



高等学校試用教科書

物理化学及胶体化学

WULIHUAXUE JI JIAOTIHUAXUE

(修訂本)

下 册

張江樹等編

人民教育出版社

下册目录

第十章 相律和多相平衡	291
10-1. 相律	291
10-2. 单元系统	293
凝聚系统的相平衡	295
10-3. 热分析	295
10-4. 二元系统的最简单相图	296
10-5. 形成稳定化合物的系统	299
10-6. 形成不稳定化合物的系统	300
10-7. 液液互溶、固液亦互溶的系统	301
10-8. 固液有限互溶的系统	303
10-9. 固液有限互溶、并具有不相合熔点的系统	304
10-10. 液相部分互溶、固相不互溶的系统	305
10-11. 复杂相图	306
三元系统	307
10-12. 三元系统的图解表示法	307
10-13. 三种液体的溶解度图	308
10-14. 两种同离子盐的水溶液的等温图	311
10-15. 三元最低共熔点	313
10-16. 分配定律和萃取	314
习题	316
第十一章 电解质溶液	322
11-1. 电离学说	322
11-2. 电解质的离解与溶剂合作用	324
11-3. 弱电解质溶液的性质	326
11-4. 强电解质	327
11-5. 离子的活度及活度系数	328
11-6. 电解质溶液的导电机理	332
11-7. 迁移数	335
11-8. 溶液的电导	338
11-9. 电导和离子的运动速度	341
11-10. 电导测定的应用	344
习题	346
第十二章 自发电池的电动势及电解	351
12-1. 化学变化和电池	351

12-2. 自发电池的热力学	352
12-3. 电动势的测定方法	354
12-4. 电动势发生的机理	356
12-5. 电极位和电动势	357
12-6. 氢电极和甘汞电极	363
12-7. 浓差电池	364
12-8. 液体接界电位	365
12-9. 电动势测定的应用	367
12-10. 电解与极化	372
12-11. 超电压	374
12-12. 电解时的电极反应	376
12-13. 极谱分析	379
12-14. 金属的钝性	380
12-15. 金属的腐蚀	381
12-16. 化学电源	383
习题	385
第十三章 化学动力学	392
13-1. 绪论	392
13-2. 反应速度, 反应级数和反应分子数	393
13-3. 反应速度常数或反应比速	394
13-4. 一级反应	395
13-5. 二级反应	399
13-6. 三级反应	401
13-7. 反应级数的测定	402
13-8. 可逆反应	404
13-9. 连串反应	405
13-10. 平行反应	406
13-11. 流动系统中动力学基本公式	408
13-12. 温度对反应速度的影响	409
13-13. 分子间碰撞频率	411
13-14. 气体反应的碰撞理论——双分子反应	413
13-15. 位能面和活化状态	416
13-16. 绝对反应速度理论(过渡状态理论)	418
13-17. 溶液中的反应	420
13-18. 离子反应(原盐效应)	422
13-19. 键锁反应	424
13-20. 支键锁反应——爆炸反应	425
13-21. 催化作用	427

13-22. 催化剂的作用	428
13-23. 多相催化作用	430
13-24. 单相催化作用	430
13-25. 多相反应	432
13-26. 固体表面上的气体反应	433
13-27. 混合催化剂和增效催化剂	437
13-28. 多相催化作用的理论	438
13-29. 催化剂的中毒及负催化剂	439
13-30. 固体和液体的反应速度理论——扩散理论(费克定律)	440
13-31. 物质比面的变化对物理性质的影响	443
13-32. 介安定状态和新相的生成	446
光化学	448
13-33. 爱因斯坦光化当量定律	448
13-34. 感光作用	450
13-35. 光化平衡	452
习题	453
第十四章 胶体化学引论	462
14-1. 绪论和发展简史	462
14-2. 胶体系统的基本性质	464
14-3. 胶体系统的分类	467
14-4. 胶体化学的内容	470
14-5. 胶体系统的制备	471
14-6. 分散法	473
14-7. 凝聚法	475
14-8. 电瓠法(电分散法)	479
14-9. 胶体溶液的净化法	480
第十五章 表面现象	483
15-1. 表面能	483
15-2. 溶液的表面现象	485
15-3. 吉布斯方程式	488
15-4. 固体表面的吸附作用	489
15-5. 吸附的本性	493
15-6. 温度和吸附物的种类对吸附作用的影响	495
15-7. 吸附的实际应用	496
第十六章 分散系统的运动、电学和光学的性质	498
16-1. 布朗运动	498

