



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
南开大学近代化学教材丛书



物理化学 (第六版) (下册)

朱志昂 阮文娟 编著



科学出版社

非外借

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
南开大学近代化学教材丛书

物 理 化 学

(第六版)(下册)

朱志昂 阮文娟 编著

国家级教学成果奖一等奖

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,是“南开大学近代化学教材丛书”之一。为方便携带,本书第六版将第五版的全一册分为上、下两册,仍采用双色印刷以提高视觉效果。上册内容包括:气体、热力学第一定律、热力学第二定律、热力学函数规定值、统计力学基本原理、混合物和溶液、化学平衡,共7章;下册内容包括:相平衡、化学动力学、基元反应速率理论、几类特殊反应的动力学、电化学、界面现象和胶体化学,共7章。本书内容丰富、重点突出,基本概念、基本原理和基本方法阐述清楚。

本书可作为高等学校化学、应用化学、材料化学、分子科学与工程等专业的物理化学课程教材,也可供工科院校和高等师范院校有关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学:全2册/朱志昂,阮文娟编著. —6版. —北京:科学出版社,2018

(南开大学近代化学教材丛书)

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

ISBN 978-7-03-056345-3

I. ①物… II. ①朱… ②阮… III. ①物理化学-高等学校-教材
IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 010605 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:何艳萍
责任印制:师艳茹 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中画美凯印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1984年4月第一版湖南教育出版社出版

1991年8月第二版湖南教育出版社出版

2004年9月第 三 版 开本:787×1092 1/16

2008年6月第 四 版 印张:21 1/4

2014年3月第 五 版 字数:558 000

2018年3月第 六 版 2018年3月第九次印刷

定价:128.00元(上、下册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



录

第 8 章 相平衡	1	9.2.4 质量作用定理	59
8.1 引言	1	9.2.5 阿伦尼乌斯定理	59
8.2 相律	2	9.2.6 反应独立共存原理	60
8.2.1 几个基本概念	2	9.2.7 微观可逆性原理	60
8.2.2 相律推导	4	9.3 反应速率的测量	61
8.3 单组分体系	7	9.4 具有简单级数的反应	62
8.3.1 水的相图	7	9.4.1 一级反应	63
8.3.2 CO ₂ 的相图	9	9.4.2 二级反应	64
8.3.3 硫的相图	10	9.4.3 零级反应	67
8.3.4 磷的相图	11	9.4.4 假(准)级数反应	68
8.4 克拉贝龙方程	12	9.4.5 n 级反应	68
* 8.5 二级相变化	14	9.5 速率方程的确定	70
* 8.6 外压或惰性气体对液体蒸气压的影响	16	9.5.1 积分法	70
8.7 二组分体系	17	9.5.2 微分法	72
8.7.1 气-液平衡	18	9.5.3 半衰期法	73
8.7.2 液-液平衡	27	9.5.4 孤立法	74
8.7.3 固-液平衡	30	9.6 温度对速率常数的影响	75
* 8.8 三组分体系	37	9.6.1 范特霍夫规则	75
8.8.1 等边三角形坐标表示法	37	9.6.2 阿伦尼乌斯定理	75
8.8.2 部分互溶的三液体体系	38	9.6.3 总包反应速率对反应温度的依赖	76
8.8.3 三组分固-液平衡体系	42	9.6.4 阿伦尼乌斯活化能	77
8.8.4 三组分固-固平衡体系	44	* 9.6.5 阿伦尼乌斯活化能的统计意义	81
习题	45	9.7 典型的复合反应	82
课外参考读物	50	9.7.1 对峙反应	82
第 9 章 化学动力学	52	9.7.2 平行反应	85
9.1 引言	53	9.7.3 连串反应	87
9.1.1 研究的对象	53	9.8 复合反应的近似处理方法	88
9.1.2 化学动力学的任务和目的	53	9.8.1 选取控制步骤法	89
9.1.3 化学动力学的发展史	54	9.8.2 稳定态近似法	89
9.2 基本概念和基本定理	54	9.8.3 平衡态近似法	90
9.2.1 反应速率	54	9.9 链反应	91
9.2.2 化学反应的速率方程	56	9.9.1 链反应的特征	92
9.2.3 反应机理	58		

9.9.2 直链反应.....	92	课外参考读物.....	144
9.9.3 支链反应.....	93	第 11 章 几类特殊反应的动力学	146
* 9.10 速率常数与平衡常数之间的 关系	95	11.1 溶液中反应.....	147
9.10.1 基元反应	95	11.1.1 溶剂对速率常数的影响 ...	147
9.10.2 复合反应	95	11.1.2 笼效应.....	148
* 9.11 拟定反应机理的方法	96	* 11.1.3 扩散控制反应	149
9.11.1 拟定反应机理的经典方法 ...	96	11.1.4 活化控制反应	150
9.11.2 由速率方程推测反应机理的 一些经验规则	97	11.1.5 离子强度对速率常数的 影响	151
9.11.3 化学计量系数和化学计 量数	102	11.2 催化反应.....	152
习题.....	103	11.2.1 催化作用和催化剂	152
课外参考读物.....	116	11.2.2 催化剂的基本特征	153
第 10 章 基元反应速率理论	118	11.2.3 均相酸碱催化	154
10.1 气相反应刚球碰撞理论.....	119	* 11.2.4 哈米特方程	157
10.1.1 基本假设	119	11.2.5 直线自由能关系	157
10.1.2 碰撞频率 Z_{AB}	119	11.2.6 络合催化	158
10.1.3 有效碰撞分数 q	120	11.2.7 酶催化.....	159
10.1.4 速率常数的理论表达式 ...	120	* 11.2.8 不对称催化	163
10.1.5 碰撞理论与阿伦尼乌斯公 式的比较	121	11.3 光化学反应.....	165
10.2 过渡状态理论.....	123	11.3.1 光化学反应特征	165
10.2.1 势能面.....	123	11.3.2 光化学基本定律	166
10.2.2 过渡状态理论速率常数的 统计力学表达式	126	11.3.3 电子激发态的单分子能量 衰减过程	169
10.2.3 过渡状态理论与刚球碰撞 理论比较	129	11.3.4 量子产率	171
10.2.4 过渡状态理论速率常数的 热力学表达式	131	11.3.5 光化学反应动力学	173
10.3 单分子反应和三分子反应的 速率理论.....	135	11.3.6 激光化学	181
10.3.1 单分子反应	135	* 11.4 化学振荡反应	182
* 10.3.2 三分子反应	137	11.4.1 化学振荡的基本条件	183
* 10.4 分子反应动态学简介	138	11.4.2 B-Z 振荡反应	183
10.4.1 激光的发展和应用	139	11.4.3 复杂振荡、多重定态及混沌 现象	184
10.4.2 交叉分子束技术	139	习题.....	185
10.4.3 碰撞截面和基元反应速率 常数	140	课外参考读物.....	187
习题.....	142	第 12 章 电化学	189
		12.1 引言.....	190
		12.2 电迁移现象.....	191
		12.2.1 法拉第定律	191
		12.2.2 电解质溶液的导电能力 ...	192
		12.2.3 离子的电迁移现象	195
		12.2.4 电导测定的应用	202

