

## 第五章 相平衡

### 一、选择题

1.  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  和任意量的  $\text{NH}_3(\text{g})$  及  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  达平衡时, 有: ( )  
(A)  $C=2, \Phi=2, f=2$  (B)  $C=1, \Phi=2, f=1$   
(C)  $C=2, \Phi=3, f=2$  (D)  $C=3, \Phi=2, f=3$
2.  $\text{Fe}(\text{s})$ 、 $\text{FeO}(\text{s})$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  与  $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$  达到平衡时, 其独立化学平衡数  $R$ 、组分数  $C$  和自由度  $f$  分别为: ( )  
(A)  $R=3; C=2; f=0$  (B)  $R=4; C=1; f=1$   
(C)  $R=1; C=4; f=2$  (D)  $R=2; C=3; f=1$
3. 将固体  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  放入真空容器中, 恒温到 400 K,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  按下式分解并达到平衡:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 系统的组分数  $C$  和自由度  $f$  为: ( )  
(A)  $C=2, f=1$  (B)  $C=2, f=2$   
(C)  $C=1, f=0$  (D)  $C=3, f=2$
4.  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  能形成  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  四种水合物, 则该系统的独立组分数  $C$  和在恒压下最多可能的平衡共存的相数  $\Phi$  分别为: ( )  
(A)  $C=3, \Phi=4$  (B)  $C=2, \Phi=4$   
(C)  $C=2, \Phi=3$  (D)  $C=3, \Phi=5$
5. 硫酸与水可形成  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  三种水合物, 问在 101 325 Pa 的压力下, 能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有多少种? ( )  
(A) 3 种 (B) 2 种 (C) 1 种 (D) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存。
6. 某系统存在  $\text{C}(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$  五种物质, 相互建立了下述三个平衡:  
$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$$
$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$$
$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$$
则该系统的独立组分数  $C$  为: ( )  
(A)  $C=3$  (B)  $C=2$  (C)  $C=1$  (D)  $C=4$
7. 某一水溶液中有  $n$  种溶质, 其摩尔分数分别是  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , 若使用只允许水出入的半透膜将此溶液与纯水分开, 当达到渗透平衡时水面上的外压为  $p_w$ , 溶液面上外压为  $p_s$ , 则该系统的自由度为: ( )  
(A)  $f=n$  (B)  $f=n+1$  (C)  $f=n+2$  (D)  $f=n+3$
8. 当乙酸与乙醇混合反应达平衡后, 系统的独立组分数  $C$  和自由度  $f$  应分别为: ( )  
(A)  $C=2, f=3$  (B)  $C=3, f=3$  (C)  $C=2, f=2$  (D)  $C=3, f=4$
9.  $\text{NaCl}$  水溶液和纯水经半透膜达成渗透平衡时, 该系统的自由度是: ( )  
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4

