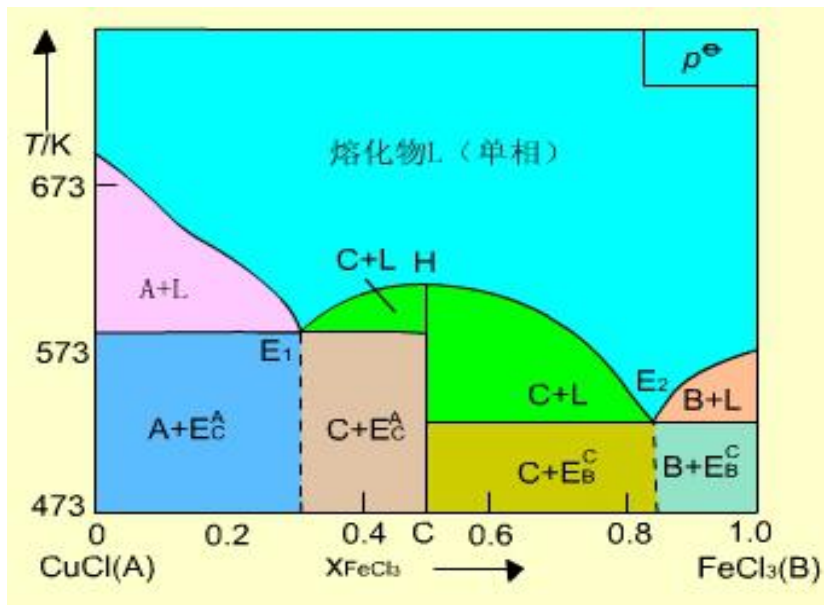
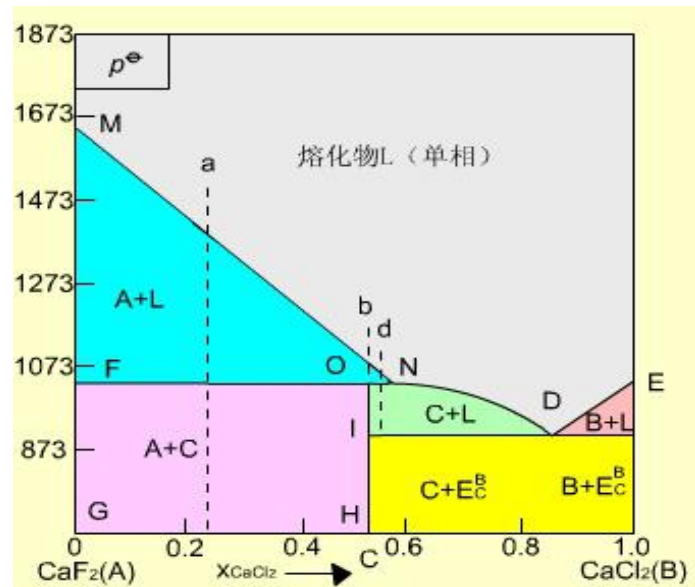


第五章 相平衡



形成稳定化合物的相图



形成不稳定化合物的相图

二组分固-液系统

二组分固-液系统主要包括两种：一种是水盐系统，由水和可溶于水的盐构成；另一种是合金系统，由两种金属构成。

研究这类系统时，常把压力恒定 p^θ 为这样大的压力足以阻止水盐系统和合金系统中蒸发出气体来。因此，在所研究的温度范围内，系统只有固相和液相存在，而不出现气相。

由于固定了压力，本节中所研究的相图都是温度-组成图。此时相律表现为

$$f' = C - \phi + 1$$



二组分固-液系统

简单低共熔混合物

生成化合物的二组分系统

生成固溶体的二组分系

简单的低共熔混合物

(1) 热分析法绘制低共熔相图

基本原理：二组分体系 $C = 2$ ，指定压力不变，

$$f^* = C + 1 - \Phi = 3 - \Phi$$

$$\Phi = 1 \quad f^* = 2$$

$$\Phi = 2 \quad f^* = 1$$

$$\Phi = 3 \quad f^* = 0$$

双变量体系

单变量体系

无变量体系

首先将二组分体系加热熔化，然后记录冷却过程中温度随时间的变化曲线，即**步冷曲线**（cooling curve）。当体系有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率改变。出现转折点；出现水平线段。

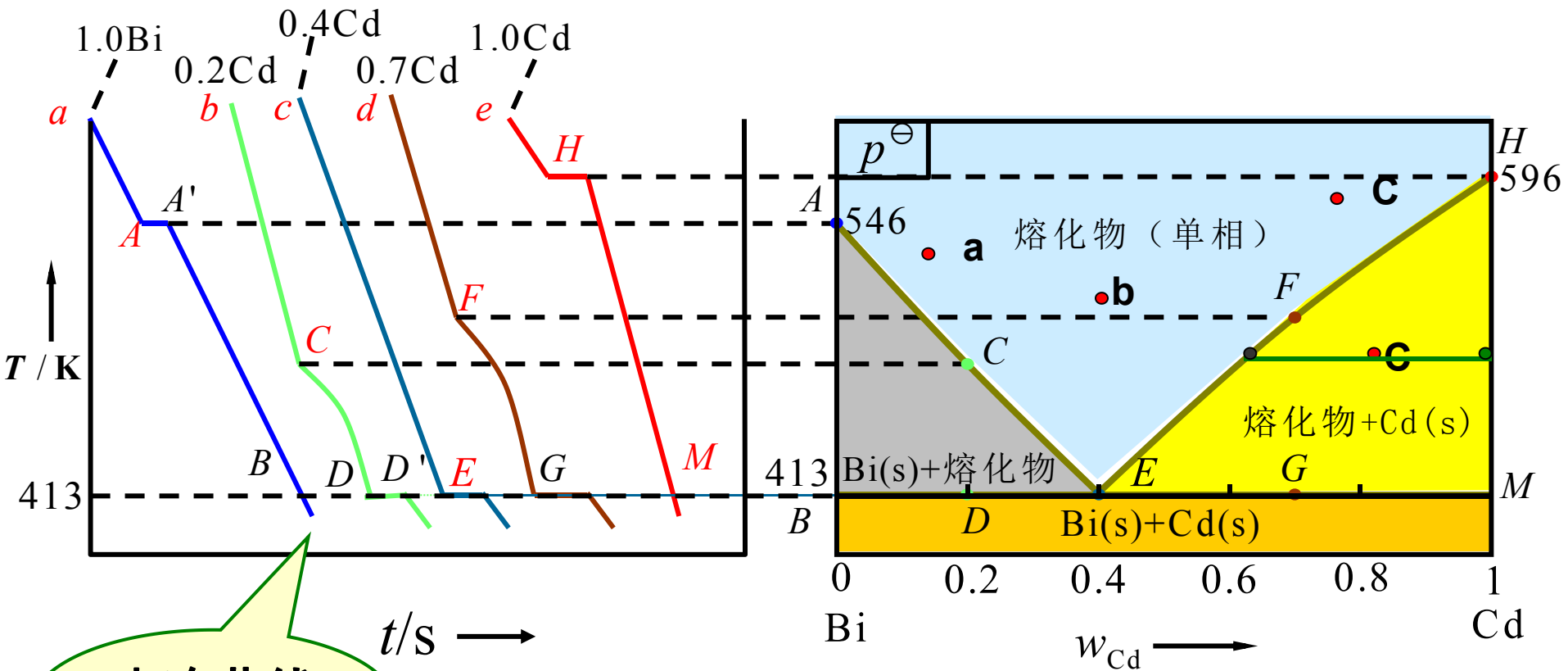
$$f^* = 1$$

$$f^* = 0$$

据此在 $T-x$ 图上标出对应的位置，得到低共熔 $T-x$ 图。

热分析法绘相图

Bi-Cd系统图



步冷曲线

热分析法绘相图

步冷曲线

以温度为纵坐标, 时间为横坐标, 记录温度随时间的变化曲线

从步冷曲线上能获得哪些信息?

1. 温度随时间的变化速率
2. 分析系统相态的变化
3. 从相律分析系统的自由度
4. 从相变点绘制二组分系统的相图

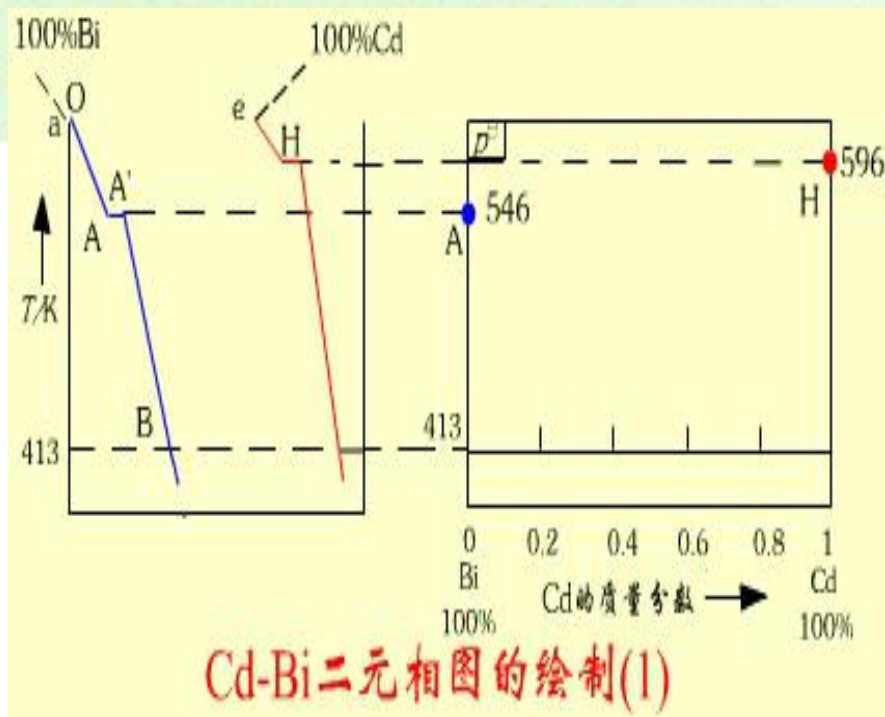
Cd-Bi二元相图的绘制

1. 首先标出纯Bi和纯Cd的熔点

将100%Bi的试管加热熔化，记录步冷曲线，如a所示。在546K时出现水平线段，这时有Bi(s)出现，凝固热抵消了自然散热，体系温度不变

这时条件自由度 $f^* = C + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$ 。当熔液全部凝固， $\Phi = 1, f^* = 1$ 温度继续下降。所以546 K是Bi的熔点。

同理，在步冷曲线e上，596 K是纯Cd的熔点。分别标在T-x图上。



Cd-Bi二元相图的绘制

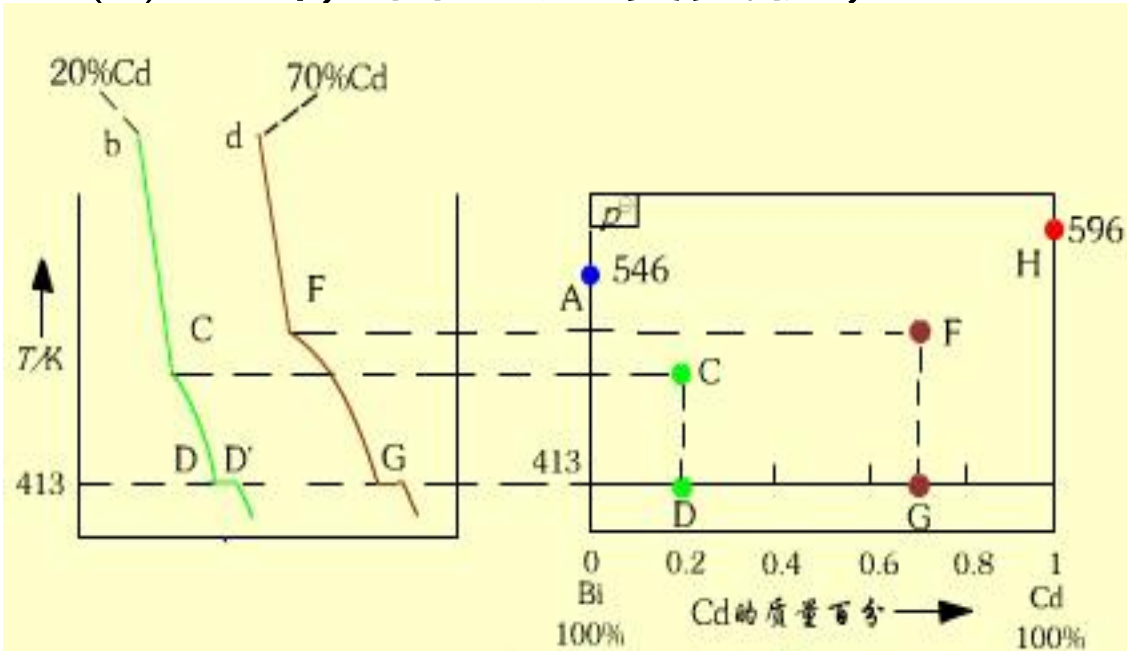
2. 作含20%Cd, 80%Bi的步冷曲线。

将混合物加热熔化, 记录步冷曲线如b所示。在C点, 曲线发生转折, 有Bi(s)析出, 降温速度变慢;

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

至D点, Cd(s)也开始析出, 温度不变;

$$f^* = 2 + 1 - 3 = 0$$



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

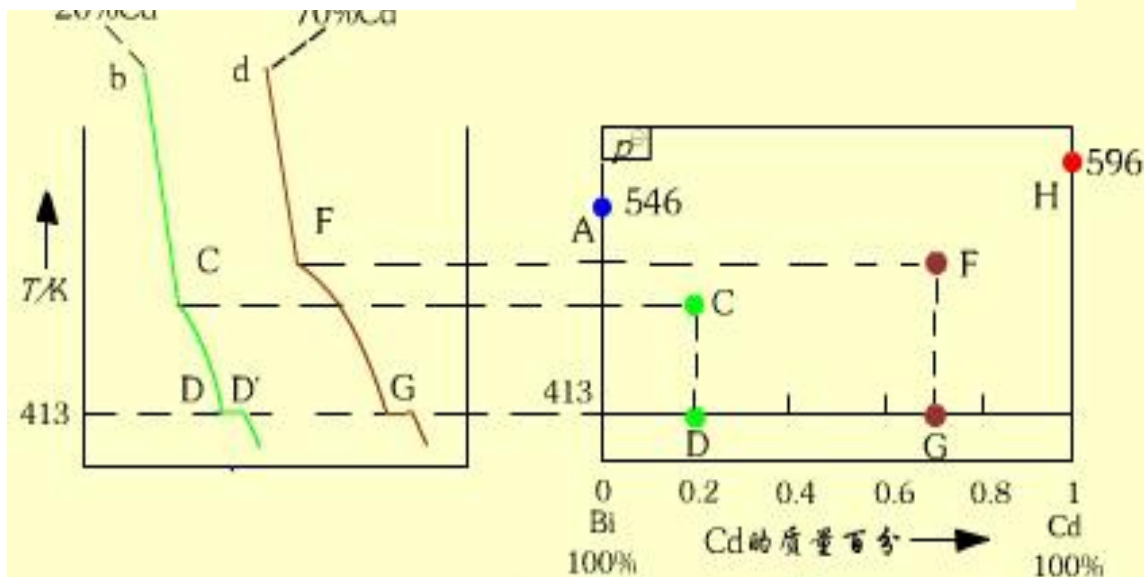
Cd-Bi二元相图的绘制

2. 作含20%Cd, 80%Bi的步冷曲线。

至D'点, 熔液全部凝结为Bi(s)和Cd(s), 温度又开始下降;

$$f^* = 2 + 1 - 2 = 1$$

含70%Cd的步冷曲线d情况类似, 只是转折点F处先析出Cd(s)。将转折点分别标在T-x图上。



Cd-Bi二元相图的绘制(2)

