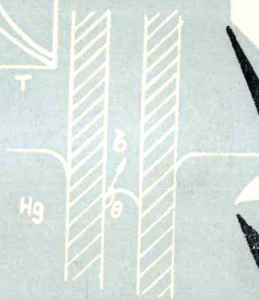
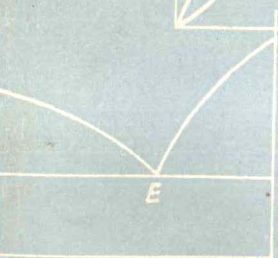
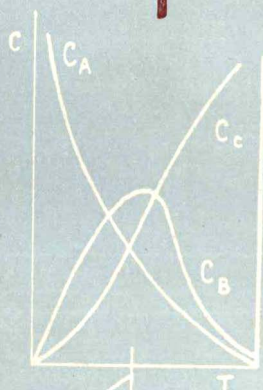


基础物理化学

下 册

释疑

$$p = -\frac{A}{RT} + B \ln T + C$$



$$du = \delta q - \delta w$$

$$ds = \frac{\delta q_r}{T}$$

$$G = U + PV - TS$$

陈鸿贤 主编

上海工业大学出版(筹)

第六章 相 平 衡

一九八六年九月二日

问题(VI—1) 什么是相律(phase rule)? 它是解决什么问题的?

解答: 相律实际上是一个数学式。它反映了多组分多相平衡体系的组分(component)数, 相(phase)数和独立可变的热力学变量数即自由度(degree of freedom)数之间的定量关系, 这里热力学变量一般指温度、压力、各相中各组分的浓度。其常见的形式有:

$$f = C - P + 2$$

$$f^* = C - P + 1$$

式中:

C 为独立组分数。(参看问题 VI—4)

P 为共存的相数。

f 为自由度数。

f^* 为条件自由度数。

“+ 2”是指此处除浓度外只考虑温度、压力对平衡体系有影响而不考虑磁场、电场等其它因素的影响。

“+ 1”是指此处除浓度外只考虑温度对平衡体系有影响。这或是对凝聚体系(体系中无气相)或是在定压下讨论有气相参予的多相平衡体系。

相律只能计算自由度数而不规定哪些变量是独立可变的。

相律可以帮助我们解决以下问题:

1. 计算一个多组分多相平衡体系可以同时共存的最多的相数。计算的方法是令 $f = 0$ (即热力学独立变量最少是“0”, 不可能是负值), $P = C + 2$ 。

2. 计算一个多组分平衡体系的最大自由度数。计算方法是令 $P = 1$ (因为体系至少要有有一个相)则 $f = c + 1$ 。

3. 计算确保一个指定相数的多相平衡体系可以独立变化的最多的热力学变量数, 或计算确定一个多相平衡体系的状态所必须指定的热力学变量数, 即计算自由度。

4. 通过相律的计算结果预示多相平衡体系在特定的情况下可能发生的变化(见问题[V—8, 9, 10, 11])。或检查在实验数据基础上描绘的相图有何不妥之处(见问题[V—38])。

问题[V—2] 指出下列体系分别有几相

①空气; ②冰霜; ③金刚石和石墨混合物; ④白色的冰和盐的共晶体; ⑤一块黄铜(30% Zn - Cu 合金); ⑥酒精水溶液; ⑦油和水的混合物; ⑧密闭容器中让 CaCO_3 分解并达平衡; ⑨牛奶。

解答: ①, ②, ⑤, ⑥只有一个相; ③, ④, ⑦, ⑨有两个相; ⑧有三个相。

要区别体系中究竟有几个相, 先要澄清什么是“相”。

“相”是体系中物理性质和化学性质完全均匀的那一部分, 邻接的各相有明显的界面分开且性质上有飞跃的变化。

根据以上“相”的概念得出:

①所有气体混合物都是单相。

②同一化学物质若性质上没有飞跃的变化, 光有界面分开, 只能是单相, 如冰霜。

③不同晶型的同一化学物质不是同一相，如石墨和金刚石， α -铁和 β -铁都是两相。

④不同化学物质若基本上能以分子或原子形式均匀混合则为一相，如水溶液，固溶体合金(见问题[V—34])。Zn—Cu合金是固溶体，故是单相。 CaCO_3 、CaO粉末状混合物不是固溶体，是两相。即使两种化学物质具有相同晶型，如CaO、MgO都属NaCl型，但因不互溶而属两相。同理因牛乳中的小油滴是不溶于水的故牛乳也是两相。在此还须强调：“相”与“态”是不同概念，“态”是物质的聚集态，一般分气、液、固三态，但同是液态可以不是一个相，只有互相溶解的液态混合物才是同一相，同是固态如果处于不同晶格也是不同相如 CaCO_3 ，CaO粉末混合物是两相，石墨碳、金刚石碳也是不同相。

问题(V—3) 如何理解自由度为零?

