



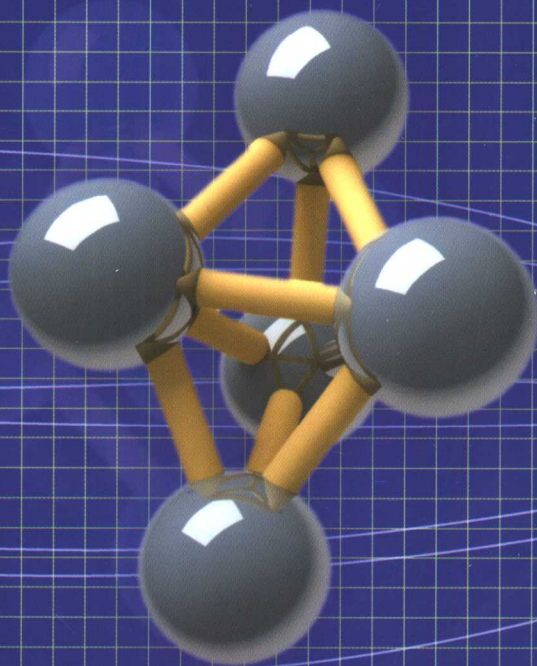
普通高等教育“十五”国家级规划教材

化学原理

Principle of Chemistry

下册

● 印永嘉 姚天扬 等编



高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

化 学 原 理

下 册

印永嘉 姚天扬 等编

高等教育出版社

内容提要

本书是为本科化学专业一年级学生编写的基础课教材,书中系统介绍了化学学科最基本的原理(包括微观、统计和宏观理论)及其在化学中的应用。内容编排新颖,融合原“无机化学”、“分析化学”和“物理化学”课程的基本内容,减少重复,适当增加各学科的前沿内容。授课总学时为140学时左右。全书分上下两册出版,共十八章:绪论,原子结构和元素周期律,分子结构和化学键,气体,液体,固体,等离子体,热力学基础,统计热力学简介,溶液,化学反应的方向和平衡,相平衡,化学动力学,电化学,表面现象与胶体分散系统,ⅠA~ⅣA族元素及其化合物,非金属元素及其化合物,过渡元素及其配位化合物。

本书除可作为理科化学专业的教材外,也适用于生命科学、地球科学、环境科学、医学、材料科学等需要基础化学教学的各专业使用,也可供其他相关专业参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学原理.下册/印永嘉 姚天扬等编. —北京:高等教育出版社,2007.1

ISBN 978-7-04-020205-2

I. 化… II. ①印… ②姚… III. 化学—理论—高等学校—教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 146170 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 董淑静 封面设计 张申申 责任绘图 朱 静
版式设计 范晓红 责任校对 金 辉 责任印制 陈伟光

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landaco.com
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landaco.com.cn
印 刷	北京民族印刷厂	畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787 × 960 1/16	版 次	2007 年 1 月第 1 版
印 张	29.5	印 次	2007 年 1 月第 1 次印刷
字 数	550 000	定 价	30.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 20205-00

化学原理(下册)目录

第十二章 相平衡与相图	1
§ 12.1 多相平衡条件与相律	1
§ 12.2 单组分系统	4
§ 12.3 两组分系统	8
§ 12.4 三组分系统相图	25
思考题	30
习题	31
专题	34
第十三章 化学反应动力学	41
§ 13.1 引言	41
§ 13.2 浓度对反应速率的影响	45
§ 13.3 温度对反应速率的影响	57
§ 13.4 复杂反应	65
§ 13.5 反应机理的探索和确定示例	81
§ 13.6 基元反应速率理论简介	85
§ 13.7 溶液反应	98
§ 13.8 催化反应	103
§ 13.9 光化学反应	113
§ 13.10 快速反应	121
思考题	125
习题	126
专题	132
第十四章 电化学	148
§ 14.1 氧化还原反应	148
§ 14.2 原电池和电解池	150
§ 14.3 电解质溶液的动力学性质——电导和迁移	154
§ 14.4 电解质溶液的热力学性质	167
§ 14.5 关于电解质溶液的理论	171

