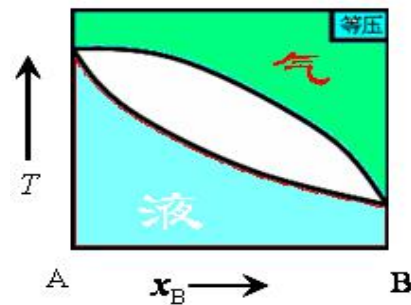
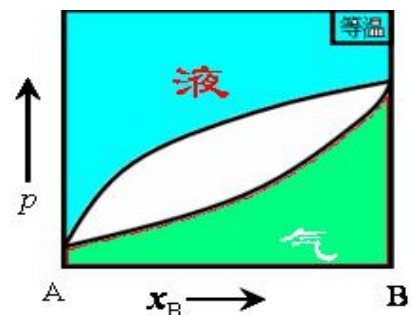
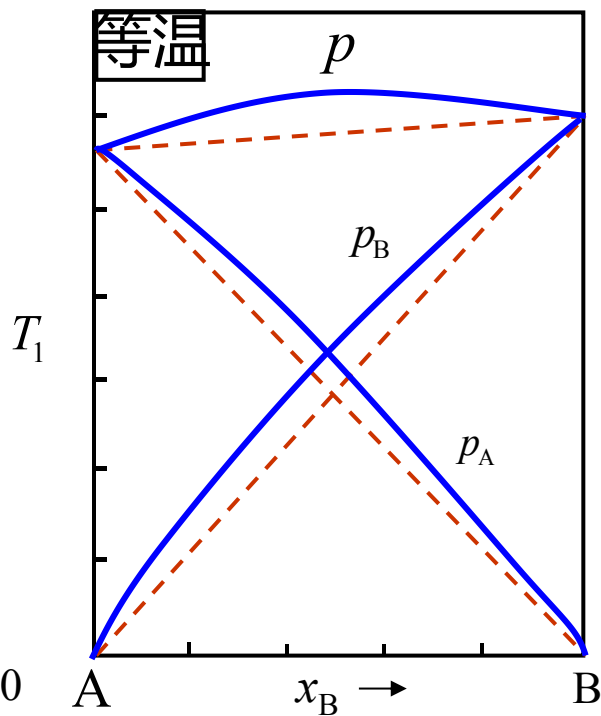
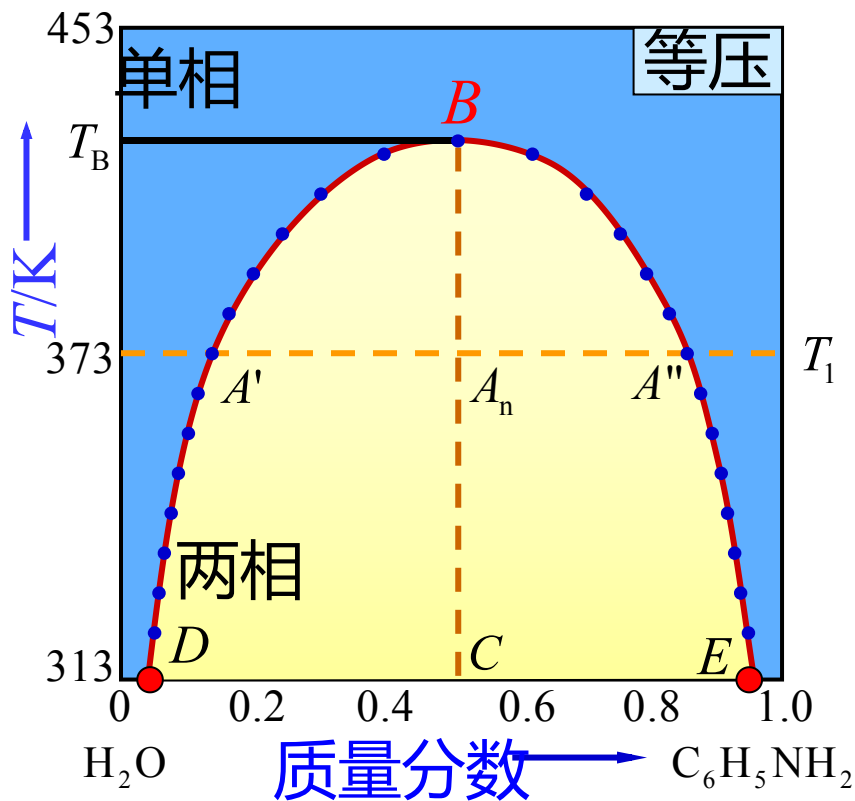


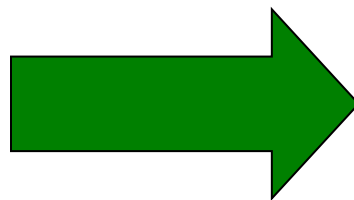
第五章 相平衡



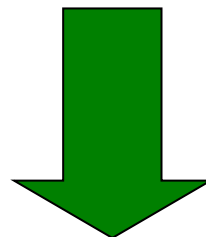
敞开体系或组成发生变化的多组分系统

多组分体系热力学——偏摩尔量；偏摩尔集合公式

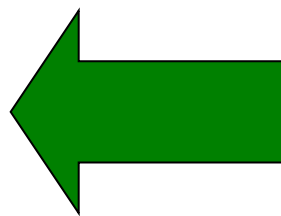
热力学基本方程



化学势



1. 判别变化过程的方向
2. 计算物质转移过程中所需做的功
3. 稀溶液依数性与应用

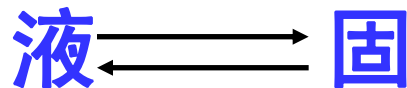
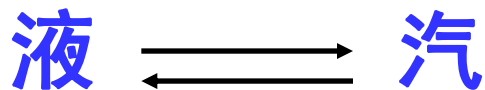


多组分系统物质化学势的表达式和计算方法

《相平衡》研究什么？

什么是“相平衡”

一个物系中由两个或两个以上的相组成的平衡,称为相平衡. 例如:



“相平衡”研究什么？

通过“相律”研究相平衡系统中描述系统的各系统变数之间的关系。

通过“相图”研究多相体系的状态如何随温度、压力和浓度等变量的改变而发生的变化——学会“看图说话”

研究相平衡的意义


- 1. 在冶金工业上**
利用相图监测冶炼过程
研究金属组成、结构和性能之间的关系
- 2. 在无机化工方面**
利用相平衡原理，用溶解、重结晶等方法将天然盐类混合物进行分离、提纯等
- 3. 在有机化工和石油化工方面**
用蒸馏、精馏和萃取等方法进行提取和纯化，提高产品价值等。
- 4. 在地质学中**
研究天然或人工合成的熔盐系统，了解组成与结构之间的关系

多相系统热力学—相平衡

本章将根据热力学原理，采用**图形的方式**来研究与讨论**多相系统相与相间的平衡现象与规律**。

通过一些具有代表性的典型相图的学习，学会**看相图、绘相图，掌握相图的简单应用**。

通过这些相图拓展以看懂其他相图，并了解其应用



第五章 相平衡

5.1 多相体系平衡的一般条件

5.2 几个重要概念

5.3 相律及相律的推导

5.4 单组分体系的相图

5.5 二组分体系的相图及其应用

5.6 三组分体系的相图及其应用

5.1 多相体系平衡的一般条件

相平衡体系，
热、功的求
算？

在一个多相体系中，相与相之间可以有热的交换、功的传递和物质的交流。对具有 Φ 个相体系的热力学平衡，实际上包含了如下四个平衡条件：

(1) **热平衡条件**：设体系有 $\alpha, \beta, \dots, \Phi$ 个相，达到平衡时，各相具有相同温度

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\Phi}$$

(2) **压力平衡条件**：达到平衡时各相的压力相等

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = \dots = p^{\Phi}$$

5.1 多相体系平衡的一般条件

(3) **相平衡条件**：任一物质B在各相中的化学势相等，相变达到平衡

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \cdots = \mu_B^\Phi$$

“多组分
体系热力学”讨论
的结论

多相系统平衡的条件 —— 对于多相平衡体系，无论有多少种物质和多少相所构成，平衡时系统有共同的温度、压力，并且任一种物质在含有该物质的各个相中的化学势都相等。

5.2 几个重要概念

1. 相图 (phase diagram)

表达多相系统的状态如何随温度、压力、组成等强度性质变化而变化，并用图形来表示这种状态的变化，这类图形称为相图。

相图的形状决定于变量的数目

双变量系统

平面图

三变量系统

立体图

根据需要还有三角形相图和直角相图等。

5.2 几个重要概念

2. 相与相数

体系内部**物理和化学性质完全均匀**的部分称为相。相与相之间在指定条件下有明显的界面，在界面上宏观性质的改变是飞跃式的。

体系中相的总数称为**相数**，用 ϕ 表示。

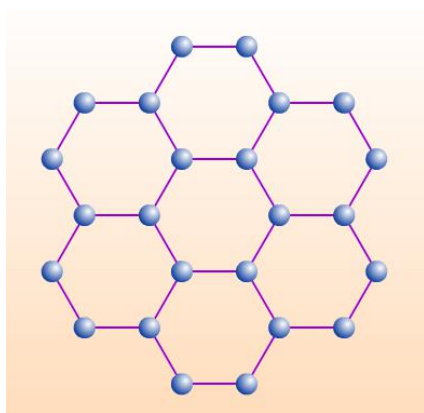
气体，不论有多少种气体混合，只有一个气相。

液体，按其互溶程度可以组成一相、两相或三相共存。

固体，一般有一种固体便有一个相。两种固体粉末无论混合得多么均匀，仍是两个相（固体溶液除外，它是单相）。

几个重要概念

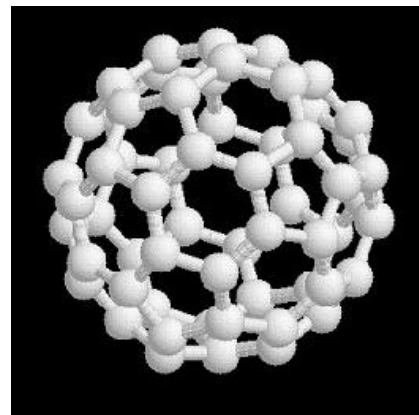
同一个单质，如果固体有不同的晶体结构，就有不同的相，如碳就有很多种，例如：



石墨



金刚石



碳-60

5.2 几个重要概念

3. 物种数与独立组分数

系统中所含化学物质的数目称为**物种数**，以 S 表示

确定平衡系统中所有各相组成所需要的最小数目的独立物质数，称为**独立组分数**。以 C 表示。

定义：
$$C = S - R - R'$$

如何理解独立的化学平衡数和浓度限制体条件？

独立组分数的数值等于体系中所有物种数 S 减去体系中独立的化学平衡数 R ，再减去各物种间的浓度限制条件 R' 。

关于独立组分数

定义:

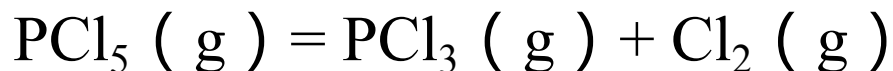
$$C = S - R - R'$$

例1: $\text{PCl}_5(\text{g})$ 、 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 单相体系, 物种数和独立组分数为多少?

