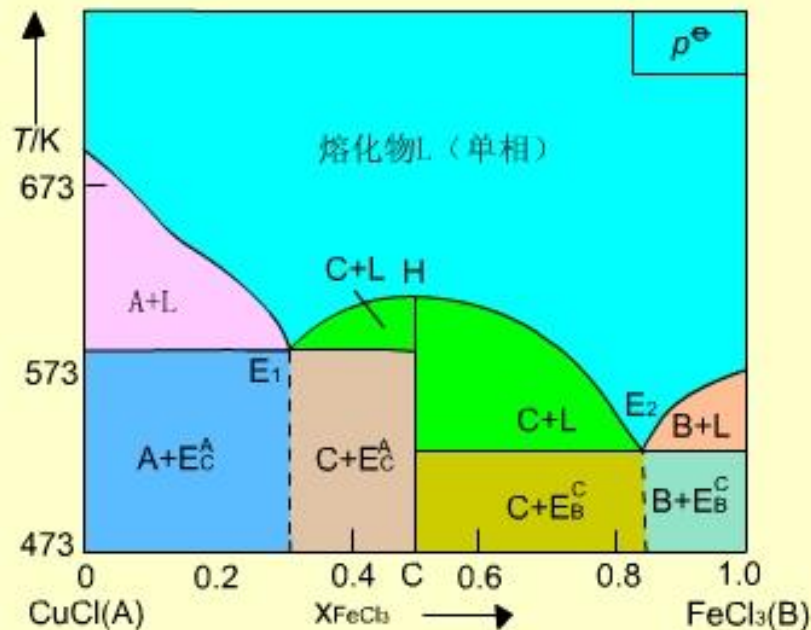
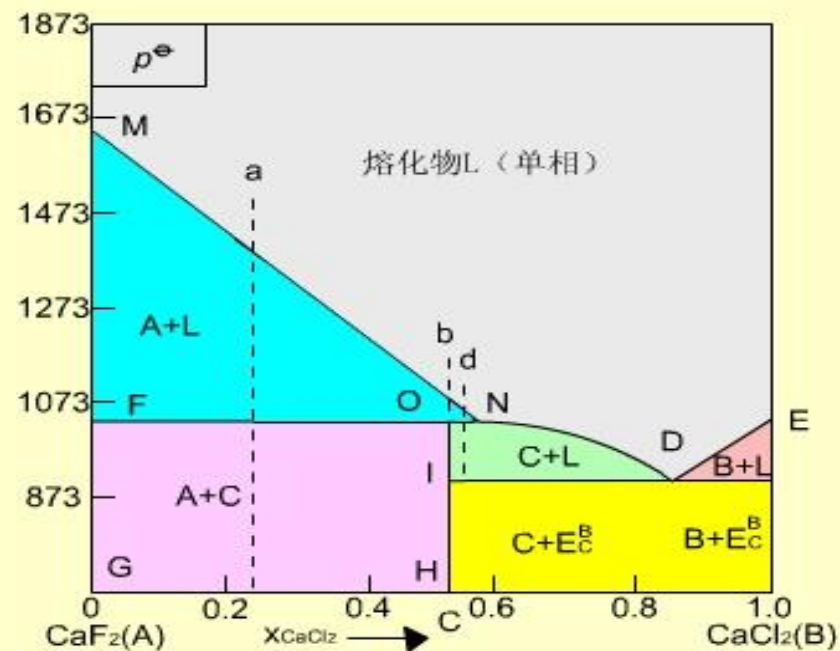


第六章 相平衡



形成稳定化合物的相图



形成不稳定化合物的相图

第六章 相平衡

6.1 引言

6.2 多相体系平衡的一般条件

6.3 相律

6.4 单组分体系的相图

6.5 二组分体系的相图及其应用

6.6 三组分体系的相图及其应用

6.7 * 二级相变

6.1 引言

相平衡是热力学在化学领域中的重要应用之一。研究多相体系的平衡在化学、化工的科研和生产中有重要的意义，例如：**溶解、蒸馏、重结晶、萃取、提纯及金相分析**等方面都要用到相平衡的知识。

本章主要解决的问题：

相平衡问题

有几相 —— 服从相律：

多相平衡体系的热力学理论

哪几相、组成如何 —— 用相律分析相图：

表达多相系统的状态如何随温度、压力、组成等强度性质变化而变化的图形

6.1 引言

相 (phase) 体系内部物理和化学性质完全均匀的部分称为相。相与相之间在指定条件下有明显的界面。

气体 不论有多少种气体混合，只有一个气相。

液体 按其互溶程度可以组成一相、两相或三相共存。

固体，一般有一种固体便有一个相。两种固体粉末无论混合得多么均匀，仍是两个相（固体溶液除外，它是单相）。

6.1 引言

例：求下列情况下系统的相数。

1) 400K时, 1molN₂和1molH₂O混合 **P=1**

2) 273.15K, 水与冰共存的平衡系统 **P=2**

3) 盐水、冰和盐粒共存的平衡系统 **P=3**

4) 4000K时Au-Ag的熔融液 **P=1**

6.1 引言

自由度 (degrees of freedom) 确定平衡体系的状态所必须的独立强度变量的数目称为自由度，用字母 f 表示。这些强度变量通常是压力、温度和浓度等。例如水的气-液平衡时， T ， p 只有一个可独立可变， $f = 1$ 。

如果已指定某个强度变量，除该变量以外的其它强度变量数称为条件自由度，用 f^* 表示。

例如：指定了压力，
$$f^* = f - 1$$

指定了压力和温度，
$$f^{**} = f - 2$$

6.2 多相体系平衡的一般条件

在一个封闭的多相体系中，相与相之间可以有热的交换、功的传递和物质的交流。对具有 F 个相体系的热力学平衡，实际上包含了如下四个平衡条件：

(1)热平衡条件：设体系有 α, β, \dots, F 个相，达到平衡时，各相具有相同温度

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^F$$

(2)压力平衡条件：达到平衡时各相的压力相等

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = \dots = p^F$$

6.2 多相体系平衡的一般条件

(3) 相平衡条件：任一物质B在各相中的化学势相等，相变达到平衡

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \cdots = \mu_B^F$$

(4) 化学平衡条件：化学变化达到平衡

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

6.3 相律

自由度=总变量数－非独立变量数

假设系统中存在 n 种物质、 Φ 个相，描述其中一个相的状态需要：
 $\underbrace{T, p}_2, \underbrace{(x_1, x_2, \dots, x_n)}_n$

描述其中 n 个相的状态需要的总变量数：

$$\Phi(n+2)$$

6.3 相律

非独立变量数

(1) 归一化条件

每个相中所有物质的总摩尔量为1，即：

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \cdots + x_n^\alpha = 1$$

$$x_1^\beta + x_2^\beta + \cdots + x_n^\beta = 1$$

.....

$$x_1^\Phi + x_2^\Phi + \cdots + x_n^\Phi = 1$$

Φ

6.3 相律

非独立变量数

(2) 热平衡条件

Φ 个相都具有相同的温度，即：

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\Phi} \quad \Phi-1$$

(3) 压力平衡条件

Φ 个相都具有相同的压力，即：

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots = P^{\Phi} \quad \Phi-1$$

6.3 相律

非独立变量数

(4) 相平衡条件

任一物质在各相种的化学势均相同，即：

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots\dots\dots = \mu_1^\Phi$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots\dots\dots = \mu_2^\Phi$$

$$\mu_n^\alpha = \mu_n^\beta = \dots\dots\dots = \mu_n^\Phi$$

$$n(\Phi-1)$$

6.3 相律

自由度=总变量数－非独立变量数

$$F = \Phi(n+2) - [\Phi + (\Phi-1) + (\Phi-1) + n(\Phi-1)]$$

$$F = \boxed{n} - \boxed{\Phi} + \boxed{2}$$

物质数 相数 T、p

6.3 相律

(5) 化学平衡条件：假设有R个化学反应，当系统平衡时，有化学反应 (编号为1, 2, ……R) 达到平衡

$$\sum_B \nu_B(1) \mu_B = \Delta_r G_m(1) = 0$$

$$\sum_B \nu_B(2) \mu_B = \Delta_r G_m(2) = 0$$

.....

$$\sum_B \nu_B(R) \mu_B = \Delta_r G_m(R) = 0$$

R

6.3 相律

(6) 浓度限值条件：化学反应是按计量式进行的，在有些情况下，某些物质的浓度间还满足某种关系

如反应： $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$

如果 NH_3 和 HCl 完全都是由 NH_4Cl 分解生成的，则

$$p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl})$$

设浓度限制条件的数目为 **R'**

6.3 相律

独立组分数 (number of independent component)

定义: $K = n - R - R'$

在平衡体系所处的条件下，能够确保各相组成所需的最少物质数称为独立组分数。它的数值等于体系中所有物种数 n 减去体系中独立的化学平衡数 R ，再减去各物种间的浓度限制条件 R' 。

6.3 相律

相律 (phase rule)

自由度: $f = K - \phi + 2$

独立组分数 相数 T、p

相律是相平衡体系中揭示相数 ϕ ，独立组分数 K 和自由度 f 之间关系的规律，可用上式表示。式中 2 通常指 T, p 两个变量。相律最早由 Gibbs 提出，所以又称为 Gibbs 相律。如果除 T, p 外，还受其它力场影响，则 2 改用 n 表示，即：

$$f = K - \phi + n$$

例1：在抽空的密闭容器中加热 $(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{s})$ ，有一部分分解成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ，当系统平衡时，其组分数和自由度是（ **A** ）

(A) $K=1, f=1$ (B) $K=2, f=2$ (C) $K=3, f=3$ (D) $K=2, f=1$

例2：将固体 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中， NH_4HCO_3 按下式分解并达到平衡： $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 系统的组分数 K 和自由度数 f 为：（ **B** ）

(A) $K=2, f=2$

(B) $K=1, f=1$

(C) $K=2, f=0$

(D) $K=3, f=2$

例3：固体Fe、 Fe_3O_4 和气体CO、 CO_2 反应达到平衡，则该体系的独立组分数和自由度分别为（ **B** ）

- (A) 2,4 (B) 3,2 (C) 1,3 (D) 1,2

例4： Na_2CO_3 可形成三种水合盐： $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。常压下将 Na_2CO_3 （s）投入其水溶液中，三相平衡一相是 Na_2CO_3 水溶液，一相是冰，另一相是（ **B** ）。

- (A) 冰 (B) $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （s）
(C) $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （s） (D) $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ （s）

6.4 单组分体系的相图

相点 表示某个相状态（如相态、组成、温度等）的点称为相点。

物系点 相图中表示体系总状态的点称为物系点。在 T - x 图上，物系点可以沿着与温度坐标平行的垂线上、下移动；在水盐体系图上，随着含水量的变化，物系点可沿着与组成坐标平行的直线左右移动。

在单相区，物系点与相点重合；在两相区中，只有物系点，它对应的两个相的组成由对应的相点表示。

6.4 单组分体系的相图

单组分体系的相数与自由度

$$K = 1 \quad f = 3 - \phi$$

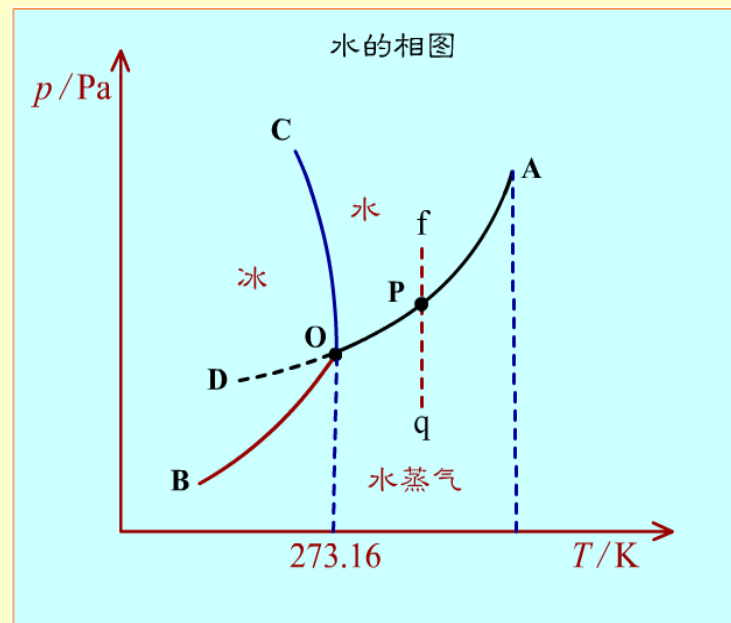
当 $\phi = 1$	单相	$f = 2$	双变量体系
$\phi = 2$	两相平衡	$f = 1$	单变量体系
$\phi = 3$	三相共存	$f = 0$	无变量体系

单组分体系的自由度最多为2，双变量体系的相图可用平面图表示。

水的相图

水的相图是根据实验绘制的。图上有：

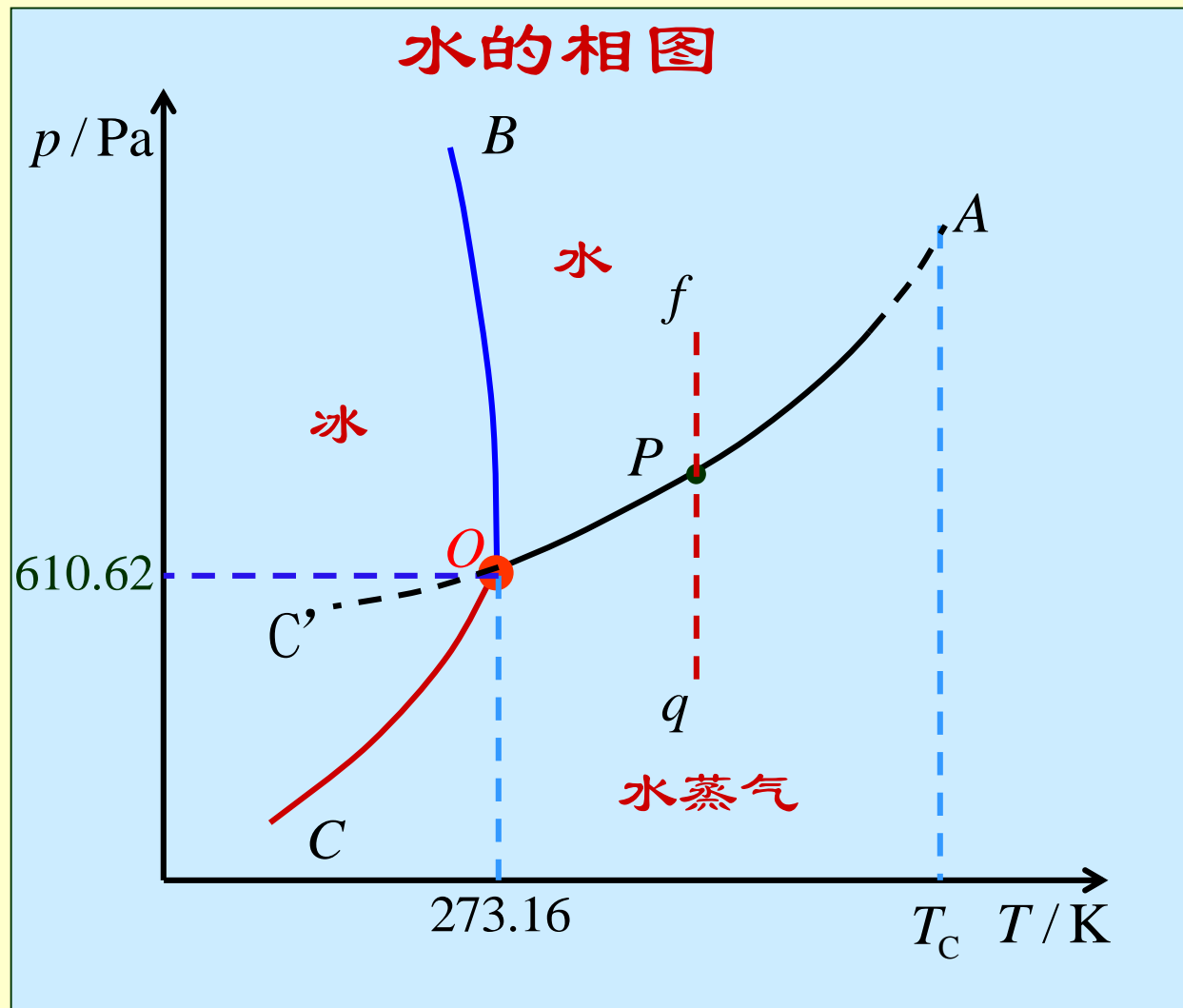
三个单相区 在气、液、固三个单相区内， $\Phi = 1$, $f = 2$ ，温度和压力独立地有限度地变化不会引起相的改变。



三条两相平衡线 $\Phi = 2$, $f = 1$ ，压力与温度只能改变一个，指定了压力，则温度也就随之确定。

一个三相点 $\Phi = 3$, $f = 0$ ，体系确定，三相平衡的温度/压力也就确定。

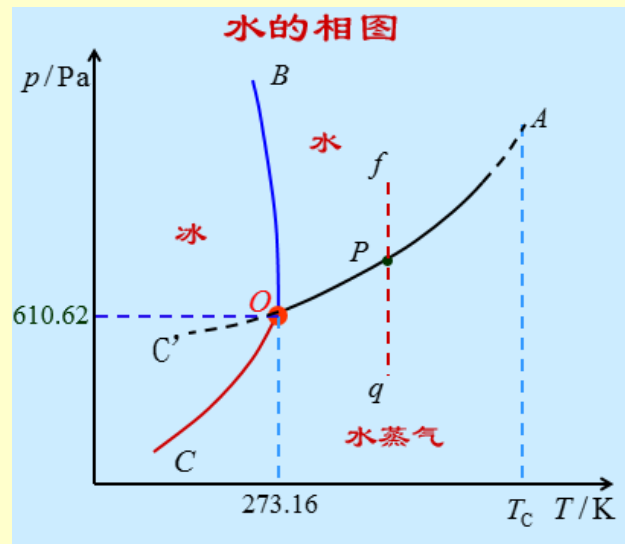
水的相图



水的相图

OA 是气-液两相平衡线，即水的蒸气压曲线。它不能任意延长，终止于**临界点**。临界点 $T = 647\text{ K}$ ， $p = 2.2 \times 10^7\text{ Pa}$ ，这时**气-液界面消失**。高于临界温度，不能用加压的方法使气体液化。

OC 是气-固两相平衡线，即冰的升华曲线，理论上可延长至 0 K 附近。

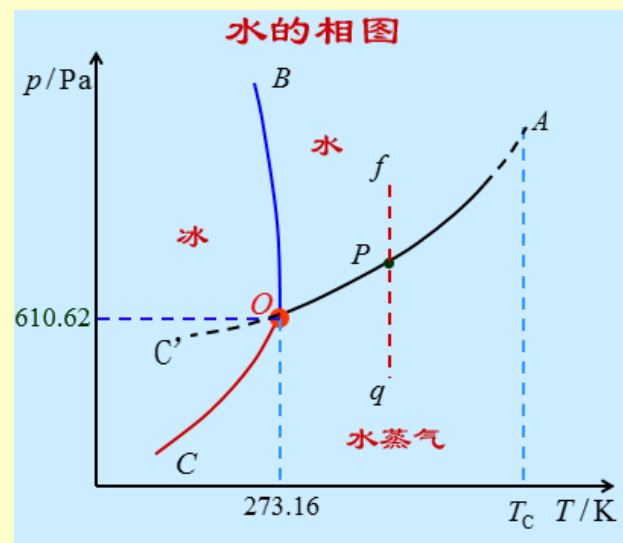


OB 是液-固两相平衡线，当C点延长至压力大于 $2 \times 10^8\text{ Pa}$ 时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。

水的相图

OC' 是AO的延长线，是过冷水和水蒸气的介稳平衡线。因为在相同温度下，过冷水的蒸气压大于冰的蒸气压，所以OC'线在OC线之上。过冷水处于不稳定状态，一旦有凝聚中心出现，就立即全部变成冰。

O点 是三相点 (triple point)，气-液-固三相共存， $\Phi = 3, f = 0$ 。三相点的温度和压力皆由体系自定。



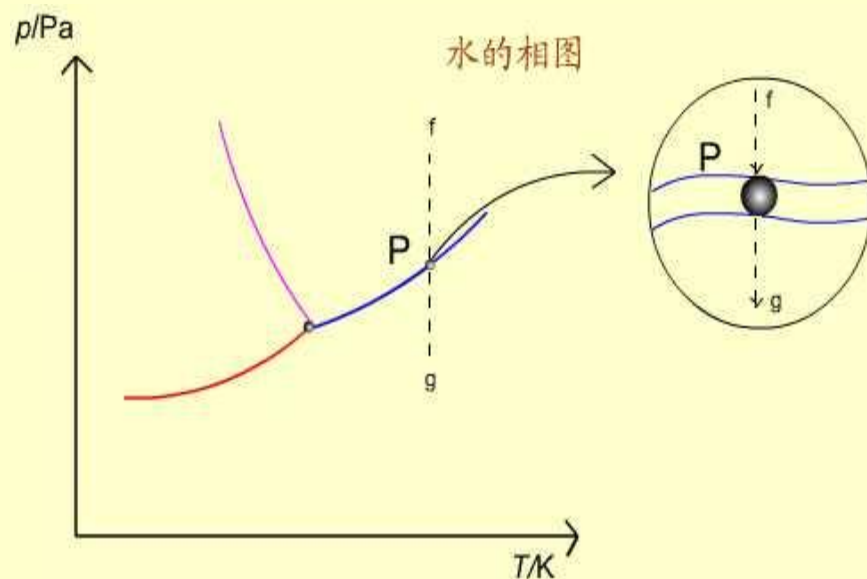
H_2O 的三相点温度为 273.16 K ，压力为 610.62 Pa 。

水的相图

两相平衡线上的相变过程

在两相平衡线上的任何一点都可能有三种情况。如OA线上的P点：

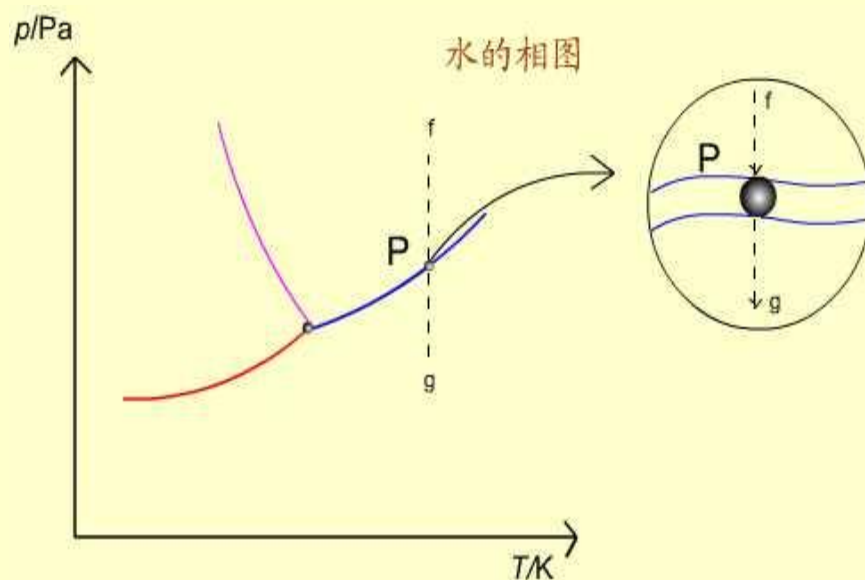
(1) 处于f点的纯水，保持温度不变，逐步减小压力，在无限接近于P点之前，气相尚未形成，体系自由度为2。用升压或降温的办法保持液相不变。



水的相图

(2) 到达P点时，气相出现，
在气-液两相平衡时， $f = 1$ 。
压力与温度只有一个可变。

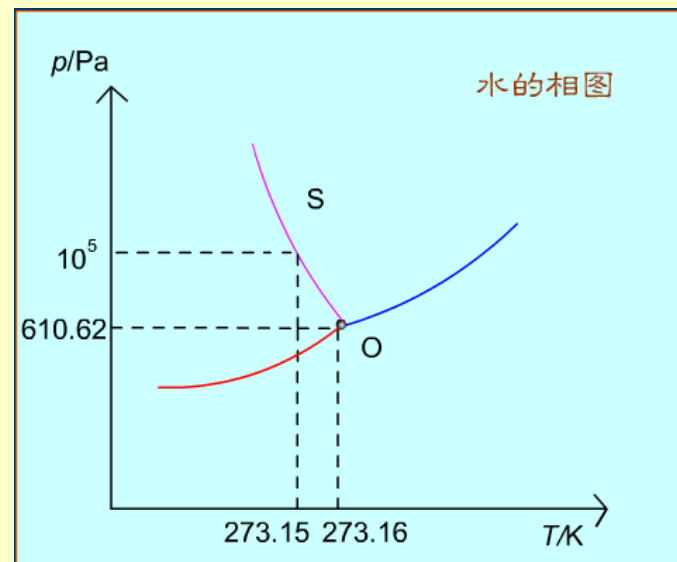
(3) 继续降压，离开P点时，
最后液滴消失，成单一气相，
 $f = 2$ 。
通常只考虑 (2) 的情况。



三相点与冰点的区别

三相点是物质自身的特性，不能加以改变，
如 H_2O 的三相点 $T = 273.16 \text{ K}$, $p = 610.62 \text{ Pa}$.

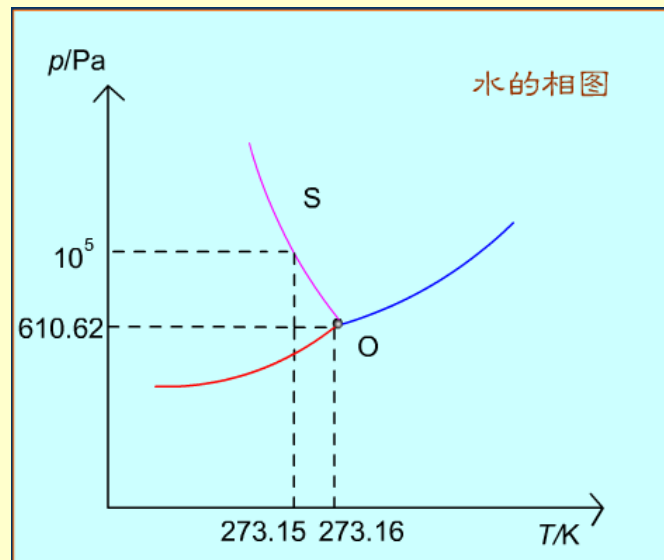
冰点是在大气压力下，水、冰、气三相共存。当大气压力为 10^5 Pa 时，冰点温度为 273.15 K ，改变外压，冰点也随之改变。



三相点与冰点的区别

冰点温度比三相点温度低 0.01 K 是由两种因素造成的：

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



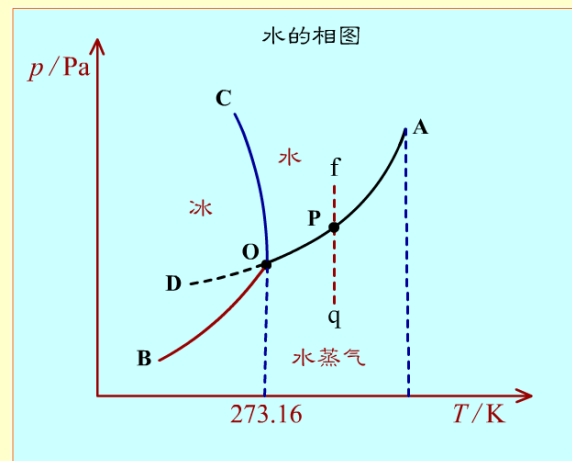
两相平衡线的斜率

三条两相平衡线的斜率均可由Clausius-Clapeyron方程或Clapeyron方程求得。

OA线 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$ $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$ 斜率为正。

OB线 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2}$ $\Delta_{\text{sub}} H_m > 0$ 斜率为正。

OC线 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \Delta_{\text{fus}} V}$
 $\Delta_{\text{fus}} H > 0, \quad \Delta_{\text{fus}} V < 0$
斜率为负。



6.5 二组分体系的相图及应用

6.5.1 气-液平衡相图

蒸气压-组成图和温度-组成图
理想的完全互溶双液系
杠杆规则
蒸馏（或精馏）原理
非理想的完全互溶双液系
部分互溶双液系

6.5.2 固相完全不互溶的共晶型两组分相图

6.5.3 固相完全不互溶的生成化合物的两组分相图

6.5.4 生成固溶体的两组分相图

6.5.5 其它常见两组分相图

6.5.1 两组分系统的气-液平衡相图

- 蒸气压-组成图和温度-组成图

对于二组分体系, $K = 2$, $f = 4 - \phi$ 。 ϕ 至少为1, 则 f 最多为3。这三个变量通常是 T , p 和组成 x 。

保持一个变量恒定, 研究系统相的状态和数目与另外2个变量之间的关系。

- | | |
|----------------------|-----|
| (1) 保持温度不变, 得蒸气压-组成图 | 较常用 |
| (2) 保持压力不变, 得温度-组成图 | 常用 |
| (3) 保持组成不变, 得温度-蒸气压图 | 不常用 |

理想的完全互溶双液系

两个纯液体可按任意比例互溶，每个组分都服从拉乌尔定律，这样组成了理想的完全互溶双液系，或称为理想的液体混合物，如苯和甲苯，正己烷与正庚烷等结构相似的化合物可形成这种双液系。

