

18 相律中的其他限制条件

在相平衡研究中, Gibbs 相律起着重要的指导作用。在系统不受广义力作用, 且没有绝热壁、刚性壁和半透膜的情况下, 相律可由下式表示:

$$F = K - \pi + 2 - R - R' \quad (18-1)$$

式中, K 为化学物质或物种数; π 为相数; 2 代表系统的温度和压力; R 为独立的化学反应数; R' 为其他限制条件数; F 为系统的自由度。

实质上相律是依据下式导得:

$$\text{系统的自由度} = \text{系统的强度性质数} - \text{它们间的独立关系式数} \quad (18-2)$$

对于由 K 种化学物质和 π 个相构成的相平衡系统, 其强度性质应为

$$\left. \begin{array}{l} T^{(1)}, p^{(1)}, x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_{K-1}^{(1)} \\ T^{(2)}, p^{(2)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_{K-1}^{(2)} \\ \vdots \\ T^{(\pi)}, p^{(\pi)}, x_1^{(\pi)}, x_2^{(\pi)}, \dots, x_{K-1}^{(\pi)} \end{array} \right\} \quad (18-3)$$

式中, T 为温度; p 为压力; x_i 为以摩尔分数表示的物质 i 的浓度。

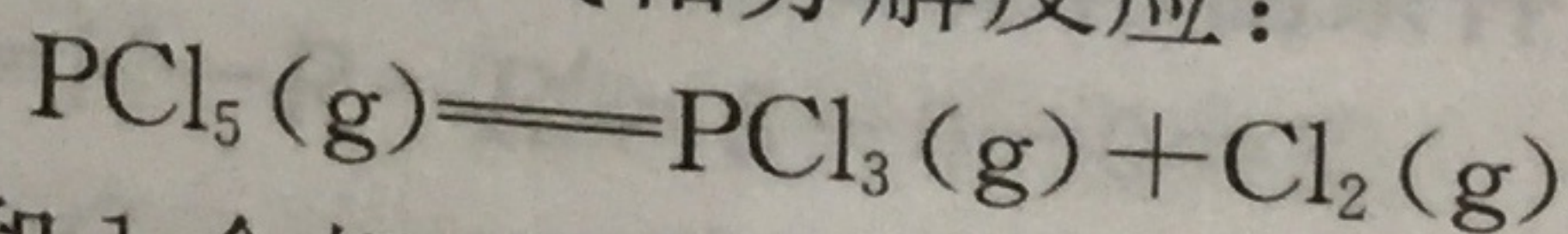
由于系统是处在热力学平衡状态中, 这些强度性质间应遵守热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡关系。倘若除了这些平衡关系式外, 还有其他独立的限制条件 R' 个, 则按式 (18-2) 不难导得式 (18-1) (刘国杰等, 2008)。那么, 式中的其他独立限制条件是指什么呢? 一般物理化学教材没有详细讨论, 本专题试图对此进行深入的分析。

18.1 五种其他限制条件

式 (18-3) 列出的这些强度性质间除了遵守热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡关系式外, 还可能有另外的关系式, 但这些关系式不外乎有如下五种:

1. 同一相中 $K-1$ 个浓度间的关系式

这是 R' 中最常见的关系式, 其中最主要的是由化学反应计量关系和离子溶液中的电中性关系引起的。对于前者, 如 PCl_5 的气相分解反应:



这个系统共有 3 种化学物质和 1 个相, 并有 1 个独立的化学反应。倘若开始时, 容器中只有 PCl_5 气体, 则反应达化学平衡时, 系统中存在的 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的浓度之比必定与上述反应方程式中的计量系数之比相一致: $x_{\text{PCl}_3} : x_{\text{Cl}_2} = 1 : 1$, 即 $x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2}$ 。这成为同一相中的浓度限制条件, 故 $R' = 1$ 。根据相律, 其自由度应为

$$F = K - \pi + 2 - R - R' = 3 - 1 + 2 - 1 - 1 = 2$$

对于后者, 一个简单的例子是含有 NaCl 和 KNO_3 的水溶液。由于 NaCl 和 KNO_3 在水中会电离成离子 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 和 NO_3^- , 这个系统共有 5 种化学物质和 1 个相, 但不会

发生化学反应。然而, NaCl 和 KNO_3 的电离总是保持电中性的, 即 $x_{\text{Na}^+} = x_{\text{Cl}^-}$ 和 $x_{\text{K}^+} = x_{\text{NO}_3^-}$, 这便是同一相中的两个浓度限制条件, 故 $R' = 2$ 。根据相律, 其自由度应为

$$F = K - \pi + 1 - R - R' = 5 - 1 + 1 - 0 - 2 = 3$$

式中, +1 是因为凝聚系统中压力的影响可以忽略不计。

2. 强度性质 p 与 T 间的关系式

这种关系式存在于纯物质的临界点。临界点是纯物质相图中气液平衡曲线的端点, 也是 p - V 图(图 18-1)中所示的 c 点。图中的破折线(——)为临界等温线, 它不仅与双节线(---)相切于 c 点, 而且 c 点还是一个拐点。由热力学稳定性原理得知, 它可由如下数学式表示:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c} < 0 \quad (18-4)$$

