

# 物 理 化 学

下 册

化 学 教 研 组 编

西 安 交 通 大 学

1962. 8

# 下册目录

第五章 相平衡	239—334
15. 相律及其应用	239
15a. 相律的目的及其推证	239
15b. 相律的意义及其应用举例	241
16. 单元系的相平衡	244
16a. 单元系的两相平衡——Clapeyron-Clausius 方程式	244
16b. 单元系——水——的状态图	251
*16c. 多晶转变	253
16d. 相变自由能和温度、压力的关系	256
*16e. $\lambda$ —转变	259
17. 二元系的相平衡	261
17a. 溶液—纯蒸汽平衡	261
17b. 溶液—混合蒸汽平衡	267
*17c. 溶液—纯晶体平衡	271
*17d. 溶液—混合晶平衡	278
18. 二元凝聚系的状态图	281
18a. 二元状态图概论	281
18b. 有限互溶双液系的溶解度	285
18c. 低共熔混合物系	289
18d. 連續固溶体	292
18e. 有限固溶体	296
18f. 化合物的形成	300
18g. 有液相分层的二元系	304
18h. 固态转变	306
18i. 二元状态图实例	310
*18j. 二元自由能—組成图	314

18k.	状态图的实验制定	321
*18l.	几条检定二元状态图的规则	326
19.	三元系的状态图	327
*19a.	三元系状态图概论	327
*19b.	三元低共熔混合物	329
<b>第六章 表面化学</b>		<b>335—378</b>
20.	表面自由能	335
20a.	表面自由能——表面张力	335
20b.	以曲面分界的力学平衡条件——毛细管压力	337
20c.	表面张力的测定	339
20d.	液体的表面张力和温度的关系	341
20e.	液体的表面张力和化学组成的关系	342
20f.	溶液的表面张力	345
20g.	液-液界面张力, 乳化作用	346
20h.	接触角, 润湿作用	350
21.	新相生成时表面自由能的作用	353
21a.	蒸汽压和曲率的关系; 蒸汽的过冷和液体的过热	353
21b.	从蒸汽中成核的热力学	355
21c.	分散度对晶体熔点的影响, 液体的过冷	358
21d.	分散度对晶体溶解度的影响, 溶液的过饱和	360
22.	吸附现象	362
22a.	溶液表面上的吸附——Gibbs 吸附等温式	362
22b.	气体在固体上的吸附	366
22c.	物理吸附和化学吸附	369
22d.	吸附等温式	371
22e.	固体在溶液中的吸附	375
<b>第七章 电化学</b>		<b>379—448</b>
23.	电解质溶液	379
23a.	弱电解质电离平衡	379
23b.	水的电离和 pH 值	381

23c.	强电解质溶液	383
*23d.	离子活度和活度系数	384
24.	电迁移和电导	387
24a.	电学量的单位——国际单位制	387
24b.	电解质溶液的导电机构	388
24c.	Faraday 电解定律	389
24d.	电迁移现象和电输数	391
24e.	迁移数的测定和数据	392
24f.	电导及其测量	396
24g.	电解质溶液的当量电导	398
24h.	电导和浓度的关系	401
*24i.	电导和离子运动速度的关系, 离子淌度	403
24j.	电导和温度的关系	405
24k.	电导的应用	406
24l.	熔融电解质的电导	407
25.	可逆电池	409
25a.	研究可逆电池的需要	409
25b.	电极及其可逆性	411
25c.	电极的分类	414
25d.	可逆电池及其电动势的测定	416
25e.	标准电极位	420
*25f.	标准电极位的获得	424
25g.	液接电位	426
25h.	浓差电池	428
25i.	可逆电池的应用	431
25j.	熔盐电池	434
26.	不可逆电极过程	437
26a.	极化和过电位	437
26b.	浓差极化	439
26c.	电化极化	441
26d.	阴极电极过程——金属的电积和分离	445
26e.	金属的电化腐蚀	447

