

相律及其应用

下册

亞历山大·芬德利原著

第九版

A.N.坎貝爾改編
N.O.司密斯

孫浩譯

中国工业出版社



本书是根据亚历山大·芬德利(Alexander Findlay)原著, A. N.坎贝尔(Campbell)及N. O. 司密斯(Smith)改編的1951年第九版翻譯而成。

本书采取了一种完全非数学化的講解方式來討論相律和相律的应用，避免了复杂烦瑣的数学公式推导，而用清晰的文字将相律的基础原則尽量阐述清楚，并且表明这些原則在平衡分类生产和研究上的应用。

本书在論述方面尽力作得浅易，使刚开始学化学平衡的学生都能领会，同时設法把学生引导到一个較高阶段，以便能閱讀更深的同类著作。

本书分上下两册出版，上册已經由原化工出版社第三次印刷出版；下册內容为：固相、液相与气相的共存，动态异构体与假二元系統；三組份系統中，A. 只含液相的系統，B. 只由液相与蒸气相組成的系統，C. 仅包含固相和液相的系統，以及含水系統；平衡图的实际应用；四組份系統；五組份系統和六組份系統，都尽力以浅易的講解方式詳加闡述。同时在附录 I 中叙述了某些热力学推导法及附录 II 中叙述了二元固-液平衡的测定。

本书可作化学、化工、冶金及地質等大专师生的数学参考书，也可供作以上各专业的实际工作人員参考之用。

ALEXANDER FINDLAY
NINTH EDITION
A. N. CAMPBELL, N. O. SMITH
THE PHASE RULE
AND ITS APPLICATIONS
DOVER PUBLICATIONS, INC.

* * *

相律及其应用

下册

第九版

源 浩 譯

*

化工部图书編輯室編輯(北京安定門外和平北路四号樓)

中国工业出版社出版(北京崇文門內大街110号)

(北京市书刊出版事业許可證出字第110号)

中国工业出版社第五印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168¹/32·印张6⁵/16·字数167,000

1962年2月北京第一版·1962年2月北京第一次印刷

印数0001—4,620·定价(10-8)1.30元

*

统一书号：15165·1001(化工-79)

下册 目录

第十一章 E. 固相、液相与气相的共存 (1)

- I. 只有一个组份是挥发性的(1) 压力-温度-浓度模型(1) 四相点的变化(1) 压力-温度平面图(4) 固体-溶液-蒸气系统的蒸气压(4) 其它单变度系统(5) 双变度系统(6) 溶解(6) 由蒸发来分离盐(6) 硫酸钠-水系统(7) 碘化钾与二氧化硫(10)
- II. 两个组份都是挥发性的(12) 概述(12) 碘与氯(13) 浓度-温度图(13) 压力-温度图(13*) 组份的分压与蒸气相的组成(14) 双变度系统(14) 广义的 p、t、x 模型(12) 苯胺与二氧化硫的压力-温度-组成模型(19)
- III. 存在或不存在固相时, 二元系统内的临界现象(14), (20)

第十二章 动态异构体与假二元系统 (25)

- 温度-浓度图(26) 不稳定形式到稳定形式的转变(29) 例子-苯
醚(30) 乙醛与三聚乙醛(31) 硫、硫的熔点(32)

第四编 三组份系统

第十三章 概述、图解表示法 (37)

第十四章 A. 只含液相的系统 (41)

- I. 三个组份只形成一对部分混溶液体(41) 退减溶度(45) 温度的影响(45)
- II. 三个组份能形成两对部分混溶液体(47)
- III. 三个组份形成三对部分混溶液体(49)

第十五章 B. 只由液相与蒸气相组成的系统 (52)

- I. 只含一个液相的系统 (52) (a) 三个二元系统中, 无一个二元系统具有最高或最低沸点(52) (b) 三个二元系统之一, 表现有一个最高沸点(56) (e) 三个二元系统中之二显示有最低沸点(58) (d) 所有三个二元系统与三元系统均显示有最低沸点(59)

- II. 具有多于一个液相的系统(61)

第十六章 C. 仅包含固相和液相的系统 (67)

- I. 固相就是各纯组份(67)
- II. 能形成一种同成分熔化的二元化合物(72)
- III. 能形成一种同成分熔化的三元化合物(75)

(182) (i)組份都只是固相(183) (ii)二元化合物以固相存在
(184) (iii)同成分熔化的三元化合物是固相(186)

- II. 固溶体的形成(187) (a)双組份系統(187) (i)固体組份可按所有比例形成固溶体(187) 类型 I 所有混合物的凝固点在两个組份的凝固点之間(187) 类型 II 凝固点曲綫呈現出一个最高点(188) 类型 III 凝固点的連續曲綫呈現出一个最低点(188)
(ii)固体組份形成有限度的固溶体(188) 类型 IV 凝固曲綫呈現出一个轉換点(188) 类型 V 凝固曲綫有一低共熔点(190)
(b)三組份系統(190)