12.3 原电池.....	204	13.5.2 过热液体.....	268
12.3.1 电池的图解式.....	204	13.5.3 过冷液体.....	268
12.3.2 电池电动势产生的机理 ...	205	13.5.4 过饱和溶液.....	269
12.3.3 原电池的分类.....	207	13.5.5 分散度对物质化学活性的 影响.....	269
12.3.4 可逆电池.....	209	13.6 溶液的界面吸附.....	269
12.3.5 可逆电极.....	215	13.6.1 溶液的界面吸附与表面过 剩量.....	269
12.3.6 标准电极电势.....	222	13.6.2 吉布斯吸附等温式.....	270
12.3.7 浓差电池及液体接界电势 ...	224	13.7 表面活性剂.....	273
12.3.8 可逆电池电动势的测定及其 应用.....	227	13.7.1 表面活性剂的分类.....	273
12.3.9 化学电源.....	232	13.7.2 表面活性剂的基本性质 ...	274
12.4 不可逆电极过程.....	236	13.7.3 表面活性剂的应用.....	275
12.4.1 电解与分解电压.....	237	13.8 液面上的不溶性表面膜.....	278
12.4.2 极化和超电势.....	238	13.8.1 单分子层表面膜.....	278
12.4.3 金属电沉积.....	246	13.8.2 LB膜.....	279
* 12.4.4 金属的腐蚀与防腐.....	249	13.9 气体在固体上的吸附.....	279
习题.....	249	13.9.1 固体表面的吸附.....	279
课外参考读物.....	254	13.9.2 吸附等温方程.....	281
第13章 界面现象.....	257	13.10 多相催化反应.....	285
13.1 引言.....	257	13.10.1 气-固反应的基本步骤.....	286
13.1.1 界面相.....	258	13.10.2 表面反应质量作用定理 ...	287
13.1.2 界面分子的特殊性.....	258	13.10.3 一种气体在催化剂表面的 反应.....	287
13.1.3 比表面.....	259	13.10.4 两种气体在催化剂表面 反应.....	288
13.1.4 毛细体系.....	259	* 13.11 表面分析技术.....	290
13.2 表面自由能.....	259	13.11.1 低能电子衍射.....	290
13.2.1 比表面自由能.....	259	13.11.2 反射高能电子衍射.....	290
13.2.2 表面张力.....	260	13.11.3 俄歇电子谱.....	290
13.2.3 影响表面张力的因素.....	260	13.11.4 光电子能谱.....	290
13.2.4 表面热力学函数.....	261	13.11.5 出现电势谱.....	290
* 13.3 润湿现象.....	262	13.11.6 电子能量损失谱.....	291
13.3.1 润湿.....	262	13.11.7 高分辨电子能量损失谱 ...	291
13.3.2 接触角.....	263	13.11.8 离子中和谱.....	291
13.4 弯曲界面.....	264	13.11.9 二次离子谱.....	291
13.4.1 弯曲液面的附加压力.....	264	13.11.10 扫描隧道显微镜.....	291
13.4.2 毛细管上升法测液体的表面 张力.....	265	习题.....	291
13.4.3 弯曲液面上的饱和蒸气压 ...	266	课外参考读物.....	294
13.4.4 微小晶体的溶解度.....	267	第14章 胶体化学.....	296
13.5 新相生成和亚稳状态.....	267		
13.5.1 过饱和蒸气.....	268		

