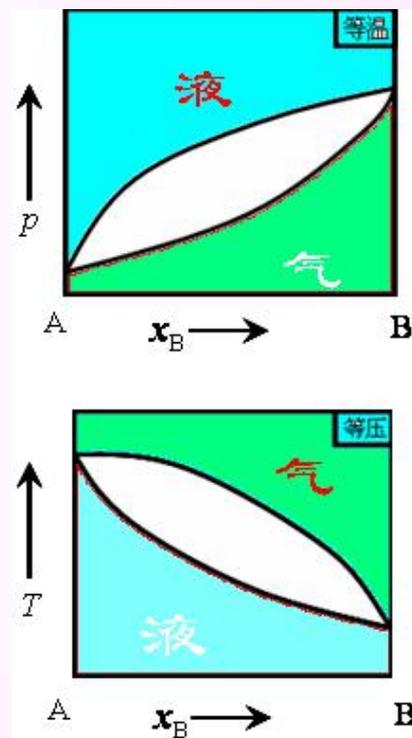
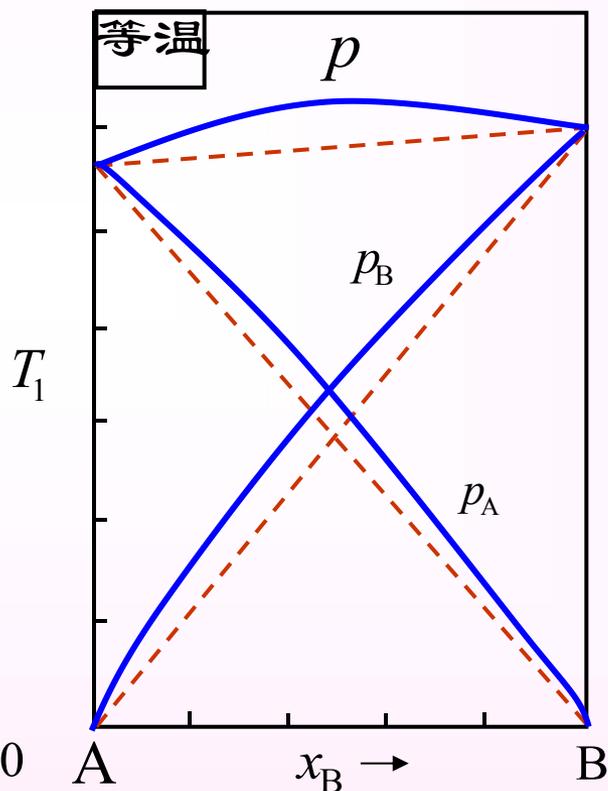
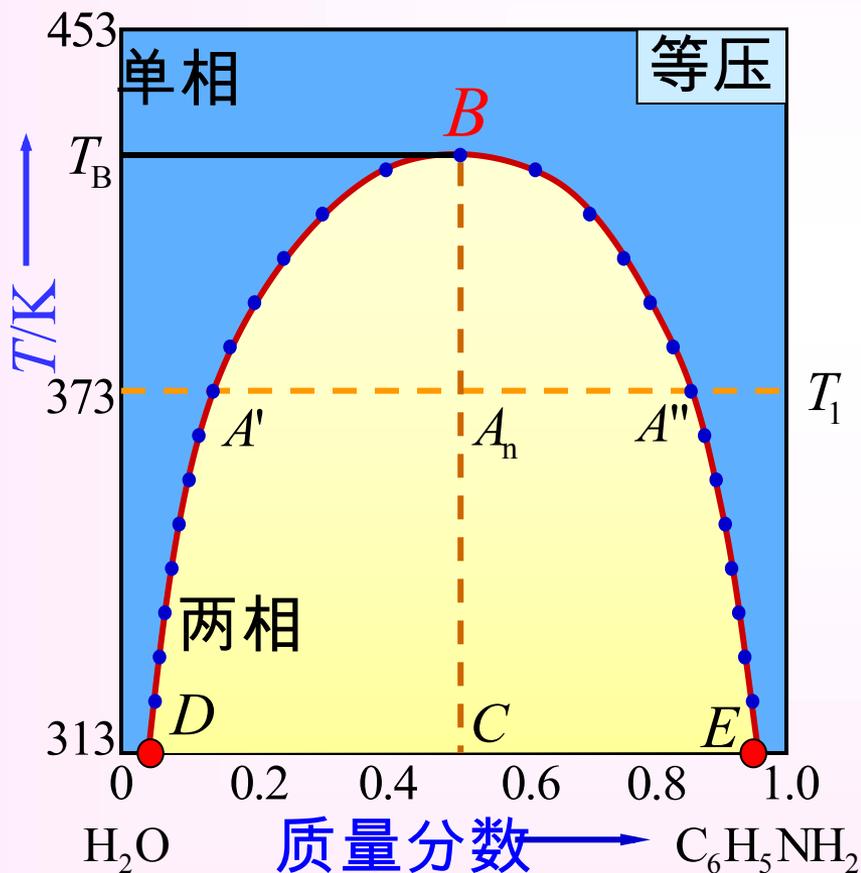




物理化学电子教案—第五章

相平衡





第五章 相平衡

- § 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
- * § 5.7 二级相变
- * § 5.8 铁-碳系统的相图



§ 5.1 引言

相平衡是热力学在化学领域中的重要应用之一

研究多相系统的平衡在化学、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

相图 (phase diagram)

研究多相系统的状态如何随温度、压力和组成等强度性质变化而变化，并用图形来表示，这种图形称为相图。



§ 5.1 引言

相律 (phase rule)

研究多相平衡系统中，相数、独立组分数与描述该平衡系统的变数之间的关系。它只能作定性的描述，而不能给出具体的数目。

相 (phase)

系统内部物理和化学性质完全均匀的部分称为相。

相与相之间在指定条件下有明显的界面，在界面上宏观性质的改变是飞跃式的。



§ 5.1 引言

系统中相的总数称为相数，用 Φ 表示。

气体，不论有多少种气体混合，**只有一个气相**。

液体，按其互溶程度可以组成**一相、两相或三相共存**。

固体，一般有一种**固体便有一个相**。两种固体粉末无论混合得多么均匀，仍是两个相（固体溶液除外，它是单相）。



§ 5.1 引言

自由度 (degree of freedom)

确定平衡系统的状态所**必须的独立强度变量**的数目称为自由度，用字母 f 表示。这些强度变量通常是压力、温度和浓度等。

如果已指定某个强度变量，除该变量以外的其它强度变量数称为**条件自由度**，用 f^* 表示。

例如：指定了压力 $f^* = f - 1$

指定了压力和温度 $f^{**} = f - 2$



§ 5.2 多相系统平衡的一般条件

在一个封闭的多相系统中，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 Φ 个相系统的热力学平衡，实际上包含了如下四个平衡：

(1) 热平衡

(2) 力学平衡

(3) 相平衡

(4) 化学平衡



(1) 热平衡条件

设系统有 α, β 两个相构成，在系统的组成、总体积和热力学能均不变的条件下，若有微量热自 α 相流入 β 相，系统总熵变化为

$$S = S^\alpha + S^\beta \quad dS = dS^\alpha + dS^\beta$$

当系统达平衡时 $dS = 0 \quad dS^\alpha + dS^\beta = 0$

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

当系统达平衡时，两相的温度相等。

同理，可以推广到多相平衡系统



(2) 压力平衡条件

设系统的总体积为 V ，在系统的温度、体积及组成均不变的条件下，

设 α 相膨胀了 dV^α β 相收缩了 dV^β

当系统达平衡时 $dA = dA^\alpha + dA^\beta = 0$

$$dA = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta = 0$$

$$dV^\alpha = -dV^\beta \quad p^\alpha = p^\beta$$

当系统达平衡时，两相的压力相等。

同理，可以推广到多相平衡系统



(3) 相平衡条件

设多组分系统中只有 α 和 β 两相，并处于平衡状态。在定温、定压下，

有 dn_B 的物质B从 α 相转移到了 β 相

根据偏摩尔量加和公式

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

因为 $-dn_B^\alpha = dn_B^\beta$

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

平衡时 $dG = 0$ $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$

同理，可以推广到多相平衡系统



(4) 化学平衡条件

在达到化学平衡时，反应物的化学势等于生成物的化学势，化学势的代数和可表示为

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

对于含 Φ 个相的多相平衡系统，这几个平衡可表示为

$$\left. \begin{aligned} T^{\alpha} &= T^{\beta} = \cdots = T^{\Phi} \\ p^{\alpha} &= p^{\beta} = \cdots = p^{\Phi} \\ \mu_{\text{B}}^{\alpha} &= \mu_{\text{B}}^{\beta} = \cdots = \mu_{\text{B}}^{\Phi} \end{aligned} \right\}$$



§ 5.3 相 律

某平衡系统中有 S 种不同的化学物种，有 Φ 个相，需要多少强度变量才能确定系统的状态？

表示每一个相的组成需要的浓度变量为 $S - 1$

表示所有各相组成需要的浓度变量为 $\Phi(S - 1)$

加上温度和压力两个变量，则变量总数为

$$\Phi(S - 1) + 2$$

根据化学势相等导出联系浓度变量的方程式数为

$$S(\Phi - 1)$$



§ 5.3 相律

根据自由度的定义

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

$$\Phi + f = S + 2$$

这是相律的一种表示形式

- (1) 若化学反应中有 R 个独立的化学平衡
- (2) 系统的强度性质还要满足 R' 附加条件，例如浓度限制条件



§ 5.3 相律

则相律表示式为

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

令： $C = S - R - R'$

相律为： $f + \Phi = C + 2$

C 称为独立组分数

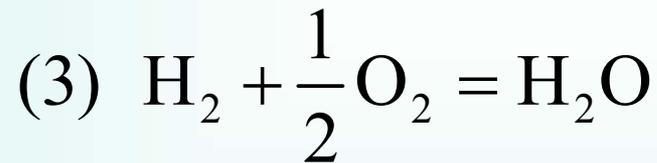
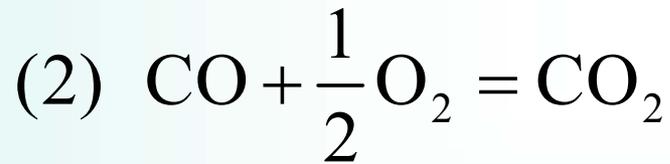
它的数值等于系统中所有物种数 S 减去系统中独立的化学平衡数 R ，再减去各物种间的强度因数的限制条件 R' 。



§ 5.3 相律

对于化学平衡条件，必须是独立的

例如系统中有如下反应：



这三个反应中只有两个是独立的，所以 $R=2$



§ 5.3 相律

又如，在真空容器中发生如下反应：



因为有一个独立的化学反应，所以 $R=1$

因为两种气体的量保持一定的比例

$$\text{N}_2(\text{g}) : \text{H}_2(\text{g}) = 1 : 3$$

所以 $R' = 1, \quad C = S - R - R' = 1$



§ 5.3 相律

对于浓度限制条件 R' ，必须是在同一相中几个物质浓度之间存在的关系，能有一个方程把它们的化学势联系起来。例如：



$$C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$$

因为 $\text{CaO}(\text{s}), \text{CO}_2(\text{g})$ 不在同一相中



§ 5.3 相律

对于凝聚系统，压力影响不大，只有温度影响平衡，则相律可表示为

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

若除温度、压力外，还要考虑其他因素（如磁场、电场、重力场等）的影响，则相律可表示为

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



§ 5.4 单组分系统的相平衡

单组分系统的两相平衡——Clapeyron方程

外压与蒸气压的关系——

不活泼气体对液体蒸气压的影响

水的相图

*硫的相图

超临界状态



§ 5.4 单组分系统的相平衡

单组分系统的相数与自由度

$$C=1$$

$$f + \Phi = 3$$

当 $\Phi = 1$ 单相 $f = 2$ 双变量系统

当 $\Phi = 2$ 两相平衡 $f = 1$ 单变量系统

当 $\Phi = 3$ 三相共存 $f = 0$ 无变量系统

单组分系统的自由度最多为2，**双变量系统**的相图可用平面图表示。



§ 5.4 单组分系统的相平衡

相点

表示某个相状态（如相态、组成、温度等）的点称为相点。

物系点

相图中表示系统总状态的点称为物系点。在 T - x 图上，物系点可以沿着与温度坐标平行的垂线上、下移动；在水盐相图上，随着含水量的变化，物系点可沿着与组成坐标平行的直线左右移动。

单相区，物系点与相点重合；两相区中，只有物系点，它对应的两个相的组成由对应的相点表示



单组分系统的两相平衡——Clapeyron方程

在一定温度和压力下，任何纯物质达到两相平衡时，在两相中Gibbs自由能相等

$$G_1 = G_2$$

若温度改变 dT ，则压力改变 dp ，达新的平衡时

$$dG_1 = dG_2$$

根据热力学基本公式，有

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

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



单组分系统的两相平衡——Clapeyron方程

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

这就是Clapeyron方程，可应用于任何纯物质的两相平衡系统

设有1 mol物质，则气-液、固-液和气-固平衡的Clapeyron方程分别为

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

说明了压力随温度的变化率（单组分相图上两相平衡线的斜率）受焓变和体积变化的影响。



Clausius-Clapeyron方程

对于气-液两相平衡，并假设气体为理想气体，将液体体积忽略不计，则

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{TV(\text{g})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T(nRT/p)}$$

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

这就是Clausius-Clapeyron 方程， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 是摩尔气化焓

假定 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 的值与温度无关，积分得：



Clausius-Clapeyron方程

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

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。



Clausius-Clapeyron方程

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

将 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 写成温度的函数

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = a + bT + cT^2$$

代入上式积分，得

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + D$$

式中 A ， B ， C ， D 均为常数，适用的温度范围较宽，但使用麻烦。



Clausius-Clapeyron方程

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + CT + D$$

有一个半经验公式，称为Antoine公式

$$\lg p = -\frac{A}{(t + C)} + B$$

式中 A ， B ， C 均为常数， t 为摄氏度。此式适用的温度范围较宽。



Clausius-Clapeyron方程

Trouton (楚顿) 规则

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T_{\text{b}}} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可以用来粗略地计算摩尔蒸发焓

适用于分子不缔合的液体。对极性大的液体和沸点在150 K以下的液体不适用。



外压与蒸气压的关系—— 不活泼气体对液体蒸气压的影响

外压 液体 \rightleftharpoons 气体 蒸气压

$$T, p_e$$

$$G_l = G_g$$

$$T, p_g$$

$$T, p_e + dp_e$$

$$G_l + dG_l = G_g + dG_g$$

$$T, p_g + dp_g$$

因为 $G_l = G_g, \quad dG_l = dG_g$

已知在等温下 $dG = V dp_g$

代入上式得

$$V_l dp_e = V_g dp_g \quad \text{或}$$

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



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

把气体看作为1 mol 理想气体，

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

设液体体积不受压力影响，积分得

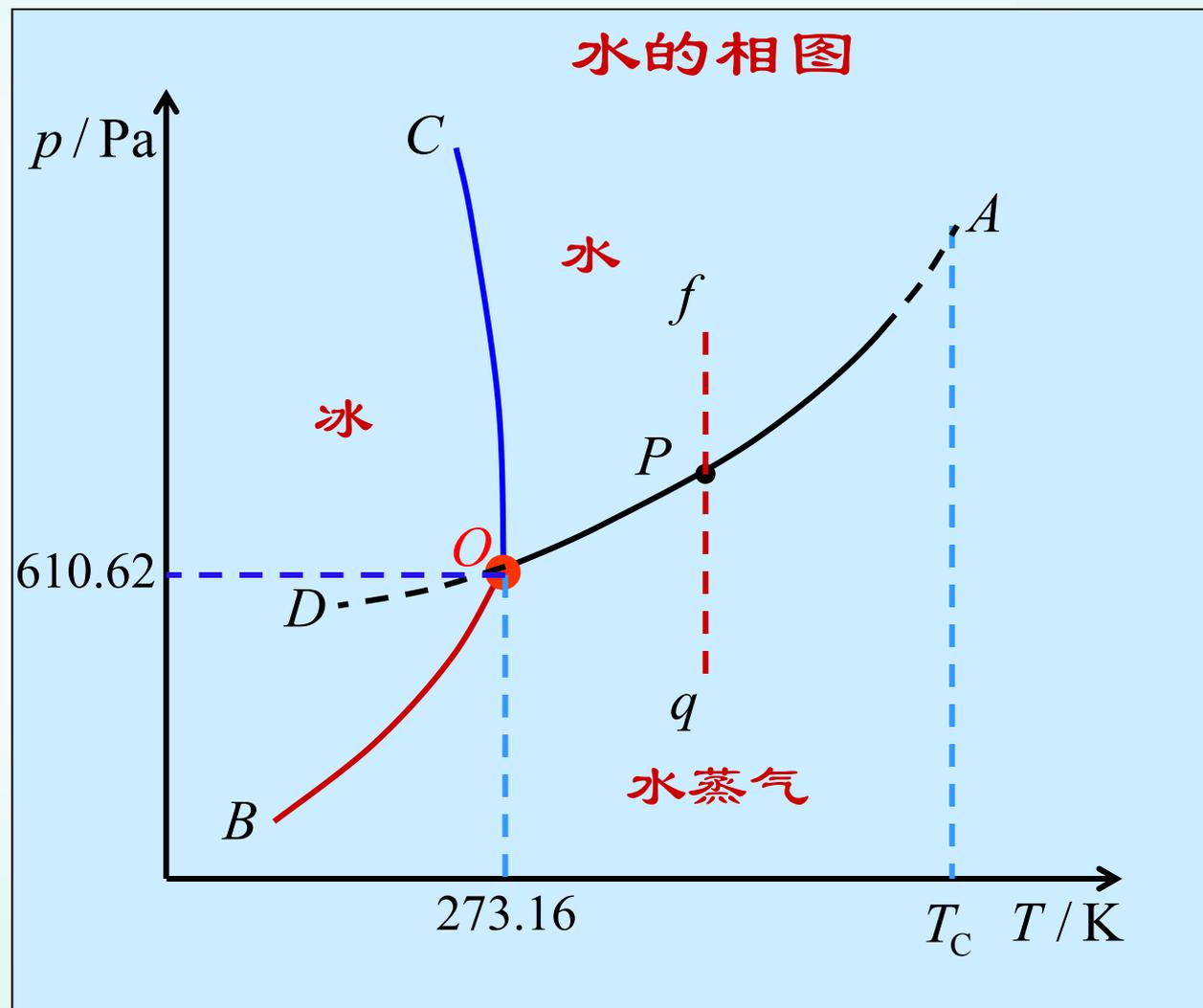
$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$$

外压增加，液体蒸气压也增加。但一般情况下影响不大。



水的相图

水的相图是根据实验绘制的





有三个单相区

气、液、固

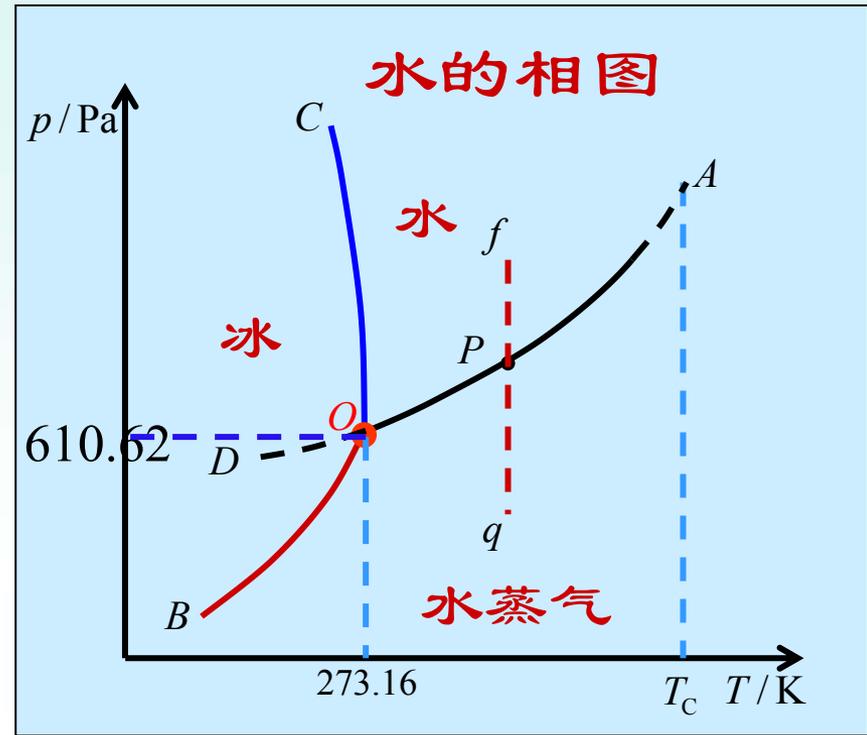
单相区内 $\Phi = 1, f=2$

温度和压力独立地
有限度地变化不会引起
相的改变。

三条实线是两个单相区的交界线

在线上， $\Phi = 2, f=1$

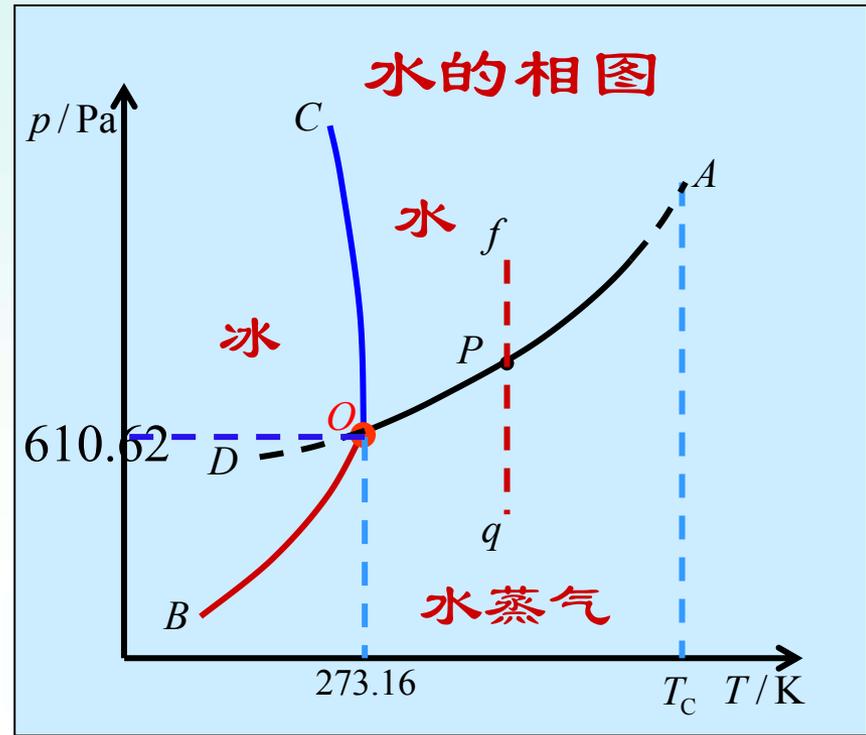
压力与温度只能改变一个，指定了压力，则温度由系统自定，反之亦然。





OA 是气-液两相平衡线
即水的蒸气压曲线

它不能任意延长，
终止于**临界点** A ，这时
气-液界面消失。



临界点： $T = 647.4 \text{ K}$ $p = 2.2 \times 10^7 \text{ Pa}$

临界温度时，气体与液体的密度相等，气-液
界面消失。

高于临界温度，不能用加压的方法使气体液化

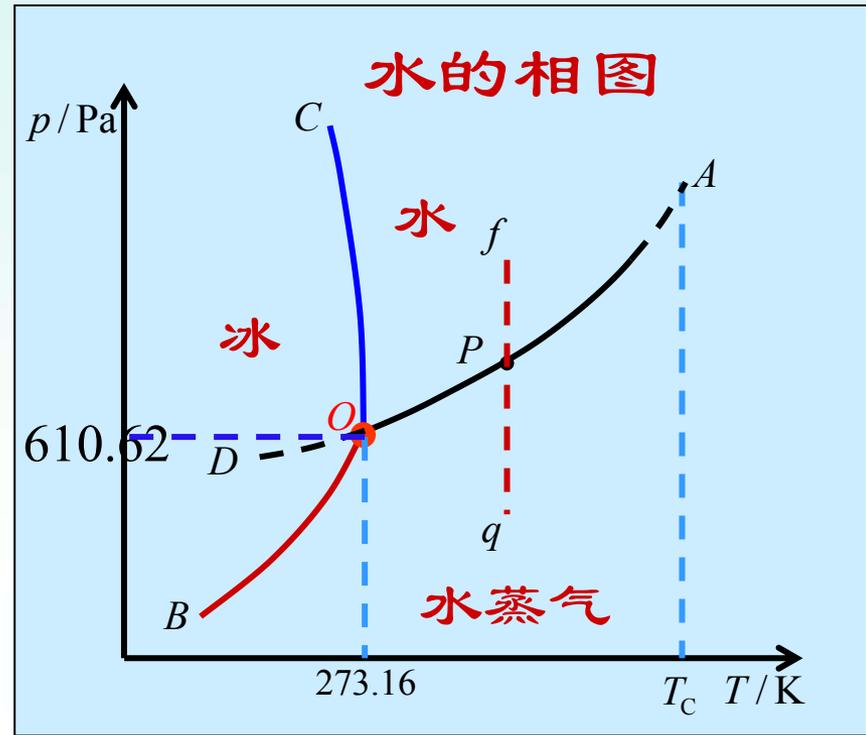


OB 是气-固两相平衡线

即冰的升华曲线，理论上可延长至0 K附近。

OC 是液-固两相平衡线

OC线不能任意延长



当C点延长至压力大于 2×10^8 Pa 时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。



两相平衡线的斜率

三条两相平衡线的斜率均可由Clausius-Clapeyron方程或Clapeyron方程求得。

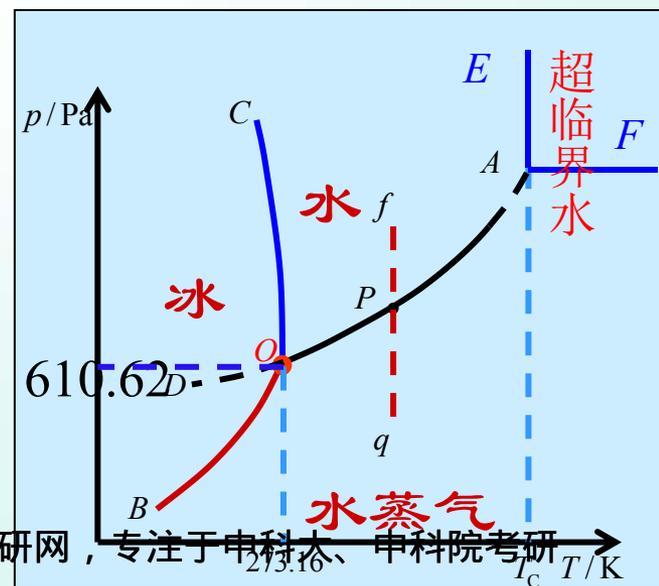
$$OA\text{线} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad \Delta_{\text{vap}} H_m > 0 \quad \text{斜率为正。}$$

$$OB\text{线} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2} \quad \Delta_{\text{sub}} H_m > 0 \quad \text{斜率为正。}$$

$$OC\text{线} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \Delta_{\text{fus}} V}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H > 0, \quad \Delta_{\text{fus}} V < 0$$

斜率为负。



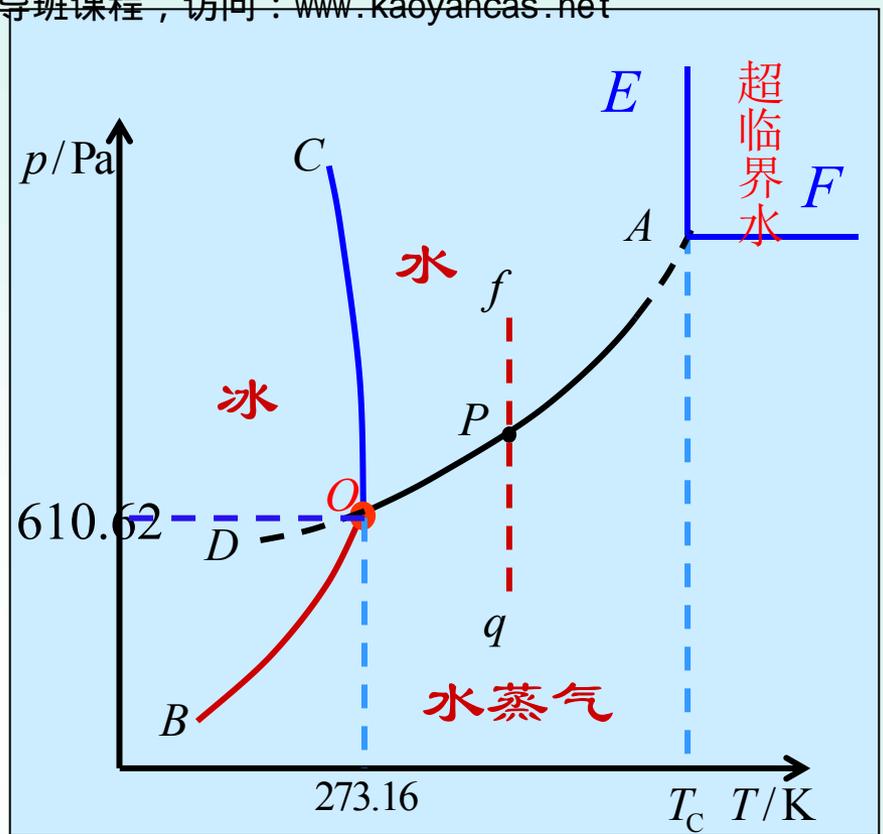


OD 是 **AO** 的延长线

是过冷水和水蒸气的介稳平衡线。

在相同温度下，过冷水的蒸气压大于冰的蒸气压，所以 **OD** 线在 **OB** 线之上

过冷水处于不稳定状态，一旦有凝聚中心出现，就立即全部变成冰。





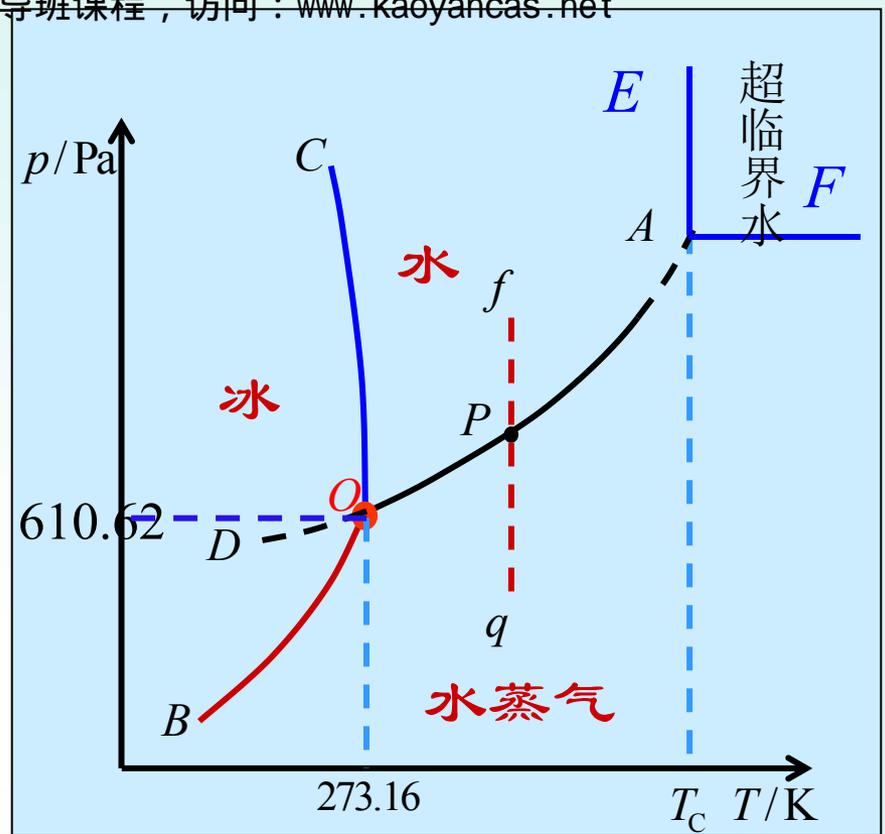
两相平衡线上的任何一点都可能存在三种情况。如 OA 线上的 P 点：

(1) f 点的纯水，保持温度不变，逐步降压

在无限接近于 P 点之前，气相尚未形成，系统仍为液相。 $f = 2$

(2) 当有气相出现时，气-液两相平衡 $f = 1$

(3) 当液体全变为气体，液体消失 $f = 2$



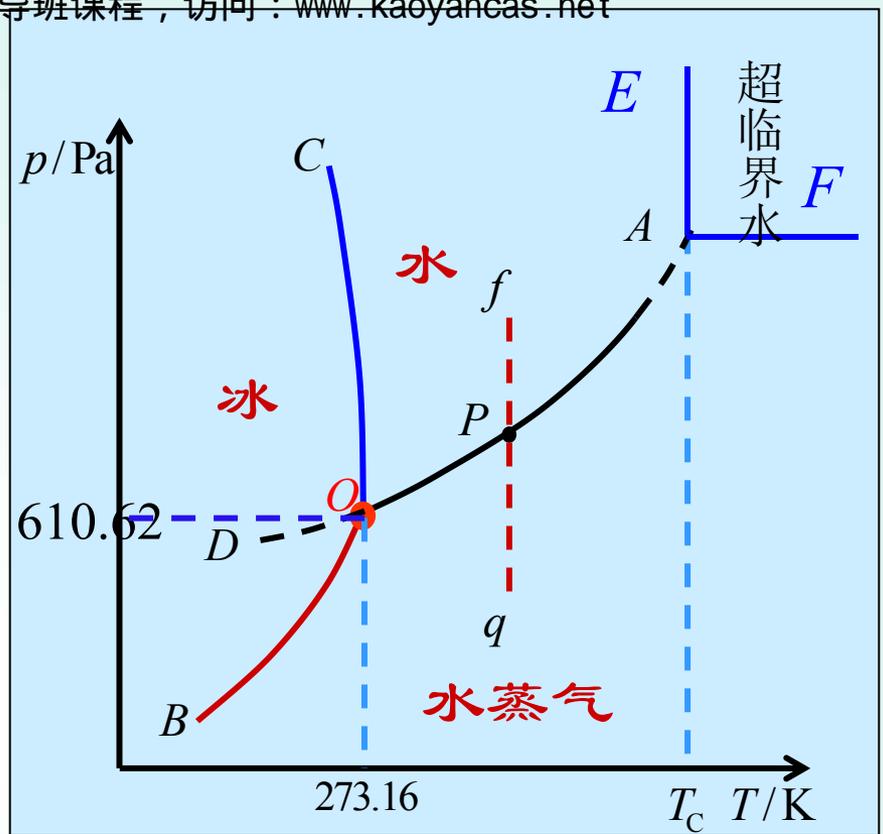


O点 是三相点

气-液-固三相共存

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

三相点的温度和压力皆由系统自定。



H₂O的三相点温度为273.16 K，压力为610.62 Pa。

1967年，CGPM决定，将热力学温度1 K定义为水的三相点温度的1/273.16



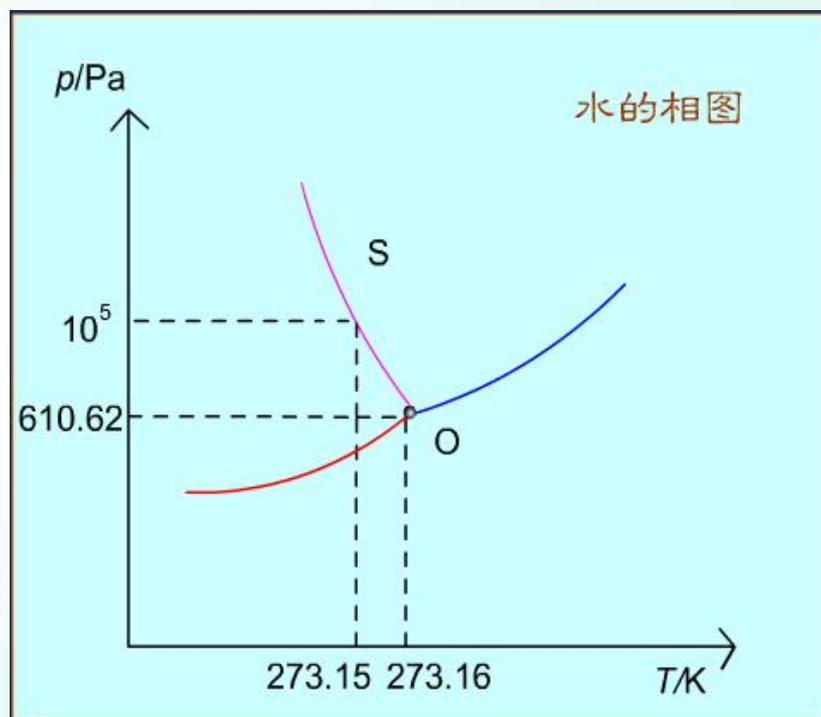
三相点与冰点的区别

三相点是物质自身的特性，不能加以改变，

冰点是在大气压力下，
水的气、液、固三相共存

大气压力为 101325 Pa 时

冰点温度为 273.15 K



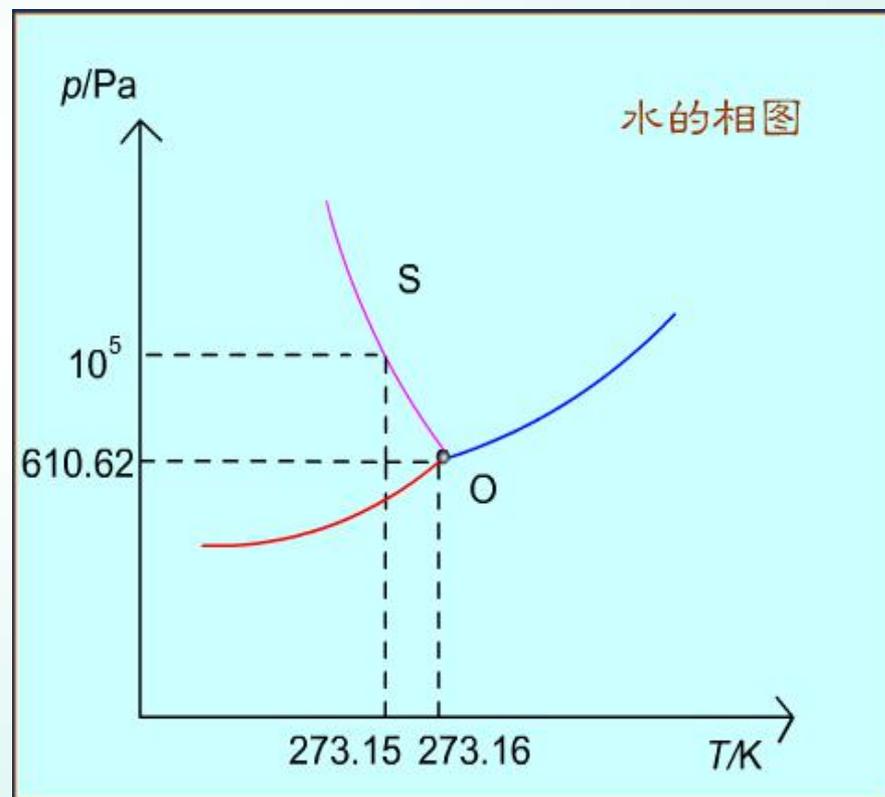
改变外压，水的冰点也随之改变



三相点与冰点的区别

冰点温度比三相点温度低 0.01 K 是由两种因素造成的：

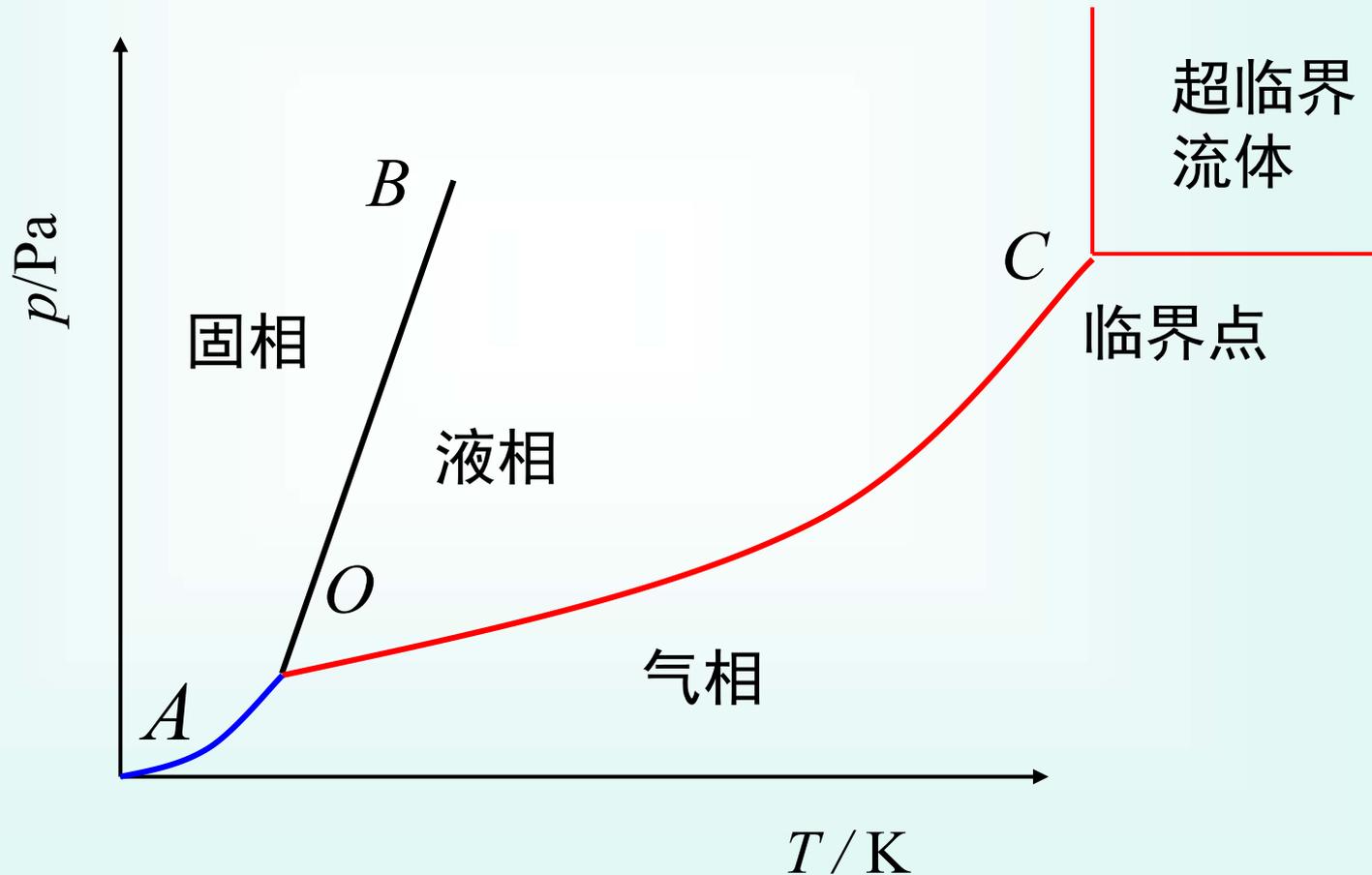
- (1) 因外压增加，使凝固点下降 0.00749 K ；
- (2) 因水中溶有空气，使凝固点下降 0.00242 K





