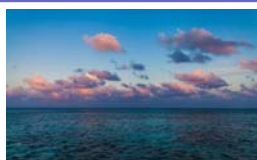


第五章 相平衡 (Phase Equilibria)



苏州大学

Edited by SunRu

► down

学习相平衡的必要性

- 相平衡是热力学在化学领域中的重要应用之一。
- 常用的分离提纯方法: 如 **结晶**、**蒸馏**、**萃取** 和 **吸收** 等的理论基础都是相平衡原理。
- 材料的 **性能** 与 **组成** 密切相关, 如何制得某种组成的材料也离不开相平衡知识。



过冷水接触到冰立刻凝固

SudaSR

第五章 相平衡 (contents)

- 5.1 引言
- 5.2 多相体系平衡的一般条件
- 5.3 相律
- 5.4 单组分系统的相平衡
 - Clapeyron方程
 - 水的相图
- 5.5 二组分系统的相图及其应用

SudaSR

本章学习目的和要求以及考核目标P333

1. 了解相、独立组分数和自由度的意义。
2. 了解 **相律** 的推导过程及其在相图中的应用。
3. 了解杠杆规则在相图中的应用。
4. 根据 **相图** 能绘出步冷曲线或根据步冷曲线绘制简单的相图。
5. 了解完全互溶双液系的 $p-x$ 图和 $T-x$ 图, 了解蒸馏的基本原理。
6. 在二组份液-固系统中, 以简单低共熔物的相图为重点, 了解相图的绘制及其应用。
7. 能阐明所给相图上各区、线与点的状态。

SudaSR

5.1 引言 P271

一. 研究方法

1. **相图 (phase diagram)** 表达多相体系的状态如何随温度、压力、组成等强度性质变化而变化的图形。
2. **相律 (Phase rule)** 讨论平衡体系中相数、独立组分数与描述该平衡体系的变数之间关系的规律。

SudaSR

二. 几个重要概念

1. 相和相数 (Φ)

- (1) **定义**: 体系内部物理化学性质完全相同的均匀部分称为相。多相体系中, 相与相之间在指定条件下有明显的宏观界面, 越过界面时物理或化学性质发生突变、飞跃。

- (2) **判别依据**: a.

b.

SudaSR

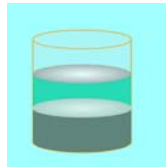
(3) 规律

气体: 因气体分子能够无限制地均匀混合, 体系中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



单相 (乙醇-水)



多相 (苯-水)

SudaSR

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。

例如: $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$, $\delta\text{-Fe}$ 3相

例外:



SudaSR

(4) 多相系统平衡的一般条件 P272

➡ **热平衡条件:** $T^\alpha = T^\beta \dots = T^\Phi$

➡ **压力平衡条件:** $p^\alpha = p^\beta \dots = p^\Phi$

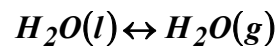
➡ **相平衡条件:** $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \dots = \mu_B^\Phi$

➡ **化学平衡条件:** $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$

SudaSR

2. 自由度和自由度(f)

在 _____ 的前提下, 可以在一定范围内 _____, 称为体系在 **指定情况** 下的自由度 (degrees of freedom), 如 _____ 等。



SudaSR

3. 物种数(S): 体系中含有化学物质的种类数。

4. 独立组分数(number of independent component):

足以确定平衡体系中所有各相的组成所需要的最少的独立物种数目称为独立组分数, 用 **C** 表示

SudaSR

➡ **R** —— **独立** 的化学平衡条件 (以这 **S** 种物质为反应物及产物, 所能发生的 _____)

例如: 系统中有 H_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 共5种物质, **独立** 的化学平衡数 **R** = ?

SudaSR

<p>➔ R'——独立的浓度限制条件</p> <p>在这 S 种物质中，如果有几种物质的浓度总能保持某种数量关系，那么，所能存在的___浓度关系式的数目(但不包括相平衡和化学平衡所确定的浓度限制条件的数目)，一般有两种情况：</p> <p>a: 由于化学平衡在_____产生的各种物质浓度间必须满足的比例关系数；</p> <p>b: 在溶液中有时要满足 _____条件。</p> <p><i>SudaSR</i></p>	$2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) = 1:3$ $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_2\text{S})$ $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad n(\text{CaO}) = n(\text{CO}_2)$ <p><i>SudaSR</i></p>
<p>注意：</p> <p>物种数 S 可随考虑问题的_____不同而改变，但对于指定体系，其 _____总是一个定值！</p> <p>如：NaCl-H₂O</p> <p><i>SudaSR</i></p>	<p>物种数与独立组分数</p> <p>如：NaCl-H₂O</p> <p><i>SudaSR</i></p>
<p>注意：</p> <p>物种数 S 可随考虑问题的方式或深度不同而改变，但对于指定体系，其独立组分数 C总是一个定值！</p> <p>物种数(S)：可单独分离出来并能独立存在的纯物质的数目。</p> <p><u>如 NaCl水溶液中, Na^+, Cl^-, H^+, OH^-均不能视为物种！</u></p> <p>如：NaOH-H₃PO₄-H₂O</p> <p><i>SudaSR</i></p>	<p>注意：</p> <p>物种数 S 可随考虑问题的方式或深度不同而改变，但对于指定体系，其独立组分数 C总是一个定值！</p> <p>如：NaOH-H₃PO₄-H₂O</p> <p><i>SudaSR</i></p>

<div>5.3 相律 (Phase rule) P275</div> <div>相律(Phase rule) 1875年Gibbs</div> <div>1. 定义： 相平衡体系中揭示体系内相数(ϕ)，独立组分数(C)和自由度数(f)之间关系的规律</div> <div>2. 推导： 某平衡体系, 有 S 种物质, ϕ 个相, 问: 需要最少给定多少强度因素才能描述体系的状态，即S , ϕ 、 f 间关系如何？</div> <div>SudaSR</div>	<div>$f = \text{总变量数} - \text{总限制条件}$</div> <div>总变量数：</div> <div>$\therefore \text{总变量数} =$</div> <div>总限制条件：</div> <div>$\therefore \text{总限制条件} =$</div> <div>SudaSR</div>
<div>$f = \text{总变量数} - \text{总限制条件}$</div> <div>($S - 1$)个浓度变量, ϕ 个相</div> <div>总变量数 =</div> <div>总限制条件 =</div> <div>SudaSR</div>	<div>——相律的一般式</div> <div>只考虑 T 和 p</div> <div>指定 T 或 p (条件 f)</div> <div>指定 T 和 p (双条件 f)</div> <div>对于渗透平衡：</div> <div>SudaSR</div>
<div>3 . 相律的用途</div> <div>(1) 确定影响相平衡状态的因素多少；</div> <div>(2) 检验已制成的相图是否正确；</div> <div>(3) 确定有无新相形成或旧相消失。</div> <div>SudaSR</div>	<div>5.4 单组分系统的相平衡 P277</div> <div>相律：</div> <div><div>$\phi_{\max} = 3$</div><div>$\phi = 2$</div><div>$\phi_{\min} = 1$</div></div> <div><div>$f_{\min} = 0$ 无变量</div><div>$f = 1$ 单变量</div><div>$f_{\max} = 2$ 双变量</div></div> <div>平面图</div> <div>相点：表示某个相状态的点。</div> <div>物系点：相图中表示体系总状态的点。</div> <div>在单相区，物系点与相点重合；在两相区，只有物系点，它对应的两个相的组成由对应的相点表示。</div> <div>SudaSR</div>

