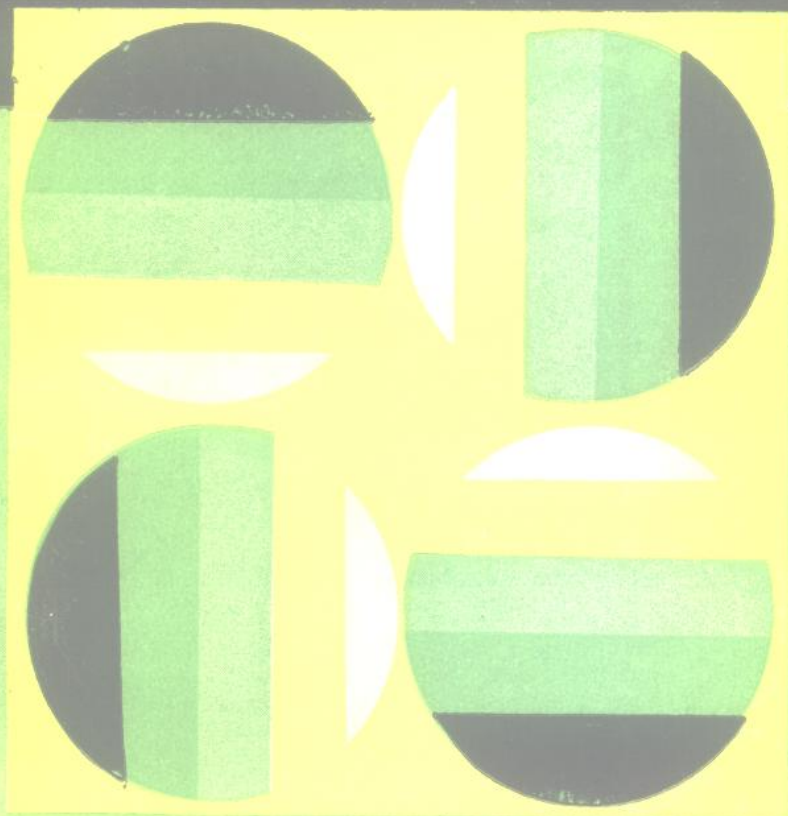


WULI
HUA XUE
JIAOCHENG

物理化学教程 下册

(修订本)



湖南教育出版社

064
Y35
(2)2

351659

朱志昂 姚允斌

物理化学教程

(修订本) 下 册

湖南教育出版社

351659

数学教程(下册)

(修订本)

朱志昂 姚允斌著

责任编辑:程承斌

湖南教育出版社出版发行

湖南省新华书店经销 湖南省新华印刷二厂印刷

850×1168毫米 32开 印张:18.25 字数:470,000

1984年4月第1版 1991年8月第2版第6次印刷

印数:1—1,100

ISBN 7—5355—0098—6/G·99

定 价:6.20元

目 录

第七章 相平衡.....(1)

§ 7—1 引言.....(1)

§ 7—2 相律.....(2)

§ 7—3 单组分体系.....(10)

§ 7—4 Clapeyron方程式(17)

§ 7—5 二级相变化.....(21)

§ 7—6 外压或惰性气体对液体蒸气压的影响.....(24)

§ 7—7 二组分体系.....(27)

§ 7—8 三组分体系.....(59)

§ 7—9 相平衡的统计力学.....(72)

习题(77)

第八章 化学平衡.....(85)

一、理想气体混合物中的化学平衡(85)

§ 8—1 化学反应方向和限度的热力学判据.....(85)

§ 8—2 平衡常数及其应用.....(97)

§ 8—3 平衡常数的求算.....(104)

§ 8—4 各种因素对理想气体反应平衡的影响(125)

§ 8—5 同时平衡.....(136)

二、非理想气体混合物中的化学平衡(141)

§ 8—6 逸度平衡常数.....(141)

§ 8—7 化学反应等温式.....(145)

