

第六章 相平衡

教学基本要求

- 理解相律的意义、推导，掌握其应用。
- 掌握单组分系统、二组分气-液平衡系统和二组分凝聚系统典型相图的分析和应用。
- 掌握用杠杆规则进行分析与计算。
- 了解由实验数据绘制简单相图的方法。

第六章 相平衡

§ 6-1 相律

§ 6-2 单组分系统相图

§ 6-3 二组分系统理想液态混合物的气—液平衡相图

§ 6-4 二组分真实液态混合物的气—液平衡相图

* § 6-5 精馏原理

§ 6-6 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统气液平衡图

§ 6-7 二组分固态不互溶系统液—固平衡相图

§ 6-8 生成化合物的二组分凝聚系统相图

§ 6-9 二组分固态互溶系统液—固平衡相图

* § 6-10 三组分系统液-液平衡相图

* § 6-11 二级相变简介

第六章 相平衡

相平衡原理

—化工生产中单元操作(蒸馏、结晶等) 的理论基础

—在冶金、材料、采矿、地质等生产中也必不可少

相平衡研究内容:

表达相平衡系统的状态如何随其组成、温度、压力等而变化

两种方法:

数学公式——如克拉佩龙方程、拉乌尔定律等等

相图——直观

本章主要介绍相律和一些基本的相图，以及如何由实验数据绘制相图、如何应用相图等等。

§ 6-1 相律

1. 基本概念

相律是**Gibbs** 1876年由热力学原理导出，用于确定相平衡系统中能够独立改变的变量个数

(1) 相和相数

相—系统中物理性质和化学性质完全相同的均匀部分

相数—系统内相的数目，用 P 表示



有两个固相，一个气相，总相数 $P = 3$

1. 基本概念

(2) 自由度和自由度

自由度是指维持系统相数不变情况下，可以独立改变的变量（如温度、压力、组成等），其个数为自由度，用 F 表示。

纯水气、液两相平衡系统： $F = 1$

变量： T, p 但 $p = f(T)$

任意组成的二组分盐水溶液与水蒸气两相平衡系统： $F = 2$

变量： T, p, x 但 $p = f(T, x)$

固体盐、盐的饱和水溶液与水蒸气三相平衡： $F = 1$

变量： T, p, x 但 $x = f(T), p = f(T)$

2. 相律

相律：确定系统的自由度数

$$\begin{aligned}\text{自由度数} &= \text{总变量数} - \text{非独立变量数} \\ &= \text{总变量数} - \text{关联变量的方程式}\end{aligned}$$

总变量数：包括温度、压力及组成

S 种物质分布于 P 个相中的每一相

一相中有 S 个组成变量

P 个相中共有 PS 个组成变量

系统总的变量数为： $PS+2$

2. 相律

方程式数:

每一相中组成变量间 $\sum x_B = 1$

P 个相中共有 P 个关联组成的方程

平衡时每种物质在各相中的化学势相等, 即

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

... ..

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

每一种物质, 化学势相等的方程式数= $P-1$

S 种物质, 化学势相等的方程式数= $S(P-1)$

2. 相律

若存在 R 个独立的化学平衡反应，每一个反应 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$

R 个独立平衡反应对应 R 个方程式

若还有 R' 个独立的限制条件

则系统中关联变量的方程式个数为：

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

相律:

自由度 = 总变量数 - 关联变量的方程式

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

令 $C = (S - R - R')$ C 为组分数

$$F = C - P + 2$$

—— Gibbs相律

3.相律说明

(1) 推导时，假设每一相中 S 种物质均存在，实际情况与此不符也成立：某一相中若不存在某物质时，组成变量少一个，化学势方程式也减少一个。

(2) 相律中的 2 表示系统整体的温度、压力皆相同。与此条件不符的系统，如渗透系统，则需修正补充。

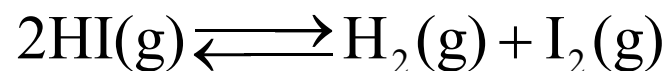
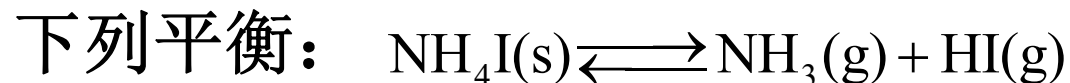
(3) 相律中的 2 表示只考虑温度、压力对系统相平衡的影响，但也需考虑其它因素（如电场、磁场、重力场等）对系统相平衡的影响时，相律的形式应为

$$F = C - P + n$$

(4) 对于大气压力下凝聚系统，压力影响很小，相律的形式为 $F = C - P + 1$

例.

在一个密闭抽空的容器中有过量的 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ ，同时存在



求此系统的自由度

解：系统三个平衡反应中，只有两个是独立的，故 $R = 2$

四种气体的分压力间存在如下定量关系

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HI}} + 2p_{\text{H}_2} \\ p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} \end{array} \right\} \Rightarrow R' = 2$$

$$F = C - P + 2 = (S - R - R') - P + 2 = (5 - 2 - 2) - 2 + 2 = 1$$

§ 6-2 单组分系统相图

单组分系统不涉及组成，要描述其状态只需 T 、 p 两个变量

单组分系统的相图 $p-T$ 图

1. 相律分析

$$\left. \begin{array}{l} F = C - P + 2 \\ = 3 - P \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{lll} P = 1 & F = 2 & \text{双变量系统 面} \\ P = 2 & F = 1 & \text{单变量系统 线} \\ P = 3 & F = 0 & \text{无变量系统 点 (三相点)} \end{array} \right.$$

2.水的相图

水中常压情况下，存在g、l、s三相

双变量系统 $F = 2$	单变量系统 $F = 1$	无变量系统 $F = 0$
冰 水 水蒸气	冰 \rightleftharpoons 水 冰 \rightleftharpoons 水蒸气 水 \rightleftharpoons 水蒸气	$\begin{array}{ccc} \text{水} & \rightleftharpoons & \text{水蒸气} \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ & \text{冰} & \end{array}$

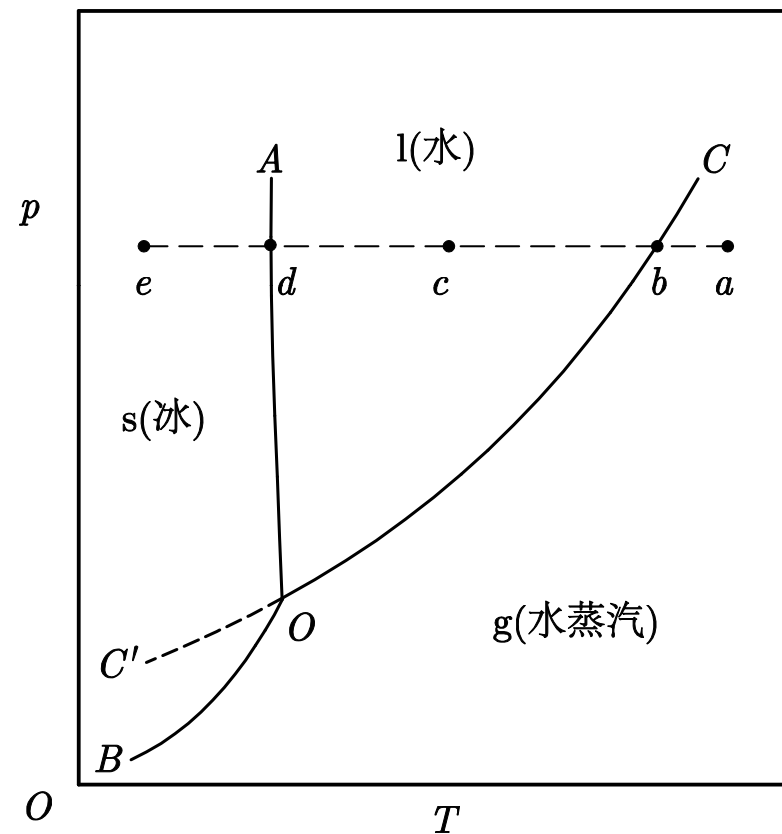
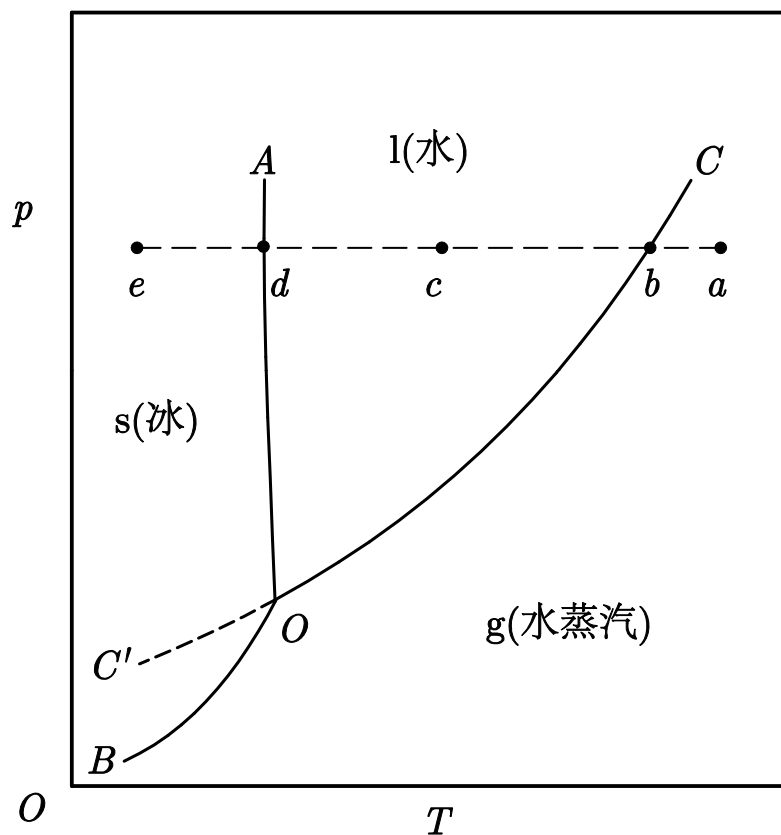


表6.2.1 水的相平衡数据

温度 $t/^{\circ}\text{C}$	系统的饱和蒸气压 p/kPa		平衡压力 p/kPa 冰 \rightleftharpoons 水
	水 \rightleftharpoons 水蒸气	冰 \rightleftharpoons 水蒸气	
-20	0.126	0.103	193.5×10^3
-15	0.191	0.165	156.0×10^3
-10	0.289	0.260	110.4×10^3
-5	0.422	0.414	59.8×10^3
0.01	0.610	0.610	0.610
20	2.338		
40	7.376		
100	101.325		
200	1554.4		
374	22066		

水的相图



线: $F = 1$

OA : 冰的熔点曲线

斜率 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_s^l H_m}{T \Delta_s^l V_m} < 0$

OB : 冰的饱和蒸气压曲线

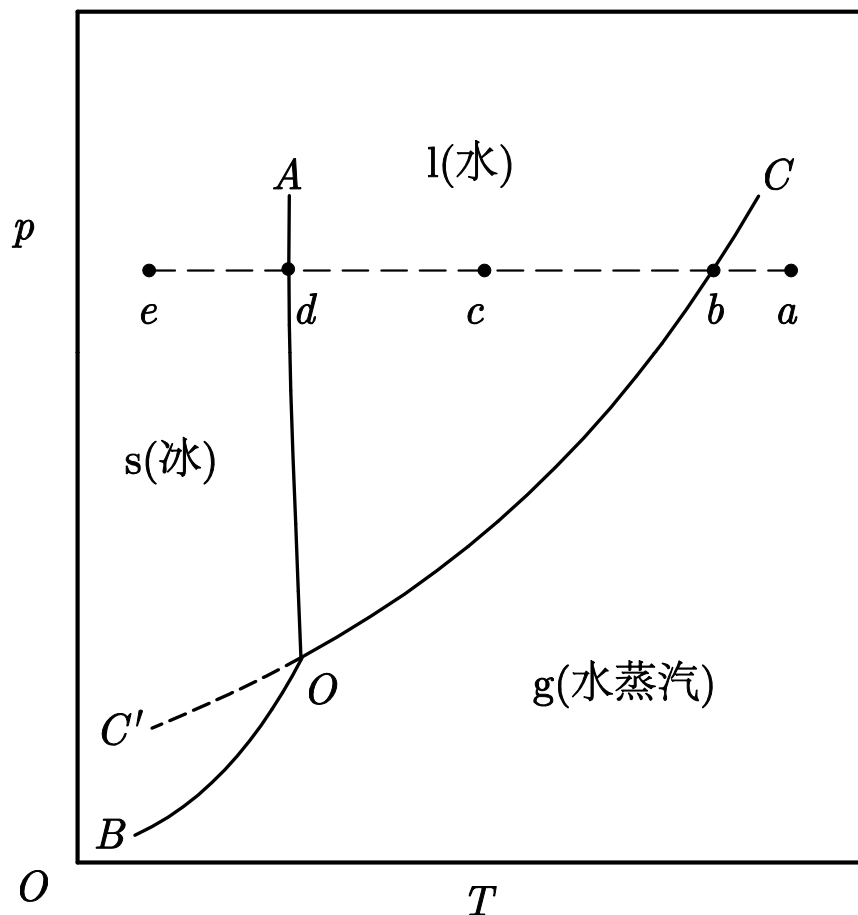
斜率 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_s^g H_m}{T \Delta_s^g V_m} > 0$

OC : 水的饱和蒸气压曲线 (蒸发)

斜率 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_l^g V_m} > 0$

OC' : 过冷水饱和蒸气压曲线

水的相图



面: $F = 2$

三个单相区 l 、 g 、 s

点: $F = 0$

O : 三相点

(0.01°C , 0.610kPa)

三相点与冰点 0°C 差别:

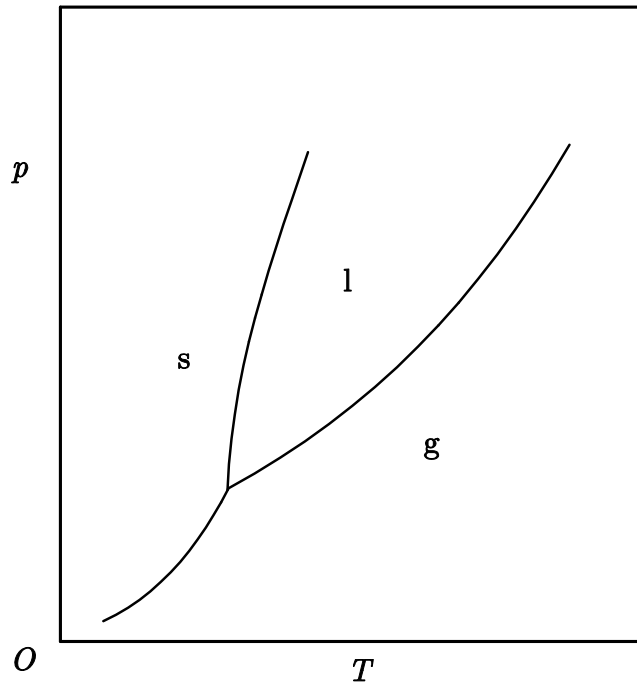
——溶解了空气, 凝固点降低

——压力因素

水的相图

说明:

- (1) 在高压下除普通的冰外, 尚有几种不同晶型的冰
- (2) 对多数物质来说, 在熔化过程中体积增大, 故熔点曲线的斜率为正值, 如 CO_2 相图



§ 6-3 二组分系统理想液态混合物的气—液平衡相图

描述二组分系统变量： T 、 p 、 x

平面图： $\begin{cases} \text{固定 } T: p-x \text{ (压力-组成图)} \\ \text{固定 } p: T-x \text{ (温度-组成图)} \end{cases}$

二组分凝聚系统： $T-x$ 图

二组分系统相图：气—液平衡相图

$\left\{ \begin{array}{l} \text{液态完全互溶系统} \\ p-x、t-x \text{图} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{理想系统} \\ \text{真实系统} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{一般正偏差} \\ \text{最大正偏差} \\ \text{一般负偏差} \\ \text{最大负偏差} \end{array} \right.$
--	---	---

液态部分互溶系统 $t-x$ 图 $\left\{ \begin{array}{l} \text{气相组成介于两液相之间} \\ \text{气相组成位于两液相同侧} \end{array} \right.$

液态完全不互溶系统 $t-x$ 图

1. 理想液态混合物系统压力—组成图

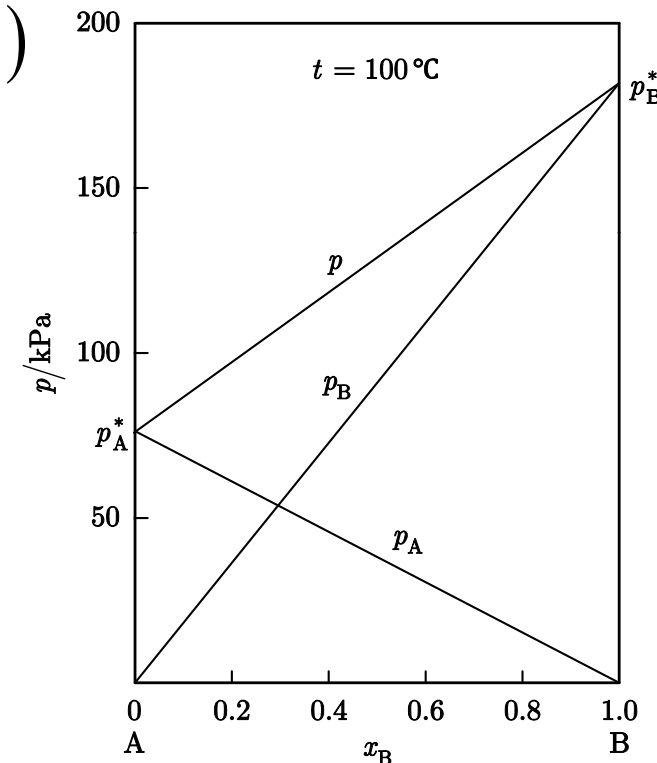
A、B形成理想液态混合物：分压符合Raoult定律

A组分分压： $p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B)$

B组分分压： $p_B = p_B^* x_B$

气相总压：
$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B \\ &= p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B \\ &= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B \end{aligned}$$

——均成直线关系



液相线： 气相总压 p 与液相组成 x 之间的关系曲线

气相线：总压 p 与气相组成 y 之间的关系曲线

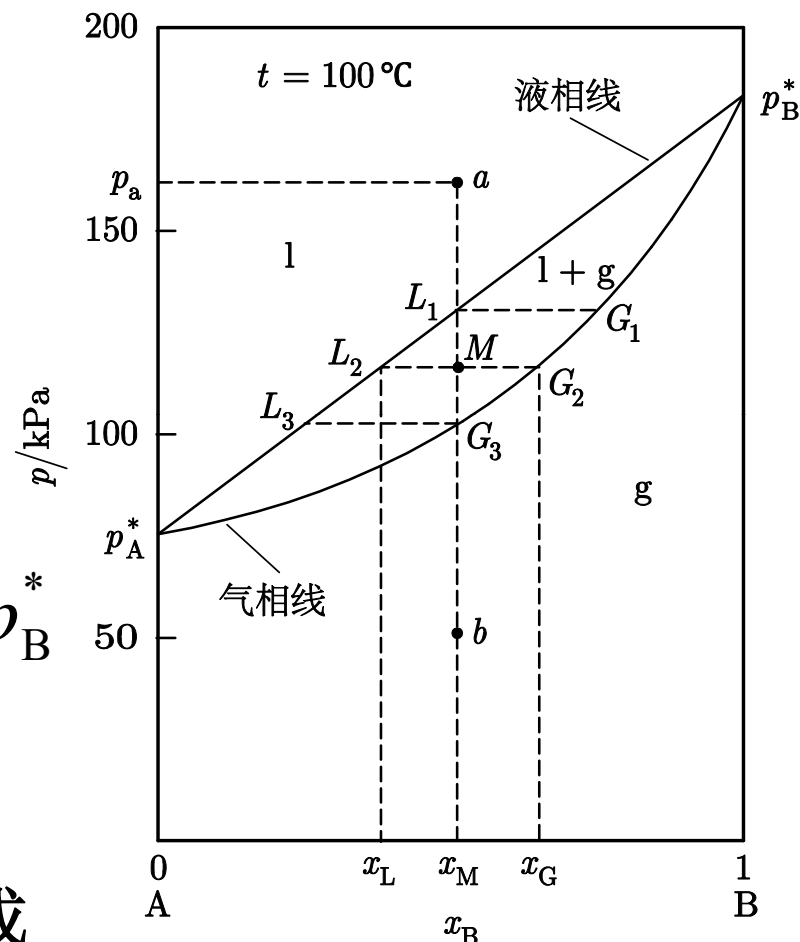
$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* (1 - x_B)}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B}$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B}$$

甲苯(A)—苯(B)系统： $p_A^* < p < p_B^*$

对易挥发组分苯B： $y_B > x_B$

——易挥发组分在气相中的组成
大于它在液相中的组成



甲苯 (A) — 苯 (B) 系统

2、杠杆规则：

——确定两共存相的量

设： n_G —气相量

n_L —液相量

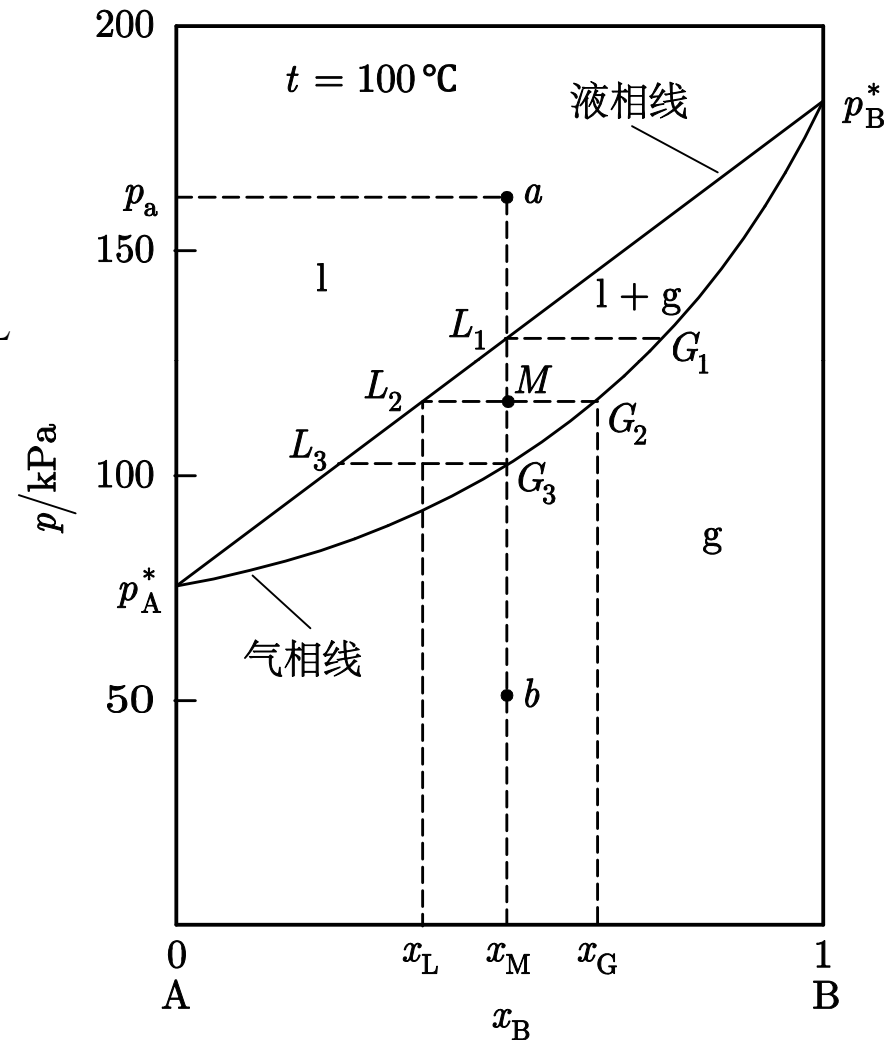
$$x_M (n_L + n_G) = n_G x_G + n_L x_L$$

整理可得：

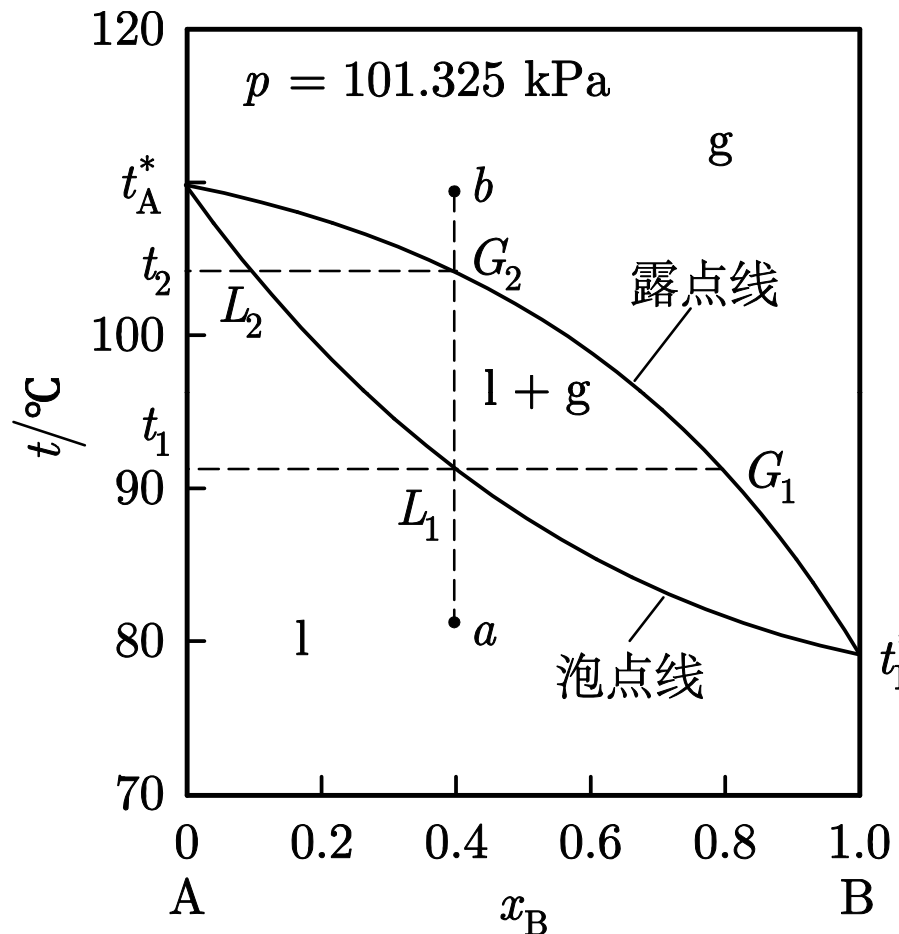
$$n_L (x_M - x_L) = n_G (x_G - x_M)$$

$$\text{即： } n_L \overline{L_2 M} = n_G \overline{M G_2}$$

——杠杆规则



3. 理想液态混合物系统温度—组成图



甲苯 (**A**) — 苯 (**B**) 系统

某温度下气液平衡时 x'_B 、 y'_B 计算

$$101.325 \text{ kPa} = p_A^* (1 - x'_B) + p_B^* x'_B$$

$$= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x'_B$$

$$\begin{cases} x'_B = \frac{101.325 \text{ kPa} - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} \\ y'_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x'_B}{101.325 \text{ kPa}} \end{cases}$$

泡点线 露点线

杠杆规则也适用于 $t \sim x$ 图

§ 6-4 二组分真实液态混合物的气液平衡相图

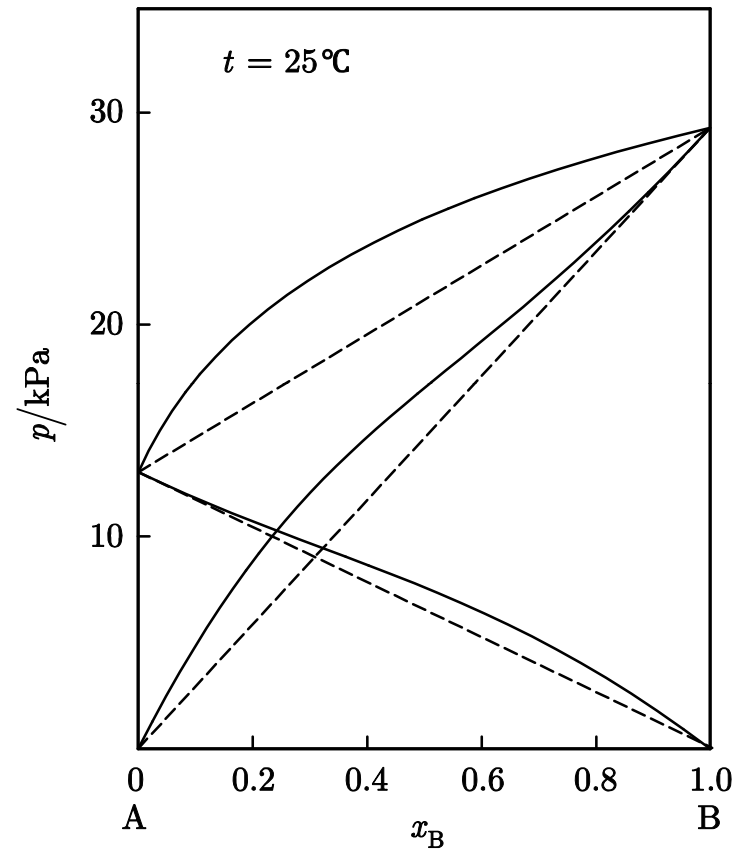
真实液态混合物往往对拉乌尔定律产生偏差,
按 $p \sim x$ 图可将偏差分为四类:

- 一般正偏差
- 一般负偏差
- 最大正偏差
- 最大负偏差

1. 压力—组成图

(1) 一般正偏差系统

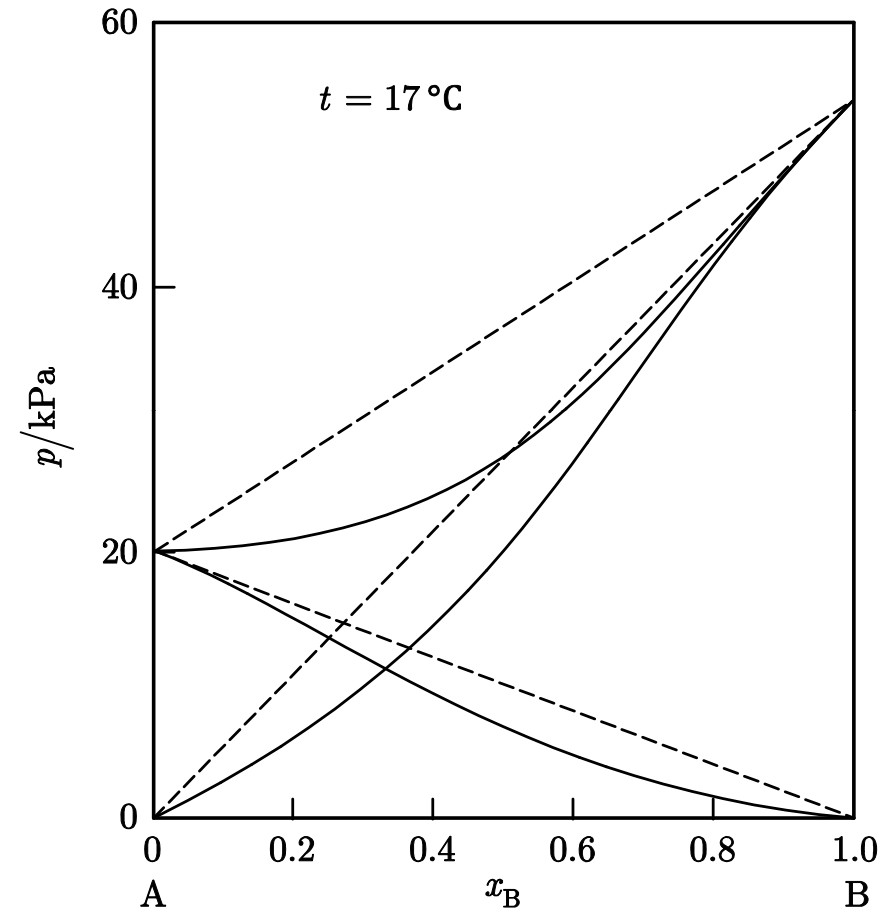
$$\begin{cases} p_{\text{实际}} > p_{\text{理想}} \\ p_{\text{难挥发}}^* < p_{\text{实际}} < p_{\text{易挥发}}^* \\ (0 < x < 1) \end{cases}$$



苯(A)—丙酮(B)系统

(2) 一般负偏差系统

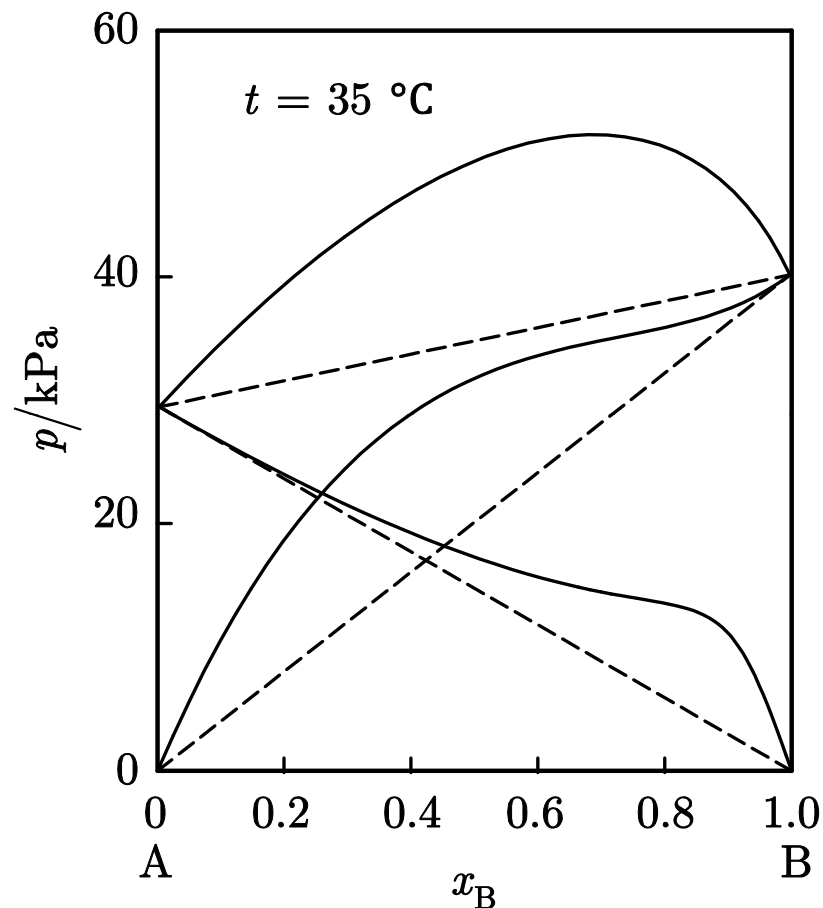
$$\begin{cases} p_{\text{实际}} < p_{\text{理想}} \\ p_{\text{难挥发}}^* < p_{\text{实际}} < p_{\text{易挥发}}^* \end{cases} \quad (0 < x < 1)$$



氯仿(A)—乙醚(B)系统

(3) 最大正偏差系统

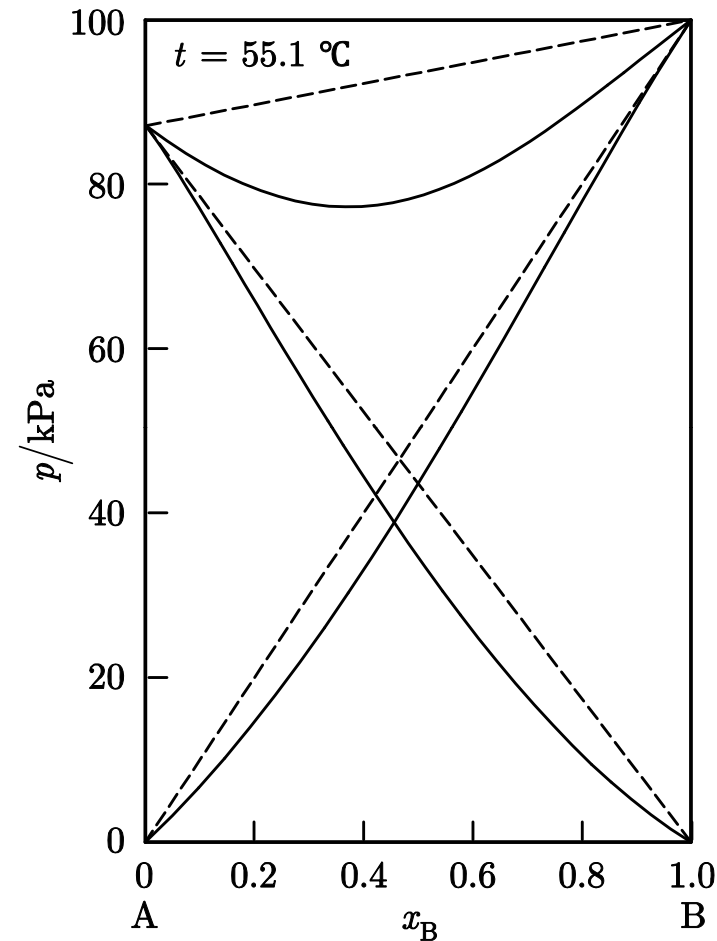
实际蒸气总压比拉乌尔定律计算的蒸气总压大，且在某一组成范围内比易挥发组分的饱和蒸气压力还大，实际蒸气总压出现最大值



甲醇(A)—氯仿(B)系统

(4) 最大负偏差系统

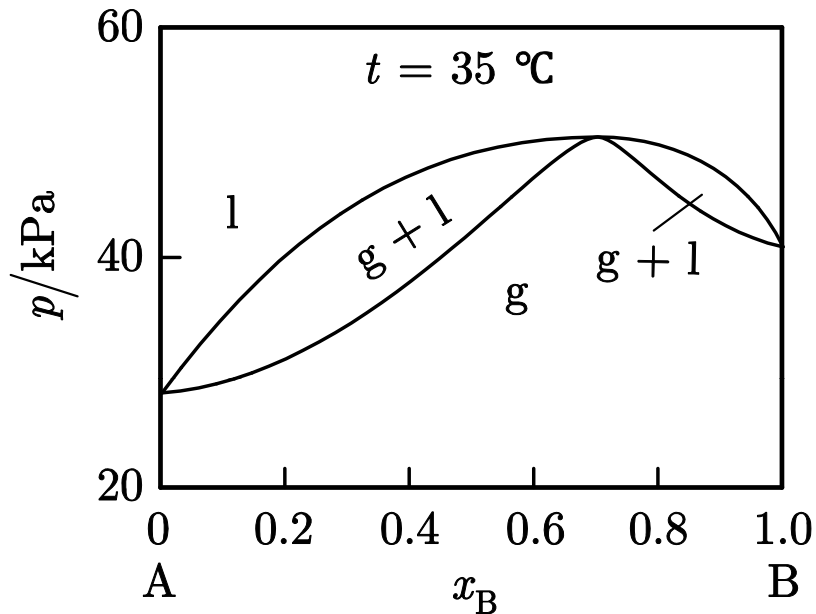
实际蒸气总压比拉乌尔定律计算的蒸气总压小，且在某一组成范围内比易挥发组分的饱和蒸气压力还小，实际蒸气总压出现最小值



