§ 3.3 单元系的复相平衡条件

1、单元复相系：组成一个孤立系统（*U, V, n* 恒定）

一种成分，两个相

$$\text{平衡} \xleftrightarrow{\delta S = 0} \text{平衡}$$

U^α V^α n^α	U^β V^β n^β

$U^\alpha + \delta U^\alpha$ $V^\alpha + \delta V^\alpha$ $n^\alpha + \delta n^\alpha$	$U^\beta + \delta U^\beta$ $V^\beta + \delta V^\beta$ $n^\beta + \delta n^\beta$

孤立系统

$$U^\alpha + U^\beta = U_0$$

$$V^\alpha + V^\beta = V_0$$

$$n^\alpha + n^\beta = n_0$$

虚变动下，α 相和 β 相的内能、体积和摩尔数分别发生改变

$$\delta U^{\alpha}, \delta V^{\alpha}, \delta n^{\alpha} \quad \text{和} \quad \delta U^{\beta}, \delta V^{\beta}, \delta n^{\beta}$$

孤立系条件

$$\delta U^{\alpha} + \delta U^{\beta} = 0 \qquad \delta V^{\alpha} + \delta V^{\beta} = 0 \qquad \delta n^{\alpha} + \delta n^{\beta} = 0$$

两相的熵变分别为

$$\delta S^{\alpha} = \frac{\delta U^{\alpha} + p^{\alpha}\delta V^{\alpha} - \mu^{\alpha}\delta n^{\alpha}}{T^{\alpha}} \qquad \delta S^{\beta} = \frac{\delta U^{\beta} + p^{\beta}\delta V^{\beta} - \mu^{\beta}\delta n^{\beta}}{T^{\beta}}$$

根据熵的广延性质，整个系统的熵变是

$$\delta S = \delta S^{\alpha} + \delta S^{\beta} = \delta U^{\alpha}\left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}}\right) + \delta V^{\alpha}\left(\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{p^{\beta}}{T^{\beta}}\right) - \delta n^{\alpha}\left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}}\right)$$

2、相平衡条件：整个系统平衡时总熵有极大值

$$\delta S = 0$$

$$\delta S = \delta S^{\alpha} + \delta S^{\beta} = \delta U^{\alpha}\left(\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}}\right) + \delta V^{\alpha}\left(\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{p^{\beta}}{T^{\beta}}\right) - \delta n^{\alpha}\left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}}\right)$$

$\delta U^{\alpha}, \delta V^{\alpha}, \delta n^{\alpha}$ 可以独立改变

$\Rightarrow$ $\frac{1}{T^{\alpha}} - \frac{1}{T^{\beta}} = 0$ $\quad$ $\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{p^{\beta}}{T^{\beta}} = 0$ $\quad$ $\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}} = 0$

热平衡条件 $\quad T^{\alpha} = T^{\beta}$

力学平衡条件 $\quad p^{\alpha} = p^{\beta}$

相变平衡条件 $\quad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$

整个系统达到平衡时，两相的温度、压强和化学势必须相等。这就是复相系达到平衡所要满足的平衡条件。

如果平衡条件未能满足，复相系将发生变化，变化是朝着熵增加的方向进行的。

3、趋向平衡的方向

U^{α}, T^{α} V^{α}, p^{α} n^{α}, μ^{α}	U^{β}, T^{β} V^{β}, p^{β} n^{β}, μ^{β}

$U^{\alpha}+\delta U^{\alpha}$ $V^{\alpha}+\delta V^{\alpha}$ $n^{\alpha}+\delta n^{\alpha}$	$U^{\beta}+\delta U^{\beta}$ $V^{\beta}+\delta V^{\beta}$ $n^{\beta}+\delta n^{\beta}$

非平衡 $\xrightarrow[\delta S>0]{\text{熵增加}}$ 平衡

$$\delta S=\delta S^{\alpha}+\delta S^{\beta}=\delta U^{\alpha}\left(\frac{1}{T^{\alpha}}-\frac{1}{T^{\beta}}\right)+\delta V^{\alpha}\left(\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{p^{\beta}}{T^{\beta}}\right)-\delta n^{\alpha}\left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}}\right)>0$$

