

第五章 相平衡

教学目的:

通过本章的教学使学生掌握相律, 学会分析和绘制一些典型的相图。

基本要求:

- 1.明确相、组分数和自由度的概念, 了解相律的推导及用途
- 2.了解绘制相图的常用方法, 能根据热分析法绘制步冷曲线并得出相图。
- 3.能用相律来说明相图中区、线及点的意义, 并能根据相图来说明体系在不同过程中所发生相变的情况。

重点和难点:

有关相数、组分数和自由度的求算

§ 5.1 引言

同化学研究相关的除化学反应外, 还有相平衡问题, 因为仅靠化学反应是不能得到最终产品的, 反应混合物还要进行分离, 必然涉及分离条件问题, 如: 蒸馏为气-液平衡, 结晶为固-液平衡, 萃取液-液平衡, 均涉及相平衡问题, 研究相平衡的工具主要是相图、相律。

一、相图:

表示多相体系的状态如何随浓度、温度、压力等条件而改变的图形。

如: $T-x$ 图, $p-x$ 图, $p-T$ 图, $p-T-x$ 图。

二、相律:

反映多相平衡系统中相数, 独立组分数和独立变数之间关系的规律。

在这里注意相律均是数量之间的关系, 而不能告诉我们具体是什么(只能由实验确定)。

三、相:

体系内部物理性质和化学性质完全均匀的部分。

注: (1) 同一相不一定连在一块, 连在一起的并不一定是一相。

(2) 相与相之间有明显的界面。

(3) 气体只有一相, 液体最多有三相, 固体可有无数相。

(4) 没有气相的的体系称为凝聚体系。

四、自由度(f):

确定平衡体系的状态所需要的独立强度变量数。

注: (1) 其它各参变量均可由这几个参数求出。

(2) 若第 $1+f$ 个参量可任意变, 则平衡将被破坏。

(3) 在保证不产生新相也不消失旧相的前提下, f 以内的参量可以在一定范围内自由变动。

如: 对于一定温度下的液相体系, T , p 均可独立变化, 则 $f=2$ 。

对于气-液平衡体系, T , p 只可变化其中一个, 则 $f=1$ 。

对于气-液-固平衡体系, T , p 均不可变, 则 $f=0$ 。

§ 5.2 多相体系平衡的一般条件

一个封闭的多相体系中, 相与相之间可以有热的交换、功的传递和物质的交流。对具有 N 个相体系的热力学平衡, 实际上包含了如下四个平衡条件:

1. 热平衡条件:

设体系有 α, β, \dots, F 个相, 达到平衡时, 各相具有相同温度

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^F$$

2. 压力平衡条件 (力学平衡条件)

达到平衡时各相的压力相等

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^F$$

3. 相平衡条件

任一物质 B 在各相中的化学势相等, 相变达到平衡

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \dots = \mu_B^F$$

4. 化学平衡条件:

化学变化达到平衡

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

§ 5.3 相律

用于求独立变量数 (自由度 $f =$ 描述平衡体系的总变量数—平衡时变量之间必须满足的关系式的数目)。

一、物种数 (S): 体系中物质总的种类数。

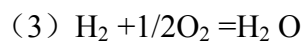
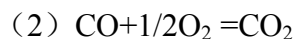
注: 其数值可变, 如 NaCl (aq) 体系, S 可取 2、3、5 等。

二、独立组分数 (C): 体系中可独立变化的物种数。

引入原因:

1. 若有独立化学反应 S 间不能独立变化, 每个反应使一个物种不独立;

注: 化学反应必须独立; 如对由 CO、H₂O、CO₂、H₂、O₂ 组成的平衡体系, 化学反应有:



但独立的只有两个, 只能使两种物质不独立。

2. 若有其它 R' 个限制条件, 则有 R' 个物种不独立。

如: 由 NH₃、N₂、H₂ 组成的平衡体系, S=3;

发生分解反应: $2\text{NH}_3 = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2$;

若起始时只有 NH₃, 有浓度之间关系式 $\sum_i \nu_B \mu_B = 0$ 则平衡后只须知一即可;

故 R' = 1;

$$\therefore C = S - R - R'$$

注: C 是不变的, 上例 C=2。

3. 浓度限制条件, 只可在同一相中使用。

如: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ C = 2 ;

三、相律推导

设一体系物种数为 C, 相数为 Φ , 每个物种存在于所有相中, 则

(1) 总组分数为 $C\Phi$ 。

(2) 每一相中有一个组分不独立, 则共有 Φ 个。

(3) 由相平衡条件决定有 $C(\Phi - 1)$ 个不独立。

(4) n 个其他独立可变因素。

则 $f = C\Phi - \Phi - C(\Phi - 1) + n = C - \Phi + n$ (若只有 T 、 P , 则 $f = C - \Phi + 2$)

若有一个物质在 Φ_i 中不存在, 则

(1) 总组分数为 $C\Phi - 1$ 。

(2) 每一相中有一组分不独立, 则共有 Φ 个。

(3) 由相平衡条件决定 $C(\Phi - 1) - 1$ 个不独立。

则 $f = C\Phi - 1 - \Phi - C(\Phi - 1) + 1 + 2 = C - \Phi + 2$

注: $+2$ 假设外界影响因素只有温度、压力; 若只有温度或压力中之一, 则 $+1$; 若共有 n 个其它影响因素, 则 $+n$ 即 $f = C - \Phi + n$ (最一般式)。

四、条件自由度

f^* : 在 f 中人为固定一些因素或某一个因素对系统影响不大, 则可将此因素略去, 此时的自由度即为条件自由度;

如: 对凝聚系统, p 影响不大。

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

求 $\text{HCN}(\text{aq})$ 体系的 S , C , f ,

若 $S=2$, $C=2$ $f = C - \Phi + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$ 。

