

物理化学课程中相平衡理论的教学策略

付先亮*

淮北师范大学化学与材料科学学院, 安徽 淮北 235000

摘要: 针对物理化学相平衡章节体系多变、知识点繁多、相图抽象等问题提出了一套系统的教学策略。首先对相平衡中的基本概念和定律进行论述, 并强调重、难点; 随后对章节知识点进行总结归纳, 通过表格系统罗列相图的体系、相律、应用和术语; 最后提出相图解读通行方法, 并结合具体例子讲解这些方法、相律以及杠杆规则如何使用。

关键词: 相平衡; 相图分析; 相律; 杠杆规则; 教学策略

中图分类号: G64; O6

Teaching Strategy of Phase Equilibrium Theory in Physical Chemistry Course

FU Xianliang *

College of Chemistry and Materials Science, HuaiBei Normal University, HuaiBei 235000, Anhui Province, P. R. China.

Abstract: The teaching of phase equilibrium theory in the physical chemistry course encounters some problems, such as the varieties of the phase systems and the knowledge points and the difficulty to understand the abstractive phase diagrams. To solve these problems, a systematic teaching strategy is proposed in this paper. The basic concepts and the laws in phase equilibrium theory are first introduced, and the key points are emphasized. The knowledge points in the chapter were then summarized in a table, including the phase diagram systems, the phase laws, the application of the diagrams, and the involved items. Finally, the general methods for the understanding of phase diagrams were proposed. Some examples were further given to explain how the methods, the phase law, and the lever rule were used in solving some specific problems.

Key Words: Phase equilibrium; Phase diagram analysis; Phase law; Lever rule; Teaching strategy

相平衡是热力学在相变化过程中的应用结果, 是热力学主要研究对象之一。有关多相系统的相平衡研究对溶解、蒸馏、结晶、萃取等分离过程以及金属冶炼、合金制备、化工产品生产等都具有重要的实际意义。在这些过程中都需要用到相平衡的相关知识来指导操作和生产。因此相平衡理论成为物理化学学科的一个重要分支, 是物理化学课程的重要章节。

但相平衡理论的教学一直是个难点, 存在的问题有: (1) 相关知识点零散多样。虽然相平衡理论的基本概念和基本规律并不多, 但是由于考查对象涉及到了多个组分(单、双、三组分)、多个相态(气、液、固)和多个变量参数(温度、压力、组成), 使得知识点零散多样。学生在学习过程中经常出现顾此失彼, 张冠李戴现象; (2) 理论抽象, 应用多变。相律、杠杆规则、相图等都是较为抽象的理

论和内容,而相律的实际应用又是一些蒸馏、重结晶、萃取等多变的直观过程。如何将这些抽象的理论用于解读和理解直观的实际过程或将直观的实际过程转化为抽象的相图,无论是对学生还是对教师都极富挑战;(3) 缺少明晰的指导策略。绝大多数教材对教学内容的编排展开、相律和杠杆规则的具体应用、相图的解读等缺少提纲挈领性的指导说明,使得教学效能低,学生自学困难。

针对上述问题,笔者在教学过程中进行了认真的分析和归纳,总结出一套行之有效的指导策略,现与同行分享,旨在抛砖引玉。该策略首先对相平衡中的基本概念和基本规律进行论述,并强调重点、难点;随后对章节知识点进行总结归纳,通过表格系统地罗列相图体系、相律、典型应用和对应体系的术语;最后提出相图解读的通行方法,并结合具体例子讲解这些方法以及相律和杠杆规则如何具体使用。

1 基本概念和基本定律

基本概念重点介绍:物种(species, S)、独立组分(component, C)、相(phase, P)、相变化、自由度(degree of freedom, f)、条件自由度(f')、相图(phase diagram)、物系点、相点;基本定律重点介绍相律(The phase rule)和杠杆规则(The lever rule)。这些现有教材都有明确定义和具体论述,这里不再赘述。

讲解过程中以下几点需提醒学生重点注意:

1) 物种数与独立组分数数的关系($C = S - R - R'$), 强调理解独立组分数中“独立”的内涵和浓度限值条件数(R')的使用前提;

