

## 第 49 讲 相变 (续)

### 吉布斯相规则

在水的相图上两相 (如液固或固汽) 的相变点汇聚为相变线。这意味着水在特定温度发生相变的时候温度不会发生变化。这其中的原因是什么呢? 当然可以通过研究水分子和水分子的相互作用来研究在相变过程中发生了什么。但这是个复杂的过程, 在得到结果之前要先研究很多相关的东西才行。在这个问题中是否存在着一些简单容易理解的规则? 吉布斯相规则解答了这个问题。

吉布斯相规则是从体系自由度的角度来进行讨论的。体系的自由度是用来描述其物理性质时的独立变量数。例如研究一个三维空间中的粒子需要三个变量 (三个方向的坐标) 来描述, 其自由度为 3。但对于一个球摆, 由于摆长固定, 摆球被约束在一个球面内运动, 其自由度为 2。对于热力学体系, 我们并不用坐标来描述体系, 而是用体积、温度、压强等来描述的。对于单成分的理想气体, 其自由度为 2。因为体积、温度、压强这三个物理量只有两个是独立的。当确定了其中任意 2 个量后, 第三个量由理想气体方程完全确定。

对于由  $C$  种不同成分组成的热力学体系, 在同一种态中为了确定每种成分所占比例, 需要用  $C - 1$  个变量来描述。假如体系处于  $P$  种相共存的状态, 则每个相中都需要  $C - 1$  个变量来描述体系成分。另外还需要体积、温度、压强中的两个量来描述体系的整体状态。因此总的变量数为  $(C - 1)P + 2$ 。但这些变量并不都是独立的, 存在约束条件限制了它们的独立性。这个约束条件就是相共存条件。对于处于相共存状态的物质, 其不同相的化学势是相同的。例如对于液汽共存的物质, 满足关系

$$\mu_{liq}(T, p) = \mu_{vap}(T, p)$$

假如体系处于  $P$  种相共存的状态, 这样的独立约束关系有  $C(P - 1)$  个。每一个独立的约束条件会减少一个独立变量数。因此这样的体系的独立变量数或自由度为

$$F = (C - 1)P + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$$

这被称为吉布斯相规则。

### 单成分物质

对于一个单成分热力学体系, 由于  $C = 1$ , 因此体系自由度为

$$F = 3 - P$$

当体系处于单一相（固、液或汽）时， $P = 1$ ，因此

$$F = 2$$

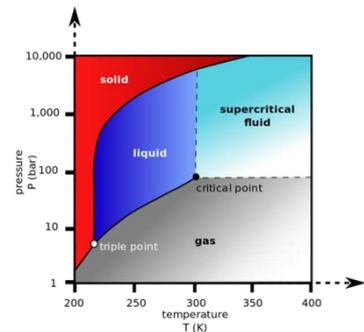
这样就需要用两个变量，如体积和压强，来描述体系的状态。对于理想气体，体系状态可以处于  $PV$  图中的任意一点。

当体系处于两相共存态时  $P = 2$ ，因此体系自由度  $F$  变为了 1。因此描述这样的物理体系仅需要一个变量，其他的物理量都由此变量来确定。从而在压强体积图中，满足两相共存的态连成了相变线，即此时压强是温度的函数

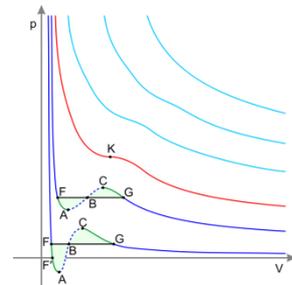
$$p = p(T)$$

### 临界点

单成分物质的两相共存线并不能无限的延长出去，当温度和压强增长的到一定程度时液汽相变线会出现一个终点。此点被称为临界点，其温度  $T_c$  和压强  $p_c$  被称为临界温度和临界压强。在临界点之外液态和汽态不再有差别，体系处于一个特殊的相—超临界流体。



从  $PV$  图上看随着温度的升高，发生液汽相变时体积的变化在变小（图中的  $FBD$  的长度）。在图中的  $K$  点，在液汽相变时体积并不发生变化，这意味着液态和气态的差别消失。这一点就是临界点，因此体系的临界点对应于等温  $PV$  线的拐点。