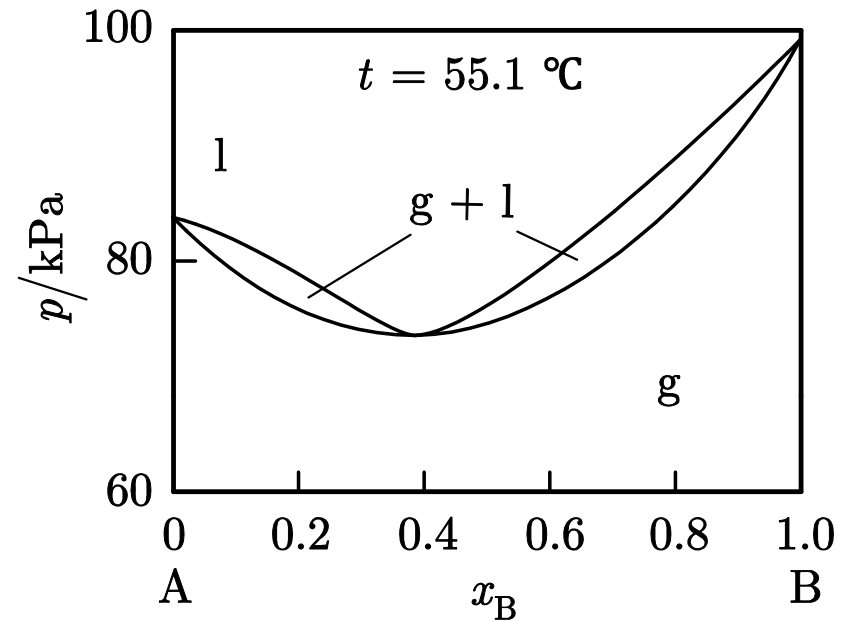
氯仿(A)—丙酮(B)系统

柯诺瓦洛夫—吉布斯（Kononov—Gibbs）定律：

去掉分压线，加上气相线：



甲醇(A)—氯仿(B)系统



氯仿(A)—丙酮(B)系统

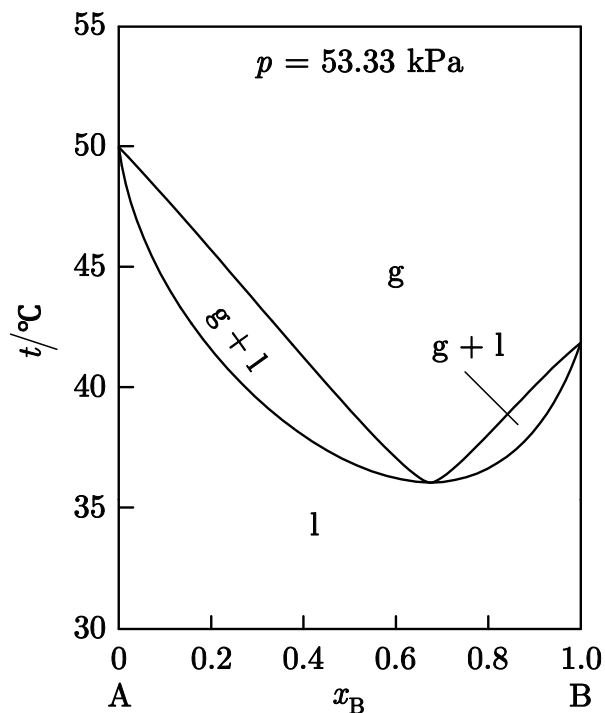
最高点：液相线和气相线相切 最低点：液相线和气相线相切

柯诺瓦洛夫—吉布斯（Kononov—Gibbs）定律：

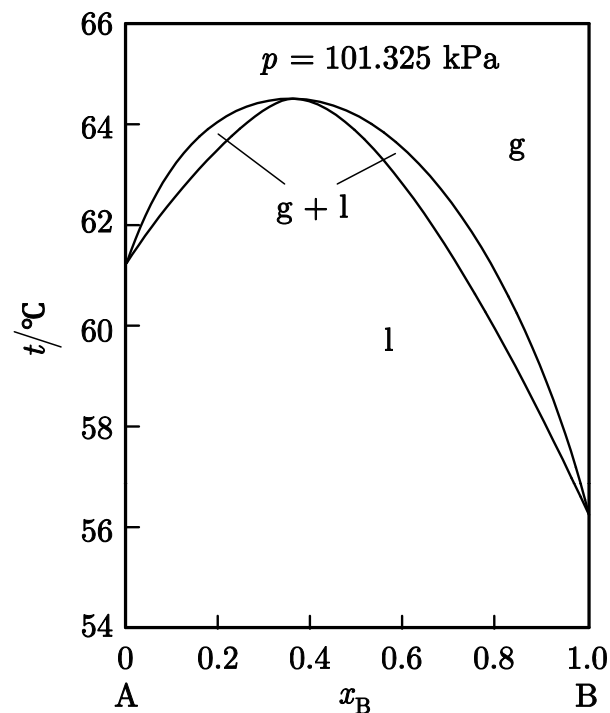
若液态混合物中增加某组分B后，蒸气总压增加，则 $y_B > x_B$

在 $p-x$ 图（或 $T-x$ 图）中的最高点或最低点上， $y_B = x_B$

2. 温度—组成图



甲醇(A)—氯仿(B)系统



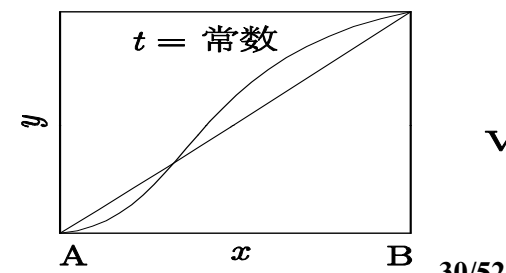
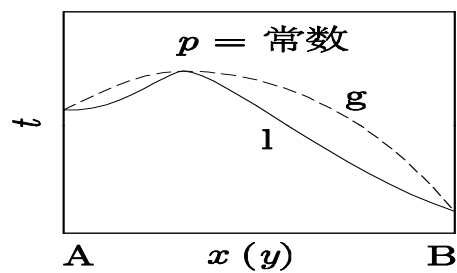
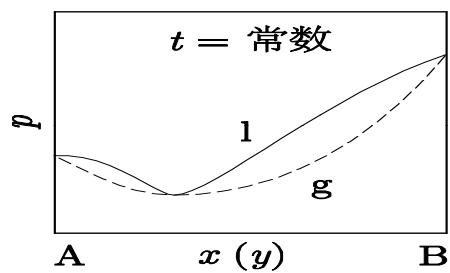
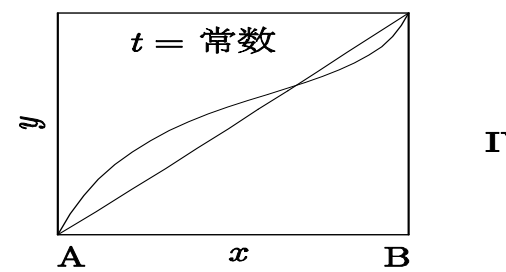
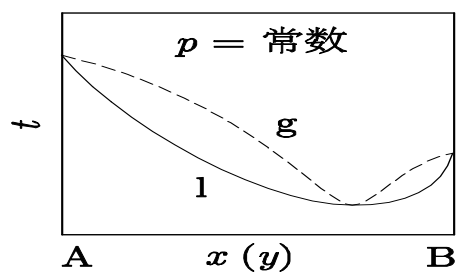
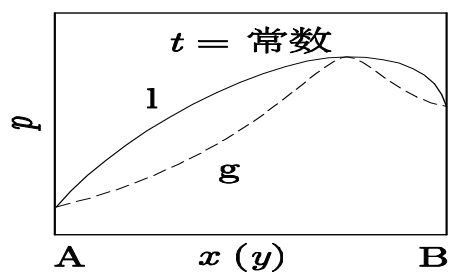
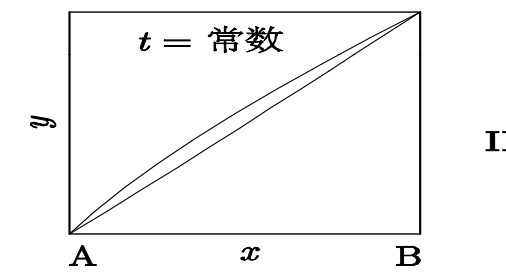
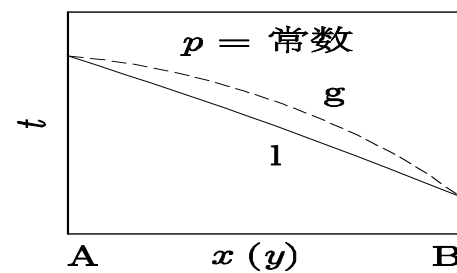
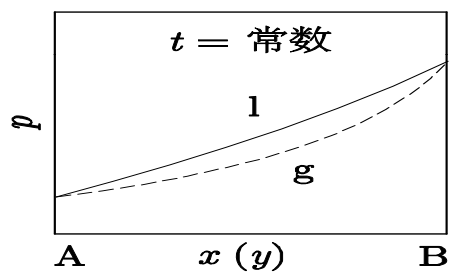
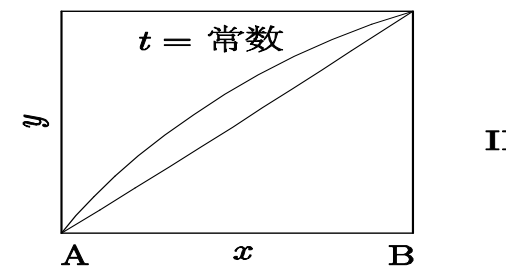
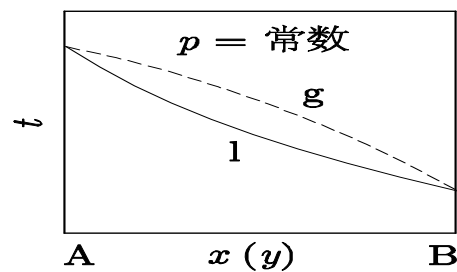
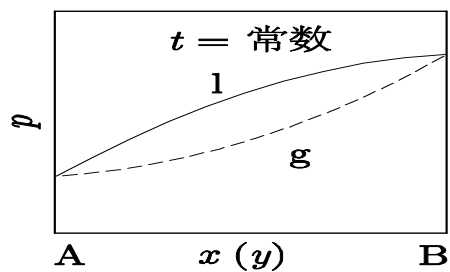
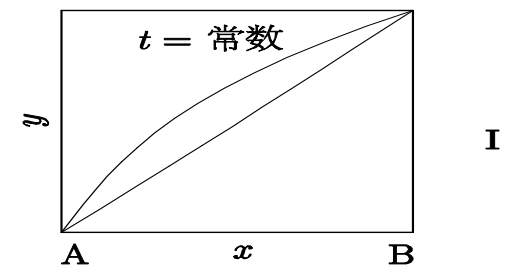
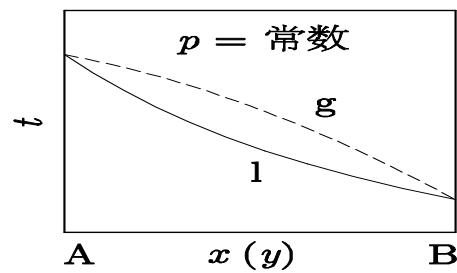
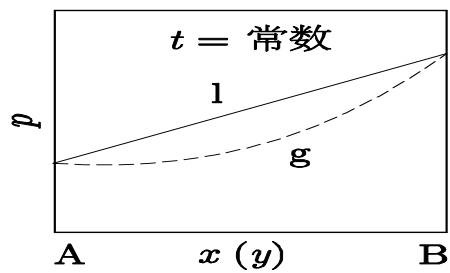
氯仿(A)—丙酮(B)系统

最大正偏差 { p - x 图上最高点
 T - x 图上最低点 ($y_B = x_B$)
 最低恒沸点→恒沸混合物

最大负偏差 { p - x 图上最低点
 T - x 图上最高点 ($y_B = x_B$)
 最高恒沸点→恒沸混合物

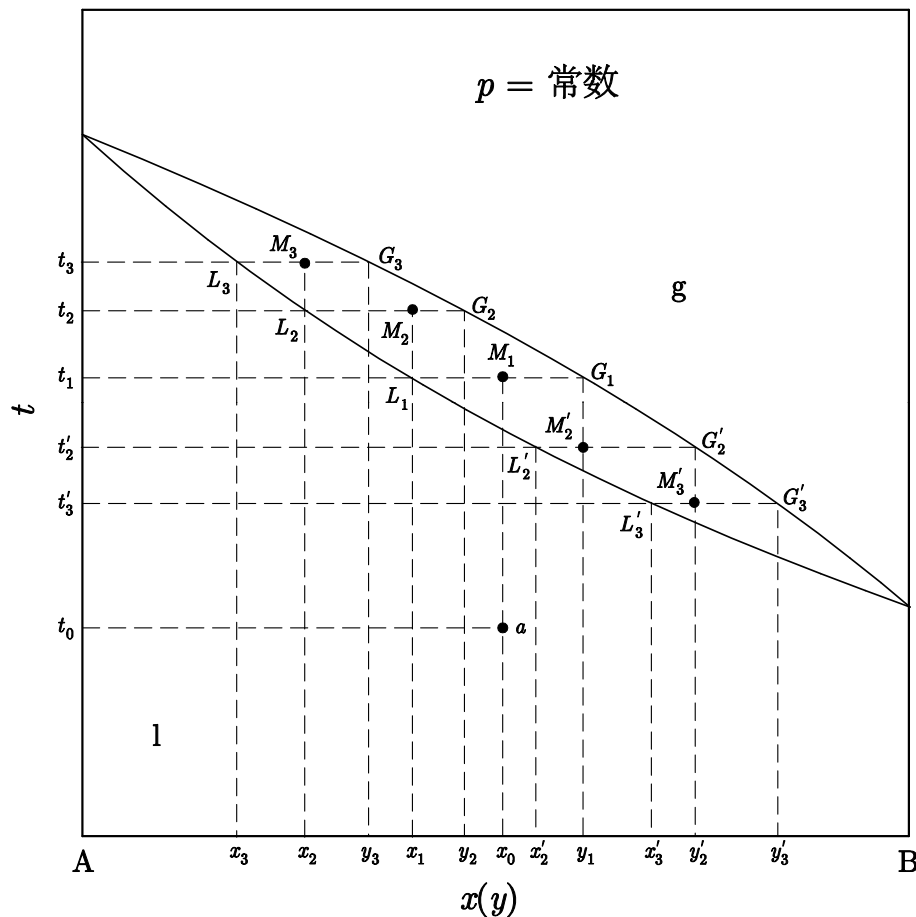
改变压力：可改变恒沸混合物组成，或使恒沸点消失。

3 小结



* § 6-5 精馏原理:

将液态混合物同时经多次部分气化和部分冷凝



部分冷凝时气相
 $y_1 < y'_2 < y'_3$
 → 易挥发组分纯B

部分气化时液相
 $x_3 < x_2 < x_1 < x_0$
 → 难挥发组分纯A

具有最高(低)恒沸点的二组分系统：精馏后只能得到一个纯组分+恒沸混合物，不能同时得到两个纯组分

§ 6-6 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气液平衡图

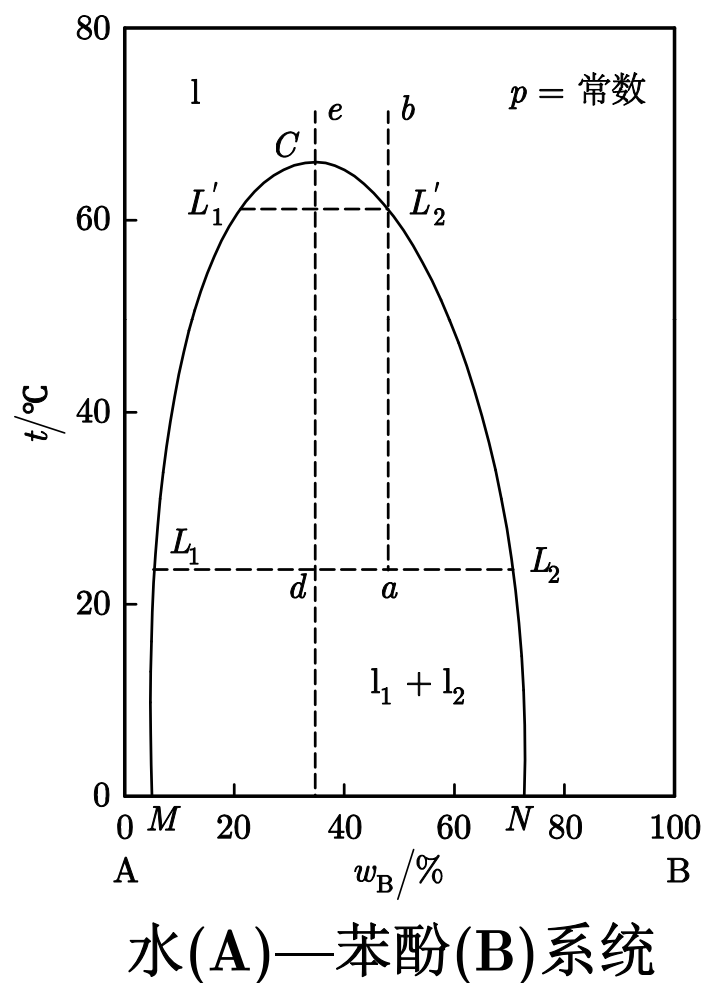
1. 部分互溶液体的相互溶解度

共轭溶液：两个平衡共存的液层

MC ——苯酚在水中的溶解度曲线

NC ——水在苯酚中的溶解度曲线

C 点——高临界会溶点或高会溶点：
当高于 C 点温度时，苯酚和水
可以按任意比例完全互溶



具有高会溶点的系统:

常见的还有水—苯胺，正己烷—硝基苯，水—正丁醇等

其它 {

- 水—三乙基胺 {
 - 18°C**以下能以任意比例完全互溶
 - 18°C**以上却部分互溶——具有低临界会溶点或低会溶点系统
- 水—烟碱 {
 - 60.8°C**以下完全互溶
 - 208°C**以上完全互溶两温度之间部分互溶
- 具有封闭式的溶解度曲线
- 有两溶点：高会溶点(在上)和低会溶点(在下)
- 苯—硫 {
 - 163°C**以下部分互溶
 - 226°C**以上部分互溶两温度之间完全互溶
- 有两会溶点：低会溶点位于高会溶点的上方