若 $S=5$, $C=2$ ($R=2, R' = 1$) $f = 3$ 。

§ 5.4 单组分体系的相图

一、相律

$$f = C - \Phi + 2$$

对于单组分体系 $C=1$ $f = C - \Phi + 2 = 3 - \Phi$

$\Phi_{\min} = 1$ $f_{\max} = 2$ 即在单相时有两个自由度 (又称双变量体系, 图中为一个区)。

$\Phi_{\max} = 3$ $f_{\min} = 0$ 即最多有三相共存, 无自由度 (无变量体系, 图中为一个点)。

$\Phi = 2$ $f = 1$ 即两相平衡时, 有一个自由度 (单变量体系图中为一条线)。

注: f 不可能大于 3, Φ 不可能有 4 相平衡共存。

二、物系点:

在相图中表示体系总组成的点。

三、相点:

在相图中表示某一个相组成的点。

注: 同一物系点可对应多个相点

一相: 物系点同相点;

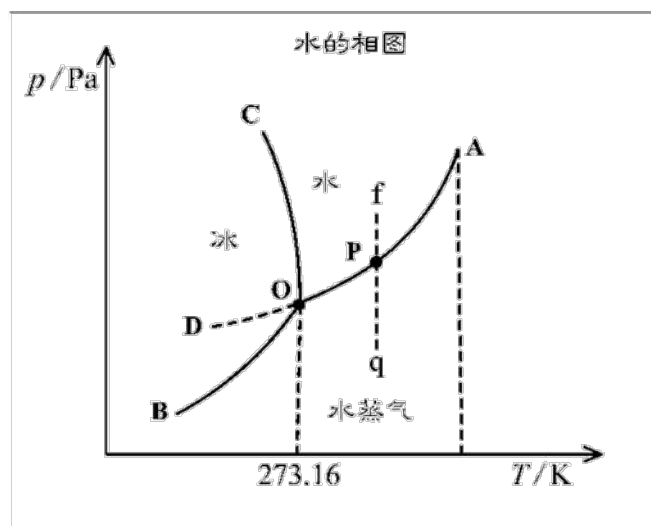
二相: 一个物系点, 对应两个相点;

三相: 一个物系点对应三个相点;

四、水的相图:

凭经验就可大致画出水的相图。

在低压、高温时为气态; 在高中压、中温时为液态; 在高压、低温时为固态。固~液之间有平衡, 液~气之间有平衡, 在固~气之间也有平衡, 这样就大致画出了相图。当然, 实际情况由实验确定。对相图常需分析点、线、面的汇合点。



面：I 固相区（冰）II 液相区 III 气相区

注：（1） $f=2$ ， T ， p 可在此区任意变动，而不会改变物态。

（2）只有同时指明 T ， p 状态才能确定点。

线：OA 线 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ （最高点 647 K, 217 atm 临界点气液合二为一）C 点以左液相区，以右为气相区。

OB 线 $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ （最高点约 2000 atm，冰将有不同晶型，即笼形塌陷）。

OC 线 $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l)$

OD 线 为过冷线 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ （亚稳平衡，稍有搅动即破坏）。

注：（1）四条线均符合克拉贝龙方程

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

（2） $f=1$ ； T ， p 中只有一个可任意变动。

（3） T ， p 中只须指明一个，体系状态即被确定。

点：O 点为三相点 $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ $f=0$ 。

注：（1） T ， p 均已确定（273.16 K, 610.62 Pa）

（2）三相点同冰点（273.15 K）的不同：

三相点：系统中只有 H_2O （单组分体系） $f=0$ 气相压力 610.62 Pa

冰点：系统中有空气溶于水（多组分体系） $f=1$ 气相压力为 101325 Pa。

则： $\Delta T_f = 1.855 \times 0.0013 = 0.00241 \text{ K}$

$\Delta T = -7.432 \times 10^{-6} \times (101325 - 610.48) = -0.00749 \text{ K}$

所以冰点比三相点温度低 $0.0099 \approx 0.01 \text{ K}$

五、应用：

可指明由一个状态变化到另一状态变化的方法。

§ 5.5 二组分体系的相图及其应用

一、相律：

（1）相律

$$C=2 \quad f=C-\Phi+2=4-\Phi$$

$$\Phi_{\min}=1 \quad f_{\max}=3$$

$$\Phi_{\max}=4 \quad f_{\min}=0$$

T ， p ， x 均可变，三变量系统。

最多可有四相共存，无变量系统。

注：（1）相图为立体图，为得到平面图，需固定一个条件。

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

$\Phi_{\min} = 1$ $f^*_{\max} = 2$ 最多三相共存，最多两个自由度。

$$\Phi_{\max} = 3 \quad f^*_{\min} = 0$$

（2）种类

常用 $p-x$, $T-x$ 图。

1-1 体系

- a. 完全互溶体系，
- b. 部分互溶体系，
- c. 不互溶体系。

S-1 体系

- a. 简单低共熔体系，
- b. 固相有化合物生成体系（包括稳定和不稳定化合物）
- c. 固相完全互溶体系（固溶体），
- d. 固相部分互溶体系。

二、理想的完全互溶双液系

1. 完全互溶双液系：两个液体组分在任意浓度范围内均互溶的体系（理想：在全组成范围内所有组分均符合拉乌尔定律）。

2. $p-x$ 图：

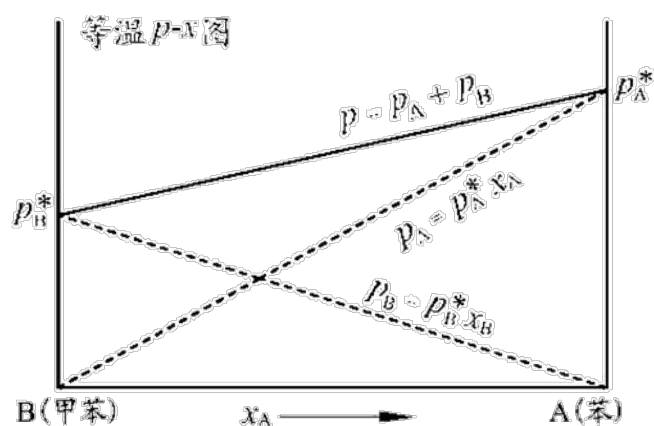
设 p_A 和 p_B 分别为液体 A 和 B 在指定温度时的饱和蒸气压， p 为体系的总蒸气压

