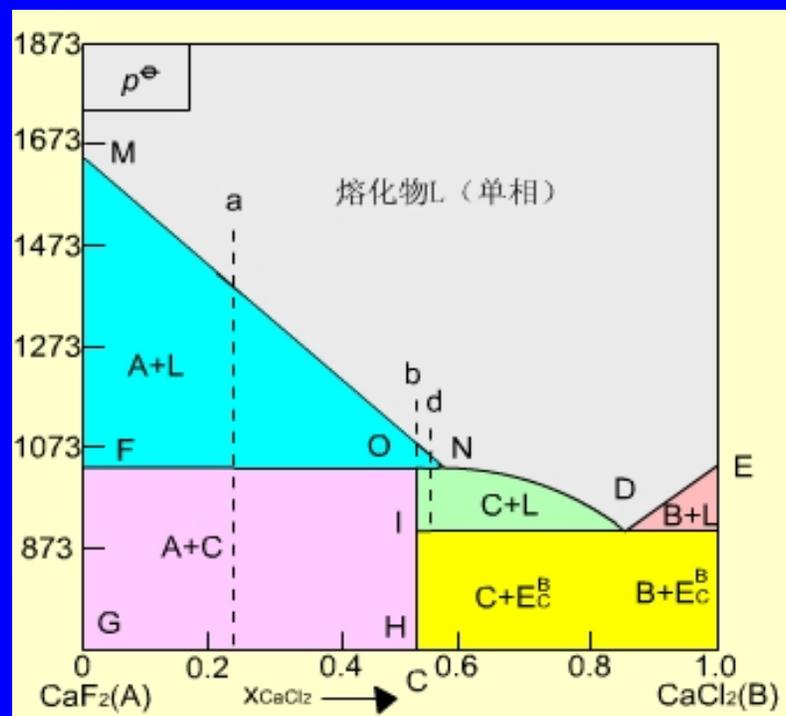
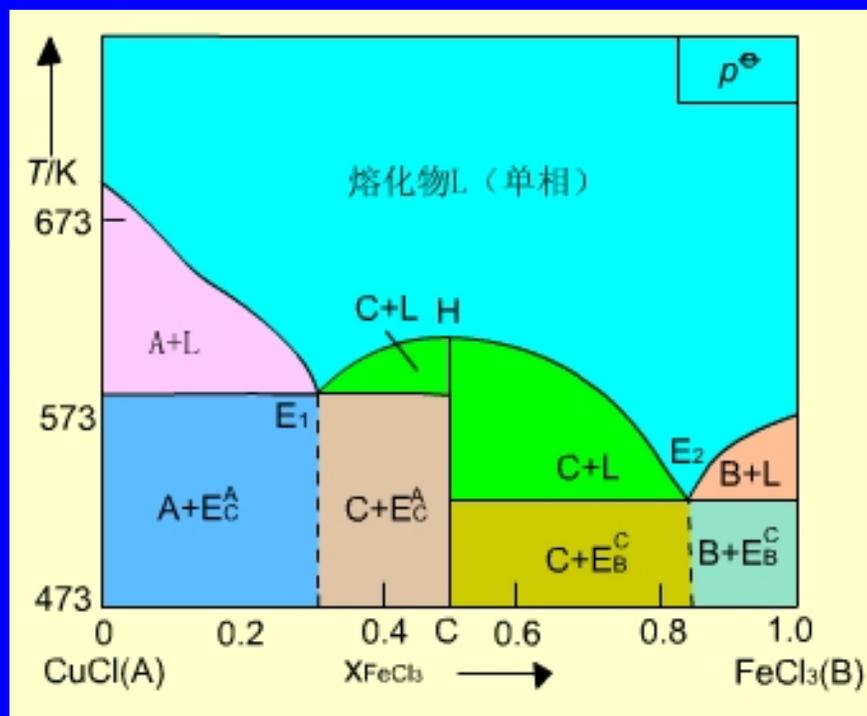


# 第六章 相平衡



形成稳定化合物的相图

形成不稳定化合物的相图

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。

研究多相系统的状态随组成、温度、压力等变量的改变而发生变化，并用图形来表示系统状态的变化，这种图称为**相图**(*phase diagram*)。

**相律**(*phase rule*) 讨论平衡系统中相数、独立组分数与描述该平衡系统的变数之间的关系，并揭示了多相平衡系统中外界条件(温度、压力、组成等)对相变的关系。

# 6.1 相律

## 6.1.1 相数 $P$ (*number of phase*)

系统内部物理性质和化学性质完全均匀的部分称为相(*phase*)

**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。

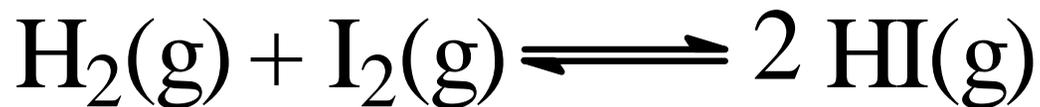
**固体**，一般有一种固体便有一个相。固体溶液除外。

## 6.1.2 组分数 $C$ (*number of components*)

- 物种数  $S$  (*number of substance*)
- 独立的化学反应计量式数目  $R$
- 不同物种组成间的独立关系数目  $R'$

$$\begin{array}{c} \text{def} \\ C = S - R - R' \end{array}$$

### 例6.1.1 试确定



的平衡系统中,在下述情况下的组分数:

(1)反应前只有HI(g);

(2)反应前H<sub>2</sub>(g)及I<sub>2</sub>(g)两种气体的物质的量相等;

(3)反应前有任意量的H<sub>2</sub>(g)及I<sub>2</sub>(g).

解:  $C = S - R - R'$

$$(1) S = 3; R = 1; R' = 1; C = 3 - 1 - 1 = 1$$

$$(2) S = 3; R = 1; R' = 1; C = 3 - 1 - 1 = 1$$

$$(3) S = 3; R = 1; R' = 0; C = 3 - 1 - 0 = 2$$

例6.1.2 试求下述系统中的组分数:

(i) 由任意量的有 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 反应达到平衡的系统;

(ii) 仅由 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 部分分解达到平衡的系统.

解: 
$$C = S - R - R'$$

(1)  $S = 3; R = 1; R' = 0; C = 3 - 1 - 0 = 2$

(2)  $S = 3; R = 1; R' = 0; C = 3 - 1 - 0 = 2$

### 6.1.3 自由度数 $F$ (*number of degree of freedom*)

在不改变系统中原有平衡相数的条件下，确定系统的平衡状态所需的独立强度变量(温度、压力、组成等)称为系统的**自由度**(*degree of freedom*)，这种变量的数目称为**自由度数**，用符号 $F$ 表示。

### 6.1.4 吉布斯相律(*Gibbs' phase rule*)

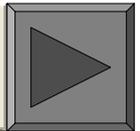
$$F = C - P + 2$$

条件自由度  $F'$  :

$$F' = C - P + 1$$

$$F = C - P + b$$

证明



## 吉布斯相律的证明:

设有一个多相平衡系统包含 $S$ 种物质,分布在 $P$ 个相中。

例如 $\alpha$ 相,温度 $T^\alpha$ 、压力 $p^\alpha$ 和各组分的组成 $x_1^\alpha$ 、 $x_2^\alpha$ 、  
...  $x_{S-1}^\alpha$ ,共有 $(S-1)+2=S+1$ 个强度性质。

此平衡系统中共有 $P$ 个相,描述平衡系统的总变量数为  
 $P(S+1)$ 。

热力学平衡状态必须满足下列平衡条件：

- (1)热平衡条件：  $T^1 = T^2 = \dots = T^P$  , 共有  $(P-1)$  个  
(2)力学平衡条件：  $p^1 = p^2 = \dots = p^P$  , 共有  $(P-1)$  个  
(3)相平衡条件：

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^P$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^P$$

· · · · · · · · · · · ·

$$\mu_S^1 = \mu_S^2 = \dots = \mu_S^P \quad , \quad \text{共有 } S(P-1) \text{ 个}$$

- (4)化学平衡条件： 独立的化学反应计量式数目  $R$  ,  
 $R'$  个独立组成关系数目

$$2(P-1) + S(P-1) + R + R'$$

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

$F$  = 平衡系统的总变量数 - 平衡时变量间必须满足的关系式的数目

$$F = \{P(S+1)\} - \{(P-1)(S+2) + R + R'\}$$

$$= (S - R - R') - P + 2$$

$$F = C - P + 2$$

返回

例6.1.3 试计算下述平衡系统中的自由度 $F$ ：

(i)由 $\text{CO}_2(\text{s})$ 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 建立的平衡系统；

(ii)由 $\text{HgO}(\text{s})$ 分解为 $\text{Hg}(\text{g})$ 及 $\text{O}_2(\text{g})$ 建立的平衡系统。

解：
$$C = S - R - R'$$

$$F = C - P + 2$$

$$(1) S = 1; R = 0; R' = 0; C = 1 - 0 - 0 = 1$$

$$P = 2; F = 1 - 2 + 2 = 1$$

$$(2) S = 3; R = 1; R' = 1; C = 3 - 1 - 1 = 1$$

$$P = 2; F = 1 - 2 + 2 = 1$$

例6.1.4  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 可以生成如下三种水化物:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

(i) 试指出在标准压力下,  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的水溶液平衡共存的水化物最多能有几种?

(ii) 试指出在 $30^\circ\text{C}$ 时, 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 平衡共存的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的水化物最多能有几种?

解: 
$$C = 5 - 3 - 0 = 2$$

$$F' = C - P + 1 = 0$$

$$P = C + 1 = 2 + 1 = 3$$

(1) 除了 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的水溶液外, 还有1种

(2) 除了 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 外, 还有2种

## 6.2 单组分系统相图

### 6.2.1 单组分系统的相数与自由度

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

当 $P=1$ 时,  $F=2$ , 双变量系统;

当 $P=2$ 时,  $F=1$ , 单变量系统;

当 $P=3$ 时,  $F=0$ , 无变量系统。

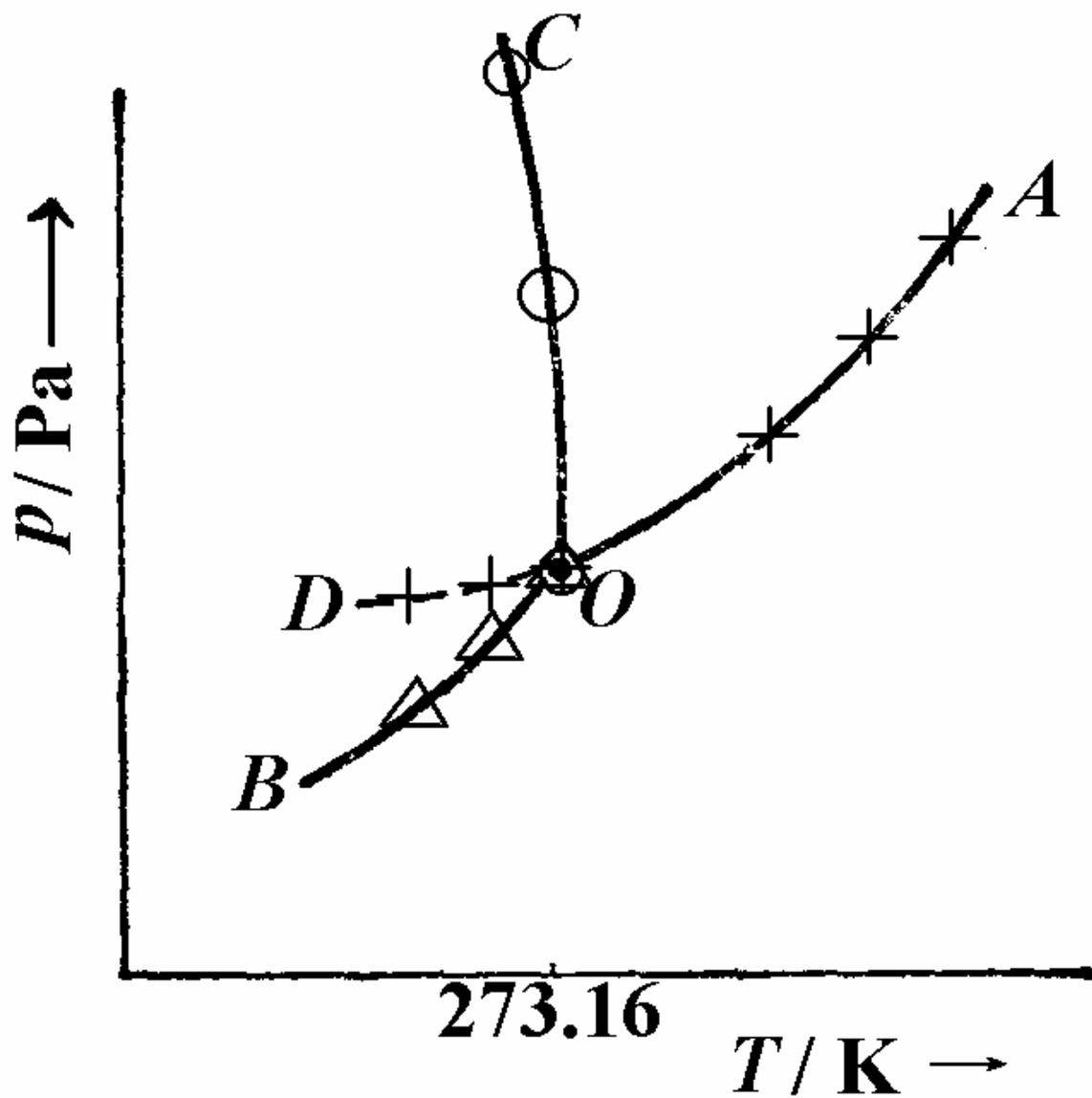
单组分系统的自由度最多为2, 双变量系统的相图可用平面图表示。

## 6.2.2 水的相平衡实验数据

表 6-1 水的相平衡数据

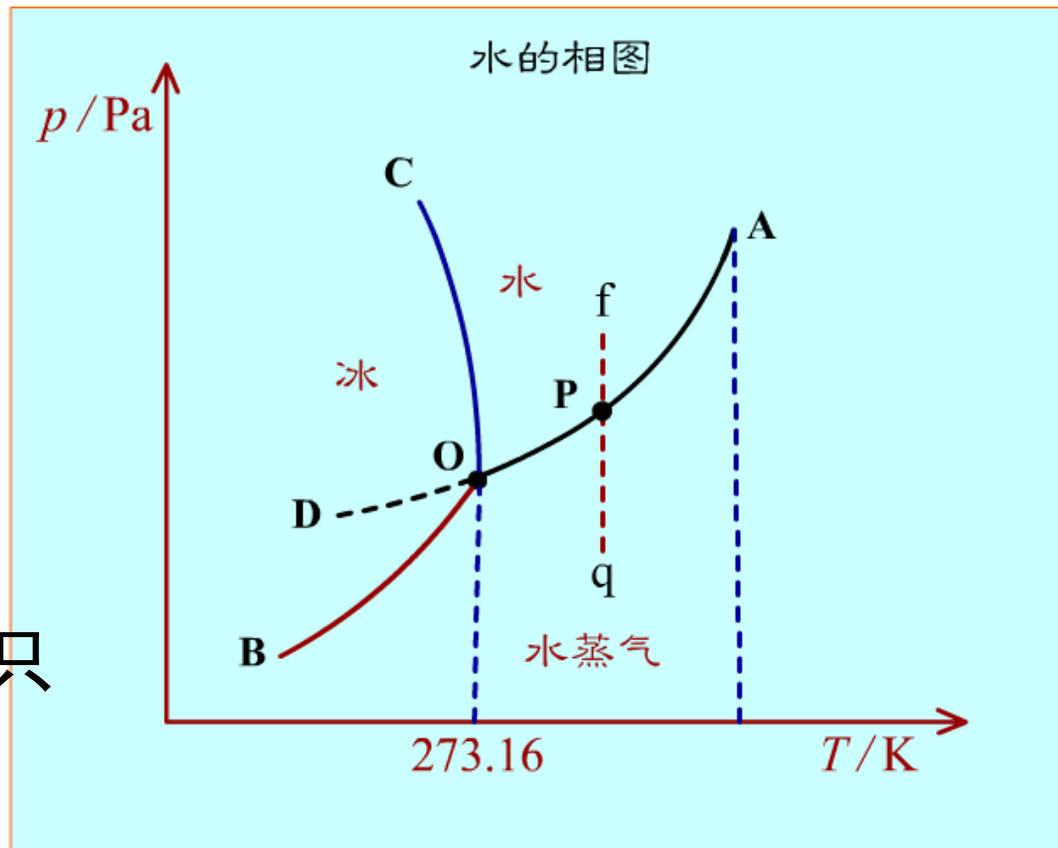
温度 $t / ^\circ\text{C}$	系统的饱和蒸气压 $p / \text{kPa}$		平衡压力 $p / \text{kPa}$ 冰 $\rightleftharpoons$ 水
	水 $\rightleftharpoons$ 水蒸气	冰 $\rightleftharpoons$ 水蒸气	
-20	0.126	0.103	$193.5 \times 10^3$
-10	0.287	0.260	$110.4 \times 10^3$
0.01	0.61062	0.61062	0.61062
20	2.338		
60	19.916		
99.65	100.000		
200	1554.4		
300	8590.3		
374.2	22119.247		

## 6.2.3 水的相图



**三个单相区** 在气、液、固三个单相区内， $P=1$ ， $F=2$ ，温度和压力独立地有限度地变化不会引起相的改变。

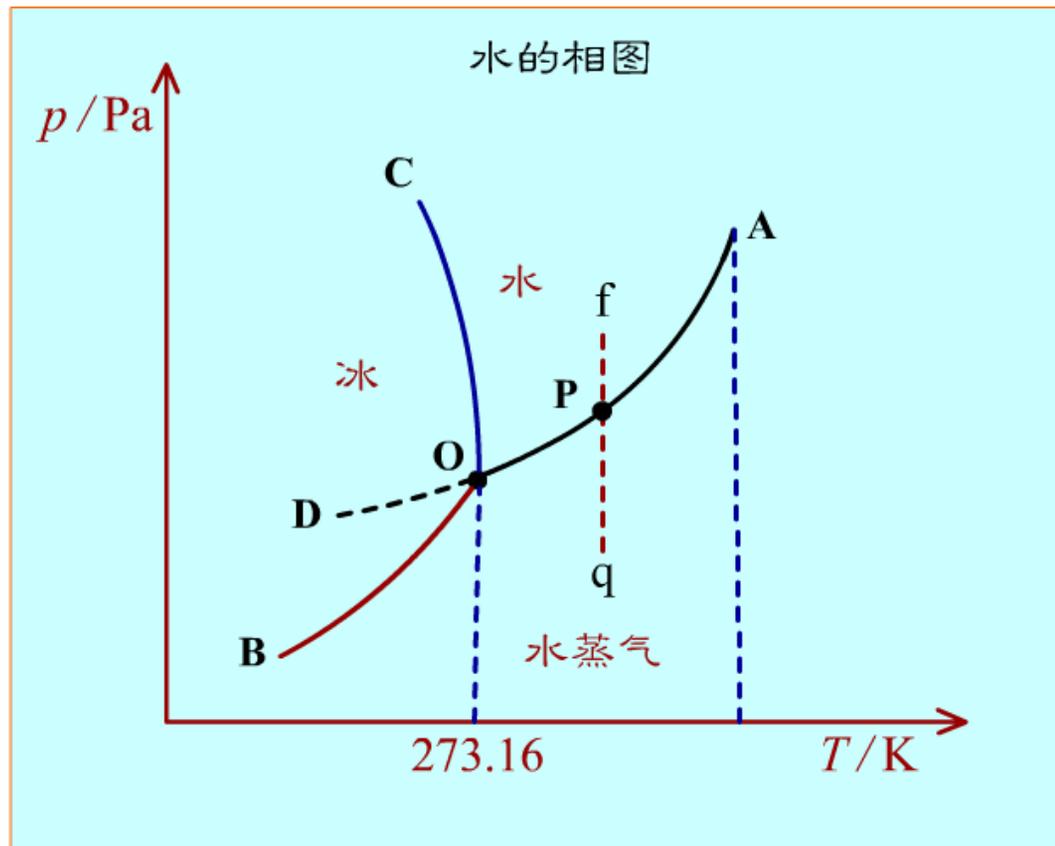
**三条两相平衡线**  $P=2$ ， $F=1$ ，压力与温度只能改变一个，指定了压力，则温度由系统自定。



**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  $T = 647 \text{ K}$ ， $p = 2.2 \times 10^7 \text{ Pa}$ ，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。

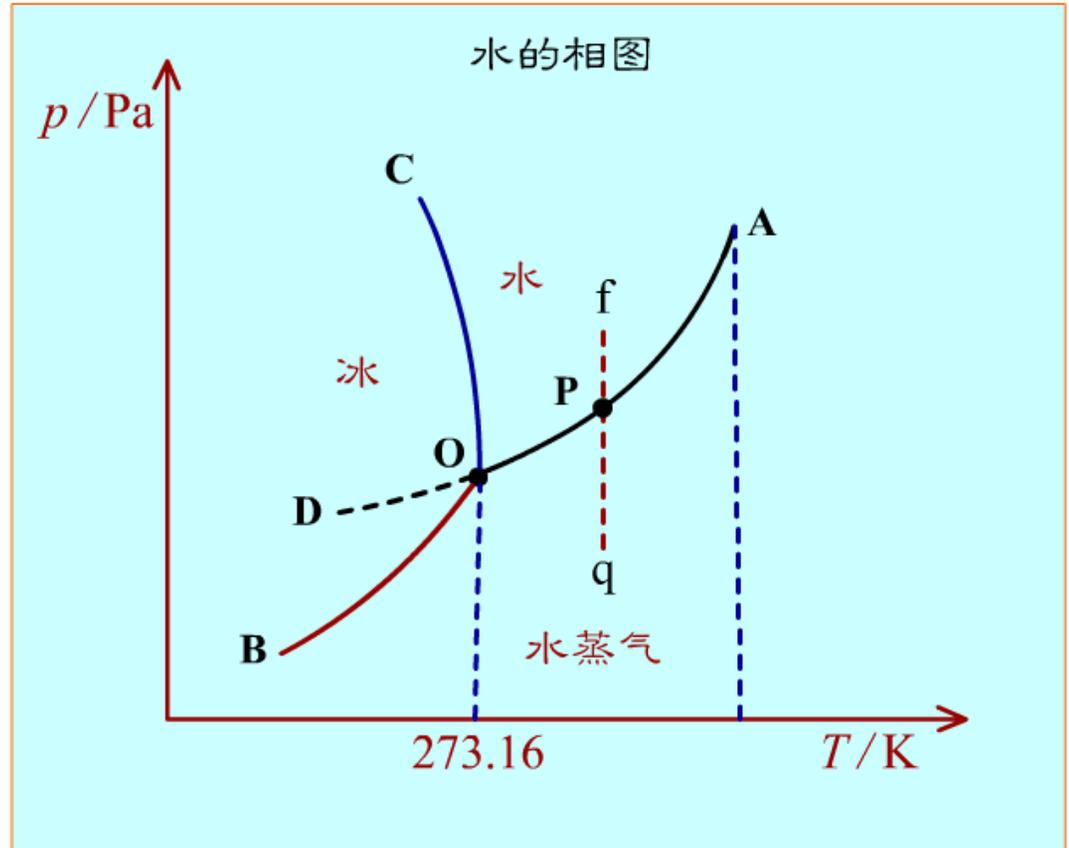
**OC** 是液-固两相平衡线，当C点延长至压力大于 $2 \times 10^8 \text{Pa}$ 时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。



**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， $P = 3$ ， $F = 0$ 。三相点的温度和压力皆由体系自定。

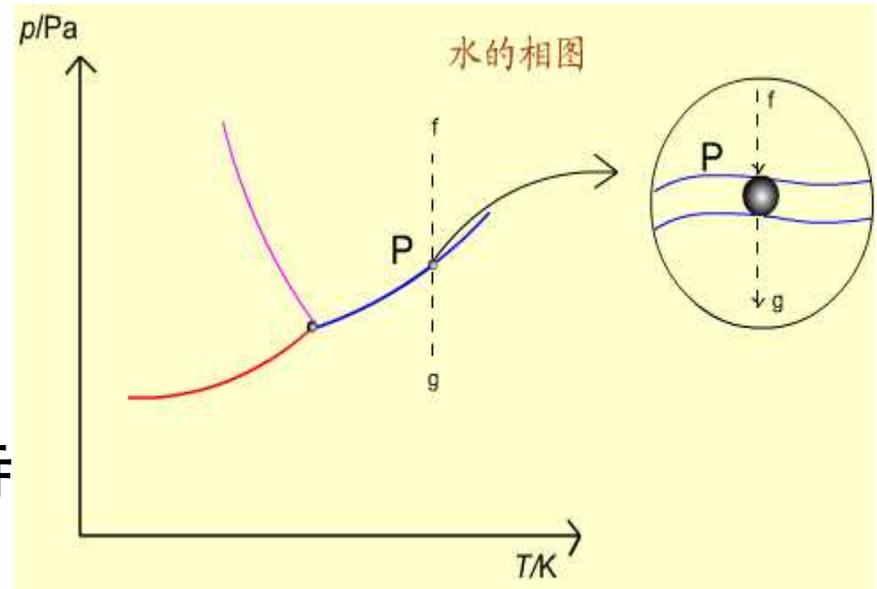
H<sub>2</sub>O的三相点温度为 273.16 K，压力为 610.62 Pa。



## 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，系统自由度为 2。用升压或降温的办法保持液相不变。



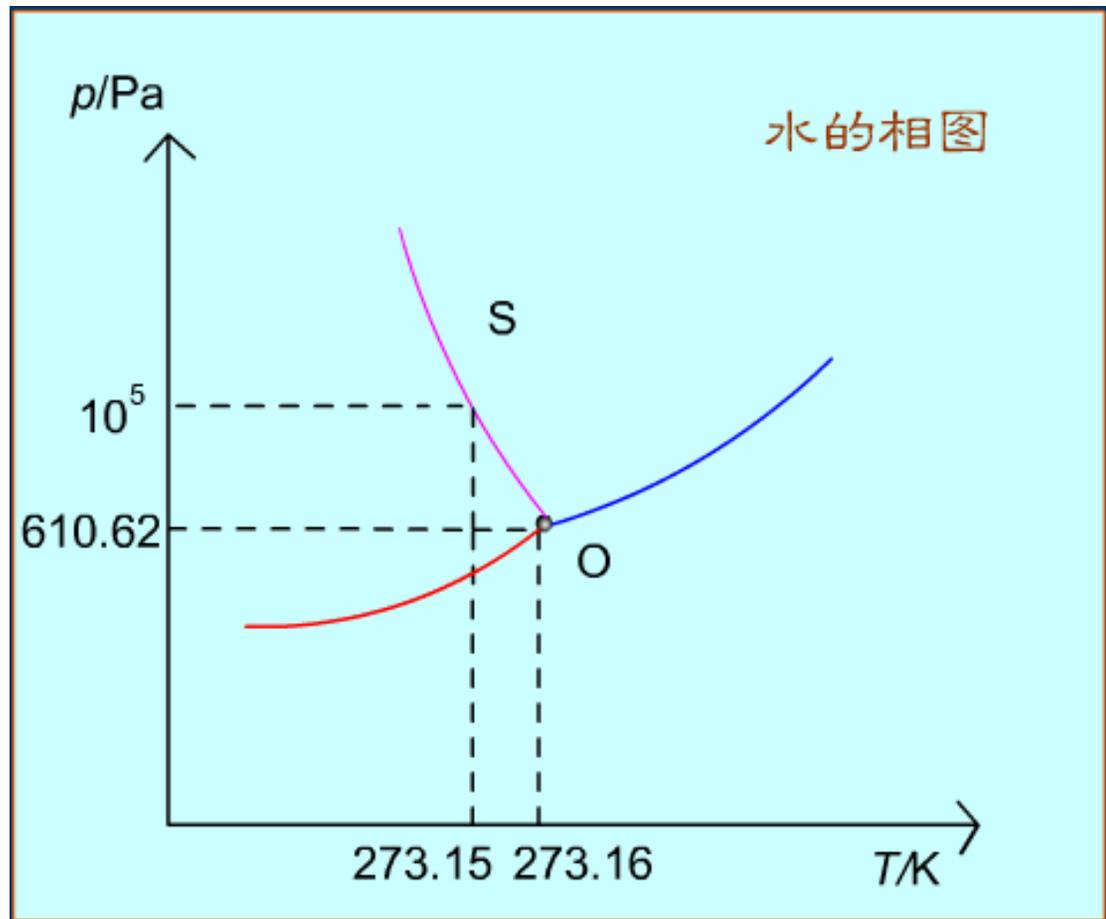
(2) 到达  $P$  点时，气相出现，在气-液两相平衡时， $F = 1$ 。压力与温度只有一个可变。

(3) 继续降压，离开  $P$  点时，最后液滴消失，成单一气相， $F = 2$ 。

## 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 $\text{H}_2\text{O}$ 的三相点

$$T = 273.16 \text{ K},$$
$$p = 610.62 \text{ Pa}$$



冰点是在大气压力下，水、冰、气三相共存。当大气压力为 $10^5 \text{ Pa}$ 时，冰点温度为 $273.15 \text{ K}$ ，改变外压，冰点也随之改变。

## 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。

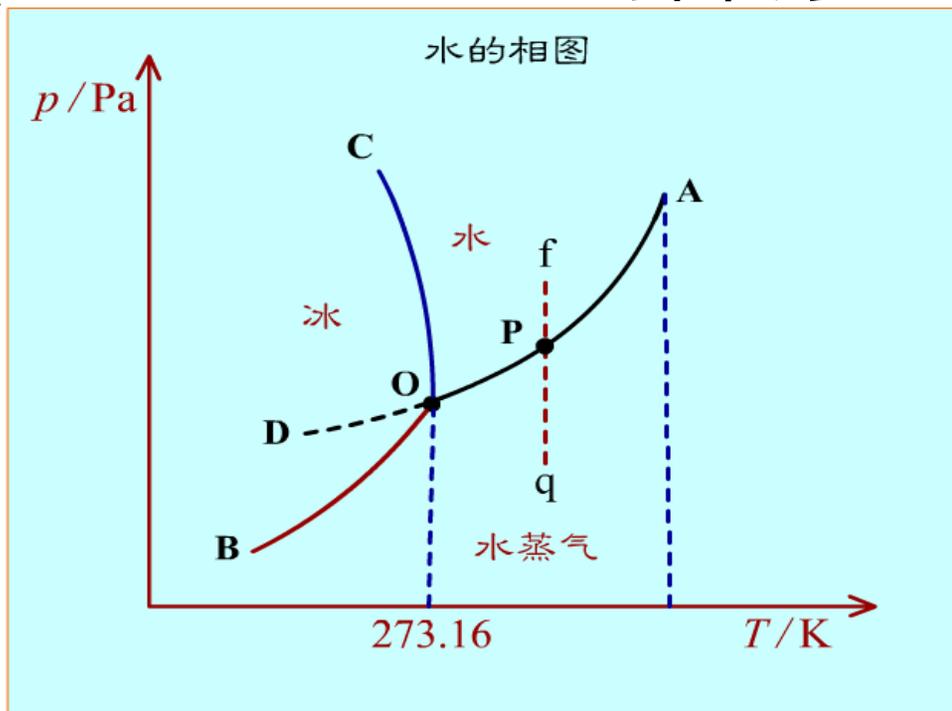
*OA*线  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$   $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$  斜率为正。

