

# 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： $\varphi$

如何确定相数

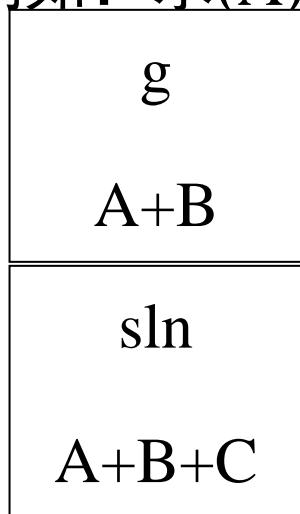
3. 相态：当系统的 $\varphi$ 和各相的形态不变时，  
称系统处于确定的相态。

## 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：

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

例如：水(A)+乙醇(B)+蔗糖(C) 系统 g-l 平衡



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

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

- 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)

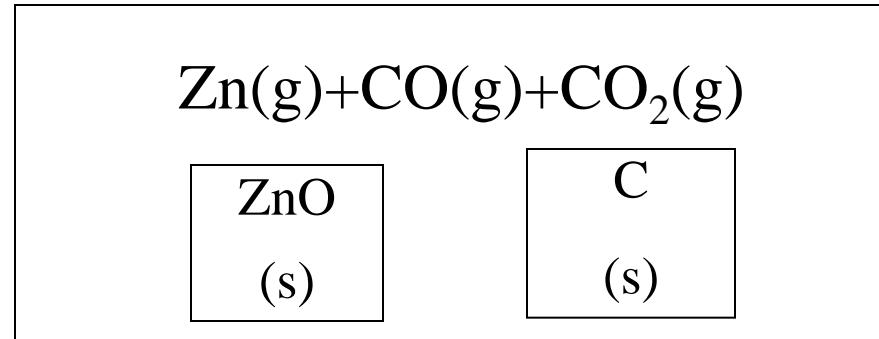
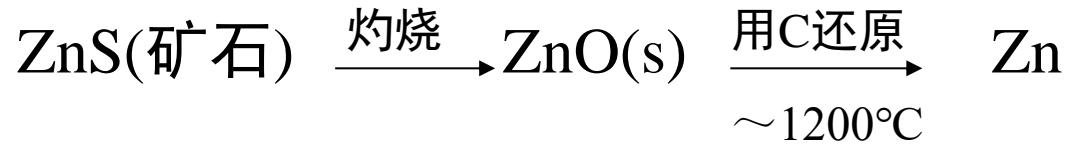
1. 物种数:  $S$ , 系统中所含物质的种类数。

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

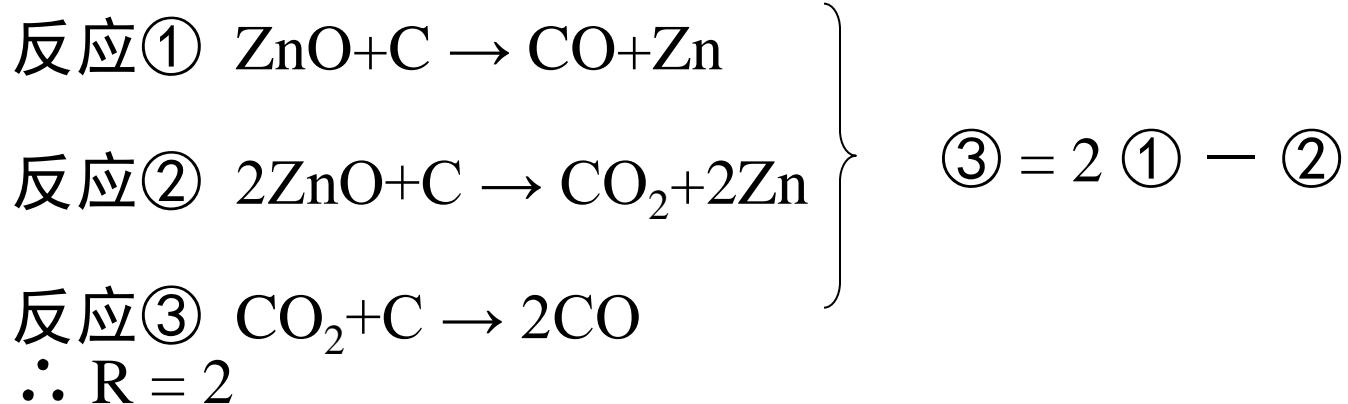
4. 组分数: 定义为  $C = S - R - R'$

例如：金属Zn的冶炼



$$\Phi=3$$

$$S=5$$



$\because$  气相中CO和CO<sub>2</sub>中的O均来源于ZnO

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

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

$$\therefore R' = 1$$

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， $\varphi$ 个相，  
则描述系统的总变量有

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

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  $\varphi$  个不独立浓度。
- (2) 对任一物质B,  $\mu_B(1) = \mu_B(2) = \dots = \mu_B(\varphi)$ , 有  $(\varphi - 1)$  个关于  $\mu_B$  的等式, 即  $(\varphi - 1)$  个关于 T、p、浓度的方程, 所以有  $(\varphi - 1)$  个不独立变量。共扣除  $S(\varphi - 1)$  个不独立变量。
- (3) 有 R 个化学反应: 一个反应, 即有  $\sum_B v_B \mu_B = 0$ , 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。

$$\begin{aligned}\therefore f &= (S\varphi + 2) - \varphi - S(\varphi - 1) - R - R' \\ &= (S - R - R') - \varphi + 2 \\ \text{即 } f &= C - \varphi + 2 \quad \text{Gibbs Phase Rule}\end{aligned}$$

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

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

$f = 0$ 时，则 $\varphi_{\max}$

$\varphi = 1$ 时，则 $f_{\max}$

③ 关于“2”：要根据具体情况修正

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(α相,  $T, p$ )

B(β相,  $T, p$ )

$$B(\alpha, T, p) \rightleftharpoons B(\beta, T, p)$$

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

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

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

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

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

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad \text{Clapeyron's Equation}$$

# 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

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

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_g^{\text{H}} H_m}{RT^2}$$

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 $\Delta_1^g H_m$ 不随T变化，则

$$\ln p = -\frac{\Delta_1^g H_m}{RT} + C, \text{ 测气化热的依据}$$

若取两个温度，则

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_1^g H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

## 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  $p \uparrow T_f^* \downarrow$

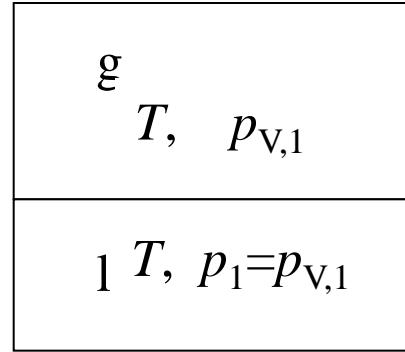
## 二、压力对蒸气压的影响

( Effect of pressure on vapour pressure)

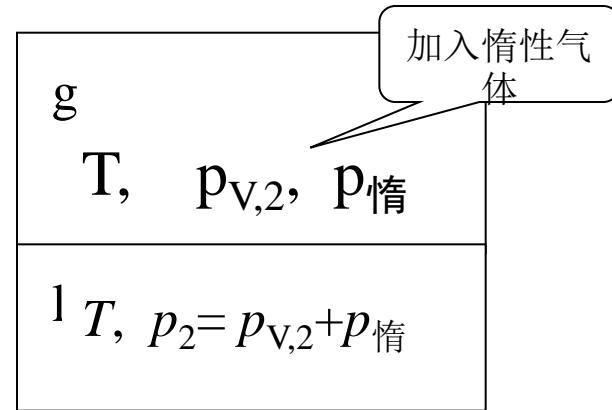
➤ 纯液体  $p_V = f(T, p)$

其中T的影响服从克—克方程，p的影响如何？

➤ 定性分析：



$$l(T, p_1)$$



$$l(T, p_2)$$

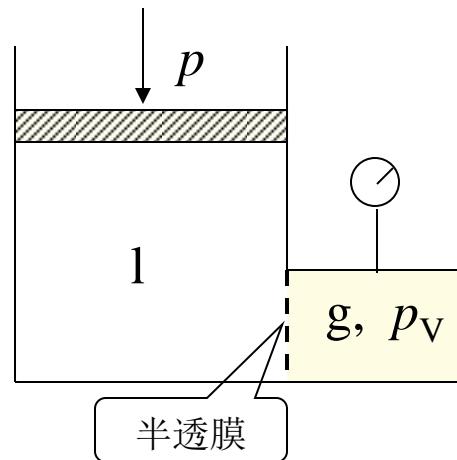
例如  $\text{H}_2\text{O}(l, 100^\circ\text{C}, p^\ominus)$

$$\begin{array}{ccc} \mu(l, T, p_1) & < & \mu(l, T, p_2) \\ \parallel & & \parallel \\ \mu(g, T, p_{V,1}) & < & \mu(g, T, p_{V,2}) \end{array}$$