14.1 引言.....	297	* 14.8 缔合胶体	312
14.2 胶体体系的基本特性和 分类.....	298	* 14.9 凝胶	313
14.3 溶胶的制备和净化.....	299	14.9.1 凝胶的分类	314
14.3.1 溶胶的制备	299	14.9.2 凝胶的结构	314
14.3.2 溶胶的净化	301	14.9.3 凝胶的制备	314
14.4 溶胶的光学性质.....	301	* 14.10 粗分散体系	315
14.4.1 丁铎尔效应	301	14.10.1 乳状液	315
14.4.2 瑞利散射定律	302	14.10.2 微乳状液	316
14.4.3 超显微镜	302	14.10.3 泡沫	316
14.5 溶胶的动力学性质.....	303	14.10.4 气溶胶	317
14.5.1 布朗运动	303	* 14.11 大分子溶液	319
14.5.2 扩散	303	14.11.1 大分子溶液的渗透压和唐南 平衡	319
14.5.3 沉降和沉降平衡	303	14.11.2 盐析、胶凝作用	321
14.6 溶胶的电学性质.....	304	14.11.3 大分子溶液的黏度	321
14.6.1 电动现象	304	* 14.12 纳米粒子	323
14.6.2 胶体粒子带电的原因	305	14.12.1 纳米技术的发展历程	323
14.6.3 胶体粒子的双电层结构	306	14.12.2 纳米粒子的奇异特性	324
14.6.4 电动电势 ζ	308	14.12.3 纳米粒子的制备方法	326
14.6.5 溶胶的胶团结构	309	14.12.4 纳米粒子的分析研究 手段	326
14.7 溶胶的稳定和聚沉.....	309	14.12.5 纳米粒子的应用及其 前景	327
14.7.1 溶胶的稳定性	309	习题.....	330
14.7.2 溶胶的聚沉	310	课外参考读物.....	331
* 14.7.3 胶体稳定性的 DLVO 理论	312		

第8章 相平衡

本章重点、难点

- (1) 相数、独立组分数、自由度数的确定。
- (2) 相律及其应用。
- (3) 克拉贝龙-克劳修斯方程的应用。
- (4) 由实验数据绘制单组分体系相图,用相律分析相图中点、线、面的物理意义。
- (5) 根据实验数据绘制二组分气-液平衡体系相图,用相律分析相图中点、线、面的物理意义,理解精馏原理和水蒸气蒸馏原理。
- (6) 杠杆规则用于计算两相平衡体系中各相的量。
- (7) 用溶解度法和热分析法绘制二组分固-液平衡体系相图,掌握几种典型相图的点、线、面和步冷曲线的物理意义。

本章实际应用

(1) 最常用的分离、提纯方法是结晶、蒸馏、萃取和吸收等。采用这些方法可以从各种天然资源中分离出所需要的成分、对各种粗产物进行提纯。相平衡原理是这些方法的理论基础。

(2) 根据相平衡原理,当相变化达到平衡时,就是分离的相对极限。研究相平衡、了解给定条件下相变化的方向和限度、进而计算平衡产率的高低,对于判断分离效能、选择最适宜的分离方法和操作条件以及进行分离设备的设计等都是非常重要的。

(3) 从熔化的金属混合物中形成合金、从熔融的岩石中形成矿物质、从盐水和卤水中析出各种盐类、从熔融的氧化物中得到无机非金属材料等,其理论基础均是固-液相平衡原理。

(4) 多相体系的相平衡是生产和研究合金、超导体、超流体等材料性能与组成的关系以及金相分析的理论依据。

(5) 三组分体系相图是萃取、结晶分离的基础。

8.1 引言

冰融化成水,水气化成水蒸气,石墨转变成金刚石,在饱和糖水溶液中析出糖晶体等的变化称为聚集状态变化或相变化。这些变化的特征是在某一固定温度和压力下,体系的某些性质发生飞跃式不连续变化。例如,水气化成水蒸气,体系的密度、折光率、摩尔热容等性质发生突变。相变化有别于化学变化,体系内没有化学反应,但与化学反应一样,也有热效应,统称为相变热(如潜热、溶解热等)。本章研究的对象是处于热平衡、力学平衡、相平衡和化学平衡的

体系,可分为单组分体系、二组分体系和三组分体系。

对化学工作者来说,原料和产品纯度都有一定的要求。因此,常需要对原料和产品进行必要的分离和提纯。最常用的分离、提纯方法是结晶、蒸馏、萃取和吸收等。根据相平衡的原理,当相变达到平衡时,就是分离的相对极限。所以,研究相平衡、了解给定条件下相变化的方向和限度、进而计算平衡产率的高低,对于判断分离效能、选择最适宜的分离方法和操作条件以及进行分离设备的设计等都是非常重要的。相平衡是各种分离过程的理论基础。此外,金属与非金属材料的相组成与材料性能密切相关。所以研究多相体系的相平衡是生产研究合金、超导体、超流体等材料的性能与组成关系的理论依据。

研究相平衡的方法之一是用热力学基本公式推导出体系的温度、压力及各相浓度之间的定量关系。另一种方法是将温度、压力及各相组成的关系用几何图形表示出来。这种几何图形称为相图(phase diagram)。这两种方法有其内在的联系,从第一种方法的数学公式可直接绘制成相图。但对较复杂的体系,很难找到准确的数学表达式,而相图可直接根据实验数据绘制,所以相图是研究相平衡的重要工具。

本章学习的重点是相律及其应用,相图的绘制、分析及应用。在定量计算方面:①要掌握单组分体系两相平衡时, T 与 p 之间关系的克拉贝龙方程;②多组分体系两相平衡时,利用杠杆规则计算出两相的相对量。

8.2 相 律

相律是相平衡的基本定律。吉布斯在 1875~1876 年根据热力学基本关系式导出了相平衡体系中的物种数、相数和独立变量个数之间的定量关系,此定量关系称为相律。相律是物理化学中最具普遍性的规律之一。

8.2.1 几个基本概念

1. 相及相数

在体系内部,物理性质和化学性质完全相同、均匀一致的部分称为相(phase)。相与相之间有明显的物理界面,可以用机械方法将它们分开。越过相界面时,物理或化学性质发生突变。体系中所包含的相的总数称为相数,以符号 Φ 表示。