5.4 单组分系统的相平衡P277

一、单组分系统的两相平衡——Clapeyron方程



$$\begin{array}{cccc} T & p & G_1 & G_2 \\ T+dT & p+dp & G_1+dG_1 & G_2+dG_2 \end{array}$$

——Clapeyron方程

适用条件：任何纯物质的两相平衡体系。

SudaSR

(1) 若 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 与 T 无关，则

(2) 若 $\Delta_{\text{vap}}H_m = a + bT + cT^2$ ，则

(3) 楚顿规则

此规则对有缔合现象的分子，极性高的液体或在150K以下沸腾的液体不适用。

SudaSR

1. 液 - 气平衡

——Clausius - Clapeyron方程 克-克方程

适用条件：有气相参加的单组分两相平衡；将凝聚相体积忽略、气体作为 ig 处理

SudaSR

2. 固—气平衡

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{RT^2} \Rightarrow \begin{cases} \ln p = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} = -\frac{B}{T} + C \\ \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{cases}$$

3. 固—液平衡

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{T\Delta_{\text{fus}}V_m}$$

SudaSR

二、外压与蒸汽压的关系

——不活泼气体对液体蒸汽压的影响

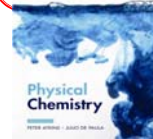
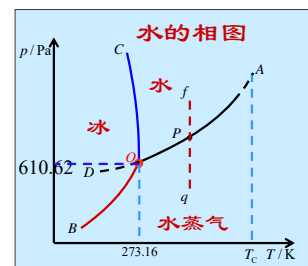
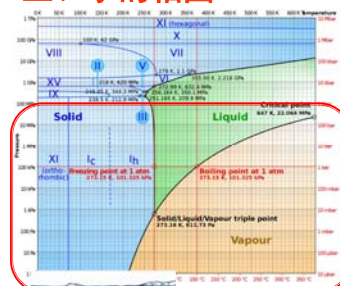
$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$$

p_g 随外压增加而增大

但 $V_g \gg V_l$ ，一般情况下影响不大。

SudaSR

三、水的相图



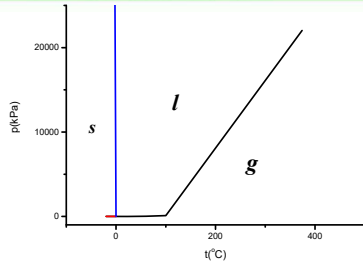
Physical Chemistry
9th_2010_Atkins

?

SudaSR

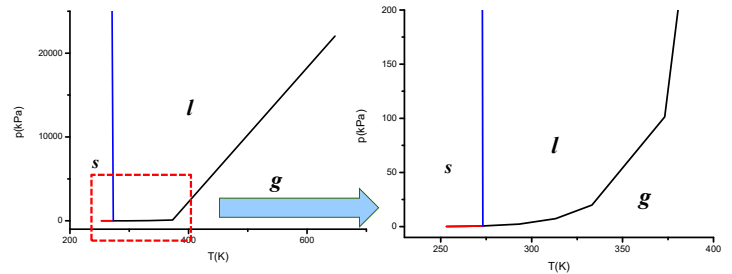
实验数据

$t/^\circ\text{C}$	-20	-15	-10	-5	0.01	20	40	60	100
$p(\text{水 气})/\text{kPa}$	0.126	0.191	0.287	0.422	0.610	2.338	7.376	19.92	101.1
$p(\text{冰 气})/\text{kPa}$	0.103	0.165	0.260	0.414	0.610				
$p(\text{冰 水})/\text{MPa}$	193.5	156.0	110.4	59.8	0.610				



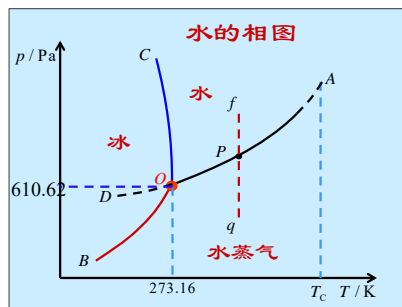
SudaSR

水的相图



SudaSR

三、水的相图



SudaSR

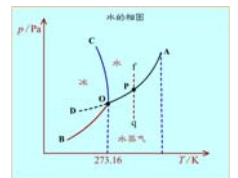
三条两相平衡线的斜率

——由Clapeyron方程决定

$$\text{OA线} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V}$$

$$\text{OB线} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T \Delta_{\text{sub}} V}$$

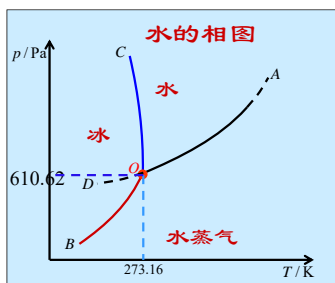
$$\text{OC线} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \Delta_{\text{fus}} V}$$



SudaSR

三、水的相图——静看相图

- 1、三个单相区(面)
- 2、三条两相平衡线



SudaSR

OA线:

即水的蒸气压曲线。

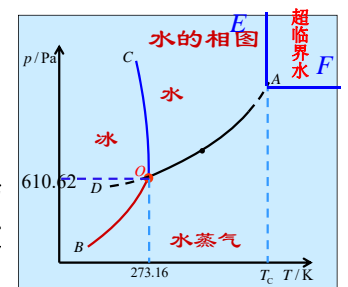
临界点A

T_c 时, $\rho_g = \rho_l$, $g-l$ 界面消失。当 $T > T_c$, 加压不能使气体液化。

超临界水氧化法

OB线:

OC线:

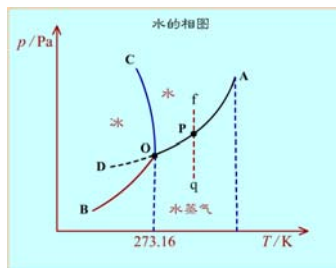


即冰的升华曲线 0K

$p < 2 \times 10^8 \text{ Pa}$

SudaSR

水的相图 (Phase diagram for water)



SudaSR

两相平衡线上的任何一点都可能三种情况。如OA线上的P点:

(1) M点的纯水, 保持温度不变, 逐步降压

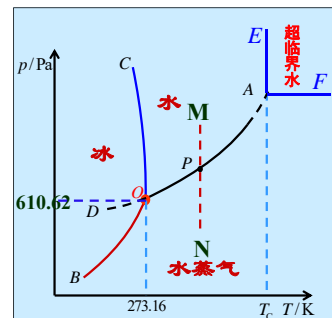
在无限接近于P点之前, 气相尚未形成, 系统仍为液相(MP)。 $f = 2$

(2) 当有气相出现时, 气-液两相平衡(P点)

$f = 1$

(3) 当液体全变为气体, 液体消失(PN)

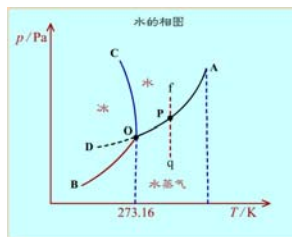
$f = 2$



SudaSR

3. O点为三相点

三相点的T、p皆由体系自身性质决定!



