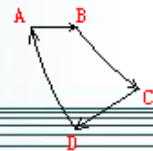


普通化学

物质的聚集状态

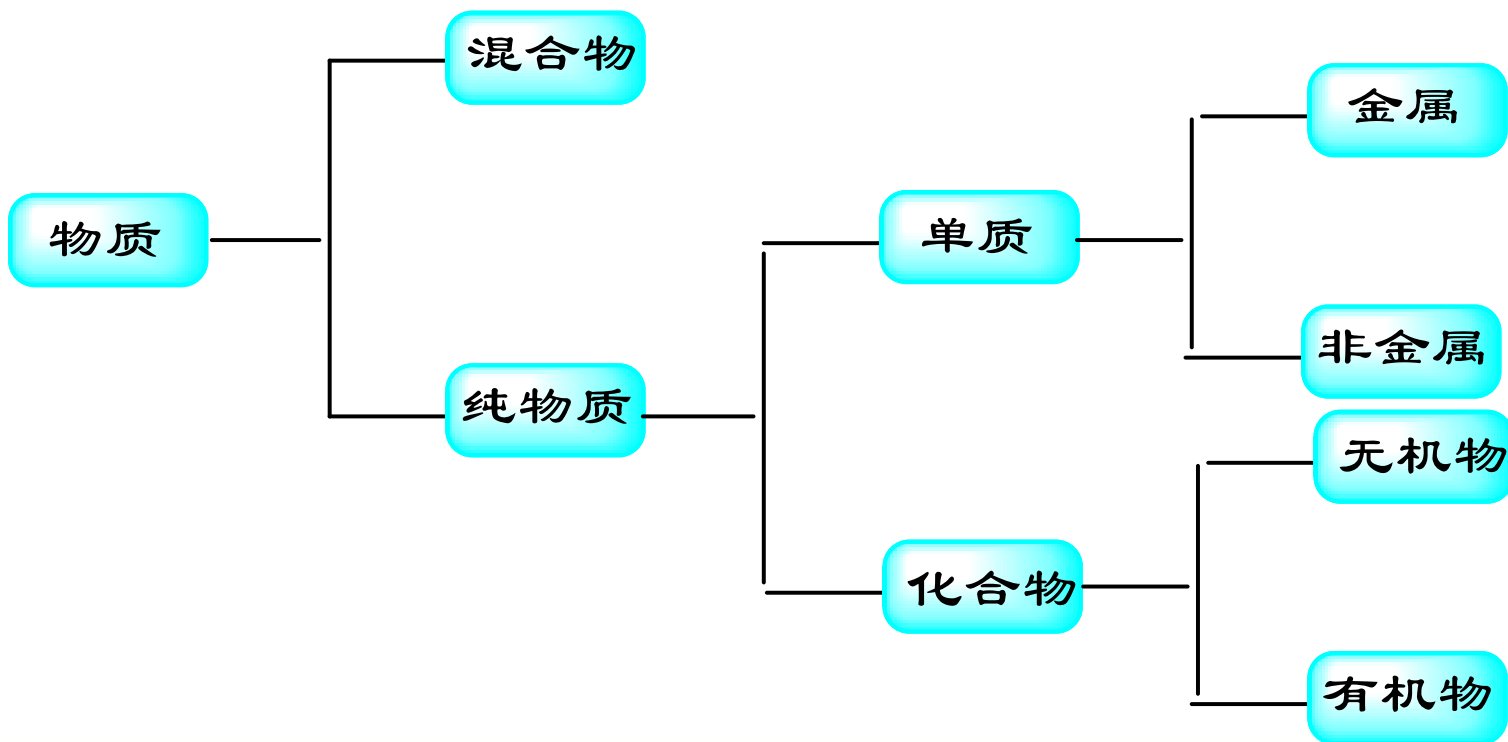


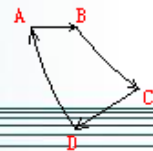


化学研究对象——物质

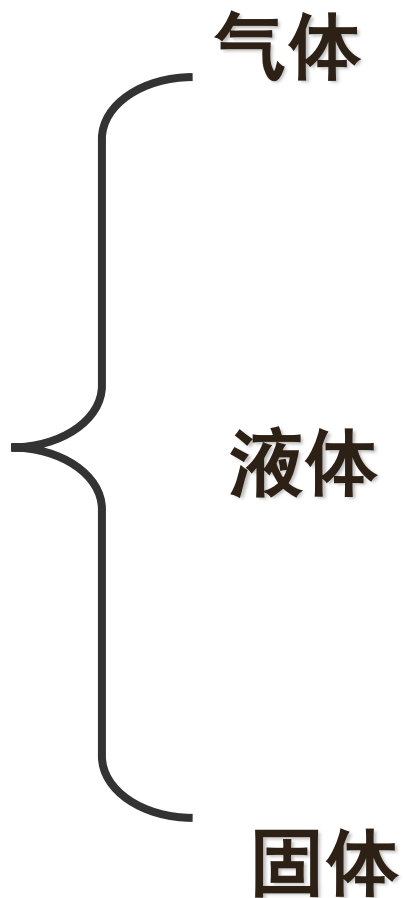
化学研究的内容：物质的组成、结构、性质、物质之间反应的规律、提取有用物质和合成新物质等。

根据物质组成分类





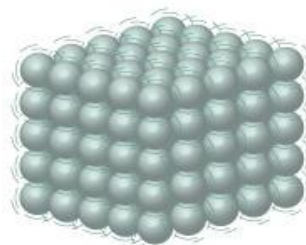
根据物态分类



Gas

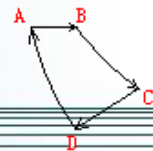


Liquid



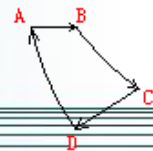
Solid

三种物态之间可随温度或压强变化而互相转化



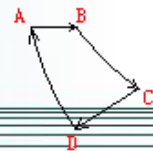
海平面上干燥空气的组成

成 份	摩尔分数	成 份	摩尔分数
N₂	0.7808	N₂O	5 × 10⁻⁷
O₂	0.2095	Xe	8.7 × 10⁻⁸
Ar	0.00934	SO₂	< 1 × 10⁻⁶
CO₂	0.00033	O₃	< 1 × 10⁻⁷
Ne	1.82 × 10⁻⁵	NO₂	< 2 × 10⁻⁸
He	5.24 × 10⁻⁶	I₂	< 1 × 10⁻⁸
CH₄	2 × 10⁻⁶	NH₃	< 1 × 10⁻⁸
Kr	1.14 × 10⁻⁶	CO	< 1 × 10⁻⁸
H₂	5 × 10⁻⁷	NO	< 1 × 10⁻⁸



气体的特性：

- 有显著的扩散性和可压缩性
- 没有固定形状
- 密度很小
- 可以任何比例混合



不同的气体化学性质不同（如 H_2 、 O_2 ），但它们表现出来的宏观性质（ P 、 T 、 n 、 V ）却非常相似。

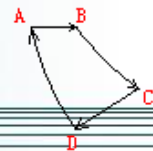
气体的状态变量： P 、 T 、 n 、 V

P — 压强， T — 温度， n — 物质的量，

V — 体积

任何一种物质： $V = f(T, P, n)$

对于液体和固体，该关系式非常复杂。但是不同的气体在一定的条件下（高温低压）都符合同一个关系式



1. 理想气体及相关定律

理想气体：分子间无作用力、分子无体积的抽象气体。

理想气体状态方程：

$$PV = nRT$$

两点基本假设：

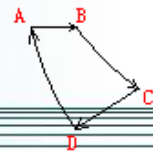
(1) 气体分子间除了弹性碰撞外，无其它相互作用力；

(2) 分子自身的体积很小，与气体所占体积相比，可忽略

真正的理想气体是不存在的，但在高温低压条件下，实际气体接近于理想气体，为什么？（减小分子间的碰撞，使分子间的距离越远越好）

p ：压强 (atm, Pa或kPa); V ：体积 (dm^3 或 cm^3); n ：气态物质的量 (mol);

T ：温度 (K, 开尔文); R ：摩尔气体常数



Boyle's Law (1662)

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

等温变化
(n, T一定)

Charles-Gay Lussac's Law (1787)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

等压变化
(n, P一定)

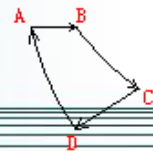
Clapeyron

$$PV = nRT$$

(P, T一定)

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

Avogadro's principle (1811)



波义耳

波义耳定律(1662)

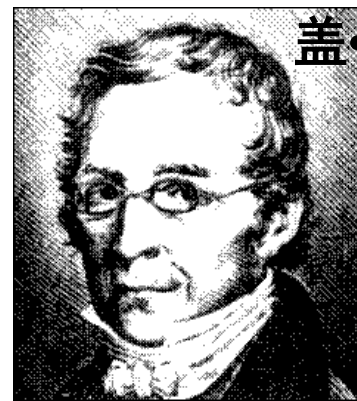
$$PV = K(n, T)$$



查理

查理—盖·吕萨克定律(1787)

$$\frac{V}{T} = K(n, P)$$



盖·吕萨克



阿伏伽德罗定律(1811)

$$\frac{V}{n} = K(T, P)$$

阿伏伽德罗

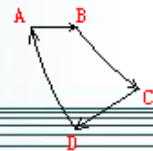


克拉贝龙

理想气体定律
(19世纪中叶)

$$PV = nRT$$

归纳、总结、大胆假设、小心求证



理想气体状态方程实际运用注意事项

- (1) 在不同的条件下，它有不同的表现形式
- (2) 单位和单位的匹配

单位：SI制和非SI制

P: Pa (SI)

kPa, atm, mmHg, torr, bar

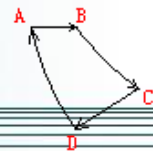
1 atm = 760 mmHg = 760 torr = 101.3 kPa = 1.013×10⁵ Pa

1 bar = 1000 mbar = 100 kPa = 10⁵ Pa

V: m³ (SI)

dm³ (L) , cm³ (mL)

1 m³ = 10³ dm³ = 10⁶ cm³



T: 热力学温度（或绝对温度），K

$$T (K) = 273.15 + t (^\circ C)$$

n: 物质的量或化学量, mol, mmol

在 $PV = nRT$ 中, n 的单位只能是 mol

R: 摩尔气体常数（量纲, $R = PV/(nT)$ ）

$$8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

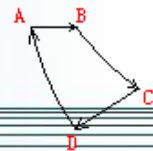
$$0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

单位的匹配: T — K, n — mol

P: Pa kPa atm

V: m³ L L

R: 8.314 8.314 0.08206



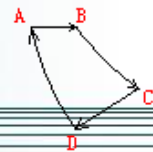
R: 摩尔气体常数

能量单位, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{J}$$

推导:

$$\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2 \quad \text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{N}/\text{m}^2 \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J} \quad (\text{功})$$

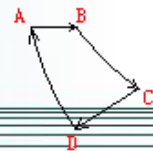


例1: 30°C, 1atm下, 体积为 1.0×10^4 L的He气球上升至0.60atm, -20°C高空后, 体积有多大?

解: 上升前: P_1, V_1, T_1 ; 上升后: P_2, V_2, T_2

n不变, 所以有: $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{1 \times 1.0 \times 10^4 \times (273.15 - 20)}{0.60 \times (273.15 + 30)} \\ = 1.4 \times 10^4 L$$



例2: N_2H_4 (肼) 是一种火箭燃料, 由次氯酸钠溶液和氨反应制得, 根据此反应方程式计算, 生产 15.0 kg N_2H_4 需要 10°C , 3.63 atm 的氨气多少升?



