

Д. А. ПЕТРОВ

三元系

科学出版社

三元系

Д. А. Петров 著

胡方华等译

科学出版社

Д. А. ПЕТРОВ
ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ
Издательство Академии Наук СССР
Москва 1953

內 容 介 紹

本書列举了 50 多种不同的三元状态圖及 20 多种二元状态圖, 对每一种类型的状态圖都作了詳細的描述及細緻的理論分析。

先說明单元系及多元系的热力学平衡条件, 以后对二元系的各种类型状态圖作了介紹, 最后以絕大部分篇幅叙述三元系。

在单元系一篇中, 共介紹了下列各种类型的状态圖: 两相平衡, 三相共晶平衡, 三相包晶平衡, 四相共晶平衡, 四相包晶平衡, 一組元形成多种晶型, 共析平衡, 包析平衡, 液体間作有限溶解, 各組元間形成化合物, 同分熔化合物, 异分熔化合物等。

参加本書翻譯工作的有胡方华、林肇琦、倪珪如、于世謙、刘灵清等。

三 元 系

Д. А. Петров 著

胡 方 华 等 譯

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华書店总經售

1958 年 7 月第 1 版 書号: I245 印张: 17 2/9

1958 年 7 月第一次印刷 * 开本: 787×1092 1/18

(京) 0001—1,855 字数: 338,000

定价: (10) 2.70 元

目 录

序 言.....	1
----------	---

第 一 篇

通 論

第 一 章 单元系的热力学平衡条件.....	3
第 二 章 n 元系的热力学平衡条件.....	11

第 二 篇

二 元 系

第 三 章 二元系的两相平衡.....	23
液体和固体溶液間的两相平衡.....	23
固体溶液間的两相平衡.....	26
第 四 章 二元系的三相平衡.....	29
共晶平衡 $l \rightleftharpoons \alpha + \beta$	29
包晶平衡 $l + \alpha \rightleftharpoons \beta$	33
第 五 章 組元間形成两种或多种晶型.....	36
只有一种晶型与液体發生平衡.....	36
某一組元的两种晶型都与液体發生平衡.....	41
第 六 章 液体状态的有限溶解度.....	45
偏晶平衡 $l_1 \rightleftharpoons l_2 + \alpha$	46
合晶平衡 $l_1 + l_2 \rightleftharpoons \alpha$	49
第 七 章 組元間形成化合物.....	51

第 三 篇

三 元 系

第 八 章 三元系中的两相平衡.....	55
三元系中液体与固体溶液間的两相平衡.....	55

(00721

	其他具有連續固体溶液的状态圖的可能类型	64
	三元系中固体溶液間的两相平衡	69
第九章	三元系中的三相平衡	79
	共晶平衡 $\mathcal{N} \rightleftharpoons \alpha + \beta$	79
	(一) 一組二元系中發生共晶的溶解度裂隙	79
	(二) 兩組二元系中都發生共晶的溶解度裂隙	92
	包晶平衡 $\mathcal{N} + \beta \rightleftharpoons \alpha$	99
	(一) 一組二元系中發生包晶的溶解度裂隙	99
	(二) 兩組二元系中都發生包晶的溶解度裂隙	109
	三元系中共晶平衡向包晶平衡过渡的可能性	114
	(一) 关于三元系內由液体析出的固态两相混合物的組成。	
	确定三元系內三相轉变性質的切綫定則	117
	(二) 由一組二元系中的共晶平衡向另一組二元系中的包晶平衡的連續过渡	119
	(三) 只一組二元系中共晶溶解度裂隙时共晶平衡向包晶平衡的連續过渡	125
	固体溶液間的三相平衡	137
第十章	三元系中的四相平衡	149
	共晶平衡 $\mathcal{N} \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$	150
	(一) 所有三种組元都形成固体溶液	150
	(二) 某一种組元不形成固体溶液	167
	(三) 两种組元不形成固体溶液	175
	(四) 諸組元中沒有一个能形成固体溶液	178
	关于集中在三元状态圖截面中某一点的綫数	181
	包晶平衡 $\mathcal{N} + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$	183
	(一) 發生在四相平衡之前的两个三相平衡都是包晶平衡	183
	(二) 發生在四相平衡之前的各三相平衡中有一个是共晶的	197
	(三) 發生在四相平衡之前的两个三相平衡都是共晶的	201
	包晶平衡 $\mathcal{N} + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$	204
第十一章	諸組元形成两个或数个晶型	216
	某一組元的两种晶型間的两相平衡 $\beta \rightleftharpoons \alpha$	216