§ 14.6	可逆电池	177
§ 14.7	可逆电池热力学	182
§ 14.8	电极电势	184
§ 14.9	电动势的计算	189
§ 14.10	电动势测定的应用	193
§ 14.11	电极的极化	197
§ 14.12	电解时的电极反应	203
§ 14.13	金属的腐蚀和防腐	207
思考题		211
习题		212
专题		217
第十五章	表面现象与胶体分散系统	229
§ 15.1	气体在固体表面上的吸附	229
§ 15.2	溶液的表面吸附	238
§ 15.3	表面活性剂及其作用	242
§ 15.4	分散系统的分类	248
§ 15.5	溶胶的制备与净化	250
§ 15.6	溶胶的性质	252
§ 15.7	溶胶的聚沉和絮凝	259
思考题		262
习题		262
专题		264
第十六章	I A ~ IV A 族元素及其化合物	271
§ 16.1	碱金属和碱土金属及其化合物	271
§ 16.2	III A 族元素及其化合物	281
§ 16.3	IV A 族元素及其化合物	291
思考题		310
习题		310
专题		314
第十七章	非金属元素及其化合物	317
§ 17.1	V A 族元素及其化合物	317
§ 17.2	VI A 族元素及其重要化合物	343
§ 17.3	卤族元素及其重要化合物	359
§ 17.4	稀有气体	376
思考题		381

习题	382
专题	385
第十八章 过渡元素及其配位化合物	388
§ 18.1 过渡金属的通性	388
§ 18.2 过渡元素的配位化合物	394
§ 18.3 过渡元素化学	428
§ 18.4 镧系元素	450
思考题	454
习题	455
专题	459

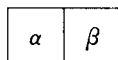
第十二章 相平衡与相图

§ 12.1 多相平衡条件与相律

一、多相平衡条件

如果把整个多相系统看成隔离系统,即 U, V, N 一定的系统,而系统内各相之间有热交换、功交换和物质交换,因此对每个相可以看作敞开系统。从热力学隔离系统的平衡条件可以导出多相平衡的条件。

考虑隔离系统中有两相—— α 相和 β 相,每一相中有 i 个物种



根据热力学公式:

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$\text{对 } \alpha \text{ 相: } dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha$$

$$\text{对 } \beta \text{ 相: } dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \sum_B \mu_B^\beta dn_B^\beta$$

在隔离系统中热力学能 U 一定,则

$$U = U^\alpha + U^\beta, \quad dU = dU^\alpha + dU^\beta = 0$$

$$(T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_B \mu_B^\alpha dn_B^\alpha) + (T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \sum_B \mu_B^\beta dn_B^\beta) = 0 \quad (12.1)$$

在隔离系统中体积 V 和物质的量不变,

$$V = V^\alpha + V^\beta, \quad dV = dV^\alpha + dV^\beta = 0, \quad dV^\alpha = -dV^\beta$$

$$n_B = n_B^\alpha + n_B^\beta, \quad dn_B = dn_B^\alpha + dn_B^\beta = 0, \quad dn_B^\alpha = -dn_B^\beta$$

在隔离系统中若达到平衡必然熵 S 不变,

$$S = S^\alpha + S^\beta, \quad dS = dS^\alpha + dS^\beta = 0, \quad dS^\alpha = -dS^\beta$$

代入式(12.1)得

$$(T^{\alpha} - T^{\beta})dS^{\alpha} - (p^{\alpha} - p^{\beta})dV^{\alpha} + \sum_B (\mu_B^{\alpha} - \mu_B^{\beta})dn_B^{\alpha} = 0 \quad (12.2)$$

由于 dS^{α} , dV^{α} 和 dn_B^{α} 不等于零, 要使式(12.2)成立必然:

$$\left. \begin{aligned} T^{\alpha} &= T^{\beta} \\ p^{\alpha} &= p^{\beta} \\ \mu_B^{\alpha} &= \mu_B^{\beta} \end{aligned} \right\} \quad (12.3)$$

式(12.3)表示对一个没有化学变化的两相系统, 系统要达到平衡, 必有两相温度相同、压力相同和各组分在两相中的化学势相同。上述结论可推广到多相系统, 若系统中有 Φ 个相, 则

$$\left. \begin{aligned} T^{\alpha} &= T^{\beta} = \dots = T^{\Phi} \\ p^{\alpha} &= p^{\beta} = \dots = p^{\Phi} \\ \mu_B^{\alpha} &= \mu_B^{\beta} = \dots = \mu_B^{\Phi} \end{aligned} \right\} \quad (12.4)$$