超临界状态

二氧化碳相图示意图





在临界点之上的物态称为**超临界流体**

它基本上仍是气态，但密度与液体相近，有**很强的溶解力**；它黏度小，**扩散速度快**

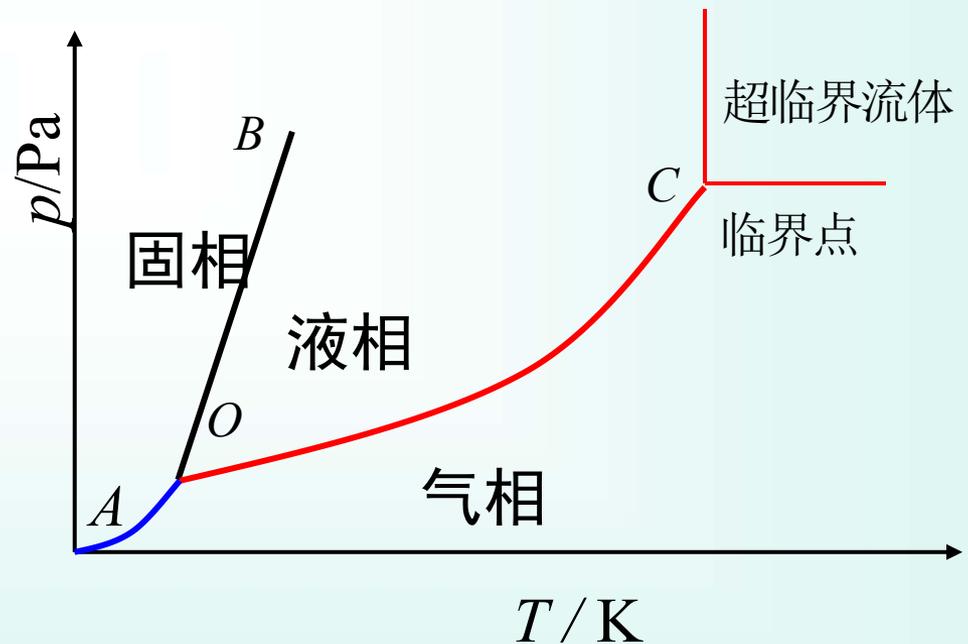
它的介电常数大，
有利于溶解极性物质

所以超临界二氧化碳流体可用于：

超临界萃取

超临界流体色谱

超临界流体中的化学反应等





二氧化碳超临界流体的萃取的优点

1. 流体密度大，溶解能力强
2. 流体黏度小，扩散快，可进入各种微孔
3. 毒性低，易分离
4. 无残留，不改变萃取物的香味和口味
5. 操作条件温和，萃取剂可重复使用，无三废
6. 可用于食品、保健品和药品的萃取和提纯



§ 5.5 二组分系统的相图及应用

理想的二组分液态混合物

杠杆规则

蒸馏（或精馏）的基本原理

非理想的二组分液态混合物

部分互溶的双液系

不互溶的双液系—蒸气蒸馏

简单的低共熔二元相图

形成化合物的系统

气-固态的平衡图——水合物(固)的解离平衡

液、固相都完全互溶的固溶体

固态部分互溶的二组分相图

区域熔炼



§ 5.5 二组分系统的相图及应用

对于二组分系统， $C=2$ ， $f=4-\Phi$ ， Φ 至少为1，则 f 最多为3。

这三个变量通常是 T ， p 和组成 x 。所以要表示二组分系统状态图，需用三个坐标的立体图表示。

保持一个变量为常量，从立体图上得到平面截面图。

- (1) 保持温度不变，得 $p-x$ 图 较常用
- (2) 保持压力不变，得 $T-x$ 图 常用
- (3) 保持组成不变，得 $T-p$ 图 不常用。



理想的二组分液态混合物—— 完全互溶的双液系

两个纯液体可按任意比例互溶，每个组分都服从Raoult定律，这样的系统称为理想的**液体混合物**

如苯和甲苯，正己烷与正庚烷等结构相似的化合物可形成这种系统。

1. $p-x$ 图

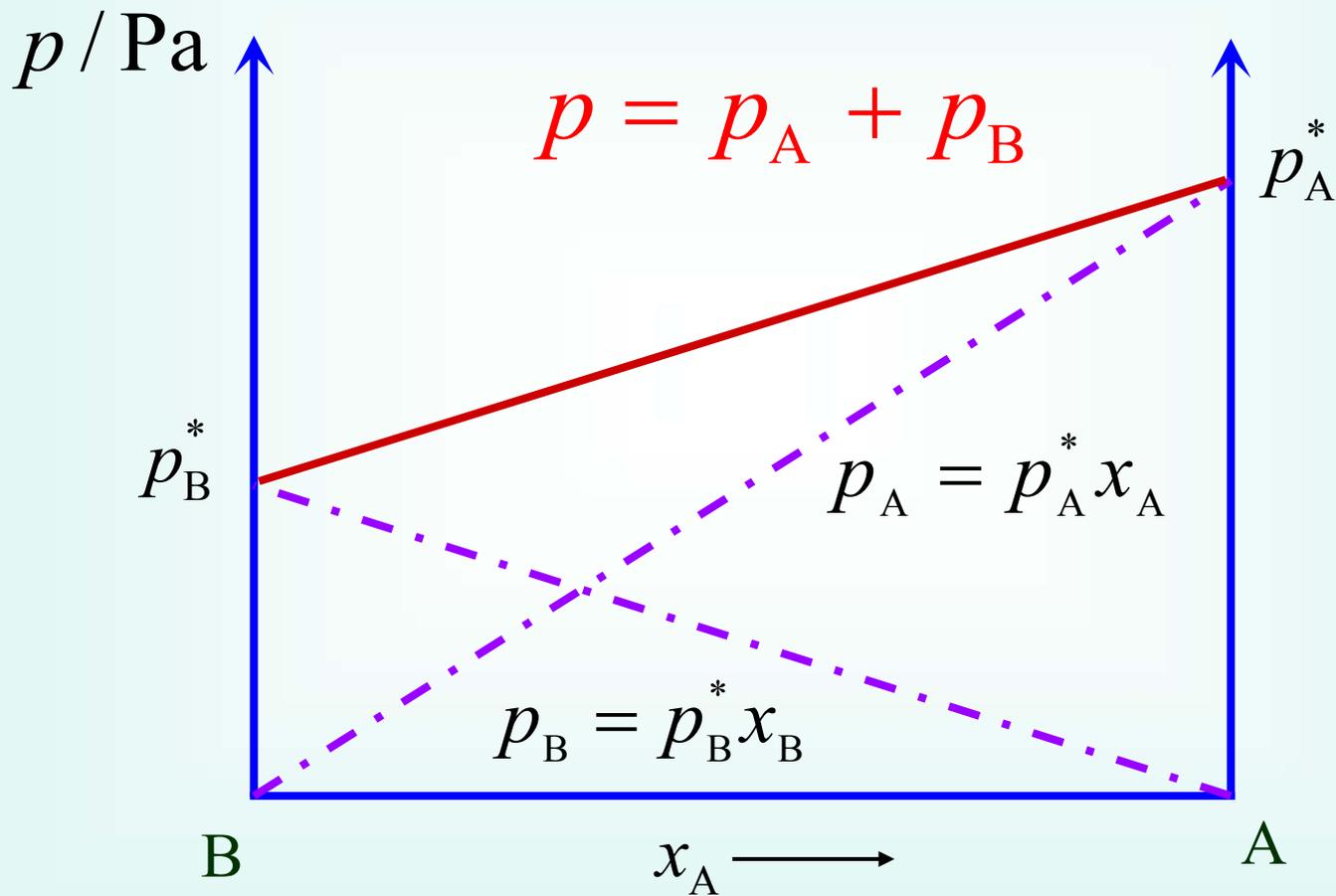
$$p_A = p_A^* x_A \quad p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A)$$

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

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



理想的完全互溶双液系





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

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = 1 - y_A$$

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

已知 p_A^* , p_B^* , x_A 或 x_B , 就可把各液相组成对应的气相组成求出, 画在 $p-x$ 图上就得 $p-x-y$ 图。

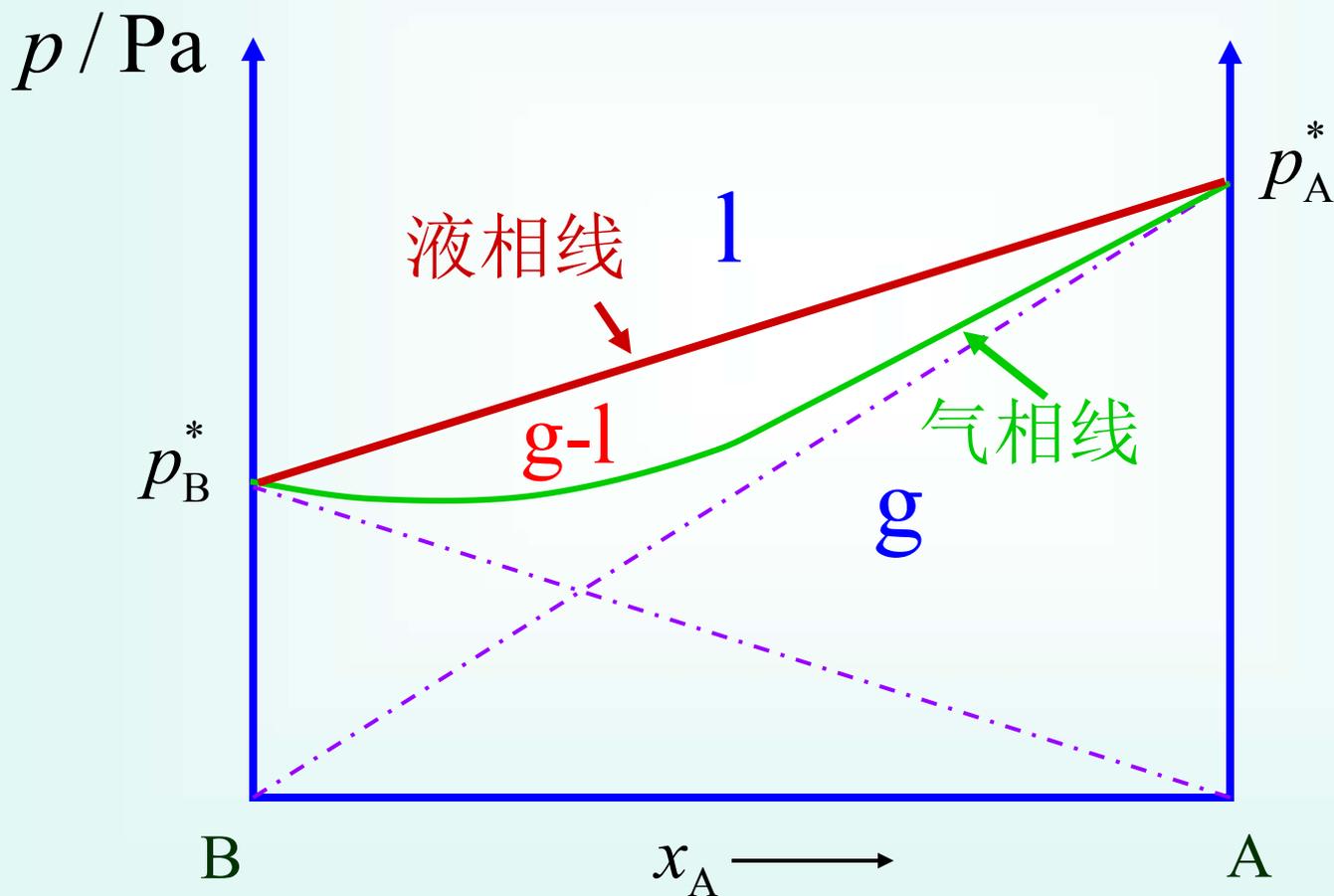
$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} \quad \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*} \cdot \frac{x_A}{x_B}$$

若 $p_A^* > p_B^*$ 则 $\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B}$ $y_A > x_A$