2) 指出在实际相图分析中,体系的独立组分数等于系统初始状态的物种数。在相变化过程中,多组分体系可能形成其他中间物种,如稳定化合物、不稳定化合物、水合物、复盐等,导致系统物种数增加,但物种数的增加必然伴随着反应限值条件数(R)的相应增加,两者抵消后使得多组分系统的独立组分数仍等于系统初始时的物种数;

3) 自由度本质上是指能独立变化的强度变量的个数,通常包括温度、压力和组成,这些变量可以在一定范围内自由变化而不引起系统相数的改变。强调“独立”和“一定范围内”的内涵;

4) 相图反映的是体系相态和组成随外在变量如温度、压力等的变化关系,包含了相态和组成两个层面的变量信息。现有很多教材对组成层面的论述并不明确,提醒学生注意。在相图中,一旦外在变量确定,体系的相态以及各相态组分对应的组成将随之确定。

5) 相律($f = C + 2 - P$)将系统的自由度、独立组分数和相数之间进行了关联,可用于相图的辅助解析。利用自由度最小值为 0 可对相变过程中系统的最大相数进行确认,进而预判相变过程可能形成的新物种数,特别是在一些水盐体系中对水合盐的生成进行预判。

6) 在两相平衡过程中,利用杠杆规则可对析出组分的量或组成进行计算。使用时须注意两点,一是要找准杠杆支点,确定在相图何处去创建杠杆;二是确定通过规则算出的量是否是最终的待求量。如在固-液两相平衡处,通过杠杆规则计算固相组分量的时候,这些固相可能会进一步化合,并以化合物的形式析出,而往往要求解的是化合物的量。显然化合物的量与直接算出的固相的量是不等的,要注意甄别两者的差别,具体见下文例 3 所示。

2 相平衡相关体系及知识点的系统归纳

以南京大学版的教材为范例,笔者对多组分系统中的相平衡相关知识点进行了归纳总结。表 1 一目了然地展示了这些体系的组成、相态构成、应用领域和对应的术语,从而有利于学生从宏观层面快速了解相关知识点布局,为系统掌握相平衡规律以及这些规律在生产中的应用提供帮助。

3 相图解读步骤和方法

依据实验数据,可以将体系的相态、组成与外在变量如温度、压力等之间的依赖关系用图形进

表 1 相平衡相关体系及知识点总结归纳

C^1 体系	相律	相态 ²	相图 ³	例子	应用	备注
1 单一气体、液体或固体	$f=1+2-P$	$g-l-s$	$p-T$	水, CO_2 , S	超临界萃取	临界点, 超临界流体, 三相点, 冰点
2 完全互溶双液体	理想溶液	$g-l$	$p-x$ 或 $T-x$	苯-甲苯	蒸馏, 精馏	泡点, 露点, 气相线, 液相线, 杠杆规则
	非理想溶液 偏差较小			水-乙醇, 苯-乙醇		最低恒沸点、恒沸剂
	正偏差大			水- HNO_3 , 水-HCl		最高恒沸点、恒沸剂
	负偏差大					
2 部分互溶双液体	有最高会溶温度	$l-l$	$T-x$	水-苯胺	判断互溶性, 挑选萃取剂	会溶温度(临界溶解温度), 共轭点对点, 共轭溶液
	有最低会溶温度			水-三乙基胺		
	有最高, 最低会溶温度			水-相碱		
	无会溶温度			水-乙醚		
不互溶双液体		$g-l$	$p-T$	水-溴苯, 水-汞	水蒸气蒸馏	水蒸气蒸馏
2 液相互溶, 固相不互溶双固体	不形成化合物	$f=2+1-P$	$l-s$	$T-x$	Cd-Bi, Pb-Sn	盐析法, 溶解度法, 步冷曲线, 冰点下降法, 溶解度曲线, 低共熔点, 低共熔混合物
	形成稳定化合物				水-硫酸铵, 水-氯化钠	晶提纯, 共混物制备
	形成不稳定化合物				氧化亚铜-氧化铁, 金-铁, 水- H_2SO_4	硫酸生产
					氯化钙-氯化钙, 氯化钾-氯化钙, 金-银	转熔温度, 不共熔温度, 转熔线
	理想状态				Ag-Au, Cu-Ni, Co-Ni	合金制备, 区域熔炼
	无偏差				碳酸钠-碳酸钾, 氯化钾-溴化钾	最低熔点固溶体
	非理想状态					最高熔点固溶体
	正偏差大					
	负偏差大					
	有低共熔点				硝酸钾-硝酸钠, 硝酸钾-硝酸钠, Ag-Cu	共轭固相
3 液, 固相皆互溶双固体	有转融温度				汞-镉	解读标准电池
	一对部分互溶	$f=3+0-P$ 或 $f=3+1-P$	$l-l$	$x_1^4-x_2-x_3$	醋酸-氯仿-水	等温会溶点, 双结线, 分配系数, 萃取相, 萃取剂
	两对部分互溶				乙醇-乙醇-水	
	三对部分互溶				乙醇-乙醇-水	
	不形成复盐	$f=3+0-P$ 或 $f=3+1-P$	$l-s$	$x_1^4-x_2-x_3$	硝酸钠-硝酸钾-水	提纯盐
	形成复盐				硝酸铵-硝酸钾-水	溶解度曲线, 连结线
	形成水合物				硫酸钠-氯化钠-水	
	有低共熔点的三固体	$f=3+0-P$ 或 $f=3+1-P$	$l-s$	$T-x_1-x_2-x_3$	铋-锡-铅	四相点