第八章 化学动力学基础.....449 - 487

27. 动力学的基本概念.....	449
27a. 动力学的研究目的.....	449
27b. 化学反应速度和質量作用定律.....	450
28. 速度过程的經驗处理.....	452
28a. 反应速度式和有級数的反应.....	452
28b. 有級数反应的数学处理.....	454
28c. 反应級数的測定.....	461
28d. 反应速度和溫度的关系.....	463
28e. 单元反应的活化能的解釋.....	466
29. 速度过程的理論处理.....	467
29a. 单元反应的速度理論——碰撞理論.....	467
29d. 单元反应的速度理論——过渡态理論.....	471
29e. 反应机理的探索.....	474
30. 鏈反应.....	476
30a. 直鏈反应.....	476
30b. 枝鏈反应——气体的燃燒和爆炸.....	479
31. 复相反应.....	482
31a. 液体—固体反应.....	482
31b. 气体—固体反应；金屬的化学腐蝕.....	485

## 第五章 相平衡

### 15. 相律及其應用

#### 15a. 相律的目的及其推証

在 §16 中曾經指出，体系的平衡态可用指定其独立的內定性質（或称强度变量）的办法来規定。若至少需用  $f$  个强度量始能規定一个体系的平衡态，我們便說該体系有  $f$  个自由度。例如一个純物質的单相系，一般只要定指它的溫度和压力，其平衡态便被規定，所以它的自由度为 2。又如为規定由  $N$  种物种所构成的单相系的平衡态，除应指明它的溫度、压力外，还要指出  $N-1$  个濃度变数以規定其組成，所以它的自由度数是  $N-1+2=N+1$ 。对于有相变化和化学反应發生的体系，它的自由度数是远沒有上述諸例那样直觀，但也不难根据平衡的一般考虑而总结出一个确定自由度数的規律，此規律就是相律，它是 1875 年由 Gibbs 首先得到的。下面是它的推証。

考虑一个由  $N$  种物質所构成的包含  $\phi$  个相的复相系。設各相都有均匀的溫度、压力和濃度，且諸相間已建立了热平衡和力学平衡，此外再假定（这些假定以后可以消除）

- (i) 每一相里都存在  $N$  种物种，
- (ii) 体系只受溫度、压力两个外界因素影响。

在这些假定下可知：若无相变化和化学反应發生，則規定每一相的濃度需用  $N-1$  个濃度变数， $\phi$  个相共需  $\phi(N-1)$  个濃度变数，再加溫度、压力两个变数（因各相間建立了热平衡和力学平衡，故各相有相同的溫度和压力），得复相系的总变数是

$$\phi(N-1)+2.$$

但当体系內有相变化或化学反应發生并建立平衡时，則下述平衡条件必須滿足：

相平衡条件：



$$f = K + n - \phi \quad (15.3)$$

不过通常的体系都只受温度、压力的影响，所以  $n > 2$  的情况今后都不討論。有时在温度和压力两个变量之中，或因其中一个被維持恆定，或因某一个虽有变化，但它对体系的平衡性质的影响極小而可略去不計（例如凝聚系中可忽略压力的影响），此时都可取  $n$  为 1。

### 15b. 相律的意义及其应用举例

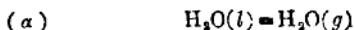
从静态观点看，自由度  $f$  是規定体系的平衡态所需的最少的强度变数（即体系的独立变数），从变动观点看， $f$  是在不破坏体系内原有的相数的条件下能在一定范围内独立变动的强度变数。这两种解释的一致性，讀者自能体会。

自由度是研究体系的平衡性质的重要数据之一。知道了体系的自由度  $f$ ，便能对该体系的平衡行为作出一般的論断。相律的最重要意义在于：毋需詳尽了解体系的个性，而只依靠它的组份数  $K$  和共存相数  $\phi$  便能推定它的自由度  $f$ 。

