第五章 相平衡热力学

§5-1 相变和相变熵

系统中物理性质和化学性质完全相同的部分称为**相**，物质从一个相流动到另一个相的过程，称为相变化，简称**相变**。

相变化(包括**气化**、**冷凝**、**熔化**、**凝固**、**升华**、**凝华**以及**晶型转化**等)

1 相变焓

通常谈到相变化都是指定温、定压，$W'=0$ 时的变化过程，

因此相变过程的热就是相变焓，即

$$Q_p = \Delta_\alpha^\beta H$$

相变焓：蒸发焓：$\Delta_{vap}H_m$，熔化焓：$\Delta_{fus}H_m$，升华焓：$\Delta_{sub}H_m$，晶型转变焓：$\Delta_{trs}H_m$

为了计算各种相变过程的热效应，需从化学、化工手册上查找称为摩尔相变焓的基础实验数据。摩尔相变焓指1mol纯物质于恒定温度及该温度的平衡压力下发生相变时相应的焓变，以符号$\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m(T)$表示，单位：$kJ\cdot mol^{-1}$。所以，

摩尔蒸发焓 $$\Delta_{vap}H_m \overset{def}{=\!=} H_m(g) - H_m(l) = \Delta_l^g H_m \qquad (5\text{-}1\text{-}1)$$

摩尔溶化焓 $$\Delta_{fus}H_m \overset{def}{=\!=} H_m(l) - H_m(s) = \Delta_s^l H_m \qquad (5\text{-}1\text{-}2)$$

摩尔升华焓 $$\Delta_{sub}H_m \overset{def}{=\!=} H_m(g) - H_m(s) = \Delta_s^g H_m \qquad (5\text{-}1\text{-}3)$$

摩尔转变焓 $$\Delta_{trs}H_m \overset{def}{=\!=} H_m(Cr,2) - H_m(Cr,1) = \Delta_{Cr,1}^{Cr,2} H_m \qquad (5\text{-}1\text{-}4)$$

摩尔冷凝焓为$-\Delta_{vap}H_m$，摩尔结晶焓为$-\Delta_{fus}H_m$，摩尔凝华焓为$-\Delta_{sub}H_m$。

在恒温、恒压、非体积功为零的条件下，物质的量为n的某物质 的相变焓可用下式计算

$$\Delta_{相变}H = n\Delta_{相变}H_m = Q_p \qquad (5\text{-}1\text{-}5)$$

由于相变过程是在恒压、不作非体积功条件下进行，所以此相变过程的焓差就等于此过程系统与环境交换的热Q_p。

例5-1-1 在101.325kPa下，汞的沸点为630K，气化时吸热291.6kJ·kg^{-1}，汞气化过程为 Hg(1) = Hg(g)

求1.00mol汞在此过程的W、Q、ΔU及ΔH。设汞蒸气在此温度下为理想气体，液体汞的体积可以忽略。（M_{Hg}=200.6g·mol^{-1}）

解：$\Delta H = n\Delta_{vap}H = (1.00\times291\times200.6\times10^{-3})\text{kJ} = 58.5\text{kJ}$

$W = -p(V_g - V_l) = -pV_g = -nRT = -1.00\times8.3145\times630\text{kJ} = -5.24\text{kJ}$

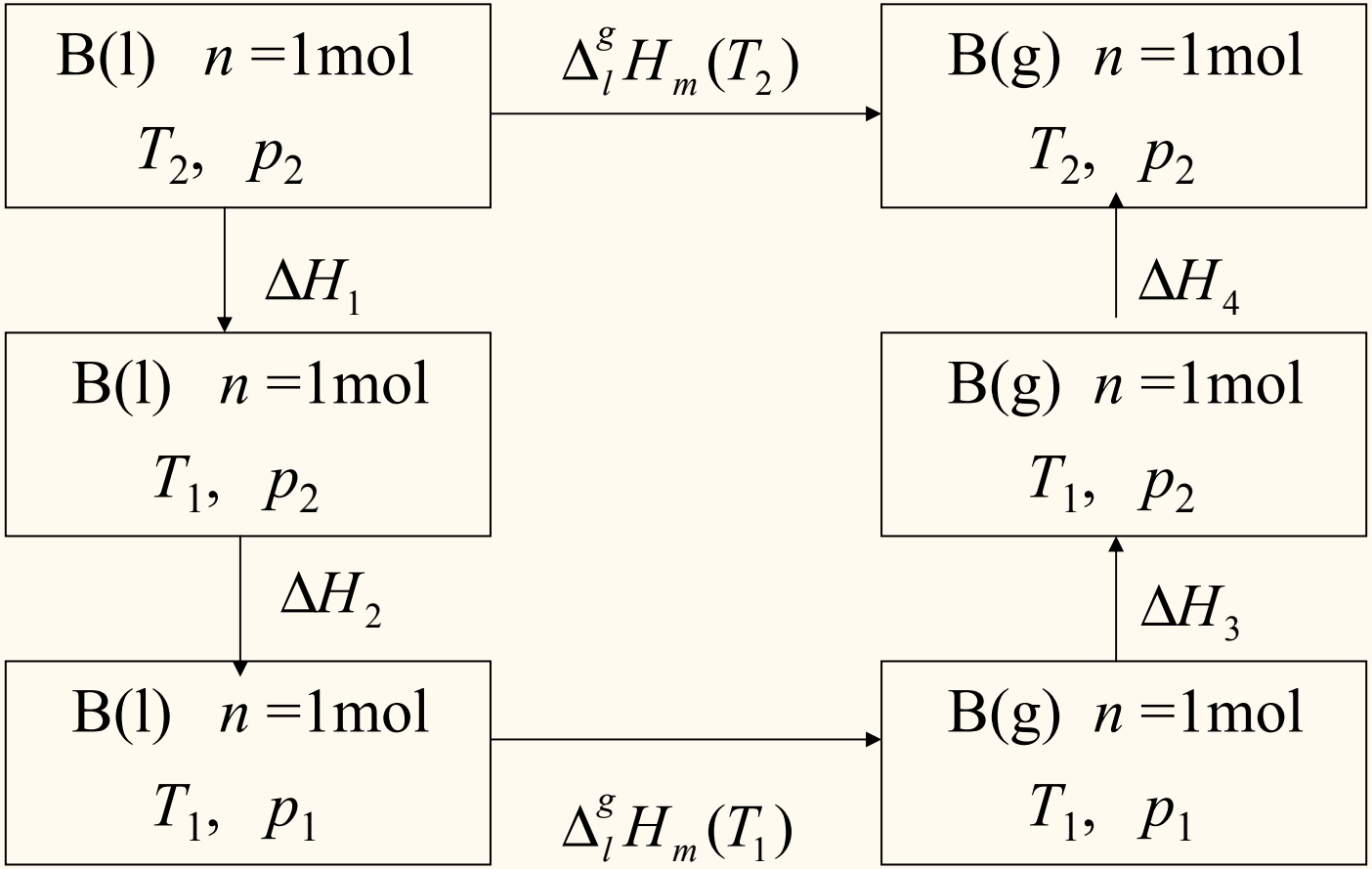
$Q_p = \Delta H = 58.5\text{kJ}$

$\Delta U = Q_p + W = (58.5-5.24)\text{kJ} = 53.3\text{kJ}$

2、相变焓与温度的关系

由于物质的焓是温度与压力的函数，故相变焓应为温度与压力的函数。但相变焓是指某温度 T 及该温度对应的平衡压力下物质发生相变时的焓差，而与温度对应的平衡压力又是温度的函数，所以摩尔相变焓可归结为温度的函数。一般手册上大多只列出某个温度、压力下的摩尔相变焓数据，这样，就必须知道如何由T_1、p_1下的摩尔相变焓数值去求任意温度T_2及压力p_2下摩尔相变焓数值，下面举例说明如何计算。

若有1mol物质 **B** 在 p_1、T_1 条件下由液相转变为气相，其摩尔气化焓为$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}(T_1)$，求在$T_2$、$p_2$条件下的$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}(T_2)$。求解状态函数增量问题，必须利用状态函数增量只与始末态有关而与途径无关的特点，为此可设计如下的过程：



则 $\Delta_{vap}H_m(T_2) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_{vap}H_m(T_1) + \Delta H_3 + \Delta H_4$

ΔH_2表示在恒温下压力从 p_2 变至 p_1时液体的焓变，压差不大时可忽略，即$\Delta H_2 \approx 0$；ΔH_3为B蒸气在恒温变压时的焓差，若该蒸气视为理想气体，则$\Delta H_3 = 0$。这样

$$\Delta_{vap}H_m(T_2)=\Delta_{vap}H_m(T_1)+\Delta H_1+\Delta H_4$$

而：

$$\Delta H_1=\int_{T_2}^{T_1}C_{p,m}(1)dT \qquad \Delta H_4=\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}(g)\mathrm{d}T$$

$$\therefore\ \Delta_{vap}H_m(T_2)=\Delta_{vap}H_m(T_1)+\int_{T_2}^{T_1}C_{p,m}(1)\mathrm{d}T+\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}(g)\mathrm{d}T$$

$$\Delta_{vap}H_m(T_2)=\Delta_{vap}H_m(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\left[C_{p,m}(g)-C_{p,m}(1)\right]\mathrm{d}T \qquad (5\text{-}1\text{-}6)$$

(5-1-6)

上式表明，若知道$\Delta_{vap}H_m(T_1)$及$C_{p,m}(1)$和$C_{p,m}(g)$的数值，则不难求得另一温度T_2下B的摩尔蒸发焓$\Delta_{vap}H_m(T_2)$。上式还表明，$\Delta_{vap}H_m$随温度而变的原因在于$C_{p,m}(g)$与$C_{p,m}(1)$不等。

例5-1-2 已知水在100℃、101.325kPa下其摩尔蒸发焓

$\Delta_{vap}H_m$(100℃)=40.63kJ·mol^{-1}，水与水蒸气的平均摩尔定压

热容分别为 $C_{p,m}$(1)=76.56J·mol^{-1}·K^{-1}， $C_{p,m}$(g)=34.56J·mol^{-1}·K^{-1}。

设水蒸气为理想气体，试求水在142.9℃及其平衡压力下的

摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m$(142.9℃)。

解：根据相变热与温度的关系：

$$\Delta_{vap}H_m(142.9^\circ C)=\Delta_{vap}H_m(100^\circ C)+\int_{373.2}^{416.1}\left[C_{p,m}(g)-C_{p,m}(l)\right]\mathrm{d}T$$

$$=\Delta_{vap}H_m(100^\circ C)+\left[C_{p,m}(g)-C_{p,m}(l)\right](T_2-T_1)$$

$$\Delta_{vap}H_m(142.9^\circ C)=40.63+(34.56-76.56\times10^{-3}\times(416.1-373.2)$$

$$=38.83\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

3. 相变化过程熵变的计算

(1)可逆相过程相变熵

所谓可逆相变是指在无限接近相平衡条件下进行的相变化。

什么是无限接近相平衡的条件呢？例如，373.15K水的饱和蒸气压为101.325kPa，所以373.15K、101.325kPa的水与373.15K、

101.325kPa的水蒸气组成的系统就是处于相平衡状态的系统。若将蒸气的压力减少了dp，则水与水蒸气的平衡被破坏，于是水就要蒸发。此时水是在无限接近平衡条件下进行相变的，故为可逆相变。

任何纯物质的可逆相变均具有恒温、恒压的特点，所以恒温恒压和无限接近相平衡条件下的相变过程的热（即可逆热）就是前面介绍的相变焓。根据熵变的定义式，对于恒温恒压的

$$\Delta_{相变}S = \frac{\Delta_{相变}H}{T} \qquad (5\text{-}1\text{-}7)$$

摩尔熔化熵 $\Delta_{fus}S \overset{def}{=\!=} S_m(l) - S_m(s) = \Delta_s^l S_m$ (5-1-8)

摩尔蒸发熵 $\Delta_{vap}S_m \overset{def}{=\!=} S_m(g) - S_m(l) = \Delta_l^g S_m$ (5-1-9)

摩尔升华熵 $\Delta_{sub}S \overset{def}{=\!=} S_m(g) - S_m(s) = \Delta_s^g S_m$ (5-1-10)

摩尔转变熵 $\Delta_{trs}S_m \overset{def}{=\!=} S_m(Cr,2) - S_m(Cr,1) = \Delta_{Cr,1}^{Cr,2} S_m$ (5-1-11)

在讨论相变时，总会提到相变温度。例如汽化时的沸点，

沸点是指液体的饱和蒸气压与环境压力相等时的沸腾温度。如果环境压力为101.325kPa，液体的沸腾温度称为正常沸点或标准沸点。 在正常相变点发生相变时，都有是可逆的。

例5-1-3 计算1mol甲苯在正常沸点110℃下完全蒸发为蒸气的过程的相变熵$\Delta_{相变}S$。已知$\Delta_{vap}H_m$(甲苯) = 33.5kJ·mol^{-1}。

解：在101.325kPa、110℃的液体甲苯在恒T、p下相变为110℃、101.325kPa的甲苯蒸气。这是在正常相变点发生可逆相变，

$$\Delta_{相变}S = \frac{\Delta_{相变}H}{T}$$

因此

$$= \frac{n\Delta_l^g H_m}{T} = \frac{1\times 33500}{383.15}(\mathrm{J.K^{-1}})$$

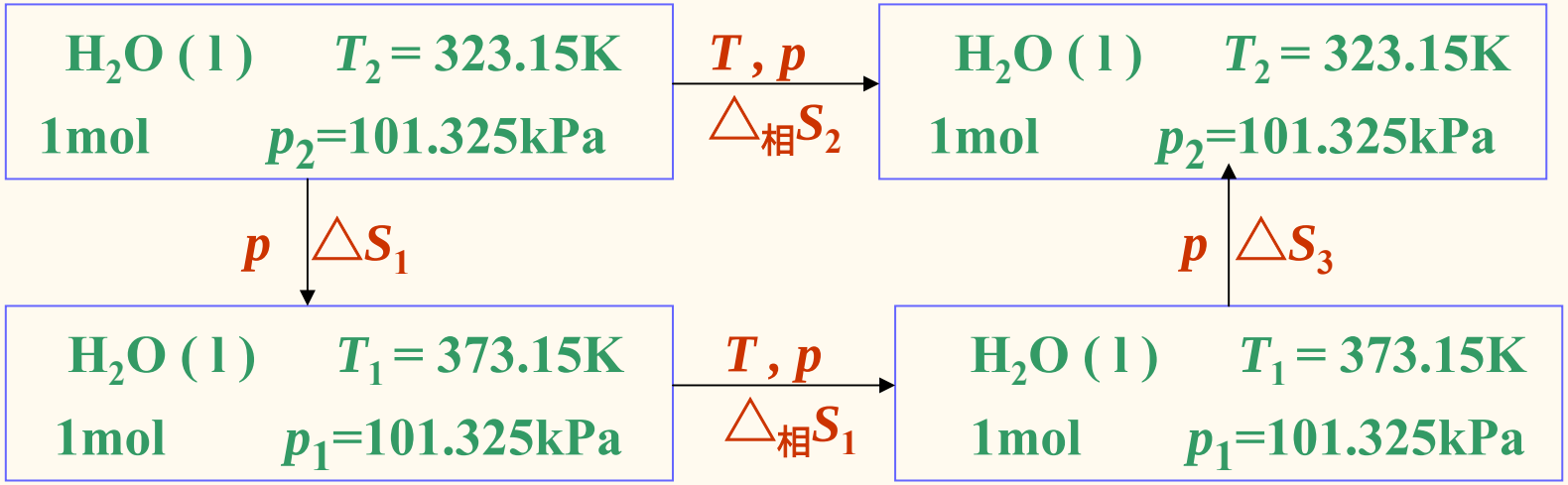
$$= 87.43\mathrm{J.K^{-1}}$$

(4)不可逆相变过程的相变熵

可逆相变一定是在恒温恒压下进行的，但并不意味凡是恒温恒压下进行的相变都是可逆相变。例如101.325kPa、90℃的水蒸气在恒温恒压下变成同温同压的液体水，此过程就不是可逆相变。凡不是在无限接近相平衡条件下进行的相变过程，均为不可逆相变过程。因此，在求取不可逆相变过程的$\triangle_{相变}S$时，不能用不可逆相变过程中系统与环境交换的热 Q 除以过程温度T来计算。不可逆相变过程的$\triangle_{相变}S$的计算是通过在相同的始末态间设计一可逆过程，然后计算此可逆过程熵变$\triangle_{相变}S$，由于始末态确定后，状态函数熵的变化值$\triangle_{相变}S$与过程无关，故由可逆过程求得的$\triangle_{相变}S$也就是不可逆相变过程的$\triangle_{相变}S$。

例5-1-4　计算101.325kPa、50℃的1molH_2O(1)变成101.325kPa、50℃的1molH_2O(g)的$\triangle_{vap}S$。已知水的$C_{p.m}(1)=73.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{p,m}(\text{g})=33.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，100℃时的$\triangle_{vap}H_m=40.59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：这是一不可逆相变过程，$\triangle_{vap}S$不能直接求取，需要始末态之间设计一可逆过程。可逆过程如何设计，应取决于题目给出的数据。如本题给了水在100℃、101.325kPa的摩尔蒸发焓，为此可设计出如下的可逆途径。



因此 $\triangle_{相}S_2=\triangle S_1+\triangle_{相}S_1+\triangle S_3$

$$\Delta S_1=\int_{T_2}^{T_1}\frac{nC_{p,m}(\mathrm{H_2O},l)}{T}dT=nC_{p,m}(\mathrm{H_2O},l)\ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta_{相}S_1 = n\Delta_{vap}H_m / T_1$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}(\mathrm{H_2O}, g)}{T} dT = nC_{p,m}(\mathrm{H_2O}, g) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta_{相}S_2 = nC_{p,m}(\mathrm{H_2O}, l) \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{\Delta_{vap}H_m}{T_1} + nC_{p,m}(\mathrm{H_2O}, g) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= (1 \times 73.5 \ln \frac{373.15}{323.15} + \frac{1 \times 40.59 \times 10^3}{373.15} + 1 \times 33.6 \times \ln \frac{323.15}{373.15}) \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$= 114.52\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

4 相变过程自发性判据

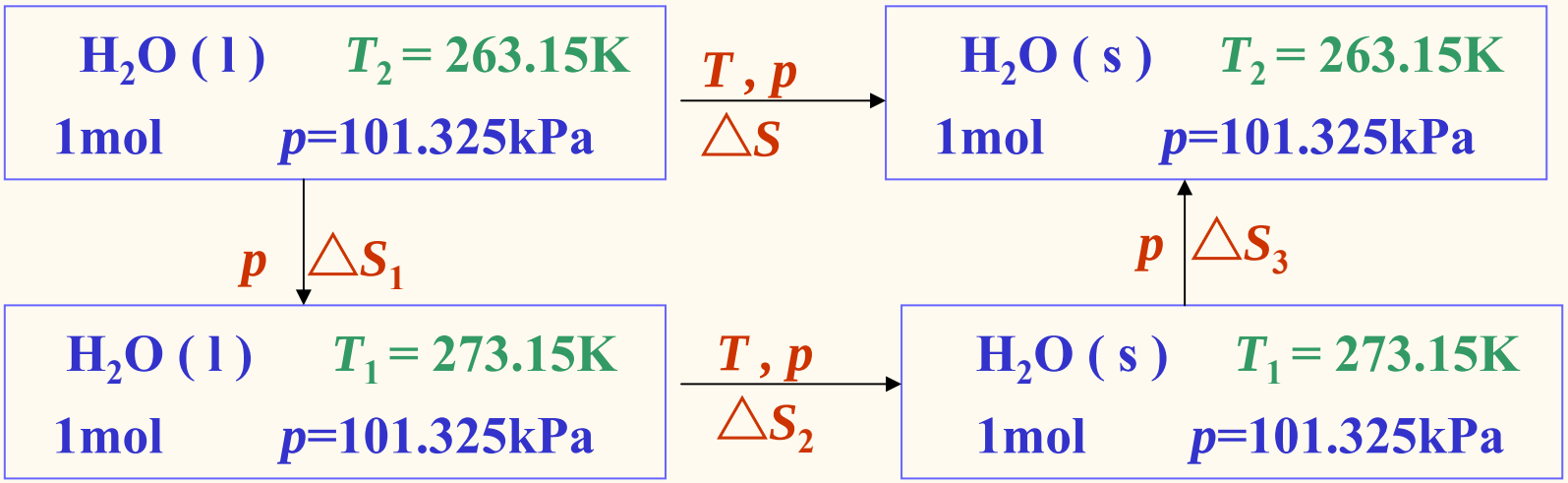
为了判断一个在指定条件下进行的相变过程能否自发进行，

需要热力学判据。这样的判据有两个，一个是把系统和环境看成是一个孤立系统，分别计算出系统和环境的熵变后，应用孤立系统的熵变作为判据来判断过程的自发性。另一个是分别计算出系统的焓变和熵变后，再计算系统的吉布斯函数增量，应用封闭系统在恒温、恒压、非体积功为零条件下的吉布斯函数的增量作为判据来判断过程的自发性。

例5-1-5 求1.00mol过冷水在101325Pa及-10℃时凝固过程的$\triangle S$。已知冰的质量熔化焓为334.7J·g^{-1}，水和冰的质量热容分别为$C_p(H_2O,1) = 4.184J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$C_p(H_2O,s) = 2.092J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$。

解： $H_2O(1,263K) \rightarrow H_2O(s,263K)$

过冷水是在非两相平衡条件下凝固，因此是一个不可逆相变过程。要计算其$\triangle S$，可在同样始末态间设计可逆途径来进行。



$$\Delta S_1 = \int_{T_2}^{T_1} nC_{p,m}(\mathrm{l})\frac{dT}{T} = nC_{p,m}(\mathrm{l})\ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$= (1.00\times 18.0\times 4.184\times \ln\frac{273}{263})\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 2.81\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}(s)\frac{dT}{T} = nC_{p,m}(s)\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$= (1.00\times 18.0\times 2.092\times \ln\frac{263}{273})\mathrm{J\cdot K^{-1}} = -1.41\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{fus} H_m}{T} = -\frac{18.0 \times 334.7 J \cdot K^{-1}}{273} = -22.1 \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

因此 $\triangle S_2 = \triangle S_1 + \triangle S_2 + \triangle S_3$

$= (2.81 - 22.1 - 1.41) \mathrm{J \cdot K^{-1}} = -20.7 \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

过冷的水结冰是自发过程。本题计算的结果$\Delta_{系统}S$却小于零，这是因为只考虑了系统的熵变，而未考虑环境的熵变，下面计算环境的熵变。

过程（1）系统吸热：

$$\Delta H_1 = \int_{T_2}^{T_1} C_p(1) \mathrm{d}T = [1.00 \times 18.0 \times 4.18 \times (273 - 263)] \mathrm{J} = 753 \mathrm{J}$$

过程（2）系统放热：

$$\Delta H_2 = n \Delta_{fus} H_m = [1.00 \times 18.0 \times (-334.7)] \mathrm{J} = -6.03 \times 10^3 \mathrm{J}$$

过程（3）系统放热：

$$\Delta H_3 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(s)\mathrm{d}T = [1.00\times18.0\times2.092\times(263-273)]\mathrm{J} = -377\mathrm{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= (753 - 6.03\times10^3 - 377)\mathrm{J} = -5.65\times10^3\,\mathrm{J}$$

上述各过程都是在101.325kPa下进行的，所以Q_p=△H，即过冷水结冰过程中放出5.65kJ的热，也就是环境在此过程中吸收了5.65kJ的热。由题给条件，可以认为环境为无穷大，因此环境的熵变可根据下式计算：

$$\Delta S_{环境} = \frac{-\Delta H}{T_{环}} = \frac{5.65\times10^3}{263}\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 21.5\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{孤立} = \Delta S_{系统} + \Delta S_{环境} = (-20.7 + 21.5)\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 0.8\mathrm{J\cdot K^{-1}} > 0$$

所以，过冷的水凝固成冰是自发过程。

过冷水凝固成冰的过程虽然是一个不可逆的相变过程，但是过程满足封闭系统恒温、恒压、非体积功为零的条件，因此可以用吉布斯函数的增量来判断相变过程的自发性。设在恒温、恒压以及$W'=0$的条件下，封闭系统内发生一相变过程

$$\mathrm{B}(\alpha)=\mathrm{B}(\beta)$$

设组分B在两相的化学势分别为 $\mu_{\mathrm{B}}{}^{\alpha}$ 和 $\mu_{\mathrm{B}}{}^{\beta}$ 。并且在恒温恒压下

有微量的组分B从α相转移至β相，由于物质的转移，系统的吉布斯函数变化值为，

$$dG=\mu_{\mathrm{B}}^{\alpha}dn_{\mathrm{B}}^{\alpha}+\mu_{\mathrm{B}}^{\beta}dn_{\mathrm{B}}^{\beta}$$

因为 $$-dn_{\mathrm{B}}^{\alpha}=dn_{\mathrm{B}}^{\beta}=dn_{\mathrm{B}}$$

所以 $$dG=-\mu_{\mathrm{B}}^{\alpha}dn_{\mathrm{B}}+\mu_{\mathrm{B}}^{\beta}dn_{\mathrm{B}}=(\mu_{\mathrm{B}}^{\beta}-\mu_{\mathrm{B}}^{\alpha})dn_{\mathrm{B}}$$

由吉布斯函数判据可得，在恒温、恒压及$W'=0$条件下有

$$dG=(\mu_{\mathrm{B}}^{\beta}-\mu_{\mathrm{B}}^{\alpha})dn_{\mathrm{B}}\leq 0 \quad \begin{matrix}\text{自发}\\ \text{平衡}\end{matrix} \qquad (5\text{-}1\text{-}12)$$

