

物理化学学生笔记

Student Notes of Physical Chemistry

(第三版)

(The 3rd Edition)

Eric Wesley

物理化学学生笔记

Student Notes of Physical Chemistry

Eric Wesley

2012-07-16

All rights reserved!



Eric Wesley, graduated from Hua Zhong Agricultural University(HZAU) in 2011, then entered Chengdu Organic Chemistry Institute, Chinese Academy of Sciences for further study. His main interests have been focused on organic chemistry and physical chemistry, especially the theoretical part.

特别声明

本书仅供学习交流使用，作者保留所有有关权利，任何组织或个人未经作者书面许可不得使用本书或其中任何一部分从事商业活动！ 举报邮箱 770192420@qq.com。

谨以此书献给我的家人，老师和朋友们！
To my family, my teachers and friends!

Preface to the 3rd Edition

It is really exciting to see this note-style book having gone all the way and then become the third edition. Actually, this book was originally derived from the notes I had taken when I was still an undergraduate, and the idea for creating it was exactly in memory of the elapsed college years which ended in 2011. I do know there must be mistakes that could have been avoided since my having little time for careful proof reading. However, I tend to assume all my readers to be good judges as they should when coping with this book.

As mentioned above, this book has been made to be an unique one with conciseness and clearness when composed in a note style. Nearly all the formulas and equations in the text have been explained as the author expect his readers to know the origin of conceptions and the meanings of denotations. However, I could hardly explain everything for you because I do not want to make this book too lengthy and I also consider it as unnecessary. Readers who have questions on their unfamiliar conceptions or equations please refer to other elementary texts for detailed explanations. My recommendation on reference books turns out to be those used by students majored in physics. The main reason for this recommendation is that the deductive inferences in those books follow much more reasonable mathematical patterns than others.

Besides all the features you have learnt from above, I have made several noticeable changes for this new edition. Perhaps the most wonderful one might be my having edited this new edition with \LaTeX to make it more like a formally published book. In addition, I have added some schematic figures in this edition(probably most for chapter 5). Since I will have little time in the coming years, mainly for getting my master's degree, a new edition probably will not be released before my graduation in year 2014. Yet I still have not made the decision for adding new parts like electrochemistry and surface technology in this book although they are so important branches from Physical Chemistry. I just do not want this book to be so "big". And for this same reason, I also resist to contain any problem sets in it. However, I am considering to bring in some introductions to quantum mechanics in the future simply because I just go fascinated with this subject. And the kinetics part is also on the way if time permitted.

Nevertheless, this book is still totally free for educational use. I hope you have a profitable time in your studies, my readers. Thank you for your great support made to the last two editions! And I shall take this opportunity to extend my huge thanks to my family, my teachers and my friends. And I certainly owe special thanks to the authors who have kindly provided me with books or study materials for gaining my knowledge on these subjects. Besides, I welcome any comment and can be reached at: 770192420@qq.com

Eric Wesley
CIOOC, Chengdu, China

第三版导读

本书以提纲式的笔记形式给出了南京大学《物理化学（第五版）》前七章的主要内容，并对其中几乎所有的公式进行了比原书更为细致的推导，同时也对其中很多知识点进行了一定的思维拓展，也更正了原书（第五版的第8次印刷本）中的一些小纰漏，并对其中没有充分说明的某些细节进行了补充说明。本书目的在于把相对纷杂的原书改编成为一本形式简洁而内容又不失充实的参考资料（适合与原书配套使用）。基于这样的想法，我在每个章节的开头都设置了一段很简短的说明，用以介绍该章节的主要内容及其与相邻章节之间的逻辑关系，并阐述为何要以这样的顺序进行介绍。这样做的主要目的也是为了方便读者形成清晰的知识脉络，把各个章节联系起来，形成一个整体。

和以前在网络上流行的很多资料或者课件不同，本书在内容上并不是复制原书，而是在原书的基础之上进行了归纳整理，把相同、相近或者相联系的知识放在一起，方便读者进行比较和理解，并且对相当一部分知识点进行了进一步的挖掘以便加深读者对它们的理解。所以本书在顺序安排上打算进行一定的调整，比如将基础动力学的两章提前至统计热力学一章之后，这主要是为了方便读者在阅读基础动力学（二）时利用统计热力学中的有关知识。此外对每个章节中各个知识点的顺序也会进行重新整理，同时加入了我在做题（虽然做的不多）过程中积累的一些经验，并对某些知识点进行了一些趣味性的拓展。

另外，我还根据自己学习过程中积累的一些经验，在部分知识点后面附上了“注意”或“提示”等，这些“注意”或“提示”大多是我当初在理解知识点的过程中遇到过的一些障碍。同时，在介绍知识点的过程中，我特别把需要注意和比较的地方用其他颜色进行了区别。为避免读者在不同页面之间频繁辗转，我在本书中完全避免了使用编号代替前面出现过的公式。

本书在公式推导的过程中非常注重逻辑的严密性，对每一个近似，每一个变形，甚至是代换都进行了有关说明，其目的在于使读者迅速地理解知识点。我根据自己的学习经验，在书中特别注重对物理化学模型的理解，因为只有理解了这些模型，弄清楚了整个知识体系的来龙去脉，你才不会为每个公式看似复杂难记的适用条件而发愁。而且根据我自己的切身体会，对于物理化学知识而言，除了公式推导外，没有其他任何办法能让初学者真正掌握这数百个公式的使用条件。而且如果大家想要体会到进一步挖掘知识的乐趣，则非进行推导不可。但本书也有意略掉了很少一部分公式的推导过程或说明部分，因为这些部分要么是需要构建相对比较复杂的模型（如第一章的Maxwell分布等）而其对整个理解过程并无太大影响，

《物理化学学生笔记》	热力学	唯象热力学	热力学定律及热力学函数	第一章至第四章
		统计热力学	两大重要平衡	第五章至第六章
	动力学	动力学基础	微正则系综	第七章
	电化学	电解质溶液	动力学基础	第八章至第九章
	表面化学和纳米技术	电池和电解池	电解质溶液	第十章
		表面化学和纳米技术	电池和电解池	第十一章至第十二章
			表面化学和纳米技术	第十三章至第十四章

表 1: 《物理化学学生笔记》知识体系框架

要么是原书中已经包含了很详细的推导及说明(这些地方均已在书中把原书对应的起始页码标注出来,感兴趣的读者可以自行参考原书!)。这样做的目的也是为了尽量减少本书的篇幅,让大家学得更轻松。在书中,我对原书中为数不多的使用不太合理的下标(或上标)进行了修改,但这样并不会影响到读者的理解,同时我对原书中没有给出的下标含义进行了括号标注,以方便好记的英文单词来对应这些下标将对公式的理解记忆以及物理量的区分均有一定的帮助。

由于时间有限的缘故,我只编辑了前面七章。虽然我有以前做的笔记,但我还是没能把剩下的部分编辑完。其实后面的几章也比较简单,但遗憾的是我现在没空把剩下部分中的纰漏之处进行更正并整理出来。而且本书目前为止还并未收录结构化学的内容。但是我也在考虑是否在将来把后七章以及结构化学的内容也进行整理归纳,以使本书在内容上变得更完善。但是由于时间所限,恐怕很难再有机会完成这项工作了。不过,如果我的读者中有哪位能够继续以本书的编写理念完成这项工作,那将是我愿意看到的结果!

同时我也向大家推荐一些国内相对比较好的物理化学教材,如胡英老师的(华东理工大学),范康年老师的(复旦大学),傅玉普老师的(大连理工大学),这些书各有特点,其中范康年老师的书包含了结构化学的内容,但书中的详细程度则满足不了喜欢寻根问底的同学。另外还向英语信心比较足的同学推荐一本美国田纳西州Rhodes College的荣誉退休教授Robert G. Mortimer编写的Physical Chemistry (Third Edition),该书有一千三四百页,内容涉及结构化学甚至是波谱原理等。这是老美编书的普遍特点吧。不过他们的书在内容上比国内的书容易理解,因为他们喜欢按部就班,不会省略什么。

编这本书前前后后花了我大概一年时间。因为这项工作纯粹是义务劳动,再者我还有很多其他事情要去完成,所以一直都是断断续续地编辑着。我当然也会时常偷偷懒,觉得没有太大动力。不过每当我发现新的idea的时候,又会情不自禁地坐到电脑前开始工作。说实话,我也觉得很诧异——不知道为什么自己能坚持继续这项工作。

希望大家认真阅读了以上内容并能从中有所收获。我原本打算将本书给我的老师帮忙审稿的,但是考虑到老师的时间很宝贵,此外我也想把这本书完全作为我们学生自己对知识的一种看法而完整保留下来,所以就直接将本书呈现到了大家面前。不过,我希望读者们能发现问题,然后解决问题。如果对其中的知识点有什么更好的见解和要求(比如发现错误的地方或者觉得有必要讲到而没讲的知识点等),可以随时通过email (770192420@qq.com)与我取得联系,我将很乐意和大家进行交流,然后将你们的修改建议添加在以后的版本中。谢谢你们!

作者
2012年8月
于故乡荆门

目录

第一章	气体	1
第二章	热力学第一定律	9
第三章	热力学第二定律	21
第四章	多组分系统热力学（溶液）	33
第五章	相平衡.....	51
第六章	化学平衡.....	66
第七章	统计热力学基础	76

1

气体

第一章是作为知识铺垫而安排的，基础物理化学课程一般都是开在大学物理课程之后，主要是让学生储备最基础的物理知识以便学习本课程。本章旨在复习这些知识，并以气体为主进行介绍。这主要是因为气体是物理化学讨论的所有体系中最简单的，也是最容易描述的，同时气相体系的公式也能与其他体系广泛联系起来。所以，后续章节很多都是以气体作为讨论对象或者先讨论气体再过渡到其他体相。比如第二章和第四章等。

1. 理想气体 (ideal gas):

严格遵守理想气体状态方程的气体，就叫做ideal gas(有些书上会说，指符合气体三大定律的气相体系。三大定律在本章后面内容中会给出!)从微观角度来看则是指，分子本身的体积和分子间的作用力都可以忽略不计的气体。

2. 理想气体状态方程 $PV = nRT = \frac{N}{L_A}RT = N\frac{R}{L_A}T = NkT$ (L_A 是Avogadro常数; N 为体系总分子数!)

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V}RT = cRT$$

$$pV = nRT = \frac{m'}{M}RT \Rightarrow pM = \frac{m'}{V}RT = \rho \Rightarrow M \propto \rho RT \quad (m' \text{为体系质量, 注意与原子或分子质量区别!})$$

上式在估算过程中尤其有用!

3. 由气体动理论 (见《物化》上册P11) 有: $p = \frac{1}{3}n'mu^2 \Rightarrow \mathbf{p} = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\mathbf{m}\mathbf{u}^2 \Rightarrow pV = \frac{1}{3}Nmu^2$ (其中 n' 为单位体积的分子数, u 为方均根速率, m 为分子质量)

$$pV = NkT \Rightarrow \mathbf{p} = \frac{N}{V}\mathbf{kT} = n'\mathbf{kT}$$

由以上结果可知,

$$p = \frac{N}{V}kT = n'kT = \frac{1}{3}\frac{N}{V}mu^2 \Rightarrow u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kL_AT}{mL_A}} \Rightarrow \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

4. 平均动能: $\bar{E}_t = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}kT$, 又 $PV = \frac{1}{3}Nmu^2 = \frac{2}{3}N \cdot \frac{1}{2}mu^2 = \frac{2}{3}N\bar{E}_t$ 可得 $pV = NkT$ 即理想气体状态方程!

5. 两个经验定律 (值得注意的是, 理想气体状态方程最初是由实验结果总结得来的!):

(a) Boyle-Marriote定律:

$$PV = C \quad (C \text{ 在温度一定, 气体物质的量一定时为常数})$$

(b) Charles-Gay-Lussac 定律:

$$V = C'T \quad (C' \text{ 在一定压力、气体物质的量一定时为常数})$$

6. 摩尔气体常数 (由实验数据作图外推求得):

$$R = \left(\frac{pV_m}{T} \right)_{p \rightarrow 0} = 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \quad (V_m \text{ 为气体摩尔体积})$$

7. 三个经验定律:

(a) Dalton分压定律:

定温、定体积的条件下, 对于混合ideal gas, 各组分分压之和等于总压。证明如

下: 由 $PV = \frac{1}{3}Nmu^2 = \frac{2}{3}N \cdot \frac{1}{2}mu^2 = \frac{2}{3}N\bar{E}_t$ 可知,

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \bar{E}_t, \text{ 则 } \sum_{i=1}^n p_i = \frac{2}{3} \cdot \frac{\bar{E}_t}{V} \sum_{i=1}^n N_i = \frac{2}{3} \cdot \frac{\bar{E}_t}{V} N = p$$

(b) Amagat分体积定律:

定温、定压下, 理想混合气体, 总体积等于各组分气体体积之和。(证明略!)

(c) Avogadro定律:

定温、定压、定体积条件下, 对理想混合气体, 有 $N_1 = N_2$ (证明类似!)

8. Maxwell分布:

(a) Maxwell 速率(v)分布 (具体见上册P22):

在 $v \rightarrow v + dv$ 速率变化区间内, $dN_v = Nf(v)dv$, 其中 $f(v)$ 为速率分布函数, N 为总粒子数。

三维:

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2$$

二维:

$$f(v) = \frac{m}{kt} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v$$

(b) 平动能分布: 在 $E \rightarrow E + dE$ 平动能变化区间内, $dN_E = Nf(E)dE$, 其中 $f(E)$ 就是平动能分布函数。

三维:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) E^{\frac{1}{2}}$$

二维:

$$\frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

(c) 能量高于 E_1 的分子数目占体系分子总数的百分数为:

三维:

$$\int_{E_1}^{\infty} \frac{dN_E}{N} = \int_{E_1}^{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) \cdot \left(\frac{-E_1}{kT}\right) \left[1 + \left(\frac{kT}{2E_1}\right) - 2\left(\frac{kT}{2E_1}\right)^2 + 3\left(\frac{kT}{2E_1}\right)^3 - \dots \right]$$

上式的中括号中第二项以后的各项, 在一定条件下可以舍去!

二维:

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$$

9. 三种速率 (由小到大的顺序给出, 见《物化》上册P28):

(a) 方均根速率:

$$u = \sqrt{\frac{\sum_{i=1} N_i u_i^2}{N}}$$

(b) 数学平均速率:

$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

(下标a表示 “average”)

(c) 最概然速率:

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$$

(下标m表示 “maximum”)

10. 平均自由程:

单位时间内, 某个分子平均速率为 v_a , 其在单位时间内与其他分子碰撞的次数 (注意!!) 为 Z' , 则平均自由程为: $\bar{l} = \frac{s}{Z'} = \frac{v_a t}{\frac{v_a t}{Z'}} = \frac{v_a}{Z'}$, 而当假设其他分子都静止时, $Z' = \frac{v_a t \cdot \pi d^2 \cdot n'}{t} = v_a \cdot \pi d^2 \cdot n'$ ($n' = \frac{N}{V}$ 为单位体积内的分子数; d 为分子碰撞的有效直径), 则有 $\bar{l} = \frac{v_a}{v_a \cdot \pi d^2 \cdot n'} = \frac{1}{\pi d^2 n'}$ 考虑实际其他分子不是静止的, 则将上式分母中的 v_a 换成相对平均速率 \bar{v}_a 。相对平均速率的求法是, 假设碰撞两分子的平均速度是相互垂直的情况, 求出相对速度, 用来衡量平均相对速率。对于相同的分子 $\bar{v}_a = \sqrt{v_a^2 + v_a^2} = \sqrt{2}v_a$, 代入上式则有, $\bar{l} = \frac{v_a}{\bar{v}_a \cdot \pi d^2 \cdot n'} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n'}$, 可知实际碰撞频率为 $Z'' = \frac{\bar{v}_a t \cdot \pi d^2 \cdot n'}{t} = \sqrt{2}v_a \cdot \pi d^2 \cdot n'$ 。若为不同分子之间的碰撞, 则

$$\bar{v}_{AB} = \sqrt{v_{a,A}^2 + v_{a,B}^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A} + \frac{8RT}{\pi M_B}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

在单位时间内一个A分子与其他B分子、B分子碰撞的次数分别为：

$$Z_B = \frac{\overline{v_{AB}}t \cdot \pi d_{AB}^2 \cdot n'_B}{t} = \overline{v_{AB}} \cdot \pi d_{AB}^2 \cdot n'_B$$

$$Z_A = \frac{\overline{v_{a,A}}t \cdot \pi d_A^2 \cdot n'_A}{t} = \sqrt{2}v_{a,A} \cdot \pi d_A^2 \cdot n'_A$$

则，总碰撞次数为：

$$Z_{A,sum} = Z_A + Z_B = 4\pi d_A^2 n'_A \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} + \pi d_{AB}^2 n'_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

同理，有，

$$Z_{A,sum} = Z'_A + Z'_B = 4\pi d_B^2 n'_B \sqrt{\frac{RT}{\pi M_B}} + \pi d_{AB}^2 n'_A \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

则可推知A、B两种分子的平均自由程为：

$$\bar{l}_A = \frac{v_{a,A}t}{4\pi d_A^2 n'_A \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} + \pi d_{AB}^2 n'_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}} = \frac{\sqrt{\frac{2}{M_A}}}{2\pi d_A^2 n'_A \sqrt{\frac{1}{M_A}} + \pi d_{AB}^2 n'_B \sqrt{\frac{2}{\mu}}}$$

$$\bar{l}_B = \frac{v_{a,B}t}{4\pi d_B^2 n'_B \sqrt{\frac{RT}{\pi M_B}} + \pi d_{AB}^2 n'_A \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}} = \frac{\sqrt{\frac{2}{M_B}}}{2\pi d_B^2 n'_B \sqrt{\frac{1}{M_B}} + \pi d_{AB}^2 n'_A \sqrt{\frac{2}{\mu}}}$$

11. 两种碰撞频率间的关系：

(a) 分子与分子的碰撞：

i. 同种气体分子之间的碰撞频率：

由上面可知，对于单位体积内分子数为 n' 的气体体系而言，单位时间内每个分子与 Z'' 个分子碰撞，单位时间内体系中总的碰撞发生次数 $Z_{syssum} = n'Z''$ ，同时考虑到每两个相同的分子完成一次碰撞，故上式多计算了一倍，实际碰撞总数为： $Z_{syssum} = \frac{1}{2}n'Z'' = \frac{\sqrt{2}}{2}v_a\pi d^2 n'^2 = 2\pi d^2 n'^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$

ii. 不同气体分子之间的碰撞频率（《物化》上未给出证明）：

设单位体积内A、B两种分子的数目分别为 n'_A 和 n'_B ，若假设B分子均不动，则A与B的碰撞频率为： $Z'_{AB} = v_{a,A} \cdot \pi d_{AB}^2 n'_B$ ，则单位时间内体系中相互碰撞的总频率为 $Z'_{syssum} = n'_A Z'_{AB} = \pi d_{AB}^2 n'_A n'_B v_{a,A}$ 。事实上，A、B都是运动着的，所以应该用相对平均速率替代 $v_{a,A}$ 参与计算，即

$$\overline{v_r} = \sqrt{v_{a,A}^2 + v_{a,B}^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

$$Z'_{syssum} = n'_A Z'_{AB} = \pi d_{AB}^2 n'_A n'_B \overline{v_r} = \pi d_{AB}^2 n'_A n'_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

(b) 分子与容器壁碰撞频率：

气体分子在x方向上的分速度为： $v_x = \frac{1}{2}v_a$ （《物化》上册P39）。

设单位体积分子数为 n' ，则可以合理假设有 $\frac{n'}{2}$ 个分子在该方向上速度为正值。则单位时间内能与面积元 dA 相碰的分子数有： $n_{dA} = v_x \cdot dA \cdot \frac{n'}{2}$ ，则单位时间单位面积上碰撞次数为：

$$Z_w = \frac{n_{dA}}{dA} = \frac{n'v_x}{2} = \frac{n'}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = n' \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = n' \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

（其中，下标w表示“wall”）又由ideal gas状态方程可知， $n' = \frac{p}{kT}$ ，则

$$Z_w = n' \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

12. 隙流速度 (v'):

$$v' = Z_w = n' \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

由此可知，当气体摩尔浓度、温度均相同（即p相同）时，

$$\frac{v'_2}{v'_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

13. Vander Waals 方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT(a > 0; b > 0)$$

或者

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT(a > 0; b > 0)$$

（其中，a为压力校正因子；体积校正因子为 $b = 4L_A \times \frac{4}{3}\pi r^3$ ，r为分子有效半径， L_A 为Avogadro 常数）

14. Kammerlingh-Onnes 方程：

压缩因子可以以压力或者体积为主体进行展开，具体如下

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

由第二式可得， $p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right)$ ，再将其代入第一式中可得，

$$\begin{aligned} Z = \frac{pV_m}{RT} &= 1 + B' \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right) \\ &\quad + C' \left[\frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right) \right]^2 \end{aligned}$$

$$+D' \left[\frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \right]^3 + \dots$$

$$= 1 + \frac{B'RT}{V_m} + \frac{B'BR T}{V_m^2} + \frac{B'CRT}{V_m^3} + \dots + C' \left(\frac{RT}{V_m} \right)^2 + C' \cdot 2B \frac{(RT)^2}{(V_m)^3} + \dots + D' \left(\frac{RT}{V_m} \right)^3 + \dots$$

可以看到上面推导出的式子是将压缩因子Z以体积为主体进行展开的, 应该与第二式等价, 故两者比较可以得到,

$$B' = \frac{B}{RT}; C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}; D' = \frac{D - 3BC + 2B^2}{(RT)^3}; \dots$$

15. 气体分子在重力场中的分布 (《物化》上册P34):

$$p = p_0 \exp\left(\frac{-mgh}{kT}\right) = p_0 \exp\left(\frac{-m \cdot L_A gh}{k \cdot L_A T}\right) = p_0 \exp\left(\frac{-Mgh}{RT}\right)$$

对于液体中的悬浮颗粒, 有类似的分布公式:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-m^* gh}{kT}\right)$$

(其中等效质量为 $m^* = m \left(1 - \frac{\rho_{lqd}}{\rho_{ptl}}\right)$, 其中lqd代表“liquid”, ptl为“particle”; n为单位体积中的颗粒的数目)

温度一定时, 对于气体而言, 有

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0}$$

(上式可由理想气体状态方程推导!)

16. 压缩因子:

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

(其中p, V_m , T均为实际测得的物理量)

17. Boyle温度(T_B):

在某一特定温度下, 在相当一段压力范围内 $Z \approx 1$, 即Z随p变化不大, 并近似符合理想气体状态方程, 此时的温度即称为Boyle 温度。在图形 (pV-p图) 上则表现为, 等温线切线斜率为零:

$$\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_{B,p} \rightarrow 0} = 0$$

对于范氏气体, Boyle温度为: $T_B = \frac{a}{Rb}$, 具体求法如下:

由Vander Waals 方程得

$$pV_m = \left[\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right] \cdot V_m = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{V_m}$$

一般情况下, 有 $b \ll V_m$, 则上式可以进行级数展开:

$$\begin{aligned} pV_m &= RT \left(1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \cdots \right) - \frac{a}{V_m} \\ &= RT + \frac{bRT - a}{V_m} + \frac{b^2 RT}{V_m^2} + \frac{b^3 RT}{V_m^3} + \cdots \end{aligned}$$

由于 $\frac{b}{V_m} \ll 1$, 则上式的第三项以后可以忽略不计, 令第二项为零, 就可以得到 ideal gas 状态方程, 于此同时得到的温度值也就是范氏气体的 Boyle 温度!

18. 范氏气体临界常数的求法:

由临界点的定义 (《物化》上册 P49) 可知, 在临界点时, p - V 线的两个极值点和一个转折点三点重合, 则可由范氏方程根据一下两式来求:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

由以上两式可得

$$V_{m,c} = 3b; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}; \quad p_c = \frac{8a}{27b^2}$$

则进一步可推得

$$R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_c V_{m,c}}{T_c}; \quad Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

同样的方法用于 Dieterici 气体 $\left(p(V_m - b) = RT \exp\left(\frac{-a}{RTV_m^2}\right) \right)$:

$$V_{m,c} = 2b; \quad T_c = \frac{a}{4Rb}; \quad p_c = \frac{a}{4e^2 b^2}; \quad Z_c = \frac{2}{e^2}$$

19. 对比状态和对比状态定律:

对比状态的定义式如下 (依次为对比体积、对比温度、对比压力; 下标 c 代表 “critical”),

$$\beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}; \quad \tau = \frac{T}{T_c}; \quad \pi = \frac{p}{p_c}$$

结合范氏气体临界常数的临界值可得,

$$V = \beta V_{m,c} = 3b\beta; \quad T = \tau T_c = \frac{8a}{27Rb} \cdot \tau; \quad p = \pi p_c = \frac{8a}{27b^2} \cdot \pi$$

将以上式子代入范氏 (Vander Waals) 方程即可得

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2} \right) (3\beta - 1) = 8\tau$$

说明: 由对比状态的定义可知, 有

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau} = Z_c \cdot \frac{\pi\beta}{\tau}$$

又因为对于某种特定的气体而言, 其在临界状态下的压缩因子 ($Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$) 是个定值, 再由对比状态定律可知, 三个对比状态仅有两个是独立的 (知道其中两个, 即可求出另外一个!), 所以只需要知道其中两个对比状态即可求出压缩因子了! (这一点对于读懂压缩因子图有帮助!)

20. 三种系数 (均为强度性质且均为正数!):

等压膨胀系数:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

等温压缩系数:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

压力系数:

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

说明:

(a) 很多状态函数的微分形式都为强度变量!

(b) 测量以上三种系数可获得实际气体的状态方程, 可通过归一化关系式或全微分性质求解 (第二章); 也可以与热力学状态方程 (第三章) 相结合进行相关计算。

2

热力学第一定律

热力学方法是一种演绎的方法，通俗来说就是由一般到特殊的推导。讨论的是具体对象宏观性质之间的联系，指明宏观过程的方向和限度而不考虑微观结构、反应机理和时间问题。经典热力学又称唯象热力学。

1. 热力学第零定律——温度的概念

若两个系统分别和第三个处于确定状态的系统达到热平衡，那么这两个系统彼此也将处于热平衡，且二者有一个共同的物理性质，那就是温度！

2. 系统（或者叫体系，即system）的类型：

- (a) 隔离系统：与外界环境无物质和能量交换。
- (b) 封闭系统：与外界环境无物质交换但有能量交换。
- (c) 敞开系统：与外界环境既有物质又有能量交换。

3. 系统的性质：

- (a) 广度性质（容量性质）：一次齐函数
- (b) 强度性质（两容量性质之比或强度性质与容量性质之比）：零次齐函数

n次齐函数的定义：若 $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots) = \lambda^n f(x, y, z, \dots)$ 则称 $f = f(x, y, z, \dots)$ 为n次齐函数。

强度性质与系统中物质的数量无关，所以常用易于测量的强度性质加上必要的广度性质描述系统。对于无化学变化、单组份、均相封闭系统，只需要两个强度性质其他强度性质就可以确定了！ $f = C + 2 - \Phi$ （参考第五章中相律）

4. 热力学平衡（必须满足四大平衡条件！）：

- (a) 热动平衡（对应于温度，T）

- (b) 力学平衡（对应于压力， p ）
- (c) 相平衡（对应于相变化）
- (d) 化学平衡（对应于化学变化）

5. 关于状态函数：

- (a) 为什么称为状态函数？

因为第一，它只取决于系统所处的状态；第二，除了理想气体以及某些实际气体（如范氏气体）等的状态方程可以以显函数($y=f(x)$)的形式表达，其他均只能以隐函数($f(x, y) = 0$)的形式表达，甚至连隐函数的表达形式也找不到（即无法用简单的数学函数形式描述），因而就没有去像数学上区分因变量与自变量，而是统一把 $f(x, y, z, \dots) = 0$ 中的 x, y, z, \dots 都称作函数。

- (b) 状态函数的特性：殊途同归，值变相等；周而复始，数值还原。
- (c) 状态方程：系统的状态函数之间的定量关系式。

6. 过程和途径的区别和联系：

- (a) 过程：在一定环境条件下，系统发生由始态到终态的变化，即系统发生了一个热力学过程，简称过程。
- (b) 途径：系统由始态到终态的变化可以由一个或多个不同的步骤来完成，这种具体步骤称为途径。

一般来说途径中包含有各种过程，但二者的关系不一定总是这种包含关系！

7. 系统总能量分为三个部分：

- (a) 整体运动的动能（对于宏观静止体系为0）
- (b) 在外场中的势能（一般忽略不计）
- (c) 热力学能（又称内能，即 U ）：包括平动、振动、转动、电子、核以及分子间相互作用等形式的能量，其绝对值不可知！

注：一般研究的都是静止的系统，并且忽略外场（如重力场、电场、磁场等，但有时又不可忽略，应具体问题具体分析）。

8. 热力学第一定律：

$$\Delta U = W + Q \quad \text{or} \quad dU = \delta W + \delta Q$$

（其中，状态量用“ d ”，过程量用“ δ ”）

关于符号问题，统一规定如下：

环境对体系做功, W 为正; 反之则为负。体系从环境吸热, Q 为正; 反之则为负。一言以蔽之, 即凡是能使体系能量增加的热或者功都取正值, 反之则取负值!

$$\delta W = \delta W_e + \delta W_f$$

(其中, δW_e 为膨胀功, 也称体积功, 即体系由于体积变化所做的功; δW_f 为有用功, 也称其他功或非体积功, 即体系由于除了体积变化外的其他原因所做的功。)

注: 功和热的区别如下,

(a) 热: 系统与环境之间由于温度差而传递的能量。(读者可以思考这样定义的话, 对于辐射又如何界定呢?!)

(b) 功: 除了上述“热量”形式以外的能量传递形式。

9. 状态量与过程量的区别:

状态量的大小只与系统的始终态有关, 与路径无关; 过程量的大小则与路径有关。

10. 准静态过程 (可逆!):

变化速率慢到以零为极限, 因而该过程可以看作是由一系列极接近平衡的状态构成。这是一种理想过程, 实际中不可能存在! (因为变化速率慢, 所以尽管可逆机的效率最高, 但可逆过程是准静态过程, 完成一个过程需要的时间长, 若有可逆机效率也极低!)

11. 可逆过程:

(a) 可逆过程满足的条件:

- i. 可以沿“原路径”返回
- ii. 返回后体系、环境均恢复原状

(b) 可逆过程的特点:

- i. 由一系列极接近平衡的状态组成
- ii. 循逆过程返回, 则体系和环境均恢复原状
- iii. 等温可逆膨胀时体系对环境做最大功; 等温可逆压缩时环境对体系做最小功!

12. 一个新热力学函数的定义——焓 ($H = U + pV$):

由热力学第一定律 $\Delta U = W + Q$, 若为 **封闭体系、等压条件且无其他功**, 则

$$\Delta U = W + Q = W_e + Q_p = -p\Delta V + Q_p, \text{ 由此可得 } Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

注意: 在 **等容、无其他功的封闭体系中**, $\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = Q_v$, 此时焓的定义式依然成立 (事实上, 焓的定义式中包含的都是体系的状态量, 显然焓本身就是体系

的一个状态函数, 所以不管在何种条件下, 其定义式肯定是成立的! 其他经推导得到的状态函数当然也是这样的!), 并能参与计算:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = Q_v + V\Delta p = Q_v + \Delta nRT \text{ (可以有化学变化、相变化等!)}$$

13. 热容的定义 (热容在计算中应用的条件是: 无相变化、化学变化、无其他功的均相封闭体系):

系统温度升高1K所吸收的热量 (热容也是状态函数!)。

等压热容:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

(下标p代表 “pressure”)

若体系为ideal gas, 则不用加等压条件上式也能成立, 说明如下,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT) = (\Delta U + nR\Delta T) \propto \Delta T$$

说明理想气体的焓值 (H) 只与温度 (T) 有关!