三相共析平衡 $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$	218
三相包析平衡 $\beta + \gamma \rightleftharpoons \alpha$	220
共析平衡向包析平衡的連續过渡	222
三相平衡 $\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$ 向三相平衡 $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ 的連續过渡	222
由开放的 α -区域向封閉的 α -区域的連續过渡	226
四相包晶平衡 $\alpha + \beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$	240
四相包析平衡 $\alpha + \delta \rightleftharpoons \beta + \gamma$	250
第十二章 液体状态的有限溶解度	257
(一) 两个二元系中都發生液体的分層	257
(二) 只一个二元系中發生液体的分層	268
第十三章 諸組元間形成化合物	272
同分熔化的化合物	272
(一) 二元化合物	272
(二) 三元化合物	281
异分熔化的化合物	284
(一) 二元化合物	284
(二) 三元化合物	295
关于具同分熔化及异分熔化化合物的状态圖的总观察	301
参考文献	302
中俄名詞对照表	303

序 言

状态圖是现代物理化学家在实验工作中的有力工具,它反映出由于化学組成、温度以及压力的变化而引起的物質結構及性質的改变。现代,状态圖在探求新的化合物、合金、耐火材料以及研究自然界的富源中所起的作用都是有莫大价值的。状态圖可以应用在各种不同的科学和技术领域中,并且能促使各种实际問題和理論問題获得解决。

关于状态圖,Н. С. 庫尔納科夫 (Курнаков) 曾作出下列評語¹⁾:“化学由于化学圖而获得了国际的几何語言,这种語言与化学符号的語言相似,而应用的范围却更为广泛,因为它不仅与一定的化合物有关,还包括所有的化学变化。”又說:“化学作用过程的所有情节,例如,新相和一定的化合物的出現,液体溶液和固体溶液的形成,都可以借由面、線和点所构成的几何复合形准确而一定地反映出来,这种几何复合形就构成了化学圖。”

找出圖中各独立单元間的联系規律,可以使化学圖語言具有严整的系統。由于这样,当为研究化学問題而閱讀状态圖或应用状态圖时就不会因为外表上的复杂性而感到困难。

本書致力于化学圖的分析和基本的二元及三元状态圖的討論。

本書特別注意各組元能彼此互溶而形成固体溶液的体系的分析,因为它在研究金屬体系时有很重要的意义。本書所选材料的性質及配置次序主要都由此确定。首先討論各組元在固态时可以無限互溶的体系。然后討論由于二相溶解度裂隙及其他情况的引入而漸趋复杂的体系。

也特別注意各組元具有不止一种晶型(多晶型轉变)的体系。

我們沒有討論气相对于平衡的影响,也就是只討論凝聚体系。

書中全部材料分成篇幅不等的三篇。第一篇研究化学体系中热力学平衡的一般条件;确定体系的状态圖与性質圖間的联系。

第二篇討論二元系。首先討論具有連續固体溶液的体系中的两相平衡及具有由一种固体溶液分解为两种新的固体溶液的分解反应的体系中的两相平衡。其次討論

¹⁾ Н. С. Курнаков. Введение в Физико-химический (原文为 химико-физический, 恐誤——譯者) анализ. Изд-во АН СССР, 1940, стр. 83.

