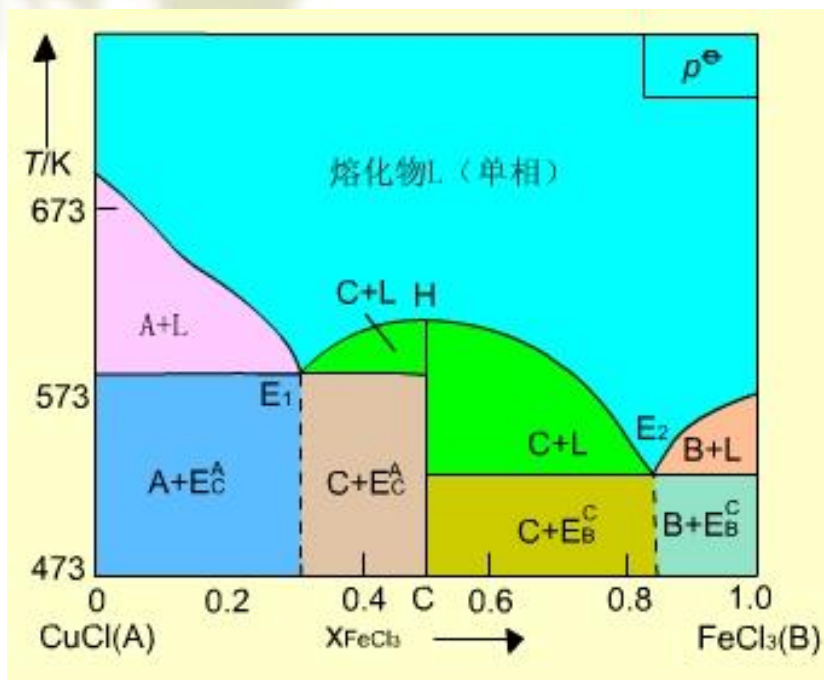
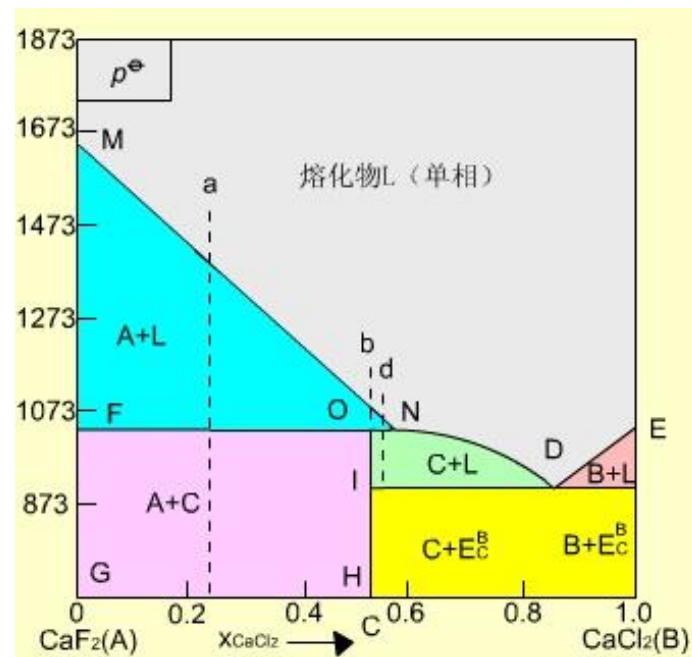


第五章 相平衡



形成稳定化合物的相图



形成不稳定化合物的相图

《相平衡》研究什么？

什么是“相平衡”

一个系统中由两个或两个以上的相组成的平衡，称为相平衡。例如：



“相平衡”研究什么？

通过“相律”研究相平衡系统中描述系统的（强度）变数之间的关系。

通过“相图”研究多相体系的状态如何随温度、压力和组成等变量的变化而发生的变化—学会“看图说话”

研究相平衡的意义

- 1. 在冶金工业上**
利用相图监测冶炼过程
研究金属组成、结构和性能之间的关系
- 2. 在无机化工方面**
利用相平衡原理，用溶解、重结晶等方法
将天然盐类混合物进行分离、提纯等
- 3. 在有机化工和石油化工方面**
用蒸馏、精馏和萃取等方法进行提取和
纯化，提高产品价值等。
- 4. 在地质学中**
研究天然或人工合成的熔盐系统，了解组
成与结构之间的关系

主要内容

5.1 多相体系平衡的一般条件

5.2 几个重要概念

5.3 相律及相律推导

5.4 单组分体系的相图

5.5 二组分体系的相图及其应用

5.6 三组分体系的相图及其应用

5.1 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。对具有 F 个相体系的热力学平衡，实际上包含了如下四个平衡条件：

(1)热平衡：设体系有 $\alpha\beta\dots F$ 个相，达到平衡时，各相具有相同温度

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^F$$

(2)压力平衡：达到平衡时各相的压力相等

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots = P^F$$

5.1 多相体系平衡的一般条件

** (3) 相平衡：任一物质 B 在各相中的化学势相等，相变达到平衡



多相系统平衡的条件 —— 对于多相平衡体系，无论有多少种物质和多少相所构成，平衡时系统有共同的温度、压力，并且任一种物质在含有该物质的各个相中的化学势都相等。

5.2 几个重要概念

相与相数

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 ϕ 表示。

气体，不论有多少种气体混合，只有一个气相。

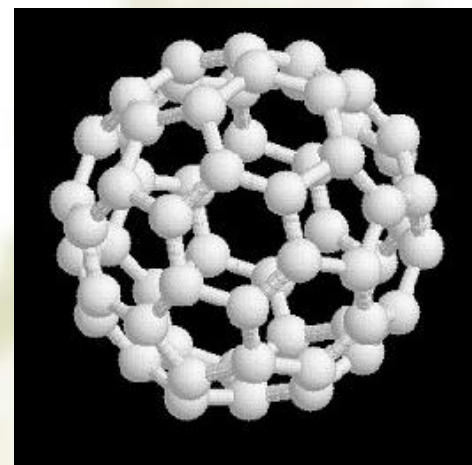
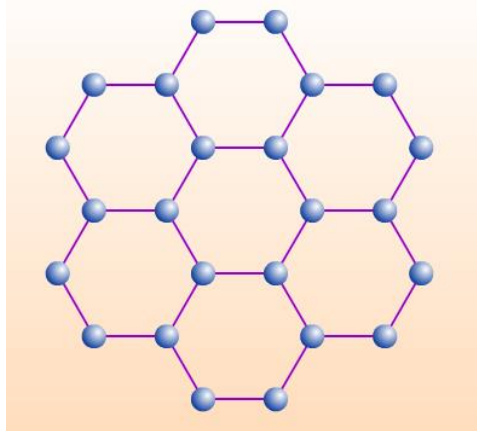
液体，按其互溶程度可以组成一相、两相或三相共存。

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）。

5.2 几个重要概念

相与相数

同一个单质，如果固体有不同的晶体结构，就有不同的相，如碳就有很多种，例如：



5.2 几个重要概念

相图 (phase diagram)

表达多相系统的状态如何随温度、压力、组成等强度性质变化而变化，并用图形来表示这种状态的变化，这类图形称为相图。

相图的形状决定于变量的数目

双变量系统

平面图

三变量系统

立体图

根据需要还有三角形相图和直角相图等。

5.2 几个重要概念

物种数与独立组分数（难点）

系统中所含化学物质的数目称为**物种数**，以 S 表示

确定平衡系统中所有各相组成所需要的最小数目的独立物种数，称为**独立组分数**。以 C 表示。

定义：

$$C = S - R - R'$$

独立组分数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' 。

关于独立组分数

例： $\text{PCl}_5(\text{g})$ 、 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 可以形成单相体系，请问下列不同情况下体系的物种数和独立组分数为多少？

(1) 任意投放 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 、 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$

3, 2

因为三者之间存在1个化学平衡。



(2) 由纯的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 开始分解为 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$