解答：自由度即独立可以变化的热力学变量的数目。

例如单元三相平衡时由相律得

$$f = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

即此时温度，压力都不能独立改变，而只能由其自身性质来决定，不由人的意志为转移。例如若要水与冰、汽同时平衡，由实验结果只可能在温度为273.16K，压力为0.00603atm。如果人为地对此三相平衡体系改变压力，三相就不能平衡共存，必有旧相要消失，例如对三相平衡体系等温减压，冰和水相即消失，只剩下水汽一相。

又如，Bi—Cd二元系能在某一温度共同结晶，此时三相平衡(熔体混合物、Bi、Cd)。由相律得

$$f^* = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

实验结果三相平衡时温度(140℃), 熔体浓度(40% Cd), 两个固相的浓度(都是100%)都由物质本性决定, 不能任意变动。如果人为地对此三相平衡体系加热, 只要还存在着三相, 此体系的温度还是不会变化。此时输入的热量使部分 Bi, Cd 晶体按与熔体中相同的重量比 6:4 熔化, 以保持熔体浓度不变。直至其中有一相全部熔毕, 三相不再同时平衡, 体系才会因吸热而升温。所以对二元三相平衡体系加热, 不会改变体系温度, 而只是改变各相相对重量, 直至有旧相消失才可能使温度改变。总之, 上述二元三相凝聚体系自由度为“0”, 就是表明要保持三相平衡, 没有可独立变化的热力学变量, 该体系各热力学变量只有一个自然规定的数值: 一个特定的三相平衡温度(140℃), 一个特定的液相浓度(40% Cd) 一个固体 Bi 浓度(100%), 一个固体 Cd 浓度(100%)

问题[Ⅳ—4] 为什么高温下在有催化剂存在的条件下, 将 H_2 和 $H_2O(g)$ 按化学反应的计量关系 1 : 1 通入体系, 到达平衡后体系中组分数不是 1?

解答: 对没有化学反应的体系, 可推得(见教科书)相律为

$$f = N - P + 2$$

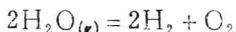
式中 N 是化学物种数, f 是独立变量数, “+ 2”代表平衡体系的 T 、 P 两个独立变量, 所以, $(N - P)$ 就是独立的浓度变量数, 即 $(N - P)$ 个浓度变量之间再也不存在相互约束的函数关系。可是, 当体系内有化学变化时, 各物质的浓度之间又会受化学反应约束。首先, 若有一个独立反应式, 各物质的浓度之间就有一个平衡常数 K 的关系, 其次, 由于化学反应计量关系又可能给浓度间带来新的限制条件(可参考问题[Ⅵ—5、8、9、

11], 所以相律就有形式

$$f = N - R - R' - P + 2$$

式中 $(N - R - R' - P)$ 即为独立的浓度变量数, 为了方便把 $(N - R - R')$ 叫做组分数, 用符号 C 表示, 其中的 R 为体系中的独立反应式数, 即由化学平衡常数带来的浓度的限制条件数, R' 为其他的浓度限制条件数。

高温下 H_2 、 H_2O 在有催化剂存在的条件下, 该体系有化学物质数 3, 反应式 1 个, 但 $R' = 0$ 。因为虽然体系内有反应



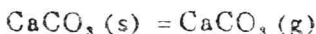
但 $H_2O_{(g)}$ 、 H_2 、 O_2 没有固定的比例, 这是由于反应前 $H_2O_{(g)}$ 和 H_2 虽按 1 : 1 通入, 但到达平衡时它们不再保持 1 : 1, 而是 $(1 - x) : (1 + x)$, 且随平衡条件变化, H_2 和 $H_2O_{(g)}$ 的浓度之比没有定值。故在上述条件下

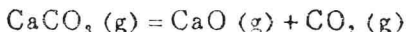
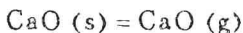
$$C = N - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$$

如果, $H_2O_{(g)}$ 、 H_2 、 O_2 平衡体系是由于 $H_2O_{(g)}$ 分解而形成, 或是由于通入 2 : 1 的 H_2 和 O_2 而形成, 则无论平衡条件怎样变化 H_2 和 O_2 的浓度之比始终按反应式中计量关系保持 2 : 1, 此时 $R' = 1$, 体系的组分数才是 1。

问题(Ⅷ—5) 为什么说由 $CaCO_3$ 分解而得的平衡体系中的组分数为 2, 而不是 1?

