

主题 4

纯物质的物理转变

蒸发、熔化（融化）及石墨转化成金刚石都是发生相变而化学组成不变的例子。讨论纯物质的相变是热力学在化学中最简单的应用之一，其遵循的原则是：在一定的温度和压力下，系统有使其自身吉布斯能最小化的趋势。

4A 纯物质的相图

一种类型的相图是系统中物质的每一相最稳定时温度和压力之间的关系图。由相稳定性的热力学判据可导出一个普遍性的结论，即“相律”，它概括了相平衡的约束条件。为了能应用于后续章节，该规律以可应用于多组分系统的一般式表示。本专题还引入了“化学势”的概念，此性质是讨论混合物和化学反应的核心。然后，本专题对一些代表性物质的相图进行了解释。

4A.1 相的稳定性；4A.2 相界线；4A.3 三个典型相图

4B 相变热力学

本专题介绍决定相界线位置和形状的因素，推导出物质的蒸气压随温度变化及熔点随压力变化的表达式。

4B.1 稳定性与条件的关系；4B.2 相界线的位置

网络资源 这部分内容有何应用？

二氧化碳超临界流体相的独特性质既是建立新型和有效化学分离方法的基础，也被用于构建“绿色的”化学合成方法，详见本书网站的“应用案例6”。

纯物质的相图

► 为何需要学习这部分内容？

相图总结了物质在不同条件下的行为，并指出在特定的温度和压力下哪些相是最稳定的。相图是理解纯物质和混合物行为的重要工具。

► 核心思想是什么？

纯物质倾向处于具有最低化学势的相。

► 需要哪些预备知识？

本专题建立在这样一个事实的基础上，即在等温和等压条件下，吉布斯能是自发变化的标志（专题3D）。

描述物质状态物理变化的最简洁方法之一就是“相图”，这部分内容也是主题5中讨论混合物的基础。

4A.1 相的稳定性

热力学为描述和理解相的稳定性及相变提供了一个强有力的理论框架，但需要注意术语的使用。特别地，要理解“相”、“组分”和“自由度”这几个术语。

(a) 相数

相 (phase) 是一种化学组成和物理状态都均匀的物质存在形式，物质通常有固相、液相和气相。固相之间也有差异，如磷有白磷和黑磷两种同素异形体，碳酸钙有文石和方解石两种晶形。

实用小贴士 同素异形体是指元素的一种特殊分子形式（如 O_2 和 O_3 ），可能是固相、液相或气相。多晶形物是指单质或化合物的多种固相存在形式之一。

系统中的相数用 P 表示，气体或气体混合物是单相（ $P=1$ ），物质的一种晶体就是一相，两种完全混合的液体形成单相。

简要说明4A.1

氯化钠溶液是一相（ $P=1$ ），冰块即使碎裂成小片也是一相。冰和水的混合物是两相（ $P=2$ ），尽管很难区分两相之间的物理边界。碳酸钙经过热分解反应 $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ 后有两个固相（一个是碳酸钙，另一个是氧化钙）和一个气相（二氧化碳），此时 $P=3$ 。

两种不混溶的金属形成两相系统（ $P=2$ ），而如果它们混溶（实际上是混合）则会形成单相系统（ $P=1$ ），如合金。固体B与固体A在分子尺度上混合均匀，则形成溶液，即两种混溶物质形成均匀的混合物。在溶液中，原子A被原子A和原子B包围，此时从中任意取出的即使微观上很小的样品也可代表整体的组成，因此为单相。

分散系统是指在宏观尺度上混合均匀，但在微观尺度上不是均匀的系统，它是由一种物质的微粒或液滴分散在另一种物质的基体中所形成的（图4A.1）。此时从中取出的微小样品可能是纯A（或纯B），不能代表整个系统的组成。因此，分散系统由两相组成。

(b) 相变

相变 (phase transition) 就是在给定压力和特征转变温度 (transition temperature) T_{trs} 下，一相

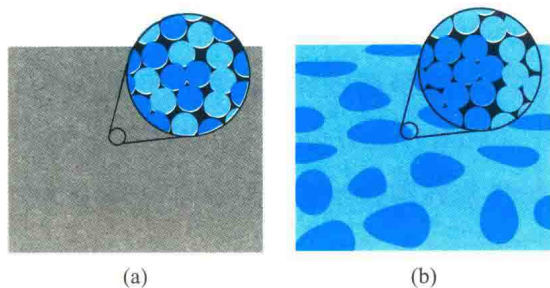


图4A.1 在分子尺度上组成均匀的单相溶液 (a) 和一个组分的微粒分散于另一个组分中的分散系统 (b) 之间差异的示意图

自发地转变为另一相的过程。在转变温度 T_{trs} 下，两相处于平衡状态，系统在当时压力下的吉布斯能最小。

简要说明 4A.2

在 1 atm 下，冰是水在 0°C 以下的稳定相，而高于 0°C 时液态水更稳定。上述差异表明在 0°C 以下，液态水变成冰时吉布斯能降低；而在 0°C 以上，则是随着冰变为液态水吉布斯能降低。“简要说明 4A.3”中给出吉布斯能的数值。

通常很难直接检测相变，尤其当相变的两相均为固体时。我们可采用**热分析** (thermal analysis) 方法，它是基于相变过程中产生或吸收的热量来对系统进行分析的。如果相变是放热的，并监测冷却过程中样品的温度，若发现在温度逐渐下降的过程中出现了平台，则说明该过程中有相变 (图 4A.2)。类似地，如果一个样品在加热过程中有相变，并且该相变是吸热的，那就会在转变温度处形成平台。因此，可以采用差示扫描量热法 (专题 2C) 检测相变。当然，由于物质的两相具有不同的结构，也可以用 X 射线衍射法 (专题 15B) 检测固体的相变。

区分过程的热力学描述和过程发生的速率总是非常重要的。热力学所讲的自发相变可能发生得太慢而没有实际应用价值。例如，在正常温度和压力下，石墨的摩尔吉布斯能低于金刚石的摩尔吉布斯能，因此金刚石有转变为石墨的热力

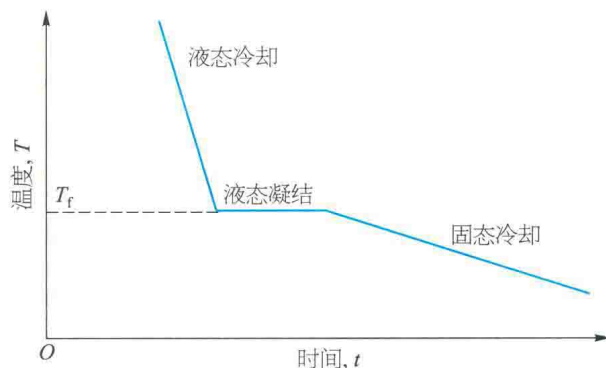


图4A.2 恒定压力下的步冷曲线 [当发生放热相变 (如凝固) 时，水平区对应于温度下降时的停滞。尽管不能直观地检测到相变，但是可用温度下降时的停滞确定 T_f]

学趋势。然而，要使这种转变实际发生，必须改变碳原子的位置，除高温外，该过程将非常缓慢以至于无法测量。关于达到平衡的速率则是一个动力学问题，它超出了热力学的范畴。在气体和液体中，分子的运动允许相变迅速发生，但在固体中这种热力学不稳定性则被冻结而受阻。由于相变动力学受阻的热力学不稳定相称为**亚稳相** (metastable phases)。金刚石就是通常条件下能够持久存在的碳的亚稳相。

(c) 相稳定性的热力学判据

以下所有考虑都是基于物质的吉布斯能，特别是摩尔吉布斯能 G_m 。实际上，这个物理量在本主题和本书其他内容中都非常重要，因此定义了一个特殊的名称**化学势** (chemical potential)，符号为 μ 。对于一个单组分系统，“摩尔吉布斯能”和“化学势”完全相同： $\mu = G_m$ 。在专题 5A 中，给出了化学势的广泛意义和普遍性定义。“化学势”的名称也很有指导意义：因为随着概念的发展， μ 的意义越来越清晰，即衡量物质变化趋势的一种量度。在主题 4 和主题 5 中，它表示一种物质发生物理变化的趋势。在主题 6 中， μ 表示一种物质发生化学变化的趋势。

本专题中的讨论主要是基于热力学第二定律的如下推论 (图 4A.3)：

系统处于平衡状态时，其中任一物质的化学势在每一相内及各个相间均相等。

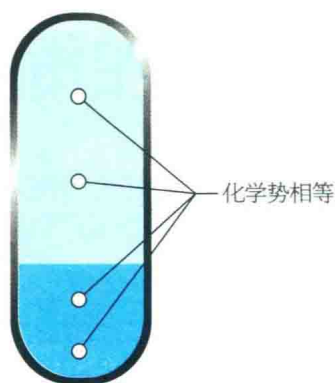


图4A.3 当两个或两个以上相处于平衡时，物质（及混合物中任一组分）的化学势在每一相内是相同的，并且在任意一相的所有位置上都是相同的

为了理解这句话，假定一个系统，其中一种物质在位置1的化学势是 μ_1 ，在位置2是 μ_2 。这两个位置可能在同一相，也可能在不同的相。当无穷小量 dn 的物质从位置1转移到位置2时，物质从位置1移出可使系统的吉布斯能变化 $-\mu_1 dn$ （即 $dG = -G_{m,1} dn$ ）。当该物质被转移到位置2时，系统的吉布斯能变化为 $+\mu_2 dn$ （即 $dG = G_{m,2} dn$ ）。因此，总的吉布斯能变化是 $dG = (\mu_2 - \mu_1) dn$ 。如果位置1的化学势高于位置2的化学势，则随着物质的转移系统吉布斯能下降，有自发的趋势。只有当 $\mu_1 = \mu_2$ 时， G 才不会改变，系统也处于平衡状态。

简要说明4A.3

在298 K (25°C) 时，水蒸气的标准摩尔生成吉布斯能 $\Delta_f G_m^\circ$ 为 $-229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而在相同温度时液态水的标准摩尔生成吉布斯能 $\Delta_f G_m^\circ$ 为 $-237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此，当水蒸气在298 K凝结为液体时，吉布斯能降低。因此，在此温度（和1 bar）时，冷凝是自发的。

4A.2 相界线

纯物质的相图（phase diagram）显示了各种相处于热力学稳定时的压力和温度（图4A.4）。实际上，可以使用任何两个强度变量（如温度和磁场；在专题5A中摩尔分数是另一个变量），但本专题中重点关注压力和温度。分隔区域的线称为相