3, 1

因为三者之间存在1个化学平衡,1个浓度限制条件。

关于独立组分数

例：水煤气发生炉共有**C(s)**、**H₂O(g)**、**CO(g)**、**CO₂(g)**、**H₂(g)**五种物质，其间能发生化学反应：



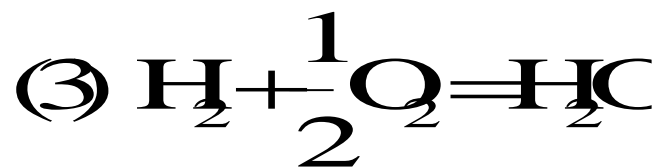
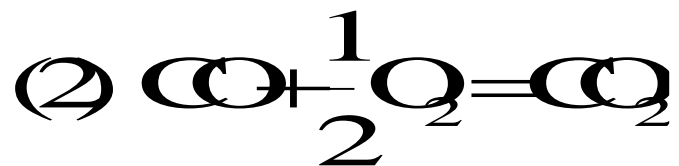
求平衡体系中的独立组分数？

$$S=5, R=2 \quad K=3$$

§ 5.2 几个重要概念

对于化学平衡条件，必须是独立的

例如系统中有如下反应：



这三个反应中只有两个是独立的，所以 $R=2$

§ 5.2 几个重要概念

又如，在真空容器中发生如下反应：



因为有一个独立的化学反应，所以 $R=1$

因为两种气体的量保持一定的比例



所以



§ 5.2 几个重要概念

对于浓度限制条件 R' ，必须是在同一相中几个物质浓度之间存在的关系，能有一个方程把它们的组成联系起来。例如：每相 $\sum x_B = 1$ ，故某一组分浓度可由其他组分求取。



$$G \rightleftharpoons S \rightleftharpoons R \rightleftharpoons A \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 1 \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons 2$$

因为  不在同一相中

关于独立组分数

1. 在组分数的计算式 $C = S - R - R'$ 中， R 是指独立存在的化学平衡数，若其中一个反应可由其它反应组合得到，则不是独立的。
2. $C = S - R - R'$ 中的浓度限制条件 R' ，必须是同一相当中的几种物质之间才有浓度限制条件；
3. 考虑方式不同，物种数不同，但独立组分数是一样的。

5.2 几个重要概念

描述相平衡系统, 应该用强度性质.

自由度与自由度数目 (难点)

确定平衡体系的状态所必须的独立强度变量性质, 称为体系的自由度, 用字母 f 表示. 这些强度变量通常是压力、温度和浓度等。

自由度数目: 指定状态下的自由度数目, 称为自由度数.

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**, 用 f^* 表示。

例如: 指定了压力,

$$f^* = f - 1$$

指定了压力和温度,

$$f^{**} = f - 2$$

关于自由度

系统自由度是指系统独立可变因素, 例如, 浓度、温度、压力等强度性质, 这些因素的数值可以在一定的范围内变动, 而不引起体系相的数目改变。

或者说, 需指定这些因素, 系统的相态才能固定。

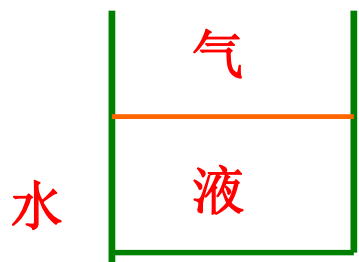
在一个多相平衡系统中, 相数、独立组分数、自由度与温度及压力之间存在一定的相互关系, 此关系即为相律。

相律是所有相平衡系统共同遵守的普遍规律。

关于自由度



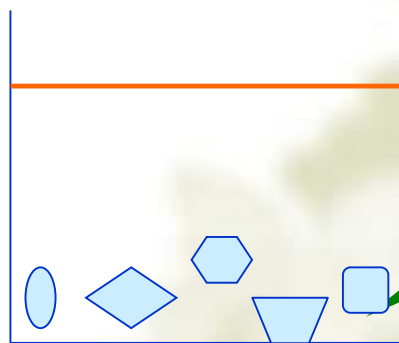
在不产生新相条件下, 自由度为多少?2



100°C, 101325 kPa. 在保持两相平衡条件下, 能否任意改变温度和压力?1



自由度
数?3



饱和食盐水与固体盐的两相体系

5.3 相律及相律推导

一个具有 S 种组分的多相平衡系统，假定每个相中化学物种都存在，且没有化学平衡限制条件和浓度限制条件，设各组分分布在 Φ 个相中，由于每相 $\sum x_B = 1$ ，故某一组分浓度可由其他组分求取，因此，**每个相有 $(S-1)$ 个浓度变量以及温度、压力描述状态**，即

$$(S-1) + 2 = S+1$$

式中的**2**是指**温度**和**压力**。

总变量数中有没有变量之间的约束条件？

对于 Φ 个相，应有 **$\Phi(S-1) + 2$** 个强度性质，这是描述系统状态的总变量数。

5.3 相律及相律推导

根据相平衡的条件，达到相平衡时，任一物质B在各相中的化学势相等。因此，通过化学势相等的关系，可以通过一相中物质的浓度求另一相中此物质的浓度。因此，一种物质在 Φ 个相的浓度变量关系式为

$$(\Phi - 1)$$

系统每个相中每种化学物种都存在，则根据化学势相等的条件，可建立浓度变量方程式

$$S (\Phi - 1)$$

$$\begin{aligned} f &= \text{描述平衡系统的总变量} - \text{变量之间的制约条件} \\ &= \{ \Phi (S-1) + 2 \} - \{ S (\Phi - 1) \} \end{aligned}$$

5.3 相律及相律推导

$$f = \{\Phi (S-1) + 2\} - \{S (\Phi - 1)\}$$

$$f = S - \Phi + 2$$

若体系存在化学平衡条件和浓度限制条件，则体系的独立物种数为：

$$C = S - R - R'$$

相律 $f = (S - R - R') - \Phi + 2$
 $= C - \Phi + 2$

§ 5.3 相律

对于凝聚系统，压力影响不大，只有温度影响平衡，则相律可表示为

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

若除温度、压力外，还要考虑其他因素（如磁场、电场、重力场等）的影响，则相律可表示为

$$f + \Phi = C - r$$

相律 $f = (S - R - R') - \Phi + 2$
 $= C - \Phi + 2$

相律的应用:

- ①在已知独立组分数 C 的情况下, 根据已有的相数 Φ , 可以计算体系的自由度 f , 即可知改变多少条件可以不影响当前的平衡状态。
- ②在多组分系统中, 可判断最多可有多少个相同时共存 (令自由度 $f = 0$, 相数 Φ 有极大值)。

关于相律：

相律适用于已达平衡的多相敞开体系。

它只能确定平衡体系中可以独立改变的强度性质的数目，而不能具体指出是哪些强度性质，也不能指出这些强度性质之间的函数关系。

相律反映所有相平衡系统共同遵守的普遍规律。

相律的计算与应用: $f = C - \Phi + 2$

例: 硫酸与水组成的化合物有三种, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$; 试说明:

1. 在一个**标准压力**下, 能与硫酸水溶液平衡共存的**固体硫酸水合盐最多**可以有几种?

$$f^* = C - \Phi + 1 = 2 - \Phi + 1 = 0; \quad \Phi = 3; \quad 2\text{种}。$$

2. 在一个标准压力下, 能与**硫酸水溶液及冰**平衡共存的硫酸水合盐最多可以有几种? 1种。

3. 在298K, 与水蒸汽平衡共存的水合盐最多可以有几种? 2种。

(根据相律, 判断共存盐的存在)

5.4 单组分系统的相图

1. 相律在单组分系统中的应用
2. 单组分系统的两相平衡—**Clapeyron 方程**
3. **Clausius- Clapeyron 方程**
4. 水的相图
5. 二氧化碳的相图

5.4 单组分 ($C=1$) 体系的相图

用相律分析: $f = C - \Phi + 2$; 因为 $C=1$, $f = 3 - \Phi$
所以, 单组分体系

最多 $\Phi = 3$ (三相平衡共存), $f = 0$
(无变量系统);

当 $\Phi = 2$ (两相平衡共存), $f = 1$
(单变量系统)

当 $\Phi = 1$ (单相), $f = 2$,
(两个变量, T - P)