2. 部分互溶系统的温度—组成图

(1) 气相组成介于两液相组成之间的系统

相区：分析

P 、 Q 分别为水和正丁醇沸点

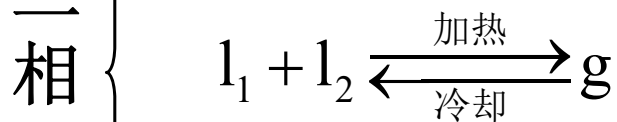
ML_1 、 NL_2 ：相互溶解度曲线

PL_1 、 QL_2 ：气液平衡的液相线

PG 、 QG ：气液平衡的气相线

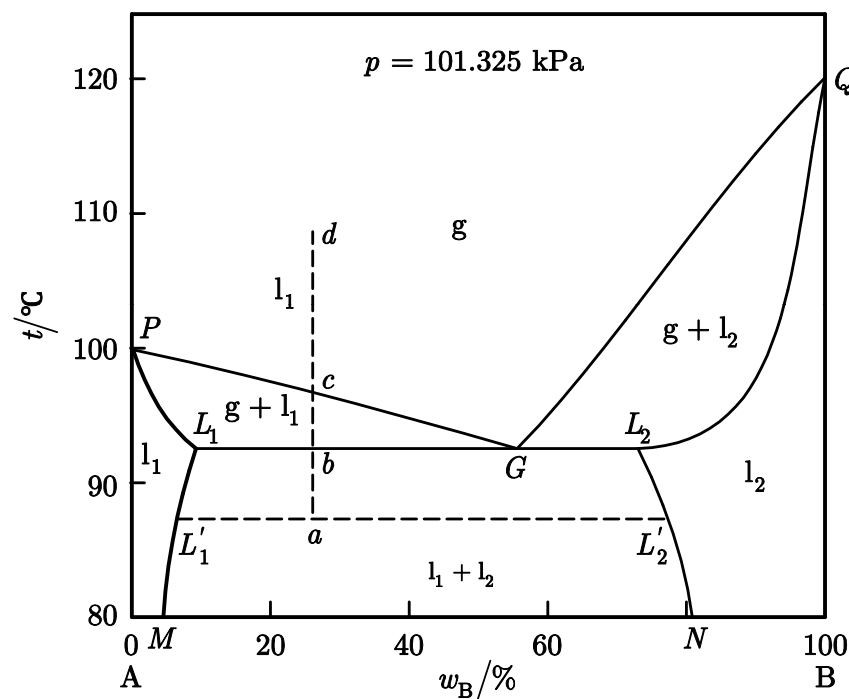
L_1GL_2 ：三相线

$$F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$



三相线

三相线对应的温度—共沸温度



水(A)—正丁醇(B)系统

加热过程分析

$a \rightarrow d$ 加热过程分析:

a 点: 两共轭液相 (量、组成)

l_1 、 l_2 两相的量及组成均变

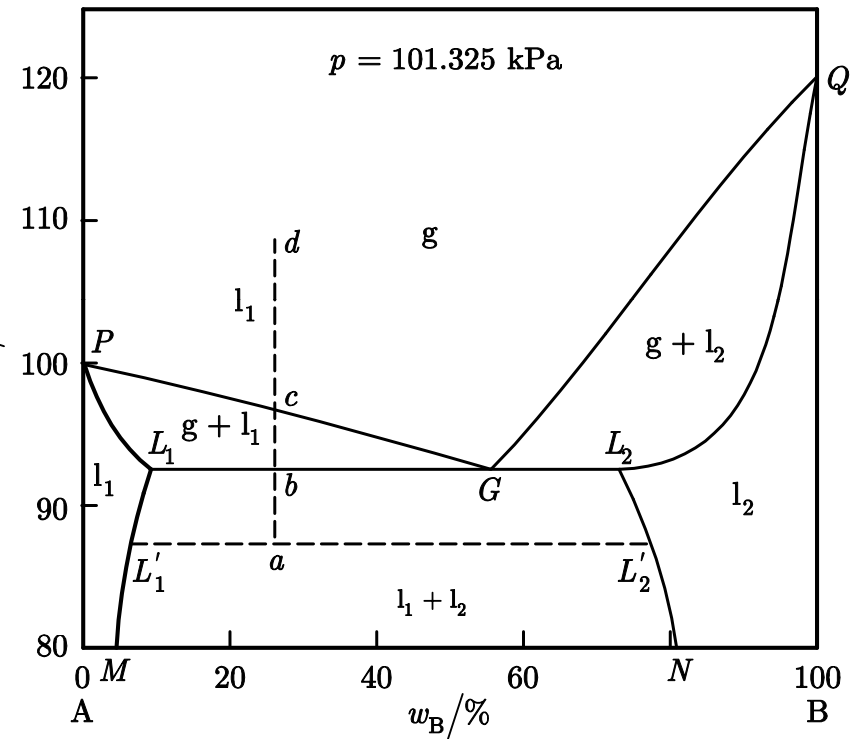
b 点 { 刚到达: $l_1 + l_2$
 $l_1 + l_2 \rightarrow g$ (组成不变、量变)
 刚离开: $l_1 + g$ (l_2 消失)

l_1 、 g 两相的量及组成均变

c 点: 液相消失

气相升温

d 点



水(A)—正丁醇(B)系统

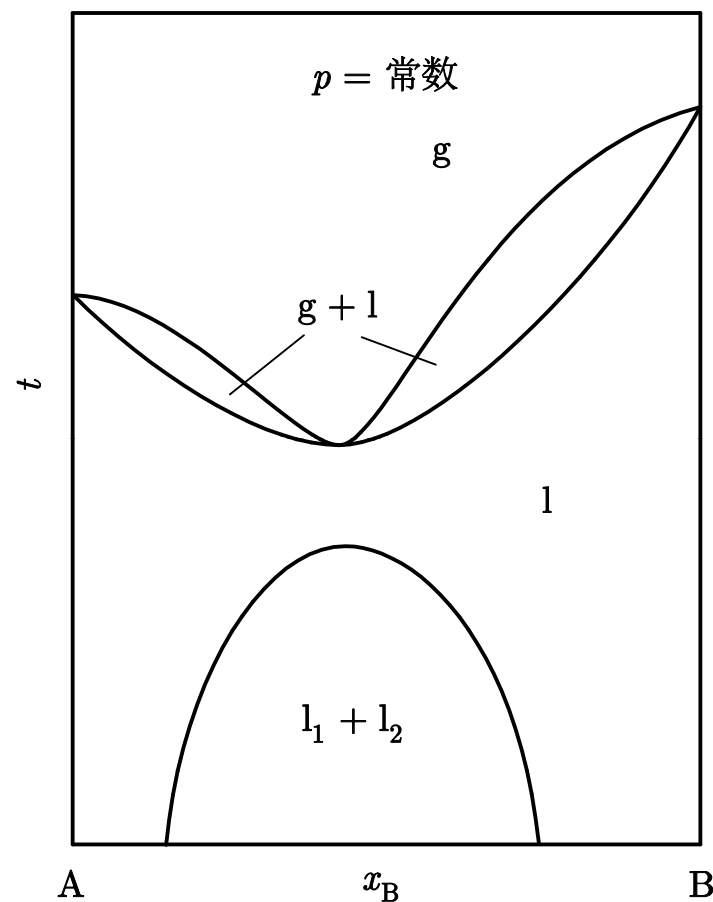
压力足够大时的温度—组成图：

p 足够大时：泡点 $>$ 露点

相图分为两部分：

{ 上：有最低恒沸点的气—液相图
下：二液体的相互溶解度图

压力对液体的相互溶解度曲线
影响不大

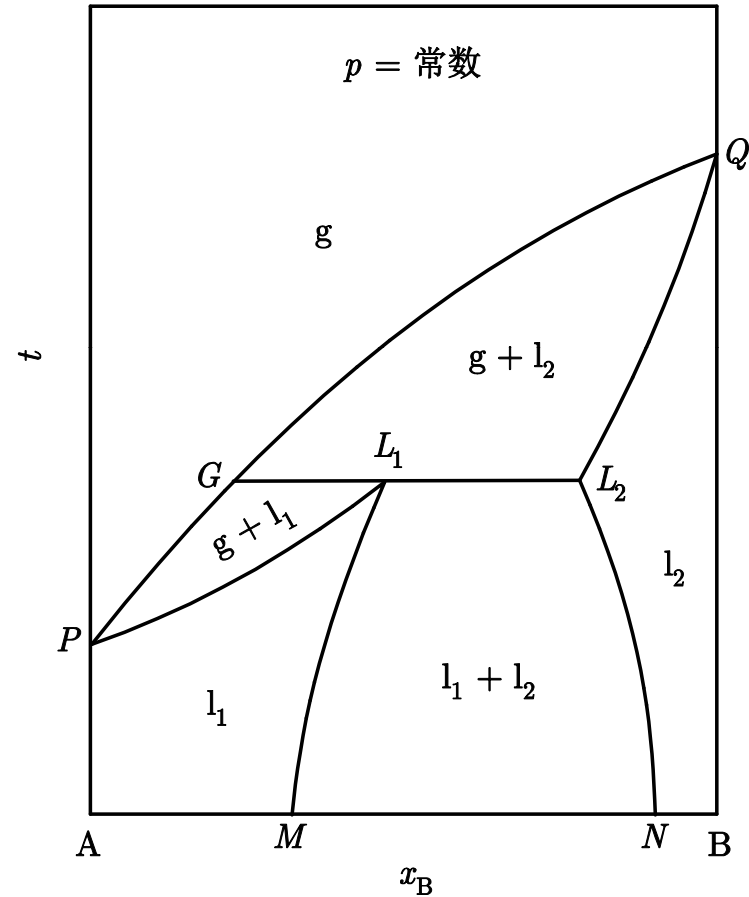
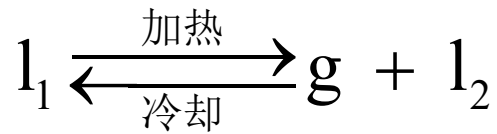


水(A)—正丁醇(B)系统

(2) 气相组成位于两液相组成的同一侧的系统

三相平衡时:

气相点位于三相线一端



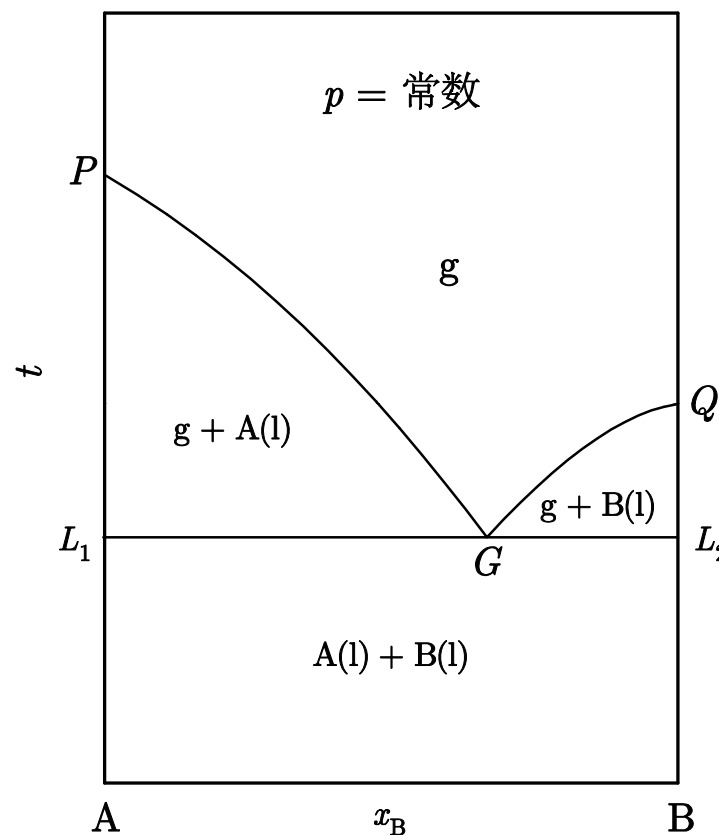
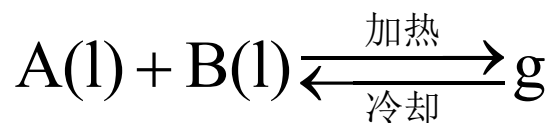
3. 完全不互溶系统的温度—组成图

二组分完全不互溶

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

共沸点 $t_{\text{共}}$: $p_{\text{总}} = p_{\text{外}}$ 时温度

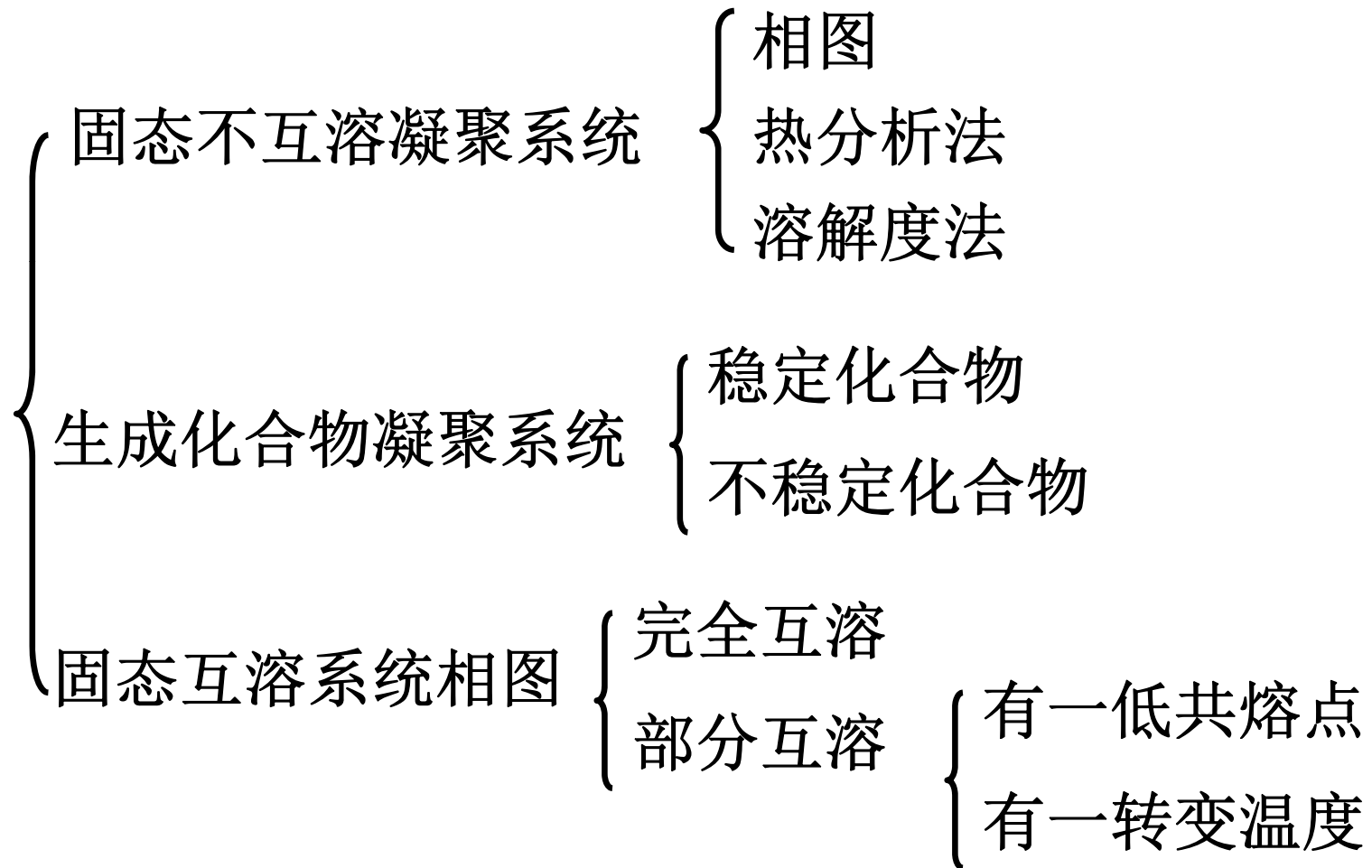
$$t_{\text{共}} \begin{cases} < t_A^* \\ < t_B^* \end{cases}$$



