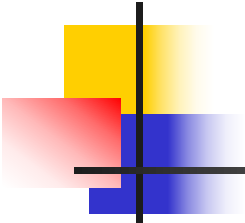


第六章 相平衡

广东工业大学



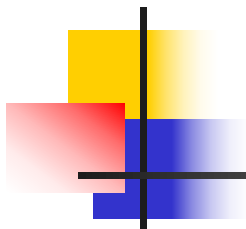
相 律

相和相数

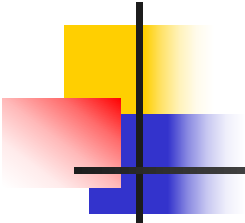
- ➡ 相就是系统中物理性质和化学性质完全相同的均匀部分,相与相之间有相界面。
- ➡ 系统内相的数目为相数,用 P 表示。

自由度和自由度数

- ➡ 自由度是指维持系统相数不变情况下,可以独立改变的变量(如温度、压力、组成等),其个数为自由度数,用 F 表示。



构成体系的各种物质的数目，叫作体系的物种数，用符号 s 表示。计算体系的物种数时，每一种物质只能计算一次，即对处于不同相中的同一种物质，只能算作一种物质，不能算作不同种数目的物质。

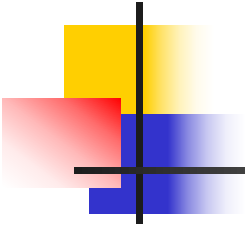


相律的主要目的是确定系统的**自由度数**，即**独立变量个数**。

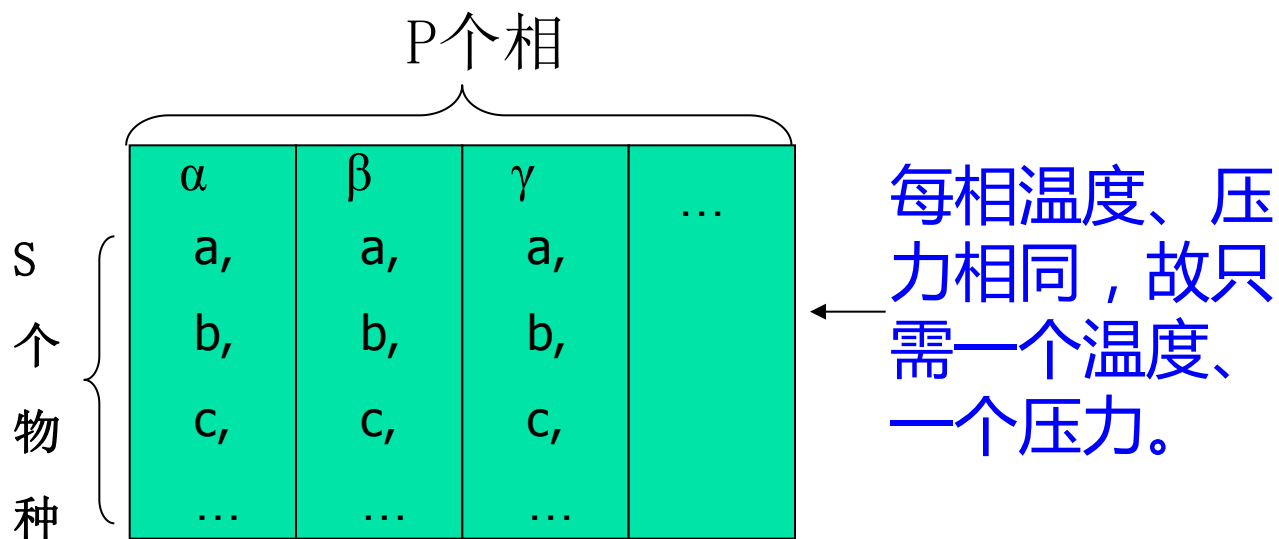
$$\text{自由度数} = \text{总变量数} - \text{非独立变量数}$$

任何一个非独立变量，它总可以通过一个与独立变量**关联的方程式**来表示，且有多少个非独立变量，一定对应多少个关联变量的方程式。

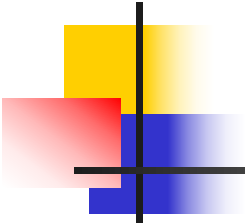
$$\text{自由度数} = \text{总变量数} - \text{方程式数}$$



总变量数：包括温度、压力和组成。

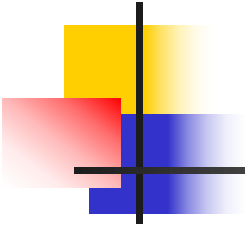


总变量数： $PS+2$



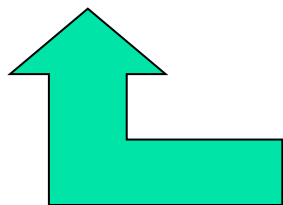
方程式数：

- ☞ 每一相中， S 个组成变量间存在 $\sum x_B = 1$ ，故系统中 P 个相就有 P 个关联组成的方程。
- ☞ 相平衡时，每种物质有 $P-1$ 个化学势相等的方程式， S 种物质有 $S(P-1)$ 个方程式。
- ☞ R 个独立的化学平衡反应对应 R 个方程式。
- ☞ R' 个浓度限制条件有 R' 个方程式。

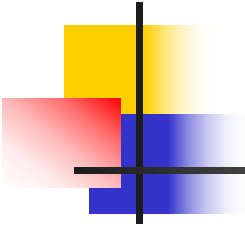


自由度数

$$\begin{aligned} F &= (P \cdot S + 2) - [P + S(P - 1) + R + R'] \\ &= (S - R - R') - P + 2 \\ &= \underline{C - P + 2} \end{aligned}$$



相律表达式

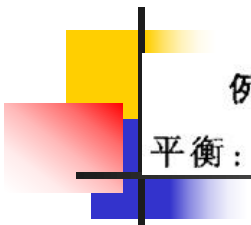


相 律

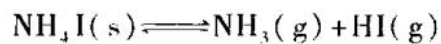
自由度：把能够维持系统原有相数而可以独立改变的变量叫做自由度。这种变量的数目叫做**自由度数**。

相律： $F = C - P + 2$

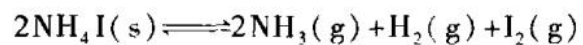
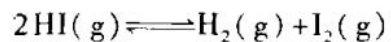
C为系统的组分数，等于化学物质的数目减去独立的化学平衡反应数目，再减去独立的限制条件数目。

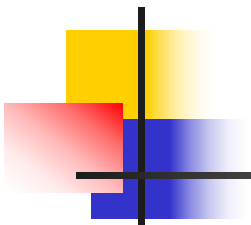


例 6.1.1 在一抽成真空的容器中放入过量的 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ 后,系统达到平衡时存在如下平衡:



试求该系统的自由度数。



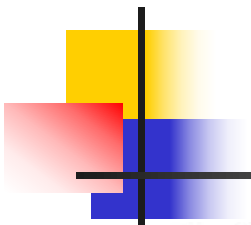


3. “在一个给定的体系中,物种数可以因分析问题的角度的不同而不同,但独立组分数是一个确定的数.”该说法正确吗?

答 正确的.物种数会因分析问题的角度不同而有所不同,例如 NaCl 溶于水的体系,一种角度分析,认为能够提纯出来的物质是物种,该体系物种数为 2;另一种角度分析,认为溶液中物种有 Na^+ 、 Cl^- 、 H_2O 、 H^+ 、 OH^- ,物种数为 5.按第一种分析,组成 $C=S=2$;按第二种分析,存在一个化学平衡($\text{H}_2\text{O}=\text{H}^++\text{OH}^-$), $R=1$,2 个浓度限制条件, $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{Na}^+]=[\text{Cl}^-]$, $R'=2$; $C=S-R-R'=2$.两种分析的独立组分数是一样的,也就是说独立组分是确定的数.

8. 油和水不互溶,但形成乳状液后,是否为一相?两种物质混合到何程度才能算完全均匀,并成为一相?

答 乳状液不是一相,是两相.两种物质混合时,一种物质以分子形态分散在另一种物质分子之间,粒子直径小于 10^{-9} m 才能算完全均匀,并成为一相.



11. KCl 和 H_2O 组成的体系,既可以是一相,也可以是四相.为什么?

答 若 KCl 溶解在水中,形成不饱和溶液,是一相;若体系中 $\text{KCl}(\text{s})$ 没有完全溶于水,并且体系温度较低,水部分结成冰,水面上方有水蒸气,这是体系有 $\text{KCl}(\text{s})$ 、冰、水溶液与水蒸气四相共存.

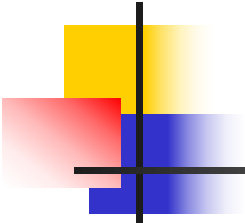
14. 硫氢化铵分解反应: $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 在下列情况分解时,体系的独立组分数是否一样? ① 在真空容器中分解;② 在充有一定氨气的容器中分解.

答 两种情况的独立组分数不一样. 在①中,物种数 $S=3$,有一个独立的化学平衡和一个浓度限制条件,所以独立组分数 $C=3-1-1=1$.

在②中,物种数 S 仍为 3,一个独立的化学平衡,但是浓度限制条件被破坏,两个产物之间没有浓度的限制条件,所以独立组分数 $C=3-1=2$.

15. 纯的碳酸钙固体在真空容器中分解,这时独立组分数为多少?

答 碳酸钙分解反应为: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. 物种数为 3,有一个平衡限制条件,因氧化钙与二氧化碳不处在同一个相,因此没有浓度限制条件,所以独立组分数为 2.



