

第五章 相律和多相平衡

§ 1 引言

一、多相平衡：

- 1) 液体的蒸发（液相和气相平衡）
- 2) 固体的升华或熔化（固相与气相或液相平衡）
- 3) 气体或固体在液体中的溶解度（气-液、固-液相平衡）

- 4) 溶液的蒸气压（溶液各组分-气相组分平衡）
 - 5) 溶质在不同相之间的分布（溶质在两溶液相中的平衡）
 - 6) 固体或液体与气体之间的化学平衡，等等....
- 以上这些都是我们常见的多相平衡的例子，这些类型多相平衡各有一定的方法来研究它们的规律，例如：

- 拉乌尔定律、亨利定律、分配定律、平衡常数及某些其他经验性规则。
- 而下面要介绍的“相律”，却不同于上述这些规律。
- “相律”是一种从统一的观点来处理各种类型多相平衡的理论方法。
- 相律所反映的是多相平衡中最有普遍性的规律，即独立变量数、组分数和相数之间的关系。

二、几个基本概念

1. 相

- 体系中物理性质和化学性质完全均匀的部分称为“相”。
- 相与相之间有一明显的物理界面，越过此界面，性质就有一突变。
- 体系中相的数目用符号 ϕ 表示。

1) 气相: 对体系中的气体来说, 由于在通常条件, 不论有多少种气体混合在一起, 均能无限掺合, 所以体系中的气体只可能有一个气相。

2) 液相: 对体系中的液体来说, 由于不同液体的互溶程度不同, 可以有一个液相、两个液相, 一般不会超过三个液相 (特殊情况可能超过)。

3) 固相:

- **固溶体**: 即固体溶液, 固体以分子或原子状态均匀地分散到另一种固体的晶格中, 形成性质均匀的固体溶液。
- 对体系中的固体来说, 如果固体之间不形成固溶体, 则不论固体分散得多细, 一种固体物质就有一个相。

- 而同一种固体的不同颗粒仍属同一相，因为尽管颗粒之间有界面，但体相的性质是相同的。
- **例如：**糖和沙子混合，尽管混得很均匀，仍然是两个相。

2. 组分数

- 足以表示平衡体系中各物种的组成所至少需要的独立物种数，称为体系的“组分数”，用符号 C 来表示。
- 注意：体系中的**物种数(S)**和**组分数(C)**这两个概念的区别：
- 体系中有几种物质，则物种数 S 就是多少；而组分数 C 则不一定和物种数相同。

1) 如果体系中各物种之间没有发生化学反应，一般说来此时组分数等于物种数： $C = S$

■ 例如：乙醇溶于水，组分数

$$C = S = 2$$

2) 如果体系中各物质之间发生了化学反应，建立了化学平衡，此时：

$$\text{组分数 (C)} = \text{物种数 (S)}$$

— 独立化学平衡数 (R)

- 因为各种物质的平衡组成必须满足平衡常数关系式；
- 有一个（独立的）化学平衡，就有一个平衡关系式，体系中就少一个可以任意指定的组成。

组分数(C) = 物种数(S) -

独立化学平衡数(R)

- 所谓独立的化学平衡，指该化学平衡不是由体系中的其他化学平衡组合得到的。

- **例如：**体系中有 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 三种物质，在平衡时这三种物质建立了一个化学平衡：



- 这时的组分数应为：

$$C = S - R = 3 - 1 = 2 \quad \text{而不是 } 3$$

- 因为三相平衡时，只要两个组分确定，第三个也就定了。

说明:

- ① 究竟选择哪些物质作为独立组分是任意的，从上例看，可取 CaCO_3 和 CO_2 ，也可取 CaO 和 CO_2 ，或 CaCO_3 和 CaO 作为独立组分。
- ② 减去的化学平衡数必须是**独立的**化学平衡数，否则将会得出荒谬的结论。

3) 某些特殊情况下的特殊限制条件, 会使独立组分数减少。

■ 例如 NH_4Cl 分解体系:



■ 当起始体系中没有 $\text{NH}_3 (\text{g})$ 和 $\text{HCl} (\text{g})$ 存在, 或存在的 $\text{NH}_3 (\text{g})$ 和 $\text{HCl} (\text{g})$ 的物质质量相等, 则达到平衡时, $\text{NH}_3 (\text{g})$ 和 $\text{HCl} (\text{g})$ 之间有一定的比例关系。

- 因此，表示气相的组成时，有关系式：

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} \quad (\text{或 } c_{\text{NH}_3} = c_{\text{HCl}})$$

- 所以这时的组分数既不是3 也不是2，
- 而是： $C = 3 - 1 - 1 = 1$

- 这种情况下组分数可用以下关系确定：

组分数 (C)

= 物种数 (S)

– 独立化学平衡数 (R)

– 同一相中独立的浓度关系数 (R')

注意:

① 这种物质之间的浓度关系的限制条件：
只有在**同一相中**方能应用，不同相中不存在此种限制条件。

■ 例如： CaCO_3 的分解体系，虽然有

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2}$$

但因 CaO (s) 和 $\text{CO}_2 (\text{g})$ 不是同一相，
所以不能作为特殊的浓度制约关系。

② 需要指出的是，有时由于考虑问题的角度不同，体系物种数 (S) 的确定可能不同，但组分数不会改变。

■ 例如水溶液体系：

i) 纯水液相体系：

若不考虑水的电离，组分数 $C = 1$ ，等于物种数 S 。

- 若考虑电离： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$
- 则 $S=3$ ，但有一化学平衡： $R=1$ ；
- 液相中浓度关系式

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \quad R'=1$$

$$\therefore \text{组分数: } C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$$

- 在讨论水溶液体系的组分时，一般不用考虑水的电离因素。

ii) 酸的水溶液, 如: $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O}$, 若不考虑酸的电离, 则 $C = 2$;

a. 若考虑HAc电离: $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

$S = 4$ ($\text{H}_2\text{O}, \text{HAc}, \text{H}^+, \text{Ac}^-$),

$R = 1$ (有一化学平衡),

且 $R' = 1$ ($[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$),

$\therefore C = S - R - R' = 2$

b. 若同时考虑 H_2O 的电离，溶液中有两个化学平衡， $R=2$ ：



■ $S = 5 (\text{H}_2\text{O}, \text{HAc}, \text{H}^+, \text{OH}^-, \text{Ac}^-)$

■ 由电中性原理，溶液相中正、负离子有一个浓度关系， $R' = 1$

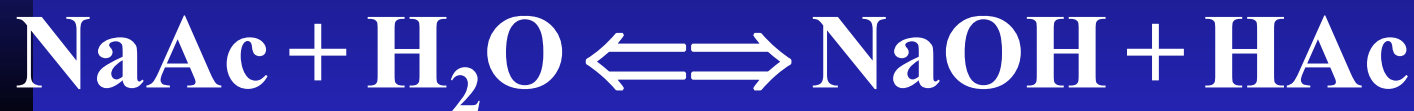
$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$C = S - R - R' = 5 - 2 - 1 = 2$$

∴ 计算酸（或碱）水溶液的组分数时不必考虑酸（或碱）及水的电离因素。

iii) 盐的水溶液: $\text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$, 如不考虑
电离及水解: $C = 2$

a. 若考虑 NaAc 的水解, $R = 1$:

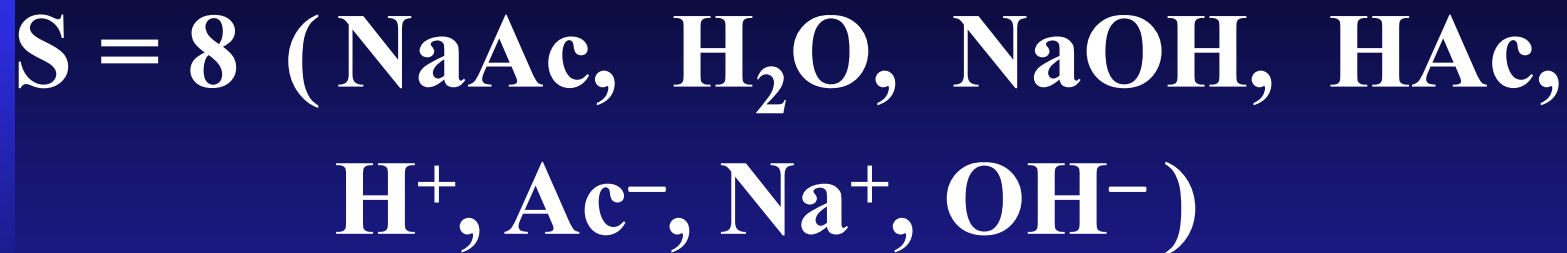


■ $S = 4 (\text{NaAc}, \text{H}_2\text{O}, \text{NaOH}, \text{HAc})$

■ 浓度关系 $[\text{NaOH}] = [\text{HAc}]$, $R' = 1$

$$\therefore C = S - R - R' = 4 - 1 - 1 = 2$$

b. 若再考虑 HAc 及 NaOH 的电离:



相关的化学平衡方程为:





事实上: $(5) = (1) + (2) + (3) - (4)$

所以 (5) 式不是独立的化学平衡, $R = 4$



- 由电中性原理，溶液中正、负离子有如下浓度关系， $R' = 1$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$$



■ 物料平衡，溶液中元素Na与基团Ac均来自于NaAc，有如下浓度关系， $R''=1$

$$[\text{NaOH}] + [\text{Na}^+] = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

■ ∴
$$C = S - R - R' - R''$$
$$= 8 - 4 - 1 - 1 = 2$$

综上所述：

- 讨论水溶液中的独立组分数时，不必考虑物种的电离、水解等因素对独立组分数是否有影响（无影响）。

3. 自由度

- 要确定体系所处的某一状态时，其强度性质的独立变量数，称为该体系的“自由度”，用符号“ f ”表示。

例如：

- 要确定一定量液态水的状态，需指定水所处的温度和压力；

- 如果只指定温度，则水的状态还不能完全确定；
- 如果指定了温度和压力，不能再任意指定其他性质（如 V_m 、密度 ρ 等）；因为水的状态已经完全确定了。
- 因此，当体系只有水存在时，体系的自由度：

$$f = 2$$

- 此时水的**温度**和**压力**两个状态函数（当然也可以是其它强度性质），可以任意指定；
- 即体系中有两个变量（ T, P ）可任意改变，而体系仍为水一个相。
- 当然，所谓水**温度**和**压力**的任意改变，是指在一定的范围之内的任意改变。
- 例如：

- ◆ $P = 1\text{atm}$ 下，稳定水相的温度只能在 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间任意改变；
 - ◆ 当温度改变到 0°C 时，开始有冰产生（产生新相）；
 - ◆ 当温度改变到 100°C 时，将有蒸汽相产生（产生新相）。
- 同理，在一定温度下，水的压力不能小于该温度时水的饱和蒸汽压，否则将转化成蒸汽相。

所以体系的自由度可以理解为：

- 在保持体系相数不变条件下，可任意改变的独立变量数。

■ 例如：

■ 水在保持单一液相条件下

$$f = 2 \quad (\text{压力、温度})$$

■ 而水在保持：汽 $\rightleftharpoons$ 液 两相平衡条件下，独立变量数为

$$f = 1 \quad (\text{压力或温度})$$

◆ $\therefore$ 若温度一定，只有 $P = P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ 时，才有汽液两相平衡， $\therefore f = 1$)

§ 5.2 相律及其热力学推导

一、“相律”的完整表述

- 在平衡体系中，联系体系内**相数、组分数、自由度**及影响物质性质的**外界因素**（如温度、压力、重力场、磁场、表面能等）之间关系的规律为相律：

$$f = C - \phi + n$$

- 在不考虑重力场、电场...等外界因素，只考虑**温度**和**压力**的影响时，平衡体系的相律为：

$$f = C - \phi + 2$$

- ◆ f ：体系的自由度数；
- ◆ C ：独立组分数；
- ◆ ϕ ：相数；
- ◆ “2”：温度和压力两个变量。

$$f = C - \phi + 2$$

- 由相律公式可以看出：
 - ◆ 体系每增加 1 个组分，自由度也要增加 1；
 - ◆ 体系每增加 1 个相，自由度则要减小 1。
- 这些基本现象和规律早就为人们所公认，但直到1876年，才由吉布斯（Gibbs）推导出上述简洁而有普遍意义的形式。

二、相律推导

命题：一平衡体系中有 C 个独立组分， ϕ 个相，求体系的自由度 f 。

- 1) 假设这 C 个组分在每个相中均存在，或者说
 - 在这 ϕ 个相中，每个相均有 C 个组分；

- 对于其中任意一个相，只要任意指定 $(C-1)$ 个组分的浓度，该相的浓度就确定了；因为剩下的第 C 个 (最后一个) 组分的浓度也已确定。
- 现在共有 ϕ 个相，所以需要指定：

$$\phi (C-1)$$

个浓度，才能确定体系中各个相的浓度。

- 热力学平衡时，各相的温度和压力均相同，故整个体系只能再加（温度、压力）两个变量。
- 因此，确定体系所处的状态所需的变量数应为：

$$f = \phi (C-1) + 2 \quad \dots \textcircled{1}$$

- 但是，这些变量彼此并非完全独立。

- 因为在多相平衡时，还必须满足：“任一组分在各个相中的化学势均相等”这样一个热力学条件，即对组分 i 来说，有：

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\phi$$

共有 $(\phi - 1)$ 个等号。

- 现在有 C 个组分，所以总共有

$$C(\phi - 1)$$

个化学势相等的关系式。

$$f = \phi (C-1) + 2 \quad \dots \textcircled{1}$$

- 要确定体系的状态所需的独立变量数，应在上述 $\textcircled{1}$ 式中再减去 $C(\phi-1)$ 个变量数（化学势等号数），即为体系真正的独立变量数（自由度）：

$$\begin{aligned} \therefore f &= \phi (C-1) + 2 - C(\phi-1) \\ &= C - \phi + 2 \quad \dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

- 这就是相律的数学表达式。

2) 上面的推导中我们假设了：任意组分在每一相中均存在，或：每个相均有 C 个组分；这一假设似乎有失一般性。

例如：

- 以 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 的（溶液相 + 蒸汽相）体系来说，很难想象蒸气相中也有 NaCl 蒸气的存在（尽管理论上并不排斥这一点）；