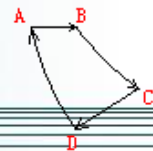
解:

$$n_{\text{N}_2\text{H}_4} = \frac{1.5 \times 10^4}{2 \times 14 + 4 \times 1} = 4.69 \times 10^2 \text{ mol}$$

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3} RT}{P} = \frac{2n_{\text{N}_2\text{H}_4} RT}{P}$$

$$= \frac{2 \times 4.69 \times 10^2 \times 0.8206 \times (273.15 + 10)}{3.63}$$

$$= 5.99 \times 10^3 \text{ L}$$



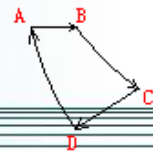
例3: 实验测得310°C, 101.3kPa时, 单质气态磷的密度为2.64g/dm³, 求: 该气体的分子量及气态磷的分子式P_x? 已知: P的原子量为30.96 g/mol。

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \qquad \rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$M = \frac{\rho RT}{P} = \frac{2.64 \times 8.314 \times (273.15 + 310)}{101.3} = 126.4 \text{ (g/mol)}$$

$$x = \frac{126.4}{30.96} = 4.08 \approx 4$$

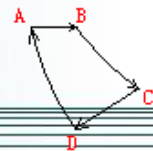
误差可能来自于数据测量和单质气态磷不完全是理想气体



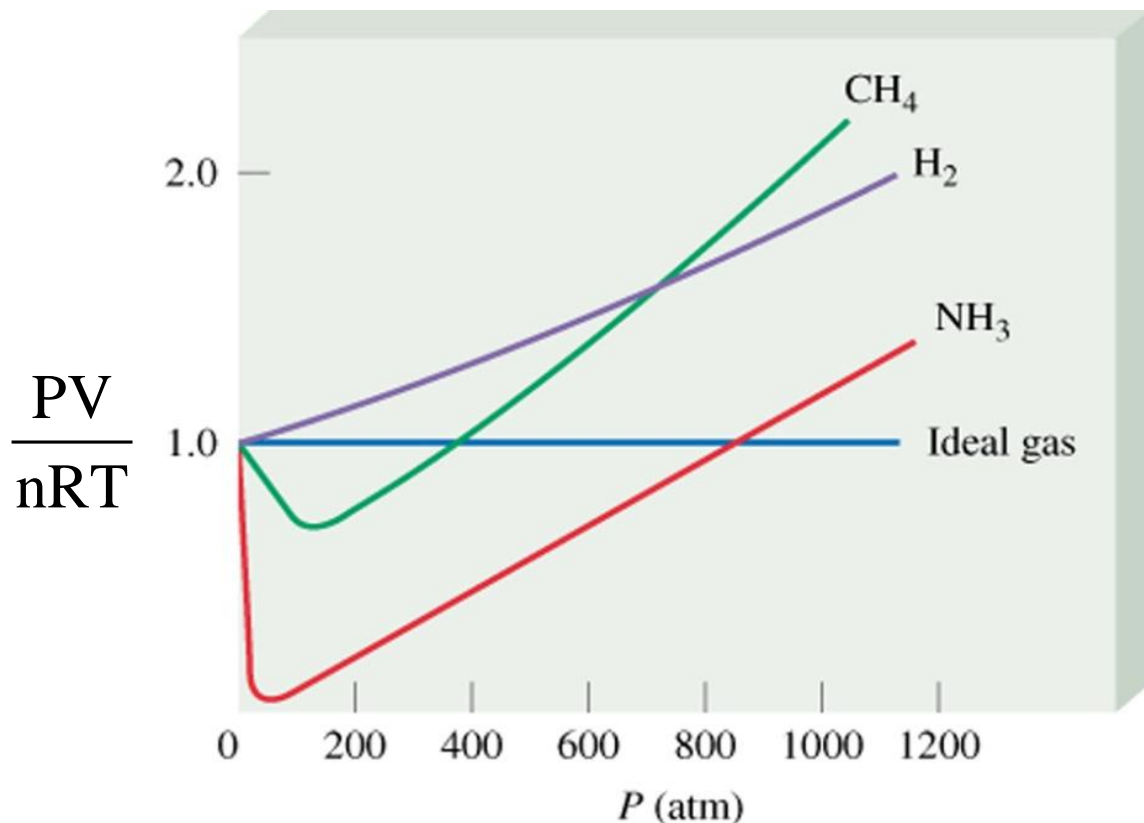
实际气体 vs. 理想气体

实际上，气体分子本身是有体积的，它们占有容器的一部分空间。而且分子间确实存在着某种吸引力（气体能液化的事实可说明）。

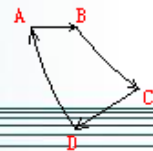
在高温低压的条件下，实际气体可当作理想气体来处理。在其它条件下（尤其是在低温高压条件下），实际气体不再适用理想气体状态方程。



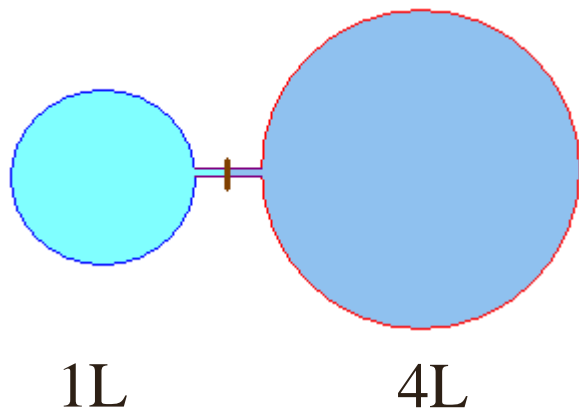
实际气体行为的状态图



H₂、CH₄和NH₃的PV/nRT ~ P图



2. Dalton 分压定律 (混合气体)



T 保持在 20°C

各气体物质的量不变

a) 12 atm H_2

真空

打开活塞:

$$P_{\text{H}_2} = \frac{12 \times 1}{1 + 4} = 2.4 \text{ atm}$$

b) 真空

7.5 atm He

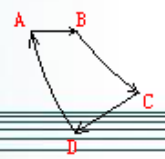
打开活塞:

$$P_{\text{He}} = \frac{7.5 \times 4}{1 + 4} = 6.0 \text{ atm}$$

c) 12 atm H_2
混合后 $P_{\text{总}} = ?$

7.5 atm He

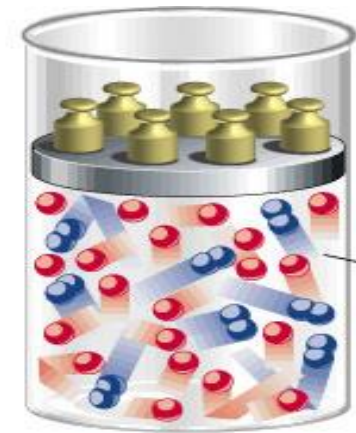
打开活塞, 气体会发生混合,



(a) 5.0 L at 20 °C



(b) 5.0 L at 20 °C



(c) 5.0 L at 20 °C

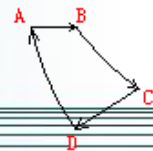
$P_{\text{tot}} = 8.4 \text{ atm}$
 $\frac{1.25 \text{ mol He}}{0.50 \text{ mol H}_2}$
 $\hline 1.75 \text{ mol gas}$

在温度T，体积V恒定时：

$$P_{\text{总}} = P_{\text{氢气}} + P_{\text{氦气}}$$

分压强
分压强

8.4 atm
2.4 atm
6.0 atm



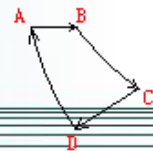
Dalton 分压定律（第一种表达形式）

在温度和总体积恒定的条件下，混合气体的总压强等于各组分气体的分压强之和：

$$P_{\text{总}} = P_A + P_B + P_C + \dots + P_i$$

气体的分压 P_i ：某组分气体单独占有总体积时所表现的压强。
分压不可以测量。

适用条件：(1) 无化学反应发生 (2) 只适用于理想气体



Dalton 分压定律（第二种表达形式）

混合气体的各组分气体都符合理想状态，则有：

$$P_A = n_A RT/V_{\text{总}}, \quad P_B = n_B RT/V_{\text{总}} \quad P_i = n_i RT/V_{\text{总}}$$

$$P_{\text{总}} = n_A RT/V_{\text{总}} + n_B RT/V_{\text{总}} + \cdots + n_i RT/V_{\text{总}} + \cdots$$

$$= (n_A + n_B + \cdots + n_i + \cdots) RT/V_{\text{总}}$$

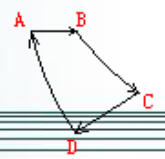
$$= n_{\text{总}} RT/V_{\text{总}}$$

又因为：

$$\frac{P_i}{P_{\text{总}}} = \frac{n_i RT / V_{\text{总}}}{n_{\text{总}} RT / V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad (\text{物质的量分数})$$

$$P_i = P_{\text{总}} \cdot x_i$$

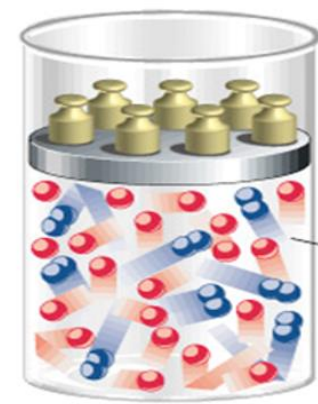
$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (\text{摩尔分数})$$



(a) 8.4 atm at 20 °C



(b) 8.4 atm at 20 °C



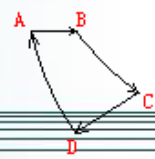
(c) 8.4 atm at 20 °C

在温度T，压强P_总恒定时：

$$V_{\text{总}} = V_{\text{氢气}} + V_{\text{氦气}}$$

5.0 L
分体积
1.43 L
分体积
3.57 L

分体积：一定温度(T)和压强(P_总)下，混合气体中单个组分气体在压强为P_总时所占有的体积。分体积不可以测量。



Dalton 分压定律 (第三种表达形式)

在温度和总压强恒定的条件下，混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。

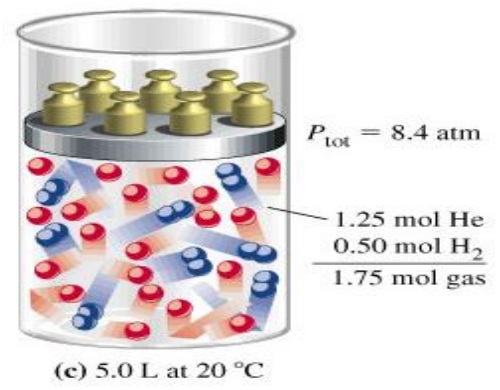
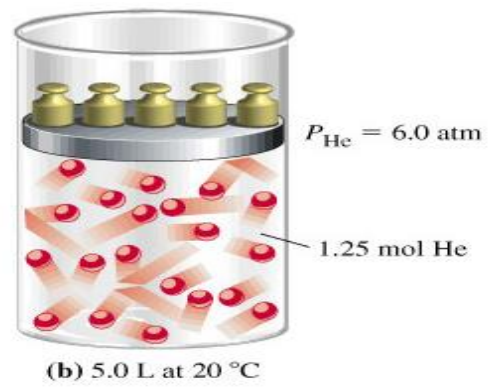
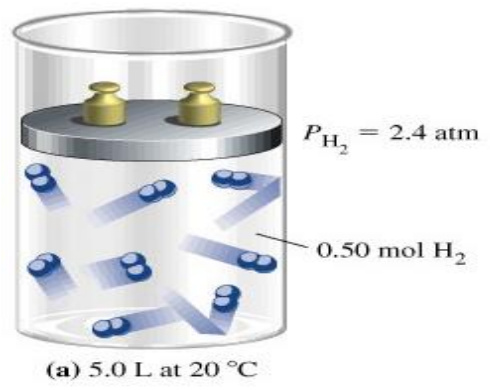
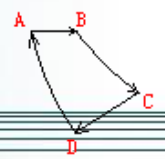
$$V_{\text{总}} = V_A + V_B + V_C + \dots + V_i + \dots$$

$$P_{\text{总}} V_i = n_i RT$$

$$\frac{P_i}{P_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i$$

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{\frac{n_i RT}{P_{\text{总}}}}{\frac{n_{\text{总}} RT}{P_{\text{总}}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i$$