双变量系统的相图可用 T - p 平面图表示。

单组分系统的两相平衡——Clapeyron方程

在一定温度和压力下，任何纯物质达到两相平衡时，两相Gibbs自由能相等

$$G_1 = G_2$$

若温度改变 dT ，则压力改变 dp ，达新的平衡时

$$dG_1 = dG_2$$

根据热力学基本公式，有

~~$$dG_1 = dG_2$$~~

$$\frac{\phi}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

单组分系统的两相平衡——Clapeyron方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

这就是Clapeyron方程，可应用于任何纯物质的两相平衡系统，表达了单组份系统两相平衡时，压力随温度的变化率受焓变和体积变化的影响。

设有1 mol物质，则气-液、固-液和气-固平衡的Clapeyron方程分别为

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

法国工程师**Clapeyron**（1799-1864）揭示了蒸气压随温度的变化率与相变焓和相变体积的关系。

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

Clausius-Clapeyron方程

对于气-液两相平衡，并假设气体为理想气体，将液体体积忽略不计，则

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{TV(\text{g})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T(nRT/p)}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

同理，对气-固两相平衡：

$$d \ln P/dT = \Delta_{\text{sub}} H_m / RT^2$$

这就是Clausius-Clapeyron 方程， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 是摩尔气化焓

假定 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 的值与温度无关，积分得：

Clausius-Clapeyron方程

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**注意该式推导时包含了三个近似条件。

利用Clausius -Clapeyron 方程的积分式，可从两个温度下的蒸汽压，求摩尔蒸发焓变。

或从一个温度下的蒸汽压和摩尔蒸发焓，求另一温度下的蒸汽压。

Clausius-Clapeyron方程

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

上式不定积分，得

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C$$

$$\lg p = \frac{A}{T} + C$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = 2634$$

Clausius-Clapeyron方程

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

将 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 写成温度的函数

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = A + BT + CT^2 + DT^3$$

代入上式积分，得

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + D$$

了解

式中A, B, C, D均为常数，适用的温度范围较宽，但使用麻烦。

Clausius-Clapeyron方程

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + C T + D$$

有表可查

有一个半经验公式，称为Antoine公式

$$\lg p = \frac{A}{(t+C)} + B$$

了解

式中 A ， B ， C 均为常数， t 为摄氏度。此式适用的温度范围较宽。

Clausius-Clapeyron方程

Trouton (楚顿) 规则

了解

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T_{\text{b}}} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可以用来粗略地计算摩尔蒸发焓

适用于分子不缔合的液体。对极性大的液体和沸点在150 K以下的液体不适用。

外压与蒸气压的关系——

(了解) 不活泼气体对液体蒸气压的影响

外压与蒸气压的关系



因为

$$G_l = G_g \quad dG_l = dG_g$$

已知在等温下

$$dG = V dp_g$$

代入上式得

$$V_l dp_e = V_g dp_g \quad \text{或}$$

$$\frac{dp_g}{dp_e} = \frac{V_l}{V_g}$$

$$\frac{dp_g}{dp_e} = \frac{V_l}{V_g}$$

把气体看作为1 mol 理想气体，

$$V_m(\text{g}) = \frac{RT}{p_g} \quad d \ln p_g = \frac{V_m(\text{g})}{RT} dp_e$$

