

第五章 相平衡

Chapter 5 Phase Equilibrium

1. 热力学原理对相平衡系统的应用

2. 本章任务

(1) 相平衡系统的普遍规律

(2) 各种系统的具体相平衡情况

3. 重点：二组分系统的相平衡情况

§ 5—1 相平衡的条件

(Condition of phase equilibrium)

一、相的概念 (Concept about phase)

1.相：在系统中，物理性质和化学性质完全均匀的部分。

相间有界面

越过相界面有些性质发生突变

2.相数： φ

如何确定相数

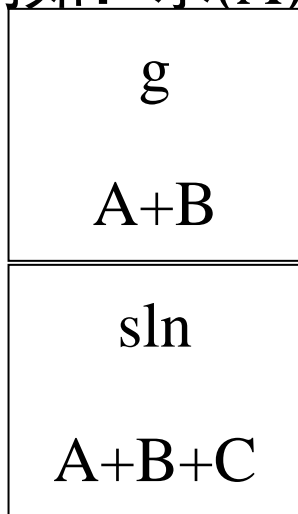
3.相态：当系统的 φ 和各相的形态不变时，
称系统处于确定的相态。

二、相平衡的条件 (Condition of phase equilibrium)

- 任意物质B在它所存在的所有相中的化学势相等：

$$\mu_B(1) = \mu_B(2) = \cdots = \mu_B(\varphi)$$

例如：水(A)+乙醇(B)+蔗糖(C) 系统 g-1 平衡



$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A(\text{g})$$

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B(\text{g})$$

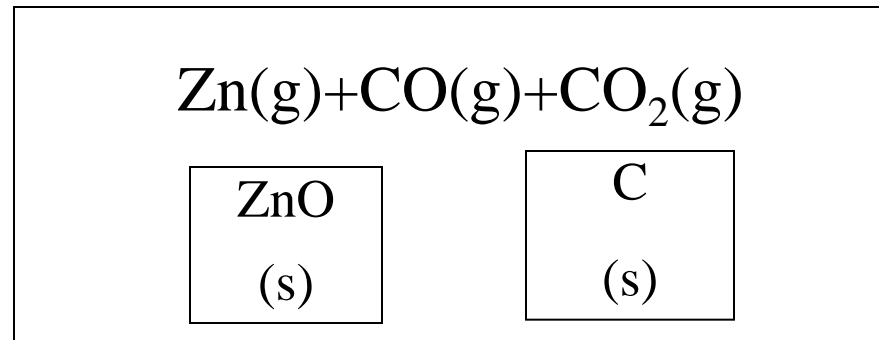
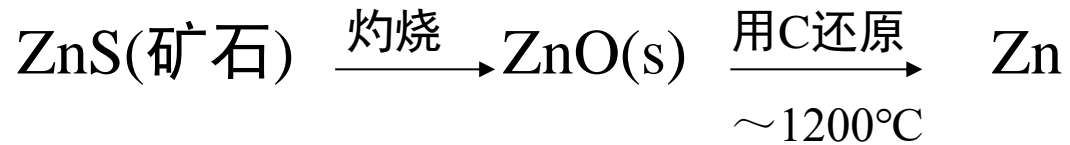
- 相平衡系统：满足相平衡条件的系统。

§ 5-2 相律 (Phase Rule)

一、物种数和组分数 (The number of substance and the number of component)

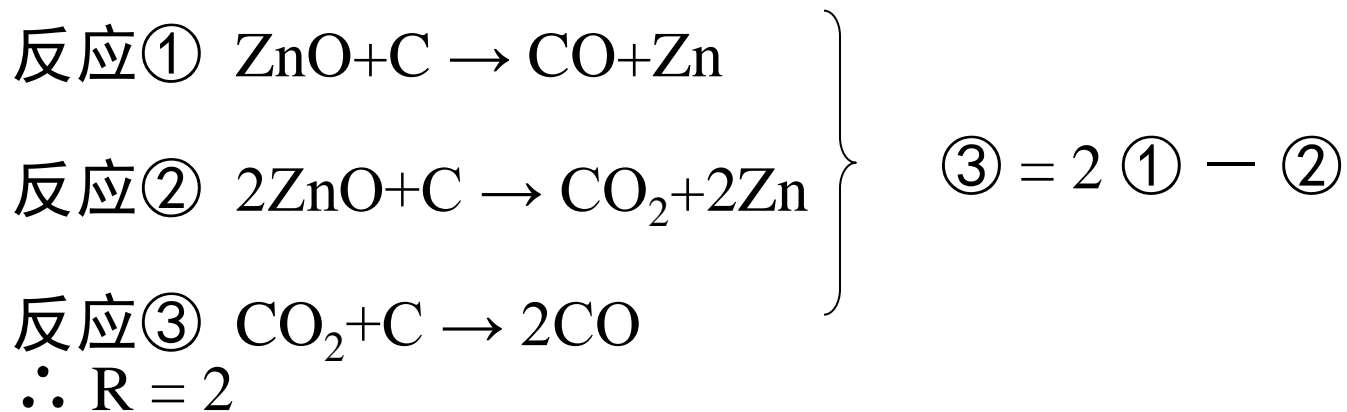
1. 物种数: S , 系统中所含物质的种类数。
2. 化学反应数: R , 各物种之间实际存在的独立的化学反应
3. 浓度限制条件: R' , 在同一相中, 除 $\sum_B x_B = 1$ 外, 其他固定不变的浓度关系
4. 组分数: 定义为 $C = S - R - R'$

例如：金属Zn的冶炼



$$\Phi=3$$

$$S=5$$



\therefore 气相中CO和CO₂中的O均来源于ZnO

$$\therefore n(\text{Zn}, \text{g}) = n(\text{CO}, \text{g}) + 2n(\text{CO}_2, \text{g})$$

$$\text{即 } x(\text{Zn}) = x(\text{CO}) + 2x(\text{CO}_2)$$

$$\therefore R' = 1$$

因此 $K = 5 - 2 - 1 = 2$ ，即二组分系统

➤ 为什么要引入组分数的概念

例如：水

$$\left. \begin{array}{l} S=1, \text{ 则 } R=0, R'=0 \therefore C=1 \\ S=3, \text{ 则 } R=1, R'=1 \therefore C=1 \end{array} \right\} \text{单组分系统}$$

所以C比S更具科学性。

二、自由度和自由度数 (Degree of freedom and the number of freedom degree)

➤ 描述相平衡的性质都是强度变量 例如 T_b , T_f , 溶解度等

➤ 自由度：在保证系统**相态不变**(即不生成新相也不消失旧相)的条件下，系统的独立变量。

自由度数 f

三、相律 (Phase Rule)

对任意相平衡系统：含 S 个物种， ϕ 个相，
则描述系统的总变量有

$$\begin{array}{ccccccc}
 T, & p & & & & 2\text{个} & \\
 x_1(1), & x_2(1), & x_3(1), & \dots, & & & \\
 x_S(1) & & & & & \left. \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\} S\phi\text{个} & \left. \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{共}(S\phi+2)\text{个} \\
 x_1(2), & x_2(2), & x_3(2), & \dots, & & & \\
 x_S(2) & & & & & & \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \\
 x_1(\phi), & x_2(\phi), & x_3(\phi), & \dots, & x_S(\phi) & &
 \end{array}$$

将其中不独立的分别扣除

- (1) 每个相均满足归一化条件 $\sum_B x_B = 1$ ，所以有一个不独立浓度。共扣除 ϕ 个不独立浓度。
- (2) 对任一物质B， $\mu_B(1) = \mu_B(2) = \dots = \mu_B(\phi)$ ，有 $(\phi - 1)$ 个关于 μ_B 的等式，即 $(\phi - 1)$ 个关于T、p、浓度的方程，所以有 $(\phi - 1)$ 个不独立变量。共扣除 $S(\phi - 1)$ 个不独立变量。
- (3) 有R个化学反应：一个反应，即有 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ ，所以共有R个关于化学势的方程。共扣除R个不独立变量。
- (4) 有R'个浓度限制条件：共扣除R'个不独立浓度。

$$\begin{aligned}\therefore f &= (S\varphi+2) - \varphi - S(\varphi-1) - R - R' \\ &= (S - R - R') - \varphi + 2\end{aligned}$$

即 $f = C - \varphi + 2$ Gibbs Phase Rule

①条件：相平衡系统

例如炼Zn系统， $f = 2 - 3 + 2 = 1$ ，单变量

②意义：对于指定的系统，描述 $f \sim \varphi$ 关系

$$\varphi \uparrow \quad f \downarrow, \quad \varphi \downarrow \quad f \uparrow$$

$f = 0$ 时，则 φ_{\max}

$\varphi = 1$ 时，则 f_{\max}

③关于“2”：要根据具体情况进行修正

④条件自由度：

例：A+B溶液与其蒸气平衡共存

$p=p_A+p_B$
sln A+B

$$f=2-2+2=2$$

在25°C的条件下，则

$$f=2-2+1=1$$

⑤ 用途：对相律应用的认识过程

※ 解释现象：

例1. 单组分匀相封闭系统用两个变量描述。 $f = 1 - 1 + 2 = 2$

例2. 纯液体的沸点 T_b^* 有定值，而溶液的 T_b 无定值。

纯A： $f = 1 - 2 + 1 = 0$ ，T不可变

A+B溶液： $f = 2 - 2 + 1 = 1$ ，T可变

※ 制定科研方案

§ 5—3 纯物质的两相平衡

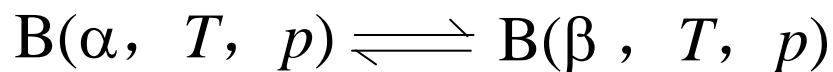
(2-phase equilibrium for pure substance)