$$P_i \cdot V_{\text{总}} = V_i \cdot P_{\text{总}}$$



$$2.4 \times 5.0 = 12$$

$$P_{H_2} \times V_{总} = V_{H_2} \times P_{总}$$

$$1.43 \times 8.4 = 12$$

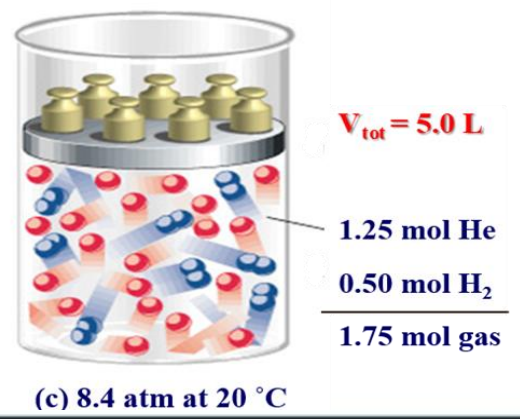
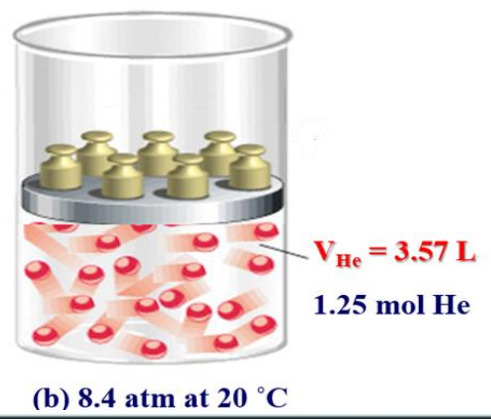
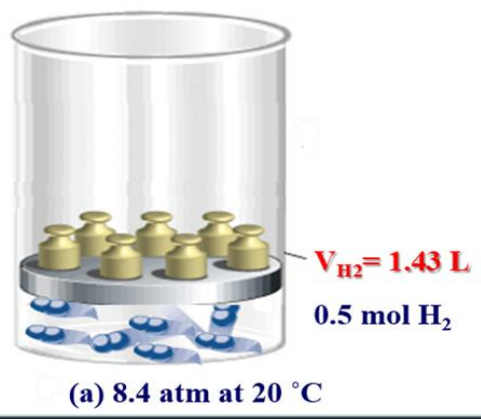
$$6.0 \times 5.0 = 30$$

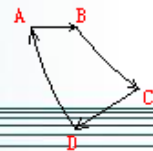
$$P_{He} \times V_{总} = V_{He} \times P_{总}$$

$$3.57 \times 8.4 = 30$$

$$P_i \cdot V_{总} = V_i \cdot P_{总}$$

$$= n_i RT$$



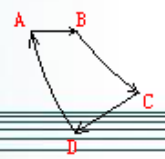


例1：25°C、758 mmHg时从水面上收集到饱和有水蒸气的氢气 152 ml，已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 23.76 mmHg。计算 (1) 氢气的分压。 (2) 收集到氢气的物质的量。 (3)干燥氢气的体积。

解： (1)
$$P_{H_2} = P_{总} - P_{H_2O} = 758 - 23.76 = 734.2 \text{ mmHg}$$

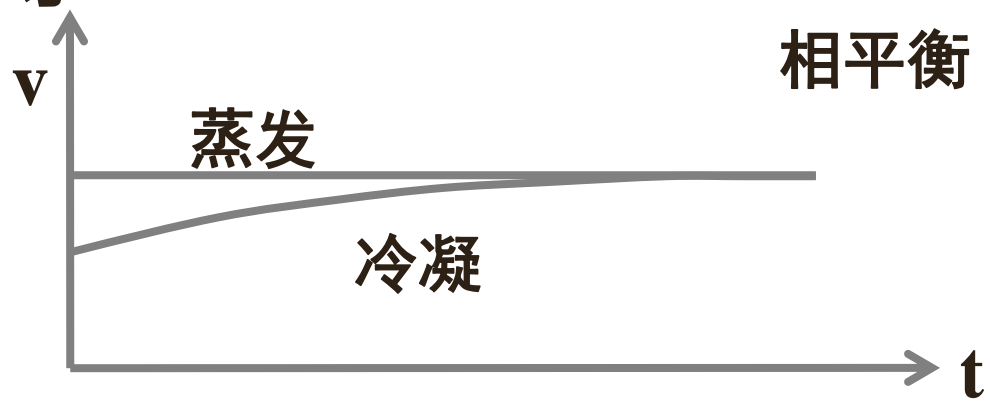
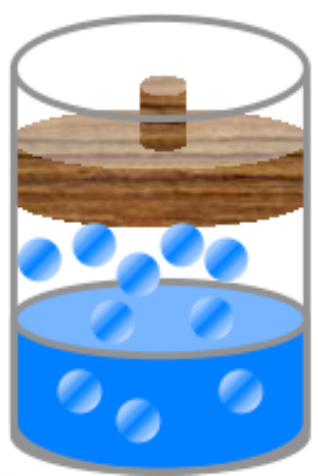
(2)
$$P_{H_2} V_{总} = n_{H_2} RT$$
$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V_{总}}{RT} = \frac{734.2 \times 0.152}{62.4 \times 298.15} = 6.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(3)
$$P_{H_2} V_{总} = P_{总} V_{H_2}$$
$$V_{H_2} = \frac{P_{H_2} V_{总}}{P_{总}} = \frac{734.2 \times 152}{758} = 147 \text{ ml}$$

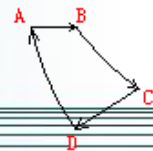


饱和蒸气压：一定温度下，气-液两相达平衡时蒸气相的压强称为液体在该温度下的饱和蒸气压。简称蒸气压

特点：同种液体的蒸气压只与温度有关，温度不变，蒸气压不变，温度越高，蒸气压越大，蒸气压与气相的体积以及液体的多少无关。不同液体在相同温度下蒸气压一般不相等



蒸发速率=冷凝速率时，达到气-液平衡



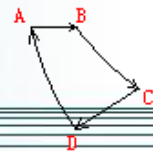
例2: 在 250°C 时 PCl_5 全部气化并能部分解离为 PCl_3 和 Cl_2 。现将 2.98克 PCl_5 置于1.00 dm³ 的容器中, 在 250°C 全部气化后测得其总压为 113 kPa。 计算容器中各气体的分压? (已知 $M_{\text{PCl}_5} = 208.5$)

解: $V_{\text{总}}$ 、 T 不变, 摩尔数之比等于分压之比, 因此, 摩尔数的变化可以用分压的变化来表示。

PCl_5 刚气化时的压强为:

$$P_{\text{PCl}_5,0} = \frac{2.98}{208.5} \times 8.314 \times (273.15 + 250) \div 1.00 = 62.2 \text{ (kPa)}$$

若 PCl_5 完全分解, 则总压应为 $2 \times 62.2 \text{ kPa} > 113 \text{ kPa}$, 因而 PCl_5 有剩余



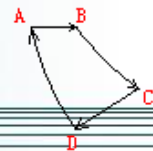
初始:	P_0	0	0
转化:	$-x$	x	x
平衡:	P_0-x	x	x

$$P_{\text{总}} = P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} = (62.2 - x) + x + x = 113\text{kPa}$$

$$x = 50.8\text{kPa}$$

$$P_{\text{PCl}_5} = 62.2 - 50.8 = 11.4\text{kPa}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 50.8\text{kPa}$$



**例3:有 2 升压强为 756 mmHg的氧气, 在保持温度和压强不变的条件
下, 向氧气内压入压强为 600 mmHg 的氮气, 问需压入此氮
气多少升方能使混合气体中氧气的分压为 630 mmHg?**

解: 因为 T不变, 氧气的物质的量不变:

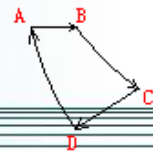
$$756 \times 2 = 630 \times V_{\text{终}} \quad V_{\text{终}} = 756 \times 2 / 630 = 2.4 \text{ L}$$

混合后, 氮气的分压为: $756 - 630 = 126 \text{ mmHg}$

需要 600 mmHg 氮气的体积为:

$$126 \times 2.4 = 600 \times V$$

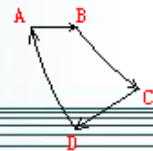
$$V = 126 \times 2.4 / 600 = 0.50 \text{ L}$$



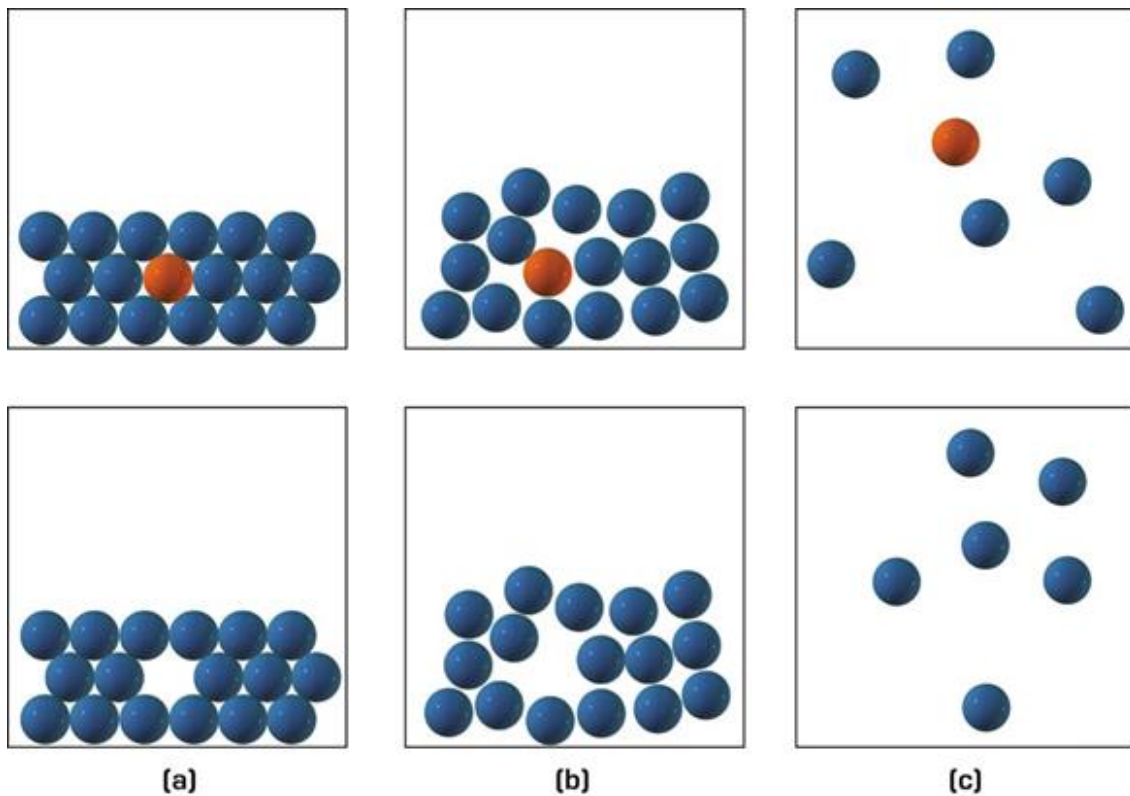
小结

理想气体方程； **Dalton**分压定律

理想气体 状态方程	$pV = nRT = \frac{m}{M} RT, \quad M = \rho \frac{RT}{p}$	
Dalton 分压定律	$P_{\text{总}} = P_A + P_B \quad (T, V_{\text{总}} \text{ 恒定})$	$P_A = \frac{n_A RT}{V_{\text{总}}}$
	$V_{\text{总}} = V_A + V_B \quad (T, p_{\text{总}} \text{ 恒定})$	$V_A = \frac{n_A RT}{P_{\text{总}}}$
	$\frac{P_i}{P_{\text{总}}} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad P_i V_{\text{总}} = P_{\text{总}} V_i = n_i RT$	



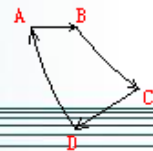
液体的结构介于气体和固体之间，对于液体的结构到目前为止人们并不是很清楚，只有定性结论：短程有序，长程无序。