Cd-Bi二元相图的绘制

3. 作含40%Cd的步冷曲线

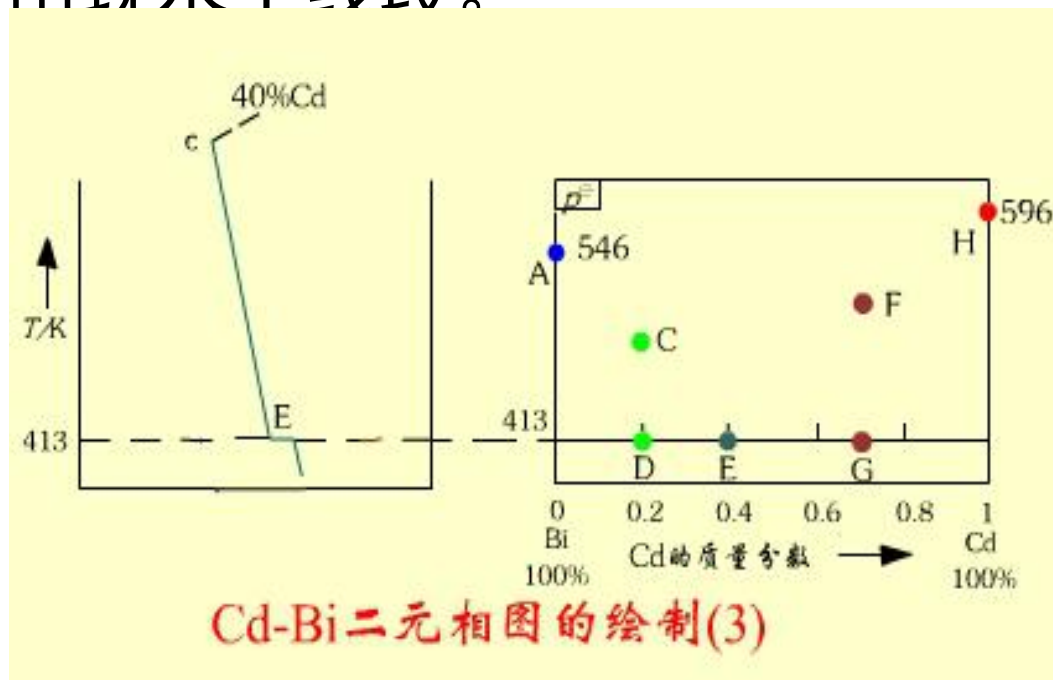
将含40%Cd, 60%Bi的体系加热熔化, 记录步冷曲线如C所示。开始, 温度下降均匀, 到达E点时, Bi(s), Cd(s)同时析出, 出现水平线段。

$$f^* = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$$

当熔液全部凝固, 温度又继续下降,

$$f^* = 2 + 1 - 2 = 1$$

将E点标在T-x图上。



Cd-Bi二元相图的绘制

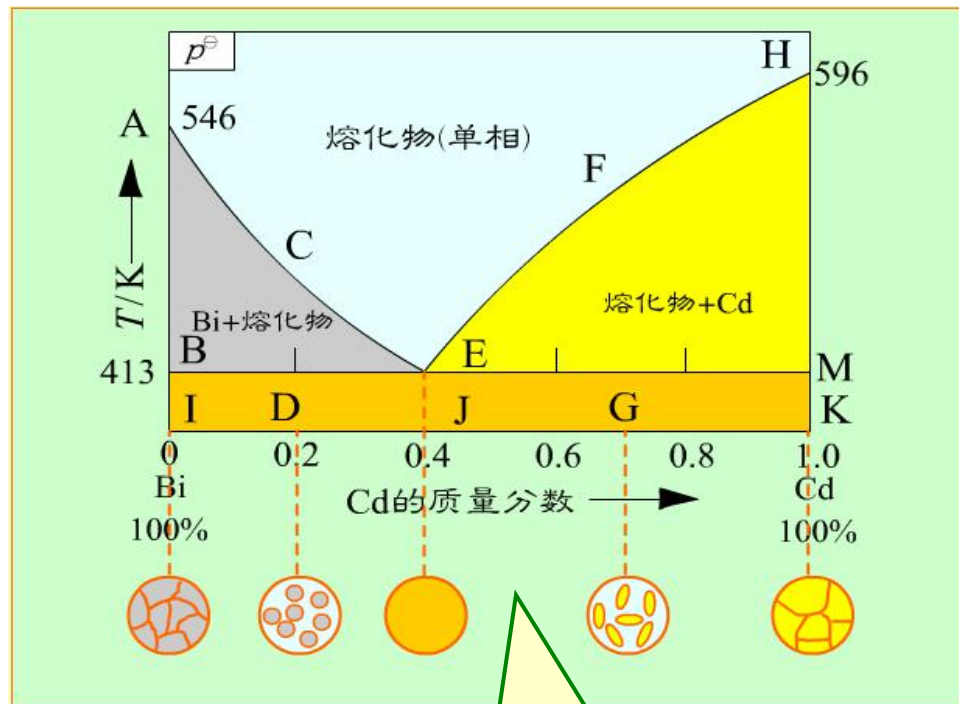
4.完成Bi-Cd $T-x$ 相图

将A,C,E点连接，得到Bi(s)与熔液两相共存的液相组成线；

将H,F,E点连接，得到Cd(s)与熔液两相共存的液相组成线；

将D,E,G点连接得Bi(s),Cd(s)与熔液共存的三相线；熔液的组成由E点表示。

这样就得到了Bi-Cd的 $T-x$ 图。



低共熔相图中点、线、面的相律分析与杠杆规则的应用？

Cd-Bi二元相图的绘制

图上有4个相区：

1. AEH线之上，熔液 (1) 单相区， $f^* = 2$

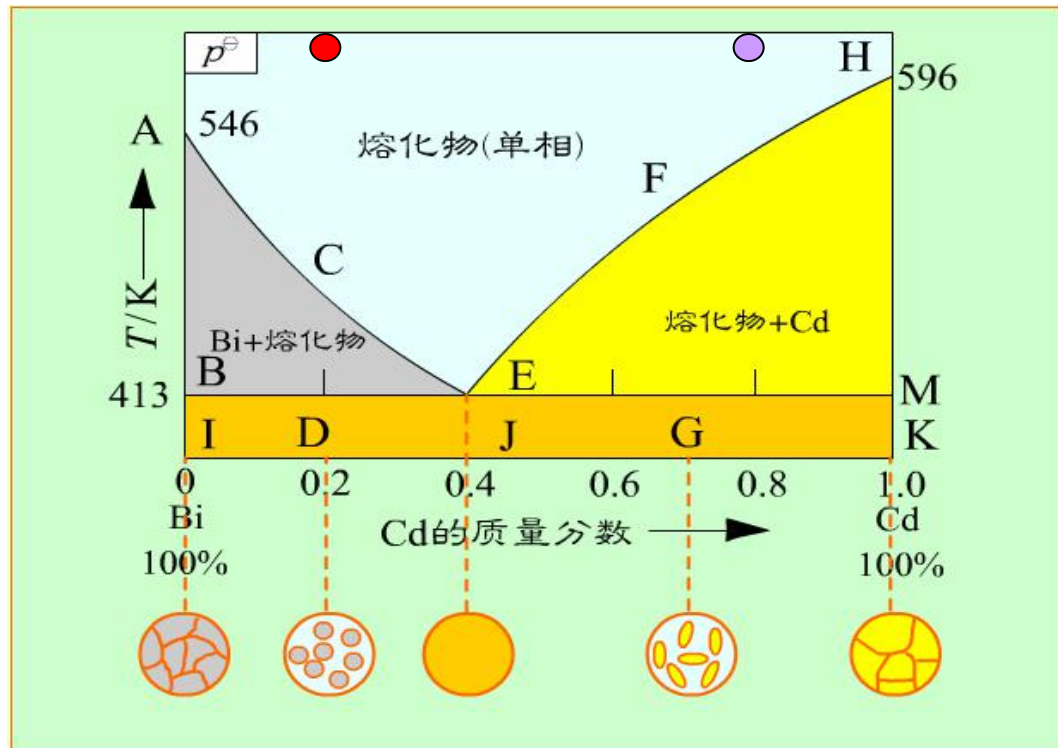
2. ABE之内，Bi(s)+ 1
两相区， $f^* = 1$

3. HEM之内，
Cd(s)+ 1 两相区，

$$f^* = 1$$

4. BEM线以下，
Bi(s)+Cd(s)两相区，

$$f^* = 1$$



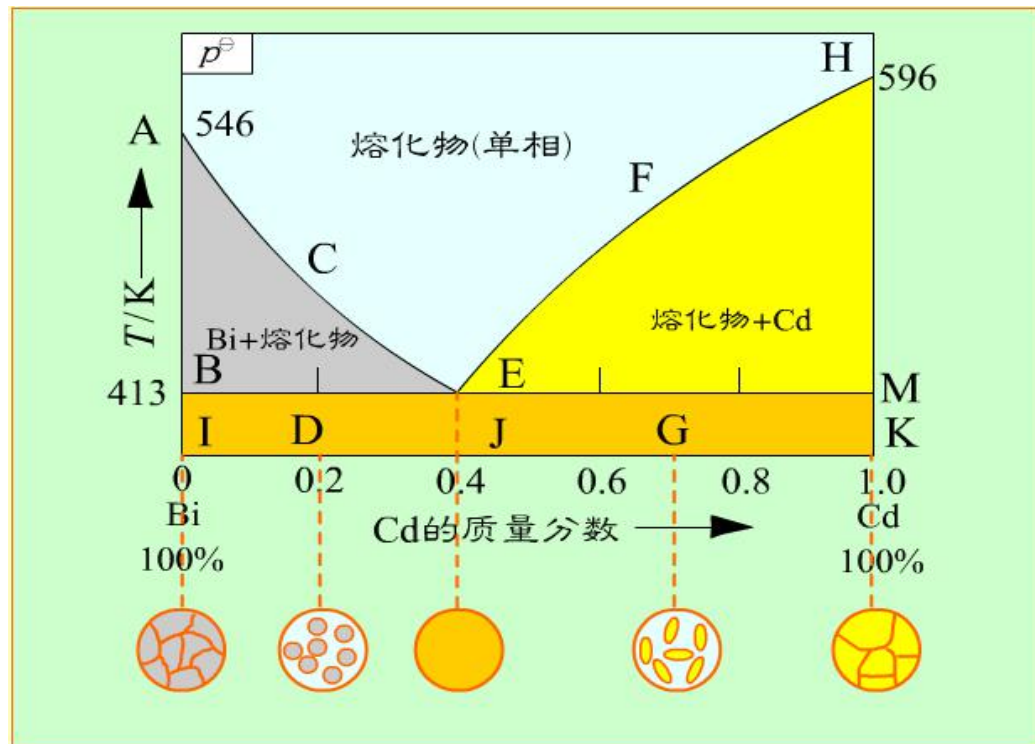
Cd-Bi二元相图的绘制

有三条多相平衡曲线

1. ACE线, Bi(s)+1 共存时, 熔液组成线。

2. HFE线, Cd(s)+1 共存时, 熔液组成线。

3. BEM线, Bi(s)+Cd(s)+1 三相平衡线, 三个相的组成分别由B, E, M三个点表示。



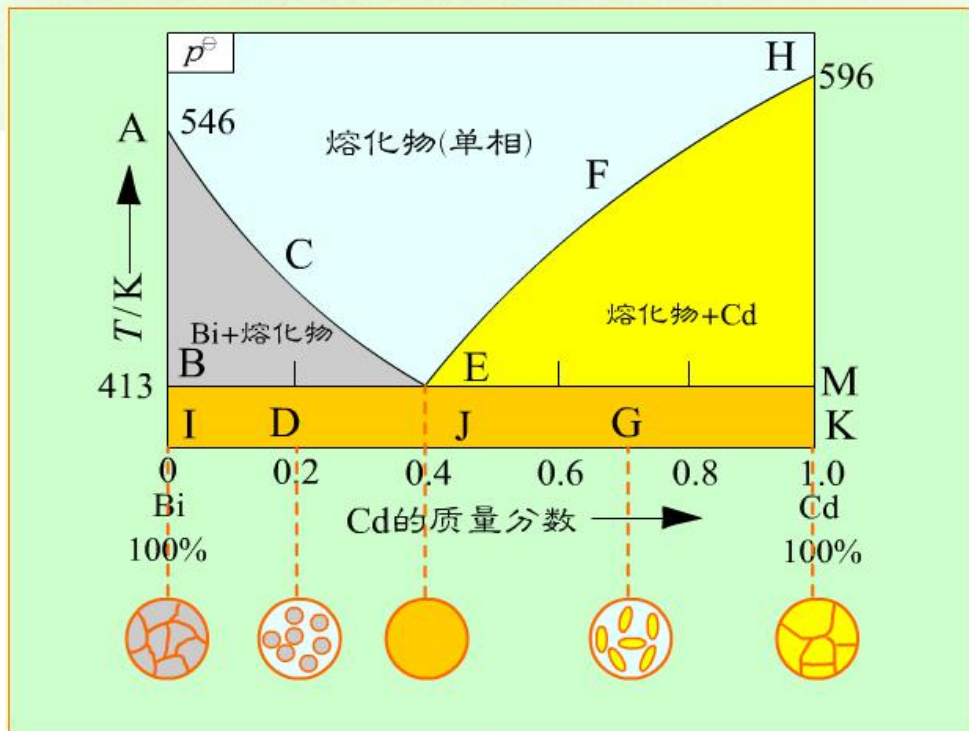
Cd-Bi二元相图的绘制

有三个特殊点：

A点，纯Bi(s)的熔点

H点，纯Cd(s)的熔点

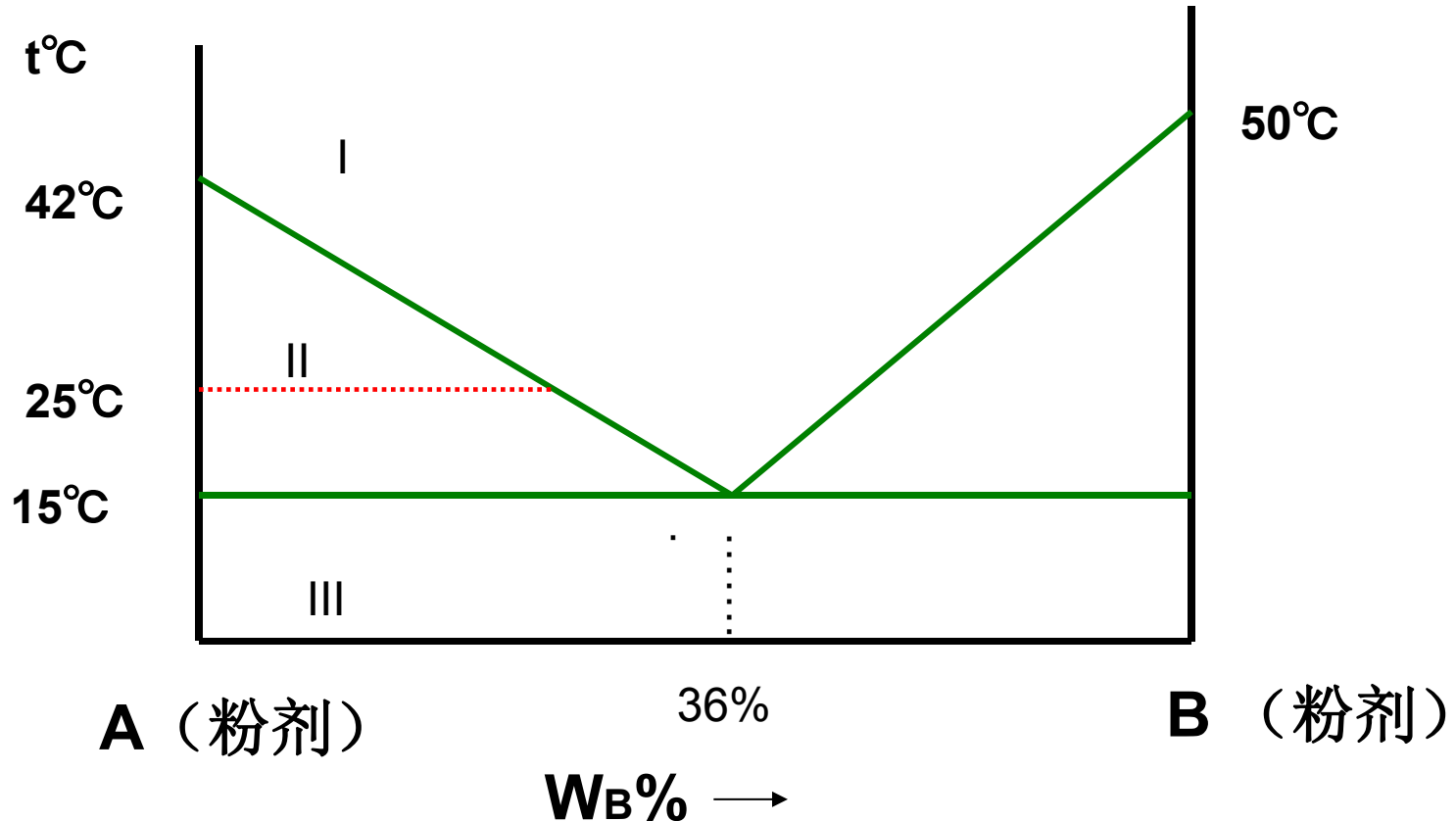
E点，Bi(s)+Cd(s)+l
三相共存点。



因为E点温度均低于A点和H点的温度，称为**低共熔点** (eutectic point)。在该点析出的混合物称为**低共熔混合物** (eutectic mixture)。它不是化合物，由两相组成，只是混合得非常均匀。E点的温度会随外压的改变而改变，在这 $T-x$ 图上，E点仅是某一压力下的一个截点。

低共熔相图在药学中的应用

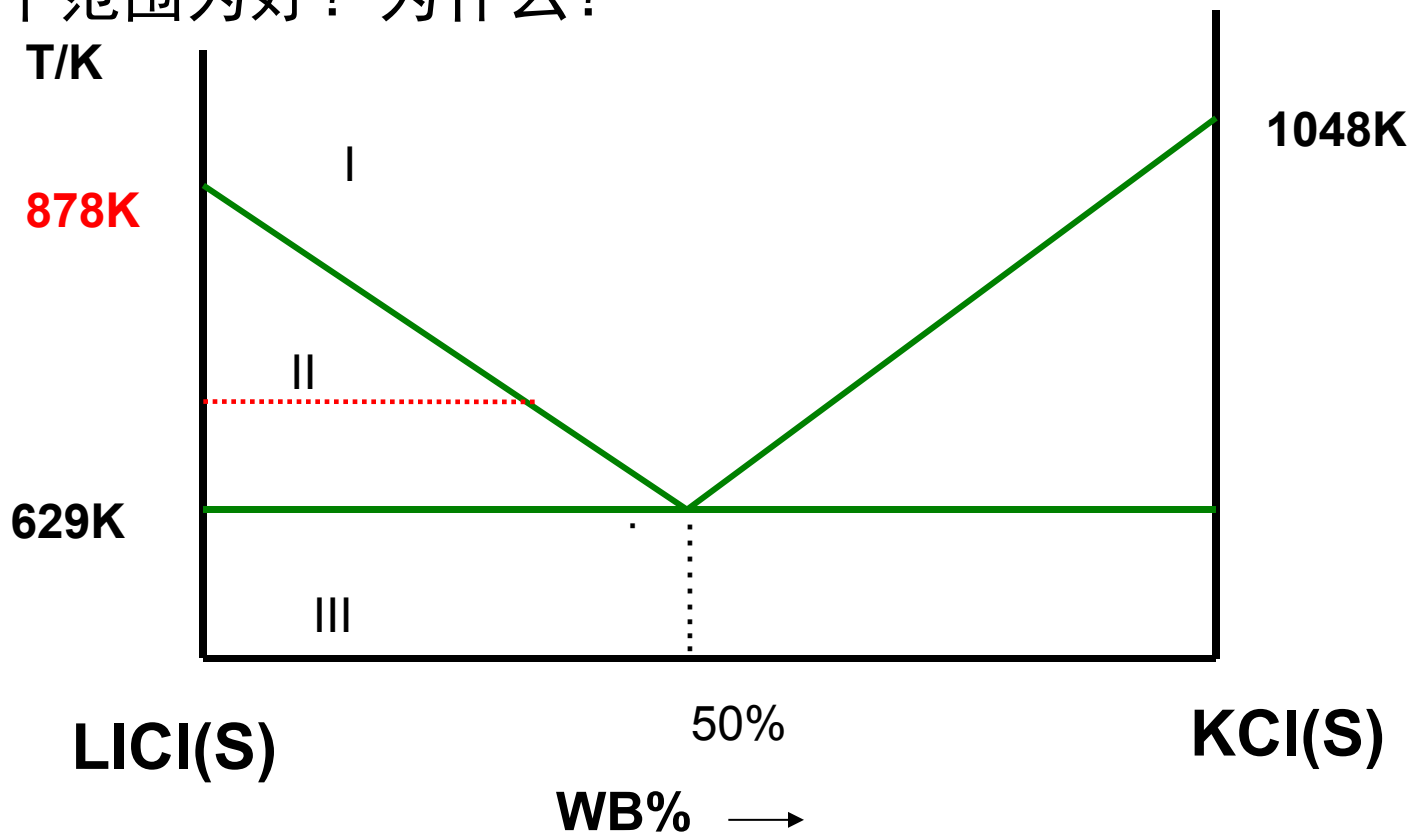
在101.325KPa下，药物A与B的固液平衡相图如下图所示，根据相图分析，判断25°C时，能否将粉状A和B加在一起，配制复方制剂？



