

## § 4.2 化学势

**化学势**：混合物中组分B的偏摩尔吉布斯函数  $G_B$

### 1. 多组分单相系统的热力学公式

将  $U$ 、 $H$ 、 $A$ 、 $G$  表示成如下函数关系

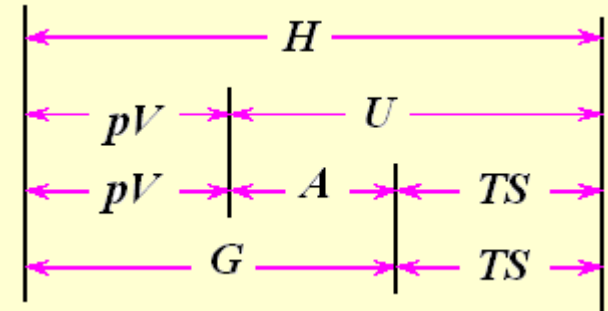
$$U = U(S, V, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

$$H = H(S, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

$$A = A(T, V, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

$$G = G(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_B} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_B} dV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_C} dn_B \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_B} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_C} dn_B \\ dA &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_B} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_B} dV + \sum_B \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C} dn_B \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} dn_B \end{aligned}$$



$$dU = d(G - pV + TS)$$

$$dH = d(G + TS)$$

$$dA = d(G - pV)$$

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \\ dU &= TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \end{aligned}$$

更为普遍的  
热力学  
基本方程

化学势广义定义

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}$$

狭义定义

非偏摩尔量

偏摩尔量

## 2. 多组分多相系统的热力学公式

对多组分多相系统中的、...，每一个相，有

$$dG(\alpha) = -S(\alpha)dT + V(\alpha)dp + \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)$$

$$dG(\beta) = -S(\beta)dT + V(\beta)dp + \sum_B \mu_B(\beta)dn_B(\beta)$$

.....

对系统内所有的相求和  
因各相的 $T, p$ 均相同

$$dG = dG(\alpha) + dG(\beta) + \dots = \sum_{\alpha} dG(\alpha)$$

$$\begin{aligned} dG &= -\sum_{\alpha} S(\alpha)dT + \sum_{\alpha} V(\alpha)dp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) &= -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \\ dU &= Td\sum_{\alpha} S(\alpha) - pd\sum_{\alpha} V(\alpha) + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) &= TdS - pdV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \\ dH &= Td\sum_{\alpha} S(\alpha) + \sum_{\alpha} V(\alpha)dp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) &= TdS + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \\ dA &= -\sum_{\alpha} S(\alpha)dT - p\sum_{\alpha} V(\alpha) + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) &= -SdT - pdV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \end{aligned}$$

**适用条件：**封闭或开放系统发生 $pVT$ 变化、相变化和化学变化过程。

多组分多相系  
统热力学公式

### 3. 化学势判据及应用举例

恒温恒压下，若系统中存在有多相（ $\alpha, \beta, \dots$ ），多组分（B, C ...），则： $dG = dG(\alpha) + dG(\beta) + \dots$

$$= \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) + \sum_B \mu_B(\beta) dn_B(\beta) + \dots$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$$

$$dT=0, dp=0, W=0$$

$dG$   $\left\{ \begin{array}{l} <0 \text{ 自发过程} \\ =0 \text{ 平衡状态} \\ >0 \text{ 非自发过程} \end{array} \right.$

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$$

$\left\{ \begin{array}{l} <0 \text{ 自发过程} \\ =0 \text{ 平衡状态} \\ >0 \text{ 非自发过程} \end{array} \right.$