### 三相点

对于单成分体系，存在固、液、汽三种物相共存的状态。此时  $P = 3$ ，从而体系的自由度为零  $F = 0$ 。因此对于单成分体系，三相点只能出现在特定的温度和压强下。在相图中表现为一个点。此时相共存条件为三种相下的化学势都相同。

$$\mu_{sol}(T, p) = \mu_{liq}(T, p) = \mu_{vap}(T, p)$$

由此方程可以把温度和压强完全确定下来。由于物质的固体还有很多的相，因此在那里也可以找到其他的三相点，如对于水可以找到冰 I 态、冰 II 态和液态共存

的三相点。

对于单成分体系如果出现四相共存的状态，由于此时 $P = 4$ ，则体系的自由度为 $F = -1$ 。体系的自由度不可能为负，因此四相共存的状态对于单成分体系是不可能出现的。

## 两元体系

对于由两种不发生化学反应的物质混合而成的二元体系，由于 $C = 2$ ，所以

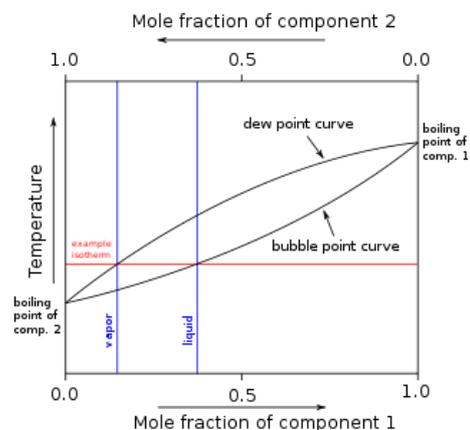
$$F = 4 - P$$

除了温度和压强外，还需要取一个独立变量，通常会取其中一个成分的摩尔分数。摩尔分数定义为某成分的摩尔数与总摩尔数的比值。例如对于一个 $C$ 元混合体系，其中第 $i$ 种成分的摩尔数为 $n_i$ ，则其摩尔分数为

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

若两元体系处于两相共存的状态，则由 $P = 2$ 可得体系的自由度为 $F = 2$ 。因此

需要用两个独立变量来描述体系的两相共存态。这就导致两元体系的两相共存态与单元体系的两相共存态有所不同，后者在相图上表现为一条曲线，但前者将表现为一个空间区间，因为体系状态不能用一个变量完全确定。右图为甲苯和苯的混合体系的相图。其中横轴为甲苯的摩尔分数。纵轴为体系的温度。当温度确定为图示位置，从小到大改变

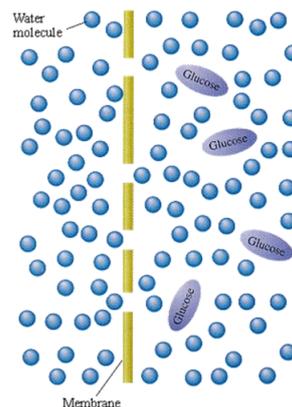


甲苯所占的比例时体系从纯汽态在某个摩尔分数处开始液化，体系处于液汽共存态，继续改变摩尔分数体系仍处于液汽共存态，直至某个临界值，体系转化为纯液态。在固定摩尔分数并改变温度时也发生了类似的情况，液汽共存态并不具有特定的温度，而是具有特定的温度区间。图中 dew point 曲线和 bubble point 曲线所包围的空间都是液汽共存状态。这是与单元体系不一样的地方。