例2: 电解熔融的 $\text{LiCl}(\text{S})$ 制备金属锂 $\text{Li}(\text{S})$ 时，常常要加入一定量的 $\text{KCl}(\text{S})$ 以节约电能。请根据相图回答下列问题：

(1) 加入 $\text{KCl}(\text{S})$ ，为什么可以节约电能？

(2) 电解槽的温度应高于那个温度？ $\text{KCl}(\text{S})$ 的加入的质量分数在那个范围为好？为什么？



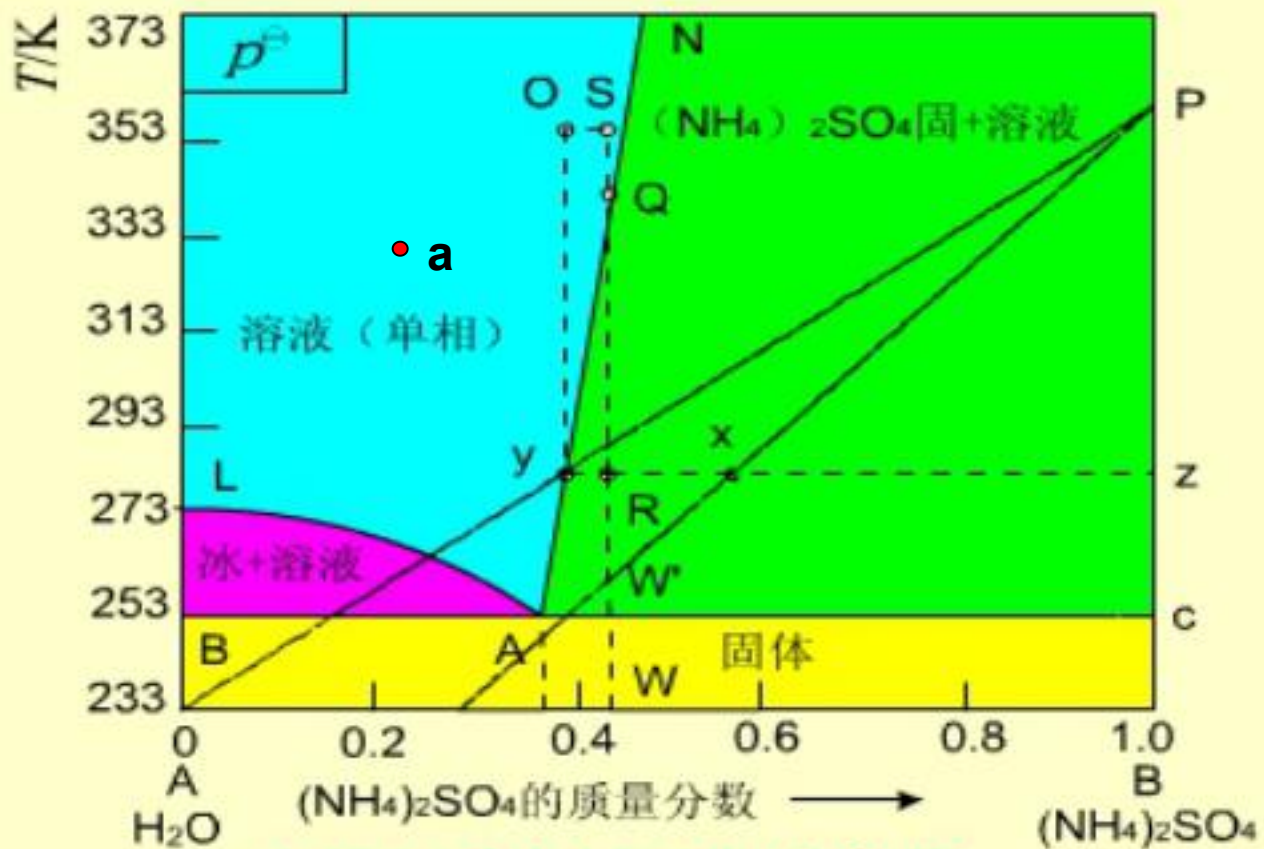
相图在电解领域中的应用

解答：

- 电解熔融的LiCl. 电解槽温度需要在878K.
- 加入KCl可与LiCl形成低共熔混合物，降低LiCl的熔点，在低于878K电解LiCl. 节约电能。

因为电解槽温度高于629K, KCl(S)质量分数控制在大于51%时，电解槽中处于熔融液和固体KCl的两相平衡区。可在低于LiCl熔点878K下实现LiCl的电解。

• (2) 水-盐相图—溶解度法绘制



$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O 的相图

简单的低共熔混合物

相图中有那些点？
线？面？

溶解度法绘制水-盐相图

以 $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 体系为例，在不同温度下测定盐的溶解度，根据大量实验数据，绘制出水-盐的 $T-x$ 图。

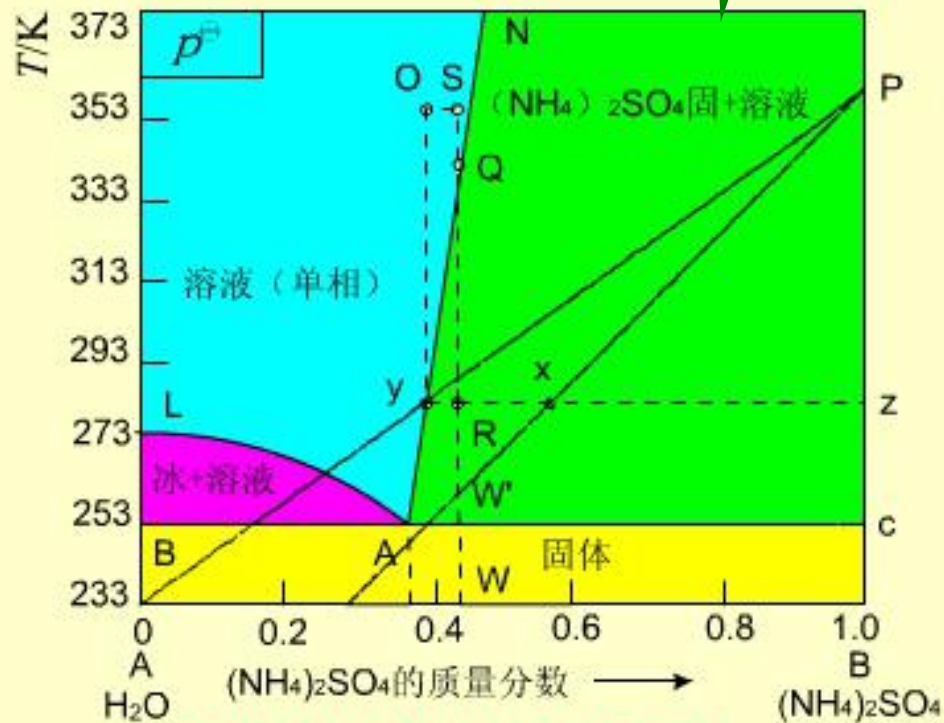
图中有四个相区：

LAN以上，溶液单相区

LAB之内，冰+溶液两相区

NAC以上， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 和溶液两相区

BAC线以下，冰与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 两相区



$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O 的相图

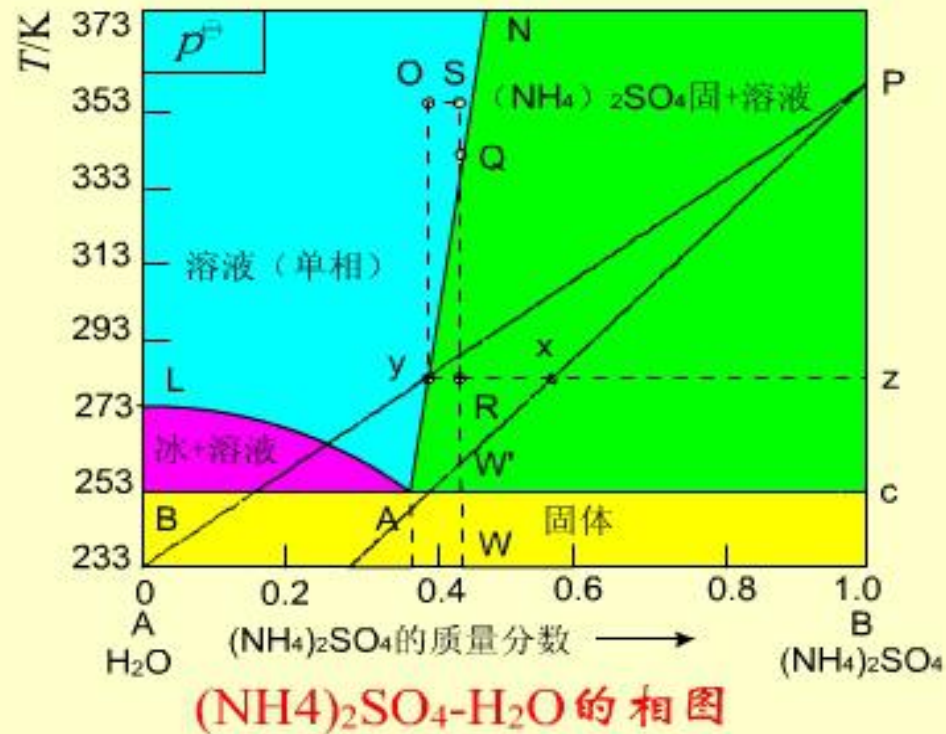
简单的低共熔混合物

图中有三条曲线：

LA线 冰+溶液两相共存时溶液的组成曲线，也称为**冰点下降曲线**。

AN线 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{溶液}$ 两相共存时，溶液的组成曲线，也称为盐的**饱和溶度曲线**。

BAC线 冰+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{溶液}$ 三相共存线。

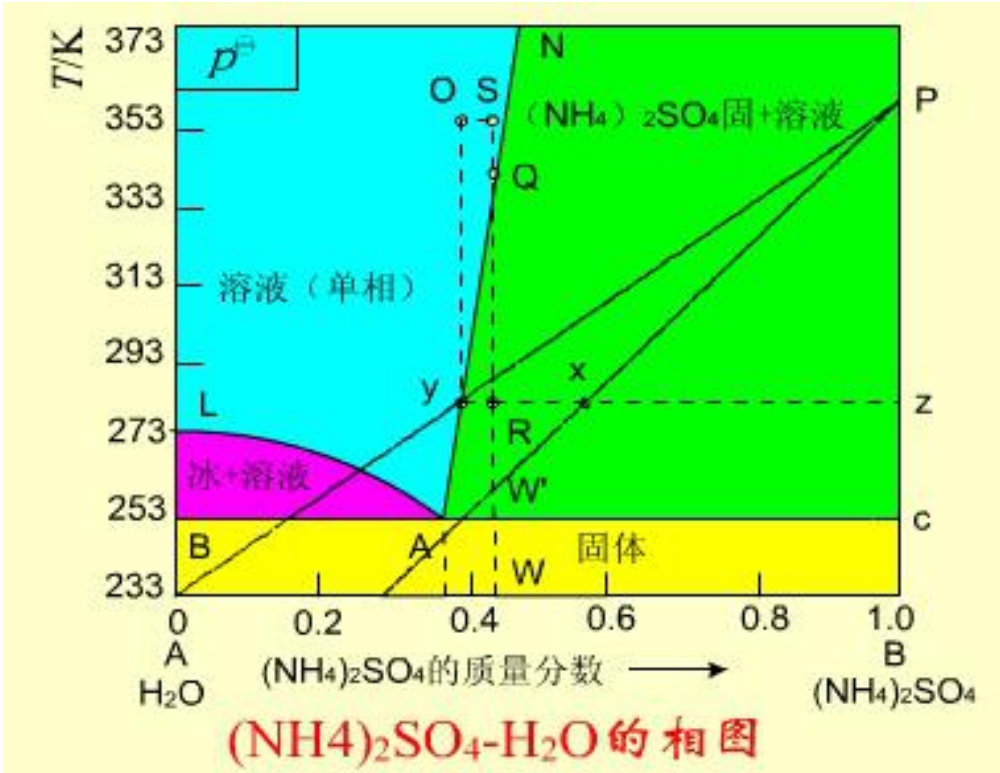


简单的低共熔混合物

图中有两个特殊点：

L点 冰的熔点。盐的熔点极高，受溶解度和水的沸点限制，在图上无法标出。

A点 冰 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ + 溶液三相共存点。溶液组成在A点以左者冷却，先析出冰；在A点以右者冷却，先析出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 。



水-盐冷冻液

在化工生产和科学研究中常要用到**低温浴**，配制合适的水-盐体系，可以得到不同的低温冷冻液。
例如：

水盐体系

低共熔温度



252 K



218 K



262.5 K



257.8 K

在冬天，为防止路面结冰，撒上盐，实际用的就是冰点下降原理。

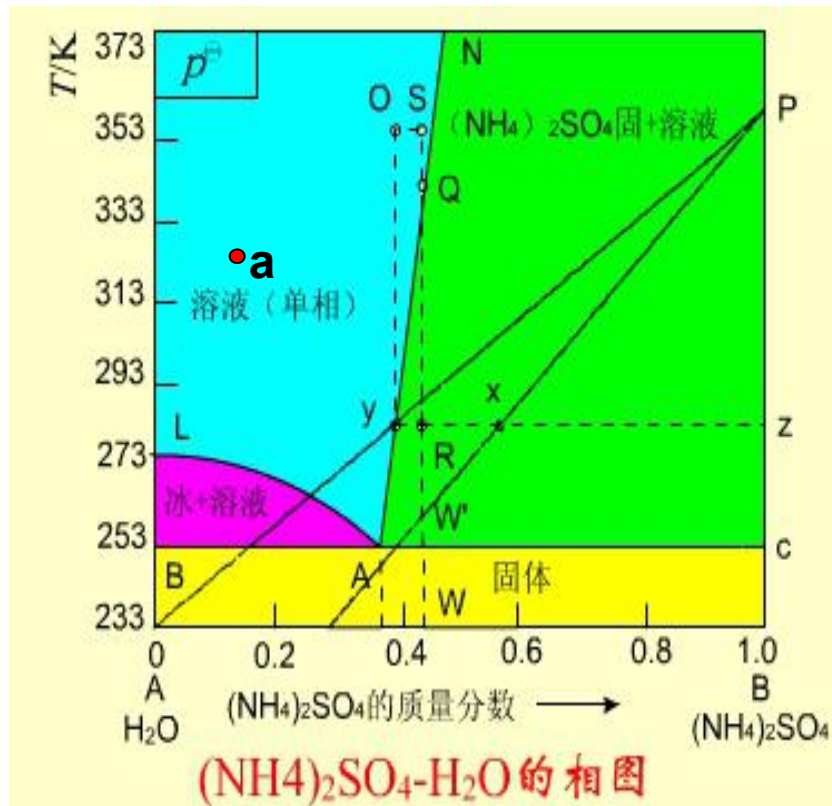
结晶法精制盐类

例如，将粗 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 盐精制。首先将粗盐溶解，加温至 353 K，滤去不溶性杂质，设这时物系点为 **S**。

冷却至 **Q** 点，有精盐析出。继续降温至 **R** 点（**R** 点尽可能接近三相线，但要防止冰同时析出），过滤，得到纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体，滤液浓度相当于 **y** 点。

再升温至 **O** 点，加入粗盐，滤去固体杂质，使物系点移到 **S** 点，再冷却，如此重复，将粗盐不断精制成精盐。

母液中的可溶性杂质过一段时间要作处理，或换新溶剂。

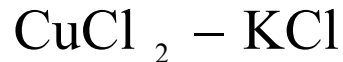
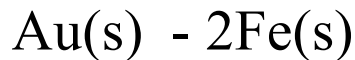
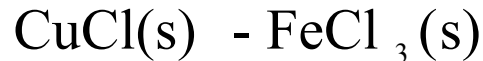


形成化合物的体系

A和B两个物质可以形成两类化合物：

(1) 稳定化合物

包括稳定的水合物，它们有自己的熔点，在熔点时液相和固相的组成相同。属于这类体系的有：



酚-苯酚

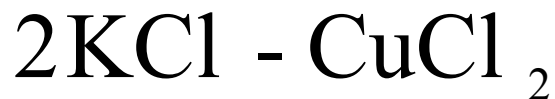
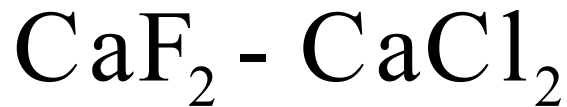
$\text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 的4种水合物