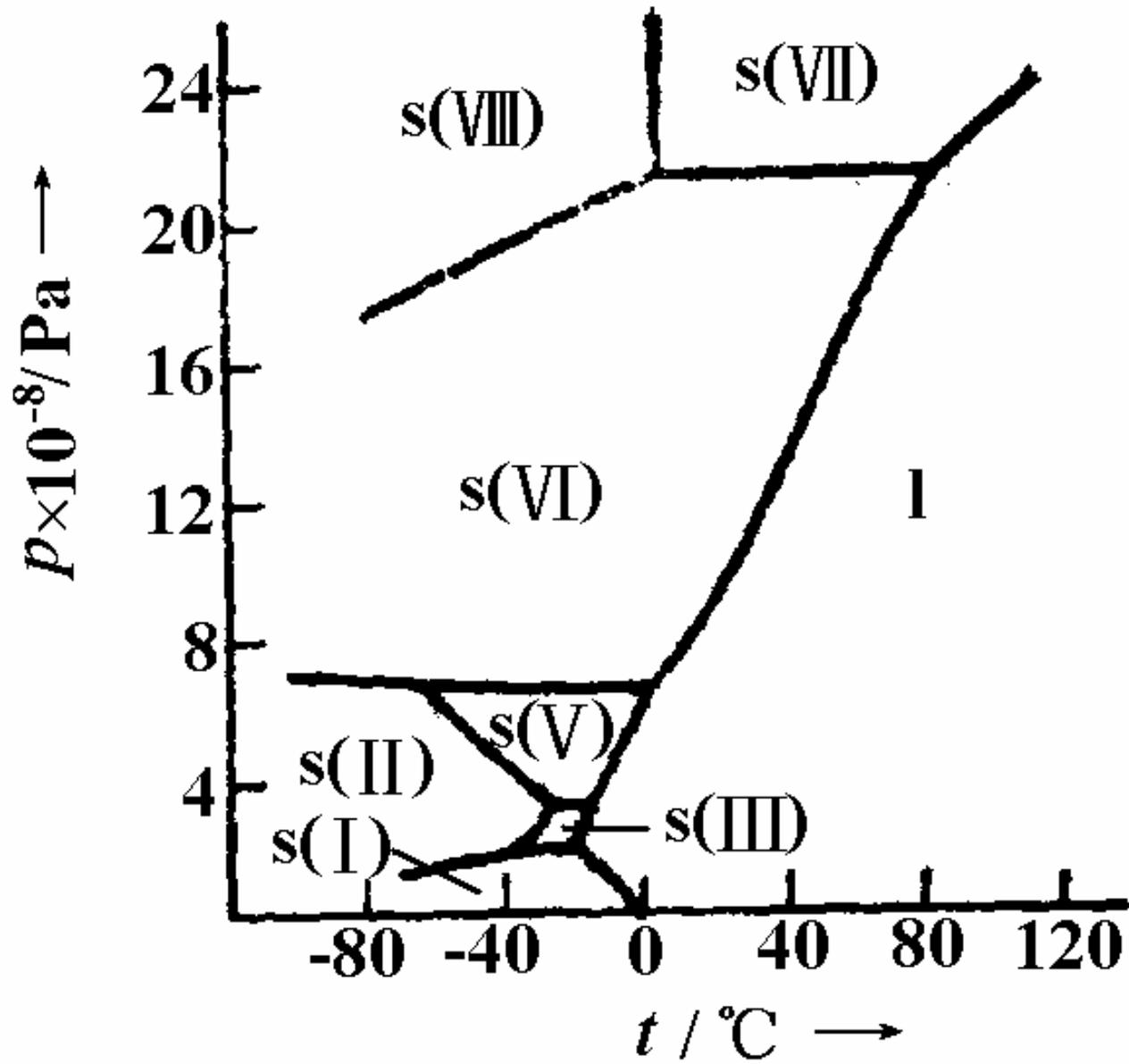
*OB*线  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^2}$   $\Delta_{\text{fus}} H_m > 0$  斜率为正。

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

$\Delta_{\text{fus}} H > 0, \quad \Delta_{\text{fus}} V < 0$

斜率为负。





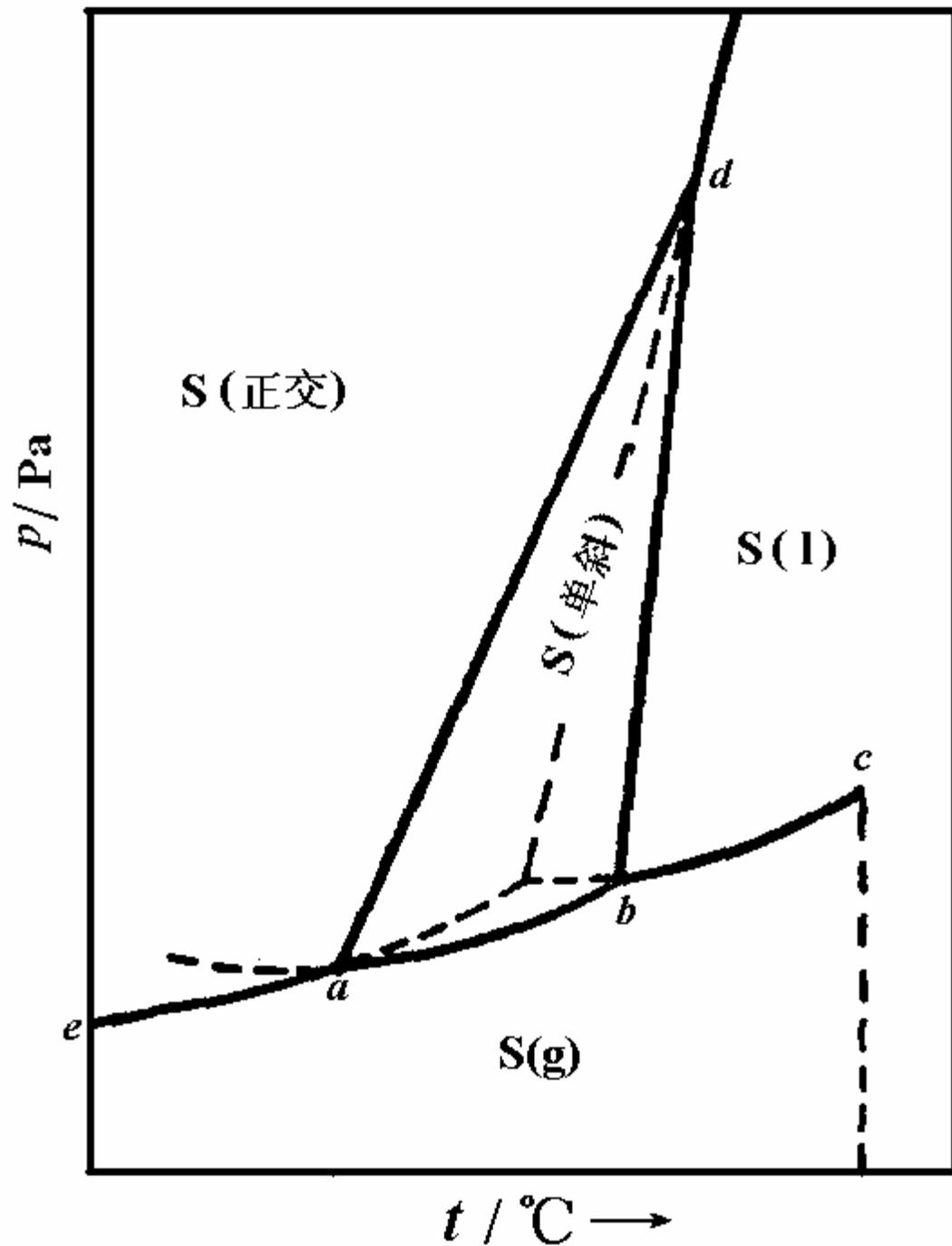
水的相图在高压下的部分

## 6.2.3 硫的相图

$c$ 点：临界点

三相点：

$a$ 、 $b$ 、 $d$ 点



*ab*线

气、固(单斜)平衡线

*bc*线

气、液平衡线

*bd*线

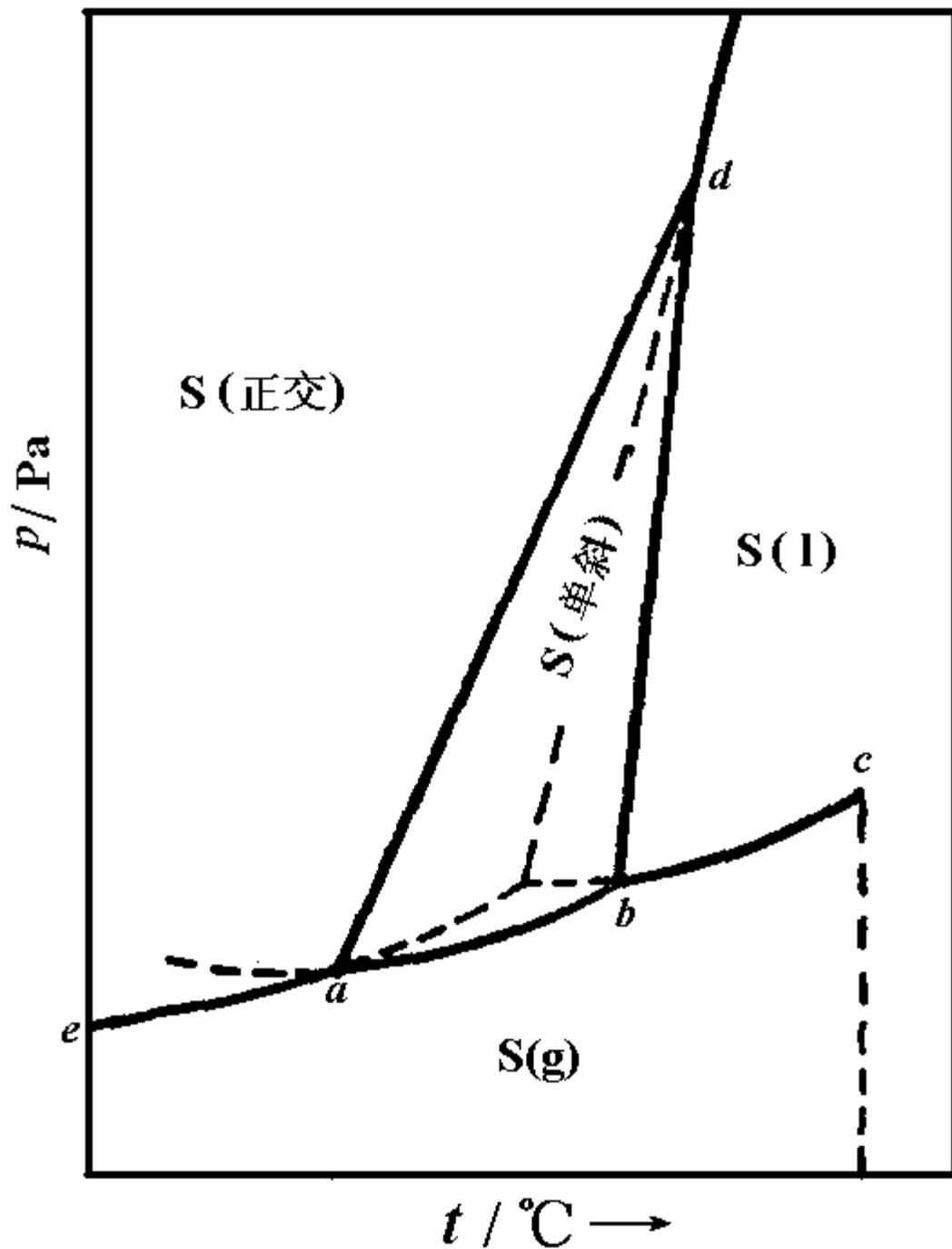
液、固(单斜)平衡线

*ad*线

固(正交)、固  
(单斜)平衡线

*ae*线

气、固(正交)平衡线



## 6.3 二组分理想液态混合物的气、液平衡相图

### 6.3.1 二组分系统的相数与自由度

$$C=2, F=4-P$$

$$P_{\max}=4, F_{\max}=3$$

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  
蒸汽压—组成图(*vapor pressure composition diagram*),

(2) 保持压力不变, 得  $T-x$  图 常用  
沸点—组成图(*boiling point composition diagram*),

(3) 保持组成不变, 得  $T-p$  图 不常用。

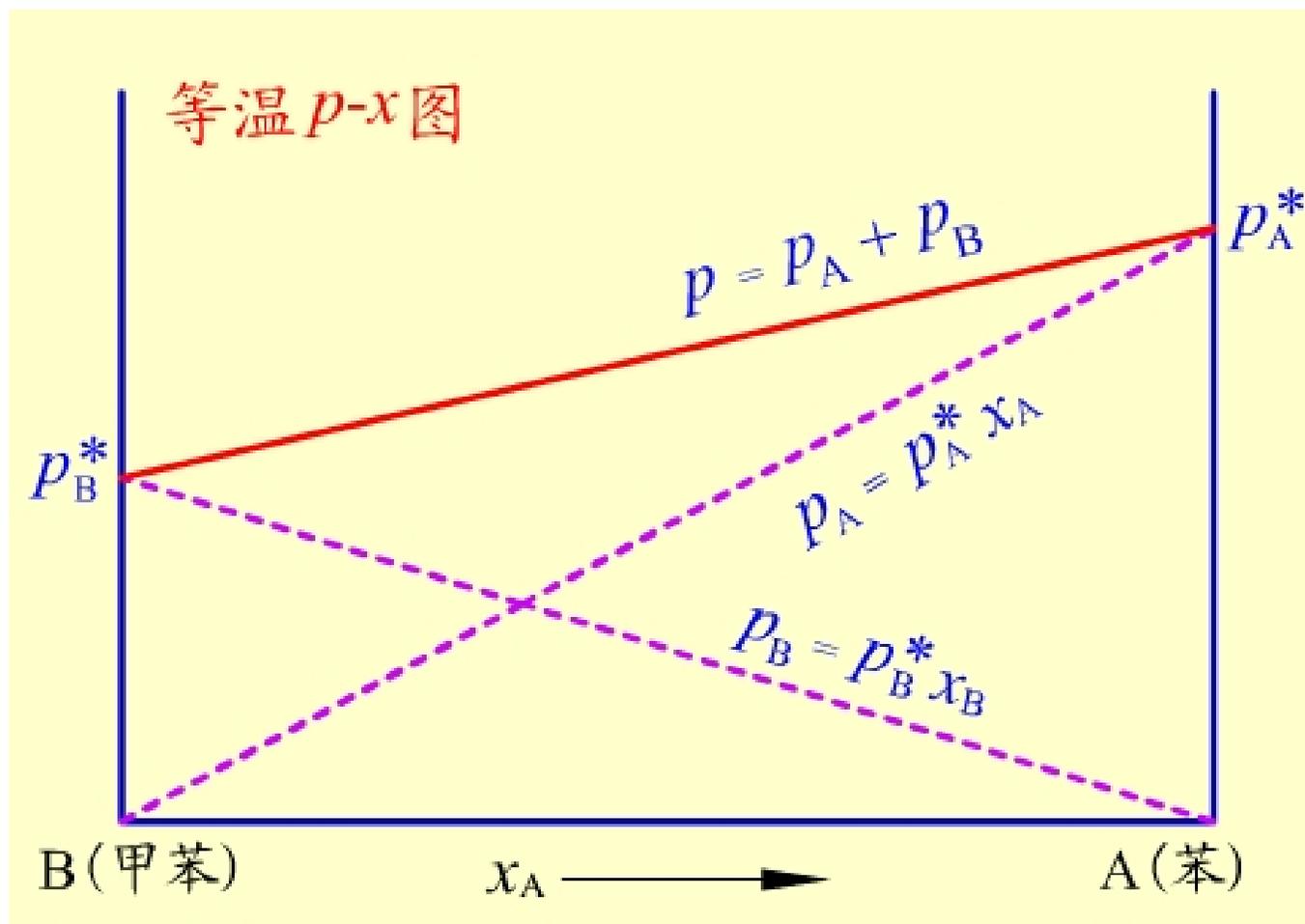
## 6.3.2 二组分理想液态混合物系统的蒸汽压—组成图

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， $p$  为系统的总蒸气压

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

$$p = p_A + p_B$$



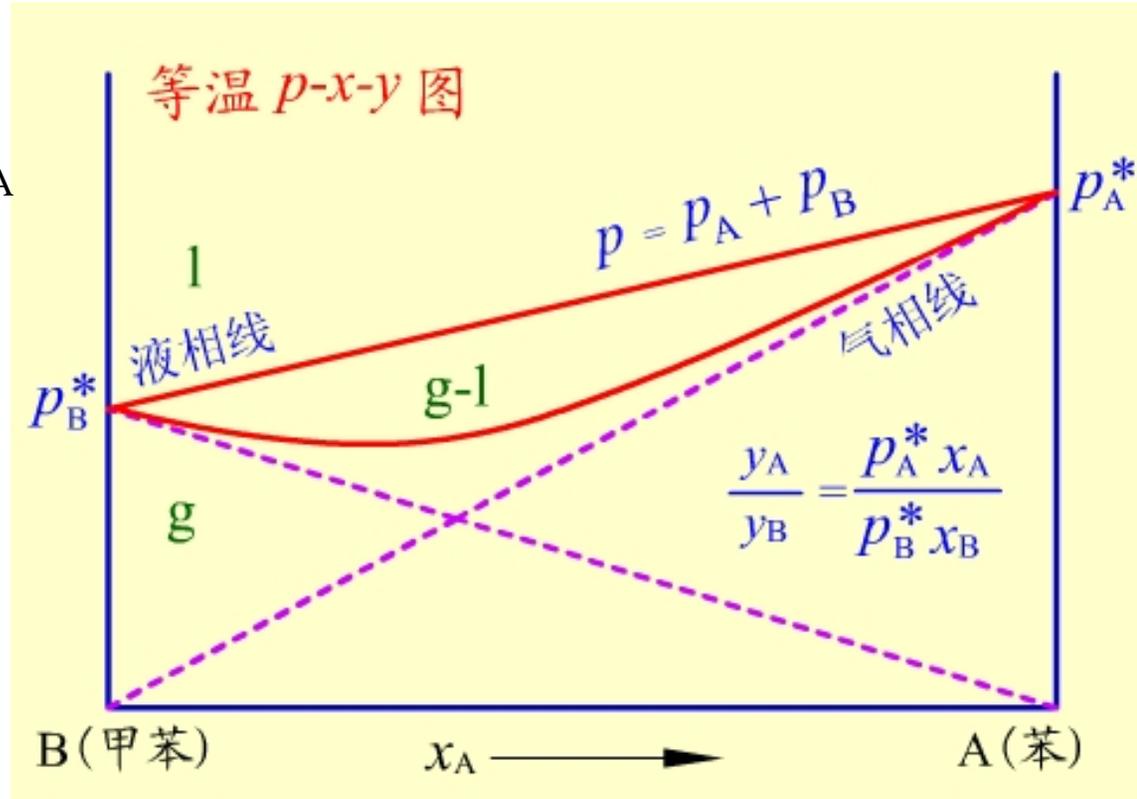
把液相组成  $x$  和气相组成  $y$  画在同一张图上。A 和 B 的气相组成  $y_A$  和  $y_B$  的求法如下：

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = 1 - y_A$$

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

$$= p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

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



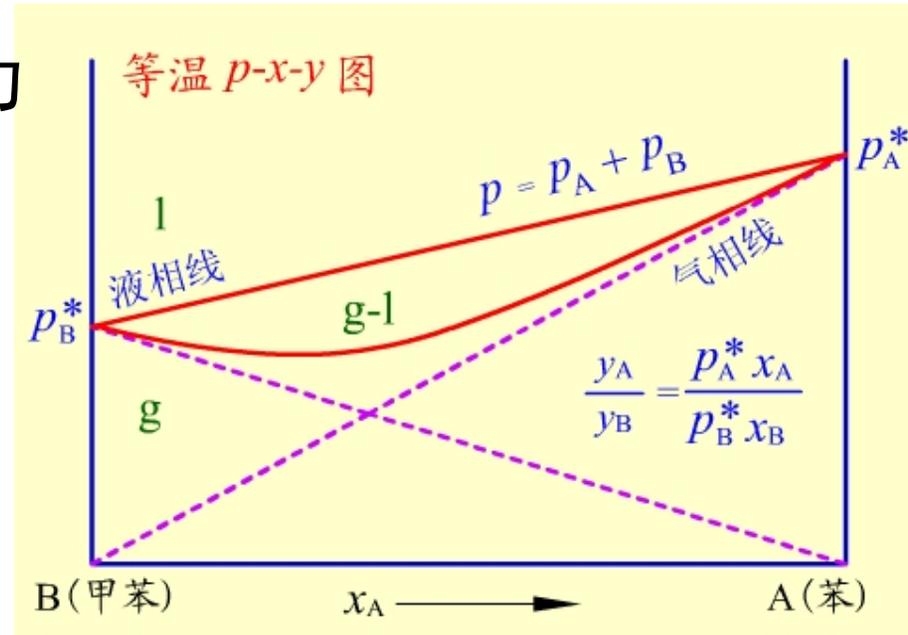
已知  $p_A^*$ ,  $p_B^*$ ,  $x_A$  或  $x_B$ , 就可把各液相组成对应的气相组成求出, 画在  $p-x$  图上就得  $p-x-y$  图。

如果  $p_A^* > p_B^*$ ，则  $y_A > x_A$ ，即易挥发的组分在气相中的成分大于液相中的组分，反之亦然。

在等温条件下， $p-x-y$  图分为三个区域。在液相线之上，体系压力高于任一混合物的饱和蒸气压，气相无法存在，是液相区。

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。



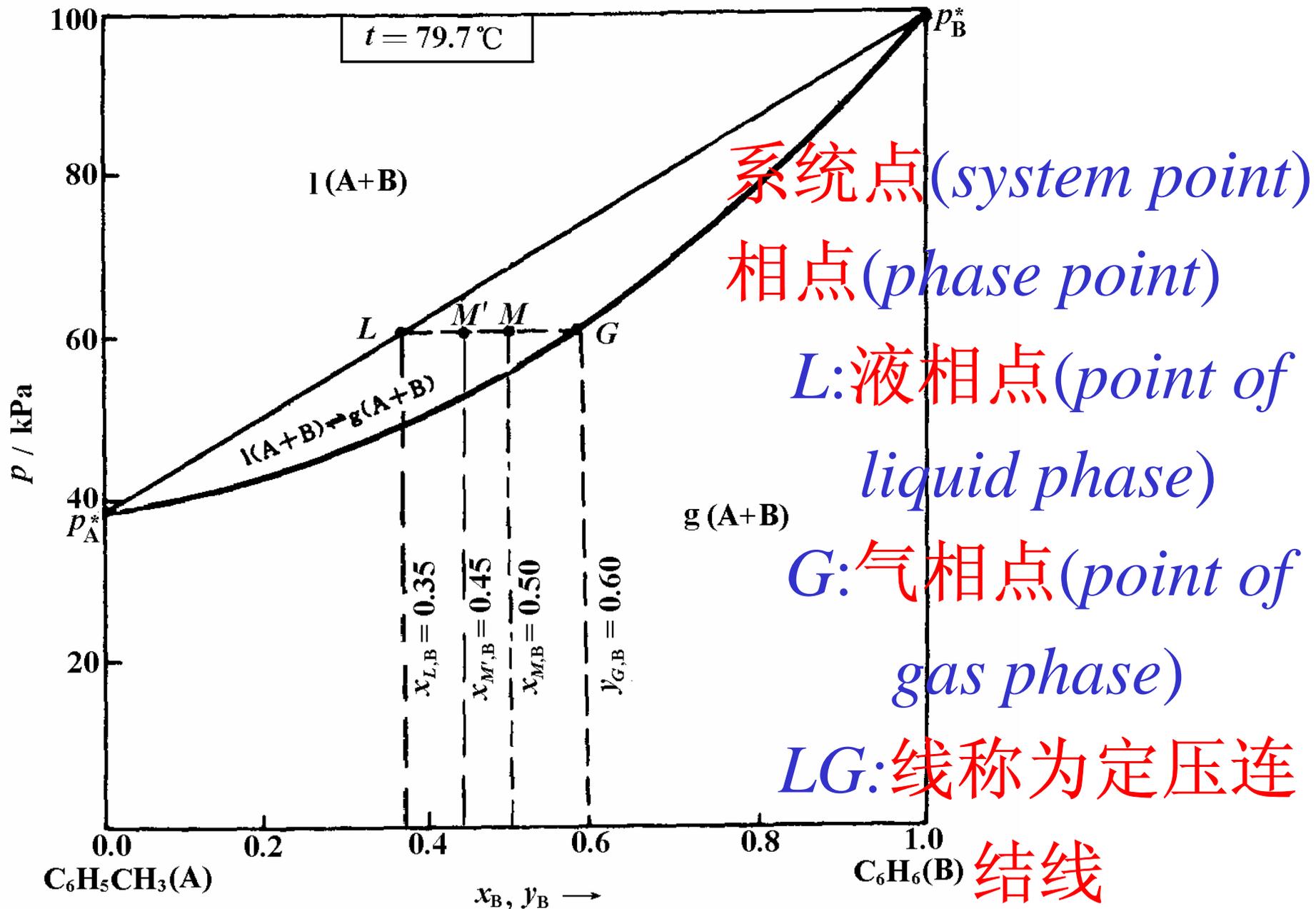


图 5 - 2  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{A}) - \text{C}_6\text{H}_6(\text{B})$  系统的蒸气压-组成图

### 6.3.3 二组分理想液态混合物系统的沸点-组成图

沸点-组成图 ( $T-x$ 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。

**表3  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{A})-\text{C}_6\text{H}_6(\text{B})$ 系统在 $p = 101325$  Pa下沸点、液相组成及气相组成的实验数据**

沸点 $t / ^\circ\text{C}$	液相组成 $x_{\text{B}}$	气相组成 $y_{\text{B}}$
110.62	0.000	0.000
101.52	0.219	0.395
95.01	0.467	0.619
90.76	0.551	0.742
84.10	0.810	0.911
80.10	1.000	1.000

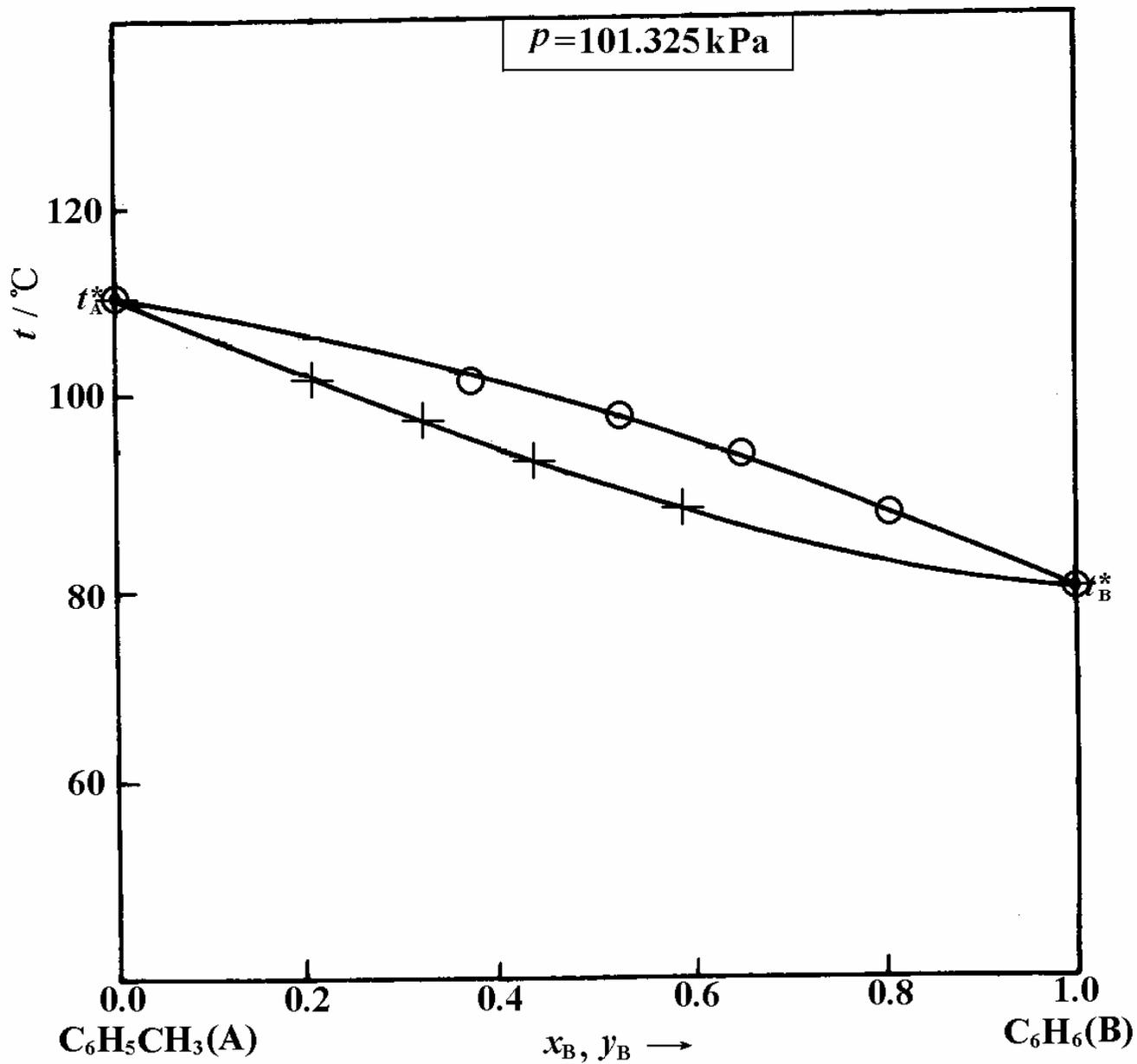


图 5 - 4  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{A}) - \text{C}_6\text{H}_6(\text{B})$   
系统的沸点-组成图

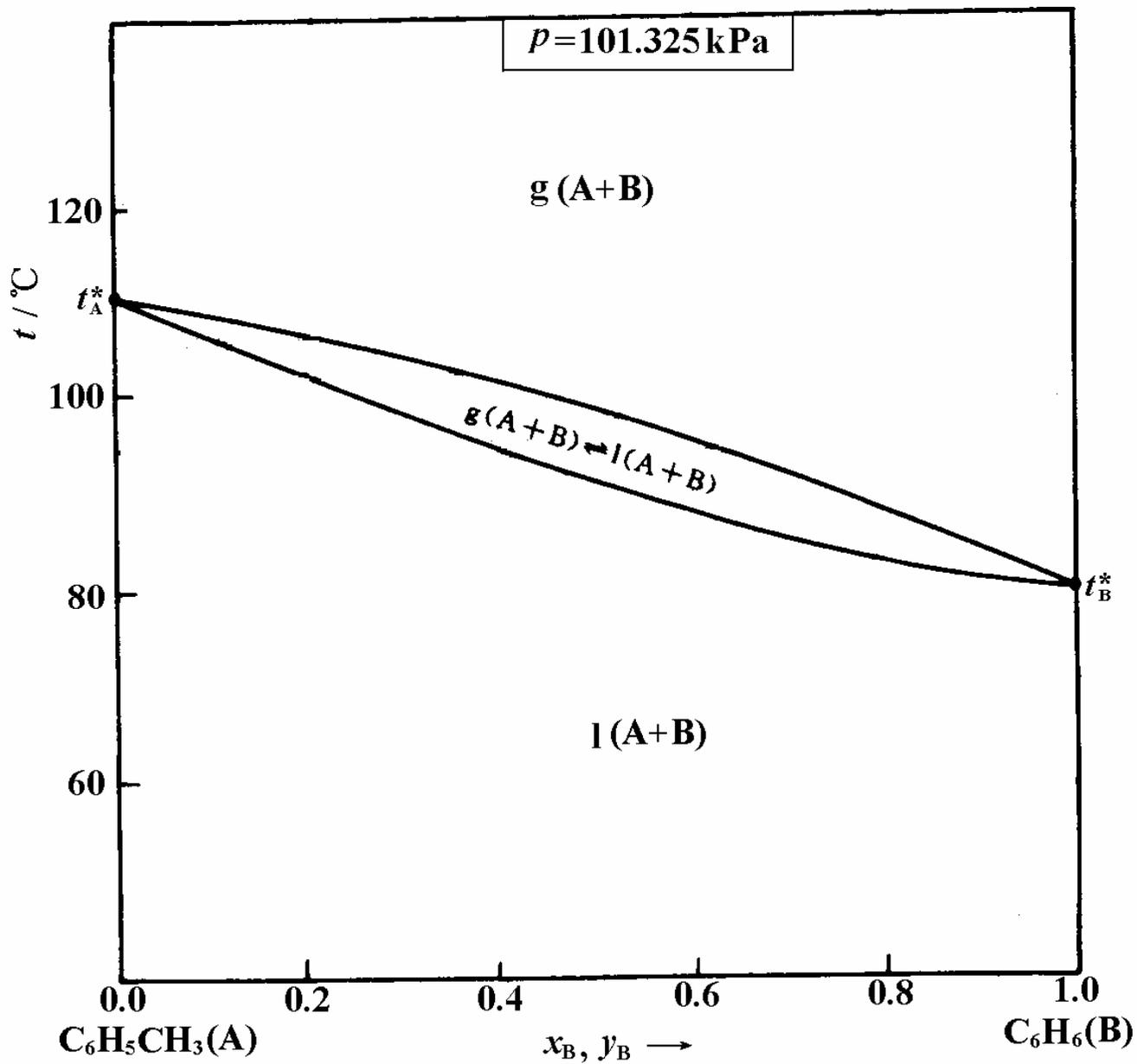


图 5 - 4  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{A}) - \text{C}_6\text{H}_6(\text{B})$   
系统的沸点—组成图