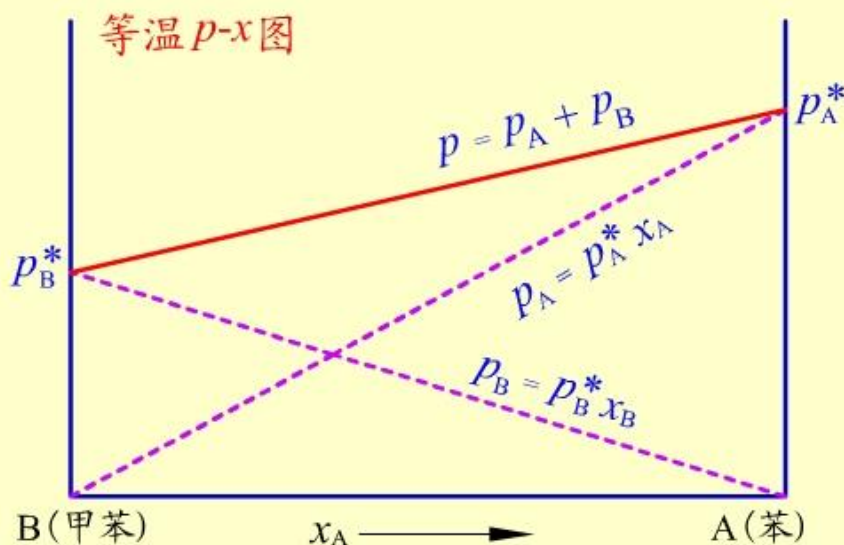
(1) p - x 图

设 p_A^* 和 p_B^* 分别为液体A和B在指定温度时的饱和蒸气压， p 为体系的总蒸气压

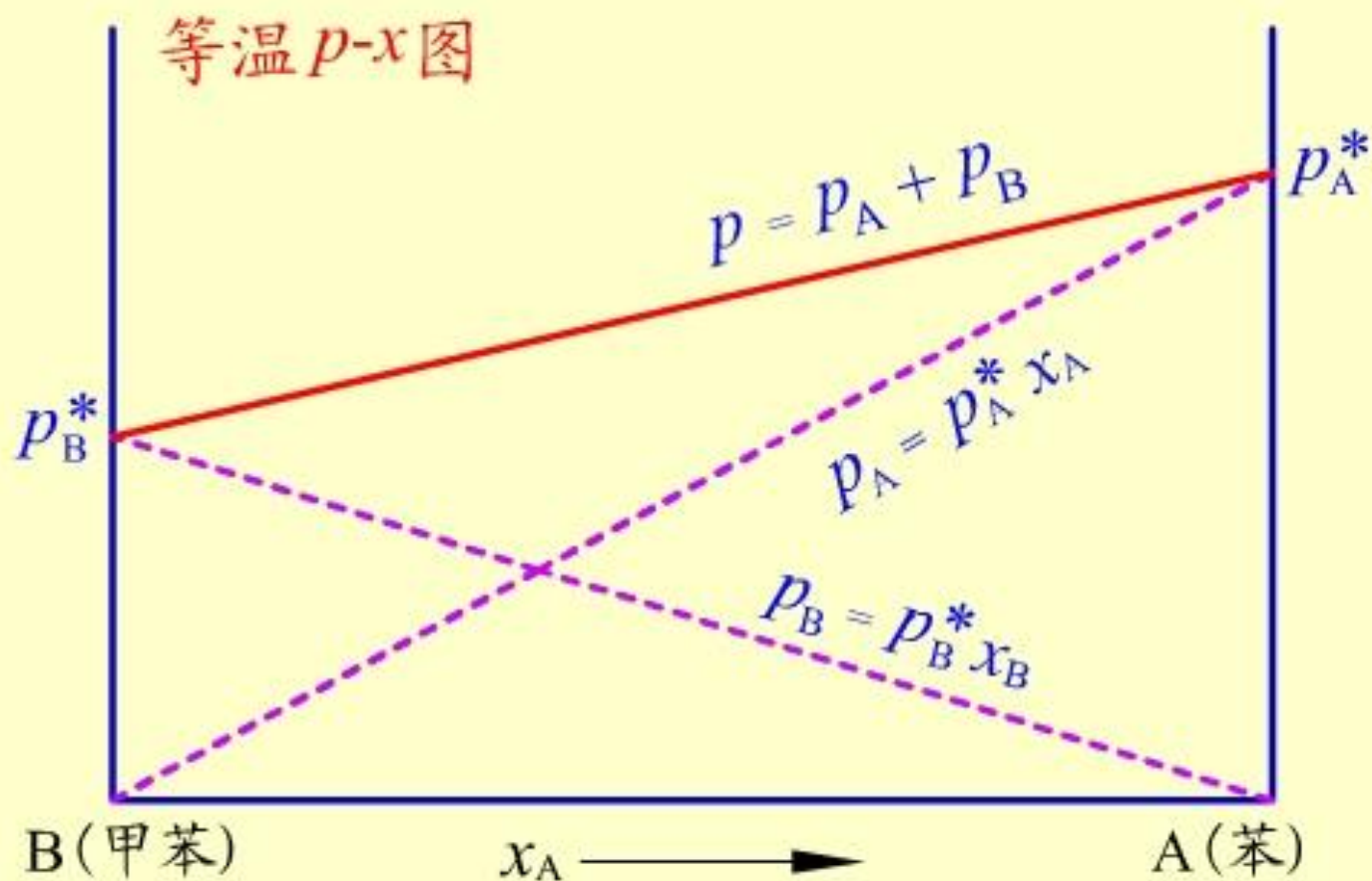
$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

$$p = p_A + p_B$$



理想的完全互溶双液系



理想的完全互溶双液系

(2) p - x - y 图

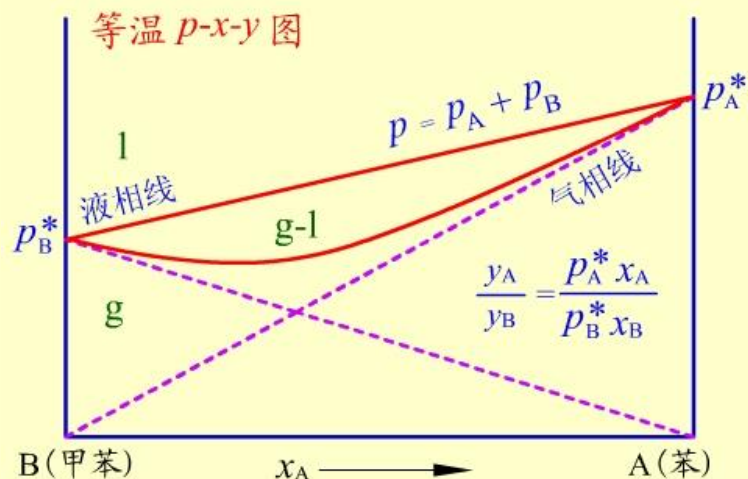
这是 p - x 图的一种，把液相组成 x 和气相组成 y 画在同一张图上。A和B的气相组成 y_A 和 y_B 的求法如下：

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = 1 - y_A$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

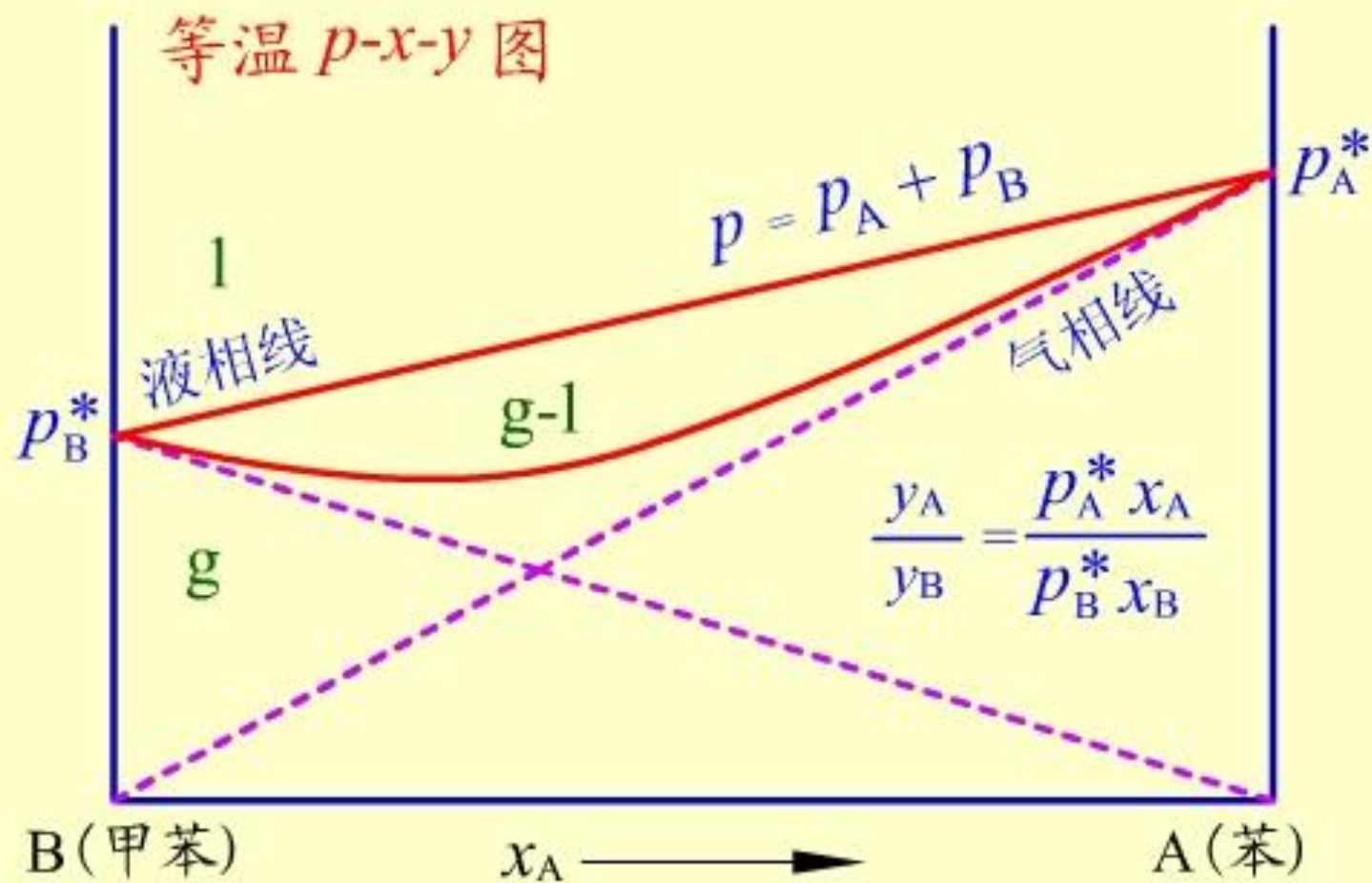
$$= p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

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



已知 p_A^* , p_B^* , x_A 或 x_B , 就可把各液相组成对应的气相组成求出, 画在 p - x 图上就得 p - x - y 图。

理想的完全互溶双液系



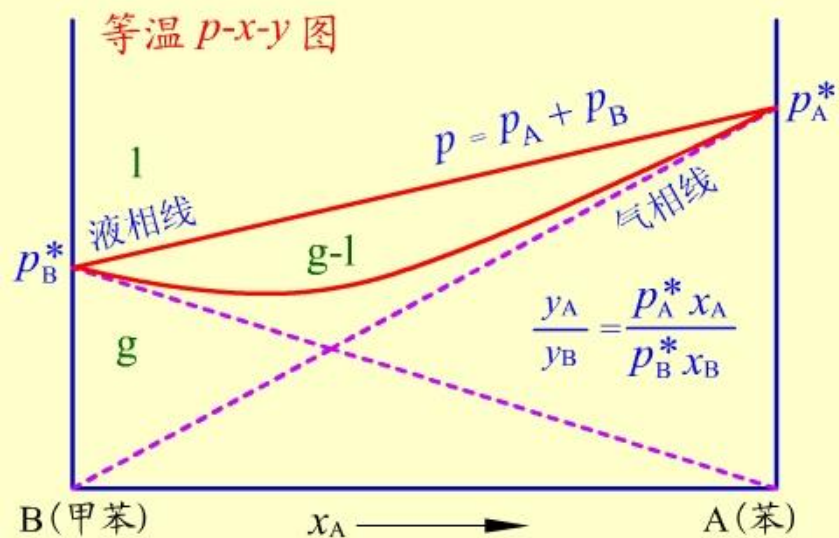
理想的完全互溶双液系

如果 $p_A^* > p_B^*$ ，则 $y_A > x_A$ ，即易挥发的组分在气相中的成分大于液相中的组分，反之亦然。

在等温条件下， p - x - y 图分为三个区域。在液相线之上，体系压力高于任一混合物的饱和蒸气压，气相无法存在，是液相区。

在气相线之下，体系压力低于任一混合物的饱和蒸气压，液相无法存在，是气相区。

在液相线和气相线之间的梭形区内，是气-液两相平衡区。



理想的完全互溶双液系

(3) T - x 图

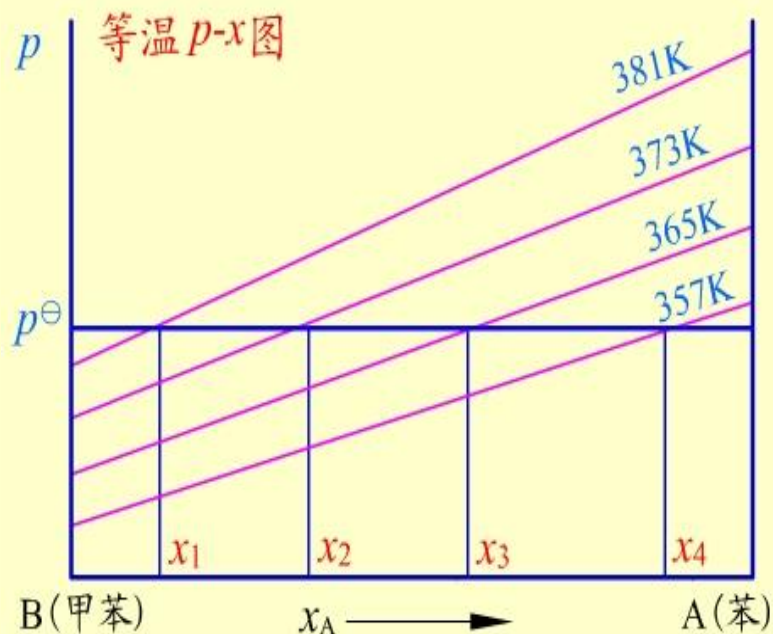
亦称为沸点-组成图。外压为大气压力，当溶液的蒸气压等于外压时，溶液沸腾，这时的温度称为沸点。某组成的蒸气压越高，其沸点越低，反之亦然。

T - x 图在讨论蒸馏时十分有用，因为蒸馏通常在等压下进行。 T - x 图可以从实验数据直接绘制。也可以从已知的 p - x 图求得。

理想的完全互溶双液系

(4) 从 p - x 图求对应的 T - x 图

右图为已知的苯与甲苯在4个不同温度时的 p - x 图。在压力为 p^θ 处作一水平线，与各不同温度时的液相组成线分别交在 x_1 , x_2 , x_3 和 x_4 各点，代表了组成与沸点之间的关系，即组成为 x_1 的液体在381K时沸腾，其余类推。

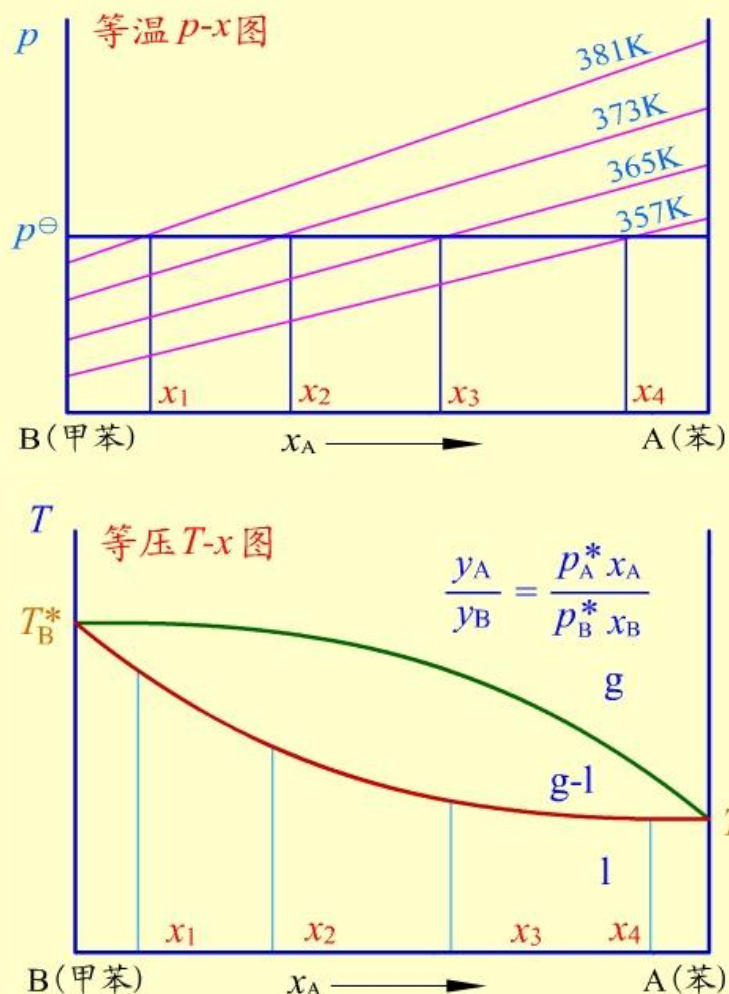


理想的完全互溶双液系

将组成与沸点的关系标在下一张以温度和组成为坐标的图上，就得到了 T - x 图。

将 x_1 , x_2 , x_3 和 x_4 的对应温度连成曲线就得液相组成线。

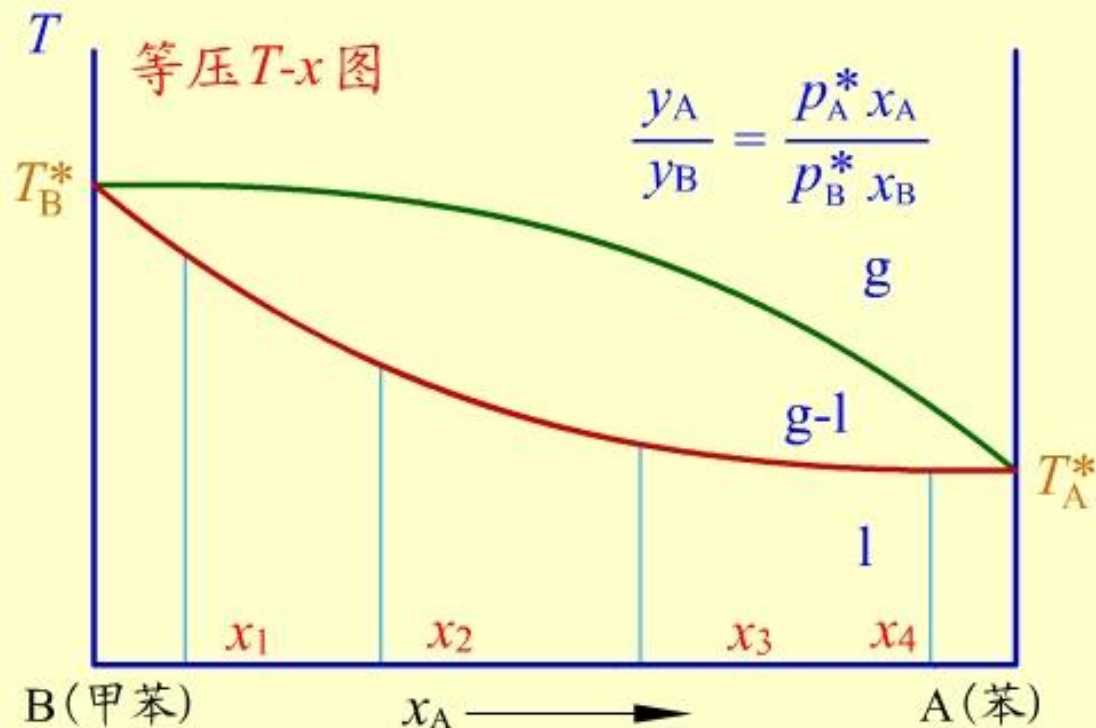
T_B^* 和 T_A^* 分别为甲苯和苯的沸点。显然 p^* 越大, T_b 越低。



理想的完全互溶双液系

用 $y_A = \frac{p_A}{p}$ 的方法求出对应的气相组成线。

在 T - x 图上，气相线在上，液相线在下，上面是气相区，下面是液相区，梭形区是气-液两相区。

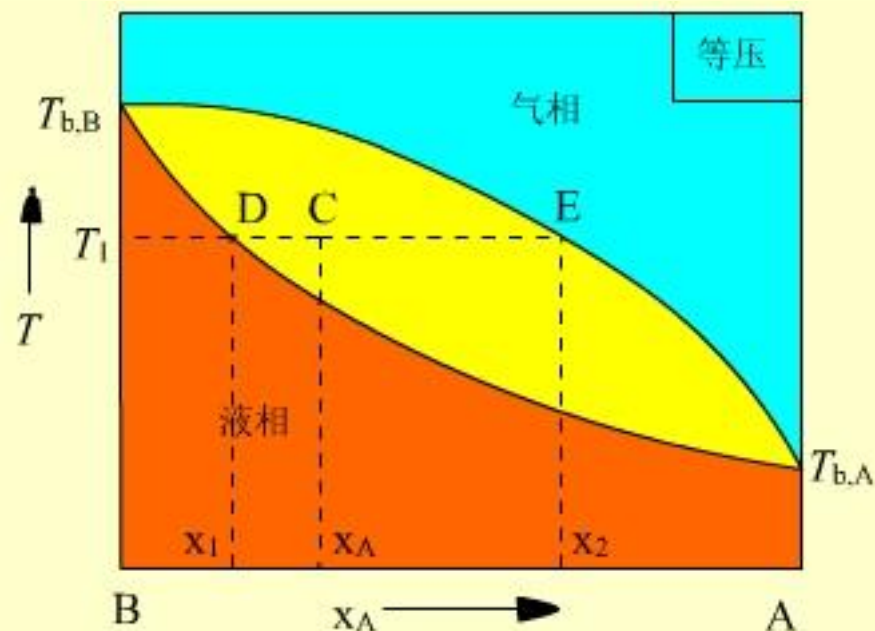


杠杆规则 (Lever rule)

在 T - x 图的两相区，物系点 C 代表了体系总的组成和温度。

通过 C 点作平行于横坐标的等温线，与液相和气相线分别交于 D 点和 E 点。 DE 线称为等温连结线 (tie line)。

落在 DE 线上所有物系点的对应的液相和气相组成，都由 D 点和 E 点的组成表示。



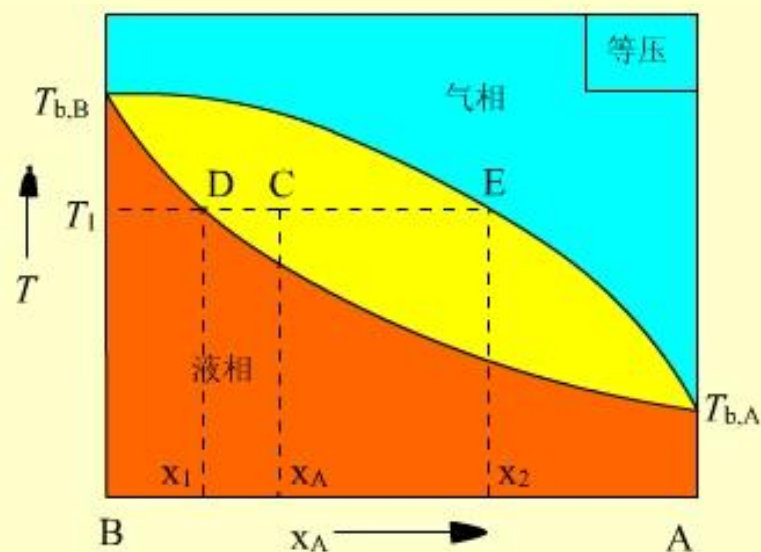
杠杆规则在 T - x 图中的应用

杠杆规则 (Lever rule)

液相和气相的数量借助于力学中的杠杆规则求算，即以物系点为支点，支点两边连结线的长度为力矩，计算液相和气相的物质的量或质量，这就是可用于任意两相平衡区的**杠杆规则**。即

$$\begin{cases} n = n_g + n_l \\ xn = x_g n_g + x_l n_l \end{cases}$$
$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{x_l - x}{x - x_g} = \frac{CD}{CE}$$

