

4A 纯物质的相平衡

一直以来,我们讨论的系统都是均一的流体系统,而忽略了事实上更常见的情形:系统很可能不是均一的,而是由多个性质不同的部分组成.这就需要对这样的系统做出定义和研究.

4A.1 相,相变与相平衡

相

我们知道,大多数物质在不同的温度和压强下都会呈现出不同的形态.关于实际气体的气态和液态的转变,我们已经在1C.1中进行了详细地讨论.现在,我们需要对这样的同一物质的不同状态做一个定义.

Definition 4A.1.1 相

相是一种化学组成和物理状态都均匀的物质存在形式.

常见的相包括固相,液相,气相等.一般来说,无论系统中有多少种物质,都应当只有一个气相,但液相和固相则视情况而定.同一种物质的固相也并非只有一种,典型的例如固态的碳单质有立方金刚石,六方金刚石和石墨三种(经典的)相.

相变与相平衡

施加一定的条件,相就可能发生变化.

Definition 4A.1.2 相变

物质在一定条件下发生不同相之间的转变称为相变.

相变在生活中是很常见的,例如水的沸腾和凝固,冰的融化等等.如果系统中相的组成不随时间发生变化,我们就认为系统在宏观上不再发生相变,这时系统的平衡称为相平衡.

Definition 4A.1.3 相平衡

如果系统的各相组成不随时间发生变化,就称系统达到了相平衡.

相平衡也可以认为是相变过程达到极限后的状态.现在,我们来进一步地讨论相平衡的系统除了热平衡和力平衡之外(对于一般的系统而言,这两点应当是显然的)应当满足的条件.由于本节讨论的是纯物质组成的系统(又称单组分系统),因此不涉及化学平衡.

Derivation.

设系统由 α 和 β 两相构成.

在定温定压下,假定有 dn (此处 n 为物质的量)的物质从 α 相转移到 β 相.

对于纯物质的某一特定相而言,其性质是均一的.因此,可以假设在此温度和压强下 α 相和 β 相的摩尔Gibbs自由能分别为 $G_{m,\alpha}$ 和 $G_{m,\beta}$.

于是该过程的Gibbs自由能变

$$dG = G_{m,\beta}dn - G_{m,\alpha}dn = (G_{m,\beta} - G_{m,\alpha})dn$$

如果 $G_{m,\beta} < G_{m,\alpha}$,则有 $dG < 0$,于是根据**3E.2.2**可知物质从 α 相转移到 β 相的过程是自发的.反之,如果 $G_{m,\beta} > G_{m,\alpha}$,则这样的转移过程是非自发的.只有 $G_{m,\beta} = G_{m,\alpha}$ 时, $dG = 0$,表示这样的相变过程是平衡的.

Theorem 4A.1.4 相平衡的条件

纯物质在 α 和 β 两相之间达到相平衡需满足

1. 热平衡,即 $T_\alpha = T_\beta$.
2. 压力平衡,即 $p_\alpha = p_\beta$.
3. 相平衡,即 $G_{m,\alpha} = G_{m,\beta}$.

总结来说,对于单组分多相平衡系统,平衡时系统的各相有共同的温度和压力,并且该物质的各相的摩尔Gibbs自由能¹相等.

关于相平衡,还有一些概念需要介绍.

Definition 4A.1.5 相平衡中的概念

在研究固相,液相和气相的相平衡中,我们会用到以下概念.

1. (饱和)蒸气压:在指定温度下,液相与气相达到平衡的压力.
2. 沸点:蒸气压达到指定压强时的温度.
3. 熔点/凝固点:在指定压强下,固相与液相达到平衡的温度.
4. 三相点²:物质的固相,液相和气相同时平衡时的温度和压强.

¹对于多组分系统,这里的摩尔Gibbs自由能实际上应当由化学势来代替.我们将在本章之后的部分对化学势进行详细介绍.

²我们一般所说的三相点都是固相,液相和气相.当然,它们也可以是其它三个相.

Definition 4A.1.6 自由度

确定平衡系统的状态所需要的独立的强度量³的数目称为系统的自由度,记作 f .

因此,我们采取压强 p 和温度 T 作为变量描述系统的状态(体积 V 是广度量,就不作为我们此处描述系统性质的变量了).对于纯物质构成的系统,有如下的性质.

Theorem 4A.1.7 单组分系统的相律⁴

单组分平衡系统的自由度 f 和相的数目 Φ 满足

$$f + \Phi = 3$$

当相数 $\Phi = 1$ 时 $f = 2$,此时(至少在一个范围内) p 和 T 可以自由变动而不改变相的数目.