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

$\text{H}_2\text{O}(l, 100^\circ\text{C}, 10p^\ominus)$

实验测定：



实验结果与上述分析情况相同

➤ 定量处理

$$B(l, T, p) \rightleftharpoons B(g, T, p_v)$$

$$\begin{aligned}\mu(l) &= \mu(g) \\ d\mu(l) &= d\mu(g)\end{aligned}$$

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

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

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：

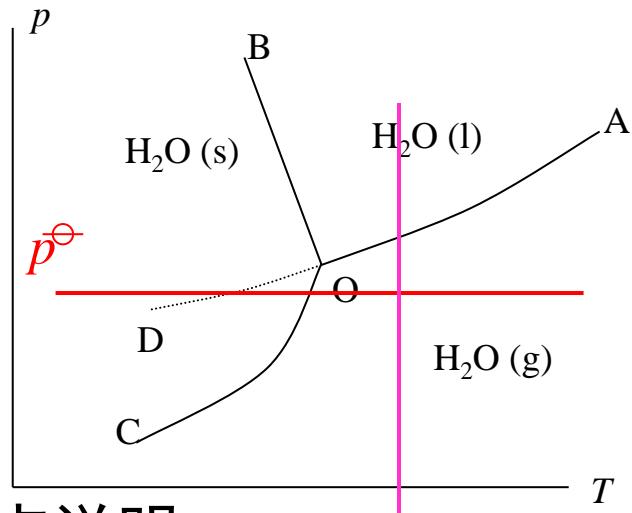
$$f = 1 - \varphi + 2 = 3 - \varphi \quad \varphi_{\max} = 3$$

$\varphi = 1 \quad f=2$  在 p-T 图上是一块面积

$\varphi = 2 \quad f=1$  在 p-T 图上是一条曲线

$\varphi = 3 \quad f=0$  在 p-T 图上是一个点

## ➤水的相图 (The phase diagram for water)



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  $-43^\circ\text{C}$

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。

①三条线：OA, OB, OC

三个区：

三相点(triple point)：

$0.0099^\circ\text{C}, 610.6\text{ Pa}$

与冰点不同

## § 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： $f = 2 - \varphi + 2 = 4 - \varphi$

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

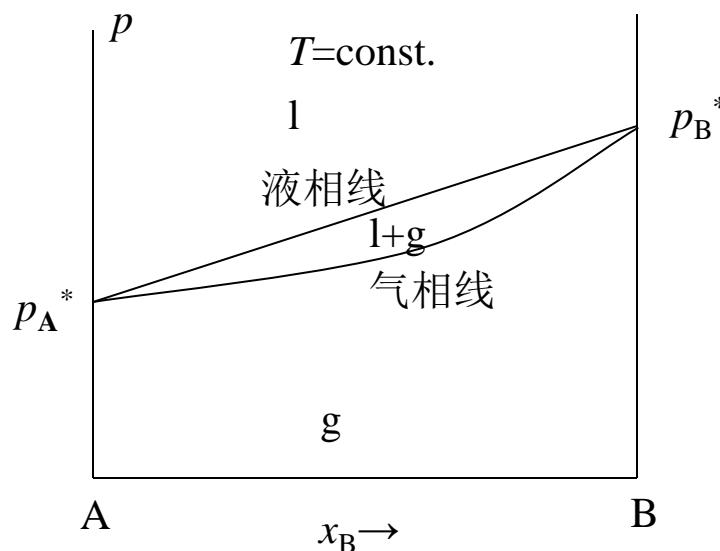
为方便，用条件自由度（固定一个条件）  $f = 3 - \varphi$

$T$  固定  $p-x$  图  
 $p$  固定  $T-x$  图  
 $x$  固定  $p-T$  图

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)

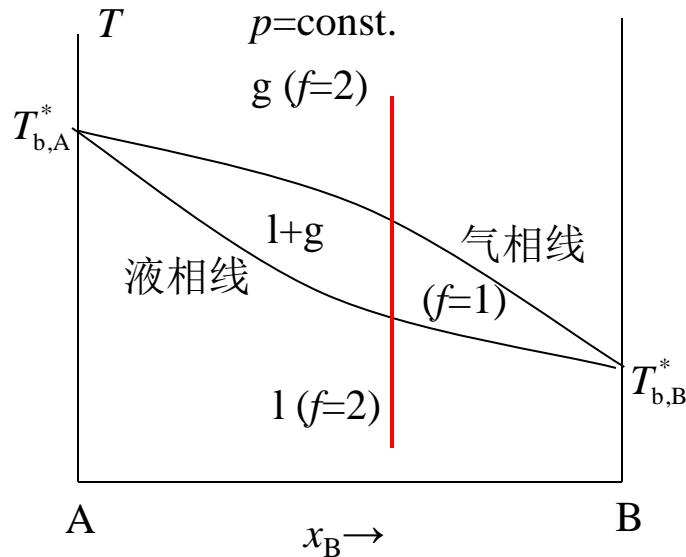
在一定温度下，测量不同组成的溶液的蒸气压及平衡气相的组成（也可由Raoult定律计算）



液相线：直线， $p \sim x_B(\text{sln})$   
气相线：曲线， $p-y_B(g)$   
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  $x_B, T_b, y_B$

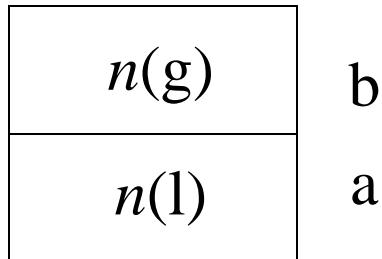
相区：如图

应用：↑泡点线

↓露点线

### 三、杠杆规则 (Lever principle)

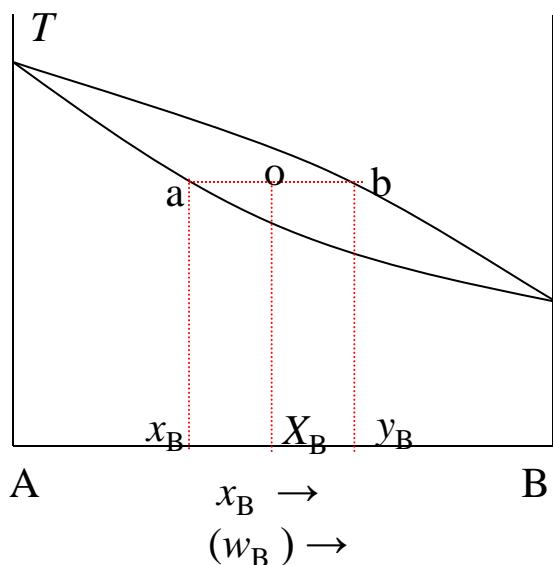
某物系O, g-l平衡



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

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

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



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

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

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

Lever  
principle

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

\* 意义：若以ob代表n(l)，则oa代表n(g)