单组分系统相图

单组分系统， $F=3-P$

- ① $P=1, F=2$ 。温度压力可独立选择。
- ② $P=2, F=1$ 。温度压力只有一个可以独立选择。
- ③ $P=3, F=0$ 。温度压力都不可选择。

上述三种情况分别为双变量系统、单变量系统、无变量系统。

因为 F 最小为零，故单组分系统不可能有四个相平衡共存。

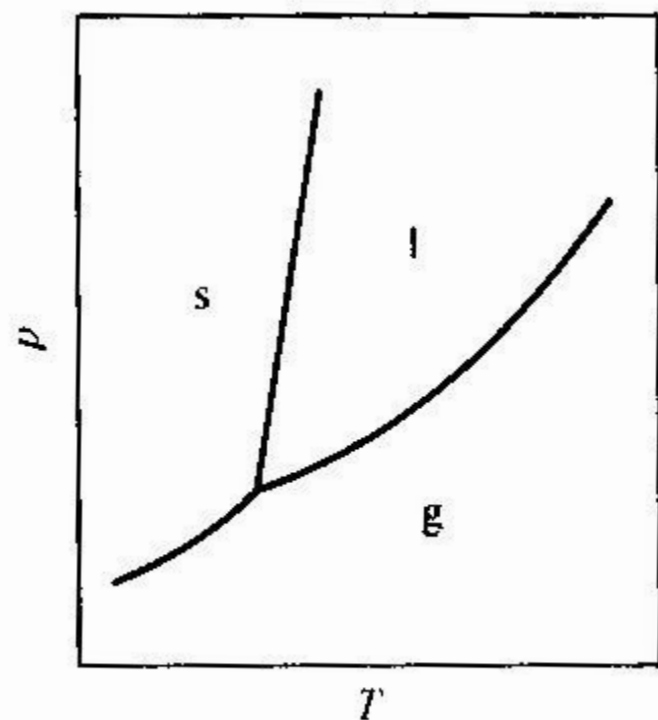
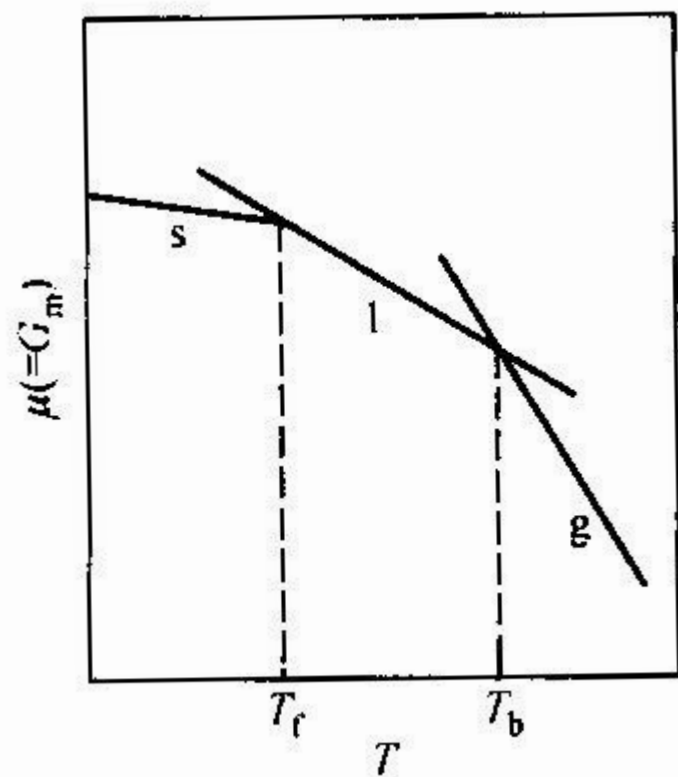


图 6.3.3 单组分系统相图

单组分相图

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

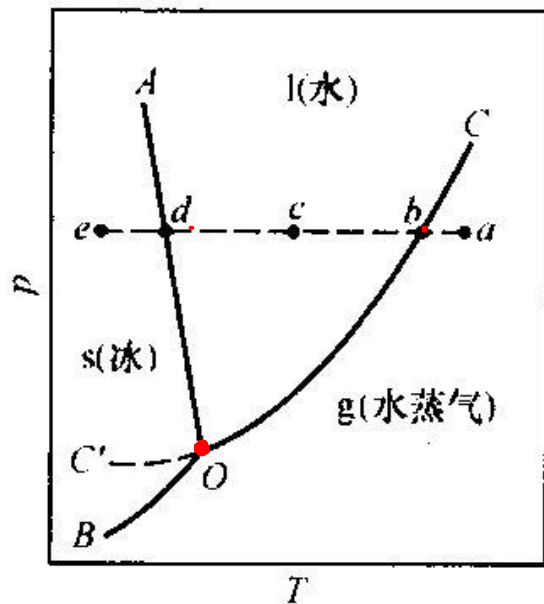
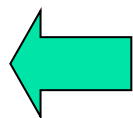


图 6.3.1 水的相图(示意图)

- $P=1, F=2$, 双变量系统 ; (面)
- $P=2, F=1$, 单变量系统 ; (线)
- $P=3, F=0$, 无变量系统。 (点)



水的相图。189页

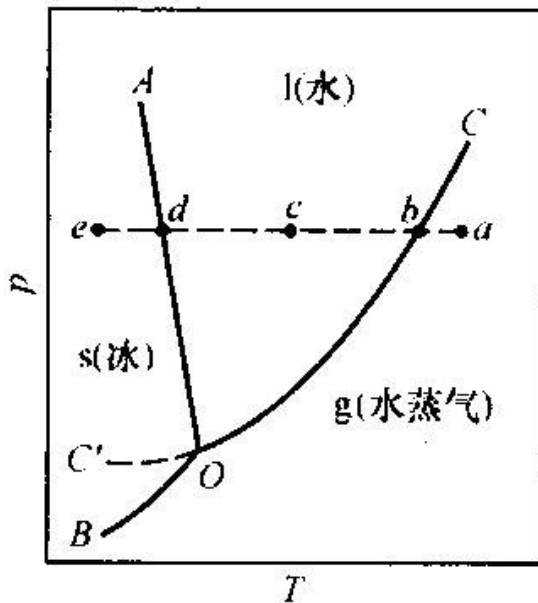


图 6.3.1 水的相图(示意图)

OC:水的饱和蒸气压曲线；

OB:冰的饱和蒸气压曲线；

OA:冰的熔点曲线。

OC' :过冷水。

O:三相点。

系统点：a,b,c,d,e

请解释三相点和水的冰点的自由度是否一样？

36. 青藏高原的气压为 65.8 kPa , 为什么在青藏高原用一般锅不能将生米烧成熟饭, 而要用高压锅才能煮熟?

答 查表可知水的饱和蒸气压 65.8 kPa 时, 温度为 89°C . 青藏高原, 加热到 89°C 水就沸腾, 一般锅中水温不能超过 89°C , 所以生米不能煮熟. 高压锅是密封的, 加热时, 蒸汽出不来, 水面上压力增大, 蒸汽压升高, 水的沸点就升高, 一般压力锅可以使水的沸点升高到 $110\sim 120^\circ\text{C}$, 当然容易把饭煮熟了.

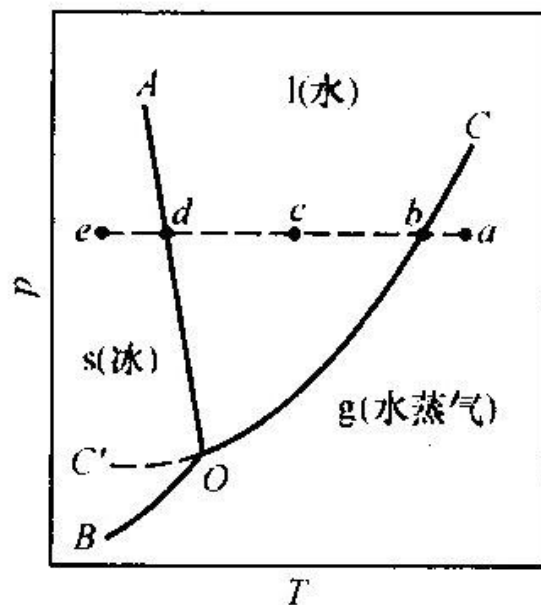
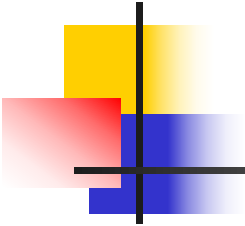


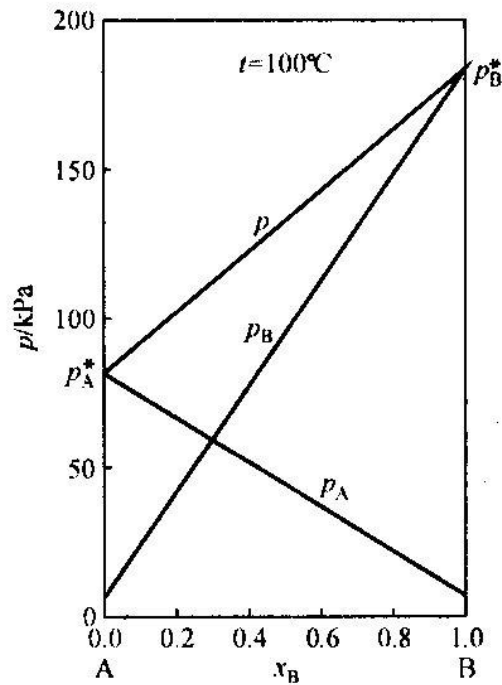
图 6.3.1 水的相图(示意图)



二组分理想液态混合物气-液平衡相图

二组分系统包含温度、压力、组成三个变量，为便于二维平面讨论，常固定一个变量。
形成**压力-组成图**、**温度-组成图**。

压力-组成图



$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) \quad p_B = p_B^* x_B$$

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

$$p_A^* < p < p_B^*$$

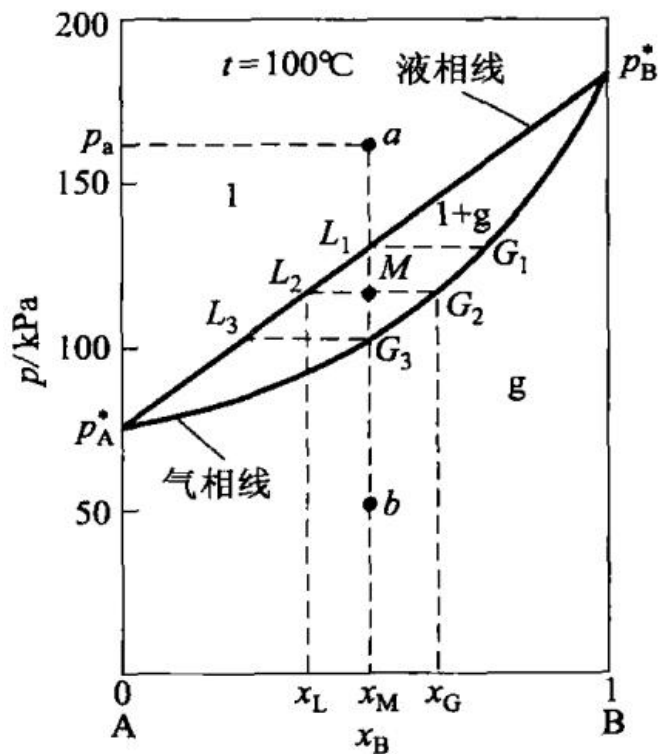
$$\Rightarrow y_A < x_A \quad y_B > x_B$$