等容热容:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

(下标v代表 “volume”)

同理若系统为理想气体则不需加等容条件, 因为对于ideal gas, 有 $\Delta U \propto \Delta T$!

此外, 还要注意一下:

$$C_p = n \cdot C_{m,p}; \quad C_V = n \cdot C_{m,V}$$

($C_{m,p}$ 、 $C_{m,V}$ 分别是等压摩尔热容和等容摩尔热容, n当然是物质的量了!)

14. Gay-Lussac-Joule实验 (理想气体自由膨胀):

设 $U = f(T, V)$ (T、V、p选其二即可确定ideal gas的状态了!), 则对其全微分可得 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, 又由实验测得 $dT = 0$ 。对于自由碰撞过程, $\delta W = 0$; 对于理想气体而言, $dT = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$, 则有 $dU = \delta W + \delta Q = 0$ 。又因为 $dV \neq 0$, 故可得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, 即ideal gas的U与V无关! 同理, $\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + nR\Delta T$, 可知ideal gas的H也只与T有关!

15. C_p 与 C_V 之差: 先令 $U_p = U(T, V)$, 则对其全微分可得 $dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT\right]_p$, 上式两边除以 dT , 即可得 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 。则,

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right] \end{aligned}$$

因此,

$$\begin{aligned}C_p - C_V &= p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\&= \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p\end{aligned}$$

对于ideal gas而言, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ 且 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$ (由理想气体状态方程得到!), 可知

$$C_p - C_V = nR$$

注: 若把 $U = H - pV$ 代入, 进行类似推导即可得同样结果 (请读者自行验证)!

16. 理想气体体系的绝热过程:

对于绝热过程, $\delta Q = 0$, 则有 $dU = \delta W + \delta Q = \delta W$. 又由 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \Rightarrow dU = C_V dT$, 故 $dU = C_V dT$. 当理想气体体系不做非体积功时, $\delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V} \cdot dV$, 则很容易得 $dU - \delta W = C_V dT + \frac{nRT}{V} \cdot dV = 0$, 上式两边同除 $C_V T$ 可得, $\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} = 0$, 又由 $C_p - C_V = nR$ 和 $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ (γ 是热容比!) 可得, $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = 0$, 对上式两边分别积分可得, $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = C$ (C 为常数!)

即 $TV^{\gamma-1} = C'$ (C' 为常数!)

将 $\frac{nR}{pV} = T$ 代入上式, 可得 $pV^\gamma = C''$ (其中, C'' 是常数!)

将 $\frac{nRT}{p} = V$ 代入其中, 可得 $p^{1-\gamma} T^\gamma = C'''$ (其中, C''' 是常数!)

17. 理想气体绝热过程功的表达式:

(a) $W = C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1)$

(b) $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$, 若设 $pV^\gamma = K$ (K 为常数!), 则 $W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV$

$$= - \left[\frac{K}{(1-\gamma)V^{\gamma-1}} \right] \Big|_{V_1}^{V_2} = - \frac{1}{1-\gamma} \left(\frac{K}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{K}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

又因为 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = K$, 则

$$W = - \frac{1}{1-\gamma} \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{\gamma - 1}$$

又因为 $p_2 V_2 = nRT_2$; $p_1 V_1 = nRT_1$, 则

$$W = \frac{(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

多方过程: 实际过程往往介于等温过程和绝热过程之间, 若满足 $pV^{n^*} = C^*$ (其中, C^* 为常数! $1 < n^* < \gamma$), 则称作多方过程! 多方过程的功的求解与绝热过程类似, 只需把 γ 换成 n^* 即可!

18. Carnot循环 (详见《物化》上册P88):

$$W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

(下标h代表“hot”, 即高温热源; 下标c代表“cold”, 即低温热源 (一般来说, 也就是冷凝器了!); $V_1 > V_2$)

$$Q_h = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad Q_c = nRT_c \ln \frac{V_1}{V_2}$$

(毫无疑问, Q_h 、 Q_c 也就分别是高温热源放出的热量和低温热源吸收的热量了!)
几种可逆机的效率:

(a) 热机: $\eta = -\frac{W}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$

(b) 制冷机: $\beta = -\frac{Q_c}{W} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$

(c) 热泵: $\alpha = -\frac{Q_h}{W} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$

19. Joule-Thomson 实验和Joule-Thomson系数 (μ_{J-T}):

节流膨胀实验 (是在绝热条件下进行的!) 分析如下,

左侧: $W_1 = -p_1 \Delta V_1 = -p_1(0 - V_1) = -p_1 V_1$

右侧: $W_2 = -p_2 \Delta V_2 = -p_2(V_2 - 0) = p_2 V_2$

总功: $W = W_1 + W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

绝热过程中, $\Delta U = W$, 则 $\Delta U = U_2 - U_1 = W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \Rightarrow H_2 = H_1 \Rightarrow \Delta H = 0$, 由此可知绝热节流膨胀是等焓过程!

Joule-Thomson系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

令 $H = H(T, p)$, 则对其全微分可得 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$,

由 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$; $dH = 0$ (即等焓过程), 可得

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \right]$$

因为实际气体的 $C_p > 0$; $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T < 0$, 则 μ_{J-T} 的符号主要取决于 $\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T$, 如此一来 μ_{J-T} 就可以与Z-p图联系起来 (Z为压缩因子!).

此外, 可由基本公式 $dH = Tds + Vdp$, 可得 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 则

$$\mu_{J-T} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{C_p} \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1)$$

(其中 α 为等压膨胀系数!). 在T-p图上绘出一组等焓线, 与其相关的概念有:

(a) 转化温度 ($\mu_{J-T} = 0$ 时) 与转化曲线 (顶点连线)

(b) 制冷区 (转化曲线左侧, $\mu_{J-T} > 0$)

(c) 制热区 (转化曲线右侧, $\mu_{J-T} < 0$)

20. 实际气体的 ΔU 和 ΔH :

由热力学基本公式 $dU = TdS - pdV$, 得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$, 又由Maxwell关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, 可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

同理, 由 $dH = Tds + Vdp$, 可得 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$, 又由Maxwell关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

所以, 只要知道实际气体的状态方程, 都可以用上述方法 (即以基本公式结合Maxwell关系式) 求出 U 与 V 或 H 与 p 的关系式! 这一点在计算中很重要!

以范氏气体为例, 用上述方法可以证明, 对于范氏气体, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$, 令 $U = U(T, V)$, 则 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$, 积分之后即可求得 U 随 T 、 V 的变化值! 对于 ΔH 则同理! (当然, 对于有些状态方程较复杂的情况, 也可以结合归一化关系式来简化计算!)

归一化关系式举例(T 、 V 、 p 可以换成其他状态函数!):

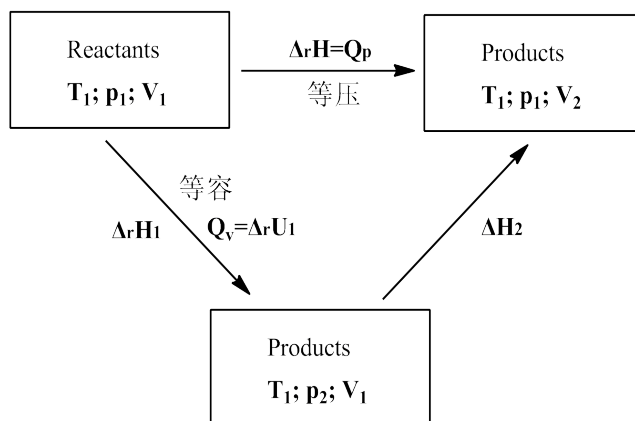
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 1$$

21. 热力学第一定律最直接的两个推论 (封闭体系, 可以有相变化、化学变化!):

(a) $Q_V = \Delta U$ (等容、无其他功)

(b) $Q_p = \Delta H$ (等压、无其他功)

22. 化学反应的热效应 (等压和等容两种情况之间的联系!):



$$Q_p = \Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta H_2 = [\Delta_r U_1 + \Delta(pV)] + \Delta H_2 = Q_V + \Delta(pV) + \Delta H_2$$

其中, $\Delta_r H_1 = \Delta_r U_1 + \Delta(pV)$ 是由焓的定义式得到的!

ΔH_2 对凝聚相而言是没有意义的, 因为凝聚相体系的压力取决于其表面气体的压力 (或者更准确的说是其界面的压力), 对于 ideal gas, $\Delta H_2 = 0$ (因为在理想气体的 ΔH 只与温度有关!); 若忽略凝聚相的 $\Delta(pV)_V$ (一般情况下, 这种忽略都是合理的!), 则 $\Delta(pV)_V = V\Delta p = \Delta nRT$, 故可得, $\Delta_r H = \Delta_r U_1 + \Delta nRT$ 。

23. 反应进度的定义:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

(ν_B 为 B 物质的化学计量系数!)

24. 标准态的选择:

(a) 对于纯固体或纯液体: $p^\theta = 100kPa$, 不指定温度!

(b) 对于纯气体: $p^\theta = 100kPa$ 且具有理想气体性质的一种 **假想状态**, 也不指定温度!

25. 几种热效应标准的定义:

(a) 标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\theta$):

定义: 标准压力 ($p^\theta = 100kPa$, 简称“标压”) 下, 温度为 T (不指定!) 时, 由最稳定的单质合成标压下, T 时的单位物质的量的 B 时的焓变即为 $\Delta_f H_m^\theta(B, state, T)$, 其中 state 表示物质 B 的相态。

由 $\Delta_f H_m^\theta$ 计算 $\Delta_r H_m^\theta$ 时, 结合 Hess 定律, 因所设计的“循环”的起点相同, 故 $\Delta_r H_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B) = \sum_{products} \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B) - \sum_{reactants} \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B)$, products 表示产物, reactants 表示反应物。

(b) 标准摩尔离子生成焓 ($\Delta_f H_m^\theta\{ions(\infty, aq)\}$):

标压下, \forall (任意符号! 英文中意为 for all...) T 时, 由稳定单质生成无限稀释的含量为 1mol 的某离子的溶液时的焓变称之为标准摩尔离子生成焓。由于正负离子无法分离, 因而不可能测出单一离子的摩尔生成焓, 实际上也没必要测出它。和其他标准选择时的道理是一样的, 我们选择 $\Delta_f H_m^\theta\{H^+(\infty, aq)\} = 0$ 。

(c) 标准摩尔燃烧焓 ($\Delta_c H_m^\theta$):

标压下, \forall T 时, 单位物质的量的可燃物质 B 完全氧化为标压下, T 时的稳定产物时的焓变值为 $\Delta_c H_m^\theta(B, state, T)$ 。

何为氧化成稳定产物?

$C \rightarrow CO_2(g)$; $H \rightarrow H_2O(l)$; $S \rightarrow SO_2(g)$; $N \rightarrow N_2(g)$; $Cl \rightarrow HCl(aq)$; 金属 \rightarrow 游离状态。

由于所设计的“循环”的终点是相同的, 故

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B) = \sum_{reactants} \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B) - \sum_{products} \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B)$$

以上公式中，下标f可当做formation，下标c表示combustion。

26. 用键焓估算反应的焓变：

反应热效应的本质原因在于旧键断裂和新键形成过程中的能量发生了变化！由Hess定律设计“循环”进行计算时，也是终点相同的，故而有 $\Delta_r H_m^\theta = \sum_B \varepsilon(\text{products}) - \sum_B \varepsilon(\text{reactants})$ ，其中 ε 是键焓，为正值。

27. 溶解热和稀释热：

- (a) 积分溶解热：将一定量的某溶质溶于一定量的某溶剂所产生的热效应的总和。绘图方法是：将1mol溶质溶于不同量的溶剂中，分别测出热效应的相关值，以该测得值对 $\frac{n_{\text{solvent}}}{n_{\text{solvant}}}$ 作图即可，其中solvent为溶剂，solvant为溶质。
- (b) 微分溶解热：在给定浓度的溶液中加入 dn_B 溶质， dn_B 很小，可将浓度视为不变，则微分溶解热可表示为 $\left(\frac{\partial \Delta_{\text{sol}} H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}$ （单位为 $J \cdot \text{mol}^{-1}$ ，也可以将1mol B溶解于大量溶剂中！）。绘图方法：将不同量的溶质溶于1mol溶剂中，分别测出热效应的相关值，再以其对 $\frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvent}}}$ 作图，所得曲线的切线斜率即为分溶解热！（与其他三种热效应的作图方法不同！）
- (c) 积分稀释热：将一定量的溶剂加到一定量的给定浓度的该溶剂的溶液中所产生的热效应的总和。可以从积分溶解热图上定积分得到！
- (d) 微分稀释热：向一定浓度的含某溶剂A的溶液中加入 dn_A 该溶剂时所产生的热效应为 $\left(\frac{\partial \Delta_{\text{sol}} H}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B}$ ，即积分溶解热图中曲线的切线的斜率！

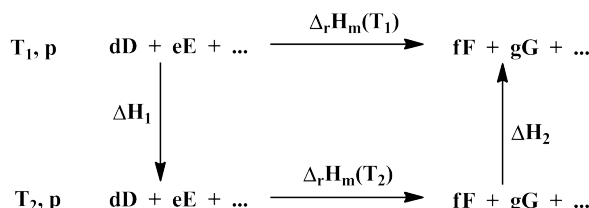
28. 两个定律——Kirchhoff定律、Hess定律：

- (a) Hess定律（只对等容或等压过程才完全正确！）：某个化学反应不管是一步还是分几步完成，其热效应都相同！分析该条件的原因：只有等容（ $Q_V = \Delta U$ ）或者等压（ $Q_p = \Delta H$ ）时，热效应值才能与状态函数U、H联系起来，而只有状态函数的改变量才是只取决于始终态的！

注意：还有封闭体系、无其他功的大前提！这两个大前提是由 $Q_V = \Delta U$ 、 $Q_p = \Delta H$ 成立的条件决定的！此定律作用：间接求化学反应的热效应等。

- (b) Kirchhoff定律（封闭体系、无其他功、等压、无相变化）：

应用：已知某反应的 $\Delta_r H_m(T_1, p)$ ，求 $\Delta_r H_m(T_2, p)$ 。



由Hess定律（符合条件!）:

当压力为 p 时, $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) - \Delta H_1 - \Delta H_2$, 若在温度区间 $[T_1, T_2]$ 内不发生任何相变化, 则 $C_{p,m}$ 为连续值, 故

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} d \cdot C_{p,m}(D) dT + \int_{T_1}^{T_2} e \cdot C_{p,m}(E) dT + \dots$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_1} f \cdot C_{p,m}(F) dT + \int_{T_2}^{T_1} g \cdot C_{p,m}(G) dT + \dots$$

$$= - \int_{T_1}^{T_2} f \cdot C_{p,m}(F) dT - \int_{T_1}^{T_2} g \cdot C_{p,m}(G) dT + \dots$$

则 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} [d \cdot C_{p,m}(D) + e \cdot C_{p,m}(E) + \dots - f \cdot C_{p,m}(F) - g \cdot C_{p,m}(G) - \dots] dT$,
令 $\Delta C_p = -[d \cdot C_{p,m}(D) + e \cdot C_{p,m}(E) + \dots - f \cdot C_{p,m}(F) - g \cdot C_{p,m}(G) - \dots] = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$, 则

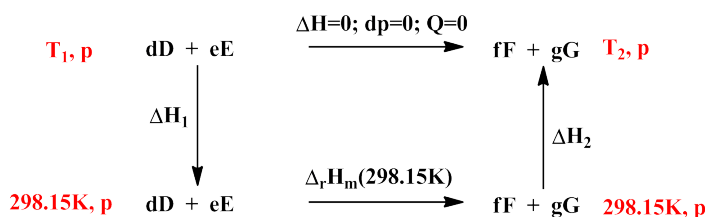
$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) - \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

这里要注意 $\Delta C_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$ 是在**定压、无相变化**的前提下得到的!

提示: Kirchhoff定律是Hess定律的推进, 当满足等容条件时, 也可以通过类似的步骤导出 $\Delta_r U_m(T_2)$ 的相应表达式! 再根据等压热容与等容热容间的关系(一般仅限气体)以及 $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$ 可以求出 $\Delta_r H_m(T_2)$ 。

29. 如何求**等压绝热**过程或其近似过程(如爆炸过程)的终了温度?

首先, 我们根据等压条件, 有 $dH = dU + d(pV) \Rightarrow dH = dU + pdV$, 又由绝热条件可知 $dH = dU + pdV \Rightarrow dH = dU - W = Q = 0$, 可知**等压绝热过程是等焓过程**, 即 $\Delta H = 0$



由Hess定律得, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta_r H_m(298.15K) + \Delta H_2 = 0$. 若无相变化, 则 $\Delta H_1 = \int_{298.15K}^{T_1} [d \cdot C_{p,m}(D) + e \cdot C_{p,m}(E)] dT$; $H_2 = \int_{T_2}^{298.15K} [f \cdot C_{p,m}(F) + g \cdot C_{p,m}(G)] dT$; 结合以上三个式子可知, 只要知道各种物质在该温度范围内的平均摩尔热容或者热容的表达式以及 T_1 , 再通过查表或计算得到 $\Delta_r H_m(298.15K)$, 即可算出 T_2 来!

提示: 对于等容绝热反应也可以用类似的方法求出 T_2 !

问题: 若一个反应分别在 (T_1, p_1) 和 (T_2, p_2) 下进行, 此时Hess定律已不再适用, 则又应

如何求出 $\Delta_r H_m(T_1, p_1)$ 和 $\Delta_r H_m(T_2, p_2)$ 之间的关系呢?

由基本关系式 $dH = TdS + Vdp$ 两边同除 dp , 得 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$, 又由Maxwell关系式可知 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 则 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$, 此式两边同乘 dp 后对 p 积分, 可得

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] dp$$

30. 计算有关反应热的问题时, 应注意以下几点:

- (a) 明确系统的始、终态, 反应前后物料平衡 (即封闭系统!);
- (b) H 为状态函数, 故 ΔH 只与始、终态有关, 故可“绕圈子”来求!
- (c) 各物质的等压摩尔热容 ($C_{p,m}$) 以及298.15K时的 $\Delta_f H_m^\theta$ 都有表可查, 故可以由这些数据计算任意 T 时的 ΔH !
- (d) 有时需要注意由相变化造成的 $C_{p,m}$ 不连续的情况, 此时要多设计几个步骤来完成“绕圈子”!

31. 热力学第一定律的微观诠释:

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

对上式两边同时微分, 得 $dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i + \sum_i n_i d\varepsilon_i$

ε_i 为空间坐标等的函数, 即 $\varepsilon_i = \varepsilon_i(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots)$, 则 $d\varepsilon_i = \sum_j \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_j}\right) dx_j$, 此式与物理学上的 $\delta \varepsilon_i = -f_i dx_i$ 对比, 可知 $\sum_i n_i d\varepsilon_i = -\sum_i n_i f_i dx_i = W$, 再结合热力学第一定律可知第一项 $\sum_i \varepsilon_i dn_i = Q$!

32. 能量均分原理和热容:

- (a) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, 其中 $U = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$ (下标 t 表示transfer; r 表示rotation; v 表示vibration; e 表示electron; n 表示nuclei), 而一般情况下, 电子能级和核能级是很难发生跃迁的, 所以 ε_e 和 ε_n 的大小几乎不变, 可看做与 T 无关! 所以 $C_V = \left(\frac{\partial \varepsilon_t}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial T}\right)_V$ 。单原子分子只有平动, 最简单, 其 $\varepsilon_t = \frac{3}{2}kT$ ($p = \frac{1}{3}n'mu^2 = \frac{2}{3}n'\varepsilon_t = \frac{nRT}{V} = \frac{NkT}{V} = n'kT \implies \varepsilon_t = \frac{3}{2}kT$), 又 $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \frac{1}{3}u^2 = \frac{kT}{m}$, 故 $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \frac{1}{2}kT$, 则平动的每一维度对 $C_{V,m}$ 的贡献为 $C_{V,m,i} = L_A \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon_{t,x}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2}R$ 。单原子分子有三个维度上的平动, 则 $C_{V,m} = \frac{1}{2}R \times 3 = \frac{3}{2}R$ 。
- (b) 对于双原子分子及线性多原子分子, 其平动情况与单原子分子是一致的, 此外, 它们还有两个转动自由度 (因为组成分子的原子可以看做质点, 所以那个沿原子质心连线的转动的转动惯量为0!), 且在温度不太高时, 一般不会有振动能级跃迁。故温度不太高时, 双原子及线性多原子分子的 $C_{V,m} = \frac{1}{2}R \times 3 + \frac{1}{2}R \times 2 = \frac{5}{2}R$ (这里在统计学上近似把平动和振动的每个维度的贡献看做相同了)。

- (c) 温度较高时, 双原子分子及多原子分子的振动不可忽略, 其振动能包含两个平方项——**振动动能和振动势能!** 此时双原子及线性多原子分子的 $C_{V,m} = \frac{1}{2}R \times 3 + \frac{1}{2}R \times 2 + \frac{1}{2}R \times 2 = \frac{7}{2}R$ 。
- (d) 对于非线性多原子分子, 低温时不仅要考虑平动自由度 (3个) 还要考虑转动自由度 (3个, **因为没有质心在转轴上的情况出现!**), 则 $C_{V,m} = \frac{1}{2}R \times 3 + \frac{1}{2}R \times 3 = 3R$ 。
- (e) 温度较高时, 需考虑振动自由度! 首先我们考虑对于 n ($n \geq 3$) 个原子的多原子分子可能的振动方式由 $3n - 3 - 3$ 种! 每种振动方式包含振动动能和振动势能两个平方项! 则 $C_{V,m} = \frac{1}{2}R \times 3 + \frac{1}{2}R \times 3 + \frac{1}{2}R \times (3n - 3 - 3) \times 2 = (3n - 3)R$ 。
- (f) **怎样理解自由度的计算方法好呢?**
假设有一个 n ($n \geq 2$, 单原子分子的情况很简单, 这里不讨论!) 个原子, 试想我们如果要描述这个分子在空间具体处于一种什么方位, 什么朝向, 我们至少需要几个坐标呢? $3n$ 个, 不错! 就相当于要你同时确定 n 个孤立的点需要的坐标数! 如果这 $3n$ 个坐标给你了, 那么这个分子的质心、半径以及振动、转动情况都确定了! 这也就是为什么 $f_v = 2 \times (3n - f_t - f_r)$ 能成立的原因了!

3

热力学第二定律

前三章基本上均以最简单的气相系统作为讨论对象，系统地介绍了热力学四大定律，其中以热力学第一、第二定律为主。本章主要是通过热力学第二定律引入了熵的概念，同时定义了两个自由能函数A和G。

1. 两个概念：自发和不可逆

(a) 自发：无需外力帮助，任其自然即可发生。

(b) 不可逆：不能通过有限多道手续使环境和系统同时恢复原状而不留下任何影响。

自发和可逆之间的关系：

经验证明，一个自发过程发生后，不可能使系统和环境都恢复原状而不留下任何影响，即自发过程都是不可逆过程。但是不可逆过程不一定是自发过程。如你随手抛出一样物品，这是个不可逆过程，但不是自发过程。自发过程的可逆性（或单向性）不仅取决于系统外部环境的状况，而且还取决于系统的始、终态（P138）。自发过程的逆过程是非自发过程，非自发过程的逆过程是自发过程（这一点可以通过 ΔS 来说明）。如果一个系统已达平衡态，那么其中发生的任何过程一定都是可逆的（P145）。

2. 为何隔离系统的熵增（ $\Delta S_{iso} > 0$ ，即对应不可逆过程）过程一定是自发的？

因为隔离系统处于一种“不去管它，任其自然”的状态，也就是说无外界任何作用的影响，所以其内部发生的任何变化都是自发进行的（只要发生就一定是自动发生，而不是受外界作用发生的），又由于隔离系统中 $\Delta S_{iso} \geq 0$ ，而 $\Delta S_{iso} = 0$ 对应于隔离系统处于平衡态（此时状态函数不变！），而 $\Delta S_{iso} > 0$ 则对应于不可逆变化过程。因此，只要隔离系统发生了某个宏观过程，就一定是熵增过程；反之，若隔离系统发生一个熵增过程，则一定是自动发生的！

注意：自发和非自发的概念是对于不可逆过程而言的。可逆过程由于其特殊性，故不存在自发和非自发之说！另外，下标中的iso代表isolated。

3. 可逆过程与平衡之间的关系:

可逆过程是由一系列极接近平衡的状态所构成, 因而经历一个可逆过程之后, 体系还是处于平衡态的。可逆过程是一种理想化的过程, 在实际中是不可能存在。

4. 热力学第二定律:

- (a) Clausius表述: “不能把热从低温物体传至高温物体而不引起其他变化”。
- (b) Kelvin表述: “不能从单一热源吸热并把它全部用于做功而不引起其他变化”。两种说法的等价性证明: 若A不成立, 则B也不成立且若B不成立, 则A也不成立 (P136)。

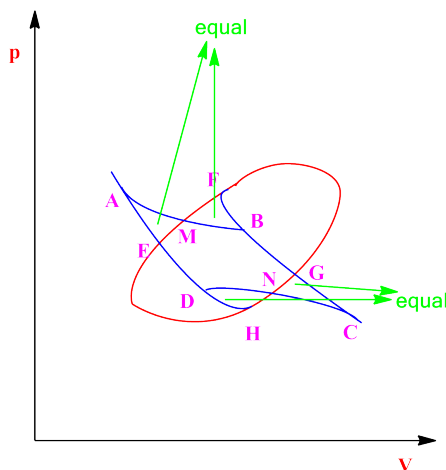
5. 不可逆过程的“试金石”——S-R系统 (Spring-heat Reservoir) (P137)

6. Carnot定理及其推论:

定理: 所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机, 其效率都不可能超过可逆机 (反证法证明, P139)。推论: 所有工作于同温热源和同温冷源之间的可逆机的效率都相等, 即可逆机效率与工作物质无关 (P139)。

7. 熵的概念的引入:

- (a) 可逆机的效率为 $\eta = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$
(注意: 这里的Q都是以工作物质为标准进行分析的, 也就是当工作物质向低温热源 (或者说冷凝器) 放热时, $Q_c < 0$ 。) 由此可得 $\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$
- (b) 将任意可逆循环“分割设计”成若干等效的卡诺循环 (P141):
注意: 对于任何可以在p-V、T-V、T-p、T-S…图上以连续可微的曲线 (不论曲线形状如何, 但在三维图中不可微、在二维平面上投影可微的除外) 表示的过程都是可逆过程!



具体说明如下：以上所列举的状态函数图上的连续可微曲线均可以看作是由一系列连续变化的平衡态构成（因为状态函数图上的每一个实点都只能表示某个平衡系统的某一种状态），正好构成可逆过程！（读者可自行根据上图（以任意一次“分割”为例）所示验证“分割”前后所做功以及放热的等价性，注意曲线与横轴围成的面积为功就行了！）

- (c) n 个卡诺循环相叠加，相当于 n 对热源之间工作的 n 个卡诺机 $[(T_1, T_2); (T_3, T_4); (T_5, T_6); \dots]$ ，则由第一步结论可知：

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0; \quad \frac{\delta Q_3}{T_3} + \frac{\delta Q_4}{T_4} = 0; \dots$$

则 $\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0$ ，由此可知无限细分时可得到可逆循环的热温商 $\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = \oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = 0$ ，其中R代表Reversible。

- (d) 将环形积分拆分为两部分：

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_1} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_2}$$

由上式移项可得 $\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_1} = -\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_2} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_2}$ ，由此可知可逆过程的热温商与具体路径无关，表现出状态函数的性质！

由此定义： $S_A - S_B = \Delta S_{A \rightarrow B} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$ ，其单位为 $J \cdot K^{-1}$ 。以上即熵（S）的概念的引入！

由以上过程可知：只有可逆过程的热温商才等于系统的熵变值；熵是状态函数，只要始、终态确定， ΔS 即可确定。故可以通过设计可逆过程来求解 ΔS 。

8. 熵的统计意义：

一切不可逆过程都是向着混乱度增加的方向进行的，而熵函数可作为系统混乱度的量度。

热力学概率与微观状态数的关系：热力学概率是指实现某种分布状态的微观状态数。

9. Boltzmann公式及说明：

Boltzmann公式： $S = k \ln \Omega$ ，其中Boltzmann常数为 $k = \frac{R}{L_A}$ 。

说明：设一个系统分A、B两个部分，热力学概率分别为 Ω_A 和 Ω_B ，熵值分别为 S_A 和 S_B ，则对整个系统而言，有： $\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B$ （因 Ω_A 中的任何一个微观状态都能与 Ω_B 种微观状态组成新的微观状态，满足概率的乘法原理）而 $S = S_A + S_B$ （熵是容量性质！），则可令 $S = S(\Omega) = S(\Omega_A \cdot \Omega_B)$ ； $S_A = S(\Omega_A)$ ； $S_B = S(\Omega_B)$ ，那么 $S(\Omega_A \cdot \Omega_B) = S(\Omega_A) + S(\Omega_B)$ 满足上述关系式的函数为对数函数，这说明S与 Ω 之间满足对数关系（ $S \propto \ln \Omega$ ）！再以理想气体真空膨胀为特例求得比例系数k（P157）。

10. 热力学第二定律的本质：在隔离系统中，由比较有序的状态向比较无序的状态变化就是自发变化的方向！

11. Clausius不等式及说明:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} \geq \sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad \text{or} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

即系统的熵变不小于热温商, 等号则对应于可逆过程。

说明: 由任何工作于同温热源和同温冷源间的热机的效率不大于卡诺机的工作效率 (即 $\frac{Q_h + Q_c}{Q_h} \leq \frac{T_h - T_c}{T_h}$; $Q_c < 0$) 可以证得Clausius不等式 (P143)。

12. 熵增原理 (由Clausius不等式推导得来, 可以用于判断过程可逆与否): 对孤立系统而言, 趋向于平衡的过程使系统的熵值增加, 即 $dS \geq 0$ ($dS \geq \frac{\delta Q}{T} = 0$)。

13. 两个自由能函数:

(a) Helmholtz自由能 ($A = U - TS$, 状态函数)

等温 (这里只需 $T_{\text{beginning}} = T_{\text{end}} = T_{\text{sur}} = T$ 即可, 其中下标sur代表surroundings)、等容、无其他功时, $\Delta A \leq 0$, 则等号表示过程可逆, 小于号表示过程自发。

为何在上述条件下, $\Delta A \leq 0$ 可以用来判断过程可逆或自发呢? 因为环境和系统一起构成一个大的孤立系统, 则

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}}$$

而环境温度可近似认为不变, 则 $\Delta S_{\text{sur}} = -\frac{Q}{T_{\text{sur}}} = -\frac{Q}{T}$, 其中符号表示与系统的符号相反。则 $\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0$, 而在等容且无其他功的条件下, 有 $\Delta U = Q$, 故 $\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S - \frac{\Delta U}{T} \geq 0$ (孤立系统的熵永不减少!), 则很容易得到 $T\Delta S - \Delta U \geq 0 \Rightarrow \Delta A = \Delta U - T\Delta S \leq 0$ 。

以上推导利用了熵增原理, 将环境和系统一起当作一个整体, 构成一个大的孤立系统。因为环境无限大, 故 T_{sur} 可以看作定值, 而且在热交换时环境的变化都是极微小的, 可看成是环境发生了可逆变化过程。所以只需要始、终态的温度与 T_{sur} 一致, 那么上式就成立! 这也是为什么等温条件为 $T_{\text{beginning}} = T_{\text{end}} = T_{\text{sur}} = T$ 的原因。

(b) Gibbs自由能 ($G = H - TS$, 状态函数):

等温 (这里只需 $T_{\text{beginning}} = T_{\text{end}} = T_{\text{sur}} = T$ 即可, 其中下标sur代表surroundings)、等压、无其他功时, $\Delta G \leq 0$, 则等号表示过程可逆, 小于号表示过程自发。

同理, 在上述条件下, 有 $\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S - \frac{Q_p}{T_{\text{sur}}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0 \Rightarrow T\Delta S - \Delta H \geq 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0; \dots$

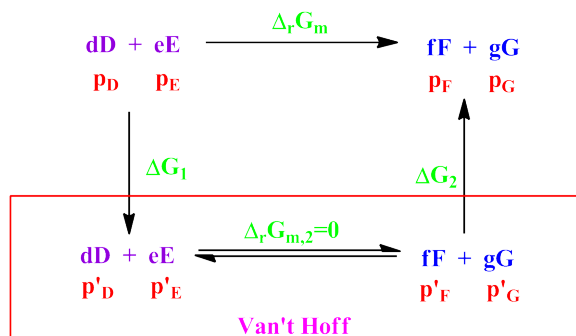
14. 在可逆条件下 dA 和 dG 的大小 (不可逆条件下 “=” 改为 “<” 即可):

$$dA = \delta W_R; \quad dG = \delta W_{f,R}$$

其中，下标R表示Reversible，f则表示functional（即有用功）。

说明： $dA = dU - T_{sur}dS = dU - T_{sur} \cdot \frac{\delta Q_R}{T_{sur}} = dU - T_{sur} \cdot \frac{dU - \delta W_R}{T_{sur}} \Rightarrow dA = \delta W_R$ ；同理可证 $dG = \delta W_{f,R}$ 。

15. 化学反应等温式：



可以看出 ΔG_1 和 ΔG_2 代表的是物理过程（计算方法在后面会提到），则

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta G_1 + \Delta_r G_{m,2} + \Delta G_2 = d \cdot RT \ln \frac{p'_D}{p_D} + e \cdot RT \ln \frac{p'_E}{p_E} + 0 + f \cdot RT \ln \frac{p_F}{p'_F} + g \cdot RT \ln \frac{p_G}{p'_G} \\ &= -RT \ln \frac{(p'_F)^f (p'_G)^g}{(p'_D)^d (p'_E)^e} + RT \ln \frac{(p_F)^f (p_G)^g}{(p_D)^d (p_E)^e} = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p\end{aligned}$$

16. 热力学第三定律：0K时，任何完整晶体（晶体中原子或分子只有一种有序排列形式）的熵值为零。

如何证明 $\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta S = 0$ ？

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

再由洛必达法则可得，

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

（注意，最后一步为实验所得到的结果）

17. Nernst热定理：在温度趋于0K时的等温过程中，系统的熵不变！

Plank推进： $\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0$

18. 在极低温度下，等压热容 C_p 要用Debye公式计算：

$$C_p \approx C_V = 1943 \frac{T^3}{\theta^3}$$

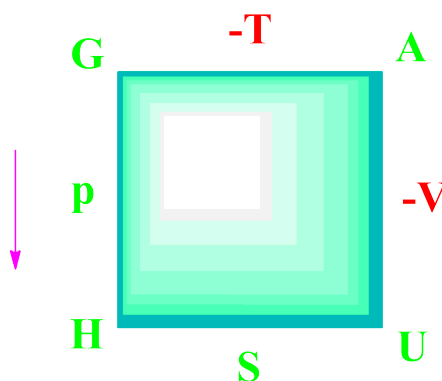
其中， $\theta = \frac{h\nu}{k}$ 为特性温度（ ν 为简正振动频率）。故在用 $\Delta S = \int_{0K}^T \frac{C_p dT}{T}$ 进行计算时，至少要分两部分进行积分！

19. 热力学函数之间的关系:

$$H = U + pV; \quad A = U - TS; \quad G = H - TS = A + pV$$

20. 四个基本关系式 (P456, 这个方法很好记了, 没必要另辟蹊径!):

Good Physicists Have Studied Under Very Active Teacher!



