

## 第六章 相平衡

- 引言
- 多相体系平衡的一般条件
- 相律
- 单组分体系的相图
- 二组分体系的相图及其应用
- 三组分体系的相图及其应用

### 5.1 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。

● 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，称为相图。

● 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，在界面上宏观性质的改变是飞跃式的。体系中相的总数称为相数，用  $F$  表示。

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）。

● 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。

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。

例如：指定了压力，指定了压力和温度，

### 5.2 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。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：达到平衡时，各相具有相同温度
- (2) 压力平衡条件：达到平衡时各相的压力相等
- (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
- (4) 化学平衡条件：化学变化达到平衡

### 5.3 相律

● 独立组分数 (number of independent component)

定义：

在平衡体系所处的条件下，能够确保各相组成所需的最少独立物种数称为独立组分数。它的数值等于体系中所有物种数  $S$  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  $R'$ 。

● 相律 (phase rule)

$$f + F = C + 2$$

相律是相平衡体系中揭示相数  $F$ ，独立组分数  $C$  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：

$$f + F = C + n$$

### 5.4 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。

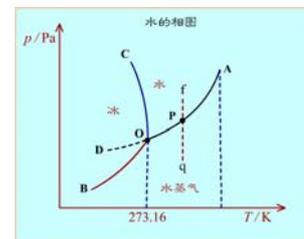
在单相区，物系点与相点重合；在两相区中，只有物系点，它对应的两个相的组成由对应的相点表示。单组分体系的相数与自由度

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

三个单相区 在气、液、固三个单相区内，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，压力与温度只能改变一个，指定了压力，则温度由体系自定。



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，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。

OB 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。

OC 是液-固两相平衡线，当 C 点延长至压力大于 时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。

OD 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 OD 线在 OB 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，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。

两相平衡线上的相变过程

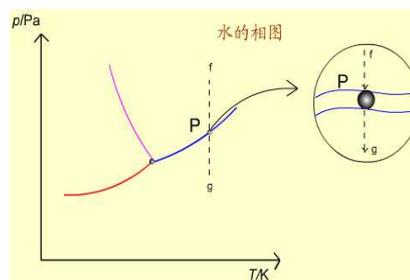
在两相平衡线上的任何一点都可能三种情况。如

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。

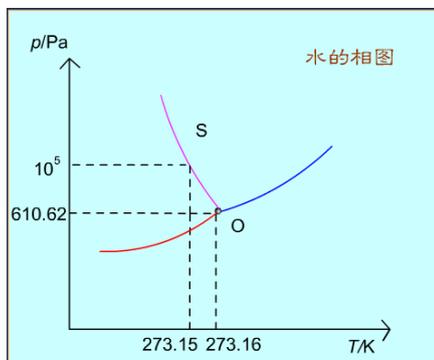
(2) 到达 P 点时，气相出现，在气-液两相平衡时，。压力与温度只有一个可变。

(3) 继续降压，离开 P 点时，最后液滴消失，成单一气相，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  $H_2O$  的三相点冰点是在大气压力下，水、冰、气三相共存。



冰点温度比三相点温度低，是由两种因素造成的：

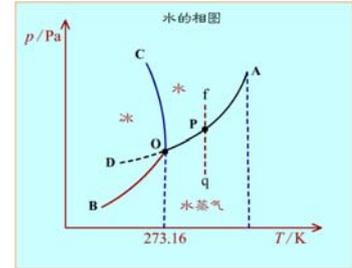
(1) 因外压增加，使凝固点下降；

(2) 因水中溶有空气，使凝固点下降。

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	$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^2}$	$\Delta_{\text{fus}} H_m > 0$	斜率为正。
OC 线	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \Delta_{\text{fus}} V}$	$\Delta_{\text{fus}} H > 0, \Delta_{\text{fus}} V < 0$	斜率为负。