图 6.4.1 理想液态混合物甲苯(A)－苯(B)系统的蒸气压与液相组成的关系



单相区组成恒定，压力可以在一定范围内变化。

杠杆规则



系统点在M点

气相物质的量为 n_G ，B在气相的组成 x_G

液相物质的量为 n_L ，B在液相的组成 x_L

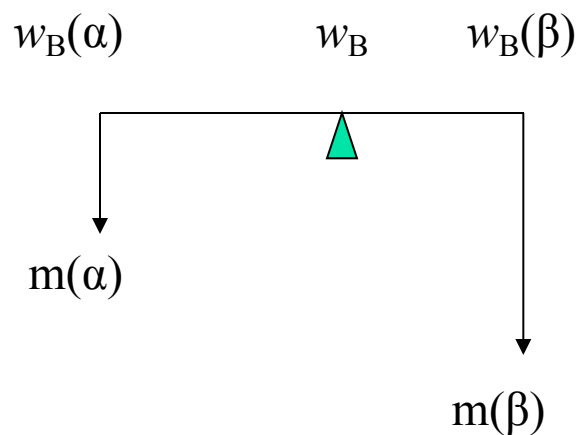
$$x_M(n_L + n_G) = n_G x_G + n_L x_L$$

$$n_L(x_M - x_L) = n_G(x_G - x_M)$$

$$n_L \overline{L_2 M} = n_G \overline{M G_2}$$

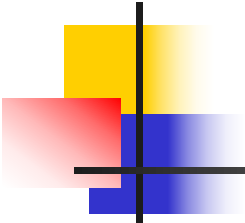
图 6.3.3 理想液态混合物甲苯(A)
-苯(B)系统的压力-组成图

杠杆规则



$$\frac{m(\alpha)}{m(\beta)} = \frac{w_B(\beta) - w_B}{w_B - w_B(\alpha)}$$
$$\frac{m(\alpha)}{m} = \frac{w_B(\beta) - w_B}{w_B(\beta) - w_B(\alpha)}$$
$$\frac{m(\beta)}{m} = \frac{w_B - w_B(\alpha)}{w_B(\beta) - w_B(\alpha)}$$

$$\frac{n(\alpha)}{n(\beta)} = \frac{x_B(\beta) - x_B}{x_B - x_B(\alpha)}$$
$$\frac{n(\alpha)}{n} = \frac{x_B(\beta) - x_B}{x_B(\beta) - x_B(\alpha)}$$
$$\frac{n(\beta)}{n} = \frac{x_B - x_B(\alpha)}{x_B(\beta) - x_B(\alpha)}$$

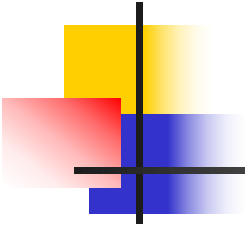


三相平衡

二组分三相平衡： $F=2-3+1=0$



1. γ 相组成一定介于 α 相和 β 相组成之间；
2. α 相和 β 相的质量的变化或物质的量的变化符合杠杆规则。



质量的变化

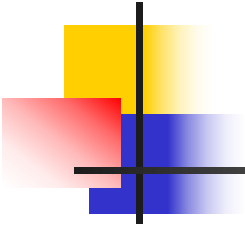
$$\frac{\Delta m(\alpha)}{\Delta m(\beta)} = \frac{w_B(\beta) - w_B(\gamma)}{w_B(\gamma) - w_B(\alpha)}$$

$$\Delta m(\alpha) + \Delta m(\beta) + \Delta m(\gamma) = 0$$

物质的量的变化

$$\frac{\Delta n(\alpha)}{\Delta n(\beta)} = \frac{x_B(\beta) - x_B(\gamma)}{x_B(\gamma) - x_B(\alpha)}$$

$$\Delta n(\alpha) + \Delta n(\beta) + \Delta n(\gamma) = 0$$



温度-组成图

根据纯液体在不同温度下蒸气压数据，可计算获得温度-组成图。

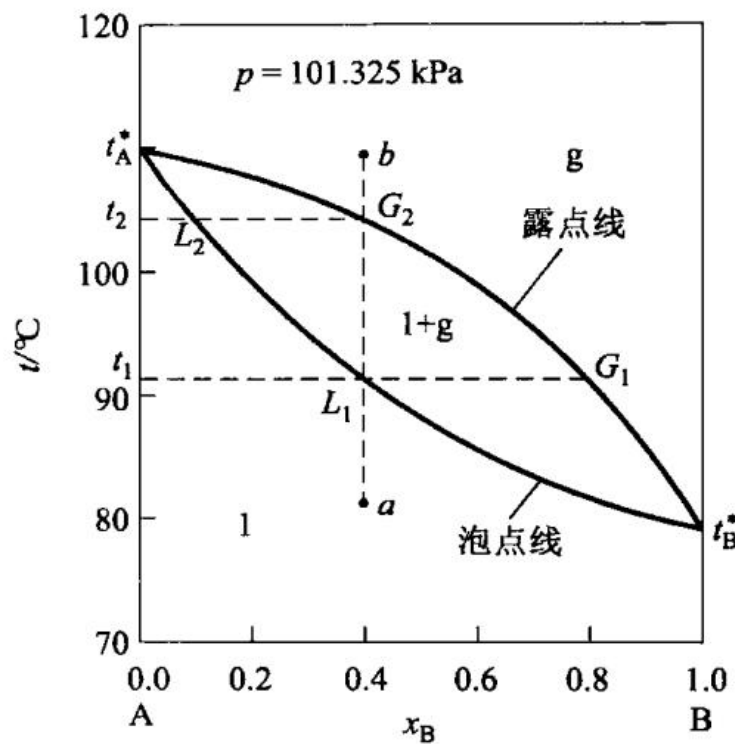
$$\begin{aligned} 101.325kPa &= p_A^* (1 - x_B') + p_B^* x_B' \\ &= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B' \end{aligned}$$

$$x_B' = \frac{101.325kPa - p_A^*}{p_B^* - p_A^*}$$

$$y_B' = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B'}{101.325kPa}$$

→ 一组 (T', x_B', y_B') 数据

温度-组成图



➤ 为何气相线在上方？

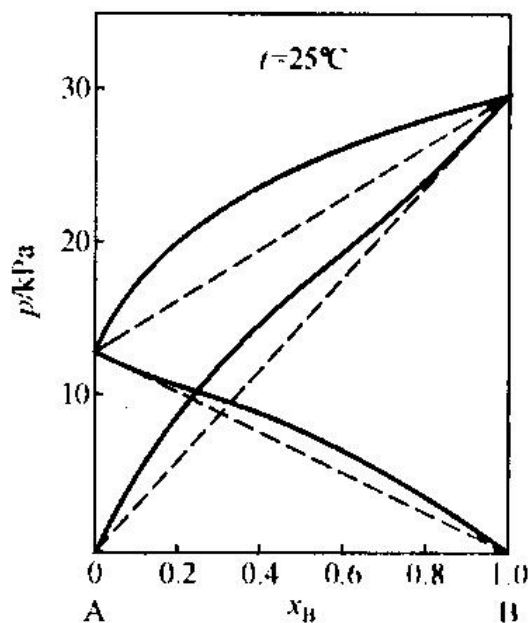
➤ 泡点、泡点线

➤ 露点、露点线

图 6.3.4 理想液态混合物甲苯 (A)-苯(B)系统的温度-组成图

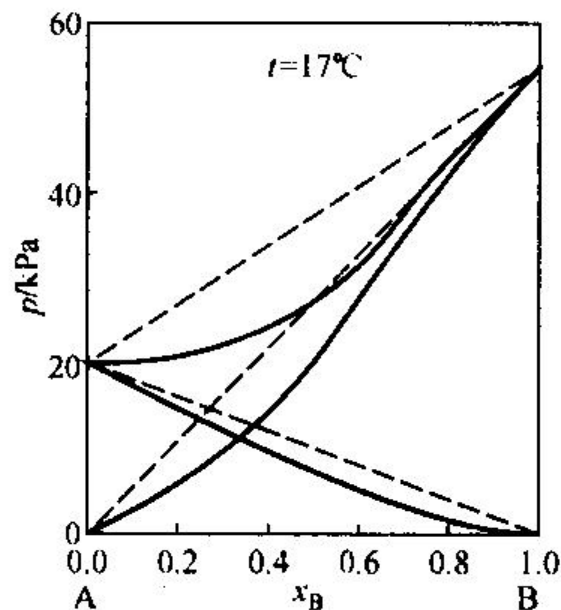
二组分真实液态混合物的的气-液平衡

一般正偏差

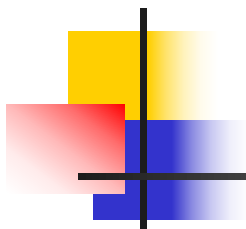


$$\begin{cases} p_{\text{实际}} > p_{\text{理想}} \\ p_{\text{难挥发}}^* < p_{\text{实际}} < p_{\text{易挥发}}^* \end{cases}$$

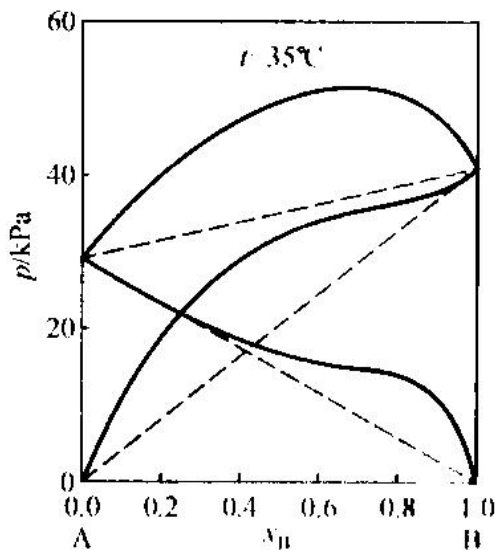
一般负偏差



$$\begin{cases} p_{\text{实际}} < p_{\text{理想}} \\ p_{\text{难挥发}}^* < p_{\text{实际}} < p_{\text{易挥发}}^* \end{cases}$$



最大正偏差



最大负偏差

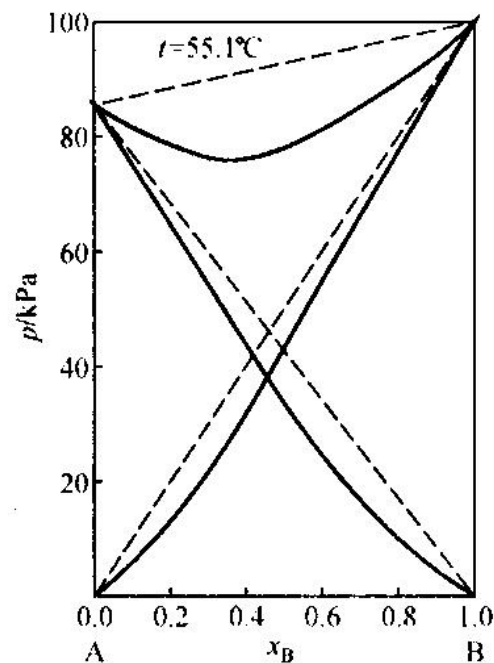


图 6.5.4 氯仿(A)－丙酮(B)
系统的蒸气压与液相组成的关系(最大负偏差)