一、Clapeyron方程 (Clapeyron's Equation)

1. 相律分析：在 T, p 下纯物质呈两相平衡，则 $f = 1 - 2 + 2 = 1$ ， $\therefore T, p$ 中只有一个独立变量，即 $p = f(T)$ ，具体函数关系是什么？

2. 对于纯物质B的任意两相平衡

$B(\alpha \text{相}, T, p)$
$B(\beta \text{相}, T, p)$



$$\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$$

$$d\mu_B(\alpha) = d\mu_B(\beta)$$

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

$$[V_m(\beta) - V_m(\alpha)]dp = [S_m(\beta) - S_m(\alpha)]dT$$

$$\Delta V_m dp = \Delta S_m dT$$

$$\because \text{等} T, p, \text{可逆相变}, \therefore \Delta S_m = \Delta H_m / T$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

Clapeyron's Equation

方程适用于纯物质的任意两相平衡

1、g-l平衡

上式意义：蒸气压与T的关系

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_l^g H_m}{T \Delta_l^g V_m}$$
$$\Delta_l^g V_m \approx V_m(g) \approx \frac{RT}{p} \quad (\text{近似})$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_l^g H_m}{RT^2}$$

Clausius - Clapeyron Equation （克—克方程）

(1) 条件：纯物质g-l平衡（近似：忽略 $V_m(l)$ ，理气）

(2) 若近似 $\Delta_l^g H_m$ 不随 T 变化，则

$$\ln p = -\frac{\Delta_l^g H_m}{RT} + C, \text{ 测气化热的依据}$$

若取两个温度，则

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_l^g H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

2、s-g平衡

$$\frac{d \ln \{ p \}}{dT} = \frac{\Delta_s^g H_m}{RT^2} \quad \text{克-克方程}$$

描述固体蒸气压与温度的关系

3、s-l平衡

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

描述 $T_f^* \sim p$ 关系

例如：水 $p \uparrow \quad T_f^* \downarrow$

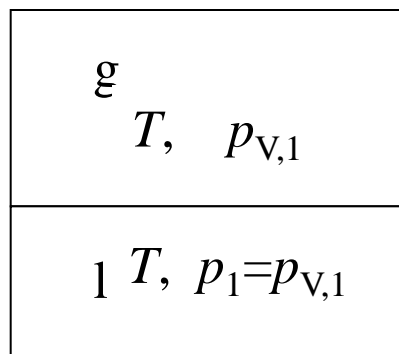
二、压力对蒸气压的影响

(Effect of pressure on vapour pressure)

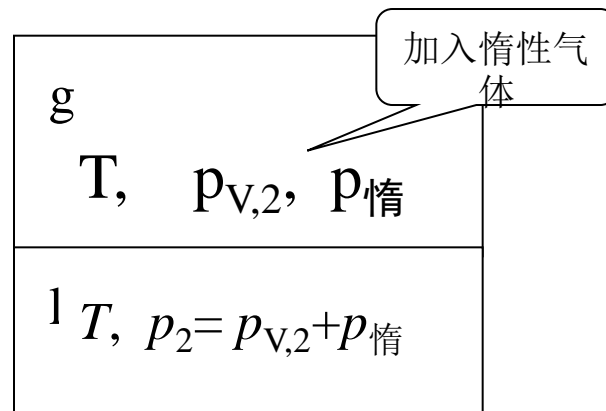
➤ 纯液体 $p_v = f(T, p)$

其中T的影响服从克一克方程，p的影响如何？

➤定性分析:



$l(T, p_1)$



$l(T, p_2)$

例如 $H_2O(l, 100^\circ C, p^\ominus)$

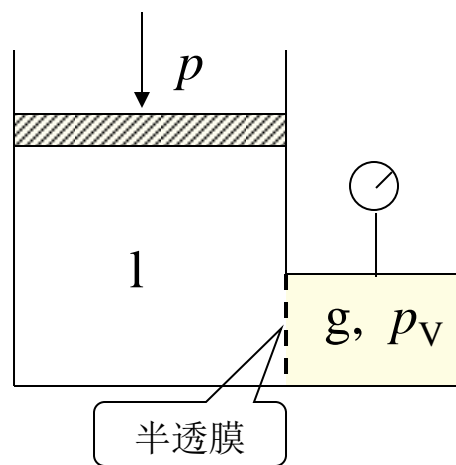
$$\begin{array}{ccc}
 \mu(l, T, p_1) & < & \\
 \parallel & & \\
 \mu(g, T, p_{V,1}) & < &
 \end{array}$$

$H_2O(l, 100^\circ C, 10p^\ominus)$

$$\begin{array}{ccc}
 \mu(l, T, p_2) & < & \\
 \parallel & & \\
 \mu(g, T, p_{V,2}) & < &
 \end{array}$$

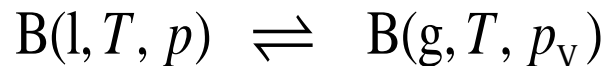
$\therefore p \uparrow \quad p_V \uparrow$

实验测定：



实验结果与上述分析情况相同

➤ 定量处理



$$\mu(l) = \mu(g)$$

$$d\mu(l) = d\mu(g)$$

$$-S_m(l)dT + V_m(l)dp = -S_m(g)dT + V_m(g)dp_v$$

等T下: $V_m(l)dp = V_m(g)dp_v$

$$\left(\frac{\partial p_v}{\partial p} \right)_T = \frac{V_m(l)}{V_m(g)}$$

① $\left(\frac{\partial p_v}{\partial p} \right)_T > 0 \therefore p \uparrow \quad p_v \uparrow$

② $\left(\frac{\partial p_v}{\partial p} \right)_T$ 值很小, 表明 p_v 对 p 不敏感

§ 5-4 纯物质的相图

(Phase diagram for pure substance)

- 相图引言：相平衡主要靠实验测定，将实验结果用图的形式表示出来。
- 纯物质的相律分析：

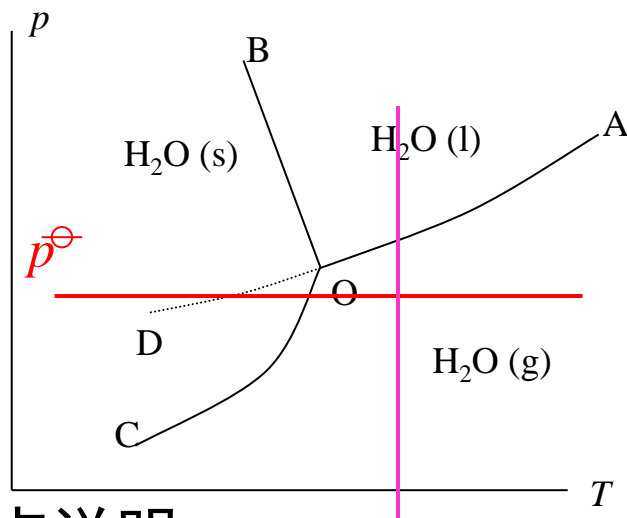
$$f = 1 - \varphi + 2 = 3 - \varphi \quad \varphi_{\max} = 3$$

$\varphi = 1$ $f=2$ 在p-T图上是一块面积

$\varphi = 2$ $f=1$ 在p-T图上是一条曲线

$\varphi = 3$ $f=0$ 在p-T图上是一个点

➤ 水的相图 (The phase diagram for water)



① 三条线：OA, OB, OC

三个区：

三相点(triple point)：

0.0099°C , 610.6 Pa

与冰点不同

② 几点说明：

OA：不能无限延长， $A(T_c, p_c)$

OB：不能无限延长， $2000\text{ }p^{\ominus}$ 以上已发现7种不同的冰

OD：过冷l-g平衡，至今已测至 -43°C

③ 用途：指明条件，可查得系统的相态；

当条件变化时，预测系统的相变情况。

§ 5—5 二组分理想溶液的g-l平衡相图(Diagram of g-l equilibrium for a binary ideal solution)

➤相律分析: $f = 2 - \varphi + 2 = 4 - \varphi$

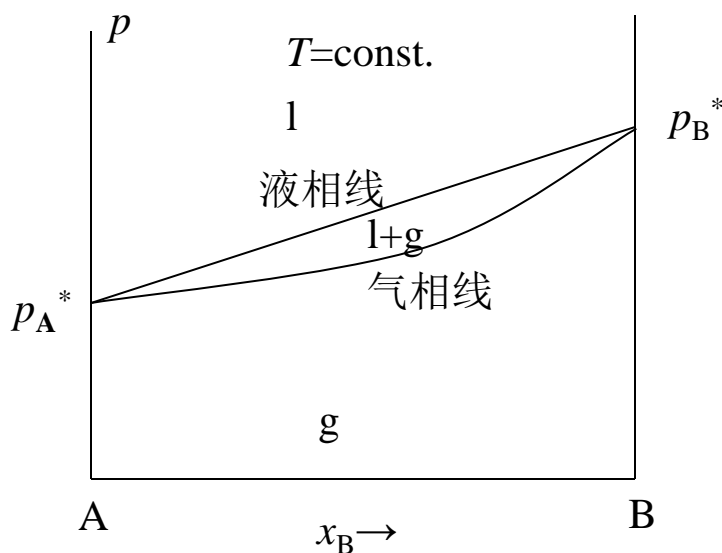
$\left. \begin{array}{l} \varphi = 1 \quad f_{\max} = 3 \\ f = 0 \quad \varphi_{\max} = 4 \end{array} \right\}$ 所以, 要画三维空间图形