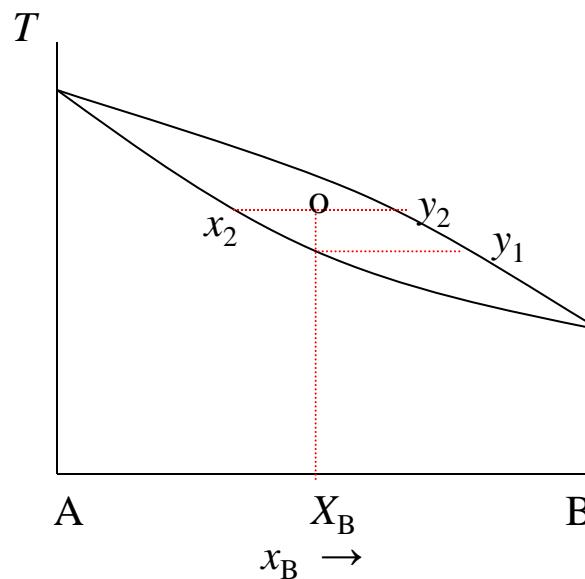
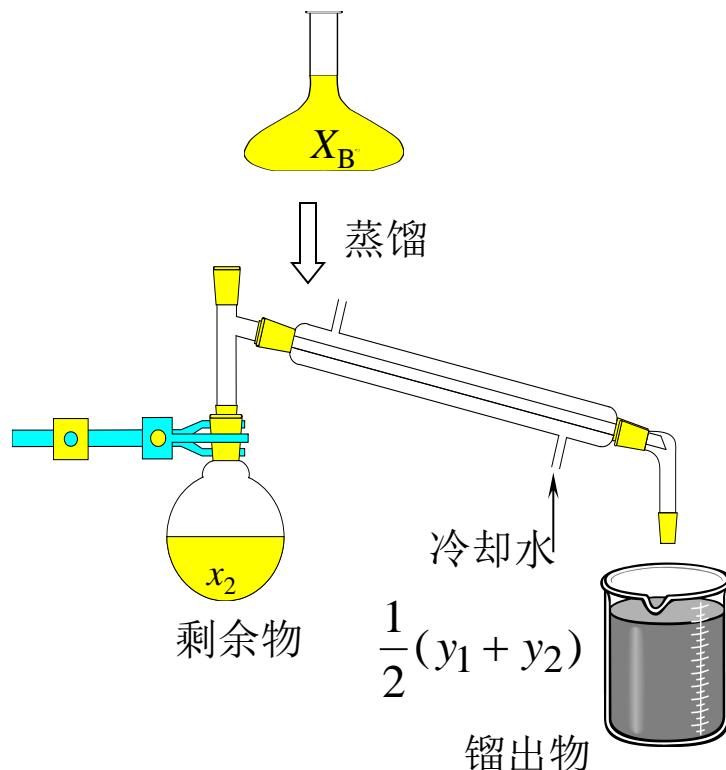
② 实质：质量守恒。所以适用于任意两相区。严格说，适用于任意满足质量守恒的场合。

③ 当组成为w<sub>B</sub>时，写作  $\frac{m(l)}{m(g)} = \frac{\overline{ob}}{oa}$

## 四、分馏原理 (Principle of fractional distillation)

l-g相图的应用

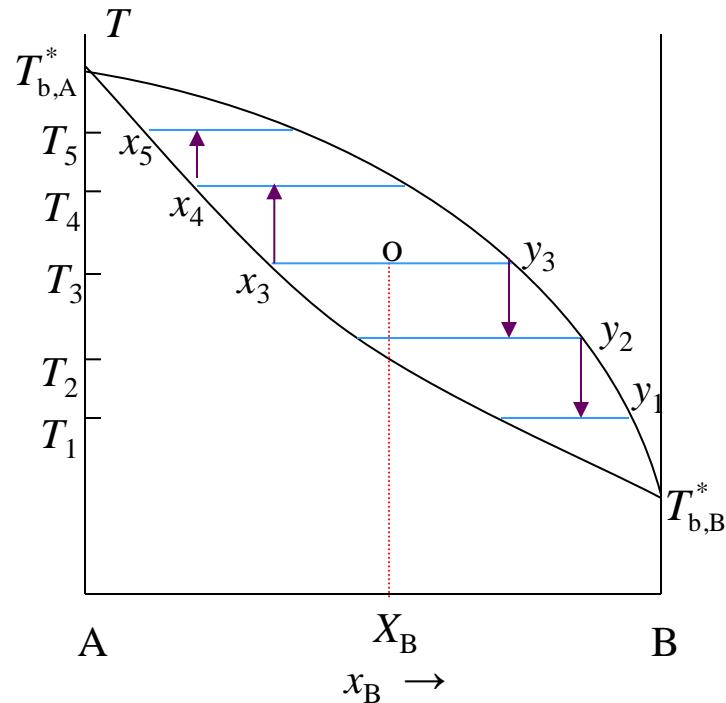
➤ 简单的分馏原理 (Simple distillation)



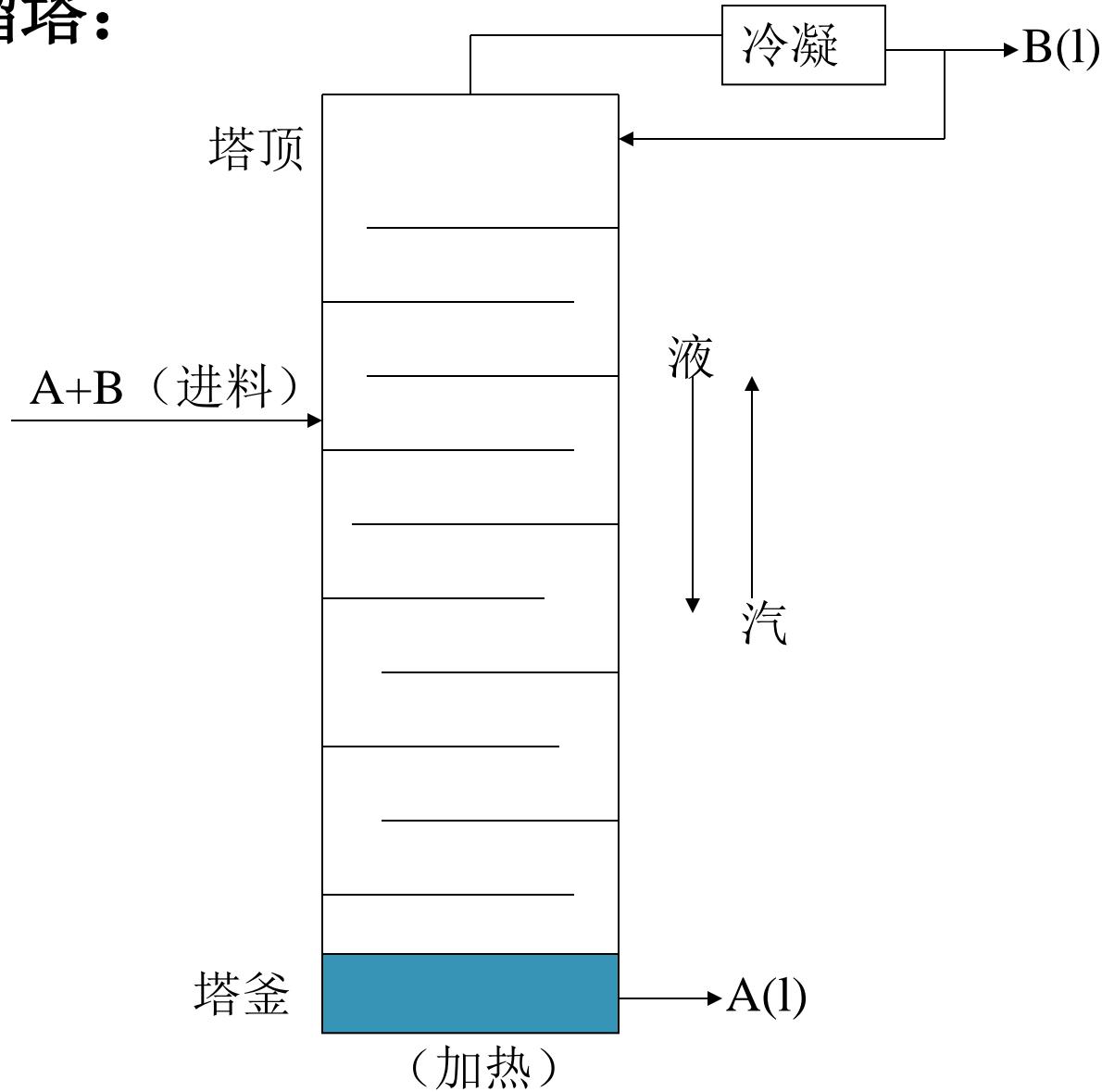
缺点：分离不彻底

➤ 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)