具有共晶转变和包晶转变的体系中的三相平衡；再次讨论各组分具有不同晶型的体系；最后，讨论各组分间形成化合物以及在液态中也具有有限溶解度的体系。

本书中最主要的第三篇讨论三元系。这一部分也从只具有两相平衡的体系开始讨论。然后研究共晶和包晶的三相平衡以及这两种平衡在三元系中的相互转化。很大一部分篇幅用来叙述四相平衡。讨论了液体与固体间的四相平衡的所有可能的三种情况，确定出其间存在着的规律性联系。详细地讨论了各组分具有多晶型转变，具有二元及三元化合物以及在液态时具有有限溶解度的诸体系。

本书在材料的选择和叙述方面，想必不可避免地有不够的地方，如蒙指出，作者将十分乐意地接受。

作者对 A. A. 布赫诺夫 (Буханов) 同志在准备付印稿上，特别是在图纸方面的帮助，以及 B. Я. 安诺索夫 (Аносов) 和 С. М. 沃罗诺夫 (Воронов) 教授对稿子的严格审查表示很深的谢意。

书中所讨论的许多有研究性的问题，在很大程度上是可以进行辩论的，作者在苏联科学院无机化学及普通化学研究所以及全苏航空材料研究所讲授三元系时都曾发生过这种辩论。在这些辩论中，B. И. 米海耶娃 (Михеева)、B. A. 伊万诺夫 (Иванов) 及 B. A. 列凡诺夫 (Леванов) 的问题提得特别尖锐，这尖锐正有助于这些问题的集体讨论和阐明。

Д. А. 彼得罗夫 (Петров)

第一篇 通 論

第 一 章

单元系的热力学平衡条件

热力学的条件 $(d\zeta)_{t,p} \leq 0$ 表示在恒温恒压下, 体系中只能發生使其热力学势 ζ 减低的变化, 并且当热力学势和無限接近于所討論的状态的值相比較具有最小值时, 体系将达到平衡状态。

因此, 当 t 和 p = 常数时, 方程

$$(d\zeta)_{t,p} = 0 \quad (1)$$

是体系的平衡条件。

如果在恒温恒压下, 体系中發生了导向热力学势减低的变化, 則此体系不处于平衡状态, 并且这种变化是不可逆的。如果不發生这种变化, 即体系处于仅能發生可逆变化的条件下, 当温度与压力發生改变时, 体系的平衡也能同样地保持住。

在这种情况下

$$d\zeta = -\eta dt + v dp, \quad (2)$$

其中 η 和 v 是体系的熵和体积。

在此方程中, 热力学势只被認為是体系的两个独立变数: 温度和压力的函数, 即

$$\zeta = \varphi(t, p). \quad (3)$$

因为热力学势是体系的状态函数, 所以 $d\zeta$ 是全微分, 由(3)式可得

$$d\zeta = \left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_p dt + \left(\frac{d\zeta}{dp}\right)_t dp. \quad (4)$$

比較(2)和(4), 可得

$$-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_p = \eta, \quad (5)$$

$$\left(\frac{d\zeta}{dp}\right)_t = v. \quad (6)$$

方程(2) 或 (3) 只能够直接用以討論最簡單的体系, 即由同一种物質的各相或各状态所組成的体系。

1) 单元系的单相平衡

一切物理上均一的物体都是最简单体系的例子。这样的物体的状态由方程 (3)