¹ 组分数; ² g, l, s 分别代表气、液、固相; ³ 关键变量用加粗和下划线标注; ⁴ 通常以水组分为关键变量

行描述, 即为相图。相图具有直观性和完整性两大优点, 其规律蕴含了相平衡规律。解读各种相图是利用相图解决相关实际问题的基础, 也是本章教学的重点和难点。相图虽然抽象, 但是其解读可遵循下述两步来进行。

3.1 通过相图坐标轴信息确定外在变量和体系组成, 确定关键变量, 再依据关键变量确定相图中面状相区的相态和相数

依据相图提供的变量和体系组分等信息可以对相图的类别进行划分, 表 1 已对这些类别进行了汇总。外在变量主要是确定压力 p 和温度 T 哪些是变量, 哪些是常量; 体系组成则是确定是单组分、双组分还是三组分, 体系的起始相态构成是液-液、液-固、固-固、液-液-液、液-固-固、还是固-固-固; 最后对多组分体系还得确认这些组分间是否能互溶形成理想溶液、共轭溶液或固溶体, 是否能生成稳定化合物、不稳定化合物、水合盐或复盐等。这些信息确认完后就可以依据关键变量, 结合基本常识对面状相区的相态和相数进行确认。具体来说:

1) 对单组分体系, 其相图为 $p-T$ 图, 温度为关键变量。因此, 高温区为气相区, 低温区为固相

区, 中温区为液相区;

2) 对互溶的双液体系, 可用 $p-x$ 或 $T-x$ 图描述。在 $p-x$ 图中, 压力为关键变量。高压区为液相区, 低压区为气相区, 中压区为气-液两相共存区; 在 $T-x$ 图中, 温度为关键变量。高温区为气相区, 低温区为液相区, 中温区为气-液两相共存区;

3) 对部分互溶双液体系, 其相图为 $T-x$ 图, 通常只讨论液-液平衡相图。存在会溶温度的体系则温度为关键变量。如存在最高会溶点, 则高温区为互溶的液相区, 其余区域则为共轭溶液形成的液-液两相区。存在最低会溶点的则情况刚好相反。如不存在会溶温度, 则组分 x 是关键变量。任一组分在含量偏低的区域对应单相互溶区, 该区域以外相区为液-液两相区。

4) 对组成为双固相体系, 其相图为 $T-x$ 图, 温度和组分为关键变量。依据温度可判断在高温区域为熔融的液态单相区, 低温区域为固相区, 中温区域为固-液共存区。固相区以及固-液共存区的固相组成及相数的确认取决于体系组分间是否能形成固溶体、不稳定(或稳定)化合物、水合盐或者复盐等, 需依具体情况做进一步分析, 这时组分随之成为关键变量。