- 即使有 NaCl 蒸气的存在，其实际存在的数量也小到了失去其热力学的意义；
- 但这并不妨碍公式 ② 的正确性。

$$f = C - \phi + 2 \quad \dots \textcircled{2}$$

- 因为若在某一相中少了一个组分（比如气相中少了 NaCl），则在该相中的浓度变数也少了1；

- 因而在考虑相平衡时，也将相应地减少一个化学势相等的关系式，即减少一个等式：

$$\mu^{(g)}_{\text{NaCl}} = \mu^{(l)}_{\text{NaCl}}$$

- 这就是说，在变量数 $\phi (C-1)$ 中减去 1 时，同时在化学势相等的关系式 $C (\phi -1)$ 中也必然减去 1，所以关系式：

$$f = \phi (C-1) + 2 - C (\phi -1) = C - \phi + 2$$

仍然成立。依此类推，在任何其他情况下，上式均成立。

三、例题：

1. 碳酸钠与水可组成下列几种化合物：



- 1) 试说明在1atm下，与碳酸钠的水溶液和冰共存的含水盐最多可以有几种？
- 2) 试说明30°C时可与水蒸汽平衡共存的含水盐有几种？

解：此体系由 Na_2CO_3 和水构成，为二组分体系。虽然 Na_2CO_3 和水可形成几种水合物，但对组分数没有影响，因为每形成一种水合物，就有一化学平衡，故组分数仍为 2，即 $C = 2$ 。

1) 在指定 1atm 下，条件自由度

$$f^* = C - \phi + 1$$

$$\Rightarrow \phi = C + 1 - f^* = 3 - f^*$$

$$\phi = C + 1 - f^* = 3 - f^*$$

- 当 $f^* = 0$ 时相数最多，有三相共存。
- 现已经有溶液相和冰两个相，所以与其共存的含水盐相最多只能有一种。

2) 同理，在恒定温度下，

$$f^* = C - \phi + 1 = 3 - \phi$$

最多有三相，所以定温下与水蒸汽平衡共存的含水盐最多可有两种。

2. 说明下列平衡体系的自由度

1) 25°C 和 1atm 下, 固体 NaCl 与其水溶液成平衡。

答: $C = 2$, $\phi = 2$ (固相、溶液相)

$$f^{**} = C - \phi + 0 = 2 - 2 + 0 = 0$$

■ 即一定温度、压力下, NaCl 在水中的饱和溶液浓度为定值。

- 若问 25°C 和 1atm 下 NaCl 水溶液的自由度？

答： $\phi = 1$,

$$f^{**} = C - \phi + 0 = 2 - 1 = 1$$

- 即一定温度、压力下，NaCl 溶液的浓度在一定范围内可变化。

2) $\text{I}_2(\text{s})$ 与 $\text{I}_2(\text{g})$ 成平衡:

答: $C=1, \phi=2$

$$f = C - \phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

■ $\text{I}_2(\text{s})$ 与 $\text{I}_2(\text{g})$ 达成平衡时, 温度和压力只有一个可变, 一旦温度确定, 蒸气压也就确定; 反之亦然。

3) 若初始为任意量的 $\text{HCl}(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，在反应 $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 达到平衡时。

答： $C=2$ ($S=3, R=1, C=3-1=2$)

$$\phi = 2$$

$$\therefore f = C - \phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

■ 即：一旦温度和压力确定，平衡体系中各组分的浓度就确定了。

∴ 一旦温度、压力确定

$$P = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}} \text{ 确定}$$

由 $P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{NH}_3} = 1/K_p$ (平衡常数)

⇒ $P_{\text{HCl}}, P_{\text{NH}_3}$ 也确定了。

或 一旦平衡温度及 P_{HCl} 确定, P_{NH_3} 也确定了。

3. 在水、苯和苯甲酸的体系中，若指定了下列事项，试问体系中最多可能有几个相，并各举一例。

- 1) 指定温度；
- 2) 指定温度和水中苯甲酸的浓度；
- 3) 指定温度、压力和苯中苯甲酸的浓度。

1) 指定温度;

苯 + 苯甲酸 + 水体系

答: $C = 3$, $f^* = C - \phi + 1 = 4 - \phi$

$$\phi = 4 - f^* \Rightarrow \phi_{\max} = 4$$

■ 例如, 在一定条件下:

- ◆ 苯和苯甲酸在水中的饱和溶液;
- ◆ 苯甲酸和水在苯中的饱和溶液;
- ◆ 水和苯在苯甲酸中的饱和溶液;
- ◆ 蒸气相; 四相共存

水 + 苯 + 苯甲酸体系

2) 指定温度和水中的苯甲酸的浓度

答: $C = 2, f^* = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi$

$$\phi_{\max} = 3$$

■ 例如, 在一定条件下:

- ◆ 苯甲酸 (浓度指定) 和苯在水中的溶液;
- ◆ 苯甲酸和水在苯中的溶液;
- ◆ 蒸气相; 三相共存

苯 + 苯甲酸 + 水体系

3) 指定温度、压力和苯中苯甲酸的浓度

答: $C = 2$, $f^{**} = 2 - \phi + 0 = 2 - \phi$, $\phi_{\max} = 2$

■ 例如, 在一定条件下:

- ◆ 苯甲酸、水在苯中的溶液;
- ◆ 苯甲酸、苯在水中的溶液, 两相共存。

■ 所举例子的存在条件, 需在后面讲到的三组分体系相图中分析。

四、相律的作用及其局限性

1. 作用：

- 利用相律可以确定在各种条件下，多相平衡所能具有的独立变量数或相的数目；
- 以及它们随温度、压力和浓度的改变而变化的关系（后面要讲到的相图）。

2. 局限性:

- 相律只能对多相体系的平衡作定性的概括描述，而并不能代替如前所述的那些经验规律。如

- ◆ 拉乌尔定律；
- ◆ 亨利定律；
- ◆ 分配定律；
- ◆ 平衡常数等。

- ◆ 体系的哪些性质可作独立变量？
- ◆ 这些变量之间的定量关系？
- 相律并没有给出。要解决这些问题，还需要前述的那些经验定律。
- 所以说，在对多相平衡体系研究中，**相律、热力学定律及其他经验规律**是相互补充的。

§ 5.3 单组分体系

相图：体系的相、自由度随温度、压力等的变化规律在状态空间中的描述。

一、水的相图：

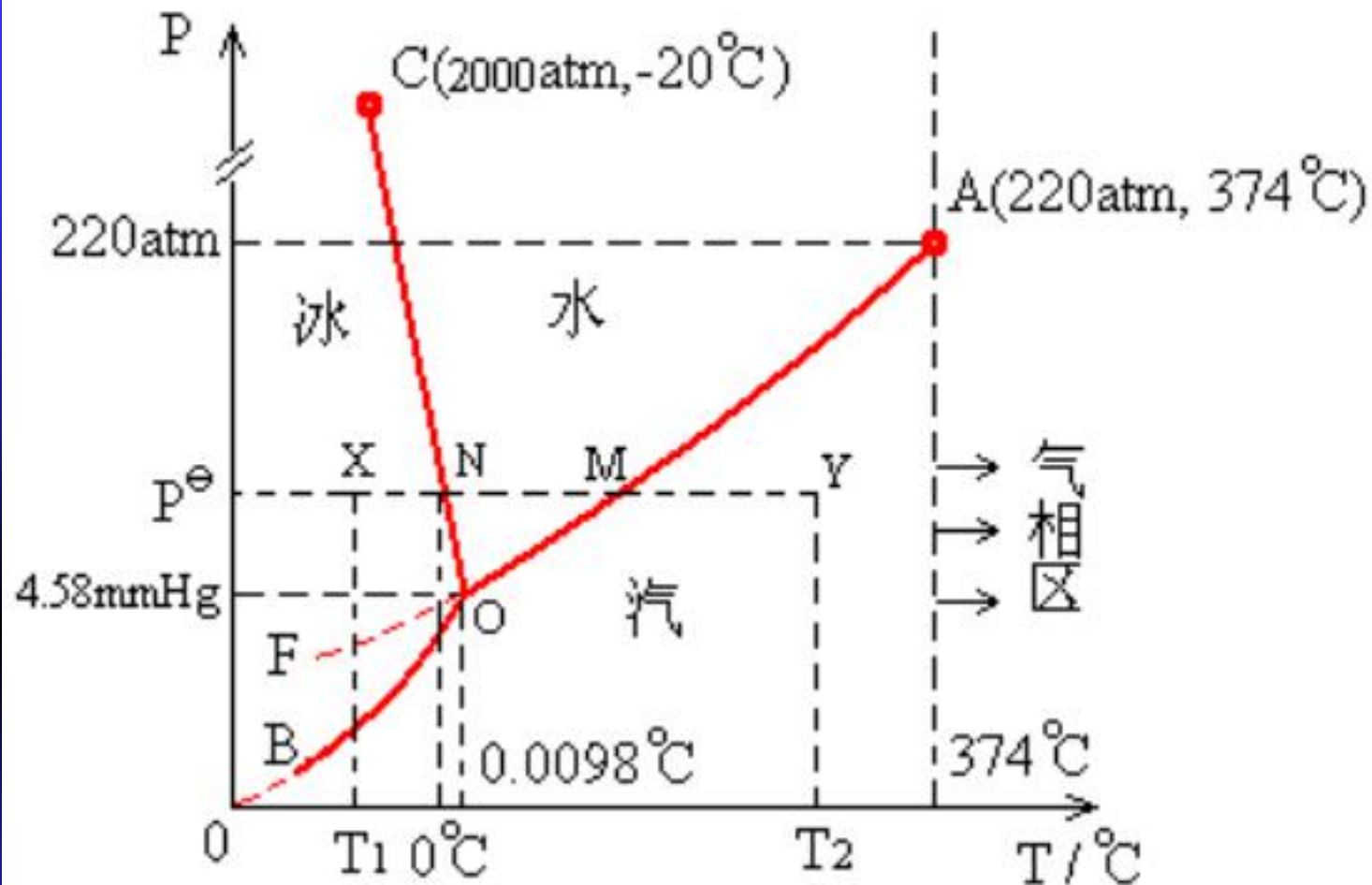
1. 用相律来定性描述水的相图：

- 在通常压力下，水的相图为单组分体系相图中最简单的相图。

- 在单水体系中，当只有一个稳定相时，即水以气相、或液相、或固相单相存在时，体系的自由度：

$$f = C - \phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

- 即温度和压力均可变。
- 因此，在 $P \sim T$ 图上，每一相均占居一块面积（因为单相稳定存在时其自由度 $f=2$ ，在一定范围内 P, T 均可变化）。