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A)$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

$$= p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$



3. $p-x-y$ 图

这是 p - x 图的一种，把液相组成 x 和气相组成 y 画在同一张图上。A 和 B 的气相组成 y_A 和 y_B 的求法如下：

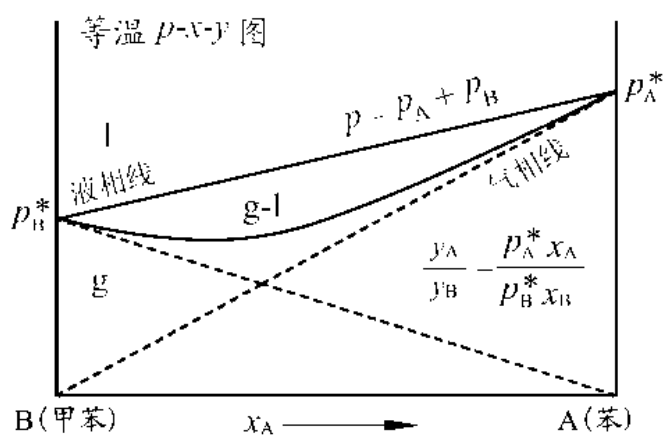
$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = \frac{p_B}{p} \quad \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* x_B}$$

若 $p_A^* > p_B^*$

$$\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B} \quad \frac{y_A}{1-y_A} > \frac{x_A}{1-x_A}$$

$y_A > x_A$ 气相线在液相线下面

如果 $p_A^* > p_B^*$ ，则 $y_A > x_A$ ，即易挥发的组分在气相中的成分大于液相中的组分，反之亦然。



在等温条件下， p - x - y 图分为三个区域：

在液相线之上，体系压力高于任一混合物的饱和蒸气压，气相无法存在，是液相区。

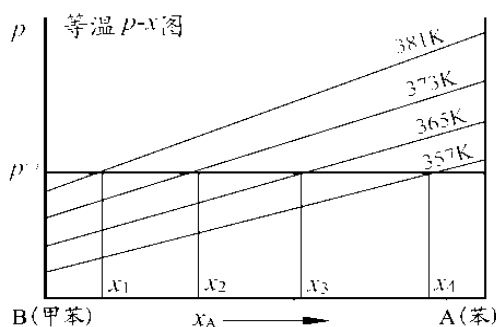
在气相线之下，体系压力低于任一混合物的饱和蒸气压，液相无法存在，是气相区。

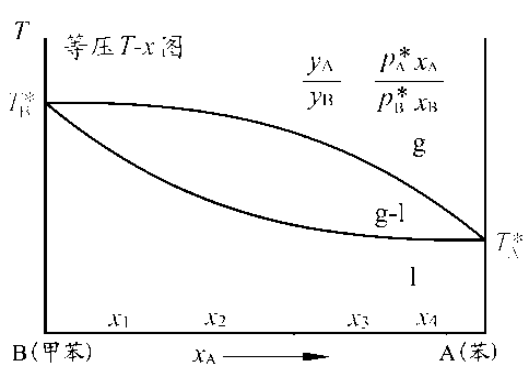
在液相线和气相线之间的梭形区内，是气-液两相平衡。

三、理想溶液的 T - x 图

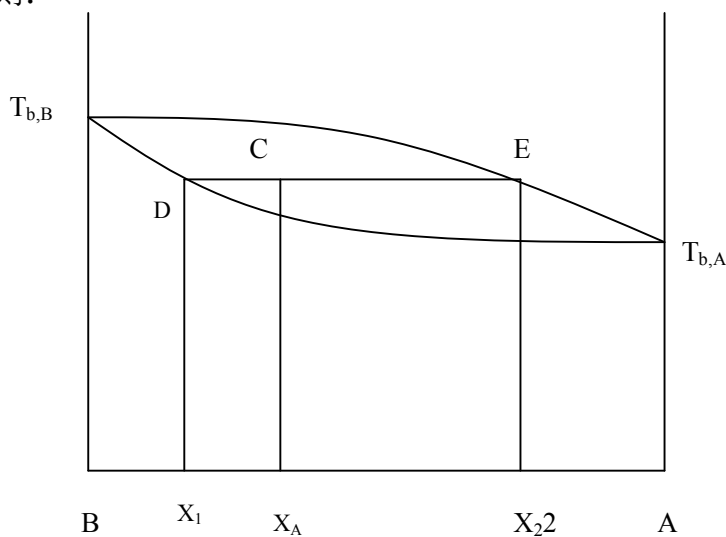
亦称为沸点-组成图。外压为大气压力，当溶液的蒸气压等于外压时，溶液沸腾，这时的温度称为沸点。某组成的蒸气压越高，其沸点越低，反之亦然。

T - x 图在讨论蒸馏时十分有用，因为蒸馏通常在等压下进行。 T - x 图可以从实验数据直接绘制。也可以从已知的 p - x 图求得。





四、杠杆规则:



在 $T-x$ 图气液两相平衡区, C 点两相的组成为 D 、 E , 那么同 C 在同一水平线上的各点的组成是相同的, 那么这些点有没有区别呢? 因为物系点不同, 当然不同, 不同处是两相比例不同。

$$n_{\text{总}} x_A = n_l x_1 + n_g x_2$$

$$(n_l + n_g) x_A = n_l x_1 + n_g x_2$$

$$n_l (x_A - x_1) = n_g (x_2 - x_A)$$

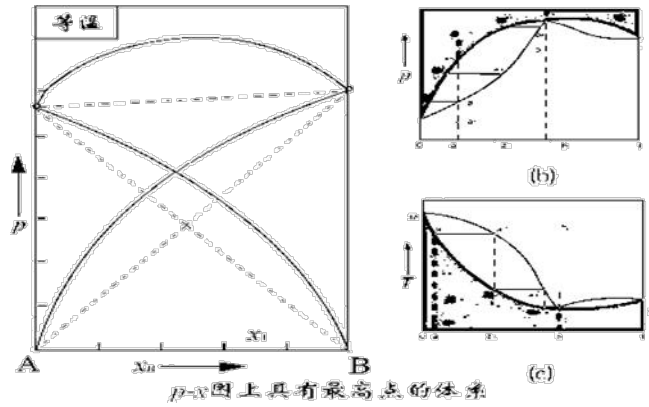
$$n_l CD = n_g CE$$

五、非理想的完全互溶双液系

1. 偏差原因:

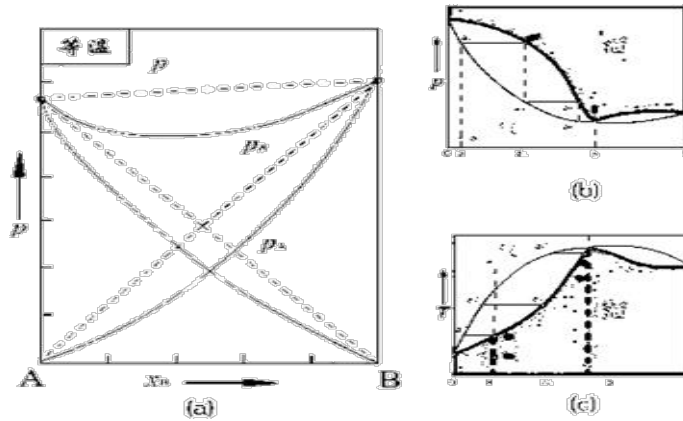
- 发生解缔若 A 为缔合分子, 在组成溶液后解离或缔合度变小, 溶液中 A 分子的数目增多, 使蒸气压增大, 产生正偏差。
- A 、 B 化合或缔合则蒸气压比用拉乌尔定律计算的要小, 产生负偏差
- 若 A - B 间的引力比 A - A 或 B - B 间小, 则形成溶液后 A 、 B 都易于逸出, 产生正偏差; 若 A - B 间的引力比 A - A 或 B - B 间大, 则形成溶液后 A 、 B 都不易于逸出, 产生负偏差。

2. 正偏差在 $p-x$ 图上有最高点



在 $p-x$ 图上有最高点者，在 $T-x$ 图上就有最低点，这最低点称为最低恒沸点，在 $T-x(y)$ 图上，处在最低恒沸点时的混合物称为最低恒沸混合物。它是混合物而不是化合物，它的组成在定压下有定值。

3. 负偏差在 $p-x$ 图上有最低点

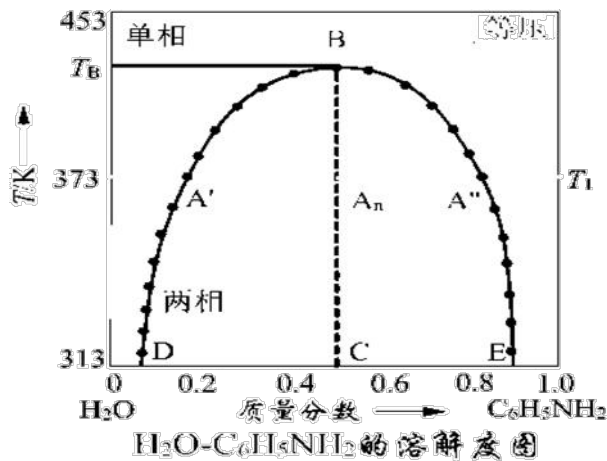


在 $p-x$ 图上有最低点，在 $T-x$ 图上就有最高点，这最高点称为最高恒沸点，在 $T-x(y)$ 图上，处在最高恒沸点时的混合物称为最高恒沸混合物。它是混合物而不是化合物，它的组成在定压下有定值。

六、部分互溶的双液系

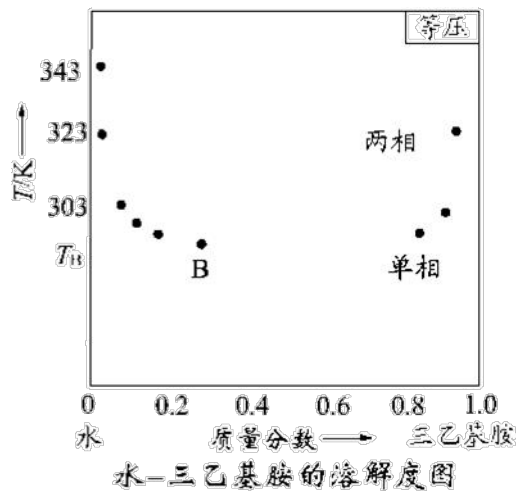
1. 具有最高会溶温度

有最高临界会溶温度。温度高于此最高临界会溶温度两液体可无限混溶。



2. 具有最低会溶温度

有最低临界会溶温度。温度高于此最低临界会溶温度可无限混溶。

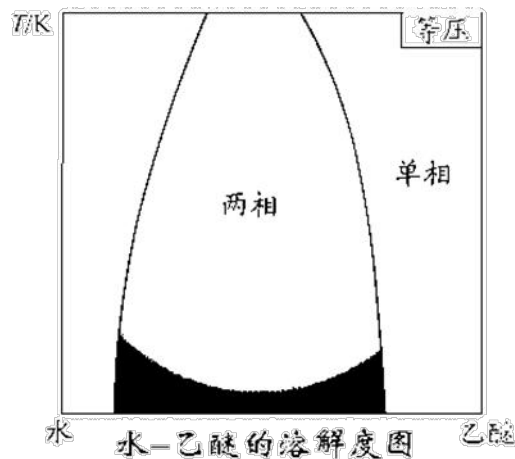


3. 同时具有最高、最低会溶温度

在最低会溶温度以下和在最高会溶温度以上，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解度曲线，曲线之内是两液相区。