10. 将  $\text{AlCl}_3$  溶于水全部水解, 此系统的组分数  $C$  是: ( )  
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
11. 在 101325 Pa 的压力下,  $\text{I}_2$  在液态水和  $\text{CCl}_4$  中达到分配平衡 (无固态碘存在), 则该系统的自由度数为: ( )  
 (A)  $f^* = 1$  (B)  $f^* = 2$  (C)  $f^* = 0$  (D)  $f^* = 3$
12. 二元合金处于低共熔温度时物系的自由度  $f$  为: ( )  
 (A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
13. 298 K 时, 蔗糖水溶液与纯水达渗透平衡时, 整个系统的组分数、相数、自由度数为: ( )  
 (A)  $C = 2, \Phi = 2, f^* = 1$  (B)  $C = 2, \Phi = 2, f^* = 2$   
 (C)  $C = 2, \Phi = 1, f^* = 2$  (D)  $C = 2, \Phi = 1, f^* = 3$
14. 对恒沸混合物的描述, 下列各种叙述中哪一种是不正确的? ( )  
 (A) 与化合物一样, 具有确定的组成 (B) 不具有确定的组成  
 (C) 平衡时, 气相和液相的组成相同 (D) 其沸点随外压的改变而改变
15.  $\text{CuSO}_4$  与水可生成  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  三种水合物, 则在一定温度下与水蒸气平衡的含水盐最多为: ( )  
 (A) 3 种 (B) 2 种 (C) 1 种 (D) 不可能有共存的含水盐
16. 在通常情况下, 对于二组分物系能平衡共存的最多相为: ( )  
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
17. 三相点是: ( )  
 (A) 某一温度, 超过此温度, 液相就不能存在  
 (B) 通常发现在很靠近正常沸点的某一温度  
 (C) 液体的蒸气压等于 25°C 时的蒸气压三倍数时的温度  
 (D) 固体、液体和气体可以平衡共存时的温度和压力
18. 某一固体在 25°C 和  $p^3$  压力下升华, 这意味着: ( )  
 (A) 固体比液体密度大些 (B) 三相点的压力大于  $p^3$   
 (C) 固体比液体密度小些 (D) 三相点的压力小于  $p^3$
19. 哪一种相变过程可以利用来提纯化学药品? ( )  
 (A) 凝固 (B) 沸腾 (C) 升华 (D) (A)、(B)、(C) 任一种
20. 对于与本身的蒸气处于平衡状态的液体, 通过下列哪种作图法可获得一直线。 ( )  
 (A)  $p$  对  $T$  (B)  $\lg(p/\text{Pa})$  对  $T$   
 (C)  $\lg(p/\text{Pa})$  对  $1/T$  (D)  $1/p$  对  $\lg(T/\text{K})$

21. 在相图上,当系统处于下列哪一点时只存在一个相? ( )  
(A) 恒沸点 (B) 熔点 (C) 临界点 (D) 低共熔点

## 二、填空题

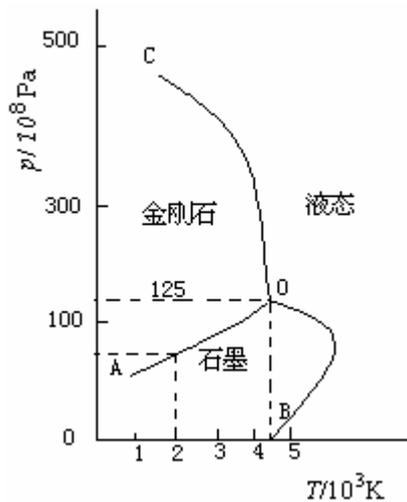
1. 纯物质两相平衡的条件为 \_\_\_\_\_, 由 Clapeyron 方程导出 Clausius-Clapeyron 方程积分式时所作出的三个近似处理分别是: (1) 气体为理想气体, (2) \_\_\_\_\_, (3) \_\_\_\_\_。
2. 一级相变特点: (1) 物质在二相中的化学势 \_\_\_\_\_; (2) 物质在二相中的化学势对温度或压力的一级偏微商 \_\_\_\_\_。(填“相等”或“不等”)
3.  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{BaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{BaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的多相平衡系统的组分数为 \_\_\_\_\_、相数为 \_\_\_\_\_、自由度数为 \_\_\_\_\_。
4. 在抽空密闭容器中加热  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ , 部分分解成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ , 当系统建立平衡时, 其独立组分数为 \_\_\_\_\_, 自由度数为 \_\_\_\_\_。
5. (1) 一定温度下, 蔗糖水溶液与纯水达到渗透平衡时的自由度等于 \_\_\_\_\_。  
(2) 纯物质在临界点的自由度等于 \_\_\_\_\_。  
(3) 二元溶液的恒沸点的自由度等于 \_\_\_\_\_。
6. 下列化学反应, 同时共存并达到平衡 (温度在 900~1200 K 范围内):  
$$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$$
问该系统的自由度为 \_\_\_\_\_
7.  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  体系中加入一种固体催化剂, 可生成几种气态氮的氧化物, 则系统的自由度为 \_\_\_\_\_。
8. 在 $\text{H}_2$ 和石墨的体系中加入一催化剂,  $\text{H}_2$ 和石墨反应生成 $n$ 种碳氢化合物, 此系统的独立组分数为 \_\_\_\_\_。
9. 含有 $\text{KNO}_3$ 和 $\text{NaCl}$ 的水溶液与纯水达渗透平衡时, 其组分数为 \_\_\_\_\_, 相数为 \_\_\_\_\_, 自由度数为 \_\_\_\_\_。
10.  $\text{NiO}(\text{s})$ 与 $\text{Ni}(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ 及 $\text{CO}(\text{g})$ 呈平衡, 则该系统的独立组分数为 \_\_\_\_\_, 自由度数为 \_\_\_\_\_。
11.  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 和任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 及 $\text{HCl}(\text{g})$ 达平衡时, 其自由度 $f=$ \_\_\_\_\_。
12. 298 K 时, A, B 和 C 彼此不发生化学反应。三者所成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时平衡, 则该系统的自由度  $f$  为 \_\_\_\_\_, 平衡共存的最大相数  $\Phi$  为 \_\_\_\_\_, 在恒温条件下如果向溶液中加入组分 A, 则系统的压力将 \_\_\_\_\_。若向溶液中加入 B, 则系统的压力将 \_\_\_\_\_。