若系统中存在 R 个化学反应, 则还应增加 R 个化学平衡条件。

二、相律

相律(phase rule)是物理化学中最普遍的规律之一, 它表示在一个多相平衡系统中相数(Φ)、组分数(K)和自由度 f 之间的关系。

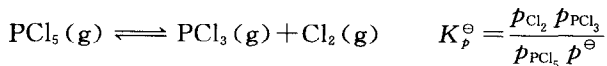
1. 相

“相(phase)”是系统内部的物理和化学性质完全均匀的一部分。相与相之间有明显的界面, 在界面上宏观性质有明显的改变。气体能以任何比例无限混合, 气体一般形成一个气相。由于不同液体互溶程度不同, 所以液体可以是一相或两相也可以三相。固体一般一种固体是一相, 若两种固体形成固溶体(固体溶液, solid solution)则为一相。

2. 组分

确定平衡系统中各相组成需要的最少独立物种数称组分(components)数。

对 $\text{PCl}_5(\text{g})$, $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 组成的系统, 系统的物种数(species) $S = 3$ 。但由于存在化学平衡,



因此在三个物种中有两个独立物种, 故

$$K = S - 1 = 3 - 1 = 2$$

假定对上述系统指定 $p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{PCl}_3}$ 或两者有一定比例,则此时系统的独立物种数即组分数为 1,即

$$K = S - 1 - 1 = 1$$

可见系统组分数 K 可做如下计算:

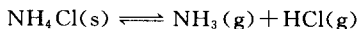
$$K = S - R - R' \quad (12.5)$$

其中 S 为系统的物种数, R 为系统存在的独立反应数(注意“独立”两字), R' 为系统中物种之间的浓度(气体为分压)限制条件。

例题 12.1 计算下列系统的组分数:

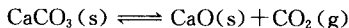
(1) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$; (2) $\text{CaCO}_3(\text{s})$; (3) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{NaCl}(\text{aq})$, $\text{NaBr}(\text{aq})$, $\text{KCl}(\text{aq})$, $\text{KBr}(\text{aq})$

解: (1) 系统存在化学反应为



$$S=3, \quad R=1, \quad R'=1(p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}), \quad K=3-1-1=1$$

(2) 系统存在化学反应为



$$S=3, \quad R=1, \quad R'=0(\text{没有浓度关系}), \quad K=3-1=2$$

(3) 系统存在化学反应为



$$S=5, \quad R=1, \quad R'=0, \quad K=5-1=4$$

也可如下考虑,系统由 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, H^+ , OH^- , Na^+ , K^+ , Cl^- 和 Br^- 组成,此时

$$S=7, \quad R=1(\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}), \quad R'=2\{[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]; [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-](\text{电中性})\}, K=S-R-R'=7-1-2=4$$

可见物种数 S 可以改变,但独立物种数即组分数 K 是一定的。

3. 自由度

确定平衡系统状态所需的独立强度变量数称自由度(degree of freedom, f)。

例如液态水 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 系统 $f=2$, 即指定 T, p 两个强度变量, 则液态水的状态就已确定。若考虑液-气平衡系统,



此时系统的自由度 $f=1$, 即要保持两相平衡指定温度 T , 则压力也就确定(压力此时不是独立强度变量)。

4. 相律的推导

考虑 S 种物质分布在 Φ 个相中, 每一个相有 $(S-1)$ 个浓度变量、温度变量 T 和压力变量 p , 因此要描述一个相需要 $(S-1)+2$ 个变量, 因为有 Φ 个相需要 $\Phi[(S-1)+2]$ 个变量。但这些变量并不都是独立的, 由于多相平衡条件的存在, 则

$$\left. \begin{aligned} T^{\alpha} &= T^{\beta} = \dots = T^{\Phi} \\ p^{\alpha} &= p^{\beta} = \dots = p^{\Phi} \\ \mu_1^{\alpha} &= \mu_1^{\beta} = \dots = \mu_1^{\Phi} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_s^{\alpha} &= \mu_s^{\beta} = \dots = \mu_s^{\Phi} \end{aligned} \right\} \quad (12.6)$$