在不发生化学反应的情况下,任何气体均能无限混溶,因此在平衡时,无论体系内部有多少种气体,只能形成一个相。对于液体来说,需视液体间的互溶程度而定,可以有一个、两个或两个相以上共存于一个平衡体系中。例如,乙醇和水可以任意比例互溶,总是形成一个液态均匀体系;苯和水不能以任意比例互溶,可以形成两个液相平衡体系,一个是苯相(水微溶于苯中),另一个是水相(苯微溶于水中)。一般来说,晶体结构相同的固体便是一个相,但晶体结构不同的同一单质或化合物,则可成为不同的相,如石墨和金刚石、单斜硫和正交硫等。固态溶液是一个相(固相),因为它与液态溶液一样,粒子的分散程度是呈分子状态分散,合金便是固态溶液。晶体结构相同的同一种固体,不因其形状和粉碎程度的不同而成为不同的相。

体系内部只有一个相的体系称为均相(单相)体系(homogeneous system)。含两个或两个以上的相的体系称为非均相(多相)体系(heterogeneous system)。在非均相体系中,若发生一个相变过程,则物质将从一个相转移到另一个相。例如,在糖饱和水溶液中,糖在固相与液相

之间转移。在一定温度和压力下,如果物质在各相之间的转移的净速率等于零(从宏观角度来说,物质停止转移),各相中的物质组成不随时间而变,则可认为相变过程已达平衡,这种平衡称为相平衡。在相平衡时,体系内各相可以平衡共存,某一物质在各相的化学势相等。

2. 物种数和独立组分数

体系中所含的化学物质的种类数称为体系的物种数,用符号 S 表示。应注意,不同聚集态的同一种化学物质不能算两个物种。例如,水和水蒸气两相体系中,其物种数 $S=1$ 而不是 2。确定平衡体系中所有各相组成所需要的最少独立物种数称为独立组分数(number of independent components)或简称组分数,用符号 C 表示。应注意,独立组分数和物种数是两个不同的概念,有时二者是不同的,而在多相平衡中,重要的是独立组分数这一概念。

如果体系中没有化学反应发生,则在平衡体系中就没有化学平衡存在,这时一般来说

$$\text{独立组分数} = \text{物种数}$$

即

$$C=S$$

如果在体系发生一个独立的、实际发生的(不是可能会发生的)化学反应,则平衡体系还必须满足化学平衡条件,即

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

这样,独立物种数要减少一个。如果有 R 个这样的化学反应发生,则减少 R 个物种数。例如,由 PCl_5 、 PCl_3 及 Cl_2 三种物质构成的体系,由于有下列化学平衡:



虽然体系中物种数为 3,但独立组分数却为 2。因为只任意确定两种物质,则第三种物质就必然存在,而且组成可由平衡常数所确定,并不在于起始时是否放入此种物质。在这种情况下

$$\text{独立组分数} = \text{物种数} - \text{独立化学平衡个数}$$

即

$$C=S-R$$

式中, R 是独立化学平衡的个数。要注意“独立”二字,如在某一气相体系中有下列三个化学反应同时发生:



但是其中只有两个是独立的(任意两个),因为 $(\text{ii}) = (\text{iii}) + (\text{i})$, 所以 $R=2$ 。

如果化学平衡体系中还有其他独立的限制条件,如浓度限制条件和体系保持电中性条件,则独立组分数还要减少。例如,在上述 PCl_5 的分解反应中,若指定 PCl_3 与 Cl_2 的物质的量之比为 1:1,或一开始只有 PCl_5 存在,则平衡时 PCl_3 与 Cl_2 的比例一定为 1:1,这时就存在一浓度关系的限制条件。因此体系的独立组分数既不是 3 也不是 2,而是 1。如果化学平衡中这种独立的浓度限制条件的数目用 R' 表示,则任意一体系的独立组分数和物种数应有下列关系:

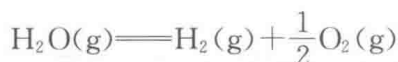
$$\text{独立组分数} = \text{物种数} - \text{独立化学平衡个数} - \text{独立浓度限制条件的数目}$$

即

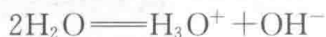
$$C=S-R-R'$$

必须指出,上述化学平衡的浓度限制条件必须是几种物质同处于同一相中,并有一个浓度依赖关系,才能作为限制条件计入 R' 中。例如, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 三种物质所组成的体系,其中发生化学反应 $\text{CaCO}_3(\text{s})=\text{CaO}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})$,即使它们的物质的量相同,但因它们处于不同的相,没有公式可以把它们的浓度联系起来,每一相都是纯物质,摩尔分数不是 0,就是 1,都是固定不变的,所以 $R'=0$ 。但是,对于 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})=\text{NH}_3(\text{g})+\text{HCl}(\text{g})$ 的化学反应则不然,由于 NH_3 和 HCl 同处于一个气相,故可以有浓度限制。应该指出, R' 是指化学平衡中的浓度限制条件,或电解质溶液中独立的电中性条件数目。

下面举例说明独立组分数度的概念。以 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 组成的两相平衡体系为例,如果只研究 H_2 和 O_2 在水中的溶解度,则在这个体系中有三种物质,没有实际发生的化学反应,也没有什么限制条件,故独立组分数为 3。如果在高温下,水全部气化为水蒸气,在气相中实际发生了下列化学反应:



则由于平衡时, $\mu(\text{H}_2\text{O})=\mu(\text{H}_2)+\frac{1}{2}\mu(\text{O}_2)$,故 $R=1$ 。如果在体系中开始时没有 H_2 和 O_2 ,只有水蒸气(H_2 和 O_2 全部来自 H_2O 的分解),则 $[\text{H}_2]=2[\text{O}_2]$, $R'=1$ 。因此, $C=S-R-R'=3-1-1=1$ 。如果在体系中开始时已有任意比例的 H_2 和 O_2 ,则 $[\text{H}_2]=2[\text{O}_2]$ 的浓度限制条件不再存在, $R'=0$,故 $C=3-1=2$ 。如果在常温下,对由 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 组成的二相平衡体系,考虑 H_2O 的电离反应的实际存在:



此时平衡体系中有 H_2O 、 H_2 、 O_2 、 H_3O^+ 和 OH^- 五种物质存在, $S=5$, $R=1$,但为了保持体系的电中性, $[\text{H}_3\text{O}^+]=[\text{OH}^-]$, $R'=1$,故 $C=5-1-1=3$ 。再以 $\text{NaCl}(\text{s})$ 溶于水中所组成的体系为例,若只考虑溶解度,则 $S=2(\text{NaCl}$ 和 $\text{H}_2\text{O})$,没有什么限制条件,故 $C=2$ 。若考虑 NaCl 和 H_2O 的电离平衡,则 $S=6(\text{NaCl}$ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 H_2O 、 H_3O^+ 和 $\text{OH}^-)$,但是 $R=2$, $R'=2([\text{Na}^+]=[\text{Cl}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]=[\text{OH}^-])$,故 $C=6-2-2=2$ 。

3. 自由度

在保持相的数目和相的形态不发生变化的条件下,能独立变动的强度性质的数目称为体系的自由度(degree of freedom),用符号 f 表示。或者将体系的自由度理解为确定热力学平衡体系的状态所需的最少的独立强度性质的数目。

8.2.2 相律推导

在相平衡时,如何描述每一相的状态? 在多相平衡体系中,在不改变其相的数目的条件下,还能有几个强度性质可以独立变动? 必须指出,体系中每一相的容量性质(广度性质),如体积或质量不影响相平衡。这是因为相平衡条件是物质在各相的化学势相等,化学势是一强度性质。例如,在一定温度和压力下,固态 NaCl 和 NaCl 饱和水溶液所形成的两相平衡体系,其中饱和水溶液的平衡浓度(NaCl 在水中的溶解度)与固态 NaCl 的多少无关,也与饱和水溶液的体积无关。如果在多相平衡体系中,各相之间的界面不是刚性绝热的,则各相的温度和压

力必定相等。但各相的温度和压力相等不是相平衡的必要条件。若各相之间的界面是刚性绝热的,则在相平衡时各相的温度和压力可以不相等。因为相平衡条件只要求物质在各相中的化学势相等,而物质的化学势是温度、压力和组成的函数,即如果用绝热的、刚性的或不能渗透的壁隔开这些相,达到相平衡时,式(8-1)相律表达式不一定成立。

相律就是在相平衡体系中,联系体系内相数、独立组分数、自由度及影响物质性质的外界因素(如温度、压力、重力场、磁场、表面能等)之间关系的规律。在只考虑温度和压力因素的影响时,平衡体系中相数、独立组分数和自由度之间的关系可表示为下列形式:

$$f = C - \Phi + 2 \quad (8-1)$$

式中, f 表示体系的自由度; C 表示独立组分数; Φ 表示相数;2即为温度和压力两变量。式(8-1)就是吉布斯相律。若平衡体系两相的压力不相等(如渗透平衡体系),则要增加一个压力变量,相律表达式变为

$$f = C - \Phi + 3 \quad (3 \text{ 指 } T, p_1, p_2)$$

在相律的推导中应用的代数定理是 n 个方程能限制 n 个变量。因此,确定体系状态的总变量数与关联变量的方程数之差就是独立变量数,也就是自由度,即

$$\text{自由度} = \text{总变量数} - \text{变量之间的关系式数}$$

设有一个多相平衡体系包含 S 种物质,分布在 Φ 个相中。对于其中某一个相(如 α 相),除了它的物质的量 n^α 外,还必须知道温度 T^α 、压力 p^α 和摩尔分数 $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{S-1}^\alpha$,才能确定 α 相的状态[x 是摩尔分数,由于各组分的摩尔分数之和为 1,因此只要知道 $(S-1)$ 个组分的摩尔分数,就能确定该相的组成]。 n^α 是广度性质,它的大小不影响相平衡。强度性质 T^α 、 p^α 和 x^α 决定 α 相的平衡状态,一共有 $(S-1)+2=S+1$ 个强度性质。此平衡体系中共有 Φ 个相,似乎需要 $\Phi(S+1)$ 个强度性质,才能确定整个多相平衡体系的状态。但由于体系处于热力学平衡状态,如果各相之间的界面不是刚性和绝热的,则必须满足下列平衡条件:

(1) 热平衡条件:各相温度相等,即

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\Phi$$

共有 $(\Phi-1)$ 个等式。

(2) 力学平衡条件:各相压力相等,即

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\Phi$$

共有 $(\Phi-1)$ 个等式。

(3) 相平衡条件:每种物质在各相的化学势相等,即

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\Phi \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\Phi \\ &\vdots \\ \mu_S^\alpha &= \mu_S^\beta = \dots = \mu_S^\Phi \end{aligned} \right\}$$

共有 $S(\Phi-1)$ 个等式。

(4) 化学平衡条件:设有 R 个独立的化学平衡,则有 R 个关系式

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

(5) 同一相中若有 R' 个浓度限制条件,则

$$\begin{aligned}\text{变量间关系式数} &= S(\Phi-1) + 2(\Phi-1) + R + R' \\ f &= \Phi(S+1) - S(\Phi-1) - 2(\Phi-1) - R - R' \\ &= (S-R-R') - \Phi + 2 = C - \Phi + 2\end{aligned}$$

这就推得相律的表达式。如果有某一组分 i 不存在于某一相 δ 中, 由于 $x_i^\delta = 0$, 故强度性质的数目减少一个。但是相平衡条件中该物质在各相化学势相等的方程也相应地减少了一个。因此, 无论每一组分是否存在于每一个相中, 式(8-1)仍然成立。

