物理化学 第十一讲

溶液与相平衡

复习

非理想溶液及其各组分的化学势

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

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$a_x = \frac{p_B}{K_x} \qquad a_m = \frac{p_B}{K_m m^{\theta}} \qquad a_c = \frac{p_B}{K_c c^{\theta}}$$

$$\gamma_x = \frac{p_B}{K_x x_B} \qquad \gamma_m = \frac{p_B}{K_m m_B} \qquad \gamma_c = \frac{p_B}{K_c c_B}$$

溶质活度系数的测定

电解质溶液中溶质的化学势、活度与活度系数

$$\mu_{\mathrm{B}} = \mu_B^{\theta}(T, p) + RT \ln a_{\pm}^{\nu}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\theta}} \qquad a_B = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu-} = a_{\pm}^{\nu}$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu-} \qquad m_{\pm}^{\nu} = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu-} \qquad \mu_B^{\theta} = \nu \mu_{\pm}^{\theta}(T, p)$$

$$\mathbf{m_{\pm} = m_B (\nu_+^{\nu+} \cdot \nu_-^{\nu-})^{\frac{1}{\nu}}}$$

Debye-Huckel 极限公式 $\lg \gamma_{\pm} = -B \left| Z_+ Z_- \right| \sqrt{I}$

大分子分子量测定

$$\Pi = RT\left(\frac{c}{M} + A_2c^2\right)$$

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + A_2c$$

以（Π/*c*）对*c*作图，得一直线，外推至*c*→0，可测得*M*。

适用分子量范围6×10^5~1×10^4

Donnan（陶南）平衡

对于蛋白质等大分子电解质，当半透膜存在时，由于离解的大分子不能透过膜，而能透过膜的小离子因受带电大离子电荷的影响，平衡时在膜两边的浓度不等，这种不平均分布的平衡称为Donnan平衡。

