

第五章 多组元系统、化学平衡

- 5.1 多组元单相系统
- 5.2 理想混合气体和理想混合物
- 5.3 多元复相系统
- 5.4 多元复相平衡条件
- 5.5 Gibbs 相律例子
- 5.6 多元复相系统的例子
- 5.7 化学平衡

5.1 多组元单相系统

参量

均匀的、含有 k 个组元的系统

- 原始参量

热学参量: T ; 力学参量: p ; 几何参量: V ; $\cdots$;

化学参量: $N_1, N_2, \cdots, N_k$

或者: $T, p, V, M_1 = N_1 m_1, M_2 = N_2 m_2, \cdots, M_k = N_k m_k$

N_i : i -th 组元的摩尔数; m_i : i -th 组元的原子量

- 高级参量

内能 U , 熵 S , 自由能 F , Gibbs 自由能 G , $\cdots$

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \cdots, N_k)$$

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \cdots, N_k) = U - TS$$

$$G = G(T, p, N_1, N_2, \cdots, N_k) = F + pV$$

化学势

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \cdots \mu_k dN_k$$

$$T = T(S, V, N_1, \cdots, N_k) = T(S, V, \{N_i\})$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \cdots, N_k} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}}$$

$$p = p(S, V, \{N_i\}) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}}$$

$$\mu_1 = \mu_1(S, V, N_1, N_2, \cdots, N_k) = \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S, V, N_2, \cdots, N_k} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S, V, \{N_{i \neq 1}\}}$$

$$\mu_i = \mu_i(S, V, \{N_j\}) = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, \{N_{j \neq i}\}}$$

化学势

$$F = F(T, V, \{N_i\})$$

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

$$S = S(T, V, \{N_i\}) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V\{N_i\}}$$

$$\mu_i = \mu(T, V, \{N_i\}) = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{TV\{N_{j \neq i}\}}$$

$$G = G(T, p, \{N_i\})$$

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

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

$$\mu_i = \mu_i(T, p, \{N_i\}) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{Tp\{N_{j \neq i}\}}$$

Maxwell 关系

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T\{N_i\}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V\{N_i\}}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{TV\{N_{j \neq i}\}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V\{N_j\}}$$

化学势随温度的改变

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{TV\{N_{j \neq i}\}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T\{N_j\}}$$

化学势随体积的改变

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{TV\{N_{k \neq j}\}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}\right)_{TV\{N_{k \neq i}\}}$$

组元会影响其他组元

Maxwell 关系

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T\{N_i\}} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p\{N_i\}}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{Tp\{N_{j \neq i}\}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p\{N_j\}} \quad \text{化学势随温度的改变}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{Tp\{N_{j \neq i}\}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T\{N_j\}} \quad \text{化学势随压强的改变}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{Tp\{N_{k \neq j}\}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}\right)_{Tp\{N_{k \neq i}\}} \quad \text{组元会影响其他组元}$$

Gibbs-Duhem 关系

单组元

$$G(T, p, N) = Ng(T, p) = N\mu(T, p)$$

$$u = Ts - pv + g = Ts - ps + \mu$$

$$N = N_1 + N_2 + \cdots + N_k = \sum_i N_i$$

$$x_i = N_i/N \quad \sum_i x_i = 1$$

☞ $k-1$ 个强度量 + 一个广延量 N

$$U = Nu \quad S = Ns \quad V = Nv \cdots$$

$$U = U(Ns, Nv, \{Nx_i\}) = Nu(s, v, \{x_i\})$$

$$dU = Ndu + u dN$$

$$= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$= NTds - Npdv + N \sum_i \mu_i dx_i + (Ts - pv + \sum_i x_i \mu_i) dN$$

$$u = u(s, v, \{x_i\}) = Ts - pv + \sum_i x_i \mu_i$$

☞ Gibbs-Duhem 关系

$$du = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dx_i$$

☞ 仍把 x_i 看成 k 个独立变量

☞ 考虑强度量时，总摩尔数 N 起的作用并不大 $\Rightarrow$ 冗余参数。

Gibbs-Duhem 关系

$$u = Ts - pv + \sum_i x_i \mu_i \qquad du = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dx_i$$

$$U = TS - pV + \sum_i N_i \mu_i$$

$$G = G(T, p, \{N_i\}) = U - TS + pV = \sum_i N_i \mu_i = N \sum_i x_i \mu_i(T, p, \{x_i\})$$

$$g = g(T, p, \{x_i\}) = G/N = \sum_i x_i \mu_i$$

$$dg = -sdT + vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dx_i \qquad \boxed{\sum_i x_i = 1, \text{ 只有 } k-1 \text{ 个独立的 } x_i}$$

Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{\{x_i\}} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{\{x_i\}} \qquad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right)_{Tp\{x_{k \neq j}\}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial x_i}\right)_{Tp\{x_{k \neq i}\}} \qquad \dots$$

巨势

$$J = J(T, V, \{\mu_i\}) = F - \sum_i N_i \mu_i$$

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

$$dJ = -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i$$

$$\begin{aligned} J &= F - \sum_i N_i \mu_i = F - G = F - (F + pV) = -pV \\ &= -p(T, V, \{\mu_i\})V \end{aligned}$$

🔗 这里的压强是以温度、体积和化学势为自变量，和普通状态方程不同。例如从理想气体的状态方程 $J = -pV = -NRT$ ，把 N 当成自变量时并不包含所有热力学性质。必须 $J = -pV = -N(T, V, \mu)RT$ 才是特性函数。

🔗 巨势主要用于处理和粒子源接触的系统

🔗 统计物理中巨势可以用巨正则系综计算

5.2 混合理想气体

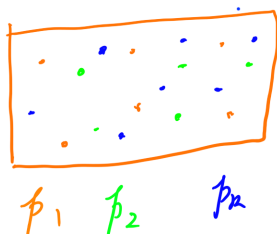
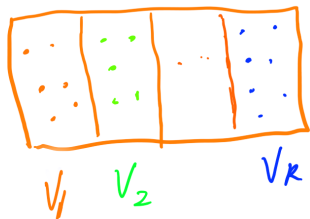
k 个组元, $N_1 = Nx_1, N_2 = Nx_2, \dots, N_k = Nx_k, N = \sum_i N_i, x_i = N_i/N$

$$pV_i = N_iRT \quad \text{分体积定律}$$

$$p\left(\sum_i V_i\right) = pV = \left(\sum_i N_i\right)RT = NRT$$

$$p_iV = N_iRT \quad \text{分压定律}$$

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{N_iRT}{V} = \sum_i x_i \frac{NRT}{V} = \frac{NRT}{V}$$



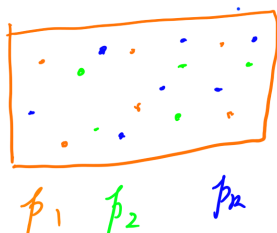
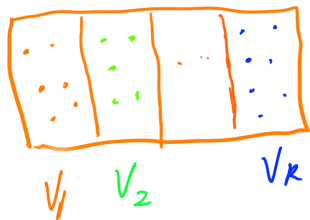
5.2 混合理想气体

混合熵：一开始每种气体处于纯净的分离状态，各自占据一个小体积（分体积 V_i ）； $\Rightarrow$ 每种气体自由膨胀，占据体积 $V \Rightarrow$ 混合气体

$$S_i^{init} = S_{i0} + N_i R \ln V_i \quad S_i^{final} = S_{i0} + N_i R \ln V \quad \Delta S_i = N_i R \ln \frac{V}{V_i}$$

$$\begin{aligned} S^{final} &= S^{init} + \sum_i \Delta S_i = S^{init} + \sum_i N_i R \ln \frac{V}{V_i} = S^{init} + NR \sum_i \frac{N_i}{N} \ln \frac{N}{N_i} \\ &= S^{init} - NR \sum_i x_i \ln x_i = S^{init} + S^{mix} \end{aligned}$$

$$U^{final} = U^{init} \Rightarrow F^{final} = F^{init} - TS^{mix} \quad G^{final} = G^{init} - TS^{mix}$$