即易挥发的组分在气相中的含量大于液相中的含量, 反之亦然。



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

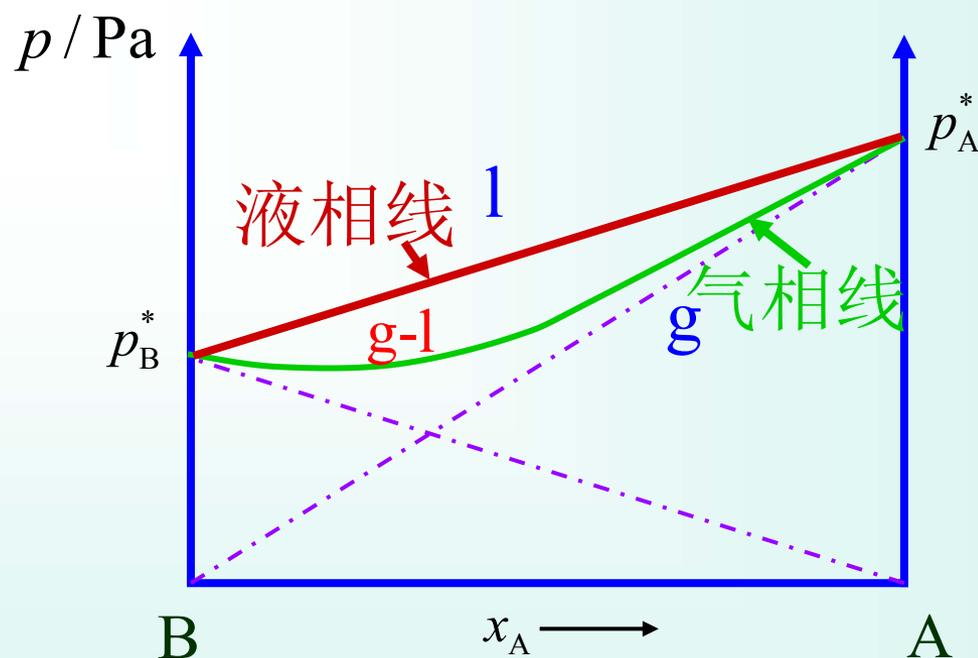




在等温条件下， $p-x-y$ 图分为三个区域。在液相线之上，系统压力高于任一混合物的饱和蒸气压，气相无法存在，是液相区。

在气相线之下，系统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。





2. $T-x$ 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。

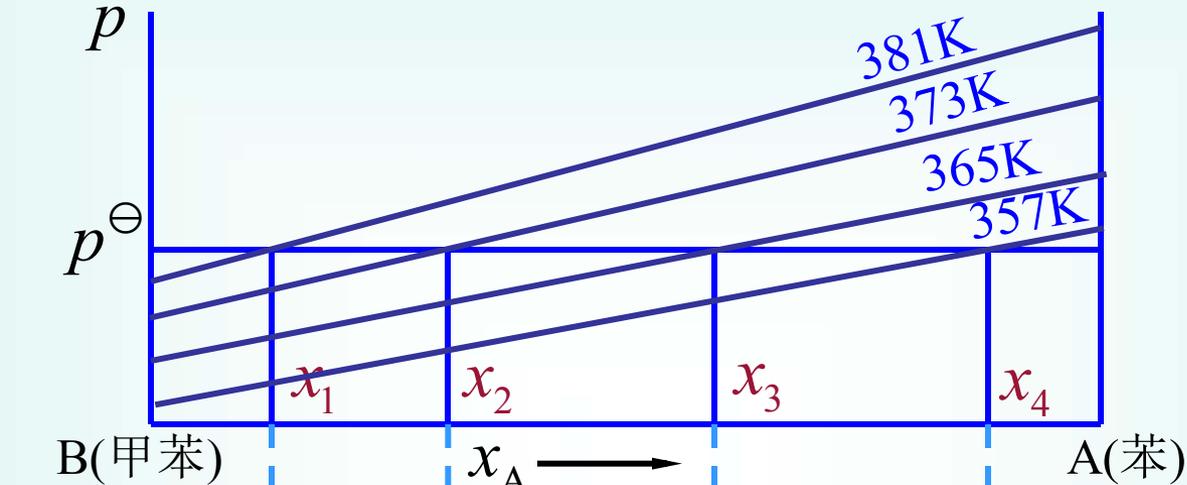
$T-x$ 图在讨论蒸馏时十分有用，因为蒸馏通常在等压下进行。

$T-x$ 图可以从实验数据直接绘制。也可以从已知的 $p-x$ 图求得。

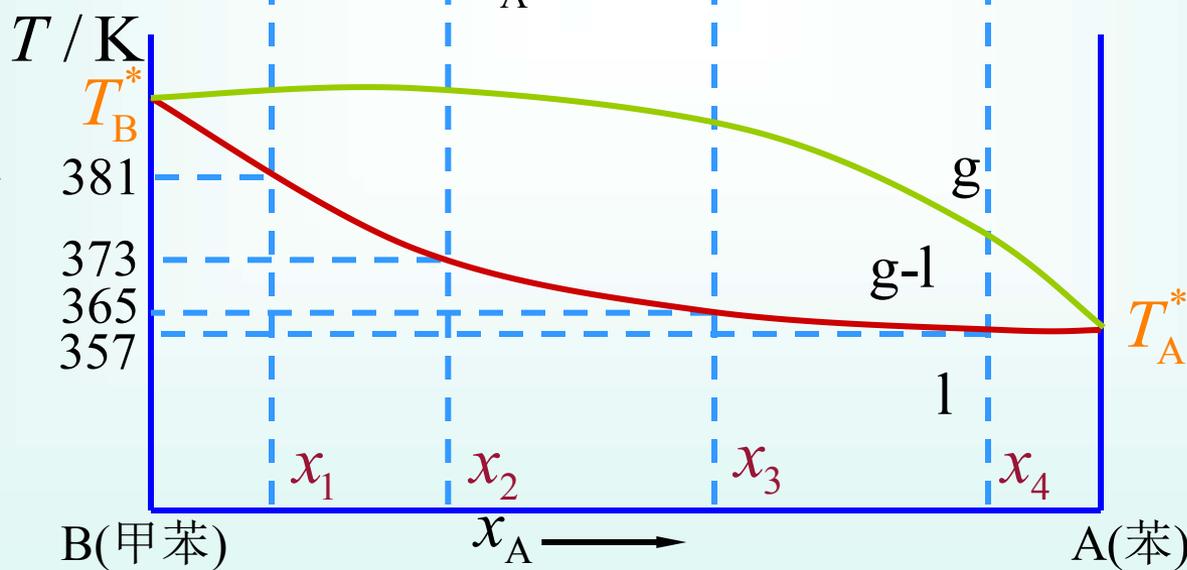


从 $p-x$ 图绘制

等温 $p-x$ 图



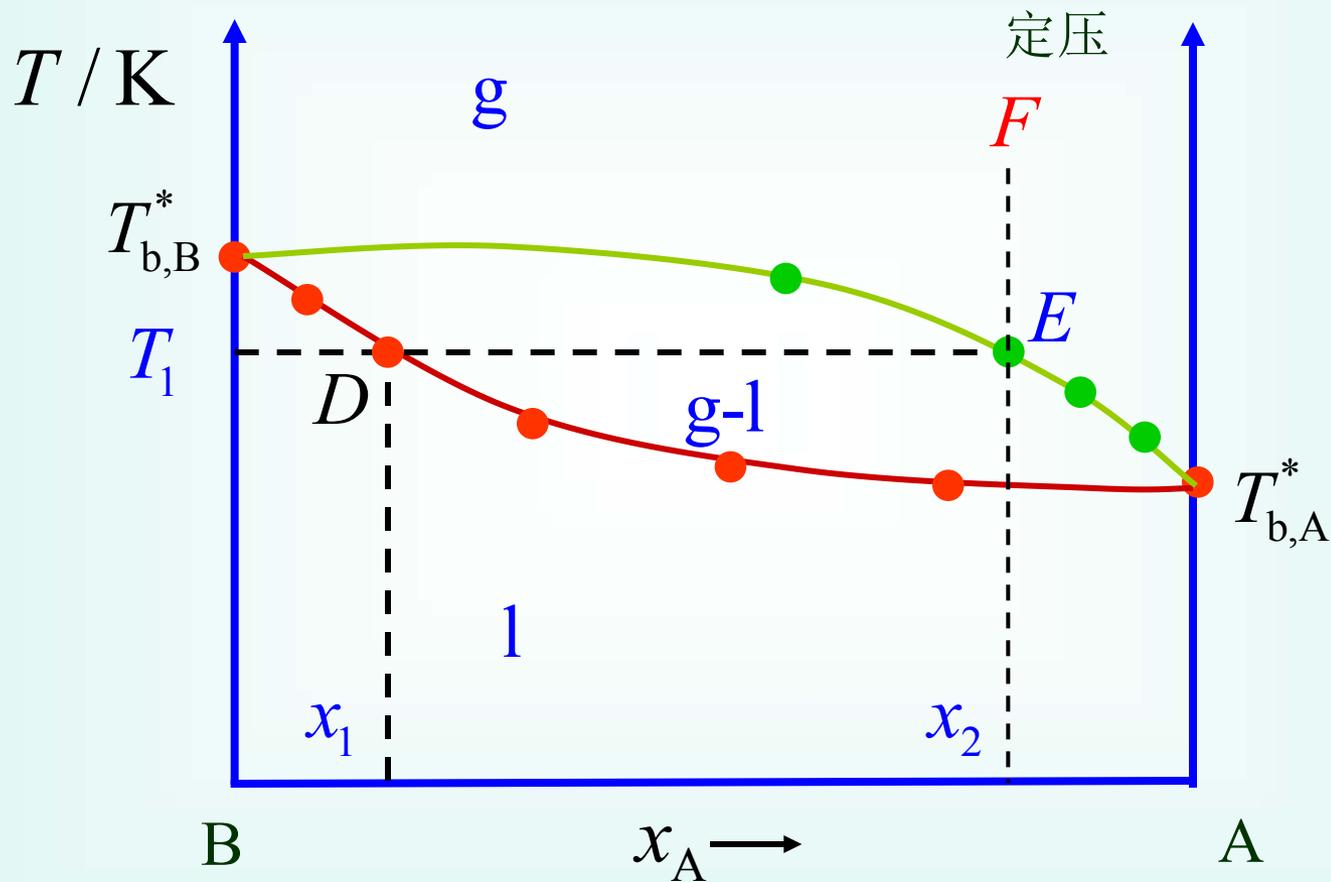
等压 $T-x$ 图



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



从实验绘制 $T-x$ 图





混合物起始组成为 x_1

加热到温度为 T_1
液体开始沸腾

D 点称为泡点

对应气相组成为 x_2

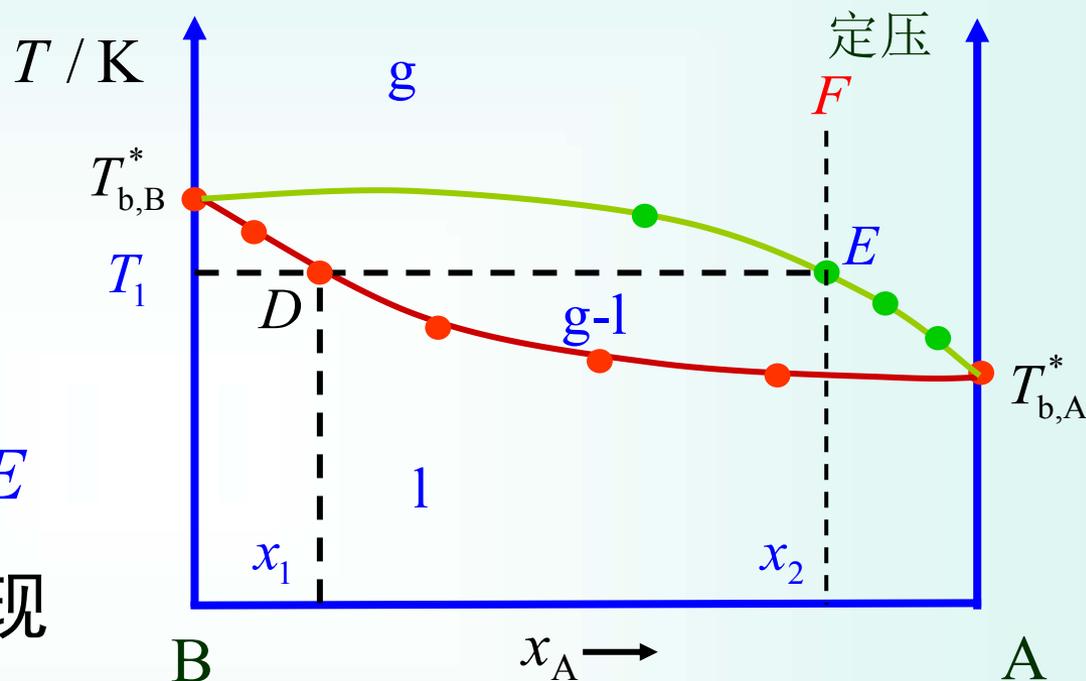
组成为 F 的气体冷到 E

有组成为 x_1 的液体出现

E 点称为露点

将泡点都连起来，就是液相组成线

将露点都连起来，就是气相组成线





液相和气相的数量借助于力学中的杠杆规则求算

以物系点为支点，支点两边连结线的长度为力矩，计算液相和气相的物质的量或质量

这就是杠杆规则，可用于任意两相平衡区

$$n_1 \cdot CD = n_g \cdot CE$$

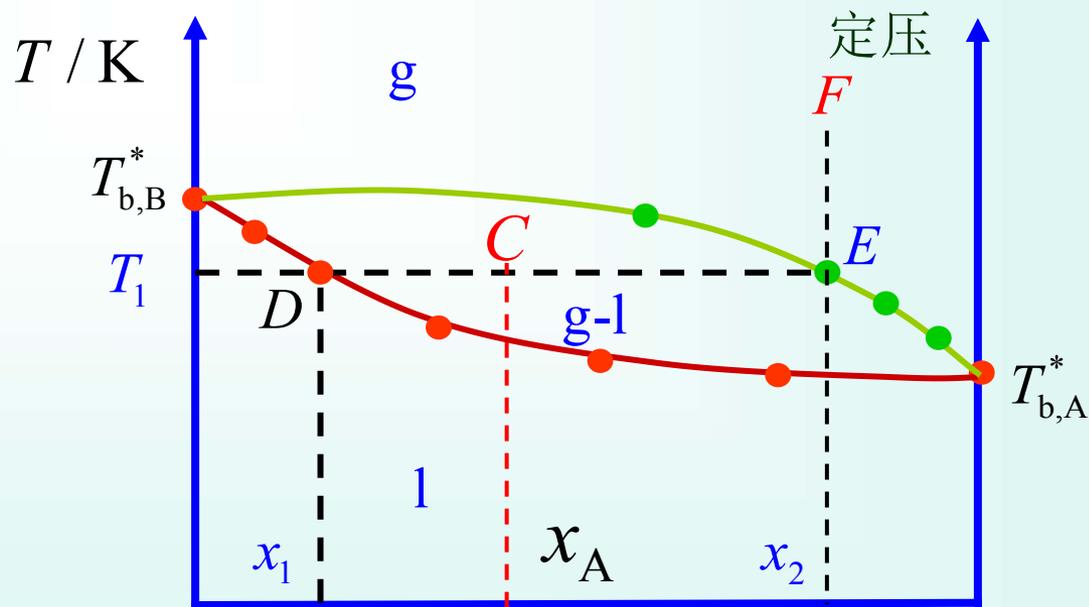
或 $m_1 \cdot CD = m_g \cdot CE$

若已知

$$n(\text{总}) = n(1) + n(g)$$

$$m(\text{总}) = m(1) + m(g)$$

可计算气、液相的量





蒸馏（或精馏）的基本原理

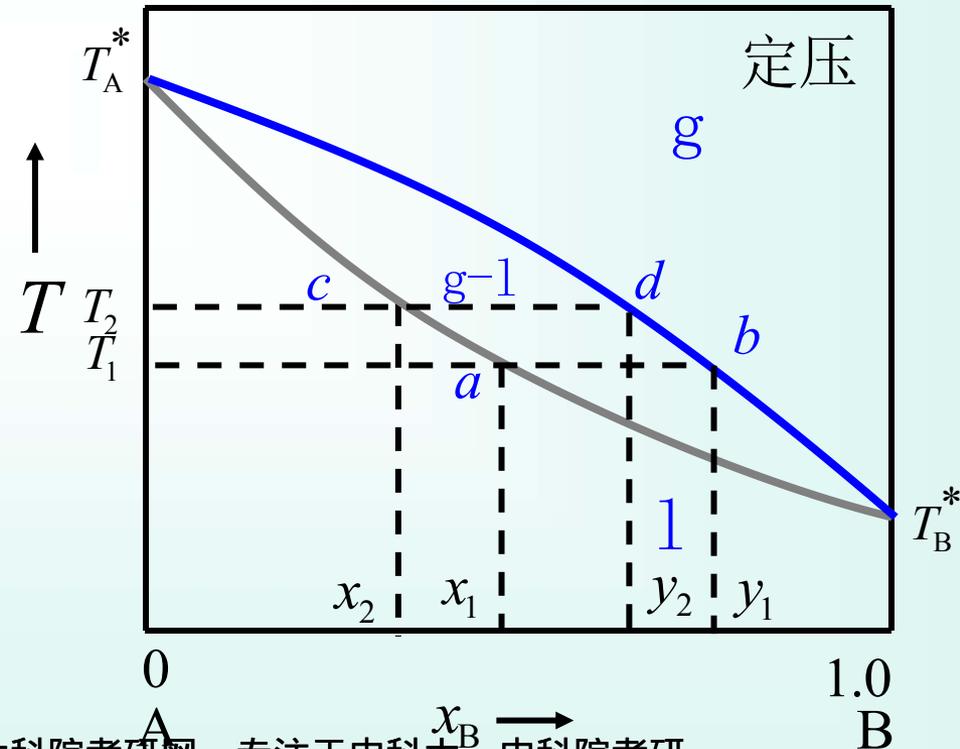
简单蒸馏

简单蒸馏只能把双液系中的A和B粗略分开。

在A和B的 $T-x$ 图上，纯A的沸点高于纯B的沸点，

则蒸馏时气相中B组分的含量较高，液相中A组分的含量较高。

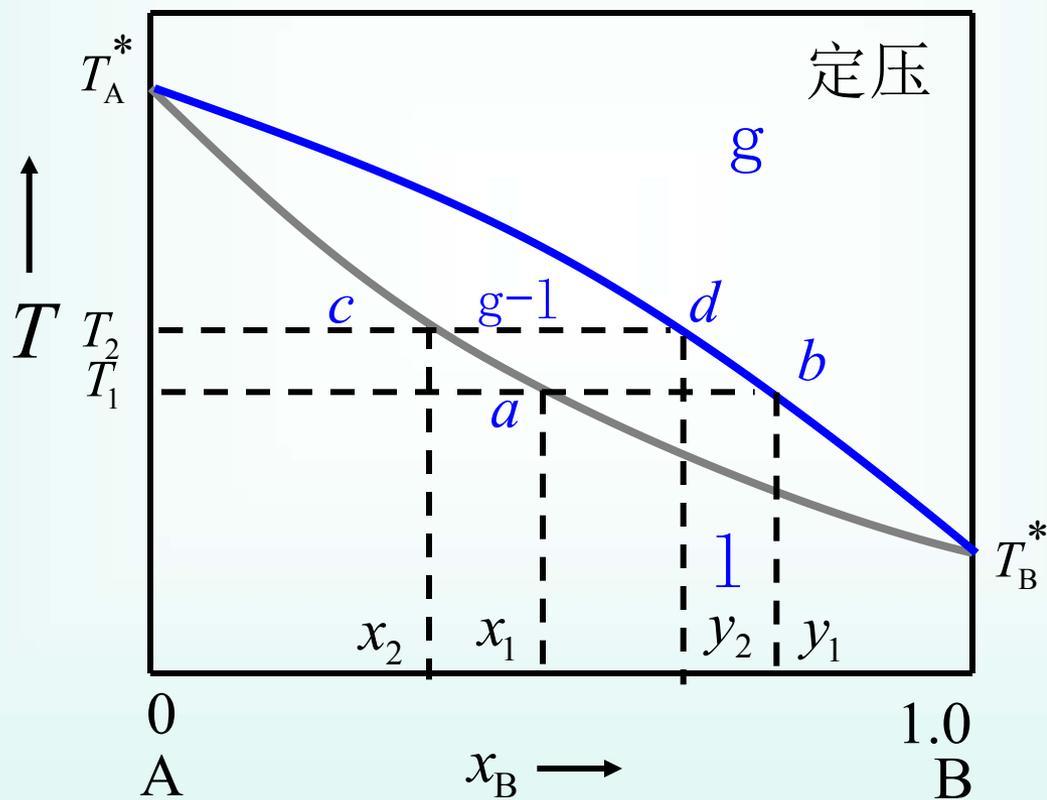
一次简单蒸馏，馏出物中B含量会显著增加，剩余液体中A组分会增多





蒸馏（或精馏）的基本原理

简单蒸馏





简单蒸馏的 $T-x-y$ 图

混合物起始组成为 x_1

加热到温度为 T_1

对应气相组成为 y_1

沸点升高到 T_2

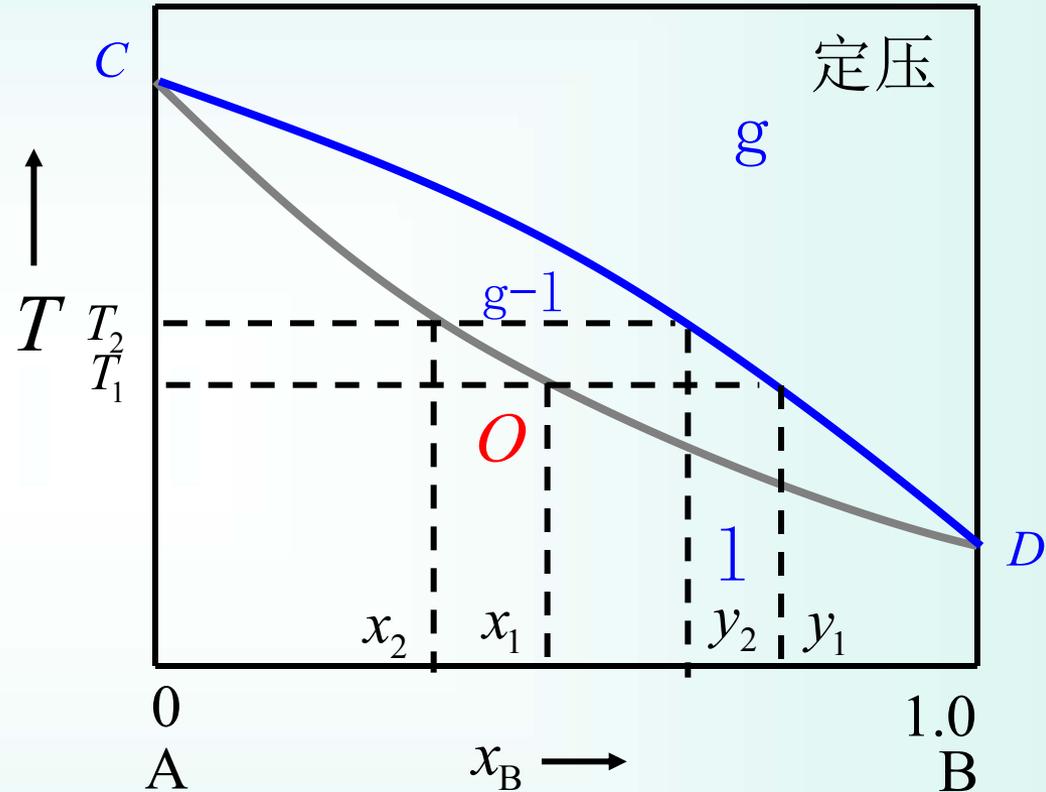
对应馏出物组成为 y_2

一次简单蒸馏

接收在 T_1 到 T_2 间的馏出物

馏出物组成从 y_1 到 y_2

剩余物组成为 x_2





蒸馏（或精馏）原理

精馏

精馏是多次简单蒸馏的组合。

精馏塔底部是加热区，
温度最高；

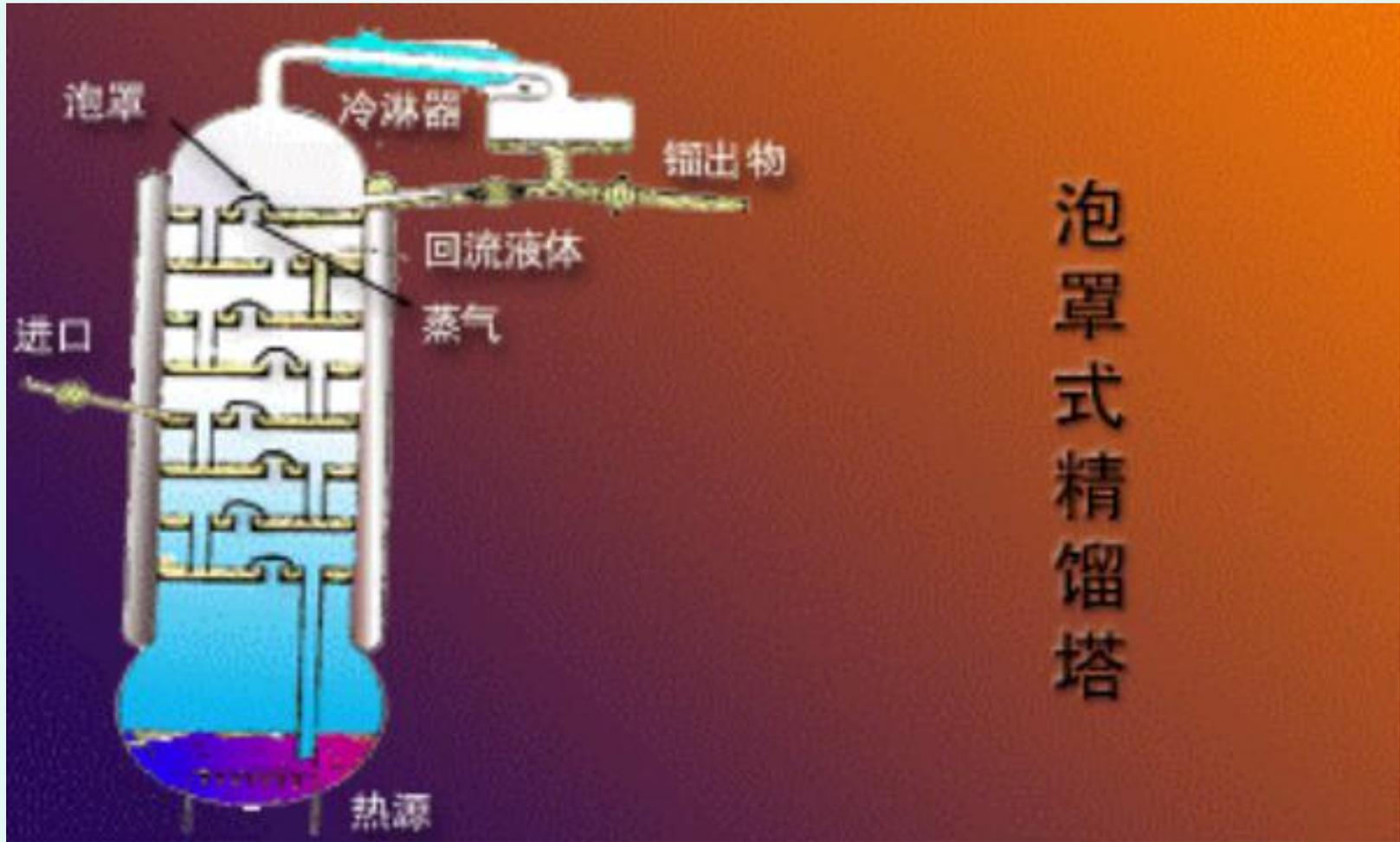
塔顶温度最低。

精馏结果，塔顶冷凝
收集的是纯低沸点组分，
纯高沸点组分则留在塔底



精馏塔有多种类型，如图所示是早期用的泡罩式塔板状精馏塔的示意图。

蒸馏（或精馏）原理





精馏

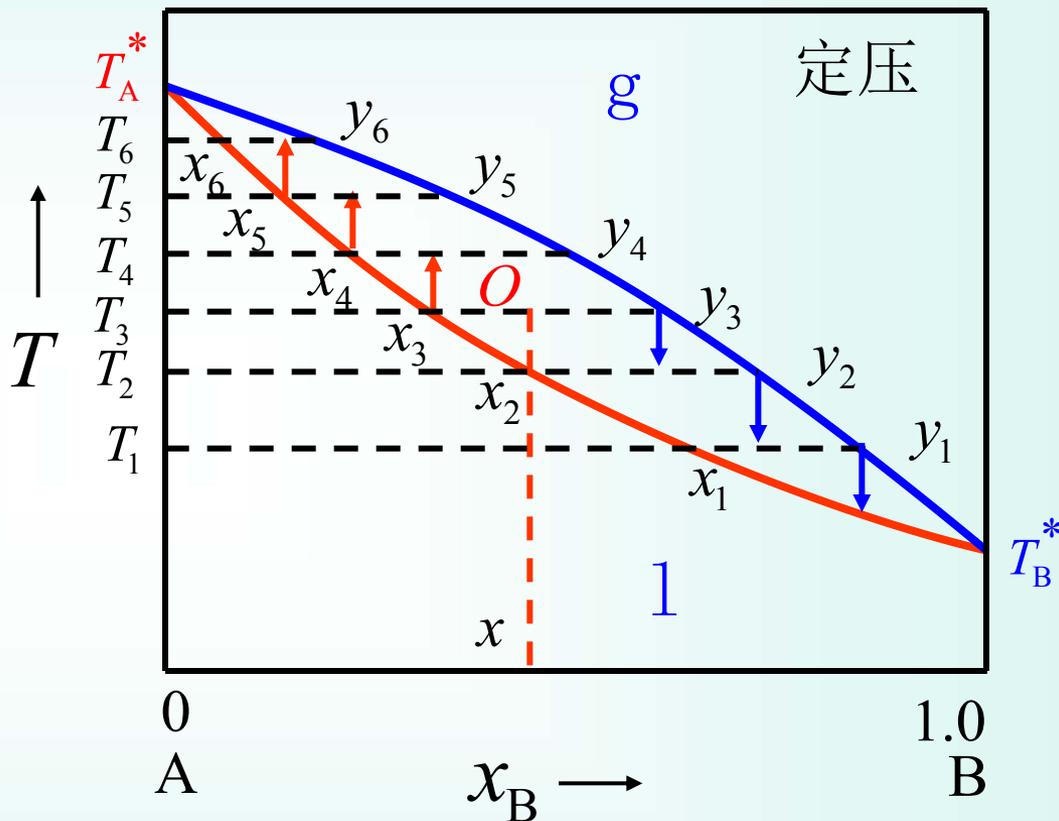
从塔的中间 O 点进料

B 的液、气相组成分别为 x_3 和 y_3

每层塔板都经历部分汽化和部分冷凝过程

越往塔顶温度越低，
含低沸点物质递增

越往塔底温度越高，
含高沸点物质递增





非理想的二组分液态混合物

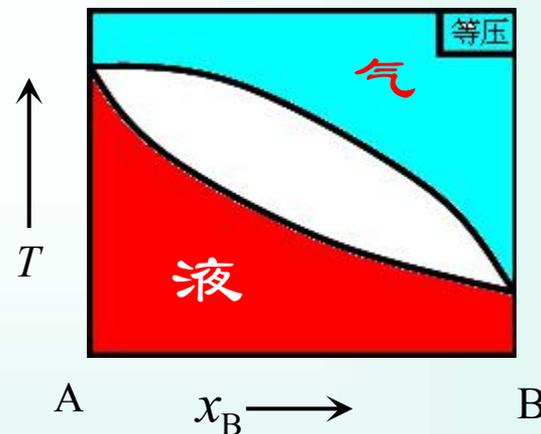
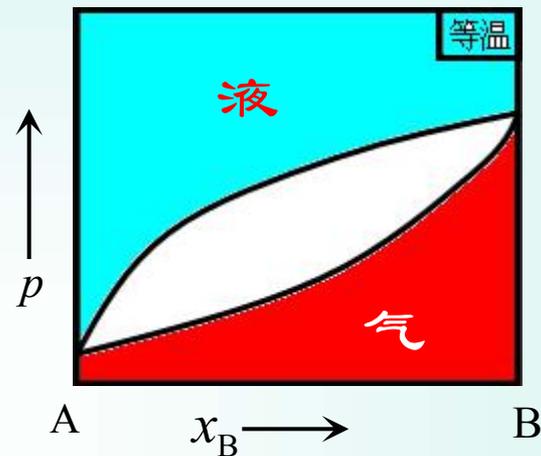
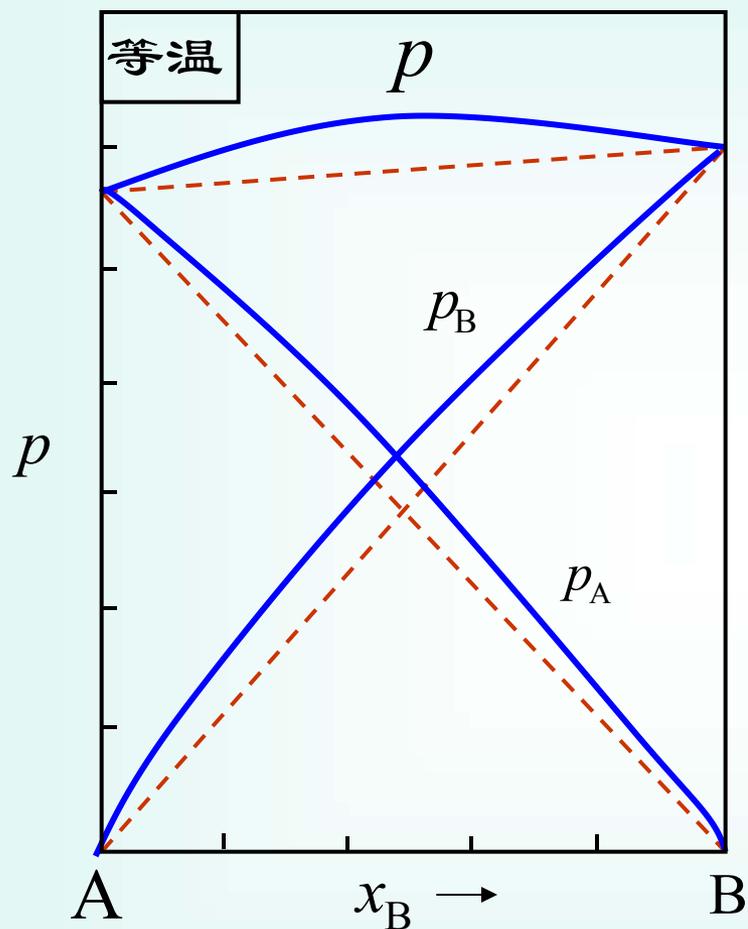
(1)对Raoult 定律发生偏差

发生偏差的原因可能有：

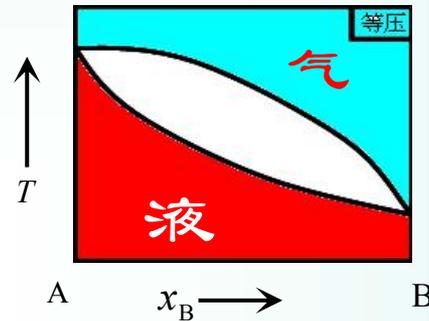
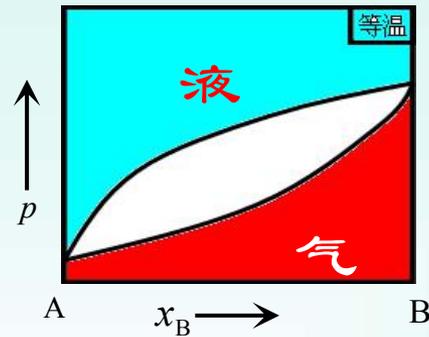
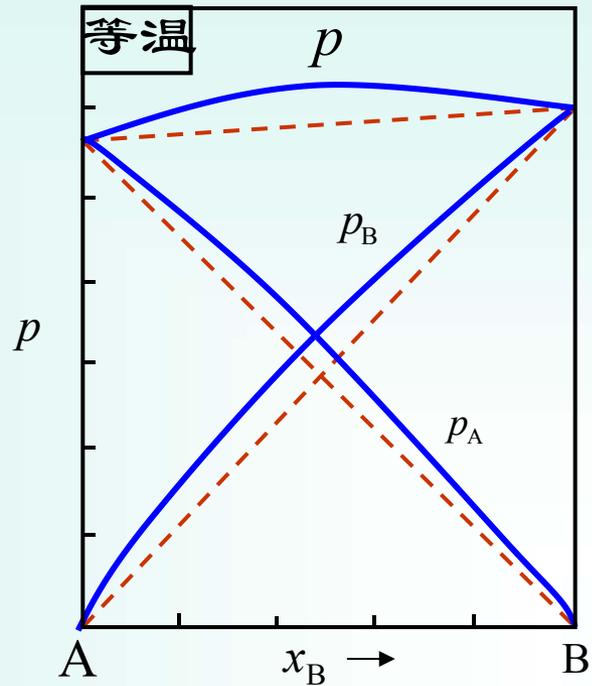
1. 某一组分A本身有缔合现象，与B组分混合时缔合分子解离，分子数增加，蒸气压也增加，发生正偏差
2. A, B分子混合时部分形成化合物，分子数减少，使蒸气压下降，发生负偏差
3. A, B分子混合时，由于分子间的引力不同，发生相互作用，使体积改变或相互作用力改变，都会造成某一组分对Raoult 定律发生偏差，这偏差可正可负。



(1)对Raoult 定律发生正偏差



非理想系统的 $p-x$ 和 $T-x$ 图



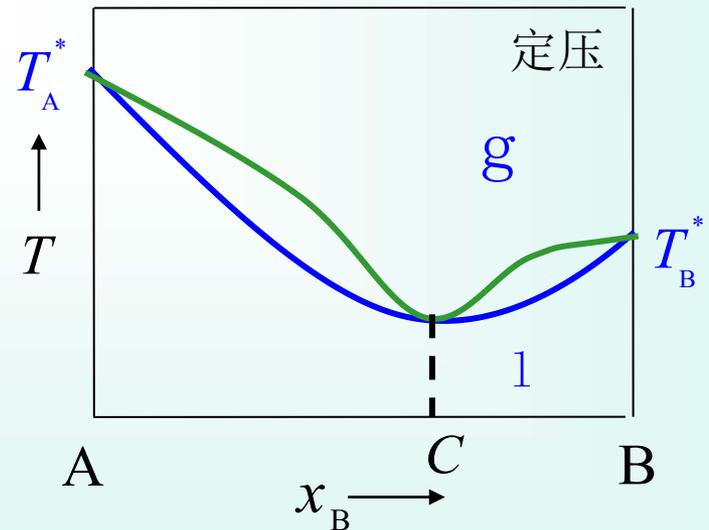
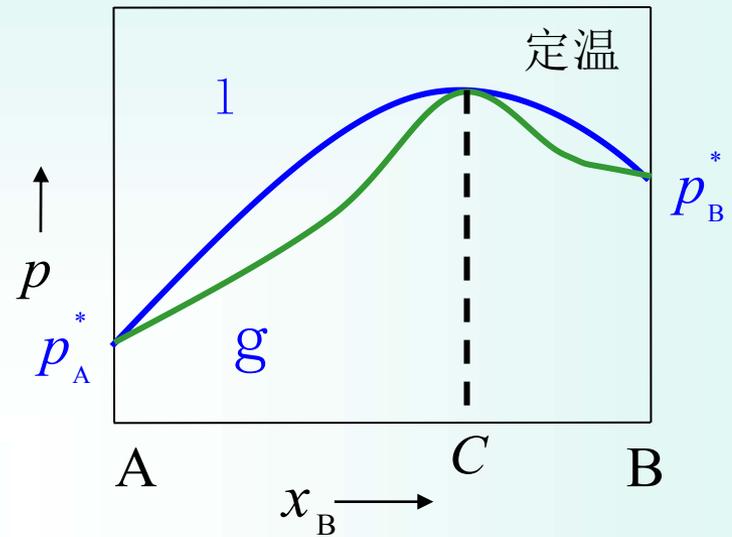
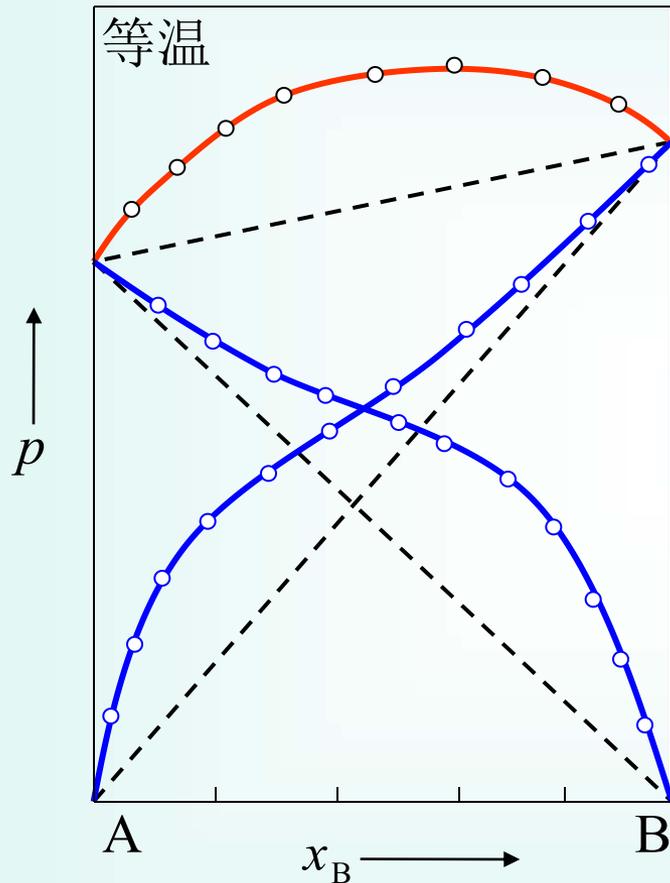
如图所示，是对Raoult定律发生正偏差

虚线为理论值，实线为实验值。真实的蒸气压大于理论计算值。

液相组成线不再是直线



(2) 正偏差很大，在 $p-x$ 图上有最高点



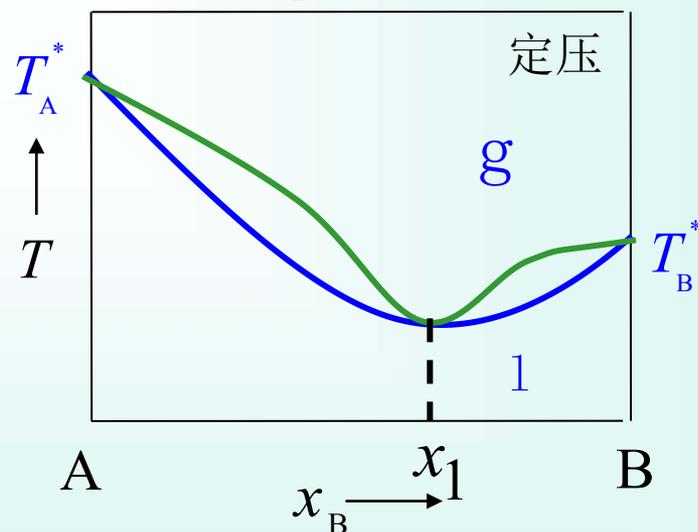
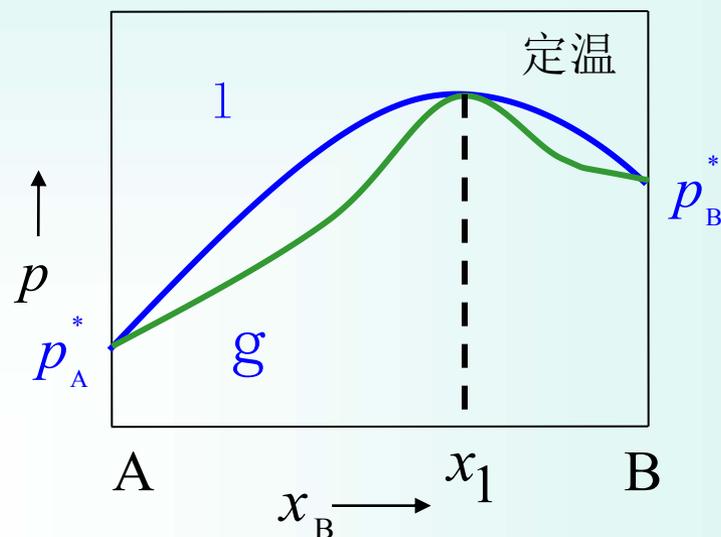


(2) 正偏差很大，在 $p-x$ 图上有最高点

由于A，B二组分对Raoult定律的正偏差很大，在 $p-x$ 图上形成最高点

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**

处在最低恒沸点时的混合物称为**最低恒沸混合物**





(2) 正偏差很大，在 $p-x$ 图上有最高点

最低恒沸混合物是混合物而不是化合物，它的组成在定压下有定值。

改变压力，最低恒沸点的温度也改变，它的组成也随之改变。

属于此类的系统有： $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

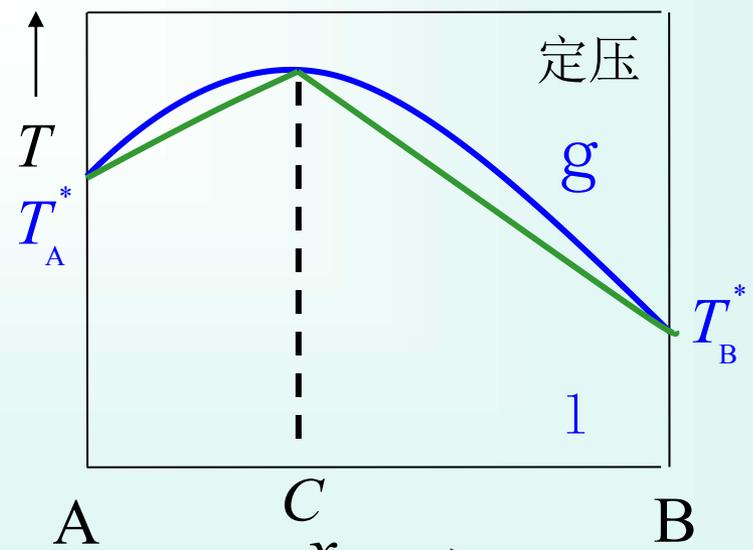
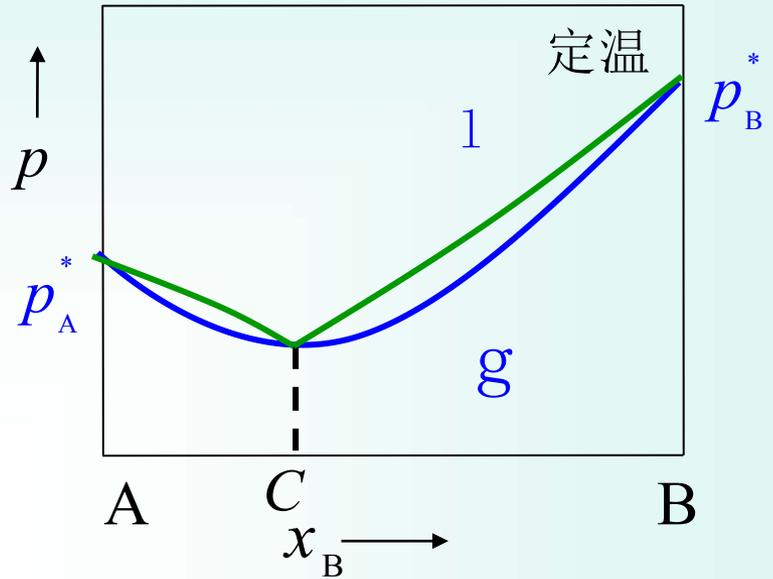
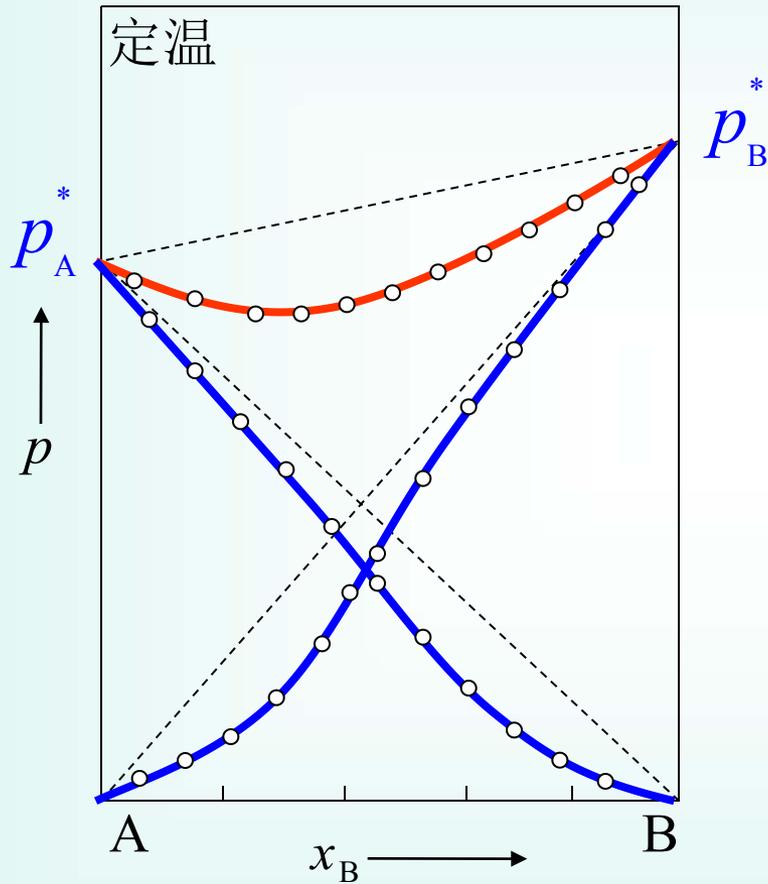


在标准压力下， $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的最低恒沸点温度为 351.28 K，含乙醇 95.57%。

精馏结果只能得到纯A（或纯B）和恒沸混合物。



(3) 负偏差在 $p-x$ 图上有最低点

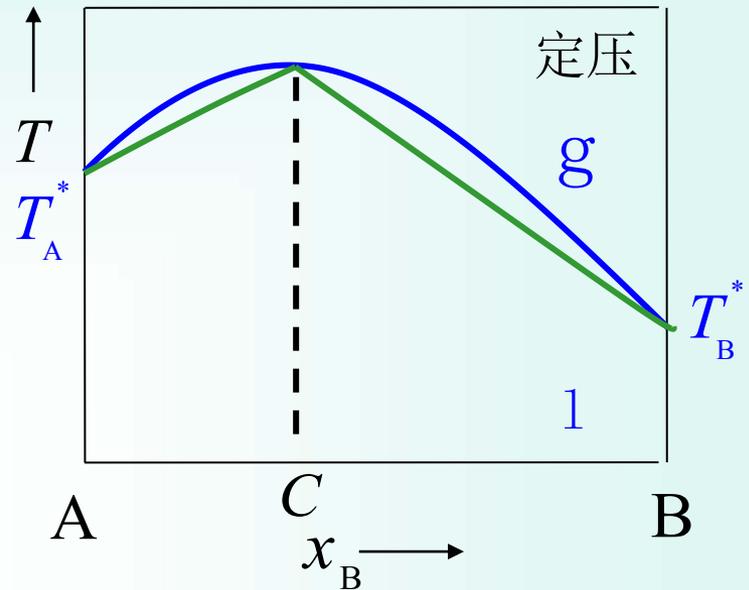




(3) 负偏差在 $p-x$ 图上有最低点

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，其组成在定压下有定值。改变压力，最高恒沸点的温度及**组成也随之改变**。



属于此类的系统有： $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$

标准压力下， $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ 的最高恒沸点为381.65 K，含HCl 20.24%，分析上常用来作为标准溶液。



部分互溶的双液系

(1) 具有最高会溶温度

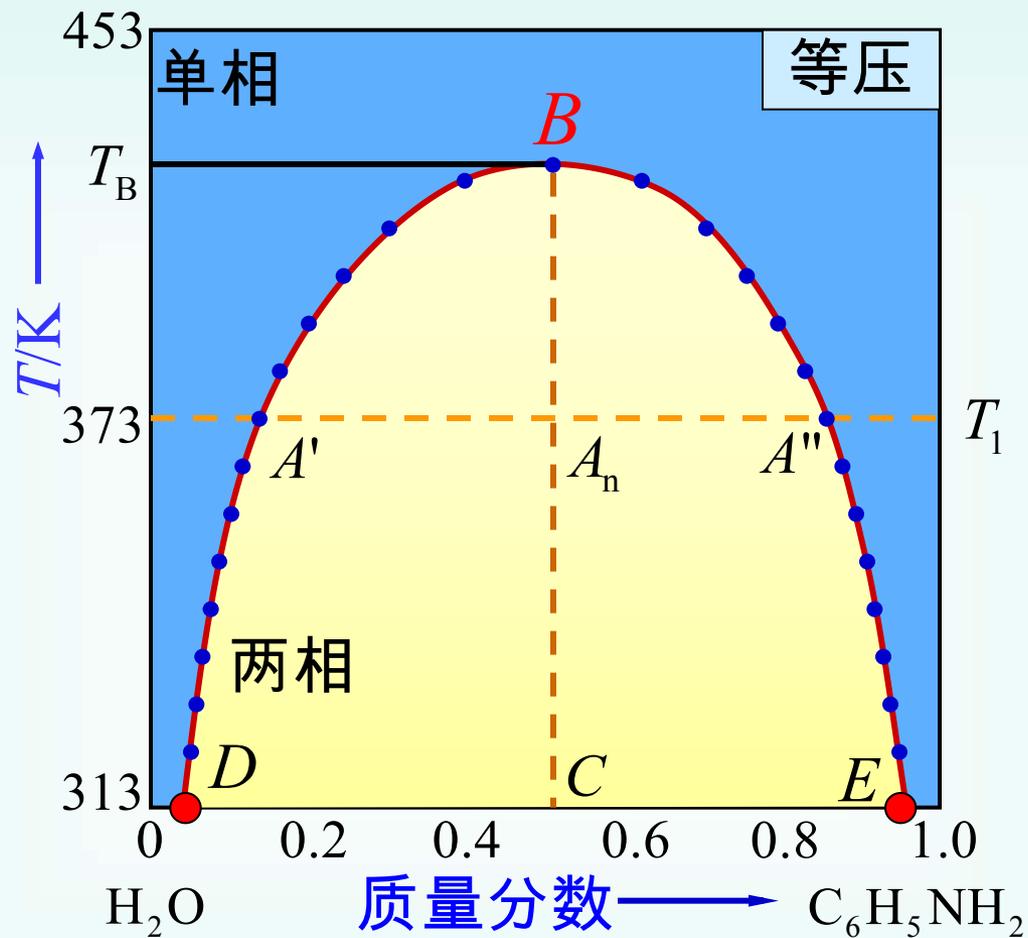
$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 系统在常温下只能部分互溶，达溶解平衡时分为两层。

下层是水中饱和了苯胺，

上层是苯胺中饱和了水，

升高温度，彼此的溶解度都增加。升温到达B点，界面消失，成为单一液相。

B点温度称为最高会溶温度，高于这个温度，水和苯胺可无限混溶。



$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 的溶解度图



(1) 具有最高会溶温度

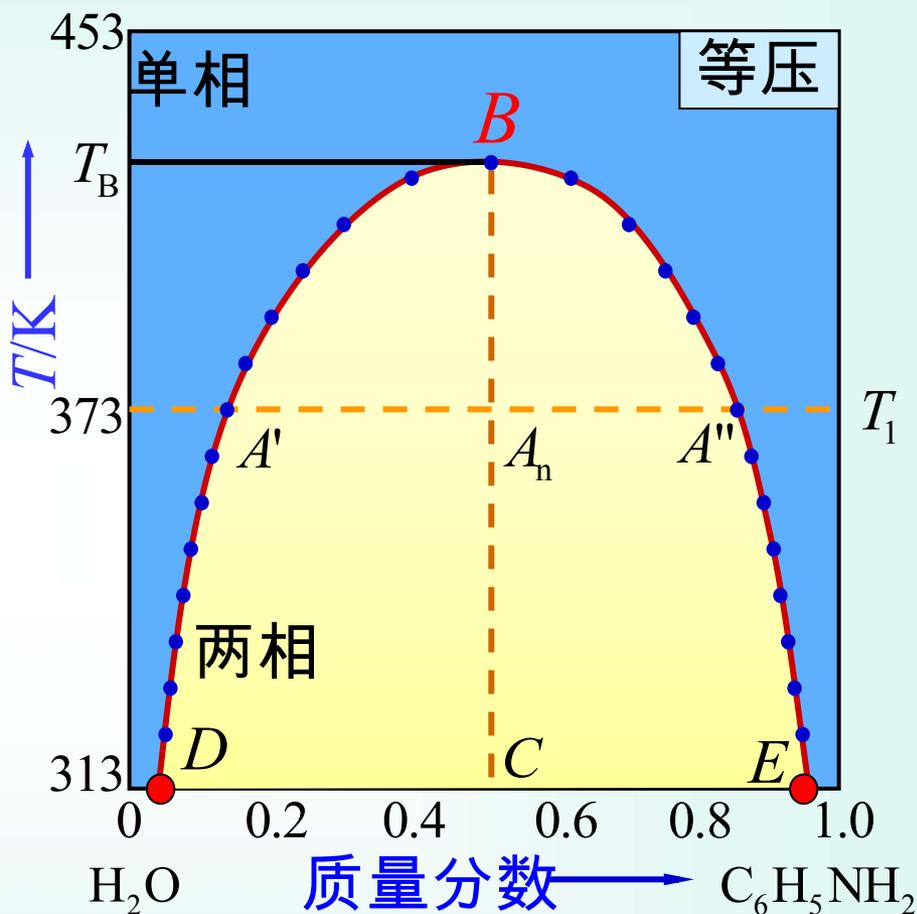
D点：苯胺在水中的饱和溶解度

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



$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 的溶解度图

帽形区内两相共存



(1) 具有最高会溶温度

DB 线是苯胺在水
中的溶解度曲线

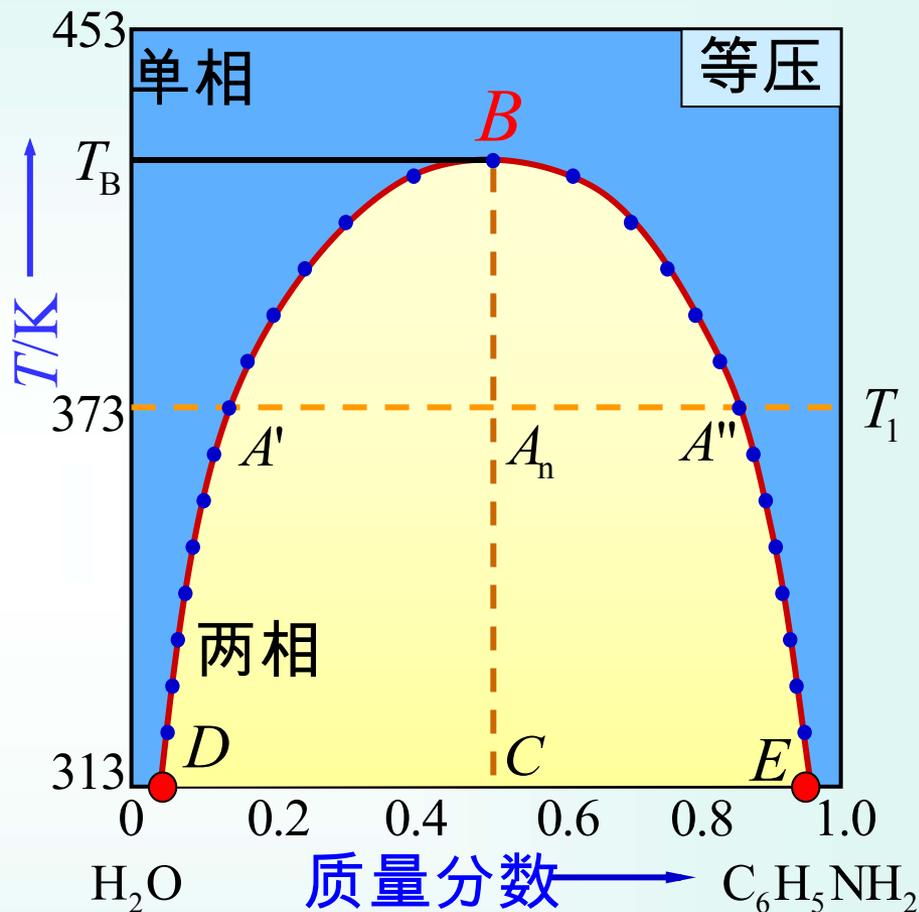
EB 线是水在苯胺中
的溶解度曲线

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，不一定是垂直线



$H_2O-C_6H_5NH_2$ 的溶解度图



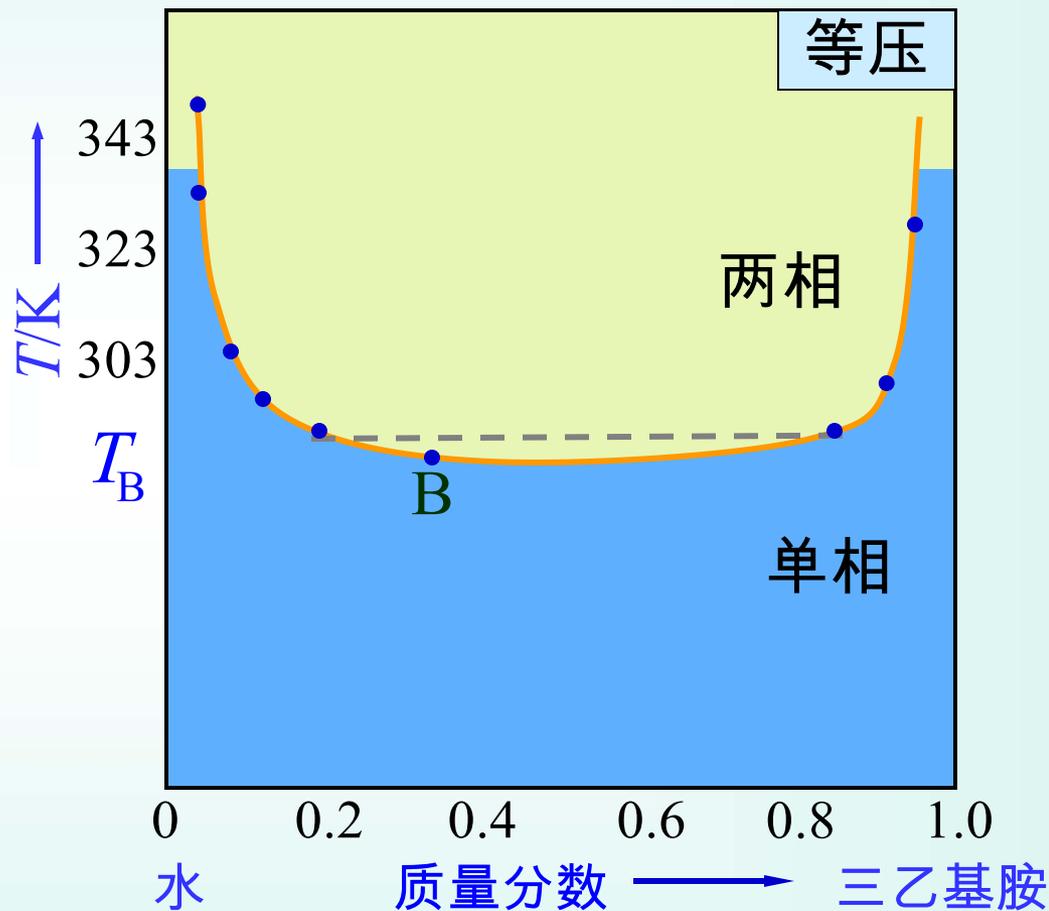
部分互溶的双液系

(2) 具有最低会溶温度

水-三乙基胺的溶解度图如图所示。

在 T_B (约为291.2K) 以下，两者可以任意比例互溶，升高温度，互溶度下降，出现分层。

T_B 以下是单一液相区，以上是两相区。



水-三乙基胺的溶解度图

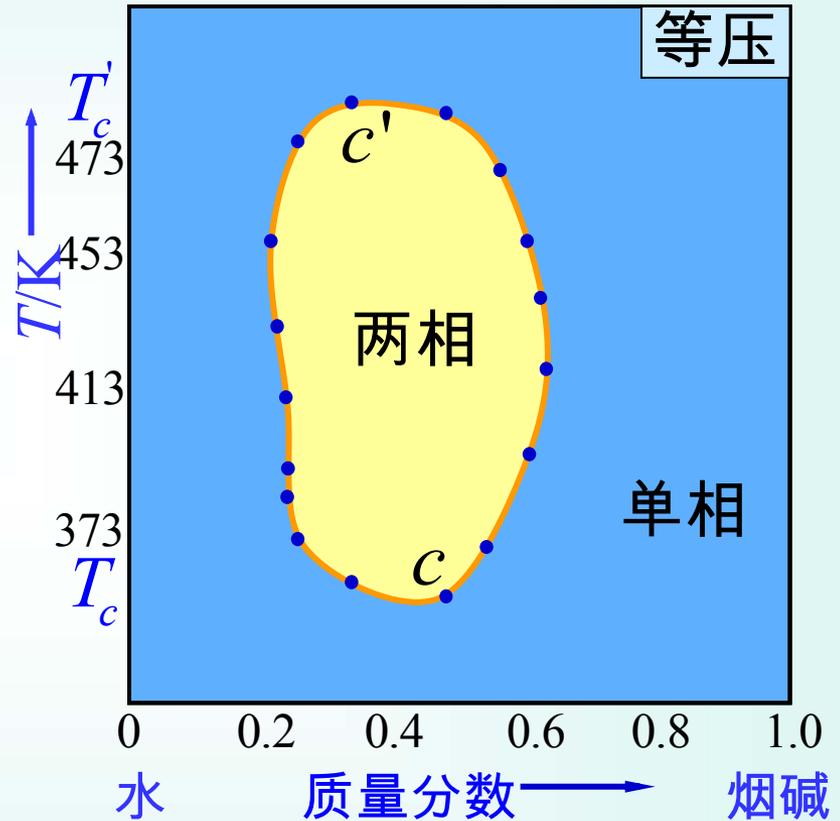


(3) 同时具有最高、最低会溶温度

水和烟碱的溶解度图：

在最低会溶温度 T_c' (约334 K)以下和在最高会溶温度 T_c (约481K)以上，两液体完全互溶。

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，曲线之内是两液相共存区。



水-烟碱的溶解度图



部分互溶的双液系

(4) 不具有会溶温度

一对液体在它们存在的温度范围内，不论以何种比例混合，一直是彼此部分互溶，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。



