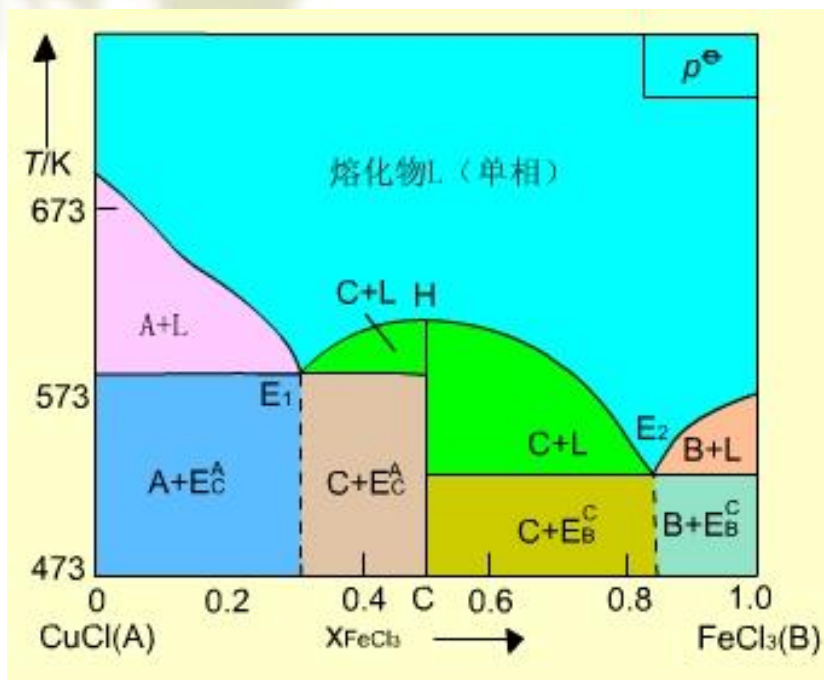
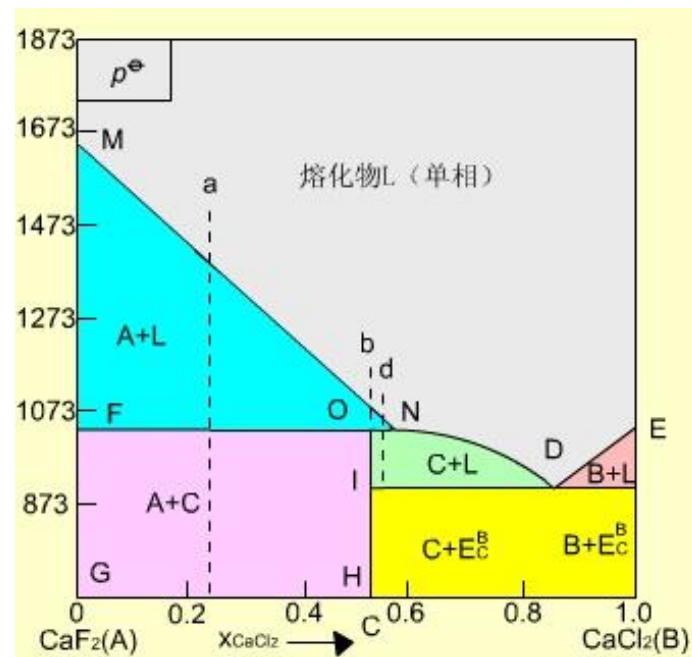


第五章 相平衡



形成稳定化合物的相图



形成不稳定化合物的相图

主要内容

5.1 多相体系平衡的一般条件

5.2 几个重要概念

5.3 相律及相律推导

5.4 单组分体系的相图

5.5 二组分体系的相图及其应用

5.6 三组分体系的相图及其应用

单组分系统的两相平衡——Clapeyron方程

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T\Delta_{\text{vap}} V_{\text{m}}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}}{T\Delta_{\text{fus}} V_{\text{m}}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}}{T\Delta_{\text{sub}} V_{\text{m}}}$$

法国工程师**Clapeyron**（1799-1864）揭示了蒸气压随温度的变化率与相变焓和相变体积的关系。

Clausius-Clapeyron方程

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**注意该式推导时包含了三个近似条件。

利用Clausius -Clapeyron 方程的积分式，可从两个温度下的蒸汽压，求摩尔蒸发焓变。

或从一个温度下的蒸汽压和摩尔蒸发焓，求另一温度下的蒸汽压。

水的相图（重点）

读图规则：

一看坐标

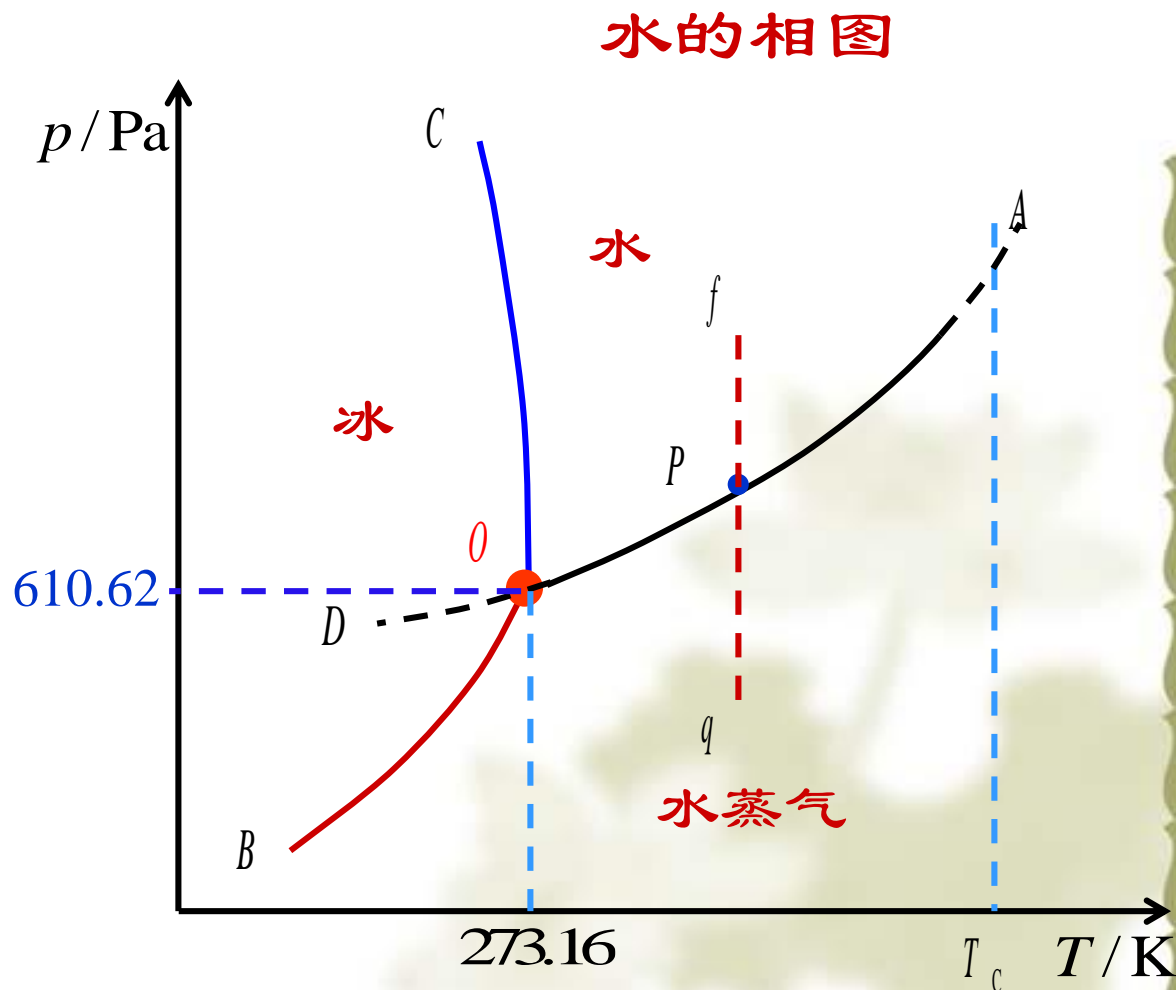
二看相区

三看两相平衡线

最后看特殊点

读图能力：

结合相律，分析
各区、线、点的
相态、自由度



水的相图

(三) 相图中点的分析?

0点 是三相点

气-液-固三相共存

$$\Phi = 3, \quad f = 0$$

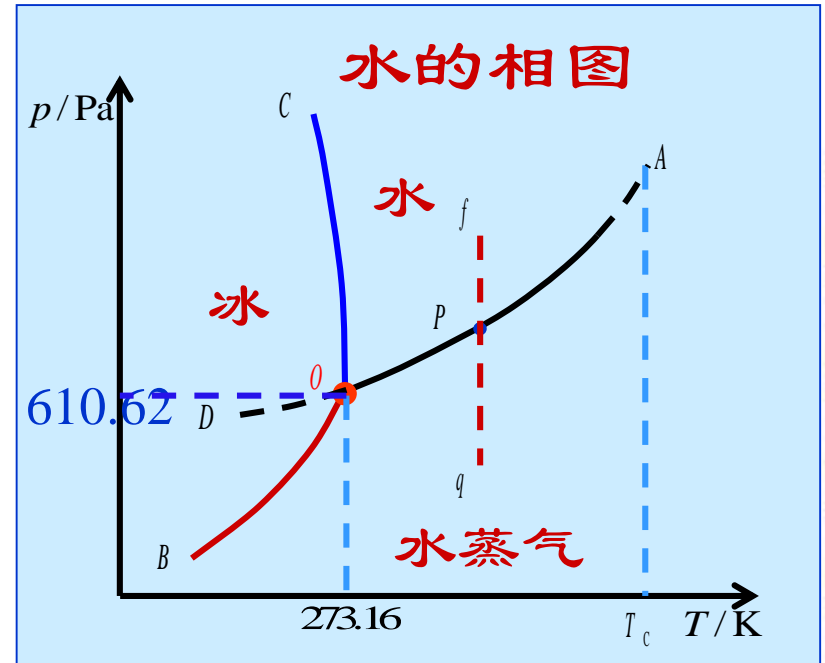
三相点的温度和压力皆由系统自定

H₂O的三相点温度

273.16 K

H₂O的三相点压力

610.62 Pa



水的相图

三相点与冰点的区别

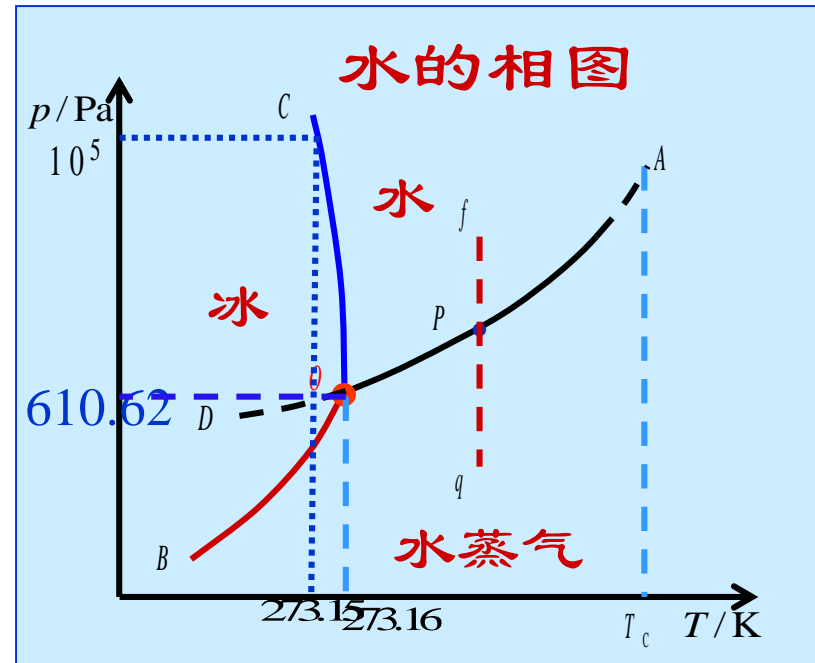
冰点是在大气压力下，
水、冰、气三相共存

当大气压力为 10^5 Pa

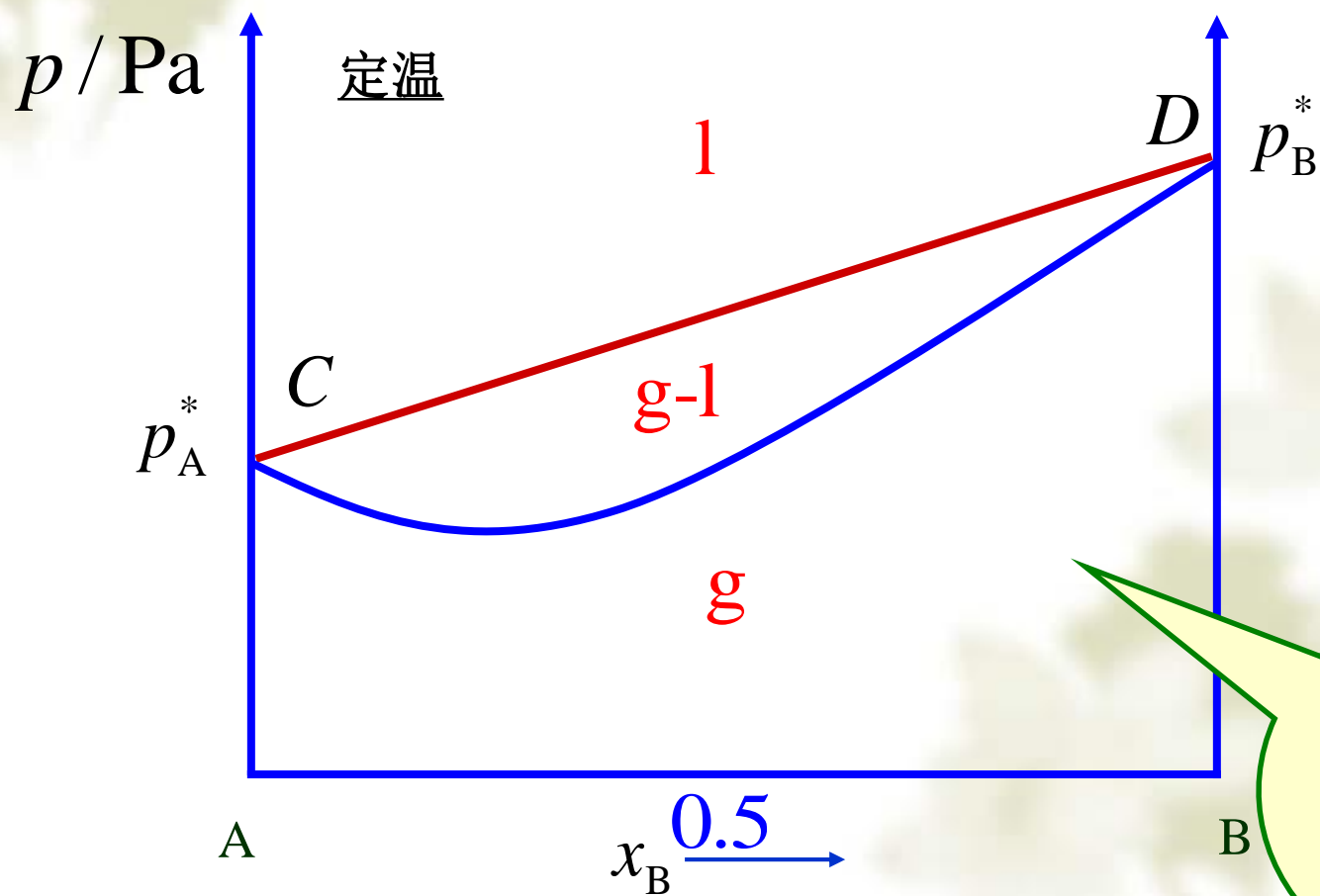
冰点温度为 273.15 K

改变外压，冰点也随之改变。

水的凝固点随压力升高而下降这是水的特殊性。



理想二组分液态混合物—完全互溶双液系相图



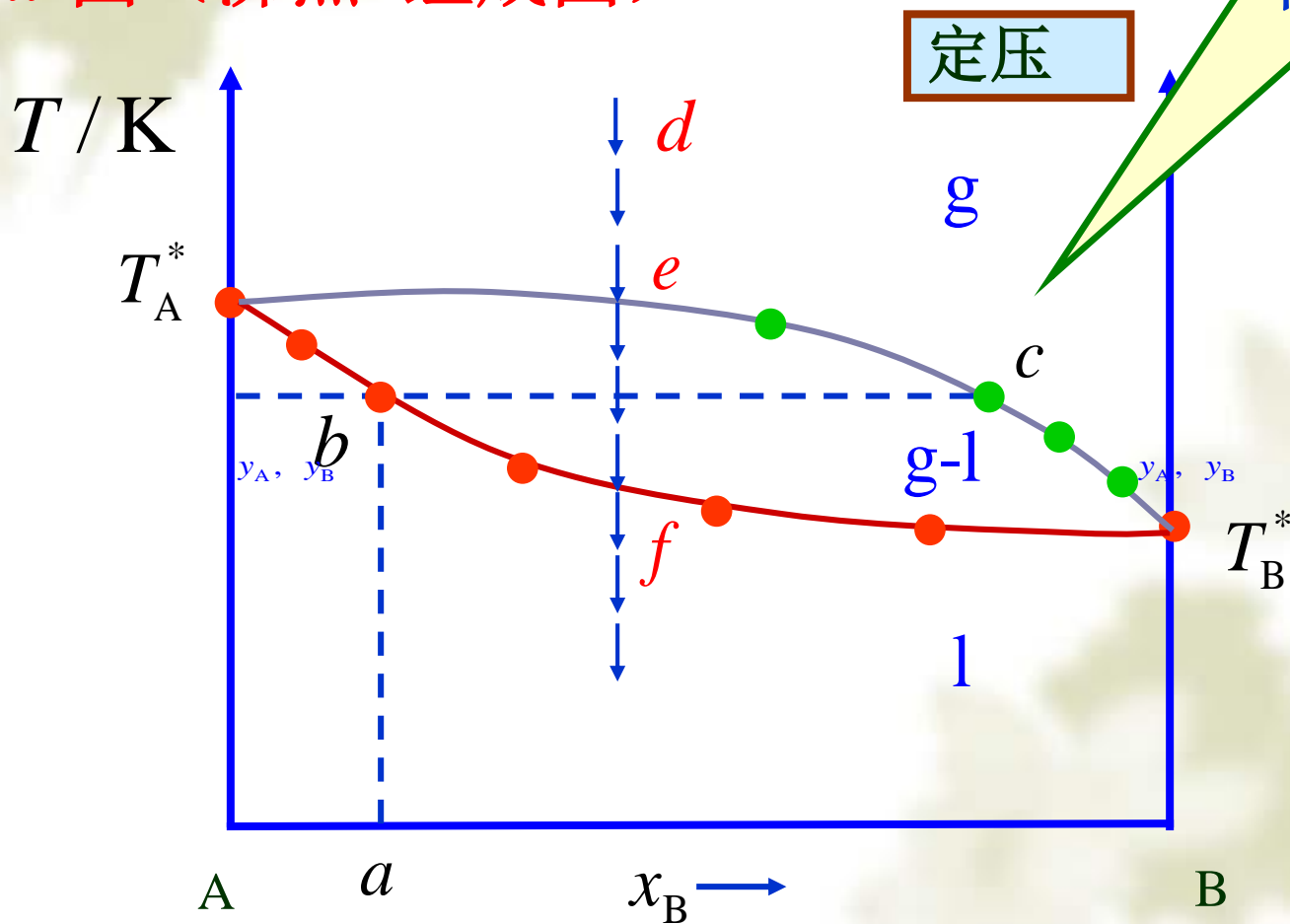
- 一看坐标
- 二看相区
- 三看两相平衡线
- 最后看特殊点

为什么气相线在液相线之下?

理想二组分液态混合物—

完全互溶双液系相图

2. $T-x$ 图 (沸点-组成图)



理想液态混合物的 $T-x$ 图, 从实验直接绘制

杠杆规则

以 b 为支点

\overline{cb} , \overline{bd} 为力矩

$n(l)$, $n(g)$

代表液、气的物质的量

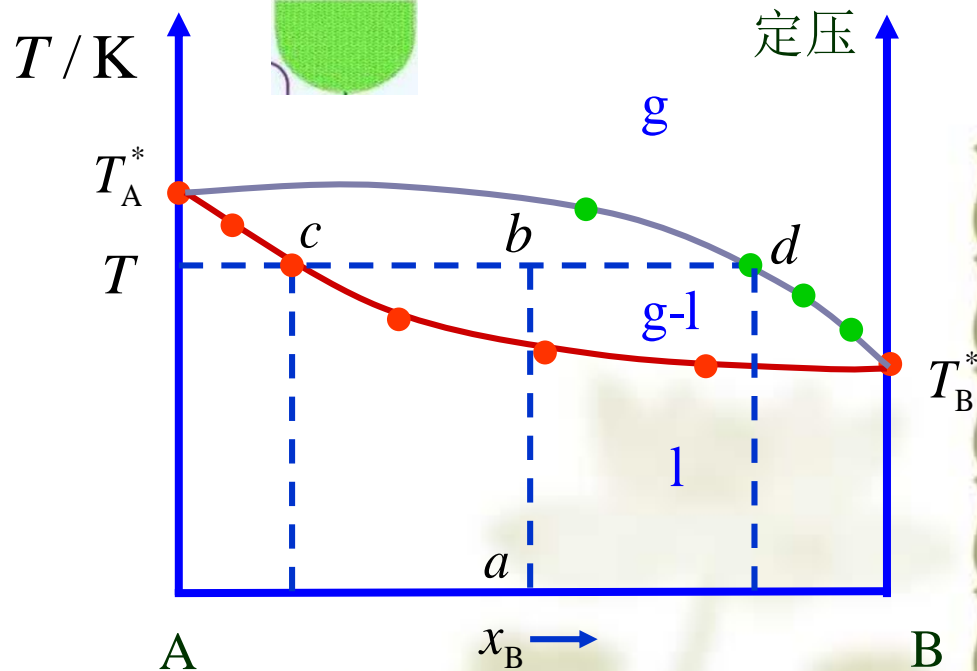
由杠杆规则, 得:

$$n(l) \cdot \overline{cb} = n(g) \cdot \overline{bd}$$

若已知物系的总量, 则

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{\overline{cb}}{\overline{bd}}$$