压力-组成图

最高或最低点，左右两边气液组分的比较。

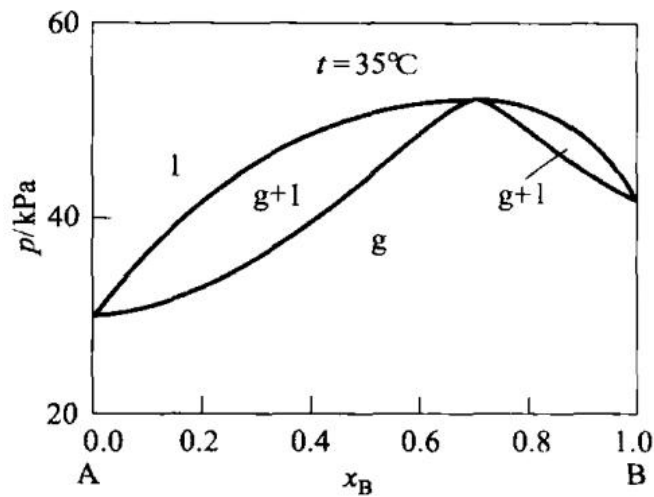


图 6.4.5 甲醇(A)-氯仿(B)系统的压力-组成图(最大正偏差)

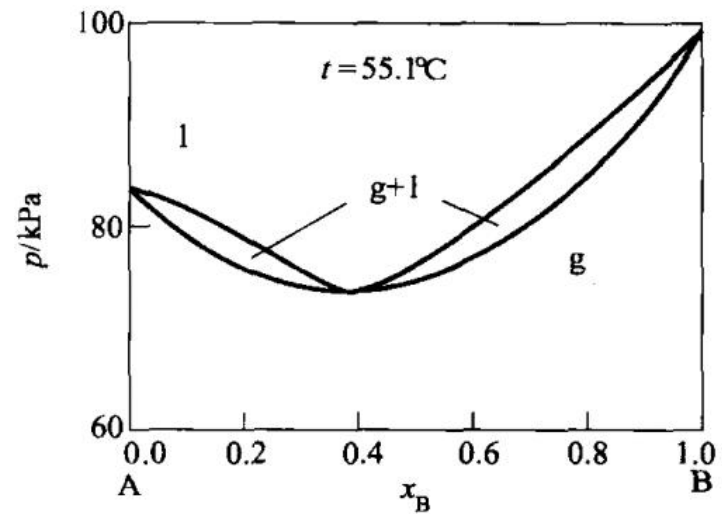


图 6.4.6 氯仿(A)-丙酮(B)系统的压力-组成图(最大负偏差)

柯诺瓦洛夫-吉布斯定律：199页

温度-组成图

最低恒沸点

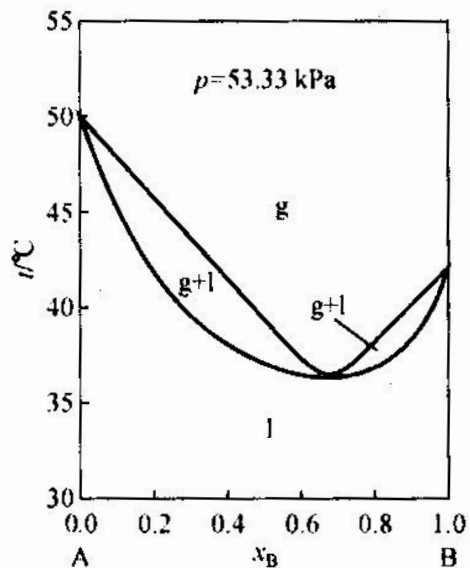


图 6.5.7 甲醇(A) - 氯仿(B)系统的温度 - 组成图(具有最大正偏差)

最高恒沸点

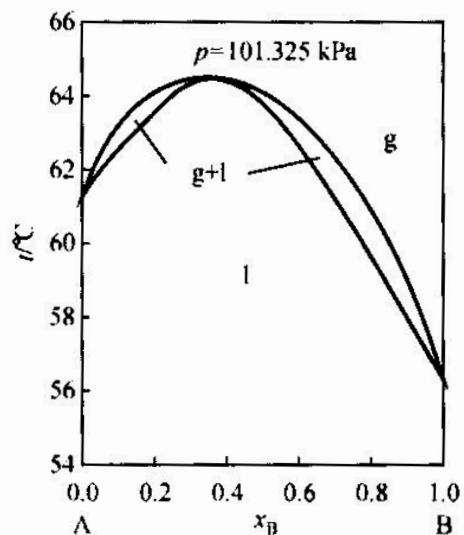


图 6.5.8 氯仿(A) - 丙酮(B)系统的温度 - 组成图(具有最大负偏差)

* §6.5 精馏原理

将液态混合物同时经多次部分汽化和部分冷凝而使之分离的操作称为精馏。

精馏多在恒压下进行,下面以混合物的泡点介于两纯组分沸点之间的某A-B系统为例,其温度-组成图如图6.5.1所示。

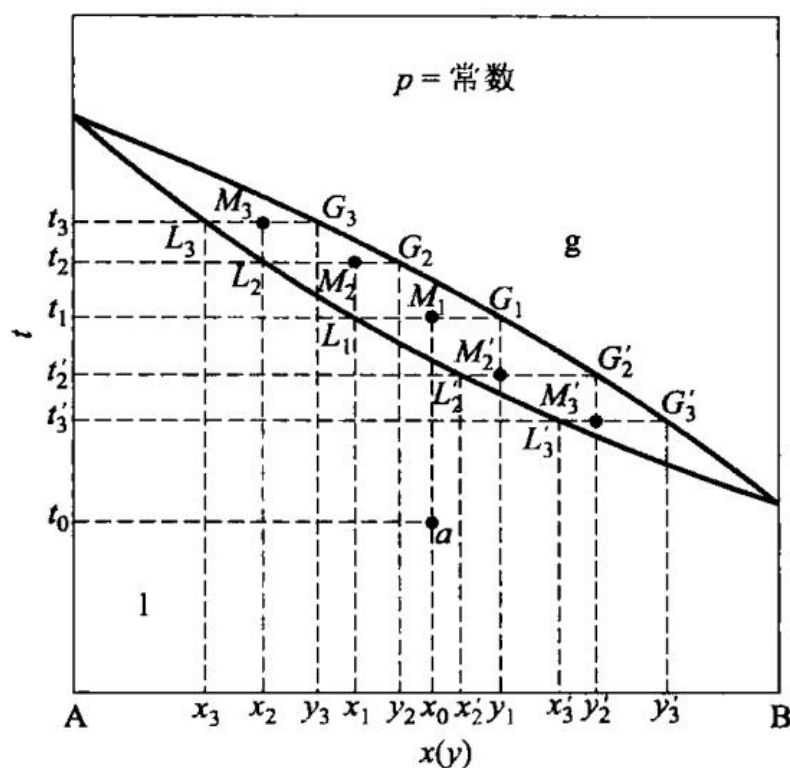
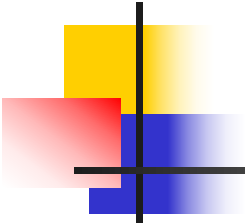