我国物理化学家黄子卿
1938年

$$t = (+0.00981 \pm 0.00005)^{\circ} \text{C}$$

SudaSR

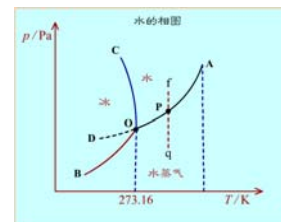
三相点H₂O的三相点 $T = 273.16 \text{ K}$, $p = 610.62 \text{ Pa}$.

冰点 当 $p = 10^5 \text{ Pa}$ 时, $T = 273.15 \text{ K}$, 改变外压, 冰点也随之改变。

冰点温度比三相点温度低0.01K, 是以下因素造成:

(1)

(2)

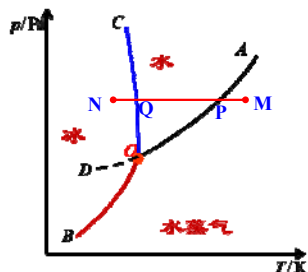


SudaSR

4. 看相图——单组分相图应掌握内容

静看: 各区、线、点的含义

动看: 体系经历一个等温、等压过程状态的变化



步冷曲线

SudaSR

临界点与超临界流体

- 临界点是汽/液共存的最高温度或压力点, 该点的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c ; 另外, 通常称 $T > T_c$ 和 $p > p_c$ 的区域为超临界流体区。超临界流体具有许多独特的性质, 比如

它基本上仍是气态, 但密度与液体相近, 有很强的溶解力; 它黏度小, 扩散速度快;

它的介电常数大, 有利于溶解极性物质;

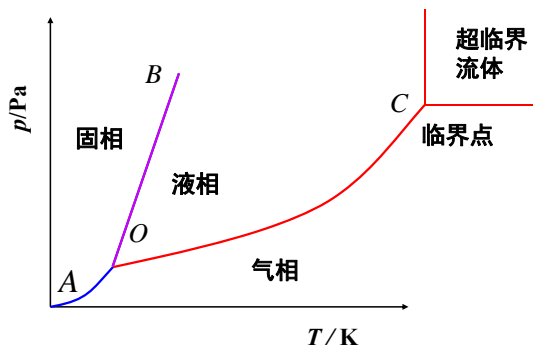
所以超临界流体可用于:

- ✓ 超临界萃取
- ✓ 超临界流体色谱
- ✓ 超临界流体中的化学反应工程(超临界水氧化法)
- ✓ 微细颗粒制备、染色、清洗技术等

SudaSR

超临界状态

二氧化碳相图



SudaSR

CO₂超临界流体

二氧化碳超临界流体的萃取的优点：

1. 流体密度大，**溶解能力强**
2. 流体黏度小，**扩散快**，可进入各种微孔
3. 毒性低，**易分离**
4. **无残留**，不改变萃取物的香味和口味
5. 操作条件温和，萃取剂可重复使用，**无三废**
6. 可用于食品、保健品和药品的萃取和提纯

超临界技术唯一的缺点——高压系统，设备昂贵

SudaSR

5.5 二组分系统的相图及其应用 P285

相律：

最多有**四相**平衡共存
三维坐标 $T-p-x$ 描述其状态，
常用 $T-x$ (恒压), $p-x$ (恒温)

SudaSR

气液体系	完全互溶双液系	理想
		非理想
	部分互溶双液系	具有 最高 会溶温度 具有 最低 会溶温度 同时具有 最高最低 会溶温度 不具有会溶温度
完全不互溶双液系——水蒸气蒸馏		

SudaSR

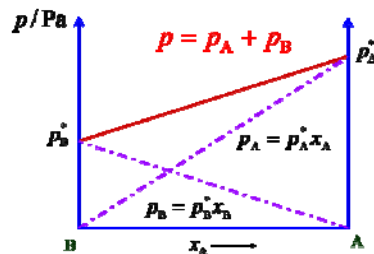
固液体系	固相完全互溶——合金体系
	固相部分互溶 { 具有 低共熔点 的体系 有一 转熔温度 的体系
	固相完全不互溶 { 合金体系 水盐体系 形成 化合物 的体系 { 稳定化合物 ★ 不稳定化合物

SudaSR

理想的完全互溶双液系 P285

理想的**液体混合物**，如苯和甲苯，正己烷与正庚烷等。

(1) $p-x$ 图



SudaSR

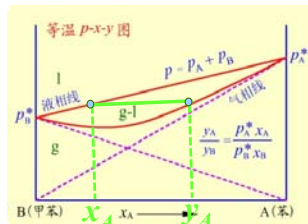
(2) p - x - y 图

$$p_A = p_A^* x_A \quad p_B = p_B^* x_B$$

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

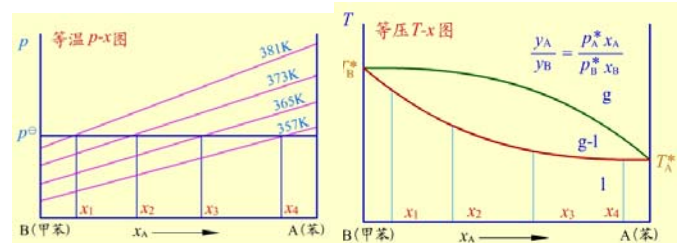
$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$

$$\Rightarrow p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* - (p_A^* - p_B^*) y_A}$$



(3) T - x 图

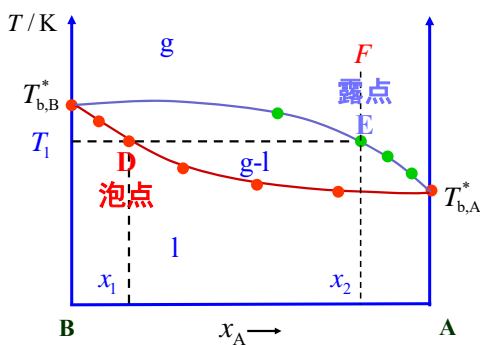
方法1: 从 p - x 图绘制



SudaSR

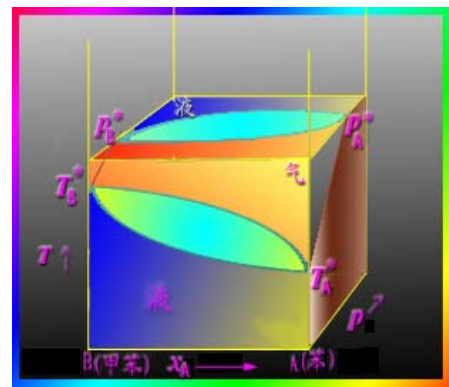
SudaSR

方法2: 实验绘制 T - x 图 (恒压)