$n(\text{总}) = n(l) + n(g)$ 可求出 $n(l), n(g)$



根据气相、液相组成, 以及气相、液相物质总摩尔数, 可分别求取气、液相物质 A、B 的量

蒸馏（或精馏）的原理

精馏

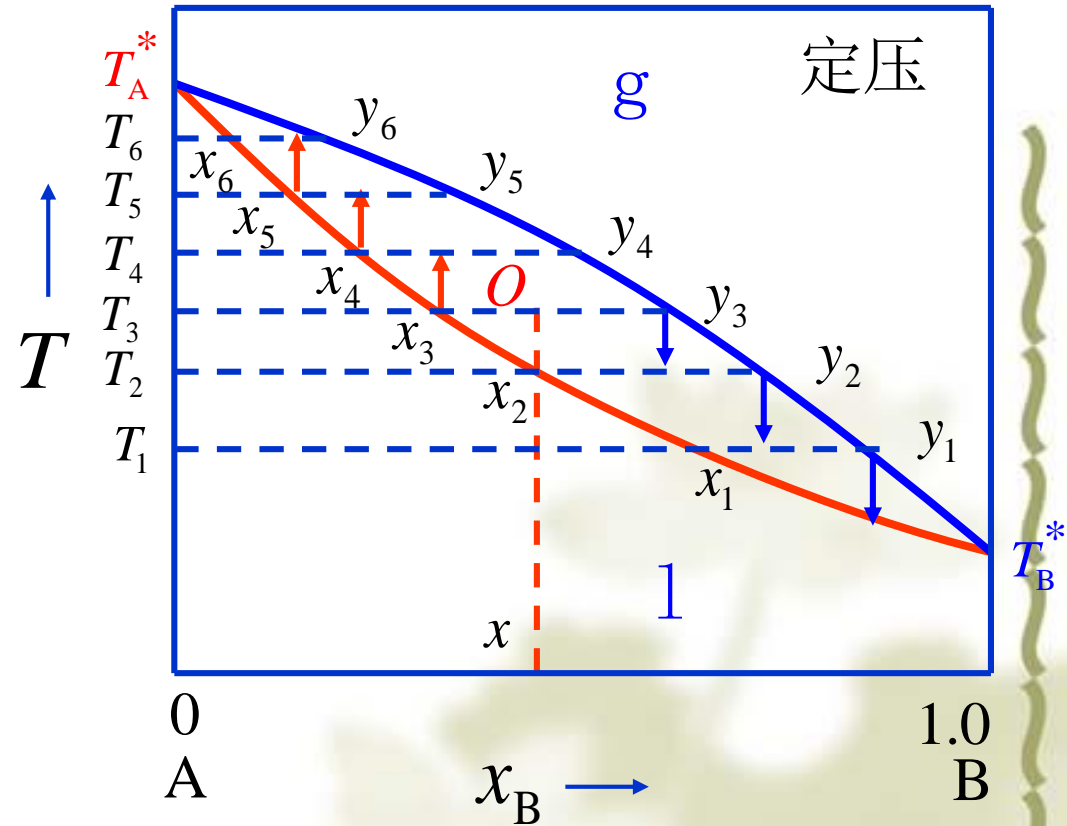
塔底温度越来越高

$$T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3 \rightarrow T_4 \rightarrow T_5$$

几乎可获高沸点A物质

塔顶温度越来越低

几乎可获低沸点B物质



精馏是多次蒸馏的组合，需要多少塔板，理论上可以计算

非理想二组分液态混合物的相图

1. 最低恒沸混合物相图

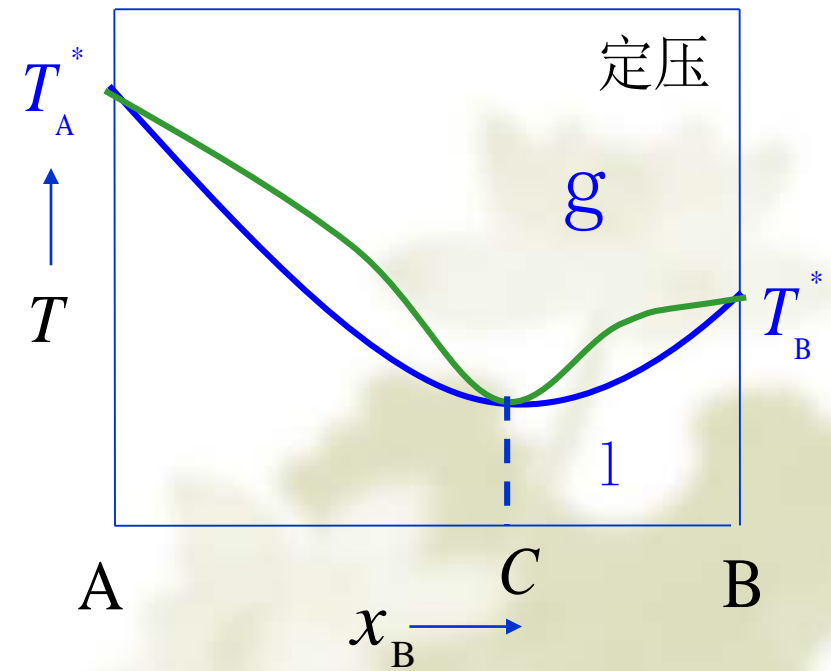
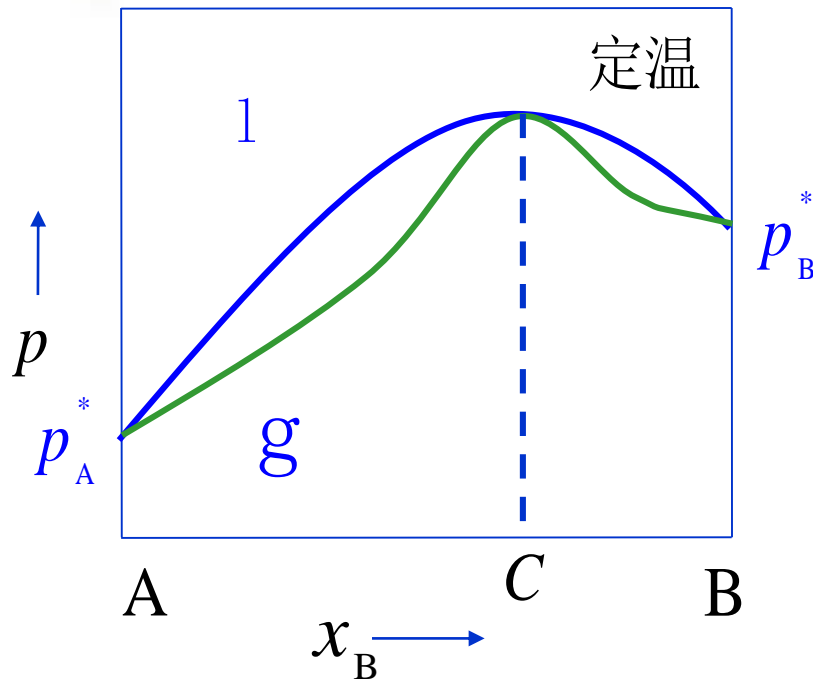
2. 最高恒沸混合物相图

最低恒沸混合物相图

正偏差出现极大值的相图

在 $p-x-y$ 图上出现最高点

在 $T-x-y$ 图上出现最低点



这是表达的同一体系同一个现象的相图。因纵坐标不同，相图形状不同。

最低恒沸混合物相图的特点

最低恒沸混合物

在 T - x - y 图上出现最低点

组成为 C 的混合物的沸点均低于 A 和 B 的沸点

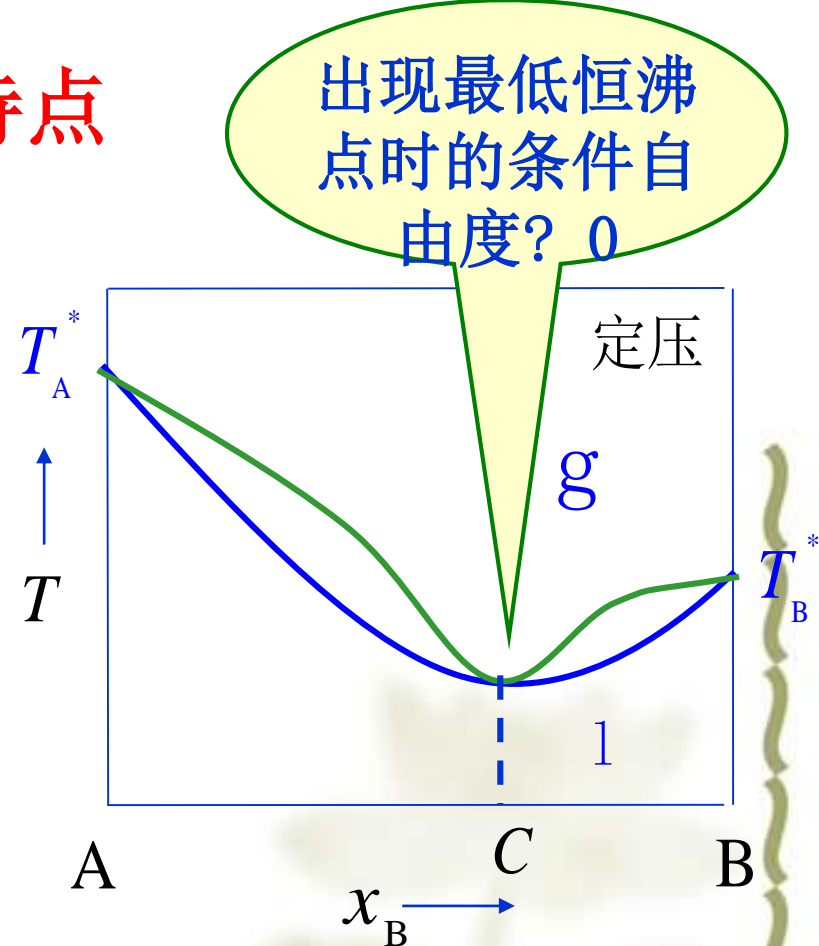
在 C 点气、液相组成相同

用蒸馏方法不能把 A 和 B 分开

若物系组成落在 AC 之间，蒸馏只能得到 A 和 C ，得不到 B 。

恒沸混合物不是化合物，其沸点和组成随外压而变

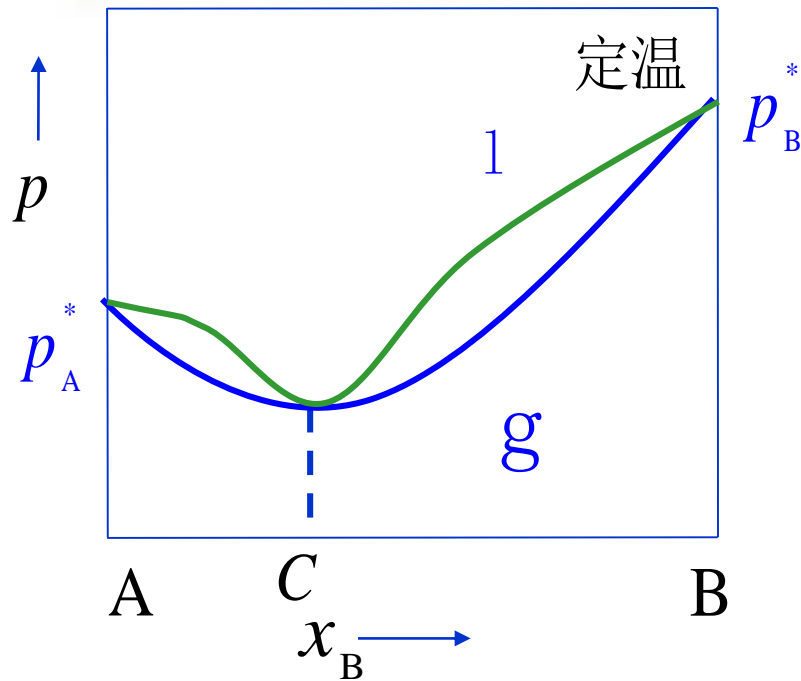
例水-乙醇系统为形成最低恒沸物系统,用蒸馏方法不一定到纯乙醇



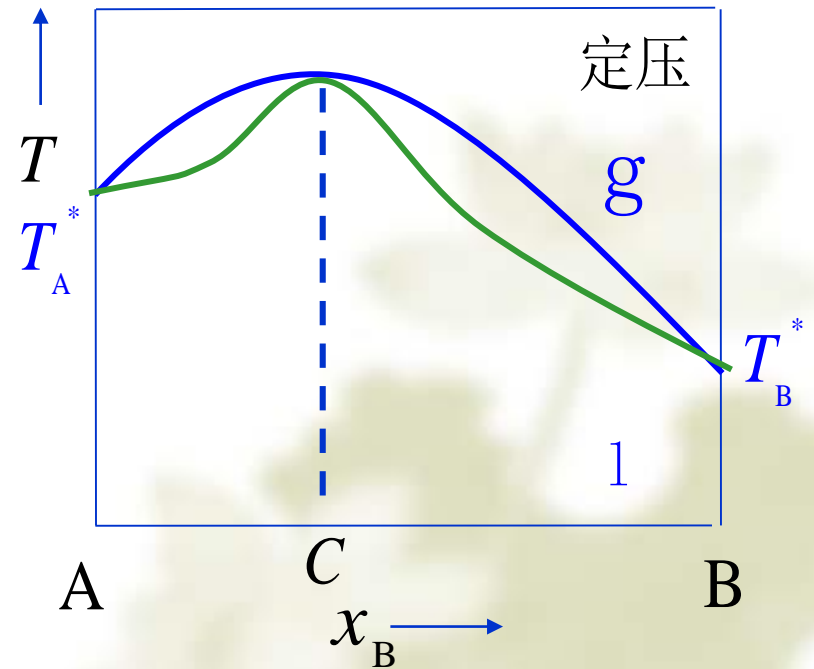
最高恒沸混合物相图

负偏差出现极大值的相图

在 $p-x-y$ 图上出现最低点



在 $T-x-y$ 图上出现最高点



最高恒沸混合物相图

最高恒沸混合物

在 T - x - y 图上出现最高点

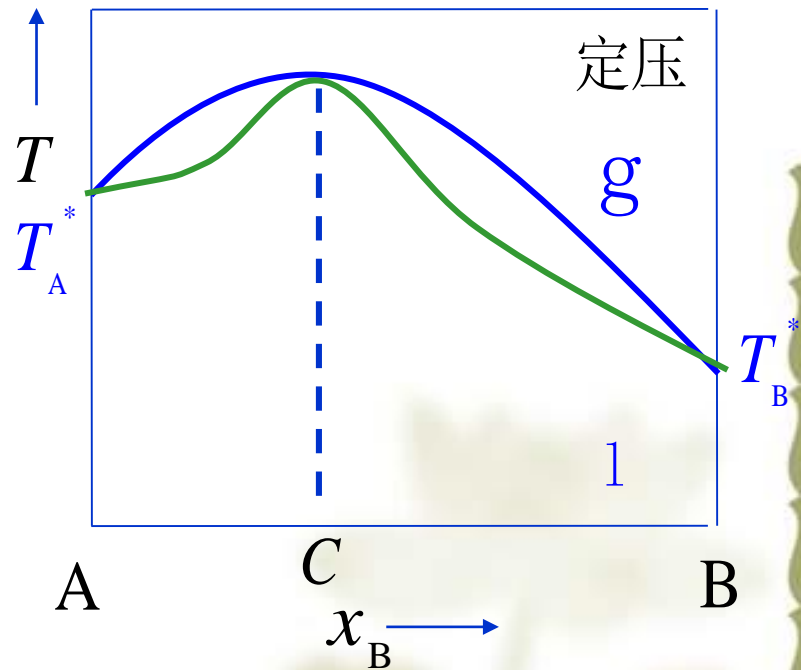
组成为 C 的混合物的沸点均高于 A 和 B 的沸点

在 C 点气、液相组成相同

用蒸馏方法不能把 A 和 B 分开
组成落在 AC 之间，蒸馏结果只能得到 A 和 C ，得不到 B 。

恒沸混合物不是化合物，其沸点和组成随外压而变

HCl 水溶液的最高恒沸混合物可作分析中的基准物



非理想二组分液态混合物的相图要求

- ❖ 对于具有**最低恒沸点和最高恒沸点**的非理想二组分液态混合物的相图，要求掌握：
 - ❖ 1、恒沸物是混合物，不是化合物。
 - ❖ 2、在恒沸点物系是两相共存，气相组成和液相组成相同。此时条件自由度 $f^*=0$ ，即压力恒定下，恒沸点温度和组成都不变。
 - ❖ 3、不能通过精馏的方法直接分离出纯A和纯B，只能得到纯A和恒沸物C；或得到恒沸物C和纯B。