16-2. 渗透压	501
16-3. 胶体的扩散	502
16-4. 沉积(沉降)和沉积平衡	503
16-5. 电泳和电渗	509
16-6. 双电层与动电现象	512
16-7. 憎液胶体粒子的结构	517
16-8. 丁达尔效应和它的意义	520
16-9. 超显微镜与粒子大小的测定	523
16-10. 乳光度的测定	526
第十七章 憎液溶胶的聚结不稳定性与凝结核	528
17-1. 概说	528
17-2. 憎液系统因电解质而引起的凝结核	529
17-3. 混合电解质所引起的凝结核作用	532
17-4. 引起憎液溶胶凝结核的其他因素	534
17-5. 触变作用	536
17-6. 溶胶的保护作用与敏化作用	537
第十八章 高分子化合物的胶体性质	540
18-1. 概说	540
18-2. 高分子化合物的重要特性	541
18-3. 盐析	547
18-4. 胶凝作用	548
18-5. 冻胶的分类和膨胀	550
18-6. 冻胶的结合液体和脱水收缩	554
18-7. 胶体系统的粘度	557
18-8. 结构粘度	561
第十九章 乳状液、泡沫、悬浮体、气溶胶及固溶胶	564
19-1. 乳状液	564
19-2. 泡沫	569
19-3. 悬浮体	572
19-4. 气溶胶	576
19-5. 固溶胶	580
习题	583
附录	587
人名对照表	587
参考书目	590

第十章 相律和多相平衡

10-1. 相律

相律是适用于热力学平衡系统的最一般的规律。其数学表示式如下。

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

式中 Φ 为相的数目； K 为独立组份数，简称组份数； C 为自由度的数目； n 表示外界因素的数目，如温度、压力、电力场、磁力场、重力场等对系统中各物质的性质能产生影响者，都是外界因素。

若系统仅受到温度和压力的影响，则上式变为

$$C = K - \Phi + 2$$

在恒压时(或恒温时)则

$$C = K - \Phi + 1$$

此式适用于凝聚系统的相平衡。

相律表示系统的组份数目增加，则自由度数目也增加，但相数增加，自由度数目却减少。

相 系统中具有同样物理性质和化学性质的任何均匀部分称为相。相与相之间有在指定状况下不可取消的界面存在。例如液态水是单相，但冰、液态水和水蒸气的系统是三相，两块固体 CaCO_3 还是一相。

组份 表示平衡系统内每一个相的组成所需要的最少数目的独立物质称为独立组份，简称组份。在一个系统内，可以选择任何独立的物质作为组份，但是组份的数目是一定的。条件不同时，同样的系统可有不同的组份数目。如果各物质互不作用，而各相的组成又不同，则组份

的数目就等于组成各相物质的数目。如果系统中 n 种物质发生了一种化学作用并建立了化学平衡, 则只有 $(n-1)$ 个物质是独立组份, 因为我们知道, 各种物质的平衡组成必须满足平衡常数的关系式; 也就是说只有 $(n-1)$ 个物质的组成是可以任意指定的, 是独立变量, 而余下的最后一种物质的组成, 因为系统已经有了确定的组份数, 不能再任意指定了。它可由平衡常数的关系式解出。化学反应的平衡常数在 n 种物质的平衡组成之间加上一个限制条件, 使独立可变的组份数目少了一个。如果在 n 种物质之间有两种化学反应发生, 则两种反应的平衡常数对平衡组成加上了两个限制条件, 独立组份数为 $n-2$ 。由此可得:

$$\text{独立组份数} = \text{物质数} - \text{限制条件数}$$

也有其他情况会对平衡系统加上限制条件, 有些是人为的, 例如为了缩小范围, 只研究在一些特殊条件下的平衡系统, 这种特殊条件就是限制条件。例如:



这种平衡系统通常取独立组份数为 $(3-1)=2$ 。但是如果只研究气相中氨浓度等于氯化氢浓度的平衡系统, 这等于在两种物质的浓度之间加上一个限制条件, 这种平衡系统的独立组份数就等于 1 了。又如乙醇溶液和它的饱和蒸气所成的平衡系统, 通常取独立组份数为 2。但对于与恒沸混合物的组成相等的溶液而言, 由于这种平衡系统的气相组成总是等于液相组成, 它的独立组份数就等于 1 了, 这又是一种限制条件。