固体

液体

气体



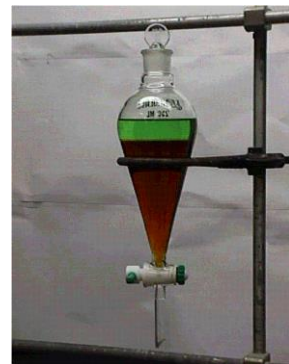
基本概念

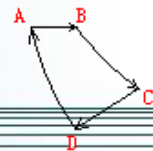
相 (phase)：体系内部物理和化学性质完全均匀的部分称为相。相与相之间在指定条件下有明显的界面，在界面上宏观性质的改变是飞跃式的。

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多么均匀，仍是两个相(固体溶液除外，它是单相)。

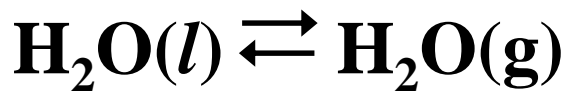


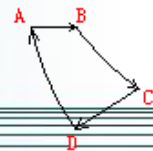


相变：外界条件（P和T）改变时，物质由一个相向另一个相转变的过程称为相变。

如： $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ ； $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

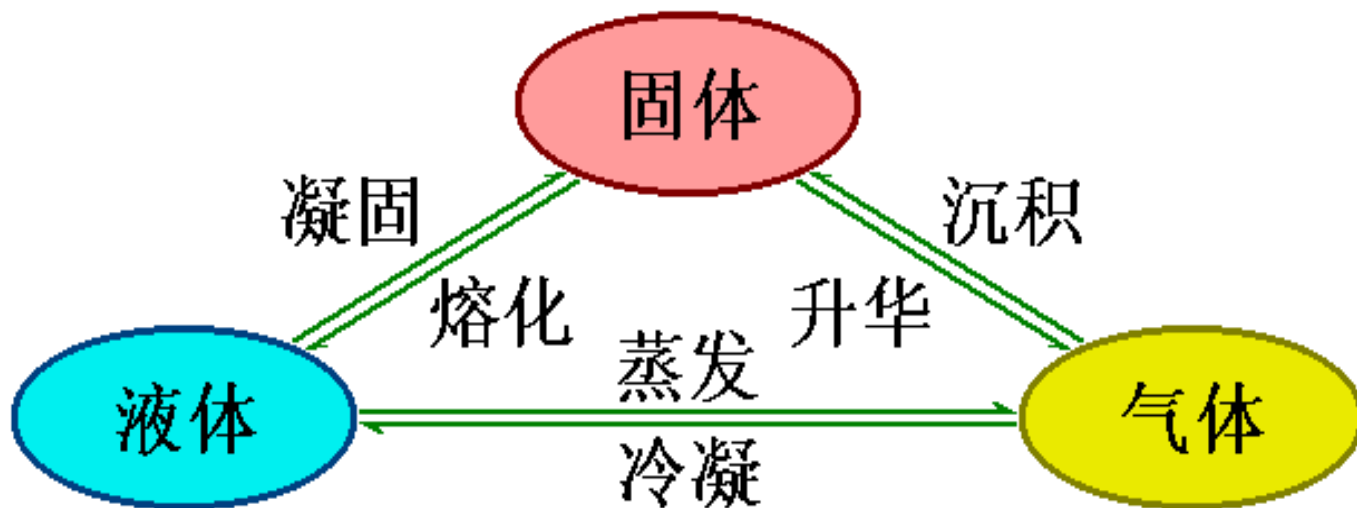
相平衡：相变过程中，当体系的相的数目不再改变、构成各相的物质的相对含量在宏观上不再随时间而改变，体系就达到了平衡状态，这种平衡称为相平衡。





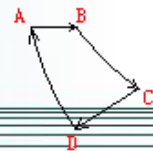
六种相变过程

单组分体系中，纯物质的气态、液态和固态之间存在着如下转化：



冷凝：凝聚； 沉积：凝华

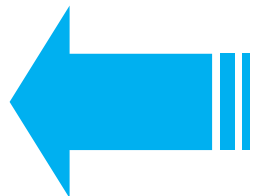
三类相平衡： $g \leftrightarrow l$, $g \leftrightarrow s$, $l \leftrightarrow s$



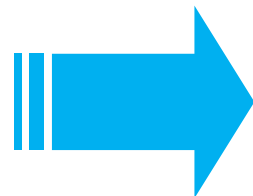
1. 气体的液化（冷凝或凝聚）

具有势能，相互吸引、凝聚

（与P有关）



气体分子的两种倾向



具有动能，扩散、膨胀

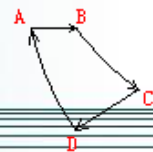
（与T有关）

气体要液化，就需要动能降、势能升，即降温，升压。

当T较低时，使气体液化所需的P也较小；

当T较高时，使气体液化所需的P也较大。

例：H₂O(g)液化为H₂O(l)，当T = 373.15 K时，液化所需的最小压强为1 atm；当T = 403.15 K时，液化所需的最小压强为2 atm。



➤ **临界温度 T_c :**

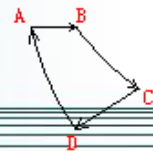
在此温度以上，无论施加多大压力都不能使气体液化。

➤ **临界压强 P_c :**

在临界温度时气体液化所需的最低压强。

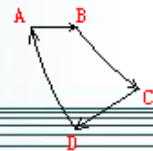
➤ **临界体积 V_c :**

在 T_c 和 P_c 条件下，1mol气体所占的体积。

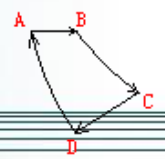


几种物质的临界数据

物 质		T_b/K	T_c/K	$p_c/1 \times 10^5 Pa$	$V_c/(cm^3 \cdot mol^{-1})$
永久 气体	He	4.2	5.2	2.29	57.8
	H ₂	20.4	33.0	12.94	65.5
	N ₂	77.3	126.3	33.98	90.1
	O ₂	90.2	154.8	50.79	76.4
	CH ₄	111.7	190.6	46.04	99
可凝 聚气 体	CO ₂	194.7	304.2	73.79	94.0
	C ₃ H ₈	231.1	369.8	42.49	203
	Cl ₂	239.1	417.2	77.1	124
	NH ₃	239.7	405.6	112.7	72.5
	C ₄ H ₁₀	272.7	425.2	38.2	255
液 体	C ₅ H ₁₂	309.3	469.7	33.78	304
	C ₆ H ₁₄	341.9	507.4	29.7	370
	C ₆ H ₆	353.3	562.1	48.97	259
	C ₇ H ₁₆	371.6	540.2	27.35	432
	H ₂ O	373.1	647.4	221.1	55.4



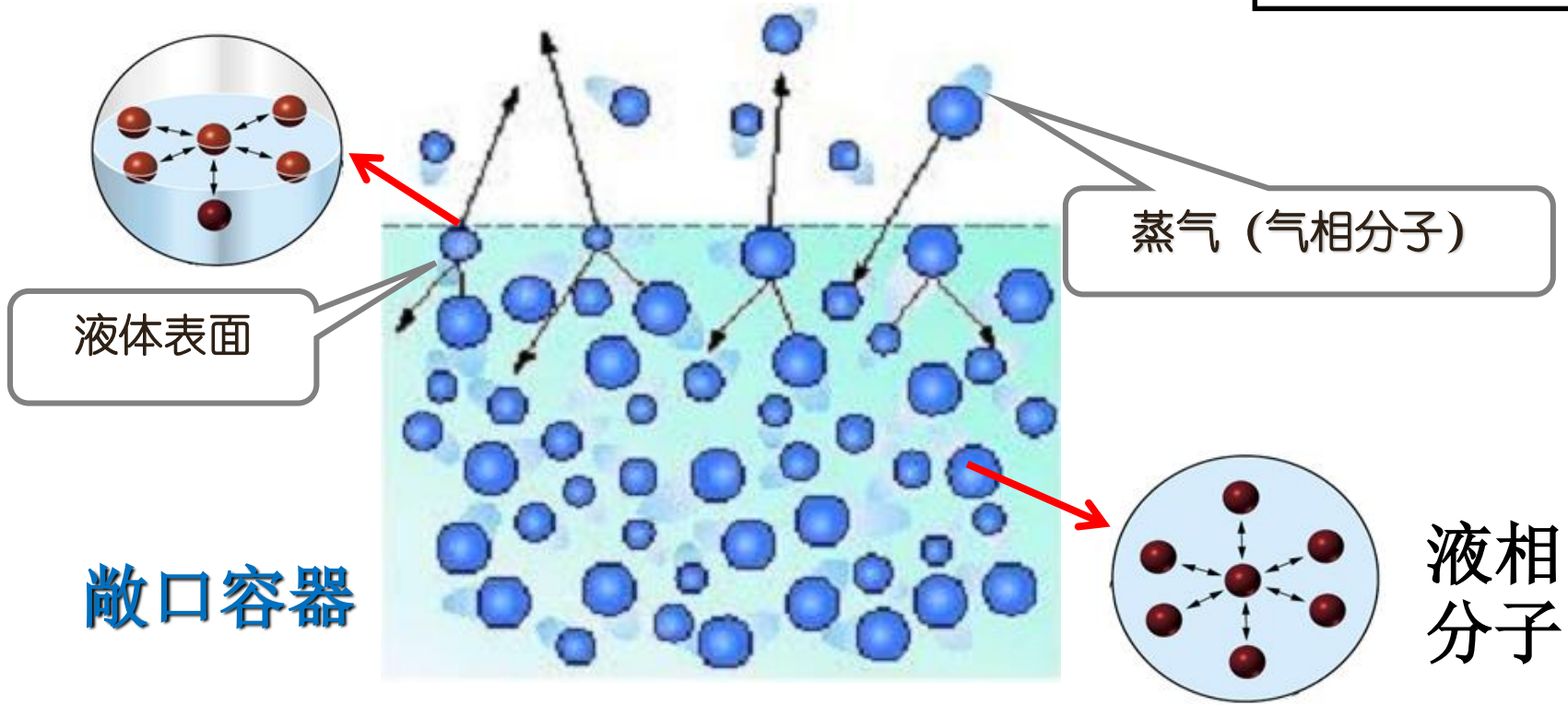
- **永久气体** :在室温条件下, 不论怎样加大压强, 这些气体都不会液化, 如 He、 CH_4 、 H_2 、 O_2 、 N_2 等。永久气体临界温度 (T_c) 低于室温 (室温是指 25°C , 即 298.15 K) 。
如: O_2 的 T_c 为 154.8 K , 室温下为气体, 室温下加压不能液化; 降温到 T_c 以下, 加压可以液化。
- **可凝聚气体 (可液化气体)** : 室温加压可以液化, 减压即可气化。如: CO_2 , Cl_2 , C_3H_8 , NH_3 , C_4H_8 等。
可凝聚气体的 $T_c >$ 室温。
如: CO_2 的 T_c 为 304.2 K , 室温下为气体, 室温下加压可以液化。



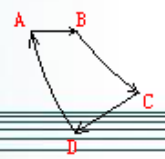
2. 液体的蒸发

液体表面分子离开液体表面进入气相的现象

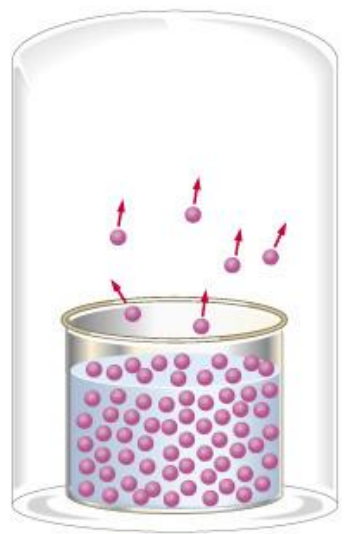
蒸发只是发生在液体的表面（表层）



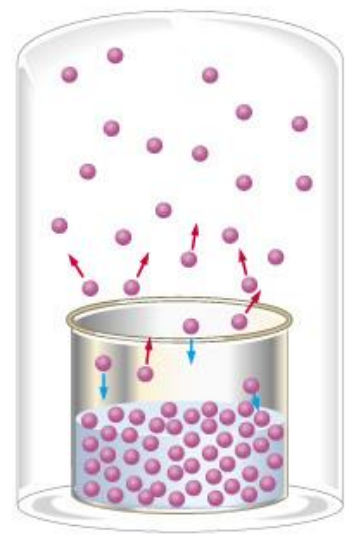
蒸发过程：能量较高的粒子从液体表面逃逸，而留下较低能量的粒子



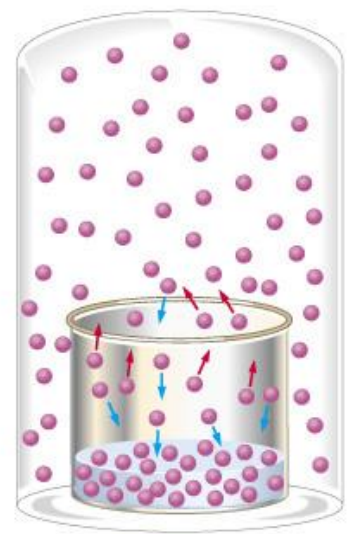
Molecules undergoing **vaporization**
 Molecules undergoing **condensation**