13. 含有 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ,  $\text{CaO}(\text{s})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ 的混合物与 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 的混合物达渗透平衡时, 该系统的物种数 $S$ 为\_\_\_\_\_, 独立组分数 $C$ 为\_\_\_\_\_, 相数 $\Phi$ 为\_\_\_\_\_, 自由度 $f$ 为\_\_\_\_\_。

### 三、相图和计算题

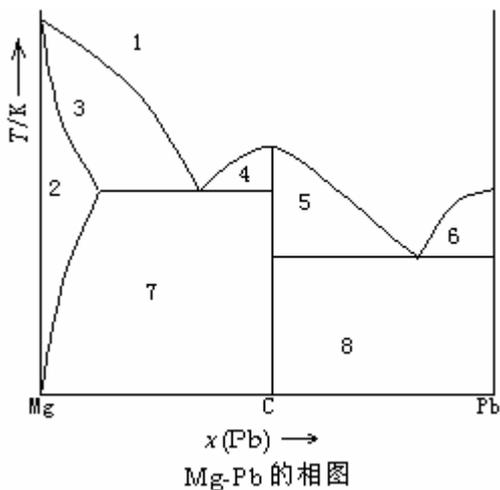
1.  $\text{C}_2\text{H}_4$ 蒸气压与温度的关系式为:  $\lg p(\text{mmHg}) = -\frac{834.1}{T} + 1.75 \ln T - 1.750 \lg T - 0.008375T + 5.323$ , 计算其在正常沸点 ( $-103.9^\circ\text{C}$ ) 时的蒸气压。

2. 下图是碳的相图, 试根据该图回答下列问题:

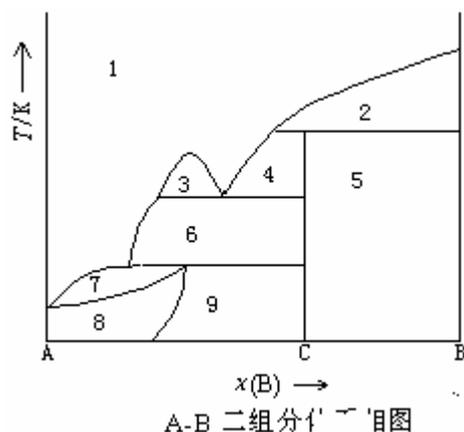


- (1) 说明曲线 OA, OB, OC 分别代表什么?
- (2) 说明点 O 的含义。
- (3) 碳在室温及 101.325 kPa 下, 以什么状态稳定存在?
- (4) 在 2000 K 时, 增加压力, 使石墨转变成金刚石是一个放热反应, 试从相图判断两者的摩尔体积  $V_m$  哪个大?
- (5) 从图上估计 2000 K 时, 将石墨变为金刚石需要多大压力?