应用：水蒸气蒸馏——不溶于水的高沸点的液体和水一起蒸馏，使两液体在低于水的沸点下共沸，以保证高沸点液体不致因温度过高而分解，达到提纯的目的

二组分系统液-固相图

t - x 图



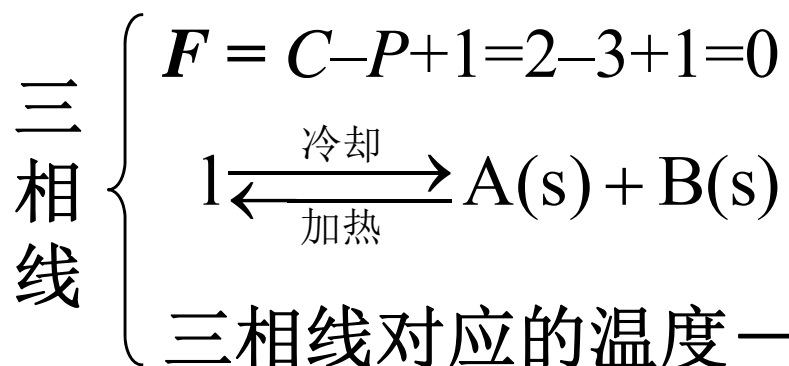
§ 6-7 二组分固态不互溶系统液—固平衡相图

1. 相图分析

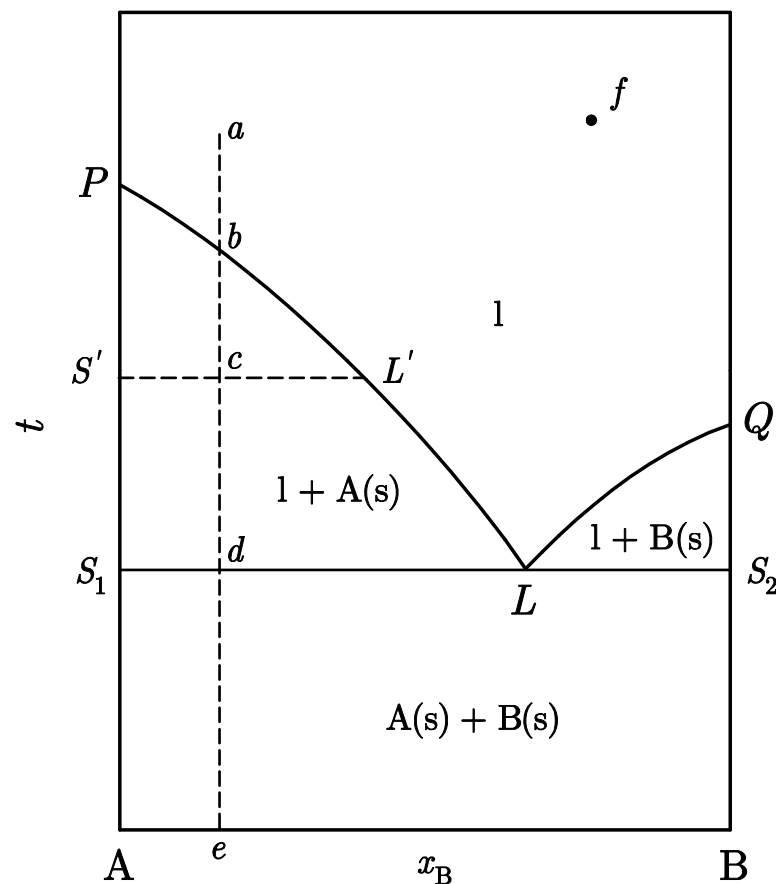
P 、 Q 分别为A和B的凝固点

PL 、 QL ：凝固点降低曲线

S_1S_2 ：三相线



三相线对应的温度—低共熔点温度；低共熔混合物



$a \rightarrow e$ 降温过程分析:

a 点: 液态

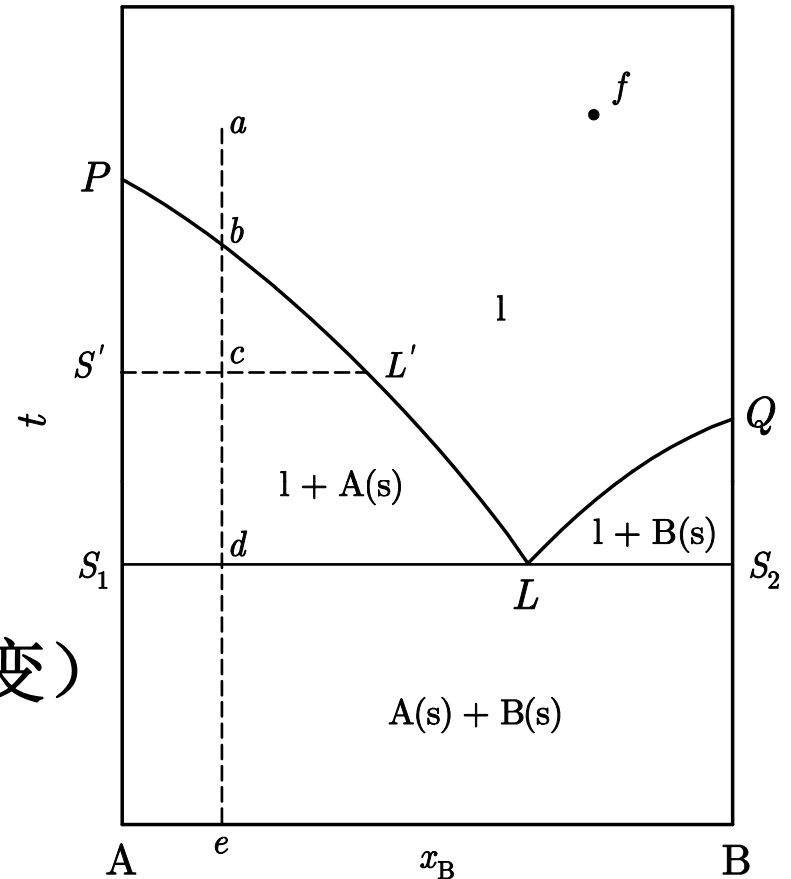
b 点: 开始析出 $A(s)$

1相组成及 $A(s)$ 、1两相量均变

d 点 { 刚到达: $A(s) + l(L)$
 $l \rightarrow A(s) + B(s)$ (1组成不变、量变)
 刚离开: $A(s) + B(s)$ (1消失)

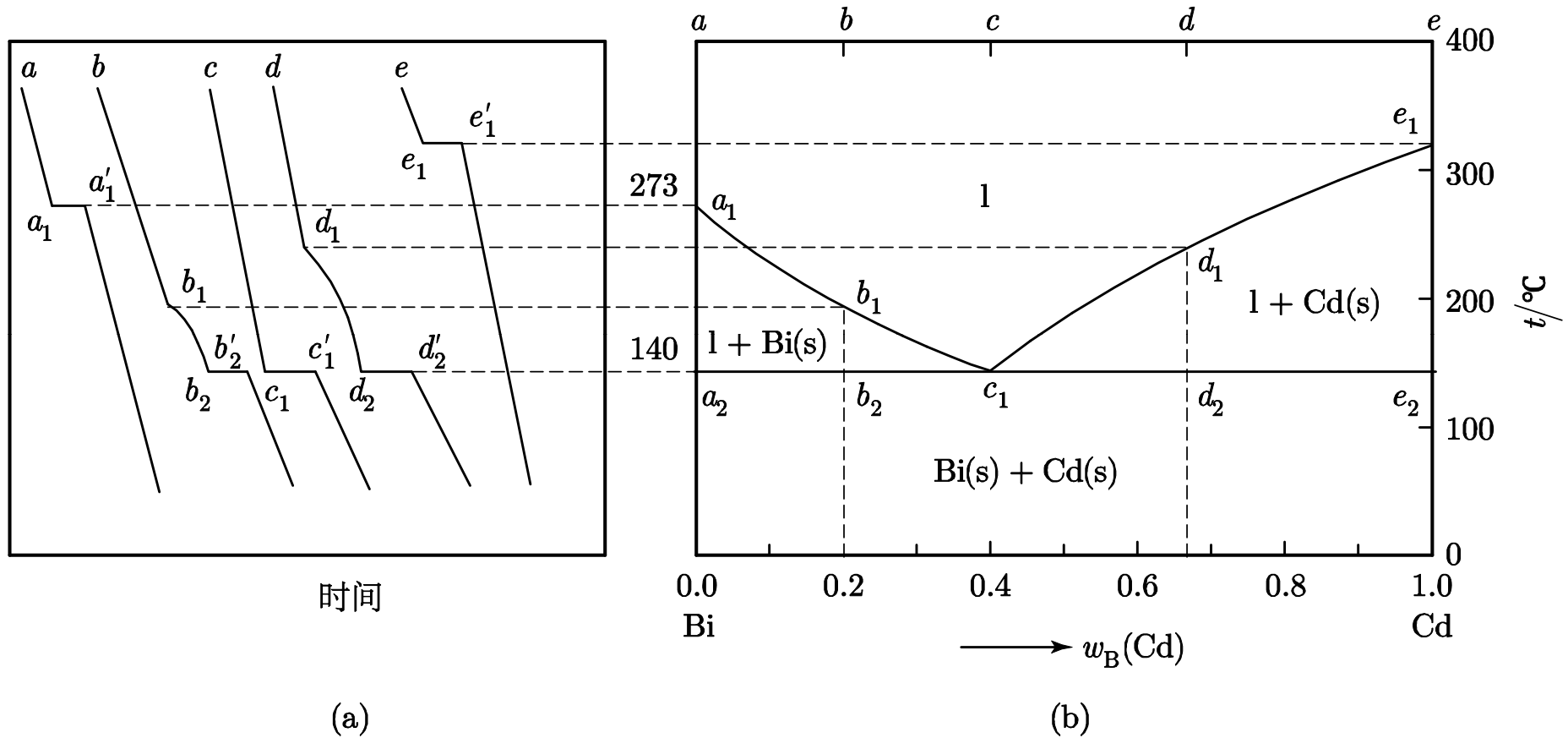
$A(s)$ 、 $B(s)$ 两相的量不变, 降温过程

e 点



注: 两相区内两相的量符合杠杆规则

2. 热分析法: Bi-Cd系统的冷却曲线及相图

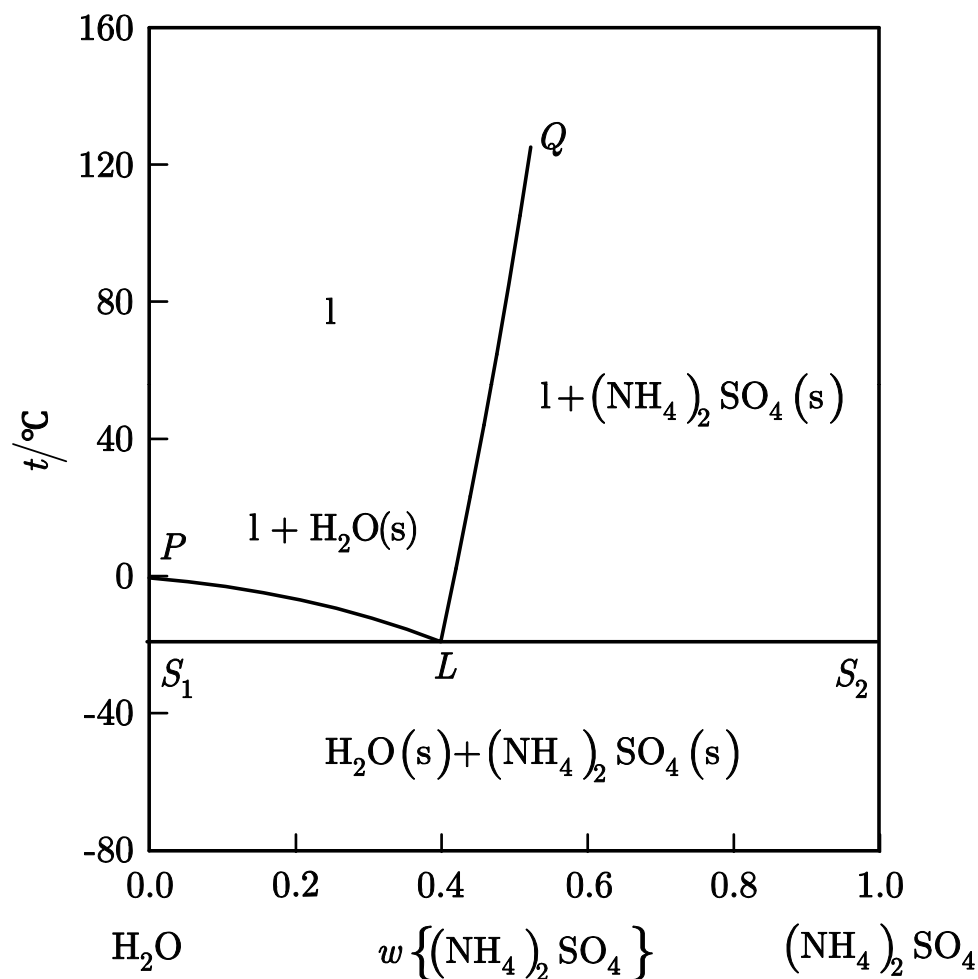


冷却曲线 { 拐点: 发生相变, $F = 1$
平台: 纯物质两相平衡或二组分三相平衡, $F = 0$

3. 溶解度法: $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统的相图

应用: 结晶分离盐类

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量分
数大于**39.75%**时才
能通过降温获得
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体



