

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。能熟练地运用克拉贝龙和克劳修斯-克拉贝龙方程式

教学要求:

1. 掌握克拉贝龙方程,克拉贝龙——克劳修斯方程的意义及应用
2. 明确相、组分数和自由度的概念,掌握相律的意义,熟悉相律在相图中的应用。
3. 掌握绘制二组分相图的常用方法,能根据热分析法绘制出步冷曲线进而得出相图。
4. 能看懂和分析相图,并能用相律来说明相图中点、线、面的意义及体系在不同情况下的相变过程,掌握杠杆规则的使用
5. 掌握各种典型二组分相图分析,掌握利用相图在分离、提纯等方面的应用。
6. 了解三组分体系的组成表示方法,了解部分互溶的三液体系三组分盐水体系的相图及其应用。

重点和难点:

相、组分数和自由度的概念,相律,典型二组分相图分析,绘制二组分相图

§ 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。

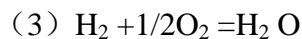
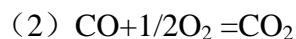
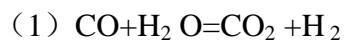
二、独立组分数（C）：体系中可独立变化的物种数。

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 HCN(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、单组分系统得两相平衡——Clapeyron 方程

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

上式称克拉贝龙方程, 即压力随温度的改变量与相变热及相变体积之间的关系。

适用: 任何单组分的两相平衡体系。

1. 液-气两相平衡

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

上式称为克劳修斯-克拉贝龙方程

若汽化热与温度无关, 积分得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

不定积分得:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C'$$

以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图, 可得到一条直线, 从斜率可以求摩尔蒸发热。

楚顿规则:

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} \approx 85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即对于多数非极性液体, 在正常沸点 T_b 时蒸发, 熵变近似为常数, 摩尔蒸发焓变与正常沸点之间有如下近似的定量关系:

2. 对液—固两相平衡

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T\Delta_{\text{fus}} V}$$

二、外压与蒸汽压的关系：

上面讨论的两相平衡指在平衡液面上无其它物质时的情况，此时外压就是平衡时的蒸汽压。当液面上有其它惰性气体存在时，此时平衡时外压并不等于液体蒸汽压。

$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$$

p_g^* —无惰性气体存在时液体的饱和蒸汽压。

p_g —有惰性气体存在，总压为 p_e 时液体的饱和蒸汽压。

可看出：随外压的增大液体的饱和蒸汽压也增大。

三、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。

四、物系点：

在相图中表示体系总组成的点。

五、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；

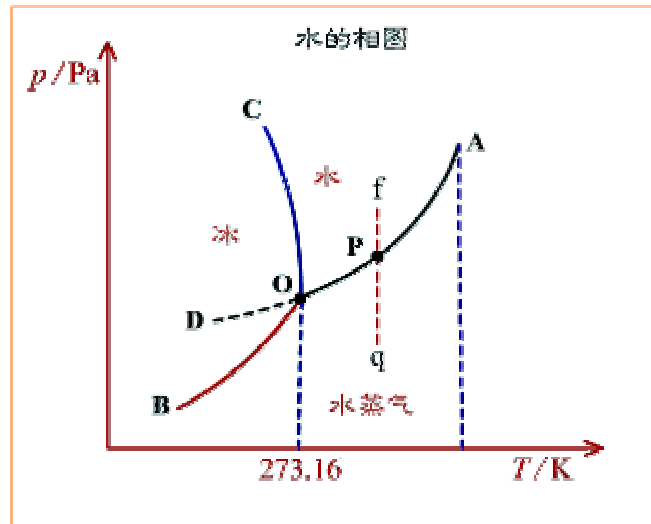
二相：一个物系点，对应两个相点；

三相：一个物系点对应三个相点；

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

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

OD 线 为过冷线 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ （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 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $f=0$ 。

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 $0.0099 \approx 0.01 \text{ K}$

七、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

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

$\Phi_{\min} = 1 \quad f_{\max} = 3$ T, p, x 均可变，三变量系统。

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

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

$\Phi_{\min} = 1 \quad f^*_{\max} = 2$ 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：