(a) Vaporization

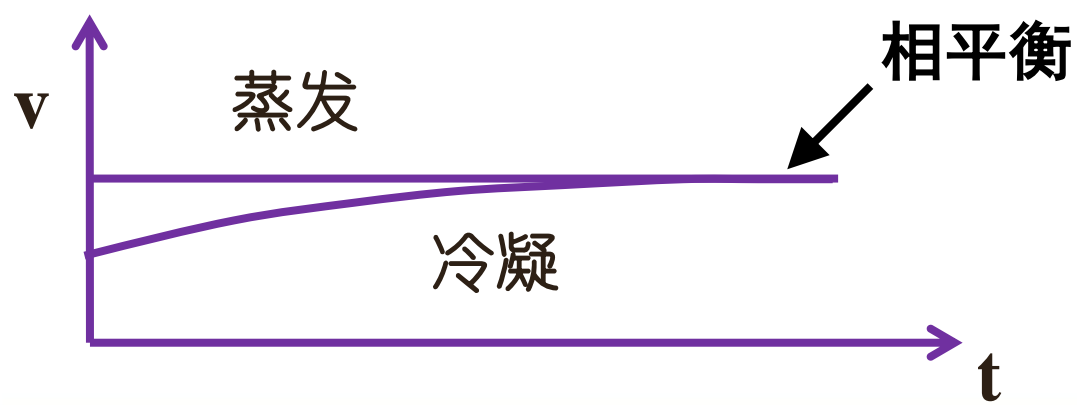


(b) Vaporization rate > condensation rate



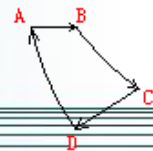
(c) Vaporization rate = condensation rate

密闭容器
T不变



相平衡：动态

蒸发速率=冷凝速率时，
 达到气-液两相平衡

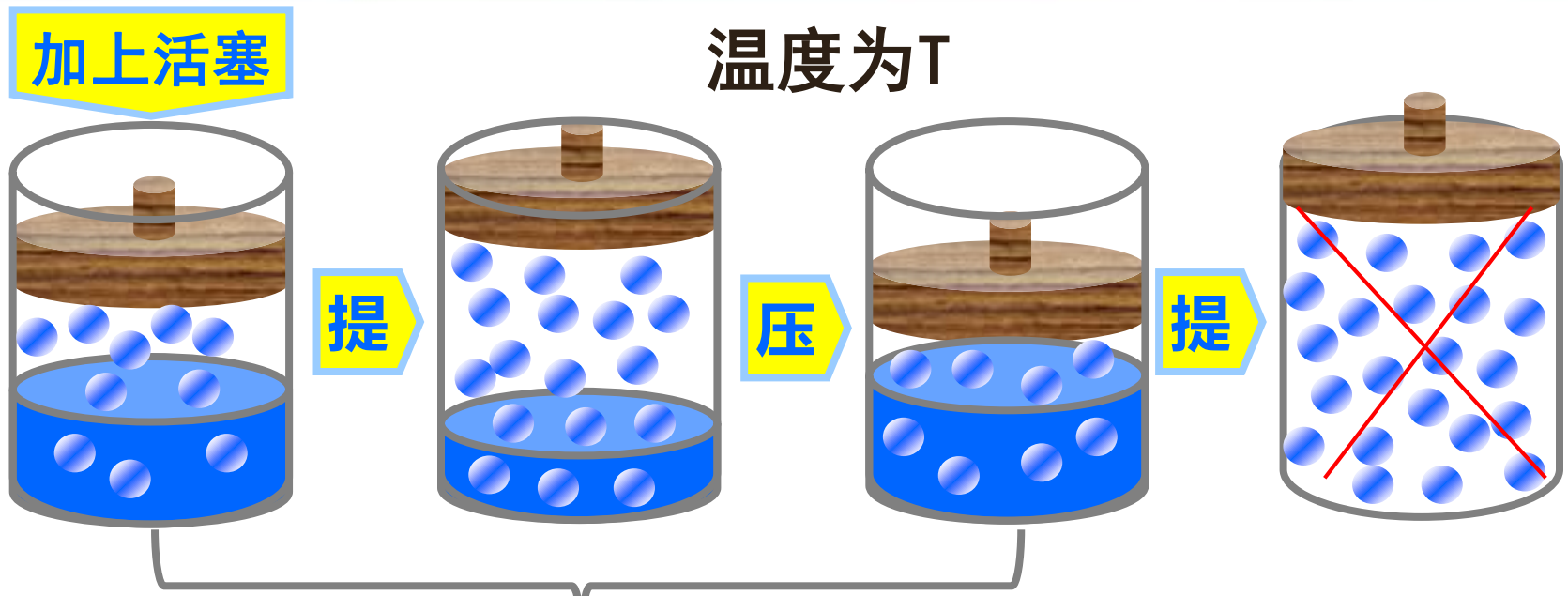
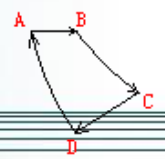


饱和蒸气：与液相处于相平衡的气体

饱和蒸气压：一定温度下，气-液两相达平衡时蒸气相的压强称为液体在该温度下的饱和蒸气压。简称蒸气压。

特点：同种液体的蒸气压只与温度有关，温度不变，蒸气压不变，温度越高，蒸气压越大。

不同液体在相同温度下蒸气压一般不相等。



温度为T

加上活塞

提

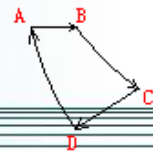
压

提

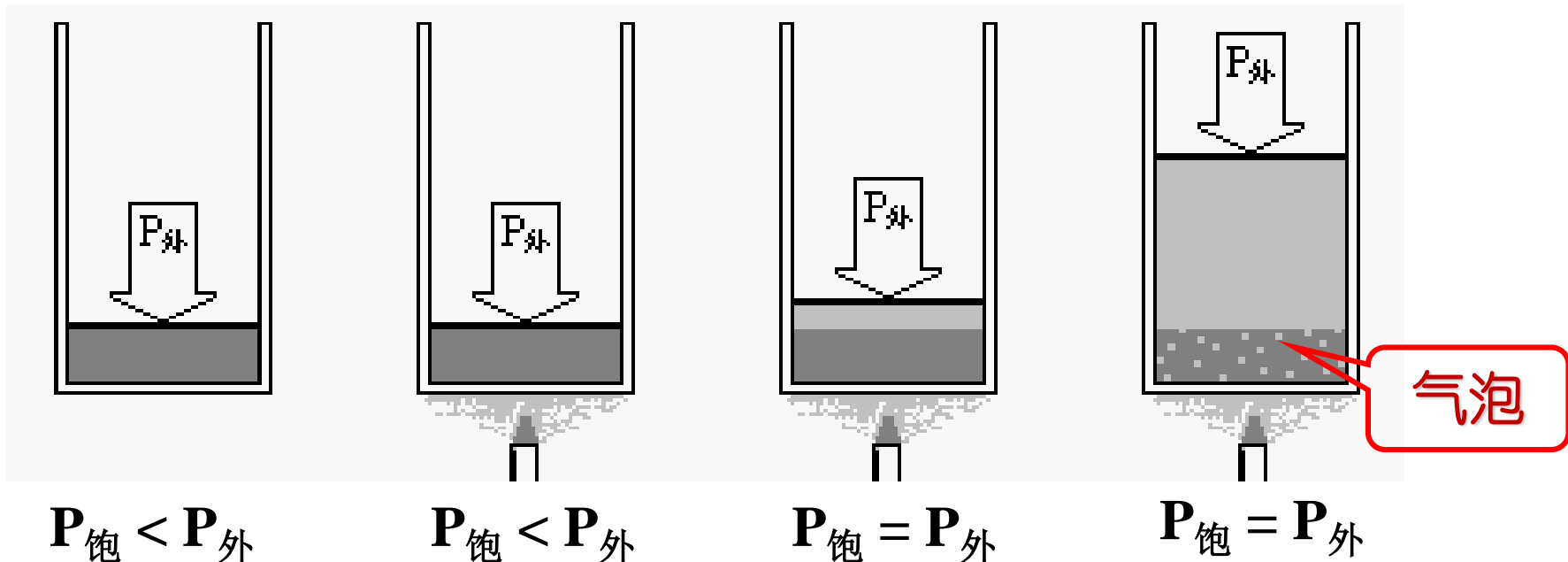
气-液相达到平衡
饱和蒸气

不是饱和
和蒸气

在一定温度下，液体的饱和蒸气压与气相的体积以及液体的多少无关。 **问题： $P_1V_1 = P_2V_2$ 是否成立？ (×)**

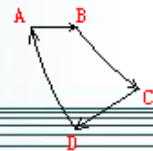


● 液体的沸腾



$P_{\text{饱}} < P_{\text{外}}$, 活塞与液面之间无任何蒸气

$P_{\text{饱}} = P_{\text{外}}$, 液体的温度不再升高, 蒸气相的体积不断扩大, 其压强也始终保持与外压相等; 此时液体的气化不再限于表面, 会同时在液体内部发生, 可以观察到大量气泡从液体内部冒出, 这种现象就叫沸腾。



液体蒸发和沸腾的区别

沸腾与蒸发都是液体的气化，不过蒸发只是在液体的表层 (surface) 发生，而沸腾是在液体的表面和内部同时发生 (everywhere)，所以沸腾时我们可以看到气泡从液体的内部逸出。

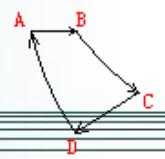
液体的沸点：液体的蒸气压和外压相等时液体沸腾的温度。同一种液体有很多沸点，外压越高，沸点越高，反之亦然。

正常沸点：外压为1 atm条件下的沸点。

对于水， $P_{\text{外}} = 101.3 \text{ kPa}$ ， $T_b = 100^\circ\text{C}$ ，正常沸点

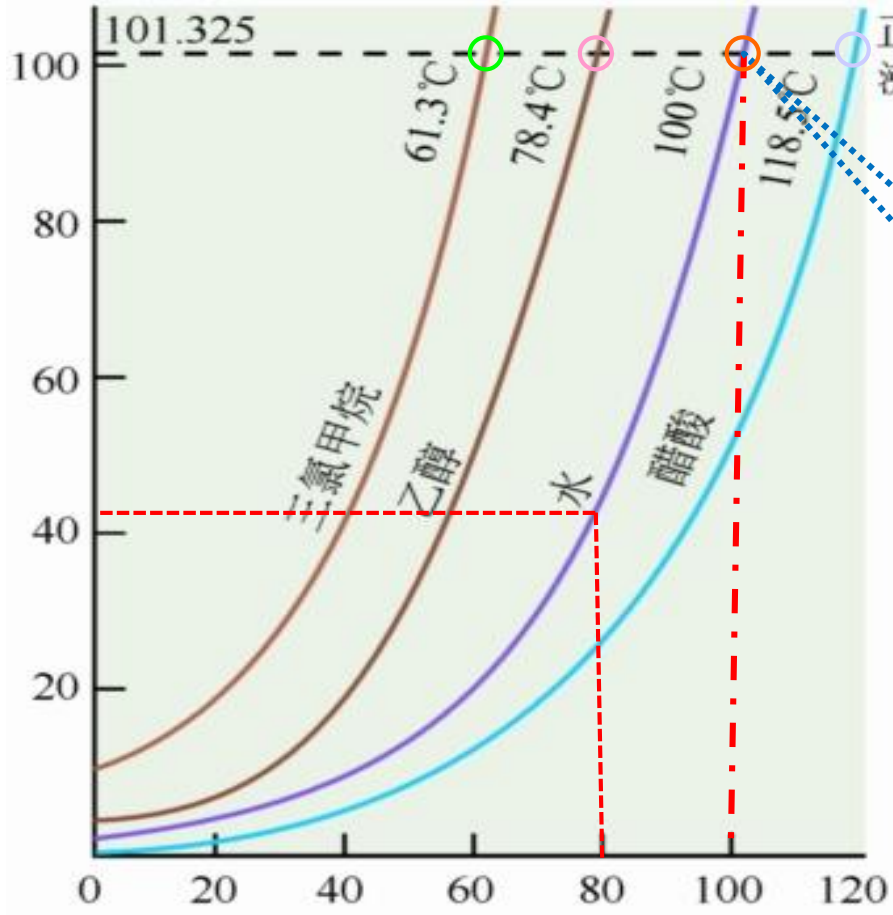
$P_{\text{外}} > 101.3 \text{ kPa}$ ， $T_b > 100^\circ\text{C}$ ，高压锅，