设液体体积不受压力影响，积分得

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

外压增加，液体蒸气压也增加。但一般情况下影响不大。

水的相图（重点）

读图规则：

一看坐标

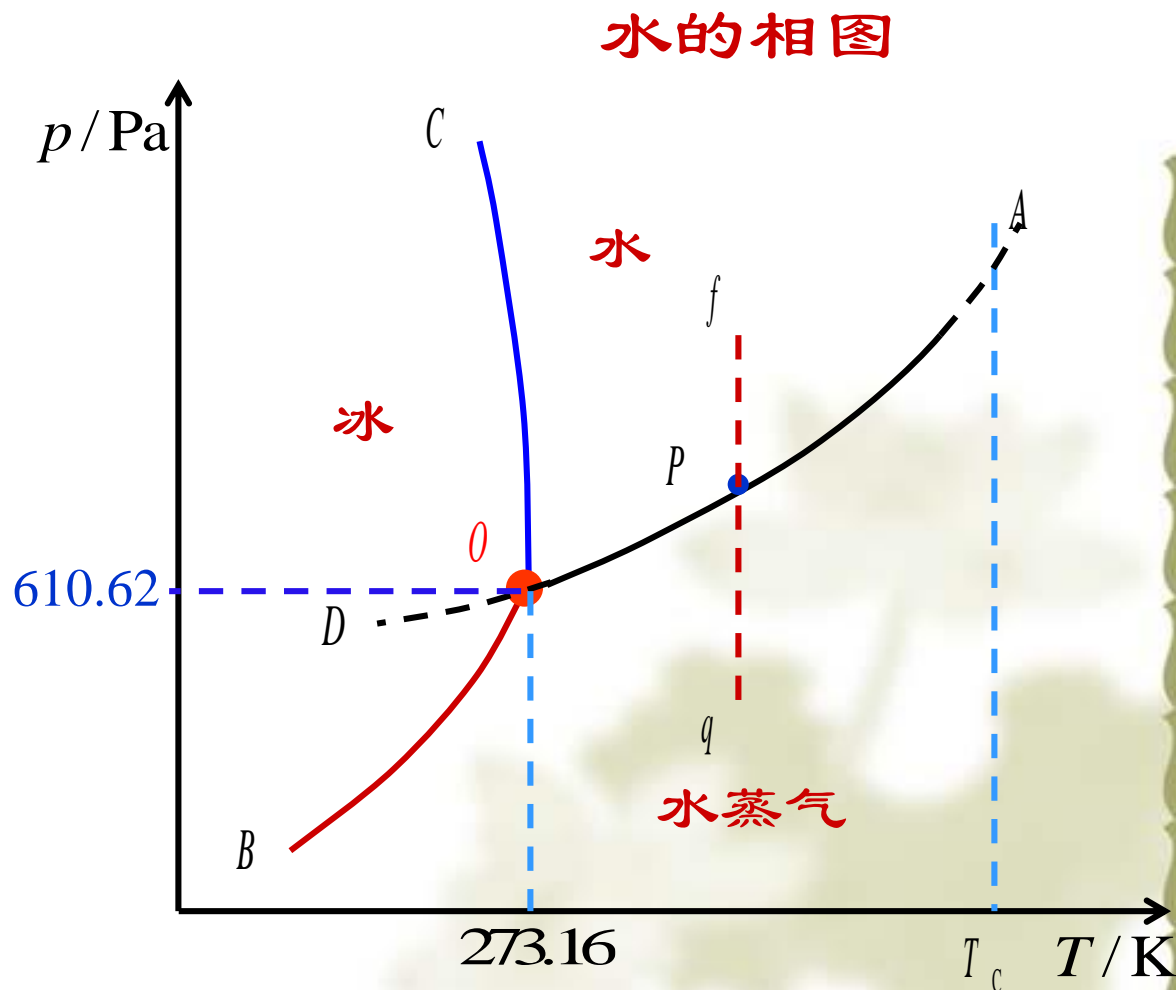
二看相区

三看两相平衡线

最后看特殊点

读图能力：

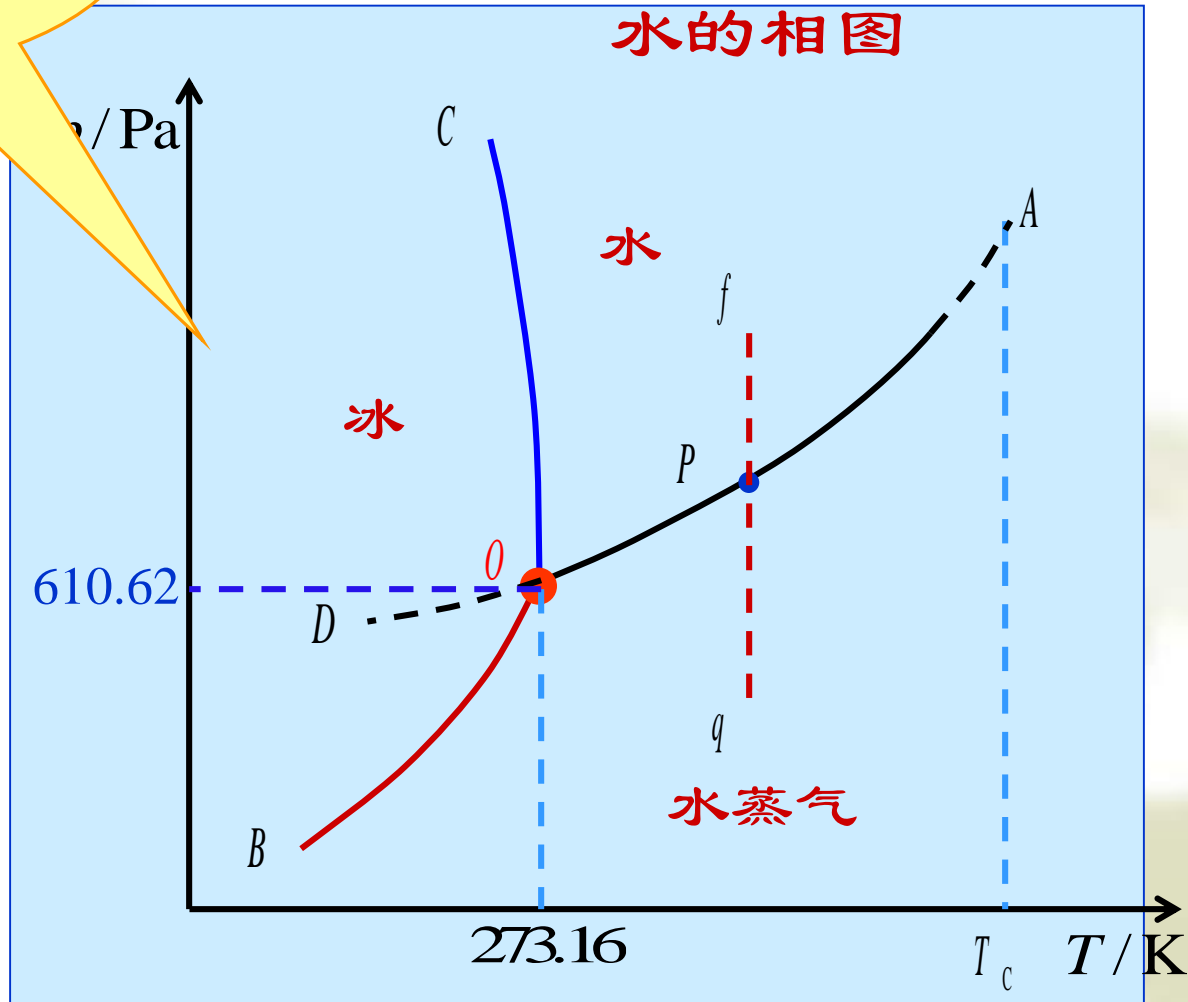
结合相律，分析
各区、线、点的
相态、自由度



水的相图

(一) 相图中面的分析?

$$f = C - \Phi + 2$$
$$= 1 - 1 + 2$$
$$= 2$$



(二) 相图中线的分析?

$$f = C - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

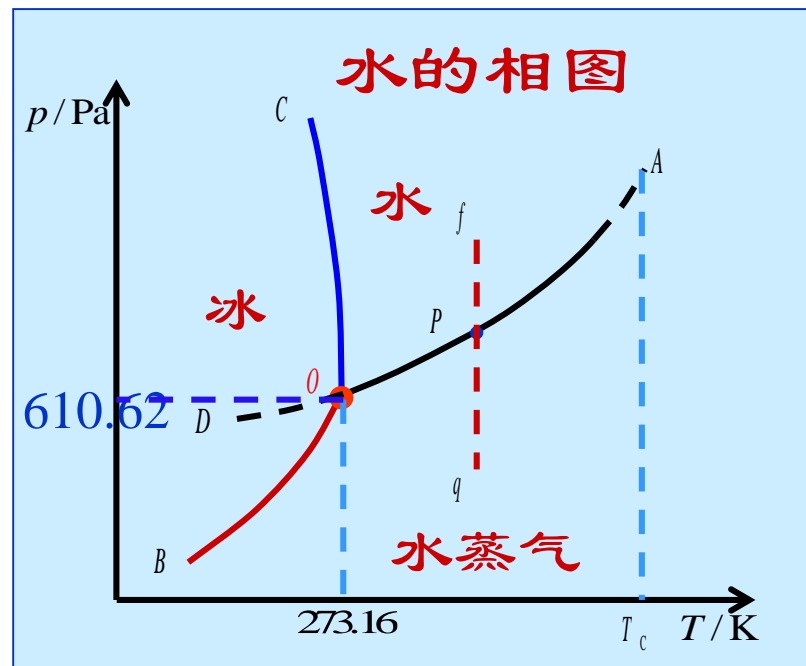
OA 是气-液两相平衡线, 即水的蒸气压曲线。

它不能任意延长, 终止于临界点 A , 这时

$$T = 647\text{K} \quad p = 22.06 \text{ MPa}$$

临界点时, 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。



OA 线的斜率可由克拉伯龙方程求出:

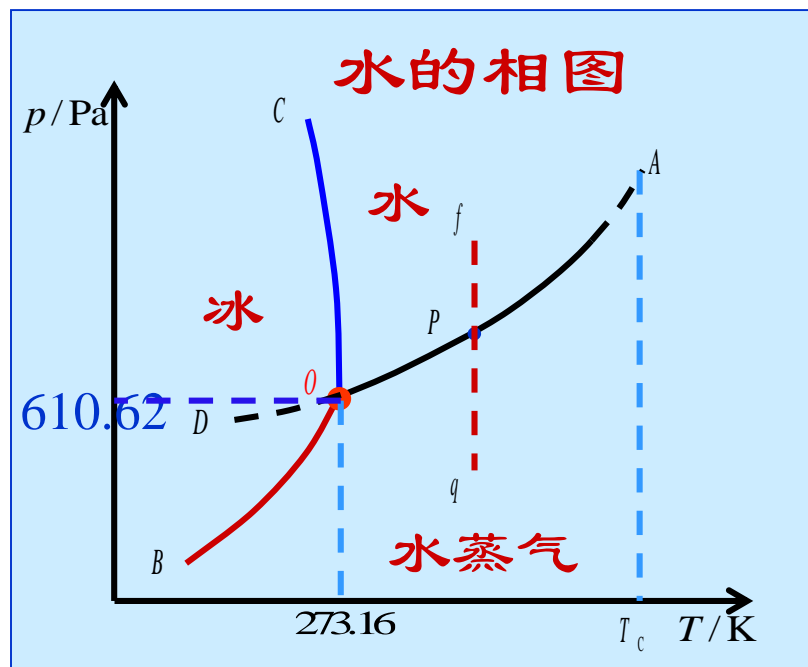
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} V_m}$$

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

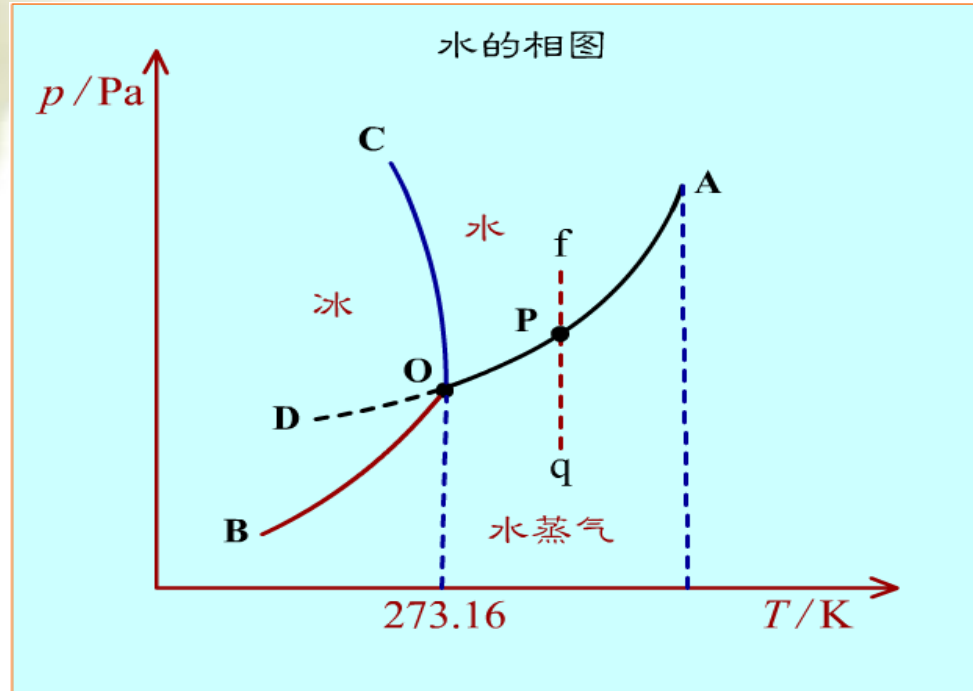


当C点延至压力大于 $2 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时
相图变得复杂，有不同结构的冰生成。