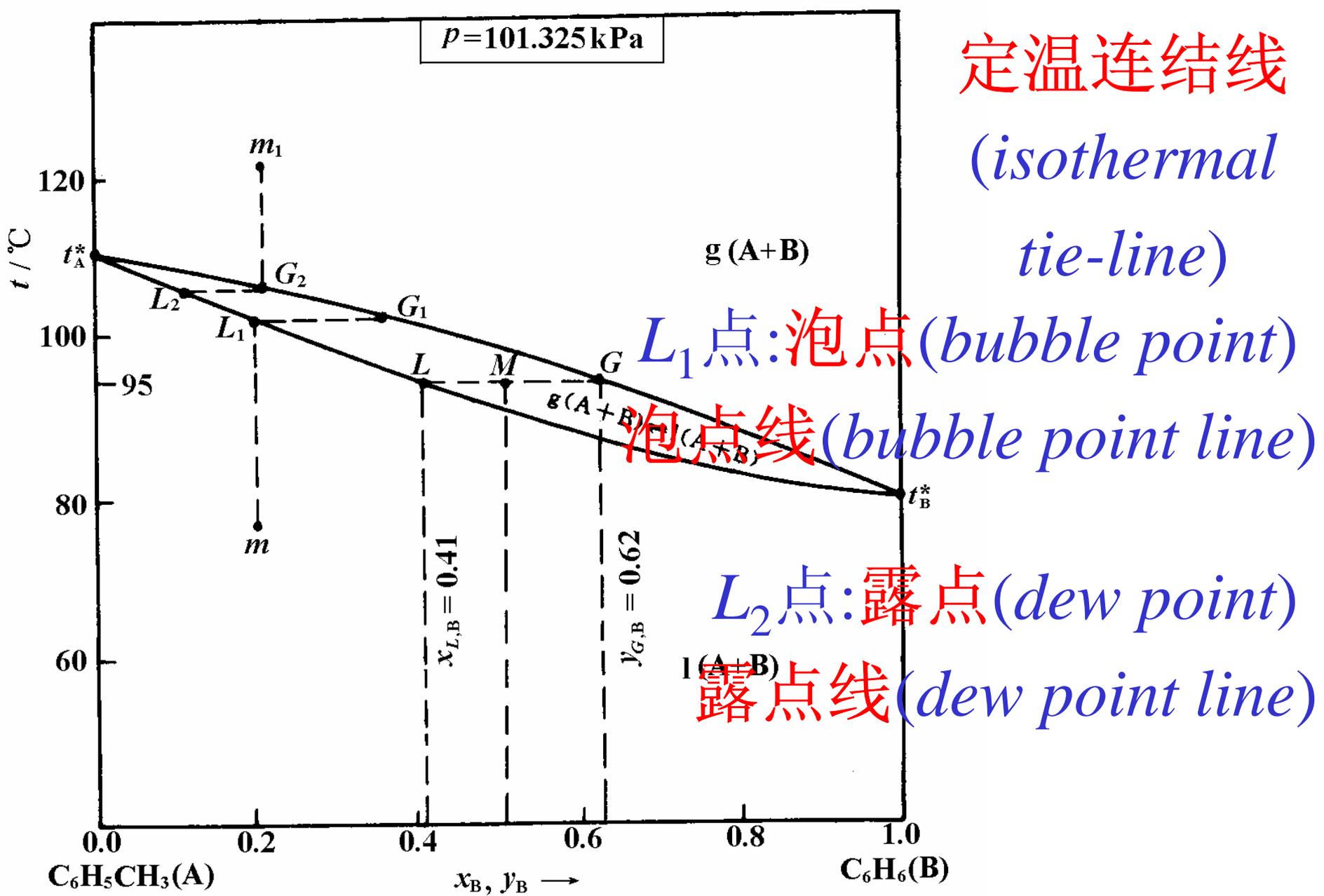


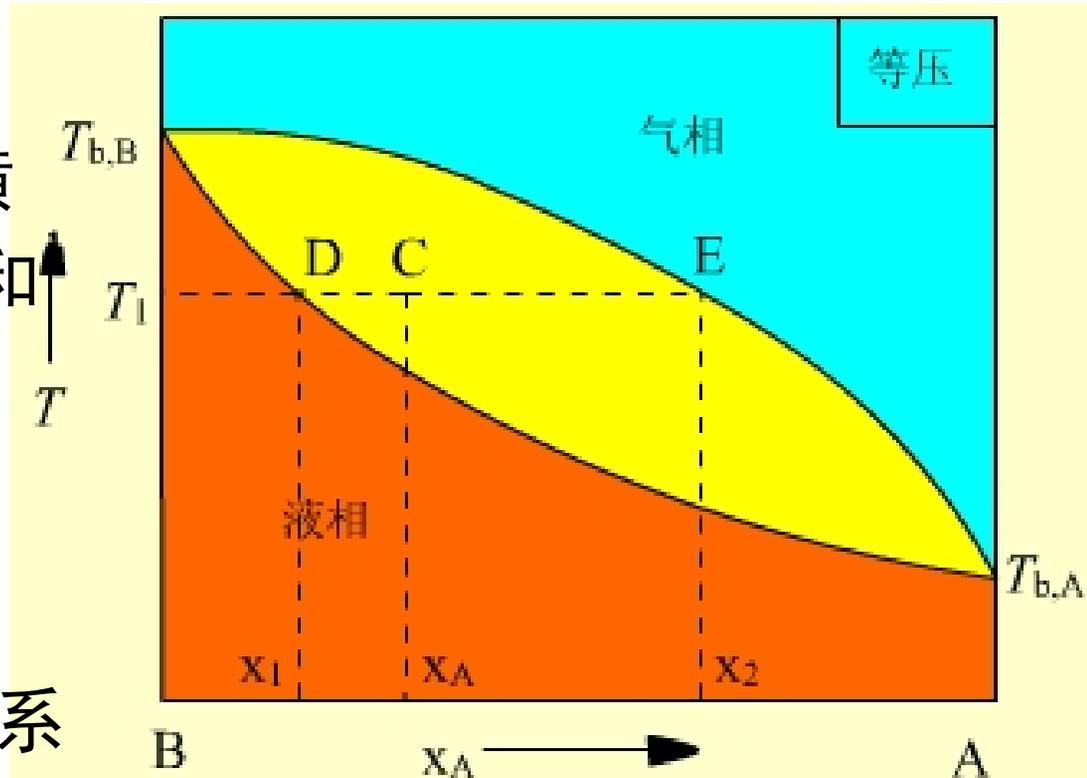
图 5 - 4  $C_6H_5CH_3(A) - C_6H_6(B)$   
系统的沸点—组成图

## 6.4 杠杆规则 (Lever rule)

在 $T-x$ 图的两相区，系统点 $C$ 代表了系统总的组成和温度。

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。



杠杆规则在 $T-x$ 图中的应用

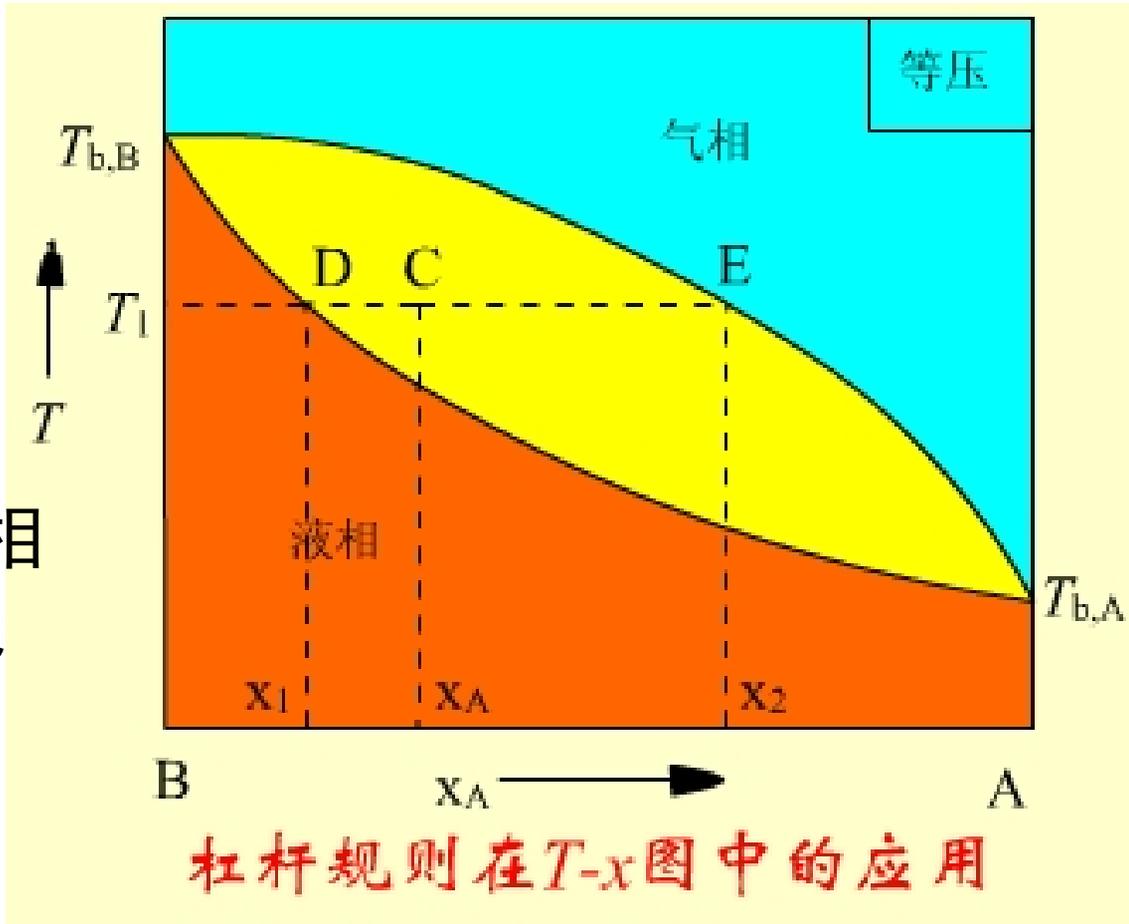
液相和气相的数量借助于力学中的杠杆规则求算，即以物系点为支点，支点两边连结线的长度为力矩，计算液相和气相的物质的量或质量，这就是可用于任意两相平衡区的**杠杆规则**。即

$$n_l \cdot CD = n_g \cdot CE$$

或

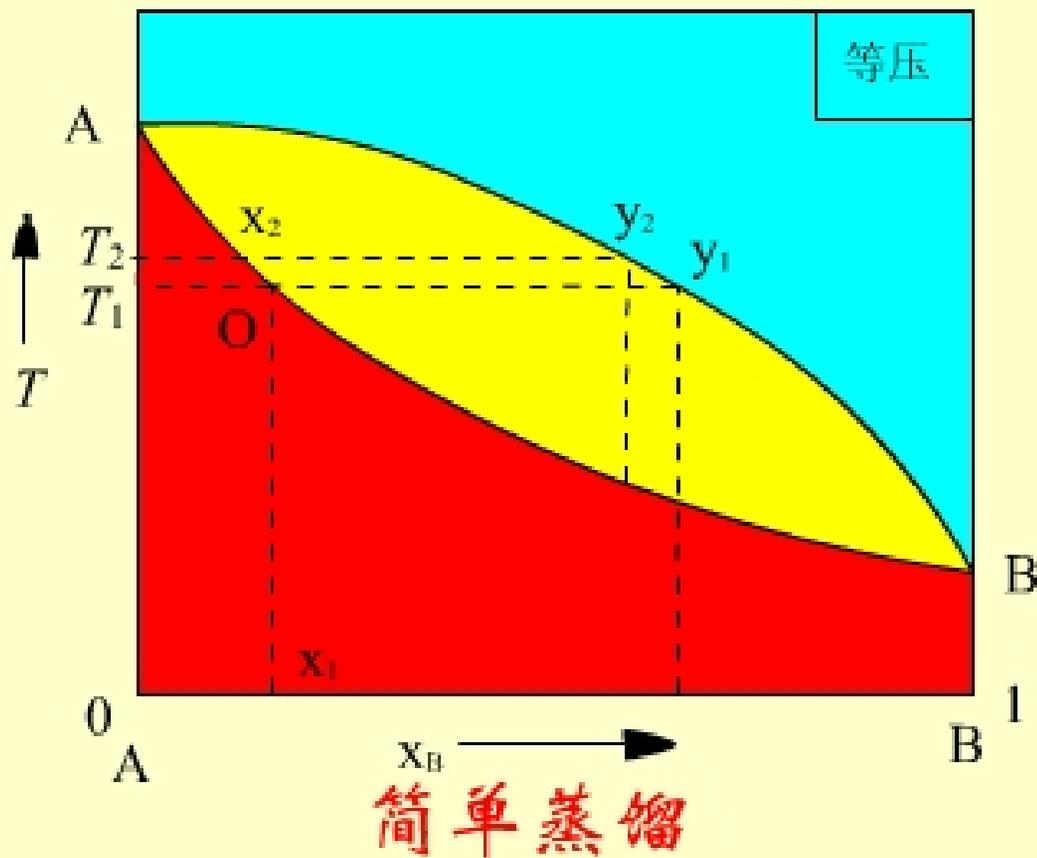
$$m_l \cdot CD = m_g \cdot CE$$

可以用来计算两相的相对量（总量未知）或绝对量（总量已知）。



## 6.5 精馏原理

简单蒸馏只能把双液系统中的A和B粗略分开。在A和B的 $T-x$ 图上，纯A的沸点高于纯B的沸点，说明蒸馏时气相中B组分的含量较高，液相中A组分的含量较高。

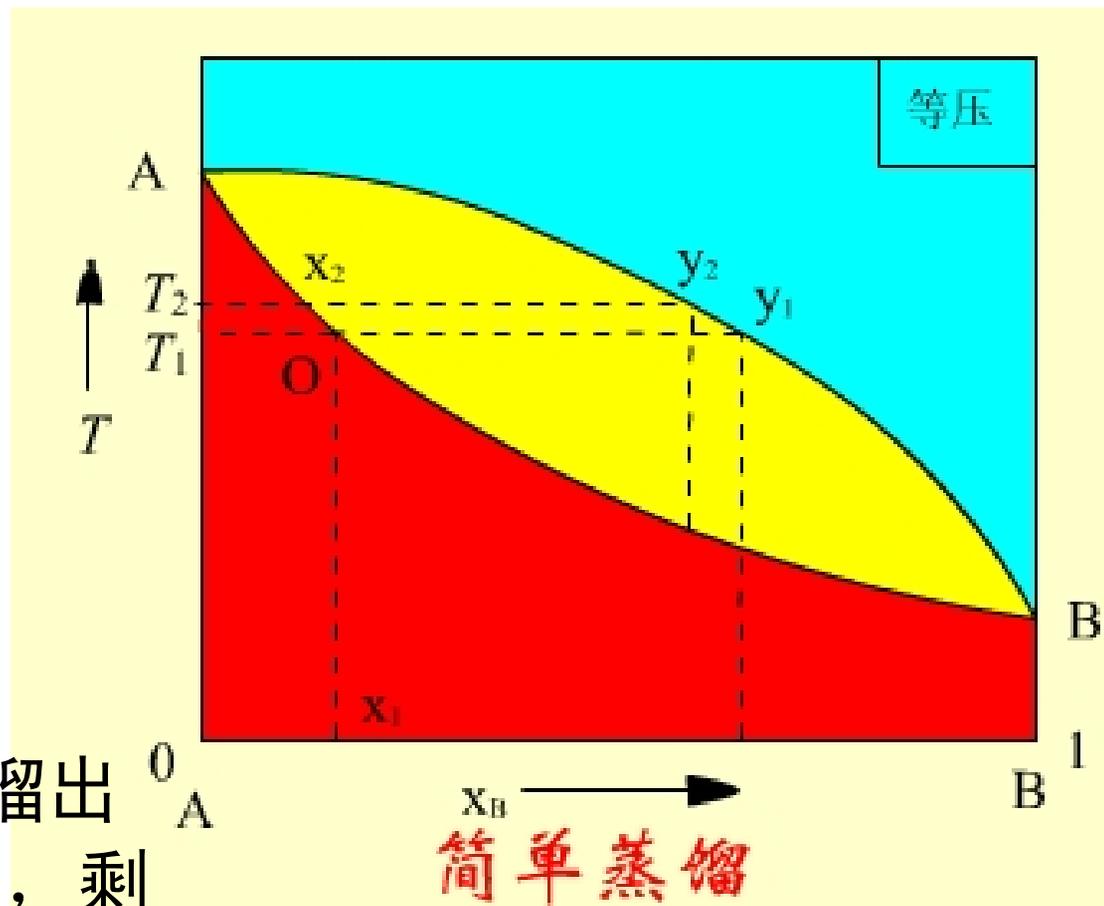


一次简单蒸馏，馏出物中B含量会显著增加，剩余液体中A组分会增多。

如有一组成为 $x_1$ 的A, B二组分溶液, 加热到 $T_1$ 时开始沸腾, 与之平衡的气相组为 $y_1$ , 显然含B量显著增加。

将组成为 $y_1$ 的蒸气冷凝, 液相中含B量下降, 组成沿OA线上升, 沸点也升至 $T_2$ , 这时对应的气相组成为 $y_2$ 。

接收  $T_1 - T_2$  间的馏出物, 组成在 $y_1$ 与 $y_2$ 之间, 剩余液组成为 $x_2$ , A含量增加。这样, 将A与B粗略分开。

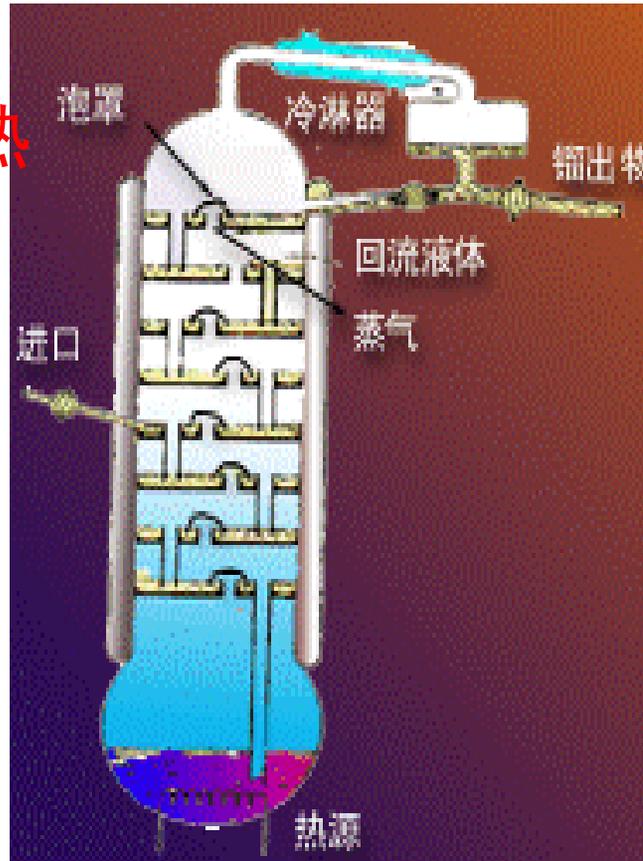


精馏是多次简单蒸馏的组合。

精馏塔底部是加热区，温度最高；

塔顶温度最低。

精馏结果，塔顶冷凝收集的是纯低沸点组分，纯高沸点组分则留在塔底。



泡罩式精馏塔

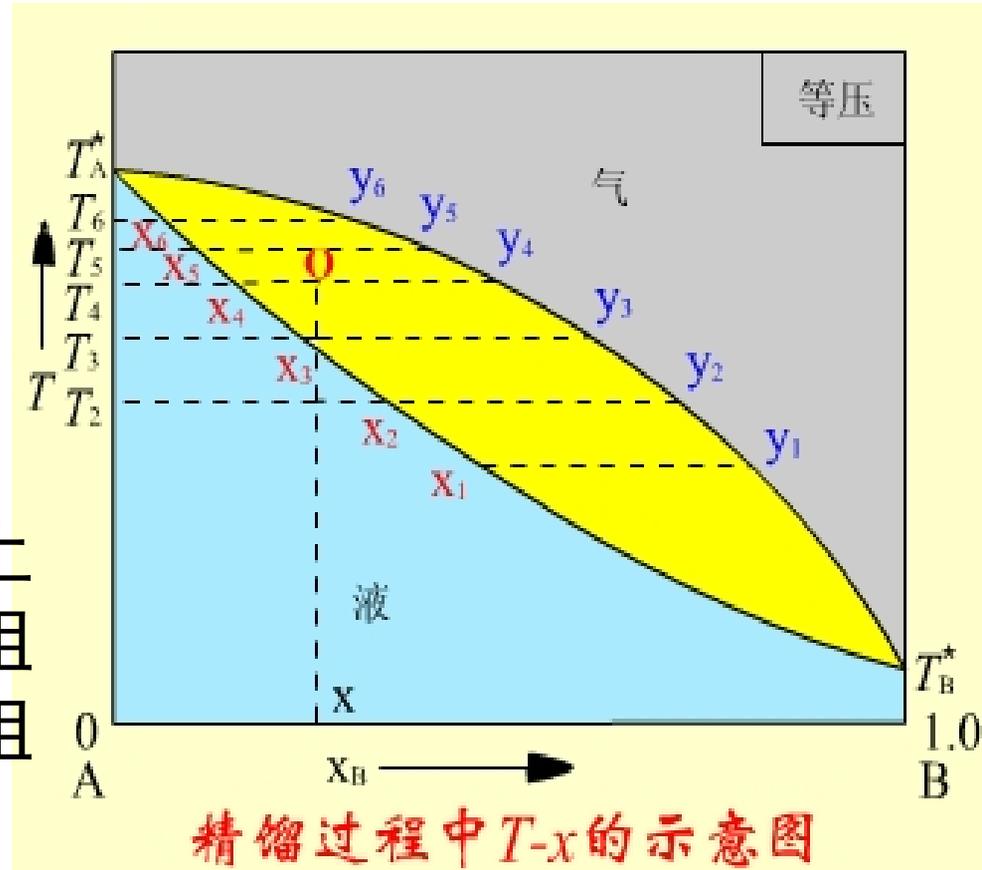
精馏塔有多种类型，如图所示是泡罩式塔板状精馏塔的示意图。

用A、B二组分  $T-x$ 图表述精馏过程。

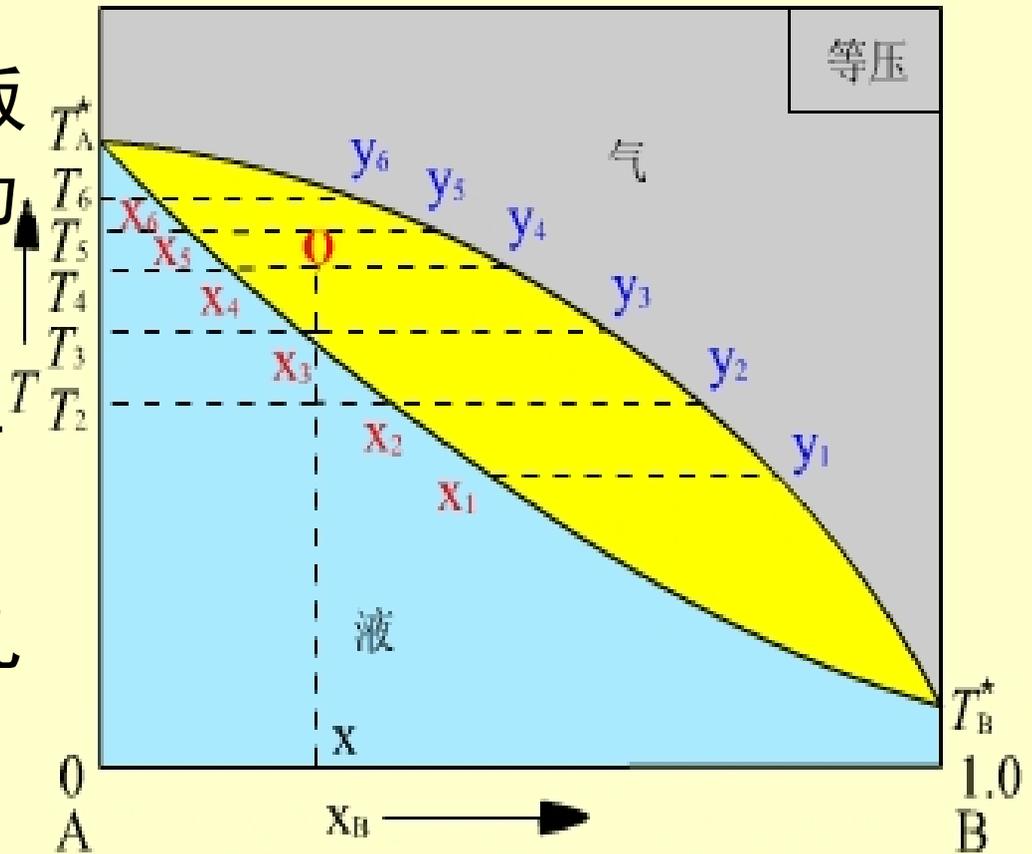
取组成为  $x$  的混合物从精馏塔的半高处加入，这时温度为  $T_4$ ，物系点为  $O$ ，对应的液、气相组成分别为  $x_4$  和  $y_4$ 。

组成为  $y_4$  的气相在塔中上升，温度降为  $T_3$ ，有部分组成为  $x_3$  的液体凝聚，气相组成为  $y_3$ ，含B的量增多。

组成为  $y_3$  的气体在塔中继续上升，温度降为  $T_2$ ，如此继续，到塔顶，温度为纯B的沸点，蒸气冷凝物几乎是纯B。



组成为 $x_4$ 的液相在塔板冷凝后滴下，温度上升为 $T_5$ 。又有部分液体气化，气相组成为 $y_5$ ，剩余的组成为 $x_5$ 的液体再流到下一层塔板，温度继续升高。如此继续，在塔底几乎得到的是纯A，这时温度为A的沸点。



精馏过程中 $T-x$ 的示意图

精馏塔中的必须塔板数可以从理论计算得到。每一个塔板上都经历了一个热交换过程：蒸气中的高沸点物在塔板上凝聚，放出凝聚热后流到下一层塔板，液体中的低沸点物得到热量后升入上一层塔板。

## 6.6 二组分真实液态混合物的气—液平衡相图

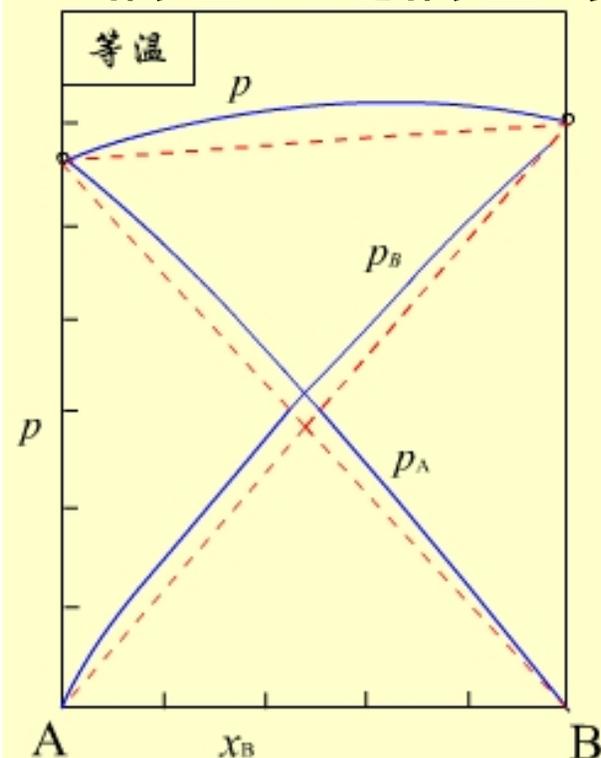
### 6.6.1 蒸气压—组成图

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。

$$py_B > p_B^* x_B$$

$$f_B > 1$$

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。

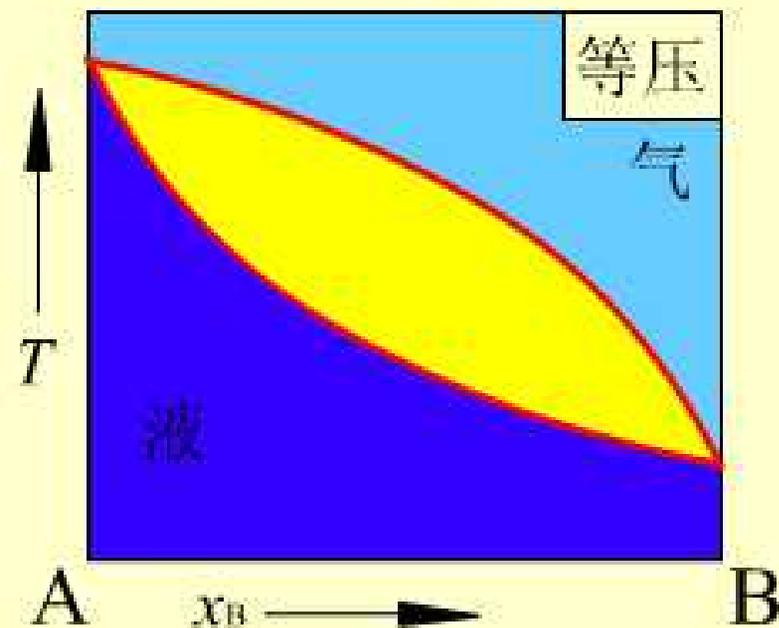
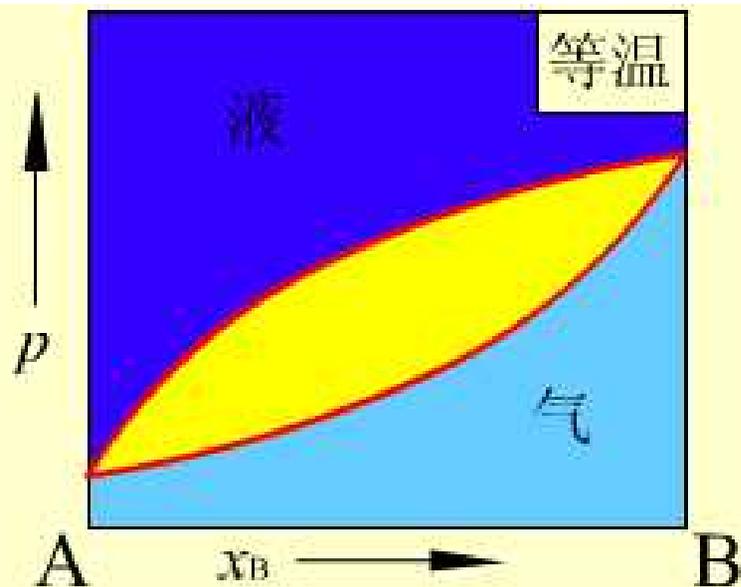