自由度 是平衡系统中的可变因素, 如温度、压力或浓度等均可作自由度。这些因素中, 可以有限度地任意改变而不使旧相消失或新相产生的因素的数目, 称为自由度数。自由度数等于零的系统, 称为无变量系统; 自由度数等于 1 的, 称为单变量系统; 自由度数等于 2 的, 称为双变量系统, 等等。

相律的推导 若平衡系统有 Φ 个相, 每一相内含 K 个独立组份, 则

只要指出 $(K-1)$ 个组份的百分含量, 就能够表示该相的浓度; 因此, 用 $\Phi(K-1)$ 个数据就可以确定系统中所有 Φ 个相的浓度。又因整个系统处于平衡状态, 各相的温度和压力应相同, 所以另外再加温度和压力两个因素, 即只要有 $[\Phi(K-1)+2]$ 个变数就可以把系统确定了。但这些变数并不是彼此独立的, 在平衡时, 每一组份在各相间的分配应该满足平衡条件, 即它在所有各相中的化学位都应该相等, 或

$$\begin{aligned}\mu_1(a) &= \mu_1(b), \mu_1(a) = \mu_1(c), \mu_1(a) = \mu_1(d), \dots \mu_1(a) = \mu_1(\Phi) \\ \mu_2(a) &= \mu_2(b), \mu_2(a) = \mu_2(c), \mu_2(a) = \mu_2(d), \dots \mu_2(a) = \mu_2(\Phi) \\ &\dots\dots\dots\end{aligned}$$

$$\mu_K(a) = \mu_K(b), \mu_K(a) = \mu_K(c), \mu_K(a) = \mu_K(d), \dots \mu_K(a) = \mu_K(\Phi)$$

式中 $1, 2, 3 \dots K$ 表示某一组份, $a, b, c, d \dots \Phi$ 表明某一相。因此可写出 $(\Phi-1)K$ 个方程式, 这样, 确定系统状态的独立变数减少了 $(\Phi-1)K$ 个, 所以真正独立可变的数目或自由度数 (C) 为

$$C = [\Phi(K-1) + 2] - K(\Phi-1)$$

或

$$C = K - \Phi + 2 \quad (10.1)$$

假如某相内不含某一组份, 则浓度的变数也相应地减少, 同时化学位相等的方程式也减少, 结果, 自由度数并没有改变, 所以相律仍可应用。

10-2. 单元系统

现在用单元系统水作为例子来说明相律。此处式(10.1)变为 $C = 3 - \Phi$, 自由度数不可能是负值, 所以同时处于平衡状态的相不能多于三个。按照相的数目, 系统可分为三类: 单相系统($C=2$), 二相系统($C=1$), 三相系统($C=0$)。

图10-1表示压力不太大时水的状态图。曲线 OC 代表液态水的饱和蒸气压随温度的升高而增加的关系, 曲线 OA 代表冰的饱和蒸气压随温度的升高而增加的关系, 曲线 OB 代表水的冰点随压力增加而降

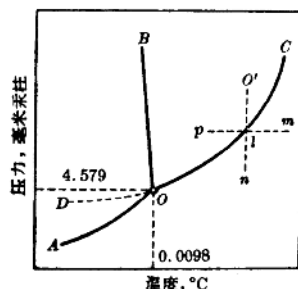


图 10-1. 水的状态图。

低的关系。这些曲线把图形分成三个部分，每一部分代表水的一种聚集状态(水蒸气, 水或冰): AOC 以下的面积代表水蒸气; BOC 面积代表水; AOB 面积代表冰。这些曲线本身代表两相间的平衡。 O 点代表三相同时呈平衡的条件, 称为三相点。 O 点坐标为: $p=4.579$ 毫米汞柱, $t=0.0098^{\circ}\text{C}$ 。

单元单相系统有两个自由度, 在状态图内的面表示了此种性质, 我们可以同时有限度地自由改变温度和压力而不致有新相产生。在曲线上表示两相共存, 自由度数目为 1, 我们只能有限度地任意改变温度或压力, 才不会使相数减少。例如, 改变温度(或压力)时, 要使两相共存, 压力(或温度)完全由曲线决定, 不能由我们指定。如水和蒸气呈平衡的系统, 压力维持恒定, 升高温度, 则液态水完全蒸发为蒸气, 如图上 lm 之变化, 在 m 点只有蒸气存在。若温度维持恒定, 从 l 到 n 降低压力, 水将完全变为蒸气。同样, 温度恒定, 增加压力(从 l 到 o'), 或压力恒定, 降低温度(从 l 到 p), 都使蒸气消失, 只剩液体。在 OB 和 OA 线上各点, 也同样只有一个自由度。在 O 点上表示三相共存, 自由度数目等于零, 温度和压力均为定值, 不能任意改变, 否则就有一相或二相消失。