新课：部分互溶双液系的相图

1. 具有最高会溶温度的相图
2. 具有最低会溶温度的相图

具有最高会溶温度的相图

何谓最高会溶温度？

两种液态物质的互溶程度随着温度的升高而增加，到达某一温度时**完全互溶**，这温度称为**最高会溶温度**。

知道最高会溶温度有何用处？

最高会溶温度越低，说明两种液体互溶程度好，**用来选择优良的萃取剂**。

具有最高会溶温度的相图

无色油状液体。熔点 -6.3°C ，沸点 184°C ，相对密度 1.02

水与苯胺双液系

D 点：苯胺在水中的饱和溶解度

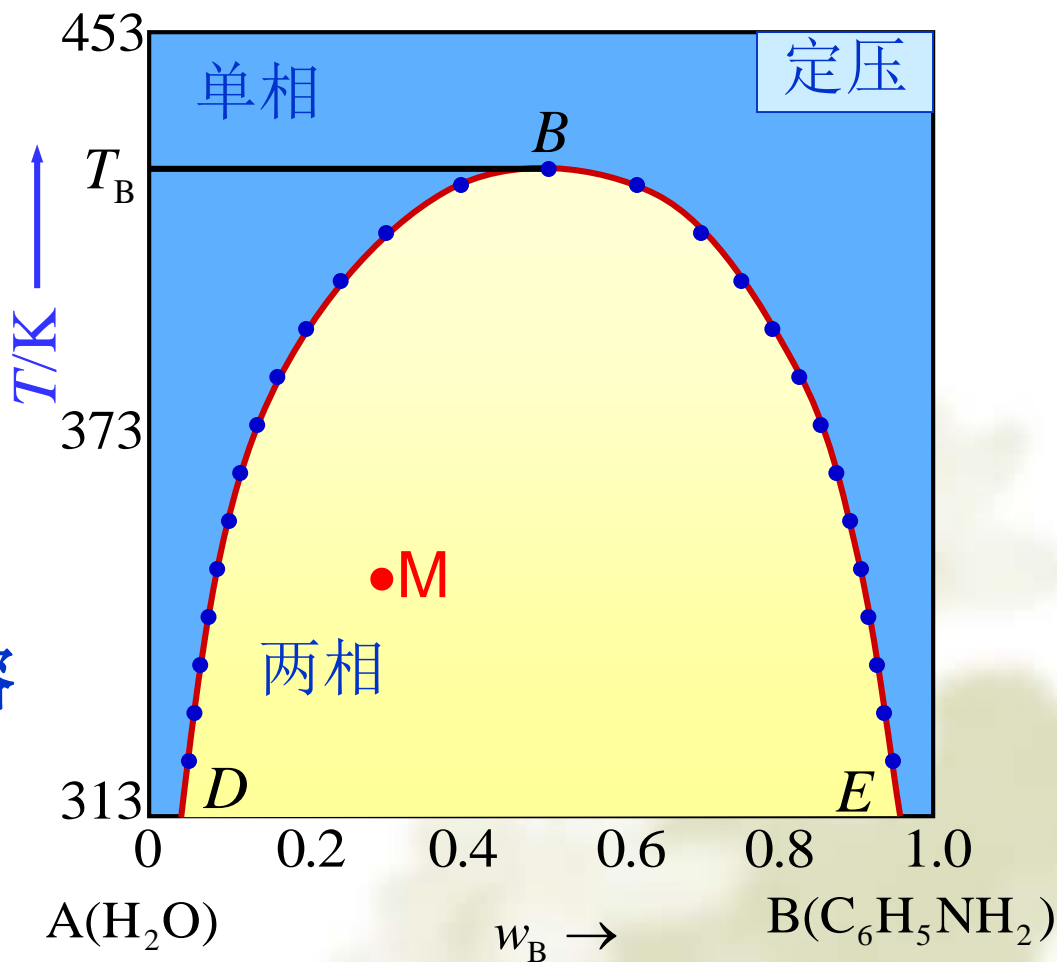
E 点：水在苯胺中的饱和溶解度

温度升高，互溶程度增加

B 点水与苯胺完全互溶

T_B 是最高会溶温度

帽形区内两相共存



具有最高会溶温度的相图

DB 线是苯胺在水中的溶解度曲线

EB 线是水在苯胺中的溶解度曲线

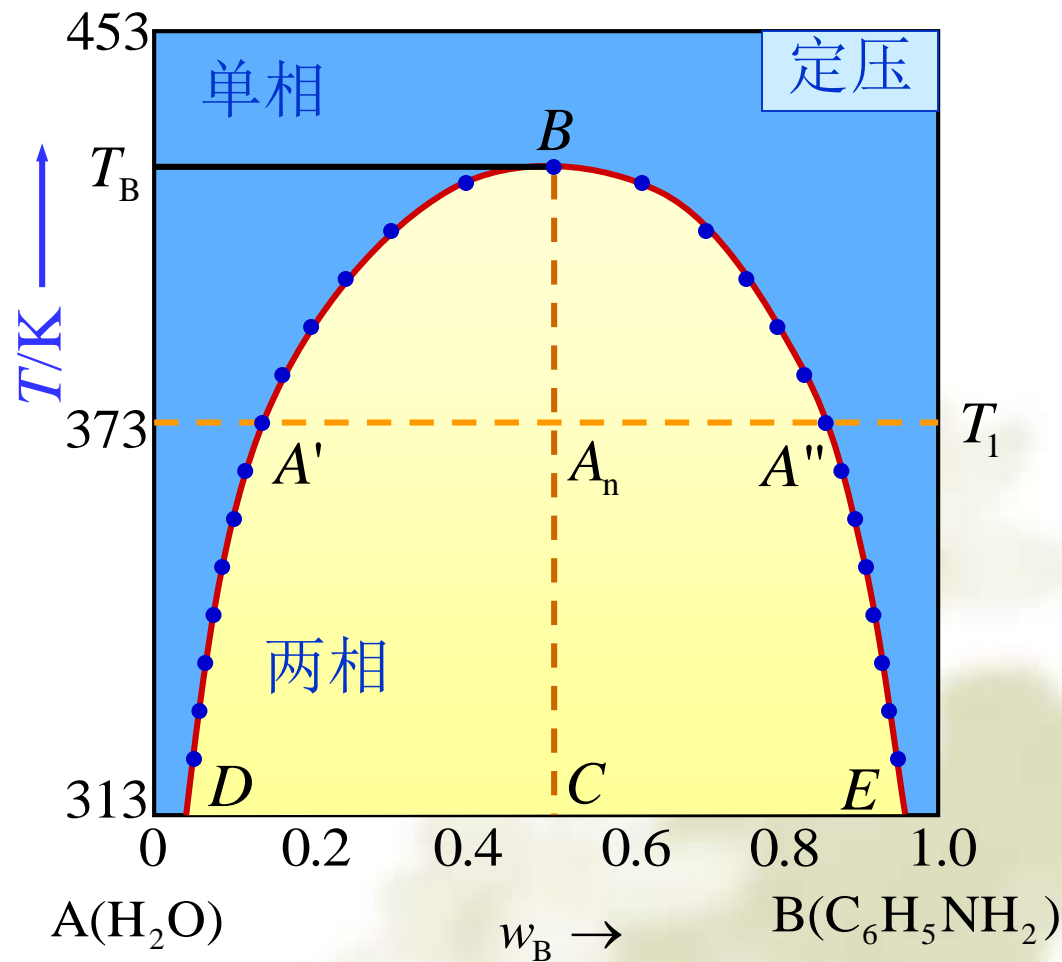
在 T_1 温度作水平线

交点 A' , A'' 称为共轭配对点

A_n 是共轭层组成的平均值

BC 是平均值的连线，不一定垂直

帽形区内可使用杠杆规则



具有最低会溶温度的相图

淡黄色的透明液体，密度0.7，沸点89度

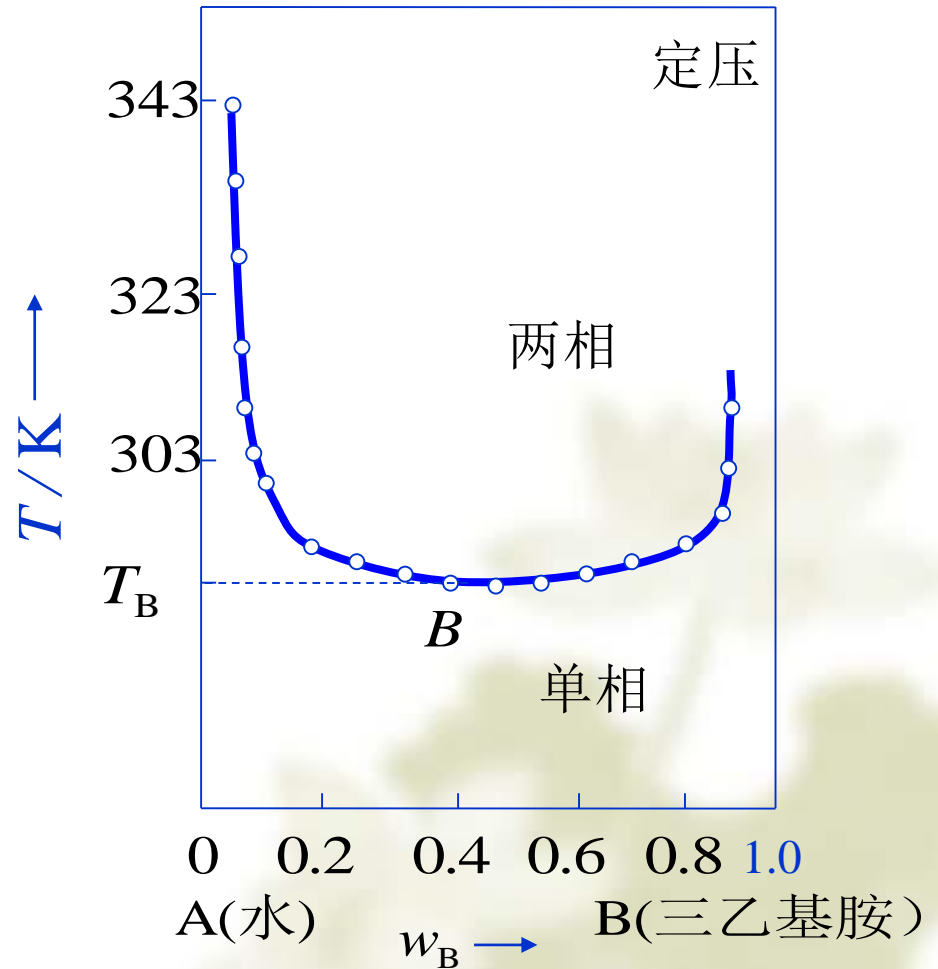
水与三乙基胺的相图具有最低会溶温度

温度降低，互溶程度增加

B 点两液相完全互溶

T_B 是最低会溶温度

帽形区内两相共存

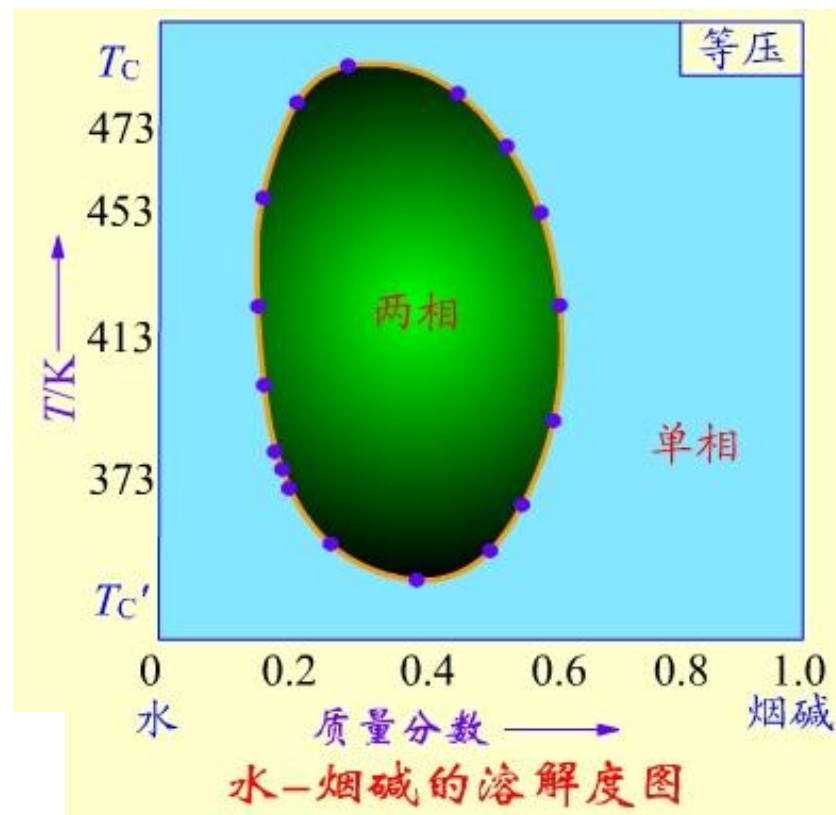


同时具有最高、最低会溶温度

如图所示是水和烟碱的溶解度图。

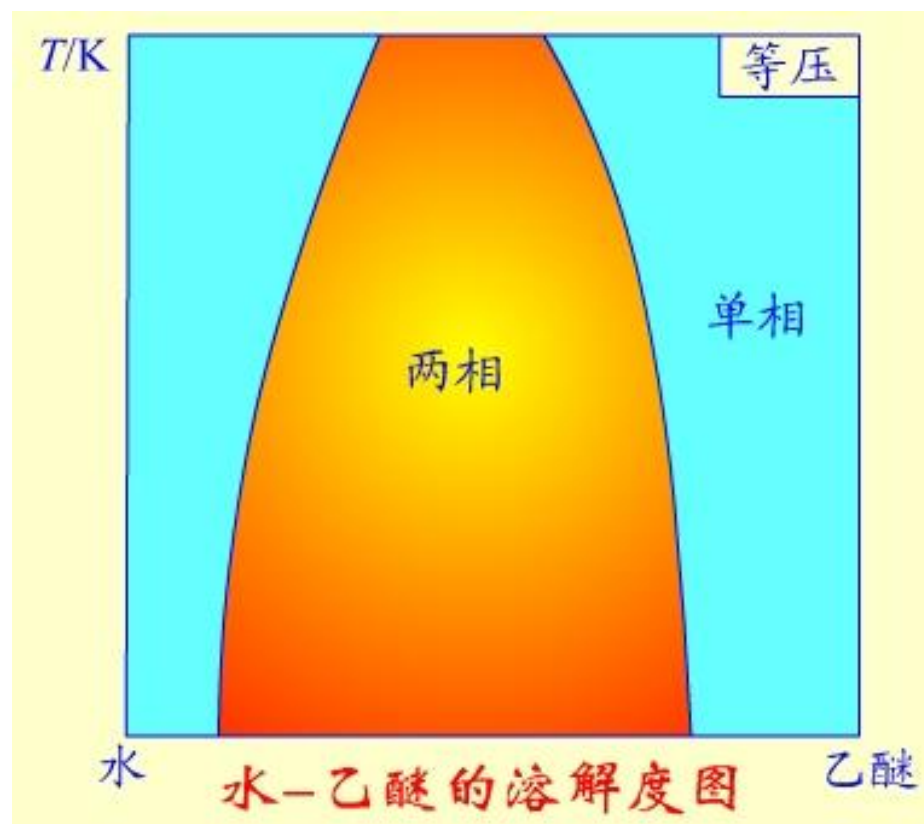
在最低会溶温度（约 334 K）以下和在最高会溶温度（约 481K）以上，两液体可完全互溶，而在这两个温度之间只能部分互溶。

形成一个完全封闭的溶度曲线，曲线之内是两液相区。



不具有会溶温度的相图

乙醚与水组成的双液系，在它们能以液相存在的温度区间内，一直是彼此部分互溶，不具有会溶温度。



完全不互溶双液系

1. 完全不互溶双液系的蒸汽压和沸点
2. 水蒸气蒸馏

完全不互溶双液系的蒸气压和沸点

完全不互溶双液系的蒸气压

A与B共存时，各组分的蒸气压与单独存在时一样，液面上的总蒸气压等于两纯组分饱和蒸气压之和。

$$p = p_A^* + p_B^*$$

当两种液体共存时，不管其相对数量如何，其总蒸气压恒大于任一组分的蒸气压

而沸点则恒低于任一组分的沸点

水蒸气蒸馏

水与溴苯几乎完全不互溶 溴苯沸点 156°C

它们的蒸气压
随温度的变化
曲线为：

OB线

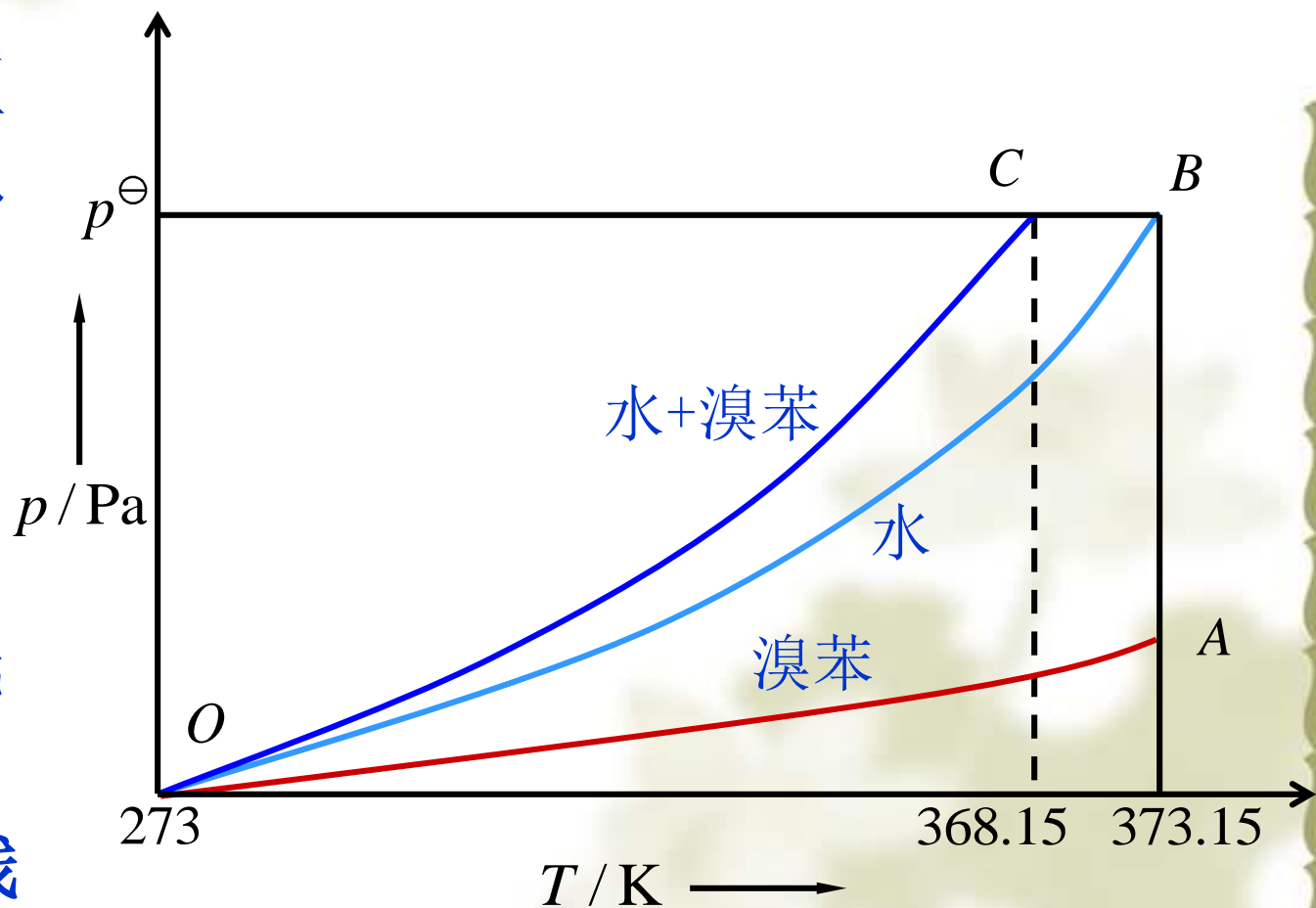
水蒸气压线

OA线

溴苯蒸气压线

OC线

总的蒸气压线



水蒸气蒸馏

水与溴苯几乎完全不互溶

什么是沸点？

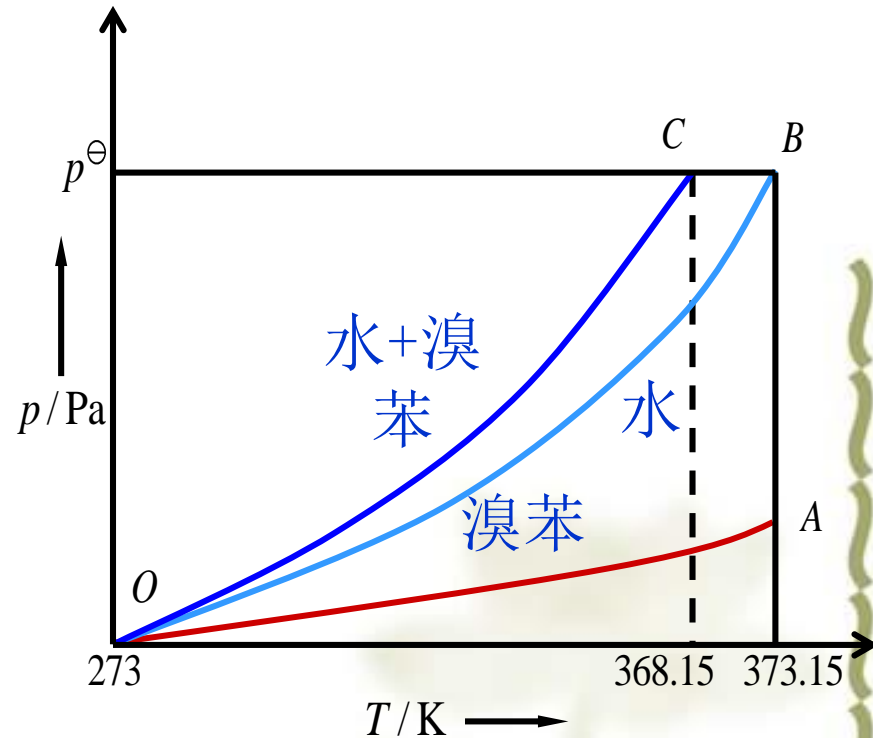
系统的蒸气压等于外压的温度

水的沸点 373.15 K

溴苯的沸点 429 K

水与溴苯的沸点 368.15 K

水蒸汽蒸馏降低了系统的沸点，
又可防止有机物分解



思考：水银上覆盖一层水，能起到防止水银挥发的效果吗？

水蒸气消耗因子

水蒸气蒸馏时水的用量可根据分压定律计算。共沸时

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = py_{\text{H}_2\text{O}} = p \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{B}}}$$

$$p_{\text{B}}^* = py_{\text{B}} = p \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{B}}}$$

p 是总压，上两式相除得

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{p_{\text{B}}^*} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{B}}} = \frac{M_{\text{B}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{w_{\text{B}}}$$

$$\frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{w_{\text{B}}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{B}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{p_{\text{B}}^*} = \frac{18p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{M_{\text{B}}p_{\text{B}}^*}$$

$w_{\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{B}}$ 称为水蒸气消耗因子。若有机物B的饱和蒸气压越大，摩尔质量越大，则水蒸气消耗因子越小，水蒸气蒸馏的效率就越高。

例 水与氯苯不互溶系统的共沸点为363.4K，该温度下水与氯苯的蒸气压分别为72.4kPa及28.9kPa，如提纯100kg氯苯，耗用水蒸气多少公斤？

解

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = W_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^*} = \frac{18p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^*} = \left\{ 100 \times \frac{72.4}{28.9} \times \frac{18.0}{112.5} \right\} \text{kg} = 40.0 \text{kg}$$

答：耗用水蒸气40公斤

小结 《相平衡》

- (1) 相律的计算与应用；
- (2) **克方程与克-克方程的计算与应用。**
- (3) 看懂《相图》，能够从点、线、面（区）三者分析当条件改变时系统相的状态的变化。并能计算点、线、面的自由度数，结合自由度数讨论体系相的状态变化。
- (4) 能够区分“相点”和“物系点”，并能分析物系点变化时系统相的状态的变化。
- (5) **熟练掌握“杠杆规则”的计算与应用，了解其应用范围。**

已经学习的相图

- ❖ 单组份相图 $T-p$;

- ❖ 二组分相图

- ❧ 完全互溶——气液两相平衡

- ❖ 理想液态混合物 ($p-x$ 、 $T-x$)

- ❖ 非理想液态混合物 ($p-x$ 、 $T-x$)

