



物理化学

Physical Chemistry

Aqua.



相平衡

Phase Equilibrium

5.1 引言

5.2 多相系统平衡的一般条件

5.3 相律

5.4 单组分系统的相平衡

5.5 二组分系统的相图及其应用

5.6 三组分系统的相图及其应用



5.1 引言

相平衡研究多相体系相变化规律，是热力学基本原理在化学领域中的重要应用。“相律”是根据热力学原理推导出来的，以统一观点处理各种类型多相平衡的理论方法十分严谨明确。它表明一个多相平衡体系的组分数、相数以及自由度之间的关系，可以帮助我们确定体系的平衡性质以及达平衡的必要条件。然而，相律也有其局限性，它只能对多相平衡作定性描述。可指明特定条件下平衡体系至多的相数以及为保持这些相数所必需的独立变量数。但究竟是哪些相共存？哪些性质可作为独立变量以及它们之间的定量关系如何等问题，相律均无能为力。这方面知识仍有待从实验中确定。



5.2 多相系统平衡的一般条件

相变 phase transition

相与相之间的转变叫相变

相变是物质系统不同相之间的相互转变。固、液、气三相之间转变时，常伴有吸热或放热以及体积突变。单位质量物质在等温等压条件下，从一相转变为另一相时吸收或放出的热量称为相变潜热。通常把伴有相变潜热和体积突变的相变称为第一类（或一级）相变。不伴有相变潜热和体积突变的相变称为第二类（或二级）相变。例如在居里温度下铁磁体与顺磁体之间的转变；无外磁场时超导物质在正常导电态与超导态之间的转变；正常液氮与超流动性液氮之间的转变等。相变是广泛存在的，在材料科学、热力工程、冶金工程、化学工业和气象学等领域都涉及各种相变过程。



多相系统平衡

Heterogeneous System Equilibrium

对于多相体系，相平衡主要是研究平衡态相变。在物理化学中主要包括多相系统的状态随温度、压力、浓度（组成）等改变的变化。通常经验性的用图形表示系统状态的变化，这种图就叫相图。而相变的理论研究是以凝聚态物理和统计力学为基础。

相律是1876年Gibbs将热力学理论应用在复相平衡体系上普遍规律。它讨论平衡系统中相数、对立组分数与描述平衡态系统的变量数之间的关系。但是相律不涉及具体的相和变量。

平衡系统中相的数目 Φ 。确定平衡系统状态所需的独立的强度变量数称为系统的自由度 f ，它是系统独立可变因素的数目，其数值在一定范围内可以任意改变不引起相的数目的改变，因此如果不指定，则系统的状态不能固定。



多相系统平衡

Heterogeneous System Equilibrium

相平衡是热力学在化学领域中的重要应用之一。研究多相体系的平衡在化学、化工的科研和生产中有重要的意义，例如：溶解、蒸馏、重结晶、萃取、提纯及金相分析等方面都要用到相平衡的知识。

多相平衡

液体的蒸发（液相和气相平衡）

固体的升华或熔化（固相与气相或液相平衡）

气体或固体在液体中的溶解度（气-液、固-液相平衡）

溶液的蒸气压（溶液各组分-气相组分平衡）

溶质在不同相之间的分布（溶质在两溶液相中的平衡）



热力学平衡

Thermodynamic Equilibrium

- ❖ 在体系各部分之间有热量交换过程时，达到平衡的条件叫做热平衡条件
- ❖ 体系各部分之间有力的作用而发生变形时，达到平衡的条件叫做力学平衡条件(或称为压力平衡条件)
- ❖ 在多相体系中，相变过程达到平衡时的条件叫做相平衡条件
- ❖ 倘若体系内有化学变化发生时，达到平衡的条件叫做化学平衡条件。(相平衡条件也可以看成是化学平衡条件的特殊情况)



热平衡

Thermal Equilibrium

设系统由 α 、 β 两相构成，在系统组成、总体积和热力学能不变时，若有 δQ 自 α 相流入 β 相，则 $S=S^\alpha+S^\beta$ ， $dS=dS^\alpha+dS^\beta$ ，平衡时， $dS=0$ ， $dS^\alpha+dS^\beta=0$ ，即

$$-\frac{\delta Q}{T^\alpha} + \frac{\delta Q}{T^\beta} = 0$$

Aqua.

$T^\alpha = T^\beta$ 平衡时两相的温度相等



力平衡

Mechanical Equilibrium

体系的总体积为 V ，在体系的温度、体积及组成皆不变的条件
下，设 α 相膨胀了 dV^α ， β 相收缩了 dV^β ，若体系是在平衡状态
下，则 $dA = dA^\alpha + dA^\beta = 0$ 或 $dA = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta = 0$ ， $dV^\alpha = -dV^\beta$ ，

$$p^\alpha = p^\beta$$

Aqua.



相平衡

Phase Equilibrium

$$dG = dG_B^\alpha + dG_B^\beta = \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_B^\beta dn_B^\beta$$

$$dn_B^\alpha = -dn_B^\beta \quad dG = (\mu_B^\beta - \mu_B^\alpha) dn_B^\beta$$

$$dG = 0 \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$



化学平衡

Chemical Reaction Equilibrium

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = 0$$

Aqua.



多相系统平衡

Heterogeneous System Equilibrium

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \cdots = T^{\Phi}$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = \cdots = p^{\Phi}$$

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} = \cdots = \mu^{\Phi}$$



5.3 相律

The Phase Rule

独立组分数 (**number of independent component**)

表示平衡体系中各物种的组成所至少需要的独立物种数

物种数(S) 系统中物质的种类数目

$$f + \Phi = C + n$$

n 是能够影响体系平衡状态的外界因素的个数

Aqua.



独立的强度变量

Independent Intensive Variables

多组分多相系统，设有**S**种物种，**Φ**个相。每个相需要**S-1**个浓度变量，这样系统总共需要组成变量为**Φ(S-1)**，加上**T**、**p**两个强度性质，描述系统状态的变量数为**Φ(S-1)+2**。根据相平衡条件，浓度变量间关系有**S(Φ-1)**个；根据自由度的定义：**f**=描述平衡系统总变数-平衡时变量之间必须满足的关系式的数目

$$f = \{ \Phi(S-1) + 2 \} - \{ S(\Phi-1) \} \quad \Phi + f = S + 2$$

如果系统中有化学反应，各物种间必须满足独立的化学平衡关系式**R**个，则还要减去**R**。应注意体系中的化学反应并不全是独立的。如果系统强度因素还要满足**R'**个附加条件，也要扣除**R'**。例如总压或总量限制和电中性条件等。

$$\Phi + f = (S - R - R') + 2$$

$$\text{独立组分数 } C = S - R - R'$$

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



一些说明

Notes & Tips

容量性质不影响平衡点，因此需要描述平衡系统的是强度变量
独立的化学平衡关系 R



三个反应同时存在，只有两个是独立的，因为 $(2) = (3) + (1)$ ， $R = 2$
 R' 个附加条件 总压或总量限制和电中性条件

$2\text{NH}_3 = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 若体系是由纯 NH_3 开始分解，没有额外引入 N_2 或 H_2 ， N_2 与 H_2 的比例总是 1:3，即 $n_{\text{N}_2}(\text{g}) = 3n_{\text{H}_2}(\text{g})$ 。这就为强度因素之间提供了一个关系式(在数学上每提供一个变量的关系式就可以解决一个未知数)。

在含有离子的溶液中，电中性条件也提供了一个关系式。

这些都是物种浓度限制条件，因此独立组分数 $C = S - R - R'$



一些说明

Notes & Tips

上述推导时虽然假设每一相都含有 S 种物质，但如果某一相中没有某种物质，并不影响相律的形式。设在第 α 相中不含第一种物质，则总变量中应少去一个变量。同样在相平衡条件中(第一行中)也少了一个变量，相当于在等号右方的两个花括号中各减1，所以 f 的数目不变。推广而言，当一相或几相中不含一种或几种物质时，相律的形式不变。

对浓度限制条件必须是在某一相中的几种物质的浓度之间存在某种关系，能有一个方程式联系起来，才能作为限制条件。例如由 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{气})$ 三种物种所构成的体系。体系有一个化学平衡， $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，在定温下平衡常数 $K_p = p_{\text{CO}_2}$ ，有定值。因此体系的组分数为 $C = 3 - 1 = 2$ 。这个体系的几个物种之间不存在浓度限制条件。即使体系是由 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解而来的， $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的物质的量一样多，但 $\text{CaO}(\text{s})$ 处于固相， $\text{CO}_2(\text{g})$ 处于气相，在 CO_2 的分压和 CaO 的饱和蒸气压之间，没有公式把它们联系起来，所以该体系的组分数仍旧是二组分体系，即 $C = S - R = 3 - 1 = 2$ 。对于 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解为 $\text{HCl}(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的体系，由于分解产物均为气相，存在 $x_{\text{HCl}(\text{g})} = x_{\text{NH}_3(\text{g})}$ 的关系，所以该体系是单组分体系。



一些说明

Notes & Tips

$f + \Phi = C + 2$ 是相律的最普遍形式，是由**Gibbs**首先导出。它联系了体系的自由度、相数和独立组分数之间的关系。式中数字“2”是由于假定外界条件只有温度和压力可以影响体系的平衡状态而来的（通常情况下确是如此）。

对于凝聚态系统，压力对系统平衡性质影响不大，此时可以看作只有温度是影响平衡的外界条件，因此有条件自由度 $f^* = f - 1$,

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



5.4 One-Component Phase Equilibrium

One-component two-phase equilibrium—
Clapeyron Equation

Change of vapor pressure with external
pressure

The H₂O Phase Diagram



5.4 One-Component Phase Equilibrium

The Phase Rule for a one-component system: $C=1$, $f + \Phi = 3$

- ✓ $\Phi=1$ $f=2$ ——— **double-variable** equilibrium system: **a plane** in the three-dimensional phase space
- ✓ $\Phi=2$ $f=1$ ——— **single-variable** equilibrium system: **a line** in the three-dimensional phase space
- ✓ $\Phi=3$ $f=0$ ——— **a fixed** equilibrium system: **a point** in the three-dimensional phase space

Aqua.

Attention! The **maximum Φ** is **3** and the **maximum f** is **2**.
It is **impossible** that **4 phases** coexist in a one-component equilibrium system.



One-component two-phase equilibrium—Clapeyron Equation

The condition for phase equilibrium at T, p is $\Delta G=0$

Phase 1

Phase 2

T

p

G_1

G_2

$T+dT$

$p+dp$

G_1+dG_1

G_2+dG_2

$$G_1=G_2$$

$$dG_1=dG_2$$

$$-S_1dT + V_1dp = -S_2dT + V_2dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$



Liquid-Vapor Equilibrium

For a liquid-to-vapor transition, both ΔH and ΔV are positive; hence dp/dT is positive. The liquid-vapor line on a one-component p - T phase diagram has positive slope.

The same is true of the solid-vapor line. PLEASE remember the vapor pressure line in the discussion of colligative properties. The REASON is that both ΔS and ΔV are positive in a liquid (solid)-to-vapor transition.

For a solid-to-liquid transition, ΔH is virtually always positive; ΔV is usually positive but is negative in a few cases, for example, H_2O , Ga and Bi.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} V_m}$$

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$



Liquid-Vapor Equilibrium—— Clausius-Clapeyron Equation

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} V_m}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{TV(g)} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \left(\frac{nRT}{p} \right)}$$

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

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

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

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = a + bT + cT^2 \quad \lg p = -\frac{A}{(t+C)} + B$$

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Trouton's Rule T_b is the normal boiling point



Liquid-Solid Equilibrium

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_m}{T \Delta_{fus} V_m}$$

Aqua.



Change of vapor pressure with external pressure

$$dG_l = dG_g \quad dG = V dp_g \quad V_l dp_e = V_g dp_g$$

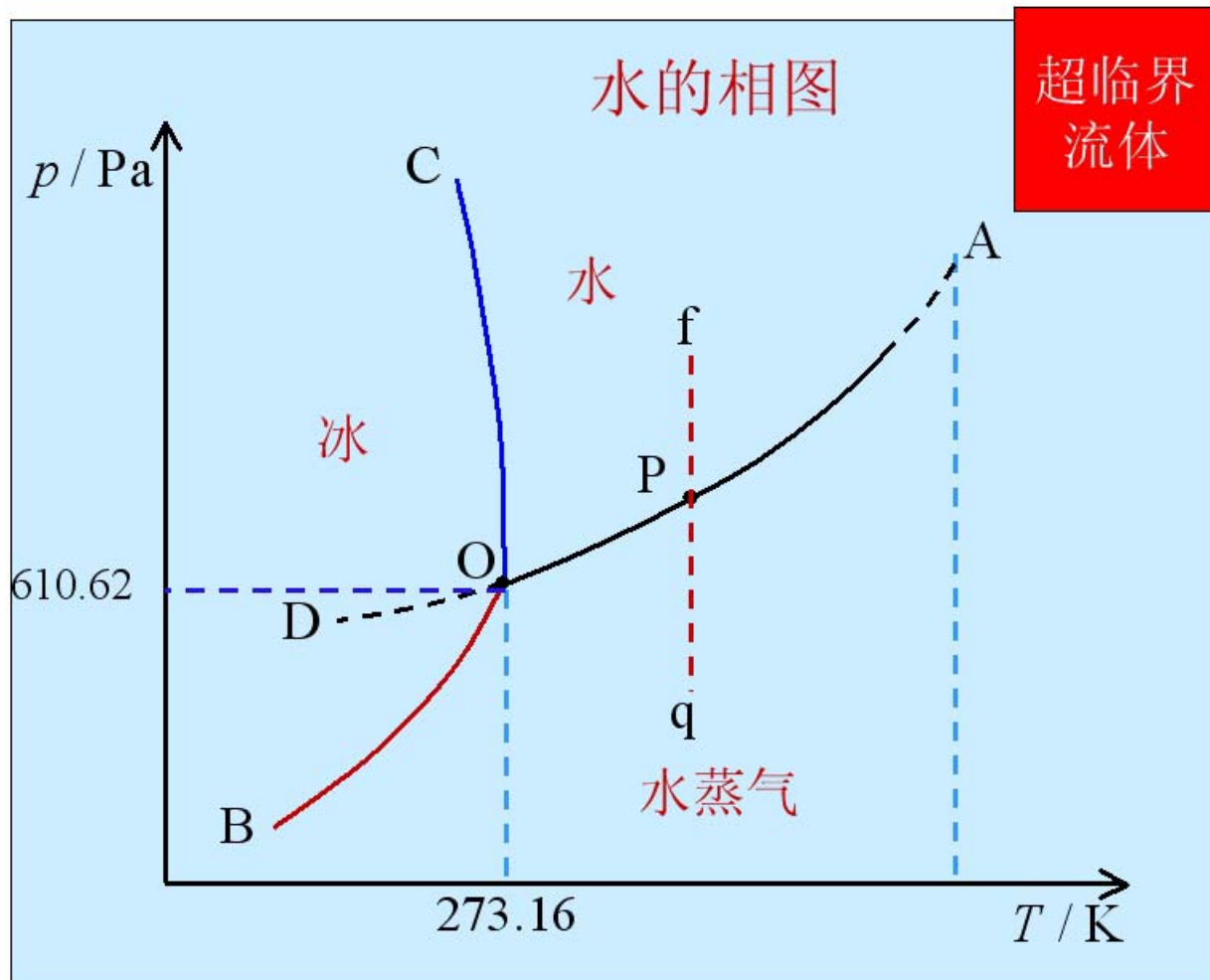
$$\frac{dp_g}{dp_e} = \frac{V_l}{V_g}$$

$$d \ln p_g = \frac{V_m(l)}{RT} dp_e$$

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

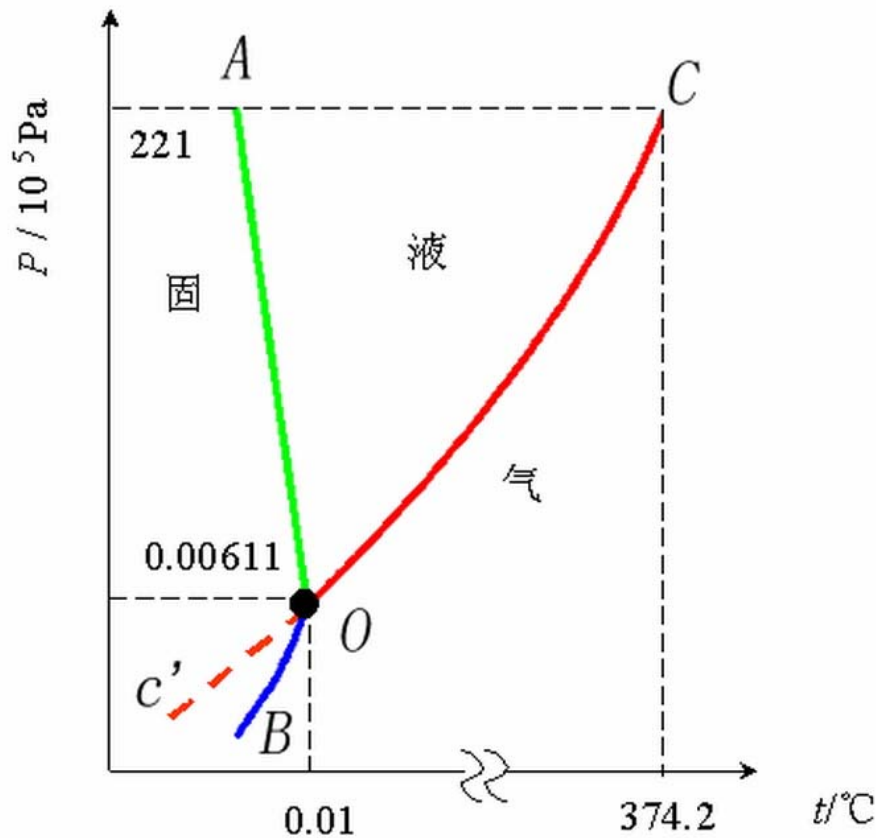


The H₂O Phase Diagram





H₂O的相图



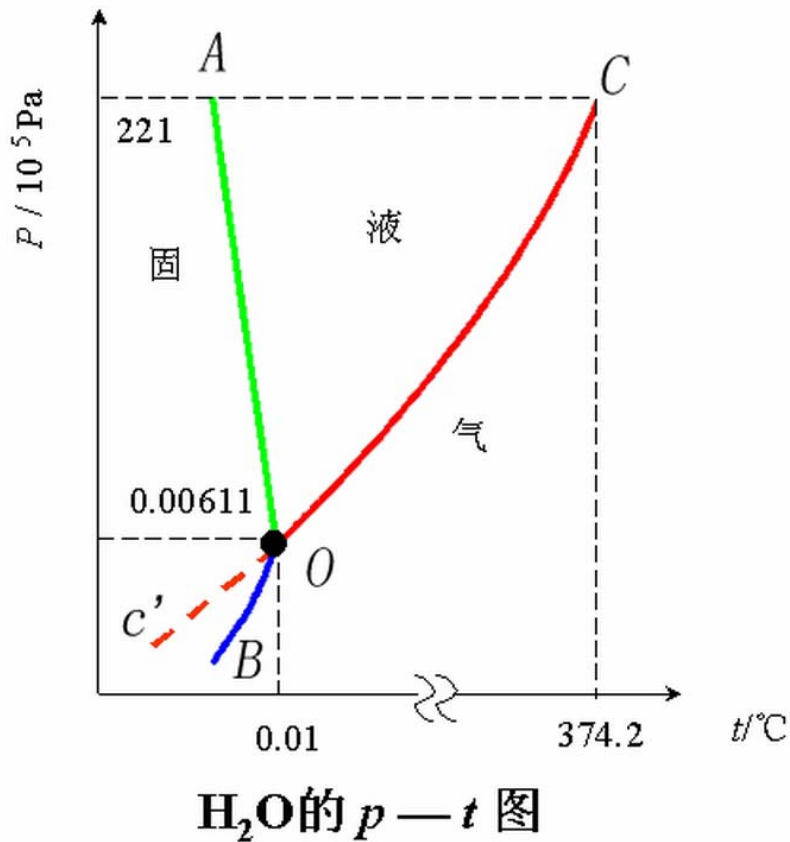
H₂O的 $p-t$ 图

In the water, ice and vapor regions, $\Phi=1, f=2$. In these one-phase regions, both T and p must be specified to describe the intensive state.

Along the lines (except at point O), two phases are present in equilibrium. Hence $f=1$ along a line. Thus, with liquid and vapor equilibrium, we can vary T anywhere along the line OC , BUT ONCE T is fixed, then p is fixed.