1. 三种物种之间没有化学反应

$$S = 3 \quad C = 3 - 0 - 0 = 3$$

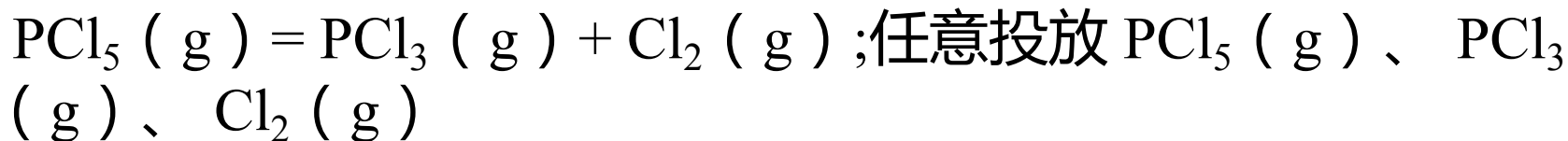
2. 三者之间存在化学平衡



由纯的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 开始分解, 没有额外引入 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$

$$S = 3 \quad C = 3 - 1 - 1 = 1$$

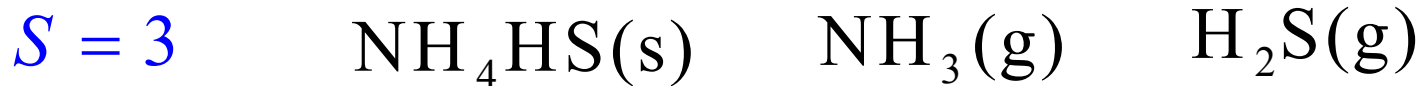
3. 三者之间存在化学平衡



$$S = 3 \quad C = 3 - 1 - 0 = 2$$

例2. 在抽空容器中，硫化铵分解达平衡

$$C = S - R - R'$$



$R = 1$ 有一个独立的化学平衡

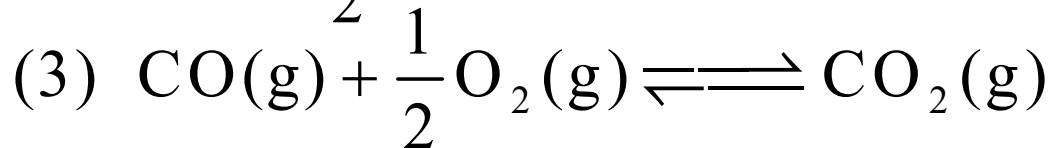
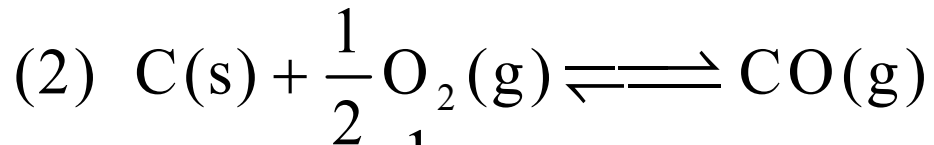
$$R' = 1 \quad x_{\text{NH}_3} = x_{\text{H}_2\text{S}} \quad x_{\text{NH}_3} + x_{\text{H}_2\text{S}} = 1$$

$$C = 3 - 1 - 1 = 1$$

独立组分数

$$C = S - R - R'$$

例3. C(s)在氧气中燃烧，主要反应为



$$S = 4$$

$R = 2$ 只有2个独立的化学平衡, $(3) = (1) - (2)$

$$R' = 0$$

$$C = 4 - 2 - 0 = 2$$

组分数

$$C = S - R - R'$$

例4. 碳酸钙在真空容器中分解达平衡



$$S = 3$$

$R = 1$ 有1个独立的化学平衡

$R' = 0$ 两个产物处于不同的相，彼此不存在摩尔分数加和等于1等相互限制的条件

$$C = 3 - 1 - 0 = 2$$

为什么没有浓度限制条件？

关于独立组分数

思考: 以下两个体系独立组分数相同吗? 为什么?

(1) 在一定的温度下, $\text{NH}_4\text{HS}(\text{S})$ 在真空容器中分解达到平衡



$$C = 3 - 1 - 1 = 1$$

(2) 在一定的温度下, $\text{CaCO}_3(\text{S})$ 在真空容器中分解达到平衡



$$C = 3 - 1 - 0 = 2$$

关于独立组分数

1. 在组分数的计算式 $C = S - R - R'$ 中， R 是指独立存在的化学平衡数，若其中一个反应可由其它反应组合得到，则不是独立的。
2. $C = S - R - R'$ 中的“浓度限制条件 R' ”必须是同一相当中的几种物质之间才有浓度限制条件；
3. 考虑方式不同，物种数不同，但独立组分数是一样的。

有了物种数，为什么还要定义独立组分数？

确定平衡系统中所有各相组成所需要的最小数目的独立物质数，称为独立组分数。在一个相平衡系统中它是唯一的。

思考：关于独立组分数

对于一个固体食盐与饱和食盐水溶液的系统：

- 甲说此系统的物种数 $S=2$ ，含有 NaCl 与 H_2O 两种物质。二者之间没有化学反应，也没有浓度限值条件。

所以 $C=2-0-0=2$

- 乙认为：物种数 $S=6$ ，乙的考虑角度？乙计算的独立组分组与甲是否相同？

$R=? R'=? C=?$

$$S=6 \quad R=2 \quad R'=2 \quad C=6-2-2=2$$

独立组分数。
在一个相平衡系统中它是唯一的

5.1 几个重要概念

描述相平衡系统状态, 应该用强度性质还是容量性质?

4. 自由度与自由度数目

自由度: 确定相平衡体系的状态所必须的独立强度变量性质, 称为体系的自由度, 用字母 f 表示. 这些强度变量通常是压力、温度和浓度等。

自由度数目: 指定状态下的自由度数目. 称为自由度数.

如果已指定某个强度变量, 除该变量以外的其它强度变量数称为**条件自由度**, 用 f^* 表示。

例如: 指定了压力,

$$f^* = f - 1$$

指定了压力和温度,

$$f^{**} = f - 2$$

关于自由度

系统自由度是指**系统独立可变因素**，例如，浓度、温度、压力等，这些因素的数值可以在一定的范围内变动，而不引起体系**相的数目的改变**。

或者说，需指定这些因素，系统的相的状态才能固定。

在一个多相平衡系统中，相数、独立组分数、自由度与温度、压力之间存在一定的相互关系，此关系即为**相律**。

相律是所有相平衡系统共同遵守的普遍规律。

5.3 相律及相律推导

一个具有 S 种组分的多相平衡系统，假定每个相中 S 种化学物种都存在，且没有化学平衡限制条件和浓度限制条件，设各组分分布在 ϕ 个相中，同一相中由于 $\sum x_B = 1$ ，故有一组分浓度可由其他组分求取，因此，**每个相有 $(S-1)$ 个浓度变量以及温度、压力描述状态**，

即 $(S-1) + 2 = S+1$

式中的**2**是指**温度**和**压力**。

总变量数之间中有没有变量之间的约束条件？

体系有 ϕ 个相。则对于 ϕ 个相，应有 **$\phi(S-1)+2$** 个强度性质，这是描述相平衡系统状态的**总变量数**。

5.3 相律及相律推导

根据相平衡的条件，达到相平衡时，任一物质B在各相中的化学势相等。因此，通过化学势相等的关系，可以通过一相中物质的浓度求另一相中此物质的浓度。因此，一种物质在 Φ 个相的浓度变量关系式为

$$(\Phi - 1)$$

系统每个相中每种化学物种都存在，则根据化学势相等的条件，可建立浓度变量方程式

$$S (\Phi - 1) \quad (\text{建立变量之间的制约条件})$$

$f =$ 描述平衡系统的总变量 - 变量之间的制约条件

$$= \{\Phi (S - 1) + 2\} - \{S (\Phi - 1)\}$$

5.3 相律及相律推导

$$f = \{\Phi (S - 1) + 2\} - \{S (\Phi - 1)\}$$

$$f = S - \Phi + 2$$

若体系存在化学平衡条件和浓度限制条件，则体系的独立物种数为：

$$C = S - R - R' \quad ,$$

相律 $f = (S - R - R') - \Phi + 2 = C - \Phi + 2$

5.3 相律及相律推导

相律揭示在一定条件下，系统平衡共存的相数、组分数和自由度之间的关系。

在外压对相平衡系统影响不大的凝聚系统中，常看作定压，或指定系统温度或压力，可将2改为1，称为条件自由度

$$f^* = C - \Phi + 1$$

若系统须考虑其它因素(如电、磁、外力场等)的影响，则以外因条件数“ n ”代替式(4.3)中的“2”，即

$$f = C - \Phi + n$$

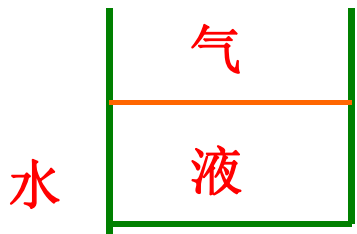
关于自由度与相律计算

例：



在不产生新相条件下, 自由度为多少?

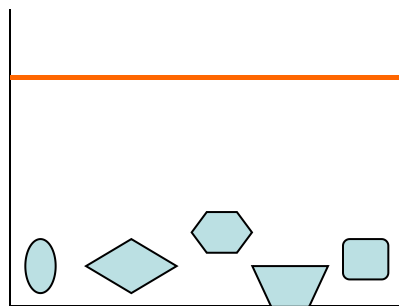
$$f = 2$$



100°C、101325KPa. 在保持两相平衡条件下, 能否任意改变温度和压力? $f=1$



自由度
数?
 $f = 3$



自由度
数?
 $f=2$

饱和食盐水与固体盐的两相体系

**例：碳酸钠与水组成的水合物有三种， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{S})$;
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{S})$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{S})$,试说明**

1. 在一个标准压力下, 能与碳酸钠溶液平衡共存的碳酸水合盐最多可以有几种? $f^* = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi$;

$f^* = 0 \quad \Phi = 3$ 碳酸钠溶液+两种水和盐共存。

2. 在一个标准压力下, 能与碳酸钠水溶液及冰平衡平衡共存的碳酸钠水合盐最多可以有几种?

$f^* = 0 \quad \Phi = 3$ 硫酸水溶液+冰+ 一种水和盐

3. 在298K, 与水蒸汽平衡共存的水合盐最多可以有几种?