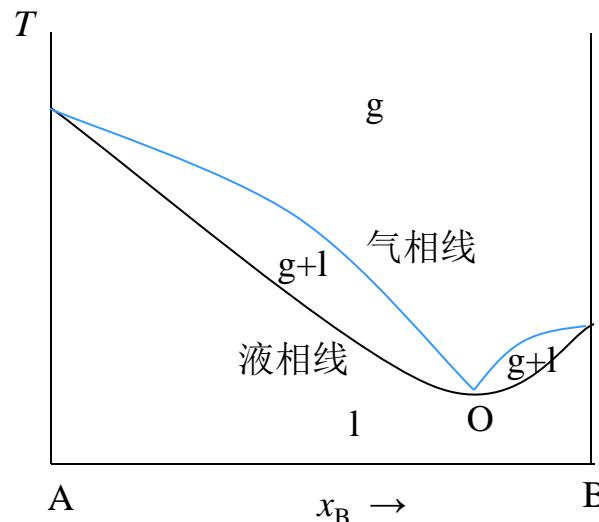
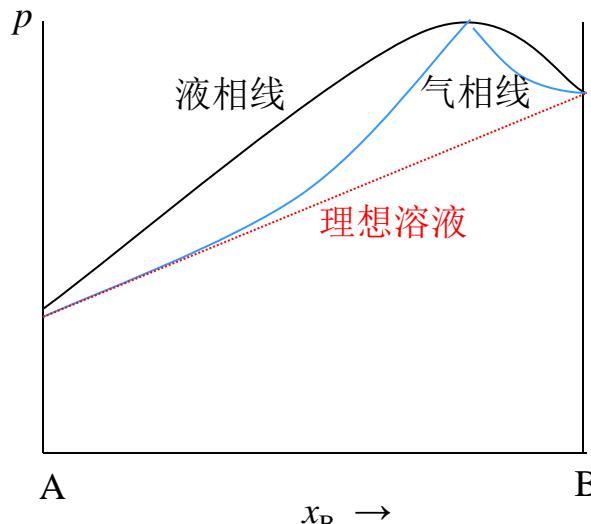
一、若非理想溶液对理想溶液的偏差不大  
( $p$ 在 $p_A^* \sim p_B^*$ 之间)

Little deviation from ideal solution

相图形状与理想溶液的g-l相图相似

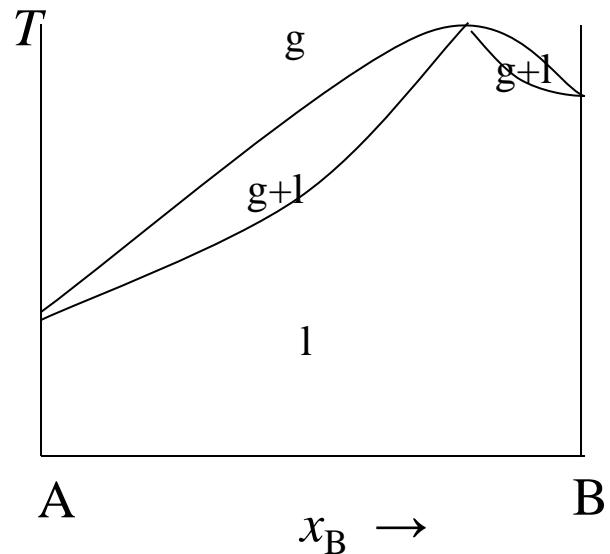
## 二、若偏差很大(以致 $p$ 不在 $p_A^* \sim p_B^*$ 之间)

### 1、正偏差很大



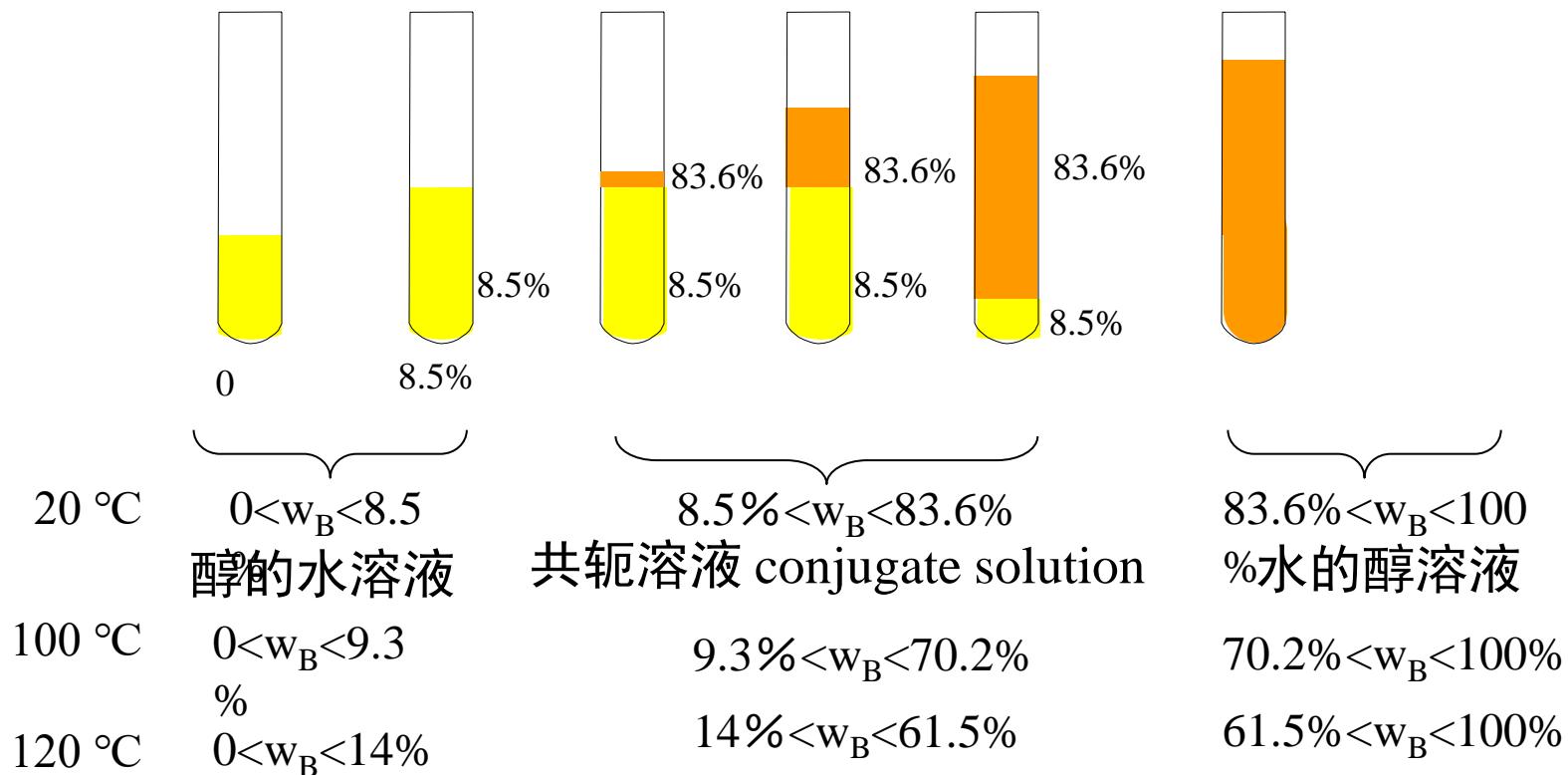
- O点：最低恒沸点
- 恒沸物特点：
  - ① 沸腾时  $y_B = x_B$
  - ② 是混合物：组成随压力而改变
  - ③ 不可用精馏方法分离：例水-乙醇，常压下恒沸物  $w_B = 95.57\%$ 。若将50%的sln精馏，则塔釜得水，塔顶得恒沸物。