图 6.5.1 说明精馏原理的二组分系统的温度-组成图



部分互溶液体的相互溶解度

共轭溶液：两液体A、B可相互部分互溶，当B在A中饱和后，继续添加B将出现两个饱和的液层，这两个平衡共存的液层称为共轭溶液。

举例：苯酚与水。根据相律，恒定压力下，自由度 $F=2-2+1=1$ ，两个饱和溶液的组成只是温度的函数。若压力足够大，不产生气相，可得温度-组成图。

二组分气液平衡相图

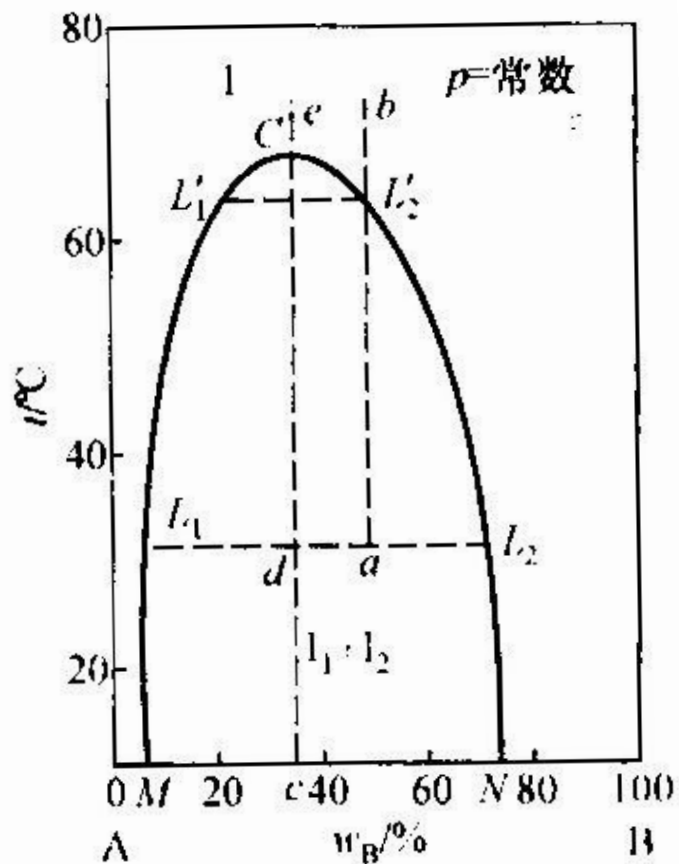


图 6.7.1 水(A) - 苯酚(B)系统的溶解度图

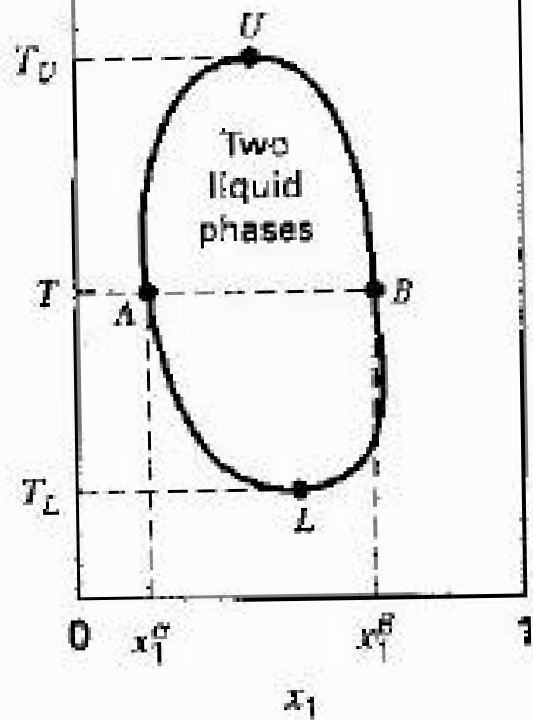
共轭溶液：248页

溶解度曲线：MC、NC

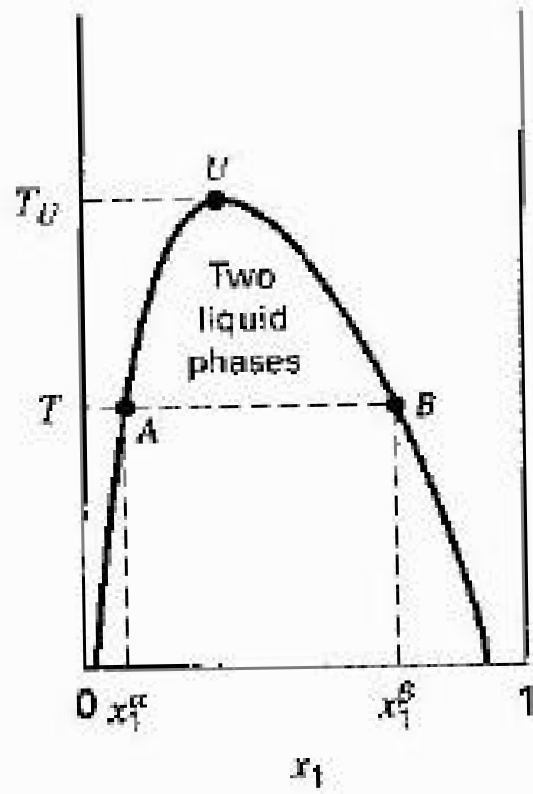
高临界会溶点或高会溶点：
C

高会溶温度： t_c

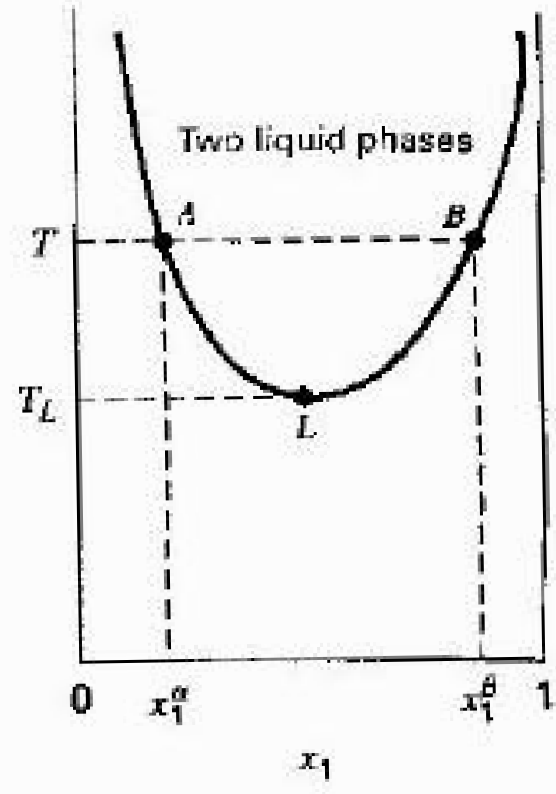
相点，结线，系统点：



(a)



(b)



(c)

气相组成介于两液相组成间的系统

📢 PG、PL₁、ML₁、QG、QL₂、NL₂
等代表的意义。

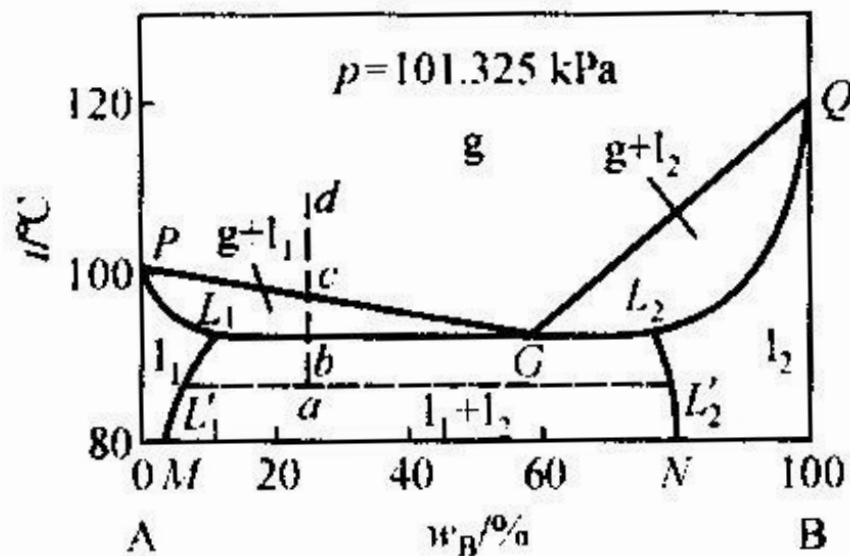


图 6.7.2 水(A) - 正丁醇(B)系统
的温度 - 组成图

📢 共沸温度、三相线

📢 系统点在L₁G间

📢 系统点在L₂G间

📢 系统点在G点位置

系统点位于三相线上时，即出现三相平衡共存。
加热时只要三相平衡共存，温度及三个相的组成都不会改变，但三个相的数量却在改变。

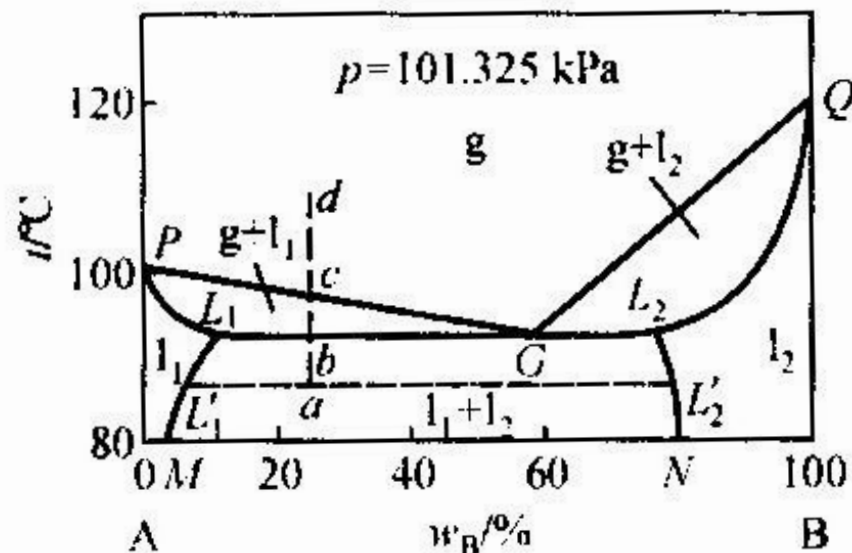


图 6.7.2 水(A) - 正丁醇(B)系统
的温度 - 组成图

系统点由a、b、c、d进
行变化的现象。

b点是最关键的变化。

什么是系统点？

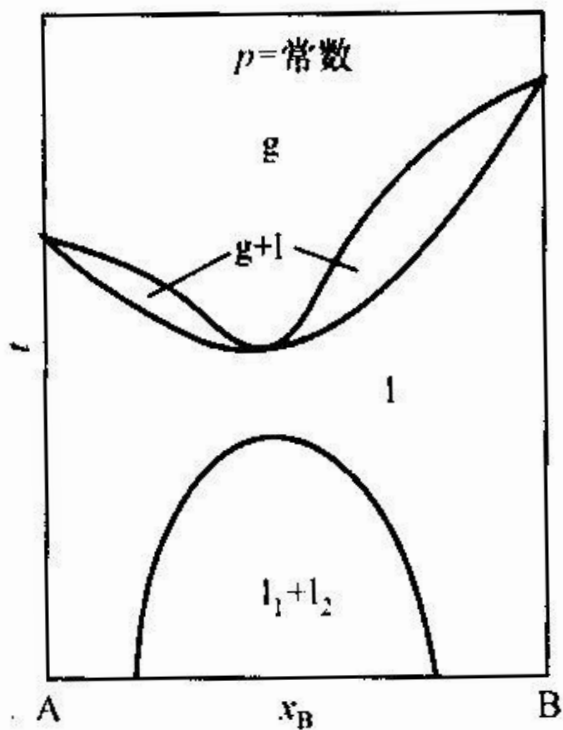
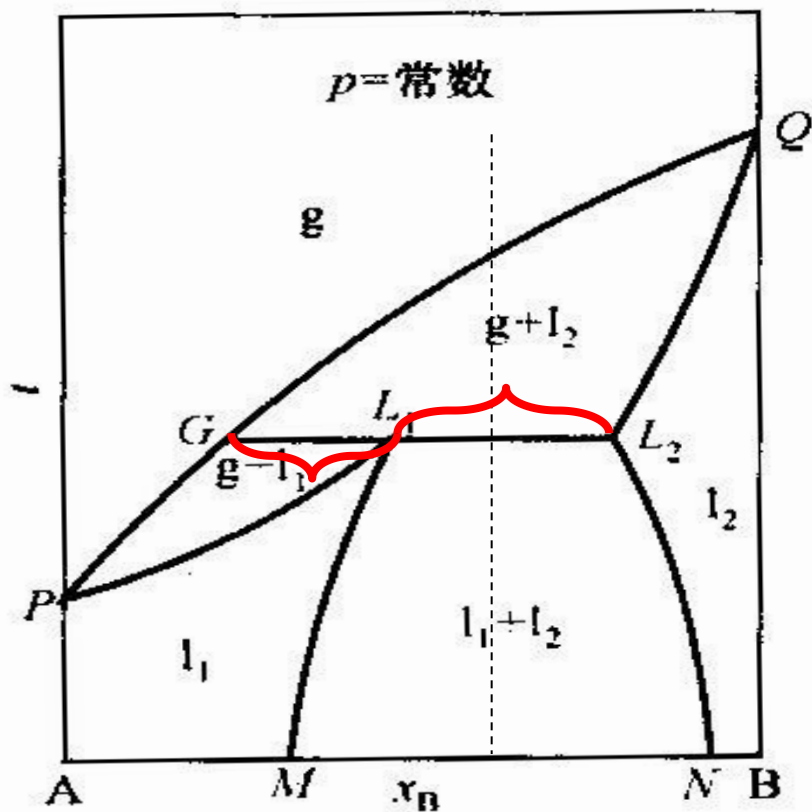