$f^* = 0 \quad \Phi = 3$ 水蒸气+两种水和盐共存。

相律的计算与应用

例： $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 在真空容器中部分分解为

$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ ：



该系统的自由度、组分数及相数各为多少？

解：有1个气相与2个固相， $\Phi = 3$ ；

存在化学平衡， $R = 1$ ；

产物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 间不存在浓度或分压依赖关系，所以

$$R' = 0, \quad C = S - R - R' = 4 - 1 - 0 = 3; \quad f = 3 - 3 + 2 = 2$$

关于相律

相律适用于已达平衡的多相敞开体系。它只能确定平衡体系中可以独立改变的强度性质的数目，而不能具体指出是哪些强度性质，也不能指出这些强度性质之间的函数关系。

相律反映所有相平衡系统共同遵守的普遍规律。相律实际上是一个数学关系式。

$$f = C - \Phi + 2$$

1. 计算一个多组分多相平衡体系的最大自由度数。

即令 $\Phi_{\max} = 1$ 时的 f 值。

2. 计算一个多组分多相平衡体系共存的最多相数，

即令 $f_{\max} = 0$ 时的 Φ 值。

3. 已知平衡多相敞开体系中独立组分数以及相的数目，计算自由度数，确定可以改变多少条件而不影响当前的相平衡状态。

4. 根据相律检查实际测绘的相图是否正确，或根据相图预示多相平衡体系在制定条件下可能发生的变化。解释实验事实……

总结：“相平衡”几个概念

1. **相律**——研究多组分多相平衡体系的组分数、相数和自由度之间的定量关系。

$$\text{相律} \quad f = (S - R - R') - \Phi + 2 = C - \Phi + 2$$

相数 Φ ：多相平衡系统内部平衡共存的相的数目称为相数。

组分数(C)：在平衡系统所处的条件下，能够确保各相组成所需的最少独立物种数，称为组分数，用字母 C 表示

自由度(f)：能够维持现有系统的相数不变，而可以独立改变的强度变量的数目称为自由度。这些强度变量通常是压力、温度和组成等

总结：“相平衡”几个概念

2. 相图：表达多相系统的相的状态如何随温度、压力、组成等强度性质变化的图示。

通过“相图”研究多相体系的相的状态如何随温度、压力和浓度等变量的改变而发生的变化。 ——
学会“看图说话”

相律与相图
的关系？如
何应用？

5.4 单组分系统的相图

1. 相律在单组分系统中的应用
2. 单组分系统的两相平衡——**Clapeyron 方程**
3. **Clausius- Clapeyron 方程**
4. 水的相图
5. 二氧化碳、硫的相图

5.4 单组分体系的相图

相点 相图中表示某一个相的状态（如相态、组成、温度等）的点称为相点。

物系点

相图中表示系统的状态的点称为物系点。

在单相区，物系点与相点重合；在两相区中，有物系点，它对应的两个相的组成由对应的相点表示。

单组分多相平衡系统

单组分系统是指系统中只有一种组分。

多相平衡系统特点表现为：在一定条件下，各组分能在不同的相间发生转移，并达成动态平衡

最简单的单组分系统是纯物质构成的系统，如纯水、二氧化碳、二氧化硫……

例如，常见的纯水在不同温度、压力等条件下，可处于不同的聚集状态，即有液体水、固态冰和气态的水蒸汽。

若用几何图形来描述单组分系统相的状态随条件变化而改变的情况，即通过相图给出的直观图象，则可以看出单组份多相平衡系统的相变规律。

1. 相律在单组分系统中的应用

对于单组分系统 $C = 1$ 相律为

$$f = C - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

当 $\Phi = 1$ 单相 $f = 2$ 双变量系统

当 $\Phi = 2$ 两相平衡 $f = 1$ 单变量系统

当 $\Phi = 3$ 三相共存 $f = 0$ 无变量系统

单组分系统的自由度最多为2，双变量系统的相图可用平面图表示。

水相图及绘制方法

相图是根据实验数据绘制的。

水的相图是将水放在抽出空气的封闭容器中，此时水仅处于其自身的蒸气压之下。

改变条件，记录温度、压力的变化，观察各相共存及相转变的情况，利用所得数据描绘成图形，即为**水的相图**。

表 5-1 水的相平衡数据

规律?

T/K	$p^*(\text{H}_2\text{O}) / \text{kPa}$		$p^*(\text{H}_2\text{O}) / \text{kPa}$ 水 \rightleftharpoons 冰
	水 \rightleftharpoons 水蒸气	冰 \rightleftharpoons 水蒸气	
253.15	—	0.10335	1.996×10^5
258.15	亚	0.19049	1.611×10^5
263.15	稳	0.28574	1.145×10^4
268.15	态	0.42151	0.618×10^4
三相点 273.16	0.61062	0.61062	0.61062
293.15	2.3386	—	—
303.15	4.2429	—	—
323.15	12.360	—	—
343.15	31.157	—	—
373.15	101.325	—	—
573.15	85.87×10^2	—	—
临界点 647.15	220.88×10^2	—	—

水相图的绘制方法

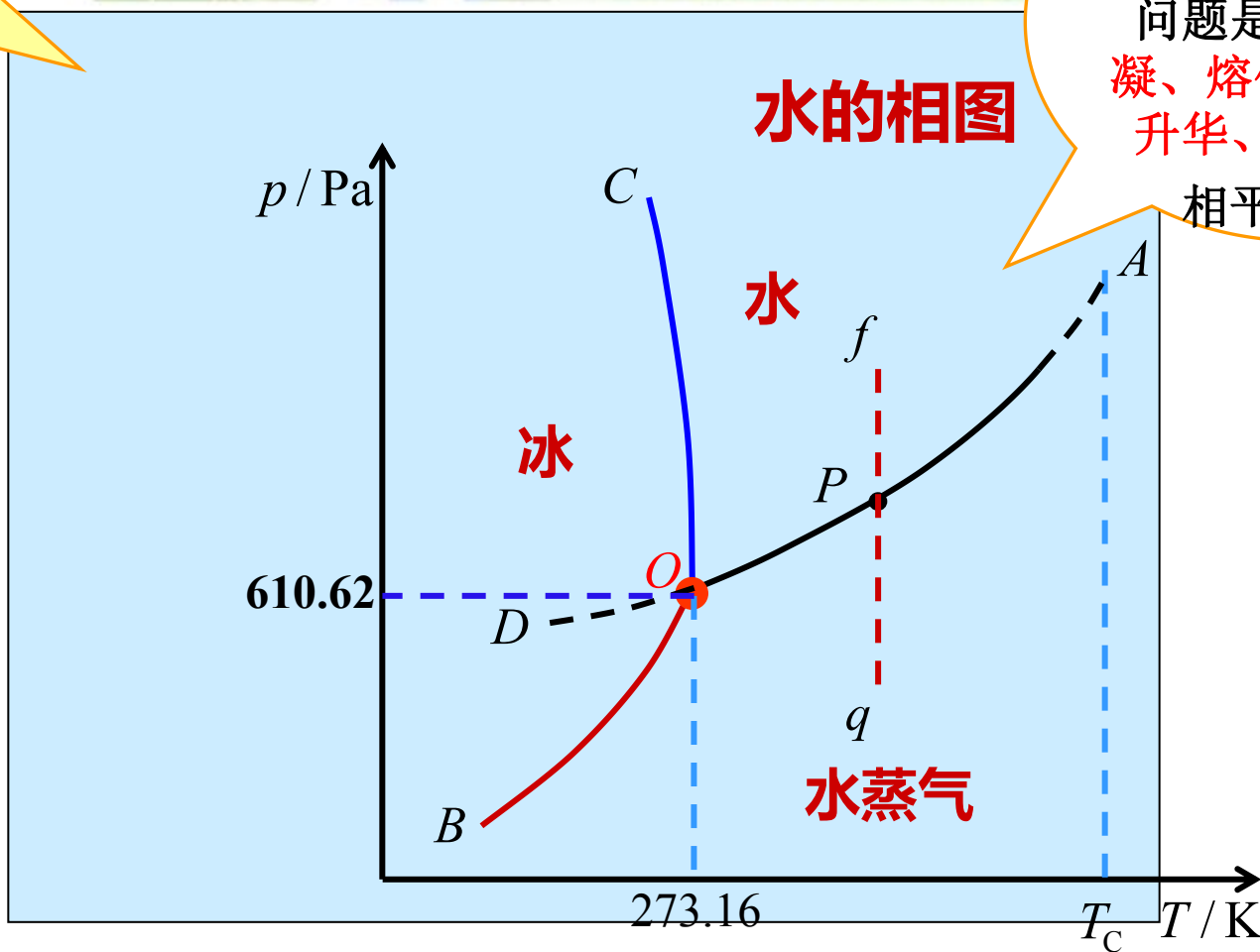
实验中发现如下事实：

- (1) 水与蒸汽平衡，且蒸汽压力随温度升高而增加；
- (2) 冰与蒸汽平衡，且蒸汽压力随温度升高而增加；
- (3) 冰与水平衡，随压力增加冰的熔点下降；
- (4) 在 273.16 K 和 610.62 Pa 下，冰、水、水蒸汽三相平衡共存。