OD 是 CO 线的延长, 代表过冷水的饱和蒸气压与温度的关系。这是不稳定平衡。 OD 线在 AO 之上, 表示温度在三相点以下, 液态水的蒸气压比同温度下冰的蒸气压为高。

OB 线向压力轴倾斜, 表示冰的熔点随压力增加而降低。这是符合于平衡移动原理的, 因为冰的比容较水的比容大。

凝聚系統的相平衡

10-3. 热分析

热分析是测定晶相与液相間平衡的最重要的方法。对于透明系統，在常溫下慢慢地升高或降低一定組成的溶液的溫度时，晶体的消失或出現可以直接观察出来。对于不透明系統或在高溫熔化的系統，应作時間对溫度的曲綫来推测系統內相的变化。如果把某系統均匀地冷却或加热，系統內不发生相变化，則溫度的变化是均匀的。例如取一块預热过的銅，均匀地自然冷却，在一定時間的間隔內測定其溫度，并作溫度对時間的曲綫，則得到均匀下降的冷却曲綫。若冷却时发生相变化，冷却曲綫的形式就不同。如水的自然冷却，在 0°C 以上，水的溫度是均匀地下降的，当到达 0°C 时(可以放一小块冰避免过冷现象)水因凝固而放出的热量抵补了水冷却时所失去的热量，整个系統的溫度保持恒定，曲綫具有横平段。只有全部水都結成冰后再繼續冷却，溫度才开始下降。因为冰和水的熱容不同，所以溫度下降的速度也不同，这时曲綫的斜率也和水的冷却曲綫的斜率不同。凡是純粹物质，都有类似的曲綫。这种系統冷却时溫度对時間的曲綫称为冷却曲綫；相反的，在加热时所得的曲綫称为加热曲綫。

在研究系統 A 和 B 的熔度图时，除測定純 A 和純 B 的冷却曲綫外，还要測定不同組成的熔化物的冷却曲綫(图 10-2)。例如組成为 N_1 的熔化物的冷却曲綫 I 共有三段：在溫度点 I 以上，溫度是均匀下降的；到达点 I 时，晶体开始析出，同时放出热量，使溫度改变得更慢些，因此曲綫的斜率变小；当到达最低共熔溫度时，A 和 B 同时結晶出来，溫度保持恒定，产生了横平段，当熔化物完全凝結成固体后再繼續冷却，溫度又均匀下降。其他組成的熔化物冷却曲綫(II, III, IV)也具有类似

的特征。低熔混合物 E 的结晶是在恒温时进行的, 与纯粹物质的结晶相类似, 在最低共熔温度时具有横平线段。利用这些曲线另作温度对组成图(相图)。这就是热分析的原理。

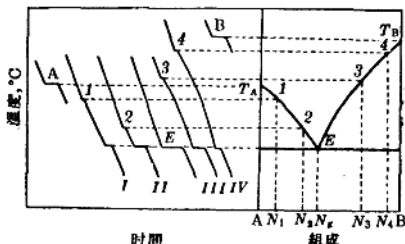


图 10-2. 用冷却曲线作熔度图。

确定相图的实验是一项极细致而繁重的工作。在金相学中, 借相图可以判断合金内部的结构; 在水-盐系统、硅酸盐等方面, 借相图除了可以研究它们的内部结构外, 还可以确定个别组份的最适宜的分离方法。

10-4. 二元系统的最简单熔度图

液相完全互溶、固相不互溶的 A 和 B 二元系统, 其熔度图最简单, 如图 10-3 所示。 a 点和 b 点代表纯物质 A 和 B 的熔点(凝固点)。组份 B 溶解在 A 内所成的溶液, 具有比 a 点更低的开始结晶温度, 溶液的浓度愈大, 开始结晶温度就愈低(沿 ae 线下降)。 ae 曲线称为液相曲线。同样, 组份 A 溶解在 B 内所成的溶液的始结晶温度比 b 更低(沿 be 线下降)。曲线 ae 和 be 在最低共熔点 E 相交。在 E 点, A 和 B 两种物质同时结晶出来, 晶体 A 和晶体 B 的重量的比与溶液中 A 和 B 的比相同, 故此时期溶液的浓度固定不变。