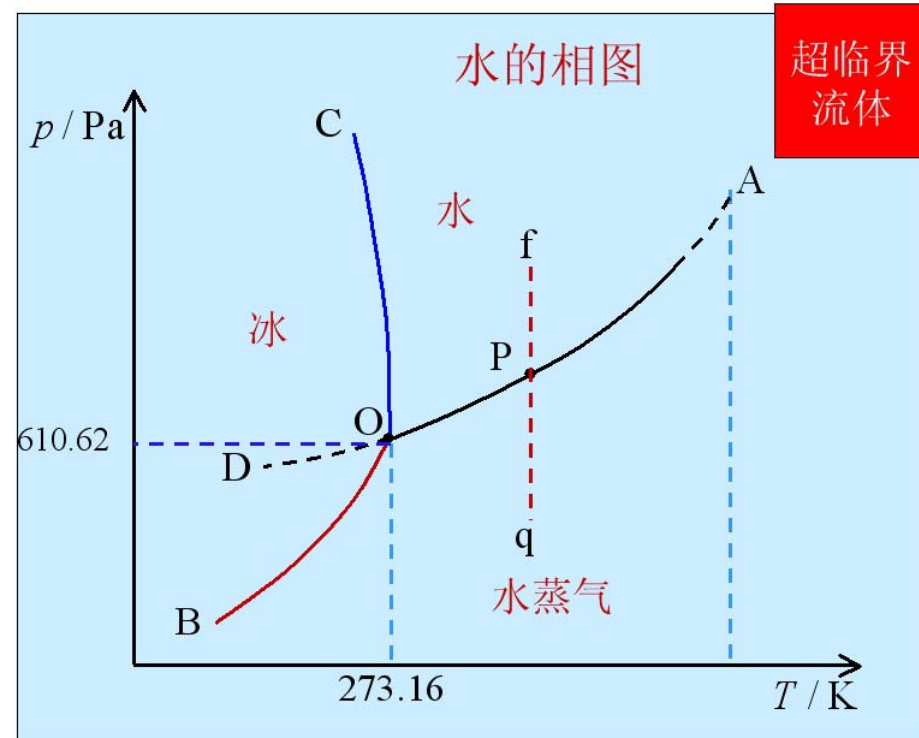
Phase Equilibrium Line



No superheated ice has been observed. Computer simulations of solids indicate that the surface film whose thickness increases as the melting point is approached. (*surface melting*). However, superheating of solids that do not have a free external surface has been observed: the methane forms a hydrate compound at the surface of ice, thereby allowing superheating.



Critical Point and Supercritical Fluid

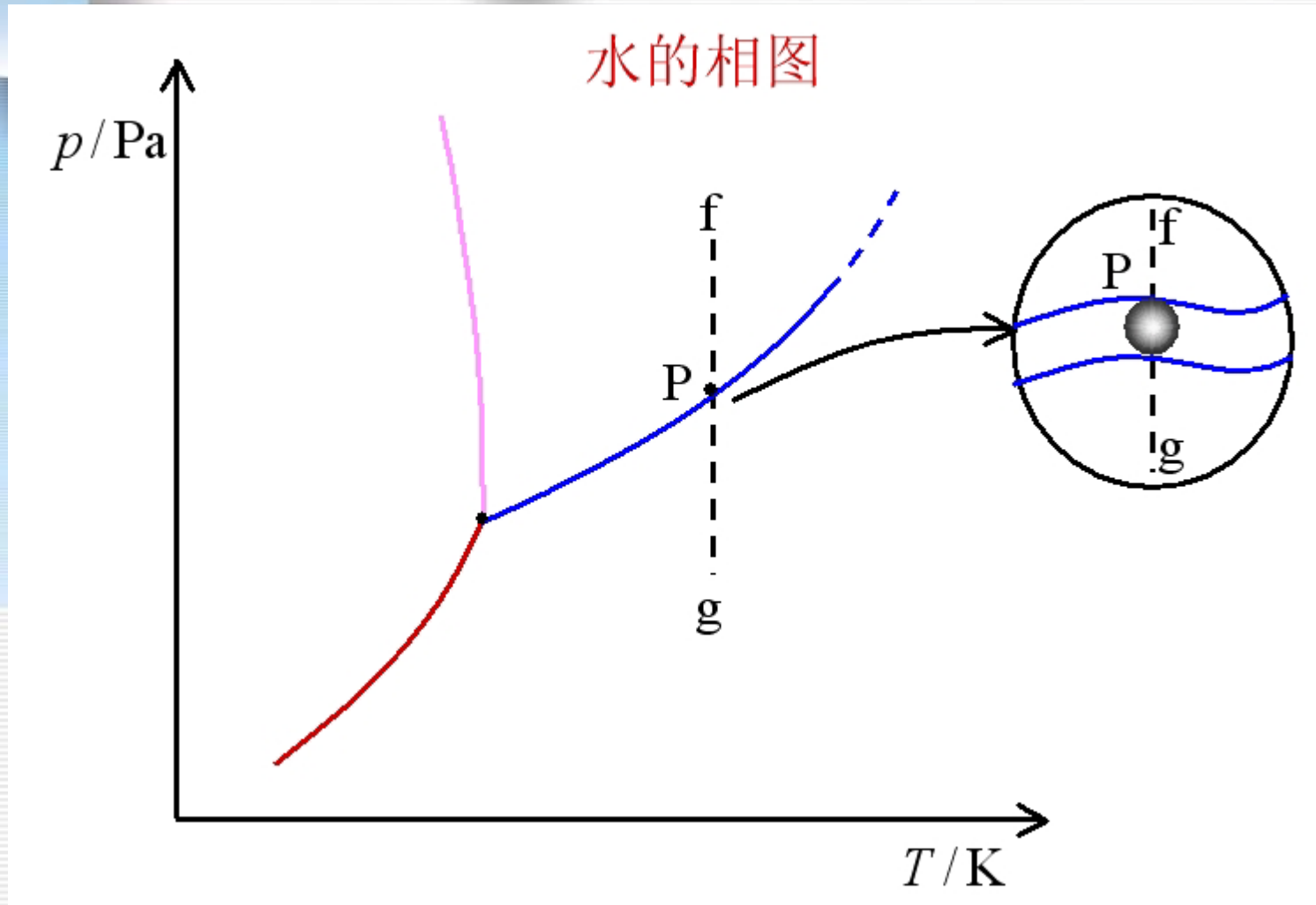


The state in red region is supercritical fluid

A is the critical point. The temperature and pressure at this point are the critical temperature T_c and critical pressure p_c . At any temperature above T_c , liquid and vapor phase cannot coexist in equilibrium, and isothermal compression of vapor will not cause condensation, in contrast to compression below T_c . No solid-liquid critical point has ever been found, and such a critical point is believed to be impossible.



The process on the equilibrium line



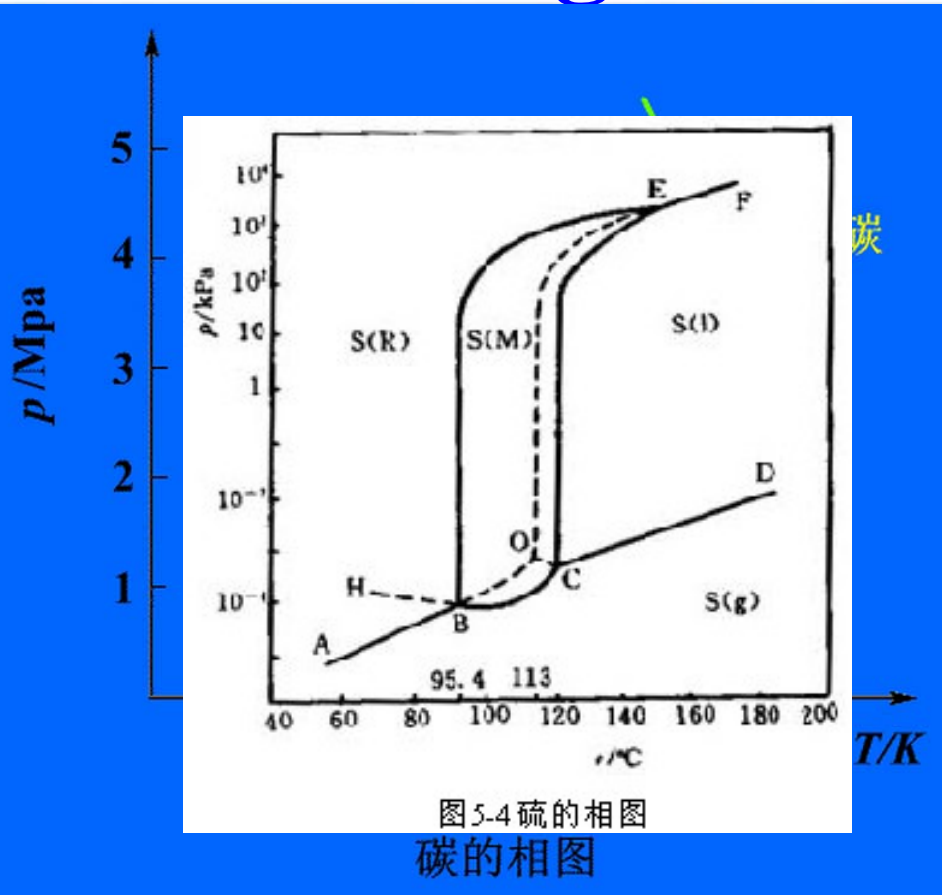


Triple point and freezing point or melting point

- ❖ Triple point: $\Phi=3$ $f=0$ $C=1$
- ❖ 273.16K & 610.62Pa
- ❖ Freezing point (ice point)@ 101.325kPa:
273.15K —ice-water equilibrium
- ❖ Pressure and air-saturated liquid water $C \neq 1$



One-Component Phase Diagram





5.5 Two-component phase diagrams

Ideal two-component liquid mixture

The lever rule

Distillation & rectifying

Nonideal two-component liquid mixture

completely miscible binary liquid system

Immiscible Binary liquid System

简单的低共熔二元相图 Aqua.

形成化合物的体系

完全互溶固溶体的相图

部分互溶固溶体的相图



5.5 Two-component phase diagrams

With $C=2$, the phase rule $f=C-\Phi+2$ becomes $f=4-\Phi$

➤ $\Phi_{min}=1, f_{max}=3$: The three independent intensive variables are T, p and one mole fraction. For convenience, we usually keep p or T constant and plot a two-component phase diagram, which is a cross section (截面) of a three-dimensional plot. Such as *$p-x$ diagram*, *$T-x$ diagram* and *$T-p$ diagram*. A two-component system is called a **Binary System** (二元系).

➤ $\Phi=2, f=2, f^*=1$

➤ $\Phi=3, f=1, f^*=0$

➤ $\Phi_{max}=4, f_{min}=0$



Ideal two-component liquid mixture: completely miscible binary liquid system

In an ideal solution, both two liquids obey Raoult's law at fixed temperature.

$$p_A = p_A^* x_A \quad p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A)$$

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

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A} \quad y_B = 1 - y_A$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p}$$

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

$$\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B}$$

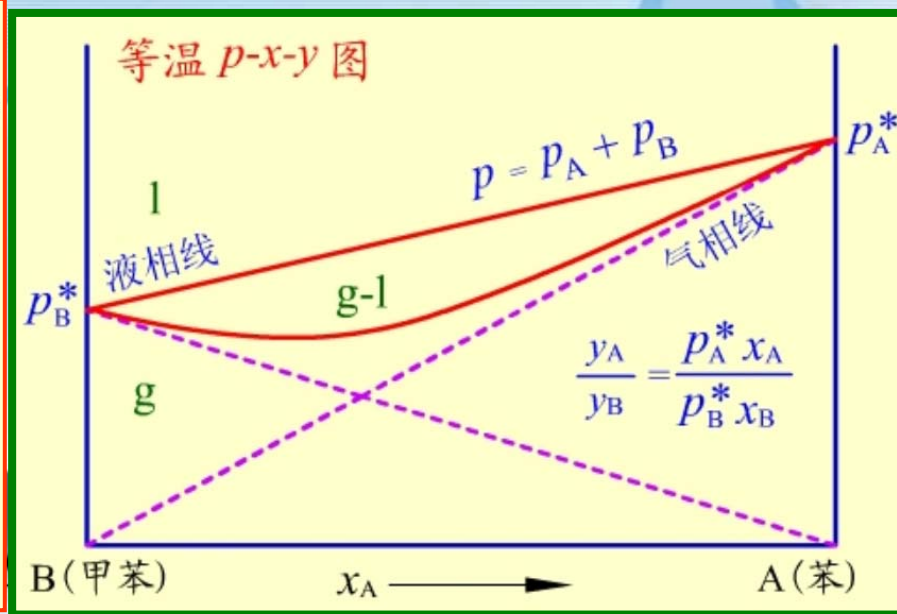
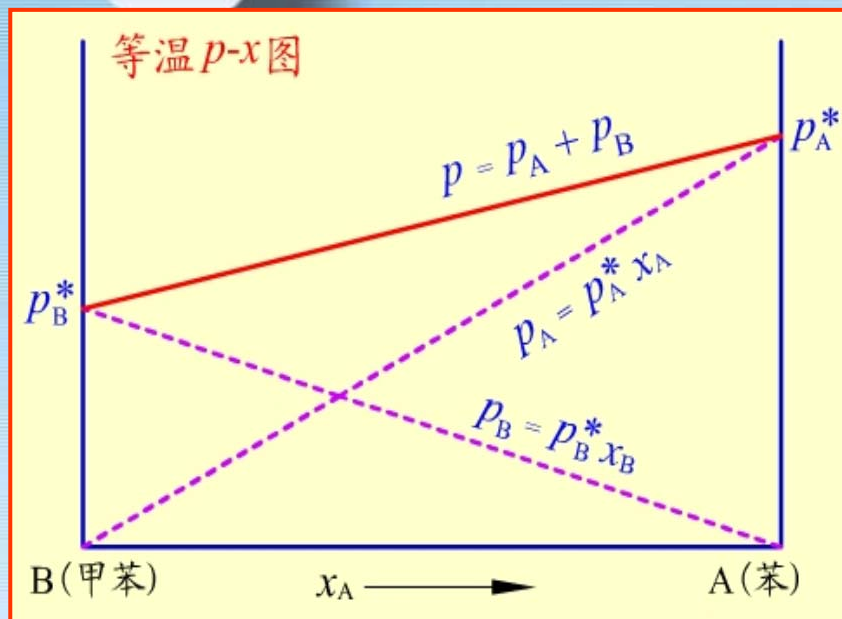
$$y_A > x_A$$

$$p_A^* > p_B^*$$

$$x_A + x_B = 1, \quad y_A + y_B = 1$$



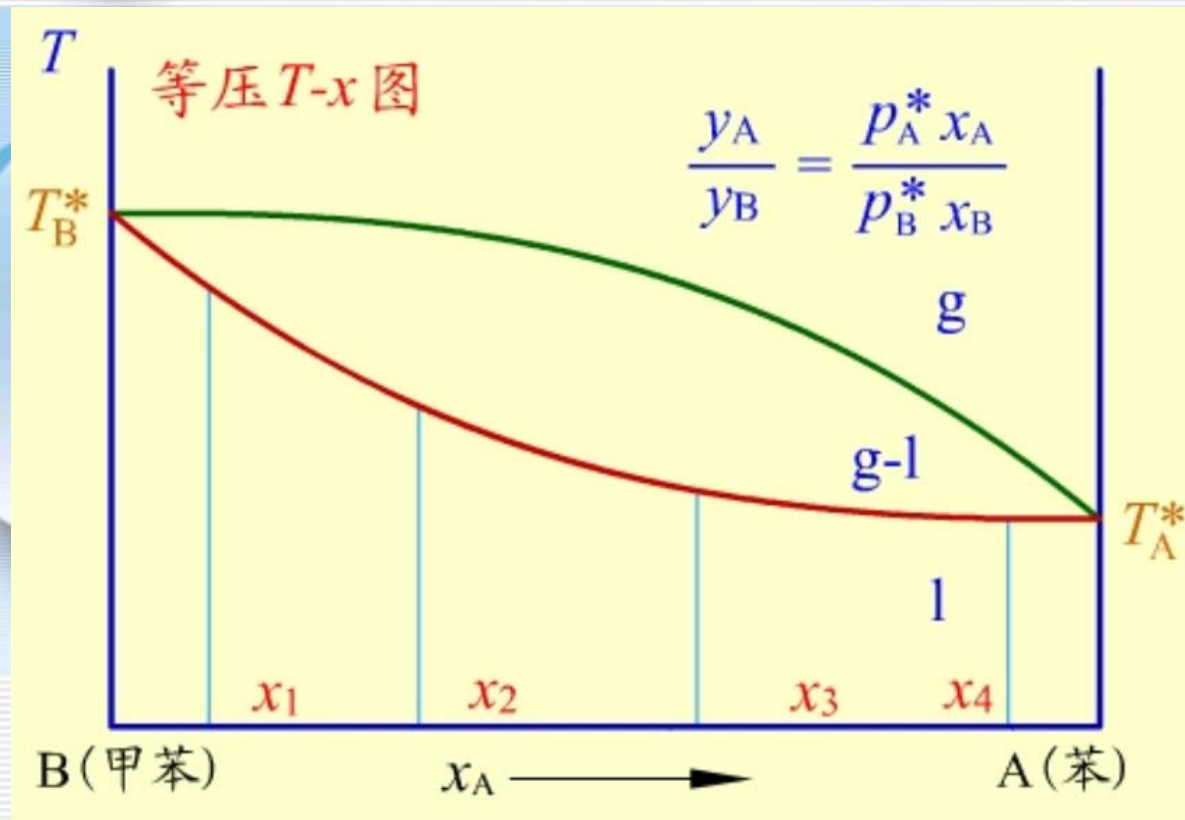
The $p-x$ and $p-x-y$ diagrams of ideal solution