其中, 不等式表明, 临界点代表了稳定机械平衡中的一个相(Prigogine I et al, 1954)。故系统处于临界点时, 只有一个相, 且要受式(18-4)中两个等式的制约。当物质的状态方程已知时, 这两个等式是强度性质 p_c 和 T_c 间的两个独立的限制条件。因此, 由相律可得临界点的自由度为

$$F = K - \pi + 2 - R - R' = 1 - 1 + 2 - 0 - 2 = 0$$

3. 强度性质 T 与 x_i 间的关系式

这种关系式存在于二组分液液部分互溶系统中。图 18-2 是这种系统的相图示意图, c 点为会溶点(也称临界点), 由于 c 点是两个共轭的液相合二为一之处, 系统在会溶点只有一个相。但是, 由热力学扩散稳定性条件(Prigogine I et al, 1954)得知, 该点必须满足

如下关系:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_B}\right)_c = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x_B^2}\right)_c = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 \mu_A}{\partial x_B^3}\right)_c < 0 \quad (18-5)$$

式中, μ_A 为组分 A 的化学势; x_B 为组分 B 的摩尔分数。 T_c 和 $x_{B,c}$ 分别为会溶点的温度和组成。

由此可见, 式(18-5)中的两个等式也是会溶点的两个独立的限制条件, 它们代表了 T_c 和 $x_{B,c}$ 间的 2 个独立的关系式。于是, 由相律可得其自由度为