因为 $dn_B>0$，若 $\mu_{\mathrm{B}}{}^{\alpha}>\mu_{\mathrm{B}}{}^{\beta}$，则 $dG<0$，组分B将自动地从α相向β相转移；若 $\mu_{\mathrm{B}}{}^{\alpha}=\mu_{\mathrm{B}}{}^{\beta}$，则$dG=0$，组分B在两相达到平衡。由此可见，化学势可以量度物质转移的趋势。恒温、恒压及$W'=0$条件下，组分B将自动地从化学势高的相向化学势低的相转移，直至组分B在两相的化学势相等，即达到了相变平衡。

又因，$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，对于恒温、恒压及$W'=0$的相变过程，则可以写成

$$\Delta_{\text{相变}}G=\Delta_{\text{相变}}H-T\Delta_{\text{相变}}S\leq 0 \quad \begin{matrix}\text{自发}\\ \text{平衡}\end{matrix} \qquad (5\text{-}1\text{-}13)$$

利用$\Delta_{\text{相变}}G$可以判断一个指定条件下的相变过程能否自发进行。

例5-1-6 已知1mol$H_2O(l)$在101.325kPa，263.15K条件下凝结为$H_2O(s)$的$\triangle_{fus}H$ = -5650J，$\triangle_{fus}S$= -20.7J·K^{-1}，试计算该相变过程的$\triangle_{fus}G$，并判断该相变过程能否自发进行。

解： $\Delta_{fus}G = \Delta_{fus}H - T\Delta_{fus}S$

$$= -5650\,\mathrm{J} - 263.15 \times (-20.7)\mathrm{J} = -219\mathrm{J}$$

因为$\triangle_{fus}G < 0$，根据式（5-1-13），在101.325kPa，265.15K条件下水凝结成冰的相变过程能够自发进行。

从前面的讨论可知，对于可逆相变过程有

$$\Delta_{相变}G = \Delta_{相变}H - T\Delta_{相变}S$$

$$= \Delta_{相变}H - T\Delta_{相变}H / T = 0$$

由相平衡判据可知，可逆相变实际上就意味着系统中的α相和β两相平衡共存。

§5-2 相律

1.基本概念及定义

① 相和相数

系统中物理性质和化学性质都完全相同的部分— **相**。相与相之间存相界面，系统中相的数目称为相数，用 P 表示。一般说来，气体在低压下是一个相；

液体则根据互溶情况，可有一个或多个相；

固体则是一种纯物质一个相，若互溶液则为一个相。

② 自由度数

系统中在一定范围内可以独立变化而不引起相的改变的强度性质的数目，称为自由度数，简称自由度，用 F 表示。

③ 物种数和(独立)组分数

物种数 S —— 系统中存在的化学物质数；

独立组分数 C 简称组分数，由下式定义：

$$C = S - R - R'$$

R —— 独立的化学反应计量式数目；

R' —— 除一相中各物质的摩尔分数之和为1这个关系以外的不同物种的组成间的独立关系数。

R' 包括：

(i)当规定系统中部分物种只通过化学反应由另外物种生成时，由此可能带来的同一相的组成关系；

如,仅由 NH_4HCO_3 (s) 部分分解，建立如下反应平衡：

$$NH_4HCO_3\ (s) = NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2\ (g)$$

有 $x(NH_3) = x(H_2O) = x(CO_2)$

则 $R' = 2$ $C = S - R - R' = 4 - 1 - 2 = 1$

(ii)当把电解质在溶液中的离子亦视为物种时，由电中性条件带来的同一相的组成关系。

如,NaCl水溶液中，把Na^+,Cl^-,H^+,OH^-均视为物种，

若 NaCl 末溶解完，存在两个化学平衡

$NaCl(s) = Na^+ + Cl^-$ 和 $H_2O = H^+ + OH^-$

$x(Na^+) = x(Cl^-)$ $x(H^+) = x(OH^-)$

$x(Na^+) + x(H^+) = x(Cl^-) + x(OH^-)$

$S = 6$， $R = 2$， $R' = 2$ $C = S - R - R' = 6 - 2 - 2 = 2$

若 NaCl 溶解完，则只存在一个化学平衡 $H_2O = H^+ + OH^-$

$x(H^+) = x(OH^-)$ 和 $x(Na^+) + x(H^+) = x(Cl^-) + x(OH^-)$

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

由此可见，组分数与物种数的选择无关。

2 相律的推导

①系统中的变量总数

设系统中有 S 个物种，分布在 P 个相中，在温度T、压力p下达到平衡。

在 α相中的变量为：T，p，$x^{\alpha}{}_1$，$x^{\alpha}{}_2$，…，$x^{\alpha}{}_{S-1}$

在 β相中的变量为：T，p，$x^{\beta}{}_1$，$x^{\beta}{}_2$，…，$x^{\beta}{}_{S-1}$

……

在P 相中的变量为：T，p，$x^{P}{}_1$，$x^{P}{}_2$，…，$x^{P}{}_{S-1}$

总变量数为 $P(S-1)+2$

②平衡时，系统中各变量间的关系数

相平衡时，每种物质在各相中的化学势相等，即

$$\mu^{\alpha}{}_B = \mu x^{\beta}{}_B$$

$$\mu^{\alpha}_{B} = \mu x^{\beta}_{B}$$

式中，β＝2，3，……，P，B =1,2,…，S，共有$S(P-1)$个等式。在系统中还存在R个独立的化学反应方程式和R'个独立的浓度限制条件，则共有

$$S(P-1) + R + R'$$

平衡时，系统中变量间的独立关系的总数为

$$F = P(S-1) + 2 - [S(P-1) + R + R']$$

$$= S - R - R' - P + 2$$

$$F = C - P + 2 \qquad (5\text{-}2\text{-}1)$$

这就是吉布斯相律。关于相律有几点说明：

① 式中的2，就是温度和压力，若还有其它因素，则为n；

② 当所有物种不是全部分布于所有相时，上式仍成立。

③ 外压对固液相平衡系统的影响很小，在101.325kP压力下研究固液平衡时，可不考虑外压对固液平衡的影响，故这时系统的自由度数为

$$F' = C - P + 1 \qquad (5\text{-}2\text{-}2)$$

例1 (1) 仅由 $NH_4Cl(s)$ 部分分解，建立如下反应平衡：

$$NH_4Cl\,(s) = NH_3(g) + HCl(g)$$

(2) 由任意量的 $NH_4Cl\,(s)$ 、$NH_3(g)$、$HCl(g)$ 建立如下反应平衡：

$$NH_4Cl\,(s) = NH_3(g) + HCl(g)$$

试求(1) 、(2)两种情况下，系统的 组分数 C=？自由度数F =?

解： (1) $C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

(2) $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

例2 (1) 仅由$CaCO_3(s)$部分分解，建立如下反应平衡：

$$CaCO_3\ (s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

(2) 由任意量的 $CaCO_3\ (s)$, $CaO\ (s)$, $CO_2\ (g)$建立如下反应平衡：

$$CaCO_3\ (s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

试求(1)、(2)两种情况下，系统的组分数C=？自由度数 F =?

解： (1) $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

(2) $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

例3 在一个抽空的容器中放有过量的$NH_4I(s)$，同时存在下列平衡：

$$NH_4I(s) = NH_3(g) + HI(g)$$

$$2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$$

求此系统的自由度数。

解：此系统的$P = 2$，$S = 5$，$R = 2$，四种气体的分压之间存在下列定量关系式：

$$p(NH_3) = p(HI) + 2p(H_2)\text{；}p(H_2) = p(I_2)$$

分压的限制条件也就是气相组成的限制条件，故$R' = 2$，所以

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

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

自由度数F为1，说明题给多相平衡系统中，p、T及四种气体的分压六个变量中，只有其中一个可以使维持系统相数不变的情况下在一定范围内独立变化。

例4 Na_2CO_3与H_2O可以生成如下几种水化物：

$Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$；$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$；$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$

试指出，在标准压力下，与Na_2CO_3的水溶液、冰$H_2O(s)$平衡共存的水化物最多可以有几种？

解：因 $C = S - R - R'$

因为 $S=5$ $R=3$ $R'=0$（水与Na_2CO_3均为任意量）所以

$$C = S - R - R' = 5 - 3 - 0 = 2$$

因为压力已固定，有$F'=C-P+1$，因为$F'=0$时P最大，所以

$$0 = C - P + 1 = 2 - P + 1 = 3 - P，P = 3$$

这三个相中，除Na_2CO_3的水溶液（液相）及冰$H_2O(s)$外，还有一个相，这就是$Na_2CO_3(s)$的水化物，即最多只能有一种$Na_2CO_3(s)$的水化物与Na_2CO_3水溶液及冰平衡共存。

§5-3 单组分系统相平衡

由于单组分系统中只存在一种纯化学物质，故$C=S=1$，相律的表示式可写成

$$F=3-P$$

当系统中只有一个相时，$P=1$，$F=2$，即T、p在有限的范围内可以同时改变而不产生新相和使旧相消失，这就是双变量均相体系。当$P=2$，即有两个相，则$F=1$，这时，T、p中只有一个能独立改变，且p与T互为函数关系，这种函关系是我们在本节中要点研究的热力学方程。当$P=3$，则$F=0$，这时三相平衡共存，T、

p为定值。对于任何平衡系统，自由度F的最小值只能是零，所以单组分系统最多只可能有三个相平衡共存。

3.1 单组分系统相图

在单组分系统中，$F = 1 - P + 2$，$F = 3 - P$，因此$F_{max} = 2$。可用平面直角坐标系表示系统的相与温度、压力的关系。

1. 水的相图

相图的绘制，

H_2O在中常压力下可以以气（水蒸气）、液、固三种不同的相态存在，相应存在冰水、冰水蒸气及水水蒸气三种两相平衡。

实验测得三种两相平衡的温度和压力数据如下：

t/℃	-15	-10	-5	0.01	20	100	374
p^*/Pa g ↔ l	190.5	285.7	421.0	610.5	2337.8	101325	22.04 ×10⁶
s ↔ g	165.5	260.0	401.7	610.5			
s ↔ l	156.0	110.4	59.8	610.5			

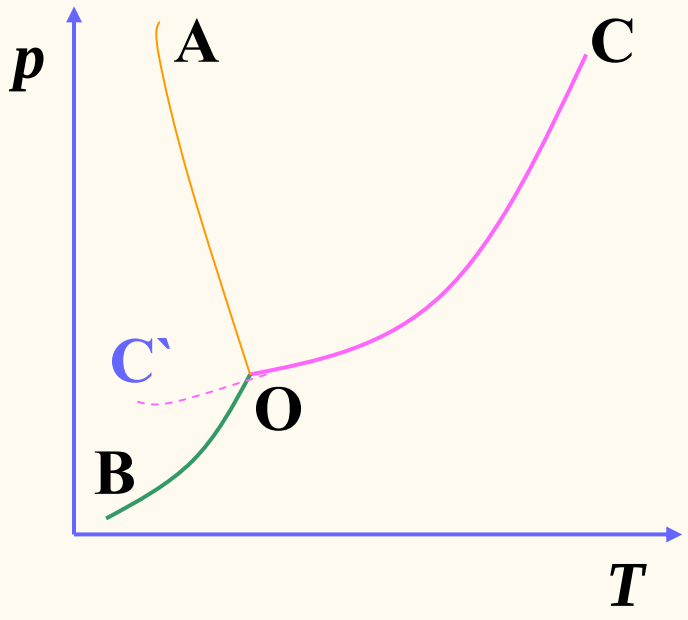
$\times 10^6$ (MPa)

根据上列数据，在 $p-T$ 坐标系中绘出水的相图

$g \rightleftarrows l$　汽液平衡线

$s \rightleftarrows l$　固液平衡线

$g \rightleftarrows s$　气固平衡线



如图所示，图中三条线将平面分为三个区域。三条线和三个区域分别代表系统在平衡时，稳定存在的相，同时由相律可得知此时系统的自由度。

读图：线：

OC线：g ⇄ l　汽 - 液平衡 $F=1$，

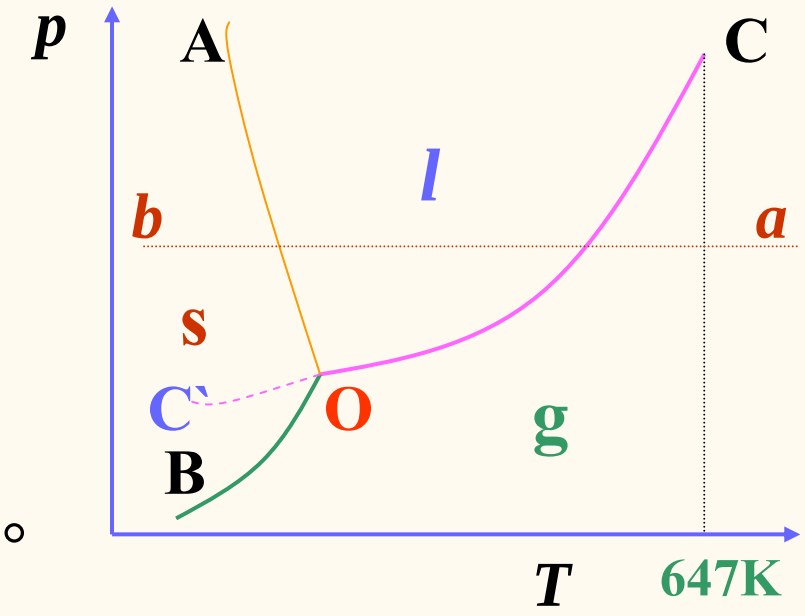
$p=f(T)$，

OB线：g ⇄ s　汽 – 固平衡

$F=1$，$p=f(T)$

OA线：s ⇄ l　固 - 液平衡，$F=1$。

OC`线：是过冷水线



面：BOC 区域，汽相区，$F=2$，C点对应的温度是临界温度；

AOC 区域，液相区，$F=2$；

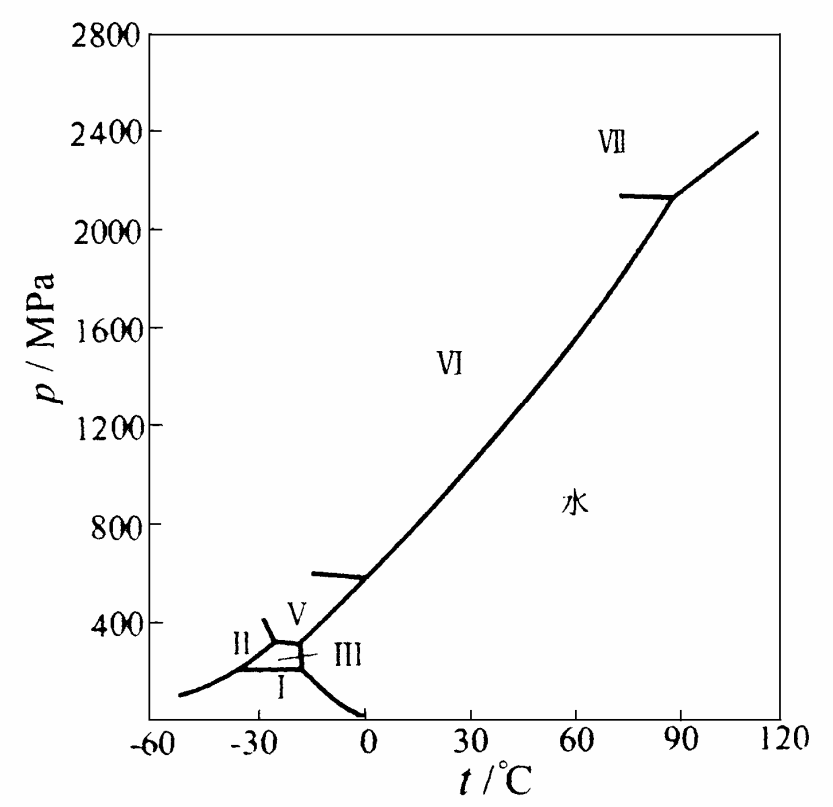
AOB 区域，固相区，$F=2$，A点以上固相区变得复杂。

点：O点：纯水的三相点。此处固液气三相平衡，$F=0$，

$t=0.01$℃，$p=610.5$Pa。

利用相图可说明水在温度或压力变化时的相变化，如 $a\rightarrow b$。

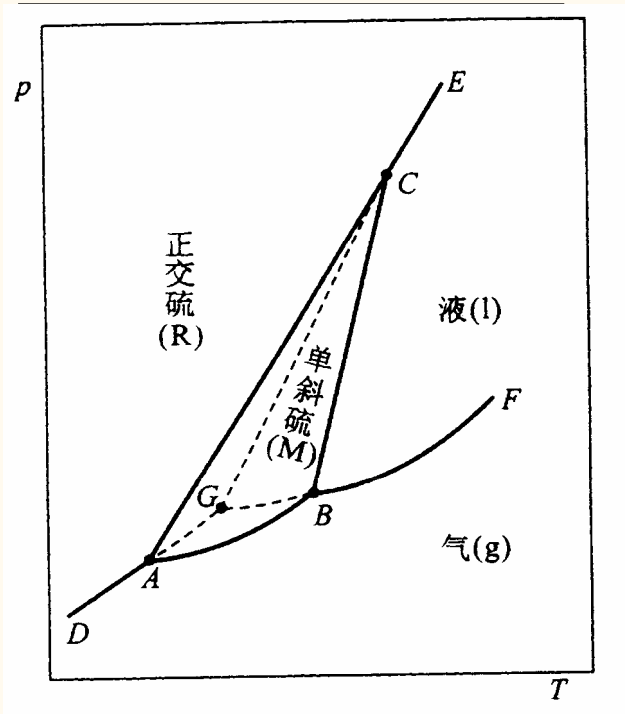
临界状态 前面已指出，**OC**线不能无限延伸，**C**点是水的临界点（T_c=647.4K，p_c=22.112MPa），临界压力 p_c 是临界温度T_c时的饱和蒸气压，一旦超过临界点($p>p_c$，$T>T_c$），气液两相界限消失，物质处于超临界流体状态，这是物质存在的另一种状态。目前是一个十分活跃的研究领域，从认识自然现象到实际应用（如超临界流体萃取）都有广阔的发展前景。



右图是水在更大压力下的相图。

单组分系统的相图很多，如硫、碳等，由于它们有多种晶型，所以相图也要复杂一些。

硫有两种晶型，正交硫 s_1和单斜硫 s_2。图中有三个三相点：B、C、E。



2 克拉佩龙方程和克劳修斯-克拉佩龙方程

在单组分系统的两相平衡时，$F=1$，即 $p=f(T)$，这个函数关系就是克拉佩龙方程。

设纯物质B的两相 α 和 β 在温度T、压力p下达到平衡，这时两相的化学势相等。

$$B^*(\alpha) \overset{T,p}{\rightleftharpoons} B^*(\beta)$$

则有 $\mu^*(B^*,\alpha,T,p) = \mu^*(B^*,\beta,T,p)$

若改变该平衡系统的温度、压力，在温度$T \to T+dT$，$p \to p+dp$

下重新建立平衡，即，

$$B^*(\alpha,T+dT,p+dp) \rightleftarrows B^*(\beta,T+dT,p+dp)$$

则有 $\mu^*(\alpha,B^*,T,p) + d\mu^*(\alpha) = \mu^*(\beta,B^*,T,p) + d\mu^*(\beta)$

显然， $d\mu^*(\alpha) = d\mu^*(\beta)$

由热力学基本方程式 $dG = -SdT + Vdp$ 可得

$$-S_m^*(\alpha)dT + V_m^*(\alpha)dp = -S_m^*(\beta)dT + V_m^*(\beta)dp$$

移项，整理得，

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^*(\beta) - S_m^*(\alpha)}{V_m^*(\beta) - V_m^*(\alpha)} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m^*}{\Delta_\alpha^\beta V_m^*}$$

又由 $\Delta_{\alpha}^{\beta} S_{\mathrm{m}}^{*} = \dfrac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\mathrm{m}}^{*}}{T}$ 代入上式，得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\mathrm{m}}^{*}}{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\mathrm{m}}^{*}} \qquad (2\text{-}2)$$

式(2-2)称为克拉佩龙方程。式(２-２)还可写成

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_{m}^{*}}{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{m}^{*}} \qquad (2\text{-}2)$$

在应用上式时应注意到系统物质的量及相变方向的一致性

即始态均为α，终态均为β。

当α为凝聚相时，如液相

$$\text{液相} \overset{T,p}{\rightleftharpoons} \text{气相}$$

由克拉佩龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m^*}{T[V_m^*(g) - V_m^*(l)]}$$

做以下近似处理：$[V_m^*(g) - V_m^*(l)] \approx V_m^*(g)$

气体视为理想气体 $p\,V_m^*(g) = RT$

可得 $$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{RT^2} p$$

或 $$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{RT^2} \qquad (4\text{-}5)$$

上式称为克劳休斯—克拉佩龙方程（微分式）。简称克—克方程。

例：0°C时冰的熔化热为6008J.mol^{-1}，冰的摩尔体积为19.652ml.mol^{-1}，液体水的摩尔体积为18.018ml.mol^{-1}。试计算0°C时水的凝固点改变 1 摄氏度所需的压力变化。

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}^{*}}{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{m}^{*}}=\frac{6008}{273.15\times(18.018-19.652)\times10^{-6}}\text{Pa.K}^{-1}$$

$$=-1.346\times10^{7}\text{Pa.K}^{-1}$$

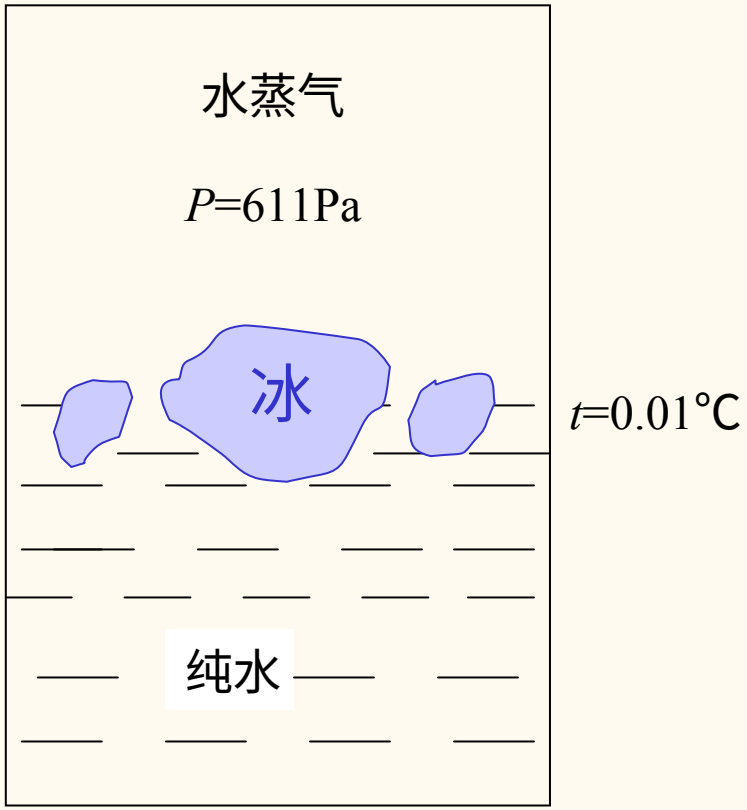
由此可见，水的凝固点降低 1 摄氏度，压力需增大为13.46MPa。

其原因是水的摩尔体积比冰小。所以压力升高，熔点降低。

$$\frac{dT}{dp}=-0.0075\text{K.(100kPa)}^{-1}$$

在大气中的水为空气饱和，凝固点降低值为0.0023K。所以大气中的水的凝固点比三相点要低0.0099K 。

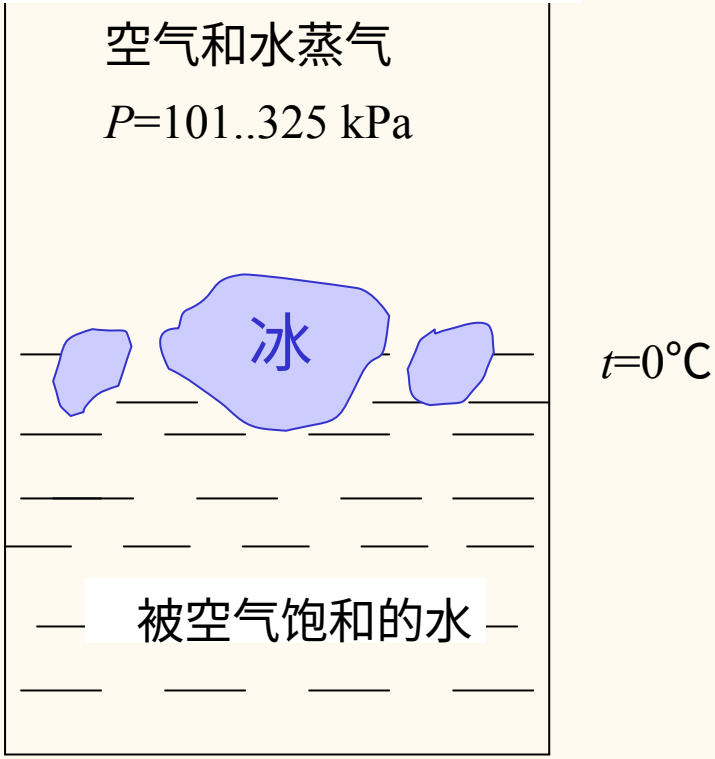
纯水的三相点及“水”的冰点



三相点

(a)在密闭容器中

图 3-4　H_2O的三相点



冰点

(b)在敞口容器中

图 3-5　“水”的冰点

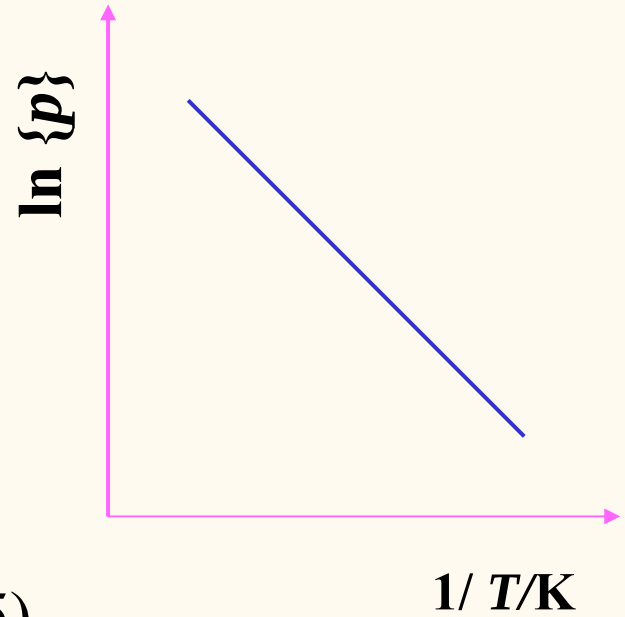
克—克方程的积分式

① 不定积分式

对微分式分离变量，作不定积分，

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

$$\ln p/[p] = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{RT} + C \qquad (4\text{-}5)$$