§ 6-8 生成化合物的二组分凝聚系统相图

1. 生成稳定化合物系统

稳定化合物：有相合熔点

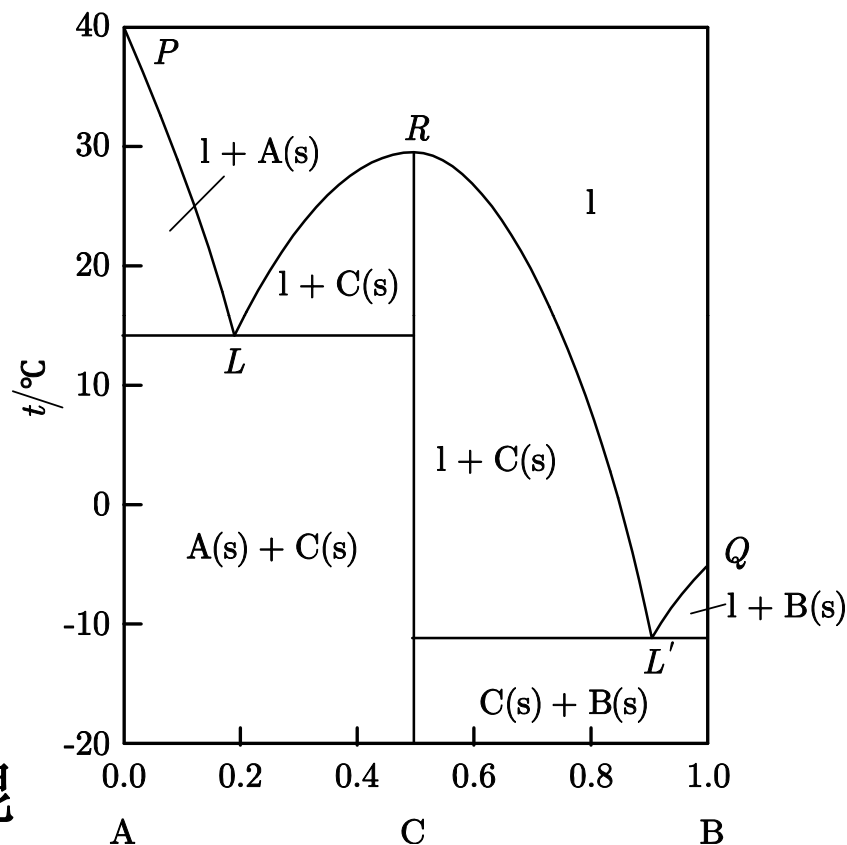
在固相、液相都可存在

例：苯酚(A)—苯胺(B)系统中

A、B分子1:1的化合物C



此图可看成由两个简单低共熔混合物相图组合而成

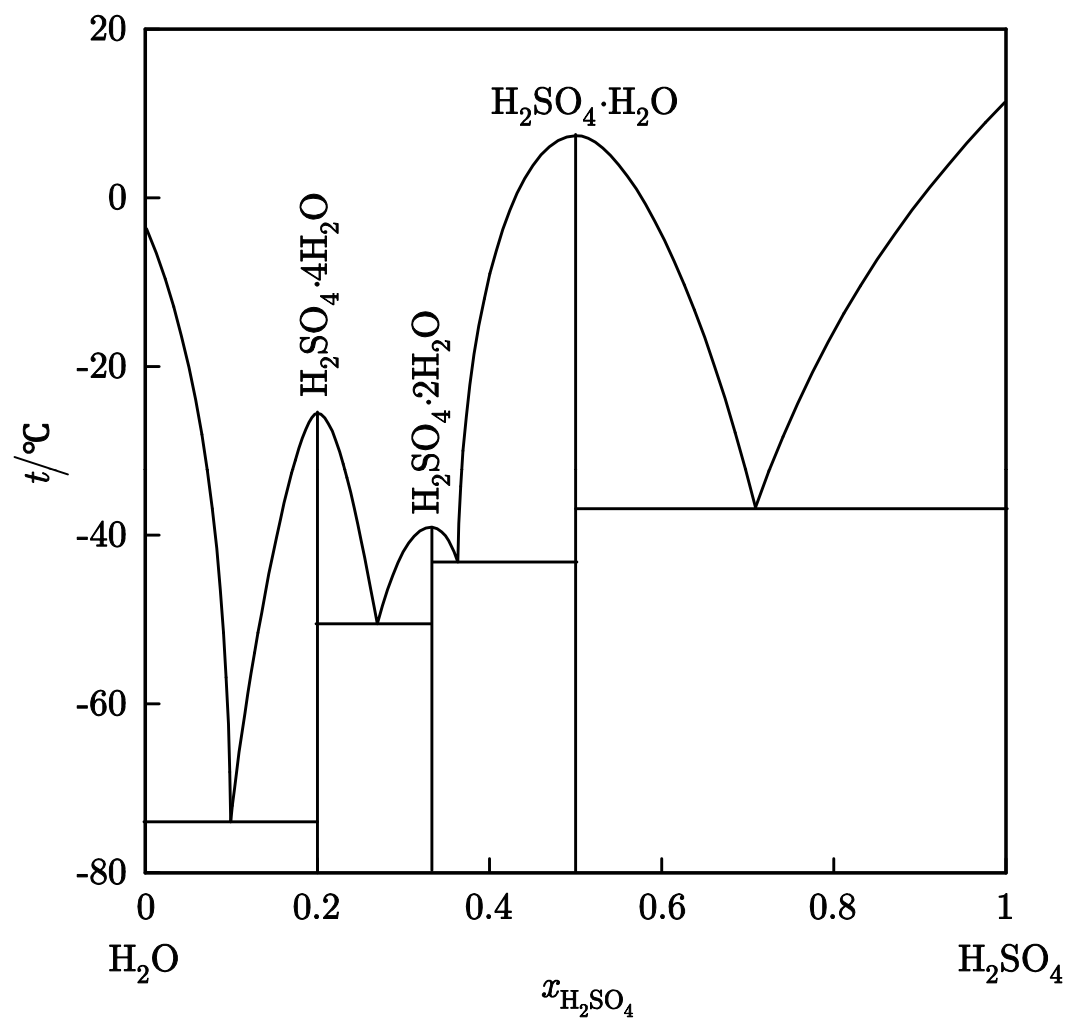


苯酚(A)—苯胺(B)系统

具有多种稳定化合物:

$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 系统

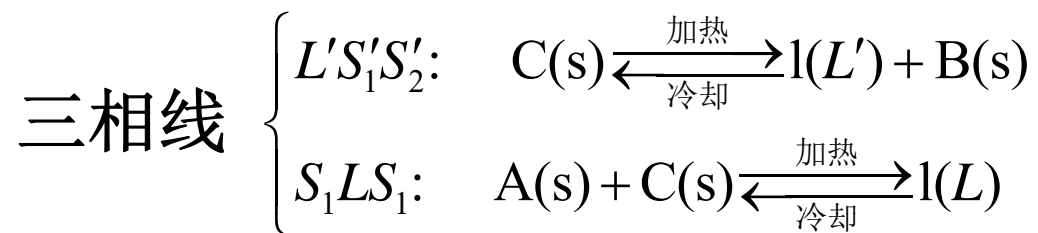
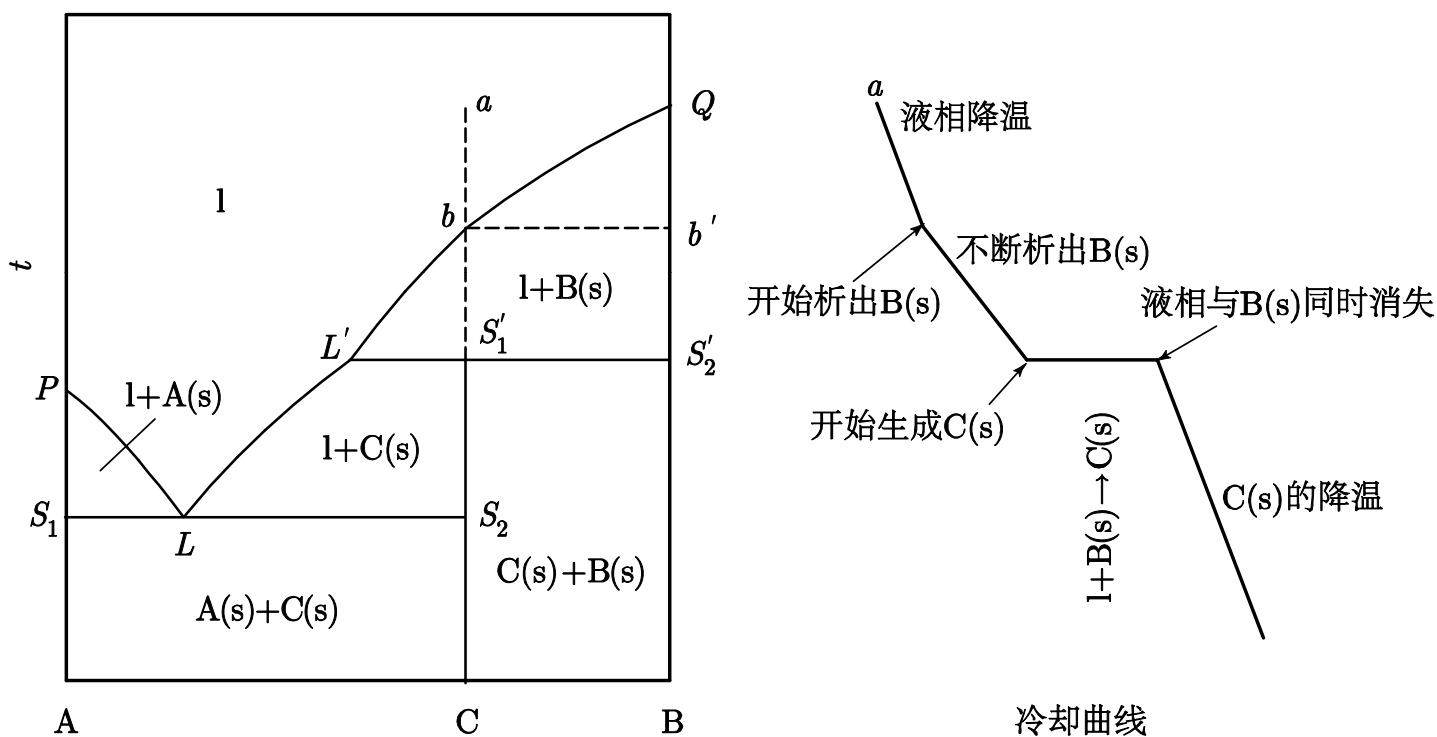
生成三个化合物



$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 系统

2. 生成不稳定化合物系统

不稳定化合物，只能在固态时存在



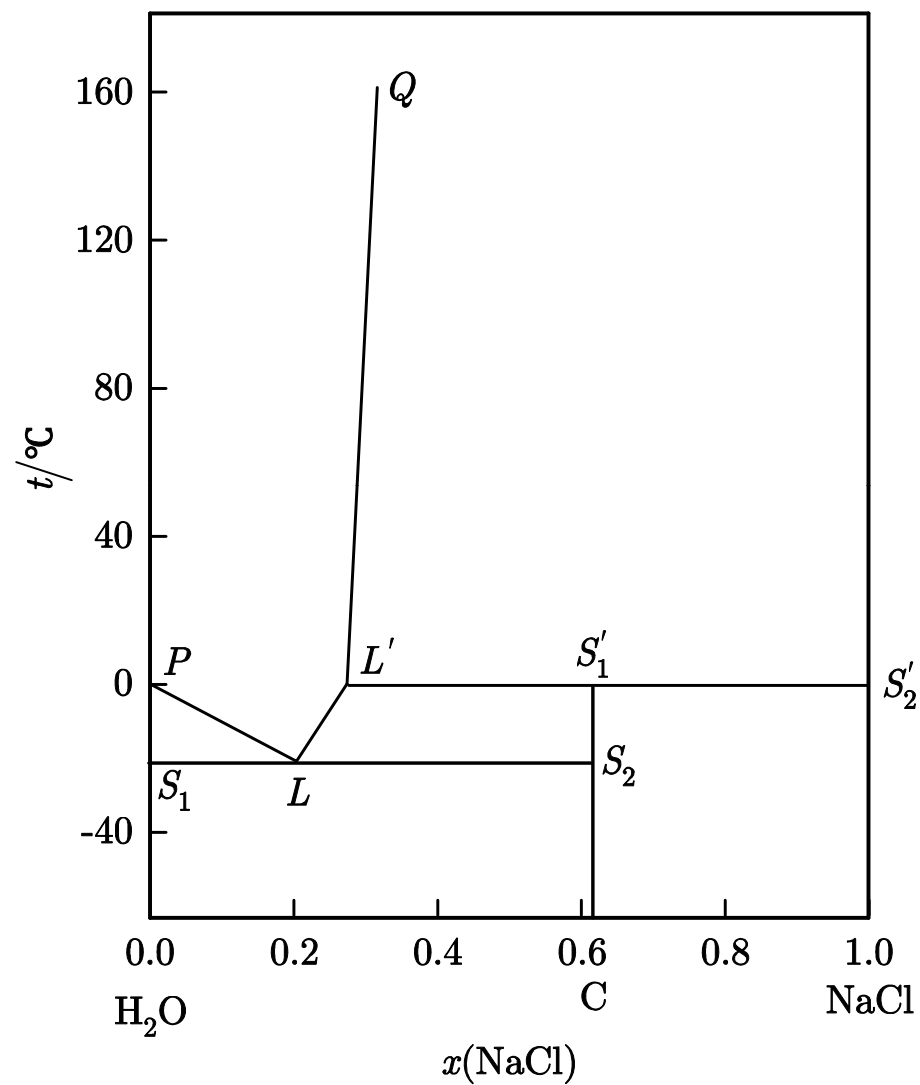
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 系统相图