$$F = K - \pi + 1 - R - R' = 2 - 1 + 1 - 0 - 2 = 0$$

式中, +1 是因为这是一个凝聚系统, 压力的影响可以忽略不计。

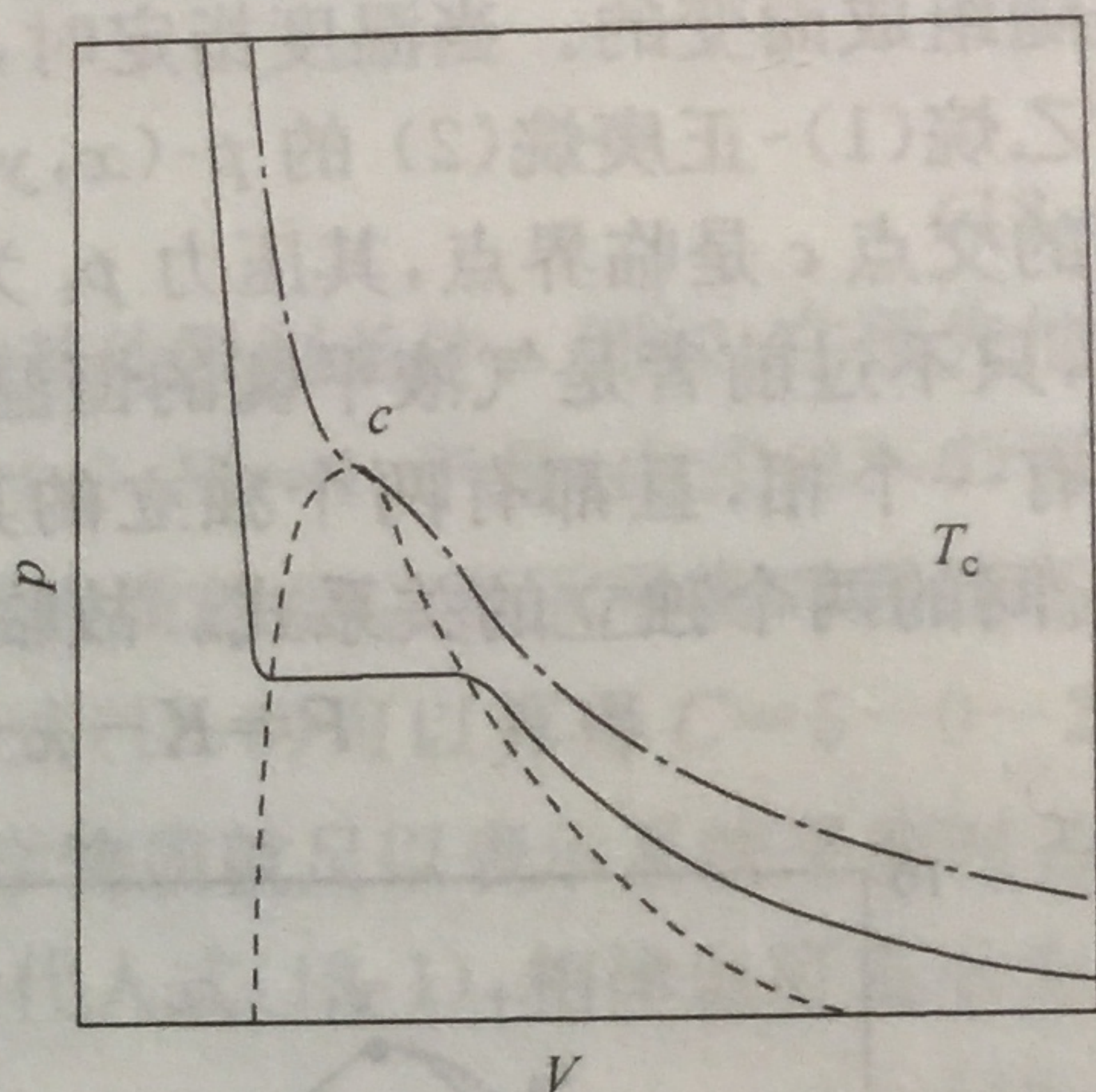


图 18-1 纯物质的 p - V 图

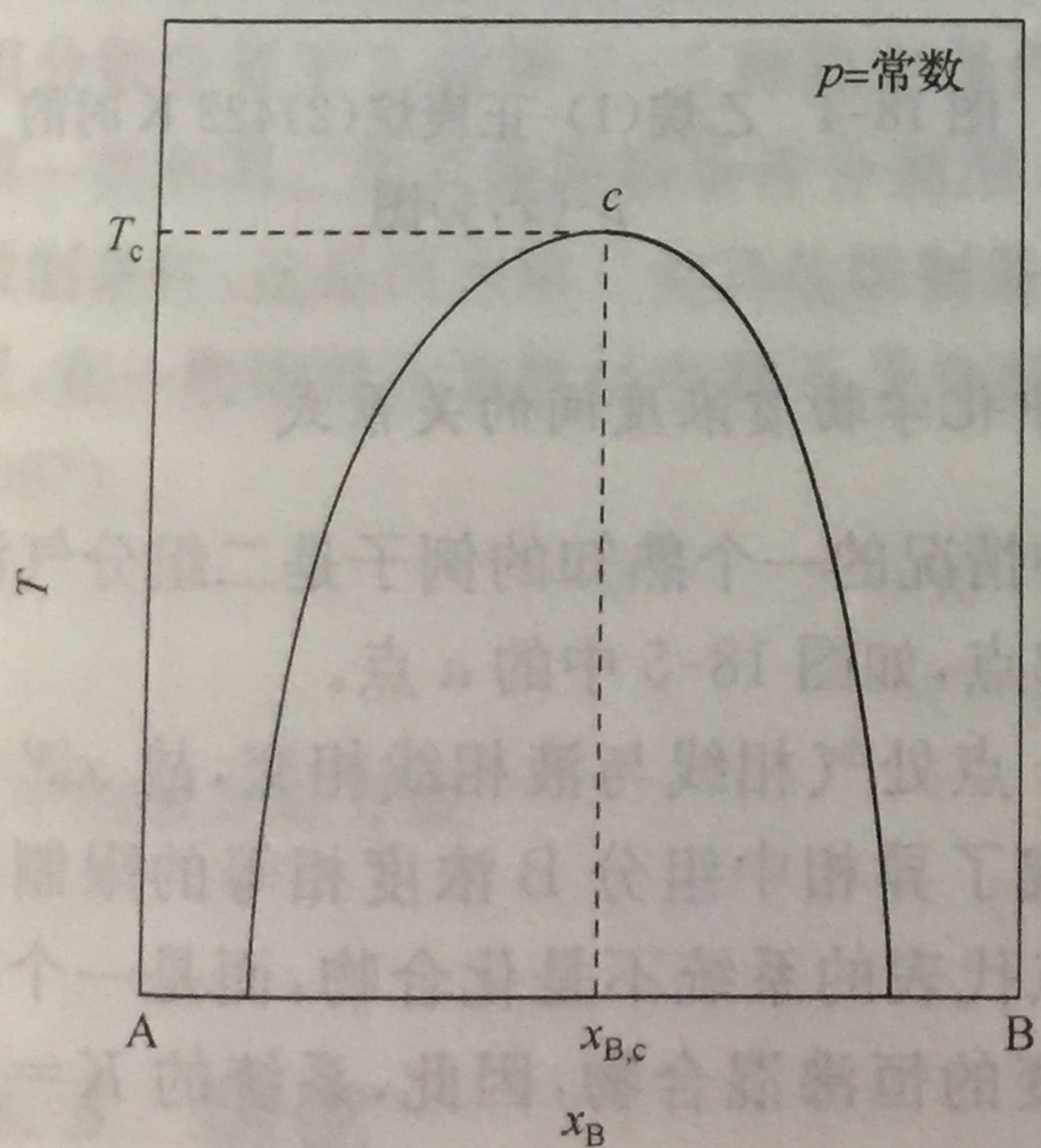


图 18-2 二组分液液平衡相图

4. 强度性质 p 与 x_i 间的关系式

这种关系式存在于二组分混合物的气液临界点中。以乙烷(1)+正庚烷(2)二组分混合物的气液平衡为例,当混合物的组成不同时,其临界点是不相同的,图 18-3 是两个纯组分和五个不同组成混合物的气液平衡 $p-T$ 图(胡英,1994),其中 c_1 和 c_2 分别为纯组分乙烷和正庚烷的临界点, $c_3 \sim c_7$ 为 5 个不同组成混合物的临界点,实线为液相线,虚线为气相线,破折线为不同组成混合物的临界点轨迹线,它表明混合物气液临界点的压力和温度是随组成而变的。当温度指定时,临界点的压力是混合物组成的函数。图 18-4 是 422K 时乙烷(1)-正庚烷(2)的 $p-(x,y)$ 图(胡英,1994),图中实线为液相线,虚线为气相线,它们的交点 c 是临界点,其压力 p_c 为 8.79MPa,组成 $x_{1,c}=0.760$ 。图 18-4 与图 18-2 很类似,只不过前者是气液平衡的恒温相图,后者是液液平衡的恒压相图,在它们的临界点都只有一个相,且都有两个独立的其他限制条件,显然,图 18-4 中的限制条件应是 p_c 与 $x_{1,c}$ 间的两个独立的关系式。故临界点的相律同样是

