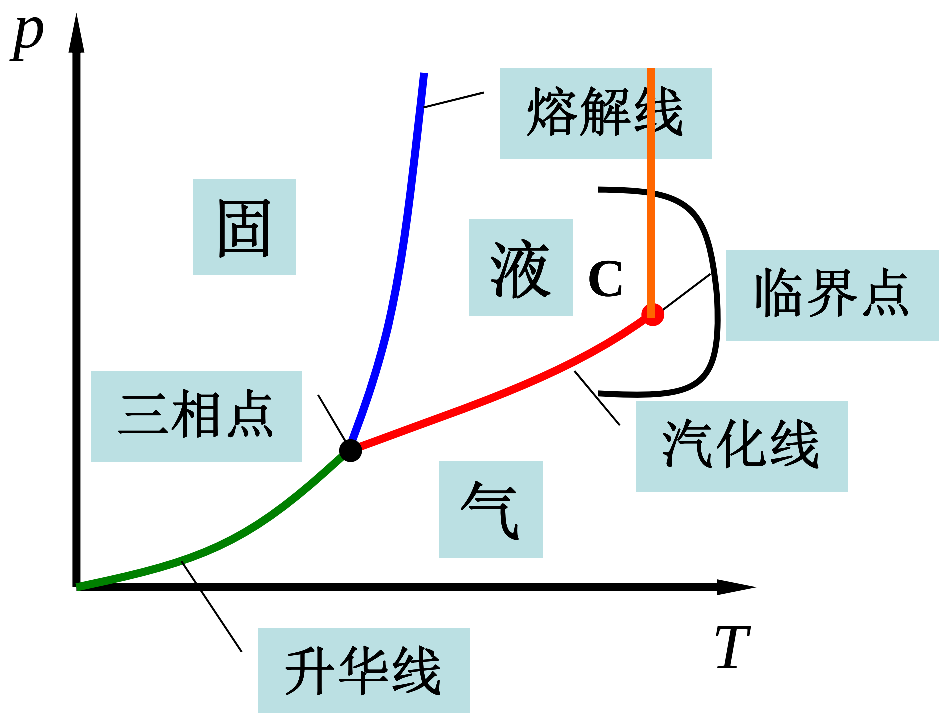
3.4 单元复相系的平衡性质

1. 单元三相系相图的特点



气液固三相相图

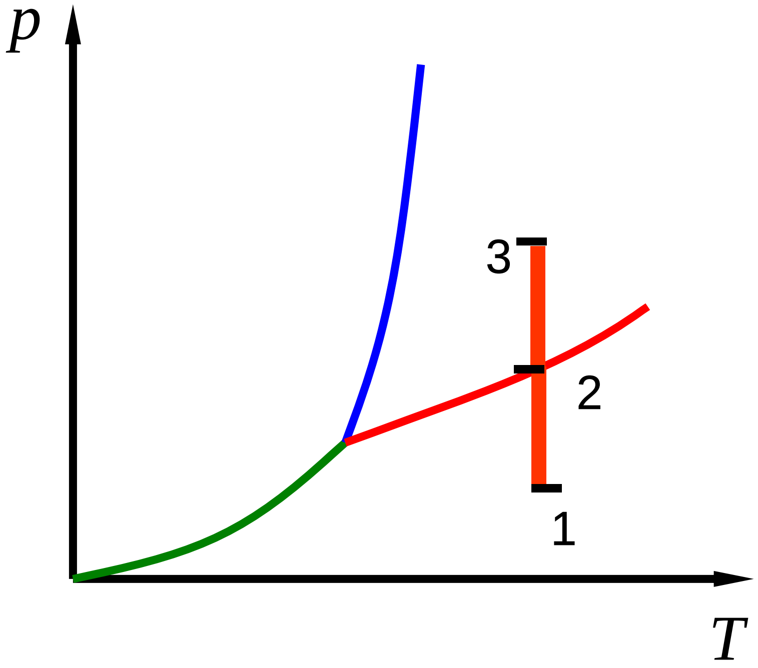
三个单相区：固、液、气。一相单独存在。温度和压强可独立变化。

三条两相平衡曲线：两相平衡共存，温度和压强只有一个独立。

三相点：三相平衡共存，温度和压强完全确定。

临界点：汽化线终点，温度高于此点，无液相。绕过此点，液气两相可连续转变，无两相共存阶段。

气→液相变



点 1 汽相，
点 2 汽-液相平衡，
点 3 液相。

开始系统处在气相1点（p，T）

T不变，增加p，系统状态沿直线1—2变化

与汽化线相交于点2时开始有液体凝结，并放出热量（相变潜热）。在点2汽液两相平衡共存，保持T和p不变，直到系统全部转变为液相。

继续保持T不变，增加p。其状态沿直线2—3变化。

2. 单元相图的热力学理论解释

① 单相区。　单相区域内T和p是独立的状态参量

② 两相共存，平衡相变。

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T,$$
$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p,$$
$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p).$$

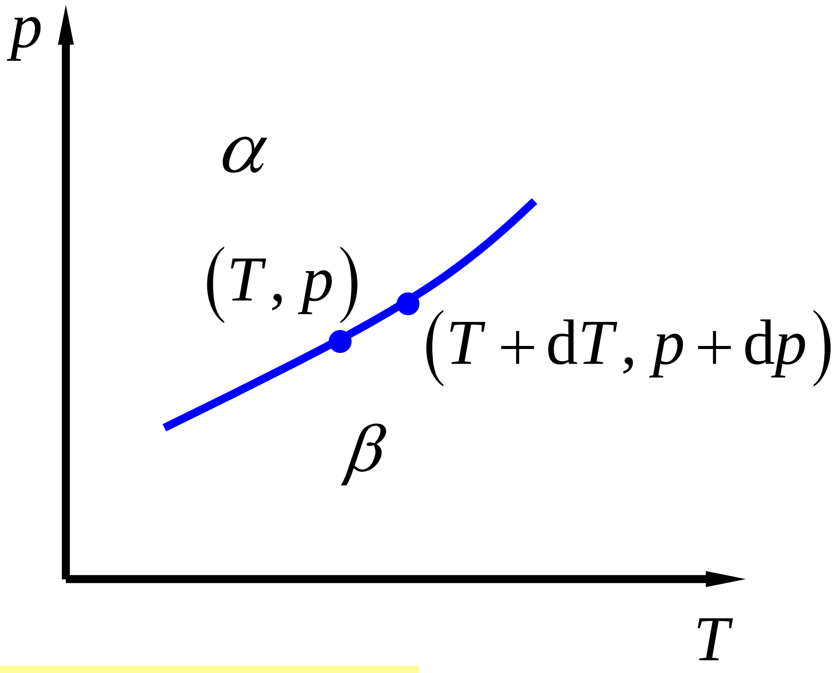
在平衡曲线上两相以任意比例共存。整个系统的吉布斯函数不变。T和p两个参量中只有一个可以独立改变。

③ 三相共存

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = T,$$
