

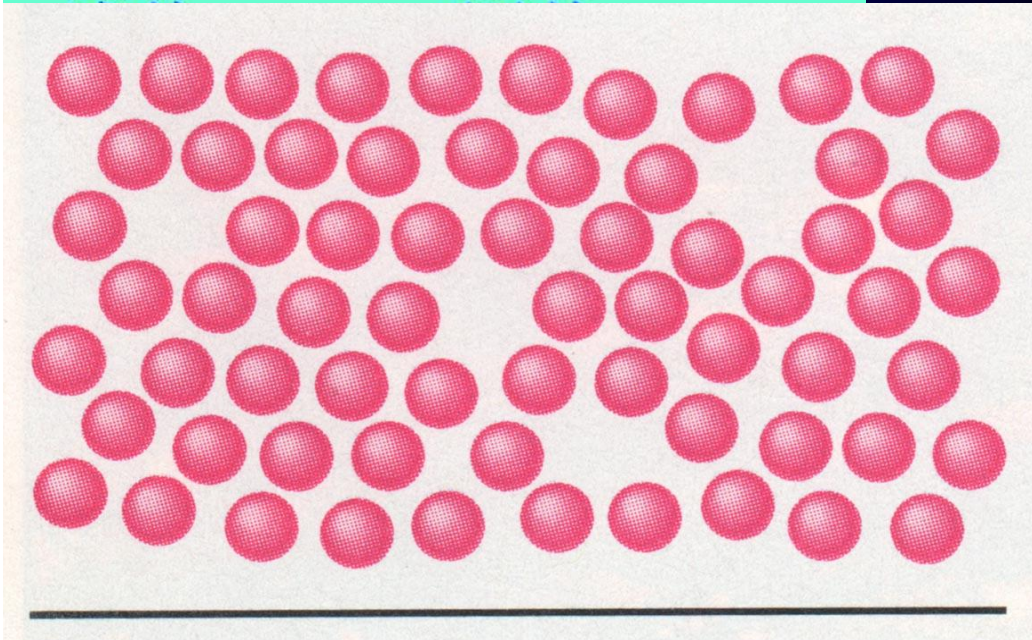
第三章 液体和相变

- ▶ 液体特性处于完全混乱的气体状态和基本上完全有序的固体状态之间。
- ▶ 液体的定量理论的发展到目前为止还不甚理想。
- ▶ 液体本身的一些特性，如：粘度，表面张力，凝固点，沸点，饱和蒸气压（简称为蒸汽压）

一、液体的结构 (structure of liquids)