不互溶的双液系——蒸汽蒸馏

不互溶双液系的特点

如果A，B 两种液体彼此互溶程度极小，以致可忽略不计。则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，即

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

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。



蒸汽蒸馏

以水-溴苯系统为例，两者互溶程度极小，而密度相差极大，很容易分开。

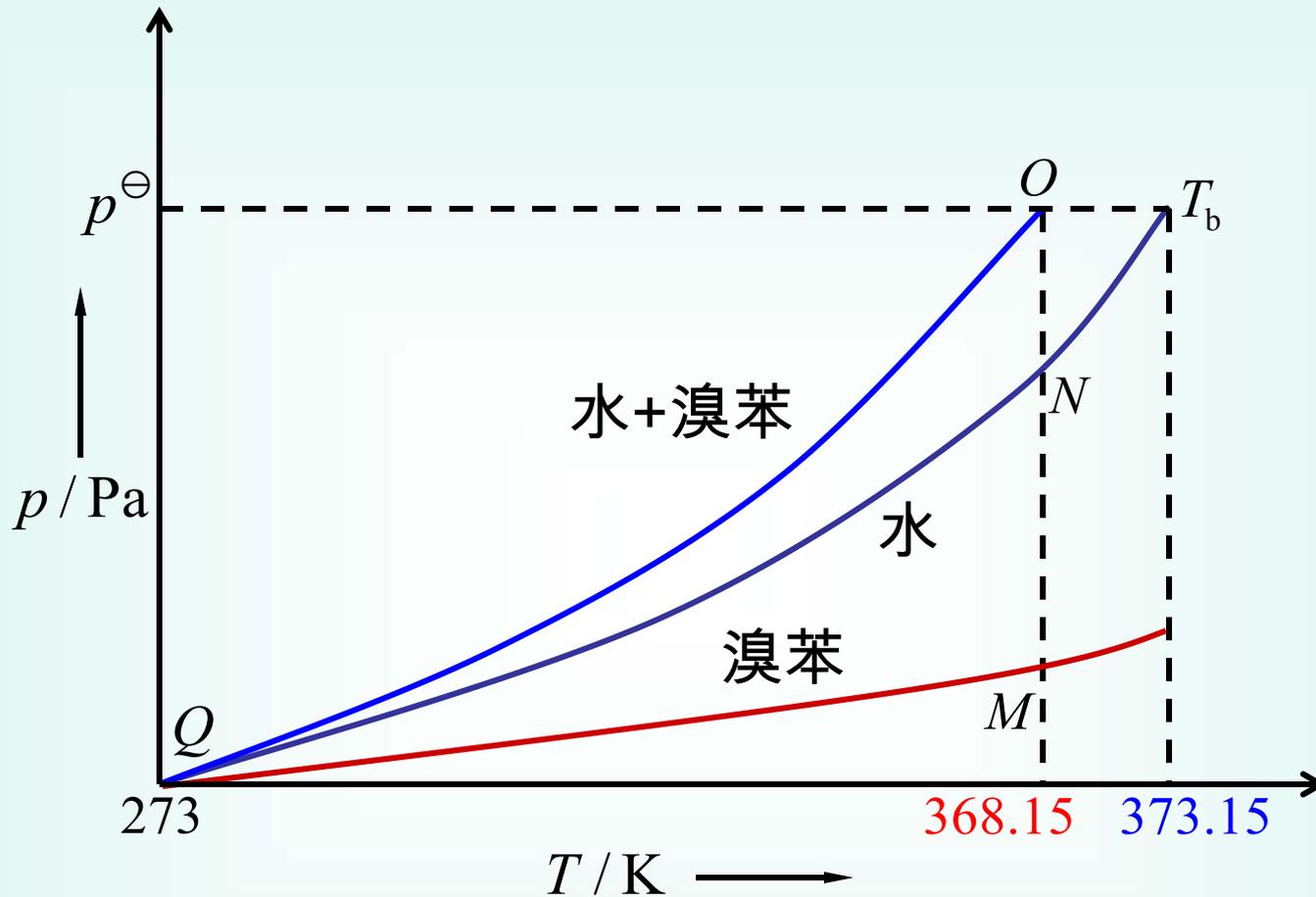
在101.325 kPa时， 水的沸点为373.15 K

溴苯的沸点为429 K

水和溴苯混合时的沸点为 368.15 K

由此可见，在溴苯中通入水气后，双液系的沸点比两个纯物的沸点都低，很容易蒸馏。

由于溴苯的摩尔质量大，蒸出的混合物中溴苯含量并不低。



两种互不相溶液体水-溴苯的蒸气压



蒸汽蒸馏

馏出物中两组分(A为水)的质量比计算如下：

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

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

虽然 p_B^* 小，但 M_B 大，所以 m_B 也不会太小。



简单的低共熔二元相图

1. 热分析法

基本原理：二组分系统 $C=2$ ，指定压力不变，

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

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

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

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



1. 热分析法

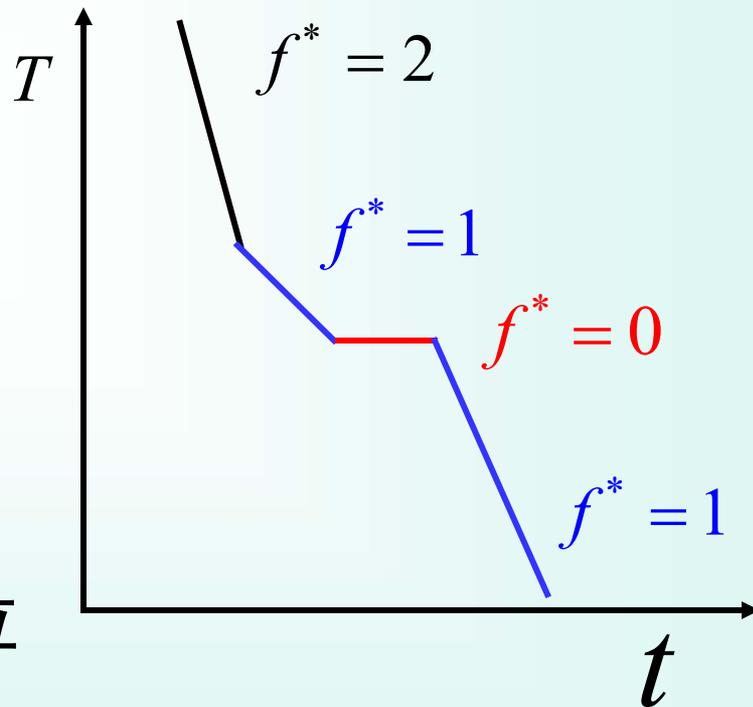
首先将二组分固相系统加热熔化，记录冷却过程中温度随时间的变化曲线，即**步冷曲线**

当系统有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率变小

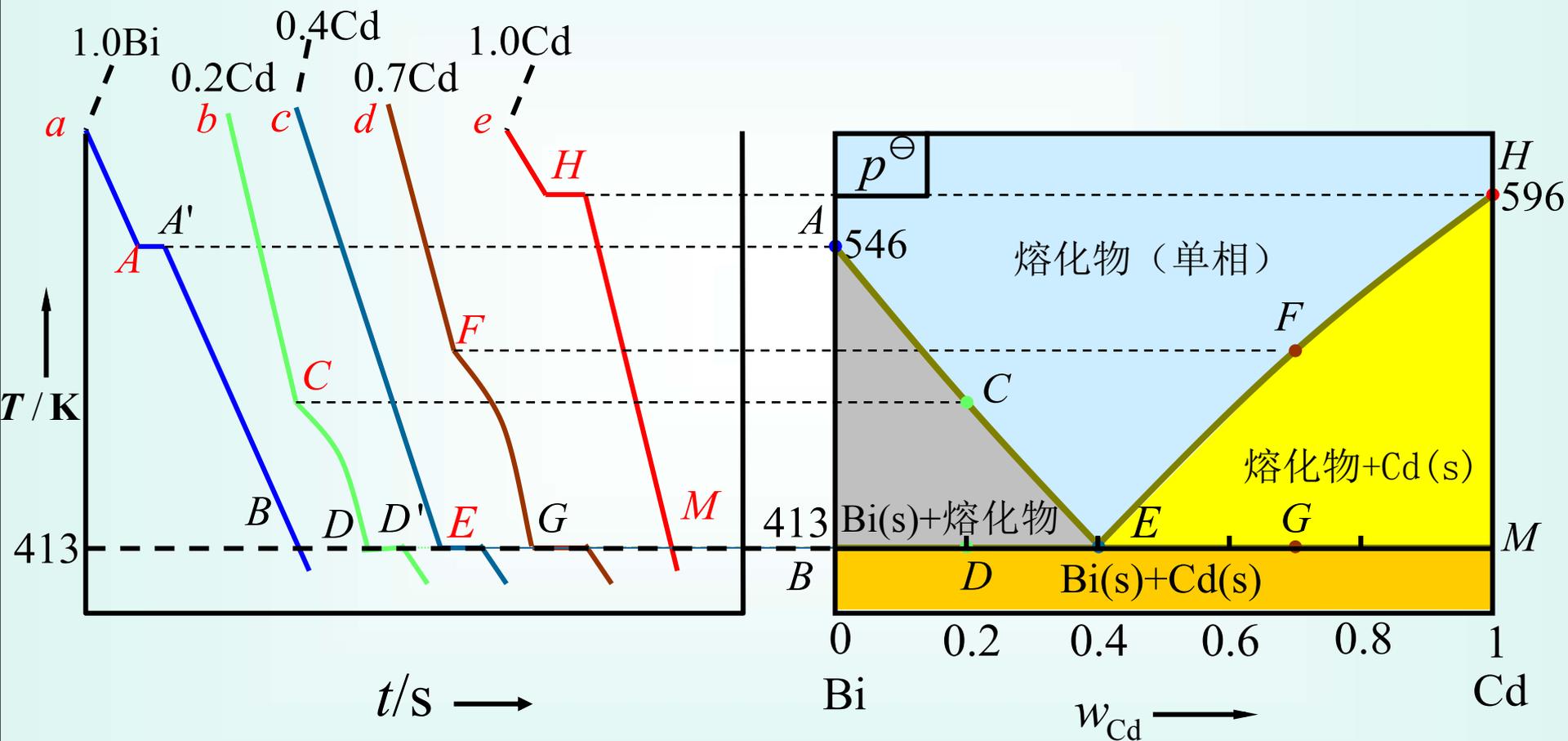
出现转折点 $f^* = 1$

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

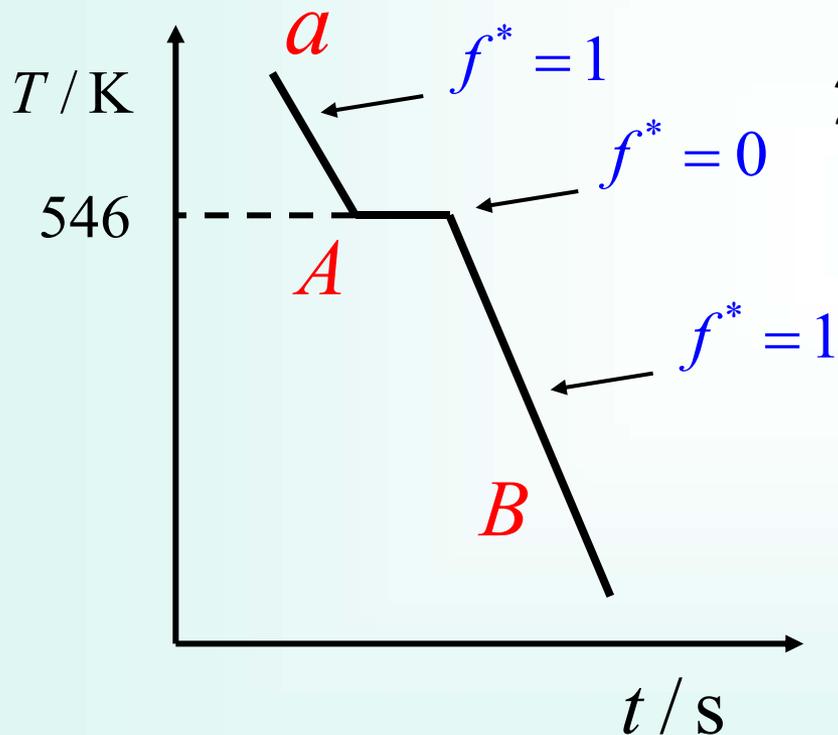


Cd-Bi二元相图的绘制



Cd-Bi二元相图的绘制

纯Bi的步冷曲线



1. 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

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

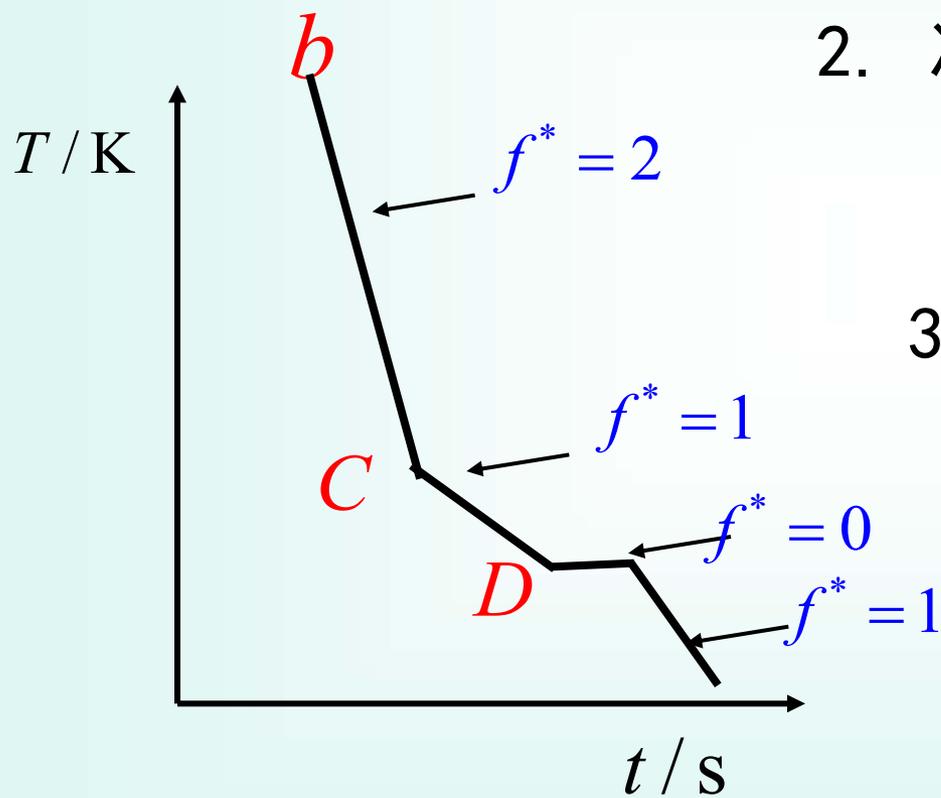
温度又可以下降

纯Cd步冷曲线与之相同



Cd-Bi二元相图的绘制

$w(\text{Cd}) = 0.2$
的步冷曲线



1. 加热到 b 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 C 点, 固体 Bi 开始析出
 $\Phi = 2 \quad f^* = 2 + 1 - \Phi = 1$
 温度可以下降

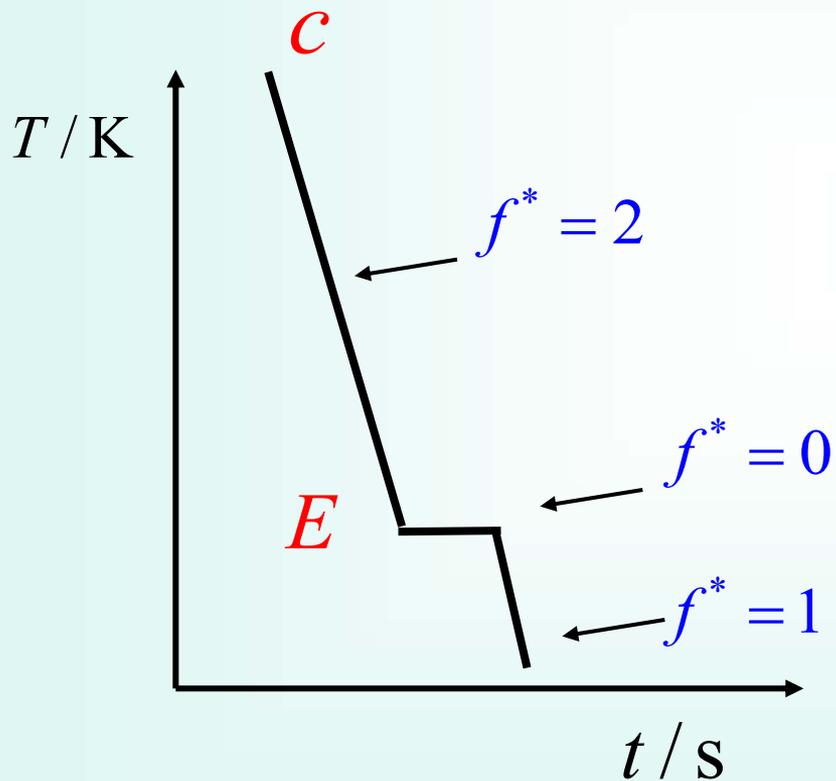
3. D 点固体 Bi、Cd 同时析出
 $\Phi = 3 \quad f^* = 2 + 1 - \Phi = 0$
 温度不能改变