因为自由度不可能是負数，它最小只能是零。所以按相律可以推断：一个只受  $T$ 、 $P$  两个因素影响的  $K$  组份体系，最多共存相数只可能是  $K + 2$ （相当于  $f = 0$ ），若共存相数减少一个，则自由度便增加一个。但因相数不可能小于 1，故自由度的最大数只能是  $K + 1$ （相当于  $\phi = 1$  的单相系）。例如对单元系說，最多只能有三相共存，此时  $f = 0$ ，体系沒有自由度（下面即可看到，这在状态图上就是一个三相点）。若单元系仅有一个相，则  $f$  取得最大值为 2。对多元系可依此类推。注意上面說的单元系最多只能有三相共存，但不可誤解为单元系只可能有三种相。例如水除一个气相和一个液相（有时一种物质也可能有兩种液相，如氮）以外，据現在知道还有七种晶型不同的冰，每种晶型都是—种固相。相律只說在此九相之間，平衡共存时不可能多于三相，至于是其中哪三个相平衡共存，以及有几个三相共存，这些問題相律都不解答。

为了进一步說明相律的重要性及其应用，再考查下面几个例子：

#### (1) 水—水蒸汽平衡：



此时  $K = 1$ ， $\phi = 2$ ，故  $f = K + 2 - \phi = 1 + 2 - 2 = 1$ 。这就是說，水—汽平衡共存系的温度和压力兩变量中（純粹相无独立的濃度变数），只有一个能独立变动。在指定温度下，体系就有特定的平衡压力（即水的饱和蒸汽

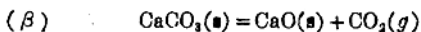


压)，或在指定外压下，水就有特定的沸点（沸点是蒸汽压等于外压的温度）。若温度与压力都随意指定，则将出现或是蒸汽过饱和（例如在  $100^{\circ}\text{C}$ ， $1.1\text{atm}$ ）或是水过热（例如  $150^{\circ}\text{C}$ ， $1\text{atm}$ ）的情况，此时水-汽共存的平衡都要受到破坏。事实上若把水-汽平衡（ $\alpha$ ）作为复相化学平衡处理，也能达到同样的结论：在蒸汽为理想气体的假定下，则平衡（ $\alpha$ ）的平衡常数就是水的饱和蒸汽压  $p_{\text{H}_2\text{O}}$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\alpha}(T)$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$  只是温度函数，即表明平衡系的压力和温度两者之间仅有一个能独立变动。

(2) 石灰石的热解平衡：



设  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaO}$  间不形成固溶体，则  $K = N - R = 3 - 1 = 2$ ， $\phi = 3$ ，而  $f = K + 2 - \phi = 2 + 2 - 3 = 1$ 。即温度、压力两者之间也只有一个能独立变动。借化学平衡理论的分析也能达到同样的结果。设  $\text{CO}_2$  为理想气体，则反应（ $\beta$ ）的平衡常数就是  $\text{CaCO}_3$  的分解压，它仅是温度的函数，

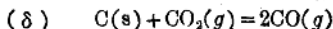
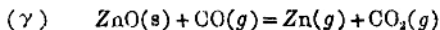
$$p_{\text{CO}_2} = K_{\beta}(T)$$

即指定温度下，平衡系的压力（即  $\text{CO}_2$  的分压力）就被固定，或者若希望  $\text{CaCO}_3$  能在指定外压下恒稳地分解出  $\text{CO}_2$ （即要求  $\text{CO}_2$  的平衡压力等于外压），是和要求水在指定外压下沸腾一样，只能在某一特定温度上实现（见例 174 页例 12.10）。

(3) 用碳还原氧化锌：

这是在 § 14 d 里曾经研究过的例子，分下面两种情形讨论。

(i) 无液态锌出现：体系内有  $\text{ZnO}(\text{s})$ 、 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{Zn}(\text{g})$  五种物种（ $N = 5$ ），二个独立反应（ $R = 2$ ），例如用下面两个独立反应



和三个相（不互溶的固体  $\text{ZnO}$  和  $\text{C}$  及含  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  与  $\text{Zn}$  蒸汽的气相）。因反应最初只有  $\text{ZnO}(\text{s})$  和  $\text{C}(\text{s})$ ，故平衡气相中每有一克原子锌，必有一克原子化合态（成为  $\text{CO}_2$  或  $\text{CO}$ ）的氧，从而有下述一个额外约束条件（ $R' = 1$ ）

$$p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} + \frac{1}{2} p_{\text{CO}_2}$$