附 錄 II

二元固-液平衡的測定 (192)

熱分析法(192) 所应用的冷却曲綫类型(194) (a)自由冷却(194)

(b)漸次冷却(194) 固溶体的形成(194) 初熔点-熔点法(195) 淬火法(196) 等溫法(197)

第十一章

E. 固相、液相与气相的共存

I. 只有一个组份是挥发性的

压力-温度-浓度模型 由于在二元系統內有三个变量，即溫度、压力与浓度，所以要全面并同时表达出这三个变量便需要有三个軸，也就是固体模型。图77 A中画出了一个固体模型，模型表达了水与一不形成水化物非挥发性盐的情况。綫BC、BD与BO都在这个固体模型的背面，实际上它們各自是水的蒸气压力曲綫，熔点曲綫与升华曲綫。因此，点B是水的三相点。同样FH与FG是盐的蒸气压曲綫和熔点曲綫，所以F是它的三相点，由于假定盐不挥发，这个点在蒸气压为零处。为了明确起见我們也画出了 FH曲綫，但是实际上，也因为盐的非挥发性，这条曲綫会多少与固体模型邊緣重合。在这个固体模型里，我們照常把点对应于无变度的，綫对应于单变度的，而曲面对应于双变度的情况。由此可见，每个面都代表两个平衡相的共存，每个空間曲綫都代表三相共存，而每个点（模型內）代表四相共存。这些相的本性在图上被充分地說明。图中只有一个无变度点，即点A，它表示出四相；盐，冰，溶液与蒸气共存的条件，这种点叫做四相点（參看一元系統的三相点）。它也是一个低共熔点（見上册第104~105頁）。假如依次消除这四个相中一个相，那么便可得到 $4C_3 = 4$ 个单变度性质的系統，每一个都相当于三相平衡。图中綫AB、AMF与AE 表出这四种平衡中的三个，这些曲綫并被妥善的标明。

四相点的变化 由于无变度系統、固体溶剂-溶質-溶液-蒸气只能在一确定的溫度存在，所以加热或去热必定会引起一相的消失，而系統成为单变度的。只要四个相都存在，溫度、压力和溶液里組分的浓度就必需保持恒定。因此，加热到系統或自系統去热时，系統內便有相互抵偿的变化发生，并依此以保持系統的条件。