为方便, 用条件自由度 (固定一个条件) $f = 3 - \varphi$

$\left. \begin{array}{ll} \text{T 固定} & \text{p-x 图} \\ \text{p 固定} & \text{T-x 图} \\ \text{x 固定} & \text{p-T 图} \end{array} \right\}$ 二维图形, 其中T-x 图用得最多, p-T 图用得最少。

一、 p-x 图（蒸气压—组成图） (Vapour pressure-composition diagram)

在一定温度下，测量不同组成的溶液的蒸气压及平衡气相的组成（也可由Raoult定律计算）



液相线：直线， $p \sim x_B(\text{sln})$

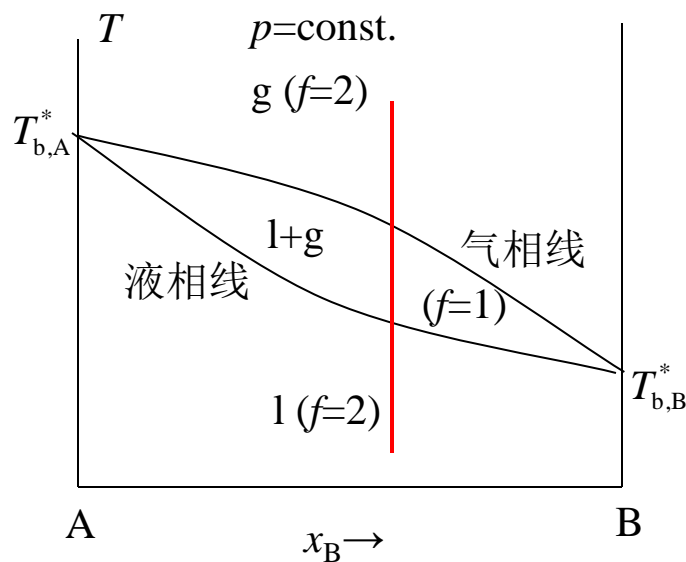
气相线：曲线， $p-y_B(\text{g})$

相区：

物系点和相点：定义；在单相区，物系点与相点重合；在两相区，物系点与两个相点在同一条水平线上。

二、T-x 图（沸点-组成图）

(Boiling point-composition diagram)



T-x 图的由来:

①由p-x 图转换

②直接测 x_B, T_b, y_B

相区: 如图

应用: \uparrow 泡点线

\downarrow 露点线

三、杠杆规则 (Lever principle)

某物系O, g-l平衡

$n(g)$	b
$n(l)$	a

$$n_B = n_B(g) + n_B(l)$$

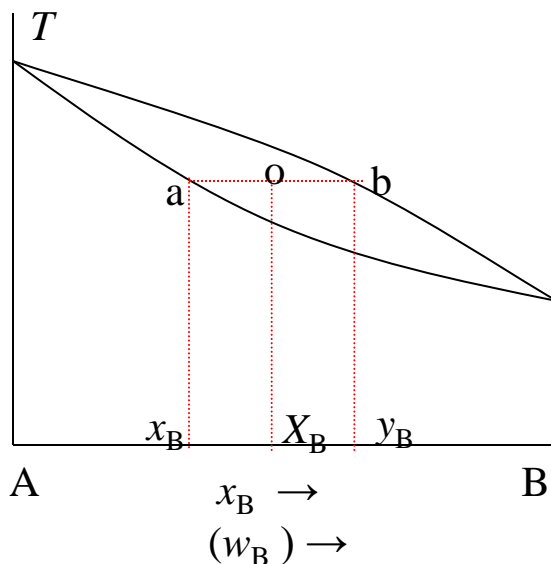
$$n \cdot X_B = n(g) \cdot y_B + n(l) \cdot x_B$$

$$[n(g) + n(l)]X_B = n(g) \cdot y_B + n(l) \cdot x_B$$

$$n(l)(X_B - x_B) = n(g)(y_B - X_B)$$

$$n(l) \cdot \overline{oa} = n(g) \cdot \overline{ob}$$

$$\frac{n(l)}{n(g)} = \frac{\overline{ob}}{\overline{oa}} \quad \text{Lever principle}$$



$$\frac{n(l)}{n(g)} = \frac{\overline{ob}}{\overline{oa}}$$

★ 意义：若以ob代表n(l)，则oa代表n(g)

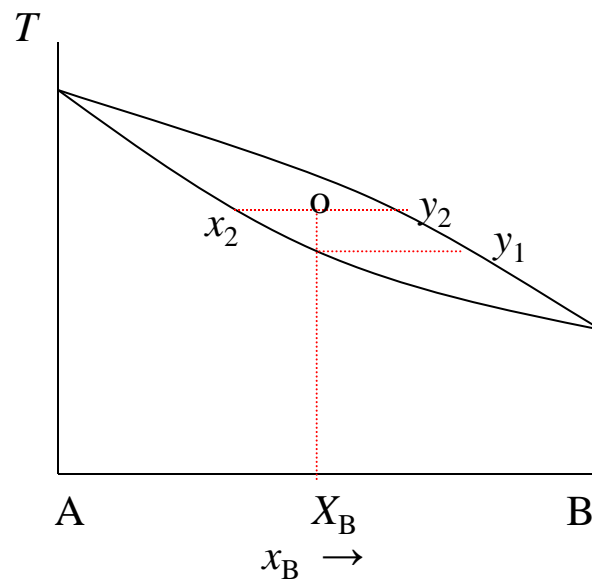
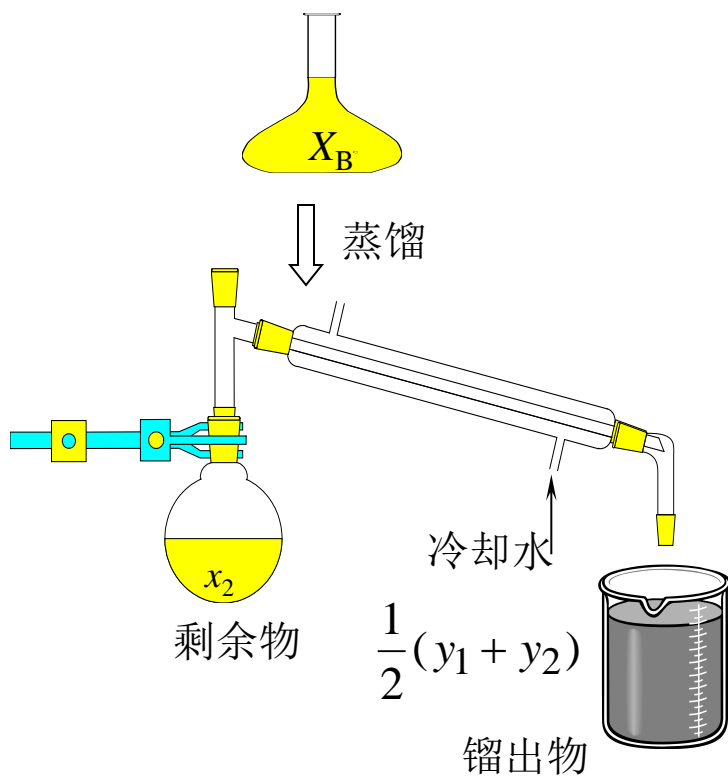
② 实质：质量守恒。所以适用于任意两相区。严格说，适用于任意满足质量守恒的场合。

③ 当组成为 w_B 时，写作 $\frac{m(l)}{m(g)} = \frac{\overline{ob}}{\overline{oa}}$

四、分馏原理 (Principle of fractional distillation)

1-g相图的应用

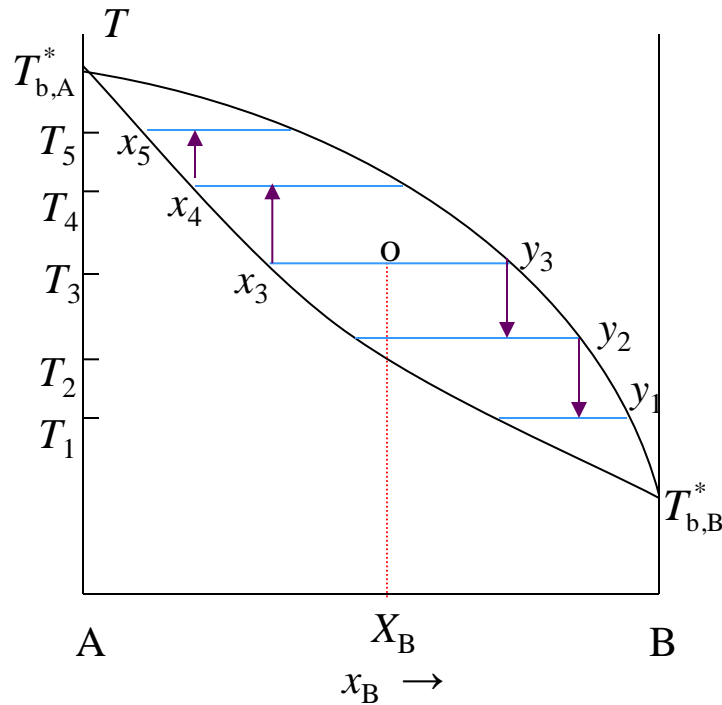
➤ 简单的分馏原理 (Simple distillation)