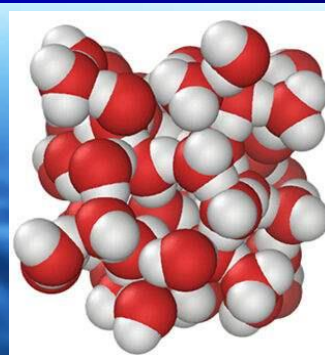
凝聚、形变、流动



液体结构示意图

近程有序，远程无序

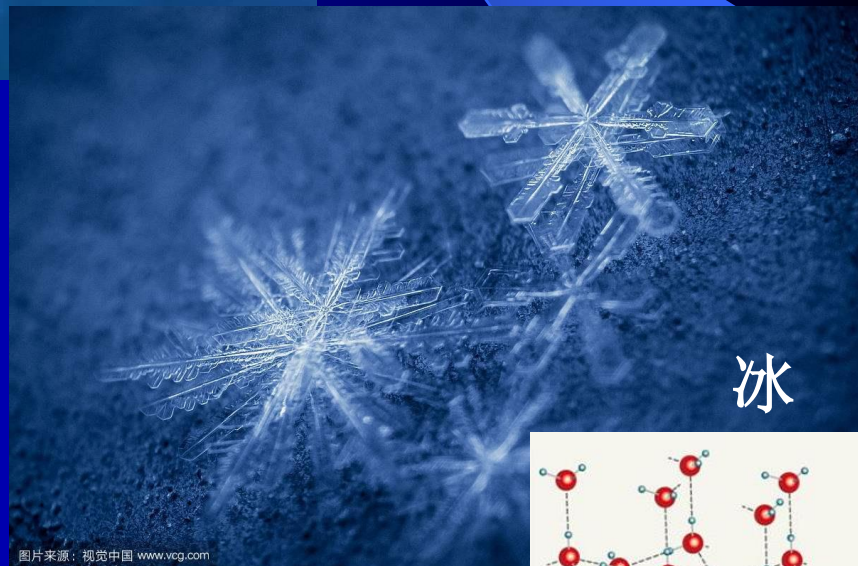
三相之间的转变



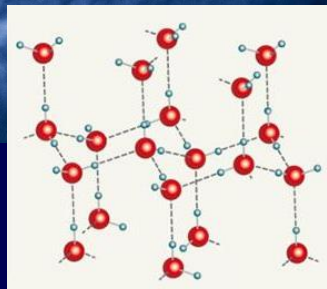
水



水蒸气



冰



图片来源：视觉中国 www.vcg.com

二、液体的气化 (Vaporization of liquid)

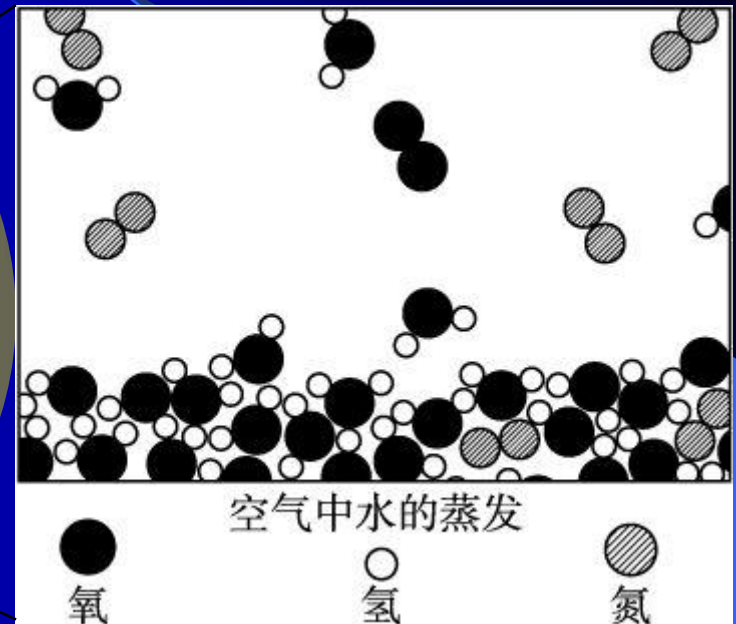
- 沸腾与蒸发都是液体的气化.
- 蒸发只是在液体表面发生气化.
- 沸腾在液体的表面和内部同时气化, 沸腾时液体内部逸出气泡

1、蒸发过程

- 1) 蒸发是液体气化的一种方式, 可以称为**相变**过程
- 2) 液体的**蒸发热**, 也称为**蒸发焓**。在恒定的温度和压力条件下, 1mol 液体蒸发变为蒸气所吸收的热量

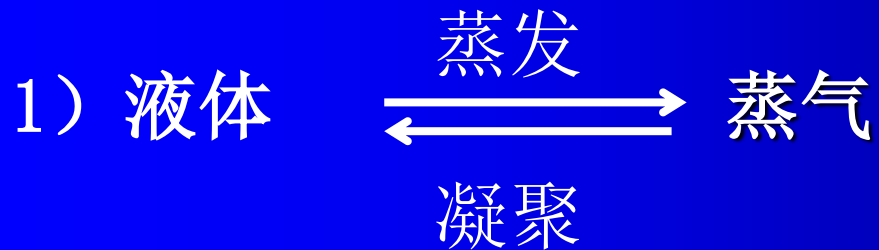
➤ 应用: 材料学高温制备中冷却装置.

