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,\nu} &= \frac{T}{C_V} > 0, \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\nu} &= \frac{1}{V\kappa_T} > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \nu^2}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\right)_{T,p} > 0 \end{aligned} \right\}$$

其中, 3式表明, 系统内不均匀,

粒子流应从化学势高处流向化学势低处, 最后消除不均匀, 状态稳定;

反之不稳定。



### 三、相平衡

在状态参量连续变化的情况下，系统的热力学性质也将发生变化。当状态参量变到某个值（某些值）时，如果在这个（这些值）上下作微小变化，系统的某些物性发生显著的跃变，此时在这个（这些）状态系统就经历某种相变。通常所说的气、液、固三态的转变就属于相变；当温度下降到某个临界值（压强保持不变）时，某些金属从顺磁性转变为铁磁性；在更低的温度下，某些金属的电阻跃变为零；某些液体的粘滞阻力从有限值突然消失等等都属于相变。本节将应用热力学平衡条件，讨论各类相变平衡的规律性。





# (一) 单元双相系的平衡

## ❖ 单元双相系的平衡性质

### 1、单元系的相图

如图所示，图中的三条曲线都称为相平衡曲线。单元系两相平衡共存时，必须满足平衡条件

$$\left. \begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = T \\ p^\alpha &= p^\beta = p \\ \mu^\alpha(T, p) &= \mu^\beta(T, p) \end{aligned} \right\} \quad (3.3.1)$$

其中  $\alpha$  和  $\beta$  分别代表不同的两个相。

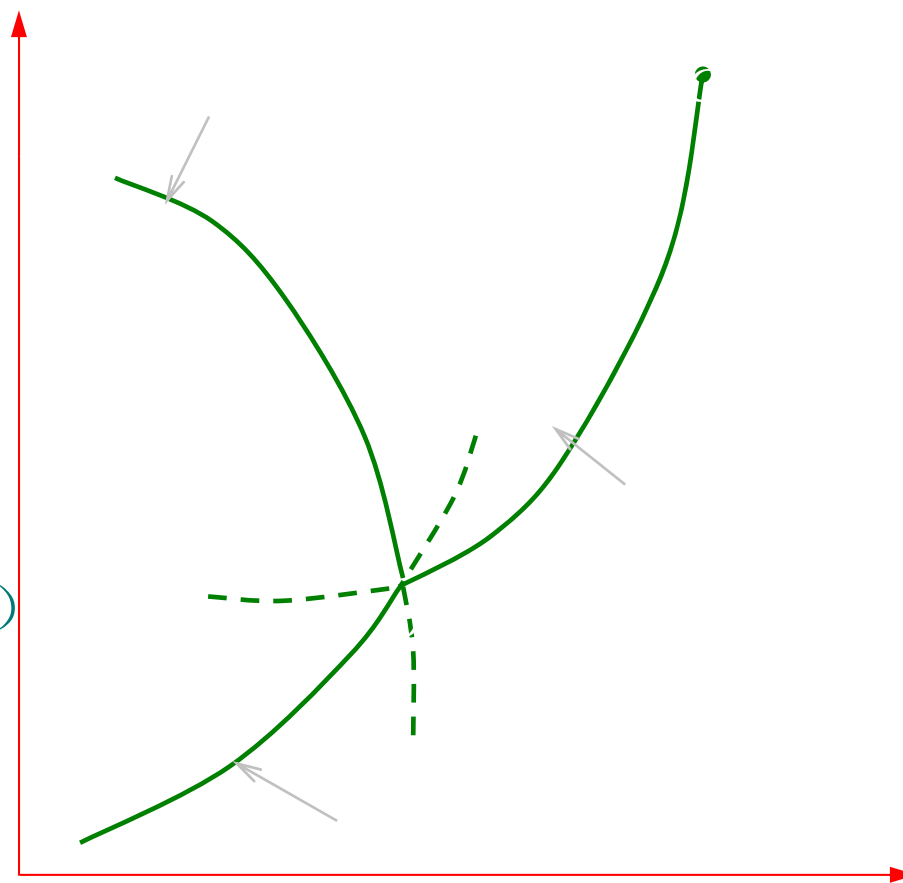
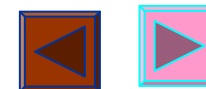


图 3—1



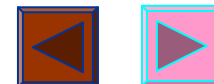
说明：

(1) 相平衡曲线以外，不满足平衡条件，只能以单相存在。

(2) 三条相平衡曲线的交点O称为三相点。在O点三相平衡共存，从而有  $\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p)$ 。由此可知，单元系的三相只能在唯一确定的压强和温度下平衡共存。