§ 8—8 各种因素对非理想气体化学平衡的影响.....(146)

三、液体混合物中的化学平衡(147)

§ 8—9 理想液体混合物中的化学平衡.....(147)

§ 8—10 非理想液体混合物中的化学平衡(148)

2020/11

四、 溶液中的化学平衡	(149)
§ 8—11 非电解质溶液中的化学平衡	(149)
§ 8—12 电解质溶液中的化学平衡	(153)
§ 8—13 多相化学平衡	(160)
习题	(166)
第九章 化学动力学	(177)
§ 9—1 引言	(177)
§ 9—2 基本概念和基本定理	(180)
§ 9—3 反应速率的测量	(190)
§ 9—4 具有简单级数的反应	(193)
§ 9—5 速率方程的确定	(206)
§ 9—6 温度对速率常数的影响	(214)
§ 9—7 典型的复合反应	(226)
§ 9—8 复合反应的近似处理方法	(235)
§ 9—9 链反应	(239)
§ 9—10 速率常数与平衡常数之间关系	(245)
§ 9—11 拟定反应机理的方法	(247)
习题	(258)
第十章 基元反应速率理论	(277)
§ 10—1 气相反应刚球碰撞理论	(277)
§ 10—2 过渡状态理论	(284)
§ 10—3 单分子反应和三分子反应的速率理论	(307)
§ 10—4 分子反应动力学简介	(313)
习题	(320)
第十一章 几类特殊反应的动力学	(325)
§ 11—1 溶液中反应	(325)
§ 11—2 催化反应	(335)
§ 11—3 光化学反应	(350)
习题	(372)

第十二章 电化学	(376)
§ 12—1 引言	(376)
一、 电迁移现象	(378)
§ 12—2 法拉第定律	(379)
§ 12—3 电解质溶液的导电能力	(380)
§ 12—4 离子的电迁移现象	(385)
§ 12—5 电导测定的应用	(396)
二、 原电池	(399)
§ 12—6 电池的图解式	(400)
§ 12—7 电池电动势产生的机理	(401)
§ 12—8 原电池的分类	(404)
§ 12—9 可逆电池	(408)
§ 12—10 可逆电极.....	(417)
§ 12—11 标准电极电势.....	(426)
§ 12—12 浓差电池及液体接界电势.....	(430)
§ 12—13 电池电动势的测定及其应用.....	(435)
§ 12—14 化学电源.....	(442)
三、 不可逆电极过程	(445)
§ 12—15 分解与分解电压.....	(446)
§ 12—16 极化与超电势.....	(448)
§ 12—17 金属电沉积.....	(461)
§ 12—18 金属的腐蚀和防腐.....	(465)
习题.....	(466)
第十三章 界面现象	(475)
§ 13—1 界面相	(475)
§ 13—2 表面自由能	(477)
§ 13—3 润湿现象	(480)
§ 13—4 弯曲界面	(483)
§ 13—5 新相的生成和亚稳状态	(488)

§ 13—6	溶液界面吸附	(490)
§ 13—7	表面活性剂	(497)
§ 13—8	液面上的不溶性表面膜	(502)
§ 13—9	气体在固体上的吸附	(505)
§ 13—10	吸附的统计力学	(517)
§ 13—11	非均相催化反应	(523)
习题		(529)

第十四章 胶体化学.....(535)

§ 14—1	胶态	(535)
§ 14—2	胶体体系的分类	(536)
§ 14—3	憎液溶胶的制备与净化	(539)
§ 14—4	憎液溶胶的性质	(542)
§ 14—5	憎液溶胶的胶团结构	(553)
§ 14—6	憎液溶胶的稳定和聚沉	(554)
§ 14—7	缔合胶体	(558)
§ 14—8	凝胶	(560)
§ 14—9	粗分散体系	(562)
§ 14—10	大分子溶液	(570)
习题		(578)