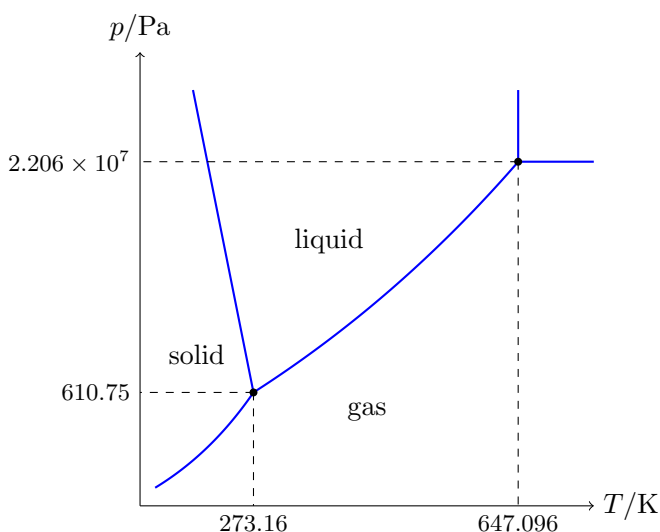
当相数 $\Phi = 2$ 时 $f = 1$,此时 p 和 T 中只有一个是独立变量,确定其中之一就确定了另一变量.

当相数 $\Phi = 3$ 时 $f = 0$,此时 p, T 是固定的,因而三相点的状态是确定的.

单组分系统不可能存在四相(及以上)平衡的状态.

4A.2 单组分系统的相图

我们以水的相图为例向你介绍一般的单组分系统的相图.



由于相的数目 $\Phi \geq 1$,因此系统的自由度至多为2.因此,采取温度 T 和压强 p 描述系统的性质即可(在4D中还会用到某一组分的摩尔分数 x).

对于给定的温度和压强(p_0, T_0),在相图上对应的点的位置就对应了此时系统的状态.如果

³系统的广度性质和强度性质(详见2A.1.5)又分别叫做广度和强度量.

⁴关于完整的相律(涉及到多组分系统)及其证明,我们将在本章之后的部分介绍.

这一点落在相图中gas/liquid/solid区域中,就表明此时系统为纯气相/液相/固相,在这三个区域内,可以有限地改变 p 和 T ,而系统仍然保持原来的相。

图中的实线即**相界线**.在相界线上,两相平衡共存,各自的摩尔Gibbs自由能相同.以气-液相界线为例,我们可以在给定温度下读出此时物质的饱和蒸气压,也可以在给定压强下读出此时物质的沸点.其余相界线的识读方法也是类似的.相界线的斜率可由**4A.3.1**介绍的Clapeyron方程确定.

当气相,液相和固相共存时,系统的自由度为0,对应相图中的一点,即**三相点**. H_2O 在三相点的压强为610.75 Pa,温度为273.16 K.需要注意的是,这与水的常压冰点相差0.01 K.⁵

气-液相界线并不能无限地向右上方延伸.在温度和压强提高的过程中,液相的密度将由于热膨胀而减小,气相的密度将由于压力增大而增大.当两相的密度相同时,相界线消失,这就是我们在**1C.1.3**中提到的超临界态. H_2O 的临界温度为647.096 K,压力为 2.206×10^7 Pa,高于此温度和压力时就处于超临界态.在相图上,这表现为两条与坐标轴平行的相界线.

4A.3 相变热力学

Clapeyron方程

由**4A.1.7**可知,在相平衡时 p 和 T 中只有一个是独立变量,亦即它们存在一定的函数关系.这在**4A.2**中的相图中可以观察地十分明显.现在我们着手通过数学推导求出它们的关系.

Derivation.

设在一定的压力 p 和温度 T 下,某物质的两个相 α 和 β 呈平衡关系.当温度改变 dT ,压力改变 dp 后,系统仍呈现相平衡.此时,两相的摩尔Gibbs自由能发生变化,但仍保持相等.于是有

$$G_{\text{m},\alpha} = G_{\text{m},\beta} \quad (1)$$

$$G_{\text{m},\alpha} + dG_{\text{m},\alpha} = G_{\text{m},\beta} + dG_{\text{m},\beta} \quad (2)$$

由(1)(2)可得

$$dG_{\text{m},\alpha} = dG_{\text{m},\beta} \quad (3)$$

根据热力学基本方程

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4)$$

可知

$$-S_{\text{m},\alpha}dT + V_{\text{m},\alpha}dp = -S_{\text{m},\beta}dT + V_{\text{m},\beta}dp \quad (5)$$

整理后可得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\text{m},\alpha} - S_{\text{m},\beta}}{V_{\text{m},\alpha} - V_{\text{m},\beta}} = \frac{\Delta S_{\text{m}}}{\Delta V_{\text{m}}} \quad (6)$$

⁵这一差别主要由三相点压力与常压相差较大,以及空气在水中溶解所致.我们将在本章的习题中半定量地对此进行计算.