(a) 四个基本公式

i. $dU = TdS - pdV$

ii. $dH = TdS + Vdp$

iii. $dA = -SdT - pdV$

iv. $dG = -SdT + Vdp$

(b) 四个基本关系式的使用条件是:

i. 内部平衡 (只需始、终态是平衡态) 为热力学平衡, 中间过程只要求化学平衡、相平衡;

ii. 封闭体系;

iii. 无其他功。

(c) 由基本关系式导出关系式举例: 若S一定, 即 $dS = 0$, 则 $(dU = -pdV)_S \implies \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$

21. 特性函数的概念及特性函数判据:

特性函数的概念: 对于U、H、S、A、G, 只要选取适当的函数 (即选取适当的独立变量) 即可由一个热力学函数经偏微商求出其他热力学函数, 这样的已知函数叫做特性函数。

特性函数判据 (等号表示可逆, 大于或小于号表示自发):

(a) $(dS)_{U,V} \geq 0$ 和 $(dS)_{H,p} \geq 0$

(b) $(dU)_{S,V} \leq 0$ 和 $(dH)_{S,p} \leq 0$

(c) $(dA)_{T,V} \leq 0$ 和 $(dG)_{T,p} \leq 0$

22. Maxwell关系式（由状态函数全微分性质推导得来!）:

(a) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

(b) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

(c) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

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

推导举例:

$$\text{由 } dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \text{ 得 } \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

记忆方法:

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

括号内颜色相同的两个变量作为一对，观察四个公式均满足p和V、T和S在对角线上组成一对，用粗体标出的同种颜色的变量（即分母和下标）则由括号内换至括号外！此外，当p和S在同一边时，需要加负号。这样记下之后就不用每次都进行推导确认了！

23. 热力学状态方程的概念:

例如，由 $dU = TdS - pdV$ 以及Maxwell公式，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

由 $dH = TdS + Vdp$ 以及Maxwell公式，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

24. Gibbs自由能（Helmholtz自由能也存在相似的等量关系!）与T的关系——Gibbs-Helmholtz方程:

等压时，

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

等容时，

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

(可用于解已知 $\Delta G(T_1)$ 或者 $\Delta A(T_1)$, 求 $\Delta G(T_2)$ 或者 $\Delta A(T_2)$ 的情况!)

以等压条件下为例, 证明如下:

$$\begin{aligned} \text{由 } dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \Rightarrow \\ \frac{T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p - \Delta G}{T^2} &= -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\Delta G}{T}\right)'_p = -\frac{\Delta H}{T^2}, \text{ 即 } \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \end{aligned}$$

25. 关于T-S图:

- (a) 封闭曲线围成的面积为W (功);
- (b) 任意一条曲线与S轴围成的面积为Q (热)。
- (c) 将 $dS = \frac{C_V dT}{T}$ 和 $dS = \frac{C_p dT}{T}$ 变形为 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$ 和 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$, 表示的意义分别为S-T上等容和等压过程曲线的切线斜率!

注意: 任何状态函数的偏微分形式都可看作是系统的一个新的状态函数, 上述偏微分形式就是一个很好的例子。

26. 关于热力学函数的计算问题的总结:

- (a) 始终明确一点——热力学函数(状态函数)的改变值只与始、终态有关(而Q、W等过程量则与具体路径有关)! 正因为如此, 在所给数据与所要求的量的条件不一致时, 可以用“绕圈子”的办法来求得结果。
- (b) 对于ideal gas的计算, 要牢记其U、H的值只与T有关, 所以ideal gas的任何等温过程都有 $\Delta U = \Delta H = 0$ 。

下面做一个总结:

- i. 等焓($\Delta H = 0$)过程有哪些?
Ideal gas的任何等温过程、节流过程、等压绝热过程等。
- ii. 等熵($\Delta S = 0$)过程有哪些?
绝热可逆过程。
- iii. 做功为零($W = 0$)的过程有哪些?
等容过程(如真空膨胀等)。
- iv. 绝热($Q = 0$)的过程有哪些?
任何绝热过程、理想气体真空膨胀(Joule实验)、理想气体等温混合(总体积不变!)等。
- v. $\Delta A = 0$ 的过程有哪些?
等温、等容的封闭系统中发生的无其他功的可逆过程。
- vi. $\Delta G = 0$ 的过程有哪些?
等温、等压的封闭系统中发生的无其他功的可逆过程(如相平衡、化学平衡、沸点时液体的汽化过程等)。

- (c) 对于计算中存在满足上述两点中任何条件的, 则可直接写出相应状态函数的变化值, 然后根据热力学第一定律、四个基本公式、Maxwell关系式、Hess定律、Kirchhoff定律、Gibbs-Helmholtz方程、热力学状态方程、各状态函数间的基本关系式及其各自的基本定义式、相关推论公式等求得其他状态函数。

27. 五大热力学函数变化值的求解方法总结:

(a) 与 ΔU 有关的求解总结:

- i. Ideal gas的等温过程—— $\Delta U = 0$
- ii. 任何绝热过程—— $\Delta U = W$
- iii. 任何不做其他功的等容过程—— $\Delta U = Q_V$
- iv. 满足内部平衡、无其他功的封闭体系—— $dU = TdS - pdV$, 对于满足上述条件的等温、等容过程 $(\Delta U)_{T,V} = T\Delta S$
- v. 对满足内部平衡、无其他功的封闭体系还有—— $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$
- vi. 任何条件下, 只要条件充分—— $\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta A + \Delta(TS) = \Delta G + \Delta(TS) - \Delta(pV)$
- vii. 对于变温过程, 若为等容、无其他功、无相变、无化学变化的均相系统—— $\Delta U = Q_V = \int C_V dT$ (对ideal gas则不需要等容条件)
- viii. Ideal gas的绝热过程—— $\Delta U = Q_V = \int C_V dT = W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$
- ix. 若知道Real gas的状态方程, 再结合热力学状态方程及U的微分式 ($dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$)—— $\Delta U = \int \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \int C_V dT$, 又因为 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, 所以 $\Delta U = \int \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV + \int C_V dT$
- x. Gibbs-Helmholtz方程—— $\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$
- xi. 化学反应中等容热效应与等压热效应的关系—— $\Delta_r U = \Delta_r H - \Delta n \cdot RT$ (即 $Q_V = Q_p - \Delta n \cdot RT$)

(b) 与 ΔH 有关的求解总结:

- i. Ideal gas的等温过程—— $\Delta H = 0$
- ii. 任何等压且不做其他功的过程—— $\Delta H = Q_p$
- iii. 对于等压变温过程, 若为无其他功、无相变、无化学变化的均相系统—— $\Delta H = Q_p = \int C_p dT$; 若过程中存在相变化、化学变化则可用“绕圈子”的办法求得 ΔH 。此外对于ideal gas的任何变温过程上式均成立!
- iv. Hess定律、Kirchhoff定律——“绕圈子”法
- v. 任何条件下, 只要所给条件充分都可用定义法—— $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta A - \Delta(TS) + \Delta(pV) = \Delta G - \Delta(TS)$

- vi. 在内部平衡、无其他功、封闭体系条件下, 可由基本公式来求解—— $dH = SdT + Vdp$, 如绝热可逆过程是个等熵过程, 则有 $\Delta H = \int Vdp$; 对等温、等压下可逆过程 (如可逆相变), 则有 $\Delta H = T\Delta S$
- vii. 对于满足四个基本公式使用条件的过程, 可以由热力学状态方程结合H的微分式 ($dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dV + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$)—— $\Delta H = \int \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dV + \int C_p dT$, 又因为 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$, 所以 $\Delta H = \int \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right] dp + \int C_p dT$, 若知道real gas的状态方程, 则可求出其 ΔH 。
- viii. 在化学反应中—— $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n \cdot RT$ (即 $Q_p = Q_V + \Delta n \cdot RT$)
- ix. Gibbs-Helmholtz方程—— $\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$
- x. 对单组分两相平衡系统的 $\Delta_{fus}H_m$; $\Delta_{vap}H_m$; $\Delta_{sub}H_m$ (下标fus代表fusion; vap代表vaporation; sub代表sublimation)—— $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$; $\frac{d\ln T}{dp} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ (仅对对气-液两相平衡的情况使用!)
- (c) 与 ΔS 有关的求解总结: 提示: 注意S为状态函数, 其变化量只与始、终态有关! 所以非可逆过程的 ΔS 可以通过设计始、终态相同的可逆过程来求得。
- i. Ideal gas的任何 $T_{beginning} = T_{end}$ (即 $\Delta U = 0$) 的过程均可设计相应可逆过程来求解—— $\Delta S = \int \frac{\delta Q_R}{T} = \int \frac{-\delta W}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot \frac{dV}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$
 - ii. Ideal gas的等温混合过程的 $\Delta_{mix}S(T)$ ——由于混合前后气体的温度不变, 则可分别求出混合后两种气体各自的终态, 再分别设计可逆过程求得相应的 ΔS , 最后相加即可得: $\Delta_{mix}S(T) = -R \sum_B n_B \ln \frac{V_B}{V_{sum}} = -R \sum_B n_B \ln x_B$
 - iii. 等温等压可逆过程—— $\Delta S = \frac{Q_{p,R}}{T}$; 若还满足无其他功 (如可逆相变), 则 $\Delta S = \frac{Q_{p,R}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$
 - iv. 对于任何物质的量一定、无化学变化、无相变的等容过程 (变温过程), 可以设计可逆过程求解—— $\Delta S = \int \frac{C_V dT}{T} = \int \frac{n \cdot C_{V,m} dT}{T}$
 - v. 对于物质的量一定、无化学变化、无相变的等压过程则与上述类似—— $\Delta S = \int \frac{C_p dT}{T} = \int \frac{n \cdot C_{p,m} dT}{T}$
 - vi. 一定量的ideal gas从任意状态(p_1, V_1, T_1)到任意另外某状态(p_2, V_2, T_2)的变化过程, 可以设计三种可逆过程用于求解:
 - A. 等温可逆过程+等容变温可逆过程: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{V,m} dT}{T}$
 - B. 等温可逆过程+等压变温可逆过程: $\Delta S = \Delta S'_1 + \Delta S'_2 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T}$
 - C. 等压变温可逆过程+等容变温可逆过程: $\Delta S = \Delta S''_1 + \Delta S''_2 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{n C_{V,m} dT}{T} + \int_{T_0}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T}$ (其中, $T_0 = \frac{p_1 V_2}{nR}$)

- vii. 对于满足四个基本公式应用条件的情况, 还可以由Maxwell公式求解——
 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 此公式两边同乘 dp , 则有 $dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$, 而等压膨胀系数的定义为 $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 则 $dS = -\alpha V dp \Rightarrow \Delta S = -\int \alpha V dp$
- viii. 任何情况下, 只要条件充分都能用定义式进行计算——如 $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 等
- ix. 满足四个基本公式应用条件的情况还可以用基本公式的推导式进行求解——
 $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$
- (d) 与 ΔA 有关的求解总结:
- 等温、可逆条件下—— $\Delta A = W_R = W_{R,f} + W_{R,e}$ (其中, 下标R代表Reversible; f代表functional; e代表expansion); 若再加上等容、无其他功条件, 则 $\Delta A = 0$
 - 定义式在任何情况下, 只要所给条件充足, 都能用来求解—— $\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$ 或 $\Delta A = \Delta G - \Delta(pV)$
 - 由Gibbs-Helmholtz方程求解——
 $\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2} \Rightarrow \int d\left(\frac{\Delta A}{T}\right)_V = -\int \left(\frac{\Delta U}{T^2}\right) dT$
 - 满足封闭系统、无其他功、内部平衡的条件的情况可由基本公式求解——
 $dA = -SdT - pdV$
- (e) 与 ΔG 有关的求解总结:
- 在等温 ($T_{beginning} = T_{end} = T_{sur} = T$)、等压、可逆条件下—— $\Delta G = W_f$ 。
例对等温、等压下的可逆电池有: $\Delta G = W_f = nEF$
 - 定义式在任何情况下, 只要所给条件充足, 都可以用来求解—— $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$ 或 $\Delta G = \Delta A + \Delta(pV)$
 - 由Gibbs-Helmholtz方程求解——
 $\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \int d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\int \left(\frac{\Delta H}{T^2}\right) dT$
 - 满足四个基本公式应用条件的可以根据基本公式来求解—— $dG = -SdT + Vdp$, 例如对于满足上述条件的等温过程有: $\Delta G = \int Vdp$
 - 化学反应的Gibbs自由能变化可由化学反应等温式求解—— $\Delta_r G_m = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$

注意: 以上所有热力学状态函数均可由化学势 (或者说偏摩尔量)、统计热力学的方法求得, 这一点在第七章介绍! 等压绝热过程的终态温度的求法见第二章。

28. 与过程量 W 、 Q 有关的求解:

先要判断过程的性质, 如等温、等压或等容、可逆、绝热之类, 再根据热力学第一定律得出 ΔU 、 W 、 Q 之间的关系。

- (a) ideal gas的等温过程 $\Delta U = 0$ ，则由热力学第一定律可得 $W = -Q$
- (b) 等压、无其他功（可以有相变化和化学变化）时， $Q_p = \Delta H$ ； $W = -p\Delta V$ ； $\Delta U = Q_p + W$
- (c) 等容、无其他功可以有相变化和化学变化）时， $Q_V = \Delta U$ ； $W = 0$
- (d) 等温可逆条件下： $W_R = \Delta A$ （结合热力学第二定律）
- (e) 等温、等压可逆条件下： $W_f = \Delta G$ （结合热力学第二定律）

29. 关于热力学计算的几点提示：

- (a) 在计算过程中始终抓住热力学第一定律和热力学第二定律，其他公式均是它们在不同条件下的推论！
- (b) 有些公式只适用于物理状态发生变化的过程，而不适用于发生相变化、化学变化的过程；另一些公式则二者皆能适用。凡是在公式中涉及到 $\int C_V dT$ 或 $\int C_p dT$ 的，基本上都不适用于发生相变化、化学变化的过程。因为在相变化和化学变化过程中 C_V 和 C_p 是不连续的。其它不涉及这二者的公式基本上两类过程都能适用。
- (c) 对于四个基本公式的使用条件之一——“内部平衡”，可以理解为热力学平衡，即变化过程中的任意时刻，系统都处于热平衡、力平衡、化学平衡、相平衡状态。这些都具有理想性，因为在任意变化瞬间，系统不一定处于这种平衡态。但公式中所涉及到的量均是状态函数，均只与始、终态有关而与过程无关，并且当变化量非常微小时，我们也可以近似认为系统是处于平衡态的。

注意：在基础热力学中所讨论的系统基本上都是默认处于热平衡和力平衡的。因为只有这样，才能用一个温度参数和一个压力参数来描述这个系统。

4

多组分系统热力学（溶液）

前三章讲述的内容以单组分（当然也有多组分气相系统，但多组分气相系统较特殊，性质较简单）均相系统为主，且主要讨论气相系统，本章则进一步讨论液相均相系统（主要是非电解质溶液），在前三章逐步定义的五大热力学函数的基础上，演绎并定义了偏摩尔量、化学势、活度因子等。

1. 两个概念：

- (a) 混合物的概念：含有一种以上组分的系统，它可以为气相、液相或固相，是多组分的均匀系统。
- (b) 稀溶液的概念：溶质的摩尔分数总和远小于1的溶液。但究竟稀到何种程度才可以被称为稀溶液则要视系统内部粒子间的相互作用情况而定。

2. 溶剂和溶质的区别：

- (a) 均匀液相系统中含量较多的作为溶剂，其他组分作为溶质。
- (b) 对于理想稀溶液，溶剂服从Raoult定律，而溶质则服从Henry定律（理想液态混合物的溶剂、溶质无区别!）。
- (c) 对于理想稀溶液，在表示它们的化学势时所选取的标准态不同！

3. 液相均匀多组分系统组成的几种表示方法：

- 质量浓度 ($\frac{m_B}{V}$)
- 质量分数 ($\frac{m_B}{m_{sum}}$)
- (摩尔) 浓度 ($\frac{n_B}{V}$)
- 摩尔分数 ($\frac{n_B}{n_{sum}}$)
- 体积分数 ($\frac{V_B}{V_{sum}}$)

- 质量摩尔浓度 ($\frac{n_B}{m_A}$)
- 摩尔比 ($\frac{n_B}{n_A}$)

4. 偏摩尔量的定义:

$$Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

其中, 下标C代表除B以外的所有组份。同时, 要注意以下几点:

- (a) 只有容量性质才有偏摩尔量;
- (b) 偏摩尔量都是指定温度、压力下的定值;
- (c) 偏摩尔量是强度性质 (当然是状态函数了!), 因为实验证明其不具备直接加合性。其大小除了与温度、压力有关外, 还与系统中各组分的浓度有关 (因为 $\left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$ 还与各组分的浓度有关!), 但与各组分的物质的量的大小无关!

5. 三个公式:

- (a) 偏摩尔量集合公式: 由偏摩尔量的定义, 有 $dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \cdots + Z_k dn_k = \sum_B Z_B dn_B$
- (b) 偏摩尔量加合公式: $Z = \sum_B n_B Z_B$

此公式证明可用欧拉齐函数定理:

若 $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3, \cdots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n)$ (其中 λ 为不为零的常数!), 则 f 为 m 次齐函数。此时, $x_1 \cdot \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \cdot \frac{\partial f}{\partial x_2} + x_3 \cdot \frac{\partial f}{\partial x_3} + \cdots + x_n \cdot \frac{\partial f}{\partial x_n} = m \cdot f$, 证明如下:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \lambda x_3, \cdots, \lambda x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} \cdot \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)}$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} [\lambda^m f(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n)] = m \lambda^{m-1} f(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n)$$

则可知,

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} = m \lambda^{m-1} f(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n)$$

因为 λ 可以为任何不为零的常数, 则不妨令 $\lambda = 1$, 因而有

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n)$$

故对一次齐函数 ($m = 1$) 有,

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = f(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n)$$

而容量性质一般都是一次齐函数, 故有 $Z = \sum_B n_B Z_B$

(c) Gibbs-Duhem公式：用加合公式的全微分形式减去集合公式即可得，

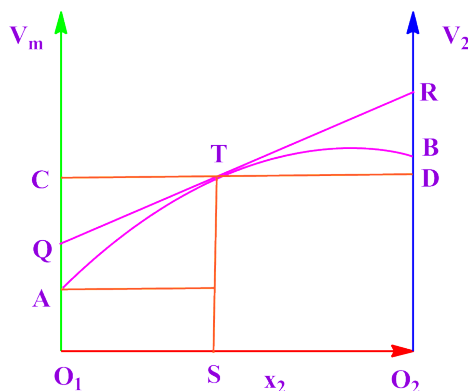
$$\sum_B n_B dZ_B = n_1 dZ_1 + n_2 dZ_2 + \cdots + n_k dZ_k = 0 \quad \text{or} \quad \sum_B x_B dZ_B = 0$$

其中， $x_B = \frac{n_B}{n_{sum}}$ 。

注意：以上公式均只对T、p一定的均相系统适用。

6. 偏摩尔量的求解：

- (a) 解析法：若已知某种容量性质（广度性质）与组成之间的函数关系，则可以用求该函数的偏微分的办法求得偏摩尔量。
- (b) 图解法：对于双组分均相系统，在等温等压下，控制 n_A 不变，改变 n_B ，绘制 $Z - n_B$ 图，则切线的斜率即 $Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}$
- (c) 截距法（适用于等温、等压下的双组分均相系统，下面以偏摩尔体积为例）：



混合物的平均摩尔体积： $V_m = \frac{V_{sum}}{n_1 + n_2}$

设 n_2 不变，改变 n_1 （ n_2 和 n_1 分别为两种物质的摩尔量），作出 $V_m - x_2$ 图，如上图所示。则

$$QC = O_1S \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p,n_2} = x_2 \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p,n_2}$$

$$OC = V_m; \quad OQ = OC - QC$$

由平均摩尔体积定义可知， $dV_m = \frac{dV_{sum}}{n_1 + n_2} - \frac{V_{sum}dn_1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{(n_1 + n_2)dV_{sum} - V_{sum}dn_1}{(n_1 + n_2)^2}$
而由 $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ ，可得 $dx_2 = -\frac{n_2dn_1}{(n_1 + n_2)^2} = -\frac{x_2dn_1}{n_1 + n_2}$ ，则

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p,n_2} = -\frac{1}{x_2} \cdot \left(\frac{\partial V_{sum}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} + \frac{V_{sum}}{x_2(n_1 + n_2)}$$

故 $QC = x_2 \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2}\right)_{T,p,n_2} = -\left(\frac{V_{sum}}{n_1}\right)_{T,p,n_2} + \frac{V_{sum}}{n_1+n_2} = -V_1 + V_m = -V_1 + OC \Rightarrow$
 $OQ = V_1$ (其中, V_1 为混合溶液中液体1的偏摩尔体积!), 即切线在 V_m (和 V_2) 轴上的截距为对应液体的偏摩尔体积!

同理可证得 $O_2R = V_2$ (其中, V_2 为液体2在溶液中偏摩尔体积!)

7. 化学势的概念 (使用条件——等温、等压下的均相多组分系统):

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

其中红色部分为狭义化学势概念, 蓝色部分为广义化学势概念。

偏摩尔量与化学势的区别: 化学势可以看作是一种偏摩尔量, 但不是所有的偏摩尔量都是化学势。如 $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_c}$ 是化学势, 而 $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}$ 则是偏摩尔量但不是化学势。

注意: 由化学势的定义 $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}$ 可知, 在 T, p, n_c 一定时,

$$dG = \mu_B dn_B \Rightarrow \Delta G = \int dG = \int \mu_B dn_B$$

其他状态函数同理可得类似的结果。此外, 化学势一般是针对多组分均相系统中的某一组分而言, 而不能称某一溶液 (或其他混合物) 的化学势为多少! 纯物质的化学势等于其摩尔Gibbs自由能。

8. 对于敞开的多组分均相系统, 有 $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$, 则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_B,n_C} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_B,n_C} dV + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C} dn_B$$

又由基本公式可知 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_B,n_C} = T$; $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_B,n_C} = -p$, 则

$$dU = Tds - Vdp + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C} dn_B = TdS - Vdp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

此即多组分均相体系的基本公式。

9. 化学势在相平衡中的应用:

设某种物质B在 α 和 β 两相之间转移, 则 $dG = \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_B^\beta dn_B^\beta$, 又因为进入 α 相的 dn_B^α 和离开 β 相的 dn_B^β (假设是这样转移的) 在数值上相等 (符号当然是相反了!), 故 $dG = (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha$; 而达到相平衡时, 有 $dG = 0$, 则可知, 此时有 $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ 。而当 $dG < 0$ 时, 有 $\mu_B^\alpha < \mu_B^\beta$, 此时有物质B从 β 相向 α 相中迁移!

由此可以得出结论——每种物质总是从化学势高的地方向化学势低的地方迁移, 直至二者化学势相等为止。

10. 多组分均相系统中的热力学公式：

化学势（或者更广义地说——偏摩尔量）是系统的一种强度性质（当然是状态函数了！），故它和其他状态函数之间存在一定的关系。而我们知道状态函数是满足全微分性质的，故可用全微分性质来求出它与其他状态函数之间的关系式：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}\right]_{T, n_B, n_C} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C}\right]_{T, p, n_C} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} = V_B \\ \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}\right]_{p, n_B, n_C} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C}\right]_{T, p, n_C} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} = -S_B \end{aligned}$$

由 $G = H - TS$ 可得 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} \Rightarrow G_B = H_B - TS_B$
同理可得

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_B}{T}\right)\right] = -\frac{H_B}{T^2}$$

由以上过程可知，多组分均相系统中的热力学公式与纯物质的热力学公式相比，**只需要把相应的摩尔量改为偏摩尔量即可！**

11. Ideal gas的化学势：

由化学势的定义可知ideal gas B的化学势即为其摩尔Gibbs自由能，故 $\mu_B = G_{B,m} = \frac{G_B}{n_B} = \frac{\partial G_B}{\partial n_B}$ ，其绝对值不可知，故可选定 $p^\theta = 100\text{kPa}$ 、温度 T （可以为任意值）为标准态，设标准态（ θ ）下，ideal gas 的化学势为 $\Delta^\theta(p^\theta, T)$ （记为 Δ^θ ），又由第一个式子可知 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} = \left(\frac{\partial G_{m,B}}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C}$ ，又对于纯的理想气体B而言，有 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B} = \left(\frac{\partial G_{m,B}}{\partial p}\right)_{T, n_B} = V_{m,B}$ ，则在一定温度（ T ）下，对某ideal gas B有

$$\int_p^{p^\theta} V_{m,B} dp = \int_p^{p^\theta} d\mu_B$$

对于ideal gas，有 $V_{m,B} = \frac{RT}{p}$ ，则

$$\begin{aligned} \int_p^{p^\theta} d\mu_B &= \int_p^{p^\theta} V_{m,B} dp = \int_p^{p^\theta} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p}{p^\theta} \\ \Rightarrow \mu_B - \mu_B^\theta &= RT \ln \frac{p}{p^\theta} \Rightarrow \mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p}{p^\theta} \end{aligned}$$

12. 半透膜平衡：

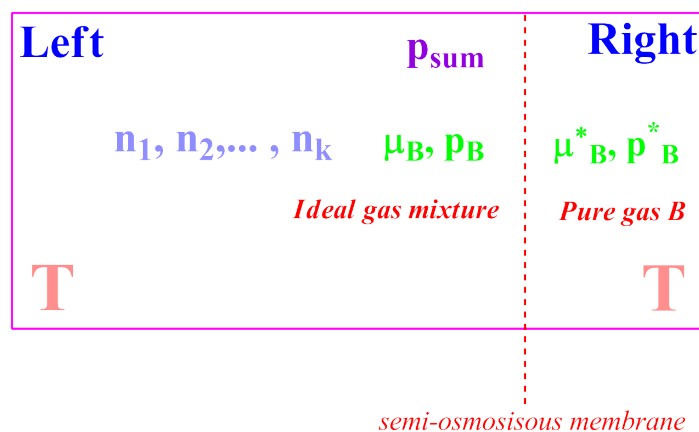
如下图所示，达到平衡时， $\mu_B = \mu_B^*$ ； $p = p_B^*$ ，右方为纯B（ideal gas），可知 $\mu_B^* = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}$ ，将 $\mu_B = \mu_B^*$ ； $p = p_B^*$ 代入上式得 $\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$ （ p_B 为理想混合气体中B的分压），再结合Dalton分压定律，则 $\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} = \mu_B^\theta +$

$RT \ln \frac{p_{sum} x_B}{p^\theta} = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_{sum}}{p^\theta} + RT \ln x_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$ ，其中 p_{sum} 为左边的总压。

说明：为何 $p_B = p_B^*$ ？

可以从隙流速度的角度来说明问题！达到平衡时，从左到右和从右到左的B分子的数目应相等，可以合理假设只要B分子碰上半透膜就能顺利透过而到达另外一边。

$$\text{由 } Z''_{Left} = \frac{p_B}{\sqrt{2\pi m_B kT}} = Z''_{Right} = \frac{p_B^*}{\sqrt{2\pi m_B kT}}$$



注意：相平衡与化学势的关系及半透膜平衡在推导溶液中各组分的化学势的过程中起着非常重要的作用！在推导过程中，先让溶液与其上方的蒸汽达到平衡，使得 $\mu_B(l) = \mu_B(g)$ ，再将蒸汽看做一个理想混合气相系统，通过半透膜模型求出 $\mu_B(g)$ 与 $\mu_B^\theta(g)$ 、 $p_B(g)$ 或者 p 、 x_B 之间的关系；图中 p_{sum} 表示总压力。

13. 三个定律（两个稀溶液中的经验定律及萃取分配定律）：

(a) Raoult定律：一定温度（T）下，稀溶液中，溶剂的平衡蒸汽压等于纯溶剂在该条件下的蒸汽压与溶液中溶剂的摩尔分数的乘积，即 $p_A = p_A^* x_A$ （其中，*表示纯物质）

(b) Henry定律：一定温度（T）下，稀溶液中，若气体溶质在气、液两相中的存在形式相同，则气体溶质的平衡蒸汽压和它在液体中的溶解度成正比，即 $p_B = k_{x,B} x_B = k_{m,B} m_B = k_{c,B} c_B$

注意： p_B 为 gas B 在液面处的分压，当压力不大时，可以认为其不受其他气体分压的影响（即 k 与总压无关！）；升高温度能降低气体的溶解度，使其溶液更符合 Henry 定律。

(c) 分配定律：定温、定压下，若某种物质溶在两种互不相溶的液体中，达到平衡后，该物质（注意：必须是形态相同的部分！）在两种液体（两相）中的浓度之比有

定值, 即

$$\frac{m_B(\alpha)}{m_B(\beta)} = K \quad \text{or} \quad \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = K'$$

证明如下:

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B^*(\alpha) + RT \ln x_B(\alpha); \quad \mu_B(\beta) = \mu_B^*(\beta) + RT \ln x_B(\beta)$$

又因为两相达到平衡时, 有 $\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$, 故

$$\frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = \frac{x_B(\alpha)}{x_B(\beta)} = \exp\left[\frac{\mu_B^*(\beta) - \mu_B^*(\alpha)}{RT}\right] = K'(T, p)$$

(因为 $\Delta_B^*(\alpha)$ 、 $\Delta_B^*(\beta)$ 均为外推值, 而不是真实存在值, 所以二者一般都不会不相等!)