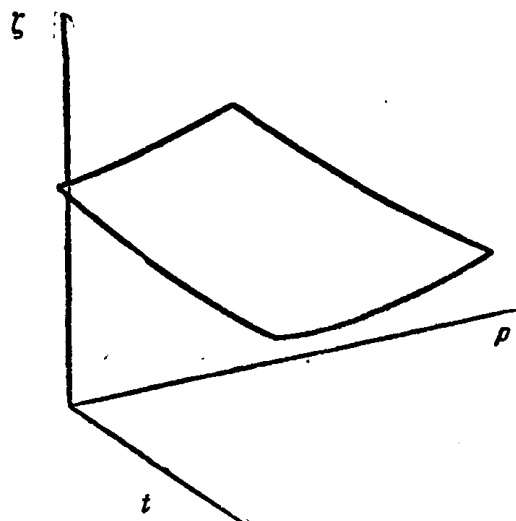


圖 1 均一物質的热力学势面

中的两个独立变数 t 和 p 来决定。

在 ζ, t, p 的坐标系中此方程代表某一个面(圖 1), 也就是二度的几何元, 这元的度数决定于决定物体状态的独立变数的数目。

三个坐标 ζ, t 和 p 都具有定值的每一种物体状态, 都相当于热力学势面上的一点。反过来, 这面上的每一个点都相当于物体的一定状态, 即一定的 ζ, t 和 p 值。

按照方程 (5) 和 (6), 面上的每一点也各相当于一定的 η 和 v 值。这些量是热力学势的偏微导数, 因而也是在所討論的那一点上

与 ζ 面相切的平面的傾斜角的正切, 此时 η 由 ζ, t 平面 (即 $p = \text{常数}$ 时) 来量度 (圖 1), v 則由 ζ, p 平面 (即 $t = \text{常数}$ 时) 来量度。

因此, 热力学势圖指出了方程 (2) 中所有 5 个变量的值。

也应当指出 (这个原理在討論中未引入), 切面在 ζ 軸上的截距值就表示由切点所决定的那一个状态的能量值。

2) 单元系的二相平衡

一切物理上均一的物体在一定条件下都可从一种聚集状态轉变为另一种聚集状态。例如固体的熔融和升华, 液体的蒸發等是。同样, 固态物質还能进行多晶轉变。在轉变時間內, 体系由处于不同状态 (相) 的同种物質的两个互相接触部分所构成。

对每一个相來說, 方程 (3) 是正确的, 然而在轉变的時間內, 体系的状态系决定于下述两个方程:

$$\begin{aligned}\zeta' &= \varphi'(t, p); \\ \zeta'' &= \varphi''(t, p).\end{aligned}\tag{7}$$

現在来确定这一体系的平衡条件, 即在恒温恒压下, 两相的 ζ' 和 ζ'' 值彼此間的关系。

在一般情況下, 應該認為它們是不同的。設 $\zeta' > \zeta''$ 。显然, 当第一相中若干物質

轉入第二相时,体系的 $\zeta = \zeta' + \zeta''$ 值减少,因而 $d\zeta < 0$ 。在恒温恒压下使热力学势减少的变化可以自发地进行;因此可以假定所有的第一种相能完全转变为第二种相。在相反的情况下,即 $\zeta' < \zeta''$,所有的第二种相将完全转变为第一种相。

所以,如果 $\zeta' \neq \zeta''$,则在体系中不可逆地进行着一相转向另一相的转变,由于过程伴随着热力学势的减少,直到转变完成以前,是不会达到平衡的。由此可知同一物质组成的两种互相接触的相的平衡条件,是它们的热力学势相等,即

$$\zeta' = \zeta'' \quad (8)$$

现在可以把(7)式写成

$$\begin{aligned} \zeta &= \varphi'(t, p); \\ \zeta &= \varphi''(t, p). \end{aligned} \quad (9)$$

因此,由同一物质组成的二相体系的状态决定于两个含三个未知数的方程,三个未知数中只有一个是独立变量。

与上述三个坐标联系着的两个方程的总合决定了在 ζ, t, p 空间坐标中的某一根线,即相当于只具有一个独立变量的一度几何元。这根线是两个面(图2)的交线,这两个面决定着式(7)所表示的体系的各个相的状态。

联解这两个方程,从两个方程中消去 ζ ,得到

$$\Phi(t, p) = 0.$$

上式是柱形表面(图2),在它上面有 ζ' 和 ζ'' 面的相交曲线。这个面和热力学势图 t, p 平面相交,形成 $a_1'a_2'$ 线,这条线在坐标系 ζ, t, p 中的位置由下述两方程来决定:

$$\begin{aligned} \Phi(t, p) &= 0; \\ \zeta &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