同样，OB、OC线的斜率也可由克拉伯龙方程求出：

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

水的相图

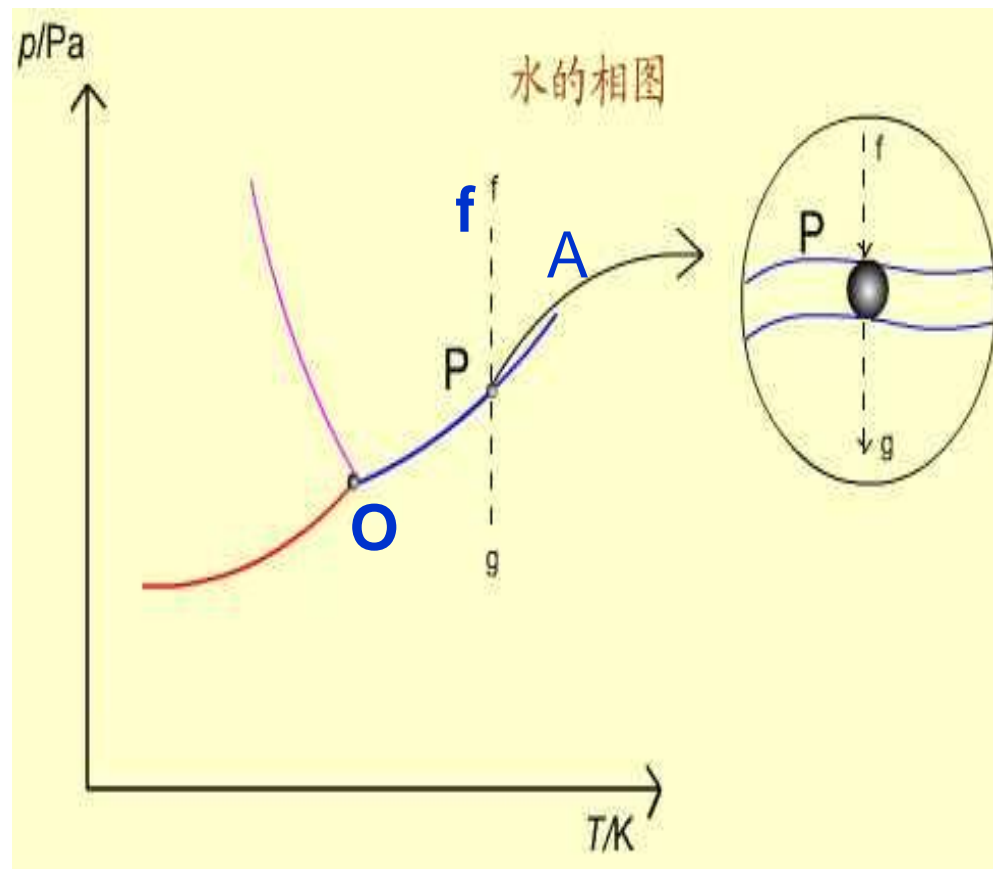


OD 是AO的延长线，是过冷水和水蒸气的介稳平衡线。因为在相同温度下，过冷水的蒸气压大于冰的蒸气压，所以OD线在OB线之上。过冷水处于不稳定状态，一旦有凝聚中心出现，就立即全部变成冰。

水的相图

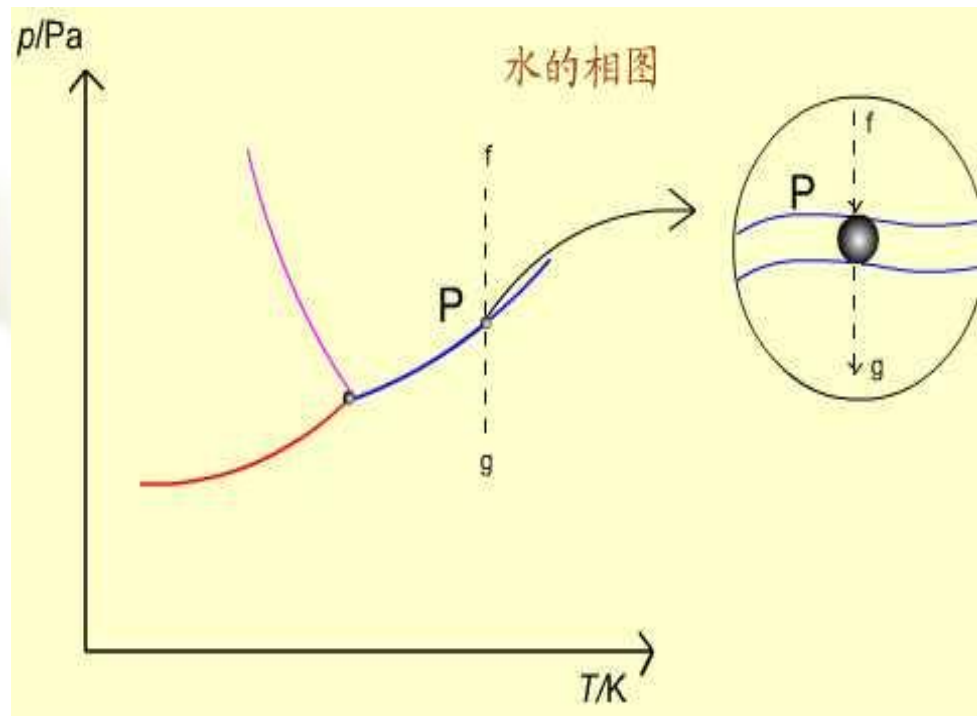
两相平衡线上的相变过程

在两相平衡线上的任何一点都可能**有三种情况**。
如OA线上的P点：



(1) 处于f点**(相点)**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。可以用升压或降温的办法保持液相不变。

水的相图



(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， $f = 2$

水的相图

(三) 相图中点的分析?