14. 用分配定律计算萃取效率:

设溶液体积为 V , 其中溶质 B (待萃取物质) 的质量为 m_B , 每次用 V_A 体积的萃取剂对溶液进行萃取, B 的分配系数为 K , 则

$$\frac{1}{K} = \frac{\frac{n_B(A)}{V_A}}{\frac{n_B(sol)}{V}} \Rightarrow n_B(A) = \frac{KV}{V_A} \cdot n_B(sol) \Rightarrow m_B(A) = \frac{KV}{V_A} \cdot m_B(sol)$$

其中, $n_B(A)$ 和 $n_B(sol)$ 分别为萃取剂和溶液中所含 B 的物质的量。第 n 次萃取后,

$$m_B(n, A) = \frac{KV}{V_A} \cdot m_B(n, sol)$$

其中, $m_B(n, A)$ 和 $m_B(n, sol)$ 分别为第 n 次萃取后, 萃取剂和溶液中所含 B 的质量。而由物料守恒, 可知 $m_B(n-1, sol) = m_B(n, A) + m_B(n, sol)$, 则

$$\begin{aligned} m_B(n-1, sol) &= \frac{V_A}{KV} \cdot m_B(n, sol) + m_B(n, sol) = \frac{V_A + KV}{KV} \cdot m_B(n, sol) \\ \Rightarrow m_B(n, sol) &= \frac{KV}{V_A + KV} \cdot m_B(n-1, sol) \Rightarrow m_B(n, sol) = \left(\frac{KV}{V_A + KV}\right)^n \cdot m_B \end{aligned}$$

则萃取总量为

$$m_n = m_B - m_B(n, sol) = \left[1 - \left(\frac{KV}{V_A + KV}\right)^n\right] \cdot m_B$$

15. 理想液态混合物的概念: 液态混合物中任意一组分都在全部范围内满足 Raoult 定律者即称为理想液态混合物。或者从微观的角度看, 各组分分子的大小相同 (或相近), 分子间作用力相等, 宏观则表现为 $\Delta_{mix}V = 0$; $\Delta_{mix}H = 0$; $\Delta_{mix}U = 0$ 。例如光学异构体、几何异构体、含同位素的化合物、紧邻同系物等组成的液态混合物。

16. 理想液态混合物中任意一组分的化学势：

在一定 T 、 p 下，当气相与液相达到平衡时， $\mu_B(l) = \mu_B(g)$ ，再由半透膜平衡可知 $\mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$ ，又因为 $p_B = p_B^* x_B$ ，则 $\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + RT \ln x_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$

注意： Δ_B^* 不是标准态，而是温度为 T ，液面压力（总压）为 p 时，纯B的化学势，而纯B液体化学势所选的标准态则是 T 、 p^θ （即液面总压为 p^θ ）。

17. 纯液体的化学势随 p （总压）的变化情况如何？

由 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} = V_{m, B}$ 可得 $\mu_B^*(l) = \mu_B^\theta(l) + \int_{p^\theta}^p V_{m, B} dp$ ，故只要知道 $V_{m, B}$ 与液面总压 p 的关系即可知道纯液体的化学势随其变化的情况。

注意：若 p 与 p^θ 相差不大，则可近似认为 $\Delta_B^*(l) = \Delta_B^\theta(l)$ ，知道了 $\Delta_B^*(l)$ 即可由 $\Delta_B(l) = \Delta_B^* + RT \ln x_B$ 求出溶液中B组分在 T 、 p 下的化学势了！

提示：在纯液体（或液体中某组分）化学势的计算中，要么可由 $\mu_B(l) = \mu_B(g)$ 结合半透膜平衡、Raoult定律（或Henry定律）将液体中化学势的计算转化为较简单的气体中化学势的计算；要么直接由 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} = V_{m, B}$ 和 $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} = -S_{m, B}$ 变形后积分（即基本公式 $d\mu_B(l) = -S_{m, B} dT + V_{m, B} dp$ ）求解。

18. 理想液态混合物的四个通性：

$$(a) \Delta_{mix} V = 0, \text{ 证： } T \text{ 和组成一定时，由 } \Delta_B(l) = \Delta_B^* + RT \ln x_B \text{ 得， } \left(\frac{\partial \mu_B(l)}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} = \left(\frac{\partial \mu_B^*(l)}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} \Rightarrow V_B = V_{m, B} \Rightarrow \Delta_{mix} V = \sum_B V_B - \sum_B V_{m, B} = 0$$

$$(b) \Delta_{mix} H = 0, \text{ 同上，可证： } \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_B(l)}{T}\right)\right]_{p, n_B, n_C} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_B^*(l)}{T}\right)\right]_{p, n_B, n_C} \Rightarrow H_B = H_{m, B} \Rightarrow \Delta_{mix} H = \sum_B H_B - \sum_B H_{m, B} = 0$$

$$(c) \Delta_{mix} S = -R \sum_B n_B \ln x_B, \text{ 证： 同理可知， } \left(\frac{\partial \mu_B(l)}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} = \left(\frac{\partial \mu_B^*(l)}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} + R \ln x_B \Rightarrow S_B = S_{m, B} + R \ln x_B \Rightarrow \Delta_{mix} S = \sum_B n_B S_B - \sum_B n_B S_{m, B} = R \sum_B n_B \ln x_B > 0 \text{ (因为 } x_B < 0 \text{)}。$$

$$(d) \Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T \Delta_{mix} S = RT \sum_B n_B \ln x_B < 0 \text{ (自发过程！)}$$

注意：对于理想液态混合物，两个经验定律（Raoult定律和Henry定律）是等价的（P230）！

19. 理想稀溶液的概念及其任意一组分的化学势（以二组分液相系统为例）：

理想稀溶液的界定：溶剂服从Raoult定律，溶质服从Henry定律。

$$(a) \text{ 理想稀溶液中溶剂的化学势的表达式和理想液态混合物是一样的， } \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A。$$

$$(b) \text{ 对于溶质而言，在一定 } T、p \text{ (液面总压) 下， } \mu_B(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}, \text{ 又因为 } p_B = k_{x, B} \cdot x_B, \text{ 则 } \mu_B(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{x, B}}{p^\theta} + RT \ln x_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$$

注意: 上述 $\mu_B^*(l)$ 为一种假想状态下的化学势, 是在 T 、 p 下, 直到 $x_B = 1$ 、 $x_A = 0$ 时仍符合Henry定律的一种情况。所以不是标准态! 而 $\mu_A^*(l)$ 则不是假想态下的化学势, 因为在 $x_A = 1$ 时, Raoult定律 ($p_A = p_A^* x_A$) 仍然成立!

对于理想稀溶液的溶质, 若用质量摩尔浓度或者体积摩尔浓度 (一般简称浓度) 进行计算, 则其 $\mu_B^*(l)$ 又是不同的, 因为 k 值发生了变化! 但**标准态的选择始终是液面总压为 p^θ 、温度为 T 。**

20. 稀溶液的依数性:

为何称为依数性?

因为指定溶剂的种类和数量之后, 这些性质只取决于溶剂的性质和分子数而与溶质的性质无关!

(a) 凝固点下降 (假设不生成固溶体):

在温度为 T 时, $\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = \mu_{A(s)}^*(T, p)$, 在压力 p 下, x_A 变化 dx_A , T 变化 dT (凝固点下降值), 达到新平衡时, 有 $\mu_{A(l)}(T, p, x_A) + d\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = \mu_{A(s)}^*(T, p) + d\mu_{A(s)}^*(T, p)$, 由以上两式可得, $d\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = d\mu_{A(s)}^*(T, p)$, 则

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T}\right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x_A}\right)_{p, T} dx_A = \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}^*}{\partial T}\right)_{p, x_A=1} dT = \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}^*}{\partial T}\right)_p dT$$

而, $\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T}\right)_{p, x_A} = -S_{A(l), m}$; $\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}^*}{\partial T}\right)_p = -S_{A(g), m}^*$, 又由 $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$ 可得 $\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x_A}\right)_{p, T} = \frac{RT}{x_A}$, 故可得

$$\begin{aligned} -S_{A(l), m} dT + \frac{RT}{x_A} dx_A &= -S_{A(g), m}^* dT \implies \frac{RT}{x_A} dx_A = [S_{A(l), m} - S_{A(g), m}^*] dT \\ \implies \frac{dx_A}{x_A} &= \frac{[S_{A(l), m} - S_{A(g), m}^*] dT}{RT} \end{aligned}$$

而 $S_{A(l), m} - S_{A(g), m}^*$ 是指1mol纯固体A熔化进入组成为 x_A 的溶液而产生的熵变, 对于凝固点时的 (可逆) 相变过程有 $S_{A(l), m} - S_{A(g), m}^* = \frac{H_{A(l), m} - H_{A(g), m}^*}{T} = \frac{\Delta H_{A, m}}{T}$, 其中 $\Delta H_{A, m}$ 是在凝固点时, 1mol固态纯A熔化进入组成为 x_A 的溶液时所吸收的热量, 一般情况下可以近似认为等于纯A的摩尔熔化焓 $\Delta_{fus} H_{A, m}^*$, 由此可知

$$\frac{dx_A}{x_A} = \frac{[S_{A(l), m} - S_{A(g), m}^*] dT}{RT} \approx \frac{\Delta_{fus} H_{A, m}^*}{(RT)^2} dT$$

设凝固点为 T_f (其中, 下标f代表freezing), 则有

$$\int_1^{x_A} d \ln x_A \approx \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_{A, m}^*}{(RT)^2} dT \implies \ln x_A \approx \frac{\Delta_{fus} H_{A, m}^*}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

因为 $x_A = 1 - x_B$; $x_B \ll 1$; $\Delta T_f = T_f^* - T_f$; $T_f^* \approx T_f$, 所以

$$\ln(1 - x_B) \approx \frac{\Delta_{fus} H_{A, m}^*}{R} \cdot \frac{T_f - T_f^*}{T_f^* \cdot T_f} \approx -\frac{\Delta_{fus} H_{A, m}^* \Delta T_f}{R(T_f^*)^2}; \quad -\ln(1 - x_B) \approx x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

又因为 $x_B \ll 1$, 即稀溶液, 所以结合上述推导可得:

$$\frac{n_B}{n_A} \approx \frac{\Delta_{fus} H_{A,m}^* \Delta T_f}{R(T_f^*)^2} \Rightarrow \Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{A,m}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A} = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{A,m}^*} \cdot \frac{n_B}{\frac{m'_A}{M_A}}$$

又因 $m_B = \frac{n_B}{m'_A}$ (其中, m_B 为 B 的质量摩尔分数, m'_A 为体系中 A (溶剂) 的质量!), 故

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{A,m}^*} \cdot \frac{n_B}{\frac{m'_A}{M_A}} = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{A,m}^*} \cdot M_A \cdot m_B$$

令 $K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{A,m}^*} \cdot M_A$, 则

$$\Delta T_f = K_f m_B$$

注意: 如果是非理想稀溶液, 则推导过程中的摩尔分数 x_A 应换为活度 a_A !

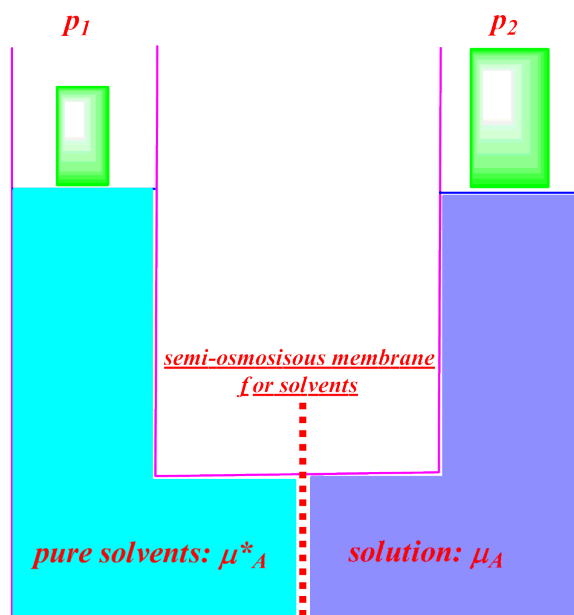
K_f 的求法有哪些?

- 以 $\left(\frac{\Delta T_f}{m_B}\right)$ 对 m_B 作图, 外推得 $\left(\frac{\Delta T_f}{m_B}\right)_{m_B \rightarrow 0} = K_f$
- 若可以知道 M_A 和 $\Delta_{fus} H_{A,m}^*$, 则可由 $K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus} H_{A,m}^*} \cdot M_A$ 求得 K_f

(b) 沸点升高 (对于非挥发性溶质形成的溶液适用): 同凝固点下降的推导过程, 可得

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap} H_{A,m}^*} \cdot M_A \cdot m_B; \quad K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap} H_{A,m}^*} \cdot M_A$$

(c) 渗透压: 如下图所示的渗透平衡, 发生渗透前 $\mu_A^* = \mu_A^\theta + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\theta}$; $\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln \frac{p_A}{p^\theta}$, 在液面上方分别施加额外压力可以使两边刚好达到平衡而不发生渗透, 这个压力称为渗透压 ($\Pi = p_2 - p_1$)。



平衡时, $\mu_A^* = \mu_A + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_{T, x_A} dp = \mu_A + \int_{p_1}^{p_2} V_{m,A} dp$, 若 $V_{m,A}$ 不随 p 变化 $\mu_A^* - \mu_A = V_{m,A}(p_2 - p_1) = \Pi \cdot V_{m,A}$
而 $\mu_A^* - \mu_A = RT \ln \frac{p_A^*}{p^\theta}$; $p_A = p_A^* x_A$, 则

$$\Pi \cdot V_{m,A} = -RT \ln x_A$$

又因为 $-\ln(1 - x_B) \approx x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$; $n_A V_{m,A} \approx V$ (其中, V 为溶液的体积), 故

$$\Pi \cdot V_{m,A} \approx -\frac{n_B}{n_A} RT \implies \Pi \cdot n_A V_{m,A} = n_B RT$$

$$\implies \Pi V = n_B RT \implies \Pi = \frac{n_B}{V} RT = c_B RT; \quad \Pi = \frac{m_B}{V} \cdot \frac{RT}{M_B} = \rho \cdot \frac{RT}{M_B}$$

(其中, ρ_B 为单位体积的溶液中所含 B 的质量。)

注意: Mc Millan 和 Mayer 对于非电解质高分子提出的渗透压公式为:

$$\Pi = \frac{\rho_B RT}{M_B} + RT B \rho_B^2 + RT D \rho_B^3 + \dots = RT \left(\frac{\rho_B}{M_B} + B \rho_B^2 + D \rho_B^3 + \dots \right)$$

反渗透的概念: 当施加于溶液与溶剂上方的压力差大于 π 时溶剂分子将透过半透膜渗透至纯溶剂中, 此即反渗透 (或逆向渗透), 其应用有海水淡化等。

21. Duhem-Margule 公式及其应用 (主要用于讨论二组分液相系统各组分的蒸汽压之间的关系):

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right)_{T,p}$$

适用条件: T 、 p (总压) 一定的二组分液相系统 (不需要理想双液系条件!)。证: T 、 p 一定时, 对于二组分液相系统中任意一组分 B 有 $\mu_B(l) = \mu_B(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$, 则 $d\mu_B(l) = RT d \ln p_B$, 又根据 Gibbs-Duhem 公式可知 $\sum_B n_B d\mu_B(l) = 0$, 则 $RT \sum_B n_B d \ln p_B = 0 \implies \sum_B n_B d \ln p_B = 0$, 两边同除 $\sum_B n_B$ 则可得 $\sum_B x_B d \ln p_B = 0$ 。再将上式应用到双组份系统中, 则有 $x_A d \ln p_A + x_B d \ln p_B = 0$; 而 $d \ln p_A$ 可以写成 $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} dx_A$, 同理 $d \ln p_B$ 也可以写成 $\left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p} dx_B$, 则

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} dx_A + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p} dx_B = 0$$

又由 $x_A = 1 - x_B$ 两边同时微分可得, $dx_A = -dx_B$, 则

$$\begin{aligned} x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} dx_A &= -x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p} dx_B \\ \implies x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} &= x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p} \end{aligned}$$

而由 $x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,p}$ 则可得 $x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,p}$

由以上过程最终可得 $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right)_{T,p}$

注意：上述公式中， p 为液面所受到的总压力，蒸汽都看作ideal gas，若蒸汽不能看作ideal gas，则摩尔分数都应换成活度。但一般蒸汽都可以近似看作ideal gas。

提示：由 $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$ 全微分得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^k G'_{m,k} dn_k = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^k \mu_k dn_k$$

又由加合公式全微分得

$$dG = \left(\sum_{k=1}^k \mu_k dn_k \right) + \left(\sum_{k=1}^k n_k d\mu_k \right)$$

比较两式可知，

$$-SdT + Vdp = \left(\sum_{k=1}^k n_k d\mu_k \right)$$

在 T 、 p 一定时， $\sum_{k=1}^k n_k d\mu_k = 0$ ，即为Gibbs-Duhem公式；对于多组分液相系统，若 T 一定， p 发生变化，则 $\sum_{k=1}^k n_k d\mu_k = Vdp$ 而由 $\mu_B(l) = \mu_B(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$ 可知 $d\mu_B(l) = RT d \ln p_B$ ，则 $\sum_B n_B d\mu_B = RT \sum_B (n_B d \ln p_B) = Vdp$ ，两边同除溶质的总物质的量 $\sum_B n_B$ 可得

$$RT \sum_B x_B d \ln p_B = \frac{Vdp}{\sum_B n_B} \Rightarrow \sum_B x_B d \ln p_B = \frac{Vdp}{\sum_B n_B RT}$$

令 $pV'(g) = \sum_B n_B RT$ （注意： $pV'(g)$ 仅仅是个符号表示而已！），则

$$\sum_B x_B d \ln p_B = \frac{Vdp}{pV'(g)}$$

因为在一般情况下，有 $pV'(g) \gg V$ （ V 为溶液的体积），故有 $\sum_B x_B d \ln p_B \approx 0$

Duhem-Margule公式的应用（二组分液相系统）：

- (a) 若组分A在某一浓度范围内遵守Raoult定律，则组分B必在该浓度范围内遵守Henry定律。证：由 $p_A = p_A^* x_A$ 得 $dp_A = p_A^* dx_A \Rightarrow \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = p_A^* \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,p} = \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_{T,p} = \frac{p_A^* x_A}{p_A} = 1$ ，则 $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right)_{T,p} = 1 \Rightarrow p_B = x_B \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p}$ ；令 $k_{x,B} = \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_{T,p}$ ，则 $p_B = k_{x,B} x_B$
- (b) 在 T 、 p 一定时，若增加A组分的浓度， y_A （A在气相中的摩尔分数）， y_B （B在气相中的摩尔分数一定降低！证：因为 $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right)_{T,p}$ ，所以由 $d \ln p_A > 0$ ； $d \ln x_A > 0$ ； $d \ln x_B < 0$ 可知一定有 $d \ln p_B < 0$
- (c) 柯诺瓦诺夫第一、第二规则（总蒸汽压与气相、液相组成的关系）：将 $p_A = p y_A$ ； $p_B = (1 - y_A)p$ （ p 为蒸汽的总压）代入 $\sum_B x_B d \ln p_B = \frac{Vdp}{pV'(g)}$ 可得

$$x_A d \ln(p y_A) + x_B d \ln[(1 - y_A)p] = \frac{Vdp}{pV'(g)}$$

又因为 $d \ln(py_A) = d(\ln p + \ln y_A) = d \ln p + d \ln y_A$; $d \ln[(1 - y_A)p] = d \ln p + d \ln(1 - y_A)$; $x_B = 1 - x_A$, 故可得

$$\frac{x_A}{y_A} dy_A + \frac{1 - x_A}{y_A - 1} dy_A = \left[\frac{V dp}{p V'(g)} - 1 \right] d \ln p$$

上式两边同除 dy_A , 则可得

$$\begin{aligned} \left[\frac{x_A}{y_A} + \frac{1 - x_A}{y_A - 1} \right] &= \left[\frac{V dp}{p V'(g)} - 1 \right] \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T &= \frac{x_A - y_A}{y_A(1 - y_A) \left[\frac{V dp}{p V'(g)} - 1 \right]} \end{aligned}$$

又因为 $0 < \frac{V dp}{p V'(g)} \ll 1$, 故

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A} \right)_T = \frac{x_A - y_A}{y_A(1 - y_A) \left[\frac{V dp}{p V'(g)} - 1 \right]} \approx \frac{y_A - x_A}{y_A(1 - y_A)}$$

因为 $y_A(1 - y_A) > 0$ 恒成立, 故有:

- i. 当 $y_A > x_A$ 时, p 随 y_A 的增大而增大。(第一规则)
- ii. 当 $y_A < x_A$ 时, p 随 y_A 的增大而减小。(第一规则)
- iii. 当 $y_A = x_A$ 时, 取最大值或最小值。(第二规则)

22. 非理想气态混合物和非理想液态混合物的化学势及逸度因子、活度因子的概念和求法:

(a) 化学势:

i. 非理想气体化学势:

Kamerling-Onnes公式: $pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots$, 而 $\left(\frac{\partial \mu_B(g)}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C} = V_B$; 若体系中只存在气体B, 则 $\left(\frac{\partial \mu_B(g)}{\partial p} \right)_{T, n_B} = V_{m,B}$, 则可知 $\mu_B(T, p) = \int d\mu_B(g) = \int V_{m,B} dp = \int \left(\frac{RT + Bp + Cp^2 + \dots}{p} \right) dp = RT \ln p + \left(Bp + \frac{C}{2} p^2 + \dots \right) + C$ (其中, C 为与 T 有关的常数!)。

当 $p \rightarrow 0$ 时 (气体B可看做ideal gas), $\mu_B(T, p) = RT \ln p + 0 + C = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} \Rightarrow C = \mu^\theta(T) - RT \ln p^\theta$, 将此式代入 $\mu_B(T, p) = RT \ln p + \left(Bp + \frac{C}{2} p^2 \right) + \dots + C$, 可得

$$\mu_B(T, p) = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} + \left(Bp + \frac{C}{2} p^2 + \dots \right)$$

设 $RT \ln \gamma = \left(Bp + \frac{C}{2} p^2 + \dots \right)$; 其中, γ 为活度因子, 则

$$\mu_B(T, p) = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{p\gamma}{p^\theta}$$

令逸度因子 $f = \gamma p$, 则

$$\mu_B(T, p) = \mu^\theta(T) + RT \ln \frac{f}{p^\theta}$$

注意: $\mu^\theta(T)$ 是一种假想的理想状态, 这一点从 $p \rightarrow 0$ 推导条件可以看出!

ii. 非理想气体混合物中的任意组分B的化学势:

可以近似地由非理想气体化学势结合半透膜平衡求得——

$$\mu_{B,mix}(T, p) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{f_B}{p^\theta}$$

(其中, $f_B = \gamma_B p_B$; $\mu_B^\theta(T)$ 为 ideal gas 在 T 、 p^θ 时的化学势)

iii. 非理想液态混合物 (一定 T 、 p (总压) 下) 中任意一组分B的化学势:

非理想液态混合物的各组分都对Raoult定律存在一定偏差, 即 $p_B = \gamma_B p_B^* x_B$, 而 $\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta} + RT \ln(\gamma_B x_B)$; 其中, γ 为活度因子; 若设活度 $a_B = \gamma_B x_B$, 则

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln a_B$$

注意: $\mu_B^*(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}$ 与理想液态混合物中出现的形式的含义相同, 都是在一定 T 、 p (液面总压) 下, 纯B液体的化学势。此外, $\lim_{x_B \rightarrow 1} \gamma_B = 1$ 。

iv. 非理想稀溶液中各组分的化学势:

非理想稀溶液的溶质和溶剂遵循的规律是不一样的: 溶剂对Raoult定律存在一定的偏差, 而溶质则对Henry定律存在一定的偏差。

A. 非理想稀溶液中溶剂的化学势的表示与非理想液态混合物相容, 而且各项表达的含义也是一致的——在一定 T 、 p (液面所受总压) 下,

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A$$

B. 溶质的化学势则根据浓度表达形式的不同而存在三种不同的表达形式:

- 由 $\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$ 和 $p_B = k_{x,B} \gamma_{x,B} x_B$ 得 $\mu_B(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{x,B}}{p^\theta} + RT \ln(\gamma_{x,B} x_B) = \mu_B^x(l) + RT \ln a_{x,B}$, 其中 $\gamma_{x,B}$ 是活度系数, $\lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_{x,B} = 1$; $a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B$ 为活度。

注意: $\mu_B^x(l)$ 是个假想态, 即在一定 T 、 p (液面总压) 下, 当 $x_B = 1$ 时, 仍遵守Henry定律的状态。

- 由 $\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$ 和 $p_B = k_{m,B} \gamma_{m,B} m_B$ 得 $\mu_B(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{m,B}}{p^\theta} + RT \ln(\gamma_{m,B} m_B) = \mu_B^m(l) + RT \ln a_{m,B}$, 其中 $\gamma_{m,B}$ 是活度系数, $\lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_{m,B} = 1$; $a_{m,B} = \gamma_{m,B} m_B$ 为活度。

注意: $\mu_B^m(l)$ 也是个假想态

- 由 $\mu_B(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$ 和 $p_B = k_{c,B} \gamma_{c,B} c_B$ 得 $\mu_B(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{c,B}}{p^\theta} + RT \ln(\gamma_{c,B} c_B) = \mu_B^c(l) + RT \ln a_{c,B}$, 其中 $\gamma_{c,B}$ 是活度系数, $\lim_{c_B \rightarrow 0} \gamma_{c,B} = 1$; $a_{c,B} = \gamma_{c,B} c_B$ 为活度。

同理, $\mu_B^x(l)$ 是个假想态!

注意: $\mu_B^x(l)$ 、 $\mu_B^m(l)$ 、 $\mu_B^c(l)$ 都不是真实存在的状态下的 B 的化学势, 也不是标准态, 因为它们所对应的总压是 p , 而标准态的液面总压应为 p^θ 。

(b) 逸度因子、活度因子的求法:

i. 逸度因子的求法:

A. 图解法:

将实际气体的 T 、 p 代入 $V_m^{id} = \frac{RT}{p}$, 令 $\alpha = V_m^{id} - V_m^{re}$, 则 $V_m^{re} = V_m^{id} - \alpha = \frac{RT}{p} - \alpha$; 对于纯 B 气体: $\mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{f_B}{p^\theta}$, 则 $d\mu_B(g) = RT d \ln f_B$, 又由 $\left(\frac{\partial \mu_B(g)}{\partial p}\right)_{T, n_B} = V_{m,B}^{re}$ 可知 $d\mu_B(g) = V_{m,B}^{re} dp = RT d \ln f_B \Rightarrow RT d \ln f_B = \left(\frac{RT}{p} - \alpha\right) dp$;
选定一个较低压力 p^l , 其对应的逸度因子为 f_B^l (其中, 下标 l 代表 low pressure), 则

$$\begin{aligned} \int_{f_B^l}^{f_B} RT d \ln f_B &= \int_{p^l}^p \left(\frac{RT}{p} - \alpha\right) dp \\ \Rightarrow RT \ln \frac{f_B}{f_B^l} &= RT \ln \frac{p}{p^l} - \int_{p^l}^p \alpha dp \end{aligned}$$

当 p^l 很小时 (趋近于 0 时), 可认为 $p^l \approx f_B^l$, 则

$$\Rightarrow RT \ln \frac{f_B}{p} = - \int_{p^l}^p \alpha dp$$

而 $\frac{f_B}{p} = \gamma_B$, 故

$$RT \ln \gamma_B = - \int_{p^l}^p \alpha dp = - \int_{0Pa}^p \alpha dp$$

因此, 在一定 T 下, 作出 $(V_m^{id} - V_m^{re}) - p$ (或 $\alpha - p$) 图即可通过积分求出 γ_B

B. 压缩因子图——对比状态法:

$$\alpha = V_m^{id} - V_m^{re} = \frac{RT}{p} - V_m^{re} = \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{pV_m^{re}}{RT}\right)$$

而压缩因子为 $Z = \frac{pV_m^{re}}{RT}$, 故

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{RT}{p} (1 - Z) \Rightarrow RT \ln \gamma_B = - \int_{0Pa}^p \alpha dp = - \int_{0Pa}^p \left[\frac{RT}{p} (1 - Z)\right] dp \\ &= -RT \int_{0Pa}^p \left(\frac{1 - Z}{\pi}\right) d\pi \Rightarrow \ln \gamma_B = - \int_{0Pa}^p \left(\frac{1 - Z}{\pi}\right) d\pi \end{aligned}$$

故由压缩因子图求得 $\frac{1-Z}{\pi}$, 作出 $\left(\frac{1-Z}{\pi}\right) - \pi$ 图即可求出 γ_B 。

C. 近似法: 当压力不是很大时, α 可近似看作常数, 则由 $RT \ln \gamma_B = - \int_{0P_a}^p \alpha dp$ 可

$$\text{得 } RT \ln \gamma_B = -\alpha p \Rightarrow \gamma_B = \exp\left\{-\frac{\alpha p}{RT}\right\}$$

又因为 $\alpha p \ll RT$, 则级数展开之后再略去第三项及更高次项, 可

$$\text{得 } \gamma_B \approx 1 - \frac{\alpha p}{RT} = 1 - \left(\frac{RT}{p} - V_m^{re}\right) \frac{p}{RT} = \frac{p}{\frac{RT}{V_m^{re}}}$$

由 $\frac{RT}{V_m^{re}} = p^{id}$ 可得,

$$\gamma_B = \frac{p}{p^{id}} \Rightarrow f_B = \gamma_B p = \frac{p^2}{p^{id}} \Rightarrow p = \sqrt{f_B p^{id}}$$

(即实际气体的压力近似等于逸度和 p^{id} 的几何平均值!)