5) 对三组分体系, 如是 $x_1-x_2-x_3$ 图, 则体系组成是关键变量, 通常考查的是液-液-液或液-固-固相图。以组分为变量线索, 依据组分的互溶程度、能否形成水合物或复盐来做类似双组分体系的分析。如是 $T-x_1-x_2-x_3$ 图, 则温度是首要关键参数, 高温区为单相熔融相区, 低温区为固相区, 而中温区为固-液共存区。

在确定相区的相态和相数的过程中, 一定要牢记体系从一个相态转化到另一个相态不是瞬间达成, 必然会经历两个相态共存的过渡阶段。因此, 对常见双液或双固的双组分体系, 单相区之间不会直接比邻, 两者之间会相隔一个两相区。该结论可简称为相区交错规则。对双组分体系, 确定出单相区后两相区便可随之确定。对相区相态和相数的分析确认过程本质上就是对相律的分析和重构过程。

3.2 确定相区相态和相数后, 通过相区边界即可确定相区中具体相点的组成, 进而明确相图中的线、点所代表的内涵

对于某个相区中的任一相点, 首先依据该相区相数判断该相点是否发生相分离。如果相区相数为 1, 那么该相点可以停留在当前相区位置, 以相区对应的相态和自身对应的组成而存在, 不会发生相分离; 如果相区相数不为 1, 则该相点将发生相分离, 分离后形成的新组分的相态和组成可通过相区边界的相点进行确认, 也就是用杠杆规则建立的连结线与所在相区边界的交点。因此, 在相数大于 1 的多相区, 相点是不会停留在相区中间的, 而只会通过相分离后以新组分的形式停留在相区边界点上。这些边界点遵循相平衡的规律和杠杆规则。

边界点的集合最终构成相区的边界线和点, 从而赋予这些线和点确切的含义, 如所谓的气相线、液相线、溶解度饱和曲线、凝固点下降曲线、三相点等。总的来说对相区内的相点, 先判断是否发生相分离, 如发生再依据边界确定分相后组分的相态和组成。

在二组分固-固体系相图中常会出现多条水平或垂直的边界线。水平的边界线将三个处在不同相区的边界相点串联起来, 这些水平线与杠杆规则所要建立的连接线重合。也就是说这三个边界相点将通过该条水平线建立起相平衡和杠杆规则, 位于水平线中部的相点将发生相分离, 生成两端的单相组分。因此, 水平线对应相图的三相线, 而水平线中部的相点对应相图的三相点。利用该结论可以快速确定相图中的三相线、三相点和某些单相区, 为步骤 1) 中面状相区的相态和相数的快速确认提供帮助。垂直的边界线则代表的是基于初始组分而生成的新组分, 依据是否存在相合熔点可判断该新组分是稳定化合物还是不稳定化合物。利用垂直边界线可快速确定某些相区的相点发生相分离后生成的固相组分的组成。

上述相图的两步解读法可以用一句话简而概之: 宏观入手定相区, 微观入手定组成。熟练掌握该两步法后即可对常见相图中的面、线、点的相态、自由度、组成等静态问题进行解答。图 1 对上述相图的解读基本流程做了一个简单汇总。

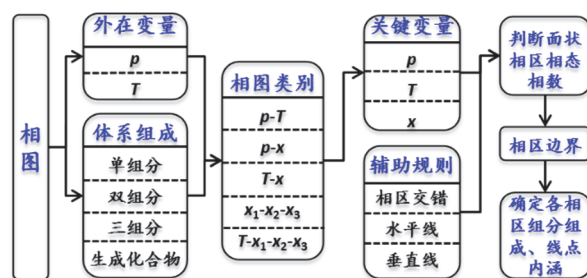


图1 相图解读流程图

4 附注

相图的绘制是上述解读过程的逆过程。掌握了相图的解析方法后，依据实验测试数据即可快速地逆向创建相图。创建过程总的来说是先定关键点：如泡点、露点、熔点、会溶点、共熔点、三相点、转熔点等。这些点对应的纵坐标数据通常为 p 或 T ，可由仪器直接测定；而横坐标数据通常为组成 x 。对形成化合物、水合盐、复盐的双组分体系通常需对测试数据进行分析计算后才能确认 x 。相图中的关键点确认后即可对相区的边界线进行创建，如由系列的泡点来构建液相线、露点构建气相线、低共熔点构建三相线、转熔温度构建转熔线等，这些边界线随之把相图划分成系列相区，从而绘制出整个相图。

