

气相

气相的分子图像

理想气体：分子看作质点

常温常压下 实际气体近似于

分子之间无相互作用

理想气体

$$PV = nRT \quad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

U 近似是 T 的函数

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \xrightarrow{\text{边界条件}} PV = nRT$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad A = U - TS = U(T) - nRT \ln b(T)$$

$$= nRT \left(\frac{\partial(\ln b)}{\partial V}\right)_T = nRT \left(\frac{\partial(\ln V)}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V}$$

统计力学模型

$$\frac{1}{2}RT = E_{k,x} = E_{k,y} = E_{k,z} = \frac{1}{3}E_k$$

$$P = N_A m(\overline{v_x^2})^2 \frac{n}{V} = \frac{nRT}{V}$$

能量均分原理：对于任何一个能量二阶项，其摩尔平均能量等于 $\frac{1}{2}RT$

平动、转动：每个自由度都只有一个能量二阶项（动能）

振动：每个自由度有一个动能项和一个势能项

有 - 定局限性

范德华气体状态方程

$$P = \frac{nRT}{V - \beta n} - \alpha \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

位力气体状态方程

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[A + B \frac{1}{V_m} + C \left(\frac{1}{V_m} \right)^2 + \dots \right]$$

一个气体的最高可液化温度，称为该物质的气-液临界温度，对应的最高压强则为临界压强

气体的化学势

理想气体 $\mu = \mu^\ominus + RT \ln p$ (p 单位为 bar)

T 给定, μ^\ominus : 标准状态下给定理想气体的化学势

实际气体 $p \rightarrow \zeta = \gamma p$ 逸度系数
逸度

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \zeta, \quad \zeta = \gamma p$$

气体逸度也叫有效压强

单一组分理想气体的化学势等于其给定条件下的摩尔吉布斯自由能

$$G = n G_m \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial (n G_m)}{\partial n} \right)_{T,p} = n \left(\frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{T,p} + G_m \left(\frac{\partial n}{\partial n} \right)_{T,p} \\ = G_m$$

凝聚态

给定 T, p , 改变固/液态温度所需能量远大于气态

液态的热容

$$C_{p,m,液} = 2(C_{p,m,气} - R) \quad \text{液态热容原理}$$

气体

液体

平动
转动

→ 集体振动

每个自由度对 C_m 贡献翻倍

对 $C_{p,m}$ 贡献

$\frac{R}{2}$

R

从能量角度看, 液态和气态的根本不同, 就在于势能对液态 C_m 的额外贡献

$$C_{p,m,液} = \left(\frac{\partial H_{m,液}}{\partial T} \right)_p \approx \left(\frac{\partial U_{m,液}}{\partial T} \right)_V + p \left(\frac{\partial V_{m,液}}{\partial T} \right)_p \approx 2C_{V,m,气} = 2(C_{p,m,气} - R)$$

氢键 会导致正偏差

单位体积等压热容 称为 体积比热容 Γ_V

$$\Gamma_V = \frac{C_p}{V} = \frac{n C_{p,m}}{V} = \frac{C_{p,m}}{V_m}$$

液态 Γ_V 是 气体的 14 倍

给定 T, P , 对化学反应过程影响最大的是 体积比热容

液态中的化学反应涉及的 温度变化 比较 温和

液态介质是化学反应的非常强有力的推动剂

液态的墙

液态介质可以大大降低一个气相反应的墙变要求

液态纳米介质腔是一个很好的反应中心 - 环境之间 熵传递介质

液态的体积

绝对 0 度近似

液态中的两个分子之间的平均距离 决定于 分子间排斥和吸引

相互作用, 即势能图上最低点

液态的体积决定于分子间相互作用能

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \approx \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