$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = p,$$
$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T, p) = \mu^{\gamma}(T, p).$$

三相点有确定的T，p

3. 两相平衡曲线斜率——克拉珀龙方程



相平衡曲线上

$$\mu^{\alpha}(T,p)=\mu^{\beta}(T,p),$$

$$\mu^{\alpha}(T+dT,p+dp)=\mu^{\beta}(T+dT,p+dp)$$

相减 $\qquad d\mu^{\alpha}=d\mu^{\beta}$

$$d\mu=-S_m dT+V_m dp$$

$$-S_m^{\alpha}dT+V_m^{\alpha}dp=-S_m^{\beta}dT+V_m^{\beta}dp$$

$$\left(V_m^{\alpha}-V_m^{\beta}\right)dp=\left(S_m^{\alpha}-S_m^{\beta}\right)dT$$

$$\frac{dp}{dT}=\frac{S_m^{\alpha}-S_m^{\beta}}{V_m^{\alpha}-V_m^{\beta}},$$

定义相变潜热 $L=T(S_m^{\beta}-S_m^{\alpha}),$

$$\boxed{\frac{dp}{dT}=\frac{L}{T(V_m^{\beta}-V_m^{\alpha})}}$$

克拉珀龙方程

决定平衡曲线斜率

4. 蒸气压方程

饱和蒸气 与凝聚相（固相或液相）达到平衡的蒸气

由克拉珀龙方程，$V^{\beta} >> V^{\alpha}$忽略凝聚相体积V^{α}

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV_m^{\beta}}, \qquad pV_m^{\beta} = RT$$

