

## 物理化学 课程教案

<b>授课题目(教学章节或主题):</b> 第五章 相平衡	<b>授课类型</b>	<b>专业必修课</b>
	<b>授课时间</b>	
<b>教材分析:</b> 本章应用热力学方法讨论相平衡体系的一般规律。学习一些典型相图的绘制、分析与应用，是热力学理论在多相平衡体系中的应用。		
<b>教学目的与要求:</b> 使学生掌握和理解克拉贝龙—克劳修斯方程的推导与应用，明确相、组分数、和自由度的概念，了解相律的推导、物理意义与用途，了解绘制相图的常用方法，能根据各种分析法绘制出相图，能应用相律说明相图中区、线及点的意义，并能根据相图来说明体系在不同过程中所发生相变化的情况，在本章中，在相图的教学主要讲述单组分体系和二组分体系，对三组分体系只作一般性的了解。		
<b>重点与难点:</b> 明确相、组分数、和自由度的概念，相律的推导含义和应用，克拉贝龙—克劳修斯方程的推导与应用，一组分体系和二组分体系相图的绘制，相图中点，线面的含义，相点移动时伴随发生的相的变化，有关的相图中的计算问题。		
<b>教学内容与过程（设想、方法、手段）:</b> 相律（相、组分数与自由度，相律的推导，相律的应用举例），单组分体系（水的相图。克拉贝龙方程的应用），二组分凝聚体系（具有简单低共熔点的凝聚体系，熔融液的冷却过程一步冷曲线。杠杆规则，二组分盐水体系，形成稳定固态化合物的体系，形成不稳定固态化合物的体系，二组分在液态与固态时均能完全互溶的体系，二组分固态时部分互溶的体系，具有转熔温度的固态部分互溶体系），双液系的气液平衡 （二组分理想溶液，二组分完全互溶的实际溶液(分馏原理)，完全不互溶与部分互溶的双液系(水蒸气蒸馏原理)），三组分体系（三组分体系的组成表示法，部分互溶三液系，三组分盐水体系，二盐一水体系）。		
<b>思考题、讨论题、作业</b> 1. 课后全部复习题 2. 作业题：3, 4, 7, 10, 12, 13, 16。		
<b>参考资料(含参考书、文献等)</b> 1. 胡英主编，《物理化学》 2. 天津大学主编，《物理化学》 3. 大连理工大学主编，《物理化学》 4. 各种习题解题辅导书 5. 课后所列各种参考读物		

## 第五章 相平衡

### § 5.1 引言

相：系统内物理和化学性质完全均匀的一部分称为相。

相与相之间有明显的界面，从宏观上讲，越过界面时，性质将发生突变。

关于气，液，固的相的说明（固溶体）。

#### 热力学对相平衡研究的应用

根据热力学的结论：“在达到相平衡时，任一组分在各相的化学势相等”，可以推出一定的系统最多可以平衡的相数，在一定的范围内可以自由变化的强度性质（温度，压力，浓度等）——相律。

**相律：**相平衡系统中，组分数，相数，和自由度数之间关系的规律。

相律只能告诉“数目”，不能告诉“数值”。

自由度：在不引起新相生成和原来的相消失的条件下，在一定的条件下可以自由变化的强度性质的数目（以水为例说明之）。

相图：用点，线，面等表示的多相平衡体系中相与强度性质变化关系的几何图形称为相图。

**多相平衡体研究的意义：**理论意义，实际意义。

如：盐的提纯，反应产物的提纯，新材料的研究与开发（金属材料与陶瓷材料）。

### § 5.2 多相系统平衡的一般条件

在由一个多相构成的系统中，相和相之间没有任何限制，每个相都是相互敞开的，有物质的交换，热和功的传递。

#### 热力学平衡

一个热力学系统，如诸性质不随时间而改变，则系统处于热力学平衡状态。

热力学平衡实际上包括了热平衡，力学平衡，相平衡和化学平衡。

- (1) 热平衡：指系统的各部分没有热的传递。
- (2) 力学平衡：指系统的各部分没有因力的作用而变生形变。
- (3) 相平衡：系统中不会发生新相的生成和旧相的消失。
- (4) 化学平衡：系统中不会发生净的化学反应过程。

#### 热力学平衡的条件

**相平衡的条件：**在一定的条件下，相平衡的条件为任一种物质在每一相的化学势相等。

**热平衡的条件：**设系统有  $\alpha$ ， $\beta$  两相，在内能及体积不变的条件下，有  $\delta Q$  的

热从  $\alpha$  相传至  $\beta$  相，由于  $S = S^\alpha + S^\beta$ 。

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta$$

如热量的传递过程是在平衡的条件下进行的，则  $dS = 0$

$$dS = -\frac{\delta Q}{T^\alpha} + \frac{\delta Q}{T^\beta} = 0$$

则有

$$T^\alpha = T^\beta$$

即热平衡的条件为各相的温度相等。

**力学平衡条件：** 设系统的温度为  $T$ ，体积为  $V$ ，在  $T, V$  不变的条件下，如  $\alpha$  相膨胀了  $dV^\alpha$ ， $\beta$  相收缩了  $dV^\alpha$ ，如果这个过程是在平衡的条件下进行的，则

$$dF = p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta$$

则有

$$p^\alpha = p^\beta$$

即多相平衡的力学条件为各相的压力相等。

**化学平衡条件：** 化学平衡条件将在化学平衡一章中讨论。

## § 5.3 相 律

多相平衡系统中组分数，相数，和自由度数之间关系的规律为相律。

**系统中组分数，相数，和自由度数的含义和求算**

**组分数：** 能够详尽描述系统所需的最少的独立的物种数 ( $c$ )

- (1) 如果系统中物种数为  $s$ ，且这些物质之间没有化学反应，则  $c = s$ 。
- (2) 如果在  $s$  个物质之间，存在  $R$  个独立的化学反应，由于每个化学反应都存在一个平衡常数，将有关物质的浓度（活度）联系起来的关系式，则存在化学反应的限定条件，此时  $c = s - R$
- (3) 如果在一些物质之间的浓度存在固定的比例关系的数目为  $R'$ （浓度限制条件），则  $c = s - R - R'$