水的蒸发



- 表面分子挣脱束缚进入气相。

2. 液体的饱和蒸气压（简称蒸气压）



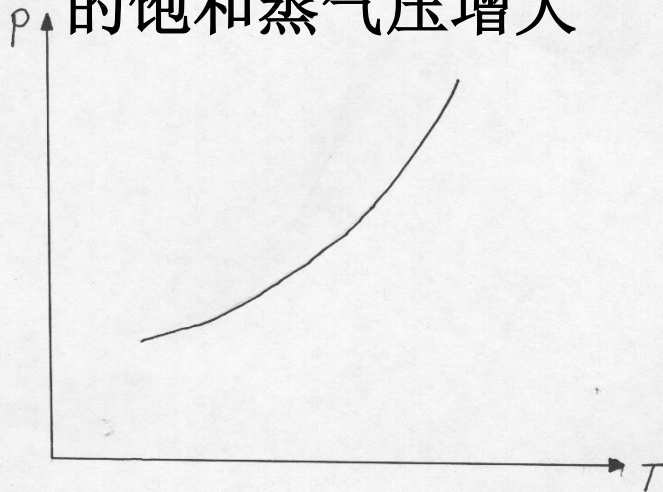
2) 蒸气压：一定温度下与液体平衡的饱和蒸气所具有的压力。

3) 对于同一种液体的蒸气压不决定于液体的体积，也不决定于蒸气体积，只与温度有关。所以蒸气压只与液体本质和温度有关。

蒸气压对温度的依赖关系

(Relationship between the vapor pressure and temperature)

温度升高时，液体的饱和蒸气压增大



$\lg P$

定量关系

$\frac{1}{T}$

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303RT} + B$$

$$A = \frac{\Delta H}{2.303R}$$

ΔH 即所谓蒸发热或者蒸发焓，单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Clausius --- Clapeyron equation

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303RT} + B$$

$$\lg P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303RT_1} + B$$

$$\lg P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303RT_2} + B$$

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- ◆ 假设: $\Delta H_{\text{蒸发}}$ 不随温度及压力而变化
- ◆ T取热力学温标, R取值 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

□ Application of Clausius -Clapeyron equation

1、求蒸发热

2、已知蒸发热和一个温度下的压强，求另一个温度下的压强

Sample Exercise 10:

The melting point of potassium is 62.3°C . Molten potassium has a vapor pressure of 10.00 torr at 443°C and a vapor pressure of 400.0 torr at 708°C . Calculate the heat of vaporization of liquid potassium.

$$\lg \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\lg \frac{10.00}{400.0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{2.303 R} \left(\frac{1}{708 + 273.15} - \frac{1}{443 + 273.15} \right)$$

$$\therefore \Delta_{\text{vap}} H = 81.32 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

例题11: 25℃ 时, 0.100mol液态苯在一个可通过提高活塞而改变的容器中蒸发 (蒸气压为12.3kPa), 试求

- (1) 体积增加至何值时液体恰巧消失?
- (2) 体积为12.0dm³ 和30.0dm³ 时, 苯蒸气的压强分别是多少?
- (3) 1atm, 4dm³空气缓慢地鼓泡通过足量的苯, 苯将损失多少克?

解: (1) $V = nRT/P = 0.1 \times 8.31 \times 298 / 12.3 = 20.1 \text{ dm}^3$

- (2) 体积为12.0dm³, 气液共存, 苯蒸气的压强为饱和蒸气压12.3kPa。
体积为30.0dm³ 时, 大于 (1) 得到的结果 20.1dm³, 全是气态

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad P_2 = P_1 V_1 / V_2 = 12.3 \times 20.1 / 30 = 8.24 \text{ kPa} \dots\dots$$

- (3) $P_{\text{总}} = P_{\text{空气}} + P_{\text{苯}}$ $P_{\text{空气}} = P_{\text{总}} - P_{\text{苯}} = 101.3 - 12.3 = 89 \text{ kPa}$
这时, 4dm³空气体积变为 $V = (101.3 \times 4) / 89 = 4.55 \text{ dm}^3$,
也就是苯蒸气的体积 这句话说的不对

由 $PV = nRT = mRT/M$ 得: $m = PVM/RT = 1.76 \text{ g}$

3. 液体的沸腾和沸点 (Boiling point of liquids)