热平衡方向，如果热平衡条件未能满足，有

$$\delta U^{\alpha}\left(\frac{1}{T^{\alpha}}-\frac{1}{T^{\beta}}\right)>0 \Rightarrow \delta U^{\alpha}(T^{\beta}-T^{\alpha})>0 \Rightarrow \begin{array}{l} T^{\beta}-T^{\alpha}>0 \\ \delta U^{\alpha}>0 \end{array}$$

热量传递方向：热量从高温相向低温相传递

力学平衡方向，在热平衡条件已经满足的条件下，如果力学平衡条件未能满足，变化将朝着

$$T^{\alpha}=T^{\beta}$$

$$\delta V^{\alpha}\left(\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{p^{\beta}}{T^{\beta}}\right)>0 \Rightarrow \delta V^{\alpha}(p^{\alpha}-p^{\beta})>0 \Rightarrow \begin{array}{l} p^{\alpha}>p^{\beta} \\ \delta V^{\alpha}>0 \end{array}$$

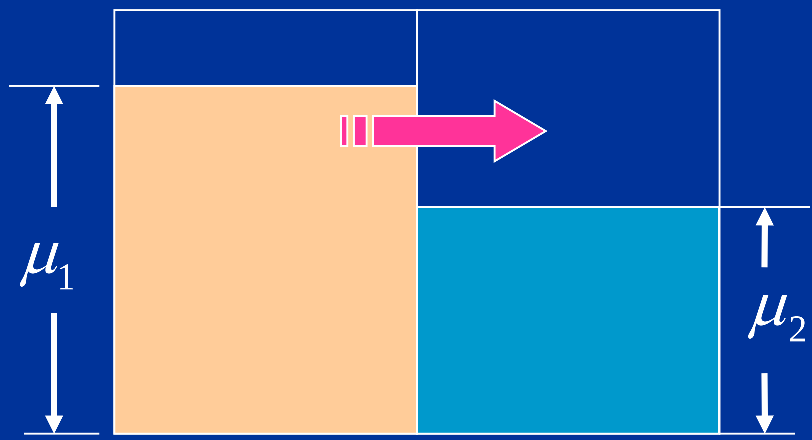
体积膨胀方向：压强大的相体积膨胀，压强小的相将被压缩

相变平衡方向：在热平衡条件已经满足的情况下，如果相变平衡条件未能满足，变化将朝着

$$-\delta n^{\alpha}\left(\frac{\mu^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{\mu^{\beta}}{T^{\beta}}\right)>0 \Rightarrow \begin{matrix} T^{\alpha}=T^{\beta} \\ \delta n^{\alpha}(\mu^{\alpha}-\mu^{\beta})<0 \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} \mu^{\alpha}>\mu^{\beta} \\ \delta n^{\alpha}<0 \end{matrix}$$

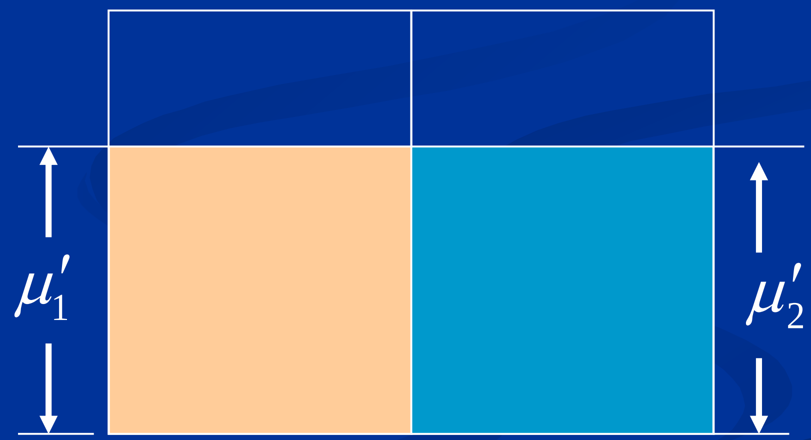
粒子方向

粒子从化学势高的相向低的跑！！



化学不平衡

$\mu_1>\mu_2$



化学平衡

$\mu_1'=\mu_2'$

例： 用内能判据导出热、力学和相变平衡条件。

解答： 内能判据为： $\delta U < T\delta S - p\delta V$

在S、V不变的情形下，稳定平衡态的 U 最小。

内能判据的数学表达形式为：

$$\begin{cases} \delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0 \\ \delta S = 0, \quad \delta V = 0, \quad \delta n = 0 \end{cases}$$