若以 ln {p}对K/T 作图，得一直线，斜率为 $-\Delta_{\text{vap}}H_m^*/R$ 。

② 定积分式

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (4\text{-}5)$$

上两式可用于不同温度下的平衡蒸气压的计算。

3　特鲁顿规则和安托因方程

当相变焓数据不详时，对不缔合性非极性液体，

$$\frac{\Delta_{\mathrm{vap}} H_m^*}{T_b^*} = 88\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}} \qquad (4\text{-}5)$$

T_b^*—为纯液体的正常沸点。

如果精确计算，则需考虑 $\Delta_{\mathrm{vap}} H_{\mathrm{m}}^*$与温度的关系。

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_{\mathrm{vap}} H_{\mathrm{m}}^*)}{\mathrm{d}T} \approx \Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,\mathrm{m}}(T) \qquad (2\text{-}9)$$

由于相变焓与温度的关系的引入会使公式复杂化，通常用下式计算：

$$\ln p = A - \frac{B}{T + C} \qquad (4\text{-}5)$$

此式称为安托因方程，A、B、C是与物质有类的常数，可从手册中查到。它是对克-克方程的修正。

若气相不能当理想气体处理，则可把气液相平衡看作是纯液体与气体的之间的一种广义反应，写成如下的反应方程式

$$\mathbf{B}\,(T, p, 1\,) = \mathbf{B}(T, p, g\,)$$

反应的标准平衡常数$K^{\ominus} = f / p^{\ominus}$，其中$f$是气体的逸度。根据化学反应的等压方程，则可得

$$\frac{\mathrm{d}\ln(f\,/\,p^{\ominus})}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_l^g H_m^{\ominus}}{RT^2} \qquad (5\text{-}3\text{-}6)$$

当温度变化范围不大时，可将相变焓当作常数，积分上式可得

$$\ln\frac{f_2}{f_1} = \frac{\Delta_1^g H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (5\text{-}3\text{-}7)$$

上两式是更一般的克拉佩龙-克劳修斯方程，当把蒸气当作理想气体时，就是前而讨论的克拉佩龙-克劳修斯方程

当纯物质达到三相（α、β、γ）平衡时，即

$$\mathrm{B}^{\alpha}(T,p)=\mathrm{B}^{\beta}(T,p)=\mathrm{B}^{\gamma}(T,p)$$

可写出二个独立的相平衡条件，即

$$\mu^{a}(T,p)=\mu^{\beta}(T,p)$$

$$\mu^{\alpha}(T,p)=\mu^{\gamma}(T,p)$$

由此可写出二个独立的克拉佩龙方程，联立方程求解所得的T和p为三相平衡的温度和压力，称为三相点，如冰、水和水蒸气的三相点为273.16K和610.5Pa。在三相点时，作为状态函数的摩尔热力学量变分别为

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}L_m=L_m^{\beta}-L_m^{\alpha}\qquad \Delta_{\beta}^{\gamma}L_m=L_m^{\gamma}-L_m^{\beta}\qquad \Delta_{\gamma}^{\alpha}L_m=L_m^{\alpha}-L_m^{\gamma}$$

得：

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}L_m+\Delta_{\beta}^{\gamma}L_m+\Delta_{\gamma}^{\alpha}L_m=0 \qquad (5\text{-}3\text{-}8)$$

式（5-3-8）提供了一种方法，即在三相点时可由两个相变热力学量求另一个相变热力学量。如在三相点时，水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m = 45.049\text{kJ·mol}^{-1}$，摩尔熔化焓 $\Delta_{usb}H_m = 6.008\text{kJ·mol}^{-1}$，由此可求得冰的升华焓为

$$\Delta_s^g H_m = \Delta_s^1 H_m + \Delta_l^g H_m = 51.057\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

以上结果表明，冰的升华焓比摩尔蒸发焓大，这是合理的。一般说来，摩尔升华焓是难于实验测定的（像碘这样的物质除外），式（5-3-8）这就提供了由实验易测量的物理量来求算实验难测量的物理量的途径。

§5-4　二组分系统相平衡热力学方程

由于二组分系统中存在两种物质，若两种物质间不发生反应则$C = S = 2$，相律的表示式可写成

$$F = 4 - P$$

当系统中只有一个相时，P =1，系统中一共有四个变量T，p，x_A和x_B，但由于存关系$x_A + x_B = 1$，所以变量数减少为三个，而F =3表明这三个变量是独立的。即T，p和某一个组成的摩尔分数x_A可以在有限的范围内同时改变而不产生新相和使旧相消失，这就是三变量均相系统。当$P = 2$，即系统中有两个相时，系统一共有六个变量T，p，$x_A{}^{\alpha}$，$x_B{}^{\alpha}$，$x_A{}^{\beta}$和$x_B{}^{\beta}$，但由于存在关系

$x_A{}^{\alpha} + x_B{}^{\alpha} = 1$，$x_A{}^{\beta} + x_B{}^{\beta} = 1$，所以变量数减少为四个，而$F = 2$表

明这四个变量中只有两个是独立的，因此在这四个变量之间必然还存在两个函数关系，这是本节要重点研究的热力学方程

当$P=3$，即系统中有三个相时，系统一共有八个变量，T，p，
x_A^{α}，x_B^{α}，x_A^{β}，x_B^{β}，x_A^{γ}和x_B^{γ}，但由于存在关系
$x_A^{\alpha}+x_B^{\alpha}=1$，$x_A^{\beta}+x_B^{\beta}=1$，$x_A^{\gamma}+x_B^{\gamma}=1$。所以变量数减少为
五个，而$F=1$，表明这五个变量中只有一个是独立的，因此在这五个变量之间必然还存在四个函数关系。

当$P=4$，即系统中有四个相时，系统一共有变量数减为六个，但$F=0$，表明这六个变量全部不是独立变量。换句话说，当四相平衡共存时，所有的变量都只能取定值。对于任何相平衡系统，自由度F的最小值只能是零，所以二组分系统最多只可能有四个相平衡共存。

1、二组分系统两相平衡热力学方程

如前所述，二组分系统两相平衡时共有六个强度变量，依据吉布斯相律$F=C-P+2$，$C=2$，$P=2$，故$F=2$，即二相平衡时，只有二个强度变量是独立的，那么这六个热力学强度变量

之间存在着什么样的四个关系呢？首先由于$x_A{}^{\alpha}+x_B{}^{\alpha}=1$，所以这两个变量之中只有一个是独立的，对于$x_A{}^{\beta}+x_B{}^{\beta}=1$，也有类似的结论。此外二组分系统两相平衡时还存在相平衡条件关系式：

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^{\alpha}(T,p,x_A^{\alpha})=\mu_A^{\beta}(T,p,x_A^{\beta})\\ \mu_B^{\alpha}(T,p,x_B^{\alpha})=\mu_B^{\beta}(T,p,x_B^{\beta})\end{aligned}\right\}\qquad(5\text{-}4\text{-}1)$$

这四个关系式的存在就使得强度变量数从六个减少成二个。上式也可以写成

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^{\alpha}(T,p,x_A^{\alpha})=\mu_A^{\beta}(T,p,x_A^{\beta})\\ \mu_B^{\alpha}(T,p,x_A^{\alpha})=\mu_B^{\beta}(T,p,x_A^{\beta})\end{aligned}\right\}\qquad(5\text{-}4\text{-}2)$$

式（5-4-2）就是在相平衡条件下四个变量T，p，$x_A{}^{\alpha}$，$x_A{}^{\beta}$之间的两个函数关系式。改变强度变量使两相平衡发生移动，则根据式（5-4-2）必有：

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}\mu_A^{\alpha}(T,p,x_A^{\alpha}) &= \mathrm{d}\mu_A^{\beta}(T,p,x_A^{\beta}) \\ \mathrm{d}\mu_B^{\alpha}(T,p,x_A^{\alpha}) &= \mathrm{d}\mu_B^{\beta}(T,p,x_A^{\beta}) \end{aligned}\right\} \qquad (5\text{-}4\text{-}3)$$

按全微分展开

$$\left(\frac{\partial \mu_A^{\alpha}}{\partial T}\right)_{p,x_A^{\alpha}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_A^{\alpha}}{\partial p}\right)_{T,x_A^{\alpha}} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_A^{\alpha}}{\partial x_A^{\alpha}}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^{\alpha}$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_A^{\beta}}{\partial T}\right)_{p,x_A^{\beta}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_A^{\beta}}{\partial p}\right)_{T,x_A^{\beta}} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_A^{\beta}}{\partial x_A^{\beta}}\right)_{T,p} dx_A^{\beta}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B^{\alpha}}{\partial T}\right)_{p,x_A^{\alpha}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_B^{\alpha}}{\partial p}\right)_{T,x_A^{\alpha}} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_B^{\alpha}}{\partial x_A^{\alpha}}\right)_{T,p} dx_A^{\alpha}$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_B^{\beta}}{\partial T}\right)_{p,x_A^{\beta}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_B^{\beta}}{\partial p}\right)_{T,x_A^{\beta}} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_B^{\beta}}{\partial x_A^{\beta}}\right)_{T,p} dx_A^{\beta}$$

根据$(\partial\mu/\partial T)_p=-S_{\mathrm{m}},(\partial\mu/\partial p)_T=V_{\mathrm{m}}$，上面两式可改写为

$$\left.\begin{aligned}-S_A^\alpha\mathrm{d}T+V_A^\alpha\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial\mu_A^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_A^\alpha&=-S_A^\beta\mathrm{d}T+V_A^\beta\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial\mu_A^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_A^\beta\\-S_B^\alpha\mathrm{d}T+V_B^\alpha\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial\mu_B^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_A^\alpha&=-S_B^\beta\mathrm{d}T+V_B^\beta\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial\mu_B^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_A^\beta\end{aligned}\right\}\quad(5\text{-}4\text{-}4)$$

上式也可以由吉布斯—杜亥姆公式直接写出。根据偏摩尔量（此处即化学势）微商相关性公式

$$x_A^\alpha\left(\frac{\partial\mu_A^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p}+x_B^\alpha\left(\frac{\partial\mu_B^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p}=0$$

$$x_A^\beta\left(\frac{\partial\mu_A^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p}+x_B^\beta\left(\frac{\partial\mu_B^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p}=0$$

可得

$$\left(\frac{\partial \mu_B^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p} = -\frac{x_A^\alpha}{x_B^\alpha}\left(\frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p} = -\frac{x_A^\beta}{x_B^\beta}\left(\frac{\partial \mu_A^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p} \qquad (5\text{-}4\text{-}5)$$

将式（5-4-5）式代入（5-4-4）式，可得

$$-S_B^\alpha \mathrm{d}T + V_B^\alpha \mathrm{d}p - \frac{x_A^\alpha}{x_B^\alpha}\left(\frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^\alpha = -S_B^\beta \mathrm{d}T + V_B^\beta \mathrm{d}p - \frac{x_A^\beta}{x_B^\beta}\left(\frac{\partial \mu_A^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^\beta$$

上式乘以$x_{\mathrm{B}}{}^{\alpha} / x_{\mathrm{A}}{}^{\alpha}$ ，得到

$$\frac{x_B^\alpha}{x_A^\alpha}[(S_B^\beta - S_B^\alpha)\mathrm{d}T + (V_B^\alpha - V_B^\beta)\mathrm{d}p] - \left(\frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^\alpha = -\frac{x_B^\alpha x_A^\beta}{x_A^\alpha x_B^\beta}\left(\frac{\partial \mu_A^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^\beta$$

(5-4-6)

将式（5-4-4）式改写为

$$(S_A^\beta - S_A^\alpha)\mathrm{d}T + (V_A^\alpha - V_A^\beta)\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^\alpha = \left(\frac{\partial \mu_A^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^\beta \quad (5\text{-}4\text{-}7)$$

式（5-4-6）与式（5-4-7）相加，得到

$$\left[\frac{x_\mathrm{B}^\alpha}{x_\mathrm{A}^\alpha}(S_\mathrm{B}^\beta - S_\mathrm{B}^\alpha) + (S_\mathrm{A}^\beta - S_\mathrm{A}^\alpha)\right]\mathrm{d}T + \left[\frac{x_\mathrm{B}^\alpha}{x_\mathrm{A}^\alpha}(V_\mathrm{B}^\alpha - V_\mathrm{B}^\beta) + (V_\mathrm{A}^\alpha - V_\mathrm{A}^\beta)\right]\mathrm{d}p$$

$$= \left[\left(\frac{\partial \mu_\mathrm{A}^\beta}{\partial x_\mathrm{A}^\beta}\right)_{T,p} - \frac{x_\mathrm{B}^\alpha x_\mathrm{A}^\beta}{x_\mathrm{A}^\alpha x_\mathrm{B}^\beta}\left(\frac{\partial \mu_\mathrm{A}^\beta}{\partial x_\mathrm{A}^\beta}\right)_{T,p}\right]\mathrm{d}x_\mathrm{A}^\beta \quad (5\text{-}4\text{-}8)$$

将式（5-4-8）式乘以 $x_\mathrm{A}{}^\alpha x_\mathrm{B}{}^\beta$，并整理可得

$$(x_B^\beta - x_B^\alpha)\left(\frac{\partial \mu_A^\beta}{\partial x_A^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^\beta = \quad (5\text{-}4\text{-}9)$$

$$x_B^\beta[x_A^\alpha(S_A^\beta - S_A^\alpha) + x_B^\alpha(S_B^\beta - S_B^\alpha)]\mathrm{d}T + x_B^\beta[x_A^\alpha(V_A^\alpha - V_A^\beta) + x_B^\alpha(V_B^\alpha - V_B^\beta)]\mathrm{d}p$$

依据推导式（5-4-9）同样的方法，可以推得

$$(x_B^\beta - x_B^\alpha)\left(\frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial x_A^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_A^\alpha = \qquad (5\text{-}4\text{-}10)$$

$$x_B^\alpha[x_A^\beta(S_A^\beta - S_A^\alpha) + x_B^\beta(S_B^\beta - S_B^\alpha)]\mathrm{d}T + x_B^\alpha[x_A^\beta(V_A^\alpha - V_A^\beta) + x_B^\beta(V_B^\alpha - V_B^\beta)]\mathrm{d}p$$

对于非理想系统，以a_A、a_B或f_A、f_B代替上述公式中的x_A、x_B，即得非理想系统的公式。式（5-4-9）和式（5-4-10）是二组分系统两相平衡规律的普遍公式，它与纯物质两相平衡的克拉佩龙方程相仿，适用于任意二组分系统的两相平衡，可在具体的平衡中应用和简化。

2、二组分系统气液平衡热力学

气液相平衡系统是十分重要的系统，是物质分离提纯的重要方法之一，精馏、蒸馏就是以气液相平衡规律为理论基础的。Knovopov从实验上得到二组分系统气液相平衡的重要规律：

（1）“在二组分体系中，蒸气中富集的总是能降低溶液沸点，
也就是能升高溶液总蒸气压的组分。”蒸气中富集是指该组分在气相中的相对含量大于液相中的相对含量。

（2）“气相线与液相线是同升降的，在恒沸点时，气相与液相的组成相同。”即沸点随气相与液相组成的变化率是同号的。

以上热力学规律可由二组分体系二相平衡的热力学方程予以证明。为使书写简明，令 α代表液相（l），β表示气相（g），并且$x_1{}^{\alpha}$用x_1表示，$x_1{}^{\beta}$用y_1表示，根据式（5-4-9）及式（5-4-10），在压力一定条件下可得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_p = \frac{(y_2 - x_2)\left(\frac{\partial \mu_1^l}{\partial x_1}\right)_{T,p}}{x_2[y_1(S_1^g - S_1^l) + y_2(S_2^g - S_2^l)]} \qquad (5\text{-}4\text{-}11)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_p = \frac{(y_2 - x_2)\left(\frac{\partial \mu_1^g}{\partial y_1}\right)_{T,p}}{y_2[x_1(S_1^g - S_1^l) + x_2(S_2^g - S_2^l)]} \qquad (5\text{-}4\text{-}12)$$

由于同种物质$S_m{}^g > S_m{}^l$，且根据平衡稳定性条件

$$\left(\frac{\partial \mu_2^l}{\partial x_2}\right)_{T,p} > 0 \qquad \left(\frac{\partial \mu_2^g}{\partial y_2}\right)_{T,p} > 0$$

因此，式（5-4-11）与式（5-4-12）中等式右方除（y_2-x_2）外均为正数，即$(\partial T / \partial x_1)_p$及$(\partial T / \partial y_1)_p$与（$y_2$-$x_2$）同号。

令$(\partial T/\partial x_1)_p$＜0，即随组分1在液相中浓度增加，平衡相变点（即沸点）降低时，必有（y_2-x_2）＜0，即x_2＞y_2，或x_1＜y_1，说明组分1是在蒸气中富集的那个组分，这就是定律中（1）的结论，这是分馏的理论及实践基础。

如果x_2＞y_2，根据式（5-4-12）则$(\partial T/\partial y_1)_p$＜0，说明在$T$- x的相图上，液相线与气相线是同升降的，不可能出现气相线上升而液相线下降，在构作相图时必须遵守此规律。

当$(\partial T/\partial x_1)_p = 0$，则 $y_2 = x_2$，从而$(\partial T/\partial y_1)_p = 0$，即$T$-$x$相图中气相线与液相线在恒沸点（气液相组成相同时的平衡温度）二曲线相切、斜率相等，这是定律中（2）所总结的规律。

3、二组分系统固液平衡热力学

固液相平衡体系是相平衡中极为重要的一部分，因为大多数无机盐、金属氧化物构成的体系的熔点和沸点都比较高，气相几乎可忽略不计，结晶和溶解是冶金、化工、材料工业中无处不在的最普遍的现象。

固体在溶剂中的溶解度可以当成固体纯溶质与溶液之间的固液二相平衡问题，主要包括二个方面：

（1）恒温下固体纯溶质在液体中的溶解度与压力的关系；

（2）恒压下固体纯溶质在液体中的溶解度与温度的关系。

处理这类问题采用二组分二相平衡热力学方程来导出相关的公式。令 α 相为固相，β 相为液相，溶剂为1，溶质为2，采用式（5-4-9），$x_1^S = 0$，$x_2^S = 1$，温度一定时（dT=0），则

$$(x_2^1-1)\left(\frac{\partial\mu_1^1}{\partial x_1^1}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_1^1 = x_2^1(V_2^S - V_2^1)\mathrm{d}p$$

根据偏微商相关性公式：

$$\left(\frac{\partial\mu_1^1}{\partial x_1^1}\right)_{T,p} = -\frac{x_2^1}{x_1^1}\left(\frac{\partial\mu_2^1}{\partial x_1^1}\right)_{T,p}$$

得 $$(x_2^1-1)\left(\frac{\partial\mu_1^1}{\partial x_1^1}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_1^1 = -x_1^1\left(\frac{-x_2^1}{x_1^1}\right)\left(\frac{\partial\mu_2^1}{\partial x_1^1}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_1^1 = x_2^1\mathrm{d}\mu_2^1$$

$$x_2^1\mathrm{d}\mu_2^1 = x_2^1RT\mathrm{d}\ln x_2^1 = x_2^1\Delta_1^S V_2\mathrm{d}p$$

或 $$\left(\frac{\partial\ln x_2^1}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta_S^1 V_2}{RT} \qquad (5\text{-}4\text{-}13)$$

这就是固体溶解度与压力的关系。

当 $\Delta x_S{}^l S_1 > 0$ 时，增压使溶解度减少；

当 $\Delta x_S{}^l S_1 < 0$ 时，增压使溶解度增大。

以上结论，实际上就是增压向溶解时体积减少的平衡方向移动，这与平衡移动原理是一致的，不过压力对固体溶解度的影响极小，一般可不予考虑。根据同样的方法，在压力一定时，应用式（5-4-9）可得：

$$\ln x_2^1 = -\frac{\Delta_S^1 H_{m,2}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,2}}\right) \qquad (5\text{-}4\text{-}14)$$

溶解度随温度变化公式在形式上与凝固点降低公式完全一样，

反映了纯固体与溶液的平衡，纯固体为溶剂时就是凝固点降低公式，纯固体为溶质时即溶解度公式。

由式（5-4-14）可见，固体溶解度在理想溶液时与溶剂性质无关，因为只有在理想溶液时，由于$\Delta_{S}^{l}H_{m}>0$，故根据式（5-4-14）可知，固体物质的溶解度随温度升高而升高。同时可以证明，对于摩尔熔化熵$\Delta_{S}^{l}S_{m}=\Delta_{S}^{l}H_{m}/T_{f}$相近的固体，高

熔点固体物质的溶解度小于同温下低熔点固体物质的溶解度。

§5—5　二组分系统的气液平衡相图

将吉布斯相律应用于二组分系统，$F = 2-P+2 = 4-P$，当$P=1$时，$F_{max}=3$。这要求三维坐标系，因此，常采用条件自由度，$F = 2-P+1$，$F_{max}=2$，用平面坐标系即可。

当温度一定时，$p-x$，蒸气压-组成图

当压力一定时，$T-x$，沸点组成图

1 理想双液系气液平衡相图

1)蒸气压-组成图

因是理想液态混合物，任一组分都服从拉乌尔定律，即

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

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

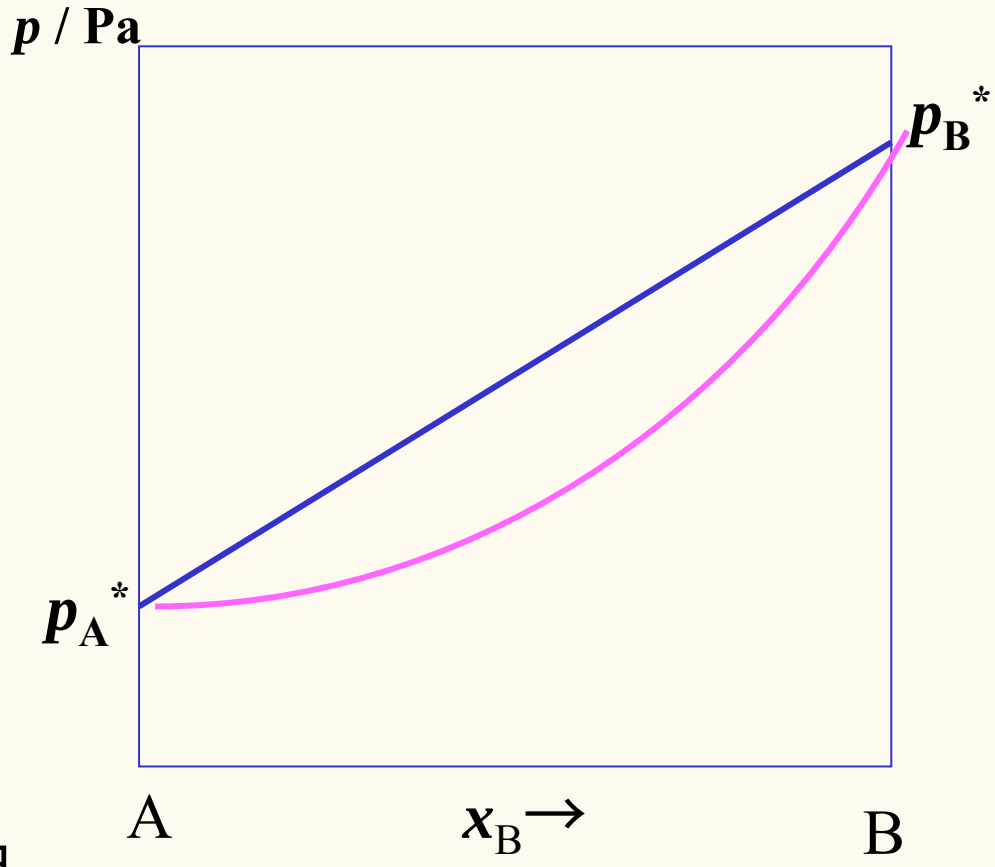
即系统总压与液相组成x_B成线性关系，在$p-x$图中是一直线，

这是理想双液系相图的一个特点。

在 p - x图中绘制液相组成线，不妨设 $p_A^* < p_B^*$，可得。又由于 $p < p_B^*$，所以

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} > x_B$$

即气相组成大于液相组成，且们于液相线的下方，根据上面的关系式可计算出气相组成。在 $p - x$ 图中，有两线三区：



线：液相线　表示总压与液相组成的曲线；

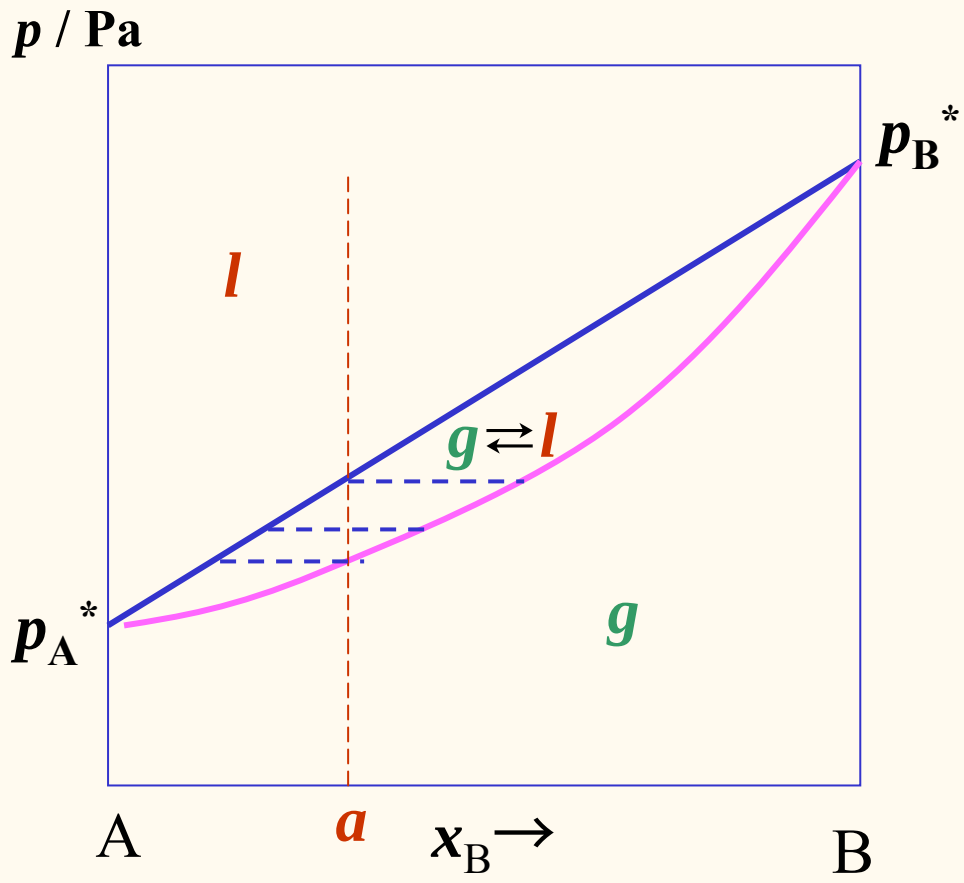
　　气相线　表示总压与气相组成的曲线。

区域：气相，液相，气液两相平衡区。

在 p - x图中绘制液相组成线，不妨设 $p_A^* < p_B^*$，可得。又由于 $p < p_B^*$，所以

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} > x_B$$

即气相组成大于液相组成，且们于液相线的下方，根据上面的关系式可计算出气相组成。在 $p-x$ 图中，有两线三区：



线：液相线　表示总压与液相组成的曲线；

　　气相线　表示总压与气相组成的曲线。

区域：气相，液相，气液两相平衡区。

在一些同系物中，由于两种物质的性质极为相似，所以能较好地满足理想液态混合物的要求如苯和甲苯。

表3-2 甲苯(A)- 苯(B)系统的蒸汽压与液相组成气相组成的关系(79.7 ℃)

