



## 基础化学 (II)

# 相平衡热力学基础-1

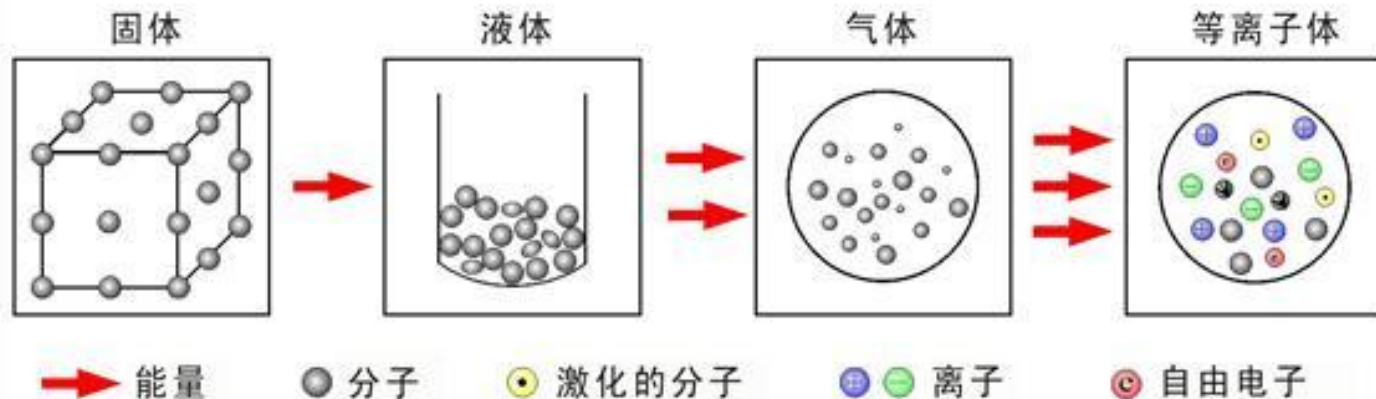
王 帅

2025年4月10日

# “相”的相关定义

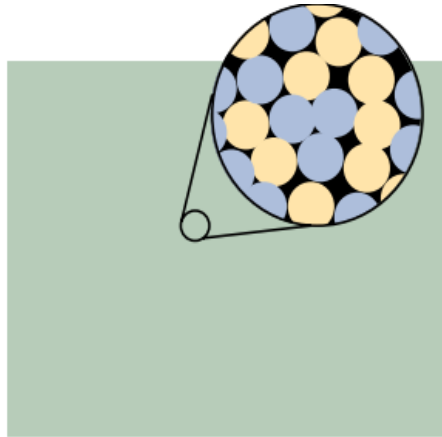
## 相 (phase):

相是一种化学组成与物理状态都均匀（即物化性质连续且平滑）的物质存在形式。物质通常有固相、液相和气相。固相之间有差异，如磷有白磷和黑磷两种同素异形体。



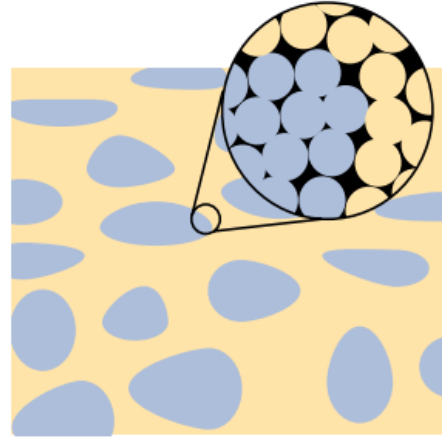
# “相”的相关定义

单相溶液  
(微观均匀)



VS

分散体系  
(微观不均)



若系统的相数用  $P$  来表示:

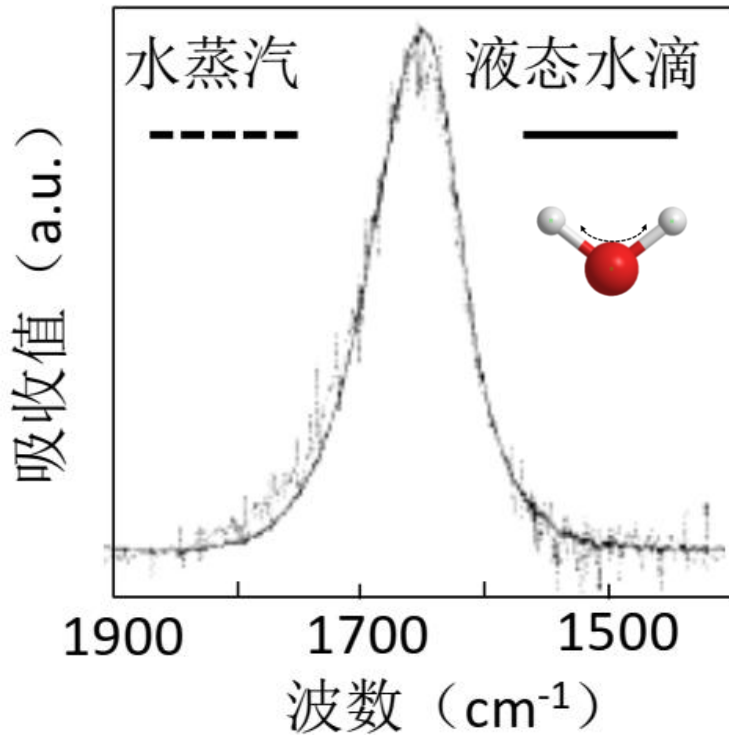
- 气体或气体混合物  $P = 1$
- 完全混合的液体  $P = 1$
- 固溶体或合金  $P = 1$
- 两种不混溶的金属  $P = 2$



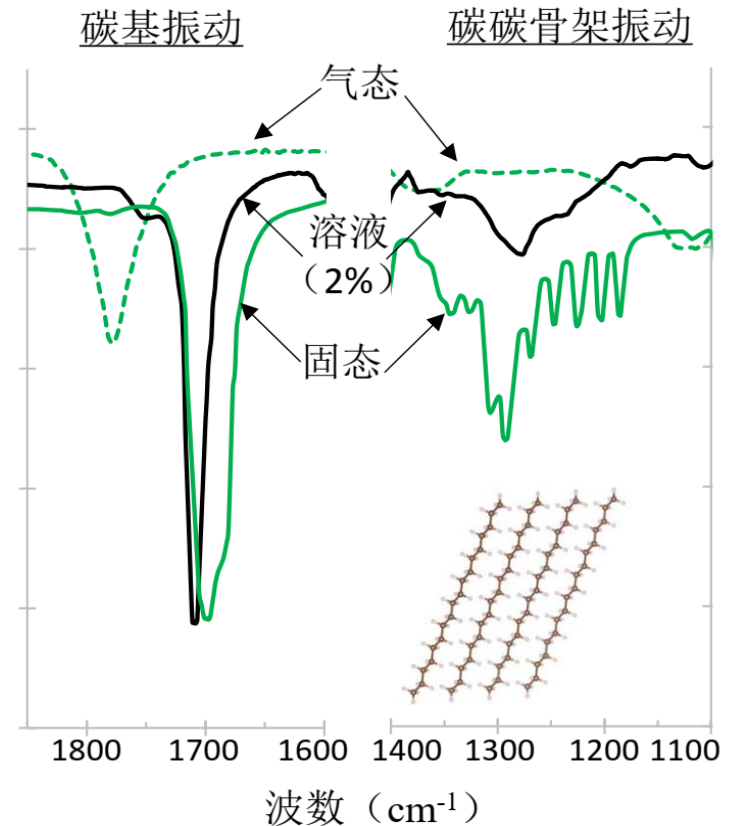
高熵合金

≥5种金属元素以(近)等摩尔比组成

# “相”的相关定义



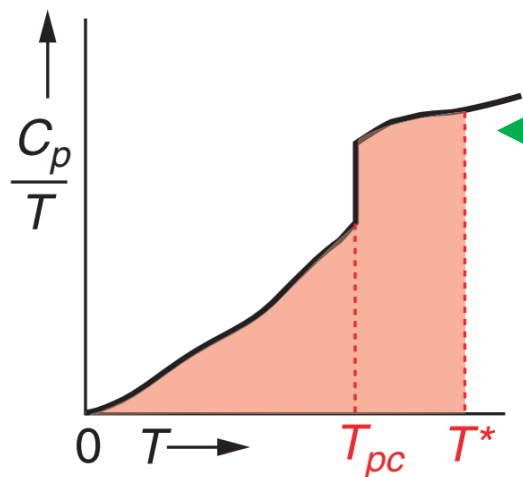
水分子处于液态（实线，15 $^{\circ}\text{C}$ ）和气态（点线，80  $^{\circ}\text{C}$ ）的变形振动峰。不同相态水分子振动峰不变，但液态水分子无转动结构。一般红外光谱在空气中测量，气态水的振动-转动耦合光谱线往往是一个常见背景噪音。



不同相态硬脂酸羰基振动（左）和骨架振动（右）红外光谱，纵坐标为归一化透过率。凝聚态中存在分子集体振动。

# 化学反应需考虑相变

□ 计算绝对熵时需要考虑物质是否涉及相变：



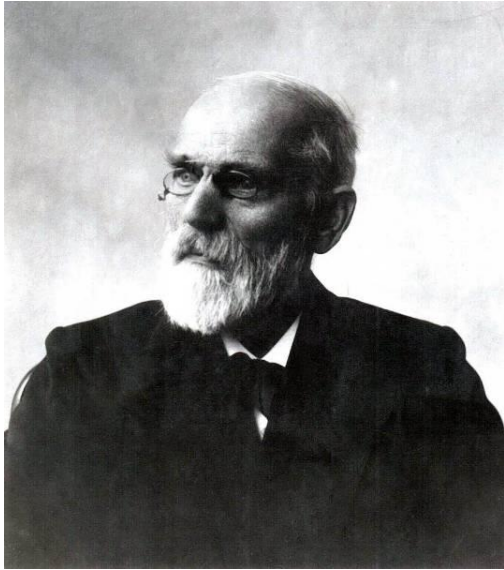
$$S_m(T^*) = \int_0^{T^*} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT + \sum_{\text{phase changes}} \frac{\Delta H_{m,pc}}{T_{pc}}$$

□ 计算反应焓变时需要考虑反应物/产物的物理状态：



化学反应多数情况下是分子内相互作用能与分子间相互作用能的转换。

# 分子间相互作用



Johannes D. van der Waals  
(1837-1923)

分子间相互作用的先知  
1910年诺贝尔物理奖

在范德华时代，人们已明确分子间相互作用是电磁相互作用。对于中性分子，引入了**电偶极**概念，解释极性分子之间的电磁相互作用。进一步地，对于无永久偶极的分子，认识到分子的**电极化率**也会扮演一定角色。在外电场诱导下，无永久偶极的分子会产生**诱导偶极**，进而实现一定程度的分子间电磁相互作用。

实际气体状态方式：van der Waals 方程

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

↑                      ↑  
因分子间相互作用所减少压力    扣除分子占据体积

van der Waals constants for various substances.