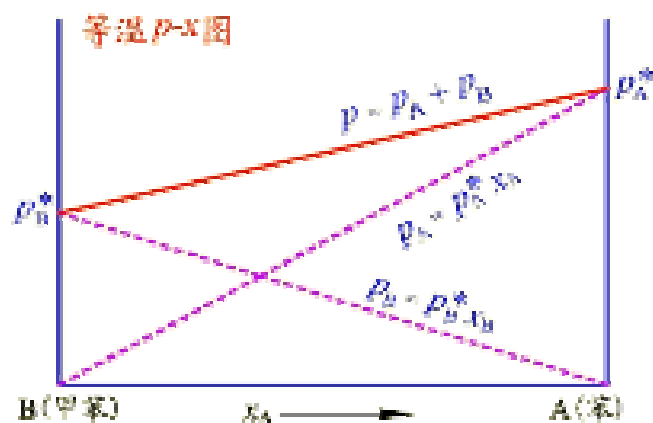
设 p_A^* 和 p_B^* 分别为液体A和B在指定温度时的饱和蒸气压， p 为体系的总蒸气压

$$p_A = p_A^* x_A$$

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

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

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



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 $p_A^* > p_B^*$

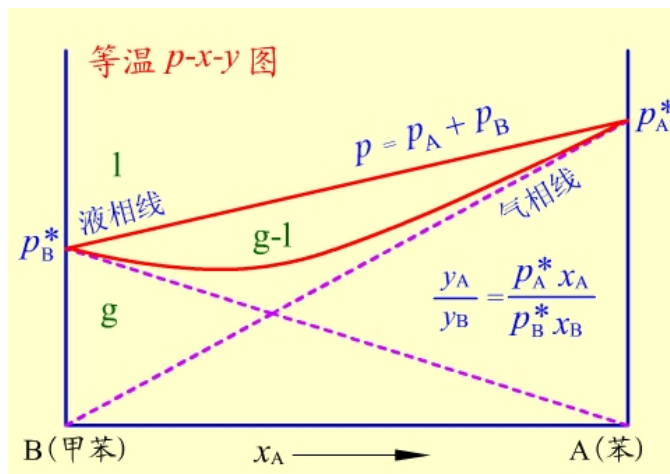
$$\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B} \quad \frac{y_A}{1 - y_A} > \frac{x_A}{1 - x_A}$$