可以用来计算两相的相对量（总量未知）或绝对量（总量已知）。



杠杆规则在T-x图中的应用

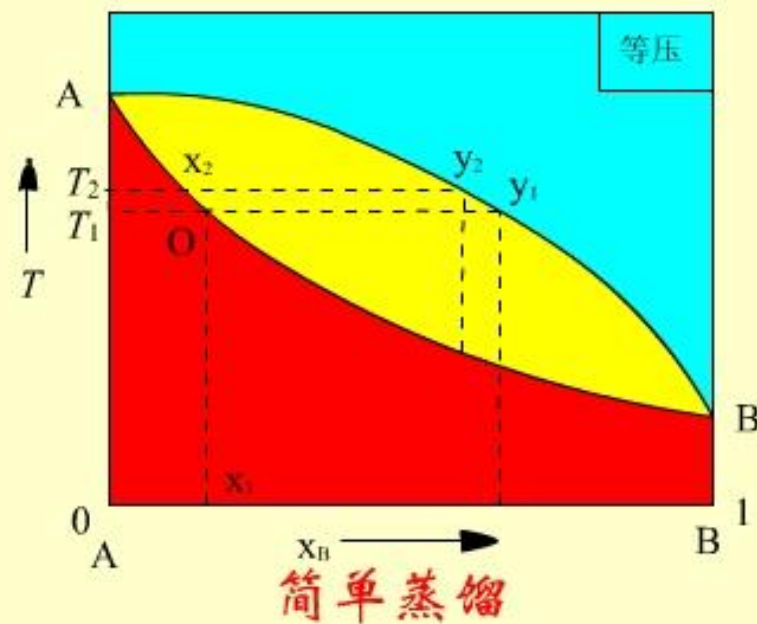
蒸馏（或精馏）原理

简单蒸馏

简单蒸馏只能把双液系中的A和B粗略分开。

在A和B的 T - x 图上，纯A的沸点高于纯B的沸点，说明蒸馏时气相中B组分的含量较高，液相中A组分的含量较高。

一次简单蒸馏，馏出物中B含量会显著增加，剩余液体中A组分会增多。



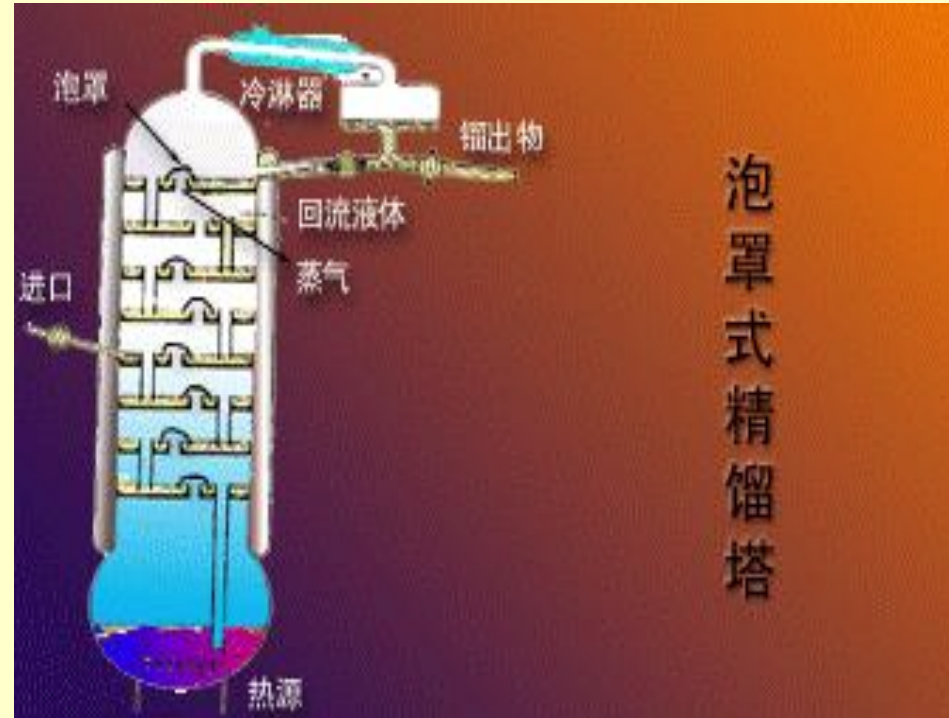
蒸馏（或精馏）原理

精馏是多次简单蒸馏的组合。

精馏塔**底部**是**加热区**，
温度最高；

塔顶温度**最低**。

精馏结果，塔顶冷凝
收集的是纯低沸点组分，
纯高沸点组分则留在塔底。



精馏塔有多种类型，如图所示是泡罩式塔板状
精馏塔的示意图。

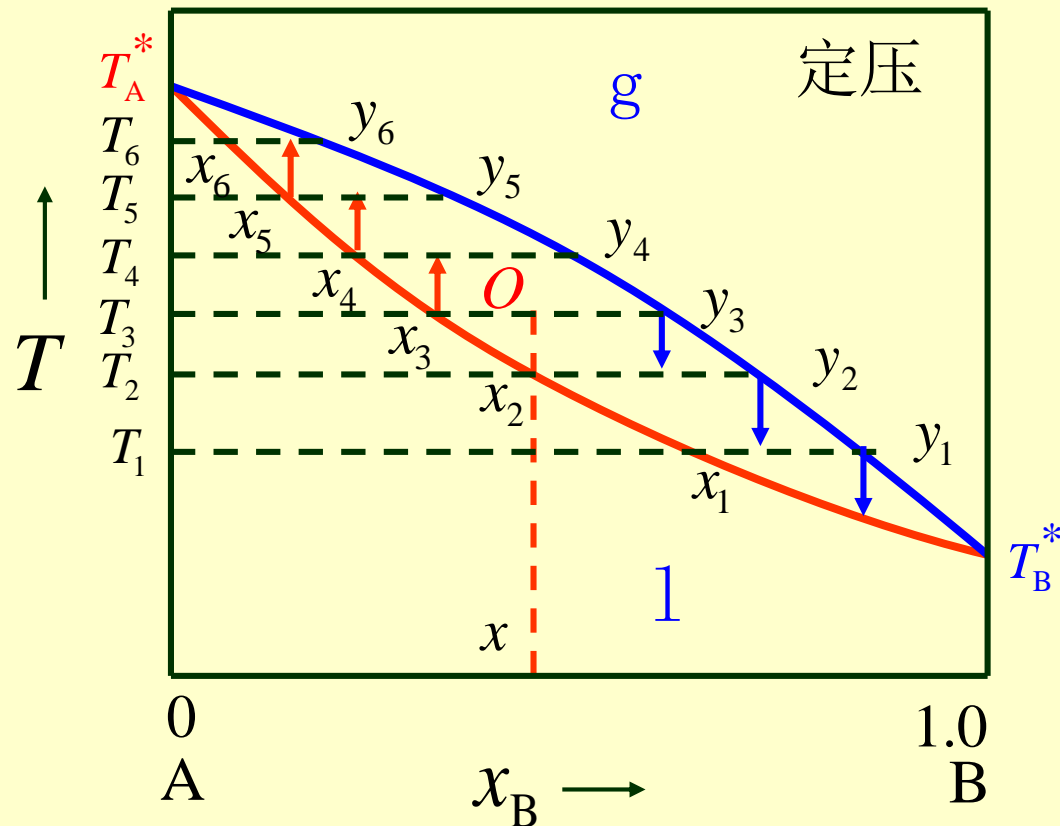
蒸馏（或精馏）原理

从塔的中间 O 点进料
B的液、气相组成分别为 x_3 和 y_3 ，将气液两相分别单独收集、分离。

每层塔板都经历部分汽化和部分冷凝过程

越往塔顶温度越低，
含低沸点物质递增

越往塔底温度越高，
含高沸点物质递增

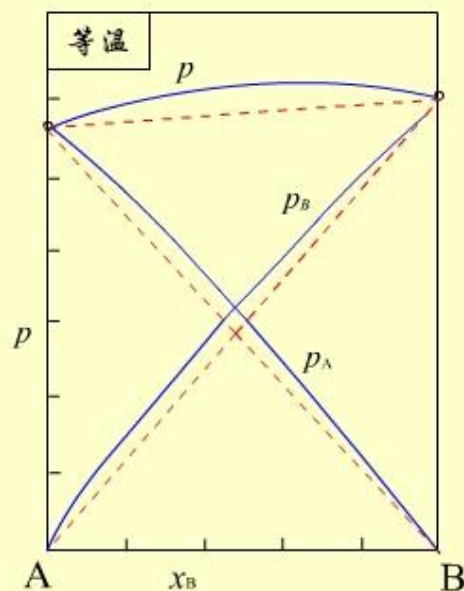


非理想的完全互溶双液系

(1)对拉乌尔定律发生偏差

由于某一组分本身发生分子缔合或A、B组分混合时有相互作用，使体积改变或相互作用力改变，都会造成某一组分对拉乌尔定律发生偏差，这偏差可正可负。

如图所示，是对拉乌尔定律发生正偏差的情况，虚线为理论值，实线为实验值。真实的蒸气压大于理论计算值。

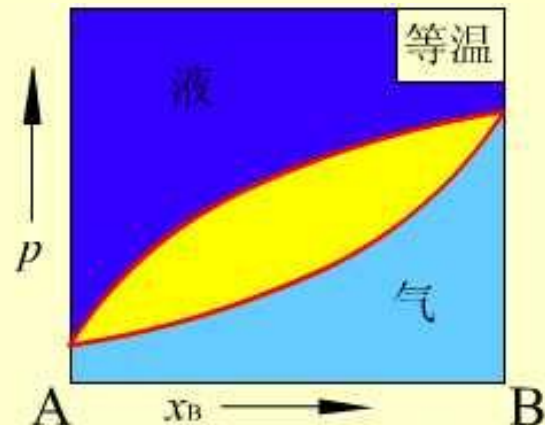


非理想体系的 p - x 和 T - x 图

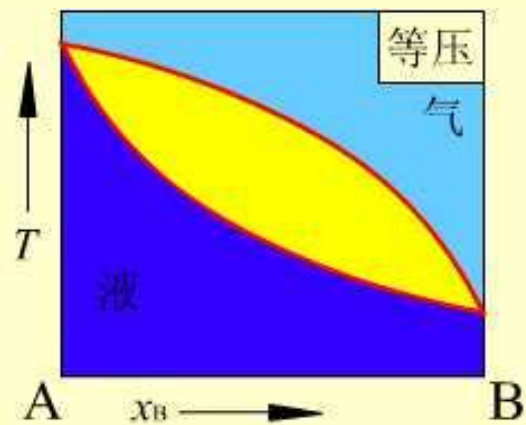
非理想的完全互溶双液系

如果把它对应的气相组成线也画出来，分别得到对应的 p - $x(y)$ 图和 T - $x(y)$ 图，这时液相线已不再是直线。

发生负偏差的情况与之类似，只是真实的蒸气压小于理论计算值，液相线也不是直线。



非理想体系的 p - x 和 T - x 图



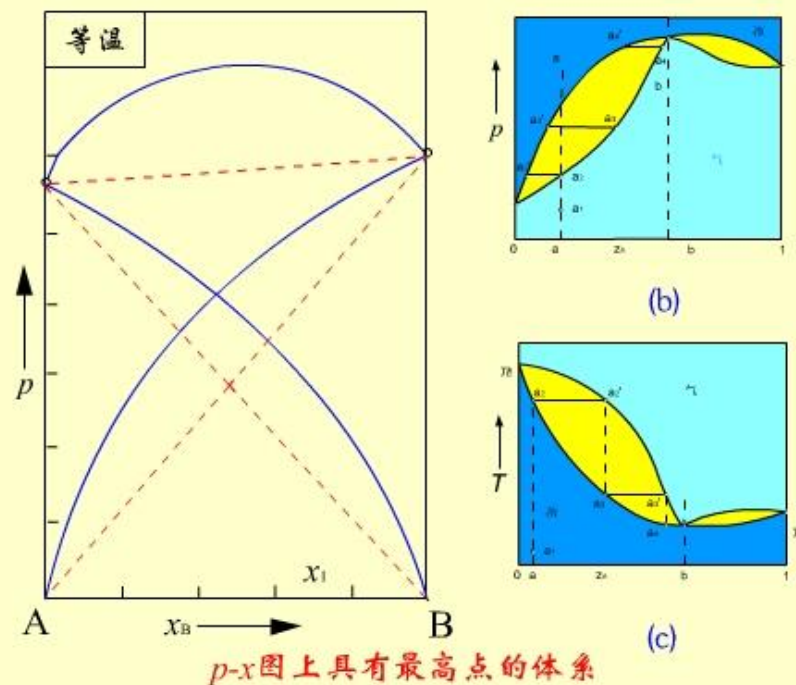
非理想体系的 p - x 和 T - x 图

非理想的完全互溶双液系

(2)正偏差在 p - x 图上有最高点

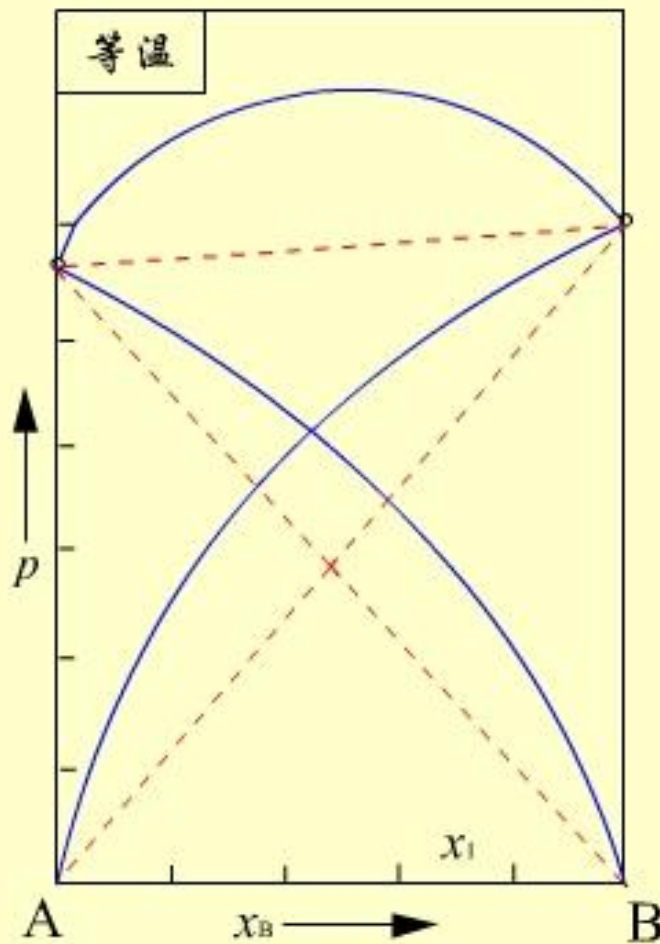
由于A，B二组分对拉乌尔定律的正偏差很大，在 p - x 图上形成最高点，如左图。

计算出对应的气相的组成，分别画出 p - $x(y)$ 和 T - $x(y)$ 图，如(b)，(c)所示。

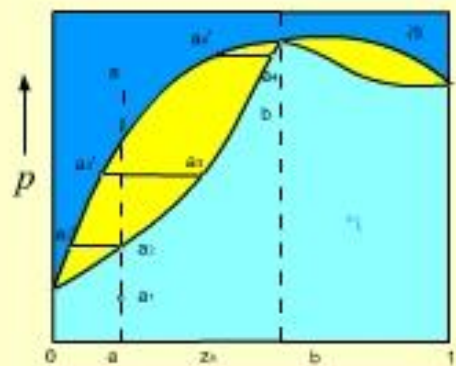


在 p - x 图上有最高点者，在 T - x 图上就有最低点，这最低点称为最低恒沸点（minimum azeotropic point）

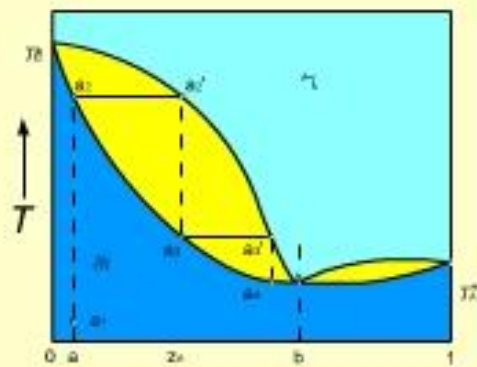
非理想的完全互溶双液系



p - x 图上具有最高点的体系



(b)



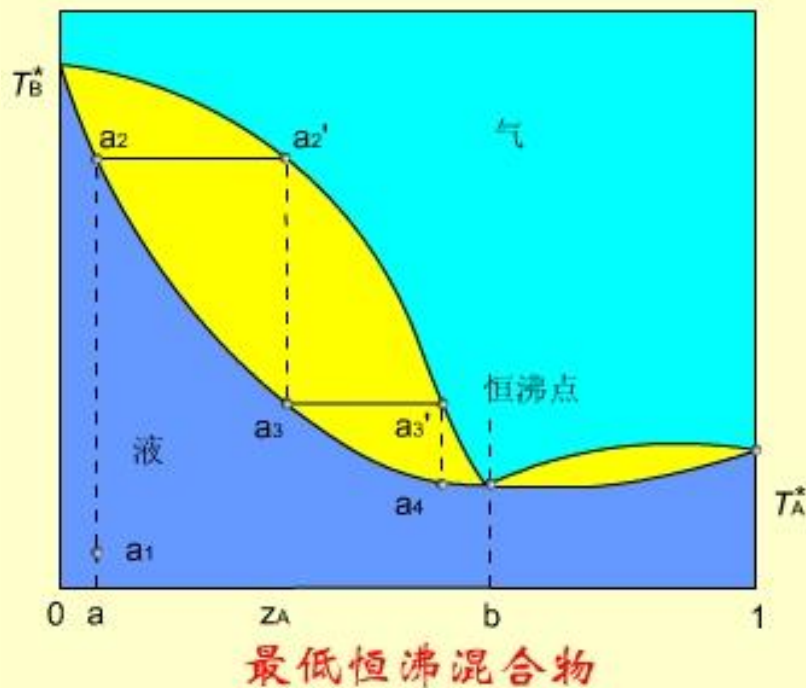
(c)

非理想的完全互溶双液系

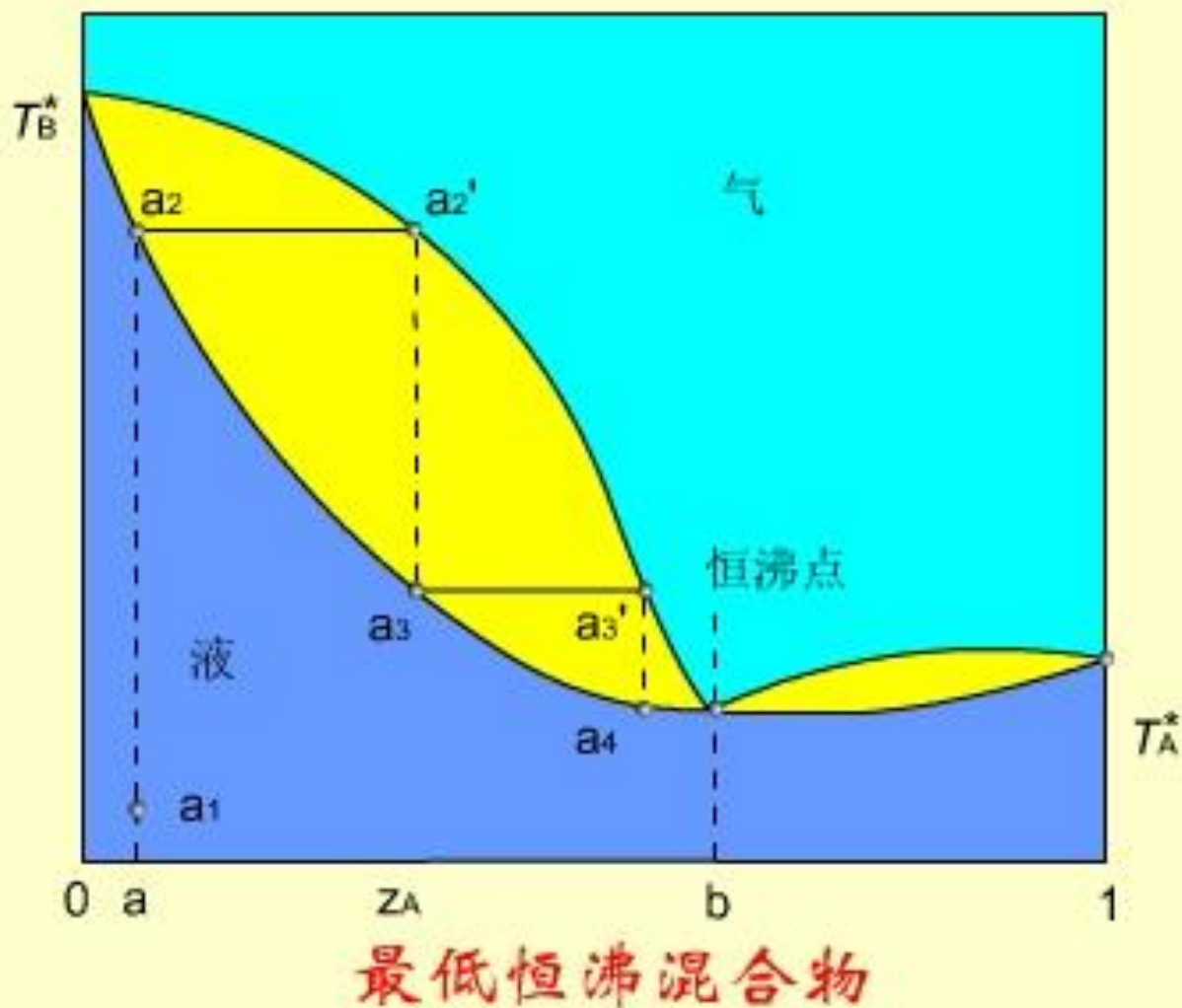
最低恒沸混合物

在 T - x (y) 图上, 处在最低恒沸点时的混合物称为**最低恒沸混合物** (Low-boiling azeotrope)。它是**混合物而不是化合物**, 它的组成在定压下有定值。改变压力, 最低恒沸点的温度也改变, 它的组成也随之改变。

属于此类的体系有: $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ 等。在标准压力下, $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的最低恒沸点温度为351.28K, 含乙醇95.57%。

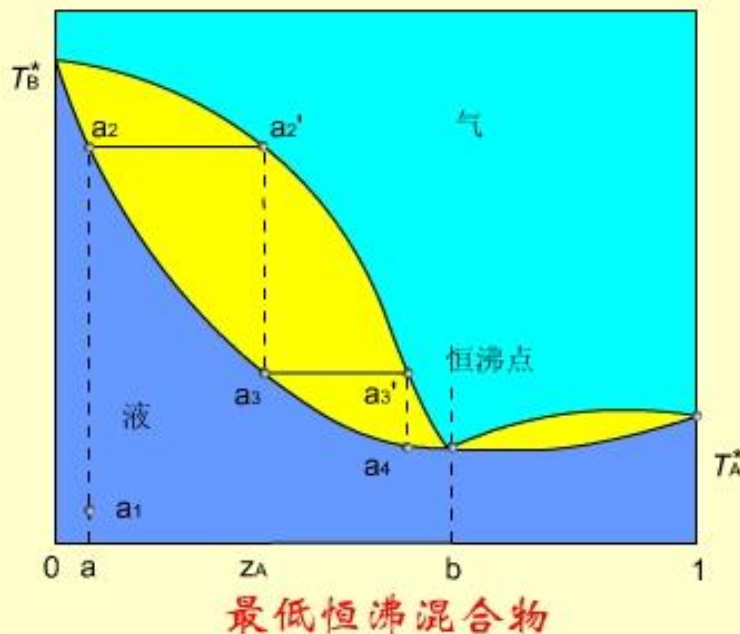


非理想的完全互溶双液系



非理想的完全互溶双液系

具有最低恒沸点的相图可以看作由两个简单的 T - x (y) 图的组合。在组成处于恒沸点之左，精馏结果只能得到纯B和恒沸混合物。组成处于恒沸点之右，精馏结果只能得到恒沸混合物和纯A。



对于 $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系，若乙醇的含量小于 95.57%，无论如何精馏，都得不到无水乙醇。只有加入 CaCl_2 ，分子筛等吸水剂，使乙醇含量超过 95.57%，再精馏可得无水乙醇。

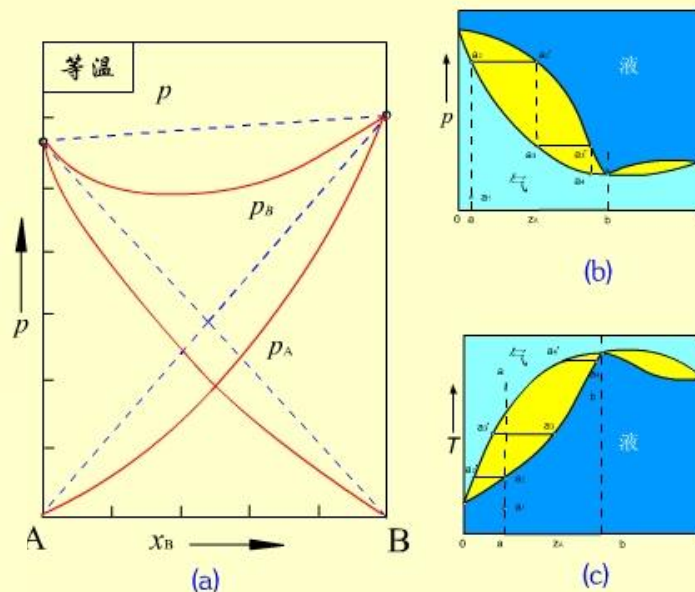
非理想的完全互溶双液系

(3) 负偏差在 p - x 图上有最低点

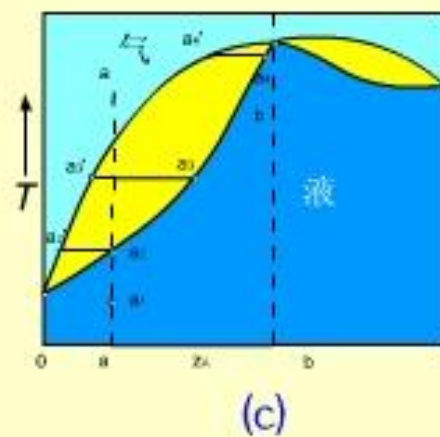
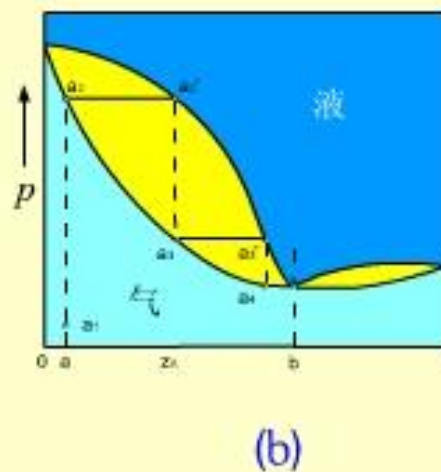
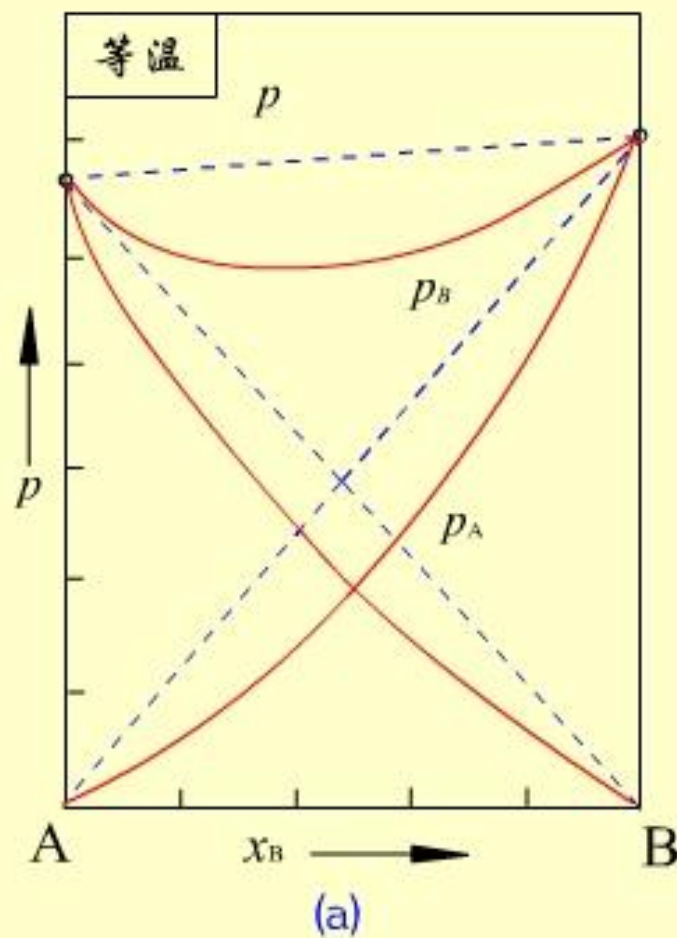
由于A，B二组分对拉乌尔定律的负偏差很大，在 p - x 图上形成最低点，如图(a)所示。

计算出对应的气相组成，分别画出 p - $x(y)$ 图和 T - $x(y)$ 图。如图(b)，(c)所示。

在 p - x 图上有最低点，在 T - x 图上就有最高点，这最高点称为**最高恒沸点**（maximum azeotropic point）



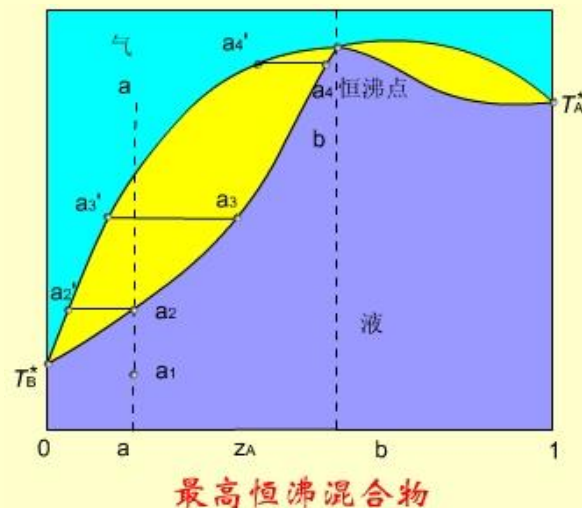
非理想的完全互溶双液系



非理想的完全互溶双液系

最高恒沸点混合物

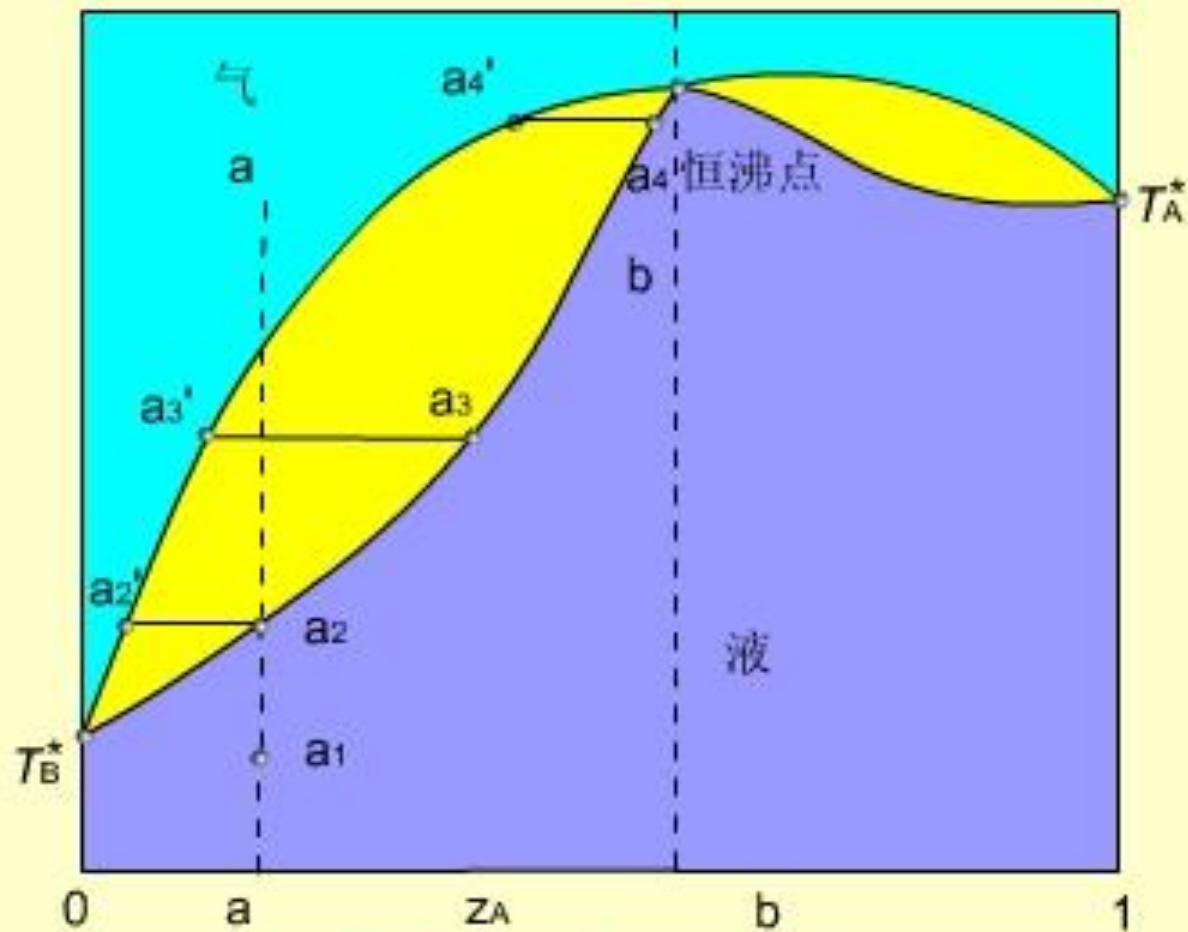
在 T - $x(y)$ 图上，处在最高恒沸点时的混合物称为**最高恒沸混合物**（high-boiling azeotrope）。



它是混合物而不是化合物，它的组成在定压下有定值。改变压力，最高恒沸点的温度会改变，其组成也随之改变。

属于此类的体系有： $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ 等。在标准压力下， $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ 的最高恒沸点温度为381.65 K，含HCl 20.24%，分析上常用来作为标准溶液。

非理想的完全互溶双液系

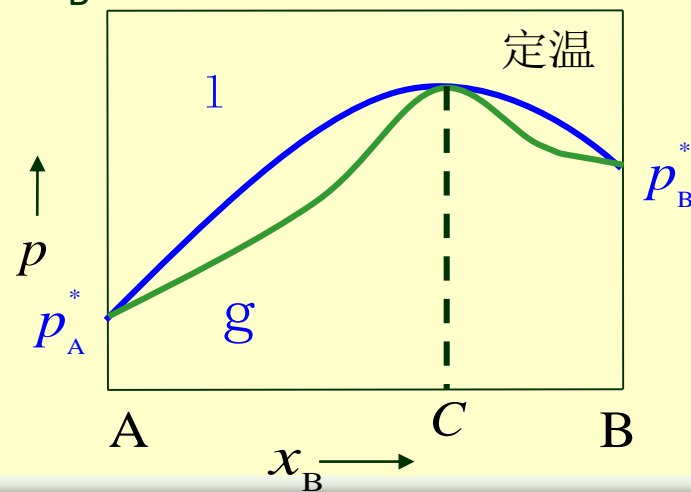


最高恒沸混合物

例1：已知纯液体A和B，其沸点分别为 $t_A^*=116^\circ\text{C}$ ， $t_B^*=80^\circ\text{C}$ ，A和B可以形成双组分理想液态混合物，将某一定组成的该液态混合物进行精馏（完全分离）时，则（ A ）。

(A) 在塔顶得到纯B (B) 在塔底得到纯B (C) 在塔中间得到纯B

例2：完全互溶的A，B二组分溶液，在 $x_B=0.6$ 处，平衡蒸气压有最高值，那么组成 $x_B=0.4$ 的溶液在气-液平衡时， $y_B(g)$ ， $x_B(l)$ ， $x_B(\text{总})$ 的大小顺序为 $y_B(g) > x_B(\text{总}) > x_B(l)$ 。将 $x_B=0.4$ 的溶液进行精馏，塔顶将得到 $x_B=0.6$ 恒沸混合物。



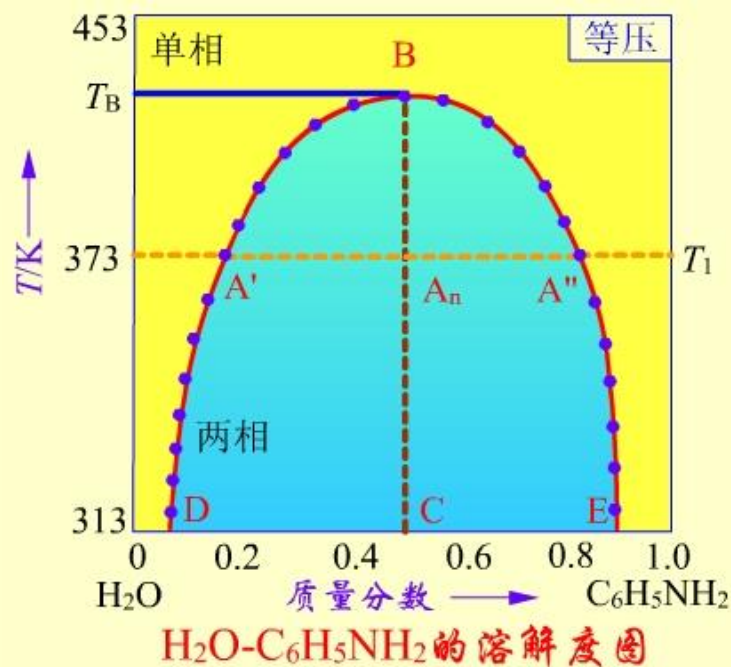
部分互溶的双液系

(1) 具有最高会溶温度

$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 体系在常温下只能部分互溶，分为两层。

下层是水中饱和了苯胺，溶解度情况如图中左半支所示；上层是苯胺中饱和了水，溶解度情况如图中右半支所示。升高温度，彼此的溶解度都增加。到达B点，界面消失，成为单一液相。