(3) C点称为临界点，是气化曲线的终点。对应的温度和压强分别称为临界温度和临界压强。当温度高于临界温度时，不可能出现两相共存的状态。显然，由于临界点的存在，从两相中任意一相的某一个状态出发，可以经绕过临界点的任意路径连续进行气—液的过渡而无需经过相分离（或两相共存）的状态。

(4) 实验表明，熔解曲线和升华曲线没有终点。



## 2、克拉珀龙方程

两相平衡曲线在理论上由 (3.3.1) 确定。但函数  $\mu(p, T)$  的具体形式在大多数情况下是不知道的。所以相平衡曲线也不能写成明显的形式。但是相平衡曲线的微分方程具有很简单的形式。对

(3.3.1)

式求微分得 
$$d\mu^\alpha(p, T) = d\mu^\beta(p, T)$$

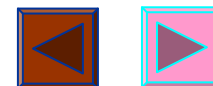
再利用热力学基本方程有 
$$-s^\alpha dT + v^\alpha dp = -s^\beta dT + v^\beta dp$$

或者 
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}$$

用  $L = T(s^\beta - s^\alpha)$  表示1摩尔物质由  $\alpha$  相转变到  $\beta$  相所吸收的热量，则有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v^\beta - v^\alpha)}$$

该方程称为克拉珀龙方程。



讨论：

(1) 当物质发生蒸发、熔解或升华事，因混乱度增加导致熵增加，总是吸收热量，由固相或液相转变为气相，体积总是增大，因而  $dp/dT$  恒为正值。但由固相转变到液相，其体积可能增大，也可能缩小，例如，冰和原子量为3的氦的同位素。

(2) 蒸气压方程的近似表达式。

以  $\beta$  表示气相， $\alpha$  表示液或固相。通常情况下  $v^\alpha \ll v^\beta$  ，  
并将气相视为理想气体  $pv^\beta = RT$  。这样由克拉珀龙方程可得

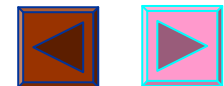
$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

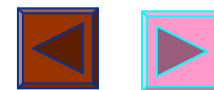
若再进一步近似认为  $L$  与温度无关，积分上式有

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad \text{或} \quad p = p_0 e^{-L/RT} \quad (\text{蒸气压方程的近似表达式})$$

式)

