固液、固气相变　相图

一、固液及固气相变

固---液相变：溶解或凝固

固---气相变：升华或凝华

} 都伴随有潜热的吸放或体积的突变。

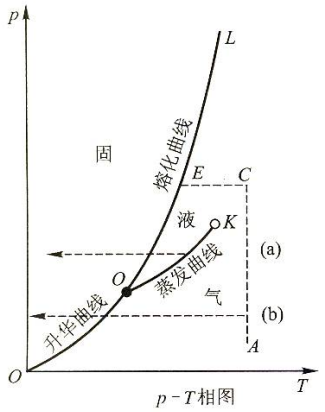
过冷液体 ⟶ 应用：人体器官、食品等的速冻低温保存。

二、相图

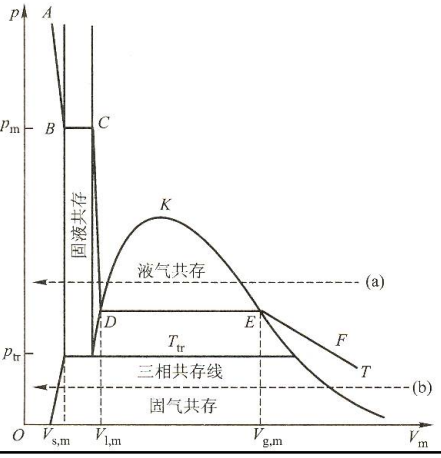
常见有p-T相图

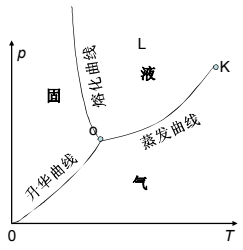
三相点0

K点以上的区域称为超临界状态

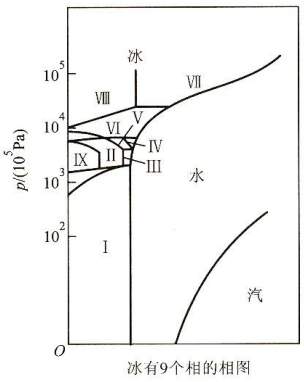


p－T相图





水的反常固液线

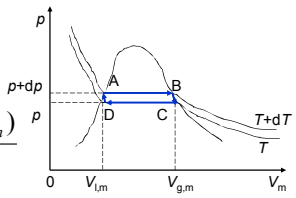


冰有9个相的相图

三、克拉珀龙方程

ABCDA组成可逆卡诺循环

$$\eta=\frac{dT}{T}=\frac{dp\cdot v(V_{g,m}-V_{l,m})}{vl_{v,m}}$$



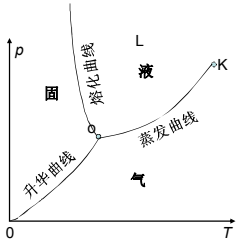
$$\frac{dp}{dT}=\frac{l_{v,m}}{T(V_{g,m}-V_{l,m})}$$

克拉珀龙---克劳修斯方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{l_{12,m}}{T(V_{1,m}-V_{2,m})}=\frac{l_{12}}{T(V_1-V_2)}$$

$$\because l_{12,m}=T(S_{1,m}-S_{2,m})$$

$$\therefore \frac{dp}{dT}=\frac{S_{1,m}-S_{2,m}}{V_{1,m}-V_{2,m}}$$



相图上相平衡曲线的斜率等于一级相变中摩尔熵和摩尔体积突变变量的比率。

蒸汽压方程：描述液---气及固----气的饱和蒸汽压随着温度变化的方程。

近似处理

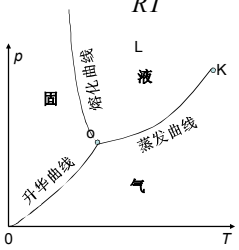
- 温度变化不大时，汽化热或升华热不随温度变化
- 液相或固相的体积比气相少得多可忽略
- 饱和蒸汽压不大时，蒸汽可看作理想气体

$$\frac{dp}{dT}=\frac{l_{v,m}}{T(RT/p)}$$

$$\frac{dp}{p}=\frac{l_{v,m}}{R}\cdot\frac{dT}{T^2} \qquad p=C\exp(-\frac{l_{v,m}}{RT})$$

饱和蒸汽压随温度的增加而迅速增加

$$\ln p=C'-\frac{l_{v,m}}{RT} \quad\rightarrow\quad \ln p=A-\frac{B}{T}$$



冰的熔解反常现象

$\frac{dp}{dT}<0$ 滚雪球

滑雪　冰川

例: 水在100°C 时的汽化热为 $2.26\times10^6\,\mathrm{J\cdot kg^{-1}}$

试问从海平面每上升1km, 其沸点变化多少? 设大气温度300K.

解：　饱和蒸汽压随沸点温度的变化关系

化为对高度的变化关系

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\frac{dp}{dz}}{\frac{dT}{dz}}=\frac{l_{v,m}}{T(RT/p)} \qquad \frac{dp}{dz}=-\rho g$$

$$\frac{dT}{dz}=-\frac{\rho gRT^2}{pl_{v,m}}$$

$$\rho=\frac{M_{air}p}{RT_0} \longrightarrow \frac{dT}{dz}=-\frac{M_{air}gT^2}{T_0M_{vapor}L_v}$$

$$\frac{dT}{dz}=-3.2\mathrm{K/km}$$

若考虑温度每公里高度下降~10K　$T_0=300-10z$

$$\frac{1}{T}=\frac{1}{373}-0.70\times10^{-3}\ln(1-z/30)$$