$$y_A > x_A$$

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。

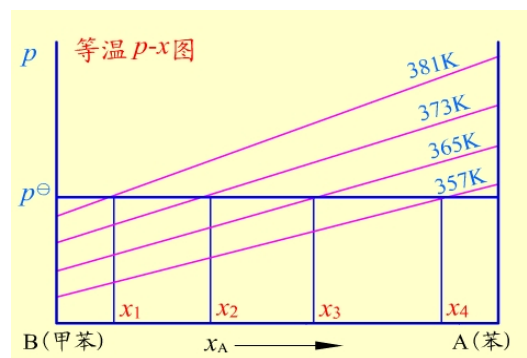
在气相线之下，体系压力低于任一混合物的饱和蒸气压，液相无法存在，是气相区。

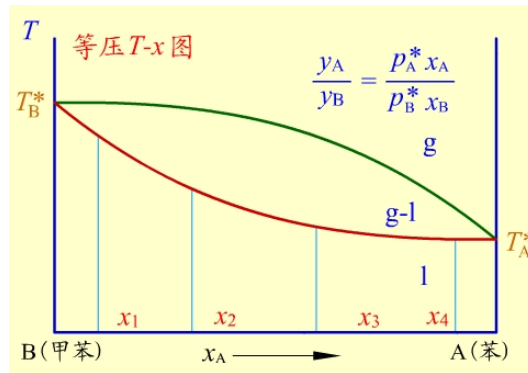
在液相线和气相线之间的梭形区内，是气-液两相平衡。

三、理想溶液的 $T-x$ 图

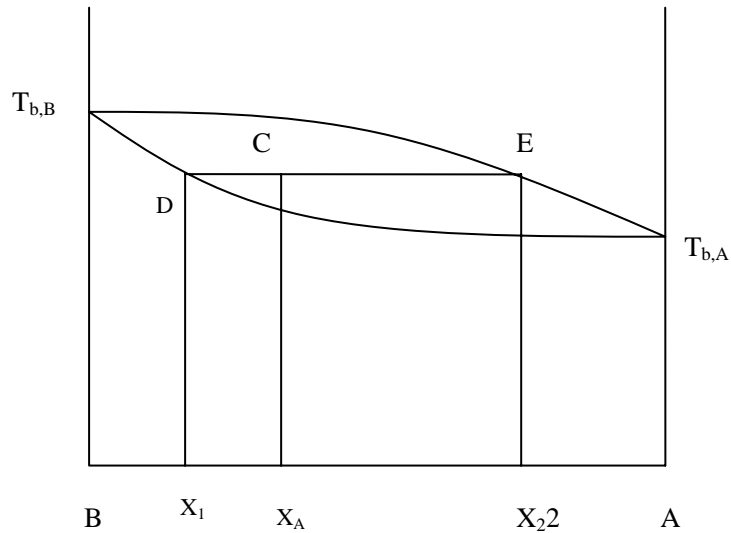
亦称为沸点-组成图。外压为大气压力，当溶液的蒸气压等于外压时，溶液沸腾，这时的温度称为沸点。某组成的蒸气压越高，其沸点越低，反之亦然。

$T-x$ 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。

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

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

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

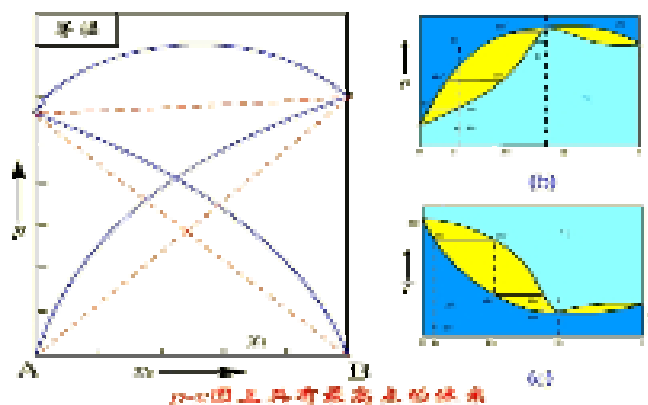
$$n_l CD = n_g CE$$

五、非理想的完全互溶双液系

1. 偏差原因:

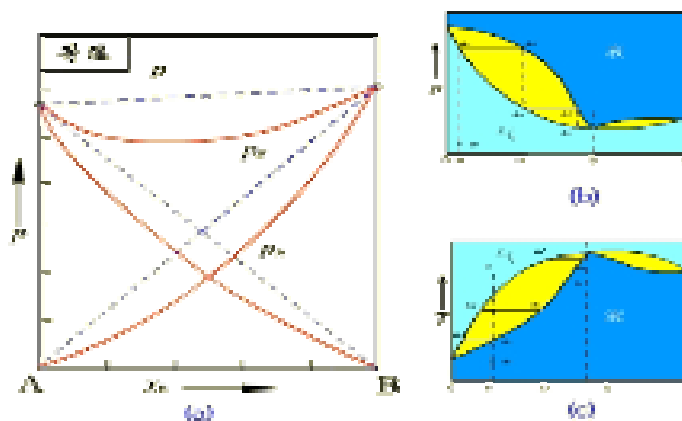
- a. 发生解缔若 A 为缔合分子，在组成溶液后解离或缔合度变小,溶液中 A 分子的数目增多,使蒸气压增大,产生正偏差。
- b. A、B 化合或缔合则蒸气压比用拉乌尔定律计算的要小，产生负偏差
- c. 若 A-B 间的引力比 A-A 或 B-B 间小，则形成溶液后 A、B 都易于逸出，产生正偏差；若 A-B 间的引力比 A-A 或 B-B 间大，则形成溶液后 A、B 都不易于逸出，产生负偏差。

