



二组分体系的 $P-T-x$ 图

〔苏〕B.П. 什洛玛诺夫 著
孙铭良 译 曾庆衡 校

●中南工业大学出版社●

二组分体系的P-T-x图

[苏] B.Π. 什洛玛诺夫 著

孙 铭 良 译

曾 庆 衡 校

中南工业大学出版社

内 容 提 要

本书从介绍单元系的 P - T - V 图开始,接着采用 P - T - x (压力-温度-组成)三维坐标讨论了各种类型二元系的相平衡图,特别着重于有化合物参与的体系。另外还介绍了有关图的基本实验研究方法。

本书可供化学、冶金、材料和地球化学等专业的大学生、研究生以及科学工作者之用。

P - T - x диаграммы двухкомпонентных систем
В.П.Зломанов

二组分体系的 P - T - x 图

孙铭良 译

曾庆衡 校

责任编辑:刘道德

*

中南工业大学出版社出版发行

湘潭大学印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 5.75 字数: 134千字

1988年10月第1版 1988年10月第1次印刷

印数: 0001—1500册

*

ISBN 7-81020-186-7/O·029

定价: 0.95元

前 言

$P-T-x$ 图是一种用于表示二组分体系（也称为二元体系或双元体系）中相平衡的几何方式。 $P-T-x$ 图对各技术领域中使用人工合成法制取各种具备指定性质的材料来讲有极其重要的意义，例如在合成电光设备（如光源、光接收器、光线控制仪、激光技术之类），电声设备（如音频发生器、音频放大器、高频振荡器之类）以及离子辐射检测仪等方面所需的材料时都特别重要。此外，相的转变还是金属的各种提纯方法以及许多合金和结构材料制备方法的基础。 $P-T-x$ 图对地球化学中成矿过程的研究以及对单晶生成的理论与实践的研究也有重要意义。

本书是在扩充物理化学分析和半导体化学课程的基础上编写的，多年来，做为莫斯科大学化学专业学生的教科书。

本书的结构和内容见诸目录。书中内容主要涉及二组分体系相平衡的解析表述法和几何表述法。相的基本方程，吉布斯的平衡原理以及范德华方程式均以解析表述为基础。在阐述多相平衡的热力学原理时要用到参考文献[1—20]，并且要从专著[14]中取得线性代数法方面的必备知识。关于相平衡的论述是按单组分体系、无限互溶和有限互溶的二组分体系、生成相合熔化和不相合熔化化合物的二组分体系这样的顺序逐渐深入的。

在分析 $P-T-V$ 图和 $P-T-x$ 图时，分别运用了描述二相和三相平衡的方程式，并且借助于作出立体图的投影和截面的方法进行讨论。书中还讨论了凝聚体系和非凝聚体系的状态图，此外还阐述了相合的相和不相合的相的概念、相过

程的概念以及化学计量和非化学计量的二元化合物的概念。

关于“组分的分压-温度-组成”图的讨论对相的分子论述以及对确立清晰的相平衡概念也有重要意义。

作者愉快地向莫斯科电力工程学院的 A.C. 巴申金教授和国立莫斯科大学化学系的前辈科学工作者 B.A. 波波夫金先生表示感谢，感谢他们对本书提出宝贵意见，这些意见在本书定稿时均已被采纳。

目 录

前言

第一章	相平衡的解析表述	(1)
§1.1	定义	(1)
§1.2	相的状态方程	(4)
§1.3	相平衡条件	(7)
§1.4	平衡的稳定性条件	(12)
§1.5	平衡的移动	(14)
§1.6	相律 热力学变度	(17)
§1.7	相反应 体系的全变度	(19)
§1.8	两相平衡	(24)
	康诺瓦洛夫定律和符列夫斯基定律	(26)
§1.9	三相平衡	(29)
§1.10	相平衡的解析表述法和几何表述法	(30)
第二章	单组分体系的状态图	(34)
§2.1	单组分体系的 P - T 图	(34)
§2.2	单组分体系的立体 P - V - T 状态图	(38)
§2.3	单组分体系中的相过程	(41)
§2.4	等压相过程	(42)
	1. 压力 P_1 大于体系的三相点蒸汽压 P_0 , 即 $P_1 > P_0$ 时的等压过程	(42)
	2. 压力 P_1 等于体系的三相点蒸汽压 P_0 , 即 $P_1 = P_0$	