4. 不具有会溶温度

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。



七、不互溶的双液系

应用：水蒸气蒸馏

馏出物的组成

$$p_A^* = py_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$p_B^* = py_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A}$$

$$\frac{m_B}{m_A} = \frac{p_B^*}{p_A^*} \cdot \frac{M_B}{M_A}$$

八、简单的低共熔混合物

1、热分析法绘制相图

(1) 步冷曲线，体系温度随时间下降的曲线。

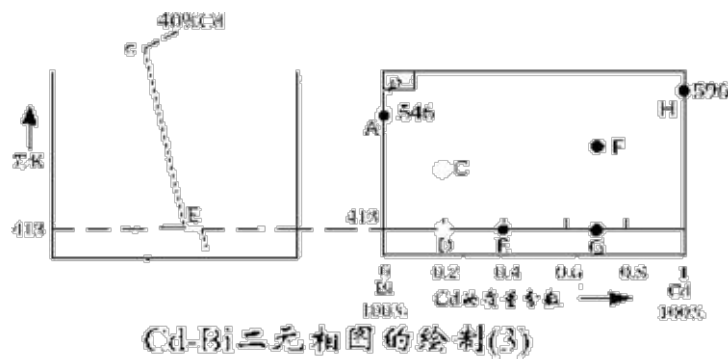
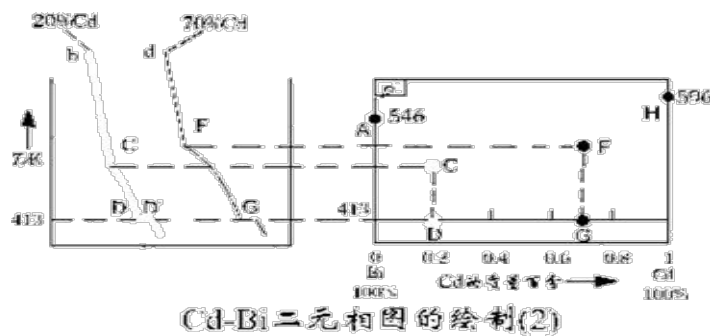
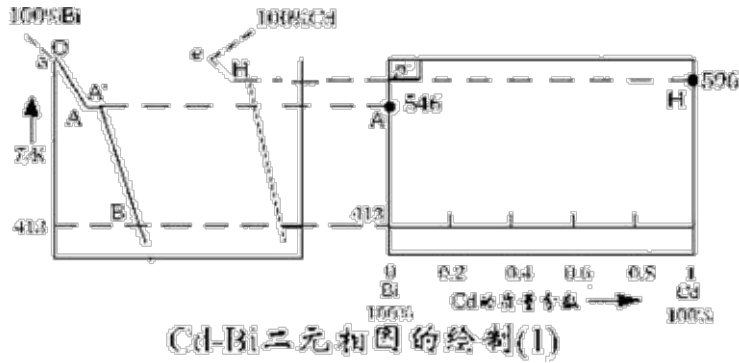
若无相变则为光滑曲线（连续），若发生相变则曲线斜率发生突变（不连续）。

(2) 绘法：

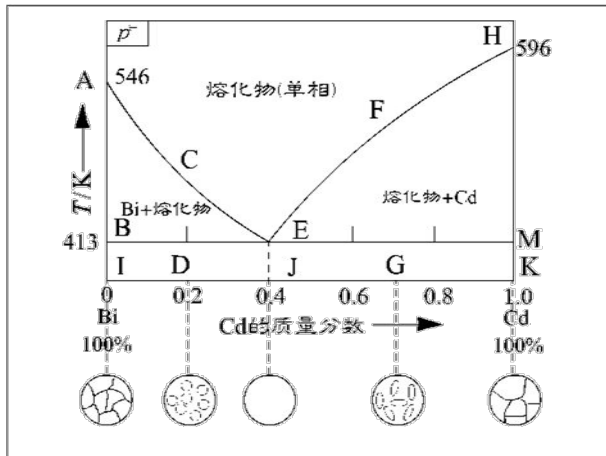
在恒压下，对不同组分作出步冷曲线即可。

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

以 Cd--Bi 为例，分别做 $x_{Cd} = 0\%$ ， 20% ， 40% ， 70% ， 100% 的步冷曲线



这样就得到了 Bi-Cd 的 T-w 图。



(3) 相图，区，线

图上有 4 个相区：

AEH 线之上，熔液 (1) 单相区，

ABE 之内，Bi(s)+ 1 两相区，

HEM 之内，Cd(s)+1 两相区，

BEM 线以下，Bi(s)+Cd(s)两相区，

有三条多相平衡曲线：

ACE 线，Bi(s)+1 共存时，熔液组成线。

HFE 线，Cd(s)+1 共存时，熔液组成线。

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。

有三个特殊点：

A 点，纯 Bi(s)的熔点

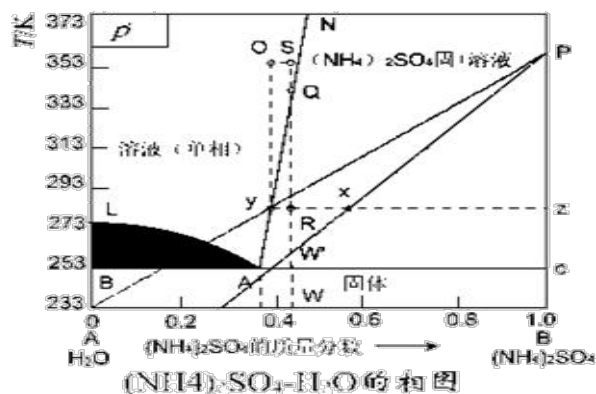
H 点，纯 Cd(s)的熔点

E 点，Bi(s)+Cd(s)+1

三相共存点。

2. 溶解度法绘制相图，作冰点下降曲线和溶解度曲线

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

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

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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (s)+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+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (s) +溶液三相共存线。