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

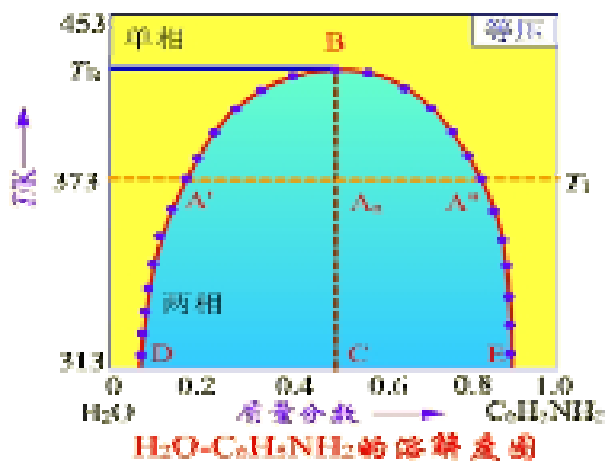


在 p-x 图上有最低点，在 T-x 图上就有最高点，这最高点称为最高恒沸点，在 T-x(y)图上，处在最高恒沸点时的混合物称为最高恒沸混合物。它是混合物而不是化合物，它的组成在定压下有定值。

六、部分互溶的双液系

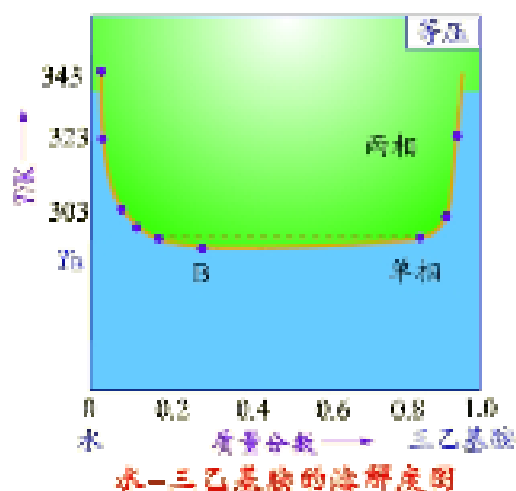
1. 具有最高会溶温度

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。

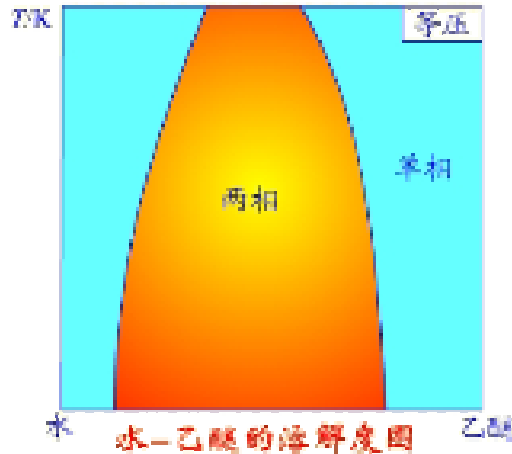


3. 同时具有最高、最低会溶温度

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。

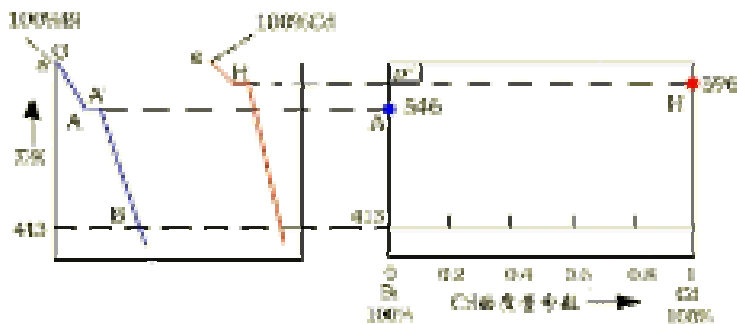
若无相变则为光滑曲线（连续），若发生相变则曲线斜率发生突变（不连续）。

(2) 绘法：

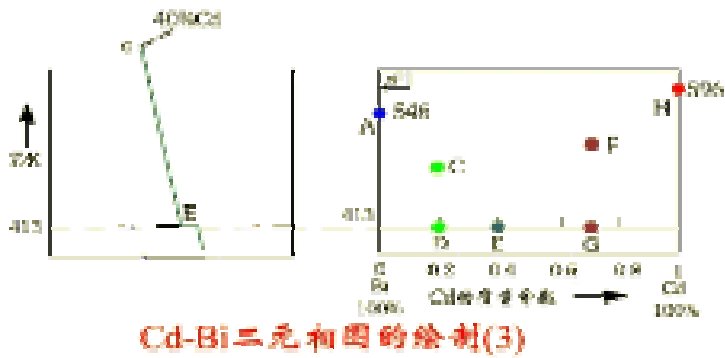
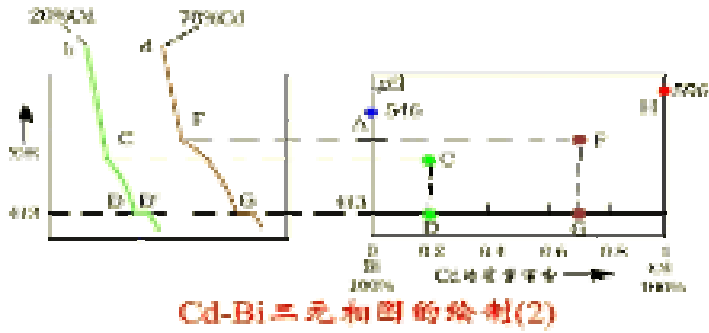
在恒压下，对不同组分作出步冷曲线即可。