该线在平面坐标 t, p 中的位置被方程

$$p = f(t) \quad (10a)$$

或同样地,被

$$t = f'(p)$$

所决定。

这条线同时还是 ζ' 和 ζ'' 两面的交线在 t, p 平面上的投影,这一点就指出了它由热力学势图所构成的根据。

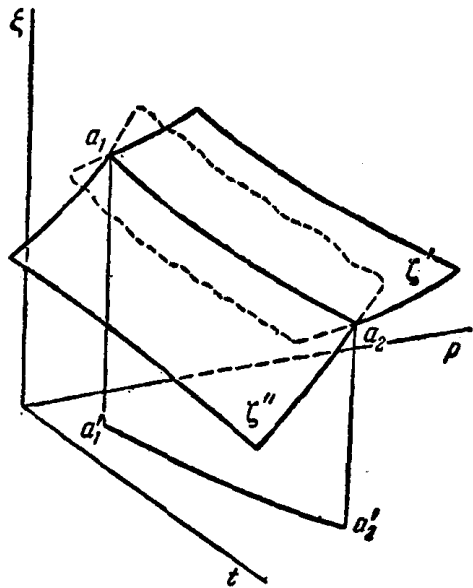


图2 同一物质呈现两种状态(相)时的热力学势面

3) 单元系的三相平衡

最后, 我們来討論物質的三种不同状态(相)共存时的情况。同时处于气相、液相和固相的物質可以作为这种体系的例子。

对每一个相來說, 方程(3)仍然正确, 但是現在体系的状态則决定于三个方程:

$$\begin{aligned} 1) \quad \zeta' &= \varphi'(t, p); \\ 2) \quad \zeta'' &= \varphi''(t, p); \\ 3) \quad \zeta''' &= \varphi'''(t, p). \end{aligned} \quad (11)$$

在恒温恒压下, 对于所有共存的三相的平衡, 即对于三相平衡, 其中至少必須有两相处于平衡, 这点由前述情况就可以清楚了。

假設处于平衡的两相是 1 和 2, 即 $\zeta' = \zeta''$, 而 1 和 3 不处于平衡。

显然, 此时 $\zeta' > \zeta'''$ 或 $\zeta''' > \zeta'$ 。然而在第一种情况下第一相将不可逆地轉变为第三相, 而在第二种情况下則正相反, 即 $d\zeta < 0$ 。因此, 体系将不产生平衡, 这就是說, 應該是 $\zeta' = \zeta'''$ 。

方程

$$\zeta' = \zeta'', \quad \zeta' = \zeta'''$$

是同一物質的三个共存相的平衡条件, 因为如果上二等式成立, 那么, 显然 $\zeta'' = \zeta'''$ 。

所以, 代替(11)可以写成

$$\begin{aligned} \zeta &= \varphi'(t, p); \\ \zeta &= \varphi''(t, p); \\ \zeta &= \varphi'''(t, p). \end{aligned} \quad (12)$$

具有三个未知数的这三个方程的总合决定了組成不变的物質的三相的状态。三个未知数中沒有一个是独立的, 所以由这三个方程可得出完全固定的解。

物質以三相形式存在的区域, 被空間坐标 ζ, t, p 中的一点限制着, 就是說, 几何元是零变量的。这个点(圖 3 上的 a 点)是三个面的交点, 而每一个面則决定着三相体系中某一个相的状态, 該三相体系則由方程(11)来表示。

下列三对方程[从(12)得出]是这些表面的三条交線, 它們也是体系处于二相平衡时的状态方程:

$$\begin{aligned} \zeta &= \varphi'(t, p); \quad \zeta = \varphi''(t, p); \\ \zeta &= \varphi'(t, p); \quad \zeta = \varphi'''(t, p); \\ \zeta &= \varphi''(t, p); \quad \zeta = \varphi'''(t, p). \end{aligned} \quad (13)$$