据此，体系的组份数为， $K = N - R - R' = 5 - 2 - 1 = 2$ 。又  $\phi = 3$ ，故  $f = K + 2 - \phi = 2 + 2 - 3 = 1$ 。即在任意的温度  $T$  下，平衡的总压力和蒸汽的组成就有定值，或者说若在指定压力下蒸馏  $Zn$  和  $C$  的固体混合物，则“沸腾”（有如水的沸腾或石灰石的分解）只能在某一特定温度  $T$  下实现，且蒸馏出的气体混合物的组成也是定值。

事实上基于对平衡的具体分析也可达到同样的结论。本体系的平衡态是由  $p$ 、 $T$ 、 $p_{Zn}$ 、 $p_{CO}$ 、 $p_{CO_2}$  五个变数规定，这五个变数受到下列四个方程的约束：

$$p_{Zn} = p_{CO} + \frac{1}{2} p_{CO_2} \quad (a)$$

$$p_{Zn} + p_{CO} + p_{CO_2} = p \quad (b)$$

$$\frac{p_{Zn} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}} = K_7(T) \quad (c)$$

$$\frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}} = K_8(T) \quad (d)$$

故体系仅有一个变数能任意变动。

(ii) 有液态锌出现：此时额外的限制条件 (a) 不存在，故有  $K = N - R - R' = 5 - 2 = 3$ ， $\phi = 4$  和  $f = K + 2 - \phi = 3 + 2 - 4 = 1$ ，即体系依然是单变系。具体分析是：一方面既然有液态锌存在，则体系必满足锌的液—气平衡共存条件，从而增加一个相平衡方程

$$(e) \quad Zn(l) = Zn(g)$$

$$p_{Zn} = K_\epsilon(T) \quad (e)$$

另一方面因从  $ZnO(s)$  中还原出的锌并不完全存在于气相，故额外限制条件 (a) 应代之以

$$p_{Zn} = \left( p_{CO} + \frac{1}{2} p_{CO_2} \right) \cdot \phi \quad (f)$$

这里  $\phi$  是存在于气相中的锌的克原子分数（气相中  $Zn$  的克原子数和  $Zn$  的总克原子数之比）。联立 (b)、(c)、(d)、(e)、(f) 五个方程可知， $p$ 、 $T$ 、 $p_{CO}$ 、 $p_{CO_2}$ 、 $p_{Zn}$  和  $\phi$  六个变数中，仍然有一个是独立的。

上述三例的组份数和相数虽不相同，平衡性质也不一样（水—汽平衡是“物理”的，其余是“化学”的），但从它们的自由度数均为 1 可以推断：在指定压力下，此三类平衡都只能在一定温度下建立。从这里可得出一个重要结论是：一切有相同自由度数的体系均有类似的平衡行为，而

相律又提供了一种确定体系自由度数的简便方法。所以若按自由度数的多寡而分平衡系为不变系 ( $f=0$ )、单变系 ( $f=1$ ) 和双变系 ( $f=2$ )……, 便能把许多看起来似乎是毫无关联的平衡现象联系起来, 这便是自由度、也是相律所以重要的原因。此外, 根据相律还可以推定共存相数, 预言新物质的存在等, 这些在理论和实践上都是极为重要的。

但相律也有其局限性, 那就是它只能对体系的平衡行为作出定性的描写而不能给以量的表达。例如在水-汽平衡或在石灰石热解平衡中, 相律只推断在温度和压力两个变量之中, 能在一定范围内独立变动其中一个而不破坏原来的各相平衡共存, 但若进一步问在指定温度下, 平衡压力究竟是多少? 独立变量所能变动的范围又是多大? 此类问题则非相律所能及。不过, 相律的地位并不因为它这个只计数、不计数量的特点而减低, 主要原因仍在于它不依靠太多的数据就可以判断平衡系的一般行为。事实上在冶金、地质、化工等部门中, 相律已成为一个不可缺少的工具。