Species	$a/\text{dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$	$a/\text{dm}^6 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Helium	0.034598	0.034145	0.023733
Neon	0.21666	0.21382	0.017383
Argon	1.3483	1.3307	0.031830
Krypton	2.2836	2.2537	0.038650
Hydrogen	0.24646	0.24324	0.026665
Nitrogen	1.3661	1.3483	0.038577
Oxygen	1.3820	1.3639	0.031860
Carbon monoxide	1.4734	1.4541	0.039523
Carbon dioxide	3.6551	3.6073	0.042816

# 分子间相互作用

## 实际气体状态方程的比较

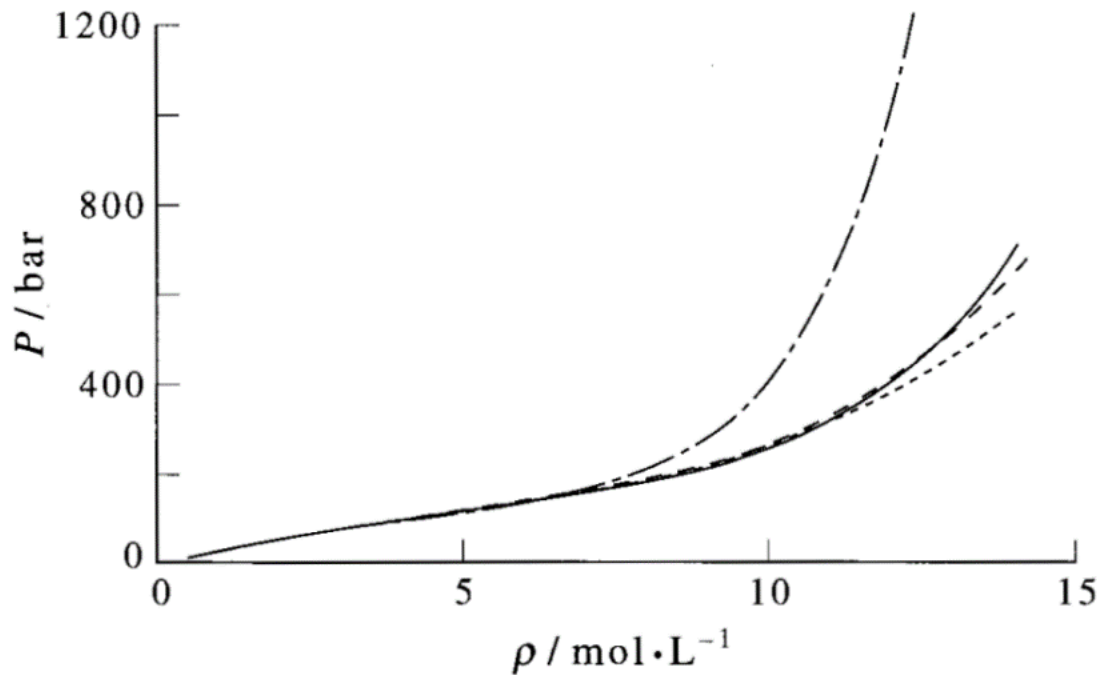


FIGURE 16.5

Experimental pressure versus density data for ethane at 400 K (solid line) is compared with the predictions of the van der Waals equation (dot-dashed line), the Redlich-Kwong equation (long dashed line), and the Peng-Robinson equation (short dashed line).

### van der Waals equation

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$$

### Redlich-Kwong equation

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - B} - \frac{A}{T^{1/2}\bar{V}(\bar{V} + B)}$$

### Peng(彭定宇)-Robinson equation

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - \beta} - \frac{\alpha}{\bar{V}(\bar{V} + \beta) + \beta(\bar{V} - \beta)}$$

# 分子间相互作用

在物理学基本相互作用层面上，分子间相互作用与化学键没有本质区别，都是电磁相互作用。化学键与分子间相互作用的差别在于电磁作用的方式和强度。分子内相互作用（化学键）涉及分子（或原子）间电子重新分配；而分子间相互作用基本不改变已存电子分配，而只对已存电子分配与运动形式产生微扰，单位相互作用能一般比化学键键能小 2-3 个量级。

两个中性分子间的相互作用能包括吸引和排斥两部分，常使用Lennard-Jones potential，即L-J 分子间相互作用势来描述。

$$E_{\text{电子}} = \frac{A}{d^{12}} - \frac{B}{d^6}$$

↑                      ↑  
**排斥项**              **吸引项**

一般地，化学键的常见平衡原子核间距离为 0.1-0.2 nm，而分子间相互作用的典型平衡距离为 0.4-0.5 nm。而且，化学键相互作用的典型能量为 100 kJ/mol，而一个偶极单元产生的分子间相互作用能则在 5 kJ/mol 左右。

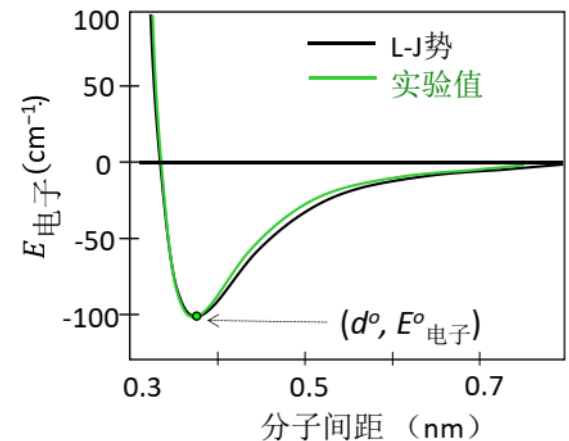
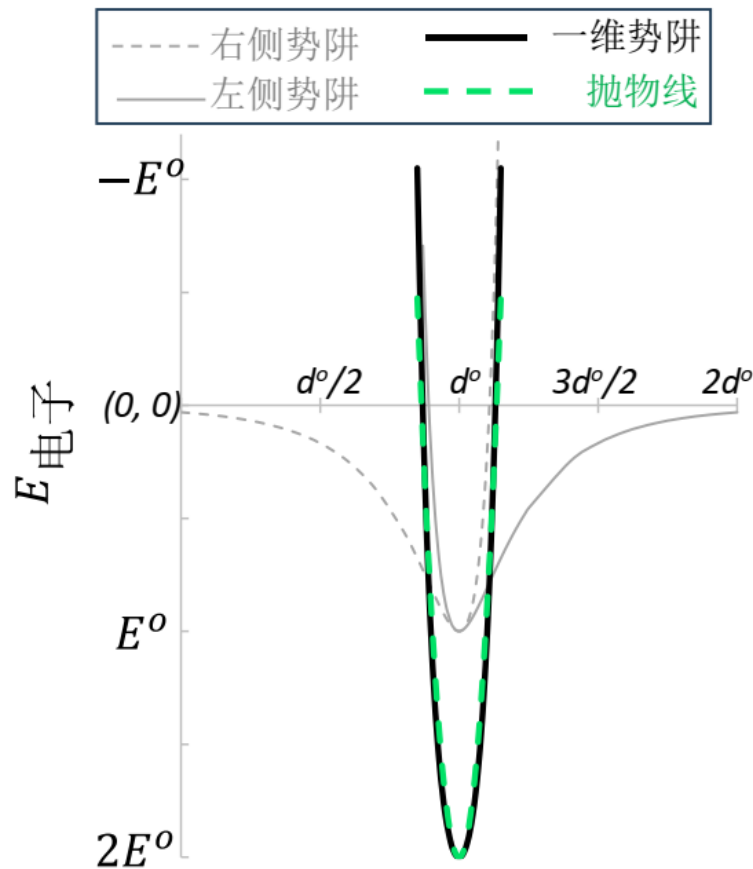


图 7.5 Ar-Ar 分子间相互作用势能随分子间距变化曲线。势能曲线的波谷，对应于 Ar-Ar 分子间相互作用能的极小值、也就是分子间相互作用电子基态能  $E^0_{\text{电子}}$ 。相应的分子间距为  $d^0$ ，也就是分子间的平衡距离。

# 分子间相互作用

在凝聚态中，沿着每个分子周边看，不会仅有某个方向有一个分子存在。故将L-J双分子模型扩充为液态分子间相互作用能模型。液相短程有效，固相长程有序。



该对称势阱接近完美抛物线势能曲线，意味着分子集体振动是简谐振动

$$E_{\text{电子/液}} = 2E_{\text{电子}}^0 \left[ \left( \frac{d}{d^0} \right)^{-6} + \left( \frac{2d^0-d}{d^0} \right)^{-6} \right] - E_{\text{电子}}^0 \left[ \left( \frac{d}{d^0} \right)^{-12} + \left( \frac{2d^0-d}{d^0} \right)^{-12} \right]$$

图 7.6 在液态中，中性分子间相互作用一维势阱及抛物线拟合。作为参考，图中给出了左侧分子提供的 L-J 势阱（右侧开口）、右侧分子提供的 L-J 势阱（左侧开口）。纵轴坐标以双分子相互作用电子基态为单位，简写为  $E^0$ ；被研究分子的平衡位置离左边紧邻分子的距离为  $d^0$ ，右边紧邻分子的平衡位置则位于  $2d^0$ 。

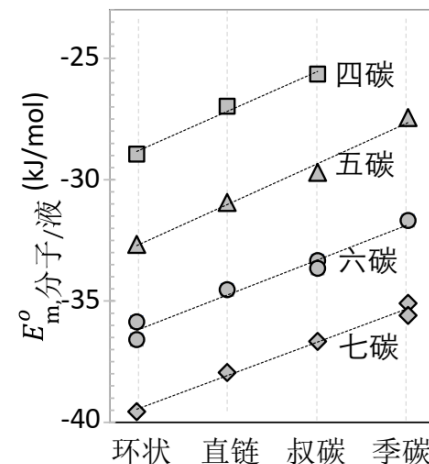
# 分子间相互作用

**分子间相互作用第一选律：**一个分子（或者分子内一个片段）总是倾向于选择与自身本征电场能够形成共振的分子（或者分子片段）。

依赖分子产生电场的频率，上述选律也可称为分子间相互作用**频率匹配原理**。频率匹配包括两层含义。1) 不同分子之间的相互作用频率匹配，如液体之间的互溶问题、溶剂-固态溶质之间相互适配问题；2) 分子内部不同片段之间的相互选择，如长链酸分子，无论在液态或者晶态，不同分子的羧基（低频片段或亲水片段）倾向于彼此靠近，而长链（高频片段或亲油片段）则彼此靠近。

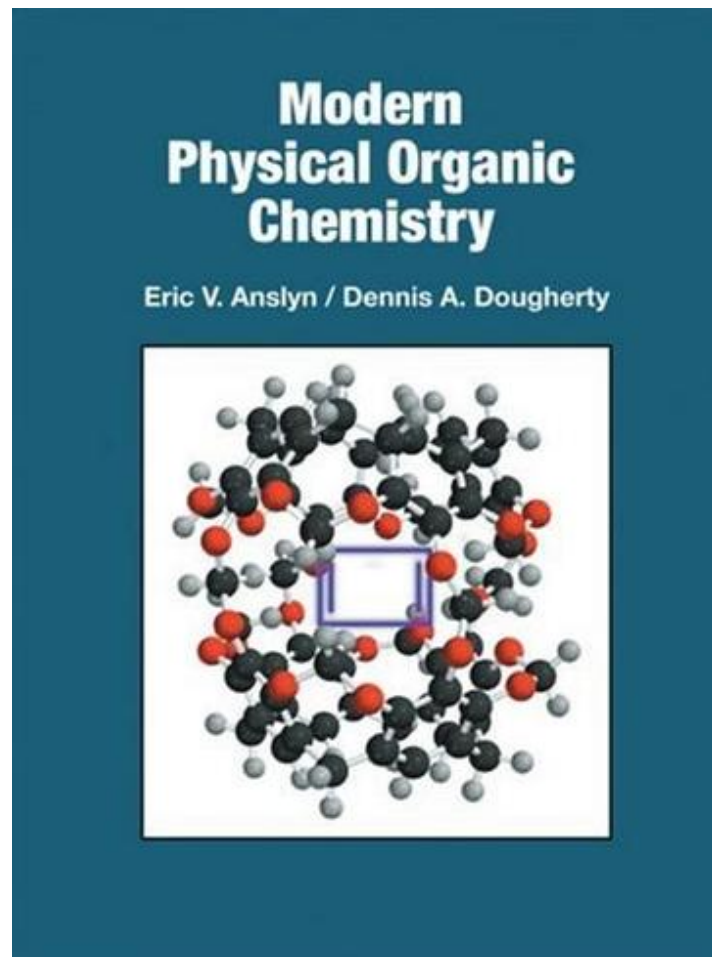
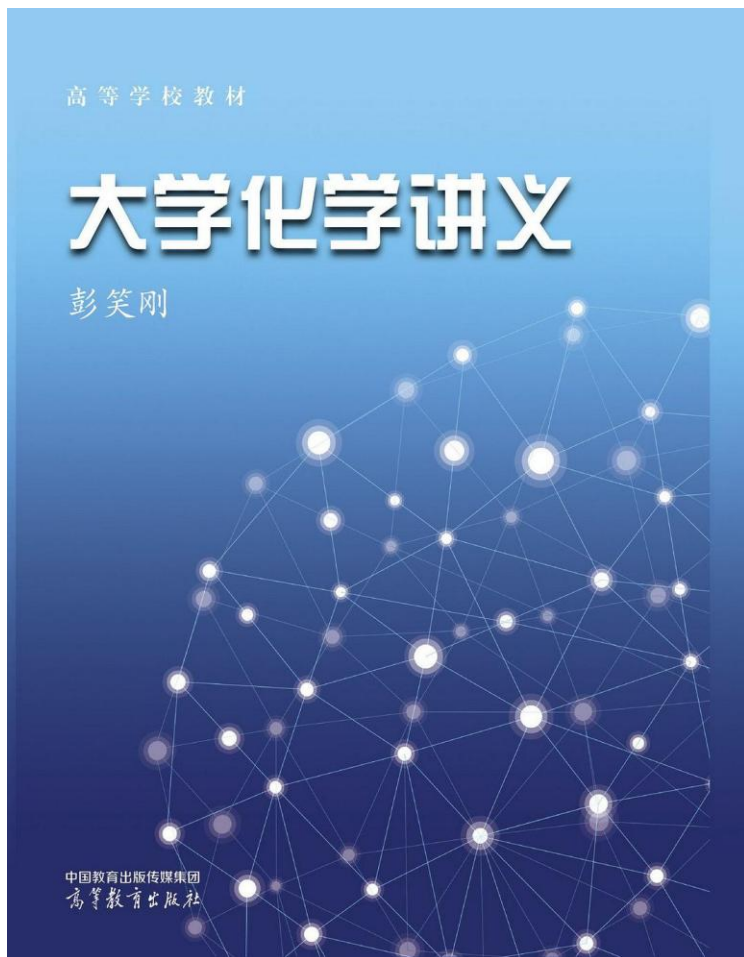
**分子间相互作用第二选律：**对于最普遍、多数时候也是最重要的瞬间偶极分子间相互作用，其作用能在接触面构型匹配的分子间达到最大。