第七章 相 平 衡

Phase Equilibrium

§ 7—1 引 言

Introduction

冰融化成水，水气化成水蒸气，石墨转变成金刚石，在饱和糖水溶液中析出糖晶体等的变化称为聚集状态变化或相变化。这些变化的特征是在某一固定温度和压力下，体系的某些性质发生飞跃式不连续变化。例如，水气化成水蒸气，体系的密度、折光率、摩尔热容等性质发生突变。相变化有别于化学变化，体系内没有化学反应，但与化学反应一样，也有热效应，统称为相变热（如潜热、溶解热等）。本章研究的对象是处于热平衡、力学平衡、相平衡和化学平衡的体系。可分为单组分体系，二组分体系和三组分体系。

对化学工作者来说，往往对原料和产品都有一定的纯度要求。因此，常常需要对原料和产品进行必要的分离和提纯。最常用的分离、提纯方法是结晶、蒸馏、萃取和吸收等。根据相平衡的原理，当相变达到平衡时，就是分离的相对极限。所以，研究相平衡，了解给定条件下相变化的方向和限度，进而计算平衡产率的高低，对于判断分离效能、选择最适宜的分离方法和操作条件，以及进行分离设备的设计等都是非常重要的。相平衡是各种分离过程的理论基础。此外，金属与非金属材料的相组成与材料

性能密切相关。所以研究多相体系的相平衡是生产、研究合金、超导体、超流体等材料的性能与组成关系的理论依据。

研究相平衡的方法之一是用热力学基本公式推导出体系的温度、压力及各相浓度之间的定量关系。另一种方法是将温度、压力及各相组成的关系用几何图形表示出来。这几何图形称为相图 (phase diagram)。这两种方法有其内在的联系,从第一种方法的数学公式可直接绘制成相图。但对较复杂的体系,很难找到准确的数学表达式,而相图可直接根据实验数据绘制,所以相图是研究相平衡的重要工具。

本章学习的重点是:相律及其应用;相图的绘制、分析及应用;在定量计算方面一是要掌握单组分体系两相平衡时, T 与 p 之间关系的clapeyron方程;另一是多组分体系两相平衡时,利用杠杆规则计算出两相的相对量。

§ 7—2 相 律

Phase Rule

相平衡的基本定律是相律。相律是 Gibbs 在 1875~1876 年根据热力学基本关系式导出相平衡体系中,物种数、相数和独立变数的个数之间的定量关系,此定量关系称为相律。相律是物理化学中最普遍性的规律之一。

7-2-1 几个基本概念

1. 相及相数 在体系内部,凡物理性质和化学性质完全相同、均匀一致的部分称为相 (phase)。相与相之间有明显的物理界面,可以用机械方法将它们分开。越过相界面时,物理或化学性质发生突变。体系中所包含的相的总数,称为相数,以符号 Φ 表示之。

在不发生化学反应的情况下,任何气体均能无限混溶。因此

在平衡时，不管体系内部有多少种气体，只能形成一个相，即气相。对于液体来说，需视不同液体间的互溶程度而定，可以有一个或两个相以上共存于一个平衡体系中。例如，乙醇和水可以任意比例互溶，总是形成一个液态均匀体系；苯和水不能以任意比例互溶，可以形成两个液相平衡体系，一个是苯相（水微溶于苯中），另一个是水相（苯微溶于水）。一般来说，晶体结构相同的固体便是一个相，但晶体结构不同的同一单质或化合物，则可成为不同的相，例如石墨和金刚石，单斜硫和正交硫等。固态溶液是一个相（固相），因为它与液态溶液一样，粒子的分散程度是呈分子状态分散，合金便是固态溶液。晶体结构相同的同一种固体，不因其形状和粉碎程度的不同而成为不同的相。