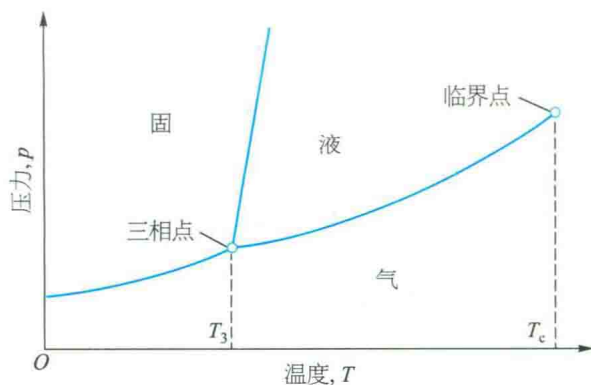


图4A.4 此相图显示了固体、液体或气体稳定（即具有最小的摩尔吉布斯能）时压力和温度的数值范围（例如，在低温高压下固相是最稳定的相）

界线（phase boundaries，或称共存曲线），表示两相平衡共存时的 p 值和 T 值，此时两相的化学势相等。相图上的一个区域表示一个单相。

(a) 与相变有关的特性

考虑处于封闭容器中的一种液态纯物质，与液体处于平衡的蒸气所具有的压力就是该物质的蒸气压（专题1C中引入了该性质；参见图4A.5），因此，相图中的液-气相界线表示液体的蒸气压随温度的变化情况。类似地，固-气相界线则表示升华蒸气压（sublimation vapour pressure，也就是固相的蒸气压）随温度的变化情况。一种物质的蒸气压随温度的升高而增大，因为在更高的温度下，更多具有足够能量的分子可以从邻近分子的束缚中逃逸。



图4A.5 液体或固体的蒸气压是与凝聚相平衡时蒸气的压力

当在开放的容器中液体受到外界压力的影响时，液体可能从其表面蒸发。然而，只有当温度达到可以使其蒸气压等于外部压力时，蒸发才会在

整个液体内部发生，并使蒸气自由扩散到周围环境中。整个液体的自由汽化称为**沸腾** (boiling)。液体的蒸气压等于外界压力时的温度称为在该压力下液体的**沸腾温度** (boiling temperature)。外界压力为 1 atm 时的沸腾温度称为**正常沸点** (normal boiling point) T_b 。若用 1 bar 代替 1 atm 作为标准压力，则**标准沸点** (standard boiling point) 就是蒸气压达到 1 bar 的温度。由于 1 bar 略小于 1 atm (1.00 bar = 0.987 atm)，所以液体的标准沸点略低于正常沸点。例如，水的正常沸点为 100.0 °C，而标准沸点为 99.6 °C。

当液体在刚性、封闭的容器中加热时，不会发生沸腾。相反，蒸气压和蒸气密度随着温度的升高而上升 (图 4A.6)。同时，液体的密度由于膨胀而略有下降。当蒸气的密度等于剩余液体的密度时，两个相之间的界面消失，此时的温度称为该物质的**临界温度** (critical temperature) T_c 。临界温度时的蒸气压称为**临界压力** (critical pressure) p_c 。在临界温度及以上，单个均匀相称为**超临界流体** (supercritical fluid)，充满容器，不再存在界面。也就是说，在临界温度以上，不存在物质的液相。

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** (melting temperature)。由于物质熔化和凝固发生在相同的温度下，所以物质的熔化温度与**凝固温度** (freezing temperature)

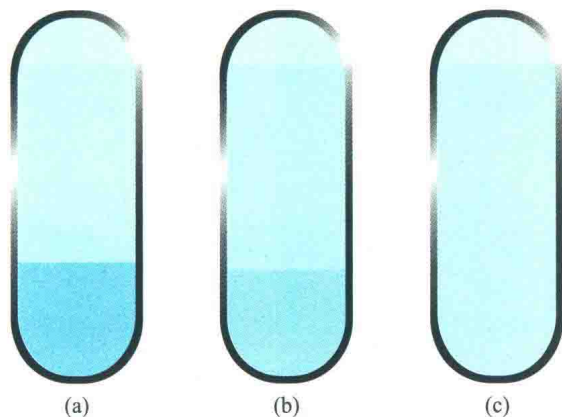


图 4A.6 (a) 液体与其蒸气处于平衡状态；(b) 当液体在密封容器中加热时，气相密度增加，液相密度略下降；(c) 到临界温度时进入一个新阶段，此时两相密度相等，界面消失

相同。压力为 1 atm 时的凝固温度称为**正常凝固点** (normal freezing point), T_f 。压力为 1 bar 时的凝固温度则称为**标准凝固点** (standard freezing point)。在大多数情况下，标准凝固点和正常凝固点没有多少差别。正常凝固点也称为**正常熔点** (normal melting point)。

在特定条件下，物质的三个不同的相 (通常是固相、液相和气相) 同时平衡共存；这些条件可用**三相点** (triple point) 来表示，在这一点上三条相界线相交，三相点的温度表示为 T_3 。纯物质的三相点不能改变，具有确定的压力和温度，是物质的特有性质。

从图 4A.4 可知，三相点示出了物质液相可能存在的最低压力。如果固 - 液相界线的斜率如图所示 (通常如此)，则三相点也示出了液相可以存在的最低温度。

简要说明 4A.4

水的三相点位于 273.16 K 和 611 Pa (6.11 mbar, 4.58 Torr)，只有在这个温度和压力下水的三个相 (冰、液态水和水蒸气) 才能平衡共存。三相点的恒定性是它可以用于现已被取代的开尔文温标的定义的基础 (专题 3A)。

(b) 相律

在整个化学热力学中最为优雅的论证之一中，最简洁的理论之一就是 J.W. Gibbs 导出了**相律** (phase rule)，它给出了在相平衡系统中相的数目维持不变的情况下，可以独立 (至少在较小的程度上) 改变的参数的数量。对任意组成的系统，变量 (或自由度数) F 、组分数 C 和相数 P 之间的量化关系可以用相律来表示。每一个物理量都有精确的含义：

- 系统的**变量** F (variance) 是指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** (constituent) 是指系统中存在的化学物种。
- **组分** (component) 是指系统中化学独立的

组分。

● 组分数 C 是指确定系统各相组成时所需的最少独立物种（离子或分子）的数目。

这些量之间的关系称为相律，它是依据化学势及当系统中所有组分都处于相平衡时须满足的条件而建立的。

简要说明 4A.5

乙醇和水的混合物中有两个物种，氯化钠溶液中有三个物种：水、钠离子和氯离子，但只有两个组分，因为钠离子和氯离子的数量受电中性限制，它们必须相等。

如何完成？ 4A.1 推导相律

推导相律最容易的思路就是，首先考虑只有一个组分时的简单系统，然后将结果推广到任意数目组分的系统。

步骤1 只有一个组分的系统

当只存在一相（ $P=1$ ）时， p 和 T 都可以独立变化，所以 $F=2$ 。现在考虑两相 α 和 β 平衡共存（ $P=2$ ），如果在给定的压力和温度下达到相平衡，则它们的化学势必须相等：

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$$

此式将 p 和 T 联系在一起：当压力变化时，两个化学势的变化一般都是不同的。因此，为了使它们相等，温度也必须改变。为了保持两相平衡，只有一个变量可以任意变化，所以 $F=1$ 。

如果单组分系统的三个相相互平衡，则这三个相（ α 、 β 和 γ ）的化学势必须相等：

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T)$$

这个关系实际上是两个方程，即 $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$ 和 $\mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T)$ ，其中有两个变量：压力和温度。对于两个未知数，有两个方程，则只有一个解（正如一对代数方程 $x + y = xy$ 和 $3x - y = xy$ ，有单个固定的解 $x = 2$ 和 $y = 2$ 一样）。因此，压力和温度的数值只有唯一解，没有选择的自由，所以 $F=0$ 。

在一个单组分系统中不可能四相平衡共存，因为只有两个未知数（ p 和 T ），却有三个方程：

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T), \mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T), \mu(\gamma; p, T) = \mu(\delta; p, T)$$

不可能有 p 和 T 的值同时满足这三个方程（就像这三个方程 $x + y = xy$ ， $3x - y = xy$ 和 $4x - y = 2xy^2$ 无解一样），因此无解。

总之，对于单组分系统（ $C=1$ ），当 $P=1$ 时 $F=2$ ，当 $P=2$ 时 $F=1$ ，当 $P=3$ 时 $F=0$ ；通用表示是 $C=1$ ， $F=3-P$ 。

步骤2 任意组分数 C 的一般情况

首先，计算强度变量的总数。压力 p 和温度 T 计为 2。相的组成是通过 C 个组分的摩尔分数来确定的，但摩尔分数之和必须等于 1。因此，只有 $(C-1)$ 个摩尔分数是独立的。因为有 P 个相，所以总的组成变量数是 $P(C-1)$ 。此时，强度变量的总数为 $P(C-1) + 2$ 。

在平衡状态下，组分 J 在每一个相中的化学势相等：

$$\mu_J(\alpha; p, T) = \mu_J(\beta; p, T) = \dots \quad \text{对 } P \text{ 个相}$$

每个组分需要满足 $(P-1)$ 个方程。当有 C 个组分时，方程的总数为 $C(P-1)$ ，每个方程都将减少一个独立变量的强度变量，减少了 $P(C-1) + 2$ 个强度变量中的一个自由度。因此，自由度的总数是

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

等式右边简化后，给出 Gibbs 导出的相律形式：

$$F = C - P + 2 \quad \text{相律} \quad (4A.1)$$

对于单组分系统，相律为

$$F = 3 - P \quad \text{相律} \quad [C=1] \quad (4A.2)$$

如图 4A.7 所示，当单组分系统中只有一相时， $F=2$ ， p 和 T 都可以独立变化（至少在小范围内）而不改变相数，称为双变量（bivariant）系统，具有两个自由度。换句话说，单相由相图上的一块区域来表示。