· 即，在 $P \sim T$ 图上可以划出三块面积，
各代表这三个稳定存在的相。

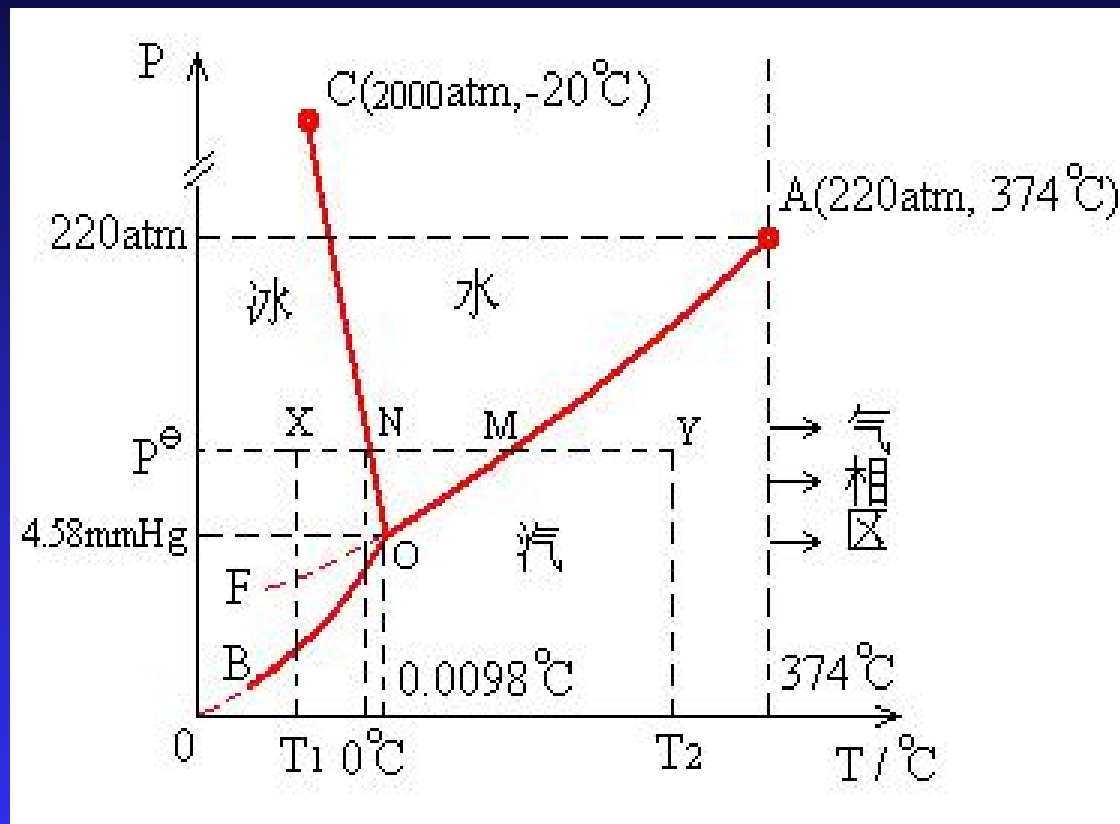
• 在单水体系中，可能存在的两相平衡有三种情形：

i) 水-汽平衡

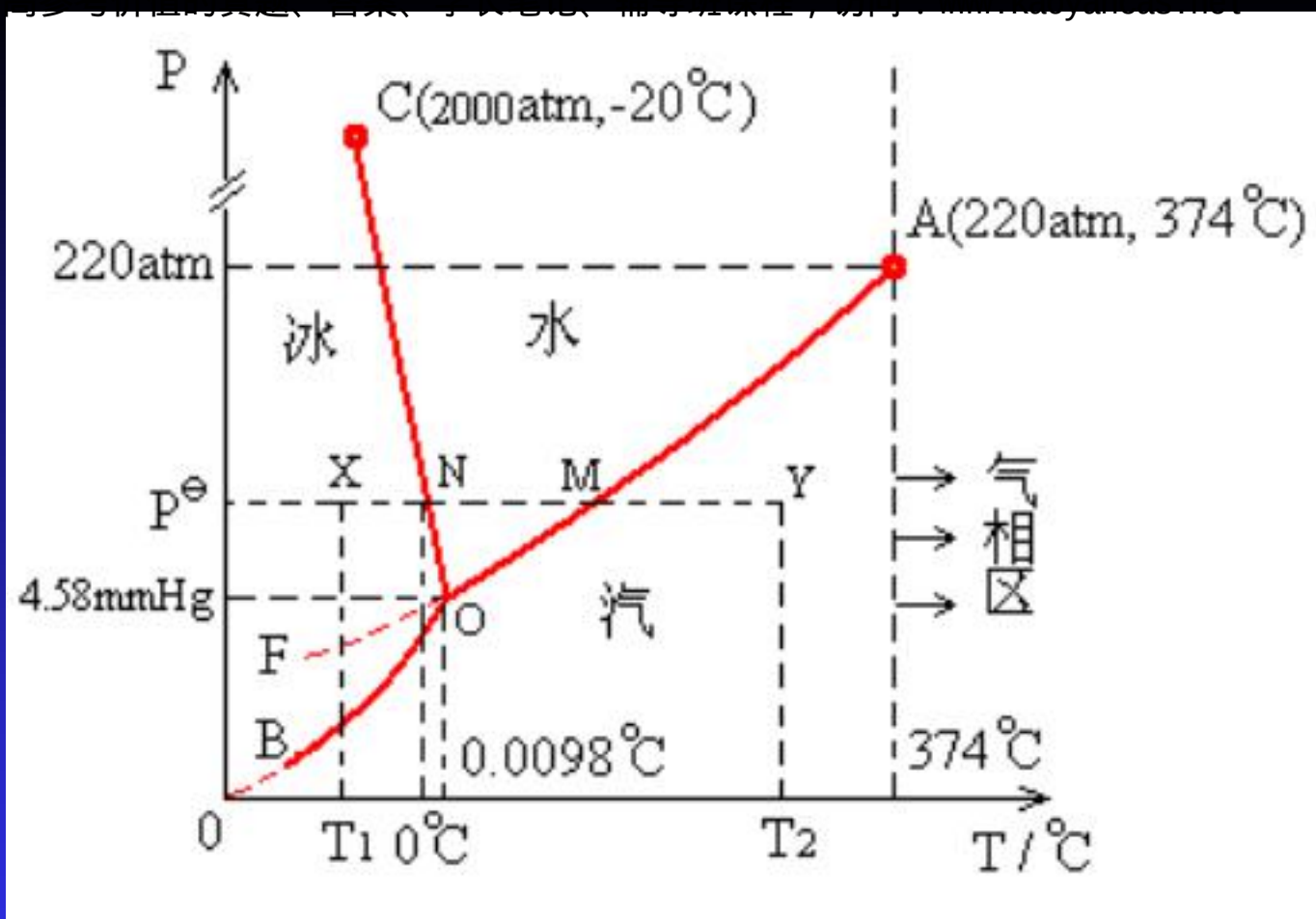
ii) 冰-汽平衡

iii) 冰-水平衡

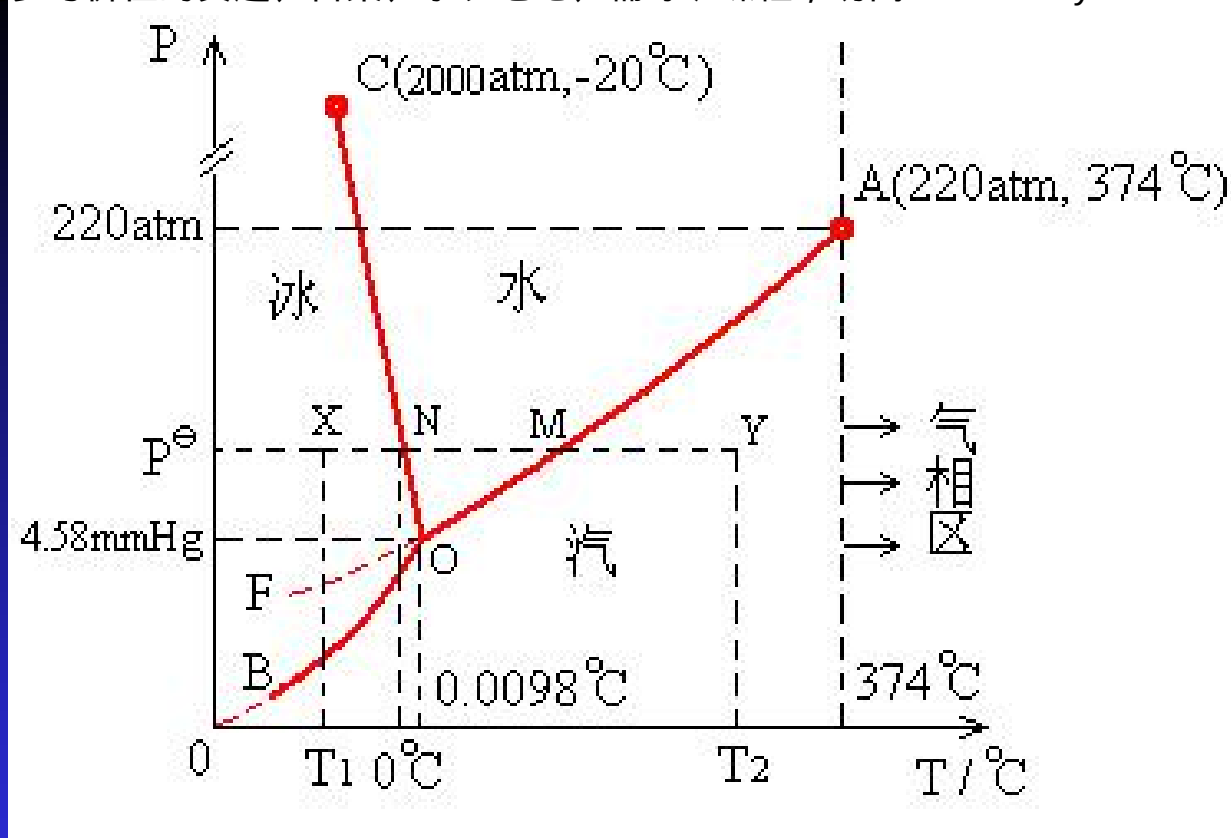
• 此时体系的自由度：



$$f = C - \phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

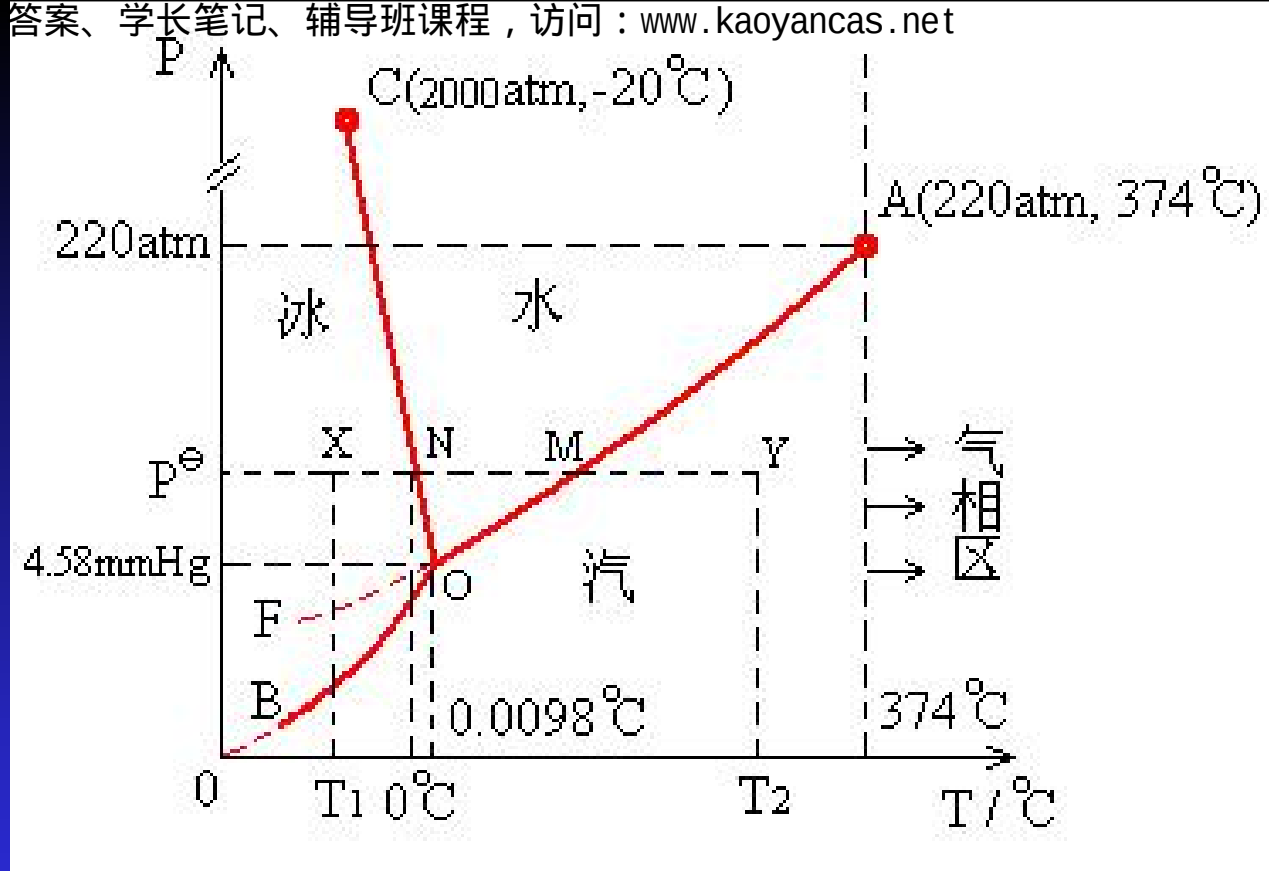


- 即两相平衡时， T 和 P 只有一个能任意变更，或者说 P 是 T 的函数。



- 因此，在相图上每一种两相平衡即由一条相应的 $P \sim T$ 曲线表示，共有三条曲线各代表上述三种两相平衡。

在单水体系中，可能存在的三相平衡只有一种情形，即



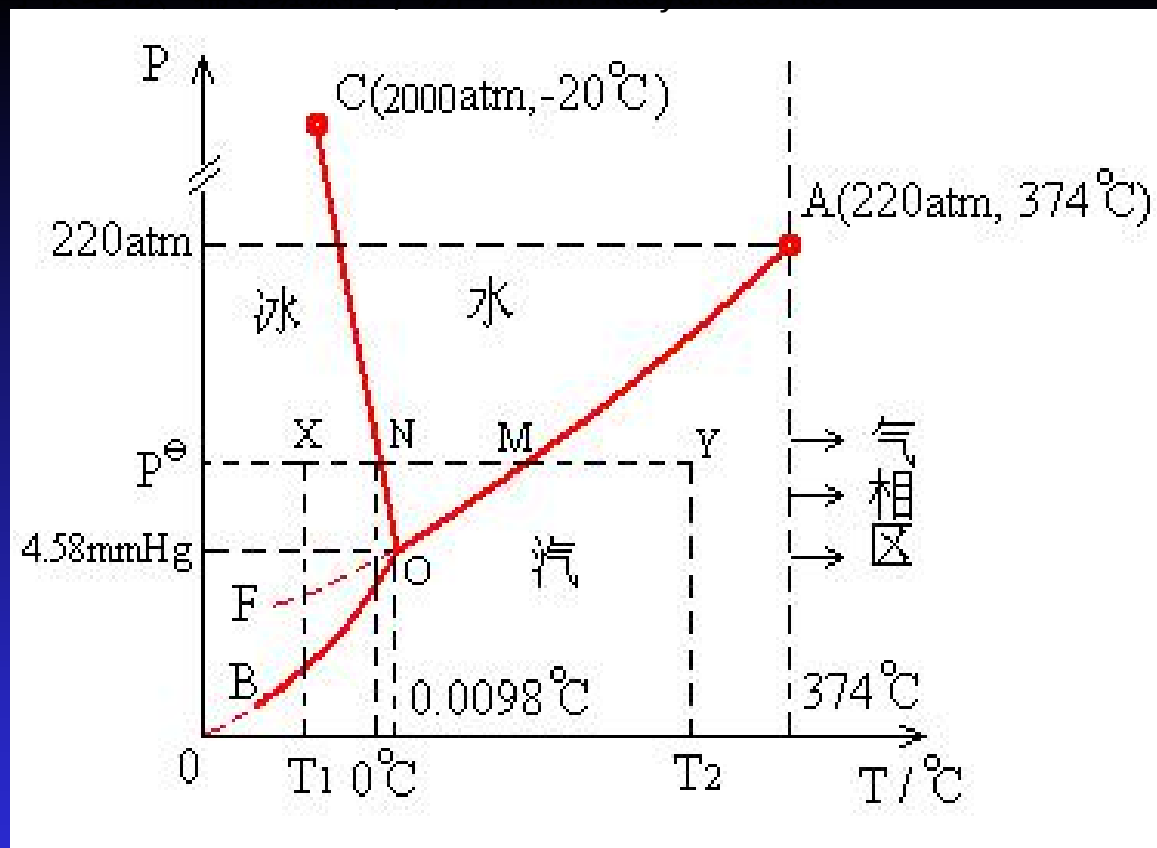