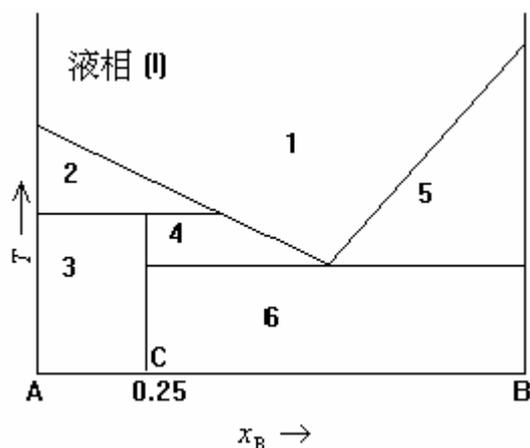
3. 指出下面二组分凝聚系统相图中各部分中的平衡相态。



4. 指出下面二组分凝聚系统相图中各相区的相态组成。



5. 指出下图中所形成化合物的经验式，并指出各相区是由哪些相组成的？



6. 在  $p^\ominus$  下，Ca 和 Na 在 1423 K 以上为完全互溶的溶液，在 1273 K 时部分互溶。此时两液相的组成为 33%(质量分数，下同)的 Na 与 82%的 Na，983 K 时含 Na 14%与 93%的两液相与固相 Ca 平衡共存，低共熔点为 370.5 K，Ca 和 Na 的熔点分别为 1083 K 和 371 K，Ca 和 Na 不生成化合物，而且固态也不互溶。请根据以上数据绘出 Ca-Na 体系等压相图。并指明各区相态。

7. 银（熔点为 960 °C）和铜（熔点为 1083 °C）在 779 °C 时形成一最低共熔混合物，其组成为含铜的摩尔分数  $x(\text{Cu}) = 0.399$ 。该体系有  $\alpha$  和  $\beta$  两个固溶体，在不同温度时其组成如下表所示：

$t / ^\circ\text{C}$	$x(\text{Cu})$ (固溶体中)	
	$\alpha$	$\beta$
779	0.141	0.951
500	0.031	0.990
200	0.0035	0.999

- (1) 绘制该系统的温度-组成图；
- (2) 指出各相区的相态；

(3) 若有一含 Cu 的摩尔分数为  $x(\text{Cu}) = 0.20$  的溶液冷却, 当冷却到  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ -固溶体占总量的摩尔分数为若干?

8. 用热分析法测得对二甲苯和间二甲苯的步冷曲线转折点如下表所示:

$x(\text{间二甲苯})$	$x(\text{对二甲苯})$	第一转折点/ $^\circ\text{C}$	最低共熔点/ $^\circ\text{C}$
1.00	0	-47.9	—
0.90	0.10	-50	-52.8
0.87	0.13	-52.8	-52.8
0.30	0.70	-4	-52.8
0	1.00	13.3	—

(1) 绘制对二甲苯和间二甲苯的熔点-组成图;

(2) 若有  $100\text{ kg}$  含对二甲苯的摩尔分数为  $0.70$  的溶液由  $10\text{ }^\circ\text{C}$  冷至  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  时, 能析出对二甲苯多少?

(3) 当继续降温时, 可析出纯对二甲苯最多能有多少千克? 此时液相的质量为若干?

9. 已知 Hg-Tl 二组分系统的数据如下:

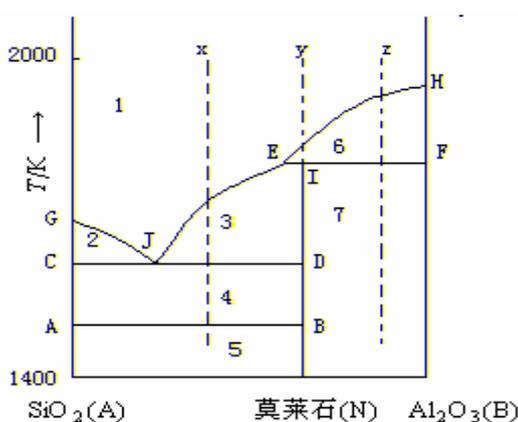
物质	Hg	$\text{Tl}_2\text{Hg}_6$	Tl	最低共熔点 $E_1$	最低共熔点 $E_2$
熔点/ $^\circ\text{C}$	-39	15	303	-60	0.4
				$w(\text{Tl}) = 8\%$	$w(\text{Tl}) = 41\%$

(1) 绘制其温度-组成图 (示意图);

(2) 指出各相区、水平线段、交点的相数;

(3) 为扩大低温测量范围, 应选什么组成的 Hg-Tl 混合物做温度计较合适?