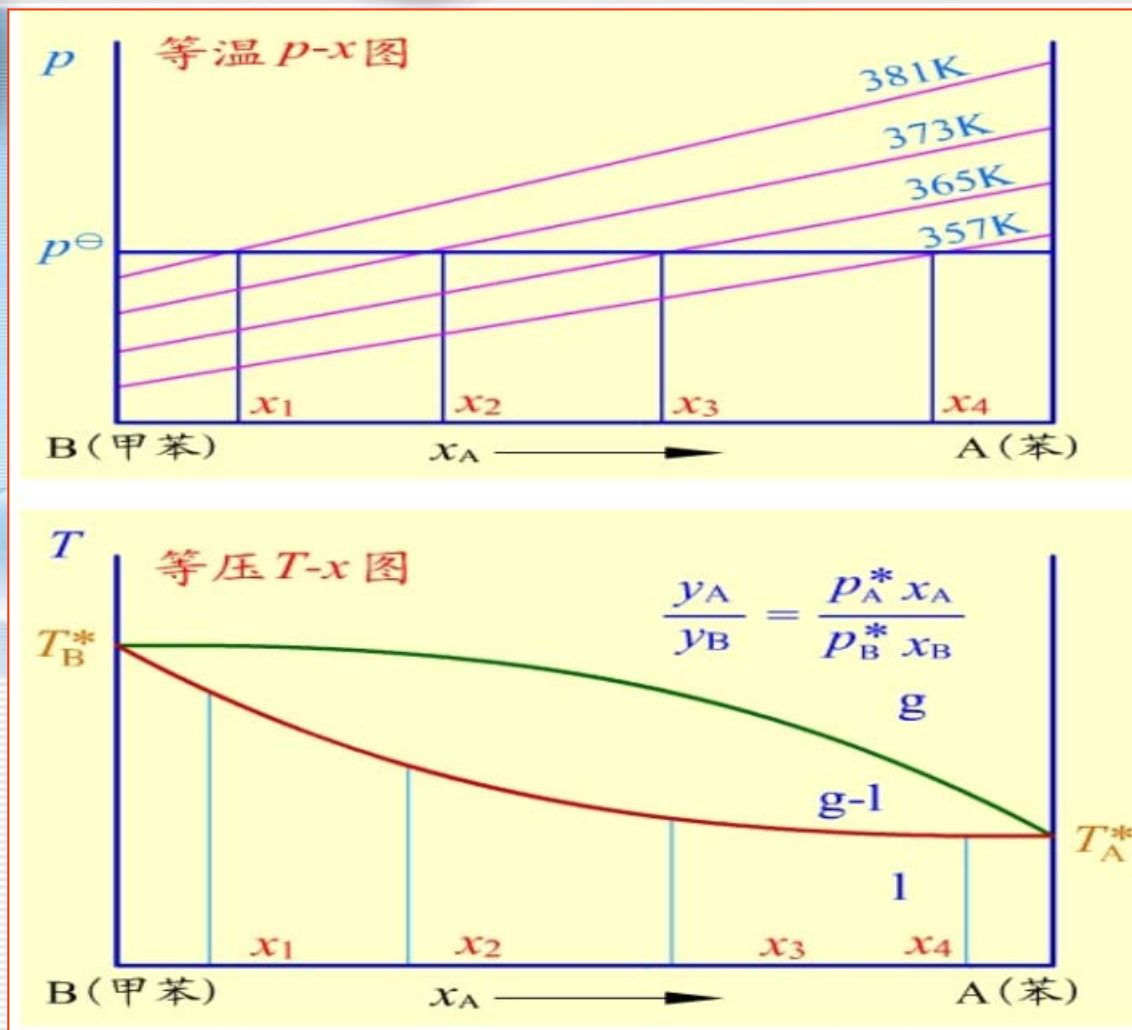
The T - x diagram of ideal solution

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



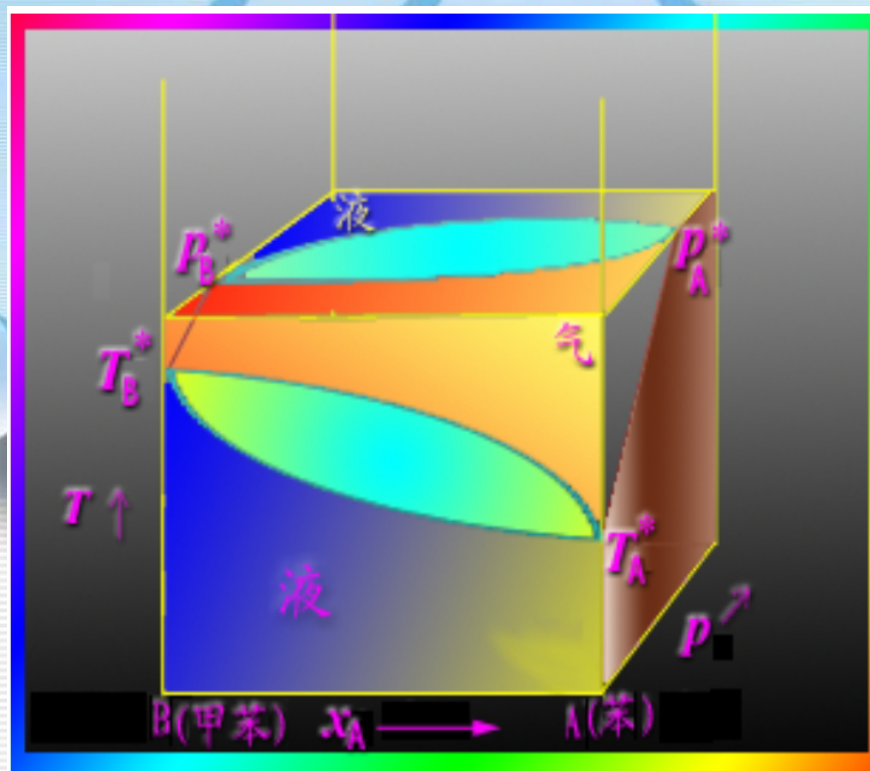


The T - x diagram of ideal solution



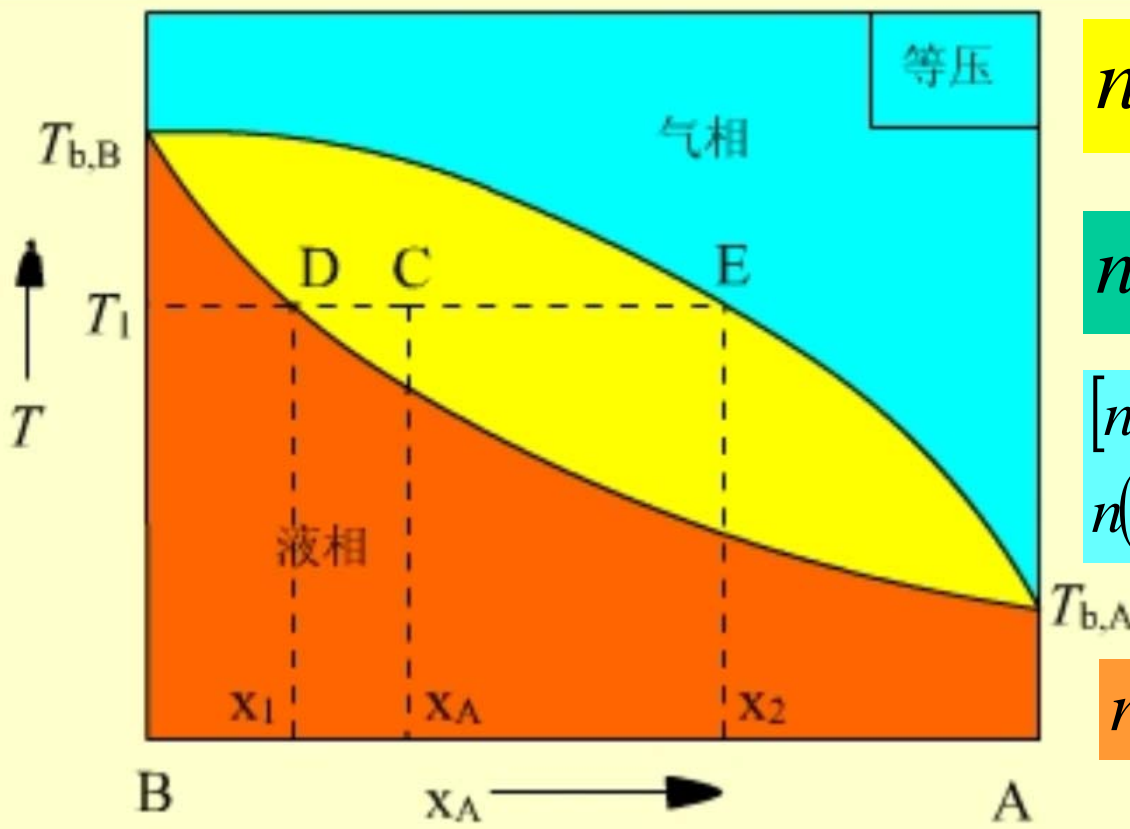


System point & phase point T - p - x diagram





The lever rule



$$n_{total}x_A = n(l)x_1 + n(g)x_2$$

$$n_{total} = n(l) + n(g)$$

$$[n(l) + n(g)]x_A = n(l)x_1 + n(g)x_2$$

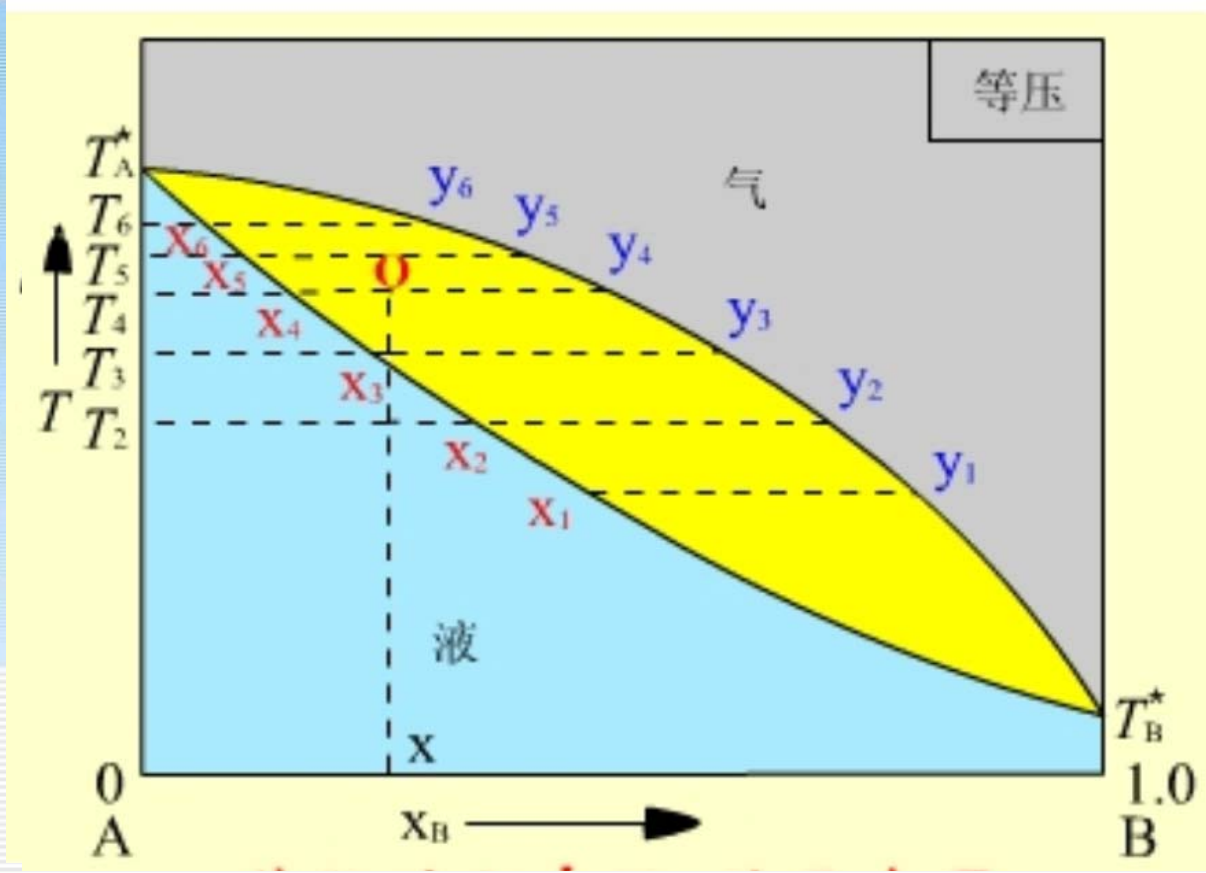
$$n(l)(x_A - x_1) = n(g)(x_2 - x_A)$$

$$n(l) \cdot CD = n(g) \cdot CE$$

DE: tie line



Distillation & rectifying

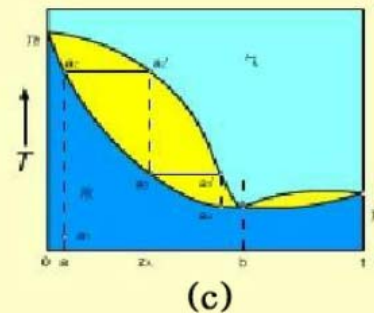
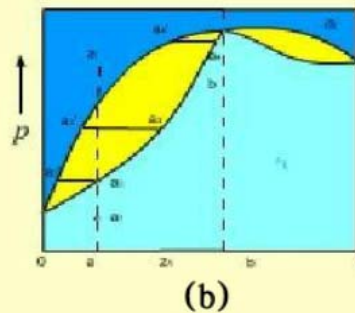
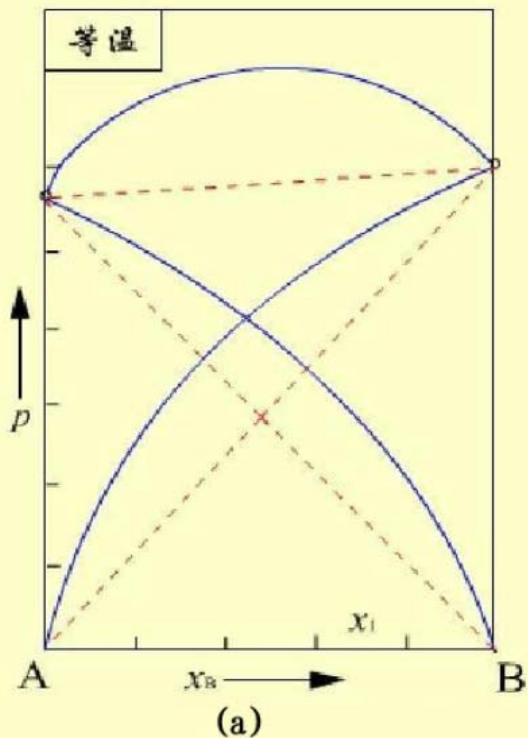


rectifying



Nonideal two-component liquid mixture

However, the solution has a great enough deviation from ideality to give a maximum or minimum in the p -versus- x^l curve, a new phenomenon appears.



A maximum on the p - x phase diagram will correspond to a minimum on the T - x phase diagram, as shown in Figure c. This minimum T point is called the minimum azeotropic point (T_1, x_1) and the solution of composition x_1 is minimum boiling point azeotrope.

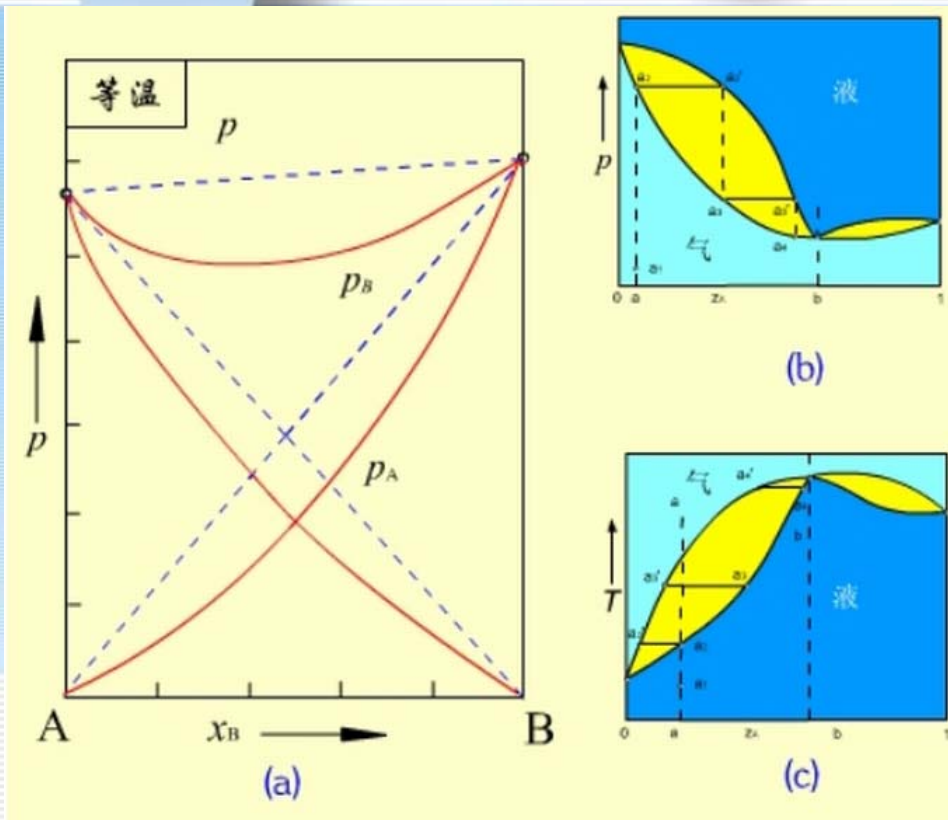


azeotropic point & azeotrope

A liquid of composition x_1 when boiling will yield vapor with the same composition as the liquid. Since vaporization does not change the liquid's composition, the entire sample of liquid will boil at a constant temperature. Such a constant-boiling solution is called an *azeotrope*. The boiling behavior of an azeotropic solution resembles that of a pure compound and contrasts with that of most solution of two liquids, which boil over a temperature range. [Therefore, the phase diagram with azeotropic point could be regarded as the combination result of two simple binary-system (ideal or slightly nonideal) phase diagrams.] However, since the azeotrope's composition depends on the pressure, a mixture that shows azeotropic behavior at one pressure will boil over a temperature range at different p . Thus, an azeotrope can be distinguished from a compound. Such a phenomenon could be observed in $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ systems.



Nonideal two-component liquid mixture



A negative deviation from Raoult's law large enough to give a minimum in the p -versus- x^l curve gives a maximum on the T - x_B phase diagram and a maximum-boiling azeotrope. Such a maximum boiling point azeotrope could be found in the binary systems of H_2O - HNO_3 , H_2O - HCl and HCl - $(\text{CH}_3)_2\text{O}$



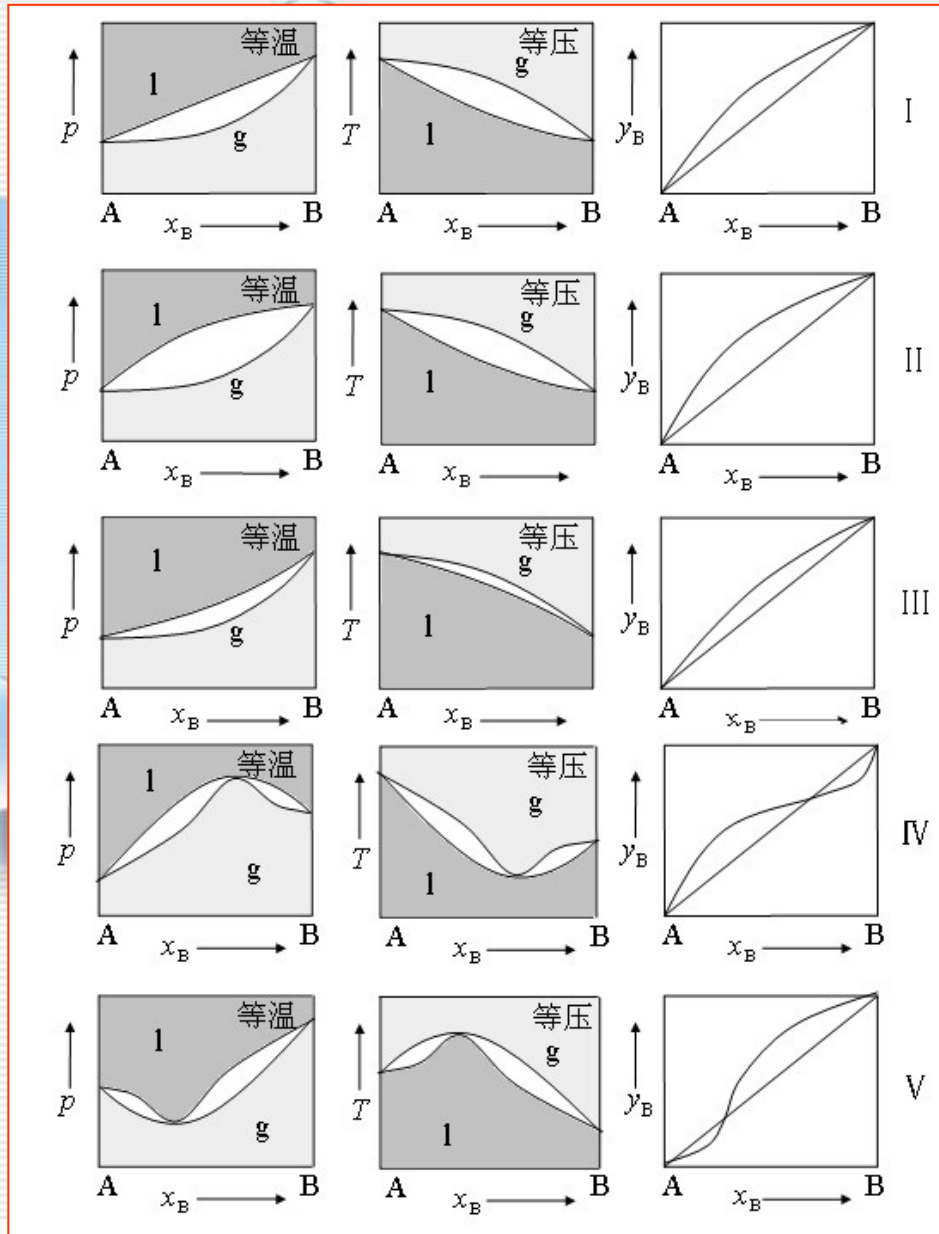
Distillation with Azeotrope

If the **system point composition** is in the range of $x_B=0 \sim x_{azeo}$, its fractional distillation just produce pure **A** or **azeotrope**. The fractional distillation of system composition between $x_B=x_{azeo} \sim 1$ leads to separation into either **azeotrope** and pure **B**. A liquid-vapor phase diagram with an azeotrope resembles two nonazeotropic liquid-vapor diagrams placed side by side.

However, “distillation” at **the minimum azeotropic point** can lead to separation into pure **A** and pure **B**. This separation **cannot** be achieved in the system with a **maximum azeotropic point**.

