

相平衡知识整理

1. 基本概念

1.1 相平衡的基本概念

定义 1: 相的定义:

体系中物理性质和化学性质完全均匀的部分称为“相”。

我们常见的相有：气相、液相和固相，下面分别说明：

气相：通常只有一个气相，因为通常条件，不论有多少种气体混合在一起，均能无限掺和，只形成单相。

液相：对于液体而言，需要考虑溶解度，由于不同液体的互溶程度不同，可能存在一个液相或者两个液相，一般不会超过三个液相。

比如：对于水和乙醇，由于互溶，所以只有一个液相；对于水和苯，由于不互溶，所以会形成两个液相。

固相：如果形成固溶体，即固体以分子或原子状态均匀地分散到另一种固体的晶格中，形成性质均匀的固体溶液，则只有一项。

如果不形成固溶体，则不论固体分散程度多细，都有一个固体物质就构成一个相。比如沙子和 NaCl，其一定构成两个相。

然后我们介绍独立组分数：

定义 2: 组分数:

足以表示平衡体系中各物种的组成所至少需要的独立物种数，称为体系的“组分数”，用符号 C 来表示。

组分数的计算:

$$C = S - R - R' \quad (1.1)$$

其中 S 是物种数， R 是独立的化学平衡数， R' 是附加的数量关系。

我们简单来解释一下这个式子怎么来的：组分数是表示组成至少需要的独立物种数，即要求表示组成的内容独立无关，就相当于方程组中的未知数；但是每一个独立的化学平衡都会给出一个等量关系，就意味着我们可以给出未知数之间的等量关系，相当于线性方程组中降了一个秩 ($\text{rank}B = \text{rank}A - 1$)，同样地，附加的数量关系也能起到相同的作用。

我们举一个例子：假定纯 NH_3 的分解：首先 $S=3$ ，存在一个化学平衡， $R=1$ ，同时产生 N_2 与 H_2 的比例为 1:3，即又提供了一个等量关系，所以 $R'=1$ ，综上 $C=1$ 。

别忘记，每一个化学反应都对应一个平衡常数。不过需要注意：要弄清楚独立的化学平衡，就是相关的化学反应必须是独立无关的，不能简单线性组合就得到，否则 R 可以为无穷。可以参考 PPT 上 C 与 O_2 反应的例子。

定义 3: 自由度:

要确定体系所处的某一状态时，其强度性质的独立变量数，用 f 表示。

比如，我们要确定一定量液态水的状态，需要知道压力和温度。

所以体系的自由度可以理解为：

在保持体系相数不变条件下，可任意改变的独立变量数。

1.2 相平衡条件以及相律

当多相系统达到平衡时，满足一定的条件，具体而言有：

相平衡条件：

①热平衡条件： $T^\alpha = T^\beta = \dots$ (1.2)

②压力平衡条件： $p^\alpha = p^\beta = \dots$ (1.3)

③化学势平衡条件： $\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots$ (1.4)

基于相平衡条件，我们可以给出相律：

定理 1：相律：

$$f = C - \Phi + 2 \quad (1.5)$$

我们下面给出证明：

假定存在 Φ 个相，一共有 C 个独立组分，那么每个相都有 $(C-1)$ 个独立组分浓度，同时根据前面的热平衡条件与压力平衡条件，那么此时描述系统状态的变量数为： $\Phi(C-1) + 2$ (+2 是因为压力和温度两个变量在所有相中都相等了)

而根据化学平衡条件，每个独立物种都要满足相平衡条件，即存在 $C(\Phi-1)$ 个附加的等量关系 (1 到 Φ 这里一共有 $\Phi-1$ 个等式)，所以 $f = [\Phi(C-1) + 2] - [C(\Phi-1)] = C - \Phi + 2$ ，我们完成了证明。

当然，如果压力或者温度确定了，我们还有所谓条件自由度 f^* ，总之，如果外界影响因素有 n 个，我们就有： $f = C - \Phi + n$

1.3 单组分系统相平衡：

对于单组分系统的两相平衡，我们有 Clapeyron 方程：

定理 2：Clapeyron 方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1.6)$$

我们下面给出证明：

考虑到化学平衡，此时我们有： $\Delta G=0$ ，而 $dG=Vdp-SdT$

考虑到两相平衡，所以 $G_1=G_2$ ，给一个小的扰动，系统仍满足平衡，那么有：

$$dG_1 = dG_2$$

所以根据热力学微分关系，我们有 $V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT$ ，移项，就得到了 $\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$ ，由于此时达到可逆平衡条件，所以 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ，因此我们可以写成