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

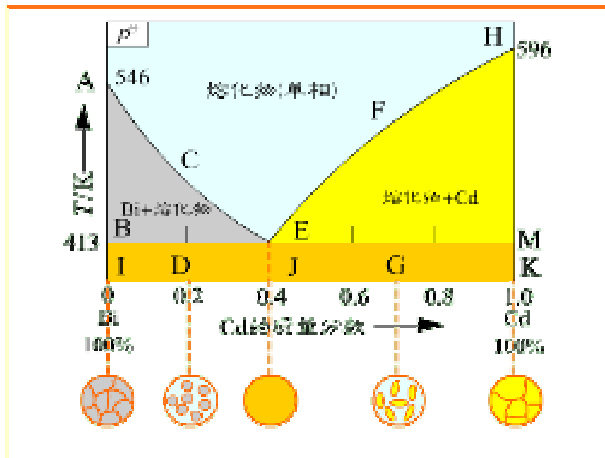
以Cd--Bi 为例，分别做 $x_{Cd} = 0\%$ ， 20% ， 40% ， 70% ， 100% 的步冷曲线



Cd-Bi二元相图的绘制(1)



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, $\text{Cd(s)}+l$ 共存时, 熔液组成线。

BEM 线, $\text{Bi(s)}+\text{Cd(s)}+l$ 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

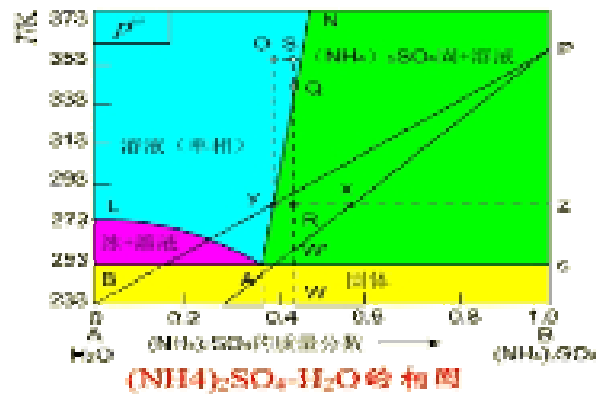
H 点, 纯 Cd(s) 的熔点

E 点, $\text{Bi(s)}+\text{Cd(s)}+l$

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

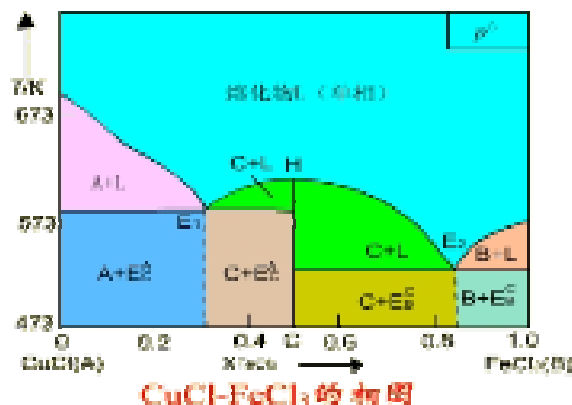
A 和 B 两个物质可以形成两类化合物：

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，溶解时固，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）