Donnan平衡会影响大分子电解质渗透压测定结果, 并且影响电解质在体液中的分配。

设有一种大分子电解质NaP，在溶液中解离为Na^+和P^-。利用半透膜把此大分子溶液和NaCl溶液分开，如图（半透膜只允许Na^+、Cl^-和水分子通过）

C_1	Na^+	C_2	Na^+
C_1	P^-	C_2	Cl^-

平衡前

C_1+x	Na^+	C_2-x	Na^+
C_1	P^-		
x	Cl^-	C_2-x	Cl^-

平衡后

当达到平衡时，膜两边NaCl的化学势相等，即：

$$\mu(\text{NaCl, 膜内}) = \mu'(\text{NaCl, 膜外})$$

$$RT\ln a(\text{NaCl}) = RT\ln a'(\text{NaCl})$$

$$a(Na^+)a(Cl^-) = a'(Na^+)a'(Cl^-)$$

对于稀溶液，可用浓度代替活度，在平衡时为：

$$(c_1+x)x=(c_2-x)^2 \qquad x=\frac{c_2^2}{c_1+2c_2}$$

式中*x*代表平衡时由膜外进入膜内的NaCl浓度。

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}$$

C_1: 聚合物电解质浓度

C_2: NaCl溶液的起始浓度

若$c_1 >> c_2$, $x \approx c_2^2/c_1 \to 0$，NaCl几乎都留在膜外

若$c_1 << c_2$, $x \approx c_2/2$，NaCl在膜两边分布是均匀的

上式说明细胞膜对许多离子的透过性并不完全决定于膜孔的大小，而与细胞膜内的蛋白质浓度有关。

当蛋白质与电解质有一个相同的离子时：

如果膜内蛋白质浓度很小($c_1 << c_2$)，细胞膜对于小分子电解质显得完全能透过；

当细胞膜内蛋白质很浓($c_1 >> c_2$)，细胞膜对于外部的小分子电解质就显得不能通过。

若溶质的摩尔浓度为c，一个分子完全电离为i个离子，

则渗透压为：　　Π=icRT

如果半透膜一侧溶液浓度较大(C′)，另一侧溶液浓度较小(C″)，则渗透压为：

$$\prod = C'RT - C''RT = \Delta cRT$$

若NaP和NaCl完全电离，形成Donnan平衡，

则：　$\Delta c=2(c_1+x)-2(c_2-x)=2c_1-2c_2+4x$

将Δc代入上式，且已知　$x=\dfrac{c_2^2}{c_1+2c_2}$

所以：$\Pi = \Delta cRT = 2c_1\left(\frac{c_1+c_2}{c_1+2c_2}\right)RT$

若$c_1 >> c_2$，则：$\Pi = \frac{2RTc_1^{\ 2}}{c_1} = 2c_1RT$

若$c_2 >> c_1$，则：$\Pi = \frac{2RTc_1c_2}{2c_2} = c_1RT$

c_1为大分子电解质浓度

在测定大分子电解质溶液的渗透压计算其摩尔质量时，由于存在Donnan平衡，少量杂质的存在将会带来很大的误差。

增加膜外电解质的浓度，降低大分子电解质的浓度，使$c_1 << c_2$，再调节溶液的pH，使溶液pH处于大分子电解质等电点附近(带电量少)，可以消除Donnan平衡对渗透压测定结果的影响。

补充 Gibbs-Duhem Equation

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$dG = d\sum_i n_i \mu_i = \sum_i d(n_i \mu_i) = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\because \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\therefore \quad SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad or \quad \sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad (\text{等温、等压})$$

$$Y = \sum n_i Y_{Bm}, \quad dY = \sum_i n_i dY_{Bm} + \sum_i Y_{Bm} dn_i$$

$$Y = f(P, T, n_i), \quad T, p \text{恒定}, \quad dY = \sum_i Y_{Bm} dn_i$$

$$\sum_i n_i dY_{Bm} = 0 \quad or \quad \sum_i x_i dY_{Bm} = 0$$

3.11 相 律

描述一个平衡体系的状态最少需要几个独立变量?

相律是表述平衡体系内相数、组分数、自由度数之间关系的规律。

3.11.1 相平衡中的几个重要概念

1．相和相数：

相：在平衡态热力学中，将宏观强度性质相同的均匀部分称为一个宏观相，简称“相”。

相数：体系中所具有的相的总数称为“相数”，用Φ表示。

气体：各种气体都可均匀混合，只有一个气相。

液体：根据互溶程度不同，可以有一个或多个液相。

例：油与水分层的现象，两个液相。

固体：系统有几种固体物质，就有几种固相

同种固体，若晶相不同，也各为一相。

例：金刚石-----石墨；正交硫-----单斜硫

- 所谓均匀，指分散度达到分子的量级。
- 相是宏观的概念，几个分子不能称为一相。
- 不同相之间一定有明显的分界面，越过此界面总有某些物理性质的改变是突跃式的。

有明显界面的未必是不同的相，例NaCl晶粒间有明显界面，但却是一个固相。

- 相在化学成分上可以是纯物质，也可以是由多种物质组成的。
- 复相平衡体系中各相的物质的量并不影响这些相的平衡和强度性质。-----相平衡定律

2．物种数和组分数

体系中所含化学物质种类的数目称为体系的“物种数”，用符号S表示。

用于表示平衡体系中各相组成所需的最少独立物种数称为“组分数”，用符号K表示。

组分数不一定和物种数相同。

若体系中各物质之间没有发生化学反应，各物质间也没有浓度限制条件，则组分数就等于物种数。

例如: NaCl溶于水，考虑物种数是NaCl 和 H_2O，组分数为2。

若体系中各物质间发生了化学反应，建立了化学平衡，或存在浓度限制条件，由于各种物质的平衡组成必须满足平衡常数等关系式，独立物种数（组分数）将少于物种数。

例如：$PCl_5(g) \longleftrightarrow PCl_3(g)+Cl_2(g)$

若开始时任意给定此三个物种，组分数为2，
若开始时只有PCl_5, 则组分数为1。

$$K = S - R - R'$$

R：反应数，R′：浓度限制条件

注意：反应数R是指独立反应数，由其组合出的反应式不计入。

例：水蒸气通过灼热的焦炭制氢气系统，独立反应数有几个？

$$C+H_2O==CO+H_2\text{……(1)}$$

$$CO_2+C==2CO\text{……(2)}$$

$$2C+O_2==2CO\text{……(3)}$$

$$C+O_2==CO_2\text{……(4)}$$

$$2H_2+O_2==2H_2O\text{……(5)}$$

$$CO_2+H_2==CO+H_2O\text{……(6)}$$

解： (4)=(3) - (2)