理想混合物里的化学势

纯净的 i -th 组元的化学势为

$$\mu_i^0(T, p) = g_i(T, p) = \phi_i(T) + RT \ln p$$

混合后每个组元的化学势改变，一般来说依赖于其它组元的比例

$$\mu_i = \mu_i(T, p, \{x_j\})$$

$$\begin{aligned} G &= \sum_i N_i g_i(T, p) + NRT \sum_i x_i \ln x_i = N \sum_i x_i [g_i(T, p) + RT \ln x_i] \\ &= N \sum_i x_i \mu_i(T, p, \{x_j\}) \end{aligned}$$

$$\mu_i(T, p, \{x_j\}) = g_i(T, p) + RT \ln x_i$$

理想混合气体中每个组元的化学势只和自己的比例有关

$$= \phi_i(T) + RT \ln p + RT \ln x_i = \phi_i(T) + RT \ln(x_i p) = g_i(T, p_i)$$

● 理想混合气体中的 i 组元在 (T, p, x_i) 状态下的化学势和纯净物在 $(T, x_i p)$ 状态下的化学势相同。

🔗 理想混合物: $\mu_i(T, p, \{x_j\}) = g_i(T, p) + RT \ln x_i$

🔗 稀溶液和合金也近似成立

5.3 多元复相系统 参量

k -个组元，系统分为不同的 ϕ 部分，每部分内部均匀 $\Rightarrow \phi$ 个相

- ☞ 达到平衡之后，每个相的温度相同（热平衡）；
不考虑界面的影响时，每个相的压强相同（力学平衡）

$$\begin{aligned} T, p, V^I, N_1^I, N_2^I, \dots, N_k^I \\ V^{II}, N_1^{II}, N_2^{II}, \dots, N_k^{II} \\ V^\phi, N_1^\phi, N_2^\phi, \dots, N_k^\phi \end{aligned}$$

$$T, p, V^\sigma, \{N_i^\sigma\}, \quad \sigma = I, \dots, \phi; i = 1, \dots, k$$

独立变量： T, p, N_i^σ ，共有 $2 + \phi \times k$ 个独立变量

变量

可以用强度量来表示系统性质

$$T, p, v^I = \frac{V^I}{N^I}, x_1^I = \frac{N_1^I}{N^I}, \dots, x_k^I = \frac{N_k^I}{N^I}, \quad N^I = \sum_i N_i^I$$

$$v^\phi = \frac{V^\phi}{N^\phi}, x_1^\phi = \frac{N_1^\phi}{N^\phi}, \dots, x_k^\phi = \frac{N_k^\phi}{N^\phi}, \quad N^\phi = \sum_i N_i^\phi$$

$$T, p, v^\sigma, \{x_i^\sigma\}, \quad N^\sigma = \sum_i N_i^\sigma \quad \boxed{\text{冗余变量}}$$

$$\sum_i x_i^\sigma = 1 \quad \Rightarrow \quad \text{每个相有 } k-1 \text{ 个独立的 } x_i$$

独立参量: $T, p, \{x_i^\sigma\}$, 共有 $2 + \phi(k-1)$ 个;

以及: $\{N^\sigma\}$, ϕ 个冗余参量。

热力学函数

每个相内部可以定义各自的热力学量

$$U^I, S^I, F^I, G^I; U^{II}, S^{II}, F^{II}, G^{II}; \dots; U^\phi, S^\phi, F^\phi, G^\phi$$

$$U^\sigma = U^\sigma(S^\sigma, V^\sigma, \{N_i^\sigma\}) \quad \sigma = I, II, \dots, \phi$$

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + \sum_i \mu_i^\sigma dN_i^\sigma$$

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sum_i \mu_i^\sigma dN_i^\sigma$$

总的广延量为每个相的广延量之和

$$U = \sum_\sigma U^\sigma \quad S = \sum_\sigma S^\sigma \quad \dots \quad N_i = \sum_\sigma N_i^\sigma$$

$$G = G(T, p, \{N_i^\sigma\}) = \sum_\sigma G^\sigma(T, p, \{N_i^\sigma\})$$

$$dG = \sum_\sigma dG^\sigma = \sum_\sigma \left[-S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sum_i \mu_i^\sigma dN_i^\sigma \right]$$