冰-水-汽 三相平衡，此时体系的自由度：

$$f = C - \phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

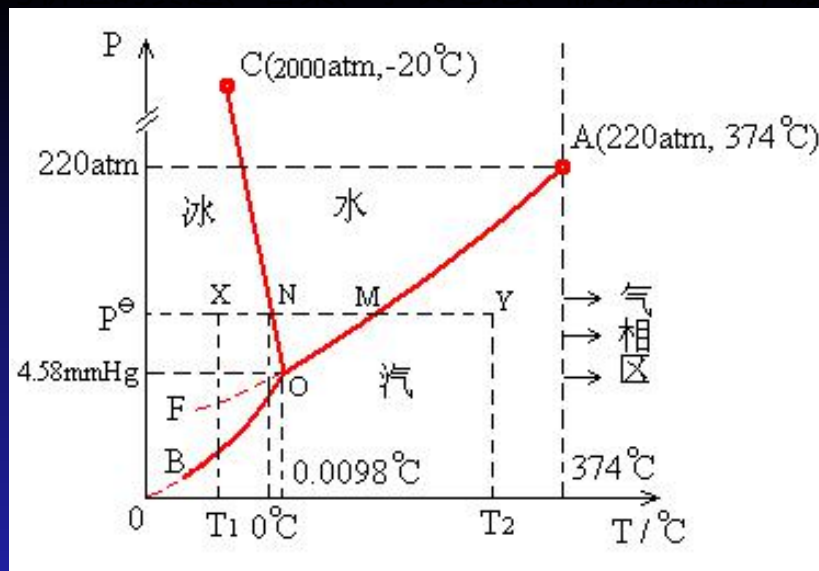
• 即三相平衡点的 T, P 均已确定，不能变更。

- 因此，在相图
上有一个确定
的点代表三相
平衡。

- 这个点 “O”
叫作水的三相



- 显然，水在三相点时，固、液、汽三相两
两平衡，所以三相点应为三个两相平衡曲
线的交点。

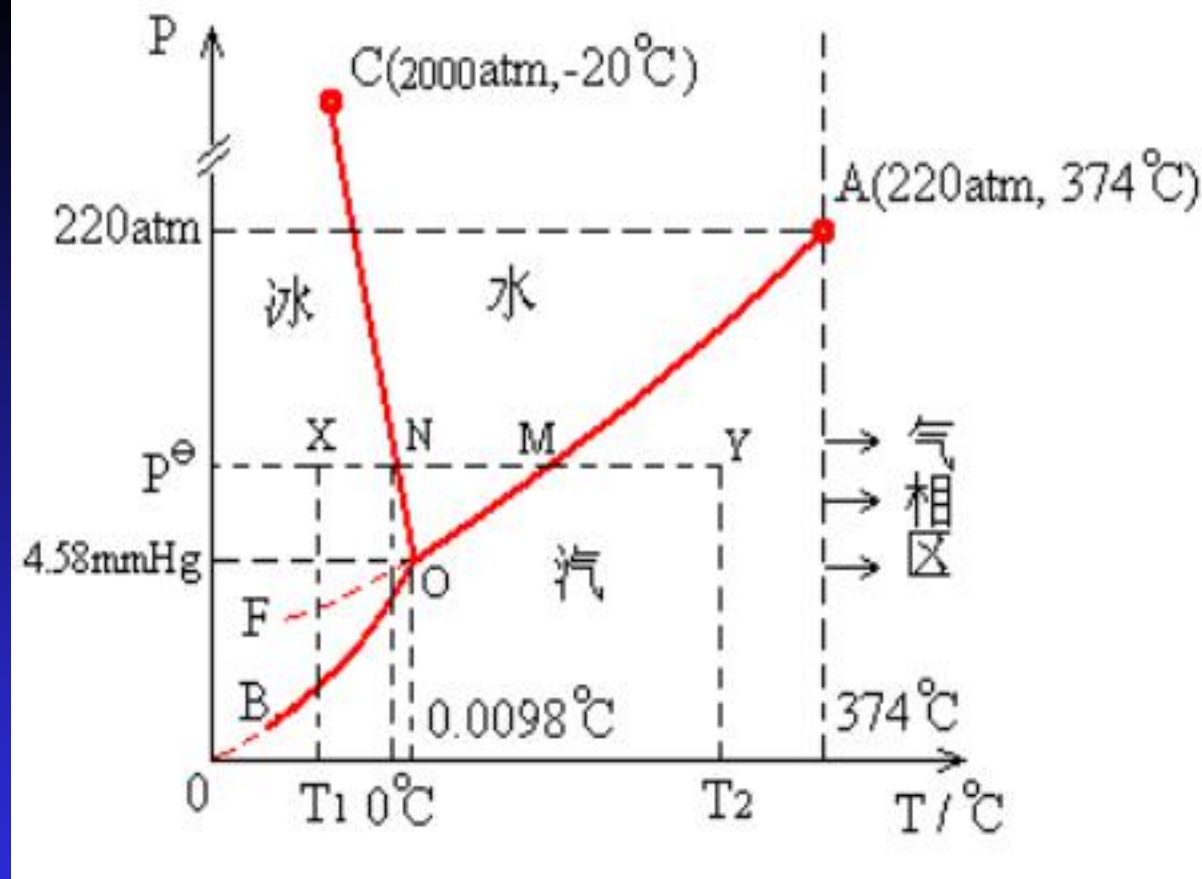


OA线: 水-汽平衡线 (即水的饱和蒸汽压~T 曲线)

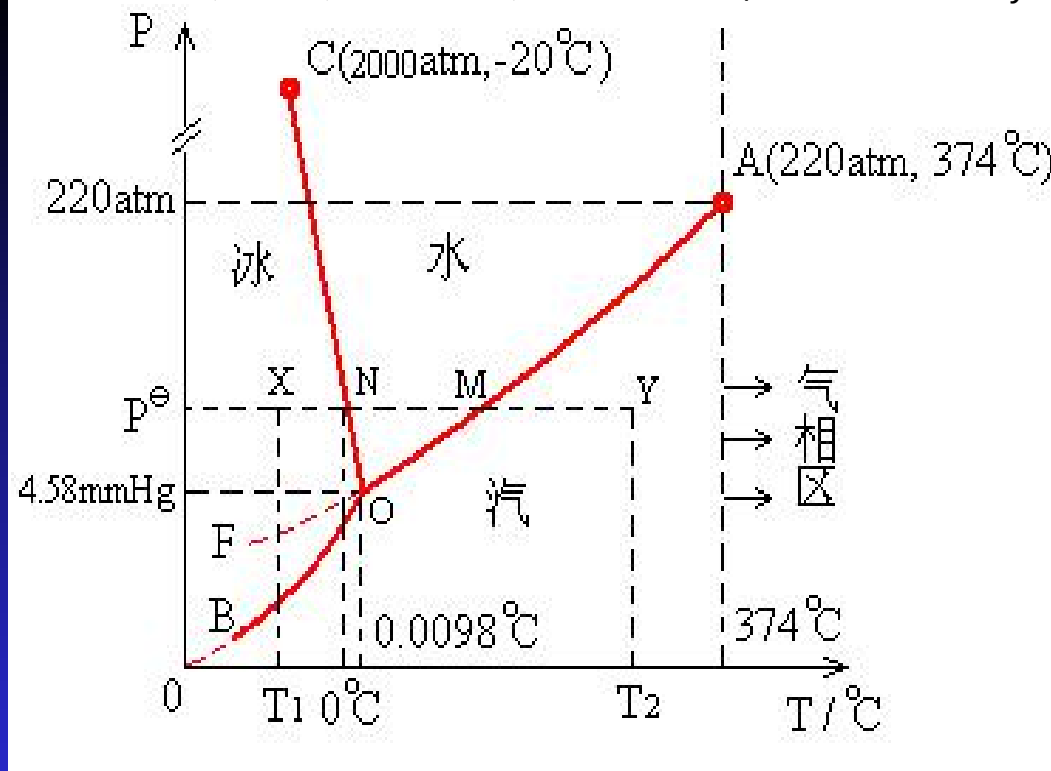
OB线: 冰-汽平衡线 (即冰的饱和蒸气压~T 曲线)

OC线: 冰-水平衡线;

“O” 点为冰-水-汽三相平衡的三相点。



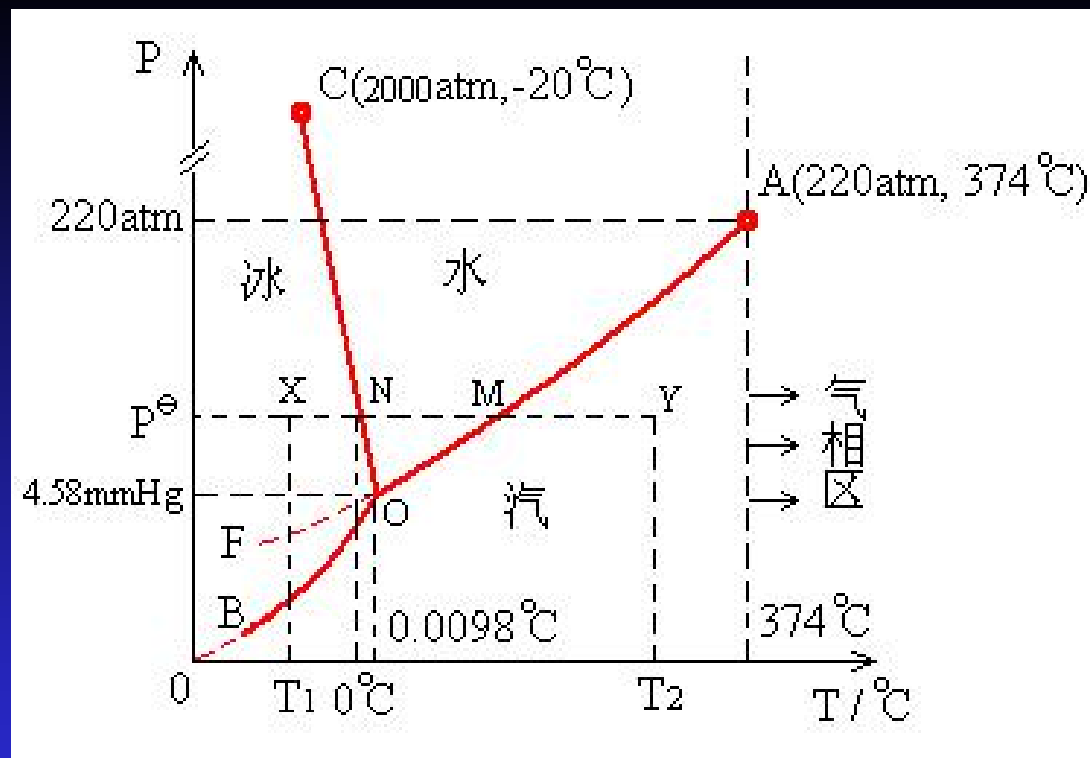
- 从图中可以看出，三相点的温度和压力均已确定，温度为 **0.0098°C** ，压力为 **4.58 mmHg** 。