通过相平衡数据作图

水的相图

研究单组分系统，最常见的相平衡问题是蒸发、冷凝、熔化、凝固、升华、凝华等两相平衡情况



水的相图根据实验绘制. 并从点、线、面分析相图

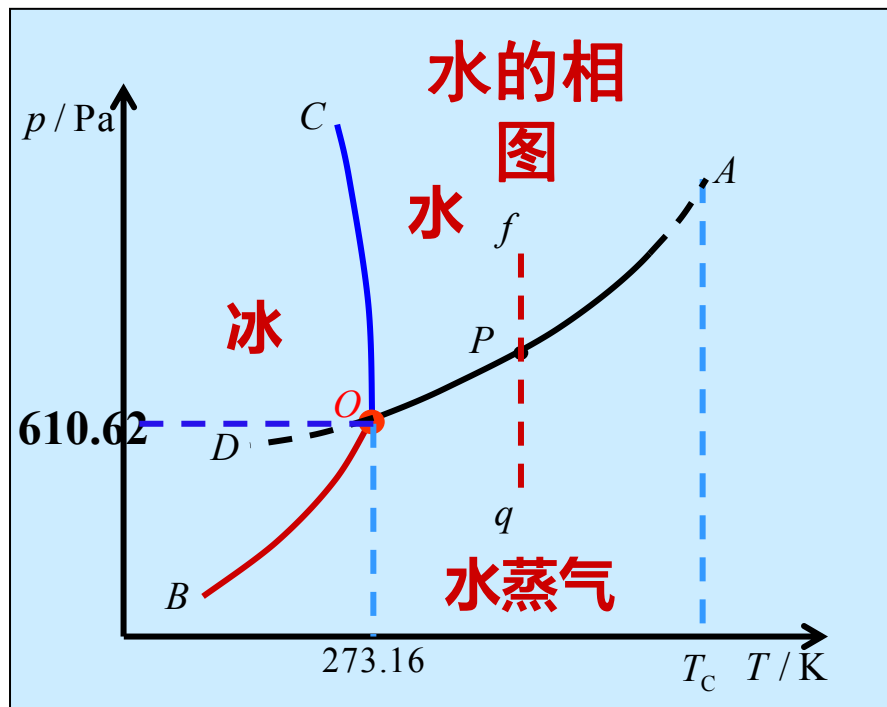
水的相图

相图中面的分析？

LCOA “水” 的区域

LCOB “水蒸气” 区域

LAOB “冰” 的区域



即在区域内有限度的改变温度和压力，不会引起系统相的状态的改变；或需同时指定温度和压力，系统的状态才能确定。

水的相图

图中的线是两个区域的交界线

OA 是气-液两相平衡线

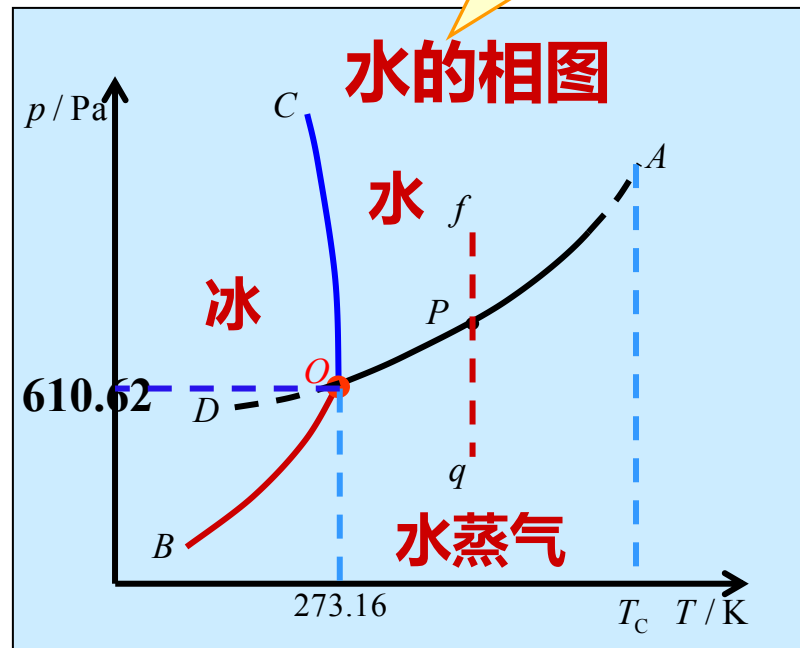
即水的蒸气压曲线

它不能任意延长，终止于
临界点 A，这时

$$T = 647 \text{ K}, \quad p = 2.2 \times 10^7 \text{ Pa}$$

临界点时，气-液界面消失

相图中
线的分
析？



高于临界温度，不能用加压的方法使气体液化。

高于临界压力，不能用升温的方式使液体汽化。

温度和压力均处于临界点以上的流体-超临界流体。

水的相图

OB 是气-固两相平衡线

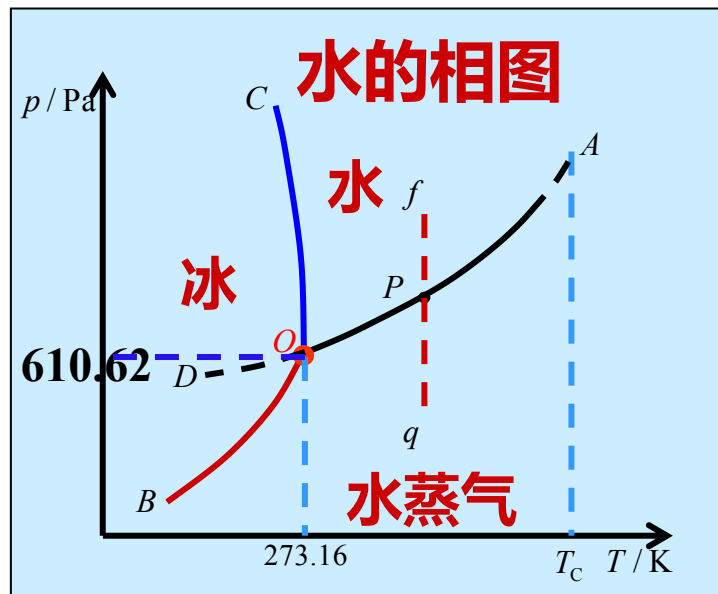
即冰的升华曲线

理论上可延长至0 K附近

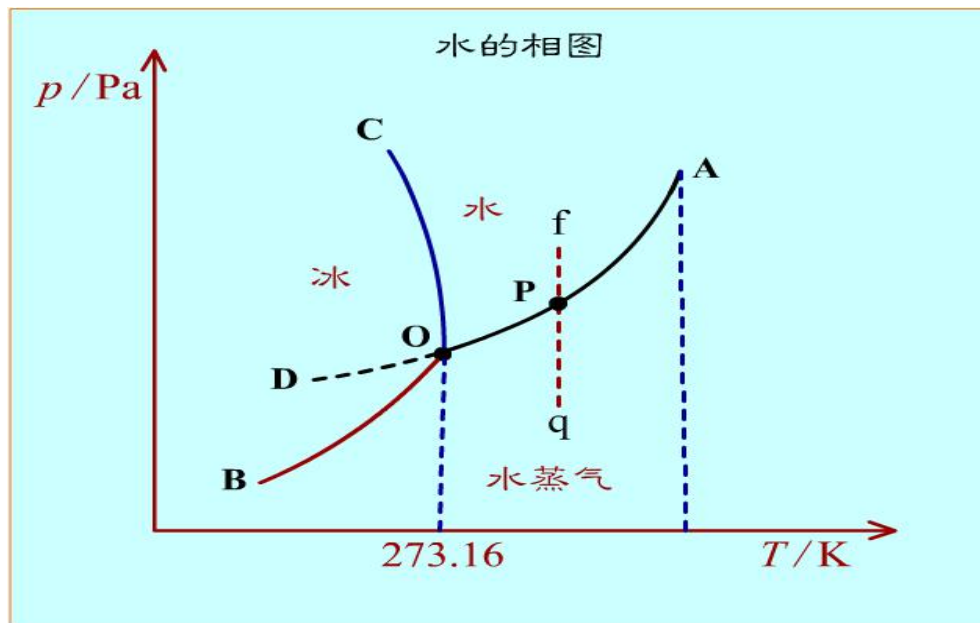
OC 是液-固两相平衡线

当C点延至压力大于 $2 \times 10^8 \text{ Pa}$

时相图变得复杂，有不同结构的冰生成。



水的相图



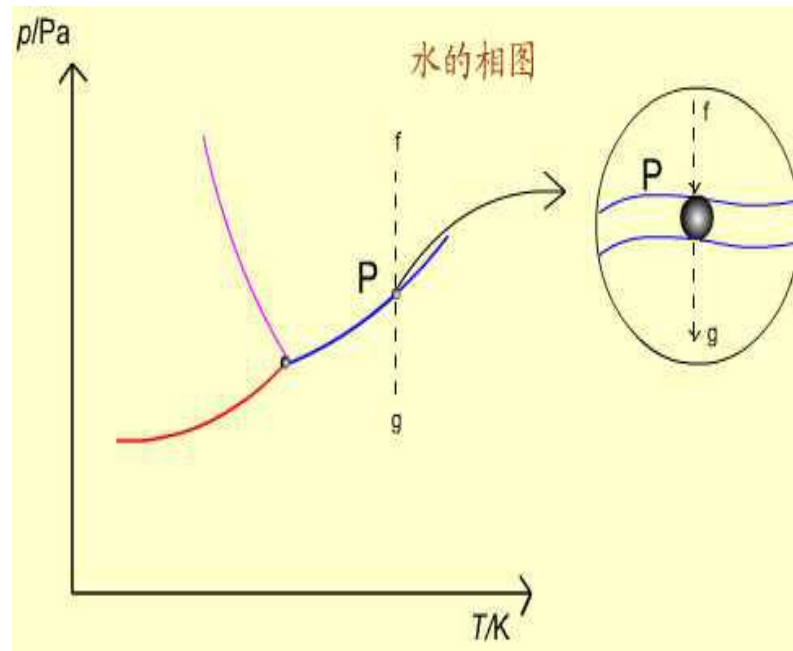
OD 是AO的延长线，是过冷水和水蒸气的介稳平衡线。因为在相同温度下，过冷水的蒸气压大于冰的蒸气压，所以OD线在OB线之上。过冷水处于不稳定状态，一旦有凝聚中心出现，就立即全部变成冰。

水的相图

两相平衡线上的相变过程（以气液两相为例讨论）

在两相平衡线上的任何一点都可能存在三种情况。
如OA线上的P点：

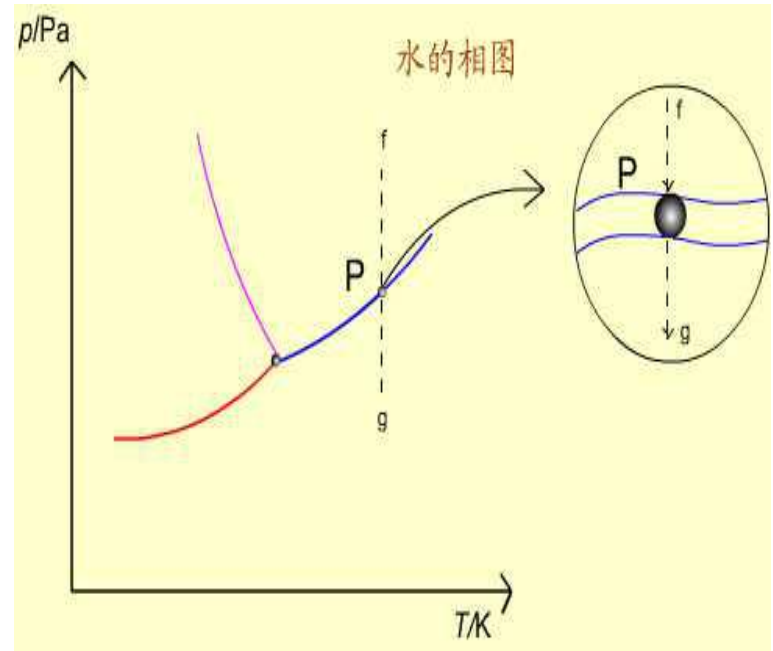
(1) 处于f点的纯水，保持温度不变，逐步减小压力，在无限接近于P点之前，气相尚未形成，用升压或降温的办法保持液相不变。



水的相图

(2) 到达P点时，气相出现，在气-液两相平衡时，压力与温度只有一个可变。

(3) 继续降压，离开P点时，最后液滴消失，成单一气相。



(以固-液两相，固-气两相可做同样的讨论)