$$= -SdT + Vdp + \sum_{\sigma i} \mu_i^\sigma dN_i^\sigma$$

5.4 多元复相平衡条件

保持温度、压强不变，每个组元可以在不同相里跑动，直到平衡，在无化学反应时

$$N_i = \sum_{\sigma} N_i^{\sigma} \quad \boxed{N_i \text{ 守恒}}$$

$$0 = \delta N_i = \sum_{\sigma} \delta N_i^{\sigma} \Rightarrow \delta N_i^I = - \sum_{\sigma=II}^{\phi} \delta N_i^{\sigma}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\sigma i} \mu_i^{\sigma} dN_i^{\sigma}$$

$$\begin{aligned} \delta G &= \sum_{i=1}^k \sum_{\sigma=I}^{\phi} \mu_i^{\sigma} \delta N_i^{\sigma} = \sum_{i=1}^k \left[-\mu_i^I \sum_{\sigma=II}^{\phi} \delta N_i^{\sigma} + \sum_{\sigma=II}^{\phi} \mu_i^{\sigma} \delta N_i^{\sigma} \right] \\ &= \sum_i^k \sum_{\sigma=II}^{\phi} (\mu_i^{\sigma} - \mu_i^I) \delta N_i^{\sigma} \end{aligned}$$

Gibbs 相律

- 独立强度量: $2 + (k - 1)\phi$ 个
 $T, p, \{x_i^I\}$;
- ϕ 个冗余的广延量: N^σ
- 平衡约束条件:
 $\mu_i^I = \mu_i^{II} = \cdots = \mu_i^\phi$, 共有 $(\phi - 1)k$ 个

Gibbs 相律

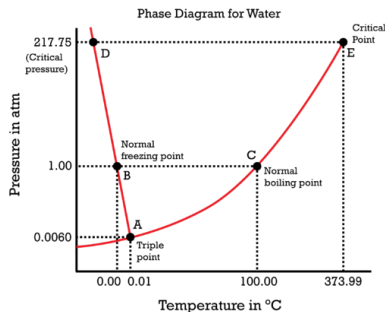
独立的强度量个数 $D = 2 + (k - 1)\phi - (\phi - 1)k = 2 + k - \phi$

5.5 Gibbs 相律例子

单组元相律

单组元, $k = 1$, ϕ 相中系统的自由度: $D = 2 + k - \phi = 3 - \phi$

- 单相 $\phi = 1$, $D = 2$
温度 T 和压强 p 均可独立变动
- 两相 $\phi = 2$, $D = 1$
两相共存, T , p 只有一个可以自由变动
熔点/沸点 $\cdots$: $T = T(p)$; 饱和蒸气压 $p = p(T)$
- 三相点 $\phi = 3$, $D = 0$
三相共存时, 温度和压强均确定, 三相点: $T = T_t$, $p = p_t$



两组元 Gibbs 相律

两组元 $k = 2 \Rightarrow D = 2 + k - \phi = 4 - \phi$, 例如盐水溶液

● 单相 $\phi = 1, D = 3$

独立变量 T, p , 浓度 $x = x_{salt} = \frac{N_{salt}}{N_{salt} + N_{water}}$

水的比例: $x_{water} = 1 - x = 1 - x_{salt} = \frac{N_{water}}{N_{salt} + N_{water}}$

🔍 化学中一般用质量百分比

$$y = \frac{xm_{salt}}{xm_{salt} + (1-x)m_{water}} \Rightarrow x = \frac{ym_{water}}{ym_{water} + (1-y)m_{salt}}$$

● 两相共存 $\phi = 2, D = 2$

● 饱和溶液 + 盐

独立变量 T, p : 饱和浓度 $x^s = x^s(T, p)$

● 溶液 + 冰

独立变量 p, x : $T = T(p, x)$, 冰点随着压强、溶液浓度改变
或者 T, x : $p = p(T, x)$

● 溶液 + 蒸汽

独立变量 p, x : $T = T(p, x)$, 沸点随压强和溶液浓度变化; 或者 T, x : $p = p(T, x)$, 饱和蒸气压随温度和溶液浓度变化