对于推导平衡条件而言，只涉及 $\delta U = 0$，不必考察 $\delta^2 U > 0$ 。

为简化，设系统由两个均匀部分（或子系统）组成，分别代表两个相，相互接触，彼此之间可以发生能量与物质的交换，而且两个系统的体积也可以改变，但保持总的**S**，**V**及**n** 不变，令 U_1,U_2；S_1,S_2；V_1,V_2；n_1,n_2 分别代表两个子系统的内能、熵、体积和摩尔数。对整个系统，有

$$U=U_1+U_2$$

$$S=S_1+S_2 \qquad V=V_1+V_2 \qquad n=n_1+n_2$$

于是有

$$\delta U=\sum_{\alpha=1,2}\delta U_\alpha$$

$$=\sum_{\alpha=1,2}\left(T_\alpha\delta S_\alpha-p_\alpha\delta V_\alpha+\mu_\alpha\delta n_\alpha\right)$$

由约束条件，得

$$\delta S_1 + \delta S_2 = 0 \qquad \delta V_1 + \delta V_2 = 0 \qquad \delta n_1 + \delta n_2 = 0$$

因此可得

$$\delta U = (T_1 - T_2)\delta S_1 - (p_1 - p_2)\delta V_1 + (\mu_1 - \mu_2)\delta n_1$$

根据内能判据，内能取极小的必要条件为 $\delta U = 0$，由于上式中的 $\delta S_1, \delta V_1, \delta n_1$ 均可独立改变，故得平衡条件