非理想体系的p-x和T-x图

## 6.6.2 温度—组成图

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。

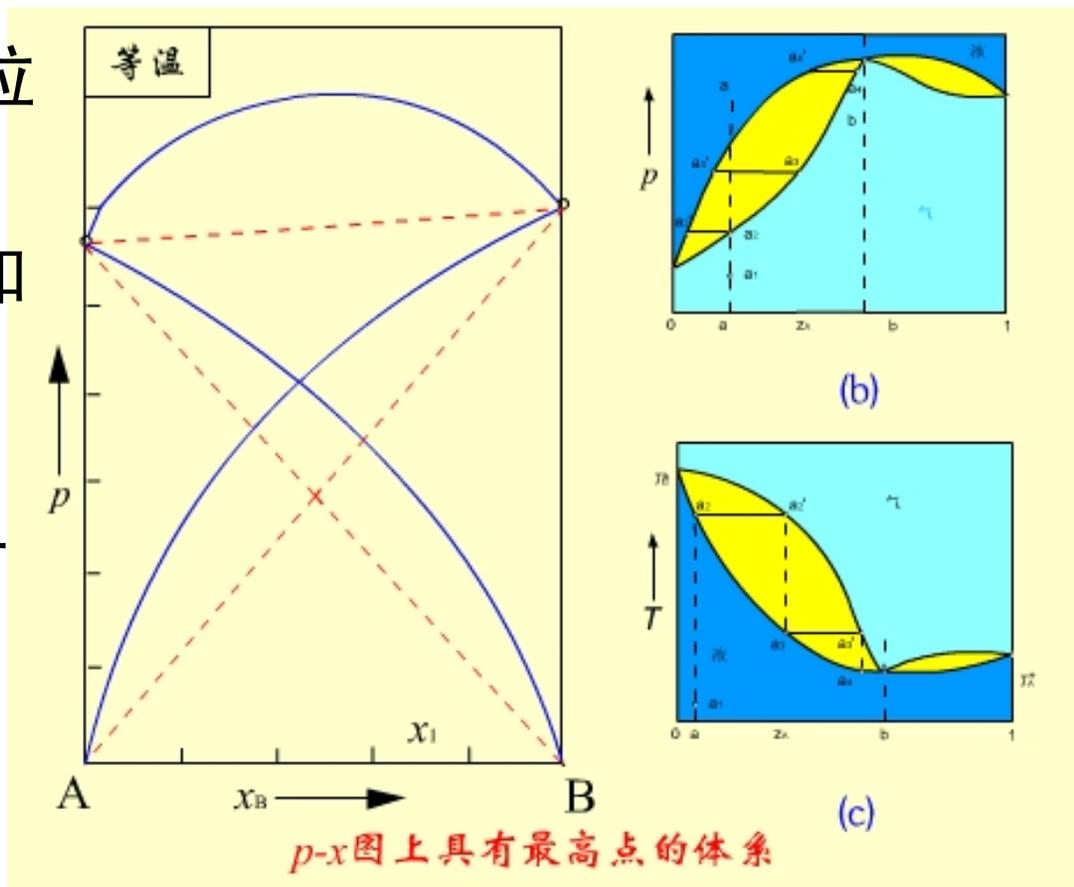


非理想体系的 $p-x$ 和 $T-x$ 图

### 6.6.3 正偏差 *positive deviation* 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。

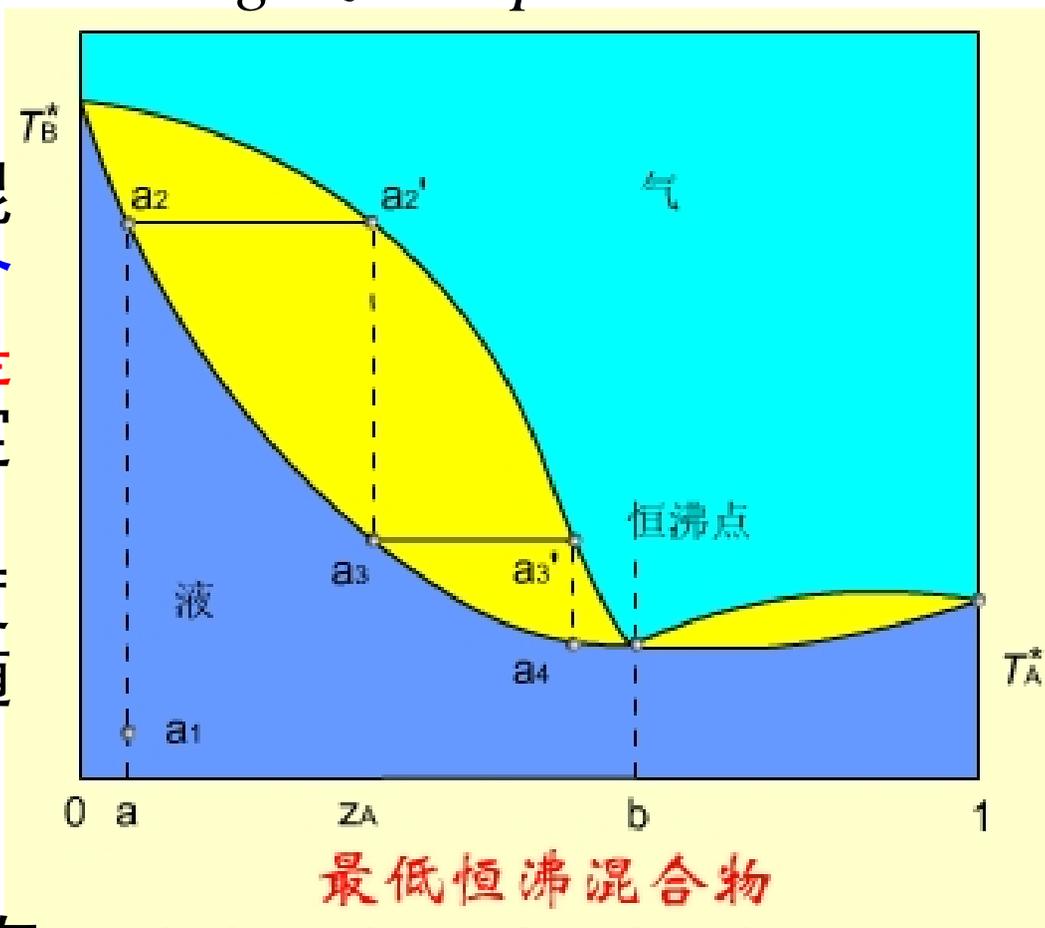
计算出对应的气相的组成, 分别画出  $p-x(y)$  和  $T-x(y)$  图, 如 (b), (c) 所示。



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*)

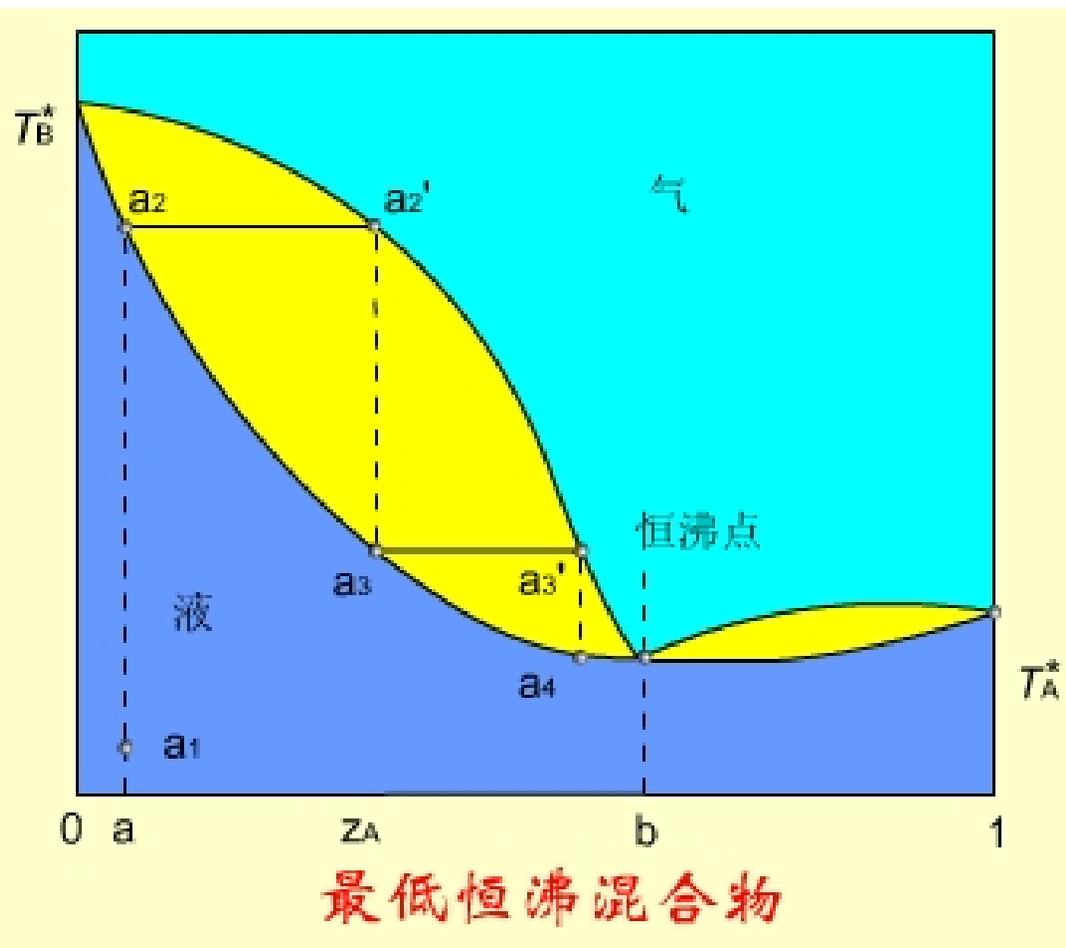
## 最低恒沸混合物 (*Low-boiling azeotrope*)

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**。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。



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

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。



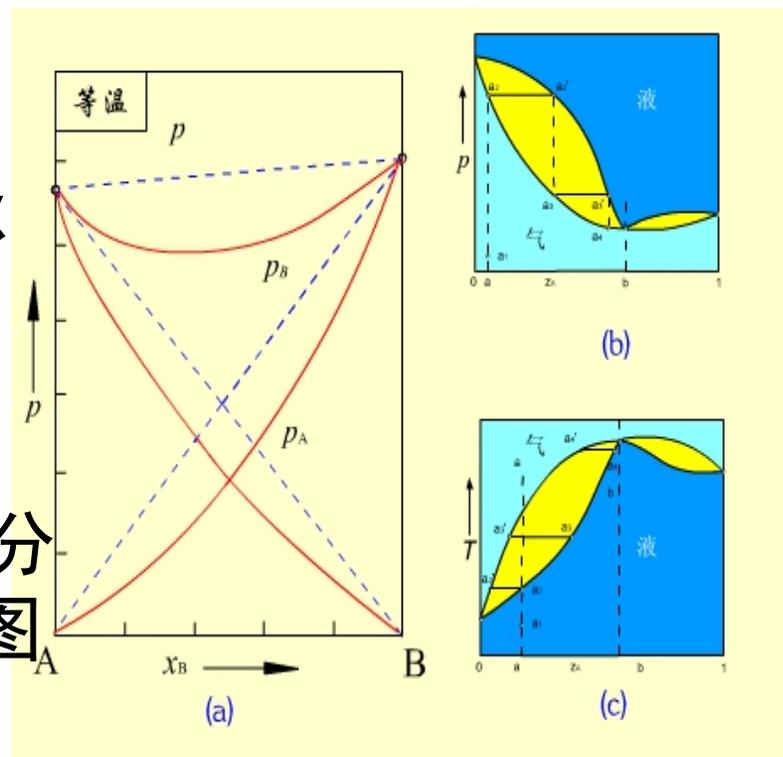
对于 $H_2O-C_2H_5OH$ 系统，若乙醇的含量小于95.57%，无论如何精馏，都得不到无水乙醇。只有加入 $CaCl_2$ ，分子筛等吸水剂，使乙醇含量超过95.57%，再精馏可得无水乙醇。

## 6.6.4 负偏差*negative deviation*在*p-x*图上有最低点

### (3) 偏差在*p-x*图上有最点

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。

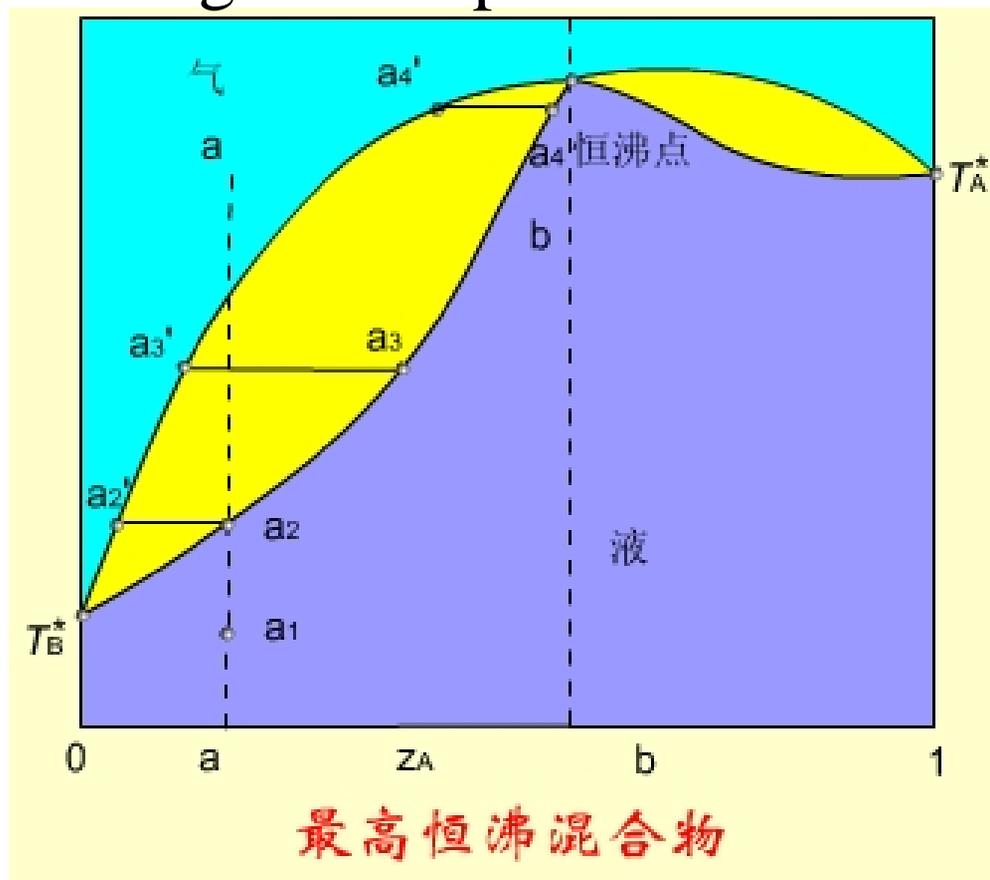


在*p-x*图上有最低点, 在*T-x*图上就有最高点, 这最高点称为**最高恒沸点** (*maximum azeotropic point*)

## 最高恒沸点混合物 (high-boiling azeotrope)

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**。

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： $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$  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。

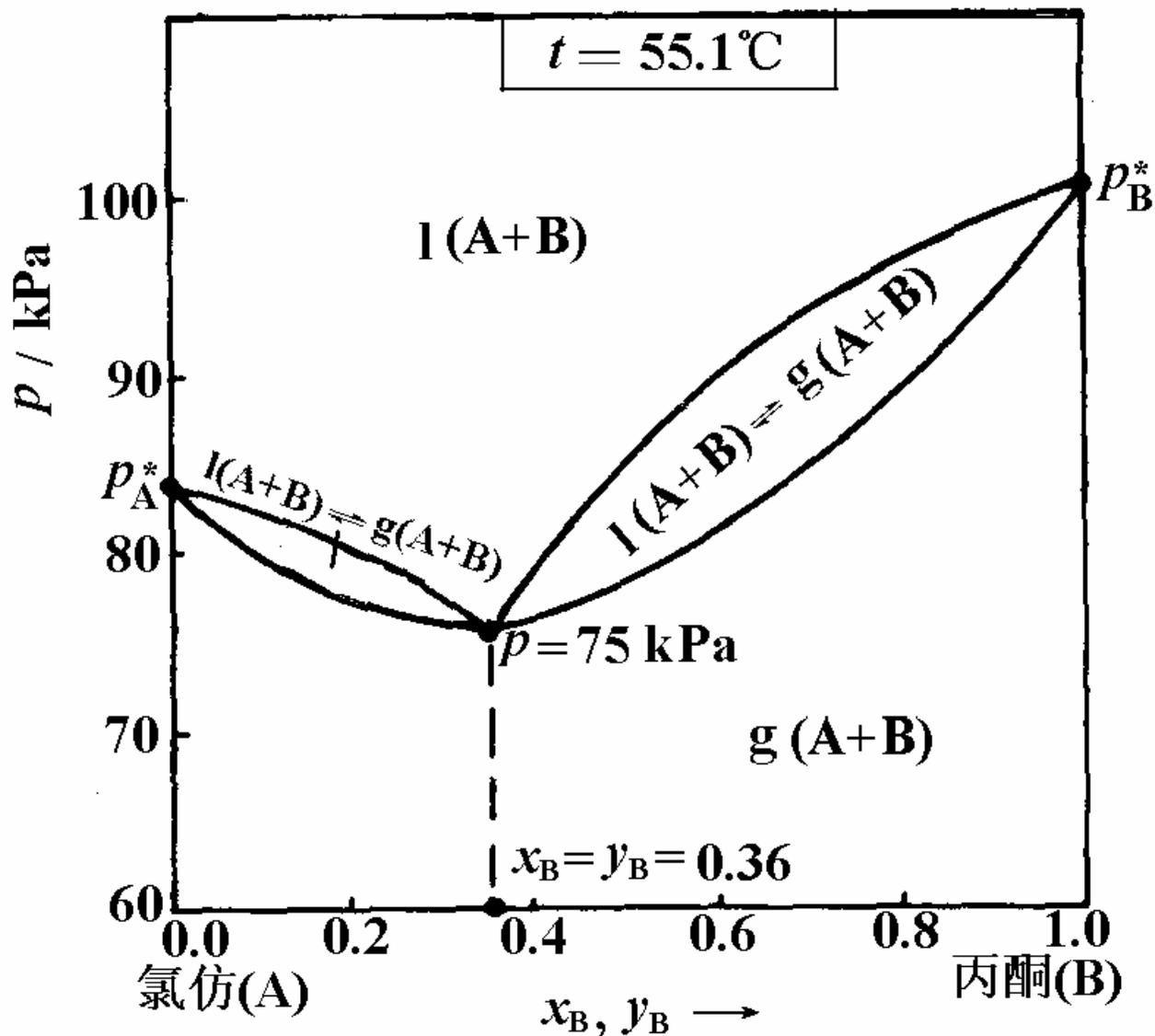
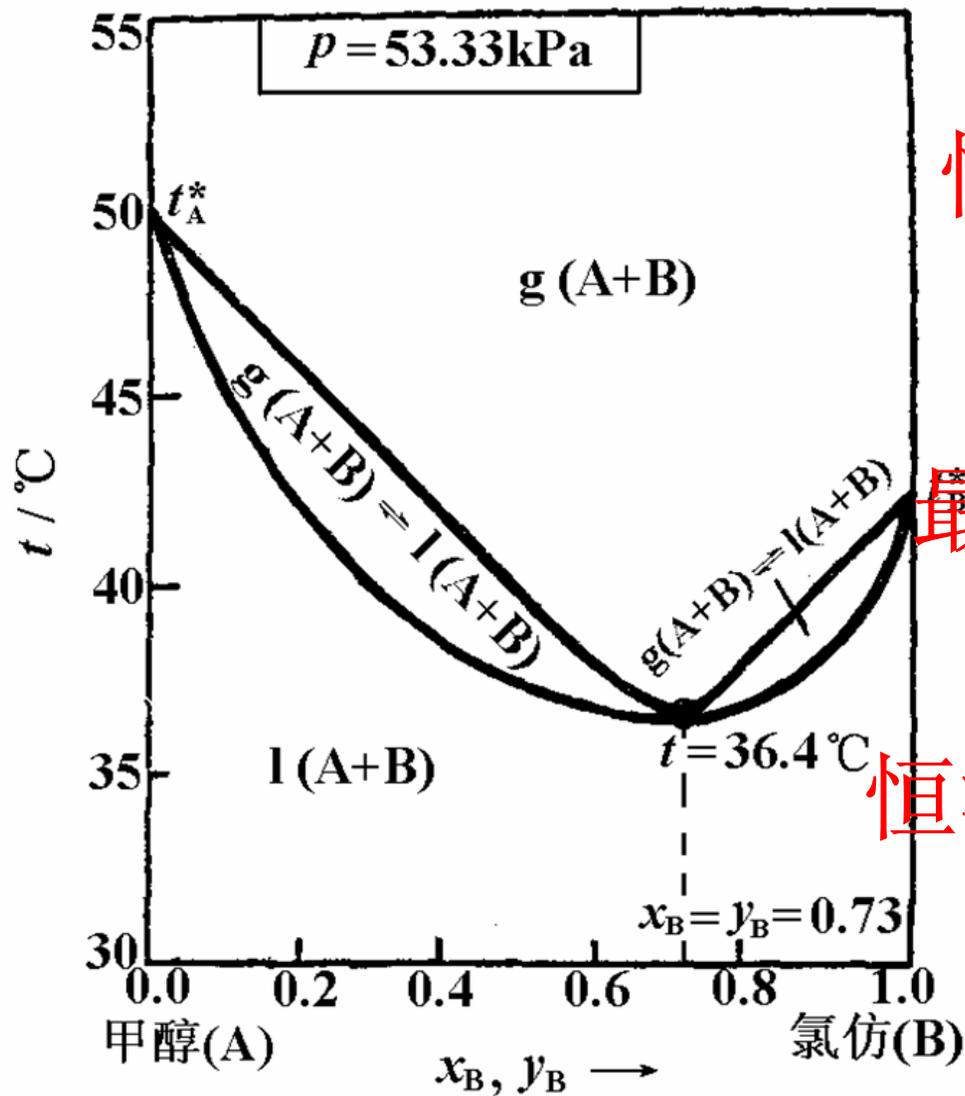


图 5-6 氯仿(A)-丙酮(B)系统的  
蒸气压-组成图(具有最大负偏差)



恒沸组成(*azeotropic composition*)

最低恒沸点(*minimum azeotropic point*)

恒沸混合物(*azeotropic mixture*)

图 5-7 甲醇(A)-氯仿(B)系统的沸点-组成图(具有最低恒沸点)

# 最高恒沸点(*maximum azeotropic point*)

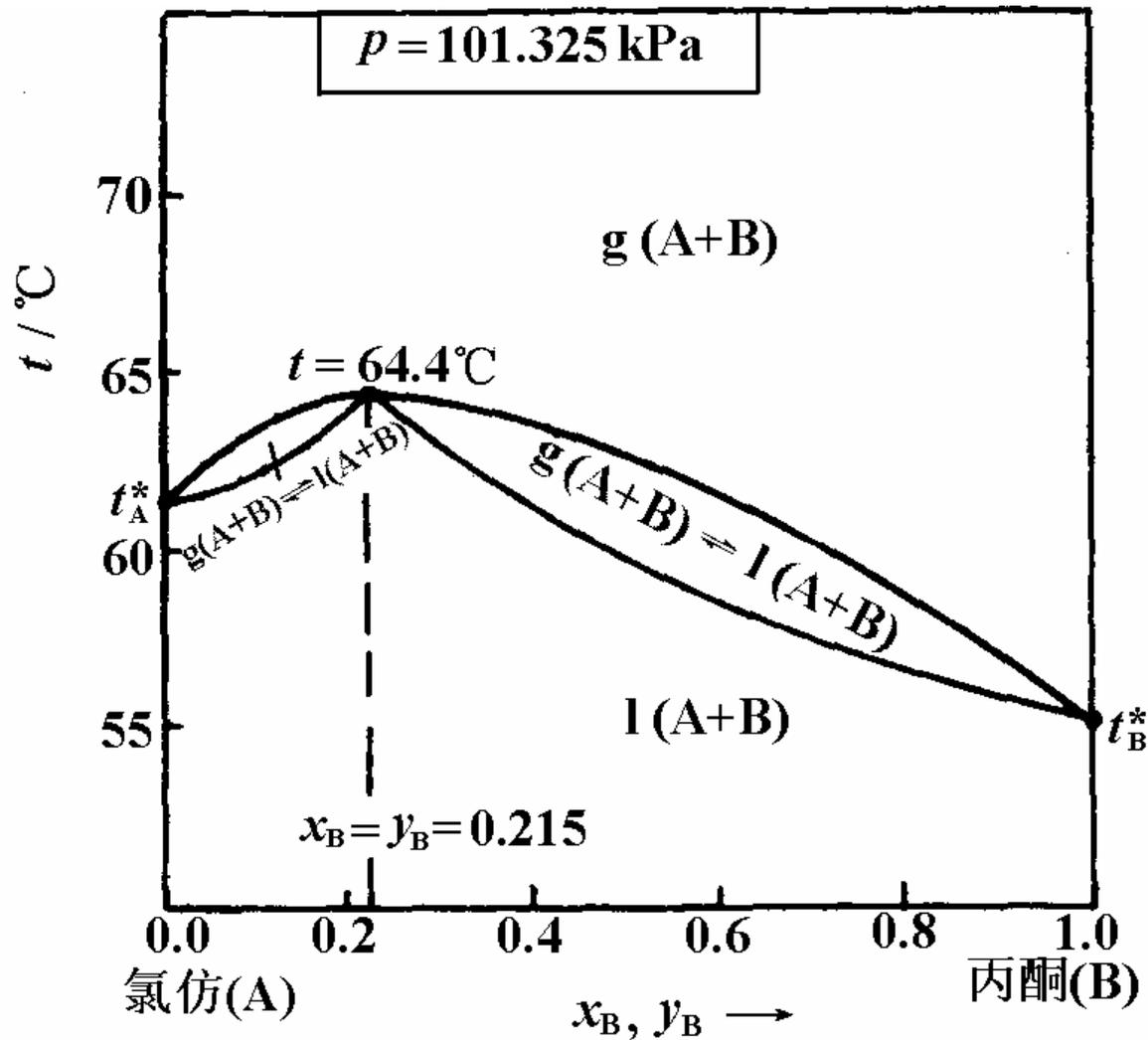


图 5 - 8 氯仿(A) - 丙酮(B)系统的  
沸点 - 组成图(具有最高恒沸点)

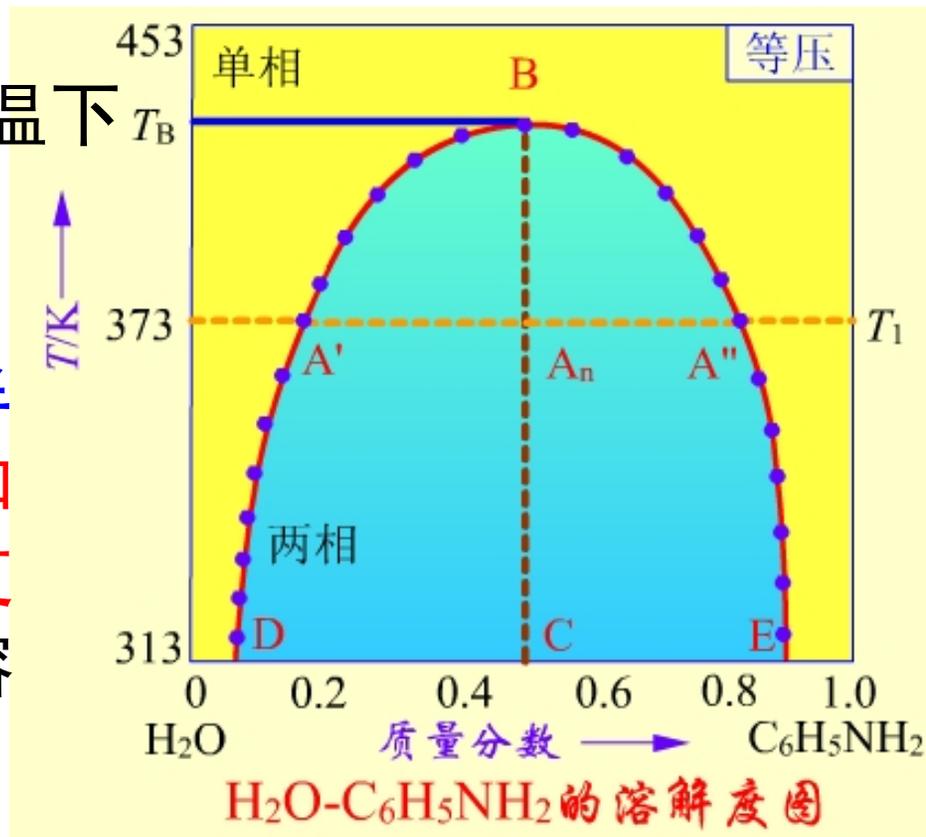
## 6.7 二组分液态部分互溶系统

### 6.7.1 具有最高会溶温度

$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  系统在常温下只能部分互溶，分为两层。

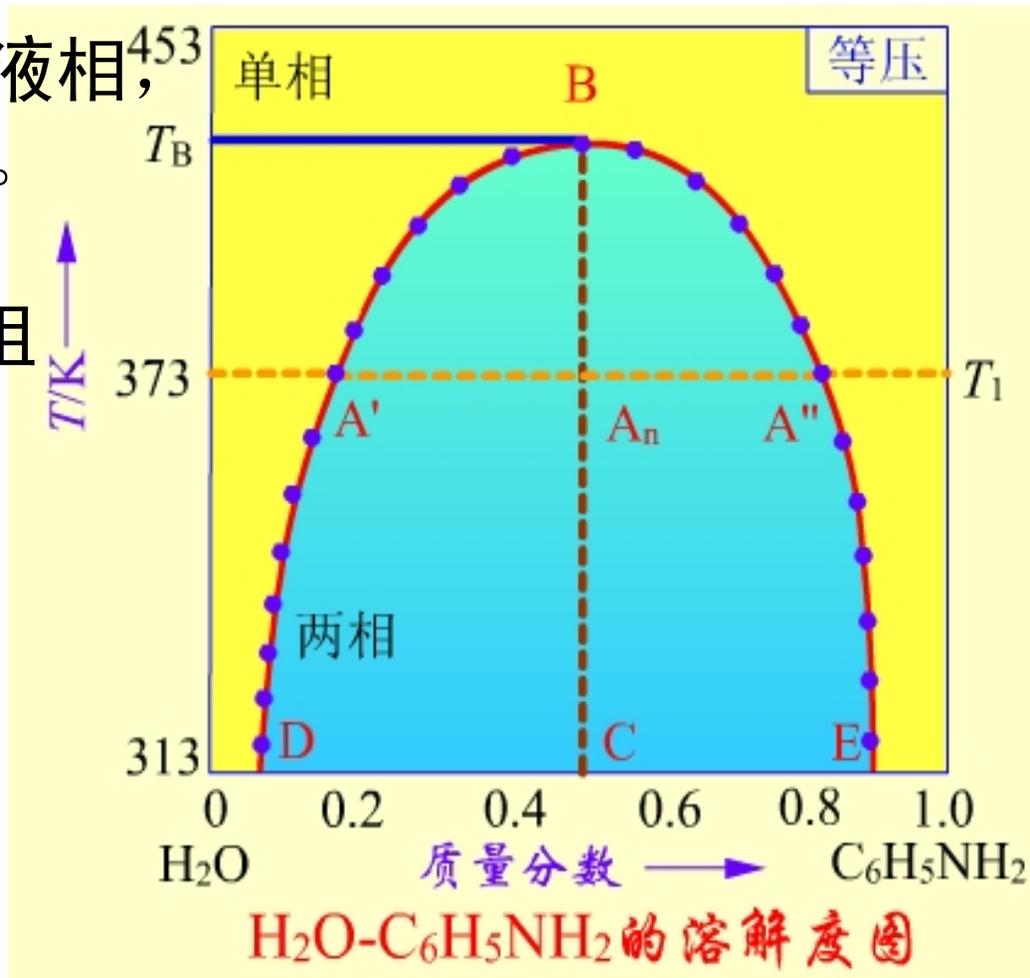
下层是水中饱和了苯胺，溶解度情况如图中左半支所示；上层是苯胺中饱和了水，溶解度如图中右半支所示。升高温度，彼此的溶解度都增加。到达B点，界面消失，成为单一液相。