- 此图与相律所预示的完全一致，即有
 - 三个单相面（水、汽、冰）；
 - 三条两相平衡线（OA、OB、OC）；
 - 一个三相平衡点“O”。

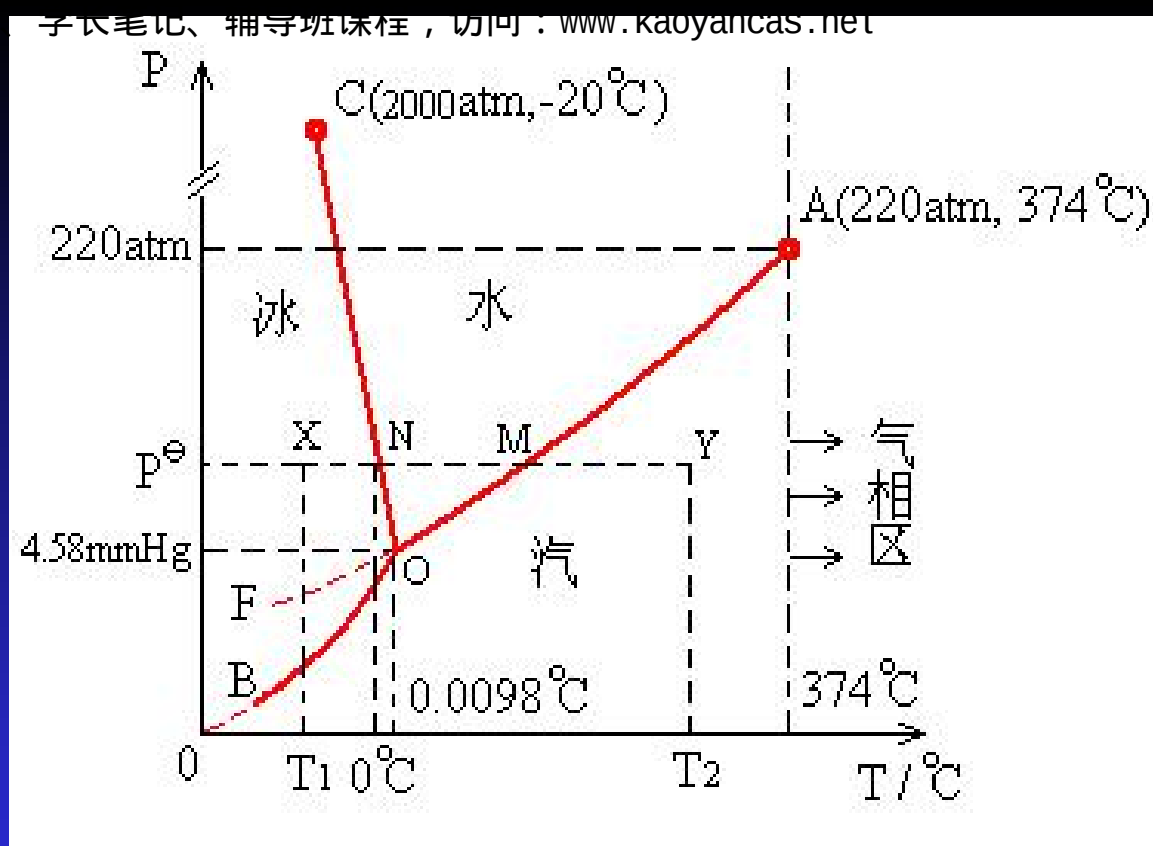
2. 进一步说明

1) 水的蒸气压曲线 OA 向右上不能无限地延伸，只能延伸

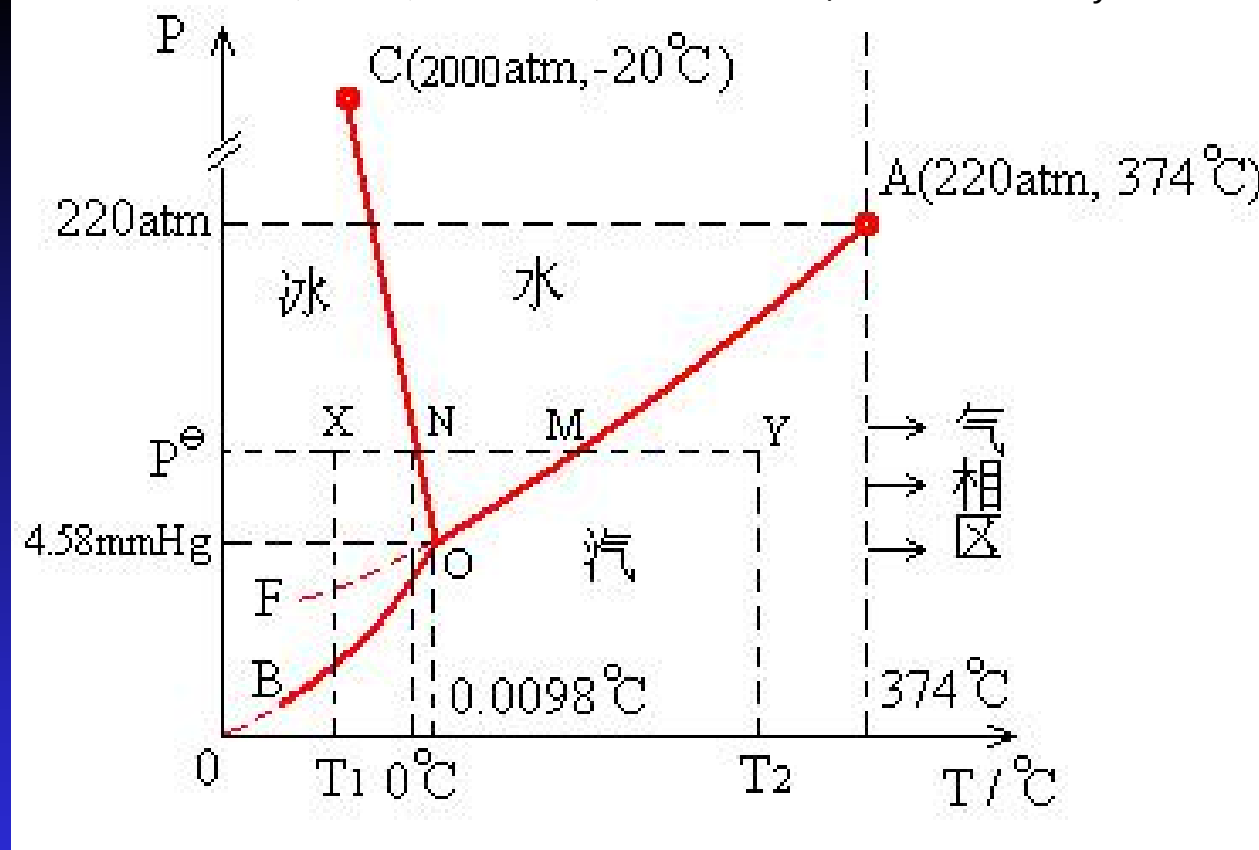


到水的临界点（即温度为 374°C ，压力为 220 atm ）。在此点以外，汽-水分界面不再能确定，液体水不能存在。

- OA线往左下延伸到三相点“O”以下的OF线是可能的，这时的水为过冷水。

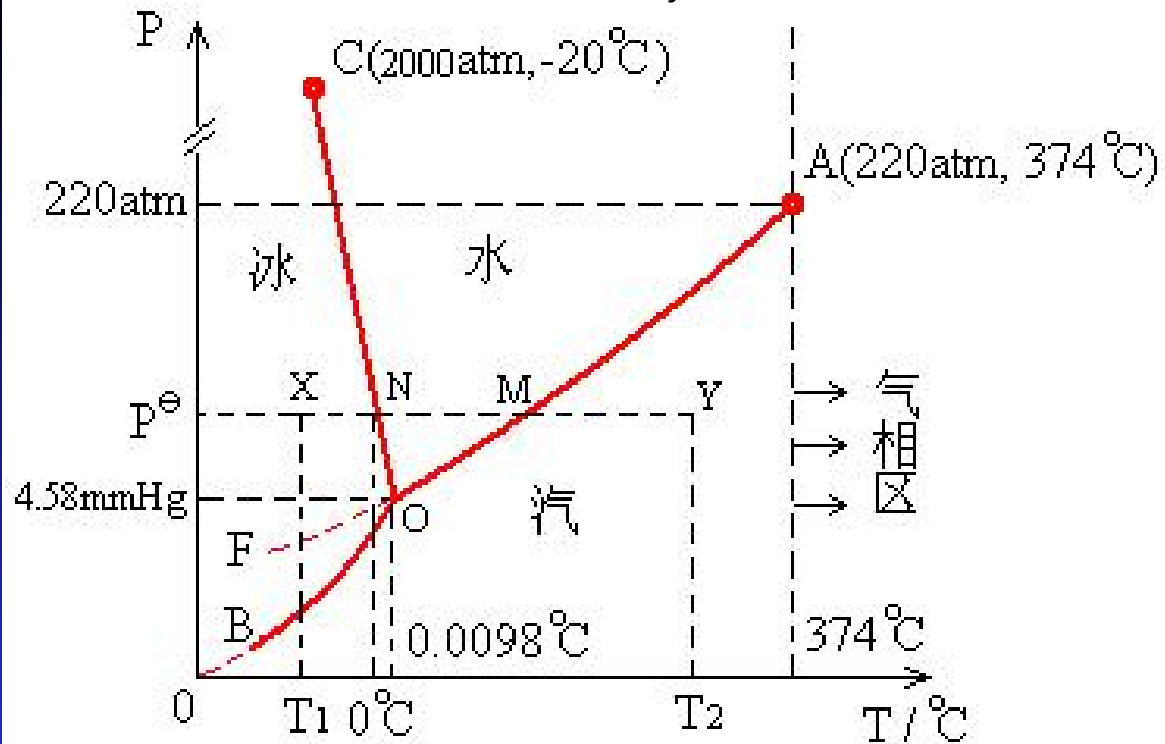


- OF线为不稳定的液-汽平衡线（亚稳态）。
- 从图中可以看出，OF高于OB线，此时水的饱和蒸气压大于同温下的冰的饱和蒸汽压。



- 即过冷水的化学势高于同温度下冰的化学势，只要稍受外界因素的干扰（如振动或有小冰块或杂质放入），立即会出现冰。

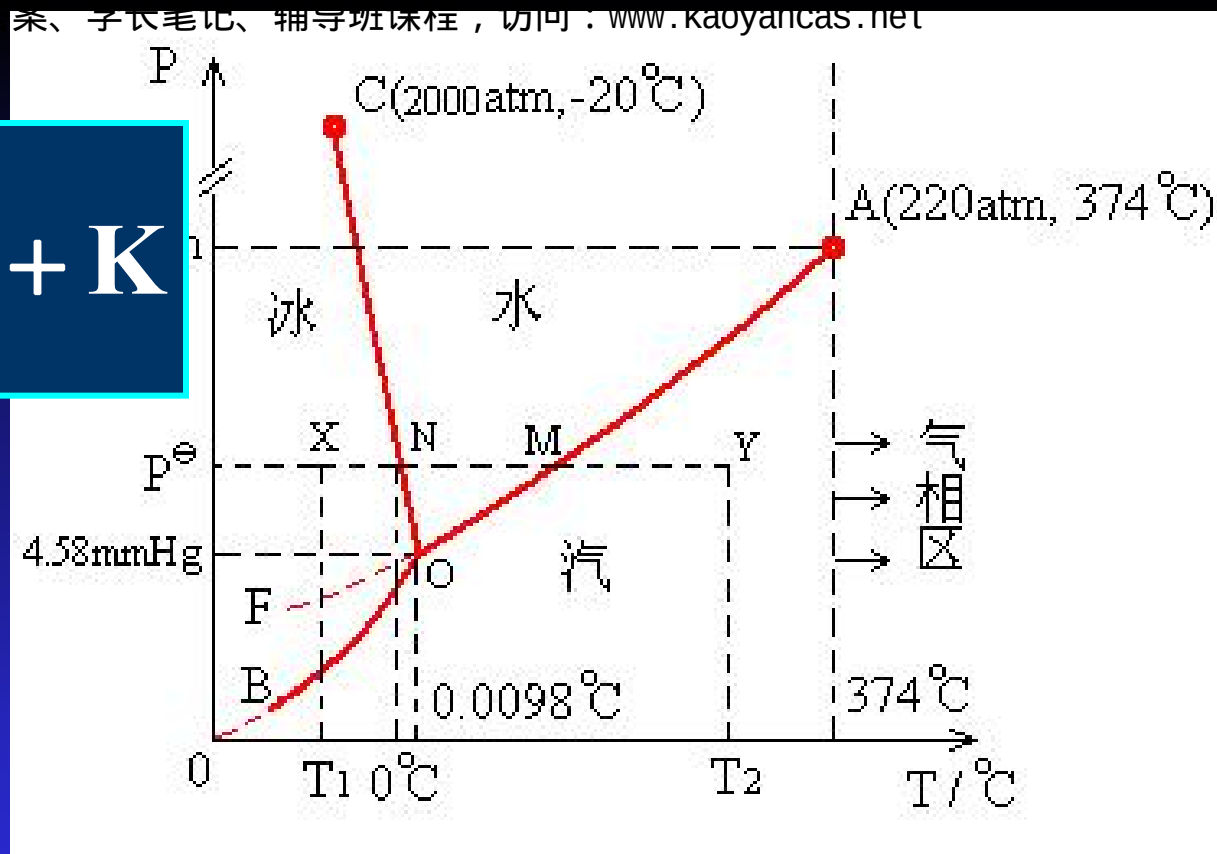
- 2) OB线向左下
可延伸到无限
接近绝对零度。
- 根据克拉贝龙
方程，冰-汽
平衡曲线符合：



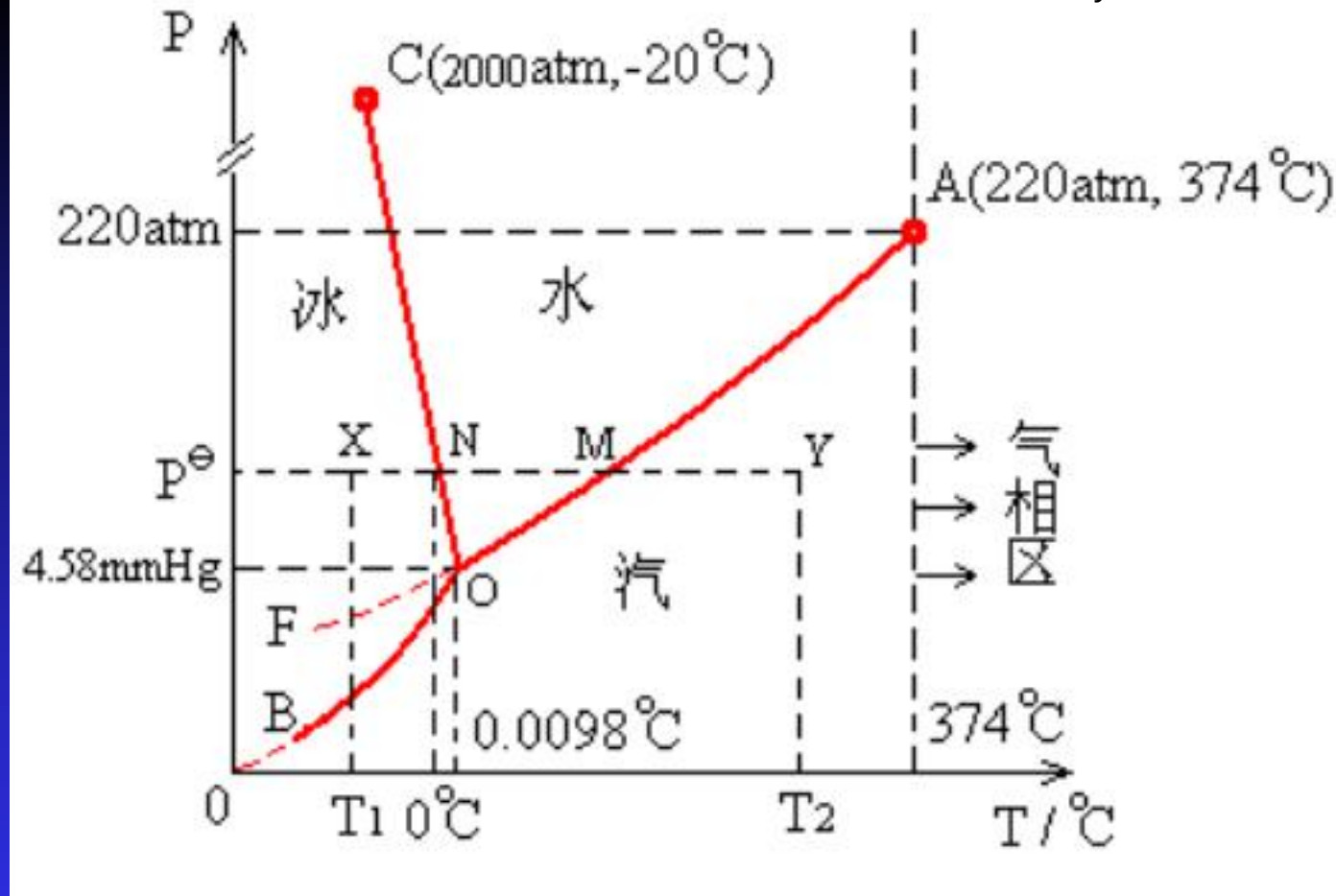
$$\ln P = -\frac{\Delta_v H_m}{RT} + K$$

($\Delta_v H_m$: 冰的摩尔汽化热)