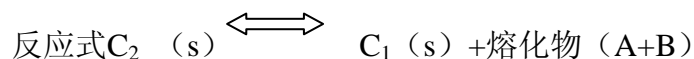


这张相图可以看作 A 与 C 和 C 与 B 的两张简单的低共熔相图合并而成，所有的相图分析与简单的二元低共熔相图类似。

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）

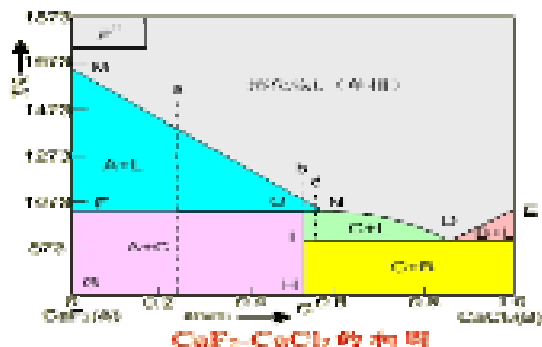
并且溶解时 C_2 分解成固体 C_1 (可以是A、B 或其它的固体) 和液态A、B。开始熔解的温度称为转熔温度。



$$S=3 \qquad C=2$$

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

b. 相图, $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$



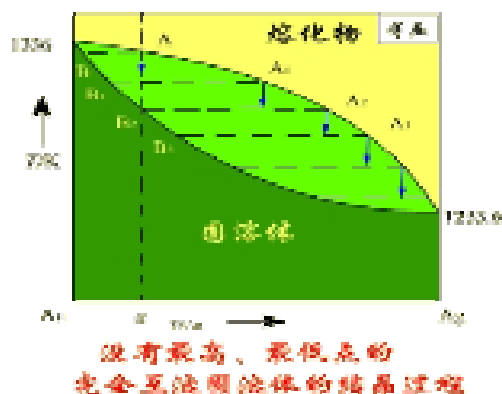
因为C没有自己的熔点, 将C加热, 到O点温度时分解成 $\text{CaF}_2(s)$ 和组成为N的熔液, 所以将O点的温度称为转熔温度, FON线也称为三相线, 由A(s), C(s)和组成为N的熔液三相共存, 与一般三相线不同的是: 组成为N的熔液在端点, 而不是在中间。

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

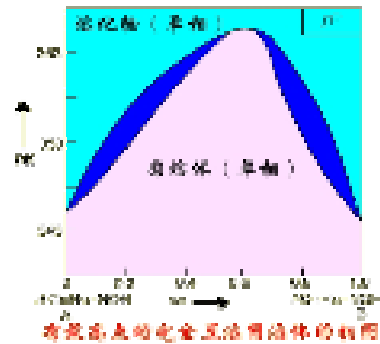
2. 相图



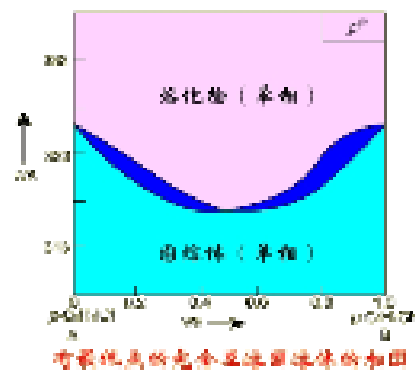
但固相的组成实际很难随固线变化 (因固相易扩散), 所以总是先出来的 Au 含量高 (枝晶), 后出来的含量低, 此现象叫枝晶偏析。为了得到组成均匀的固相 必须在低于熔化温度时保持一段时间以便扩散, 再用退火或淬火处理。当然枝晶

偏析可用于液相实移 A_g ，原因:固相低温组成总是比平衡低，所以使液相也相应增加 A_g 。

a. 有最高熔点固溶体类型



b. 有最低熔点固溶体类型

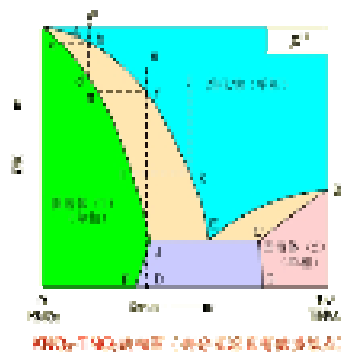


十一、部分互溶固体的相图

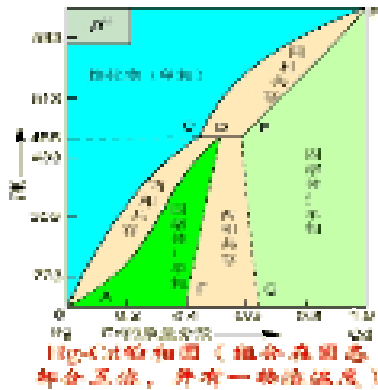
1. 定义: A、B 组分在液相完全互溶，而固态可形成 A 溶于 B 及 B 溶于 A 的互不相溶的两相。