(5)=(3) - 2×(1)　　**所以有三个独立的化学反应，R=3**

(6)=(2) - (1)

浓度限制条件：用“R′”表示。

R′：存在于同一相内的独立的浓度限制关系的数目。

物质之间的浓度关系限制条件只有在同一相中方能应用，不同相间不存在此种限制条件。

例：$2NH_3=N_2+3H_2$

a. 若起始时是纯氨分解，则系统中$p_{N2}:p_{H2}=1:3$，这一比例关系保持不变。这一浓度限制是在化学平衡的基础上附加的。R′=1

b. 若起始时任意加入NH_3，N_2和 H_2，达到平衡时，浓度只受化学平衡的限制。 R′=0

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

不能用产物浓度相等条件

3. 自由度和自由度数

在不引起旧相消失和新相形成的前提下，可以在一定范围内自由变动的**强度性质**（如温度、压力、浓度等），称为体系在指定条件下的**自由度**。

为表明体系的某一状态所需要的独立强度性质的数目称为体系的自由度数，用“f”表示。

3.11.2 相律的推导

- 假设平衡体系中有K个组分，Φ个相，并且K个组分在每个相中都存在。
- 每一相中只要知道K-1个组分的浓度，就可以表明该相的组成。
- 含有Φ个相的系统就需要指定Φ(K-1)个浓度才能确定体系中各相的组成。
- 若需要考虑温度和压力对相平衡的影响，还需加两个变量：

表明体系所需的变量为： Φ(K-1)+2

这些变量之间并不是完全独立的，因为在多相平衡时，每一组分在各个相中的化学势相等，即：

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \cdots \mu_B^{\Phi}$$

对应于Φ个相, 每一个组分应有(Φ -1)个化学势相等的关系式，所以在含有K个组分的体系中，应该有K (Φ -1)个化学势相等的关系式。

因此，描述体系状态所需的独立变量数f为：

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

$$=K-\Phi+2$$

例：计算KCl与$NaNO_3$溶于水形成的平衡体系的自由度

1. **从分子层次考虑：**

化学反应： $KCl + NaNO_3 = NaCl + KNO_3$　　R=1

浓度限制： [NaCl]：[KNO_3] =1:1　　R′=1

S=5　(H_2O , KCl, $NaNO_3$, NaCl, KNO_3)

K=S-R- R′=5-1-1=3　　f=K-Φ+2=3-1+2=4

2. **从离子层次考虑：**

S=7　(H_2O, H^+ , OH^- , Na^+, NO^{3-} , K^+ , Cl^-)

化学反应： $H_2O = H^+ + OH^-$　　R=1

浓度限制： [Na^+] = [NO_3^-] , [K^+] = [Cl^-] ,

[H^+] = [OH^-]　　R′=3

K=S-R- R′=7-1-3=3　　f=K-Φ+2=3-1+2=4

说明：

1. 推导中假定每相中均有S种物质，若某相中少一种物质，并不影响所得结论。

2. 所得相律没有考虑重力场、电磁场、表面相等。

3. 推导时认为各相间无任何限制，达到热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡。若存在绝热壁、钢性壁、半透膜等时，需做相应调整。

催化剂不属于物种考虑范围内

相律不能告诉我们自由度或相的具体内容。

【例】指出下列平衡体系中的物种数，组分数，相数和自由度数。

(1) $CaSO_4$的饱和水溶液。

S=2, R=0, R′=1(变化过程中始终保持为饱和溶液), ϕ=1　f=2
K=2-0-1=1,　f=K- ϕ + 2=2

(2) 5克氨气通入1升水中，在P^{θ}、25 °C下与蒸气平衡共存。

$NH_3 + H_2O$ ---- $OH^- + NH^{4+}$ ，S=4, R=1,
R′=1, ϕ=2, f=4-1-1-2+2-2=0

(3) NH_4Cl固体放在抽空容器中使它部分分解达平衡。

$NH_4Cl(s)$---$NH_3 + HCl$, S=3, R=1, R′=1, ϕ=2, f=1

(4) NaH_2PO_4 溶于水中与蒸气呈平衡，求包含离子的物种数、组分数、相数和自由度数。

NaH_2PO_4 ---$Na^+ + H_2PO_4^-$----$H^+ + HPO_4^{2-}$ ----$H^+ + PO_4^{3-}$, H_2O---$H^+ + OH^-$
S = 8, R=4, R′=2 (电中性规则，[Na^+]=[含磷酸根])，
K=2, ϕ= 2, f = K- ϕ +2 = 2