4. 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

$w(\text{Cd}) = 0.4$
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

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



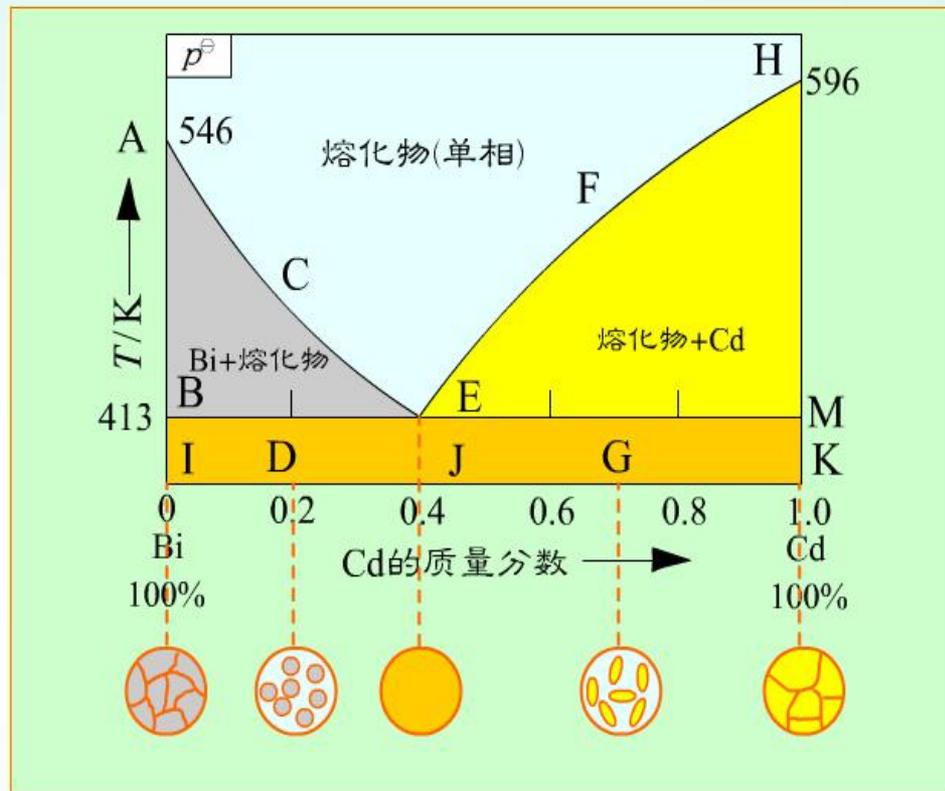
4. 完成Bi-Cd $T-x$ 相图

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二元相图的绘制

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

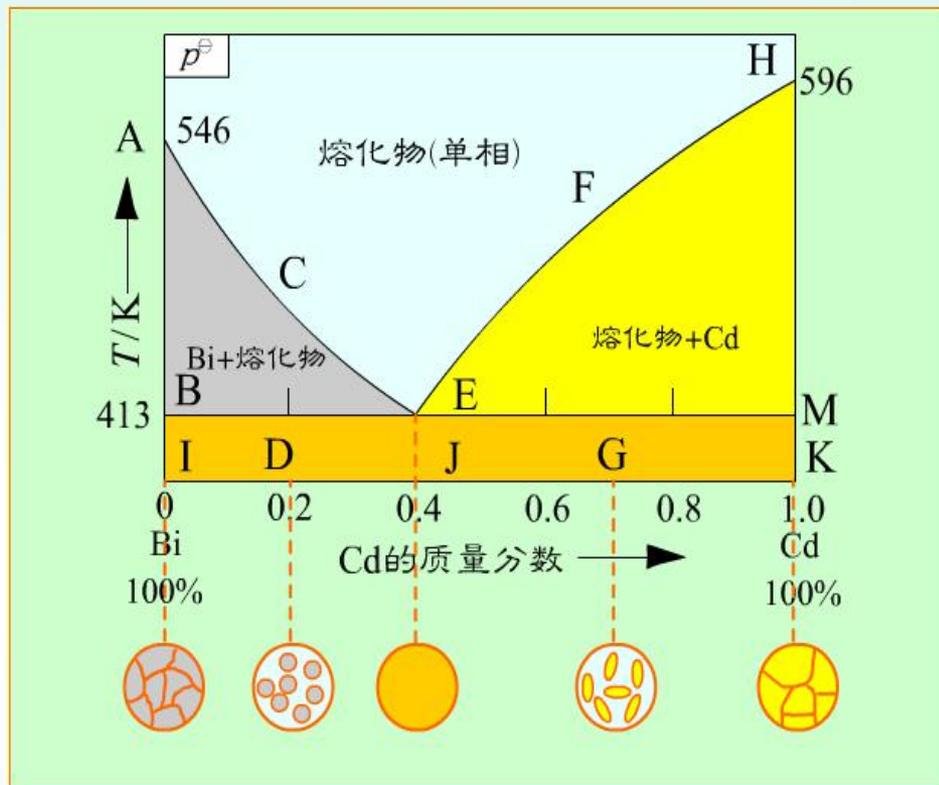
$$f^* = 1$$

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

$$f^* = 1$$





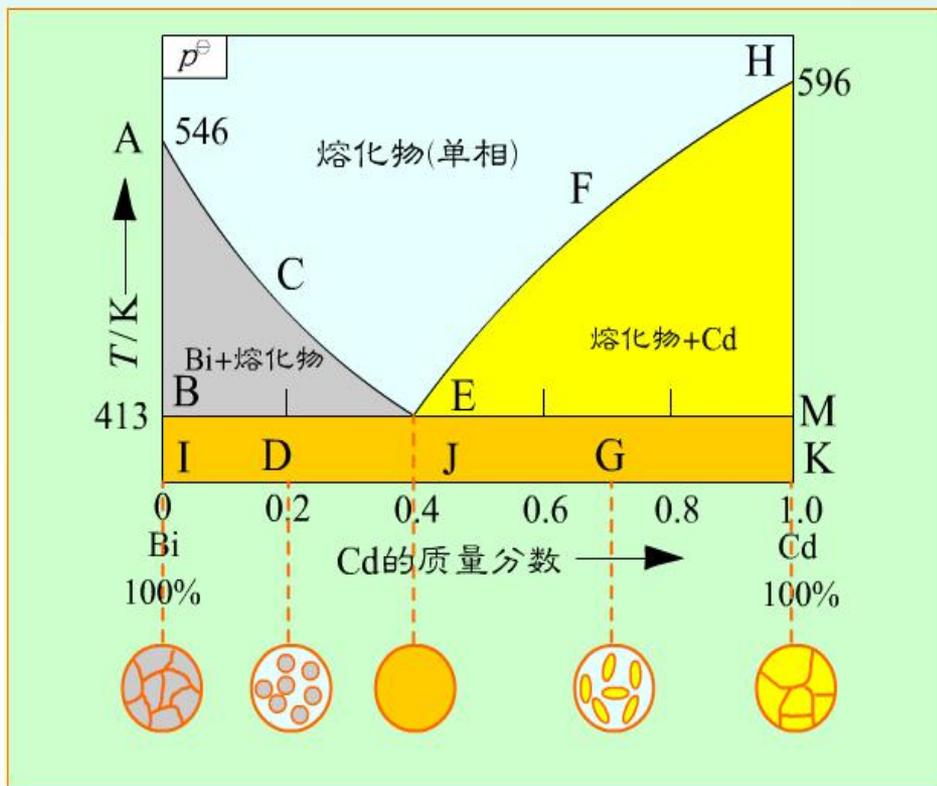
Cd-Bi二元相图的绘制

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二元相图的绘制

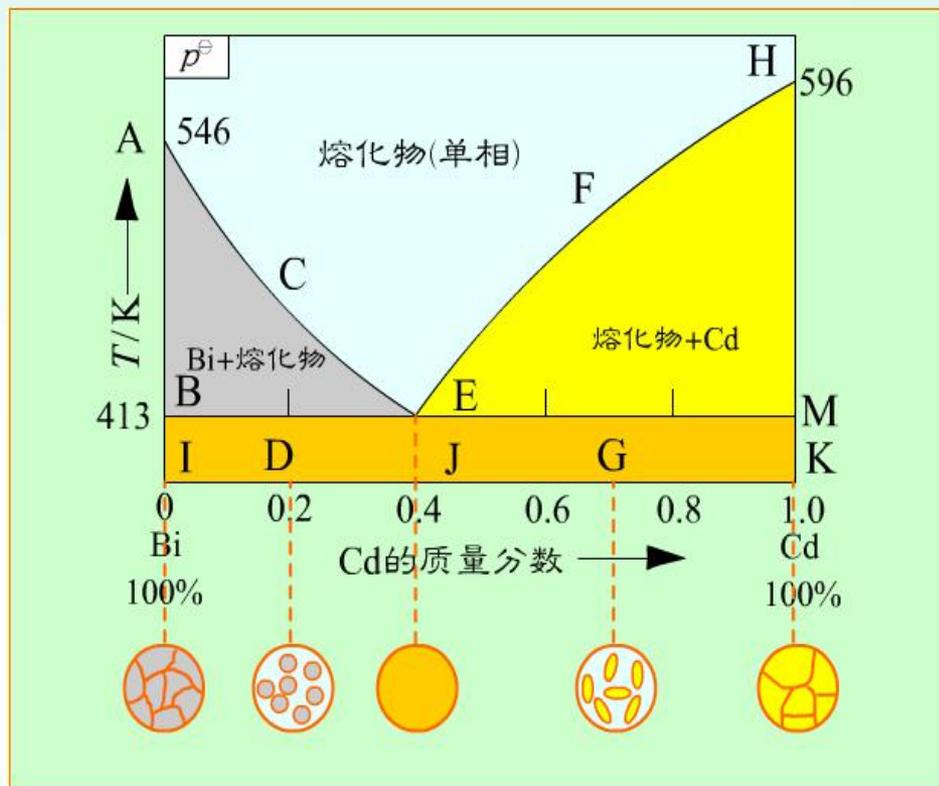
有三个特殊点：

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

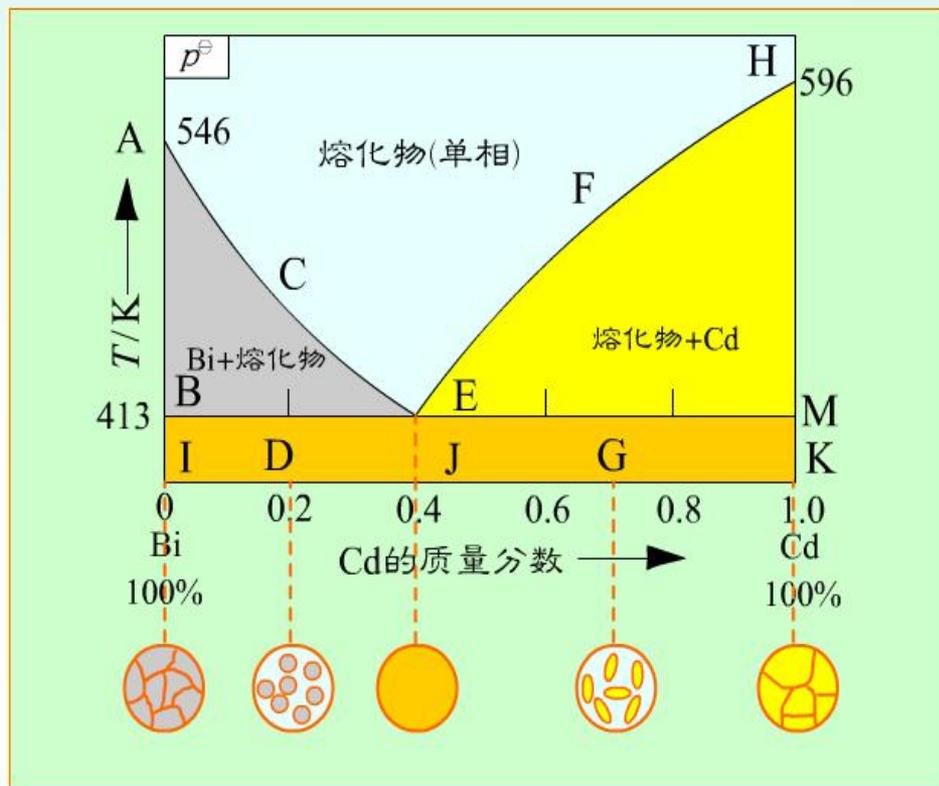
Cd-Bi二元相图的绘制



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

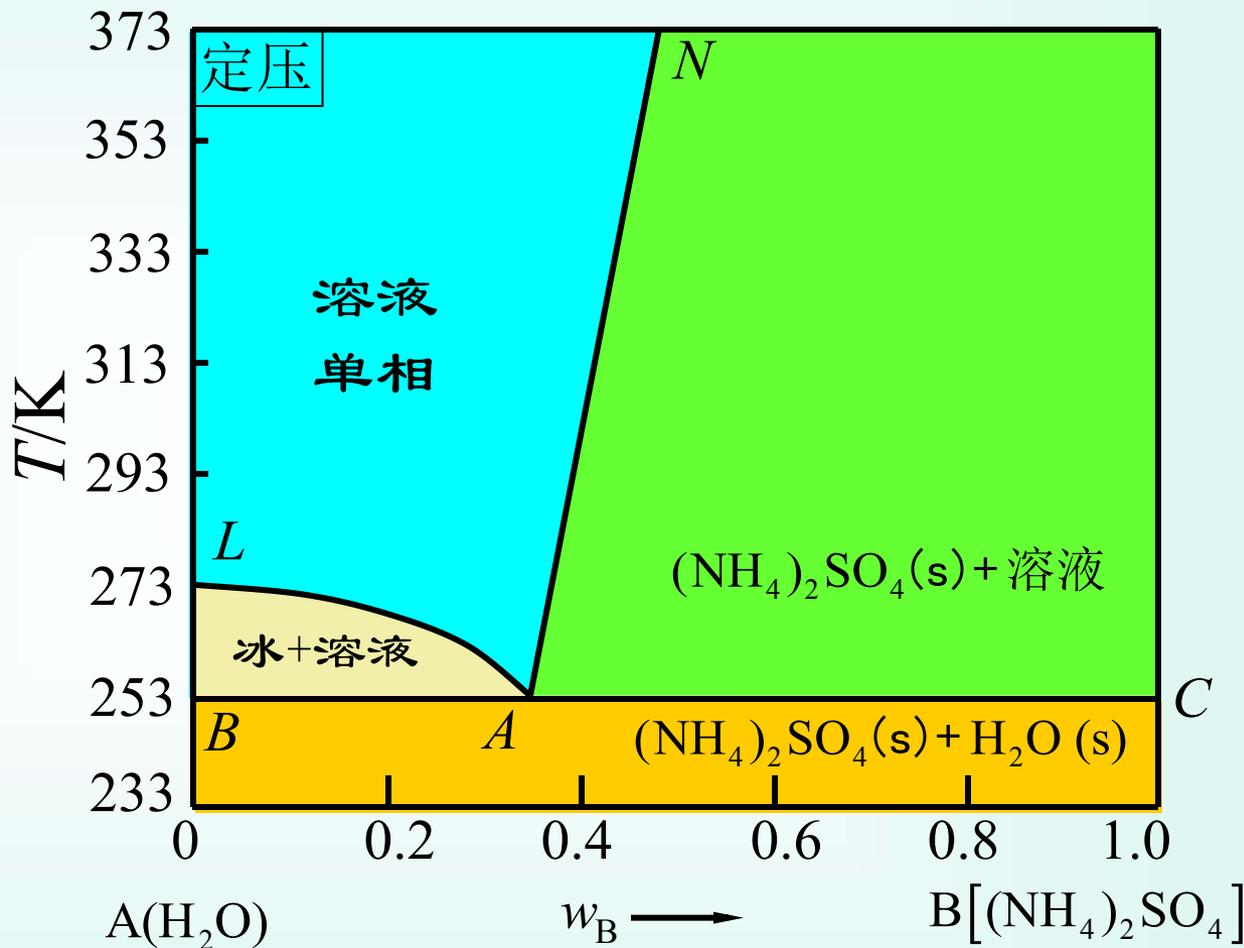


2. 溶解度法

溶解度法主要绘制水-盐系统相图



相图的绘制





2. 溶解度法

图中有四个相区：

LAN 以上溶液单相区

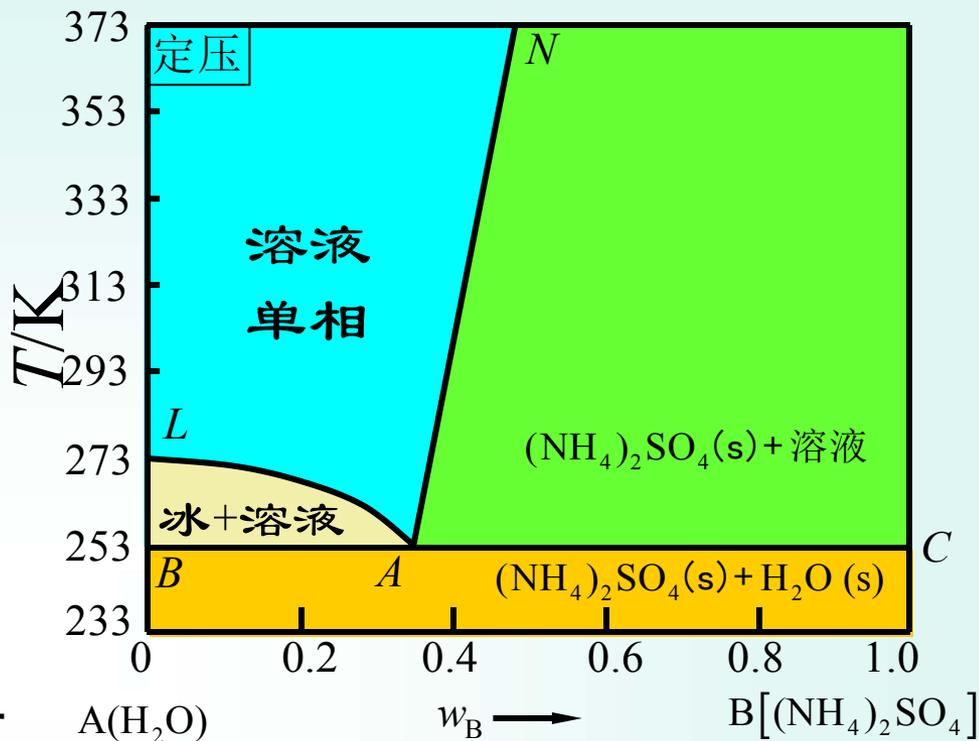
LAB 之内冰+溶液两相区

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





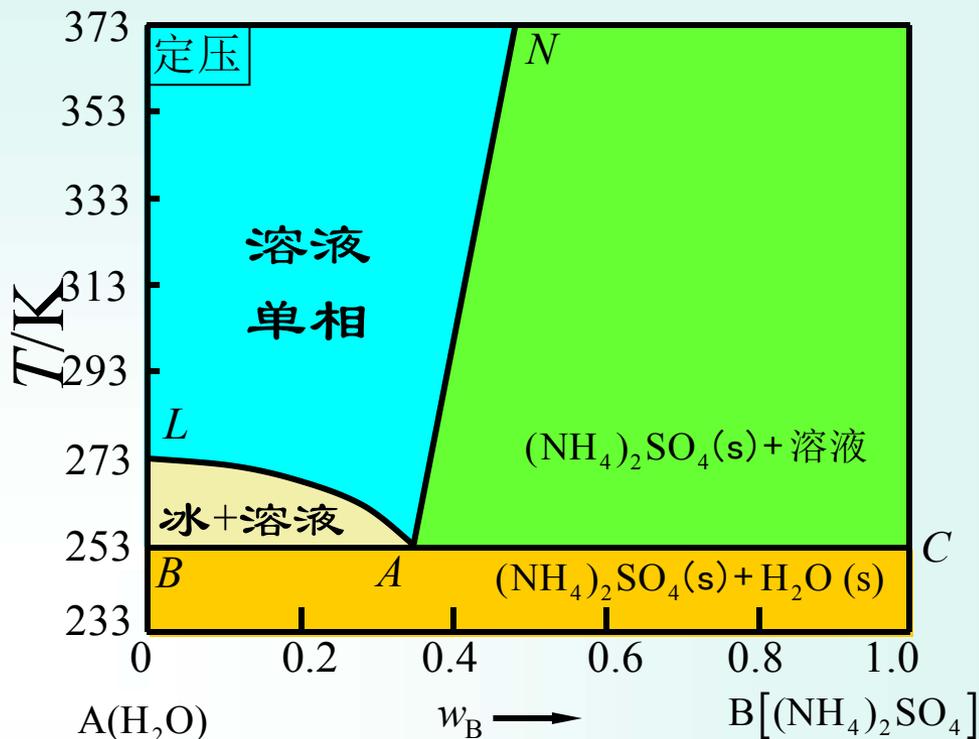
2. 溶解度法

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。



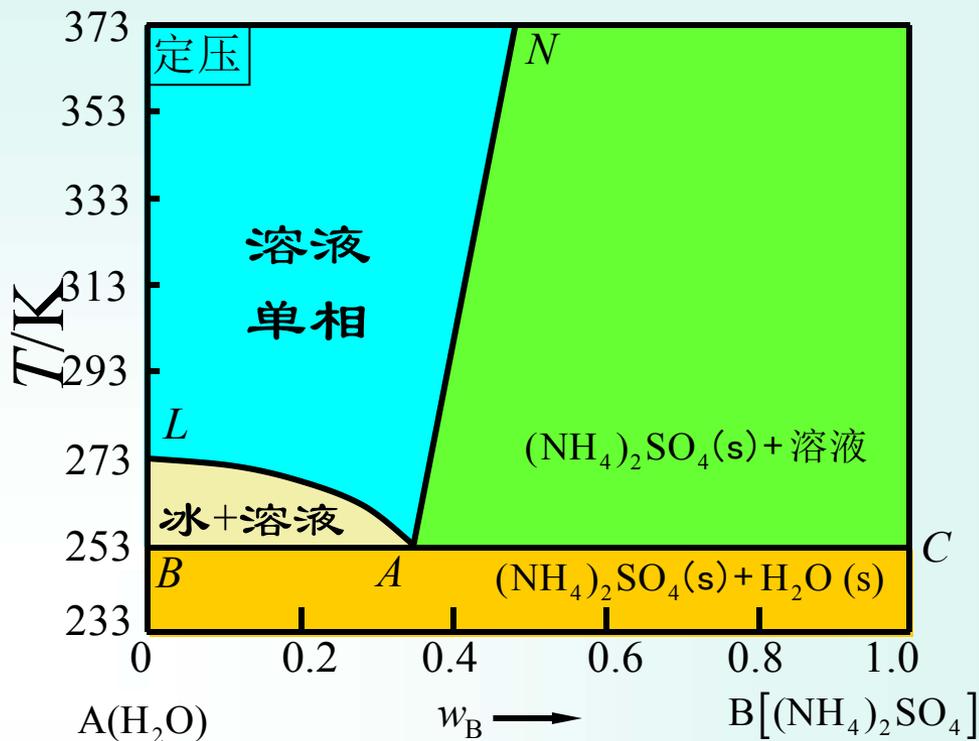


2. 溶解度法

有两个特殊点：

L点 冰的熔点

盐的熔点极高，受溶解度和水的沸点限制，在图上无法标出



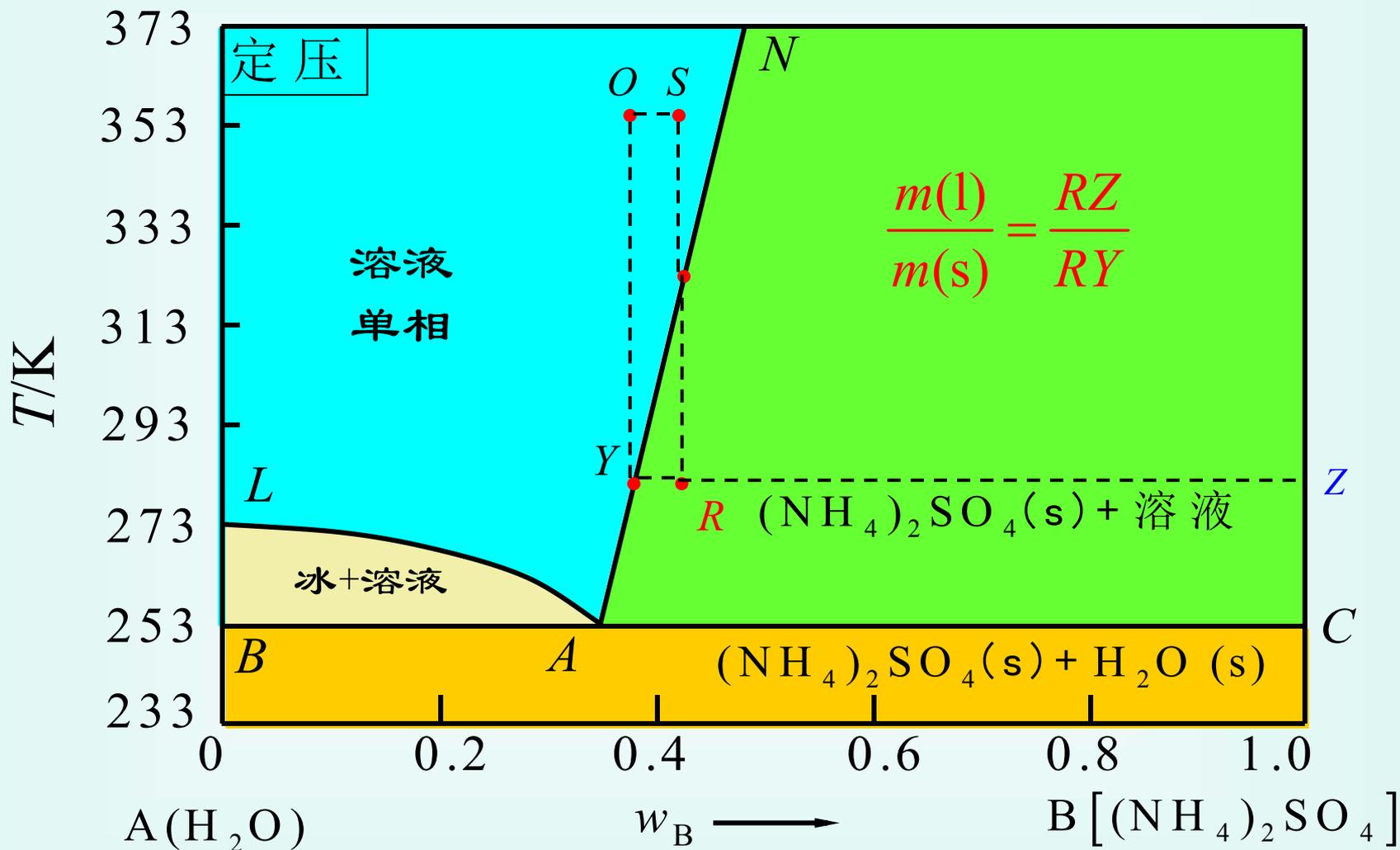
A点 冰+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ + 溶液三相共存点

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



2. 溶解度法





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。

母液中的可溶性杂质过一段时间要处理或换新溶剂



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-盐系统，可以得到不同的低温冷冻液

水盐系统

低共熔温度



252 K



218 K



262.5 K



257.8 K

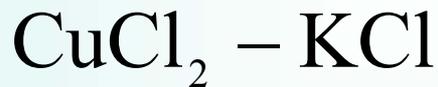
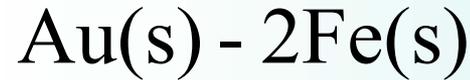
在冬天，为防止路面结冰，撒上盐，实际用的就是冰点下降原理。



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：

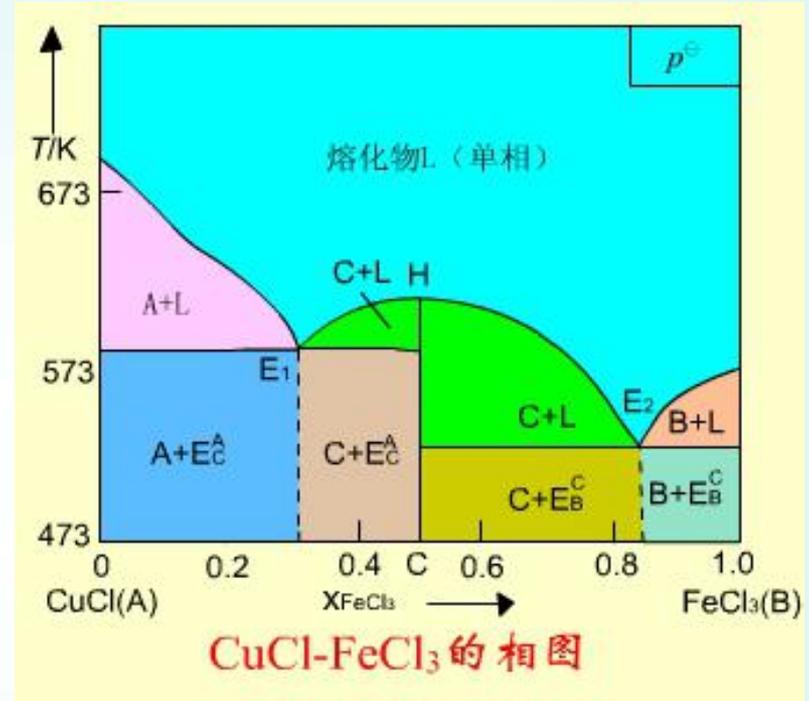




形成化合物的系统

CuCl(A) 与 FeCl₃(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

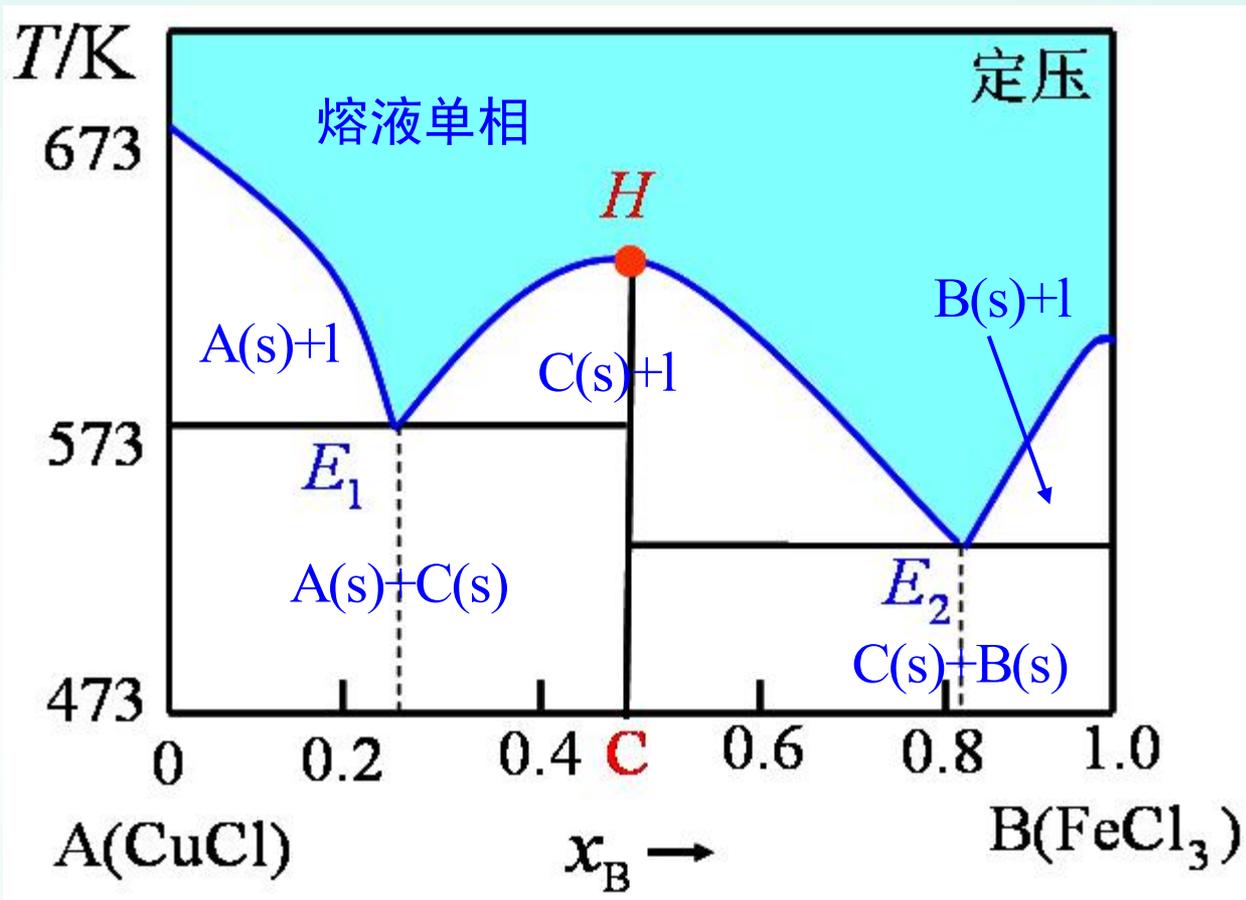


有两条三相线

有三个熔点

两个低共熔点

E_1, E_2





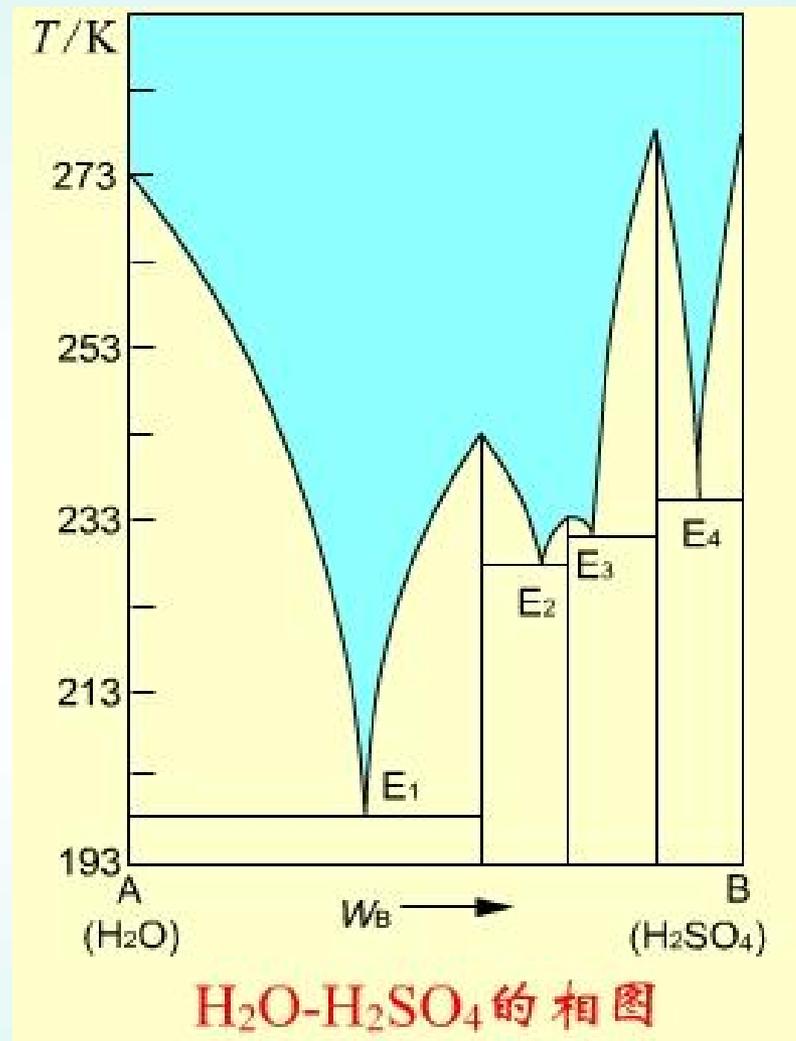
H_2O 与 H_2SO_4 能形成
三种稳定的水合物



0.98浓纯硫酸的熔
点, 在273 K左右

E_4 点是一水化合物
与纯硫酸的低共熔点,
在235 K。

冬季用管道运送硫
酸的浓度为0.93左右





(2) 形成不稳定化合物

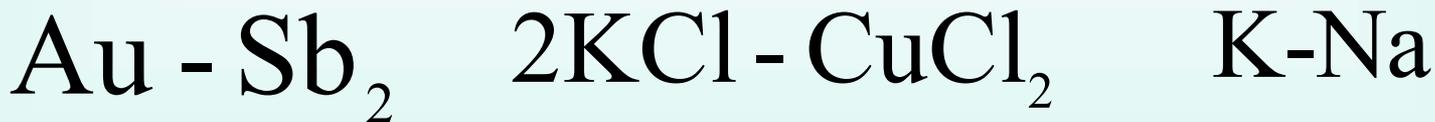
这种化合物没有自己的熔点，在熔点温度以下就分解为与化合物组成不同的液相和固相。



例如：



属于这类系统的还有：



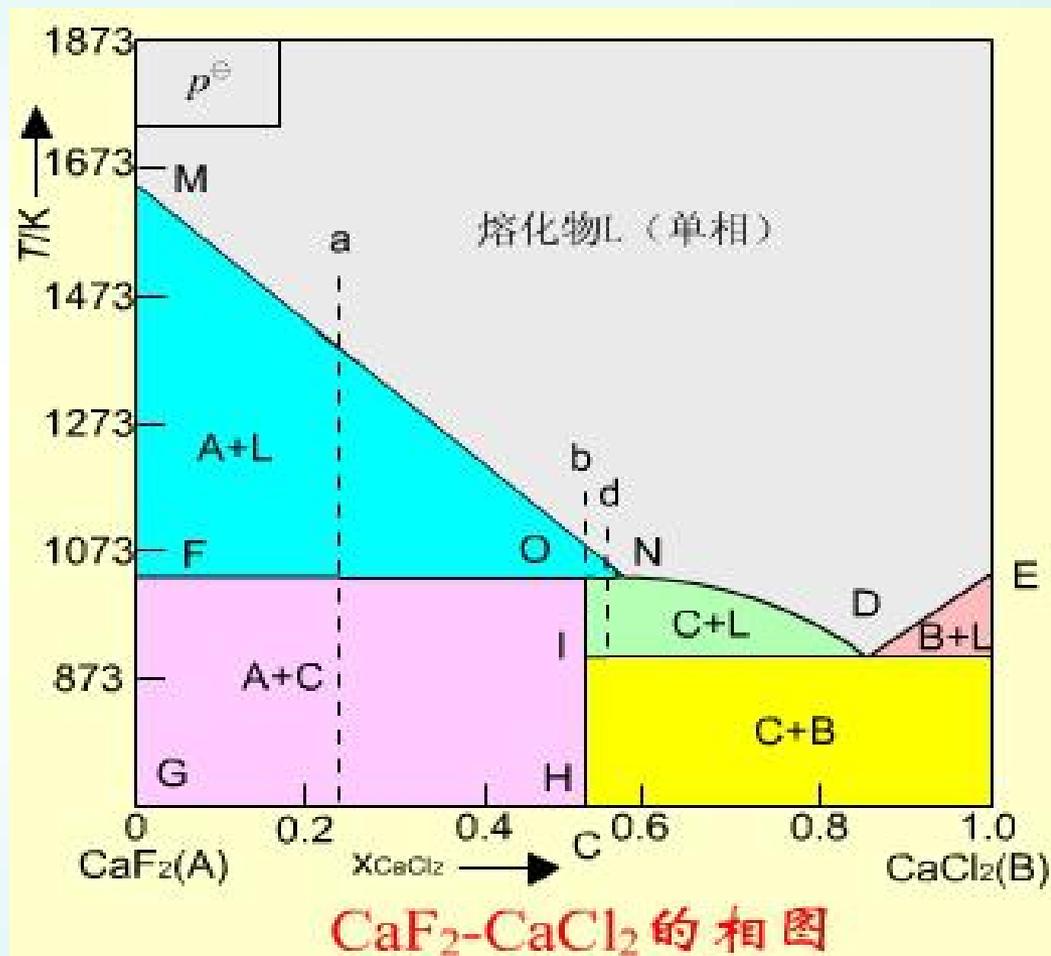


(2) 形成不稳定化合物

分解温度称为
异成分熔点或转
熔温度

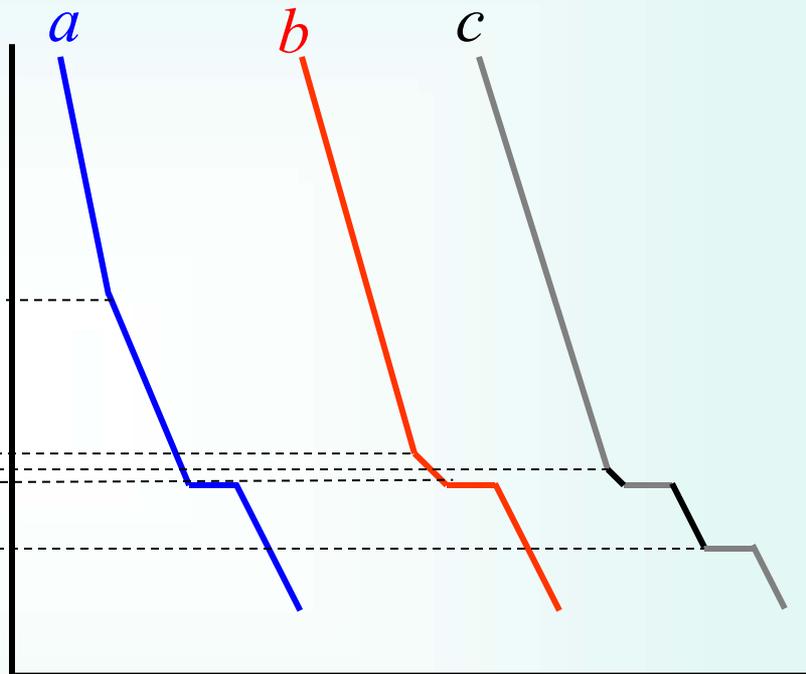
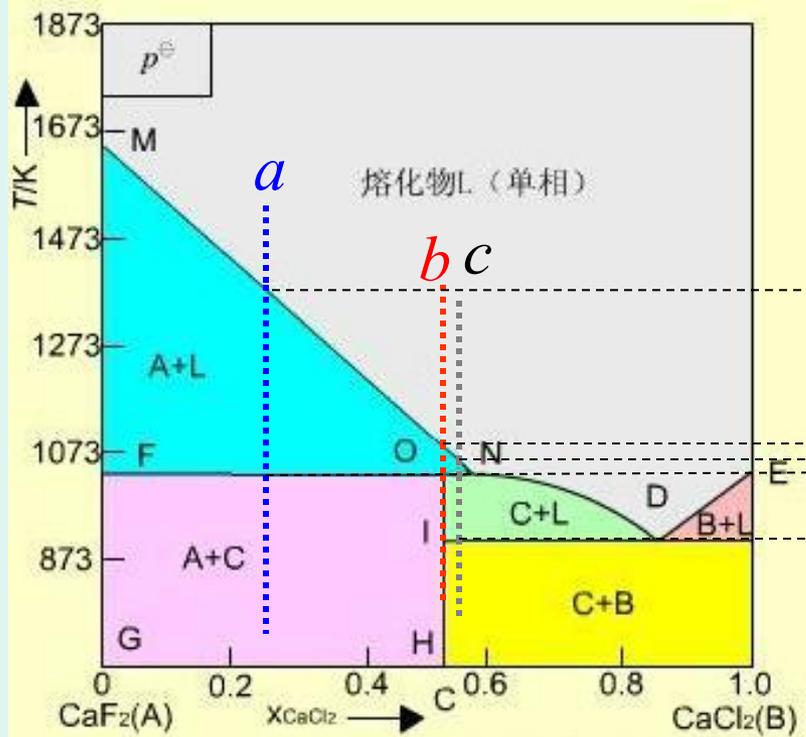
FON 线也是三相
线，但表示液相组
成的点在端点

FON 线也称为不稳定
化合物的转熔线





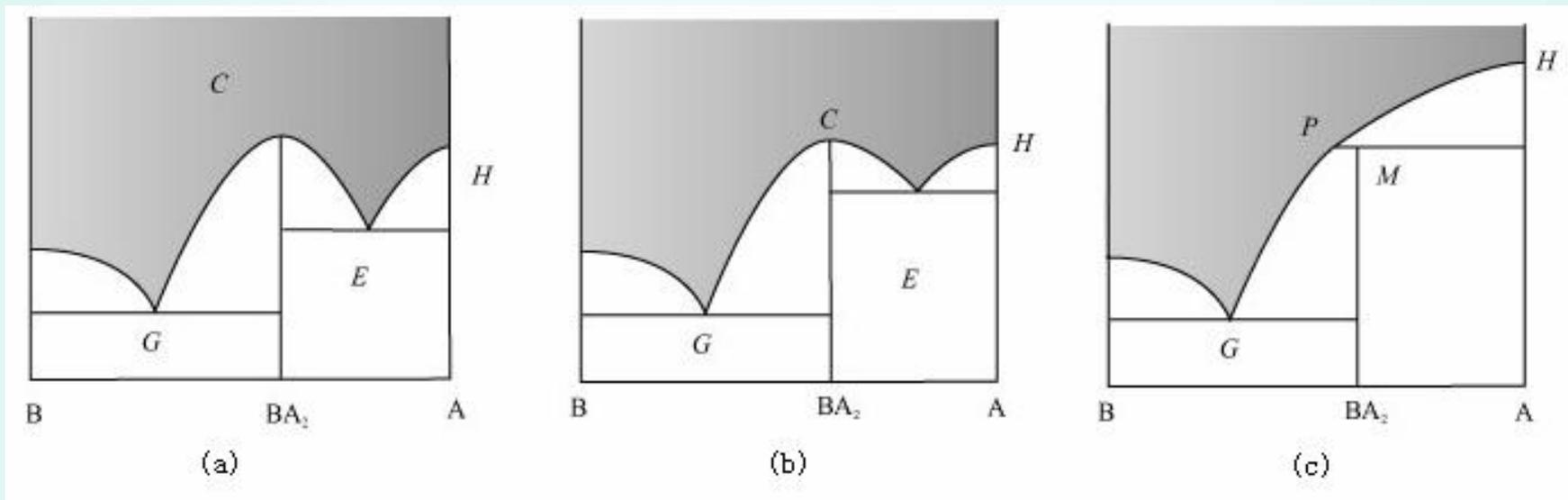
从相图上画步冷曲线



CaF₂与CaCl₂的相图



由稳定化合物转化为不稳定化合物



原来的熔点逐步变为转熔点



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。

以Au-Ag相图为例

梭形区之上是熔液单相区

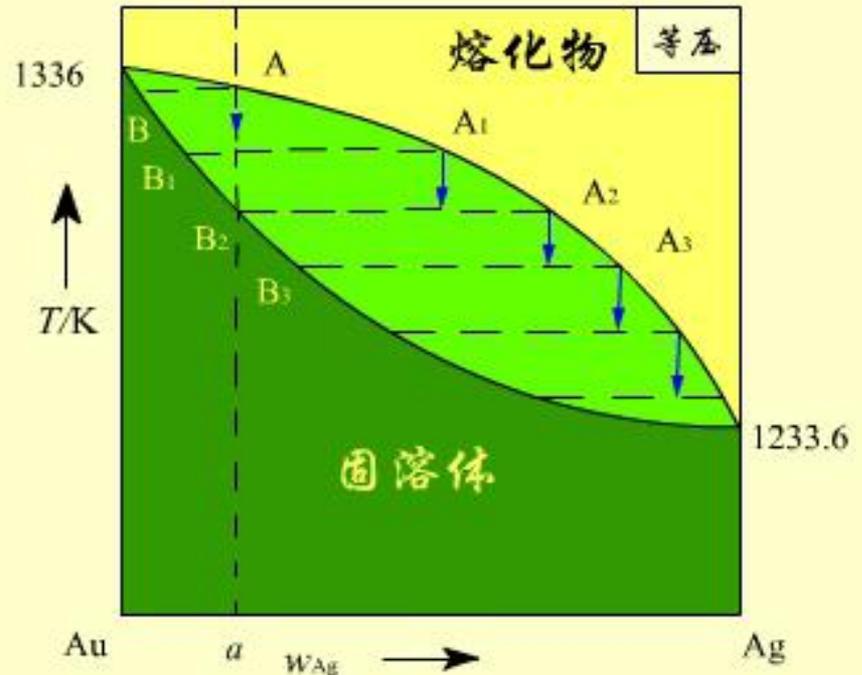
梭形区之下是固体溶液

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



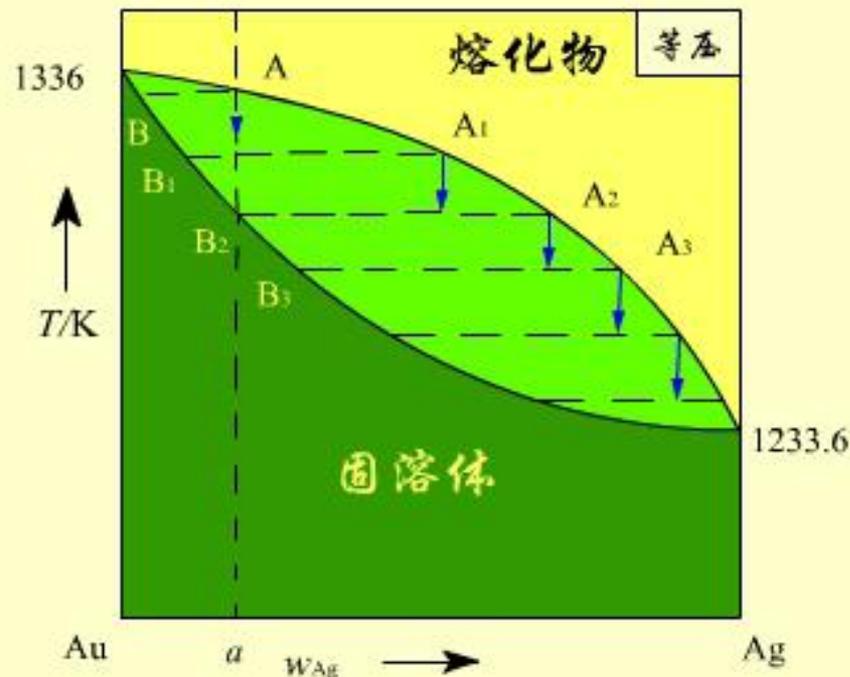
液、固相都完全互溶的相图

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。



没有最高、最低点的
完全互溶固溶体的结晶过程



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)

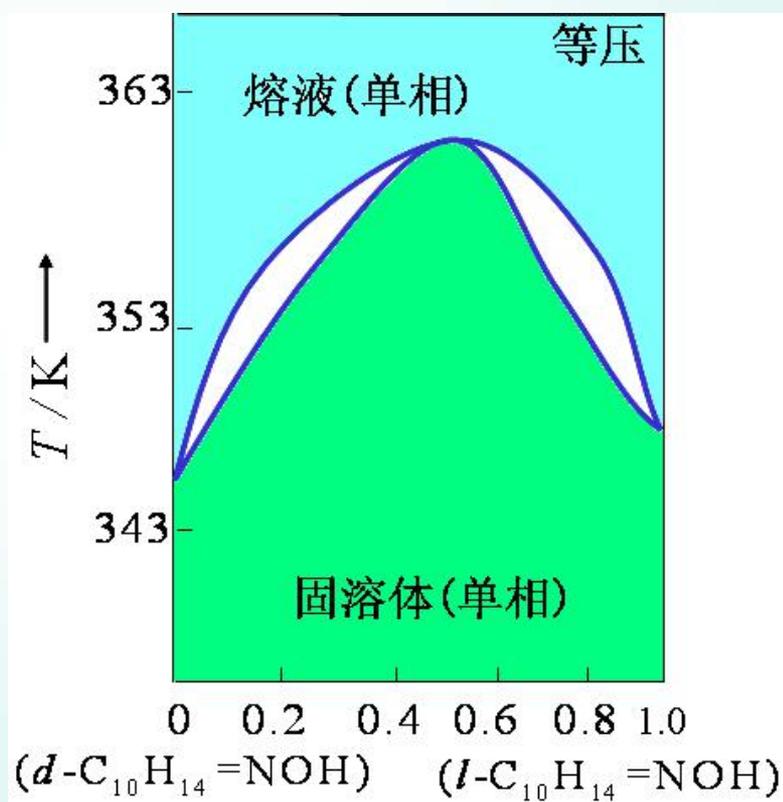
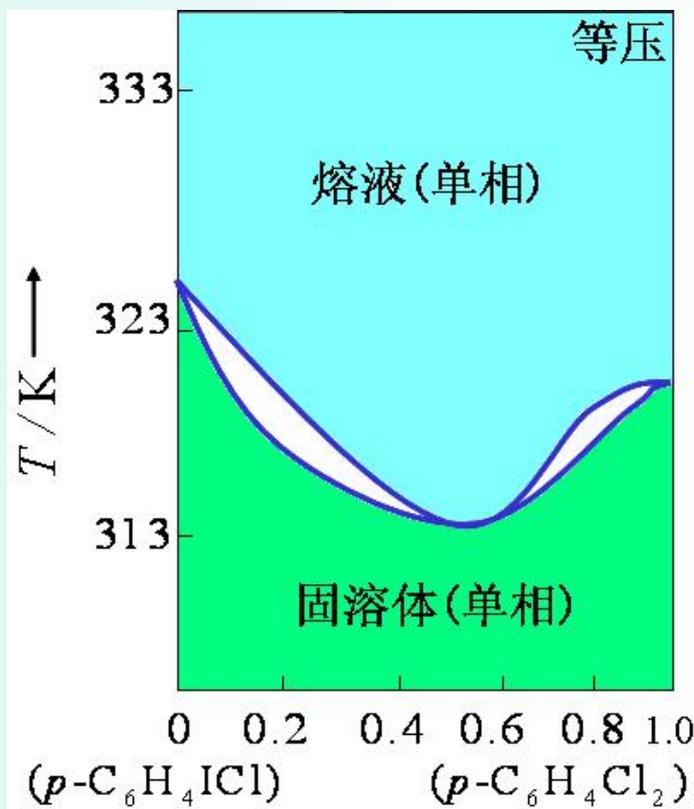
在金属热处理过程中，使金属**突然冷却**，来不及发生相变，保持高温时的结构状态，这种工序称为淬火。