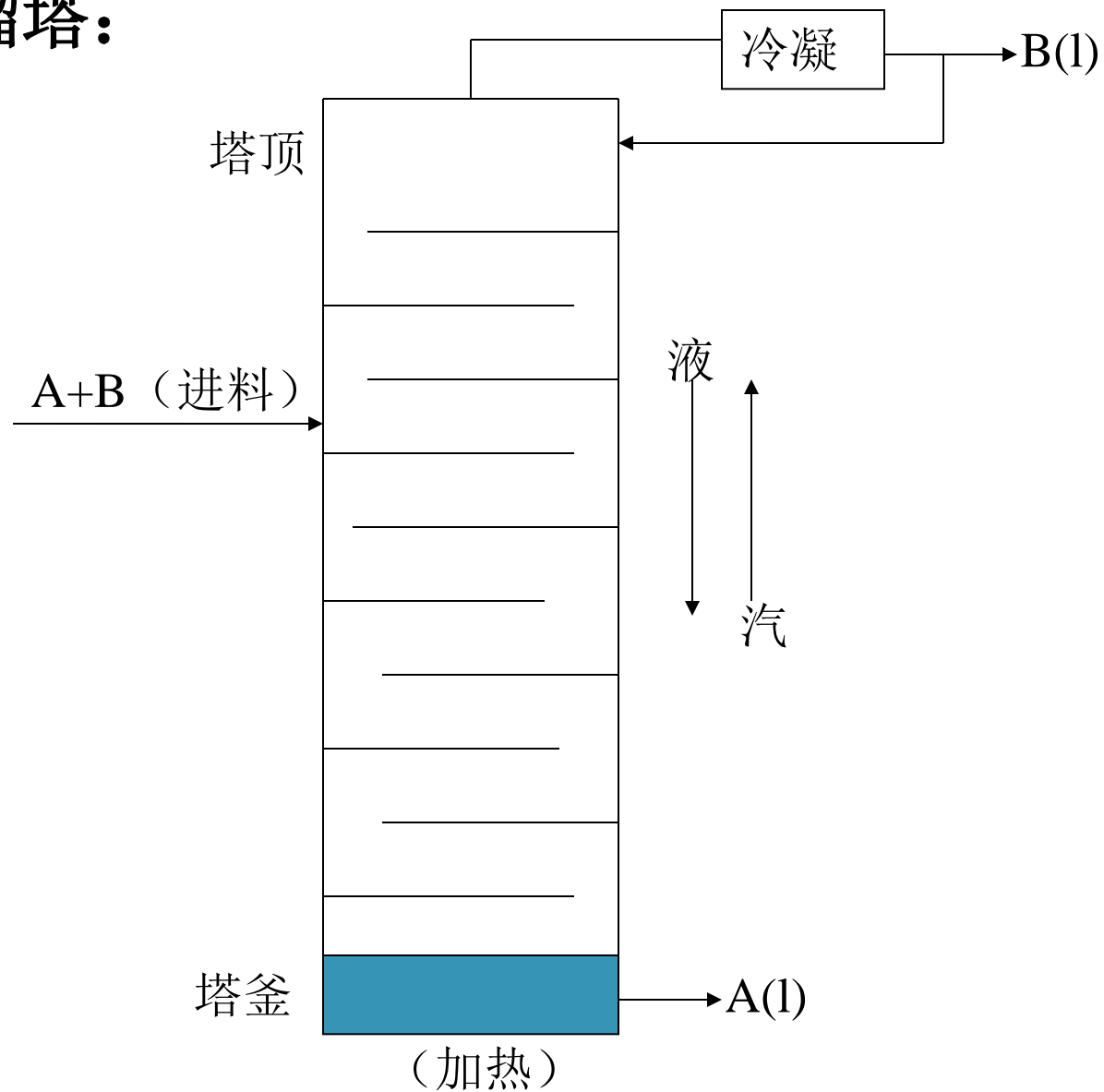
缺点：分离不彻底

➤ 精馏分离 (Rectification or rectifying)

原理：将气相和液相分别进行反复多次
部分液化和反复多次部分汽化



精馏塔:



§ 5—6 二组分非理想溶液的g-l相图(Diagram of g-l equilibrium for 2-component non-ideal solution)

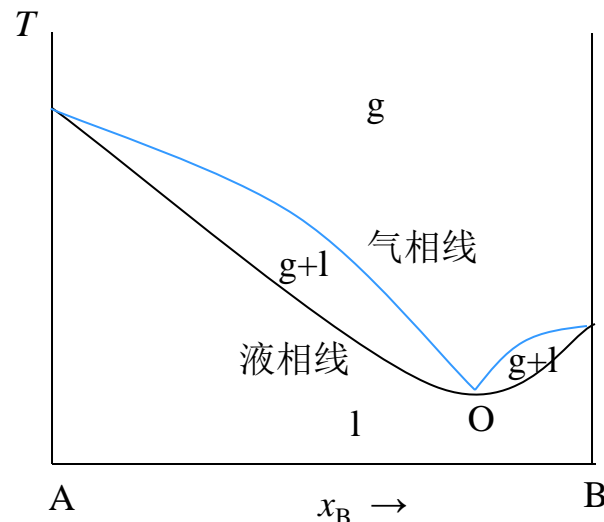
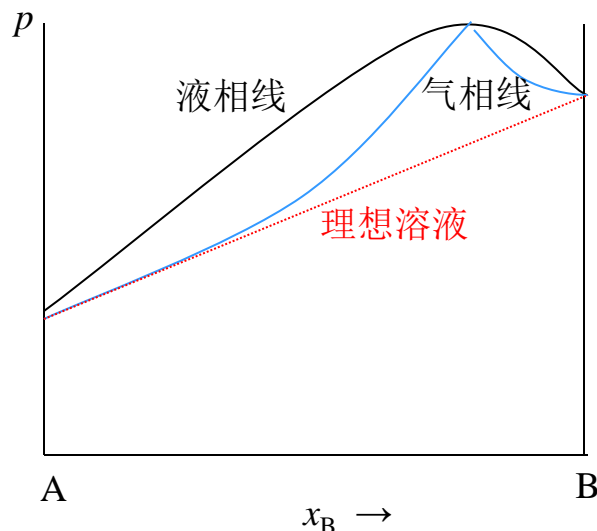
一、 若非理想溶液对理想溶液的偏差不大
(p 在 $p_A^* \sim p_B^*$ 之间)

Little deviation from ideal solution

相图形状与理想溶液的g-l相图相似

二、若偏差很大(以致 p 不在 $p_A^* \sim p_B^*$ 之间)