水的相图

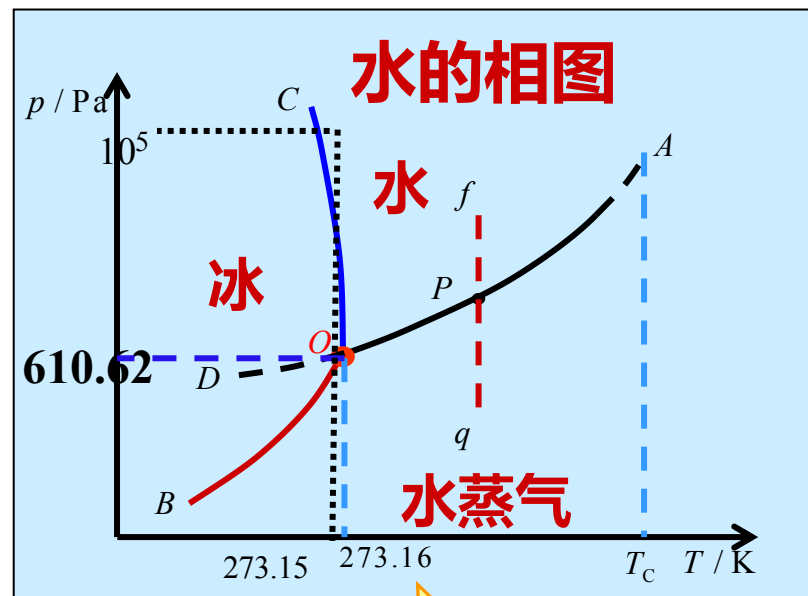
三相点与冰点的区别

冰点是在大气压力下，
水、冰、气三相共存

当大气压力为 10^5 Pa

冰点温度为 273.15 K

改变外压，冰点也随之改变。



相图中点的
分析？

水的相图

O点 是**三相点** 气-液-固三相共存

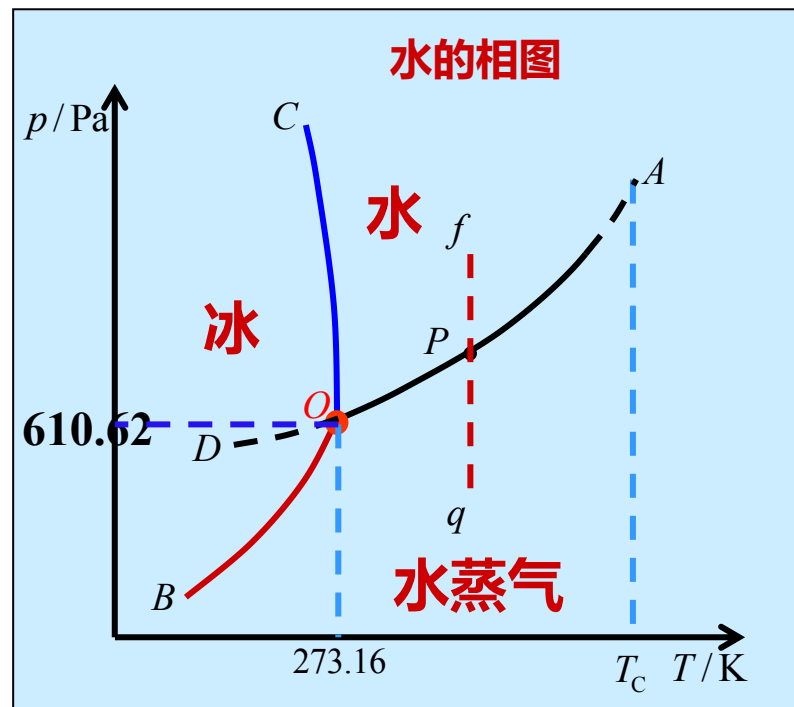
相图中
点的分
析?

水的相图是将水放在抽出空气的封闭容器中，此时水仅处于其自身的蒸气压之下

三相点的温度和压力皆由系统自定

H_2O 的三相点温度 **273.16 K**

H_2O 的三相点压力 **610.62 Pa**



水的相图

冰点温度比三相点温度低 0.01 K

这是由两种因素造成的

(1) 因外压增加

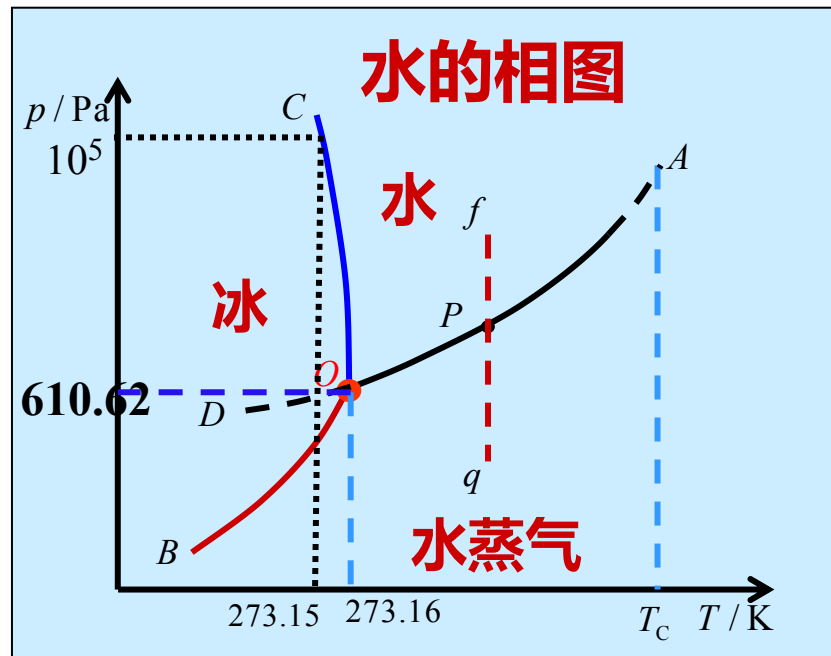
使凝固点下降

0.00748 K

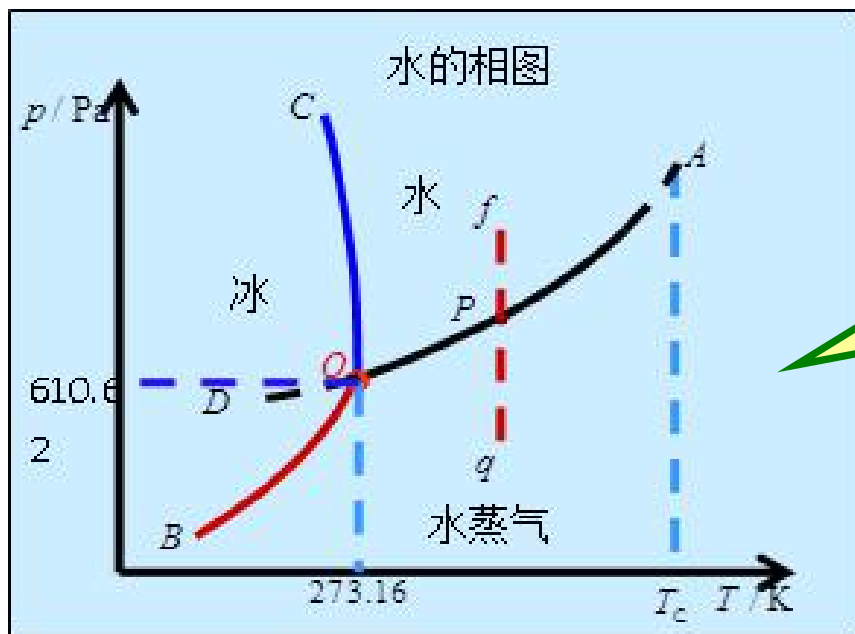
(2) 因水中溶有空气

使凝固点下降

0.00241 K



问题： 请根据相律分析水相图中点、线、面。并计算单组份相图可能达到的相数和自由度。



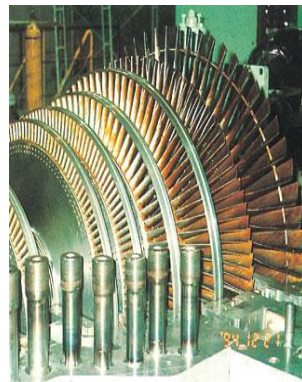
根据相律分析
水相图中点、
线、面的相平
衡状态

相律 $f = C - \Phi + 2$

相图的应用——火力发电厂的能量利用



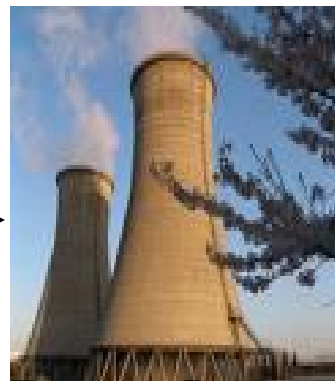
锅炉



汽轮机



发电机



冷却塔

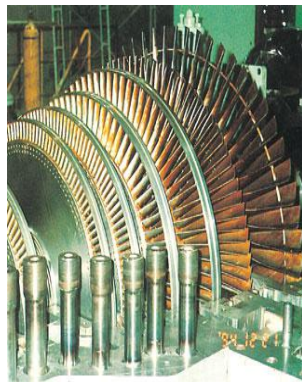
$$200^{\circ}\text{C} \quad \eta_{\text{R}} = \frac{T_{\text{h}} - T_{\text{C}}}{T_{\text{h}}} = \frac{(473 - 300)\text{K}}{473 \text{ K}} = 36\%$$

$$\eta_{\text{I}} < 20\%$$

1度电/1000g 煤

高煤耗、高污染（S、N氧化物、粉尘和热污染）

火力发电厂的能量利用



$$400^{\circ}\text{C} \quad \eta = \frac{T_h - T_C}{T_h} = \frac{673 - 300}{673} = 55\%$$

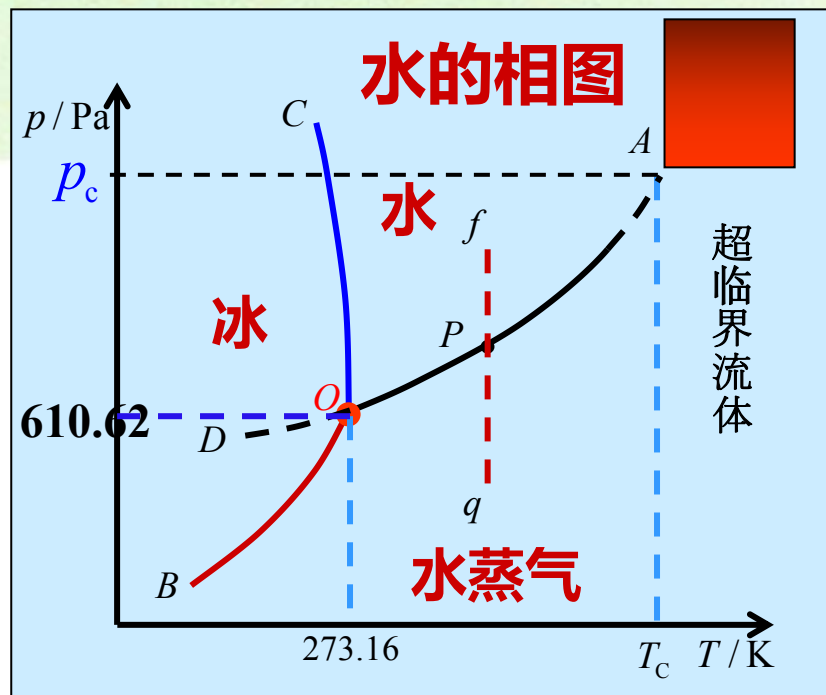
$\eta_I < 40\%$ 1度电 / 500 g 煤

$$550^{\circ}\text{C} \quad \eta = \frac{T_h - T_C}{T_h} = \frac{823 - 300}{823} = 63\%$$