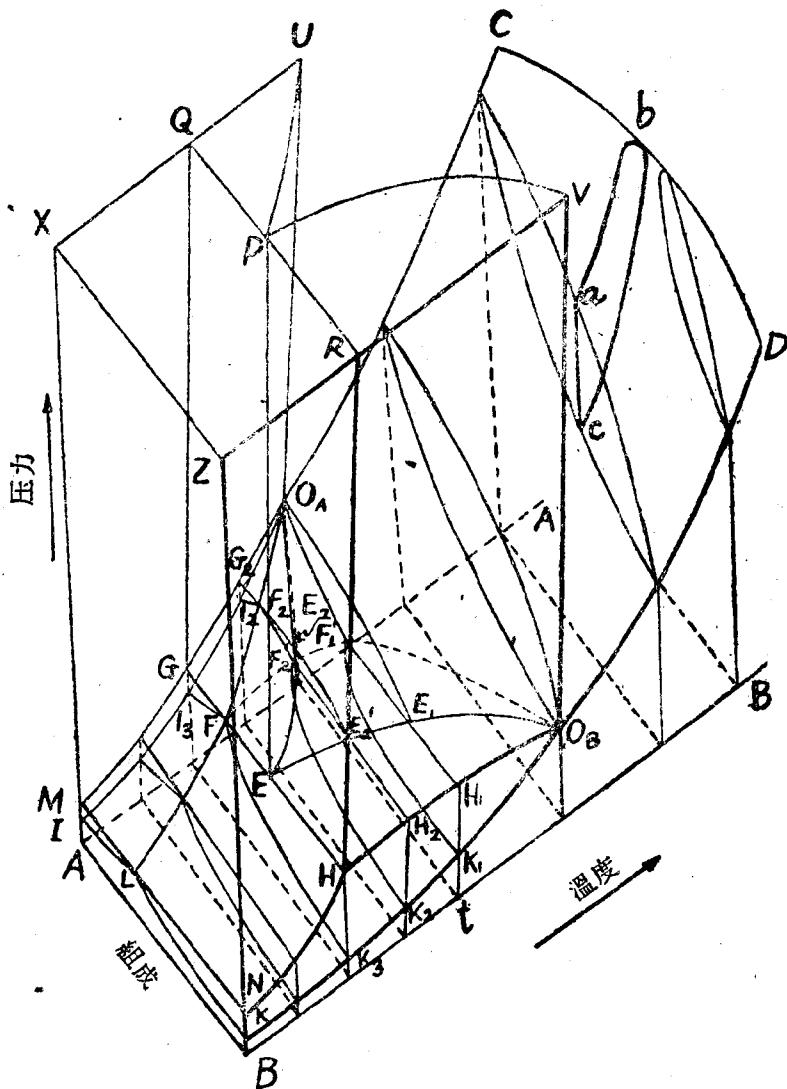
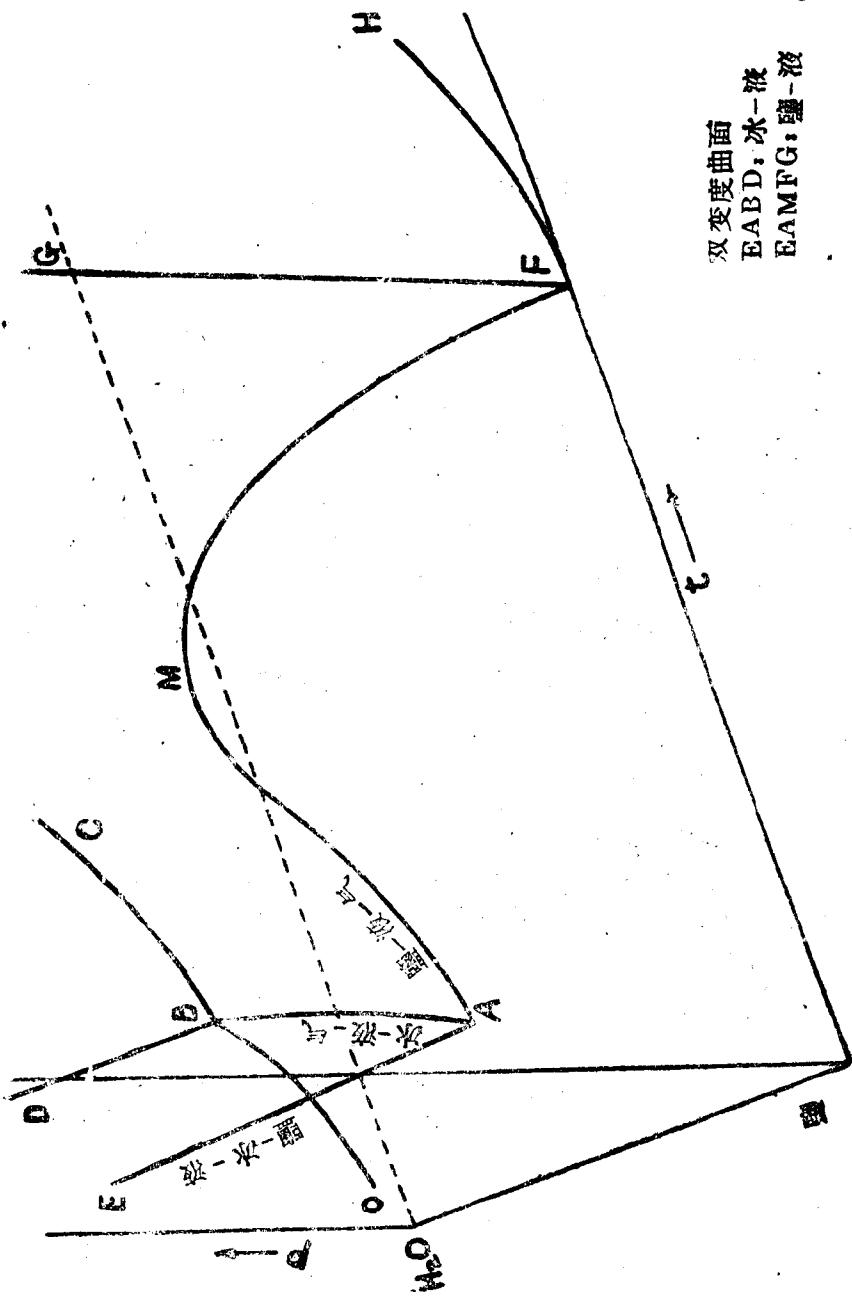


图 84 (16页的放大图)