当两相平衡时， $F=1$ ，意味着在给定温度下压力不能变化；事实上，在给定的温度下，液体有一个特征蒸气压。因此，两相平衡在相图上是

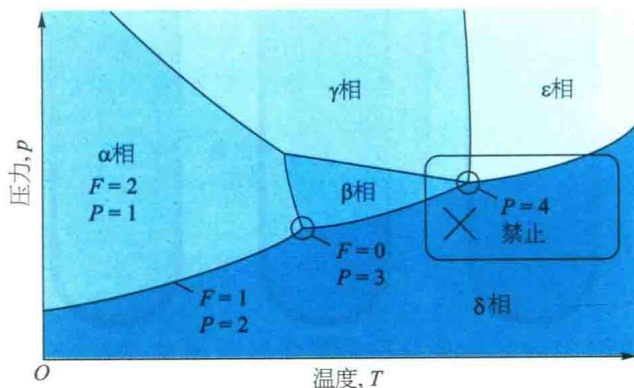


图 4A.7 单组分相图的典型区域（线表示其两侧的相处于平衡状态，交点表示三相平衡共存的唯一条件；只有一个组分时，不可能四相共存）

一条线。如果不选择设定温度，而是设定压力，那么，两相平衡只有在特定的温度时才会发生。因此，在给定压力下，只有在特定的温度时才会发生凝固（或任何其他相变）。

当三相平衡时， $F=0$ ，系统是无变量的（invariant），意味着自由度为0。只有在特定的温度和压力下才能建立三相平衡，这是物质的特性，不能改变。因此，在相图上三相平衡是一个点，即三相点。单组分系统中不可能四相平衡共存，因为 F 不能为负。

4A.3 三个典型相图

二氧化碳、水和氮的相图可说明相图的各种特征。

(a) 二氧化碳

图4A.8是二氧化碳的相图。值得注意的特征包括：固-液相界线的斜率为正（从左到右上升）；其实，大多数物质均是如此。它表示固体二氧化碳的熔化温度随着压力的增加而升高。由于三相点位于1 atm以上，无论温度如何，在正常的大气压下二氧化碳不能以液体存在。因此，当处于非密闭状态时，二氧化碳固体将升华（因此被称为“干冰”）。如果要获得液体，至少需要施加5.11 atm的压力。二氧化碳气瓶通常有液体或压缩

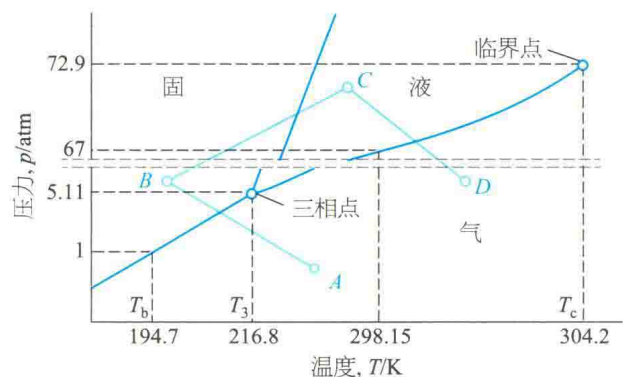


图4A.8 二氧化碳的相图（注意垂直轴的断开处。由于三相点的压力大于1 atm，在正常条件下不存在液态二氧化碳；要形成液体，必须施加至少5.11 atm的压力。在“简要说明4A.6”中，讨论了路径ABCD）

气体两种；如果在25℃时气相和液相平衡共存，则意味着蒸气压为67 atm。当气体通过龙头（作为节流阀）释放时，因焦耳-汤姆孙效应而冷却。因此，当二氧化碳释放至压力仅为1 atm的区域时，它就会凝结成均匀的雪花状固体。二氧化碳气体不能被液化，除非给它施加高压，这也说明非极性二氧化碳分子间的作用力较弱（专题14B）。

简要说明4A.6

考虑图4A.8中的路径ABCD。在A处，二氧化碳是气体；当温度和压力调节到B时，蒸气直接凝结成固体；将压力和温度升高到C，就会形成液相；而当条件变为D时，液体蒸发为蒸气。

(b) 水

图4A.9是水的相图。相图中的液-气相界线表示液态水的蒸气压随温度的变化情况，还表示沸点（即蒸气压等于外界大气压时的温度）随压力的变化情况。固（冰I）-液相界线表示熔化温度随压力的变化，其斜率非常大，表明需要巨大的压力才能产生显著变化。注意，该线直至2 kbar时其斜率都为负（从左到右下降），意味着熔化温度随着压力的升高而降低。

这种独特性质是因为冰在融化时体积减小所致：随着压力的升高，更有利于固体转化为液体。体积减小是由于冰有非常开放的结构所致：如图4A.10所示，水分子通过它们之间的氢键聚集在一

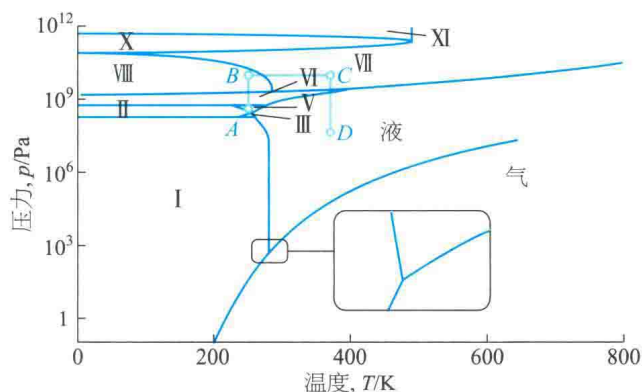


图4A.9 水的相图（其中显示了不同固相，分别用罗马数字I、II、…表示；固相I是普通的冰。路径ABCD的变化在“简要说明4A.7”中进行了讨论）

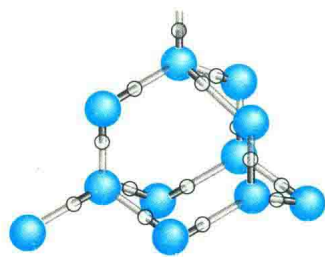


图4A.10 冰I的结构图（在四面体阵列中，每个O原子通过两个共价键与H原子相连，以及通过两个氢键与相邻的O原子相连）

起，但在融化时部分氢键结构崩塌，故液体密度比固体密度高。水中大量氢键的作用也使其具有异常高的沸点及高的临界温度和压力。

由图4A.9可知，水有一种液相，但是除了普通冰（“冰I”）外，还有许多不同的固相，其中一些相在高温下融化。例如，冰VII在100℃融化，仅存在于25 kbar以上。2006年，在-160℃下发现了另外两个相，即冰XIII和冰XIV，但尚未确定其在相图中的位置。在水的相图中，除蒸汽、液体和冰I共存的三相点外，还有另外5个三相点，每个点都有特定的压力和温度，而且不能改变。冰的不同固相中水分子排列方式不同：在很高压力的作用下，氢键被破坏，水分子采用不同的排列方式。冰的多态性可能有助于冰川的增长，因为在冰川底部或者在锯齿状的岩石上它们都要经受很高的压力。

简要说明4A.7

考虑图4A.9中的路径ABCD，水在A点是冰V。在相同温度下增加压力到B点形成冰VIII，加热到C点导致冰VII的形成，而降低压力到D点则导致固体熔化为液体。

(c) 氦

氦的两个同位素 ^3He 和 ^4He 在低温下表现不同，因为 ^4He 是玻色子，而 ^3He 是费米子，所以利用泡利原理（专题8B）处理的方式也不同。图4A.11是氦（ ^4He ）的相图。在低温下氦的行为是很反常的，因为其原子质量很小，并且相邻原子之间的相互作用很弱。在1 atm时，无论温度多么低，氦的固相和气相都不会平衡共存：原子非常轻，即使在很低的温度下，它们也会大幅度地振动，固体就会自主

地把自己振散（形不成固体）。只有通过加压使原子结合在一起，才能得到固体氦。

纯氦-4有两种液相。相图中标记为He-I的相其行为类似于常见液体；另一个相He-II是超流体（superfluid），之所以这样称谓，是因为其可以无黏度流动¹。液-液相界线被称为 λ 线，该名称与转变温度时氦-4的热容-温度曲线的形状有关（图4A.12）。

氦-3也有一个超流体相。氦-3的不寻常处是它在融化时放热（ $\Delta_{\text{fus}}H < 0$ ），因此，在熔点处液体的熵低于固体的熵（ $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H/T_f$ ）。

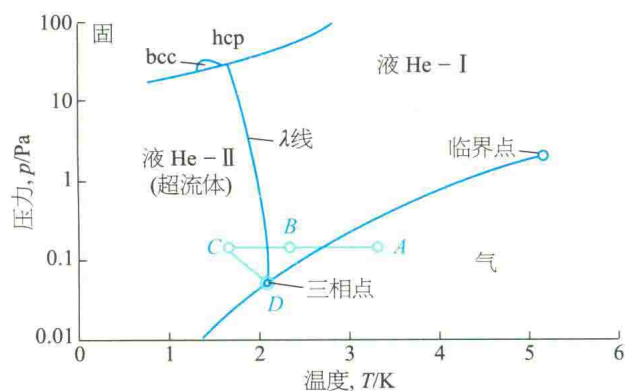


图4A.11 氦（ ^4He ）的相图 [λ 线表示两个液相平衡共存；He-II是超流体相。注意，要获得固体氦，必须加20 bar以上的压力。标注hcp和bcc表示不同原子堆积方式的两个固相：hcp表示六方紧密堆积，bcc表示体心立方堆积（专题15A）。在“简要说明4A.8”中讨论了路径ABCD]

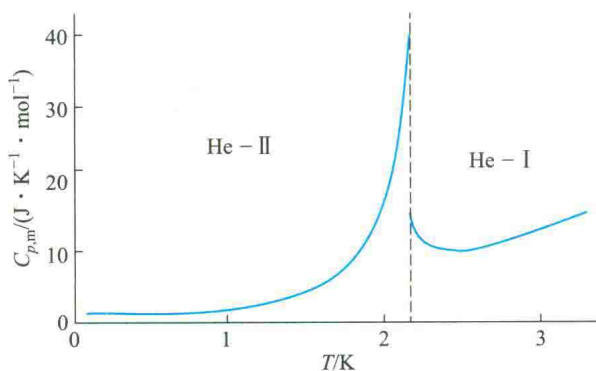


图4A.12 超流体He-II的热容随着温度的升高而增加，当接近转化为He-I的相变温度时急剧增加，曲线的形状使得相变被称为 λ 相变，相图上这条线被称为 λ 线

¹ 水也可能有超流体液相。

简要说明4A.8

考虑图4A.11中的路径*ABCD*。在*A*点，氮以蒸气的形式存在；冷却到*B*点时，凝结成氮-I；进一步冷却到*C*点，则导致氮-II的形成。将压力和温度调整到*D*点，则导致系统中氮-I、氮-II和蒸气三相处于相互平衡状态。