时的等压过程.....	(44)
3. 压力 P_3 小于体系的三相点蒸汽压 P_0 , 即 $P_3 < P_0$	
时的等压过程.....	(45)
§2.5 等温相过程.....	(45)
液—汽相平衡的临界点.....	(46)
§2.6 等体积(等容)相过程和绝热相过程.....	(48)
1. 液相的摩尔体积大于固相的摩尔体积($V^L > V^S$)	
的单组分体系.....	(49)
2. 液相的摩尔体积小于固相的摩尔体积($V^L < V^S$)	
的单组分体系.....	(51)
第三章 不生成化合物而在固相、液相和蒸汽中具有理想无限溶解度的二组分体系的 P - T - x 图	(55)
§3.1 立体 P - T - x 图 概述.....	(55)
§3.2 P - T 投影, T - x 投影和 P - x 投影.....	(57)
§3.3 $(T-x)_P$ 截面和 $(P-x)_T$ 截面.....	(60)
§3.4 相合的相和不相合的相, 相合的相过程和不相合的相过程.....	(63)
§3.5 不生成化合物而在固相、液相以及蒸汽中具有无限溶解度的二组分体系的 P - T - x 图, 固相和液相中的非理想溶解度.....	(65)
1. 两相平衡.....	(65)
2. 三相平衡.....	(67)
第四章 不生成化合物而在固相和液相中分层的二组分体系的 P - T - x 图(一般原理).....	(71)
§4.1 固相分层区与两相平衡区不相交.....	(71)
§4.2 分层区与两相平衡区 $L+V$ 相交 低共熔	

	的和转熔的二组分体系.....	(73)
§4.3	分层区与三相平衡曲面 SLV 相交 二组分体系中的四相低共熔点和转熔点.....	(83)
第五章	不生成化合物而在固相中具有有限溶解度的二组分体系的 $P-T-x$ 图.....	(88)
§5.1	$T-x$ 投影.....	(89)
§5.2	$P-T$ 投影.....	(89)
§5.3	$P-x$ 投影.....	(92)
§5.4	$(T-x)_P$ 截面和 $(P-x)_T$ 截面.....	(92)
第六章	生成化合物 S_{AB} 的二组分体系的 $P-T-x$ 图.....	(101)
§6.1	生成化合物 S_{AB} 的低共熔型和转熔型的二组分体系.....	(101)
§6.2	非化学计量二元化合物.....	(103)
§6.3	生成化合物 S_{AB} 的低共熔型二组分体系的 $P-T-x$ 图的 $T-x$ 投影.....	(105)
	1. 由 $G-P-T-x$ 图推导 $T-x$ 投影.....	(107)
	2. 相合熔化零变点 T_F^K , 相合升华零变点 T_S^K 和相合蒸发零变点 T_E^K 有 S_{AB} 相参加的相合的相过程和不相合的相过程.....	(110)
	3. 在最高熔化温度 T_F^{max} 时, 参与三相平衡 $V + L + S_{AB}$ 的各相组成的不一致性.....	(113)
	4. 固相线, 液相线和汽相线的形状.....	(114)
§6.4	生成化合物的低共熔型二组分体系 $P-T-x$ 图的 $P-T$ 投影.....	(115)
	1. $S_{AB} +$ 熔体 $L +$ 蒸汽 V 三相平衡线的形状.....	(116)
	2. 三相平衡线的零变点.....	(121)