注：低温范围的蒸气压温度计测温原理。

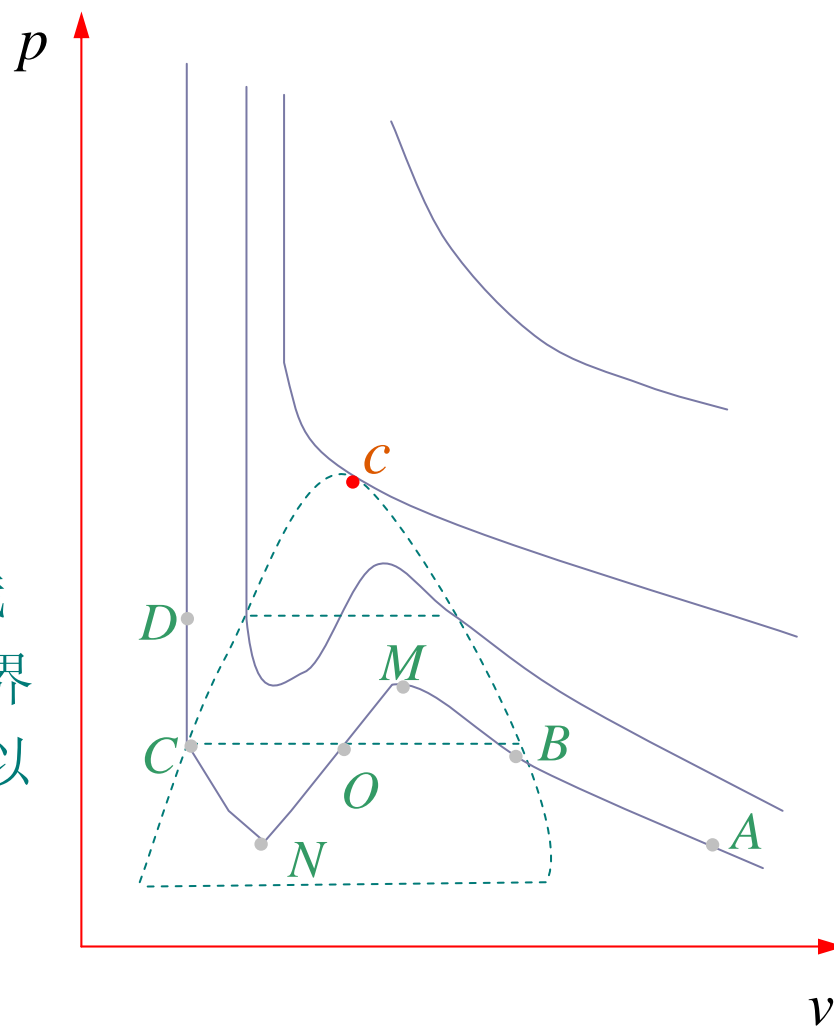


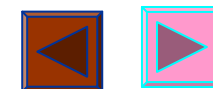


## 2、范德瓦耳斯等温线的热力学分析

范德瓦耳斯方程是第一个用来统一描述气体、液体及气、液转变过程的方程，它能反映实际系统的某些特征，但却有不合理的部分。1摩尔范德瓦耳斯气体方程在 $p-v$ 图上的等温线族如右。讨论：

(1) 范氏气体与实际气体等温线的比较：比较以上两图可见，临界温度以上的等温线以及临界温度以下的 $AB$ 段和 $CD$ 段二者比较一致，并且范氏等温线也将 $p-v$ 图划分为三个区域。二者的差别仅在图中虚线包围的区域内。

