

高等学校“十二五”规划教材

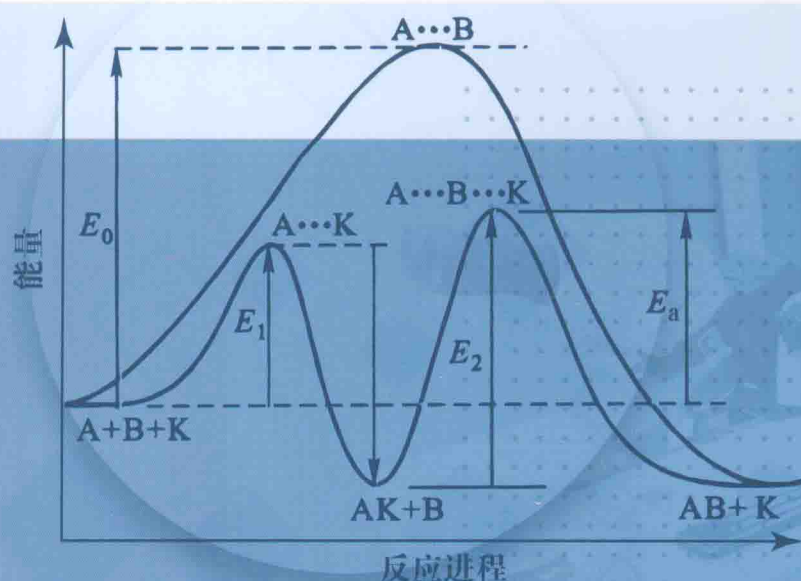
Physical Chemistry

物理化学 (下)

刘建兰 郭会明

韩明娟 李冀蜀

主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

物理化学

(下)

刘建兰 郭会明 主编
韩明娟 李冀蜀



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书对物理化学的基本概念和基本理论进行重点阐述的同时,及时地引入相应的例题讲解,便于读者加深对所学概念和理论的理解。本书既介绍了对物理化学发展作出过重要贡献的科学家生平,又引入了与学科发展趋势相关的前沿内容,拓展了教材的知识面。全书严格遵循国家标准及 ISO 国际标准的规定,采用 SI 制单位对物理量进行表示与运算。

全书分上、下两册出版,上册包括气体的性质与液化、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、量子力学概论、统计热力学初步七章。下册包括相平衡、电解质溶液、电化学平衡、电解池与极化作用、化学反应动力学、界面化学、胶体分散系统与高分子溶液七章。与本书配套制作的有学习指导,多媒体课件,视频公开课等。

本书既可作为化学化工类、材料类、制药类、食品与轻化类、环境类等相关专业的物理化学课程教材,也可作为科研和工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学(下)/刘建兰,郭会明等主编. —北京:化学工业出版社,2014.1
高等学校“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-19126-7

I. ①物… II. ①刘…②郭… III. ①物理化学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 282830 号

责任编辑:宋林青
责任校对:王素芹

文字编辑:林 媛
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 433 千字 2014 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:33.00 元

版权所有 违者必究

第 8 章 相平衡

1

8.1 相律	1
8.1.1 基本概念	1
8.1.2 相律	2
8.2 单组分系统相图	4
8.2.1 水的相图	5
8.2.2 硫的相图	6
8.3 二组分理想液态混合物系统的气-液平衡相图	7
8.3.1 压力-组成图	7
8.3.2 杠杆规则	9
8.3.3 温度-组成图	9
8.4 二组分实际液态混合物系统的气-液平衡系统	10
8.4.1 压力-组成图	10
8.4.2 温度-组成图	11
*8.5 精馏原理	13
8.6 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图	14
8.6.1 部分互溶液体的溶解度关系	14
8.6.2 部分互溶系统的温度-组成相图	15
8.6.3 完全不互溶系统的温度-组成相图——蒸汽蒸馏	15
8.7 二组分固态不互溶系统的液-固平衡相图	16
8.7.1 相图的解析	16
8.7.2 热分析法	18
8.7.3 溶解度法	20
8.8 生成化合物的系统的液-固平衡相图	21
8.8.1 生成稳定化合物系统的液-固平衡相图	21
8.8.2 生成不稳定化合物系统的液-固平衡相图	21
8.9 二组分固态完全及部分互溶系统液-固平衡相图	22
8.9.1 固态完全互溶系统液-固平衡相图	22
8.9.2 固态部分互溶系统液-固平衡相图	23
*8.9.3 区域熔炼	24
8.10 二组分固态不互溶、液态部分互溶系统的液-固平衡相图	26

8.11 三组分系统的液-液平衡相图	27
8.11.1 三组分系统的图解表示法	27
8.11.2 恒温下部分互溶的三液体液-液平衡相图	28
学习基本要求	29
习题	29

◎ 第9章 电解质溶液

33

9.1 电化学中的基本概念与法拉第定律	34
9.1.1 电解质及其分类	34
9.1.2 原电池、电解池及电解质溶液的导电机理	34
9.1.3 法拉第定律	36
9.2 离子的电迁移和迁移数	37
9.2.1 离子的电迁移现象和迁移数	37
9.2.2 离子电迁移率	38
9.2.3 离子迁移数的测定	39
9.3 电导、电导率和摩尔电导率	41
9.3.1 电导与电导率	41
9.3.2 电导的测定	42
9.3.3 摩尔电导率及其与浓度的关系	43
9.3.4 离子独立运动定律和离子的极限摩尔电导率	45
9.4 电导测定的应用	47
9.4.1 计算弱电解质的解离度和解离常数	47
9.4.2 计算难溶盐的溶解度	48
9.4.3 电导滴定	49
9.5 电解质溶液的活度与活度因子	49
9.5.1 离子平均活度和平均活度因子	50
9.5.2 离子强度 I	50
9.5.3 强电解质溶液的离子互吸理论	51
9.5.4 Debye-Hückel 极限公式	53
学习基本要求	55
习题	56

◎ 第10章 电化学平衡

58

10.1 可逆原电池	58
10.1.1 原电池及其表示	58
10.1.2 可逆电池的条件	59
10.1.3 韦斯顿标准电池	60

10.2 可逆原电池热力学	61
10.2.1 由可逆电池电动势 E 计算电池反应的摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$	61
10.2.2 由电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 计算电池反应的摩尔反应熵变 $\Delta_r S_m$	61
10.2.3 电池反应的摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m$ 的计算	62
10.2.4 原电池可逆放电过程的热效应 $Q_{r,m}$	62
10.2.5 电池反应的能斯特方程	62
10.3 电极电势和电池的电动势	64
10.3.1 标准氢电极与电极电势的定义	64
10.3.2 电极电势的能斯特方程	65
10.3.3 液体接界电势及其消除	67
10.3.4 原电池电动势的计算	68
10.4 可逆电极的种类	69
10.4.1 第一类电极	69
10.4.2 第二类电极	69
10.4.3 第三类电极	71
10.4.4 离子选择性电极	71
10.5 原电池的设计	72
10.5.1 氧化还原反应	72
10.5.2 中和反应	73
10.5.3 沉淀反应	74
10.5.4 扩散过程	74
10.6 可逆电池电动势的测定及应用	75
10.6.1 可逆电池电动势的测定	75
10.6.2 计算电解质溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}$	75
10.6.3 计算电池反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 和难溶盐溶度积 K_{sp}	75
10.6.4 测定溶液的 pH 值	77
10.7 化学电源简介	77
10.7.1 燃料电池	78
10.7.2 铅酸蓄电池	79
10.7.3 锂离子电池	81
学习基本要求	83
习题	83

第 11 章 电解池与极化作用

85

11.1 电解池与分解电压	85
11.1.1 分解电压	85

11.1.2 理论分解电压	85
11.2 极化作用	87
11.2.1 电极的极化与分类	87
11.2.2 极化曲线的测定	87
11.2.3 氢超电势与塔菲尔公式	89
11.3 电解时的电极反应	91
11.3.1 阴极反应	91
11.3.2 阳极反应	92
11.4 电解的应用	92
11.4.1 溶液中金属离子的分离与沉积	92
11.4.2 有机电化学合成	93
11.4.3 塑料电镀	94
11.4.4 电化学抛光	94
11.4.5 铝及其合金的电化学氧化和表面着色	95
11.5 金属腐蚀与防腐	95
11.5.1 金属的电化学腐蚀	95
11.5.2 金属的防腐	98
11.5.3 金属的钝化	100
学习基本要求	100
习题	100

◎ 第 12 章 化学反应动力学

102

12.1 化学反应的反应速率及其测定	103
12.1.1 反应速率的定义	103
12.1.2 反应速率的测定	105
12.2 化学反应的反应速率方程	106
12.2.1 反应历程	106
12.2.2 基元反应与非基元反应	106
12.2.3 化学反应的速率方程	107
12.2.4 反应级数与反应分子数	108
12.2.5 气体反应的速率方程	109
12.3 简单级数反应速率方程的积分形式	110
12.3.1 零级反应	110
12.3.2 一级反应	111
12.3.3 二级反应	112
12.3.4 n 级反应	116
12.4 化学反应速率方程级数的确定	117
12.4.1 积分法	117

12.4.2	微分法	119
12.4.3	半衰期法	119
12.4.4	初始速率法	121
12.5	温度对化学反应速率的影响	122
12.5.1	阿伦尼乌斯方程	122
12.5.2	活化能	125
12.5.3	表观活化能	127
12.5.4	活化能与反应热的关系	128
12.6	典型的复合反应	128
12.6.1	对峙反应	129
12.6.2	平行反应	130
12.6.3	连串反应	132
12.7	复合反应速率方程的近似处理法	134
12.7.1	慢步骤控制法	134
12.7.2	平衡态近似法	135
12.7.3	稳态近似法	136
12.8	链反应	137
12.8.1	直链反应	137
12.8.2	支链反应	138
12.9	反应速率理论	140
12.9.1	气体反应的碰撞理论	140
12.9.2	过渡状态理论	144
12.10	溶液中的反应	149
12.10.1	溶液反应中的笼效应	149
12.10.2	溶剂对反应速率的影响	151
12.10.3	原盐效应	152
12.11	光化学反应	153
12.11.1	光化学反应的初级过程与次级过程	153
12.11.2	光化学定律与量子效率	154
12.11.3	光化学反应速率方程	155
12.11.4	温度对光化学反应速率的影响	156
12.11.5	光化学反应与热化学反应的区别	157
12.12	催化反应动力学	157
12.12.1	催化概论	157
12.12.2	均相酸碱催化反应	160
12.12.3	络合催化	162
12.12.4	多相催化反应	164
12.12.5	酶催化反应	167
	学习基本要求	169
	习题	169

13.1 界面张力	178
13.1.1 液体的表面张力、表面功和表面吉布斯函数	178
13.1.2 表面热力学基本方程	179
13.1.3 影响界面张力的因素	180
13.2 弯曲液面的附加压力与毛细现象	183
13.2.1 弯曲液面的附加压力	183
13.2.2 毛细现象	185
13.3 开尔文公式和亚稳状态	186
13.3.1 微小液滴的饱和蒸气压——开尔文 (Kelvin) 公式	186
13.3.2 亚稳状态及新相的生成	187
13.4 固体表面吸附	190
13.4.1 物理吸附与化学吸附	190
13.4.2 吸附量与吸附等温曲线	191
13.4.3 吸附经验式——弗罗因德利希公式	192
13.4.4 朗格缪尔 (Langmuir) 单分子层吸附理论及吸附等温式	193
* 13.4.5 多分子层吸附理论——BET 公式	195
13.4.6 吸附热力学	196
13.5 固-液界面与润湿现象	197
13.5.1 润湿现象	197
13.5.2 接触角与杨氏方程	199
13.6 溶液表面吸附	200
13.6.1 溶液表面吸附现象	200
13.6.2 表面吸附——吉布斯 (Gibbs) 吸附等温式	201
13.6.3 溶液表面活性物质在吸附层的定向排列	203
13.7 表面活性剂及其应用	204
13.7.1 表面活性剂的分类	204
13.7.2 表面活性剂的结构特征与性质	205
13.7.3 表面活性剂的 HLB 值	206
13.7.4 表面活性剂的几种重要作用及其应用	207
学习基本要求	208
习题	208

14.1 分散系统的分类与胶团结构	211
14.1.1 分散系统的分类	211

14.1.2 胶团结构	213
14.2 溶胶的制备、净化与破坏	215
14.2.1 溶胶的制备	215
14.2.2 溶胶的净化	218
14.3 溶胶的光学性质	221
14.3.1 丁铎尔效应与瑞利公式	221
14.3.2 超显微镜与粒子大小的测定	223
14.4 溶胶的动力学性质	225
14.4.1 布朗运动	225
14.4.2 扩散作用	227
14.4.3 沉降与沉降平衡	228
14.5 溶胶的电学性质	229
14.5.1 电泳	230
14.5.2 电渗	232
14.5.3 流动电势和沉降电势	233
14.5.4 扩散双电层理论	233
14.6 溶胶的稳定性与聚沉作用	236
14.6.1 溶胶的稳定性	236
14.6.2 溶胶稳定性的 DLVO 理论	237
14.6.3 溶胶的聚沉	239
14.7 溶胶的流变性质	243
14.7.1 切变速率、切应力和黏度	243
14.7.2 层流与湍流	246
14.7.3 稀分散系统的黏度	246
14.7.4 浓分散系统的流变性	248
14.8 高分子溶液	252
14.8.1 高分子的平均分子量与测定	252
14.8.2 高分子的黏度与测定	255
14.8.3 高分子溶液的渗透压与唐南平衡	257
14.8.4 高分子溶液的光学性质——激光光散射	261
14.8.5 高分子溶液的盐析作用与胶凝作用	261
14.9 粗分散系统简介	263
14.9.1 乳状液	263
14.9.2 悬浮液	266
14.9.3 泡沫	267
14.9.4 气溶胶	267
学习基本要求	269
习题	269
参考文献	271

第 8 章

相平衡



热平衡、化学平衡和相平衡是化学热力学的主要研究内容，同时也是热力学在化学领域中的重要应用。第 2 章热力学第一定律介绍了状态函数热力学能(U)，定义了状态函数焓(H)，在此基础上主要讨论了物理变化和化学变化过程中的热效应问题。第 3 章热力学第二定律中引入了热力学状态函数熵(S)，Helmholtz 自由能(A) 和 Gibbs 自由能(G)。在此基础上讨论了变化过程的方向和限度以及平衡的判据等问题。第 4 章多组分系统介绍了一个重要的偏摩尔量——化学势(μ)。运用以上热力学重要工具，在第 5 章化学平衡中讨论了化学反应的方向、限度以及平衡的判据等化学平衡的问题。本章同样运用以上热力学重要工具讨论相平衡的相关问题。

多相系统相平衡的研究具有重要的实际意义。各种天然的或人工合成的熔岩体系(如石英岩、陶瓷、水泥等硅酸盐)、盐类(如岩盐、盐湖盐等)和工业合成的产品，都是重要的多相系统。在工业生产中，常需对这些多相的天然资源进行适当的提炼、溶解、蒸馏、结晶、凝结、精馏、吸收和萃取等操作以便分离和提纯。而在这些操作过程中都需要相关的相平衡知识。尤其在金属冶炼过程中，相平衡原理及相变化对研究金属的成分、结构与性能之间的关系具有非常重要的作用。

在多相系统中，温度、压力和浓度等变量的改变对系统产生的影响，常用几何图形来表达，这种几何图形称为相图(phase diagram)，可靠的相图可以提供许多有价值的信息。所以，研究多相系统的相平衡有重要的实际意义。

8.1 相律

8.1.1 基本概念

(1) 相和相数

系统中宏观上物理性质和化学性质完全均匀的部分称为一个相(phase)。多相系统中，在指定的条件下不同相之间有着明显的界面，在界面上，物理性质和化学性质有飞跃式的改变。研究系统中所包含的相的总数称为相数(number of phase)，用符号 P 表示。

自然界中物质一般情况下以气体、液体和固体三种状态存在。通常任何不同的气体之间能够完全均匀地混合，所以一个系统中无论含有多少种气体，只能形成一个气相。而微观粒

子结构排布非常规律的固体则可自成一相,一个系统中有几种固体则有几个相。然而,当系统中所含的不同固体之间达到了原子或分子程度的均匀混合,就形成了固溶体(solid solution),一种固溶体则是一个固相。对于液体则相对复杂,由于不同液体之间相互溶解的程度不同可分为单相、两相或多相。若液体之间完全互溶是一相;部分互溶或完全不互溶,系统出现分层现象,有几层则有几个相。

(2) 物种数和组分数

构成平衡系统各相的组成所需要的最少物种数称为独立组分数(number of independent component),简称组分数,用符号 C 表示。系统的独立组分数与物种数不一定相同,若用 S 表示系统中的物种数,用 R 表示独立的化学平衡反应数,用 R' 表示独立的限制条件数,则系统的组分数 C ,等于系统中的物种数 S 减去独立的化学平衡反应数 R ,再减去独立的限制条件数 R' ,公式表达为

$$C=S-R-R' \quad (8-1)$$

计算系统的组分数 C 时,必须同时考虑系统中的物种数 S 、独立的化学平衡反应数 R 和独立的限制条件数 R' 。例如,由 $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 构成的系统,在常温下三者之间并不发生化学反应,也无限制条件,则为三组分系统。若在高温、高压且有催化剂存在下,三种物质之间存在化学平衡反应 $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$,则为二组分系统($C=3-1-0=2$),只需两种物种就足以表达这个系统的组分构成,第三种物质可以通过上述化学反应计量方程获得。所以,三个物种中只有两个是独立的,每增加一个独立的化学反应,组分数就减少一个。如果在某些情况下,引入一些特殊的限制条件,则系统的组分数又将不同。若其中某些物质在同一相中的浓度始终保持某种数量关系(如化学反应计量方程式系数比),则称浓度限制条件。如上例中再加以限制,使反应物 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 的初始摩尔比为 $1:3$,则为单组分系统($C=3-1-1=1$)。

(3) 自由度

确立平衡系统状态所需的独立的强度变量(如温度、压力、组成等)数,称为系统的自由度(degree of freedom),用符号 F 表示。这些独立变量的数值可以在一定范围内任意改变,而不会引起系统中旧相消失或新相形成,自由度一般包括温度、压力、浓度等参数。

例如,在 373K 、 101.325kPa 下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 两相平衡共存,若温度降为 298K ,则水蒸气会冷凝成液态水,若要重新保持气、液两相平衡共存,则系统压力必须等于该温度下的饱和蒸气压 3.167kPa ,否则水蒸气相将消失。同样,若改变系统压力,温度也不能任意选择,必须是该系统压力下的平衡温度。因此,对于水与水蒸气两相平衡的单组分系统,要保持水和水蒸气两相共存,温度和压力两者之间只有一个可以独立改变,故自由度 $F=1$ 。

简单相平衡系统的自由度,可以凭借经验判断。但是,对于复杂的多组分、多相平衡系统,要确立系统的自由度,则需要研究系统的自由度(F)与系统的组分数(C)和相数(P)之间的关系,这种关系就是相律。

8.1.2 相律

相律(phase rule)是研究多相平衡系统热力学的基础,是物理化学中的普遍规律之一,它只能对平衡系统作出定性的表述,而不能讨论其数值大小。例如,根据相律可以确立有几个因素对系统的平衡产生影响,在一定条件下系统有几个相可以同时存在等。相律的主要目的是确立描述平衡系统的独立变量数,即自由度数。对于多相平衡系统,自由度数等于描述

平衡系统的总变量数减去非独立变量数, 即

$$\text{自由度} = \text{总变量数} - \text{非独立变量数}$$

设多相平衡系统有 S 个物种, P 个相, 且 S 个物种分布在每一个相中, 这样每一相中就有 S 个浓度变量。若采用摩尔分数表示浓度, 则每个相中浓度之间的关系为

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_S = 1$$

因此, 每一个相中有 $(S-1)$ 个浓度变量, 在 P 个相中则共有 $P(S-1)$ 个浓度变量。平衡系统处于热平衡和力平衡中, 因而各相具有相同的温度和压力。故总的变量数为

$$P(S-1) + 2$$

式中, “2” 表示温度 (T) 和压力 (p) 两个变量。

同一种物质在各个相的化学势相等是相平衡的前提条件, 即

$$\mu_1(\text{I}) = \mu_1(\text{II}) = \cdots = \mu_1(P)$$

$$\mu_2(\text{I}) = \mu_2(\text{II}) = \cdots = \mu_2(P)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\mu_S(\text{I}) = \mu_S(\text{II}) = \cdots = \mu_S(P)$$

化学势是温度、压力和组成的状态函数, 例如对理想气体, 有 $\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln x_B$ 。在一定温度 T 、压力 p 下, 化学势只是组成的函数。每种物质有 $(P-1)$ 个化学势相等的方程式, S 种物质共有 $S(P-1)$ 个化学势相等的方程式。另外, 若系统中还有 R 个独立的化学平衡反应式和 R' 个独立的浓度限制条件。因此, 总的非独立变量数为

$$S(P-1) + R + R'$$

故自由度数为

$$\begin{aligned} F &= \{P(S-1) + 2\} - \{S(P-1) + R + R'\} \\ &= S - R - R' - P + 2 \end{aligned}$$

所以

$$F = C - P + 2 \quad (8-2)$$

这就是著名的吉布斯相律, 此式适用于只受温度和压力影响的平衡多相系统, 使用此公式时有以下几点说明。

① 有时 S 种物质不一定都分布在每个相中, 但相律的形式不受影响。因为若某相中不含某种物质, 则在这一相中就少了一个该物质的组成, 同时, 该物质在各相化学势相等的关系式也相应地减少一个。也就是说, 总变量数减少一个, 限制条件数也相应减少一个, 故 $F = C - P + 2$ 仍然成立。

② $F = C - P + 2$ 式中的 “2” 表示整个系统的温度 T 、压力 p 皆相同, 不符合此条件的系统则不适用。如渗透平衡系统, 半透膜两侧的平衡压力不同, 有两个压力变化因素, 相律相应修改为

$$F = C - P + 3$$

假如除 T 、 p 之外, 还需要考虑其他外界因素(如电场、磁场、重力场……)对平衡系统的影响。设 n 为包含 T 、 p 及各种外界影响因素的个数, 则相律的形式应为

$$F = C - P + n$$

③ 压力对凝聚系统相平衡的影响很小, 因此在研究液、固凝聚系统相平衡时, 常常可以不考虑压力对液固平衡的影响, 故这时系统的自由度数为

$$F = C - P + 1$$

【例 8-1】 在一个真空容器中放有固态 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 且存在下列反应平衡



求此系统的自由度数。

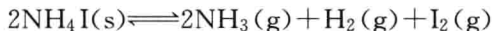
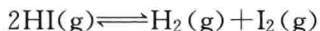
解 此系统有气、固两个平衡相，故 $P=2$ ；有三种物质， $S=3$ ；有一个化学反应式， $R=1$ ； $y(\text{NH}_3)=y(\text{HCl})$ ，有一个独立的浓度限制条件 $R'=1$ ，则

$$C=S-R-R'=3-1-1=1$$

$$F=C-P+2=1-2+2=1$$

系统自由度为 1，表明在此系统中 T 、 p 及气相组成三个变量中，只有一个独立变量，在一定温度下系统有确定的压力和气相组成。

【例 8-2】 在一个真空容器中放入过量的 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ 后，系统达到平衡时存在下列平衡



求此系统的自由度数。

解 此系统有气、固两个平衡相，故 $P=2$ ；有物质五种， $S=5$ ；系统有三个平衡反应，但只有两个是独立的，因此， $R=2$ ；因系统中四种气体的分压（或物质的量）之间存在以下的定量关系

$$p(\text{H}_2)=p(\text{I}_2)$$

$$p(\text{NH}_3)=p(\text{HI})+2p(\text{H}_2)$$

有两个浓度限制条件，因此， $R'=2$ ，故

$$C=S-R-R'=5-2-2=1$$

$$F=C-P+2=1-2+2=1$$

系统自由度为 1，表明在此系统中温度 T 、总压 p 及任意三种气相的组成（或温度 T 和四个气体的分压 p ）五个变量中，只要一个变量确定，其余全为定值。

8.2 单组分系统相图

单组分系统即纯物质系统，只存在一种纯物质而不涉及组成及化学反应，故 $C=S=1$ ，描述系统状态仅需温度 T 、压力 p 两个变量。因此，单组分系统状态随温度 T 、压力 p 两变量变化的两维图形为 p - T 图。单组分系统的 p - T 相图上常有点、线和面三类平衡系统。可以运用相律对单组分系统的 p - T 相图予以讨论说明。单组分系统的相律关系式可表示为

$$\begin{aligned} F &= C - P + 2 \\ &= 3 - P \end{aligned}$$

(1) 点

单组分系统最多只可能三个相平衡共存，即 $P=3$ ，则系统自由度数为零， $F=0$ ，称为无变量系统。如水、冰和水蒸气三相平衡共存系统，温度和压力均为定值。在 p - T 相图上仅用一个点来表示这类平衡系统，此点就是三相点。

(2) 线

当相数 $P=2$ 时，自由度 $F=1$ ，说明单组分两相平衡系统只有一个自由变量，称为单变量系统。温度和压力两个变量中只有一个是独立变量，平衡温度和平衡压力之间保持一定

的函数关系。一定的温度对应一个确定的平衡压力，反之亦然。因此，在 p - T 相图上可用线来表示此类平衡系统。

(3) 面

当相数最小，即 $P=1$ 时，自由度 $F=2$ ，此时单组分系统最多可有两个自由变量——温度 T 和压力 p ，称为双变量系统。此时，温度 T 和压力 p 是两个独立变量，两者之间无任何函数关系，可以在一定的范围内同时任意选定。因此在 p - T 相图上可用二维的面来表示此类平衡系统。

下面以水、硫的相图为例分别介绍不同类型单组分系统的相图。

8.2.1 水的相图

根据相律，在常压下， H_2O 能够以固（冰）、液（水）、气（水蒸气）三种不同的单相态存在（自由度 $F=2$ ），以冰 $\rightleftharpoons$ 水、冰 $\rightleftharpoons$ 水蒸气和水 $\rightleftharpoons$ 水蒸气三种不同两相平衡状态存在（自由度 $F=1$ ），还可以以冰 $\rightleftharpoons$ 水 $\rightleftharpoons$ 水蒸气三相平衡状态存在（自由度 $F=0$ ）。

由实验数据结果可得到图 8-1 所示水的 p - T 相图。通常情况下，水的 p - T 相图基本上可分为一个三相点、三条线和由点线分开的三个面构成。

图中 OC 线是水和气蒸气的平衡曲线，即水在不同温度下的饱和蒸气压曲线，常称为水的饱和蒸气压曲线或蒸发曲线。在 p - T 相图上 OC 线的斜率为正，即表示水的饱和蒸气压 p 随着温度 T 的升高而增加。 OC 线的斜率可由 Clapeyron 方程式求得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta^f V_m}$$

式中，水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$ ， $\Delta^f V_m > 0$ ，

故 $\frac{dp}{dT} > 0$ 。

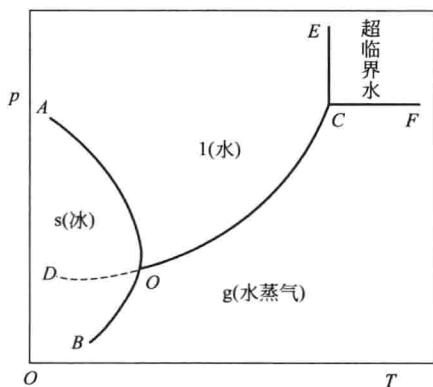


图 8-1 水的相图

OC 线以上为水的相区， OC 线以下为水蒸气相区。若对此两相平衡系统恒温加压或恒压降温，水蒸气凝结为液态水，气相逐步消失；恒温减压或恒压升温则液态水蒸发为水蒸气，液相逐步消失。 OC 线一直向高温区延伸，终止于水的临界点 C (647.06 K, 22050 kPa)。在临界点时液态水的密度和水蒸气的密度相等，液态水和水蒸气之间的界面消失，液态水和水蒸气将变得不可区分。

图中 OB 线是冰的饱和蒸气压曲线或升华曲线，此线表示冰在不同温度下的饱和蒸气压曲线。在 p - T 相图上 OB 线的斜率为正，且大于 OC 线的斜率。这是因为冰的摩尔升华焓大于水的摩尔蒸发焓 ($\Delta_{\text{sub}} H_m > \Delta_{\text{vap}} H_m$)，根据 Clapeyron 方程式， OB 线的斜率更大。因此，冰 $\rightleftharpoons$ 水蒸气平衡使得蒸气压随温度 T 的升高而有更为显著的增加。 OB 线之上的区域为冰的固相区， OB 线以下则为气相区。此曲线的下端原则上应趋近于绝对零度。若对此平衡系统恒温加压或恒压降温，水蒸气凝结为固体冰，气相逐步消失；恒温减压或恒压升温，则固体冰升华为水蒸气，固体逐步消失。

图中的 OA 线是冰的熔点曲线。此线表示不同压力下冰和水两相平衡曲线。在 p - T 相图上 OA 线向左上方倾斜，斜率为负，这是因为当冰融化为水时体积变小，根据 Clapeyron 方

程式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \Delta_s^l V_m}$$

式中, 冰的摩尔融化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_m > 0$, $\Delta_s^l V_m < 0$, 故 $\frac{dp}{dT} < 0$ 。说明冰的熔点随着压力的上升而下降。OA 线之左为冰的固相区, OA 线之右为水的液相区。在一定压力下对此平衡系统加热则冰熔化, 冷却则水结冰。OA 线可延伸至 246.15K, 对应的平衡压力为 207.0MPa。

在 p - T 相图中, OA、OB、OC 三条两相线将图面分成三个不同的单相区, 在每个单相区内 T 、 p 皆可独立改变而无新相出现。

图中 O 点表示系统内冰、水、水蒸气三相平衡, 所以 O 点称为三相点。由相律可知, 三相平衡时自由度为零, 是无变量系统, 也就是说, 此时水的三相点的温度 273.16K 和压力 0.610kPa 是确定值, 均不能改变。1967 年, 第十三届国际计量大会(CGPM)确定, 将水的三相点温度定义为 273.16K。

水的三相点不同于水的正常冰点(273.15K)。水的三相点是纯水在它自身的饱和蒸气压下的凝固点, 冰点则是在 101.325kPa 的大气压力下, 被空气饱和了的水溶液的凝固点(273.15K)。由于空气的溶解形成水溶液, 使凝固点降低了 0.0023K; 同时系统压力从 0.610kPa 增加到 101.325kPa, 又使凝固点降低了 0.0075K。这两种效应总的结果使水的三相点比冰点高了 0.0098K。

图中 OD 虚线是 CO 线的延长线。水和水蒸气平衡系统的温度降至 273.15K 以下直到 253.15K 仍可能不结冰, 这种现象称为过冷现象。这种状态在一定条件也能长时间存在, 但在热力学上是不稳定的, 故称为亚稳态。图中的 OD 曲线为过冷水的饱和蒸气压曲线, 过冷水可以自发地转变成冰。C 点的右上方, 是超临界水。

超临界流体属于一种稠密的气态, 密度比一般气体大两个数量级, 与液体接近。黏度比液体小一个数量级, 扩散比液体快, 所以有较好的流动性和传递性能。

8.2.2 硫的相图

硫单质有四种不同的聚集状态, 即气态硫(g)、液态硫(l)、固态的正交硫(rhombic sulfur, 表示为 r)和固态的单斜硫(monoclinic sulfur, 表示为 m)。对单组分系统而言, 最多只能有三个相同时共存, 故上述四个相不可能同时存在, 硫的相图见图 8-2。O、B、C、b 四个三相点, 自由度 $F=0$, 各点代表的平衡体系如下。

O 点: $S(r) \rightleftharpoons S(m) \rightleftharpoons S(g)$ (95.4°C, 9.33×10^{-4} kPa)

B 点: $S(m) \rightleftharpoons S(g) \rightleftharpoons S(l)$ (119.3°C, 6.67×10^{-3} kPa)

C 点: $S(r) \rightleftharpoons S(m) \rightleftharpoons S(l)$ (151.0°C, 172.0 kPa)

b 点: $S(r) \rightleftharpoons S(g) \rightleftharpoons S(l)$ (113.0°C, 3.47×10^{-3} kPa)

如图 8-2 所示, 各实线为其相邻两相共存平衡线。可以看出, 在室温下正交硫(r)是稳定的。由于晶体转变是个慢过程, 故只能缓慢加热到 95.4°C (O 点)时正交硫才逐渐转变为单斜硫(m), 一旦加热太快, 则可使正交硫以介稳态平衡到它的熔点(113.0°C, b 点)而不必经过单斜硫。95.4°C 以上单斜硫(m)是稳定的, 于 119.3°C (B 点)开始熔解。在 95.4°C 时两种不同晶型的固体(r 和 m)与硫蒸气平衡共存(O 点), 此温度称为“转变温度”, 因它处于正交硫(r)和单斜硫(m)熔点以下, 故转变可以在任一方向进行, 即相转变是可逆的, 这种

相转变叫做对称异构（双变）现象的同质多晶体转变，简称多晶体中的“互变现象”，但也有许多物质其晶型转变是不可逆的，即只能朝一个方向变化。此类物质的熔点比转变温度低，故在物质未达到转变温度之前就溶解了，这种相转变称为单变现象的同质多晶型转变，例如磷就表现出此类性质。

图中虚线 Ob 代表 $S(r) \rightleftharpoons S(g)$ 介稳平衡，此即过热正交硫(r)的蒸气压曲线。若加热太快，体系可超过 95.4°C ，沿 Ob 线上升而不转变为单斜硫(m)。虚线 bC 代表 $S(r) \rightleftharpoons S(l)$ 介稳平衡，即过热正交硫(r)的熔化曲线。虚线 bB 代表 $S(l) \rightleftharpoons S(g)$ 介稳平衡，即过冷液硫的蒸气压曲线，虚线 aO 代表 $S(m) \rightleftharpoons S(g)$ 介稳平衡，即过冷单斜硫(m)的蒸气压曲线。 E 点为临界点，高于此点温度只有气相存在。

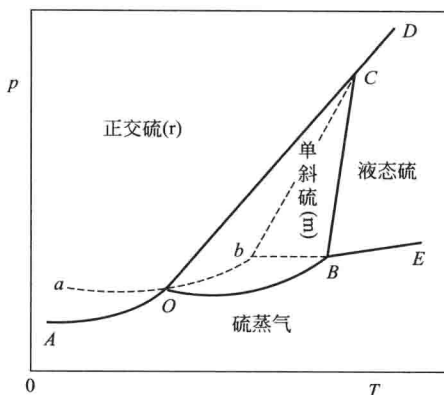


图 8-2 硫的相图

8.3 二组分理想液态混合物系统的气-液平衡相图

对于二组分系统，根据相律 $F = C - P + 2 = 4 - P$ ，当 $F = 0$ 时，系统平衡共存的相数最多 $P = 4$ ，为无变量系统。当 $P = 1$ 时，自由度最大 $F = 3$ ，为三变量系统。此时要描述二组分系统的相图必须用三维坐标系。但是在温度或压力为定值的条件下，相律的数学表达式则变为 $F^* = C - P + 1$ ， F^* 称为条件自由度。当 $P = 1$ 时，自由度 $F^* = 2$ 。因此就可以用一个平面坐标系来描述二组分系统的相图。

由于理想液态混合物中任一组分皆服从拉乌尔定律，因而这类气-液平衡相图最具有规律性，相图的形状最简单，是讨论其他气-液平衡系统的基础。

8.3.1 压力-组成图

如果 $A(l)$ 和 $B(l)$ 可形成理想液态混合物，假设在温度 T 时， $p_A^* < p_B^*$ 。气-液两相平衡时，由拉乌尔定律可知，气相中 A 和 B 的分压力 p_A 和 p_B 与液相组成 x_B 的关系式可分别表示为

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) \quad (8-3)$$

$$p_B = p_B^* x_B \quad (8-4)$$

与液相成平衡的气相的总压力 p 为 A 、 B 在气相的分压力之和，即

$$p = p_A + p_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B \quad (8-5)$$

上述三个式子表明平衡气相的分压力 p_A 、 p_B 及总压 p 均与液相组成 x_B 成线性关系，如图 8-3 所示。图中 p_A 线及 p_B 线分别称为 A 和 B 的分压线。总压线 p 因为对应的是液相组成，又称为液相线。从液相线上可以找出指定组成液相的蒸气总压，或指定总压下的液相组成。由图可知，在 $0 < x_B < 1$ 的浓度范围内，理想液态混合物蒸气的总压力总是介于两纯液体的饱和蒸气压之间，即

$$p_A^* < p < p_B^*$$