液相组成 x_B	气相组成 y_B	蒸汽总压 p / 10^2kPa
0	0	0.3846
0.1161	0.2530	0.4553
0.2271	0.4295	0.5225
0.3383	0.5667	0.5907
0.4532	0.6656	0.66499
0.5451	0.7574	0.7166
0.6344	0.8179	0.7722
0.7327	0.8782	0.8331
0.8243	0.9240	0.8907
0.9189	0.9672	0.9845
0.9565	0.9827	0.9179
1.000	1.000	0.9982

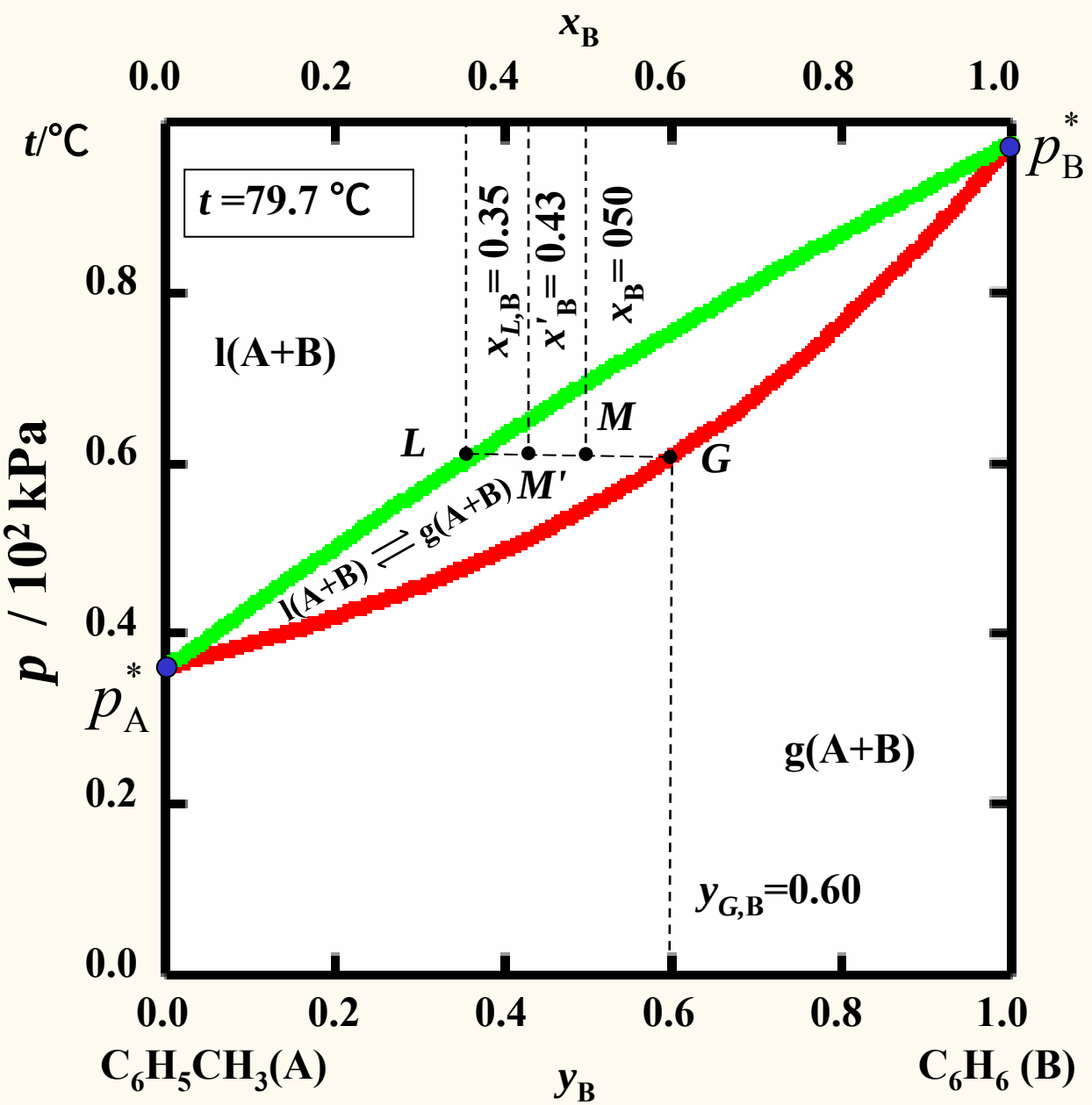


图5-3 $C_6H_5CH_3$(A) - C_6H_6 (B)系统的蒸汽压-组成图

2)沸点-组成图

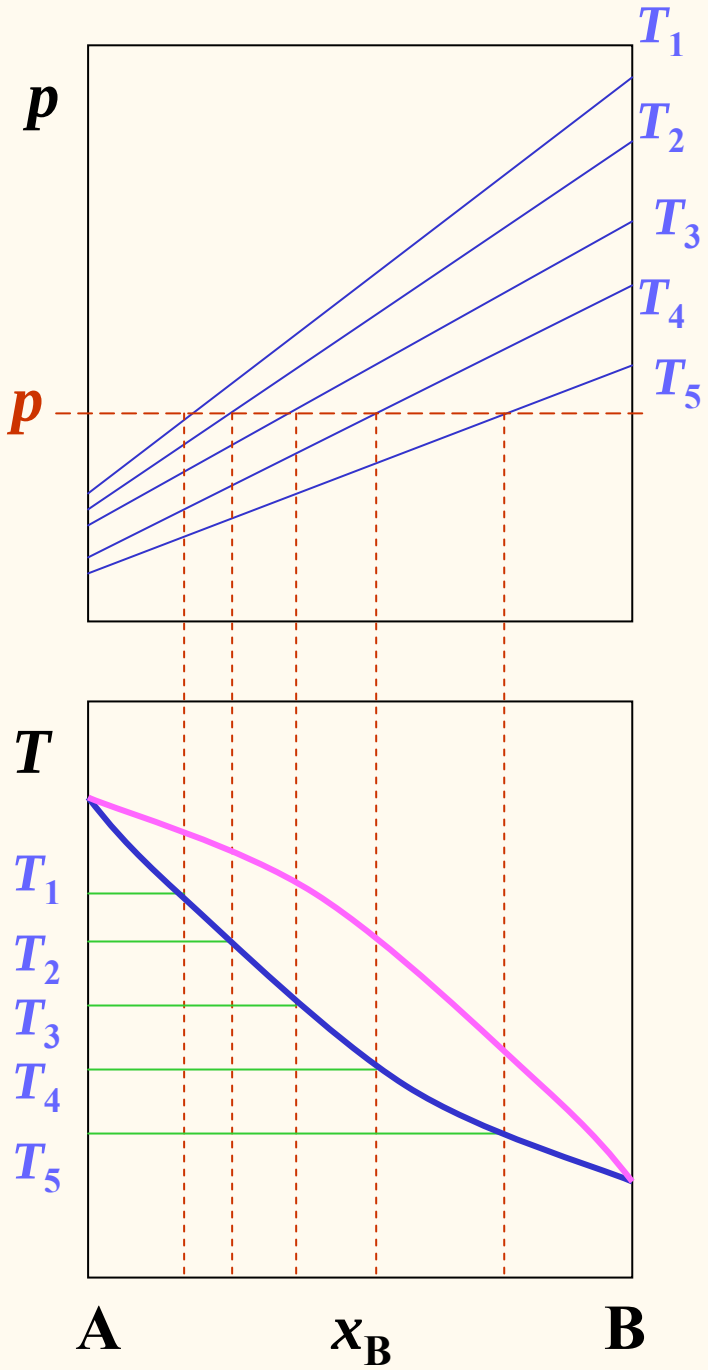
绘制：

①根据 $p = p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B$计算不同温度下总压与液相组成，再由 $y_B = p_B x_B / p$，计算不同温度下气相组成。

②由 p - x图绘 T - x图

先在 p - x图中确定压力，再由不同温度的液相线确定对应组成，再在T – x图中确定对应点，

得到液相线。然后用同样的方法画出气相线。



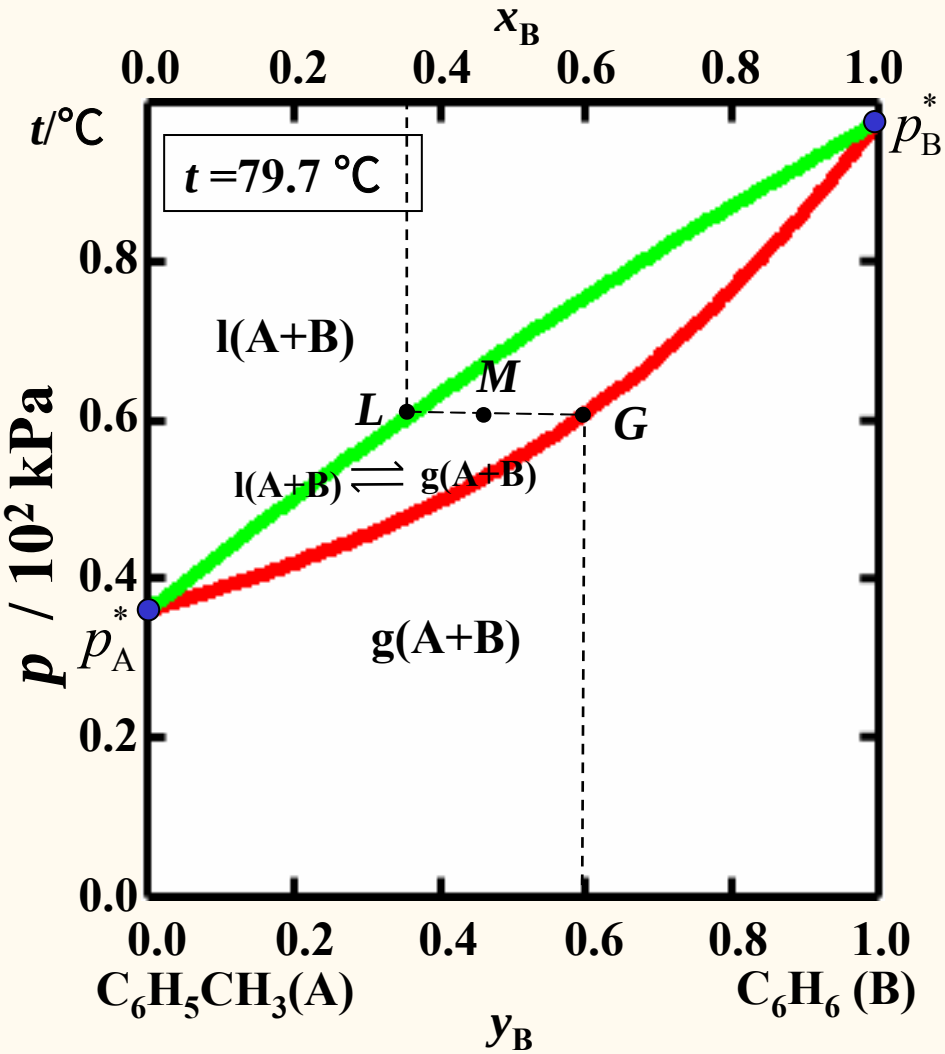


图5-5 $C_6H_5CH_3$(A) - C_6H_6 (B)系统的蒸汽压-组成图

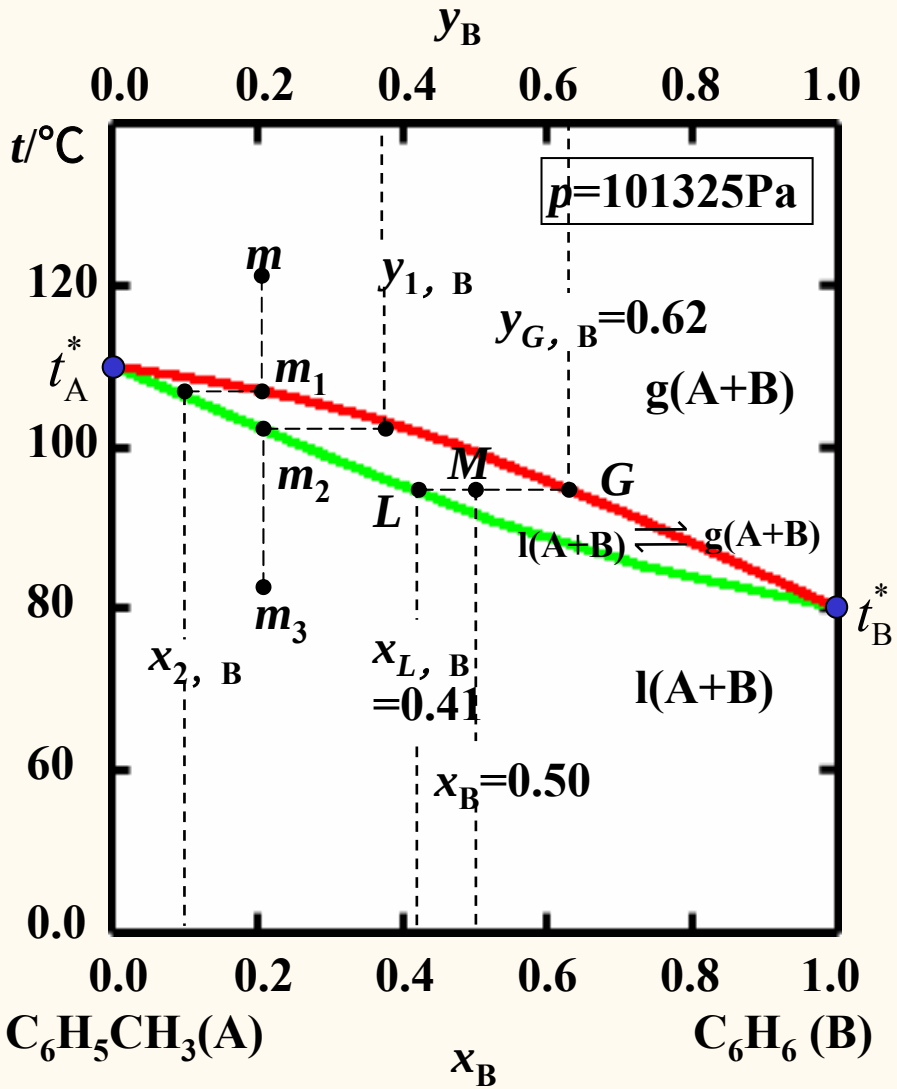


图5-6 $C_6H_5CH_3$(A) - C_6H_6 (B)系统的沸点-组成图

(3)杠杆规则

设组成为x_B的系统在D点达平衡，两相分别为E点代表的气相和C点代表的液相。

根据物质守衡，

$$n = n^{l} + n^{g}$$

$$n_B = n_B^{l} + n_B^{g} = n^{l} x_B^{l} + n^{g} y_B^{g}$$

$$n_B = n\, x_B = (n^{l} + n^{g})\, x_B$$

$$\left(n^{g} + n^{l}\right) x_B = n^{g} y_B^{g} + n^{l} x_B^{l}$$

于是，有

$$\frac{n^{g}}{n^{l}} = \frac{x_B - x_B^{l}}{y_B^{g} - x_B}$$

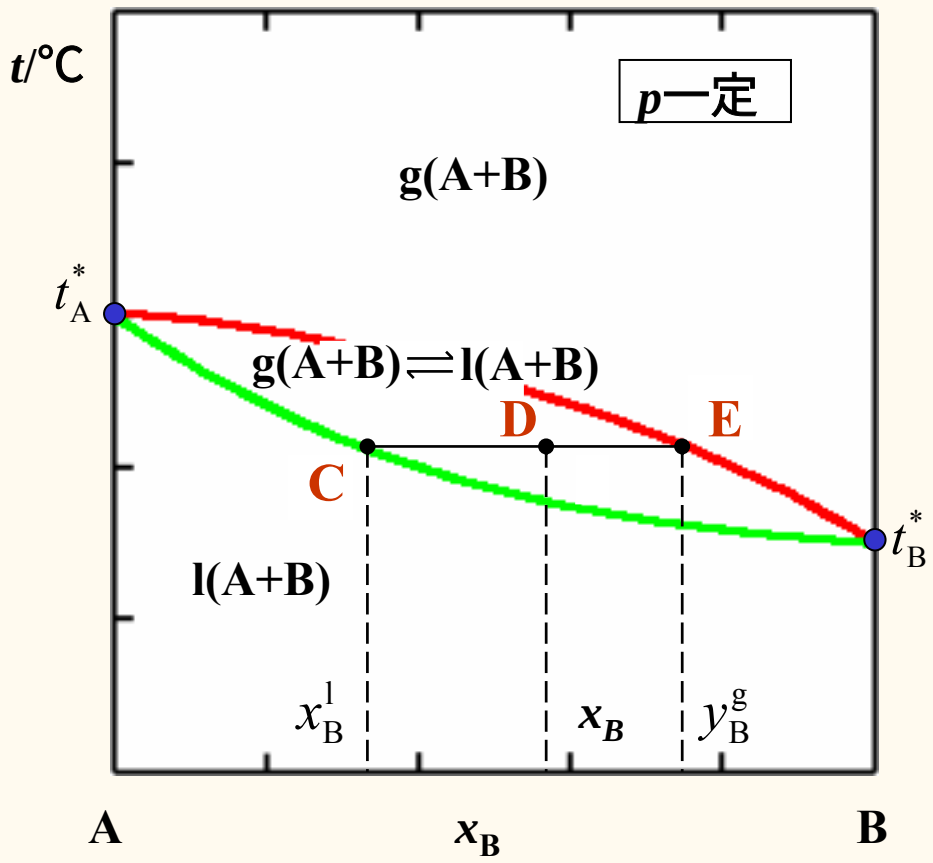


图 5-7　杠杆规则

此外，由图可以看出，$x_B - x_B^l = CD$，$y_B^g - x_B = ED$

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{DE}{CD}$$ 或 $$n_g \cdot DE = n_l \cdot CD$$

这就是杠杆规则。杠杆规则适用于任何两相平衡系统。应用杠杆规则，可求出两平衡相的物质的量的比（或质量比）

当相图用质量分数表示时，

$$\frac{m_l}{m_g} = \frac{DE}{CD}$$ 或 $$m_g \cdot DE = m_l \cdot CD$$

若已知系统的物质的总量 n（总），则可列如下联立方程，解得 n（l） n（g）：

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}^{l} + \boldsymbol{n}^{g}$$

$$n_g\left(x_g^B - x^B\right) = n_l\left(x^B - x_l^B\right)$$

(4)精馏分离原理

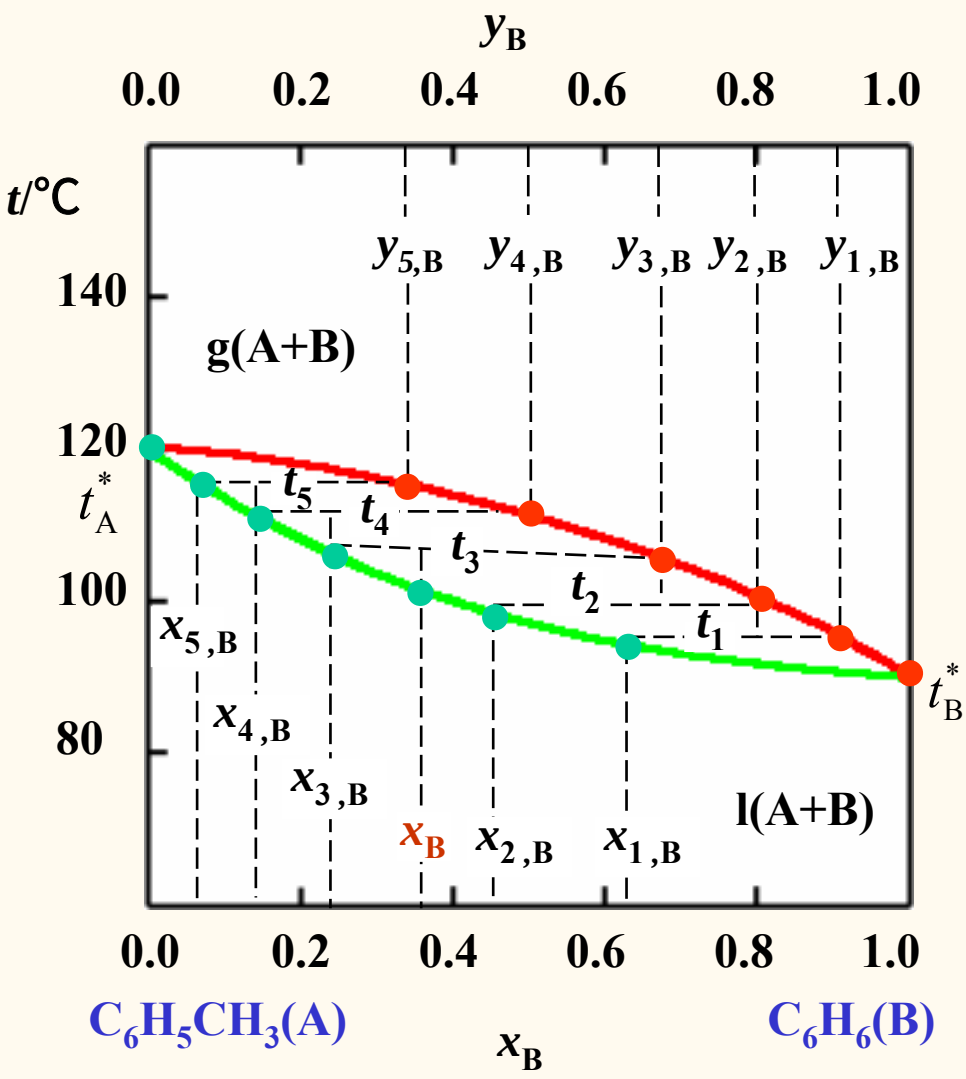


图 5-8 精馏分离原理

被分离的液态完全互溶的混合物 x_B

$x_B \xrightarrow[\triangle]{} t_3$ 产生气相 $y_{3,B}$

$y_{3,B}$ 经部分冷凝：

$t_3 \rightarrow t_2 \rightarrow t_1 \rightarrow t_B^*$

$y_{3,B} < y_{2,B} < y_{1,B} < y_B=1$

$x_{3,B}$ 经部分气化：

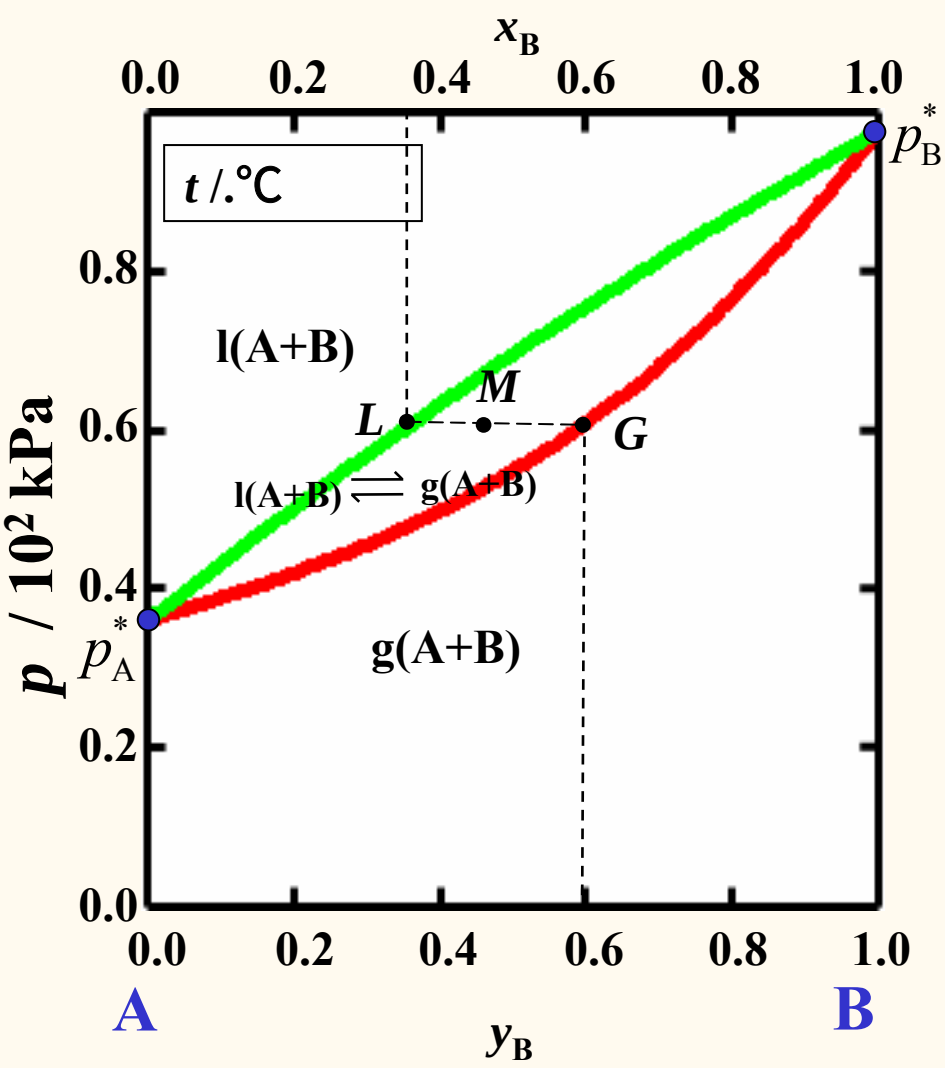
$t_3 \rightarrow t_4 \rightarrow t_5 \rightarrow t_A^*$