在式(8-1)中的 2 是指外界条件只有温度和压力可影响体系的平衡状态, 如果我们指定了温度或指定了压力, 则式(8-1)应改写为

$$f^* = C - \Phi + 1 \quad (8-2)$$

式中, f^* 称为条件自由度。如果温度、压力均已指定, 则

$$f^{**} = C - \Phi$$

如果除温度、压力外, 还需考虑其他外界因素(电场、磁场等), 假设共有 n 个因素要考虑, 则相律可写成更普遍的形式为

$$f = C - \Phi + n$$

在只考虑外界因素 T, p 的条件下, 若除独立化学平衡限制条件 R 及浓度限制条件(或电中性限制条件) R' 以外, 还有其他限制条件 N 个时, 有一个限制条件, 独立变量就减少一个, 则相律形式为

$$f = C - \Phi + 2 - N$$

例 8-1 碳酸钠与水可组成下列化合物: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。试说明:

(1) 在 101 325 Pa 下, 与碳酸钠水溶液和冰共存的含水盐最多可以有多少种?

(2) 在 30°C 时, 可与水蒸气平衡共存的含水盐最多可有多少种?

解 此体系由 Na_2CO_3 及 H_2O 构成, $S=2$ 。虽然可有多种固体含水盐存在, 但每形成一种含水盐, 物种数增加 1 的同时, 增加 1 个化学平衡关系式, 因此独立组分数仍为 2。

(1) 指定 101 325 Pa 下, 相律变为

$$f^* = C - \Phi + 1 = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi$$

相数最多时自由度最少, $f^* = 0$ 时 $\Phi = 3$ 。因此, 与 Na_2CO_3 水溶液及冰共存的含水盐最多只能有一种。

(2) 指定 30°C 时, 相律变为

$$f^* = C - \Phi + 1 = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi$$

$f^* = 0$ 时, $\Phi = 3$ 。因此, 与水蒸气共存的含水盐最多可有两种。

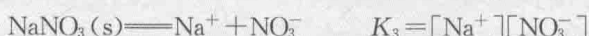
例 8-2 求下列情况下体系的独立组分数及自由度:

(1) 固体 NaCl 、 KCl 、 NaNO_3 、 KNO_3 的混合物与水振荡直至达平衡;

(2) 固体 NaCl 和 KNO_3 与水振荡直至达平衡。

解 (1) $S=9$, NaCl(s) 、 KCl(s) 、 $\text{NaNO}_3(\text{s})$ 、 $\text{KNO}_3(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O(l)}$ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 NO_3^-

$$R=3$$



上述四个化学反应中,独立的只有三个,故 $R=3$ 。

$$R'=1$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

电中性

$$C = S - R - R' = 9 - 3 - 1 = 5$$

$$\Phi = 5$$

$$f = C - \Phi + 2 = 5 - 5 + 2 = 2$$

$$(2) S=7, \text{NaCl(s)}, \text{KNO}_3(\text{s}), \text{H}_2\text{O(l)}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{K}^+, \text{NO}_3^-$$

$$R=2$$



$$R'=2$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] \quad [\text{K}^+] = [\text{NO}_3^-]$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

这三个浓度限制条件中,独立的只有两个,故 $R'=2$ 。

$$C = S - R - R' = 7 - 2 - 2 = 3$$

$$\Phi = 3$$

$$f = 3 - 3 + 2 = 2$$

8.3 单组分体系

单组分体系就是由纯物质所组成的体系。如果体系内没有化学反应发生,则对于这种体系, $C=1$, 根据相律

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

可能有下列三种平衡体系:

$\Phi=1, f=2$, 称为双变量体系

$\Phi=2, f=1$, 称为单变量体系

$\Phi=3, f=0$, 称为无变量体系

由此可知,单组分体系最多只能有三个相平衡共存,而自由度最多等于2。因此,常取压力 p 和温度 T 两个独立变量作为坐标,绘制成平面图来表示体系的相平衡状态(广度性质除外),这种状态图就是相图。相图上的每一个点代表一定的 T 和 p ,用来描述单组分体系的相应的每一个平衡状态(不考虑相中物质的量)。

8.3.1 水的相图

纯水的 p - T 相图如图 8-1 所示。

图 8-1 中“气”“液”“固”三个区域为单相区,分别代表气相区、液相区和固相区。单相区内自由度为2,即必须用 p 和 T 两个变量来确定体系的状态。

图 8-1 中曲线表示有两个相平衡共存,自由度为1;确定了 T, p 也随之而定,才能保持两相平衡共存。例如,在气-液两相平衡体系中,我们可以沿 AC 曲线(A 和 C 两点除外)任意改变 T ;但一旦 T 被确定后, p (在 T 时水的平衡蒸气压)也随之而固定不变;反之亦然。一定压

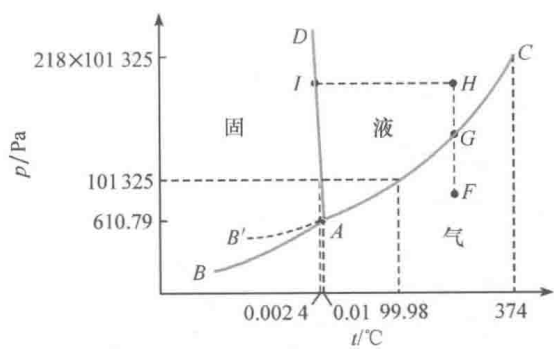


图 8-1 水的相图

表示水的固-液两相平衡曲线,亦即冰的熔点与平衡蒸气压的函数关系。由图 8-1 可知,冰的熔点随压力的升高而缓慢下降。固体的正常熔点是压力为 101 325Pa 时的熔点。冰的正常熔点是 0.0024℃。冰点 0.000 11℃是 101 325Pa 下,冰与饱和了空气的水成两相平衡时的平衡温度(水中溶解的空气降低了纯水的凝固点)。对于纯物质来说,在一定压力下,液体的凝固点等于固体的熔点。