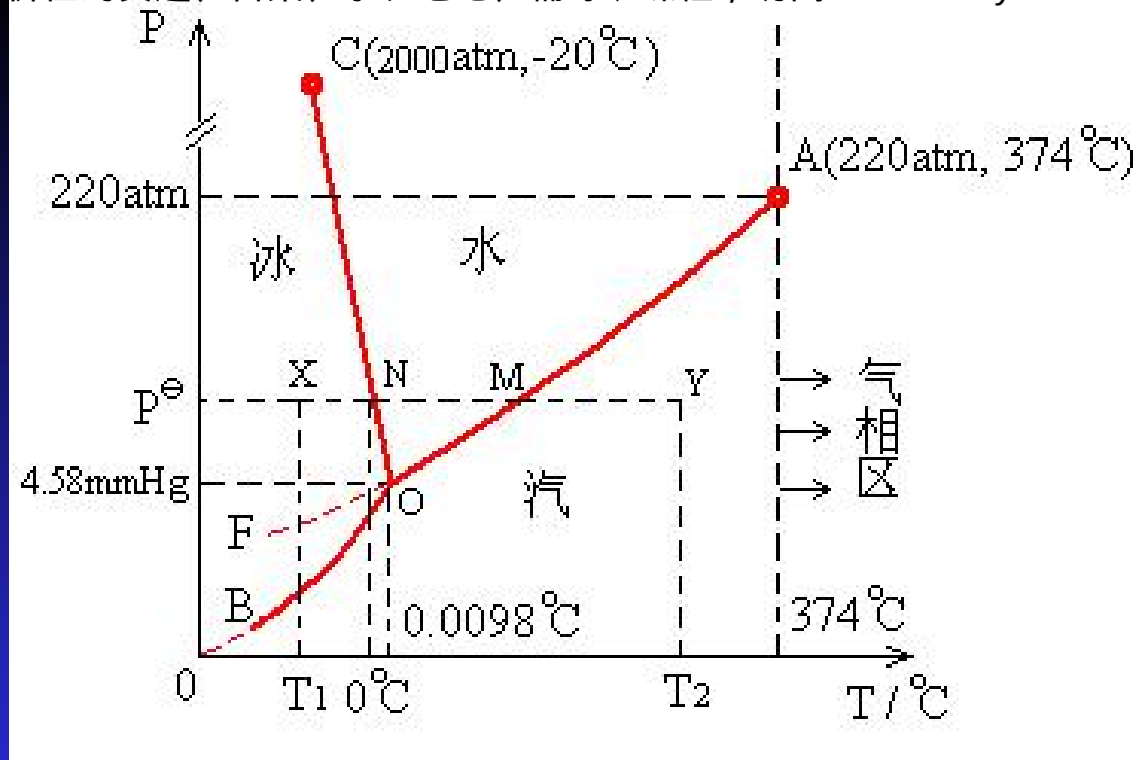
条、子长毛比、辅导班课程，访问：www.kaoyan.com



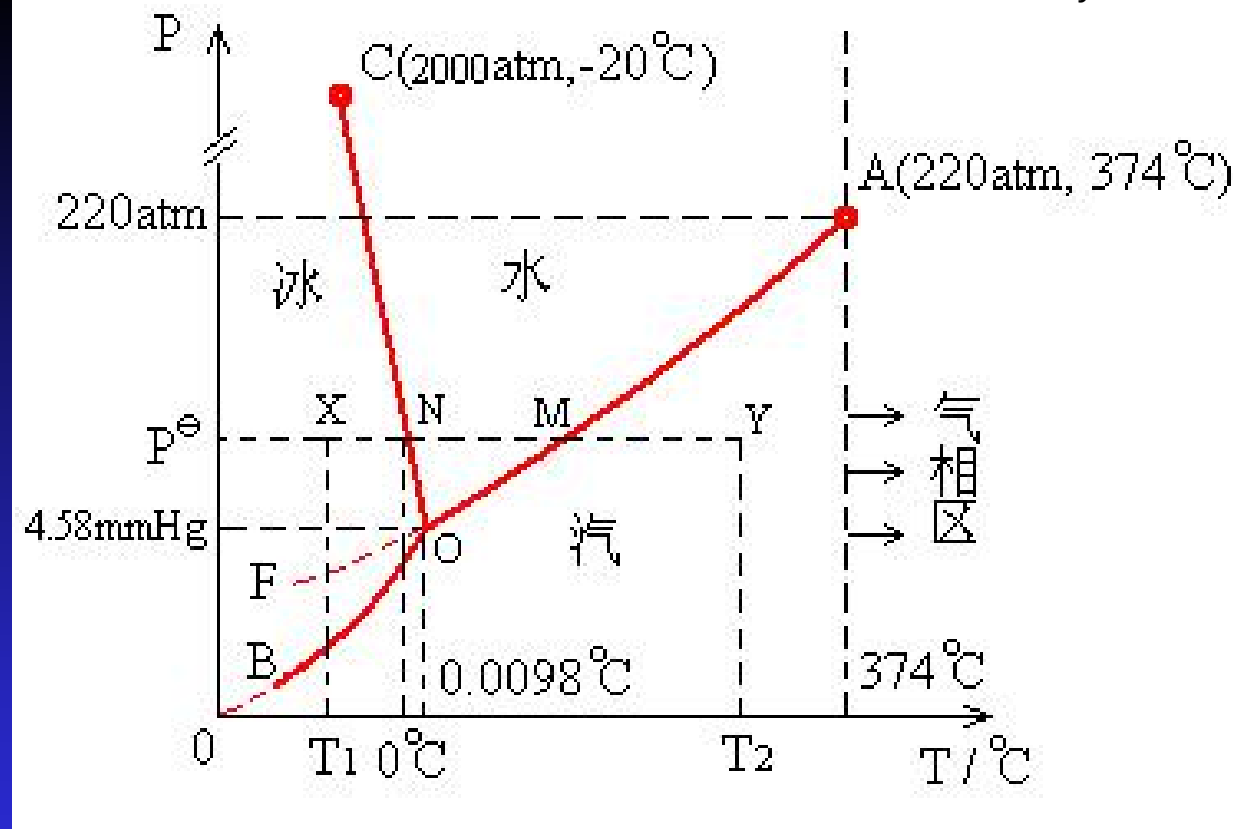
- 当 $T \rightarrow 0$ 时, $\ln P \rightarrow -\infty$, 即 $P \rightarrow 0$,
- $\therefore$ OB 线理论上可无限逼近坐标原点, 只是实验上尚未有能力达到。



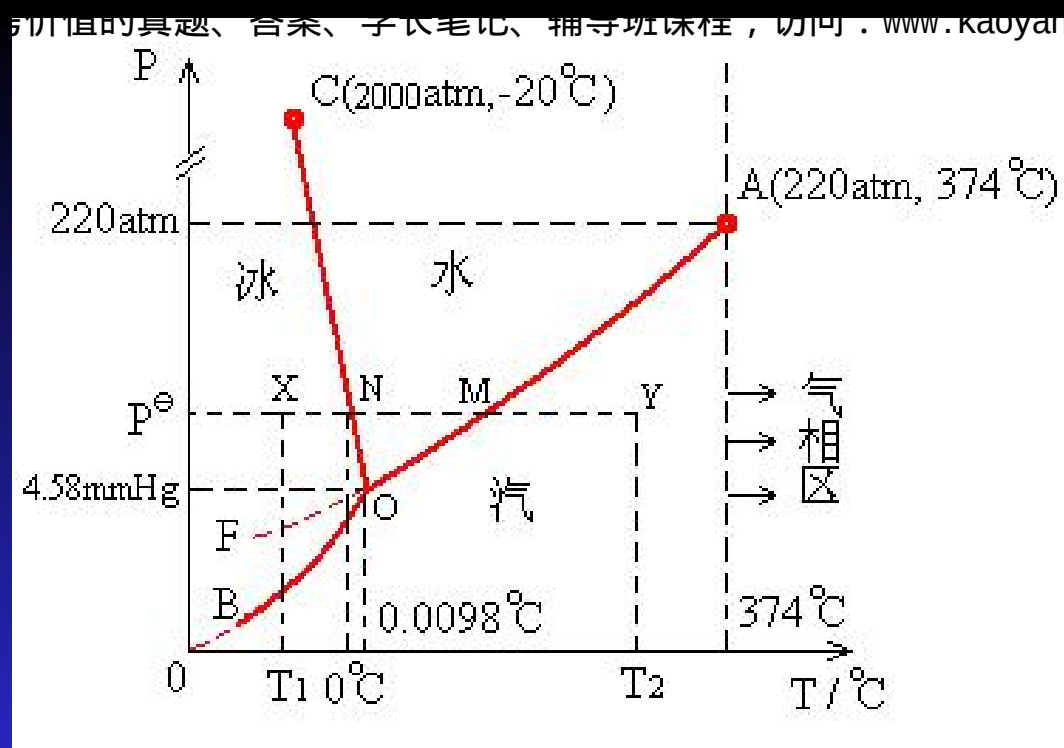
- OB 线向右上不能超过 “O” 点延伸，因为不存在过热冰。



- 冰 $\rightarrow$ 水，熵增过程，混乱度增加过程，无时间滞后，所以不存在过热冰。
- 水 $\rightarrow$ 冰，熵减过程，有序度增加过程，有可能时间滞后，所以存在过冷水。



3) OC 线向上可延伸到 2000 atm 和 -20°C 左右，如果压力再高，则将出现其它的固态冰晶型了。



- 从图中可以看出，OC线的斜率是负值，这说明随着压力的增加，水的冰点将降低；
- 例如三相点压力4.58mmHg下的冰点为0.01°C，而1atm大气中的冰点为 0°C。

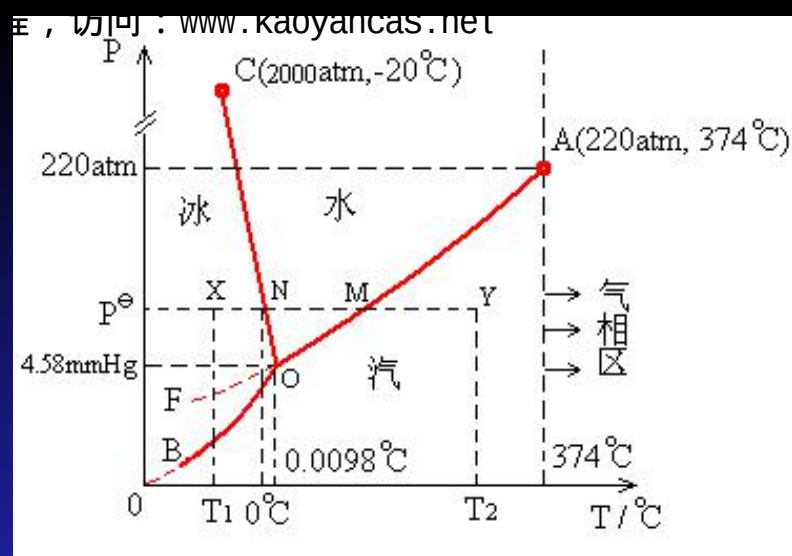
这是由于克拉贝龙方程：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_f H_m}{T \Delta V_{m, \text{冰} \rightarrow \text{水}}}$$

中， $V_{m, \text{水}} < V_{m, \text{冰}} \Rightarrow \Delta V_{m, \text{冰} \rightarrow \text{水}} < 0$,