B点温度称为最高临界会溶温度（critical consolute temperature） $T_B$ 。温度高于 $T_B$ ，水和苯胺可无限混溶。



帽形区外，溶液为单一液相<sup>453</sup>，  
帽形区内，溶液分为两层。

在373 K时，两层的组  
成分别为A'和A''，称为**共  
轭层**（conjugate layers），  
A'和A''称为**共轭配对点**。  
A<sub>n</sub>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**。

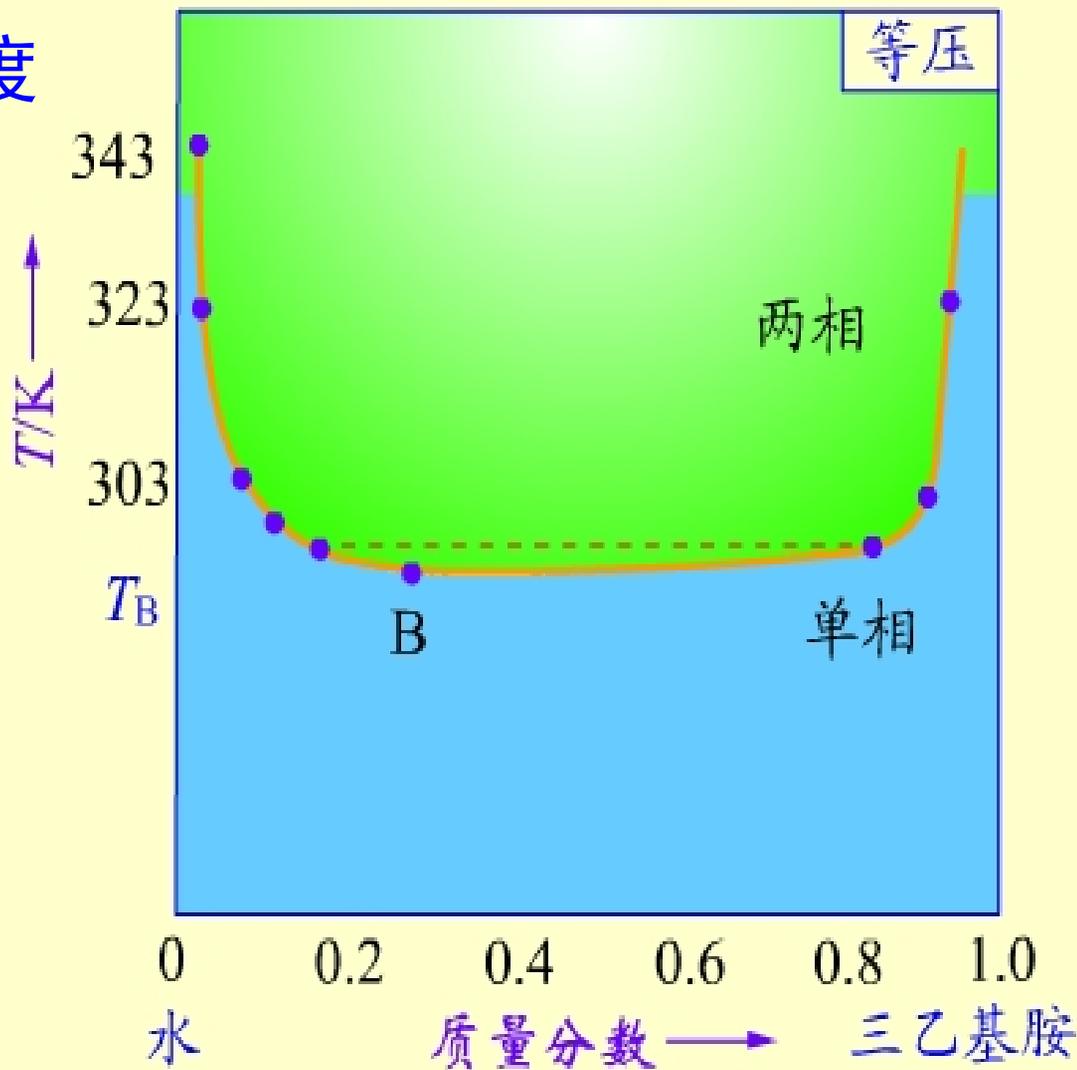
会溶温度的高低反映了一对液体间的互溶能力，  
可以用来选择合适的萃取剂。

## 6.7.2 具有最低会溶温度

水-三乙基胺的溶解度图如图所示。

在 $T_B$ 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。

$T_B$ 以下是单一液相区，以上是两相区。



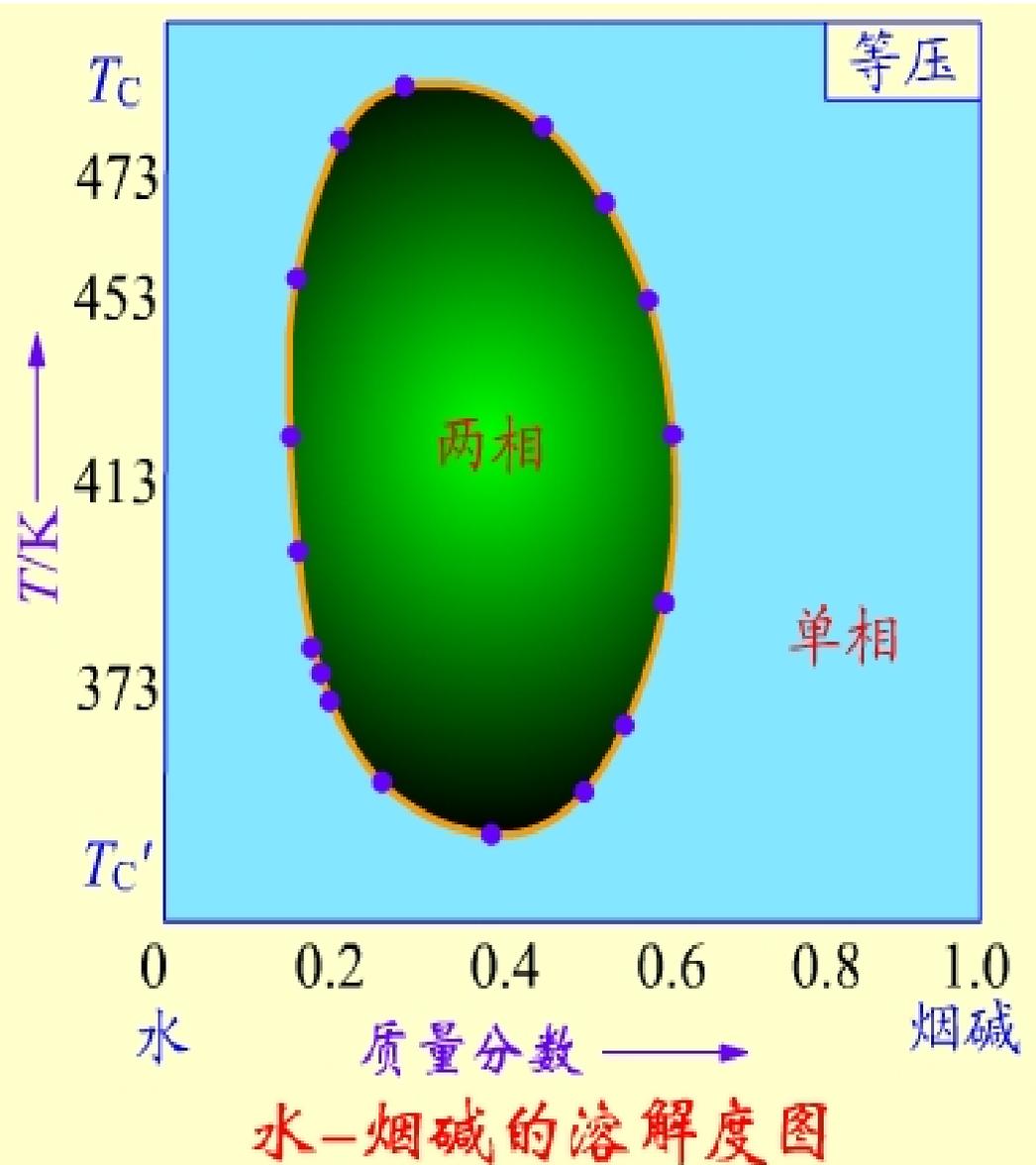
水-三乙基胺的溶解度图

### 6.7.3 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。

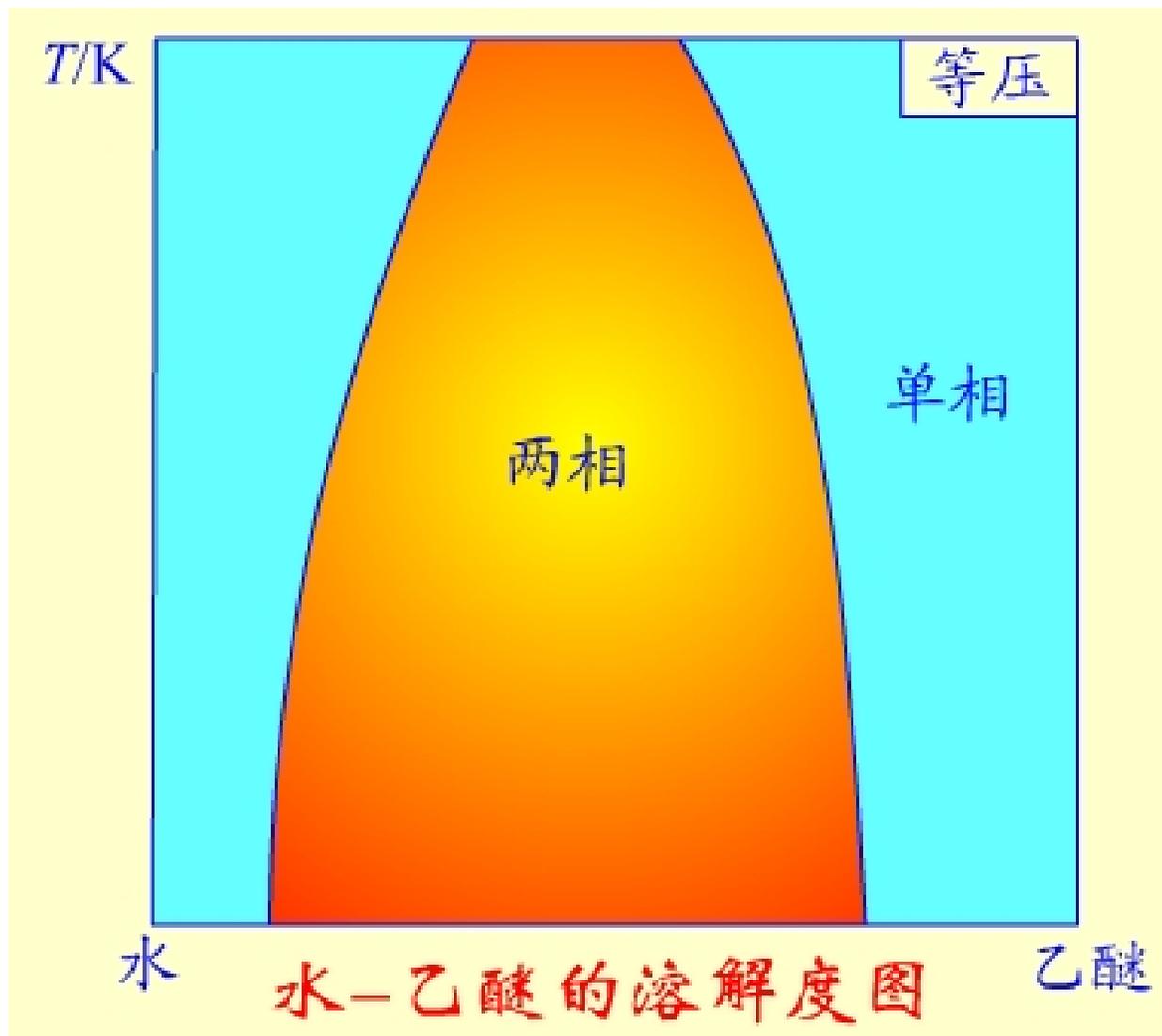
在最低会溶温度  $T_C$  (约334 K)以下和在最高会溶温度  $T_C'$  (约481K)以上，两液体可完全互溶，而在这两个温度之间只能部分互溶。

形成一个完全封闭的溶度曲线，曲线之内是两液相区。



## 6.7.4 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。





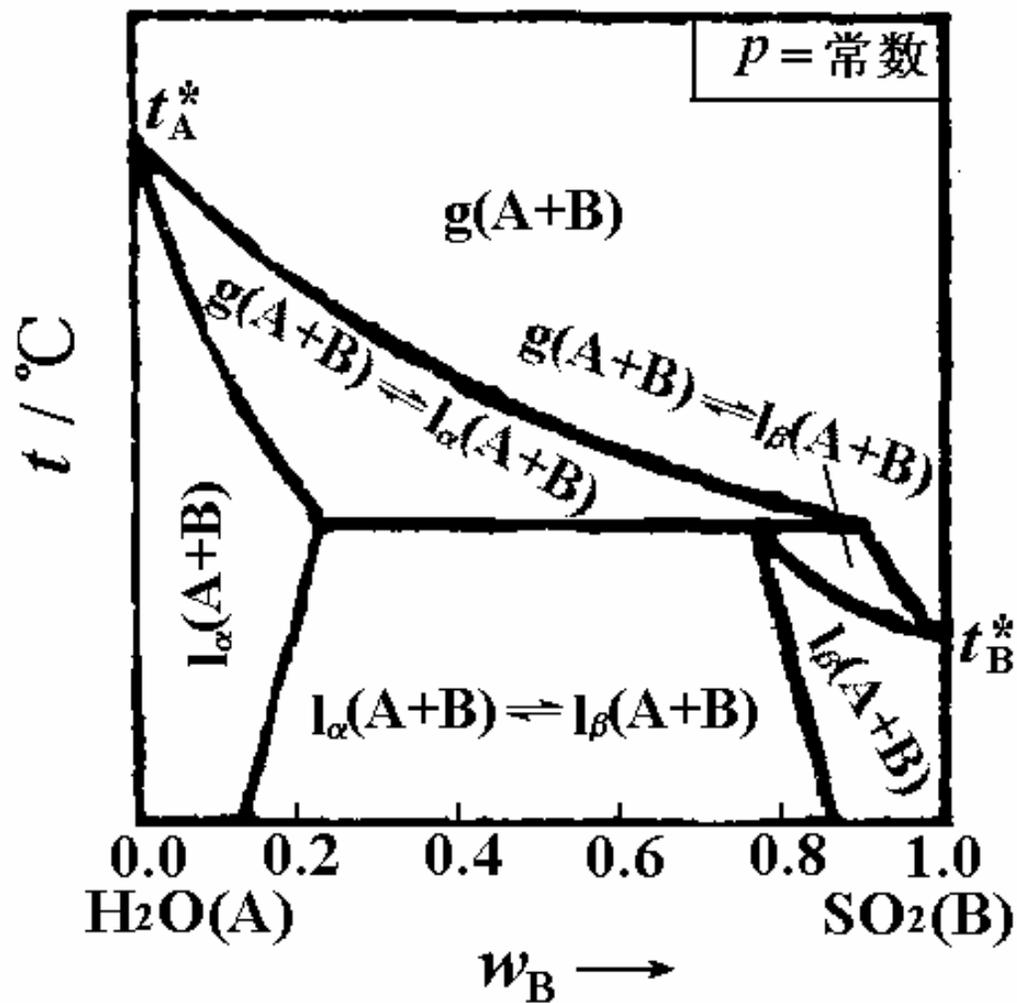


图 5 - 14  $\text{H}_2\text{O}(\text{A})-\text{SO}_2(\text{B})$ 系统的液、液、气平衡相图

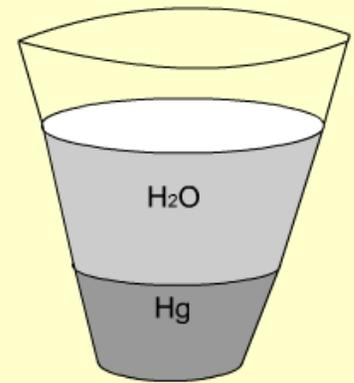
## 6.8 二组分液态完全不互溶系统的气、液平衡相图

### 6.8.1 二组分液态完全不互溶系统的气、液平衡相图

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：
$$p = p_A^* + p_B^*$$

当两种液体共存时，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。

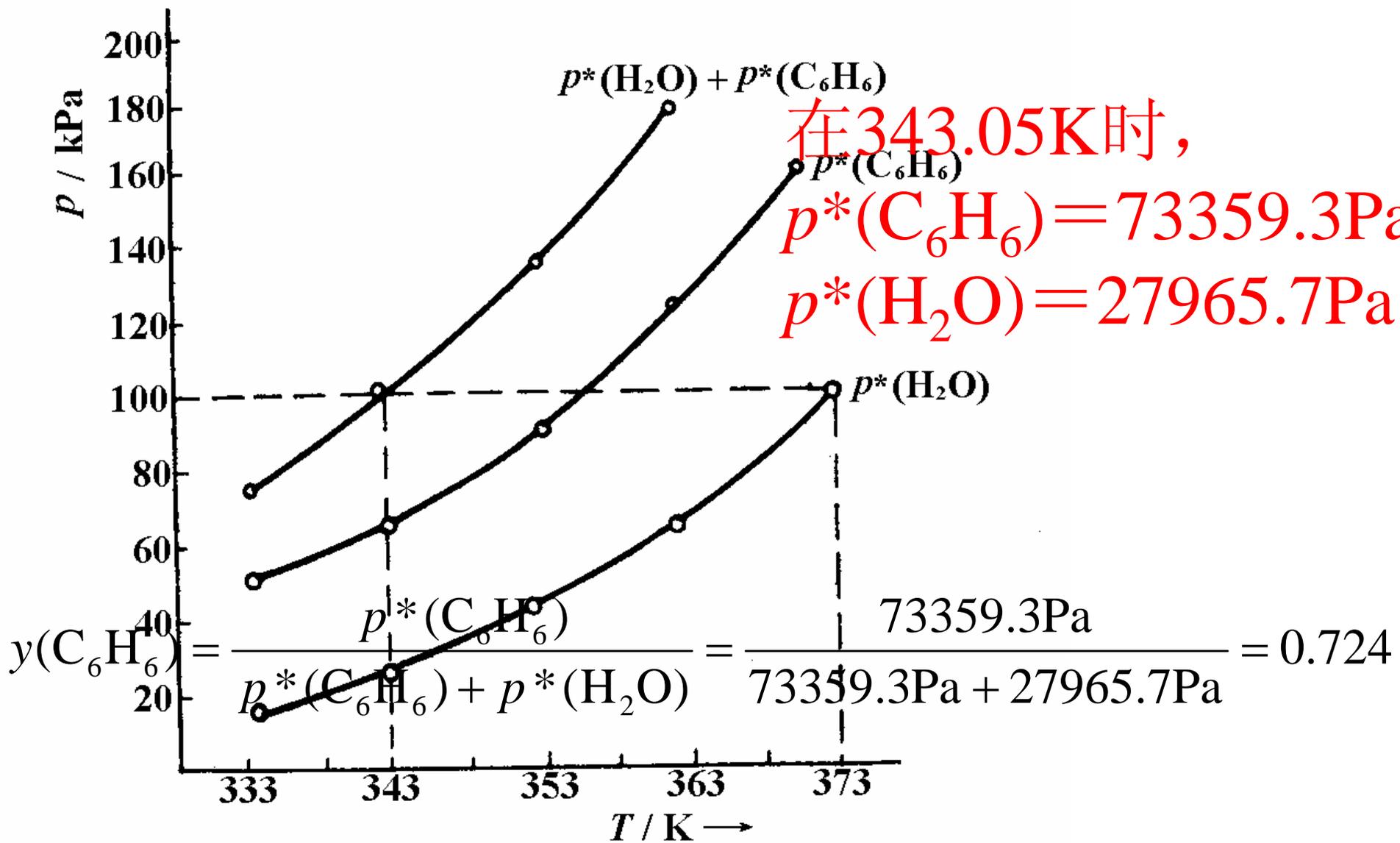


图 5 - 10 水、苯的蒸气压  
与温度的关系

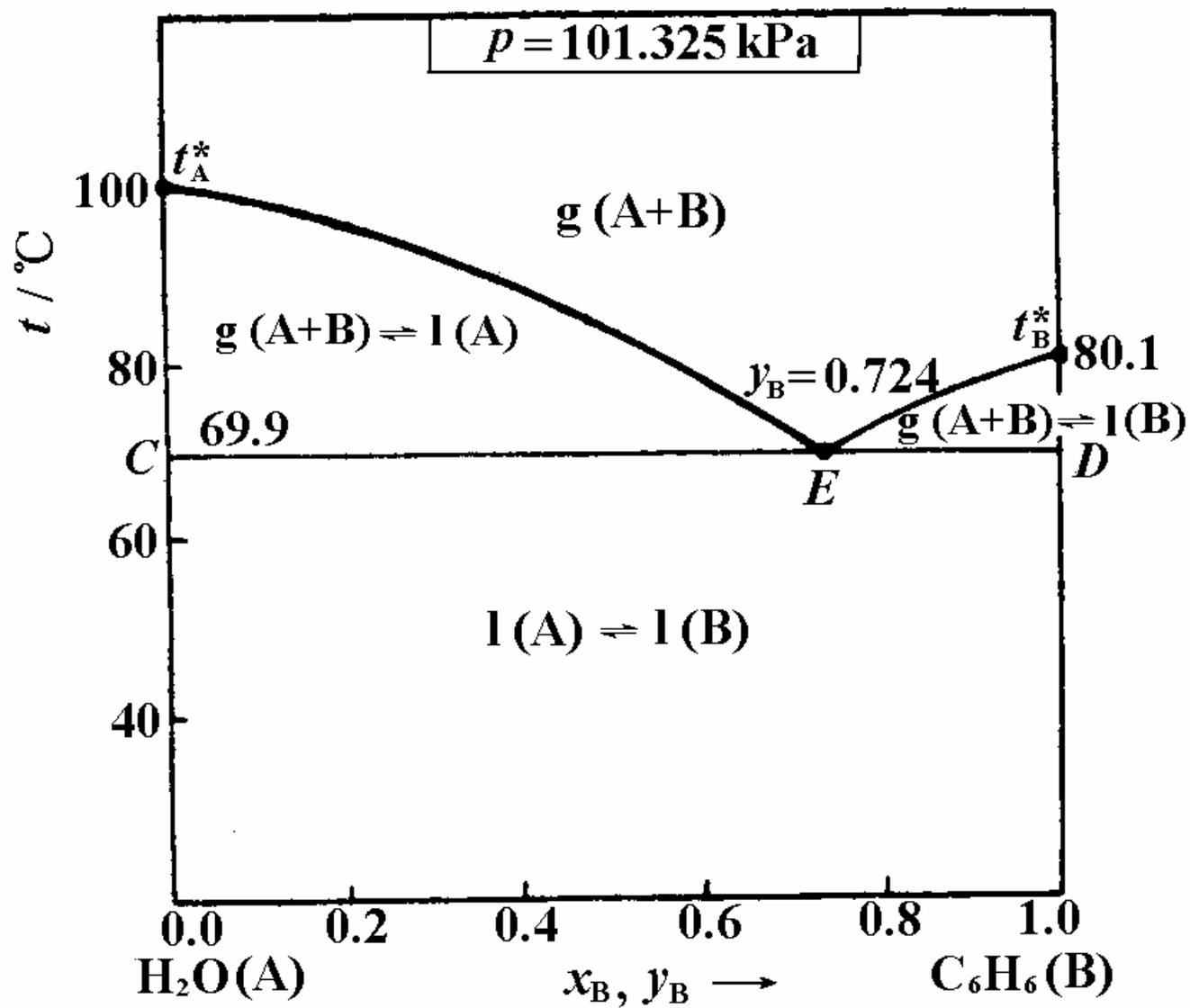


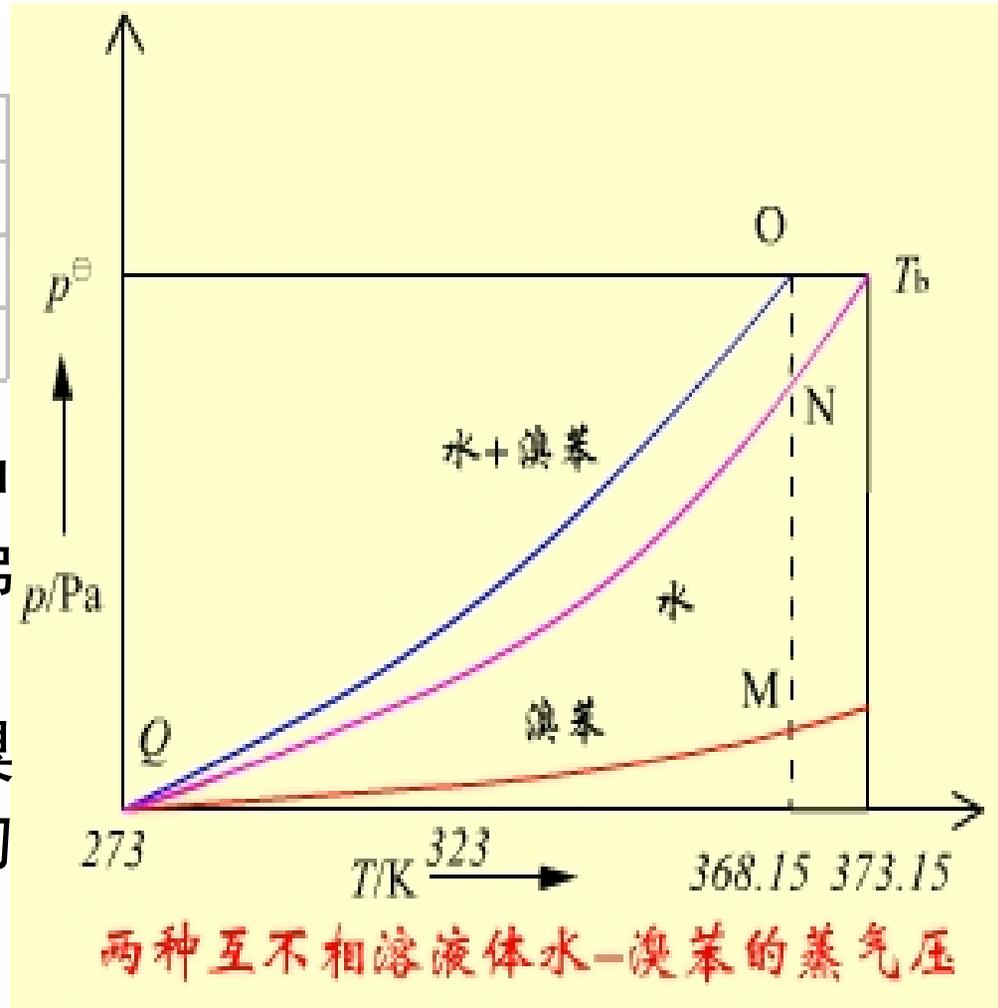
图 5 - 11  $\text{H}_2\text{O}(A) - \text{C}_6\text{H}_6(B)$  系统的沸点-组成图

## 6.8.2 \*水蒸气蒸馏(*steam distillation*)原理

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：

$$p_B^* = py_B = p \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad p_A^* = py_A = p \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

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

虽然  $p_B^*$  小，但  $M_B$  大，所以  $m_B$  也不会太小。

## 6.9 二组分固态不互溶系统液—固平衡相图

二组分固液系统， $C = 2$ ，指定压力不变，

$$F' = C - P + 1 = 3 - P$$

$P = 1$ ， $F' = 2$ ，双变量系统

$P = 2$ ， $F' = 1$ ，单变量系统

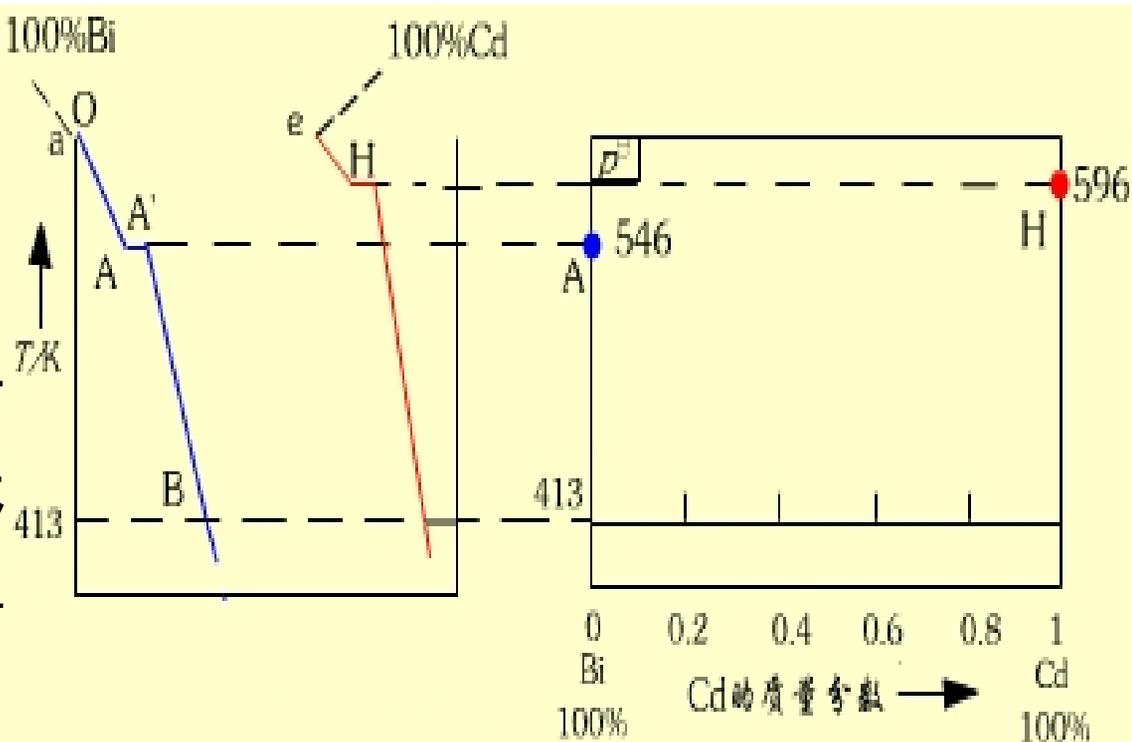
$P = 3$ ， $F' = 0$ ，无变量系统

### 6.9.1 热分析法(*thermal analysis*)绘制低共熔相图

首先将二组分系统加热熔化，记录冷却过程中温度随时间的变化曲线，即**步冷曲线** (*cooling curve*) 或称为**冷却曲线**。当系统有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率改变。 $F' = 1$ ，**出现转折点**； $F' = 0$ ，**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。

