

现在我们开始讨论多组与系的关系。设组成相的量为 α 。由 V, u, S 的广延性质有： $V = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\alpha}} \right)_{T, p, n}$ $u = \frac{1}{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{\partial u}{\partial n_{\alpha}} \right)_{T, p, n}$ $S = \sum n_{\alpha} \left(\frac{\partial S}{\partial n_{\alpha}} \right)_{T, p, n}$

我们定义所谓“偏摩尔量”： $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n}$ $u_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{T, p, n}$ $s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n}$

有一个重要的偏摩尔量是偏摩尔 Gibbs 函数： $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n}$ 。因为它和化学势实际上是一样的。

从而我们有： $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$ $dU = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i$

现在系统共有 $k+2$ 个自由度： T, p, n_1, \dots, n_k 而它们之间有关系：

$$G = \sum n_i \mu_i \Rightarrow dG = \sum dn_i \mu_i = \sum (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i) = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \Rightarrow SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{"Gibbs-Duhem 关系"}$$

下面，我们主要研究恒温恒压时化学反应的平衡条件从而我们使用 Gibbs 判据。

首先，设 k 个组分不会发生化学反应，而每个组分内部发生转变的情况。此时由 Gibbs 判据易知： $\mu_i^0 = \mu_i^1 \Rightarrow$ 与之前一样的讨论。利用这个结果可以推导平衡律：

设该组中有 k 个独立相反应的组分，每个组分 ϕ 个相。该系统中，独立改变的强度量的个数为 f 。我们要计算 f 的数目。

该组分相对浓度 $x_i^{\alpha} = \frac{n_i^{\alpha}}{n}$ ， $\sum x_i^{\alpha} = 1$ 。按之，每1相上有 $k+1$ 个量： $T^{\alpha}, p^{\alpha}, x_i^{\alpha}$ 。利用热力学平衡条件（各相 T, p, μ 相等）。

为平衡有 $\phi-1$ 个 T ， $k(\phi-1)$ 个 p ， $(k+2)(\phi-1)$ 个 x_i^{α} 。自由度 $f = (k+1)\phi - (k+2)(\phi-1) = k+2-\phi$ 。平衡系最大相数为3。此时自由度为0。

下面分析反应。我们为反应方程式一写成 $\sum \nu_i A_i = 0$ 。 ν_i 是化学计量数。我们用 Δn_i 代表反应的过程，令 $\Delta n_i = \nu_i \Delta n$ 。由 Gibbs 判据直接有： $\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i = \Delta n \sum \nu_i \mu_i = 0$

\Rightarrow 化学平衡条件： $\sum \nu_i \mu_i = 0$ 。接下来讨论最常见的反应体系：理想气体的混合物。通常称为压力定律（实验）有： $pV = (n_1 + \dots + n_k)RT$

第1种气体的化学势： $\mu_i = \mu_i(T, p_i) = RT(\phi_i(T) + \ln p_i)$ 。其中 $\phi_i(T) = \frac{1}{RT} \int_{p^0}^p C_{p,i} dT - \frac{1}{RT} \int_{p^0}^p \frac{C_{p,i}}{T} dT + \frac{h_{0,i}}{RT} - \frac{s_{0,i}}{R}$ 。

从而 $\mu_i = RT[\phi_i(T) + \ln(x_i p)] \Rightarrow G = \sum \mu_i n_i = \sum n_i RT[\phi_i(T) + \ln(x_i p)]$ 。

有了 G, μ_i ，平衡的条件： $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -\sum n_i R[\phi_i(T) + \ln(x_i p)] - \sum n_i R T \left(-\frac{1}{RT^2} \int_{p^0}^T C_{p,i} dT' - \frac{h_{0,i}}{RT^2}\right)$ 。

$$= \sum n_i \left[\frac{1}{R} \int_{p^0}^T C_{p,i} dT' - \ln(x_i p) + \frac{1}{T} \int_{p^0}^T C_{p,i} dT' + \frac{h_{0,i}}{T} - \frac{h_{0,i}}{T} + S_{0,i} \right]$$

$$= \sum n_i \left[\frac{1}{R} \int_{p^0}^T C_{p,i} dT' + S_{0,i} - R \ln(x_i p) \right]$$

$$= \sum n_i s_i - \sum n_i R \ln(x_i p) \quad s_i = \int C_{p,i} \frac{dT}{T} - R \ln p_i + S_{0,i} \Rightarrow \text{气体混合后，熵一项“混合熵”}$$

a). 平衡态具体的化学反应平衡条件： $\sum \nu_i [\phi_i(T) + \ln(x_i p)] = 0 \Rightarrow \prod p_i^{\nu_i} = K_p(T)$ 。其中 $\ln K_p(T) = -\sum \nu_i \phi_i(T)$ 为“（定压）化学平衡常数”。