熔度图可分为四部分: ae 以上为液相区域; ge 以下是固相区域(晶体 A 和 B 的混合物); ae 面积为晶体 A 与溶液呈平衡的区域;

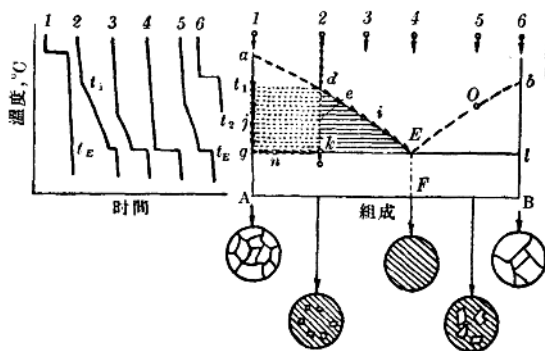


图 10-3. 二元互溶系統的熔度圖和冷卻曲綫。

bEl 面积为晶体 B 与溶液呈平衡的区域。后两区域内的液相組成，可用联結綫（等溫綫）与对应曲綫的交点来确定。

如所取熔化物的組成不同，則开始結晶的溫度也不同，但結晶的終止是在同一溫度，与液态混合物的原始組成无关。这是因为最后一滴液体均在 E 点凝固。如果将不同組成的固态混合物加热，在 t_E 开始熔化，液相組成为 E ，与混合物的原始組成无关，但熔化将在不同溫度終止。因此，熔化溫度与結晶溫度这两概念，仅对純物质和低熔混合物而言才是相同的。

茲以相律討論不同組成的液体冷卻时所發生的变化。

点 1 当溫度高于 t_a 时，系統是单变量。溫度繼續降低，在 a 点有晶体 A 析出，系統变为无变量，因为凝聚系統結晶是在大气压下进行的，压力不变，自由度数变为 $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ ，这时結晶所放出的热量补偿了冷卻时失去的热量，溫度就維持恒定不变。純物质 B (点 6) 的冷卻过程 (冷卻曲綫 6) 与上述情况相同。

点 2 当溫度高于 t_1 时，系統是双变量，必須固定溫度和組成才能确定此系統。溫度冷卻到 t_1 时，物质 A 开始結晶 (d 点)，放出凝固热，

使冷却变慢(曲线 2)。随着晶体 A 的析出, 熔化物含 B 就较多, 因此凝固温度继续沿 dE 线下降。在任何温度, 固相与液相的数量比由杠杆规则确定。例如在 t_2 时

$$\frac{\text{固相的量}}{\text{液相的量}} = \frac{ei}{je}$$

从图上諸联结线的线段可以看出, 温度继续降低时, 这种数量比是相应地改变的。结晶开始时, 系统变为单变量, 温度与液相组成的关系由曲线 dE 代表。因此如果固定了温度, 组成也就固定。反之, 组成固定后, 也只有唯一的平衡温度。

温度到达 t_E , 又有晶体 B 析出, 这时熔化物为 A 和 B 两种物质所饱和, 系统变为无变量。液相组成为 E , 始终不变, 而 A 和 B 两种物质以 E 点组成的比析出。这种熔化物的凝固好像纯物质一样。

总的来说, 熔化物从 d 变到 k , 即温度从 t_1 冷却到 t_E , 液相组成从 d 变到 E , 固相线路为 A 轴上的下降线。温度维持在 t_E 不变, 则液相组成 E 不变, 而数量逐渐减少, 固相组成沿 gk 方向移动。当固相组成为 n 时, 固、液相的数量之比为 $kE:nk$ 。当最后一滴液体(组成仍为 E)干涸时, 固相组成和原始熔化物(k 点)的组成相同, 液相 E 完全消失后, 系统变为单变量, 故温度又可下降。

因为在 d 点就有晶体 A 析出, 温度从 t_1 下降到 t_E , 这时晶体逐渐长大, 而在 t_E 温度维持不变的一段时间内, 有小晶体 A 和 B 析出, 所以在 $gEFA$ 区域内存在着较大颗粒的晶体 A, 还有小晶体 A 和 B 包围着。