解答: $CaCO_3$ 加热分解平衡时除了化学平衡这一限制条件外, 产物 CaO 、 CO_2 虽按计量关系其摩尔数比为 1 : 1, 但因为不在同一相, 不能由此构成浓度的限制条件, 即使我们把此体系看成以下几个同时平衡





在气相中反应虽得 $\text{CaO} : \text{CO}_2 = 1 : 1$ ，但因同时存在着 CaO 和其蒸气的平衡，所以气相中 P_{cao} 实际上是 CaO 的饱和蒸气，不同温度 CaO 的饱和蒸气压不同，与 CO_2 没有固定的函数关系，所以此体系中 R' 为“0”。

现在来验证一下由此所得结论与事实是否相符。按

$$C = N - R - R' \text{ 则 } C = 3 - 1 = 2, \quad \text{代入相律}$$

$$f = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

自由度为 1，说明三相平衡时只有一个独立变量，由于平衡时各物质为纯物质，只有 T 、 P 可作为变量，则温度指定，平衡体系压力即与温度有函数关系，不能任意变动，此结论与化学平衡得到的分解压仅是温度的函数是相吻合的。

问题(VI—6) 为什么体系的独立反应式数 R 通常可用 $(N-m)$ 来求？（ N 为化学物质数， m 为构成这些物质的元素数）

解答： $(N-m) = R$ 的根据是：一个化学方程式实质上是各元素的原子数目守恒的一种表达形式，这种守恒也可用代数方程来表示。若每一个化学物质的摩尔数的改变用 ΔX 来表示，则如果体系中有 N 个化学物质，就会有 N 个 ΔX ，如果这些 ΔX 都是独立变量，则应有 N 个独立的代数方程，即 N 个独立的化学方程式。由于 N 个化学物质由 m 个元素构成，所以又可写出 m 个元素原子在整个复杂体系（体系内有多 个反应同时发生）中守恒的代数方程，这样 N 个变量间可建立 m 个代数方程，因而 N 个变量中的独立变量数为 $(N-m)$ ，

即可写出 $(N-m)$ 个独立的代数方程，並可用 $(N-m)$ 个独立的化学方程来表示。

例如，在 C, O_2, CO_2, H_2, H_2O 5 个化学物质构成的复杂体系中，有 $\Delta C, \Delta O_2, \Delta CO_2, \Delta H_2, \Delta H_2O$ 5 个变量，根据各元素的原子守恒这一事实，对 3 个元素可以写出 3 个原子守恒的代数方程。

对 C 来说： $\Delta C + \Delta CO_2 = 0$

对 H 来说： $2 \Delta H_2 + 2 \Delta H_2O = 0$

对 O 来说： $2 \Delta O_2 + 2 \Delta CO_2 + \Delta H_2O = 0$

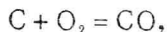
可见 5 个化学物质的 5 个变量中只有 $(5-3)$ 个变量是独立可变的，因此独立的化学方程也只有 $(5-3)$ 个。

要注意，当体系中 $m > N$ 时 $(N-m)$ 得负值，显然这是不合理的，所以 $(N-m) = R$ 仅适用于 $N > m$ 的体系。 $m > N$ 之所以会发生是由于 m 个元素中相互之间有了固定的搭配关系，如构成了原子团等，因而 m 个原子守恒的关系式本身並非都是独立的，独立的原子守恒关系式要小于 m 个。所以求独立的反应式数最可靠的方法是求反应方程式中各系数的矩阵的秩（可见 [VI-7]）。

问题 [VI-7] 为什么可由反应方程式中各反应物质的系数的矩阵 (matrix) 的秩 (rank) 求独立反应式数 R ?