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

对于含有气相参与的两相平衡，我们有 Clausius-Clapeyron 方程：

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (1.7)$$

其证明思路就是将 ΔV 只考虑为气体体积，可以尝试自己证明。

如果考虑外压对蒸气压的影响，我们有：

$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*) \quad (1.8)$$

其中 p_e 是外压， p_g 是在该外压下的饱和蒸气压， p_g^* 是不存在惰性气体时的饱和蒸气压。说明了外压增大，液体的饱和蒸气压也增大。

不过由于 $V_m(l)$ 远小于 $V(g)$ ，所以一般不用考虑外压的影响。

对于多组分体系中，还有杠杆规则，我们将在后面给出。

2. 应用-相图的识别与绘制：

2.1 单组分体系的相图：

此处我们以水的相图为例：

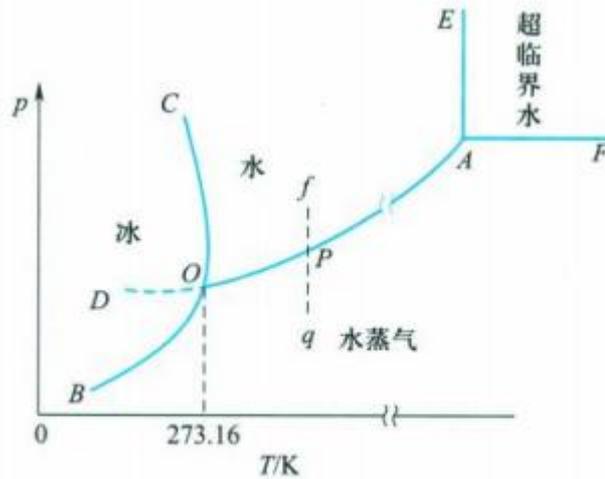


图 6.1 水的相图 (示意图)

