

# 第二章 相态平衡

2024.9.29 建档

## 2.1 自由能

### 2.1.1 亥姆霍兹自由能 $F$

**定义** 用于描述系统可以对外界做的**体积功**

**推导**  $\delta Q = dU - \delta W$   $TdS \geq \delta Q$  (熵的定义式)  $TdS \geq dU - \delta W$   $\delta W_{\text{外界对系统做功}} \geq dU - TdS$   
一个系统在一个状态下所作的最大的功

**定义式**  $F = U - TS$

**等温过程**  $dF \leq \delta W_{\text{外界对系统}}$  令  $\delta W'_{\text{系统对外界做功}} = -\delta W_{\text{外界对系统}}$   
 $\delta W' \leq -dF$  等温过程中, **系统对外界做的最大的体积功等于系统亥姆霍兹自由能的减少**

### 2.1.2 吉布斯自由能 $G$

**定义** 用于描述系统对外做的**非体积功** (化学变化、辐射、相态变化等)

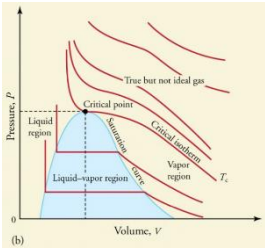
**推导**  $dF \leq dW_{\text{总}}$   $\delta W_{\text{总}} = \delta W_{1\text{外界对系统做的非体积功}} - PdV_{\text{外界对系统做的体积功}}$   
 $dF \leq \delta W_1 - PdV$   $dF + PdV \leq \delta W_1$

**定义式**  $G = F + PV = U - TS + PV$

**等压过程**  $dG \leq \delta W_1$  令  $\delta W'_{\text{系统对外界做功}} = -\delta W_1$   
 $\delta W'_1 \leq -dG$  等压过程中, **系统对外界做的最大的非体积功等于系统吉布斯自由能的减少**

## 2.2 水的相变

### 2.2.1 相变图



**液态水**: 压强减小, 体积增大, 变化曲线几乎为垂直线 (由于压缩性很低)

**液气混合**: 到达某一定点开始相变为水蒸气。图像中**水平段的差值可理解为吉布斯自由能**。

**气体**: 等到所有水变为气体, 压强减小则继续减小, 曲线几乎水平。

**图像顶点**: 水汽温度很高时, 施加再大的压力, 也无法变为液态水。  
(400°C 以上, 因为分子活动过于剧烈) 这种气体不是理想气体, 在真实大气中不存在。

### 2.2.2 水的等温等压相变

在不同温度和压强下, 所需的吉布斯自由能是不同的。

**吉布斯自由能情况**  $\delta q = dh - vdp$  等压时  $dp = 0 \Rightarrow \delta q = Tds = dh \Rightarrow ds = \frac{\delta q_r}{T}$

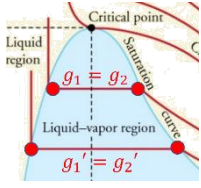
由于缓慢理想的可逆变换:  $T\Delta s = \Delta h = \Delta(u + e_{\text{水汽压}}v) = l(T)_{\text{相变潜热}}$   
 $T\Delta s = \Delta(Ts) = \Delta(u + ev)$   $\Delta(u + ev - Ts) = 0$  内部即为吉布斯自由能

所以  $u_1 + e_1v_1 - Ts_1 = u_2 + e_2v_2 - Ts_2$  又有水在相变过程中水汽压为饱和水汽压  $e_1 = e_2$   
因为  $g = u + pv - Ts = h - Ts$ , 所以  $g_1 = g_2$  从相态 1→相态 2, 水吉布斯自由能不变化。

**表明: 在等温等压相变时, 吉布斯自由能变化为零。**

## 2.2.3 克劳修斯-克拉伯龙方程

**推导** 设想两个不同温度的水的等温等压相变，存在有  $g_1, g_1'$



$$g_1 - g_1' = g_2 - g_2' \quad \text{又已知 } dg = d(u + e_s v - Ts) \quad dg = du + e_s dv + v de_s - T ds - s dT$$

可逆过程  $(du + e_s dv = T ds)$  有  $dg = T ds + v de_s - T ds - s dT = v de_s - s dT$