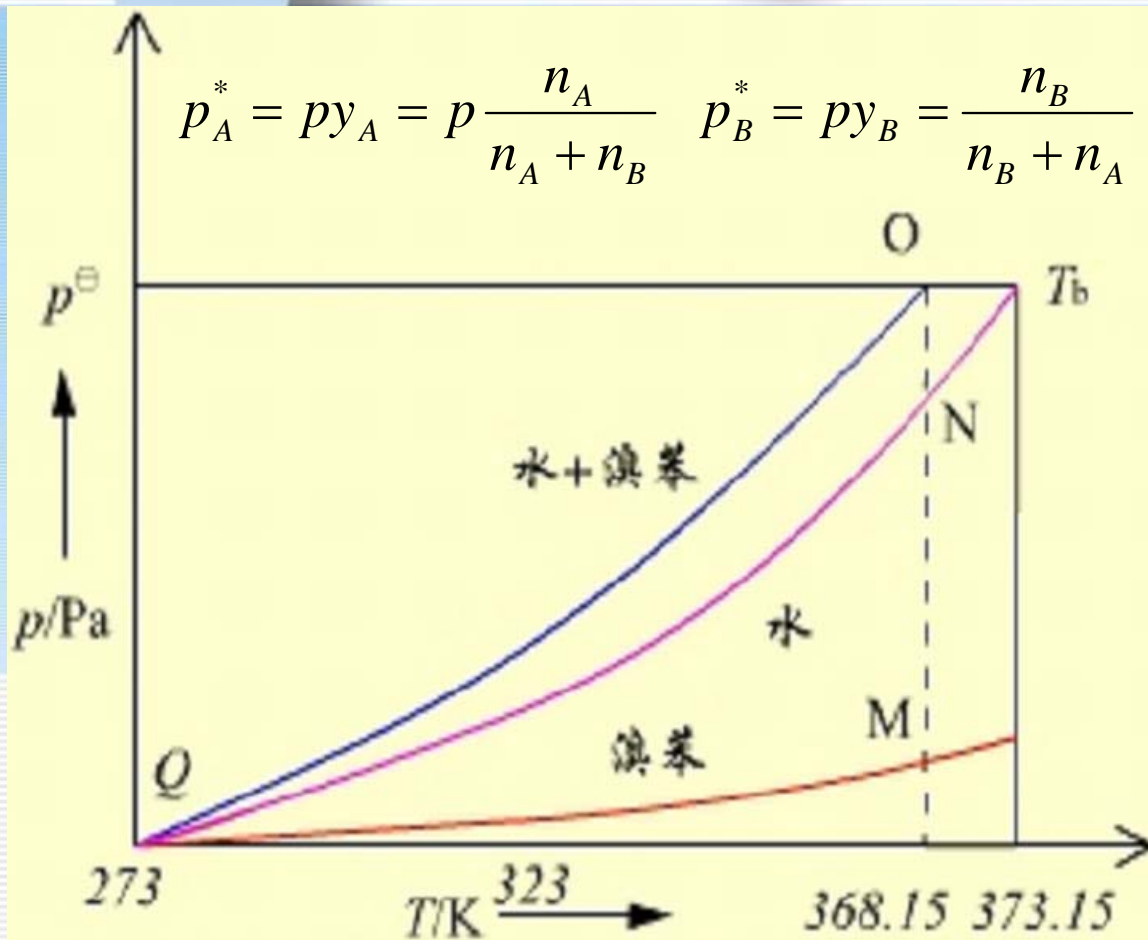


completely miscible binary liquid system





Immiscible Binary liquid System: *steam distillation*



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

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

两种互不相溶液体水-溴苯的蒸气压



简单的低共熔二元相图

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，

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

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

双变量体系

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

单变量体系

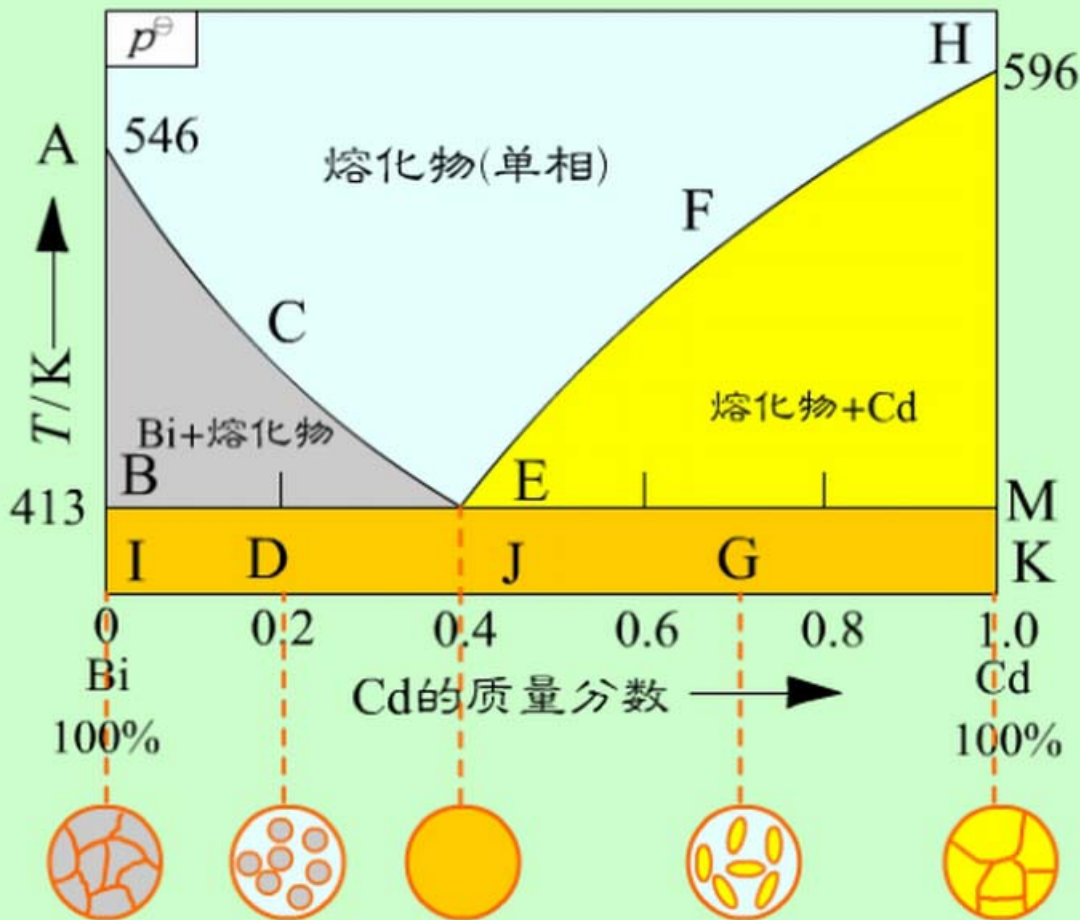
$$\Phi = 3 \quad f^* = 0$$

无变量体系

首先将二组分体系加热熔化，记录冷却过程中温度随时间的变化曲线，即**步冷曲线 (cooling curve)**。当体系有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率改变。 $f^*=1$ ，出现**转折点**； $f^*=0$ ，出现**水平线段**。据此在 $T-x$ 图上标出对应的位置，得到低共熔 $T-x$ 图。



二元固液相图分析



图上有4个相区
AEH线之上
ABE之内
HEM之内
BEM线以下
三条多相平衡曲线：
ACE线HFE
线BEM
有三个特殊点：
A、H、E



共熔点&共熔混合物

- ❖ 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。



溶解度法绘制水-盐相图

以 H_2O - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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。

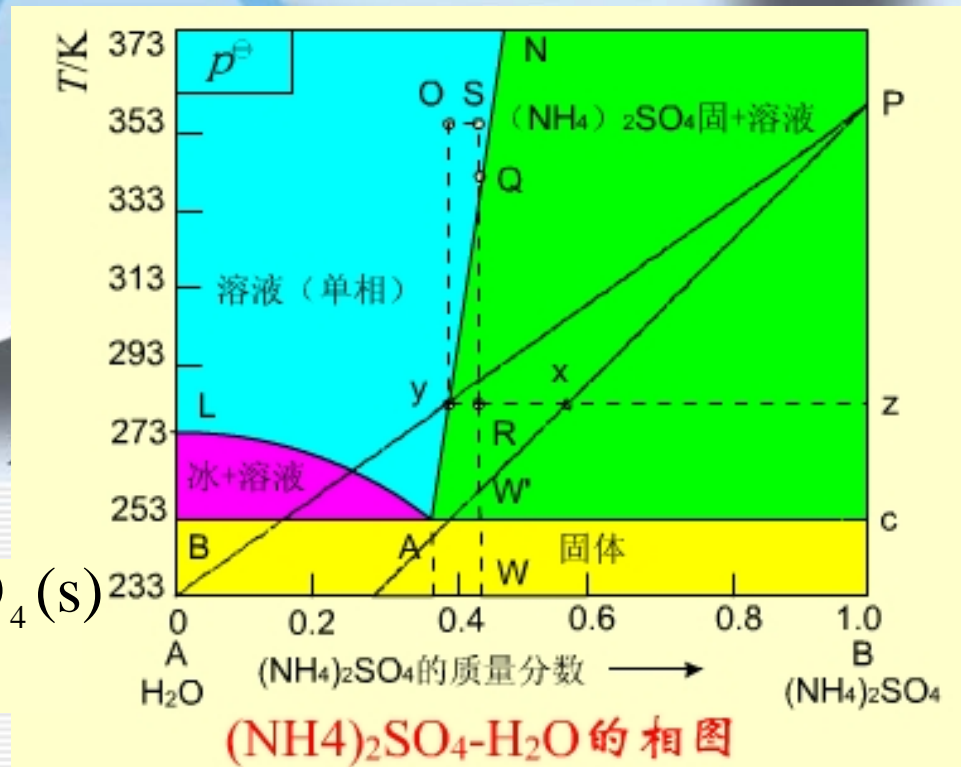
图中有四个相区：

LAN以上，溶液单相区

LAB之内，冰+溶液两相区

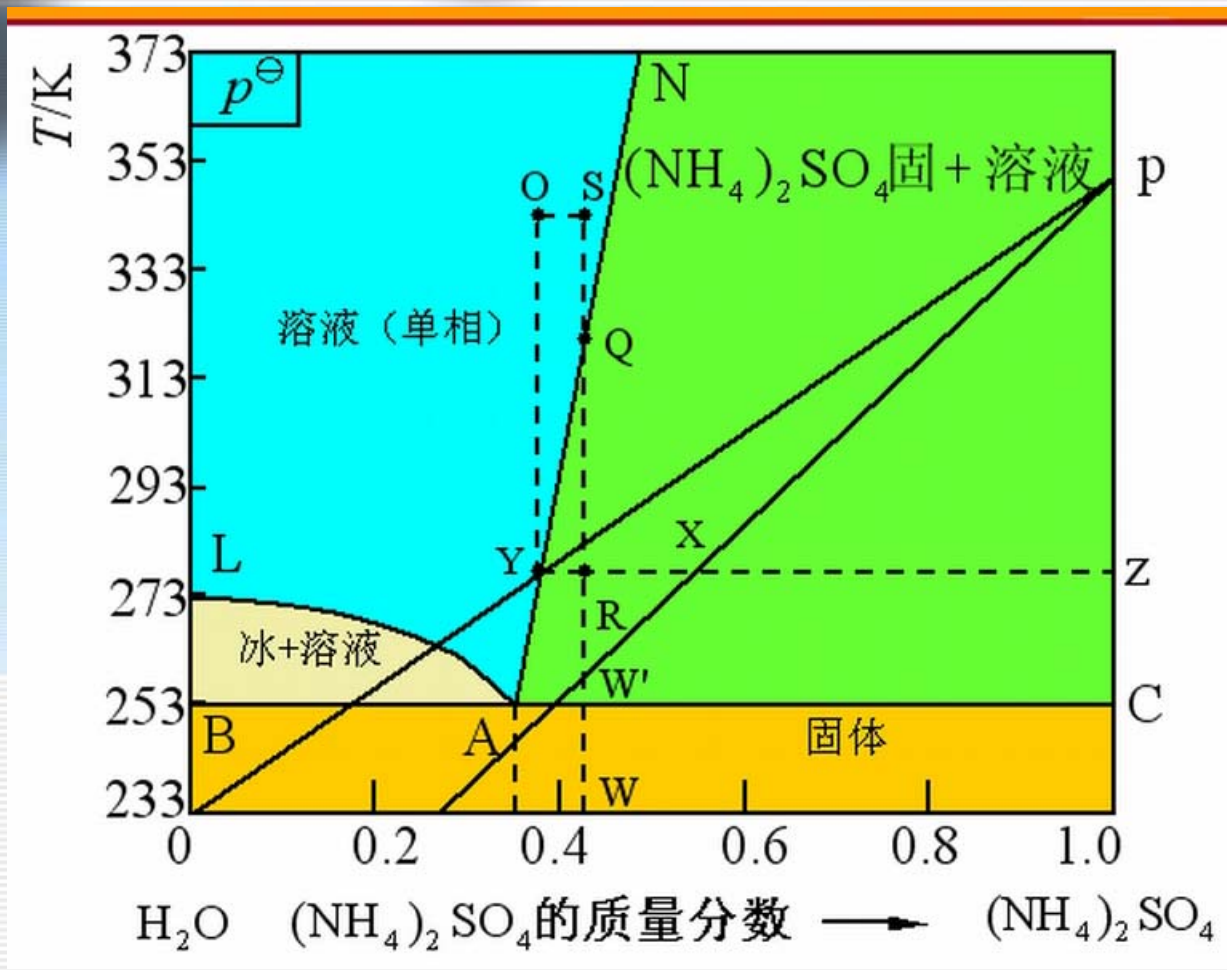
NAC以上， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$
和溶液两相区

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





溶解度法绘制水-盐相图





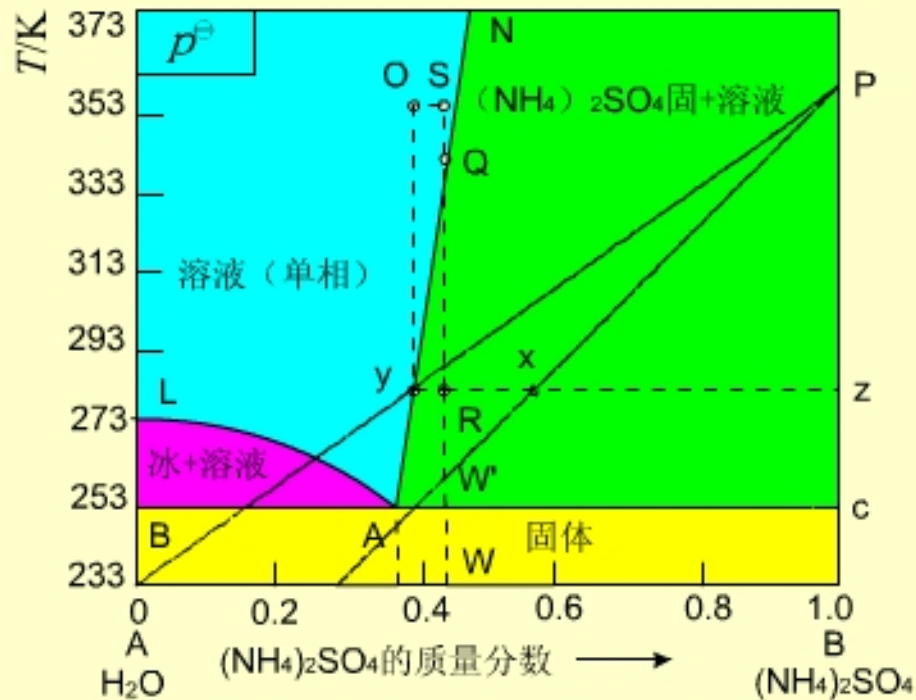
溶解度法绘制水-盐相图

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**饱和溶解度曲线**。

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



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

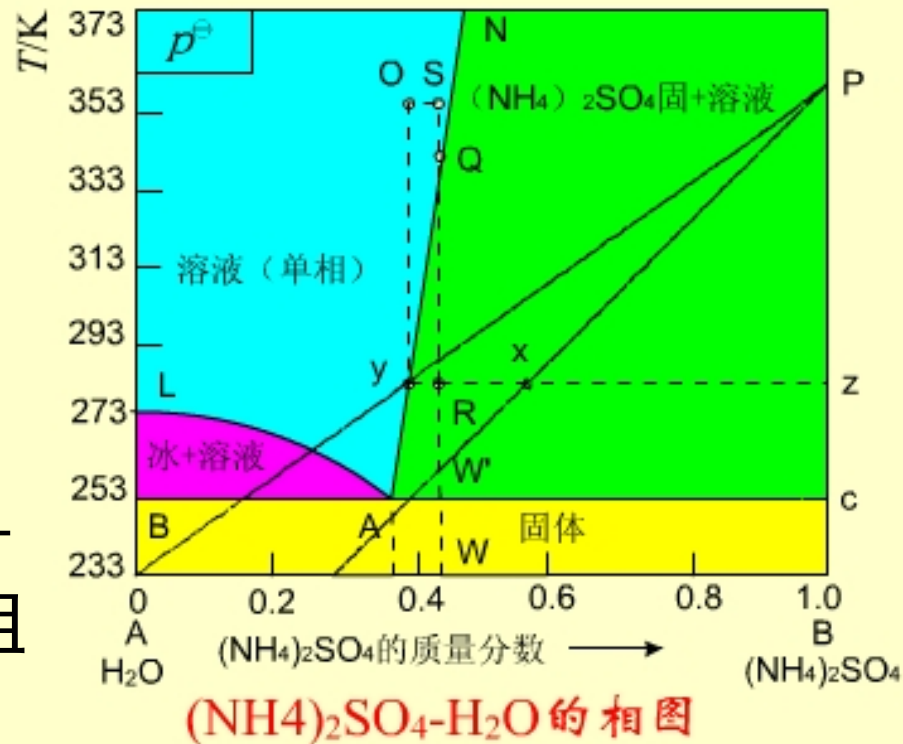


溶解度法绘制水-盐相图

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
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}(\text{s})$	252 K
$\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2(\text{s})$	218 K
$\text{H}_2\text{O} - \text{KCl}(\text{s})$	262.5 K
$\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	257.8 K

Aqua.

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。

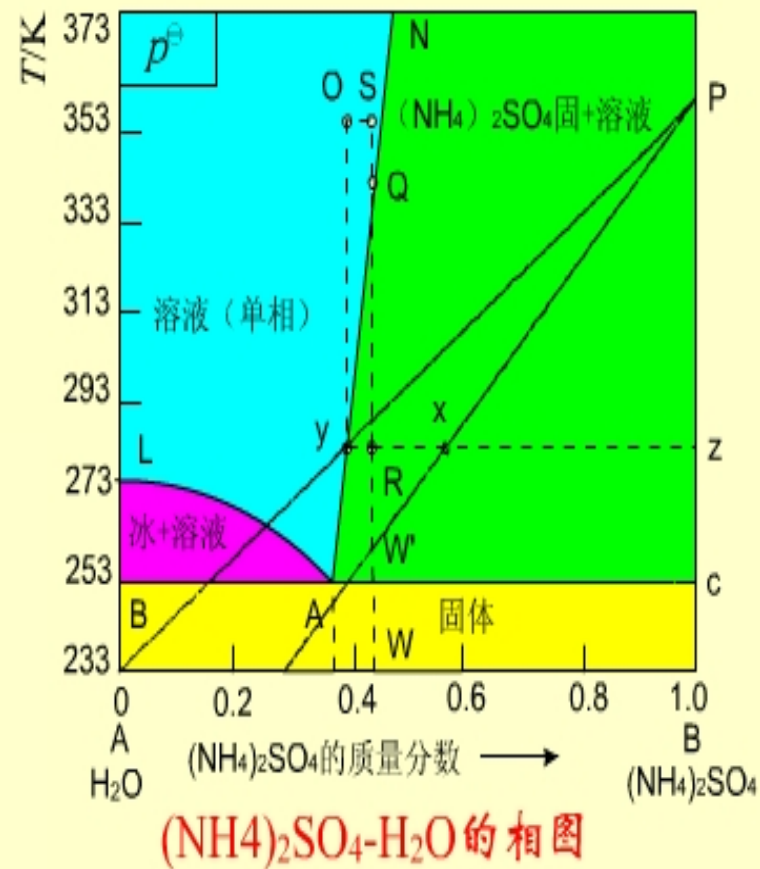


结晶法精制盐类

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。

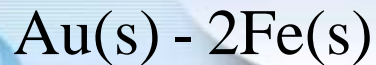




形成化合物的体系

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

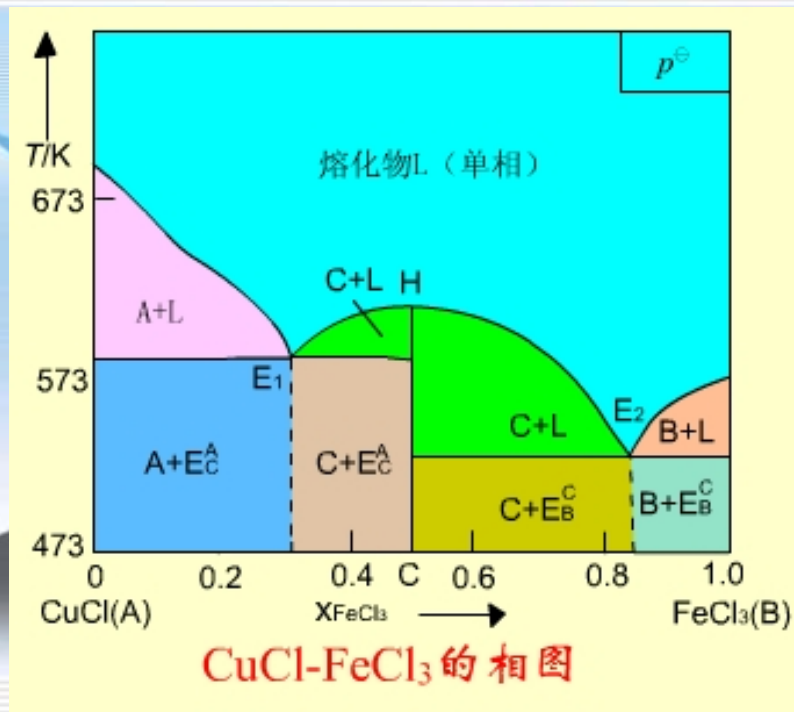
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 的3种水合物