观察相图，我们发现存在单相面，二相线，三相点。

其中 OC 线是冰-水平衡线，OB 是冰-气平衡线，OA 是水-气平衡线。

这些平衡线的自由度： $f = 1$

三相点事 O，自由度为 0

当温度高于 T_c ，压强大于 T_c 时，存在超临界态

2.2 二组分体系相图

我们首先考虑完全互溶双液系：我们有 $p-x$ 图与 $T-x$ 图。

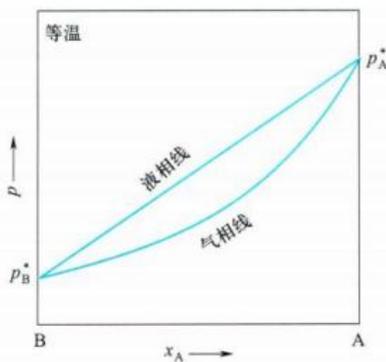


图 6.5 理想液态混合物的 $p-x-y$ 图

对于二组分体系，我们有 $C=2$ ，那么最高自由度为 3，当固定一个变量时，自由度为 2。

在上面的图中，气相线和液相线中间夹着两相区，我们可以通过杠杆规则确定相应含量：

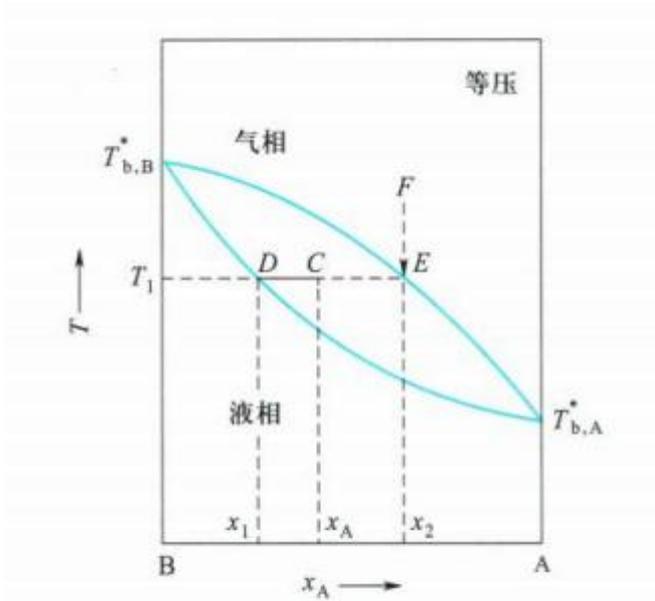


图 6.6 杠杆规则在 $T-x$ 图中的应用

杠杆规则：

$$n_l(x_A - x_1) = n_g(x_2 - x_A) \quad (2.1)$$

或者写作：

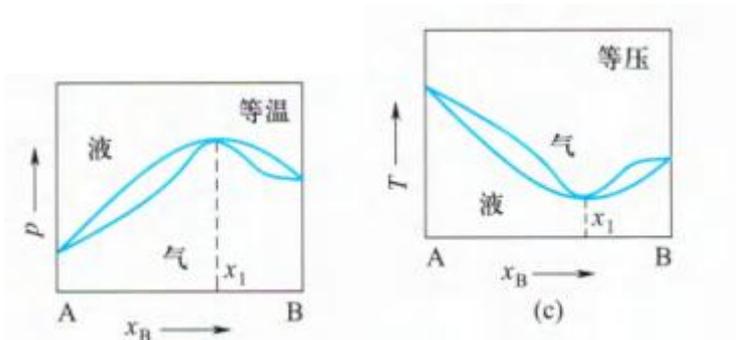
$$n_l DC = n_g CE$$