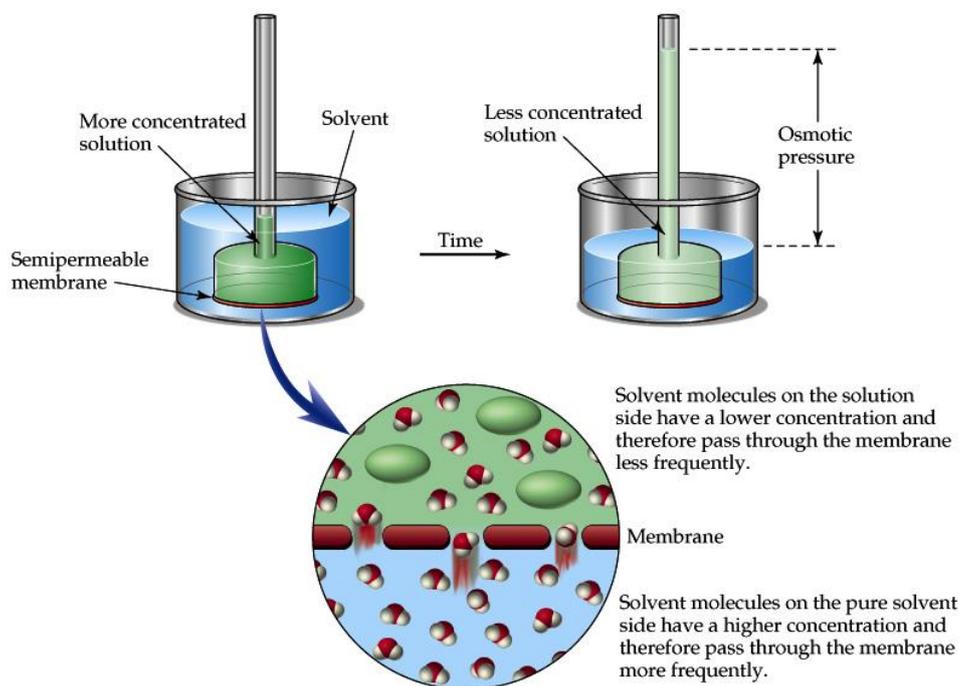
## 渗透

渗透是指当用半透膜将溶剂分为不同的区域，不同区域中溶液的浓度不同，

溶剂会自发地穿过半透膜进入高浓度区域的现象。在不同的区域，溶液的浓度不同意味着溶剂的浓度和溶质的浓度都不同。溶液的浓度高的地方溶质的浓度高，溶剂的浓度低。将这些不同浓度的区域联通起来原本溶剂和溶质都会发生从高浓度到低浓度的扩散。但半透膜的存在使得其中个头较大的分子（通常为溶质）无法穿过半透膜发生渗透。因此会出现仅有其中部分成分渗透的现象。



如下图所示，外容器中为低浓度溶液，内容器中为高浓度溶液。两个容器间由半透膜分隔。此时外容器中的溶剂将透过半透膜进入内容器，从而内容器中溶液的体积增加，会出现内外溶液出现高度差的现象。这样的高度差表明由于半透膜的存在，离液面同样深处的压强不同，浓度低的溶液压强高，浓度高的溶液压强低。这个压强差等效地认为是由半透膜提供的，称为**渗透压**。



渗透压的大小可以用等化学势条件推导出来。其结果称为 Van't Hoff's 方程。渗透压  $\Pi$  为

$$\Pi = MRT$$

其中  $M$  为溶剂的摩尔浓度

$$M = n/V$$

$n$ 为溶液中溶质的摩尔数。这个结果可以从理想气体方程得出。如果近似将溶解在溶剂中溶质当作理想气体，其满足的方程为

$$PV = nRT$$

因此有此成分产生的分压为

$$P = \frac{n}{V}RT = MRT$$

实际上溶剂在溶解后会发生水合反应，一个分子会变成几个离子，这样体系中的粒子数就增加了。那么在计算渗透压的时候所用的摩尔数就不应该是溶剂的摩尔数，而是所有离子的摩尔数。例如对于 1 摩尔 NaCl，会产生 2 摩尔离子。而 1 摩尔 CaCl<sub>2</sub>会产生 3 摩尔离子。

### 道尔顿分压定律

对于多元体系，若不同成分的物质之间不发生相互影响的话，它们就表现的像其他物质不存在一样。而对于容器壁，不同的粒子都会对其撞击从而产生压力。因此所感受的压强应该是各种粒子单独存在时产生的压强叠加。这就是道尔顿分压定律

$$p_{total} = \sum p_i$$

### 蒸汽压

在一定外界条件下，液体中的液态分子会蒸发为气态分子，同时气态分子也会撞击液面回归液态。这是单组分系统发生的两相变化，一定时间后，即可达到平衡。平衡时，气态分子含量达到最大值，这些气态分子撞击液体所能产生的压强，简称蒸汽压。蒸汽压反映溶液中有少数能量较大的分子有脱离母体进入空间的倾向，这种倾向也称为逃逸倾向。蒸汽压不等同于大气压。根据道尔顿分压原理，在饱和状态时，湿空气中水蒸气分压等于该空气温度下纯水的蒸汽压。