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

可用于结晶法精制盐类

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，将粗盐精制成精盐。

九、形成化合物的体系

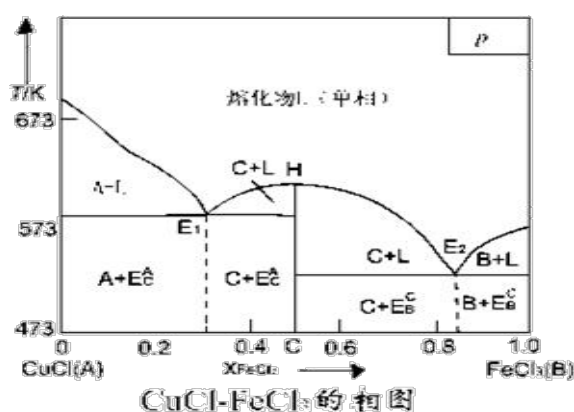
A 和 B 两个物质可以形成两类化合物：

1. 形成稳定化合物：

a. 定义：由 A、B 形成的化合物 C，有正常熔点（即在其熔点以下均不分解，熔解时固，液相组成相同）并且在熔点时分解成液态的 A、B 化合物。

注：相当于 A-C，C-B 两个简单低共熔点的相图。

b. 若形成多个稳定化合物，则由多个简单相图叠加，低共熔点个数一般为 $n+1$ （n 为化合物个数）



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。

2. 形成不稳定化合物的相图：

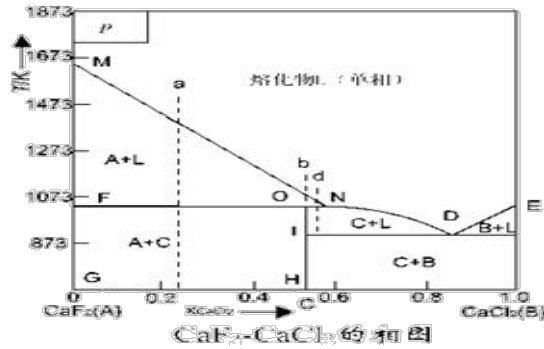
a. 定义：由 A、B 形成固体化合物 C_2 ，无正常熔点（溶解时固液相组成不同）并且溶解时 C_2 分解成固体 C_1 （可以是 A、B 或其它的固体）和液态 A、B。开始熔解的温度称为转熔温度。

反应式 C_2 (s) \rightleftharpoons C_1 (s) + 熔化物 (A+B)

$$S=3 \quad C=2$$

$$f^* = C - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0 \quad T, x \text{ 均不能变动}$$

b. 相图, $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$



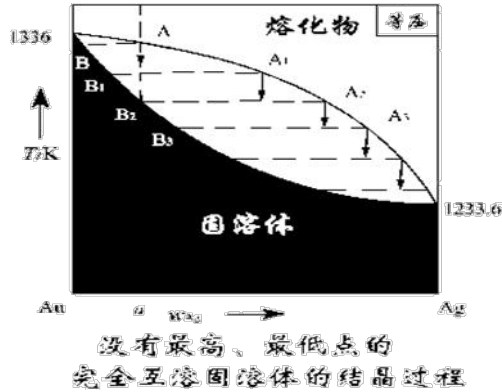
因为 C 没有自己的熔点, 将 C 加热, 到 O 点温度时分解成 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 和组成为 N 的熔液, 所以将 O 点的温度称为转熔温度, FON 线也称为三相线, 由 A(s), C(s) 和组成为 N 的熔液三相共存, 与一般三相线不同的是: 组成为 N 的熔液在端点, 而不是在中间。

十、完全互溶固溶体相图

1. 定义: A、B 在液相和固相均可以以任意比例互溶的体系。

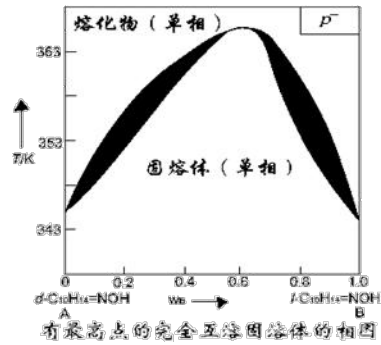
注: 同完全可溶双液系相同 (也是在液气两相完全互溶), 如: Au-Ag 合金

2. 相图

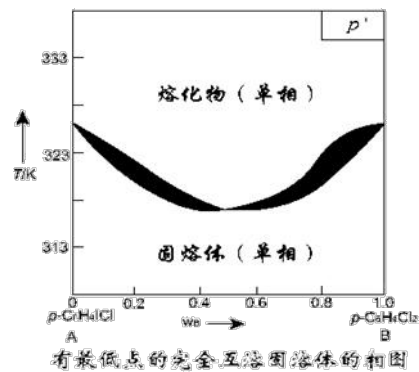


但固相的组成实际很难随固线变化 (因固相易扩散), 所以总是先出来的 Au 含量高 (枝晶), 后出来的含量低, 此现象叫枝晶偏析。为了得到组成均匀的固相 必须在低于熔化温度时保持一段时间以便扩散, 再用退火或淬火处理。当然枝晶偏析可用于液相实移 Ag, 原因: 固相低温组成总是比平衡低, 所以使液相也相应增加 Ag。