两组元 Gibbs 相律

两组元 $k = 2 \quad \Rightarrow \quad D = 2 + k - \phi = 4 - \phi$, 例如盐水溶液

- 三相共存 $\phi = 3, D = 1$

- 溶液 + 冰 + 蒸汽

- 独立变量 x , 三相点随浓度变化 $T = T_t(x), p = p_t(x)$

- 饱和溶液 + 盐 + 冰 (或者蒸汽)

- 四相共存 $\phi = 4, D = 0$

- 饱和溶液 + 盐 + 冰 + 蒸汽: 温度、压强和浓度均确定

5.6 多元复相系统的例子

渗透压

$$\mu_w^I(T, p_I) = g_w(T, p)$$

纯净水

$$\mu_w^{II}(T, p_{II}, \{x_j\})$$

盐水

$$= g_w(T, p_{II}) + RT \ln x_w$$

$$= g_w(T, p + \Delta p) + RT \ln x_w$$

$$\simeq g_w(T, p) + \left(\frac{\partial g_w}{\partial p} \right)_T \Delta p + RT \ln x_w$$

$$= g_w(T, p) + v_w \Delta p + RT \ln x_w$$

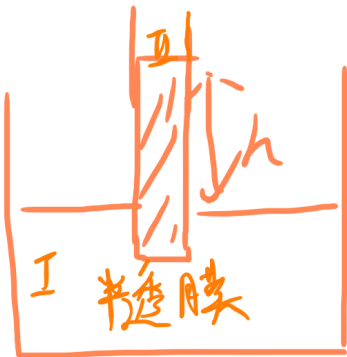
$$\Delta p = -\frac{RT}{v_w} \ln x_w = -RT \rho_w \ln(1 - x) = \rho g h$$

ρ 质量密度

$$\simeq RT \rho_w x \Leftarrow x_w = 1 - x$$

x 溶质摩尔浓度, $\rho_w = 1/v_w$ 摩尔密度

$$h = \frac{RT \rho_w x}{\rho g} = 1.4 \times 10^4 \times x(m) \quad \text{室温下}$$



👉 室温下, 生理盐水的渗透压接近 6 atm ~ 60 米水柱的高度

👉 植物从根部抽水最高高度 ~ 100 m

杂质对冰点/沸点的影响

假设：只有溶液里有杂质，固体和蒸汽里都没有杂质

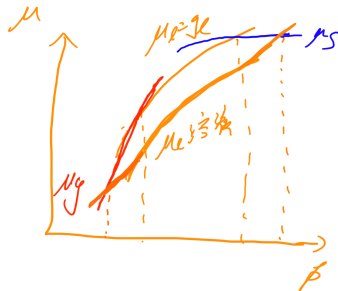
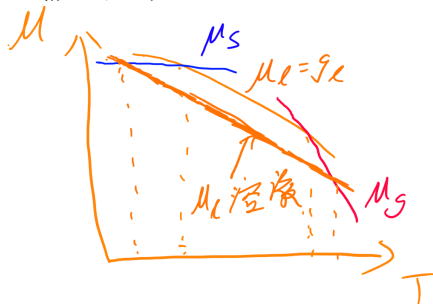
$$\mu_l(T, p, \{x_j\}) = g_l(T, p) + RT \ln x_l < g_l(T, p)$$

溶液里溶剂化学势降低

⇒ 冰点降低，沸点升高，液态的存在范围变大

⇒ 一般情况：融化压强变大，饱和蒸气压减小

⇒ 撒盐化雪...



溶液的熔点、沸点

压强 p 下，纯净物的熔点 T^* : $g_s(T^*, p) = g_l(T^*, p)$ 。溶液中，杂质摩尔浓度 x 。固体和溶液共存时

$$g_s(T, p) = \mu_s(T, p) = \mu_l(T, p, x) = g_l(T, p) + RT \ln(1 - x)$$

$$T = T^* + \Delta T,$$

$$g_s(T^* + \Delta T, p) = g_l(T^* + \Delta T, p) + RT \ln(1 - x)$$

$$g_s(T^*, p) - s_s \Delta T = g_l(T^*, p) - s_l \Delta T + R(T^* + \Delta T) \ln(1 - x)$$

$$[s_l - s_s - R \ln(1 - x)] \Delta T = RT^* \ln(1 - x)$$

$$\Delta T = \frac{RT^* \ln(1 - x)}{s_l - s_s - R \ln(1 - x)} = \frac{RT^{*2} \ln(1 - x)}{T^*(s_l - s_s) - RT^* \ln(1 - x)}$$

$$= \frac{RT^{*2} \ln(1 - x)}{L - RT^* \ln(1 - x)} \simeq -\frac{RT^* x}{L + RT^* x} T^*$$