液态和固态的体积主要决定于物质本身的性质: 分子间相互作用

随 p 的变化

气态的体积主要决定于系统分子的集体行为： S

气体体积决定于环境提供的边界条件

纯物质的相变

沸腾的基本要求是 液体的蒸气压等于外压强

相：当系统的某一个宏观部分的化学组分、物理化学性质是连续的、平滑的，则称该部分为一个相

定温定压条件下，多相系统处于平衡状态

相平衡条件下，有 $\frac{dG}{dn} = 0$

两相系统 (1和2)

$$\frac{dG}{dn_1} = -S \frac{dT}{dn_1} + V \frac{dp}{dn_1} + \mu_1 \frac{dn_1}{dn_1} + \mu_2 \frac{dn_2}{dn_1}$$

定温定压条件， $= \mu_1 - \mu_2$

$$dn_2 = -dn_1$$

\therefore 定温定压两相平衡条件 $\mu_1 = \mu_2$

多相

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_j$$

吉布斯相平衡条件

自发不可逆相变方向 $\mu_{\text{高}} \rightarrow \mu_{\text{低}}$

平衡态相变 $\mu_1 = \mu_2$

始态相 $\xrightarrow{p, T_2}$ 终态相

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (C_{p, \text{终}} - C_{p, \text{始}}) dT$$

$\begin{array}{c} p \\ \downarrow \\ T_2 \rightarrow T_1 \end{array}$

$$\approx \Delta H_1 + (C_{p, \text{终}} - C_{p, \text{始}}) \Delta T$$

始态相' $\xrightarrow{p, T_1}$ 终态相'

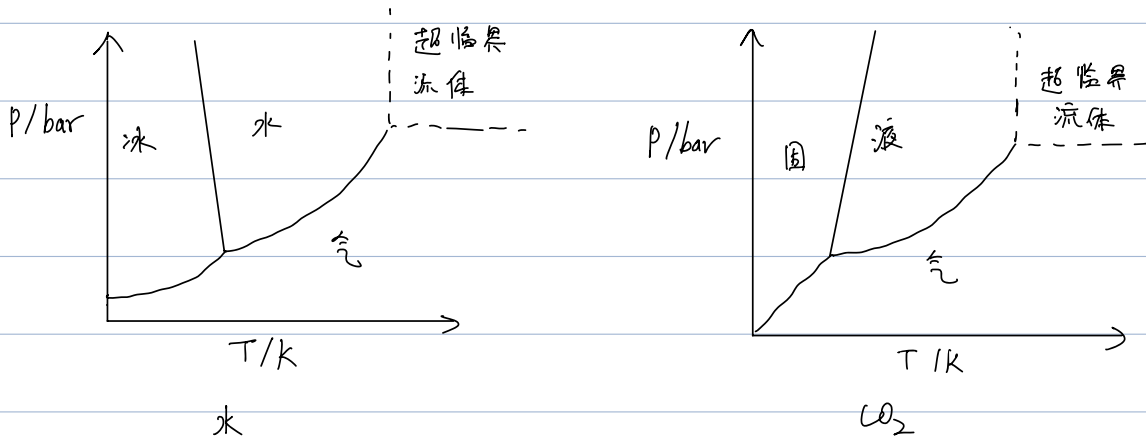
$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p, \text{终}} - C_{p, \text{始}}}{T} dT$$

$$= \Delta S_1 + (C_{p, \text{终}} - C_{p, \text{始}}) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

平衡态相变

$$\Delta G_{\text{平衡}} = 0 \quad \Delta S_{\text{平衡}} = \frac{\Delta H_{\text{平衡}}}{T_{\text{平衡}}}$$

