

第二节 单元系相图

只有一种纯物质， $c=1$ ，影响系统平衡状态的外界因素是温度和压力，相律为：

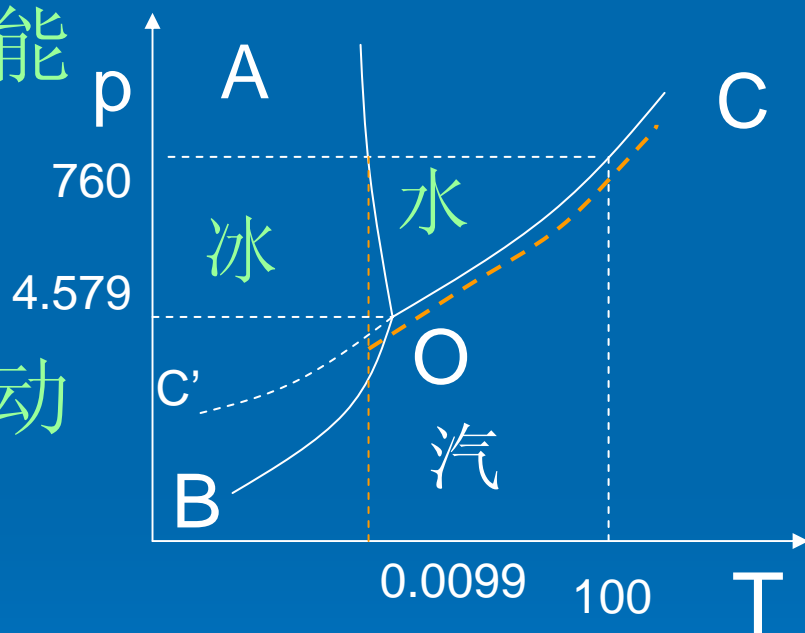
$$f = c - p + n = 1 - p + 2 = 3 - p$$

$$1 \leq p \leq 3$$

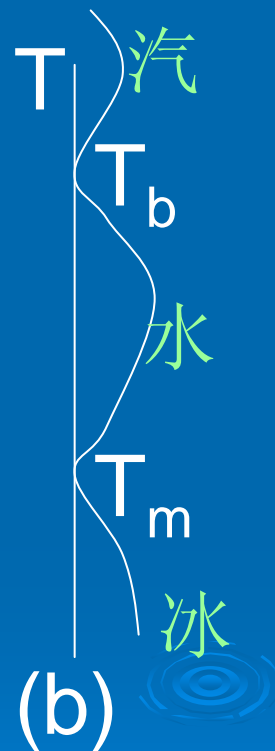
一.单元系相图的表示和实验测定方法

a. 温度和压力都能变动的情况;

b. 只有温度能变动的情况;



(a)



(b)