吉布斯自由能变化和饱和水汽压变化和温度变化相关

$$dg_1 = dg_2 \quad v_1 de_s - s_1 dT = v_2 de_s - s_2 dT$$

**克劳修斯-克拉伯龙方程** 温度变化会产生饱和水汽压变化，可到的饱和水汽压与温度的关系：

$$\frac{de_s}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{dh}{T(v_2 - v_1)} = \frac{l(T)}{T(v_2 - v_1)}$$

$$\frac{de_s}{dT} = \frac{l_v(T)}{T(V_V - V_L)} \approx \frac{l_v(T)}{TV_V} = \frac{l_v(T) e_s(T)}{R_V T^2}$$

**饱和水汽压** 积分后得到饱和水汽压  $e_s(T) = A \exp(-\frac{B}{T})$   $A = e_{s0} \exp(\frac{l_v}{R_V T_0})$   $B = \frac{l_v}{R_V}$  指数上升形式

## 2.3 相态平衡

### 2.3.1 微观理解

相态平衡时，不同相态之间仍然进行着分子交换。

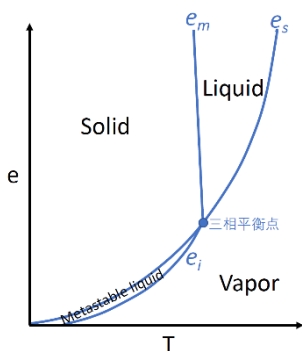
蒸发与凝结的水汽分子是一直在交换的，只不过此时交换达到平衡。  $\phi_{\text{evap}} = \phi_{\text{cond}}$ ，此时的水汽压为饱和水汽压

**液态水表面水分子通量**  $\phi_{H_2O} = \frac{e}{(2\pi m_v k_B T)^{1/2}}$

**相态平衡时**  $\phi_{\text{evap}} = \phi_{\text{cond}} = \frac{e_s}{(2\pi m_v k_B T)^{1/2}}$

表明温度一定时，液态水表面水分子蒸发和凝结通量与饱和水汽压成正比

### 2.3.2 水的相态图



**水-汽交界面**  $\frac{de_s}{dT} = \frac{l_v}{T(V_V - V_L)}$

**冰-汽交界面**  $\frac{de_i}{dT} = \frac{l_s}{T(V_V - V_S)}$

**冰-水交界面**  $\frac{de_m}{dT} = \frac{l_f}{T(V_L - V_S)}$  只要产生微弱的温度变化，冰水交界面压力变化会相当大

将三个曲线绘制一张图中，可得到水的相态图。存在三相平衡点

一个气块能容纳的水汽不能只看气体本身，还和其交界面有关。（水容纳大于冰面）

**亚稳定液体**：在  $0^\circ\text{C}$  以下，液态水也可以存在（过冷水）

### 柏杰龙过程

#### 水的相态平衡

云内  $e_i < e < e_s$ ，则冰粒子以液水云滴的蒸发为代价增长

**化学势能  $\mu$**  单位物质的吉布斯自由能  $g = u + PV - TS$

**温度不变**  $\frac{d\mu}{dt} = \frac{dg}{dt} = \frac{du}{dt} + P \frac{dv}{dt} + V \frac{dP}{dt} - T \frac{ds}{dt} - S \frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{dt} + V \frac{dP}{dt} - \frac{dQ}{dt} - S \frac{dT}{dt} = V \frac{dP}{dt}$

可以看到，相态平衡时液态水和水汽的化学势能变化相同

$$\frac{d\mu_L}{dt} = \frac{d\mu_V}{dt} \quad V_L \frac{dP}{dt} = V_V \frac{de_s}{dt} \quad \frac{dP}{de_s} = \frac{V_V}{V_L}$$

$V_L$  为单位物质的量的水的体积  $V_V$  为单位物质的量的水汽的体积  $n_L$  物质的量的密度  
( $V_L = 1/n_L$ )  $P$  为水内部压强

### 2.3.3 曲率对饱和度的影响

**液滴表面曲率对水汽压影响** 稳定状态下, 液滴**表面张力**等于**内部压力减去大气压**

$$\Delta p A = \sigma L \quad \Delta p \pi r^2 = \sigma 2\pi r$$

$\Delta p$ 为液滴内部压力减去大气压,  $\sigma$ 为表面张力系数 ( $N/m$ ),  $A$  为截面面积,  $L$  为周长

**饱和度和液滴半径的关系** **液态水**:  $\Delta\mu = V_L \Delta p = \frac{2\sigma}{n_L r}$

$$\text{水汽: } \Delta\mu = \int_{e_s \text{平面}}^{e_r \text{曲面}} V_V de = R^* T \int_{e_s}^{e_r} \frac{1}{e} de = R^* T \ln \frac{e_r}{e_s}$$