由于相变是动态过程，实际研究还涉及到一类动态问题：如求解双液体系蒸馏过程中塔顶塔底的馏分组成(下文例2)，双固体系某组分点冷却过程中析出的产物物种及其最大量、步冷曲线走向绘制等问题。解决这些问题的关键是把握组分随外在变量变化的走向趋势，判断组分在何处发生相分离、分离成什么组分、分离后的组分又将经历哪些过程？明确这些问题后再利用相律和杠杆规则即可解决问题。如对非理想溶液构成的双液系进行精馏时，蒸气相是往温度越来越低的塔顶走的，而凝结相则是往温度越来越高的塔底走的。因此塔顶对应的是相图中气相线走到最低相变温度时对应的组成，而塔底则是液相线走到最高相变温度时对应的组成。通过这个结论可以很快判断出塔顶、塔底的具体馏分是什么。

5 范例讲解

下面列举几个典型实例，看上述相图的解读和分析方法是如何体现的。

例1. 指出图2相图中各区域相态、相数、自由度和组成。

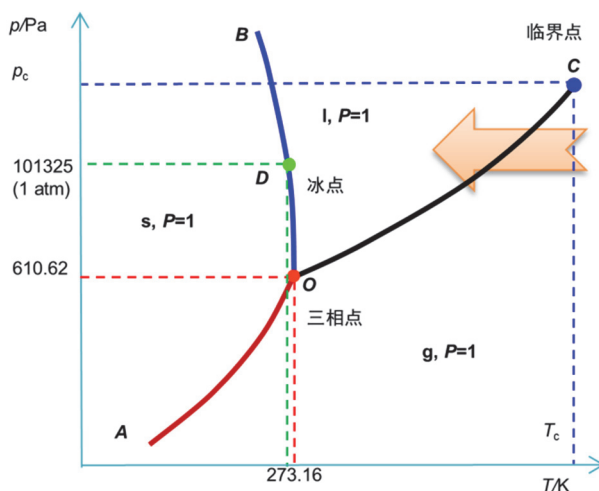


图2 水的相图

电子版为彩图

分析:

从坐标轴可判断上图为 $p-T$ 相图, 是单组分水的相图, 因此温度为关键变量参数。从高温区往低温区(如黄色箭头所指)将依次经历气相区(AOC 右侧)、液相区(BOC)和固相区(AOB), 相数 P 都为 1, 自由度 f 都为 2。在这些区域压力和温度在一定范围内可自由变化而不引起体系相数的变化。 OC 为气-液共存的两相平衡线, OB 为液-固平衡线, OA 为气-固平衡线, 这些线上相数为 2, 自由度为 1, 也就是温度和压力中的一个变化了另一个随之确定, 在保证体系相态不变的前提下两者不能同时自由变动。 O 点为三条平衡线的交点, 对应三相点, 自由度为 0, 也就是三相点处温度压力都是固定不变的。 D 点是外压为 101325 Pa (1 atm) 时对应的液-固平衡相点, 也就是水的冰点, 其对应的温度为 273.15 K, 比水的三相点稍小 0.01 K。 C 点是气-液平衡线的终点, 为水的临界点, 超过 C 点后气-液界面消失。

例 2. 指出图 3 相图中各区域相态、相数、自由度和组成, 并回答对 a、b、c 物料进行精馏后, 塔底和塔顶分别得到的是什么?