式(12.6)中共有 $(S+2)(\Phi-1)$ 个等式,有一个等式即表示一个变量不独立,故独立变量 f 可表示为

$$f = \text{描述平衡系统的总变量数} - \text{平衡时变量之间的关系式} \\ f = \Phi[(S-1)+2] - (S+2)(\Phi-1) = S - \Phi + 2 \quad (12.7)$$

若再考虑系统有 R 个独立化学反应,有 R' 个浓度限制条件,则

$$f = S - \Phi + 2 - R - R' = K - \Phi + 2$$

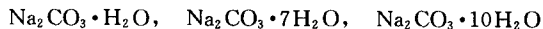
即

$$f + \Phi = K + 2 \quad (12.8)$$

式(12.8)即为吉布斯(Gibbs)相律数学式。

相律只能用于平衡系统,因为推导式(12.8)时用了多相平衡条件,式中“2”是指温度和压力两个变量。若其他变量也能影响平衡(如磁场、电场、重力场等),则相律形式为 $f + \Phi = K + n$ 。有时已经指定温度,即温度不是变量,则 $f^* + \Phi = K + 1$ 。有时指定温度和压力,则相律为 $f^{**} + \Phi = K$ 。 f^* 和 f^{**} 称为条件自由度。

例题 12.2 碳酸钠与水形成下列几种化合物:



(1) 判断在标准压力 $p^\ominus$ 下 Na_2CO_3 水溶液和冰共存的含水盐最多可有几种。

(2) 判断在 30°C 可与水蒸气共存的含水盐最多有几种。

解: (1) 指定压力,则相律为 $f^* = K - \Phi + 1$,由 Na_2CO_3 和 H_2O 构成的系统 $K=2$,虽然系统物种很多,但每形成一含水盐必然存在一个化学平衡,因此不影响 K 的值。则

$$f^* = 3 - \Phi$$

最多的相数相应于 $f^* = 0$,即最多三相共存,因此欲与 Na_2CO_3 溶液和冰(两相)共存的水合物最多只有一种。

(2) 指定温度,则相律为 $f^* = K - \Phi + 1 = 3 - \Phi$ 。当 $f^* = 0$ 时, $\Phi = 3$,故与水蒸气共存的含水盐最多有两种。

§ 12.2 单组分系统

根据相律,对单组分系统,

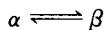
$$f + \Phi = 3$$

单组分系统最多三相平衡, 当 $\Phi = 3$, 则 $f = 0$ 。

单组分系统最多两个自由度, 当 $\Phi = 1$, 则 $f = 2$, 即为温度 T 和压力 p 。

一、单组分系统相平衡

考虑任意两相(α 和 β)平衡,



平衡条件应为物质在两相中的化学势(此时为摩尔吉布斯自由能)相等。

$$\begin{aligned} T, \quad p \quad G_m^\alpha &= G_m^\beta \\ T + dT, \quad p + dp \quad G_m^\alpha + dG_m^\alpha &= G_m^\beta + dG_m^\beta \\ dG_m^\alpha &= dG_m^\beta \\ \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial p}\right)_T dp &= \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial p}\right)_T dp \\ -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp &= -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \end{aligned}$$

式中: ΔS_m 和 ΔV_m 表示相变时熵和体积的变化。

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

故

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (12.9)$$

ΔH_m 为相变时焓的变化, 即相变热(潜热), 式(12.9)称克拉贝龙(Clapeyron)方程, 对单组分任意两相平衡均能使用, 它表示两相平衡时温度和压力之间的关系。由于式(12.9)的存在, 在两相平衡时 T, p 之间只有一个独立变量。

若考虑固-液平衡:

$$\begin{aligned} s &\rightleftharpoons l \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{fus} H_m}{T \Delta_{fus} V_m} \end{aligned} \quad (12.10)$$

式中: $\Delta_{fus} H_m$ 和 $\Delta_{fus} V_m$ 表示熔化时的焓变和体积变化。

考虑液-气平衡:

$$\begin{aligned} l &\rightleftharpoons g \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{vap} H_m}{T \Delta_{vap} V_m} \end{aligned}$$