SudaSR

(4) T - p - x 图

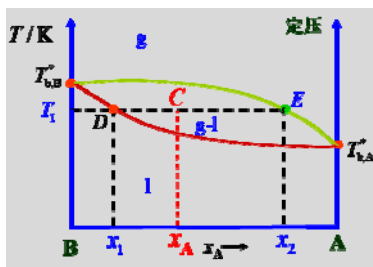


SudaSR

杠杆规则 (Lever rule) P288

物系点C代表了体系总的组成和温度, D、E为相点
DE线称为等温连结线 (tie line)。

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



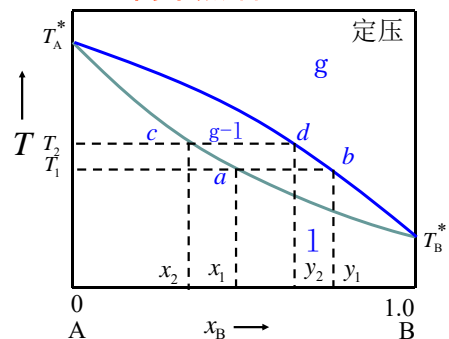
或

杠杆规则对任何的两相平衡区都适用。

SudaSR

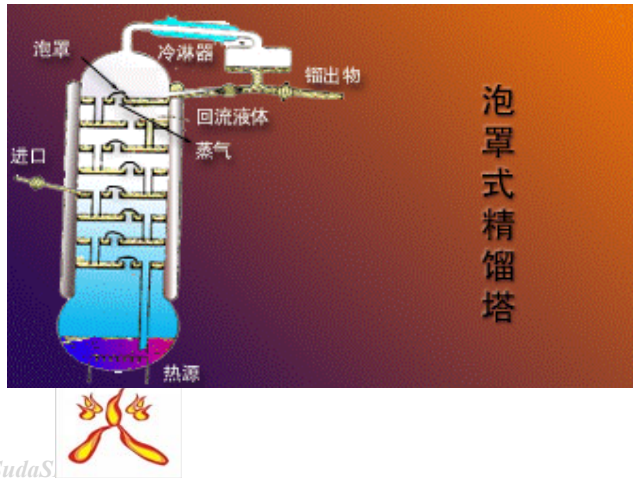
蒸馏或精馏的基本原理 P288

简单蒸馏



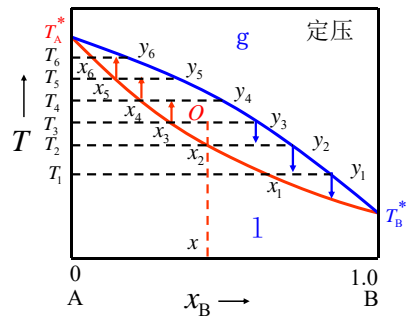
SudaSR

泡罩式精馏塔



精馏的基本原理 P288

- 从塔的中点O点进料；
 - B的液、气相组成分别为 x_3 和 y_3
 - 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。
- 精馏结果：在 _____，温度为纯B的沸点，所得蒸气冷凝物几乎是 _____；在 _____，几乎得到的是 _____。



非理想的二组分液态混合物P290

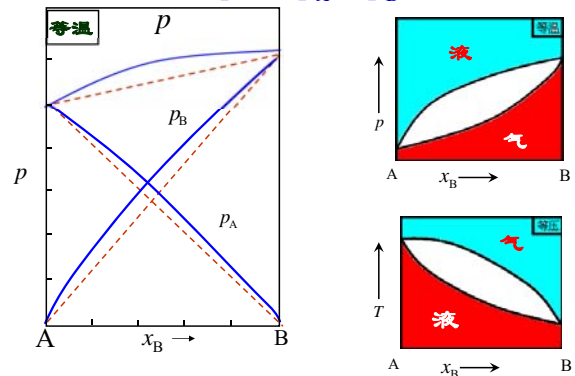
1、对Raoult定律发生偏差的原因 p290

- _____，与B组分混合时缔合分子解离，分子数增加，蒸气压也增加，发生**正偏差**；
- _____，分子数减少，使蒸气压下降，发生**负偏差**；
- _____，使体积改变或相互作用力改变，都会造成某一组分对Raoult定律发生偏差，这_____。

非理想的二组份液态混合物 P290

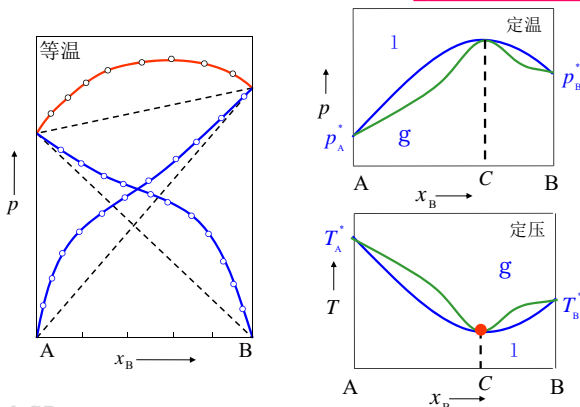
2、类型

(1) 正偏差不大， p 介于 p_A^* 、 p_B^* 之间



(2) 正偏差很大，在 p - x 图上产生最高点

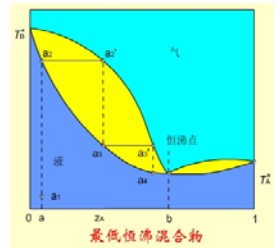
T - x 图上有最低点，这最低点称为 _____。



最低恒沸混合物

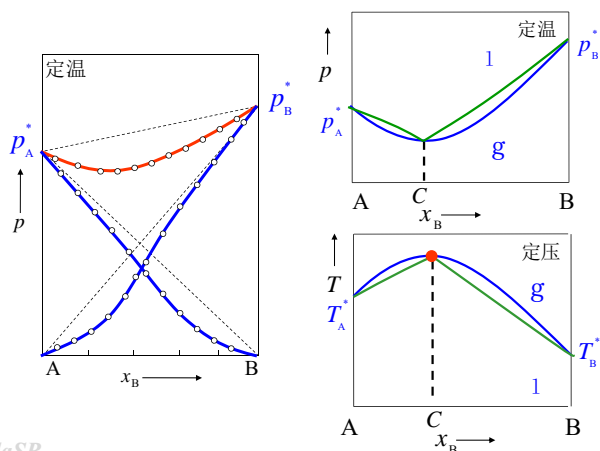
它是 _____，其组成在定压下有定值。改变压力，最低恒沸点的温度也改变，它的 _____。

属于此类的体系有： $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ， $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ ，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%。



- 浓缩酒精水溶液是否可获得**无水酒精**？

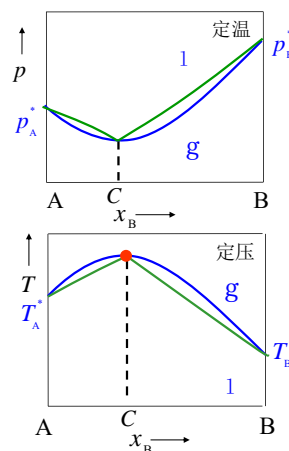
(3) 负偏差很大，在 p - x 图上产生最低点



SudaSR

(3) 负偏差很大，在 p - x 图上产生最低点

此类体系有： $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ ， $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ 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**。