浓度限制条件的具体说明：以  $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  为例说明之

**使用浓度限制条件应注意的问题：**

- (1)  $R'$  为体系中为固定关系的等式的数目。
- (2) 有些分解反应 ( $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ )，虽然体系中  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$  有简单的比例关系，但它们不在同一相中，它们的浓度无固定的比例关系，浓度限制条件不能使用，再以  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  为例，如系统中有水存在，浓度限制条件不能使用。

系统中物种数随考虑问题的角度的不同而不同，但系统的组分数是相同的。

**自由度数：** 在不引起新相生成和旧相消失的条件下，可在一定条件下变化的独立变数的数目。

### 相律的推导

设：体系的组分数为  $c$ ，体系中有  $\Phi$  相，同时设每一组分在任一相中都在，要对体系进行详尽描述，有  $c\Phi$  个浓度变量，但在任一相中的  $c$  个浓度变量中，只有  $(c-1)$  个是独立的，这样，总的浓度变数中只有  $\Phi(c-1)$  个是独立的。这样总的浓度变数为  $\Phi(c-1)$

在达到平衡时，由相平衡的条件，任一组分有各相的化学势相等

	$\alpha$	$\beta$	.....	$\Phi$
组分 1	$\mu_1^\alpha$	$\mu_1^\beta$	.....	$\mu_1^\Phi$
组分 2	$\mu_2^\alpha$	$\mu_2^\beta$	.....	$\mu_2^\Phi$
.....	.....	.....	.....	.....
组分 $c$	$\mu_c^\alpha$	$\mu_c^\beta$	.....	$\mu_c^\Phi$

每个组分有  $\Phi-1$  个等式， $c$  个组分共有  $c(\Phi-1)$  个等式，所以独立的浓度变数应为

$$\Phi(c-1) - c(\Phi-1) = c - \Phi$$

除了浓度变数以外，还有温度，压力等强度变数，这些体系的独立的变数，即自由度数应为

$$f = c - \Phi + n$$

$n$  为除了浓度变数以外，其它的强度性质的数目，一般的情况下，只考虑  $T$ ,  $p$  时，则  $n=2$ ，此时

$$f = c - \Phi + 2$$

有时，将温度或压力固定，此时  $f^* = c - \Phi + 1$ ，称为条件自由度。

上边这些关于自由度的数学式就是相律的数学表达式。

例： 例 1. 求下列情况下系统的组分数和自由度数：

- (1) 固体  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  的混合物与水振荡达成平衡。
- (2) 固体  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  的混合物与水振荡达成平衡。

例 2.  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{S})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  可以生成三种化合物： $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，求

- (1) 在大气压下，与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液和冰平衡共存的含水盐最多有几种？
- (2) 在 298K 时，与水蒸气平衡共存的含水盐最多有几种？

## § 5.4 单组分系统的相平衡

### 单组分系统的相律

$$\text{由相律} \quad f = c - \Phi + 2$$

$$\text{对单组分系统} \quad f = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

可知  $f = 0$  时,  $\Phi = 3$ , 是单组分系统中可以同时共存的最多的相数。 $\Phi = 1$  时,  $f = 2$ , 是单组分体系中可以具有的最大自由度数。

**相图:** 用点线面等几何图形表示的体系的相的变化的图形。

**物系点:** 相图中表示的系统状态 ( $T, p$ , 组成) 的点。

**相点:** 相图中表示一相的状态 ( $T, p$ , 组成) 的点为相点。

### 单组分系统的两相平衡—Clapeyron 方程

在一定的温度和压力 ( $p, T$ ) 下, 某物质的两相达成平衡, 如果温度改变为  $T + dT$ , 则压力也会改变为  $p + dp$ , 用下图表示



可以证明, 两相平衡的条件为摩尔吉布斯自由能相等

$$T, \quad p \quad G_{m(1)} \rightarrow G_{m(2)}$$

$$T + dT, p + dp \quad G_{m(1)} + dG_{m(1)} \rightarrow G_{m(2)} + dG_{m(2)}$$

$$\text{由热力学的基本公式} \quad -S_{m(1)}dT + V_{m(1)}dP = -S_{m(2)}dT + V_{m(2)}dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m(2)} - S_{m(1)}}{V_{m(2)} - V_{m(1)}} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

$\Delta H_m, \Delta V_m$  为 1mol 物质由相(1)到相(2)转变时摩尔焓和摩尔体积的变化。

上式称为克拉贝龙方程, 对任何物质的两相平衡都可应用。

1. 对气液的两相平衡

$$\Delta H_m = \Delta_{\text{vap}}H_m, \quad \Delta V_m = \Delta_{\text{vap}}V_m \approx \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2} p \quad \text{或} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2}$$

该公式称为克劳修斯—克拉贝龙方程, 积分后可以得到液体的蒸气压与温度的关系式,

如假设蒸发热与温度无关(温度变化范围不大时可作此近似)

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \frac{1}{T} + C$$

对上式作定积分

$$\ln p = -\frac{B}{T} + C$$

或

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

对上式作不定积分

在实验上，经常用上式计算一些物质的蒸发热。

关于蒸发热，有一个近似的公式可以作为参考：

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T_b} = 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此式适用于没有分子缔合的液体。

