§3.8 热力学第二定律在单组分系统相平衡中的应用

1. 克拉佩龙方程

$$\mathrm{B}(\alpha, T, p) \xrightleftharpoons{\text{平衡}} \mathrm{B}(\beta, T, p)$$

$$G_{\mathrm{m}}(\alpha) \quad = \quad G_{\mathrm{m}}(\beta)$$

根据吉布斯函数判据式

$$\mathrm{d}G_{T,p} \le 0 \begin{pmatrix} <\text{自发} \\ =\text{平衡} \end{pmatrix}$$

$$\mathrm{B}(\alpha, T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) \xrightleftharpoons{\text{平衡}} \mathrm{B}(\beta, T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p)$$

$$G_{\mathrm{m}}(\alpha) + \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}(\alpha) = G_{\mathrm{m}}(\beta) + \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}(\beta)$$

将基本方程式用于每一相

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}(\alpha) = -S_{\mathrm{m}}(\alpha)\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}(\alpha)\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}(\beta) = -S_{\mathrm{m}}(\beta)\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}(\beta)\mathrm{d}p$$

$$\because \ \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}(\alpha) = \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}(\beta) \qquad \therefore -S_{\mathrm{m}}(\alpha)\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}(\alpha)\mathrm{d}p = -S_{\mathrm{m}}(\beta)\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}(\beta)\mathrm{d}p$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S_{\mathrm{m}} = S_{\mathrm{m}}(\beta) - S_{\mathrm{m}}(\alpha)$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m}}(\beta) - V_{\mathrm{m}}(\alpha)$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S_{\mathrm{m}} \mathrm{d}T = \Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\mathrm{m}} \mathrm{d}p$$

得 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_{\alpha}^{\beta} S_{\mathrm{m}}}{\Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\mathrm{m}}}$ 或 $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \dfrac{\Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\mathrm{m}}}{\Delta_{\alpha}^{\beta} S_{\mathrm{m}}}$

1. 克拉佩龙方程

$$\Delta_\alpha^\beta S_m = S_m(\beta) - S_m(\alpha)$$

$$\Delta_\alpha^\beta V_m = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$$

$$\Delta_\alpha^\beta S_m \mathrm{d}T = \Delta_\alpha^\beta V_m \mathrm{d}p$$

得 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m}$ 或 $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \dfrac{\Delta_\alpha^\beta V_m}{\Delta_\alpha^\beta S_m}$

$$\because \Delta_\alpha^\beta S_m = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T}$$

$$\therefore \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T\Delta_\alpha^\beta V_m}$$

称克拉佩龙方程，表示纯物质两相平衡时压力与温度变化的函数关系

讨论：●在蒸发、升华过程中，平衡压力p即为温度为T时的饱和蒸汽压。

●熔化、晶型转变过程克拉佩龙方程常改写为

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m}\mathrm{d}p$$

近似认为 $\Delta_s^l V_m$, $\Delta_s^l H_m$ 与温度、压力无关，

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m}(p_2 - p_1)$$

4.47 汞Hg在100 kPa下的熔点为-38.87°C，此时比熔化焓 $\Delta_{fus}h$=9.75J/g；液态汞和固态汞的密度分别为 $\rho(\mathrm{l})=13.690\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$ $\rho(\mathrm{s})=14.193\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$

求:（1）压力为10MPa下汞的熔点；

（2）若要汞的熔点为-35°C，压力需增大多少。

解(1)据克拉佩龙方程，外压与熔点的关系为

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m}(p_2-p_1)$$

$$\Delta_s^l H_m=M(\mathrm{Hg})\cdot\Delta_{fus}h \qquad \because \rho=\frac{m}{V}=\frac{m/M}{V/M}=\frac{n}{V/M}=\frac{M}{V/n}=\frac{M}{V_m} \quad \therefore V_m=\frac{M}{\rho}$$

$$\Delta_s^l V_m=V_m(\mathrm{l})-V_m(\mathrm{s})=M(\mathrm{Hg})\left(\frac{1}{\rho(\mathrm{l})}-\frac{1}{\rho(\mathrm{s})}\right)=M(\mathrm{Hg})\left(\frac{1}{13.690}-\frac{1}{14.193}\right)\times10^{-6}\mathrm{m^3\cdot g^{-1}}$$

$$=M(\mathrm{Hg})\times2.589\times10^{-9}\mathrm{m^3\cdot g^{-1}}$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{[1/\rho(\mathrm{l})-1/\rho(\mathrm{s})]}{\Delta_{fus}h}(p_2-p_1)=\frac{(1/13.690-1/14.193)\times10^{-6}}{9.75}(10^7-100\times10^3)$$

$$T_2=(1.0027\times234.28)\ \mathrm{K}=234.91\ \mathrm{K}$$

(2) $$p=p_1+\frac{\Delta_s^l H_m}{\Delta_s^l V_m}\ln\frac{T}{T_1}=\left(100\times10^3+\frac{9.75}{2.589\times10^{-9}}\ln\frac{238.15}{234.28}\right)\mathrm{Pa}=61.8\ \mathrm{MPa}$$

2．克劳修斯-克拉佩龙方程(液-气、固-气平衡的蒸气压方程)

若达蒸发平衡 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}V_{\mathrm{m}}}$

讨论: (1) $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}>0,\ \Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}V_{\mathrm{m}}=V_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})-V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})>0$

故 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T>0$ 表明温度升高，液体的饱和蒸气压增大。

(2)在远低于临界温度下， $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}V_{\mathrm{m}}=V_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})-V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})\approx V_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})$

若饱和蒸气近似满足理想气体状态方程，$V_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})=RT/p$ 得

$\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{p\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{RT^2}$ 即 $\dfrac{\mathrm{d}p}{p}=\dfrac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{RT^2}\mathrm{d}T$ 克-克方程的微分式

(3)若在两不同温度间 $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}$ 可视为定值

定积分 $\ln\dfrac{p_2}{p_1}=-\dfrac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)$ 不定积分: $\ln p=-\dfrac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{RT}+C$

适用于液-气、固-气两相平衡

2．克劳修斯-克拉佩龙方程(液-气、固-气平衡的蒸气压方程)

例：液态的磷在不同温度下的饱和蒸气压见下表：

T/K	349.8	401.2
p/Pa	133.3	1333

（1）计算液态磷的标准摩尔气化焓；
（2）已知三相点的温度为317.3 K，计算这时的饱和蒸气压；

解：（1）由克-克方程 $\ln\dfrac{p(T_2)}{p(T_1)}=\dfrac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$ 得

$$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}=52.27\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

（2）由于三相点的温度为317.3 K时，根据克-克方程得，

$$\ln\frac{p_2}{133.3\mathrm{Pa}}=\frac{52.27\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}\left(\frac{1}{349.8\mathrm{K}}-\frac{1}{317.3\mathrm{K}}\right)$$

$$p_2=21.20\ \mathrm{Pa}$$