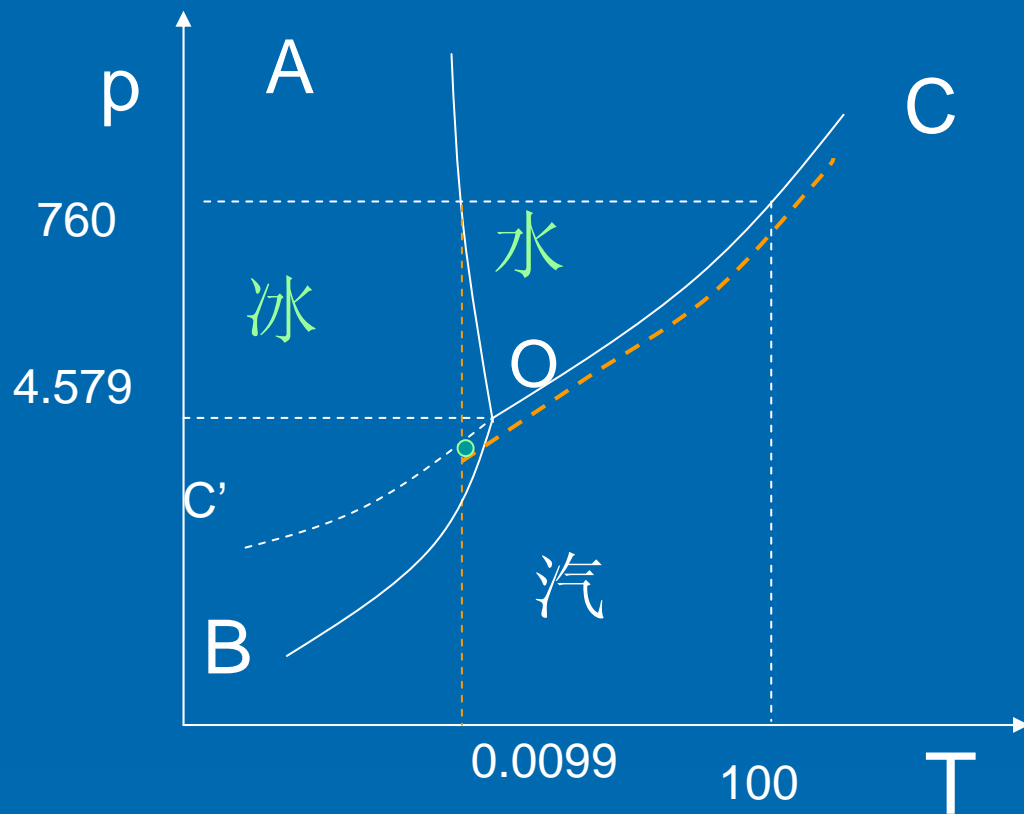
相区：气、液、固

水的相图

1) 三相点:

$P=0.610\text{KPa}$
(4.579mmHg)

$T=0.0099^{\circ}\text{C}$



CO_2, O_2 等造成冰点下降 0.0024°C ,
压力是大气压冰点下降 0.0075°C

2) 曲线斜率及位置

OA的斜率:

克拉贝龙-克劳胥斯公式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} < 0$$

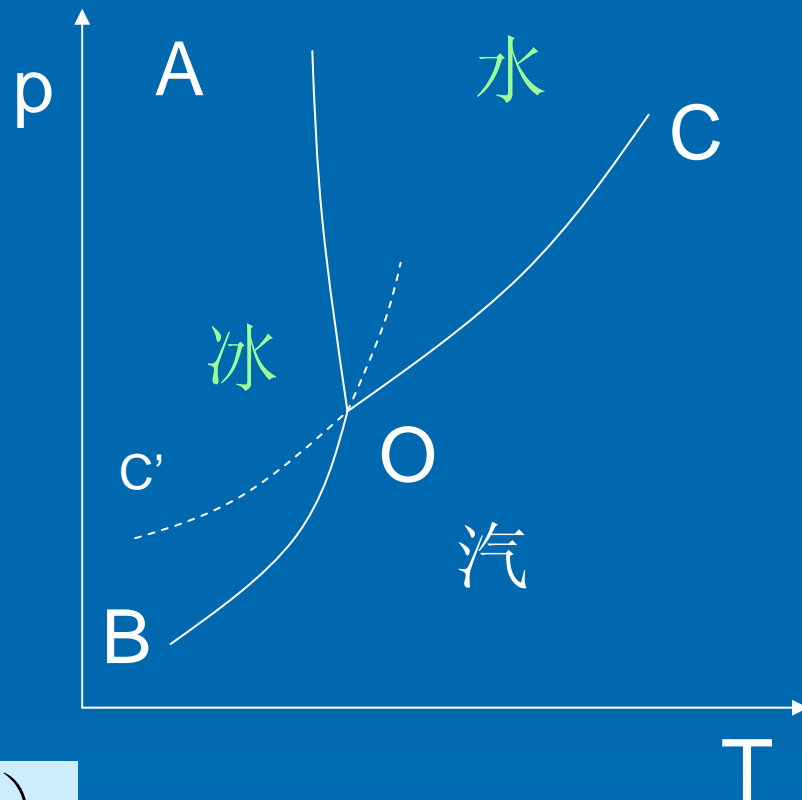
ΔH : 相变热, 结晶放热 >0 ,

ΔV : 摩尔体积, 体积膨胀 <0

BO升华曲线,

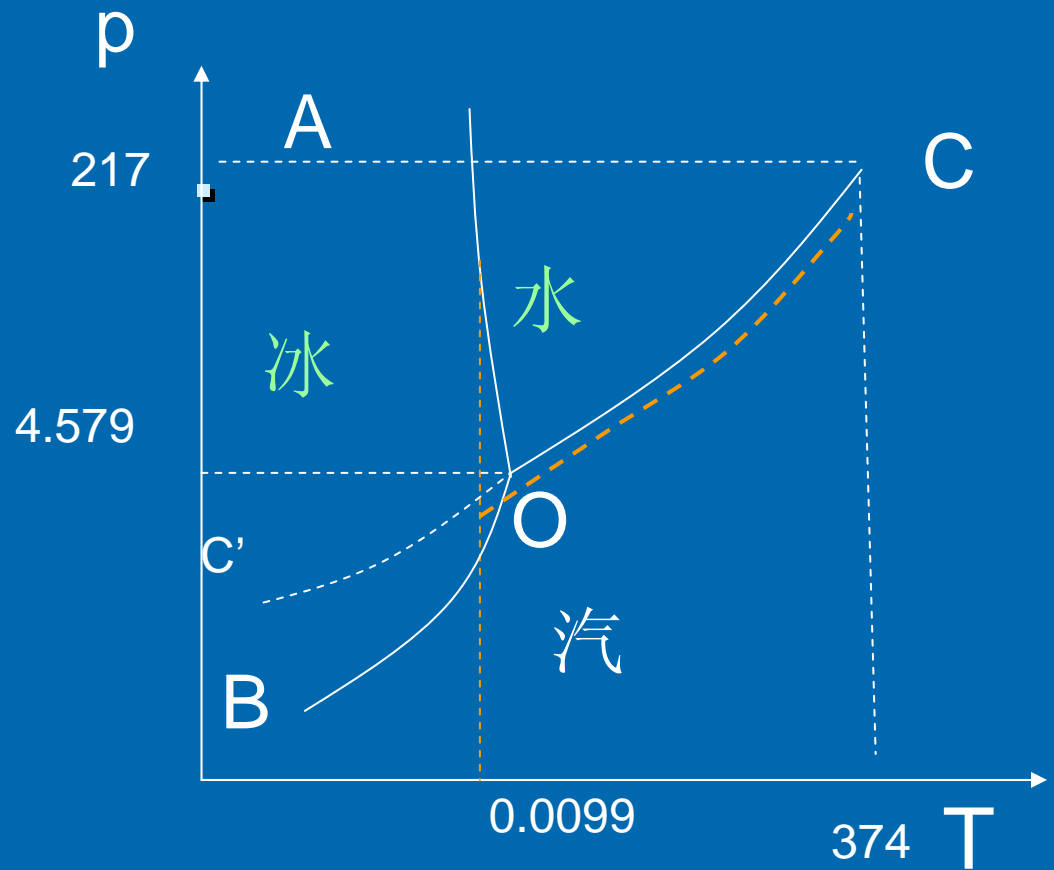
OC蒸发曲线

AO融化曲线



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{升}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{蒸}}$$

3) 临界点C
 $t = 374^{\circ}\text{C}$
 $P = 217$ 大气压



4) 过冷线OC'

- a. 亚稳相的饱和蒸气压高
- b. 亚稳相向稳定相转化
- c. 转化需要动力学因素

二.相图分析

相图上的每一点，都对应着系统的某一状态，通常称作状态点、表象点或示态点。单相区内无论温度还是压力都可在一定范围作任意变动，既不会有相生成也不会有相消失；单元系统在两相平衡时，温度和压力只有一个独立可变的；三相平衡共存点，温度和压力都不能随意变动。