$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 的3种水合物

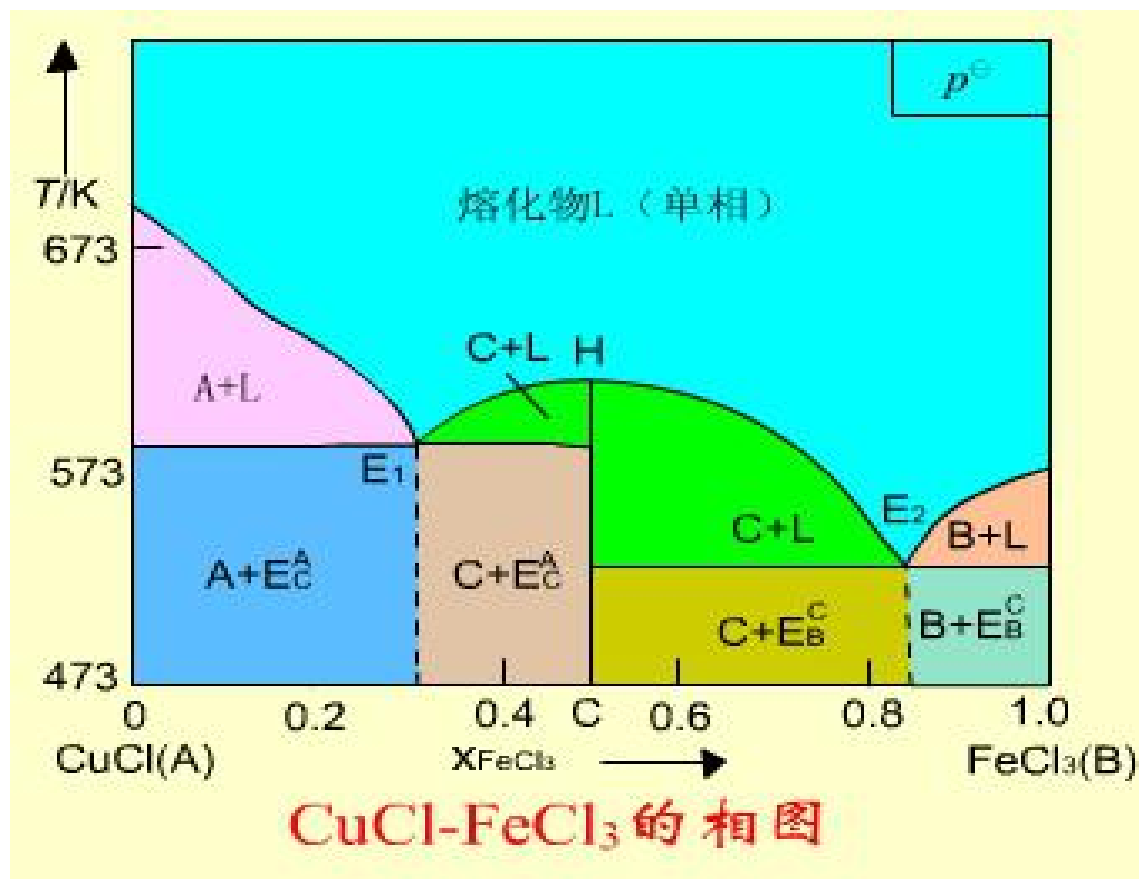
形成化合物的体系

(2) **不稳定化合物**，没有自己的熔点，在熔点温度以下就分解为与化合物组成不同的液相和固相。

属于这类体系的有：



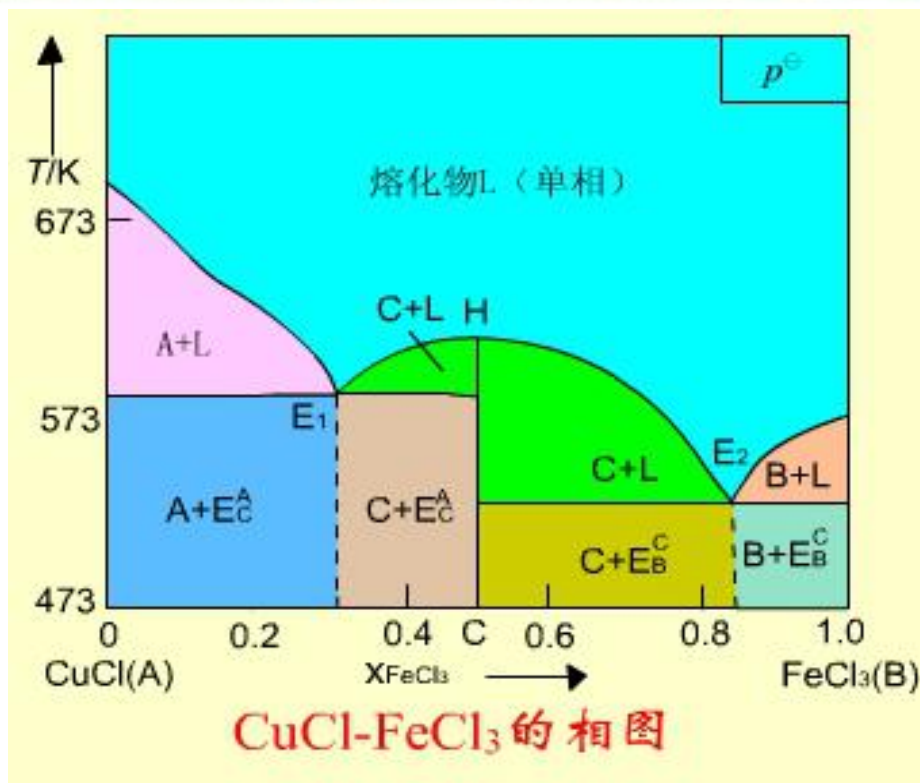
(1) 稳定化合物



这张相图可以看作A与C和C与B的两张简单的低共熔相图合并而成，所有的相图分析与简单的二元低共熔相图类似

形成稳定化合物的相图

CuCl(A) 与 FeCl_3 (B) 可形成化合物C，H是C的熔点，在C中加入A或B组分都会导致熔点的降低。

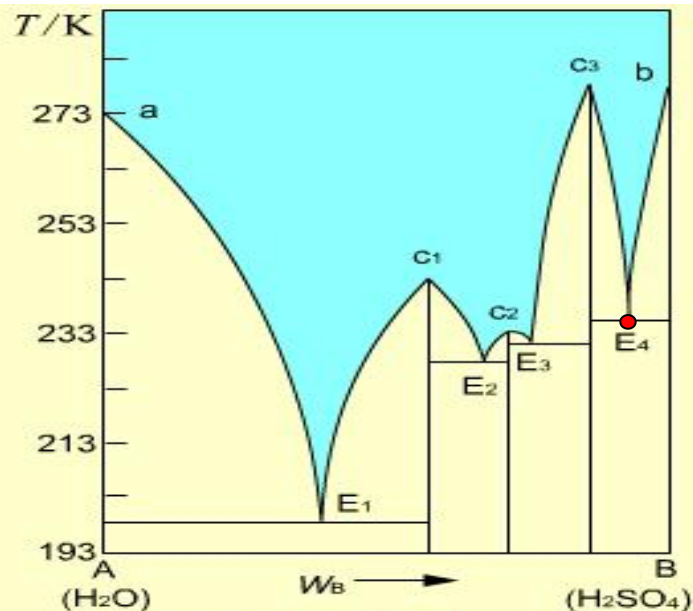


这张相图可以看作A与C和C与B的两张简单的低共熔相图合并而成，所有的相图分析与简单的二元低共熔相图类似

形成稳定水合物的相图

H_2O 与 H_2SO_4 能形成三种稳定的水合物，即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_3)， $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C_2)， $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C_1)，它们都有自己的熔点。

这张相图可以看作由4张简单的二元低共熔相图合并而成。如需得到某一种水合物，溶液浓度必须控制在某一范围之内。



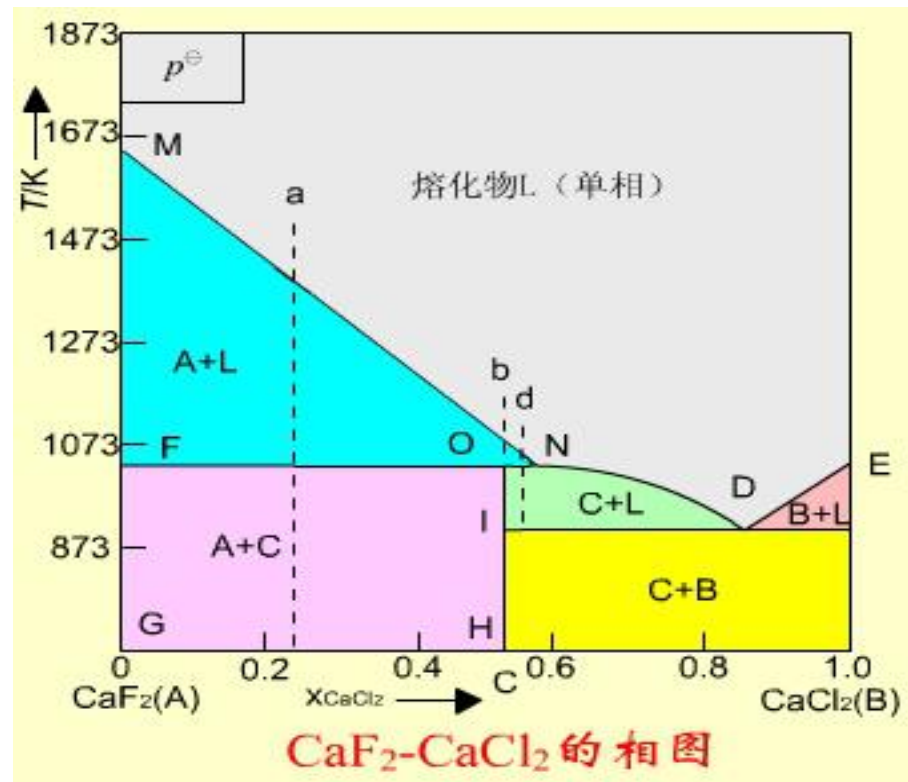
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 的相图

纯硫酸的熔点在 283 K 左右，而纯硫酸与 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的低共熔点在 235 K ，所以在冬天用管道运送硫酸时应适当稀释，防止硫酸冻结。

形成不稳定化合物的相图

在 CaF_2 (A) 与 CaCl_2 (B) 相图上, C是A和B生成的不稳定化合物。

因为C没有自己的熔点, 将C加热, 到O点温度时分解成 CaF_2 (s) 和组成为N的熔液, 所以将O点的温度称为**转熔温度 (peritectic temperature)**。

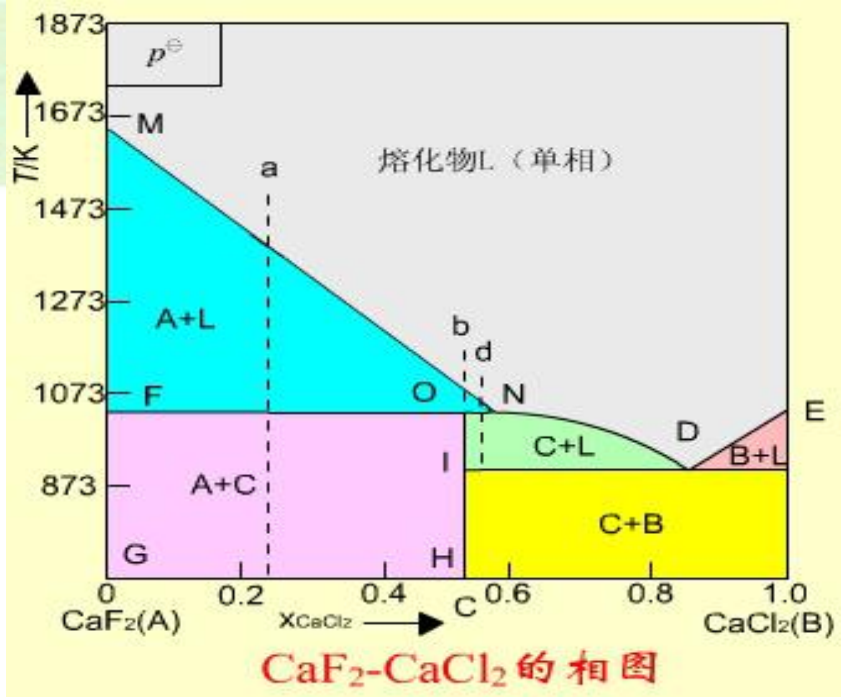


FON线也称为三相线, 由A(s), C(s)和组成为N的熔液三相共存, 与一般三相线不同的是: **组成为N的熔液在端点, 而不是在中间。**

形成不稳定化合物的相图

相区分析与简单二元相图类似，在OIDN范围内是C(s)与熔液(L)两相共存。

分别从a, b, d三个物系点冷却熔液，与线相交就有相变，依次变化次序为：



a线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow A(s) + C(s)$

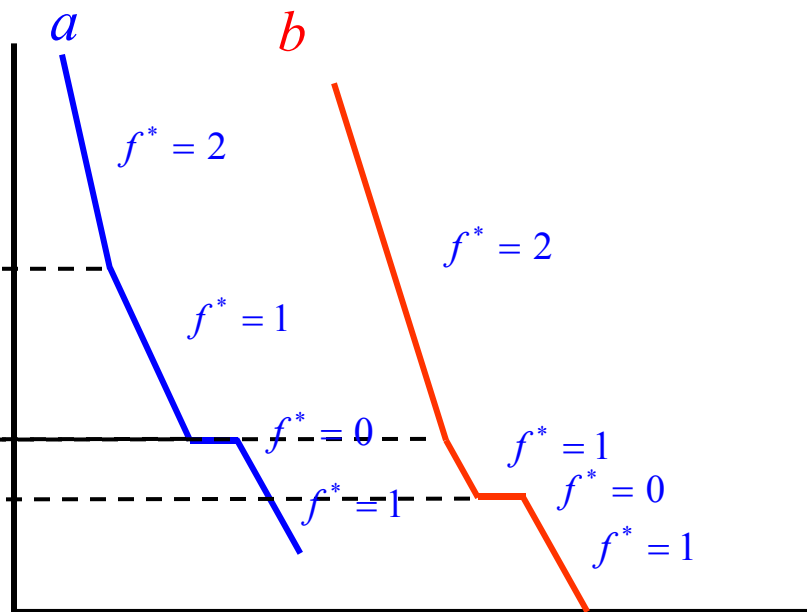
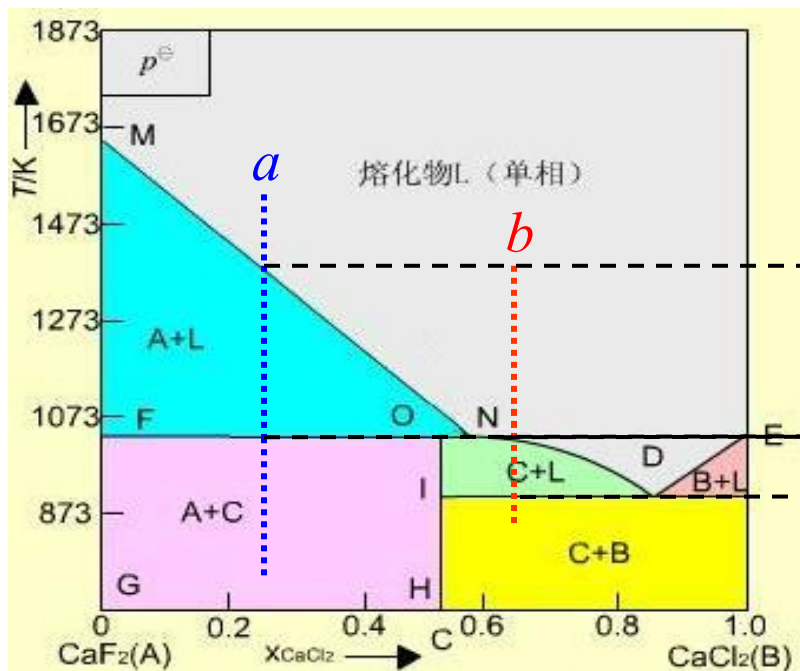
b线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow C(s)$

d线： $L \rightarrow A(s) + L \rightarrow A(s) + C(s) + L(N) \rightarrow C(s) + L$
 $\rightarrow C(s) + B(s) + L(D) \rightarrow C(s) + B(s)$

希望得到纯化合物C，要将熔液浓度调节在ND之间，温度在两条三相线之间。

形成不稳定化合物的系统

由相图画步冷曲线

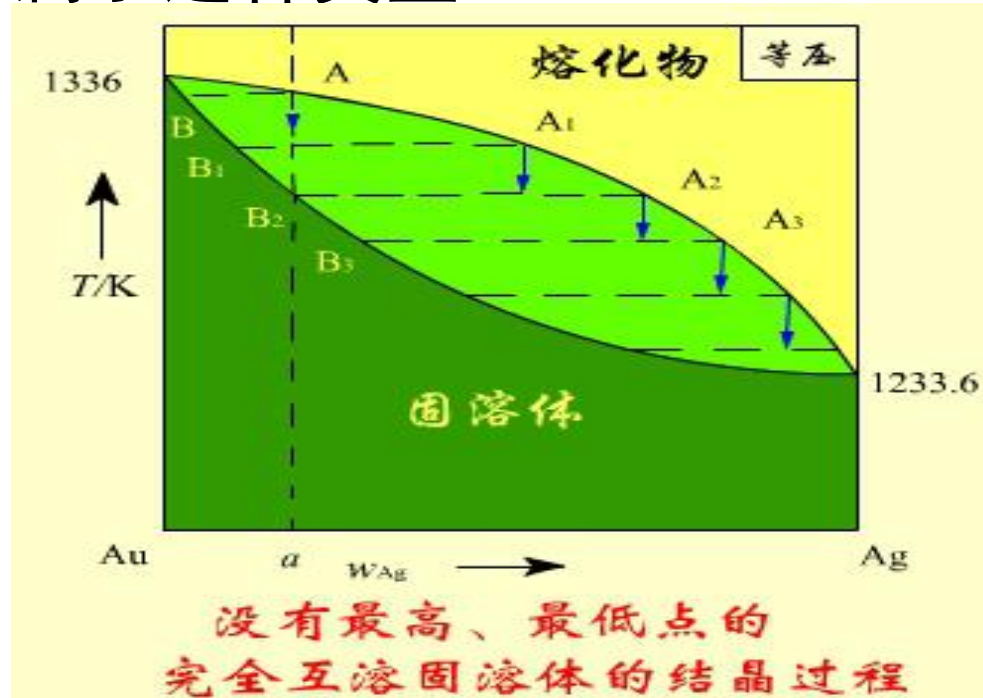


CaF_2 与 CaCl_2 的相图

完全互溶固溶体的相图

两个组分在固态和液态时能彼此按任意比例互溶而不生成化合物，也没有低共熔点，称为**完全互溶固溶体**。Au-Ag, Cu-Ni, Co-Ni体系属于这种类型。

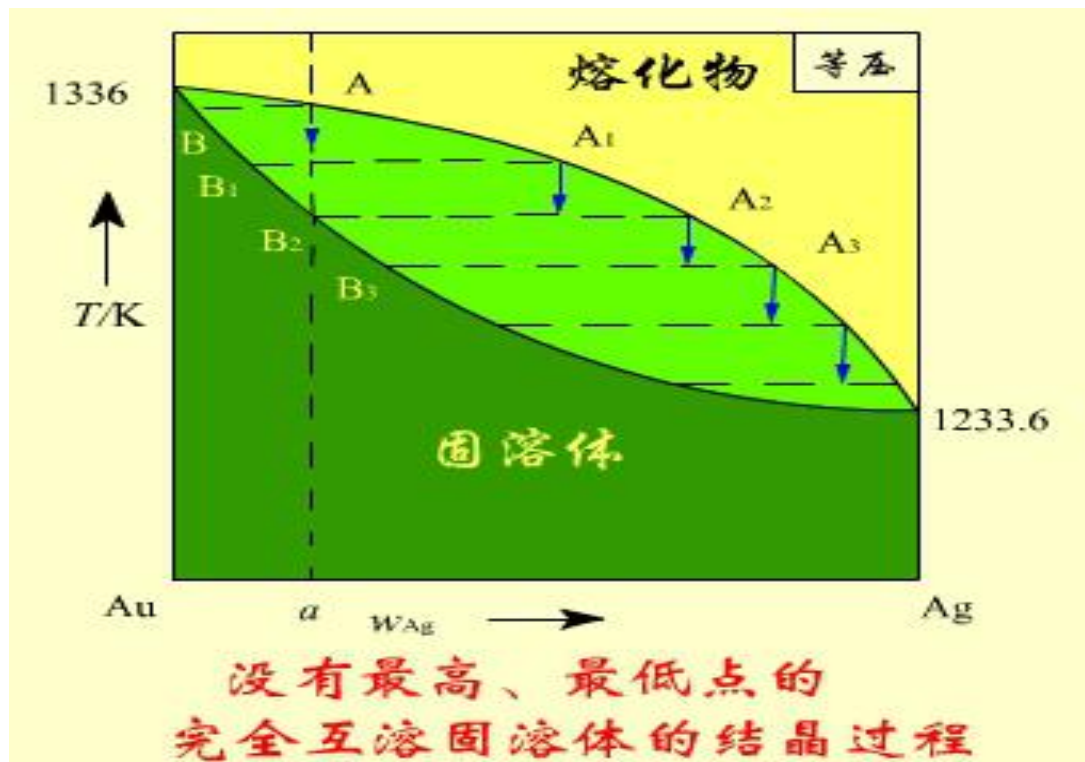
以Au-Ag相图为例，
梭形区之上是**熔液单相区**，
之下是**固体溶液**（简称固溶体）单相区，
梭形区内是**固-液两相共存**，上面是液相组成线，下面是固相组成线。