第二选律可简称为**接触构型匹配**，是生物分子特异性结合（如抗原抗体复合物）的基础。接触构型匹配和频率匹配一起，证明分子间相互作用和分子内化学键相似，都具有一定选律，而不是在分子间没有差别。对应于分子间相互作用频率匹配，分子内化学键随成键原子价电子轨道能级位置不同，而形成金属键、离子键和共价键；对应于接触构型匹配，分子内化学键中最普遍的共价键成键具有饱和性与方向性。



烃类分子间相互作用基态能与碳数和构型关系

# 分子间相互作用

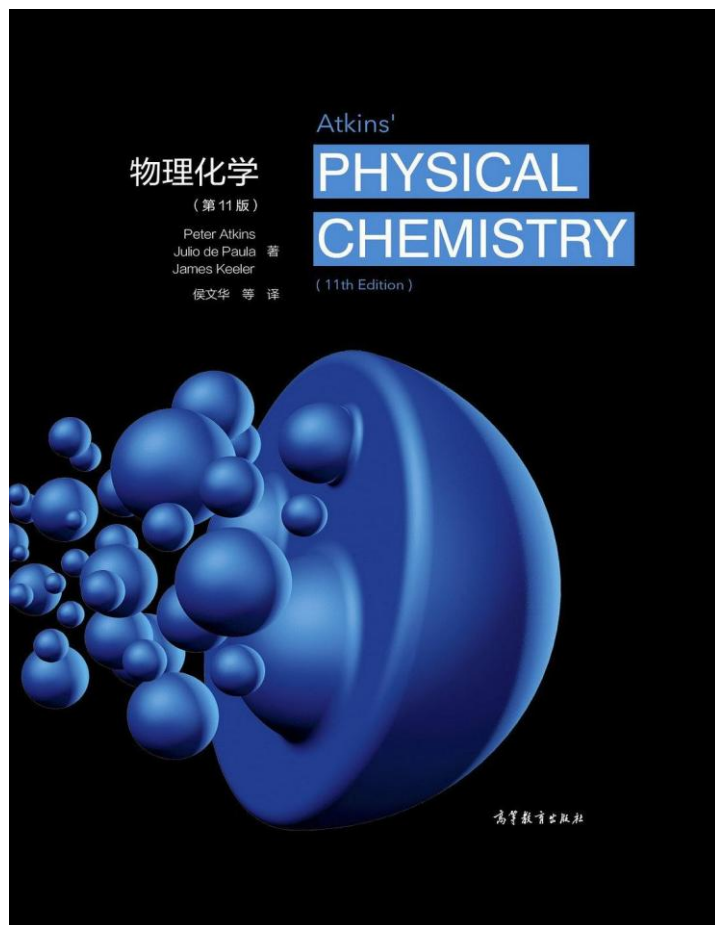


# 相平衡热力学提纲

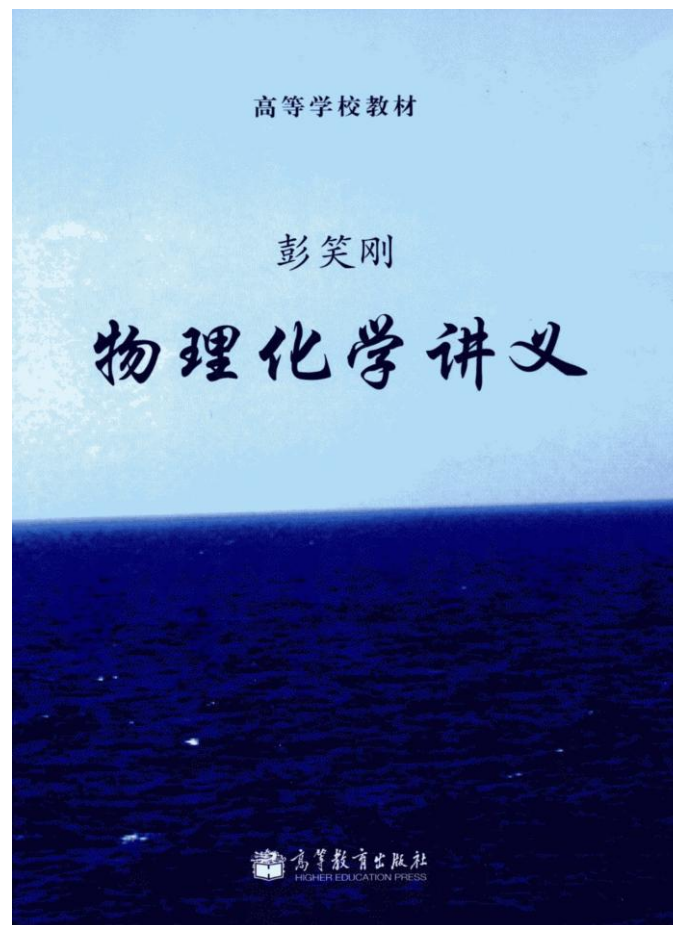
---

- 纯物质的相图
- 相变热力学
- 混合物的热力学描述
- 溶液的基本性质
- 双组分系统的相图：液体+固体
- 三组分系统的相图

# 参考书目



或任意国内外的  
普通化学/物理化学经典教材

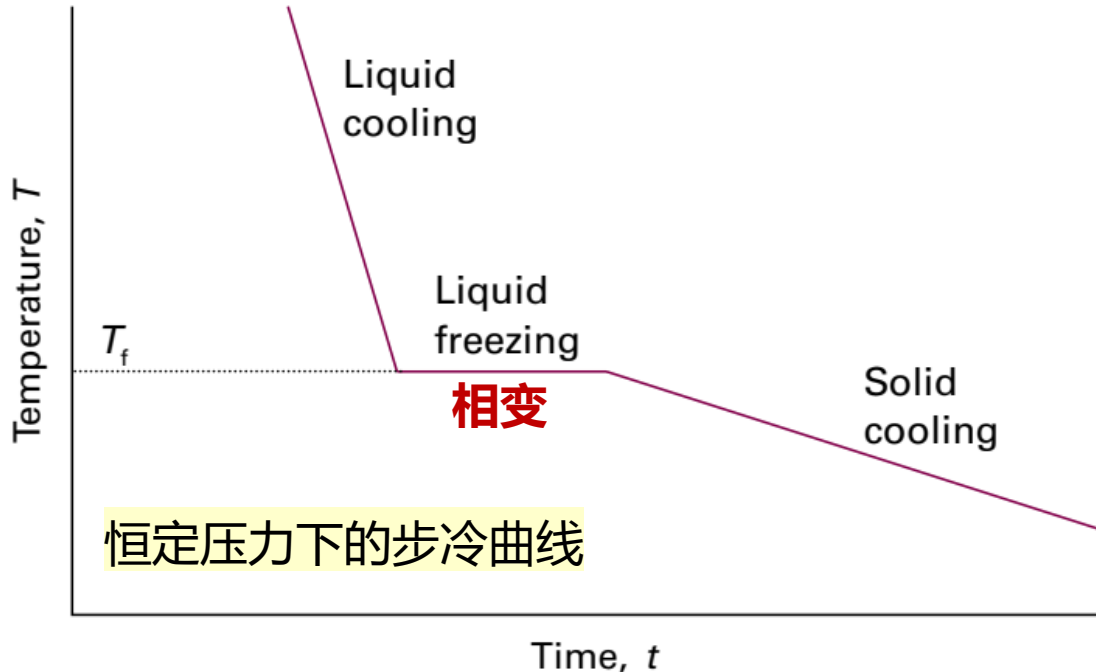


融会贯通，个性鲜明  
对标《费曼物理学讲义》

# 相变与相变温度

## 相变 (phase transition):

在给定压力和特征转变温度 ( $T_{\text{trs}}$ ) 下, 一相自发地转变为另一相的过程。在  $T_{\text{trs}}$  下, 两相处于平衡态, 系统相应的 Gibbs 自由能最小。



因相变动力学受阻而出现的热力学不稳定相称**亚稳相**。

通常见于固体, 如金刚石是通常条件能够持久存在的碳的亚稳相。

# 相变与相变温度

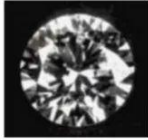




“不只在宝石中，而且在人类所有拥有的财富中，最有价值的就是钻石……长久以来它只为统治者，而且是一小部分统治者所熟知”。

罗马历史学家 普林尼·采西利尤斯·塞孔都斯所著《自然史》

三十七卷（发表于公元77年）



	天然钻石	培育钻石	锆石	莫桑石
化学成分	碳	碳	立方氧化锆	碳化硅
硬度	10	10	7.5-8.5	9.25
折射率	2.42	2.42	2.2	2.65
相对密度	3.52	3.52	5.7	3.22
色散	0.044	0.044	0.066	0.104
图片				