$\Delta p$  是用于克服表面张力所需的内部压力,  $\mu$ 为化学势能

$$\text{相态平衡时} \quad \frac{2\sigma}{n_L r} = R^* T \ln \frac{e_r}{e_s} \quad S_r = \frac{e_r}{e_s} = \exp \frac{2\sigma}{n_L R^* T r} \approx 1 + \frac{A_k}{r} \quad \text{其中 } A_k = \frac{2\sigma}{n_L R^* T}$$

如果一个液体是球形的, 其表面的水分子更容易跑出来, 饱和水汽压会大于 $e_s$

称 $S_r$ 为**饱和度**。平面为 100%, 曲面大于 100%

**开尔文效应**  $e_s < e < e_r$ 时, 水滴仍然不能增长。对于圆形液滴, 大气环境需要达到过饱和 ( $S_r > 1$ ) 才能使空气中水汽分子在液滴表面凝结。

### 2.3.4 溶质对饱和度的影响

**溶质对水汽压的影响** 自然界的云滴并不是纯水, 含有溶质, 溶质再对表面水汽压产生影响

典型溶质包括 1. 无机盐烟尘 2. 工业氮氧化物、硫氧化物 3. 海盐、尘土等

**可溶性凝结核更容易形成云滴**。(容易吸水) 一般**降低**达到相态平衡的饱和水汽压

$$\text{推导} \quad \frac{\Delta e}{e_s} = x_s \quad \Delta e = e_s - e_{sol} \text{ 为溶质导致的液态水表面饱和水汽压变化}$$

$x_s$  为溶质在溶剂中的摩尔占比

$$e_{sol} = (1 - x_s)e_s = x_w e_s \quad x_w \text{ 为水在溶剂中的摩尔占比}$$

**真实情况** 溶质对水汽压的影响是复杂的, 不能仅仅靠溶质的摩尔占比决定

因此用溶质的活性 $a_s$ 代替 $x_s$ , 用水的活性 $a_w$ 代替 $x_w$  可以得到 $e_{sol} = a_w(x_w)e_s$

$x$ 对 $a$ 的影响很大, 但是溶质的化学成分, 不同溶质之间的相互作用、温度、压强等同样会影响 $a$

$$a \text{ 可以通过几种不同的形式表达, 常用的一个是: } a_w = \frac{n_w}{n_w + i n_s} \approx 1 - i x_s$$

$i$ 体现不同溶质化学成分的影响

**综合影响** 平坦纯水面饱和水汽压为 $e_s$ , **曲率增加**饱和水汽压, **溶质降低**饱和水汽压

$$\text{包含曲率效应} \quad S_r = \frac{e_r}{e_s} = \exp \frac{2\sigma}{n_L R^* T r}$$

$$\text{同时考虑曲率溶质} \quad S_k = \frac{e_s}{e_s} + \frac{A_k}{r} - i x_s \quad (\text{由于 } e_{sol} = a_w x_w e_r)$$

### 2.3.5 寇拉方程

$$\text{推导} \quad \text{由于 } a_w \approx 1 - i x_s, \text{ 得到 } S_k \approx (1 - i x_s) \exp \frac{2\sigma}{n_L R^* T r} \approx 1 + \frac{A_k}{r} - i x_s$$

$$\text{其中 } A_k = \frac{2\sigma}{n_L R^* T}, \quad i x_s = \frac{i n_s}{n_L} = \frac{i N_s}{n_L V} = \frac{B_K i N_s}{r^3}, \quad B_K = \frac{3}{4\pi n_L}$$

$$\text{寇拉方程} \quad S_k = 1 + \frac{A_k}{r} - \frac{B_K i N_s}{r^3} \quad \text{过饱和度 } SS_k = \frac{A_k}{r} - \frac{B_K i N_s}{r^3} \text{ 达到相态平衡所需要的水汽压}$$

说明对饱和度影响的三个效应: 温度、曲率和溶质浓度

**例子** 有一粒盐, 周边为水分子。假设现在环境大气水汽压  
霾与雾(云)的分别。一旦超过某阈值, 即对环境不做要求, 可无限增长。