EABD: 水-冰
EAMFG: 液-鹽

在所有情况下，这些变化都可借勒沙特列原理来預測；經過我們在上册20~21頁討論以后，这里只需簡短談談便可了。首先，加热会使溶剂熔化，因而溶液的浓度改变，由此，必需有溶质溶解，直至恢复到原有浓度，而溶剂熔化热与溶质的溶解热相抵。我們也必需考慮固相与液相的体积变化；这些相的体积变化可被凝聚或蒸发所抵偿。因此，全部四个相都参与了这个变化，而系統的最后状态取决于存在的不同相的量；在四相点加热或去热，或者改变压力的最后結果是，系統变为以下四个单变度系統之一：固体溶剂-溶液-蒸气；溶質-溶液-蒸气；固体溶剂-溶質-蒸气；固体溶剂-溶質-溶液。如果蒸气相消失，便得到单变度系統固体溶剂-溶質-溶液，而且这个系統存在的溫度将随压力变化。由于此情况下压力的影响是相当小的，所以四相点溫度与大气压力下测定的低共熔点溫度并无多大区别。

图 77A 放大图

压力-溫度平面图 假如把图77 A 的固体模型內的空間曲綫投影在 $P-t$ 平面上，便得到一个把压力表示为溫度函数的平面，这时浓度变量不再存在。我們是常常这样做的，但是为了搞清曲綫实际是空間曲綫，即它們实际不处于一平面上，先談一下固体模型仍是有益的。

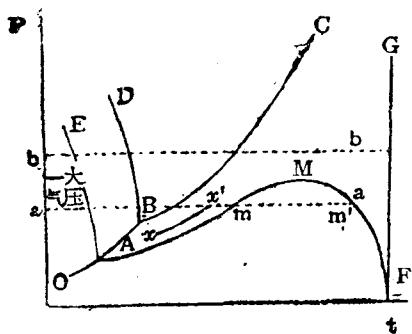


图 77 B

由于在二元系統內，两个相——溶液与蒸气构成一个双变度系統，所以蒸气压是不确定的，在同一溫度，按浓度的不同可以有不同的值。为使每一溫度下有一确定的相应蒸气压力值，必需存在一个第三相。这个条件对系統，固体-液体(溶液)-蒸气而言是满足的，也就是由于有饱和溶液而满足此条件(见下文)。因此，在饱和溶液的情况，任一給定溫度下的蒸气压是恒定的。

固体-溶液-蒸气系统的蒸气压 很早就知道，在液体內加入非揮发可溶性固体会降低溶剂的蒸气压，而压力的减小大約与溶入物

質的量成比例。因此，一个盐在水溶液的蒸气压曲綫必然在純水蒸气压曲綫之下，此外，对純液体而論，蒸发曲綫只是溫度的函数(上册第19~20頁)，而在溶液情况，这个压力同时随溫度与浓度变化。但是，这两个因素起的作用相反；因为，虽然所有情况下蒸气压随溫度上升而增高，但是我們已經看到，浓度的加大却使蒸气压降低。因此，对飽和溶液來說，由于浓度本身随溫度变化，我們必需考慮两个情况，即隨溫度的上升，浓度加大情况和浓度減小情况。

可借图77B⁽¹⁾之助来搞清楚这里找到的关系，这个图是图77A在模型P-t面上的投影。在此图内，OB代表冰的升华曲綫，BG代表水的蒸发曲綫；飽和溶液曲綫必需在此曲綫以下，并在冰熔点以下某溫度与冰的升华曲綫相交。这个交点A就是低共熔点。如果溶解度随溫度上升而加大，则由溫度上升引致的蒸气压上升将被部份消除。由于起始时，升高溫度的效应强过浓度增加的降低(蒸气压)作用，所以在低共熔点以上升高溫度时蒸气压是上升的。但是，假如繼續升高溫度直到溶质(盐)的熔点，这时浓度升高的效應愈来愈显著，以致溶液的蒸气压曲綫逐渐落到純液体蒸气压曲綫下面，而压力最后变到純盐的压力；这也就是說实际等于零。由此，曲綫采取图77B所示的一般形式AmF。如果溶解度随溫度上升而減小，则溫度因素与浓度因素所起作用相同，因而蒸气压曲綫的上升将相对地快于純液体的曲綫；在此情况下，曲綫的梢尾必在代表純水的面上。也在此情况，当溶解度到达零以前可以观察到临界现象。(參看硫酸鈉-水系統，見第7頁)。

其它单变度系統 除了我們已經考慮过的单变度系統盐-溶液-蒸气以外，还可能有其它三种系統，即冰-溶液-蒸气，冰-盐-溶液，及冰-盐-蒸气。

我們已經看到，物质的熔融点会因外来物质的加入而降低，并且加入物质的量愈多，降低便愈利害。而水的蒸气压也会因其它物质加入而减小，因此，冰-溶液-蒸气系統的蒸气压必然会随溫度自冰熔融点降到低共熔点，而有所下降。BA(图77B)表出了这条曲綫，这条曲綫与冰的升华曲綫是重合的。