例如，某些钢铁刀具经**淬火后可提高硬度**。



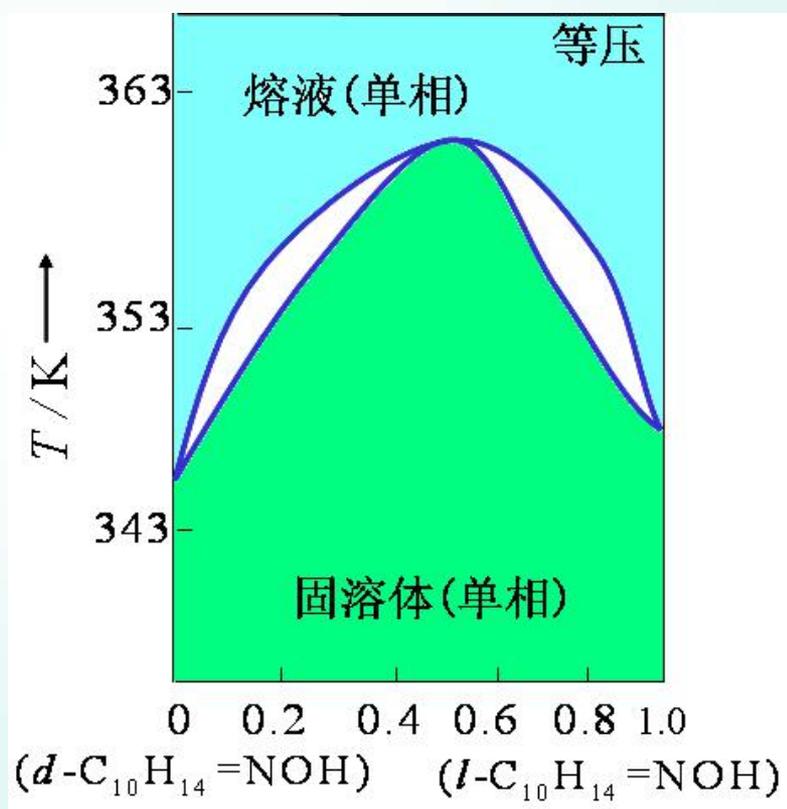
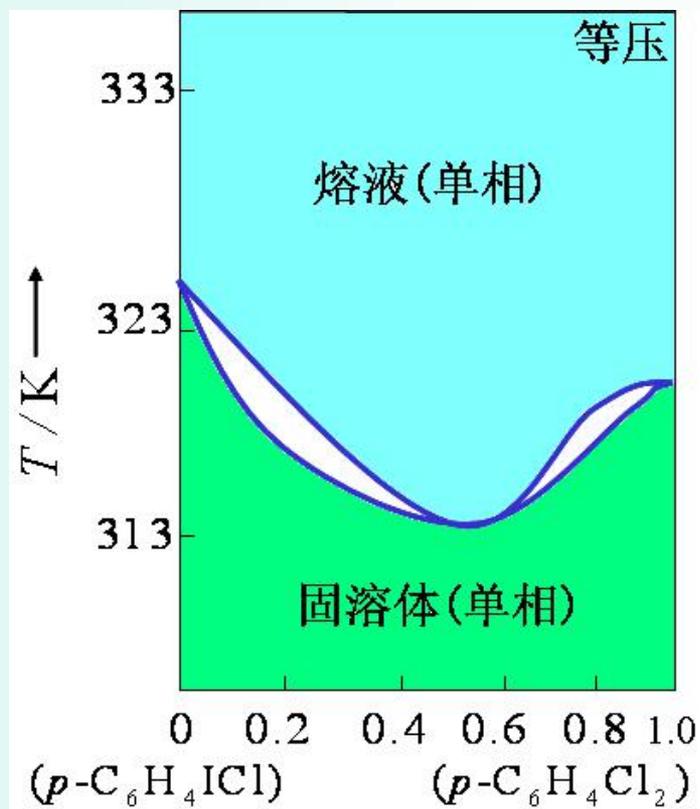
完全互溶固溶体出现最低或最高点

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： $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ， Ag-Sb ， Cu-Au
 KCl-KBr 等系统会出现最低点。但出现最高点的系统较少。





固态部分互溶的二组分系统

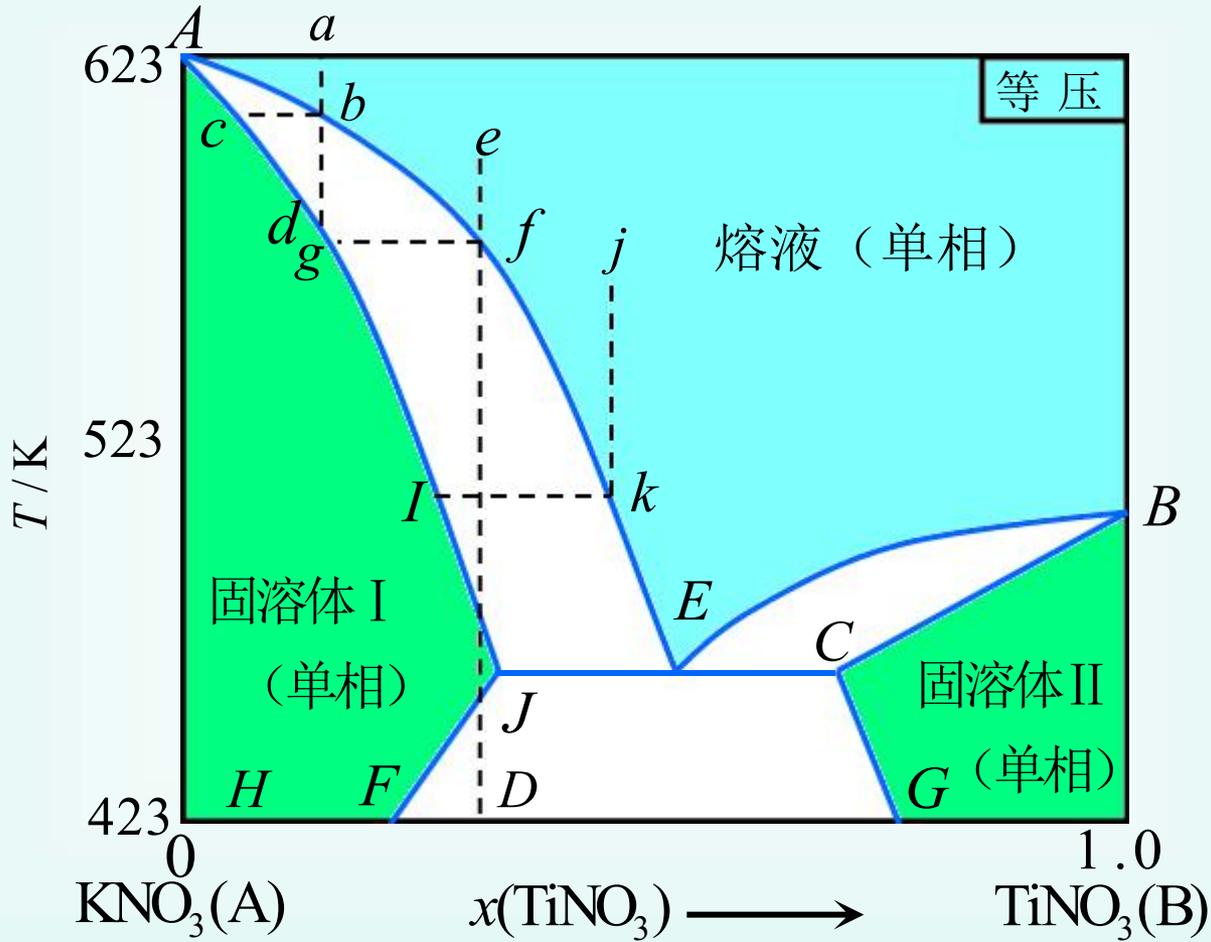
两个组分在液态可无限混溶，而在固态只能部分互溶，形成类似于部分互溶双液系的帽形区。在帽形区外，是固溶体单相，在帽形区内，是两种固溶体两相共存。

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。



(1) 有一低共熔点者



$\text{KNO}_3 - \text{TiNO}_3$ 的相图 (固态部分互溶且有低共熔点)
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



(1) 有一低共熔点者

相图上有三个单相区：

AEB 线以上，熔液单相区

AJF 以左，固溶体 I 单相

BCG 以右，固溶体 II 单相

有三个两相区：

AEJ 区，熔液 + I

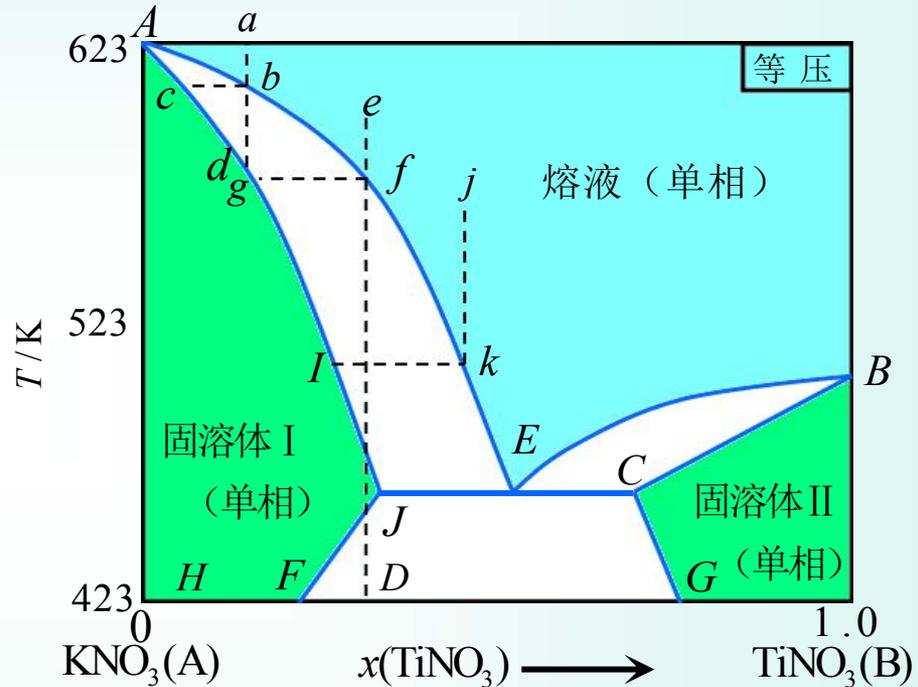
BEC 区，熔液 + II

$FJECG$ 区，I + II

AE ， BE 是熔液组成线；

AJ 是固溶体 I 的组成曲线；

BC 是固溶体 II 的组成曲线；



JEC 线为三相共存线



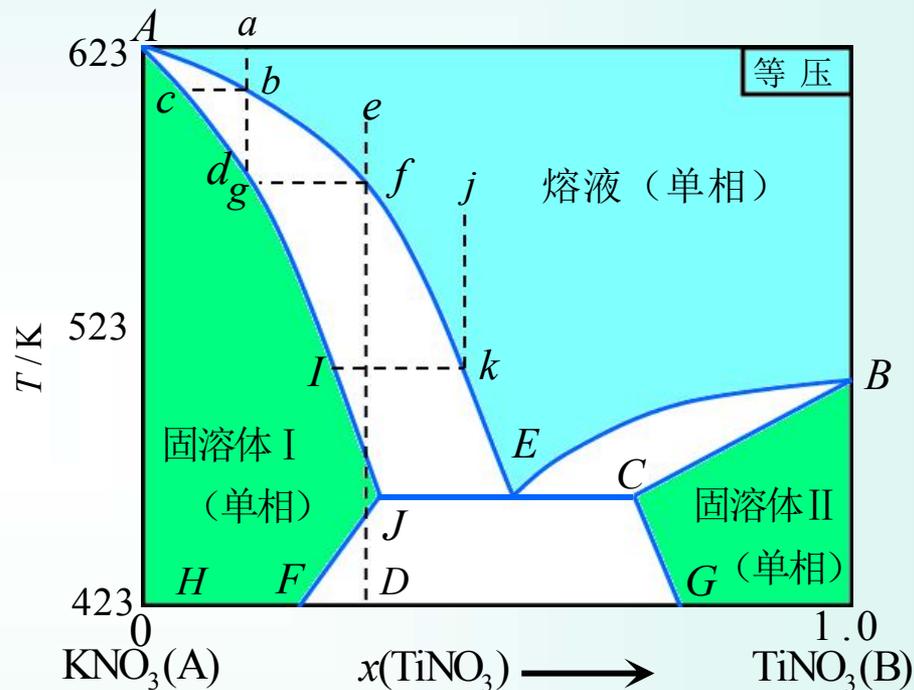
(1) 有一低共熔点者

*FJECG*区

是两个固溶体的固相
互相共轭共存区

两个固溶体彼此互溶的
程度从*JF*和*CG*线上读出

*E*点为 I + II 两个固溶体的
低共熔点





(1) 有一低共熔点者

从 a 点开始冷到 b 点，有
组成为 c 的固溶体 I 析出

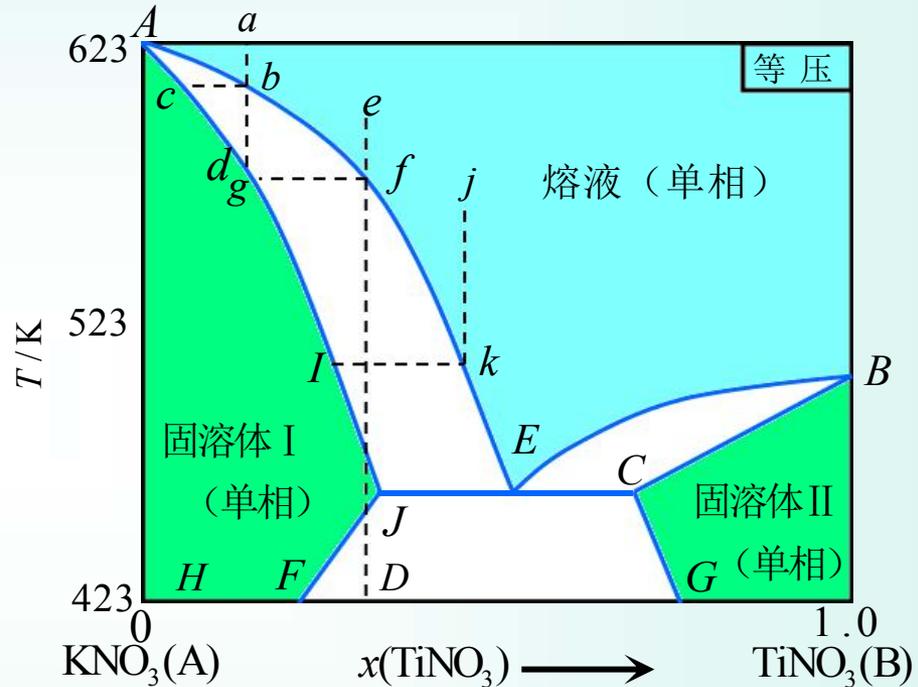
继续冷却至 d 以下，
全部凝固为固溶体 I

从 j 点开始冷却，最
初析出固溶体 I

固相组成沿 IJ 线变化

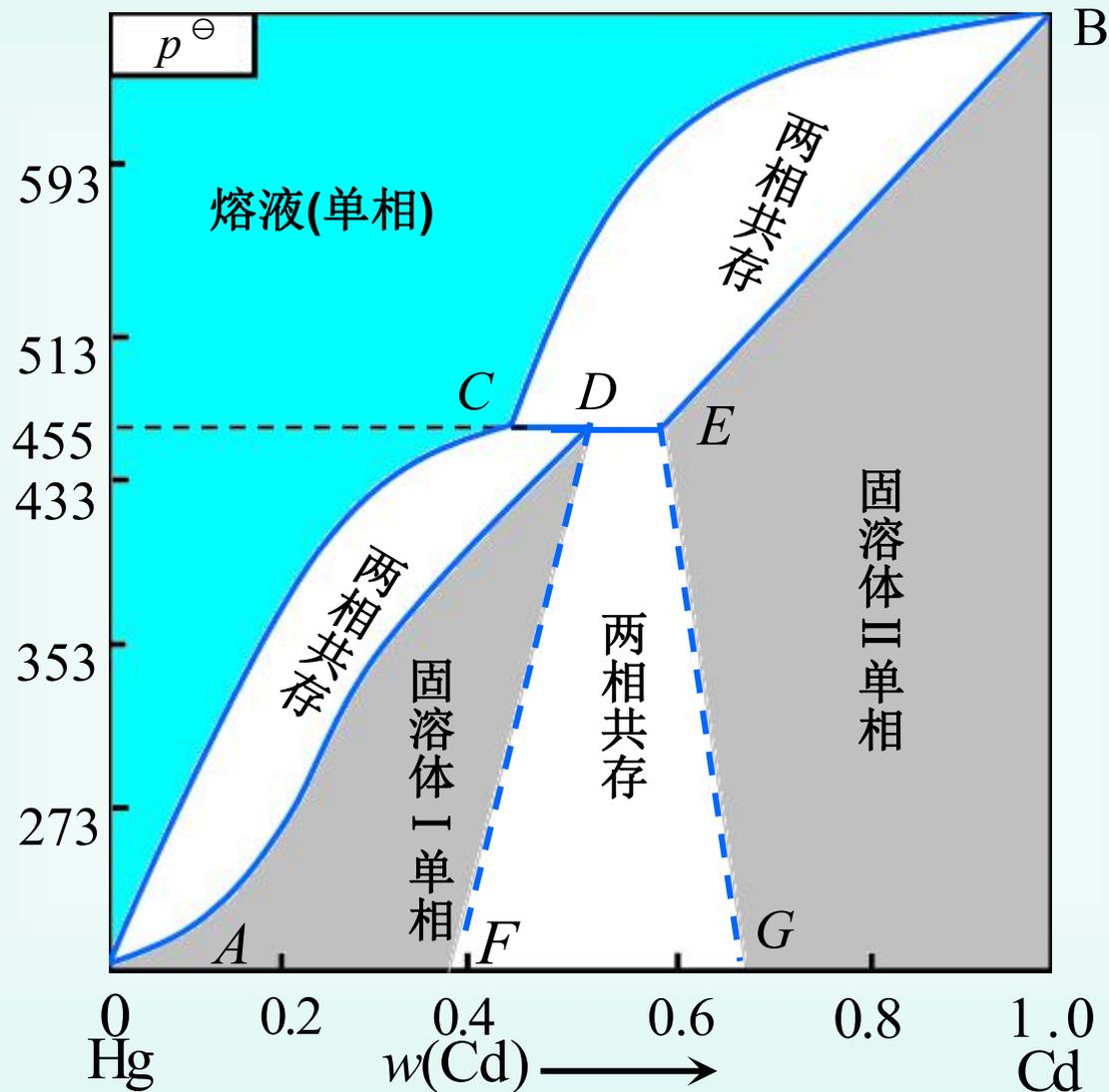
液相组成沿 kE 线变化

到达 E 点，熔液同时被固溶体 I 和 II 饱和，
这时由 J, E, C 代表的三相平衡共存





(2) 系统有一转熔温度



Hg-Cd的相图(固态部分互溶且有一转熔温度)
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



(2) 系统有一转熔温度

相图上有三个单相区：

BCA 线以左，熔液单相
 ADF 区，固溶体 I 单相
 BEG 以右，固溶体 II 单相

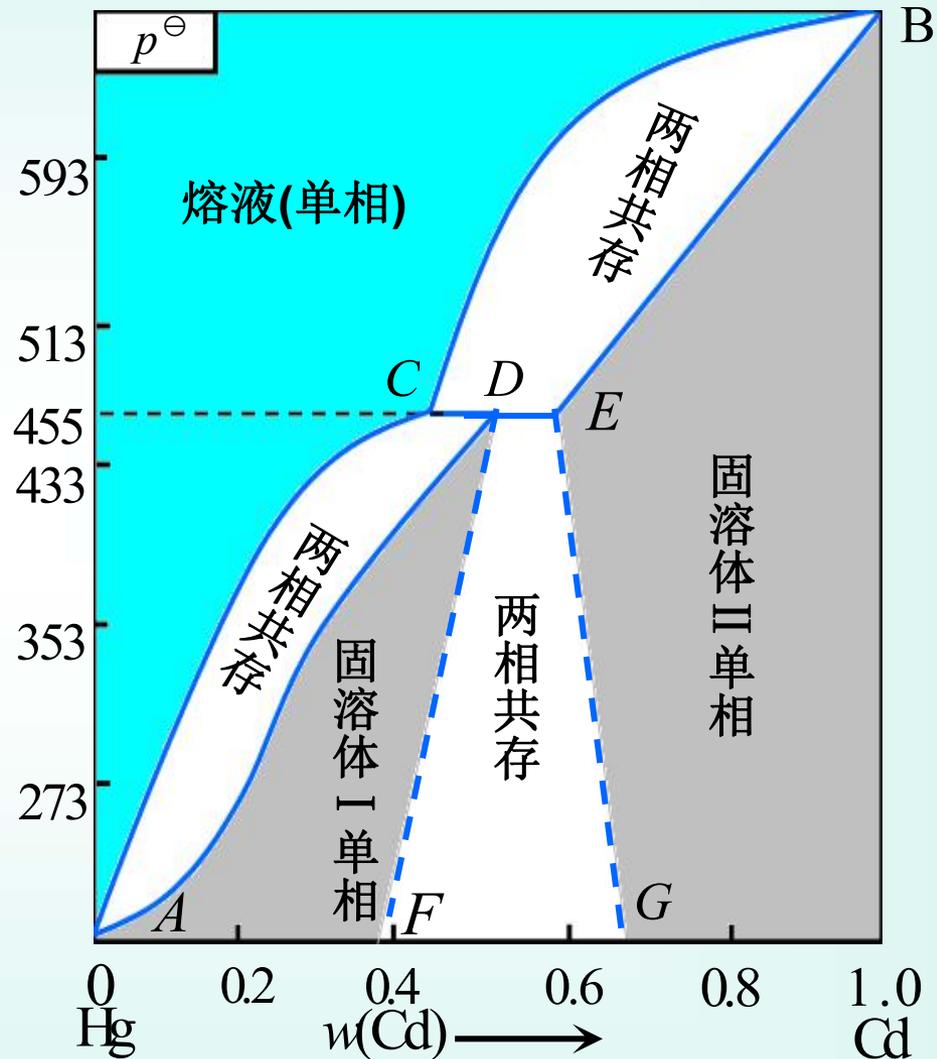
有三个两相区

BCE $L + II$

ACD $L + I$

$FDEG$ $I + II$

因这种平衡组成曲线实验较难测定，故用虚线表示





(2) 系统有一转熔温度

一条三相线

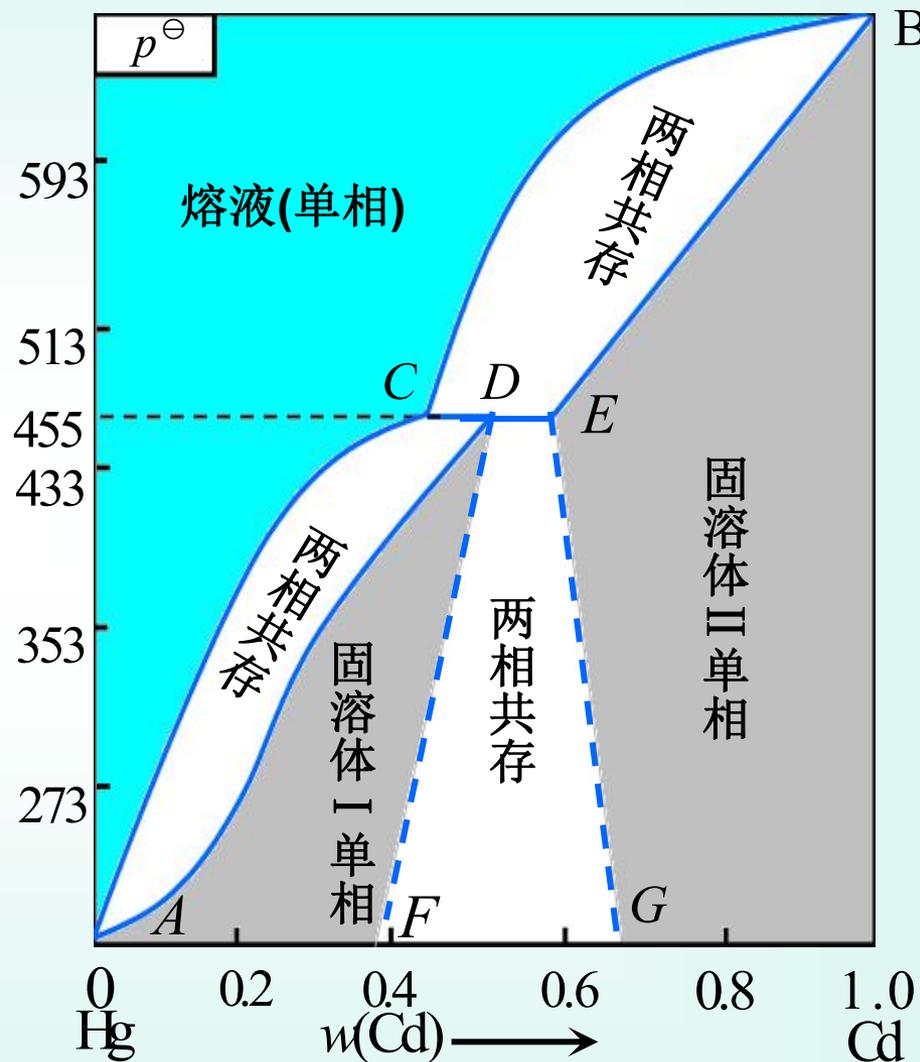
CDE 是三相共存线：



1. 熔液（组成为 C ）
2. 固溶体 I（组成为 D ）
3. 固溶体 II（组成为 E ）

CDE 对应的温度称为**转熔温度**。

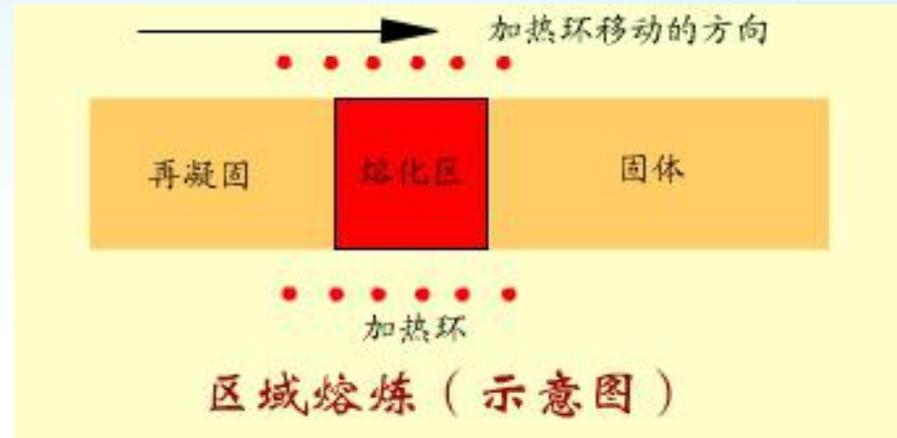
升温到455 K时，固溶体 I 消失，转化为组成为 C 的熔液和组成为 E 的固溶体 II





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。



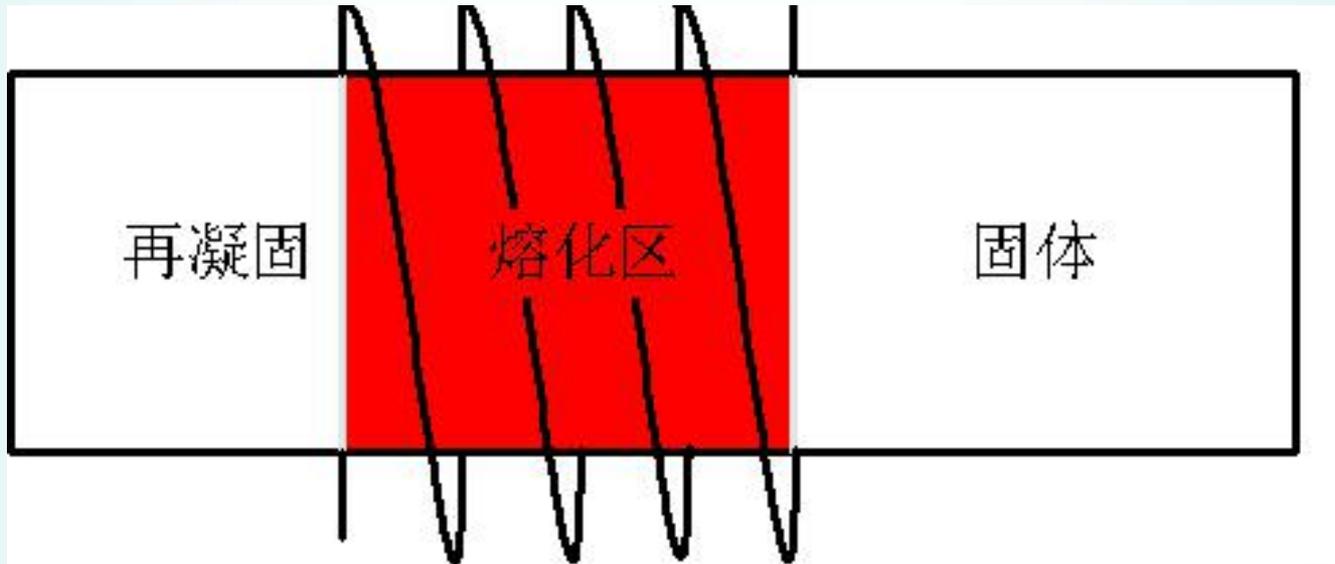
一般是将高频加热环套在需精炼的棒状材料的一端，使之局部熔化。

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。



区域熔炼 (zone melting)

加热环移动方向 





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。



$K_s < 1$ 的情况

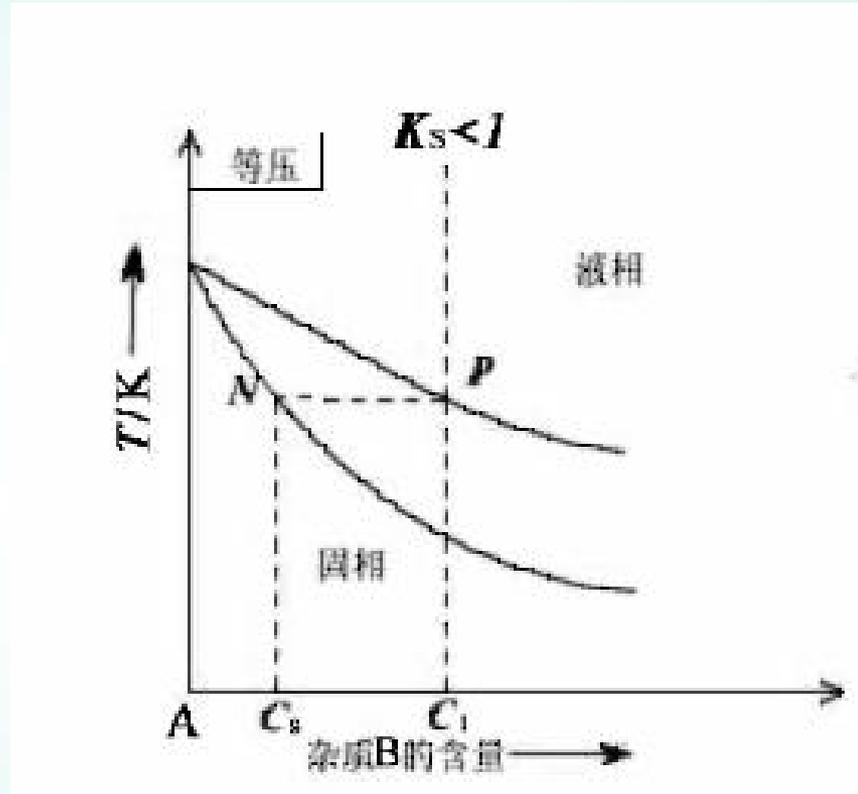
材料中含有杂质后，使熔点降低。

相图上面是熔液，下面是固体，双线内为固液两相区

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。



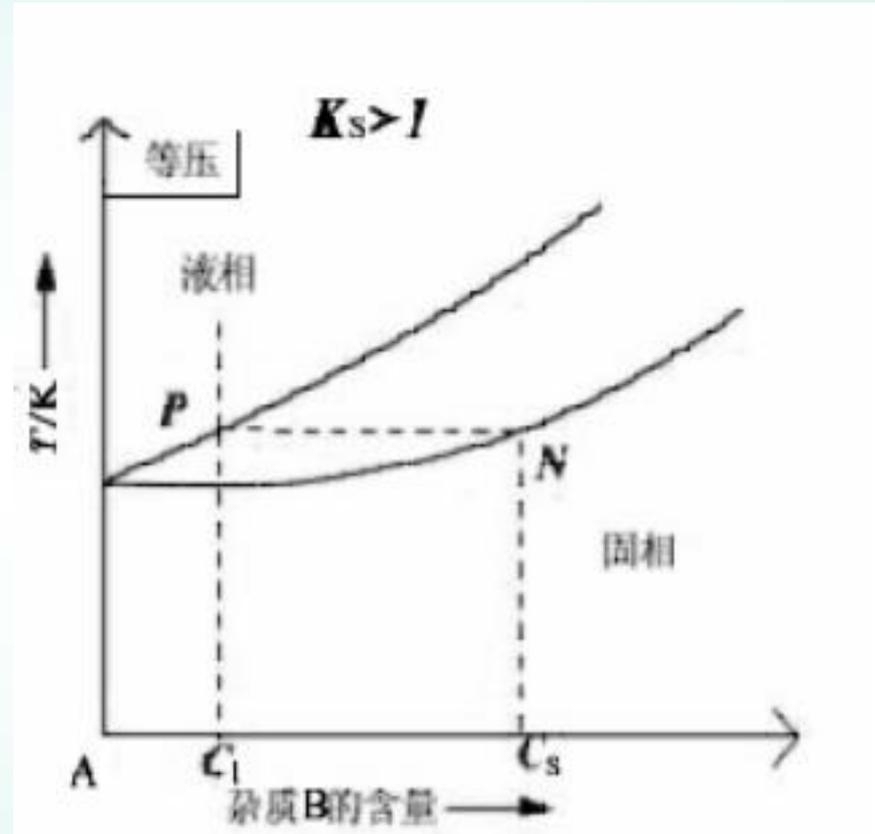
$K_s > 1$ 的情况

杂质熔点比提纯材料的熔点高

组成为 P 的材料熔化时液相中杂质含量为 C_1
凝固时对应固体 N 点的杂质含量为 C_s

因为 $K_s > 1$, $C_s > C_1$

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

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

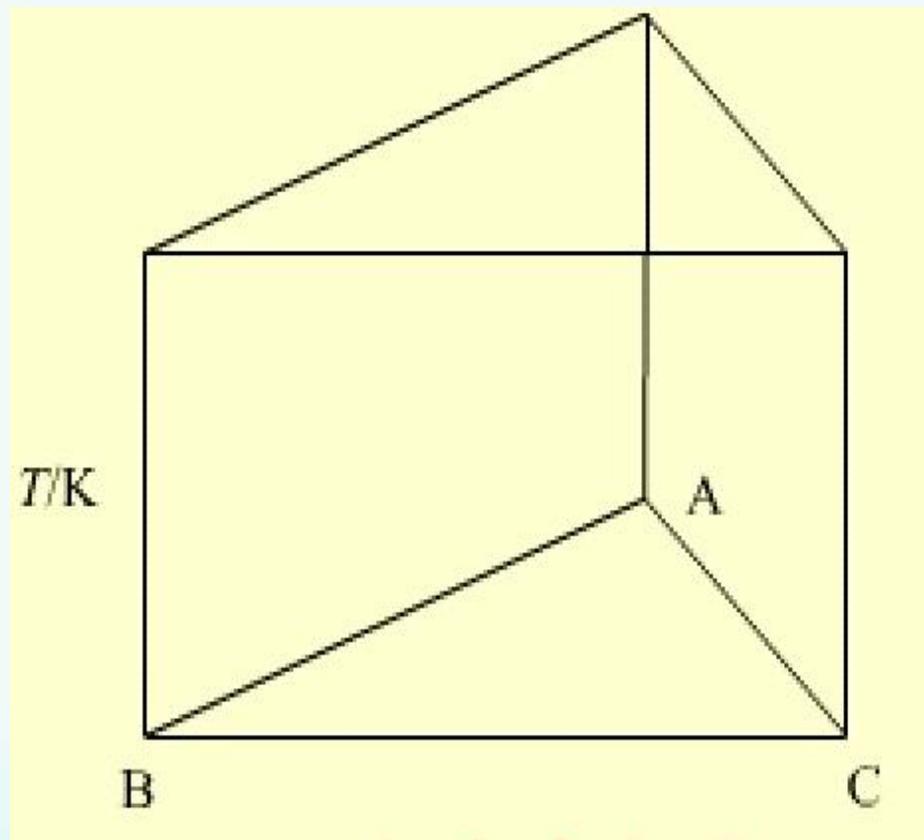
$f^*=3$ 用正三棱柱体表示，底面正三角形表示组成，柱高表示温度或压力

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





等边三角形坐标表示法

在等边三角形上，沿
反时针方向标出三个顶点

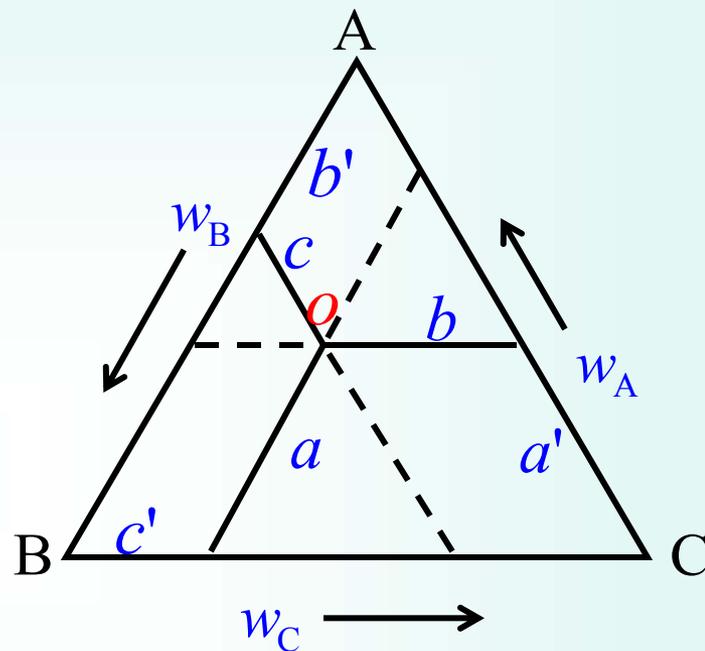
三个顶点分别表示纯
组分A，B和C

三条边上的点表示相
应两个组分的质量分数，
对应顶点的含量为零

$$w_A + w_B + w_C = 1$$

三角形内任一点都代表三组分系统

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

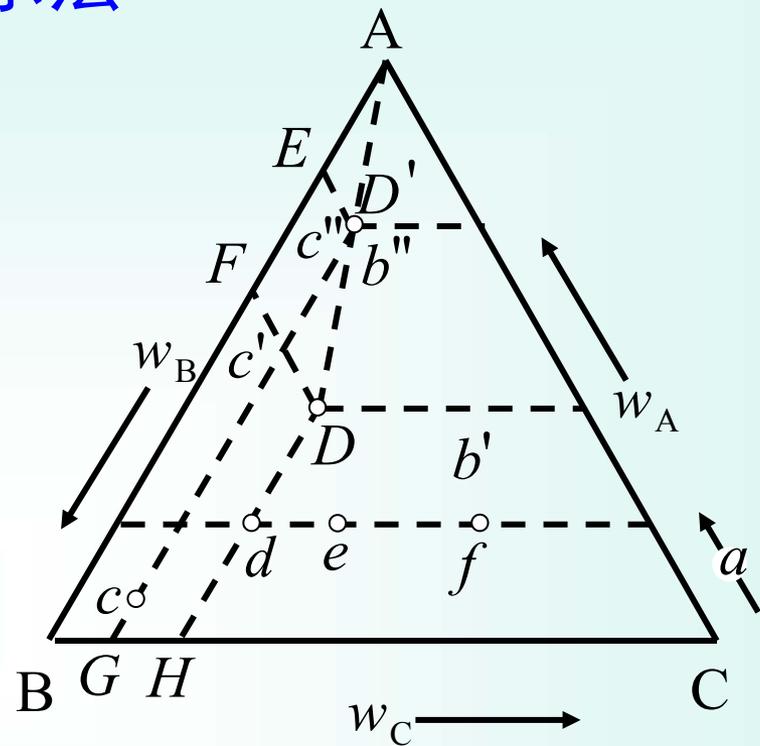




等边三角形坐标表示法

(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， $\frac{c''}{b''} = \frac{c'}{b'}$