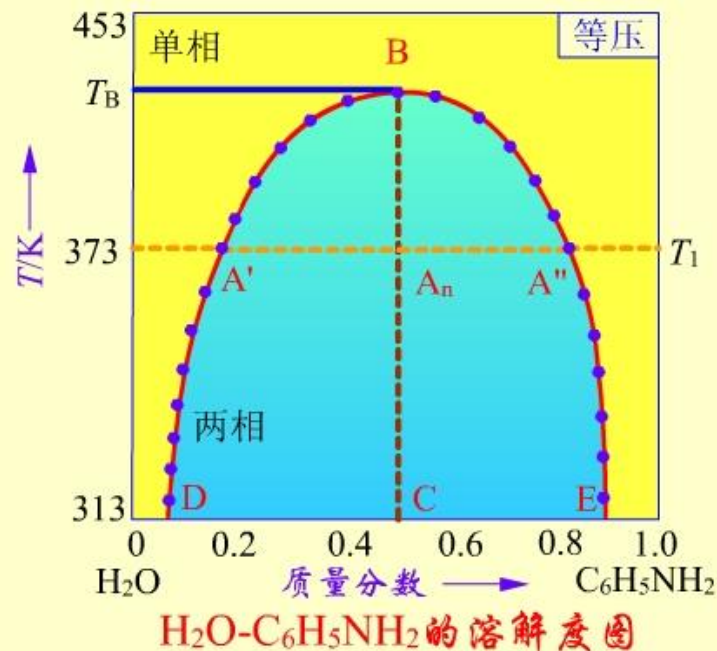
B点温度称为最高临界会溶温度（critical consolute temperature） T_B 。温度高于 T_B ，水和苯胺可无限混溶。



部分互溶的双液系

帽形区外，溶液为单一液相，
帽形区内，溶液分为两层。

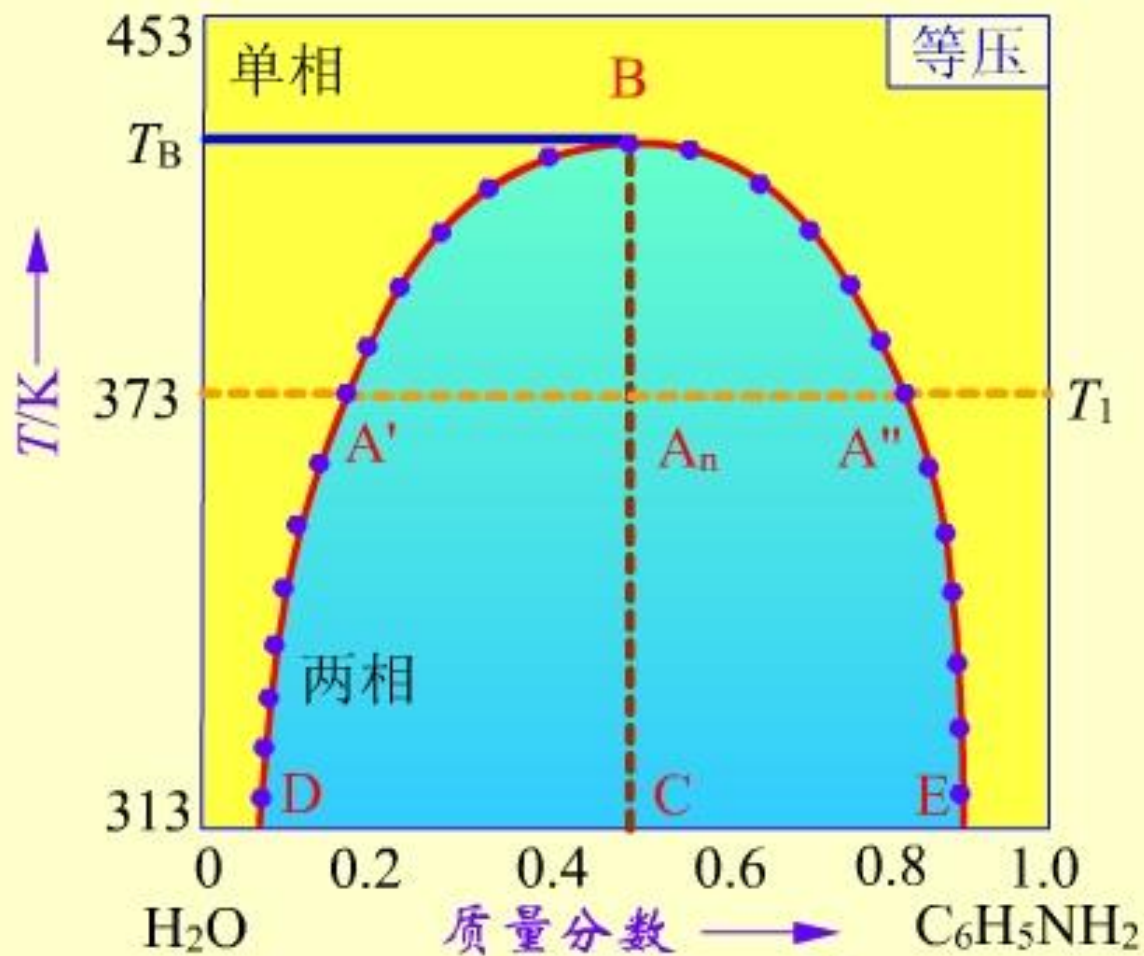
在373 K时，两层的组成分别为A'和A''，称为**共轭层**
(conjugate layers)，A'和A''
称为**共轭配对点**。A_n是共轭层组成的平均值。



所有平均值的连线与平衡曲线的交点为**临界会溶温度**。

会溶温度的高低反映了一对液体间的互溶能力，
可以用来选择合适的萃取剂。

部分互溶的双液系



$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 的溶解度图

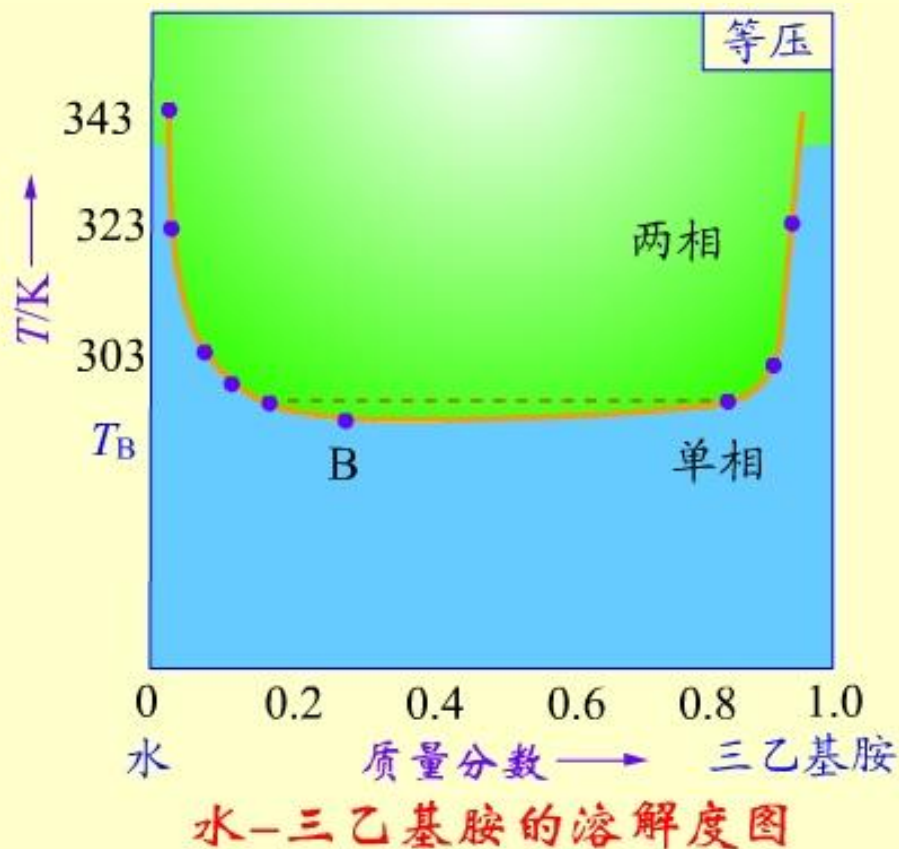
部分互溶的双液系

(2) 具有最低会溶温度

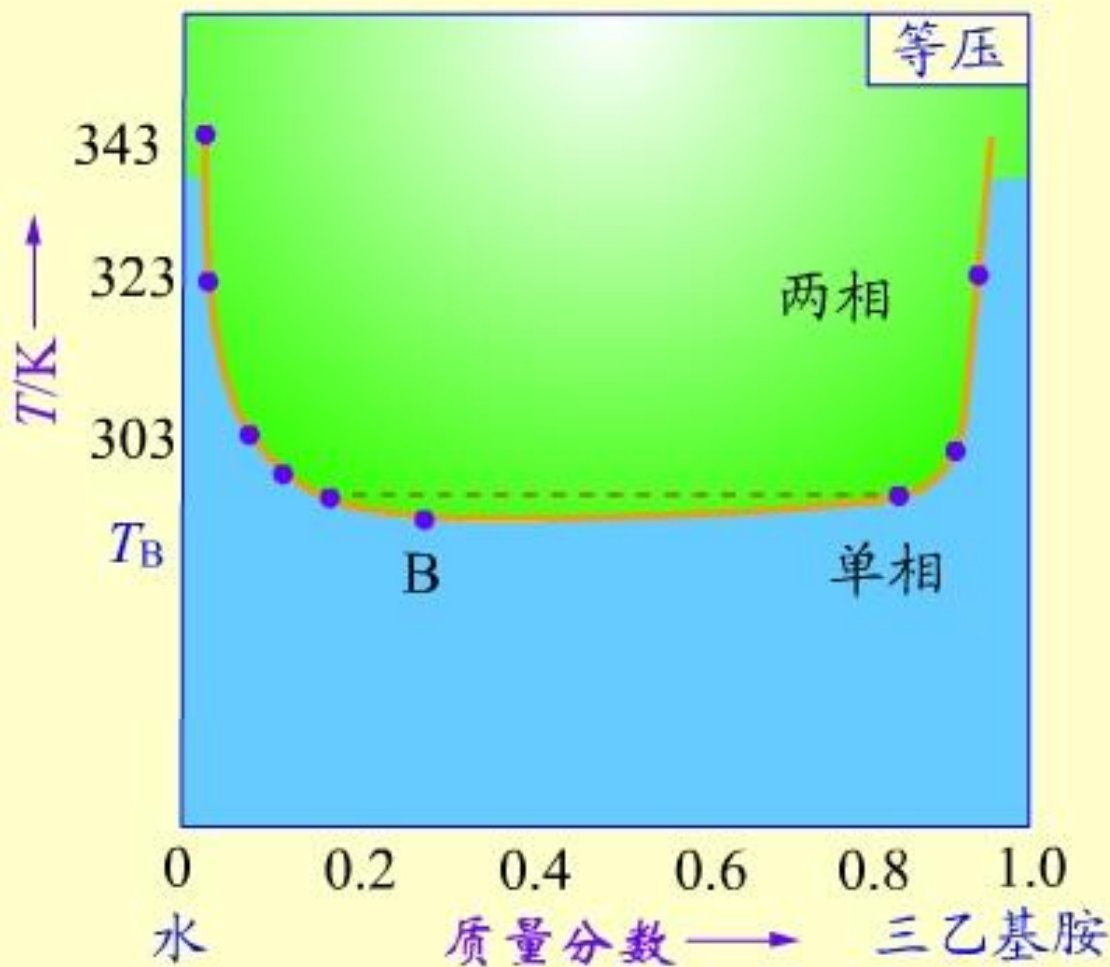
水-三乙基胺的溶解度图如图所示。

在 T_B 温度（约为291.2K）以下，两者可以任意比例互溶，升高温度，互溶度下降，出现分层。

T_B 以下是单一液相区，以上是两相区。



部分互溶的双液系



水-三乙基胺的溶解度图

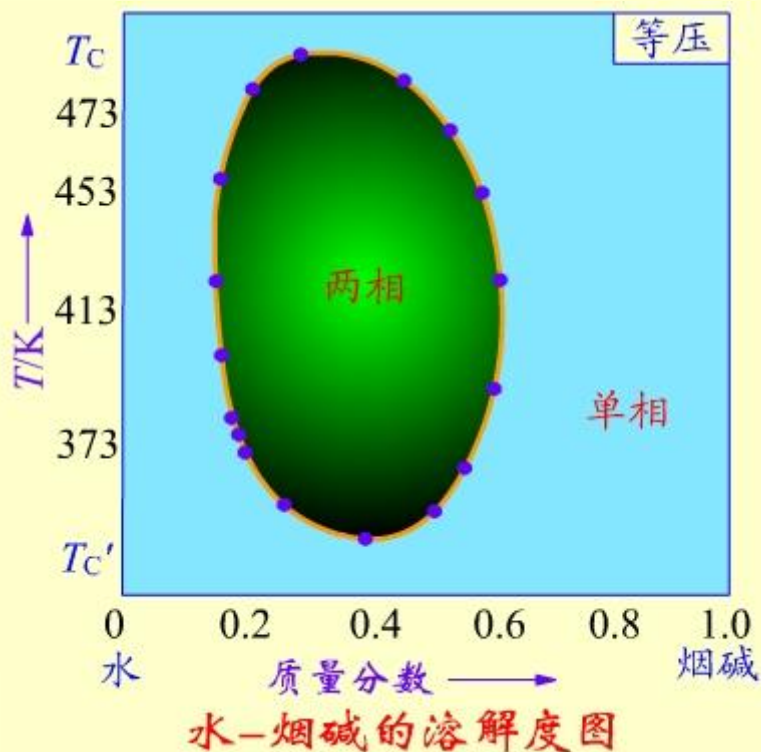
部分互溶的双液系

(3) 同时具有最高、最低会溶温度

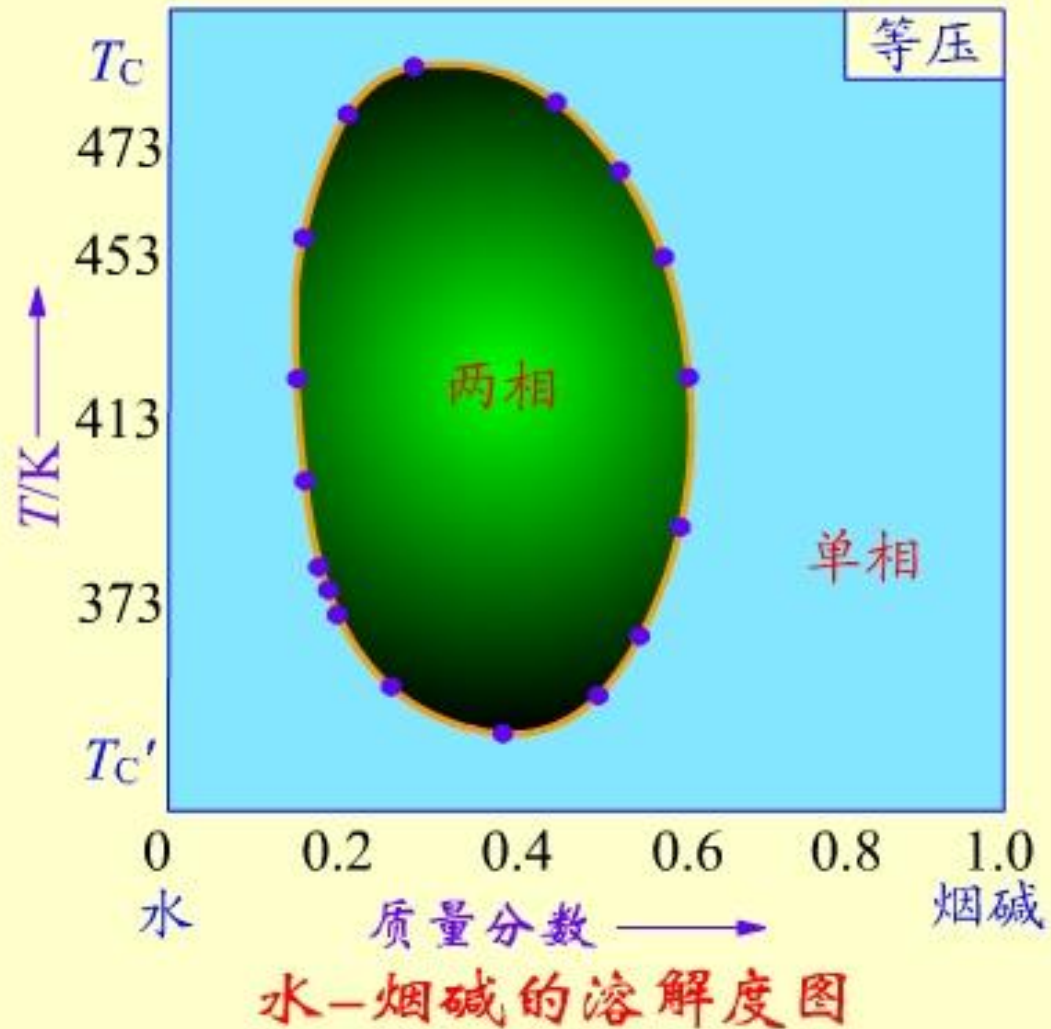
如图所示是水和烟碱的溶解度图。

在最低会溶温度 T_c' (约 334 K) 以下和在最高会溶温度 T_c (约 481 K) 以上, 两液体可完全互溶, 而在这两个温度之间只能部分互溶。

形成一个完全封闭的溶度曲线, 曲线之内是两液相区。



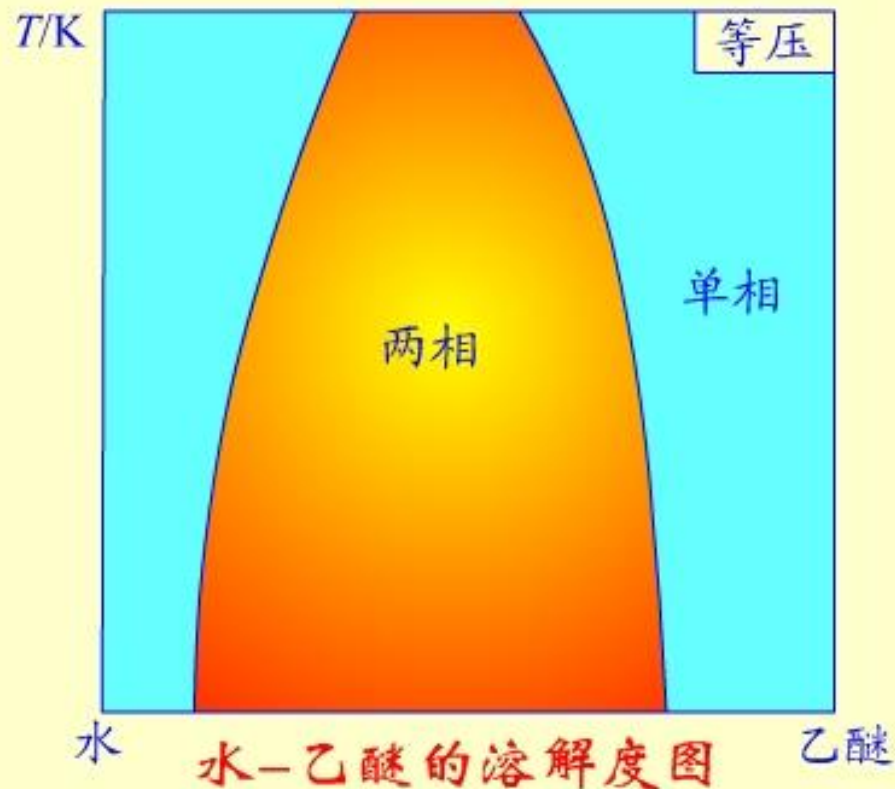
部分互溶的双液系



部分互溶的双液系

(4) 不具有会溶温度

乙醚与水组成的双液系，在它们能以液相存在的温度区间内，一直是彼此部分互溶，不具有会溶温度。



6.5.2 固相完全不互溶的共晶型两组分相图

• 热分析法绘制相图

基本原理：二组分体系 $K = 2$ ，指定压力不变，

$$f^* = K + 1 - \Phi = 3 - \Phi$$

$$\Phi = 1 \quad f^* = 2$$

双变量体系

$$\Phi = 2 \quad f^* = 1$$

单变量体系

$$\Phi = 3 \quad f^* = 0$$

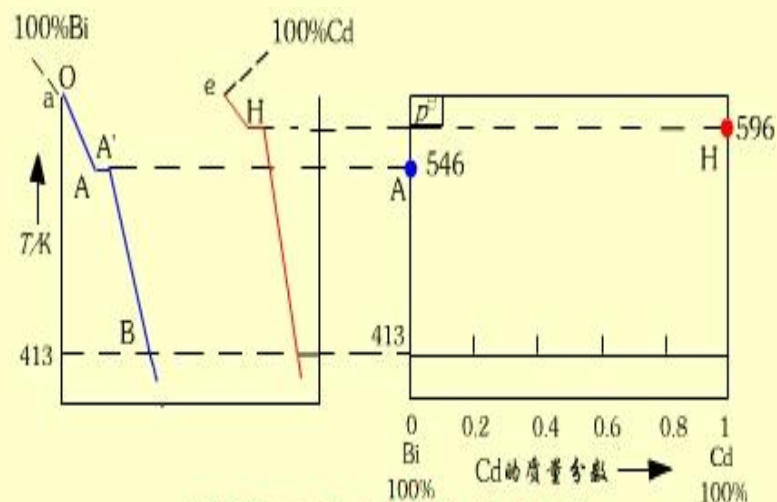
无变量体系

首先将二组分体系加热熔化，记录冷却过程中**温度随时间的变化曲线**，即**步冷曲线**（cooling curve）。当体系有新相析出，放出相变热，步冷曲线的斜率改变。
 $f^* = 1$ ，出现**转折点**； $f^* = 0$ ，出现**水平线段**。据此在 T - x 图上标出对应的位置，得到低共熔 T - x 图。

Cd-Bi二元相图的绘制

1. 首先标出纯Bi和纯Cd的熔点

将100%Bi的试管加热熔化，记录步冷曲线，如a所示。在546K时出现水平线段，这时有Bi(s)出现，凝固热抵消了自然散热，体系温度不变。

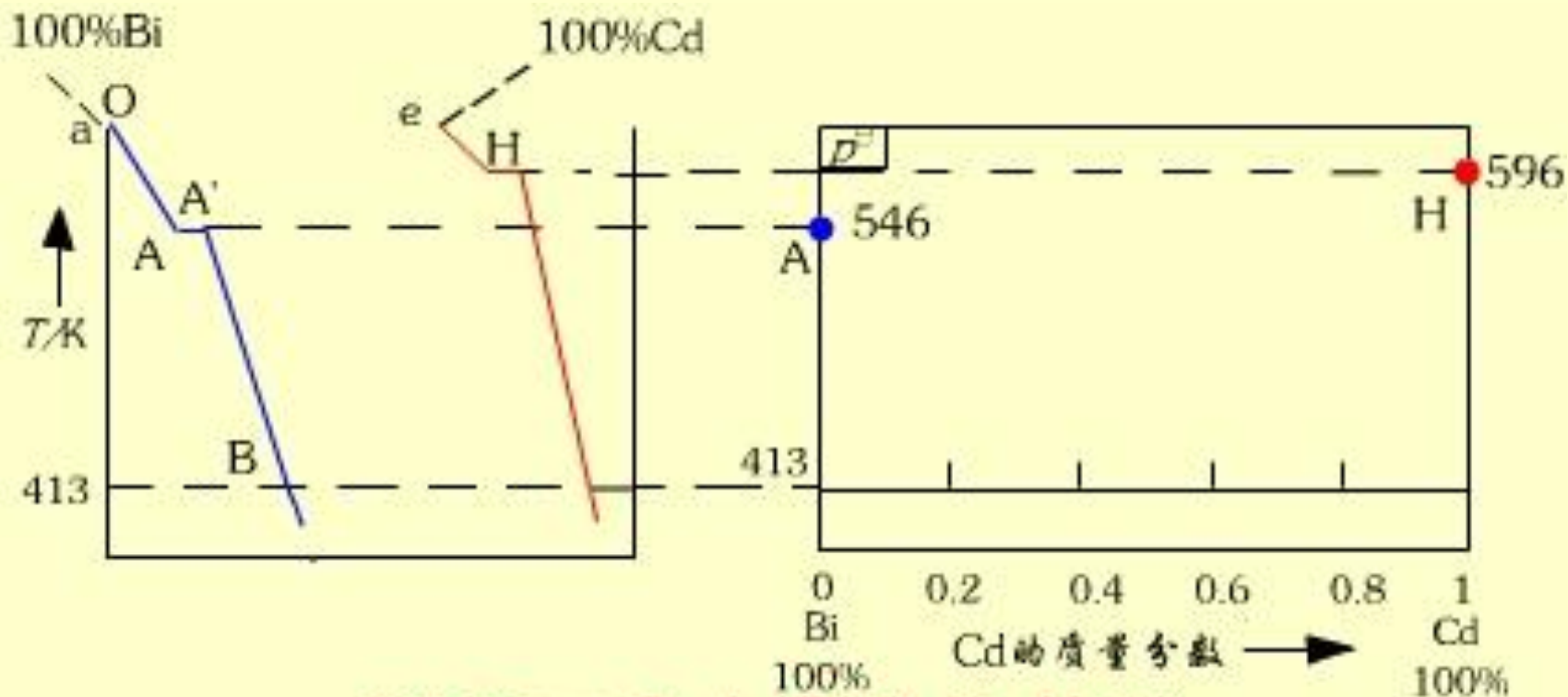


Cd-Bi二元相图的绘制(1)

这时条件自由度 $f^* = C + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$ 。当熔液全部凝固， $\Phi = 1, f^* = 1$ ，温度继续下降。所以546 K是Bi的熔点。

同理，在步冷曲线e上，596 K是纯Cd的熔点。分别标在 $T-x$ 图上。

Cd-Bi二元相图的绘制



Cd-Bi二元相图的绘制(1)

Cd-Bi二元相图的绘制

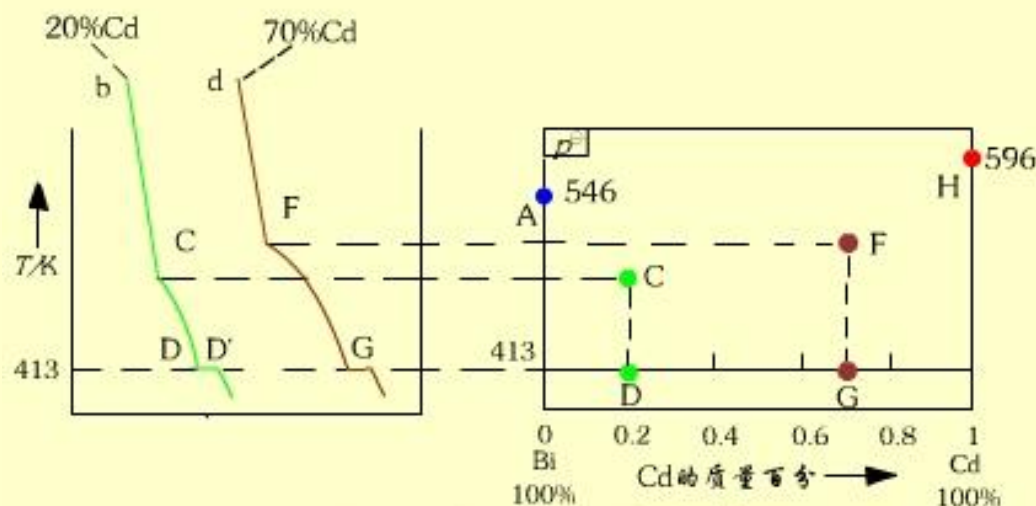
2. 作含20%Cd, 80%Bi的步冷曲线。

将混合物加热熔化，记录步冷曲线如b所示。在C点，曲线发生转折，有Bi(s)析出，降温速度变慢；

$$f^* = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 2 = 1$$

至D点，Cd(s)也开始析出，温度不变；

$$f^* = 2 + 1 - 3 = 0$$



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

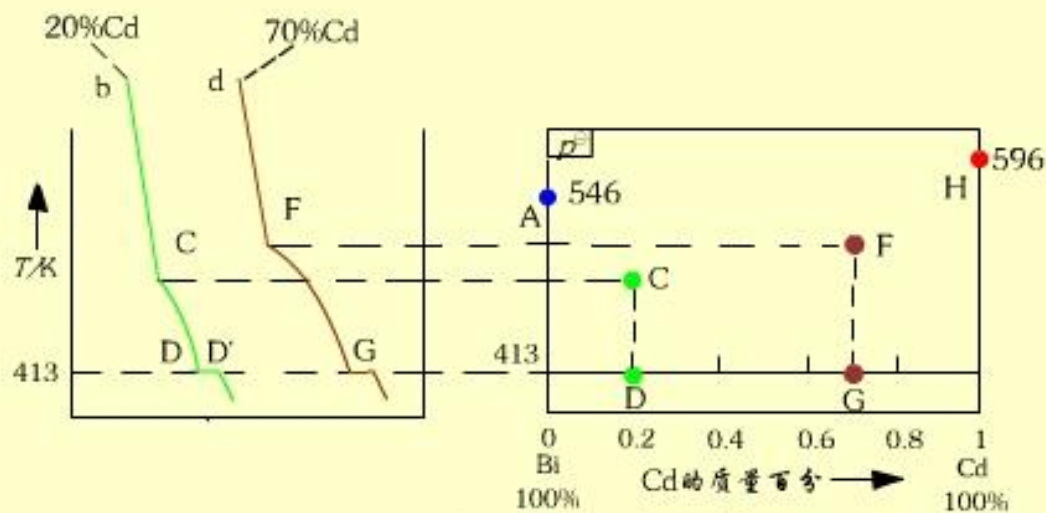
Cd-Bi二元相图的绘制

2. 作含20%Cd, 80%Bi的步冷曲线。

至D'点, 熔液全部凝结为Bi(s)和Cd(s), 温度又开始下降;