SudaSR

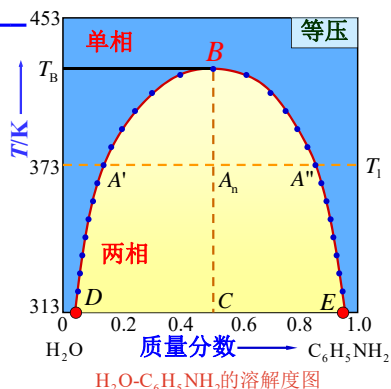
部分互溶的双液系P294

(1) 具有_____
B点温度称为**最高临界会溶温度** T_B 。

373 K 时，两层组成为 A' 和 A'' ，称为**共轭层**， A' 和 A'' 称为**共轭配对点**。

A_n 是共轭层组成的平均值

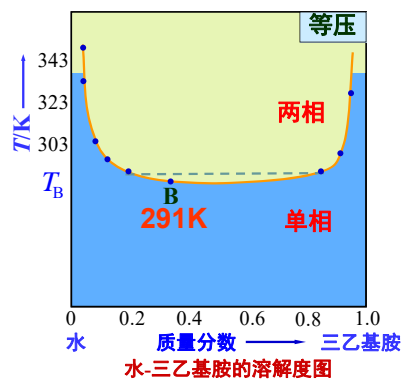
T_B 的高低反映了一对液体间的**互溶能力**，可以用来选择合适的萃取剂。



SudaSR

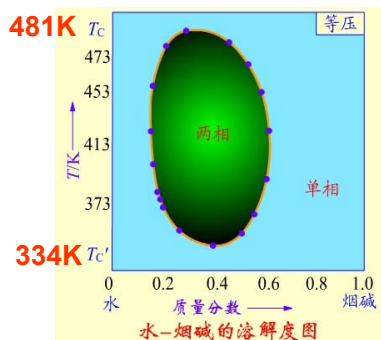
部分互溶的双液系

(2) 具有最低会溶温度



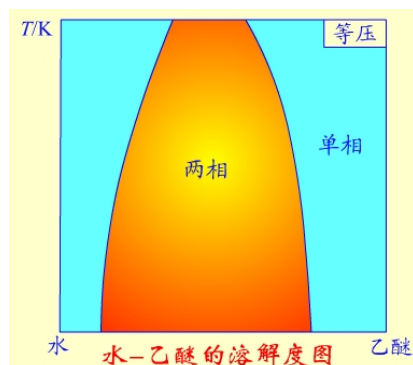
SudaSR

(3) 同时具有最高、最低会溶温度



SudaSR

(4) 不具有会溶温度

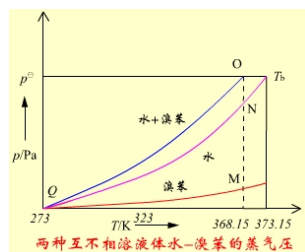


SudaSR

不互溶的双液系——P295

不互溶双液系的特点 $p = p_A^* + p_B^*$

物系	蒸气压曲线	沸点
溴苯	QM	429K
水	QN	373.15K
水+溴苯	QO	368.15K



SudaSR

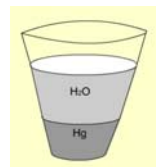
馏出物中两组分的质量比计算如下：

$$p_B^* = py_B = \frac{pn_B}{n_A + n_B} \quad p_A^* = py_A = \frac{pn_A}{n_A + n_B}$$

$$\frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A} \Rightarrow \frac{W_A}{W_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*} \cdot \frac{M_A}{M_B}$$

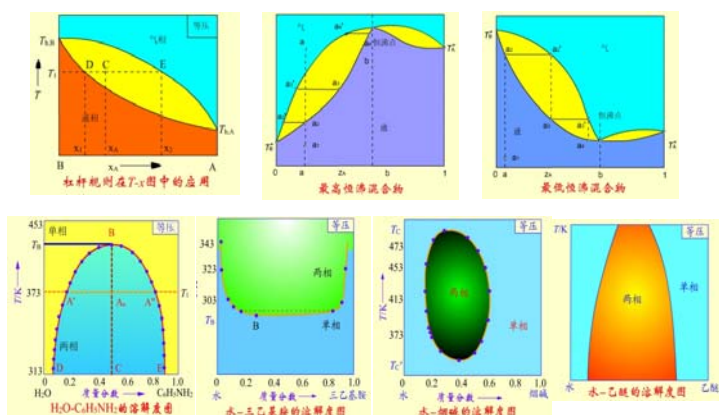
虽然 p_B^* 小，但 M_B 大，所以 W_B 也不会太小。

通常在水银的表面盖一层水，企图减少汞蒸气，这种方法可行不？



SudaSR

双液系相图



SudaSR

简单的低共熔二元相图 P296

(1) 绘制合金体系相图

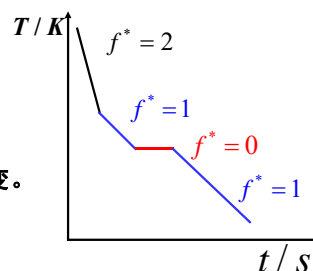
基本原理：C = 2, p 不变，

$\Phi = 1$ $f^* = 2$ 双变量体系

$\Phi = 2$ $f^* = 1$ 单变量体系

$\Phi = 3$ $f^* = 0$ 无变量体系

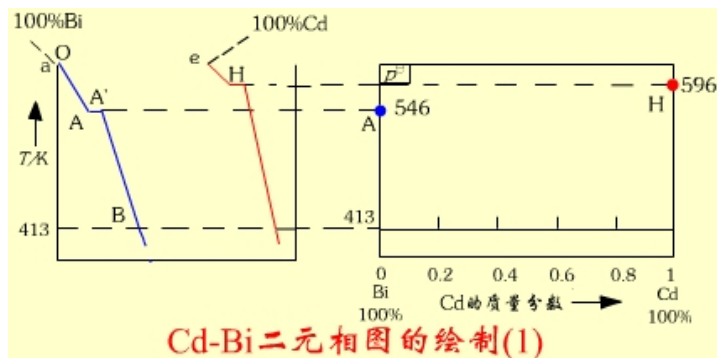
步冷曲线：当体系有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率改变。



SudaSR

Cd-Bi二元相图的绘制

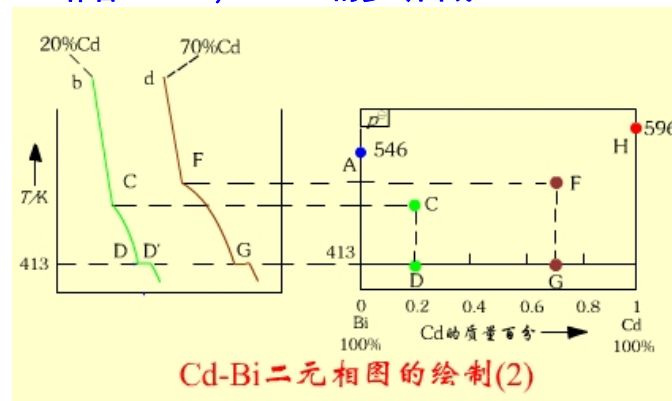
1. 首先标出纯Bi和纯Cd的熔点



Cd-Bi二元相图的绘制(1)