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。

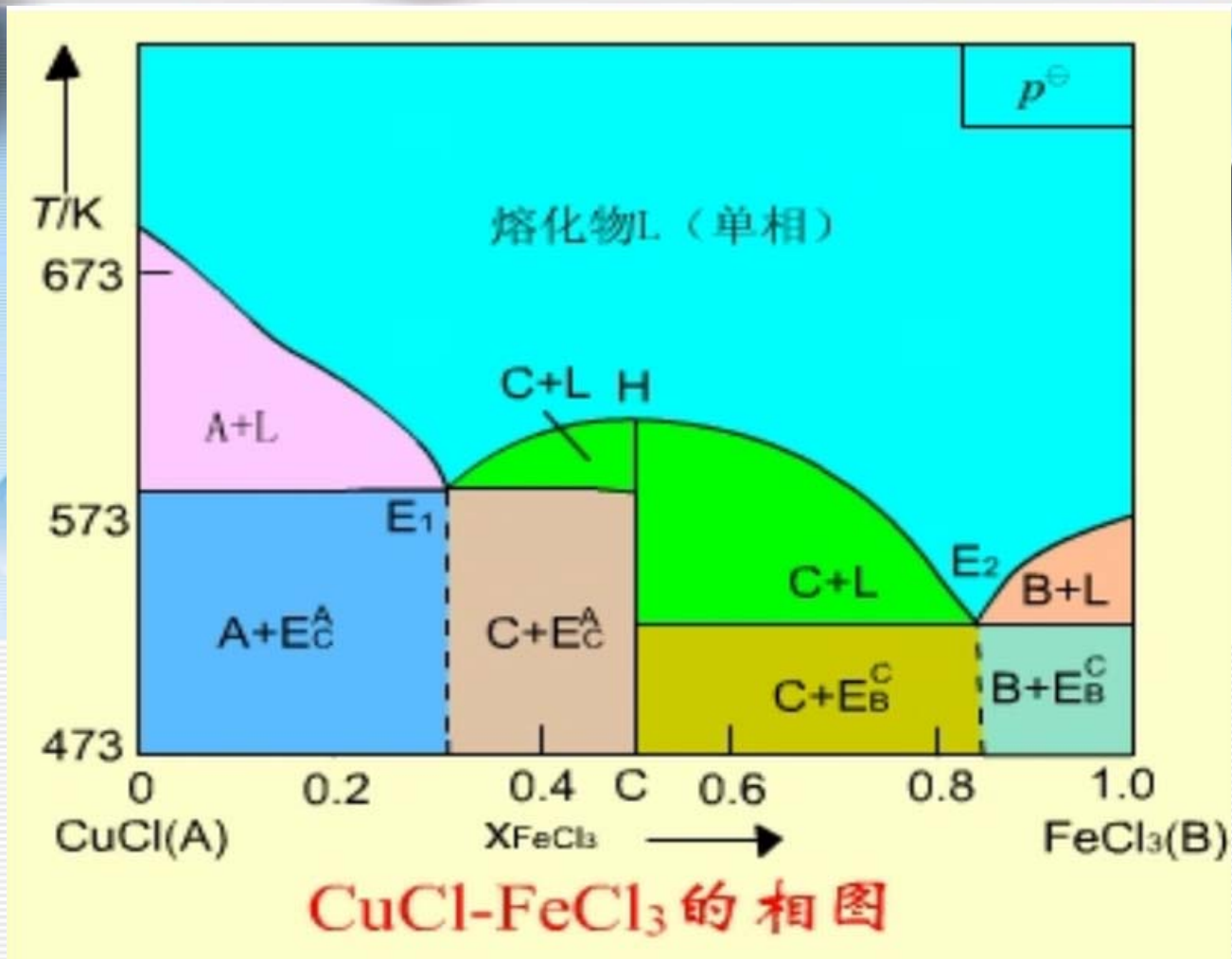
Aqua.



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



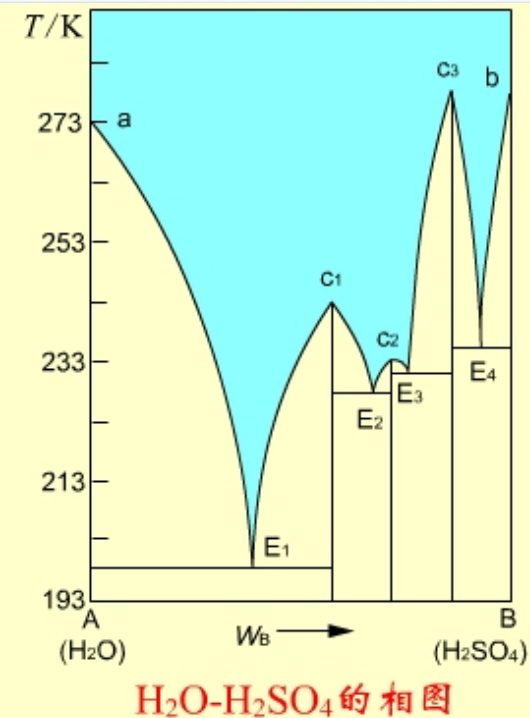


形成稳定水合物的相图

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。

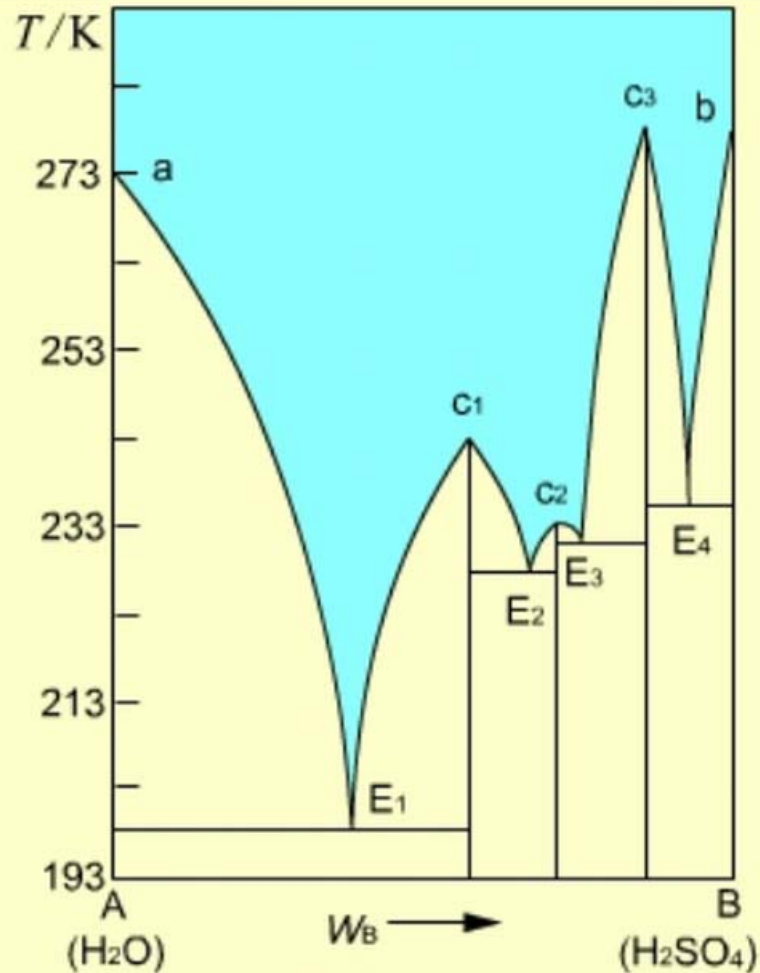
这张相图可以看作由4张简单的二元低共熔相图合并而成。如需得到某一种水合物，溶液浓度必须控制在某一范围之内。

纯硫酸的熔点在283 K左右，而与一水化化合物的低共熔点在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。





形成稳定水合物的相图

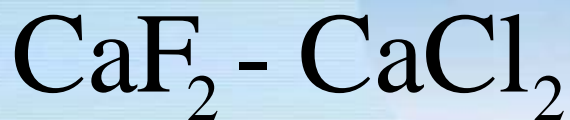


$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 的相图



形成不稳定化合物的相图

(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：



Aqua.



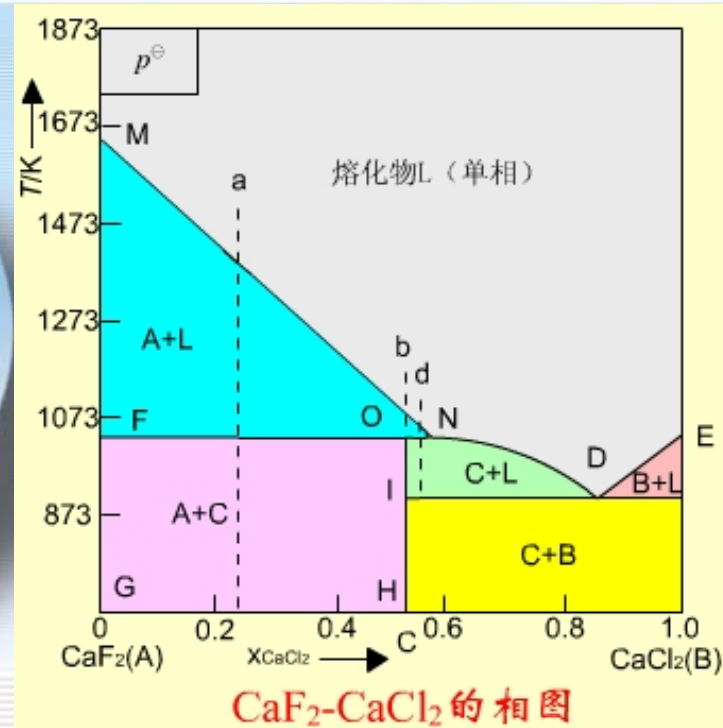


形成不稳定化合物的相图

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。

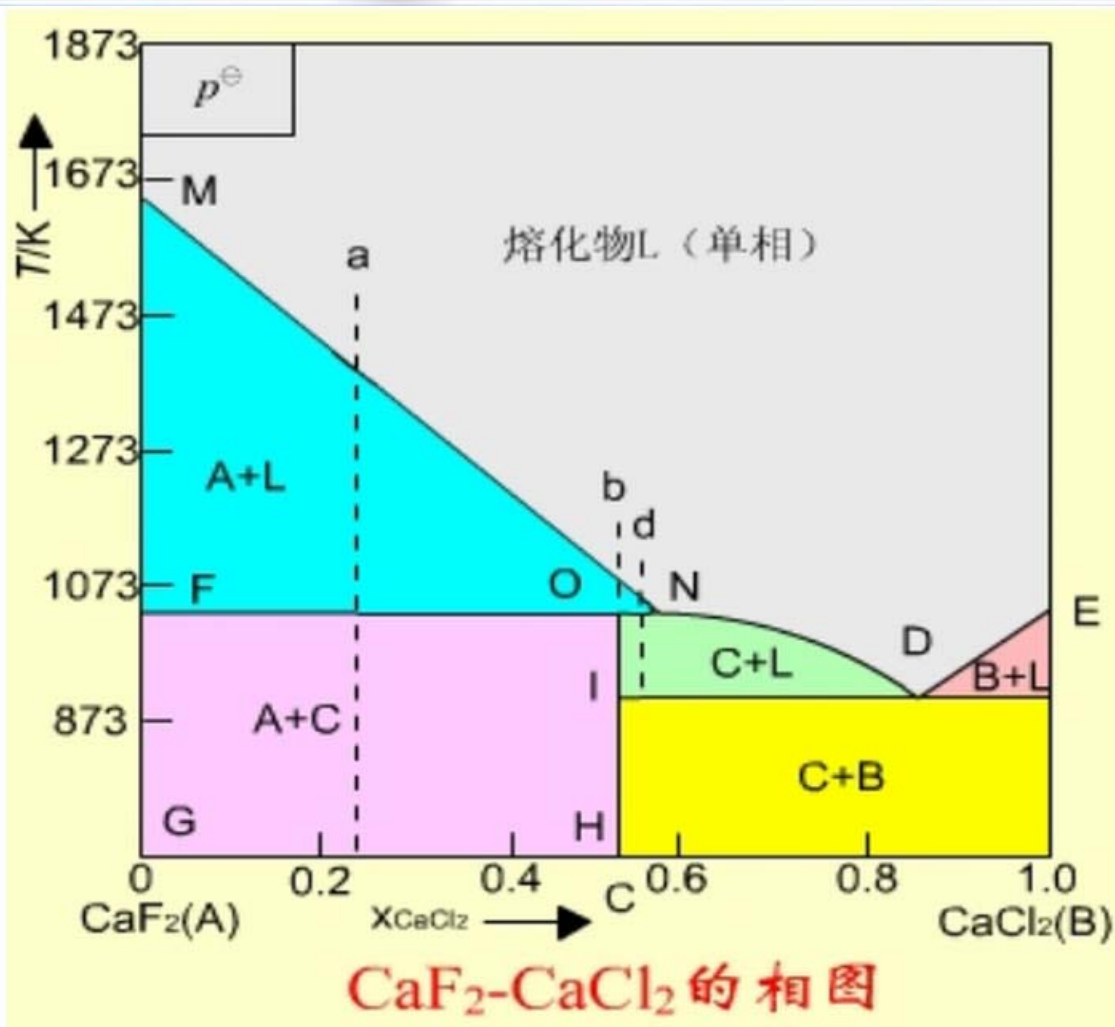
因为C没有自己的熔点, 将C加热, 到O点温度时分解成 CaF_2 (s) 和组成为N的熔液, 所以将O点的温度称为**转熔温度** (peritectic temperature)。

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

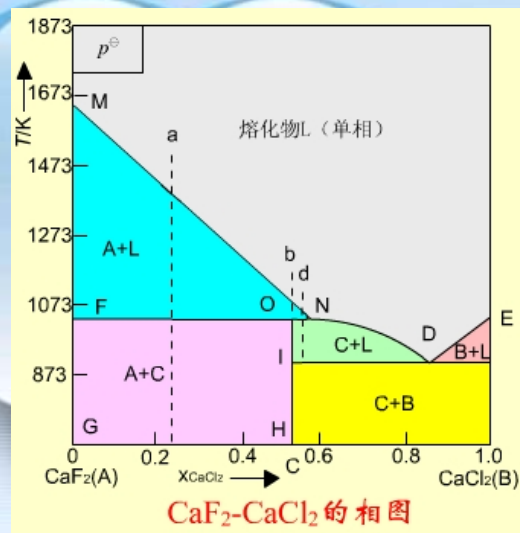




形成不稳定化合物的相图

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：



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。

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

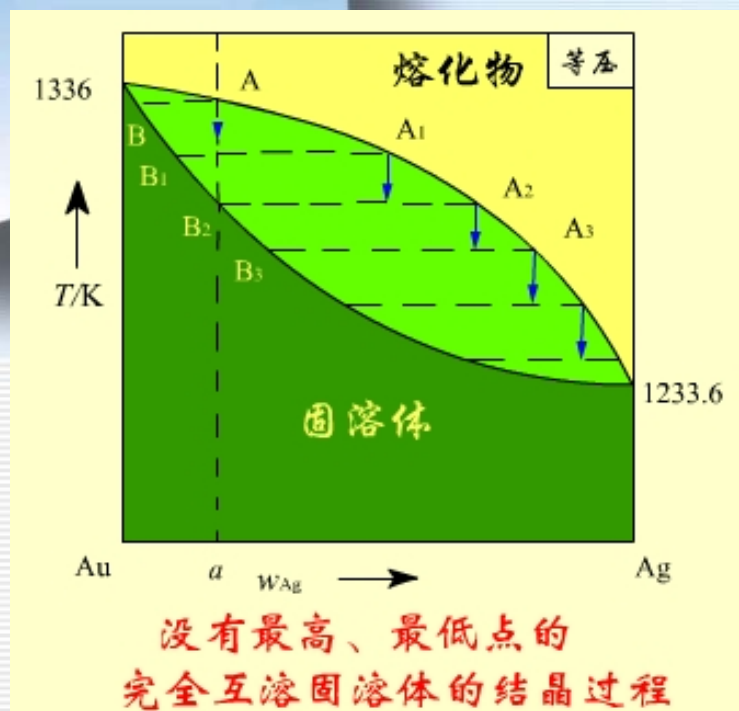


液、固相都完全互溶的相图

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。

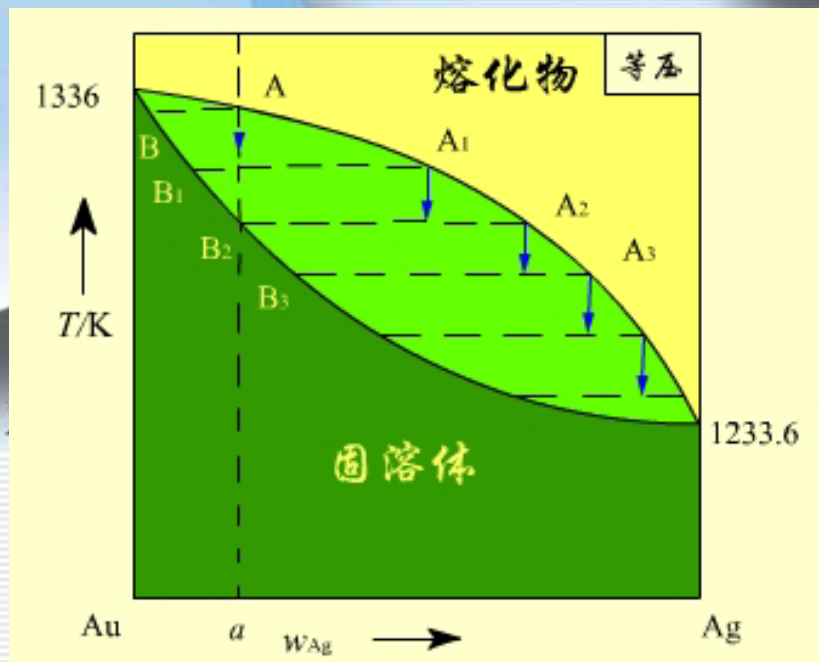




完全互溶固溶体的相图

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。





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。



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。



淬火 (quenching)

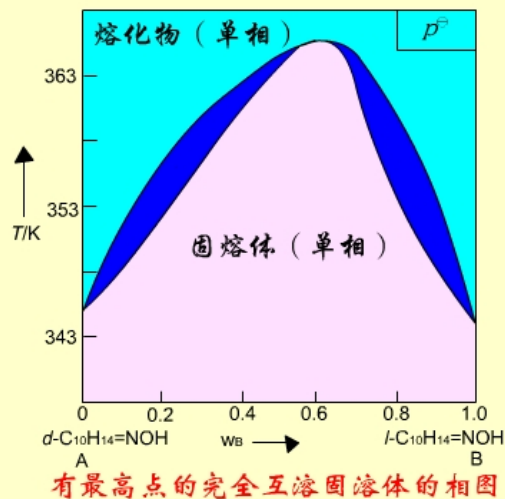
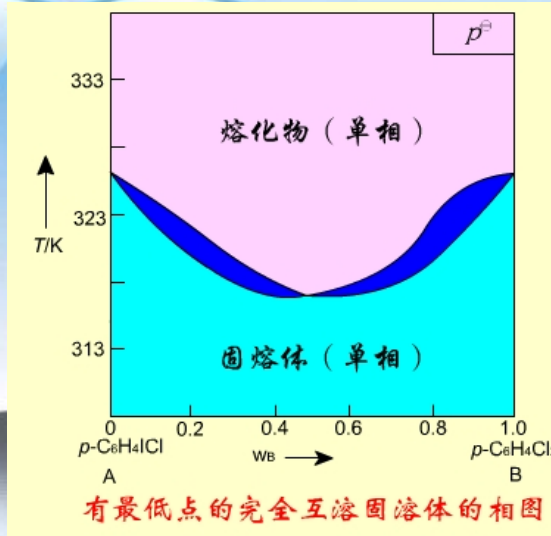
在金属热处理过程中，使金属突然冷却，来不及发生相变，保持高温时的结构状态，这种工序称为淬火。例如，某些钢铁刀具经淬火后可提高硬度。



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

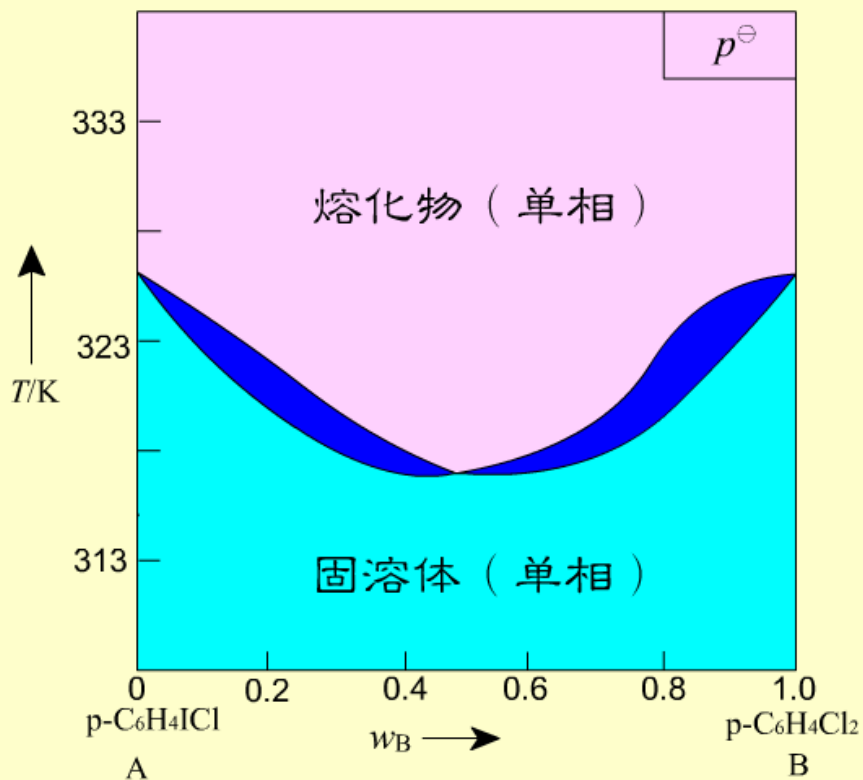
当两种组分的粒子大小和晶体结构不完全相同时，它们的 $T-x$ 图上会出现最低点或最高点。



