

相律及相图热力学

● 刘长俊

● 高等教育出版社



相律及相图热力学

刘长俊

高等教育出版社

(京)112号

内 容 简 介

本书分上、下两篇。上篇为相律，针对相律的推导及相律所涉及的各量进行了充分的分析，尤其对组分数的概念及其确定作了较深入的讨论，并以典型实例说明了相律在化学反应体系中的应用，还介绍了表面体系的相律。下篇为相图的热力学，围绕着相图进行论述，尤其是从实验数据绘制相图的基础上，深入浅出地介绍了相图的热力学原理，针对二组分及三组分体系如何应用热力关系式计算获得相图和反之由相图来计算热力学量等都作了较详细的讨论，并且联系实际，列举了相图在化工、冶金、材料及硅酸盐等方面生产上的应用实例。

本书的对象是学过物理化学的大学生、研究生和大专院校的教师以及从事与物理化学有关的科研、生产战线上的科技人员。

图书在版编目 (CIP) 数据

相律及相图热力学/刘长俊. —北京: 高等教育出版社, 1995

ISBN 7-04-005360-8

I. 相… II. 刘… III. 热力学-相律-相图 IV. 0414

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第01003号

高等教育出版社出版

新华书店总店北京发行所发行

北京市通县觅子店印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张5.25 字数130 000

1995年9月第1版 1995年9月第1次印刷

印数0001— 1 226

定价6.50元

前 言

本书是根据国家教委高等学校工科物理化学课程教学指导小组1985年12月天津扩大会议关于招标编写物理化学专题丛书的要求编写的。

相律和相图是物理化学的重要内容之一，它们所描述的化学平衡体系或相平衡体系的平衡规律，是化工、冶金、建筑材料、耐火材料、陶瓷、玻璃以及其它工程材料科学的理论基础，对这些部门的科研和生产有着重要的指导意义。

关于相律，尽管在物理化学课程中已作了讲授，但人们在教学、科研和生产实践中深感，真正地用好相律，准确地确定体系处于平衡状态的条件，并非一件易事。所以，为了正确地运用相律解决实际问题，本书上篇对相律的基本概念，特别是关于组分数度的概念及其求算方法，即关于独立反应数和独立的浓度限制条件数的确定作了较为深入的讨论；对条件自由度，本书介绍了附加的浓度限制条件的概念和确定方法；对有膜隔开的平衡体系的相律，有表面效应的平衡体系的相律以及相律在多个反应同时平衡的复杂反应体系中的实际应用都作了较为深入的讨论。

关于相图，在物理化学课程中对怎样用实验数据绘制相图、怎样识别、分析相图都作了一定深度的介绍。但对于如何利用热力学的关系式来计算得到相图、相图的热力学原理、由相图计算热力学量、相图的具体应用和三组分体系的相图等内容，却很少涉及或未能涉及。当今电子计算机已被广泛应用，研究计算相图的人越来越多，而能有一本介绍计算相图的基础知识和相图的热力学原理的书，将是非常必要的。所以，本书下篇介绍了相图的热力学。这里所说的相图的热力学，是在介绍了绘制相图、分

析相图的基本原理和规则之后，讨论如何在相律的指导下，利用相平衡的条件，推导出用以计算相图的各种相界线的热力学关系式以及如何由相图计算热力学量，并对相图作了热力学分析（吉布斯自由能-组成图与相图的关系），对相图热力学理论上的应用和相图对实际生产的应用都以实例作了介绍。

总之，本书所涉及的内容，基本上都是高等学校物理化学课程中未曾介绍的，而这些内容又是一些专业的基础理论。所以，本书的出版将有助于学过物理化学的大学生、研究生以及从事与物理化学有关工作的教师 and 科技人员，进一步加深对相律和相图的理解、拓宽其应用范围。

本书实行国家法定计量单位制，并采用国家标准规定的符号和书写方式。

本书由国家教委高等学校工科物理化学课程教学指导小组审定出版。本书在选题和编写过程中，曾得到大连理工大学（原大连工学院）李吕辉教授、傅玉普教授和东北大学（原东北工学院）车荫昌副教授的鼓励和支持，在此表示衷心感谢。因编者水平有限，书中缺点错误在所难免，恳望读者批评指正。

编者

目 录

上篇 相 律

一、相	I
二、组分与组分数	2
2.1 组分数 C 的求算方法	3
2.2 确定独立反应数 R 的方法	3
1. 生成反应法	3
2. 原子矩阵法	10
3. 消掉单质法	14
2.3 关于独立浓度限制条件数 R' 及其确定	18
2.4 组分数的特点	22
2.5 组分数与元素数	22
三、自由度	25
3.1 杜亥姆原理	25
3.2 自由度与自由度数值	25
四、吉布斯相律	27
4.1 关于相律的热力学推导	27
4.2 关于相律式的几点说明	28
4.3 关于条件自由度数和凝聚体系的相律	30
五、相律对化学反应体系的应用	34
六、表面体系的相律简介	40

下篇 相图热力学

七、单组分体系相图热力学	45
7.1 相律对单组分体系的分析	45
7.2 单组分体系相图及克拉佩龙方程的应用	46

7.3 单组分体系相图的热力学分析	53
-------------------------	----

八、二组分体系相图热力学	55
---------------------------	-----------

8.1 相律对二组分体系的分析	55
-----------------------	----

8.2 二组分体系相图的基本类型	56
------------------------	----

8.3 相图的基本原理和规则	62
----------------------	----

1. 连续原理	62
---------------	----

2. 相应原理	62
---------------	----

3. 化学变化的统一性原理	62
---------------------	----

4. 相区接触规则	63
-----------------	----

5. 溶解度规则	63
----------------	----

6. 相线交点规则	63
-----------------	----

8.4 计算二组分液 $\rightleftharpoons$ 气平衡体系相图	66
---	----

1. 理想溶液 p - $x(y)$ 图的计算	66
---------------------------------	----

2. 理想溶液 T - $x(y)$ 图的计算	68
---------------------------------	----

3. 完全互溶的非理想溶液的 p - $x(y)$ 图和 T - $x(y)$ 图的类型 与计算	74
---	----

4. 恒沸混合物	77
----------------	----

8.5 计算二组分液 $\rightleftharpoons$ 固平衡体系相图	79
---	----

1. 固态完全互溶的二组分液 $\rightleftharpoons$ 固平衡体系	79
---	----

2. 固态完全不互溶并具有低共熔点的二组分液 $\rightleftharpoons$ 固平衡体系	82
--	----

3. 固态部分互溶并具有低共熔点的二组分液 $\rightleftharpoons$ 固平衡体系	85
---	----

8.6 由相图计算热力学量	94
---------------------	----

1. 由相图计算活度	94
------------------	----

2. 由相图计算熔化热	99
-------------------	----

3. 由相图计算其他热力学量	100
----------------------	-----

8.7 二组分体系相图的热力学分析	102
-------------------------	-----

1. 体系的吉布斯自由能-组成图	103
------------------------	-----

2. 温度对吉布斯自由能-组成曲线的影响	107
----------------------------	-----

3. 吉布斯自由能-组成图与相图的关系	108
---------------------------	-----

8.8 铁碳相图热力学	111
8.9 二组分体系相图的实际应用	118
1. 相图在化工生产中的应用	118
2. 相图在冶金及金属材料方面的应用	121
3. 相图在建筑材料、耐火材料、陶瓷、玻璃等硅酸盐工业中 的应用	127
九、三组分体系相图热力学	132
9.1 三组分体系相平衡概述	132
9.2 实用三组分体系相图	133
1. 三组分体系相图的截面图	133
2. 三组分体系相图的投影图	134
9.3 三组分体系相图的基本类型及有关规则	135
1. 相区接触规则	138
2. 三角形划分法	138
3. 无变量点的性质	140
4. 温度最高点规则——阿尔开马德规则	141
5. 切线规则	142
9.4 熔体冷却过程分析要点	143
9.5 三组分体系相图热力学简介	145
9.6 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系相图的应用	147
参考文献	154
附录	156

上篇 相 律

相律在物理化学中是应用甚为广泛的一条定律，它是由吉布斯 (Gibbs) 于1875年首先总结导出的，故常称作吉布斯相律。相律表达了平衡体系中所含的相数、组分数、自由度以及影响体系平衡状态的外界因素之间的关系，通常情况下相律的数学表达式为

$$f = C - P + 2$$

式中 f 为自由度， C 为组分数， P 为相数；数字 2 为单指温度和压力这两个外界因素。所有平衡体系的研究都需要用相律作指导，它能给出所有体系处于平衡状态时的普遍条件。为了熟练而正确地应用相律，必须深入地理解相律的内容。关于自由度、组分数、相数的基本概念在物理化学中已作了介绍，我们这里将要介绍怎样正确地确定平衡体系的组分数（包括独立反应数和独立的浓度限制条件数的确定）以及相律在化学反应体系、膜平衡体系、表面体系中的应用。关于相律在相平衡体系中的应用，将贯穿于本书的下篇。

一、相

所谓相，就是体系内部物理性质和化学性质完全相同的所有均匀部分的总和。

在理解相的概念时，应注意到：^①相与相之间彼此以明显的界面分开，可以用机械的方法将其分开，但反过来并不正确。例如同一组成的块状固体之间，尽管有界面，仍为一个相。^②相的存在与其量无关，和它是否连续也无关；当物质通过相界面时，其宏观的物理性质和化学性质均发生突变。关于相概念中的“完全均

匀部分”，是指体系中以分子大小均匀混合的状态，此时即便是多种物质构成的体系，但其物理性质和化学性质都达到了完全均匀的程度，用一般的仪器已分不出其界面了，形成一个均相体系。

二、组分与组分数

构成体系的各种物质的数目，叫作体系的物种数，用符号 S 表示。计算体系的物种数时，每一种物质只能计算一次，即对处于不同相中的同一种物质，只能算作一种物质，不能算作不同种数目的物质。

尽管体系中的物种数为 S ，但在描述体系内各相的组成时，不必要把 S 种物质的量都罗列出来，而只需用独立物质的量就可以了。所谓独立物质，是指在一定温度、压力下的平衡体系内，可以任意选择且在数量上可以任意变动而不受其他物质数量限制的原始物质。

在有了独立物质的概念之后，我们就可以定义组分及组分数了。足以构成平衡体系中所有各相所必需的最少的独立物质数，就是组分数，以符号 C 表示，这些独立物质就是组分。应当指出，在理解组分数的意义时，一定不要忘记独立物质的概念。结合独立物质的定义可知，体系内的组分数就是构成平衡体系所有各相的原始物质数，而这些原始物质是可以任意选择的，在数量上又是可以任意变动，且不受任何物质数量限制的，所以有时又把组分数叫作独立组分数。

组分数 C 的概念很有意义：它是体系分类、绘制相图、研究多反应同时平衡体系的状态的重要依据之一。对体系的研究，只要用 C 个独立物质就可以得出 S 种物质构成的体系，不需要对 S 种物质都加以研究，就可以描述体系的状态。另外，组分数 C 是应用相律式计算体系的自由度数的关键。实践已证明，准确求得体系的组分数 C ，往往是化学工作者较伤脑筋的事，所以下面我

们将讨论如何求算组分数 C 以及与此有关的问题。

2.1 组分数 C 的求算方法

由组分数 C 的定义可知, 体系的组分数 C 和实际存在的物种数 S 并不一定相等。若体系内无化学反应存在, 且各种物质之间没有任何浓度上的依从关系, 则组分数就等于物种数, $C = S$ 。若体系内有化学反应发生, 且各种物质之间又有浓度上的某种依从关系, 则组分数必小于物种数, $C < S$ 。通常情况下, 组分数 C 按下式求算

$$C = S - R - R' \quad (2-1)$$

式中, S 为平衡体系的物种数; R 为平衡体系内所存在的独立反应数; R' 为平衡体系内存在的独立的浓度限制条件数。

很明显, 组分 C 与独立的反应数 R 和独立的浓度限制条件数 R' 直接有关。所以, 准确地确定出体系内所存在的独立反应数 R 和独立的浓度限制条件数 R' , 就是准确计算组分数的关键。下面我们就如何确定体系内的独立反应数 R 和独立的浓度限制条件数 R' 等问题展开讨论。

2.2 确定独立反应数 R 的方法

所谓独立反应, 就是不能用体系中其他反应的线性组合而得出的反应, 是独立存在于体系中的反应, 其数目就是独立反应数。

前已述及, 准确地确定独立反应数 R , 是正确计算组分数 C 的关键之一, 关系到自由度数的求算, 它是相律的重要内容之一。独立反应数的确定对研究多反应同时平衡体系 also 具有重要意义。

对于组分不太多的体系以及比较简单的体系, 往往可以凭借已学过的化学知识和工作经验, 就能确定其 R 值。但对于存在多种化学反应的较为复杂的体系, 要准确地求得独立反应数 R , 却不是件容易的事情。这里介绍几种方法, 供读者参考选用。

1. 生成反应法

对任一平衡体系，其物种数一定等于体系中的纯化学物质数，即等于体系中存在的化合物数和单质数。设体系中化合物的数目用 M 表示，生成这 M 种化合物的单质数目用 N 表示，构成体系内这 M 种化合物和 N 种单质的元素数目用 E 表示，若体系中不存在与化合物无关的单质，则体系内的物种数一定为

$$S = M + N \quad (2-2)$$

在此式基础上，结合不同情况可以导出求算 R 的公式，我们把此法叫作生成反应法。

(1) 若体系内生成 M 种化合物的单质都存在，则该体系内的单质数一定等于构成该体系的元素数，即

$$N = E \quad (2-3)$$

所以，式(2-2)可转变为

$$S = M + E \quad (2-4)$$

由此式可得体系内的化合物数为

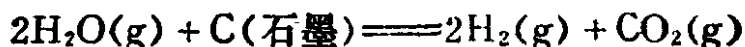
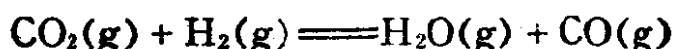
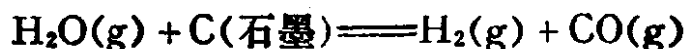
$$M = S - E \quad (2-5)$$

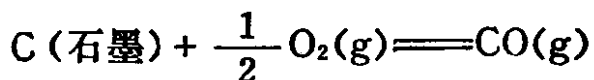
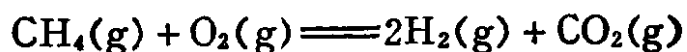
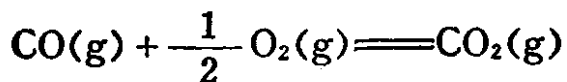
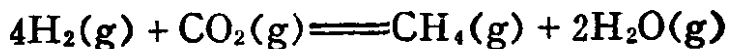
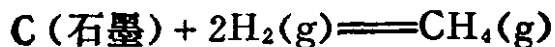
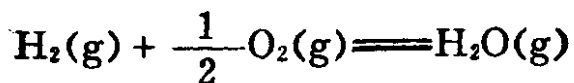
此 M 值就是体系内的生成反应(由稳定相单质生成化合物的反应)数，由此 M 个生成反应通过线性组合，就可以得到体系内其它任一化学反应，很明显，这 M 个生成反应就是体系内的独立反应，此 M 值就等于该体系的独立反应数 R ，即

$$R = M = S - E \quad (2-6)$$

该式表明：当体系内生成化合物的单质都存在时，独立反应数等于物种数减掉构成该体系的元素数。

例 2-1 对于C—H—O体系来说，在1100℃时，由C(石墨)， $H_2(g)$ ， $O_2(g)$ ， $CO(g)$ ， $CO_2(g)$ ， $H_2O(g)$ ， $CH_4(g)$ 等7种物质构成，体系会有下列反应发生：





尽管体系可能会发生以上多个反应同时平衡的情况，但由于构成该体系所有化合物的单质（C，H₂，O₂）都存在，故该体系的独立反应数 R 可按式（2-6）计算，即 $S = 7$ ， $E = 3$ ，故

$$R = S - E = 7 - 3 = 4$$

在这10个反应中选哪4个反应作为独立反应是无关紧要的，只要保证所选的4个反应中包括了体系中的7种物质即可，其他6个反应完全可由这4个独立反应进行线性组合而获得

（2）若体系内缺少某些单质，但仍有一些单质存在，这时仍可用式（2-6）计算该体系的独立反应数。现证明如下：

设体系内缺少 N' 个单质，则体系中实际存在的单质数为 $(N - N')$ ，体系中的物种数为

$$S = M + (N - N') = M + (E - N') \quad (2-7)$$

体系内的化合物数为

$$M = S - (E - N') \quad (2-8)$$

此 M 种化合物尽管会都存在于体系中，但却不可能都是独立生成反应的产物，其中会因缺少 N' 个单质而使体系内生成反应数（而不是化合物数）少 N' 个，所以体系的独立反应数应是 M 种化合物的生成反应数减去 N' 个生成反应数，即

$$R = M - N' \quad (2-9)$$

将式（2-8）代入此式，得

$$\begin{aligned} R &= [S - (E - N')] - N' \\ &= S - E \end{aligned} \quad (2-10)$$

与 (1) 中的结论式 (2-6) 相同。

例 2-2 由 $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 构成的多反应平衡体系, 单质只有 $\text{H}_2(\text{g})$ 存在, 若在 1100°C 时, 与例 2-1 中的体系相比, 虽缺少 C 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 两种单质, 但仍可用式 (2-6) 进行计算, 即

$$R = S - E = 5 - 3 = 2$$

说明此体系只有两个独立反应存在。

(3) 若体系内仅有化合物存在、无单质存在, 且 $E < S$ 。此时有两种情况:

第一种情况, 体系中有氧化还原反应发生, 即化合物中某些元素的化合价发生变化。在这种情况下, 单质数 $N = 0$, 此时体系内的物种数就是化合物数, 即

$$S = M \quad (2-11)$$

无单质存在, 可以理解为体系内缺少 N 个单质, 则体系内的生成反应少 N 个, 那么体系内的独立反应数应是 M 种化合物的生成反应数减掉 N 个生成反应数, 即

$$R = M - N = S - N \quad (2-12)$$

由式 (2-3) 知, $N = E$, 故上式可写作

$$R = S - E \quad (2-13)$$

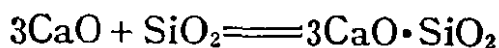
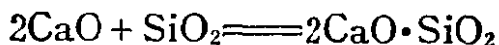
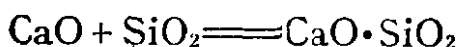
与 (1) 和 (2) 的结论相同。对于 $E < S$ 的无单质存在的平衡体系, 若体系内有氧化还原反应存在, 或者说体系内化合物中某些元素的化合价发生了变化, 此时 $R = S - E$ 照样适用。

例 2-3 由 H_2O , NO , N_2O_4 , NO_2 , N_2O_3 , HNO_3 , HNO_2 构成的气液平衡体系, 没有单质存在, 其物种数 $S = 7$, 元素数 $E = 3$, 符合 $E < S$ 的条件, 且化合物中的元素 N 的化合价有变化 (分别有 +2 价, +3 价, +4 价和 +5 价), 故可用式 (2-13) 计算其独立反应数 R , 即

$$R=7-3=4$$

此结果符合实际，详见例2-12。

第二种情况，体系中没有氧化还原反应发生，即化合物中某些元素的化合价没有发生变化。例如由CaO, SiO₂, CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂和3CaO·SiO₂构成的平衡体系，存在下面3个独立反应：



若按式 $R = S - E$ 求算该平衡的独立反应数，则 $R = 5 - 3 = 2$ ，显然与实际不符。这是由于组成该平衡体系化合物中各元素的原子数之间存在下述关系

$$n_{\text{Ca}} + 2n_{\text{Si}} = n_{\text{O}} \quad (2-14)$$

式中 n_{Ca} 为体系中正价元素钙的原子数， n_{Si} 为正价元素硅的原子数， n_{O} 为负价元素氧的原子数。无论这些化合物以任何比例混合，上述关系式均存在。这种关系式的获得，是依据在没有氧化还原反应（即各元素的化合价在反应前后不发生变化）的平衡体系中，各正价元素的化合价数乘上其原子数的总和一定等于各负价元素的化合价数乘上其原子数的总和这一规则，经过简化而得到的。如上述平衡体系中，正价元素钙的化合价为 +2 价， $n_{\text{Ca}} = 7$ ；正价元素硅的化合价为 +4 价， $n_{\text{Si}} = 4$ ；负价元素氧的化合价为 -2 价， $n_{\text{O}} = 15$ ；所以有 $2n_{\text{Ca}} + 4n_{\text{Si}} = 2n_{\text{O}}$ 的关系式，化简即得式 (2-14)。由于关系式 (2-14) 的存在，体系中三种元素并非独立。这种情况下，要用独立元素数的概念按下式计算平衡体系的独立反应数

$$R = S - E' \quad (2-15)$$

式中， E' 为独立元素数^[1]。所谓独立元素数，就是元素数减掉各元素的原子数之间所存在的独立关系式数，即

$$E' = E - r' \quad (2-16)$$

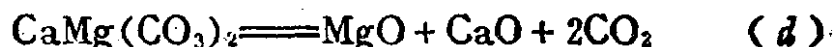
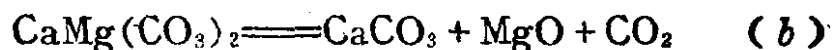
式中 r' 就是各元素的原子数之间的独立关系式数。

在有了独立元素数的概念之后，我们就可以按式(2-15)求算第二种情况下的独立反应数了。对于 CaO , SiO_2 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 反应体系，由于有式(2-14)的关系存在， $r'=1$ ，故 $E'=E-r'=3-1=2$ ，所以体系的 $R=S-E'=5-2=3$ ，此结果与实际相符。属于这种情况的体系比较多，例如在 CaO , SiO_2 , CaF_2 和 H_2O - HF - SiF_4 体系中，元素数 $E=5$ ，物种数 $S=6$ ，但由于该体系各元素的原子数之间也存在一个独立关系式

$$n_{\text{H}} + 2n_{\text{Ca}} + 4n_{\text{Si}} = n_{\text{F}} + 2n_{\text{O}}$$

故此体系的独立元素数 $E'=E-r'=5-1=4$ ，然后可按式(2-15)去求算独立反应数。应当指出，若体系中各元素的原子数之间不存在任何关系，则体系的元素数就是独立元素数。

例 2-4 当白云石分解反应达到平衡时，体系是由白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 和 MgO , CaO , CO_2 , MgCO_3 , CaCO_3 组成。该平衡体系可能存在于下列反应：



该平衡体系中各元素的化合价没有发生变化，而 $E=4$ ， $S=6$ ， $E<S$ ，且组成该平衡体系的各元素的原子数之间存在下述关系

$$2n_{\text{C}} + n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}} = n_{\text{O}}$$

即各元素的原子数之间的独立关系式 $r'=1$ ，故独立元素数 $E'=E-r'=4-1=3$ ，由此可得该平衡体系的独立反应数为

$$R=S-E'=6-3=3$$

此时我们可以选反应 (d), (e), (f) 为独立反应, 其他三个反应均可由此三个反应加合而求得。

(4) 若体系中无单质存在, 且元素数等于体系内的物种数 $E = S$, 此时式 (2-6) 已不适用, 而只能用式 (2-15) 去求算 R 值。例如 $\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{CO}_2$ 的平衡体系, $E = S$, 若按式 (2-6) 求算 R , 则所得的独立反应数少于实际的独立反应数。

但组成该平衡体系各元素的原子数之间存在独立关系式

$$n_{\text{Ba}} + 2n_{\text{C}} = n_{\text{O}}$$

故 $r' = 1$, 所以 $E' = E - r' = 3 - 1 = 2$, 则该平衡体系的独立反应数

$$R = S - E' = 3 - 2 = 1$$

与实际完全相符。

以上我们介绍了生成反应法求算独立反应数的理论。此法简单, 易掌握, 对绝大多数反应体系都适用。

应当强调指出, 以上所介绍的生成反应法, 曾假定了体系中不存在与 M 种化合物无关的单质, 此时方可以 $S = M + N$ 式为基础, 讨论得出 $R = S - E$ 的结论。实际上, 若体系中存在与 M 种化合物无关的单质, 生成反应法的结论 $R = S - E$ 照样成立, 这是因为每存在一个这样的单质, 相应地体系中的物种数和元素数分别也都增加了一个, 从而使式 $R = S - E$ 的结果保持不变。例如, 由 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 组成的平衡体系, $\text{N}_2(\text{g})$ 就是与化合物 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 无关的单质, 此时 $S = 4$, $E = 3$, 所以 $R = S - E = 4 - 3 = 1$ 。与不存在 $\text{N}_2(\text{g})$ 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ 平衡体系的 $R = 3 - 2 = 1$ 结果一样。由此可见, 不管体系中是否存在与化合物无关的单质, 式 $R = S - E$ 的结论照样适用。

最后还应指出, 就是生成反应法适用于 $E \leq S$ 的平衡体系, 对 $E > S$ 的体系就不能适用了, 这就是生成反应法的局限性, 例如, 由含有 NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3 的水溶液体系, $E > S$