- ❧ 最低恒沸点

- ❧ 最高恒沸点

- ❧ 部分互溶——液液两相平衡

- ❖ 最高会溶温度

- ❖ 最低会溶温度

- ❖ 最高最低会溶温度

- ❖ 无会溶温度

- ❧ 完全不互溶——液液不溶

简单的低共熔二元相图-（固-液）

根据相律分析

基本原理：二组分系统 $C=2$ ，指定**压力**不变，

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

$$\Phi = 1 \quad f^* = 2 \quad \text{双变量系统}$$

$$\Phi = 2 \quad f^* = 1 \quad \text{单变量系统}$$

$$\Phi = 3 \quad f^* = 0 \quad \text{无变量系统}$$

1. 热分析法

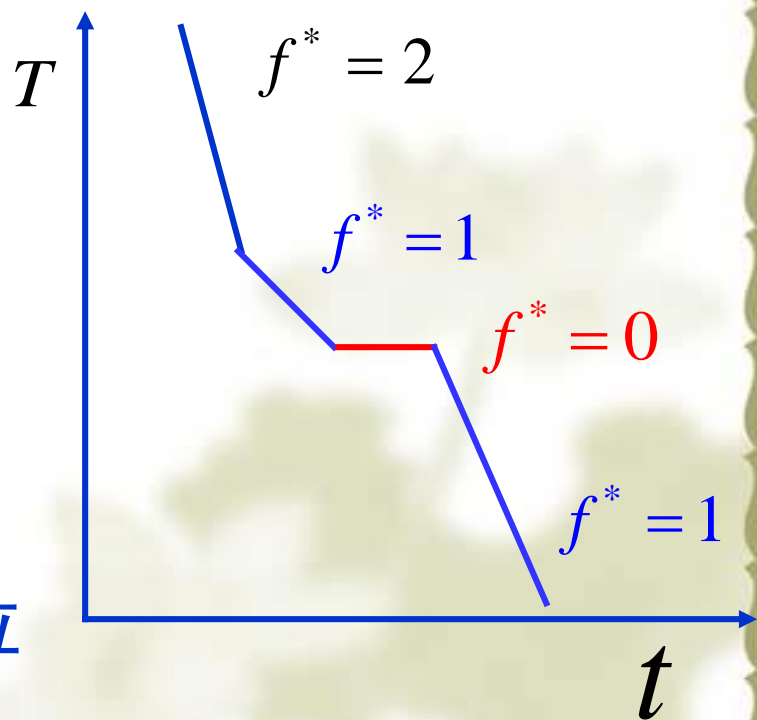
首先将二组分固相系统加热熔化，记录冷却过程中温度随时间的变化曲线，即步冷曲线

当系统有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率变小

出现转折点 $f^* = 1$

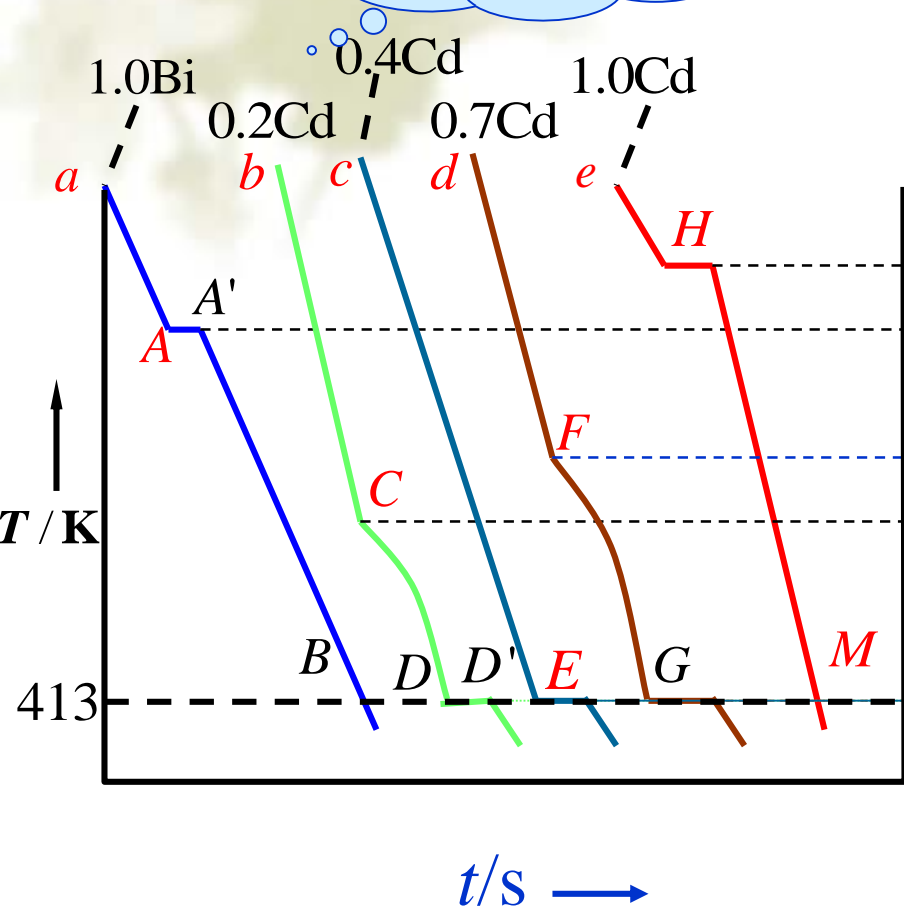
或者：出现水平线段 $f^* = 0$

据此在 T - x 图上标出对应的位置，得到二组分低共熔 T - x 图

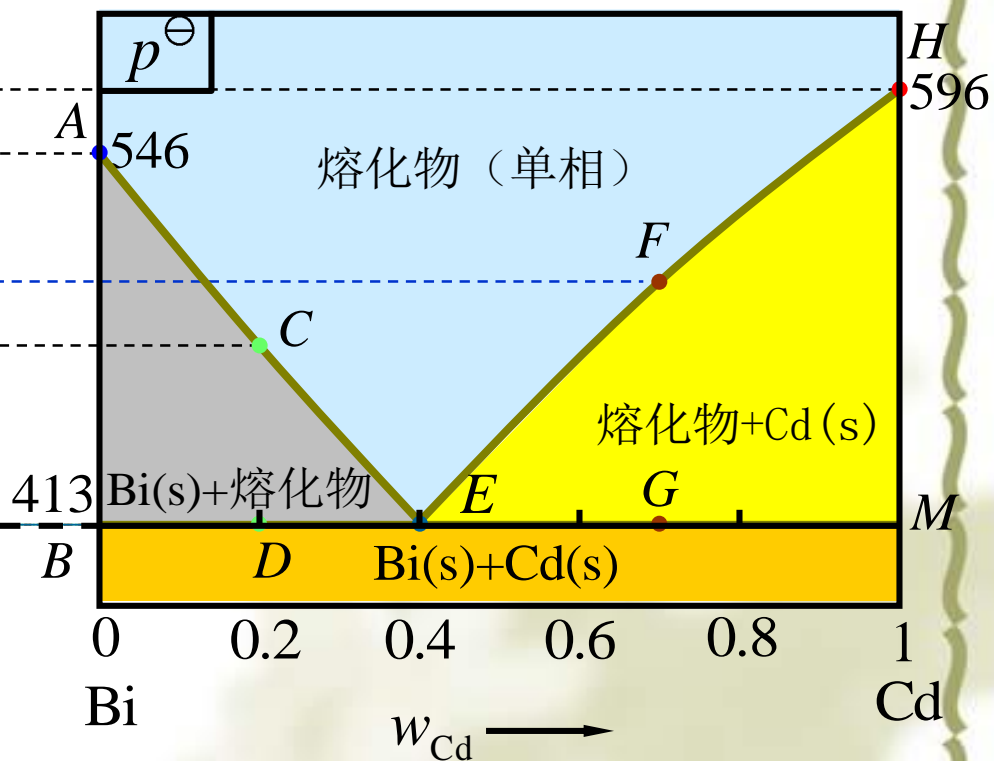


Cd-Bi二元相图的绘制

步冷曲线

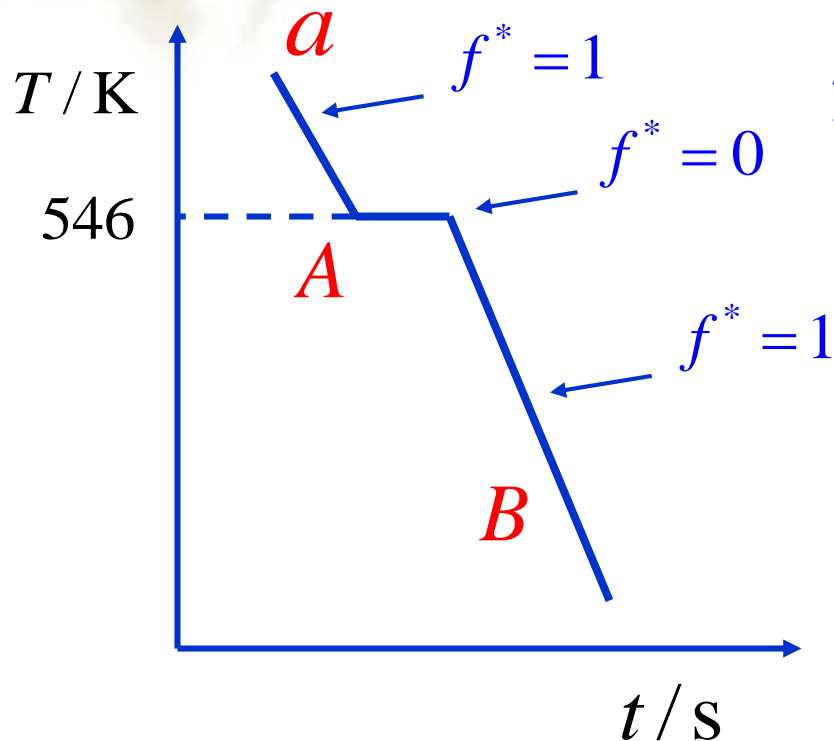


$T-w$ 相图



Cd-Bi二元相图的绘制

一、纯Bi的步冷曲线



1. 将装有100%Bi的试管加热到a点, Bi全部熔化

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

温度可以下降

2. 冷至A点, 固体Bi开始析出

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

温度不能改变, 为Bi熔点

3. 全部变为**固体Bi**后

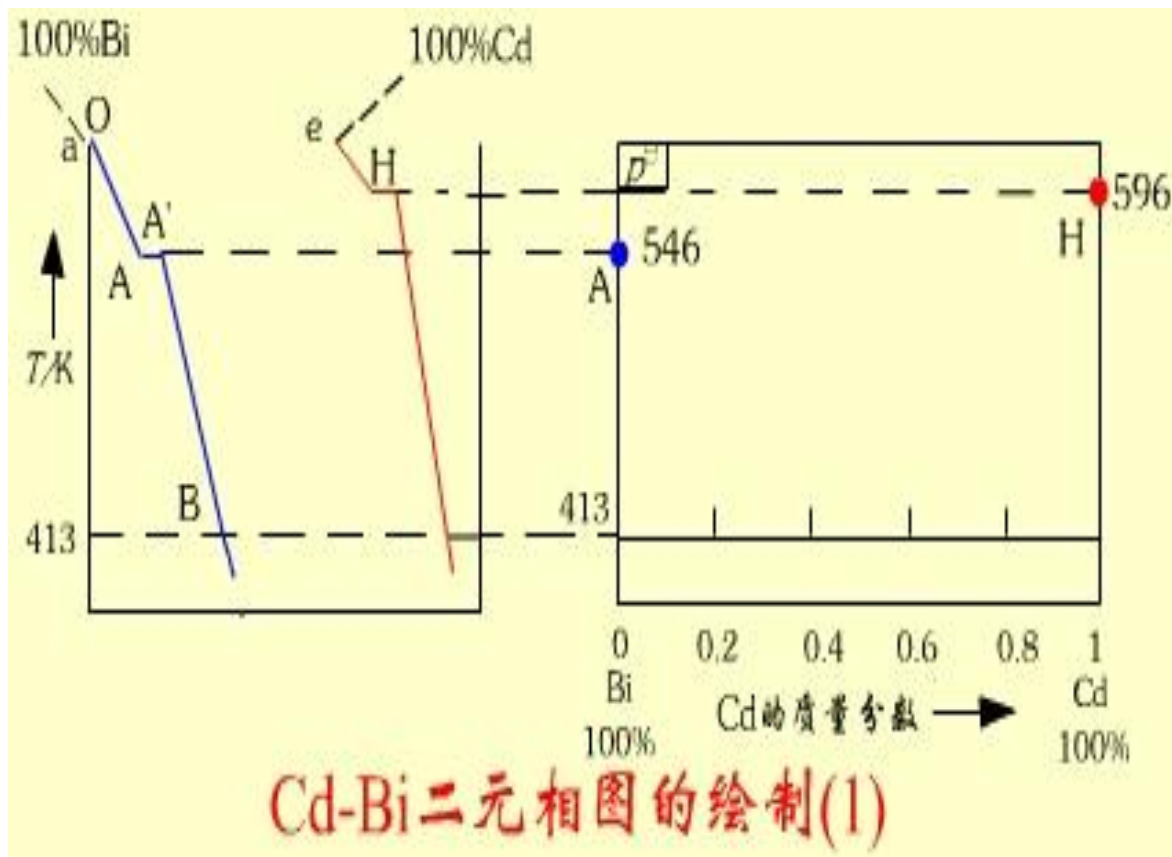
$$\Phi = 1 \quad f^* = C + 1 - \Phi = 1$$

温度又可以下降

纯Cd步冷曲线与之相同

Cd-Bi二元相图的绘制

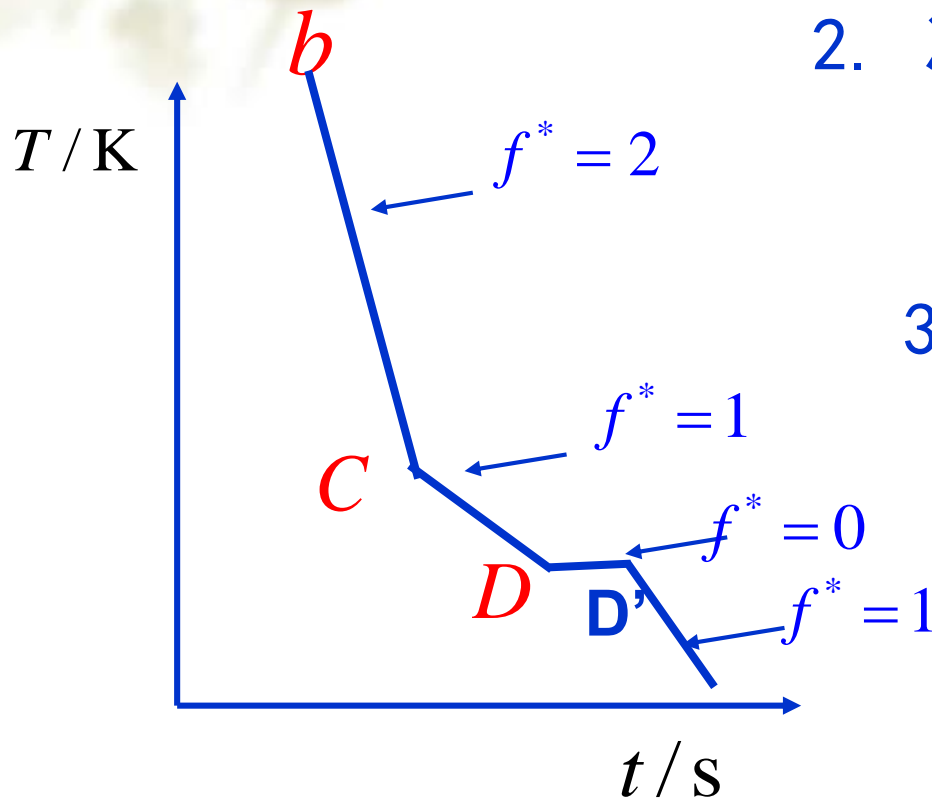
1. 首先在 $T-x$ 图上标出纯Bi和纯Cd的熔点



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

二、含20% Cd,
80% Bi的步冷曲线



1. 加热到*b*点, Bi-Cd全部熔化
 $\Phi = 1$ $f^* = 2 + 1 - \Phi = 2$
温度可以下降, 组成也可变

2. 冷至*C*点, 固体Bi开始析出
 $\Phi = 2$ $f^* = 2 + 1 - \Phi = 1$
温度可以下降, 速度变慢

3. *D*点固体Bi、Cd同时析出
 $\Phi = 3$ $f^* = 2 + 1 - \Phi = 0$
温度不能改变

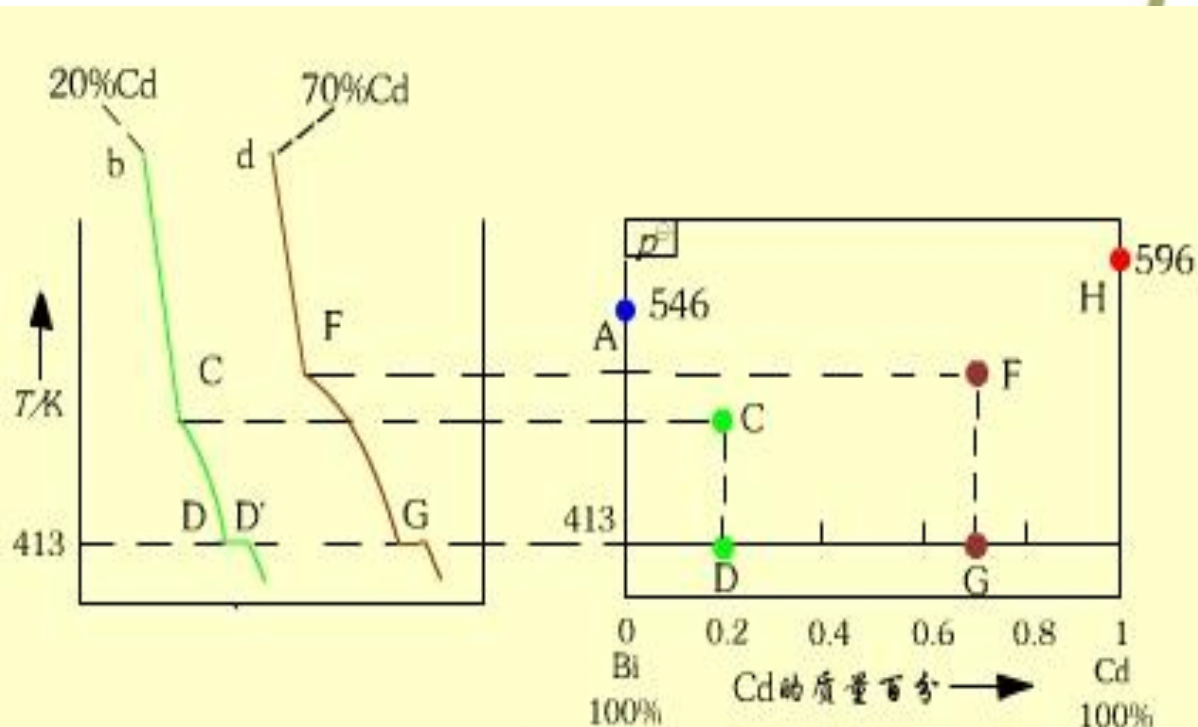
4. 到*D'*点, 熔液相消失, 固
体Bi和Cd共存

$\Phi = 2$ $f^* = 2 + 1 - \Phi = 1$ 温度又可下降

Cd-Bi二元相图的绘制

2. 在T-x图上标出20%Cd, 80%Bi组成的相变转折点。

将步冷曲线上的转折点C点（有Bi(s)析出，降温速度变慢）以及D点（Bi(s), Cd(s)同时析出，温度不变）标出；

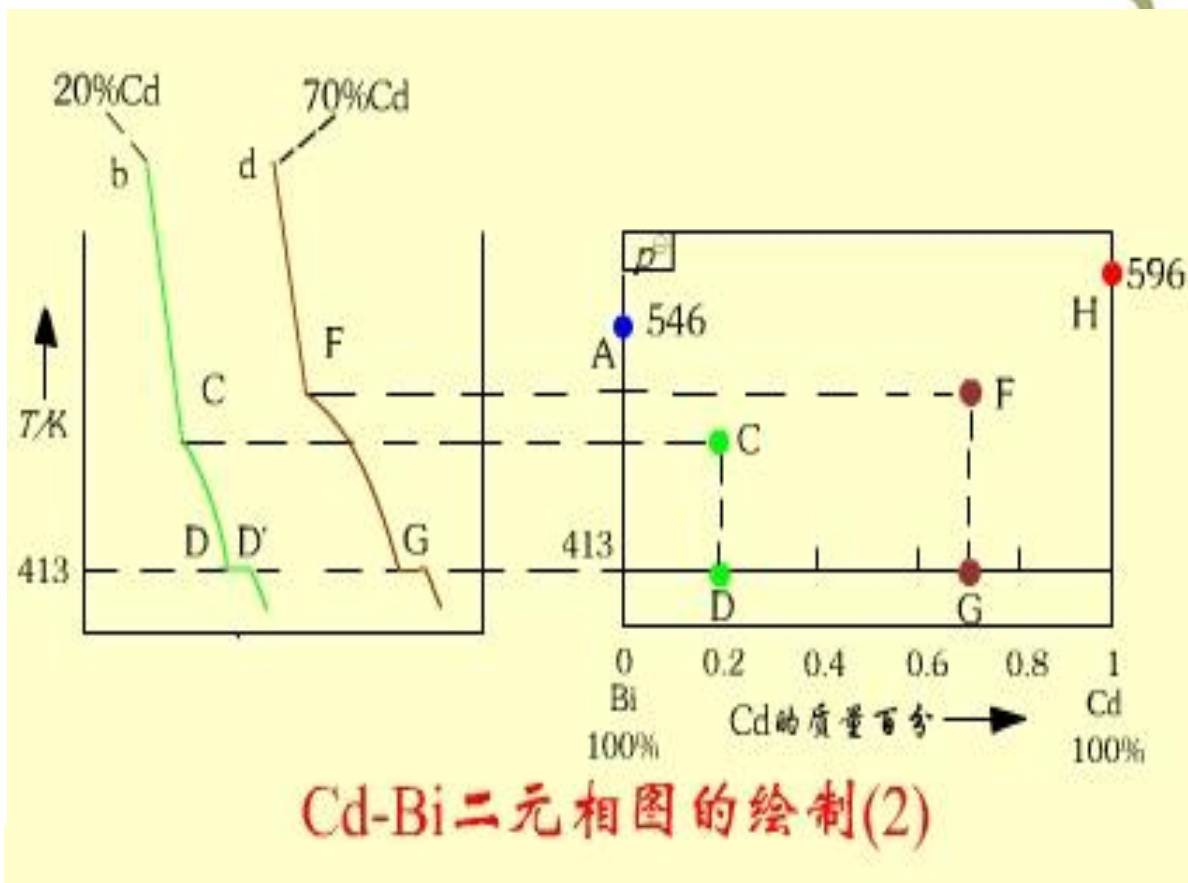


Cd-Bi二元相图的绘制(2)