概念清单

- ☐ 1. **相**是物质的一种形态，其化学组成和物理状态是均匀一致的。
- ☐ 2. **相变**是由一相至另一相的自发转变。
- ☐ 3. 相的热力学分析基于这样一个事实，即在平衡时，一个物质的化学势在整个样品中处处相等。
- ☐ 4. **相图**表示某一相最稳定或与其他相平衡共存时的压力和温度值。
- ☐ 5. **相律**关联了在保持系统各相相互平衡时可以变化的强度变量的数目。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
化学势	$\mu = G_m$	单个物质	
相律	$F = C - P + 2$	<i>F</i> 是自由度， <i>C</i> 是组分数， <i>P</i> 是相数	4A.1

相变热力学

► 为何需要学习这部分内容？

热力学理论可解释相图并用来预测压力对相变的影响，可以解释物质在不同条件下的行为特征。

► 核心思想是什么？

温度和压力对每一相中各物质化学势的影响分别决定于物质的摩尔熵和摩尔体积。

► 需要哪些预备知识？

需要了解当物质的化学势相等时各相处于平衡（专题 4A），以及物质的摩尔吉布斯能的变化取决于物质的摩尔体积和摩尔熵（专题 3E）。本专题使用相变熵（专题 3B）的表达式和完美气体定律（专题 1A）。

如专题 4A 中所述，相平衡的热力学判据是每一种物质在各个相中的化学势相等。对于一个单组分系统，化学势与摩尔吉布斯能相同 ($\mu = G_m$)。在专题 3E 中，解释了吉布斯能是如何随温度和压力变化的：

$$dG = -SdT \quad \text{等压}$$

$$dG = Vdp \quad \text{等温}$$

这些表达式也适用于摩尔吉布斯能，因而也适用于化学势。利用偏导数（专题 2A 中“化学家工具包 9”）表示如下：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad \text{化学势随 } T \text{ 的变化} \quad (4B.1a)$$

[p 为常数]

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad \text{化学势随 } p \text{ 的变化} \quad (4B.1b)$$

[T 为常数]

平衡系统中物质在每一相中的化学势相等，再与 μ 随温度和压力变化的表达式相结合，就有可能导出相平衡如何随条件而改变。

化学势对温度的依赖程度不同（因为每一相的摩尔熵是不同的）。当高于某一温度时，另一相（可能是另一固相、液相或气相）的化学势可能更低。如果动力学上可行，则会自发地向此相转变。

(a) 温度对相稳定性的影响

对于所有物质，当温度高于 $T = 0 \text{ K}$ 时，有 $S_m > 0$ ，故式 (4B.1a) 表明一种纯物质的化学势随着温度的升高而降低。化学势对温度作图，由左到右随着温度上升化学势下降。这也意味着，由于 $S_m(g) > S_m(l)$ ，故气体的曲线斜率比液体的曲线斜率大。一般而言， $S_m(l) > S_m(s)$ ，因此液体的曲线斜率比对应固体的陡得多。这些特征示于图 4B.1 中。当温度足够高时， $\mu(l)$ 比 $\mu(s)$ 陡峭的斜率导致 $\mu(l)$ 下降到 $\mu(s)$ 以下；然后液体变成稳定相，熔化是自发过程。随着温度的升高，气相的化学势急剧下降（因为蒸气的摩尔熵很高），到某一温度时蒸气的化学势低于液体的化学势，气体成为稳定相，蒸发是自发过程。

4B.1 稳定性与条件的关系

在极低的温度下，物质的固相通常具有最低的化学势，因此是最稳定的相。然而，不同相的

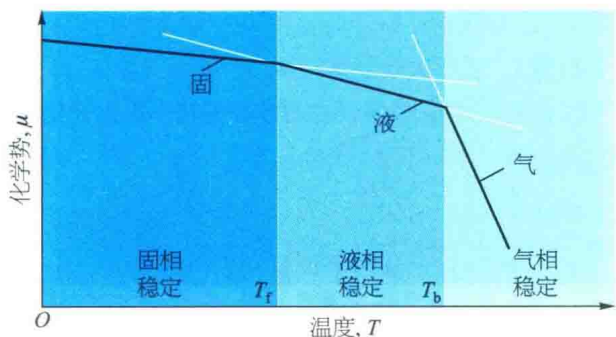


图4B.1 物质固、液、气三相的化学势与温度的关系示意图(实际上线是弯曲的。在指定温度下具有最低化学势的相是在该温度下最稳定的相。相变温度,即凝固(熔)点和沸点(分别为 T_f 和 T_b),均是两相化学势相等时的温度)

简要说明4B.1

100℃时液态水的标准摩尔熵为 $86.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相同温度下水蒸气的标准摩尔熵为 $195.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, 当温度升高1.0 K时, 化学势的变化为

$$\Delta\mu(\text{l}) \approx -S_{\text{m}}(\text{l})\Delta T = -87 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu(\text{g}) \approx -S_{\text{m}}(\text{g})\Delta T = -196 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在100℃时化学势相等的两相处于平衡态。在101℃时, 水蒸气和液态水的化学势均低于它们在100℃时的化学势, 但由于水蒸气的化学势下降幅度较大, 故在较高温度下水蒸气是稳定相, 蒸发将自发进行。

(b) 外压对熔化的影响

式(4B.1b)表明, 由于 $V_{\text{m}} > 0$, 故压力的增加会导致任一纯物质的化学势增加。在大多数情况下, $V_{\text{m}}(\text{l}) > V_{\text{m}}(\text{s})$, 所以压力的增加会导致液相化学势比固相化学势增加得多。如图4B.2(a)所示, 在此情况下, 压力的影响是使凝固温度略微升高。然而, 对于水则相反, 由于 $V_{\text{m}}(\text{l}) < V_{\text{m}}(\text{s})$, 压力的增加会导致固相化学势比液相化学势增加得多, 这种情况下, 凝固温度略微降低[图4B.2(b)]。

例题 4B.1 评价压力对化学势的影响

计算在0℃下, 当压力从1.00 bar增加到2.00 bar时冰和水的化学势变化。这些条件下冰的质量密度为 $0.917 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 液态水的质量密度为 $0.999 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

整理思路 由 $d\mu = V_{\text{m}}dp$ 可知, 当压力改变 Δp 时, 不可压缩物质的化学势变化为 $\Delta\mu = V_{\text{m}}\Delta p$ 。因此, 需要知道水的两个相的摩尔体积。这两个摩尔体积可根据关

系式 $V_{\text{m}} = M/\rho$, 由质量密度 ρ 和摩尔质量 M 来计算, 然后得到 $\Delta\mu = M\Delta p/\rho$ 。计算过程中注意单位, 用 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 表示质量密度, 用 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示摩尔质量, 并使用 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$ 。

解: 水的摩尔质量为 $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (即 $1.802 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。因此, 当压力增加1.00 bar ($1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$)时, 有

$$\Delta\mu(\text{冰}) = \frac{1.802 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{917 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = +1.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu(\text{水}) = \frac{1.802 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{999 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = +1.80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

说明 冰的化学势上升的比水要多, 所以如果它们最初在1.00 bar时处于平衡状态, 那么在2.00 bar时冰有融化的趋势。

自测题4B.1 计算压力增加1.00 bar对处于平衡状态下二氧化碳(摩尔质量为 $44.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)液相和固相的影响。已知液相和固相的质量密度分别为 $2.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $2.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(c) 压力对液体蒸气压的影响

可用机械方式增加凝聚相的压力, 也可以通过加入惰性气体的方式增加压力(图4B.3)。在后一种情况下, 蒸气分压(partial vapour pressure)是与凝聚相平衡时蒸气的分压。当压力施加到凝聚相时, 蒸气压升高: 分子被挤出凝聚相并以气

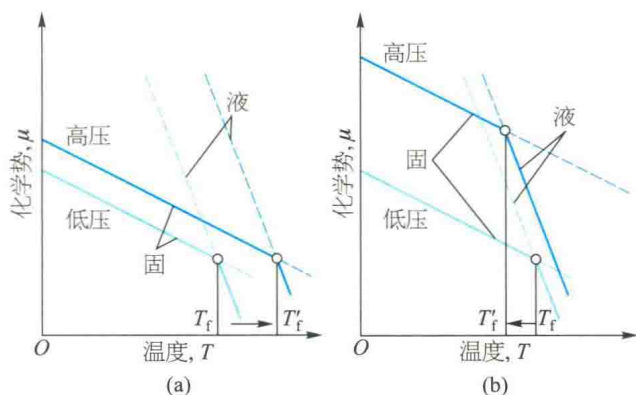


图4B.2 物质的化学势随压力的变化取决于其摩尔体积。这些线显示了压力增加对固相化学势和液相化学势的影响(实际上, 这些线是弯曲的), 以及对凝固温度的相应影响。(a) 本例中, 固相的摩尔体积小于液相的摩尔体积, $\mu(\text{s})$ 的增加小于 $\mu(\text{l})$ 的增加, 结果是凝固点升高。(b) 这里固相的摩尔体积大于液相的摩尔体积(如水), $\mu(\text{s})$ 的增加大于 $\mu(\text{l})$ 的增加, 凝固点降低

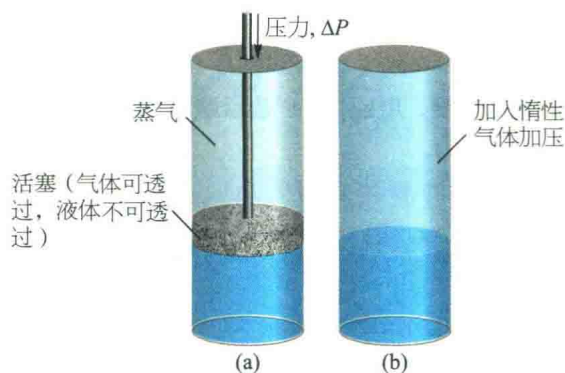


图4B.3 通过直接压缩(a)或加入惰性气体(b)的方式向凝聚相施加压力,导致凝聚相的蒸气压增加

体形式逸出。可通过热力学研究并建立液体上压力 P 与蒸气压 p 之间的关系式。

如何完成? 4B.1 导出被加压液体蒸气压的表达式

在平衡时,液体与其蒸气的化学势相等: $\mu(l) = \mu(g)$ 。因此,对于任何保持平衡的变化, $\mu(l)$ 的变化必须等于 $\mu(g)$ 的变化,即 $d\mu(g) = d\mu(l)$ 。

步骤1 写出压力变化引起的化学势变化

当液体上的压力 P 增大 dP 时,液体的化学势改变为 $d\mu(l) = V_m(l)dP$ 。

蒸气的化学势变化为 $d\mu(g) = V_m(g)dp$, 式中 dp 是蒸气压的变化。如果把蒸气处理为一种完美气体,则摩尔体积可以用 $V_m(g) = RT/p$ 代替,从而得到 $d\mu(g) = (RT/p)dp$ 。