## 16. 单元系的相平衡

### 16a. 单元系的两相平衡——Clapeyron-Clausius 方程式

单元系两相平衡共存时, 按相律自由度是 1 ( $f = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 2 = 1$ ), 即温度、压力两变量之间受到一个方程式的约束。显然这个约束方程就是相平衡条件

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (16.1)$$

这里用下标表示相的号数。本节是要找出这个方程的解析形式。

因纯物质的化学势就是它的克分子自由能, 所以平衡条件(16.1)可以改写为

$$G_1 = G_2, (T, p)$$

这里  $T$ 、 $p$  代表两相平衡共存时的温度和压力。若平衡是在另一组温度和压力、譬如说是在  $T + dT$  和  $P + dP$  下建立, 相平衡条件必依然满足, 故有

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2, (T + dT, p + dp)$$

其中  $dG_1$  和  $dG_2$  分别是因温度和压力改变了一微分值 ( $dT$  和  $dp$ ) 而引起的两相的克分子自由能的变化。把以上两式相减得

$$dG_1 = dG_2 \quad (16.2)$$

此式表明：当变动单元两相系的温度和压力而不破坏原来的两相平衡共存时，温度和压力的变动  $dT$  和  $dP$  必须如此选择，使变动后两相的克分子自由能的变化相等。

按闭合相基本方程 (6.31) 式得知：各相的自由能的变化和温度、压力的关系是

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp$$

这里  $S_1, S_2, V_1, V_2$  分别为两相的克分子熵和克分子体积。因两共存相有相同的温度和压力，故  $dT$  和  $dP$  无须载以表示相的下标。把它们代入 (16.2) 式得

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

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

其中  $\Delta S$  和  $\Delta V$  分别是二共存相的克分子熵差和克分子体积差，也就是平衡相变时的熵变和体积变化。因  $\Delta S/\Delta V$  是一对外延性质之比，其值与物质的量无关，所以上式里的  $\Delta S$  和  $\Delta V$  可以是对任何一定量的物质，并不限定对一克分子。考虑到  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ，其中  $\Delta H$  是相变热，则上式可改为

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{共存}} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (16.3)$$

这里脚注“共存”强调  $dp, dT$  是在不破坏两相共存时的温度和压力的变化。此式被称为 Clapeyron 方程，它就是 (16.1) 式的解析式，即以微分形式表明单元双相系的温度和压力间的依赖关系。

Clapeyron 方程适用一切平衡相变（如蒸发、熔化、升华及晶型转变等），唯一的要求是单元系。在使用这个公式时要注意量纲。例如若  $P$  是用大气压， $\Delta V$  用毫升， $\Delta H$  用卡，该式左方的量纲便是大气压一度<sup>-1</sup>，而右方是卡-毫升<sup>-1</sup>-度<sup>-1</sup>。为使两边量纲一致，此时可将它改记为

$$\frac{dp}{dT} = 41.293 \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

（因 1 卡 = 41.293 毫升-大气压）。

下面是该方程式 (16.3) 的应用。

(1) 饱和蒸汽压与温度的关系：若共存相中有一个是汽相，

$$(a) \quad A(l) = A(g)$$

$k$  表凝聚相 (液相或固相)。此时平衡的压力也就是凝聚系的饱和蒸汽压 (简称蒸汽压), 于是 Clapeyron 方程便表示出蒸汽压的温度系数是

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_g - V_k)} \quad (16.4)$$

其中  $\Delta H$  是蒸发热 (当  $k$  是液相) 或昇华热 (当  $k$  为固相)。

例 16.1 水在  $99.90^\circ\text{C}$  和  $100.10^\circ\text{C}$  的蒸汽压分别是 757.29 和 762.72 mm. Hg; 1 atm 和  $100^\circ\text{C}$  时它们的比容分别是 1.04 和  $1.67 \times 10^3$  毫升/克; 求水在  $100^\circ\text{C}$ , 1 atm 下的蒸发热。