$P_{\text{外}} < 101.3 \text{ kPa}$ ， $T_b < 100^\circ\text{C}$ ，高山煮东西。



饱和蒸汽压 (P) 与温度 (T) 的关系

P/ kPa



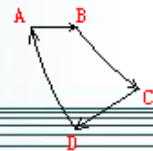
几种液体的饱和蒸气压曲线

- 1) T升高, P增大!
- 2) 假定纵坐标是外压?
- 3) 如何从图看某一外压下的沸点?

沸点 (T_b): 液体沸腾时的温度
(蒸汽压=外压)

正常沸点 (T_b^0)
外界压强等于1 atm
时的沸腾温度

T/ °C

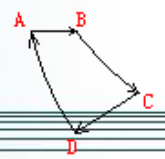


水在不同温度的蒸气压

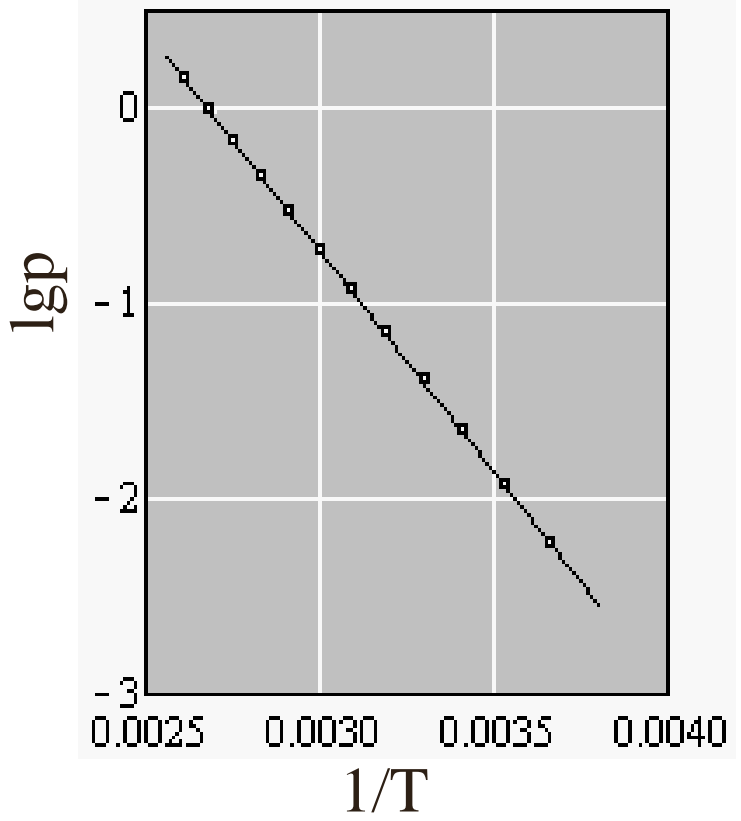
$t/^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kPa}$	T/K	$\frac{1}{T} / \text{K}^{-1}$	$\lg(p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kPa})$
0	0.6	273	0.00366	-0.215
20	2.3	293	0.00341	0.369
40	7.4	313	0.00319	0.868
60	19.9	333	0.00300	1.299
80	47.3	353	0.00283	1.675
100	101.3	373	0.00268	2.006

T升高，P增大!

lgP与1/T之间存在线性关系!



蒸气压与温度的定量关系



$$\begin{cases} \lg P = A \times \frac{1}{T} + B \\ A = -\frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \end{cases}$$

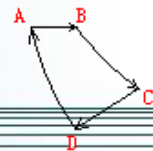
A可以通过实验获得，也可以通过理论推导得到

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{vap}}{2.303RT} + B$$

(R: 8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹, T: 热力学温度, K)

水的蒸气压对数对温度的倒数作图

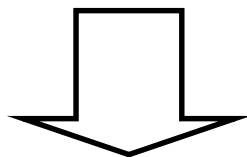
ΔH_{vap} : 液体的摩尔蒸发焓，即等温等压下1 mol液体转变为1 mol蒸气的过程中吸收的热量， $\Delta H_{vap} > 0$ 。



Clausius-Clapeyron 方程

$$\lg P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \times \frac{1}{T_1} + B$$

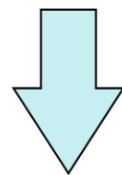
$$\lg P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \times \frac{1}{T_2} + B$$



$$\lg \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

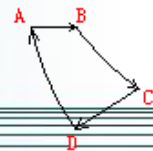


克拉贝龙



也可表示为:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

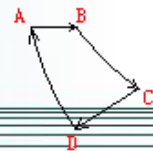


例1: 已知苯酚的 $\Delta H_{\text{vap}} = 48.139 \text{ kJ/mol}$, 392.5 K时的蒸气压为100 mmHg。计算 350 K时苯酚的蒸气压?

解: 已知 $\Delta H_{\text{vap}} = 48.139 \text{ kJ/mol}$ $T_1 = 392.5 \text{ K}$ $P_1 = 100 \text{ mmHg}$; $T_2 = 350 \text{ K}$ $P_2 = ?$

$$\lg \frac{p_2}{100} = \frac{48.139 \times 1000 \text{ J/mol}}{2.303 \times 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}} \left(\frac{350 - 392.5}{350 \times 392.5} \right) \left(\frac{\text{K}}{\text{K}^2} \right)$$

$$\lg \frac{p_2}{100} = -0.778 \quad P_2 = 16.67 \text{ mmHg}$$



例2：在15°C和101.3kPa时，2.00L干燥空气缓慢通过CS₂液体，带走CS₂ 3.00g，求：15°C时CS₂的蒸气压？已知：M_{CS₂} = 76.0 g/mol

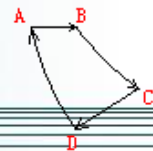
解：状态1：15°C, 2.00 L干燥空气, 101.3 kPa;

状态2：15°C, 干燥空气+CS₂饱和蒸气, 总压101.3 kPa

$$n_{\text{CS}_2} = \frac{3.00}{76.0} = 0.03947 \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{干空}} = \frac{PV}{RT} = \frac{101.3 \times 2.00}{8.314 \times (273.15 + 15)} = 0.08457 \text{ (mol)}$$

$$P_{\text{CS}_2} = P_{\text{总}} \times x_{\text{CS}_2} = 101.3 \times \frac{0.03947}{0.03947 + 0.08457} = 32.2 \text{ (kPa)}$$



演变：例3. 在15°C和101.3kPa时，2.00L干燥空气缓慢通过CS₂液体，求：空气中吸收了多少克CS₂？已知：15°C时CS₂的蒸气压为32.2kPa，M_{CS₂} = 76.0 g/mol

解：状态1：15°C，2.00 L干燥空气，101.3 kPa；

状态2：15°C，干燥空气+CS₂饱和蒸气，总压101.3 kPa

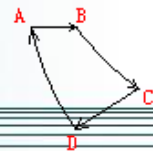
对于干燥空气来讲，由状态1到状态2，T和n_{干空}均不变，

因此有： $P_{干空1}V_{干空1} = P_{干空2}V_{干空2} = P_{干空}V_{总}$

$$101.3 \times 2.00 = (101.3 - 32.2) \times V_{总} \quad V_{总} = 2.932 \text{ (L)}$$

$$P_{CS_2} V_{总} = n_{CS_2} RT \quad n_{CS_2} = \frac{P_{CS_2} V_{总}}{RT}$$

$$m_{CS_2} = M_{CS_2} n_{CS_2} = \frac{M_{CS_2} P_{CS_2} V_{总}}{RT} = \frac{76.0 \times 32.2 \times 2.932}{8.314 \times (273.15 + 15)} = 3.00 \text{ (g)}$$



例4：在40°C时，将1.00升饱和有苯蒸气的空气从750 mmHg
 压缩至 5 atm，若40°C时苯的蒸气压为 181.7 mmHg，问此压缩过
 程中有多少克苯凝聚为液体？

解：此过程中空气的物质的量不变，因此

$$1.00 \times (750 - 181.7) = V_{\text{总}} (5 \times 760 - 181.7) \quad V_{\text{总}} = 0.1571 L$$

压缩前： $P_{\text{苯}1} V_{\text{总}1} = n_{\text{苯}1} RT$

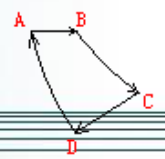
压缩后： $P_{\text{苯}2} V_{\text{总}2} = n_{\text{苯}2} RT, \quad P_{\text{苯}1} = P_{\text{苯}2} = P_{\text{苯}}$

因此，被凝聚的苯为：

$$W_{\text{苯}} = (n_{\text{苯}1} - n_{\text{苯}2}) M_{\text{苯}}$$

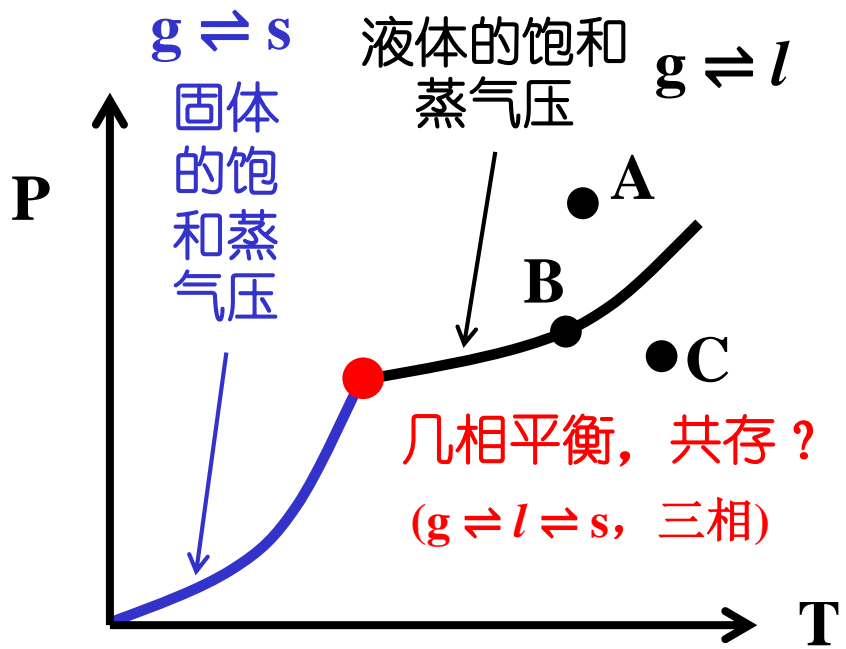
$$= \frac{P_{\text{苯}}}{RT} (V_{\text{总}1} - V_{\text{总}2}) M_{\text{苯}}$$

$$= \frac{\frac{181.7}{760}}{0.08206 \times (273.15 + 40)} \times (1.00 - 0.1571) \times 78 = 0.612 \text{ (g)}$$