步骤2 使蒸气和液体化学势的变化相等

使 $d\mu(l) = V_m(l)dP$ 与 $d\mu(g) = (RT/p)dp$ 相等,从而得到

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

注意区别上式中的总压 P 和蒸气压 p 。

步骤3 确定积分计算的上、下限

当没有给液体施以附加压力时, P (液体所受的压力) 等于正常蒸气压 p^* , 所以, 当 $P = p^*$ 时, $p = p^*$ 。当液体上有附加压力 ΔP 时, $P = p + \Delta P$, 蒸气压为 p (所需的值)。假设压力对蒸气压的影响很小 (结果将表明确实如此), 则可以近似地将 $p + \Delta P$ 中的 p 替换为 p^* , 积分上限改为 $p^* + \Delta P$, 积分计算如下:

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

(在第一个积分中, 积分变量从 p 改为 p' , 以避免与

上限处的 p 混淆。)

步骤4 进行积分运算

两边除以 RT , 并假设在所涉及的较小压力变化范围内液体的摩尔体积不变, 则

$$\int_{p^*}^p \frac{dp'}{p'} = \frac{1}{RT} \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} V_m(l) dP = \frac{V_m(l)}{RT} \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} dP$$

两边直接积分得

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

重排 (通过使用 $e^{\ln x} = x$) 后得

$$p = p^* e^{V_m(l)\Delta P/RT} \quad (4B.2)$$

附加压力 ΔP 对
蒸气压 p 的影响

需要注意的是, 此处被忽略的一种复杂情况是: 如果凝聚相是液体, 那么用于加压的气体可能会溶解其中并改变其性质。另一种复杂情况是: 气相分子可能通过气体溶剂化 (gas solvation, 即分子在气相物种上附着) 过程将分子从液体中吸引出来。

简要说明 4B.2

在 25°C 时, 水的质量密度为 $0.997 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 因而其摩尔体积为 $18.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当压力增加 10 bar (即 $\Delta P = 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$) 时, 则有

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{V_m(l)\Delta P}{RT} = \frac{1.81 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.0073$$

式中 $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 。因此, 求得 $p = 1.0073 p^*$, 仅增加 0.73% 。

4B.2 相界线的位置

利用两相平衡时它们的化学势必须相等这一事实, 可以找出相界线的精确位置, 即两相共存时的压力和温度。当 α 相和 β 相处于平衡时, 有

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) \quad (4B.3)$$

该方程的解 (用 T 表示 p) 可给出相界线 (共存曲线) 的公式。

(a) 相界线的斜率

假设在特定的压力和温度下, 两相平衡, 则

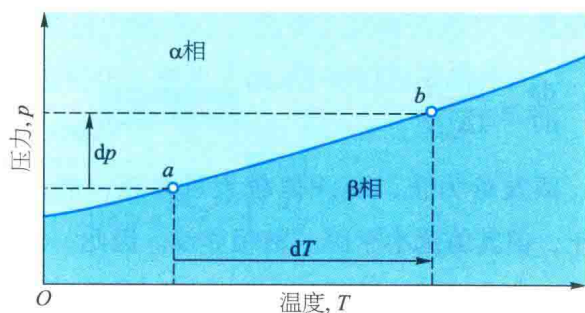


图4B.4 当向两相平衡系统（在a点处）加压时，平衡被扰动。可通过改变温度使得系统的状态移动到b点处而恢复平衡。若 p 和 T 变化后系统仍处于平衡，那么 dp 和 dT 之间必然存在一定的关系

它们的化学势相等。若 p 和 T 发生无穷小变化，但仍保持相平衡，此时，两相的化学势均发生了变化，但仍保持相等（图4B.4）。因此， α 相的化学势变化必须与 β 相的化学势变化相等，即 $d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$ 。

式(3E.7) ($dG = Vdp - SdT$)给出了 G 随 p 和 T 的变化关系。因 $\mu = G_m$ ，则每相的化学势变化为 $d\mu = V_m dp - S_m dT$ 。这样，上面的关系式 $d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$ 可以写成

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

式中 $S_m(\alpha)$ 和 $S_m(\beta)$ 是两相的摩尔熵， $V_m(\alpha)$ 和 $V_m(\beta)$ 是它们的摩尔体积。因此有

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

相变的（摩尔）熵变化 $\Delta_{\text{trs}}S$ 就是两相摩尔熵之差，即 $\Delta_{\text{trs}}S = S_m(\beta) - S_m(\alpha)$ 。类似地，（摩尔）体积的变化为 $\Delta_{\text{trs}}V = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$ 。因此有

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

该式变换形式后就是克拉贝龙方程（Clapeyron equation）：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad (4B.4a)$$

克拉贝龙方程是任意纯物质两相平衡时相界线切线斜率的准确表达式。它意味着热力学数据可以用来预测和理解相图的外貌。一个更为实际的应用是预测凝固点和沸点对压力的响应。此时，只需将克拉贝龙方程等式两边的分子与分母颠倒即可：

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta_{\text{trs}}V}{\Delta_{\text{trs}}S} \quad (4B.4b)$$

简要说明4B.3

对于 0°C 的水，冰至液态的标准相变的体积变化为 $-1.6\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，相应的标准相变熵变为 $22\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此，在该温度下，固-液相界线的斜率为

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dp} &= \frac{-1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = -7.3 \times 10^{-8} \frac{\text{K}}{\text{J} \cdot \text{m}^{-3}} \\ &= -7.3 \times 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1} \end{aligned}$$

对应于 $-7.3\text{ mK} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。因此，压力增加 100 bar 将使水的凝固点降低 0.73 K 。

(b) 固-液相界线

熔化（融化）伴随的摩尔焓变为 $\Delta_{\text{fus}}H$ ，则在温度 T 时的摩尔熔化熵为 $\Delta_{\text{fus}}H/T$ （专题3B）；相界线上所有的点都对应于平衡，所以 T 实际上是一个转变温度 T_{trs} 。该相变的克拉贝龙方程可表示为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T\Delta_{\text{fus}}V} \quad \text{固-液相界线的斜率} \quad (4B.5)$$

式中 $\Delta_{\text{fus}}V$ 是熔化时的摩尔体积变化。熔化焓是正值（唯一的例外是氦-3），摩尔体积的变化通常是正的，并且很小。因此，斜率 dp/dT 很大且通常为正值（图4B.5）。

对 dp/dT 积分可得相界线的方程，通常假设 $\Delta_{\text{fus}}H$ 和 $\Delta_{\text{fus}}V$ 随温度和压力的变化很小，可被看作定值。如果当压力为 p^* 时，熔化温度为 T^* ，以及当压力为 p 时熔化温度为 T ，则积分如下：

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

因此，固-液相界线的近似方程为

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T}{T^*} \quad (4B.6)$$

此方程最初是由William, Lord Kelvin的兄弟Thomson-James得到的。

当 T 接近 T^* 时，对数可以用展开式 $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$ （见专题5B中“化学家工具箱12”）来近似；只考虑第一项（忽略其余项），则

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

所以

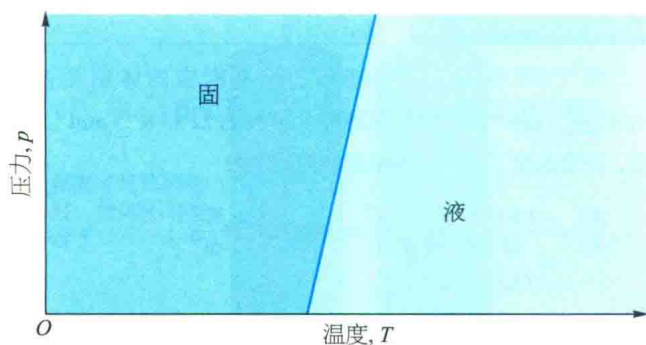


图4B.5 典型的固-液相界线陡峭向上, 该斜率意味着随着压力的升高, 熔化温度上升。大多数物质的行为都如此, 水是明显的例外。

$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T^* \Delta_{\text{fus}} V} (T - T^*) \quad (4B.7)$$

根据该表达式, 当 p 对 T 作图时将得一陡峭直线 (见图 4B.5)。

简要说明 4B.4

冰在 0°C (273 K) 和 1.0 bar 时熔化焓为 $6.008\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熔化体积为 $-1.6\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此, 固-液相界线可由下式给出:

$$p \approx 1.0 \times 10^5\text{ Pa} + \frac{6.008 \times 10^3\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273\text{ K} \times (-1.6 \times 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} (T - T^*)$$

$$\approx 1.0 \times 10^5\text{ Pa} - 1.4 \times 10^7\text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} (T - T^*)$$

即

$$p/\text{bar} = 1 - 140(T - T^*)/\text{K}$$

其中 $T^* = 273\text{ K}$ 。该式绘于图 4B.6 中。

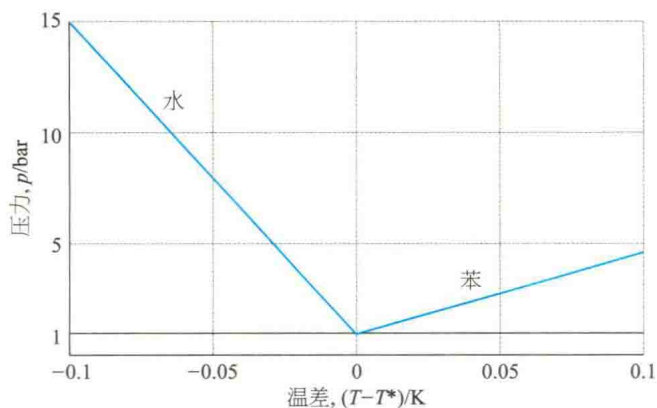


图4B.6 依据“简要说明4B.4”中计算的水的固-液相界线(即熔点曲线, 同时给出了苯的相界线作为比较)

(c) 液-气相界线

在温度 T 时的蒸发熵等于 $\Delta_{\text{vap}} H/T$ (如前所述, 相界线上的每一点都对应平衡, 所以 T 就是转变温度 T_{trs})。因此, 气-液相界线的克拉贝龙方程可

以写为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V} \quad \text{气-液相界线的斜率} \quad (4B.8)$$

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

例题 4B.2 估算压力对沸点的影响

估算增加压力对液体沸点影响的典型大小。

整理思路 为了使用式 (4B.8), 需要估算等式右侧。在沸点处, $\Delta_{\text{vap}} H/T$ 是特鲁顿常数 (专题 3B)。由于气体的摩尔体积远大于液体的摩尔体积, 所以可写出 $\Delta_{\text{vap}} V = V_{\text{m}}(\text{g}) - V_{\text{m}}(\text{l}) \approx V_{\text{m}}(\text{g})$, 并将 $V_{\text{m}}(\text{g})$ 作为完美气体的摩尔体积 (至少在低压下)。使用 $1\text{ J} = 1\text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 。