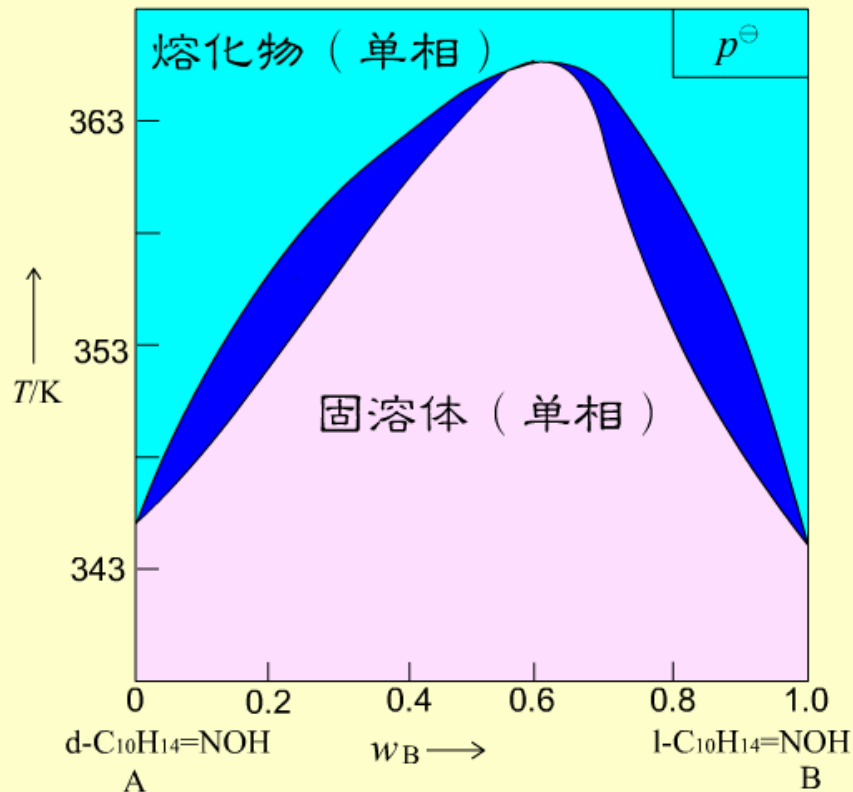
例如： $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{KCl} - \text{KBr}$,
 $\text{Ag} - \text{Sb}$, $\text{Cu} - \text{Au}$ 等体系会出现最低点。但出现最高点的体系较少。



完全互溶固溶体的相图



有最低点的完全互溶固溶体的相图



有最高点的完全互溶固溶体的相图



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——有一低共熔点

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)

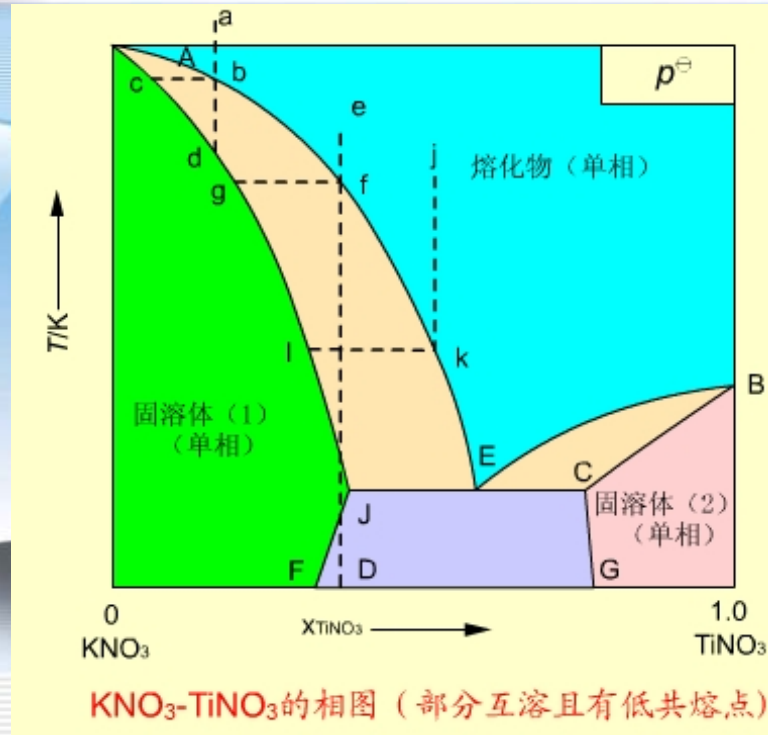
BCG以右，固溶体 (2)

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。

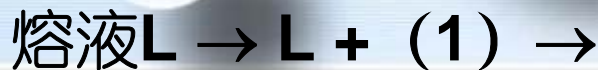


部分互溶固溶体的相图——有一低共熔点

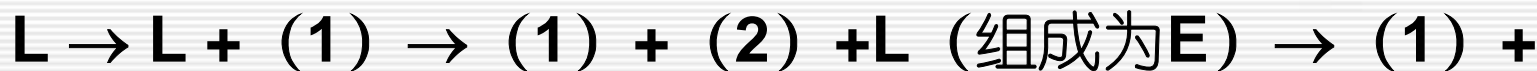
三条步冷曲线预示的相变化为：

(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)。

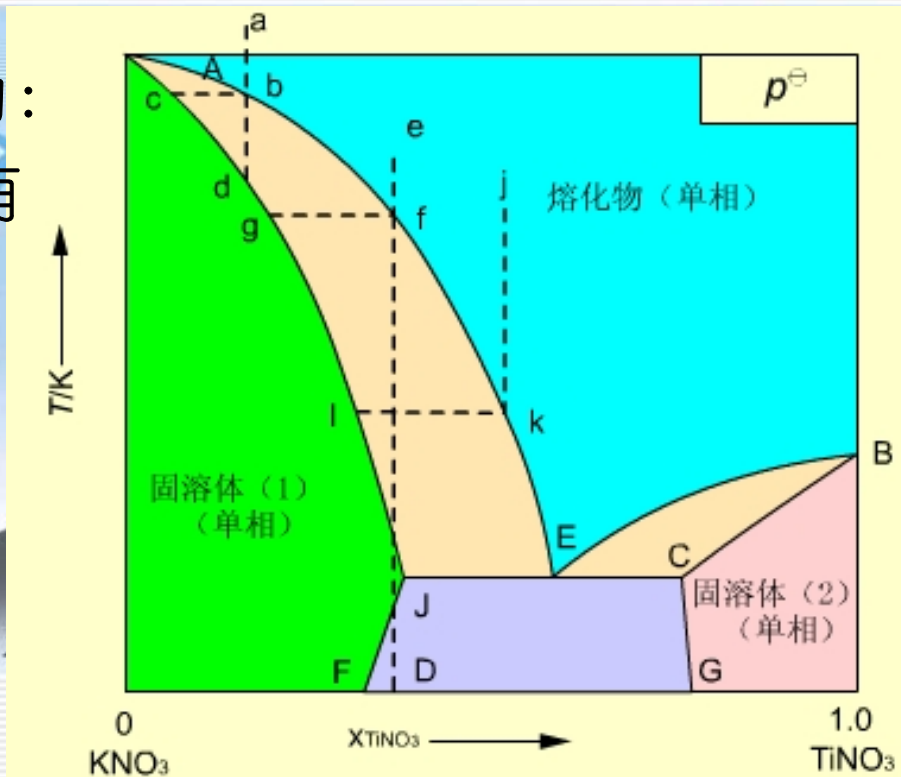
(2) 从e点开始冷却，依次析出的物质为：



(3) 从j点开始，则依次析出物质为：



(2)



KNO₃-TiNO₃的相图 (部分互溶且有低共熔点)



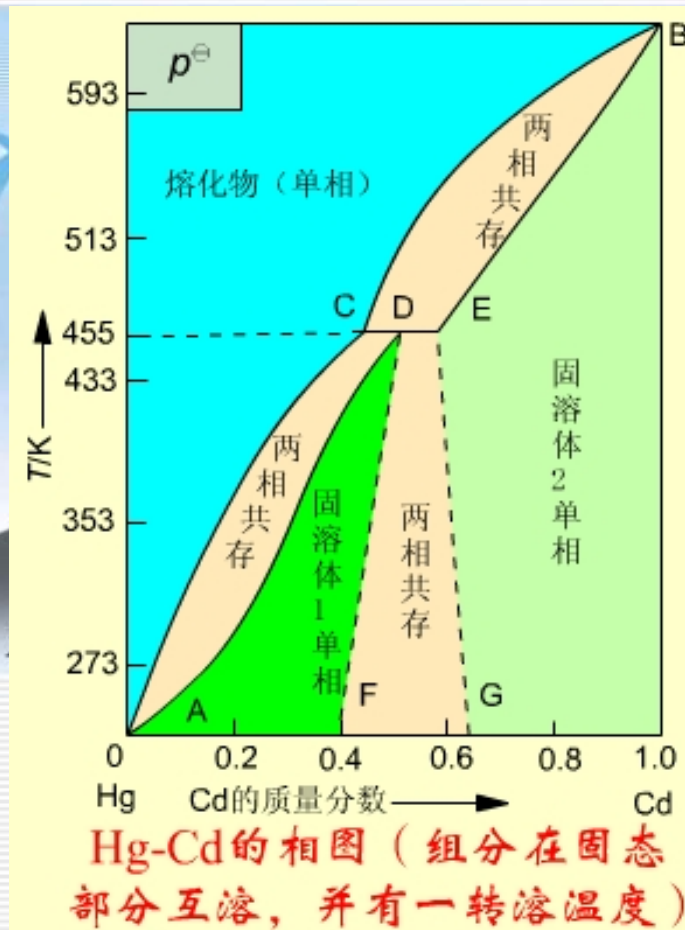
部分互溶固溶体的相图——有一转熔温度

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——有一转熔温度

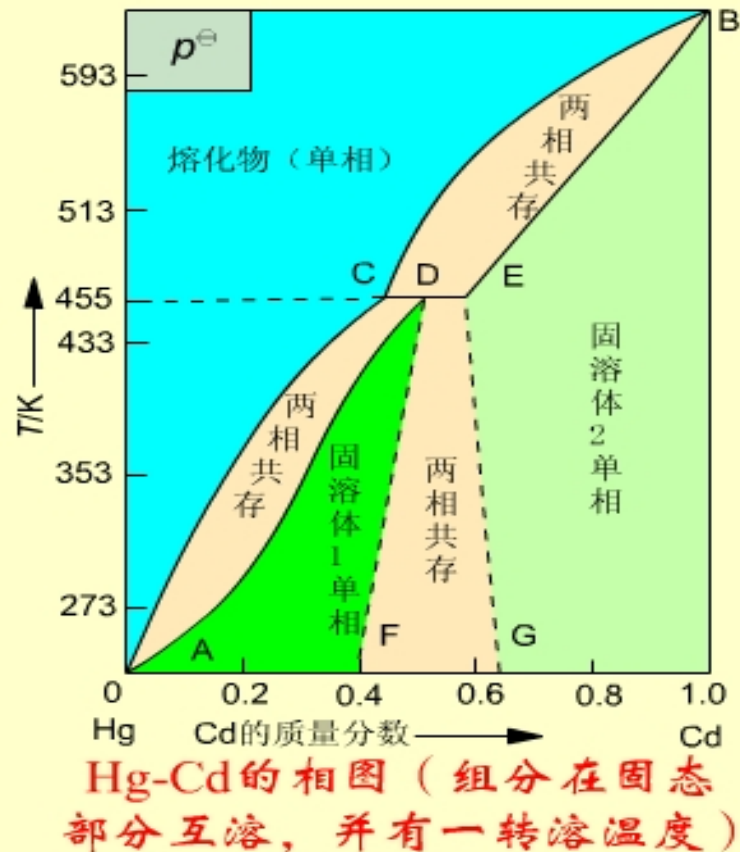
一条三相线

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

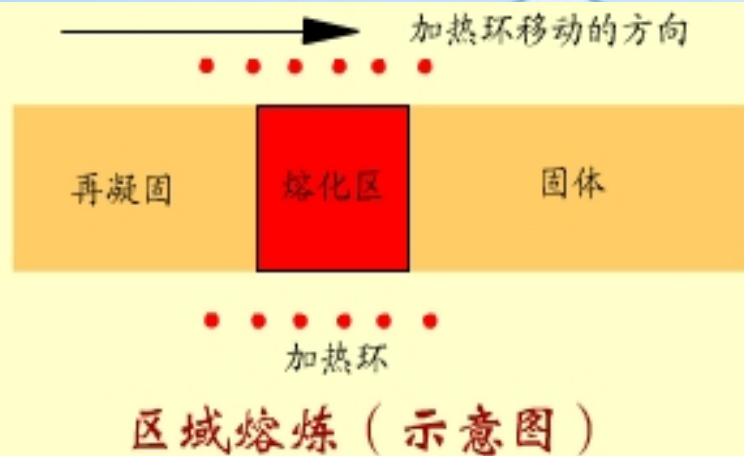
(2)。





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。



分凝系数

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：

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

$K_s < 1$ ，杂质在液相中的浓度大于固相。如果加热环自左至右移动，杂质集中在右端。

$K_s > 1$ ，杂质在固相中的浓度大于液相，当加热环自左至右移动，杂质集中在左端。

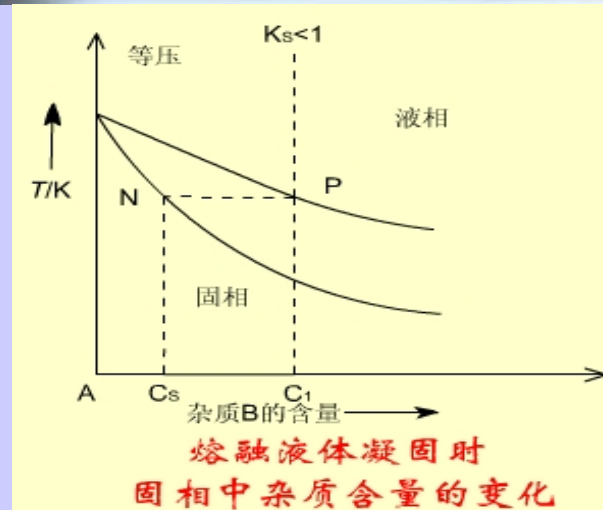


分凝系数

$K_s < 1$ 的情况 材料中含有杂质后，使熔点降低。

进行区域熔炼的材料都经过预提纯，杂质很少，为了能看清楚，将 $T-x$ 图的左边放大如图所

相图上面是熔液，下面是固体，双线区为固液两相区。当加热至P点，开始熔化，杂质浓度为 C_1 。加热环移开后，组成为N的固体开始析出，杂质浓度为 C_s 。



因为 $K_s < 1, C_s < C_1$ ，所以固相含杂质比原来少，杂质随加热环移动至右端。

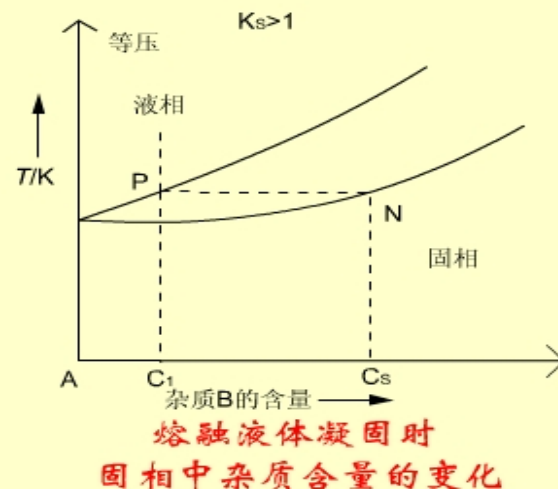


分凝系数

$K_s > 1$ 的情况

杂质熔点比提纯材料的熔点高。当组成为P的材料熔化时，液相中杂质含量为 C_1 ，当凝固时对应固体N点的杂质含量为 C_s ，由于 $K_s > 1, C_s > C_1$ ，所以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。

如果材料中同时含有 $K_s > 1$ 和 $K_s < 1$ 的杂质，区域熔炼结果必须“斩头去尾”，中间段才是高纯物质。





5.6 三组分系统的相图及其应用

等边三角形坐标表示法

部分互溶的三液体系统

二固体和一液体的的水盐系统

三组分低共熔相图

Aqua.



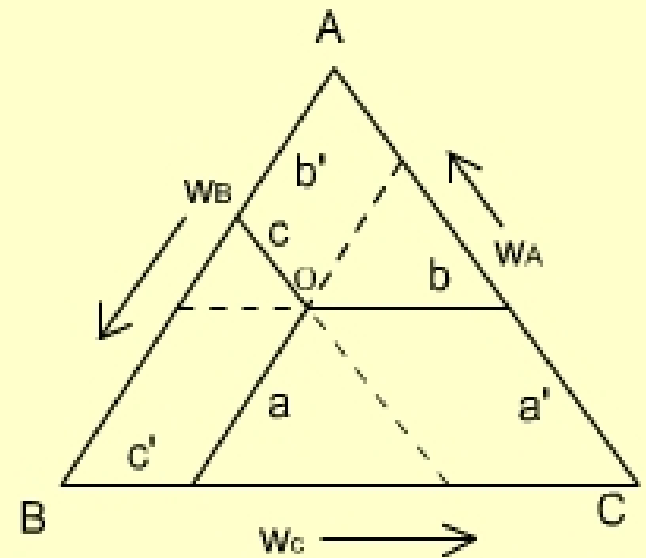
等边三角形坐标表示法

三组分体系 $C=3$, $f+\Phi=5$, 体系最多可能有四个自由度(即温度、压力和两个浓度项), 用三度空间的立体模型已不足以表示这种相图。若维持压力不变, $f^*+\Phi=4$, f^* 最多等于3, 其相图可用立体模型表示。若压力、温度同时固定, 则 $f^{**}+\Phi=3$, 最多为2, 可用平面图来表示。通常在平面图上是用等边三角形(对于水盐体系也有用直角坐标表示者)来表示各组分的浓度。



等边三角形坐标

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。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质量，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



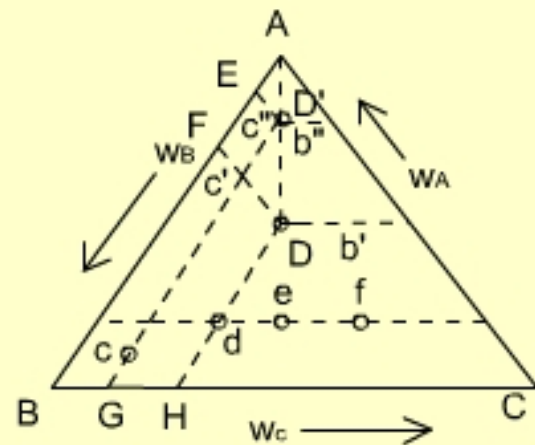
三组分体系的成分表示法

$$a'+b'+c'=a+b+c=1$$



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。



(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， $\frac{c''}{b''} = \frac{c'}{b'}$

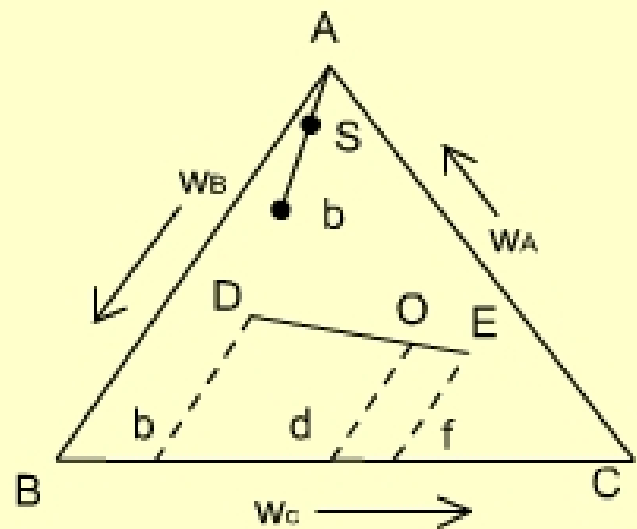
(3) 通过顶点的任一条线上，离顶点越近，代表顶点组分的含量越多；越远，含量越少。例如，**AD**线上，**D'** 中含**A**多，**D**中含**A**少。