10. 下图是  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  体系在高温区间的相图, 本相图在耐火材料工业上具有重要意义, 在高温下,  $\text{SiO}_2$  有白硅石和鳞石英两种变体, AB 是这两种变体的转晶线, AB 线之上为白硅石, 之下为鳞石英。



(1) 指出各相区有哪些相组成;

(2) 图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存;

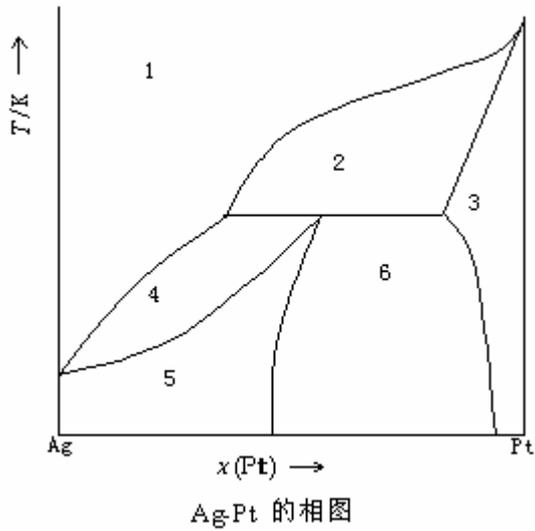
(3) 画出从 x, y, z 点冷却的步冷曲线。(莫莱石的组成为  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ )

11. 对 FeO-MnO 二组分系统, 已知 FeO 和 MnO 的熔点分别为  $1370\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1785\text{ }^\circ\text{C}$ , 在

1430 °C、分别含有 30%和 60%的 MnO (质量) 的二固体溶液相发生转熔变化，其平衡的液相组成为 15%的 MnO。在 1200 °C 时，二固熔体的组成为 26%和 64%的 MnO，试依据上述数据

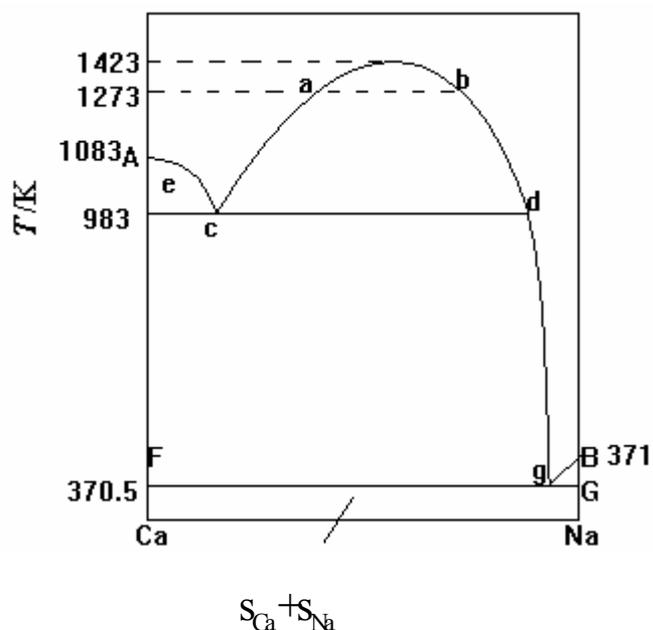
- (1) 绘制 FeO-MnO 二元相图；
- (2) 指出各相平衡区的相态；
- (3) 画出 28% MnO 的二组分系由 1600 °C 缓慢冷却至 1200 °C 的步冷曲线和路径的相变化。