不稳定化合物

二水合氯化钠

$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{C})$

在熔化时分解



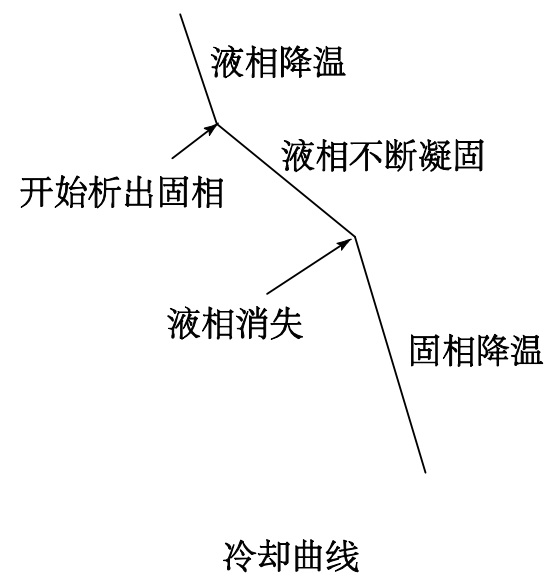
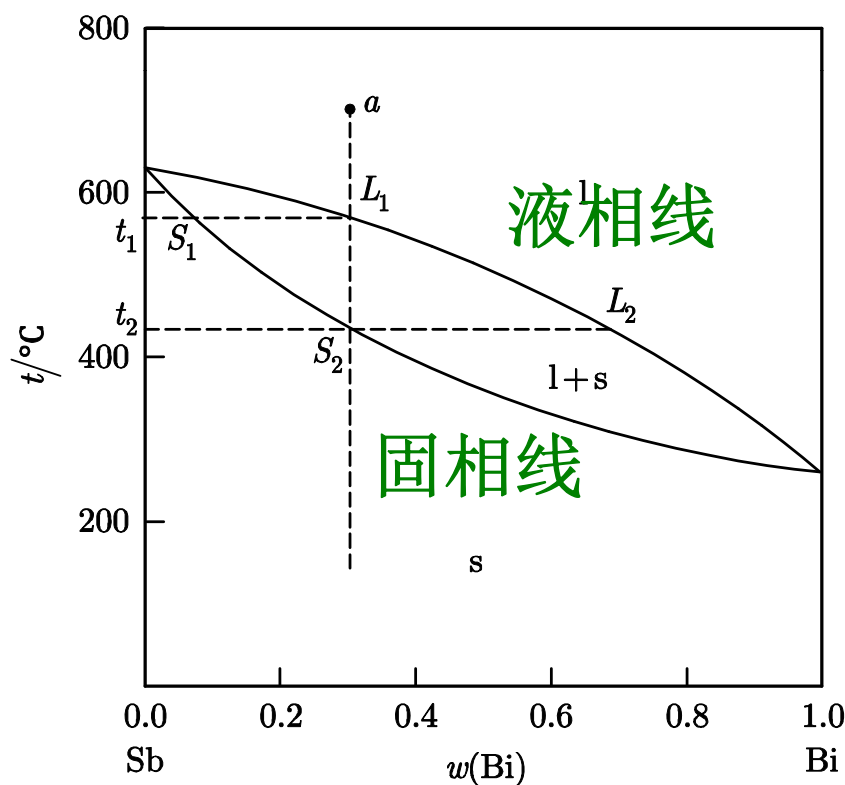
§ 6-9 二组分固态互溶系统液—固平衡相图

1. 固态完全互溶系统

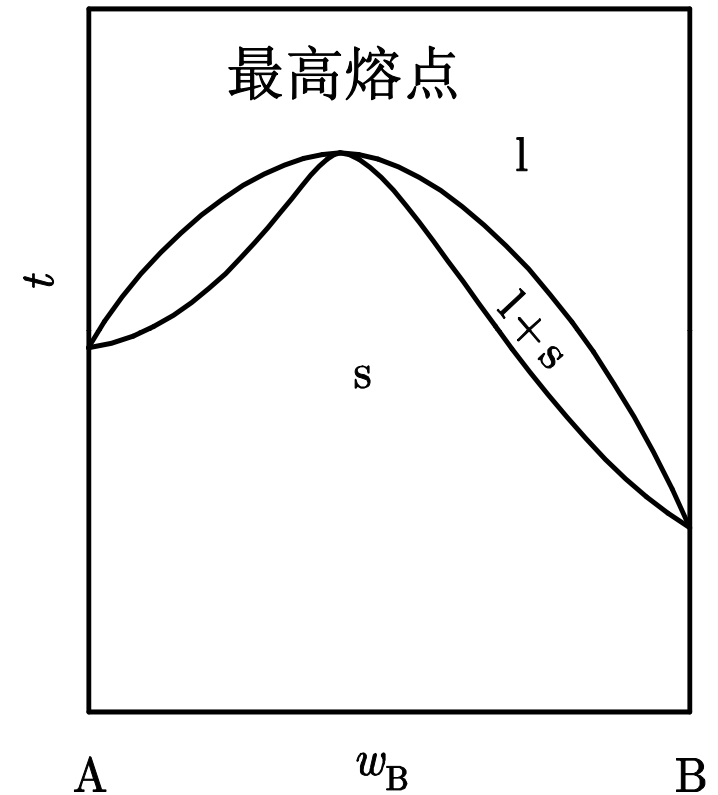
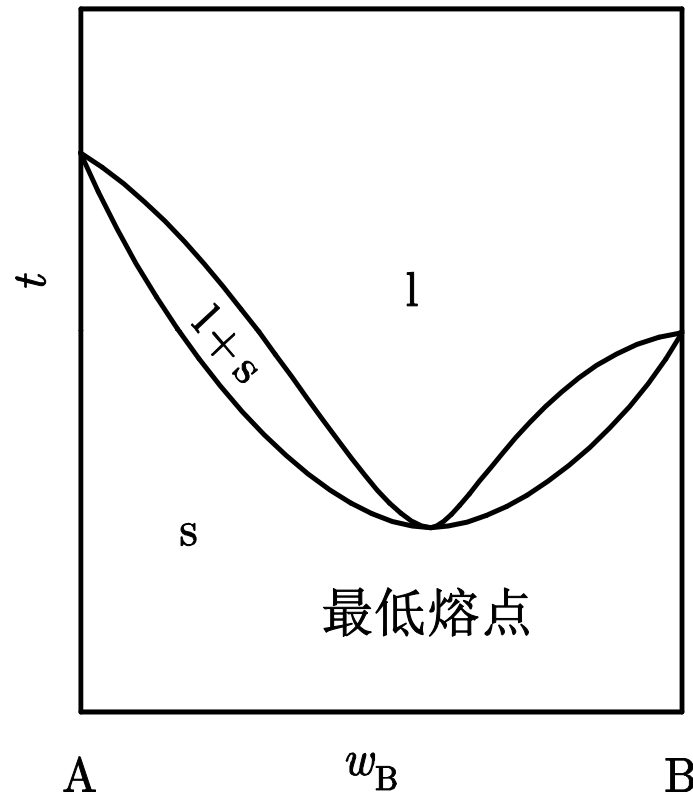
A和B在固态以分子(原子、离子)混合
条件: A和B大小相近, 晶格类似

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Au-Ag, Co-Ni} \\ \text{Au-Pt, AgCl-NaCl} \end{array} \right.$

Sb
—
Bi
系统



有些系统具有最低(高)熔点:



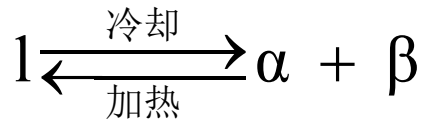
具有最低熔点的系统稍多，如Cs—K，K—Rb等
具有最高熔点的系统较少

2. 固态部分互溶系统

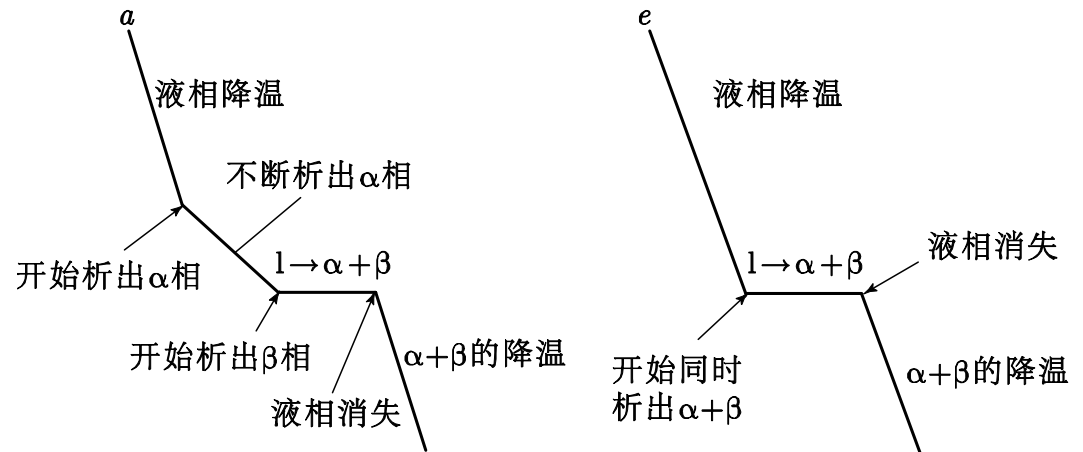
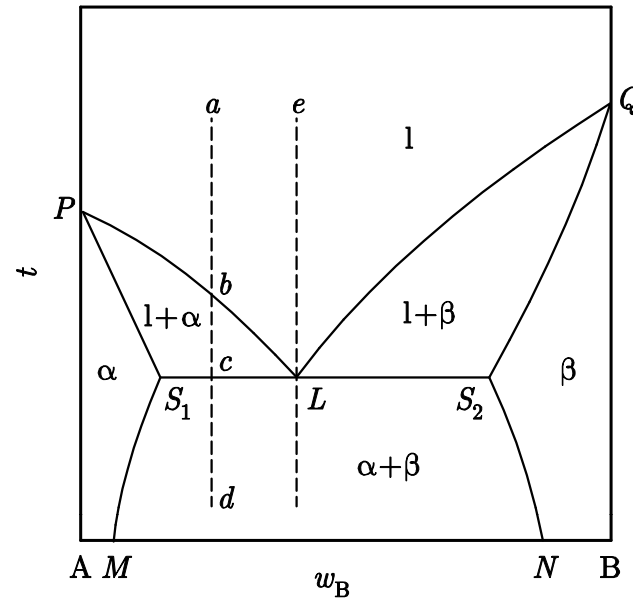
(1) 系统有一低共熔点

$\left\{ \begin{array}{l} \alpha - \text{B溶于A中的固态溶液} \\ \beta - \text{A溶于B中的固态溶液} \end{array} \right.$

三相平衡关系:

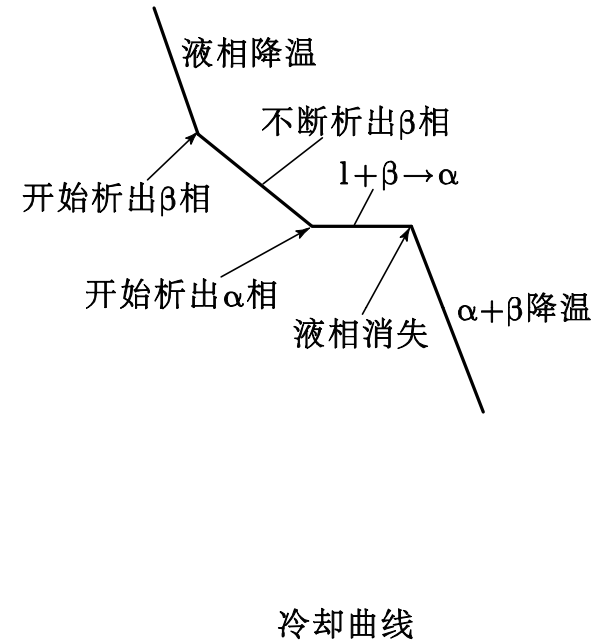
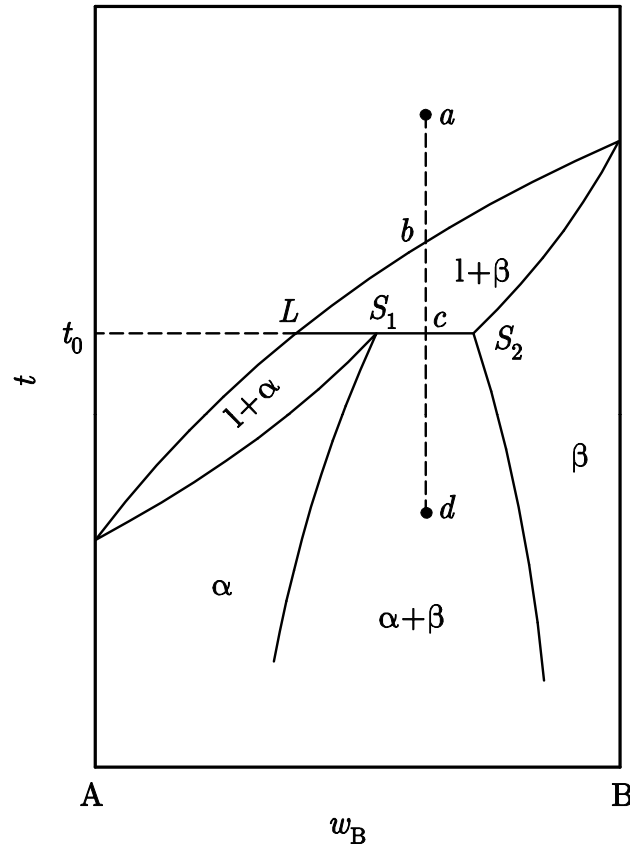


实例: Sn—Pb
Ag—Cu
Cd—Zn等

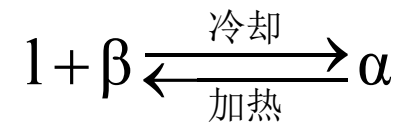


冷却曲线

(2) 系统有一转变温度



三相平衡关系:



实例: Pt—W, AgCl—LiCl等

本章小结

相平衡是精馏、结晶、萃取等单元操作的理论基础

本章主要介绍单组分、二组分系统（气—液、液—固）相图

单组分系统：主要介绍水、硫单组分系统相图

二组分系统相图：

气液平衡相图(p - x 、 T - x 图)：依据液态互溶情况

液态完全互溶（理想液态混合物、真实液态混合物）

液态部分互溶

液态完全不互溶系统

液固平衡相图(T - x 图)：相图形状与气液平衡相图类似

液固相图的绘制方法：热分析法（适用于金属相图）及溶解度法（适用于水—盐系统）