曲綫AO代表冰-盐-蒸气系統的压力。因为盐是非揮发性的，

这条曲綫也与冰的升华曲綫重合。

AE 表出了第四种单变度冰-盐-溶液系統的平衡。由于这是凝聚系統，所以很小的溫度变化效应会引起压力很大的变化，正如对純物質熔融点一样。曲綫的方向取决于凝固时体积是增加或減小；然而任何給定情况下的效应都可借勒沙特列原理来預斷，并引用克拉貝隆方程予以計算。

双变度系統 除已討論的单变度系統外，还可能有 $4C_2=6$ 个双变度系統，各代表两相共存。图 77A 的固体模型至少已經表示出六种系統內两种系統的有关溫度、压力与組成的平衡条件；图的說明附在图旁。但是从图77B的投影去解释双变度系統的压力-溫度关系是很困难的，并且容易弄錯，因为当投影时，有些面彼此重疊。例如，图77B的面OBAMFG 内一点可以認做是溶液-蒸气或盐-溶液两个双变度平衡之一，也可認做是单元系統的每一組分；但是固体模型內却不存在这种含混之处(如果表出作图綫)。

潮解 我們现在来考慮盐会潮解的条件。由图 77B 可明显看到，盐能够在 OAMF 以下的压力和溫度，与水蒸气接触共存。但是，假如在高于低共熔点 A 的恒定溫度下，加大水蒸气的压力直到此曲綫上一个值，则会有溶液形成；因为这条曲綫AMF 代表盐-溶液-蒸气的平衡。所以可清楚看到，如果大气內的水汽压力大于盐的飽和溶液的蒸气压，则把此盐置于空气中时会形成一个溶液，即发生了潮解。

任一給定盐的能否潮解取决于它的飽和溶液的蒸气压降低，这就是說决定于AMF上代表給定溫度(通常为室溫)下盐飽和溶液的蒸气压的点，到底在表示大气內水蒸汽压点之上，还是在其下。这又决定于，曲綫AMF在BC下的垂直位移，并且这是盐在飽和溶液中浓度的一个函数。一般地說，盐愈易溶，蒸气压便愈低，因此我們发现所有潮解物质都是易溶的；然而，相反情况却未见得总是真实。

由蒸发來分离盐 借图77B之助，便可一般說明在恒定压力下蒸发一溶液时，是否有盐析出。

曲綫AMF(图77B)是盐的飽和溶液的蒸气压曲綫，我們已經看到，它代表盐与溶液及蒸气接触共存的最高蒸气压。虛綫aa表示大

气压。

由于沸点定义为蒸气压等于外压的温度，因而很明显这时溶液具有两个沸点，这也是有两个浓度显著不同的溶液存在，它们在两个不同温度具有相同蒸气压；这个情形已由硝酸银在水中的溶液实验证实，它们在大气压下的沸点各为 133°C ，与 191°C (17)。现在，如果加热一个在开口容器内的不饱和溶液，其浓度可以点 x 表示，则温度将上升，并且溶液的蒸气压加大。因此，系统将沿图示的 xx' 曲线移动。到达点 x' 时，系统蒸气压与 1 大气压相等；而因为容器是开口的，压力不能继续上升；溶液便沸腾起来。假若继续加热，则水份跑掉，浓度增加，而沸点上升。因此系统沿线 $x'm$ 移动，直至点 m ，这时固体盐析出(条件是无过饱和发生)。现在系统是无变度的，压力是恒定的，而继续加热不再使浓度改变；随水份的跑掉，固体盐会沉淀，而溶液最后被蒸干。

但是，如果大气压力不是 aa ，而是 bb ，如图 77B 所示，盐-溶液-蒸气系统的最高蒸气压便永不会到达一大气压。并且，由于曲线 bb 处于双变度系统，溶液-蒸气的区域，因而没有可能分出固体；因为固体-溶液-蒸气系统只可能沿曲线 AMF 存在。

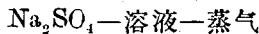
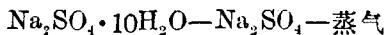
因此，连续在一开口容器内加热这种盐的溶液，便不能分离固体。而只能得到一个均匀的熔融物。发现在大气压力下，氢氧化钠水溶液与氢氧化钾水溶液的性质就是如此。然而，如果在低于饱和溶液最大蒸气压的压力下进行加热，固体物质的分离却是可能的。

硫酸钠-水系统 当我们考虑有晶态水化物形成的二个组分，如硫酸钠和水的压力-温度关系时，必需不仅考虑饱和溶液的蒸气压，还需考虑水化物的蒸气压。我们已经一般地研究过盐的水化物蒸气压，所以这里只需指出两类系统的联系。

大部情况下，水化物-无水盐(或较低级水化物)-蒸气系统的蒸气压在所有温度都低于无水盐(或较低级水化物)-溶液-蒸气系统的蒸气压。但是，这也不是必需如此的，我们已知一些情况，前一系统的蒸气压在某些条件下可以等于或大于后一系统蒸气压。发现硫酸钠十水化物就是一个例子。

加热 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 便能到达一个点，这时分解成无水盐与水。

蒸气的分解压等于无水盐饱和溶液的蒸气压。这种情况在 32.6°C 发生，而两个系統



的蒸气压是相等的，在此溫度，四个相， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、溶液、蒸气能够共存。由此可明显看到，在閉封系統內加热十水硫酸鈉到 32.6°C，便可形成两个新相，无水盐与溶液（假定延迟轉變除外），而水化物将显出似乎在部分熔融；在所謂“熔化”过程中，蒸气压与溫度保持不变。

可借图78的相图，来最好地研究硫酸鈉与水各种系統的蒸气压。曲綫ABCD代表无水硫酸鈉饱和溶液的蒸气压曲綫。GC是十水化物和无水盐的压力曲綫，我們已經看到这种曲綫与曲綫ABCD 在四相点32.6°C相交。由于在这个点，溶液对无水盐与十水盐都是饱和的，所以后者饱和溶液的蒸气压曲綫必需也通过点 C。因为低于此点溫度时十水化物的溶解度低于无水盐溶解度，溶液的蒸气压按巴保(Babo)定律将高于无水盐溶液的蒸气压，这种情形已被實驗証实(曲綫HC)。

在考慮无水盐与十水盐的饱和溶液蒸气压的有关問題时，必須對我們在单一蒸气相一元系統內看到的显著偏差予以注視（上冊第39頁）。于該处我們知道較稳定系統的蒸气压总低于較不稳定系統的蒸气压；而在目前，我們发现情况并不如此。我們已知在低于32.6°C 溫度，十水物-溶液-蒸气系統比无水盐-溶液-蒸气系統更稳定；但后一系統的蒸气压却如刚刚所談，低于前者的蒸气压。在高于轉換点溫度下，十水化物饱和溶液的蒸气压将比无水盐饱和溶液的蒸气压为低。

这种性质是由以下事实，較不稳定型較易溶解，以及蒸气压的减小随盐的溶解量而加剧所引起的。

有关七水硫酸鈉方面，如十水化物情况一样也可用相同方式考虑。由于在24°C，四个相七水化物、无水盐、溶液和蒸气能够共存，水化物-无水盐-蒸气系統(曲綫 EB) 和水化物-溶液-蒸气系統(曲綫 FB)的蒸气压曲綫必定在以上溫度与无水盐饱和溶液的压力曲綫

相交，如图78所示的点B。因此，构成第二个四相点，但是这个点却是亚稳的。

由图还可明显看到，虽然七水化物含较少结晶水，它的分解压仍高于十水化物。七水化物-无水盐-蒸气系统相对于十水化物-无水盐-蒸气系统而言是亚稳定的，因而前一系统会过渡到后一系统。我们还不知道有否这样的一个温度，在此温度两个系统的蒸气压曲线相交，而低于此温时，七水化物成为稳定形式。

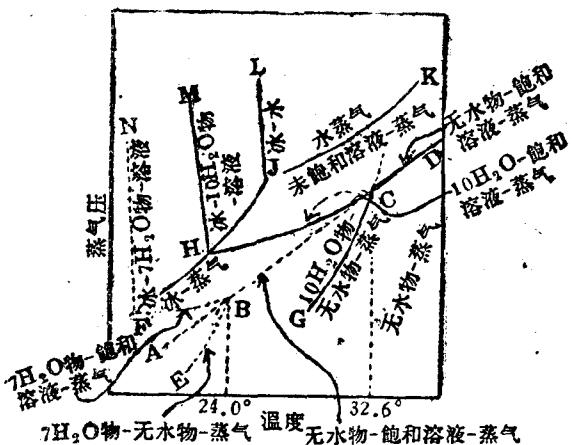


图 78

很明显图78是固体模型的投影，因为这里浓度变量已不加考虑。为完整起见，我们还画出另几条曲线。这样，J便是水的三相点系统，H是硫酸钠-水系统的二元低共熔点，在此点，冰、固体七水化物、溶液与蒸气处于平衡，HM表示压力对凝聚系统；冰-七水化物-溶液的效应，而FN是压力对冰-七水化物-溶液系统的类似曲线。

接着我们放下固体模型在压力-温度面上的投影，来看模型在温度-浓度面上的投影，以补充第4页到第5页的简短讨论。图79是应用怀德(2) (Wuite) 所得结果绘成的。在此图内，点A是个低共熔点，在此点冰与七水硫酸钠，和蒸气与溶液共存。其温度是 -1.286°C ，而溶液含无水硫酸钠的量是每100克水内为4.669克。