$$\begin{cases} T_1 = T_2 \\ p_1 = p_2 \\ \mu_1 = \mu_2 \end{cases}$$

§3.4 单元复相系的平衡性质：*p*-*T*图

一、 相图

相图的概念：

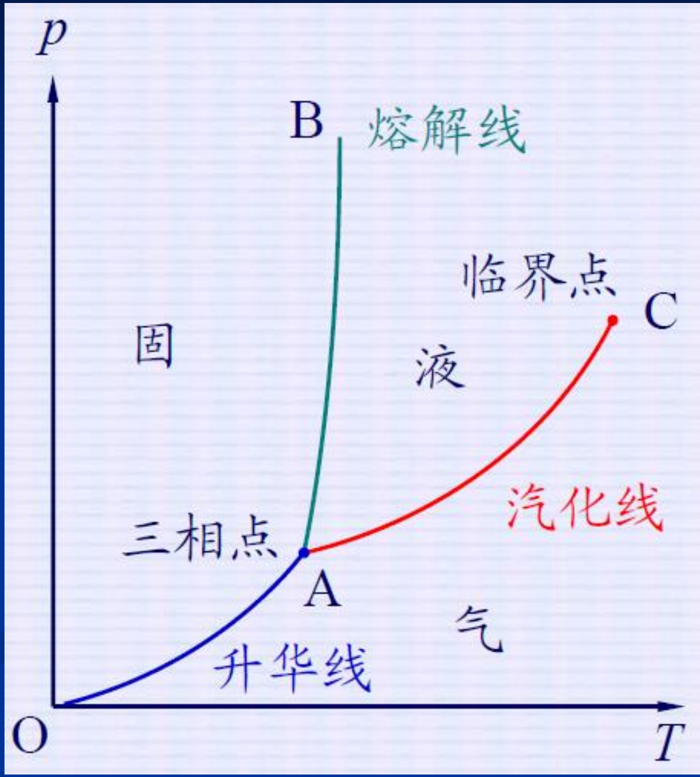
在 $p-T$ 图中，描述复相系统平衡热力学性质的曲线称为相图。

相图一般由实验测定，它实际上是相变研究的一个基本任务之一。

有时相图也可描绘成 $p-V$ 相图，甚至 $p-V-T$ 三维相图。

二、 气—液相变

1、一般物质的 $p-T$ 相图



典型的相图示意图如右图所示，其中：

AC：汽化曲线，分开气相区和液相区；

AB：熔解曲线，分开液相区和固相区；

AO：升华曲线，分开气相区和固相区。

A： 三相点，系统处于该点的状态时，为气，液，固三相共存状态。

C： 临界点。它是汽化线的终点。熔解线没有终点。

水：临界温度：**647.05*K***，临界压强：$22.09\times10^{6}Pa$ 。

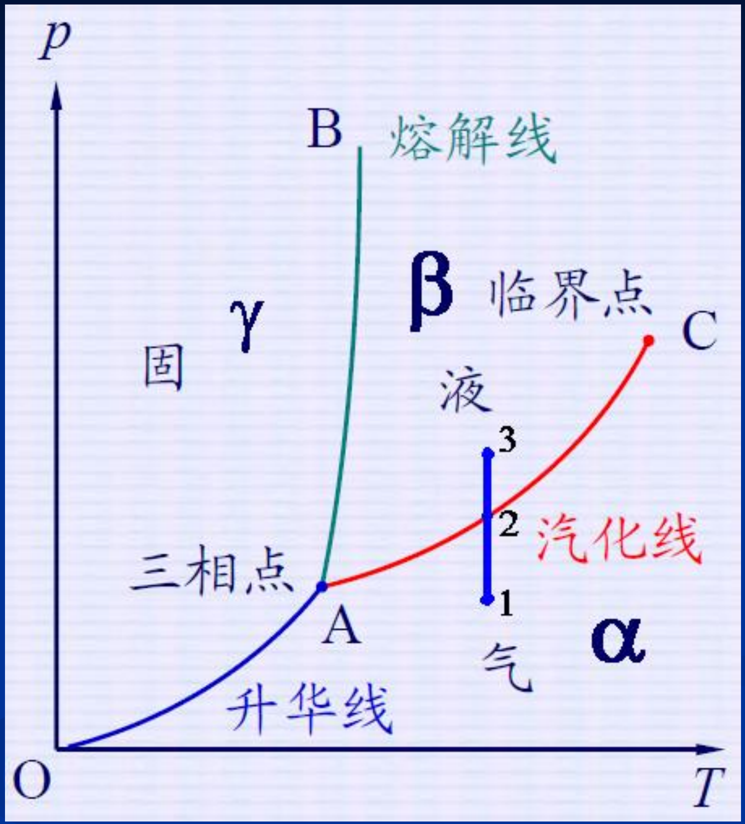
三相点：***T*=273.16*K***，***p*=610.9*Pa***。