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

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

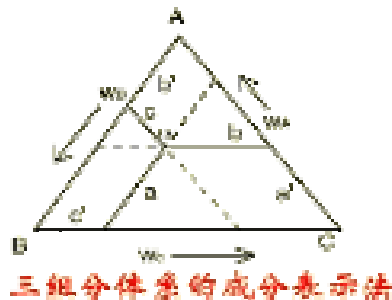
$$\Phi_{\min} = 1 \quad f_{\max} = 4 ;$$

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

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

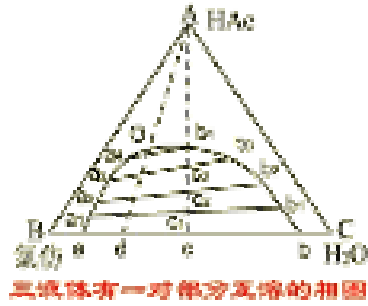
- (1) 在平行于底边的任意一条线上, 所有代表物系的点中, 含顶角组分的质量分数相等。
- (2) 在通过顶点 A 的任一条线上的体系, 其中 A 的含量不同, 但 B 和 C 的质量分数之比相等。

$$\frac{AE}{AF} = \frac{D'E}{DF} = \frac{BG}{BH} = \frac{W'_C}{W_C} = \frac{W'_B}{W_B} \qquad \frac{W_B}{W_C} = \frac{W'_B}{W'_C}$$

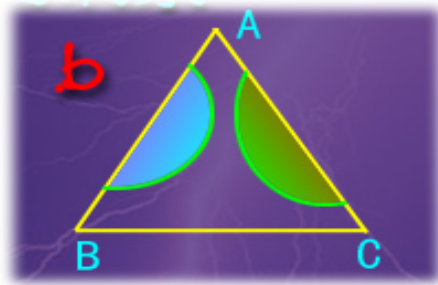


- (3) 通过顶点的任一条线上, 离顶点越近, 代表顶点组分的含量越多; 越远, 含量越少。例如, AD 线上, D' 中含 A 多, D 中含 A 少。
- (4) 如果代表两个三个组分体系的D点和E点, 混合成新体系的物系点O必定落在DE连线上。哪个物系含量多, O点就靠近那个物系点。O点的位置可用杠杆规则求算。用 W_D , W_E 分别代表D和E的质量, 则有:

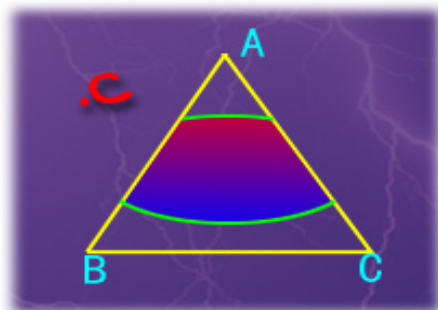
$$W_D \cdot OD = W_E \cdot OE$$



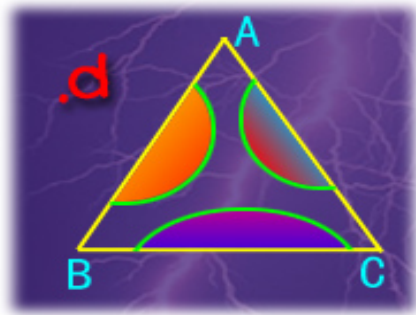
- a. 只有 B、C, 则沿 BC 由 B→C. 开始 C 完全溶于 B, 到 a 时达饱和, 在 ab 区间形成分层, 过 b 点, B 完全溶于 C。
 - b. 数量不等, 所以, $da \neq db$ 两相组成变化不是同等的, 所以两个共轭液的连结线不平行于 BC, 随着 A 含量的增加, B、C 互溶性越来越好, 组成越来越近, 连结线越来越短, 最后全汇于一点 O, 则点 O 为等温会溶点, aOb 称双结曲线。
 - c. aOb 线内为两相区, 以外为单相区。
 - d. 两相均可用杠杆规则。
2. 两对部分互溶