肉眼无法分辨区别

偏软，肉眼可见色散不同

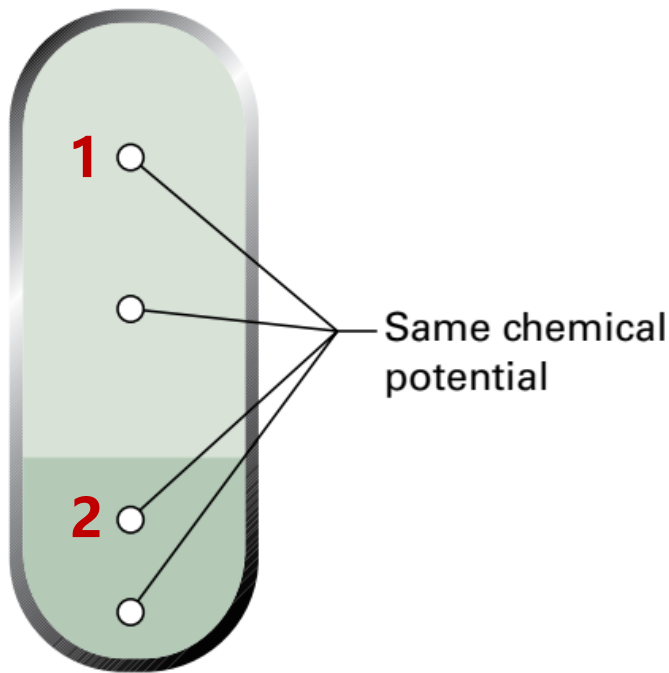
来源：力量钻石招股说明书、中国珠宝玉石首饰行业协会、中泰证券研究所

实现钻石自由！河南成全球最大的人造钻石基地（新浪报道, 2022年9月）

# 相稳定性的热力学判据

## 热力学第二定律的推论：

孤立系统处于平衡态时，其中任一物质的**化学势**在每一相内及各个相间均相等。此即相平衡判据。



$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

假设在等温等压下，当无穷小量  $dn$  的物质从位置1移至位置2，对应的总吉布斯自由能变化为：

$$dG = (\mu_2 - \mu_1) dn$$

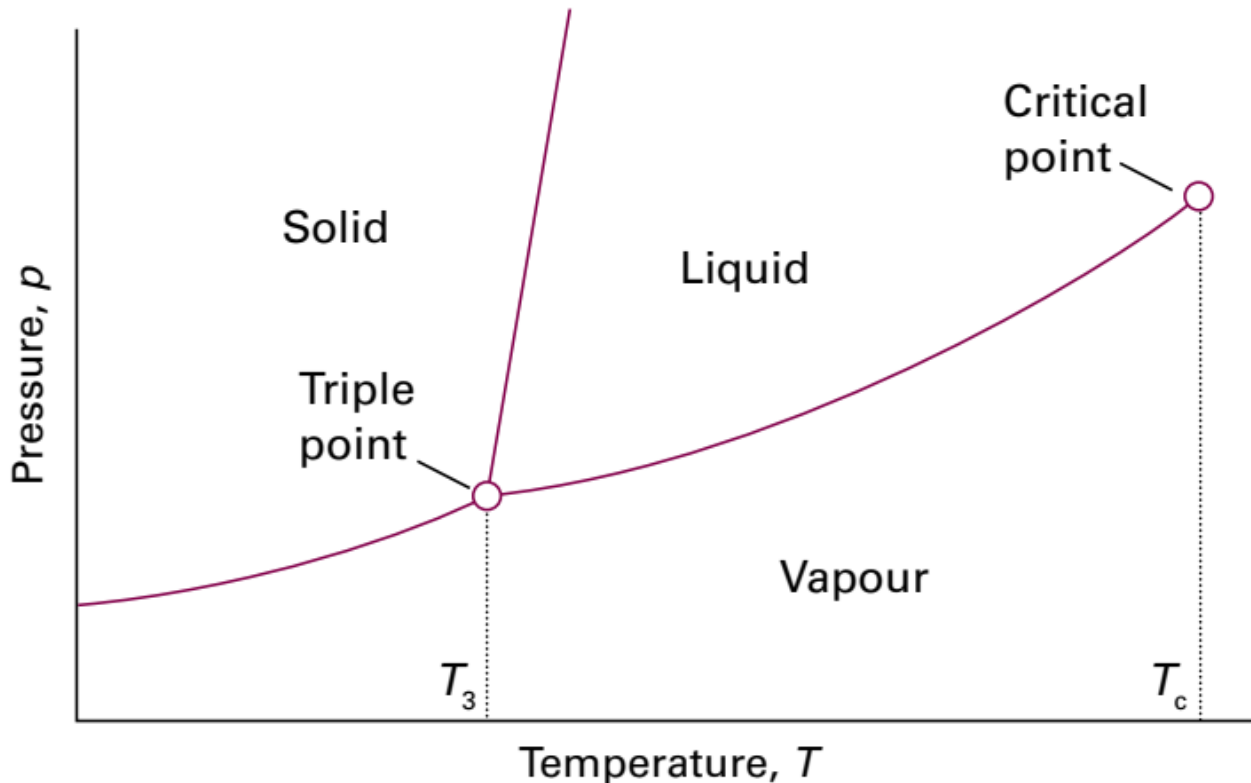
当达到平衡时：

$$dG = 0, \quad \mu_1 = \mu_2$$

自发不可逆相变的方向为从化学势高的相转化为化学势低的相；若两个相的化学势相差为非零无穷小值，则相变过程为可逆相变。

# 相图与相界线

典型的相图：



相图上的一个区域表示一个单相。

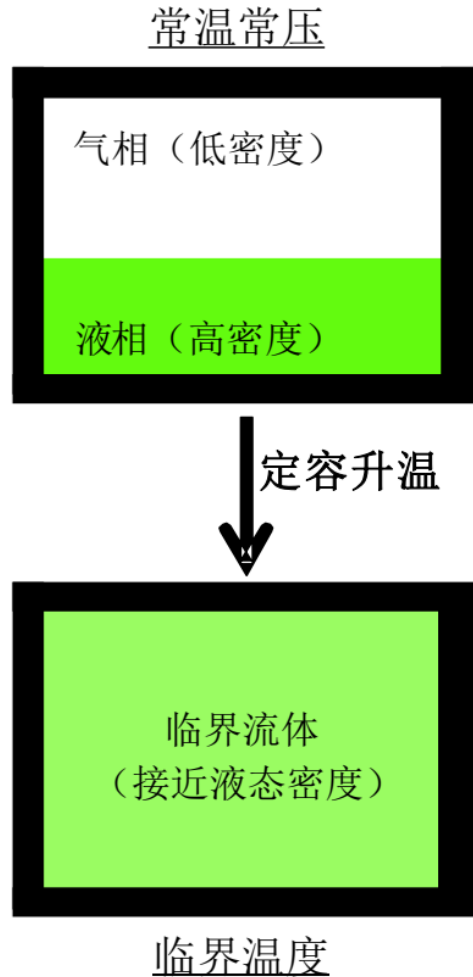
分割区域的线成为**相界线**，表示两相的化学势相等。

此图显示了固体、液体或气体稳定时压力和温度的数值范围。

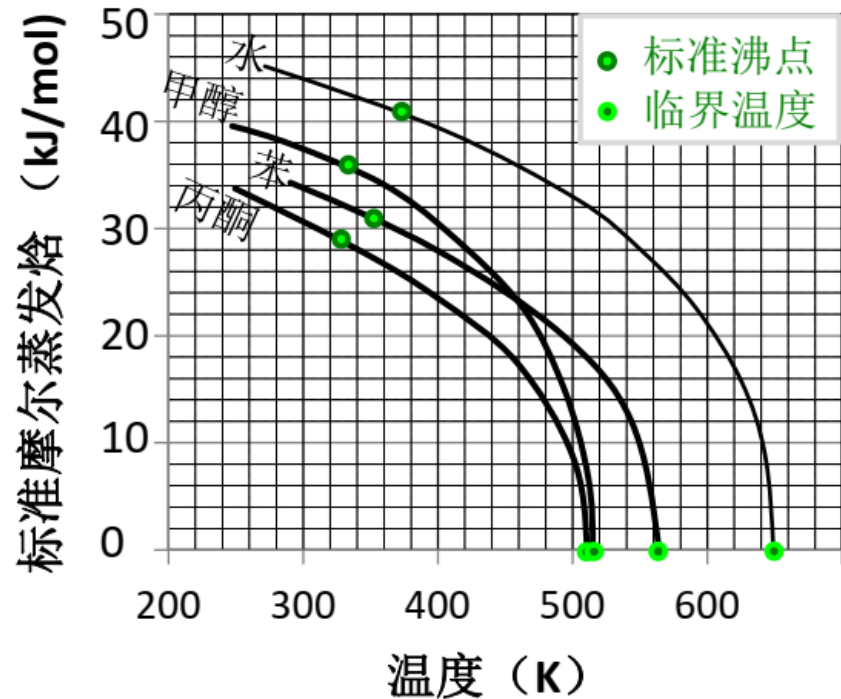
# 与相变有关的特性

- 在封闭容器中，液体或固体的**饱和蒸气压**是与凝聚相平衡时蒸汽的压力，其一般随温度升高而增大。
- 在开放容器中，液体蒸气压等于外界压力时的温度称为该压力下液体的**沸腾温度**。其中，外压为1 atm时，称正常沸点；外压为1 bar时，称标准沸点 (如H<sub>2</sub>O 100.0 vs. 99.6 °C)。
- 在指定压力下物质的固-液两相平衡共存的温度称为**熔化温度**或**凝固温度**。同样有相应的正常凝固点和标准凝固点。
- 三条相界线相交的点称为**三相点** ( $T_3$ )，三相同同时平衡共存，具有确定的温度和压力，是物质的特有性质。
- 在刚性、密闭容器中，随温度升高，当蒸汽密度等于剩余液体密度时，两相界面消失，形成超临界流体。此转变温度称为该物质的**临界温度** ( $T_c$ )，对应蒸气压为**临界压力**。

# 与相变有关的特性

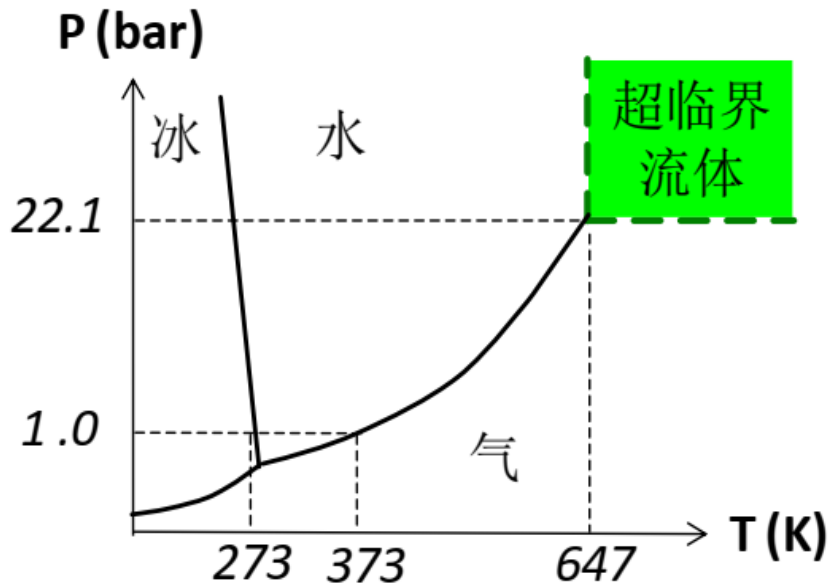


临界流体的制备一般是通过加热密闭刚性容器中的液体而实现



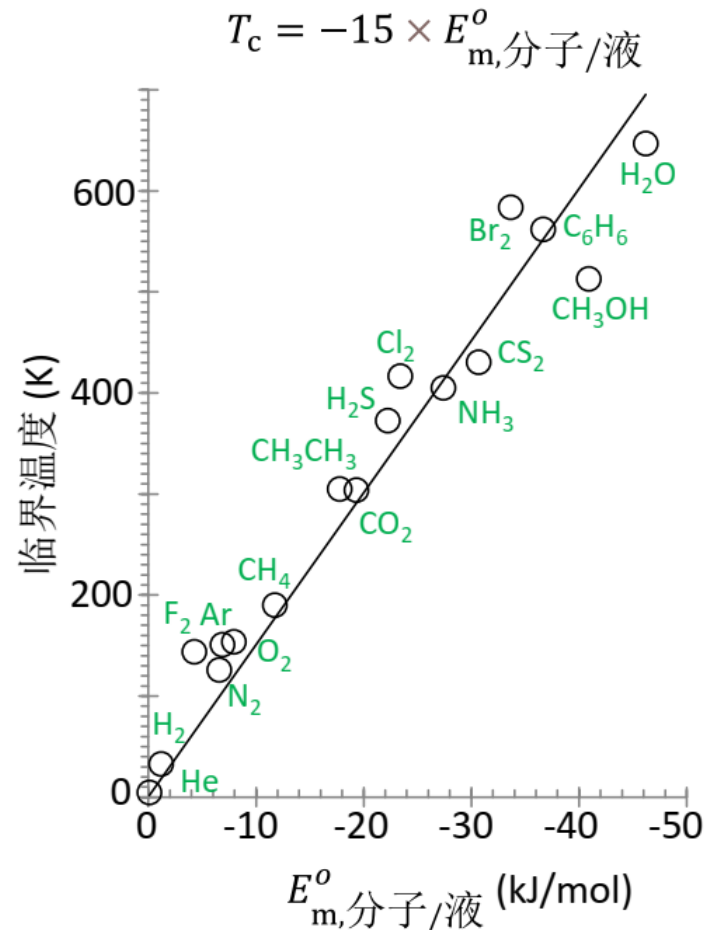
当系统接近临界态或超临界态时，分子间相互作用能在气态和液态中相等，但是分子的间距又和液态值接近。这样的微观特性，在宏观上表现为几乎没有粘度、在没有强外势场的条件下完全均匀地充盈整个容器（与气体类似），但又有接近液态的密度。实验表明，只要气态温度高于临界温度，气体就不可能通过加压被液化，而只能进入临界区。超临界液体从溶解性角度看是很好的溶剂。