- 1) 液体在温度升高致其蒸气压与外界大气压相等时，发生剧烈的气化，即为沸腾。
- 2) 液体的沸点是指液体的饱和蒸气压与外界大气压相等时的温度；



三、液体凝固及固体熔化

(Freezing of liquids and melting of solids)

- 1、液体的凝固是指液体在降温时，其蒸气压与固相的蒸气压相同，从而转变成固体的相变过程。其对应温度即液体的凝固点。
- 2、熔化是固体在升温时转变成液体的相变过程。
- 3、凝固放热，熔化吸热。相变中温度不变。

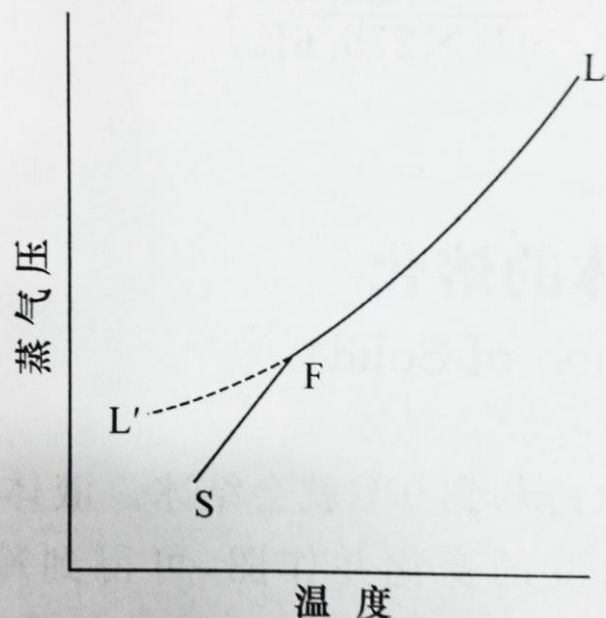


图 3.5 液体及固体的蒸气压与温度的关系

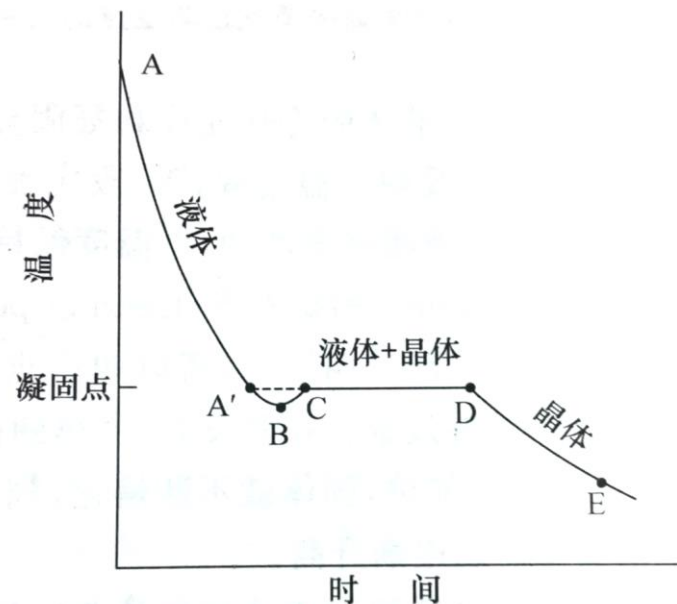


图 3.4 液体的冷却曲线

AA'B线—液体温度逐渐下降过程

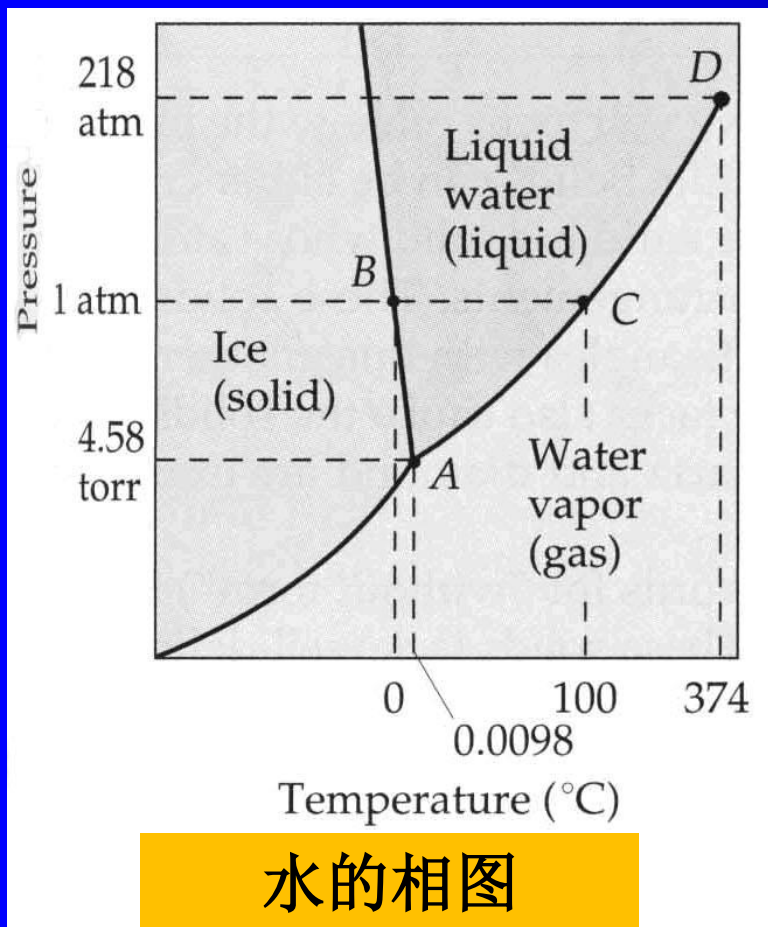
B点—开始析出晶体

BC线—析出晶体，温度回升到凝固点温度

CD线—不断析出晶体，温度不变

DE线—晶体的温度不断下降