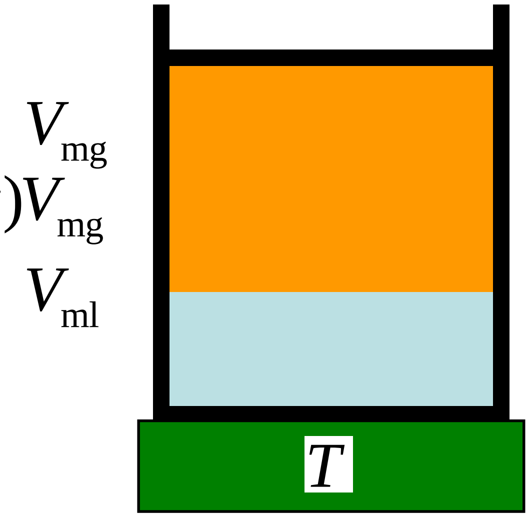
$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T}\frac{p}{RT} = \frac{Lp}{RT^2} \qquad \frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2}dT$$

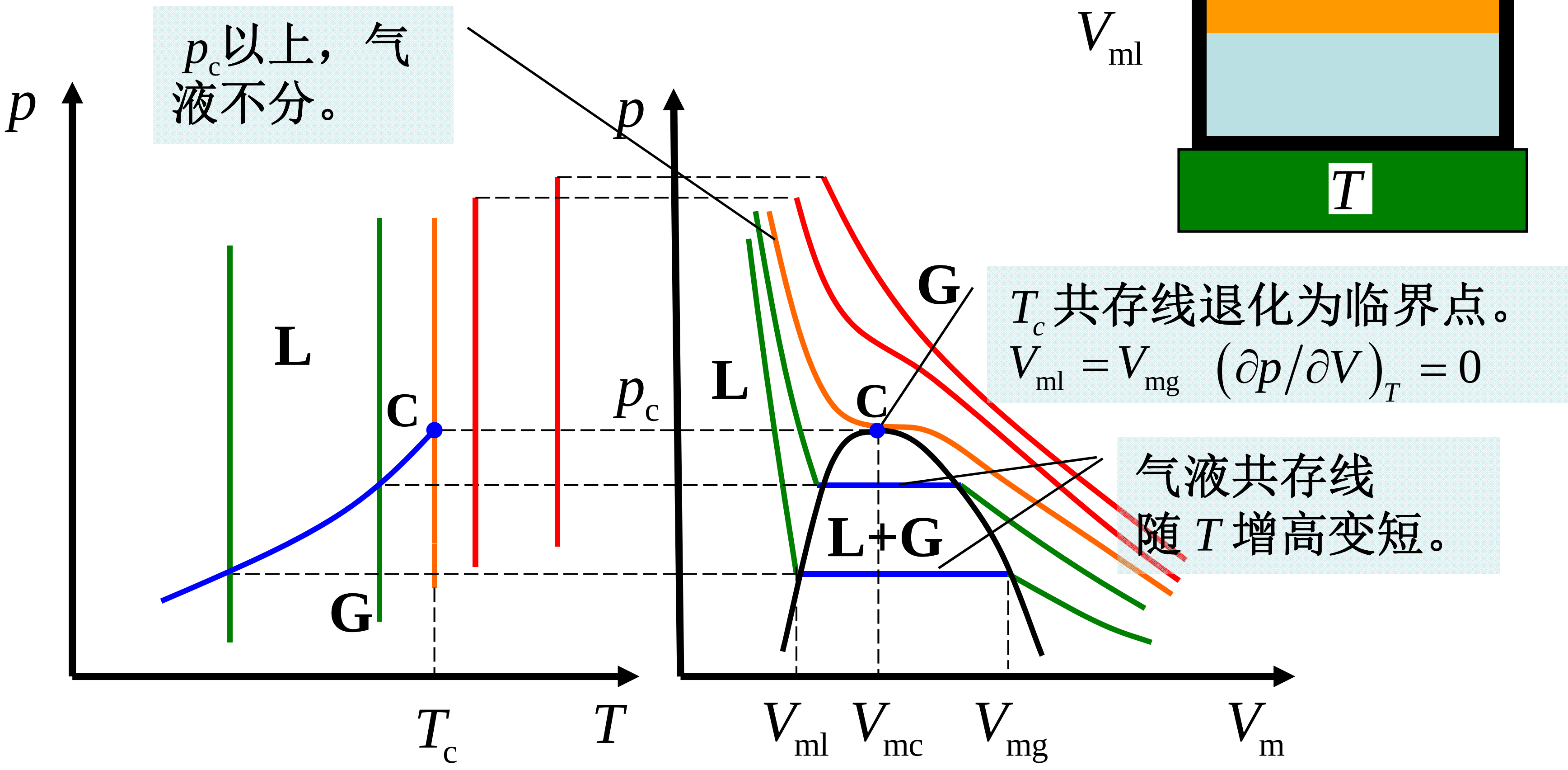
$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A$$