化学势判据

化学势在相平衡中的应用



### 3. 化学势判据及应用举例

设 $I_2$  在  $CCl_4$  相中的化学势为  $\mu_{I_2}(CCl_4)$

设 $I_2$  在  $H_2O$  相中的化学势为  $\mu_{I_2}(H_2O)$

系统自由能的总变化： $dG = dG(H_2O) + dG(CCl_4)$

$$= \mu_{I_2}(H_2O)dn_{I_2}(H_2O) + \mu_{I_2}(CCl_4)dn_{I_2}(CCl_4)$$

$$\because -dn_{I_2}(H_2O) = dn_{I_2}(CCl_4)$$

$$\therefore dG = [\mu_{I_2}(CCl_4) - \mu_{I_2}(H_2O)]dn_{I_2}(CCl_4)$$

当转移过程自发进行时： $dG < 0$

$$\therefore [\mu_{I_2}(CCl_4) - \mu_{I_2}(H_2O)]dn_{I_2}(CCl_4) < 0$$

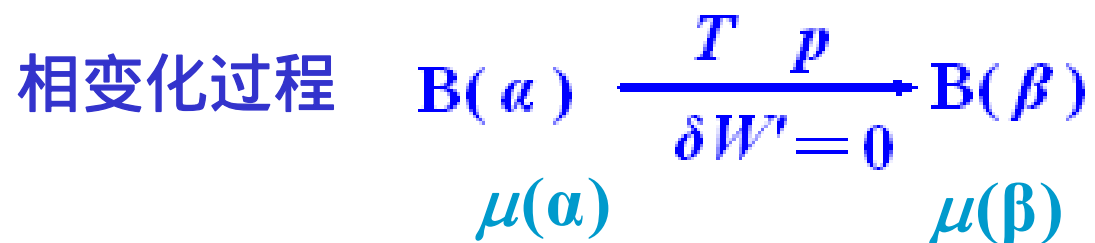
$$\because dn_{I_2}(CCl_4) > 0 \quad \therefore [\mu_{I_2}(CCl_4) - \mu_{I_2}(H_2O)] < 0$$

$$\text{即} \quad \mu_{I_2}(CCl_4) < \mu_{I_2}(H_2O) \quad \text{自发}$$

**$I_2$ 从化学势较大的 $H_2O$ 相，自发向化学势较小的 $CCl_4$ 相中转移**



### 3. 化学势判据及应用举例



$$dn(\alpha) = -dn(\beta) \quad dn(\beta)$$

$$\begin{aligned} dG &= \mu(\alpha)dn(\alpha) + \mu(\beta)dn(\beta) \\ &= [\mu(\beta) - \mu(\alpha)]dn(\beta) \end{aligned}$$

若相变化能自发进行，则： $dG < 0$

$$\therefore \mu(\beta) < \mu(\alpha)$$

若两相处于平衡状态

$$\mu(\beta) = \mu(\alpha)$$



### 3. 化学势判据及应用举例

恒温恒压下，若系统中存在有多相（ $\alpha, \beta, \dots$ ），多组分（B, C ...），则： $dG = dG(\alpha) + dG(\beta) + \dots$

$$= \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) + \sum_B \mu_B(\beta) dn_B(\beta) + \dots$$

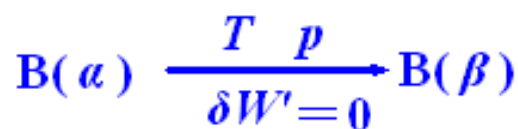
$$= \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$$

$$dT=0, dp=0, W=0$$

$dG$   $\left\{ \begin{array}{l} <0 \text{ 自发过程} \\ =0 \text{ 平衡状态} \\ >0 \text{ 非自发过程} \end{array} \right.$

$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$   $\left\{ \begin{array}{l} <0 \text{ 自发过程} \\ =0 \text{ 平衡状态} \\ >0 \text{ 非自发过程} \end{array} \right.$

化学势判据



$\mu(\beta) < \mu(\alpha)$  相变化能自发进行  
 $\mu(\beta) = \mu(\alpha)$  两相处于平衡状态

恒温恒压下，任一物质B在两相中（具有相同的分子形式）化学势不等，相变化自发朝着化学势减少的方向进行；若两相的化学势相等，两相处于相平衡状态。