式中: $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 为摩尔蒸发热。 $\Delta_{\text{vap}} V_{\text{m}} = V_{\text{m}}(\text{g}) - V_{\text{m}}(\text{l}) \approx V_{\text{m}}(\text{g})$, 若假设气体为理想气体, 即

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

则

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

或

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2} \quad (12.11)$$

同理对固-气平衡:



$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}}{RT^2} \quad (12.12)$$

式中: $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}$ 表示摩尔升华热, 显然 $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}} = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} + \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}$ 。式(12.11)和式(12.12)称克拉贝龙-克劳修斯方程。

对式(12.11)不定积分, 设 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 为常数, 则

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT} + C$$

或

$$\ln p = \frac{-B}{T} + C \quad (12.13)$$

式中: p 为蒸气压, 用 $\ln p - \frac{1}{T}$ 作图应为一直线, 由其斜率可求蒸发热。

蒸发热和沸点之间的近似关系式称楚顿规则(Trouton's rule), 即

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T_{\text{b}}} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (12.14)$$

式中: T_{b} 为正常沸点。

对式(12.11)定积分, 且设 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 为常数, 得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (12.15)$$

二、单组分系统相图

表示一多相平衡系统的状态随 T, p, x 等变量的变化而改变的图形称相图。相图可以告诉我们在指定的条件下(即指定 T, p, x)系统有几个相? 哪几个相? 组成如何? 相图是分离提纯物质的依据, 对单组分相图即为 $p-T$ 图。图 12.1 是水的相图。

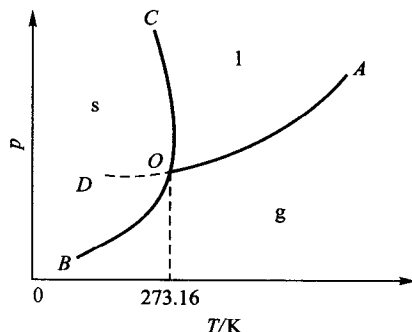


图 12.1 水的相图

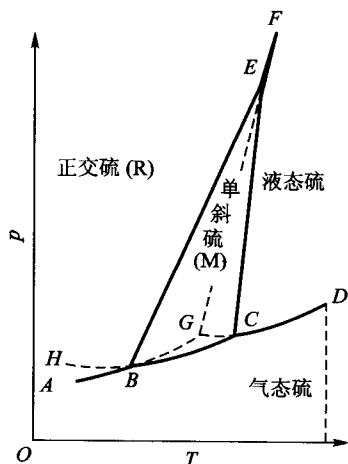
s, l, g 分别代表固相、液相和气相, 在这三个区内, $\Phi=1, f=2$ 。OA 线为气-液平衡线, 曲线方程为式(12.11), OA 线终止于临界点 A (647 K, 2.2×10^7 Pa)。OB 线为气-固平衡线, 曲线方程为式(12.12)。OC 线为液-固平衡线, 曲线方程为式(12.10), 在三条线上由于两相平衡, 此时, $\Phi=2, f=1$ 。

O 点称三相点, 此时三相共存, $\Phi=3, f=0$, 即温度和压力均有一定的值。水的三相点温度为 273.16 K, 三相点压力为 610.62 Pa。

OD 线是 AO 的延长线, 代表过冷水的饱和蒸气压和温度的关系曲线。OD 线在 OB 线之上, 表示过冷水的蒸气压比同温下固体冰的蒸气压大, 因此过冷水处于介稳状态。