$$F = K - \pi + 1 - R - R' = 2 - 1 + 1 - 0 - 2 = 0$$

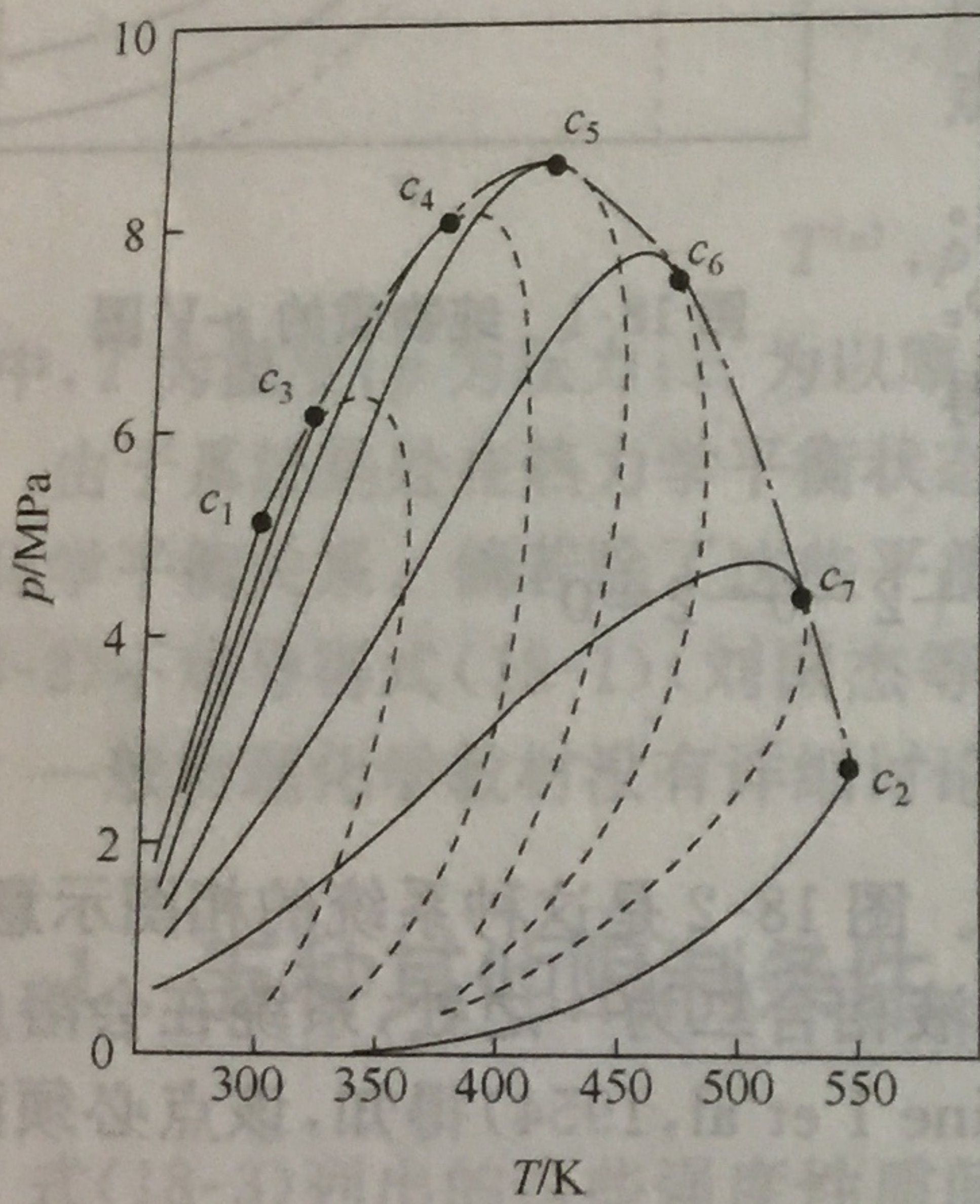


图 18-3 乙烷(1)-正庚烷(2)的 $p-T$ 图

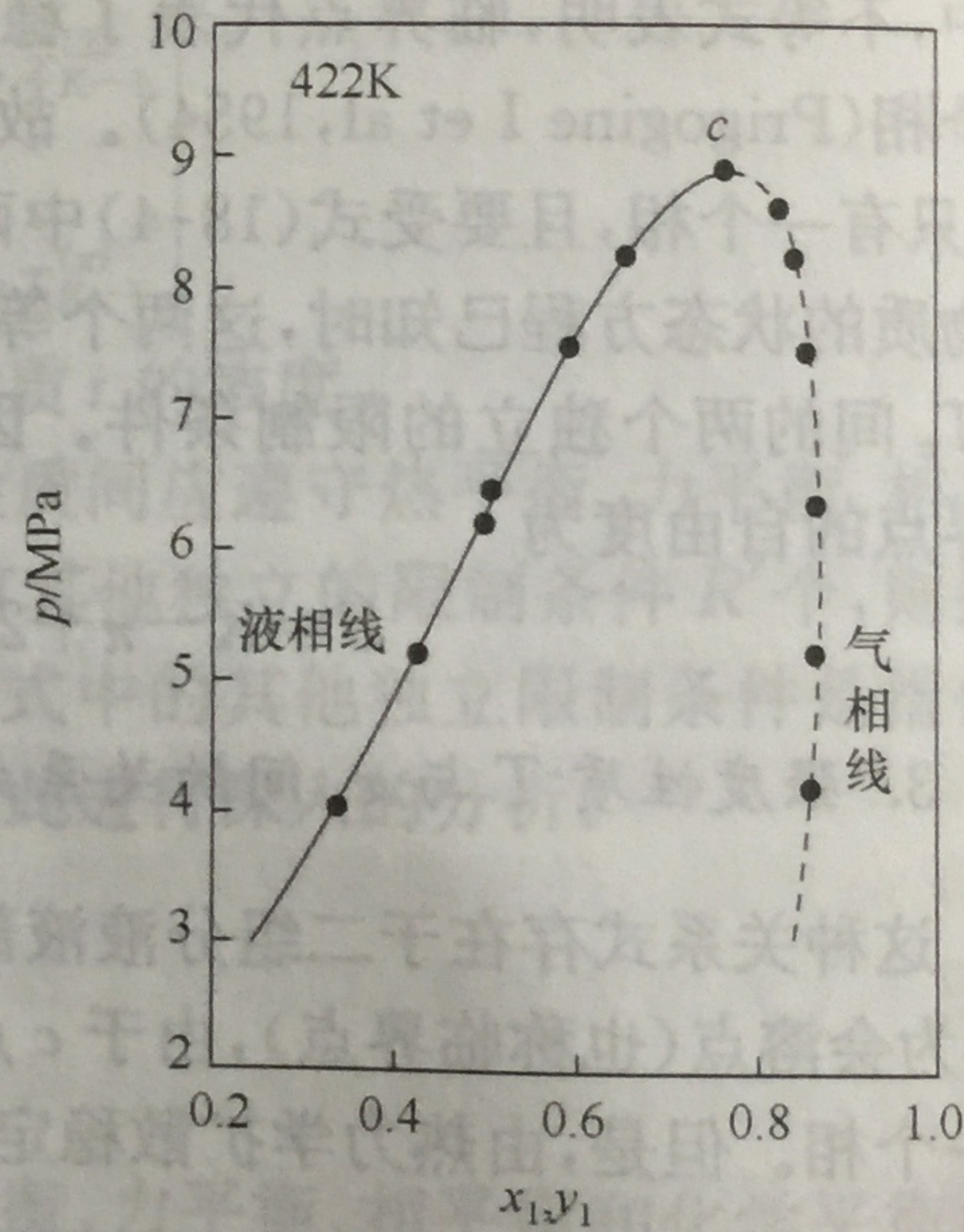


图 18-4 乙烷(1)-正庚烷(2)422 K 时的 $p-(x,y)$ 图

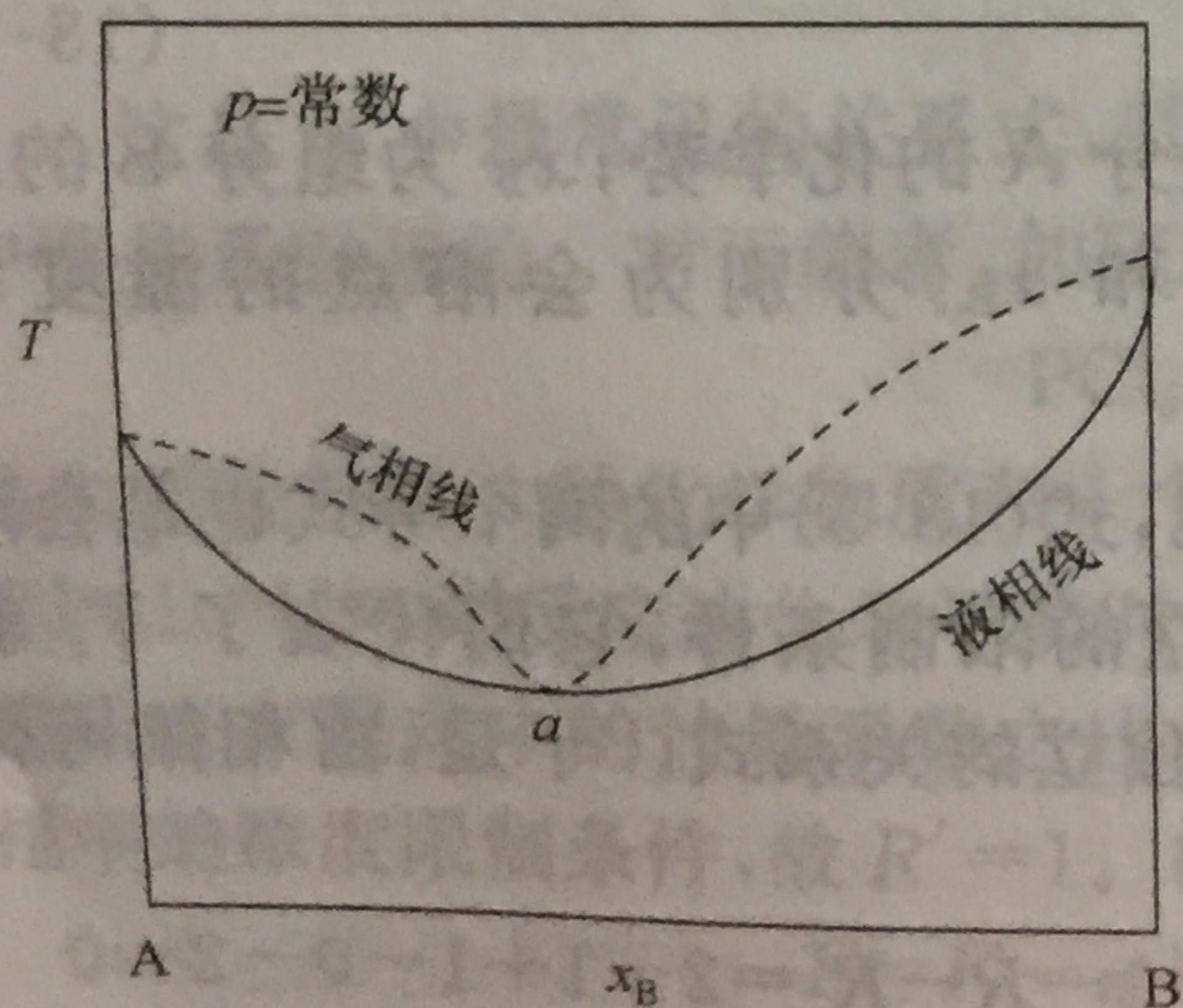


图 18-5 二组分气液平衡的恒沸点

5. 异相中化学物质浓度间的关系式

作为这种情况的一个熟知的例子是二组分气液平衡中的恒沸点,如图 18-5 中的 a 点。

由于在 a 点处气相线与液相线相交,故 $x_B^{(g)} = x_B^{(l)}$,这便形成了异相中组分 B 浓度相等的限制条件。但是 a 点代表的系统不是化合物,而是一个组成随压力而变的恒沸混合物,因此,系统的 $K=2$, $\pi=2$,其相律应为

$$F = K - \pi + 1 - R - R' = 2 - 2 + 1 - 0 - 1 = 0$$

即在恒压下,二组分气液平衡的恒沸点有确定的组成和温度值。

18.2 R' 的分类

仔细研究不难发现,上述五种限制条件对相律的影响可以分成两种类型:第一类不仅影响系统的自由度,而且还影响系统的独立组分数;第二类只影响系统的自由度,而不影响系统的独立组分数。这里的独立组分数 C ,是指足以表示平衡系统中各相组成所需的最少独立化学物质数。它可定义为