$$\text{解: } \frac{dp}{dT} = \frac{762.72 - 757.92}{0.20} = 27.2 \text{ mm.Hg}/^\circ\text{C}$$

$$\rightarrow 0.0258 \text{ atm}/^\circ\text{C}$$

$$\Delta V = (V_g - V_l) = 18.0(1.67 \times 10^3 - 1.04) \\ = 1.67 \times 10^3 \times 18.0 \text{ 毫升/克分子}$$

$$\Delta H = T \Delta V \frac{dp}{dT} = 373 \times 1.67 \times 10^3 \times 18.0 \times 0.0258$$

$$= 401 \times 10^3 \text{ 毫升-大气压/克分子}$$

$$\rightarrow 9720 \text{ 卡/克分子}$$

用量热法测得的数值在 9709 和 9338 之间, 最可能值是 9714 卡/克分子。

若引入下面两个近似, (10.4) 式还可简化。由于蒸气压一般不会太高, 且凝聚相的体积远小于同量气体的体积 (临界温度附近的液体是例外)。故可 (i) 将  $V_k$  略去不计, 和 (ii) 视蒸汽为理想气体, 于是有:

$$V_g - V_k \approx V_g \approx \frac{RT}{p}$$

把它代入上式得

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (16.5)$$

若  $R$  用 1.987, 则  $\Delta H$  便用卡/克分子量度。上式是 (16.3) 的近似式, 被称为 Clapeyron-Clausius 方程式。知道了  $\Delta H$  和温度的关系, 即可对该式积分而得到表示蒸汽压和温度的关系——蒸汽压方程。

Clapeyron-Clausius 方程式与 van't Hoff 方程 (平衡常数和温度的关系式) 有极为类似的形式。事实上这种类似并非出于偶然, 因相平衡 ( $\alpha$ ) 可作为化学平衡的特例来处理。在忽略凝聚相的体积 (相当于认为它的活

度为1) 和视蒸汽为理想气体的假定下, 平衡 (a) 的平衡常数  $K$ 。就是饱和蒸汽压  $p$ , 把  $K_0 = p$  代入 van't Hoff 方程,  $d \ln K_0 / dT = \Delta H / RT^2$ , 即得(16.5)式。这样也看出对(16.5)式积分是和对 van't Hoff 方程积分完全一样。

最简单也是最常见的情形是假定  $\Delta H$  与温度无关, 积分后得

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + c \quad (16.6)$$

其中  $c$  是积分常数。此式表明  $\ln p$  (或  $\log p$ ) 和  $\frac{1}{T}$  间有直线关系, 由直线的斜率和截距即可求得  $\Delta H$  和  $c$ 。当温度变化不大时, (16.6)式和实验符合。图 16.1 是几种液体的蒸汽压—温度曲线, 若换用  $\log p$  和  $1/T$  作图, 即得图 16.2。

表 16.1 列举了一些金属的蒸汽压数据。若把(16.6)式用于两平衡态后再相减, 积分常数被消去[或把  $\Delta H$  看作常数, 对(16.5)式定积分]可得两点式