$$T_c = 647 \text{ K}$$

$$p_c = 218 \times 10^5 \text{ Pa}$$

普通加压蒸汽的作功能
力很差



要用亚临界、超临界甚至超超临界的蒸汽

改进锅炉性能，增加脱硫、脱氮和除尘的设备

化学家介绍



黄子卿

1900—1982

中国物理化学家
和化学教育家

历任北京协和、清华、西南联大和北大化学系教授。1955年被聘为中国科学院数理化学部委员，1981年被聘为化学部委员。

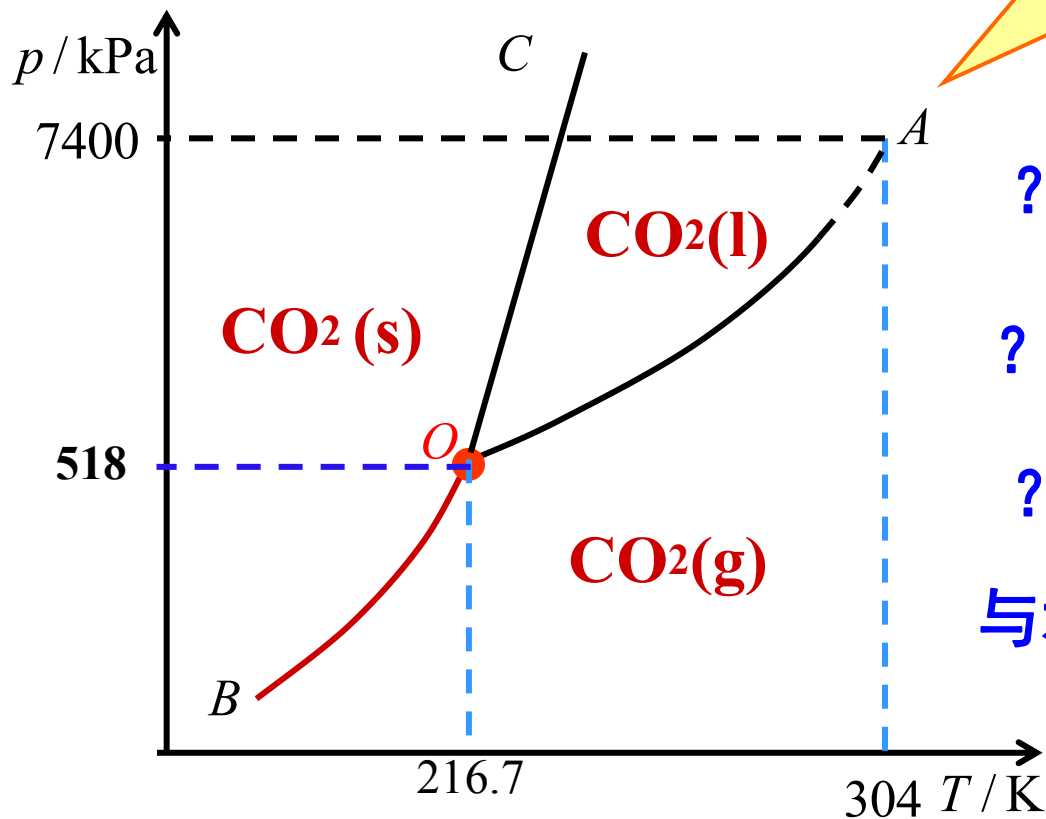
1934年他测定了水的三相点的精确值为 $(0.00980 \pm 0.00005)^\circ\text{C}$ 。这一结果成为1948年国际实用温标（IPTS—1948）选择的关于水的三相点的基准参照数据之一。

他从事溶液理论研究四十余年，提出了盐效应的机制，阐明了盐析和盐溶与离子性质的关系。

他从事高等学校化学教育55年，讲课一丝不苟，立论严谨，循循善诱，使学生终生难以忘怀。

知识的迁移：二氧化碳的相图

CO₂的相图



如何分析
二氧化碳
相图?

? 个单相区

? 条两相平衡线

? 个面区域

与水相图的区别?

二氧化碳的相图

三个单相区 三条两相平衡线

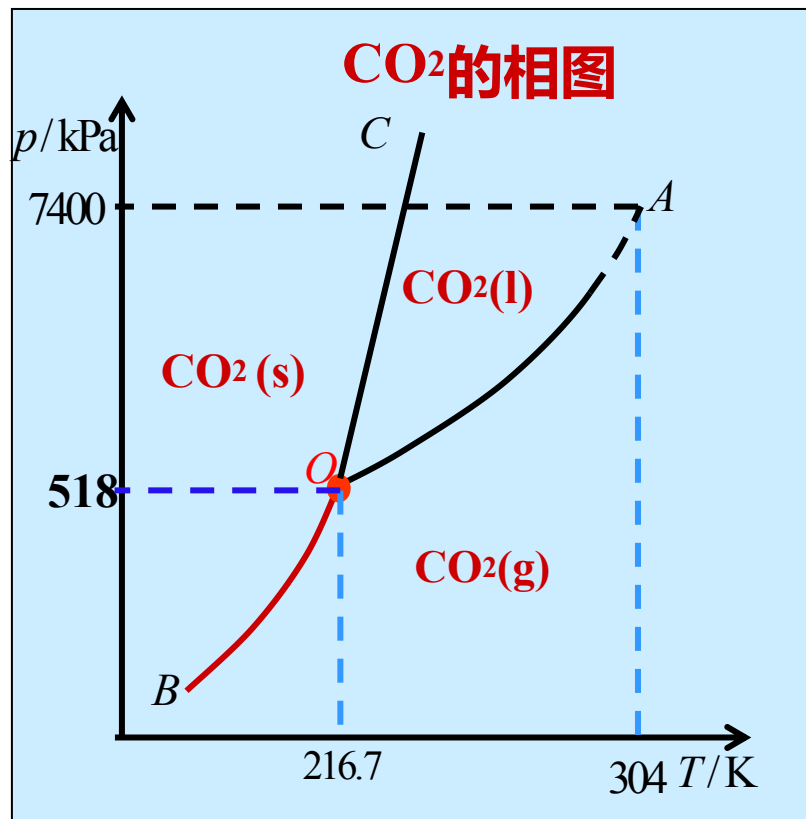
OA 是气-液两相平衡线，
终止于临界点 A

$$T_c = 304 \text{ K}$$

$$p_c = 7400 \text{ kPa}$$

OC 是液-固两相平衡线

OB 是气-固两相平衡线



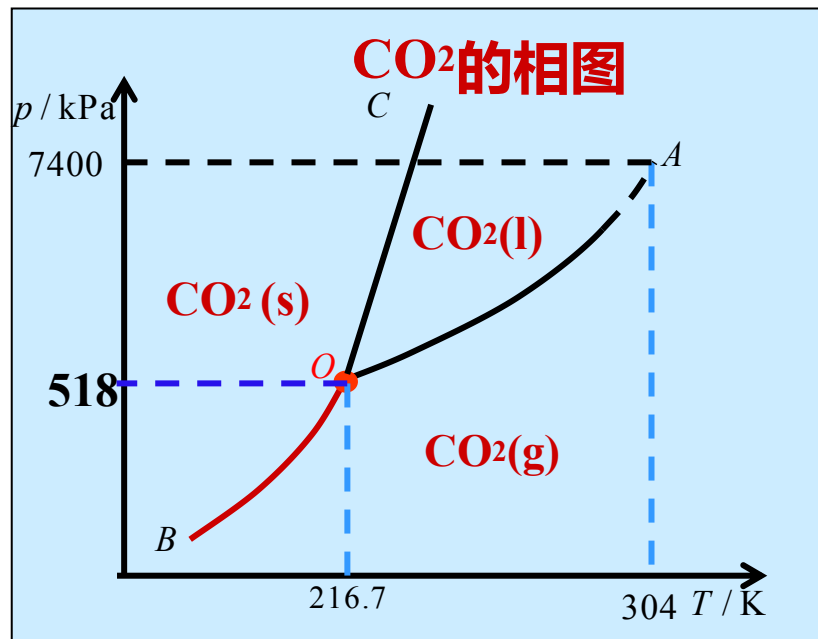
二氧化碳的相图

O点 是**三相点**

三相点的温度和压力皆
由系统自定

CO₂的三相点温度 **216.7 K**

CO₂ 的三相点压力 **518 kPa**



由于CO₂ 的三相点**温度低于常温**, 而压力**远高于大气压力**, 所以平时看不到其液态, 只看到其固态和气态, 故称之为**干冰**。

当飞机把干冰撒在空中，它立即气化，向云层夺取大量的热，使云层冷到 -40°C 。每克干冰能造成100亿个小冰晶，周围的云雾碰到小冰晶，便以它为中心凝成大水滴，于是就下起雨来。

干冰性质与作用？

干冰外表像冰，可作为防腐剂，它比冰优越得多。干冰熔化时全部气化，四周干干净净。干冰冷却的温度比冰低得多，而且干冰气化后产生的二氧化碳气体，能抑制细菌的繁殖生长。

干冰也可放置在作物的温室里，逐渐挥发出二氧化碳气体，给作物提供光合作用的原料，促进作物开花结果，提高作物的产量。

在采煤工业上，把干冰放在炸药仓里，当炸药爆炸时，干冰立即气化，产生大量二氧化碳气体，既助长炸药爆炸的威力，也可防止失火事故。煤层中往往有一些可燃性气体，但是靠二氧化碳这种不是支持燃烧的气体隔绝了空气，它们就燃烧不起来了。

舞台干冰的烟雾作用？

二氧化碳的相图

A点是临界点

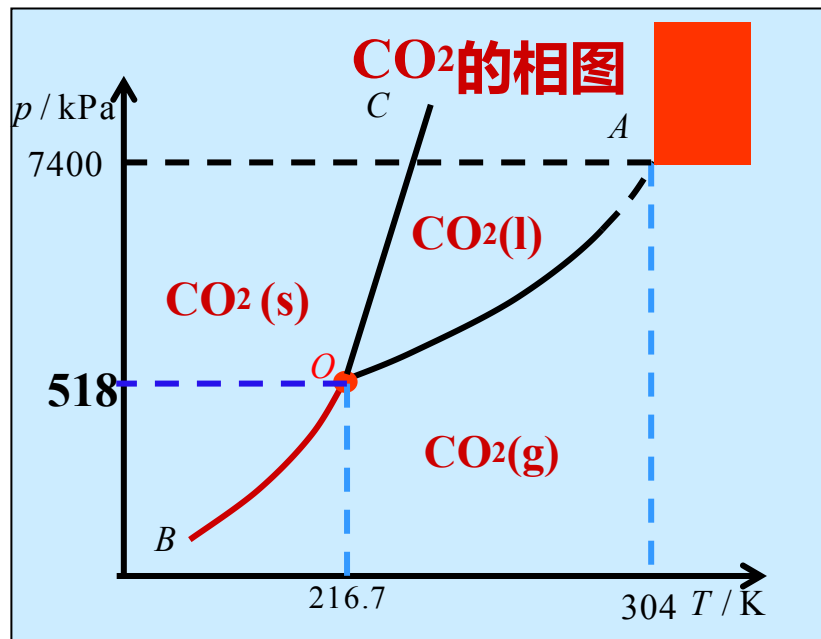
$$T_c = 304 \text{ K} \quad p_c = 7400 \text{ kPa}$$