12. 指出下面二组分凝聚系统相图中各部分中的相。

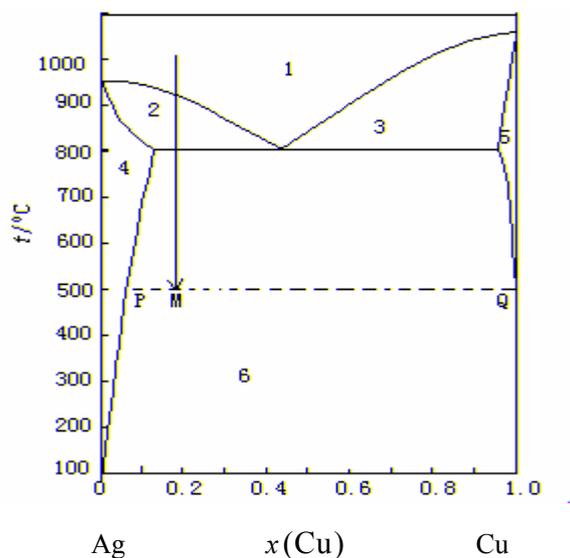




6. 答：根据题意，Ca 和 Na 在 1423 K 以上完全互溶，在 1423 K 以下部分互溶，1423 K 为最高会溶温度，在 1273 K 时有一对部分互溶溶液，其相点为 *a* 含 Na 23%，相点 *b* 含 Na 82%，在 983 K 时有一条由一固二液共存的三相线，液相点 *c* 含 Na 14%，液相点 *d* 含 Na 93%，固相点为钙 *e* 点，连 *cabd* 曲线使最高点温度为 1423 K。钙的熔点为 1083 K，（图中 A 点）。连 AC 曲线即为钙的凝固点下降曲线。Ca 和 Na 不生成化合物，有一低共熔点，温度为 370.5 K，在该温度处有一条由二固一液组成的三相平衡线，图中 FG 线，延长曲线 *abd* 交 FG 线于 *g* 点。Na 的熔点为 371 K，图中 B 点。连 BG 线即为 Na 的凝固点下降曲线。



7. 答：（1）依题给数据绘制相图如下：

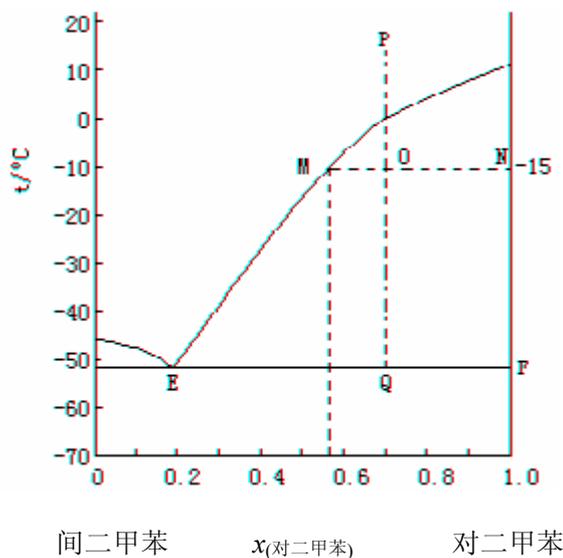


（2）各相区的相态如下表所示：

相区	1	2	3	4	5	6
相态	熔液(l)	$\alpha(s)+l$	$\beta(s)+l$	固溶体( $\alpha$ )	固溶体( $\beta$ )	$\alpha(s)+\beta(s)$

(3) 根据杠杆规则:  $x(\alpha) = n(\alpha) / n(\text{总}) = n(\alpha) / [n(\alpha) + n(\beta)] = 0.824$

8. 答: (1) 绘制相图如下:



(2) 当温度从 P 点降到 O 点 (物系点) 时, 由图可看出, 液相组成为  $x(\text{对二甲苯}) = 0.56$ , 设此时析出的对二甲苯的质量为  $m$ , 则液相的质量应为  $(100 \text{ kg} - m)$ ,

根据杠杆规则:

$$m \times (1.00 - 0.70) = (100 \text{ kg} - m) \times (0.70 - 0.56)$$

解得:  $m = 31.8 \text{ kg}$

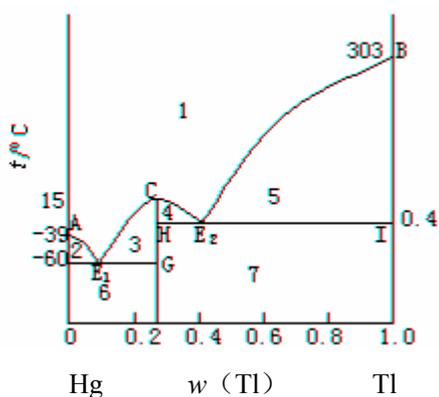
(3) 设析出绝对二甲苯的质量为  $m(s)$ , 则液相的质量  $m(l) = 100 \text{ kg} - m(s)$ ,

$$\text{则 } m(s) \times (1.00 - 0.70) = [100 \text{ kg} - m(s)] \times (0.70 - 0.133)$$