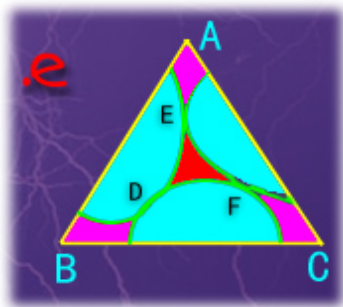
在相图上出现了两个溶液分层的帽形区。帽形区之外是溶液单相区。
帽形区的大小会随温度的上升而缩小。当降低温度时, 帽形区扩大, 甚至发生叠合。



3. 三对部分互溶



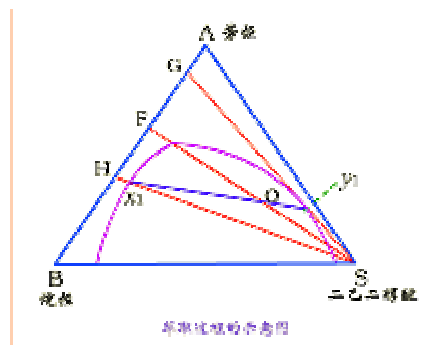
正三角形相图上有三个溶液分层的两相区。在帽形区以外，是完全互溶单相区。
降低温度，三个帽形区扩大以至重叠



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。

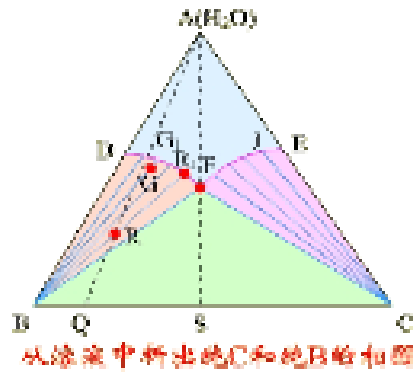
在相图上可见，芳烃 A 与烷烃 B 完全互溶，芳烃 A 与萃取剂 S 也能互溶，而烷烃与萃取剂互溶度很小。



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:

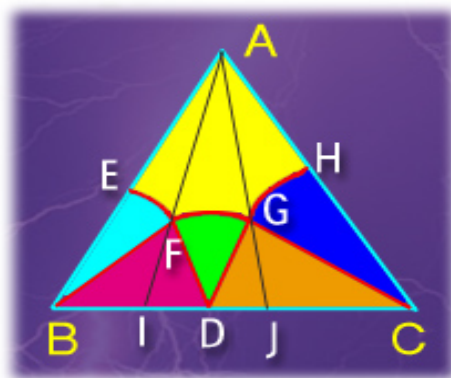
先加水, 使物系点沿 QA 方向移动, 进入 BDF 区到 R 点, C(s)全部溶解, 余下的是纯 B(s), 过滤, 烘干, 就得到纯的 B(s)。R 点尽可能靠近 BF 线, 这样可得尽可能多的纯 B(s)。

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)。

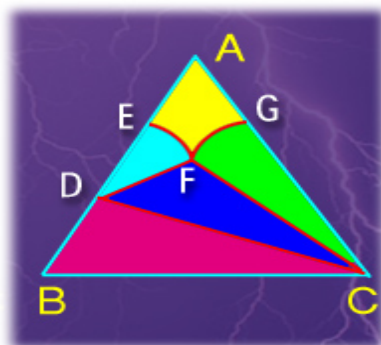
(2) 有复盐生成的体系

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

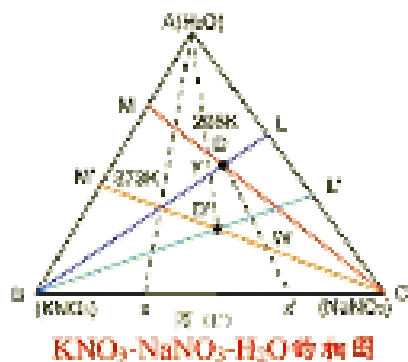
B 与水(A)可形成水合物 D



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 $x\text{A}$ 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 $\text{M}'\text{D}'$ 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 。



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 $\text{D}'\text{C}$ 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 $\text{WD}'\text{yD}$ 之间循环，就可把混合盐分开。