(0.58克分子)。

曲綫AB是七水化物与溶液及蒸气相接触的平衡曲綫，它在点B終止(32.6°C)，这时发生了七水化物到正交型无水硫酸鈉的轉变。正交无水硫酸鈉与溶液及蒸气接触的平衡曲綫在大約 125°C 下，显出一个最低点，并且在E点 (234°C)終止，这个点的蒸气压是27.5大气压。在这里，发生了正交型硫酸鈉到单斜型硫酸鈉的轉变，后者的溶解度随溫度上升而减小 (EF)。在这些高溫与高压下，共存

蒸气內硫酸鈉的浓度变成可觉察的。

曲綫GF正指出了这点，这条曲綫在大約 320°C 以下，与水軸重合。因此，GF代表蒸气組成，而EF代表三相系統单斜型硫酸鈉-液体-蒸气內的共存液体組成 (点F实际比图所示更靠近水軸)。液体組成与蒸气組成在点F成为相同，因此这个点便是个临界点，并必需处在自H (水的临界点， 374°C) 引出到硫酸鈉临界点的临界曲綫上，虽然，紧靠F之右边部分是

亚稳的。见临界現象的討論，第 21~23 頁。图79內的点F相当于图89 (b) 內的点P。

碘化鉀与二氧化硫 为了更进一步說明相律原則对于由一个揮发組分及一不揮发組份組成系統的应用，我們要简短提一下二氧化硫与碘化鉀的性质。在发现液体二氧化硫具有溶解碘化鉀的性能，并且得到的溶液表现某些特性以后，便出现了这样的問題，在二氧化硫与碘化鉀之間有否化合物形成？如果有化合物形成，那么这些化合物是什么？为了寻找这个問題的解答，瓦尔頓 (Walden) 与孙納茲瓦 (Centnerszwer) ⁽³⁾ 对这两个化合物的溶解度曲綫做了全面研究，他們的研究包括了自二氧化硫凝固点到临界点的巨大范围。为便于参照起见，我們把他們得到的結果图解地表示在图 80 中。純二氧化硫的凝固点 (A) 是 -72.7°C 。碘化鉀的加入降低了凝固点，但是得到的最大降低是很小的，而且当溶液內碘化鉀浓度

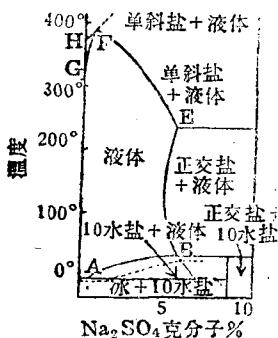


图 79

只有0.336克分子百分数就已达此点。超过此点时，碘化钾浓度的增加引起凝固点上升，曲线BC表示了凝固点随浓度的改变。由BC表示的从溶液内所分离的固体是鲜黄晶态物质。在点C(-23.4°C)就到达一个温度最高点；并且随碘化钾浓度的连续增加，平衡温度起初下降，然后缓慢上升，直到+0.26°C(E)再得到一个第二温度最高点。通过点D时，从溶液内析出的固体是红色晶态物质。从系统内取出二氧化硫时，溶液变为混浊，而温度仍保持恒定。对这个点的研究并未继续进行，后来注意力集中到高温平衡一方面去了。

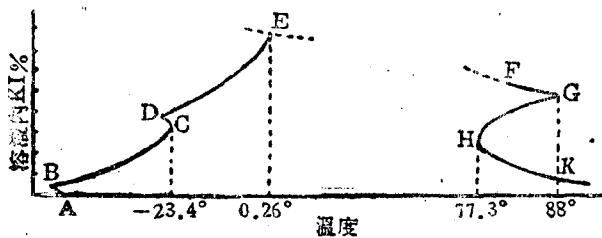


图 80

当加热碘化钾在液体二氧化硫内的溶液（含1.49% 碘化钾）时，固体（碘化钾）在96.4°C 温度下析出。加热含碘化钾量高于3% 的溶液时，溶液分为两层，液体成为不均匀的，温度随浓度增加而下降，而溶液含12% 碘化钾时得到一个温度最低点。另一方面，如加热含30.9% 碘化钾的溶液，便有碘化钾析出；而含24.5% 的盐溶液在89.3°C首先分成（亚稳地）两个液层，然后在冷却时有固体析出，并且有一个液层消失。

简单地说，这些就是实验结果；借图80之助，对读者来说结果的解释是不困难的，至少在有关此图的低温部分是如此。考虑到高温情况，FG是碘化钾在二氧化硫内的溶解度曲线；到G，便有两液相形成，而因此系统成为无变度的（参看上册第131页）。曲线GHK是两个部分可溶混的液体的溶解度曲线；而由于在温度降低下发生完全溶混，曲线与三乙胺及水所得曲线情况是相似的（上册第77页）。K也是个无变度点，在此点碘化钾与两个液相及蒸气处于平衡。