2. 对于气固两相的平衡，可以得到类似的公式，只是将  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  换成  $\Delta_{\text{fus}}H_m$  即可。

## 外压与蒸气压的关系——不活泼气体对蒸气压的影响

液体的蒸气压在温度确定时有一定的数值。但如果温度不变，在液面上有其它气体(如空气存在时)，其外压为液体的蒸气压与气体的压力之和，这时液体的蒸气压就不同于液体单独存在时的蒸气压。

设：在温度为  $T$  时，纯液体的蒸气压为  $p$ ，如果的液面上充以惰性气体，使液面上的压力增大，则液面上液体的蒸气压也会增大。

注：惰性气体在液体中不溶，液面上的蒸气压为蒸气的压力和惰性气体的压力之和

由气液两相的平衡条件

$$\begin{aligned} G_{(g),m} &= G_{(g),m} \\ T, p_g^* \quad G_m(T, p_g^*, (g)) &= G_m(T, p_g^*, (l)) \\ T, p_g^* + dp_e \quad dG_m(g) &= dG_m(l) \\ V_m(g) dp_g &= V_m(l) dp_e \end{aligned}$$

将气体看作理想气体，液体的摩尔体积不随时间变化。

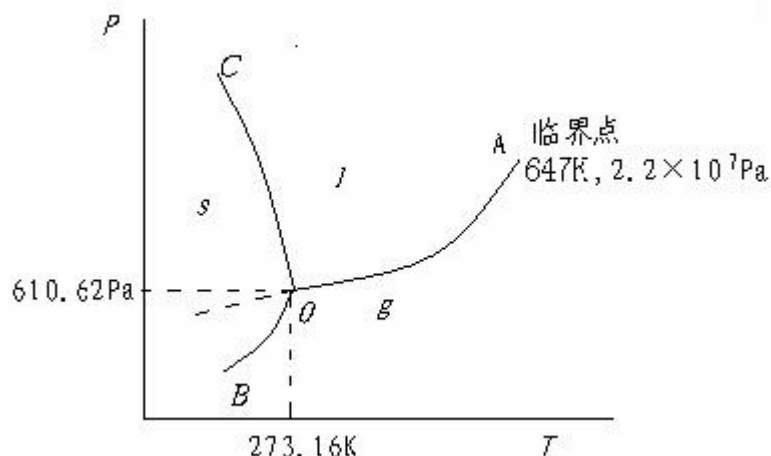
$$\int_{p_g^*}^{p_g} \frac{RT}{p_g} dp_g = V_m(l) \int_{p_g^*}^{p_e} dp_e$$

$$RT \ln \frac{p_g}{p_g^*} = V_m(l) [p_e - p_g^*]$$

这就是说，液体的蒸气压随外压的增大而增大。

## 水的相图

下图为根据实验测定的水的相图



水的相图(图中的临界点应为 647K)

1. 图中三条实线把整个平面分成三个部分，分别是气，液，固三相区，在三个面上  $\Phi=1$ ，  $f=2(T, p)$ 。

2. 三条实线分别为  $g-l$ ,  $s-l$  和  $g-s$  两相平衡线 ( $\Phi=2$ ，或者说  $f=1(T \text{ 或 } p)$ )， $OA$  线为  $g-l$  平衡线，只能延长到水的临界点 ( $647K, 2.2 \times 10^7 Pa$ )， $OB$  线为  $g-s$  平衡线。 $OC$  线为  $s-l$  固液平衡线， $OC$  线向上延长时，会出现不同的相（不同晶型的冰）。

$OD$  线为  $OA$  线的延长线，是过冷水和水气的介稳平衡线，表示过冷水的蒸气压于温度的关系。 $OD$  线在  $OB$  线之上，过冷水的蒸气压比处于同温度下的冰的蒸气压大，所以过冷水是处于不稳定状态。各条两相平衡线的斜率符合贝拉克龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_f H_m}{T \Delta V_m}$$

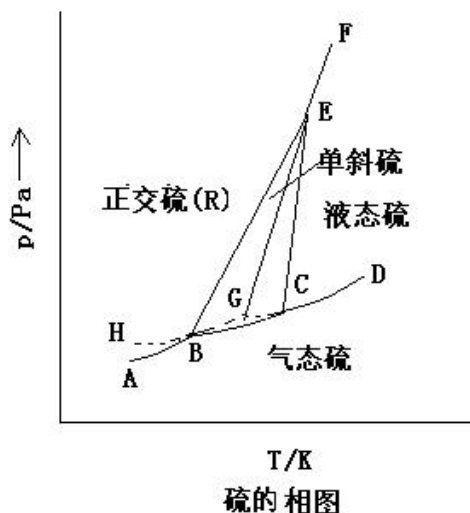
3.  $O$  点是三条线的交点，称为三相点，在此点， $f=0$ ， $T=273.16K$ ， $p=610.2 Pa$ 。

**水的三相点和冰点的区别：**水的冰点为  $273.15K$ ，这是因为：（1）在大气压下，由于水中溶入了空气，由于依数性的关系，使冰点下降了  $0.0024K$ ，（2）空气压力的增大使冰点下降了  $0.0074K$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_f H_m}{T \Delta V_m}$$