§3.5 临界点和气液两相的转变

1. CO_2气液相变的实验等温线

$$V_m = xV_{ml} + (1-x)V_{mg}$$





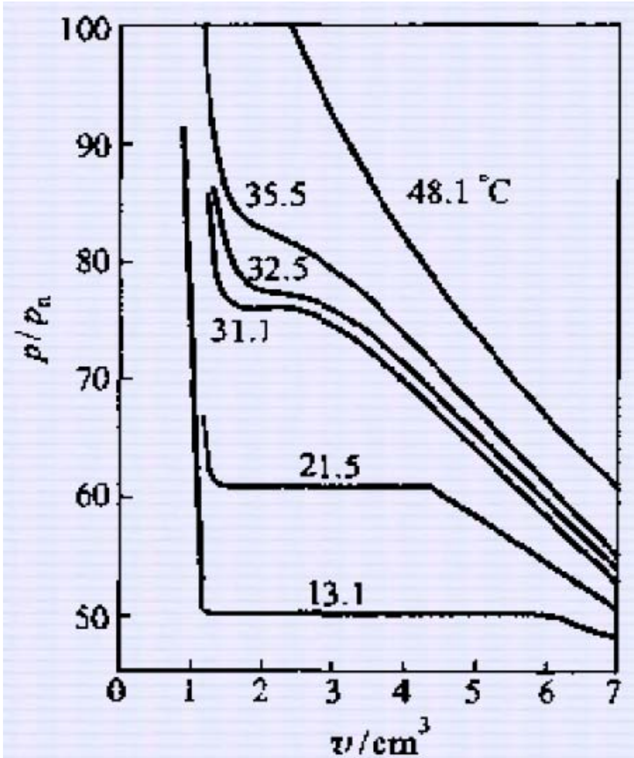
① **$T<T_C$，等温线包括三段：**

左边的一段几乎与p轴平行，代表液相；右边的一段代表气相；中间的一段是与v轴平行的直线，代表液、气共存的状态 。

水平段随温度的升高而缩短，说明液，气相的比容随温度升高而接近。当温度达到某一极限温度时，水平段的左右端重合。这时两相的比容相等，两相的其它差别也不再存在，物质处在液，气不分的状态。这一极限温度就是临界温度T_C。

