

§ 2.12 单组分体系的两相平衡

研究的体系：热力学平衡态

相平衡中热力学函数的变化

热力学函数与压力和温度的关系如何？

$\alpha \rightarrow \beta$ 相变化过程

相平衡时， $T^\alpha = T^\beta$ ， $P^\alpha = P^\beta$

$P = P(T)$ —— 两相平衡压力，蒸汽压

单组分两相平衡体系 $\frac{dP}{dT} = ?$

1. 克拉贝龙方程 (Clapeyron)

两相平衡: 等 TP, $W=0$ 的可逆过程, $\Delta G=0$

$\alpha \rightarrow \beta$ 相变化过程

单组分: $G^\alpha = G^\beta$

当 dT , dP 改变时,

$$G^\alpha + dG^\alpha = G^\beta + dG^\beta \quad dG^\alpha = dG^\beta$$

$$G^\alpha(T, P), G^\beta(T, P)$$

$$dG = -S_m dT + V_m dP$$

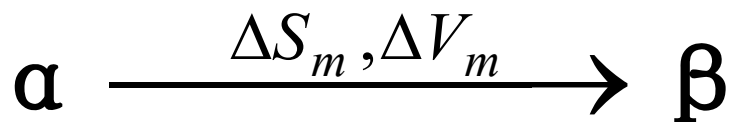
$$dG^\alpha = -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP$$

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP$$

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

ΔS_m : 等 TP 平衡时, 物质从 α 相迁移到 β 时的摩尔熵增量

ΔV_m : 同上, 摩尔体积增量



等 TP, $W=0$ 的可逆过程, $\Delta G=0$

$$\Delta S_m = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta H_m}{T} \quad \Delta H_m \text{ 相变潜热}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} \quad \text{克拉贝龙方程}$$

适用：任意单组分体系的两相平衡的相变化



2. 克劳修斯-克拉贝龙方程(克-克方程)
(Clausius—Clapeyron)

液—气，固—气相平衡（必有一气相）

而 $V_s \ll V_g$, $V_l \ll V_g$ V_s, V_l 与 V_g 比较可略

$$\Delta V_m \approx V_g = \frac{RT}{P} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} P$$

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad \text{克-克方程}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\Delta H_m \text{ 与 } T \text{ 无关})$$

若 $P_1 = P_{\text{外}} = P^\theta$, $T_1 = T_b$

T_b 为正常沸点或正常升华点

$$\ln P = B + \frac{A}{T}$$

$$B = \frac{\Delta H_m}{RT_b} + \ln P^\theta, \quad A = -\frac{\Delta H_m}{R}$$

由 P, T 实验数据, 做 $\ln P \sim \frac{1}{T}$ 图
其直线斜率可求 ΔH_m

截距可求正常沸点或正常升华点

说明: a) ΔH_m 为等 TP 时的相变潜热
(蒸发热或升华热)

b) 适用: 理气的 g-l, g-s 体系的两相平衡

c) 有近似, 但简单

P 为 T 时的平衡蒸气压 (饱和蒸气压)

定量表示单组分体系蒸气压与温度的关系

§ 2.13 多组分体系中物质偏摩尔量和化学势

1. 问题的提出

- 1) 以前：纯物质，理想混合系，组成不变，组成间没有相互作用。
- 2) 若组成改变，组成间有相互作用的混合体系
例：实际气体混合；溶液；化学反应；相变化等需考虑组成的变化

等 TP，化学反应：始态（反应物）： $n \downarrow$
终态（产物）： $n \uparrow$

体系内各物质的量发生变化，对体系中任何热力学函数都会有影响

要引起 U, H, S, F, G 的改变

即 $Z=Z(T,P,n)$

组成不变的封闭系：等 $TP, W'=0, \Delta G=0$

组成改变的封闭系或敞开系：

等 $TP, W'=0, \Delta G \neq 0$

ΔG 为容量性质：组成改变，体系物质
量改变， ΔG 也变

组成不变的封闭系：四个基本热力学公式

组成改变的封闭系：基本热力学公式？

要确定组成与热力学性质间的关系

2. 偏摩尔量

理想体系：容量性质具有加和性

$$(m, n, V, U, H)$$

非理想体系：由于组分间的作用，其容量性质（除 m, n ）均无加和性

如： $V \neq V_1 + V_2$

例：298K, P^θ ，水-乙醇体系

100ml 水+100ml 乙醇=190ml 乙醇溶液
≠200ml

50ml 水+150ml 乙醇≠190ml
≠200ml

体积热力学容量性质，组成改变， V 也变
其它热力学函数也变，引进新的概念——偏摩尔量

2) 偏摩尔量的定义

多组分均相体系，有相互作用

确定一个状态： T, P, n

K 组分： n_1, n_2, \dots, n_K

任意容量性质 Z : V, U, S, H, \dots

$Z = Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$

Z : $V(T, P, n), U(T, P, n)$

$S(T, P, n), H(T, P, n), \dots$

$$\begin{aligned}
dZ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_K} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_K} dP \\
&+ \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2, \dots, n_K} dn_1 \\
&\quad + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_K}\right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_{K-1}} dn_K \\
&= \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_K} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_K} dP \\
&\quad + \sum_{B=1}^K \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_{C \neq B}} dn_B
\end{aligned}$$

定义: $\overline{Z}_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{C \neq B}}$ 为偏摩尔量

等 TP $dZ = \sum_{B=1}^K \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{C \neq B}} dn_B$

$$= \overline{Z}_1 dn_1 + \overline{Z}_2 dn_2 + \cdots + \overline{Z}_K dn_K$$
$$dZ = \sum_{B=1}^K \overline{Z}_B dn_B$$

对纯物质: $\bar{Z} = Z_m = \left(\frac{\partial Z}{\partial n}\right)_{T,P}$

多组分: $\bar{Z}_B \neq Z_{B,m}$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_{C \neq B}} \neq \left(\frac{\partial Z}{\partial n}\right)_{T,P}$$

偏摩尔量

摩尔量

3) 偏摩尔量的物理意义

在等 TP 下，多组分均匀的宏观体系，除 B 组分外，其它组分的数量保持固定不变，使组分 B 增加 1 摩尔时所引起的体系容量性质 Z 的变化——称为 B 物质 Z 的偏摩尔量

或在有限量的体系中，加入 dn_B 后，

引起体系容量性质 dZ 的改变值 $\left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_{C \neq B}}$

4) 说明：

a) 必须在等 TP 下的偏微商
其它条件下不是偏摩尔量

$$\overline{Z}_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{C \neq B}} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_{C \neq B}} \neq \overline{Z}_B$$

$$\overline{G}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{C \neq B}} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_{C \neq B}}$$

偏摩尔自由能

不是偏摩尔自由能

b) 只有均匀体系才有偏摩尔量，且为 B 组分的偏摩尔量，而非体系的

如：水-乙醇体系，存在 \overline{V}_{H_2O} ， $\overline{V}_{C_2H_5OH}$

水-乙醇-苯体系，不存在 $\overline{V}_{H_2O+C_2H_5OH}$

c) 只有容量性质才有偏摩尔量
强度性质无偏摩尔量

\overline{V}_B ，而 V_m 为摩尔体积

$$\overline{V}_{H_2O,m} = 14\text{cm}^3 \quad V_{H_2O,m} = 18\text{cm}^3$$

\overline{V}_B ， \overline{U}_B ， \overline{H}_B ， \overline{S}_B ， \overline{F}_B ， $\overline{C}_{P,B}$...

d) 不存在体系的偏摩尔量的概念，
总是指某种组分的

e) 偏摩尔量是强度性质，状态函数，它与体系的总量无关，而与体系的浓度有关

$$Z(T, P, n) \quad \overline{Z}_B(T, P, \underline{x})$$

乙醇溶液：浓度 x_1, \overline{V}_1 ; x_2, \overline{V}_2

$$f) H=U+PV \quad \overline{H}_B = \overline{U}_B + P \overline{V}_B$$

重要： $\overline{G}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{C \neq B}}$ 偏摩尔自由能

5) 偏摩尔量的基本公式

① 集合公式

$$\text{等TP, } Z = \sum_{B=1}^K \overline{Z}_B \cdot n_B \text{ —— 集合公式}$$

推导: 等TP

$$dZ = \sum_{B=1}^K \overline{Z}_B dn_B = \overline{Z}_1 dn_1 + \overline{Z}_2 dn_2 + \cdots + \overline{Z}_K dn_K$$

$$\int_0^Z dZ = \int_0^n (\overline{Z}_1 dn_1 + \overline{Z}_2 dn_2 + \cdots + \overline{Z}_K dn_K)$$