这两种效应为  $0.0024 + 0.00747 \approx 0.01K$ ，所以水的冰点为  $273.15K (0^\circ C)$ 。

### 硫的相图



## § 5.5 二组分系统的相图及其应用

本节的基本内容：

一、双液系

{

## 二、固液体系

1. 有简单的低共熔混合物的固液体
2. 形成稳定的化合物
3. 形成不稳定的化合物
4. 完全互溶的固溶体
5. 部分互溶的固溶体

## 二组分体系的相律

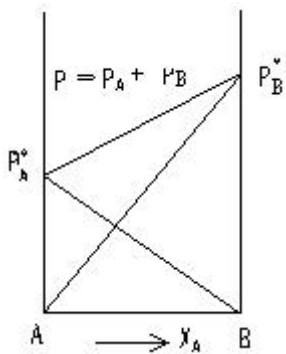
$$c = 2 \quad f = 2 + 2 - \Phi = 4 - \Phi$$

体系中最多可以共存的相数  $\Phi_{\max} = 4$  最大自由度  $f_{\max} = 3$

为了把二组分体系的相图画在平面上，常固定一个变量，此时  $\Phi_{\max} = 3$ ，  
 $f_{\max} = 2$

## 理想的二组分液态混合物—完全互溶的双液系

两种结构相似的化合物，可以任意的比例混合，构成完全互溶的双液系，有时可以构成理想液态混合物。



### 1. $p-x$ 图

设：A 和 B 构成理想液态混合物，液态混合物的组成用  $x_A$  表示，在气液两相达成平衡时，气相的组成用  $y_A$  表示

#### A. 液相的组成与蒸气压的关系

由拉乌尔定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A)$$

液面上总的蒸气

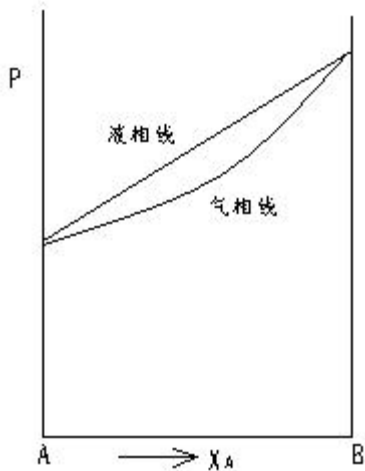
$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

$$= p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

#### B. 气相的组成与压力的关系



液面上的蒸气压与组成的关系也可以上用图表示



气相的组成

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$

$$y_B = 1 - y_A$$

或

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} \quad y_B = \frac{p_B^* x_B}{p}$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* x_B}$$

如  $p_A^* > p_B^*$  则

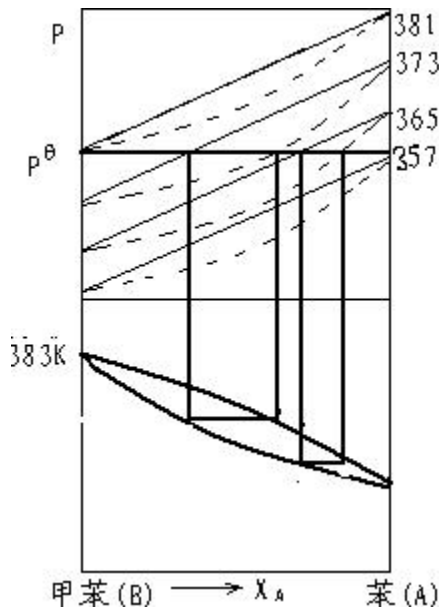
$$\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B}$$

$$\frac{y_A}{1 - y_A} > \frac{x_A}{1 - x_A} \quad \text{则}$$

或

$$y_A > x_A$$

在由两个组分构成的理想的完全互溶双液系中，易挥发组分在气相的摩尔分数大于在液相的摩尔分数，如把气相的组成和液相的组成和压力的关系绘在一个图上，得到  $p-x$  图。



## 2. 理想液态混合物的 $T-x$ 图

在外压不变的情况下，由理想液态混合物构成的体系的相变情况与温度的关系为  $T-x$  图，因为蒸馏和精馏都是在恒压和条件下进行的，所以双液系的沸点与组成的关系 ( $T-x$  图) 尤为重要。

完全互溶的双液系的沸点与组成有关，在沸点时气液两相的组成也不相同。 $T-x$  图可以由实验求得，也可以由不同温度的  $p-x$  图求得，

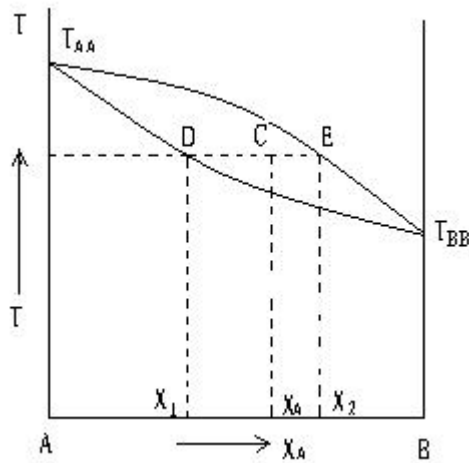
图求得，

物系点在  $T-x$  图上移动时的相变情况以及各相的组成。

## 3. $T-P-x$ 图

将不同温度的  $p-x$  图或把不同压力下的  $T-x$  图合并起来，就可以得到一个三维的立体图形，两相的平衡区域则相当于棱子移动时在空间形成的图形，而它的两边为气相区和液相区。

## 杠杆规则



$$n_l(x - x_1) = n_g(x_2 - x)$$

$$n_l \cdot CD = n_g \cdot CE$$

或

这个规则称为杠杆规则，适用于任何两相平衡的计算，对任何浓度单位也都适用。

下边的图形为理想的完全互溶双液系的  $T-x$  图

设：在一个完全互溶的双液系中，组分 A 的浓度为  $x_A$ ，相对应的温度为  $T$ （随组成而变），体系以气液两相共存，液相的浓度为  $x_1$ ，气相的浓度为  $x_2$ ，体系中两组分 A、B 的总的物质的量为  $n_{总}$ ，它为气相的物质的量  $n_g$  与液相的物质的量  $n_l$  之和