例题 12.3 根据硫的相图指出: (1) 三相点的相; (2) 两相线上的相平衡。

解: (1) 有四个三相点。



硫的相图

B 点: $S(R) \rightleftharpoons S(M) \rightleftharpoons S(g)$

C 点: $S(M) \rightleftharpoons S(l) \rightleftharpoons S(g)$

E 点: $S(R) \rightleftharpoons S(M) \rightleftharpoons S(l)$

G 点: $S(R) \rightleftharpoons S(g) \rightleftharpoons S(l)$, 介稳平衡

(2) 有十条两相平衡线。

AB 线: $S(R) \rightleftharpoons S(g)$

BC 线: $S(M) \rightleftharpoons S(g)$

CD 线: $S(g) \rightleftharpoons S(l)$

CE 线: $S(M) \rightleftharpoons S(l)$

BE 线: $S(R) \rightleftharpoons S(M)$

EF 线: $S(R) \rightleftharpoons S(l)$

虚线 BG: $S(R) \rightleftharpoons S(g)$, 介稳平衡

虚线 CG: $S(g) \rightleftharpoons S(l)$, 介稳平衡

虚线 EG: $S(R) \rightleftharpoons S(l)$, 介稳平衡

虚线 BH: $S(M) \rightleftharpoons S(g)$, 介稳平衡

§ 12.3 两组分系统

一、两组分系统相平衡

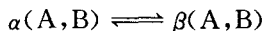
根据相律,对两组分系统,

$$\Phi + f = 4$$

若 $\Phi = 1$, 则 $f = 3$, 最多有三个自由度, 即 T, p, x 。

若 $f = 0$, 则 $\Phi = 4$, 即两组分系统最多四相平衡。

如果考虑两组分系统两相平衡, 此时系统中 T, p, x 三个变量只有两个是独立的, 即在 T, p, x 三个变量中存在一个两相平衡方程, 同单组分系统一样, 两组分系统两相平衡方程可由相平衡条件导出。设 α 相和 β 相平衡, 而 α 相和 β 相中均有 A, B 两组分



平衡系统有四个变量, 即 $T, p, x_A^{\alpha}, x_A^{\beta}$ 。但有两个平衡式:

$$\mu_A^{\alpha}(T, p, x_A^{\alpha}) = \mu_A^{\beta}(T, p, x_A^{\beta}) \quad (12.16)$$

$$\mu_B^{\alpha}(T, p, x_B^{\alpha}) = \mu_B^{\beta}(T, p, x_B^{\beta}) \quad (12.17)$$

由式(12.16)得

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \mu_A^{\alpha}}{\partial T} \right)_{p, x_A^{\alpha}} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^{\alpha}}{\partial p} \right)_{T, x_A^{\alpha}} dp + \left(\frac{\partial \mu_A^{\alpha}}{\partial x_A^{\alpha}} \right)_{T, p} dx_A^{\alpha} \\ &= \left(\frac{\partial \mu_A^{\beta}}{\partial T} \right)_{p, x_A^{\beta}} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^{\beta}}{\partial p} \right)_{T, x_A^{\beta}} dp + \left(\frac{\partial \mu_A^{\beta}}{\partial x_A^{\beta}} \right)_{T, p} dx_A^{\beta} \\ & \quad - S_{A, m}^{\alpha} dT + V_{A, m}^{\alpha} dp + \left(\frac{\partial \mu_A^{\alpha}}{\partial x_A^{\alpha}} \right)_{T, p} dx_A^{\alpha} \\ &= -S_{A, m}^{\beta} dT + V_{A, m}^{\beta} dp + \left(\frac{\partial \mu_A^{\beta}}{\partial x_A^{\beta}} \right)_{T, p} dx_A^{\beta} \\ & \left(\frac{\partial \mu_A^{\alpha}}{\partial x_A^{\alpha}} \right)_{T, p} dx_A^{\alpha} - \left(\frac{\partial \mu_A^{\beta}}{\partial x_A^{\beta}} \right)_{T, p} dx_A^{\beta} = -(S_{A, m}^{\beta} - S_{A, m}^{\alpha}) dT + (V_{A, m}^{\beta} - V_{A, m}^{\alpha}) dp \end{aligned} \quad (12.18)$$

同理根据式(12.17)可得

$$\left(\frac{\partial \mu_B^{\alpha}}{\partial x_B^{\alpha}} \right)_{T, p} dx_B^{\alpha} - \left(\frac{\partial \mu_B^{\beta}}{\partial x_B^{\beta}} \right)_{T, p} dx_B^{\beta} = -(S_{B, m}^{\beta} - S_{B, m}^{\alpha}) dT + (V_{B, m}^{\beta} - V_{B, m}^{\alpha}) dp \quad (12.19)$$