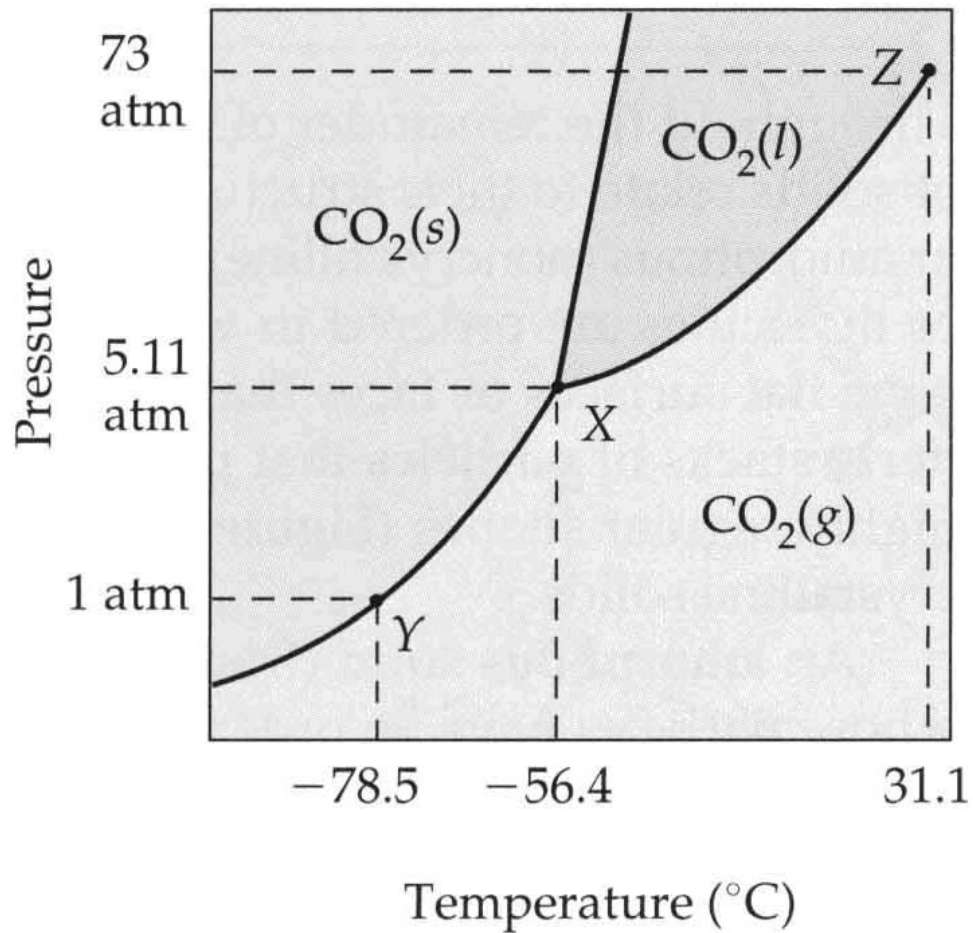
四、固-液-汽相平衡图（相图，P-T变化曲线图）



- 横坐标为T，纵坐标为P
- AC线为气液平衡曲线。不能无限延长。
- AB线为液固平衡曲线。
- A点以下为气固平衡曲线。
- A点为三相点，即 $T=0.01^{\circ}\text{C}$ ， $p=6.11 \times 10^2 \text{ Pa}$
(三相点对特定物质是定值)
- 其顶点D为 374.2°C 和 $2.21 \times 10^7 \text{ Pa}$ 。温度高于 374.2°C ，水只能以气态的形式存在，再加多大外压，气体也不能液化。

- 过热液体：是指液体的温度超过其沸腾温度而没有沸腾的情况
原因——纯净液体内“气化核”（小气泡）不易形成
- 过冷液体：在一定压力下，当液体的温度已低于该压力下液体的凝固点，而液体仍不凝固的现象，叫过冷现象，此时的液体称为过冷液体。
原因——纯净液体“结晶核”不易形成

CO₂的相图



(b)

- Z点是CO₂的临界点

五、气体的液化和临界状态(critical state)