(5) 含有KNO_3和NaCl的水溶液与纯水达渗透平衡。

$KNO_3 + NaCl$-----$KCl + NaNO_3$, H_2O,
S=5, R=1, R′=1, ϕ=2 ， n=3,　f=4

3.12 单组分体系的相平衡

组分数为1的体系叫做单组分体系。如，水、乙醇等。

相律应用于单组分体系，得：

$$f=K-\Phi+2=1-\Phi+2=3-\Phi$$

因为自由度最少为0，所以单组分体系共存的相数最多为3。

因为相数最少为1，所以单组分体系中的自由度数最多为2，即温度和压力。

单组分体系中常见的是气-液、气-固和液-固两相平衡共存问题。此时Φ为2，f为1。这表明单组分体系两相平衡共存时,T、p之间有一个可以自由变动，另一个是它的函数。

该函数关系为Clapeyron (克拉贝龙)方程

3.12.1 Clapeyron (克拉贝龙)方程　(微元法推导)

设温度为T、压力p时，单组分体系内α和β两相平衡共存，此时体系中物质在两相中的化学势相等：

$$\mu^{\alpha}(T,p)=\mu^{\beta}(T,p)$$

若温度改变dT，压力也相应的改变dp，两相仍平衡：

$$\mu^{\alpha}(T,p)+d\mu^{\alpha}=\mu^{\beta}(T,p)+d\mu^{\beta}$$

所以：

$$d\mu^{\alpha}=d\mu^{\beta}$$

单组分体系即纯物质：

$$d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

代入上式

$$\frac{dp}{dT}=\frac{S_m^{\beta}-S_m^{\alpha}}{V_m^{\beta}-V_m^{\alpha}}=\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

在等温等压不做其它功时，可逆相变过程有

$$\Delta S_m=\frac{\Delta H_m}{T}$$

所以

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

此式称为Clapeyron 方程，可用于任何纯物质的蒸发、溶化、升华等两相平衡系统。

注意：ΔH_m 与ΔV_m 的一致性

对于气-液或气-固两相平衡来说，凝聚相的体积与气相相比可以忽略不计，假定蒸气为理想气体，则：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{TV_m(g)} = \frac{\Delta_{vap}H_m \cdot p}{RT^2}$$

或 $$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

Clausius-Clapeyron 方程

若温度变化范围不大，ΔH可近似看作常数，积分得：

$$\ln p = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + I$$

式中I为积分常数，用此式可以计算ΔH_{m}

作定积分得 $\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

若$\Delta_{vap}H_m$已知，可由T_1，p_1求T_2时的p_2

Trouton规则

正常沸点下，大多数物质的摩尔气化熵近似相同，其值约为88 J·K^{-1}·mol^{-1}。

即： $\Delta_{\alpha}^{\beta}S_m = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}{T} = 88J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

可利用正常沸点，估算摩尔气化焓。

注：液体或气体分子缔合倾向突出时不适用。

【例】在273.2~373.2K范围内，液态水的蒸气压p与T的关系为ln$p$(kPa)=18.655-5216.3/T。

求（1）在该温度范围内水的平均气化热；

（2）气压为60kPa高原地区水的沸点；

（3）在正常沸点373.2K附近的dp/dT。

解: (1) $\dfrac{d\ln p}{dT}=\dfrac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$；$\ln p=-\dfrac{\Delta_{vap}H_m}{R}\times\dfrac{1}{T}+I$

ln$p$(kPa)=18.655-5216.3K/T 与前公式对照，得:

$\Delta_{vap}H_m$=5216.3K×8.314J·mol^{-1}·K^{-1}=43368 J·mol^{-1}

(2) ln60=-5216.3K/T+18.655　　T=358.2K

在高原地区，水在85℃沸腾。

(3)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m p}{RT^2}$$

$$= \frac{43368J \cdot mol^{-1} \times 101.325kPa}{8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times (373.2K)^2}$$

$$= 3.795kPa \cdot K^{-1}$$

【例】有一种非极性有机物，正常沸点为423K，试估计该物质在298K时的饱和蒸气压。

解：

$$\Delta_{vap}H_m = 88J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 423K = 37224J\cdot mol^{-1}$$

$$\ln p_2 = \ln p_1 + \frac{\Delta_{vap}H_m(T_2 - T_1)}{R(T_1\cdot T_2)}$$

$$= \ln 101.325kPa + \frac{37224J\cdot mol^{-1}\times(298-423)K}{8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 423K\times 298K}$$

$$= 0.1785$$

$$p_2 = 1.1954kPa$$

3.12.2 单组分体系的相图-----水的相图

相图的概念：

相图是描述多相体系的状态如何随体系的T、p和浓度等强度性质而变化的图

从相图上可以获得的信息：

从相图上可以看出体系由那些相构成，各相的组成是什么，以及平衡体系相数随T、p和浓度变化的情况。相图上每一个点都表示一个状态，都有明确的物理意义。

相图是根据实验数据绘制的，是理论研究的基础。

相图的坐标是体系的强度变量，如：T、p、x……

单组分系统，K=S=1

相律的具体形式：f=K-Φ+2=3-Φ

因为：f≥0,

所以单组分体系最多可以三相共存；

自由度最大为2，可用T-p图表示。

- 当Φ=1，f=2，体系有两个独立变量，在T，p图上对应“面”，称为“单相面”；
- 当Φ=2，f=1，体系有一个独立变量，T，p中只有一个能独立改变，在T，p图上对应“一条曲线”，称为“两相线”，遵守Clapeyron方程；（p=f(T)）
- 当Φ=3，f=0，体系为无变量体系，此时体系的T，p都为确定值，不能任意改变。在T，p图上对应为一个点，称为“三相点”，是三条两相线的交点。它是两个独立的Clapeyron方程联立的解。