体系内部只有一个相的体系称为均相（单相）体系（homogeneous system）。含两个或两个以上的相的体系称为非均相（多相）体系（heterogeneous system）。在非均相体系中，若发生一个相变过程，则物质将从一个相转移到另一个相。例如，在糖饱和和水溶液中，糖在固相与液相之间转移。在一定温度和压力下，如果物质在各相之间的转移的净速度等于零（即从宏观角度来说，物质停止转移），各相中的物质组成不随时间而变，则可认为相变过程已达平衡，这种平衡称为相平衡。在相平衡时，体系内各相可以平衡共存，某一物质在各相的化学势相等。

2. 物种数和独立组分数 体系中所含的化学物质的种类数称为体系的物种数，用符号 S 表示。应注意，不同聚集态的同一种化学物质不能算两个物种，例如水和水蒸气两相体系中其物种数 $S=1$ 而不是 2。确定平衡体系中所有各相组成所需要的最少的物种数，称为独立组分数（Number of independent components）或简称组分数，用符号 C 表示。应注意，独立组分数和物种数是两个不同的概念，有时二者是不同的，而在多相平衡中，重要的是独立组分数这一概念。

如果体系中没有化学反应发生，则在平衡体系中就没有化学

平衡存在，这时一般说来

独立组分数 = 物种数

即 $C = S$

如果在体系发生一个独立的、实际发生的（不是可能会发生的）化学反应，则平衡体系还必须满足化学平衡条件，即

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

这样，独立物种数要减少一个。如果有 R 个这样的化学反应发生，则减少 R 个物种数。例如由 PCl_5 、 PCl_3 及 Cl_2 三种物质构成的体系，由于有下列化学平衡

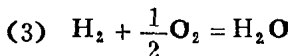
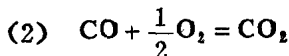
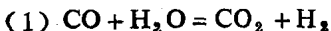


虽然体系中物种数为3，但独立组分数却为2。因为只任意确定两种物质，则第三种物质就必然存在，而且组成可由平衡常数所确定，并不在于起始时是否放入此种物质。在这种情况下

独立组分数 = 物种数 - 独立化学平衡个数

即 $C = S - R$

其中 R 为独立化学平衡的个数。要注意“独立”二字，例如在某一气相体系中有下列三个化学反应同时发生：



但是其中只有两个是独立的（任意两个），因为 $(2) = (3) + (1)$ ，故 $R = 2$ 。

如果化学平衡体系中还有其他独立的限制条件，例如浓度限制条件和体系保持电中性条件，则独立组分数还要减少。例如在上述 PCl_5 的分解反应中，假若指定 PCl_3 与 Cl_2 的物质的量之比为 1:1，或一开始只有 PCl_5 存在，则平衡时 PCl_3 与 Cl_2 的比例一定为 1:1。这时就存在一浓度关系的限制条件。因此体系的独立组分数

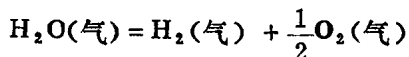
既不是3也不是2而是1。如果这种独立的浓度限制条件的数目用 R' 表示，则任意一体系的独立组分数和物种数应有下列关系

独立组分数 = 物种数 - 独立化学平衡个数 - 独立浓度限制条件的数目

即 $C = S - R - R'$

必须指出，上述化学平衡的浓度限制条件必须是几种物质处于同一相中，并有一个浓度依赖关系，才能作为限制条件计入 R' 中。例如， $\text{CaCO}_3(\text{固})$ 、 $\text{CaO}(\text{固})$ 和 $\text{CO}_2(\text{气})$ 三种物质所组成的体系，其中发生化学反应 $\text{CaCO}_3(\text{固}) = \text{CaO}(\text{固}) + \text{CO}_2(\text{气})$ ，即使它们的摩尔数相同，但因它们处于不同的相，没有公式可以把它们的浓度联系起来，每一相都是纯物质，摩尔分数不是零，就是1，都是固定不变的，因此 $R' = 0$ 。但是，对于 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{固}) = \text{NH}_3(\text{气}) + \text{HCl}(\text{气})$ 的化学反应则不然，由于 NH_3 和 HCl 同处于一个气相，故可以有浓度限制。应该指出， R' 只指化学平衡中的浓度限制条件，并非其他限制条件。