液化的方法： 降温、加压

➤ 几个临界常数

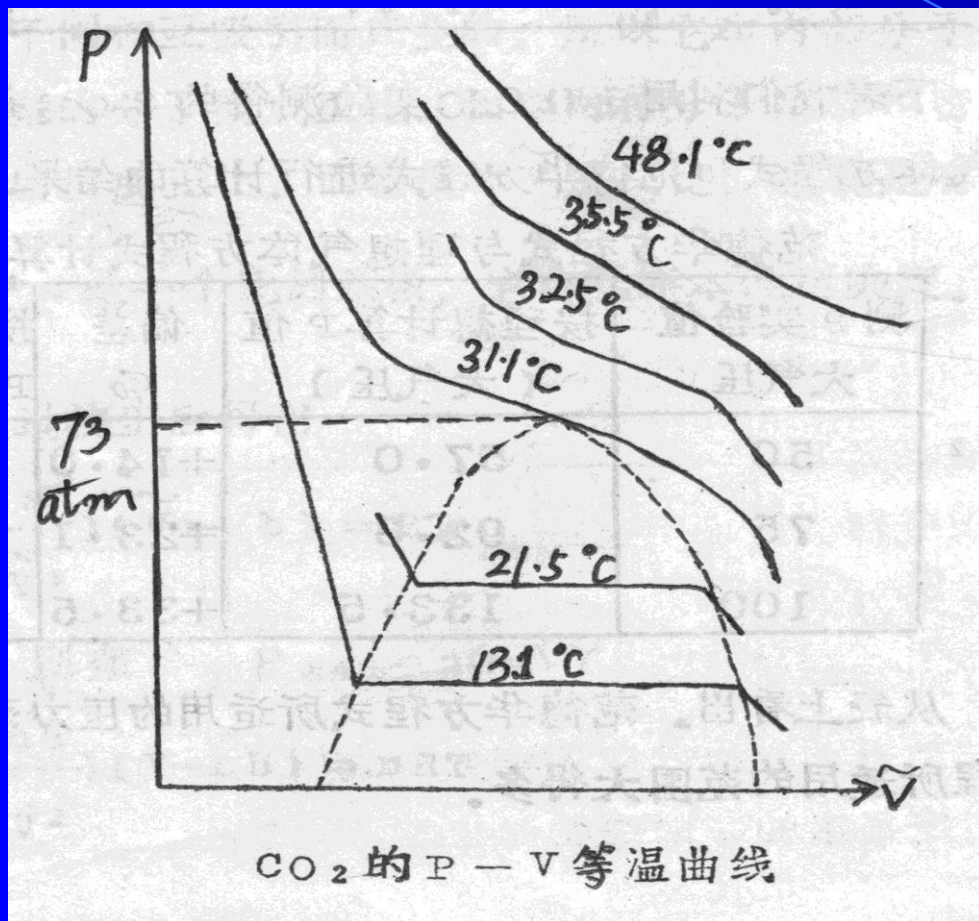
- **临界温度**：临界温度，使物质由气相变为液相的最高温度叫临界温度。

每种物质都有一个特定的温度，在这个温度以上，无论怎样增大压强，气态物质不会液化

- **临界压强**：
临界温度时，使气体液化的最低压强

- **临界体积**：
临界温度和临界压强下，1mol气态物质占有的体积。

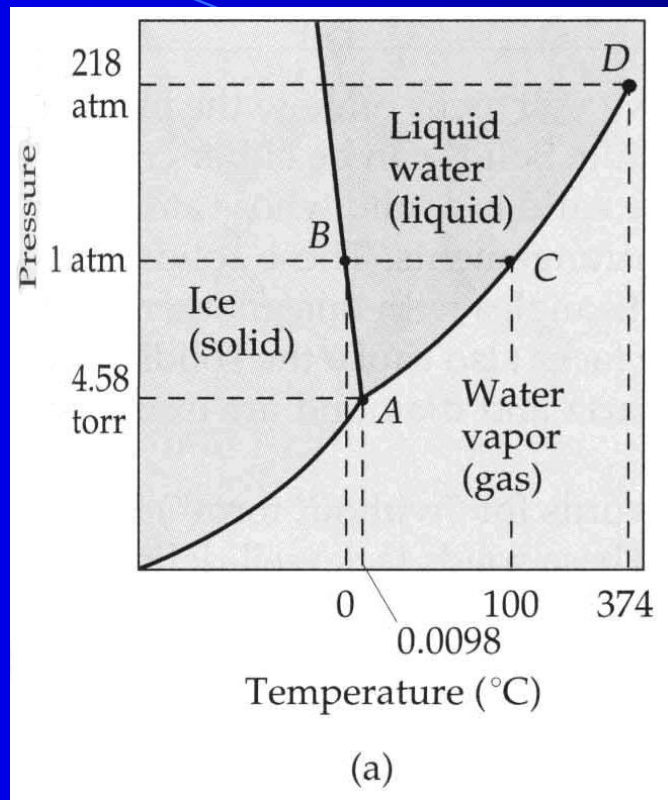
一些气体的临界常数



物质	T _c (°C)	P _c (atm)	ρ _c
氨	132.4	111.3	0.235
CO ₂	31.04	72.85	0.468
CS ₂	279	78	0.44
CCl ₄	283.15	44.97	0.558
氯仿	263.4	54	0.50
丙烷	96.67	41.94	0.217
环己烷	280.3	40.2	0.273
乙醇	243.1	62.96	0.276
乙醚	193.55	35.9	0.265
丙酮	236.5	47.2	0.278
水	374.2	218.2	0.325

➤ 熔沸点低的物质，临界温度也低

六、超临界流体 (supercritical fluid)



- D点是气—液平衡曲线的顶端，是水的临界状态（critical state）。D点所对应的温度，称为临界温度（critical temperature），对应的压力，称为临界压力（critical pressure）

当 $T > T_c$ ， $P > P_c$ 时的流体称为超临界流体

超临界流体的特殊性质

- (1) 在临界点附近，密度接近液态，比一般气体大2个数量级；流动性、粘度和扩散系数接近气态
- (2) 超临界流体的密度随压力变化改变极大
- (3) 物质在超临界状态下可以溶解许多其在液态时不能溶解的物质；溶解度也随压力的变化会有极大的改变。

例如，超临界CO₂常用来作为溶剂，并在纳米材料合成上有诸多的应用。

谢谢大家！