由式(12.18)和式(12.19)可求得两组分系统两相平衡方程:

$$\frac{x_A^g - x_A^l}{1 - x_A^l} \left(\frac{\partial \mu_A^g}{\partial x_A^l} \right)_{T,p} dx_A^l = [x_A^g (V_{A,m}^g - V_{A,m}^l) + (1 - x_A^g) (V_{B,m}^g - V_{B,m}^l)] dp - [x_A^g (S_{A,m}^g - S_{A,m}^l) + (1 - x_A^g) (S_{B,m}^g - S_{B,m}^l)] dT \quad (12.20)$$

式中: $S_{A,m}$ 与 $S_{B,m}$ 表示 A 和 B 的偏摩尔熵; $V_{A,m}$ 与 $V_{B,m}$ 表示 A 和 B 的偏摩尔体积。

两组分系统有三个自由度, 因此其相图应是三维立体图, 即 $p-T-x$ 图。但为了使用方便, 常采用二维平面图, 这就需要固定一个变量, 故两组分系统相图有三种:

固定温度(T), $p-x$ 图;

固定压力(p), $T-x$ 图;

固定组成(x), $T-p$ 图。

两组分系统相图一般由实验测得, 但借助于两相平衡的方程式(12.20)原则上可以求得 $\left(\frac{\partial T}{\partial x_A^l}\right)_p$, $\left(\frac{\partial p}{\partial x_A^l}\right)_T$ 或 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_A^l}$ 等偏微分的值, 因而可对两组分系统相图进行一些说明(详见本章专题)。以下介绍两组分系统的一些基本相图。

二、完全互溶双液系统的气-液相图

1. 完全互溶理想双液系的气-液相图

两种液体完全互溶并形成理想混合物称完全互溶理想双液系, 若气相作为理想气体处理则其相图可以计算。

(1) $p-x$ 图(指定温度 T)

设 p 为溶液上方平衡气相中的总压力, 则

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A \quad (12.21)$$

式中: p_A, p_B 为气相中 A, B 组分分压; p_A^*, p_B^* 为纯 A, B 组分的蒸气压; x_A 是液相中组分 A 的摩尔分数。

式(12.21)表示液相组成同气相总压的关系, 称“液相线”(见图 12.2)。

若气相组成用 y_A 表示, 则 $p_A = p_A^* x_A = p y_A$, 代入式(12.21)得

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* - (p_A^* - p_B^*) y_A} \quad (12.22)$$

式(12.22)表示与液相平衡的气相总压 p 和气相组成 y_A 之间的关系, 因此可作 $p-y_A$ 曲线, 称“气相线”。由于 $p_A^* > p_B^*$, 即 A 是易挥发液体, 故 $y_A > x_A$, 气相

线一定在液相线下方。

在图 12.2 中气相线下方为气相区 ($f=2$)。液相线上方为液相区 ($f=2$)，两线中间为气-液两相平衡区 ($f=1$)。凡能形成近于理想溶液的双液系，如甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 和苯 (C_6H_6)，四氯化碳 (CCl_4) 和四氯乙烯 (C_2Cl_4) 等都具有如图 12.2 形状的相图。

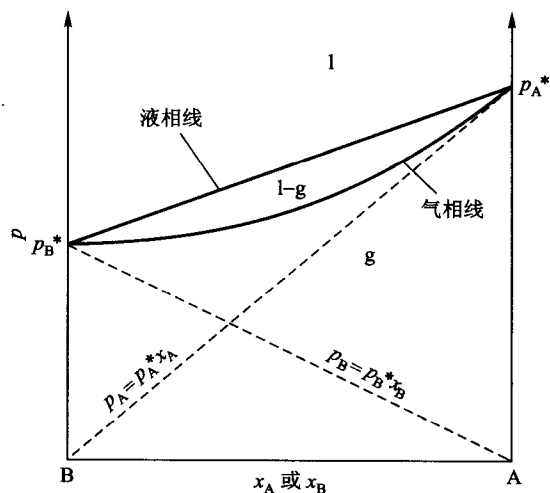


图 12.2 理想双液系 $p-x$ 图

(2) $T-x$ 图(指定压力 p)