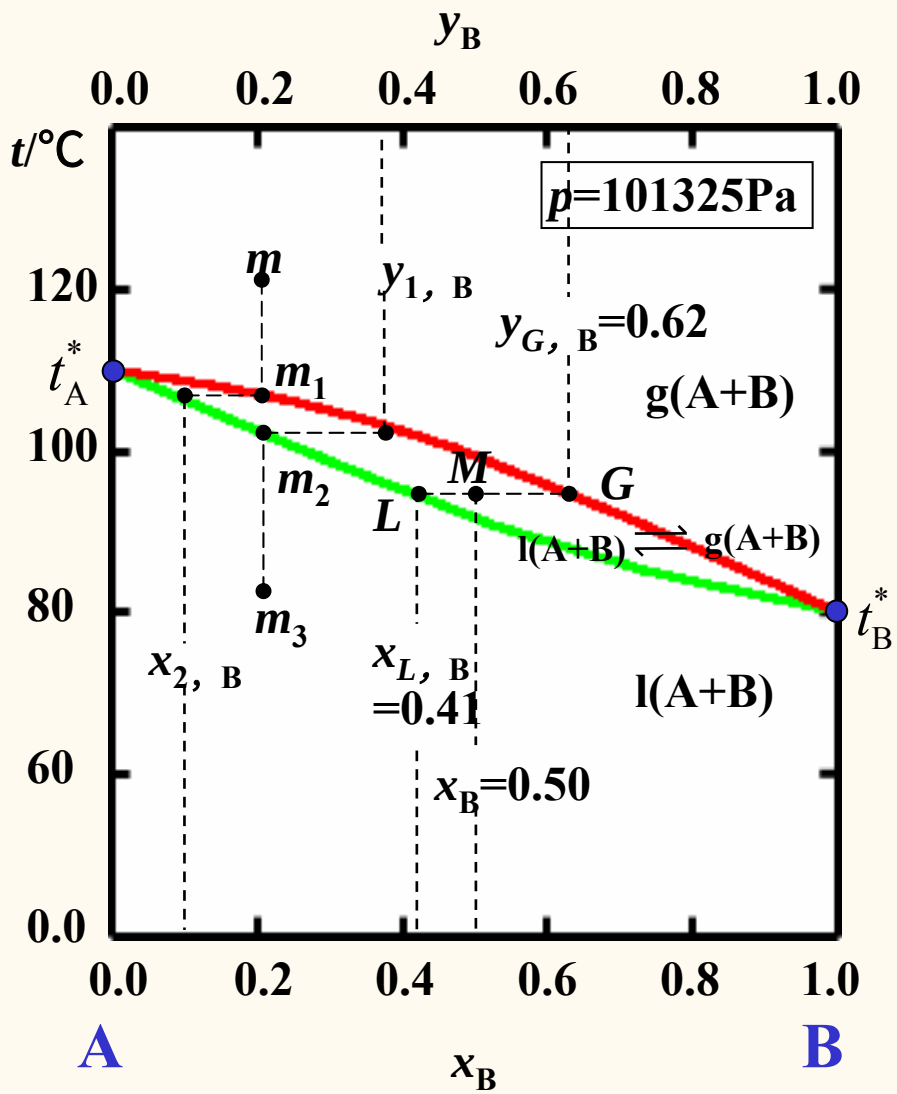
$x_{3,B} > x_{4,B} > x_{5,B} > x_B = 0$

即，$x_A=1$.

2 非理想液态混合物系统的气-液相图

1) 对拉乌尔定律偏差不大的系统





2)沸点-组成曲线有极小或极大值的类型

当系统各组分对拉乌尔定律产生较大偏差时，图中会出现极值点。

读这类图时读图要点：

① 与理想系统相图 对比；

② 点、线、区的含义

③最低恒沸点；此处 $y_B = x_B$，气相线与液相线相切；

④恒沸点左侧 $y_B > x_B$，右侧 $y_B < x_B$。

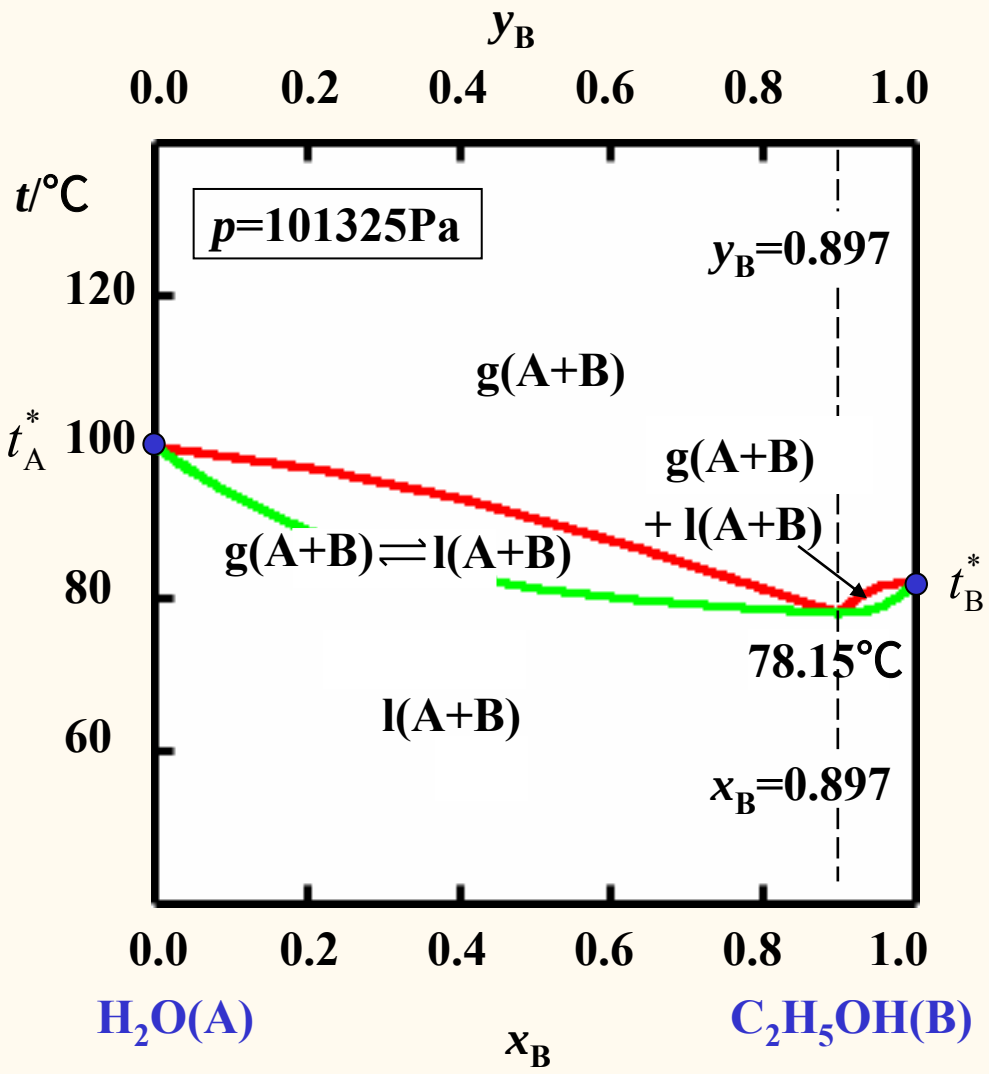


图 5-9 H_2O(A) - C_2H_5OH(B) 系统的沸点-组成图

产生负偏差的系统

读图要点：

① 与图 5-9　对比；

② 点、线、区的含义；

③最 高恒沸点；此处 $y_B = x_B$，气相线与液相线相切；

④恒沸点

左侧　$x_B > y_B$，

右侧　$x_B < y_B$ 。

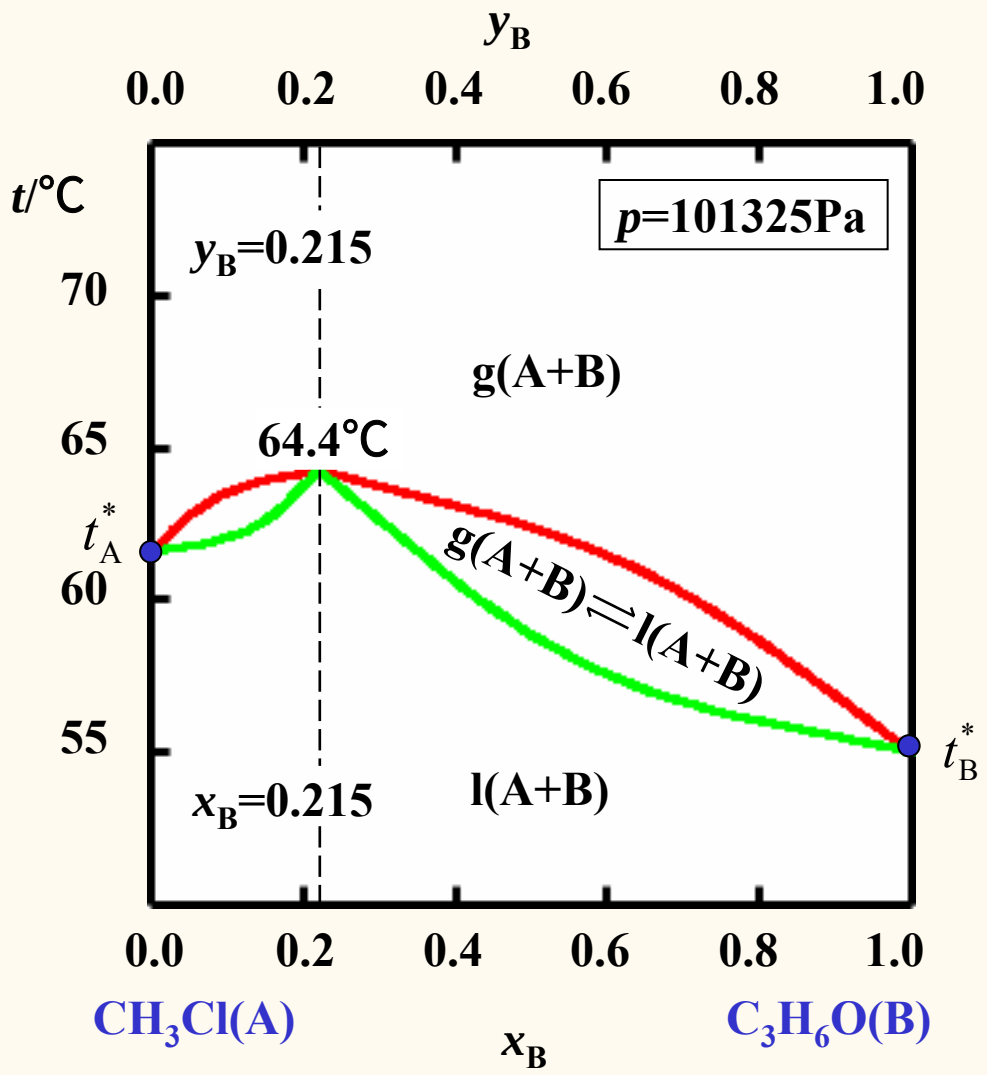


图5-10 $CH_3Cl(A)$ - $C_3H_6O(B)$ 系统的沸点-组 成图

柯诺瓦诺夫规则：

①在二组分体系中，蒸气中富集的总是能降低溶液沸点，也就是能升高溶液总蒸气压的组分。”蒸气中富集是指该组分在气相中的相对含量大于液相中的相对含量。

②气相线与液相线是同升降的，在恒沸点时，气相与液相的组成相同。

表3-4 H_2O (A) –C_2H_5OH (B) 系统恒沸温度及组成随压力变化的数据

压力 p / 10^2kPa	0.127	0.173	0.265	0.539	1.013	1.434	1.935
恒沸温度 t /°C	33.35	39.20	47.63	63.04	78.15	87.12	95.35
恒沸组成 $x_B = y_B$	0.986	0.972	0.930	0.909	0.897	0.888	0.887

3.二组分液态完全不互溶系统的相图

若两个组分液态完全互不相溶，则一定的温度下，有

$$p = p^*_A + p^*_B$$

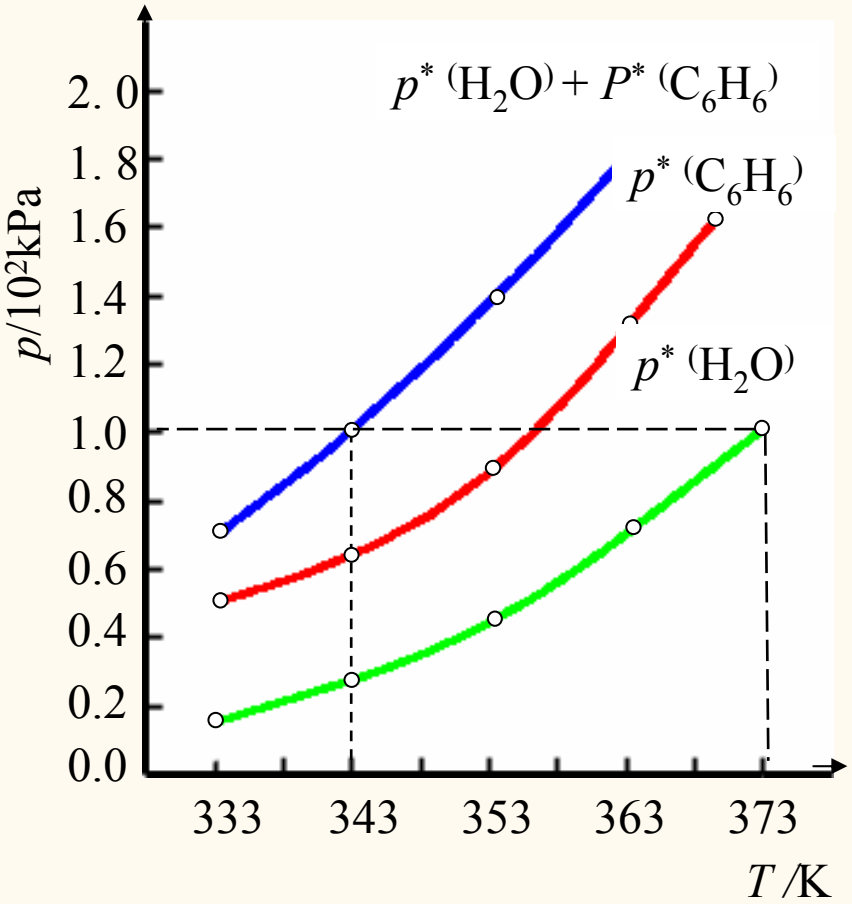


图 5-11 水、苯的蒸汽压与温度的关系

读图要点：

① 明确p^*（H_2O）~ T关系及 p^*（C_6H_6）~ T 关系

②明确H_2O (A) ~ C_6H_6（B）系统的总压 p ~ T 关系（与两组分相对量无 关）

③明确一定外压下，

$$T_b^*(A+B) < T^*_b(A)$$

$$T_b^*(A+B) < T^*_b(B)$$

[H_2O（A）－C_6H_6（B）]系统在 p =101.325kPa外压下，

t = 69.9℃。

此时 $p^*(C_6H_6) = 73359.3\text{Pa}$，

$p^*(H_2O) = 27965\text{Pa}$，则

系统的气相组成：

$$y(C_6H_6) = \frac{p^*(C_6H_6)}{p^*(H_2O) + p^*(C_6H_6)} = 0.724$$

于是可得H_2O (A) - C_6H_6 (B) 系统的 沸点-组成图如下：

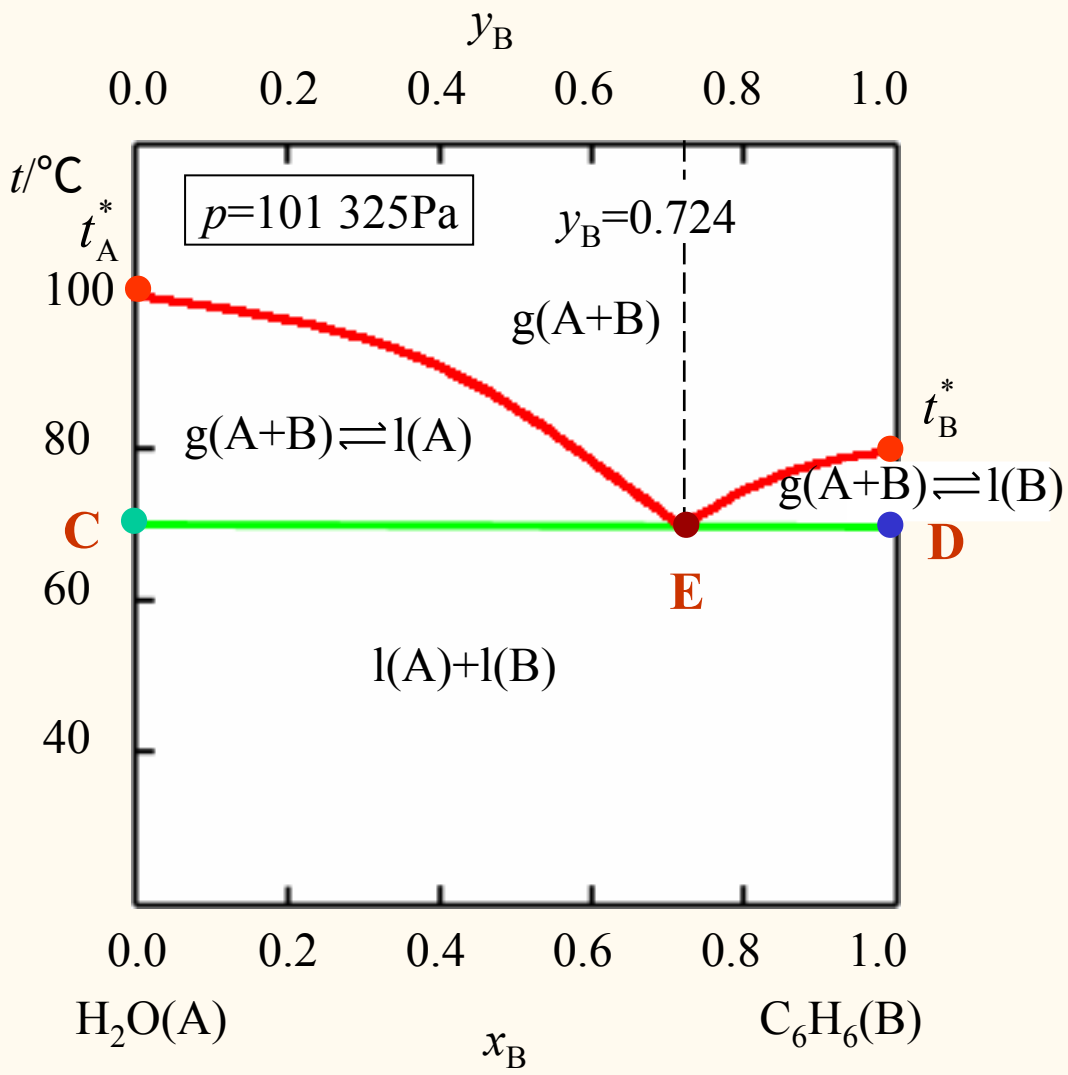


图 5-12　H_2O(A) - C_6H_6(B) 系统的 沸点-组成图

读图要点：

① 点、线、区的含义；

② 水平线 CED—三相平衡线

$l(A) + l(B) + g_E(A+B)$

2.水蒸气蒸馏原理

用水蒸气蒸馏 — 提纯与水完全不互溶的有机液体。

因为可以降低系统沸点，故 $\begin{cases} \text{可避免有机物分解} \\ \text{节约能源} \end{cases}$

提纯一定质量的有机物所需水蒸气为：

$$m(\text{水}) = \frac{m(\text{有})M(\text{水})p^*(\text{水})}{M(\text{有})p^*(\text{有})}$$

4.二组分液态部分互溶液系统的液液、气液平衡相图

(1)二组分液态部分互溶系统的溶解度图(液、液平衡)