以上公式中, 上标id代表ideal, re代表real.

ii. 活度因子的求法:

一定 T 、 p (液面总压) 下, 双液系 (二组分液相系统) 中两组分的活度因子之间的关系

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

证: T 、 p 一定时, 由Gibbs-Duhem公式得 $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$, 此式两边同除 $n_1 + n_2$ 可得, $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$, 而双液系中任意一组分B的化学势为 $\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln a_B \Rightarrow d\mu_B(l) = RT d \ln a_B$; 结合 $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ 可得 $x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \Rightarrow x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + (x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2) = 0$; 又因为 $x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = dx_1 + dx_2 = dx_1 + d(1 - x_1) = dx_1 - dx_1 = 0$, 故 $x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$

注意: Duhem-Margule公式是用于指出任何双液系中组成与各组分蒸汽压之间的关系的 ($\sum_B x_B d \ln p_B = 0$), 而上式讨论的则是非理想双液系两组分的活度与组成间的关系。同理很容易将本结论推广到三组分及以上的液相系统。

A. 蒸汽压法:

- 由 $p_A = \gamma_A p_A^* x_A$ 得 $\gamma_A = \frac{p_A}{p_A^* x_A}$
- 由 $p_B = \gamma_{x,B} k_{x,B} x_B$ 得 $\gamma_{x,B} = \frac{p_B}{k_{x,B} x_B}$; $k_{x,B} = \left(\frac{p_B}{x_B}\right)_{x_B \rightarrow 0}$; 同理,
由 $p_B = \gamma_{m,B} k_{m,B} m_B$ 得 $\gamma_{m,B} = \frac{p_B}{k_{m,B} m_B}$; $k_{m,B} = \left(\frac{p_B}{m_B}\right)_{m_B \rightarrow 0}$;
由 $p_B = \gamma_{c,B} k_{c,B} c_B$ 得 $\gamma_{c,B} = \frac{p_B}{k_{c,B} c_B}$; $k_{c,B} = \left(\frac{p_B}{c_B}\right)_{c_B \rightarrow 0}$;

B. 凝固的降低法:

对于任何凝固时不形成固溶体的溶液, 有

$$\ln a_A \approx \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \approx - \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^* \Delta T_f}{R (T_f^*)^2}$$

C. 图解积分法:

对于非理想双液系, 有 $x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$, 则 $d \ln \gamma_1 = - \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2 \Rightarrow \int d \ln \gamma_1 = - \int \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2$, 以 $\frac{x_2}{x_1}$ 对 $d \ln \gamma_2$ 作图即可求出 γ_1 。

23. 渗透因子的概念:

用活度因子 (γ) 来表示溶剂与理想溶液之间的偏差时往往很不明显, 所以就有了定义 $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + \varphi RT \ln x_A$ 其中 φ 即为渗透因子。与 $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A$ 比较可知 $\varphi \ln x_A = \ln a_A \Rightarrow \varphi = \frac{\ln \gamma_{x,A} + \ln x_A}{\ln x_A} = \frac{\ln \gamma_{x,A}}{\ln x_A} + 1$; 若在二组分系统中 $x_B \ll 1$, 则 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B \approx -\frac{n_B}{n_A} = -\frac{x_B}{x_A} = -\frac{\frac{n_B}{M_A}}{\frac{n_A}{M_A}} = m_B \cdot M_A$, 则 $\varphi = \frac{\ln a_A}{\ln x_A} = -\frac{\frac{x_A}{x_B} \ln a_A}{-x_B} = -\frac{\ln a_A}{m_B \cdot M_A}$

24. 超额函数的概念:

活度因子适用于溶剂或溶质, 渗透因子适用于溶剂, 而超额函数则可用于衡量整个溶液的不理想性。

- 超额Gibbs自由能 (G^E) 的定义:

$$G^E = \Delta_{mix} G^{real} - \Delta_{mix} G^{ideal}$$

以二组分液相系统为例:

$$\Delta_{mix} G^{real} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 - (n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*) = n_1 (\mu_1 - \mu_1^*) + n_2 (\mu_2 - \mu_2^*)$$

又因为 $\mu = \mu^* + RT \ln a$, 故

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} G^{real} &= n_1 RT \ln a_1 + n_2 RT \ln a_2 \\ &= (n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2) + (n_1 RT \ln \gamma_1 + n_2 RT \ln \gamma_2) \\ &= \sum_B n_B RT \ln x_B + \sum_B n_B RT \ln \gamma_B \end{aligned}$$

而 $\Delta_{mix} G^{ideal} = \sum_B n_B RT \ln x_B$, 故

$$G^E = \Delta_{mix} G^{real} - \Delta_{mix} G^{ideal} = \sum_B n_B RT \ln \gamma_B$$

(上式亦可用于更多组分的液相体系!)

- 超额体积 (V^E):

$$V^E = \Delta_{mix} V^{real} - \Delta_{mix} V^{ideal}$$

而 $\Delta_{mix} V^{ideal} = 0$, 则

$$G^E = \Delta_{mix} V^{real} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C} = RT \sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C}$$

- 超额熵 (S^E):

$$\begin{aligned} S^E &= \Delta_{mix} S^{real} - \Delta_{mix} S^{ideal} = \sum_B n_B R \ln x_B + \sum_B n_B R \ln \gamma_B - \sum_B n_B R \ln x_B \\ &= \sum_B n_B R \ln \gamma_B = \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} = RT \sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} \end{aligned}$$

• 超额焓 (H^E):

由Gibbs-Helmholtz方程可知

$$\begin{aligned} H^E &= \Delta_{mix} H^{real} - \Delta_{mix} H^{ideal} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^E}{T} \right)_{p, n_B, n_C} \right] \\ &= -RT^2 \sum_B n_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} \end{aligned}$$

由此可知,

$$G^E = H^E - TS^E$$

25. 正规溶液和无热溶液的概念:

- (a) 正规溶液: $S^E = 0$ 、 $G^E = H^E$, 此时溶液的非理想性完全由混合热效应引起 ($RT \ln \gamma_B = \text{常数}$; $\ln \gamma_B \propto \frac{1}{T}$)。
- (b) 无热溶液: $H^E = 0$ 、 $G^E = -TS^E$, 此时溶液的非理想性完全由混合熵效应引起 (注意: $\left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} = 0$, 即各组分的活度因子均与 T 无关!)。

26. 超额化学势的概念:

$$\mu_B^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} = RT \ln \gamma_B$$

27. 绝对活度的概念:

物质B在 α 相中的绝对活度为 λ_B^α , 则 $\mu_B^\alpha = RT \ln \lambda_B^\alpha \Rightarrow \lambda_B^\alpha = \exp\left(\frac{\mu_B^\alpha}{RT}\right)$, 则可知标准绝对活度为 $\lambda_B^\theta = \exp\left(\frac{\mu_B^\theta}{RT}\right)$ 。

5

相平衡

在前面四章中，几大热力学函数的性质基本上都得到了很好的阐述。在阐述的过程中也常常会强调是在一定 T 、 p 下得到的结果，实际上这就是四大平衡中的热平衡和力平衡。之所以假设系统是在热平衡和力平衡状态下，是为了减少系统变量，便于进行处理。而事实上很多实际过程也可以近似地看作是处于热平衡和力平衡状态的。本章开始介绍另一个重要的平衡——相平衡。第六章则会接着本章的思路介绍最后一个平衡——化学平衡。

1. 相关概念：

- (a) 相的概念：在宏观上看，某个系统中，化学组成、理化性质完全均匀的部分就称为一个相。
- (b) 相图的概念：用于表示多相系统状态如何随 T 、 p 、浓度等变化的图形叫做相图。
- (c) 凝聚相系统的概念：没有气相存在的系统。有时虽然有气体存在，但可以不作考虑（或可忽略不计），也可以看作是凝聚相系统，如合金系统等。
- (d) 自由度（ f ）的概念：确定某个系统平衡状态时所需要的独立的强度变量的数目，即系统的独立可变因素，这些因素的数值在一定范围内可以任意变化而不会引起相的数目的改变！注意：多相系统达到平衡的条件即为热力学平衡的条件。条件自由度（ f^* ）是指满足某种限制条件的自由度。

2. 相律： $f = C + 2 - \Phi$ （其中， C 为独立组分的数目），证：设某个系统中有 S 种物质， Φ 个相，则要直接描述这个系统就需要 $\Phi(S - 1)$ 个活度变量（或者浓度变量）而当系统达到平衡时，有

$$\left\{ \begin{array}{cccc} \mu_1^\alpha = & \mu_1^\beta = & \cdots = & \mu_1^\Phi \\ \mu_2^\alpha = & \mu_2^\beta = & \cdots = & \mu_2^\Phi \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mu_S^\alpha = & \mu_S^\beta = & \cdots = & \mu_S^\Phi \end{array} \right\}$$

上面共有 $S(\Phi - 1)$ 个等式，每个等式代表一个活度关系式，能减少一个描述变量！
系统已达热平衡和力平衡，则还需 T 、 p 两个变量来描述整个系统，故描述该系统所需要的总的变量数为：

$$f = \Phi(S - 1) - S(\Phi - 1) + 2 = S + 2 - \Phi$$

若考虑化学平衡（每个独立的化学平衡能够提供一个浓度关系，设独立化学平衡数为 R ）、浓度限制（设有 R' 个浓度限制，每个浓度限制相当于提供一个浓度关系式），则独立组分数 $C = S - R - R'$ ，由此可得 $f = C + 2 - \Phi = (S - R - R') + 2 - \Phi$
注意：

- 若某一相中不含某种物质，也不会影响到相律的表达形式；
- 浓度限制条件必须是同一个相中的两种或两种以上物质的浓度之间存在着某种定量关系。

为何浓度限制条件只适用于同一个相中的不同组分呢？

其实这个结论只对同时含有固相、气相的系统适用！对于气-液、固-液共存体系均不适用。因为我们平常都习惯于忽略固体的蒸汽压（例如 $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ ，我们经常认为 $c(\text{CO}_2) = c(\text{CaCO}_3) = 1$ ，）而实际上固体是有一定蒸汽压的（不论有多小），所以例子中 $c(\text{CaCO}_3) = 1 \neq c(\text{CO}_2) < 1$ ，因而不能为系统提供一个浓度等式关系，所以也就不满足浓度限制条件。

而对于二组分气-液体系，处于恒沸点时，显然 y_A 和 x_B （或者 x_A 和 y_B ）之间是存在一定关系的，因而可以作为浓度限制条件来适用。

3. Clausius-Clapeyron方程（适用于单组分两相平衡系统）：

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

该公式适用于蒸发、熔化、升华过程，其中 ΔS_m 、 ΔV_m 、 ΔH_m 均是这些过程对应的偏摩尔量的数变化量。

对于有气相存在的蒸发过程（升华过程类似），由于 $V_{m,g} \gg V_{m,l}$ ，所以 $\Delta V_m = V_{m,g} - V_{m,l} \approx V_{m,g} = \frac{RT}{p} \Rightarrow \left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{\frac{RT^2}{p}} \Rightarrow \frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right) = \left(\frac{d\ln p}{dT}\right) = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \Rightarrow \int \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$ （由此可以求出纯液体在不同温度下的蒸汽压！）

公式证明如下：

options	T, p	$T + dT, p + dp$
phase(1)	μ_1	$\mu_1 + d\mu_1$
phase(2)	μ_2	$\mu_2 + d\mu_2$

系统分别在 (T, p) 、 $(T + dT, p + dp)$ 下达到平衡，则 $\mu_1 = \mu_2$ ； $\mu_1 + d\mu_1 = \mu_2 + d\mu_2$ ，故可知 $d\mu_1 = d\mu_2 \Rightarrow -S_{m,1}dT + V_{m,1}dp = -S_{m,2}dT + V_{m,2}dp \Rightarrow (S_{m,2} - S_{m,1})dT =$

$(V_{m,2} - V_{m,1})dp \Rightarrow \Delta S_m dT = \Delta V_m dp \Rightarrow \left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$, 其中 ΔS_m 可以看作是在一定 T 、 p 下, 1mol 物质由 $phase(1)$ 迁移至 $phase(2)$ 中产生的熵变; 而对可逆过程有, $\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$ 则 $\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$

4. Antoine半经验公式:

$$\ln p = -\frac{A}{t + C} + B$$

其中, t 为摄氏温度; A 、 B 、 C 为常数。

5. Trouton规则:

$$\frac{\Delta_{vap}H_m}{T_b} = 88\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其中, T_b 为 101.325kPa (一个标准大气压) 下的液体沸点。

若液体中的分子无缔合, 则能较好符合此规则; 对极性大的液体或者沸点在 150K 以下的液体不适用。

6. 外压与蒸汽压的关系 (以单组分气-液两相平衡系统为例):

T, p_e	$\mu(g) = \mu(l)$
$T, p_e + dp_e$	$\mu(g) + d\mu(g) = \mu(l) + d\mu(l)$

其中, 液相压力与外压 p_e 相等, 蒸汽压为 p_g 。则

$d\mu(g) = d\mu(l)$; 又因为 T 一定时, $d\mu = V_m dp$, 故 $V_{m,g} dp_g = V_{m,l} dp_e \Rightarrow \left(\frac{dp_g}{dp_e}\right) = \frac{V_{m,l}}{V_{m,g}}$;

而 $V_{m,g} = \frac{RT}{p_g} \Rightarrow \left(\frac{dp_g}{dp_e}\right) = \frac{p_g V_{m,l}}{RT} \Rightarrow \left(\frac{d \ln p_g}{dp_e}\right) = \frac{V_{m,l}}{RT}$;

设起始状态时, 气相中只含有该物质的蒸汽, 且液面总压为 p_g^* , 则

$$\int_{p_g^*}^{p_g} d \ln p_g = \int_{p_g^*}^{p_e} \frac{V_{m,l}}{RT} dp_e \Rightarrow \ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_{m,l}}{RT} (p_e - p_g^*)$$

由此可以看出, 当 p_e 增加时, 蒸汽压 p_g 也增加。

注意:

- 在忽略重力场的作用时, 凝聚相的压力与外压可以看作是相等的;
- 在单组分系统中用Clapeyron方程进行计算时, 要注意各相的压力与外压、蒸汽压之间的关系!

7. 水的冰点低于三相点温度的原因 ($P282$):

(a) 三相点时, $H_2O(l)$ 和 $H_2O(s)$ 的压力均为该状态下的平衡蒸汽压 (忽略重力), 而在冰点时, 这二者的压力都为大气压, 即系统的压力 p 发生了变化 (变化值可由Clapeyron方程求出)!

(b) 水中溶解了一定量的空气组分, $\Delta T_f = K_f m_B$

8. 单组分相图上介稳态的表示是由平衡线（由Clapeyron方程绘图所得）以虚线延长至单相区（除平衡线以外的区域）来表示的。
9. 超临界流体的概念： p 、 T 都处于超临界点以上的流体（其物理性质，如密度、粘度、介电常数等，都发生了极大的变化！）。超临界水氧化法（P285）。
10. 一级相变和二级相变（单组分系统）：

(a) 一级相变：

$$\Delta H_m = \Delta H_{m,2} - \Delta H_{m,1} = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2}{T} \right) \right]_T - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_1}{T} \right) \right]_T \neq 0;$$

$$\Delta V_m = \Delta V_{m,2} - \Delta V_{m,1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \neq 0;$$

$$S_{m,1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \neq 0$$

故可以看出，一级相变又可看成是化学势的偏微分不为零的相变。

(b) 二级相变：

$$\Delta H_m = 0; \Delta V_m = 0; \Delta S_m = 0; \Delta \alpha \neq 0; \Delta \kappa \neq 0; \Delta C_p \neq 0$$

其中，

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right]_p;$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right]_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T;$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \right]_p = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p$$

，由此可知，二级相变是指化学势的一级偏微分为零，而二级偏微分不为零的相变。

11. Ehrenfest方程（单组分系统二级相变）：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_2 - \kappa_1} \quad \text{or} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{C_{m,p,2} - C_{m,p,1}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

证：对于二级相变有 $\Delta V_m = V_{m,2} - V_{m,1} = 0$; $\Delta S_m = S_{m,2} - S_{m,1} = 0$ ，则

T, p	$V_{m,2} = V_{m,1} = V; \quad S_{m,2} = S_{m,1} = S$
$T + dT, p + dp$	$V_{m,2} + dV_{m,2} = V_{m,1} + dV_{m,1}; \quad S_{m,2} + dS_{m,2} = S_{m,1} + dS_{m,1}$

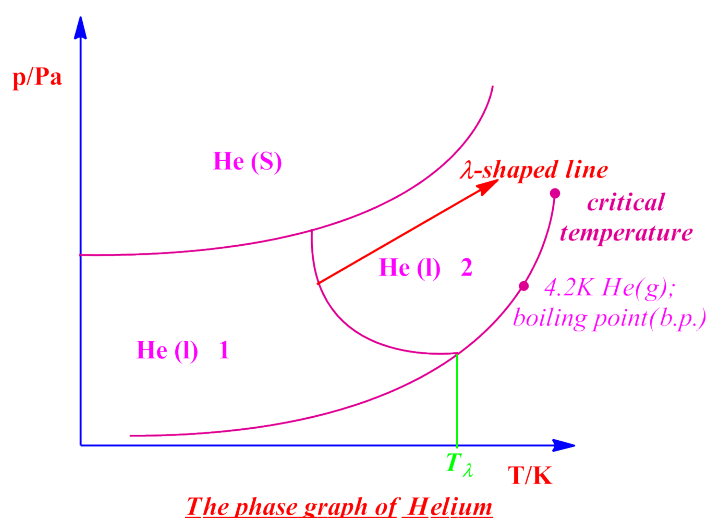
由此可知， $dV_{m,2} = dV_{m,1}$; $dS_{m,2} = dS_{m,1}$ ，而 $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$; $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$ ，又由 $dS_m = \frac{C_{m,p} dT}{T}$ 可得 $\left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p = \frac{C_{m,p}}{T}$ ，则可知：

$$\begin{array}{|l|l|} \hline dV_2 = \alpha_2 V_{m,2} dT - \kappa_2 V_{m,2} dp & dS_2 = \frac{C_{m,p,2} dT}{T} - \alpha_2 V_{m,2} dp \\ \hline dV_1 = \alpha_1 V_{m,1} dT - \kappa_1 V_{m,1} dp & dS_1 = \frac{C_{m,p,1} dT}{T} - \alpha_1 V_{m,1} dp \\ \hline \end{array}$$

又因为 $V_{m,2} = V_{m,1} = V$; $S_{m,2} = S_{m,1} = S$ 且 $dV_{m,2} = dV_{m,1}$; $dS_{m,2} = dS_{m,1}$, 则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 V_{m,2} - \alpha_1 V_{m,1}}{\kappa_2 V_{m,2} - \kappa_1 V_{m,1}} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_2 - \kappa_1} = \frac{C_{m,p,2} - C_{m,p,1}}{T(\alpha_2 V_{m,2} - \alpha_1 V_{m,1})} = \frac{C_{m,p,2} - C_{m,p,1}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

12. 液He的 λ 相变: 在一定压力下 (一般很低), $T - C_{m,p}$ 图呈“ λ ”形, 其中的相变点称为 λ 点, 相变过程称为 λ 相变。



13. 超流动性的概念:

在温度低于 T_λ 时, $He(l)_2$ 的黏度几乎为零, 具特殊流动性, 故称之为超流动性, $He(l)_2$ 即为超流体。

14. Curie点的概念:

当铁磁体的温度升高到一定值时, 其磁畴被破坏而变成顺磁体 (是一种相变), 此转变温度称为Curie点, 这种相变属于二级相变 (合金结晶点阵中金属原子为止的改变可以导致有序和无序之间的相变, 也属于二级相变, 其相变温度也称为Curie点!)。

15. 单组分系统相图的总结:

一般情况下, 横坐标为 T , 纵坐标为 p (这里的 T 、 p 均为系统变量, 要与环境变量区别!)

(a) 线: 都是两相平衡线 (其中虚线代表介稳态), 两相平衡线上的每一点都可以说是由“两个极限”和“一个过程”组成, 自由度 $f = 1$, 且平衡线的表达式即为Clapeyron方程;

(b) 点: 两条平衡线的交点即三相点, 三相点的自由度 $f = 0$;

(c) 区域: 单相区是有两条平衡线分隔而成的区域, 每个单相区对应一种单一相的存在状态, 单相区 $f = 2$

注意: 任何相图上的每一点都表示系统处于热力学平衡的一种状态, 这一点由相图的概念以及相律的推导过程可以清晰地知道, 也就是说相图上的每一点都对应于系统的某一确定的状态。

16. 二组分系统相图:

在二组分系统相图中, 又可以分为气-液、气-固、液-液、液-固系统相图 (固-固系统相图不常见)。

(a) 气-液系统相图:

气液系统相图又可分为理想完全互溶双液系和非理想完全互溶双液系。

提示: 在双组份系统中, 由 $f = C + 2 - \Phi$ 可知系统的最大自由度为3, 为了在平面图上将体系的所有状态表示出来, 则必须限制一个变量, 也就是说只能在平面上画出在一定压力下的 $T-x$ 图, 或一定温度下的 $p-x$ 图, 或一定 x 下的 $p-T$ 图。由以上说明, 我们不难理解, 平面图的自由度为2, 只能用来表示最大自由度 (或者条件自由度) 为2的系统; 而三维图的自由度为3, 则可用来表示最大自由度 (或条件自由度) 为3的系统。

i. 理想完全互溶双液系相图 (注意: 一般用 $T-x$ 图, 也用 $p-x$ 图)

• $T-x$ 图绘制方法:

压力 (即系统压力或总压, 一般情况下等于外压) 一定, 在不同温度下, 分别测得液相、气相的平衡组成, 再分别以液相、气相的平衡组成对 T 作图即可得到液相线 (或泡点线)、气相线 (或露点线), 这两条线将 $T-x$ 平面分为三个区域, 其中上方为气相区, 下方为液相区, 中间为两相平衡共存区。

• $p-x$ 图绘制方法:

一定温度下, 总压 (即系统压力, 一般情况下等于外压) 对气相组成绘制出气相线, 再对液相组成绘制出液相线, 得到中间区域为气液两相共存区, 上方为液相区, 下方为气相区。

提示: 对于二组分系统相图 (以 $T-x$ 图为例), 由于绘制时限制了一个条件 (在一定 p 下), 则 $f^* = C + 1 - \Phi = 3 - \Phi$, 对于两相共存区, $f^* = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$, 即温度一定时, 气液两相的组成都有定值 (因为 T 、 p 均为定值时, $f^{**} = 0$, 系统的状态确定, 强度性质自然也就确定了), 这也就是杠杆规则的理论支持了。而单相区则有 $f^* = 2$; $f^{**} = 1$ 。

ii. 非理想完全互溶双液系:

这种非理想状态时由于其行为与Raoult定律之间有偏差造成的。偏差又分正

偏差和负偏差。当偏差不大时, $p-x$ 图和 $T-x$ 图与理想情况类似; 当偏差较大时, 会出现恒沸点。

A. 出现偏差的原因:

- 正偏差: 某组份在组成混合物后, 其缔合度下降 (体积增加而沸点降低)。 $A-B$ 之间的作用力小于 $A-A$ 、 $B-B$ 之间的作用力。
- 负偏差: 混合后, A 、 B 部分分子形成很强的缔合物 (体积减小而沸点增加)。 $A-B$ 之间的作用力大于 $A-A$ 、 $B-B$ 之间的作用力。

B. 偏差导致的相图变化:

- 正偏差很大时, 有最低恒沸点, $p-x$ 图上有最高点, $T-x$ 图上有最低点。
- 负偏差很大时, 有最高恒沸点, $p-x$ 图上有最低点, $T-x$ 图上有最高点。

其实, 非理想完全互溶双液系相图上的区域及自由度等的情况大致与理想情况下类似 (绘图方法也相同), 只是多了一个恒沸点。即, 在一定压力下, 由 A 、 B 组成的非理想完全互溶双液系有一定的恒沸点。在恒沸点时, 气、液两相的组成相同, 独立组分数为 1, 自由度为 1 ($f^* = 0$)。

(b) 液-液系统相图 (以 $T-x$ 图为例):

- i. 部分互溶双液系 (比考虑气相): 液体 A 溶于液体 B 形成液相(1), 液体 B 溶于液体 A 形成液相(2); 液相(1)和液相(2)称为共轭层。

提示: 在温度为 T 时, 两个共轭层是 A 、 B 相互溶解达到饱和的结果, 故绘制相图的方法有两种:

- 在温度 T 时, 分配达到平衡后分别测两相的浓度;
- 在温度 T 时, 分别测 A 在 B 中以及 B 在 A 中的溶解度。

- ii. 会溶温度的概念: 温度上升或下降到某一值时, 原来的部分互溶双液系出现完全互溶的状态, 这个转变温度即称为该压力下的会溶温度。

例如: 水-苯胺系统有最高会溶温度; 水-三乙胺系统有最低会溶温度; 水-烟碱系统同时具备最低和最高会溶温度; 水-乙醚系统不具备会溶温度。

(c) 液-固系统相图:

- i. 若液、固两相都能分别完全互溶, 则与完全互溶双液系类似 (有理想和非理想两种情况)。

例如: $Au-Ag$; $NH_4SCN-KSCN$; $PbCl_2-PbBr_2$; $Cu-Ni$; $Co-Ni$ 可看作理想情况;

$Na_2CO_3-K_2CP_3$; $KCl-KBr$; $Ag-Sb$; $Cu-Au$ 的 $T-x$ 图有最低点; $T-x$ 图上出现最高点的情况非常少。

ii. 若固相不互溶, 而液相完全互溶, 则相图 (仅讨论低共熔二元相图) 的绘制方法有两种:

A. 热分析法: 将系统缓慢而均匀地冷却, 作出 $T-t$ (其中, t 为时间) 图, 再根据系统中相变对 T 的影响绘出相图。

- 步冷曲线的概念: 将系统缓慢而均匀地冷却, 作出 $T-t$ 图, 即为步冷曲线。

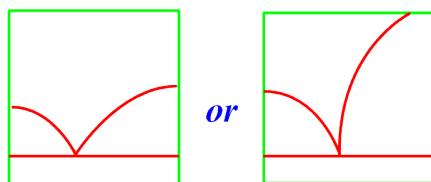
- 相点: 能表示某指定状态下系统各相组成的点。

- 物系点: 表示系统总组成的点 (相图上所有点都有可能成为物系点)。

B. 溶解度法: 一般由冰点降低曲线和溶解度曲线组成 $T-x$ 图。

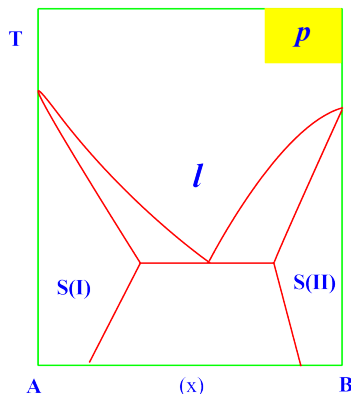
提示:

- 对二组分固-液系统相图而言, 凡是单相区的点 (包括边界点) 以及与横轴 (x) 垂直的线上的点都是相点。
- 与横轴 (x) 平行的线为三相平衡线; 在一定压力下, $f=0$; 相点选择则符合上述规律。
- 垂直于横轴 (x) 的线均表示一种纯固体相。
- 除了单相区、竖直线以及三相平衡线以外, 其余都是两相平衡区。
- 杠杆规则适用于两相平衡区, 但对于由两相平衡区向三相平衡线转变的极限情况也适用。
- 低共熔二元相图的一般形式如下图所示:

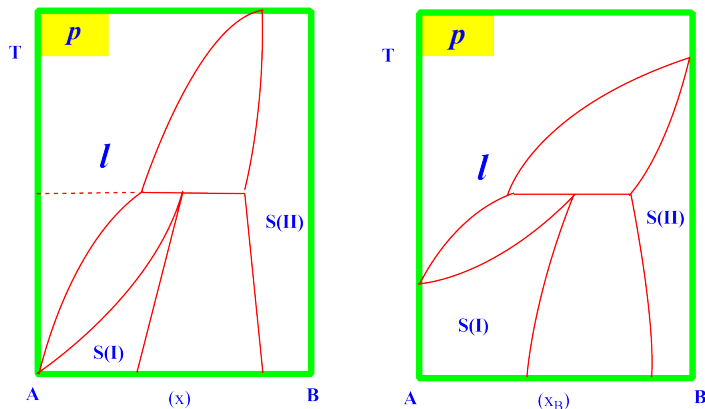


iii. 若固相部分互溶, 液相完全互溶, 则有两种情况 (P310):

- 有低共熔点:



- 有转熔温度：

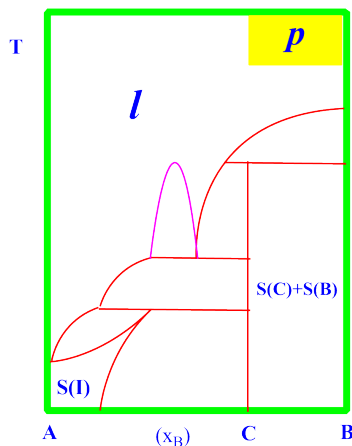


- 转熔温度的概念：对于固—液部分互溶（固相部分）二组分系统而言，在三相平衡共存时，若液相中的 x_B 比两种固溶体中的 x_B 均小，则此时的温度称为转熔温度。（若液相的 x_B 在两固溶体之间，则称有低共熔点。）

提示：如何在一个没有任何提示的相图中判断出代表固溶体的区域？

方法：首先，判断最上面大区域为液相区（ l ），再根据前面提到的规则找出两相共存区（事实上，只需要找出固—液共存区即可），在区域内取一点，作横轴（ x ）的平行线，与固相线相交，该固相线所属的区域要么为固溶体，要么为纯固体。由此判断就很容易。

这种判断法的原理：相图上能为相点的点都属于单相区（包括固溶体区、溶液区、纯固体线以及其边界）。例如，



由上图可以看出，垂直于横轴（ x_B ）的竖直线代表新化合物（下面会提到），而竖直方向的曲线则代表固溶体。

- iv. 形成新化合物的系统（分两种情况）：

A. 形成稳定化合物：

特点：有 n 种稳定化合物形成，则产生 $n + 1$ 个低共熔点（假设形成的化合物都不与原固体形成固溶体）。

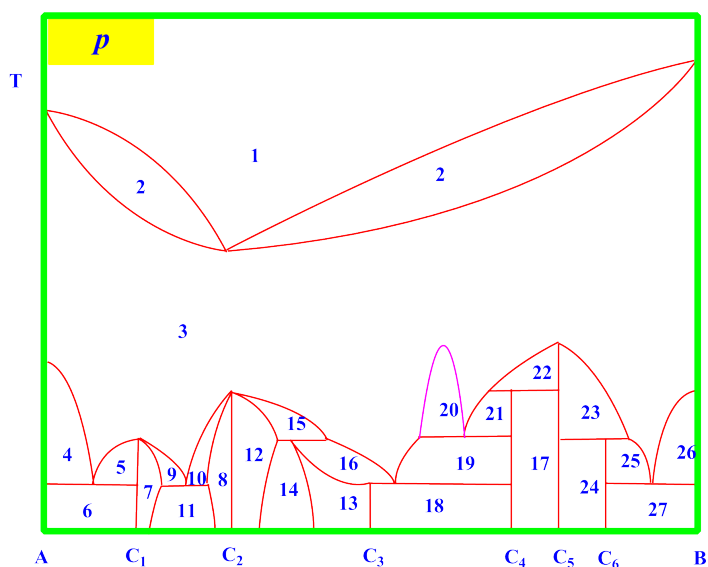
各种相区及自由度的具体判断与前面提到过得方法相同。

B. 形成不稳定化合物：

即化合物在达到其熔点前，就已经分解为溶液和原固体。化合物分解时的三相共存温度即为转熔温度，也被称为异成分熔点。

各种相区及自由度的具体判断也与前面提到过得方法相同。

v. 读懂复杂相图（复杂相图一般都是由简单相图“组”成，下面给出作者自己编造的一个复杂二组分系统相图的综合案例）：



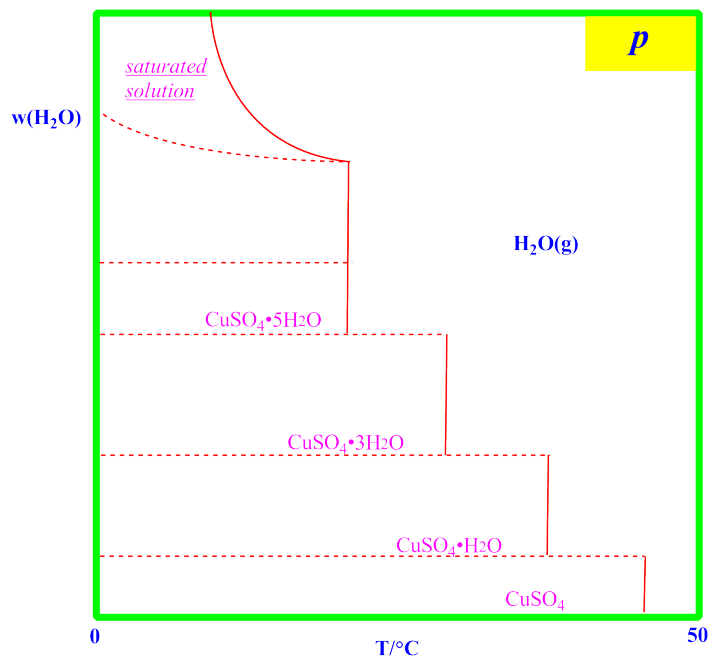
所有与横轴平行的线都为三相平衡线，竖直线都代表新化合物	1. 气相区(g)	10. 固溶体 $II + l$	19. $S_{c_4} + l$
	2. 气液两项共存区	11. $I + II$	20. 部分互溶双液系
	3. 液相区(l)	12. 固溶体 III	21. $S_{c_4} + l$
	4. $S_A + l$	13. 固溶体 IV	22. $S_{c_5} + l$
	5. $S_{c_1} + l$	14. $III + IV$	23. $S_{c_5} + l$
	6. $S_A + S_{c_1}$	15. 固溶体 $III + l$	24. $S_{c_5} + S_{c_6}$
	7. 固溶体 I	16. 固溶体 $IV + l$	25. $S_{c_6} + l$
	8. 固溶体 II	17. $S_{c_4} + S_{c_5}$	26. $S_B + l$
	9. 固溶体 $I + l$	18. $IV + S_{c_4}$	27. $S_{c_6} + S_B$