Cd-Bi二元相图的绘制

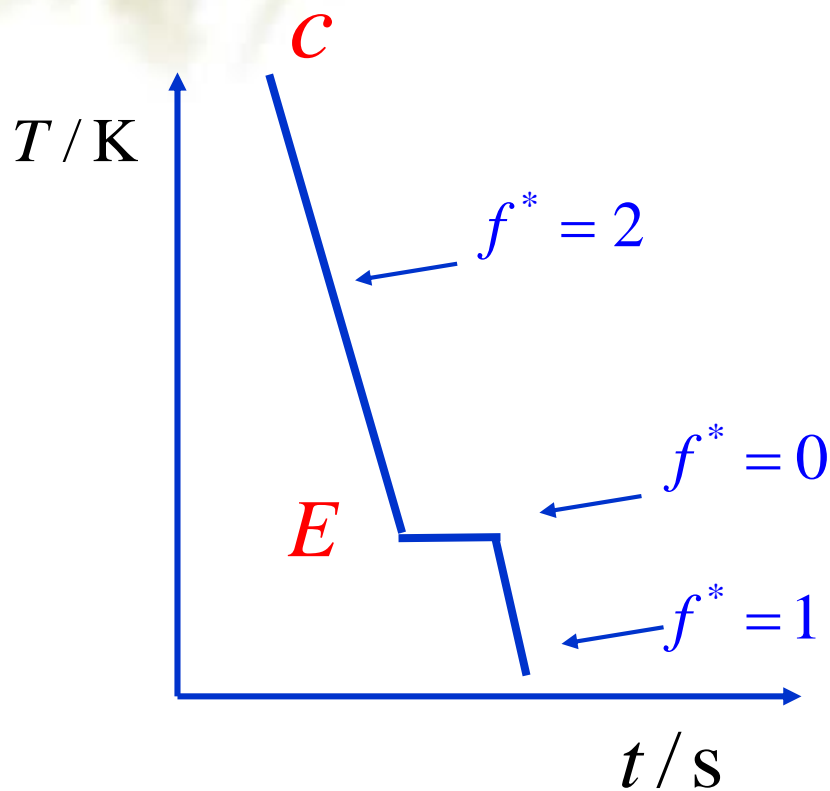
三. 作含70%Cd, 30%Bi的步冷曲线。

含70%Cd的步冷曲线d情况与b类似，只是转折点F处先析出Cd(s)。在G点Cd和Bi同时析出，G点温度和D点温度相同。将转折点分别标在 $T-x$ 图上。



Cd-Bi二元相图的绘制

四、作含40%Cd、60%Bi的步冷曲线



1. 加热到 c 点, Bi、Cd全部熔化

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

温度可以下降, 组成也可变

2. 冷至 E 点, Bi和Cd同时析出

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

温度不能改变, 出现平台

3. 熔液消失, Bi和Cd共存

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

温度又可下降

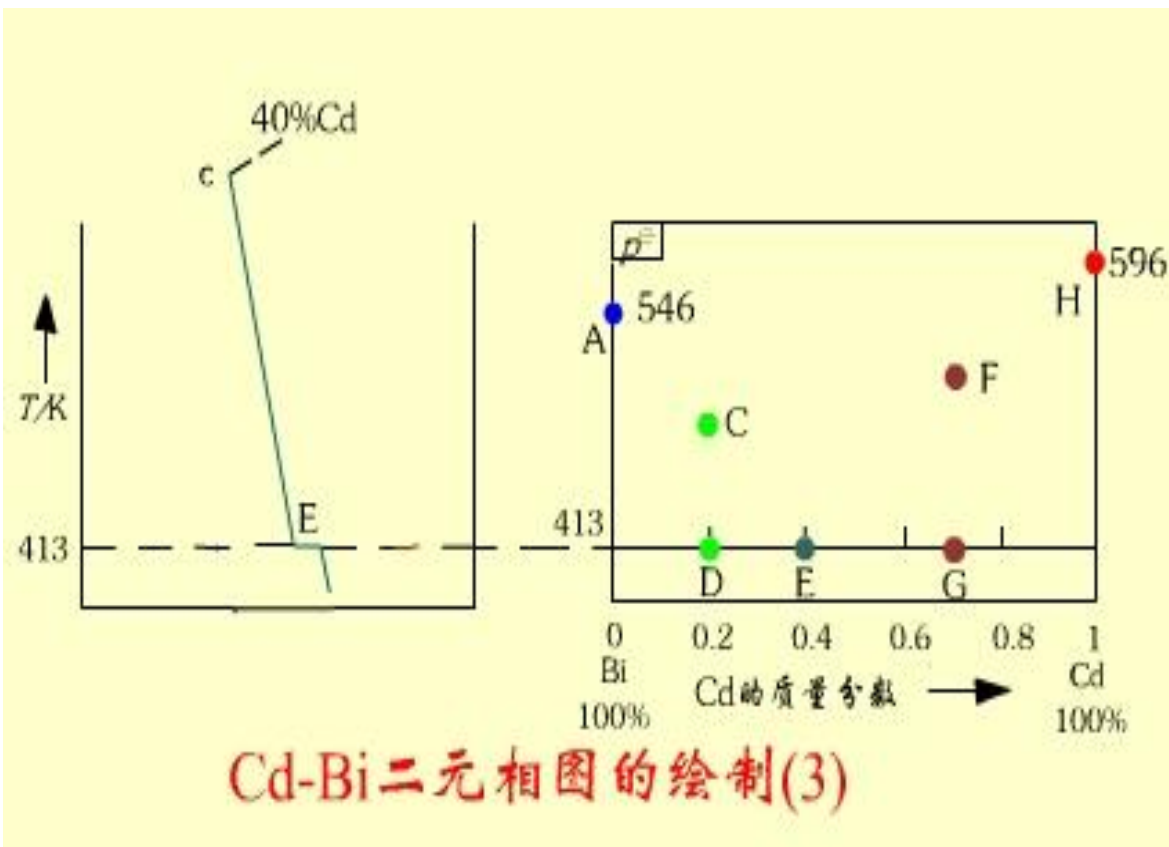
Cd-Bi二元相图的绘制

四、标出含40%Cd、60%Bi的转折点

冷至**E**点,**Bi**和**Cd**
同时析出

当熔液全部凝固,
温度又继续下降,

将E点标在**T-x**图上。



Cd-Bi二元相图的绘制

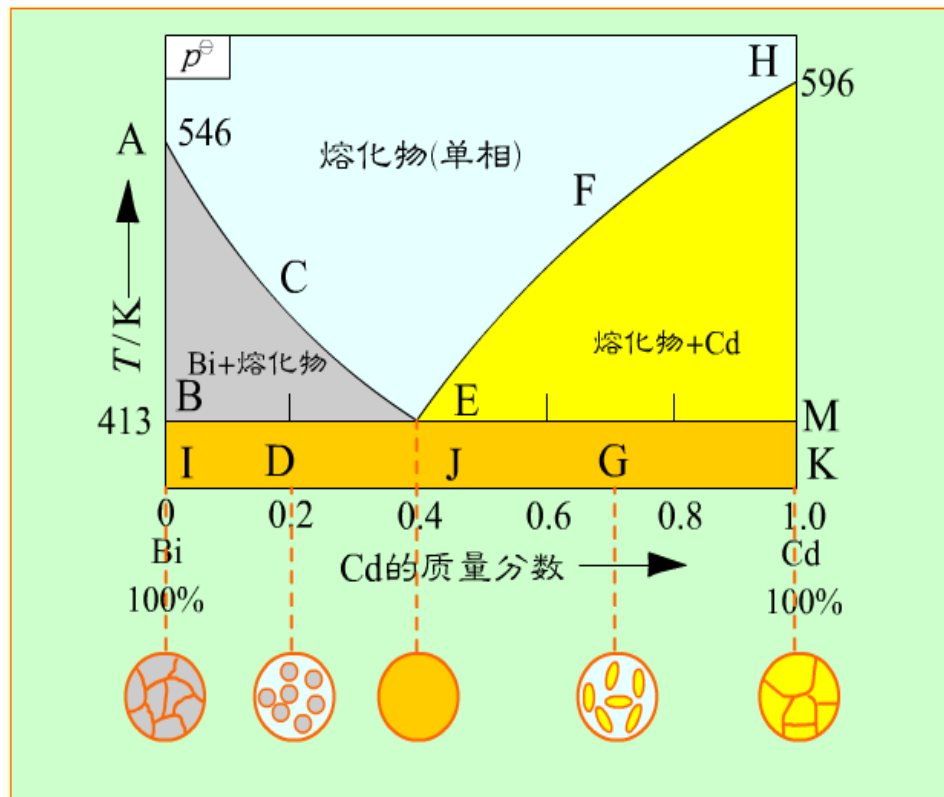
4. 完成Bi-Cd的 $T-x$ 相图

连接A,C,E点, 得到Bi(s)
与熔液两相共存的液相
组成线

连接H,F,E点, 得到
Cd(s)与熔液两相共存的
液相组成线

连接D,E,G点, 得到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。



Cd-Bi二元相图的分析

图上有4个相区：

1. AEH 线之上，
熔液 (I) 单相区

$$f^* = 2$$

2. ABE 之内，
 $\text{Bi(s)} + 1$ 两相区

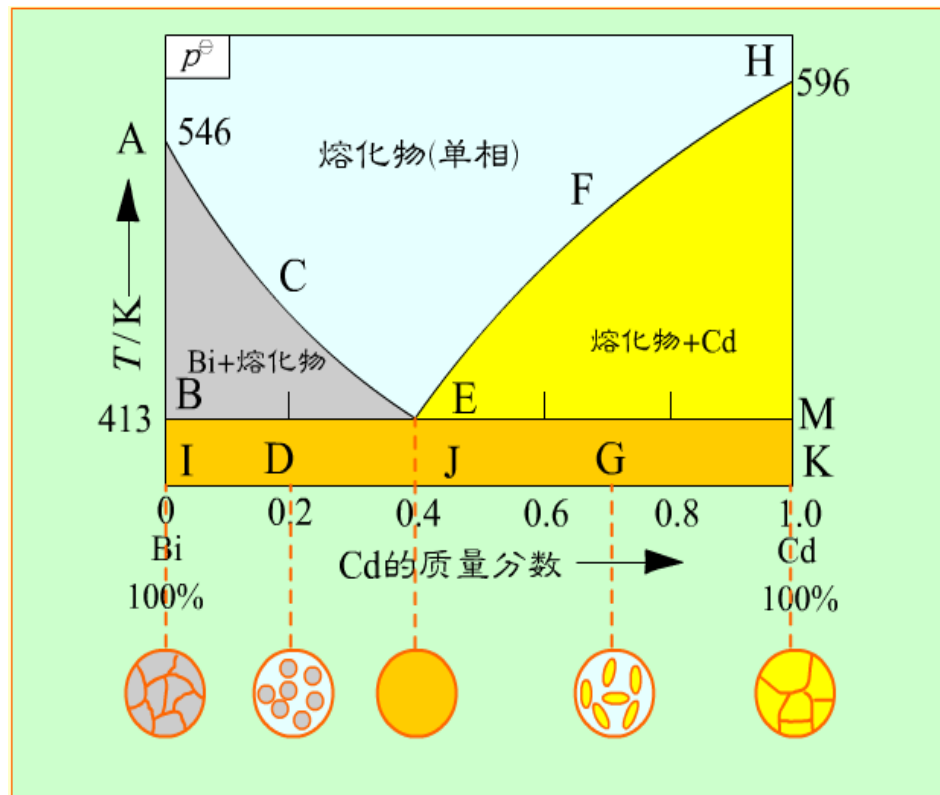
$$f^* = 1$$

3. HEM 之内，
 $\text{Cd(s)} + 1$ 两相区

$$f^* = 1$$

4. BEM 线以下，
 $\text{Bi(s)} + \text{Cd(s)}$ 两相区

$$f^* = 1$$



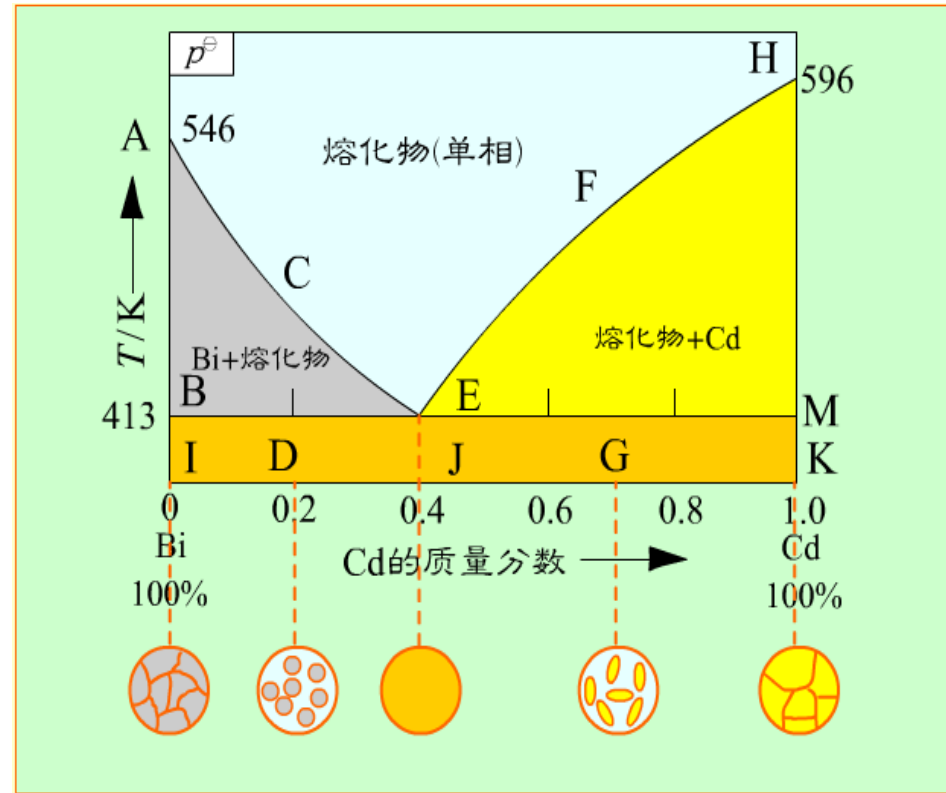
Cd-Bi二元相图的分析

有三条多相平衡曲线

1. *ACE*线, Bi(s)+熔液共存时的熔液组成线。

2. *HFE*线, Cd(s)+熔液共存时的熔液组成线。

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



Cd-Bi二元相图的分析

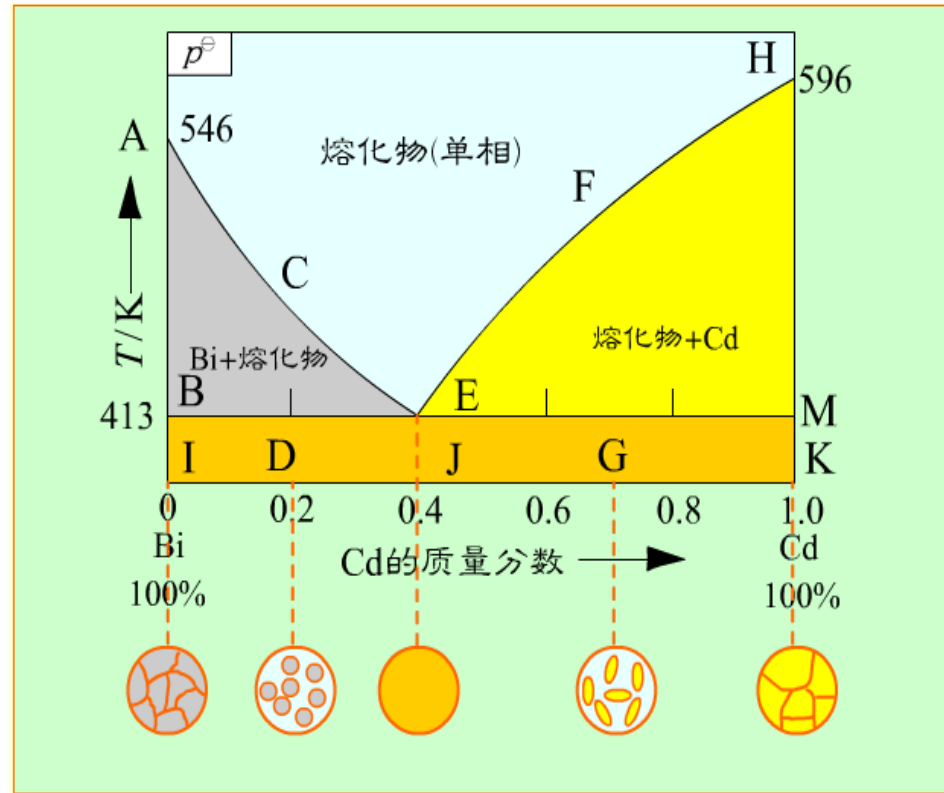
有三个特殊点：

A点是纯Bi(s)的熔点

H点是纯Cd(s)的熔点

E点是Bi(s)+熔液+Cd(s)
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



在**该点**析出的混合物称为**低共熔混合物**

它不是化合物，由两相组成，仅混合得非常均匀

E点的温度会随外压的改变而改变

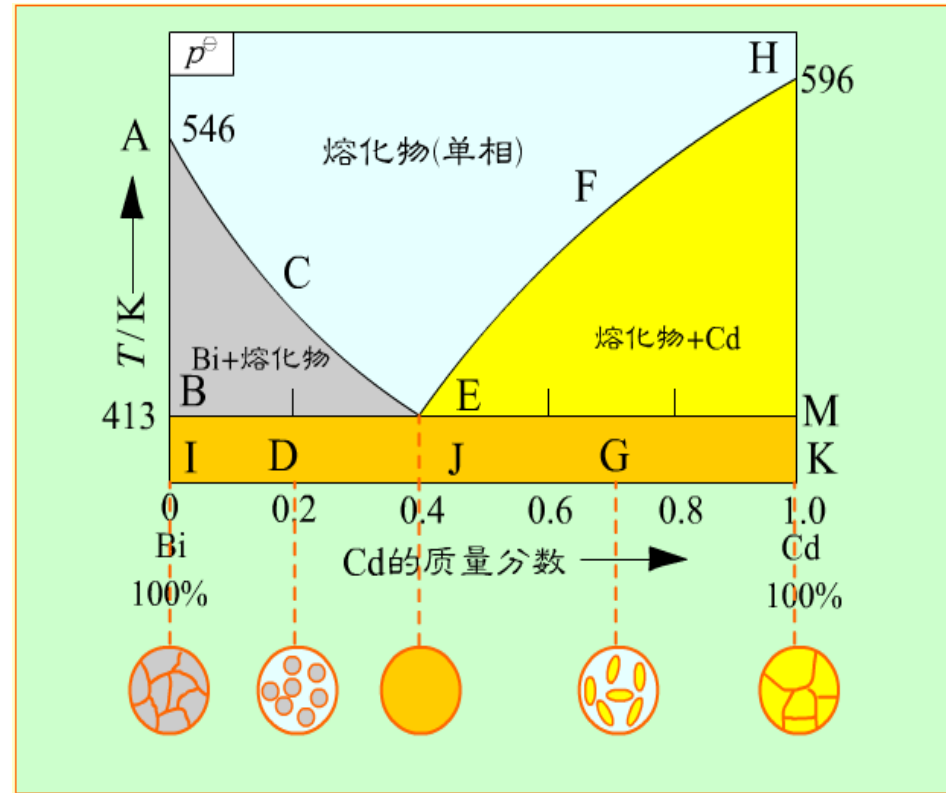
在这**T-x**图上，**E**点仅是某压力下的一个截点

Cd-Bi二元相图的分析

下面的小图标是金相显微镜的观察结果

纯Bi(s)与纯Cd(s)有其自身的金属结构

后析出的固体镶嵌在先析出固体的结构之中



低共熔物有致密的特殊结构, 两种固体呈片状或粒状均匀交错在一起, 这时系统有较好的强度

此外, 在冶金工业上常利用这种低共熔现象来降低冶炼温度。

练习

根据Bi-Cd相图回答问题：

❖ (1) 将200克组成比为1:1的合金，冷却到约420K，能析出多少Cd？

❖ (2) 300克 $w_{\text{Cd}}=0.8$ （质量分数）的合金中，能析出多少克的Cd？

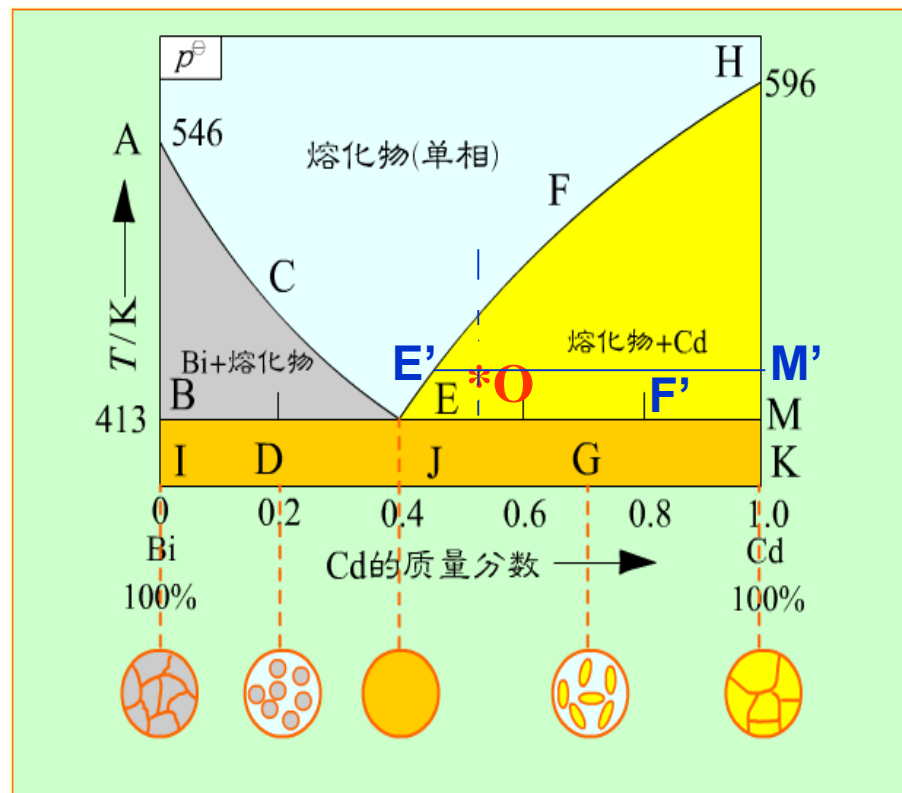
❖ 解 (1) 根据杠杆规则：

❖ $W_L(\text{OE}') = W_{\text{Cd}}(\text{OM}')$

❖ $W_L(0.5-0.45) = W_{\text{Cd}}(1-0.5)$

❖ 又 $W_L + W_{\text{Cd}} = 200 \text{ g}$

❖ 故可得 $W_{\text{Cd}} = 18.2 \text{ g}$



(2) $W_L(\text{F}'\text{E}') = W_{\text{Cd}}(\text{F}'\text{M}')$

$W_L(0.8-0.45) = W_{\text{Cd}}(1-0.8)$

$W_L + W_{\text{Cd}} = 300 \text{ g}$

得 $W_{\text{Cd}} = 191 \text{ g}$

2. 溶解度法

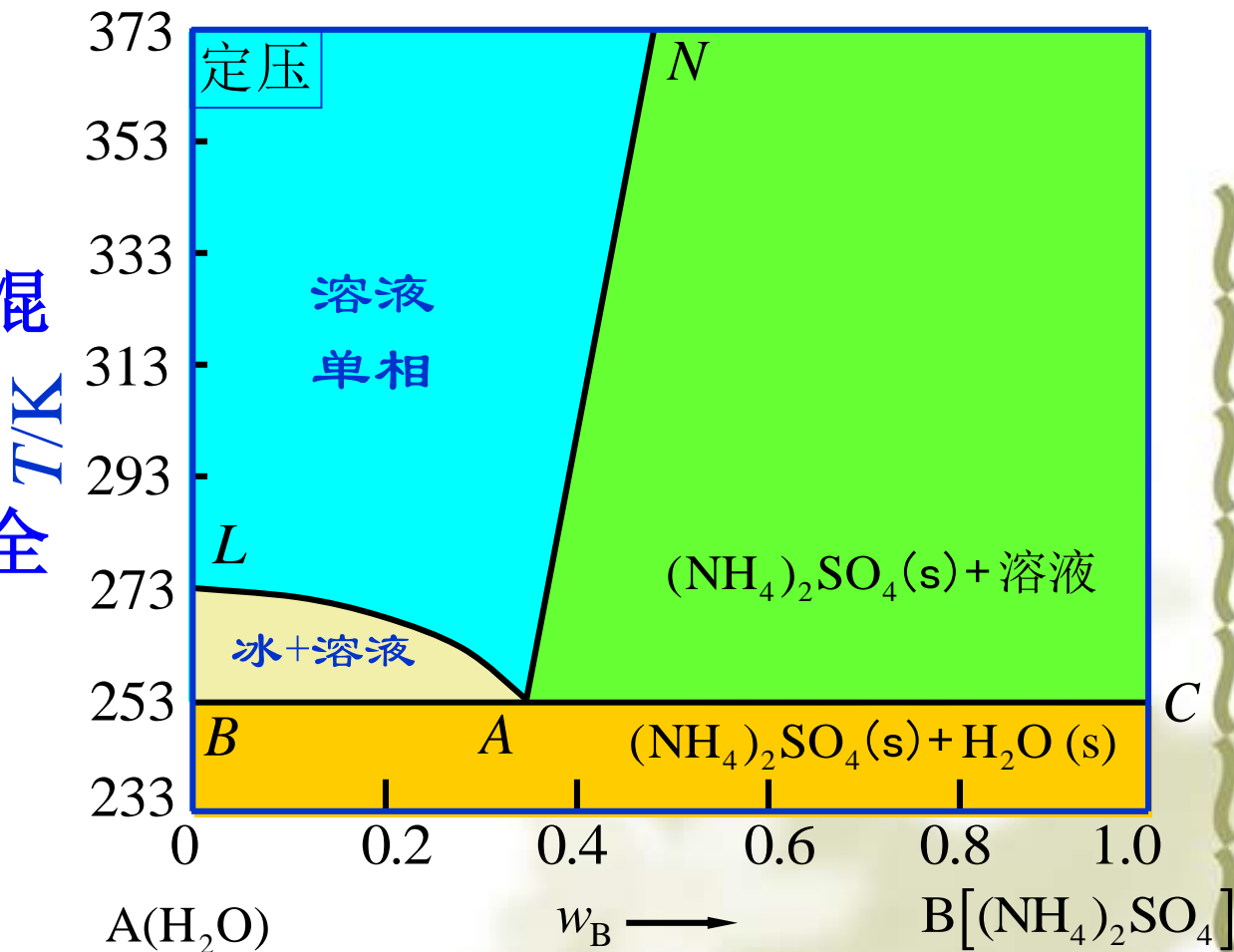
溶解度法主要绘制水-盐系统相图

这也是有最低共熔混合物的相图。

实际应用：制备安全环保的抗冷冻液。



相图的绘制



溶解度法绘制水-盐系统相图

- ❖ 溶解度的概念：在一定压力下，**100g**溶剂所能溶解溶质的质量。
- ❖ 溶解度法绘制水-盐系统相图的方法：
- ❖ 在一定压力下，测定**不同温度**时， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在**100g**水中的**溶解质量**。
- ❖ 然后将大量的实验数据绘制在**温度-组成**图即得。
- ❖ 通常横作标以质量分数表示。

2. 溶解度法

图中有四个相区：

LAN 以上溶液单相区

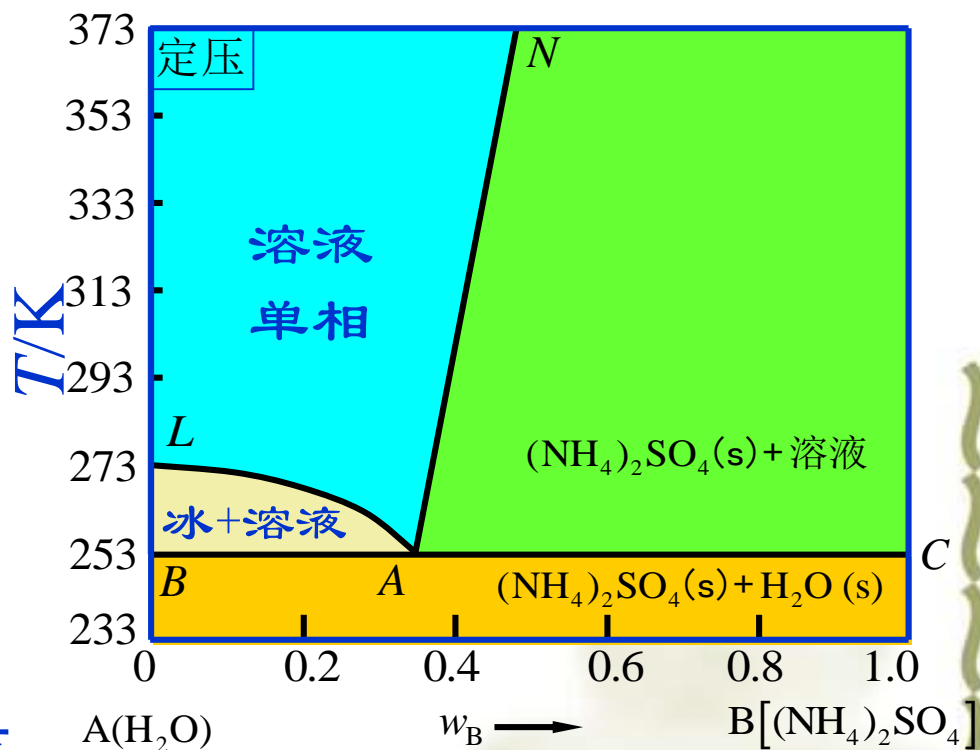
LAB 之内冰+溶液两相区

NAC 以上，

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 与溶液两相区

BAC 线以下，

冰与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 两相区



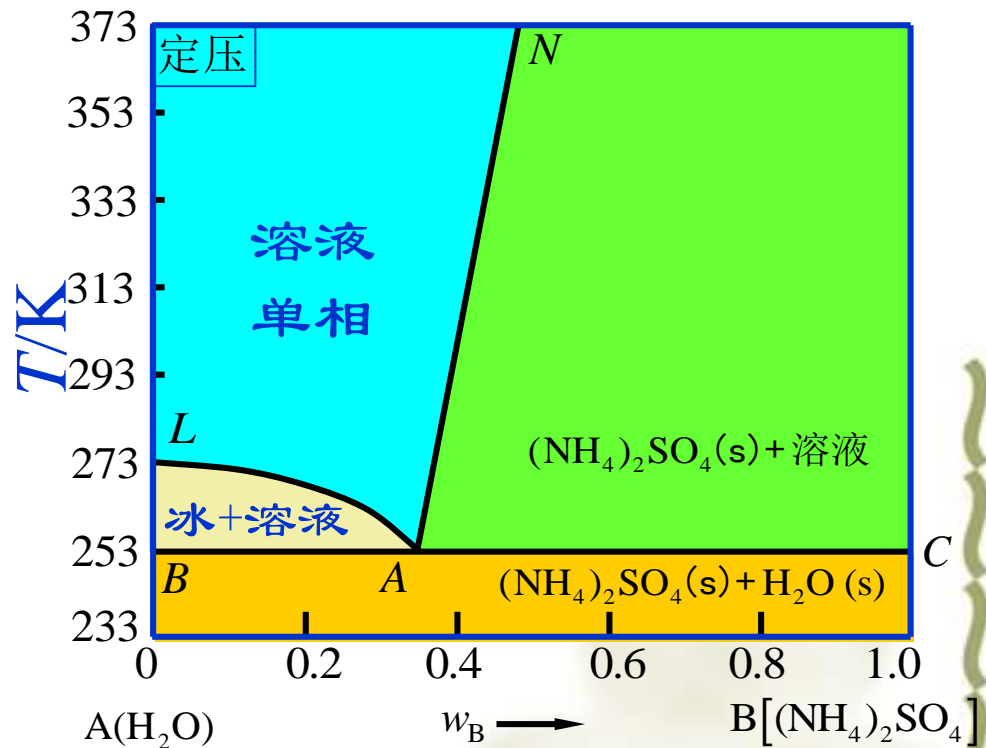
2. 溶解度法

有三条两相交界线：

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**饱和溶解度曲线**。

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



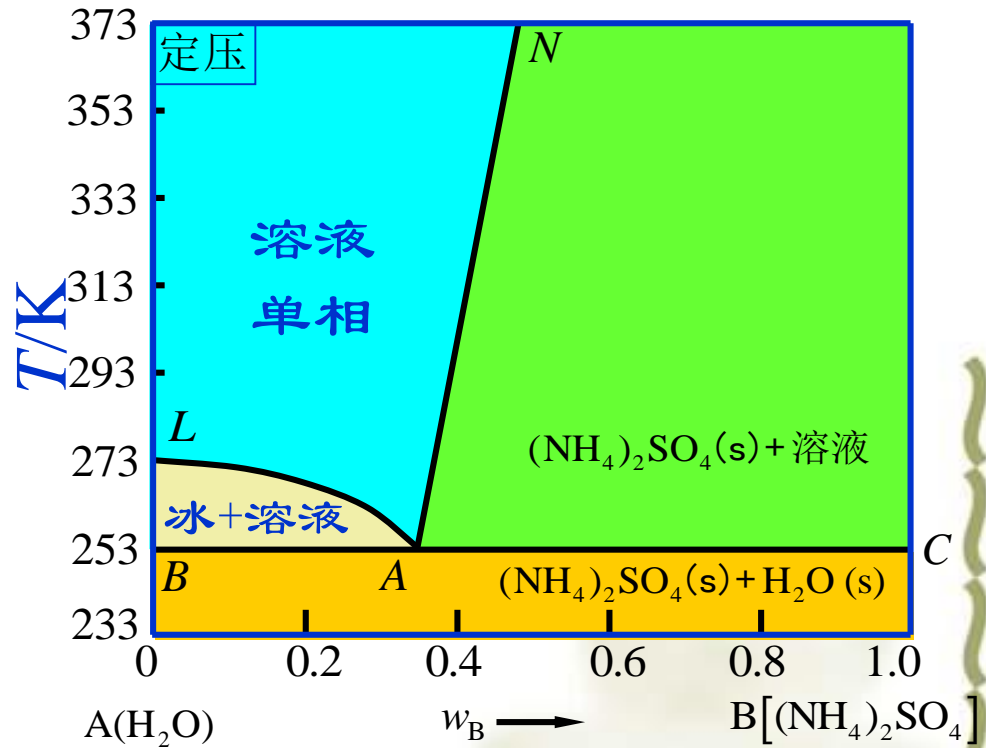
2. 溶解度法

有两个特殊点：

L点 冰的熔点

因为盐的熔点极高，

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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$