事实上，杠杆规则不仅适用于 n ，也可以用于求 m ，当横坐标为质量分数时，杠杆规则得到的就是两个相的相应质量。

如上图所示，当 $T=T_1$ 时，D 是泡点，E 是露点（对应相应组成），所以液相线也称为泡点线，气相线也称为露点线。

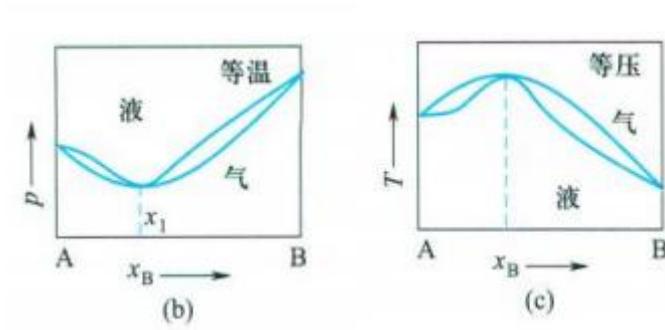
对于非理想二组分液态混合物，会产生一定的偏差：

对于出现正偏差：



存在最低恒沸点（注意， $p-x$ 图与 $T-x$ 图的区别！）

出现负偏差：



存在最高恒沸点。

注意：在一定压力下，恒沸混合物的组成是固定的，改变压力，组成也会随之改变。

基于相图，我们可以进行精馏，需要注意上方和下方分别得到什么物质。推荐参考 T - x 图进行观察。具体说明可以参考教材和老师 PPT。

对于部分互溶的双液系：

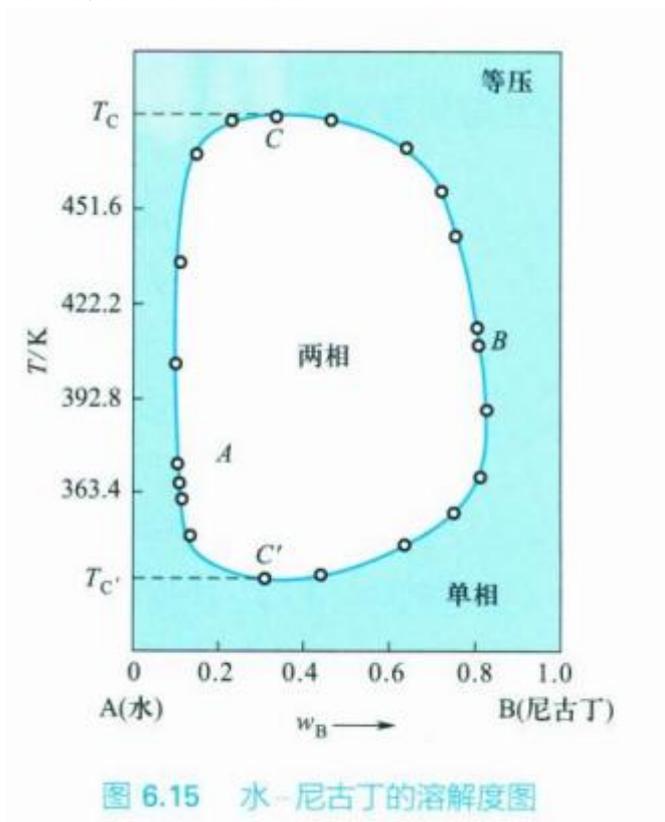


图 6.15 水-尼古丁的溶解度图

存在最高会溶温度以及最低会溶温度，在本图同时具备这两个点。

考虑液-固部分

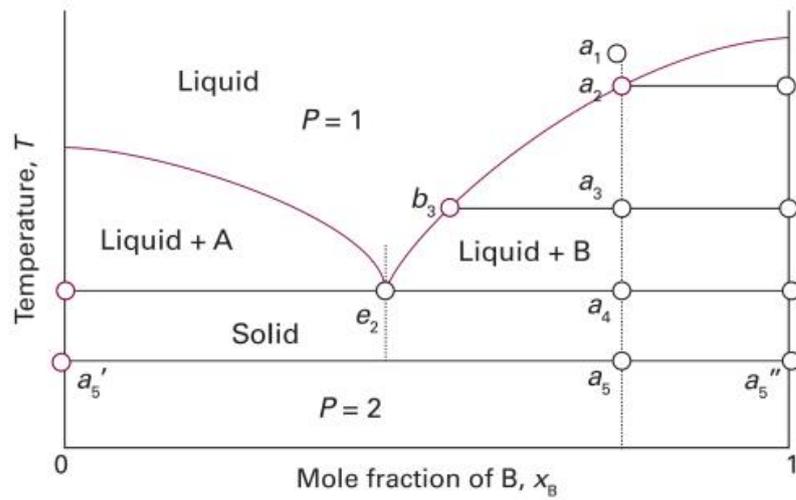


Figure 2.6: 具有低共熔点的二组分相图