曲线 AB 表示固-气两相平衡,在低于 610.79Pa 压力下加热冰,冰升华成水蒸气而不熔化成液态水。AB' 代表过冷水的饱和蒸气压与温度关系曲线。

图 8-1 中 A 点称为三相点(triple point),在此点冰、水和水蒸气平衡共存, $f=0$ 。单组分体系的三相点出现在一定 T 和 p 。水的三相点的温度作为热力学温标 T 的固定参考点,并规定为 273.16K。根据摄氏温标 t 的定义: $t/^\circ\text{C} \equiv T/\text{K} - 273.15$, 水的三相点的 $t=0.01^\circ\text{C}$, 平衡蒸气压为 610.79Pa。应当指出,不应把水的三相点和水的冰点相混淆。水的冰点是指被 101 325Pa 下的空气所饱和了的水(已不是单组分体系)与冰呈平衡的温度,此时固相和液相所受的压力是 101 325Pa,它是空气和水蒸气的总压力。压力的增加及水中溶有空气均使水的凝固点下降。当体系压力由 610.79Pa 增加到 101 325Pa 时,可由克拉贝龙方程算得水的凝固点下降了 0.007 47℃;而由于水中溶有空气,可由稀溶液的凝固点下降公式算得水的凝固点降低了 0.002 42℃。这两种效应之和 $0.007 47 + 0.002 42 = 0.009 89$, 即水的冰点比水的三相点降低了 0.009 89℃。既然规定水的三相点为 0.01℃ (273.16K), 则水的冰点为 0.000 11℃, 通常近似当作 0℃。

在高压下,冰具有不同的晶体结构,其相图如图 8-2 所示,图中普通冰以 I 表示。纯水的不同相之间所形成的三相点列于表 8-1。

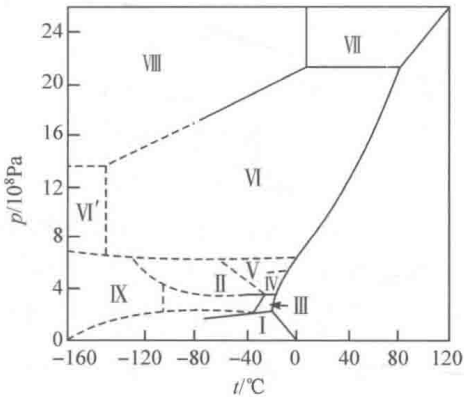


图 8-2 高压下冰的不同晶形的相图

表 8-1 纯水的三相点

平衡相	压力 p/Pa	温度 $t/^\circ\text{C}$
冰 I-液-气	610.79	+0.01
冰 I-液-冰 III	2.115×10^8	-22.0
冰 I-冰 II-冰 III	2.170×10^8	-34.7

续表

平衡相	压力 p/Pa	温度 $t/^\circ\text{C}$
冰 II-冰 III-冰 V	3.510×10^8	-24.3
冰 III-液-冰 V	3.530×10^8	-17.0
冰 V-液-冰 VI	6.380×10^8	+0.16
冰 VI-液-冰 VII	22.400×10^8	+81.6

假设将一定量水置于用活塞封闭的容器中,并将此容器置于 200°C 恒温浴中,活塞上的压力为 $50\,662.5\text{Pa}$,这个平衡状态相当于图 8-1 中的 F 点。 F 点的状态是气态,因此无论原先放入容器中的是冰、水或水蒸气,达到平衡态时在 200°C 和 $50\,662.5\text{Pa}$ 下均为水蒸气。在保持温度不变条件下,慢慢增加活塞上的压力,到达压力为 G 点所代表的数值时,水蒸气开始凝结成液态水,在恒温恒压下继续凝结,直至所有水蒸气都凝结成水。在凝结过程中,体系的体积缩小, G 点上水和水蒸气的相对量改变。我们在前面已经指出过,相中物质的量的改变并不影响相平衡。因此在恒温恒压下的凝结过程中,水与水蒸气始终保持两相平衡共存。一旦水蒸气全部凝结成水后,此时两相状态变成单相状态,在恒温下继续增加压力至 H 点,在 G 与 H 之间只有一个液相(水)存在。如果在 H 点把容器从恒温浴中取出,并在恒压下冷却至 I 点,液体水开始凝固成冰,出现固-液两相平衡共存状态,温度将保持不变,直至所有水都凝固成冰为止。在恒压下冷却冰,只降低单相体系(冰)的温度。

如果在 G 点慢慢加热密封体系,并保持体系的体积不变,则体系的温度和压力将继续上升。因为是保持气-液两相平衡共存,加热过程是可逆的,所以体系的平衡状态由 G 沿 AC 曲线移至 C 点。在此过程中, T 和 p 同时在相应地增加,并观察到液相密度降低,气相密度增加,体系始终处于平衡状态。到达 C 点时,液相密度等于气相密度,两相体系变成单相体系,气-液平衡曲线到此为止, C 点称为物质的临界点(critical point)。单组分体系的临界点出现在一定的 T 和 p ,分别称为临界温度 T_c 和临界压力 p_c 。水的 $T_c=647\text{K}$, $p_c=22\,088.85\times 10^3\text{Pa}$ 。在临界温度 T_c 以上的任何温度下,气-液两相不能平衡共存,用恒温加压方法不能使气体变成液体。应当指出,我们可以用改变 T 和 p 的方法,从 F 点出发,绕过临界点 C ,不与 AC 曲线相交,达到 H 点,从而不会发生两相平衡共存的凝结过程。在这样的过程中,体系始终保持单相,其密度不发生突变,而是均匀连续地增加,蒸气渐渐变成液体。用流体(fluid)来称呼此连续变化中的气体或液体。通常把温度在 T_c 以下、摩尔体积在 V_c 以下的流体称为液体,不符合这两个条件的流体称为气体。温度在临界温度以下,摩尔体积在 V_c 以上的气体也称为蒸气。