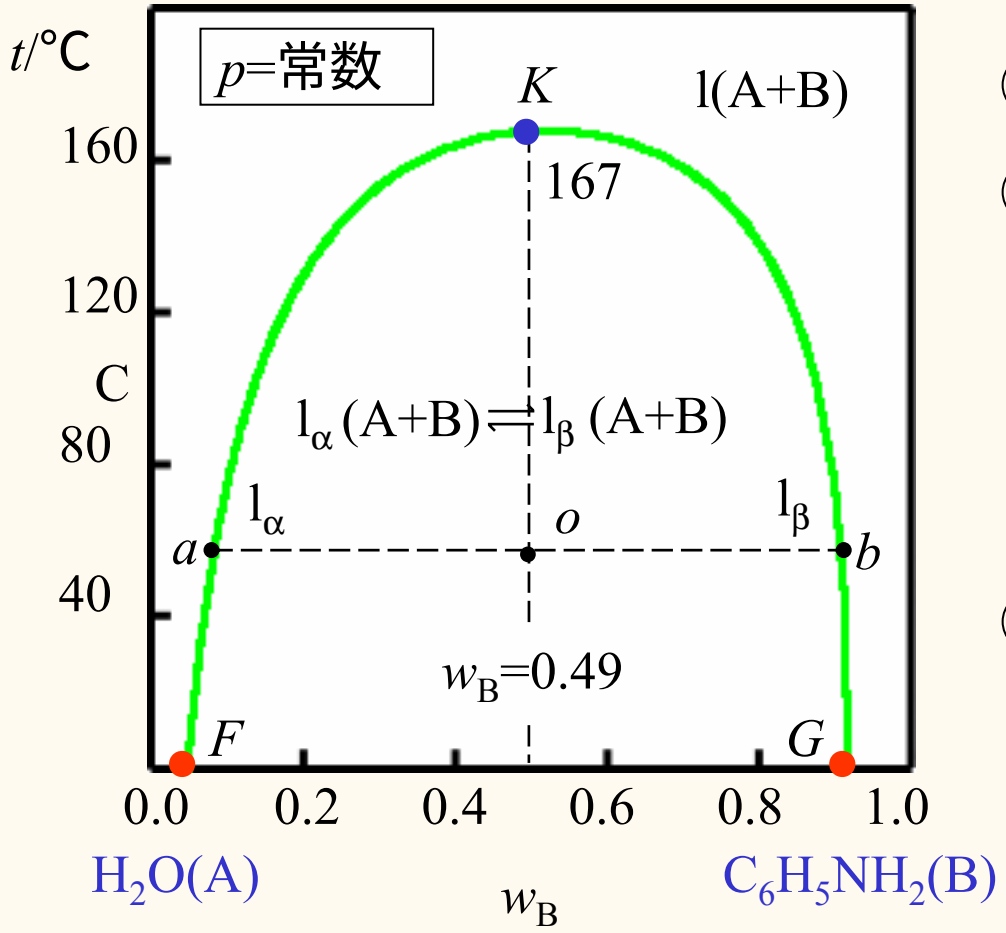


图5- 13 H_2O (A) -$C_6H_5NH_2$(B)系统的溶解度图

读图要点：

① 点、线、区的含义；

② 应用相律分析相图

$$F' = C - P' + 1$$

P'—不包括凝聚相的相数；

③ 两相区应用杠杆规则：

$$\frac{m(l_\alpha)}{m(l_\beta)} = \frac{\overline{ob}}{\overline{ao}}$$

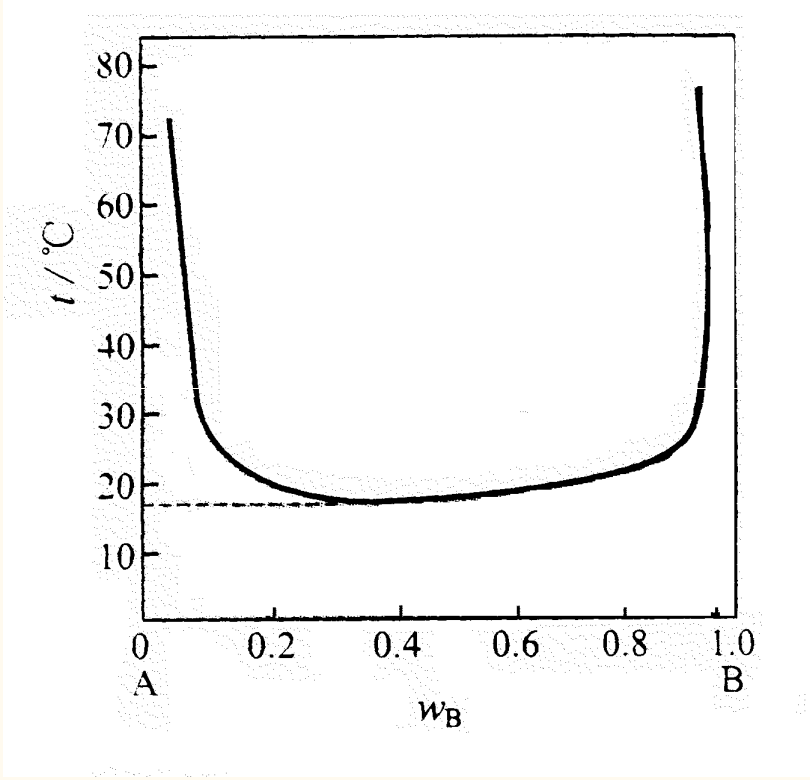


图5—14 水（A）-三乙胺（B）的液液相图

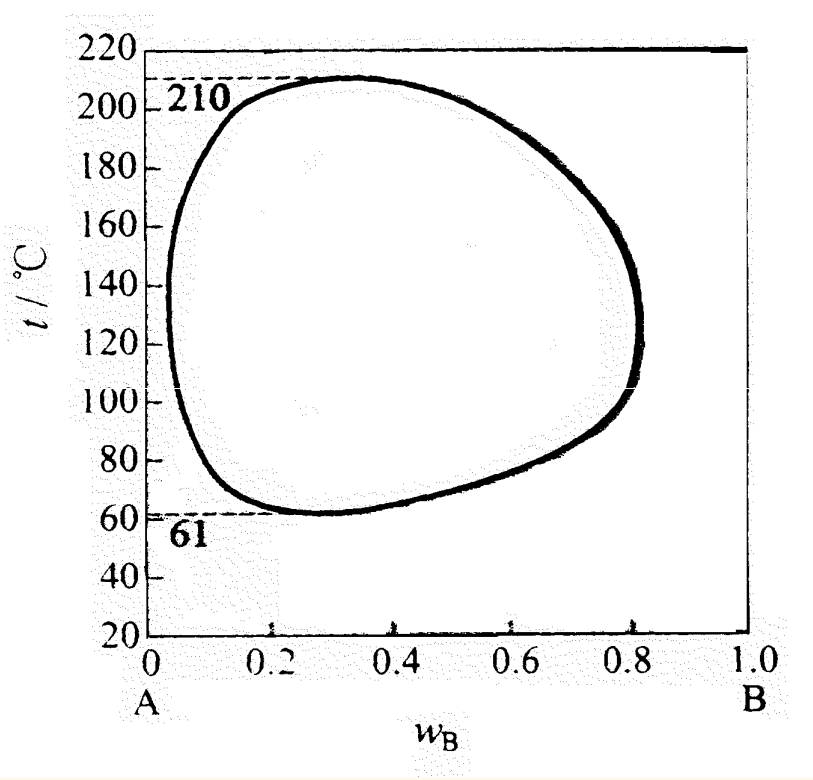


图5—15 水（A）-烟碱（B）的液液相图

(2)二组分液态部分互溶液系统的液液气平衡相图

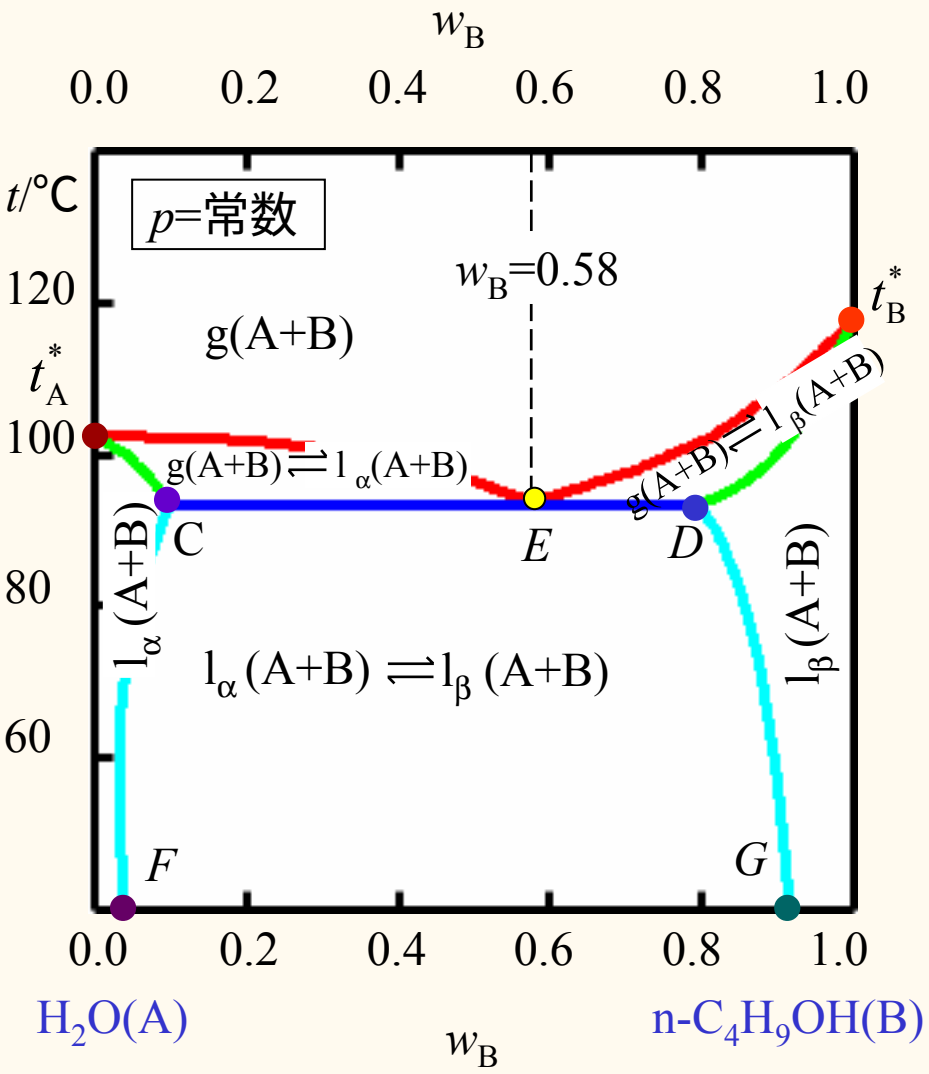


图 5-16 H_2O(A) - n-C_4H_9OH(B) 系统的液、液、气平衡相图

读图要点：

① 点、线、区的含义；

② 水平线 CED—三相平衡线

l_α(A+B) + l_β (A+B)+g_E (A+B)

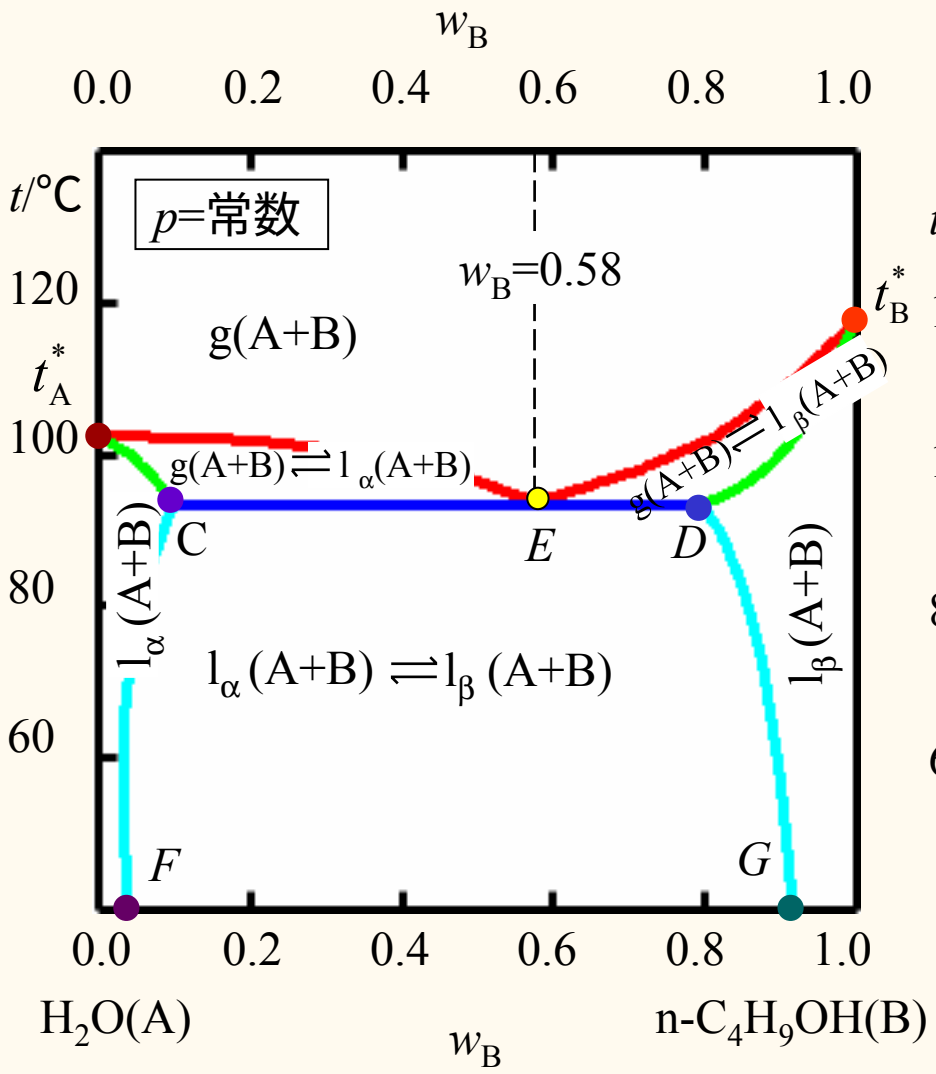
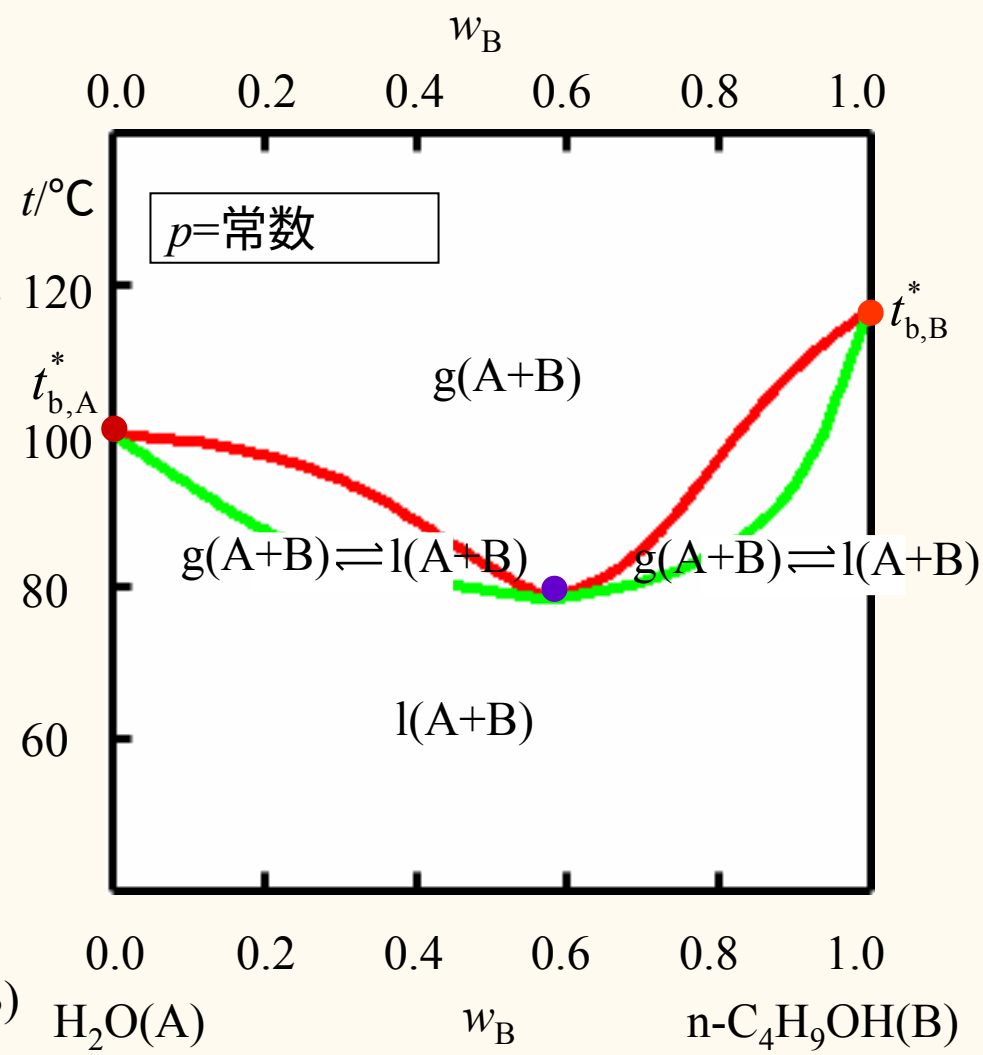


图 5-17 H_2O(A) - n-C_4H_9OH(B) 系统的液、液、气平衡相图



H_2O(A) - n-C_4H_9OH(B) 系统的沸点-组成图

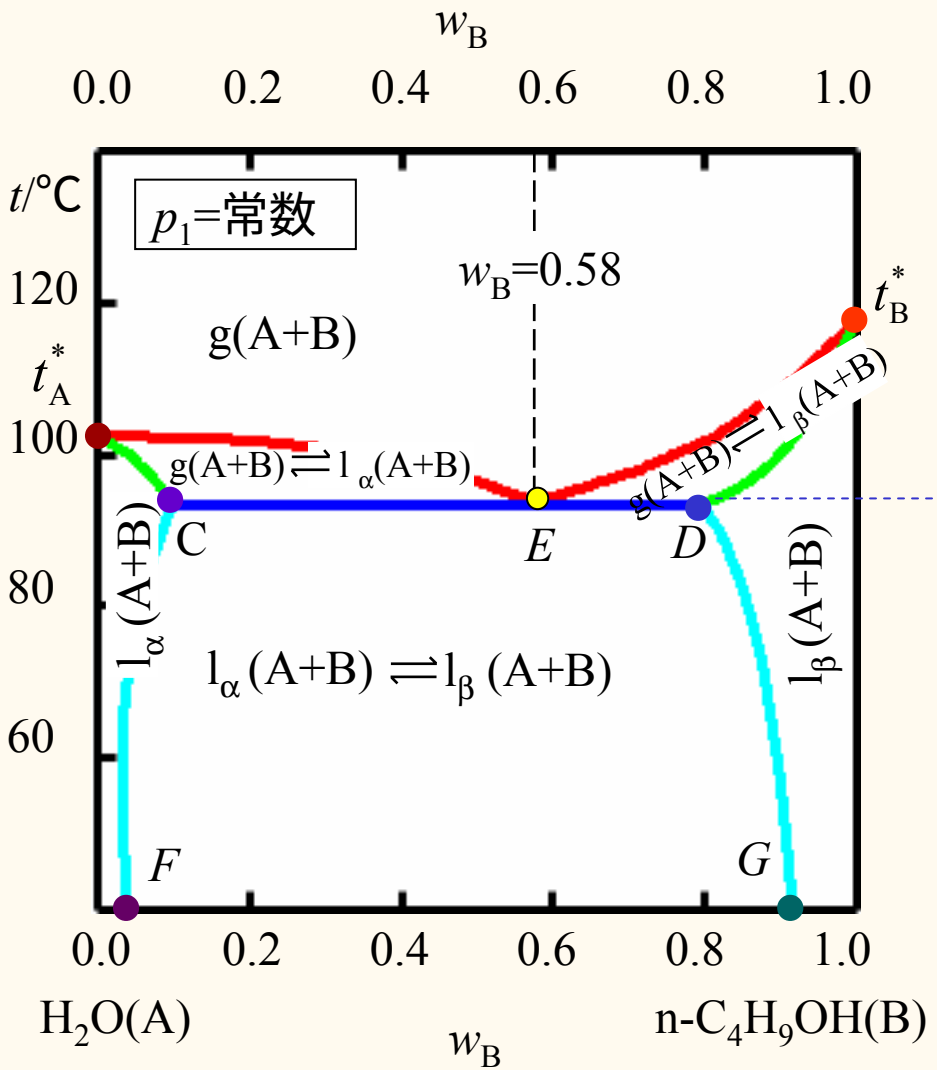
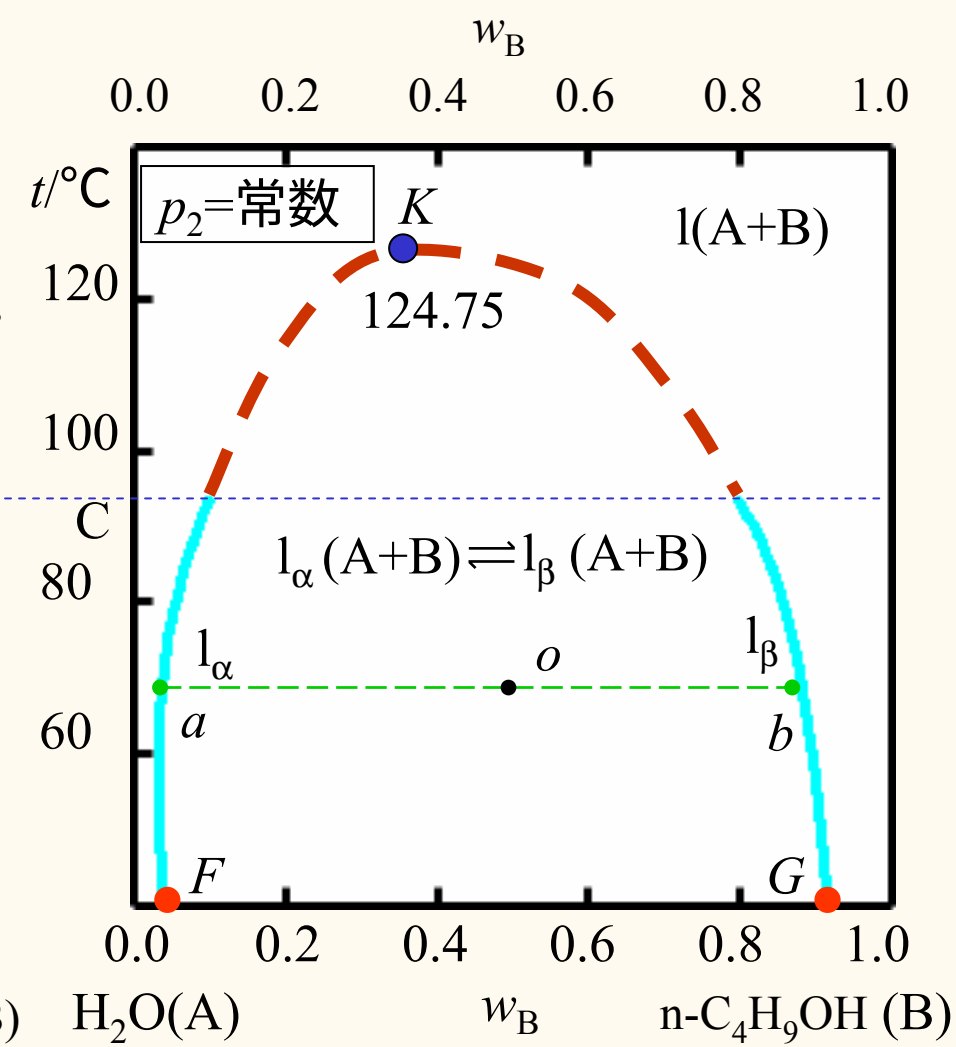


图 5-18 H_2O(A) - n- C_4H_9OH(B) 系统的液、液、气平衡相图



H_2O (A) - n-C_4H_9OH (B)系统的溶解度图

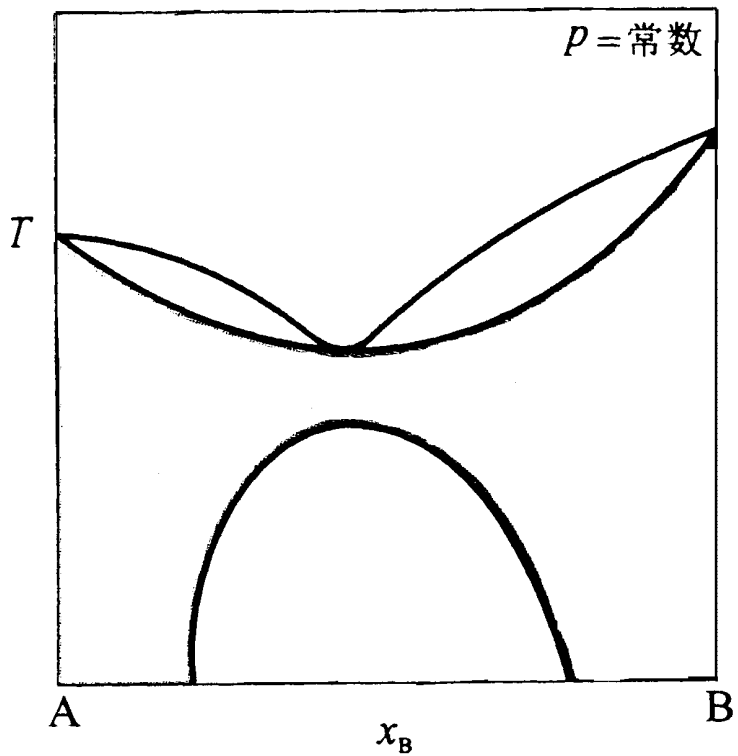


图5—19 二组分系统的气液相图

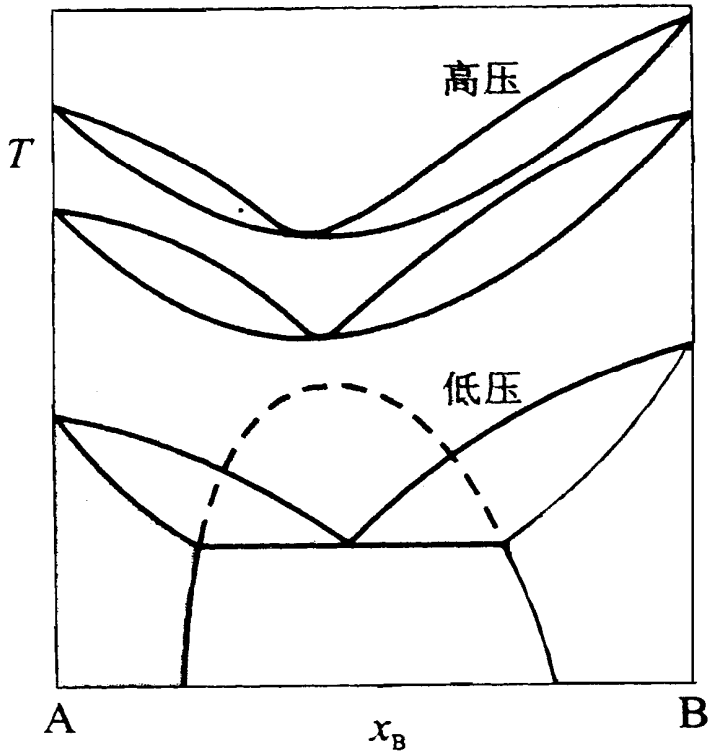


图5—20 不同压力的组分系统气液相图

§5—6　二组分系统的固液平衡相图

在二组分固液平衡系统中，因为固体与固体间、液体与液体间有完全不互溶、部分互溶和完全互溶三种情况，因此与二组分气液平衡相图相比较，二组分固液平衡相图较为复杂，但仍可找出其基本相图类型。下面首先以最简单的液相完全互溶、