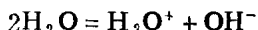
下面我们举例说明独立组分数的概念，以 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 、 $\text{H}_2(\text{气})$ 和 $\text{O}_2(\text{气})$ 组成的两相平衡体系为例，如果只研究 H_2 和 O_2 在水中的溶解度，则在这个体系中有三种物质，没有实际发生的化学反应，也没有什么限制条件，故独立组分数为3。如果在高温下，水全部气化为水蒸气，在气相中实际发生了下列化学反应：



则由于平衡时， $\mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\mu(\text{O}_2)$ ，故 $R = 1$ 。如果在体

系中开始时没有 H_2 和 O_2 ，只有水蒸气（即 H_2 和 O_2 全部来自 H_2O 的分解），则 $[\text{H}_2] = 2[\text{O}_2]$ ， $R' = 1$ 。因此， $C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$ 。如果在体系中开始时已有任意比例的 H_2 和 O_2 ，则 $[\text{H}_2] = 2[\text{O}_2]$ 的浓度限制条件不再存在， $R' = 0$ ，故 $C = 3 - 1 = 2$ ，如果在常温下，对由 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 、 $\text{H}_2(\text{气})$ 和 $\text{O}_2(\text{气})$ 组成的二相平

衡体系, 考虑 H_2O 的电离反应的实际存在:



此时平衡体系中有 H_2O 、 H_2 、 O_2 、 H_3O^+ 和 OH^- 五种物质存在, $S = 5$, $R = 1$, 但为了保持体系的电中性, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, $R' = 1$, 故 $C = 5 - 1 - 1 = 3$ 。再以 NaCl (固)溶于水中所组成的体系为例, 若只考虑溶解度, 则 $S = 2$ (NaCl 和 H_2O), 没有什么限制条件, 故 $C = 2$ 。若考虑 NaCl 和 H_2O 的电离平衡, 则 $S = 6$ (NaCl 、 Na^+ 、 Cl^- 、 H_2O 、 H_3O^+ 和 OH^-), 但是 $R = 2$, $R' = 2$ ($[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$), 故 $C = 6 - 2 - 2 = 2$ 。由此可见, 物种数 S 虽随考虑电离反应的实际存在而变, 但独立组分数 C 却不受影响, 故以后我们可以不必考虑电离平衡, 从而使问题简化。

3. 自由度 在不破坏相平衡的条件下(不产生新相, 不消失旧相)能独立变动的强度性质的数目, 称为体系的**自由度**(degree of freedom), 用符号 f 表示。或者将体系的自由度理解为确定热力学平衡体系的状态所需的最少的独立强度性质的数目。

7-2-2 相律推导

在相平衡时, 如何描述每一相的状态? 在多相平衡体系中, 在不改变其相的数目的条件下, 还能有几个强度性质可以独立变动? 必须指出, 体系中每一相的容量性质(广度性质), 例如体积或质量不影响相平衡。这是因为相平衡条件是物质在各相的化学势相等, 化学势是一强度性质。例如, 在一定温度和压力下, 固态 NaCl 和 NaCl 饱和水溶液所形成的两相平衡体系, 其中饱和水溶液的平衡浓度(即 NaCl 在水中的溶解度)与固态 NaCl 的多少无关, 也与饱和水溶液的体积无关。如果在多相平衡体系中, 各相之间的界面不是刚性绝热的, 则各相的温度和压力必定相等。但各相的温度和压力相等, 不是相平衡的必要条件。若遇各相之间的界面是刚性绝热的, 则在相平衡时各相的温度和压力可以不相等。因为相平衡条件只要求物质在各相中的化学势相等, 而物质的化学势是温度、压力和组成的函数。