2、负偏差很大：相图中存在最高恒沸点

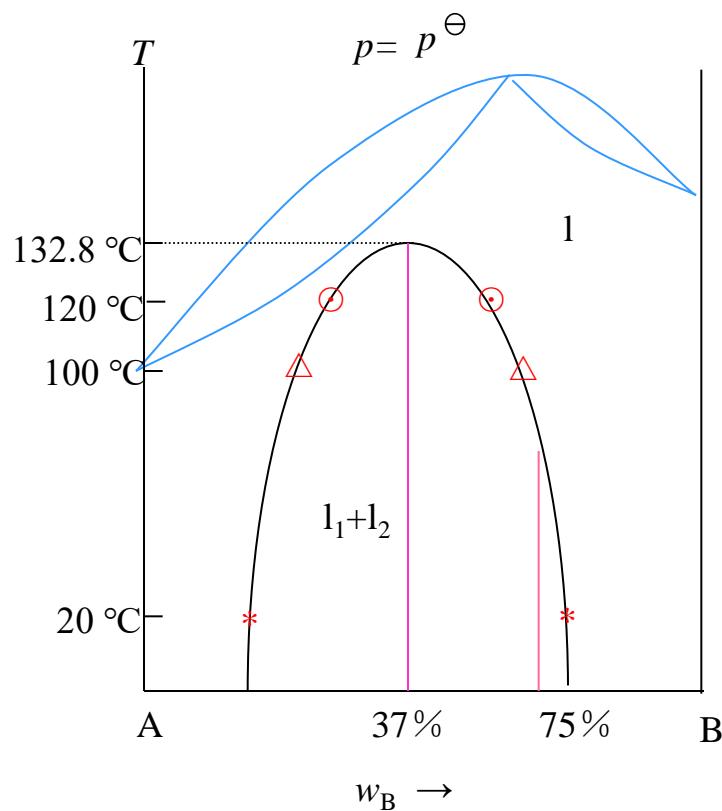


## § 5—7 部分互溶双液系的l-l相图(Diagram of l-l equilibrium for partially soluble 2-liquid system)

► 在常温常压下两种液体常部分互溶，例如水(A)一异丁醇(B)。实验：  
在 $20^{\circ}\text{C}$ 及 $p^{\ominus}$ 下，往水中逐渐加醇。



➤根据以上实验数据作图

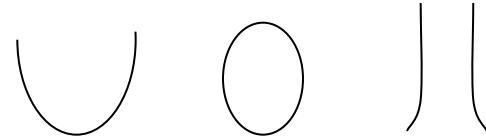


① 132.8°C: 最高临界溶解温度

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)

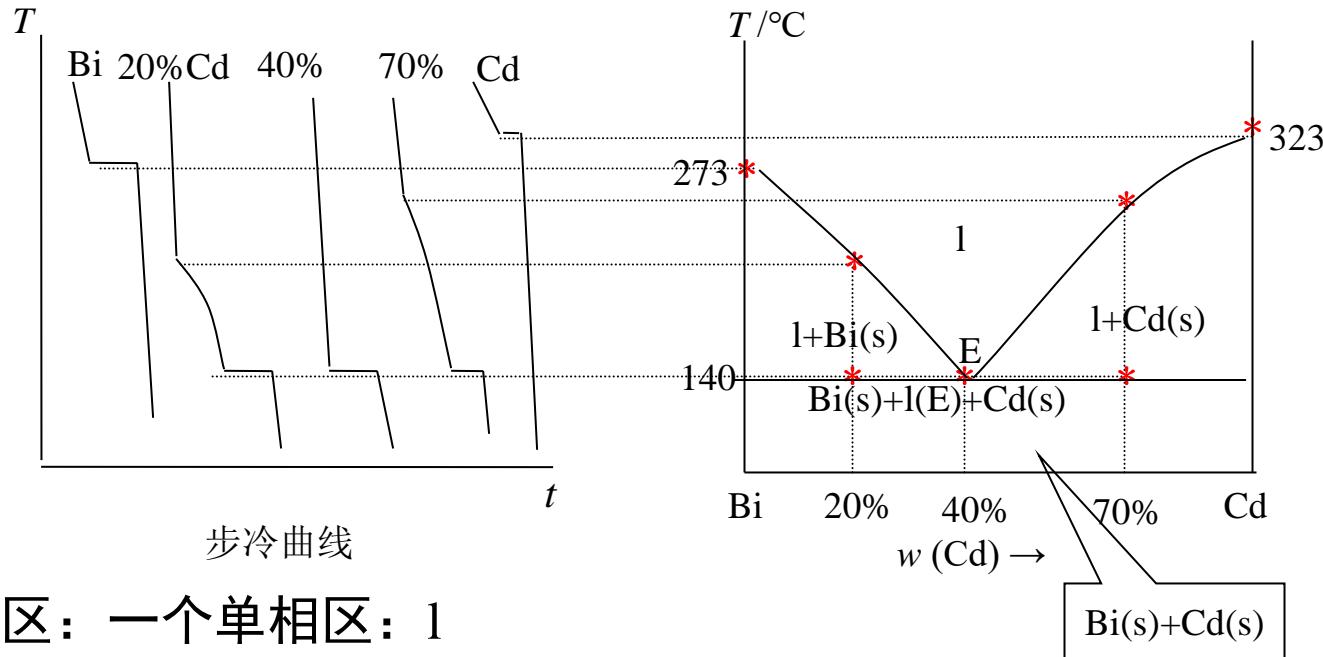
➤这类系统的特点：液相完全互溶，而固相完全不互溶。

➤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： $l+Bi(s)$ ,  $l+Cd(s)$ ,  $Bi(s)+Cd(s)$

一个三相区(线)： $Bi(s)+l(E)+Cd(s)$

➤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

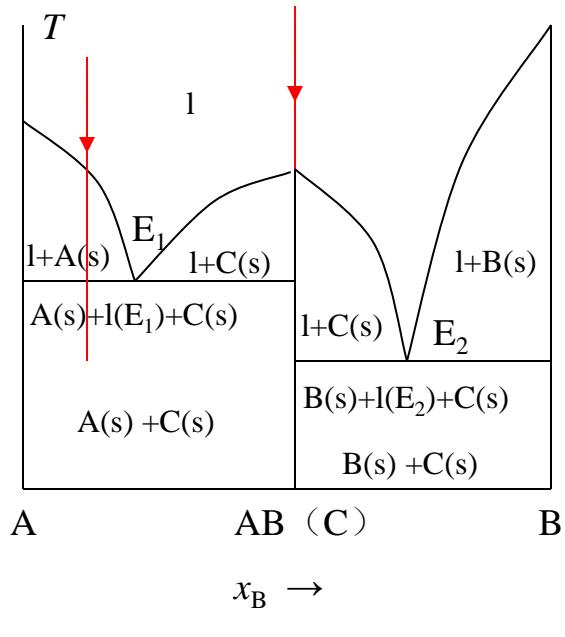
(Phase diagram for a system with stable compound)

- 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溶液和一种固体。这种化合物称不稳定化合物。  
例如：CaF<sub>2</sub>—CaCl<sub>2</sub>系统，形成等分子化合物CaF<sub>2</sub>•CaCl<sub>2</sub>(s)，  
化合物当升温至737°C时便分解成