# 与相变有关的特性



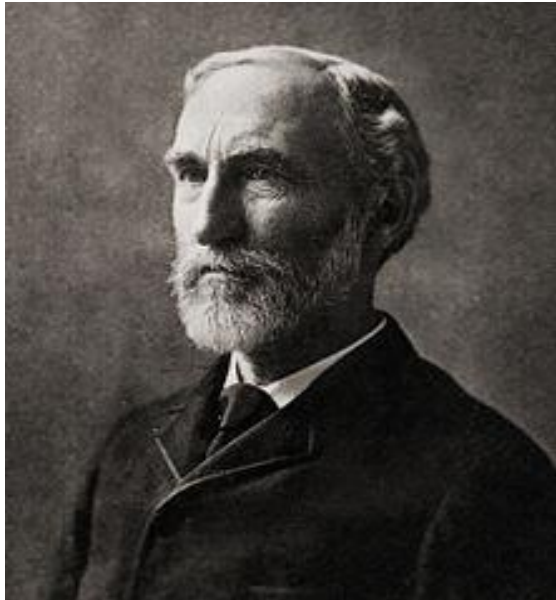
水在常温常压附近的相图

**临界液体模型：**因分子间距增加受容器刚性限制，刚性容器中（或高压下）被加热的液体分子间相互作用势能会减小较慢。而因较高的密度，高压下气体分子自由平动变得几乎不可能，只能是受限平动，导致通过气化增加系统熵变得困难。温度进一步提高，容器的大小有限，气相和液相中的分子间距逐渐接近、两相中分子间相互作用能差别逐渐减小，直到达到临界态这两个参数在两相的差值都变为零。可见，温度是临界现象的决定因素。高压强（或足够小的刚性容器）只不过是切断液体通过汽化获得较高系统熵的途径。



液体临界温度与液态分子间相互作用基态能的关系

# 相律：最简洁而优雅的理论之一



Josiah Willard Gibbs  
(1839-1903)

**相律**给出在相平衡系统中相的数目维持不变的情况下，可独立改变的参量的数目。

## 若干重要定义

**系统的变量 (F)**: 在不改变平衡相数的情况下能够独立变化的强度变量的数目。

**物种**: 系统中存在的化学物质。

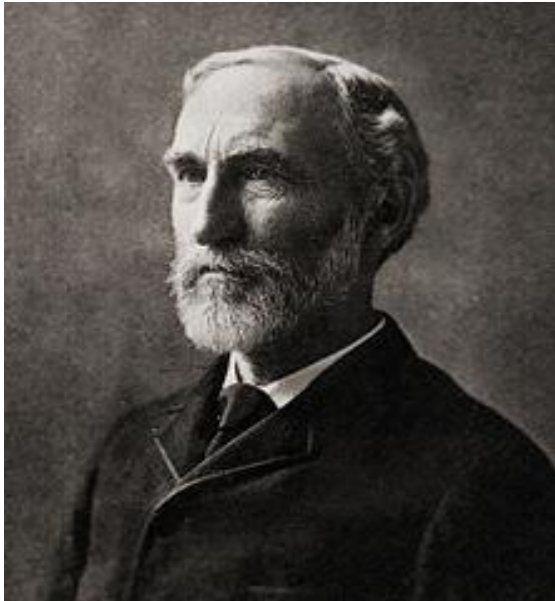
**组分**: 系统中化学独立的组分。

**组分数 (C)**: 确定系统各组成时所需的最少独立物种数目。

**NaCl水溶液** (组分数:  $C=2$ )

物种:  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$

# 相律：最简洁而优雅的理论之一



Josiah Willard Gibbs  
(1839-1903)

**相律**给出在相平衡系统中相的数目维持不变的情况下，可独立改变的参量的数目。

## 若干重要定义

**系统的变量 (F)**: 在不改变平衡相数的情况下能够独立变化的强度变量的数目。

**物种**: 系统中存在的化学物质。

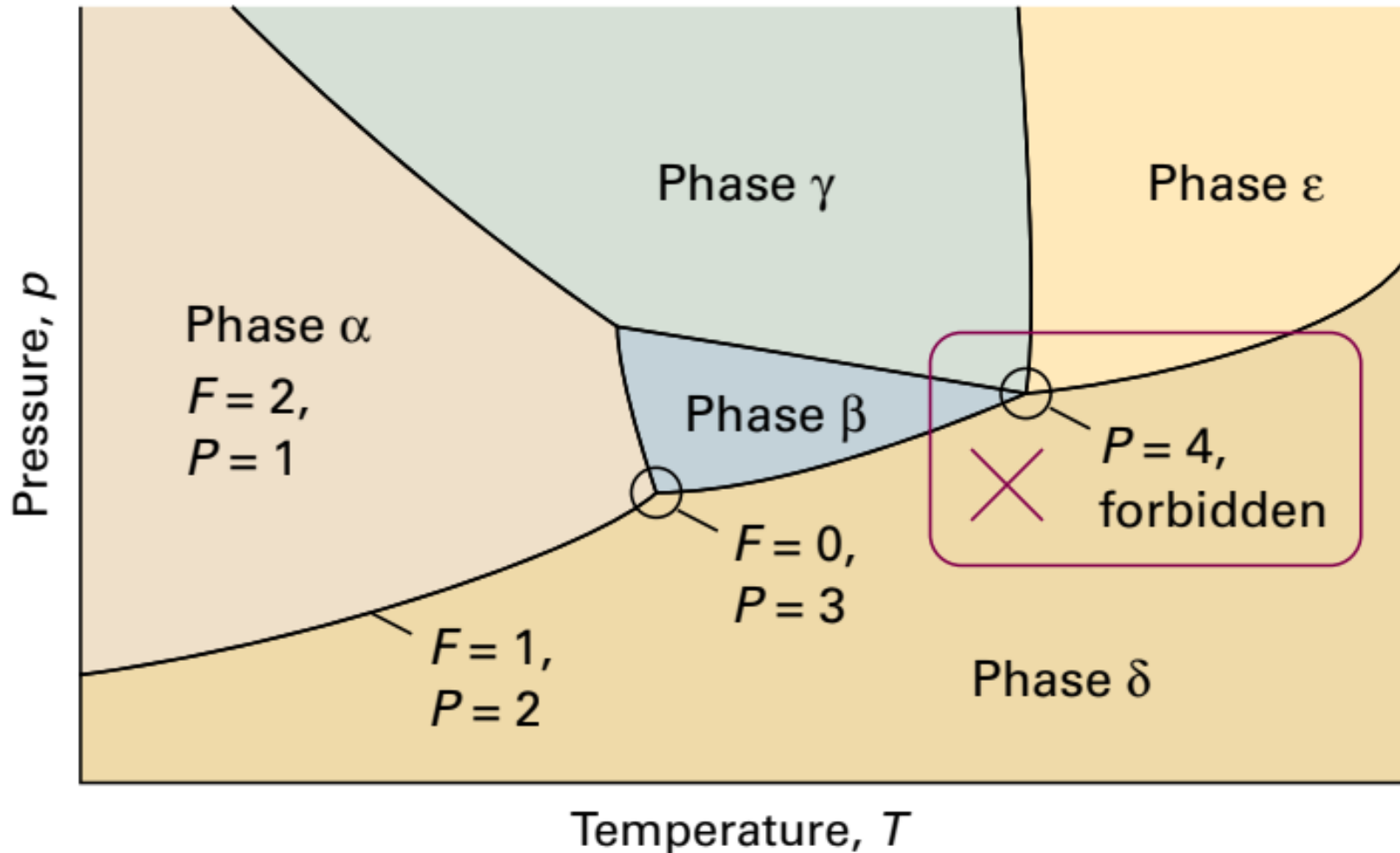
**组分**: 系统中化学独立的组分。

**组分数 (C)**: 确定系统各组成时所需的最少独立物种数目。

$$F = C - P + 2$$

# 相律的应用：单组分相图

□ 当  $C=1$  时,  $F = 3 - P$



# 相律的验证

## □ 对于单组分体系

当  $P = 1$  时,  $p$  和  $T$  均可独立变化, 故  $F = 2$

当  $P = 2$  时, 两相  $\alpha$  和  $\beta$  平衡共存, 故有  $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$

$p$  和  $T$  不独立变化, 即  $F = 1$

当  $P = 3$  时, 三相  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  平衡共存, 故有  $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T)$

$p$ 、 $T$  为固定值, 即  $F = 0$

当  $P = 4$  时, 四相能否平衡共存?

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) \\ \mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T) \\ \mu(\gamma; p, T) = \mu(\delta; p, T) \end{array} \right.$$

**不可能有  $p$  和  $T$  的值同时  
满足此三个方程!**

# 相律的简洁证明

## □ 对于任意组分数 $C$ 的一般情况

核心：计算强度变量的总数（ $p$ 与 $T$ 计为2）

**组成：**描述了系统中物质的比例或浓度，这些参数在系统的不同部分相同，不依赖于系统的大小或总质量，故其为强度变量。

- 相的组成由 $C$ 个组分的摩尔分数确定，因其总和等于1，故每相中只有 $(C-1)$ 摩尔分数独立。

相数为 $P$ 时，强度变量总数 =  $P(C-1) + 2$

- 考虑相平衡约束，每个组分需要满足 $(P-1)$ 个方程，相应从 $F$ 扣除

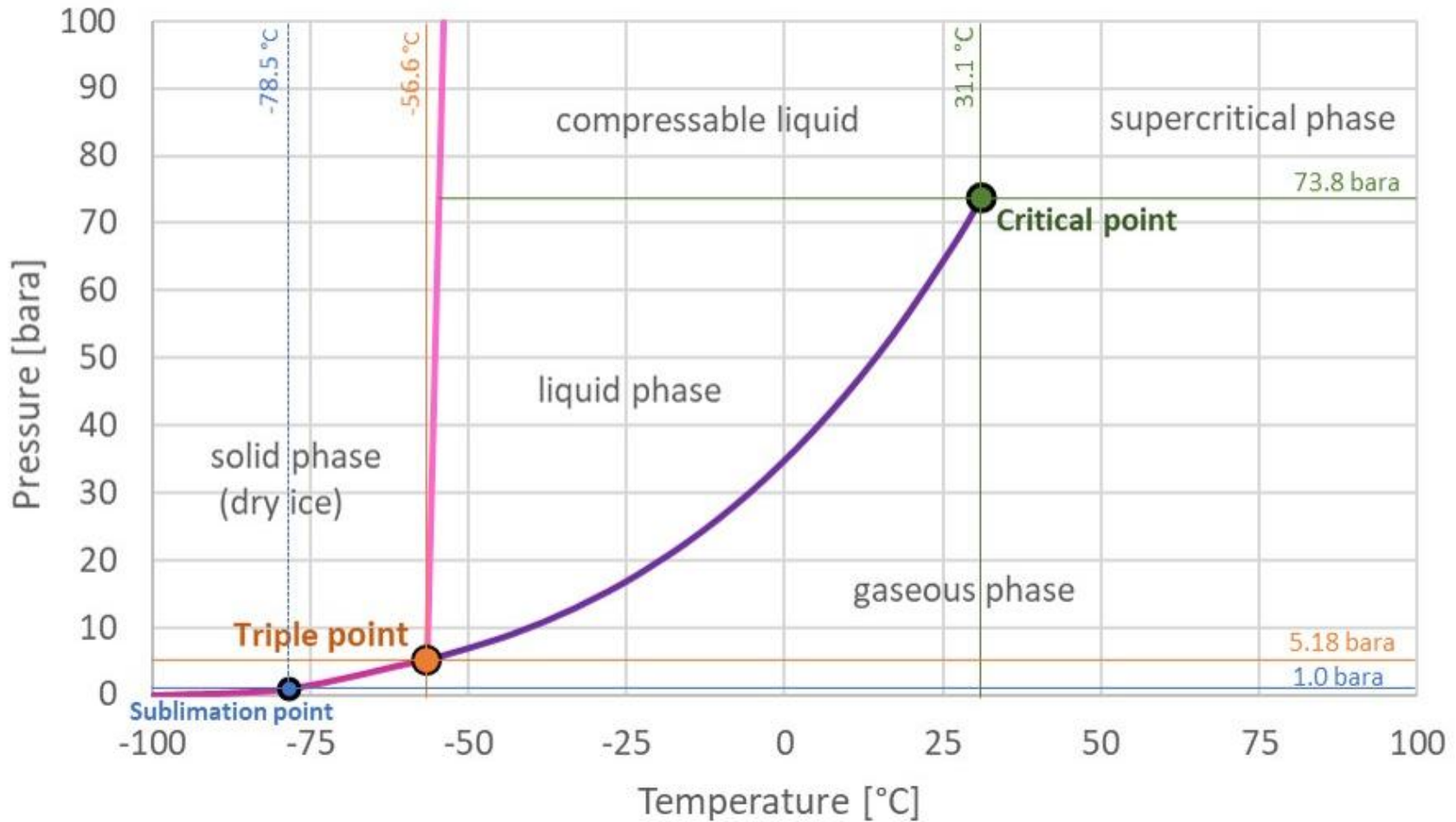
$$\mu_j(\alpha; p, T) = \mu_j(\beta; p, T) = \dots \text{ for } P \text{ phases}$$