完全互溶固溶体的相图

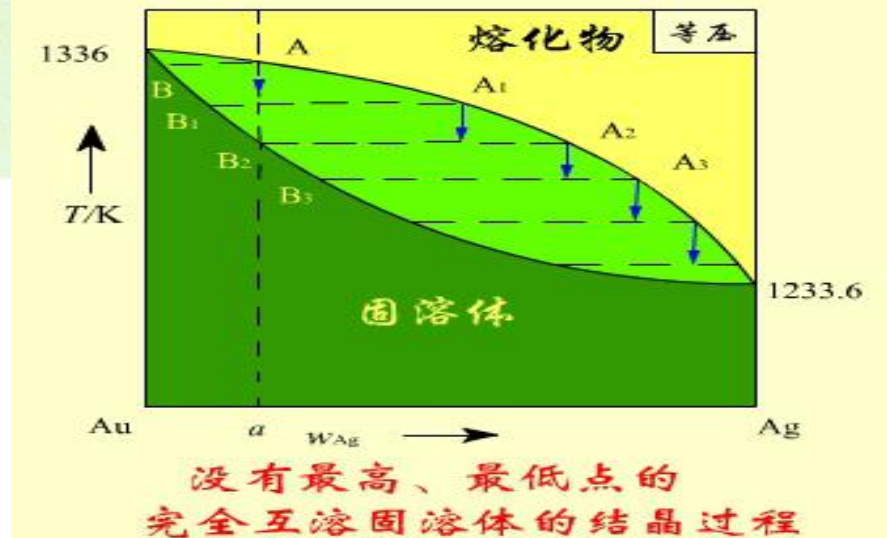
当物系从A点冷却，进入两相区，析出组成为B的固溶体。因为Au的熔点比Ag高，固相中含Au较多，液相中含Ag较多。

继续冷却，液相组成沿 AA_1A_2 线变化，固相组成沿 BB_1B_2 线变化，在 B_2 点对应的温度以下，液相消失。



完全互溶固溶体的相图

枝晶偏析



固-液两相不同于气-液两相，析出晶体时，**不易与熔化物建立平衡**，较早析出的晶体含高熔点组分较多，形成枝晶，后析出的晶体含低熔点组分较多，填充在最早析出的枝晶之间，这种现象称为**枝晶偏析**。

由于固相组织的不均匀性，会影响合金的性能。

完全互溶固溶体的相图

退火

为了使固相合金内部组成更均一，就把合金加热到接近熔点的温度，保持一定时间，使内部组分充分扩散，趋于均一，然后缓慢冷却，这种过程称为退火。这是金属工件制造工艺中的重要工序。

完全互溶固溶体的相图

淬火 (quenching)

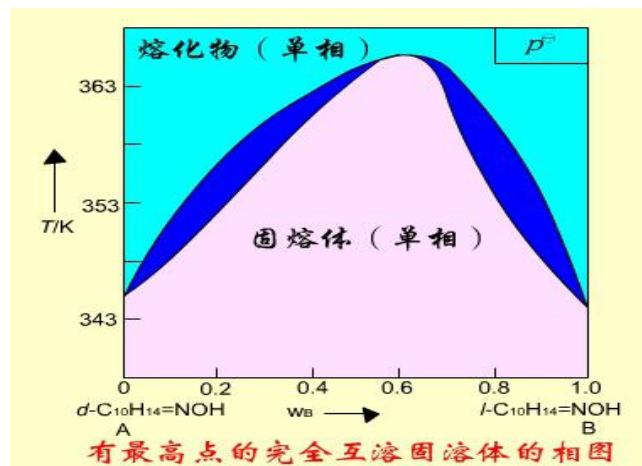
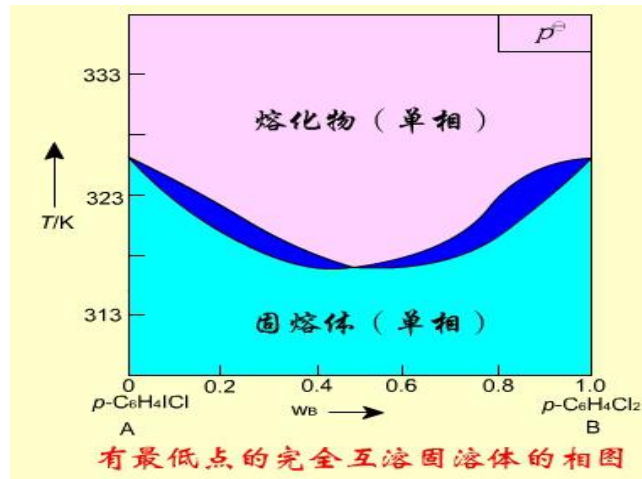
在金属热处理过程中，使金属**突然冷却**，来不及发生相变，保持高温时的结构状态，这种工序称为**淬火**。例如，某些钢铁刀具经**淬火后可提高硬度**。

完全互溶固溶体的相图

完全互溶固溶体出现最低点或最高点

当两种组分的粒子大小和晶体结构不完全相同时，它们的 $T-x$ 图上会出现最低点或最高点。

例如： $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{KCl} - \text{KBr}$,
 $\text{Ag} - \text{Sb}$, $\text{Cu} - \text{Au}$ 等体系会出现最低点。但出现最高点的体系较少。



部分互溶固溶体的相图

两个组分在液态可无限混溶，而在固态只能部分互溶，形成类似于部分互溶双液系的帽形区。在帽形区外，是固溶体单相，在帽形区内，是两种固溶体两相共存。

属于这种类型的相图形状各异，现介绍两种类型：

- (1) 有一低共熔点，
- (2) 有一转熔温度。

部分互溶固溶体的相图

(1) 有一低共熔点者在相图上有三个单相区：

AEB线以上，熔化物 (L)

AJF以左，固溶体 (1)

BCG以右，固溶体 (2)

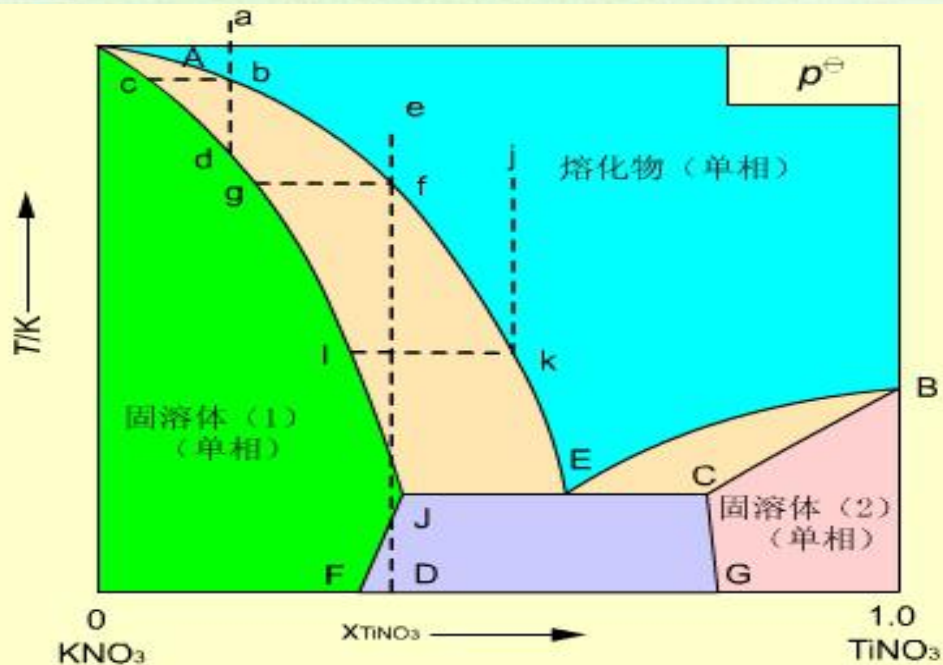
有三个两相区：

AEJ区，L + (1)

BEC区，L + (2)

FJECG区，(1) + (2)

AE, BE是液相组成线；AJ, BC是固溶体组成线；JEC线为三相共存线，即(1)、(2)和组成为E的熔液三相共存，E点为(1)、(2)的低共熔点。两个固溶体彼此互溶的程度从JF和CG线上读出。



KNO_3 - TiNO_3 的相图 (部分互溶且有低共熔点)

部分互溶固溶体的相图

三条步冷曲线预示的相变化为：

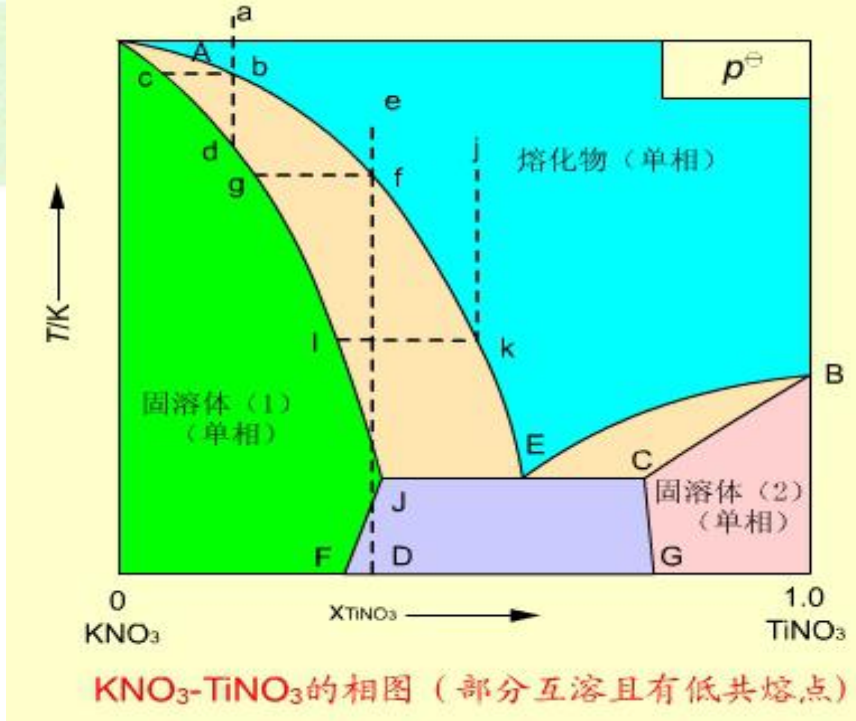
(1) 从a点开始冷却，到b点有组成为C的固溶体（1）析出，继续冷却至d以下，全部凝固为固溶体（1）。

(2) 从e点开始冷却，依次析出的物质为：

熔液L \rightarrow L + (1) \rightarrow (1) \rightarrow (1) + (2)

(3) 从j点开始，则依次析出物质为：

L \rightarrow L + (1) \rightarrow (1) + (2) + L（组成为E）
 \rightarrow (1) + (2)



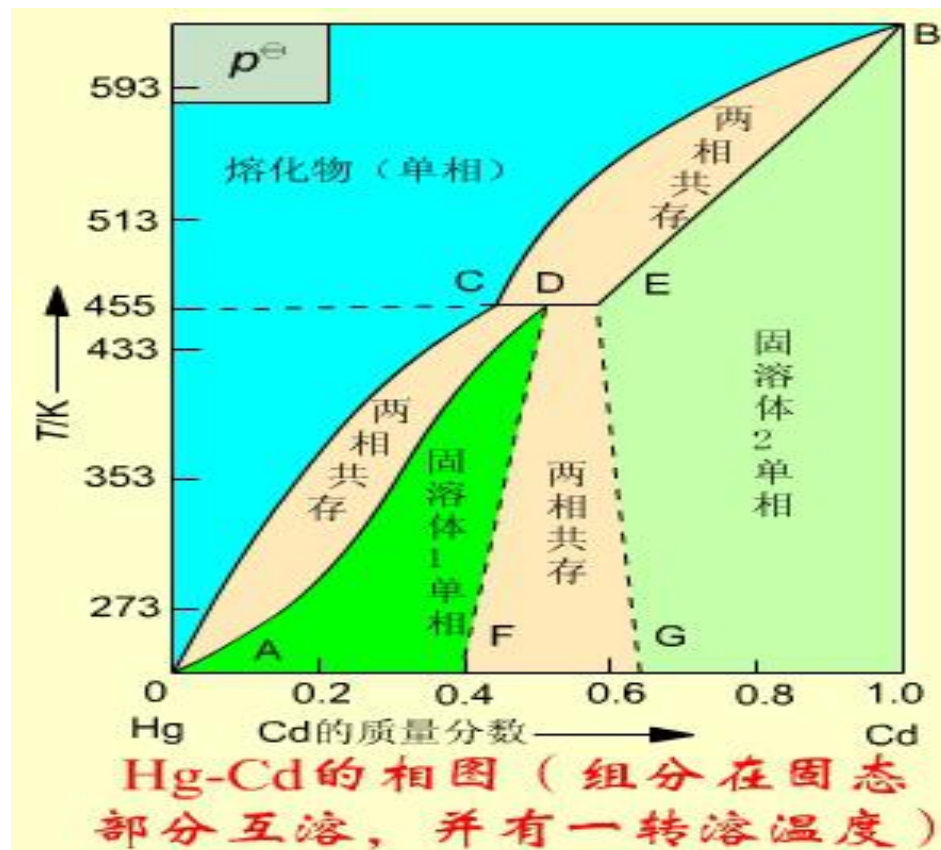
部分互溶固溶体的相图

(2) 有一转熔温度者
相图上有三个单相区：

BCA线以左，熔化物L
ADF区，固溶体 (1)
BEG以右，固溶体 (2)

有三个两相区

| | |
|------|-----------|
| BCE | L + (2) |
| ACD | L + (1) |
| FDEG | (1) + (2) |



因这种平衡组成曲线实验较难测定，故用虚线表示。

部分互溶固溶体的相图

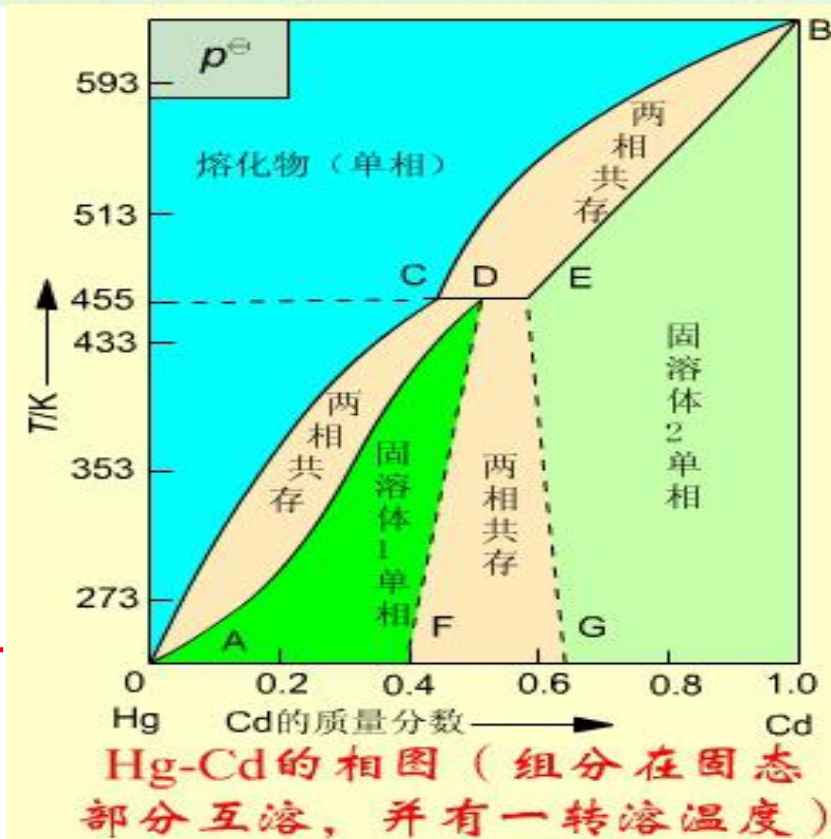
一条三相线

CDE是三相线：

- (1) 熔液（组成为C），
- (2) 固溶体（1）（组成为D）
- (3) 固溶体（2）（组成为E）

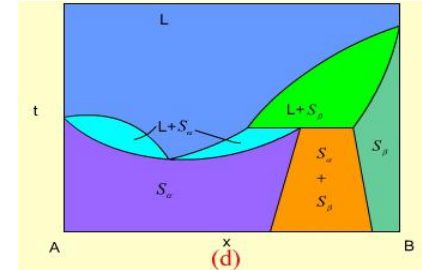
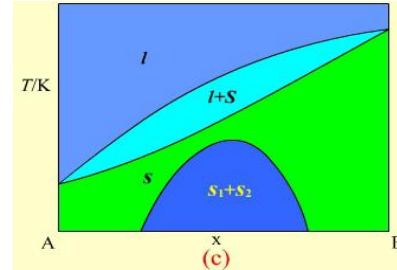
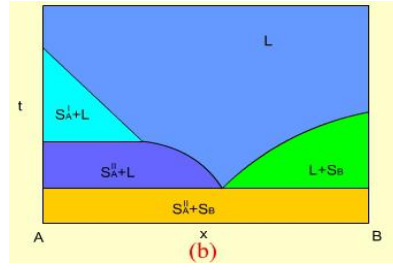
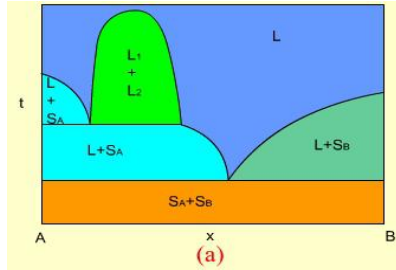
三相共存。