成对地联解方程 (13), 则导出下列三个方程:

$$\begin{aligned}\Phi'(t, p) &= 0; \\ \Phi''(t, p) &= 0; \\ \Phi'''(t, p) &= 0.\end{aligned}\quad (14)$$

其中每一个式子都是一个柱形面 (圖 3), 柱形面上具有和 $\zeta', \zeta'', \zeta'''$ 面相交的对应曲線。

这三个柱形面和热力学势圖上的 t, p 平面相交而形成了三根線, 这三根線在坐标系 ζ, t, p 上的位置由下述三对方程来决定:

$$\begin{aligned}\Phi'(t, p) &= 0, & \zeta &= 0; \\ \Phi''(t, p) &= 0, & \zeta &= 0; \\ \Phi'''(t, p) &= 0, & \zeta &= 0.\end{aligned}$$

这些線在平面坐标 t, p 上的位置由下列方程

$$p = f'(t); \quad p = f''(t); \quad p = f'''(t)$$

或同样地由

$$t = f'_1(p); \quad t = f''_1(p); \quad t = f'''_1(p)$$

来决定。

这些線同时也是 $\zeta', \zeta'', \zeta'''$ 各表面的交線在 t, p 平面上的投影。

4) 单元系状态圖及其与热力学势圖的关系

我們从坐标系 ζ, t, p 中取出 t, p 平面, 此平面上具有柱形面与它相交而形成的諸曲線 (圖 4)。

这个圖在研究化学体系的状态时有独立的意义。它表示出函数 ζ 的独立变数 t 和 p 間的关系, 即表示出决定体系状态的两种变数間的关系。单独地研究它时不能得出体系状态改变时函数 ζ 本身的变化特性的确切概念。然而这种圖 (其实称为状态圖) 和热力学势圖之間的关系是十分明显的。

像我們前面所看到的一样地分析一下, 这种关系就由下列形式的函数关系确定

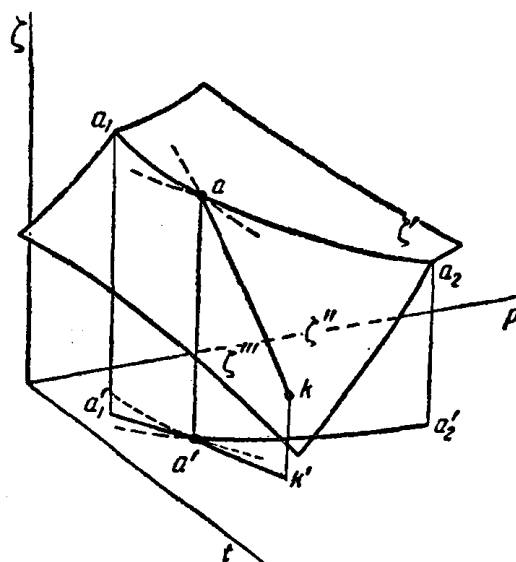


圖 3 处于三种状态(相)的同一物質的热力学势面

出来。

$$\zeta = \varphi(t, p).$$

状态圖能表达出独立变量 t 和 p 間的关系，热力学势圖則表达出該函数本身和它的变数間的关系。

这种关系可以这样几何地建立起来：以 t, p 坐标系表示状态圖，以 ζ, t, p 坐标系表示热力学势圖。

Φ_1, Φ_2, Φ_3 各相存在于状态圖中的区域，即单相区域，是 t, p 平面的一部分，也相当于热力学势圖上的表面。 Φ_1 和 Φ_2 ； Φ_1 和 Φ_3 ； Φ_2 和 Φ_3 各相成对地共存的線，即状态圖中的两相線，相当于 ζ' 和 ζ'' ， ζ' 和 ζ''' ， ζ'' 和 ζ''' 面在 ζ, t, p 圖中的交線，这些線表示两相平衡中两相的热力学势相等。 Φ_1, Φ_2 和 Φ_3 三相的共存点，即状态圖中的三相点，相当于 ζ, t, p 圖中 $\zeta', \zeta'', \zeta'''$ 三相面的交点，在这点上，所有三相的热力学势都相同。