(d) 气—固系统相图（P305，以 $CuSO_4 \cdot xH_2O - H_2O(g)$ 相图为例）：

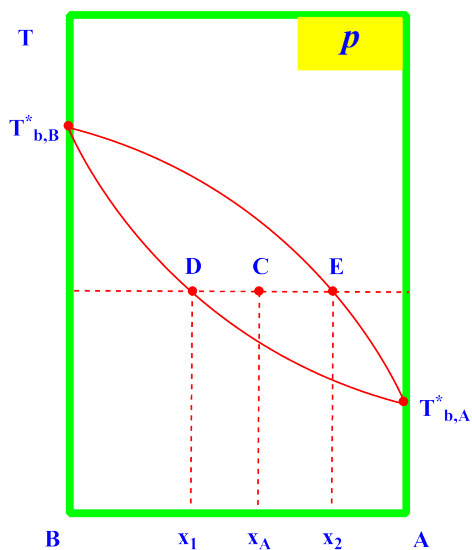
其中，竖直线三相平衡，有

$$f^* = 0$$

具体，如下图所示（本书中所有插图均为示意图，未细究其精确程度！）。



17. 杠杆规则（这里主要讨论二组分系统，三组分系统杠杆规则与此类似）：
适用：一定温度和压力下的两相平衡共存系统。
主要用于求两相的总量之间的关系。

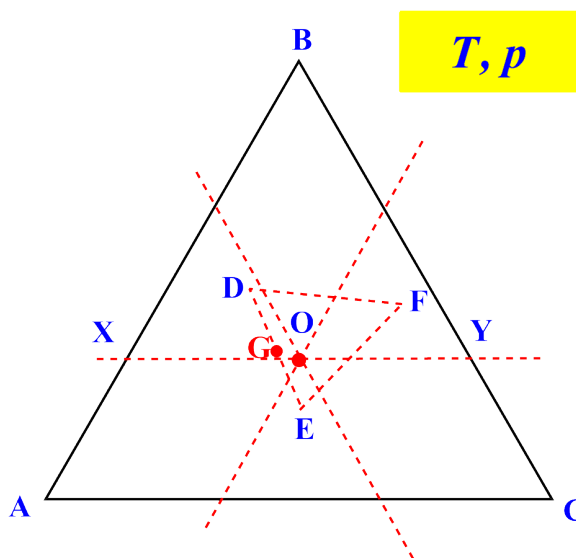


$$n(l) \cdot CD = n(g) \cdot CE$$

证：由 $n_{sum} = n(l) + n(g)$ ； $n_{sum}x_A = n(l)x_1 + n(g)x_2$ 可得 $n(l)(x_A - x_1) = n(g)(x_2 - x_A)$ ，也即 $n(l) \cdot CD = n(g) \cdot CE$ ；其中， n_{sum} 为系统的总物质的量。

18. 三组分系统相图：

由 $f = C + 2 - \Phi$ 可知，三组分系统最大自由度为4，无法用图形表示出来。若限定温度或者压力，则可在三维图上表示；若同时限定温度和压力，则可用平面图表示。一般，三组分相图都是在一定的温度和压力下，以三角坐标来表示的。



坐标中任意一个物系点组成的读法：

任意一点O所对应的系统中B的含量可以这样读取——过点O作AC的平行线交AC、CB分别于X、Y，则 $AX = CY$ 即为B的含量（注意：三角形坐标的边长都为1）。

(a) 等边三角形坐标的五个特点：

- 过某个顶点的直线上的所有点的另外两组分之比相等；
- 平行于某一边的直线上所有点所含的与顶点对应的组分的质量分数（或摩尔分数）相等；
- 组成为D、E的两个由三种相同物质组成的系统混合后，得到的新系统的物系点一定在D和E的连线上，并符合杠杆规则；
- 组成为D、E、F的三个系统混合时，可将D和E先混合，求出新物系点G，再由G和F并结合杠杆规则求出三者混合后的新物系点H；
- 对于结晶过程，若只有晶体析出（没有溶剂挥发），则满足杠杆规则。

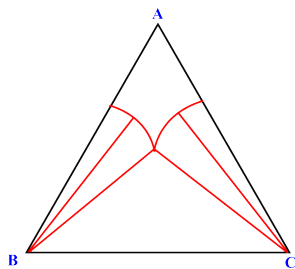
提示：理解三组分系统相图要注意哪些？

- 首先，要明确三组分相图一般都是在指定温度和压力条件下绘制的；
- 找到单相区（一般为液相区）；
- 找相点：主要有单相区和两相区的边界线、纯固体点、表示生成水合物的点（这些都是三角形的顶点或者类扇形的顶点）；

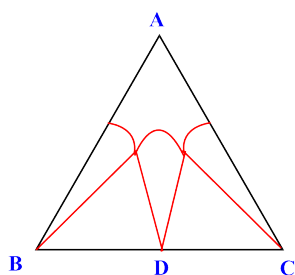
- 注意连结线不一定与某一边平行；
- 等温会溶点（褶点）：两种部分互溶的组分在加入第三种组分达到一定量时，原来的相界面消失，此时的物系点就称为等温会溶点或者褶点；
- 部分互溶系统相图的绘制方法是：向部分互溶的两组分中逐渐加入第三组分，分别测两相的组成，然后绘图；
- 两相区物系点的自由度为 $f^{**} = 1$ ；
- 注意：系统的总组成不算系统的强度性质（至少在两相区不能将其看作强度性质！）

(b) 三组分系统相图举例：

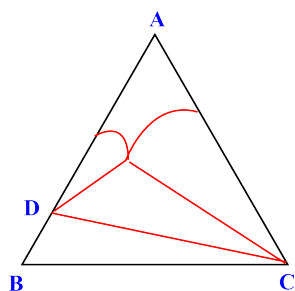
- 两种固体和一种液体组成的水盐系统：
绘制方法：B在C中的溶解度曲线加上C在B中的溶解度曲线。



- 有复盐生成的系统：



- 有水合物生成的系统：



- 三组分低共熔系统 (液相完全互溶, 固相不互溶; 见P322的 $Bi - Sn - Pb$ 系统):

注意: 低共熔混合物与固溶体的区别在于前者为机械混合; 后者则处于分子形式的分散状态!

(c) 三组分系统相图的直角坐标表示法 (P324):

以 $KCl - NaCl - H_2O$ 系统为例:

以 $c_{(KCl)}$ 为横坐标, $c_{(NaCl)}$ 为纵坐标, 分别绘出 $NaCl$ 在 $KCl(aq)$ 中以及 KCl 在 $NaCl(aq)$ 中的溶解度曲线相交于 E 点, 过点 E 分别作横、纵坐标的垂线, 即把相图分为四个区域。

19. 相图的应用 (蒸馏和精馏、水蒸气蒸馏、区域熔炼、盐的提纯):

(a) 蒸馏和精馏的基本原理 (以二组分系统为例):

- 蒸馏: 原液在温度升至其沸点时开始沸腾, 并有气相生成。一旦有气相生成之后, 液相部分的组成就会改变, 沸点会升高。因此, 液相的组成会沿着液相线上升, 气相的组成也会相应发生变化。故可收集到某一个温度段的馏分。
- 精馏: 相当于多次蒸馏。从下层上来的蒸汽遇到上层冷凝下来的高沸点液体, 二者之间进行热交换。此时, 下层蒸汽发生部分冷凝, 而上高沸点液体则发生部分汽化。这样反复多次地部分冷凝和部分汽化之后, 即可达到分离的目的 (气相组成沿气相线下降; 液相组成沿液相线上升, 最后分离出纯组分)。精馏也称为部分蒸馏或者简称分馏。

(b) 水蒸气蒸馏 (待分离组分需满足四个条件——不溶于水、不与水反应、有一定蒸汽压、分子量不能太小):

原理: 对于不互溶双液系, 有 $p = p_A^* + p_B^*$; 又由分压定律可知 $p_A^* = py_A = p \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B}$; $p_B^* = py_B = p \cdot \frac{n_B}{n_A + n_B}$; 其中, n_A 、 n_B 均为气相组成。则

$$\frac{p_A^*}{p_B^*} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A \cdot M_B}{m_B \cdot M_A} \Rightarrow \frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A^* M_A}{p_B^* M_B} \quad \text{or} \quad \frac{m_B}{m_A} = \frac{p_B^* M_B}{p_A^* M_A}$$

一般情况下, $p_A^* > p_B^*$, 要使蒸馏得到的 B 组分不至于太少 (达到 B 组分分离的目的), 则 M_B 必须较大。

(c) 区域熔炼:

利用杂质在固体两相中分配的差异而进行分离的一种技术。

分凝系数: $K_S = \frac{c_S}{c_l}$; 其中, 下标 S 代表 solid, l 代表 liquid。

具体操作是: 将金属置于水平管式炉中, 外有可移动的加热环, 让环从左至右缓缓移动并加热。随着各部分不断熔化和冷却凝固, 杂质也不断地在固-液两相间进行分配。当加热环多次向同一方向扫过之后, 就可以在一端得到高纯度的金属, 而另一端则含杂质较多。

(d) 盐的提纯 (以三组分系统相图为例, 方法主要可归为两类):

- 改变物系点: 如蒸发、稀释、加入盐或者盐的溶液等 (*P309*);
- 改变相图的形状: 如改变温度等 (*P321*)。

6

化学平衡

这一章主要是热力学在化学反应中的应用，主要是为了在热力学上阐述一个反应在给定条件下能否进行以及反应的最大限度是什么。

1. 反应进度与平衡条件之间的关系：

对于任意的封闭系统（无其他功，发生微小变化）都有： $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$ ；而反应进度的微分为 $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \Rightarrow dn_B = \nu_B d\xi$ ，则 $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi = -SdT + Vdp + (\sum_B \nu_B \mu_B) d\xi$ ；当系统的温度和压力均不变时，则可知 $dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$ ，进一步可知

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

当 $dG = 0$ 时，说明反应已经达到平衡。

注意：在热力学的物理过程中， $\Delta G \leq 0$ 中的等号对应的是等温等压下的可逆过程；而在化学反应过程中，这里的 $dG = 0$ 对应的则是反应达到平衡。可以这样理解，在热力学物理过程中，可逆过程是由无数个平衡（或者说极接近平衡）的状态组成。而在等温等压条件下的可逆过程中，有 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ ；又 $\Delta G = \int dG$ ，则 $dG = 0$ ，即可逆过程中的每个平衡态（或即接近平衡的状态）发生微小变化（微小变化也可看是一个极小的可逆过程）时产生的Gibbs自由能变化也为零。由此可以类比，化学反应达到平衡态时 $dG = 0$ 。再令

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

由此可知， $\Delta_r G_m$ 是一个状态函数（因此，可以用Hess定律等来求解），而不是状态函数的该变量！（其实，作者认为用 $\Delta_r \mu$ 这个符号来表示会更不容易产生误解！）

通过以上过程可知，当化学反应达到平衡时， $\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = 0$ （此公式非常重要，是用热力学知识解决化学平衡问题的基础！）

2. 生成物的化学势之和小于反应物的化学势之和, 而为何实际过程中反应没有办法继续进行呢?

热力学上可以自发进行的反应过程其实是一种趋于稳定的过程。达到平衡时, 有 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$, 结合自然界普遍的能量最低原理, 可知反应会最终停在 G 最小的状态, 即达到所谓的平衡。而在反应过程中, G 的大小不仅取决于反应物到生成物的物质变化, 同时也取决于反应体系中所有物种的混合情况; 也就是说, 必须考虑混合熵的大小。事实上, 由于混合熵的存在, G 的最小值不是在反应物完全转化为产物时出现, 而是在中间某个状态出现 (P340)。

3. 化学反应亲和势 (A) 的概念:

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\sum_B \nu_B \mu_B$$

其中, 若 $A > 0$ 则反应正向进行; 若 $A < 0$ 则反应逆向进行; 若 $A = 0$ 则反应达到平衡。此外, 由上式可知 $dG = -SdT + Vdp - Ad\xi$; 在温度和压力为定值时, $dG = -Ad\xi$

4. 气相反应的平衡常数及其表示:

达到平衡时, $\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = 0$; 对于理想气体而言, $\mu_B(T, p) = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$ (其中, p 为总压), 则

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\theta + RT \sum_B \ln \left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^{\nu_B} = 0 \Rightarrow \sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -RT \sum_B \ln \left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^{\nu_B} = -RT \ln \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^{\nu_B}$$

令标准平衡常数 $K_p^\theta = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^{\nu_B}$ (因为 μ_B^θ 是理想气体 B 在 T 、 p^θ 时的化学势, 只与 T 有关, 所以在 T 为定值时, K_p^θ 为常数), 则

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -RT \ln K_p^\theta$$

注意:

- (a) 若气体为非理想气体, 则结合 $\mu_B(T, p) = \mu_B^\theta + RT \ln \frac{f_B}{p^\theta}$ 可得

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -RT \ln K_f^\theta$$

其中, K_f^θ 称为热力学平衡常数。

- (b) $\Delta_r G_m^\theta$ 与 T 有关, 也与各物质的标准态的选择有关; 而 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left[\prod_B \left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)^{\nu_B} \right] = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_p = -RT \ln K_p^\theta + RT \ln Q_p$ 与标准态的选择无关, 而且由上式也可知

- 若 $Q_p < K_p^\theta$, 则反应正向进行;
- 若 $Q_p > K_p^\theta$, 则反应逆向进行;

- 若 $Q_p = K_p^\theta$, 则反应达到平衡。

提示:

- 判断反应方向时要用 $\Delta_r G_m$ 来判断;
- 求反应过程中的温度也可由 $\Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\theta + RT \ln Q_p$ 来求;
- 求 K_p^θ 则用 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta$

5. 气相中常见的几种经验平衡常数的表示方法以及其与 K_p^θ (或 K_f^θ) 之间的关系:

$$K_p = \prod_B (p_B)^{\nu_B} = K_p^\theta \cdot (p^\theta)^{\sum_B \nu_B} = K_f^\theta \cdot (K_{\gamma,B})^{-1} \cdot (p^\theta)^{\sum_B \nu_B}$$

其中, $K_{\gamma,B} = \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$ 。

提示: 由 $\sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -RT \ln K_f^\theta$ 可知, 不论在何种条件下 K_f^θ 均只与温度有关; 而对于理想气体, 其 K_p^θ 也只与温度有关 (非理想气体的 K_p^θ 则与 T 、 p 都有关); 当压力 (p) 很小时, $\gamma_B \approx 1$, 则 K_p 也可以看作只与 T 有关。后面两点可从一下两式看出:

$$K_p^\theta = \frac{K_f^\theta}{\prod_B \gamma_B^{\nu_B}} = \frac{\exp\left(\frac{-\sum_B \nu_B \mu_B^\theta}{RT}\right)}{\prod_B \gamma_B^{\nu_B}}; \quad K_p = \frac{\exp\left(\frac{-\sum_B \nu_B \mu_B^\theta}{RT}\right) \cdot (p^\theta)^{\sum_B \nu_B}}{\prod_B \gamma_B^{\nu_B}}$$

其中, 只有 γ_B 与 p 有关 (γ_B 也与 T 有关, 而 μ_B^θ 只与 T 有关)。

$$K_x = K_p \cdot p^{-\sum_B \nu_B} = K_p^\theta \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{-\sum_B \nu_B} = K_f^\theta \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{-\sum_B \nu_B} \cdot K_{\gamma,B}^{-1}$$

其中, p 为系统的总压 (第一个等号后面式子由分压定律推得), 由此即可知 K_x 与 T 、 p (系统总压) 有关!

$$K_c = K_p (RT)^{-\sum_B \nu_B} = K_p^\theta \left(\frac{RT}{p^\theta}\right)^{-\sum_B \nu_B} = K_f^\theta \left(\frac{RT}{p^\theta}\right)^{-\sum_B \nu_B} \cdot K_{\gamma,B}^{-1}$$

由此可知, 当压力不太高时, $\gamma_B \approx 1$, K_c 可近似看做仅与 T 有关。

6. 液相反应的平衡常数及其表示:

化学反应达到平衡的条件为 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = 0$; 溶液中液体 B 的化学势 $\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B$ (此处非理想溶液为例。其中 $\mu_B^*(T, p)$ 为纯液体 B 的化学势, a_B 为液体 B 在溶液中的活度。若为理想液态混合物, 则 $\mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$); 又因为 $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^\theta(T, p^\theta) + \int_{p^\theta}^p V_{m,B} dp$, 则

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\theta(T, p^\theta) + RT \sum_B \nu_B \ln a_B + \int_{p^\theta}^p \sum_B \nu_B V_{m,B} dp = 0$$

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\theta(T, p^\theta) + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} + \int_{p^\theta}^p \Delta V_{m,B} dp = 0$$

由于一般情况下 $\int_{p^\theta}^p \Delta V_{m,B} dp$ 很小，可以忽略不计，则

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\theta(T, p^\theta) = -RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

令 $K_a = \prod_B a_B^{\nu_B}$ ，则

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta(T, p^\theta) = -RT \ln K_a$$

由上式可知，在忽略压力对液体化学势的影响时， K_a 仅与 T 有关（这是一句废话！）。

7. 液相反应的几种经验平衡常数：

- $K_c = \prod_B c_B^{\nu_B} = K_a \prod_B \gamma_{c,B}^{-\nu_B}$
- $K_m = \prod_B m_B^{\nu_B} = K_a \prod_B \gamma_{m,B}^{-\nu_B}$
- $K_x = \prod_B x_B^{\nu_B} = K_a \prod_B \gamma_{x,B}^{-\nu_B}$

（因为 $a_B = \gamma_{c,B} \cdot c_B = \gamma_{m,B} \cdot m_B = \gamma_{x,B} \cdot x_B$ ）

假设活度因子可以近似看作不受压力影响，则 K_c 、 K_m 、 K_x 也可以近似看作只与 T 有关！

8. 复相化学平衡的平衡常数及其表示：

对于复相化学平衡，仍然有 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ ；设参加反应的气体有 n 种且都为理想气体（只要压力不大时，都可近似看作理想气体），凝聚相有 $N - n$ 种；若再假设各凝聚相均为纯物质，不形成固溶体（或者溶液），则

$$\begin{aligned} \sum_B \nu_B \mu_B &= \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B = \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B = 0 \\ \Rightarrow \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\theta(g, T) + RT \sum_{B=1}^n \nu_B \ln \frac{p_B}{p^\theta} + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^*(T, p) &= 0 \end{aligned}$$

一般情况下，我们可以忽略压力对凝聚相化学势的影响，所以

$$\begin{aligned} \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^*(T, p) &\approx \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^\theta(T) \\ \Rightarrow \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\theta(g, T) + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^*(T, p) &= -RT \sum_{B=1}^n \nu_B \ln \frac{p_B}{p^\theta} \approx \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\theta(g, T) + \\ &\sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^\theta(T) = \sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B^\theta \end{aligned}$$

由此可知, 复相化学反应的标准平衡常数为:

$$K_p^\theta = \prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B}{p^\theta} \right)^{\nu_B}$$

提示:

- 在计算复相化学反应的标准平衡常数时, 气相和凝聚相的标准化学势均要考虑在内; 但用平衡分压计算 K_p^θ 时, 则只需考虑气相中各组分的平衡分压。
- 如何理解“不形成固溶体(或溶液)”这个限制条件?
若形成溶液(或者固溶体), 则凝聚相的标准态就会发生变化, 而且平衡常数中要增加各参加反应的物种的活度项, 具体如下:

$$\begin{aligned} \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B &= 0 \\ \Rightarrow \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\theta(g, T) + RT \sum_{B=1}^n \nu_B \ln \frac{p_B}{p^\theta} + \\ &\sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^\theta(T) + \sum_{B=n+1}^N \nu_B RT \ln a_B = 0 \\ \Rightarrow \sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B^\theta &= \sum_{B=1}^n \nu_B \mu_B^\theta(g, T) + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \mu_B^\theta(T) \\ &= -RT \left(\sum_{B=1}^n \nu_B \ln \frac{p_B}{p^\theta} + \sum_{B=n+1}^N \nu_B \ln a_B \right) \\ &= -RT \left[\ln \prod_{B=1}^n \left(\frac{p_B}{p^\theta} \right)^{\nu_B} + \ln \prod_{B=n+1}^N a_B^{\nu_B} \right] \\ &= -RT \ln \left[\left(\prod_{B=1}^n \frac{p_B}{p^\theta} \right)^{\nu_B} \cdot \left(\prod_{B=n+1}^N a_B^{\nu_B} \right) \right] \end{aligned}$$

由此可知, $K' = \left[\left(\prod_{B=1}^n \frac{p_B}{p^\theta} \right)^{\nu_B} \cdot \left(\prod_{B=n+1}^N a_B^{\nu_B} \right) \right]$

注意: 由 $\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta = -RT \ln K_p^\theta$ 可知, 平衡常数的大小是与反应式的写法有关的(即与 ν_B 有关)。此外, 压力不太高时(一般不作声明), 气体都可近似当作理想气体处理。

9. 标准摩尔生成Gibbs自由能 ($\Delta_r G_m^\theta$) 的定义:

在标准压力 (p^θ) 下(即所有参与反应的物种的压力均为 p^θ), 由最稳定的单质生成 1mol 的某物质时的 Gibbs 自由能变化值。

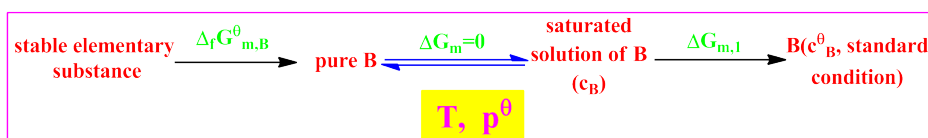
提示:

- 这里没有指定温度，但所有参与反应的物质必须为纯态（有离子生成的反应，离子可除外），且压力为 p^θ ，也即所有参与反应的物质都处于标准态。
- 若有离子生成，则离子的标准态取压力为 p^θ ，温度为 T （也不指定），浓度为 $m_B = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时为标准态，并取参考标准为 $\Delta_f G_m^\theta(H^+, aq, m_{H^+} = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0$ 。

10. $\Delta_r G_m^\theta$ 的求法及用途：

(a) 求法：

- $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\theta - \sum_B \nu_B S_{m,B}^\theta$ （其中， $\Delta_r H_m^\theta$ 为标准摩尔反应焓； $\Delta_r S_m^\theta$ 为标准摩尔反应熵）；
- 由 $\frac{d \ln K_p^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$ 结合 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta$ 求解；
- 由某些 K_p^θ 易测得的反应，求得其 $\Delta_r G_m^\theta$ ，再结合Hess定律求其他反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ ；
- 设计可逆电池（所有参与反应的物种均处于标准态）： $\Delta_r G_m^\theta = -zE^\theta F$ （其中， z 为每个离子转移的电荷数； E^θ 为标准电势； $F = 96484.5\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为Faraday常数）；
- $\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\theta$ （注意，此式对于复相反应则要求无溶液或固溶体生成）。
对于液相反应，当有溶液生成时， $\Delta_f G_{m,B}^\theta(aq)$ 的求解需作如下修正（所有过程都在 p^θ 下进行）：



$$\Delta_f G_{m,B}^\theta(aq) = \Delta_f G_{m,B}^\theta + \Delta G_m + \Delta G_{m,1} = \Delta_f G_{m,B}^\theta + RT \ln \frac{1}{c_B}, \text{ 则 } \Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\theta(aq);$$

vi. 统计热力学方法。

提示：

- 由 $\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta$ 可知 $\Delta_r G_m^\theta$ 是系统的状态函数变化量，它与 T ，也与具体反应有关且只取决于反应系统的始、终态，因而可用Hess定律求解 $\Delta_r G_m^\theta$ ；
- 怎样求 ΔG_1 ？

$$\Delta G_1 = \left(\sum_B n_B \mu_B \right)_{II} - \left(\sum_B n_B \mu_B \right)_I = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta(aq) - \sum_B \nu_B \mu_B^\theta = \sum_B [\mu_B^\theta(aq) - \mu_B^\theta]$$

又因为凝聚相纯物质在 (T, p^θ) 时的化学势与饱和溶液在 T, p^θ 时的化学势相等，即 $\mu_B^\theta = \mu_B^\theta(c_B) \approx \mu_B^\theta(aq) + RT \ln c_B$ ，则

$$\Delta G_1 = \sum_B [\mu_B^\theta(aq) - \mu_B^\theta] = -RT \sum_B \nu_B \ln c_B$$

因为上图所示的路线中，第三步只是物理稀释过程，故

$$\Rightarrow \Delta G_{m,1} = -RT \ln \frac{1}{c_B}$$

(b) 用途：

- i. 求平衡常数： $-RT \ln K_p^\theta = \Delta_r G_m^\theta$ ；
- ii. 结合Hess定律，由已知的 $\Delta_r G_m^\theta$ 求未知的 $\Delta_r G_m^\theta$ ；
- iii. 估计反应的可能性：
 - 当 $\Delta_r G_m^\theta > 41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时，则认为该反应从热力学上讲不能发生。
 - 当 $\Delta_r G_m^\theta < 0$ 时，则认为该反应为 **热力学上的自发反应**。

11. Ellingham图 (P361)：

将很多反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 随温度变化的曲线绘制在同一坐标系中即得到Ellingham图（图上的温度一般为摄氏温标）。例如，用不同的金属和 O_2 发生氧化反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 对温度 t 作图，则可判断出某种金属与其他金属的氧化物发生置换反应的能力。

12. 外界条件变化对平衡常数（或者平衡）的影响：

(a) 温度的影响：

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r G_m^\theta}{T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{T^2} \text{ (Gibbs - Helmholtz equation)}$$

i. 在气相（或者复相）反应中， $\frac{\Delta_r G_m^\theta}{T} = -R \ln K_p^\theta$ ，则

$$\left[\frac{\partial \ln K_p^\theta}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$$

此外，在气相（或复相）反应中，还有 $K_c^\theta = K_p^\theta \cdot \left(\frac{p^\theta}{RT} \right)^{\sum_B \nu_B}$ ，则

$$\begin{aligned} \ln K_c^\theta &= \ln K_p^\theta + \sum_B \nu_B (\ln p^\theta - \ln RT) \\ \Rightarrow \left[\frac{\partial \ln K_c^\theta}{\partial T} \right]_p &= \left[\frac{\partial \ln K_p^\theta}{\partial T} \right]_p - \frac{\sum_B \nu_B}{T} \\ &= \frac{\Delta_r H_m^\theta - \sum_B \nu_B RT}{RT^2} = \frac{\Delta_r H_m^\theta - p \Delta_r V_m}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m^\theta}{RT^2} \end{aligned}$$

ii. 对液相反应, $\frac{\Delta_r G_m^\theta(c^\theta)}{T} = -R \ln K_a^\theta$, 则

$$\left[\frac{\partial \ln K_a^\theta}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\theta(c^\theta)}{RT^2}$$

上式如果用来描述相变化, 则可变成Clausius—Clapeyron方程。

(b) 压力的影响:

i. 对于气相 (或复相) 反应, 一般情况下, 若压力不太高时, 气体均可看作理想气体, 则由 $-RT \ln K_p^\theta = \Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta(T)$, 可知 $\frac{\partial \ln K_p^\theta}{\partial p} = 0$; 而 $K_c^\theta = K_p^\theta \cdot \left(\frac{p^\theta}{c^\theta RT} \right)^{\sum_B \nu_B}$, 则 $\frac{\partial \ln K_c^\theta}{\partial p} = 0$; 又 $K_x = K_p^\theta \left(\frac{p^\theta}{p} \right)^{\sum_B \nu_B}$, 则

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = \frac{-\sum_B \nu_B}{p} = -\frac{\sum_B \nu_B \cdot RT}{p \cdot RT} = -\frac{p \Delta_r V_m}{pRT} = -\frac{\Delta_r V_m}{RT}$$

ii. 对于液相反应:

若不考虑近似的话, $-RT \ln K_a = \sum_B \nu_B \mu_{B,m}^*(T, p, l) = \Delta_r \mu_{B,m}^*(T, p, l)$; 而 $\left[\frac{\partial \Delta_r \mu_{B,m}^*(T, p, l)}{\partial p} \right]_T = \Delta V_{B,m}^*$, 则

$$\left[\frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right]_T = -\frac{\Delta V_{B,m}^*}{RT}$$

(c) 惰性气体的影响 (主要针对气相或者复相反应):

$$K_x = K_p^\theta \cdot \left(\frac{p^\theta}{p} \right)^{\sum_B \nu_B} \Rightarrow \prod_B n_B^{\nu_B} = K_p^\theta \cdot \left(n_{sum} \cdot \frac{p^\theta}{p} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

若将系统中的气体均看作理想气体, 则 K_p^θ 只与 T 有关,

- 若在保持系统温度和总压 p 不变的条件下增加惰性气体, 则 $\prod_B n_B^{\nu_B}$ 增加, 即平衡正向移动;
- 若在保持系统温度和体积 V_{sum} 不变的条件下增加惰性气体, 则 $\prod_B n_B^{\nu_B} = K_p^\theta \cdot \left(n_{sum} \cdot \frac{p^\theta}{p} \right)^{\sum_B \nu_B} = K_p^\theta \cdot \left(p^\theta \cdot \frac{V_{sum}}{RT} \right)^{\sum_B \nu_B}$, 可知 $\prod_B n_B^{\nu_B}$ 不变, 即平衡不发生移动!