简单二元系统相图 I

溶液可以任意浓度混合，固体相完全不溶解，例如金 - 铉

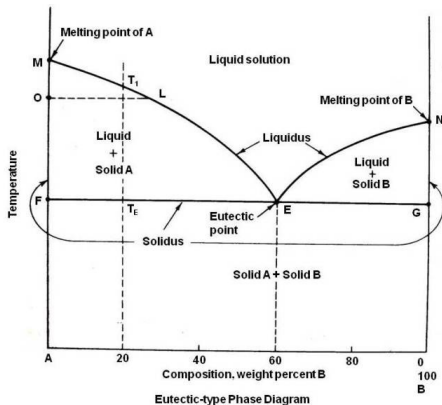
- 溶液混合导致熔点降低
- Eutectic point, 低共熔点
- 冶金业里具有重要应用
例如青铜熔点比铜要低
- 相变过程：

温度降低过程：

均匀溶液 $\xrightarrow{T_1}$

饱和溶液 + 纯净物

$\xrightarrow{T_E}$ 固体混合物



简单二元系统相图 II:

溶液可以任意浓度混合，蒸汽里也可以任意浓度混合。

可能的自由参数： $T, p, x_1^v (x_2^v = 1 - x_1^v), x_1^l (x_2^l = 1 - x_1^l)$;

两相平衡时， $D = 2 + k - \phi = 2 \Rightarrow x_1^v = x_1^v(T, p), x_1^l = x_1^l(T, p)$

$$\mu_i^v = g_i^v + RT \ln x_i^v = \mu_i^l = g_i^l + RT \ln x_i^l$$

假设蒸汽相近似为理想气体： $g_i^v(T, p) = \phi_i(T) + RT \ln p$,

且 i -th 组元的饱和蒸气压 $p_i^*(T)$,

$$g_i^v(T, p_i^*) = g_i^l(T, p_i^*)$$

纯净物相平衡条件

$$g_i^l(T, p) = g_i^l[T, p_i^* + (p - p_i^*)] \simeq g_i^l(T, p_i^*) + v_i^l(p - p_i^*)$$

$$\simeq g_i^l(T, p_i^*) = g_i^v(T, p_i^*) = g_i^v(T, p) + RT \ln p_i^*/p$$

$$\mu_i^v = g_i^v(T, p) + RT \ln x_i^v = \mu_i^l = g_i^v(T, p) + RT \ln \frac{p_i^*}{p} + RT \ln x_i^l$$

$$\Rightarrow x_i^v p = x_i^l p_i^*(T) \quad \Rightarrow \text{两个方程，以及 } x_1^\sigma + x_2^\sigma = 1 \Rightarrow \text{定出 } x_i^\sigma$$

☞ Rault's law: 蒸汽里某个成分的分压是该成分的饱和蒸汽压和溶液里该成分浓度之积

简单二元系统相图 II:

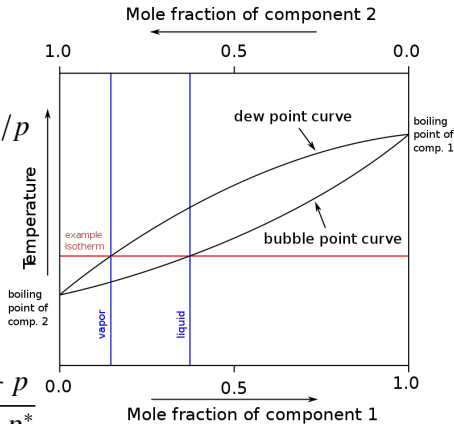
$$x_1^v = x_1^l p_1^* / p \quad x_2^v = x_2^l p_2^* / p$$