5.5 二组分体系的相图及应用

- $p-x$  图和  $T-x$  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
- 不互溶的双液系—蒸气蒸馏
- 简单的低共熔混合物
- 形成化合物的体系
- 完全互溶固溶体
- 部分互溶固溶体
- 区域熔炼

$p-x$  图 和  $T-x$  图，对于二组分体系， $f$  最多为 3。这三个变量通常是  $T, p$  和组成  $x$ 。所以要表示二组分体系状态图，需用三个坐标的立体图表示。

保持一个变量为常量，从立体图上得到平面截面图。

- (1) 保持温度不变，得  $p-x$  图 较常用
- (2) 保持压力不变，得  $T-x$  图 常用
- (3) 保持组成不变，得  $T-p$  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。

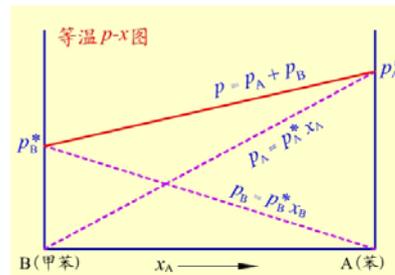
1.  $p-x$  图

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

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

$$p = p_A + p_B$$



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。

## (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。

## (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  $p^*$  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，余类推。

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。

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)  $p_A^* - T_A^* \quad p_B^* - T_B^*$

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。

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

$$n_l \cdot CD = n_g \cdot CE \quad \text{或} \quad m_l \cdot CD = m_g \cdot CE$$

可以用来计算两相的相对量

(总量未知) 或绝对量 (总量已知)。

## ● 蒸馏 (或精馏) 原理

## (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。

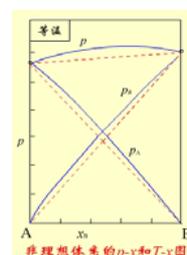
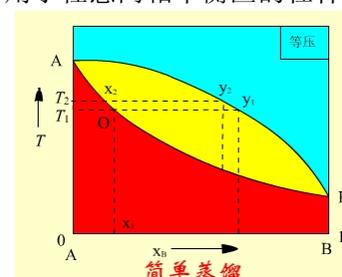
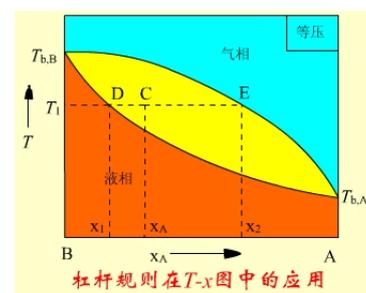
如果把它对应的气相组成线也画出来，分别得到对应的 p-x(y) 图和 T-x(y) 图，这时液相线已不再是直线。

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。

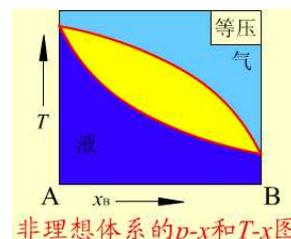
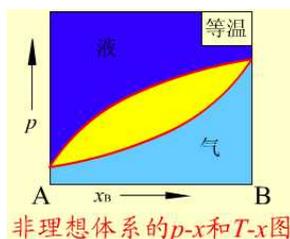
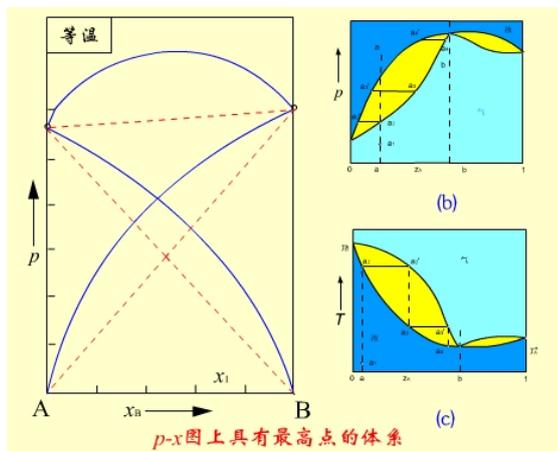
正偏差在 p-x 图上有最高点