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。

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：



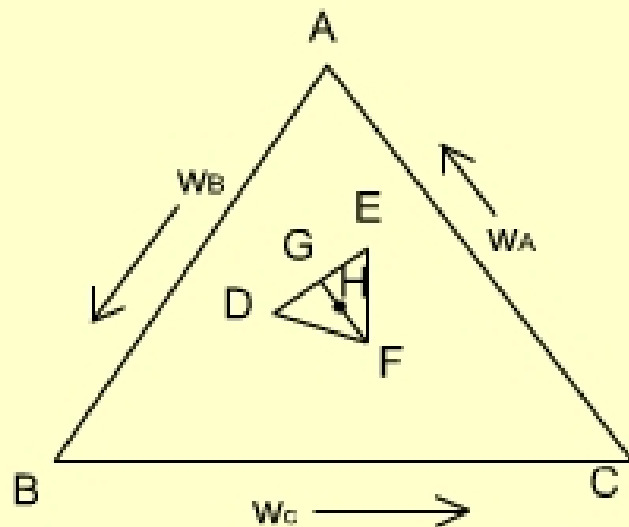
三组分体系的杠杆规则

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



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。



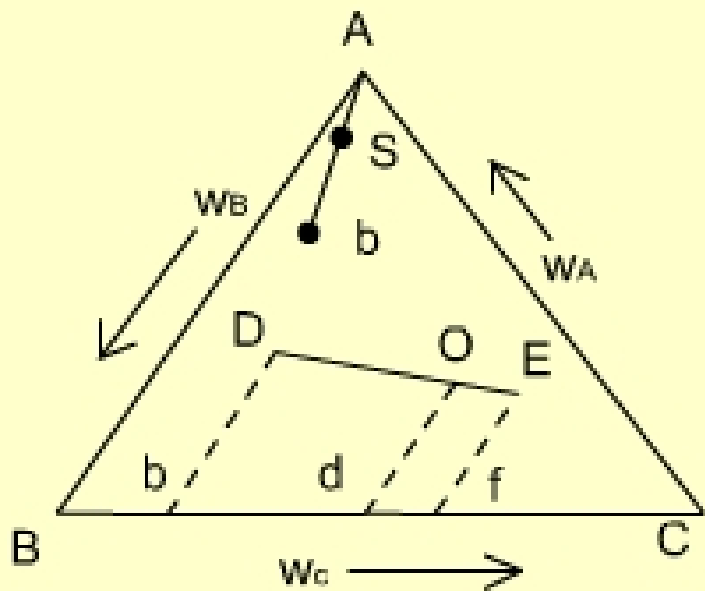
先用杠杆规则求出 **D**, **E** 混合后新体系的物系点 **G**, 再用杠杆规则求 **G**, **F** 混合后的新体系物系点 **H**, **H** 即为 **DEF** 的重心。



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：

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



三组分体系的杠杆规则

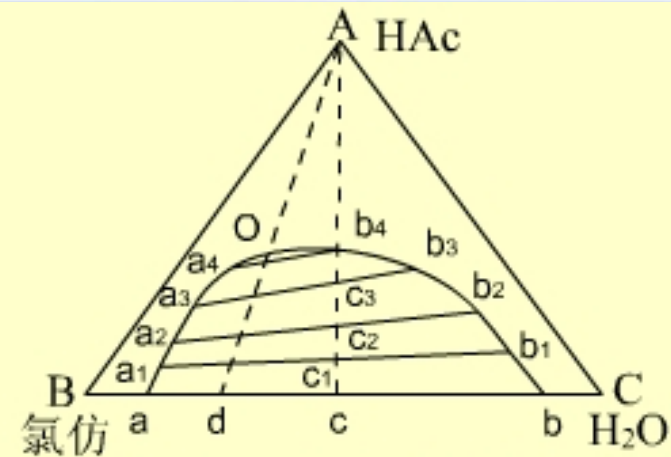
若在 **b** 中加入**A**组分，物系点向顶点**A**移动。



部分互溶的三液体系统

(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。

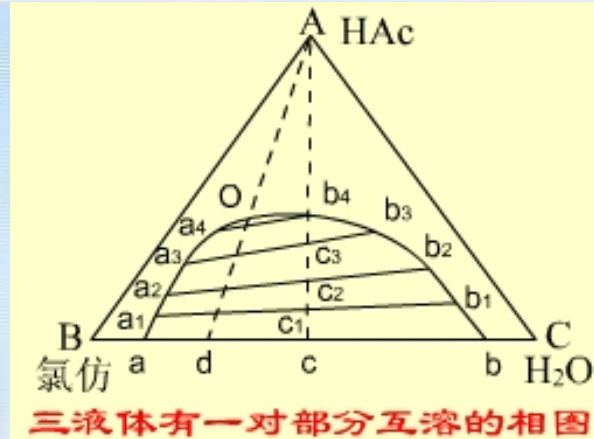


在它们组成的三组分体系相图上出现一个帽形区，在**a**和**b**之间，溶液分为两层，一层是在醋酸存在下，水在氯仿中的饱和液，如一系列**a**点所示；另一层是氯仿在水中的饱和液，如一系列**b**点所示。这对溶液称为共轭溶液。



部分互溶的三液体系统

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。

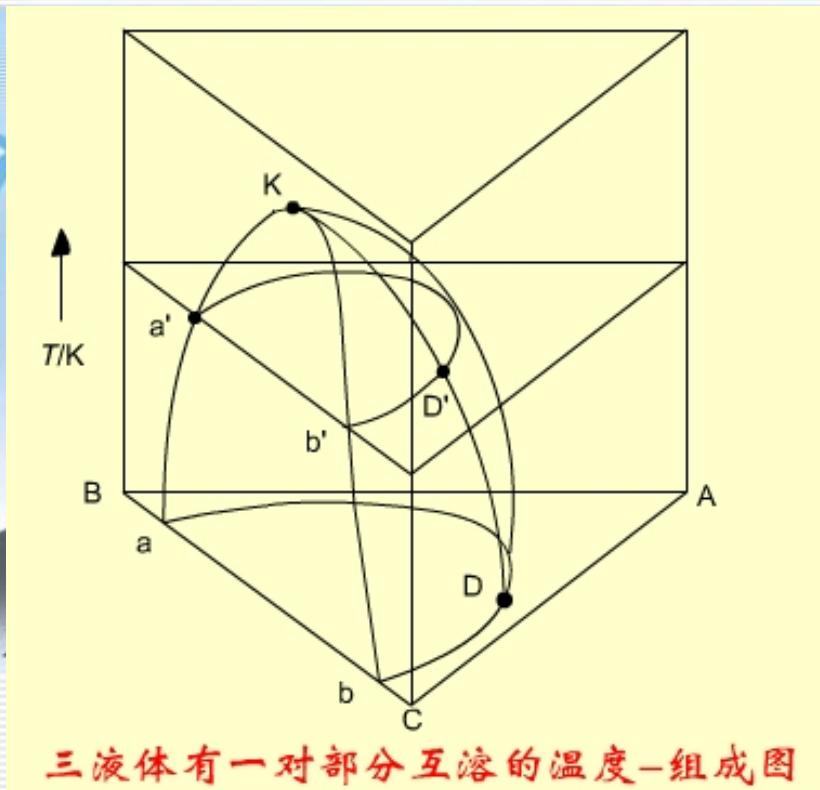


继续加醋酸，使 B 、 C 两组分互溶度增加，连结线缩短，最后缩为一点， O 点称为**等温会溶点**（isothermal consolute point），这时两层溶液界面消失，成单相。组成帽形区的 aob 曲线称为**双结线**（binodal curve）。



T - x_1, x_2 图

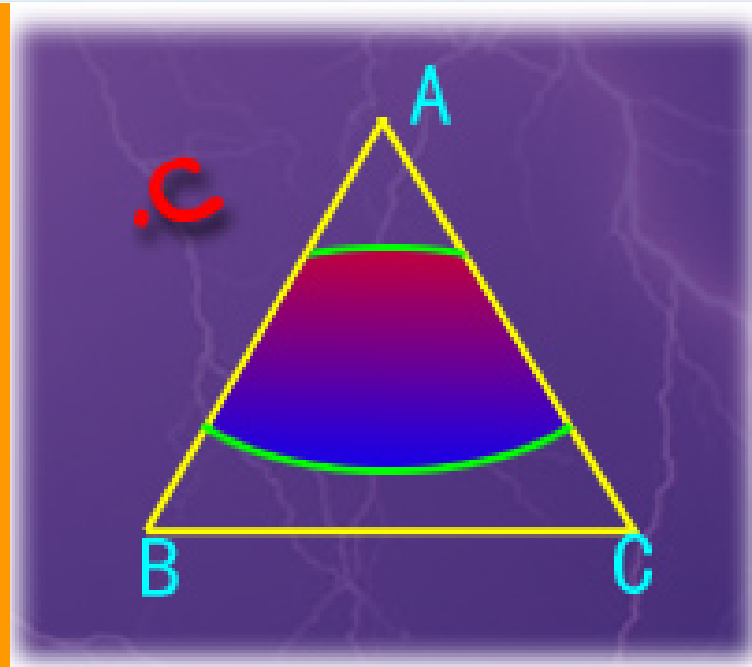
将三液体中有一对部分互溶的体系画成正三棱柱形立体图，纵坐标为温度，每个水平截面为正三角形组成图。温度不断升高，互溶程度加大，两液相共存的帽形区逐渐缩小，最后到达K点，成均一单相。将所有等温下的双结线连成一个曲面，在这曲面之内是两相区。





有两对部分互溶体系

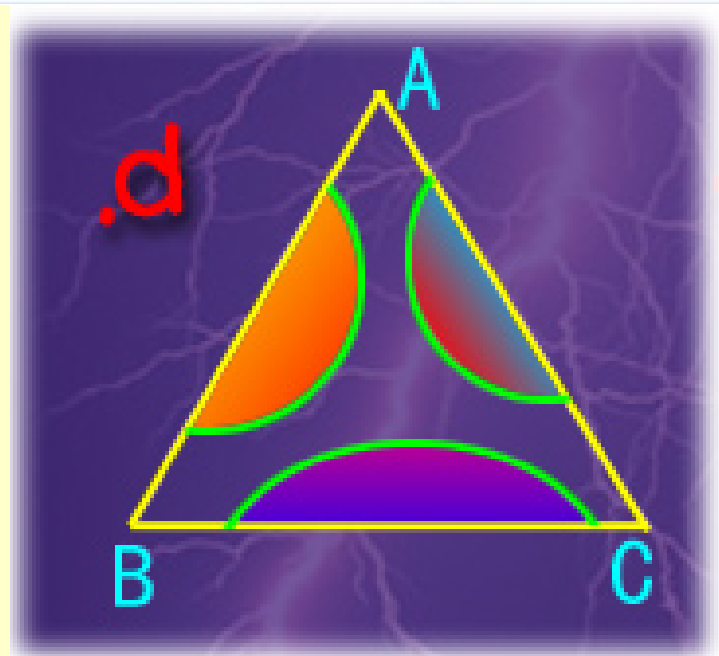
帽形区的大小会随温度的上升而缩小。当降低温度时，帽形区扩大，甚至发生叠合。如图的**中部区域是两相区**，是由原来的两个帽形区叠合而成。中部区以上或以下，是溶液单相区，两个区中**A含量不等**。





有三对部分互溶体系

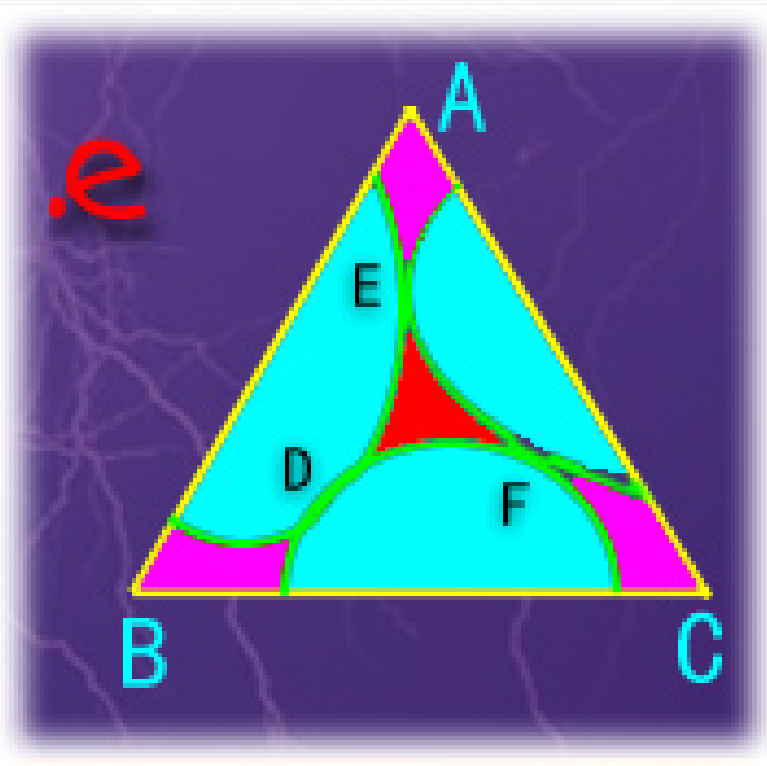
乙烯腈(A)-水(B)-乙醚(C)
彼此都只能部分互溶，因此正
三角形相图上有三个溶液分层
的两相区。在帽形区以外，是
完全互溶单相区。





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：

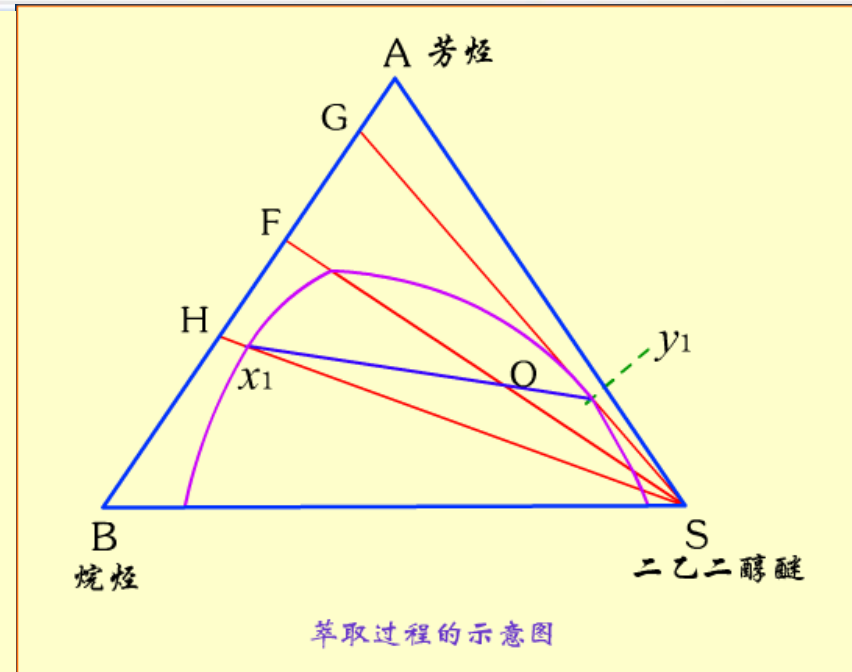


$$f^{**} = C - \Phi = 0$$



萃取原理

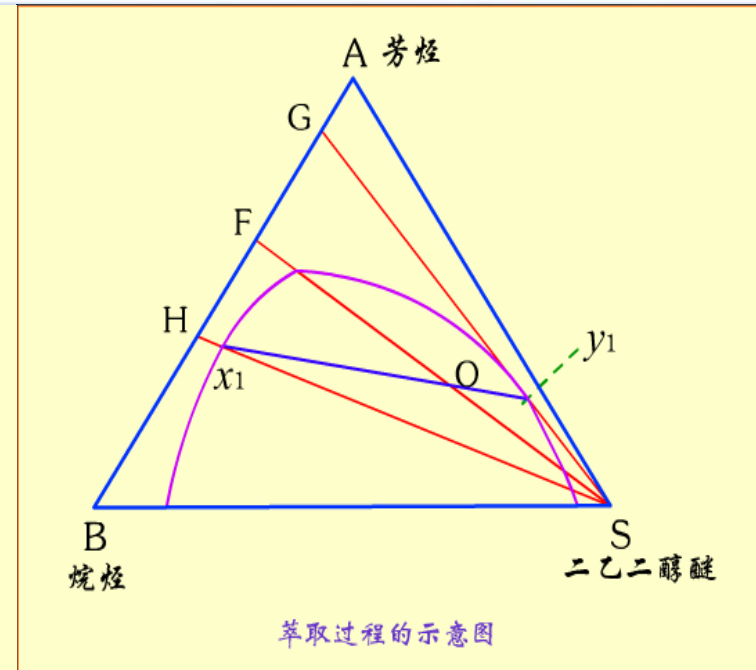
对沸点靠近或有共沸现象的液体混合物，可以用萃取的方法分离。对芳烃和烷烃的分离，常用二乙二醇醚为萃取剂。在相图上可见，芳烃**A**与烷烃**B**完全互溶，芳烃**A**与萃取剂**S**也能互溶，而烷烃与萃取剂互溶度很小。一般根据分配系数选择合适的萃取剂。





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。





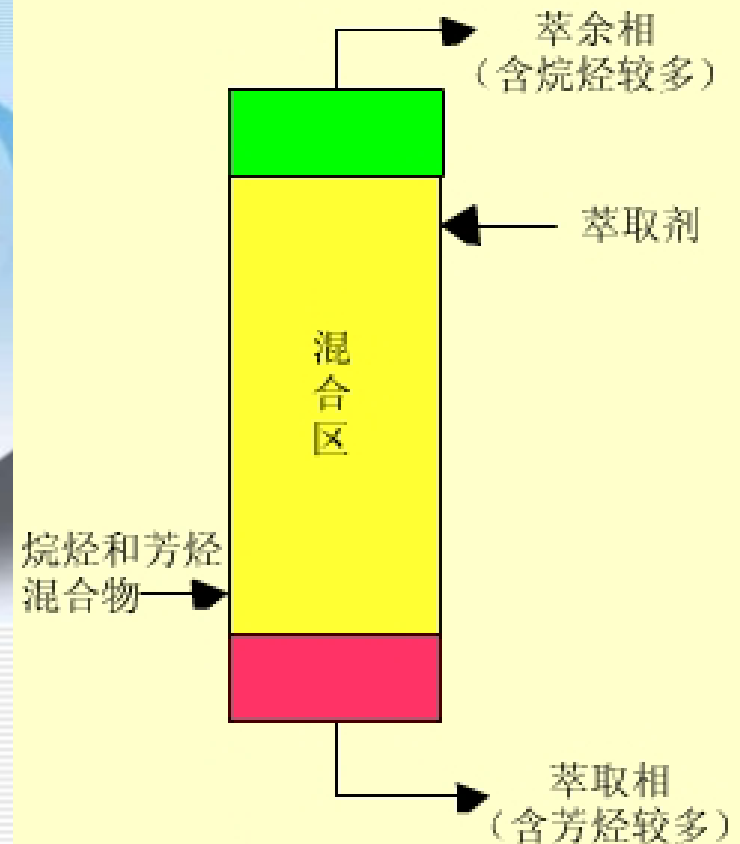
二次萃取

在萃余相 x_1 中再加萃取剂，物系点沿 x_1S 方向移动，设到达 O' 点，再摇动分层，萃取相组成为 y_2 ，蒸去萃取剂，芳烃含量更高。萃余相组成为 x_2 ，含烷烃则更多。重复多次，可得纯的芳烃和烷烃。



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。





二固体和一液体的的水盐系统

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。

Aqua.