解: 特鲁顿常数的值为 $85\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 1 atm 、接近但高于室温条件下, 完美气体的摩尔体积约为 $25\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此有

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{85\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.5 \times 10^{-2}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.4 \times 10^3\text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

该值对应于 $0.034\text{ atm} \cdot \text{K}^{-1}$, 故 $dT/dp = 29\text{ K} \cdot \text{atm}^{-1}$ 。因此, 压力变化 $+0.1\text{ atm}$ 将使沸点改变约 $+3\text{ K}$ 。

自测题 4B.2 使用表 3B.2 中的信息和 $V_{\text{m}}(\text{g}) = RT/p$, 估算水在正常沸点时的 dT/dp 值。

答案: $28\text{ K} \cdot \text{atm}^{-1}$

由于气体的摩尔体积远大于液体的摩尔体积, 所以 $\Delta_{\text{vap}} V \approx V_{\text{m}}(\text{g})$ (如例题 4B.2 中)。此外, 如果进一步把气体视为完美气体, 则 $V_{\text{m}}(\text{g}) = RT/p$ 。这两种近似可将克拉贝龙方程转化为

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

利用 $dx/x = d \ln x$, 上式重排后可得克劳修斯-克拉贝龙方程 (Clausius-Clapeyron equation), 用来表示蒸气压随温度的变化:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad \text{克劳修斯-克拉贝龙方程} \quad (4B.9)$$

与克拉贝龙方程 (精确的) 一样, 克劳修斯-克拉贝龙方程 (近似的) 对于理解相图的形貌, 特别是液-气和固-气相界线的位置和形状很重要。它可以用来预测蒸气压随温度的变化及

沸点随压力的变化。例如,如果再假定蒸发焓不随温度变化,则式(4B.9)可以如下积分:

$$\int_{\ln p^*}^{\ln p} \frac{dx}{x} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2}$$

积分A.1 积分A.1

所以

$$\ln \frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

式中 p^* 是温度 T^* 时的蒸气压, p 是温度 T 时的蒸气压。据此可得

$$p = p^* e^{-\chi} \quad \chi = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (4B.10)$$

用式(4B.10)可绘出图4B.7中的液-气相界线。相界线不能超过临界温度 T_c , 因为在此温度以上不存在液体。

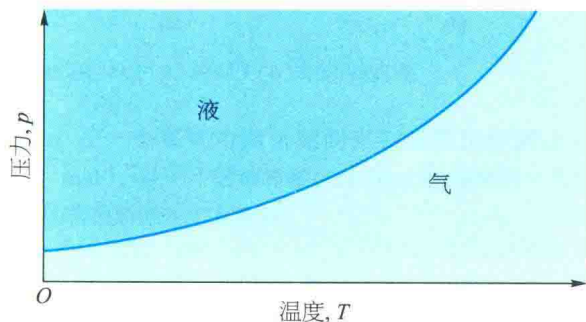


图4B.7 典型的液-气相界线[相界线可解释为蒸气压对温度的作图,此相界线的终点为临界点(未显示)]

简要说明4B.5

式(4B.10)可用于根据液体蒸气压为 1.00 atm(101 kPa)时的正常沸点来估算任意温度下的蒸气压。苯的正常沸点为 80 °C (353 K), $\Delta_{\text{vap}} H^\ominus = 30.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (见表 3B.2)。因此,要计算 20 °C (293 K) 时的蒸气压,可写出

$$\chi = \frac{3.08 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{353 \text{ K}} \right) \approx 2.14$$

然后,将此值代入式(4B.10),其中 $p^* = 101 \text{ kPa}$ 。计算值为 12 kPa,实验值为 10 kPa。

实用小贴士 由于指数函数十分敏感,所以最好在不考虑中间步骤和使用四舍五入方法的情况下进行这样的数值计算。

(d) 固-气相界线

固-气相界线与液-气相界线的唯一区别是用升华焓 $\Delta_{\text{sub}} H$ 代替蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H$ 。因为升华焓大于蒸发焓 ($\Delta_{\text{sub}} H = \Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H$), 在类似温度下, 方程预测的升华曲线的斜率比蒸发曲线的斜率更大。这两条曲线相交于三相点(图 4B.8)。

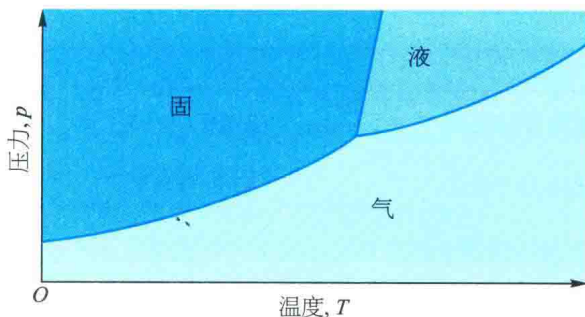


图4B.8 在接近三相点温度时,因为升华焓大于蒸发焓,所以固-气相界线的斜率大于液-气相界线的斜率。

简要说明4B.6

在水的三相点(6.1 mbar, 273 K), 冰的熔化焓与其在凝固点的标准熔化焓 ($6.008 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相比差距甚微。在此温度下蒸发焓为 $45.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (忽略压力不是 1 bar 造成的差别), 因此升华焓为 $51.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液-气(a)和固-气(b)的相界线在三相点处的斜率方程分别是

$$(a) \frac{d \ln p}{dT} = \frac{45.0 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (273 \text{ K})^2} = 0.072 \text{ K}^{-1}$$

$$(b) \frac{d \ln p}{dT} = \frac{51.0 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (273 \text{ K})^2} = 0.082 \text{ K}^{-1}$$

在三相点处, 固-气相界线 $\ln p$ 对 T 的斜率大于液-气相界线的斜率。

概念清单

- ☐ 1. 物质的化学势随温度的增加而减小，与其摩尔熵成正比。
- ☐ 2. 物质的化学势随压力的增加而增大，与其摩尔体积成正比。
- ☐ 3. 凝聚相的蒸气压随外压的增加而增大。
- ☐ 4. 克拉贝龙方程是相界线斜率的一个精确表达式。
- ☐ 5. 克劳修斯-克拉贝龙方程是凝聚相与蒸气相界线的
的一个近似表达式。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
μ 随温度的变化	$(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$	$\mu = G_m$	4B.1a
μ 随压力的变化	$(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$		4B.1b
施加外压情况下的蒸气压	$p = p^* e^{V_m(l)\Delta P/RT}$	$\Delta P = P - p^*$	4B.2
克拉贝龙方程	$dp/dT = \Delta_{\text{trs}}S/\Delta_{\text{trs}}V$		4B.4a
克劳修斯-克拉贝龙方程	$d\ln p/dT = \Delta_{\text{vap}}H/RT^2$	假设 $V_m(\text{g}) \gg V_m(\text{l})$ 或 $V_m(\text{s})$, 蒸气是完美气体	4B.9

主题 4 纯物质的物理转变——讨论题、练习题、问题及综合题

专题 4A 纯物质的相图

讨论题

- D4A.1 描述化学势的概念是如何统摄相平衡的讨论的?
- D4A.2 如果系统不可压缩(即在施加压力时体积不变),为什么化学势仍随压力而变化?

练习题

- E4A.1(a) 在图 4.1 (a) 所示的每个点 $a \sim d$ 中存在多少个相?
- E4A.1(b) 在图 4.1 (b) 所示的每个点 $a \sim d$ 中存在多少个相?

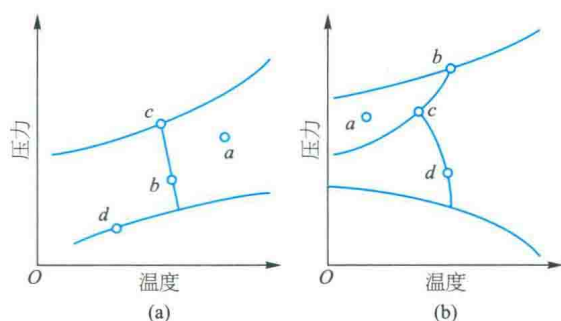


图 4.1 练习题 4A.1 (a) 和 4A.1 (b) 中对应的相图

- E4A.2(a) 在一个系统中两区域间某物质的化学势之差是 $+7.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从一个区域转移 0.10 mmol 物质到另一个区域所引起的吉布斯能变化为多少?

问题

- P4A.1 参考图 4A.8, 将二氧化碳在以下条件从 100 K 逐渐加热, 会存在哪一相或哪几相? (a) 1 atm 恒定压力下; (b) 70 atm 恒定压力下。
- P4A.2 参考图 4A.8, 将二氧化碳在以下条件从 0.1 atm 逐渐增加压力, 会存在哪一相或哪几相? (a) 200 K 恒定温度下; (b) 310 K 恒定温度下; (c) 216.8 K 恒定温度下。
- P4A.3 依据以下条件, 试画出单组分系统的简要相图。其中在

- D4A.3 解释为什么单组分系统中不可能四相平衡共存。
- D4A.4 讨论在水的相图中一条环绕并接近临界点的路径上所能观察到的现象。

- E4A.2(b) 在一个系统中两区域间某物质的化学势之差是 $-8.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从一个区域转移 0.15 mmol 物质到另一个区域所引起的吉布斯能变化为多少?
- E4A.3(a) 二组分系统中平衡共存的最大相数是多少?
- E4A.3(b) 四组分系统中平衡共存的最大相数是多少?
- E4A.4(a) 在单组分系统中, $P = 1$ 是由相图上的一个区域、一个线或一个点表示的吗? 如何解释 P 的值?
- E4A.4(b) 在单组分系统中, $P = 2$ 是由相图上的一个区域、一个线或一个点表示的吗? 如何解释 P 的值?
- E4A.5(a) 参考图 4A.8, 在如下条件下, CO_2 会以哪一相或哪几相存在?
- (i) 200 K 和 2.5 atm ; (ii) 300 K 和 4 atm ; (iii) 310 K 和 50 atm 。
- E4A.5(b) 参考图 4A.9, 在如下条件, H_2O 会以哪一相或哪几相存在?
- (i) 100 K 和 1 atm ; (ii) 300 K 和 10 atm ; (iii) 273.16 K 和 611 Pa 。

低温低压时只存在 γ 相; 在低温高压时只存在 β 相; 在高温低压时只存在 α 相; 在高温高压时只存在 δ 相; γ 相和 δ 相不可能平衡共存。说明相图的特征。

- P4A.4 依据以下条件, 试画出单组分系统的简要相图。其中在低温和低压时 α 相和 β 相平衡共存; 随着温度和压力的升高, 到达某一点时, α 相、 β 相、 γ 相三相共存; 在高温和高压时只有 γ 相存在; 在低温和高压时只有 α 相。说明相图的特征。

专题 4B 相变热力学

讨论题

- D4B.1 纯物质化学势随着温度的升高而降低的物理原因是什么?
- D4B.2 纯物质化学势随着压力的增大而升高的物理原因是什么?