固相完全不互溶的两组分系统为例，说明凝聚系统相图的特点和制作方法，再介绍其它类型的相图。

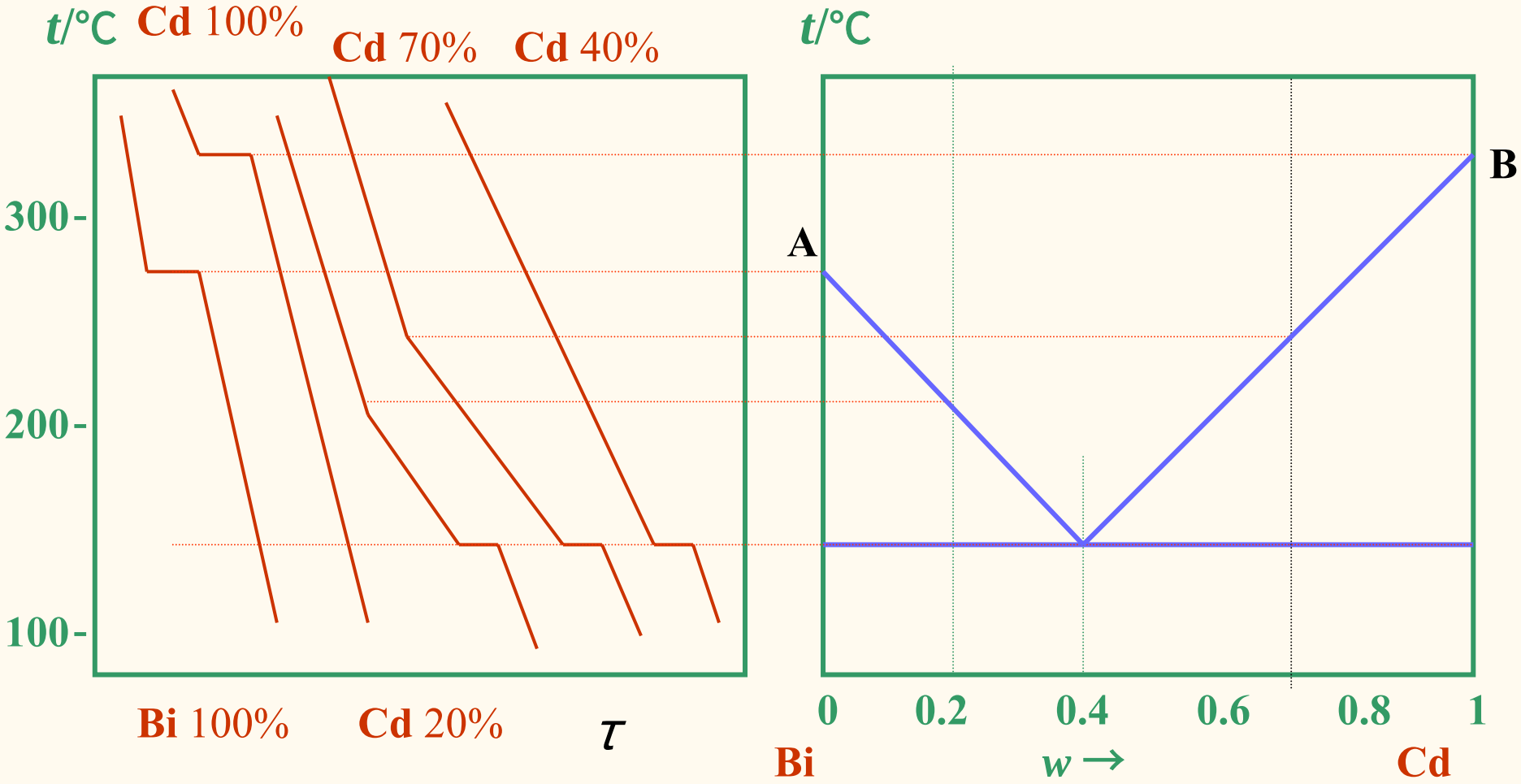
1　固相完全不互溶的固液平衡相图

相图的绘制

1）热分析法：

将系统加热到熔化温度以上，然后使其徐徐冷却，记录系统的温度随时间的变化，并绘制温度(纵坐标)时间(横坐标)曲线，叫**步冷曲线**。由一组步冷曲线，可绘制熔点-组成图。

下面以**Bi**和**Cd**的系统为例，说明热分析法绘制相图。



Bi -Cd 低共熔系统的相图

通过相图，可了解在温度变化时系统中存在的相及其变化。

读图要点：

①各区存在的相，自由度

②三条线：AE，BE，

水平线RQ —三相平衡线

s(Bi)+s(Cd) +l_E (Bi+Cd)

③ *a*, *b* 两点所代表的系统在冷却过程中相和自由度的变化。

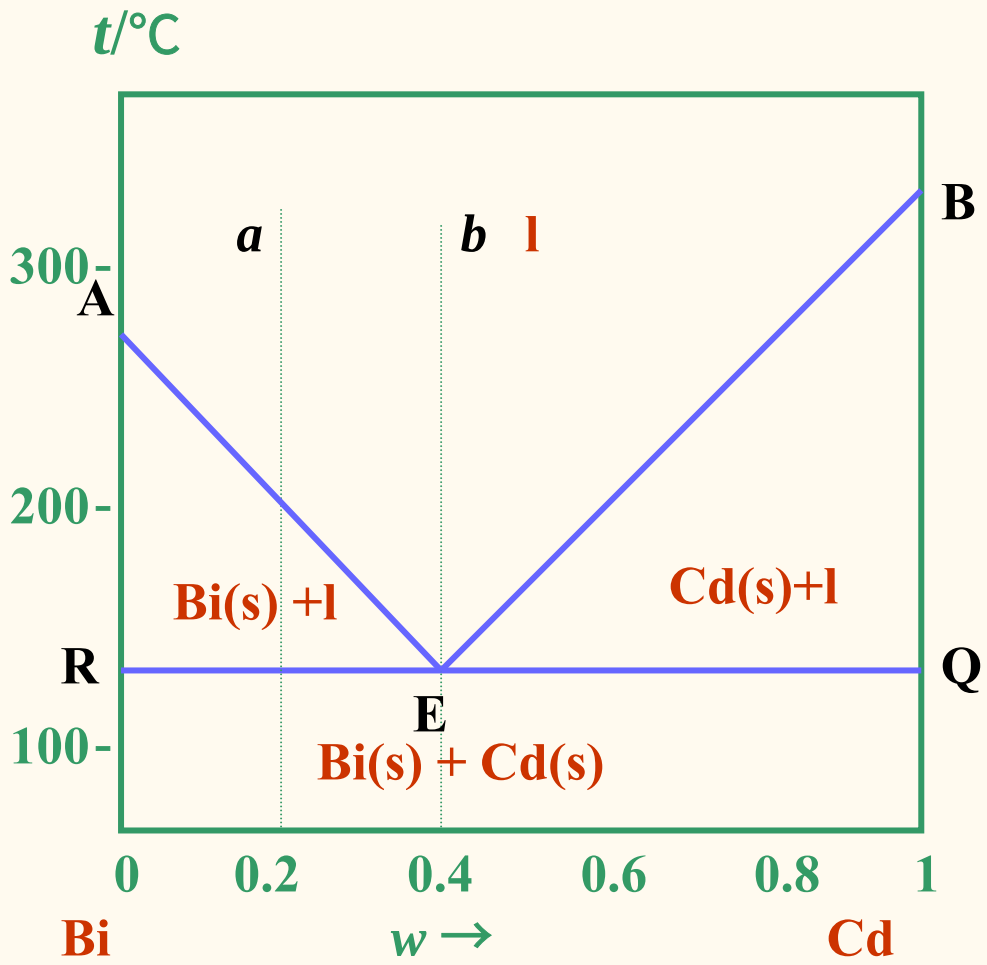


图5-21 Bi -Cd 低共熔系统的相图

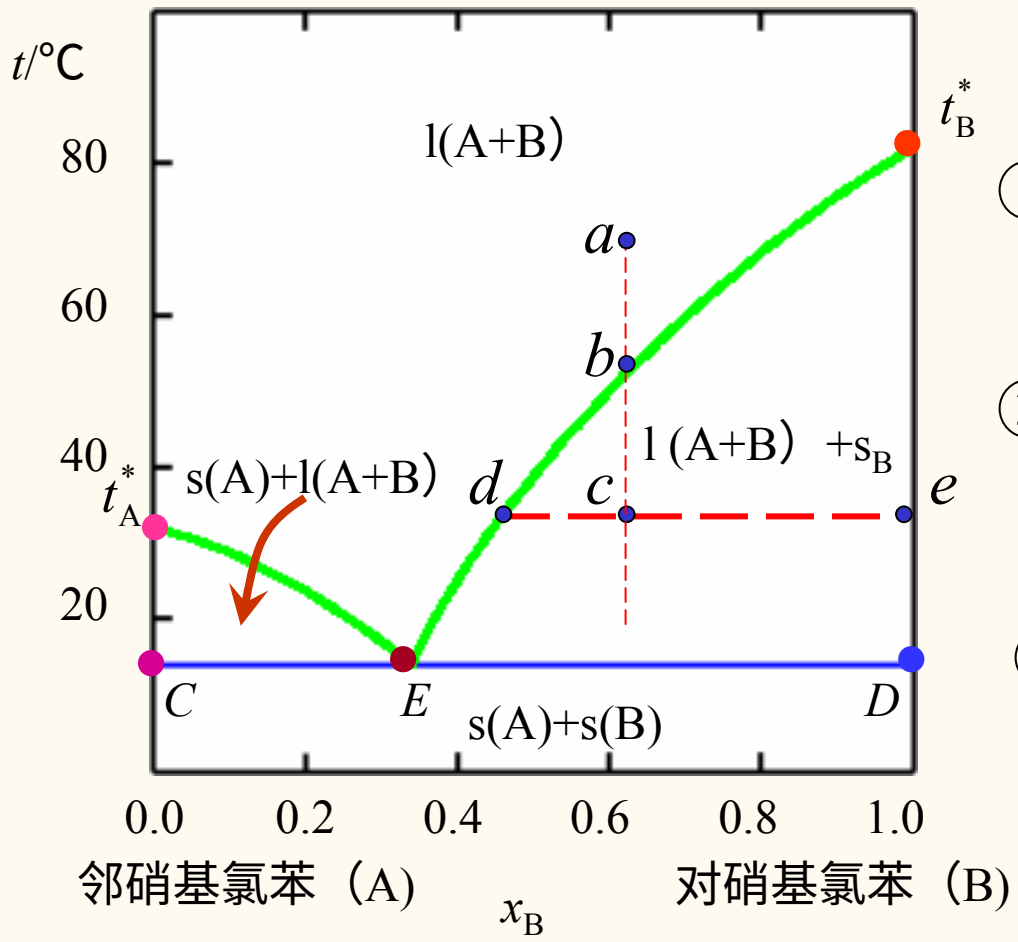


图 5-22 邻硝基氯苯（A) - 对硝基氯苯（B)
的系统的熔点-组成图

读图要点：

① 点、线、区的含义

② 水平线 $\overline{CED}$—三相平衡线

$$s(A)+s(B)+l_E(A+B)$$

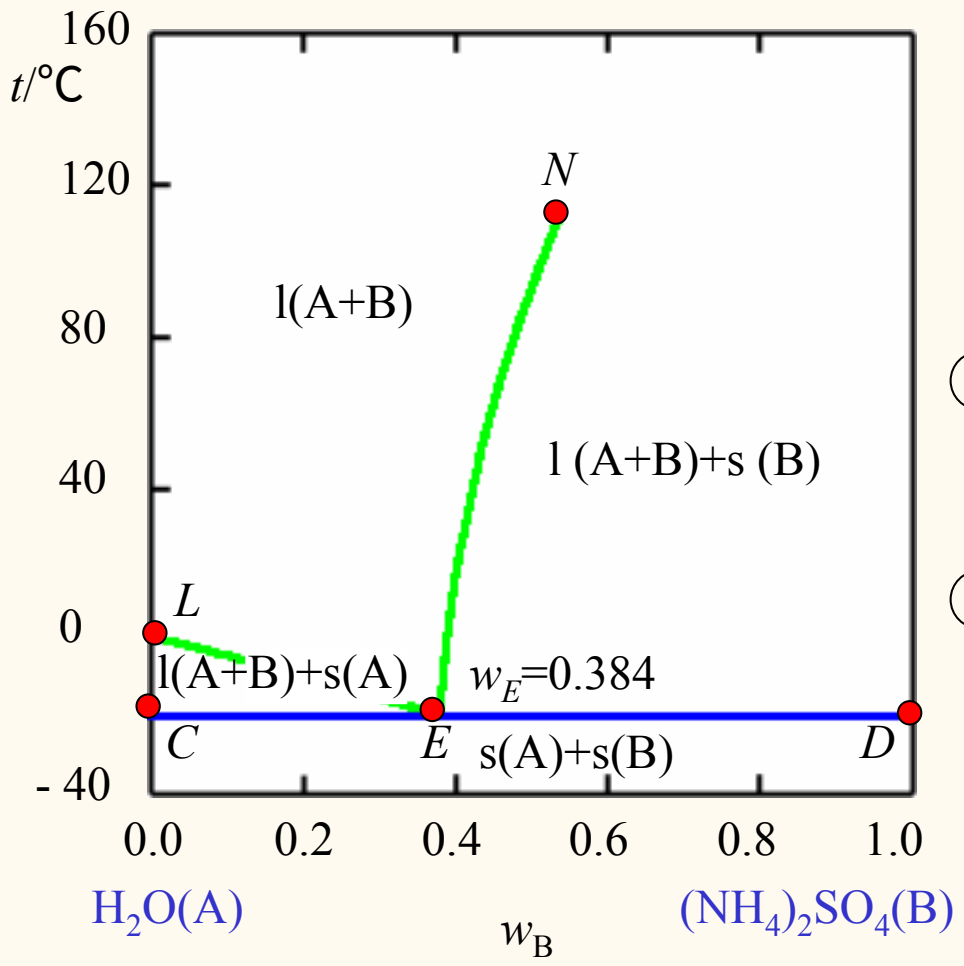
③应用杠杆规则：

$$\frac{n^{s}(B)}{n^{l}(A+B)}=\frac{\overline{dc}}{\overline{ce}}$$

2)水-盐系统的相图

表 5-2 不同温度下$(NH_4)_2SO_4$在水中的溶解度

温度 t / ℃	液相组成 w[$(NH_4)_2SO_4$]	固相
0	0	冰
-5.45	0.167	冰
-11	0.286	冰
-18	0.375	冰
-19.05	0.384	冰+ $(NH_4)_2SO_4$
0	0.411	$(NH_4)_2SO_4$
10	0.422	$(NH_4)_2SO_4$
30	0.438	$(NH_4)_2SO_4$
50	0.458	$(NH_4)_2SO_4$
70	0.479	$(NH_4)_2SO_4$
90	0.498	$(NH_4)_2SO_4$
108.90(沸点)	0.518	$(NH_4)_2SO_4$



读图要点：

① 点、线、区的含义

② 水平线 $\overline{CED}$—三相平衡线

$s(A)+s(B)+l_E(A+B)$

图 5-23 $H_2O(A)$－$(NH_4)_2SO_4$系统的固、液平衡相图

相图应用举例(2) — 盐的精制

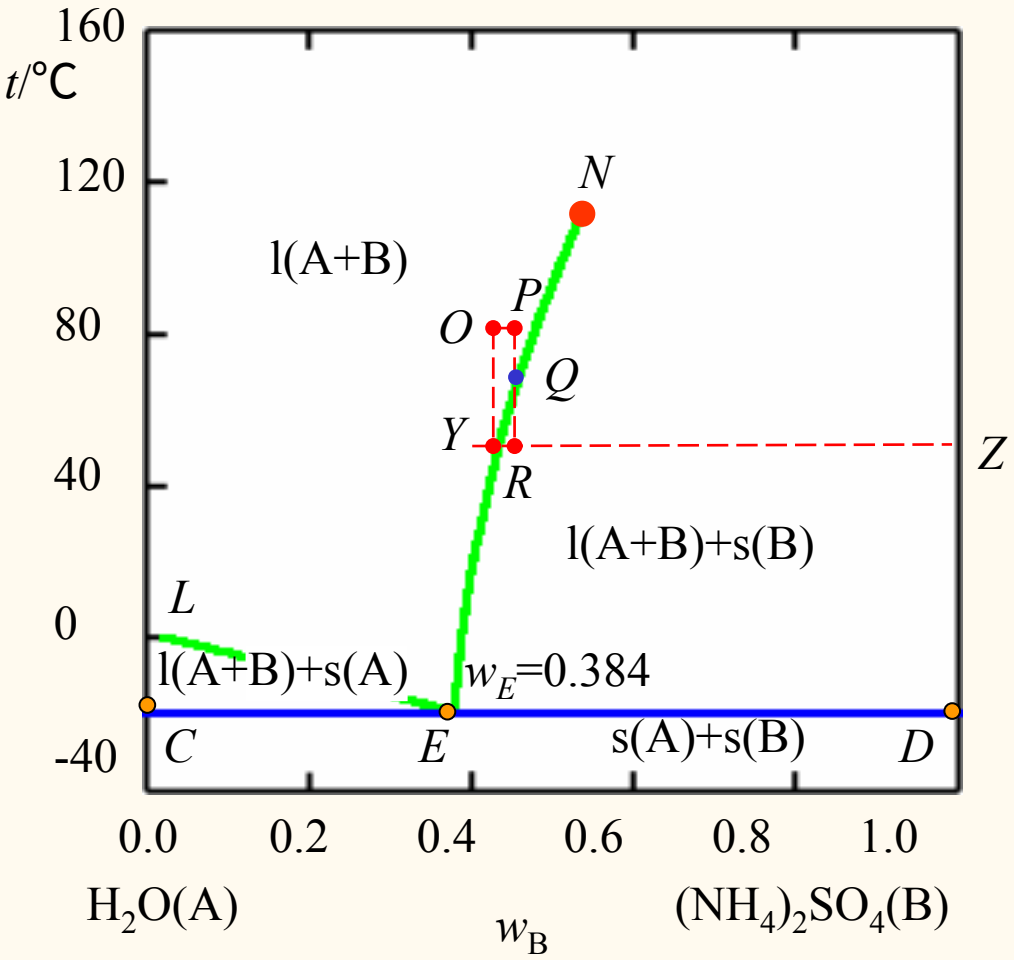


图 5-24　盐类精制原理示意图

要点：

① 理解利用相图原理进行盐类精制过程;

②

$$\frac{m(\mathrm{B} \rightarrow \text{硫铵})}{m(\mathrm{l}_Y \rightarrow \text{母液})} = \frac{\overline{YR}}{\overline{RZ}}$$

2.二组分形成化合物系统的相图

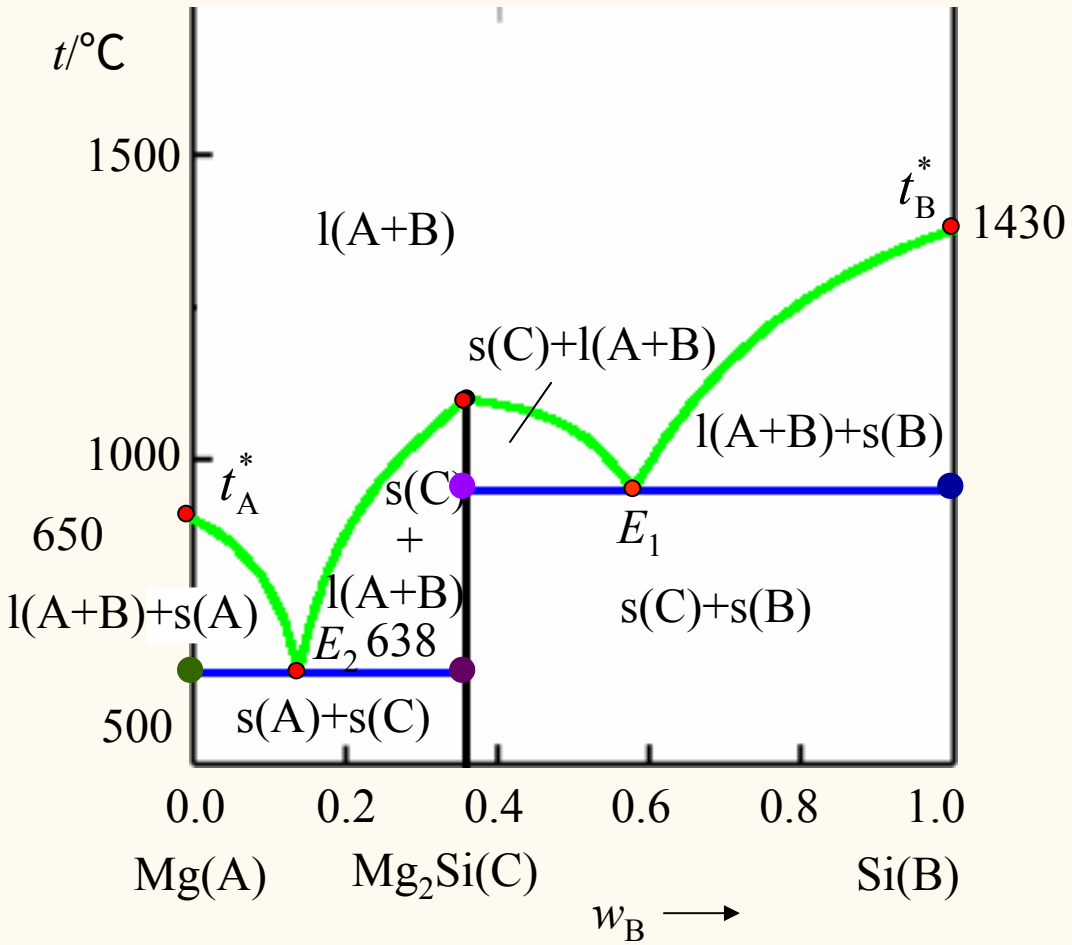


图5-25 Mg(A)-Si(B)系统的熔点-组成图
(生成相合熔点化合物系统)