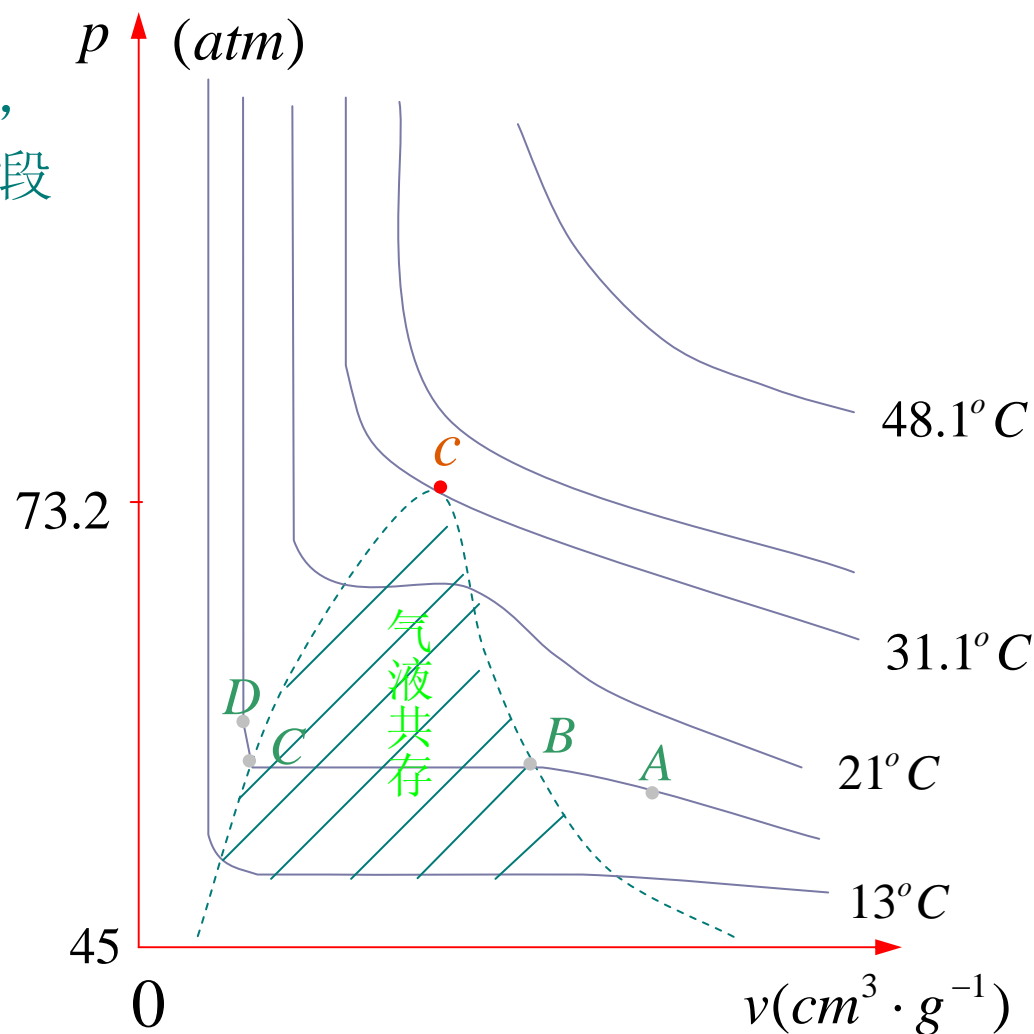




## ❖ 气、液两相的转变

### 1、气、液等温转变的实验曲线

图中**AB**段表示气态被压缩的过程，气体压缩逐渐增大，达到**B**点时气体开始凝结；**BC**段表示气、液两相转变的过程，从**B**点开始，凝结的液体逐渐增多，直到**C**点，气体全部液化，该过程中压强保持不变，气、液两相平衡共存。**CD**段表示液体被等温压缩，由于液体的不可压缩性，从**C**点开始，压强迅速增大。**c**点称为临界点。虚线内是气、液平衡共存区。



## (2) 系统的稳定性:

图上分析:

AB段: 满足稳定性条件  $(\partial v/\partial p)_T < 0$  , 稳定的气相

CD段: 满足稳定性条件  $(\partial v/\partial p)_T < 0$  , 稳定的液相

BM段: 满足稳定性条件  $(\partial v/\partial p)_T < 0$  , 过饱和蒸气

CN段: 满足稳定性条件  $(\partial v/\partial p)_T < 0$  , 过热液体

MON段: 不满足稳定性条件  $(\partial v/\partial p)_T < 0$  , 不能实现

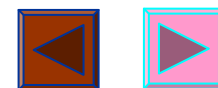
化学势分析:

将范德瓦耳斯等温线的  $p-v$  图转过90度, 并将对应的  $\mu-p$  图画在  $v-p$  图的下部 (见图3—4)。

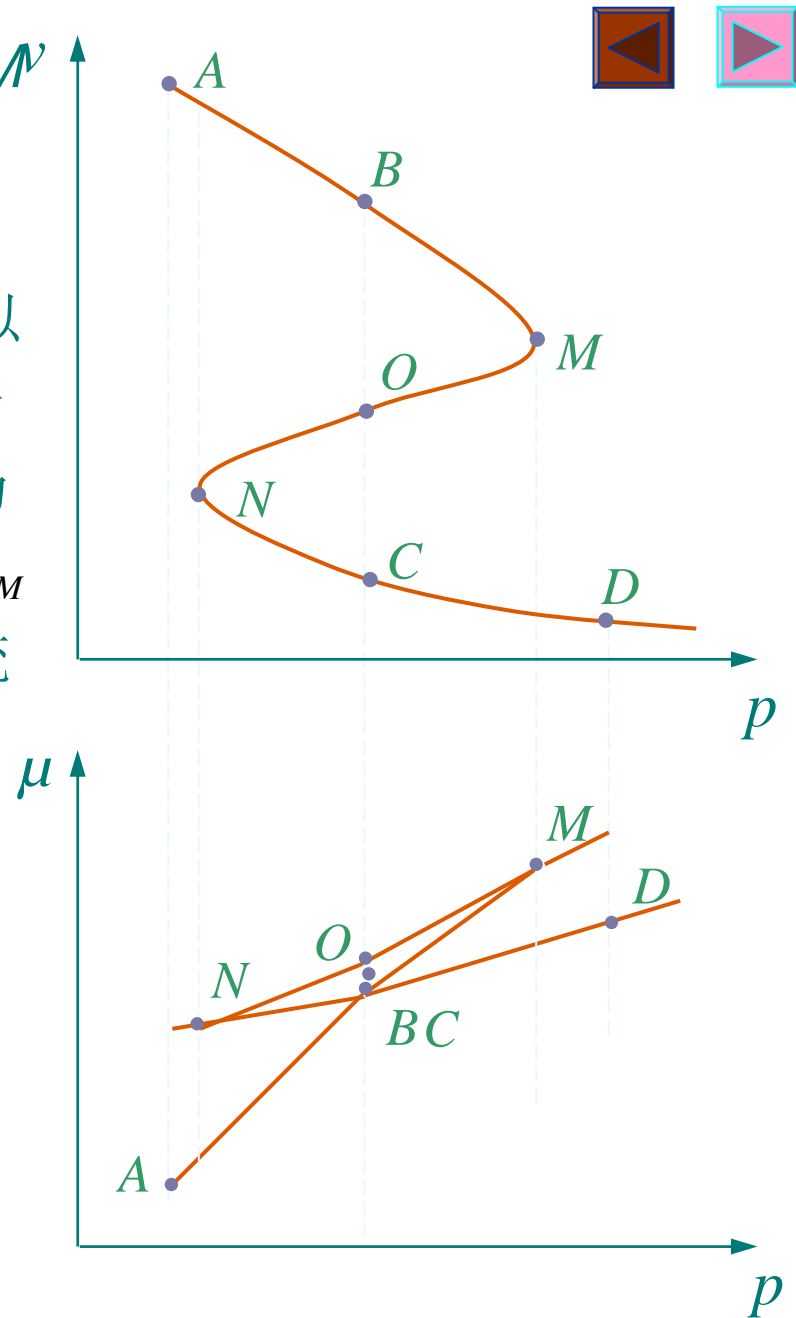
根据热力学基本方程, 在等温下的化学势的变化为  $(d\mu)_T = (vdp)_T$   
积分后得