练习题

- E4B.1(a) 液态水在 273.15 K 时的标准摩尔熵为 $65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相同温度时冰的标准摩尔熵为 $43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算当温度由正常熔点升高 1 K 时液态水和冰的化学势的变化, 并解释在新的温度下哪一相热力学较稳定?
- E4B.1(b) 若在练习题 E4B.1(a) 中温度下降 1.5 K , 则又将如何? 并解释在新的温度下哪一相热力学较稳定?
- E4B.2(a) 水从 25°C 加热到 35°C , 其化学势变化多大? 在

- 298 K 时液态水的标准摩尔熵为 $69.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- E4B.2(b) 铁从 100°C 加热到 150°C , 其化学势变化多大? 设在整个温度范围内 $S_m^\ominus = 53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- E4B.3(a) 当压力从 100 kPa 增加到 10 MPa 时, 铜的化学势变化多大? 设铜的质量密度为 $8960 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。
- E4B.3(b) 当压力从 100 kPa 增加到 10 MPa 时, 苯的化学势变化多大? 设苯的质量密度为 $0.8765 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

E4B.4(a) 20℃时用活塞对水加压, 当外加压力为1.0 bar时, 水的蒸气压为2.34 kPa。那么, 当液体上的压力为20 MPa时, 水的蒸气压为多少? 20℃时水的摩尔体积为 $18.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E4B.4(b) 95℃时用活塞对熔融的萘加压, 当外加压力为1.0 bar时, 萘的蒸气压为2.0 kPa。当液体上的压力为15 MPa时, 萘的蒸气压为多少? 该温度时萘的质量密度为 $1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

E4B.5(a) 在1.00 atm和350.75 K时, 某固体的摩尔体积为 $161.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 熔点为350.75 K, 此条件下液体的摩尔体积为 $163.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在100 atm时, 该物质的熔点变为351.26 K, 试计算固体的熔化焓和熔化熵。

E4B.5(b) 在1.00 atm和427.15 K时, 某固体的摩尔体积为 $142.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 熔点为427.15 K, 此条件下液体的摩尔体积为 $152.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在1.2 MPa时, 该物质的熔点变为429.26 K, 试计算固体的熔化焓和熔化熵。

E4B.6(a) 24.1℃时二氯甲烷的蒸气压为53.3 kPa, 蒸发焓为 $28.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算蒸气压为70.0 kPa时的温度。

E4B.6(b) 20.0℃时某物质的蒸气压为58.0 kPa, 蒸发焓为 $32.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算蒸气压为66.0 kPa时的温度。

E4B.7(a) 在200~260 K内, 液体的蒸气压符合 $\ln(p/\text{Torr}) = 16.255 - (2\ 501.8 \text{ K})/T$, 请问液体的蒸发焓是多少?

E4B.7(b) 在200~260 K内, 液体的蒸气压符合 $\ln(p/\text{Torr}) = 18.361 - (3\ 036.8 \text{ K})/T$, 请问液体的蒸发焓是多少?

E4B.8(a) 在10~30℃内, 苯的蒸气压符合 $\lg(p/\text{Torr}) = 7.960 - (1\ 780 \text{ K})/T$, 计算: (i) 苯的蒸发焓和(ii) 苯的正常沸点。

E4B.8(b) 在15~35℃内, 某液体的蒸气压符合 $\lg(p/\text{Torr}) = 8.750 - (1\ 625 \text{ K})/T$, 计算: (i) 液体的蒸发焓和(ii) 液体的正常沸点。

E4B.9(a) 当苯在1 atm和5.5℃凝固时, 其质量密度从 $0.879 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 变化为 $0.891 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔化焓为 $10.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算苯在1 000 atm时的凝固点。

E4B.9(b) 当一种液体($M = 46.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 在1 bar和-3.65℃凝固时, 其质量密度由 $0.789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 变为 $0.801 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 其熔化焓为 $8.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算该液体在100 MPa下的凝固点。

问 题

P4B.1 假设1 mol的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在正常沸点和1 atm外压下汽化, 计算水蒸气所做的功, 以及蒸发焓用于膨胀蒸气的比例。在正常沸点下水的蒸发焓是 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

P4B.2 固体二氧化硫的蒸气压与温度的关系可近似表示为 $\lg(p/\text{Torr}) = 10.591\ 6 - (1871.2 \text{ K})/T$, 液体二氧化硫的蒸气压与温度的关系可近似表示为 $\lg(p/\text{Torr}) = 8.318\ 6 - (1425.7 \text{ K})/T$ 。估算二氧化硫三相点的温度和压力。

P4B.3 在发现氟利昂-12(CF_2Cl_2)对地球臭氧层的危害之前, 它经常被用作发胶罐中的分散剂, 估算使用氟利昂-12的发胶罐在40℃时的压力, 40℃为一直处于阳光下的发胶罐所能承受的温度。氟利昂-12在正常沸点-29.2℃时的蒸发焓为 $20.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假定此值在所研究的温度范围内保持不变。

P4B.4 某液体在其正常沸点180 K时的蒸发焓为 $14.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 沸点时气相和液相的摩尔体积分别为 $115 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $14.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(a) 用克拉贝龙方程估算正常沸点时的 dp/dT ; (b) 若采用克劳修斯-克拉贝龙方程估算 dp/dT , 则结果

E4B.10(a) 在正常熔点下水的熔化焓为 $6.008 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熔融时摩尔体积的变化为 $-1.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算冰的正常熔点与标准熔点之间的差值。

E4B.10(b) 在正常沸点下水的蒸发焓为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 估算水的正常沸点与标准沸点之差。

E4B.11(a) 七月在洛杉矶, 中午时地面阳光照射的功率密度为 $1.2 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。假设所有辐射能都被吸收, 水的蒸发焓为 $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么, 50 m^2 的游泳池直接暴露在阳光下时最大失水率是多少?

E4B.11(b) 假设中午射到地面时阳光的功率密度为 $0.87 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, 那么面积为 1.0 ha ($1 \text{ ha} = 10^4 \text{ m}^2$) 的湖泊最大失水率是多少? 假定所有辐射能都被吸收, 水的蒸发焓为 $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E4B.12(a) 25℃时, 某含水的敞开容器置于一尺寸大小为 $5.0 \text{ m} \times 5.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}$ 的实验室内, 该温度时水的蒸气压为3.2 kPa。当系统达到平衡时, 如果没有通风, 空气中会有多少水? 对苯(蒸气压13.1 kPa)和汞(蒸气压0.23 Pa)又如何?

E4B.12(b) 在霜后严寒干燥的早晨, 气温为-5℃, 大气中水的分压降至0.30 kPa。水的升华焓为 $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 请问霜会升华吗? 提示: 用式(4B.10)计算在此温度下冰的蒸气压; 对于 p^* 和 T^* , 用三相点的值611 Pa和273.16 K。

E4B.13(a) 萘 C_{10}H_8 在80.2℃时熔化, 如果液体的蒸气压在85.8℃时为1.3 kPa, 在119.3℃时为5.3 kPa, 请用克劳修斯-克拉贝龙方程计算: (i) 蒸发焓, (ii) 正常沸点, (iii) 沸点处的蒸发焓。

E4B.13(b) 正己烷的正常沸点为69.0℃。估算其: (i) 蒸发焓; (ii) 25℃和60℃时的蒸气压。提示: 需要使用特鲁顿规则。

E4B.14(a) 估算50 bar压力下冰的熔点。假设这些条件下冰的质量密度约为 $0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 液态水的质量密度为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在正常熔点下水的熔化焓为 $6.008 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

E4B.14(b) 估算10 MPa压力下冰的熔点。假设这些条件下冰的质量密度约为 $0.915 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 液态水的质量密度为 $0.998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在正常熔点下水的熔化焓为 $6.008 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

的百分比误差是多少?

P4B.5 计算水在(a) 正常凝固点和(b) 正常沸点两侧的 $(\partial\mu/\partial T)_p$ 之差。熔化时的摩尔熵变为 $22.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 蒸发时的摩尔熵变为 $109.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(c) -5.0℃时冰与过冷水的化学势相差多少?

P4B.6 计算水在(a) 正常凝固点和(b) 正常沸点两侧的 $(\partial\mu/\partial p)_T$ 之差。0℃时冰和水的质量密度分别为 $0.917 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 100℃时水和水蒸气的质量密度分别为 $0.958 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $0.598 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。(c) 在1.2 atm和100℃时, 水蒸气的化学势比液态水大多少?