1、正偏差很大



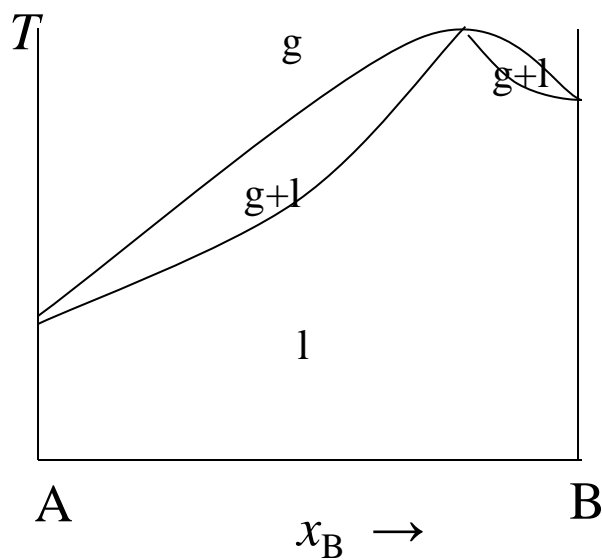
➤ O点：最低恒沸点

➤ 恒沸物特点：①沸腾时 $y_B = x_B$

②是混合物：组成随压力而改变

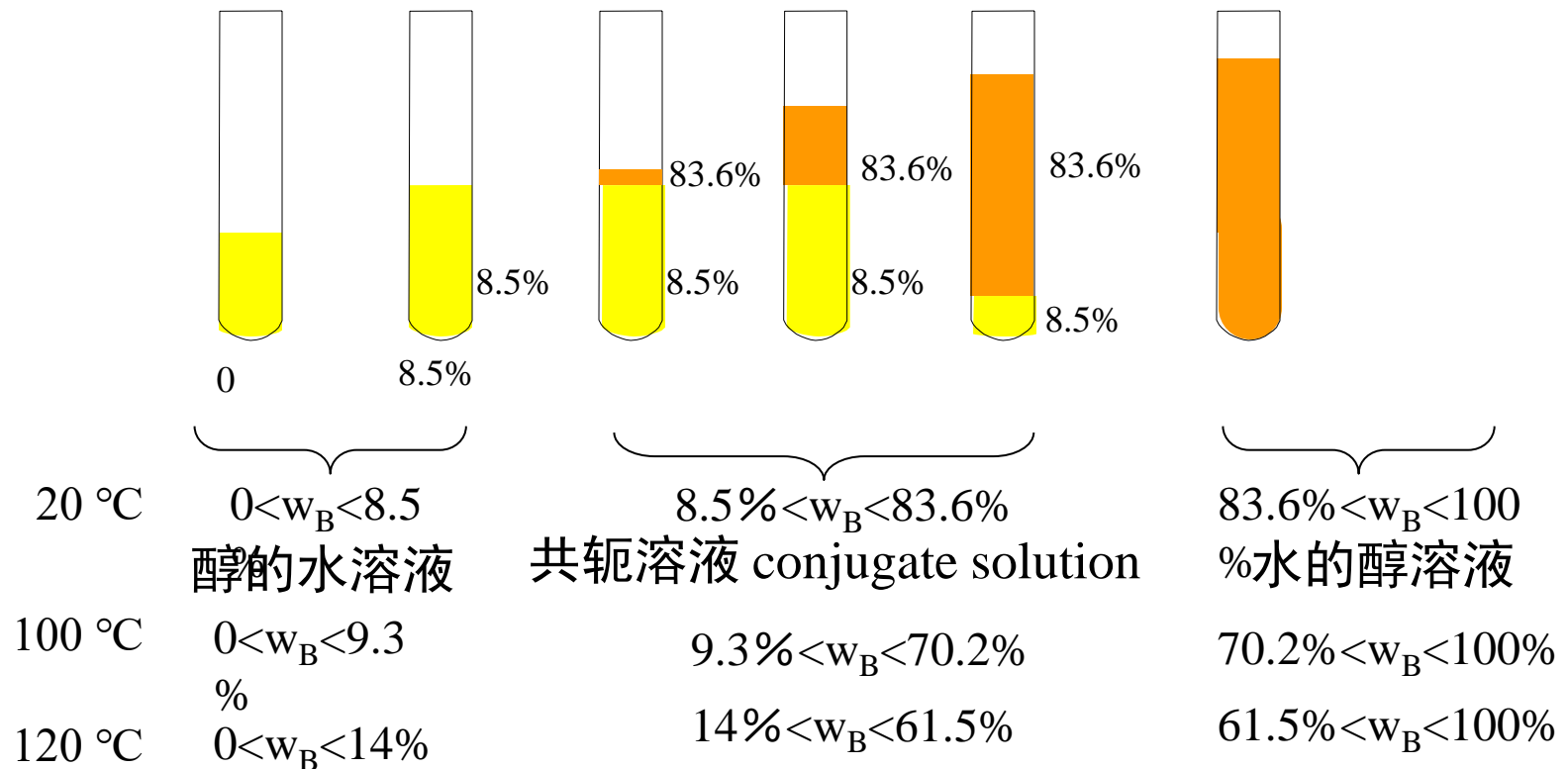
③不可用精馏方法分离：例水—乙醇，常压下恒沸物 $w_B = 95.57\%$ 。若将50%的sln精馏，则塔釜得水，塔顶得恒沸物。

2、负偏差很大：相图中存在最高恒沸点

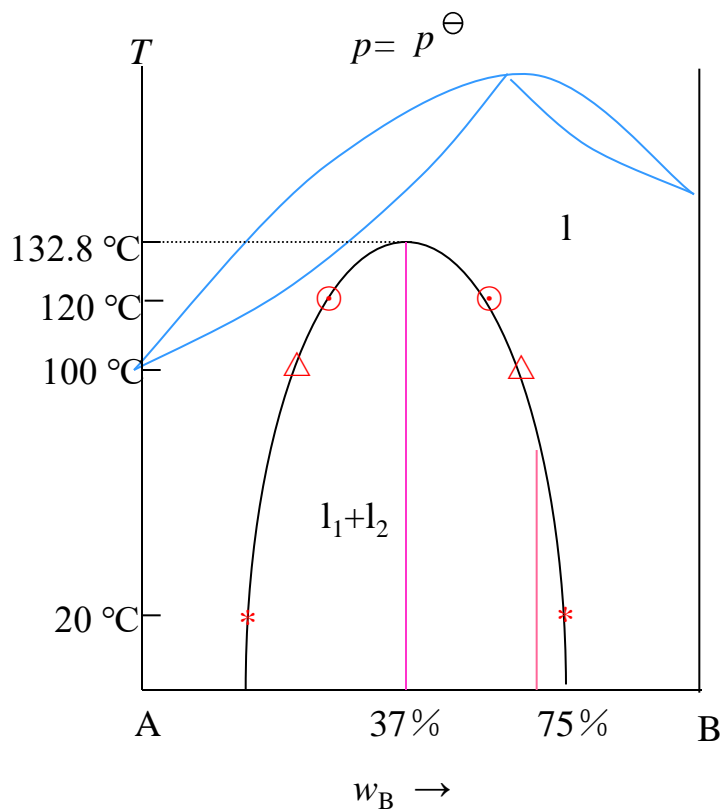


§ 5—7 部分互溶双液系的l-l相图(Diagram of l-l equilibrium for partially soluble 2-liquid system)

➤ 在常温常压下两种液体常部分互溶，例如水(A)－异丁醇(B)。实验：
在20℃及 p^\ominus 下，往水中逐渐加醇。



➤ 根据以上实验数据作图

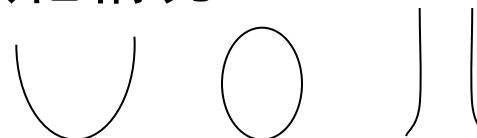


① 132.8 $^{\circ}\text{C}$:最高临界溶解温度

② 相图特点：形状

③ 用途：相变预测

④ 其他情况：



⑤ 高温区域的相平衡情况如何？

§ 5—8 完全不互溶的双液系统

(Unsoluble 2-liquid system)

1、这类系统的特点

(1) 沸点：与组成无关，且比 $T_{b,A}^*$ 和 $T_{b,B}^*$ 都低

(2) 在一定温度下气相组成不变：

$$\frac{n_A(g)}{n_B(g)} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

2、工业应用：

§ 5—9 二组分系统的s-l平衡相图(Phase diagram of s-l equilibrium for 2-component system)

- 液体降低到一定温度，将有固体析出。以下只讨论液相完全互溶的情况，共包括四种典型相图

一、具有简单低共熔混合物的相图(Phase diagram for a system with simple eutectic mixture)

- 这类系统的特点：液相完全互溶，而固相完全不互溶。

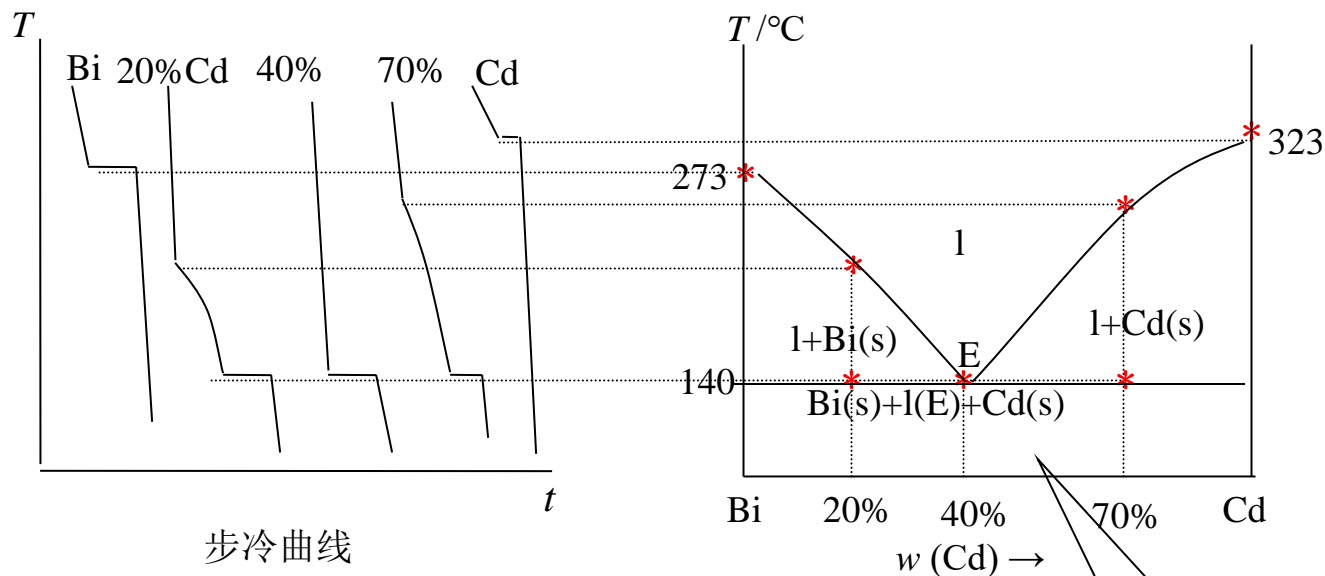
➤相图绘制方法：

① 热分析方法（用于金相系统）

② 溶解度方法：用于常温下s-l共存的系统。

如： $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。（自学）

➤热分析方法：Bi-Cd系统，5个样品，实验结果如下：



➤相区：一个单相区：1

三个两相区： $l+\text{Bi}(s)$, $l+\text{Cd}(s)$, $\text{Bi}(s)+\text{Cd}(s)$

一个三相区(线)： $\text{Bi}(s)+l(E)+\text{Cd}(s)$

➤E点：低共熔点（低共熔混合物）

凝固点最低；两种金属同时按比例析出

用途：分析相变

二、具有稳定化合物的相图

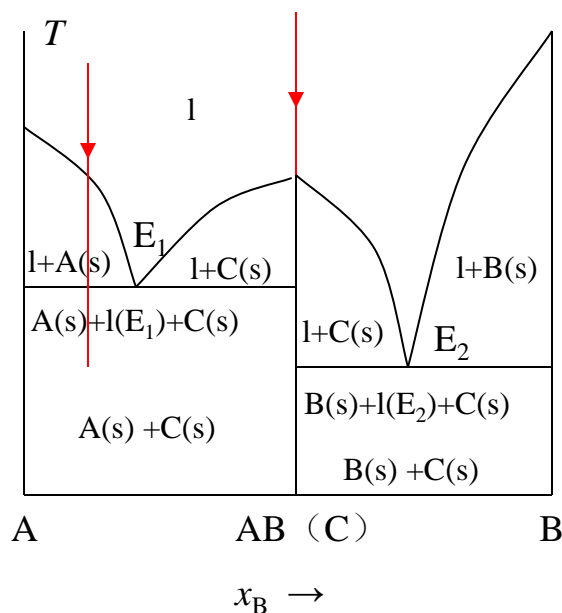
(Phase diagram for a system with stable compound)