$$\mu = \int v dp + \varphi(T)$$

$\varphi(T)$  沿等温线不变, 故可由  $v-p$  平面上  $v(p)$  下的面积来比较各点的化学势。



如图所示，在  $v-p$  图上沿  $ABM'$  积分时，化学势不断增大；沿  $MN$  积分时，面积是负的，所以  $N$  点的化学势较  $M$  点为低，但比  $A$  点高；以后沿曲线  $NCD$  进行，化学势又不断增大至  $D$ ，但  $D$  点的化学势比  $M$  点为低。由  $\mu-p$  图可见，在  $p_N < p < p_M$  区间内，同一温度和压强下，系统有三个可能的状态，化学势不同。 $MON$  上状态，化学势最高，最不稳定； $BM$  和  $CN$  上状态，化学势较低，亚稳；而  $AB$  和  $CD$  上的化学势最低，稳定的气相和液相。 $B$  点和  $C$  点化学势相同，将发生相的分离。





(3) *BOC*的位置——麦克斯韦等面积法则:

由于*COB*代表气、液平衡相变过程, 因此

$$\mu_C = \mu_B \quad \text{或} \quad \mu_C - \mu_B = 0$$

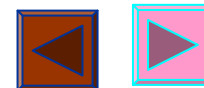
由图3—3, 并考虑到  $(d\mu)_T = (vdp)_T$ , 可有

$$\mu_C - \mu_B = \int_{BMONC} vdp = 0$$

这就相当于

$$\text{面积} (CNOC) = \text{面积} (OMBO)$$

于是得出结论: 决定气、液平衡共存压强的水平线*BOC*, 应画得使面积*CNOC*和面积*OMBO*相等, 这个结论称为麦克斯韦等面积法则。



#### (4) 临界点:

由图3—3可见, 范德瓦耳斯等温线存在着极大值和极小值。随着温度的升高, 极大和极小点逐渐靠拢, 当  $T = T_c$  时, 两点重合, 形成拐点, 满足下列关系式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$$

将范德瓦耳斯方程分别代入上列两式得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$$

与范德瓦耳斯方程联立, 求解上面两式, 得到临界参量

$$v_c = 3b, \quad RT_c = 8a/27b, \quad p_c = a/27b^2$$

$p_c$ 、 $v_c$  和  $T_c$  之间有以下关系  $RT_c / p_c v_c = 8/3 = 2.667$  临界系数对一切物质都应成立。而实际对不同物质这一系数具有不同的值, 且与2.667相差很大, 这是由于在临界点附近范氏方程不精确所致。



### \* 3、表面效应对相平衡的影响

在上面讨论气液平衡时，两相的压强、化学势相等，这只有在气液分界面为平面或液相的曲率半径足够大时才正确。当蒸气开始凝结成液滴时，它的半径很小，于是曲率半径和表面张力对凝结过程发生作用。

#### (1) 平衡条件：

❖ 数学表示：

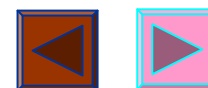
$$\left. \begin{aligned} p^\alpha &= p^\beta + 2\sigma/r \\ \mu^\alpha(T, p^\alpha) &= \mu^\beta(T, p^\beta) \end{aligned} \right\}$$

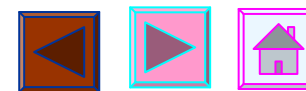
❖ 推导方法：自由能判据

❖ 讨论：

➤ 由平衡条件可见，两相平衡时，化学势仍相等，但压强不等，其差值由表面弯曲所引起，且液滴半径越小，差值越大。

➤ 平液面的蒸气压强仅决定于温度；但弯曲液面的蒸气压强不仅是温度的函数，而且还与液滴的半径有关。





## (2) 液滴的形成:

液滴形成条件和半径  $r$  的关系:  $r < \frac{2M\sigma}{\rho RT \ln(p_r/p_\infty)} \equiv r_c$   $\longrightarrow$  临界  
半径