解答：独立反应式即指此式不能通过由其他反应式加减乘除而来。故在一组化学方程中选择独立的反应式就相当于从一系列代数方程中把线性无关的方程找出来，而从一组方程中找出线性无关的方程数的方法即为把此方程组的所有未知数前的系数按次列成矩阵，该矩阵的秩即为线性无关的方程数。

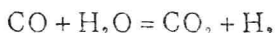
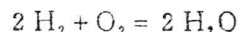
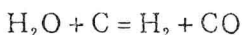
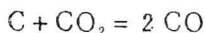
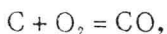
若体系中有 n 个反应，则第 j 个反应可写为 $\sum_i \nu_{ji} A_i = 0$ 下标 j 表示第 j 个反应， i 表示第 i 个物质， ν_{ji} 表示反应中第 i 个物质 A_i 的计量数。例第 j 个反应为：



可写成方程 $1 C + 1 O_2 - 1 CO_2 = 0$

若把 n 个反应的系数作成元组成一个矩阵，此矩阵的秩即为 R 。

例：当有 $C, O_2, CO_2, CO, H_2O, H_2$ 6 个化学物质构成体系时，可写出方程组：



先把反应式所有物质列在方程一边，每一物质出现在方程中的次序相同，即上述方程组可写成

$$1 C + 1 O_2 + 0 H_2 + 0 CO - 1 CO_2 + 0 H_2O = 0$$

$$1 C + 0 O_2 + 0 H_2 - 2 CO + 1 CO_2 + 0 H_2O = 0$$

$$1 C + 0 O_2 - 1 H_2 - 1 CO + 0 CO_2 + 1 H_2O = 0$$

$$0 C + 1 O_2 + 2 H_2 + 0 CO + 0 CO_2 - 2 H_2O = 0$$

$$0 C + 0 O_2 - 1 H_2 + 1 CO - 1 CO_2 + 1 H_2O = 0$$

这方程组的矩阵为：

$$1 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \quad 0$$

$$1 \quad 0 \quad 0 \quad -2 \quad 1 \quad 0$$

$$1 \quad 0 \quad -1 \quad -1 \quad 0 \quad 1$$

$$0 \quad 1 \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad -2$$

$$0 \quad 0 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \quad 1$$

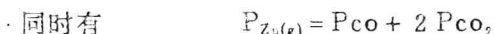
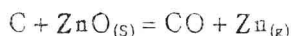
根据秩的定义：选矩阵中任何 k 行 k 列，由位于这 k 行

交点上 k^2 个元素构成一个 k 阶行列式，假如任何一个以此方式形成的 k 阶行列式不为 0，而以同样方式形成的 $k+1$ 阶行列式都为 0，则 k 为此矩阵的秩。利用定理：任何一行（或列）的元素的任何倍数能加到另一行（或列）的元中不改变其秩。可得上述矩阵的秩为 3。（可复习高等数学中矩阵秩的求法）说明上述写出的方程中只有 3 个是独立的。

利用上述求秩的方法求 R 虽然是很正确的，没有任何限制，但却也麻烦，因为它首先要确定体系中存在的物种数，其次要写出所有可进行的反应式才可找出独立的反应式数目。

问题(VI—8) 试用相律分析用 C 还原 ZnO 的反应体系中能否通过控制温度来控制 Zn 蒸气的压力。

解答： 反应体系中有反应



故本体系中有： $N = 5$ ； $R = 2$ ； $R' = 1$ ， $P = 3$

按相律

$$\begin{aligned} f &= C - P + 2 \\ &= (N - R - R') - P + 2 \\ &= (5 - 2 - 1) - 3 + 2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

自由度为 1 说明平衡时 T 、 P 、各物种的浓度中只有一个物理量可独立变化，其他变量随之而变。所以，当指定温度时，

平衡气相中各组分分压随之而定，即通过控制温度可以控制 Zn 蒸气压力。

问题〔VI—9〕 如何用相律说明恒沸混合物 (azeotropic solution) 不是化合物？

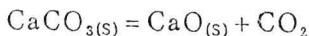
解答： 恒沸混合物特点是气相和其平衡的液相组分相同。故 $R' = 1$ ，对这种两相平衡体系来说

$$\begin{aligned} f &= (N - R - R') - P + 2 \\ &= (2 - 0 - 1) - 2 + 2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

压力一经指定，此平衡体系的温度，气相或液相组成也恒定，但若压力改变，此平衡体系的温度，各相组成也相应改变，所以恒沸混合物组成随压力而变，（参见问题〔VI—20〕）它不是化合物。

问题〔VI—10〕 试用相律分析在由 $CaCO_3$ 分解所得平衡体系中，保持恒温而加入 CO_2 后平衡体系压力会否改变？

解答： 该体系中有反应



$$N = 3, R = 1, R' = 0, P = 3$$

$$\begin{aligned} f &= (N - R - R') - P + 2 \\ &= (3 - 1 - 0) - 3 + 2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