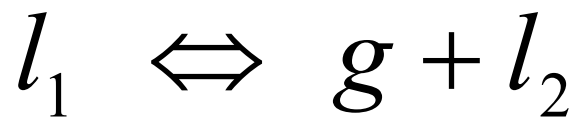
图 6.7.3 水 - 正丁醇类型系统的泡点高于会溶温度时的温度 - 组成图

压力增大出现的气液平衡相图与液-液平衡相图分离的现象。

气相组成位于两液相组成的同一侧



加热



冷却

图 6.7.4 另一类部分互溶系统的
温度-组成图

完全不互溶系统的温度-组成图

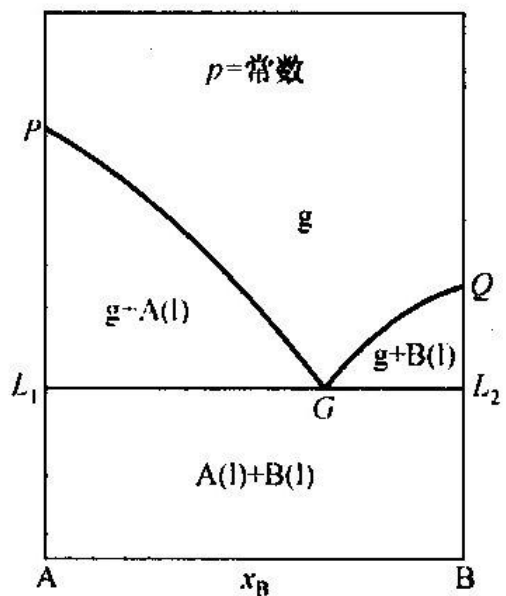


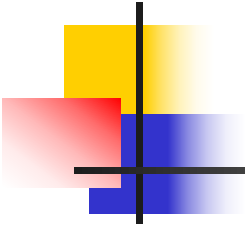
图 6.7.5 完全不互溶系统的
温度-组成图

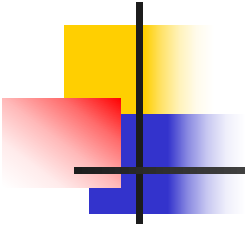
★ 共沸点是哪点？具有什么特点？

★ 在共沸点两液相按什么比例蒸发？

★ 在非共沸点按什么比例蒸发？

★ 水蒸气蒸馏。

- 
- ✗ 两不互溶液体共存时系统的蒸气压应为这两种纯液体饱和蒸气压之和，即 $p = p_A^* + p_B^*$ 。
 - ✗ 某一温度下 p 等于外压，则两液体同时沸腾，这一温度称为共沸点。根据恒定压力下，相律为零可知，共沸点为定值。
 - ✗ 在 $g + A(l)$ 两相区内，气相内A的蒸气是饱和的，B的蒸气是不饱和的。



✍️ 利用共沸点低于每一种纯液体沸点的原理，可以把不溶于水的高沸点液体和水一起蒸馏，使两液体在略低于水的沸点下共沸，以保证高沸点液体不致因温度过高而分解，达到提纯的目的。馏出物经冷却成为该液体和水，由于二者不互溶，很容易分开。这种方法称为水蒸气蒸馏。