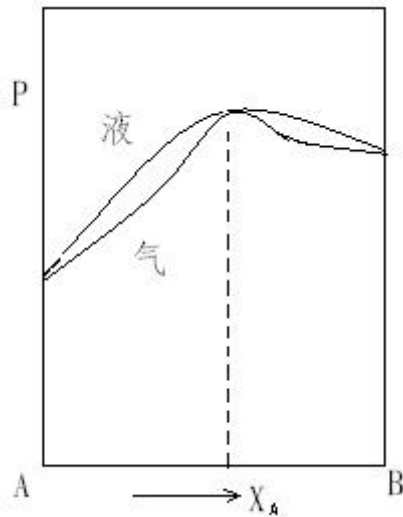
$$n_{总}x = n_l x_1 + n_g x_2$$

则

$$n_l x_A + n_g x_A = n_l x_1 + n_g x_2$$

### 蒸馏（或精馏）的基本原理

1. 用相图说明双液系在封闭的容器中发生气液相变时的变化规律
2. 用相图说明在蒸馏过程中的变化情况。
3. 精馏原理。



### 非理想的二组分液态混合物

经常遇到的系统绝大多数为非理想的液态混合物，它们的行为与拉乌尔定律有一定的偏差，可以分为三种情况：

和拉乌尔定律的偏差

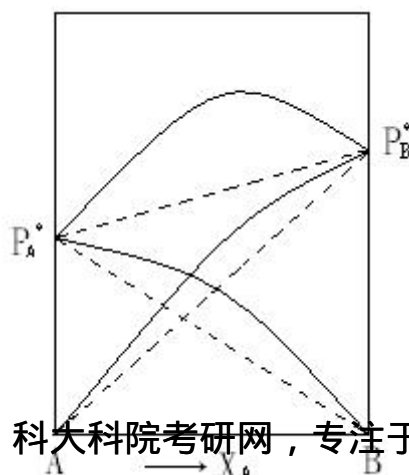
(1) 正负偏差都不是很大的系统

发生正负偏差的微观解释

发生正负偏差的  $p-x$  图和  $T-x$  图

统

和拉乌尔定律的偏差有较大正  $p-x$  图上有最高点，在  $T-x$  图上有



(2) 有很大正偏差的系

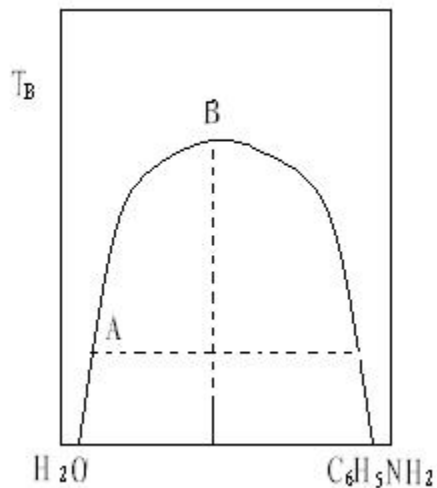
偏差的系统在最低点。与此

相对应，此点的组成的混合物为最低恒沸（点）混合物，此混合物在沸腾时，气液两相的组成相同。将此组成的混合物进行蒸馏，馏出物的组成和液体的组成相同，因此用蒸馏的方法不能用来提纯这种混合物。（但恒沸混合物的组成随压力而变）。

有较大正偏差的体系的混合物的蒸馏和精馏。

(1) 有较大负偏差的系统（最高恒沸混合物）

例：物理化学简明教程（印永嘉编）P216 例 6



相 的变化。

度图

(2) 具有最低会溶温度的类型，如水与三乙基胺的双液系属于此种类型。

(3) 同时具有最高及最低会溶温度的类型。  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  的溶解度图

(4) 不具有会溶温度的类型的相图。

## 完全不互溶的双液系—蒸气蒸馏

如果两种液体的彼此的溶解度非常小，以致可以忽略不计，则可看作是彼此是不溶的。

完全不溶的双液系的特点：两种不互溶的液体共存时，各组分的蒸气压与它们单独存在时相同，而混合液面上总的蒸气压为两组分的蒸气压之和， $P = P_A^* + P_B^*$ 。且混合物系的沸点低于任一组分单独存在时的沸点（以水+溴苯为例说明之）。

应用：完全不互溶的双液系的这种性质常用于水蒸汽蒸馏，在馏出物中 A，B

## 部分互溶的双液系

可以分为下列几种情况来讨论：

(1) 具有最高会溶温度的类型，如  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  构成的体系

(A) 相图的两个区域的说明

(B) 相图中帽形线的含义（左边为饱和了苯胺的水的组成曲线，右边为饱和了水的苯胺相的组成曲线。两条线在 B 点会合，B 点所对应的温度为会溶温度（ $T_B$ ），它的高低反映了两种物质溶解能力的强弱。

(C) 物系点在相图中的移动时伴随的  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  的溶解度图

两组分的质量可以求出如下：

$$p_A^* = px_A^g = p \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$p_B^* = px_B^g = p \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