我们有： $\frac{d}{dT} \ln K_p(T) = -\sum \nu_i \frac{d\phi_i}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_i (h_{0,i} + \int_{p^0}^T C_{p,i} dT') = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \frac{d}{dT} \ln K_p(T) = \frac{\Delta H}{RT^2}$ (Van't Hoff 方程)。

可以看出平衡使吸热反应 \rightarrow ，使放热反应 \leftarrow 。这是所谓 Le Chatelier 原理的一个例子。

除溶剂外的各组分称为“溶质”的理想溶液(或稀溶液)。将溶剂作为第一组分, 其余 n_2, \dots, n_k 。称理想溶液 $\Rightarrow \frac{n_i}{n_1} \ll 1$ 。

$$U = U(T, p, n_1, \dots, n_k) = \sum n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \Rightarrow \frac{U}{n_1} \text{ 只与 } (T, p, \frac{n_i}{n_1}) \text{ 有关。}$$

由于 $\frac{n_i}{n_1}$ 在稀溶液中 $\ll 1$, 于我们可取 Taylor 展开: $\frac{U}{n_1} = u_1(T, p) + \sum_{i=2}^k u_i(T, p) \frac{n_i}{n_1}$ 。

从而可以将 U 写成 $U = \sum_{i=1}^k u_i(T, p) n_i$ 。类似同理 $V = \sum_{i=1}^k v_i(T, p) n_i$ 。从而有热力学基本方程: $T ds = \sum n_i (du_i + p dv_i)$ 。

在 n_i 不变的情况下, 我们可以通过叠加以上方程的解: $S = \sum n_i s_i^* + c$ 。其中 s_i^* 是 $T ds_i^* = du_i + p dv_i$ 的解。下取, 我们将使用类似于常数变易的策略。

现在 n_i 可变 \rightarrow 将积分常数 c 换成 n_i 的函数。根据物理意义, 我们认为 c 代表一种“混合熵”, 与理想气体一致: $\Rightarrow c = -R \sum n_i \ln(x_i)$ 。

从而我们有: $S = \sum n_i (s_i^* - R \ln x_i)$ 。从而有了熵, 体积熵, 我们就有 Gibbs FE: $G = U + pV - TS = \sum n_i (g_i(T, p) + R T \ln x_i)$ 。其中 $g_i(T, p) = u_i(T, p) - T s_i^*(T, p) + p v_i(T, p)$ 。

第 i 种组分的化学势 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = g_i + R T \ln x_i$ 。

以上是理想溶液理论, 若不再理想, 则引入 γ_i 代替 x_i : $a_i = \gamma_i x_i$ 。将 a_i 称为第 i 组分的活度, γ_i 称为活度因子。

现在第 i 组分的相变(溶液与气相)化学势(蒸发) $\Rightarrow R T \ln(p_i(T) + R p_i) = g_i + R T \ln x_i$ 。

从而有重要结论: 对于溶液其在气相中的压力与其在溶液中的组成比: $p_i = K_i x_i$, $\ln K_i = \frac{g_i}{R T} - \phi_i(T)$ 。

对于溶剂: $\frac{p_1^* - p_1}{p_0} = \sum_{i=2}^k x_i$ (拉乌尔定律)。

最后讨论渗透压。若有一个膜允许溶剂通过, 而不允许溶质通过, 则在膜两侧将形成压差。对于溶剂, 可认为其在膜两侧为两相, 由相平衡条件: $\mu(T, p) = g_i(T, p) + R T \ln x_i$ 。

p 为渗透压 π 。做 Taylor 展开: $\mu(T, p) - \mu(T, p_1) \approx \bar{v}_1 \pi$ 。分是纯溶剂 $\mu(T, p_1)$ 。

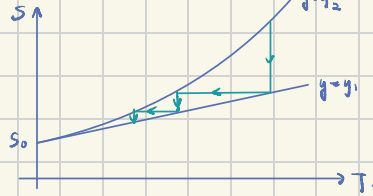
在溶液稀时有近似: $g_i(T, p) \approx \bar{g}_i(T, p_1) \Rightarrow \bar{v}_1 \pi = -R T \ln x_i \approx R T \sum_{i=2}^k x_i$ 。由于 $V \approx n_1 \bar{v}_1$ 。从而 $\pi V = \sum n_i R T$ 。

由此, 渗透压是被混合熵引导的一种物理效应。

现在, 我们声明属于热力学的最后一条原理 (热三定律): 不可能用有限手段将物体冷却至绝对零度。

我们可以由此证明 Nernst 原理: 凝聚态熵在任何等温过程中的改变, 随绝对温度 $\rightarrow 0$ 而 $\rightarrow 0$ 。换言之: $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S) T = 0$ 。

1) (信息熵): 熵是最有效率的降温法。2) 凝聚态熵在 $T \rightarrow 0$ 时 $\rightarrow 0$ 。 $\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) \rightarrow 0$ 。



从而, $S(T=0)$ 是一个绝对的量, 我们通常将其记为 S_0 。