1) 生成稳定化合物的系统

读图要点：

① 点、线、区的含义

提示：可看成由两个简单低共熔点相图组合而成

② 理解两个三相平衡线

③ 理解形成相合熔点化合物的含义

④ 应用相律分析各相区

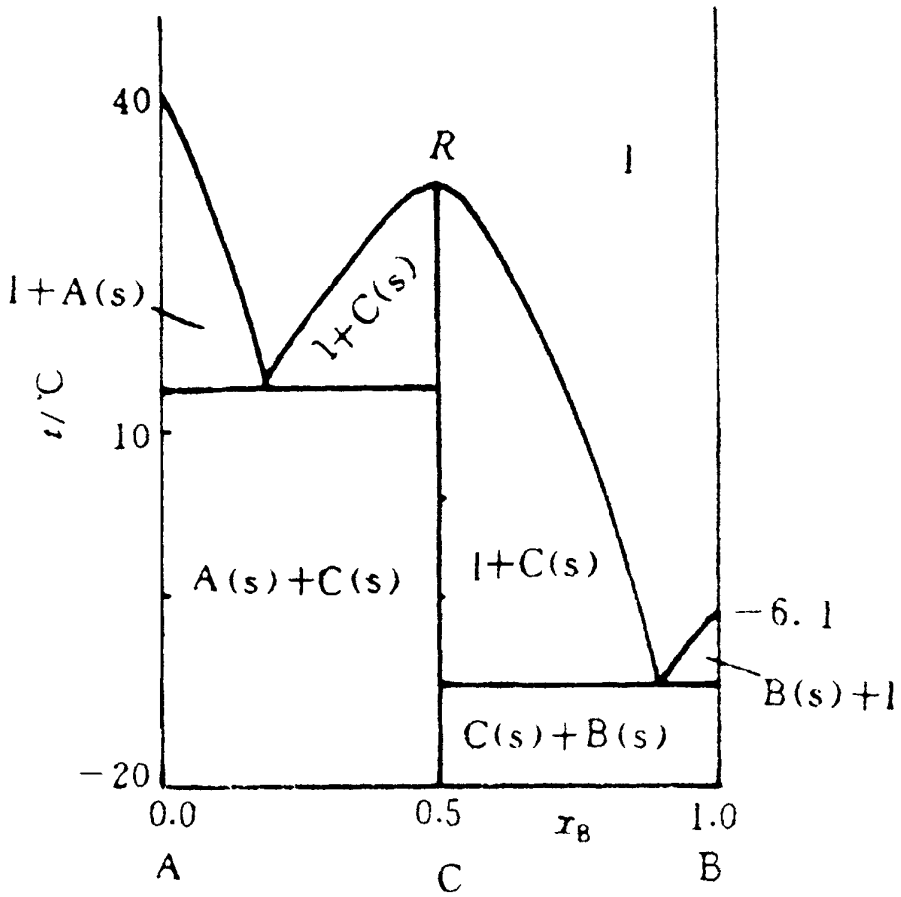


图 5-26 苯酚（A）-苯胺（B）系统的相图

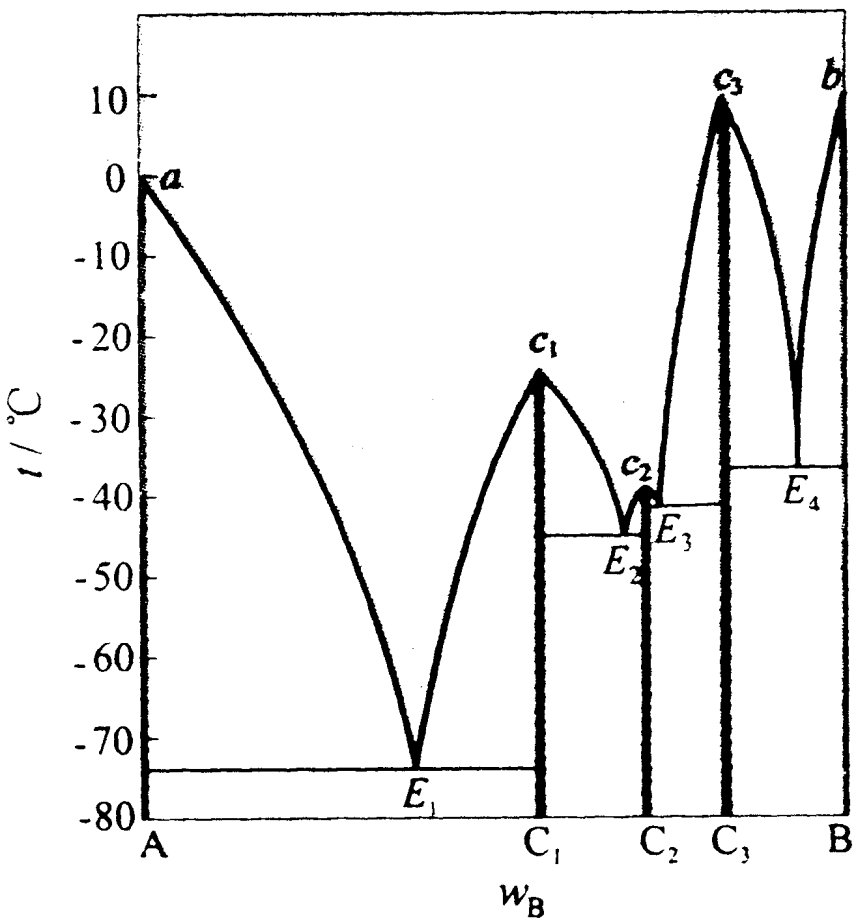


图 5-27 H_2O（A）- H_2SO_4（B）系统的相图

2）生成不稳定化合物的系统

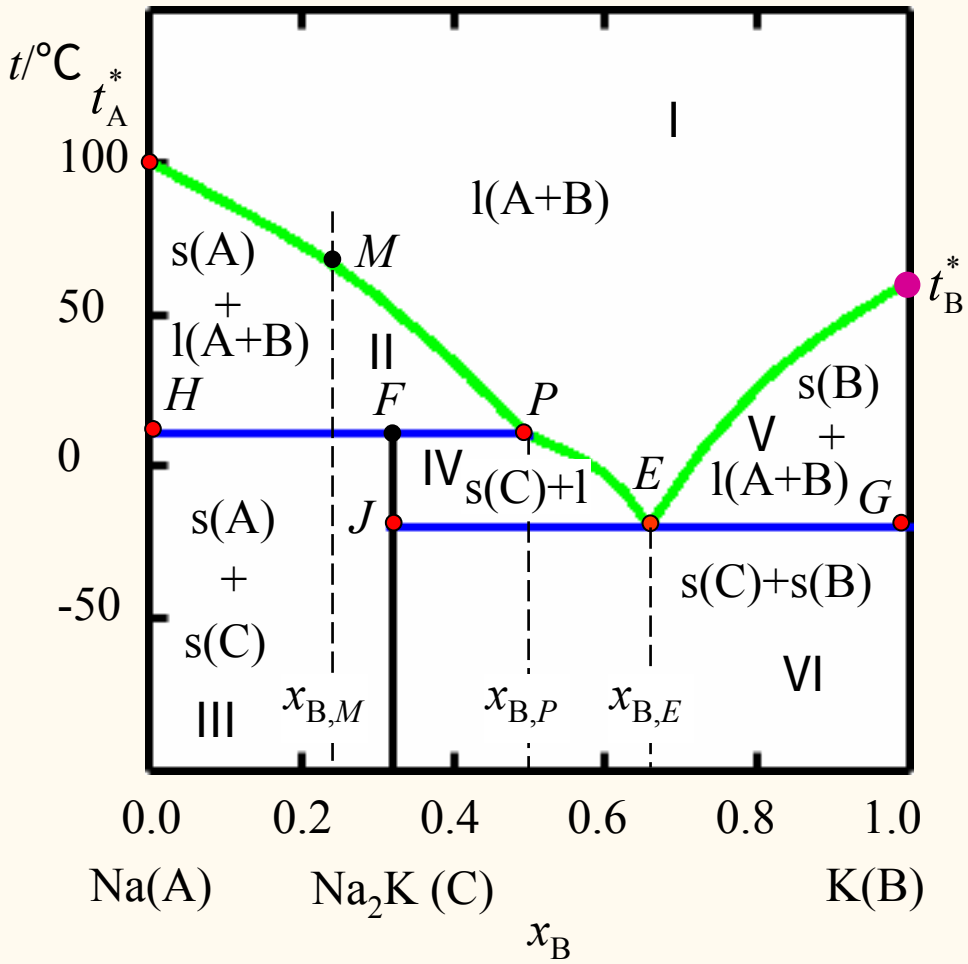


图 5-28 Na(A) - K(B)系统的熔点-组成图
(生成不相合熔点化合物系统)

读图要点：

① 点、线、区的含义

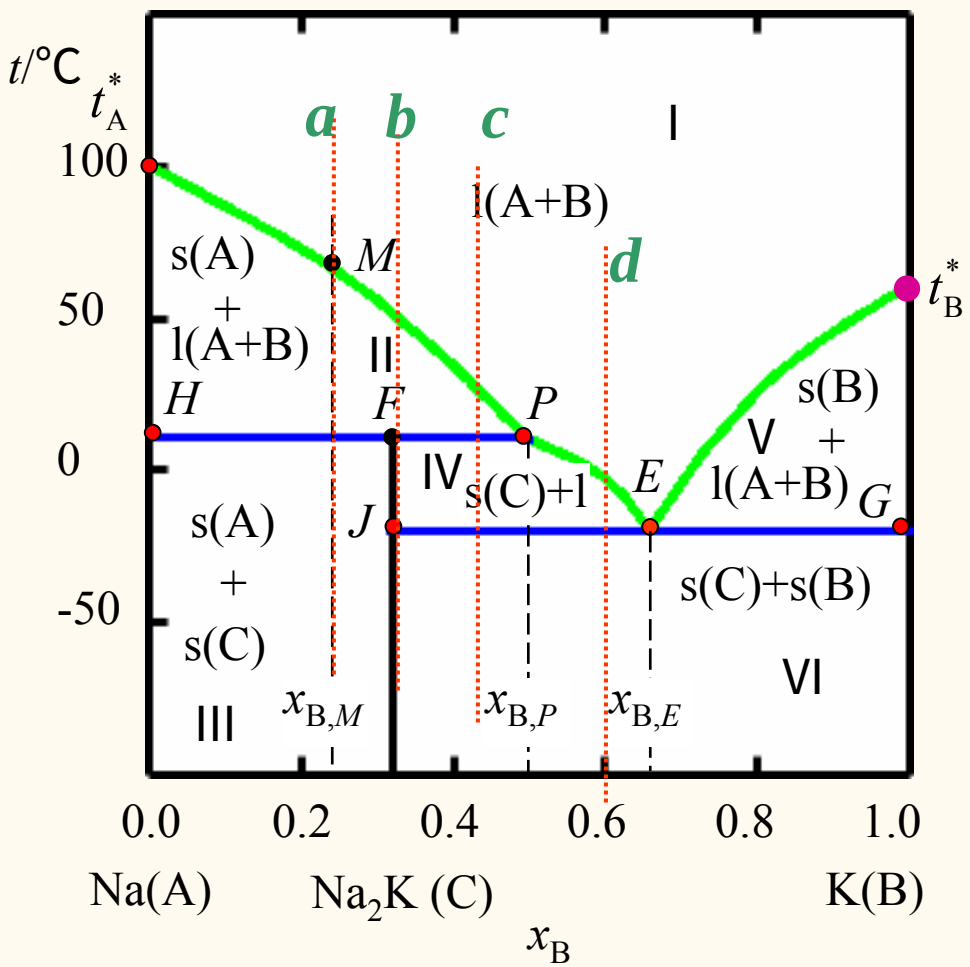
② 理解形成不相合熔点化合物的含义

③ 理解两条三相平衡线的含义：

④ 应用相律分析各相区、线。

$\overline{HFP}$ — s(A)+s(C)+l_P(A+B)

$\overline{JEG}$ — s(C)+s(B)+l_E(A+B)



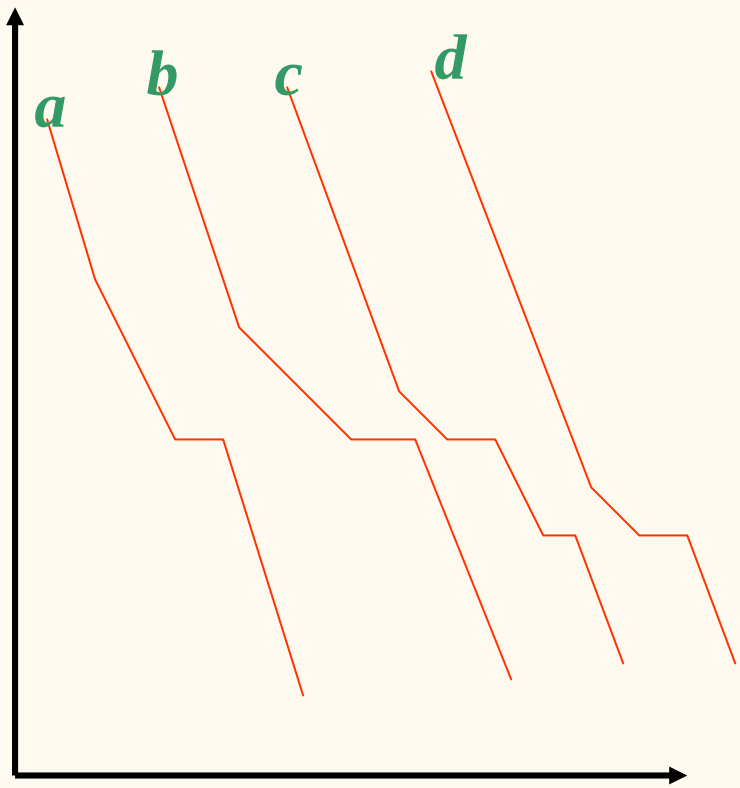


图 5-29 Na(A) - K(B)系统的熔点-组成图
(生成不相合熔点化合物系统)

3.二组分固液态完全互溶系统的固-液平衡相图

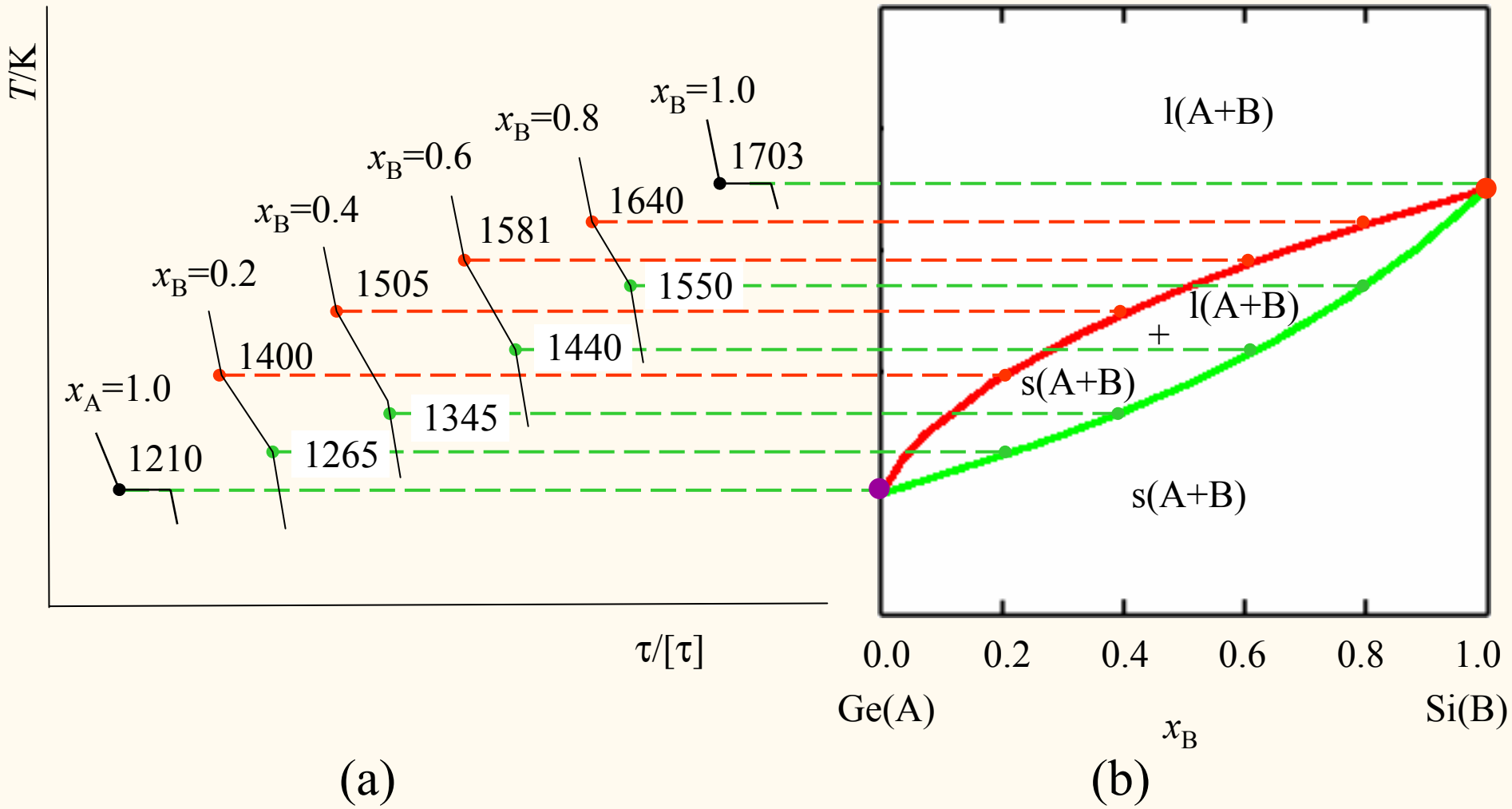


图 5-30 Ge(A) - Si(B)系统的熔点-组成图

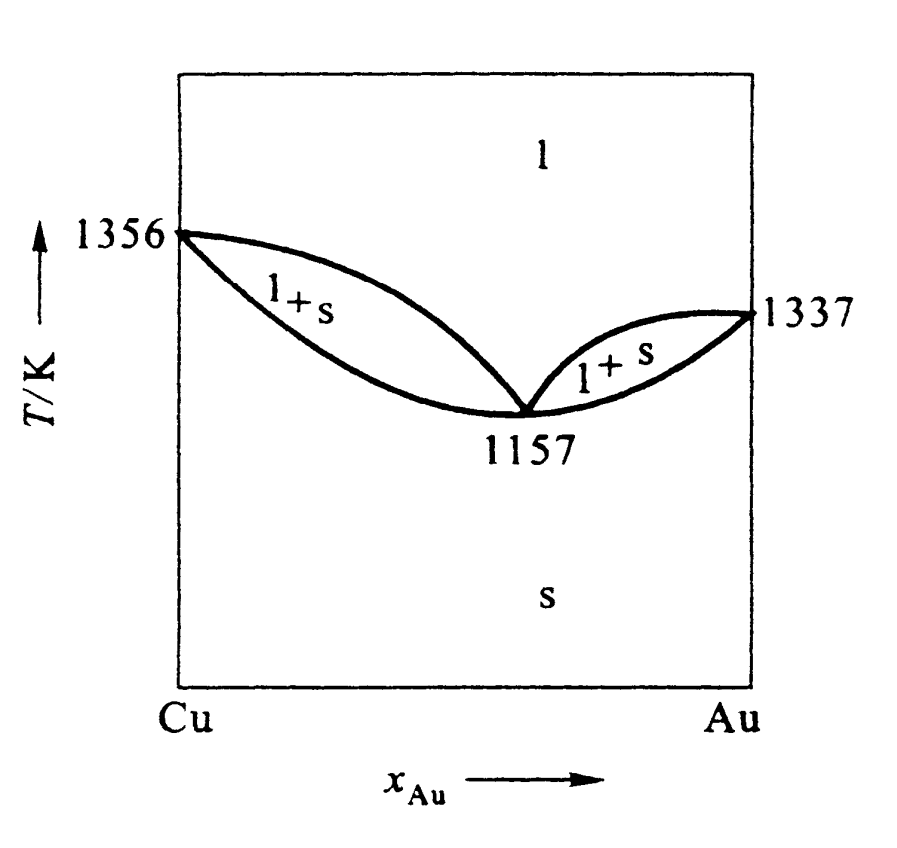


图5-31 Cu-Au相图

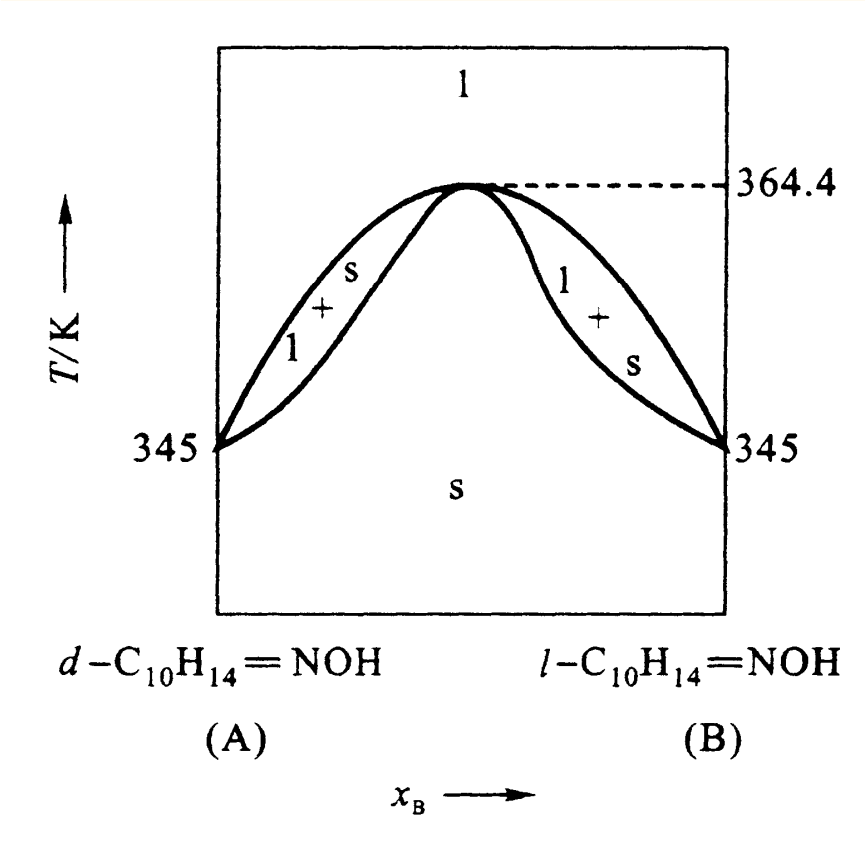


图5-32 d-和1-香旱芹子油逢酮相图

4.二组分固态部分互熔，液态完全互溶系统的液固平衡相图

(1)具有低共熔点的熔点-组成图

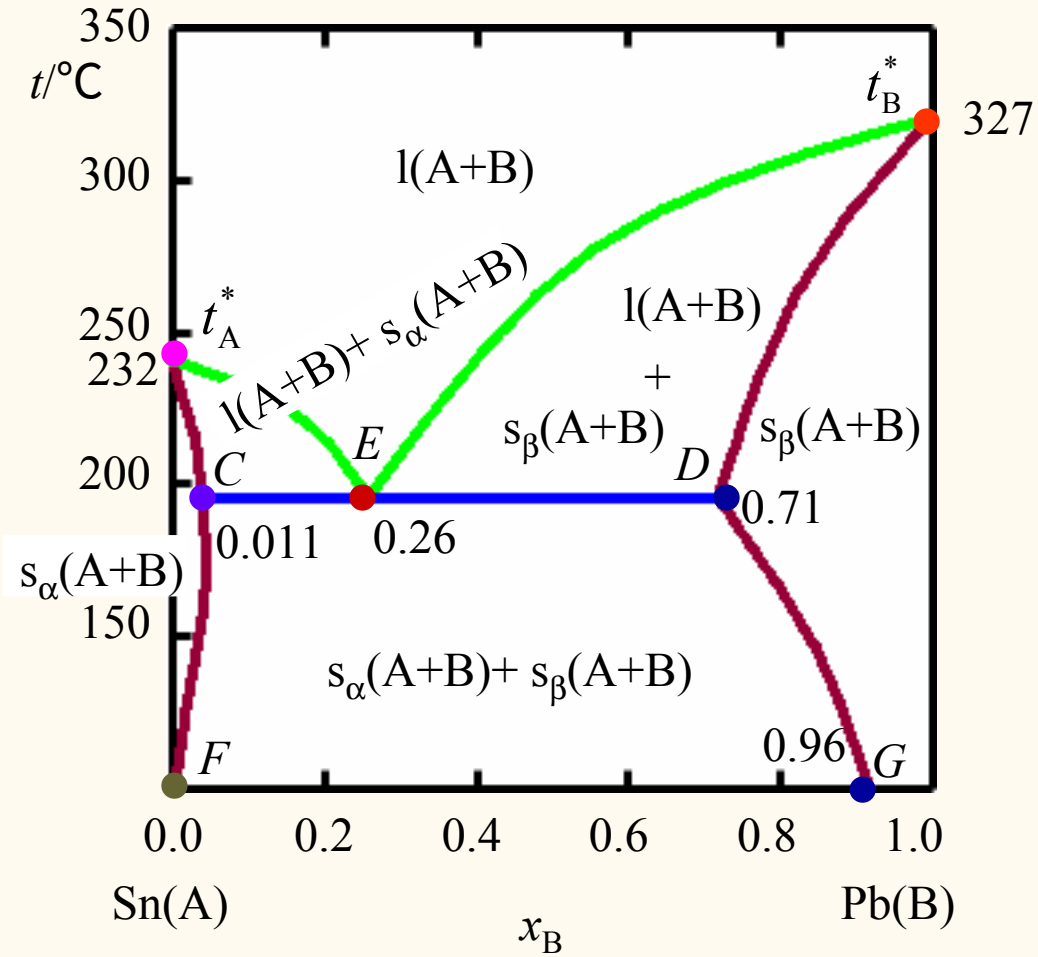


图 5-33 Sn(A) - Pb(B)系统的熔点-组成图

读图要点：

① 点、线、区的含义

②对比二组分液态部分互溶系统的沸点-组成图

③理解三相平衡线的含义：CED线

$s_\alpha(A+B)+s_\beta(A+B)+l_E(A+B)$

(2) 具有转变温度的熔点—组成图

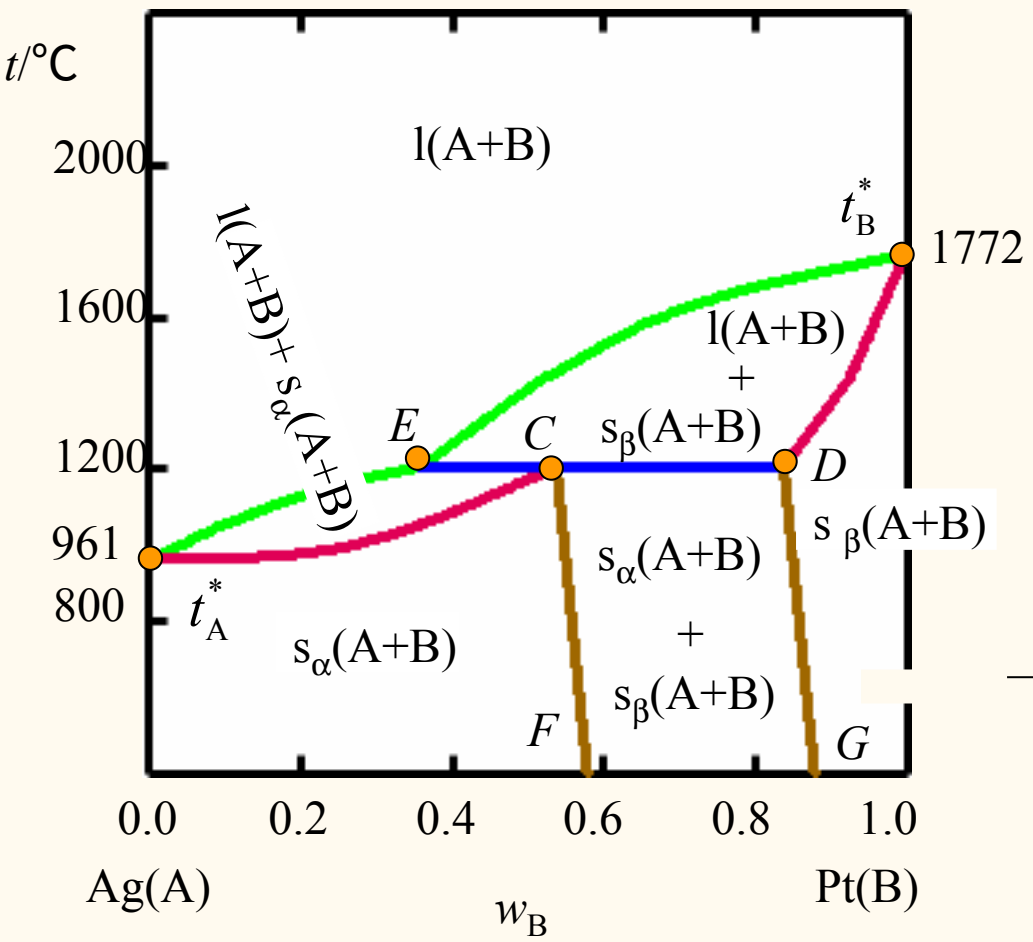


图 5-34 Ag(A) - Pt(B)系统的熔点-组成图

读图要点：

① 点、线、区的含义

②理解转变温度的含义：

$s_\alpha(A+B) = s_\beta(A+B) + l_E$

③理解三相平衡线的含义：

ECD线

$l_E(A+B) + s_\alpha(A+B) + s_\beta(A+B)$