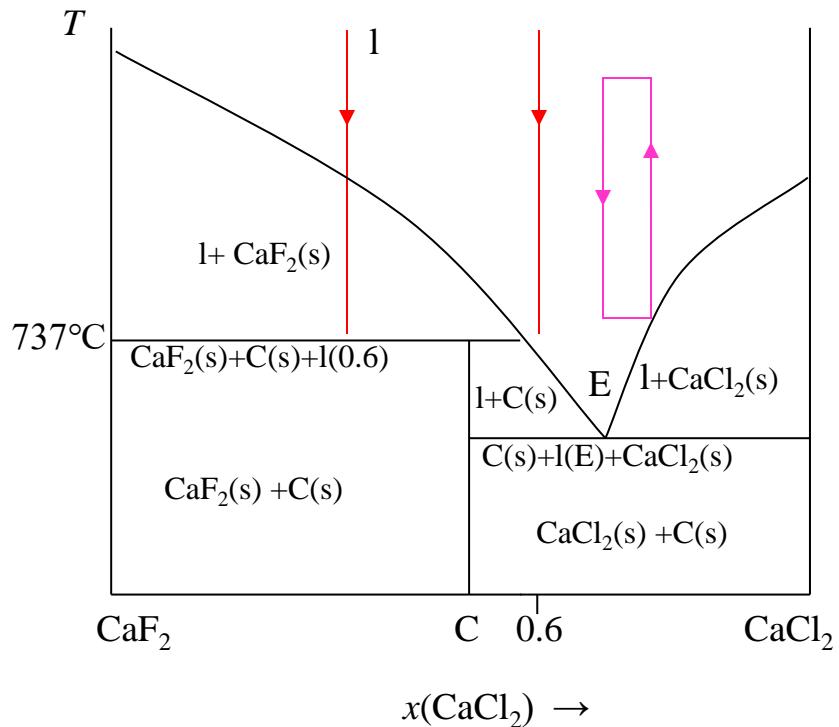
CaF<sub>2</sub>(s)和x(CaCl<sub>2</sub>)=0.6的溶液：



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 $\text{CaF}_2$ — $\text{CaCl}_2$ 为例



相区：如图。

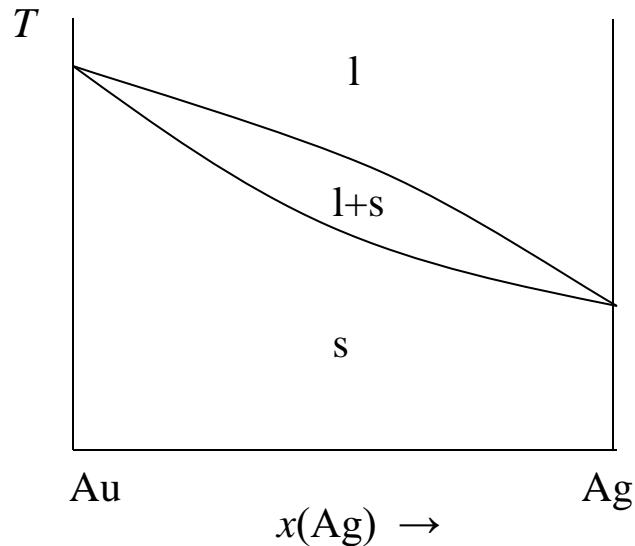
应用：分析相变，包晶现象， $\text{C}$ 的制备。

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。

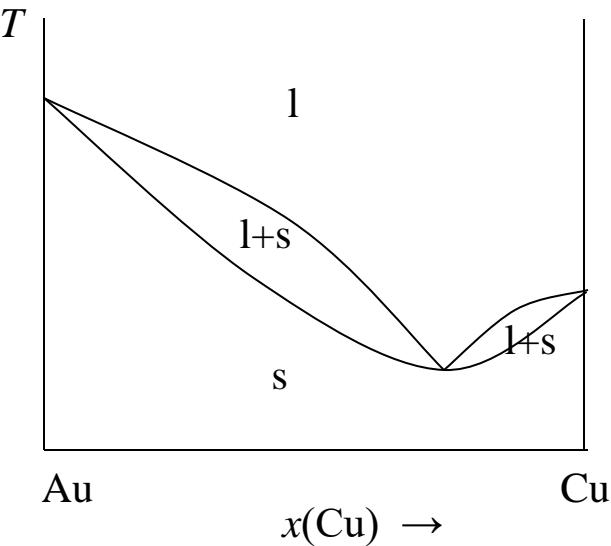
## 四、形成固溶体的相图

(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

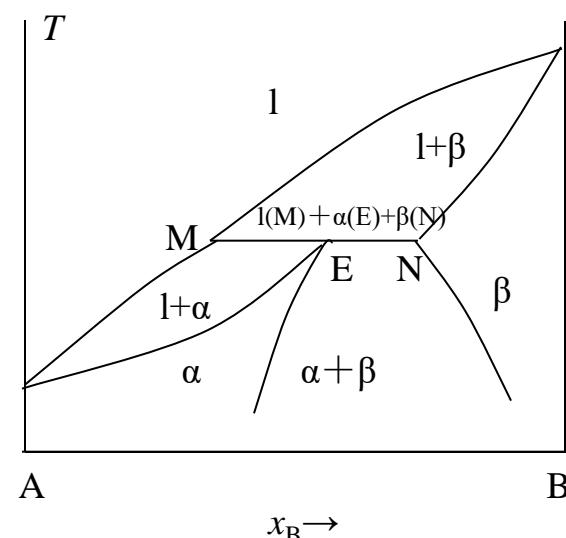
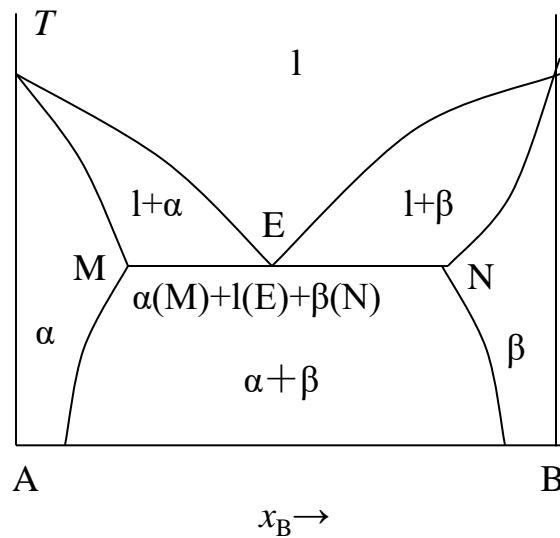


理想或近于理想



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：

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

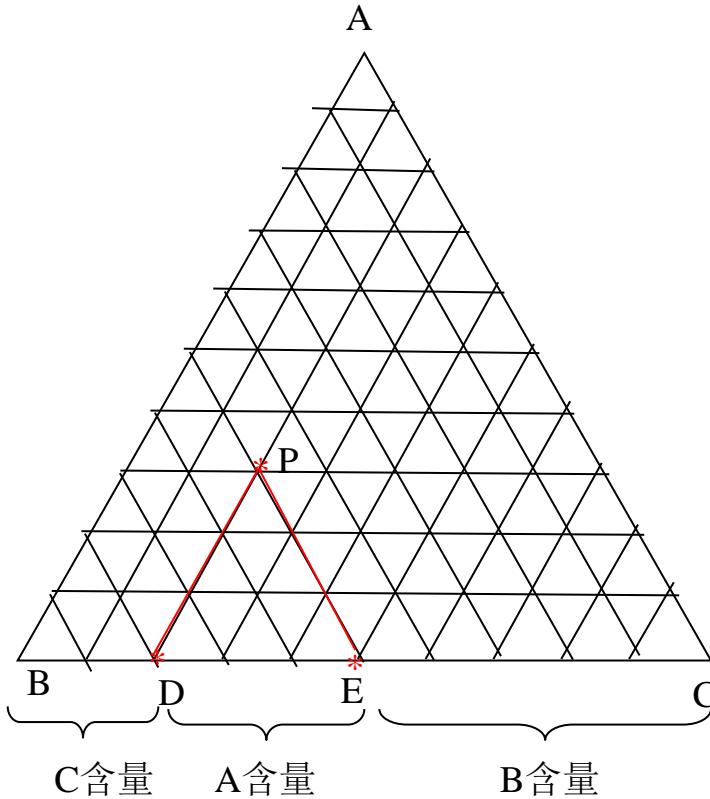
$$\varphi_{\max} = 5$$

$\varphi = 1$  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)