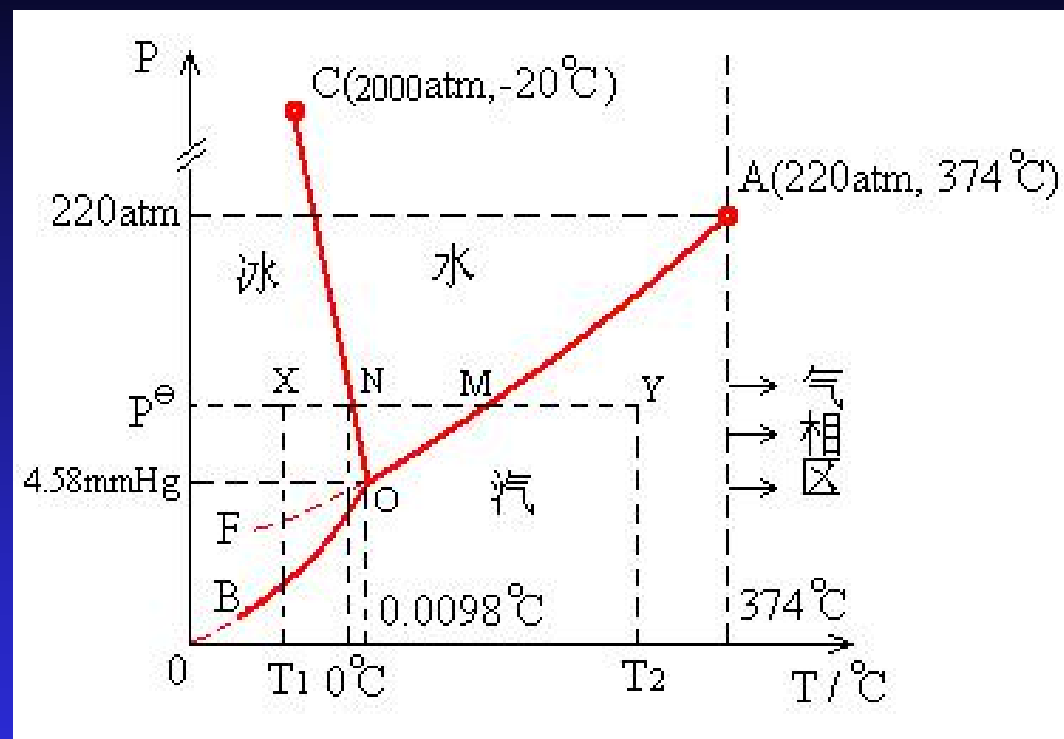
即：
$$\frac{dP}{dT} < 0$$

因此，OA、OB、OC 线的斜率可用克拉贝龙方程定量计算。

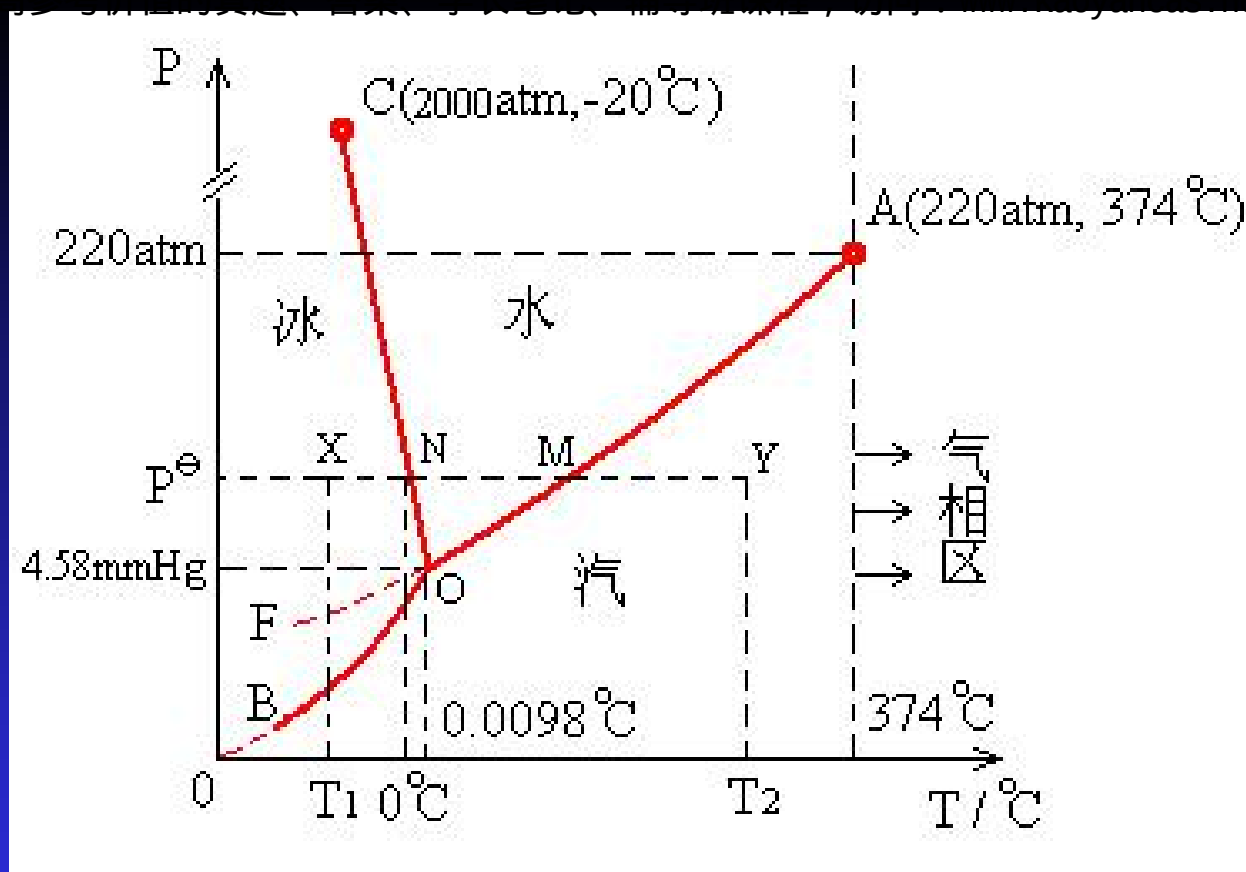


3. 相图的利用

- 利用相图可以指出，体系的某个状态函数在变化时，状态将发生什么变化。

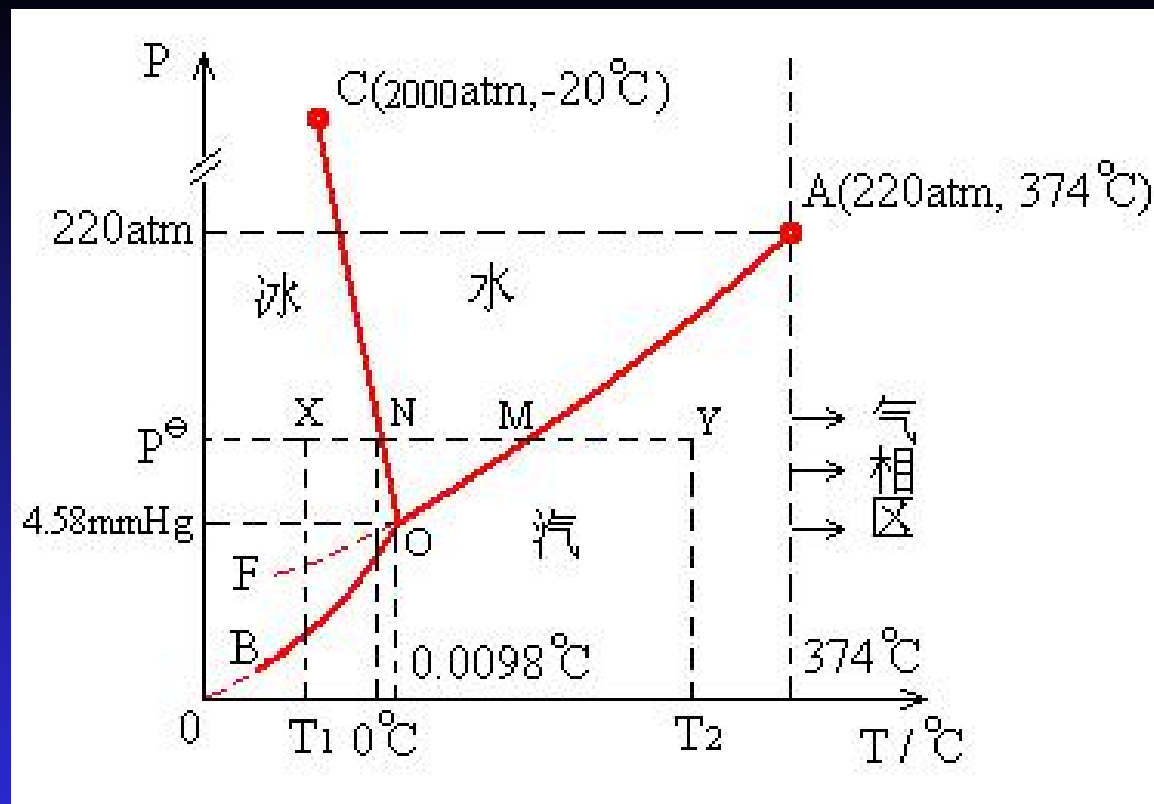


- 例如： $P^{\ominus}$ (760mmHg) 下，将温度为 T_1 的冰加热到 T_2 ，体系将发生什么变化呢？

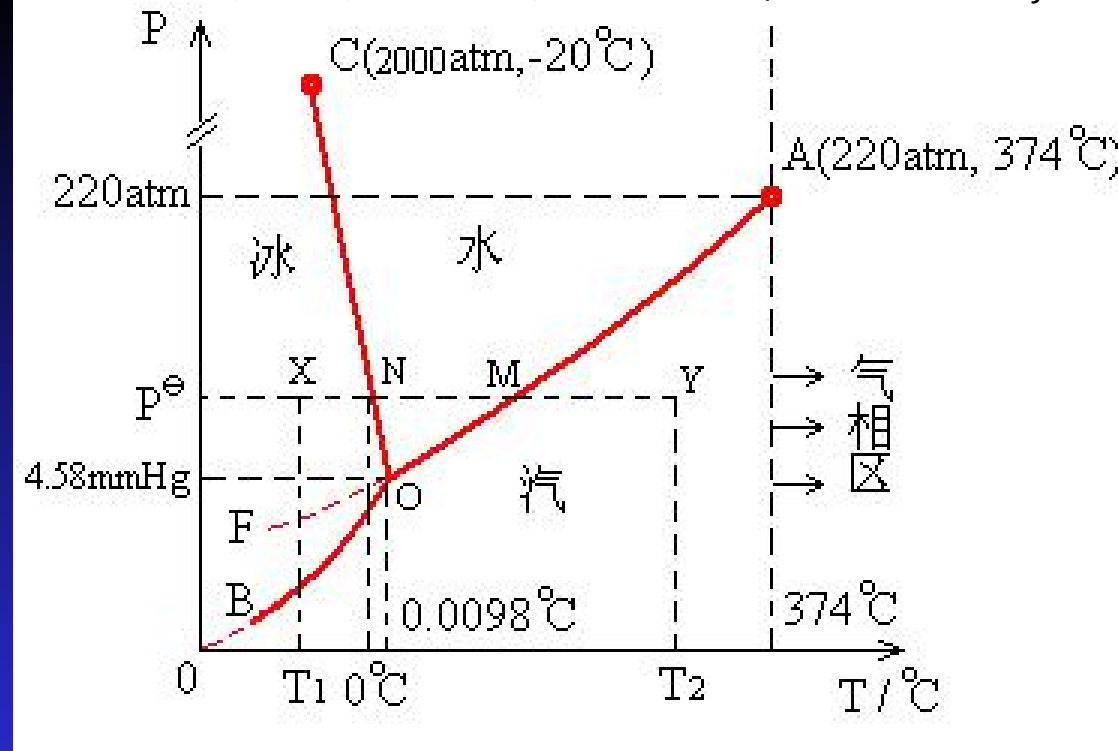


- $T_1, P^{\ominus}$ 时体系状态点在 X, 在恒定压力下, 将体系加热到温度 T_2 , 体系的状态将沿 XY 线而变化。

- 由图可以看出，当温度升高到N点时，冰就开始熔化，此时温度保持不变。



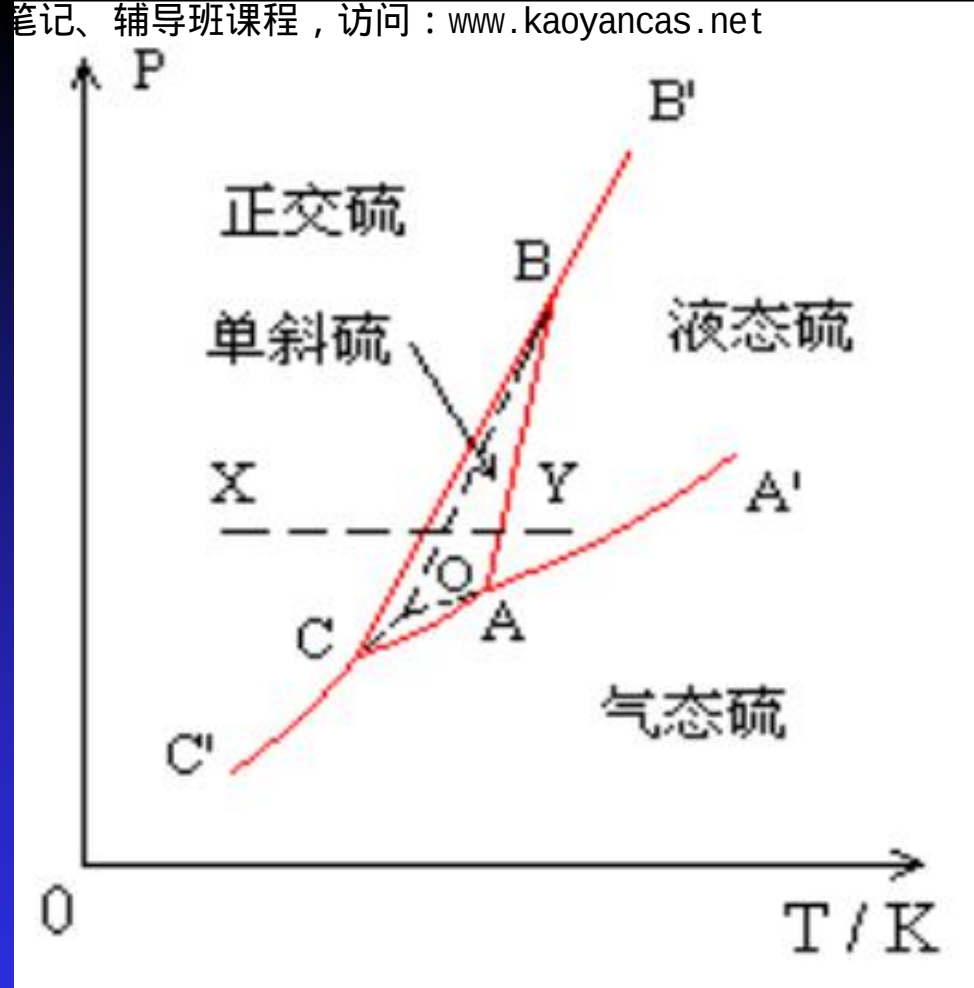
- $\therefore$ 此时 $f = C - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$
- 温度保持 $T = 0^\circ\text{C}$ ，直到冰全部变成水为止；



- 然后水温继续升高，到达 M 点时，开始汽化，这时的温度又保持不变 ($T = 100^{\circ}\text{C}$)，直到全部水变为汽为止；
- 水汽的温度最后可继续升高到 T_2 。