SudaSR

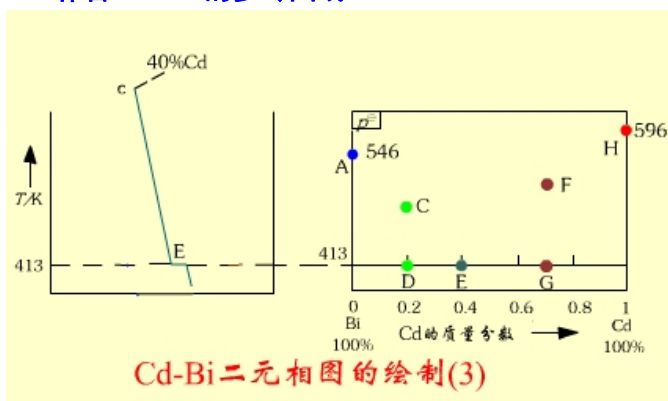
2. 作含20%Cd, 70%Cd的步冷曲线。



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

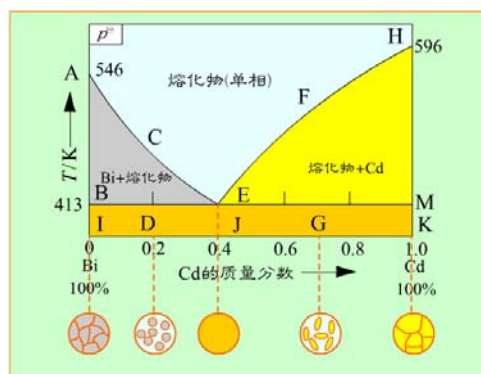
SudaSR

3. 作含40%Cd的步冷曲线



SudaSR

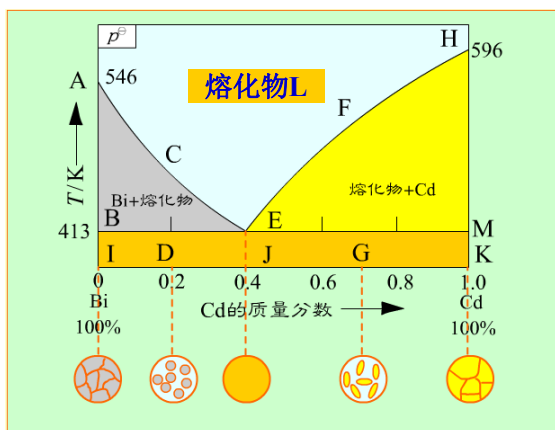
4. 完成Bi-Cd T-x 相图



SudaSR

Cd-Bi二元相图P297

4个相区:



SudaSR

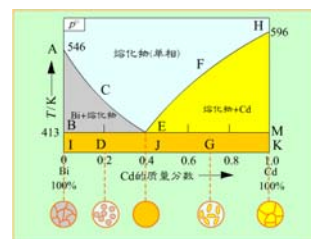
Cd-Bi二元相图P297

3条多相平衡曲线:

ACE线:

HFE线:

BEM线:



SudaSR

Cd-Bi二元相图P298

3个特殊点:

A点,

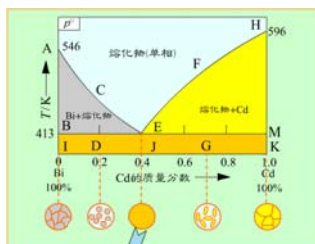
H点,

E点,

三相共存点。

E点:

(eutectic point)
(eutectic mixture)

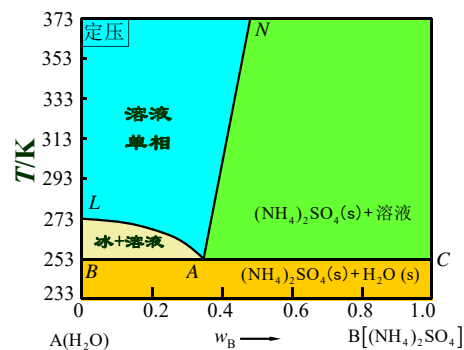


低共熔物有致密的特殊结构, 两种固体呈片状或粒状均匀交错在一起, 这时合金有较好的强度!

SudaSR

简单的低共熔混合物——水盐体系P299

(2) 绘制水-盐体系相图



SudaSR

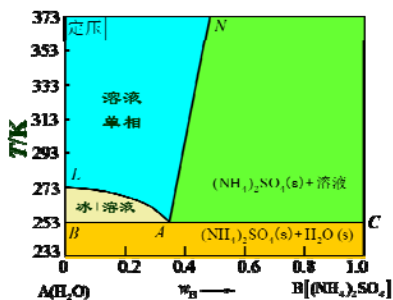
四个相区：

蓝色区域，

淡黄色区域，

绿色区域，

土黄色区域，



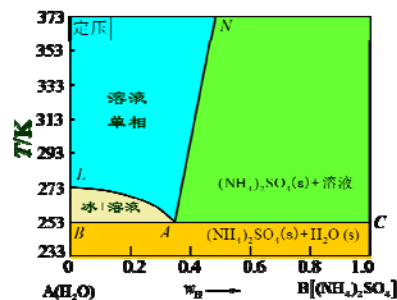
SudaSR

有三条曲线：

LA线：

AN线：

BAC线：



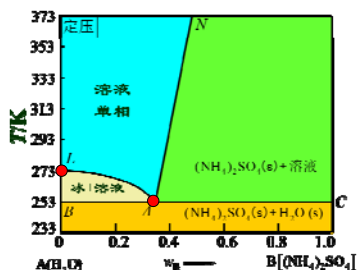
SudaSR

两个特殊点：

L点：

盐的熔点？

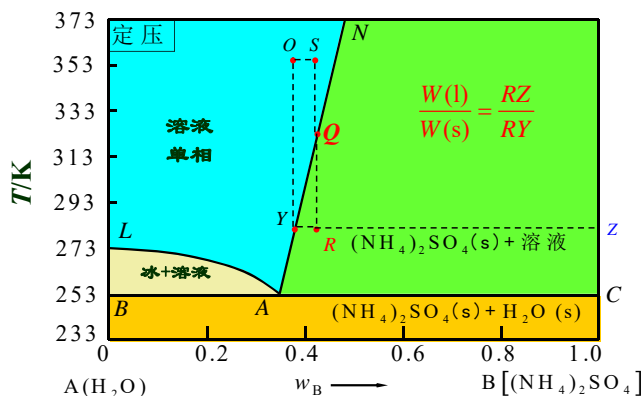
A点：



思考：溶液组成在A点以左者冷却，先析出____；
在A点以右者冷却，先析出_____。

SudaSR

结晶法精制盐类



母液中的可溶性杂质过一段时间要作处理，或换新溶剂。

SudaSR

水-盐冷冻液

水-盐体系——低温冷冻液

水盐体系

低共熔温度

$H_2O - NaCl(s)$ 252 K

$H_2O - CaCl_2(s)$ 218 K

$H_2O - KCl(s)$ 262.5 K

$H_2O - NH_4Cl(s)$ 257.8 K

在冬天，为防止路面结冰，撒上盐，实际用的就是冰点下降原理。

SudaSR

水-盐冷冻液

盐	最低共熔点(°C)	组成 $w \times 100$
NaCl	-21.1	23.3
NaBr	-28.0	40.3
NaI	-31.5	39.0
KCl	-10.7	19.7
KBr	-12.6	31.3
KI	-23.0	52.3
$(NH_4)_2SO_4$	-18.3	39.8
$MgSO_4$	-3.9	16.5
Na_2SO_4	-1.1	3.84
KNO_3	-3.0	11.20
$CaCl_2$	-5.5	29.9
$FeCl_3$	-55	33.1
NH_4Cl	-15.4	19.7

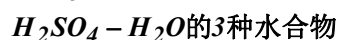
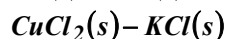
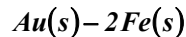
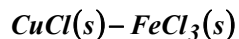
SudaSR



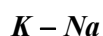
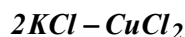
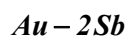
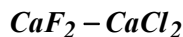
形成化合物的体系P302

A和B可以形成两类化合物 (Compound) :

(1) _____, 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。



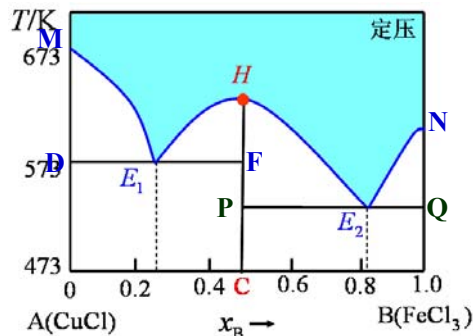
(2) _____, 没有自己的熔点, 在熔点温度以下就分解为与化合物组成不同的液相和固相。



SudaSR

形成_____化合物的相图P302

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

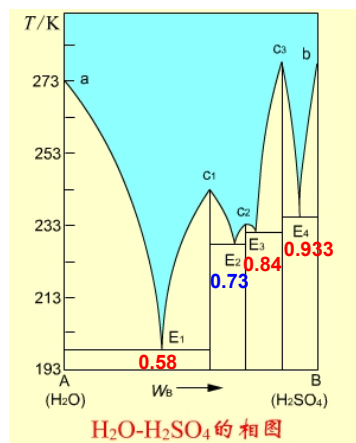


只 需

即可作出相图!