P4B.7 在正常凝固点234.3 K时汞的熔化焓为 $2.292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 熔化时摩尔体积的变化为 $0.517 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在什么温度下, 10 m高的汞柱(质量密度为 $13.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)底部开始凝结? 质量密度为 ρ 的液体中, 深度 d 处的压力为 $\rho g d$, 其中 g 为重力加速度($9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)。

P4B.8 假设25℃时 50.0 dm^3 干空气向保温烧杯中250 g的水

缓慢鼓泡, 计算液体最后的温度。水的蒸气压近似恒定为 3.17 kPa, 液体的热容为 $75.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假设出口气体温度仍为 25°C , 且水蒸气为完美气体。 25°C 时水的标准蒸发焓为 $44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。提示: 首先计算当 50.0 dm^3 空气从液体中冒出后其中 H_2O 的物质的量。

P4B.9 硝酸的蒸气压 p 随温度变化如下:

$\theta/^\circ\text{C}$	0	20	40	50	70	80	90	100
p/kPa	1.92	6.38	17.7	27.7	62.3	89.3	124.9	170.9

请给出硝酸的 (a) 正常沸点和 (b) 蒸发焓。

P4B.10 香芹酮 ($M = 150.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 是薄荷油的组分之一, 其蒸气压如下:

$\theta/^\circ\text{C}$	57.4	100.4	133.0	157.3	203.5	227.5
p/Torr	1.00	10.0	40.0	100	400	760

请给出香芹酮的 (a) 正常沸点和 (b) 蒸发焓。

P4B.11 (a) 从克拉贝龙方程出发, 导出一个类似于克劳修斯-克拉贝龙方程的表达式, 用于表示固体蒸气压随温度的变化。假定蒸气是一种完美气体, 固体的摩尔体积与气体的摩尔体积相比可忽略不计。(b) 在研究一氯甲烷的蒸气压时, A. Bah 和 N. Dupont-Pavlovsky [*J. Chem. Eng. Data*, **40**, 869(1995)] 得出低温下固体一氯甲烷的蒸气压数据如下:

T/K	145.94	147.96	149.93	151.94	153.97	154.94
p/Pa	13.07	18.49	25.99	36.76	50.86	59.56

估算 150 K 时一氯甲烷的标准升华焓。

P4B.12 焓变 dH 与压力变化 dp 和温度变化 dT 之间的关系可由 $dH = C_p dT + V dp$ 给出, 而克拉贝龙方程关联平衡时的 dp 和 dT 。因此, 依据这两个方程, 可研究两相平衡时焓随着温度变化沿着相界线的变化情况。(a) 证明: 沿着相界线上的焓变可表示为 $d\Delta_{\text{trs}}H = \Delta_{\text{trs}}C_p dT + (\Delta_{\text{trs}}H/T)dT$, 其中 $\Delta_{\text{trs}}H$ 为相变焓,

$\Delta_{\text{trs}}C_p$ 为相变的摩尔热容差。(b) 证明此式也可写成 $d(\Delta_{\text{trs}}H/T) = \Delta_{\text{trs}}C_p d\ln T$ 。提示: 首先从第二个式子开始, 可重排为第一个表达式, 这样指导比较容易。

P4B.13 “饱和蒸气法”测量蒸气压时, 温度 T 和压力 p 下体积为 V 的气体缓慢通过恒定温度 T 的液体。液体损失的质量 m 与蒸气压有关。(a) 如果液体的摩尔质量是 M , 导出液体蒸气摩尔分数的表达式 (提示: 假定是完美气体, 可以从压力、温度和体积得出输入气体的物质的量)。(b) 假定气体通过液体后仍保持在总压 P , 导出液体蒸气分压的表达式。(c) 证明蒸气压 p 为 $p = AmP/(1 + Am)$, 其中 $A = RT/MPV$ 。(d) 用饱和蒸气法测量香叶醇 ($M = 154.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 在 110°C 时的蒸气压, 当 760 Torr、 5.00 dm^3 的 N_2 被缓慢地通过热液后, 液体质量损失为 0.32 g, 计算香叶醇的蒸气压。

P4B.14 重力场中某液体的蒸气压随液面下深度的变化而变化, 这是由于上覆液体施加了静压力。质量密度为 ρ 的流体在深度 d 处的压力为 $\rho g d$, 其中 g 是重力加速度 ($9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)。对一摩尔质量为 M 的液体, 用式 (4B.2) 预测其蒸气压如何随深度而变化。估算 25°C 时 10 m 高水柱对蒸气压的影响。

P4B.15 “气压公式”, $p = p_0 e^{-a/H}$, 其中 $H = 8 \text{ km}$, 给出了压力 p 与海拔高度 a 的关系; p_0 是海平面上的压力, 假定为 1 atm。用这个表达式和克劳修斯-克拉贝龙方程, 导出液体的沸点与海拔高度的关系式 (提示: 沸点时蒸气压等于外压), 并计算水在海拔 3 000 m 处的沸点。水的正常沸点为 373.15 K, 标准蒸发焓为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

P4B.16 图 4B.1 给出了物质固相、液相和气相的化学势随温度的变化情况。它们都有负斜率, 但它们不太可能是图中所示的直线。导出这些线的曲率, 即化学势对温度的二阶导数。这个曲率值是否有什么限制? 对于水, 比较在正常沸点区域水的液相线与气相线的曲率。液体和气体的摩尔定压热容分别为 $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $33.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

主题4 纯物质的物理转变

综合题

I4.1 根据下列数据, 画出苯在其三相点 36 Torr 和 5.50°C 附近的相图: $\Delta_{\text{fus}}H = 10.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}}H = 30.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho(\text{s}) = 0.891 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho(\text{l}) = 0.879 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

I4.2 在研究甲苯的热物理性质时, R. D. Goodwin [*J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1565 (1989)] 给出了两个相界线的表达式。其中, 固-液相界线为

$$p/\text{bar} = p_3/\text{bar} + 1\,000(5.60 + 11.727x)x$$

式中 $x = T/T_3 - 1$, 三相点的压力和温度分别为 $p_3 = 0.436 \text{ 2 } \mu\text{bar}$ 和 $T_3 = 178.15 \text{ K}$ 。液-气相界线为

$$\ln(p/\text{bar}) = -10.418/y + 21.157 - 15.996y + 14.015y^2 - 5.012\,0y^3 + 4.733\,4(1-y)^{1.70}$$

其中 $y = T/T_c = T/(593.95 \text{ K})$ 。(a) 绘制固-液和液-气相界线; (b) 估算甲苯的标准熔点; (c) 估算甲苯的标准沸点 (需要计算机或计算软件); (d) 计算甲苯在标准沸点时的标准蒸发焓。已知在标准沸点时, 液体和蒸气的摩尔体积分别为 $0.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $30.3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

I4.3 蛋白质是氨基酸的聚合物, 可由各种分子相互作用形成有序结构。但是, 当条件改变时, 多肽链的紧密结构可坍塌变成随机的卷曲。这种结构变化可以看作在特征转变温度 (即熔化温度 T_m , 它随着分子链中间相互作用强度和数量的增加而增加) 时的一种相变。热力学可以预测将由氢键连接的双螺旋多肽展开成随机卷曲的温度 T_m 。如果一个多肽有 N 个氨基酸残基, 则 α -螺旋中有 $(N-4)$ 个氢键, α -螺旋是天然蛋白质中最常见的螺旋类型 (参见专题 14D)。因为链中的第一个残基和最后一个残基可自由移动, 所以 $(N-2)$ 个残基形成紧密的螺旋并且运动受限。基于此分析, $N \geq 5$ 的多肽去折叠时的摩尔吉布斯能可表示如下:

$$\Delta_{\text{unf}}G = (N-4)\Delta_{\text{hb}}H - (N-2)\Delta_{\text{hb}}S$$

式中 $\Delta_{\text{hb}}H$ 和 $\Delta_{\text{hb}}S$ 分别为多肽中氢键解离的摩尔焓和摩尔熵。(a) 验证解折叠的吉布斯能公式形式, 也就是说, 为什么焓项和熵项可分别写成 $(N-4)\Delta_{\text{hb}}H$ 和 $(N-2)\Delta_{\text{hb}}S$? (b) 证明 T_m 可以写成

$$T_m = \frac{(N-4)\Delta_{\text{hb}}H}{(N-2)\Delta_{\text{hb}}S}$$

(c) 对于 $5 \leq N \leq 20$ ，绘出对应的 $T_m/(\Delta_{hb}H/\Delta_{hb}S)$ 。当 N 为多少时， N 每增加 1 可使 T_m 变化小于 1%？

I4.4 作为常用化石能源天然气的重要组成部分，甲烷受到人们的特别关注，Friend 等已经发表了一篇关于甲烷热物理性质的综述 [D.G. Friend, J.F. Ely, H. Ingham, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 583 (1989)]，其中给出了描述液 - 气相界线的以下蒸气压力数据：

T/K	100	108	110	112	114	120
p/MPa	0.034	0.074	0.088	0.104	0.122	0.192
T/K	130	140	150	160	170	190
p/MPa	0.368	0.642	1.041	1.593	2.329	4.521

(a) 绘制液 - 气相界线；(b) 估算甲烷的标准沸点；(c) 计算在标准沸点时甲烷的标准蒸发焓。已知在标准沸点时液体和蒸气的摩尔体积分别为 $3.80 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $8.89 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

I4.5 金刚石是最坚硬的物质，也是迄今为止最好的热导体。因此，它被广泛地应用在需要强烈磨料的工业生产中。然而，人们很难从易得的碳的同素异形体（如石墨）来合成金刚石。为了说明这一点，可用下面的方法来估算 25℃ 时将石墨转变为金刚石所需的压力（即转化变为自发时的压力），目的是找出石墨 → 金刚石变化过程的 $\Delta_r G$ 与外压的关系式，然后确定吉布斯能变化为负值时的压力。(a) 导出下面这个在恒定温度下 $\Delta_r G$ 随压力变化的表达式：

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)_T = V_{m,d} - V_{m,gr}$$

式中 $V_{m,gr}$ 是石墨的摩尔体积， $V_{m,d}$ 是金刚石的摩尔体积。(b) 处理前一表达式的难点是 V_m 与压力有关。该依赖性可如下处理：假设 $\Delta_r G$ 是压力的函数，并在 $p = p^\circ$ 附近形成泰勒展开式：

$$\Delta_r G(p) = \Delta_r G(p^\circ) + \overbrace{\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)}^A_{p=p^\circ} (p - p^\circ) + \frac{1}{2} \overbrace{\left(\frac{\partial^2 \Delta_r G}{\partial p^2}\right)}^B_{p=p^\circ} (p - p^\circ)^2$$

式中在 $p = p^\circ$ 处求导数，消除二阶项后面的部分。根据 (a) 部分中的表达式，使用 p° 处的摩尔体积可求得 $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)$ ；利用固体的等温压缩系数 $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ 可求得 $\left(\frac{\partial^2 \Delta_r G}{\partial p^2}\right)$ 。利用等温压缩系数的定义式，证明等温下有

$$\frac{\partial^2 \Delta_r G}{\partial p^2} = \frac{\partial}{\partial p} (V_{m,d} - V_{m,gr}) = -\kappa_{T,d} V_{m,d} + \kappa_{T,gr} V_{m,gr}$$

式中 $\kappa_{T,d}$ 和 $\kappa_{T,gr}$ 分别是金刚石和石墨的等温压缩系数。(c) 将 (a) 和 (b) 的结果代入 (b) 中 $\Delta_r G(p)$ 的表达式，得到用等温压缩系数和摩尔体积表示的 $\Delta_r G(p)$ 的表达式。(d) 在 1 bar 和 298 K 时，石墨转变为金刚石的 $\Delta_r G$ 是 $+ 2.867 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。使用以下数据，估算转变为自发时的压力。假定 κ_T 与压力无关。

	石墨	金刚石
$V_s(1 \text{ bar 时}) / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.444	0.284
$\kappa_T / \text{kPa}^{-1}$	3.04×10^{-8}	0.187×10^{-8}