3. 相合升华线 $S_{AB} = V$, 相合蒸发线 $L = V$ 及相合 熔化线 $S_{AB} = L$	(122)
§6.5 生成化合物的低共熔型二组分体系 $P-T-x$ · 图的 $P-x$ 投影	(124)
§6.6 $P-T-x$ 图的等温 $(P-x)_T$ 截面	(124)
§6.7 $P-T-x$ 图的等压 $(T-x)_P$ 截面	(126)
§6.8 生成不相合熔化化合物 S_{AB} 的二组分体系 的 $P-T-x$ 图	(128)
1. $T-x$ 投影	(129)
2. $P-T$ 投影和 $P-x$ 投影	(129)
3. $(P-x)_T$ 截面和 $(T-x)_P$ 截面 获得不相合熔化 化合物的条件	(131)
第七章 生成化合物 S_{AB} 的二组分体系的“组分分 压-温度-组成”图	(135)
§7.1 $(p_i-x)_T$ 截面	(135)
§7.2 化合物 S_{AB} 相合蒸发的充分条件	(141)
§7.3 p_i-T-x 图的 p_B-T 投影和 p_A-T 投影	(144)
第八章 二组分体系 $P-T-x$ 图的研究方法	(147)
§8.1 压力计法测定 $P = P(x, T)$ 关系和 $P = P(T)$ 关系	(147)
1. 静压计法	(148)
2. 动态压力计法	(150)
§8.2 电动势法	(151)
§8.3 $T = T(P)$ 关系和 $T = T(x)$ 关系的测定	(151)
§8.4 平衡相组成 $x = x(P)$, $x = x(T)$, $x = x(P,$ $T)$ 的测定	(153)
1. 测定蒸汽组成的静态法	(154)

2.测定蒸汽组成的动态法.....	(157)
§8.5 测定液相组成和固相组成的方法.....	(157)
附录	(162)
附录 1 吉布斯-杜哈姆方程的推导.....	(162)
附录 2 二组分体系范德华方程的推导.....	(164)
附录 3 绘制相图的几点规则.....	(167)
参考文献.....	(171)

第一章

相平衡的解析表述

§1.1 定义

体系、体系的状态、状态参数、相以及组分等名词的概念对相平衡的解析表述具有重要的意义。下面我们来讨论几个定义。

体系 我们把所研究的客体，即以任意一种方式限制的物质世界的一部分称为体系。例如，实验室中被考察的任意一种物质的单晶或外延膜可称为体系。体系也可以有复杂的结构（如用化学传输法制取薄膜的装置所建立的体系）。

体系的状态 体系的某些数量的集合被定义为状态。例如在经典力学中，某一具有已知点质量的体系的状态是由广义坐标和速度定义的。量子力学体系的状态是由波函数来描述的。在热力学中，体系的状态是由一些被称之为状态参数的，并能表征平衡条件下的热力学状态的变量的集合所定义的。例如，一定量的理想气体在平衡时的状态可由三个参数——压力、温度、体积中的任意两个参数充分地描述。

平衡 平衡可以看作是这样一种状态：一个完全与外界隔离的体系总是力图自发地趋向于这种状态。在以后，平衡时的热力学状态就简称为状态，而以热力学观点论述的体系简称为体系。

那些仅仅为状态参数所定义的函数被称为状态函数。例如，已经知道有如下这些状态函数：

1. 内能 U , $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$;
2. 焓 H , $H = H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$;
3. 亥姆霍兹自由能 F , $F = F(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$;
4. 吉布斯自由能 G , $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$ 。

式中 S ——熵， V ——体积， P ——压力； $n_1, n_2, \dots, n_k$ ——各组分的摩尔数。在按上面指定的方式选择独立变量时，这些状态函数叫做特性函数，因为由这些函数以及这些函数对各自的状态参数所取的导数可以计算出体系的所有热力学性质。每一个特性函数由一组相应的参数所定义。至于状态参数，则可按其属性分为两类。

第一类参数叫做广延参数，这种参数之值比例于物质质量，属于这一类的参数有 S, V, n_k 。它们的特点是：对于总体系来讲，其中每一个参数的值都是部分体系的参数值的加和。例如 2 摩尔某物质的体积和熵是 1 摩尔该物质对应的体积和熵值的两倍。第二类参数叫做强度参数：它们的值与体系中的物质质量无关，而仅决定于体系的状态。温度、压力、化学位（见§1.2）都是强度性质。

体系中发生的任何一种变化，那怕只是一个状态参数发生了变化，都称为热力学过程，或者简称为过程。凡沿正方向和反方向发生过程而在体系自身或体系周围的环境中不留任何变化痕迹的话，所发生的过程就称为可逆过程。否则，就称为不可逆过程。