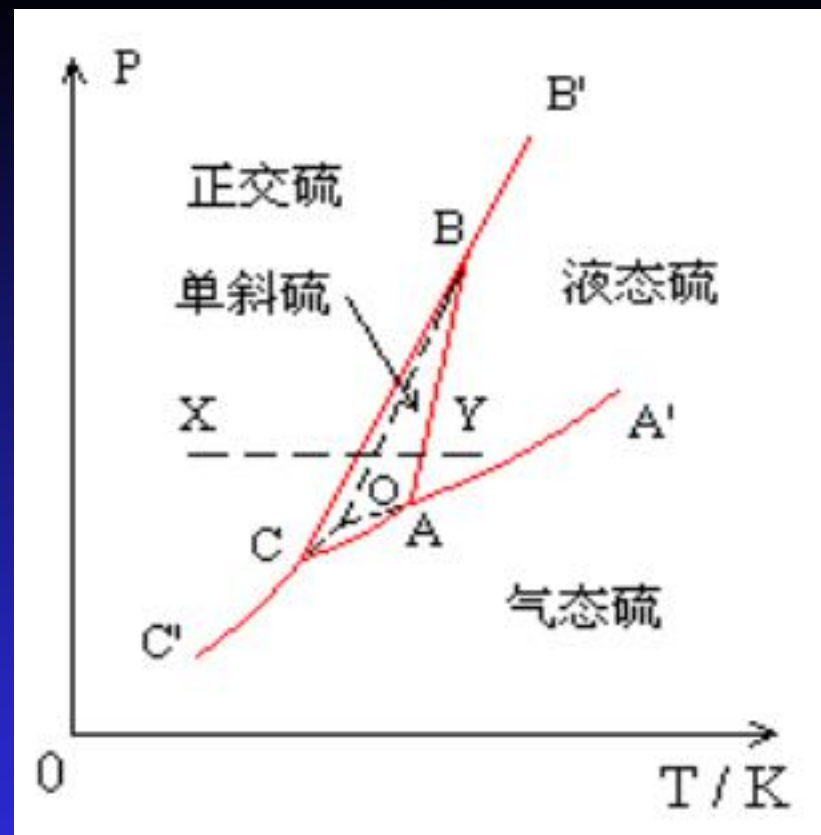
二、硫的相图

- 已知硫的固相有正交和单斜两种晶型；

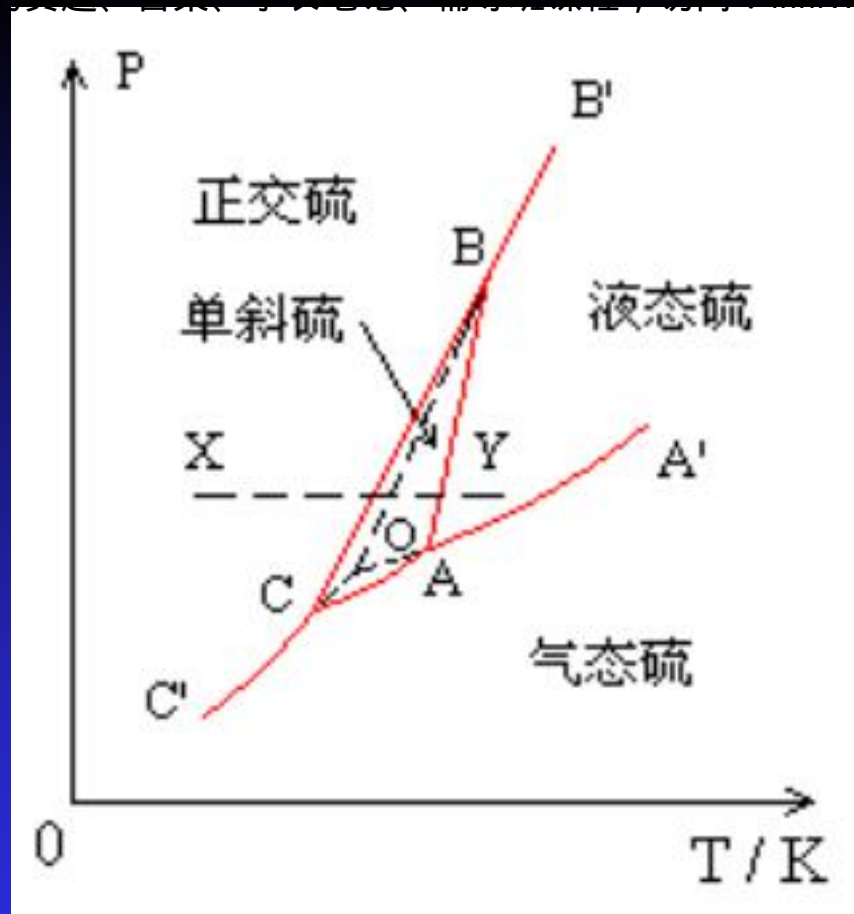


- 由 $f = C - \phi + 2 = 3 - \phi$ 得，体系至多为三相共存。

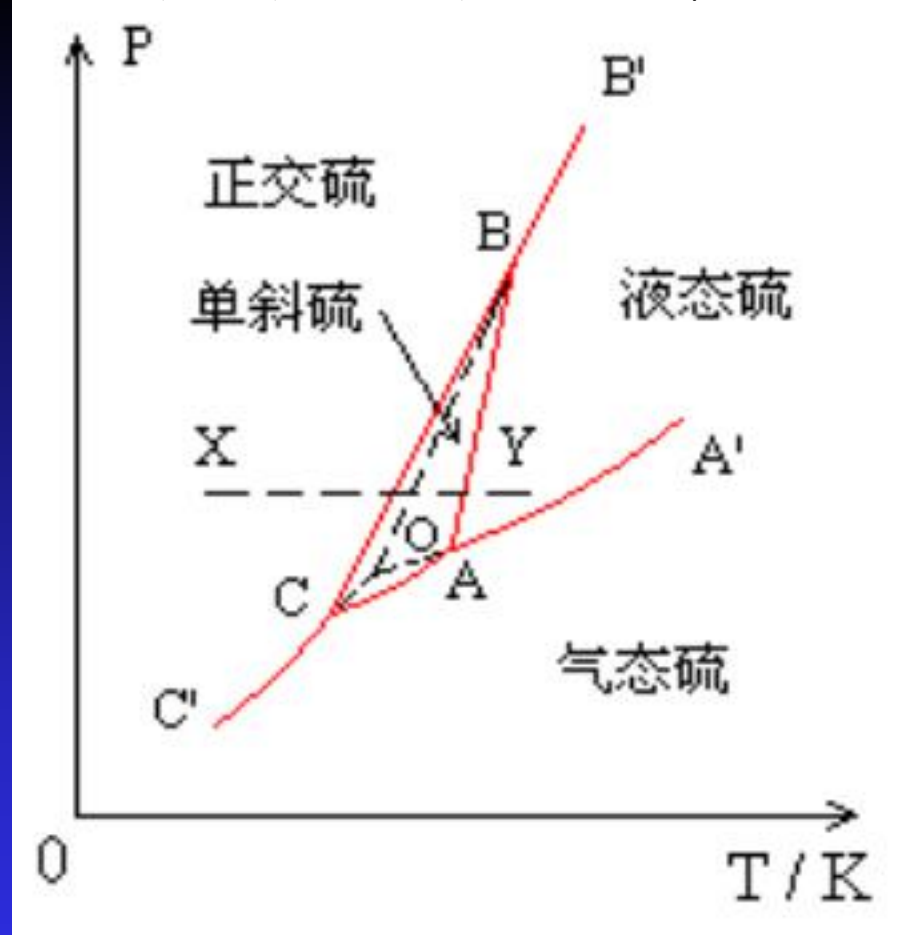
- 可能的4个单相有：
气相、液相、正交固相、单斜固相，
在 $P \sim T$ 面上各占一块面积；



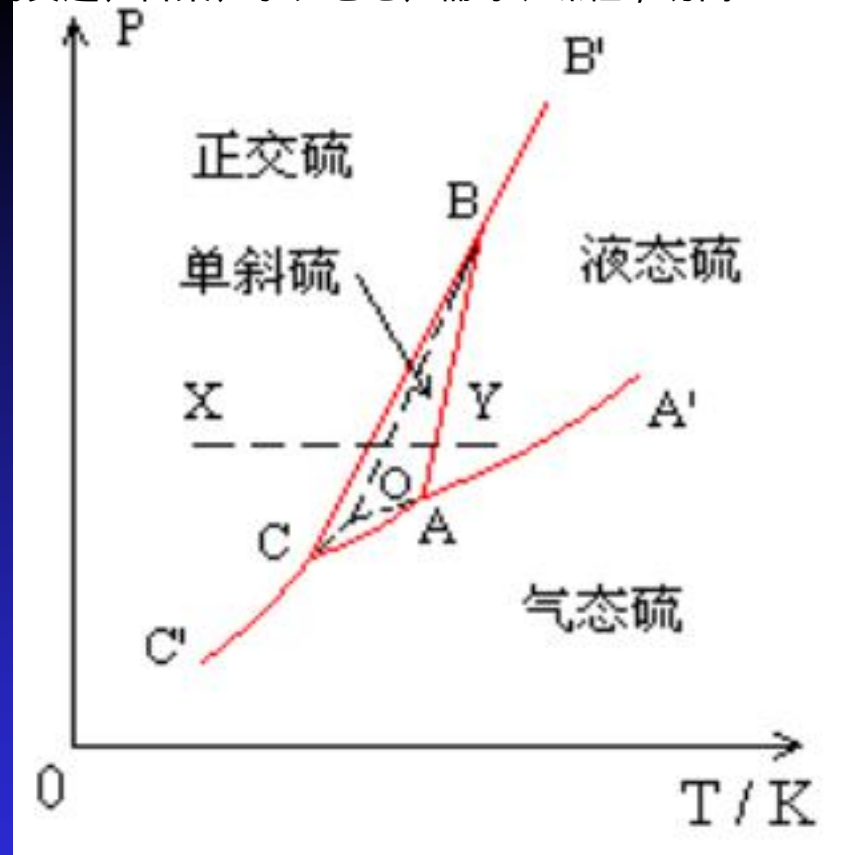
- 两两组合： $C_4^2 = 6$ ，共有 6 条两相平衡线；
- 三三组合： $C_4^3 = 4$ ，共有 4 个三相点。



- 曲线 AA' 、 BB' 、 CC' 、 AB 、 BC 、 CA 为两相平衡线， A 、 B 、 C 为三相平衡点。

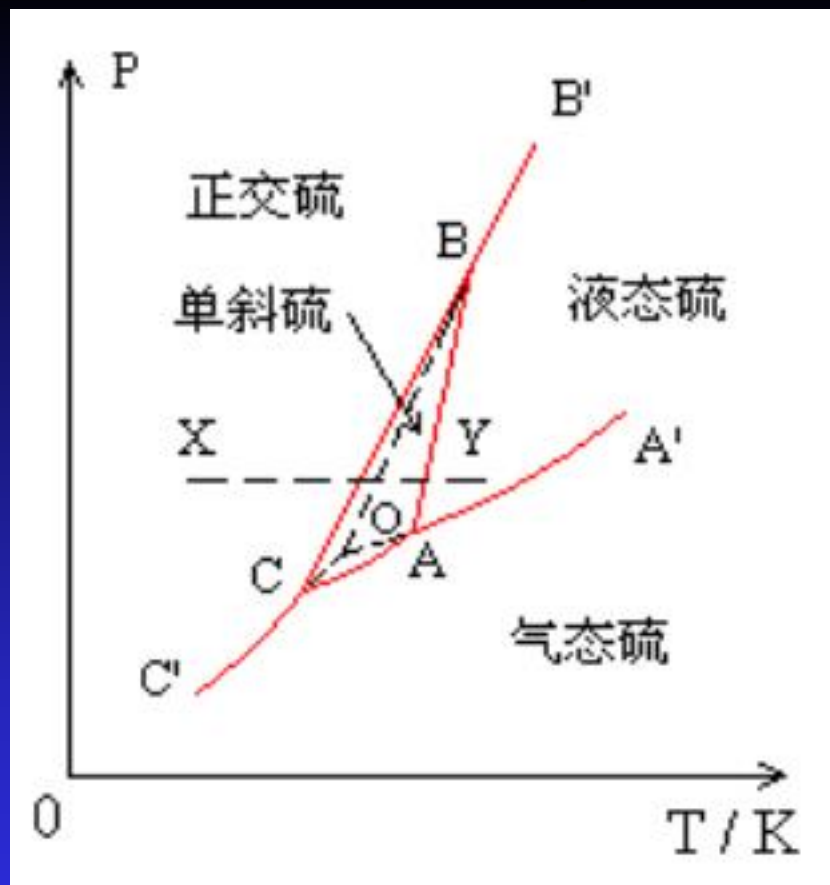


- BB' , AB 平衡线的斜率大于零，意味着固态硫的密度大于液态硫，这一点不同于水。



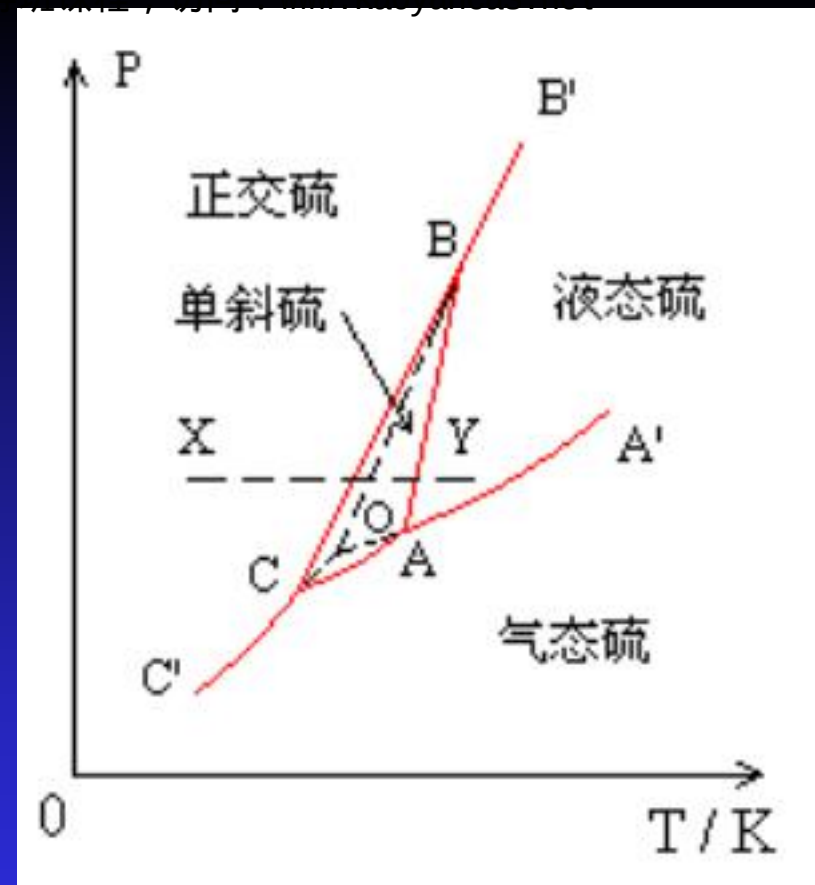
- $A'A$ 、 $B'B$ 、 $C'C$ 的延长线交于 O 点（单斜相内），其中 AO 为过冷液态硫线，极易变成单斜硫（ AC 线）；

- CO 段为过热正交硫线，极易变成单斜硫（CA 线）；



- BO 段为过冷液态硫线，极易变成单斜硫（BA 线）。

- O 点为正交硫、气态硫、液态硫三相亚平衡点。
- 当体系由状态 X 恒压加热到 Y 时，发生了一系列相变化：



- 正交相 → 正交-单斜平衡 → 单斜相 → 单斜-液相平衡 → 液态硫
- (详情请见南大书 P 317-318)

§ 5.4 二组分体系

- 根据相律，二组分体系的自由度：

$$f = 2 - \phi + 2 = 4 - \phi$$

- 由上式可知，当： $f = 0$ 时， $\phi = 4$
- 即双组分体系最多可以有 4 相共存达成平衡；
- 当： $\phi = 1$ 时， $f = 3$
- 即双组分体系单相时可有三个自由度。

- 因此，要完整地表示双组分体系的状态图，需用三维坐标的立体模型。
- 体系有4个可能的相，而每一相在 **P-T-x** 坐标空间中各占居一块体积。
- 这给我们定量图示带来困难（不同于单组分二维 P-T 图）。

- 为方便表示起见，往往指定某一变量（温度或压力）固定不变，考察另外两个自由度的变化关系。
- 这样，只要用二维平面就可以表示二组分体系的状态。
- **例如：**可指定压力不变（如 $P^\ominus$ 下），看温度和组成的关系；或指定温度不变，看压力和组成的关系。

- 在这种情况下，相律应表现为：

$$f^* = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi$$

- ◆ $\phi = 1$ 时， $f^* = 2$ ；

即二组分体系（二维）相图中，每一相占居一块面积。

- ◆ 三相点， $\phi = 3$ ， $f^* = 0$ ；

- ◆ 两相平衡线， $\phi = 2$ ， $f^* = 1$ 。

■ 两组分体系的类型有很多种，但从物态来区分，大致可分为三大类：

(1) 双液体系

(2) 固液体系

(3) 固气体系

- 其中（3）固-气体系实际上就是多相化学平衡，将在化学平衡一章中讨论；
- 其中（1）双液体系：又可分为：
 - ◆ 完全互溶双液体系；
 - ◆ 部分互溶双液体系；
 - ◆ 完全不互溶双液体系。

§ 5.4.1 完全互溶双液体体系的蒸气压-组成图

一、理想溶液与实际溶液

- 当两个液体能无限互溶形成一溶液，如果在任何浓度范围内，溶液中各组分的蒸气压与组成的关系均能遵守拉乌尔定律，则此溶液称为理想溶液。