相律就是在平衡体系中，联系体系内相数、独立组分数、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。在不考虑重力场、电场等因素，只考虑温度和压力因素的影响下，平衡体系中相数、独立组分数和自由度之间的关系可以有下列形式：

$$f = C - \Phi + 2 \quad (7-1)$$

式(7-1)就是Gibbs相律。式中 f 表示体系的自由度， C 表示独立组分数， Φ 表示相数，2即为温度和压力两变量。

在相律的推导中应用的代数定理是， n 个方程式能限制 n 个变量。因此，确定体系状态的总变量数与关联变量的方程式数之差就是独立变量数，也就是自由度，即

自由度 = 总变量数 - 变量关系式数

设有一个多相平衡体系包含 S 种物质，分布在 Φ 个相中。对于其中某一个相，例如 α 相，除了它的物质的量 n^α 外，还必须知道温度 T^α 、压力 P^α 和摩尔分数 x_1^α 、 x_2^α 、 $\dots$ 、 x_{S-1}^α ，才能确定 α 相的状态(x 是摩尔分数，由于各组分的摩尔分数之和为1，所以只要知道 $S-1$ 个组分的摩尔分数，就能确定该相的组成)。 n^α 是广度性质，它的大小不影响相平衡。强度性质 T^α 、 P^α 和 x^α 决定 α 相的平衡状态，一共有 $(S-1)+2=S+1$ 个强度性质。此平衡体系中共有 Φ 个相，似乎需要 $\Phi(S+1)$ 个强度性质，才能确定整个多相平衡体系的状态。但由于体系处于热力学平衡状态，如果各相之间的界面不是刚性和绝热的，则必须满足下列平衡条件：

(1) 热平衡条件：各相温度相等，即

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\Phi, \text{ 共有 } (\Phi-1) \text{ 个等式}$$

(2) 力学平衡条件：各相压力相等，即

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\Phi, \text{ 共有 } (\Phi-1) \text{ 个等式}$$

(3) 相平衡条件：每种物质在各相的化学势相等，即

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \dots = \mu_1^{\phi} \\ \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} = \dots = \mu_2^{\phi} \\ \dots\dots\dots \\ \mu_s^{\alpha} = \mu_s^{\beta} = \dots = \mu_s^{\phi} \end{array} \right\} \text{共有 } S(\Phi - 1) \text{ 个等式}$$

(4) 化学平衡条件 设有 R 个独立的化学平衡, 则有 R 个关系式 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$

(5) 同一相中若有 R' 个浓度限制条件

$$\text{变量间关系式数} = S(\Phi - 1) + 2(\Phi - 1) + R + R'$$

$$f = \Phi(S + 1) - S(\Phi - 1) - 2(\Phi - 1) - R - R'$$

$$= (S - R - R') - \Phi + 2 = C - \Phi + 2 \quad (7-1)$$

这就推得相律的表达式。如果有某一组分 i 不存在于某一相 ϕ 中, 由于 $x_i^{\phi} = 0$, 故强度性质的数目减少一个。但是相平衡条件中该物质在各相化学势相等的方程式也相应地减少了一个。因此, 不论每一组分是否存在于每一个相中, (7-1) 式仍然成立。

在 (7-1) 式中的 2 是指外界条件只有温度和压力可影响体系的平衡状态, 如果我们指定了温度或指定了压力, 则 (7-1) 式应改写为

$$f^* = C - \Phi + 1 \quad (7-2)$$

式中 f^* 称为条件自由度。如果温度、压力均已指定, 则

$$f^{**} = C - \Phi$$

如果除了温度、压力以外, 还需考虑其它外界因素 (电场、磁场、……等), 假设共有 n 个因素要考虑, 则相律可写成更普遍的形式为

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

在只考虑外界因素 T 、 p 的条件下, 若除独立化学平衡限制条件 R 及浓度限制条件 (或电中性限制条件) R' 以外, 尚有其它限制条件 N 个时, 有一个限制条件, 独立变数就减少一个, 则相律形式为

$$f = C - \Phi + 2 - N$$

例题1 碳酸钠与水可组成下列几种化合物: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(1) 试说明在101325Pa下, 与碳酸钠水溶液和冰共存的含水盐最多可以有几种?