# 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，系统温度不变，



Cd-Bi二元相图的绘制(1)

这时条件自由度  $F' = C - P + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ 。当熔液全部凝固， $P = 1$ ， $F' = 1$ ，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。

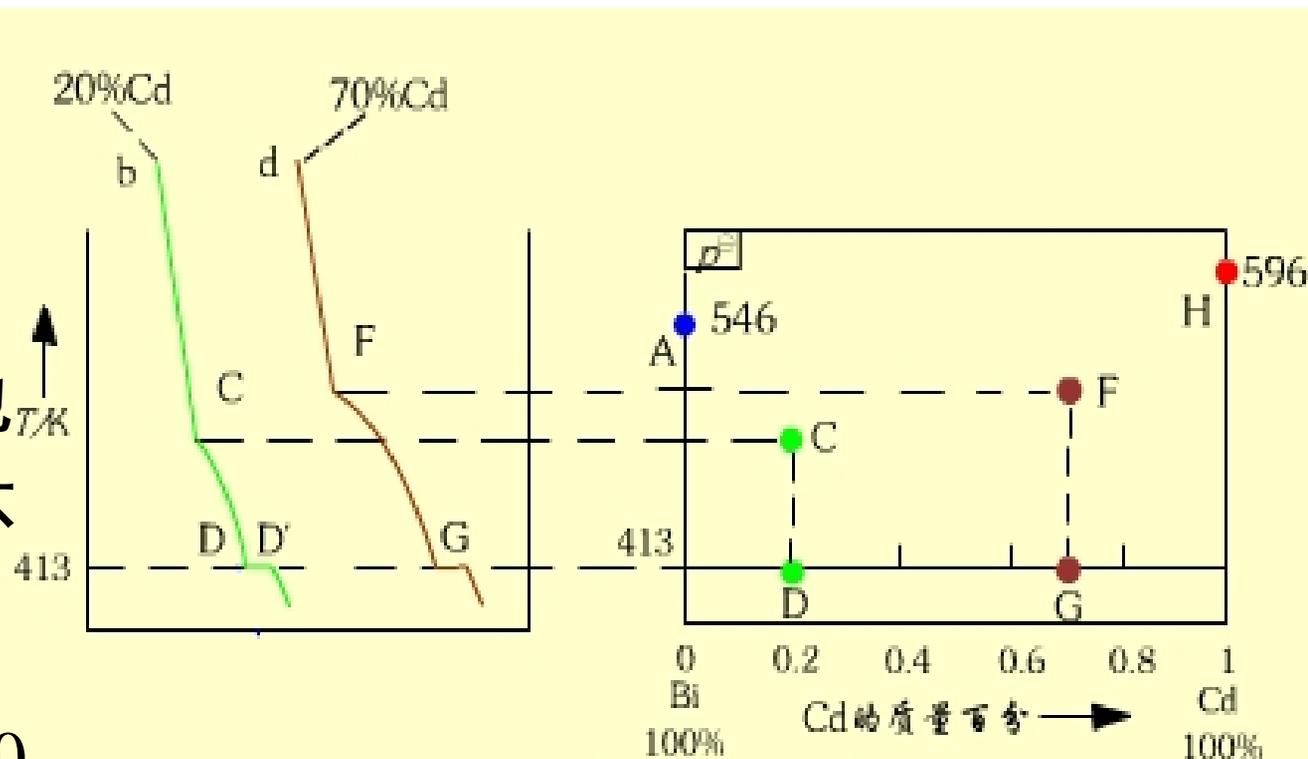
## 2. 作含20%Cd, 80%Bi的步冷曲线。

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；

$$F' = C - P + 1$$

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

至**D**点，Cd(s)也开始析出，温度不变；



$$F' = 2 - 3 + 1 = 0$$

Cd-Bi二元相图的绘制(2)

### 3. 作含40%Cd的步冷曲线

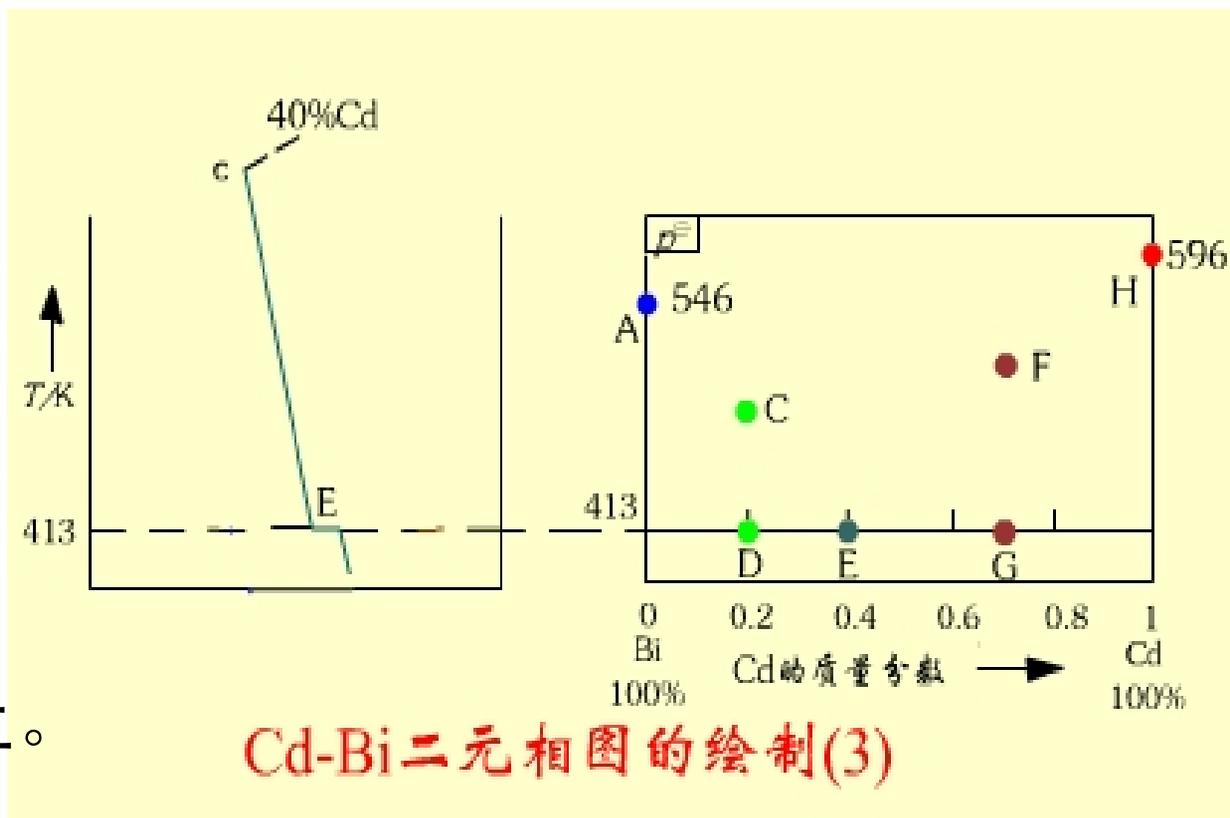
将含40%Cd, 60%Bi的体系加热熔化, 记录步冷曲线如C所示。开始, 温度下降均匀, 到达E点时, Bi(s), Cd(s)同时析出, 出现水平线段。

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

当熔液全部凝固, 温度又继续下降,

$$F' = 2 - 2 + 1 = 1$$

将E点标在T-x图上。



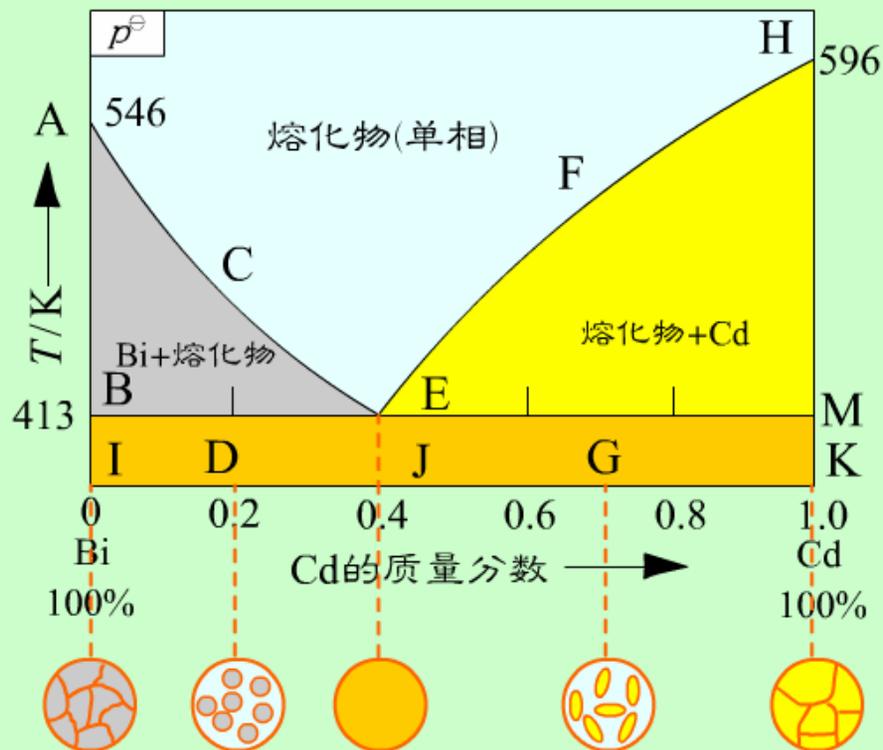
#### 4. 完成Bi-Cd $T-x$ 相图

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。



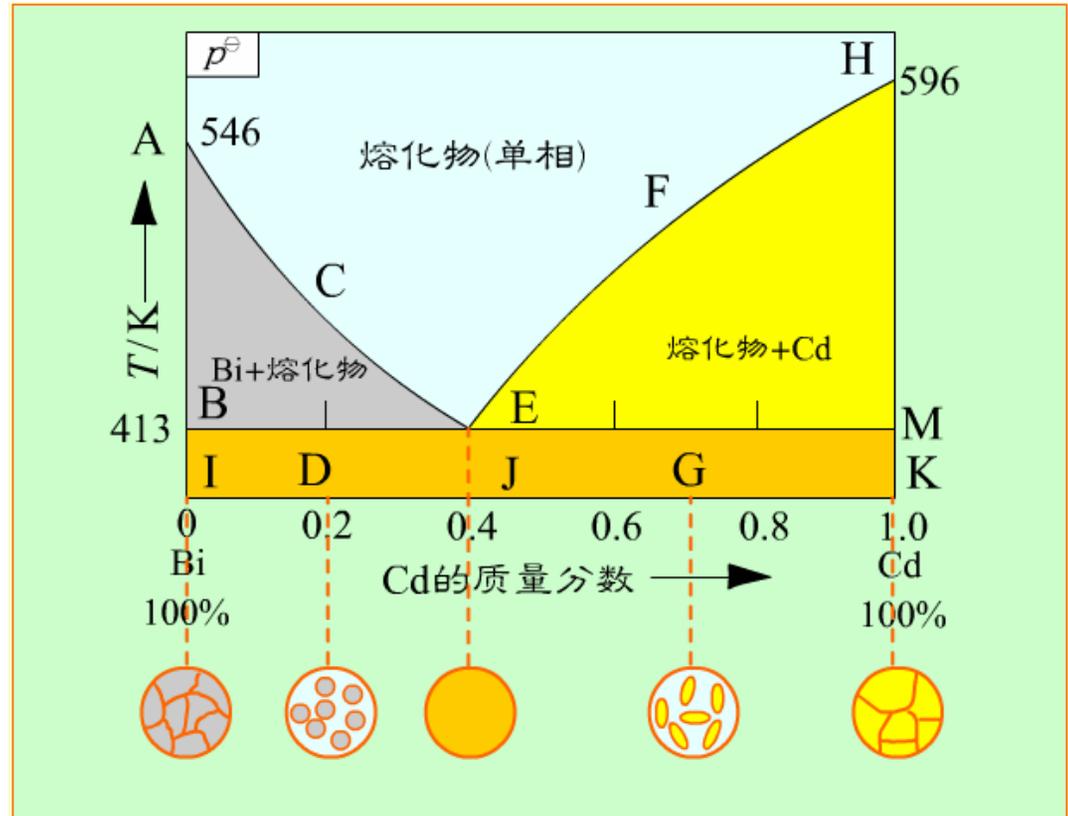
图上有4个相区：

1.  $AEH$ 线之上，熔液(1)  
单相区， $F'=2$

2.  $ABE$ 之内， $\text{Bi(s)}+1$   
两相区， $F'=1$

3.  $HEM$ 之内， $\text{Cd(s)}+1$   
两相区， $F'=1$

4.  $BEM$ 线以下，  
 $\text{Bi(s)}+\text{Cd(s)}$ 两相  
区， $F'=1$

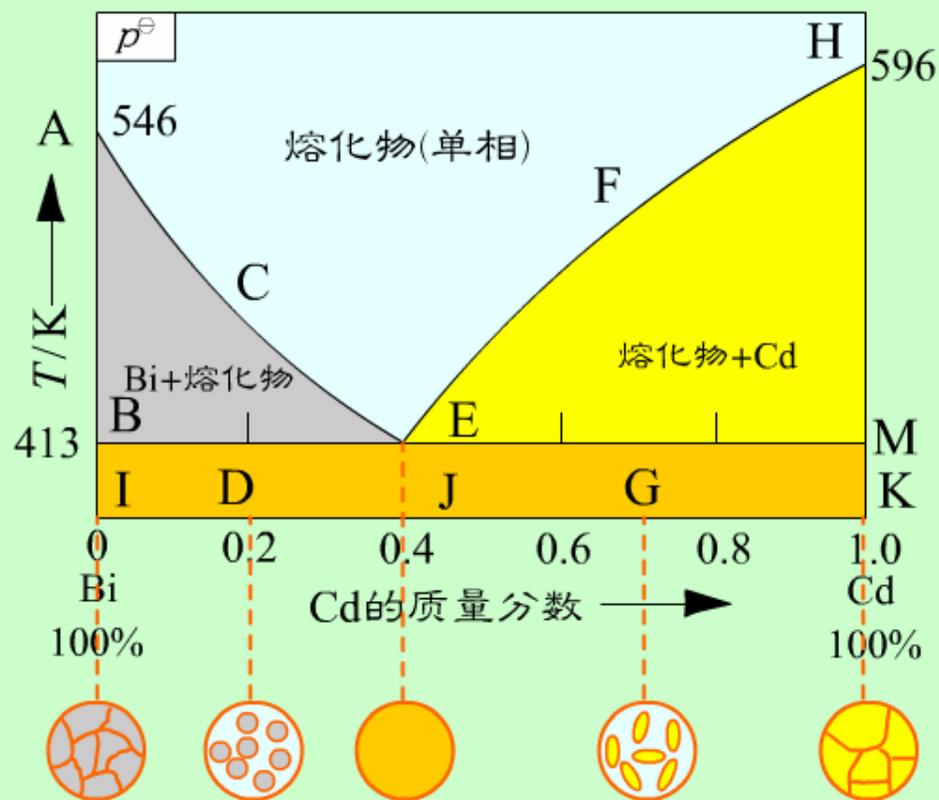


## 有三条多相平衡曲线

1.  $ACE$ 线,  $\text{Bi(s)}+1$  共存时, 熔液组成线。

2.  $HFE$ 线,  $\text{Cd(s)}+1$  共存时, 熔液组成线。

3.  $BEM$ 线,  $\text{Bi(s)}+\text{Cd(s)}+1$  三相平衡线, 三个相的成分分别由  $B$ ,  $E$ ,  $M$  三个点表示。

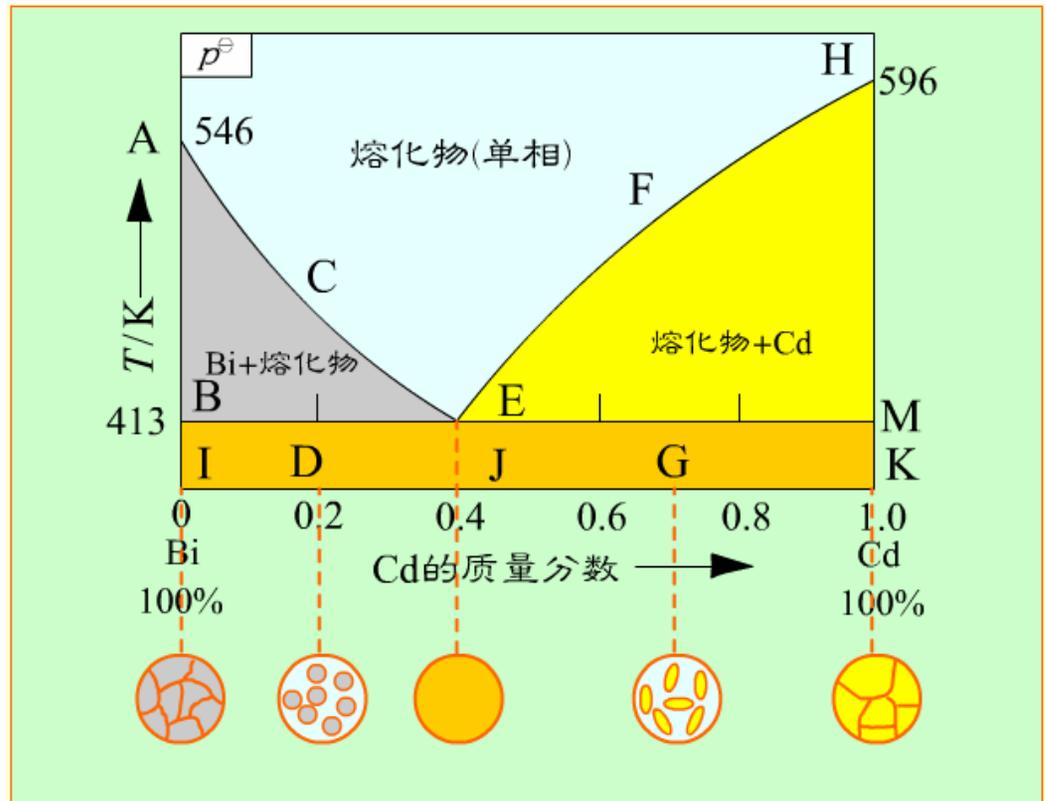


有三个特殊点：

**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。

## 6.9.2 溶解度法

以  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  系统为例，在不同温度下测定盐的溶解度，根据大量实验数据，绘制出水-盐的  $T-x$  图。

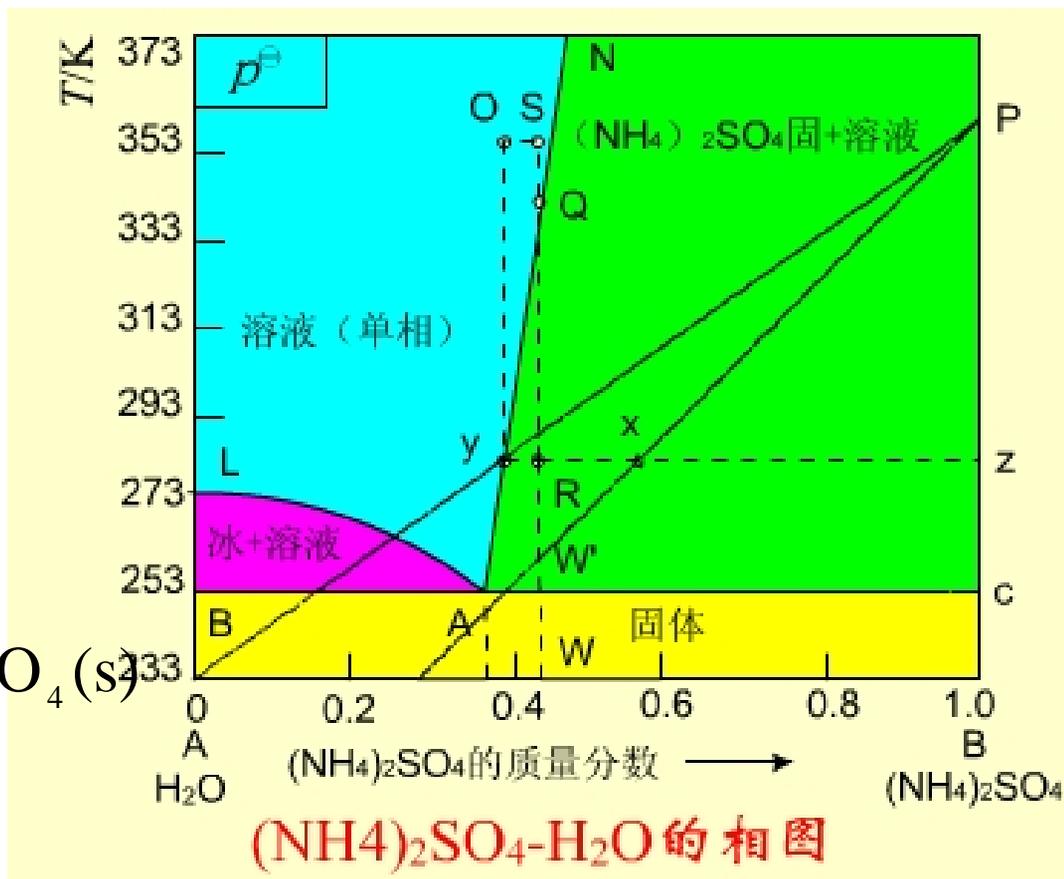
图中有四个相区：

$LAN$  以上，溶液单相区

$LAB$  之内，冰+溶液两相区

$NAC$  以上， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$   
和溶液两相区

$BAC$  线以下，冰与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$   
两相区

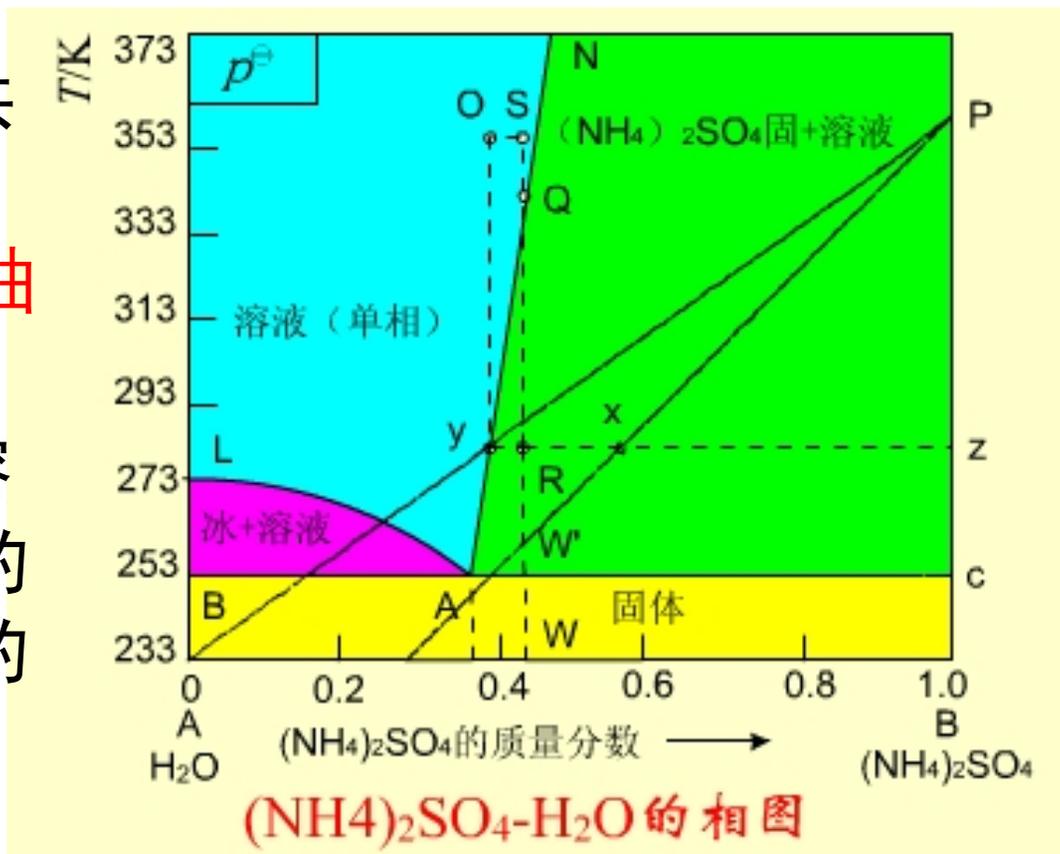


图中有三条曲线:

**LA线** 冰+溶液两相共存时, 溶液的组成曲线, 也称为**冰点下降曲线**。

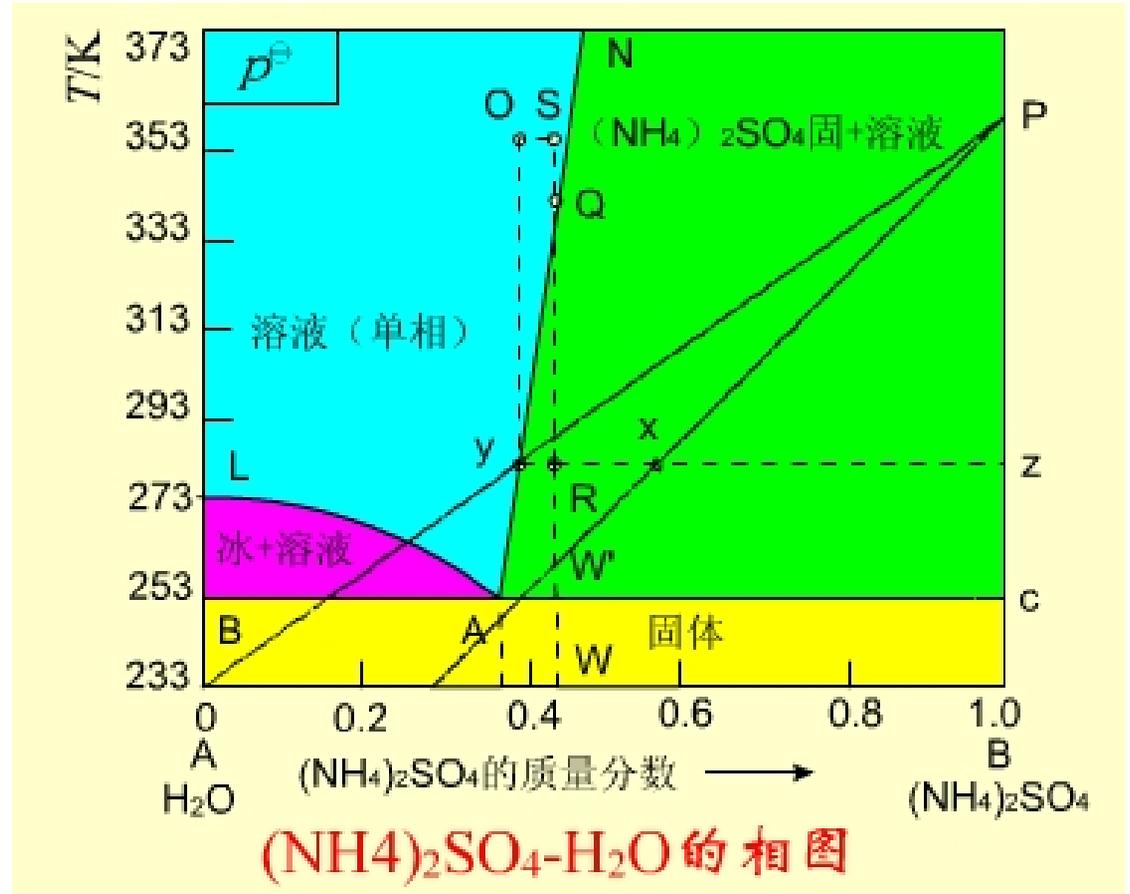
**AN线**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ +溶液两相共存时, 溶液的组成曲线, 也称为盐的**饱和溶解度曲线**。

**BAC线** 冰+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ +溶液**三相共存线**。



图中有两个特殊点：

**L点** 冰的熔点。盐的熔点极高，受溶解度和水的沸点限制，在图上无法标出。



**A点** 冰+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ +溶液三相共存点。溶液组成在A点以左者冷却，先析出冰；在A点以右者冷却，先析出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 。

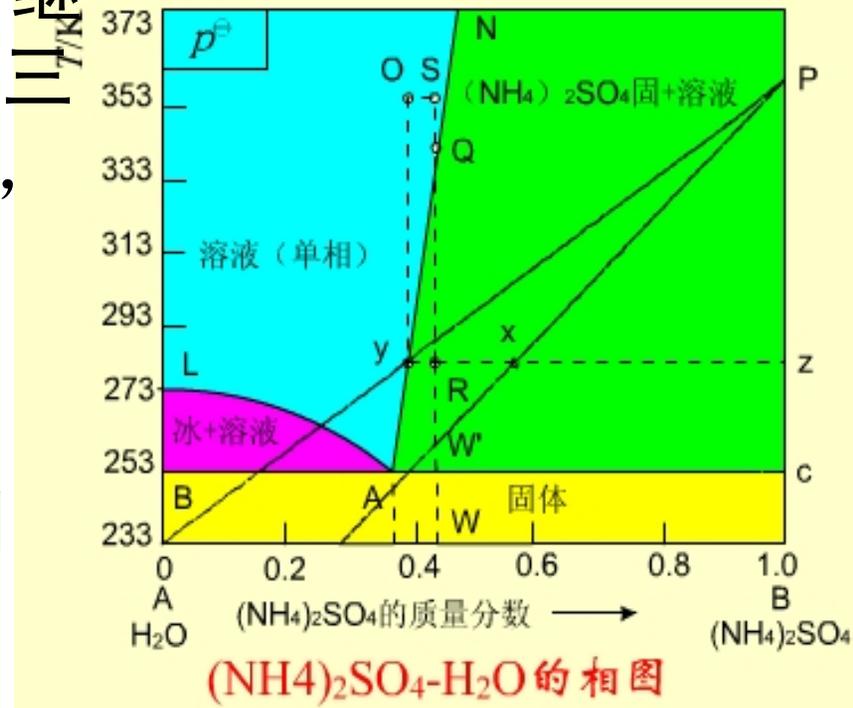
## 结晶法精制盐类

例如，将粗  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  盐精制。首先将粗盐溶解，加温至 353 K，滤去不溶性杂质，设这时物系点为  $S$ 。

冷却至  $Q$  点，有精盐析出。继续降温至  $R$  点（ $R$  点尽可能接近三相线，但要防止冰同时析出），过滤，得到纯  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  晶体，滤液浓度相当于  $y$  点。

再升温至  $O$  点，加入粗盐，滤去固体杂质，使物系点移到  $S$  点，再冷却，如此重复，将粗盐精制成精盐。

母液中的可溶性杂质过一段时间要作处理，或换新溶剂。



## 水-盐冷冻液

在化工生产和科学研究中常要用到低温浴，配制合适的水-盐系统，可以得到不同的低温冷冻液。例如：

水盐系统	低共熔温度
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}(\text{s})$	252 K
$\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2(\text{s})$	218 K
$\text{H}_2\text{O} - \text{KCl}(\text{s})$	262.5 K
$\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	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。

## 6.10 生成化合物的二组分凝聚系统相图

### 6.10.1 生成稳定化合物系统

A和B两个物质可以形成**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：

CuCl(s)-FeCl<sub>3</sub>(s)，Au(s)-Fe(s)，CuCl<sub>2</sub>-KCl，酚-苯酚，FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O的4种水合物，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O的3种水合物

CuCl(s)和FeCl<sub>3</sub>(s)形成化合物CuCl-FeCl<sub>3</sub>(s)