SudaSR

形成稳定化合物的相图P303



98% 273K

93% 238K

91% 255.9K

89% 269K

H₂O-H₂SO₄的相图

SudaSR

形成_____化合物的相图P303

C没有自己的熔点

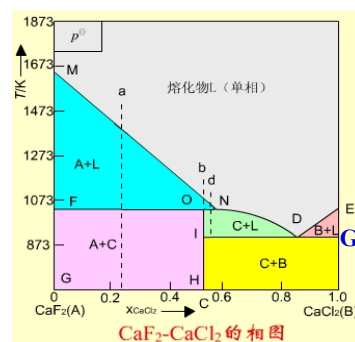
O点:

FON线:

与一般三相线不同的是:

_____ ,

而不是在中间。

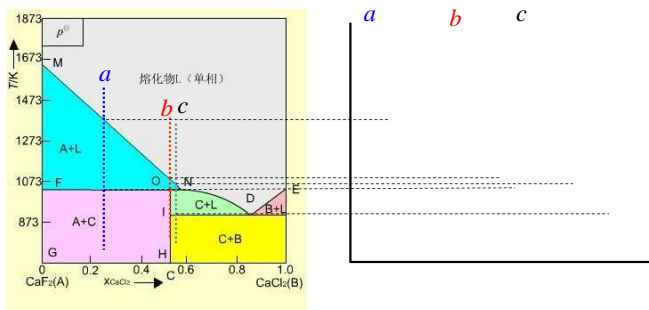


CaF₂-CaCl₂的相图

SudaSR

形成不稳定化合物的相图

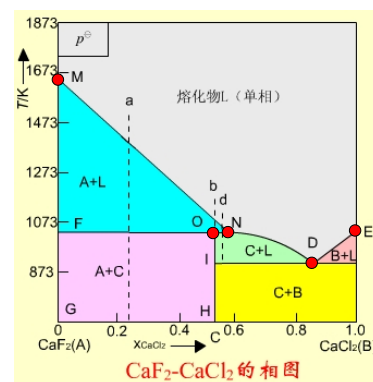
分别从a, b, c三个物系点冷却熔液, 画出步冷曲线:



SudaSR

形成不稳定化合物的相图

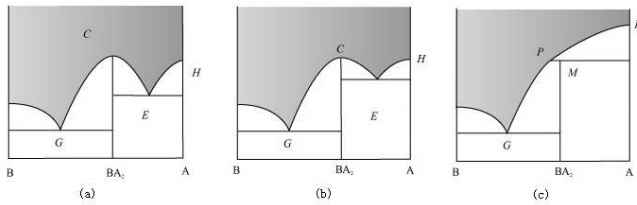
如希望得到纯化合物C, 要将熔液_____



CaF₂-CaCl₂的相图

SudaSR

由稳定化合物转化为不稳定化合物

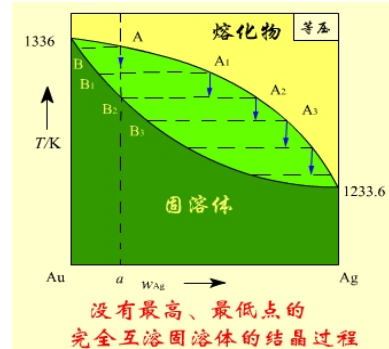


原来的熔点逐步变为转熔点

SudaSR

液、固相都完全互溶的相图 P308

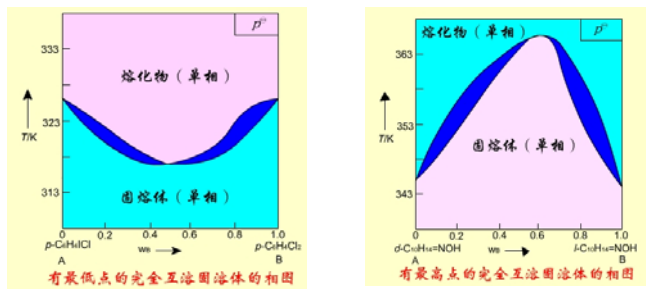
完全互溶固溶体: Au-Ag, Cu-Ni, Co-Ni



SudaSR

液、固相都完全互溶的相图 P309

完全互溶固溶体出现最低点或最高点

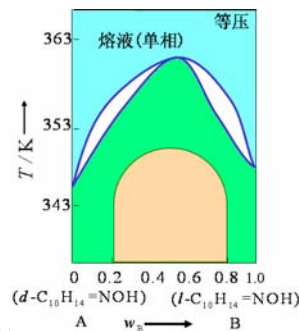


例如: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, KCl-KBr , Ag-Sb , Cu-Au 等体系会出现最低点。但出现最高点的体系较少。

SudaSR

固态_____的二组分系统

两个组分在液态可无限混溶,而在固态只能部分互溶,形成类似于部分互溶双液系的帽形区。在帽形区外,是固溶体单相,在帽形区内,是_____。



SudaSR

固态_____的二组份相图 P310

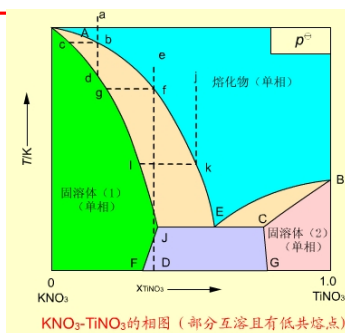
(1) 体系有一_____

三个单相区:

AEB线以上,
AJF以左,
BCG以右,

三个两相区:

AEJ区,
BEC区,
FJECG区,



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

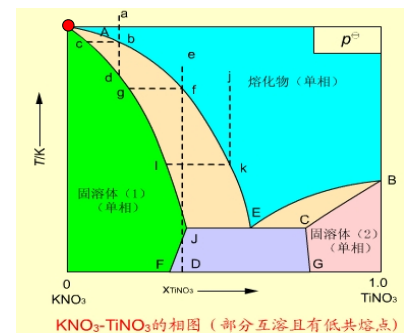
SudaSR

固态部分互溶的二组份相图

两相平衡线: AE, BE是液相组成线; AJ, BC是固溶体组成线;

三相线:

三条步冷曲线的相变化?