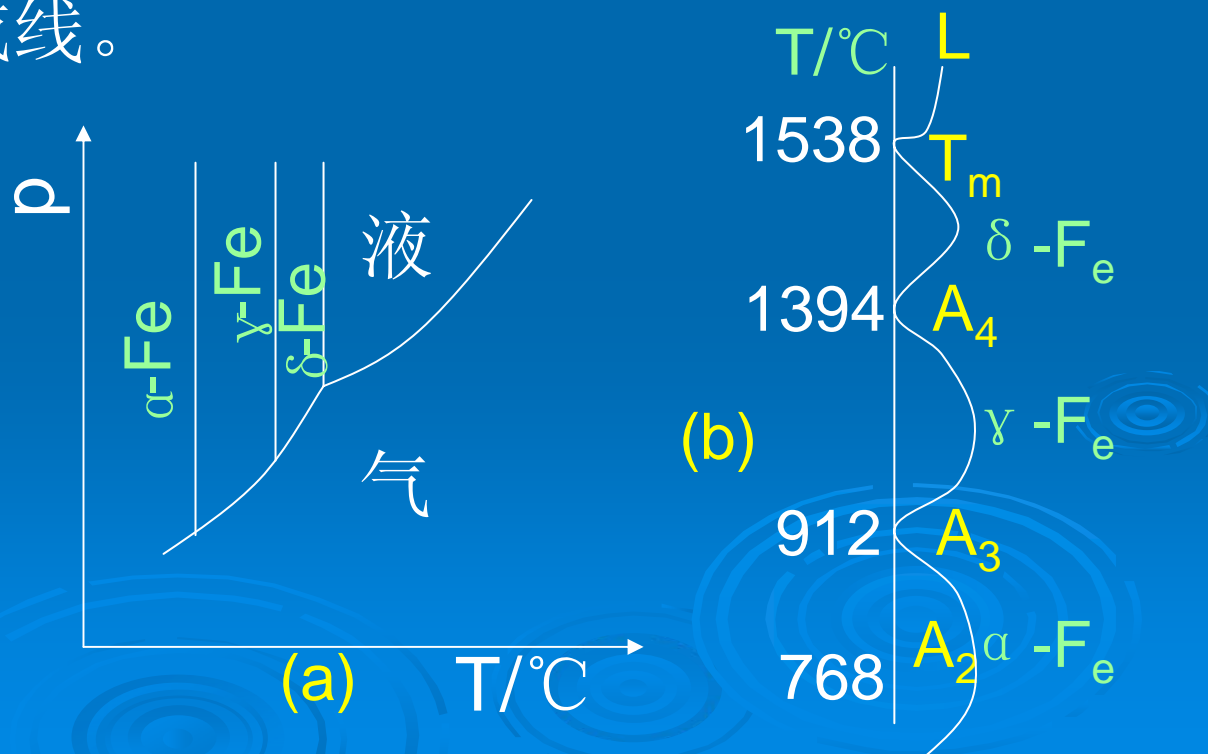
三.有晶型变化的单元系相图

许多物质在不同的温度和压力下，晶体结构将发生变化，称为同素异晶转变；同素异晶转变前的固相和同素异晶转变后的固相称为同素异晶体；转变的过程称为晶型转变过程；有晶型变化的单元系统，在相图上将增加点或线。