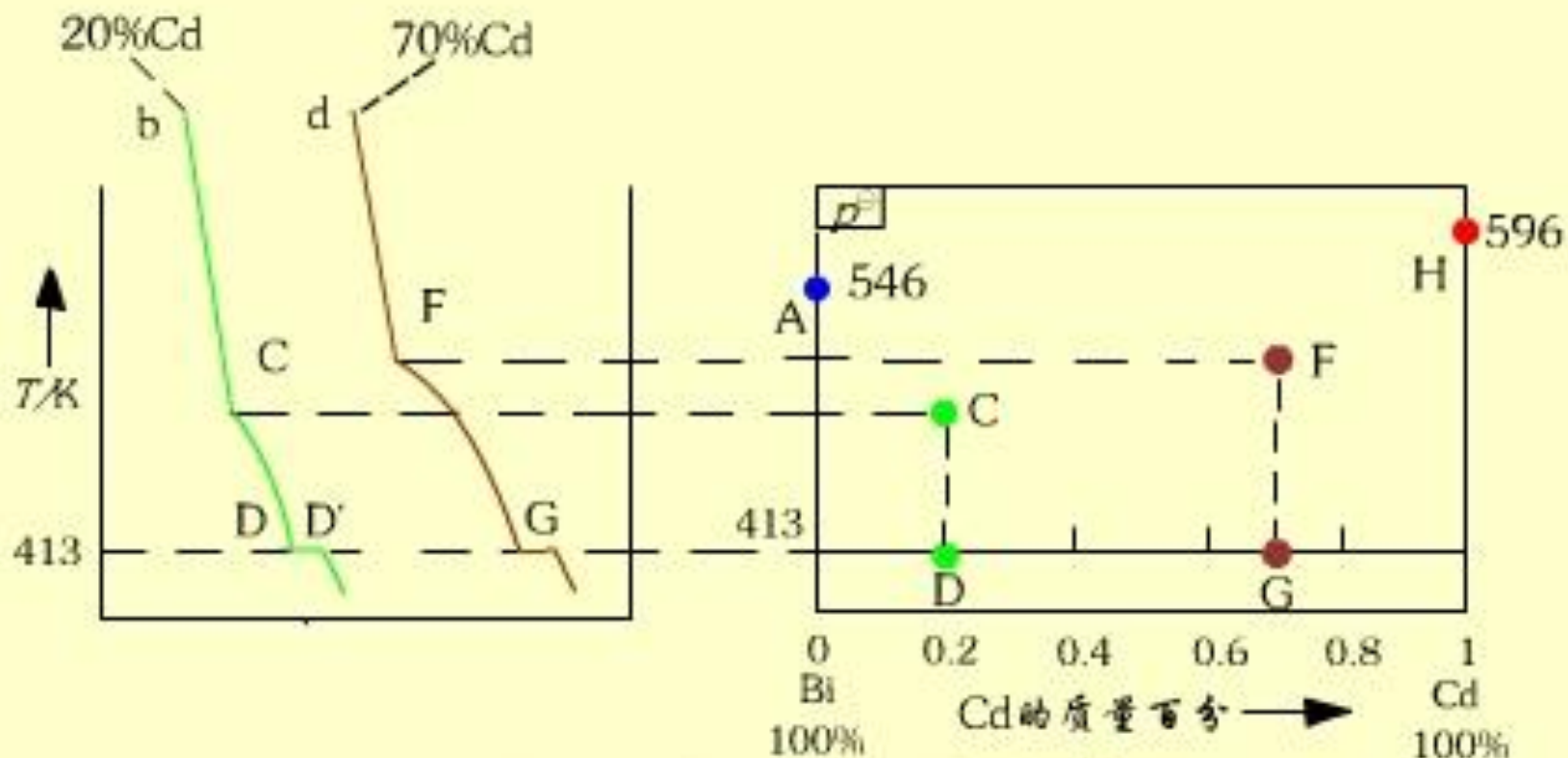
$$f^* = 2 + 1 - 2 = 1$$

含70%Cd的步冷曲线d情况类似, 只是转折点F处先析出Cd(s)。将转折点分别标在 T - x 图上。



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

Cd-Bi二元相图的绘制



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

Cd-Bi二元相图的绘制

3. 作含40%Cd的步冷曲线

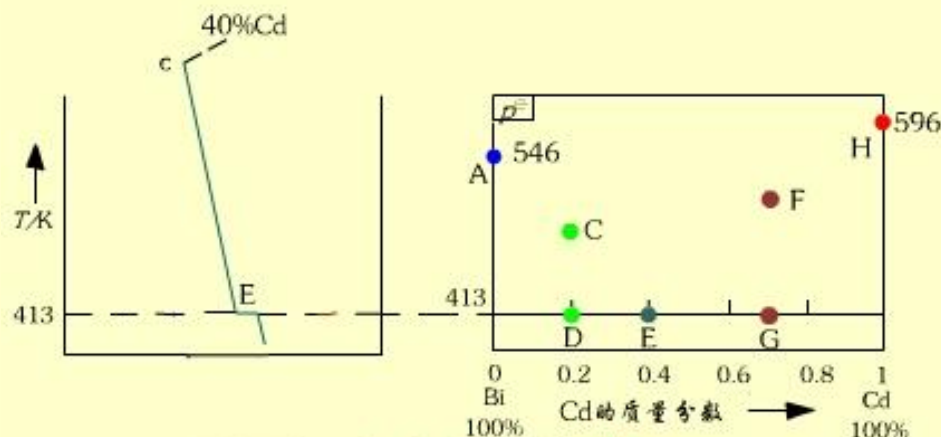
将含40%Cd, 60%Bi的体系加热熔化, 记录步冷曲线如C所示。开始, 温度下降均匀, 到达E点时, Bi(s), Cd(s)同时析出, 出现水平线段。

$$f^* = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$$

当熔液全部凝固,
温度又继续下降,

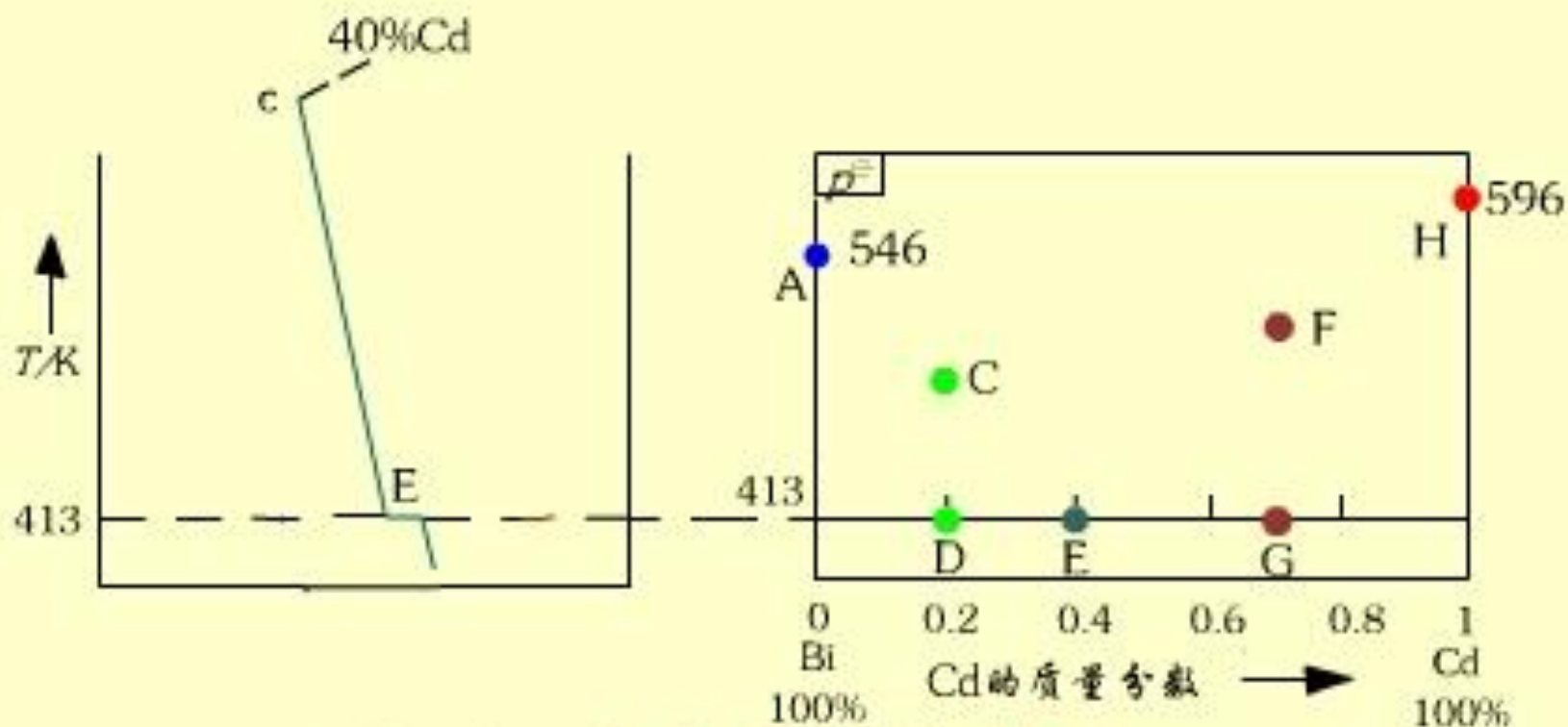
$$f^* = 2 + 1 - 2 = 1$$

将E点标在 T - x 图上。



Cd-Bi二元相图的绘制(3)

Cd-Bi二元相图的绘制



Cd-Bi二元相图的绘制(3)

Cd-Bi二元相图的绘制

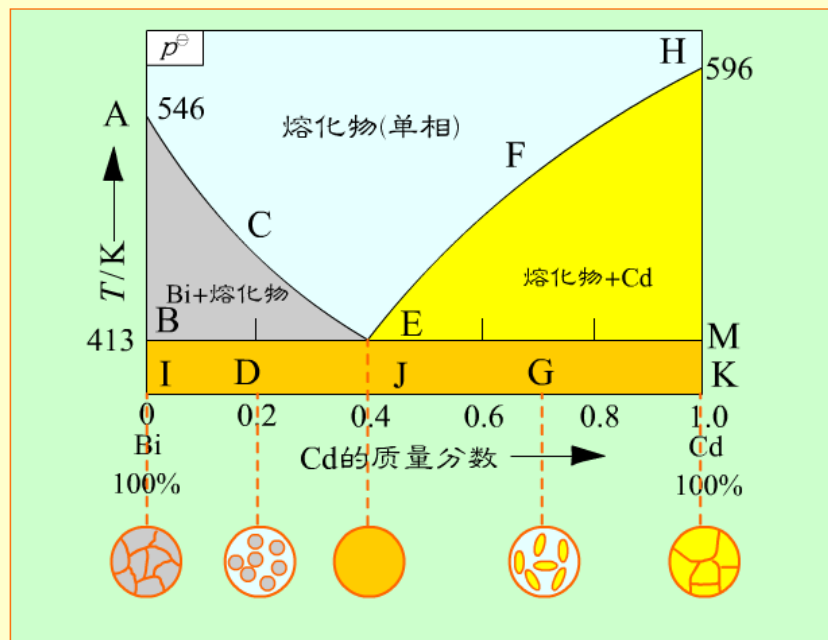
4. 完成Bi-Cd T - x 相图

将A,C,E点连接，得到Bi(s)与熔液两相共存的液相组成线；

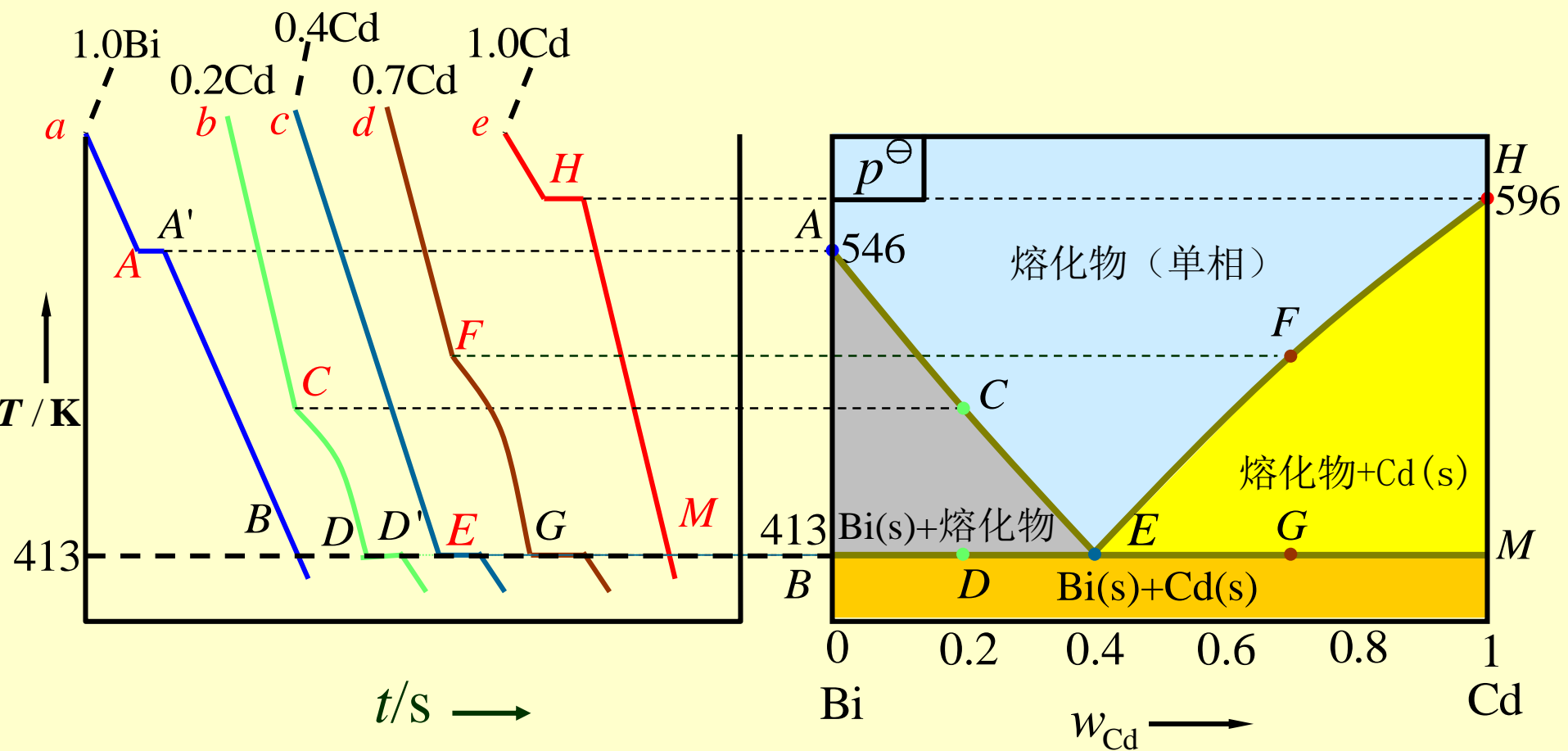
将H,F,E点连接，得到Cd(s)与熔液两相共存的液相组成线；

将D,E,G点连接，得到Bi(s),Cd(s)与熔液共存的三相线；熔液的组成由E点表示。

这样就得到了Bi-Cd的 T - x 图。



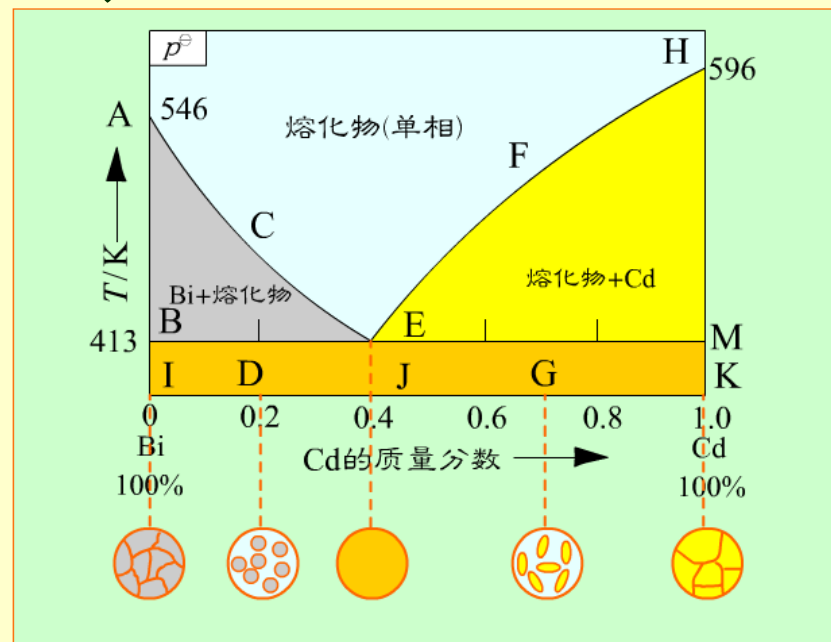
Cd-Bi二元相图的绘制



Cd-Bi二元相图的绘制

图上有4个相区：

1. AEH线之上，熔液 (l) 单相区， $f^* = 2$
2. ABE之内，Bi(s)+ l 两相区， $f^* = 1$
3. HEM之内，Cd(s)+ l 两相区， $f^* = 1$
4. BEM线以下，
Bi(s)+Cd(s)两相区， $f^* = 1$



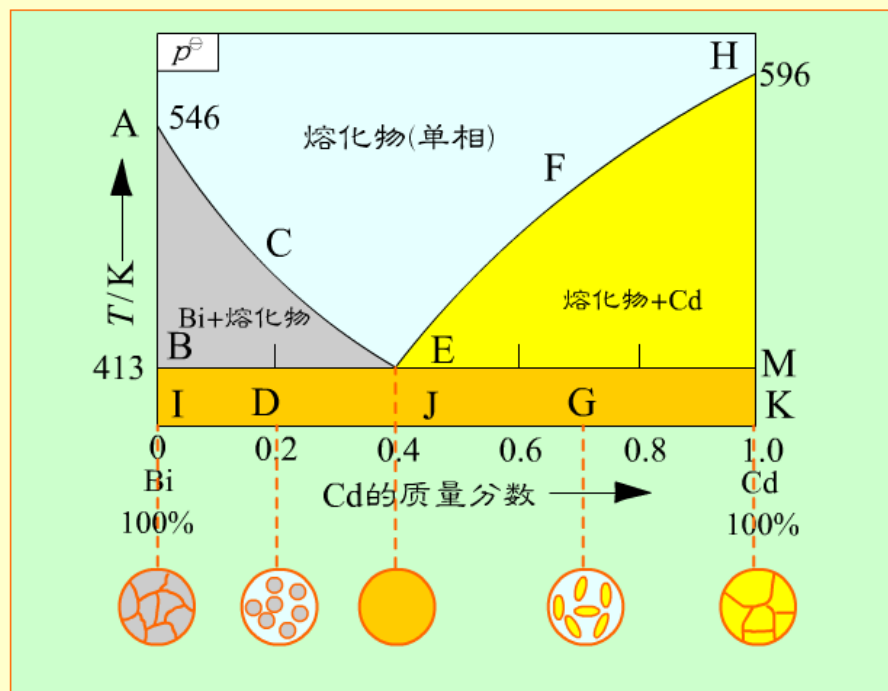
Cd-Bi二元相图的绘制

有三条多相平衡曲线

1. ACE线, Bi(s)+1 共存时, 熔液组成线。

2. HFE线, Cd(s)+1 共存时, 熔液组成线。

3. BEM线, Bi(s)+Cd(s)+1 三相平衡线, 三个相的成分分别由B, E, M三个点表示。



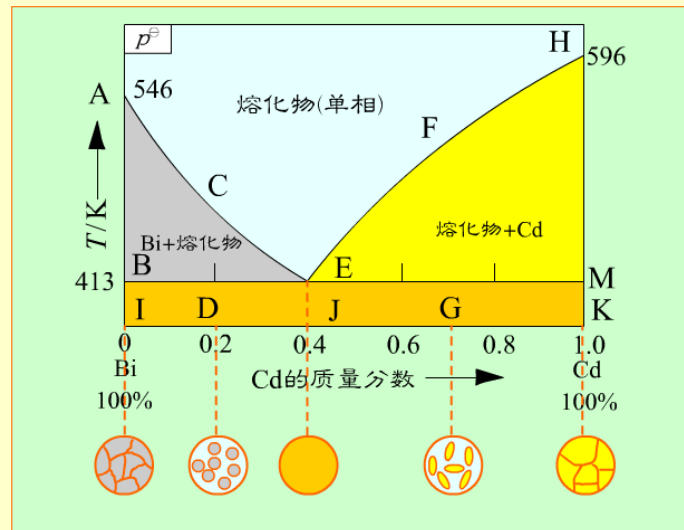
Cd-Bi二元相图的绘制

有三个特殊点：

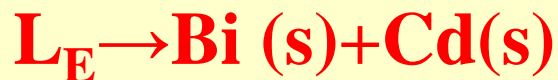
A点，纯Bi(s)的熔点

H点，纯Cd(s)的熔点

E点，Bi(s)+Cd(s)+ L
三相共存点。



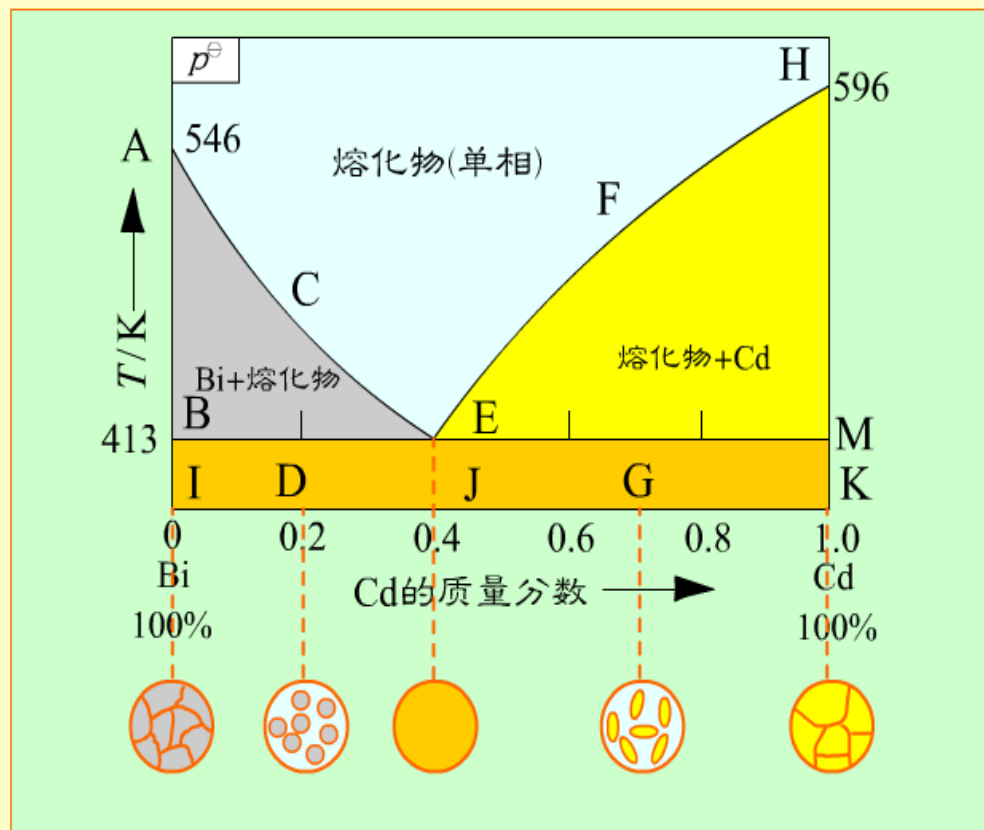
因为E点温度均低于A点和H点的温度，称为**低共熔点**，也叫**共晶点**（eutectic point）。在该点析出的混合物称为**低共熔混合物**（eutectic mixture）。它不是化合物，由两相组成，只是混合得非常均匀。在共晶点发生**共晶反应**：



下面的小图标是金相显微镜的观察结果。

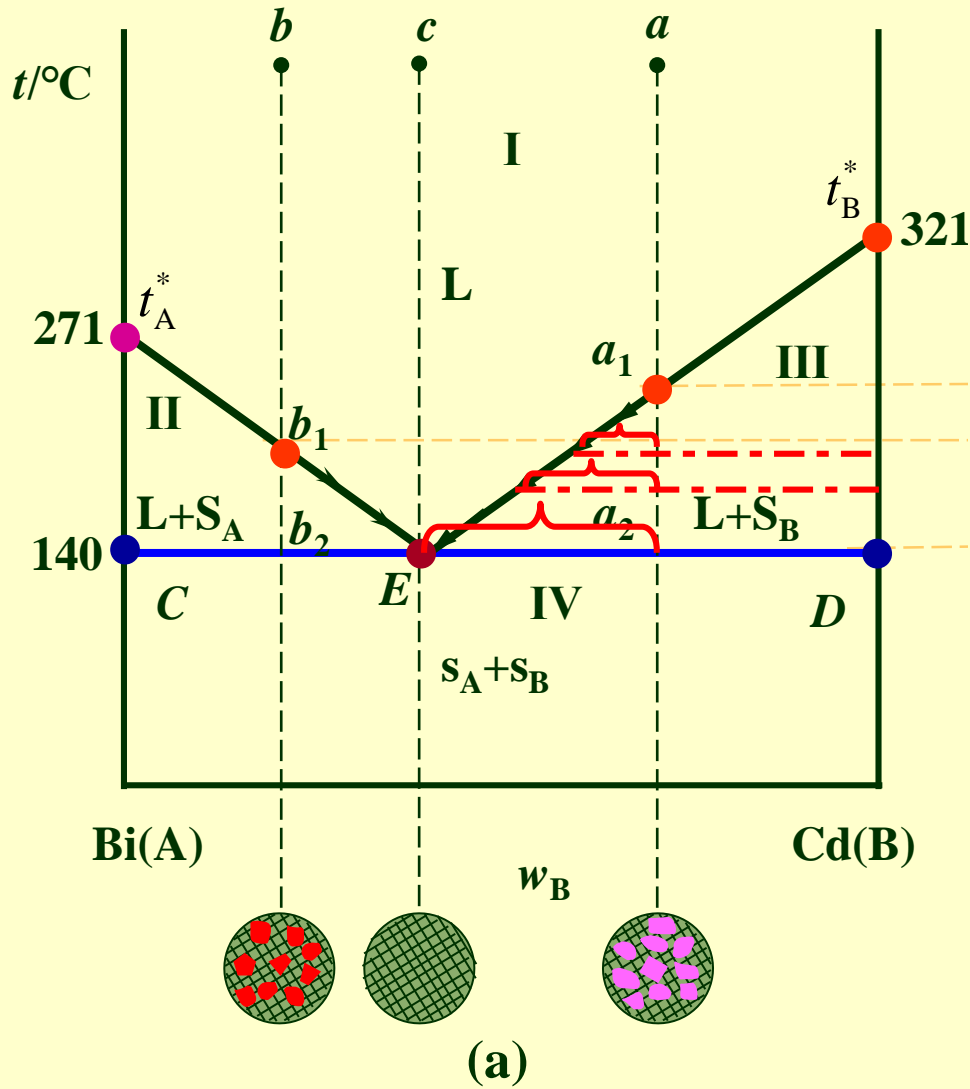
纯Bi(s)与纯Cd(s)有其自身的金属结构。

后析出的固体镶嵌在先析出固体的结构之中。



低共熔物有致密的特殊结构, 两种固体呈片状或粒状均匀交错在一起, 这时系统有较好的强度。

由相图绘制步冷曲线



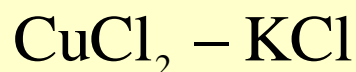
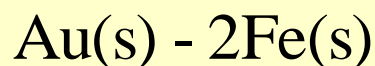
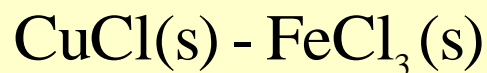
绘制步冷曲线
结合相律分析

图 3-21 Bi(A)-Cd(B)系统的步冷过程和共晶体组织

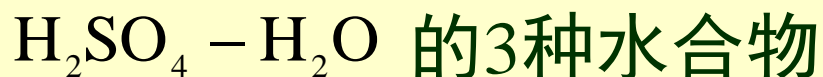
6.5.3 固相完全不互溶的生成化合物的两组分相图

A和B两个物质可以形成两类化合物：

(1) **稳定化合物（同分熔点化合物）**，包括稳定的水合物，它们有自己的熔点，在熔点时液相和固相的组成相同。属于这类体系的有：

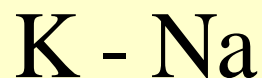
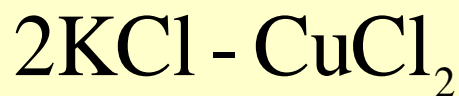
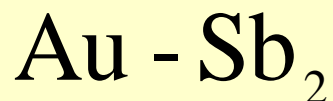
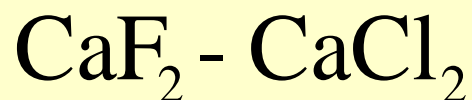