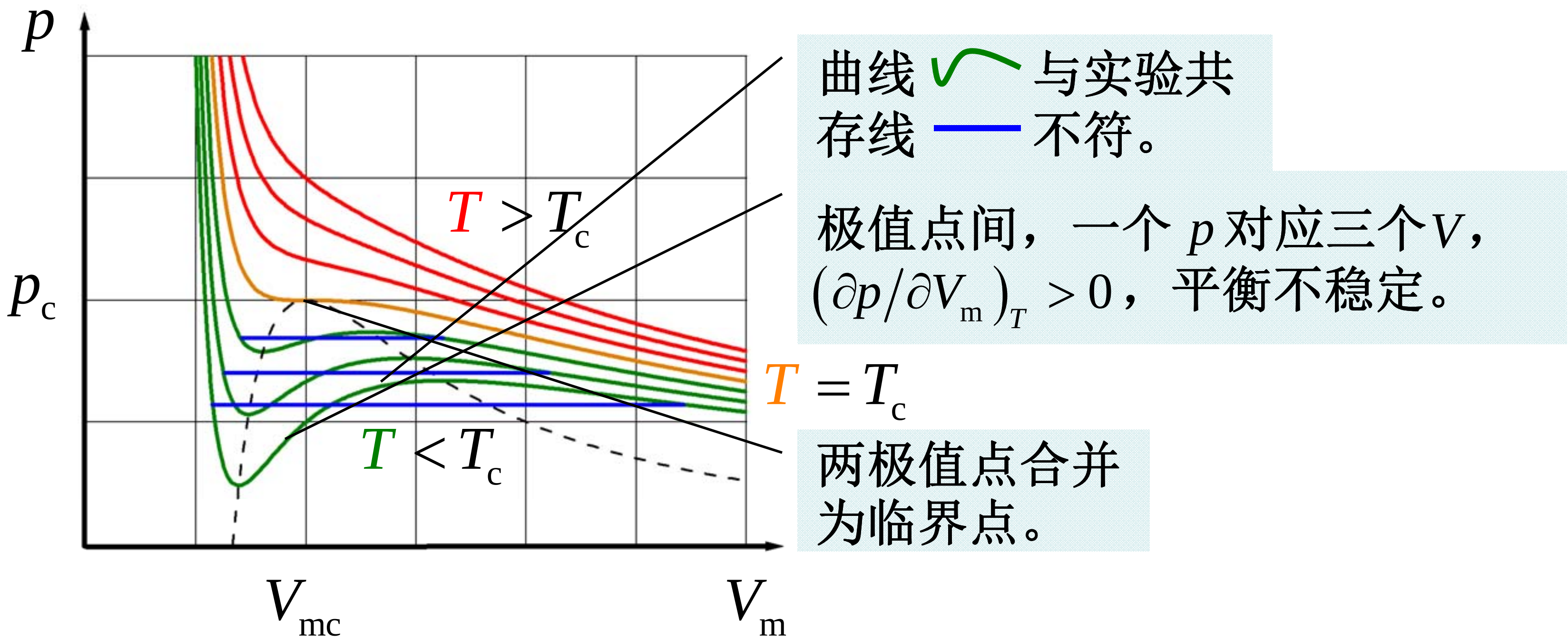
② **$T=T_C$，临界温度等温曲线**

③ **$T>T_C$，气相等温线**



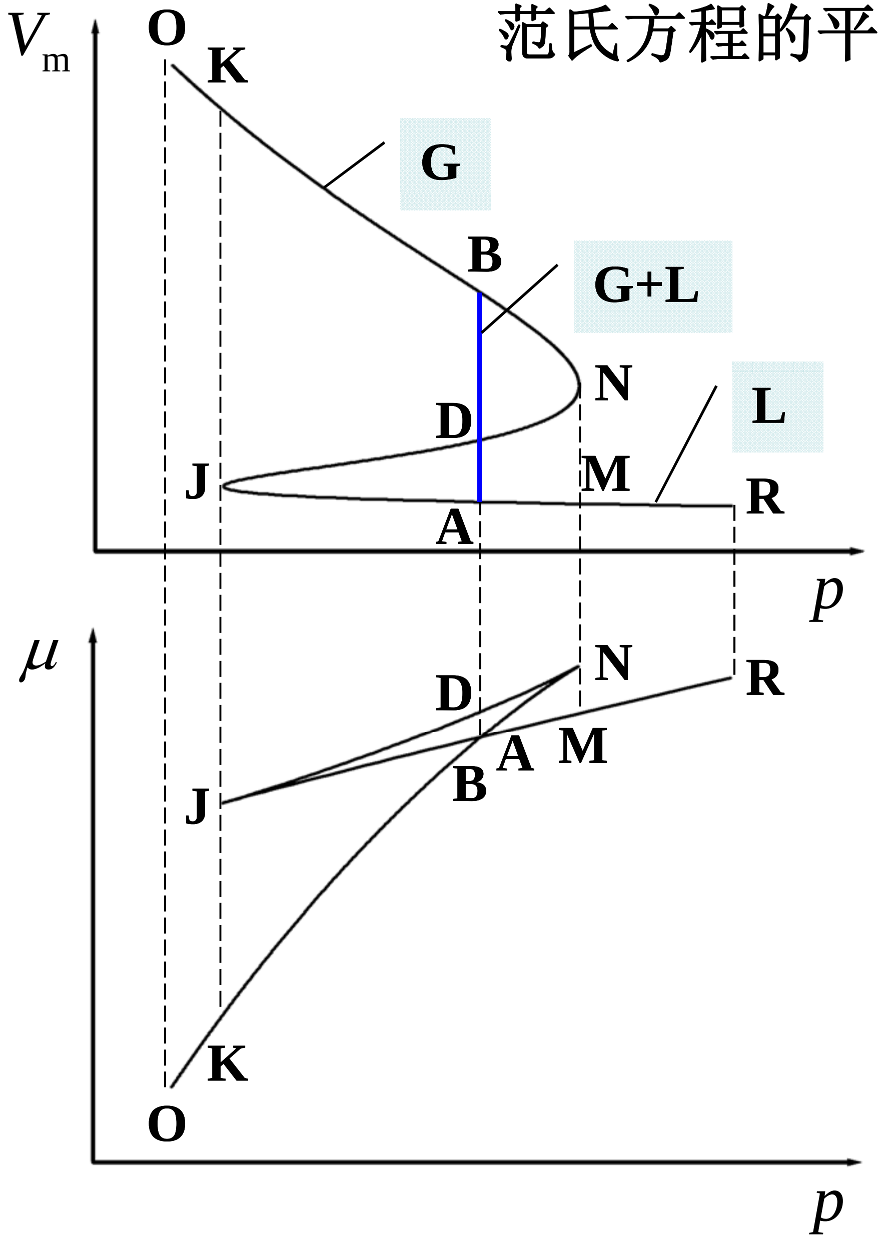
2. 范氏气体等温线

$$\left(p+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^{2}}\right)\left(V_{\mathrm{m}}-b\right)=RT$$



范氏方程能近似描述系统的气相或液相，但不能描述气液平衡共存状态。

能量分析



范氏方程的平衡曲线 $\mu_B(T,p)=\mu_A(T,p)$

$$d\mu=-S_m dT+V_m dp$$

$$dT=0 \qquad \mu=\mu_O+\int_{p_O}^{p}V_m dp$$

NDJ段： G_m 最大 不稳定

OKBAMR段： G_m 最小 稳定

BN段： 亚稳 过饱和蒸气

JA段： 亚稳 过热液体

$$\mu_A=\mu_B \qquad \int_{BNDJA}V_m dp=0$$

$$A_{BND}=A_{DJA}$$

麦克斯韦等面积法则

范氏气体临界点的确定

极小点 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_T = 0$ $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_{\mathrm{m}}^2}\right)_T > 0$ 极大点 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_T = 0$ $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_{\mathrm{m}}^2}\right)_T < 0$

拐点 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right)_T = 0$ $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_{\mathrm{m}}^2}\right)_T = 0$ $\left(p + \frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)\left(V_{\mathrm{m}} - b\right) = RT$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m{}^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m{}^3} = 0 \qquad \frac{RT}{(V_m - b)^2} = \frac{2a}{V_m{}^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m{}^4} = 0 \qquad \frac{2RT}{(V_m - b)^3} = \frac{6a}{V_m{}^4}$$

相除 $V_{mc} = 3b$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_{mc} = 3b$$

$$\boxed{\frac{RT_c}{p_c V_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.667}$$

临界系数

范氏物质系统有相同的临界系数。

3. 对应态定律

引进新变量 $t^* = \dfrac{T}{T_C},\ p^* = \dfrac{p}{p_C},\ v^* = \dfrac{V_m}{V_{mC}}$

$$\boxed{\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right)\left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}t^*}$$

范氏对比方程

对应态定律 各种气（液）体的对比方程相同，与具体物性无关。

作业：p106

3.5题，3.7题，

3.8题，3.9题。