三组分水盐体系

(1) 固体盐B, C与水的体系, 图中有:

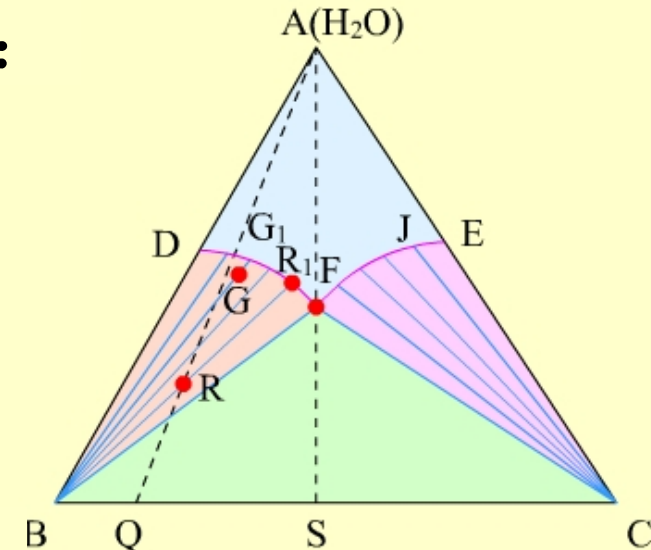
一个单相区 ADFE是不饱和溶液单相区。

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F的饱和溶液三相共存。

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;

多条连结线 B与DF以及C与EF的若干连线称为连结



一个三相点 F是三相点, 饱和溶液与B(s), C(s)三相共存

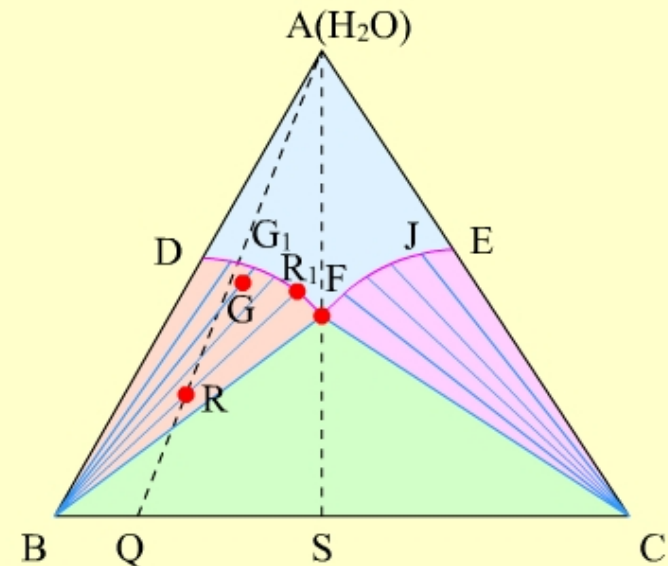
$$f^{**} = 0$$



盐类提纯

如果B和C两种盐类的混合物组成为Q点，如何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)。

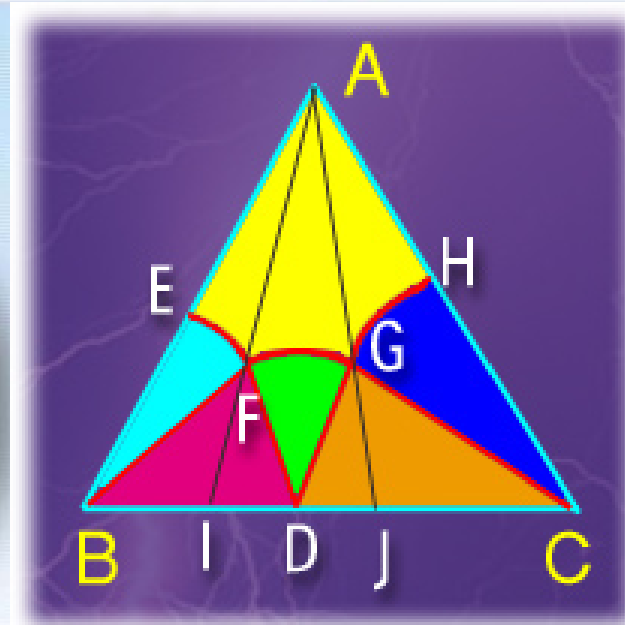




有复盐生成的体系

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CGH₁
- 两个三相区: BFD₁, DGC₁
- 三条溶解度曲线: EF₁, FG₁, GH₁
- 两个三相点: F₁和G₁



如果用AD连线将相图一分为二, 则变为两个二盐一水体系。

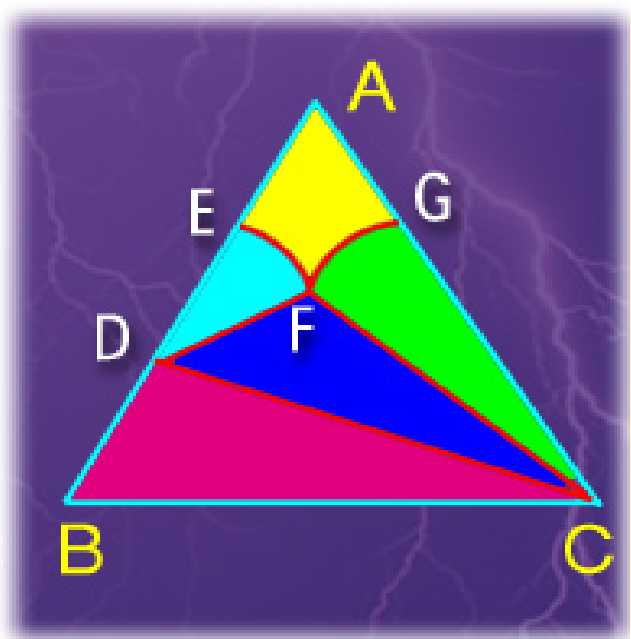


有水合物生成的体系

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

图 (b) 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。

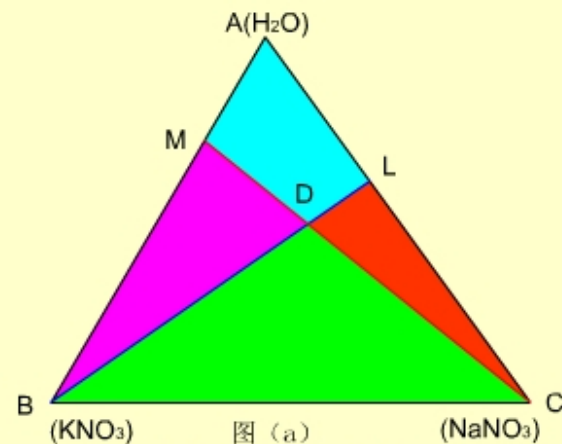


图 (a) 利用温差提纯盐类 (1)

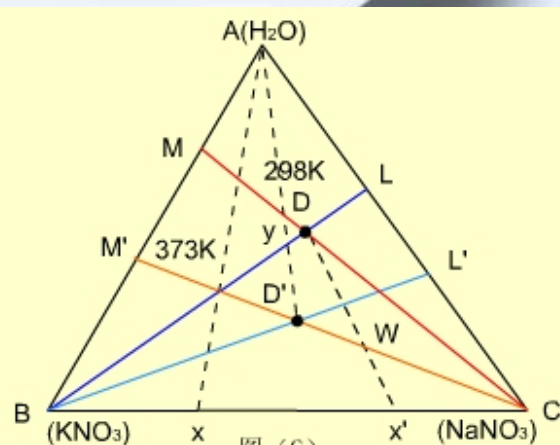


图 (c) $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 的相图

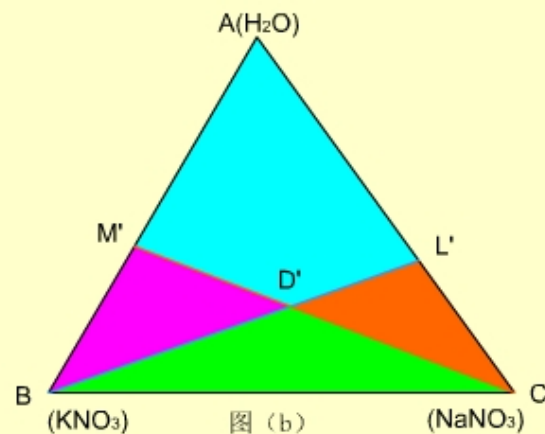


图 (b) 利用温差提纯盐类 (2)



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，将滤液冷却可得纯 KNO_3 。

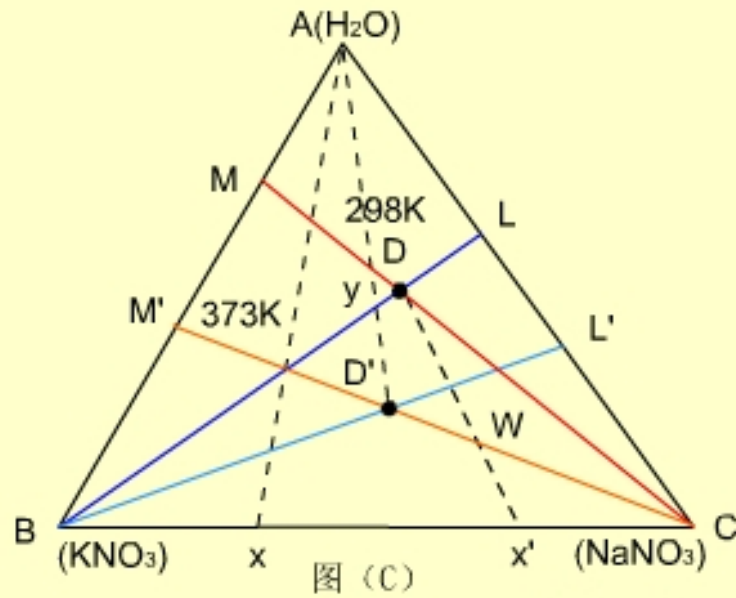
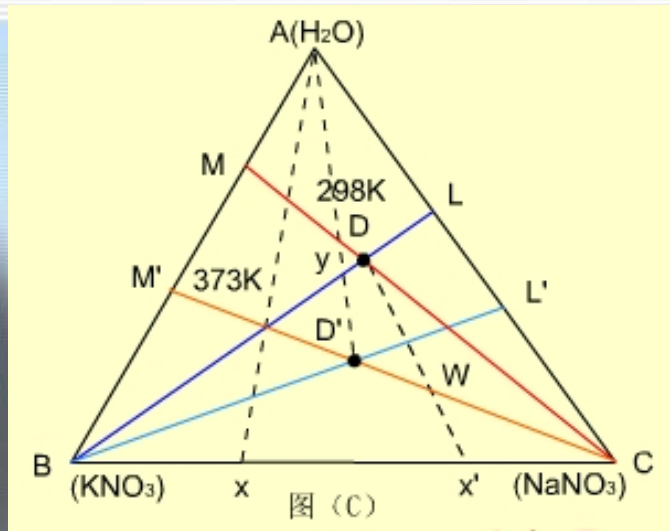


图 (C)
 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 的相图



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

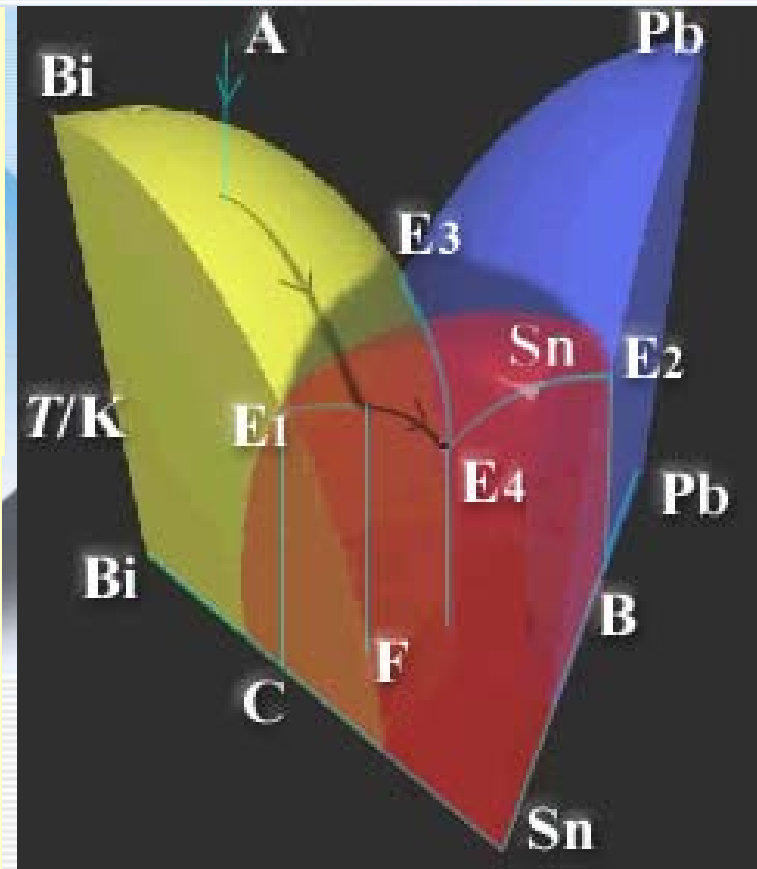
在 D 中加组成为 x' 的粗盐，使物系点到达 W ，如此物系点在 $WD'yD$ 之间循环，就可把混合盐分开。



三组分低共熔相图

金属Sn、Bi和Pb彼此可形成三个二元低共熔相图，它们的低共熔点分别为 E_1 , E_3 和 E_2 ，低共熔点在底边组成线上的位置分别为C，D和B。

将平面图向中间折拢，使代表组成的三个底边Sn-Bi，Bi-Pb和Pb-Sn组成正三角形，就得到了三维的正三棱柱形的三组分低共熔相图，纵坐标为温度。



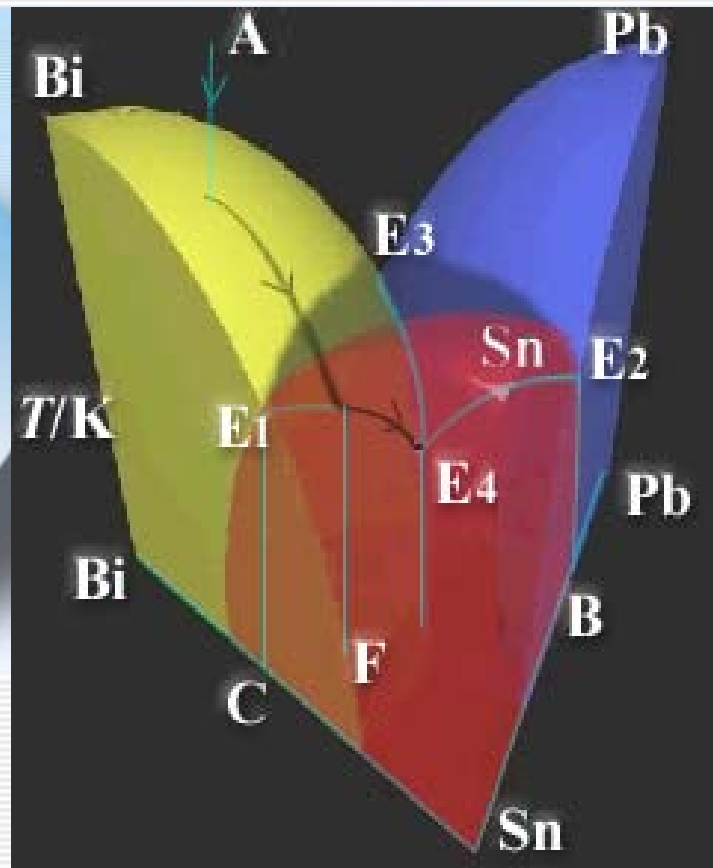


三组分低共熔相图

一个单相区 在花冠状曲面的上方是熔液单相区；

三个两相区 在三个曲面上是熔液与对应顶点物的固体两相共存区；

三个三相共存点 在每个低共熔点 E_1 , E_2 , E_3 处，是三相共存。

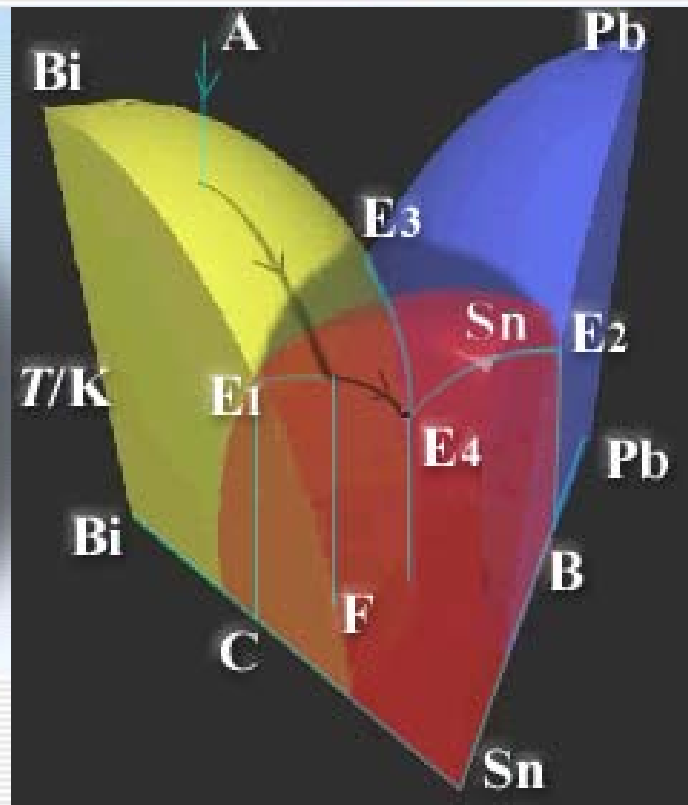




三组分低共熔相图

如果在 E_2 点处加入Bi，低共熔点还会继续下降，到达 E_4 时有金属Bi析出（在 E_3 中加Sn， E_1 中加Pb都有类似的情况）。

一个四相点 E_4 是Sn(s)，Pb(s)，Bi(s)和组成为 的熔液四相共存， E_4 是四相点， E_4 的位置在定压下有定值。温度再降低，液相消失，三固体共存。

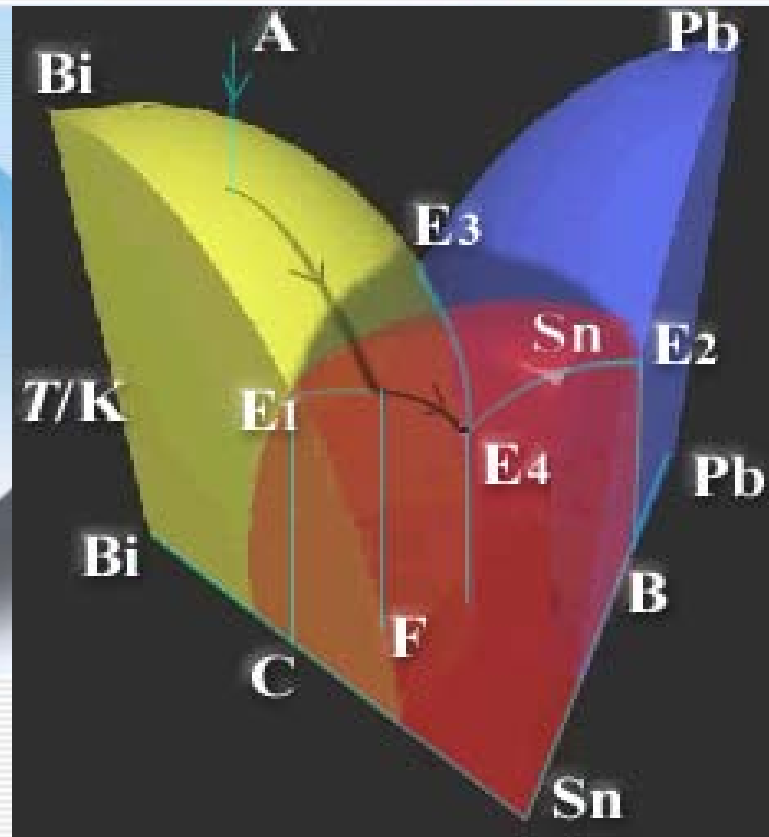




三组分低共熔体系的步冷轨迹

当组成为A的熔液冷却，与 $BiE_1E_4E_3$ 曲面相交时，有 $Bi(s)$ 析出，Sn与Pb的相对比例不变，物系点向 E_1E_4 线方向移动。

当与 E_1E_4 线相交时，即 F 点， $Sn(s)$ 析出，物系点向 E_4 移动。到达 E_4 时， $Pb(s)$ 也析出，这时四相共存。再冷却，熔液消失，三固体共存。

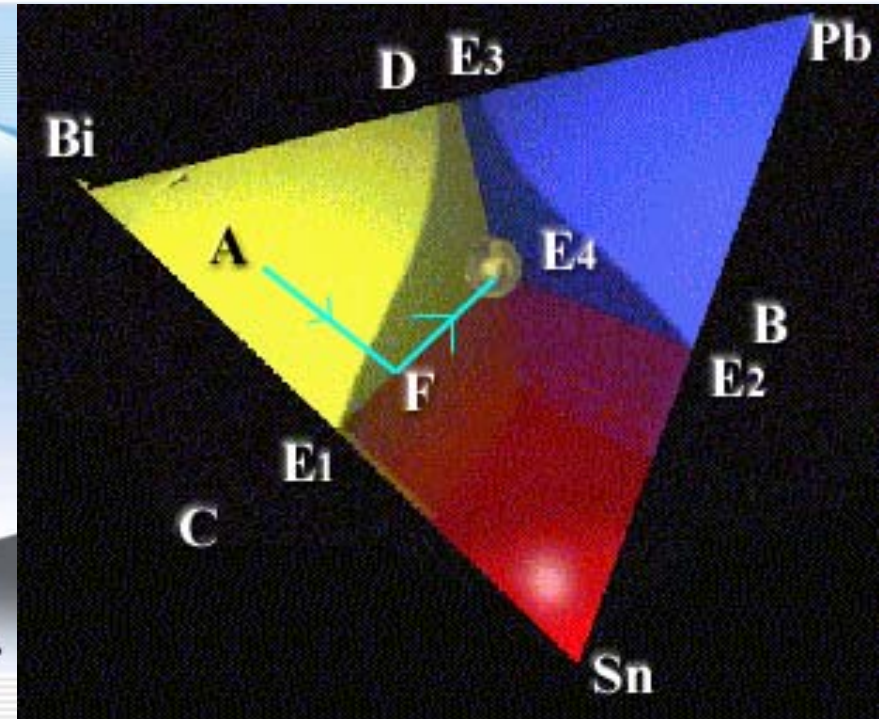




三组分低共熔体系的步冷轨迹

用步冷轨迹在底面组成图上的投影，可以更清楚地看出组成为A的熔化物在冷却过程中的组成变化。

Aqua.



在Bi-A线及其延长线上，Sn(s)与Pb(s)量的比例不变，离Bi顶点越远，含Bi越少。