酚-苯酚



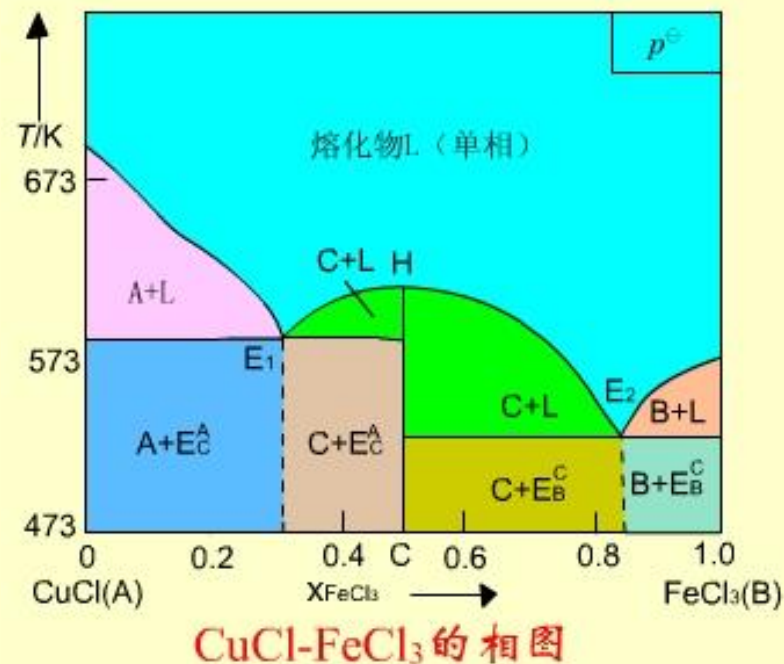
6.5.3 固相完全不互溶的生成化合物的两组分相图

(2)不稳定化合物（异分熔点化合物），没有自己的熔点，在熔点温度以下就分解为与化合物组成不同的液相和固相。属于这类体系的有：



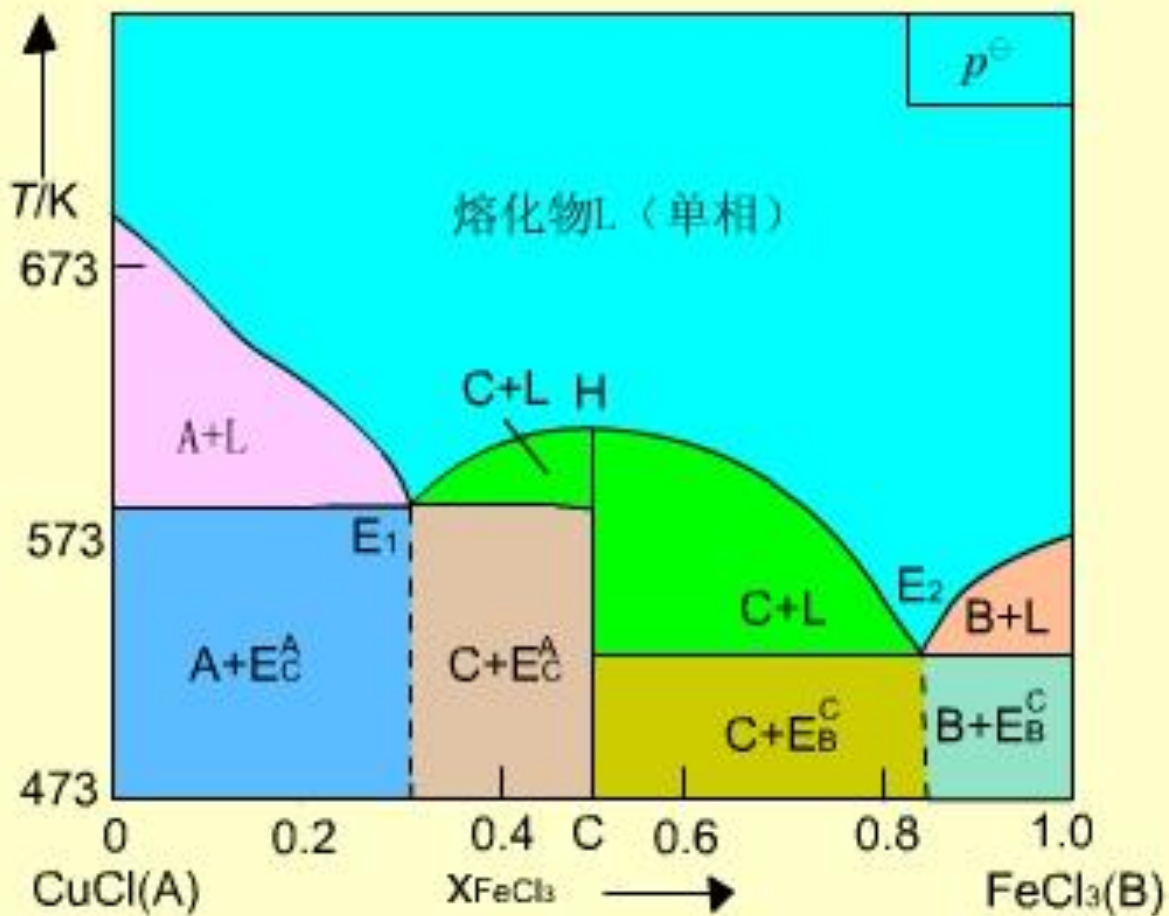
形成稳定化合物的相图

$\text{CuCl}(\text{A})$ 与 $\text{FeCl}_3(\text{B})$ 可形成化合物C，H是C的熔点，在C中加入A或B组分都会导致熔点的降低。

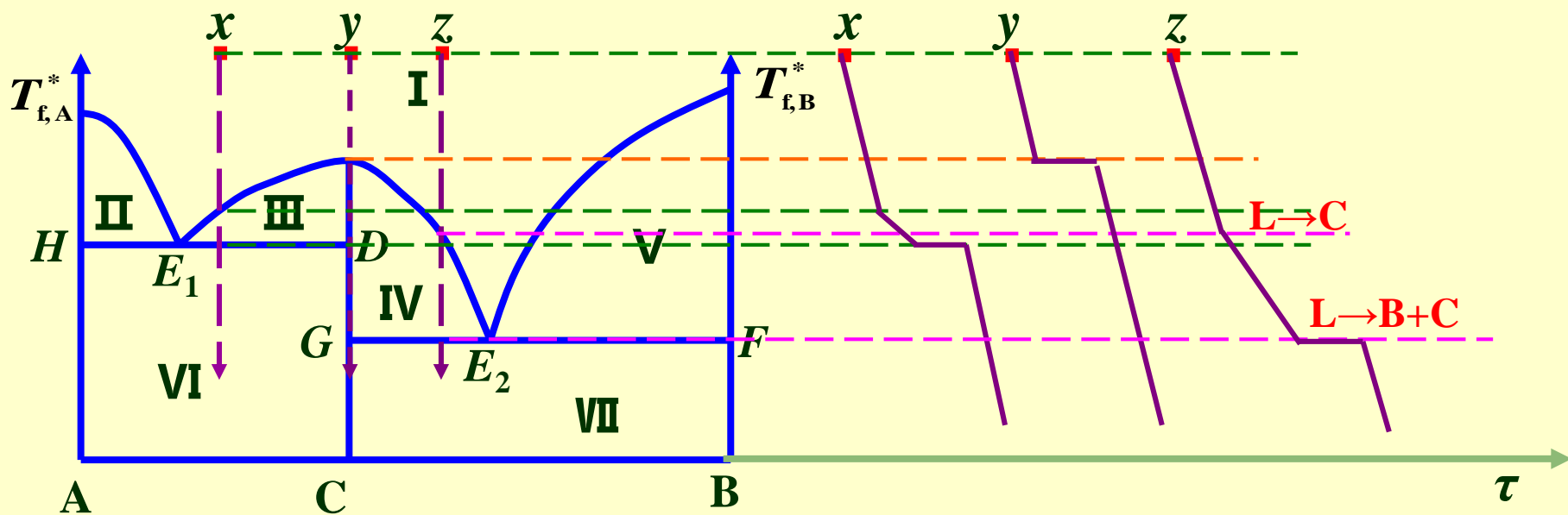


这张相图可以看作A与C和C与B的两张简单的低共熔相图合并而成，所有的相图分析与简单的二元低共熔相图类似。

形成稳定化合物的相图

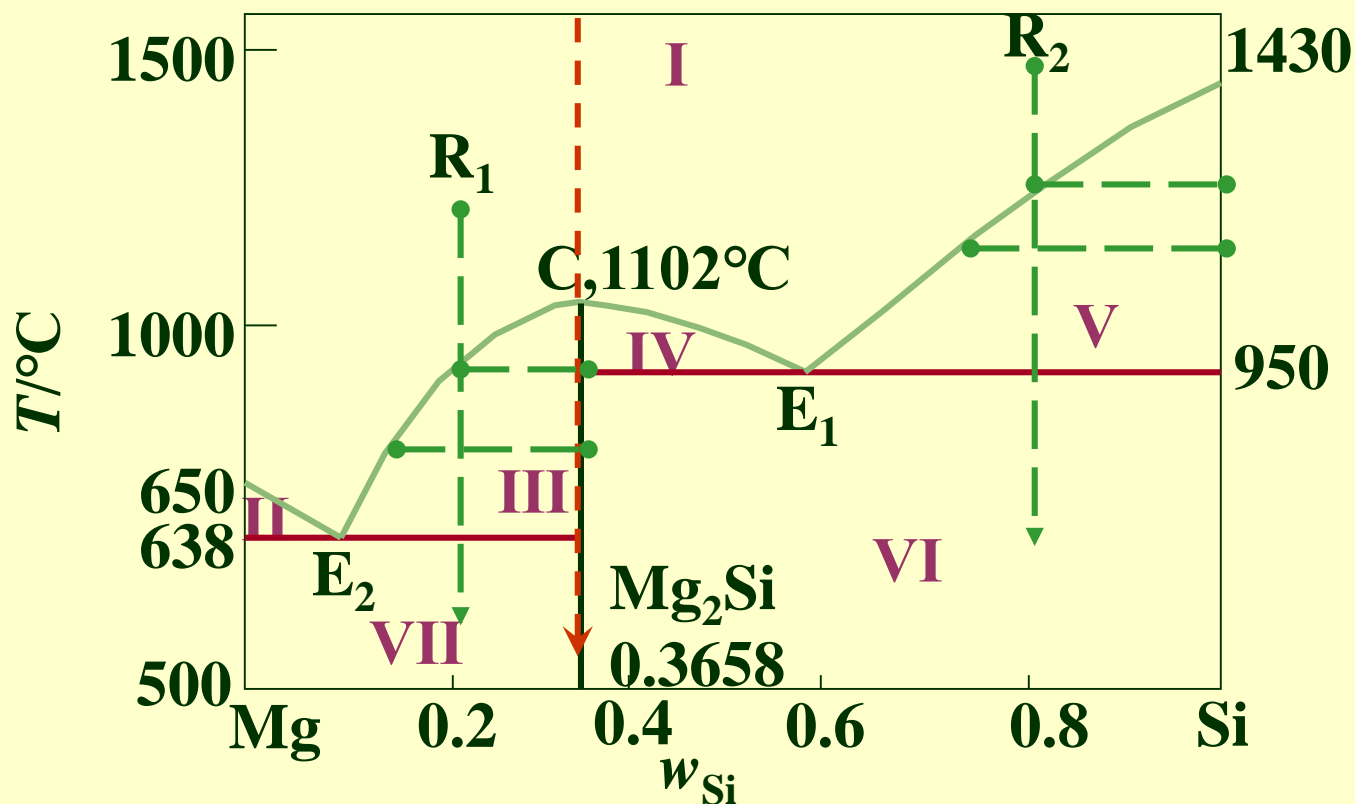


CuCl-FeCl₃的相图



相图分析: $f = K - \Phi + 1 = 3 - \Phi$

共晶点 $E_1 : L \rightleftharpoons Mg_2Si + Si$ $E_2 : L \rightleftharpoons Mg + Mg_2Si$



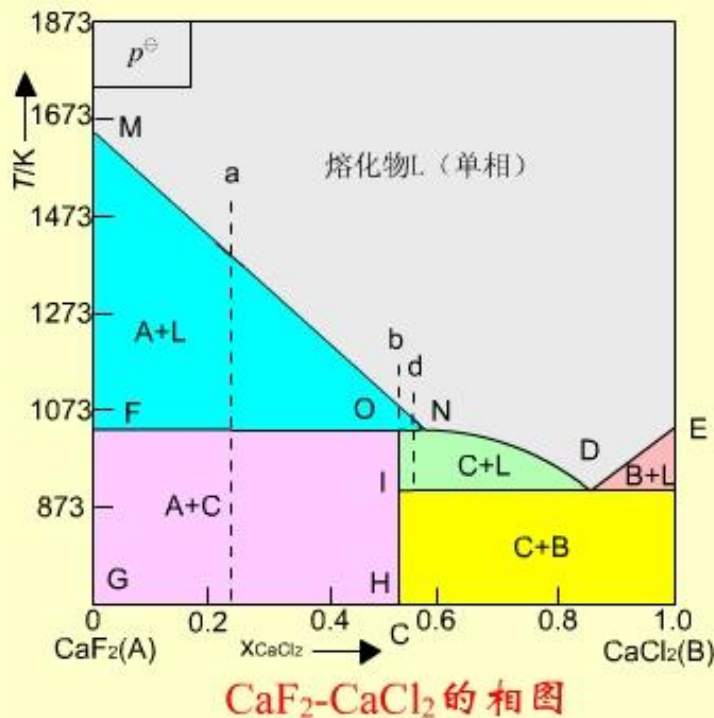
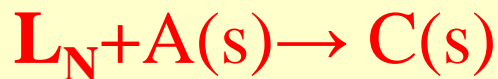
生成稳定化合物的共晶相图

形成不稳定化合物的相图

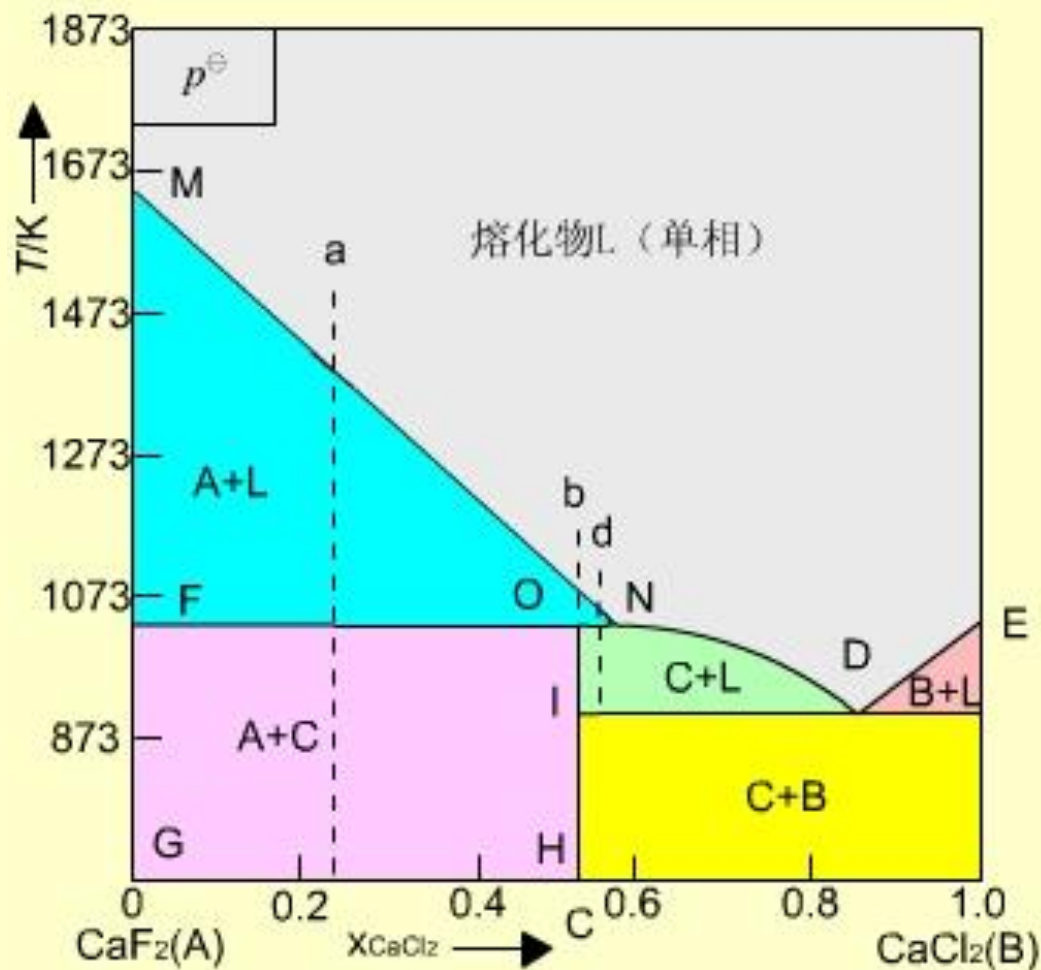
在 CaF_2 (A) 与 CaCl_2 (B) 相图上, C是A和B生成的不稳定化合物。

因为C没有自己的熔点, 将C加热, 到O点温度时分解成 CaF_2 (s) 和组成为N的熔液, 所以将O点的温度称为**转熔温度**, 或叫**包晶温度** (peritectic temperature) 。

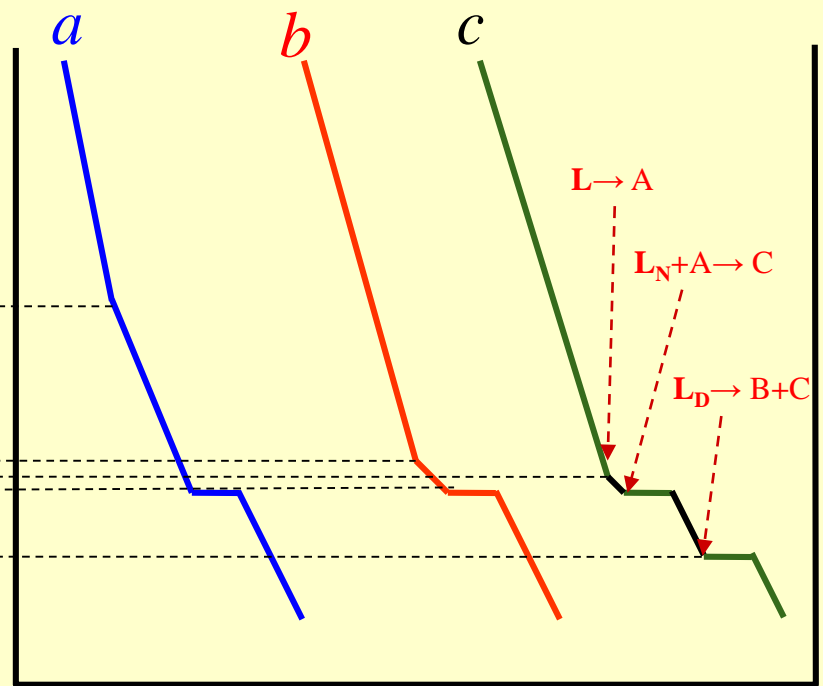
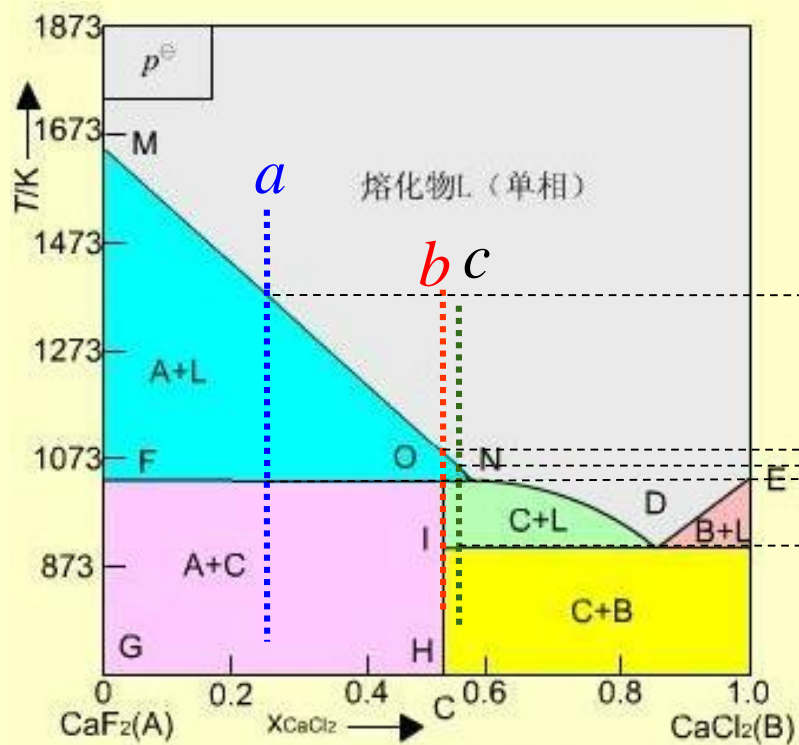
FON线也称为三相线, 由A(s), C(s)和组成为N的熔液三相共存, 三相线上发生**包晶反应**:



形成不稳定化合物的相图



CaF_2 - CaCl_2 的相图



CaF_2 与 CaCl_2 的相图

形成不稳定化合物的相图

相区分析与简单二元相图类似，在OIDN范围内是C(s)与熔液(L)两相共存。

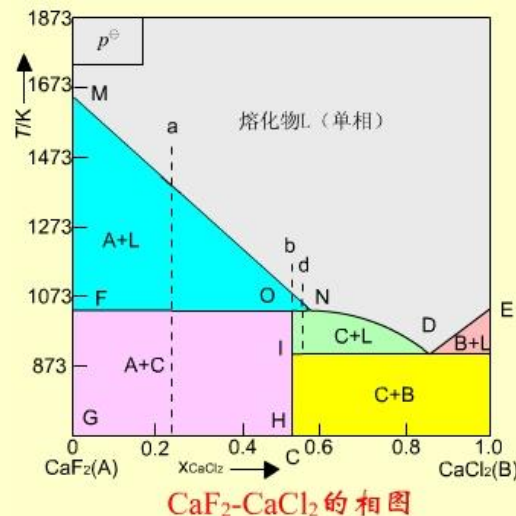
分别从a, b, d三个物系点冷却熔液，与线相交就有相变，依次变化次序为：

a线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow A(s) + C(s)$

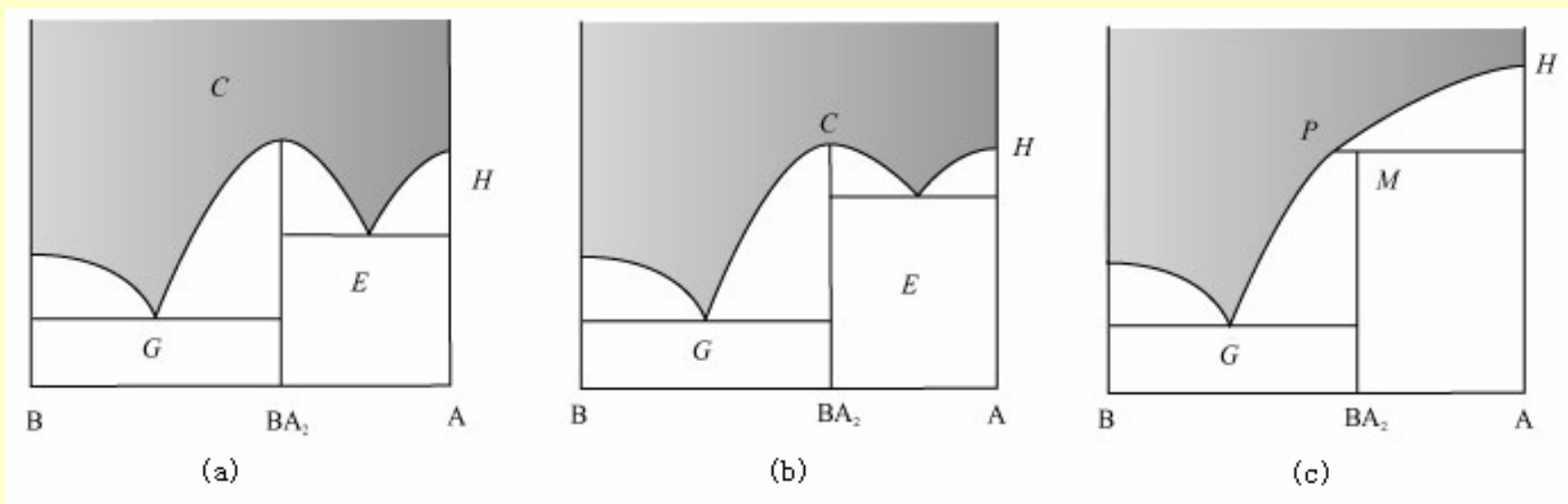
b线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow C(s)$

d线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow C(s) + L$
 $\rightarrow C(s) + B(s) + L(D) \rightarrow C(s) + B(s)$

希望得到纯化合物C，要将熔液浓度调节在ND之间，温度在两条三相线之间。



由稳定化合物转化为不稳定化合物



原来的熔点逐步变为转熔点

6.5.4 生成固溶体的两组分相图

两种液体相互溶解形成溶液，两种固体相互溶解形成的“溶液”称为**固溶体**。

固溶体分成**部分互溶**和**完全互溶**两种情况。

部分互溶又分为以下两种情况：

(1) 有一低共熔点， (2) 有一转熔温度。

部分互溶固溶体的相图

(1) 有一低共熔点者

在相图上有三个单相区：

AEB线以上，熔化物 (L)

AJF以左，固溶体 (1)

BCG以右，固溶体 (2)

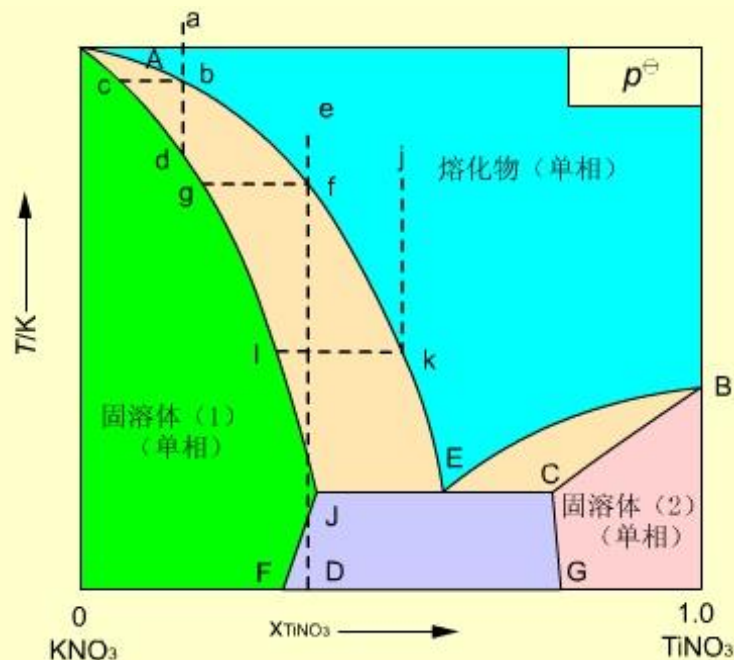
有三个两相区：

AEJ区，L + (1)

BEC区，L + (2)

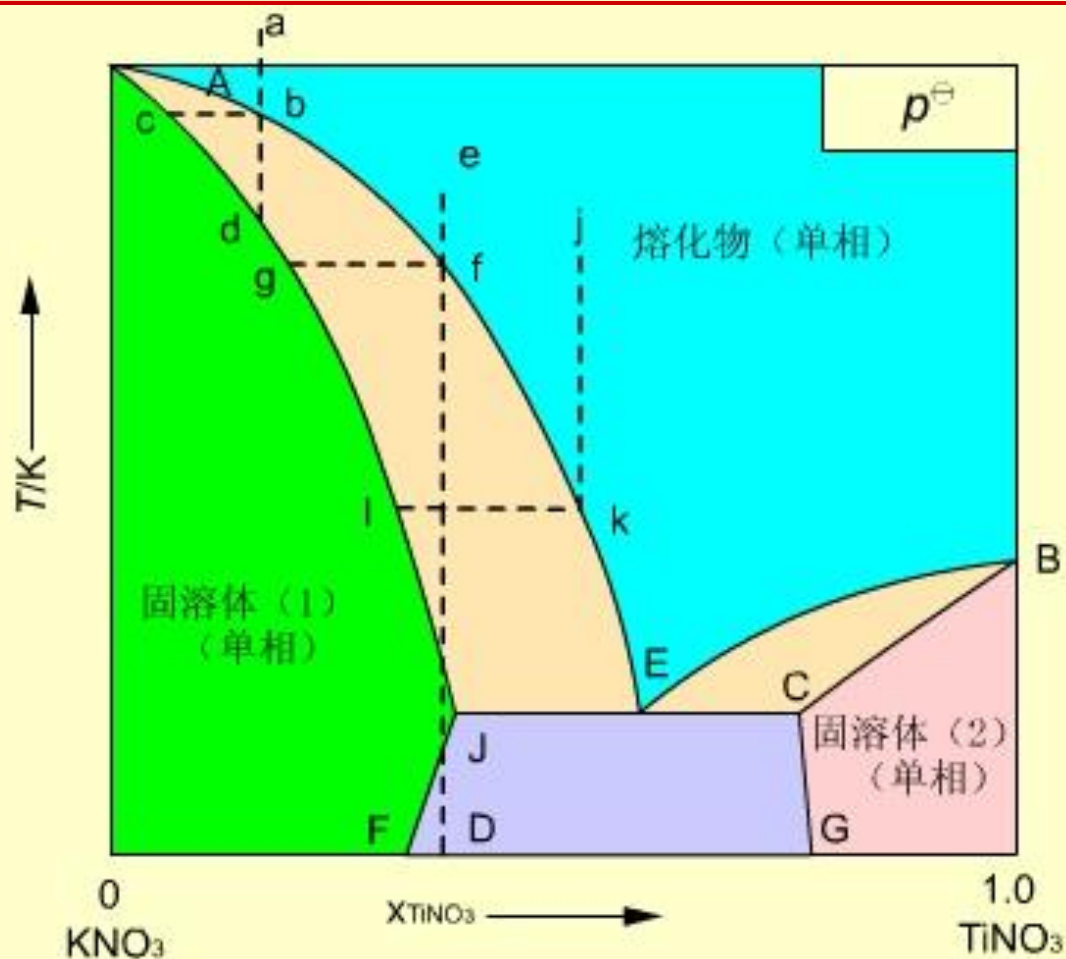
FJECG区，(1) + (2)

AE, BE是液相组成线；AJ, BC是固溶体组成线；JEC线为三相共存线，即(1)、(2)和组成为E的熔液三相共存，E点为(1)、(2)的低共熔点。两个固溶体彼此互溶的程度从JF和CG线上读出。



$\text{KNO}_3\text{-TiNO}_3$ 的相图 (部分互溶且有低共熔点)

部分互溶固溶体的相图



$\text{KNO}_3\text{-TiNO}_3$ 的相图 (部分互溶且有低共熔点)

部分互溶固溶体的相图

三条步冷曲线预示的相变化为：

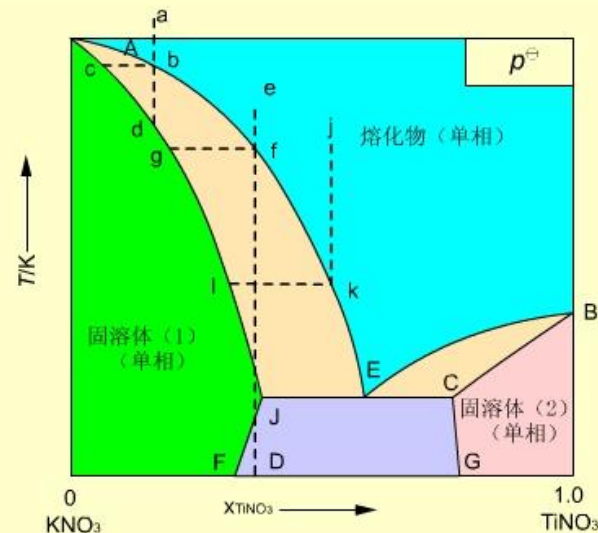
(1) 从a点开始冷却，到b点有组成为C的固溶体（1）析出，继续冷却至d以下，全部凝固为固溶体（1）。