13. 同时化学平衡:

在一个系统中, 多个反应同时达到平衡。关于同时平衡的计算往往都是给出 K_p^θ 求系统组成的类型 (其他计算类型则较麻烦), 计算步骤总结如下:

(a) 写出所有独立反应式:

方法 (P370): 将系统中所有物质用原子进行构筑, 写出每个构筑反应, 然后逐步消去各个构筑反应中的原子, 直至最后所得的反应式中没有原子出现。最后得到的反应式即为独立化学反应。(其实在化学反应工程中, 有专门介绍这种方法——原子矩阵法, 有兴趣的读者可以参考相关书籍!) **提示:** 每消去一种原子, 反应的个数会减少一个, 若构筑反应有 S 个, 元素种类为 N , 则独立反应数为 $R = S - N$;

(b) 设未知数，分别表示出各个物种的含量：

此时，可用到化学计量数关系、元素守恒等。

(c) 联系题目条件，求解未知数。

14. 化学反应的耦合：

化学反应耦合的条件是——一个反应的生成物中至少有一种是另一个反应的反应物之一。这一点与同时平衡有区别，因为同时平衡只要求两个反应中有同一个物种出现即可。这也说明，耦合反应达到平衡时也是一种同时平衡，但反之则不然。而满足耦合条件的两个反应耦合时， $\Delta_r G_m^\theta$ 可由Hess定律来求解。

15. 熵流与熵产生的概念：

对于封闭、无其他功的系统，若其中仅存在一种化学反应， $dU = TdS - pdV + \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$ ，则 $TdS = dU + pdV - \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$ ，即 $TdS = \delta Q - \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$ ；而 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -A$ ，故 $TdS = \Delta_r Q + Ad\xi$ ，由此可得

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{Ad\xi}{T}$$

其中， $\frac{\delta Q}{T}$ 为熵流，是由环境与系统之间的热交换引起的； $\frac{Ad\xi}{T}$ 为熵产生是系统自身的组成变化引起的。

熵产生的速率： $\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} = \frac{A}{T} \cdot \dot{\xi} \geq 0$ ，其中 t 为时间。

- 真实平衡： $A = 0$ 且 $\dot{\xi} = 0$ ；
- 虚假平衡： $A > 0$ 且 $\dot{\xi} = 0$ 。

当有 k 个反应共存时， $\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt}$

16. 和 $\Delta_r G_m^\theta$ 有关的近似计算：

(a) 由 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$ ，一般情况下有 $\Delta_r H_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\theta$ ； $\Delta_r S_m^\theta = \sum_B \nu_B S_{m,B}$ （注意，查表得到的都是298.15K时的数据）。

- 若给出了 $\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m,B}$ ，则

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15K) + \int_{298.15K}^T \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298.15K) + \int_{298.15K}^T \frac{\Delta_r C_{p,m} dT}{T}$$

- 若未给出 $\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m,B}$ ，则只能假设 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 从而进行估算：

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15K); \quad \Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298.15K)$$

(b) 由 $\frac{d \ln K_p^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$ 结合 $-RT \ln K_p^\theta = \Delta_r G_m^\theta(T)$ 以及 $\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15K) + \int_{298.15K}^T \Delta_r C_{p,m} dT$, 可以求出不同温度下的 $\Delta_r G_m^\theta(T)$

(c) 估算反应的有利温度 (P380):

转折温度: $T = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{\Delta_r S_m^\theta}$

7

统计热力学基础

本章以最简单的微正则系综（孤立的独立粒子系统，即 U 、 V 、 N 一定的系统）为例介绍了有关统计热力学的一些基本概念。统计热力学是用统计的方法研究大量分子组成的集合体的热力学性质的科学。其研究的主要目的在于联系宏观与微观，即从实验所得的光谱数据，如核间距、键长、键角、振动频率等推求出配分函数进而求得宏观性质。主要以平衡系统为研究对象，其研究结果也可应用于化学动力学、趋近平衡时的速率等。

1. 统计系统的分类：

(a) 按粒子是否可以区分：

- 定位（定域子）系统（例如，气体）
- 非定位（离域子）系统（例如，晶体）

(b) 按粒子间是否又相互作用区分：

- 近独立粒子系统（简称独立粒子系统）
- 非独立粒子系统（又称相依粒子系统）

2. 统计热力学的基本假定：

热力学概率（ Ω ）即系统在一定宏观状态下可能出现的围观状态的数目； Ω 是 U 、 V 、 N 的函数，因为 S 是 U 、 V 、 N 的函数，而 $S = k \ln \Omega$ 。（其中， N 是系统的粒子总数！）

基本假定的主要内容：在一定的宏观状态下（即 U 、 V 、 N 一定时），任何一种微观状态的出现的概率都相等，即为 $\frac{1}{\Omega}$ 。

3. 微观状态数（ Ω ）、微观状态、分布以及某种分布的微观状态数（ t ）这四者之间区别与联系：

(a) 微观状态：（在一定宏观状态下，）系统中每个粒子都处于一定状态的一种情形。

(b) 微观状态数：在一定宏观状态下，系统中可能出现的所有微观状态的总数。

- (c) 分布 (t): (在一定宏观状态下,) 处于各能级上的粒子的数目均一定的某种状态。
由于各能级可能存在简并情况, 故一种分布可能存在着很多微观状态可能或者系统为定位系统, 粒子可区分时也存在很多微观状态可能。
- (d) 某种分布的微观状态数: (在一定宏观状态下,) 当所有能级上的粒子数都已经确定时, 系统可能出现的微观状态总数。

4. Boltzmann分布:

- (a) 由全同粒子组成的无能级简并的定位系统:

能级	ε_1	ε_2	ε_3	\cdots	ε_i
分布 (t)	N_1	N_2	N_3	\cdots	N_i
$N = \sum_i N_i; \quad U = \sum_i N_i \varepsilon_i$					
$t = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$					

对上式的理解可以有两种:

- N 个全同粒子(指粒子的结构和组成都相同)中有 N_i 个在 ε_i 能级上。可以先将这 N 个粒子进行全排列, 又由于 N_i 个处于 ε_i 能级上的全同粒子相互交换位置时不产生新的微观状态, 故 $t = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$ (注意, 两个处于不同能级的粒子交换位置则一定会产生新的微观状态!)
- 第一步, 从 N 个全同粒子中选出 N_1 个放入 ε_1 能级中; 第二步, 从 $N - N_1$ 个全同粒子中选出 N_2 个放入 ε_2 能级中; 第三步, 从 $N - N_1 - N_2$ 个全同粒子中选出 N_3 个放入 ε_3 能级中; \cdots ; 第 i 步, 从 $N - \sum_{k=1}^i N_k$ 中选出 N_i 个全同粒子放入 ε_i 能级中, 故 $t = C_N^{N_1} \cdot C_{N-N_1}^{N_2} \cdot C_{N-N_1-N_2}^{N_3} \cdots C_{N-\sum_{k=1}^i N_k}^{N_i} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$

i. 由以上结论可知, 总的微观状态数为:

$$\Omega = \sum_{\sum_i N_i = N, \sum_i N_i \varepsilon_i = U} t_k = \sum_{\sum_i N_i = N, \sum_i N_i \varepsilon_i = U} \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

由 $t = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$ 可得 $\ln t = \ln N! - \sum_i \ln N_i!$; 又由Stirling公式 $\ln N! = N \ln N - N$, 则 $\ln t = N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i$;

若取最值, 则有 $d \ln t = \frac{\partial \ln t}{\partial N_1} \cdot dN_1 + \frac{\partial \ln t}{\partial N_2} \cdot dN_2 + \frac{\partial \ln t}{\partial N_3} \cdot dN_3 + \cdots + \frac{\partial \ln t}{\partial N_i} \cdot dN_i = 0$;
在 U 、 V 、 N 一定时, 对条件 $\sum_i N_i = N$ 、 $\sum_i N_i \varepsilon_i = U$ 全微分, 可知

$$\sum_i dN_i = 0; \quad \sum_i \varepsilon_i dN_i = 0$$

由Lagrange乘因子法, 可得

$$\left[\frac{\partial \ln t}{\partial N_1} + \alpha + \beta \varepsilon_1 \right] dN_1 + \left[\frac{\partial \ln t}{\partial N_2} + \alpha + \beta \varepsilon_2 \right] dN_2 +$$

$$\left[\frac{\partial \ln t}{\partial N_3} + \alpha + \beta \varepsilon_3 \right] dN_3 + \cdots + \left[\frac{\partial \ln t}{\partial N_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right] dN_i = 0$$

又因为 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ 是独立变量, 故

$$\frac{\partial \ln t}{\partial N_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \Rightarrow \ln N_i = -(\alpha + \beta \varepsilon_i)$$

(将 $\ln t = N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i$ 代入第一式即可得到上面第二式; 注意: 虽然 $N = \sum_i N_i$, 但是在这里, 不要在运算过程中将这两个部分消掉, 否则就没办法构造出第二式了!)

通过上面的推导过程可知, 当 t 为最概然分布 t_m (即微观状态数最多的分布; 为了方便区分, 将最概然分布的 N_i 用 N_i^* 表示) 时, 分布在 ε_i 上的粒子数为 $N_i = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$ 。

ii. 撷取最大项原理:

A. 为什么 t_m 这个极值为最大值?

由 $\ln t = N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i$ 可知 $\ln(t + \delta t) = N \ln N - \sum_i (N_i + \delta N_i) \ln(N_i + \delta N_i) + \sum_i (N_i + \delta N_i)$ (这里也不要代入 $\sum_i \delta N_i = 0$ 了!); 以上两式相减可得

$$\ln \left(\frac{t + \delta t}{t} \right) = - \sum_i N_i \ln \left(\frac{N_i + \delta N_i}{N_i} \right) - \sum_i \delta N_i \ln(N_i + \delta N_i)$$

而对于最概然分布有 $\delta \ln t = 0$, 即 $\sum_i \delta N_i \ln N_i^* = 0$; 则

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{t_m + \delta t}{t_m} \right) &= - \sum_i N_i^* \ln \left(\frac{N_i^* + \delta N_i}{N_i^*} \right) - \sum_i \delta N_i^* \ln(N_i^* + \delta N_i) - 0 \\ &= - \sum_i N_i^* \ln \left(\frac{N_i^* + \delta N_i}{N_i^*} \right) - \sum_i \delta N_i^* \ln \left(\frac{N_i^* + \delta N_i}{N_i^*} \right) \\ &= - \sum_i N_i^* \ln \left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*} \right) - \sum_i \delta N_i \ln \left(1 + \frac{\delta N_i}{N_i^*} \right) \end{aligned}$$

再由级数展开公式 $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + \dots$ 得

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{t_m + \delta t}{t_m} \right) &= - \sum_i N_i^* \left[\frac{\delta N_i}{N_i^*} - \frac{1}{2} \left(\frac{\delta N_i}{N_i^*} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta N_i}{N_i^*} \right)^3 - \dots \right] \\ &\quad - \sum_i \delta N_i \left[\frac{\delta N_i}{N_i^*} - \frac{1}{2} \left(\frac{\delta N_i}{N_i^*} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta N_i}{N_i^*} \right)^3 - \dots \right] \\ &= - \sum_i \delta N_i - \left(1 - \frac{1}{2} \right) \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} - \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \right) \frac{(\delta N_i)^3}{(N_i^*)^2} - \dots \\ &= - \frac{1}{2} \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} + \frac{1}{6} \frac{(\delta N_i)^3}{(N_i^*)^2} - \dots \end{aligned}$$

由于 δN_i 的三次方以上的项已经很小了, 可以略去, 故

$$\ln \left(\frac{t_m + \delta t}{t_m} \right) \approx - \frac{1}{2} \frac{(\delta N_i)^2}{N_i^*} < 0$$

由此可知, t_m 最大, 无论 δN_i 的符号如何, t 都会随着对 t_m 的偏离而减小, 而且 $|\delta N_i|$ 越大, 减小得越多。

B. 最概然分布 (t_m) 何以能代替所有微观状态数 (Ω)?

易知 $t_m \leq \Omega \leq N t_m \Rightarrow \ln t_m \leq \ln \Omega \leq (\ln t_m + \ln N)$; 又因为 $\ln t_m \gg \ln N$, 故 $(\ln t_m + \ln N) \approx \ln t_m$, 则可近似认为 $t_m \leq \Omega \leq t_m$, 即 $\ln \Omega \approx \ln t_m$ 。

具体举例说明如下:

对于 N 个全同粒子组成的定位系统, 若所有粒子均在两个能级上进行分布, 则

$$\Omega = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N-M)!} = 2^N; \quad t_m = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!}$$

上面两式可由二项式定理推知。则由以上两式结合 Stirling 公式 $\ln N! = \ln \left[\sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \right]$ 可得,

$$\begin{aligned} \ln \Omega - \ln t_m &= N \ln 2 - \left[\ln N! - 2 \ln \left(\frac{N}{2}\right)! \right] \\ &= N \ln 2 - \left\{ \ln \left[\sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \right] - \ln \left[\pi N \left(\frac{N}{2e}\right)^N \right] \right\} \\ &= N \ln 2 - \left(\ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}} + N \ln 2 \right) = \ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \end{aligned}$$

代入任意一个足够大的 N 值即可知 $\ln \Omega \approx \ln t_m$ 。

C. 对于 N 个全同粒子组成的定位系统且所有粒子均在两个能级上分布的情形, 若分布稍微偏离最概然分布, 则其出现的数学概率该如何计算?

$$P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) = \frac{t\left(\frac{N}{2} \pm m\right)}{\Omega} = \frac{1}{2^N} \cdot \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - m\right)!\left(\frac{N}{2} + m\right)!}$$

结合 Stirling 公式 $\ln N! = \ln \left[\sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \right]$, 可知

$$\begin{aligned} \ln P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) &= -N \ln 2 + \ln \left[\sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \right] \\ &\quad - \ln \left[\sqrt{2\pi \left(\frac{N}{2} - m\right)} \left(\frac{\frac{N}{2} - m}{e}\right)^{\frac{N}{2} - m} \right] \\ &\quad - \ln \left[\sqrt{2\pi \left(\frac{N}{2} + m\right)} \left(\frac{\frac{N}{2} + m}{e}\right)^{\frac{N}{2} + m} \right] \\ &= -N \ln 2 + \ln \sqrt{2\pi N} + N \ln N - N - \ln \sqrt{\pi(N - 2m)} - \left(\frac{N}{2} - m\right) \ln \left(\frac{N}{2} - m\right) \\ &\quad + \left(\frac{N}{2} - m\right) - \ln \sqrt{\pi(N + 2m)} - \left(\frac{N}{2} + m\right) \ln \left(\frac{N}{2} + m\right) + \left(\frac{N}{2} + m\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \ln \sqrt{\frac{2\pi N}{4\pi^2 \left(\frac{N}{2} - m\right) \left(\frac{N}{2} + m\right)}} - \ln \left(\frac{N}{2} - m\right)^{\frac{N}{2}-m} \left(\frac{N}{2} + m\right)^{\frac{N}{2}+m} + N \ln N - N \ln 2 \\
 &= \ln \sqrt{\frac{N}{2\pi \left(\frac{N}{2} - m\right) \left(\frac{N}{2} + m\right)}} - \ln \left[\frac{\left(\frac{N}{2} - m\right)^{\frac{N}{2}-m} \left(\frac{N}{2} + m\right)^{\frac{N}{2}+m}}{N^{\frac{N}{2}-m} N^{\frac{N}{2}+m}} \cdot 2^{\frac{N}{2}-m} \cdot 2^{\frac{N}{2}+m} \right] \\
 &= \ln \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left[\frac{N}{\left(\frac{N}{2} - m\right) \left(\frac{N}{2} + m\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\left(1 - \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m} \left(1 + \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m} \right]^{-1} \right\}
 \end{aligned}$$

故可得,

$$P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left[\frac{N}{\left(\frac{N}{2} - m\right) \left(\frac{N}{2} + m\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\left(1 - \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m} \left(1 + \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m} \right]^{-1}$$

对 $-\ln \left(1 - \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m} \left(1 + \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m} = -\left(\frac{N}{2} - m\right) \ln \left(1 - \frac{2m}{N}\right) - \left(\frac{N}{2} + m\right) \ln \left(1 + \frac{2m}{N}\right)$, 因为 $\frac{2m}{N} \ll 1$, 故可由级数展开公式 $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + \dots$ 得

$$\begin{aligned}
 &-\ln \left(1 - \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m} \left(1 + \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m} \\
 &= -\left(\frac{N}{2} - m\right) \left[-\frac{2m}{N} - \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{N}\right)^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{2m}{N}\right)^3 - \dots \right] - \\
 &\quad \left(\frac{N}{2} + m\right) \left[\frac{2m}{N} - \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{N}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{2m}{N}\right)^3 - \dots \right]
 \end{aligned}$$

忽略上式中的 m 的三次方以上的各项, 则

$$-\ln \left(1 - \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m} \left(1 + \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m} = \frac{2m^2}{N}$$

则可得,

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{\left(1 - \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}-m} \left(1 + \frac{2m}{N}\right)^{\frac{N}{2}+m}} = \exp \left\{ -\frac{2m^2}{N} \right\} \\
 \Rightarrow P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left[\frac{N}{\left(\frac{N}{2} - m\right) \left(\frac{N}{2} + m\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{2m^2}{N} \right\}
 \end{aligned}$$

而 $m \ll \frac{N}{2}$, 则

$$P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{2}{\sqrt{N}} \cdot \exp \left\{ -\frac{2m^2}{N} \right\}$$

令 $x = \sqrt{\frac{2m^2}{N}} = \sqrt{\frac{2}{N}} \cdot m$, 则 $dx = \sqrt{\frac{2}{N}} dm$; 因此可得

$$\sum_{m=-m_0}^{m=+m_0} P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) \approx \int_{-m_0}^{+m_0} P\left(\frac{N}{2} \pm m\right) dm = \int_{-m_0\sqrt{\frac{2}{N}}}^{+m_0\sqrt{\frac{2}{N}}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-x^2) dx$$

上式即为误差函数的形式；由此可知，当 $m = 2\sqrt{N}$ 时，在 $(\frac{N}{2} - 2\sqrt{N}, \frac{N}{2} + 2\sqrt{N})$ 分布上的总微观状态数占微观状态总数的0.99993。

- iii. 求解Lagrange乘因子法中的 α 和 β ：由 $\sum_i N_i^* = N$ 可得 $e^\alpha \sum_i e^{\beta \varepsilon_i} = N$ ；
由 $\sum_i \varepsilon_i N_i^* = U$ 可得 $e^\alpha \sum_i \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i} = U$ ，则

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}}; \quad N_i^* = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} = N \cdot \left(\frac{e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}} \right)$$

由 $t_m = \frac{N!}{\prod_i N_i^*!}$ 和 $S = k \ln \Omega \approx k \ln t_m$ 可得，

$$S = k \ln \left(\frac{N!}{\prod_i N_i^*!} \right) = kN \ln N - \textcolor{red}{kN} - k \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \textcolor{red}{k} \sum_i N_i^*$$

又因为 $N = \sum_i N_i^*$ ； $N_i^* = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$ ，故

$$\begin{aligned} S &= k \left[N \ln N - \sum_i N_i^* (\alpha + \beta \varepsilon_i) \right] = k \left[N \ln N - \alpha \sum_i N_i^* - \beta \sum_i \varepsilon_i N_i^* \right] \\ &= \textcolor{red}{k} [N \ln N - \alpha N - \beta U] \end{aligned}$$

而 $\alpha = \ln \left(\frac{N}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}} \right) = \ln N - \ln(\sum_i e^{\beta \varepsilon_i})$ ，故

$$S = kN \ln N - kN \ln N + kN \ln(\sum_i e^{\beta \varepsilon_i} - k\beta U) = kN \ln(\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}) - k\beta U$$

又因为 S 为 U 、 V 、 N 的函数，故可知 β 为复合函数，则

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{U,N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V,N}$$

结合 $S = kN \ln(\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}) - k\beta U$ 可得，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = -k\beta + k \left\{ \frac{\partial [N \ln(\sum_i e^{\beta \varepsilon_i})]}{\partial \beta} - U \right\} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V,N}$$

$$\text{而 } \frac{\partial [N \ln(\sum_i e^{\beta \varepsilon_i})]}{\partial \beta} - U = \frac{N \cdot \frac{\partial(\sum_i e^{\beta \varepsilon_i})}{\partial \beta}}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}} - U = \frac{N \sum_i \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}} - U = \frac{N e^\alpha \sum_i \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i}}{e^\alpha \sum_i e^{\beta \varepsilon_i}} - U = \frac{NU}{\sum_i N_i^*} - U = 0, \text{ 故}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = -k\beta$$

而由 $dU = TdS - pdV$ 可知 $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$ ，则

$$-k\beta = \frac{1}{T} \implies \beta = -\frac{1}{kT}$$

综上所述，

$$N_i^* = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

$$\begin{aligned}
 S &= kN \ln \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + \frac{U}{T} \\
 A &= U - TS = -NkT \ln \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) \\
 p &= - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N} \\
 U &= A + TS = A + T \left[- \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \\
 &= -NkT \ln \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + T \left\{ Nk \ln \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \right\} \\
 &= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \\
 S &= - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \ln \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \\
 H &= U + pV = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} + NkTV \left[\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N} \\
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \right\} \\
 G &= A + pV = -NkT \ln \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + NkTV \left[\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N}
 \end{aligned}$$

(b) 由全同粒子组成的有能级简并的定位系统（设粒子总数为 N ）

能级	ε_1	ε_2	ε_3	\cdots	ε_i
简并度	g_1	g_2	g_3	\cdots	g_i
某种分布	N_1	N_2	N_3	\cdots	N_i

$$\begin{aligned}
 t &= g_1^{N_1} C_N^{N_1} \bullet g_2^{N_2} C_{N-N_1}^{N_2} \bullet \cdots \\
 &= g_1^{N_1} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \bullet g_2^{N_2} \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \bullet \cdots \\
 &= g_1^{N_1} \bullet g_2^{N_2} \bullet \cdots \bullet \frac{N!}{N_1!N_2! \cdots N_i!} \\
 &= N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}
 \end{aligned}$$

由Lagrange乘因子法以及相关条件有，

$$\left(\frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*} \right) + \alpha + \beta = 0$$

而 $\left(\frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*}\right) = \frac{\partial}{\partial N_i^*} \left(\ln N! + \sum_i N_i^* \ln g_i - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^* \right) = \frac{\delta N_i^* \cdot \ln g_i - \delta N_i^* \ln N_i^*}{\delta N_i^*} = \ln \frac{g_i}{N_i^*}$, 则
 $\ln \frac{g_i}{N_i^*} + \alpha + \beta = 0 \Rightarrow N_i^* = g_i e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$; 而 $\sum_i N_i^* = e^\alpha \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i} = N$, $\sum_i \varepsilon_i N_i^* = e^\alpha \sum_i g_i \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i} = U$, 则

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}}; \quad N_i^* = N \cdot \frac{g_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}}$$

由 $S = k \ln \Omega \approx k \ln t_m$ 得

$$\begin{aligned} S &= k(\ln N! + \sum_i N_i^* \ln g_i - \sum_i \ln N_i^*!) \\ &= k(N \ln N - N + \sum_i N_i^* \ln g_i - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^*) \\ &= k(N \ln N - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^* \ln g_i) \\ &= k[N \ln N - \sum_i N_i^* \ln(g_i e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}) + \sum_i N_i^* \ln g_i] \\ &= k(N \ln N - \alpha N - \beta U) \end{aligned}$$

而 $\alpha = \ln N - \ln(\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i})$, 故

$$S = k[N \ln N - N \ln N + N \ln(\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}) - \beta U] = kN \ln g_i e^{\beta \varepsilon_i} - k\beta U$$

与能级非简并的定位全同粒子系统同理, β 为复合函数, 则

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\beta,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{U,N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N} \\ &= -k\beta + k \left[\frac{\partial(N \ln \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i})}{\partial \beta} - U \right] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N} \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \frac{\partial(N \ln \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i})}{\partial \beta} - U &= N \frac{\partial \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\partial \beta} - U = N \frac{\sum_i g_i \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}} - U \\ N \frac{e^\alpha \sum_i g_i \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i}}{e^\alpha \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}} - U &= N \cdot \frac{N_i^* \varepsilon_i}{\sum_i N_i^*} - U = U - U = 0 \end{aligned}$$

故

$$\frac{1}{T} = -k\beta \Rightarrow \beta = -\frac{1}{kT}$$

综上可得, 对于由全同粒子组成的能级简并的定位系统而言, 有

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

$$\begin{aligned}
 S &= kN \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + \frac{U}{T} \\
 A &= U - TS = -NkT \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) \\
 p &= -\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N} \\
 U &= A + TS = A + T \left[-\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \\
 &= -NkT \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + T \left\{ Nk \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \right\} \\
 &= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \\
 S &= -\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \\
 H &= U + pV = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} + NkTV \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N} \\
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \right\} \\
 G &= A + pV = -NkT \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + NkTV \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N}
 \end{aligned}$$

(c) 由全同粒子组成的有能级简并的非定位系统（设粒子总数为 N ）：

能级	ε_1	ε_2	ε_3	\cdots	ε_i
简并度	g_1	g_2	g_3	\cdots	g_i
某种分布	N_1	N_2	N_3	\cdots	N_i

i. Boltzmann 对非定位系统的处理——粒子等同性修正：

- 对定位系统而言，

$$\Omega(U, V, N) = N! \sum_{\sum_i N_i = N; \sum_i N_i \varepsilon_i = U} \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

- 对于非定位系统而言，

$$\begin{aligned}
 \Omega(U, V, N) &= \frac{1}{N!} \cdot \left(N! \sum_{\sum_i N_i = N; \sum_i N_i \varepsilon_i = U} \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right) = \sum_{\sum_i N_i = N; \sum_i N_i \varepsilon_i = U} \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \\
 t_m &= \prod_i \frac{g_i^{N_i^*}}{N_i^{*}!}
 \end{aligned}$$

注意这种修正是非常近似的，只有对大量粒子组成的系统使用才不会产生较大误差！

ii. 由Lagrange乘因子法及相关条件得，

$$\left(\frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*}\right) + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

而

$$\ln t_m = \sum_i N_i^* \ln g_i - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^* \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*}\right) = \ln g_i - \ln N_i^* - 1 + 1 = \ln \frac{g_i}{N_i^*}$$

$$\text{则 } N_i^* = g_i e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$

同理又可得

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}}; \quad N_i^* = N \cdot \frac{g_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}}; \quad \alpha = \ln N - \ln \left(\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i} \right)$$

而由 $S = k \ln \Omega \approx k \ln t_m$ 可得

$$\begin{aligned} S &= k \ln \left(\prod_i \frac{g_i^{N_i^*}}{N_i^{*!}} \right) = k \left(\sum_i N_i^* \ln g_i + \sum_i N_i^* - \sum_i N_i^* \ln N_i^* \right) \\ &= k \left[\sum_i N_i^* \ln g_i - \sum_i N_i^* \ln (g_i e^{\beta \varepsilon_i}) + \sum_i N_i^* \right] \\ &= k \left[- \sum_i N_i^* (\alpha + \beta \varepsilon_i) + N \right] = k [-\alpha N - \beta U + N] \\ &= k [-N \ln N + N \ln \left(\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i} \right) + N - \beta U] \\ &= k \left[\ln \frac{(\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i})^N}{N!} - \beta U \right] \end{aligned}$$

同理， β 为复合函数，则

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{U,N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V,N} \\ &= -k\beta + k \left[\frac{\partial (N \ln \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i})}{\partial \beta} - U \right] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V,N} \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \frac{\partial (N \ln \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i})}{\partial \beta} - U &= N \frac{\frac{\partial \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\partial \beta}}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}} - U = N \frac{\sum_i g_i \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}} - U \\ N \frac{e^\alpha \sum_i g_i \varepsilon_i e^{\beta \varepsilon_i}}{e^\alpha \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}} - U &= N \cdot \frac{N_i^* \varepsilon_i}{\sum_i N_i^*} - U = U - U = 0 \end{aligned}$$

故

$$\frac{1}{T} = -k\beta \Rightarrow \beta = -\frac{1}{kT}$$

综上所述，对于由全同粒子组成的能级简并的非定位系统而言，有

$$\begin{aligned}
 N_i^* &= N \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \\
 S &= k \ln \frac{(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})^N}{N!} + \frac{U}{T} \\
 A &= U - TS = -kT \ln \frac{(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})^N}{N!} \\
 p &= -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N} \\
 U &= A + TS = A + T \left[-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \right] \\
 &= -NkT \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + T \left\{ Nk \ln \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) + NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \right\} \\
 &= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \\
 S &= -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k \ln \frac{(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})^N}{N!} + NkT \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \\
 H &= U + pV = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} + NkTV \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N} \\
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT^2 \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial T} \right]_{V,N} \right\} \\
 G &= A + pV = -kT \ln \frac{(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})^N}{N!} + NkTV \left[\frac{\partial \ln(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}})}{\partial V} \right]_{T,N}
 \end{aligned}$$

(d) 关于从定位系统推导非定位系统表达式的过程的近似问题的说明：

- i. ε_i 能级上的 N_i 个全同粒子在其 g_i 个简并能级上分布（假设不符合Pauli不相容原理）时，分布的可能的微观状态数不是 $g_i^{N_i}$ ，而是

$$\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}$$

- ii. 从定位系统到非定位系统采用的粒子等同性修正方法是有缺陷的！

对于定位系统而言，若先对所有 N 个全同粒子在空间和能级上做全排列，则微观状态总数为 $\Omega' = N! \cdot g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdots = N! \prod_i g_i^{N_i}$ ，又因为任意两个处在相同能级的全同粒子互换位置都不会产生新的围观状态数，故用全同粒子组成的能级简并的定位系统的某种分布的总微观状态数为

$$\Omega = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

同理，对于由 N 个全同粒子组成的能级简并的非定位系统而言，也可以先将所有粒子在空间和能级上做全排列，得到的微观状态数为 $\Omega' = N! \cdot g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdot \dots = N! \prod_i g_i^{N_i}$ 。而对于此类系统而言，任意交换系统中的两个粒子（不论是否处于相同能级）均不会产生新的微观状态；因此，由全同粒子组成的能级简并的非定位系统的某种分布的总微观状态数为

$$t = \frac{N! \prod_i g_i^{N_i}}{N!} = \prod_i g_i^{N_i}$$

此外，若用 $t = \prod_i g_i^{N_i}$ 去计算相应的热力学函数，则会因为 $\frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*}$ 的计算结果会产生与 N_i^* 无关的情况，所以会不能求得 N_i^* ，当然也不能进一步求出 β 了。同时，由于 $t = \prod_i g_i^{N_i}$ 本身还存在着一定近似，故可以不用考虑用其进行计算，应该直接考虑用Bose-Einstein统计和Fermi-Dirac统计。

5. Bose-Einstein统计（适用于不符合泡利不相容原理的全同粒子（光子或由偶数个基本粒子组成的粒子）组成的非定位系统）：

能级	ε_1	ε_2	ε_3	\dots	ε_i
简并度	g_1	g_2	g_3	\dots	g_i
某种分布	N_1	N_2	N_3	\dots	N_i

首先， N_i 个粒子在简并度为 g_i 的 ε_i 能级上分布，产生的围观状态数就相当于 $(N_i + g_i - 1)$ 个粒子的全排列，而 N_i 个粒子之间互换位置不会产生新的围观状态，同样 $(g_i - 1)$ 个粒子之间的互换位置也不会产生新的围观状态（这就是“**隔板与球**”模型）；因而，实际上的微观状态数为

$$\Omega' = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}$$

如果是 N 个全同粒子在空间和能级上进行全排列，则总微观状态数为

$$\Omega'' = N! \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}$$

对于由全同粒子组成的非定位系统而言，任意交换两个粒子的空间位置都不会产生新的微观状态，则某种分布的总的微观状态数为

$$t = \frac{\Omega''}{N!} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}$$

由Lagrange乘因子法及相关条件可得，

$$\frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

而

$$\frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*} = \frac{\partial}{\partial N_i^*} \left[\sum_i (N_i^* + g_i - 1) \ln(N_i^* + g_i - 1) - \sum_i (N_i^* + g_i - 1) - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \right]$$

$$\sum_i N_i^* - \sum_i (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + \sum_i (g_i - 1) \Big] = \ln(N_i^* + g_i - 1) - \ln N_i^*$$

则

$$\ln \frac{N_i^* + g_i - 1}{N_i^*} = -\alpha - \beta \varepsilon_i \Rightarrow N_i^* = \frac{g_i - 1}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1} \approx \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1}$$

由以上结果可得

$$\begin{aligned} S &\approx k \ln t_m = k \left[\sum_i (N_i^* + g_i - 1) \ln(N_i^* + g_i - 1) - \sum_i (N_i^* + g_i - 1) \right. \\ &\quad \left. - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^* - \sum_i (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + \sum_i (g_i - 1) \right] \\ &= k \left[\sum_i (N_i^* + g_i - 1) \ln(N_i^* + g_i - 1) - \sum_i N_i^* \ln N_i^* - \sum_i (g_i - 1) \ln(g_i - 1) \right] \\ &= k \left[\sum_i (g_i - 1) \ln(N_i^* + g_i - 1) + \sum_i N_i^* \left(\ln \frac{N_i^* + g_i - 1}{N_i^*} \right) - \sum_i (g_i - 1) \ln(g_i - 1) \right] \\ &= k \left[\sum_i (g_i - 1) \ln \left(\frac{N_i^* + g_i - 1}{g_i - 1} \right) + \sum_i N_i^* \ln \left(\frac{N_i^* + g_i - 1}{N_i^*} \right) \right] \end{aligned}$$