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (16.7)$$

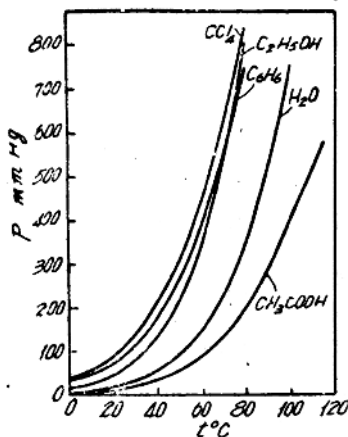


图 16.1 蒸汽压和温度的关系

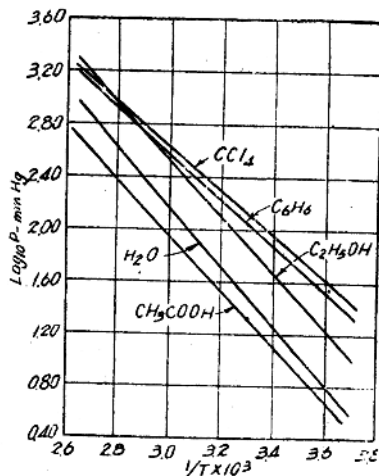


图 16.2  $\log p$  和  $\frac{1}{T}$  的关系

例 16.2 已知水的常沸点是 $100^{\circ}\text{C}$ ， $90-100^{\circ}\text{C}$  之間的平均蒸發熱是 9756 卡/克分子，求 (i)  $90^{\circ}\text{C}$  時的蒸汽壓 (ii) 525.Smm. 下的沸點。

解：(i) 所謂常沸點是指 1 atm 下的沸點（注意沸點是蒸汽壓等於外壓的溫度），用  $T_1 = 273.2 + 100 = 373.2^{\circ}\text{K}$ ， $p_1 = 760\text{mm}$ ， $\Delta H = 9756$  卡/克分子， $T_2 = 273.2 + 90^{\circ}\text{C} = 363.2^{\circ}\text{K}$  代入(16.7)式得

$$\ln \frac{p_2}{760} = \frac{9756}{2.302 \times 1.987} \left( \frac{1}{373.2} - \frac{1}{363.2} \right)$$

$$p_2 = 529 \text{ mm. (實驗值是 } 526 \text{ mm.)}$$

(ii) 取  $T_1 = 373^{\circ}\text{K}$ ， $p_1 = 760.0 \text{ mm}$ ， $\Delta H = 9756$  卡/克分子， $p_2 = 525.8 \text{ mm}$  代入(16.7)式得

$$\log \frac{525.8}{760.0} = \frac{9756}{4.575} \left( \frac{1}{373.2} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_2 = 363.2^{\circ}\text{K} (90.0^{\circ}\text{C})$$

表 16.1 一些金屬的蒸汽壓與沸點

$$\log p = - \frac{\Delta H}{4.575T} + c \quad (\text{atm})$$

金屬	沸點 $^{\circ}\text{K}$	蒸發熱 $\Delta H$ 卡/克分子	c	在 $1600^{\circ}\text{C}$ 時 蒸汽壓 (atm)
Al	2057	61020	5.727	0.040
Ba	1638	35660	4.088	0.84
Ca	1487	36580	4.543	1.88
Cr	2477	76630	6.075	0.0013
Cu	2595	72800	5.552	0.0011
Fe	2735	84620	6.144	0.0002
Pb	1744	42060	4.558	0.45
Li	1372	32250	4.285	3.3
Mg	1107	32520	5.158	2.3
Mn	2152	55150	4.975	0.035
Mo	4804	128145	5.53	$3 \times 10^{-10}$
Ag	2212	60720	5.34	0.018
Na	892	23450	4.40	58
Sn	2267	76100	6.542	0.0046
W	5927	199600	6.21	$8 \times 10^{-18}$
Zn	907	27430	5.081	76

例 16.3 從固體砷和液體砷的蒸汽壓方程計算砷的蒸發熱、昇華熱和熔化熱。

液体:  $\log P_{mm} = -\frac{2460}{T} + 6.69$

固体:  $\log P_{mm} = -\frac{6946}{T} + 10.8$

解: 把蒸气压方程(16.6)式改为常用对数的形式

$$\log p = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{c}{2.303}$$

并把它和砷的蒸气压方程相比较得

$$\frac{\Delta H_{\text{蒸}}}{2.303R} = 2460, \quad \frac{\Delta H_{\text{升}}}{2.303R} = 6940$$