已知: $Z(T, P, n)$, $\overline{Z}_B(T, P, x)$

按比例加入 n_1, n_2, \cdots ,

保持 x_1, x_2, \cdots 不变, 则 \overline{Z}_B 也不变

按原比例加入 $dn_1, dn_2, \cdots dn_K$,

n_B 变, $n = \sum n_B$ 变, 但 x_B 不变

$$n_B = n x_B$$

$$dn_B = n dx_B + x_B dn = x_B dn \quad (d x_B = 0)$$

$$Z = \int_0^n (\overline{Z}_1 x_1 dn + \overline{Z}_2 x_2 dn + \dots + \overline{Z}_K x_K dn)$$

$$= \int_0^n (\overline{Z}_1 x_1 + \overline{Z}_2 x_2 + \dots + \overline{Z}_K x_K) dn$$

$$= \overline{Z}_1 x_1 n + \overline{Z}_2 x_2 n + \dots + \overline{Z}_K x_K n$$

$$Z = \sum_{B=1}^K \overline{Z}_B \cdot n_B \text{ —— 集合公式} \quad (x_B n = n_B)$$

说明： a) 组分有作用的均匀体系，其偏摩尔量具有加和性，摩尔量不具有加和性

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

$$\neq n_1 V_{m, 1} + n_2 V_{m, 2}$$

b) 表示体系容量性质为各组分所贡献的 B 组分的 (Z_B, n_B) 对体系容量性质 Z 的贡献

②吉布斯—杜亥姆公式 (Gibbs-Duhem)

等T P, $\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = 0$ ——吉布斯—杜亥姆公式

推导: $Z (T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dP + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{C \neq B}} dn_B$$

由集合公式: $Z = \sum_{B=1}^K \bar{Z}_B \cdot n_B$

$dZ = \sum_{B=1}^k \bar{Z}_B dn_B + \sum_{B=1}^k n_B d\bar{Z}_B$ 比较

$\sum_{B=1}^k n_B d\bar{Z}_B - \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_C, n_B} dT - \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_C, n_B} dP = 0$

等 T P, $\sum_{B=1}^k n_B d\bar{Z}_B = 0$

——吉布斯—杜亥姆公式

说明： 对一个均相多组分体系， 只有 $B - 1$ 个偏摩尔量是独立的

$$\text{二组分体系, } n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0$$

6) 偏摩尔量的测定

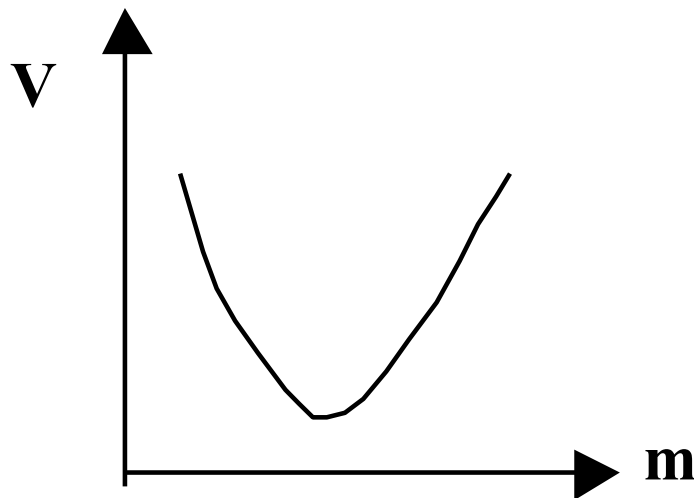
$\bar{V}_B, \bar{S}_B, \bar{C}_{P,B}, \bar{C}_{V,B}$ 可实验测定

$\bar{U}_B, \bar{H}_B, \bar{F}_B, \bar{G}_B$ 可求相对值

例： 偏摩尔体积测量： MgSO_4 水溶液体系

MgSO₄ 摩尔浓度 m, 溶液体积 V

画 V - m 图



说明: a) 曲线上, 指定 m 点的斜率为 m 时
MgSO₄ 的偏摩尔体积

$$\overline{V}_{MgSO_4} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right)_{T, P, n}$$

b) 斜率有正负, $\overline{V}_B > 0, \overline{V}_B < 0$