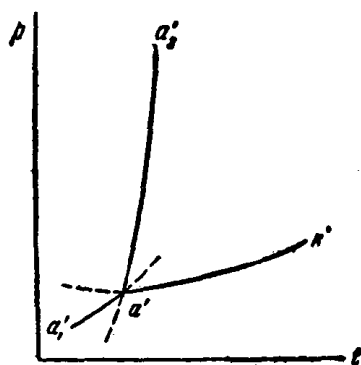


圖 4 均一物質的状态圖

单相平衡、两相平衡和三相平衡的几何元的量綱(度数)在两圖中(圖 3 和圖 4)都一样。

热力学势、温度和压力是化学体系的性質。从数学观点看，这些性質随便选那个出来作为体系的独立变数都是沒有区别的。然而从物理观点看，选择那些最容易測量得准确或者能够測量出来的性質作为独立的变数是合理的。当研究化学体系时，通常要測量它的温度和压力，因此温度及压力就作为状态圖的坐标。这些量常常称为体系的平衡因子。体系的其他特性，像热力学势、体积、导电度等，通常作为体系的性質。

在这种意义上，对于单元系來說，热力学势圖是关于温度和压力的性質圖。

5) 容 积 圖

任何其他性質与体系的平衡因子間的关系都可以用类似的圖来表示。对比容來說，我們可用下述形式的函数来代替式(11)：

$$v' = \Phi'(t, p);$$

$$v'' = \Phi''(t, p);$$

$$v''' = \Phi'''(t, p),$$

这些函数决定了构成所討論体系的三个相的体积随 t 和 p 变化而变化的关系。

圖 5 是单元系的气相、液相和固相的比容变化的原理圖。我們不討論該圖的原

理(关于这方面,可以参阅 A. Б. 姆罗德谢耶夫斯基 (Млодзеевский) 的著作¹⁾, 只谈该图的描画法。

和热力学势图一样, 容积图的每一相各相当于一个相应的表面。其区别仅在于: 容积图中的界线 $s''s$ 和 $d''d$, $s's$ 和 $l'l$, kl 和 kd 不是两个面的公共线, 而是坐标空间中的分界线, 因此各个线间的垂直平面 $s''sdd''$, $s'sll'$, $klld$ 是固体+蒸气, 固体+液体, 液体+蒸气的两相混合物的容积表面。在这些面上的垂直线是等温等压线, 也就是所谓连接容积界线的共轭点的连线。关于连线的性质, 我们将在 27 页上详细说明。

热力学势图中的三相点 a (图 3) 相当于容积图中的三个独立点 s, l 和 d , 这三个点相当于共存的三个相的不同的比容值。

和热力学势图一样, 在临界点 k 的外面, 蒸气表面和液相表面彼此间可以连续地互相转变。

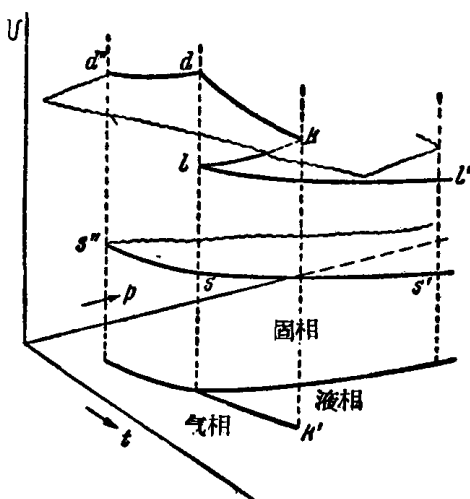


图 5 处于三态的均一物质的比容图

应当指出, 与 ζ, t, p 图中的 t, p 平面 (图 3) 一样, 在 v, p, t 图 (图 5) 中, t, p 平面也能同样确切地给出变量 t 和 p 间的关系。