$$C \stackrel{\text{def}}{=} K - R - R' \quad (18-6)$$

按照这个表示式不难看出,属于第一类的只有第1种其他限制条件。例如,在预先抽空的容器中 PCl_5 的气相分解反应: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, $R' = 1$, 于是,由式(18-6)可以算得 $C = 3 - 1 - 1 = 1$, 这表明系统中只要有 PCl_5 一种化学物质就足以表示平衡时系统各相的组成。又如, NaCl 和 KNO_3 的水溶液,该系统 $R' = 2$, 由式(18-6)可以算得 $C = 5 - 0 - 2 = 3$, 即只要有 Na^+ 、 K^+ 和 H_2O 或 Cl^- 、 NO_3^- 和 H_2O 三种化学物质就足以表示系统平衡时各相的组成。上述这些结果都与实际十分吻合,故将式(18-6)代入式(18-1),相律也可表示为

$$F = C - \pi + 2 \quad (18-7)$$

可见,一般物理化学教材中介绍的相律是对第1种其他限制条件而言。

然而,第2~5种其他限制条件不是这样,若将上面所述的 R' 值分别代入式(18-6),可以算得它们的独立组分数为

$$\text{第2种限制: } C = 1 - 0 - 2 = -1$$

$$\text{第3种限制: } C = 2 - 0 - 2 = 0$$

$$\text{第4种限制: } C = 2 - 0 - 2 = 0$$

$$\text{第5种限制: } C = 2 - 0 - 1 = 1$$

对于前三种限制,算得的 C 值非但不合理,而且失去了物理意义。对于第5种限制,其结果也不合理,因为系统在恒沸点时不是以化合物存在,而是恒沸混合物,合理的独立组分数应等于2,故第2~5种限制条件属于第二类。为了区别两类其他限制条件,可将第一类和第二类其他限制条件分别用 R'_1 和 R'_2 表示,通常称 R'_2 为“附加”或“额外”的限制条件,这是因为第二类其他限制条件通常只存在于临界点、会溶点、恒沸点等特殊情况,在一般物理化学教材中都不予介绍。故式(18-1)的更完整表示应为(Oonk H A J, 1987)

$$\begin{aligned} F &= K - \pi + 2 - R - R'_1 - R'_2 \\ &= C - \pi + 2 - R'_2 \end{aligned} \quad (18-8)$$

式中的独立组分数

$$C = K - R - R'_1 \quad (18-9)$$

18.3 结论

综上所述,可以得到如下三点结论:

(1) 相律中的其他限制条件不只是同一相中化学物质浓度间的关系式,还包括强度性质 T 与 p 间、 T 与 x_i 间、 p 与 x_i 间和异相中化学物质浓度间的相关。

(2) 这些其他限制条件,按照它们对相律影响的不同,可以分成两类:第一类表现为同一相中化学物质浓度间的相关(除多组分液液平衡系统的会溶点外)。这类限制不仅会影响系统的自由度,而且还会影响系统的独立组分数,以 R'_1 表示。其余则属于第二类限制,它们只影响系统的自由度,而不影响系统的独立组分数,这类限制一般存在于临界点、会溶点、恒沸点等特殊的情况,可用 R'_2 表示,通常称为“附加”或“额外”的限制条件。

(3) 式(18-1)的更完整表示为

$$F = C - \pi + 2 - R'_2$$

其中独立组分数

$$C = K - R - R'_1$$

参考文献

黑恩成,刘国杰. 2008. 大学化学,23(5): 58.

胡英. 1994. 近代化工热力学. 上海:上海科学技术文献出版社.

刘国杰,黑恩成. 2008. 物理化学导读. 北京:科学出版社.

Oonk H A J. 1987. 相理论. 施印华,译. 北京:科学出版社.

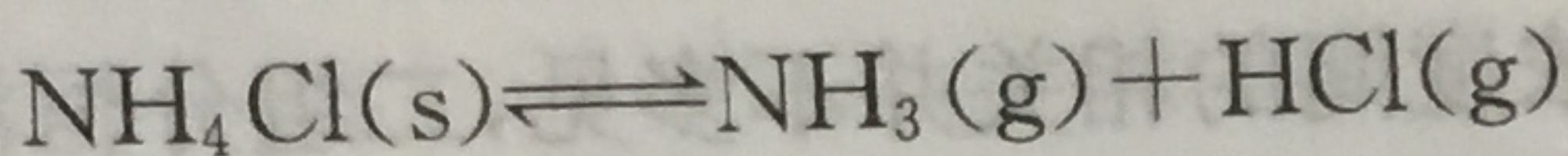
Prigogine I, Defay R. 1954. Chemical Thermodynamics. London: Longmans Green.