因此，对二氧化硫与碘化钾间的全面研究指出，这两个组分形

成两个化合物 ($KI \cdot 14SO_2$ 与 $KI \cdot 4SO_2$)，而且当加热浓度在点G与点K之间的溶液时，便有双液层分离情况发生。

I. 两个組份都是揮发性的

概述 在以前，我們对两組份間平衡的討論是有某些限制的，但在这节，将不再顧及只有一組分为揮发性的限制，而要来研究两个揮发性⁽⁴⁾組分的一般性质，这两个組分中的每个都能与另一个形成液体溶液。但是，我們看到，除去上一限制后并不使浓度与溫度的平衡曲綫的一般方面有所改变，只使压力-溫度图在形象上有某些程度的变化。当不仅考慮总压，而且考慮蒸气相內两組分的分压时，后一图却变得更复杂起来。在要討論的例子即碘-氯系統中，我們将不談这种复杂情况，换言之，即不把蒸气浓度表出。但是，以后我們还要談到这点。（第14頁）。

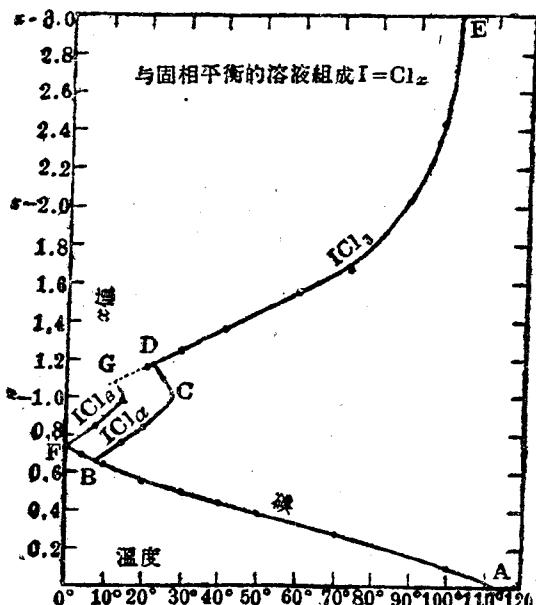


图 81

碘與氯

由斯多頓貝克⁽⁵⁾ (Stortenbeker) 的經典研究得出的碘与氯的各种系統，是二元系統的平衡的范例。虽然蒸气相的浓度以及蒸气相內各組分的分压仍付闕如，但在涉及液相浓度及平衡总压方面，这个研究是完整的。

浓度-溫度图 图 81內，图解地表述了斯多頓貝克的結果，但是这个图只包括浓度全部范围的一部分（欲知完整图，可参看图82）。两个同成分熔点化合物是三氯化物与一氯化物。由于存在两个一氯化物的同素异晶型，这个图变为稍微复杂。稳定的高熔点型以 $\text{ICl}\alpha$ 表示，另一不稳定型以 $\text{ICl}\beta$ 表示。斯多頓貝克的研究非常全面，以致很少，或沒有再对此系統进行研究，虽然，卡尔斯坦⁽⁶⁾ (Karsten) 曾更清楚地闡明过液相及气相內 ICl 的稳定性，并且瓦頓⁽⁷⁾ 也曾提出关于一氯化物稳定存在的状态方面的更細致数据。

压力-溫度图 在这个图內，表示了氯与碘饱和溶液的蒸气压值。为表出压力、溫度与浓度間关系的全貌，固体模型是需要的，它的三个軸彼此垂直，各表示压力值、溫度值、以及溶液內組分的浓度值。但是此外，也可应用相当的投影图（图82），这个图的較下部分表示平衡曲綫在含浓度、溫度軸的面上投影，而其較上部分就是曲綫在含压力、溫度軸面上的投影。因此，較下部分是浓度-溫度图，而上部分是压力-溫度图。两个图的相当点被虛綫联結起来。

对应于純碘熔点 C，有一个点 G，它代表碘在熔点时的蒸气压。在这个点有四条曲綫相交：(1) 碘的升华曲綫；(2) 熔融碘的蒸发曲綫；(3) C_1B_1 ，与固体碘平衡的，饱和溶液蒸气压曲綫；(4) 在加压下碘的熔点曲綫。因此，若自固体碘-液体碘系統开始，氯的加入将使平衡溫度連續下降，而蒸气压在起初增加，通过一个最高点⁽⁸⁾，然后連續降低，直到低共熔点⁽⁹⁾ B (B_1)。系統在此点是无变度的，因而在所有碘消失之前，压力保持不变。当氯浓度按曲綫 BfH 方式增大时，蒸气压力便也按曲綫 $\text{B}_1\text{f}_1\text{H}_1$ 增加。到达一氯化碘与三氯化碘的低共熔点 H 时，压力又保持恒定，直到