二组分固态不互溶系统液-固相图

液态完全互溶，固态完全不互溶。

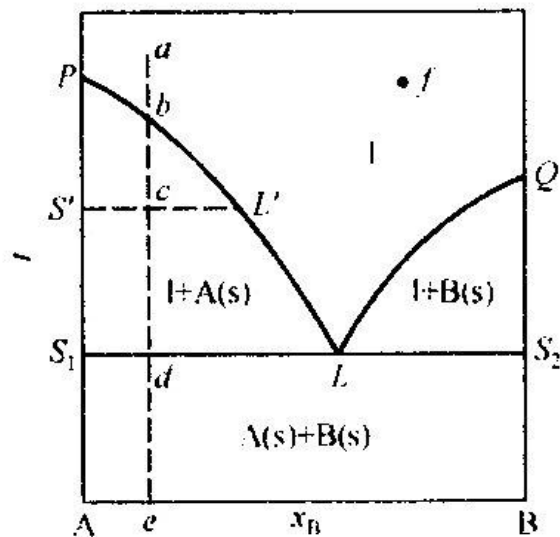


图 6.8.1 固态不互溶系统的相图

❁ 凝固点降低曲线；

❁ 低共熔点；

❁ 低共熔点混合物；

❁ a点变化到e点的相变，及量的比

热分析法

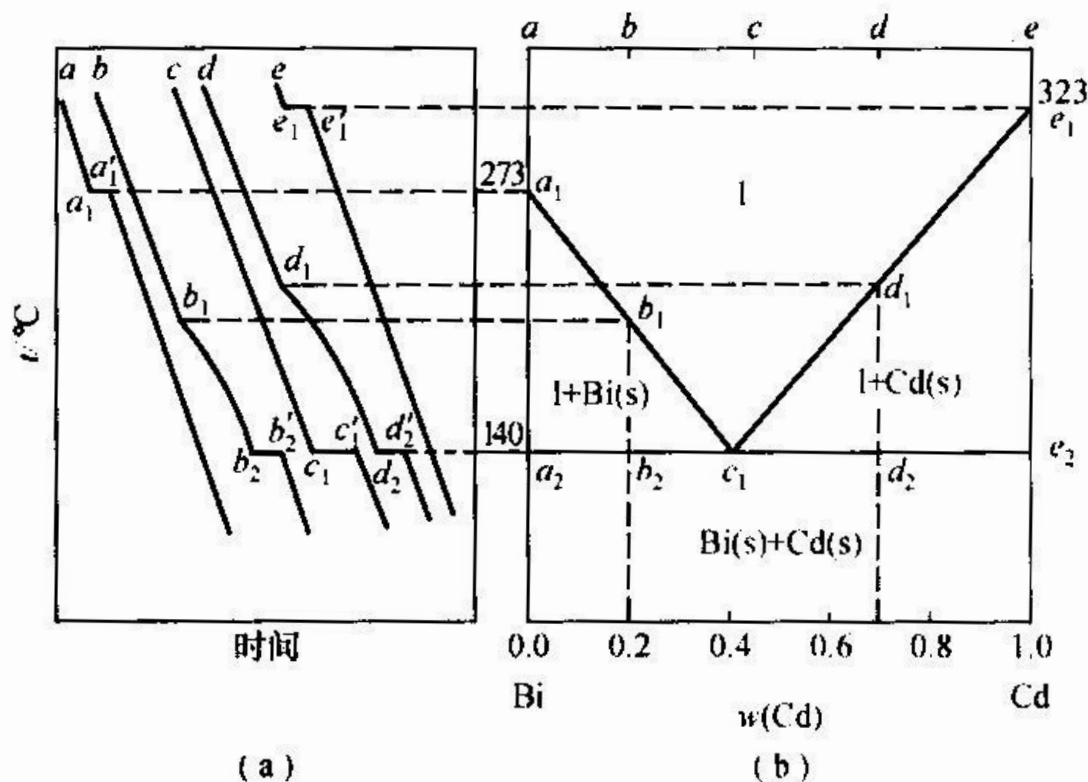


图 6.8.2 (a) Bi-Cd 系统的冷却曲线
(b) Bi-Cd 系统的相图

原理·根据温度时间关系绘制冷却曲线 或称步冷曲线
由不同浓度比的冷却曲线绘
制出相图

溶解度法

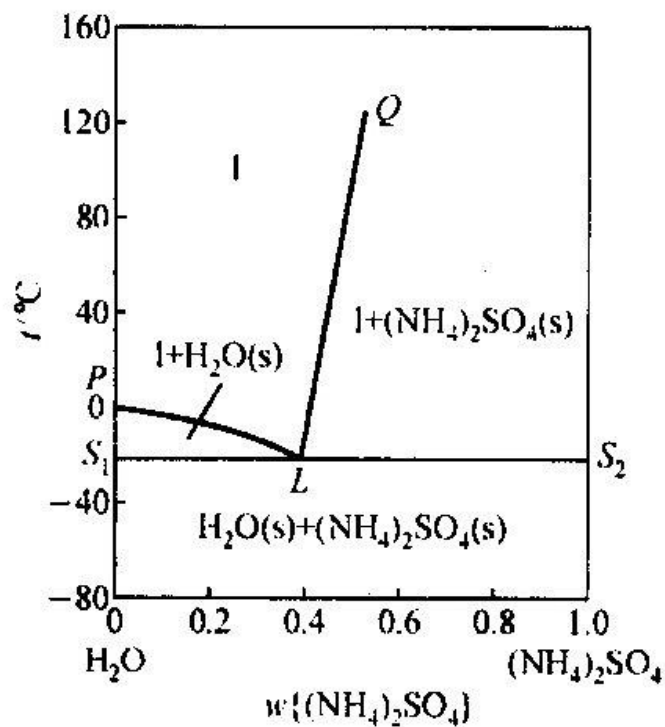


图 6.8.3 $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统相图

结晶法分离盐类

❁ 水盐系统可应用于

❁ 低熔冰盐合晶概念

生成化合物的二组分凝聚系统相图

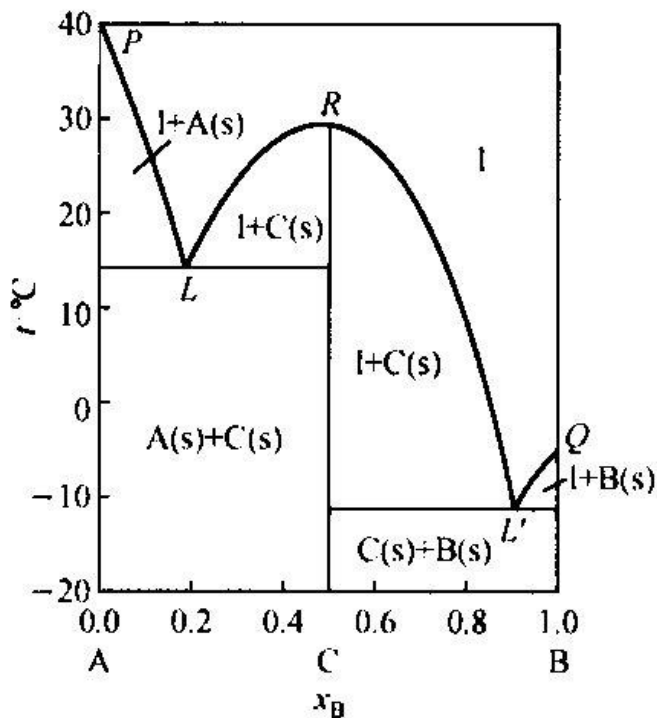


图 6.10.1 苯酚(A) - 苯胺(B)系统相图

两物质反应只生成一种
稳定化合物概念
两物质在固态时不互溶
化合物且这种化合物与

生成不稳定化合物系统

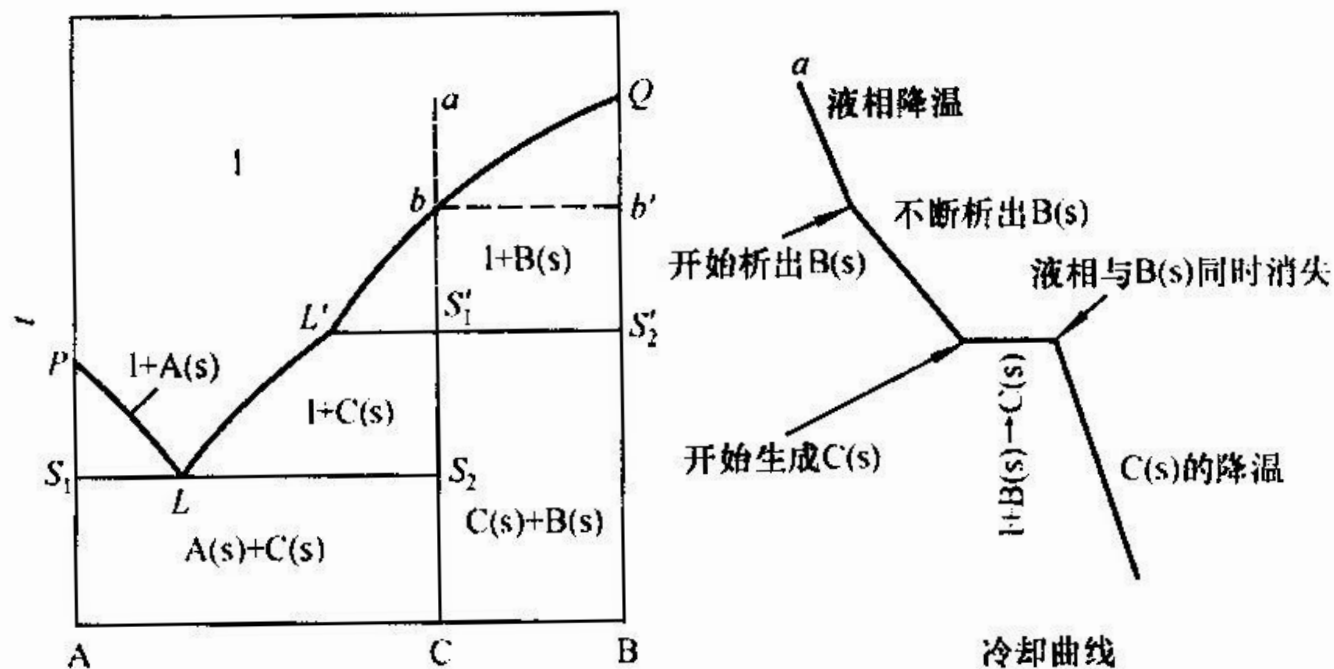


图 6.10.2 生成不稳定化合物系统相图及冷却曲线

区别相合熔点与不相合熔点。

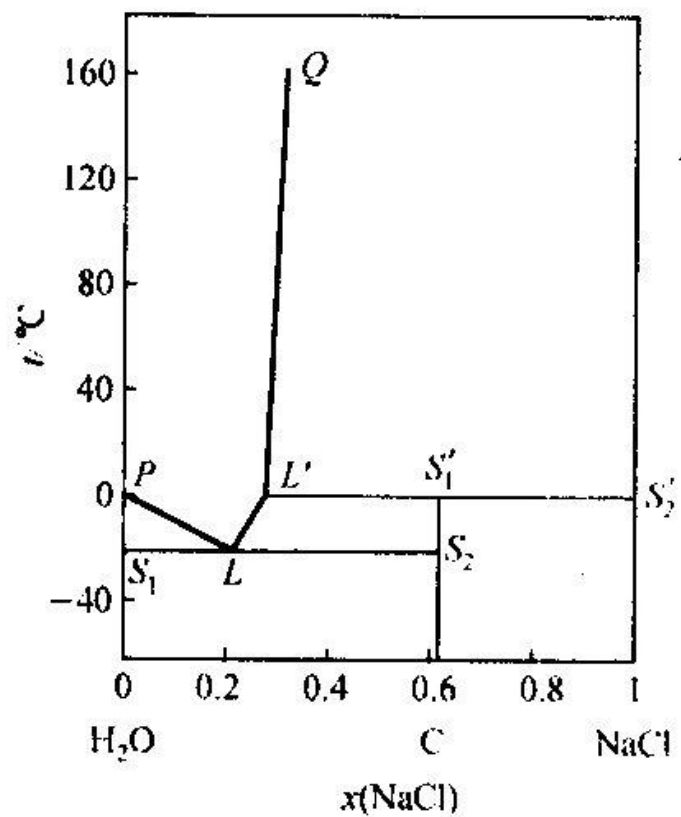


图 6.10.3 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 系统相图

二组分固态互溶系统液态平衡相图

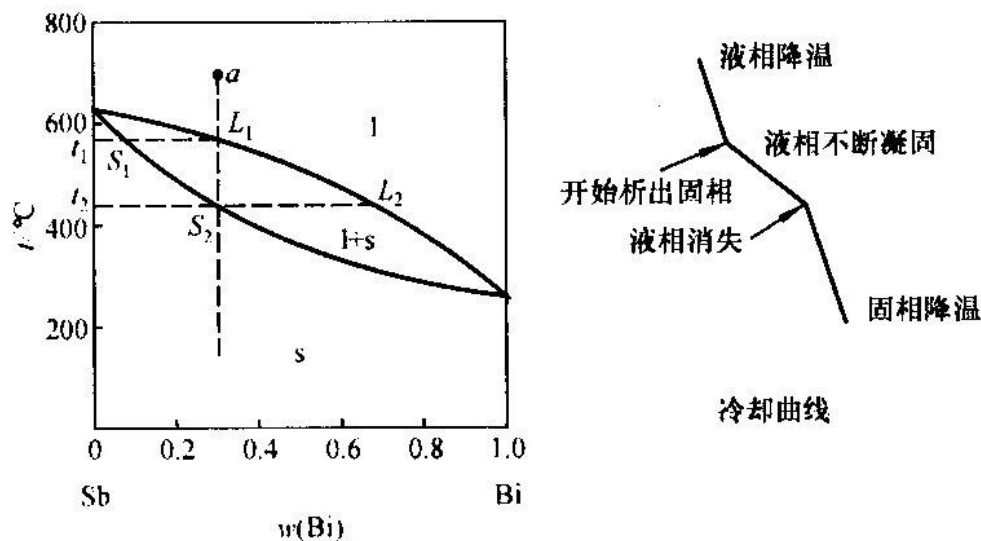


图 6.9.1 Sb-Bi 系统相图及冷却曲线