- 于是，体系的自由度总数为

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

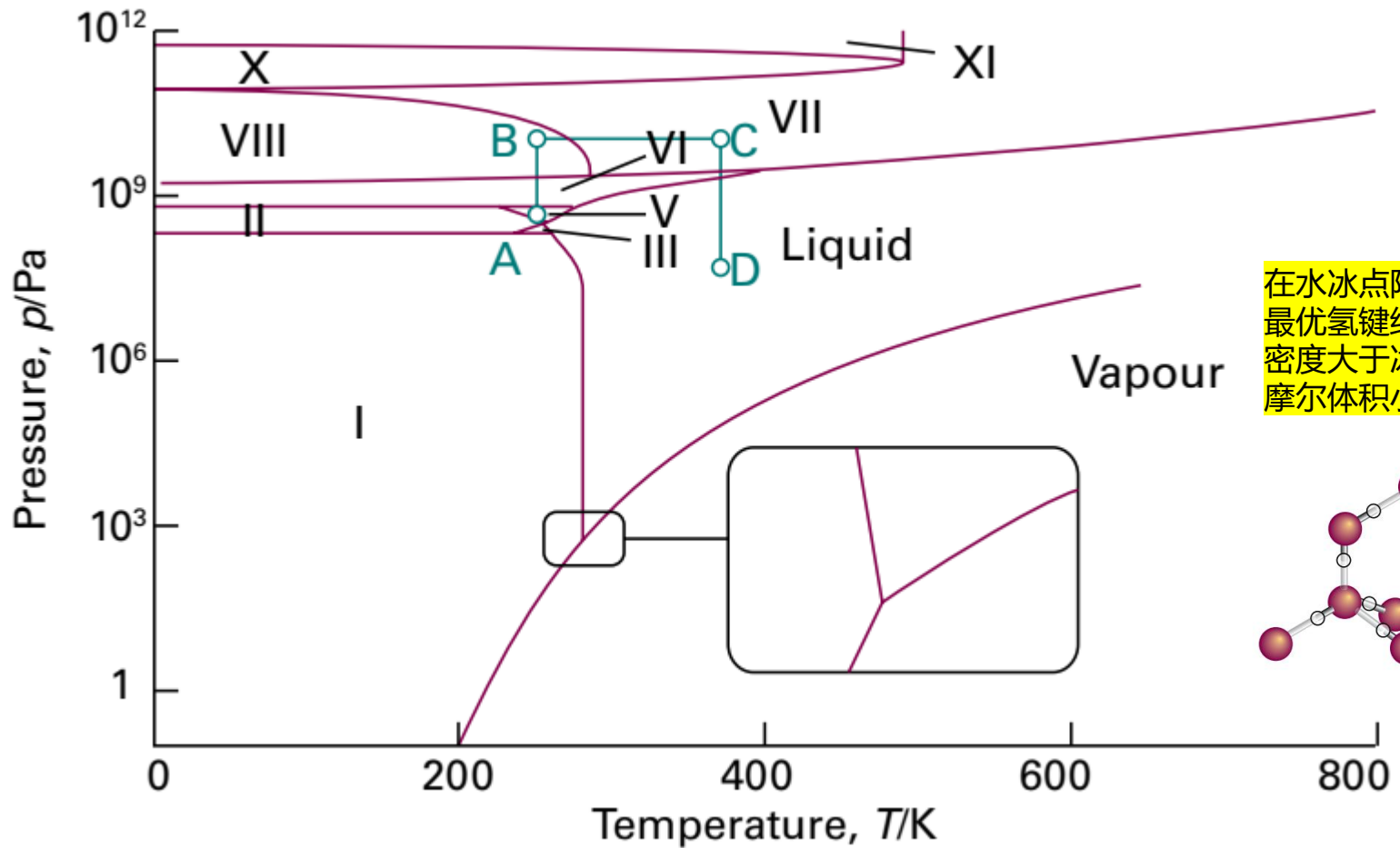
**注意：**化学平衡也是一类摩尔数变化的平衡，导致系统中某个均相混合物（或多于一个均相混合物）的摩尔分数之间彼此不再独立，而需要服从化学平衡条件。一般地，一个独立的化学平衡减少一个独立的组分变量。

# 二氧化碳的相图

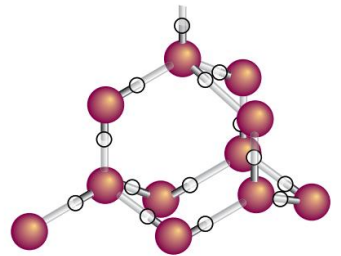


正常大气压下，CO<sub>2</sub>不能以液态存在。

# 水的相图

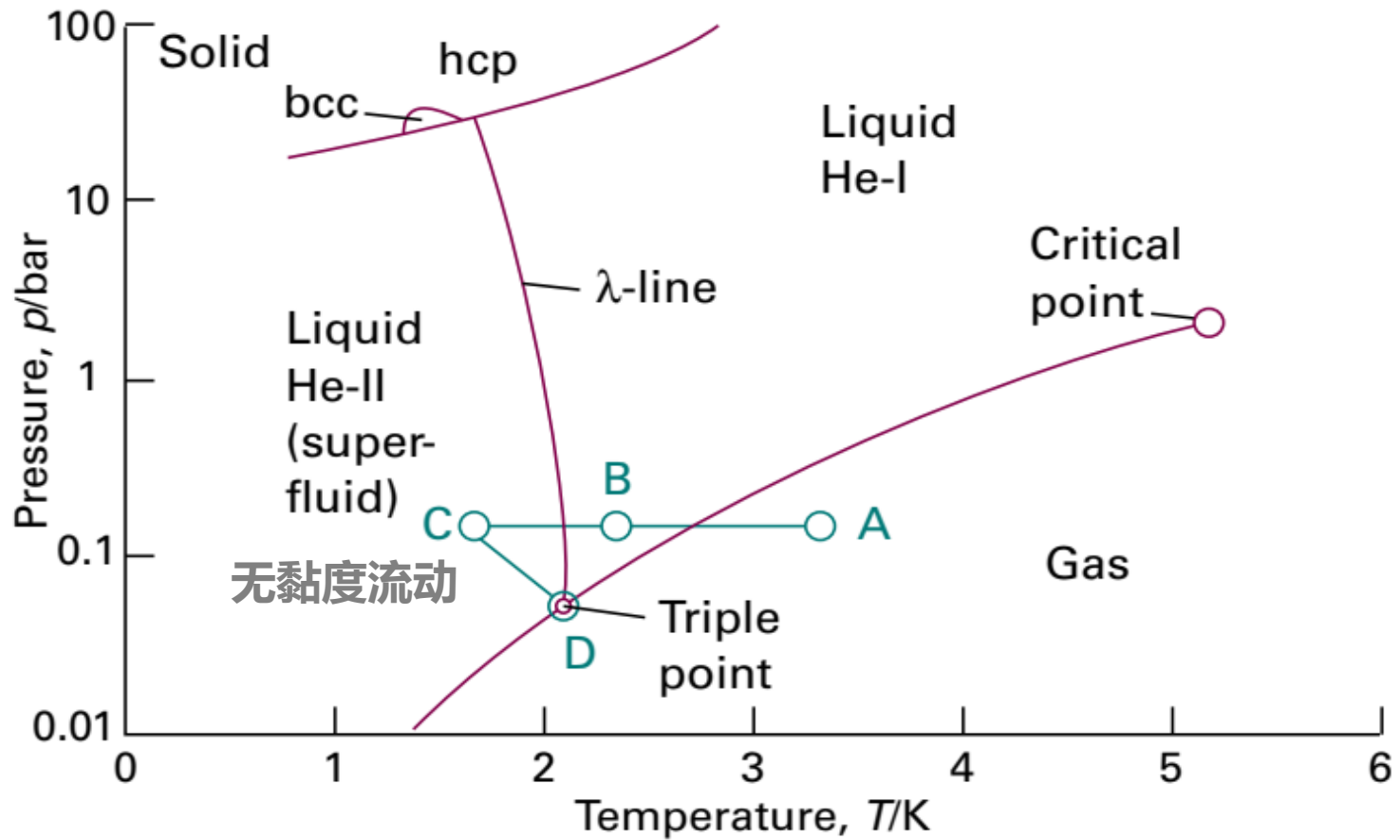


在水冰点附近，为实现最优氢键结合晶格，水密度大于冰、液态水的摩尔体积小于固态冰。



熔化温度随压力升高而降低，缘于相变时的体积变化。

# 氦的相图



在1 atm下，无论何温度，He的固相与气相不会平衡共存。

# 相平衡热力学提纲

---

- 纯物质的相图
- 相变热力学
- 混合物的热力学描述
- 溶液的基本性质
- 双组分系统的相图：液体+固体
- 三组分系统的相图

# 化学势在相平衡中的应用

化学势的定义：

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)} \quad \text{偏摩尔Gibbs自由能}$$

多组分系统的热力学基本方程：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

# 化学势在相平衡中的应用

设系统有  $\alpha$  和  $\beta$  两相，在等温、等压下， $\beta$  相中有极微量的B种物质转移到  $\alpha$  相中。

系统Gibbs自由能的变化值为

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} + \mu_B^{\beta} dn_B^{\beta}$$

$\alpha$  相所得等于  $\beta$  相所失，即：  $dn_B^{\alpha} = -dn_B^{\beta}$

如果转移是在平衡条件下进行，则  $dG = 0$

$$(\mu_B^{\alpha} - \mu_B^{\beta}) dn_B^{\alpha} = 0 \Rightarrow \mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}$$

# 化学势在相平衡中的应用

- 组分B在 $\alpha$ ,  $\beta$ 两相中, 达平衡的条件是该组分在两相中的化学势相等。

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

- 如果组分B在 $\alpha$ ,  $\beta$ 两相中的转移是自发的, 则

$$(dG)_{T,p} < 0 \quad (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha < 0$$

$$dn_B^\alpha > 0 \quad \mu_B^\alpha < \mu_B^\beta$$

自发变化的方向是组分B从化学势高的 $\beta$ 相转移到化学势较低的 $\alpha$ 相。

# 化学势在相平衡中的应用

## □ 化学势与压力的关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}\right]_{T, n_B, n_C} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C}\right]_{T, p, n_C} \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} = V_B \quad \text{偏摩尔体积}\end{aligned}$$