完全互溶理想双液系 $T-x$ 图如图 12.3 所示。

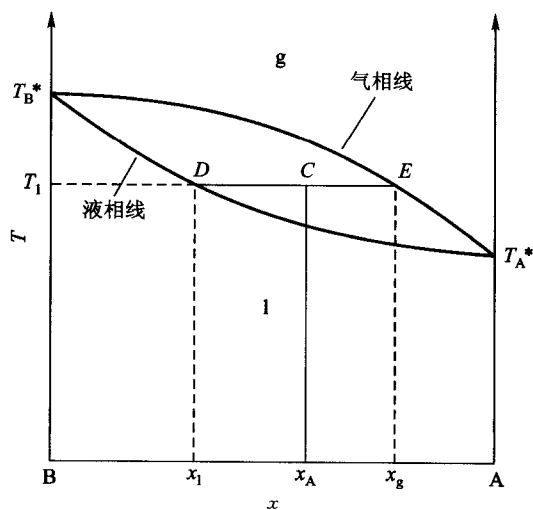


图 12.3 理想双液系 $T-x$ 图

T_A^* 和 T_B^* 表示纯 A 和纯 B 的沸点, 液相线表示平衡温度与液相组成的关系, 气相线表示平衡温度与气相组成的关系。在液相线以下为液相区 ($f=2$), 在气相线以上为气相区 ($f=2$), 在两线中间区域是两相平衡区 ($f=1$)。当物系点 x_A (表示系统总组成的点) 随温度升高由液相区进入两相平衡区到达 C 点 (此时温度为 T_1), 系统分成气、液两相 E 和 D, E 点在气相线上表示气相组成为 x_g , D 点在液相线上表示液相组成为 x_l , DE 线称为连接线 (tie line), 两相的量可由“杠杆规则 (lever rule)”求得。

设原溶液由物质的量为 n_A 的 A 和 n_B 的 B 混合组成, 此时 A 的摩尔分数为 x_A 。对组分 A 进行物料平衡, 则

$$\begin{aligned} n_{\text{总}} x_A &= n_l x_l + n_g x_g \\ (n_l + n_g) x_A &= n_l x_l + n_g x_g \\ n_l (x_A - x_l) &= n_g (x_g - x_A) \\ n_l \cdot CD &= n_g \cdot CE \end{aligned} \quad (12.23)$$

式(12.23)即为“杠杆规则”, 分别用于任何两相平衡区, 若表示溶液组成的坐标是质量分数, 杠杆规则仍然适用, 即为 $m_l \cdot CD = m_g \cdot CE$, 此处 m_l 和 m_g 是液相和气相的质量。

T - x 图又称组成-沸点图, 对理想双液系有

$$p = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

不同温度的 p_A^* 和 p_B^* 可通过纯组分克拉贝龙-克劳修斯方程求得, 然后可以由上式计算出不同温度 T 的 x_A , 即可得液相线, 再根据 $y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p}$ 求得相应的气相组成 y_A , 即得气相线。

利用 T - x 图可进行蒸馏 (distillation) 和精馏 (rectification) 以分离物质。

如图 12.4 所示, 若开始溶液组成为 x_1 , 将该溶液加热至 T_1 , 开始进入两相区 O 点, 此时平衡气相组成为 y_1 , 若加热至 T_2 , 平衡两相组成为 y_2 和 x_2 , 把气、液两相分别冷却收集即得到两个溶液。一溶液中含 A 量比开始溶液大而另一溶液中含 A 量比开始溶液小。但通过一次简单蒸馏不能把 A, B 两组分完全分开。

图 12.5 是精馏原理图, 原溶液组成为 x , 加热至 O 点 (T_1) 分成气相组成为

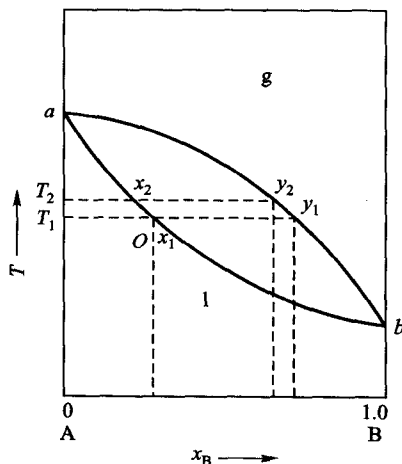


图 12.4 简单蒸馏 T - x 图