- ✗ 固态混合物或固态溶液：分为填隙型和取代型
- ✗ 液相线或凝固点曲线；
- ✗ 固相线或熔点曲线。
- ✗ 最低熔点和最高熔点固液相图。

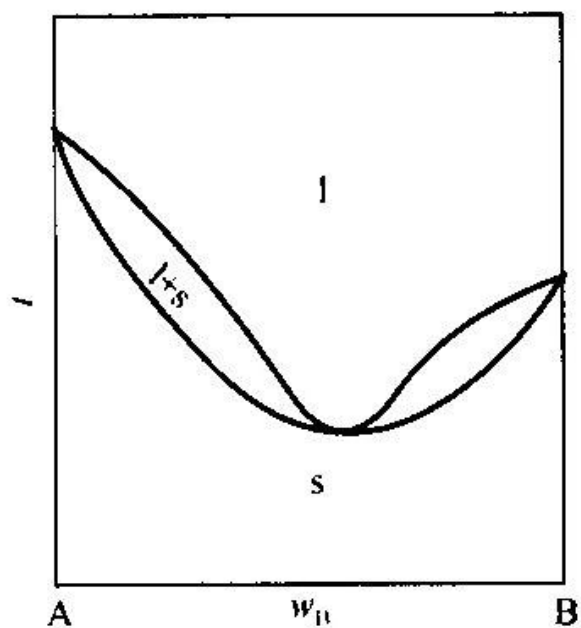


图 6.9.2 具有最低熔点的二组分固态完全互溶系统的液-固相图

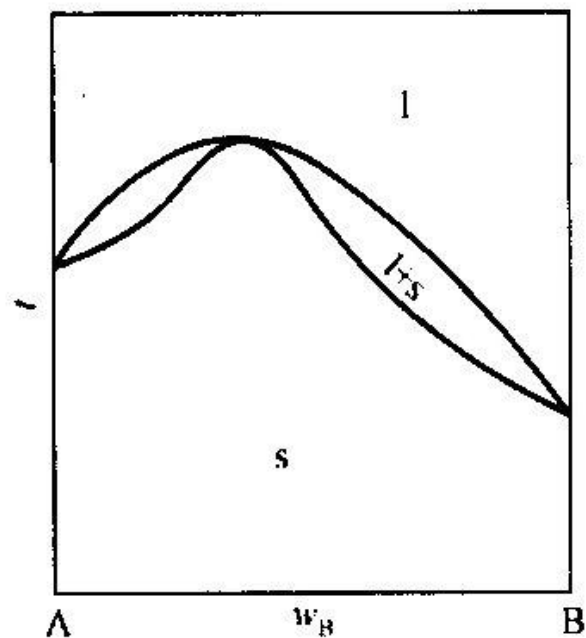


图 6.9.3 具有最高熔点的二组分固态完全互溶系统的液-固相图

固态部分互溶系统

过程
A b c d 和 e L 的变化

三相点 低共熔点

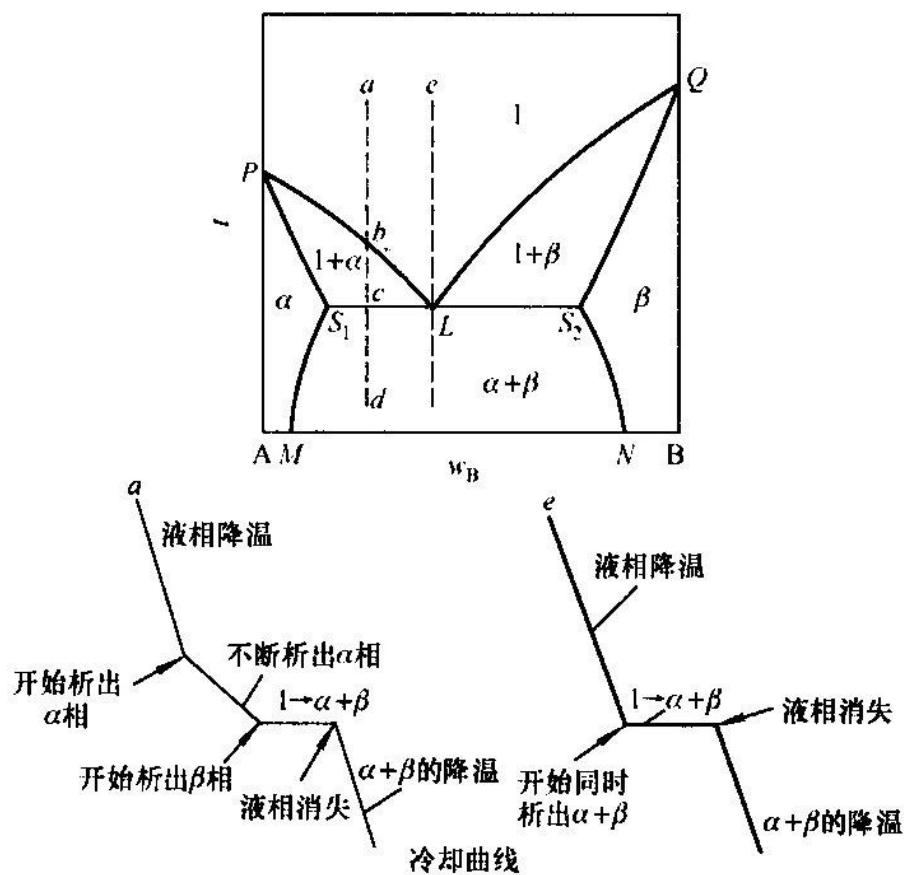


图 6.9.4 具有低共熔点的二组分固态部分互溶系统相图及冷却曲线

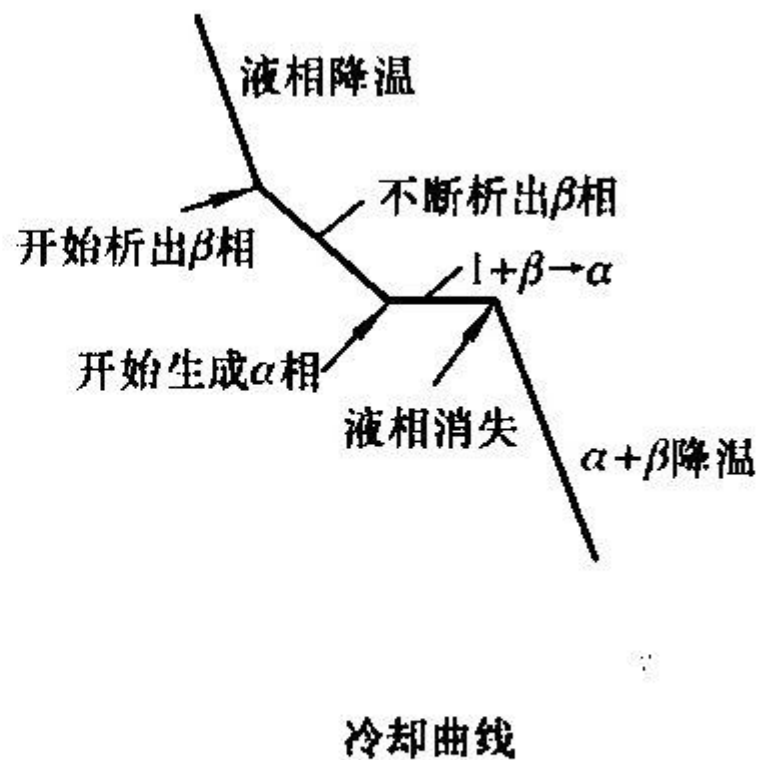
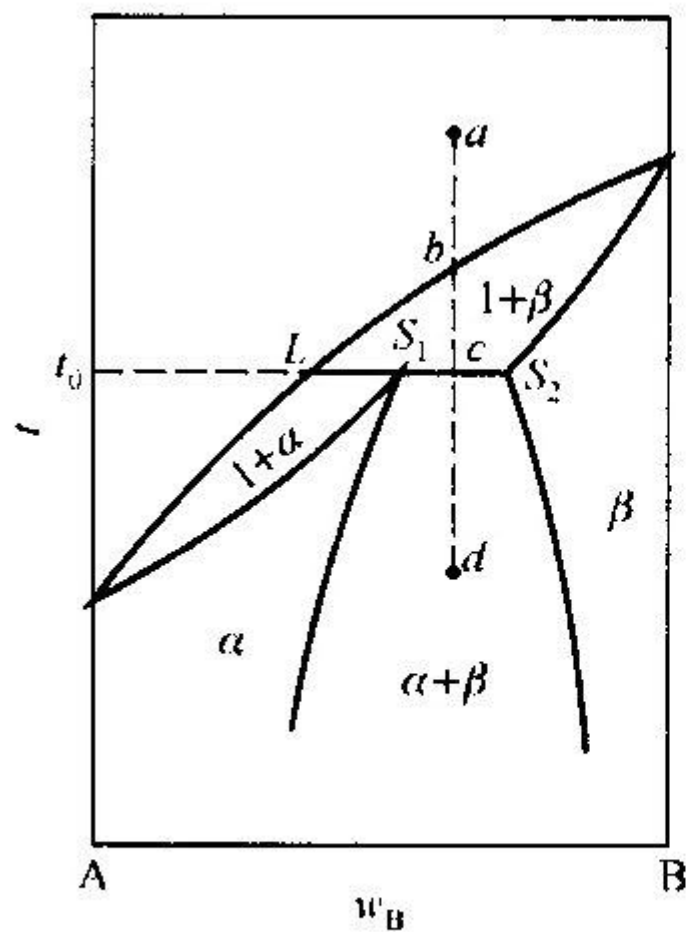


图 6.9.5 具有转变温度的二组分固态部分互溶系统相图及冷却曲线

三组分系统液-液平衡相图

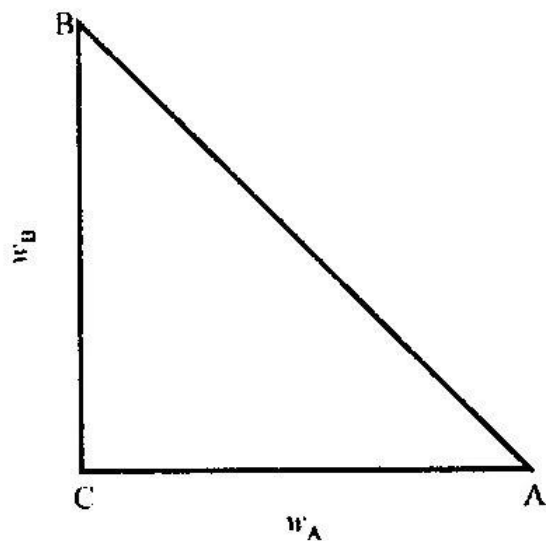


图 6.11.1 表示三组分系统的
直角三角形图

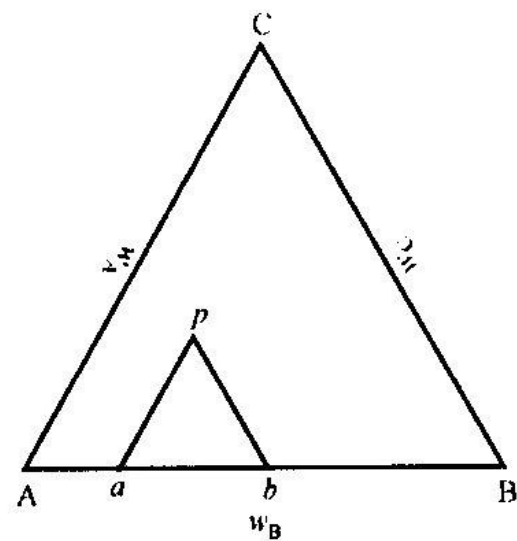
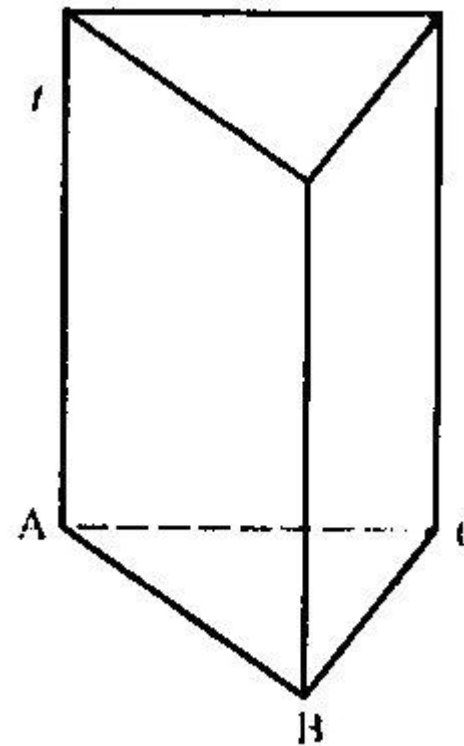
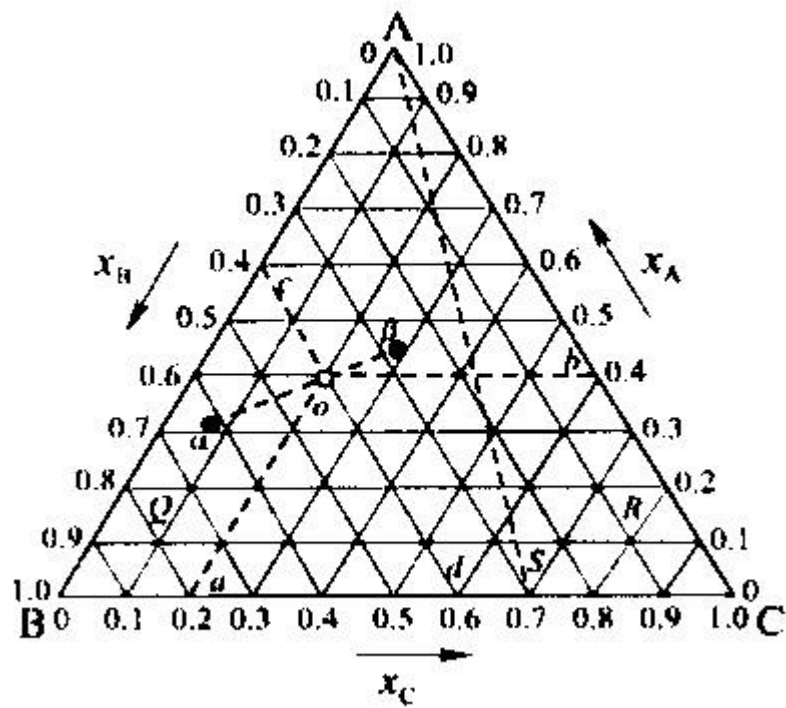


图 6.11.2 表示三组分系统的
等边三角形图



三组分系统-对液体部分互溶的 恒温液-液相图

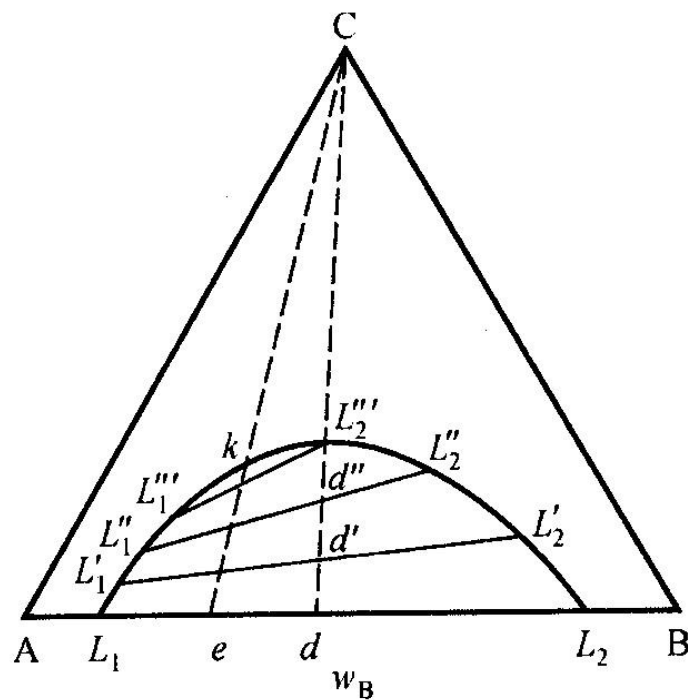
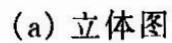


图 6.11.4 氯仿(A)－水(B)－醋酸(C)系统液－液平衡相图





谢谢!

公元电成教学图片数据库
试用版