对于二组分固-液相图，存在最低共熔点 e_2 ，这也是一个三相点。
对于生成稳定化合物的相图，一般为：

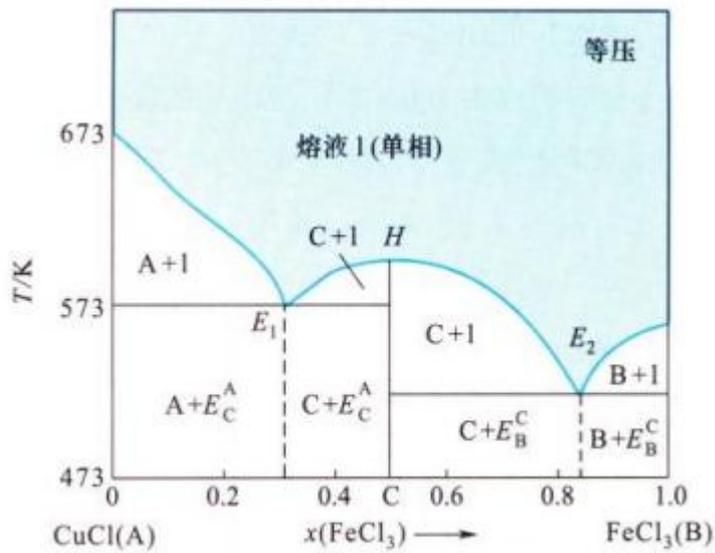


图 6.21 CuCl 与 FeCl₃ 的相图

其中 H 点是生成稳定化合物的熔点。就相当于 A+C 和 B+C 的相图叠加在一起了。

对于生成不稳定化合物的相图：

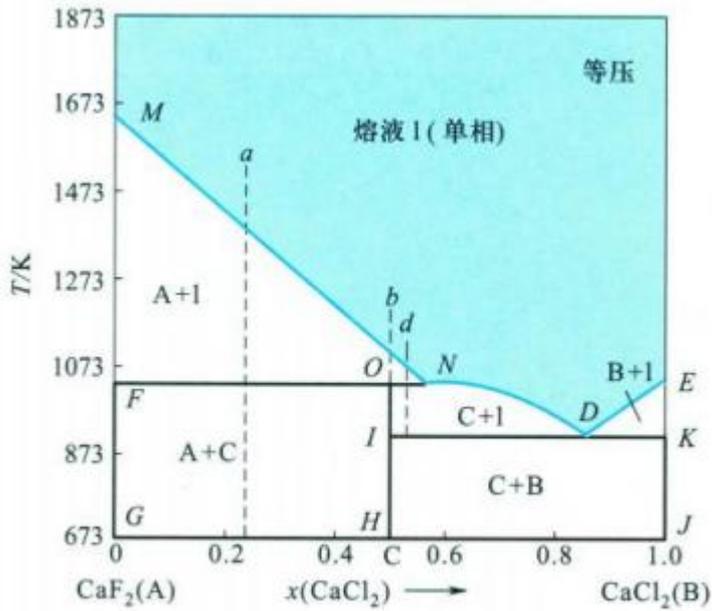


图 6.23 $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$ 的相图

注意到，其中存在一个 T 型，我们分析 OIH 那条线：

最上面蓝色部分是单相区 I，下面那个白色区域是 A+I，在 O 点处是 C（即熔液与 A 反应生成了 C），温度稍高，C 即分解为 A+I，所以称为不稳定化合物。

固态部分混溶的二组分相图：

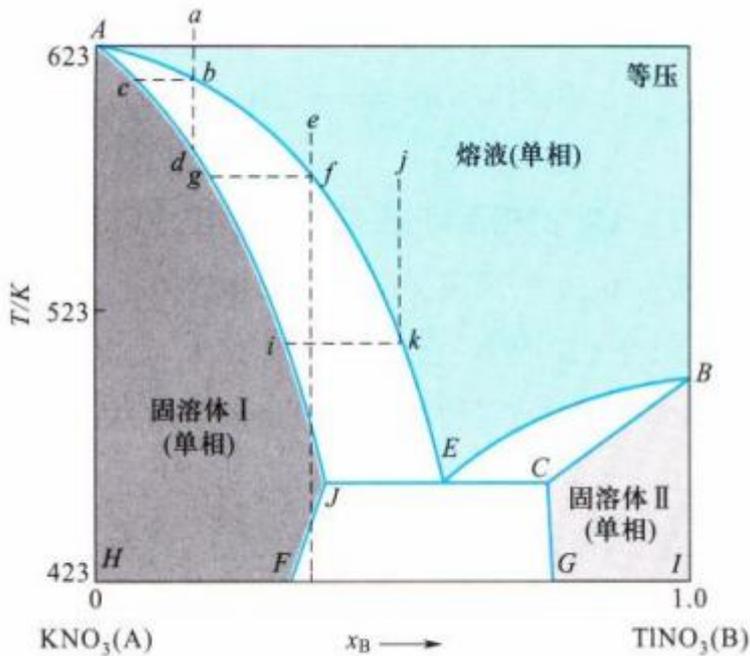


图 6.32 $\text{KNO}_3 - \text{TiNO}_3$ 的相图 (固态部分互溶且有低共熔点)