故  $\Delta H_{\text{蒸}} = 4.575 \times 2460 = 1.126 \times 10^4$  (卡/克分子)

$$\Delta H_{\text{升}} = 4.575 \times 6940 = 3.178 \times 10^4$$
 (卡/克分子)

$$\Delta H_{\text{熔}} = \Delta H_{\text{升}} - \Delta H_{\text{蒸}} = (3.178 - 1.126) \times 10^4$$

$$= 2.05 \times 10^4 \text{ (卡/克分子)。}$$

当温度变程较大时,  $\log p$  和  $\frac{1}{T}$  已不再成线性关系, 此时当考虑温度对相变热的影响。把 Kirchhoff 方程

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT$$

代入(16.5)式积分得

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \int \frac{dT}{RT^2} \int \Delta C_p dT + I \quad (16.8)$$

其中  $\Delta H_0$  和  $I$  都是可由实验决定的积分常数。例如当温度变程不大时, 可认为  $\Delta C_p$  是常数而有

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + \text{常数} \quad (16.9)$$

例 16.4 芥子气 ( $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>S 的蒸气压方程可表为

$$\log p = -\frac{4500}{T} - 9.86 \log T + 38.525$$

求它在 14.4°C 和 104.0°C 的相变热。

解: 将上式改用自然对数后再对  $T$  微分有

$$\begin{aligned} \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{(2.303)(4500)}{T^2} - \frac{9.86}{T} \\ &= \frac{(2.303)(4500) - 9.86T}{T^2} \end{aligned}$$



将它和(16.5)式比较得

$$\Delta H = R[2.303(4500) - 936T]$$

用此式求得 14.4°C 和 104.0°C 时的相变热分别为 14420 和 13260 卡/克分子。

(2) 压力对相变温度的影响：把 Clapeyron 方程倒过来便有：

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \quad (16.10)$$

此式表示出外压对相变温度（特别是熔点和晶型转变点）的影响。

例 16.5 0°C 时冰的熔化热是 79.7 卡/克，冰和水的比容分别是 1.0908 和 1.0001 厘米<sup>3</sup>/克。求 0°C 时冰的熔点的压力系数。

解： $\Delta H = 79.7$  卡/克 =  $79.7 \times 41.29$  大气压-厘米<sup>3</sup>/克

$$\Delta V = (1.0001 - 1.0908) = -0.0907 \text{ 厘米}^3/\text{克}$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dp} &= \frac{T\Delta V}{\Delta H} = \frac{(273.2 \text{ 度})(-0.0907 \text{ 厘米}^3/\text{克})}{(79.7 \times 41.29 \text{ 大气压-厘米}^3/\text{克})} \\ &= -0.00753 \text{ 度/大气压 (实验值是 } -0.0076) \end{aligned}$$

即在 0°C 附近，压力每增加 1 大气压，水的凝固点降低 0.00753。

上面的例子是液体的密度大于固体的密度， $\Delta V = V_1 - V_2 < 0$ ，按 (16.10) 式有  $\frac{dT}{dp} < 0$  (因  $\Delta H = H_1 - H_2$  总是正数)，即凝固点随压力的增大而降低（这也符合于 Le-Chatelier 原理）。又如铋和生铁也是这样。但是大多数物质的液体密度是小于其固体密度，此时凝固点将随压力的增大而上升。

例 16.6 重氘 D<sub>2</sub> 的熔点是 18.65 °K，熔化热是 47.0 卡/克，

$$\frac{dp}{dT} = 40.5 \text{ 千克/厘米}^3 \cdot \text{度}。 \text{求熔化时体积的变化。}$$

解：因 1 千克/厘米<sup>3</sup> = 0.9678 大气压，1 卡 = 4.125 厘米<sup>3</sup>/大气压。

$$\text{故 } \frac{dp}{dT} = 40.5 \times 0.9678 \text{ 大气压/度}$$

$$\Delta H = 47.0 \times 41.29 \text{ 大气压-厘米}^3/\text{克}$$

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_1 - V_2 = \frac{\Delta H}{T} \cdot \frac{dT}{dp} \\ &= \frac{47.0 \times 41.29 \text{ 厘米}^3 \cdot \text{大气压/克}}{18.65 \text{ 度}} \left( \frac{1}{40.5 \times 0.9678 \text{ 大气压/度}} \right) \\ &= 2.65 \text{ 厘米}^3/\text{克}。 \end{aligned}$$