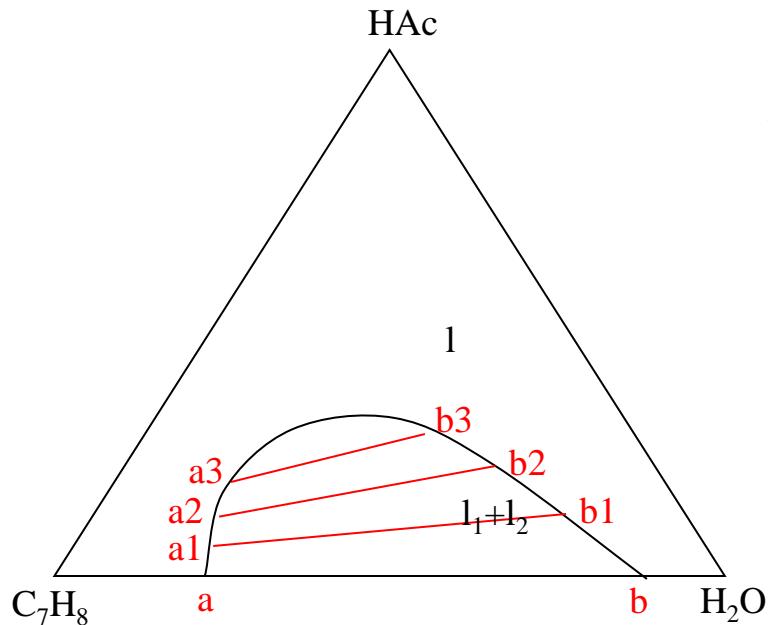
- A(l)、B(l)、C(l)

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 {
  - 一个液对部分互溶
  - 两个液对部分互溶
  - 三个液对部分互溶

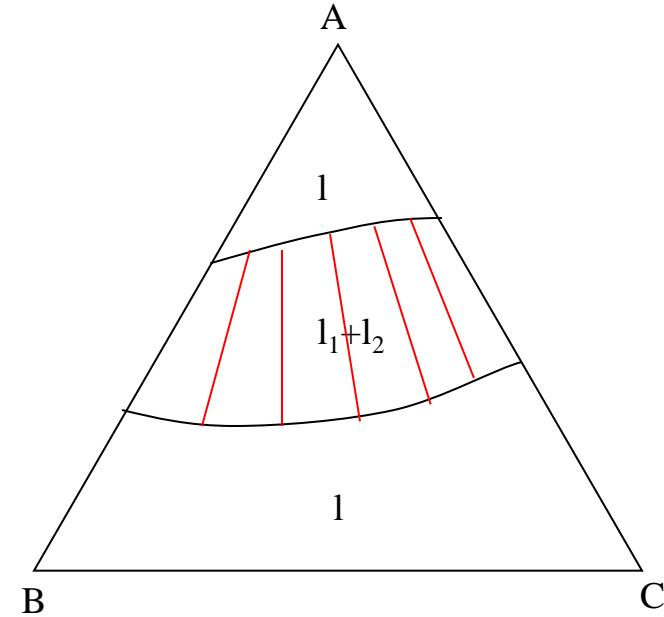
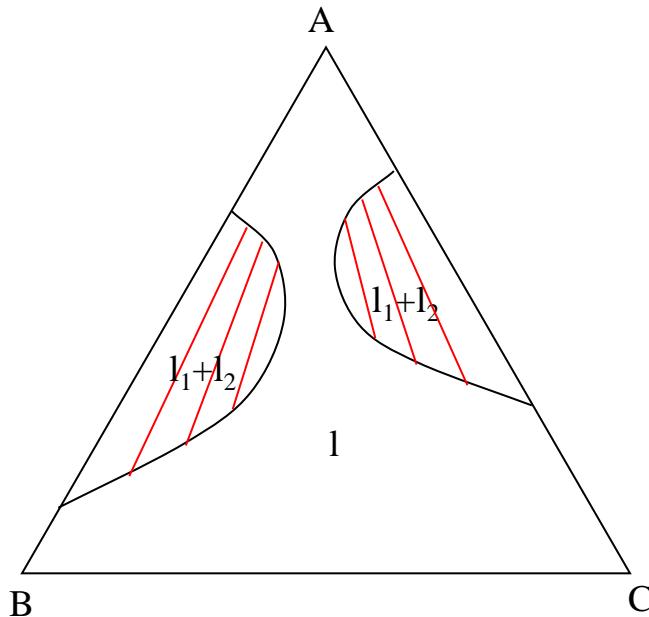
1、一个液对部分互溶：例如， HAc-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>(甲苯) - H<sub>2</sub>O， 其中只有C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O部分互溶。



相区：如图

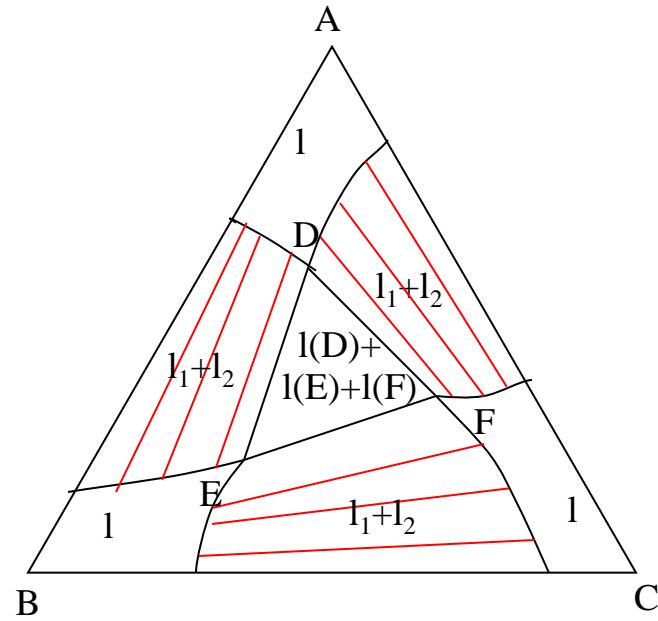
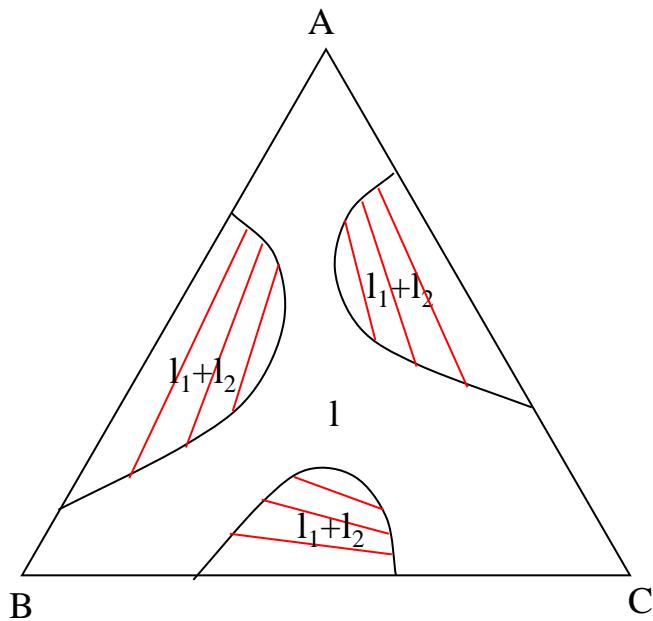
连接线：共轭溶液的相  
点连线(实验测)

2、二个液对部分互溶：例如， $\begin{array}{l} A-B \\ A-C \end{array}$ } 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)

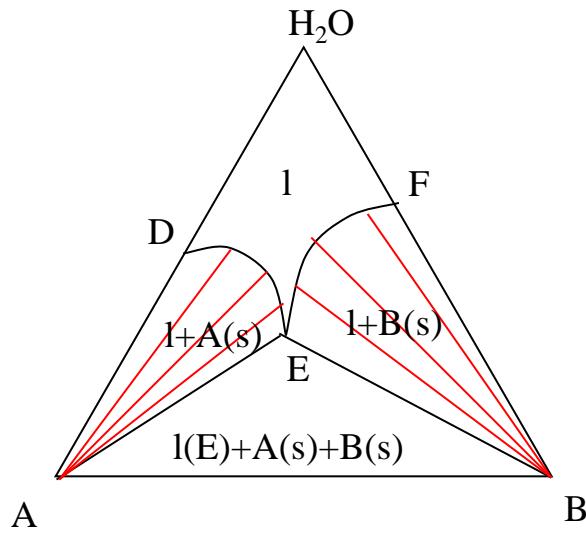
### 三、二盐一水系统的相图

(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 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可形成复盐 $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ ，  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 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