$$1 = x_1^l p_1^* / p + (1 - x_1^l) p_2^* / p$$

$$\frac{p - p_2^*}{p} = x_1^l \times \frac{p_1^* - p_2^*}{p}$$

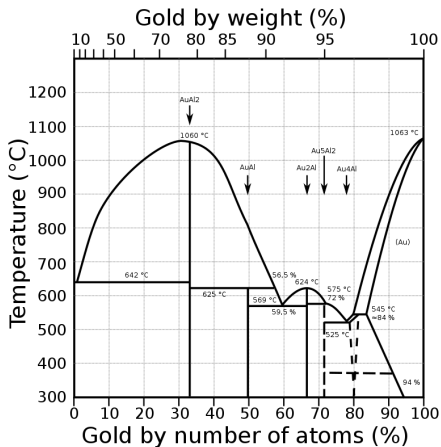
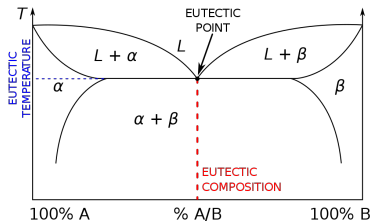
$$x_1^l = \frac{p - p_2^*}{p_1^* - p_2^*} \quad x_2^l = \frac{p_1^* - p}{p_1^* - p_2^*}$$

$$x_1^v = \frac{p_1^*}{p} \frac{p - p_2^*}{p_1^* - p_2^*} \quad x_2^v = \frac{p_2^*}{p} \frac{p_1^* - p}{p_1^* - p_2^*}$$



- ☞ If $p_2^*(T) < p < p_1^*(T) \Rightarrow x_1^v > x_1^l; \quad x_2^v < x_2^l$
- ☞ 蒸汽和溶液中成分不同
- ☞ 露点和气泡点
- ☞ 两条饱和曲线之间的状态是不存在的

更复杂的相图



5.7 化学平衡

- 不同物质可以发生化学反应
化学反应式： $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$
- 反应方向，反应达到平衡时的条件？
- 如何控制外界条件（例如温度、压强）来控制反应方向？

改写化学反应式： $2NH_3 - N_2 - 3H_2 = 0$

☞把生成物放到前面，符号为正；反应物在后，符号为负。

一般情况： $\sum_i \nu_i A_i = 0$ ， A_i ： i -th 组元分子式， ν_i 化学反应系数

化学平衡

只有一种化学反应: $\sum_i \nu_i A_i = 0$

- 参量: $T, p, \{N_i\}$

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

- N_i 不独立

$$\Delta N_1 : \Delta N_2 : \cdots : \Delta N_i : \cdots = \nu_1 : \nu_2 : \cdots : \nu_i : \cdots$$

$$\Rightarrow \Delta N_i = \nu_i \xi$$

ξ : 化学反应度, ξ 越大, 生成物越多

- 温度、压强不变时反应方向和平衡条件

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta N_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) \xi = -A \xi \leq 0$$

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

化学亲和势

反应方向和平衡条件

化学反应: $\sum_i \nu_i A_i = 0$, $\Delta N_i = \nu_i \xi$

$$0 \leq \Delta G = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) \xi = -A\xi$$

- If $A > 0 \Rightarrow \xi > 0$: 正向反应, 生成物增多, 反应物减少
- If $A < 0 \Rightarrow \xi < 0$: 反向反应, 生成物减少, 反应物增加
- If $A = 0 \Rightarrow \xi$ 任意: 反应平衡

控制气体反应方向方法

假设所有组元都是理想气体,

$$\mu_i(T, p, \{x_j\}) = g_i(T, p) + RT \ln x_i$$

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i = - \sum_i \nu_i g_i(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln x_i$$

$$= - \sum_i \nu_i g_i(T, p) - RT \ln \left(\prod_i x_i^{\nu_i} \right)$$

$$K = \prod_i x_i^{\nu_i}$$

化学平衡常数: K 越大, 生成物越多

$$\ln K = \ln K(T, p) = - \frac{\sum_i \nu_i g_i(T)}{RT} \quad \Leftarrow \quad \text{平衡时 } A = 0$$