存在转融温度的相图：

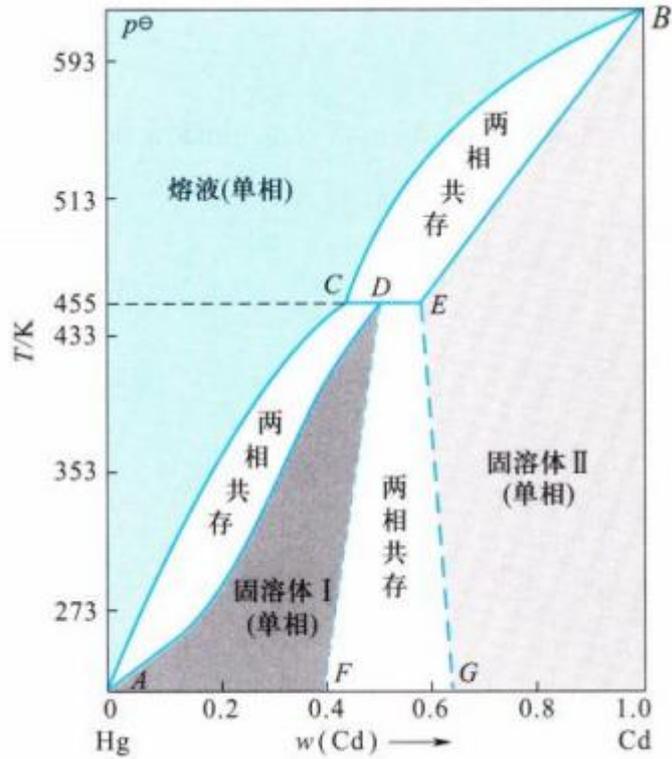


图 6.33 Hg - Cd 的相图 (固态部分互溶, 并有一转熔温度)

其中 CDE 这条线 I 与固溶体 I, 固溶体 II 共存, 故称 455K 为转熔温度。

2.3 相图与步冷曲线的绘制:

绘制相图需要一定的条件, 比如相应的转折温度或者溶解度, 并且结合上面常见的相图, 适当拼接就可以绘制好了。

对于步冷曲线, 需要注意线斜率的变化以及什么时候出现水平线, 注意好对应关系。

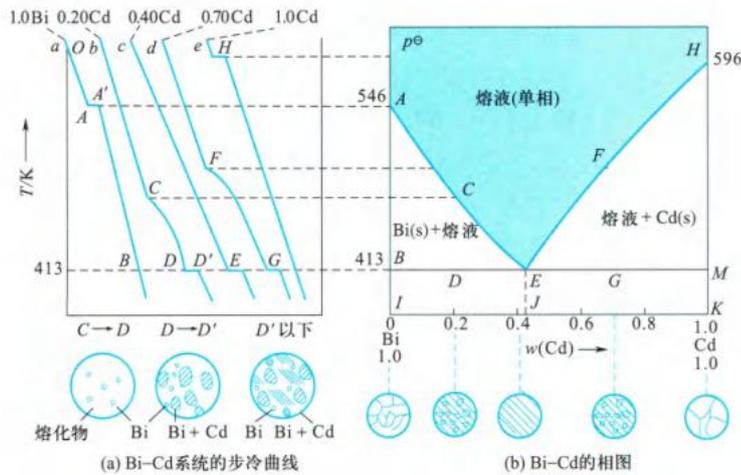


图 6.17 Bi - Cd 系统的步冷曲线和相图

比如此处 $x=0.2$, 在 CD 段出现了斜率变化, 这是由于有固体析出, 放热导致

温度变化放缓，使得斜率下降。

我们分析相图，一般首先确定单相区，那么在两个单相区之间的区域（或线）就是两相共存区（或两相平衡线），在二组分体系中，三相平衡线一般是水平线。必要时，可以考虑步冷曲线辅助分析。

3. 例题

我们此处给出一道分析相图的例题：

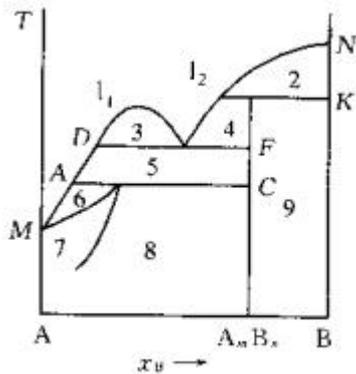


图 3-25

我们首先识别出类型与单相区：3 处鼓包应该是不完全相容的两个液相，7 应该是固溶体 α ，F 处那条竖直线是不稳定化合物（注意到那个 T 字型）。

所以最上面是 1：液相，2：B+l₂，3：l₁+l₂，4：C（不稳定化合物）+l₂，5：C+l₁，6：固溶体 α +l₁，7：固溶体 α ，8：固溶体 α +C，9：C+B，至此，我们基本识别完成。

对于自由度的分析，由于我们已经完成了各个区域的相态的分析，代入相律即可得到。

4. 公式总结

1. 组分数的计算： $C = S - R - R'$ (4.1)

2. 相律： $f = C - \Phi + 2$ (4.2)

3. Clapeyron 方程： $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ (4.3)

Clausius-Clapeyron 方程： $d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$ (4.4)

4. 外压对蒸气压的影响： $\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$ (4.5)

5 杠杆规则： $n_l(x_A - x_1) = n_g(x_2 - x_A)$ (4.6)