$r > r_c \Rightarrow \mu^\alpha > \mu^\beta \Rightarrow$  液滴蒸发, 半径减小;

$\mu^\alpha < \mu^\beta \Rightarrow r > r_c \Rightarrow$  液滴凝结, 半径增大。

讨论:

➤  $p_r > p_\infty$  时, 须存在  $r > r_c$  的液滴 (凝结核心), 才可能出现凝结现象。

➤ 液体中的气泡的研究:

$$\begin{cases} p_r = p^\beta = p^\alpha + 2\sigma/r & p_r > p^\alpha \text{ 才能维持平衡} \\ \ln \frac{p_r}{p_\infty} = -\frac{M}{\rho RT} \frac{2\sigma}{r} & p_r < p_\infty \text{ 才能满足相平衡条件} \end{cases}$$

➤ 液体的过热现象。

➤ 带电微粒作为凝结核, 液滴容易形成。威尔逊云室中高能带电离子径迹的观察、多雷季节雨水的增多; 高能物理中的泡室。

## (二) 二级相变

### ➤ 一级相变:

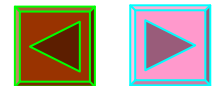
- 特征: 相变时两相的化学势连续, 而化学势对温度和压强的一阶偏导数存在突变。

- 数学表示: 
$$\left. \begin{array}{l} \mu_1 = \mu_2 \\ v_1 \neq v_2 \\ s_1 \neq s_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{即} \\ \text{即} \end{array} \left. \begin{array}{l} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \neq \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \\ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \neq \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \end{array} \right\}$$

表现在相变点上, 两相的体积不相等, 熵也不相等。

- 举例: 气、液、固之间的相变、有几个固相时, 固相之间的相互转变。

- 相平衡曲线的斜率: 
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}$$

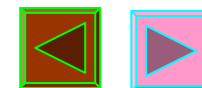


➤ 二级相变:

- 特征: 相变时两相的化学势和化学势的一阶偏导数连续, 化学势的二阶偏导数存在突变。
- 数学表示:

$$\begin{array}{lcl}
 \mu_1 = \mu_2 & & \\
 v_1 = v_2 & \text{即} & \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \\
 s_1 = s_2 & \text{即} & \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \\
 c_{p_1} \neq c_{p_2} & \text{即} & \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \\
 \alpha_1 \neq \alpha_2 & \text{即} & \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial p} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial p} \\
 \kappa_1 \neq \kappa_2 & \text{即} & \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}} \right\}$$

表现在相变点上两相的定压比热, 定压膨胀系数和等温压缩系数均不相等。



- 举例：氦I—氦II相变、超导——正常相变、铁磁体—顺磁体的相变、合金的有序—无序相变。

- 厄任费斯脱方程：

对于二级相变，根据其特征，若对  $T$  求导有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\partial(s_1 - s_2)/\partial T}{\partial(v_1 - v_2)/\partial T} = \frac{c_{p_1} - c_{p_2}}{Tv(\alpha_1 - \alpha_2)} = \frac{\Delta c_p}{Tv\Delta\alpha}$$

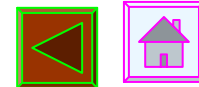
若对  $p$  求导有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\partial(s_1 - s_2)/\partial p}{\partial(v_1 - v_2)/\partial p} = \frac{\alpha - \alpha_{21}}{\kappa_1 - \kappa_2} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa}$$

上面两式称为厄任费斯脱方程，为了自恰，必须有

$$\frac{\Delta c_p}{Tv\Delta\alpha} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa}$$

➤  $n$  级相变特征：相变时两相的化学势和化学势的一阶、二阶、……直到  $(n-1)$  阶偏导数都连续，而化学势的  $n$  阶偏导数存在突变。



### (三) 多元复相系的平衡

#### ■ 多元复相系的平衡条件

假设整个系统是等温等压的，共有  $k$  个组元、 $\phi$  个相，系统没有化学反映。约定：热力学量的上角标  $\alpha$  表示  $\phi$  个相中的任一相，下角标  $i$  表示  $k$  个组元的任一个。在恒温、恒压下，系统平衡的必要条件是  $\delta G = 0$ 。由于  $G = G^1 + G^2 + \cdots + G^\phi$ ，所以

$$(1) \quad \delta G = \sum_{\alpha=1}^{\phi} \delta G^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\phi} \sum_{i=1}^k \mu_i^{\alpha} \delta \nu_i^{\alpha} = 0$$

上式中，各  $\delta \nu_i^{\alpha}$  的变动不是完全独立的，因为每一组元在各相中的总摩尔数不变，即

$$\sum_{\alpha=1}^{\phi} \nu_i^{\alpha} = \nu_i = \text{常量} \quad (i = 1, 2, \cdots, k)$$