控制气体反应方向方法

$$K = \prod_i x_i^{\nu_i}$$

化学平衡常数： K 越大，生成物越多

$$\ln K = \ln K(T, p) = -\frac{\sum_i \nu_i g_i}{RT}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p &= -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i g_i \\ &= \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i (Ts_i + g_i) = \frac{\sum_i \nu_i h_i}{RT^2} = \frac{\Delta h}{RT^2}\end{aligned}$$

反应热 $\Delta h = \sum_i \nu_i h_i$ ：

- $\Delta h > 0$ 吸热反应

温度升高， K 增加，正向反应；温度减小， K 减小，反向反应

- $\Delta h < 0$ 放热反应

温度升高， K 减小，反向反应；温度减小， K 增大，正向反应

控制气体反应方向方法

$$K = \prod_i x_i^{\nu_i}$$

化学平衡常数： K 越大，生成物越多

$$\ln K = \ln K(T, p) = -\frac{\sum_i \nu_i g_i}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\sum_i \frac{\nu_i}{RT} \left(\frac{\partial g_i}{\partial p}\right)_T = -\sum_i \frac{\nu_i \nu_i}{RT} = -\frac{\sum_i \nu_i}{p}$$

- 体积增加的反应

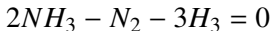
压强升高， K 减小，反向反应；压强降低， K 增加，正向反应

- 体积减小的反应

压强升高， K 增加，正向反应；压强降低， K 减小，反向反应

☞ Le Chaterlier's principle: 系统变化抵消外界改变

人工合成氨



- $\Delta h > 0$ ，放热反应
- $\sum_i \nu_i = -2 < 0$ ，体积减小反应
- 🔊 低温，高压有利于反应进行
- 🔊 室温、常压下本应该有很大平衡常数，但是 N_2 非常稳定，反应即便不发生
- 🔊 自然界中氮化物很少，只有少数矿物、闪电以及生物可以少量合成氮化物
南美有很多鸟粪矿，含大量氮化物
- 🔊 氮化物有重要作用：爆炸物以及农业肥料
- 🔊 19 世纪中后叶，曾经发生过争夺鸟粪矿的战争
- 🔊 一战期间，Haber 利用热力学原理指导，成功合成氨，也成功地使战争延长两年
- 🔊 如果没有合成氨以及相应的化肥工业，将近 1/3 人口会饿死

化学平衡条件在物理中的应用

● 溶液的 pH 值



$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^0(T, p) + RT \ln x_{H^+}$$

$$\mu_{OH^-} = \mu_{OH^-}^0(T, p) + RT \ln x_{OH^-}$$

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + RT \ln(1 - x_{H^+} - x_{OH^-})$$

$$0 = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-} - \mu_{H_2O}$$

$$RT \ln \frac{x_{H^+} x_{OH^-}}{1 - x_{H^+} - x_{OH^-}} = -(\mu_{H^+}^0 + \mu_{OH^-}^0 - \mu_{H_2O}^0)$$

$$x_{H^+}, x_{OH^-} \ll 1, \quad 1 - x_{H^+} - x_{OH^-} \simeq 1,$$

$$\ln(x_{H^+} x_{OH^-}) = -\frac{\mu_{H^+}^0 + \mu_{OH^-}^0 - \mu_{H_2O}^0}{RT}$$

👉 相同温度、压强下，加入酸、碱会改变 H^+ 和 OH^- 浓度，但是二者乘积保持不变。

化学平衡条件在物理中的应用

● 半导体中的电子—空穴浓度

$$e + h \rightleftharpoons \gamma$$

$$0 = \mu_e + \mu_h - \mu_\gamma = \mu_e + \mu_h$$

$$\mu_e = -k_B T \ln \frac{n_e}{z_e(T)}$$

$$\mu_h = -k_B T \ln \frac{n_h}{z_h(T)}$$

$$n_e n_h = z_e(T) z_h(T)$$

👉 掺入杂质会改变电子和空穴密度，但二者乘积保持不变。

化学平衡条件在物理中的应用

● 电子—正电子

$$e^+ + e^- \rightleftharpoons 2\gamma$$

$$0 = \mu_{e^+} + \mu_{e^-}$$

$$n_{e^-} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu_{e^-})/k_B T} + 1}$$

$$n_{e^+} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu_{e^+})/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon + \mu_{e^-})/k_B T} + 1}$$