0点 是三相点

气-液-固三相共存

$$\Phi = 3, \quad f = 0$$

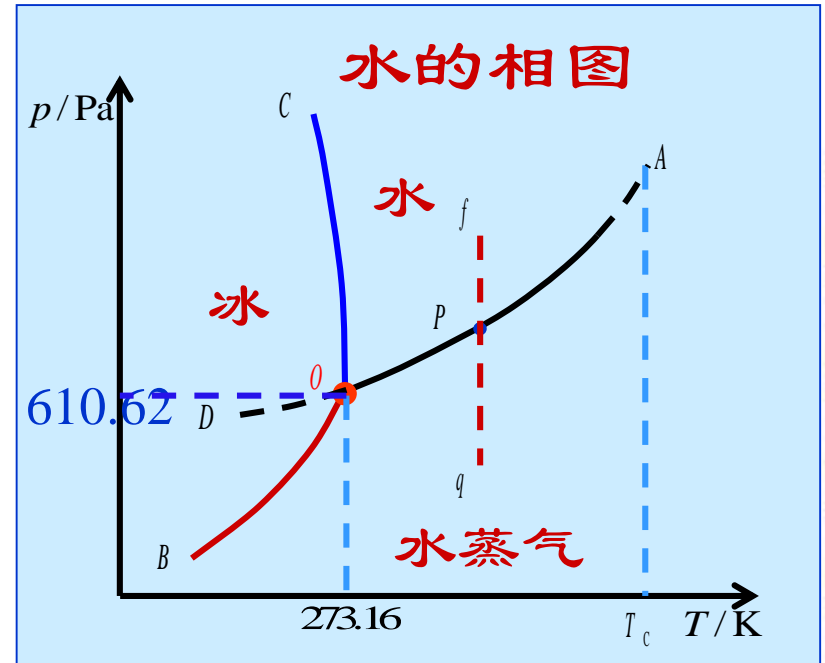
三相点的温度和压力皆由系统自定

H₂O的三相点温度

273.16 K

H₂O的三相点压力

610.62 Pa



水的相图

三相点与冰点的区别

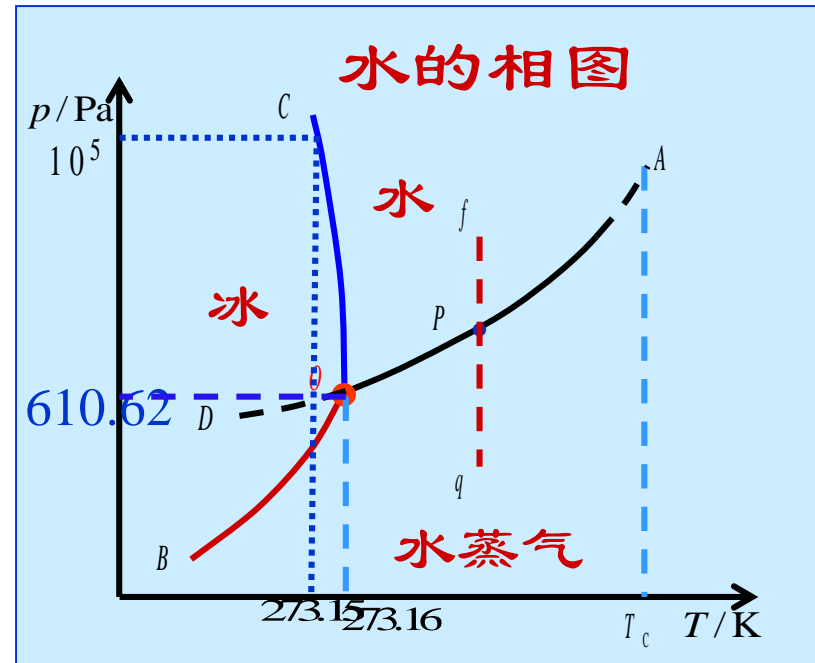
冰点是在大气压力下，
水、冰、气三相共存

当大气压力为 10^5 Pa

冰点温度为 273.15 K

改变外压，冰点也随之改变。

水的凝固点随压力升高而下降这是水的特殊性。



水的相图

冰点温度比三相点温度低 **0.01 K**

这是由两种因素造成的

(1) 因外压增加

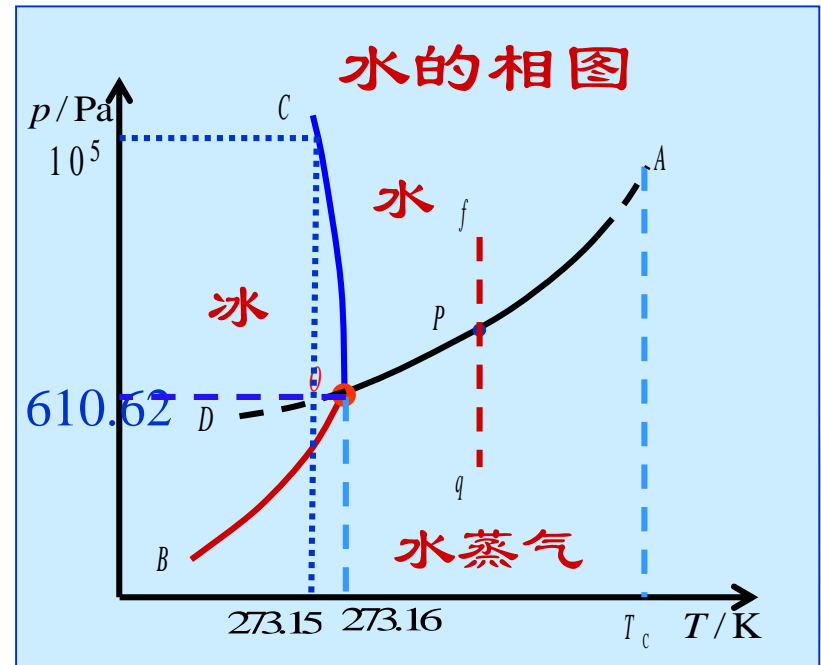
使凝固点下降

007BE

(2) 因水中溶有空气

使凝固点下降

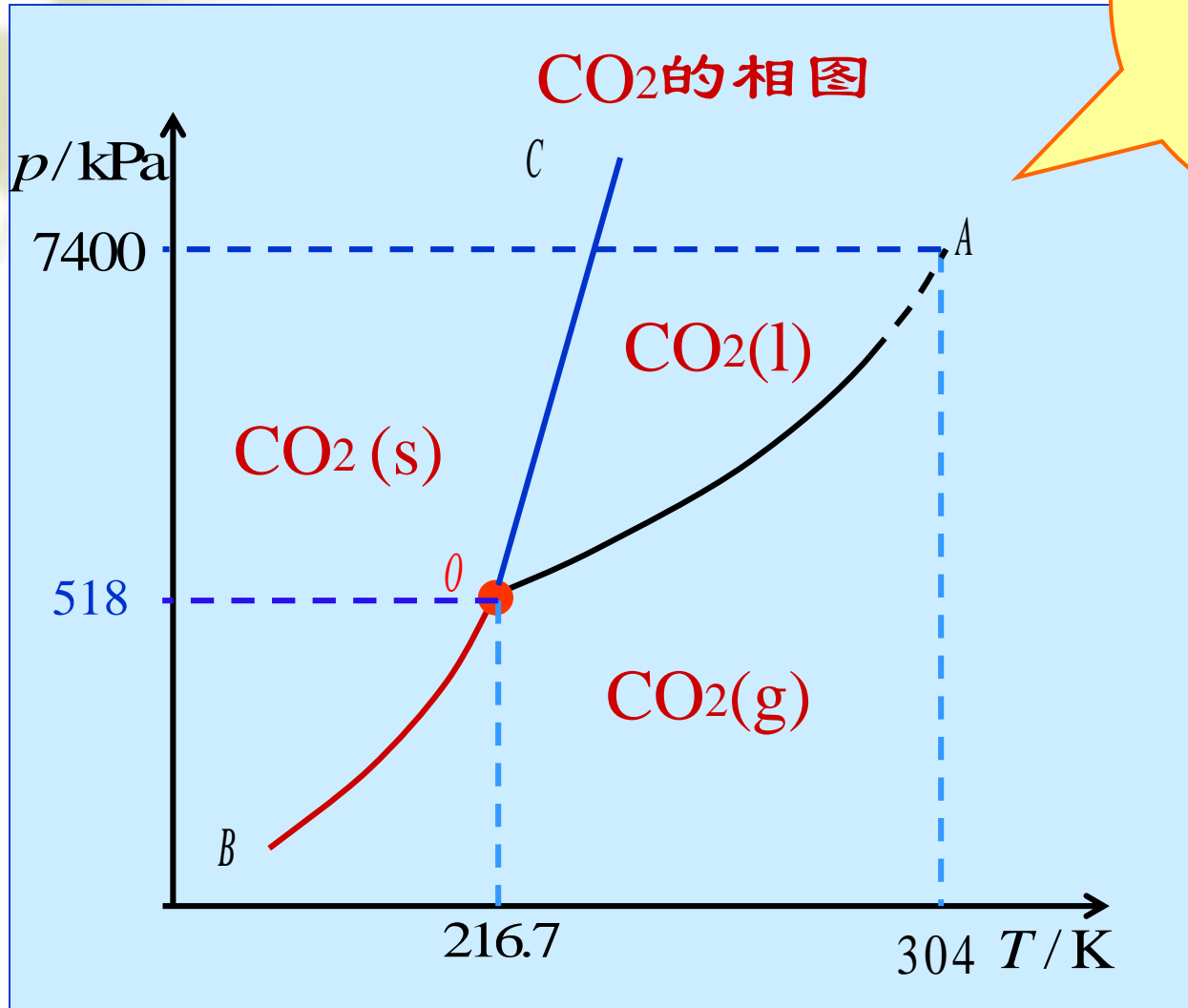
0024E



小结

- ❖ 水的相图作为单组份相图的代表，对图中区（面）、线、点所代表的相态、自由度；三条线的斜率走向；三相点、冰点的意义、区别等等一定要会分析，要掌握。

二氧化碳的相图



如何分析二氧化碳相图?