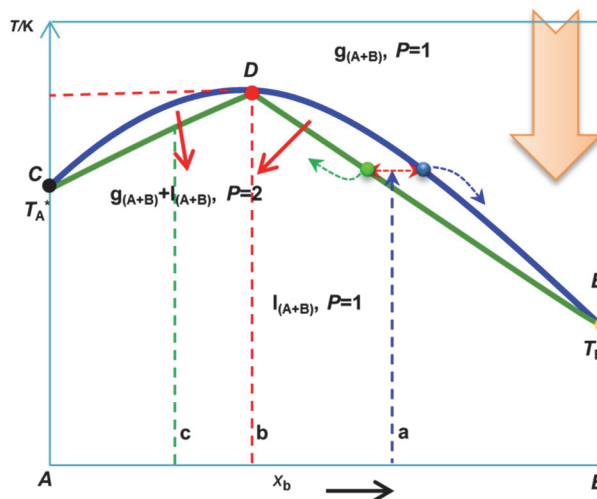


图 3 非理想双液体系相图示意图

电子版为彩图

分析:

从坐标轴可判断该相图是存在负偏差的非理想双液体系的 $T-x$ 相图, 因此温度是关键变量。温度从高往低将经历气相区($P=1, f=2$, 温度和组成一定范围内可自由变动)、气-液共存区($P=2, f=1$)和液相区($P=1, f=2$)。蓝色的 CDE 线是气相区边界线, 对应气相线, 下部绿色的 CDE 折线是液相区边界线, 对应液相线。 C 点是 A 组分沸点。 E 是 B 组分沸点。 D 是液相线和气相线的交点, 是最高恒沸点, 此时气相组分和液相组分的组成相同, 对应组分称为最高恒沸点混合物。

分析精馏后塔顶和塔底具体馏分是什么的关键是把握分相后各组分随外在变量变化的走向趋势。以 a 物料为例, 对物料进行加热后相点将逐渐进入气-液双相区, 从而相分离成两相, 即图中绿色和蓝色分别代表相点。其中绿色相点为液相组分, 属凝结相, 将往温度越来越高的塔底走(走向如绿色箭头所标示), 直到 D 点, 从而塔底得到最高恒沸点混合物; 蓝色相点为气相组分, 属蒸气相, 将往温度越来越低的塔顶走(走向如蓝色箭头所标示), 直到 E 点, 从而得到纯 B 。对 b 、 c 物料做类似分析可知, b 物料组成同最高恒沸点混合物, 精馏后塔底和塔顶馏分的组成也将同最高恒沸点混合物, 因而无法对 A 、 B 进行分离; 对物料 c , 精馏后塔底是最高恒沸点混合物, 而塔顶则是纯 A 。

例 3. 指出图 4 相图中各区域相态、相数、自由度和组成, 并回答 a 、 b 、 c 物系点冷却过程中经历哪些阶段。体系低共熔点混合物组成 $x_B = 0.65$, 计算含有 6 mol B 和 4 mol A 的 d 熔融液冷却后最多可得多少纯 C ?

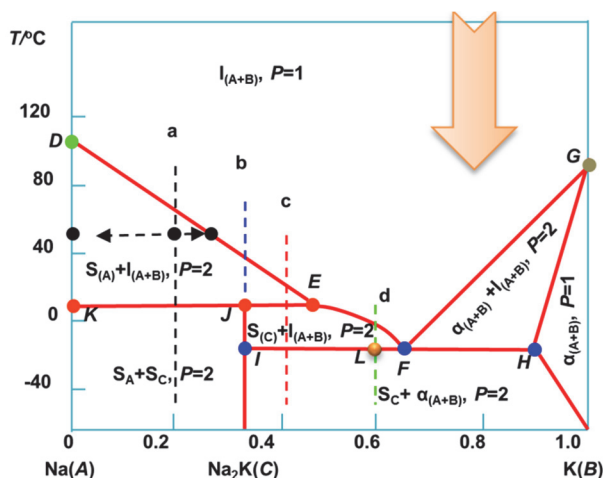


图4 双固相体系相图示意图
电子版为彩图

分析:

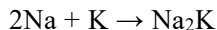
从坐标轴可判断该相图是双固相组分的 $T-x$ 相图。横坐标中部的垂直线和不相熔点表明体系有不稳定化合物 C 形成。因此温度和组成都是关键变量。从高温到低温将依次经历熔融的液相区、固液平衡区和固相区。相图中有 2 条水平线 KJE 和 IFH ，为三相线。前者为不稳定化合物的转熔线，后者为低共熔混合物析出线。利用水平线规则， K 点对应纯相固态 A ， E 点对应单相熔融液相，也就表明 E 上部所在 $DEFG$ 区域为单相熔融液相区。同理对 IFH 水平线的分析可知， GHB 所围起来的相区为固相单相区，即固溶体 α 。结合相区边界，固液平衡区可依次确认： DEK 为固相 A + 其饱和熔融溶液， $EFIJ$ 为固相 C + 其饱和和熔融溶液， GHF 为固相固溶体 α + 熔融溶液，它们相区的相数都为 2；固相区 $KJCA$ 为固相 A + 固相不稳定化合物 C ， $IHBC$ 为固相 C + 固相固溶体。其他相点和有关自由度的讨论分析不再详述。

物系点冷却过程经历的阶段实际就是判断相点在各相区的相态和组成。如上所述，先判断是否相分离，如果分离，再依据边界判断分相组分的相态、组成。以 a 物系点为例，冷却过程将依次进入 $DEFG$ 、 DEK 和 $KJCA$ 三个相区，在第一个相区为单相熔融区，不发生分相，为液体熔融溶液；继续冷却，进入两相区的 DEK 后，将发生相分离，如图 4 中三个黑点所示，一部分固相 A 将从熔融溶液析出，另一部分为剩余的 A 饱和的熔融溶液；再继续冷却，物系点将进入两相区的 $KJCA$ 区，同样会发生相分离，分别形成纯相固态的不稳定化合物 C 和固态 A 。对 b 、 c 物系点可做类似分析。其中 b 物系点刚好对应不稳定化合物 C 的组成，当冷却温度低于 KJE 水平线对应的温度时，将析出纯相 C 固体。 c 物系点将依次经历单相的熔融溶液、固相 A + 熔融溶液、固相 C + 熔融溶液、固相 C + 固溶体 α 。

计算 d 物系点溶液冷却过程最多能析出多少纯 C 实际就是考查杠杆规则如何使用。 d 物系点只有进入 $EFIJ$ 区域才能析出纯相 C ，而想得到最多 C 也就意味着体系温度无限接近 IFH 水平线对应的温度，因此杠杆支点应建立在图 4 中的黄色点处(即 L 点)。杠杆左端组成为固相组分，右端为 F 点对应溶液，两者达到相平衡。设固相组分为 x mol，则剩余液相量为 $(10 - x)$ mol，根据杠杆规则：

$$x(0.6 - 0.333) = (10 - x)(0.65 - 0.6)$$

可解出 $x = 1.579$ mol。这里务必留意杠杆规则算出的是固体相的总量为 1.579 mol，这些固体会通过下述反应转化成不稳定化合物 C ，即最终以 Na_2K 形式析出：



1.579 mol 对应的实际是化合前 Na 和 K 的总摩尔量，因此实际析出最多的纯 C 应为 $1/3 \times 1.579$ ，即 0.526 mol。

6 结语

针对物理化学相平衡章节的体系多变、知识点繁多、相图抽象难懂等问题,本文提出了一套系统的教学策略。该策略内容详实、重难点突出、有良好的可操作性,可为教师教学和学生提供指导借鉴。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 271-342.
- [2] 朱文涛. 基础物理化学(上册). 第1版. 北京: 清华大学出版社, 2011: 218-266.
- [3] 宋利珠, 吴凤清, 杨桦. 大学化学, **2009**, 24 (3), 13.
- [4] 王新平, 王旭珍, 王新葵, 刘道胜, 王锐, 薛斌, 黄颖霞. 化工高等教育, **2016**, No. 2, 95.
- [5] 韦美菊, 陈飞武, 李旭琴, 叶亚平, 袁文霞. 大学化学, **2016**, 31 (5), 73.
- [6] 殷开梁, 刘文杰. 化工高等教育, **2014**, No. 1, 72.