因此， $\nu_i^{\alpha}$  的变动  $\delta \nu_i^{\alpha}$  还应满足  $k$  个约束条件：

$$\sum_{\alpha=1}^{\phi} \delta \nu_i^{\alpha} = 0 \quad (i = 1, \cdots, k)$$







## ■ 吉布斯相律

内容：表征包含  $k$  个组元和  $\phi$  个相的多元复相系，在平衡态时有几个独立的状态参量，即有几个自由度。

推导：

(1) 确定一个相需要多少个独立的参量。

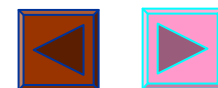
由于某相的平衡性质由该相的化学势决定，根据化学势的定义

$$\mu_i^\alpha = \left[ \frac{\partial G^\alpha(T, p, v_1^\alpha, \dots, v_k^\alpha)}{\partial v_i^\alpha} \right]_{T, p, v_j^\alpha}$$

由上可见， $\mu_i^\alpha$  与广延量  $v_1^\alpha, \dots, v_k^\alpha$  有关。但化学势是强度量，它只能是强度量的函数，因此它只能通过两个广延量之比，如

$v_i^\alpha / v^\alpha \equiv x_i^\alpha$  来依赖于广延量，

$$v^\alpha = \sum_{i=1}^k v_i^\alpha, \quad x^\alpha = \frac{v_i^\alpha}{\sum_{i=1}^k v_i^\alpha}$$



这里的  $v^\alpha$  是  $\alpha$  相中的总摩尔数，而  $x_i^\alpha$  是组元  $i$  在  $\alpha$  相中所占的百分比，这是一个强度量，故明显写出应有

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha(T, p, x_1^\alpha, \dots, x_k^\alpha)$$

$k$  个变量  $x_i^\alpha (i=1, 2, \dots, k)$  还要满足关系

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

所以，每一相的化学势只是  $k+1$  个强度量的函数。

(2) 确定  $\phi$  个相需要多少个独立的参量。

因为每个相需要  $k+1$  个，故  $\phi$  个相需要  $\phi(k+1)$  参量。

(3) 计算整个系统达到平衡时，独立参量的数目。

$$D = (k+1)\phi - (k+2)(\phi-1) \longrightarrow \text{吉布斯相律}$$

多元复相系的自由度数



说明：

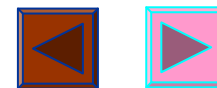
(1) 因  $D \geq 0$ ，所以  $\varphi \leq k + 2$ ，即多元系共存的相数不能超过其组元数加 2。

(2) 相律表达式中的 2 可认为是代表温度与压强两个变量。对于更复杂的情况，如有电磁现象，还有增加电磁变量等。

(3) 在上面的讨论中，假定每一组都有  $k$  个组元。如果某一相的组元少一个，但是自由度不变。这是因为此时

$$D = (\varphi - 1)(k + 1) + k - [(\varphi - 1)(k - 1) + \varphi - 2 + 2(\varphi - 1)] = k - \varphi + 2$$

因而  $k$  应理解为系统的总组元数，而不是每一相的组元数。



## \* 四、化学平衡

注：本节只讨论理想气体的化学反应。

### (一) 化学平衡条件

#### 1、化学反应的表述

(1) 单相化学反应方程 
$$\sum_{i=1}^k a_i A_i = 0$$

其中  $A_i$  是  $i(i=1,2,3,\dots,k)$  组元的化学符号， $a_i$  是反应方程中  $i$  组元的系数，称为配比系数。

#### (2) 说明：

- ▶ 上式规定： $a_i$  为正代表生成物，为负代表反应物。也可反过来规定。
- ▶ 化学反应发生时，有

$$\frac{\delta v_1}{a_1} = \frac{\delta v_2}{a_2} = \dots = \frac{\delta v_k}{a_k} = \delta v$$

$\delta v$  是共同的比例系数。

$\delta v > 0$  反应正向进行，

$\delta v < 0$  反应负向进行。



## 2、化学反应的平衡条件

(1) 基本概念：假设在一定条件下，多元系中有化学反应进行。当反应进行到正反应速度和负反应速度相等时，系统中各组元的数量不再随时间发生变化，各反应物和生成物的浓度保持相对恒定。这时，系统中的化学反应达到平衡。所谓反应速度，就是单位时间内反应物或生成物的改变量。