体系具有确定的边界，这种边界将体系和环境分开；体系可以是均匀的，也可以是非均匀的。假如体系的任何一个参数在体系中的任意部位都有同一数值，或者从体系中的某

点到另一点，体系的参数发生连续变化，那么这个体系是均匀的（本书把参数发生连续变化的体系，例如有偏析现象的体系列入均匀的体系——译注）。任何一种物质的单晶，未饱和溶液，蒸汽等等都是均匀体系的例子。体系中的均匀的部分有时被称为相，这些均匀部分与体系中的其它部分有明显的界面分开。由若干个相组成的体系就称为非均匀体系。

我们来区别一下固相 S ，液相 L ，蒸汽 V 和气体 G 的不同。固相的特征是物质的质点按一定的近程有序和远程有序结构排列。固态玻璃因其具有各向同性的特点而区别于晶体，因而玻璃应算作是不平衡的“冷冻”状态。液相中质点的排列只具有近程有序性而没有远程有序性。

在文献中还广泛地用到溶液和熔体这样两个概念。所谓溶液，指的是物质的一种均匀混合物。生成溶液的物质，其熔化温度可以低于也可以高于溶液所处的温度，前者相当于生成液态溶液或气态溶液，而后者相当于生成固态溶液（固溶体）。熔体通常也被理解为是物质的一种均匀混合物，在通常条件下，这种混合物一般是处于固体状态的。

这就是说，熔体是溶液的一种。

蒸汽和气体状态的共同特点是质点的排列没有远程有序性也没有近程有序性。蒸汽和气体的区别在于蒸汽可能转变成凝聚态而气体是不能的。处于高于指定物质临界温度的过热蒸汽定义为气体，而蒸汽的定义是物质在低于临界温度时的气体状态。与凝聚相处于平衡的蒸汽叫做饱和蒸汽，未与凝聚相处于平衡的蒸汽被称为不饱和蒸汽或过热蒸汽。今后，在论及多相平衡时将采用固相、液相和不饱和蒸汽的概念。

根据与环境相互作用的不同特点，可将体系分为孤立体系、封闭体系和敞开体系。通常这种相互作用指的是物质

(包括原子、分子、离子)的交换和能量(以热能、功、辐射能等形式)的交换。

孤立体系与环境之间既没有物质的交换,也没有能量的交换。这种体系中不论发生什么过程只可能是物质和能量在体系内各部分之间的重新分配。**封闭体系**与环境也没有物质的交换,但可以有能量的交换。这种体系中所发生的过程除有物质和能量在体系的各部分之间的重新分配外,还有能量从体系向环境的转移或相反的转移。由密闭容器中的液体和蒸汽所构成的体系是封闭体系的一个例子。向该体系供热时,物质在蒸汽中的质点数增加而在液体中的量减少。最后,在敞开体系中,既可以有能量的交换,又可以有物质的交换。例如,处于平衡的液体和蒸汽之间互为敞开体系。

组分的概念对于相转变的研究来讲具有重要意义。就其在化学上的含义而言,组分一词指的是构成体系的那些物质(或质点)的种类。就热力学意义而言,构成一个体系的各种物质(或质点)的种类数 c 与这些物质之间所有可能联系的独立方程数 b 之间的差就叫做独立组分数 k 。例如,“固态氯化铵—蒸汽”体系是由 $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{固}}$ 、 $\text{NH}_3_{\text{汽}}$ 和 $\text{HCl}_{\text{汽}}$ 三种物质构成的($c=3$),这三种物质之间有一个独立方程: $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{固}}=\text{NH}_3_{\text{汽}}+\text{HCl}_{\text{汽}}$ ($b=1$)。因此可认为该体系是属于二组分的, $k=c-b=3-1=2$ 。

§1.2 相的状态方程

体系或各别相的状态由状态参数所确定。相的状态方程对相过程的解析表述有重要意义^[1-20]。吉布斯导出了状态方程^[1],这种状态方程能把表征一个体系状态的所有参数值

联系起来。假如选择温度 T ，压力 P 以及第 i 种组分的摩尔数 n_i 作参数，那么在没有其它作用场（电场、磁场等）的情况下，相的状态方程可以写成如下形式：

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, [n_i]} dn_i, \quad (1)$$

式中 G ——吉布斯自由能； S ——熵； V ——相的体积。
下标 $[n_i]$ 表示除第 i 种组分以外，其余组分的量均不变。

在相的状态方程(1)中， G 是一个特性函数。例如，
通过求 G 对各坐标变量的导数，可得出熵 $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}$ ，