8.3.2 CO₂ 的相图

图 8-3 表示 CO_2 的相图。 CO_2 的熔点随压力增加而升高,与冰的情况相反。 CO_2 的三相点压力为 $5.1\times 101\,325\text{Pa}$,温度为 -57°C 。因此,在 $101\,325\text{Pa}$ 下,固态 CO_2 直接气化成 CO_2 气体,而不熔化成液态 CO_2 。这是把固态 CO_2 称为干冰(dry ice)的由来。

在很高压力下,冰有各种不同的晶形。这种现象也出现在其他纯物质中,如硫、磷等,称为同质多晶现象(poly-

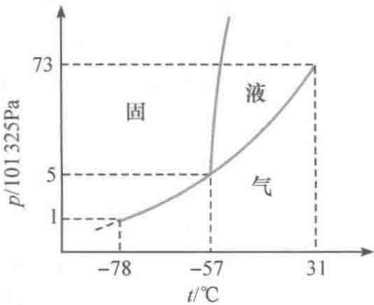


图 8-3 CO₂ 的相图

morphism)。同质多晶现象分为两类:对映现象(enantiotropy)和单变现象(monotropy)。

8.3.3 硫的相图

硫有两种晶形:正交硫和单斜硫。正交硫在常温下稳定,单斜硫在高温下稳定。两种固态硫和液态、气态硫可以四种不同的单相存在,并能导致下列两类多相平衡:

- 两相平衡

 - (1) S(正交)-S(g)
 - (2) S(单斜)-S(g)
 - (3) S(正交)-S(l)
 - (4) S(单斜)-S(l)
 - (5) S(l)-S(g)
 - (6) S(正交)-S(单斜)
- 三相平衡

 - (1) S(正交)-S(单斜)-S(l)
 - (2) S(正交)-S(l)-S(g)
 - (3) S(单斜)-S(l)-S(g)
 - (4) S(正交)-S(单斜)-S(g)

由相律可知,在硫的相图上得到四个双变量单相区,六条单变量两相平衡曲线和四个无变量三相点。因为 $f=0, \Phi=3$, 所以单组分体系不可能有四相平衡共存的情况,即不可能有 S(正交)-S(单斜)-S(l)-S(g) 平衡体系。

图 8-4 表示硫的相图。四个单相区已在图中标出。曲线 OP 和 PK 分别是正交硫和单斜硫的升华曲线(气-固平衡),KU 是液态硫的饱和蒸气压曲线(气-液平衡)。在 P 点

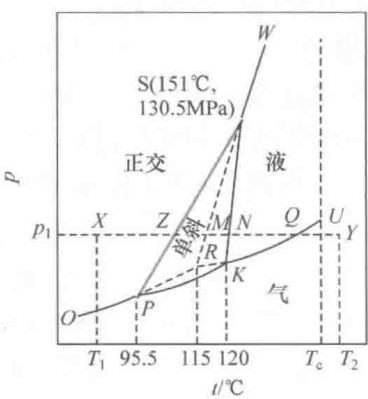


图 8-4 硫的相图

(95.5°C), 正交硫转变为单斜硫,是无变量三相点,相当于 S(正交)-S(单斜)-S(g) 三相平衡。在 K 点(120°C),单斜硫熔化为液态硫,也是无变量三相点,相当于 S(单斜)-S(l)-S(g) 三相平衡。因此,K 点不是二相平衡的硫的熔点。PS 表示两种晶形硫的转变温度与压力的关系曲线,是 S(正交)-S(单斜)二相平衡。KS 表示单斜硫的熔点与压力的关系曲线,是 S(单斜)-S(l)二相平衡。PS 和 KS 相交于 S 点,此点是 S(正交)-S(单斜)-S(l)三相平衡(151°C)。最后,SW 表示正交硫的熔点与压力的关系曲线,是 S(正交)-S(l)二相平衡。以上都是可以得到的稳定相平衡体系。在 PS、PK 和 KS 三条曲线所包围的区域内,单斜硫可以稳定地存在。

压力在 OP、PK 和 KU 曲线以上,温度在临界温度 U 以下不可能稳定地存在硫蒸气。温度在 U 点以上,无论在多高压下,不可能存在稳定的液态硫。

其余可能出现的相平衡都是亚稳定的。例如,迅速加热可使正交硫处于亚稳状态,沿虚线 PR 至 R 点(115°C)熔化,R 点是三相点,即 S(正交)-S(l)-S(g) 三相平衡。在 PR 虚线上正交硫与硫蒸气处于亚稳二相平衡。同样,在 KR 虚线上液态硫与硫蒸气处于亚稳二相平衡。RS 虚线表示正交硫的亚稳熔点与压力的关系曲线。显而易见,当这些亚稳相平衡发生变化时,都不可能出现单斜硫,而是正交硫沿 RS 虚线直接变为液态硫,或者沿 PR 虚线直接变为硫蒸气,都不经过单斜硫晶形阶段。

在 95.5°C(P 点)时两种晶形硫与硫蒸气同时平衡共存,此温度称为转变温度(transition temperature),处在两种硫的熔点以下,因此转变可以向任一方向进行。这种可逆型的相转变是对映现象的特征。硫的正常沸点是 444.6°C。