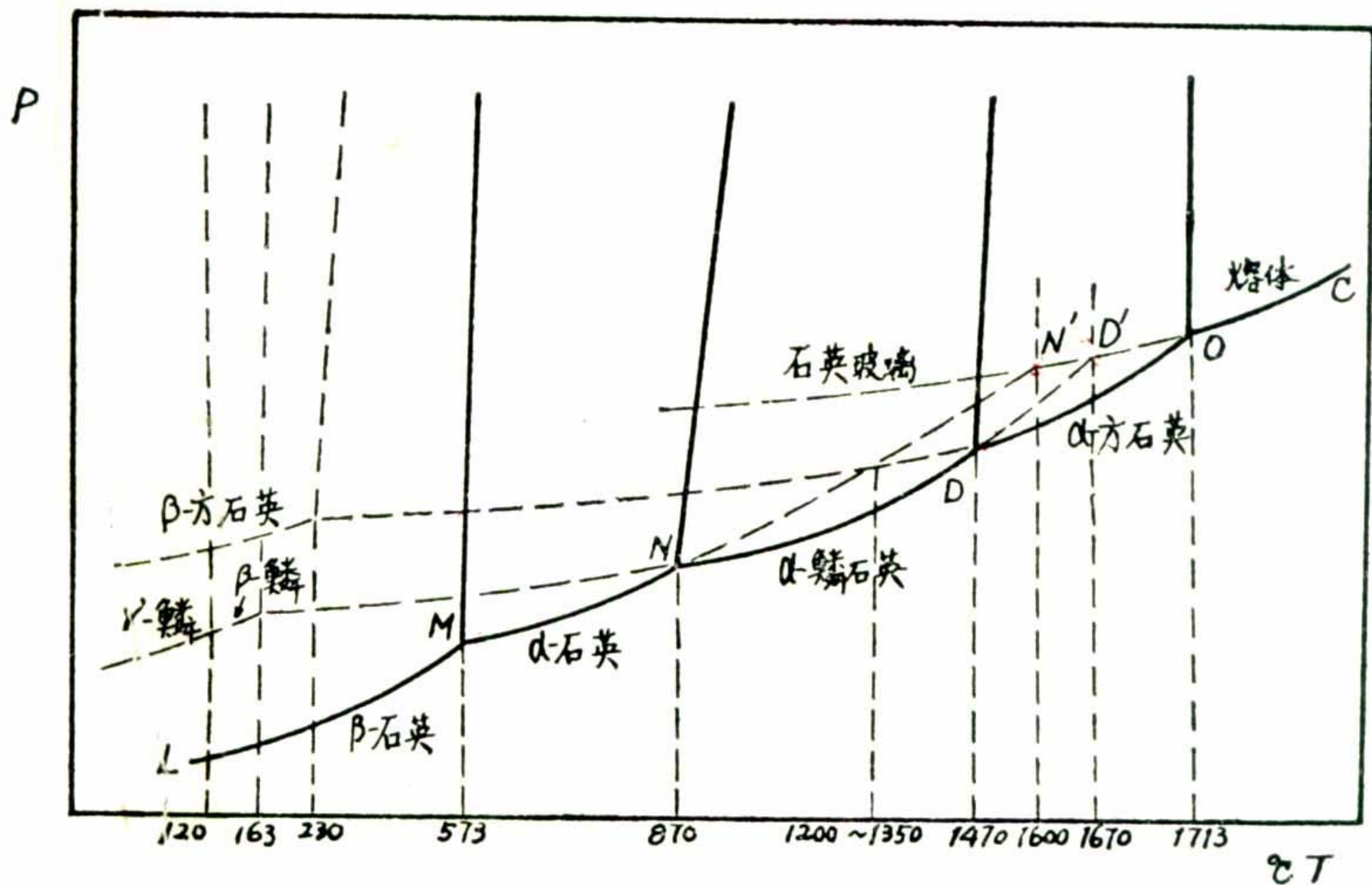
1.纯铁的相图

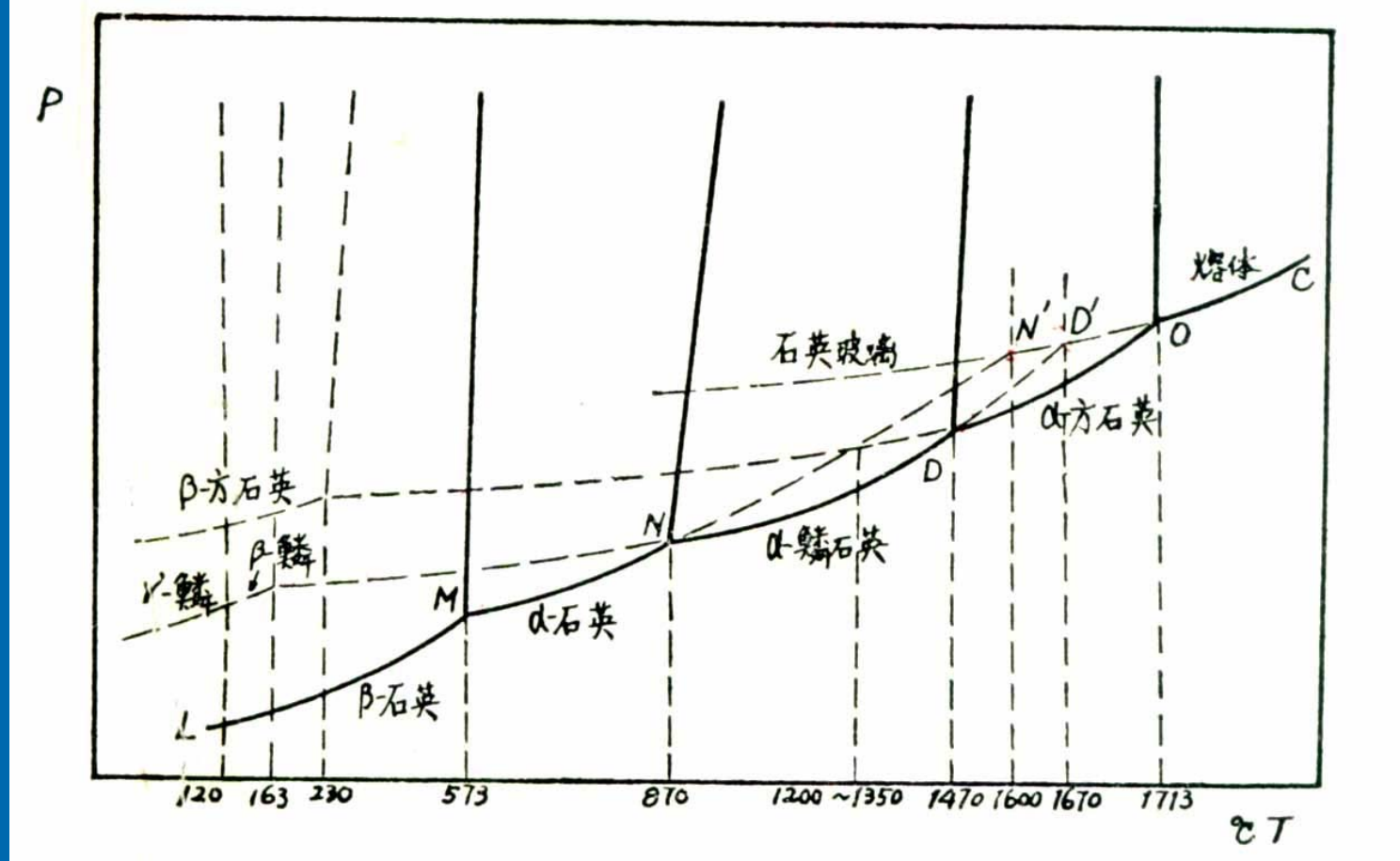
(a).温度和压力都能变化的情况

(b).只有温度能变化的情况



2. SiO_2 系统相图





- 1) 三相点: O (熔体, 饱和蒸气, 方石英) D, N, M; D', N'
- 2) 可逆性: $T_{N'} > T_N$, $T_{D'} > T_N$, α 鳞石英 \rightleftharpoons α 石英
- 3) 稳定性: 同一温区, 饱和蒸气压低的是热力学稳定相