在汽化线上，液气两相可以平衡共存。

注意： 固态具有晶体结构，它具有一定的对称性，对称性只能是“有”或“无”，不能兼而有之，因此，不可能出现固、液不分的状态。

对于液态，因没有对称性。故可能存在着气、液不分的状态。

2、相变：以液气相变为例



点 1气相，

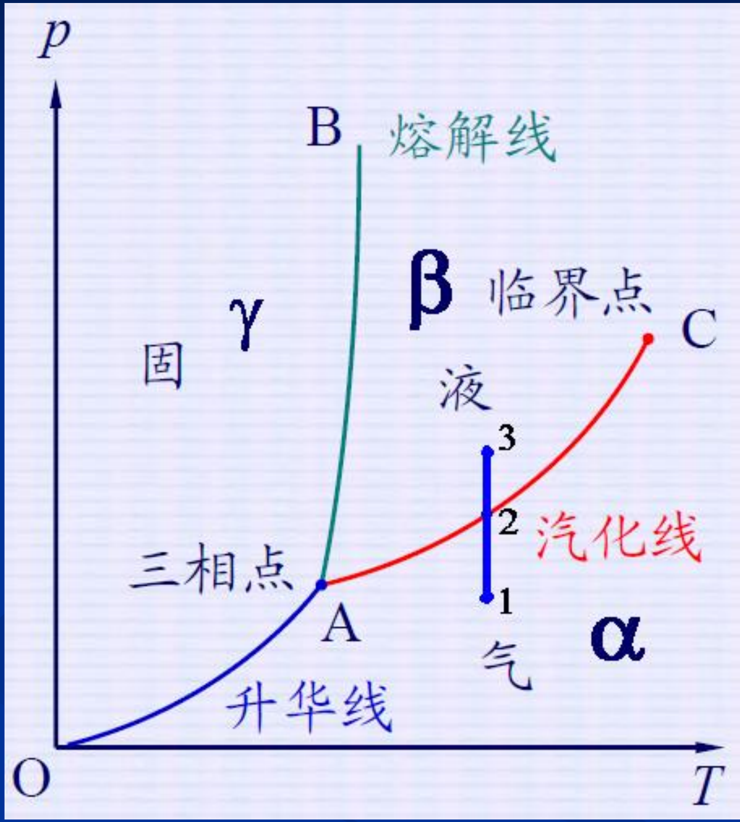
点 2 气-液相平衡，

点 3 液相。

系统开始处于点1代表的气相（T，p）。如果温度不变缓慢增加外界压强，则系统体积被压缩，压强增大，系统的状态沿1-2变化。

在点2液体开始凝结并放出热量（相变潜热），液气两相平衡共存。如果放出的热量不断被外界吸收，物质不断由气相变成液相，保持T，p不变。

当系统全部变为液相之后，若保持T不变增加外界压强，则系统压强也增大，状态沿2-3变化。



P85：在临界温度 T_C 的等温线上，压强小于 p_C 时物质处于气相，等于或高于 p_C 时处在液气不分的状态；当温度高于 T_C 时，无论压强多大物质都处于气态，液态不存在。**4-5线：**使气相连续地变为液相而不经过气液共存的阶段。

3、用热力学理论分析相图：

在一定的温度压强下，系统的平衡态是其化学势最小的状态（由吉布斯函数 $G = n\mu(T, p)$得到）。如果在某一温度和压强范围内，α 相的化学势 $\mu^{\alpha}(T, p)$ 较其它相的化学势低，则系统将以 α 相单独存在。在这个区域内温度和压强是独立的状态参量。

单元系两相共存时系统必须满足三个平衡条件

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T \qquad p^{\alpha} = p^{\beta} = p \qquad \mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p)$$

在单元两相系中，由相平衡条件所得到的 $p-T$ 之间的关系 $p = p(T)$，在 $p-T$ 图上所描述的曲线称为相平衡曲线。

在平衡曲线上：

（1）两个参量 p，T中只有一个可以独立改变。

（2）因为两相的化学势相等，所以两相可以以任意比例共存。

（3）整个系统的吉布斯函数保持不变，系统处在中性平衡。

（4）当系统缓慢从外界吸收或放出热量时，物质由一相变到另一相，始终保持在平衡态，称为平衡相变。

单相区域

因为各相的化学势是 T 和 p 确定的函数 $\mu(T,p)$ ，如果某一温度和压强范围，α 相的 $\mu^{\alpha}(T,p)$ 较其它相的 $\mu(T,p)$ 更低，则系统将以 α 相单独存在，相应的 T, p 的范围就是 α 相的单相区域。如相图中的气相区，液相区等。

单元系三相平衡共存时，三相的温度、压强、化学势都必须相等，即：

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = T$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = p$$

$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p) = \mu^{\gamma}(T, p)$$

由上面的方程可以唯一地确定一组解 T_A 和 p_A，它们对应于 $p-T$ 图上的一个点 ***A***，它就是单元系的三相平衡共存的三相点。

水的三相点为： $T = 273.16K$ $p = 610.9Pa$

临界点

临界点 C 是 $p-T$ 相图上汽化线的终点。"临界点"的名词是Andrews于1869年首先提出来的，一直沿用至今。虽然临界点只是相图上的一个孤立的点，但在它附近发生的现象却非常丰富，统称为"临界现象"。