等边三角形坐标表示法

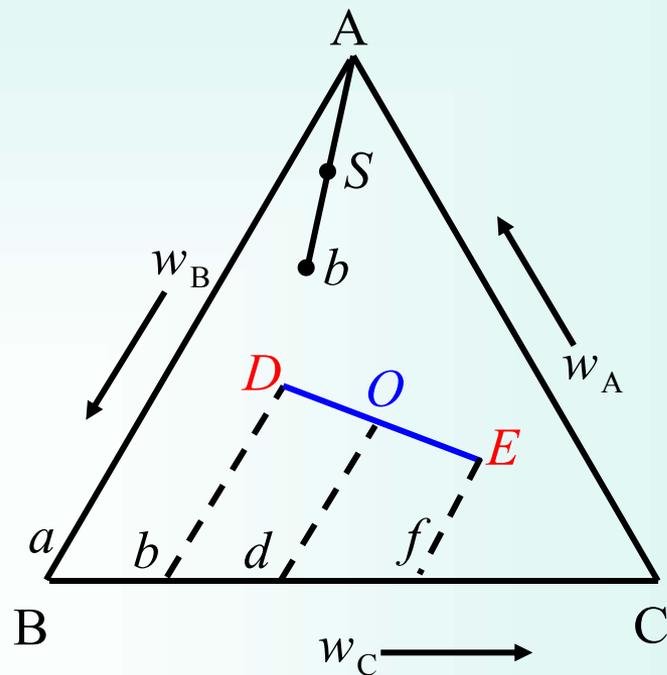


(3) 如果代表两个三个组分系统的 D 点和 E 点，混合成新系统的物系点 O 必定落在 DE 连线上。

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计算。用 m_D, m_E 分别代表 D 和 E 的质量，则有：

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



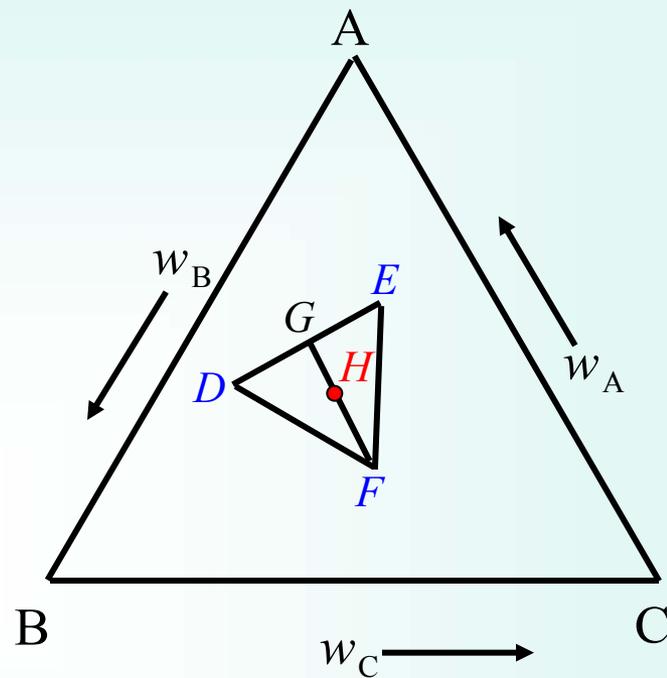


等边三角形坐标表示法

(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

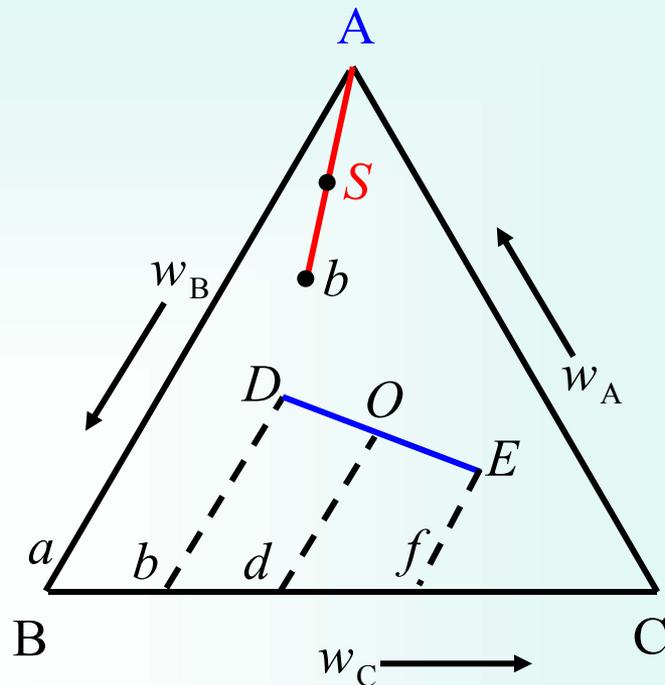
当 S 中析出 A 组分，剩余液相组成沿 AS 延长线变化，设到达 b 。

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。





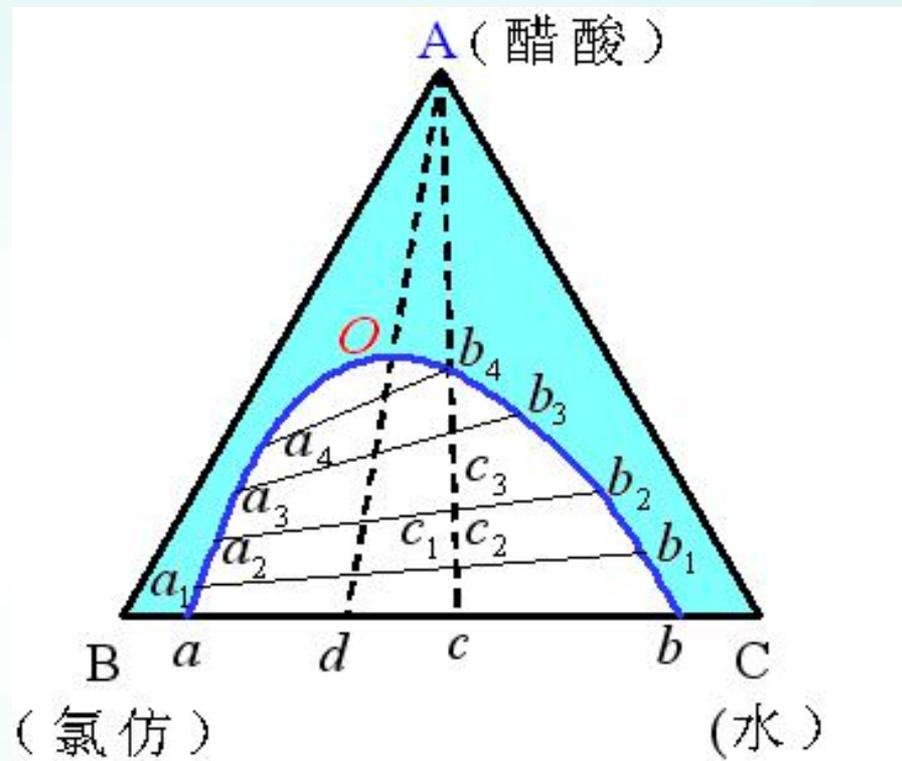
部分互溶的三液体系统

(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

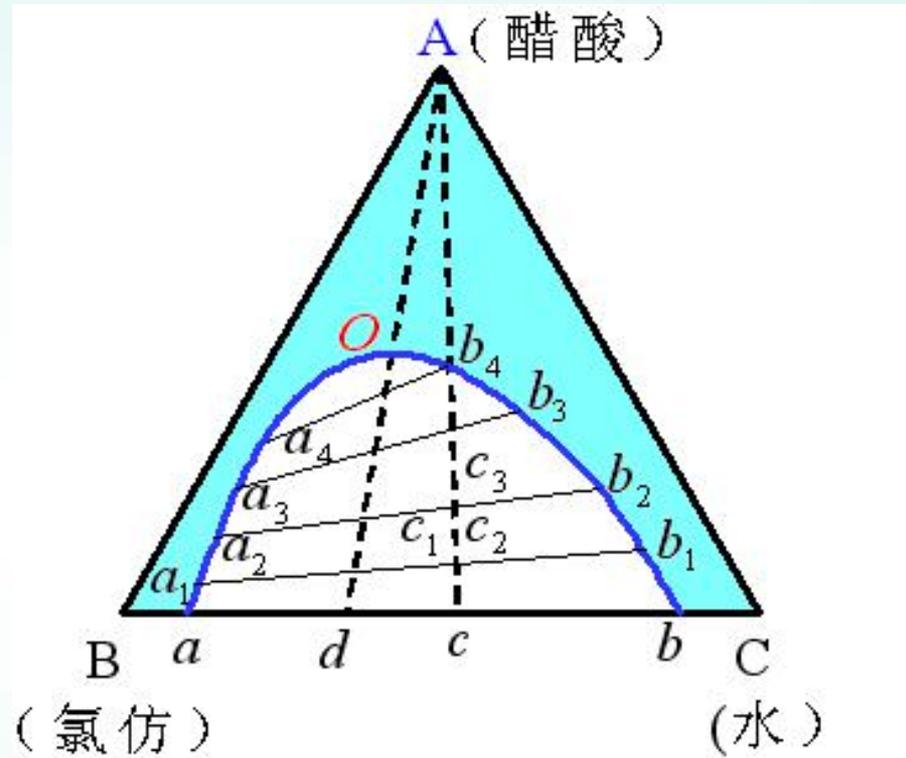


(1) 有一对部分互溶系统

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**



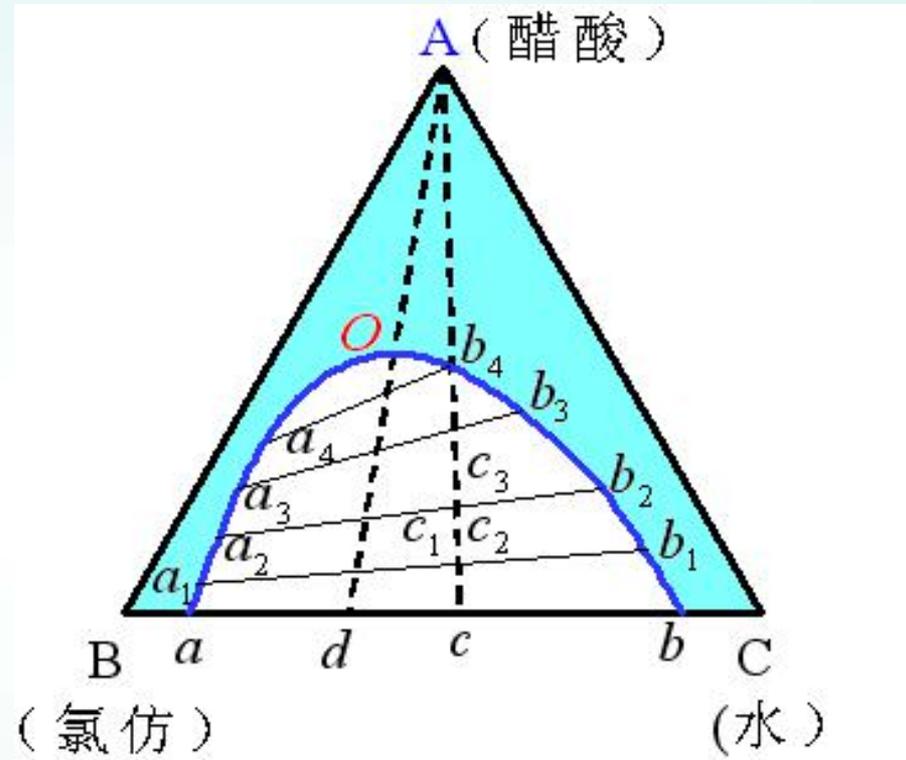


(1) 有一对部分互溶系统

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。





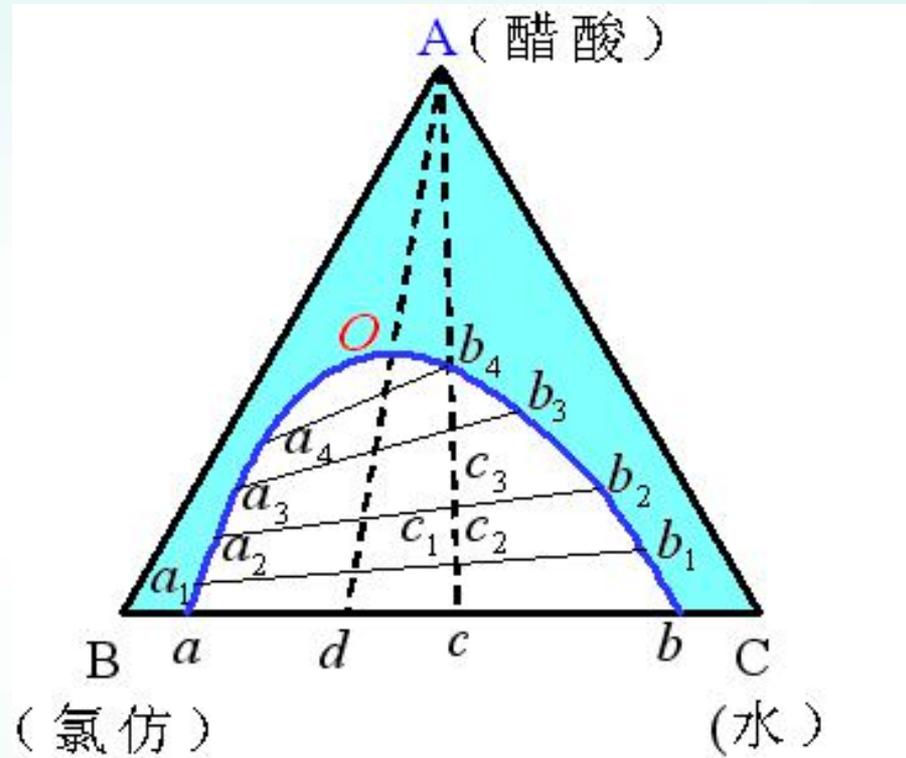
(1) 有一对部分互溶系统

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





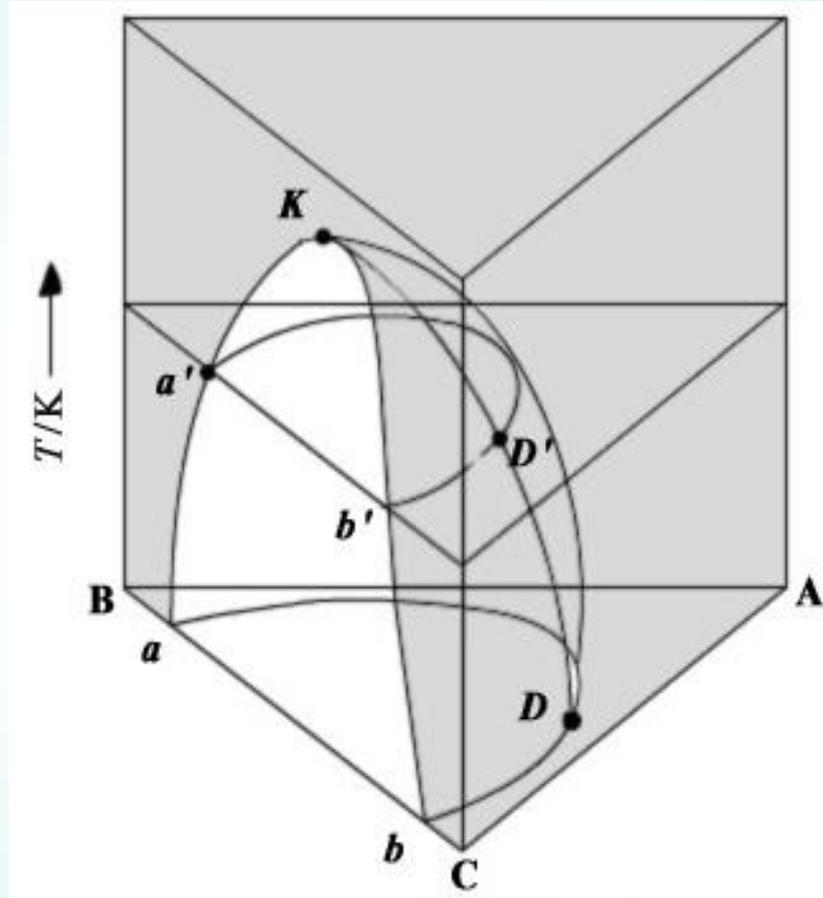
$T - x_1, x_2$ 图

将三液体中有一对部分互溶的系统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

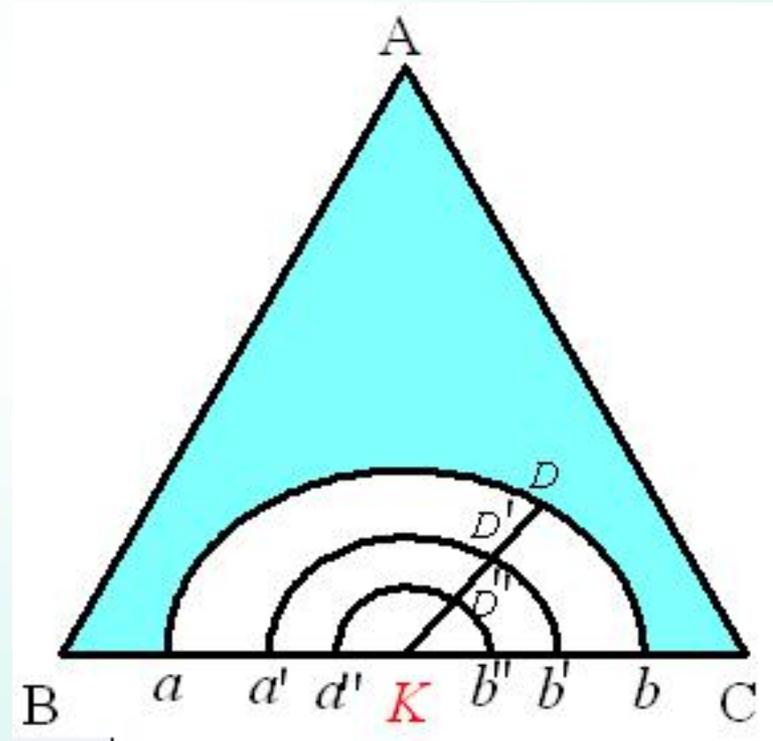
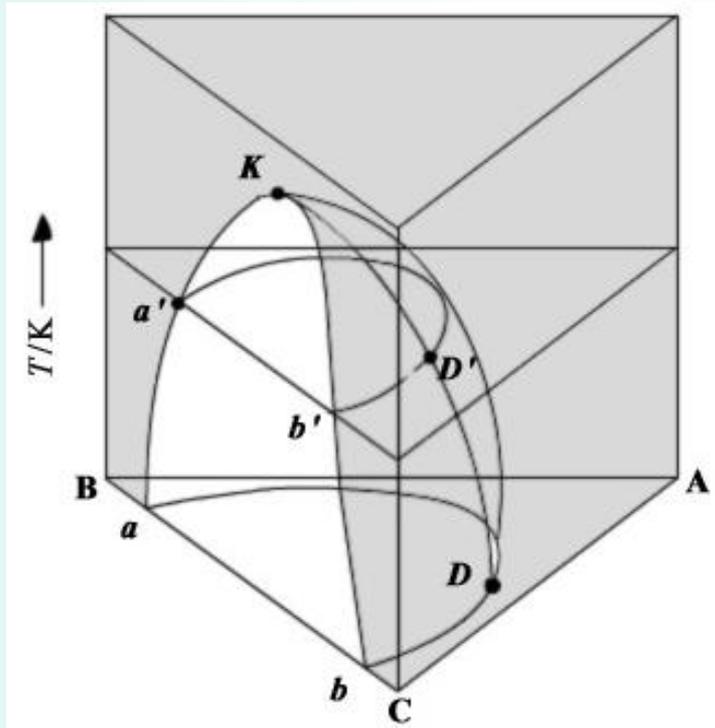
将所有等温下的双结线连成一个曲面，在这曲面之内是两相区





$T - x_1, x_2$ 图

将立体图中的所有等温线都投影到平面上，
得投影图





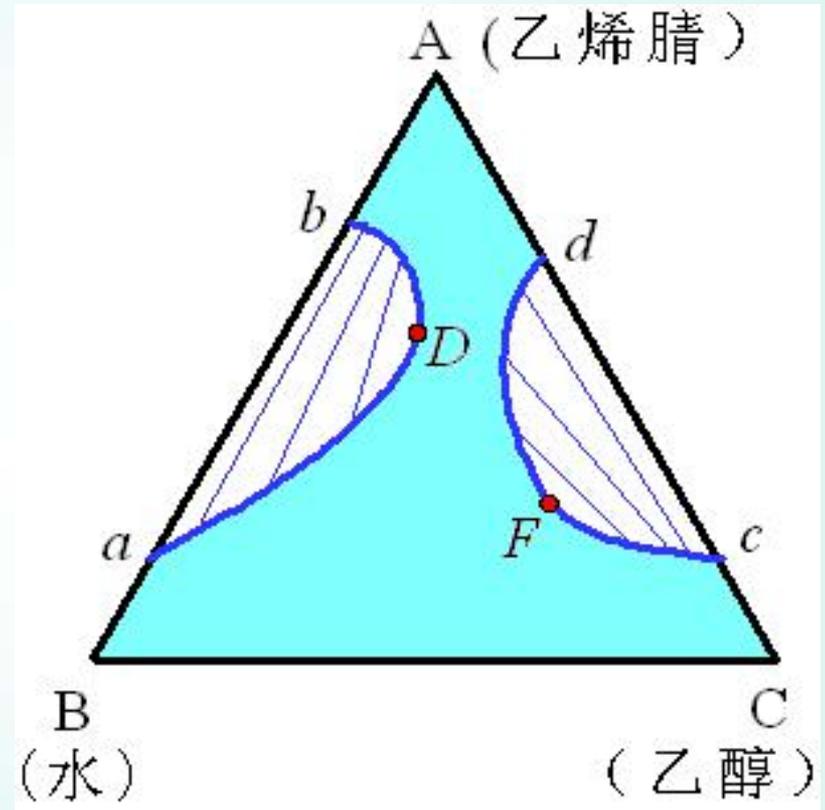
(2) 有两对部分互溶系统

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

帽形区之外是溶液单相区

在 aDb ， cFd 内两相共存

各相的组成可从连结线上读出





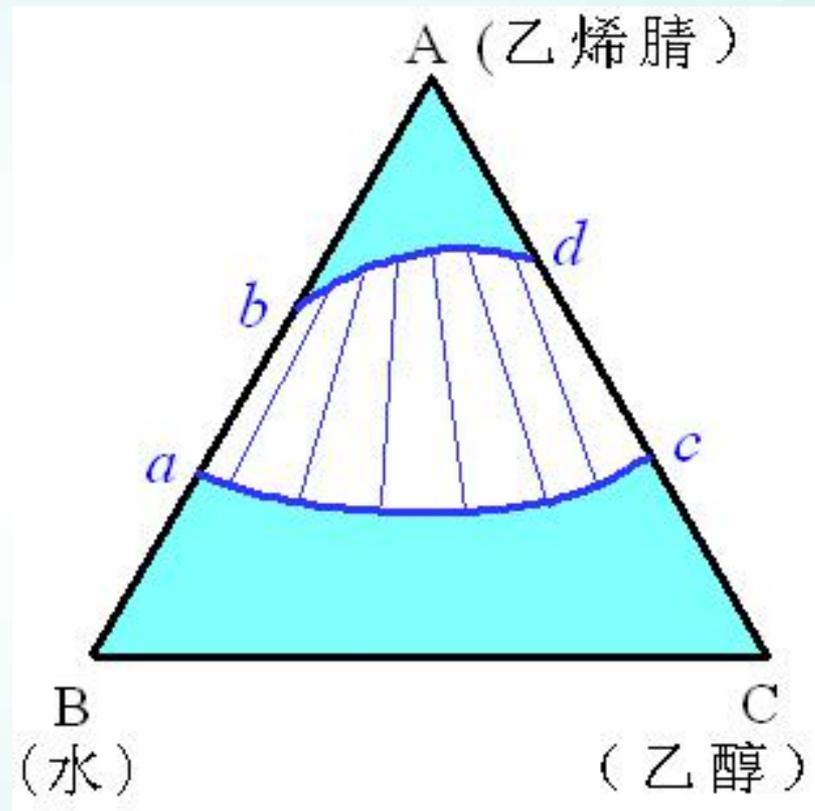
(2) 有两对部分互溶系统

温度降低，帽形区扩大，最后叠合

在 $abcd$ 内两相共存

在 $abcd$ 外为溶液单相

但上、下两个溶液单相区内，A的含量不等





(3) 有三对部分互溶系统

乙烯腈(A)-水(B)-乙醚(C)