对于纯组分系统有： $\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$

# 化学势在相平衡中的应用

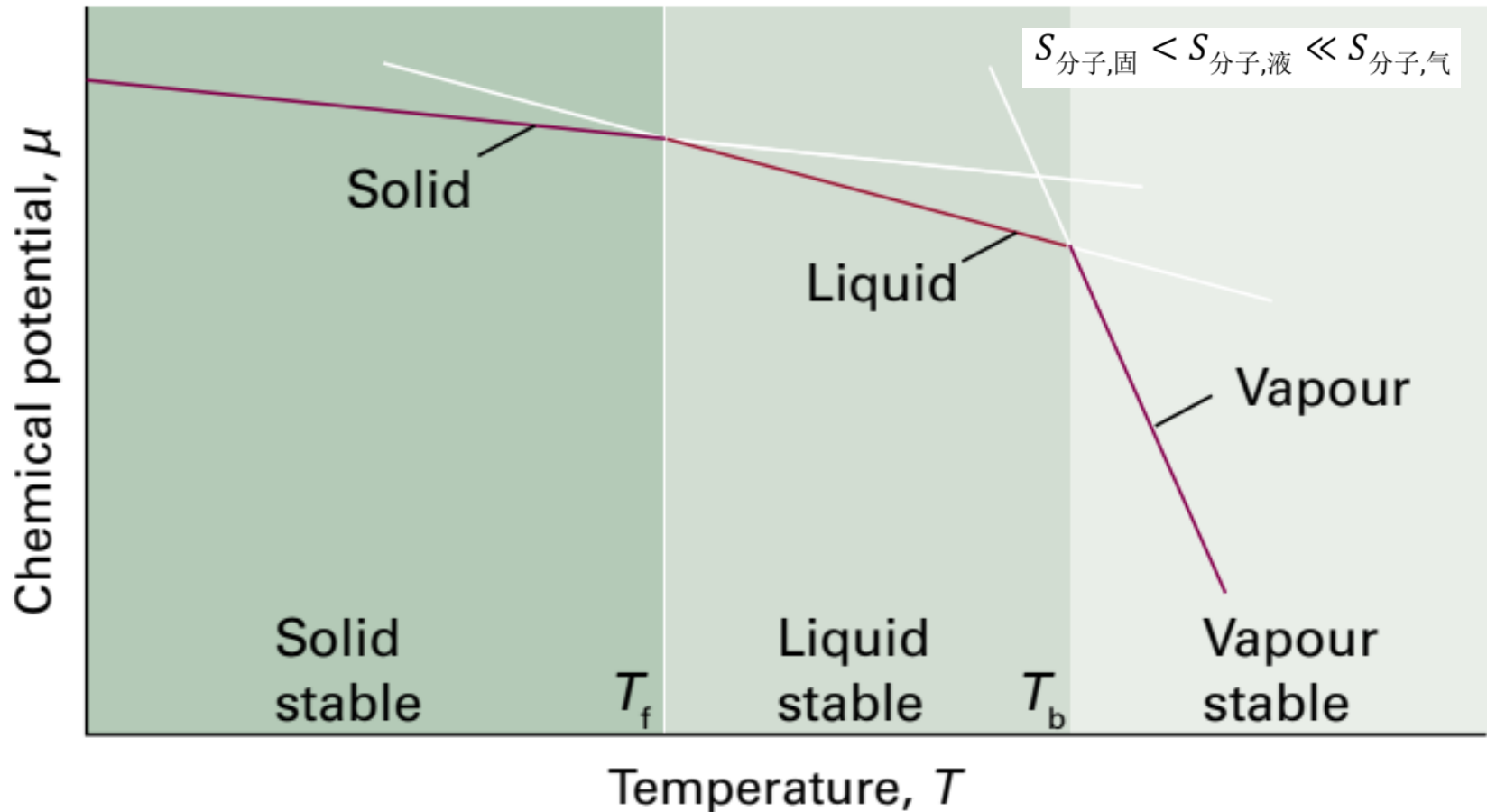
## □ 化学势与温度的关系

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}\right]_{p, n_B, n_C} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C}\right]_{T, p, n_C} \\ &= \left[\frac{\partial(-S)}{\partial n_B}\right]_{T, p, n_C} = -S_B \quad \text{偏摩尔熵}\end{aligned}$$

对于纯组分系统有： $\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m$

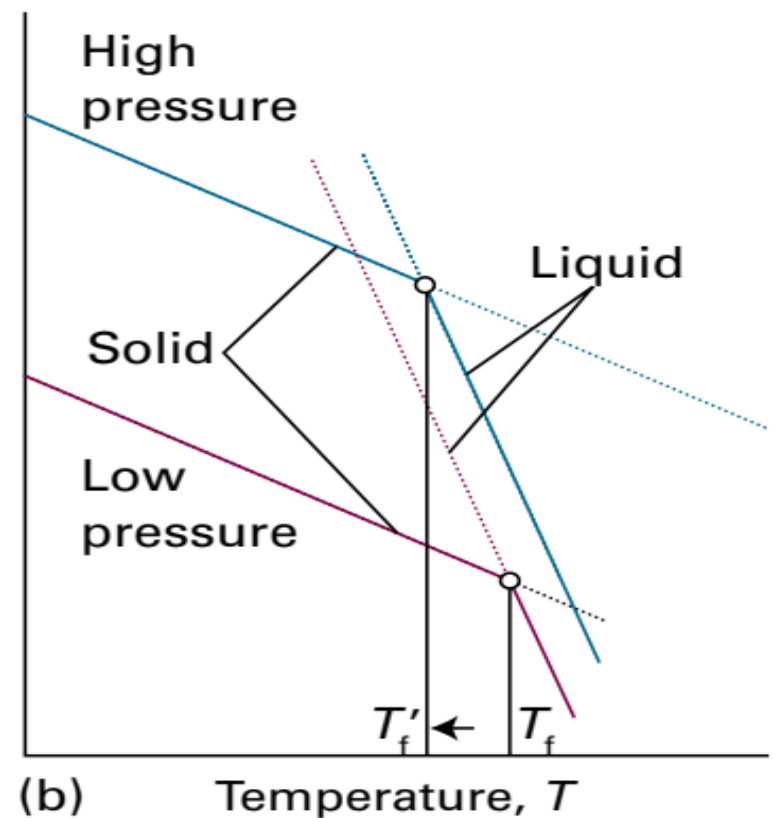
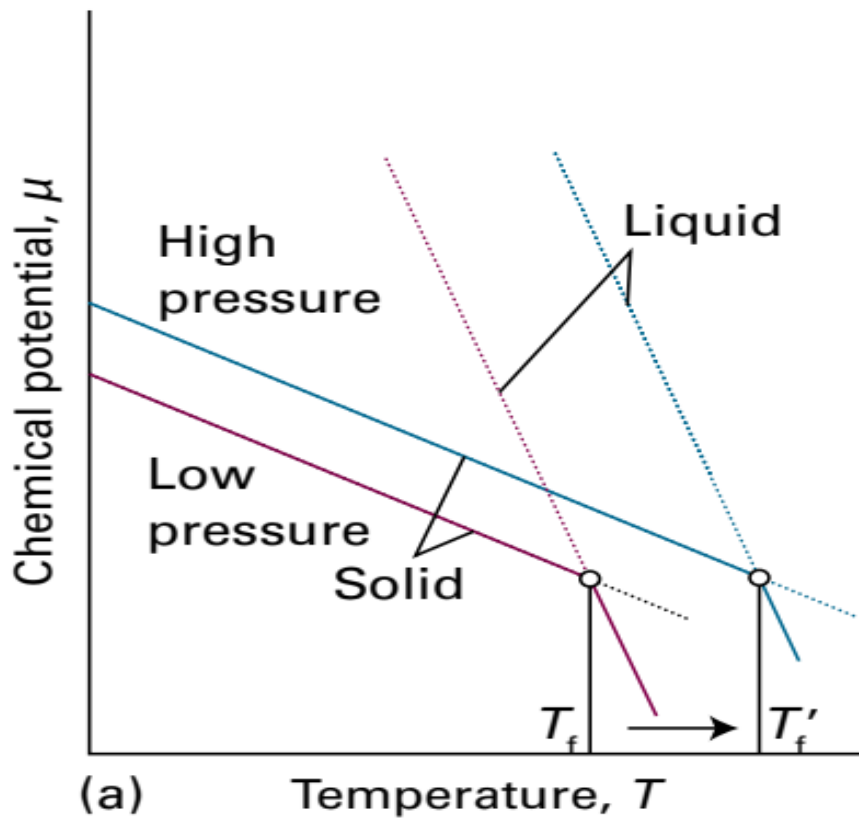
# 稳定性与条件的关系

□ 温度对相稳定性的影响  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$



# 稳定性与条件的关系

□ 外压对熔化的影响  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$

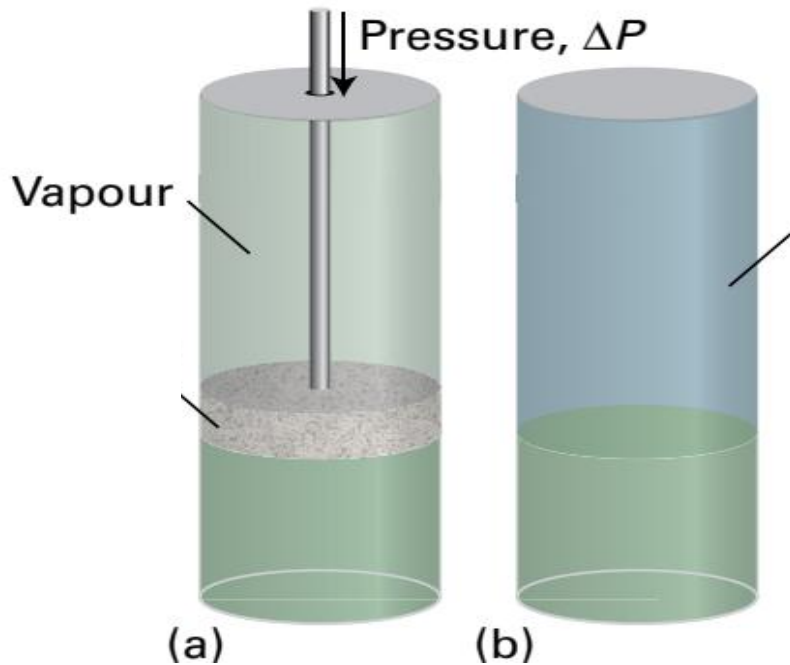


当 $V_m(l) > V_m(s)$ 时 (大多数情况)

当 $V_m(l) < V_m(s)$ 时 (比如水)

# 稳定性与条件的关系

## □ 压力对液体蒸气压的影响



利用活塞  
气体可透过而  
液体不可透过

加入惰性  
气体加压

$$\left\{ \begin{array}{l} d\mu(g) = d\mu(l) \\ d\mu(g) = (RT/p)dp \quad V_m(g) = RT/p \\ d\mu(l) = V_m(l)dP \end{array} \right.$$

$$\frac{RTdp}{p} = V_m(l)dP$$

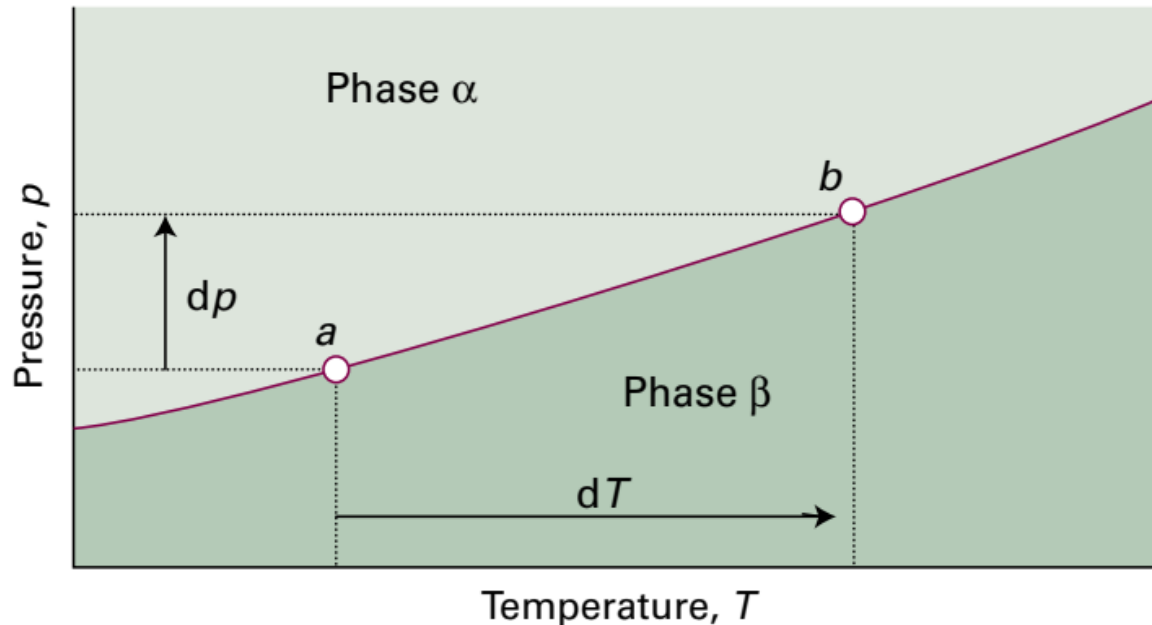
$$RT \int_{p^*}^p \frac{dp'}{p'} = \int_{p^*}^{p^*+\Delta P} V_m(l)dP$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p}{p^*} = \frac{V_m(l)}{RT} \Delta P$$

增加压力使蒸气压升高

# 相界线的位置

## □ 相界线的斜率



$$d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$$

$$V_m(\alpha)dp - S_m(\alpha)dT = V_m(\beta)dp - S_m(\beta)dT$$

Clapeyron equation

$$\Delta_{\text{trs}}SdT = \Delta_{\text{trs}}Vdp$$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad \text{或} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{\Delta_{\text{trs}}V}{\Delta_{\text{trs}}S}$$