(2) 试说明在30℃时, 可与水蒸气平衡共存的含水盐最多可有几种?

解 此体系由 Na_2CO_3 及 H_2O 构成, $S = 2$ 。虽然可有多种固体含水盐存在, 但每形成一种含水盐, 物种数增加1的同时, 增加1个化学平衡关系式, 因此独立组分数仍为2。

(1) 指定101325Pa下, 相律变为

$$f^* = C - \Phi + 1 = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi$$

相数最多时自由度最少, $f^* = 0$ 时 $\Phi = 3$ 。因此, 与 Na_2CO_3 水溶液及冰共存的含水盐最多只能有一种。

(2) 指定30℃时, 相律变为

$$f^* = C - \Phi + 1 = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi$$

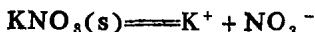
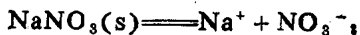
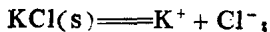
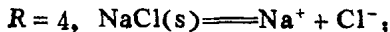
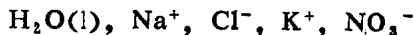
$f^* = 0$ 时, $\Phi = 3$ 。因此, 与水蒸气共存的含水盐最多可有两种。

例题2 求下列情况下体系的独立组分数及自由度。

(1) 固体 NaCl 、 KCl 、 NaNO_3 、 KNO_3 的混合物与水振荡直达平衡;

(2) 固体 NaCl 和 KNO_3 与水振荡直达平衡。

解 (1) $S = 9$, $\text{NaCl}(s)$, $\text{KCl}(s)$, $\text{NaNO}_3(s)$, $\text{KNO}_3(s)$



$$R' = 1, [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+], \text{电中性},$$

$$C = S - R - R' = 9 - 4 - 1 = 4, \Phi = 5, f = 4 - 5 + 2 = 1$$

(2) $S = 7$, NaCl(s) ; $\text{KNO}_3(\text{s})$; $\text{H}_2\text{O(l)}$; Na^+ ; Cl^- ; K^+ ; NO_3^- 。

$R = 2$, $\text{NaCl(s)} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{KNO}_3(\text{s}) = \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$

$R' = 2$, $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$; $[\text{K}^+] = [\text{NO}_3^-]$;

$[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$ 。

这三个浓度限制条件中, 独立的只有两个, 故 $R' = 2$ 。 $C = S - R - R' = 7 - 2 - 2 = 3$, $\Phi = 3$, $f = 3 - 3 + 2 = 2$ 。

§ 7—3 单组分体系 One-Component Systems

单组分体系就是由纯物质所组成的体系。如果体系内没有化学反应发生, 则对于这种体系, $C = 1$, 根据相律

$$f = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

可能有下列三种平衡体系:

$\Phi = 1$, $f = 2$, 称为双变量体系

$\Phi = 2$, $f = 1$, 称为单变量体系

$\Phi = 3$, $f = 0$, 称为无变量体系

由此可知, 单组分体系最多只能有三个相平衡共存, 而自由度最多等于2。因此, 常取压力 p 和温度 T 两个独立变数作为坐标, 绘制成平面图来表示体系的相平衡状态(广度性质除外)。这种状态图称为相图(phase diagram), 在相图上每一个点代表一定的 T 和 p , 以此点来描述单组分体系的任一平衡状态(不考虑相中物质的量)。

纯水的 $p \sim T$ 相图如图7—1所示。图中单相区内, 自由度为2, 必须用 p 和 T 两个变数来确定体系的状态。图中曲线表示有两个相平衡共存, 自由度为1; 确定了 T , p 亦随之而定, 才能保持两相平衡共存。例如, 在气液两相平衡体系中, 我们可以沿着