系统的物种数 $S=3$

但是有一个独立的化学反应存在， $R=1$

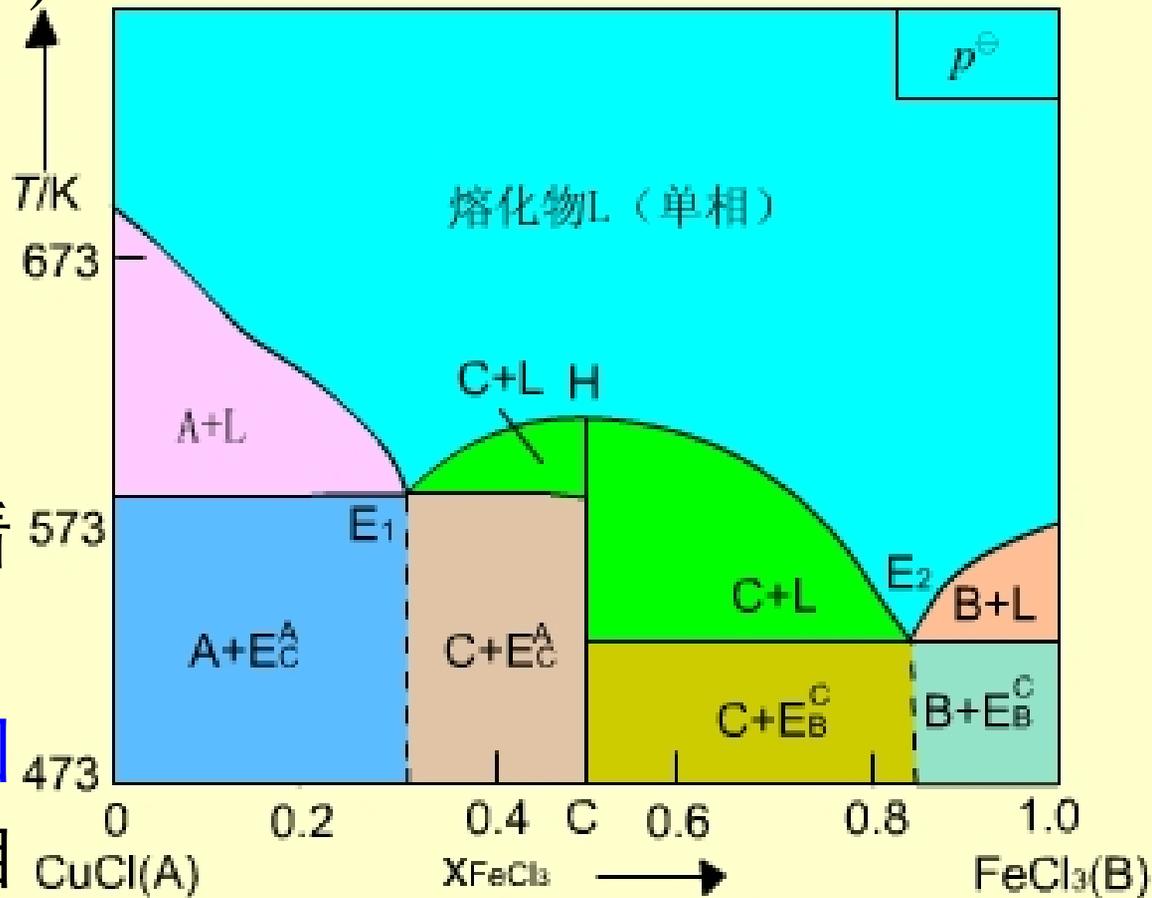
组分数 $C=3-1=2$

仍是二组分系统

CuCl(A)与FeCl<sub>3</sub>(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。



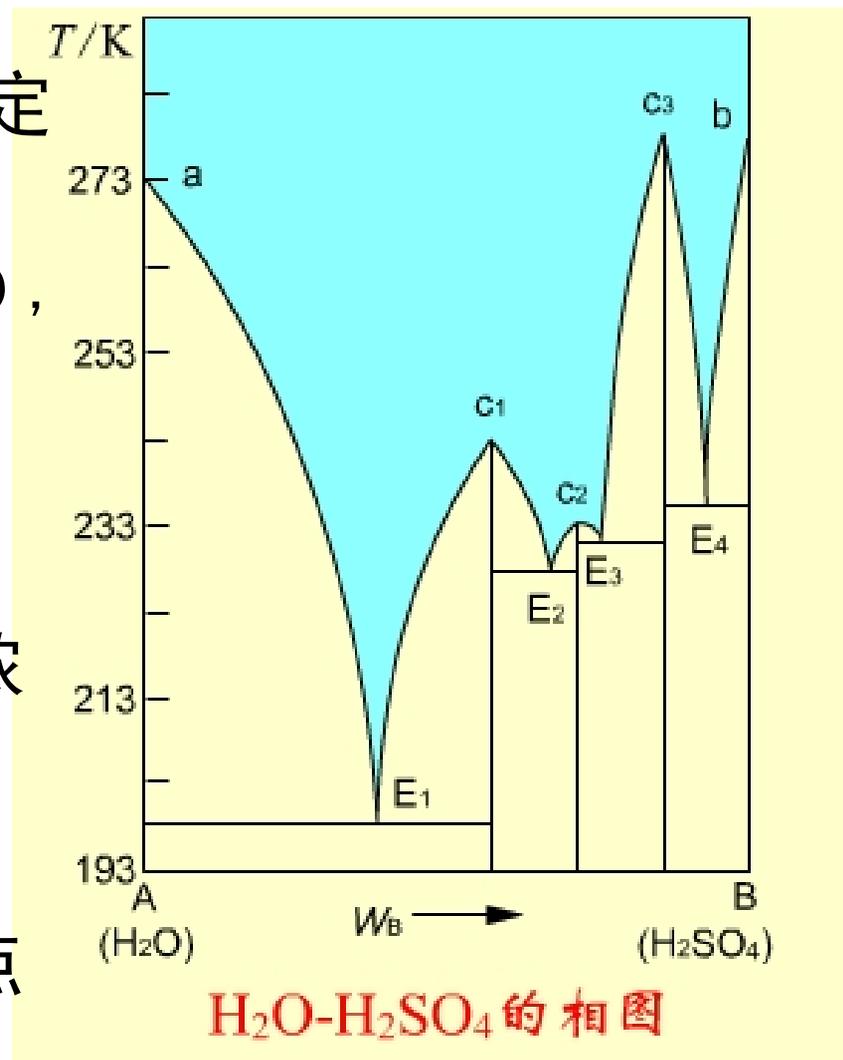
CuCl-FeCl<sub>3</sub>的相图

## 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。

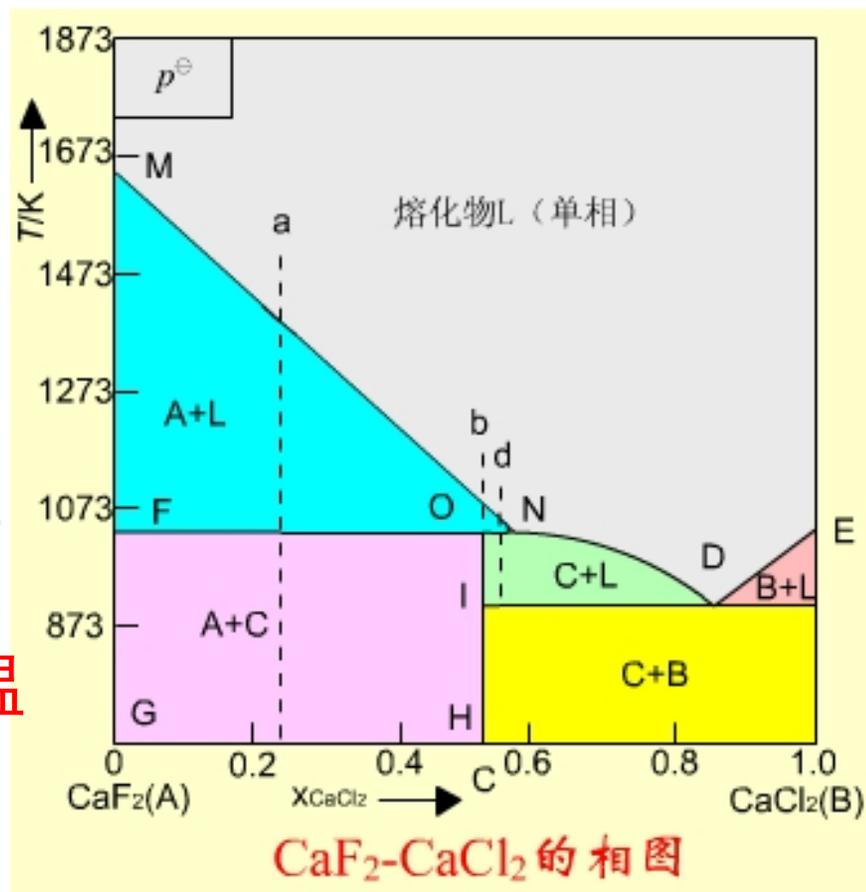
纯硫酸的熔点在283 K左右，而与一水化物的低共熔点在235 K，所以在冬天用管道运送硫酸时应适当稀释，防止硫酸冻结。



## 6.10.2 生成不稳定化合物系统

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。

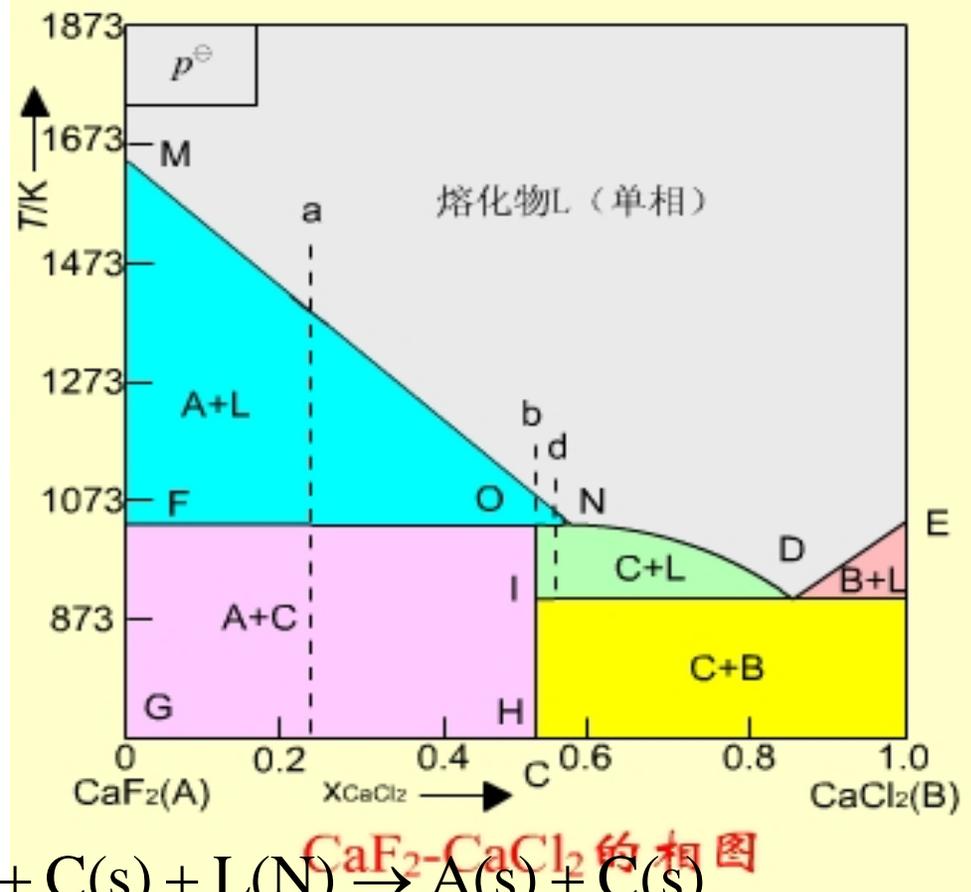
因为C没有自己的熔点, 将C加热, 到O点温度时分解成  $\text{CaF}_2$ (s) 和组成为N的熔液, 所以将O点的温度称为**转熔温度** (*peritectic temperature*)。



$FON$ 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 $OIDN$ 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:  $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow A(s) + C(s)$

b线:  $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow C(s)$

d线:  $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow C(s) + L$   
 $\rightarrow C(s) + B(s) + L(D) \rightarrow C(s) + B(s)$

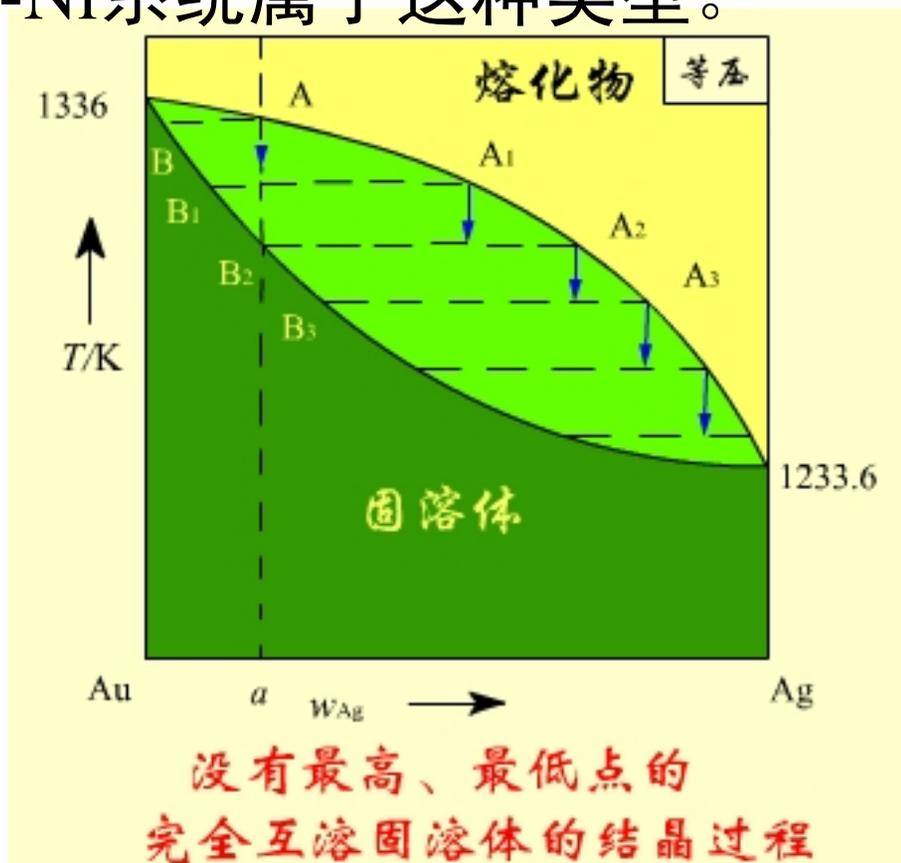
希望得到纯化合物C，要将熔液浓度调节在 $ND$ 之间，温度在两条三相线之间。

## 6.11 二组分固态互溶系统液—固平衡相图

### 6.11.1 固态完全互溶系统

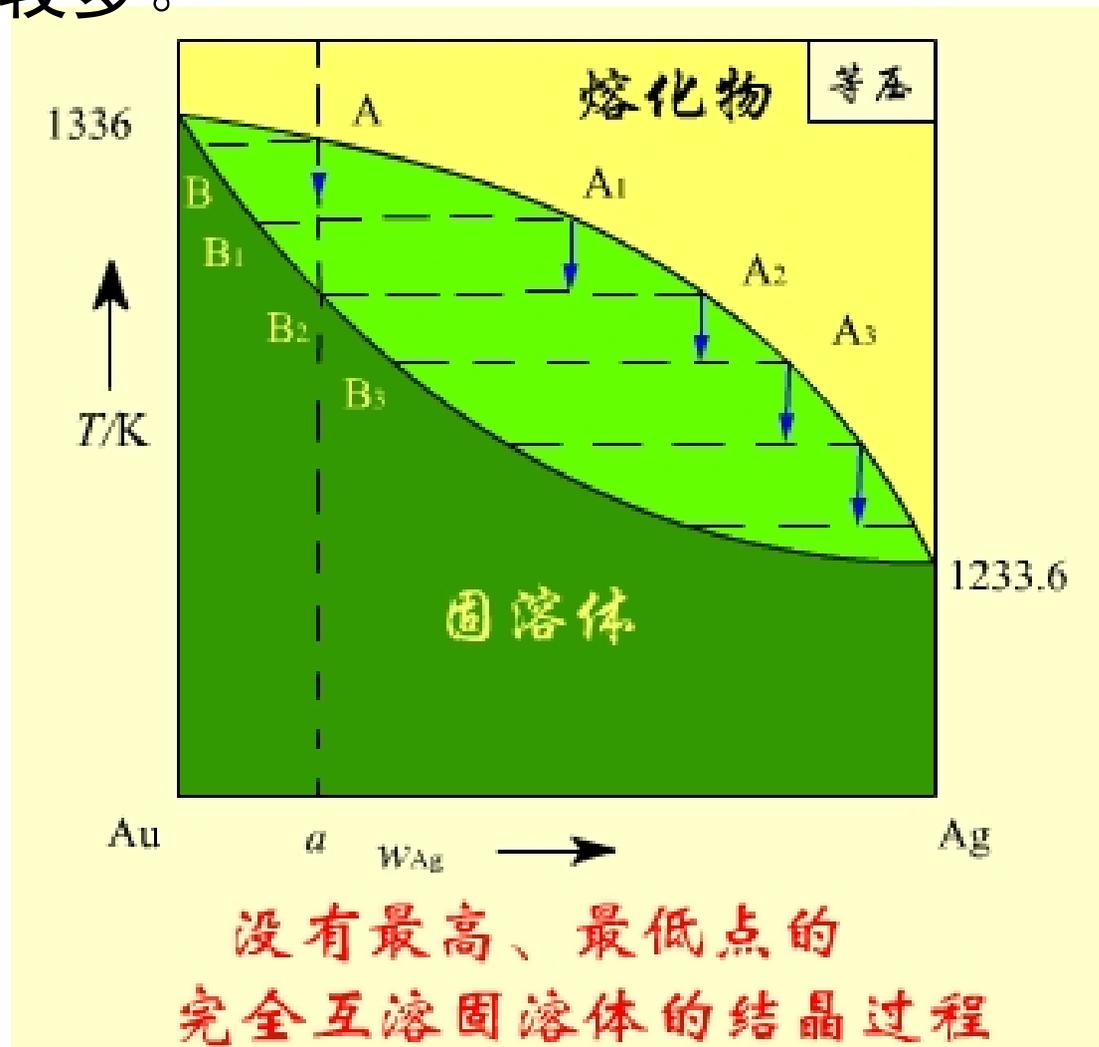
两个组分在固态和液态时能彼此按任意比例互溶而不生成化合物，也没有低共熔点，称为**完全互溶固溶体**。Au-Ag, Cu-Ni, Co-Ni系统属于这种类型。

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。



当系统从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。

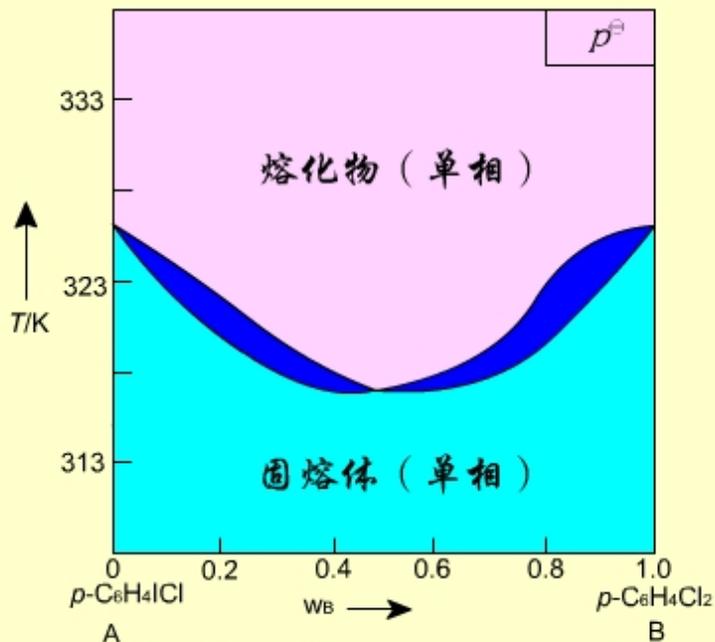
继续冷却，液相组成沿 $AA_1A_2$ 线变化，固相组成沿 $BB_1B_2$ 线变化，在 $B_2$ 点对应的温度以下，液相消失。



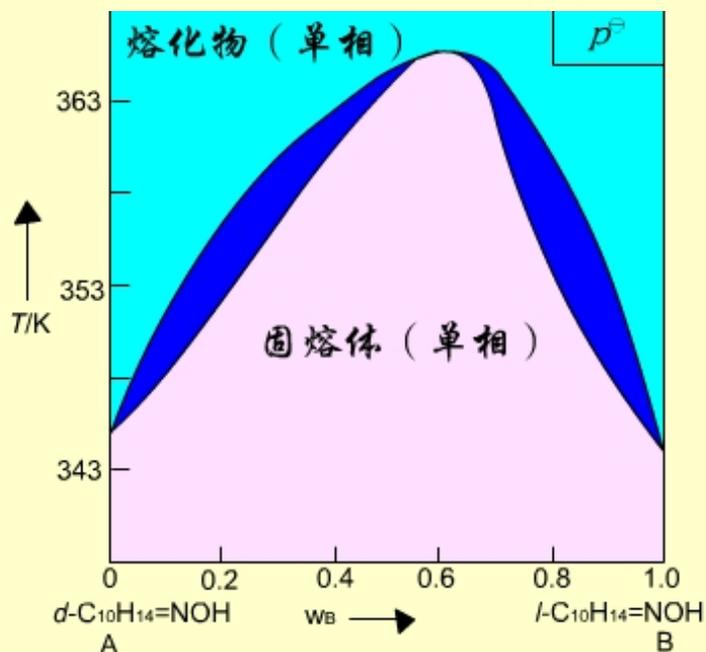
## 完全互溶固溶体出现最低点或最高点

当两种组分的粒子大小和晶体结构不完全相同时，它们的 $T-x$ 图上会出现最低点或最高点。

例如： $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{K}_2\text{CO}_3$ ， $\text{KCl}$ — $\text{KBr}$ ， $\text{Ag}$ — $\text{Sb}$ ， $\text{Cu}$ — $\text{Au}$ 等系统会出现最低点。但出现最高点的系统较少。



有最低点的完全互溶固溶体的相图



有最高点的完全互溶固溶体的相图

## 枝晶偏析

固-液两相不同于气-液两相，析出晶体时，**不易与熔化物建立平衡**，较早析出的晶体含高熔点组分较多，形成枝晶，后析出的晶体含低熔点组分较多，填充在最早析出的枝晶之间，这种现象称为枝晶偏析。

由于固相组织的不均匀性，会影响合金的性能。

## 退火

为了使固相合金内部组成更均一，就把合金加热到接近熔点的温度，保持一定时间，使内部组分充分扩散，趋于均一，然后缓慢冷却，这种过程称为退火。这是金属工件制造工艺中的重要工序。

## 淬火 (quenching)

在金属热处理过程中，使金属突然冷却，来不及发生相变，保持高温时的结构状态，这种工序称为淬火。例如，某些钢铁刀具经淬火后可提高硬度。

## 6.11.2 固态部分互溶系统

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。

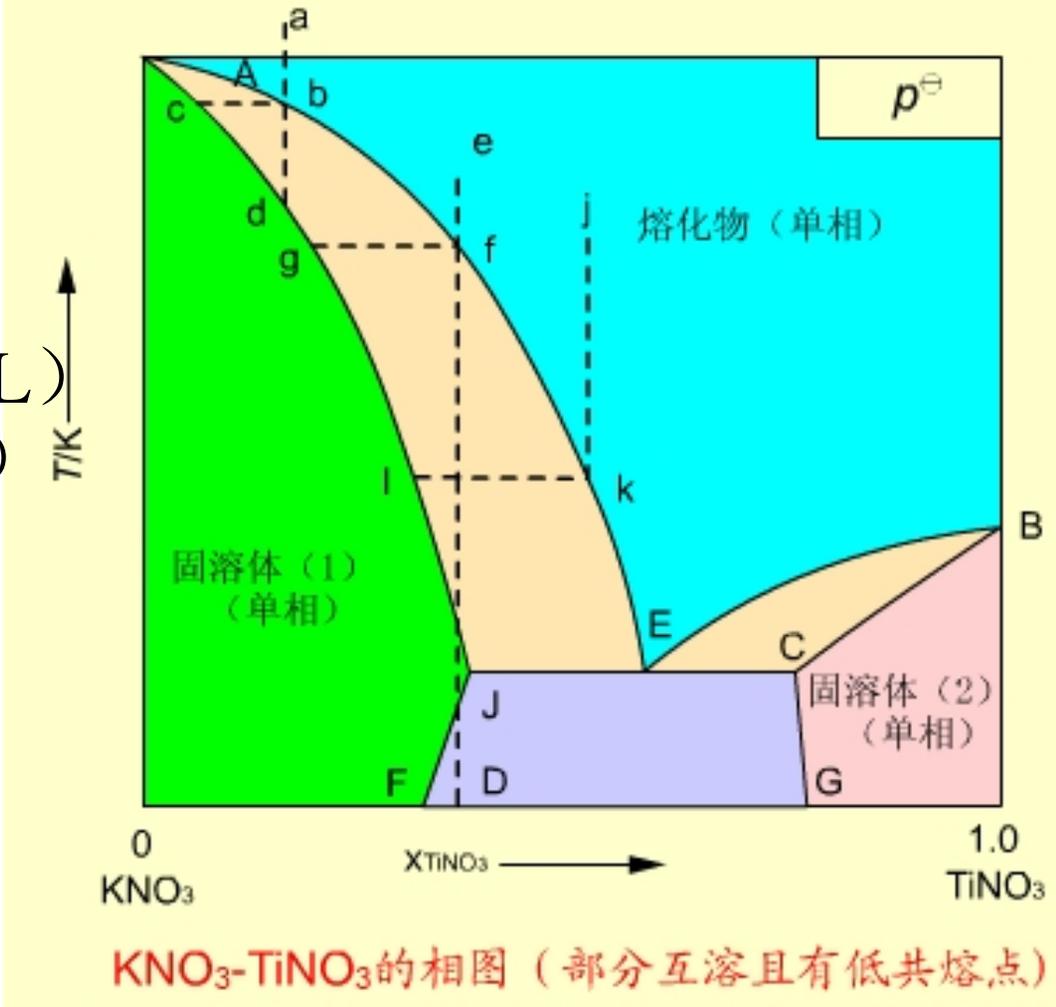
# (1) 有一低共熔点者

在相图上有三个单相区：

- $AEB$ 线以上，熔化物 (L)
- $AJF$ 以左，固溶体 (1)
- $BCG$ 以右，固溶体 (2)

有三个两相区：

- $AEJ$ 区,  $L + (1)$
- $BEC$ 区,  $L + (2)$
- $FJECG$ 区,  $(1) + (2)$



$AE, BE$ 是液相组成线； $AJ, BC$ 是固溶体组成线； $JEC$ 线为三相共存线，即(1)、(2)和组成为 $E$ 的熔液三相共存， $E$ 点为(1)、(2)的低共熔点。两个固溶体彼此互溶的程度从 $JF$ 和 $CG$ 线上读出。

三条步冷曲线预示的相变化为：

(1) 从 $a$ 点开始冷却，到 $b$ 点有组成为 $C$ 的固溶体

(1) 析出，继续冷却至 $d$ 以下，全部凝固为固溶体

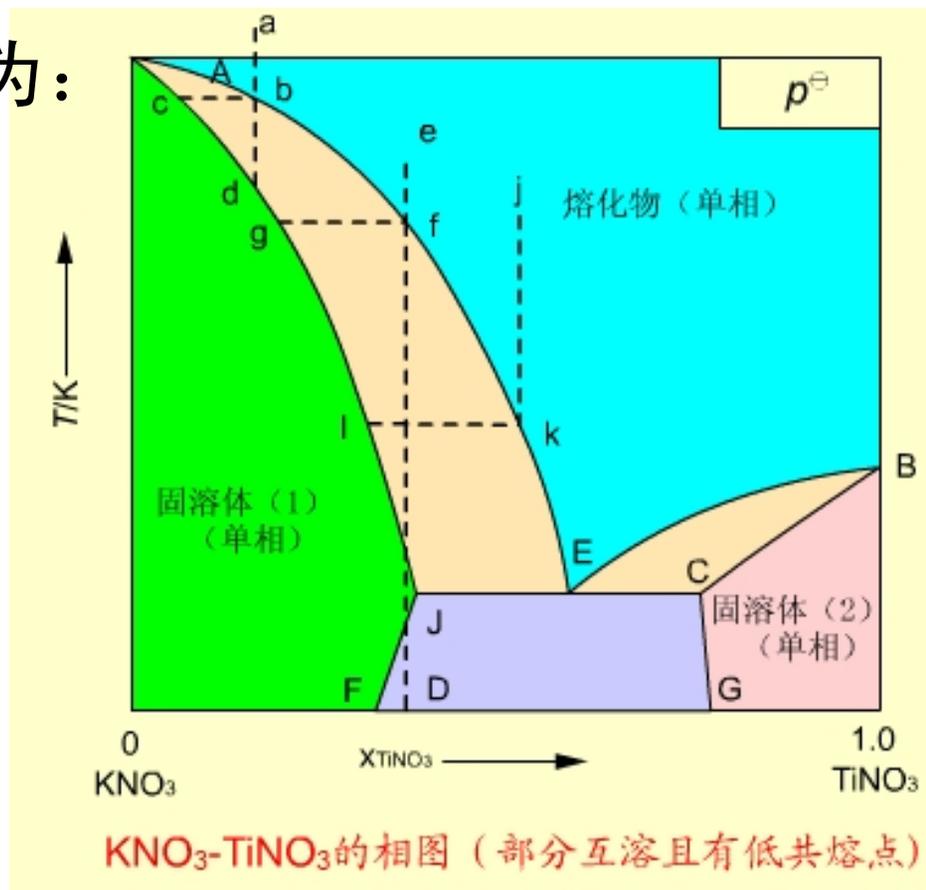
(1)。

(2) 从 $e$ 点开始冷却，依次析出的物质为：

熔液 $L \rightarrow L + (1) \rightarrow (1) \rightarrow (1) + (2)$

(3) 从 $j$ 点开始，则依次析出物质为：

$L \rightarrow L + (1) \rightarrow (1) + (2) + L$  (组成为 $E$ )  
 $\rightarrow (1) + (2)$