3. 升华和凝华

固体也有蒸气压，但很小

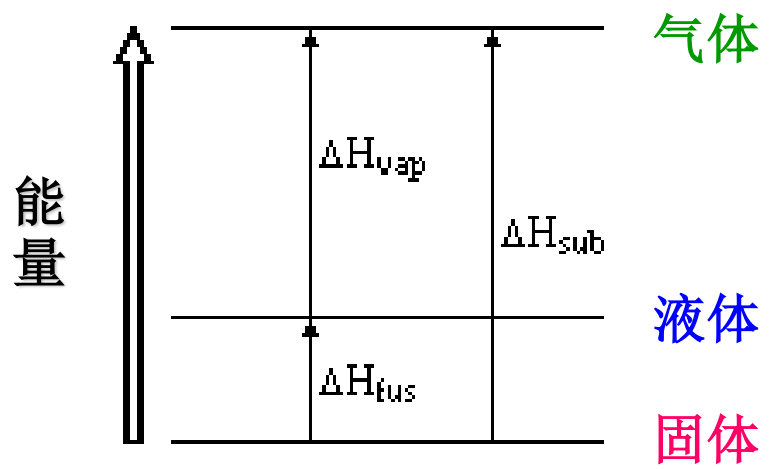


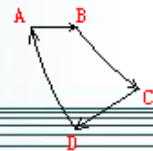
$\Delta H_{sub} > \Delta H_{vap}$ ，固体的蒸气压随温度的变化幅度大于液体的蒸气压随温度的变化幅度。

$$\lg p = -\frac{\Delta H_{sub}}{2.303RT} + B$$

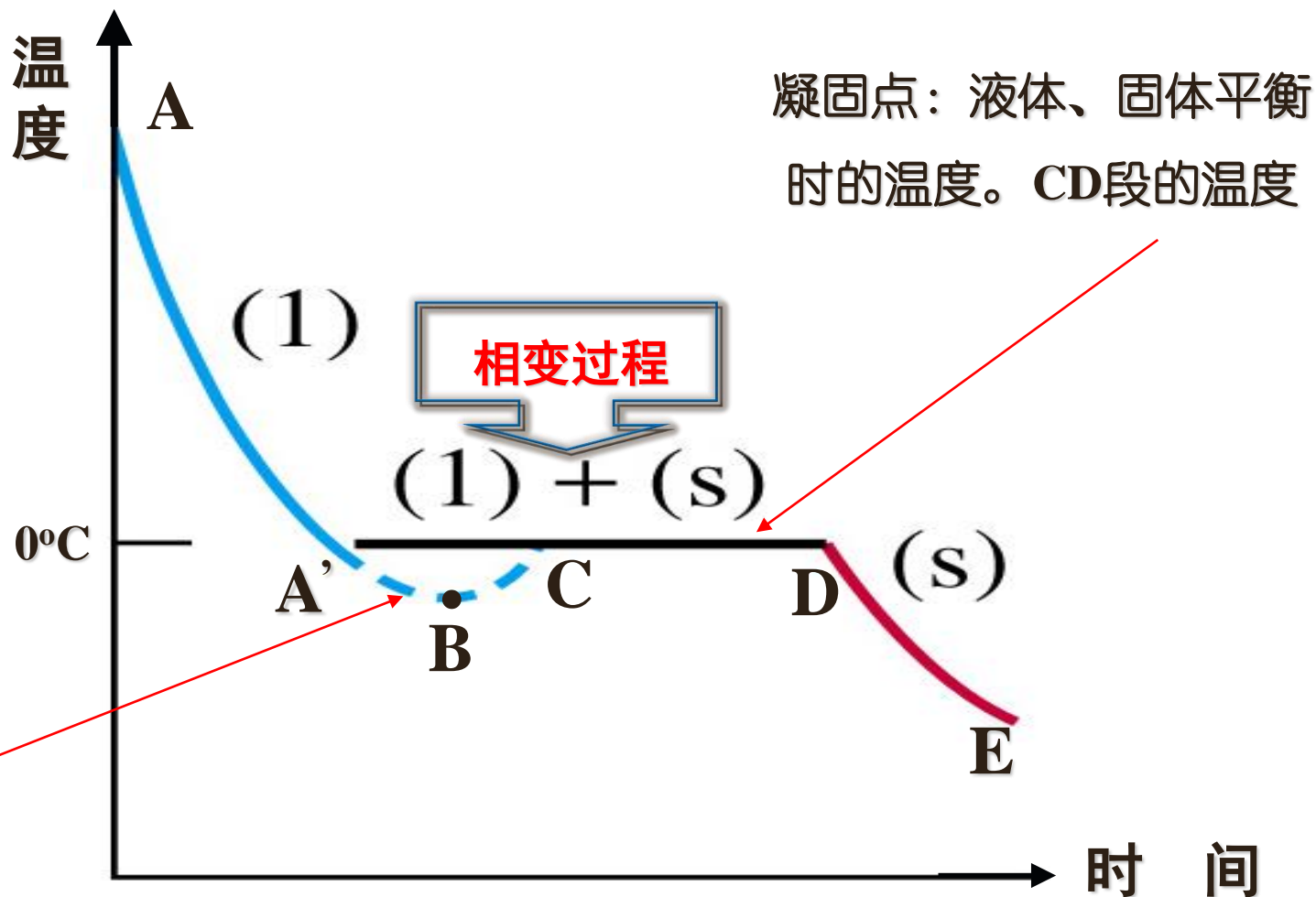
ΔH_{sub} : 固体的摩尔升华焓 (> 0)

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$

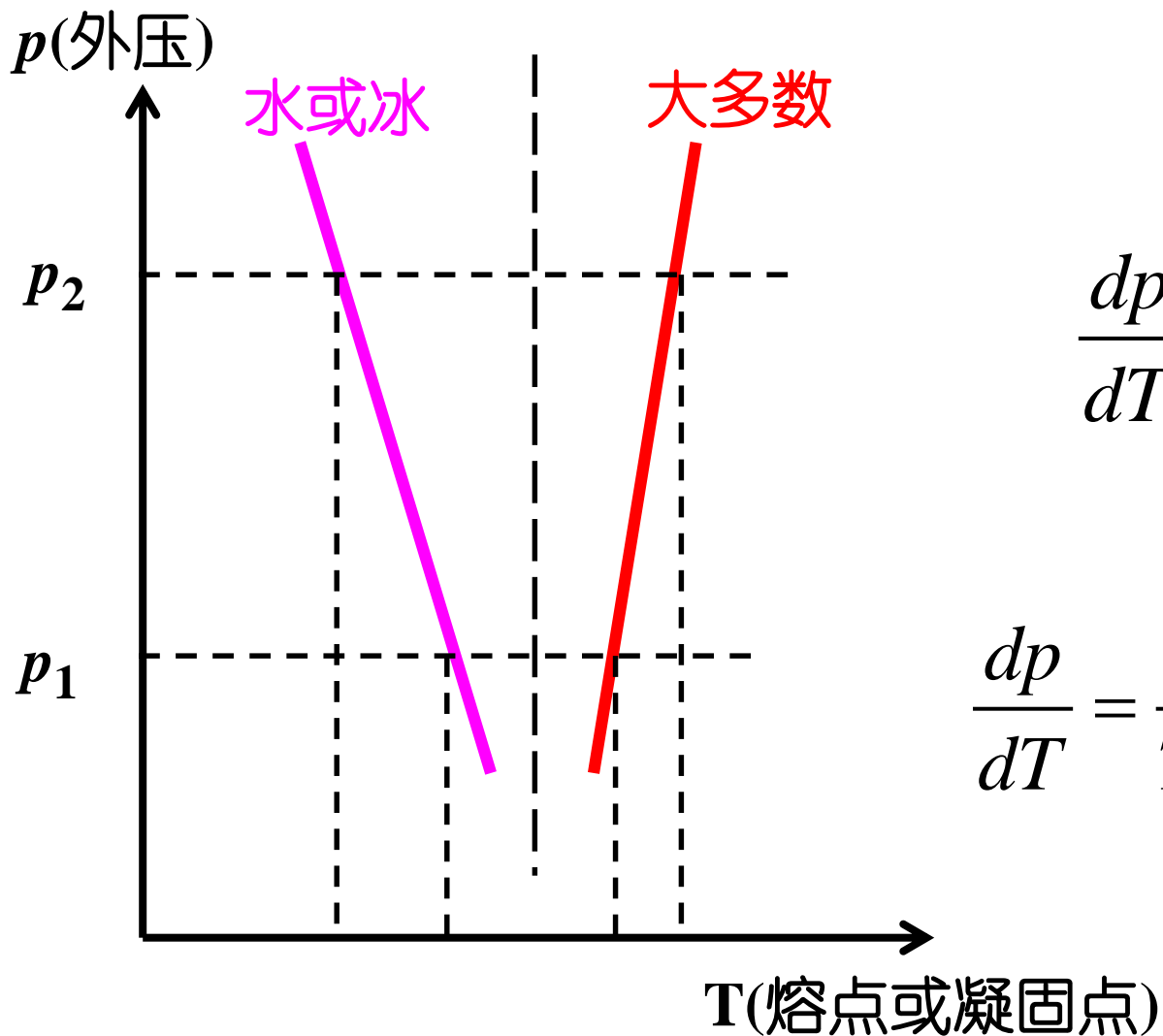
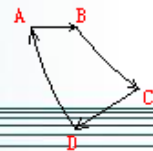




4. 凝固和熔化

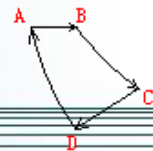


过冷水
↓
结晶中心



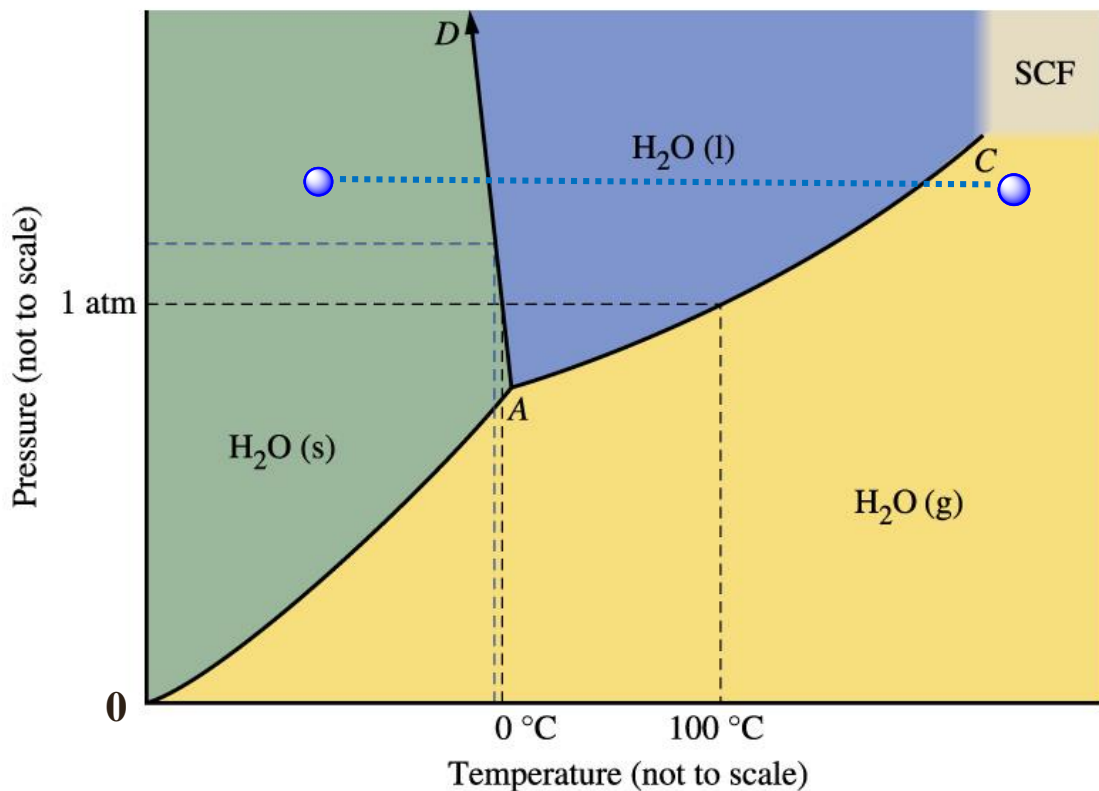
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}} \Delta V_{\text{相变}}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T_f [V_m(l) - V_m(s)]}$$