(2) 从e点开始冷却，依次析出的物质为：

熔液L \rightarrow L + (1) \rightarrow (1) \rightarrow (1) + (2)

(3) 从j点开始，则依次析出物质为：

L \rightarrow L + (1) \rightarrow (1) + (2) + L（组成为E）
 \rightarrow (1) + (2)



KNO₃-TiNO₃的相图（部分互溶且有低共熔点）

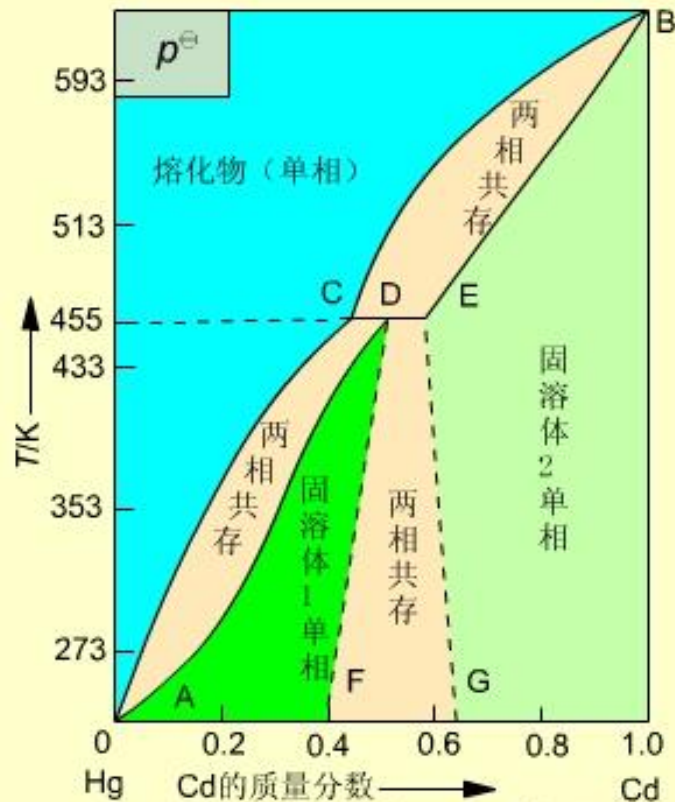
部分互溶固溶体的相图

(2) 有一转熔温度者
相图上有三个单相区：

BCA线以左，熔化物L
ADF区，固溶体 (1)
BEG以右，固溶体 (2)

有三个两相区

BCE	L + (2)
ACD	L + (1)
FDEG	(1) + (2)



Hg-Cd的相图 (组分在固态部分互溶, 并有一转溶温度)

因这种平衡组成曲线实验较难测定, 故用虚线表示。

部分互溶固溶体的相图

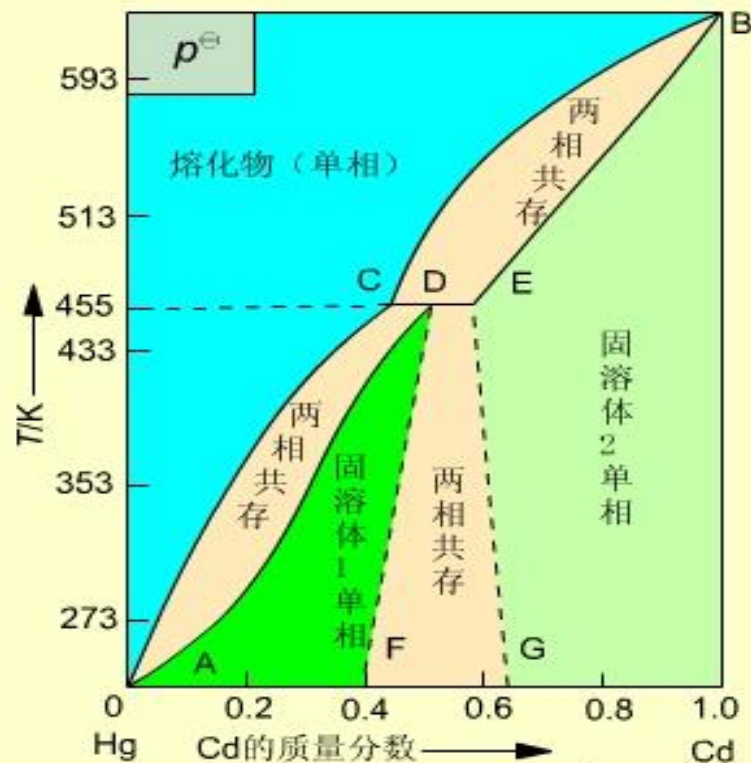
一条三相线

CDE是三相线：

- (1) 熔液（组成为C），
- (2) 固溶体（1）（组成为D）
- (3) 固溶体（2）（组成为E）

三相共存。

CDE对应的温度称为**转熔温度**，温度升到455K时，固溶体（1）消失，转化为组成为C的熔液和组成为E的固溶体（2）。

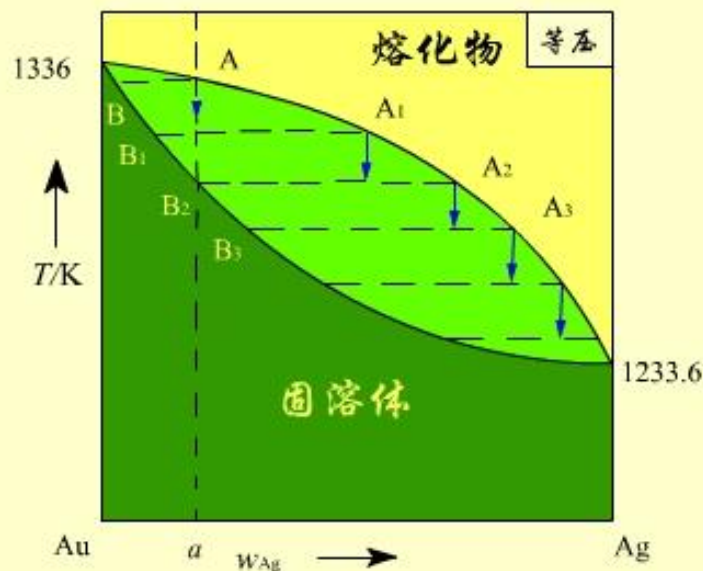


Hg-Cd的相图（组分在固态部分互溶，并有一转溶温度）

完全互溶固溶体的相图

两个组分在固态和液态时能彼此按任意比例互溶而不生成化合物，也没有低共熔点，称为**完全互溶固溶体**。Au-Ag, Cu-Ni, Co-Ni体系属于这种类型。

以Au-Ag相图为例，
梭形区之上是熔液单相区，
之下是固体溶液
（简称固溶体）单相区，
梭形区内是固-液两相共存，
上面是液相组成线，
下面是固相组成线。

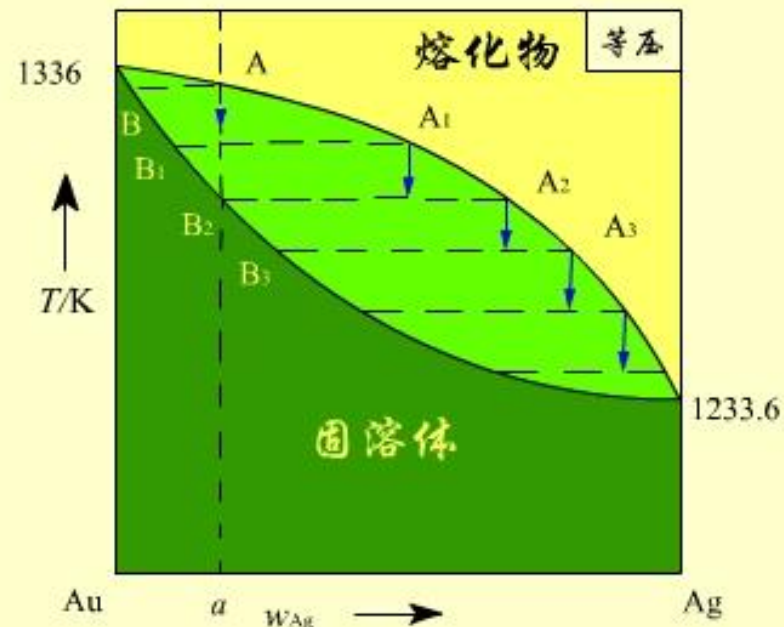


没有最高、最低点的
完全互溶固溶体的结晶过程

完全互溶固溶体的相图

当物系从A点冷却，进入两相区，析出组成为B的固溶体。因为Au的熔点比Ag高，固相中含Au较多，液相中含Ag较多。

继续冷却，液相组成沿 AA_1A_2 线变化，固相组成沿 BB_1B_2 线变化，在 B_2 点对应的温度以下，液相消失。



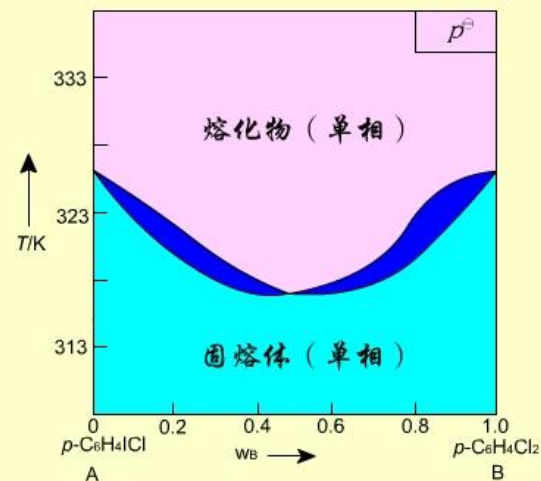
没有最高、最低点的
完全互溶固溶体的结晶过程

完全互溶固溶体的相图

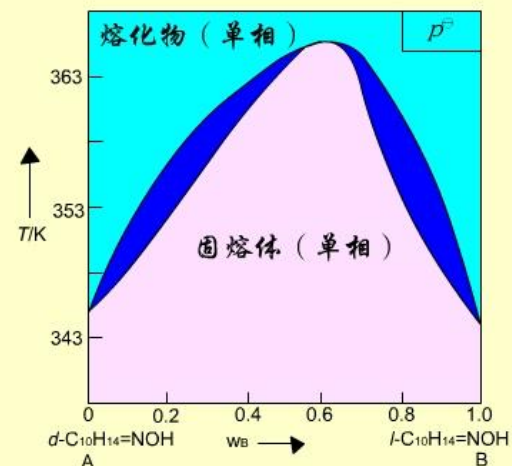
完全互溶固溶体出现最低点或最高点

当两种组分的粒子大小和晶体结构不完全相同时，它们的 T - x 图上会出现最低点或最高点。

例如： $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{KCl} - \text{KBr}$,
 $\text{Ag} - \text{Sb}$, $\text{Cu} - \text{Au}$ 等体系会出现最低点。但出现最高点的体系较少。

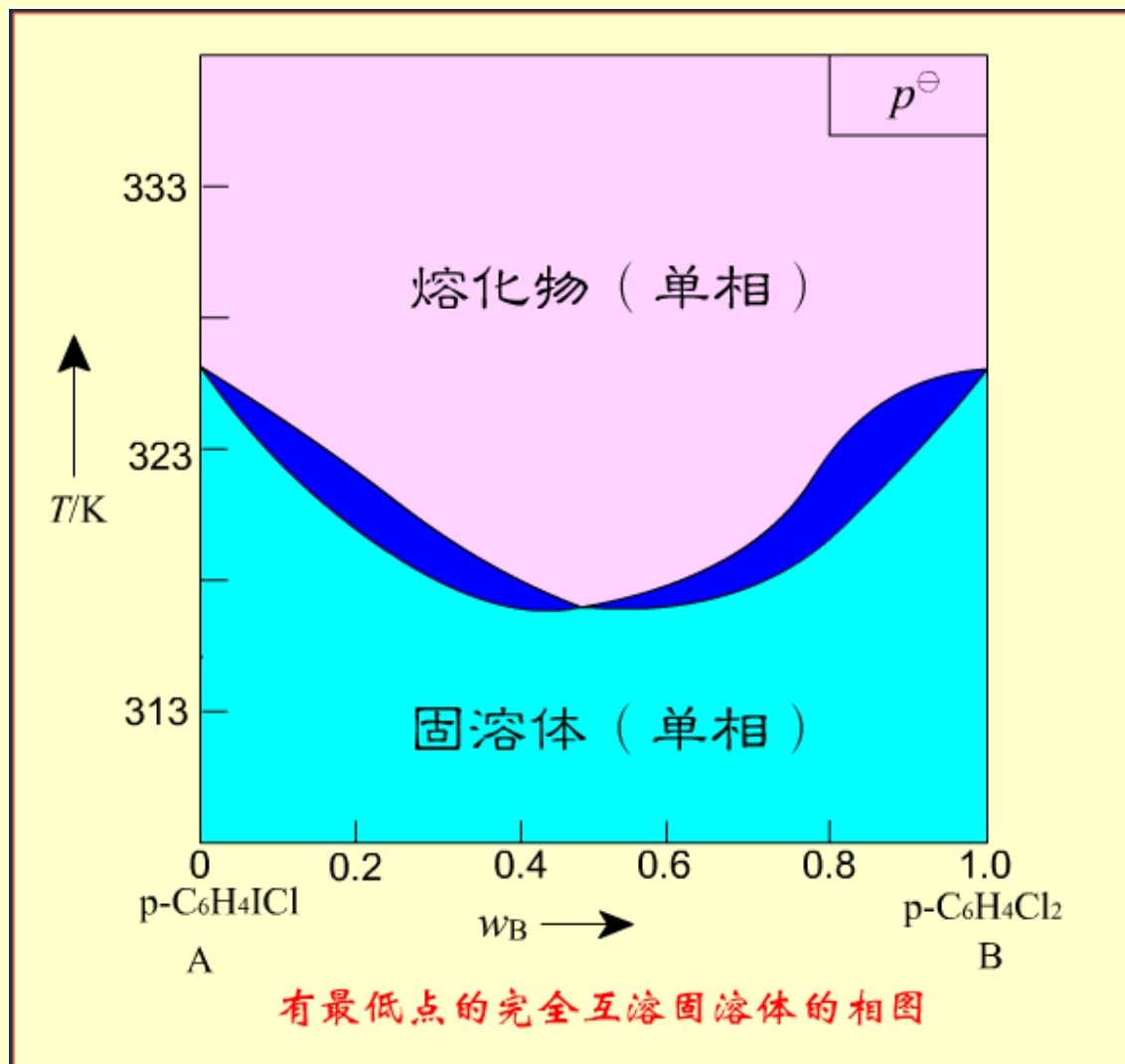


有最低点的完全互溶固溶体的相图

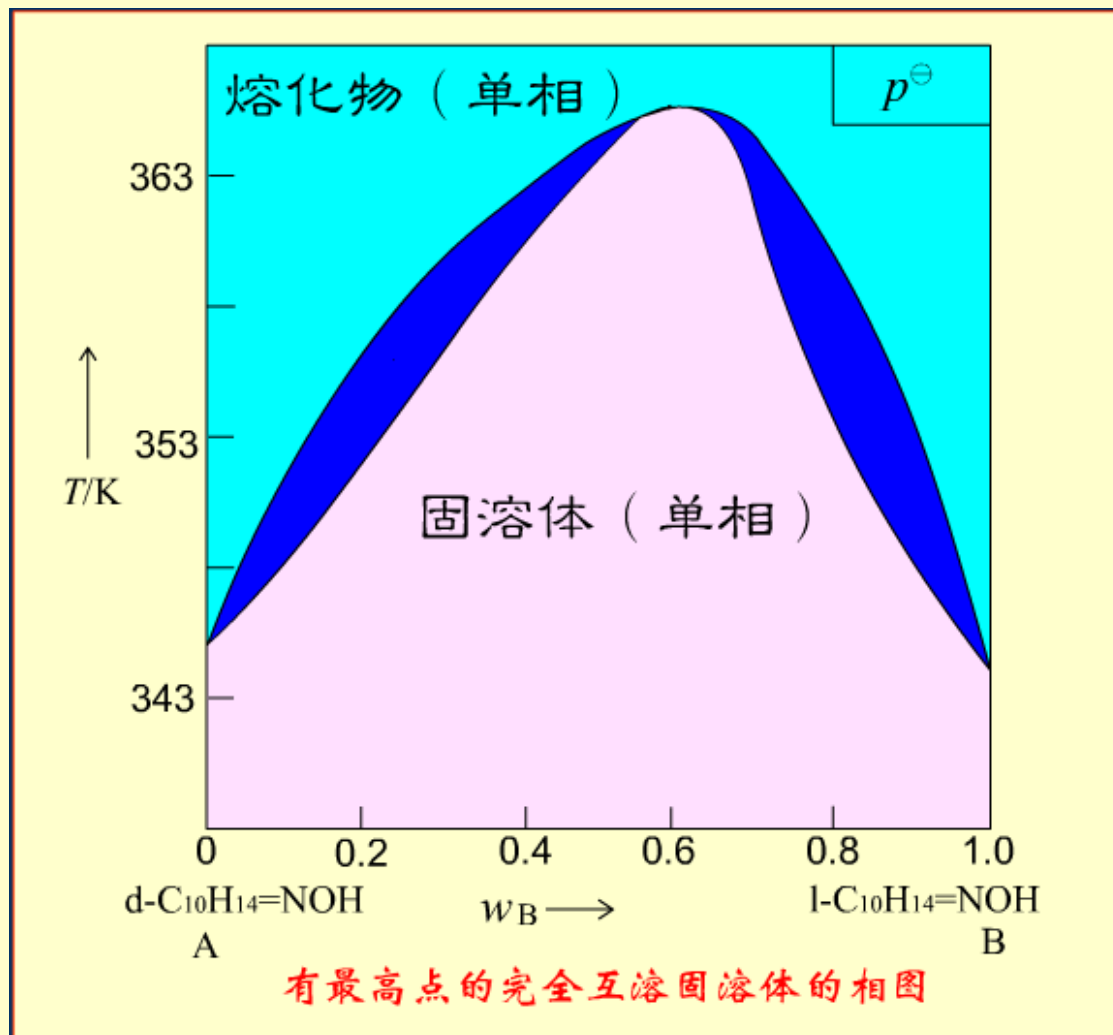


有最高点的完全互溶固溶体的相图

完全互溶固溶体的相图

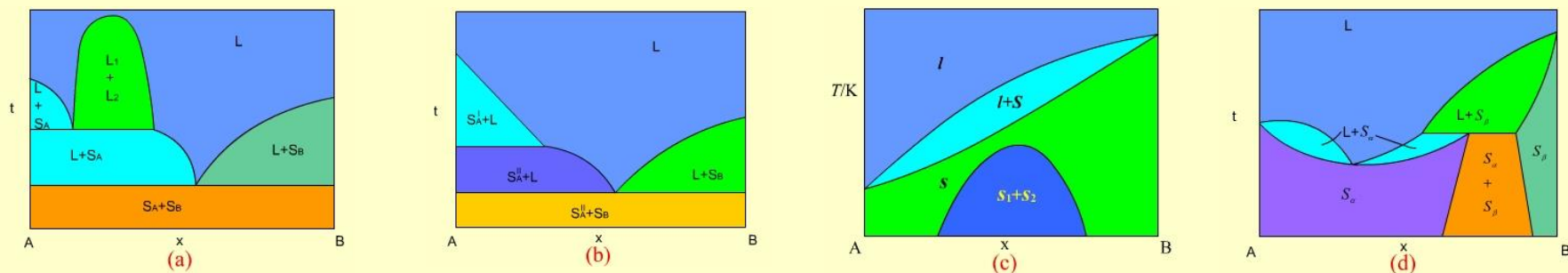


完全互溶固溶体的相图



其它常见二元相图

还有一些常见的二元相图如：



在图(a)中，有两个液相部分互溶的帽形区

在图(b)中，固体A在不同温度下有不同晶形，那水平线称为转晶线

在图(c)中，温度较低时出现两个固溶体部分互溶的帽形区，而在高温下，A和B可以完全互溶。

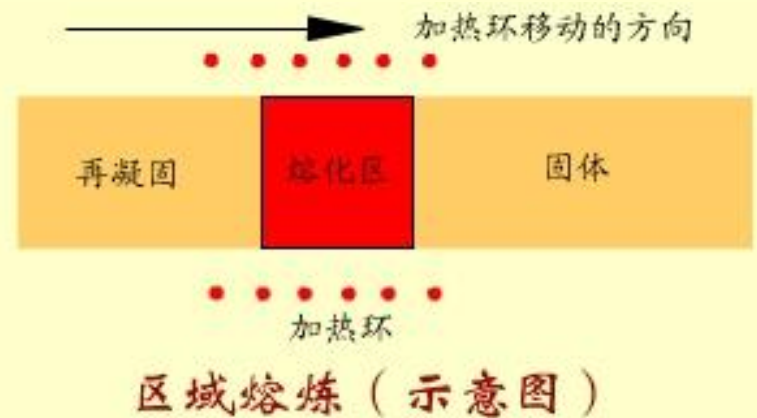
图(d)是具有转晶温度和完全互溶出现最低点的两张相图的组合。

二组分体系T-x相图有以下共同特征

1. 图中的水平线都是三相线
2. 图中垂线都表示化合物，如果是稳定化合物，垂线顶端与曲线相交，如果是不稳定化合物，垂线顶端与一水平线相交。
3. 固溶体的特征是：围成固溶体的线段中不含三相水平线。
4. 杠杆规则只能适用于两相区。

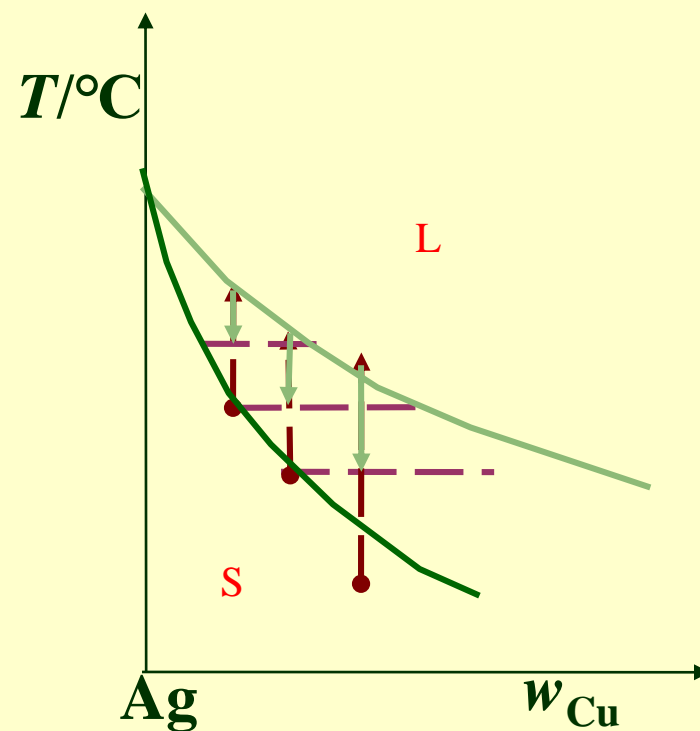
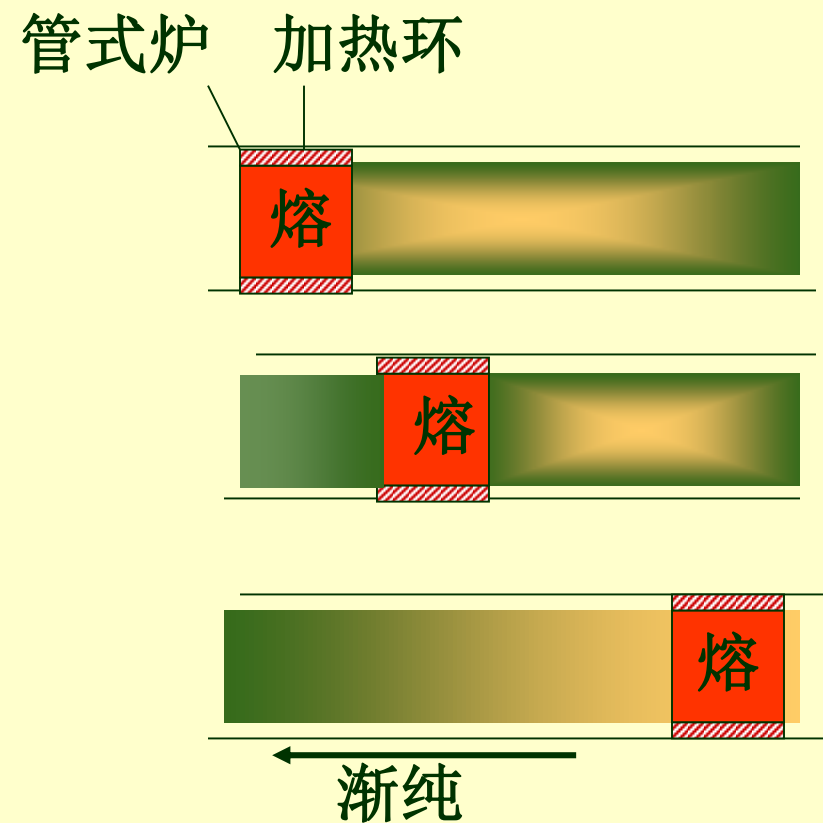
区域熔炼 (zone melting)

区域熔炼是制备高纯物质的有效方法。可以制备8个9以上的半导体材料（如硅和锗），5个9以上的有机物或将高聚物进行分级。



一般是将高频加热环套在需精炼的棒状材料的一端，使之局部熔化，加热环再缓慢向前推进，已熔部分重新凝固。由于杂质在固相和液相中的分布不等，用这种方法重复多次，杂质就会集中到一端，从而得到高纯物质。

区域熔炼法:

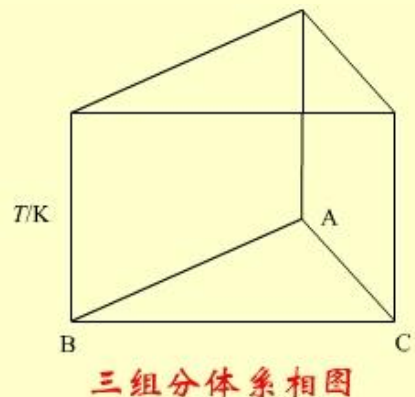


6.6 三组分体系的相图及其应用

三组分体系相图类型

因为 $C=3$, $f=3+2-\Phi$

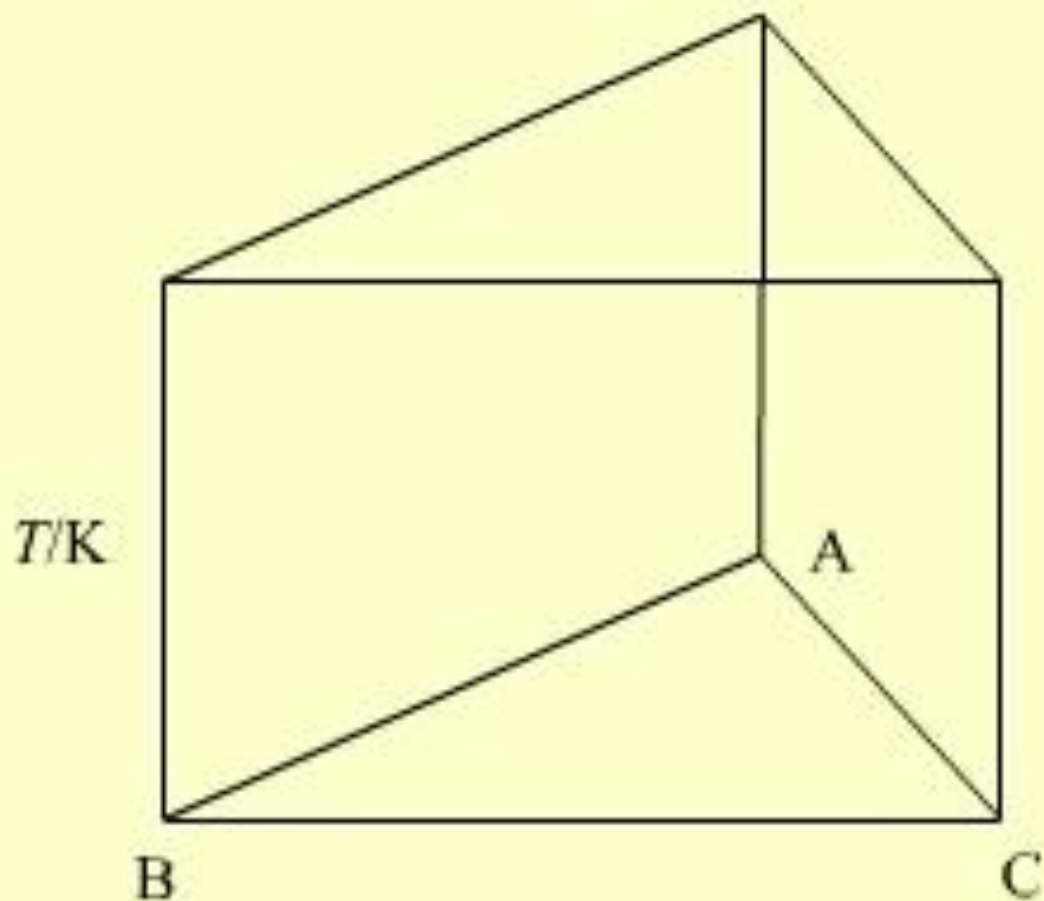
当 $\Phi=1$, $f=4$, 无法用相图表示。



当 $\Phi=1$, 恒压, $f^*=3$ (或恒温, $f^*=3$) , 用正三棱柱体表示, 底面正三角形表示组成, 柱高表示温度或压力。

当 $\Phi=1$, 且恒温又恒压, $f^{**}=2$, 可用平面图形表示。常用等边三角形坐标表示法, 两个自由度均为组成变化。

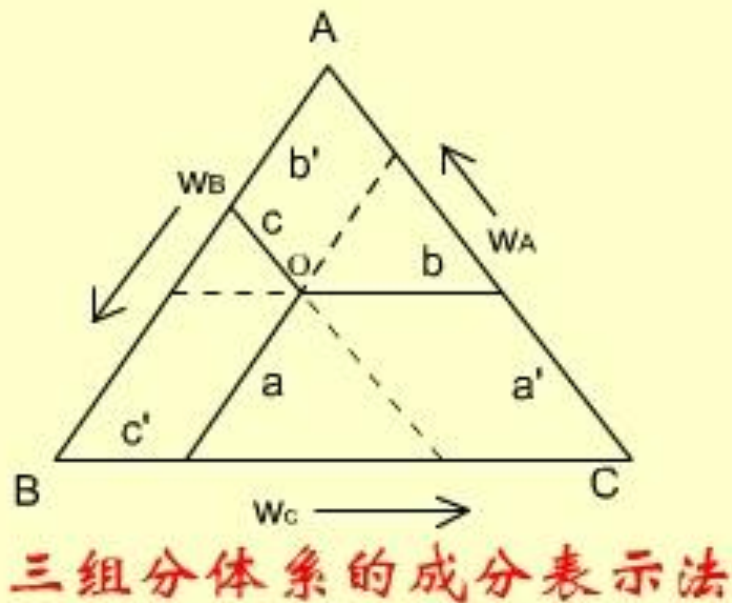
三组分体系的相图及其应用



三组分体系相图

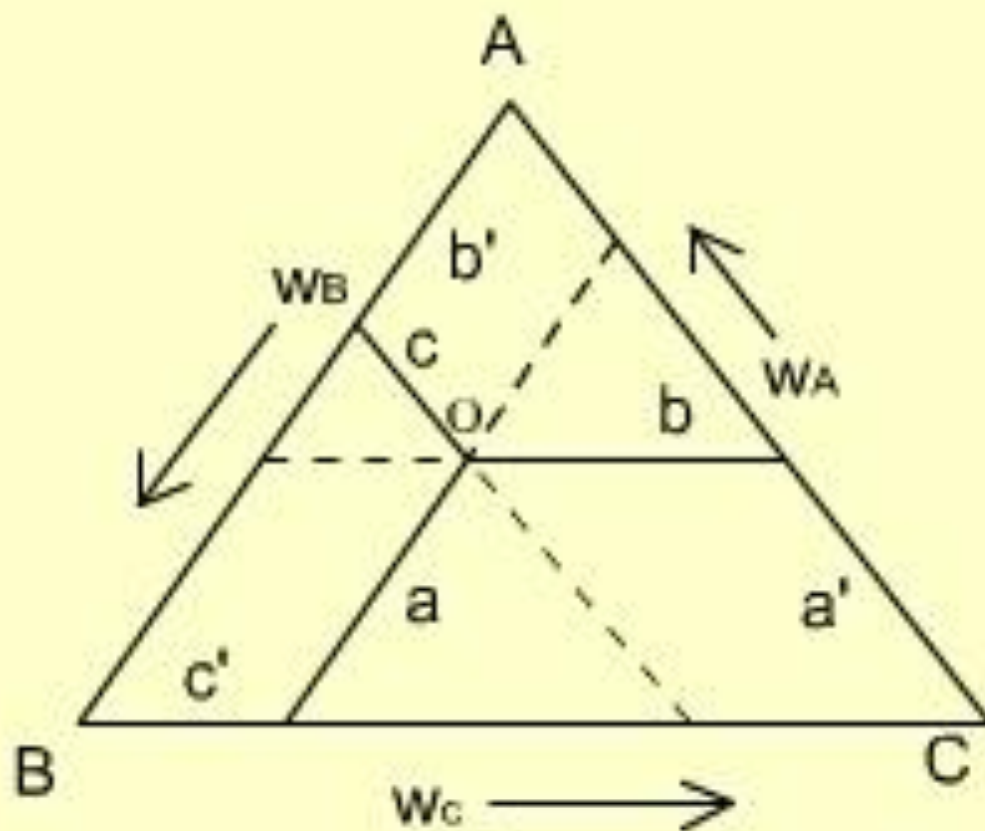
等边三角形坐标

在等边三角形上，沿反时针方向标出三个顶点，三个顶点表示纯组分A，B和C，三条边上的点表示相应两个组分的质量分数。三角形内任一点都代表三组分体系。



通过三角形内任一点O，引平行于各边的平行线，在各边上的截距就代表对应顶点组分的含量，即 a' 代表A在O中的含量，同理 b' ， c' 分别代表B和C在O点代表的物系中的含量。显然 $a' + b' + c' = a + b + c = 1$