- 有些二组分系统， $A(s)$ 与 $B(s)$ 虽不互溶但能形成一种或多种化合物。例如



若化合物升温至熔化前，一直不分解，称稳定化合物

➤相图：以只形成一种稳定化合物AB为例



相区：如图，可视为A- C
和B-C两张具有简单
低共熔混合物相图的
组合。

相合熔点：

应用：分析相变， $C(s)$
的制备

三、具有不稳定化合物的相图

(Phase diagram for a system with unsteady compound)

- A与B形成的化合物，当升温时在熔化之前便分解成一种熔液和一种固体。这种化合物称不稳定化合物。

例如：CaF₂—CaCl₂系统，形成等分子化合物CaF₂•CaCl₂(s)，
化合物当升温至737°C时便分解成

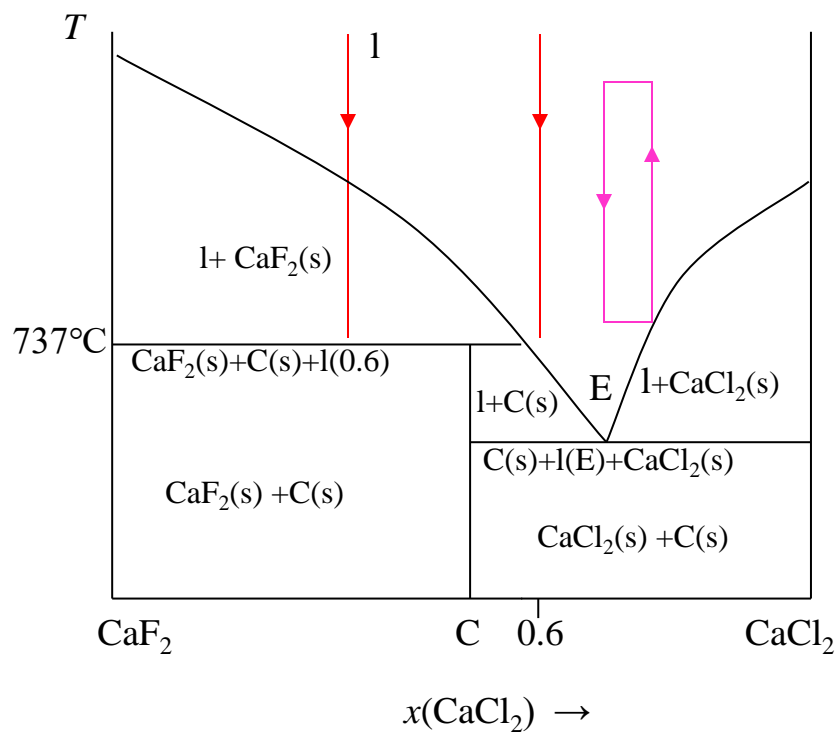
CaF₂(s)和x(CaCl₂) = 0.6的熔液：



此反应称**转熔反应**，

737°C称转熔温度或化合物的**不相合熔点**。

➤相图：以 CaF_2 — CaCl_2 为例



相区：如图。

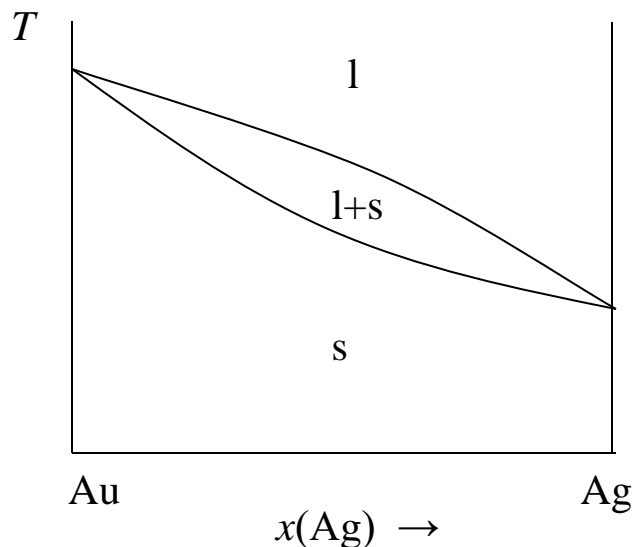
应用：分析相变，包晶现象，C的制备。

结论：若有固相存在，应用相图解决实际问题时应注意许多具体问题。

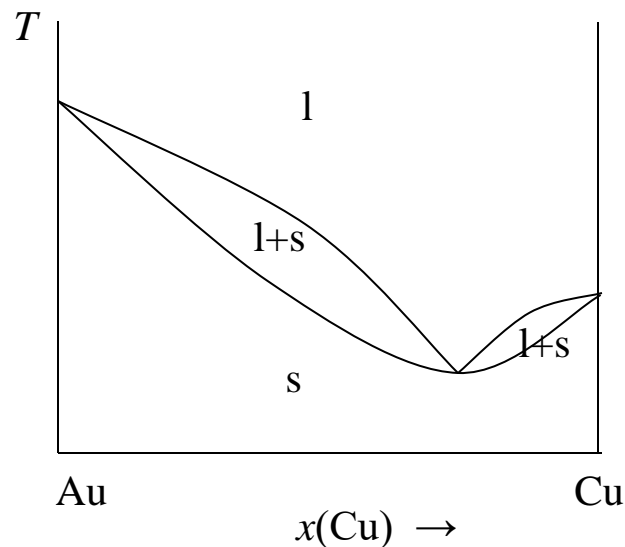
四、形成固溶体的相图

(Phase diagram of a system with solid solution)

1、形成完全互溶的固溶体：这类系统的液相完全互溶，固相也完全互溶。例如Au—Ag，Au—Cu

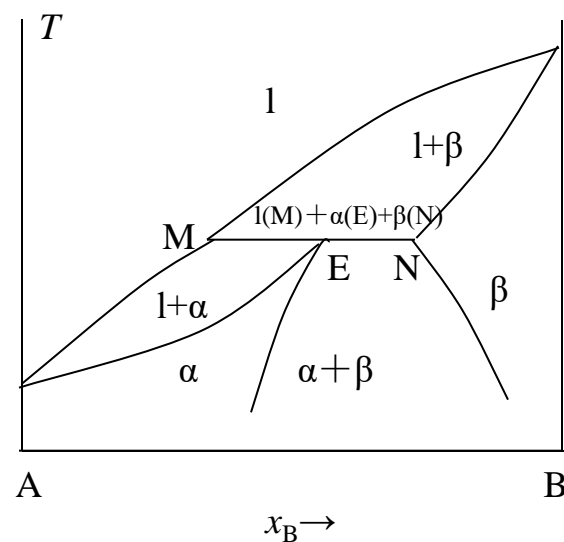
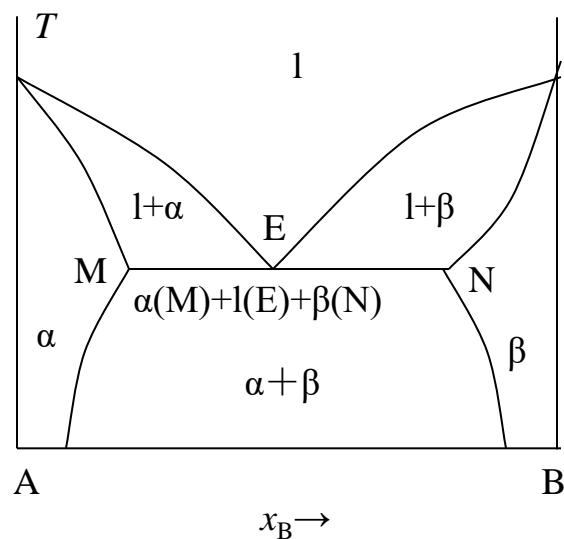


理想或近于理想



不理想程度很高

2、形成部分互溶的固溶体：这类系统的液相完全互溶，固相部分互溶。例如Ag—Cu等。这类系统的相图如下：



§ 5—11 三组分系统的相图分析

(Diagram for 3-component system) (自学为主)