二氧化碳的相图

三个单相区

三条两相平衡线

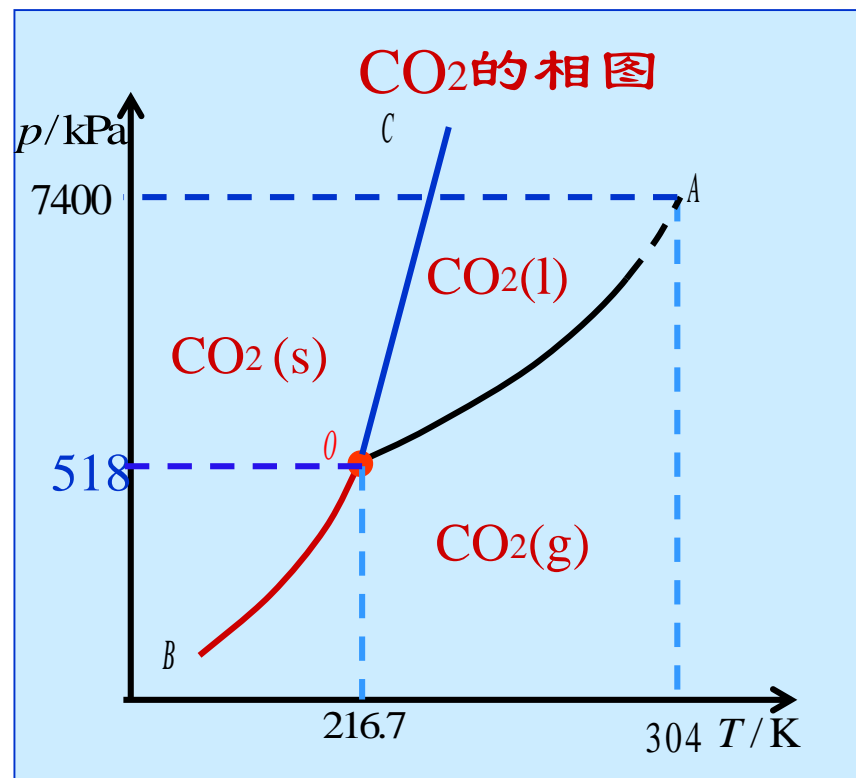
OA 是气-液两相平衡线，终止于临界点 *A*

$$T_c = 304\text{K}$$

$$p_c = 7400\text{kPa}$$

OC 是液-固两相平衡线

OB 是气-固两相平衡线



二氧化碳的相图

0点 是三相点

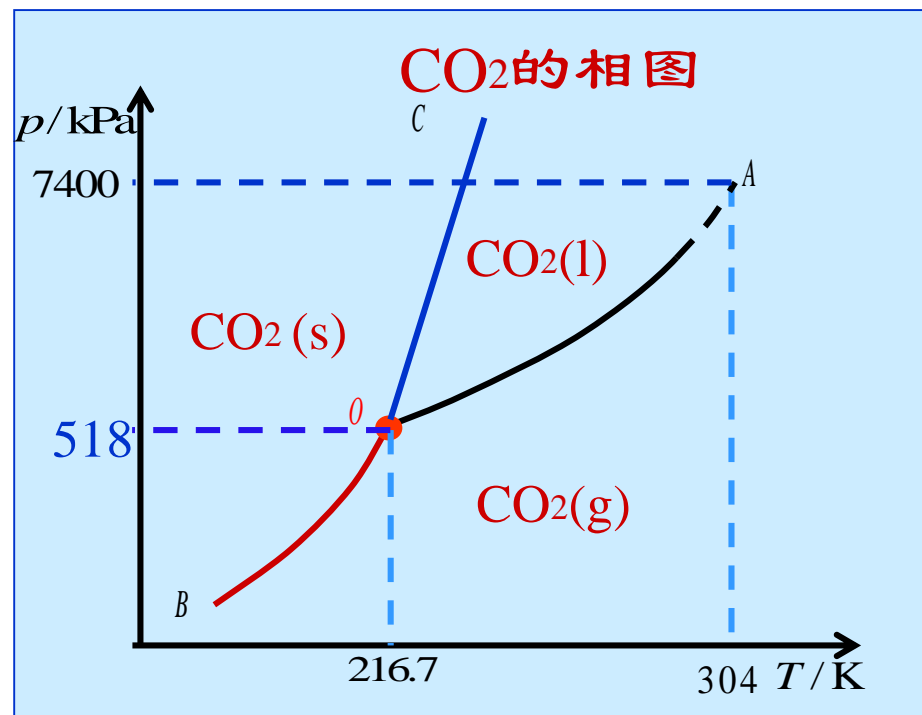
三相点的温度和压力皆由系统自定

CO₂的三相点温度

216.7 K

CO₂ 的三相点压力

518 kPa



由于CO₂的三相点温度低于常温, 而压力远高于大气压力, 所以平时看不到其液态, 只看到其固态和气态, 故称之为干冰。

二氧化碳的相图

A点是临界点

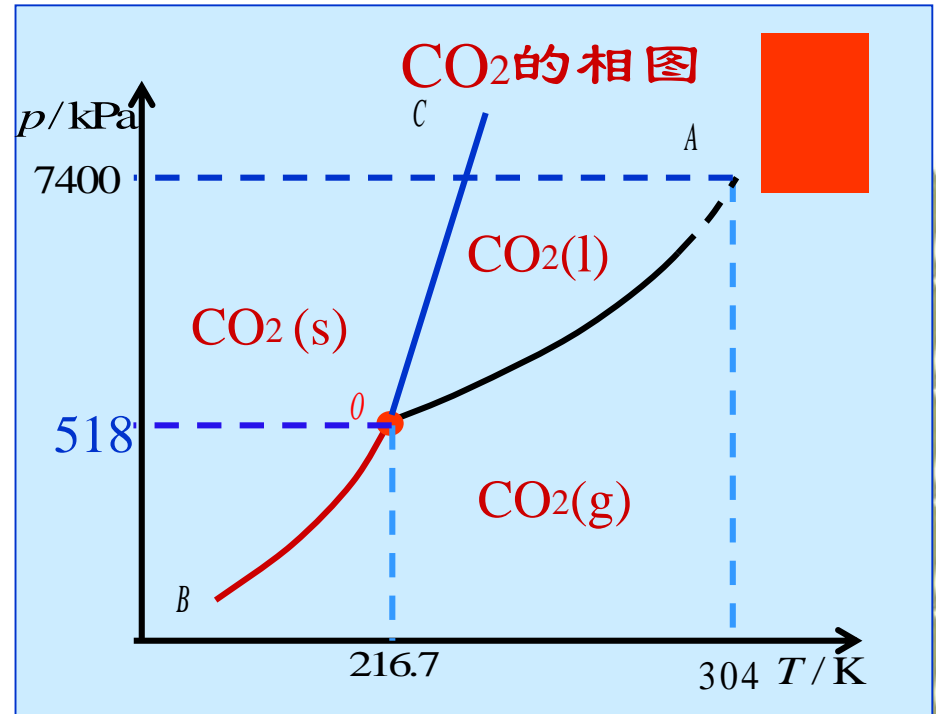
$$T_c = 31.1^\circ\text{C} \quad p_c = 7.38 \text{ MPa}$$