a. 有最高熔点固溶体类型



b. 有最低熔点固溶体类型

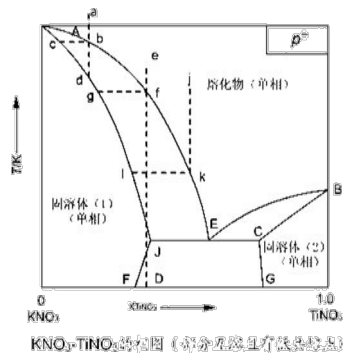


十一、部分互溶固体的相图

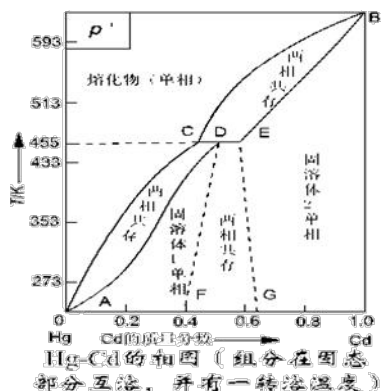
1. 定义: A、B 组分在液相完全互溶, 而固态可形成 A 溶于 B 及 B 溶于 A 的互不相溶的两相。

2. 分类

(1) 体系有一低共熔点类型 (同简单低共熔混合物类似)



(2) 有一转熔温度者



十二、区域熔炼

1. 1. 分凝函数：设杂质在固相和液相中的浓度分别为 C_s 和 C_l ，则分凝系数 K_s 为：

$$K_s = \frac{C_s}{C_l}$$

$K_s < 1$, $c_s < c_l$ 固相含杂质比原来少，区域熔炼的结果杂质随加热环移动至右端。
 $K_s > 1$, $c_s > c_l$ 固相中杂质含量比原来多，区域熔炼的结果杂质集中在左端。

§ 5.6 三组分体系的相图

一、相律

$$f = C - \Phi + 2 = 5 - \Phi$$

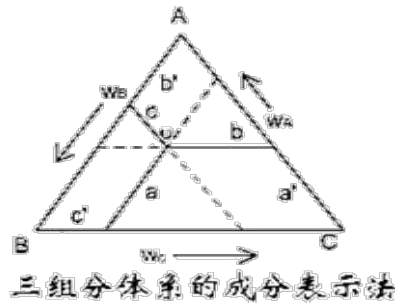
$$\Phi_{\min} = 1 \quad f_{\max} = 4 ;$$

$$\Phi_{\max} = 5 \quad f_{\min} = 0 ;$$

若 T, P 一定, $\Phi_{\min}^* = 1, f_{\max}^* = 2$

$$\Phi_{\max}^* = 3, f_{\min}^* = 0$$

可用二维坐标(x_1, x_2)表示,但使用时不方便,不能直观地表示三组分体系同时对系统状态的影响,所以改用三角坐标表示。



二、等边三角形坐标表示法

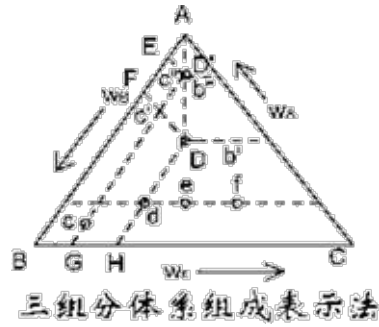
1. 表示方法：

- (1) 以三个顶点代表三个纯组分。
- (2) 每条边代表该两顶点二组分系统的组成(边长定为 1)。
- (3) 三角形内任一点代表一个三组分系统。
- (4) 为了方便可用每一条边代表一个组分的组成.如按逆时针方向定 w_A , w_B , w_C 则 O 点三组分分别为 A、B、C 的含量为 a、b、c, 则 $a+b+c=1$ 。

2. 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。
- (2) 在通过顶点 A 的任一条线上的体系, 其中 A 的含量不同, 但 B 和 C 的质量分数之比相等。

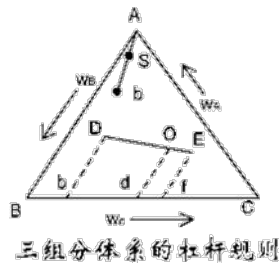
$$\frac{AE}{AF} = \frac{D'E}{DF} = \frac{BG}{BH} = \frac{w'_C}{w_C} = \frac{w'_B}{w_B} \qquad \frac{w_B}{w_C} = \frac{w'_B}{w'_C}$$



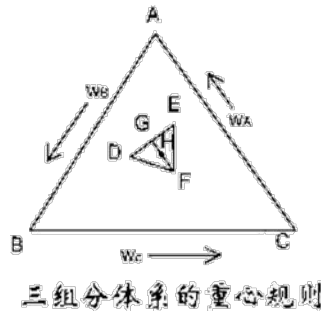
(3) 通过顶点的任一条线上，离顶点越近，代表顶点组分的含量越多；越远，含量越少。例如，AD 线上，D' 中含 A 多，D 中含 A 少。

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

$$W_D \cdot OD = W_E \cdot OE$$



(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。

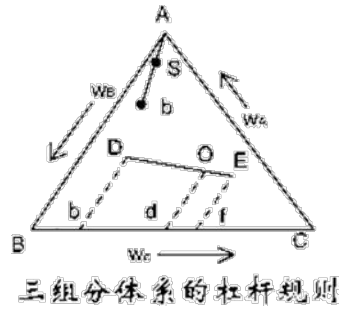


先用杠杆规则求出 D, E 混合后新体系的物系点 G，再用杠杆规则求 G, F 混合后的新体系物系点 H，H 即为 DEF 的重心。

(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：

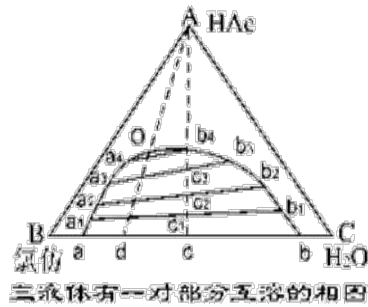
$$m_A \cdot AS = m_l \cdot bS$$

若在 b 中加入 A 组分，物系点向顶点 A 移动。



三、部分互溶的三液系

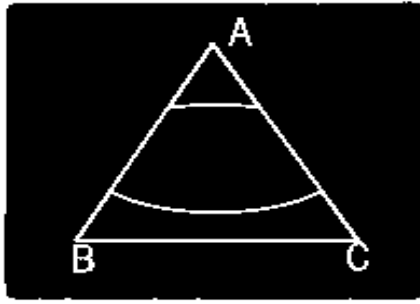
1. 一对部分互溶(B, C), 另两对完全互溶(A, B)及(A, C)