体积 $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}$ 和各组分的化学位 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, [n_i]}$ ，

式中的下标表示在求偏导数时这几个变量恒定。内能 U 是靠吸热或放热及做功而改变的：

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_i \mu_i dn_i。$$

所作的功与膨胀功 δA 以及与组分质量（摩尔数）的改变有关。对平衡过程来讲，应注意 $\delta A = PdV$ 和 $\delta Q = TdS$ ，于是就可得出以 U ， S ， V ， n_i 为坐标的相的状态方程：

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2)$$

将关系式(2)与焓($H = U + PV$)，亥姆霍兹自由能($F = U - TS$)以及吉布斯自由能($G = F + PV$)这三个函数的微分式相结合，就不难得出另一些等价的相的状态方程：

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (4)$$

以及式(1)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{P, T, [n_i]} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i。$$

凡摩尔数 n_i 处, 都可采用摩尔分数 $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ 代替, 此时的 G, U, H, F, S, V 等参数值都只属于1摩尔物相, 因而这样的值称为平均摩尔数量, 此时式(1)~(4)中 dn_i 的地方也应换为微分 dx_i 。

在方程(1)~(4)中究竟选用哪一个来讨论相的状态, 也就是用哪一个来确定体系在状态空间中的位置, 这个问题取决于所探讨过程的特点。通常, 总是选用那些可以直接测定的量作为状态参数。假如采用温度 T , 压力 P 以及组分的物质量 n_i 作为状态参数, 那么就应选用式(1)。假如采用温度 T , 体积 V 及组分的摩尔数作状态参数, 那么选用式(4)是合适的。

按照偏微分的概念, 由式(4)不难得出表达式

$$-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad \text{或} \quad P = P(T, V, n_i),$$

该式称为状态的热方程, 对于单组分体系来讲, 方程还可以写成 $f(P, T, V) = 0$ 的形式。相的状态方程也可以写成如下形式:

$$-VdP + SdT + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0。 \quad (5)$$

该式称为吉布斯-杜哈姆公式, 其推导过程见附录1。

有的时候, 把非均匀体系中由分界面隔开的均匀部分称为相。这种定义是不严格的, 因为下面所述状况就与之不符。非均匀体系中的各部分既可能属于不同相, 也可能属于同一相。体系中一个相与另一相的区别在于每一相的性质对

状态参数的依赖关系各有其特殊形式，也就是说对每一个相来讲，方程式(1)都有自己独特的具体形式。据此，相的定义可述为：体系中具有可用同一个式(1)型的方程来描述的特征结构和性质的各部分的总合。这个定义强调了相的性质是状态坐标的齐次函数^①，尤其是组成的齐次函数。例如，当温度为 T_1 时，组成为 x_1, x_2, x_3 的二元化合物 $A_{1-x}B_x$ 的单晶，各自在密闭的容器中与自己的蒸汽处于平衡，这些单晶可认为是一个相。

§1.3 相平衡条件

吉布斯研究了相平衡的条件，并且在形式上将这种条件与特性函数 U, H, F, G 的极值条件联系起来。其要点是：对于已规定了功的坐标^②的孤立体系来讲，平衡的充分必要条件是

$$(\delta S)_{U, V, n_i} \leq 0, \quad (6)$$

或者是 $(\delta U)_{S, V, n_i} \geq 0。$ (7)

符号 δ 表示状态的潜在（可能的）变化， δS 与 δU 分别表示 S 与 U 的一阶无限小量。关系式(6)表明，对于平衡的孤立体系来讲，为了使体系在发生所有可能的状态变化时不影响它的能量、体积和质量，充分和必要的条件是熵变等于零或为负值。等价的关系式(7)适用于与环境有热交换的体系，该

①参阅附录1。

②例如，在膨胀功 δA 的表达式 $\delta A = PdV$ 中的体积 V （式中的 P —压力）；在电功和磁功表达式中的电极化强度和磁极化强度等，都属于功的坐标。