临界点相应的温度 T_C 和压强 p_C，称为临界温度和临界压强。

对于水： $T_C = 647.05K$ $p_C = 22.09\times10^6 Pa$ $v_C = 3.28cm^3/g$

CO_2： $T_C = 304.19K$ $p_C = 7.3\times10^6 Pa$ $v_C = 2.17cm^3/g$

三、 克拉珀龙方程：相平衡曲线的斜率

利用相平衡性质，导出克拉珀龙方程

考虑相平衡性质，相平衡曲线上有

1点： $\mu^{\alpha}(T,p)=\mu^{\beta}(T,p)$

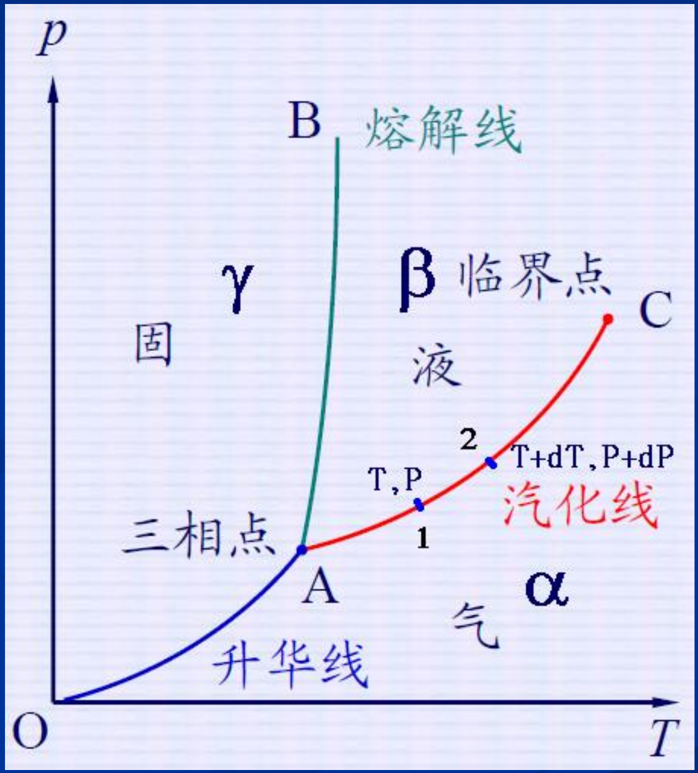
2点： $\mu^{\alpha}(T+dT,p+dp)=\mu^{\beta}(T+dT,p+dp)$

两式相减，得 $d\mu^{\alpha}=d\mu^{\beta}$

$$\mu=G_m$$

$$d\mu=dG_m=-S_m dT+V_m dp$$

$$-S_m^{\alpha}dT+V_m^{\alpha}dp=-S_m^{\beta}dT+V_m^{\beta}dp$$



可得
$$\frac{dp}{dT}=\frac{S_m^\beta-S_m^\alpha}{V_m^\beta-V_m^\alpha}$$

定义相变潜热 L：1摩尔物质由 α 相转变到 β 相时吸收的热量。

因为相变时物质的温度保持不变

$$L=T(S_m^\beta-S_m^\alpha)$$

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T(V_m^\beta-V_m^\alpha)}$$

克拉珀龙方程

它给出两相平衡曲线的斜率

例1： 计算冰的熔点随压强的变化。在 $1p_n$下，冰的熔点为 $G = 273.15K$。此时冰的熔解热为 $L = 3.35\times10^5 J\cdot kg^{-1}$，冰的比体积为 $v^\alpha = 1.0907\times10^{-3} m^3\cdot kg^{-1}$，水的比体积为 $v^\beta = 1.00013\times10^{-3} m^3\cdot kg^{-1}$

解答： 代入

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273.2K\times0.0906\times10^{-3} m^3\cdot kg^{-1}}{3.35\times10^5 J\cdot kg^{-1}}$$

$$= -0.742\times10^{-7} K\cdot Pa^{-1}$$

$$= -0.00752K\cdot p_n^{-1}$$

这个结果与实验观测值 $\dfrac{dT}{dp} = -0.0075K\cdot p_n^{-1}$ 符合。

例2： 计算水的沸点随压强的变化。在 $1p_n$下，水的沸点为 $373.15K$ 。此时水的汽化热为 $L=2.257\times10^{6}J\cdot kg^{-1}$，水的比体积为 $v^{\alpha}=1.043\times10^{-3}m^{3}\cdot kg^{-1}$，水蒸气的比体积为 $v^{\beta}=1673\times10^{-3}m^{3}\cdot kg^{-1}$

解答： 代入

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T(V_m^{\beta}-V_m^{\alpha})}$$

$$\frac{dp}{dT}=\frac{2.257\times10^{6}J\cdot kg^{-1}}{373.2K\times1673\times10^{-3}m^{3}\cdot kg^{-1}}$$