19 对浓度限制条件 R' 的几点看法

专题 18 已较详细地讨论了相律中的各种其他限制条件。可是,在现有的一些物理化学教材中,更关心的是浓度限制条件 R' ,并将 R' 表述为“在化学平衡中同一相中的浓度限制条件数”。即浓度限制条件是由化学平衡所致,且只限于同一相中才有。对于这样的表述,本专题要提出如下几点不同的看法。

(1) 浓度限制并非都是由化学平衡所致。

已知引起同一相浓度限制条件主要有两个原因:一是由化学反应的计量关系所致,如 NH_4Cl 固体的分解



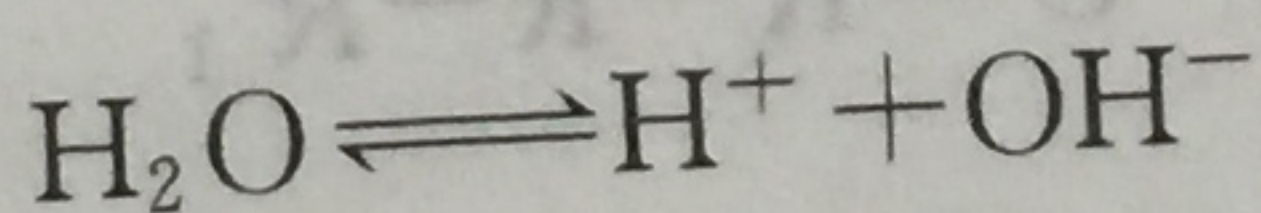
若容器中原先没有 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$,则按上式的化学计量关系,在 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 部分分解产物中, $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{HCl}(\text{g})$ 的物质的量必定相等,这便形成了一个浓度限制条件,即 $R'=1$ 。显然,这个浓度限制条件是完全由化学平衡引起的。根据 Gibbs 相律,这个平衡系统的物种数 $K=3$,相数 $\pi=2$,独立的化学反应数 $R=1$,故系统的自由度 F 为

$$F = K - R - R' - \pi + 2 = 3 - 1 - 1 - 2 + 2 = 1$$

另一个原因是离子的电中性条件。例如, NaCl 和 KNO_3 的水溶液,系统中包含 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 NO_3^- 和 H_2O 五个物种和一个相,它们间没有化学反应,但却有两个浓度限制条件,即 $x_{\text{Na}^+} = x_{\text{Cl}^-}$ 和 $x_{\text{K}^+} = x_{\text{NO}_3^-}$,故按照相律

$$F = K - R - R' - \pi + 1 = 5 - 0 - 2 - 1 + 1 = 3$$

当然,这个系统也可以认为包含 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 NO_3^- 、 H^+ 、 OH^- 和 H_2O 7 个物种和 1 个相,但这时就有一个化学反应



和 3 个浓度限制条件,即

$$x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-} \quad x_{\text{Na}^+} = x_{\text{Cl}^-} \quad x_{\text{K}^+} = x_{\text{NO}_3^-}$$

相律计算结果是相同的。

有些教材认为, $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ 和 $\text{KNO}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$ 也是两个化学平衡关系,其实这是不存在的。因为 NaCl 和 KNO_3 都是强电解质,二者的水溶液属于第一类电解质溶液,它们在水中是完全电离的,水溶液中没有未电离的 NaCl 和 KNO_3 (胡英等, 2007),故不存在化学平衡关系。所以,上述 3 个浓度限制条件中,只有 $x_{\text{H}^+} = x_{\text{OH}^-}$ 是由化学平衡所致,另外两个则与化学平衡无关。

(2) Gibbs 相律是平衡态热力学中的一个普遍规律,它适用于各种相平衡系统,故不管是同一相还是异相中组分浓度间的相关,都应成为浓度限制条件。

相平衡研究,实际上就是要指出,当系统达到热力学平衡时,各相强度性质的值,这与广延性质是无关的。如果不考虑外场,诸如电磁场、重力场和表面张力等的影响,则强度性质是系统中各相的 T 、 p 和 x_i ,即各相的温度、压力和组分的浓度。对于由 K 个化学物种和 π 个相构成的系统,其强度性质为

$$C = K - R - R'_1 = 3 - 1 - 0 = 2$$

系统的自由度应为

$$F = C - \pi + 2 - R'_2 = 2 - 3 + 2 - 0 = 1$$

也就是说, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 部分分解反应根本就不存在异相中组分浓度间的相关。

综上所述, 作者认为, R' 是热力学平衡系统中组分浓度的限制条件数。其中热力学平衡包括热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡, 而不只是化学平衡; 而组分浓度的限制条件数则包括同一相和异相中的浓度限制条件数, 而非只有同一相中组分浓度的限制条件数。

参考文献

- 胡英, 吕瑞东, 刘国杰, 等. 2007. 物理化学. 5 版. 北京: 高等教育出版社.
 王文亮. 1981. 化学教育, 增刊 1: 60.