图 3 和图 5 的基底具有同样的状态图 (图 4)。

6) 体系的性质图和状态图间的关系

总括起来可以说状态图是性质图的基础, 对单元系来说, 这性质是温度和压力的函数。换句话说, 就是在一般情况下, 当温度和压力变化时, 体系中任一相的性质将沿着某一表面连续地变化, 这表面的边界是体系中该相和另一相处于平衡状态的线, 而这些线的端点也就是相当于体系中三相平衡的点。

研究了单元系任一性质的变化和温度、压力的变化间的关系及性质图, 我们就可以得到体系的状态图。相反地, 知道了状态图或用不能直接得出体系性质的数值的方法 (描画出冷却或加热曲线, 研究固相的显微组织等) 来研究, 就可以根据已经被研究过的另一个相似的体系的性质的变化情形得出近似的定性的关于这一体系的还没研究过的性质的变化的概念。

1) A. Б. Млодзеевский. Термодинамика и теория фаз. М., ГИЗ, 1922, 85 页和后面。

在一方面,同一体系的各种性質圖間有此種联系,而在另一方面,体系的性質圖,特别是热力学勢圖,和它的状态圖間也有此種联系。

分析了体系的各种性質間的联系,可以建立起下列关系式:

$$\sigma = F(t, p),$$

此处函数 σ 表示相的热力学勢、容积或其他性質,而符号 F 則表示該性質和变数 t, p 間的关系。

当 $\sigma=0$ 时(說明見 7 頁), 方程

$$F(t, p) = 0$$

表示自变数 t 和 p 間的分析关系式, 这就是状态圖。

在体系的两相和三相边界上的各相的性質可能是一致的。在这种情况下得到的性質圖与热力学勢圖(圖 3)相似。如果在这些边界上各相的性質不同,則得到与体积圖(圖 5)相似的圖。

第二章

n 元系的热力学平衡条件

1) n 元相的热力学势的确定

方程

$$d\zeta = -\eta dt + v dp \quad (2)$$

和

$$\zeta = \varphi(t, p) \quad (3)$$

适用于讨论最简单的体系, 这类体系是组成不变的物质, 并且它的状态可以只借两个独立变量, 温度和压力来决定。

当讨论更复杂的(化学的)、由两种或几种不同物质组成的体系时, 我们应该在这些方程中引入新的独立变数, 即物质的质量, 因为在这类体系中物质从体系的一个均匀部分(或相)进入其他部分时可能使状态改变。

设某均匀体系含有质量为 $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ 的物质或组元 $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$ 。在一般情况下, 此时热力学势不只是温度和压力的函数[(3)中则如此], 而呈更复杂的函数形式:

$$\zeta = \varphi(t, p, m_1, m_2, m_3, \dots, m_n). \quad (15)$$

我们规定以后称这样的物质为体系的组元, 它们的质量可以表示体系的组成。但并不是构成该体系的所有物质都能满足这些条件。

例如, 若把硫酸和水或者三氧化硫和水作为硫酸的水溶液的组元, 则溶液的组成所能发生的改变都可以同样地很好地被表示出来。然而在此例中不能用化学元素——硫、氧和氢作为组元, 因为它们在溶液中的量不是独立变数, 而是以一定的比例结合成 H_2SO_4 和 H_2O 等物质的。

我们向体系中加入质量为 dm_1 的第一组元 s_1 , 并且保持体系的温度和压力不变, 同时一切其他组元的质量也不变。显然, 此时体系的热力学势的增加为:

$$(d\zeta)_{t, p, m_2, m_3, \dots} = \left(\frac{d\zeta}{dm_1} \right)_{t, p, m_2, m_3, \dots} dm_1.$$

同样地考察第二、第三以及其他组元, 我们可以发现在恒温恒压下增加质量为 $dm_1, dm_2, dm_3, \dots$ 的组元 $s_1, s_2, s_3, \dots$ 时, 体系的热力学势的总变化可用下值表示: