

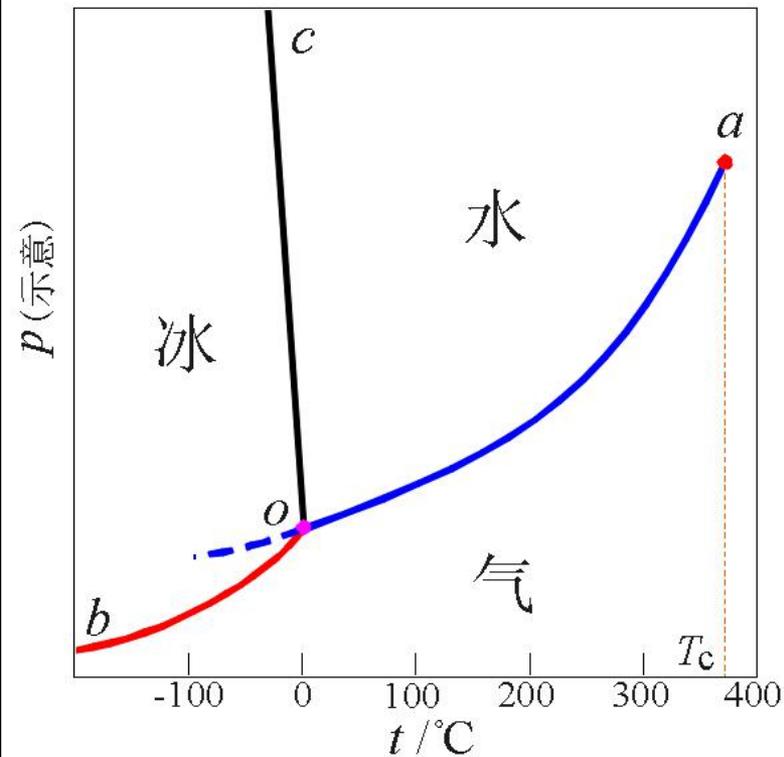
**oa**—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

**ob**—水的气固平衡线；冰的饱和蒸气压随温度的变化

理论上可延长至 **0 K** 附近

★如果系统中存在互相平衡的气固两相，它的温度与压力必定正好处于曲线上

|                      |      |       |       |       |       |       |
|----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t / ^\circ\text{C}$ | -30  | -20   | -15   | -10   | -5    | 0.01  |
| $p^* / \text{Pa}$    | 38.1 | 103.5 | 165.5 | 260.0 | 401.7 | 610.5 |



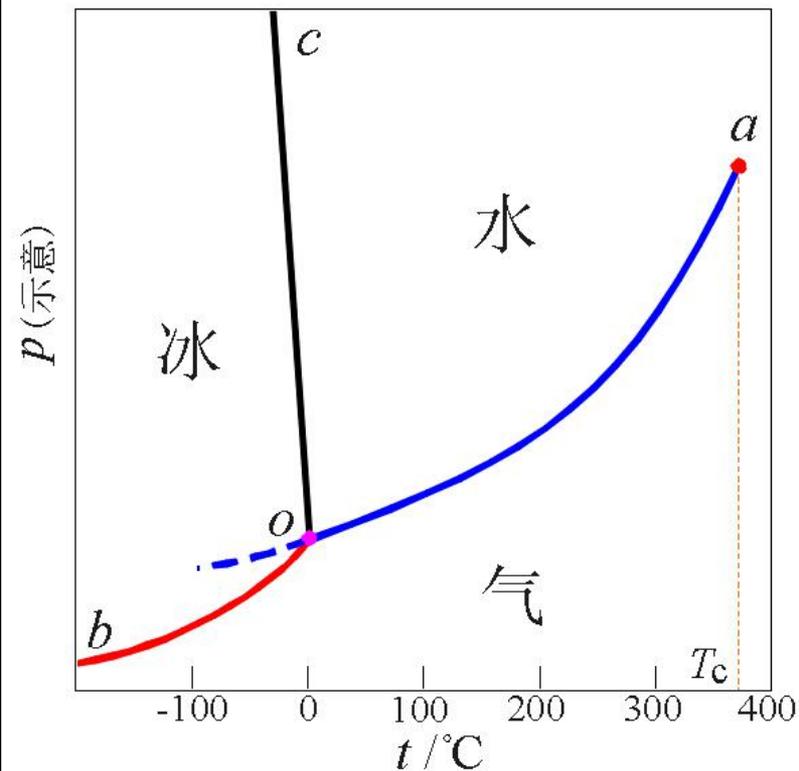
**oa**—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

**ob**—水的气固平衡线；冰的饱和蒸气压随温度的变化

**oc**—水的液固平衡线；水的冰点随压力的变化

当**c**点延长至压力大于**200MPa**时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。

|                      |                        |          |      |       |       |       |
|----------------------|------------------------|----------|------|-------|-------|-------|
| $p / \text{Mpa}$     | $610.5 \times 10^{-6}$ | 0.101325 | 59.8 | 110.4 | 156.0 | 193.5 |
| $t / ^\circ\text{C}$ | 0.01                   | 0.0025   | -5.0 | -10.0 | -15.0 | -20.0 |



**oa**—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

**ob**—水的气固平衡线；冰的饱和蒸气压随温度的变化

**oc**—水的液固平衡线；水的冰点随压力的变化

**o** (**oa, ob, oc** 三线的交点) —水的三相点

★如果系统中存在互相平衡的气液固三相，它的温度与压力是唯一的， **$p=610.5\text{Pa}$  (4.579mmHg)**， **$t=0.01^\circ\text{C}$**

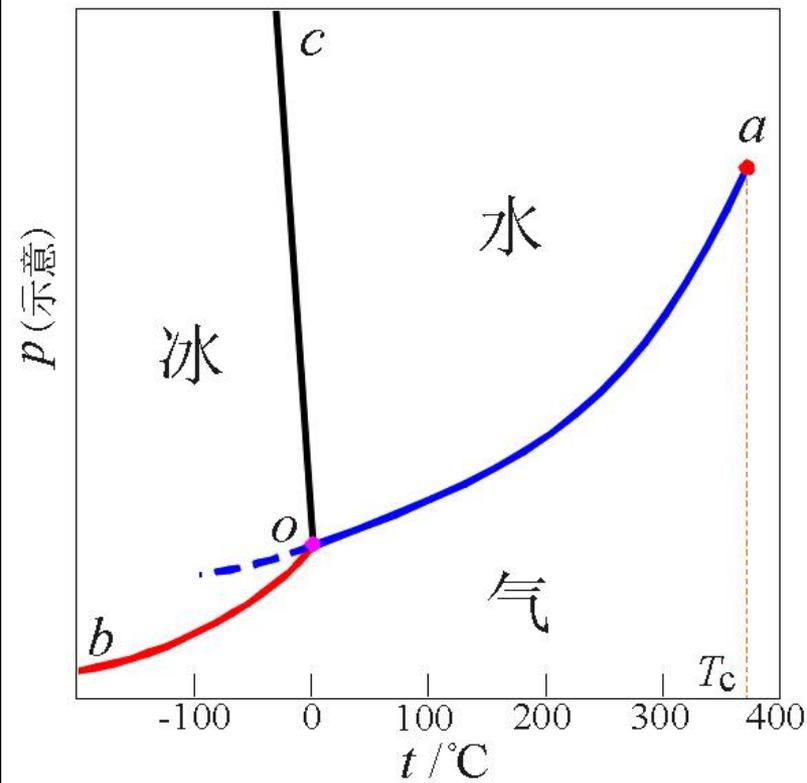
**三相点**是物质自身的特性，不能加以改变，如 $\text{H}_2\text{O}$ 的三相点  $T = 273.16 \text{ K}$  ,  $p = 610.62 \text{ Pa}$  .

**水的三相点**是很重要的性质,被用来定义热力学温度单位(规定水的三相点的温度为 $273.16\text{K}$ ,相应地每 $1\text{K}$ 就是水的三相点温度的 $1/273.16$ )

**冰点**是在大气压力下，水、冰、气三相共存。当大气压力为 $101.325\text{KPa}$ 时，冰点温度为 $273.15\text{K}$ ，改变外压，冰点也随之改变。

**冰点**温度比三相点温度低  $0.01 \text{ K}$  是由两种因素造成的：

- (1) 因外压增加，使凝固点下降  $0.00748 \text{ K}$  ；
- (2) 因水中溶有空气，使凝固点下降  $0.00241 \text{ K}$  。



**oa**—水的气液平衡线；水的饱和蒸气压随温度的变化；水的沸点随压力的变化

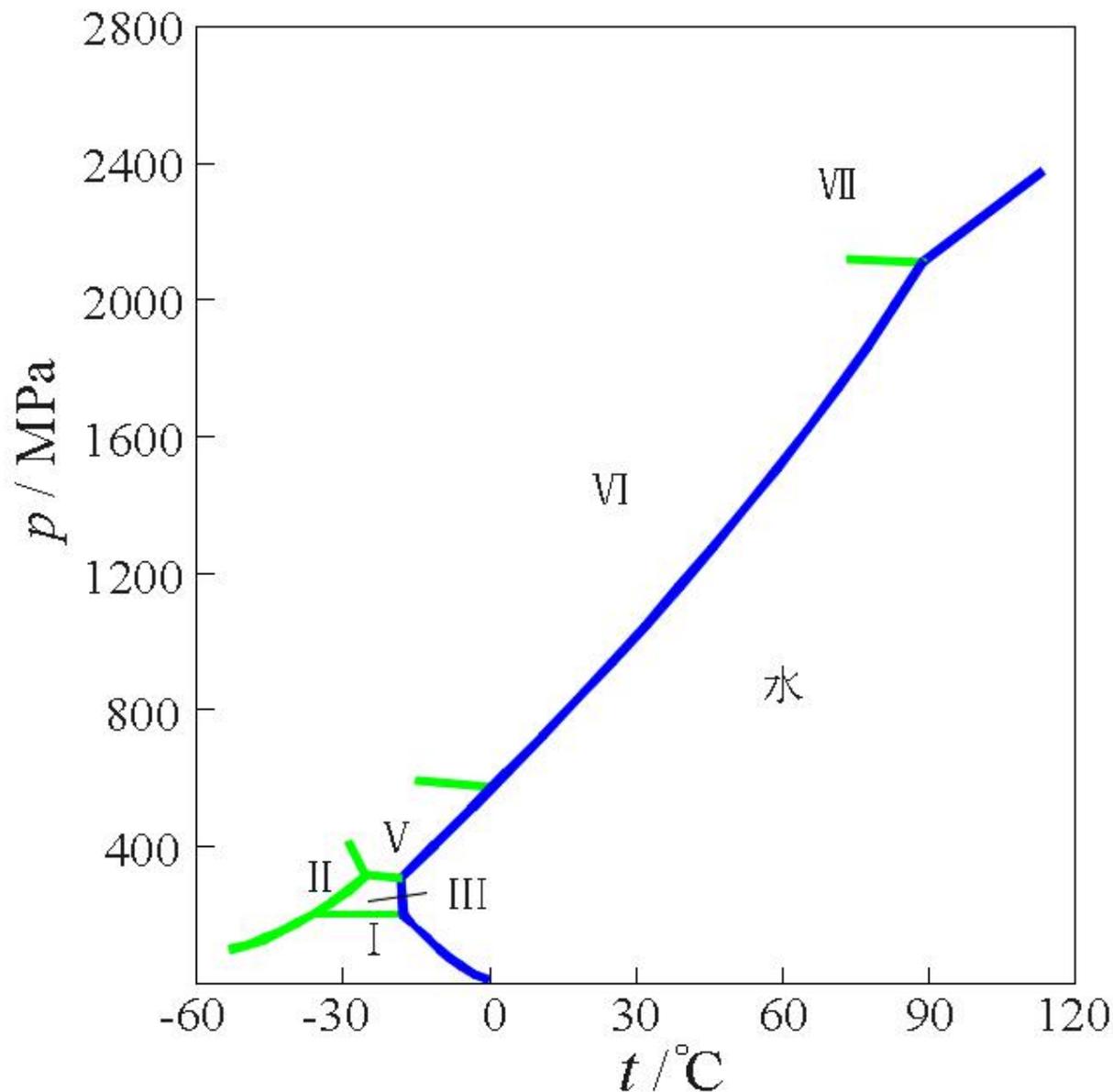
**ob**—水的气固平衡线；冰的饱和蒸气压随温度的变化

**oc**—水的液固平衡线；水的冰点随压力的变化

**o** (**oa, ob, oc** 三线的交点) —水的三相点

**虚线**—亚稳平衡线；**oa**线向低温方向的延长线；过冷水的饱和蒸气压随温度变化的曲线

# 水的相图（高压部分）



对水来说，除了我们常见的普通冰（冰I）以外，在极高压力下尚有几种其它晶型的冰（冰II，冰III，冰V，冰VI，冰VII...）。

与普通冰相反，这些冰的密度都比水的密度大，其中冰III，冰V，冰VI，冰VII可熔化为水，因此其熔点曲线的斜率正值。

# 用Clapeyron方程来解释水的相图

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{相变}} H_m}{T \Delta_{\text{相变}} V_m}$$

(1)  $oa$  线的斜率

$$\because \Delta H_m(\text{蒸发}) > 0$$

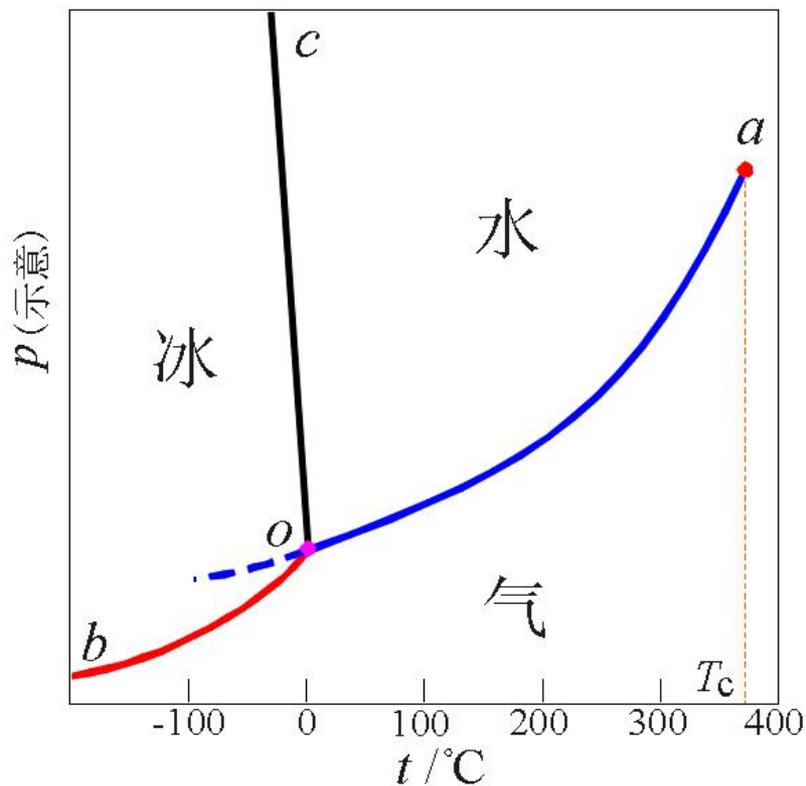
$$\Delta V_m = V_m(\text{g}) - V_m(\text{l}) > 0 \quad \therefore \frac{dp}{dT} > 0$$

(2)  $oa$ 、 $ob$  线在  $o$  点的斜率

$$\because \Delta H_m(\text{升华}) = \Delta H_m(\text{蒸发}) + \Delta H_m(\text{熔化}) > \Delta H_m(\text{蒸发}) > 0$$

$$\Delta V_m(\text{升华}) \approx \Delta V_m(\text{气化}) > 0$$

$$\therefore \text{在 } o \text{ 点} \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{升华}} > \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{蒸发}}$$



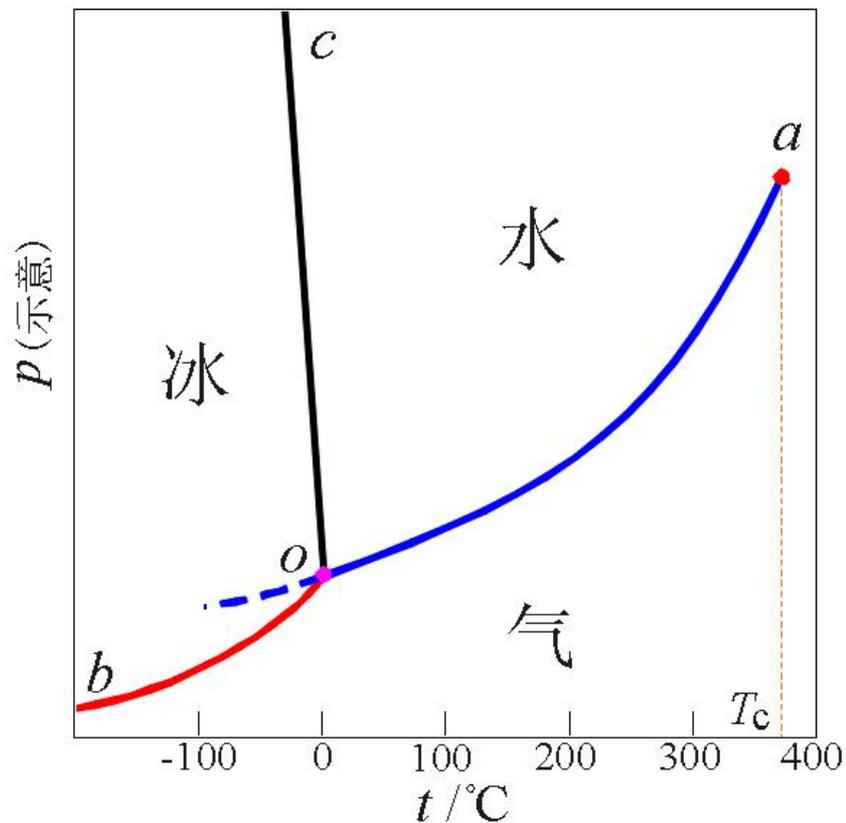
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{相变}} H_m}{T \Delta_{\text{相变}} V_m}$$

### (3) *oc* 线的斜率

$$\because \Delta H_m(\text{熔化}) > 0$$

$$\Delta V_m = V_m(l) - V_m(s) < 0$$

$$\therefore \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{熔化}} < 0$$



$$F=2 \left\{ \begin{array}{l} g \\ l \\ s \end{array} \right.$$

面

$$F=1 \left\{ \begin{array}{l} g+l \\ g+s \\ s+l \end{array} \right.$$

线

$$F=0 \left\{ \begin{array}{l} g+l+s \end{array} \right.$$

点

# 如何看相图

恒压降温:  $f \rightarrow h$

$f \rightarrow a$ : 开始凝结

$a \rightarrow b$ : 开始凝固

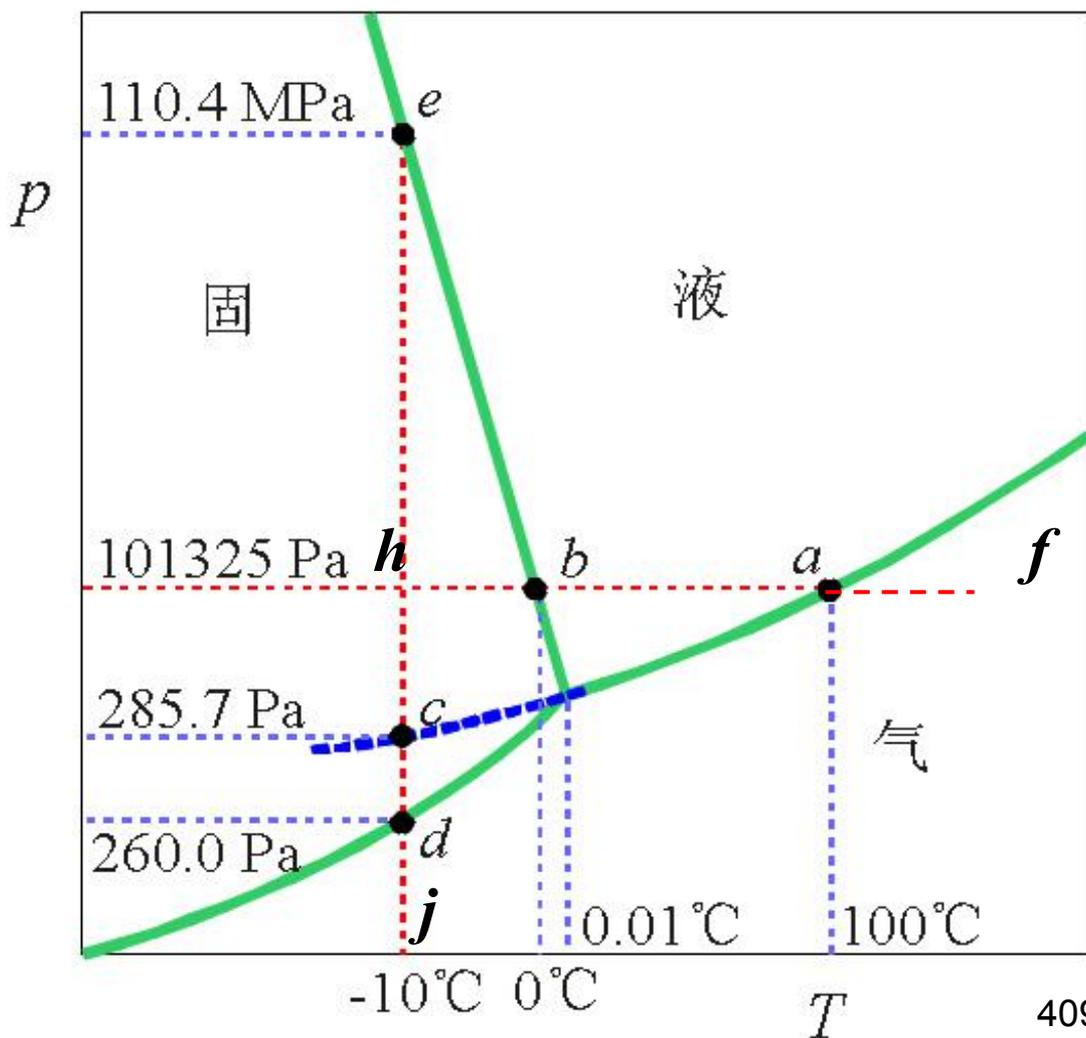
$b \rightarrow h$ : 固体降温

恒温升压:  $j \rightarrow e$

$j \rightarrow d$ : 开始凝固

$d \rightarrow e$ : 开始融化

$e \rightarrow$ : 液体增压



### 3. 对相图的说明

图中的三条线分别表示固、液、气的化学势与温度的关系。

$$\because \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

摩尔熵均为正值，故三线的斜率均为负值。

$$S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$$

恒温恒压下化学势最低的相为稳定相。

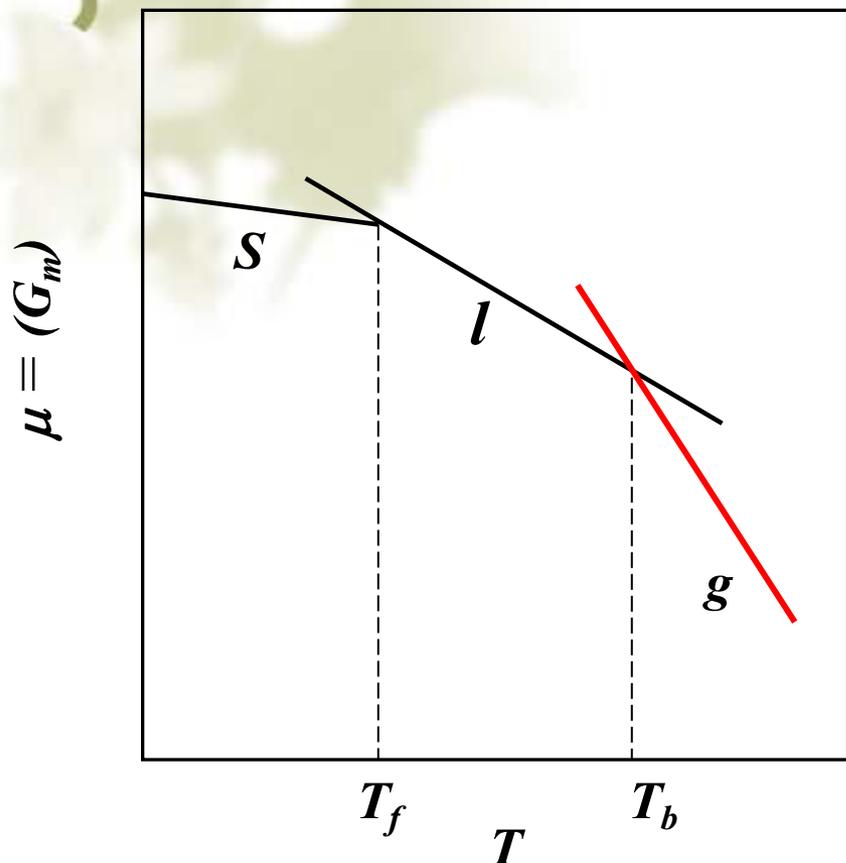
$T = T_b$ ：气液平衡共存；

$T = T_f$ ：液固平衡共存。

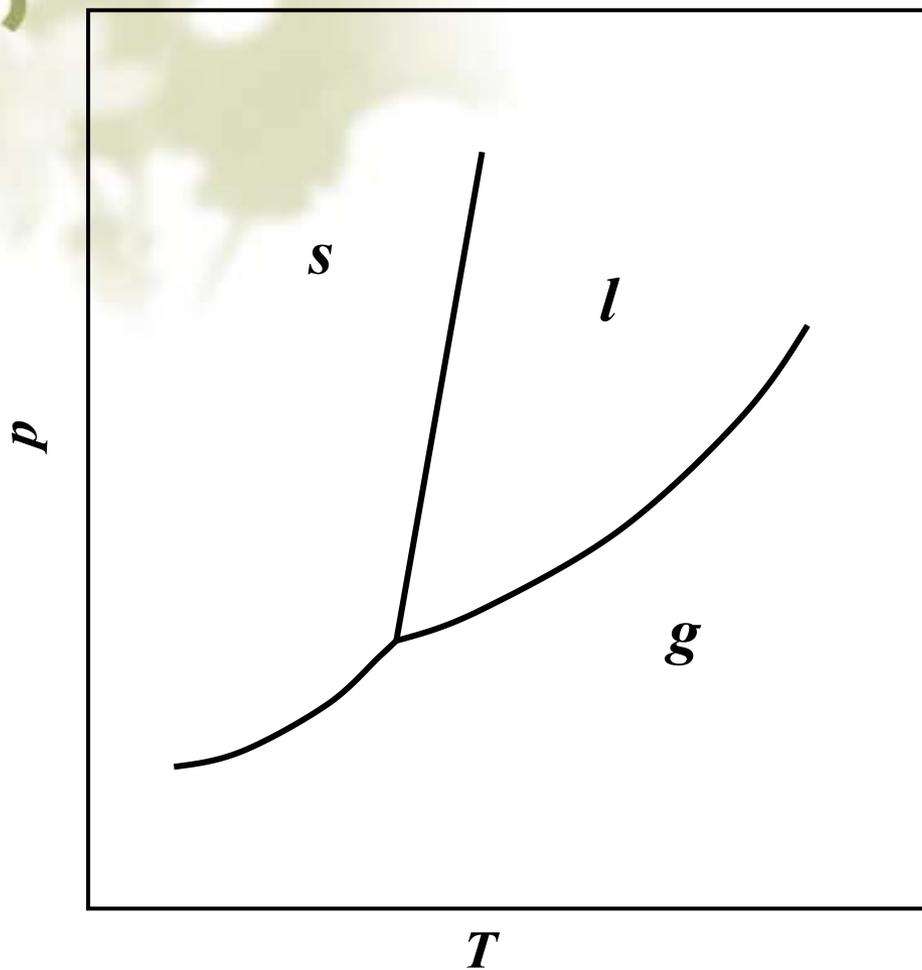
$T > T_b$ ，气相为稳定相；

$T < T_f$  固相为稳定相；

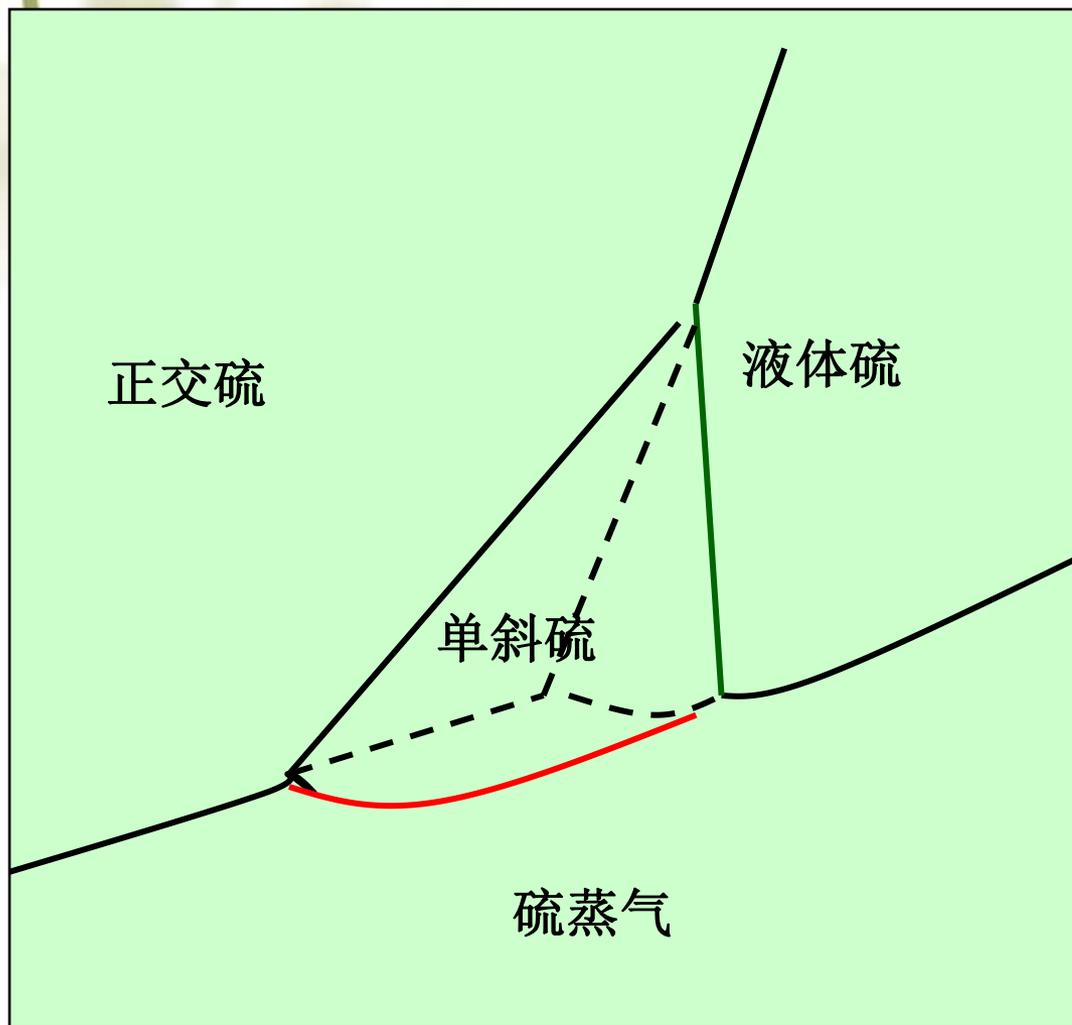
在  $T_b \sim T_f$  之间液相为稳定相 410



某一恒定压力下，固、液、气相的化学势对温度的示意图



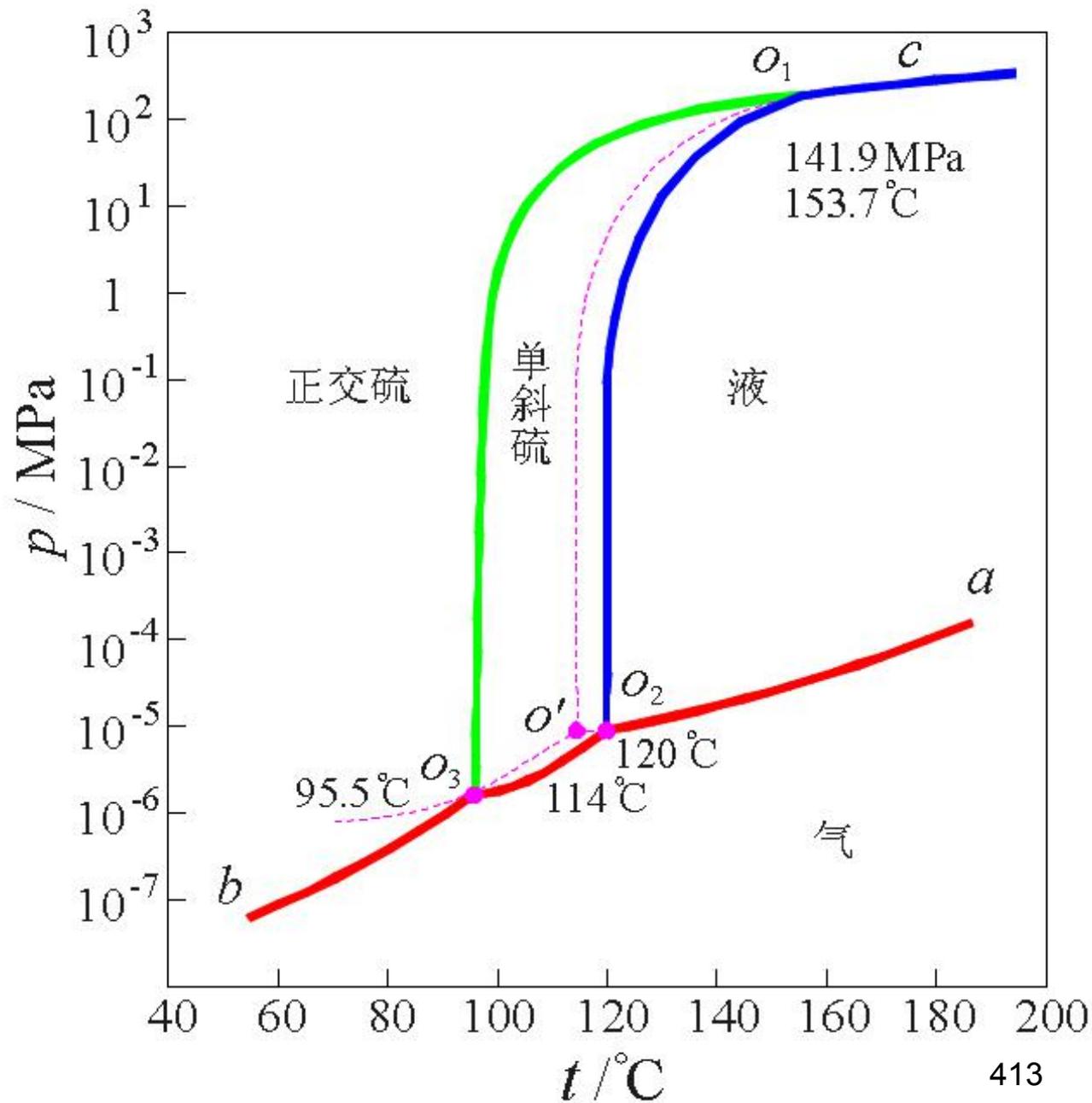
冰在熔化过程中体积缩小，故水的相图中，熔点曲线斜率为负。但对大多数物质来说，熔化过程中体积增大，故相图中熔点曲线的斜率为正，如左图。二氧化碳二氧化碳就是这样的例子。



硫在常温常压  
下有两种晶型：单  
斜硫和正交硫。因  
此，硫的相图中共  
有：  
四个单相区；  
六条两相平衡线；  
四个三相点（其中  
一个是亚稳的）。

# 硫的相图

四个单相区；  
六条两相平衡线；  
四个三相点。





# § 6.4 二组分理想液态混合物的气—液平衡相图

*The Vapor—Liquid Phase Diagram of Two-Component Systems*

# 两组分系统（二元系）特征

变量： $p, T, x_1, y_1$

$$C=2, R=0, R'=0$$

$$F = C - P + 2 = 4 - P \leq 3$$

最大自由度为3，最多4相

压力—组成图  $T$ 一定， $p-x_1$

温度—组成图  $p$ 一定， $T-x_1$

$x-y$  图

# 两组分系统气-液平衡相图

液态完全互溶系统

$p-x$ 、 $t-x$ 图

理想系统

真实系统

一般正偏差

最大正偏差

一般负偏差

最大负偏差

液态部分互溶系统

$t-x$ 图

气相组成介于两液相之

间  
液相组成位于两液相同侧

液态完全不互溶系统  $t-x$ 图



## § 6-4 二组分理想液态混合物的气—液平衡相图

*The Vapor—Liquid Phase  
Diagram of Two-Component  
Ideal Liquid Mixtures*

# 1. 压力—组成图

## (1) 液相线

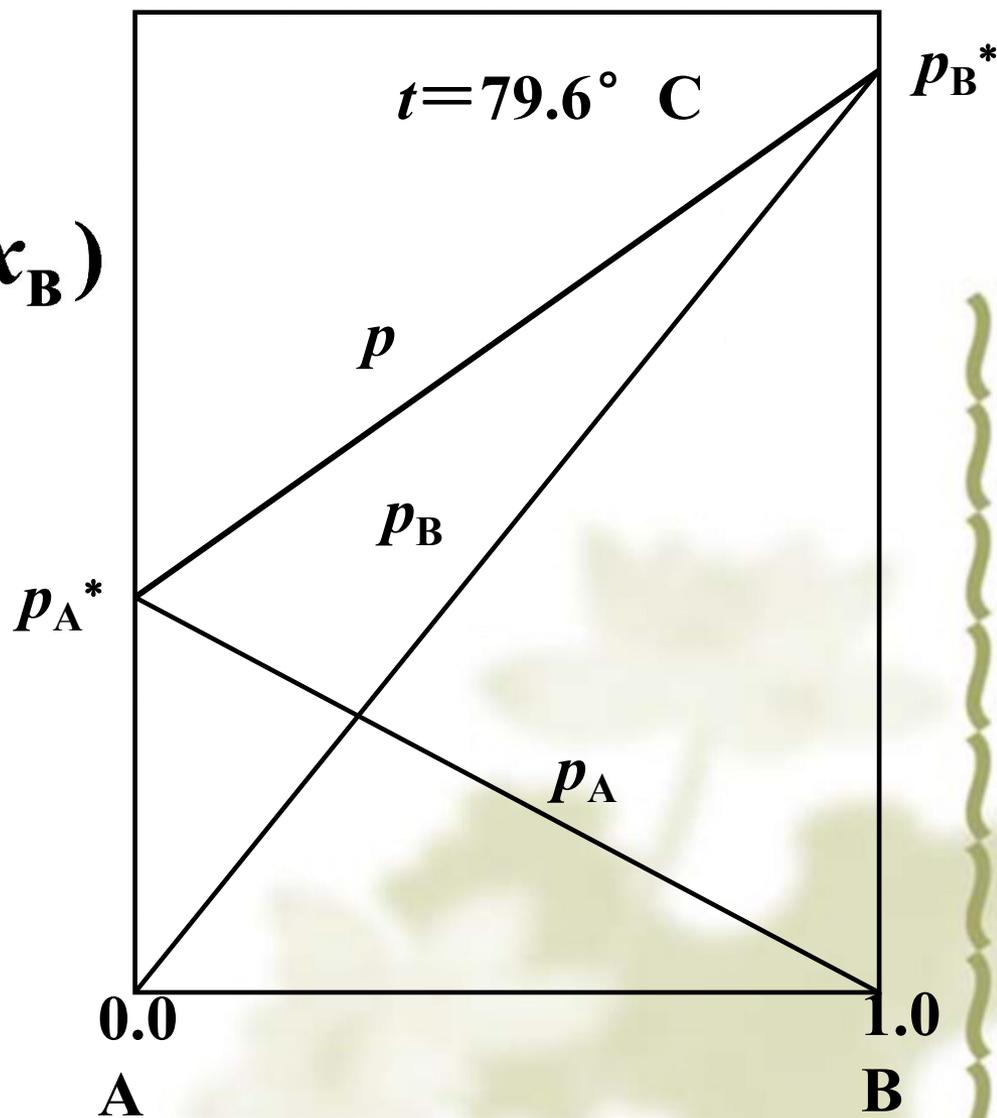
$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B)$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

$$p = p_A + p_B$$

$$= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$$

**液相线：**  $p-x$ ，恒温下蒸气压随液相组成的变化。对理想液态混合物来说是直线。



## (2) 气相线

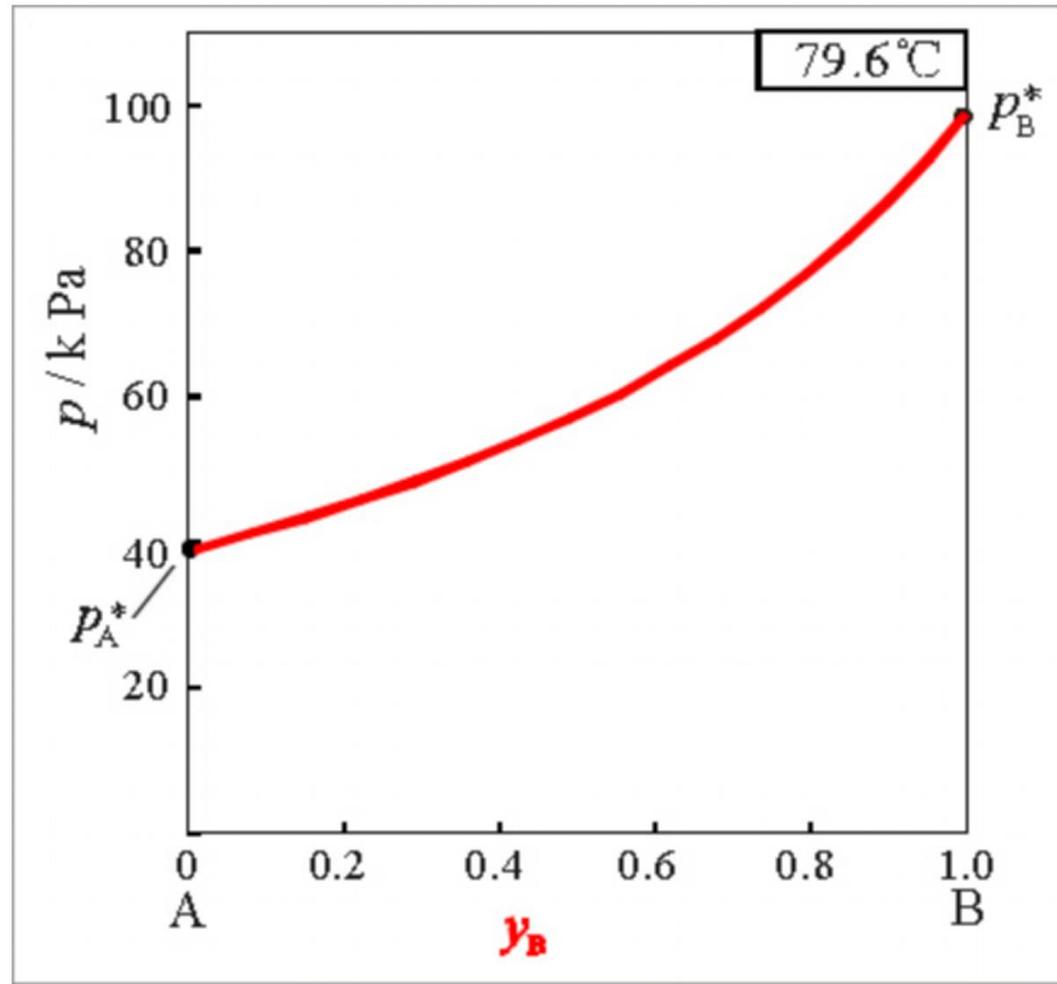
$$p_A = py_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = py_B = p_B^* x_B$$

$$p = \frac{p_A^* x_A}{y_A} = \frac{p_B^* x_B}{y_B}$$

$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p}$$

**气相线：**  $p-y$ ，  
恒温下蒸气压随  
气相组成的变化。



$$\therefore p_B^* > p_A^*$$

$\therefore B$  是易挥发组分

$$\therefore p_B^* > p > p_A^*$$

$$\therefore \frac{p_B^*}{p} > 1 \quad \frac{p_A^*}{p} < 1$$

$$\therefore y_B = \frac{p_B^*}{p} x_B$$

$$\Rightarrow y_B > x_B$$

同理:  $y_A < x_A$