CDE对应的温度称为**转熔温度**，温度升到455K时，固溶体（1）消失，转化为组成为C的熔液和组成为E的固溶体（2）。



其它常见二元相图

还有一些常见的二元相图如：



在图(a)中，有两个液相部分互溶的帽形区

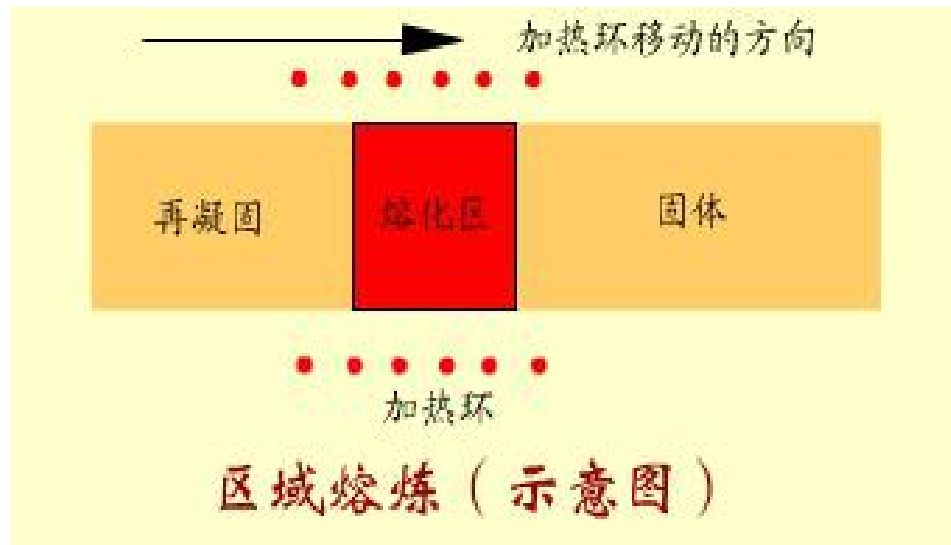
在图(b)中，固体A在不同温度下有不同晶形，那水平线称为转晶线

在图(c)中，温度较低时出现两个固溶体部分互溶的帽形区，而在高温下，A和B可以完全互溶。

图(d)是具有转晶温度和完全互溶出现最低点的两张相图的组合。

区域熔炼 (zone melting)

区域熔炼是制备高纯物质的有效方法。可以制备8个9以上的半导体材料（如硅和锗），5个9以上的有机物或将高聚物进行分级。



一般是将高频加热环套在需精炼的棒状材料的一端，使之局部熔化，加热环再缓慢向前推进，已熔部分重新凝固。由于杂质在固相和液相中的分布不等，用这种方法重复多次，杂质就会集中到一端，从而得到高纯物质。

5.6 三组分体系的相图及其应用

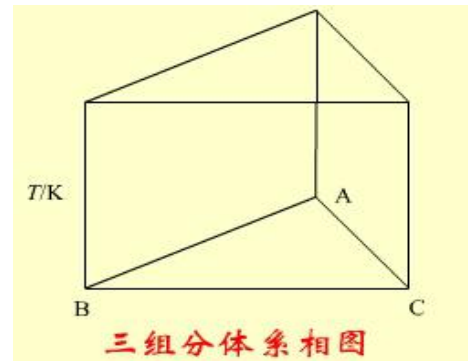
三组分体系相图类型

因为 $C = 3$, $f = 3 + 2 - \Phi$

当 $\Phi = 1$, $f = 4$, 无法用相图表示。

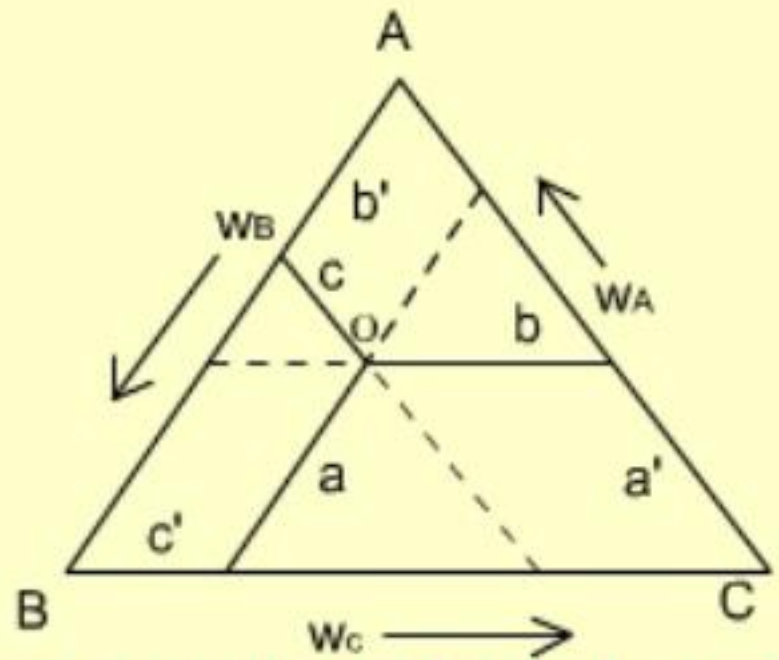
当 $\Phi = 1$, 恒压, $f^* = 3$ (或恒温, $f^* = 3$) , 用正三棱柱体表示, 底面正三角形表示组成, 柱高表示温度或压力。

当 $\Phi = 1$, 且恒温又恒压, $f^{**} = 2$, 可用平面图形表示。常用等边三角形坐标表示法, 两个自由度均为组成变化。



等边三角形坐标规则

在等边三角形上，沿反时针方向标出三个顶点，三个顶点表示纯组分A，B和C，三条边上的点表示相应两个组分的质量分数。三角形内任一点都代表三组分体系。

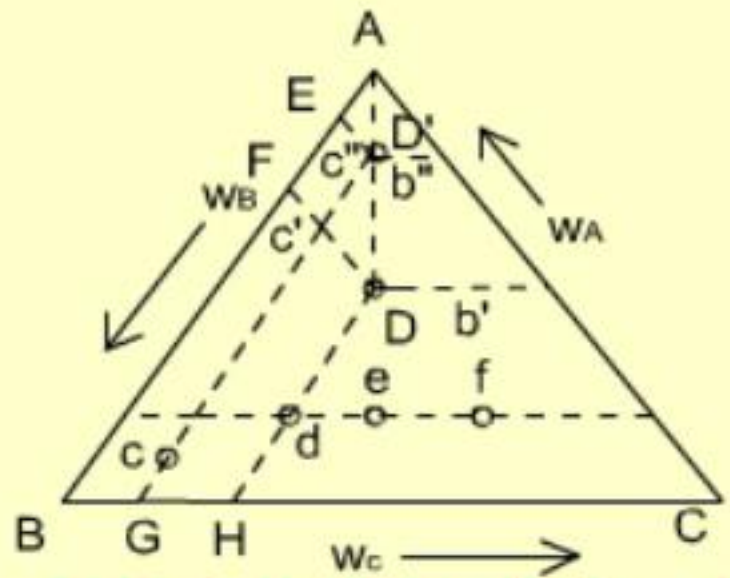


三组分体系的成分表示法

通过三角形内任一点O，引平行于各边的平行线，在各边上的截距就代表对应顶点组分的含量，即 a' 代表A在O中的含量，同理 b' ， c' 分别代表B和C在O点代表的物系中的含量。显然 $a'+b'+c'=a+b+c=1$

等边三角形表示法的特点：

(1) 在平行于底边的任意一条线上，所有代表物系的点中，含顶角组分的质量分数相等。例如，d, e, f 物系点，含A的质量分数相同。



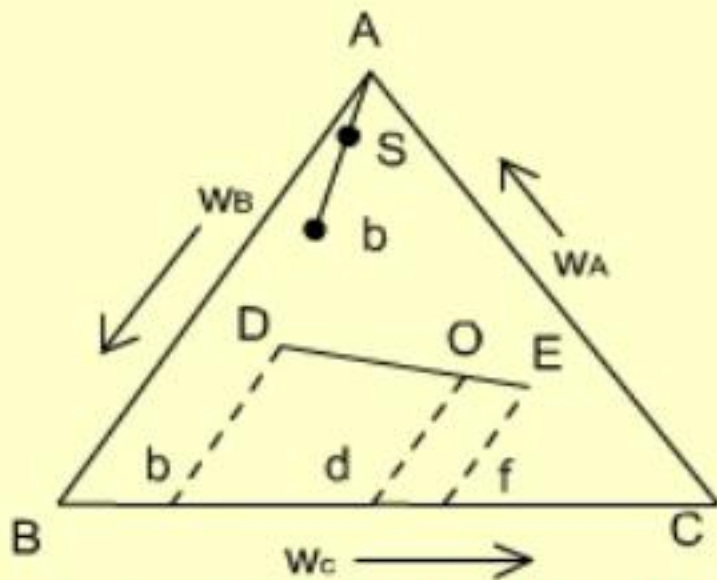
三组分体系组成表示法

(2) 在通过顶点的任一条线上，其余两组分之比相等。例如，AD线上， $\frac{c''}{b''} = \frac{c'}{b'}$

(3) 通过顶点的任一条线上，离顶点越近，代表顶点组分的含量越多；越远，含量越少。例如，AD线上，D'中含A多，D中含A少。

等边三角形表示法的特点：

(4) 如果代表两个三个组分体系的D点和E点，混合成新体系的物系点O必定落在DE连线上。哪个物系含量多，O点就靠近那个物系点。



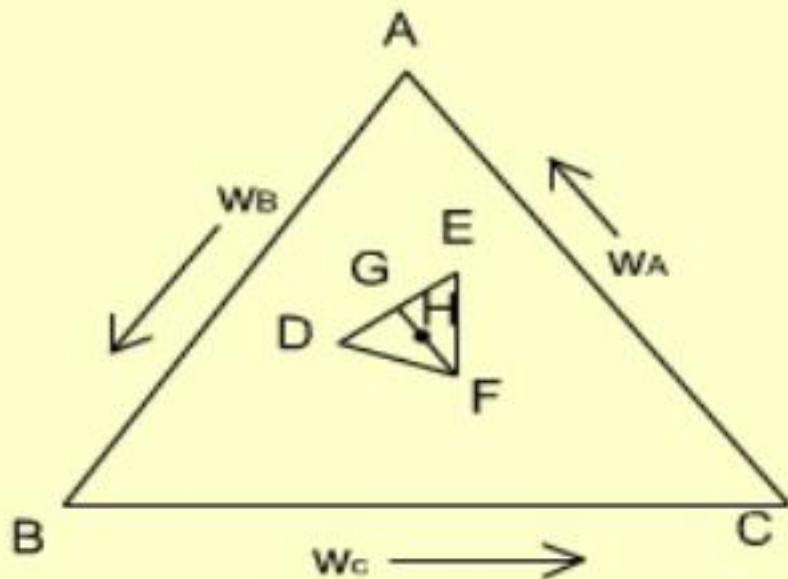
三组分体系的杠杆规则

O点的位置可用杠杆规则求算。用 m_D, m_E 分别代表D和E的质量，则有：

$$m_D \cdot OD = m_E \cdot OE$$

等边三角形表示法的特点：

(5) 由三个三组分体系D, E, F混合而成的新体系的物系点，落在这三点组成三角形的重心位置，即H点。



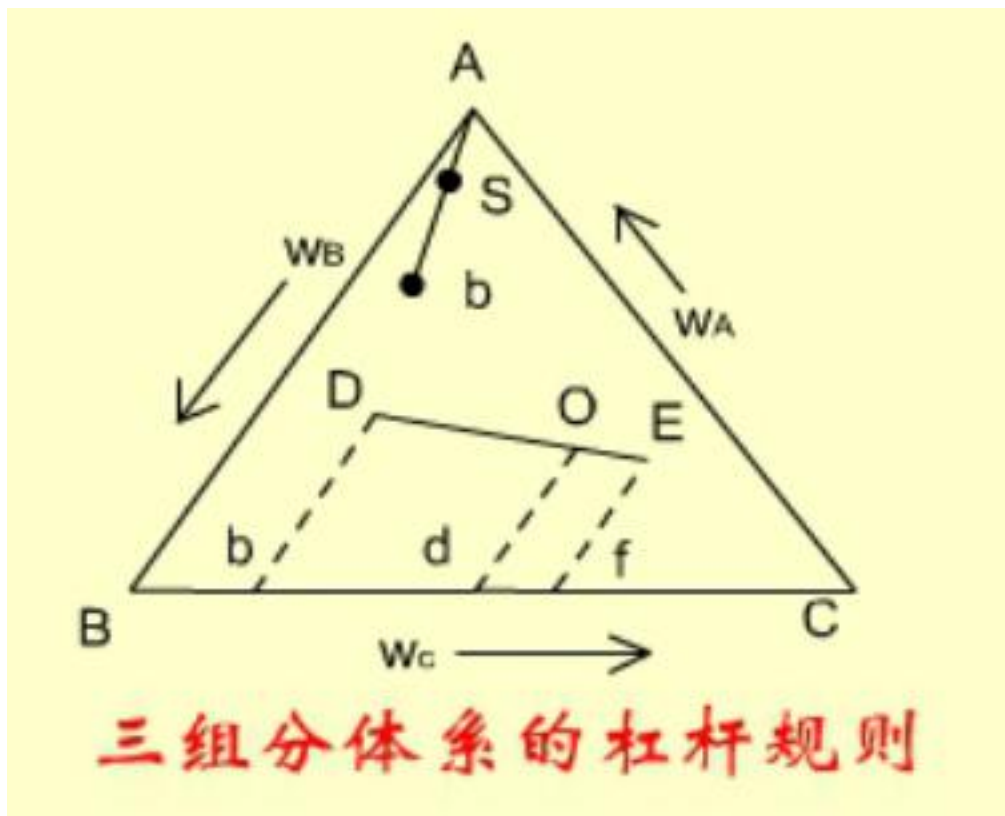
三组分体系的重心规则

先用杠杆规则求出D, E混合后新体系的物系点G，再用杠杆规则求G, F混合后的新体系物系点H，H即为DEF的重心。

等边三角形表示法的特点：

(6) 设S为三组分液相体系，当S中析出A组分，剩余液相组成沿AS延长线变化，设到达b。析出A的质量可以用杠杆规则求算：

$$m_A \cdot AS = m_B \cdot bS$$



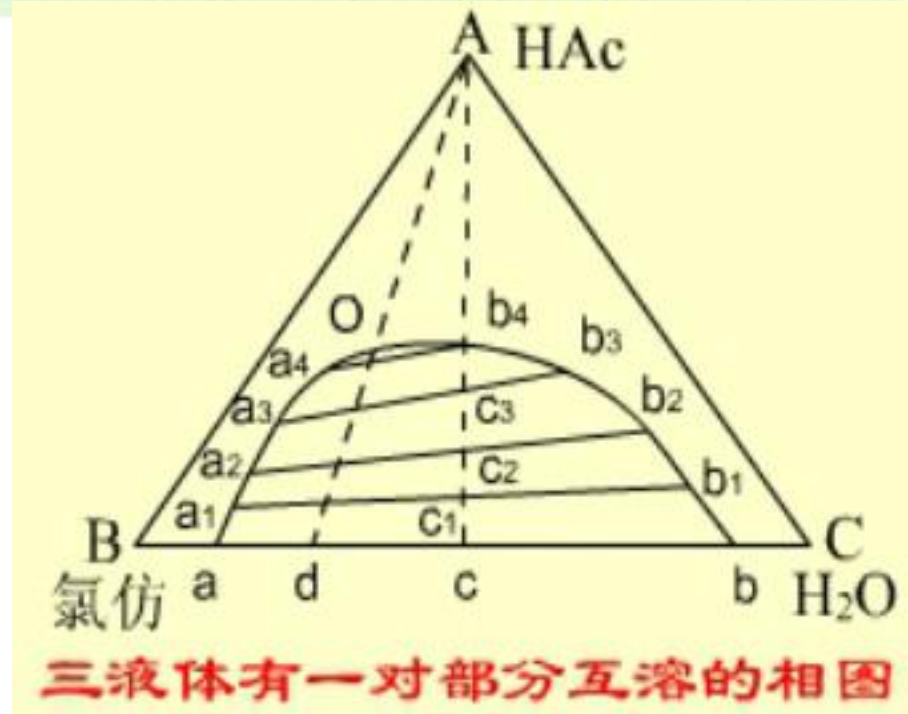
若在 b 中加入A组分，物系点向顶点A移动。

部分互溶的三液体体系

(1) 有一对部分互溶体系

醋酸 (A) 和氯仿 (B) 以及醋酸和水 (C) 都能无限混溶，但氯仿和水只能部分互溶。

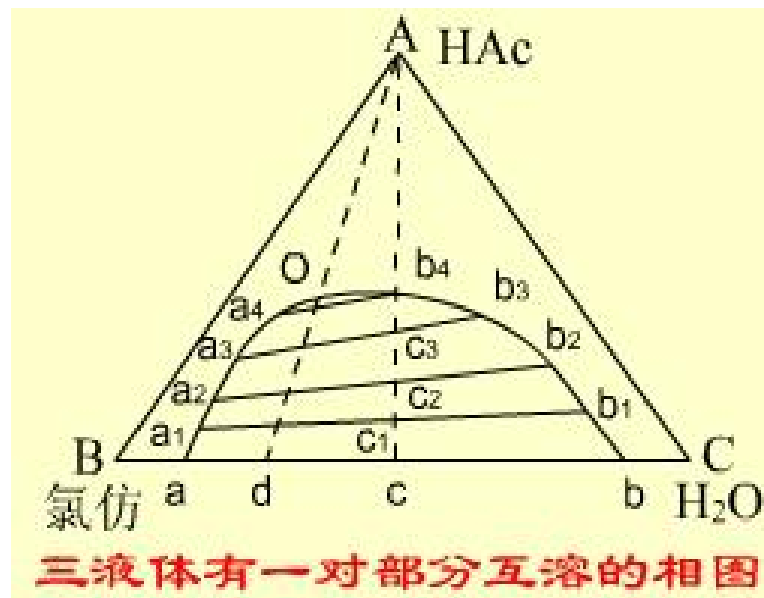
用于指导萃取过程。



在它们组成的三组分体系相图上出现一个帽形区，在a和b之间，溶液分为两层，一层是在醋酸存在下，水在氯仿中的饱和液，如一系列a点所示；另一层是氯仿在水中的饱和液，如一系列b点所示。这对溶液称为共轭溶液。