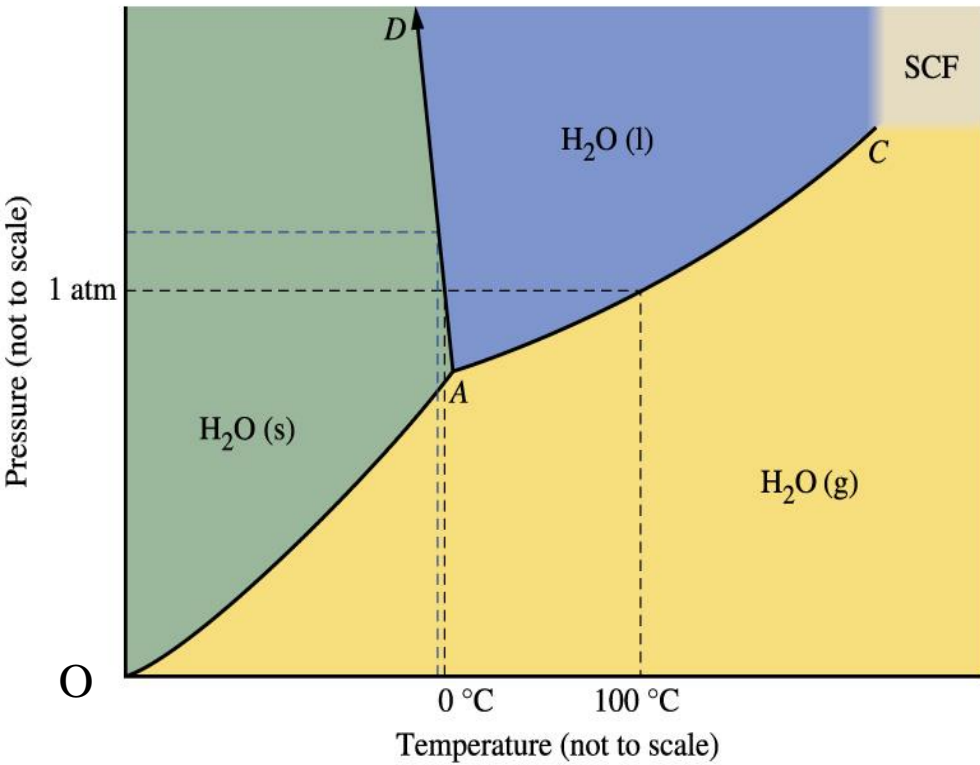
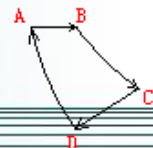
5. 水的相图 (面、线、点所代表的含义)

相图：用图解法描绘体系相平衡的图形（温度、压力与各种相变之间关系）。



相图是根据实验绘制的

面：相图的整个画面被三条曲线分成三个区域
 固相独立存在的区域；
 液相独立存在的区域；
 气相独立存在的区域。
 顺序？

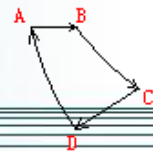


线：线上的每一点表示相邻两相共存并处于平衡状态。
 如AC线： $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ ，水的蒸气压曲线或水的沸点与外压的关系曲线。

T升高， $P_{\text{饱和}}$ 增大； $P_{\text{外}}$ 增大， T_b 升高。某一外压下的沸点？
 正常沸点？

**AC线不能无限延长，
 有一临界点**

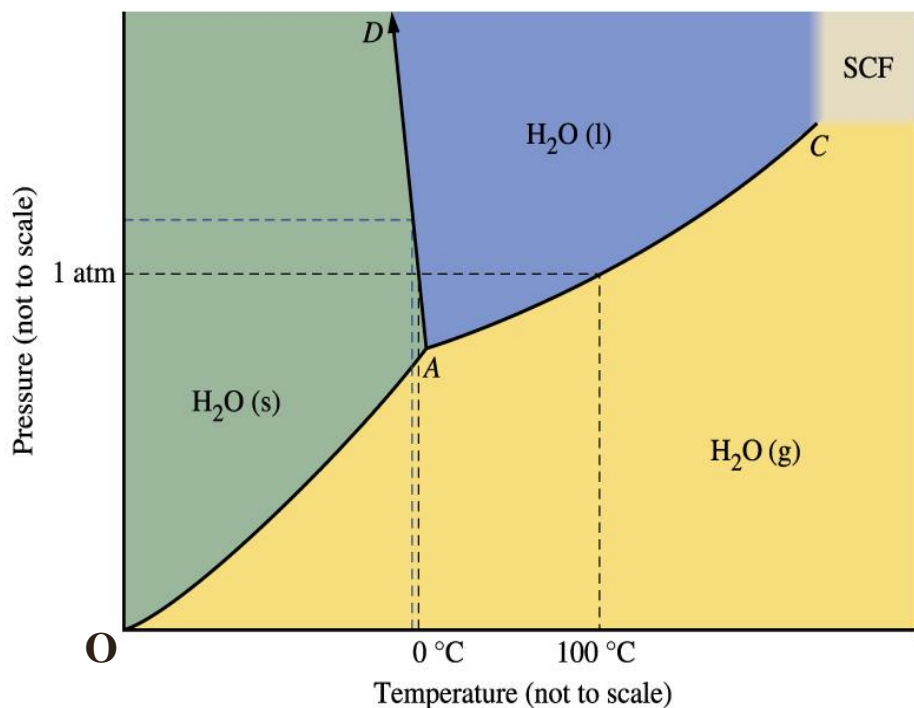
水的临界点：374.1°C， 22.1 Mpa



点：A点，三相点，三相共存，并处于平衡状态
(气-液平衡线和气-固平衡线的交点)

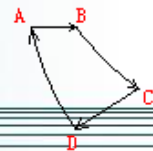


水的三相点 (273.16 K, 611.73 Pa)



水的冰点：**标准压力下**，被**空气饱和的水**的凝固点，即空气的饱和水溶液和冰的平衡温度。而其三相点是纯水在平衡水蒸气压下的凝固点，气液固三相都是纯净的水。

水的三相点不等于冰点



两相平衡线的斜率

三条两相平衡线的斜率均可由Clausius-Clapeyron方程或Clapeyron方程求得。

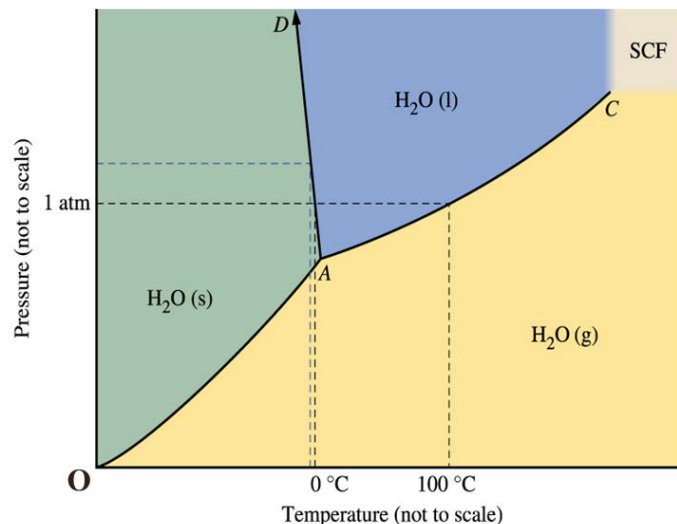
AC线 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$ $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$ 斜率为正。

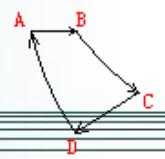
OA线 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2}$ $\Delta_{\text{sub}} H_m > 0$ 斜率为正。

AD线 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \Delta_{\text{fus}} V_m}$

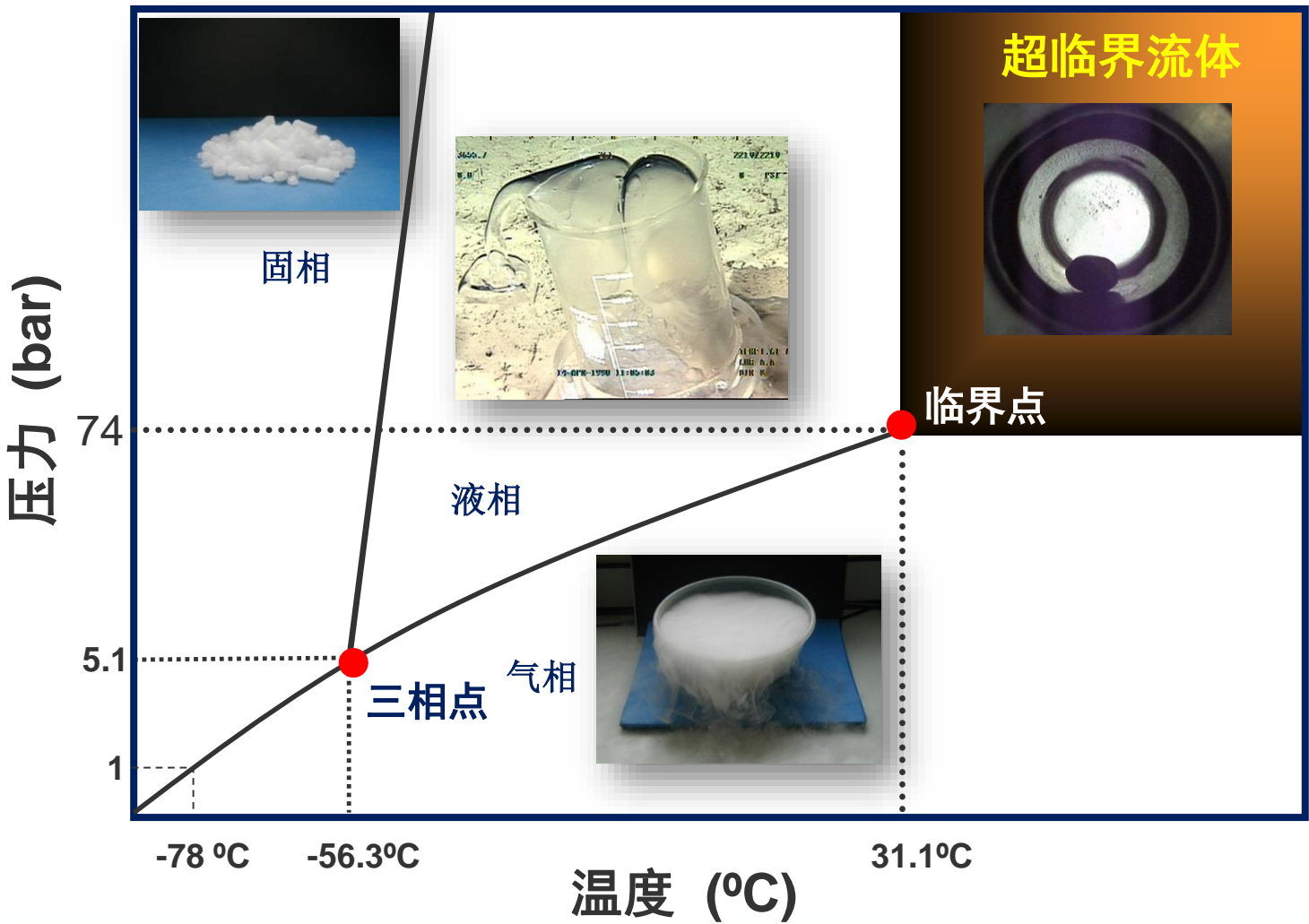
$\Delta_{\text{fus}} H_m > 0, \quad \Delta_{\text{fus}} V_m < 0$

斜率为负。





二氧化碳 (CO₂) 的相图



- (1) 如何由 CO₂(g) 转化为 CO₂(l)?
- (2) 如何由 CO₂(g) 转化为干冰?