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)



### 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。

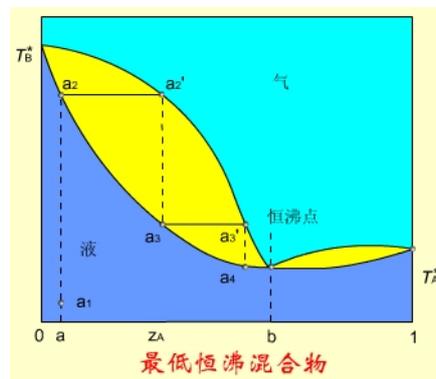
具有最低恒沸点的相图可以看作由两个简单的 T-x (y) 图的组合。在组成处于恒沸点之左，精馏结果只能得到纯 B 和恒沸混合物。组成处于恒沸点之右，精馏结果只能得到恒沸混合物和纯 A。

对于 H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>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<sub>2</sub>，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。

### (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。

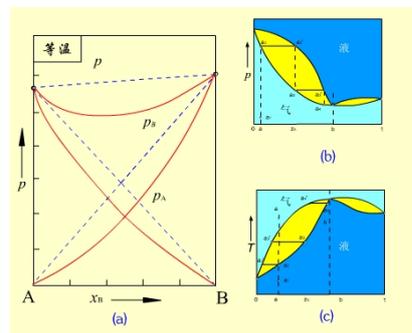


在 p-x 图上有最低点，在 T-x 图上就有最高点，这最高点称为最高恒沸点 (maximum azeotropic point)

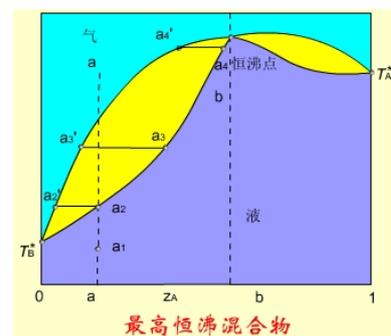
### 最高恒沸点混合物

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: H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O-HCl 等。在标准压力下，H<sub>2</sub>O-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。



### ●部分互溶的双液系

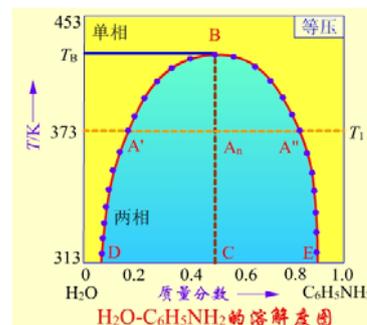
#### (1) 具有最高会溶温度



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)



帽形区外，溶液为单一液相，帽形区内，溶液分为两。

在 373 K 时，两层的组成为 A' 和 A''，称为共轭层 (conjugate layers)，A' 和 A'' 称为共轭配对点。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。

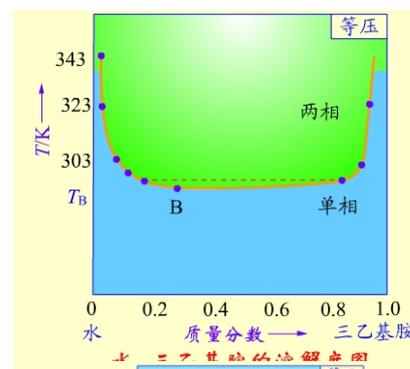
会溶温度的高低反映了一对液体间的互溶能力，可以用来选择合适的萃取剂。

#### (2) 具有最低会溶温度

水-三乙基胺的溶解度图如图所示。

在 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。

以下是单一液相区，以上是两相区。

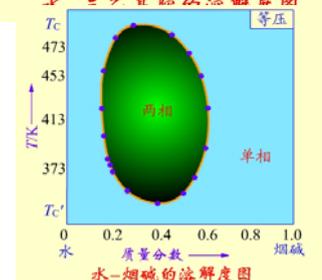


#### (3) 同时具有最高、最低会溶温度

如图所示是水和烟碱的溶解度图。

在最低会溶温度 (约 334 K) 以下和在最高会溶温度 (约 481K) 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。