$$=3.62\times10^{3}Pa\cdot K^{-1}$$

$$=0.0357p_n\cdot K^{-1}$$

这个结果与实验观测值 $\frac{dp}{dT}=0.0356p_n\cdot K^{-1}$ 符合。

讨论：

当物质发生熔解、蒸发或升华时，通常比体积增大，并且相变潜热是正的（混乱度增加即熵增加，$L = T\Delta S$ ）。

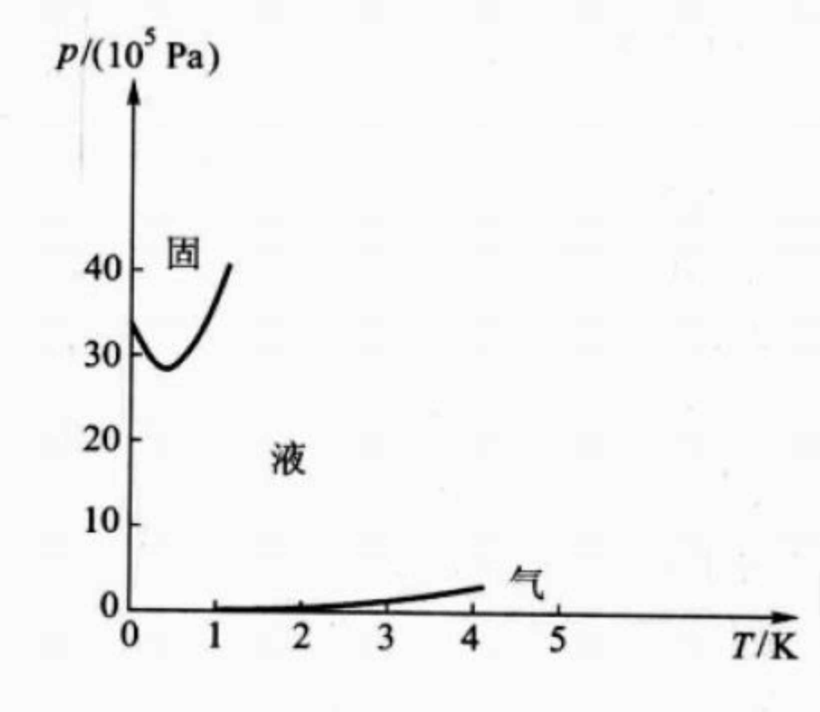


图 3.6

由固相或液相转交到气相，体积也增加，因此汽化线和升华线的斜率通常是正的。通常，由固相转变到液相时体积也发生膨胀，熔解线的斜率也是正的：

$$\frac{dp}{dT} > 0$$

但某些情况熔解曲线具有负的斜率，比如冰熔解比体积变小，因而熔解曲线的斜率是负的。^{3}He熔解时比体积增大，但在0.3K以下，固相的比熵大于液相，熔解曲线斜率也是负的。

三、蒸气压方程

饱和蒸气：与凝聚相（液相或固相）达到平衡的蒸气。

蒸气压方程：两相平衡时压强与温度间存在一定的关系，饱和蒸汽的压强是温度的函数。描述饱和蒸气压与温度的关系的方程称为蒸气压方程。

α：凝聚相　　　　β：气相，看成理想气体

$$V_m^\alpha << V_m^\beta \qquad pV_m^\beta = RT$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\left(V_m^\beta - V_m^\alpha\right)}}$$

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

如果进一步近似相变潜热与温度无关

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A$$

例： 在三相点附近，固态氨的蒸气压（单位为Pa）方程为

$$\ln p = 27.92 - \frac{3754}{T}$$

液态氨的蒸气压方程为

$$\ln p = 24.38 - \frac{3063}{T}$$

试求氨三相点的温度和压强，氨的汽化热、升华热及在三相点的溶解热。

解答：固态氨的蒸气压方程式固相与气相的两相平衡曲线，液态氨的蒸气压方程式液相与气相的两相平衡曲线。三相点的温度 T_t 可由两条相平衡曲线的交点确定：

$$27.92-\frac{3754}{T_t}=24.38-\frac{3063}{T_t}$$

由此解出

$$T_t=195.2K$$

将 T_t 代入所给蒸气压方程，可得

$$p_t=5934Pa$$

将所给蒸气压方程与式

$$\ln p=-\frac{L}{RT}+A$$

比较，可以求得

$$L_{升} = 3.120 \times 10^4 J$$

$$L_{汽} = 2.547 \times 10^4 J$$

氨在三相点的溶解热 $L_{熔}$ 等于

$$L_{熔} = L_{升} - L_{汽} = 0.573 \times 10^4 J$$