部分互溶的三液体体系

在物系点为 c 的体系中加入醋酸，物系点向 A 移动，到达 c_1 时，对应两相组成为 a_1 和 b_1 。由于醋酸在两层中含量不等，所以连结线 a_1b_1 不一定与底边平行。

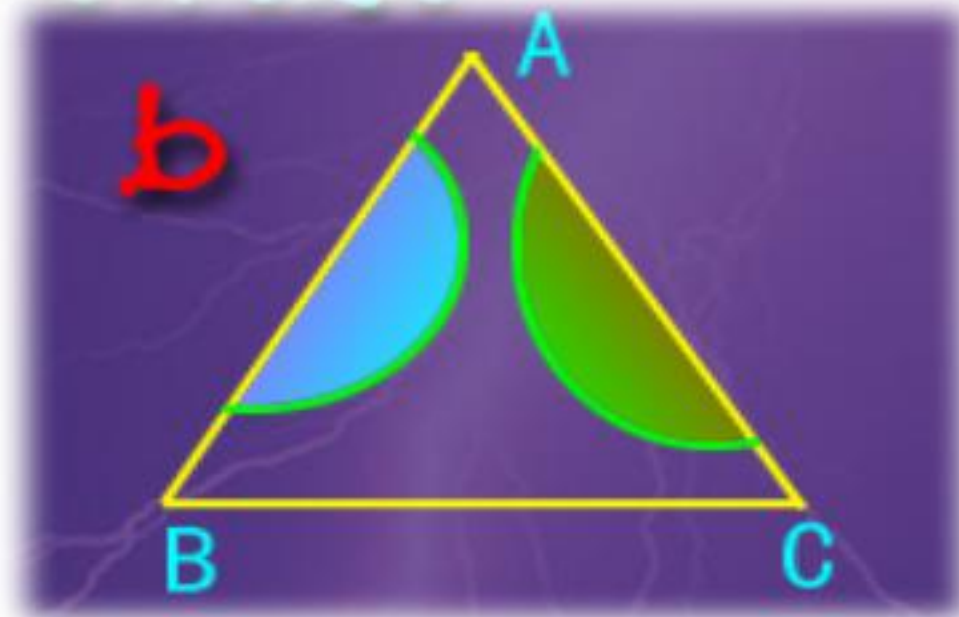


继续加醋酸，使 B ， C 两组分互溶度增加，连结线缩短，最后缩为一点， O 点称为**等温会溶点**（isothermal consolute point），这时两层溶液界面消失，成单相。组成帽形区的 aob 曲线称为**双结线**（binoal curve）。

(2) 有两对部分互溶体系

乙烯腈 (A) 与水 (B),
乙烯腈与乙醇 (C) 只能部
分互溶, 而水与乙醇可
无限混溶, 在相图上出
现了两个溶液分层的帽
形区。

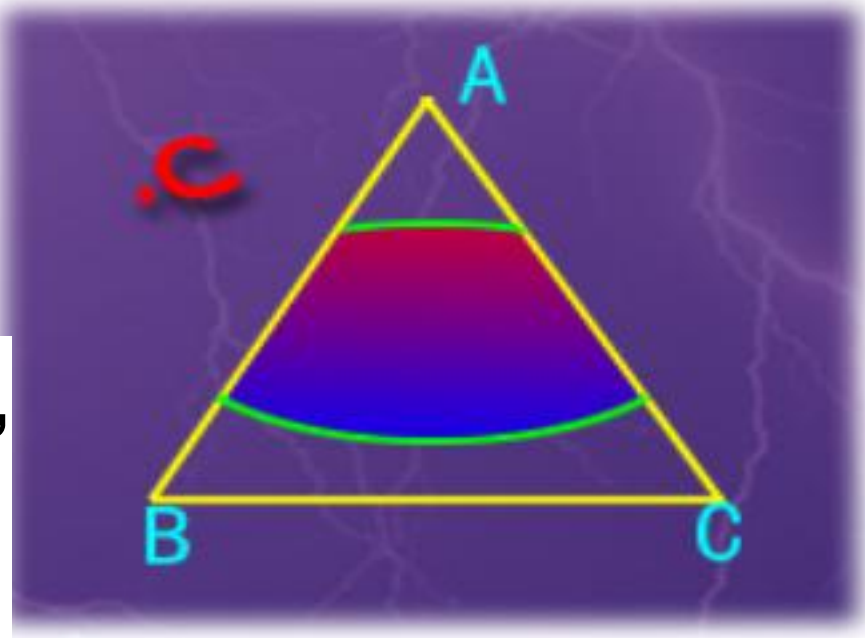
帽形区之外是溶液单相区。



(2) 有两对部分互溶体系

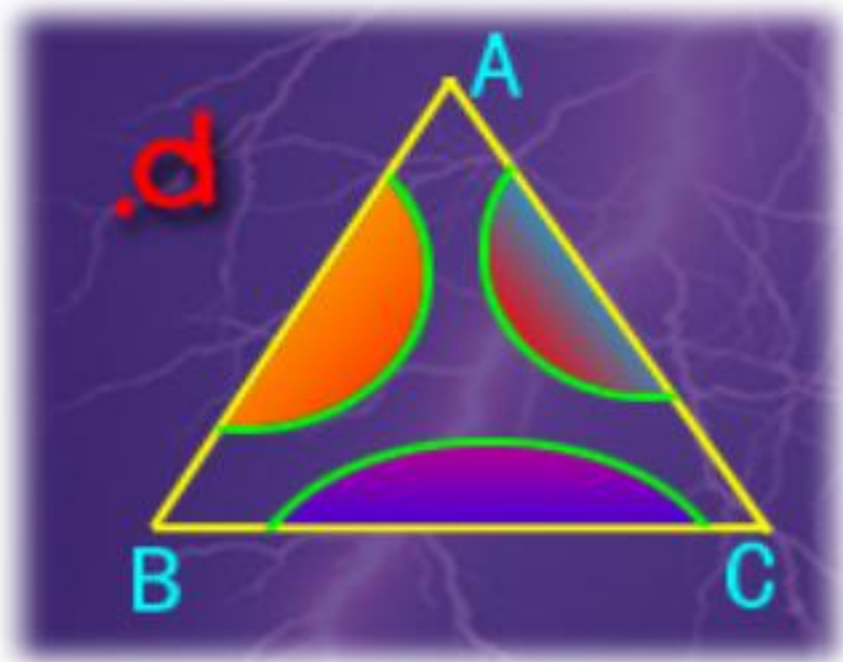
帽形区的大小会随温度的上升而缩小。当降低温度时，帽形区扩大，甚至发生叠合。

如图的**中部区域**是两相区，是由原来的两个帽形区叠合而成。中部区以上或以下，是溶液单相区，两个区中A含量不等。



(3) 有三对部分互溶体系

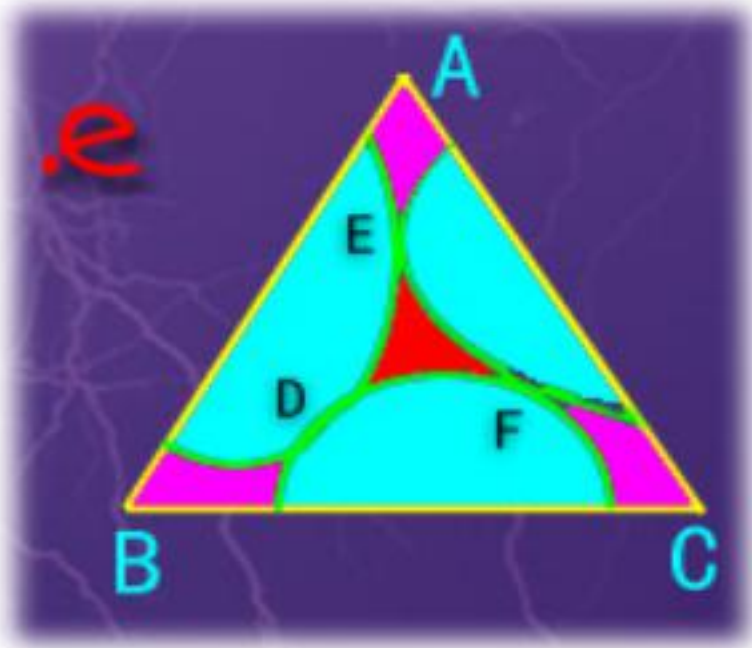
乙烯腈 (A)-水 (B)-乙醚 (C)彼此都只能部分互溶，因此正三角形相图上有三个溶液分层的两相区。在帽形区以外，是完全互溶单相区。



(3) 有三对部分互溶体系

降低温度，三个帽形区扩大以至重叠。

靠近顶点的三小块是单相区，
绿色的三小块是三组分彼此部
分互溶的两相区，中间EDF红
色区是三个彼此不互溶溶液的
三相区，这三个溶液的组成分
别由D，E，F三点表示。

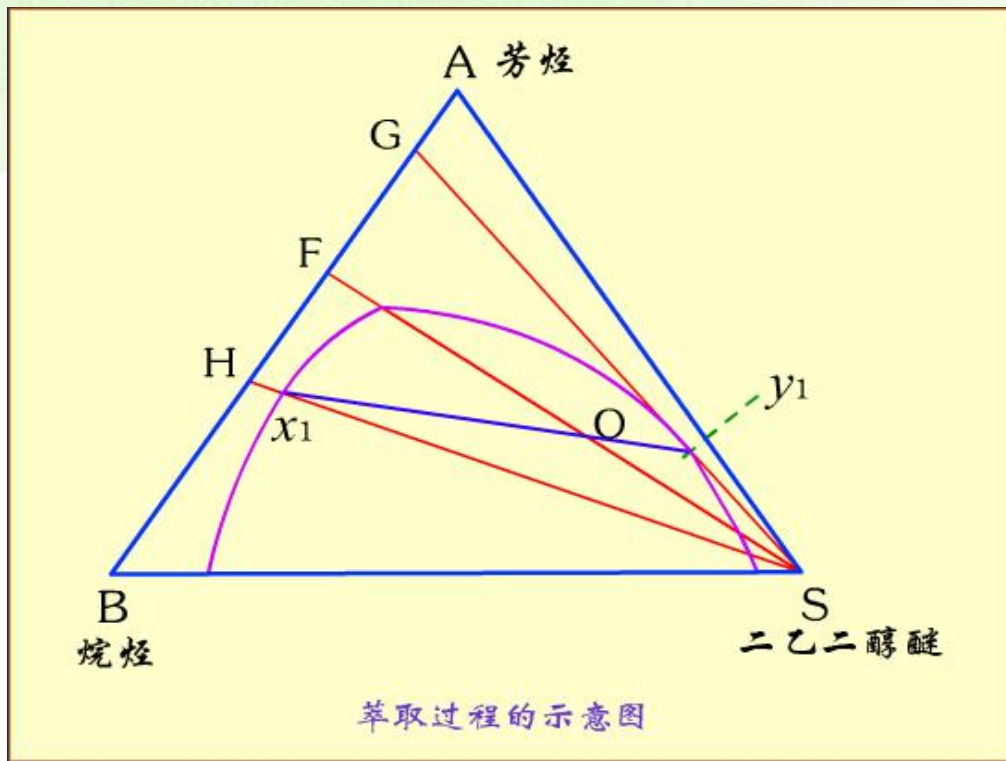


在等温、等压下， D， E， F三
相的浓度有定值，因为：

$$f^{**} = C - \Phi = 0$$

萃取原理

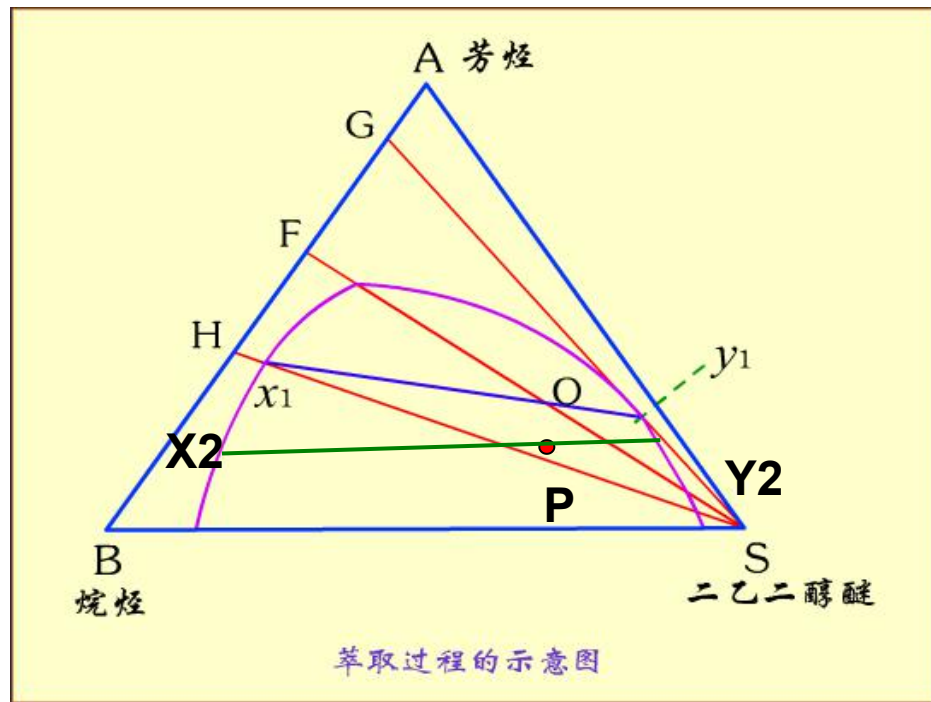
对**沸点靠近或有共沸现象**的液体混合物，可以用萃取的方法分离。对芳烃和烷烃的分离，常用二乙二醇醚为萃取剂。



在相图上可见，芳烃A与烷烃B完全互溶，芳烃A与萃取剂S也能互溶，而烷烃与萃取剂互溶度很小。一般根据分配系数选择合适的萃取剂。

萃取原理

将组成为F的A和B的混合物装入分液漏斗，加入萃取剂S，摇动，物系点沿FS线移动，设到达O点（根据加入S的量，由杠杆规则计算），静置分层。萃取相的组成为 y_1 ，蒸去S，物系点沿 Sy_1 移动，直到G点，这时含芳烃量比F点明显提高。

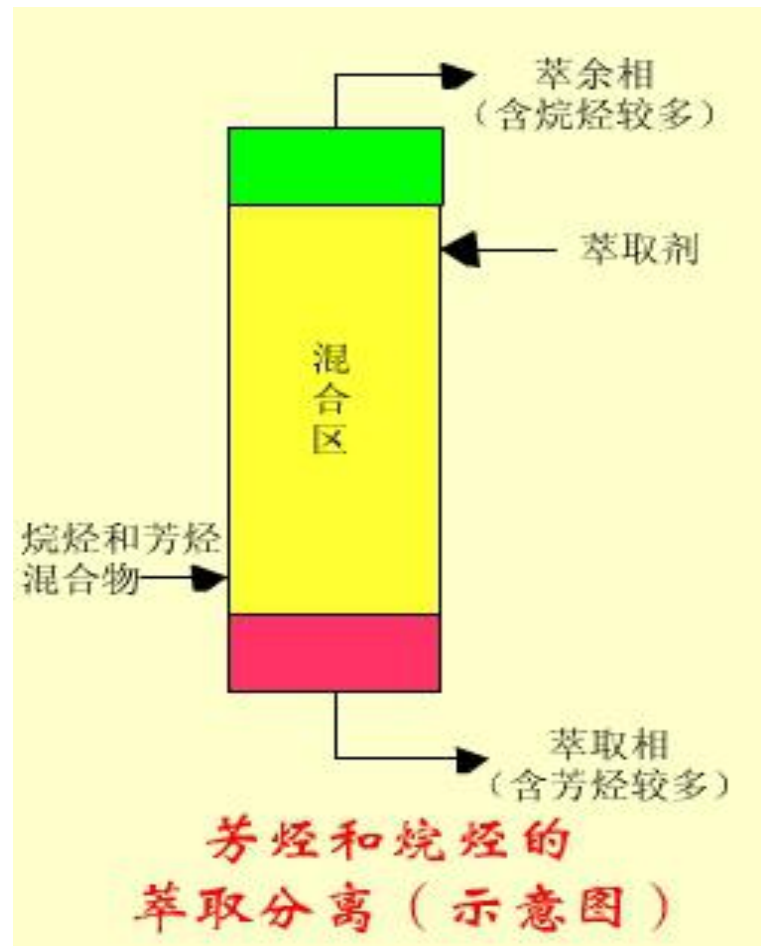


萃余相组成为 x_1 ，蒸去S，物系点沿 Sx_1 移动，到达H点，含烷烃量比F点高。

萃取塔

工业上，萃取是在塔中进行。塔内有多层筛板，萃取剂从塔顶加入，混合原料在塔下部输入。依靠比重不同，在上升与下降过程中充分混合，反复萃取。

最后，芳烃不断溶解在萃取剂中，作为萃取相在塔底排出；脱除芳烃的烷烃作为萃余相从塔顶流出。



三组分水盐体系

这类相图很多，很复杂，但在盐类的重结晶、提纯、分离等方面有实用价值。

这里只介绍几种简单的类型，而且两种盐都有一个共同的离子，防止由于离子交互作用，形成不止两种盐的交互体系。

例如：硝酸钾-硝酸钠-水；氯化钠-硝酸钠-水

三组分水盐体系

(1) 固体盐B, C与水的体系, 图中有:

一个单相区

ADFE是不饱和溶液单相区。

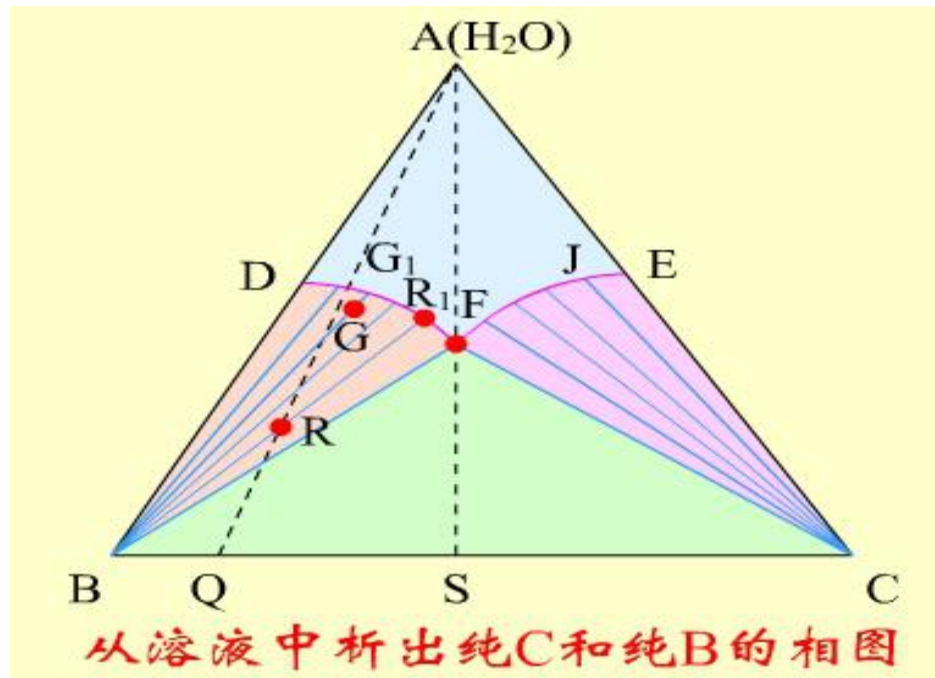
两个两相区

BDF是B(s)与其饱和溶液两相共存;

CEF是C(s)与其饱和溶液两相共存。

一个三相区:

BFC是B(s), C(s)与组成为F的饱和溶液三相共存。



三组分水盐体系

两条特殊线：

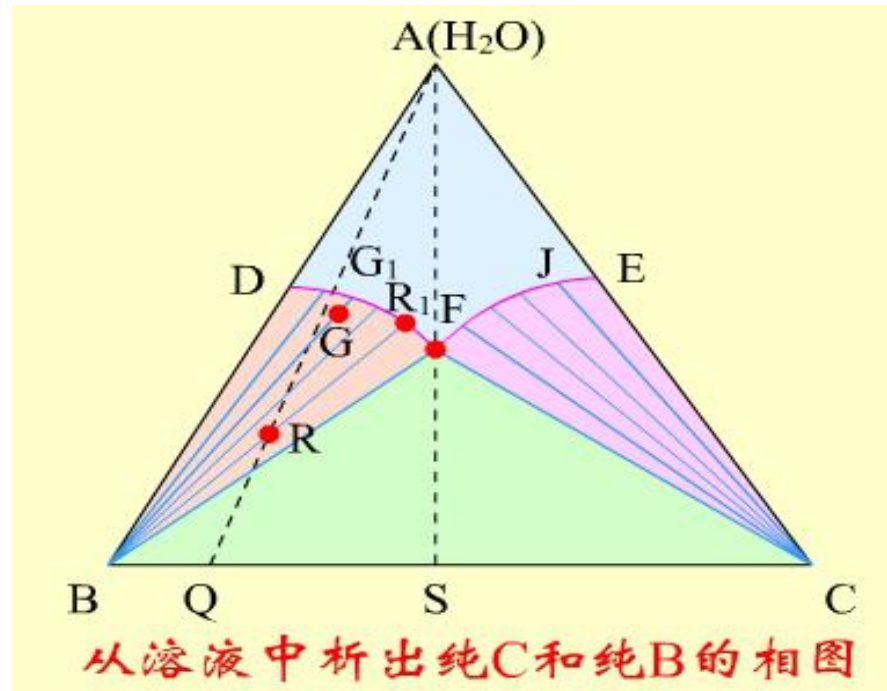
DF线是B在含有C的水溶液中的溶解度曲线；EF线是C在含有B的水溶液中的溶解度曲线；

一个三相点：

F是三相点，饱和溶液与B(s), C(s)三相共存, $f^{**} = 0$ 。

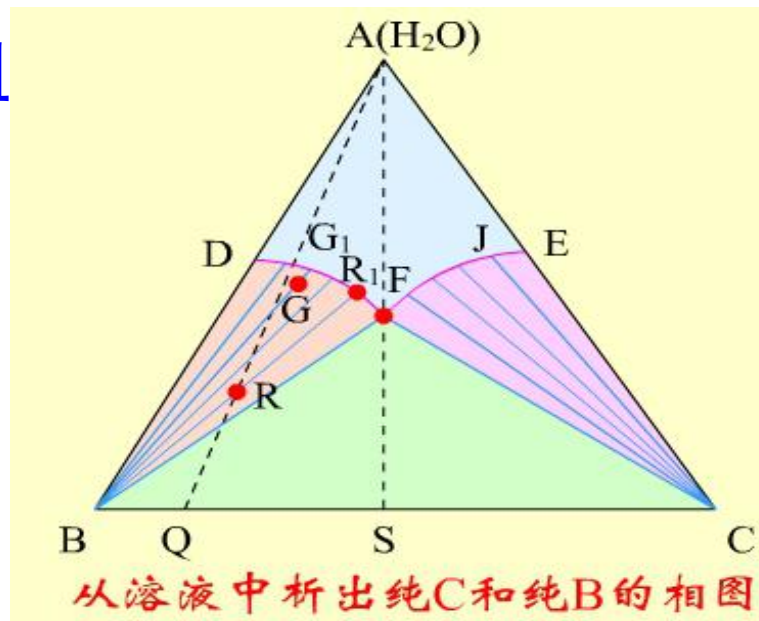
多条连结线：

B与DF以及C与EF的若干连线称为连结线。



盐类提纯

如果B和C两种盐类的混合物组成成为Q点，如何将B分离出来？
应先加水，使物系点沿QA方向移动，进入BDF区到R点，C(s)全部溶解，余下的是纯B(s)，过滤，烘干，就得到纯的B(s)。



R点尽可能靠近BF线，这样可得尽可能多的纯B(s)。加入水的合适的量以及能得到B(s)的量都可以用杠杆规则求算。

如果Q点在AS线右边，用这种方法只能得到纯C(s)。

有复盐生成的体系

当B, C两种盐可以生成稳定的复盐D, 则相图上有:

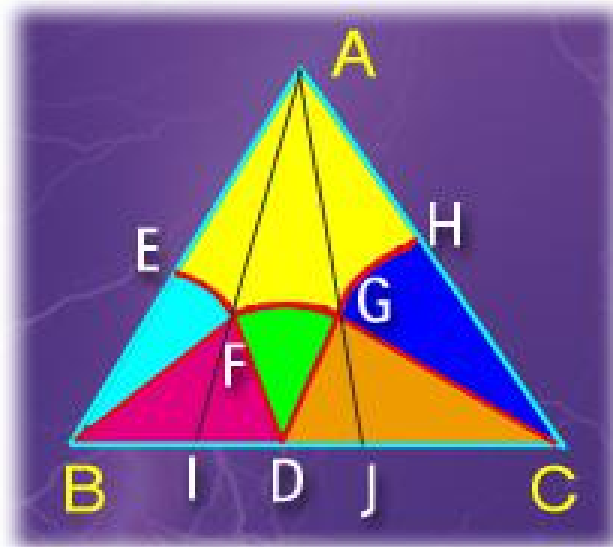
一个单相区: AEF₁GH, 为不饱和溶液

三个两相区: BEF₁, DFG₁和CGH

两个三相区: BFD₁, DGC

三条溶解度曲线: EF₁, FG₁, GH

两个三相点: F和G

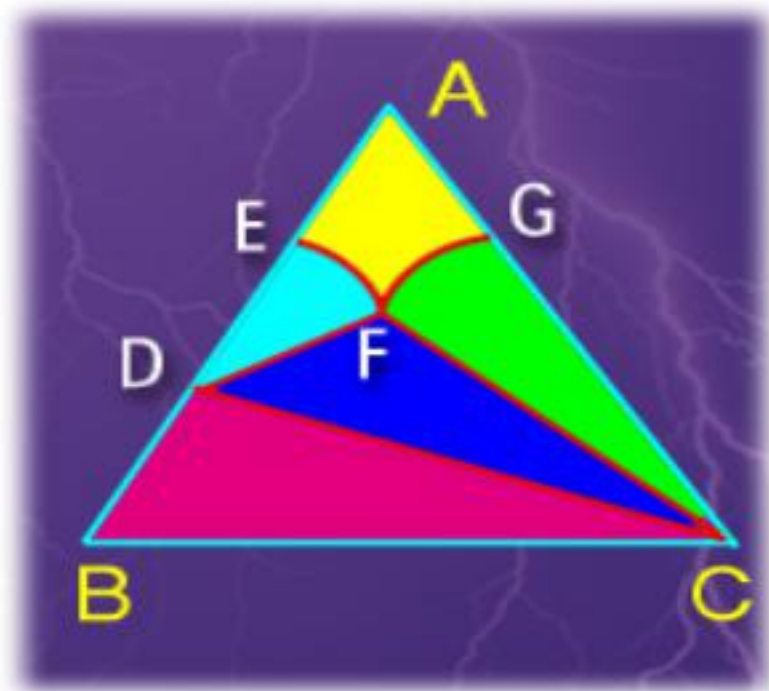


如果用AD连线将相图一分为二, 则变为两个二盐一水体系。

有水合物生成的体系

组分B与水(A)可形成水和物D。对ADC范围内讨论与以前相同，只是D表示水合物组成，E点是D(s)在纯水中的饱和溶解度，当加入C(s)时，溶解度沿FF线变化。

BDC区是B(s)，D(s)和C(s)的**三固相共存区**。



属于这种体系的有 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 水合物为大苏打 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

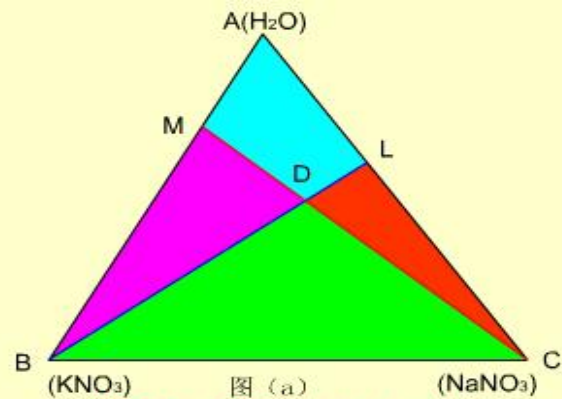
利用温差提纯盐类

图(1)是 $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 在 298 K 时的相图。

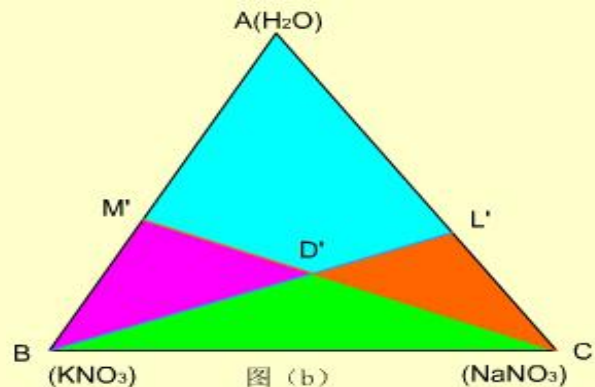
图(2)是该三组分在 373 K 时的相图。

显然，升高温度，不饱和区扩大，即两种盐的溶解度增加。

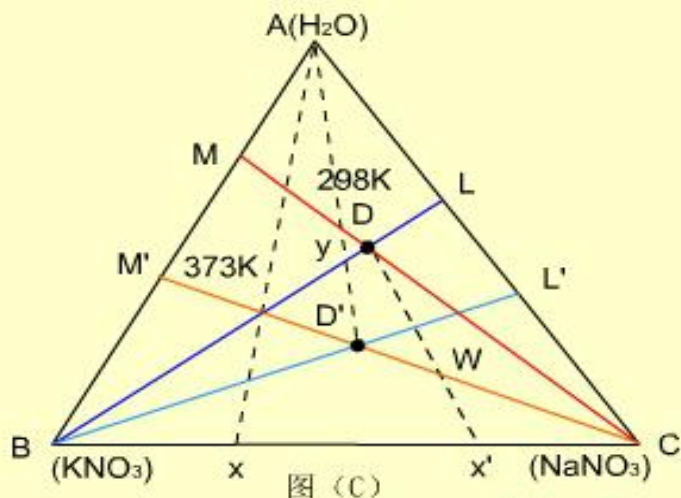
将(a), (b)两张图叠合，就得到(c)利用相图(c)将 NaNO_3 与 KNO_3 的混合物分离。



图(a) 利用温差提纯盐类(1)



图(b) 利用温差提纯盐类(2)



图(c) $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 的相图

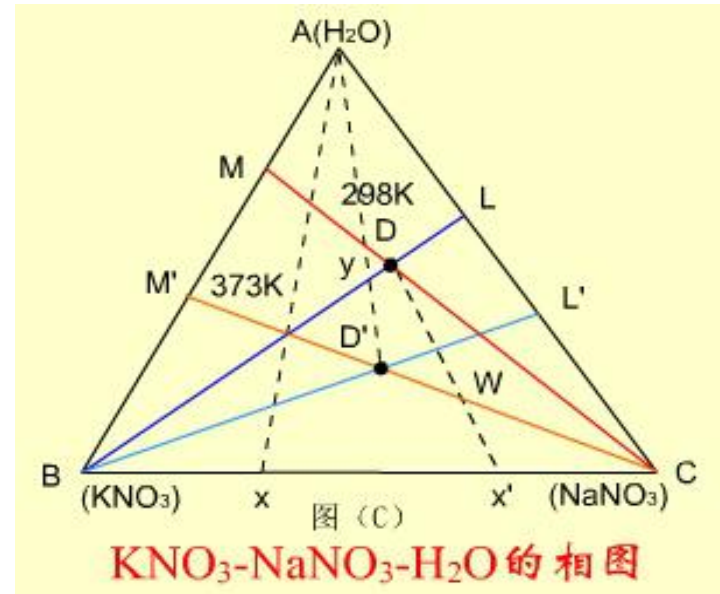
利用温差提纯盐类

(1) 设混合物中含 KNO_3 较多，物系点为 x 。

在298 K时，加水溶解，物系点沿 xA 线向A移动，当进入MDB区时， NaNO_3 全部溶解，剩下的固体为 KNO_3 。

如有泥沙等不溶杂质，将饱和和溶液加热至373 K，这时在线

$M'D'$ 之上， KNO_3 也全部溶解，趁热过滤，将滤液冷却可得纯 KNO_3 。



利用温差提纯盐类

(2) 设混合物中含 NaNO_3 较多，物系点为 x' 。

加少量水，并升温至 373 K ，使物系点移至 W ，略高于 $D'C$ 线，趁热过滤，得 NaNO_3 和组成为 D' 的饱和溶液

在 D' 溶液中加水并冷却至 298 K ，使物系点到达 y 点，略高于 BD 线，过滤得 $\text{KNO}_3(\text{s})$ 和组成为 D 的饱和溶液。

在 D 中加组成为 x' 的粗盐，使物系点到达 W ，如此物系点在 $WD'yD$ 之间循环，就可把混合盐分开。

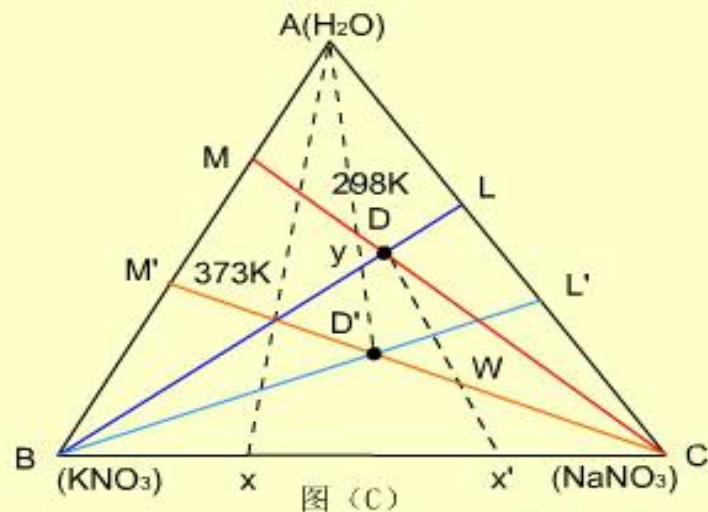


图 (C)
 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的相图

关于《相平衡》

1. 相律与自由度的计算与在相图中应用与分析
2. 克方程与克-克方方程的应用
3. 单组分相图: 水相图、 CO_2 相图 (超临界流体与应用)
碳相图 (石墨与金刚石的转化)
4. 双液系相图: 完全互溶 (蒸馏与精馏)
部分互溶 (萃取剂的选择)
完全不互溶 (水蒸汽蒸馏)
5. 形成化合物相图, 包括稳定化合物与不稳定化合物相图) (硫酸的运输过程中硫酸浓度的选择)

关于《相平衡》

6. 固-液相图

(1) 简单低共熔相图

步冷曲线法绘制简单低共熔相图（合金体系、药物复方制剂）；溶解度法绘制水盐体系形成简单低共熔相图（结晶法生产盐类、盐的纯化、冷冻液的配制）

(2) 完全互溶的固液相图（金属的热处理）

关于《相平衡》

7. 三组分相图

- (1) 三组分体系的坐标规则与特点
- (2) 部分互溶的三液体系统 (液-液萃取法中的应用)
- (3) 二固体-一液体的水盐系统 (盐类重结晶、提纯、分离的应用)
- (4) 利用温差提纯盐类



作业

- . 16. 22 . 26. 31