在临界点之上的物态
称为**超临界流体**

它既不是液体, 但具有液体
的密度, 有**很强的溶解力**

它也不是气体, 但具有**气体的扩散速度, 黏度小**

所以超临界二氧化碳流体可用于萃取。

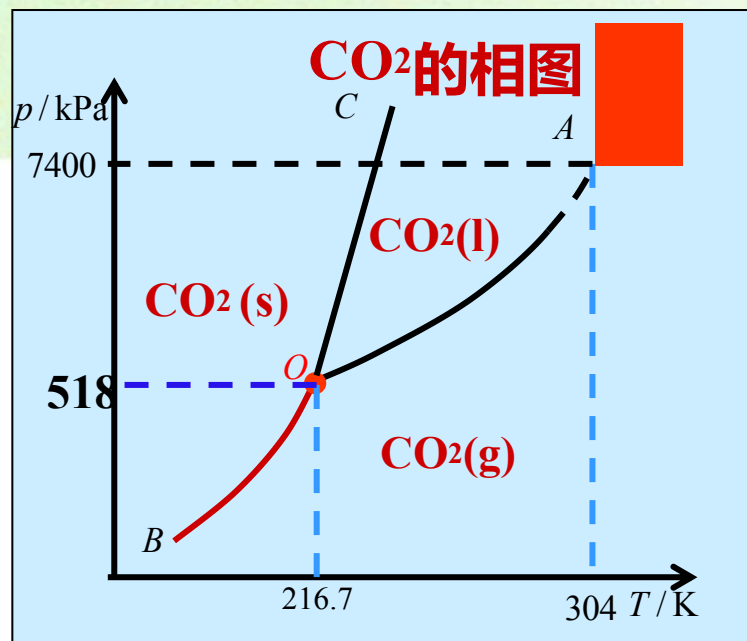


二氧化碳的相图

二氧化碳超临界流体的萃取

优点：

1. 流体密度大，**溶解能力强**
2. 流体黏度小，**扩散快**，可进入各种微孔
3. 毒性低，**易分离**
4. **无残留**，不改变萃取物的香味和口味
5. 操作条件温和，可重复使用，**无三废**。
6. 可用于食品、保健品和药品的萃取和提纯



二氧化碳的相图

二氧化碳超临界流体的主要用途

1. 从植物及其种子中萃取油脂等有用成分，产量比压榨法高出5%以上，比用有机溶剂萃取的分离简便，不影响所得油脂的口味，无有机溶剂残留。
2. 从海洋鱼类的鱼油和海豹油中提取20个碳的五烯酸（EPA）和22个碳的六烯酸（DHA），用于治疗心血管病。
3. 代替喷漆和涂料中的有机溶剂，使喷雾均匀，干燥快，且阻燃，减少原来有机溶剂用量的80%。

二氧化碳的相图

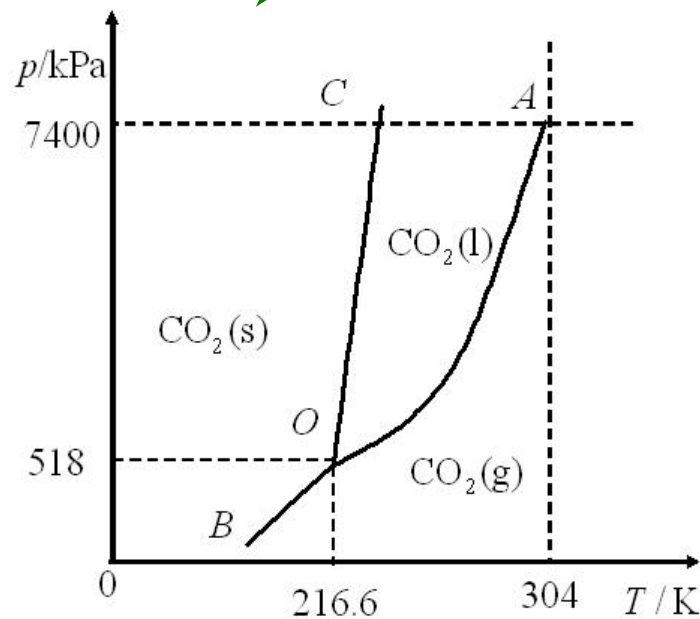
二氧化碳超临界流体的主要用途

4. 代替发泡剂做泡沫塑料，减少二氟二氯甲烷和二氟一氯甲烷等氟氯烃的排放，保护臭氧层。
5. 代替清洗剂用于精密仪器和衣服的干洗，减少合成洗涤剂的用量，减少作为干洗剂的全氯乙烯的使用和排放。
6. 超临界二氧化碳流体是惰性的，用于作为反应介质，可提高反应速率，延长催化剂寿命等。

问题：根据的相图，回答如下问题：

- (1) 说出OA，OB和OC三条曲线以及特殊点O点与A点的含义。
- (2) 在常温、常压下，将高压钢瓶的阀门慢慢打开一点，喷出的呈什么相态？为什么？
- (3) 在常温、常压下，将高压钢瓶的阀门迅速开大，喷出的呈什么相态？为什么？
- (4) 为什么将称为“干冰”？在怎样的温度和压力范围内能存在？

为什么生活在常压下的人们见不到 $\text{CO}_2(\text{l})$ ？



舞台干冰的烟雾作用？

思考：碳的相图？硫的相图？

石墨如何才能变为金刚石？

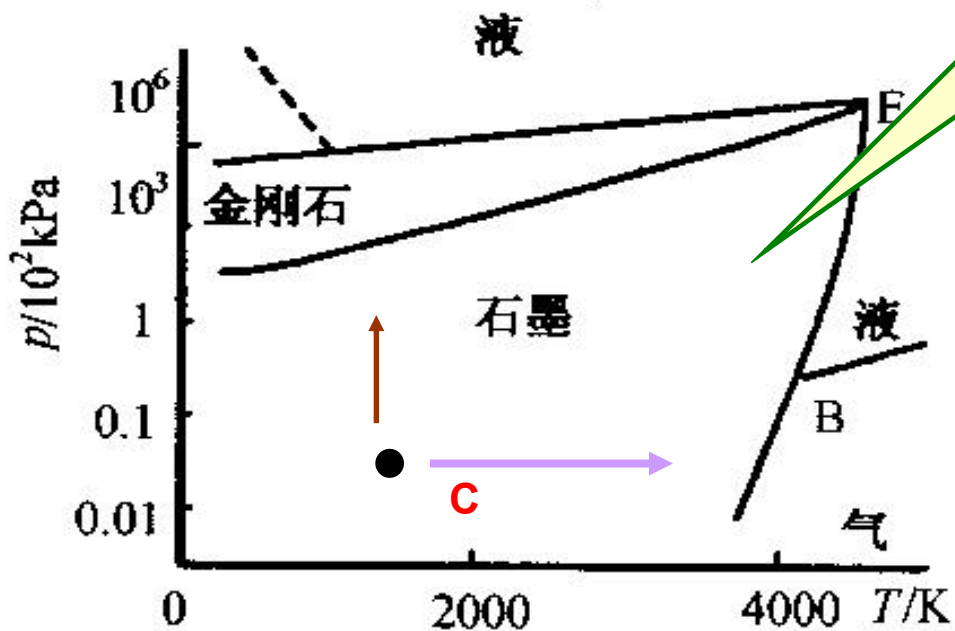


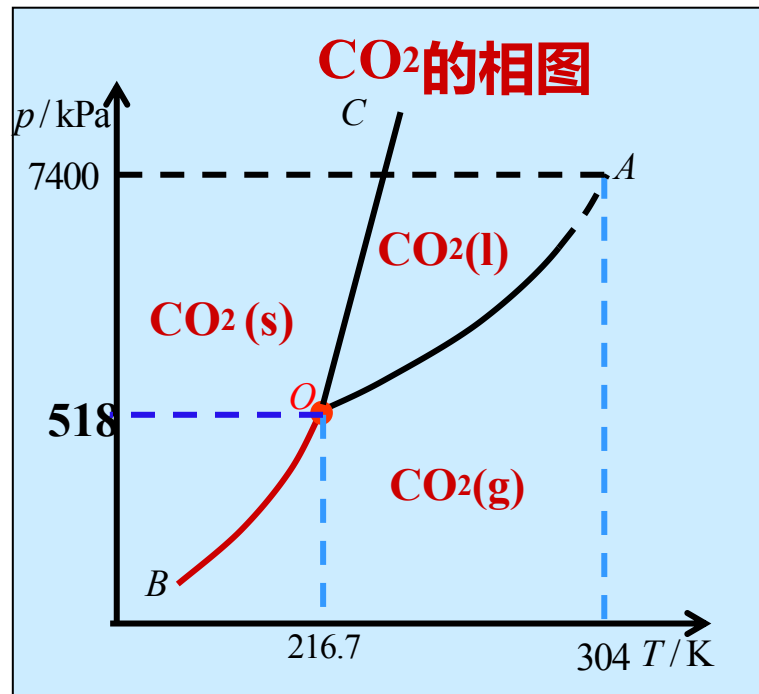
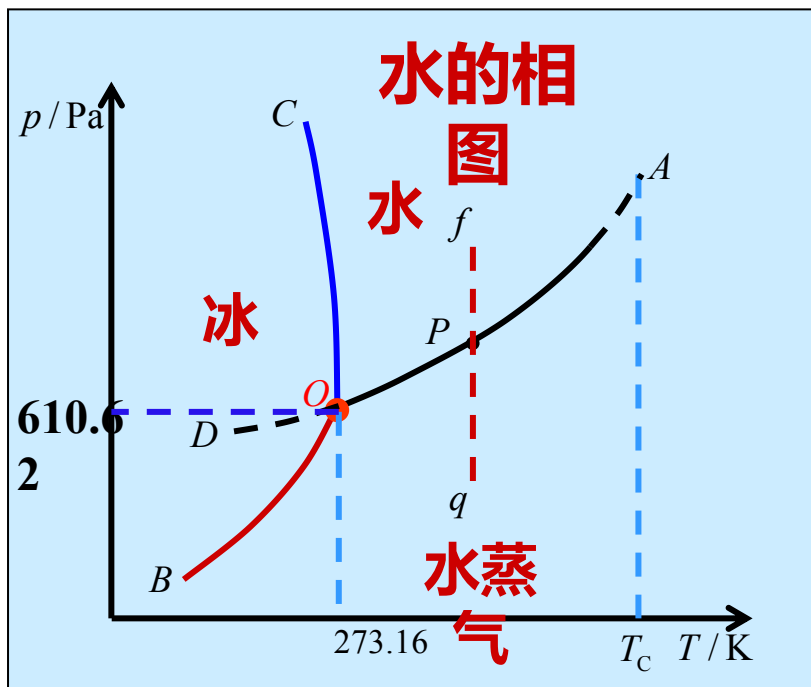
图 4.9 碳的相图