溶解度法绘相图

水-盐系统相图的应用

1. 制备低温浴

由于盐类的加入使水的冰点不断下降

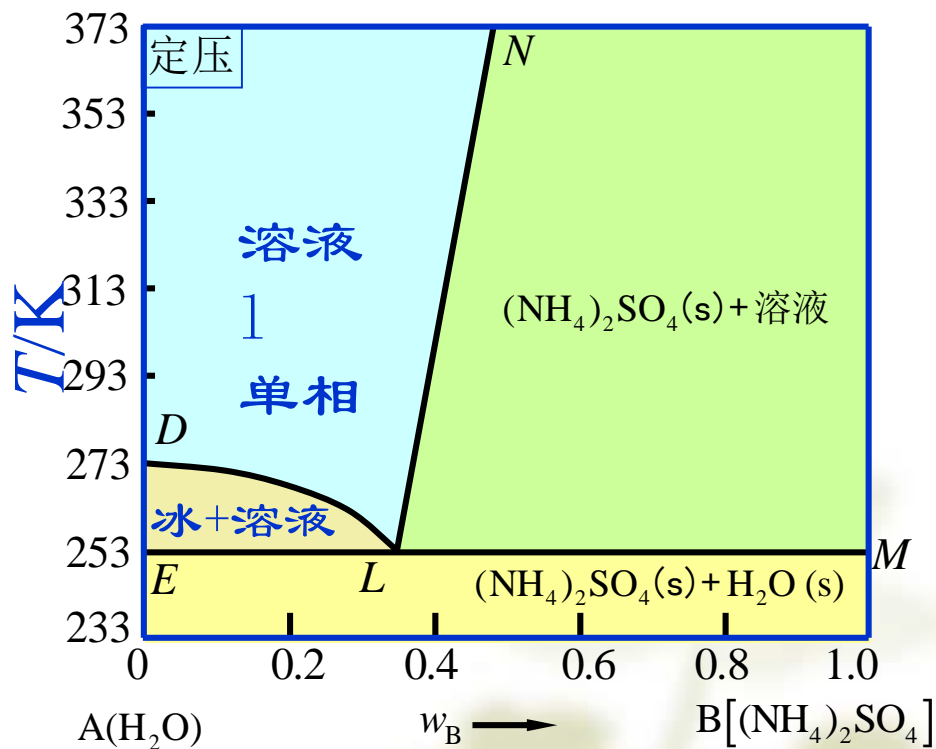
$\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ $-21\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ $-11\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ $-55\text{ }^\circ\text{C}$

2. 防冻

加入盐类，可以防止混凝土冻结和道路结冰等



溶解度法绘相图

3. 提纯盐类

将粗盐溶液加热到 O 点，趁热过滤

滤液浓缩至 b 点

有盐开始析出

冷却到 c 点

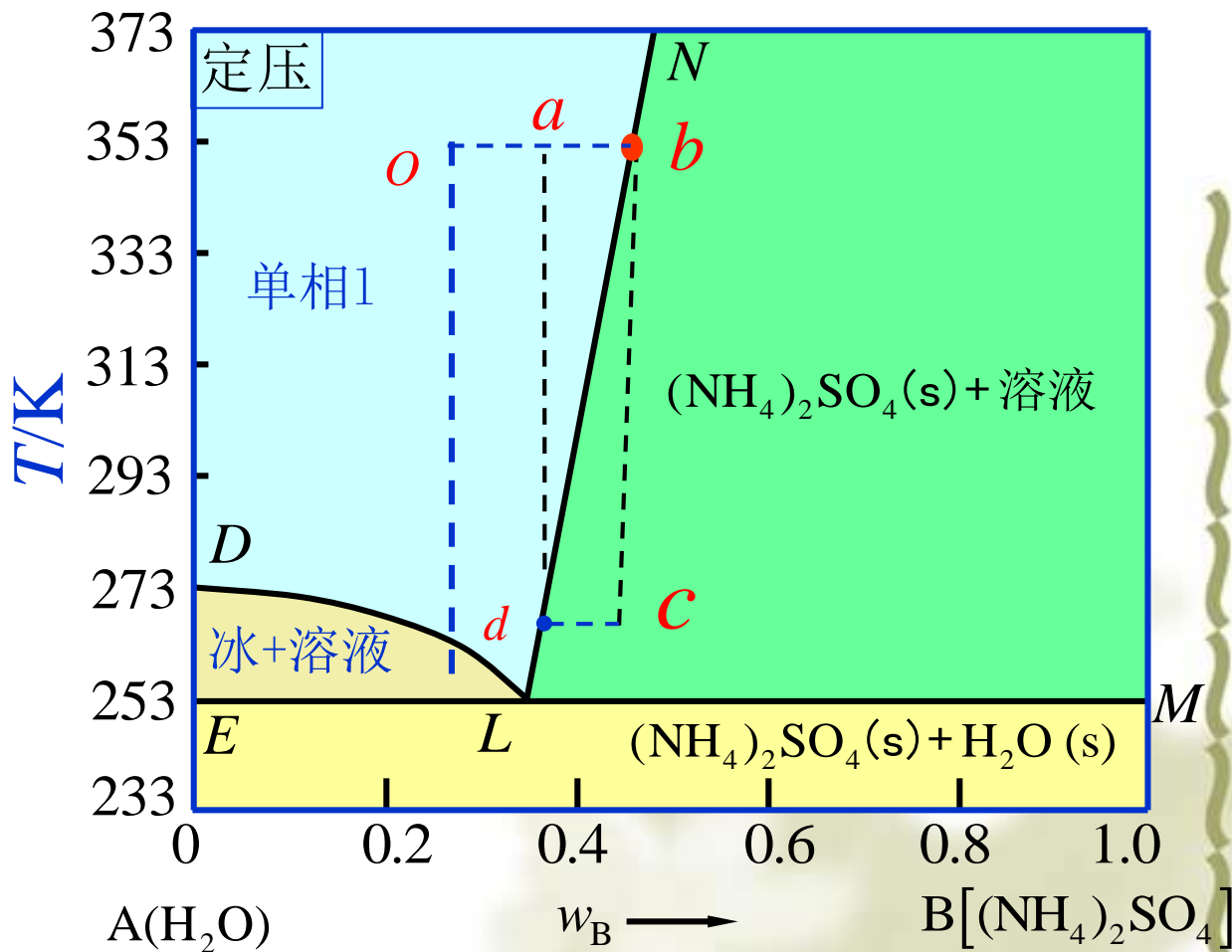
过滤得纯盐固体

母液组成为 d

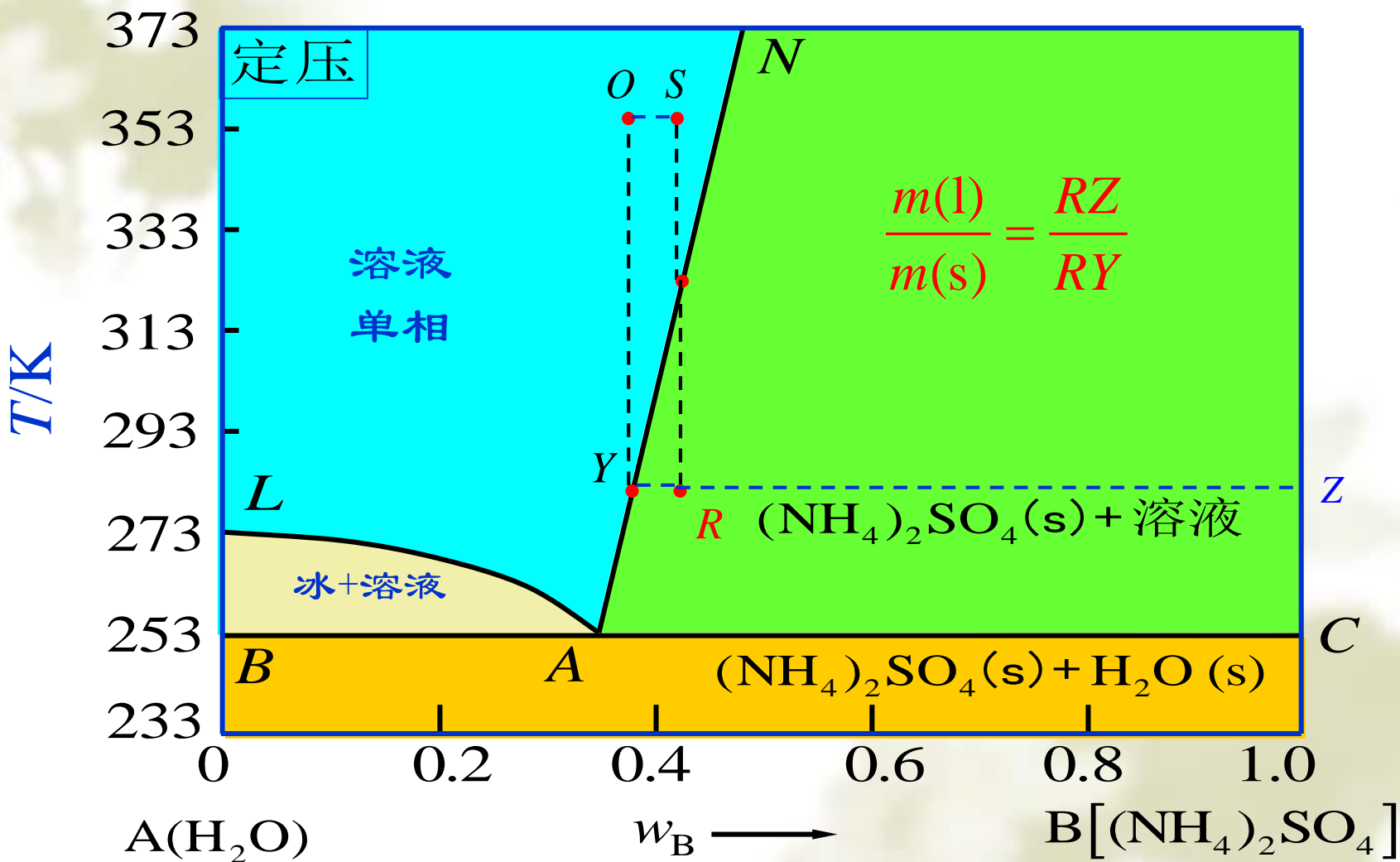
加热母液至 a

加粗盐溶解

过滤、浓缩至 b ，再冷却过滤，如此循环



2. 依据相图结晶法制盐



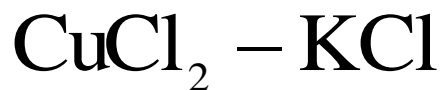
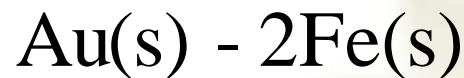
小结

- ❖ 以上无论是**完全互溶的双液系**（包括理想液态混合物和非理想形成恒沸物）、**部分互溶双液系**、**完全不互溶双液系**；还是二组分形成**低共熔混合物的固-液相图**；系统中的两个组分在所研究温度范围内都不会发生反应。
- ❖ 始终以自己独立的分子存在，即使是最低恒沸物和最高恒沸物以及最低共熔物，组分之间都没有亲密到形成一体的程度。

形成化合物的系统

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。属于这类系统的有：



酚-苯酚

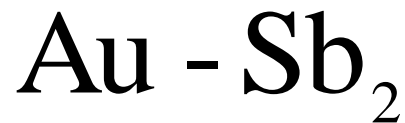
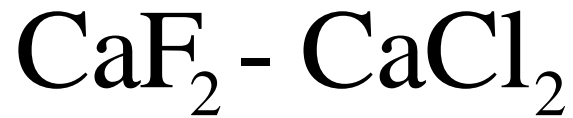
$\text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 的4种水合物

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ 的2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

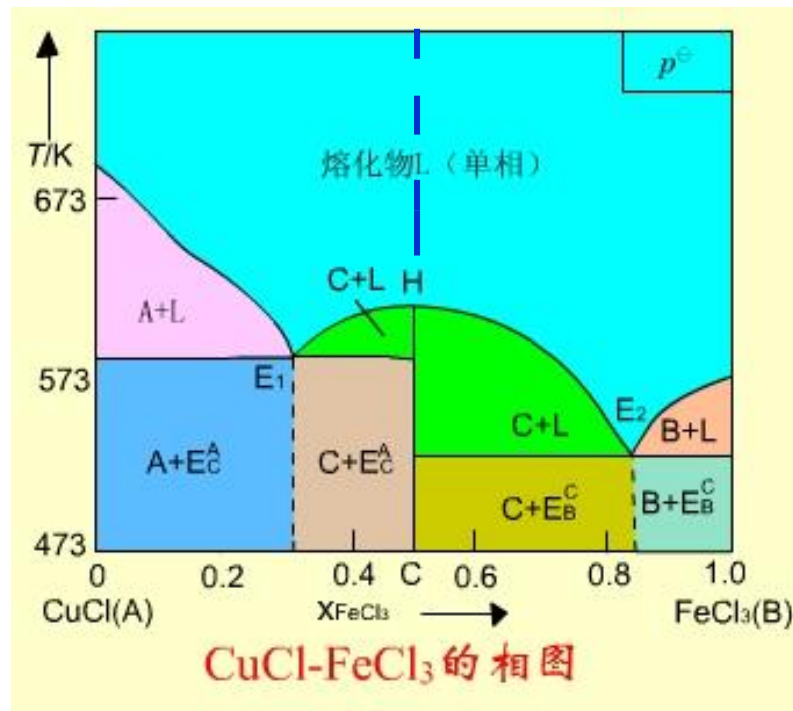
(2) **不稳定化合物**，没有自己的熔点，在熔点温度以下就分解为与化合物组成不同的液相和固相。
属于这类体系的有：



形成稳定化合物的系统

CuCl(A) 与 $\text{FeCl}_3(\text{B})$ 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。

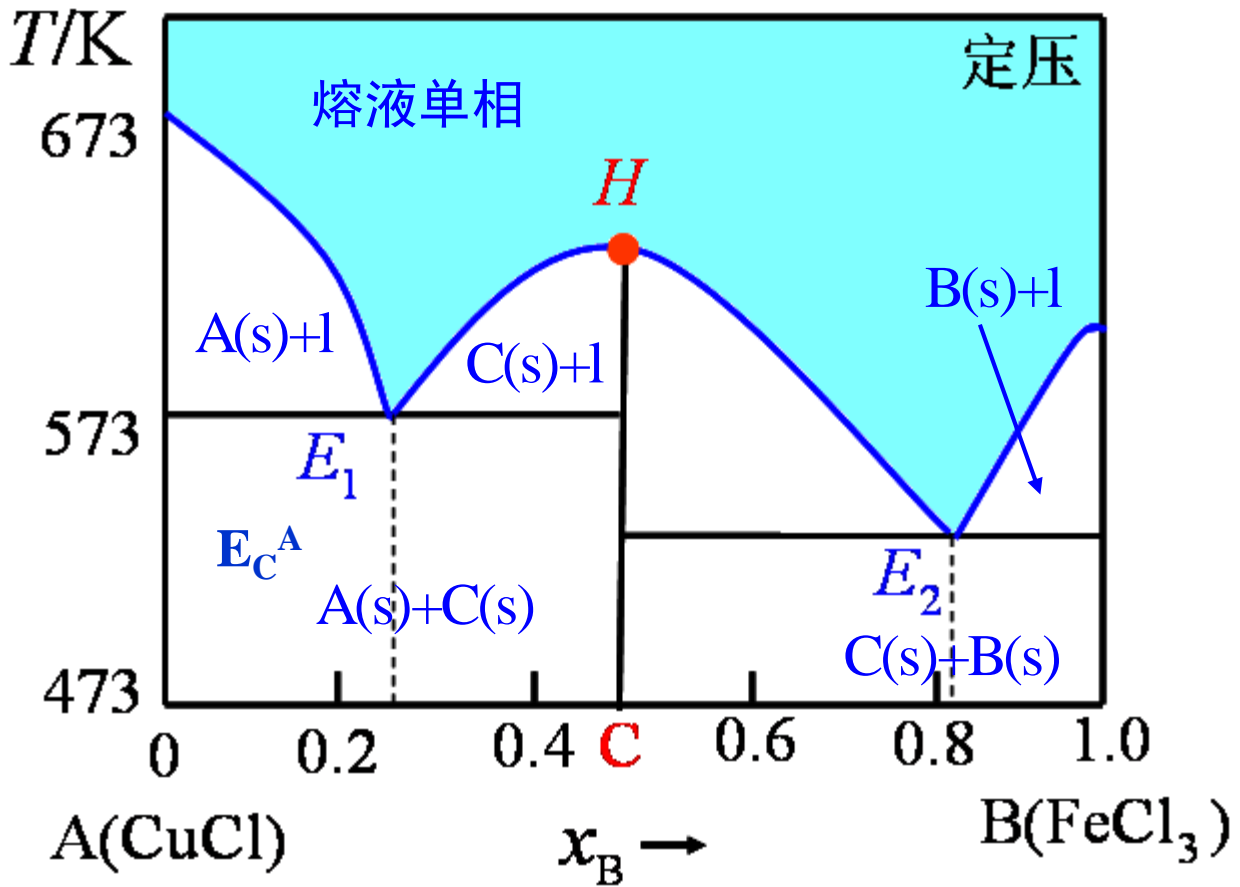


所有的相图分析与简单的二元低共熔相图类似。



CuCl(A) ~ FeCl₃(B)相图

如A-C和C-B相图的拼合



H点是C的熔点

相区组成为

$$E_C^A = A(s)+C(s)$$

有两条三相线

有三个熔点

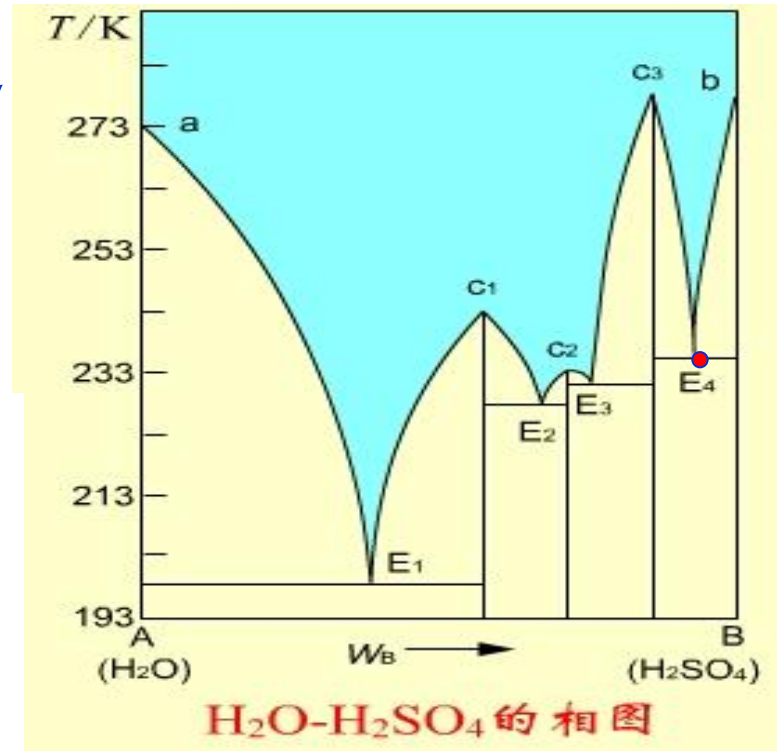
两个低共熔点

$$E_1, E_2$$

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。



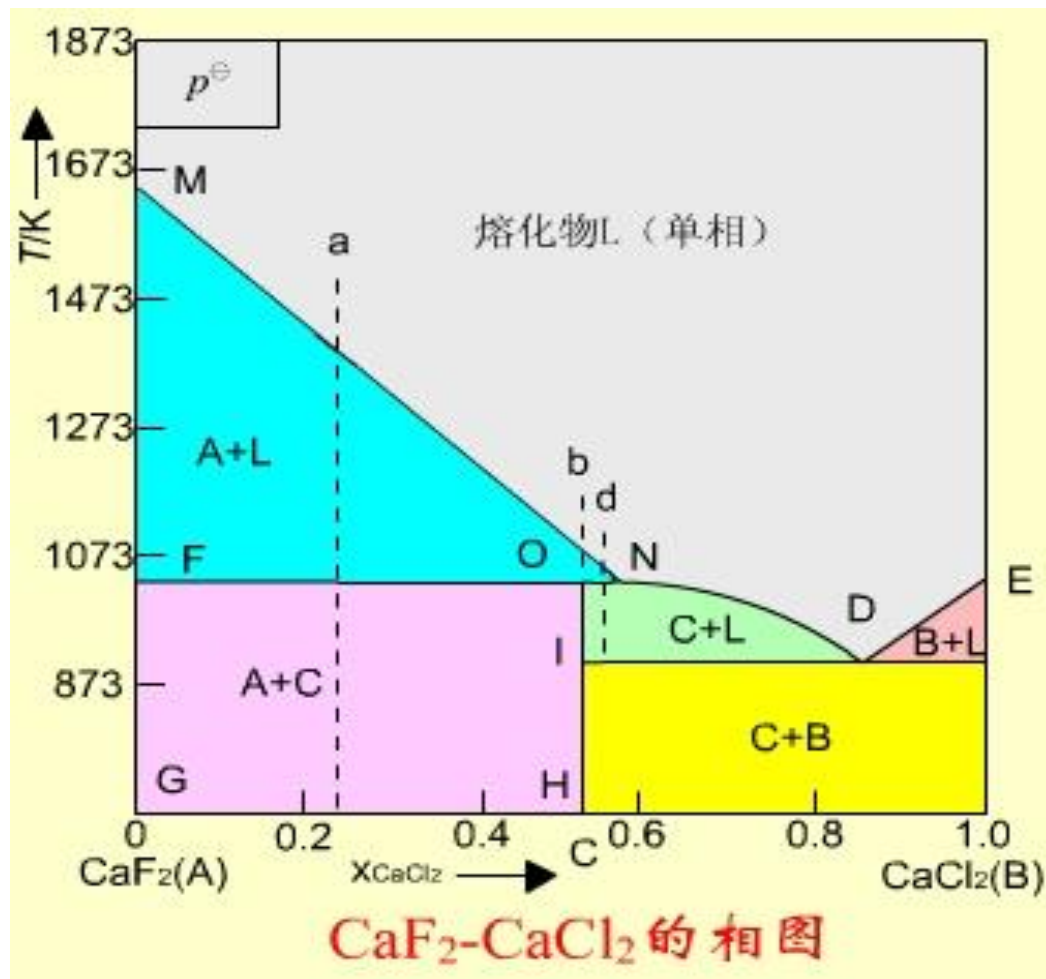
纯硫酸的熔点在283 K左右，而纯硫酸与 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的低共熔点在235 K，所以在冬天用管道运送硫酸时应适当稀释，防止硫酸冻结。