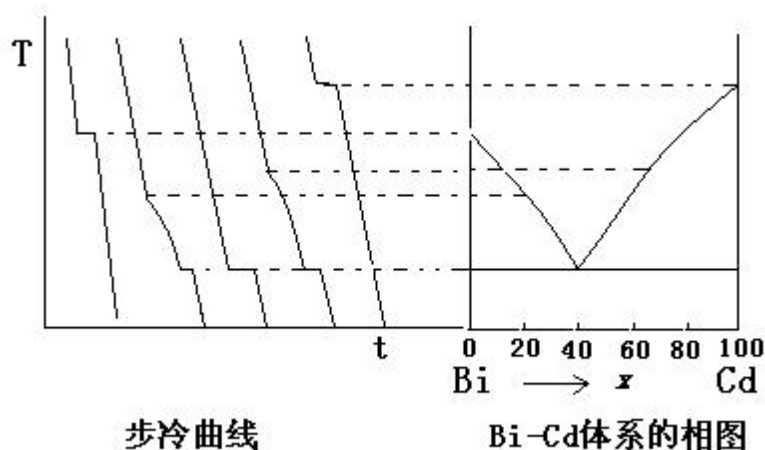
两式相除

$$\frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A}$$

即

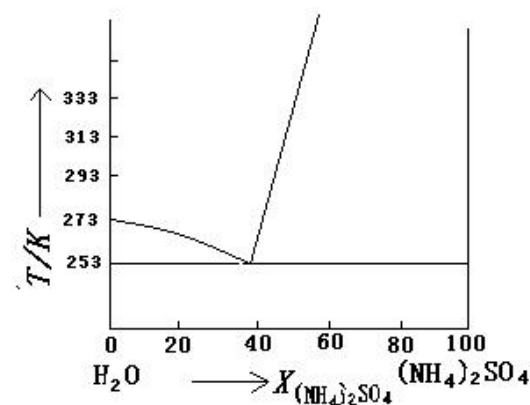
$$\frac{W_B}{W_A} = \frac{p_B^* M_B}{p_A^* M_A}$$

在一般的情况下，虽然有机物的蒸气压  $P_B^*$  要比水的蒸气压  $P_A^*$  小得多，但因  $M_B > M_A$ ，所以水蒸气带出的有机物的量不会太小。



### 简单的低共熔二元相图

1. 热分析法绘制相图



### 2. 溶解度法：

- (A) 盐的提纯。
- (B) 气液和气固相图的联合使用

### 形成化合物的体系

1. 形成稳定的化合物的系统
2. 形成不稳定的化合物的系统

### 完全互溶的固溶体的相图

### 固态部分互溶的二组分相图

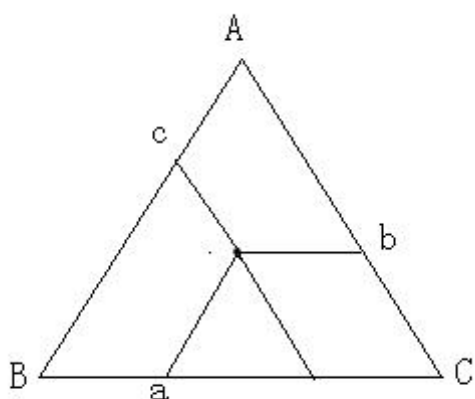
- 1, 体系有一低共熔点者
- 2, 体系有一转熔温度者

## 区域熔炼

## § 5.6 三组分系统的相图及其应用

## 等边三角坐标表示法

三组分体系  $C=3$ ,  $f+\Phi=5$ , 系统最多可能有四个自由度 (即温度, 压力和两个浓度项), 用三度空间的立体模型已不足以表示这种相图。若维持压力不变,  $f^*+\Phi=4$ ,  $f^*$  最多等于 3, 其相图可以用立体模型表示。若压力, 温度同时固定, 则  $f^*$  最多为 2, 可以用平面图表示。

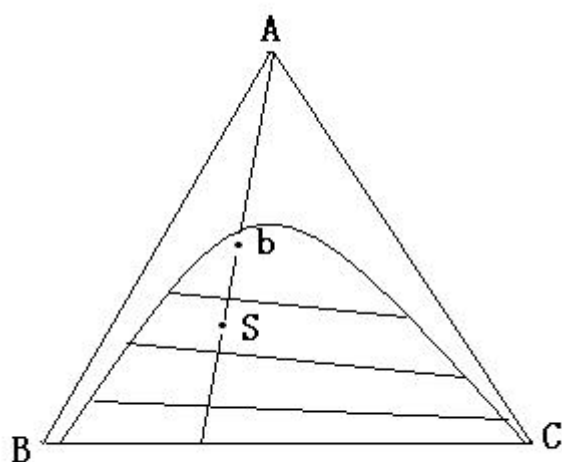


## 三组分体系的成分表示法

1. 如果有一组系统, 其组成位于平行于三角形某一边的直线上, 则这一组系统所含由顶角所代表的组分的质量分数都相等。

2. 凡位于通过顶点 A 的任一直线上的系统, 这些系统中 A 所代表的组分的含量不同, 而其它两个组分的含量的比例相同。

3. 如果由两个三组分系统 D 和 E 合并成一个新的三组分系统, 则新的三组分系统的物系点 F 在 D, E 两点的连线上, F 在相图上的位置可以由杠杆规则确定。



## 体系中有一对部分互溶的体系

通常在平面上是用等边三角型 (对于水盐体系有时也可以用直角坐标表示) 来表示各组分的浓度。如下图, 等边三角形的三个顶点分别表示三个纯组分 A, B 和 C。三个边表示三个二组分体系, 而三角形的内部的一点则表示由 A, B, C 构成的三组分系统。

用等边三角形表示组成, 有下列几个特点:

4. 由三个三组分系统 D, E, F 构成一个新的三组分系统 H, 可以先由杠杆规则求出由两个三组分系统构成的三组分系统的物系点 G, 然后再由 G 和第三个系统再构成一个新的三组分系统 H。