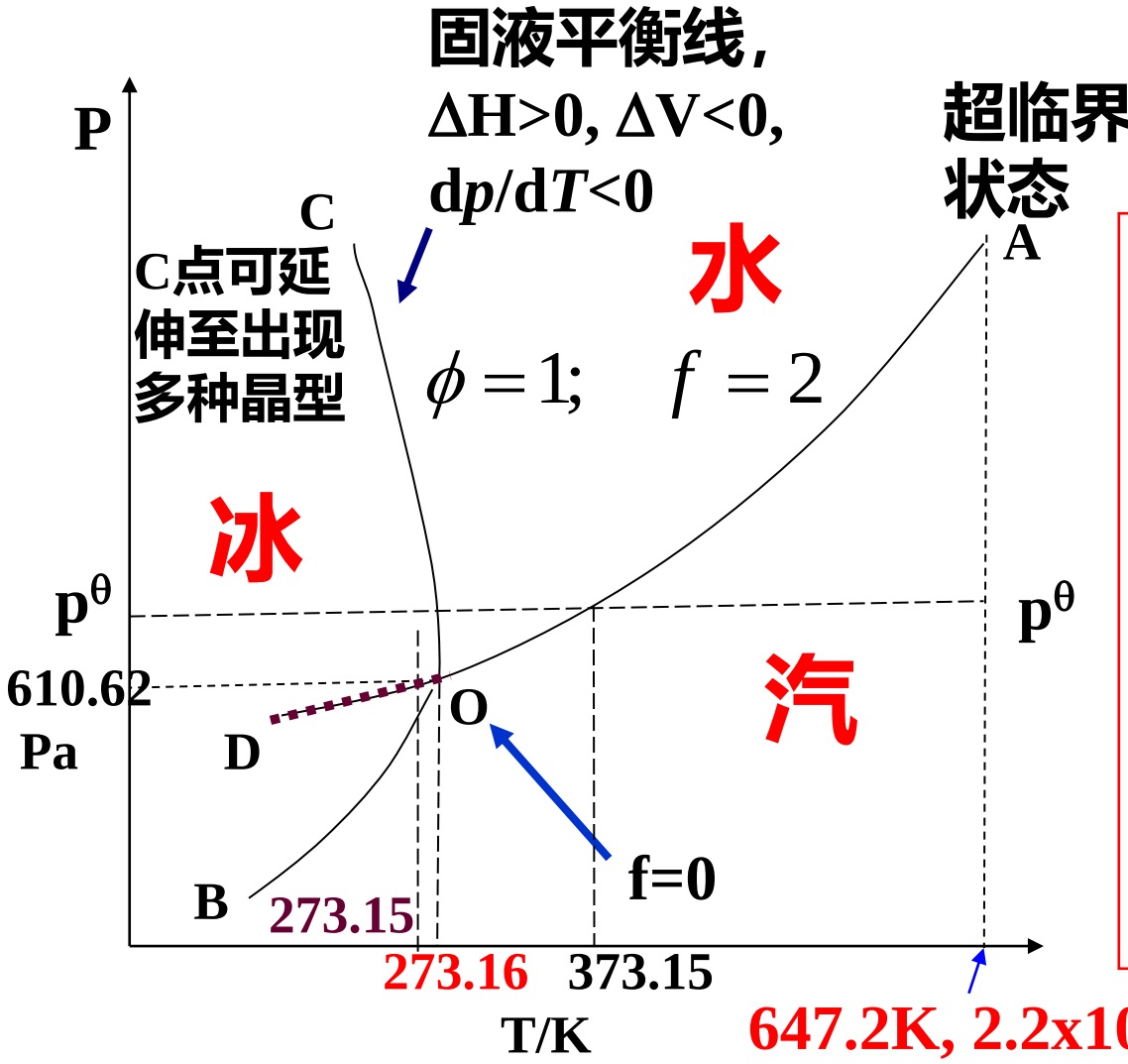

图3.8 水的相图

冰点与三相点不同：

冰点：在一个大气压下，被空气饱和了的水溶液的凝固点（相图中没有）.

三相点：纯水的三相平衡点.

二者有温差是因为：

1.稀溶液凝固点下降

2.压力的影响

三个单相面、三条两相线和一个三相点

水的三相点与通常所说的水的冰点不是一回事。

三相点涉及的是严格的单组分体系，而通常所说的冰点则是暴露在空气中的水的三相共存体系的温度。在此情况下，水已被空气所饱和，液相变为溶液，故已非单组分体系。

水中溶解了空气，使冰点降低了0.0024K；液面上的压力从610.6Pa增大到101325Pa，又使冰点下降0.0075K。这两种效应之和为：

$$0.0024+0.0075=0.0099\approx0.01\text{K}$$

所以通常所说水的冰点为273.15K

现在国际单位制确定水的三相点的温度为273.16K，并以此来规定热力学温标单位，即一开尔文(K)是水的三相点热力学温度的1/273.16

水相图各部位物理意义：

1. 单相区：三条曲线OA，OB和OC将坐标平面分为三个区域，它们分别代表三个单相区，在单相区内，体系的自由度f=2，温度和压力可以独立改变，而不会引起相的改变，但是其改变有一定的限度，不能超过它所在的区域。

2. 两相平衡线： OA，OB和OC是两个单相区的交界线。在线上，Φ=2，f=1，体系呈两相平衡，在温度和压力两个变量中指定一个，另一个也随之确定。

   OA线：气-液共存的平衡曲线。

   OB线：气-固共存的平衡曲线。

   OC线：固-液共存的平衡曲线。

   OD线：AO线的延长线，代表过冷水的蒸气压与温度的依赖关系。

3. O点：该点是三条两相平衡线的交点称为三相点。在该点体系是冰、水和水蒸气三相平衡共存，$\Phi=3$，$f=0$。三相点的温度为 273.16K，压力为610.62Pa，由体系本身确定，不能任意改变。

A点：OA线不能任意延长，A点为水的临界点，该点的温度和压力分别为647.2K、2.626×10^7Pa

C点： OC线不能无限延长，实验发现，大约在2.03×10^8Pa以上，相图变得比较复杂，冰会出现不同的晶型。

小 结

Gibbs-Duhem Equation

相律

f =K-Φ+2,　K=S-R-R’

单组分体系两相平衡　　**克拉贝龙方程**

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

$$\frac{d(\ln p)}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

单组分系统的相图,
水的相图, 水的三相点与冰点