(2) 形成不稳定化合物的相图——了解

分解温度称为
异成分熔点或转
熔温度

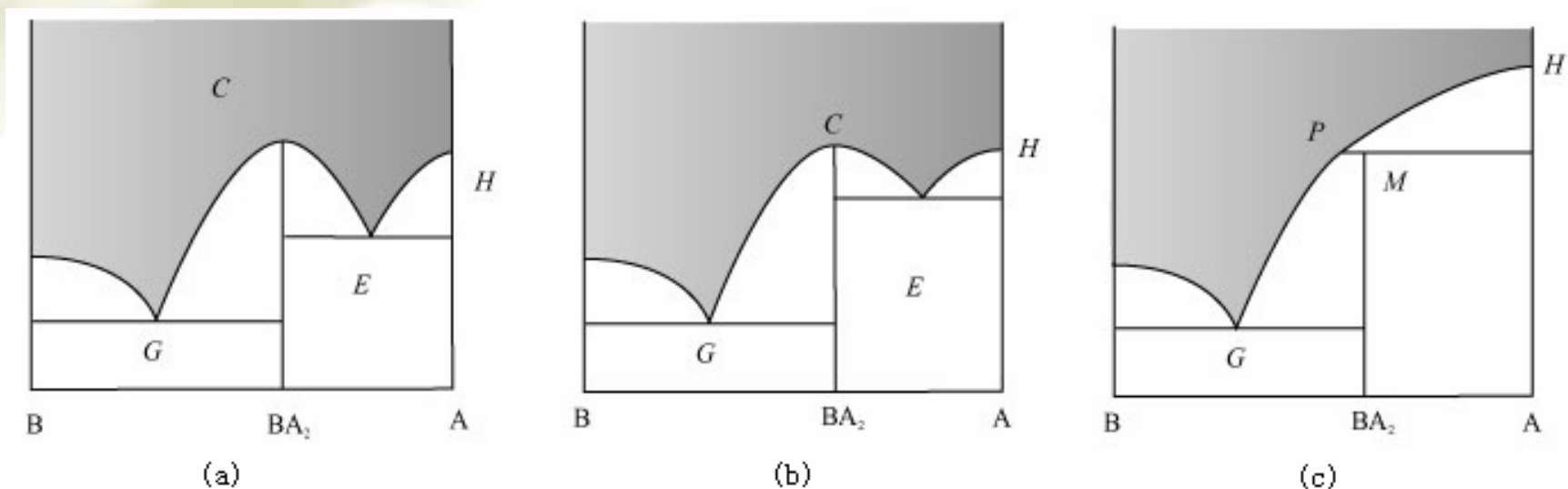
FON 线也是三相
线，但表示液相组
成的点在端点N

*FON*线也称为不稳定
化合物的转熔线



由稳定化合物转化为不稳定化合物（了解）

原来的化合物的熔点逐步变为转熔点



特点：垂直线上面顶着一一条像弓一样的单线，是形成稳定化合物的特征相图。弓线最高点是化合物熔点。

而在垂线上面压着一一条水平的三相线是形成不稳定化合物的特征相图。两条线的交点对应的温度为转熔温度。

液、固相都完全互溶的相图（了解）

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。

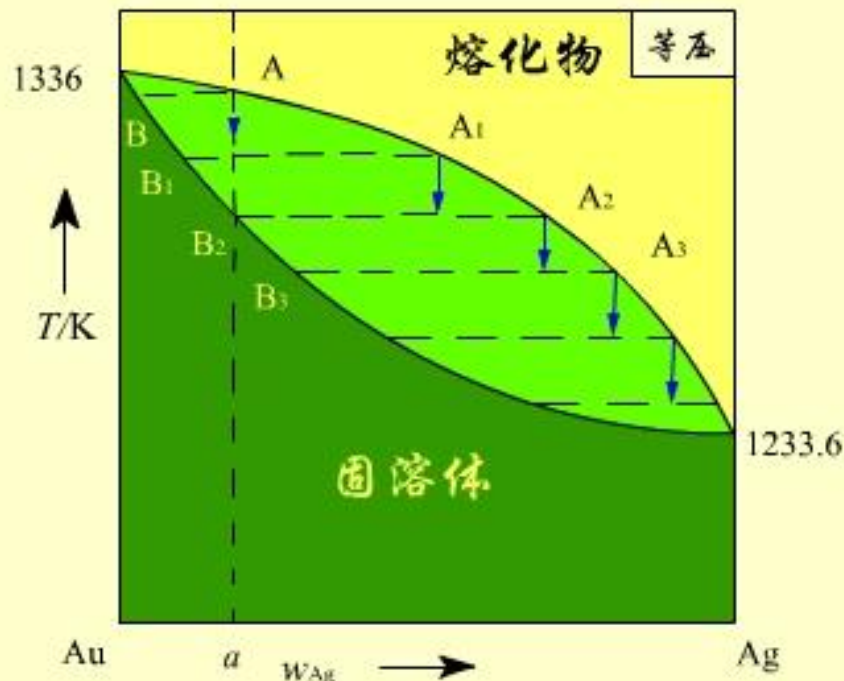
以Au-Ag相图为例

梭形区之上是熔液单相区

梭形区之下是固体溶液单相区

梭形区内固-液两相共存

上面是熔液组成线，下面是固溶体组成线。



没有最高、最低点的
完全互溶固溶体的结晶过程

液、固相都完全互溶的相图

在同一温度下，

液相中含低熔点的B多

固相中含高熔点的A多

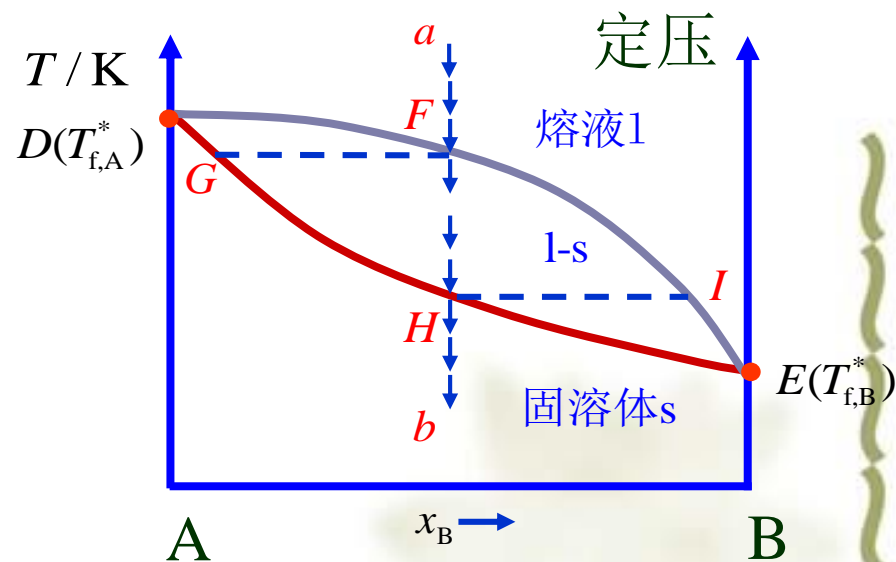
液-固平衡比气-液平衡慢

会出现实际组成与曲线

不符的情况。

制备合金时要有一个退火过程，就是防止这

种枝晶偏析的现象



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。

退火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。

§ 5.6 三组分系统的相图及其应用

等边三角形坐标表示法

因为 $C=3$ $f=3+2-\Phi=5-\Phi$

当 $\Phi=1$ $f=4$ 无法用相图表示

当 $\Phi=1$ 保持温度或压力不变

$f^*=3$ 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 $\Phi=1$ 保持温度和压力都不变