通过相图给出的直观图象，可以看出有关的相变规律。

单组分体系的两相平衡—Clapeyron方程及其应用

单组份体系相图由点、线、面组成。

两相平衡时，
温度、压力
之间具有什
么关系？



单组分体系的两相平衡—Clapeyron方程及其应用

在一定温度和压力下，任何纯物质达到两相平衡时，在两相中Gibbs自由能相等

$$G_1 = G_2$$

若温度改变 dT ，则压力改变 dp ，达新的平衡时

$$dG_1 = dG_2$$

根据热力学基本公式，有

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

单组分系统的两相平衡——Clapeyron方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

这就是Clapeyron方程，可应用于任何纯物质的两相平衡系统揭示了蒸气压随温度的变化率与相变焓和相变体积的关系

设有1 mol物质，则气-液、固-液和气-固平衡的Clapeyron方程分别为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T\Delta_{\text{vap}} V_m} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T\Delta_{\text{fus}} V_m} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{T\Delta_{\text{sub}} V_m}$$

说明了压力随温度的变化率（单组分相图上两相平衡线的斜率）受焓变和体积变化的影响。

Clausius-Clapeyron方程

对于气-液两相平衡，并假设气体为理想气体，将液体体积忽略不计，则

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{TV(\text{g})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T(nRT / p)}$$

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

这就是**Clausius-Clapeyron 方程**， $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 是摩尔气化焓

假定 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 的值与温度无关，积分得：

Clausius-Clapeyron方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

利用Clausius -Clapeyron 方程的积分式，可从两个温度下的蒸汽压，求摩尔蒸发焓变。

或从一个温度下的蒸汽压和摩尔蒸发焓，求另一温度下的蒸汽压。

Clausius-Clapeyron方程

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

对上式作不定积分

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{v}} H_{\text{m}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$\lg p = -\frac{B}{T} + C$$

若以 $\lg p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，应得一直线，其斜率为 $-\frac{\Delta_{\text{v}} H_{\text{m}}}{2.303R}$ ，由直

线的斜率可求算液体的摩尔蒸发热。

假设相变热不随温度而变。通过直线斜率，求气化热的大小。

Clausius-Clapeyron方程

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

将 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 写成温度的函数

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = a + bT + cT^2$$

代入上式积分，得

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + D$$

式中 A , B , C , D 均为常数，适用的温度范围较宽，但使用麻烦。

Clausius-Clapeyron方程

Trouton (楚顿) 规则

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T_{\text{b}}} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可以用来粗略地计算摩尔蒸发焓

适用于分子不缔合的液体。对极性大的液体和沸点在150 K以下的液体不适用。

Clapeyron方程在水相图的应用

在水的相图上， OA 线的斜率

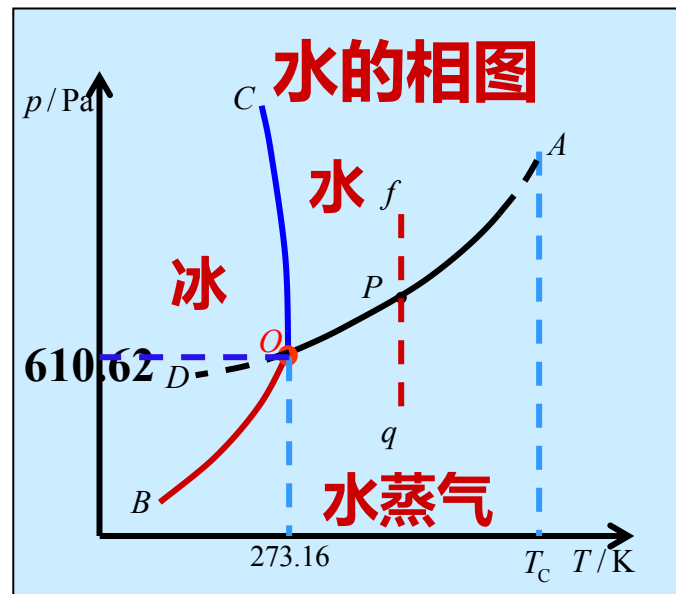
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V} \quad \text{Clapeyron方程}$$

$\Delta_{\text{vap}}H > 0$ 液体汽化时吸热

$\Delta_{\text{vap}}V > 0$ 液体汽化时体积增大

$\frac{dp}{dT} > 0$ OA 线的斜率为正

OB 线的斜率与 OA 线一样，也是正值。



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{T\Delta_{\text{sub}}V} > 0$$

Clapeyron方程在水相图的应用

在水的相图上， OC 线的斜率

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

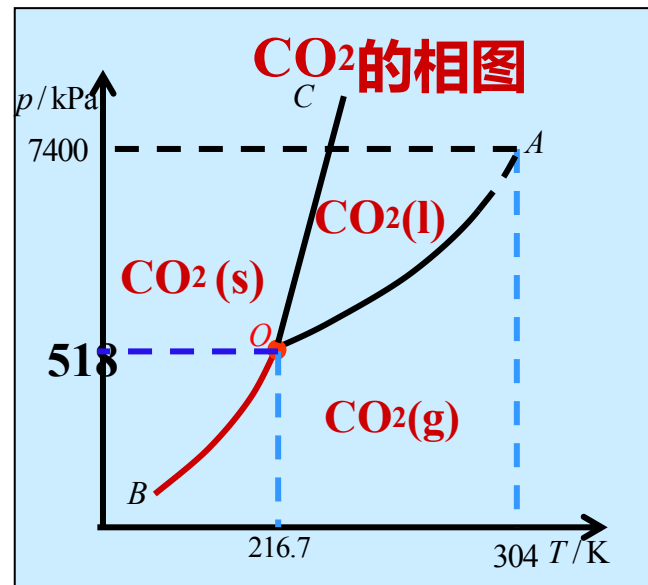
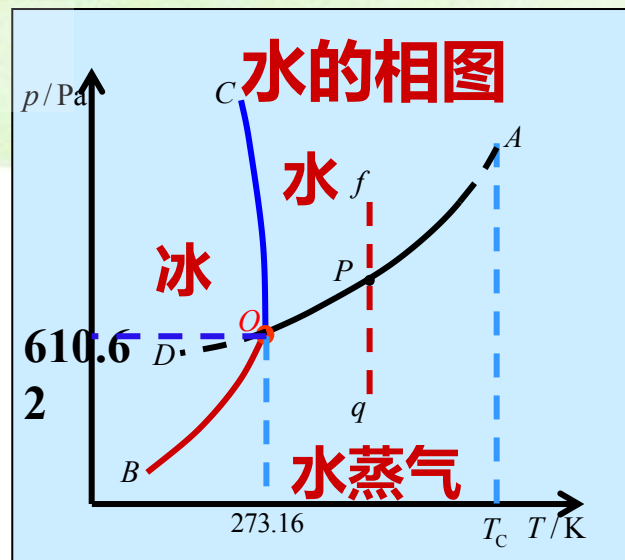
$\Delta_{\text{fus}}H > 0$ 冰融化时吸热

$\Delta_{\text{fus}}V < 0$ 冰融化时体积变小

$\frac{dp}{dT} < 0$ OA 线的斜率为负

水的凝固点随压力的升高而下降
这是水的一种特殊情况。

CO_2 的相图规律？



Clapeyron方程的应用例子

问题：

- 为什么溜冰的冰刀要“开刃”？为什么冰面的温度在 -10°C — -15°C 范围内容易创造速滑的好成绩？
- 如何计算冰面温度在 -10°C — -15°C 范围，运动员的理想体重？
- 能否根据运动员的体重，以及冰刀与冰的接触面，计算运动员施加于冰面的总压力以及该压力下冰的熔点？

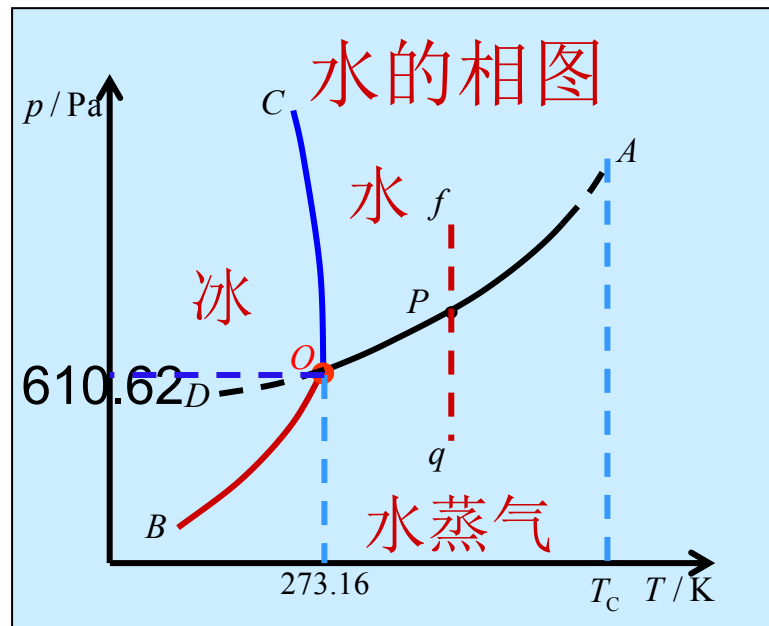
解答：

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V} \quad \frac{dp}{dT} < 0$$

冰刀“开刃”，是使冰刀与冰面的接触面减少，人穿上冰鞋，踩在冰面上，加大了接触面的压力，根据Clapeyron方程，使冰点下降，即在冰面温度下有部分冰变为水，减少滑动磨擦，加快了滑行速度。

较好的滑行条件是冰面有部分冰溶解，起润滑作用，又要保持冰具有一定的硬度。在 -10°C — 15°C 范围内容易创造速滑的好成绩，运动员的理想体重应该为多少？



外压与蒸气压的关系——

不活泼气体对液体蒸气压的影响

外压 液体 \rightleftharpoons 气体 蒸气压

$$T, p_e$$

$$G_l = G_g$$

$$T, p_g$$

$$T, p_e + dp_e \quad G_l + dG_l = G_g + dG_g$$

$$T, p_g + dp_g$$

因为 $G_l = G_g, \quad dG_l = dG_g$

已知在等温下 $dG = V dp_g$

代入上式得 $V_l dp_e = V_g dp_g$ 或

$$\frac{dp_g}{dp_e} = \frac{V_l}{V_g}$$

外压与蒸气压的关系——

不活泼气体对液体蒸气压的影响

$$\frac{dp_g}{dp_e} = \frac{V_l}{V_g} \quad \text{把气体看作为1 mol 理想气体,}$$

$$V_m(g) = \frac{RT}{p_g} \quad d \ln p_g = \frac{V_m(l)}{RT} dp_e$$

设液体体积不受压力影响，积分得

$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$$

外压增加，液体蒸气压也增加。但一般情况下影响不大。

作业



2、4、6、7、9