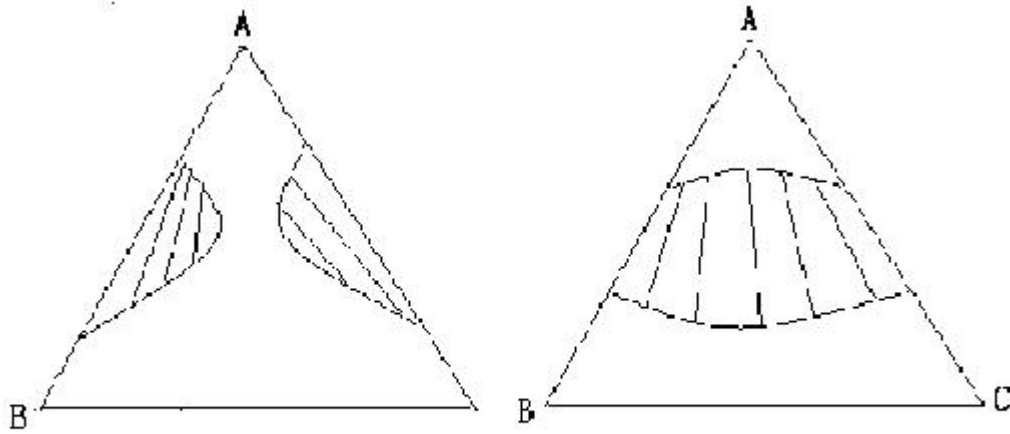
5. 设 S 为三组分流相系统, 如果液相 S 从中析出纯组分 A 的晶体时, 则剩余液相的组成将沿着 AS 的延长线变化。假定在结晶过程中, 液相的浓度变化到 b 点, 此

时析出晶体的量和剩余液体的量可以由杠杆规则进行计算。

对于三组分系统，仅讨论几种简单的类型。以下的平面图均为 T, P 不变的情况下的相图。

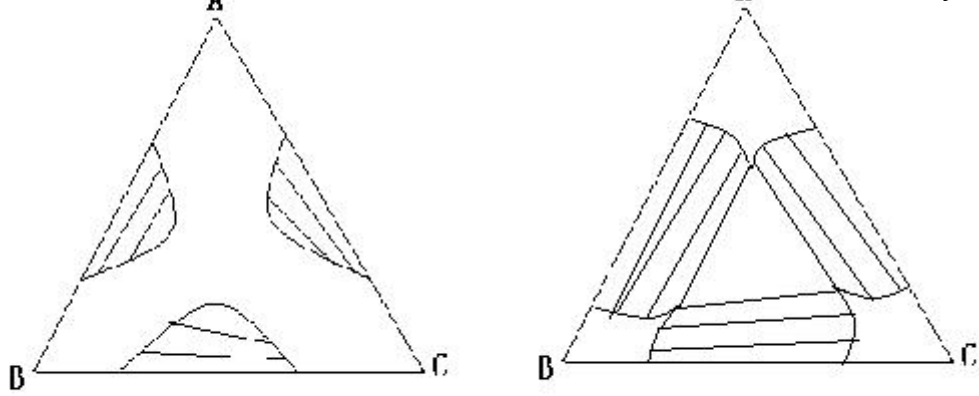
### 部分互溶的三液体系统

- (1) 体系中有一对部分互溶的系统
- (2) 有两对部分互溶的系统

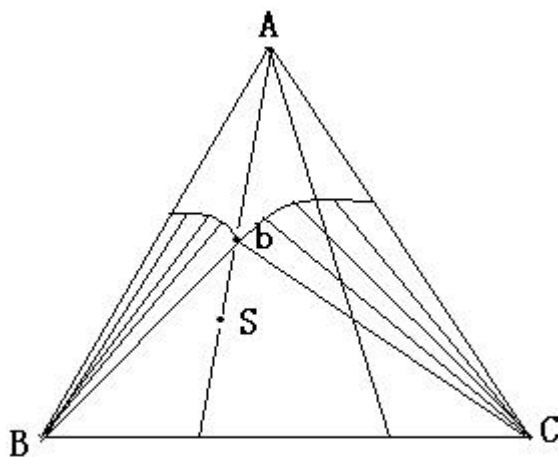


有两对部分互溶的体系

- (3) 有三对部分互溶的体系



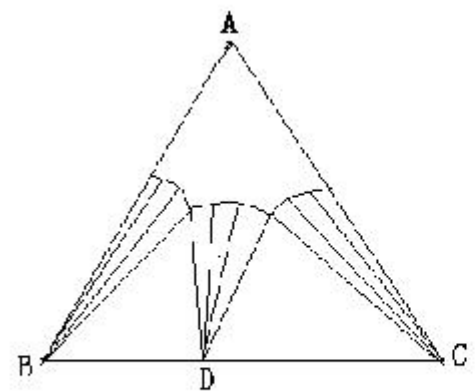
有三对不互溶的体系



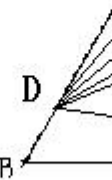
B, C是盐, A是水的三组分体系

### 二固体和一液体的水盐系统

- (1) A、B是固体, A的水的体系
- (2) 有复盐生成的体系
- (3) 有水合盐生成的体系



有复盐生成的体系



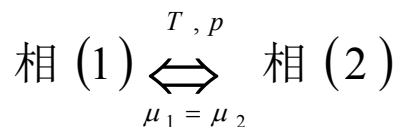
有水

## § 5.7 二组相变

在以上所讲的两相变如气相，液相和固相之间的转变过程中（如蒸发，熔化，

升华)，有焓的变化（即有相变热），比容的突变和熵的变化，即  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ ,  $\Delta S \neq 0$ , (后二者表示化学热势的一级微商不等于零。由于在相变的过程中  $\Delta H = T \Delta S$ , 因  $\Delta \neq 0$ , 所以  $\Delta S \neq 0$ 。