点 3 与熔化物 2 的冷却情况相类似, 但有以下差异: (1) 熔化物含 B 较多, 开始结晶温度较低; (2) 最低共熔温度停留时间较长。

点 4 两种物质(A 和 B)同时在 t_E 温度凝固, 最低共熔温度停留的时间最长, 冷却曲线上横平段最长(曲线 4)。

点 5 这和点 2 的冷却情况相似, 不过最初在 o 点析出的晶体是 B 而不是 A, 所以在 $ElBF$ 区域内存在着大颗粒的晶体 B, 还有小晶体

A 和 B 包圍着。

10-5. 形成穩定化合物的系統

當兩個純粹組份能起作用生成穩定化合物時，溫度—組成圖就變為圖 10-4 的形式。所謂穩定化合物，是指化合物熔化時固相和液相有相同的組成，即此化合物無論在固態或液態時都能穩定存在而不分解，因此我們稱它為相合熔點的化合物。

圖 10-4 可看作是由兩個低熔混合物的熔度圖所構成，一個是物質 A 與化合物的系統，具有低熔混合物 E_1 。另一個是化合物與物質 B 的系統，具有低熔混合物 E_2 。垂綫 E_1C_1 的左邊和垂綫 E_2C_2 的右邊各種組成的系統的冷卻情況與前節相同，開始結晶時析出 A 或 B，然後在 E_1 或 E_2 再析出 A (或 B) 和化合物的低熔混合物。在

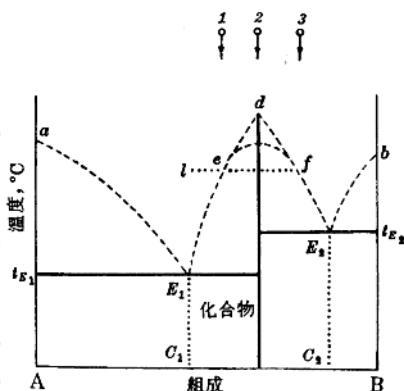


圖 10-4. 形成穩定化合物的熔度圖。

垂綫 E_1C_1 的右邊 (例如點 1) 和垂綫 E_2C_2 的左邊 (例如點 3)，各種組成的熔化物冷卻時，先析出化合物，然後在 E_1 (或 E_2) 再析出 A (或 B) 和化合物的低熔混合物。穩定化合物的熔點是一個最高點 (點 d)。若化合物熔化為液相時部份分解，則分解產物溶于液體中致使化合物的結晶溫度降低，故最高點也顯得平滑。

有時兩組份可以形成許多相合熔點的化合物，例如 Fe_2Cl_6 和 H_2O 可形成四種化合物： $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。所形成的化合物愈多，相圖上的區域和低熔混合物的點

也愈多。把下列相图(图 10-5)分为若干个简单相图,可以解释各区域、各线和各点所代表的意义。

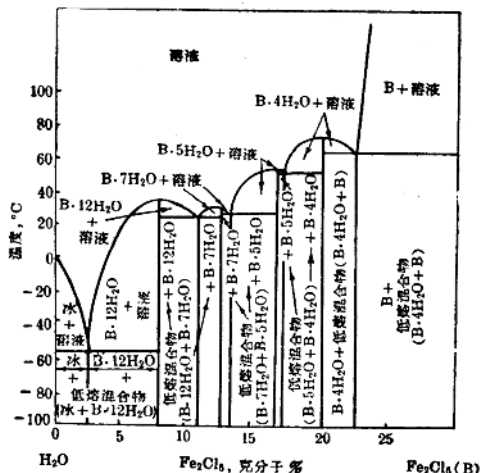


图 10-5. $\text{Fe}_2\text{Cl}_6-\text{H}_2\text{O}$ 系统。

10-6. 形成不稳定化合物的系统

如果 A 和 B 两组份所形成的化合物,在其熔化温度以下就分解为溶液和固体 A 或 B,而不能呈液态存在,则溶液的组成与原来固体化合物的组成并不相同。这种化合物有不相合的熔点,具有隐藏着的最高点(图 10-6)。其他区域和以前所讲的相同。兹讨论 6, 7, 8 各点混合物的冷却过程。

点 7 熔化物是由化合物 C 熔化而形成的。因此,熔化物的组成就是化合物的组成。把熔化物逐渐冷却,结果就生成固态化合物,这是显而易见的;但冷却过程却分成几段进行。当冷却到 gb 线上时, B 开始结晶。温度降到 t 以前, B 继续析出。到 e 点时,组成为 g 的溶液量与