说明该三相平衡体系中独立可变的热力学变量只有一个，一旦温度恒定，体系压力不能变化。若通入 CO_2 ，结果只能

使 CO_2 与 CaO 生成 CaCO_3 ，即只增加 CaCO_3 的量而不改变体系的平衡压力。除非通入的 CO_2 的量足够多以至使 CaO 全部反应，使体系变成 CaCO_3 和 CO_2 的二相体系，此时继续通入 CO_2 才会使体系压力升高。

问题(VI—11) 试用相律分析在由 NH_4Cl 固体分解达平衡的体系中保持恒温而通入 HCl 气体，体系压力会否改变？

解答：该体系中有反应



故

$$N = 3, R = 1, R' = 1, P = 2$$

按相律

$$\begin{aligned} f &= (N - R - R') - P + 2 \\ &= (3 - 1 - 1) - 2 + 2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

(见问题[XI—4])

说明该体系一旦温度恒定，就只有一个平衡压力。但当 HCl 通入该体系时 $P_{\text{HCl}} : P_{\text{NH}_3}$ 不再保持按计量关系 1 : 1，故此
时 $R' = 0$

则

$$\begin{aligned} f &= (N - R - R') - P + 2 \\ &= (3 - 1 - 0) - 2 + 2 \\ &= 2 \end{aligned}$$

说明此时 T 、 P 都可独立改变，在指定温度下，体系压力可以不同而仍保持此多相平衡，即通入 HCl(g) 可以使 P_{HCl} 增加，同时总压也变。

问题〔VI—12〕 什么是一级相变 (first-order transition)? 什么是二级相变 (second-order transition)?

解答: 凡发生相变时, 某组元在两相中化学位相等, 它的一级微分不等的为一级相变, 即有

$$\begin{aligned}\mu^{\alpha} &= \mu^{\beta} \\ \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial T}\right)_P &\neq \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial P}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial P}\right)_T\end{aligned}$$

(右上标 α, β 分别代表两个不同的相)。熔化、凝聚, 升华均属一级相变。由于

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$$

可见, 一级相变时组元在两相中的 V 及 S 不相等, 即 $V^{\alpha} \neq V^{\beta}$, $S^{\alpha} \neq S^{\beta}$ 。 ΔS 是相变潜热与相变温度之商。说明有潜热释放, 即 $H^{\alpha} \neq H^{\beta}$ 。

凡发生相变时, 某组元在两相中化学位相等, 它的一级微分也相等, 而二级微分不等的为二级相变, 即有

$$\begin{aligned}\mu^{\alpha} &= \mu^{\beta} \\ \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial^2 \mu^{\alpha}}{\partial T^2}\right)_P &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu^{\beta}}{\partial T^2}\right)_P \\ \left(\frac{\partial^2 \mu^{\alpha}}{\partial P^2}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu^{\beta}}{\partial P^2}\right)_T\end{aligned}$$

而

$$\frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial T \partial P} \neq \frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial T \partial P}$$

金属的磁性转变，超导态、部分合金的无序有序相变等均属二级两变。由于

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P = \left(\frac{\partial(-S)}{\partial T} \right)_P = -\frac{C_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = V B$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V A$$

式中 B 是等温压缩系数， A 是等压膨胀系数。可见二级相变时某组元

$$S^\alpha = S^\beta, V^\alpha = V^\beta$$

即无相变潜热和密度变化。但在 S 对 T 图上曲线斜率有不连续变化， $C_P - T$ 图上曲线出现骤变，即两相的热容、压缩系数、膨胀系数不等。例如锡、铅在降低到仅绝对温度几度时其电阻突然消失，由普通态转变为超导态，但此时无潜热释放，而只有比热发生变化。

问题(V—13) Clapeyron 公式是否能用于二级相变？

二级相变时 $\frac{dP}{dT}$ 等于什么？

解答：Clapeyron 方程为

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1)$$

式中 $\Delta S, \Delta V$ 分别为相变前后熵及体积的变化。在二级相变中

$$\Delta S = 0 \quad \Delta V = 0$$

故式(1)对二级相变不能应用。

温度为 T 压力为 P 的体系二级相变时

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad S^\alpha = S^\beta \quad (\alpha, \beta \text{ 表示不同相}) \quad (1)$$