在临界点之上的物态
称为超临界流体

它既不是液体, 但具有液体的密度, 有很强的溶解力

它也不是气体, 但具有气体的扩散速度, 黏度小

所以超临界二氧化碳流体可用于药物萃取分离, 纳米材料的干燥等等。

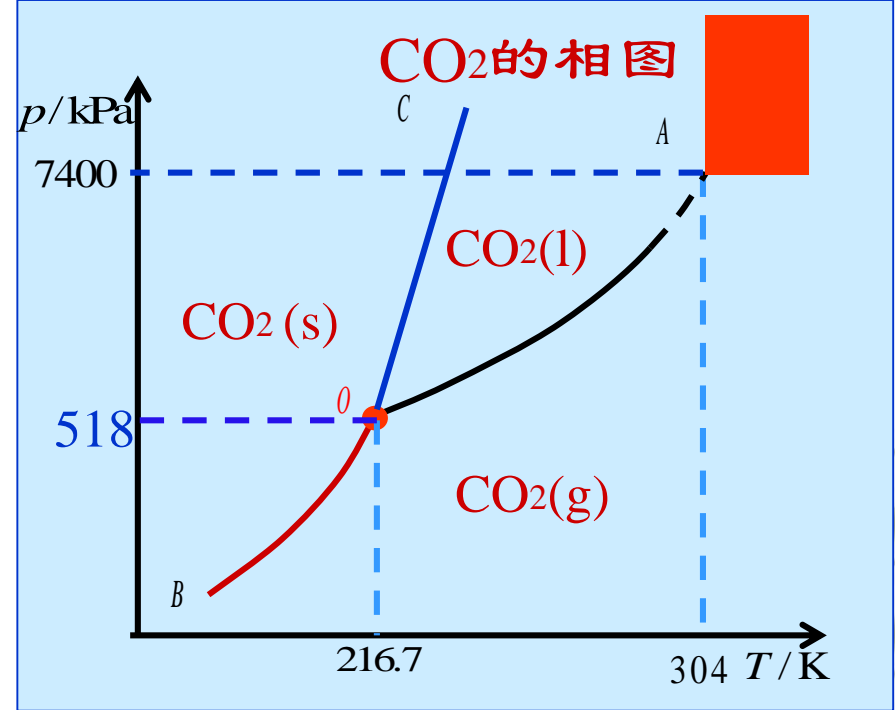


二氧化碳的相图

二氧化碳超临界流体的萃取

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，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



二氧化碳的相图

二氧化碳超临界流体的主要用途

1. 从植物及其种子中萃取油脂等有用成分，产量比压榨法高出5%以上，比用有机溶剂萃取的分离简便，不影响所得油脂的口味，无有机溶剂残留。
2. 从海洋鱼类的鱼油和海豹油中提取20个碳的五烯酸（EPA）和22个碳的六烯酸（DHA），用于治疗心血管病。
3. 代替喷漆和涂料中的有机溶剂，使喷雾均匀，干燥快，且阻燃，减少原来有机溶剂用量的80%。

二氧化碳的相图

二氧化碳超临界流体的主要用途

4. 代替发泡剂做泡沫塑料，减少二氟二氯甲烷和二氟一氯甲烷等氟氯烃的排放，保护臭氧层。
5. 代替清洗剂用于精密仪器和衣服的干洗，减少合成洗涤剂的用量，减少作为干洗剂的全氯乙烯的使用和排放。
6. 超临界二氧化碳流体是惰性的，用于作为反应介质，可提高反应速率，延长催化剂寿命等。

压强, GPa

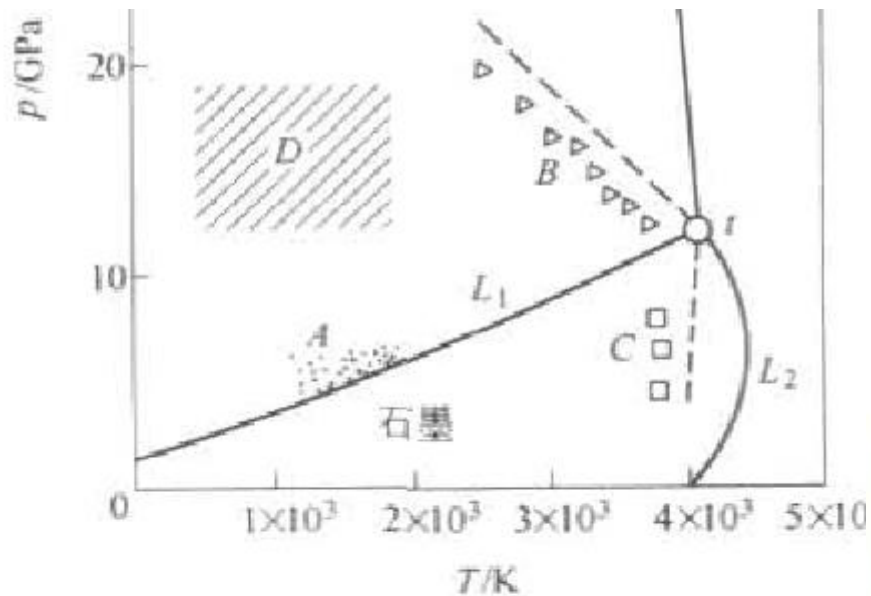
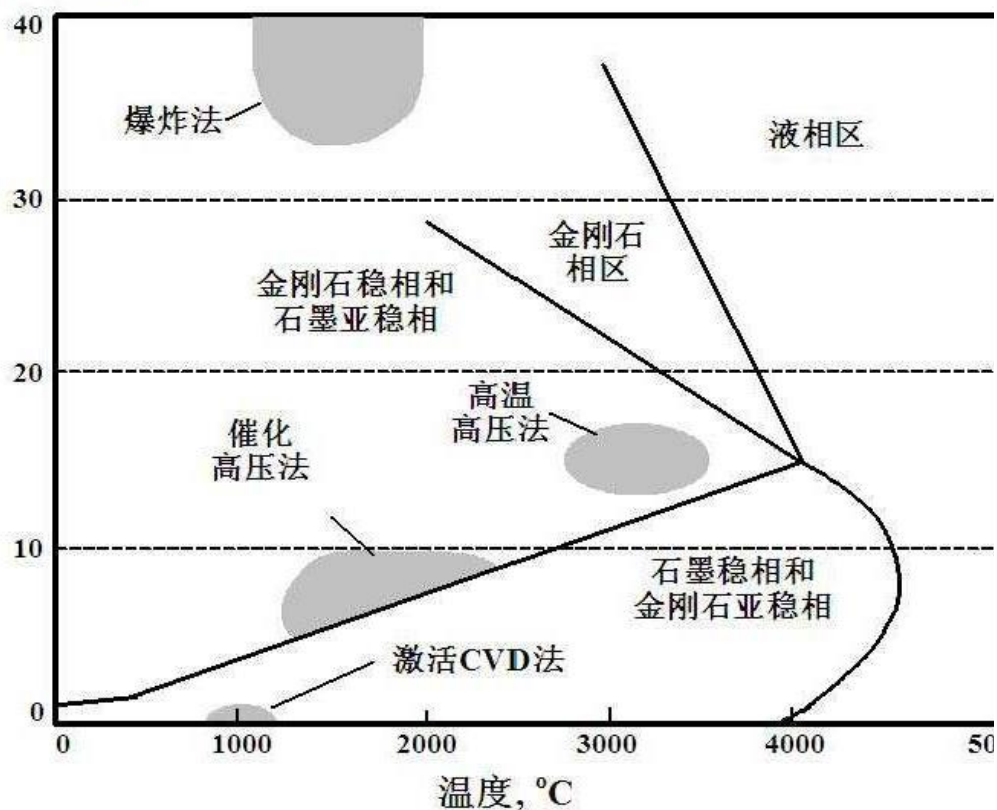


图1 “老式”碳相图

L_1 —石墨、金刚石平衡线,即贝尔曼—西蒙线;

L_2 —石墨熔化线; L_3 —金刚石熔化线;

A—石墨转化为金刚石的工业催化合成区域;

B—石墨自发快速转化为金刚石的区域;

C—金刚石自发快速转化为石墨的区域;

D—以无扩散相变方式,六方石墨自发

缓慢转化为六方金刚石的区域;

i—石墨—金刚石—液碳三相点,12 GPa / 4000K