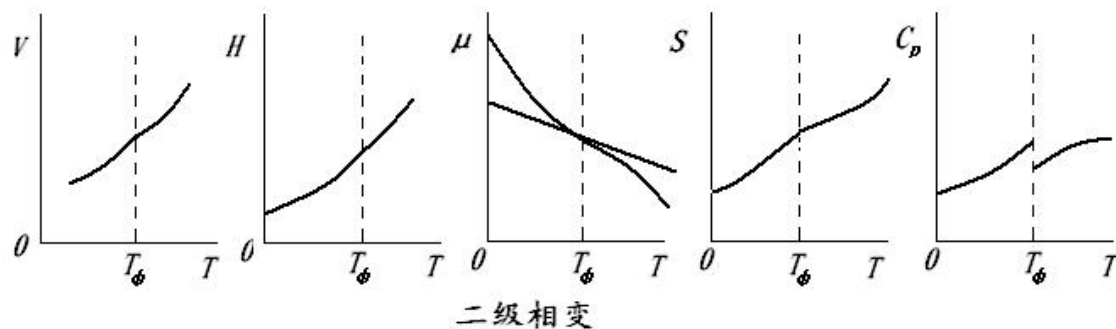
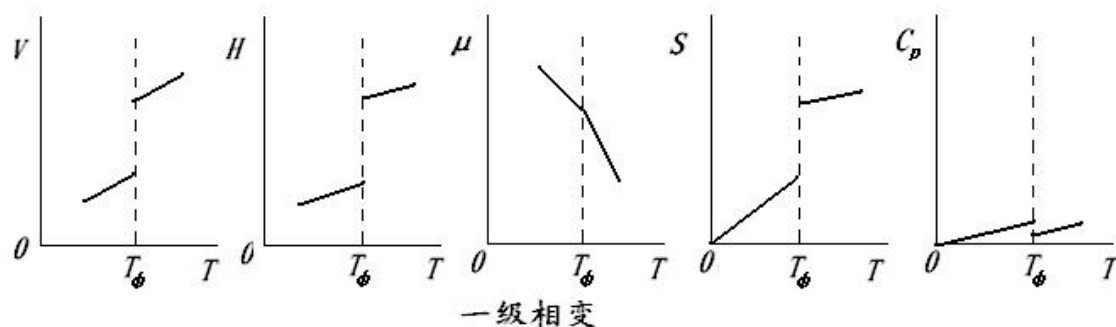
对于常见的相变，当两相平衡时，有



$$V_1 \neq V_2 \quad \text{即} \quad \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \neq \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T$$

$$S_1 \neq S_2 \quad \text{即} \quad \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \neq \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p$$

一级相变的特点可以用下面的图表示：



### 相变过程中化学势及其一阶偏微分的变化

如图中一组相变所示，图中  $T_\phi$  为相变温度，在相变的过程中， $V_1 \neq V_2$ ,  $H_1 \neq H_2$ ,  $S_1 \neq S_2$ ,  $C_{p,1} \neq C_{p,2}$  化学势对温度的偏微分也是不变的，这种相变叫做一级相变，这种相变过程中，压力与温度的关系可以由 Clapeyron 方程表示，即

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



实验中发现有另一种相变，要相变过程中，既没有焓变，比容也不改变，但物质的膨胀系数  $\alpha$ ，压缩系数  $\kappa$  和热容发生突变，根据热力学关系式

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p \quad \text{由} \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right)_p$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_p$$

则这类相变的特点可以表示为

$$\begin{array}{ll} \mu_1 = \mu_2 & H_1 = H_2 \\ V_1 = V_2 & \text{即} \quad \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \\ S_1 = S_2 & \text{即} \quad \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \\ C_{p,1} \neq C_{p,2} & \text{即} \quad \left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_p \neq \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_p \\ \alpha_1 \neq \alpha_2 & \text{即} \quad \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \right)_p \neq \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \right)_p \\ \kappa_1 \neq \kappa_2 & \text{即} \quad \left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2} \right)_T \neq \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2} \right)_T \end{array}$$

在二级相变中，化学势相等，化学势的一级微商相等，所以 Clapeyron 方程失去了意义。这种相变的压力与温度和关系可从二级相变的现象出发，即从  $V_1 = V_2, S_1 = S_2$  出发来讨论。

当两相在相同的  $T$  和  $p$  的情况下达到平衡时，此时比容不变， $V_1 = V_2 = V$ ，而在  $p + dp$  和  $T + dT$  的情况下，达到平衡时应有  $V_1 + dV_1 = V_2 + dV_2$ ，即  $dV_1 = dV_2$ 。

由于  $V$  是  $T, p$  的函数

$$\begin{aligned} dV_1 &= \left( \frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T dp = \alpha_1 V_1 dT - \kappa_1 V_1 dp \\ dV_2 &= \left( \frac{\partial V_2}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_T dp = \alpha_2 V_2 dT - \kappa_2 V_2 dp \end{aligned}$$

因为  $dV_1 = dV_2$ ，所以等式右方相等，整理后可得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_2 - \kappa_1}$$

同样，当两相平衡时， $dS_1 = dS_2$ ，因为  $S$  是  $T, p$  的函数

$$dS_1 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S_1}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_{p,1}}{T} dT - \alpha_1 V_1 dp$$
$$dS_2 = \left( \frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S_2}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_{p,2}}{T} dT - \alpha_2 V_2 dp,$$

上两等式右方相等，整理后得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

这两个微分式称为 Ehrenfest 方程式，是二级相变的基本方程式。

下面二个例子属于二级相变。

## § 5.8 铁—碳系统的相图