#### (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。

### ●不互溶的双液系

如果 A, B 两种液体彼此互溶程度极小，以致可忽略不计。则 A 与 B 共存时，各组分的蒸气压与单独存在时一样，液面上的总蒸气压等于两纯组分饱和蒸气压之和。

即：

当两种液体  $p = p_A^* + p_B^*$  共存时，不管其相对数量如何，其总蒸气压恒大于任一组分的蒸气压，而沸点则恒低于任一组分的沸点。

通常在水银的表面盖一层水，企图减少汞蒸气，其实是徒劳的。

水蒸气蒸馏

以水-溴苯体系为例，两者互溶程度极小，而密度相差极大，很容易分开，图中是蒸气压随温度变化的曲线。

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



由表可见，在溴苯中通入水气后，双液系的沸点比两个纯物的沸点都低，很容易蒸馏。由于溴苯的摩尔质量大，蒸出的混合物中溴苯含量并不低。馏出物中两组分的质量比计算如下：

$$p_B^* = p y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} p^* \quad p_A^* = p y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} p^*$$

$$\frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A} \quad \frac{m_B}{m_A} = \frac{p_B^*}{p_A^*} \cdot \frac{M_B}{M_A}$$

虽然  $p_B^*$  小，但  $M_B$  大，所以  $m_B$  也不会太小。  
简单的低共熔混合物

### (1) 热分析法绘制低共熔相图

基本原理：二组分体系  $C=2$ ，指定压力不变，

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

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)。当体系有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率改变。出现转折点；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，这时条件自由度  $f^* = C + 1 - F = 1 + 1 - 2 = 0$ 。当熔液全部凝固， $F = 1, f^* = 1$  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。

#### 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；

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

至 D 点，Cd(s) 也开始析出，温度不变；

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

#### 2. 作含 20%Cd, 80%Bi 的步冷曲线。

至 D' 点，熔液全部凝固为 Bi(s) 和 Cd(s)，温度又开始下降；

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。

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

#### 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。

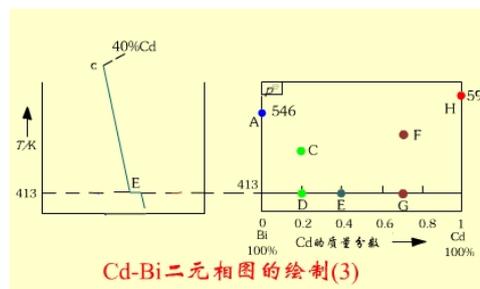
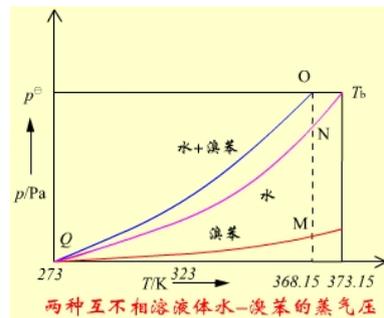
当熔液全部凝固，温度又继续下降，

将 E 点标在 T-x 图上。

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

#### 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。

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,  $f^* = 1$

有三条多相平衡曲线

1. ACE 线, Bi(s) + l 共存时, 熔液组成线。
2. HFE 线, Cd(s) + l 共存时, 熔液组成线。
3. BEM 线, Bi(s) + Cd(s) + l 三相平衡线, 三个相的组成分别由 B, E, M 三个点表示。