若 $g_i \gg 1$, 则

$$S \approx k \left[\sum_i g_i \ln \left(1 + \frac{N_i^*}{g_i} \right) + \sum_i N_i^* \ln \left(1 + \frac{g_i}{N_i^*} \right) \right]$$

6. Fermi-Dirac统计（适用于符合泡利不相容原理的全同粒子（如电子、质子、种子以及由奇数个基本粒子组成的粒子）所组成的非定位系统）：

能级	ε_1	ε_2	ε_3	\cdots	ε_i
简并度	g_1	g_2	g_3	\cdots	g_i
某种分布	N_1	N_2	N_3	\cdots	N_i

假设 $N_i < g_i$ 恒成立，则 N_i 个全同粒子在简并度为 g_i 的能级 ε_i 上的分布的微观状态数为

$$\Omega' = C_{g_i}^{N_i} = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

若在空间和能级上做全排列，则总的微观状态数为

$$\Omega'' = N! \prod_i C_{g_i}^{N_i} = N! \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

而对于非定位系统而言，任意交换两个位置不同的全同粒子都不会产生新的微观状态，则某种分布下的微观状态数为

$$t = \prod_i C_{g_i}^{N_i} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

同理由Lagrange乘因子法及相关条件可得

$$\frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

而

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln t_m}{\partial N_i^*} &= \frac{\partial}{\partial N_i^*} \left[\sum_i g_i \ln g_i - \sum_i g_i - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^* \right. \\ &\quad \left. - \sum_i (g_i - N_i^*) \ln (g_i - N_i^*) + \sum_i (g_i - N_i^*) \right] = -\ln N_i^* + \ln (g_i - N_i^*) \end{aligned}$$

则

$$\ln \left(\frac{g_i - N_i^*}{N_i^*} \right) = -\alpha - \beta \varepsilon_i \Rightarrow N_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1}$$

由以上结果可得

$$\begin{aligned} S \approx k \ln t_m &= k \left[\sum_i g_i \ln g_i - \sum_i g_i - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^* - \sum_i (g_i - N_i^*) \ln (g_i - N_i^*) \right. \\ &\quad \left. + \sum_i (g_i - N_i^*) \right] = k \left[\sum_i g_i \ln g_i - \sum_i N_i^* \ln N_i^* - \sum_i (g_i - N_i^*) \ln (g_i - N_i^*) \right] \\ &= k \left[\sum_i g_i \ln \left(\frac{g_i}{g_i - N_i^*} \right) + \sum_i N_i^* \ln \left(\frac{g_i - N_i^*}{N_i^*} \right) \right] \\ &= k \left[\sum_i N_i^* \ln \left(\frac{g_i}{N_i^*} - 1 \right) - \sum_i g_i \ln \left(1 - \frac{N_i^*}{g_i} \right) \right] \end{aligned}$$

7. 三种统计方法的比较:

(a) Boltzmann统计: $N_i^* = g_i e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}}$

(b) Bose-Einstein统计: $N_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1}$

(c) Fermi-Dirac统计: $N_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1}$

一般情况下, 温度和压力不太高时, $e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \gg 1$, 用Boltzmann统计即可解决问题;
Boltzmann分布的另外一种表达形式: $\frac{N_i}{N_j} = \exp \left[-\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{kT} \right]$

8. 配分函数、配分函数的分离、全配分函数以及配分函数的应用:

(a) 配分函数的概念:

$$q = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

由 $N_i^* = N \cdot \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$ 得

$$N_i^* = N \cdot \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q}$$

(b) 配分函数如何分离？

将能级 ε_i 分解为 $\varepsilon_{i,t}$ 、 $\varepsilon_{i,r}$ 、 $\varepsilon_{i,v}$ 、 $\varepsilon_{i,e}$ 、 $\varepsilon_{i,n}$ （由低到高），即 $\varepsilon_i = \varepsilon_{i,t} + \varepsilon_{i,r} + \varepsilon_{i,v} + \varepsilon_{i,e} + \varepsilon_{i,n}$

而 $g_i = g_{i,t}g_{i,r}g_{i,v}g_{i,e}g_{i,n}$ （因为 $g_{i,t}$ 、 $g_{i,v}$ 、 $g_{i,r}$ 、 $g_{i,e}$ 、 $g_{i,n}$ 为5个独立变量，换句话说，只要某组简并能级上的分布发生变化就一定会产生新的微观状态；也可以理解为：从某组简并能级任取其中一个能级构成一个更大的简并能级，共有 $g_i = g_{i,t}g_{i,r}g_{i,v}g_{i,e}g_{i,n}$ 种取法），则

$$q = \sum_i g_{i,t}g_{i,r}g_{i,v}g_{i,e}g_{i,n} \exp\left\{-\frac{\varepsilon_{i,t} + \varepsilon_{i,r} + \varepsilon_{i,v} + \varepsilon_{i,e} + \varepsilon_{i,n}}{kT}\right\}$$

$$= \sum_i \left(g_{i,t}e^{-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}}\right) \cdot \left(g_{i,r}e^{-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}}\right) \cdot \left(g_{i,v}e^{-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}}\right) \cdot \left(g_{i,e}e^{-\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}}\right) \cdot \left(g_{i,n}e^{-\frac{\varepsilon_{i,n}}{kT}}\right)$$

而 $\varepsilon_{i,t}$ 、 $\varepsilon_{i,r}$ 、 $\varepsilon_{i,v}$ 、 $\varepsilon_{i,e}$ 、 $\varepsilon_{i,n}$ 也为一组独立变量，则

$$q = \sum_i \left(g_{i,t}e^{-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}}\right) \cdot \sum_i \left(g_{i,r}e^{-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}}\right) \cdot \sum_i \left(g_{i,v}e^{-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}}\right) \cdot \sum_i \left(g_{i,e}e^{-\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}}\right) \cdot \sum_i \left(g_{i,n}e^{-\frac{\varepsilon_{i,n}}{kT}}\right)$$

故全配分函数为

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

(c) 配分函数的应用（将配分函数引入热力学函数的计算中；以全同粒子系统为例）：

i. 定位系统：

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q}$$

$$S = kN \ln q + \frac{U}{T}$$

$$A = U - TS = -NkT \ln q$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$U = A + TS = A + T \left[-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}\right]$$

$$= -NkT \ln q + T \left\{ Nk \ln q + NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \right\}$$

$$= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \ln q + NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$H = U + pV = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} + NkTV \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \right\}$$

$$G = A + pV = -NkT \ln q + NkTV \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N}$$

ii. 非定位系统:

$$\begin{aligned}
 N_i^* &= N \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q} \\
 S &= k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T} \\
 A &= U - TS = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \\
 p &= -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N} \\
 U &= A + TS = A + T \left[-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}\right] \\
 &= -NkT \ln q + T \left\{ Nk \ln q + NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \right\} \\
 &= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \\
 S &= -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \\
 H &= U + pV = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} + NkTV \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N} \\
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \right\} \\
 G &= A + pV = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N}
 \end{aligned}$$

9. 各种配分函数的求法:

(a) 原子核配分函数 (q_n):

$$\begin{aligned}
 q_n &= \sum_{i=0}^i g_{i,n} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \\
 &= g_{0,n} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left[1 + \frac{g_{1,n}}{g_{0,n}} \exp\left\{ \frac{\varepsilon_{1,n} - \varepsilon_{0,n}}{kT} \right\} + \dots \right]
 \end{aligned}$$

一般情况下, $\varepsilon_{1,n}$ 与 $\varepsilon_{0,n}$ 相差很大, 第二项及以后各项都可以忽略不计, 则

$$q_n = g_{0,n} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

对于单原子分子, 若选基态能量为零, 则

$$q_n = g_{0,n} = 2S_n + 1$$

其中, S_n 为核自旋量子数。对多原子分子而言, 由 $q_n = (2S_{1,n} + 1)(2S_{2,n} + 1) \bullet \dots$

(b) 电子配分函数 (q_e):

与 q_n 类似。

$$\begin{aligned} q_e &= \sum_{i=0}^i g_{i,e} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \\ &= g_{0,e} e^{-\frac{\varepsilon_{0,e}}{kT}} \left[1 + \frac{g_{1,e}}{g_{0,e}} \exp\left\{ \frac{\varepsilon_{1,e} - \varepsilon_{0,e}}{kT} \right\} + \dots \right] \end{aligned}$$

一般情况下, $\varepsilon_{1,e}$ 与 $\varepsilon_{0,e}$ 相差很大, 第二项及以后各项都可以忽略不计, 则

$$q_e = g_{0,e} e^{-\frac{\varepsilon_{0,e}}{kT}}$$

若选基态能量为零, 则

$$q_e = g_{0,e} = 2j + 1$$

其中, j 为电子绕核运动的量子数。若温度较高, 则需要考虑第二项及以后各项!

(c) 平动配分函数 (q_t):

由波动方程可知, 在长方体容器中, 有 $\varepsilon_{i,t} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$; 而 $q_t = \sum_i g_{i,t} \exp\left\{ -\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT} \right\}$, 则

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left\{ \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \frac{h^2}{8mkT} \right\} \\ &= \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left\{ -\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2} \right\} \right] \cdot \left[\sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left\{ -\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2} \right\} \right] \cdot \left[\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left\{ -\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_z^2}{c^2} \right\} \right] \end{aligned}$$

注意: 上式已经包含所有微观状态 (其中包括各简并能级), 故在形式上未出现 g_i (学过结构化学的读者应该知道的)。

设 $\alpha^2 = \frac{h^2}{8mkTa^2}$ (由此可知 α 是个很小的值), 则

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left\{ -\alpha^2 n_x^2 \right\} \approx \int_0^{\infty} \exp\left\{ -\alpha^2 n_x^2 \right\} dn_x$$

由积分公式 $\int_0^{\infty} \exp\left\{ -ax^2 \right\} dx = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ 可知,

$$\begin{aligned} \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left\{ -\alpha^2 n_x^2 \right\} &\approx \int_0^{\infty} \exp\left\{ -\alpha^2 n_x^2 \right\} dn_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \\ &= \sqrt{\frac{8mkTa^2}{h^2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\frac{2\pi mkT}{h^2}} \cdot a \end{aligned}$$

同理可得,

$$\sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left\{ -\alpha^2 n_y^2 \right\} = \sqrt{\frac{2\pi mkT}{h^2}} \cdot b$$

$$\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\{-\alpha^2 n_z^2\} = \sqrt{\frac{2\pi mkT}{h^2}} \cdot c$$

则

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot abc = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot V$$

(d) 转动配分函数 (q_r):

首先讨论线性分子 (包含双原子分子; 看作刚性转子), 其转动能级为

$$\varepsilon_{i,r} = J \cdot (J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

其中, $J = 0, 1, 2, \dots$; I 为转动惯量 (对于双原子分子而言, $I = \mu r^2$; 其中, μ 为折合质量, r 为核间距)。

由于转动角动量在空间的取向也是量子化的, 并且转动能级的简并度为 $g_{i,r} = 2J + 1$, 则

$$q_r = \sum_i g_{i,r} e^{-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right\}$$

令 **转动特征温度** (因其与温度的单位相同) 为:

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

一般情况下, $\frac{\theta_r}{T} \ll 1$, 故可近似看作能量连续, 可以以积分代替求和:

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right\} = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right\} dJ \\ &= \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right\} d[J(J+1)] \end{aligned}$$

令 $J(J+1) = x$, 则

$$q_r = \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{\theta_r}{T}x\right\} dx = -\frac{T}{\theta_r} \exp\left\{-\frac{\theta_r}{T}x\right\} \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{\theta_r} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

对称数 (σ) 的概念: 分子绕某一旋转轴旋转一周出现的不可分辨的几何位置的数目。

- 线性分子 (包括双原子分子):

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \theta_r}$$

- 非线性多原子分子:

$$q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{\sigma h^3} \cdot (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}}$$

注意：由于是将原子看作质点，所以对单原子分子而言，其转动配分函数为 $q_r = 1$ 。此外，在较高温度下， $q_r = \frac{T}{\sigma \theta_r} \left(1 + \frac{\theta_r}{3T} + \dots\right)$ (P428)。

(e) 振动配分函数 (q_v ；将所有振动看作简谐振动)：

分子振动能为 $\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$ (其中，振动量子数 $v = 0, 1, 2, \dots$ ；振动频率为 ν ；振动零点能为 $\frac{1}{2}h\nu$)。

- 对于双原子分子而言，由于振动能级是非简并的，则

$$\begin{aligned} q_v &= \sum_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{(v + \frac{1}{2})h\nu}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{h\nu}{2kT}\right\} \cdot \sum_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{vh\nu}{kT}\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{h\nu}{2kT}\right\} \cdot \frac{1}{1 - \exp\left\{-\frac{h\nu}{kT}\right\}} \end{aligned}$$

若选基态为零点，则

$$q'_v = \sum_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{vh\nu}{kT}\right\} = \frac{1}{1 - \exp\left\{-\frac{h\nu}{kT}\right\}}$$

- 对于线性多原子分子而言，有 $3n - 5$ 个振动自由度，故有 $3n - 5$ 个振动频率，则

$$q_v = \prod_i^{3n-5} \frac{\exp\left\{-\frac{h\nu_i}{2kT}\right\}}{1 - \exp\left\{-\frac{h\nu_i}{kT}\right\}}$$

- 对于非线性多原子分子而言，有 $3n - 6$ 个振动自由度，故有 $3n - 6$ 个振动频率，则

$$q_v = \prod_i^{3n-6} \frac{\exp\left\{-\frac{h\nu_i}{2kT}\right\}}{1 - \exp\left\{-\frac{h\nu_i}{kT}\right\}}$$

注意：多原子分子的振动配分函数表达式均根据独立变量性质得到。此外，对于单原子分子而言，其振动配分函数为 $q_v = 1$ 。

10. 各配分函数对每种热力学函数的贡献 (以由全同粒子组成的非定位系统为例)：

$$S = k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}$$

$$A = U - TS = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$U = A + TS = A + T \left[-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}\right] = -NkT \ln q + T \left\{ Nk \ln q + NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \right\} =$$

$$NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$H = U + pV = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} + NkTV \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{V,N} \right\}$$

$$G = A + pV = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right]_{T,N}$$

- (a) 对于核配分函数 (q_n)，选基态为能量零点，则 $q_n = \prod_i (2S_i + 1)$ ，而 S_i (自旋量子数) 与 T 、 V 无关，故可知 q_n 对 U 、 H 、 C_V 、 p 无贡献，对 S 、 A 、 G 有贡献。
- (b) 对于电子配分函数 (q_e)，选基态为能量零点，在温度不高时， $q_e = g_{e,0} = 2J + 1$ ，而 J (电子绕核运动的量子数) 与 T 、 V 无关，故可知 q_e 对 U 、 H 、 C_V 、 p 无贡献，对 S 、 A 、 G 有贡献。当温度较高时， q_e 中的第二项及以后各项不可忽略，则其对除 p 以外的其他热力学函数均有贡献。
- (c) 对平动配分函数 (q_t)，由 $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V$ ，可知其 T 、 V 均有关，故其对所有热力学函数均有贡献。
- (d) 对于转动配分函数 (q_r)，由 $q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \theta_r}$ 和 $q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{\sigma h^3} \cdot (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}}$ 可知，其仅与 T 有关，则 q_r 对除 p 以外的其他热力学函数均有贡献。
- (e) 对于振动配分函数 (q_v)，若选取基态为能量零点，则 $q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$ 仅与 T 有关，因此 q_v 对除 p 以外的其他热力学函数均有贡献。

以平动对热力学函数的贡献为例：

$$A_{t,m} = -kT \ln \frac{q_t^{L_A}}{L_A^2} = -(L_A kT \ln q_t - L_A kT \ln L_A + L_A kT)$$

$$= -RT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \right] + RT \ln L_A - RT$$

$$S_{t,m} = \left(\frac{\partial A_{t,m}}{\partial T} \right)_{V,N} = R \ln q_t + \frac{5}{2} R - R \ln L_A = R \ln \frac{q_t}{L_A} + \frac{5}{2} R$$

上式为 Sackur-Tetrode 公式。

$$U_{t,m} = A_{t,m} + TS_{t,m} = \frac{3}{2} RT$$

$$\left(\frac{\partial U_{t,m}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

同理也可求得 $H_{t,m}$ 和 $G_{t,m}$ 。(以上结果适用于由单原子理想气体组成的全同粒子系统!)

11. 单原子理想气体热力学函数的计算：

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -kT \ln q_n^N - kT \ln q_e^N - kT \ln \frac{q_t^N}{N!}$$

$$= -NkT \ln \left[g_{n,0} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT} \right\} \right] - NkT \ln \left[g_{e,0} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT} \right\} \right] - NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \right]$$

$$\begin{aligned}
 &+NkT \ln N - NkT = -NkT \ln(g_{n,0}g_{e,0}) + N(\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - NkT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] \\
 &\textcolor{red}{-NkT \ln V + NkT \ln N} - NkT = N(\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - NkT \ln(g_{n,0}g_{e,0}) - NkT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] \\
 &\quad \textcolor{red}{+NkT \ln \left(\frac{p}{kT} \right)} - NkT
 \end{aligned}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \left\{ \ln(g_{n,0}g_{e,0}) + \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + \ln V - \ln N + \frac{5}{2} \right\}$$

$$U = A + TS = \frac{3}{2}NkT$$

$$\begin{aligned}
 G = A + pV = A + NkT = N(\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - NkT \ln(g_{n,0}g_{e,0}) - NkT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] \\
 - NkT \ln V + NkT \ln N
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} &= (\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - kT \ln(g_{n,0}g_{e,0}) - kT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] \\
 &- kT \ln V + kT \ln N + kT - kT = (\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - kT \ln(g_{n,0}g_{e,0}) \\
 &- kT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] - kT \ln(kT) + kT \ln p
 \end{aligned}$$

对于1mol单原子理想气体分子组成的系统而言,

$$\begin{aligned}
 \mu_m &= L_A(\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - kL_A T \ln(g_{n,0}g_{e,0}) - kL_A T \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] - kL_A T \ln(kT) + kL_A T \ln p \\
 &= L_A(\varepsilon_{n,0} + \varepsilon_{e,0}) - RT \ln(g_{n,0}g_{e,0}) - RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] - RT \ln(kT) + \textcolor{red}{RT \ln p}
 \end{aligned}$$

由此可得

$$\mu(T, p) - \mu^\theta(T) = RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

$$\textcolor{red}{\text{状态方程:}} \quad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}$$

12. 晶体热容的统计热力学解释:

q_n 、 q_e 对 C_V 无贡献。在温度不是很低时, 由能量均分原理可知: 对原子晶体而言, 每个原子有三个振动自由度 (因为晶体为定位系统, 且无平动, 也无转动), 每个振动自由度又有两个平方项, 则 $U = 3N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}kT = 3NkT$, 故 $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_{V,N} = 3R$ (**Dulong-Petit定律**)

而事实上, 当 $T \rightarrow 0$ 时, $C_{V,m} \rightarrow 0$ 。

Einstein假设:

- (a) 晶体中的原子在其平衡位置附近振动;
- (b) 振动频率只有一种; (这一条是不合理的!)

(c) 每个原子的振动可以看作是3个独立谐振子组成。（这一条也不合理！）

由以上假设可得，某原子的振动配分函数为 $q_v = \sum_i g_{i,v} \exp\left\{-\frac{(v+\frac{1}{2})h\nu}{kT}\right\} = \sum_i \exp\left\{-\frac{(v+\frac{1}{2})h\nu}{kT}\right\}$ （谐振子的 $g_{i,v} = 1$ ），则 $3N$ 个谐振子的总振动配分函数（由独立变量的性质可知）为，

$$q_{v,sum} = q_v^{3N} = \left[\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right]^{3N}$$

则

$$A = -kT \ln q_{v,sum} = \frac{3}{2}N h\nu + 3N kT \ln \left[1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right]$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -3Nk \ln \left[1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right] + 3N \left(\frac{h\nu}{T}\right) \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$U = A + TS = \frac{3}{2}N h\nu + 3N h\nu \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3N \cdot \frac{1}{k} \left(\frac{h\nu}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} = 3Nk \cdot \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2}$$

令 $x = \frac{\theta_v}{T} = \frac{h\nu}{kT}$ ，则 $C_{V,m} = 3R \cdot x^2 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$ ，则易知当 $x \rightarrow 0$ 时， $e^x = 1 + x$ （因为 $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$ ，第二项以后可以忽略不计），则 $C_{V,m} = R$ ；当 $x \rightarrow \infty$ 时，显然有 $C_{V,m} \rightarrow 0$ 。

由于假设中存在不合理因素，故由上述 $C_{V,m}$ 的表达式绘图得到的曲线与实验结果相差较大。Debye 对此进行了修正，认为振动频率不是单一的。（P433）

$$q_{v,sum} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

最终可得

$$C_{V,m} = 1943 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

以即上为 T^3 定律；其中，Debye 温度为 $\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$ ， ν_m 为最大振动频率。

13. 公共能量标度：

对于全同粒子组成的系统而言，将所有运动形式的基态能量值选作参考，也不会影响变化值的大小；但当系统中含有多多种粒子时，则必须要有公共的能量零点。若选取一个公共能量零点，则以公共能量零点为标准计算某粒子的能量为：

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_j$$

其中， ε_0 为该粒子的能量零点（即基态能量）到公共能量零点的差值； ε_j 为该粒子以基态为能量零点所得到的能量值。则以公共能量零点为标准的配分函数为，

$$q' = \sum_j g_j \exp\left\{-\frac{(\varepsilon_0 + \varepsilon_j)}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right\} \sum_j g_j \exp\left\{-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right\}$$

$$\Rightarrow q' = q \cdot \exp\left\{-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right\}$$

14. 自由能函数和热焓函数（以非定位系统为例）：

$$A' = -kT \ln \frac{(q')^N}{N!} = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + N\varepsilon_0 = A + N\varepsilon_0$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$U' = A + TS = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} + N\varepsilon_0$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$H' = U + pV = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} + NkTV \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N} + N\varepsilon_0$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} \right\}$$

$$G' = A + pV = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left[\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right]_{T,N} + N\varepsilon_0$$

令 $U_0 = N\varepsilon_0$ ，又因为 $\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{V}$ ，则

$$U' = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} + U_0$$

$$G' = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkT + U_0 = -NkT \ln q + NkT \ln N$$

$$-NkT + NkT + U_0 = -NkT \ln \frac{q}{N} + U_0$$

$$H' = U' + NkT = NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} + NkT + U_0$$

由上述用不同颜色标出的两式可得，

$$\frac{G' - U_0}{T} = -Nk \ln \frac{q}{N}; \quad \frac{H' - U_0}{T} = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + Nk$$

上式分别为自由能函数和热焓函数。在统计热力学中，常选用粒子在 $0K$ 时的能量作为其能量零点（注意与公共能量零点区别），则以公共零点为参考标准时，粒子的零点能量为 $U_0 = N\varepsilon_0 = U(0K)$ ，则以上两式也可写作：

$$\frac{G'_m(T) - U_m(0K)}{T} = -R \ln \frac{q}{L_A}; \quad \frac{H'_m(T) - U_m(0K)}{T} = RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + R$$

15. 自由能函数和热焓函数在化学反应中的应用：

$$dD + eE \rightleftharpoons gG + hH$$

$$\sum_B \nu_B \left[\frac{G_m^\theta(T) - U_m^\theta(0K)}{T} \right]_B = \frac{\sum_B \nu_B G_m^\theta(T, B)}{T} - \frac{\sum_B \nu_B U_m^\theta(0K, B)}{T} = \frac{\Delta_r G_m^\theta(T)}{T} - \frac{\Delta_r U_m^\theta(0K)}{T}$$

则

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = T \sum_B \nu_B \left[\frac{G_m^\theta(T) - U_m^\theta(0K)}{T} \right]_B + \Delta_r U_m^\theta(0K)$$

再结合化学反应等温式 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$ 可求出标准平衡常数 K^θ 。同理，也可得

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = T \sum_B \nu_B \left[\frac{H_m^\theta(T) - U_m^\theta(0K)}{T} \right]_B + \Delta_r U_m^\theta(0K)$$

16. $\Delta_r U_m^\theta(0K)$ 的求法 ($\Delta_r U_m^\theta(0K) = \Delta_r H_m^\theta(0K)$):

(a) 已知 K^θ 和自由能函数（或者配分函数），反求 $\Delta_r U_m^\theta(0K)$ ；

(b) 已知 $\Delta_r S_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 及自由能函数：

由 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta(T) - T \Delta_r S_m^\theta(T)$ 得

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta(T) - T \Delta_r S_m^\theta(T) \\ \Rightarrow -\Delta_r U_m^\theta(0K) + \Delta_r G_m^\theta + T \Delta_r S_m^\theta(T) - \Delta_r H_m^\theta(T) &= -\Delta_r U_m^\theta(0K) \\ \Rightarrow \frac{\Delta_r G_m^\theta - \Delta_r U_m^\theta(0K)}{T} + \Delta_r S_m^\theta(T) - \frac{\Delta_r H_m^\theta(T)}{T} &= -\frac{\Delta_r U_m^\theta(0K)}{T} \\ \Rightarrow \Delta_r U_m^\theta(0K) &= \Delta_r H_m^\theta(T) - T \left\{ \Delta_r \left[\frac{G_m^\theta - U_m^\theta(0K)}{T} \right] + \Delta_r S_m^\theta(T) \right\} \end{aligned}$$

(c) 由 Kirchhoff 定律可得： $\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(0K) + \int_{0K}^T \Delta_r C_p dT$ ，则

$$\Delta_r U_m^\theta(0K) = \Delta_r H_m^\theta(0K) = \Delta_r H_m^\theta(T) - \int_{0K}^T \Delta_r C_p dT$$

(d) 由各物质在 0K 时的解离能求解：

$$\Delta_r U_m^\theta(0K) = (D_D + D_E) - (D_G + D_H)$$

(e) 若已知 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 及热焓函数，则可由

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = T \sum_B \nu_B \left[\frac{H_m^\theta(T) - U_m^\theta(0K)}{T} \right]_B + \Delta_r U_m^\theta(0K)$$

求出 $\Delta_r U_m^\theta(0K)$ 。

17. 如何从配分函数求平衡常数？

对于体积 V 一定的系统，反应达到平衡的条件是：体系的 A （即Helmholtz自由能）达到最小值。

反应	$dD + eE \rightleftharpoons gG + hH$			
起始	N_D^0	N_E^0	N_G^0	N_H^0
平衡	N_D	N_E	N_G	N_H

则易知

$$\phi_1 = N_D + \frac{d}{g}N_G - N_D^0 = 0$$

$$\phi_2 = N_E + \frac{e}{g}N_G - N_E^0 = 0$$

$$\phi_3 = N_D + \frac{d}{h}N_H - N_D^0 = 0$$

$$\phi_4 = N_E + \frac{e}{h}N_H - N_E^0 = 0$$

而

$$A = A_D + A_E + A_G + A_H = -kT \ln \left[\frac{(q'_D)^{N_D} (q'_E)^{N_E} (q'_G)^{N_G} (q'_H)^{N_H}}{N_D! N_E! N_G! N_H!} \right]$$

达到平衡时，有

$$d\phi_1 = dN_D + \frac{d}{g}dN_G = 0$$

$$d\phi_2 = dN_E + \frac{e}{g}dN_G = 0$$

$$d\phi_3 = dN_D + \frac{d}{h}dN_H = 0$$

$$d\phi_4 = dN_E + \frac{e}{h}dN_H = 0$$

$$dA = \frac{\partial A}{\partial N_D}dN_D + \frac{\partial A}{\partial N_E}dN_E + \frac{\partial A}{\partial N_G}dN_G + \frac{\partial A}{\partial N_H}dN_H = 0$$

由Lagrange乘因子法得

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial A}{\partial N_D} - \lambda_1 - \lambda_3 \right] dN_D + \left[\frac{\partial A}{\partial N_E} - \lambda_2 - \lambda_4 \right] dN_E + \left[\frac{\partial A}{\partial N_G} \right. \\ & \quad \left. - \lambda_1 \frac{d}{g} - \lambda_2 \frac{e}{g} \right] dN_G + \left[\frac{\partial A}{\partial N_H} - \lambda_3 \frac{d}{h} - \lambda_4 \frac{e}{h} \right] dN_H = 0 \end{aligned}$$

由于 N_D 、 N_E 、 N_G 、 N_H 为独立变量，故

$$\frac{\partial A}{\partial N_D} - \lambda_1 - \lambda_3 = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial N_E} - \lambda_2 - \lambda_4 = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial N_G} - \lambda_1 \frac{d}{g} - \lambda_2 \frac{e}{g} = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial N_H} - \lambda_3 \frac{d}{h} - \lambda_4 \frac{e}{h} = 0$$

又因为

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial N_D} &= \frac{\partial}{\partial N_D} \left[-kT \ln \frac{(q'_D)^{N_D}}{N_D!} \right] = \frac{\partial}{\partial N_D} \left[-kT N_D \ln q'_D + kT N_D \ln N_D - kT N_D \right] \\ &= -kT \ln q'_D + kT \ln N_D + kT - kT = kT \ln \frac{N_D}{q'_D} \end{aligned}$$

同理，可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial N_E} &= kT \ln \frac{N_E}{q'_E} \\ \frac{\partial A}{\partial N_G} &= kT \ln \frac{N_G}{q'_G} \\ \frac{\partial A}{\partial N_H} &= kT \ln \frac{N_H}{q'_H} \end{aligned}$$

则可得

$$\begin{aligned} N_D &= q'_D \exp \left\{ \frac{\lambda_1 + \lambda_3}{kT} \right\} \\ N_E &= q'_E \exp \left\{ \frac{\lambda_2 + \lambda_4}{kT} \right\} \\ N_D &= q'_D \exp \left\{ \frac{d\lambda_1 + e\lambda_2}{gkT} \right\} \\ N_D &= q'_D \exp \left\{ \frac{d\lambda_1 + e\lambda_2}{kT} \right\} \end{aligned}$$

故

$$\frac{(N_G)^g (N_H)^h}{(N_D)^d (N_E)^e} = \frac{(q'_G)^g (q'_H)^h}{(q'_D)^d (q'_E)^e}$$

而 $q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_n \cdot q_e$ ，其中只有 q_t 含有体积因子，则可写成 $q = f \cdot V$ ，故可得

$$\frac{(N_G)^g (N_H)^h}{(N_D)^d (N_E)^e} = \frac{(q'_G)^g (q'_H)^h}{(q'_D)^d (q'_E)^e} = \frac{(f'_G \cdot V)^g (f'_H \cdot V)^h}{(f'_D \cdot V)^d (f'_E \cdot V)^e}$$

将体积因子移项至左边，可得

$$K = \frac{(c_G)^g (c_H)^h}{(c_D)^d (c_E)^e} = \frac{(f'_G)^g (f'_H)^h}{(f'_D)^d (f'_E)^e}$$

而 f'_G 也是以公共能量零点为参考标准的，所以易知

$$f'_G = f_G \cdot \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_0^G}{kT} \right\}$$

则可得

$$K = \frac{(c_G)^g (c_H)^h}{(c_D)^d (c_E)^e} = \frac{(f_G)^g (f_H)^h}{(f_D)^d (f_E)^e} \cdot \exp \left\{ -\frac{g\varepsilon_0^G + h\varepsilon_0^H - d\varepsilon_0^D - e\varepsilon_0^E}{kT} \right\}$$

本书特点：

提纲式排版，知识点更明晰，重点更突出

公式收录齐全，推导细致

概念清楚，注重关联性

加入思维拓展

封面设计：Eric Wesley