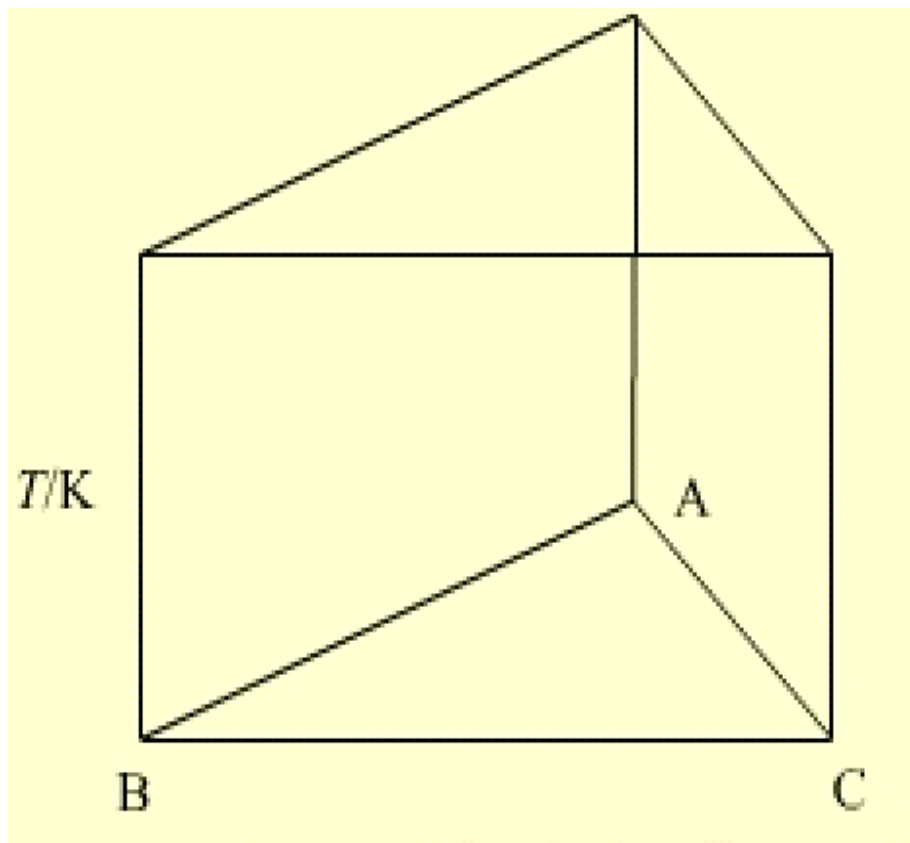
$f^{**}=2$ 可用正三角形平面图表示

三组分系统的相图及其应用

当 $\Phi = 1$

保持温度或压力不变

$$f^* = 3$$



三组分系统相图的表示法

等边三角形表示法

三个顶点表示三个纯物质

每条边表示一个二组分系统

组成用摩尔分数或质量分数表示

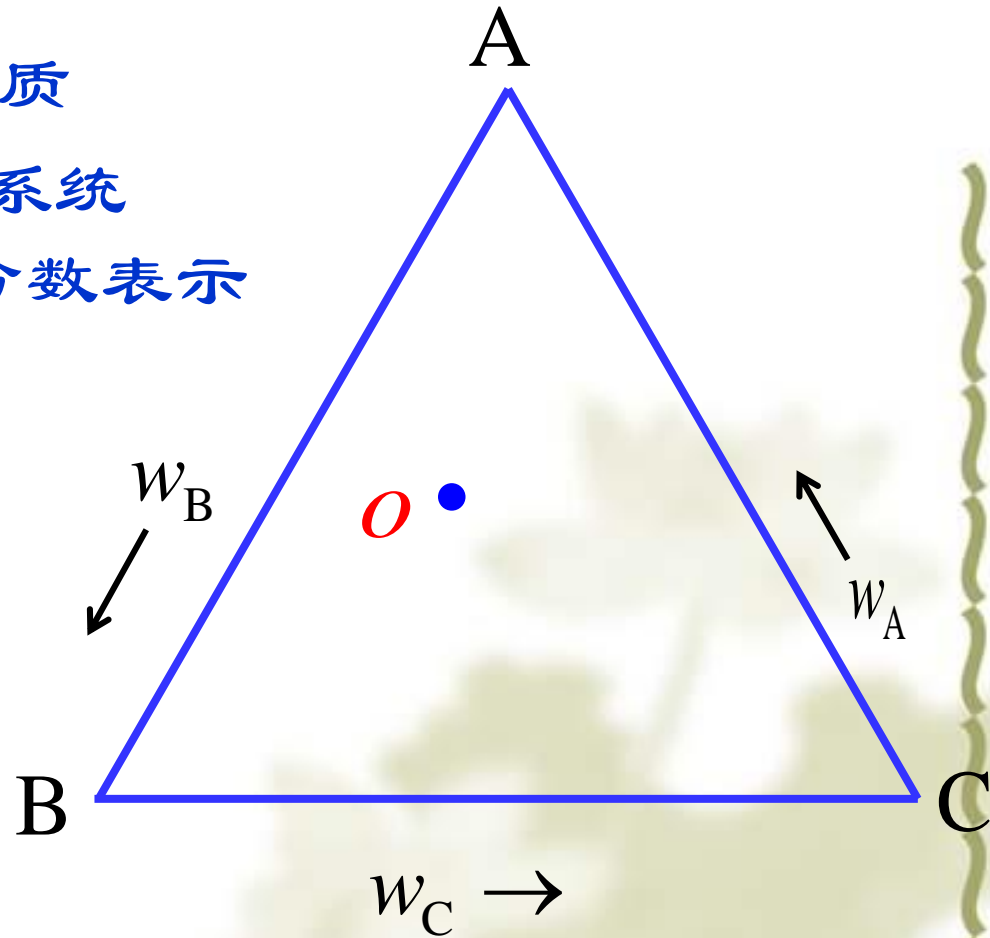
$$w_A + w_B + w_C = 1$$

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

在任一边上, 对应顶
点物质的含量为零

在三角形中, 任何点都
表示一个三组分系统

设某三组分系统用 O 表示



三组分系统相图的表示法

从O点作与AB的平行线

BD线段表示C的含量 w_C

从O点作与AC的平行线

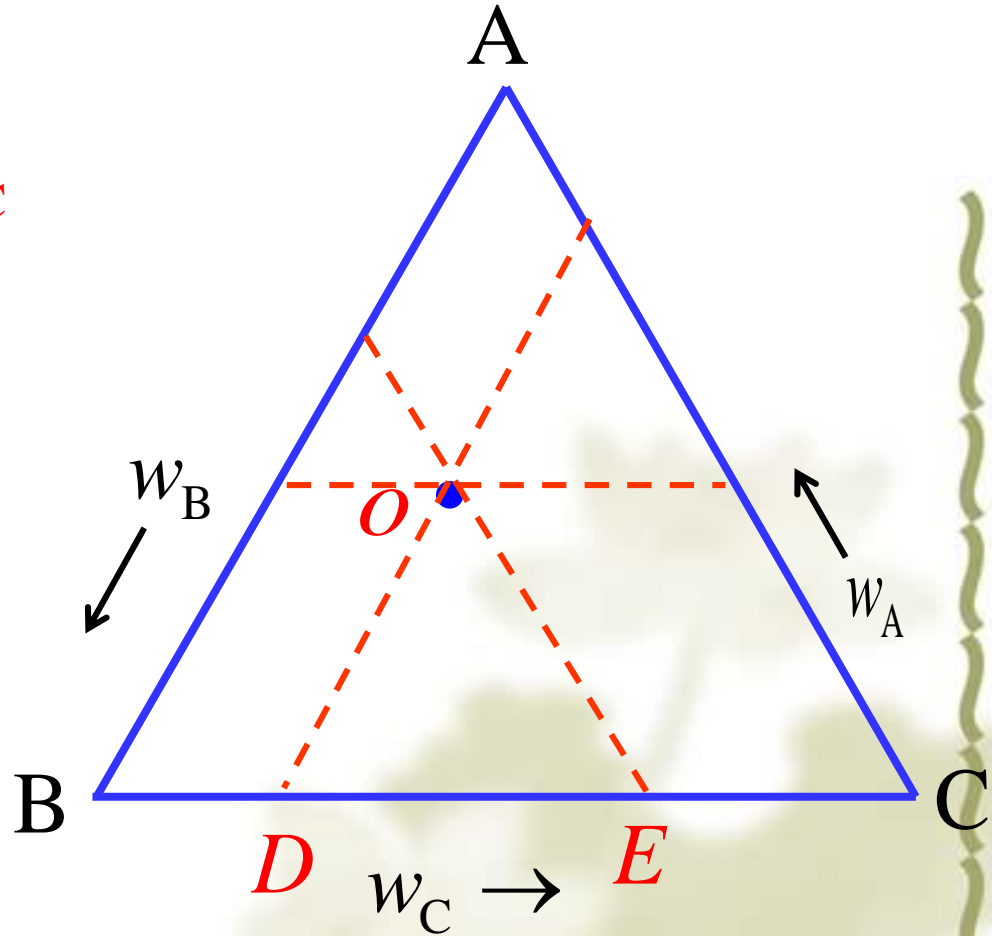
EC线段表示B的含量 w_B

DE线段即为A的含量 w_A

从O点作与BC的平行线

可以证明每条边都符合

$$w_A + w_B + w_C = 1$$



三组分系统相图的表示法

1。在平行于某边的直线上，顶点物质的含量相同

在 FG 线上 A 的含量都相同

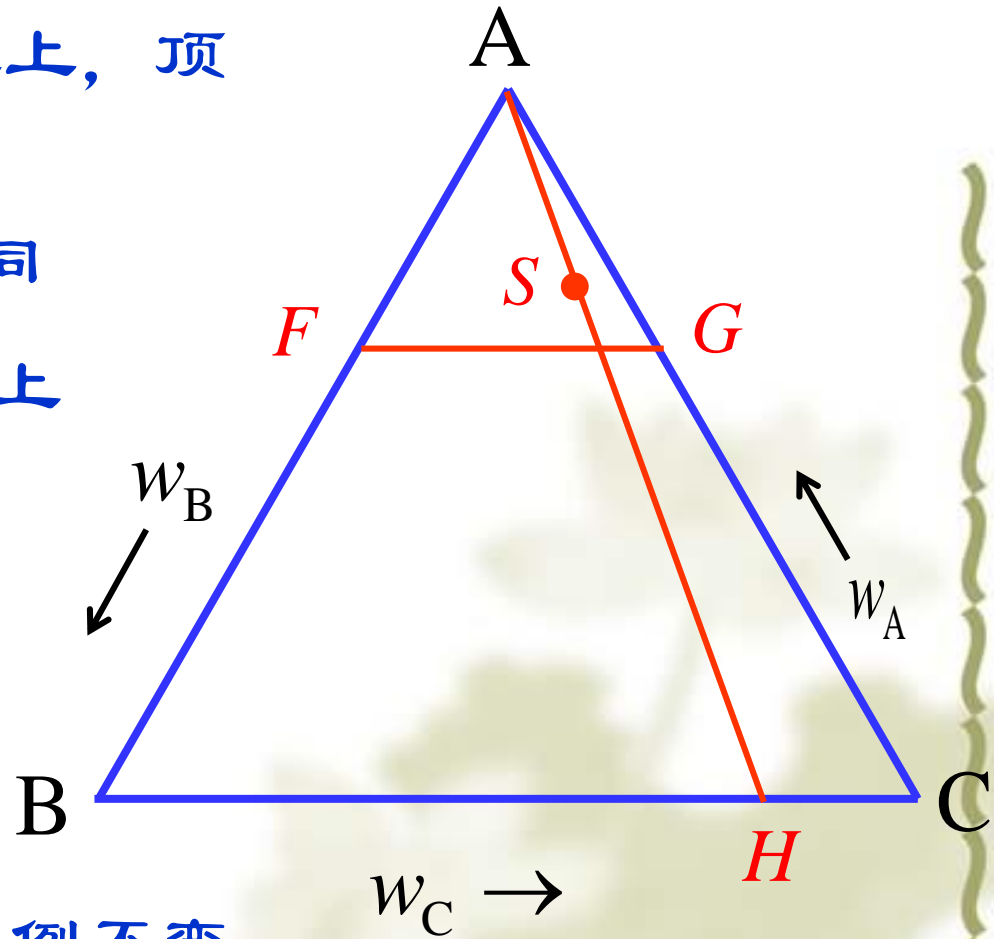
2。在通过某顶点的直线上，如 AS 线

越靠近顶点，含 A 越多

越远离顶点，含 A 越少

在 H 点，含 A 量为零

在 AH 线上，含 B 和 C 的比例不变



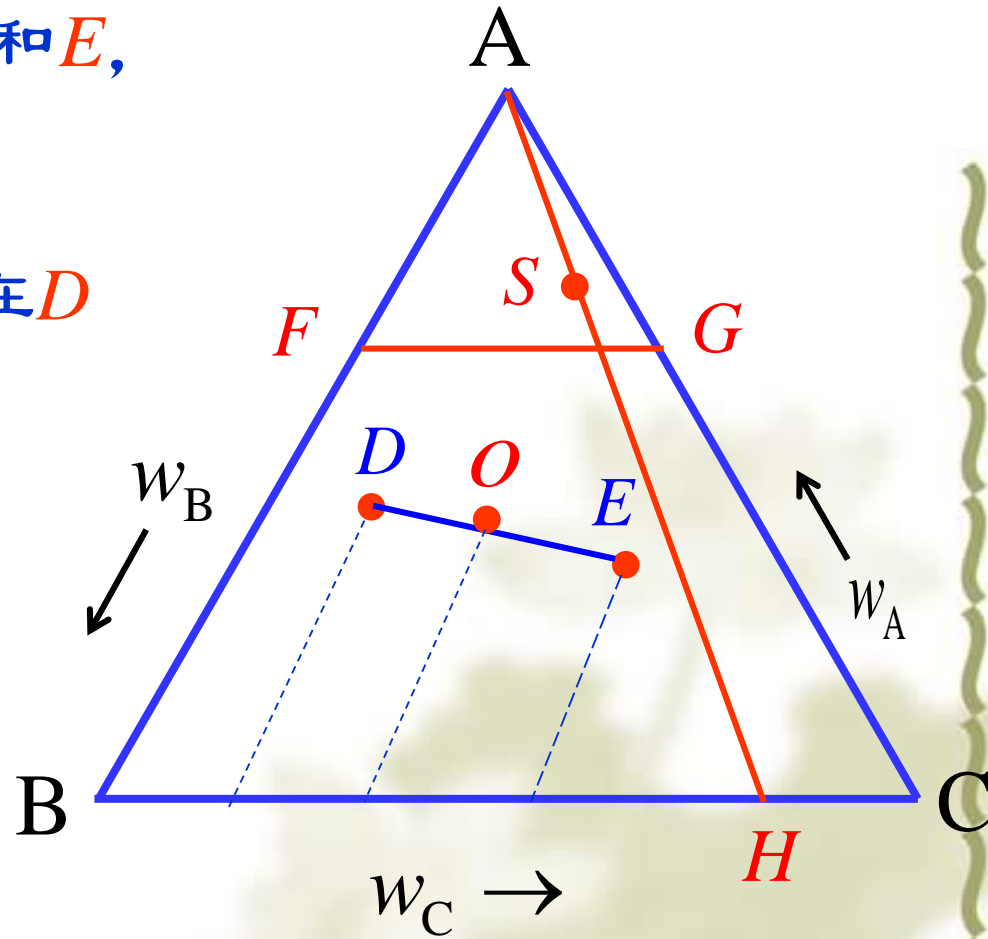
三组分系统相图的表示法

3。有两个三组分系统 D 和 E ，
以任何比例混合

形成新物系的 O 点一定在 D
和 E 的连线上

D 和 E 在新物系 O 中的含
量可以用杠杆规则计算

$$m_D \times \overline{OD} = m_E \times \overline{OE}$$

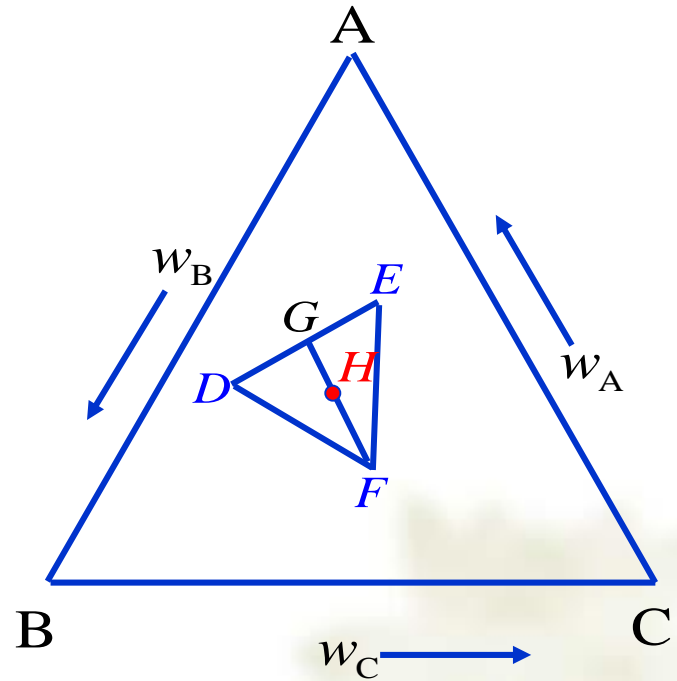


等边三角形坐标表示法

4. 由三个三组分系统 D , E , F 混合而成的新系统的物系点, 落在这三点组成三角形的重心位置, 即 H 点。

先用杠杆规则求出 D , E 混合后新系统的物系点 G

再用杠杆规则求 G , F 混合后的新系统物系点 H , H 即为 DEF 的重心。



等边三角形坐标表示法

(5) 设 S 为三组分系统

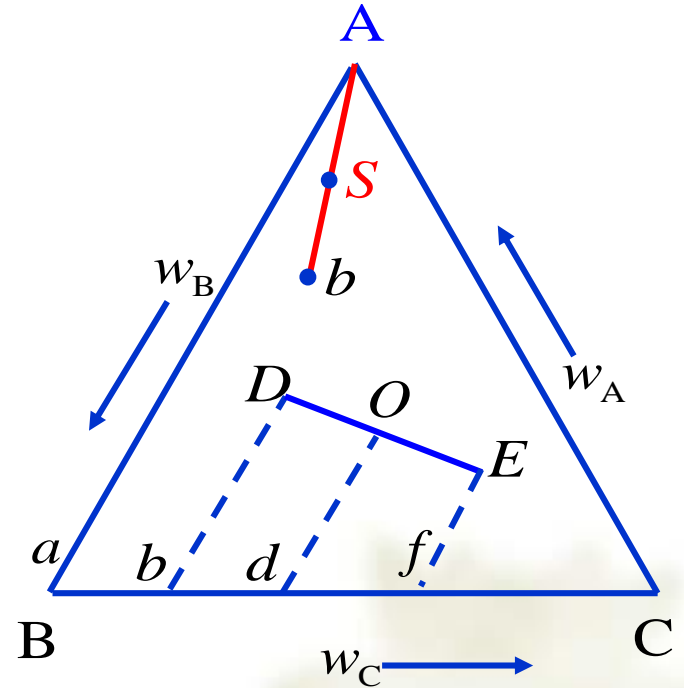
当 S 中析出 A 组分，剩余液相组成沿 AS 延长线变化，设到达 b 。

析出 A 的质量可以用杠杆规则求算：

$$m_A \cdot \overline{AS} = m_b \cdot \overline{bS}$$

若在 b 中加入 A 组分，物系点向顶点 A 移动。

例如， Ab 线上， S 中含 A 多， b 中含 A 少。



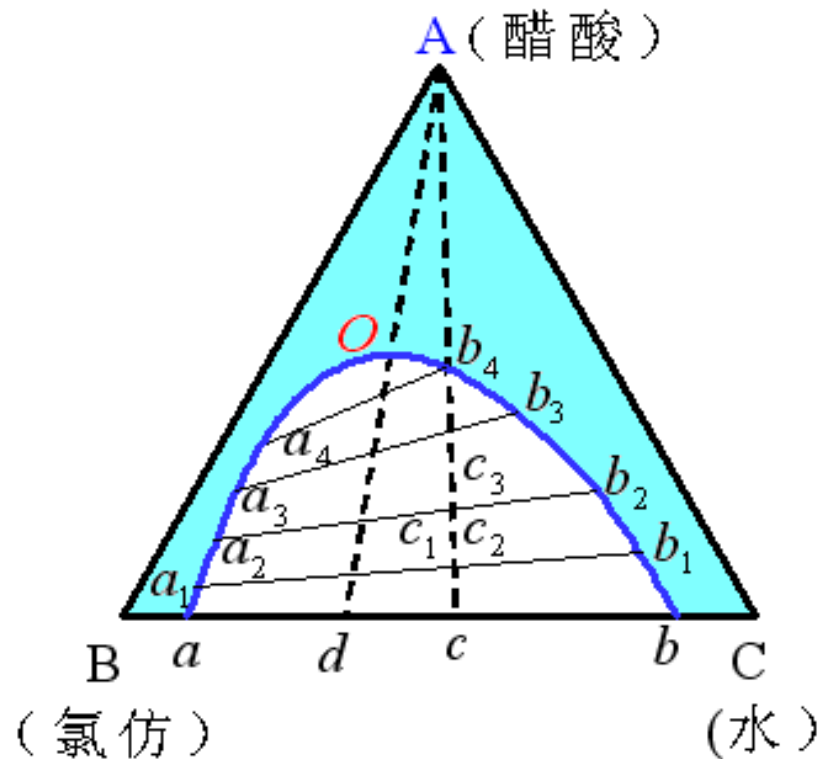
部分互溶的三液体系统

(1) 有一对部分互溶系统

醋酸(A)和氯仿(B)
能无限混溶

醋酸(A) 和水(C)也
能无限混溶

但氯仿和水只能部分
互溶



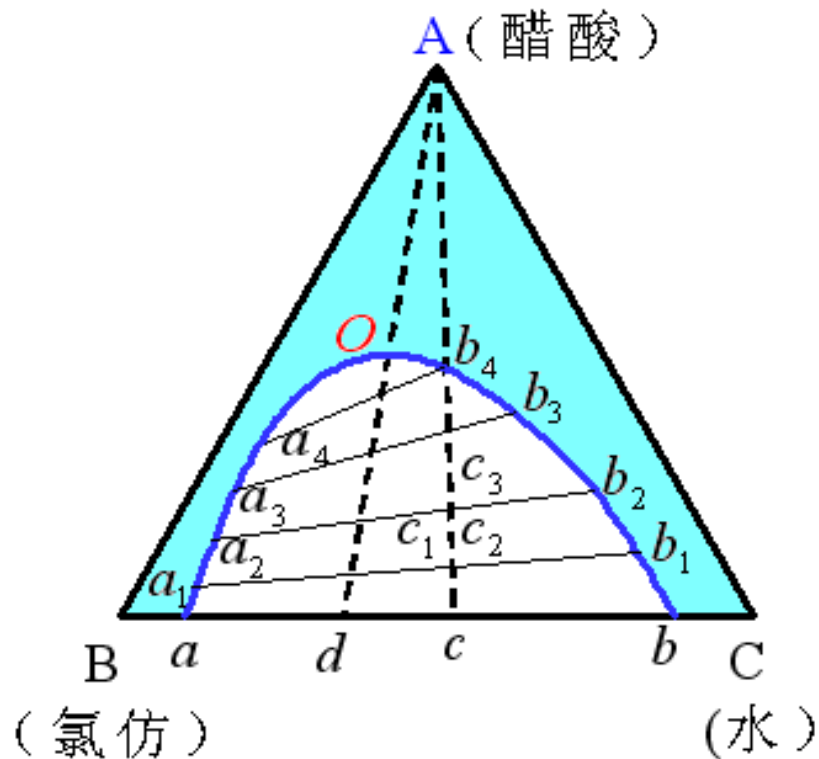
在它们组成的三组分系统相图上出现一个帽形区，在 a 和 b 之间，溶液分为两层

(1) 有一对部分互溶系统

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

另一层是在醋酸存在下，
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

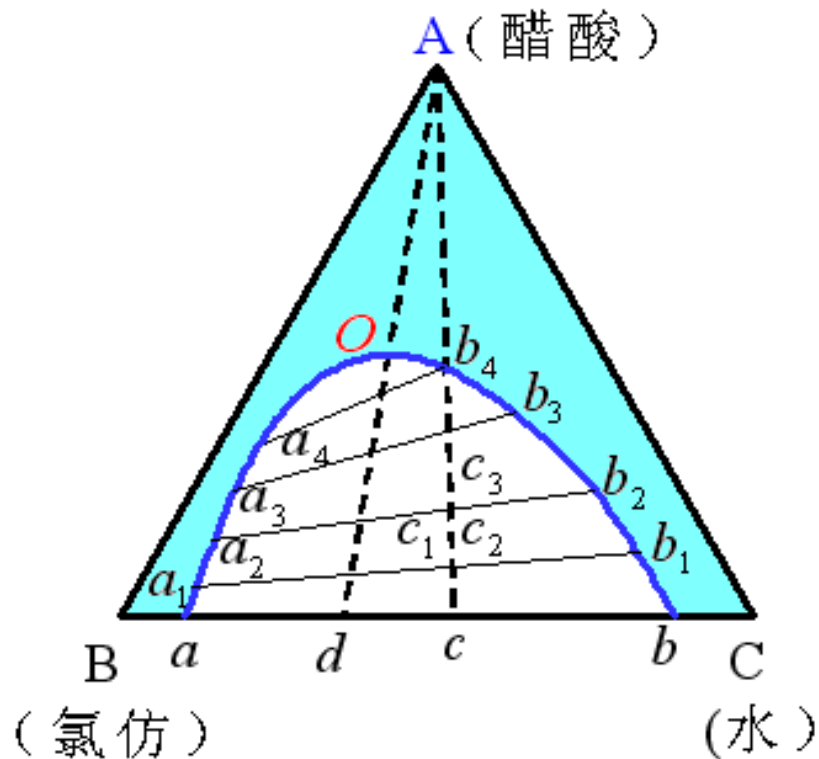


(1) 有一对部分互溶系统

在物系点为 c 的系统中
加醋酸，物系点向A移动

到达 c_1 时，对应的
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。



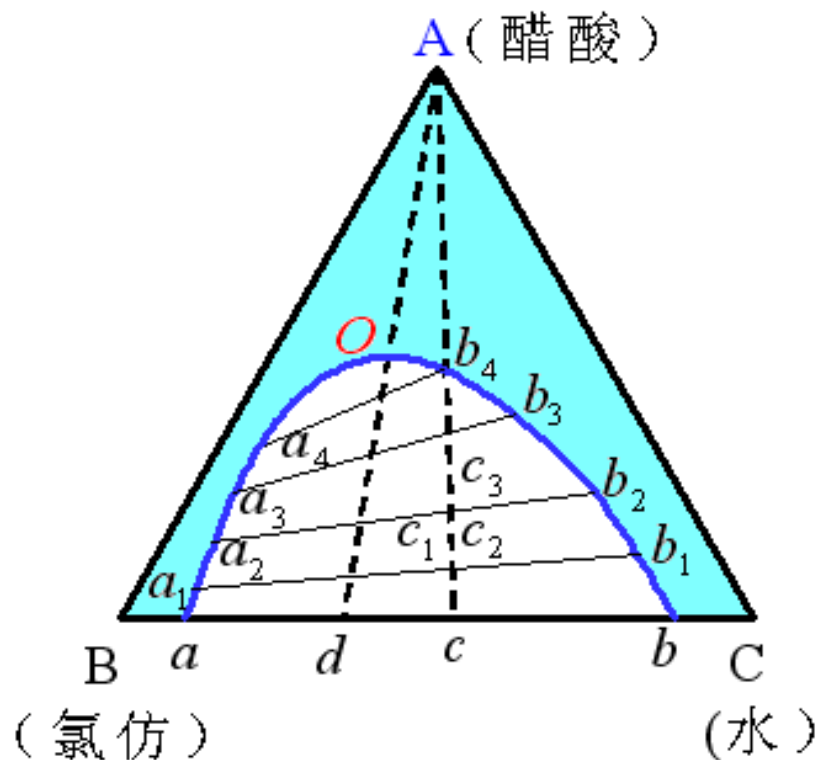
(1) 有一对部分互溶系统

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**
或**褶点**

这时两层溶液界面
消失，成单相。

组成帽形区的 aOb 曲线称为**双结点溶解度曲**
线或双结线



萃取原理（了解）

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。

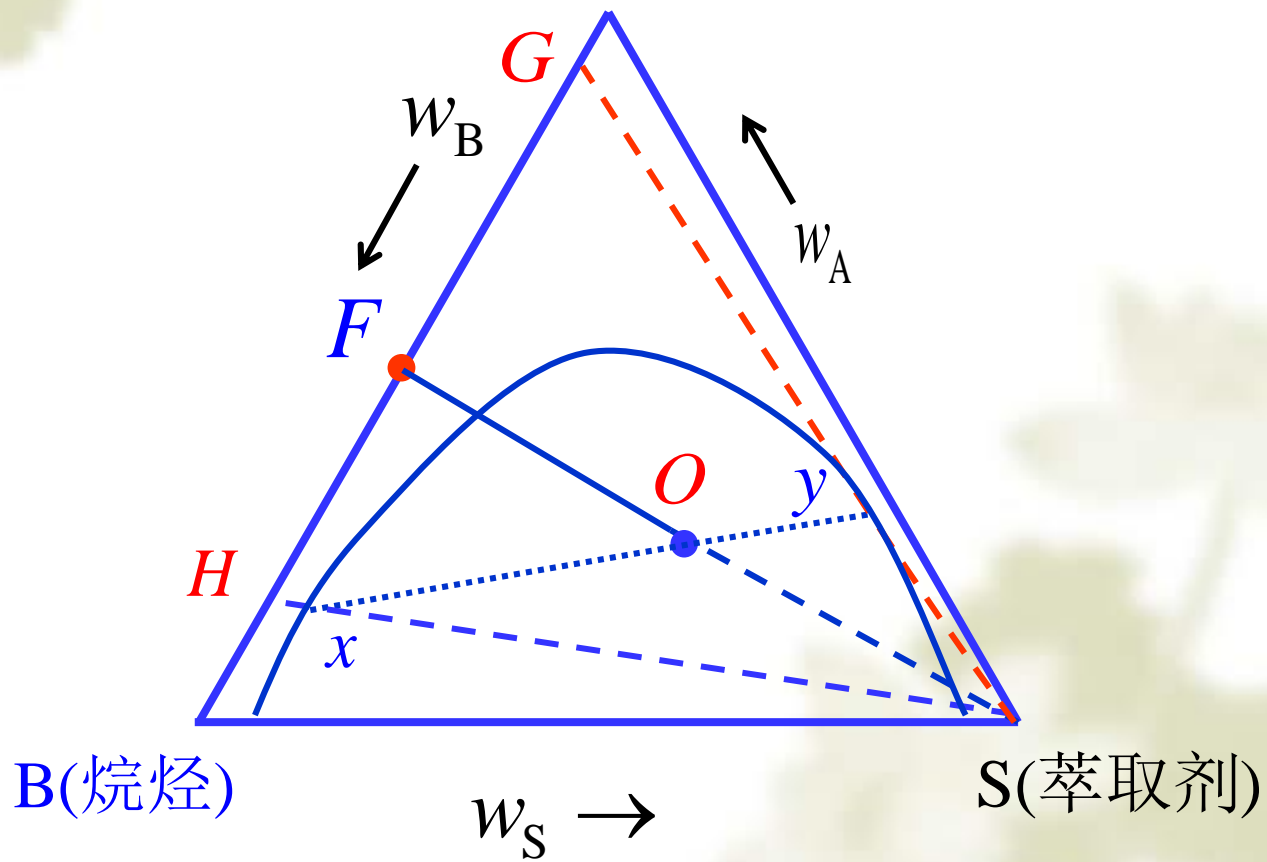
对芳烃和烷烃的分离，常用二乙二醇醚为萃取剂。

通常芳烃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。

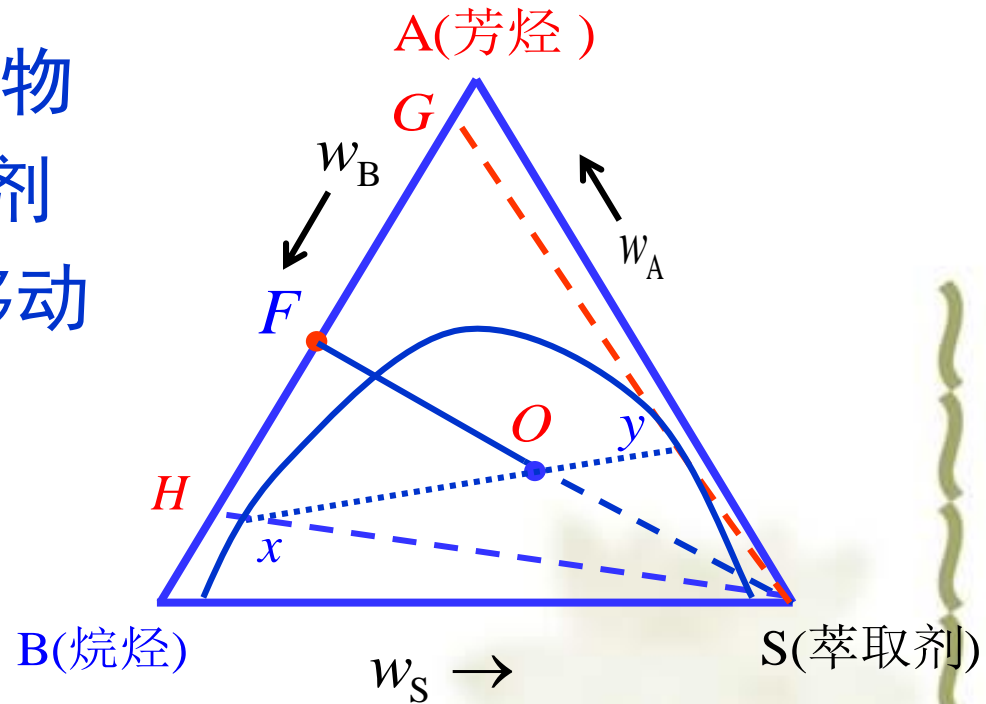
萃取原理

A(芳烃)



将组成为 F 的A,B混合物装入分液漏斗，加入萃取剂 S 并摇动，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。



萃取相组成为 y ，蒸去 S ，物系点沿 Sy 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 ，蒸去 S ，物系点沿 Sx 移动，到达 H 点，含烷烃量比 F 点高。

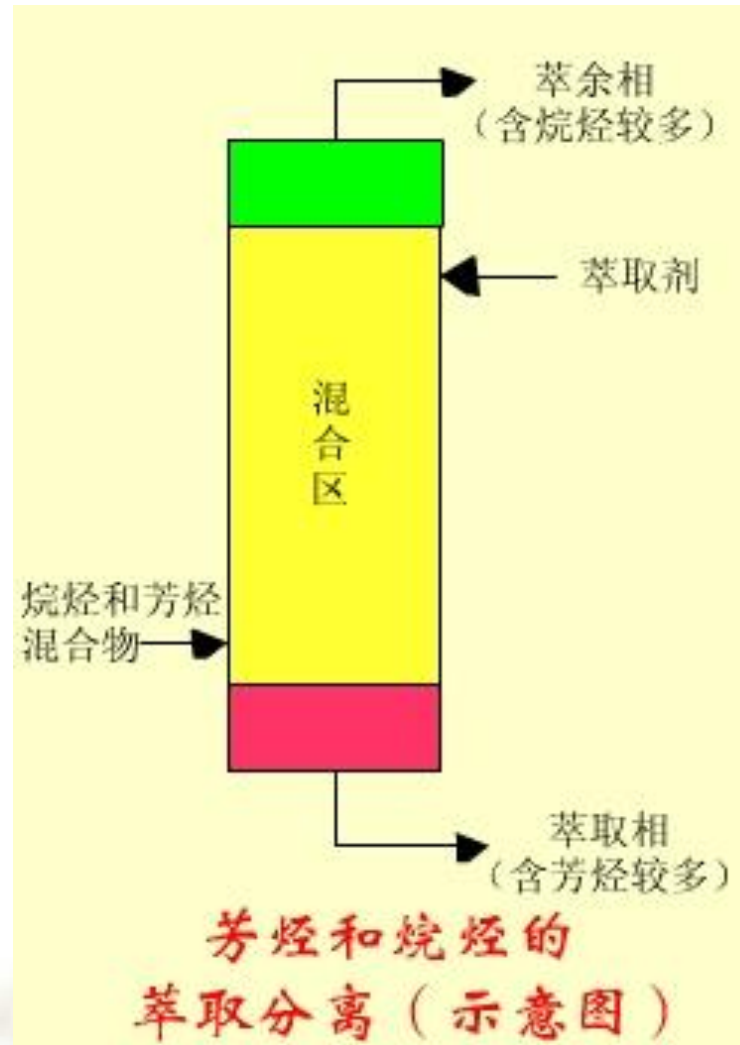
萃取塔

一次萃取不能完全分离

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。



二固体和一液体的水盐系统（了解）

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系统。

本周作业 P339-341

❖ 22、26、27、29