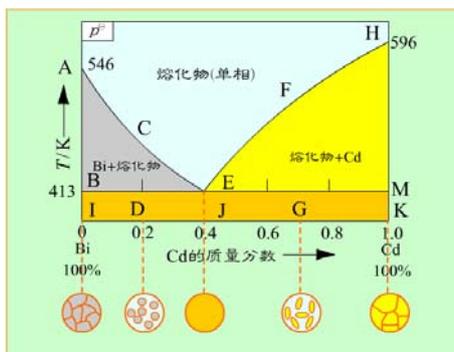
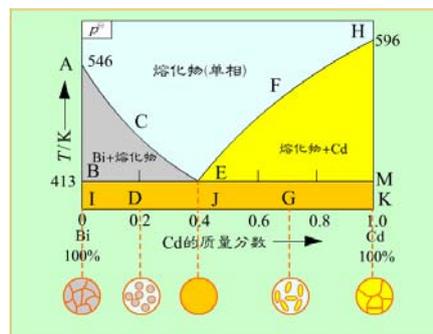
有三个特殊点:

A 点, 纯 Bi(s) 的熔点

H 点, 纯 Cd(s) 的熔点

E 点, Bi(s) + Cd(s) + l

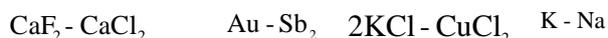
三相共存点。



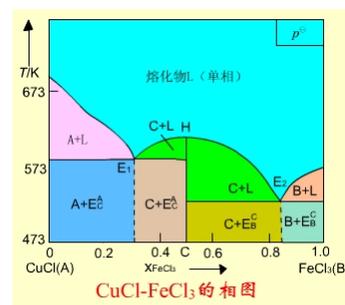
因为 E 点温度均低于 A 点和 H 点的温度, 称为低共熔点 (eutectic point)。在该点析出的混合物称为低共熔混合物 (eutectic mixture)。它不是化合物, 由两相组成, 只是混合得非常均匀。E 点的温度会随外压的改变而改变, 在这 T-x 图上, E 点仅是某一压力下的一个截点。

(1) 稳定化合物, 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-苯酚的 4 种水合物

(2) 不稳定化合物, 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:



$\text{CuCl}(\text{A})$  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。

形成稳定水合物的相图

$\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  能形成三种稳定的水合物，即  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_3$ ) ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_2$ )

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_1$ )，它们都有自己的熔点。

这张相图可以看作由 4 张简单的二元低共熔相图合并而成。如需得到某一种水合物，溶液浓度必须控制在某一范围之内。

纯硫酸的熔点在 283 K 左右，而与水化物的低共熔点在 235 K，所以在冬天用管道运送硫酸时应适当稀释，防止硫酸冻结。

形成不稳定化合物的相图

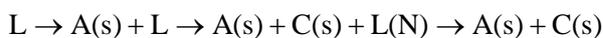
在  $\text{CaF}_2$  (A) 与  $\text{CaCl}_2$  (B) 相图上, C 是 A 和 B 生成的不稳定化合物。

因为 C 没有自己的熔点，将 C 加热，到 0 点温度时分解成  $\text{CaF}_2$  (s) 和组成为 N 的熔液，所以将 0 点的温度称为转熔温度 (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，与一般三相线不同的是：组成为 N 的熔液在端点，而不是在中间。

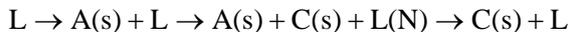
相区分析与简单二元相图类似，在 OIND 范围内是 C(s) 与熔液 (L) 两相共存。

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：

b 线：



d 线：



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。

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。

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  $\text{AA}_1\text{A}_2$  线变化，固相组成沿  $\text{BB}_1\text{B}_2$  线变化，在  $\text{B}_2$  点对应的温度以下，液相消失。

### ● 部分互溶固溶体的相图

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，是两种固溶体两相共存。

属于这种类型的相图形状各异，现介绍两种类型：

(1) 有一低共熔点，(2) 有一转熔温度。