解得:  $m(s) = 65.4 \text{ kg}$

故  $m(l) = 100 \text{ kg} - 65.4 \text{ kg} = 34.6 \text{ kg}$

9. 答: (1) 绘制相图如下:



(2) 相区:

1 区: 为熔化物, 单相区,  $\Phi = 1$

2 区~7 区: 为两相平衡共存区,  $\Phi = 2$

水平线: FG 和 HI 为三相平衡共存线,  $\Phi = 3$

交点:  $E_1$  和  $E_2$  为最低共熔点, 三相平衡共存,  $\Phi = 3$

A 和 B 分别为 Hg 和 Tl 的熔点,  $\Phi = 2$

C 点为化合物的相合熔点,  $\Phi = 2$

(3) 为扩大测温范围, 所采用混合物的熔点越低越好, 由相图可知, 选 Hg - Tl 混合物的组成应为  $w(\text{Tl})=8\%$  最合适。

10. 答: (1) 以 A 代表鳞石英, R 代表白硅石。各相区的相列于下表:

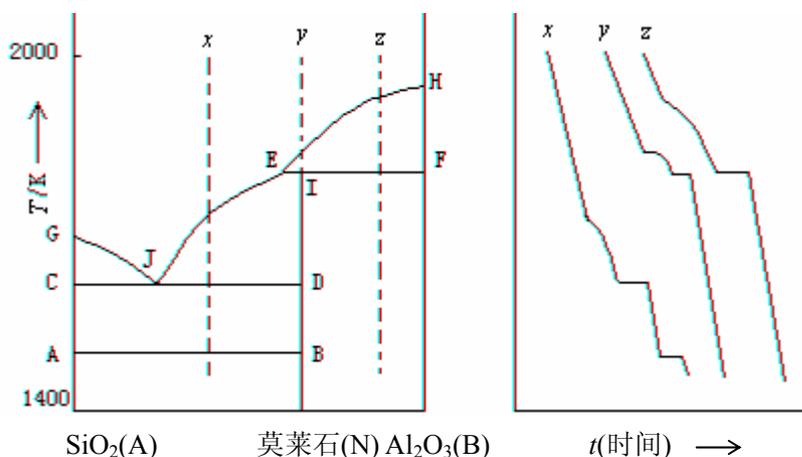
区	1	2	3	4	5	6	7
相	熔化物(l)	R(s)+l	N(s)+l	R(s)+N(s)	A(s)+N(s)	B(s)+l	B(s)+N(s)

(2) AB 线代表 A (鳞石英)、R (白硅石)、N (莫莱石) 三相平衡共存。

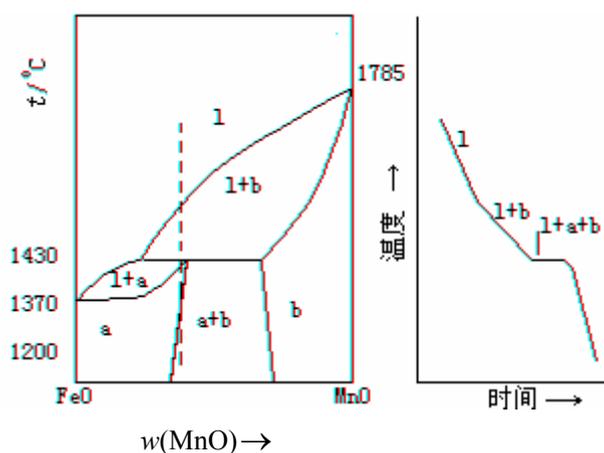
CD 线代表 R (白硅石)、N (莫莱石)、l (熔化物) 三相平衡共存。

EF 线代表 N (莫莱石)、B ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、l (熔化物) 三相平衡共存。

(3) 步冷曲线画在下图右侧:



11. 答:



12. 答: 1——l (液相)

4—— $\beta+l$

2—— $\alpha+l$

5——固溶体  $\beta$

3——固溶体  $\alpha$

6—— $\alpha+\beta$