相律分析：

$$f = 3 - \varphi + 2 = 5 - \varphi$$

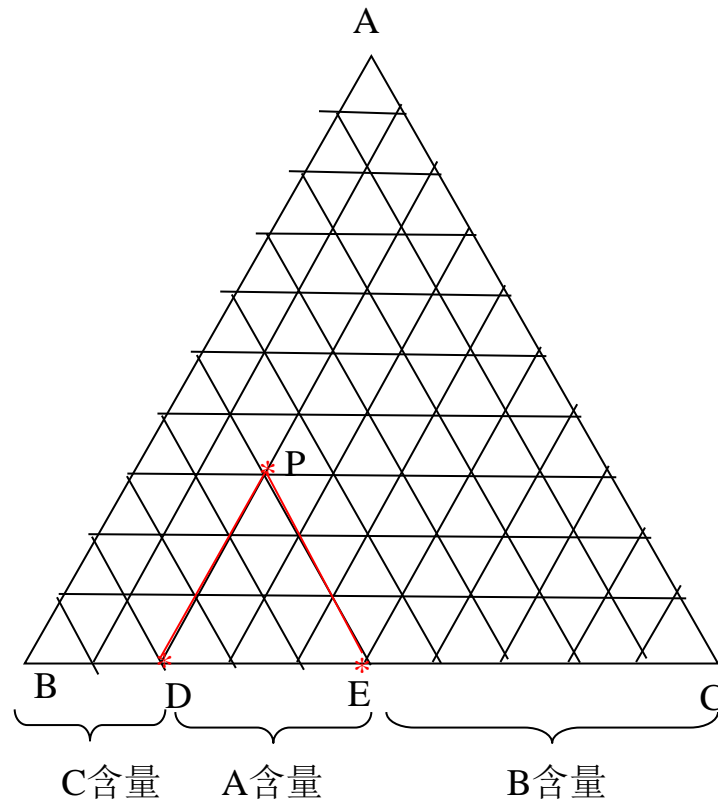
$$\varphi_{\max} = 5$$

$\varphi = 1$ 时， $f=4$ （四维坐标）

若 T ， p 指定，则 $f=2$ —— 平面图

一、三角坐标系 (Triangular coordinate)

通常用三角坐标表示三组分系统的组成



- ①等边三角形的三个顶点分别代表三个纯物质
- ②三条边分别代表三个两组分系统。例如，D点含80%B，20%C的B—C二元系统
- ③三角形内任一点代表一个三组分系统。例如，P点代表含A30%(DE)，含B50%(EC)，含C20%(BD)的三组分系统。

反之，若已知某个三元物系的组成，则可在底边上找到两个相应的分点，过之分别做两侧边的平行线，交点即为物系点。

- 三角坐标的规律性（自学）
- 三元相图一般比二元复杂，形式和花样众多。本课只介绍常用的两种情况，如下

二、部分互溶三液系的相图

(Diagram for partially miscible 3-liquid system)

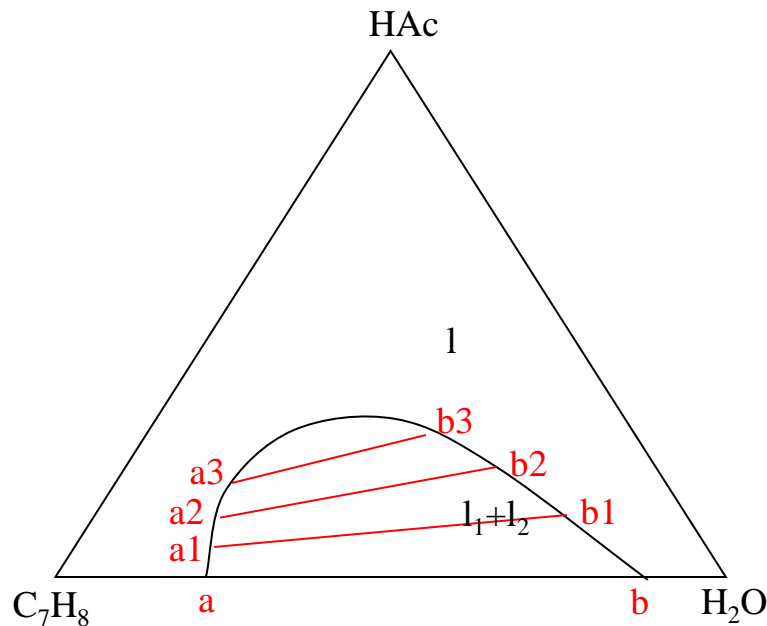
- A(l)、B(l)、C(l)

若完全互溶，则整个坐标区为均相；

若完全不互溶，则整个坐标区为三相区，A、B、C即为三个相的相点。

- 若部分互溶 $\left\{ \begin{array}{l} \text{一个液对部分互溶} \\ \text{两个液对部分互溶} \\ \text{三个液对部分互溶} \end{array} \right.$

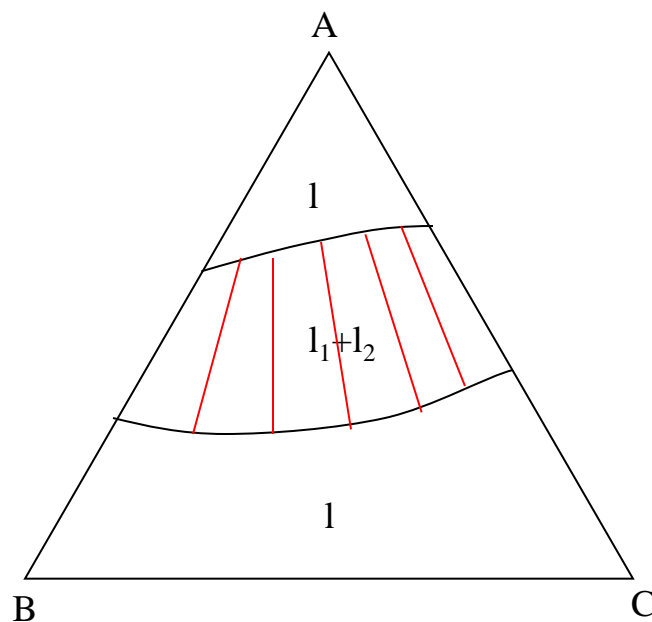
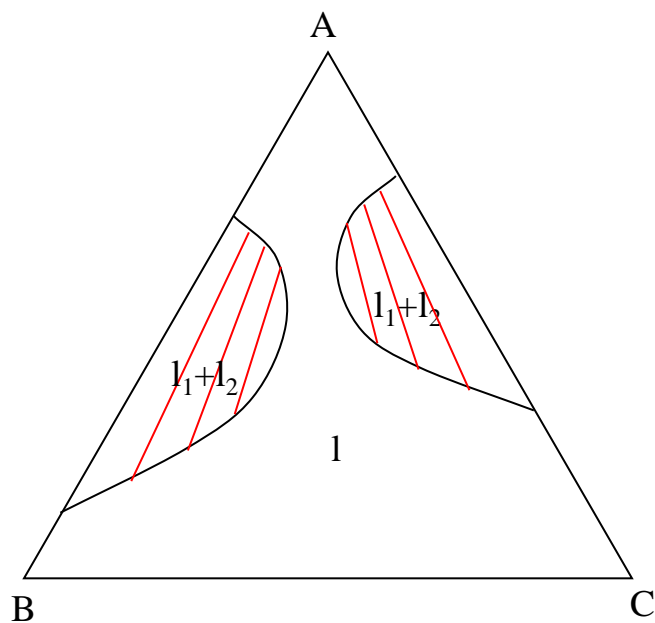
1、一个液对部分互溶：例如，HAc- C_7H_8 (甲苯) - H_2O ，其中只有 C_7H_8 - H_2O 部分互溶。



相区：如图

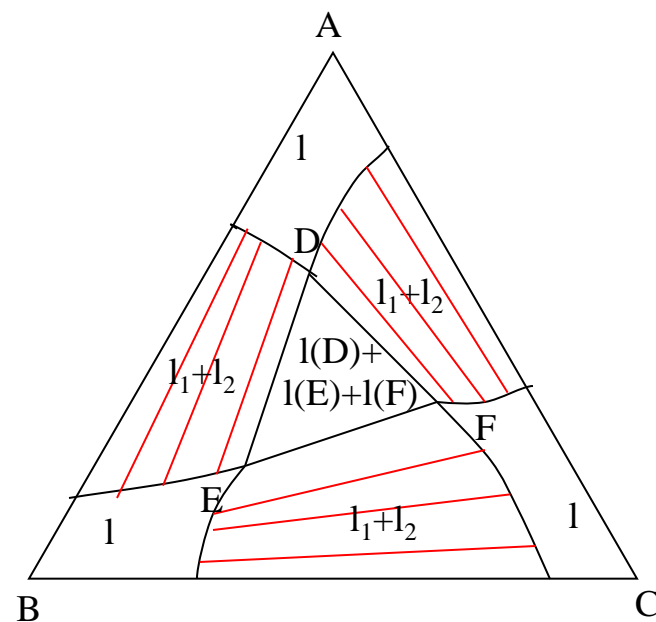
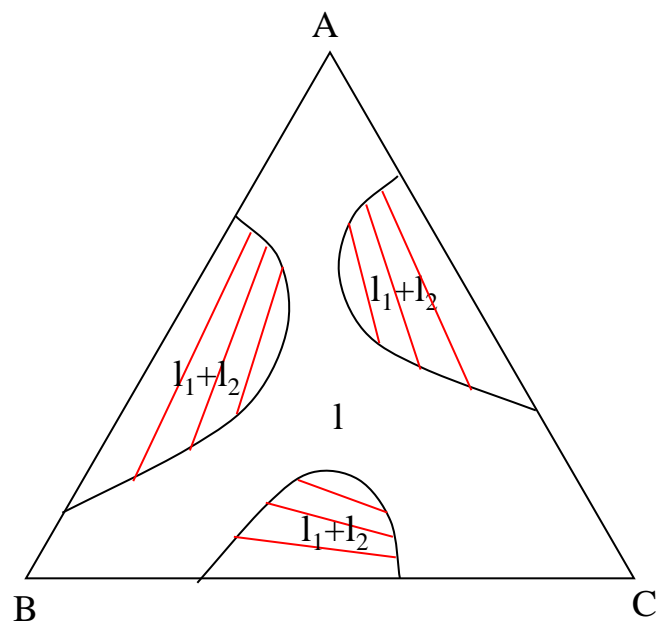
连接线：共轭溶液的相
点连线(实验测)

