

相理论

多相平衡热力学

〔荷〕H. A. J. 翁克 著



科学出版社

相 理 论

多相平衡热力学

[荷] H. A. J. 翁克 著

施印华 译

莫述诚 校

科 学 出 版 社

1 9 8 7

内 容 简 介

全书共分三部分：第一部分，简单地回顾了热力学基本原理；第二部分，介绍用热力学原理处理多相平衡，讨论了相图与超额 Gibbs 能之间的关系，并简述了用计算机计算相图的原理；最后部分，介绍用计算机程序由相图计算超额 Gibbs 能。

本书可供物理、化学、地学、生物学以及冶金、陶瓷、材料、化工等专业的研究人员、大专院校教师、研究生及高年级学生参考，也可作为高等院校有关专业的教材。

H. A. J. Oonk

PHASE THEORY

The Thermodynamics of Heterogeneous Equilibria

Elsevier Scientific Publishing Company, 1981

相 理 论

多相平衡热力学

[荷] H. A. J. 翁克 著

施印华 译

莫述诚 校

责任编辑 张英娥

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 2 月第 一 版 开本：787 × 1092 1/32

1987 年 2 月第一次印刷 印张：8 1/8

印数：0001—3,400 字数：181,000

统一书号：13031·3441

本社书号：5051·13—4

定价：1.95 元

译 者 的 话

随着材料科学的迅速发展，相理论的研究已日益显得重要。H. 翁克所著的《相理论》一书，应用热力学原理来处理多相平衡；特别对相图与超额 Gibbs 能之间的关系，进行了详细的讨论，不仅具有理论意义，而且有重要的应用价值。鉴于这种专著并不多，所以译者愿将此书介绍给广大读者，作为学习和研究相理论之用。

译者认为，该书对于物理、化学、生物学、地学、冶金、陶瓷、化工等各方面，均有很大的实际参考价值。

但因水平所限，译文中疏漏和错误，恐所不免，敬希读者赐正。

本书翻译过程中，得到了黄照柏教授的热情鼓励和具体帮助，借此深致谢忱。

序 言

笔者要先作一些自我介绍，由此开始阐明本书的写作思想和背景。

我对热力学的喜爱，首先是由我的导师——已故的 Bijvoet 教授——所激起的。此后，我对“Fasenleer”¹⁾越来越感兴趣，特别是被热力学原理迷住了。“Fasenleer”一词，可以粗略地译为相理论。

虽然已有的热力学书籍不计其数，相图方面的书足可放满许多书架，但我奇怪地发现，关于相理论方面的教材却相当少。于是我开始自学相理论。经过尝试、失败，也经历过多次曲折。在我的自学过程中，阅读了我的同胞 Bakhuis Roozboom, Van Laar 和 Meijering 等以几种不同语言写的有关该课题的著作。同时要求我为化学和地质学专业的大学生和研究生讲授热力学和相理论，这对我是一种激励和鼓舞。

本书几乎是十五年的研究与实验的结晶，也是讲授热力学，尤其是关于相理论方面内容的结晶。书上也许可以加一个这样的副标题：“Gibbs 能与相图的相互关系”。

全书共分三部分。第一部分是导论性质的内容——有关热力学的一些入门知识；除介绍一些基本原理外，还使读者有机会熟悉本书采用的符号。第二部分，是用热力学原理处理多相平衡，特别是关于相图与（超额）Gibbs 能之间的关系。最后一部分，是介绍和研究如何从相图导出二元混合物的超

1) Fasenleer 相当于德文的 Phasenlehre，意思是相 (Phasen) 理论 (lehre)。——译者注

额 Gibbs 能,以及可达到何种范围。

三元体系和多元体系的性质,可以从二元体系得到启示,故本书未予介绍。为了使本书在结构上前后呼应,书中只介绍从相图推导二元体系的性质,舍弃了从二元体系估计多元体系平衡的内容。

我试图将它写成一本能自学的书。虽然它也适用于大学生,但原先是为相平衡的研究者写的。他们经常犹豫:计算是否能支持他们的实验结果。为此,书中各部分都配有练习题。

我愿借此机会,对我全家、朋友和学生表示感激,他们始终鼓励我,使我能愉快地写成本书。同时,也非常感激我的同事,尤其是 A. Sprenkels 教授和 Nico Brouwer 博士、Kees de Kruif 博士、Kees Van Miltenberg 博士。本书得以完成,是和他们的热情帮助和他们的助手的关心分不开的。

Mathy Tollenaar 先生仔细地为本书绘图,我的朋友 Joop Scharstuhl 和他的心脏学仪器组的工作人员,慨然同意我使用他们的 Xerox 800 型字码信息处理机,对此,均一并致谢。

Philip Spencer 博士十分认真地校对了书稿,在此顺致谢忱。

愿读者像我爱写这本书那样爱读此书。

H. A. J. 翁克

于乌得勒文 1981年 8月 26日

符 号

Z 热力学参变量普遍符号 ($Z = U, H, A, G, S, V, C_p$)

Z_m 摩尔量;由 1.10 节往后,省略下角标 m

Z_1 第一组分的偏摩尔量

Z_2 第二组分的偏摩尔量

Z_1^* 纯组分 1 的摩尔量

Z_2^* 纯组分 2 的摩尔量

混合物的摩尔量,习惯上称为积分摩尔量,目的是避免和偏摩尔量混淆。绝大多数情况下,偏摩尔 Gibbs 能和纯组分的摩尔 Gibbs 能称为热力学势,它用 μ 表示。在第十章,计算超额热力学量时,Redlich-Kister 表示式中出现了 G_i 、 H_i 、 S_i 和 C_i 等系数,它们有下角标 i ($i = 1, 2, 3, \dots$); 它们是作为系数出现的,切不可将它们与偏摩尔量混淆!

重要符号一览表

A Helmholtz 能

C 超额热容方程中的系数(第十章)

C_p 等压热容

G Gibbs 能

G 超额 Gibbs 能方程中的系数(第十章)

H 焓

H 超额焓方程中的系数(第十章)

M 描述一个平衡体系所必需的强度参量数

N 平衡条件数

P 压力

P_0 纯组分的平衡蒸汽压

R	气体常数
S	熵
S	超额熵方程中的系数(第十章)
T	热力学温度
T_0	纯组分的相变温度
T_c	临界温度
U	内能
V	体积
X	一般的变量
X	第二组分的摩尔分数
Y	一般的变量
Z	一般表示函数或热力学参变量
c	组分数
f	自由度
n	物质的量
p	相数
μ	热力学势
ν	化学计量系数
α, β, γ	表示相的种类
BIN	双结点线
Calc	计算的结果
EGC	等 G 曲线
expt	实验测定的结果
cut	最低共熔点
LCP	下临界点
L(liq)	液态(或液相)
mixed	混合的
obs	观测的结果
ROD	分相区
S(Sol)	固态(或固相)
SPIN	旋结线

UCP 上临界点
V(Vap) 汽态(或汽相)
Zero 零(线)
unmixed 未混合的

下角标

A, B, C 表示物质种类
1 第一组分
2 第二组分
0 纯组分的平衡性质
e 表示平衡
d 理想的混合性质
icv 可逆过程
r

上角标

0 标准压力
* 纯组分
E 超额参量

算符

d 微分
 $\frac{\partial}{\partial}$ 偏导数
 δ 虚拟的变化
 Δ 终值与始值之差
 Δ α 、 β 两相组成相同时 β 相的函数(值)与 α 相的函数(值)之差
 Δ α 、 β 两相处于平衡组成时, β 相的函数(值)与 α 相的函数(值)之差
 \ln 自然对数
LN 定义为 $LN(X) = (1 - X)\ln(1 - X) + X \ln X$
exp 以 e 为底的指数函数

目 录

符号.....	viii
第一章 热力学基础.....	1
1.1 全微分	1
1.2 压力和温度	3
1.3 功、热、内能.....	4
1.4 热容与焓	7
1.5 熵和特性函数	8
1.6 Gibbs 能.....	11
1.7 敞开体系	15
1.8 摩尔混合物	19
1.9 理想混合物	23
1.10 实际混合物的 Gibbs 能	26
1.11 平衡的判据	30
第二章 相律.....	34
2.1 相律	34
2.2 推导	36
2.3 特定情况	39
第三章 纯物质.....	46
3.1 μ^*PT 曲面	46
3.2 简单的模型	48
3.3 函数的变化值	51
3.4 Clapeyron 方程	56
第四章 双组分平衡体系的普遍关系式.....	59
4.1 平衡条件	59
4.2 G 曲线与相图.....	61

4.3	线性贡献	65
4.4	等 G 曲线	66
4.5	Van der Waals 方程	67
4.6	Van't Hoff 方程	75
第五章	分相现象	78
5.1	G 曲线的性质	78
5.2	$G^E = AX(1 - X)$ 的分相区	80
5.3	实例	86
第六章	等温的液-汽平衡	92
6.1	引言	92
6.2	液相线和汽相线	92
6.3	等 G 曲线	96
6.4	相图的类型	103
6.5	用热力学势分析相图	104
6.6	用等 G 曲线分析相图	106
第七章	混合物两相间的等压平衡	111
7.1	引言	111
7.2	两种理想状态之间的平衡	111
7.3	两种非理想状态之间的平衡	114
7.4	相图的类型	121
7.5	分配系数	127
7.6	相图的计算	130
7.7	实验方法及实例	139
7.8	相图的分析	145
第八章	不互溶固相与互溶液相之间的等压平衡	151
8.1	相图	151
8.2	固态纯组分与液态混合物的平衡	155
8.3	固态化合物与液态混合物的平衡	159
8.4	熔体中的各种粒子	162
8.5	实例	169
第九章	退减性平衡曲线	173

9.1	Van der Waals 解析	173
9.2	ΔS^* 的变号问题	177
9.3	退减性溶解度	182
9.4	实例	184
第十章 TX 相图的诠释		187
10.1	引言	187
10.2	从 TX 相图求超额函数值	190
10.3	超额参数	198
10.4	EXTXD 法的原理	202
10.5	有分相区的体系	206
10.6	有最低共熔点的体系	215
10.7	讨论	224
参考文献		230
主题索引		234
物质和相平衡体系索引		247

第一章 热力学基础

1.1 全微分

设变量 X 和 Y 的函数 Z 为

$$Z = X^2Y^3$$

并假设,在 XY 平面内的任一点,都存在着一个对应的 Z 值,而且每个 Z 的偏导数也都存在;则当 Y 不变时, Z 对 X 的一阶导数,或 X 不变时 Z 对 Y 的一阶导数,分别为

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = 2XY^3 \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X = 3X^2Y^2$$

令 Y 不变,再将 $\partial Z/\partial X$ 对 X 求导,得到

$$\left[\frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y\right]_Y = \frac{\partial^2 Z}{\partial X^2} = 2Y^3$$

同理可得

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial Y^2} = 6X^2Y$$

但是,如果将 $\partial Z/\partial X$ 对 Y 求导,并将 $\partial Z/\partial Y$ 对 X 求导,则可得到两个相等的结果

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \left[\frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X\right]_Y = 6XY^2$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X} = \left[\frac{\partial}{\partial Y}\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y\right]_X = 6XY^2$$

这是一个普遍规则,即逐次地求偏导数时,其结果与求导次序无关。尤其是恒等式

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X} \quad (1.1.1)$$

有着十分重要的意义。我们按照 Guggenheim^[1] 的意见,把它称为“交叉导数恒等式”。

下面进一步考虑改变 X 和 Y 后所引起的 Z 的变化。

当 Y 不变, X 变化无限小量为 dX 时, Z 的变化就是 (Y 不变时) Z 对 X 的偏微分。它可以表示为

$$(dZ)_Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX$$

即变化率 $\partial Z / \partial X$ 乘以 dX 。

Z 的全微分, 是它对两个变量的偏微分之和

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY \quad (1.1.2)$$

若 X 和 Y 变化很大, Z 的变化值可以用积分法求得。

以上述函数 ($Z = X^2 Y^3$) 为例, Z 的全微分为

$$dZ = 2XY^3 dX + 3X^2 Y^2 dY$$

图 1.1.1 中, 由 A 至 B , 沿途径 1 进行时, Z 的变化为

$$\begin{aligned} Z(B) - Z(A) &= 2Y_1^3 \int_{X_1}^{X_2} X dX + 3X_2^2 \int_{Y_1}^{Y_2} Y^2 dY \\ &= Y_1^3 (X_2^2 - X_1^2) + X_2^2 (Y_2^3 - Y_1^3) \\ &= X_2^2 Y_2^3 - X_1^2 Y_1^3 \end{aligned}$$

在 XY 平面内, 沿途径 2 或其它任何途径进行时, 都可以得到同样结果。因此, 只要简单地把 A 和 B 的座标代入已知函数 $Z = X^2 Y^3$, 就能很快知道答案。

另一方面, 许多物理量, 实际上必须对下面的微分式积分而求得

$$M dX + N dY \quad (1.1.3)$$

式中 M 和 N 是 X 和 Y 的函数。若存在一个 X 和 Y 的函数 Z , 它对 X 的一阶偏导数是 M , 对 Y 的一阶偏导数是 N , 则对其

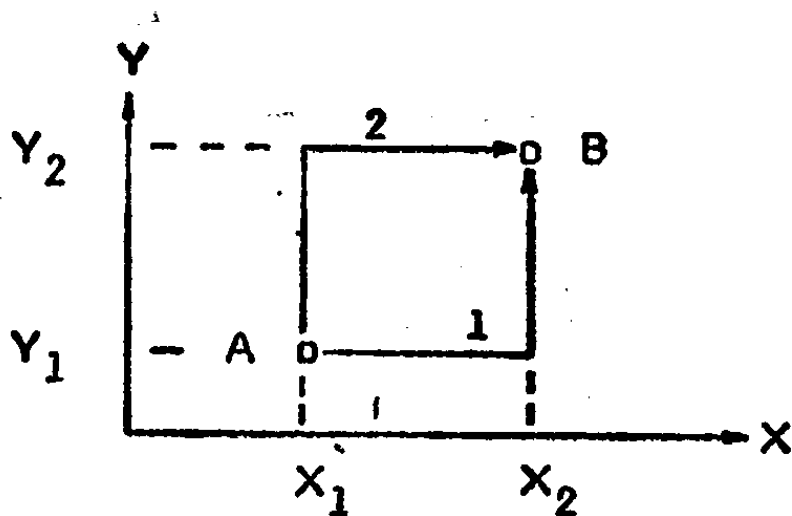


图 1.1.1

积分的结果必与途径无关。如果这个函数确实存在，那么它还一定满足下面的条件

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y \quad (1.1.4)$$

该式通常称为 Euler 可积性判据，实际上这就是上面的交叉导数恒等式(1.1.1)。

下面微分式是积分结果与途径有关的一个例子：

$$2Y^3dX + 3XY^2dY \quad (1.1.5)$$

可以看出，此式乘以 X ，经积分，可以得到一个 X 和 Y 的函数。从这种意义上说，它是“可积”的。这里的 X ，称为积分因子^[1,2,3]。

练习 1.1.1

试证明：图 1.1.1 中，按途径 1 和 2 对式 (1.1.5) 积分，所得结果不同。

1.2 压力和温度

描述一个热力学体系的性质时，最方便的变量是压力 P 和温度 T 。前者来源于力学，它的定义是单位面积上所受的

力。热力学温度则往往根据热力学第二定律，借助于 Carnot 循环而引入的；通常认为，热力学温标和理想气体方程式为

$$PV = nRT \quad (1.2.1)$$

所定义的温标是等同的。

为了实用起见，人们采用国际实用温标 (IPTS)。IPTS 由一系列固定的点所定义，为了使其尽可能和它们所表示的热力学温标相接近^[4]，应随时对其进行修正。

在国际单位制 (SI) 中，压力和温度的单位分别是帕斯卡 (Pascal, 记为 Pa) 和开尔文 (Kelvin, 记为 K)。开尔文是基本国际单位，它等于水的三相点热力学温度的 1/273.16 (见 3.1 节)。在热力学温标中，水在 1 atm 下的凝固点是 273.15 K。

帕斯卡是导出单位：

$$Pa = \frac{\text{力的单位}}{\text{面积单位}} = \frac{\text{牛顿}}{\text{米}^2} = \frac{\text{kgms}^{-2}}{\text{m}^2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$$

$$1 \text{ atm 等于 } 101325 \text{ Pa.}$$

另一个重要的基本国际单位是摩尔 (mol)，它是物质的量的单位。其定义是：0.0012 kg 碳-12 中所具有的碳原子的量。

在 0°C，1 atm 下，1 mol 理想气体分子所占的体积为 0.0224138 m³。式 (1.2.1) 中气体常数 R 的值为

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{T} = \frac{101325 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} \times 0.0224138 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} \\ &= 8.3144 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

1.3 功、热、内能

把 1 mol 理想气体放在一个带活塞的圆筒中，体系由状态 A(P₁, T₁) 变到状态 B(P₂, T₂) (见图 1.3.1)。在此过程中，向

体系加入 ΔQ 的热，并对体系作 ΔW 的功。按热力学习惯，对体系所加的热和所做的功都取正值。

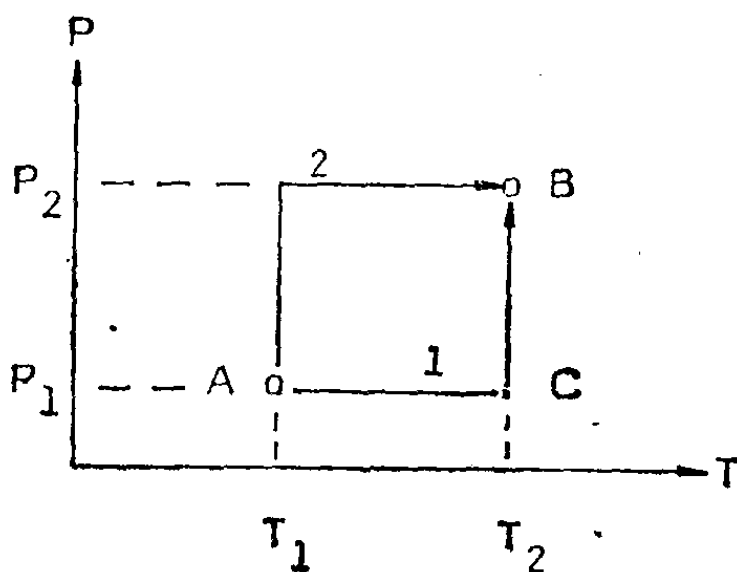


图 1.3.1

若上述过程以可逆的方式进行(即在任何时刻,活塞所受的外压力与筒内分子所施加的压力是相等的),则所做的功可以对 $-PdV$ 进行积分求得

$$\Delta W = - \int_A^B PdV \quad (1.3.1)$$

此式是这样推得的: 力 \times 距离 = 压力 \times 面积 \times 距离 = 压力 \times 体积变化。负号的意义是指环境对体系做功时体系的体积要减少。根据理想气体方程式 (1.2.1), V 的全微分可以如下求得

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\ &= \left(\frac{R}{P}\right) dT - \left(\frac{RT}{P^2}\right) dP \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

因此, 该体系的功的微分式可表示为

$$-RdT + \left(\frac{RT}{P}\right) dP \quad (1.3.3)$$