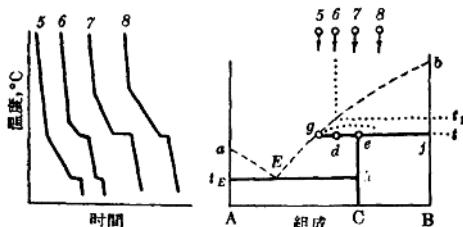
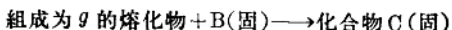


图 10-6. 形成不稳定化合物的熔度图和冷却曲线。

晶体 B 量之比为 $ej:ge$, 化合物按下列反应析出:



这时三相共存, 自由度数目等于零, 温度恒定不变。固体 B 与熔化物作用恰能完全变成化合物, 没有多余的固体 B 和熔化物。

点 6 组成在 ge 之间的熔化物所含的 B 比化合物中的 B 少。当在温度 t 发生上列反应时, 固体作用完后, 还有多余的熔化物(组成为 g)。这时系统变为单变量, 温度下降, 化合物 C 继续析出, 液相组成沿 gE 线改变。到 E 点时 A 和 C 同时结晶出来。

点 8 原始混合物较化合物有更多的 B, 因此与点 6 的情况不同, 在温度 t 时, 液相的量不够和已析出的 B 作用生成化合物 C, 有过剩的 B, 因此在温度 t 时混合物就完全凝固成化合物 C 和 B。所有组成在 e 和 j 之间的混合物的冷却情况都是如此。

在 gbj 面积内是固态 B 和溶液(溶液的组成以 gb 线代表)呈平衡的区域, 在 $gehE$ 面积内是化合物 C 和溶液呈平衡的区域(溶液的组成以 Eg 线代表)。由此可以看出, Eg 线和 gb 线不是连续的, 在 g 点有转折, 这表示固体 B 和化合物 C 分别各有溶解度曲线, 在 g 点相交, 这时溶液对两种固相(B 和 C)都是饱和的。

10-7. 液態互溶、固態亦互溶的系統

凡原子结构相似、原子半径大小相近、晶格相同或近似的两种

物质，都能形成固态溶液，即两种物质能以任何比例结晶在一起。图 10-7 上 a 与 b 是纯物质的结晶温度，上面的曲线为熔化物凝固开始的温度，下面的曲线为凝固终止的温度。虚线以上是液相区，实线以下是固相区，两线之间为液相与固相共存区。

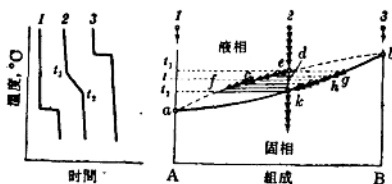


图 10-7. 固态溶液的熔度图与冷却曲线。

混合物 2 冷却时，在 e 点出现第一粒组成为 g 的晶体，由于液体中失去了更多的 B，组份 A 就增多，当温度从 t_1 下降到 t_2 时，液相组成沿 ef 改变，而固相组成也相应地沿着 gk 改变。固体析出时，温度的下降变慢。在温度 t 时，固相的量与液相的量之比为 $cd:dh$ (杠杆规则)。在温度 t_2 时最后一滴液体凝固，固相的组成如 k 点所示，它和原始组成相同。在上述冷却过程中，各阶段所析出的固态溶液的浓度是不同的，依靠扩散作用使浓度均匀；故每一温度下只有一个组成均匀的固态溶液与液相呈平衡。例如温度 t 时的 h 点和 c 点。由于固相中的扩散很慢，故必须冷却得很慢才能使整个系统到达平衡。如果冷却太快，则仅是固相的表面与液相呈平衡，固相内部较表面层含有更多的 B。这时局部平衡系统（即表面层和液相）的总组成偏向 2 点的左方，故最后凝固温度将低于 k 点。这种平衡系统的具体例子如：Co 和 Ni；Au 和 Pt；AgCl 和 NaCl；萘和 α -萘酚。

具有最低熔点的固态溶液 A 和 B 形成一个完全连续的固态溶液，但其熔点具有一个最低点。在这一点固体和液体有相同的组成。这类具体例子有： $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ICl}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (图 10-8)， $\text{HgI}_2-\text{H}_3\text{Br}_2$ ，