2、二个液对部分互溶：例如， $\left. \begin{matrix} A-B \\ A-C \end{matrix} \right\}$ 部分互溶



若 $T \downarrow$ ，则互溶度 \downarrow ，共轭区 \uparrow

3、三个液对部分互溶：



若 $T\downarrow$ ，则可能相交(本图只画出三区相交情况)

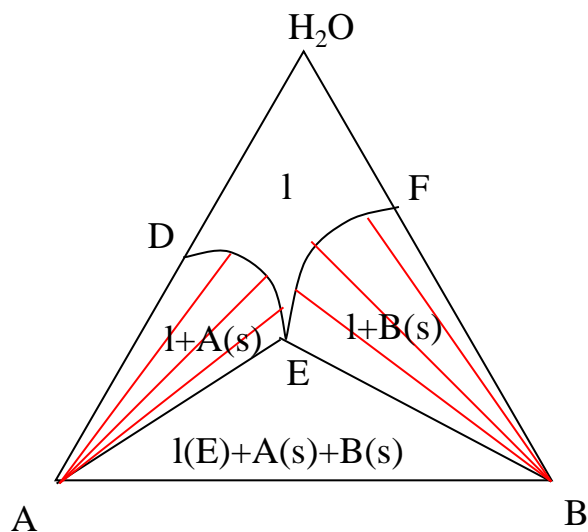
三、二盐一水系统的相图

(Diagram for a system consisting of 2 salts and water)

盐A、B与水三组分系统的s-l平衡分以下四种情况

1、不形成复盐和水合物

- 复盐和水合物：如 Li_2SO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可形成复盐 NH_4LiSO_4 ， Li_2SO_4 与 H_2O 可形成水合物 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 这类系统的相图($T, p = \text{const.}$)为



区：如图

线： DE ——A的溶解度曲线

FE ——B的溶解度曲线

点： D ——A在纯水中的溶解度

(饱和溶液的相点)

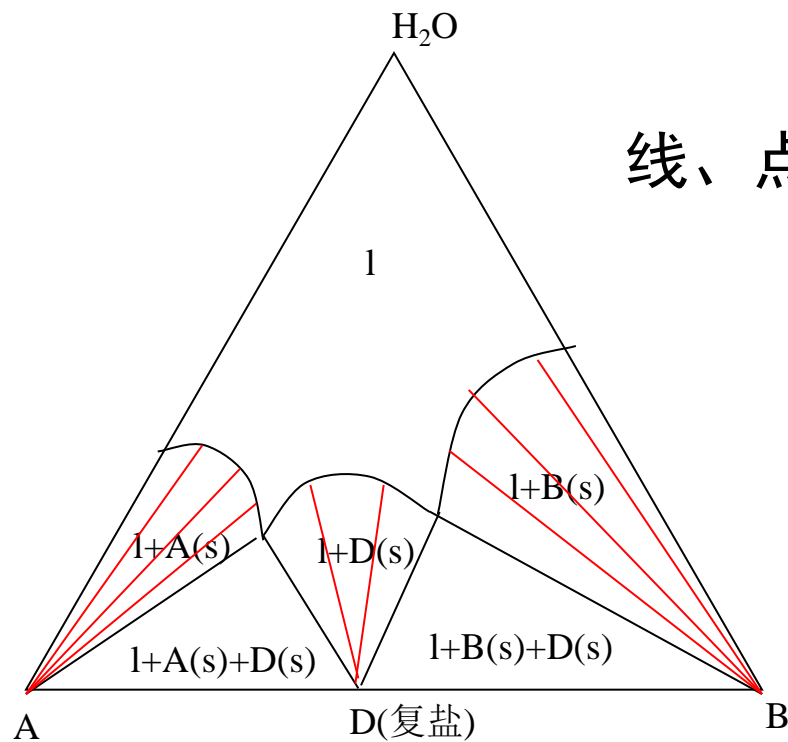
F ——B在纯水中的溶解度

E ——对A和B同时饱和的溶液

相点

2、形成复盐但不形成水合物

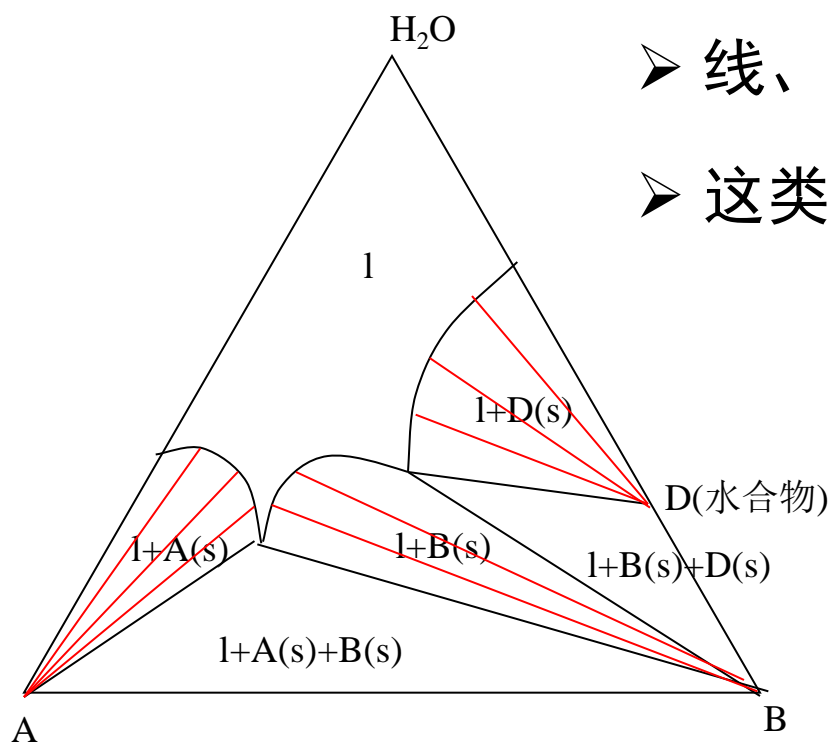
下图以形成一种复盐为例



线、点意义如何？(自学)

3、不形成复盐而形成水合物

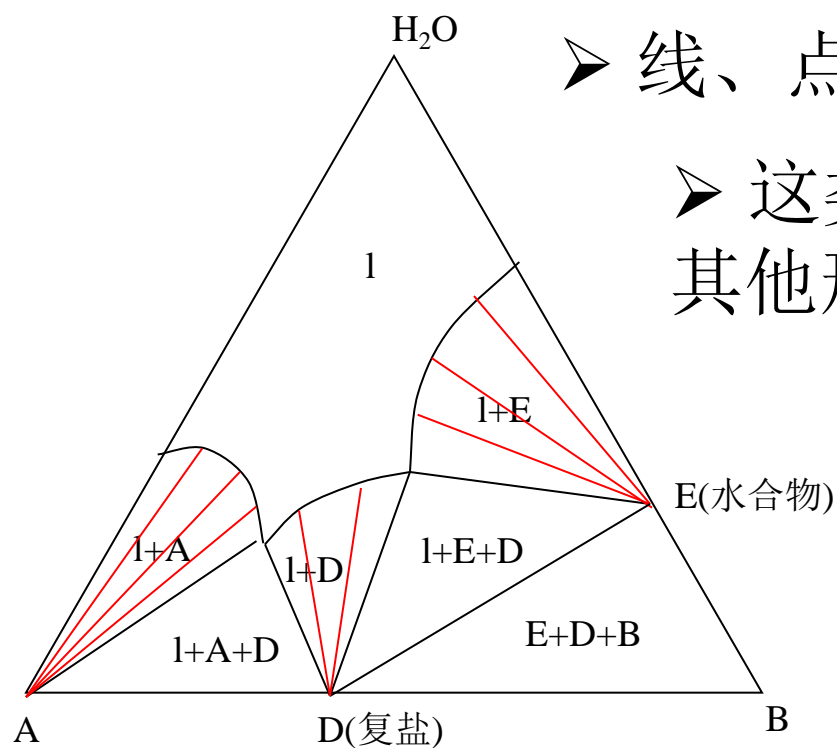
下图以形成一种水合物为例



- 线、点意义如何？（自学）
- 这类系统相图还有其他形式

4、既形成复盐也形成水合物

下图以各一种为例



➤ 线、点意义如何？（自学）

➤ 这类系统相图还有其他形式

⑥相平衡⑦基本教学要求

1.相律及其应用

2.纯物质两相平衡的计算

3.相图：二元相图的读图 and 用图