纯物质相图

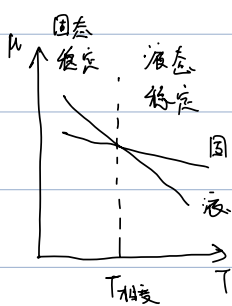


相区、相边界线、相变温度、饱和蒸气压、三相点、临界点

饱和蒸气压是凝聚态在给定温度的平衡蒸气压

各相区的相对位置

固-液 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_m < 0$



液态 $S_m >$ 固态 S_m

液态 μ 下降更快

两相的 S_m 在拐点附近不随 T 变化

$\mu-T$ 近似直线

$$\mu_{\text{固}} = \mu_{\text{固平衡}} - S_{m,\text{固}}(T - T_{\text{平衡}})$$

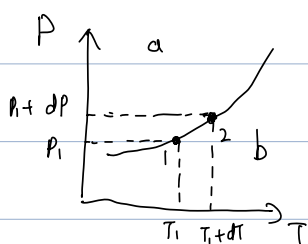
$$\mu_{\text{液}} = \mu_{\text{液平衡}} - S_{m,\text{液}}(T - T_{\text{平衡}})$$

$$\mu_{\text{固平衡}} = \mu_{\text{液平衡}}$$

$$\mu_{\text{固}} - \mu_{\text{液}} = (S_{m,\text{液}} - S_{m,\text{固}})(T - T_{\text{平衡}})$$

左右位置, 考虑 $\mu-T$ 、上下位置, 考虑 $\mu-P$

相图边界线的斜率



$$\mu_{a1} = \mu_{b1} \quad , \quad \mu_{a2} = \mu_{b2}$$

$$\mu_{a2} = \mu_{a1} + d\mu_a = \mu_{a1} - S_{m,a} dT + V_{m,a} dp \quad (\mu = G_m)$$

$$\mu_{b2} = \mu_{b1} + d\mu_b = \mu_{b1} - S_{m,b} dT + V_{m,b} dp$$

$$\therefore -S_{m,a} dT + V_{m,a} dp = -S_{m,b} dT + V_{m,b} dp$$

克拉佩龙方程
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,a} - S_{m,b}}{V_{m,a} - V_{m,b}} = \frac{\Delta S_{\text{平衡}}}{\Delta V_{\text{平衡}}} = \frac{\Delta H_{\text{平衡}}}{T_{\text{平衡}} \Delta V_{\text{平衡}}}$$

气→液相变，气相作为理想气体处理， $V_{m,\text{液}}$ 忽略不计

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta H_{m,\text{平衡}}}{T_{\text{平衡}} \Delta V_{m,\text{平衡}}} = \frac{p^* \Delta H_{m,\text{平衡, 蒸发}}}{RT_{\text{平衡}}^2}$$

(克劳修斯-克拉佩龙方程)

p^* : 给定 T 下的饱和蒸气压

标准沸点与液体的分子间相互作用能

1 bar 下，标准沸点时
$$\Delta G_{\text{沸点}} = \Delta H_{\text{沸点}} - T \Delta S_{\text{沸点}} = 0$$

$$T_{\text{沸点}} = \frac{\Delta H_{m,\text{沸点}}}{\Delta S_{m,\text{沸点}}}$$

实质是平衡条件下蒸发过程 环境焓变和系统焓变相互抵消

$$\Delta H_{m,\text{蒸发}} = \Delta U_{m,\text{蒸发}} + P \Delta V_{\text{蒸发}} = -E_{m,\text{分子}} + RT_{\text{蒸发}}$$

如果蒸发温度明显低于纯态物质的临界温度

$$E_{m,\text{分子}} = RT_{\text{沸点}} - \Delta H_{m,\text{沸点}} = (R - \Delta S_{m,\text{蒸发, 沸点}}) T_{\text{沸点}}$$

液态分子间相互作用与 $T_{\text{沸点}}$ 大致是线性递减

纯物质固态和液态的化学势

液态：

给定 T ，纯物质液态都和自己给定温度下的饱和蒸气处于热力学平衡

$$\mu_{\text{液}} = \mu^* = \mu^\ominus + RT \ln p^*$$

μ^* ：给定纯物质饱和蒸气的化学势

p^* ：给定温度下液体的饱和蒸气压

固态

$$\mu_{\text{固}} = \mu^\ominus + RT \ln p^*$$