# 相界线的位置

## □ 固-液相界面

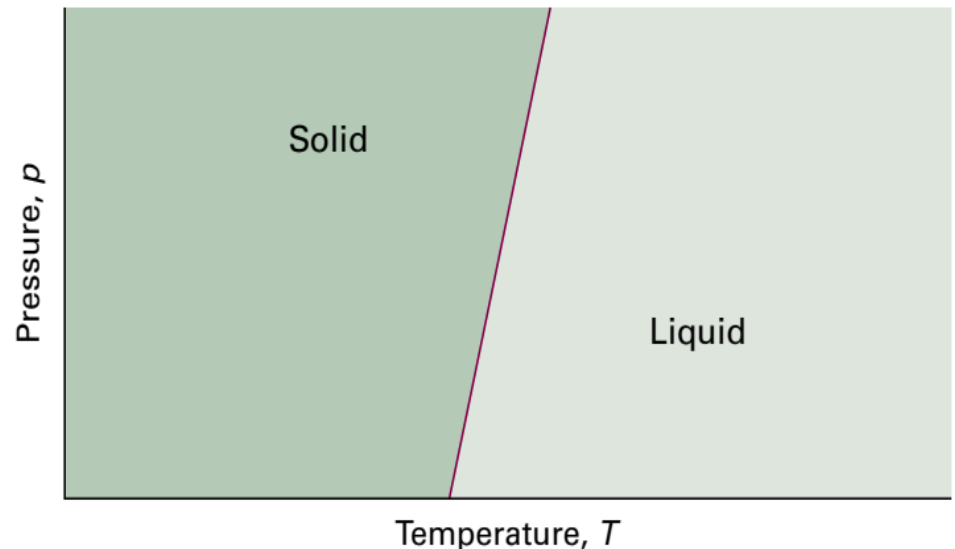
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T\Delta_{\text{fus}}V} \quad \int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \overbrace{\int_{T^*}^T \frac{dT}{T}}^{\text{Integral A.2}}$$

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T}{T^*}$$

$$\ln \frac{T}{T^*} = \ln \left( 1 + \frac{T - T^*}{T^*} \right) \approx \frac{T - T^*}{T^*}$$



$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T^*\Delta_{\text{fus}}V} (T - T^*)$$



# 相界线的位置

## □ 液-气相界面

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V}$$

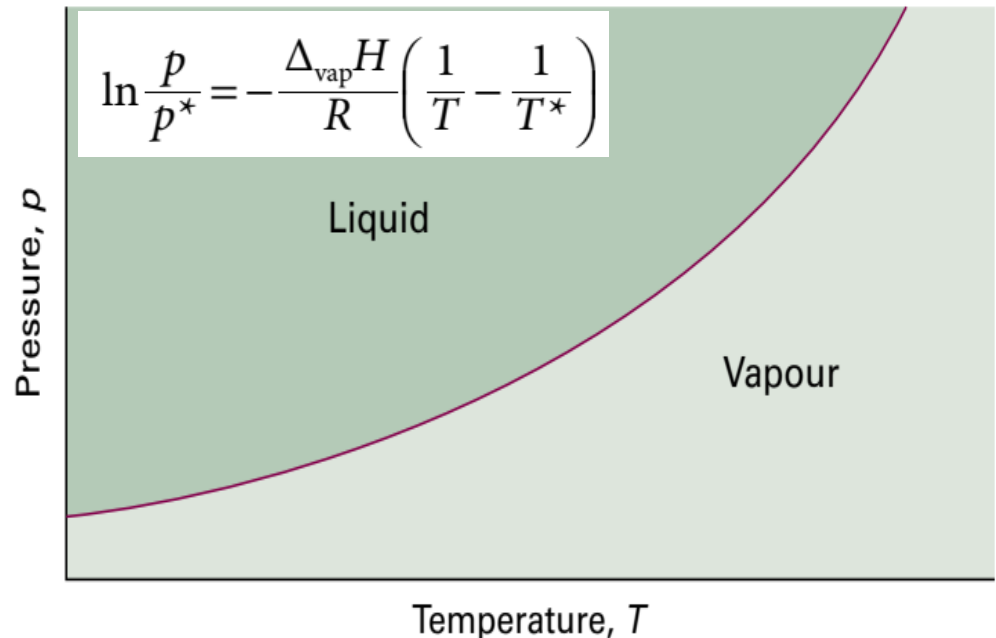
蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H$ 为正,  $\Delta_{\text{vap}}V$ 值较大且为正, 故 $dp/dT$ 为正, 但其值远小于固-液相界线。反过来讲,  $dT/dp$ 较大, 即沸点相对于凝固点对压力更为敏感。

**假设**  $\Delta_{\text{vap}}V \approx V_{\text{m}}(\text{g})$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(RT/p)} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

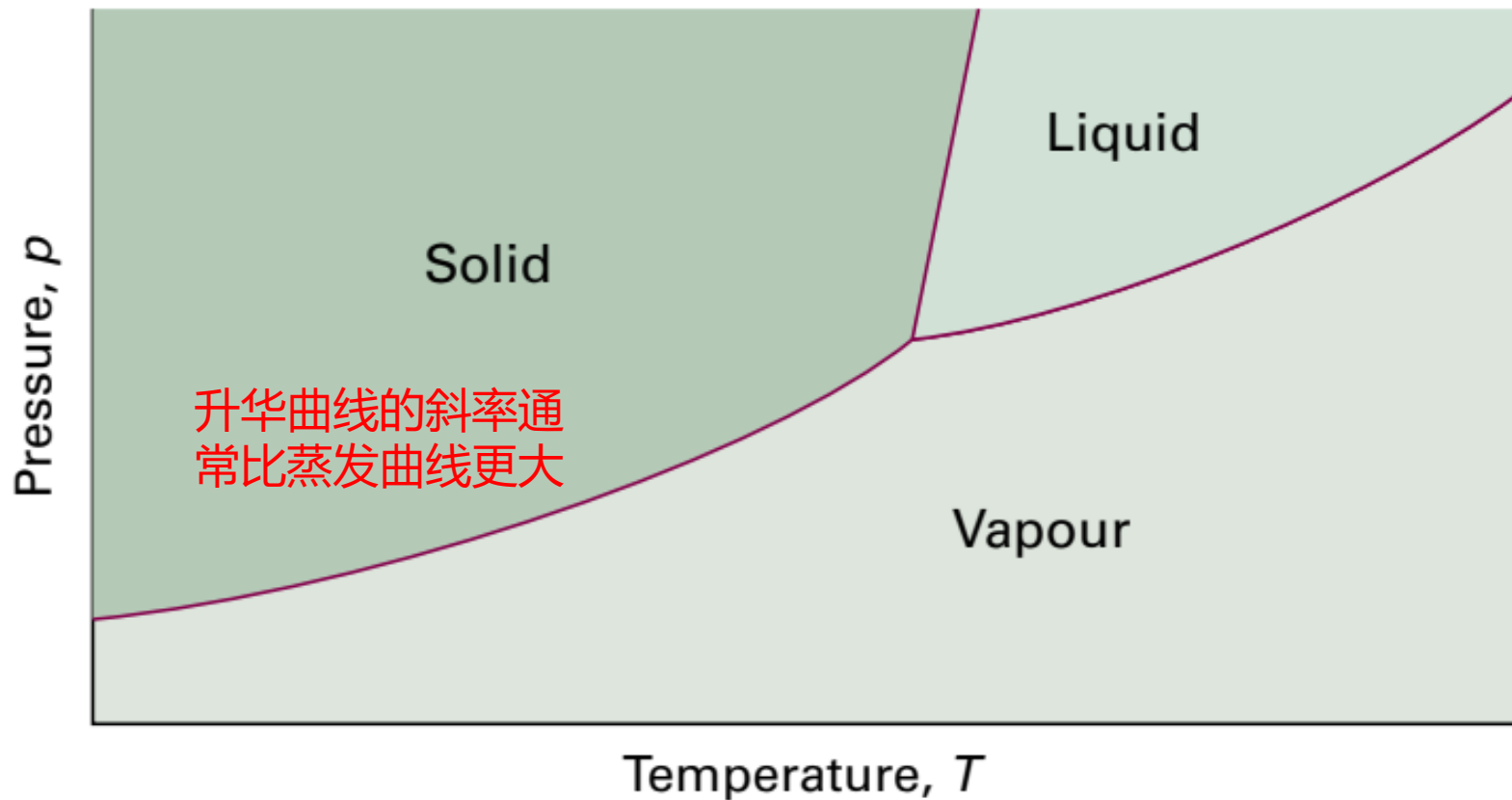
Clausius–Clapeyron equation



# 相界线的位置

## □ 固-气相界面

与液-气相界线的唯一区别是用升华焓( $\Delta_{\text{sub}}H$ )代替蒸发焓( $\Delta_{\text{vap}}H$ )

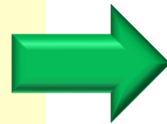


# 相平衡判据与相律

## 相平衡判据（热力学第二定律）：

孤立系统处于平衡态时，其中任一物质的**化学势**在每一相内及各个相间均相等。此时系统的Gibbs自由能最小。

**相律**给出在相平衡系统中相的数目维持不变的情况下，可独立改变的参量的数目。



$$F = C - P + 2$$

**系统的变量 ( $F$ )**: 在不改变平衡**相数**( $P$ 或 $\phi$ )的情况下能够独立变化的强度变量的数目。

**组分数 ( $C$ )**: 确定系统各组成时所需的最少独立物种数目 (NaCl溶液)。

# 相平衡热力学提纲

---

- 纯物质的相图
- 相变热力学
- 混合物的热力学描述
- 溶液的基本性质
- 双组分系统的相图：液体+固体
- 三组分系统的相图

# 本周作业（四道题）

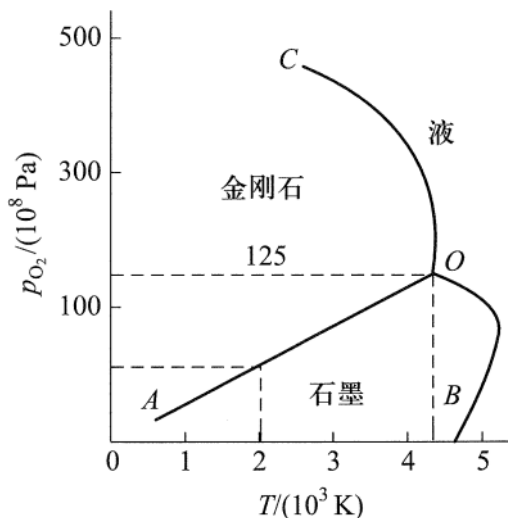
**第一题：** 指出如下各系统的组分数、相数和自由度各为多少。

- (1)  $\text{NH}_4\text{HS(s)}$  与任意量的  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  混合, 达分解平衡;
- (2) 在 900 K 时,  $\text{C(s)}$  与  $\text{CO(g)}$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  达平衡;
- (3) 在标准压力下, 固态  $\text{NaCl}$  和它的饱和水溶液达平衡;
- (4) 水蒸气、固体  $\text{NaCl}$  和它的饱和水溶液达平衡;
- (5)  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{SiCl}_4$  的溶液和它们的蒸气达平衡。

提示：组分数 = 体系中所有物种数 - 各物种间的浓度限制条件数 - 独立化学平衡数

**第二题：** 根据右图所示碳的相图, 回答如下问题:

- (1) 曲线  $OA$ ,  $OB$ ,  $OC$  分别代表什么意思?
- (2) 指出  $O$  点的含义;
- (3) 碳在常温常压下的稳定状态是什么?
- (4) 在 2000 K 时, 增加压力, 使石墨转变为金刚石是一个放热反应, 试从相图判断两者的摩尔体积哪个大。
- (5) 试从相图上估计, 在 2000 K 时, 将石墨转变为金刚石至少要加多大压力?



# 本周作业（四道题）

**第三题：** 已知在 101.325 kPa 时，正己烷的正常沸点为 342 K，假定它符合 Trouton 规则，即  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/T_{\text{b}} = 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，试求 298 K 时正己烷的蒸气压。若在外压为 202.2 kPa 的空气中，求正己烷的饱和蒸气压。设空气在正己烷中溶解的影响可忽略不计，已知正己烷的密度为  $0.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

**第四题：** 从实验测得乙烯的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{1921 \text{ K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

试求乙烯在正常沸点 169.5 K 时的摩尔蒸发焓。