如果代入3C.2中关于相变的熵变的结论,就有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (7)$$

上面的(6)(7)两式就是Clapeyron方程.

Theorem 4A.3.1 Clapeyron方程

单组分系统两相平衡时满足

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

对于特定过程的摩尔焓变和摩尔体积变化,我们有如下记号表示.

Definition 4A.3.2 蒸发,熔化的符号表述

蒸发用下标vap表示,熔化用下标fus表示.例如,摩尔蒸发焓可以记作 $\Delta_{\text{vap}}H_m$.

我们现在将4A.3.1应用于固液相的分界线.

Derivation.

通常假定融化过程的 $\Delta_{\text{fus}}H_m$ 和 $\Delta_{\text{fus}}V_m$ 随 p 和 T 变化很小,可以看作定值.因此对4A.3.1移项积分可得

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \ln \frac{T}{T_0}$$

其中 p_0, T_0 为固相和液相平衡时的某一已知状态.考虑到 $\ln(1+x)$ 的Taylor展开

$$\ln(1+x) = x - o(x)$$

因此在 T 与 T_0 较为接近时有

$$\ln \frac{T}{T_0} = \ln \left(\frac{T - T_0}{T_0} + 1 \right) \sim \frac{T - T_0}{T_0}$$

对 $\ln \frac{p}{p_0}$ 做同样近似,最后移项就有

$$p = p_0 + \frac{\Delta H_m}{T_0\Delta V_m} (T - T_0)$$

因此通常纯物质的相图上固相和液相的分界线近似于一条直线(通常较为陡峭,这是因为 $\Delta_{\text{fus}}V_m$ 较小而 $\Delta_{\text{fus}}H_m$ 较大).

Clausius–Clapeyron方程

我们将接下来讨论液相与气相之间的平衡条件.

Derivation.

由于气相的摩尔体积远大于液相的摩尔体积,因此 $\Delta_{\text{vap}} V_{\text{m}} \sim V_{\text{m,g}}$.

再假定气相是理想气体,就有

$$V_{\text{m,g}} = \frac{RT}{p}$$

代入4A.3.1中就有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T \cdot \frac{RT}{p}} = \frac{p \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

又因为 $\frac{dp}{p} = d \ln p$,于是移项后就有

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

如果再假定 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 与温度无关,对上式移项积分就有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

这就是Clausius–Clapeyron方程.

Theorem 4A.3.3 Clausius–Clapeyron方程

如果假定气相的摩尔体积远大于液相摩尔体积,并假定气相是理想气体,那么气相和液相平衡时就有

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

如果再假定 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 与温度无关(或者在一定温度范围内变化很小),就有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

固相和气相的平衡可以参照上述推导过程,只需把蒸发焓替换成升华焓.

外压对蒸气压的影响

我们在之前讨论的是单组分系统的液相和气相平衡,但是一般置于大气中的液体的蒸发并不满足单组分的条件.现在假定空气是惰性而不溶于水的,我们来推导外界压力对蒸气压的影响.

Derivation.

设在一定温度 T 和一定外压 p_e 下液体与其气相平衡,设此时的蒸气压为 p_g .

等温下假定外压改变了 dp_e ,蒸气压相应改变了 dp_g .

由于改变前后都达到相平衡,于是与4A.3.1的推导同理有

$$dG_{m,l} = dG_{m,g}$$

在等温条件下有 $dG = Vdp$,于是就有

$$V_{m,l}dp_e = V_{m,g}dp_g$$

假定气相是理想气体,就有

$$V_{m,g} = \frac{RT}{p_g}$$

代入上式有

$$d \ln p_g = \frac{V_{m,l}}{RT} dp_e$$

由于液体一般具有明显的不可压缩性,因此可认为 $V_{m,l}$ 不受压力的影响,于是对上式积分就有

$$\ln \frac{p_g}{p_0} = \frac{V_{m,l}}{RT} (p_e - p_0)$$

其中 p_0 是纯物质的饱和蒸气压.

从上面的推导可以看出,外压越大 p_e 越大则蒸气压 p_g 越大.不过,由于一般液体的 $V_{m,l}$ 都较小,因此外压变化对蒸气压变化的影响在大部分情况下可以忽略.