说明：动态平衡；特定条件下暂时的平衡。

(2) 平衡条件：
$$\sum_i^k a_i \mu_i = 0$$

说明：

➤ 化学平衡条件是一个联系  $T$ 、 $p$  和反应达到平衡后各组元浓度

$x_i (i = 1, 2, \dots, k)$  的方程。

➤ 
$$\sum_i^k a_i \mu_i \delta v < 0 \Rightarrow \begin{cases} \sum_i^k a_i \mu_i < 0, \text{ 则 } \delta v < 0, \text{ 反应正向进行} \\ \sum_i^k a_i \mu_i > 0, \text{ 则 } \delta v < 0, \text{ 反应负向进行} \end{cases}$$



## (二) 混合理想气体的性质

设混合理想气体含有  $k$  个组元，各组元的摩尔数分别为  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k$ ，其共同温度为  $T$ ，体积为  $V$ 。

### 1、状态方程

$$PV = (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_k)$$

且有  $\frac{p_i}{p} = \frac{\nu_i}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_k} = x_i$  其中  $x_i$  即为  $i$  组元的浓度。

### 2、吉布斯函数和熵

$$G = \sum_i^k \nu_i \mu_i = \sum_i^k \nu_i RT [\varphi_i + \ln(x_i p)]$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \nu_i} = \sum_i^k \nu_i \left[ \int \frac{C_{p_i}}{T} dT - RT \ln(x_i p) + s_{i0} \right]$$

说明：混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和；吉布斯函数同理。



### 3、焓 和内能

$$H = \sum_i^k \nu_i \left[ \int c_{p_i} dT + h_{i0} \right] \quad U = \sum_i^k \nu_i \left[ \int c_{V_i} dT + u_{i0} \right]$$

说明：混合理想气体的焓或内能是化学纯的各组元的焓或内能之和，它们只是温度的函数。

### 4、吉布斯佯谬

将前面的熵方程改写成 
$$S = \sum_i^k \nu_i \left[ \int \frac{c_{p_i}}{T} dT - RT \ln p + S_{i0} \right] + C$$

其中  $C = -R \sum_i^k \nu_i \ln x_i > 0$  。

假定  $i=2$  ，摩尔数各为  $\nu/2$  ，则混合后熵增  $C = \nu R \ln 2$  。不论性质如何，只要它们有所不同，结果都正确。但若两种气体本来就是一种气体，则  $C=0$  。这个结果与上式矛盾，这就是吉布斯佯谬。

解释：统计物理学中，考虑粒子全同性后，  $C=0$  。





### (三) 理想气体的化学平衡

#### 1、质量作用定理

$$\prod_i^k p_i^{a_i} = K_p(T) \quad \text{该式给出气体反应达平衡时各组元的分压}$$

的关系。 $K_p(T)$  定压平衡恒量。

讨论：

(1) 定理的另一表达式  $\prod_i^k x_i^{a_i} = K$ ,  $K = K_p \cdot p^{-\sum_i^k a_i} = K_p p^{-a}$

(2) 平衡恒量的计算。

(3) 平衡恒量也可直接由实验测定。

(4) 已知平衡恒量，由质量作用定理求反应达到平衡时各组元的摩尔数。

(5) 若平衡条件不满足，反应就要继续进行，有

$$\sum_i^k a_i \mu_i < 0 \Rightarrow \sum_i^k a_i [\varphi_i + \ln p_i] < 0 \quad \text{或} \quad K_p > \prod_i^k p_i^{a_i}$$



## 2、范托夫方程

$$\frac{d}{dT} \ln K_p = \frac{1}{RT^2} \sum_i a_i \left[ \int c_{p_i} dT + h_{i0} \right] = \frac{1}{RT^2} \sum_i a_i h_i = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

式中  $h_i$  为  $i$  组元的比焓,  $\Delta H = \sum_i a_i h_i$  为化学反应后系统焓的改变。  
说明:

(1) 等温等压下化学反应中所吸收的热力等于焓的变化, 该热量称为化学反应热。

(2) 利用范托夫方程一次积分求平衡恒量。

(3) 反应吸热,  $\Delta H > 0$ , 则  $K_p$  随温度升高而增大, 生成物增多;

反应放热,  $\Delta H < 0$ , 则  $K_p$  随温度升高而变小, 反应物增多。

**作业:** 课后思考题及习题1—3。



# 齐次函数及其欧拉定理

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

$$(1) \quad f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

则称该函数  $f$  为  $x_1, x_2, \dots, x_k$  的  $m$  次齐次函数，将 (1) 式两边对  $\lambda$  求导数后，再令  $\lambda = 1$ ，可得

$$(2) \quad \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf$$

此即齐次函数的欧拉定理。