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

SudaSR

固态部分互溶的二组份相图 P311

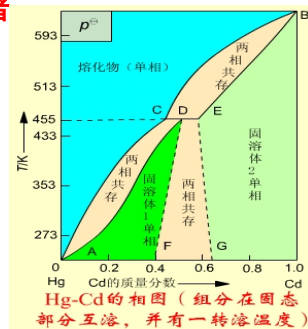
(2) 体系有一_____者

◆ 三个单相区：

BCA线以左，
ADF区，
BEG以右，

◆ 三个两相区

BCE
ACD
FDEG



因这种平衡组成曲线实验较难测定, 故用虚线表示。

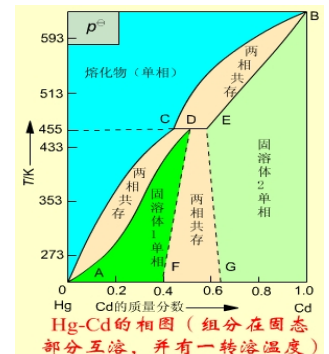
SudaSR

固态部分互溶的二组份相图

◆ 一条三相线

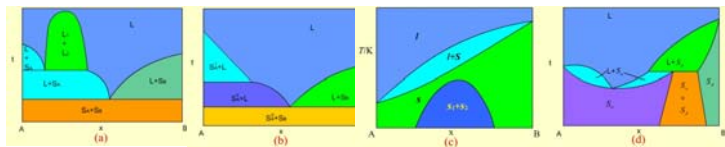
CDE是三相线：

转溶温度: 455K



SudaSR

其它常见二组分相图



图(a)中, 有两个液相部分互溶的帽形区;

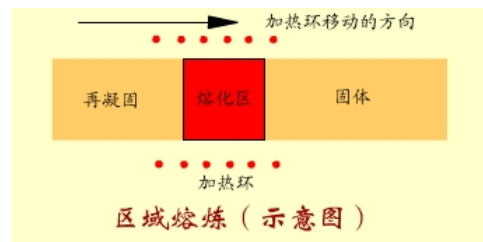
图(b)中, 固体A在不同温度下有不同晶形, 水平线称为转晶线;

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。

SudaSR

区域熔炼 (zone melting) P311



分凝系数: $K_s = \frac{c_s}{c_l}$ $\begin{cases} K_s < 1, c_s < c_l, \text{杂质被扫到} _, \\ \text{得到极纯金属。} \\ K_s > 1, c_s > c_l, \text{杂质集中于} _, \\ \text{得到极纯金属。} \end{cases}$

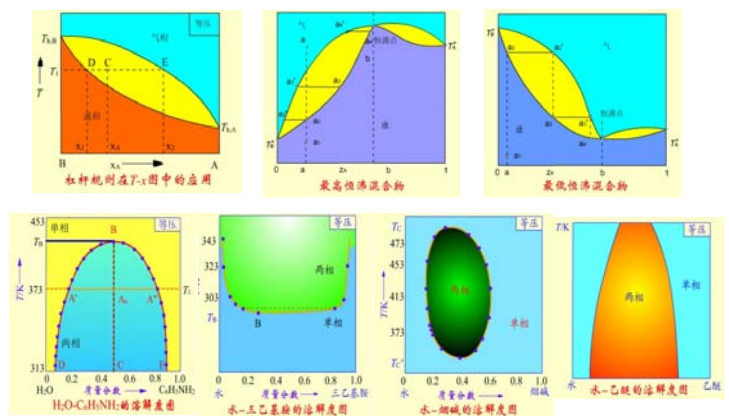
SudaSR

二组分体系相图应掌握的内容

- 1、能阐明体系处于图上各区、线与点的状态。
- 2、能用相律来检查各区、线与点的情况, 并且理解自由度的实际含义。
- 3、当某组成的体系发生加热或冷却过程时, 能阐明体系所存在各平衡相的组成与数量的变化情况。
- 4、能将体系的步冷曲线与相图加以对照。
- 5、根据题给数据绘制相图 (形成化合物的体系)。

SudaSR

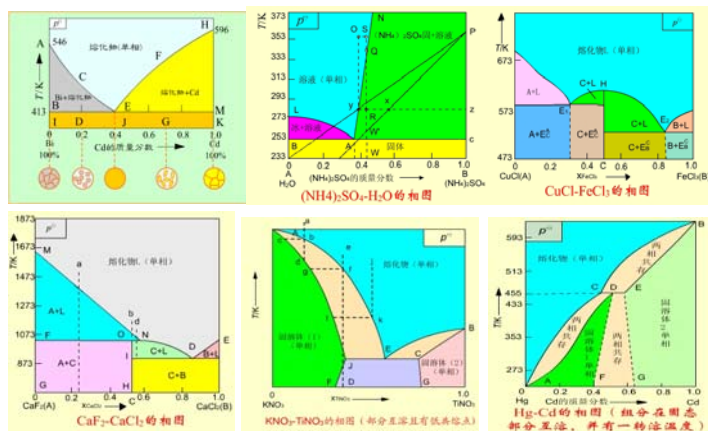
二组分气液体系相图



SudaSR

二组分固液体系相图

有何共同特征?



SudaSR

二组分体系相图的共同特征

SudaSunRu

$$C = 2, f^* = 3 - \Phi$$

1. 单相区: A、B两组分能互溶成_____溶液的部分

♣ 固溶体的特征:

♣ 单相区内_____。

SudaSR

2. 两相区: 处于两个单相区或单相线之间的部分

SudaSunRu

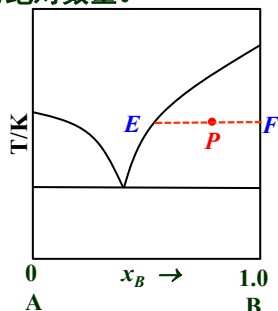
(1) P点 () E、F ()

(2) 相图不仅可说明体系与所存在的两平衡相的组成, 并且可说明平衡两相的相对数量与绝对数量。

杠杆规则:

杠杆规则对任何两相平衡区都适用。

SudaSR



3. 凡是_____都是两相平衡线。

SudaSunRu

4. 凡是_____都表示单组分纯物质

♥若是_____化合物, 垂线顶端与一_____相交。

♥若是_____化合物, 垂线顶端与一_____相交。

注意:

有些斜线的斜率很大, 近似于垂直 (如形成固溶体的相图), 但不能作为纯物质。

SudaSR

5. 凡是_____基本上都是三相线

SudaSunRu

a. 若三相线的中间点表示_____的组成, 则该三相线的温度是中间点的液相所能存在的_____温度。

b. 若三相线的中间点表示_____的组成, 则该线的温度是中间点的固相所能存在的_____温度。

c. 三相的组成通过三个相点表示出来, _____。

SudaSR

BENOIT PIERRE EMILE CLAPEYRON

BENOIT PIERRE EMILE CLAPEYRON (1799-1864) French scientist, was the first to appreciate the importance of Carnot's work on the conversion of heat into work. In analyzing Carnot cycles, Clapeyron concluded that "the work w produced by the passage of a certain quantity of heat q from a body at temperature t_1 , to another body at temperature t_2 is the same for every gas or liquid ... and is the greatest which can be achieved" (B.P.E. Clapeyron, *Memoir sur la Puissance Motrice de la Chaleur* (Paris, 1833)).

Clapeyron was speaking of what we call a reversible process. Kelvin's establishment of the thermodynamic temperature scale from a study of the Carnot cycle came not from Carnot directly but from Carnot through Clapeyron, since Carnot's original work was not available to Kelvin.

SudaSR