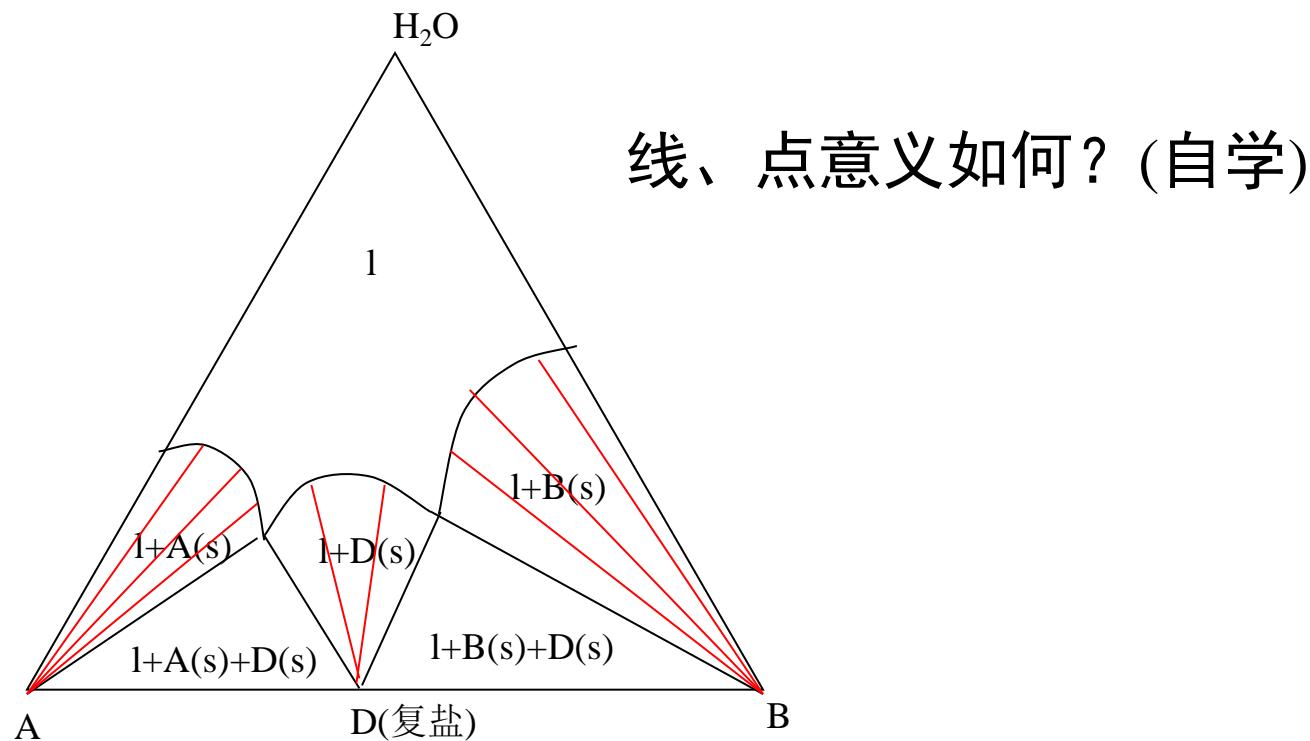
点：D——A在纯水中的溶解度  
(饱和溶液的相点)

F ——B在纯水中的溶解度

E ——对A和B同时饱和的溶液  
相点

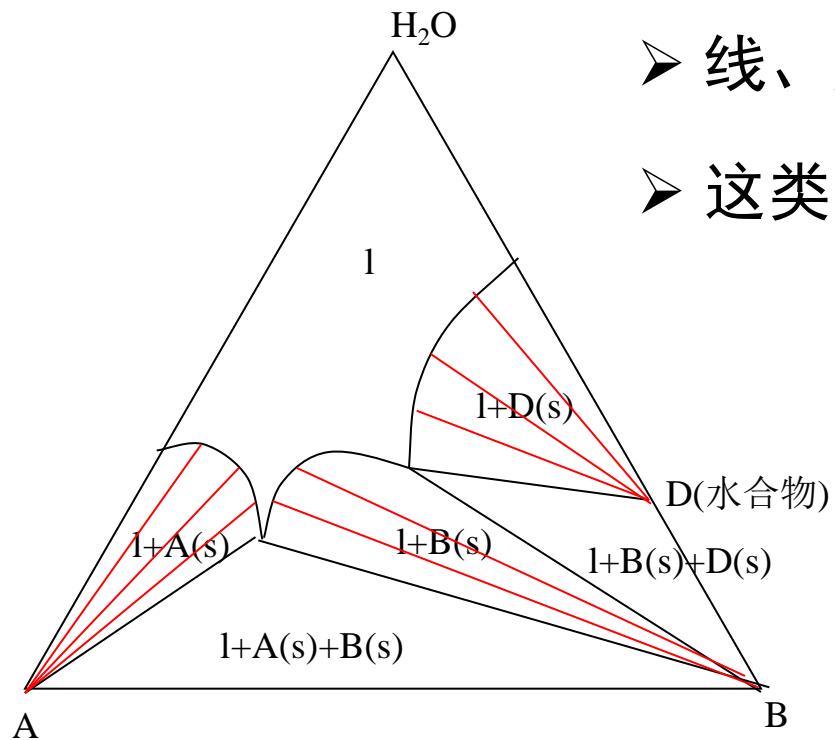
## 2、形成复盐但不形成水合物

下图以形成一种复盐为例



### 3、不形成复盐而形成水合物

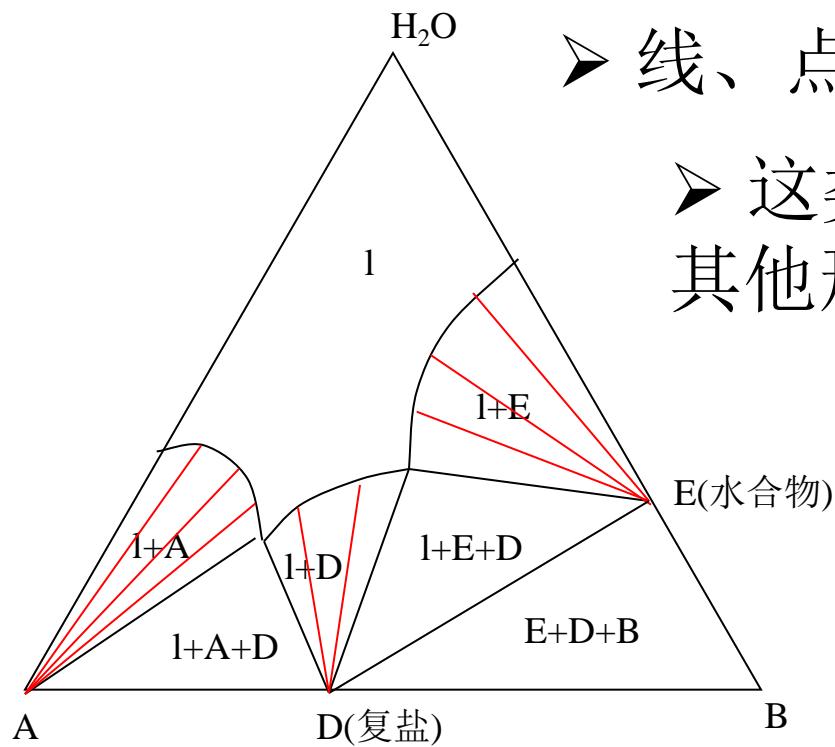
下图以形成一种水合物为例



- 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：二元相图的读图和用图