等边三角形坐标



三组分体系的成分表示法

等边三角形表示法的特点：

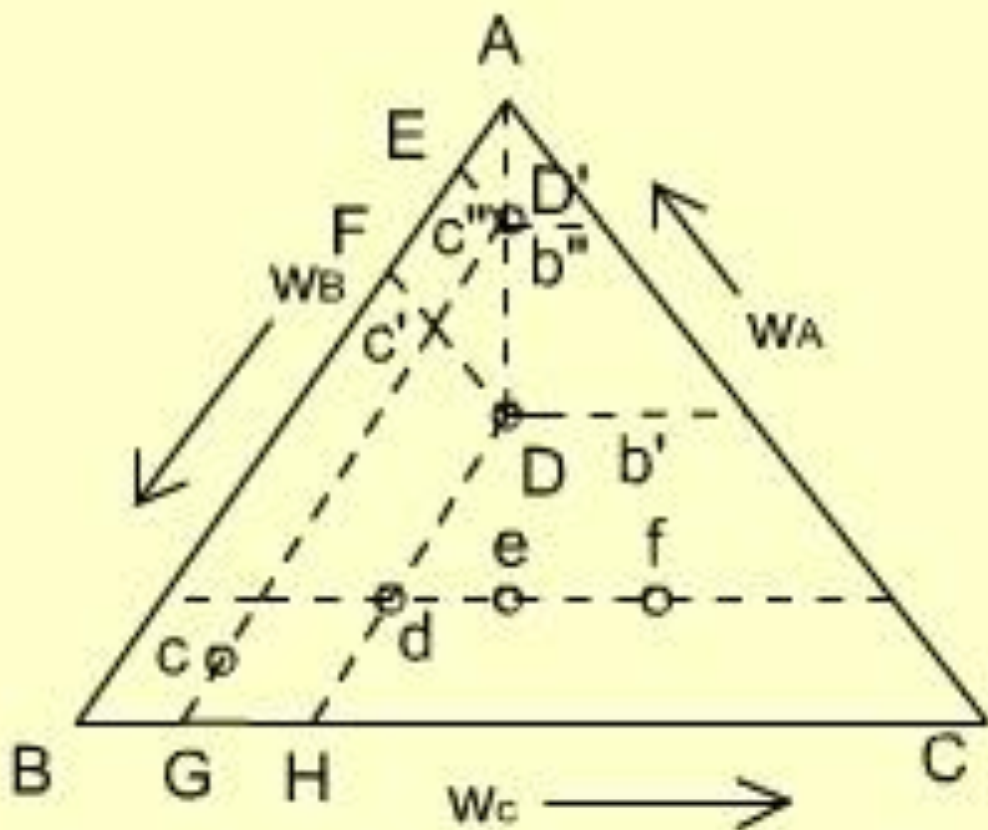
(1) 在平行于底边的任意一条线上，所有代表物系的点中，含顶角组分的质量分数相等。例如，d, e, f 物系点，含A的质量分数相同。



(2) 在通过顶点的任一条线上，其余两组分之比相等。例如，AD线上， $\frac{c''}{b''} = \frac{c'}{b'}$

(3) 通过顶点的任一条线上，离顶点越近，代表顶点组分的含量越多；越远，含量越少。例如，AD线上，D'中含A多，D中含A少。

等边三角形表示法的特点：



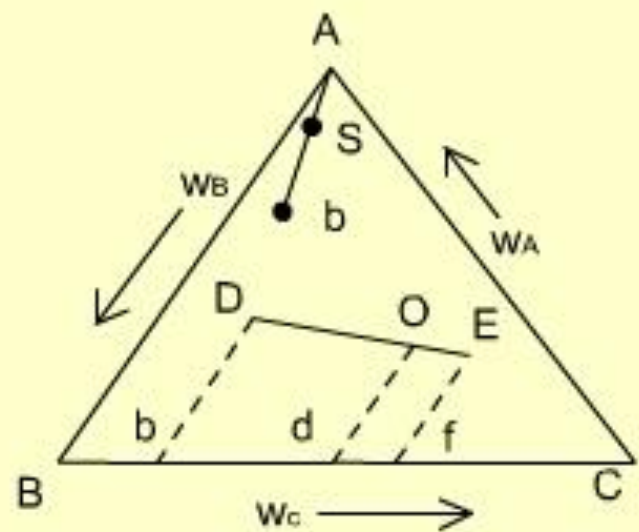
三组分体系组成表示法

等边三角形表示法的特点：

(4) 如果代表两个三个组分体系的D点和E点，混合成新体系的物系点O必定落在DE连线上。哪个物系含量多，O点就靠近那个物系点。

O点的位置可用杠杆规则求算。用 m_D, m_E 分别代表D和E的质量，则有：

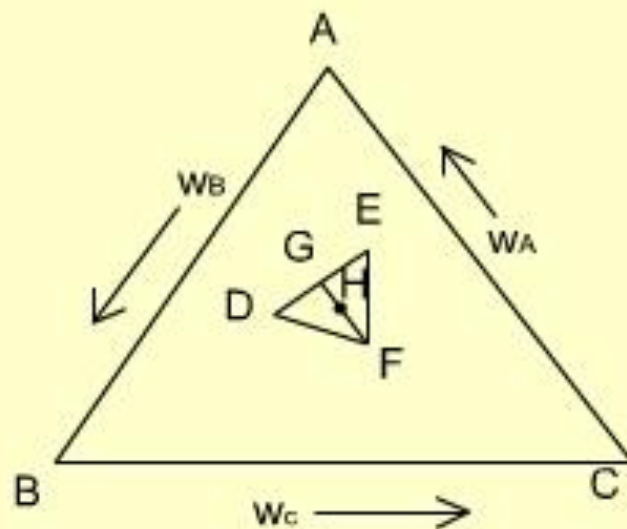
$$m_D \cdot OD = m_E \cdot OE$$



三组分体系的杠杆规则

等边三角形表示法的特点：

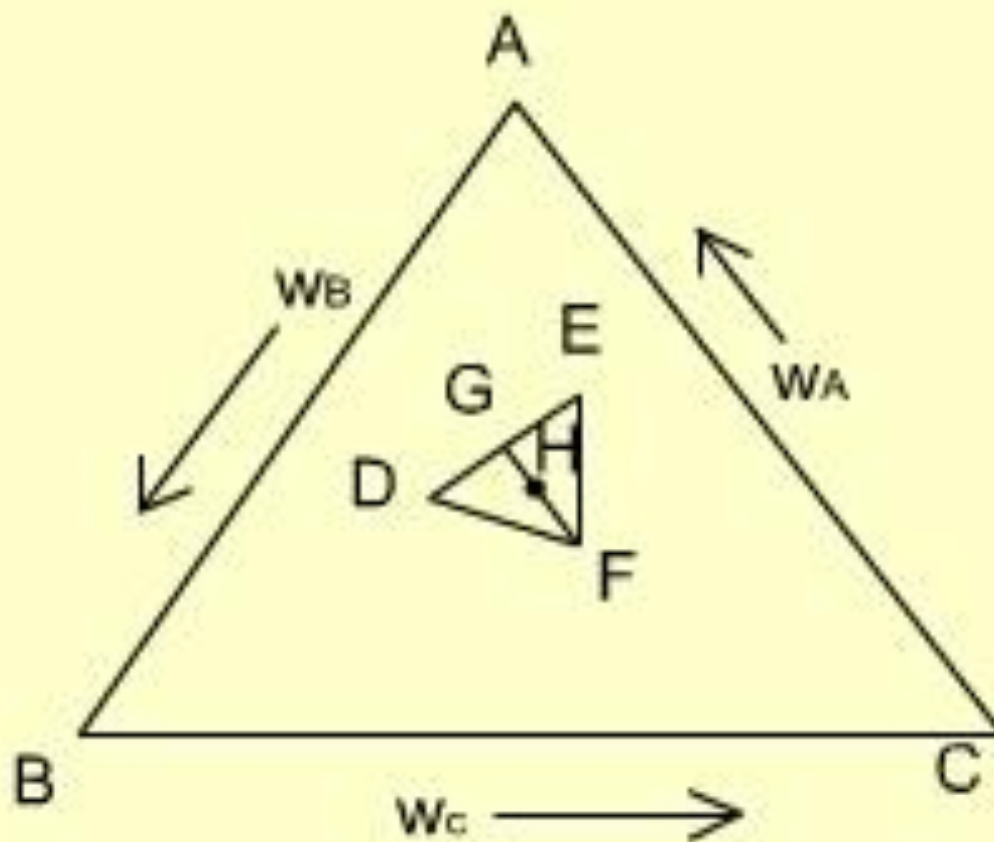
(5) 由三个三组分体系D, E, F混合而成的新体系的物系点，落在这三点组成三角形的重心位置，即H点。



三组分体系的重心规则

先用杠杆规则求出D, E混合后新体系的物系点G，再用杠杆规则求G, F混合后的新体系物系点H，H即为DEF的重心。

等边三角形表示法的特点：



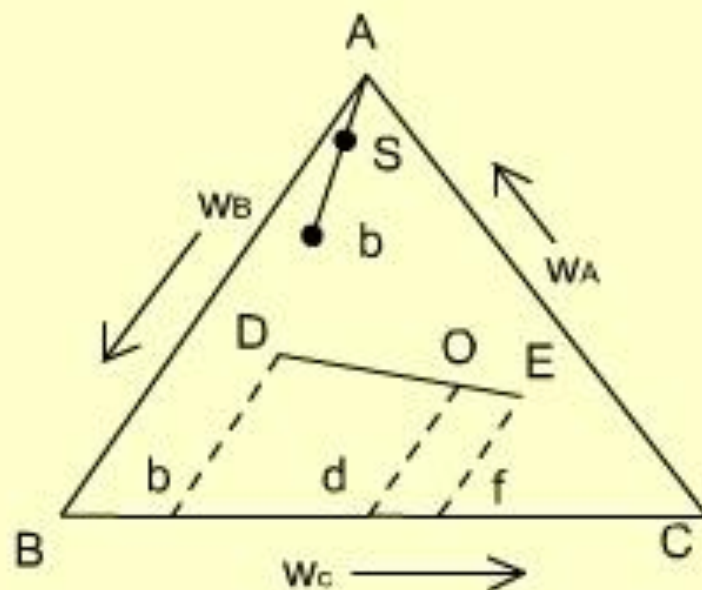
三组分体系的重心规则

等边三角形表示法的特点：

(6) 设S为三组分液相体系，当S中析出A组分，剩余液相组成沿AS延长线变化，设到达b。析出A的质量可以用杠杆规则求算：

$$m_A \cdot AS = m_B \cdot bS$$

若在 b 中加入A组分，物系点向顶点A移动。

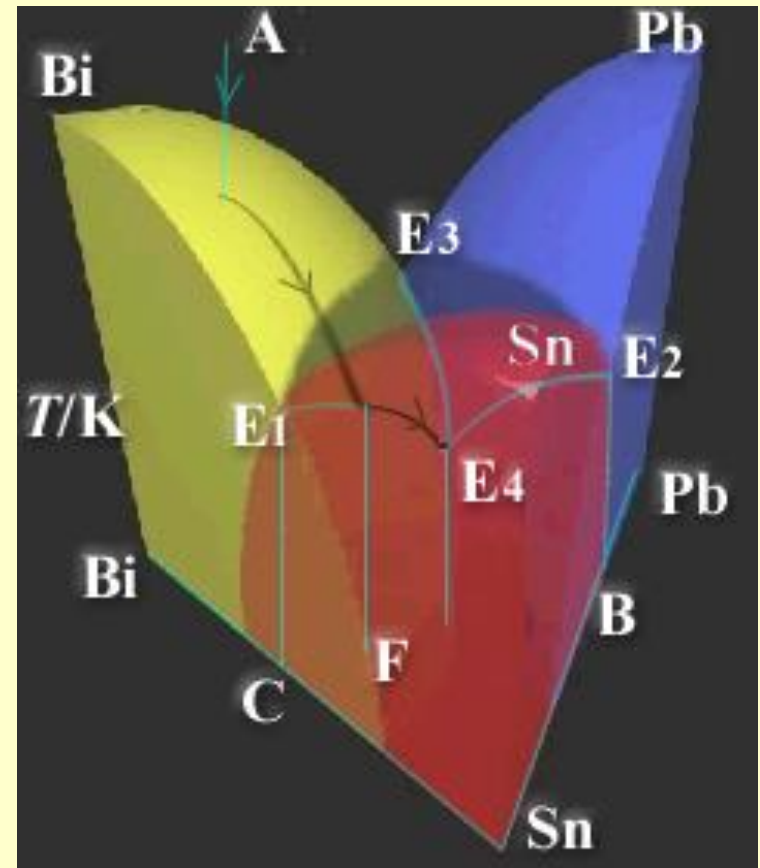


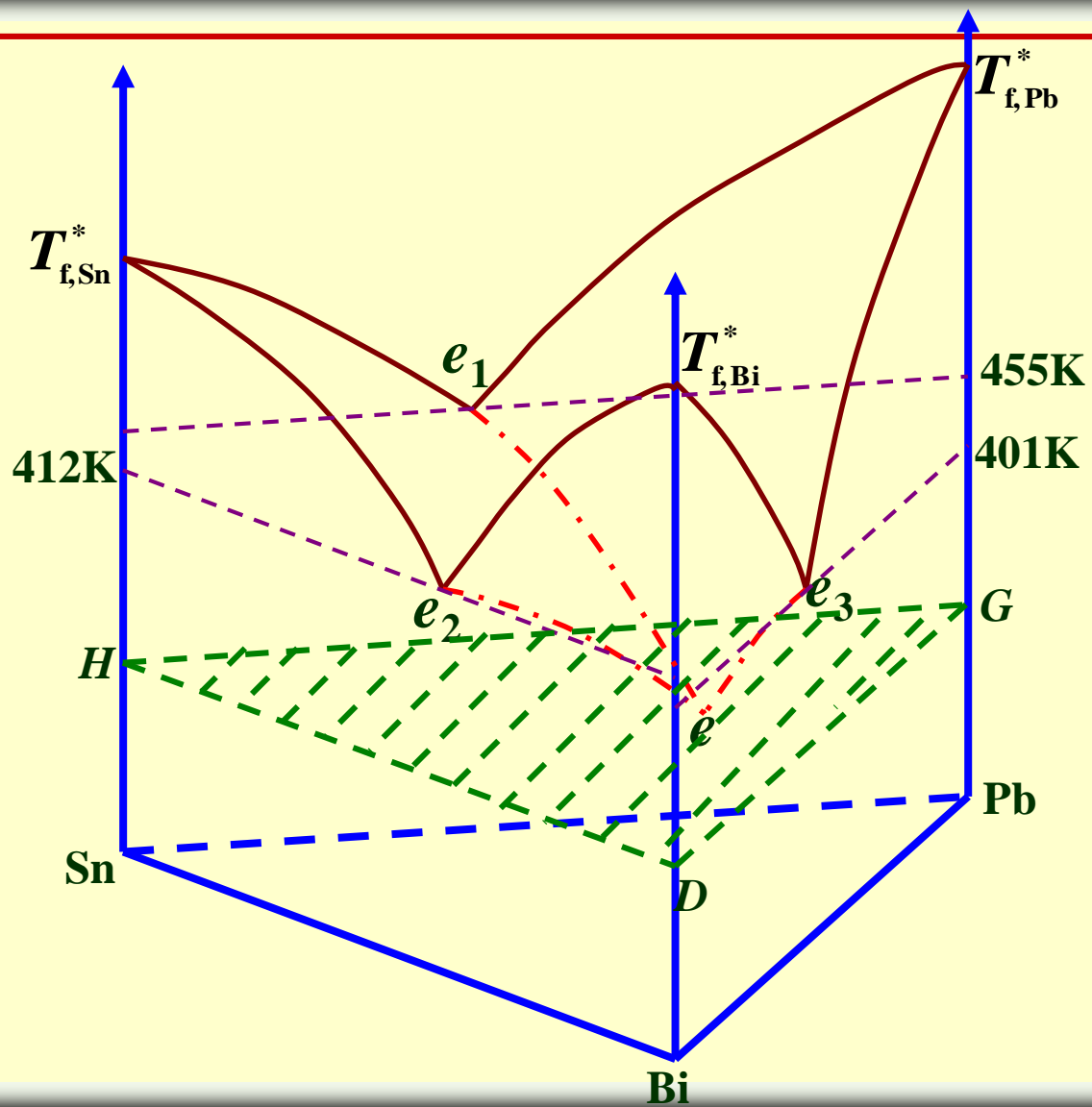
三组分体系的杠杆规则

三组分低共熔相图

金属Sn、Bi和Pb彼此可形成三个二元低共熔相图，它们的低共熔点分别为 E_1 , E_3 和 E_2 ，低共熔点在底边组成线上的位置分别为C，D和B。

将平面图向中间折拢，使代表组成的三个底边Sn-Bi，Bi-Pb和Pb-Sn组成正三角形，就得到了三维的正三棱柱形的三组分低共熔相图，纵坐标为温度。



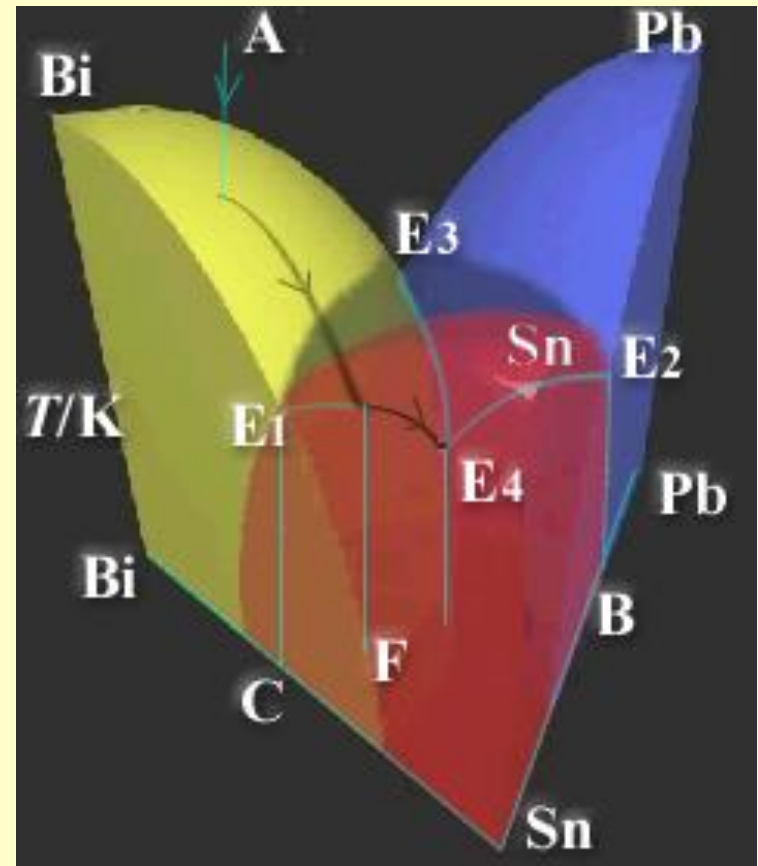


三组分低共熔相图

一个单相区 在花冠状曲面的上方是熔液单相区；

三个两相区 在三个曲面上是熔液与对应顶点物的固体两相共存区；

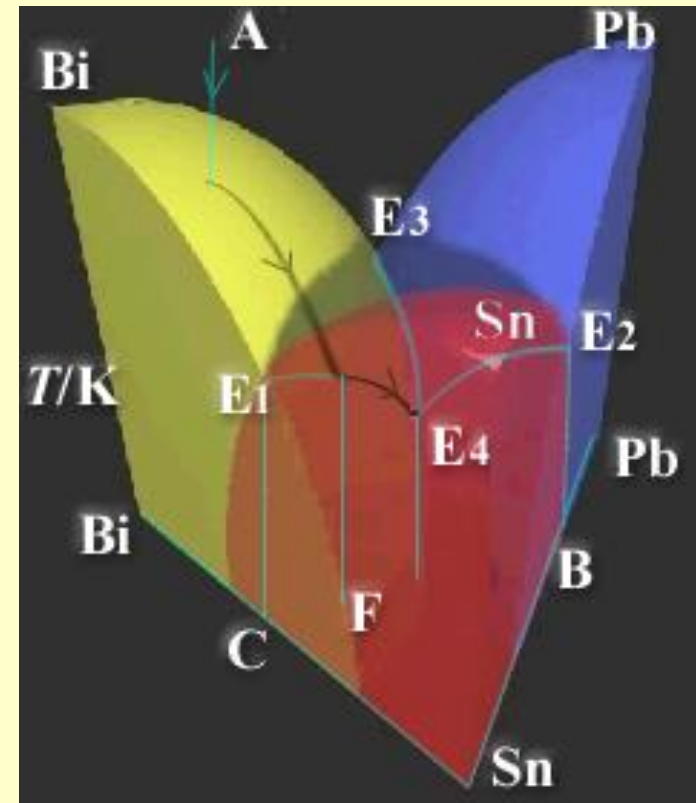
三个三相共存点 在每个低共熔点 E_1 , E_2 , E_3 处，是三相共存。



三组分低共熔相图

如果在 E_2 点处加入Bi，低共熔点还会继续下降，到达 E_4 时有金属Bi析出（在 E_3 中加Sn， E_1 中加Pb都有类似的情况）。

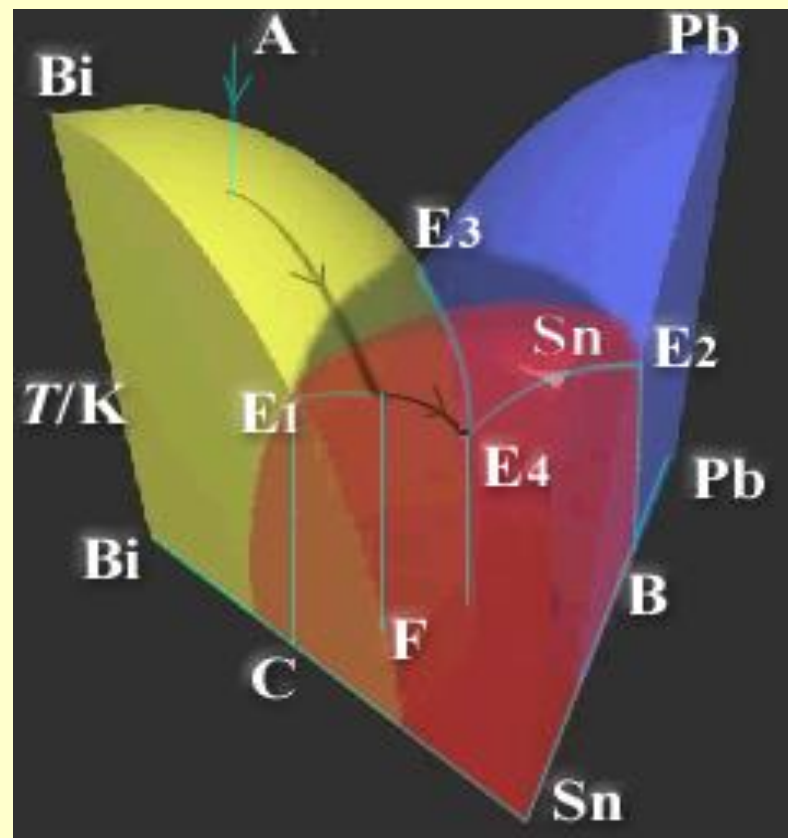
一个四相点 E_4 是Sn(s), Pb(s), Bi(s)和组成为 E_4 的熔液四相共存，是四相点，这时 $f^* = 0$ ， E_4 的位置在定压下有定值。温度再降低，液相消失，三固体共存。



三组分低共熔体系的步冷轨迹

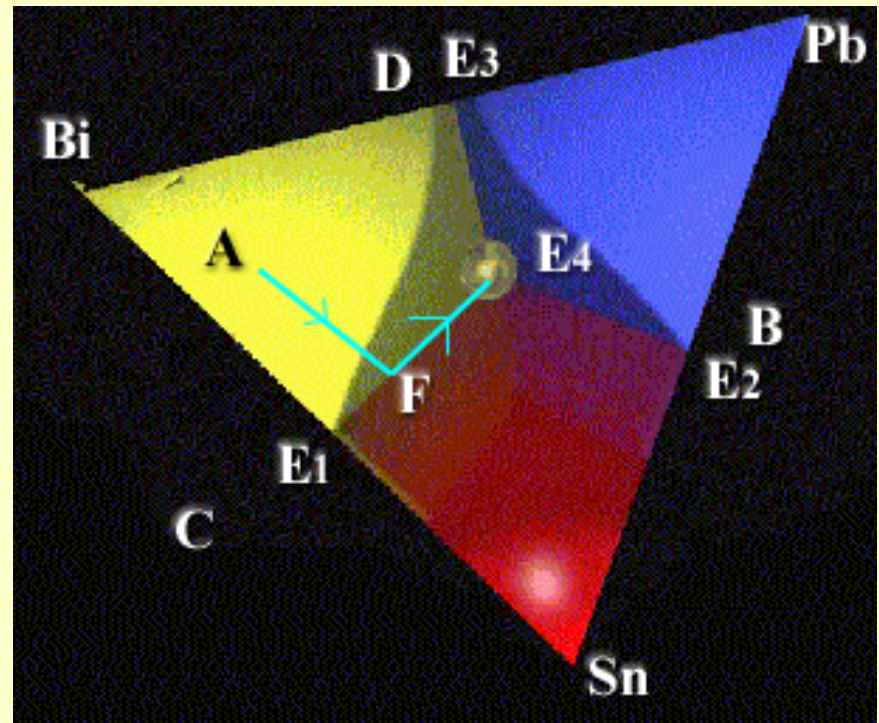
当组成为A的熔液冷却，与 $\text{Bi}E_1E_4E_3$ 曲面相交时，有 Bi(s) 析出， Sn 与 Pb 的相对比例不变，物系点向 E_1E_4 线方向移动。

当与 E_1E_4 线相交时，即 F 点， Sn(s) 析出，物系点向 E_4 移动。到达 E_4 时， Pb(s) 也析出，这时四相共存。再冷却，熔液消失，三固体共存。



三组分低共熔体系的步冷轨迹

用步冷轨迹在底面组成图上的投影，可以更清楚地看出组成为A的熔化物在冷却过程中的组成变化。



在Bi-A线及其延长线上，Sn(s)与Pb(s)量的比例不变，离Bi顶点越远，含Bi越少。

本章重点难点

- (1) 重点掌握相律，并学会利用相律分析相图。
- (2) 掌握杠杆规则，能够写出三相线的反应，能够标出相图中各部分的平衡相区，学会利用步冷曲线制作相图，能够从相图分析冷却过程中相转变的过程。
- (3) 熟悉几种基本的单组分和两组分相图类型，掌握相图的应用，比如精馏、区域熔炼。
- (4) 了解三组分相图的表示方法。