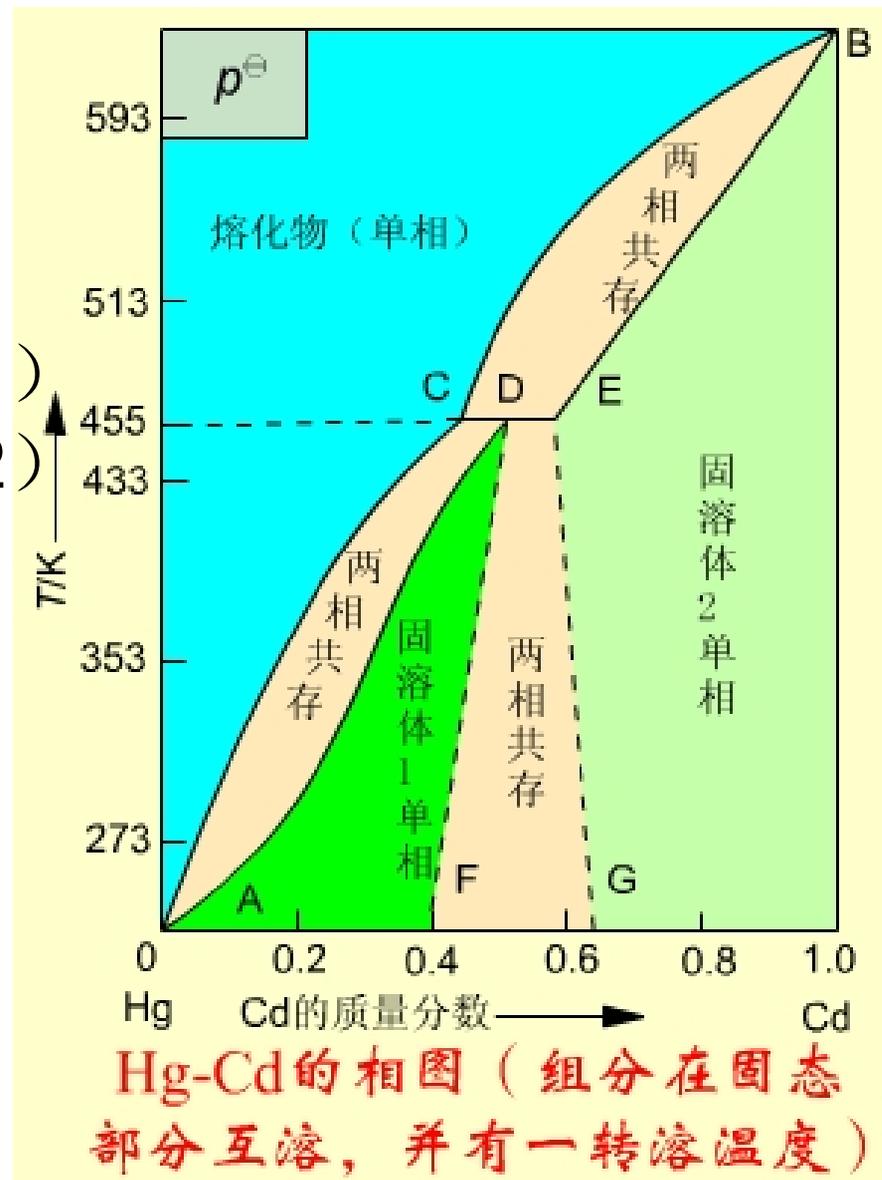


(2) 有一转熔温度者  
相图上有三个单相区：

$BCA$ 线以左，熔化物 $L$   
 $ADF$ 区，固溶体 (1)  
 $BEG$ 以右，固溶体 (2)

有三个两相区

$BCE$        $L + (2)$   
 $ACD$        $L + (1)$   
 $FDEG$      $(1) + (2)$



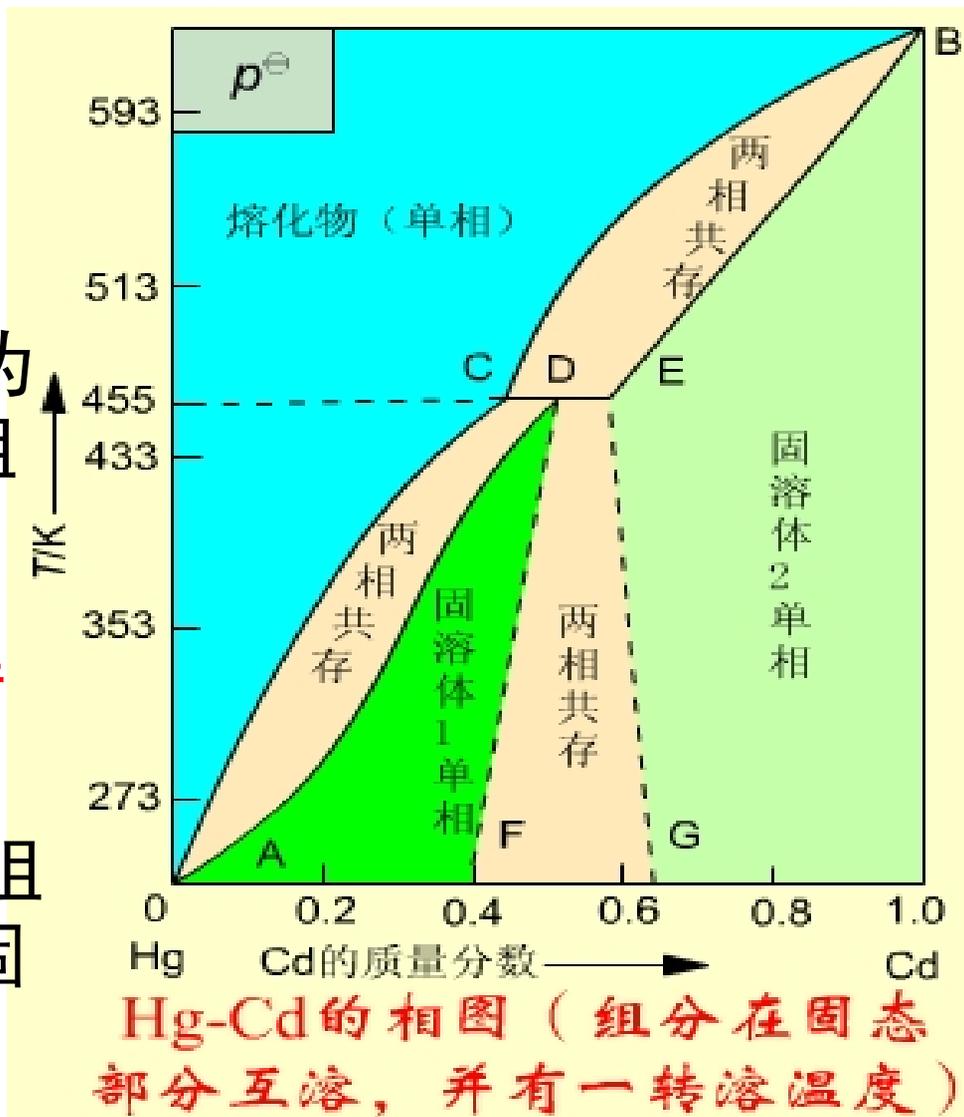
因这种平衡组成曲线实验较难测定，故用虚线表示。

## 一条三相线

$CDE$ 是三相线:

- (1) 熔液 (组成为 $C$ ),
- (2) 固溶体 (1) (组成为 $D$ )
- (3) 固溶体 (2) (组成为 $E$ ) 三相共存。

$CDE$ 对应的温度称为**转熔温度**, 温度升到 $455\text{K}$ 时, 固溶体 (1) 消失, 转化为组成为 $C$ 的熔液和组成为 $E$ 的固溶体 (2)。

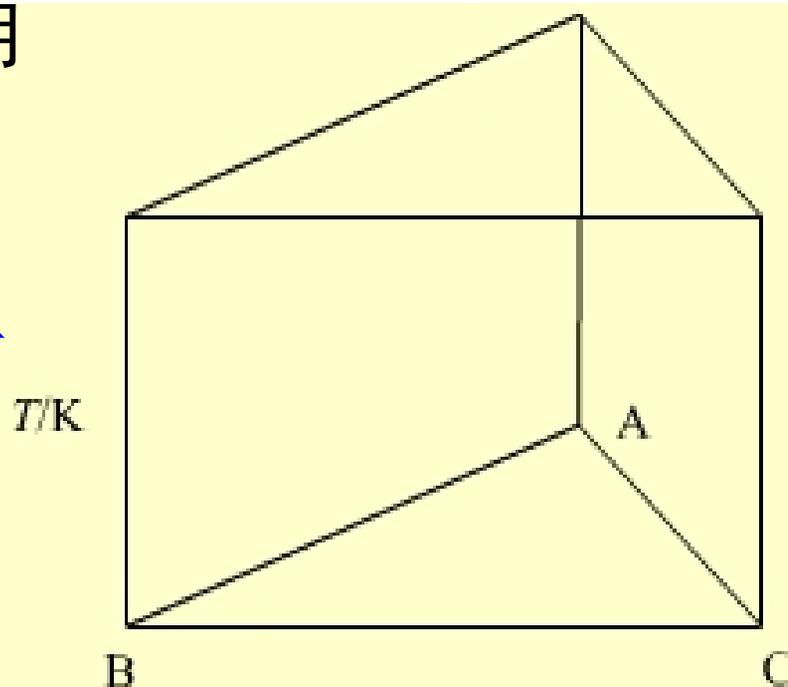


## 6.12 三组分系统液—液平衡相图

三组分系统， $C = 3$ ， $F = C - P + 2 = 5 - P$

当 $P = 1$ ， $F = 4$ ，无法用相图表示。在恒压(或恒温)下， $F' = 3$ ，用正三棱柱体表示，底面正三角形表示组成，柱高表示温度或压力。

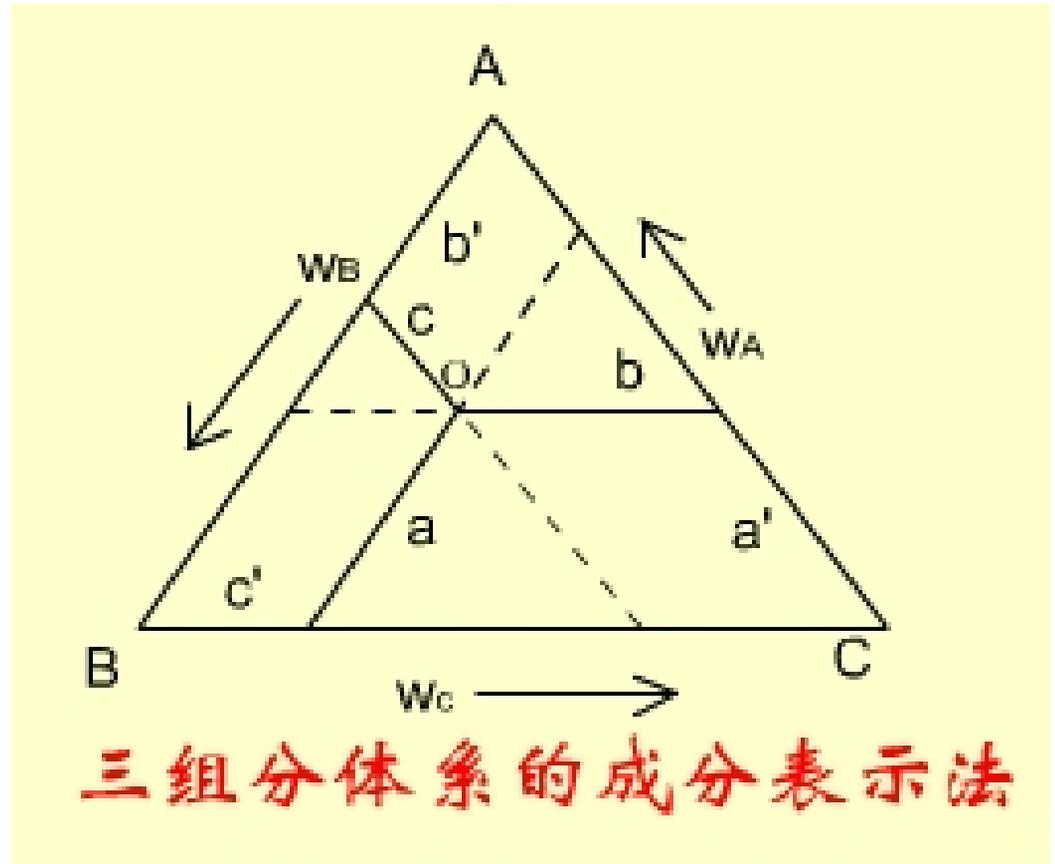
当 $P = 1$ ，且恒温又恒压， $F' = 2$ ，可用平面图形表示。常用等边三角形坐标表示法，两个自由度均为组成变化。



三组分体系相图

## 6.12.1 三组分系统的图解表示法

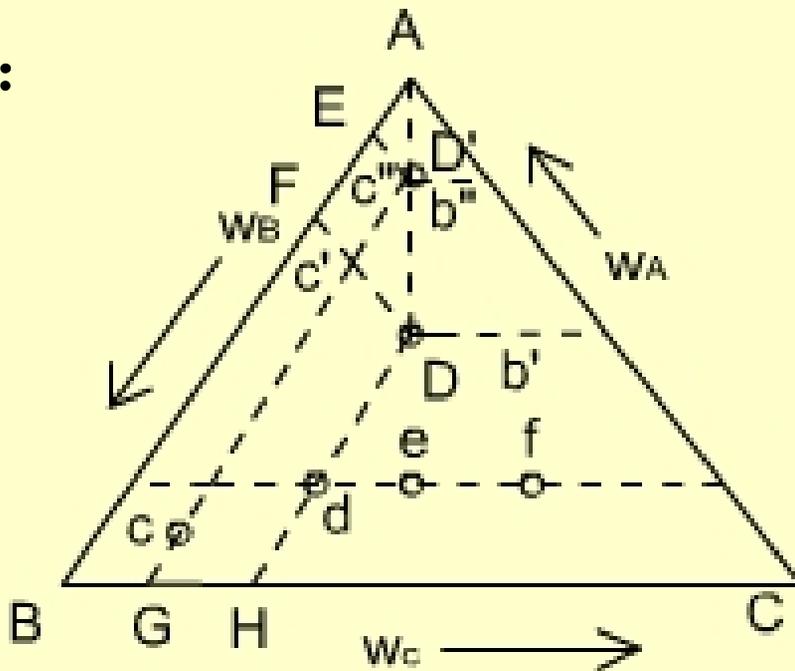
在等边三角形上，沿**反时针方向**标出三个**顶点**，三个顶点表示纯组分A，B和C，三条边上的点表示相应两个组分的质量分数。三角形内任一点都代表三组分体系。



通过三角形内任一点 $O$ ，引平行于各边的平行线，在各边上的截距就代表对应顶点组分的含量，即 $a'$ 代表A在 $O$ 中的含量，同理 $b'$ ， $c'$ 分别代表B和C在 $O$ 点代表的物系中的含量。显然 $a' + b' + c' = a + b + c = 1$

等边三角形表示法的特点：

(1) 在平行于底边的任意一条线上，所有代表系统的点中，含顶角组分的质量分数相等。例如， $d, e, f$  系统点，含A的质量分数相同。

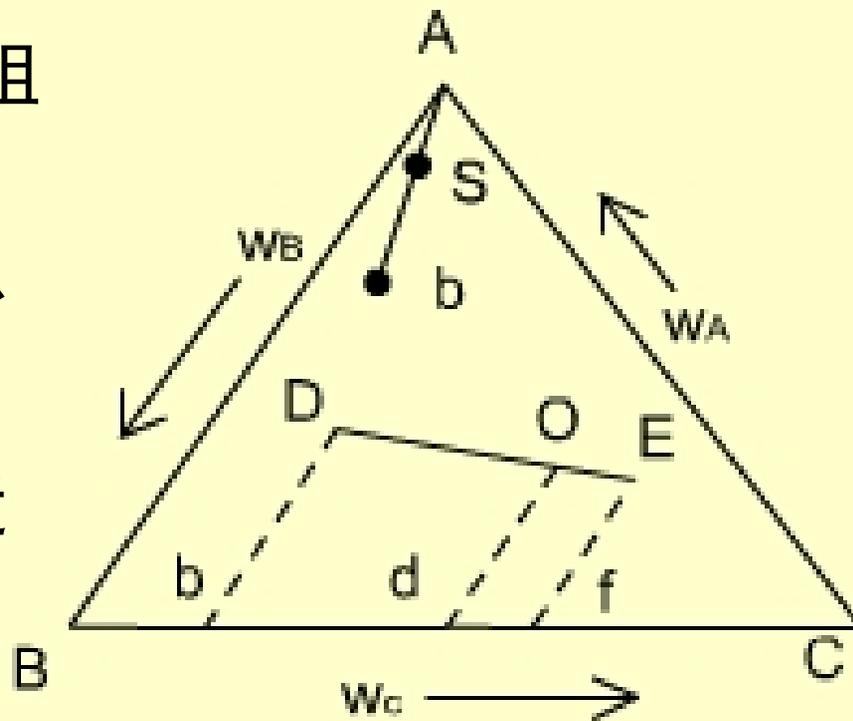


三组分体系组成表示法

(2) 在通过顶点的任一条线上，其余两组分之比相等。例如，AD线上， $\frac{c''}{b''} = \frac{c'}{b'}$

(3) 通过顶点的任一条线上，离顶点越近，代表顶点组分的含量越多；越远，含量越少。例如，AD线上， $D'$  中含A多， $D$ 中含A少。

(4) 如果代表两个三个组分体系的D点和E点，混合成新系统的系统点O必定落在DE连线上。哪个系统含量多，O点就靠近那个系统点。

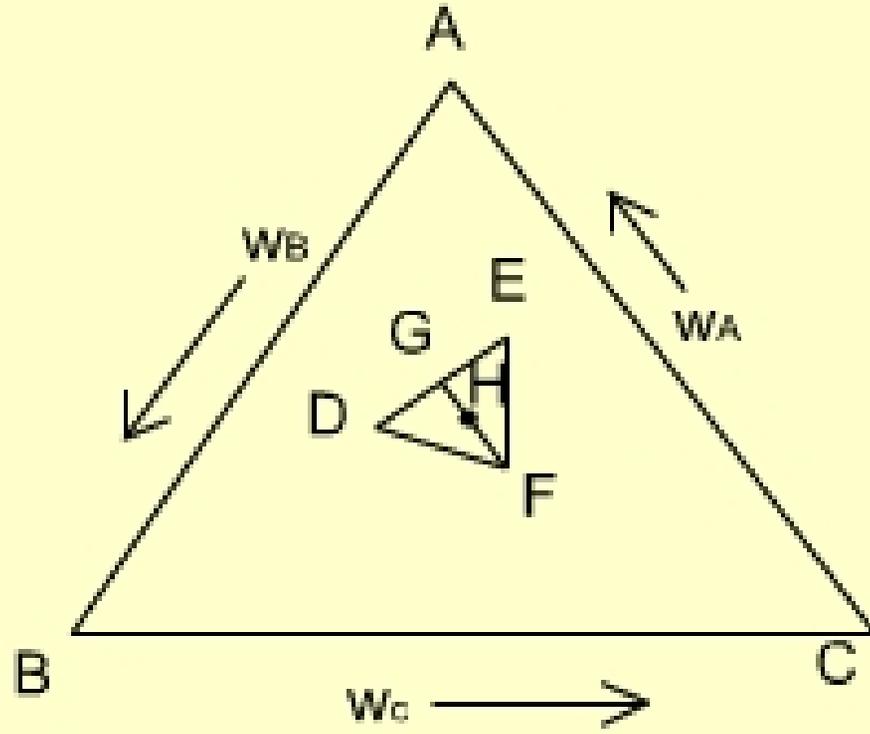


### 三组分体系的杠杆规则

O点的位置可用杠杆规则求算。用  $m_D, m_E$  分别代表D和E的质量，则有：

$$m_D \cdot OD = m_E \cdot OE$$

(5) 由三个三组分系统 $D$ ,  $E$ ,  $F$ 混合而成的新系统的系统点, 落在这三点组成三角形的重心位置, 即 $H$ 点。

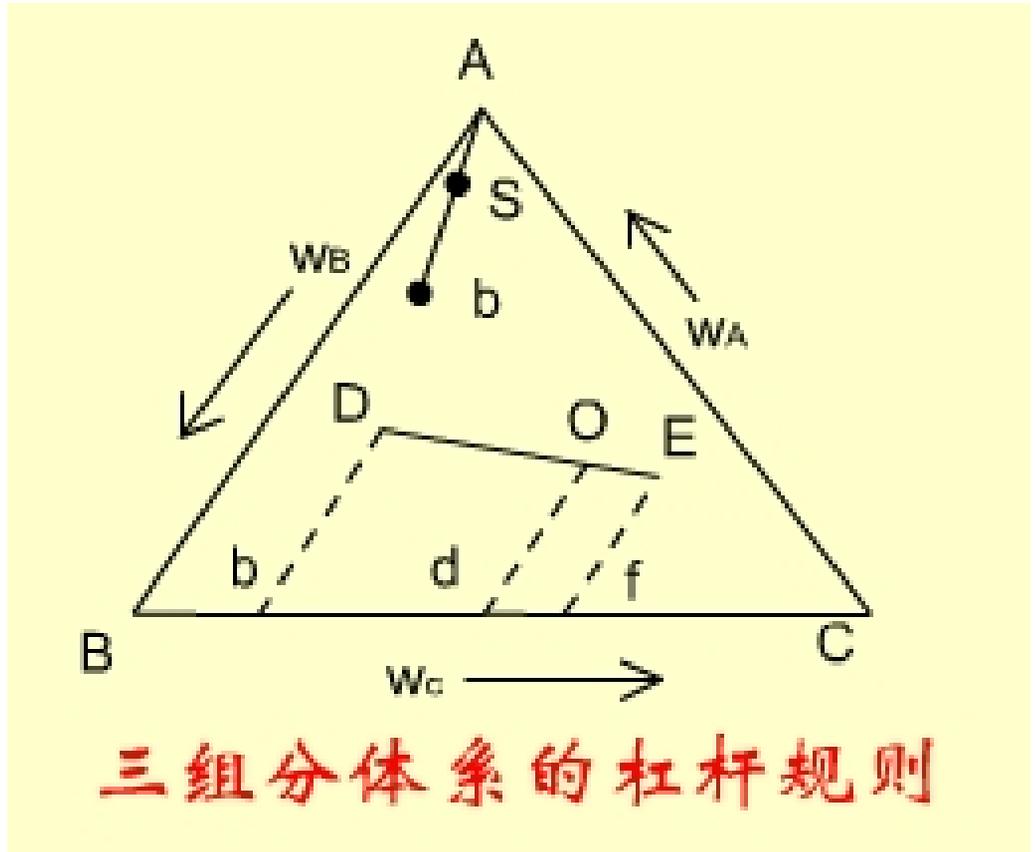


### 三组分体系的重心规则

先用杠杆规则求出 $D$ ,  $E$ 混合后新系统的物系统点 $G$ , 再用杠杆规则求 $G$ ,  $F$ 混合后的新系统点 $H$ ,  $H$ 即为 $DEF$ 的重心。

(6) 设S为三组分液相系统，当S中析出A组分，剩余液相组成沿AS延长线变化，设到达b。析出A的质量可以用杠杆规则求算：

$$m_A \cdot AS = m_B \cdot bS$$

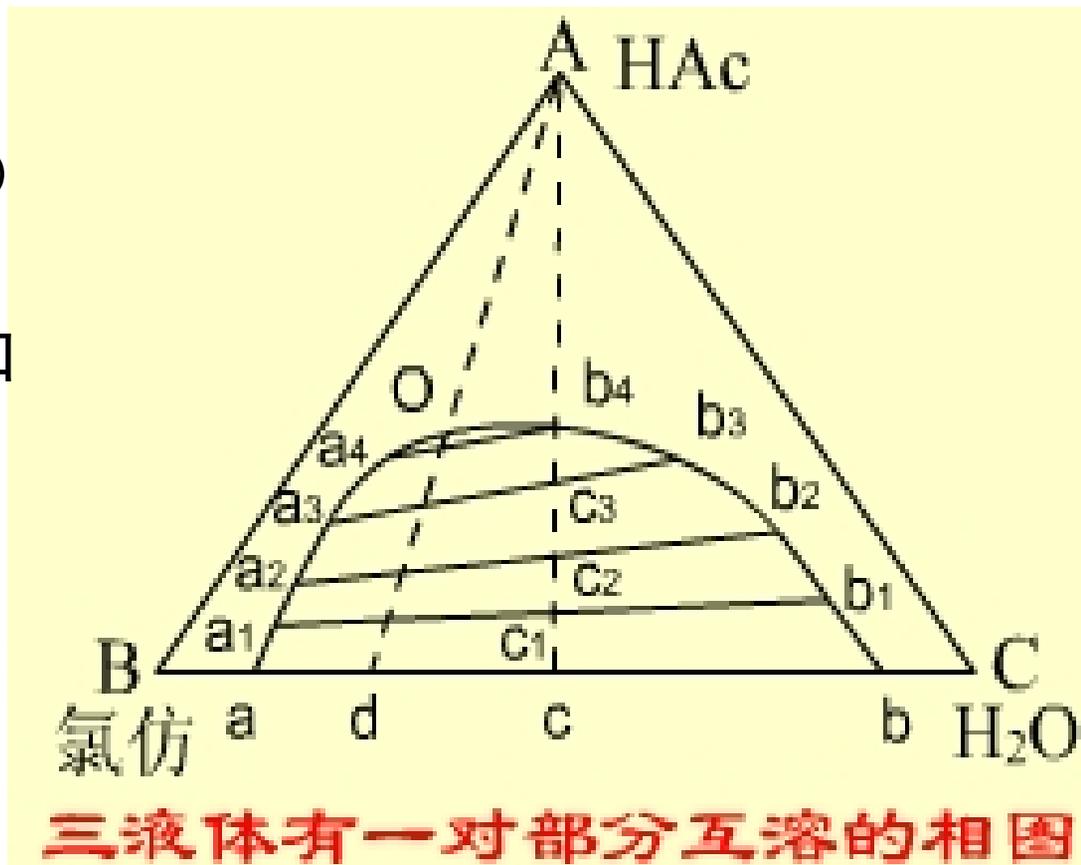


若在 b 中加入A组分，系统点向顶点A移动。

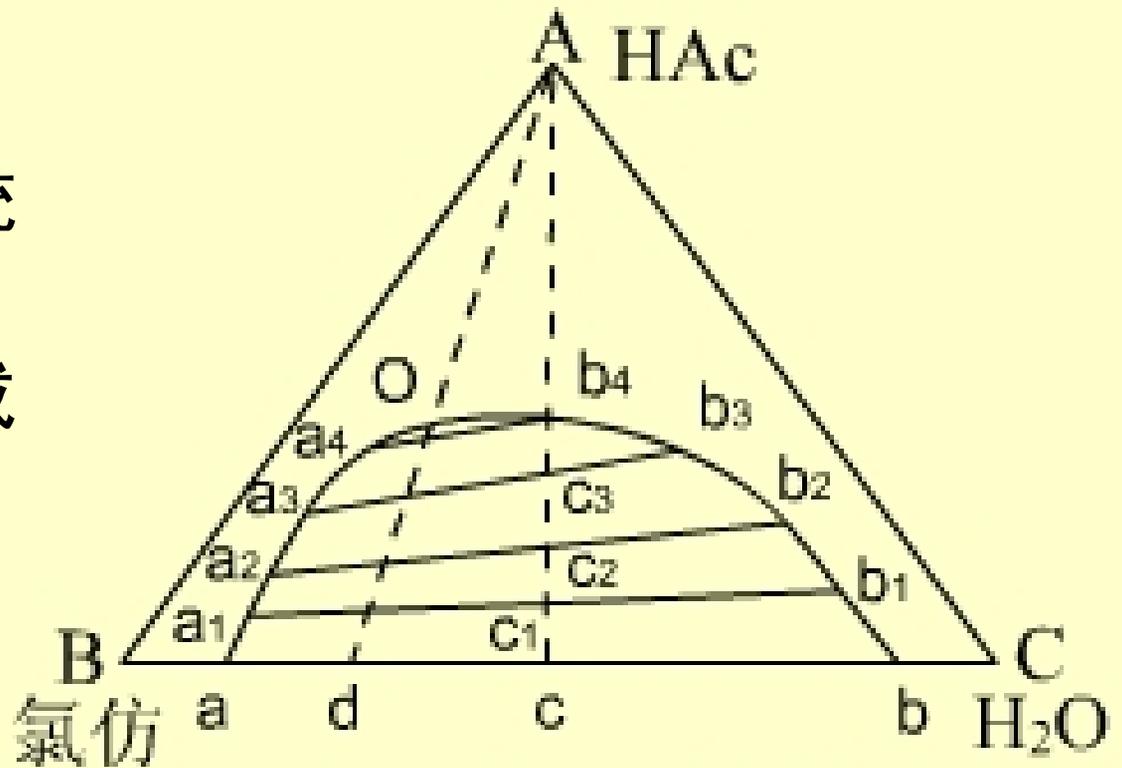
## 6.12.2 三组分系统一对液体部分互溶的恒温液—液相图

醋酸（A）和氯仿（B）以及醋酸和水（C）都能无限混溶，但氯仿和水只能部分互溶。

在它们组成的三组分系统相图上出现一个帽形区，在 $a$ 和 $b$ 之间，溶液分为两层，一层是在醋酸存在下，水在氯仿中的饱和液，如一系列 $a$ 点所示；另一层是氯仿在水中的饱和液，如一系列 $b$ 点所示。这对溶液称为共轭溶液。



在系统点为 $c$ 的系统中加醋酸，系统点向 $A$ 移动，到达 $c_1$ 时，对应的两相组成为 $a_1$ 和 $b_1$ 。由于醋酸在两层中含量不等，所以连结线 $a_1b_1$ 不一定与底边平行。



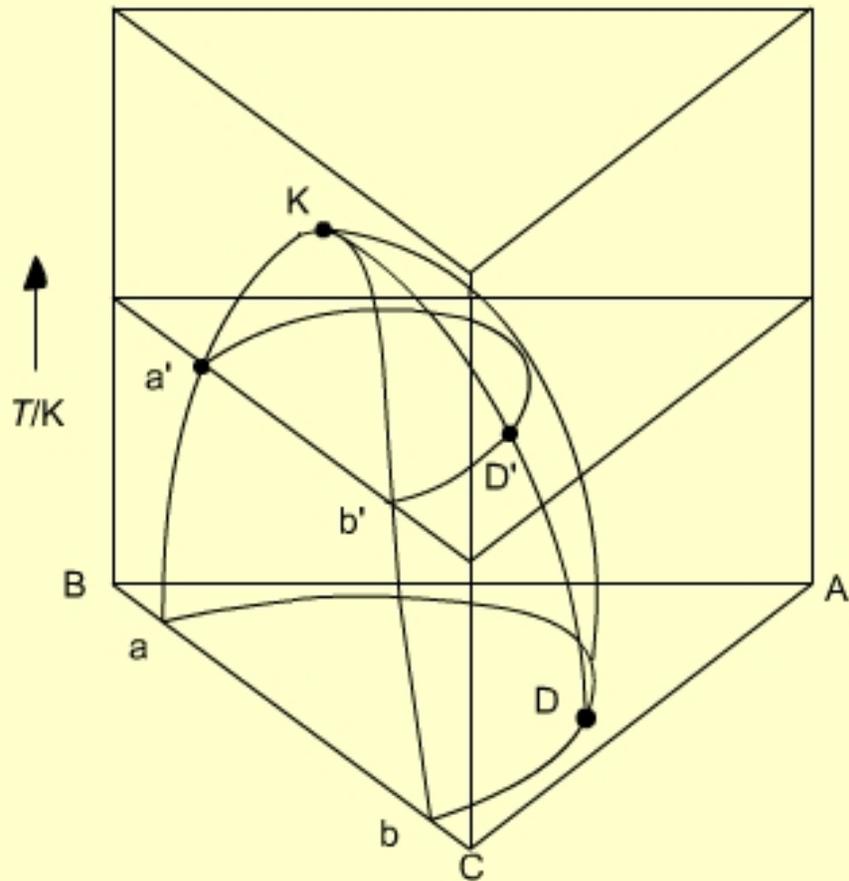
三液体有一对部分互溶的相图

继续加醋酸，使 $B$ ， $C$ 两组分互溶度增加，连结线缩短，最后缩为一点， $O$ 点称为**等温会溶点** (*isothermal consolute point*)，这时两层溶液界面消失，成单相。

### 6.12.3 温度对相平衡影响的表示法

将三液体中有一对部分互溶的系统画成正三棱柱形立体图，纵坐标为温度，每个水平截面为正三角形组成图。

温度不断升高，互溶程度加大，两液相共存的帽形区逐渐缩小，最后到达K点，成均一单相。将所有等温下的双结线连成一个曲面，在这曲面之内是两相区。



三液体有一对部分互溶的温度-组成图