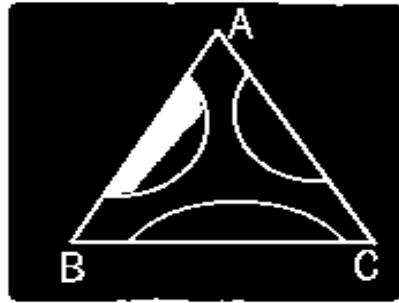
- a. 只有 B、C, 则沿 BC 由 B→C. 开始 C 完全溶于 B, 到 a 时达饱和, 在 ab 区间形成分层, 过 b 点, B 完全溶于 C.
 - b. 数量不等, 所以, $da \neq db$ 两相组成变化不是同等的, 所以两个共轭液的连结线不平行于 BC, 随着 A 含量的增加, B、C 互溶性越来越好, 组成越来越接近, 连结线越来越短, 最后全汇于一点 O, 则点 O 为等温会溶点, aOb 称双结曲线。
 - c. aOb 线内为两相区, 以外为单相区。
 - d. 两相均可用杠杆规则。
2. 两对部分互溶



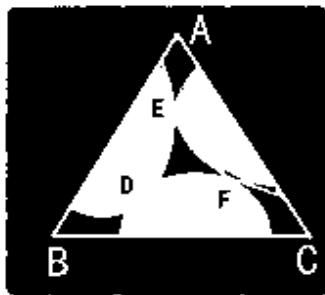
在相图上出现了两个溶液分层的帽形区。帽形区之外是溶液单相区。帽形区的大小会随温度的上升而缩小。当降低温度时, 帽形区扩大, 甚至发生叠合。



3.三对部分互溶



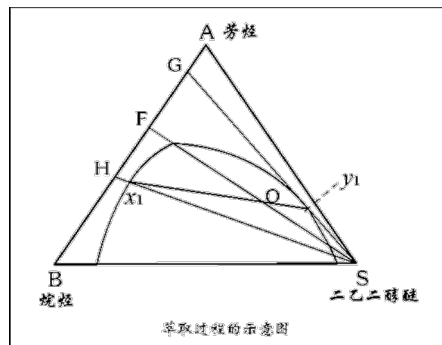
正三角形相图上有三个溶液分层的两相区。在帽形区以外，是完全互溶单相区。降低温度，三个帽形区扩大以至重叠



3. 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。

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。

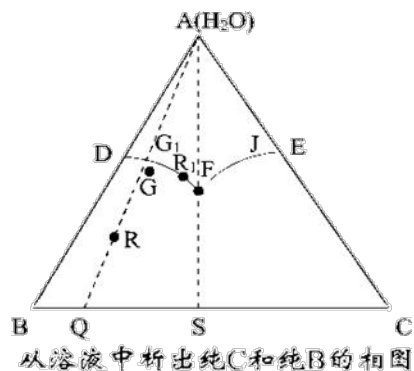


四、三组分水盐体系

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。

(1) 固体盐 B, C 与水的体系



盐类提纯:

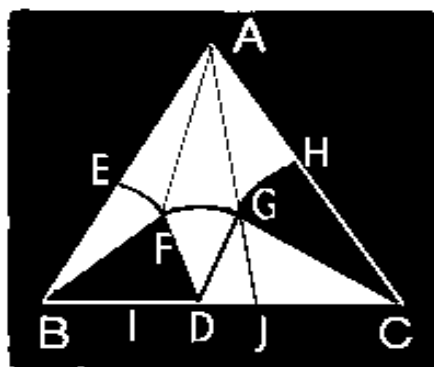
先加水，使物系点沿 QA 方向移动，进入 BDF 区到 R 点，C(s)全部溶解，余下的是纯 B(s)，过滤，烘干，就得到纯的 B(s)。R 点尽可能靠近 BF 线，这样可得尽可能多的纯 B(s)。

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)。

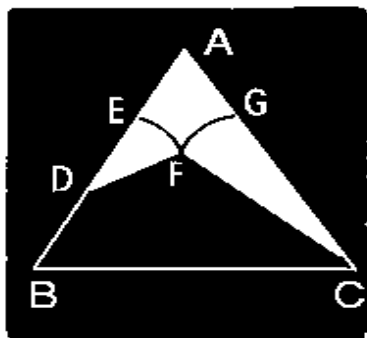
(2) 有复盐生成的体系

B, C 两种盐可以生成稳定的复盐 D (B_mC_n),



(3) 有水合物生成的体系

B 与水(A)可形成水合物 D



五、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，将滤液冷却至 298K 可得纯 KNO_3 。

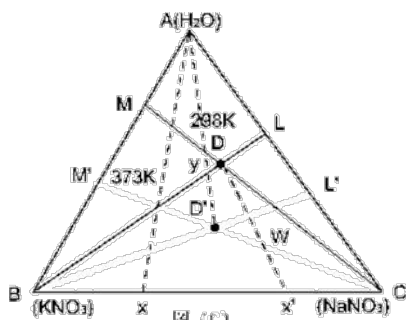


图 (C)
 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的相图

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 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。