温度为 $T + dT$, 压力为 $P + dP$ 的体系二级相变时

$$\mu^\alpha + d\mu^\alpha = \mu^\beta + d\mu^\beta, \quad S^\alpha + dS^\alpha = S^\beta + dS^\beta$$

$$\text{故有} \quad dS^\alpha = dS^\beta \quad (2)$$

$$\text{因为} \quad S = f(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (3)$$

$$\text{而} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\alpha V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (4)$$

$$\text{式中} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ 称为等压膨胀系数}$$

$$\text{故由(3)(4)式, 得} \quad dS = \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP \quad (5)$$

代入(2)式, 得

$$\frac{C_P^\alpha}{T} dT - \alpha^\alpha V dP = \frac{C_P^\beta}{T} dT - \alpha^\beta V dP \quad (6)$$

$$\frac{(C_P^\alpha - C_P^\beta)}{T} dT = V(\alpha^\alpha - \alpha^\beta) dP \quad (7)$$

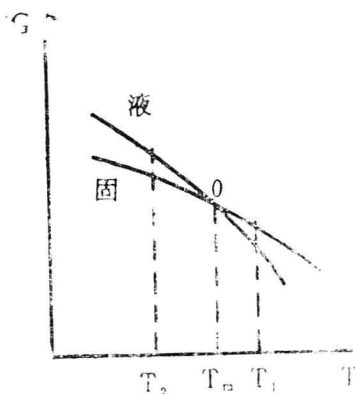
$$\text{或} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{C_P^\alpha - C_P^\beta}{TV(\alpha^\alpha - \alpha^\beta)} \quad (8)$$

(8)式为 Ehrenfest 公式, 它反映了二级相变时压力对相变温度的影响, 而(1)式反映一级相变时压力对相变温度的影响。

问题(V—14) 如何从纯物质的固相和液相的 $G-T$ 曲线来判断两相的相对稳定性?

解答: 根据 $G = H - TS$
得 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

由于物质的熵值为正值, 故自由焓随温度而改变的变率为负值, 即随温度升高, 体系自由焓下降。因为物质在液态时的熵值大于在固态时的, 而熵值越大, 自由焓变化的变率越大。因此液态自由焓变化的变率大于固态自由焓变化的变率。这样, 在一定压力下, 纯物质的固相和液相的 $G-T$ 线有如图所示的形状,



交于一点 0。与交点相应的温度 T_m 为液固两相平衡时的温度, 即熔点。若体系温度在 T_m 以上如 T_1 , 则 $G_{\text{液}} < G_{\text{固}}$, 液相为稳定相; 反之若在 T_m 以下如 T_2 , 则 $G_{\text{固}} < G_{\text{液}}$, 固相为稳定相。由图可见无论在熔点以上或以下, 体系温度离开熔点越远, 稳定相的稳定程度越大, 液固两相 ΔG 的绝对值越大。

问题(V—15) 如何根据相律确定相图所需的坐标轴的数目。

解答：相图是用几何图形表示出多相平衡体系的状态如何随独立的热力学变量的变化而变化，所以相图上的坐标轴数目应是多相体系的最大独立变量数，由相律知当组分数确定后，最小的相数相应于最大的自由度数，一个体系至少有一个相，所以最大自由度数 $f_{\text{最大}} = C - 1 + 2 = C + 1$

$$\text{单元系} \quad f_{\text{最大}} = 1 + 1 = 2$$

$$\text{二元系} \quad f_{\text{最大}} = 2 + 1 = 3$$

$$\text{三元系} \quad f_{\text{最大}} = 3 + 1 = 4$$

因而，单元系相图用 T 、 P 为坐标。二元系相图需用 T 、 P 、 X 坐标，三元系相图需 T 、 P 、 X_1 、 X_2 坐标。

要想在平面上描述二元系就必须在 T 、 P 、 X 中固定一个，如二元系在定压下的 T - X 图。三元系则要固定两个，如温度，压力，即有定温定压下的组成图。

问题(V—16) ①讨论下列单元相图的点、线、面。②对该相图说明：甲、从 1 等压加热；乙、从 2 等压加热；丙、从 3 等温压缩；丁、从 4 等温压缩；戊、在 b 等温或等压去热。

解答：①单元系相图常以 T 、 P 为坐标(见[问题 V—15])。相图上任何线上各点表示两相平衡的状态，线的斜率 $\frac{dP}{dT} =$

$\frac{\Delta S}{\Delta V}$ 。任何两条线的交点即为三相共存的状态，单元系最多只能三相同同时平衡共存，故最多只能三条线相交。任何三相平衡时 $f = 0$ ，即此时 T 、 P 为定值，故三条线只能交于某一点。