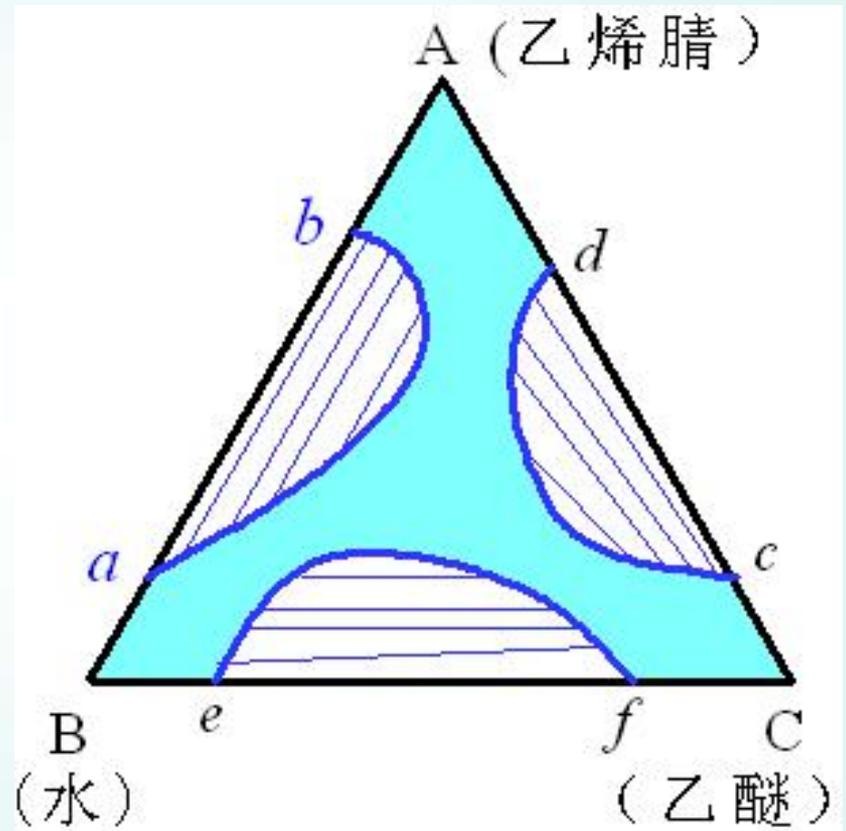
彼此都只能部分互溶

因此正三角形相图上

有三个溶液分层的两相区

在帽形区以外，是完

全互溶单相区。





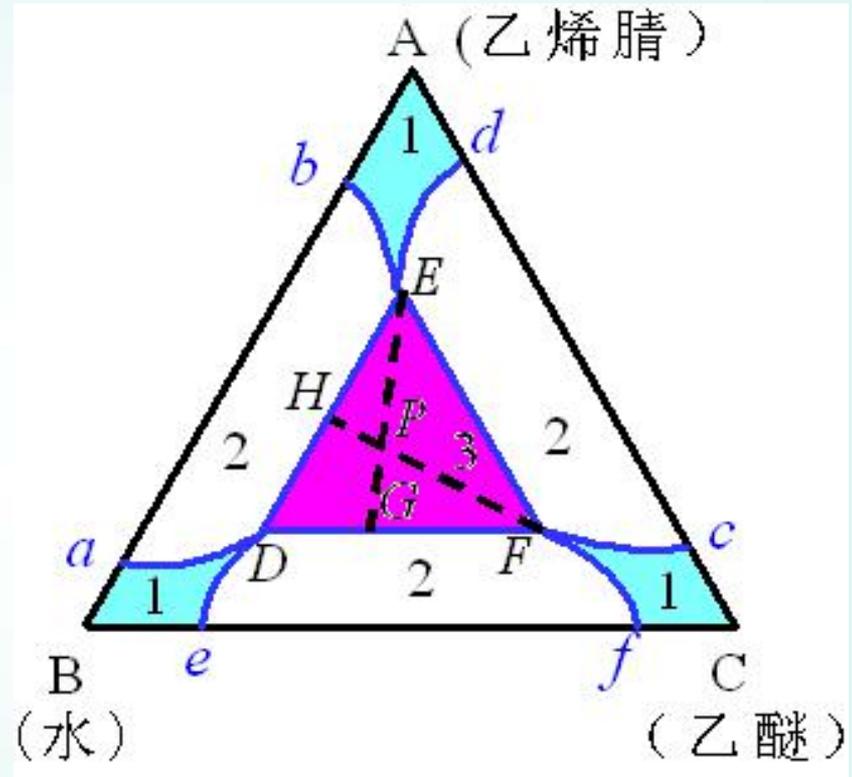
(3) 有三对部分互溶系统

降低温度，三个帽形区扩大以至重叠。

靠近顶点的三小块用1表示的是单相区

2表示的三小块是三组分彼此部分互溶的两相区

中间用3表示的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

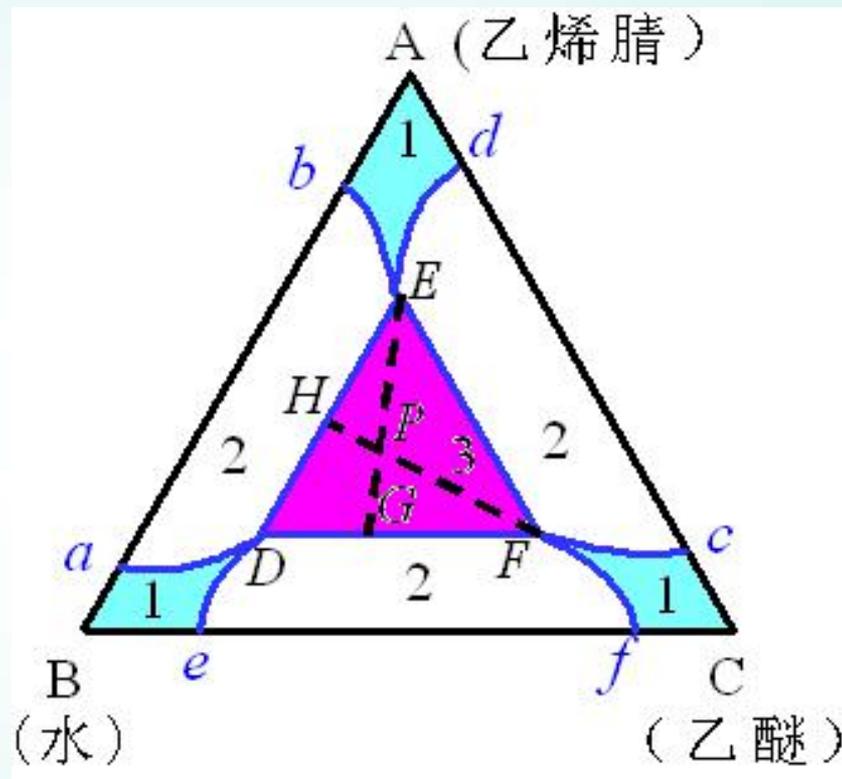


(3) 有三对部分互溶系统

在等温、等压下， D ， E ， F 三相的浓度有定值

因为 $f^{**} = C - \Phi = 0$

若某物系如 P 点所示
三个相的相对质量可
以使用杠杆规则计算



$$\frac{m(D,1)}{m(E,1)} = \frac{\overline{HE}}{\overline{DH}}$$

$$\frac{m(D,1)}{m(F,1)} = \frac{\overline{GF}}{\overline{DG}}$$



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。

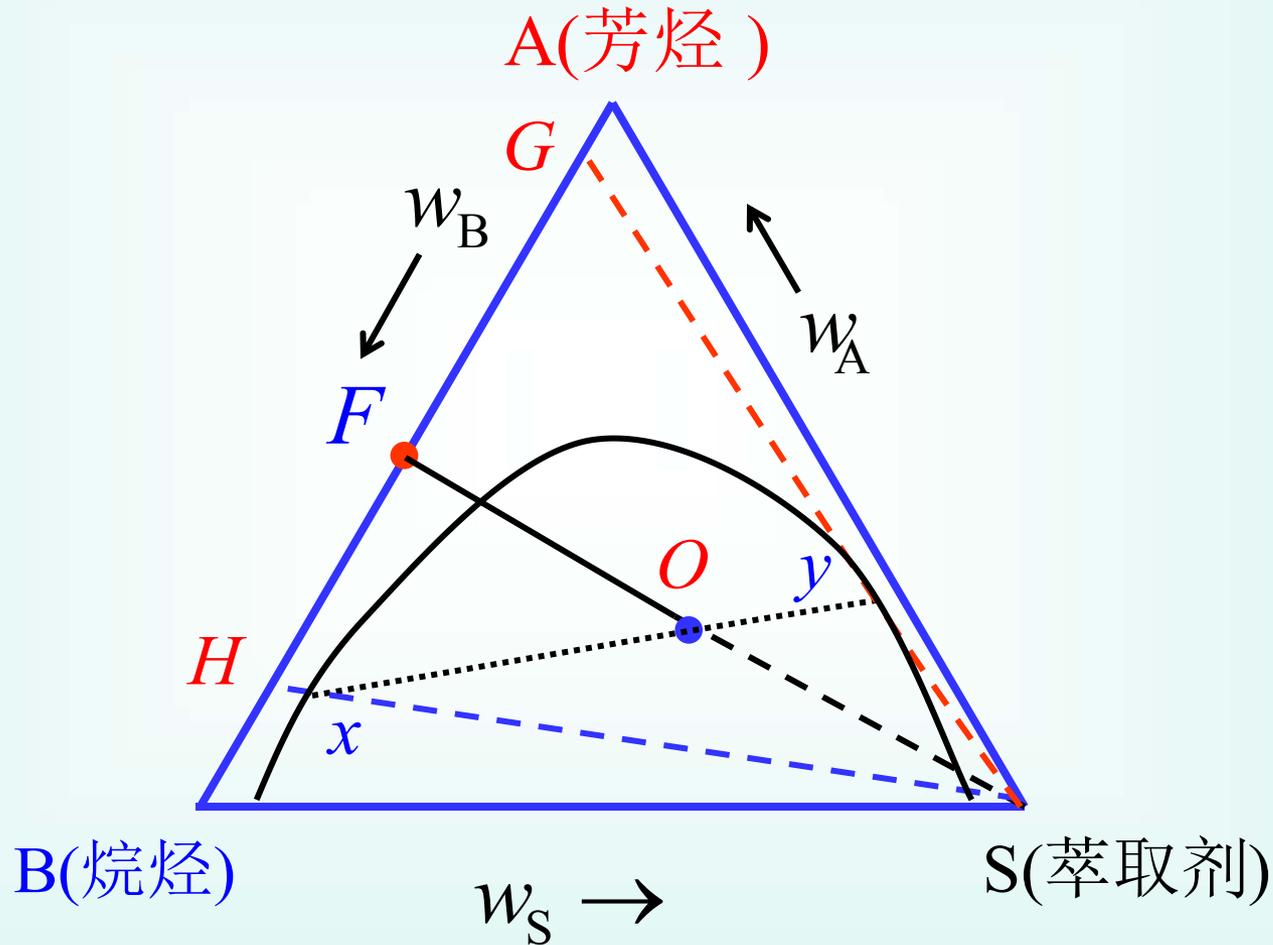
对芳烃和烷烃的分离，常用二乙二醇醚为萃取剂。

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。



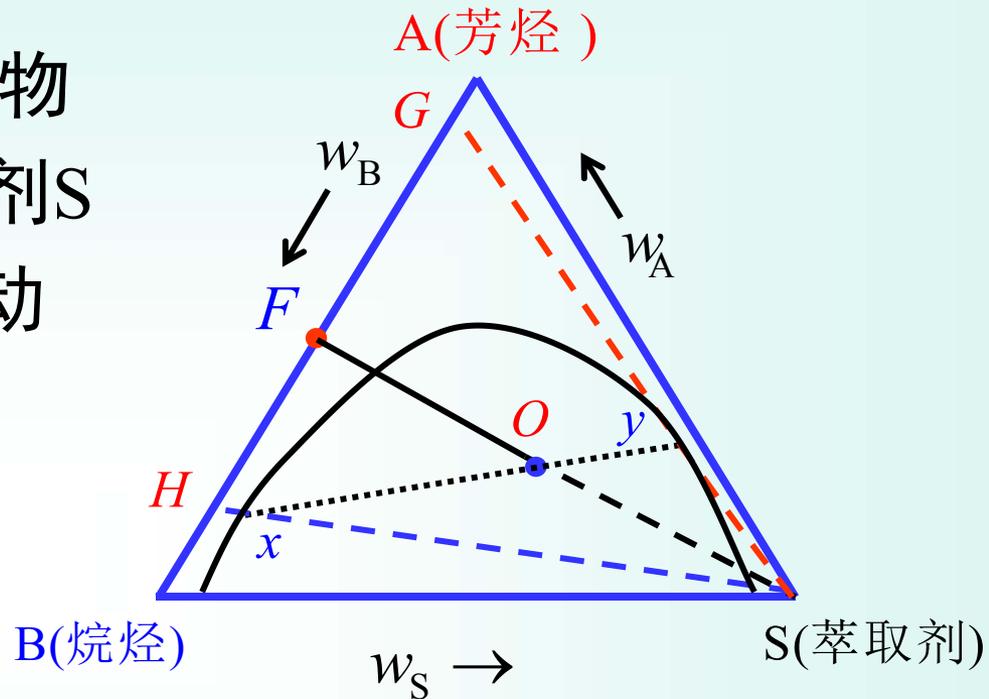
萃取原理





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。



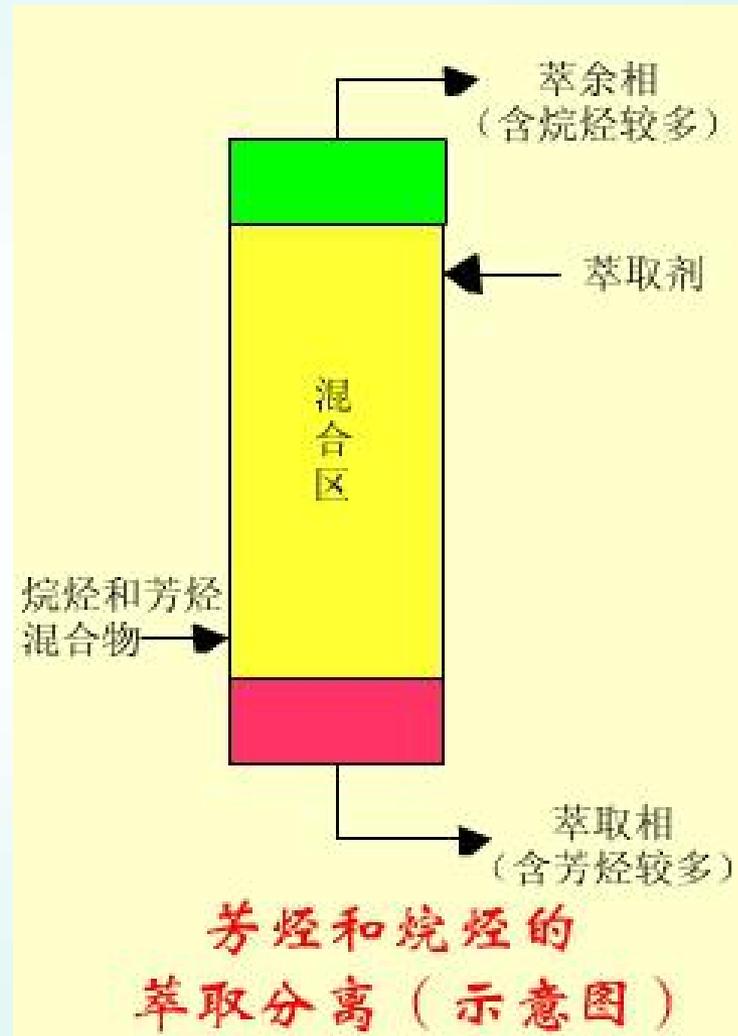
萃取塔

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

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。



二固体和一液体的水盐系统

(1) 固体盐B, C与水的系统

一个单相区

$ADFE$ 是不饱和溶液单相区

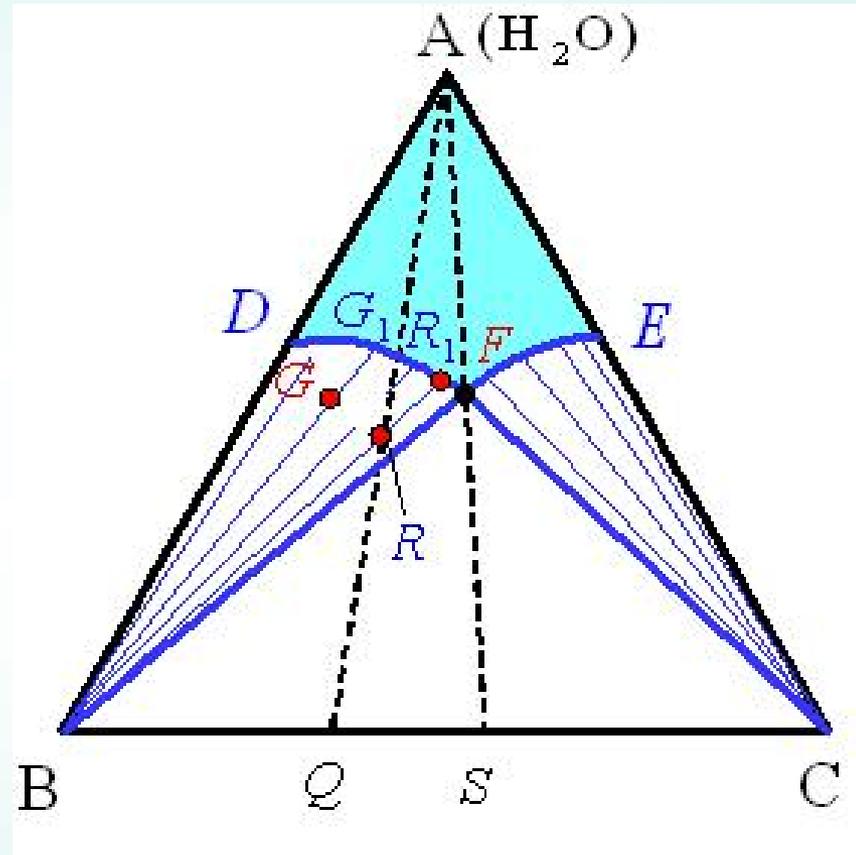
两个两相区

BDF 是 $B(s)$ 与其饱和溶液两相共存

CEF 是 $C(s)$ 与其饱和溶液两相共存。

一个三相区

BFC 是 $B(s), C(s)$ 与组成为 F 的饱和溶液三相共存。





二固体和一液体的水盐系统

两条特殊线

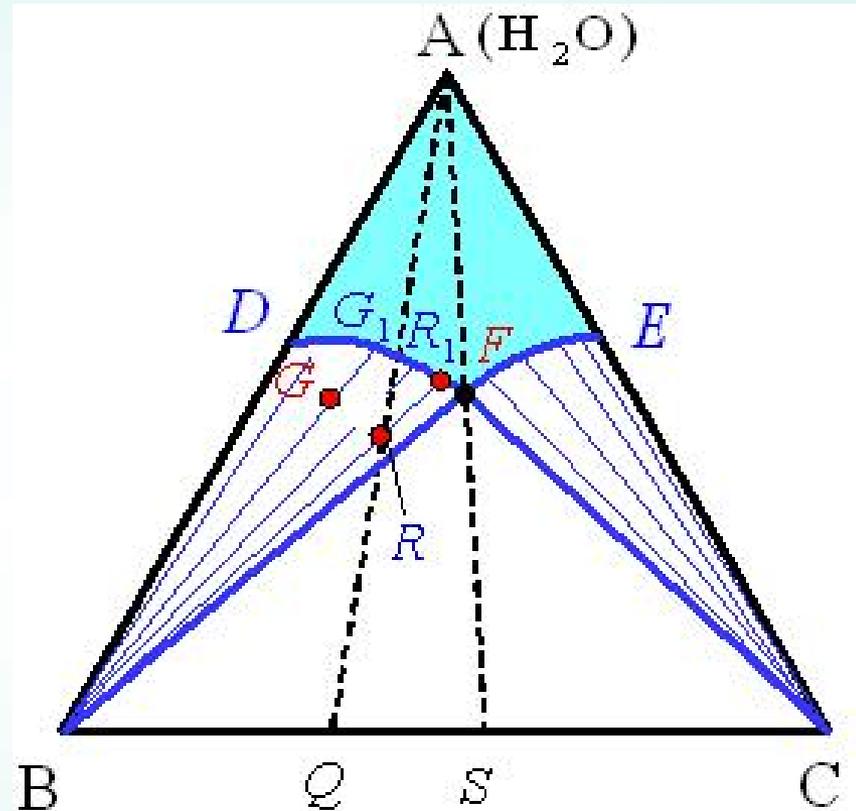
DF 线是B在含有C的水溶液中的溶解度曲线

EF 线是C在含有B的水溶液中的溶解度曲线

一个三相点

F 点是饱和溶液与B(s),C(s)三相共存点 $f^{**} = 0$

B与 DF 以及C与 EF 的若干连线称为**连结线**。





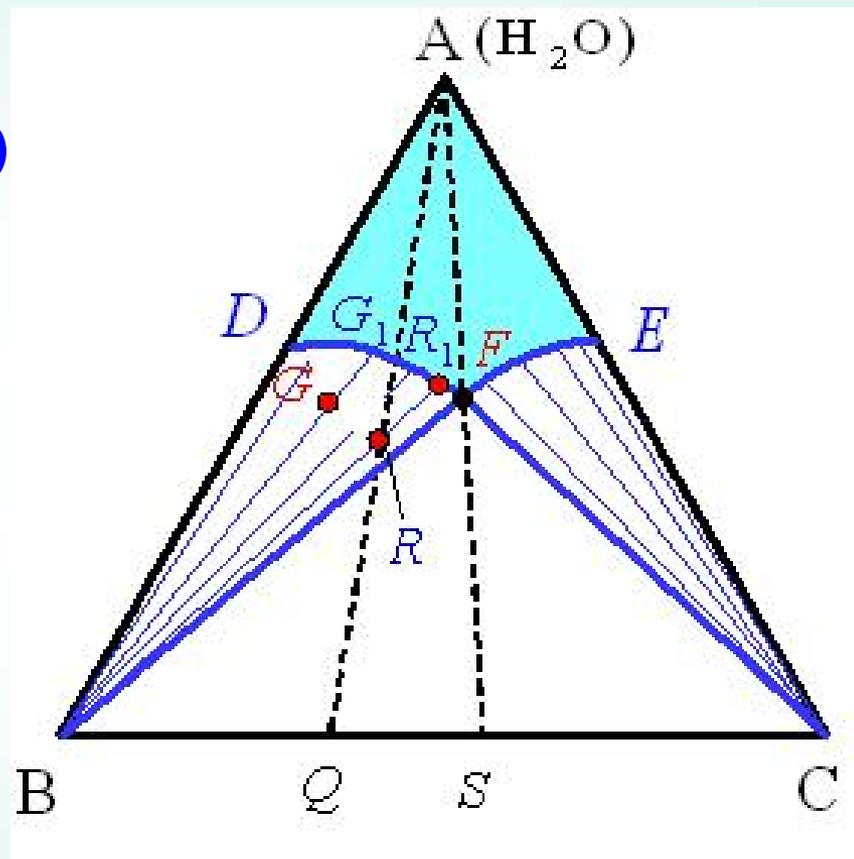
盐类提纯

如果B和C两种盐类的混合物组成为 Q 点，如何将 $B(s)$ 分离出来？

应先加水，使物系点沿 QA 方向移动，进入 BDF 区，到达 R 点

这时 $C(s)$ 全部溶解，余下的是纯 $B(s)$

过滤，烘干，就得到纯的 $B(s)$





(2) 有复盐形成的系统

当B，C两种盐可以生成稳定的复盐D的相图

一个单相区：

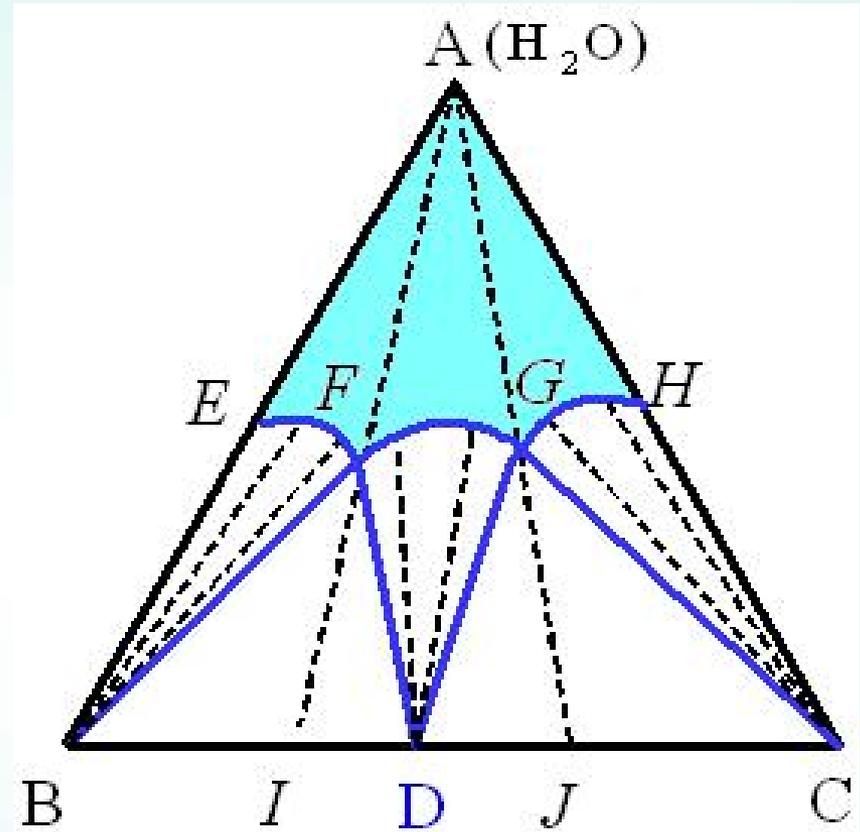
$AEFGH$ 为不饱和溶液

三个两相区： BEF ， DFG 和 CGH

两个三相区：
 BFD ， DGC

三条饱和溶解度曲线： EF ， FG ， GH

两个三相点： F 和 G



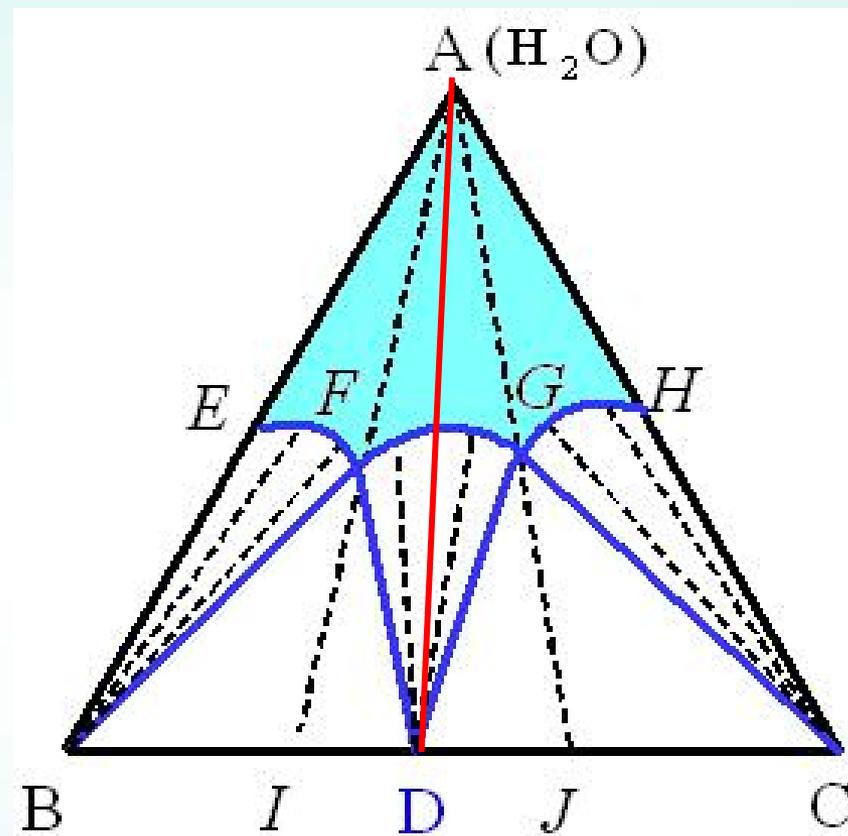


(2) 有复盐形成的系统

如果用AD连线将相图一分为二

则变为两个二盐一水系统

分析方法与二盐一水系统相同





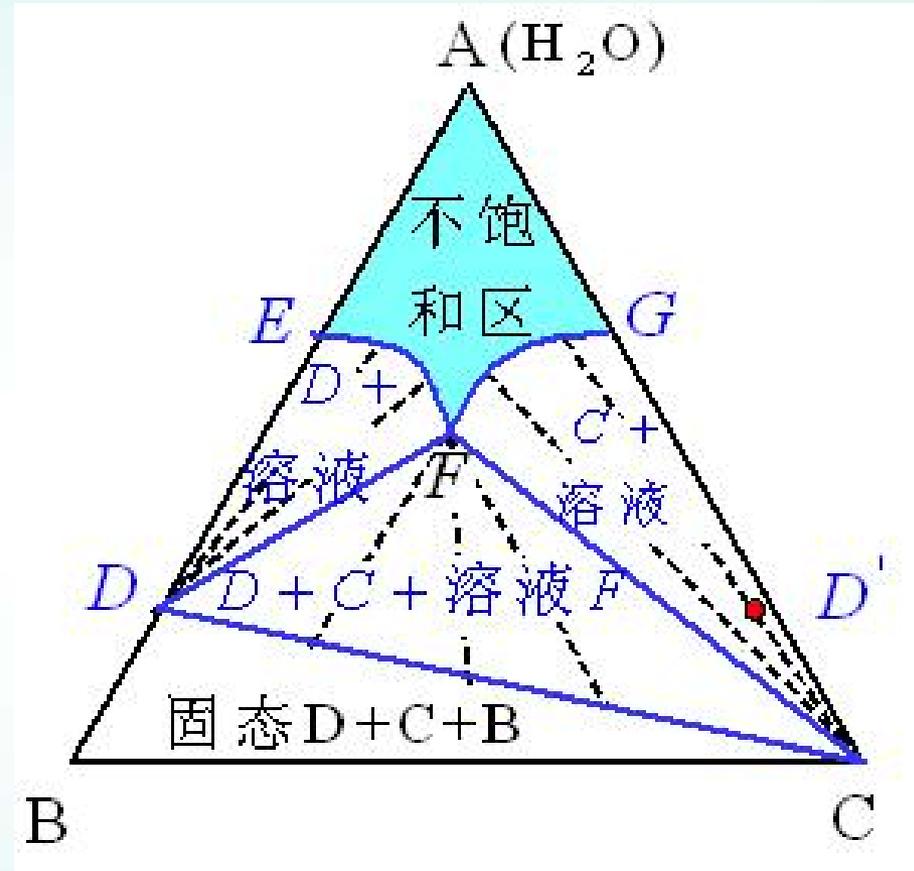
(2) 有水合物生成的系统

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。





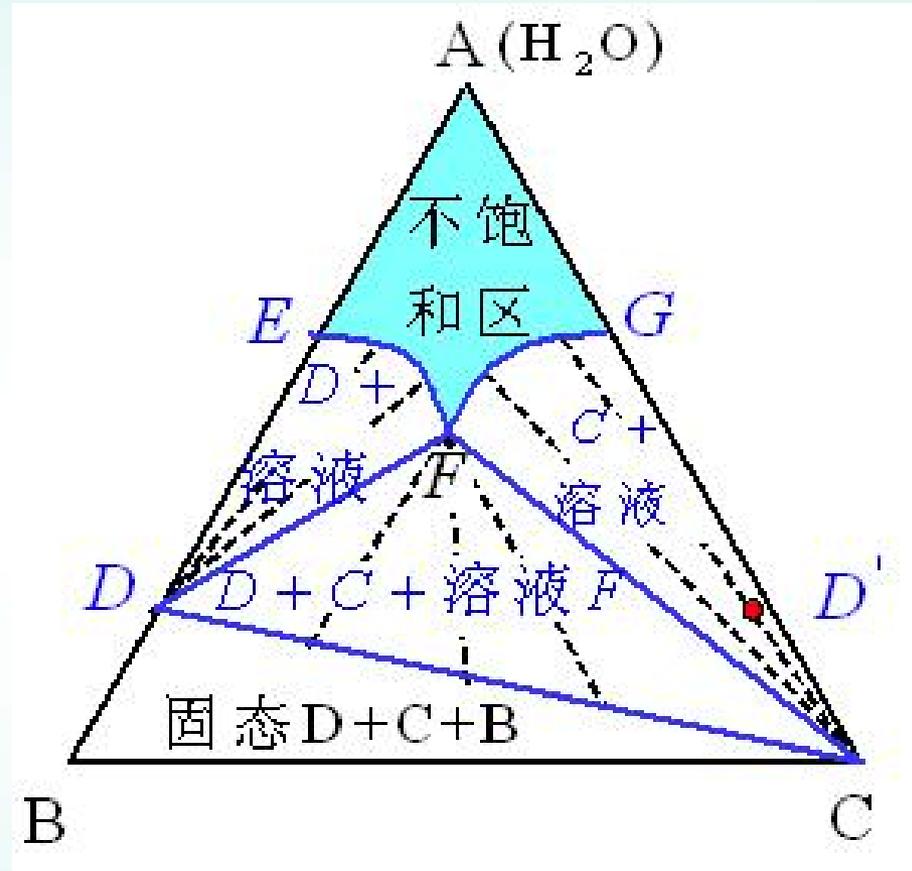
(2) 有水合物生成的系统

BDC区是B(s)，D(s)
和C(s)的**三固相共存区**

属于这种系统的有



水合物为大苏打



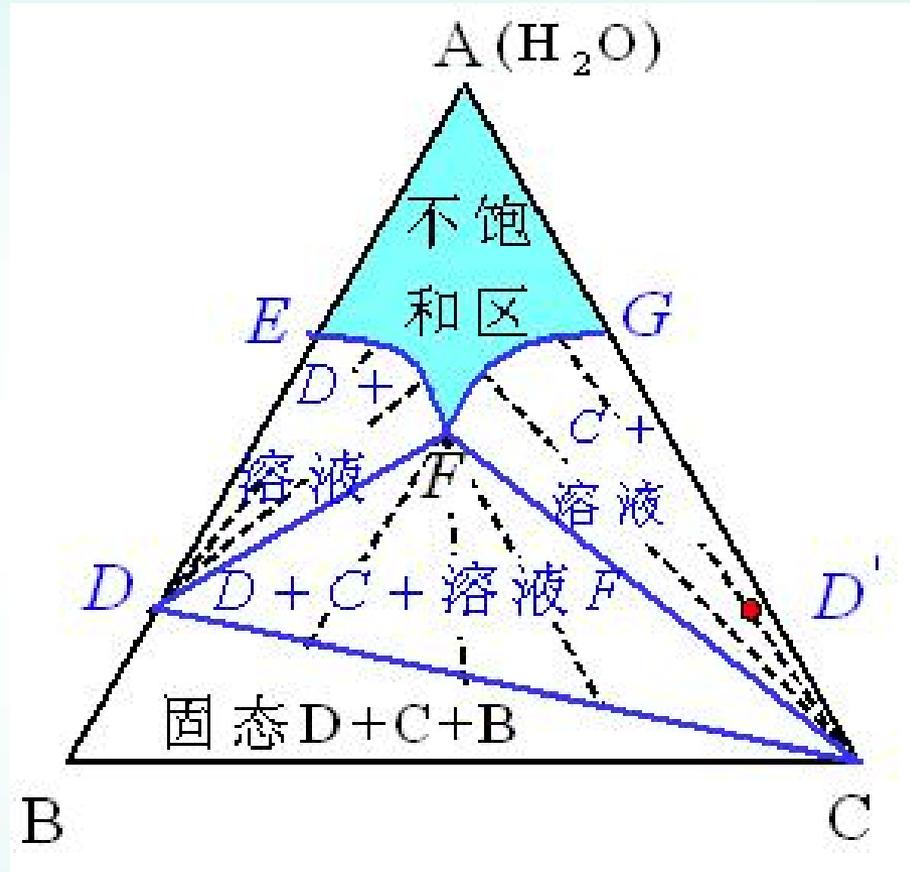


(2) 有水合物生成的系统

如果 $C(s)$ 也形成水合物，设为 D'

作 DD' 线，在 DD' 线以上的相图分析与以前相同

在 DD' 线以下为一四边形，连结对角线，把四边形分成两个三角形



究竟哪一条对角线是稳定的，只有通过实验确定



利用温差提纯盐类

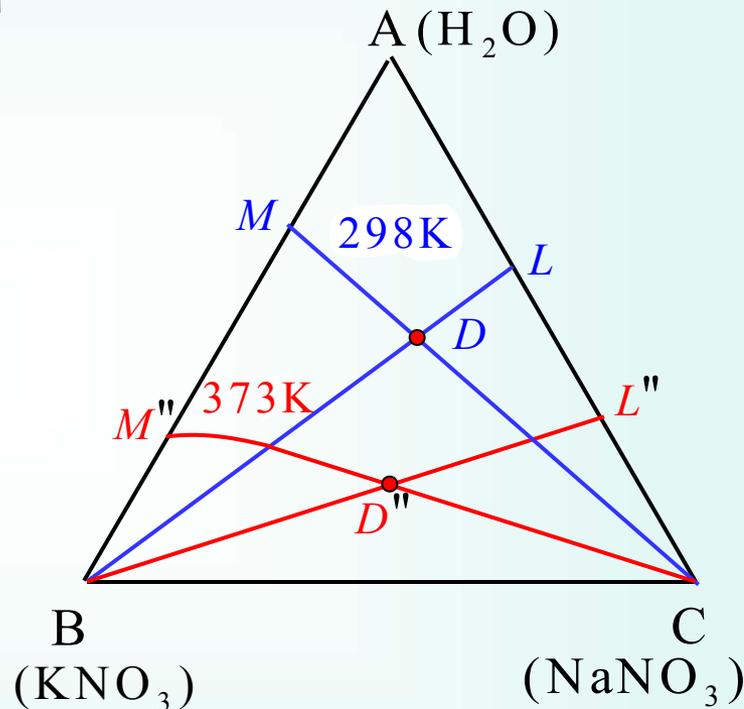
$\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 相图

蓝线是在298 K时的相图

D 是298K时的三相点

红线是在373 K时的相图

D'' 是373 K时的三相点





利用温差提纯盐类

(1) 系统中含 KNO_3 较多

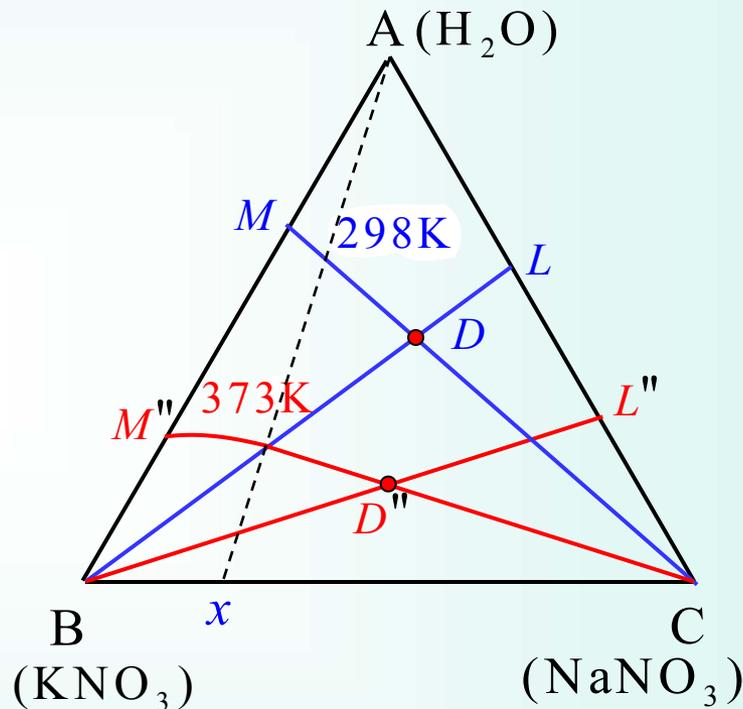
物系组成为 x

$$w(\text{KNO}_3) = 0.75$$

$$w(\text{NaNO}_3) = 0.25$$

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，剩下固体为 KNO_3



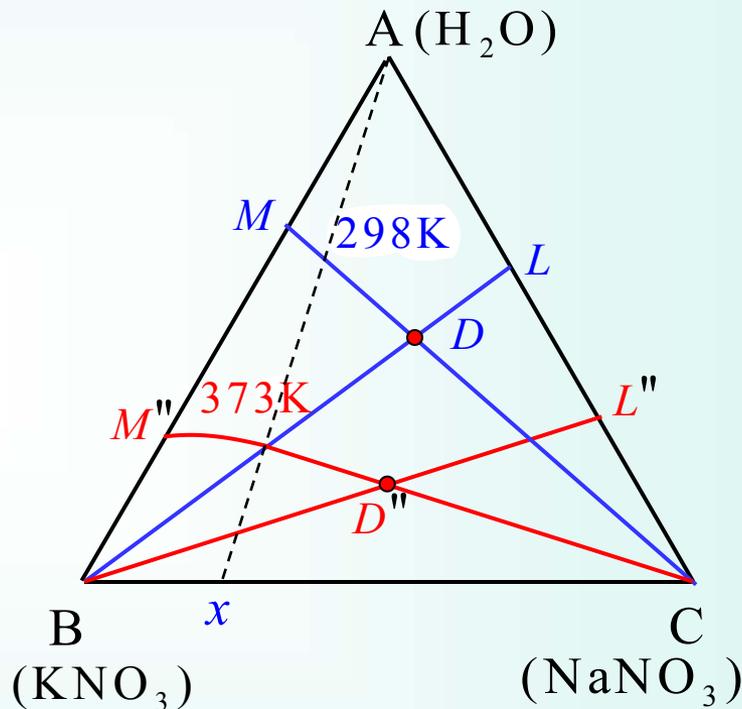


利用温差提纯盐类

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，所有盐全部溶解

趁热过滤，将滤液冷
却可得纯 $\text{KNO}_3(\text{s})$





利用温差提纯盐类

(2) 系统中含 NaNO_3 较多

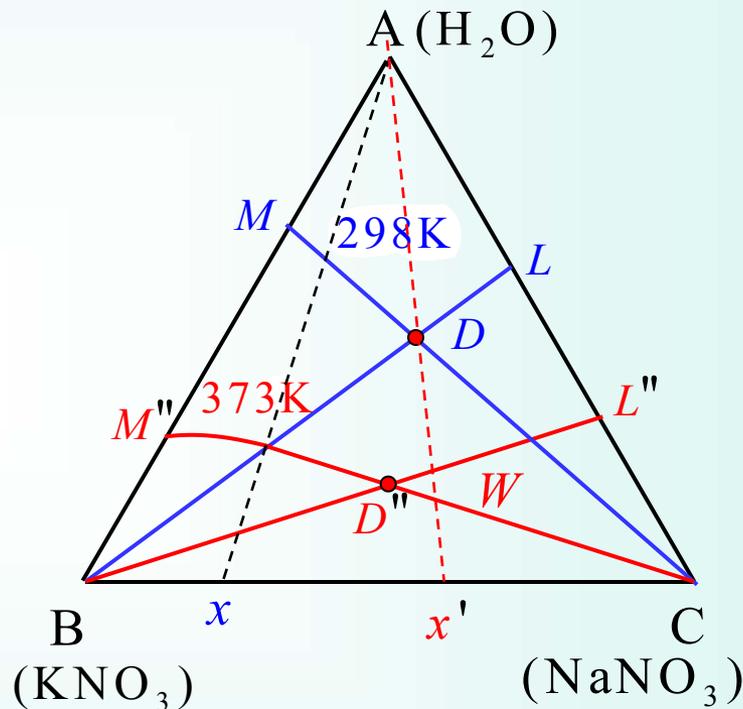
物系组成为 x'

$$w(\text{KNO}_3) = 0.30$$

$$w(\text{NaNO}_3) = 0.70$$

加水溶解，升温至
373 K，物系点恰好进入
 NaNO_3 结晶区

在 W 点过滤，去掉 $\text{NaNO}_3(\text{s})$





利用温差提纯盐类

(2) 系统中含 NaNO_3 较多

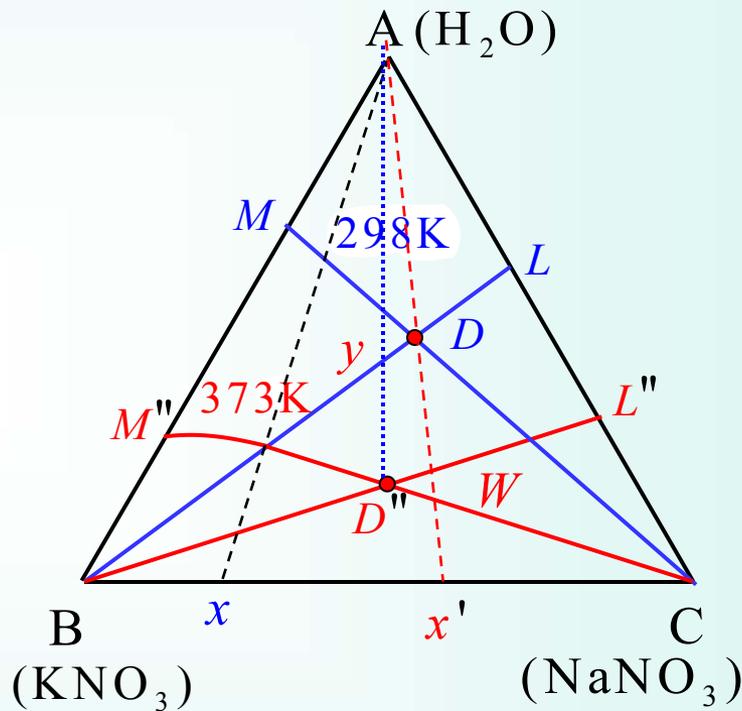
饱和溶液组成为 D'

加水降温至 298 K

进入 BDM 区，在 y 处过滤

可得纯 $\text{KNO}_3(\text{s})$

饱和溶液组成为 D

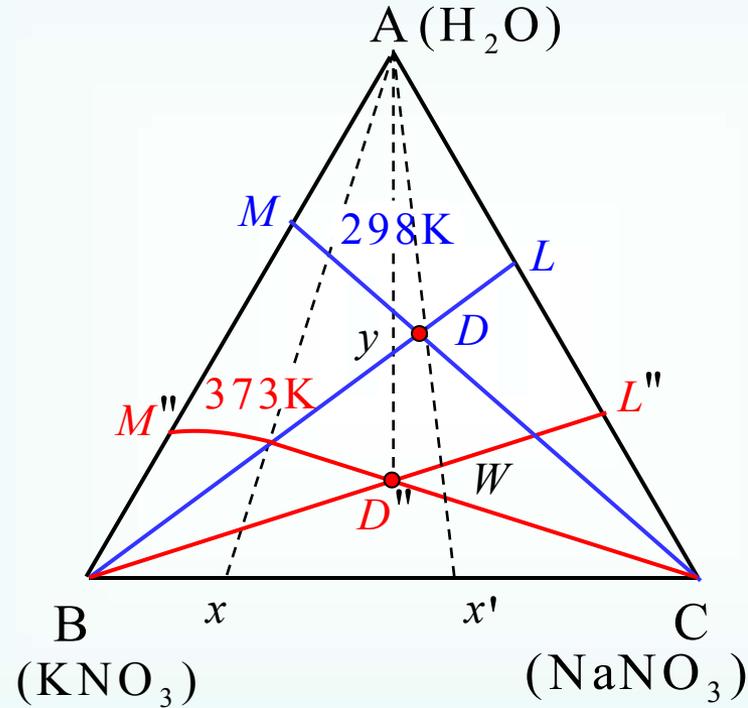


在 D 中加组成为 x' 的粗盐，使物系点到达 W ，如此

物系点在 $WD'yD$ 之间循环，就可把混合盐分开。



利用温差提纯盐类

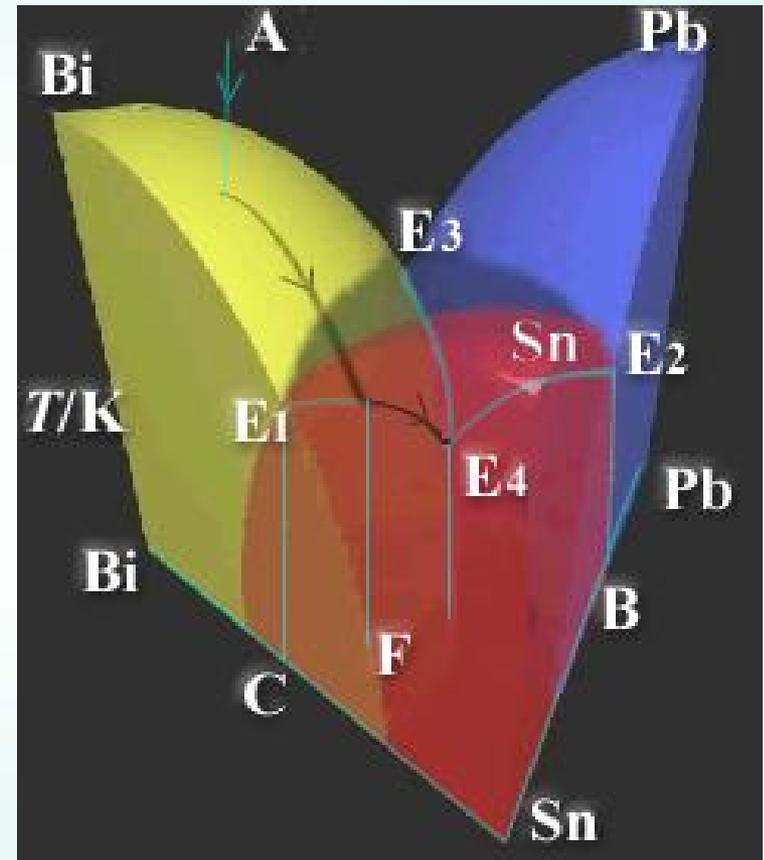




三组分低共熔系统的相图

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。

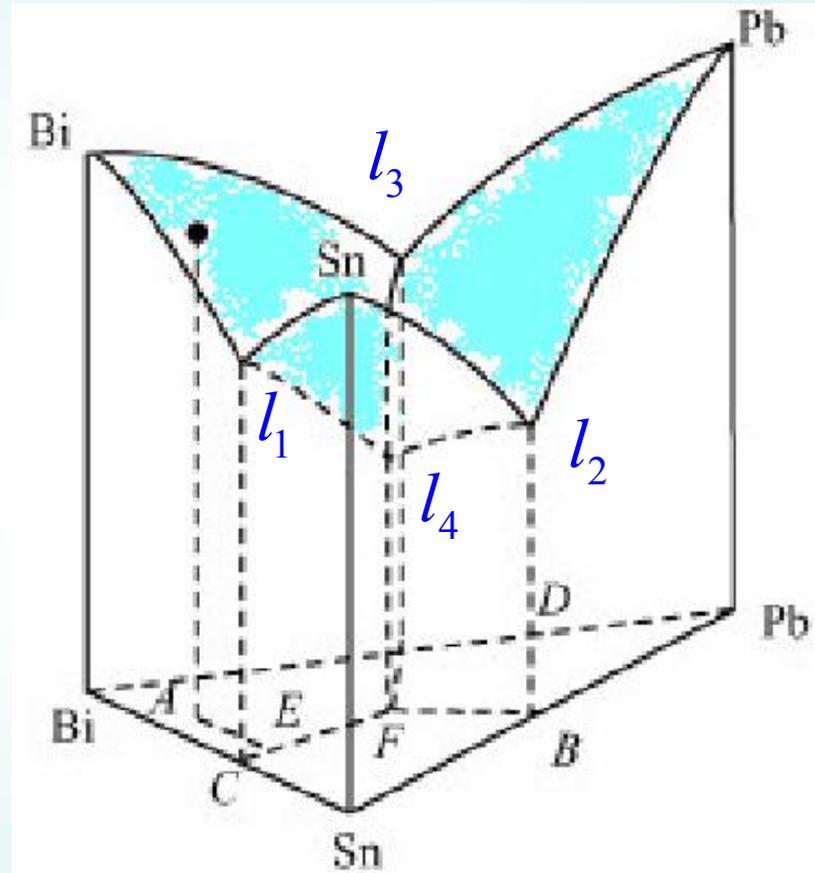




三组分低共熔系统的相图

金属Sn、Bi和Pb彼此可形成三个二元低共熔相图

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。



它们的低共熔点分别为 l_1 , l_3 和 l_2

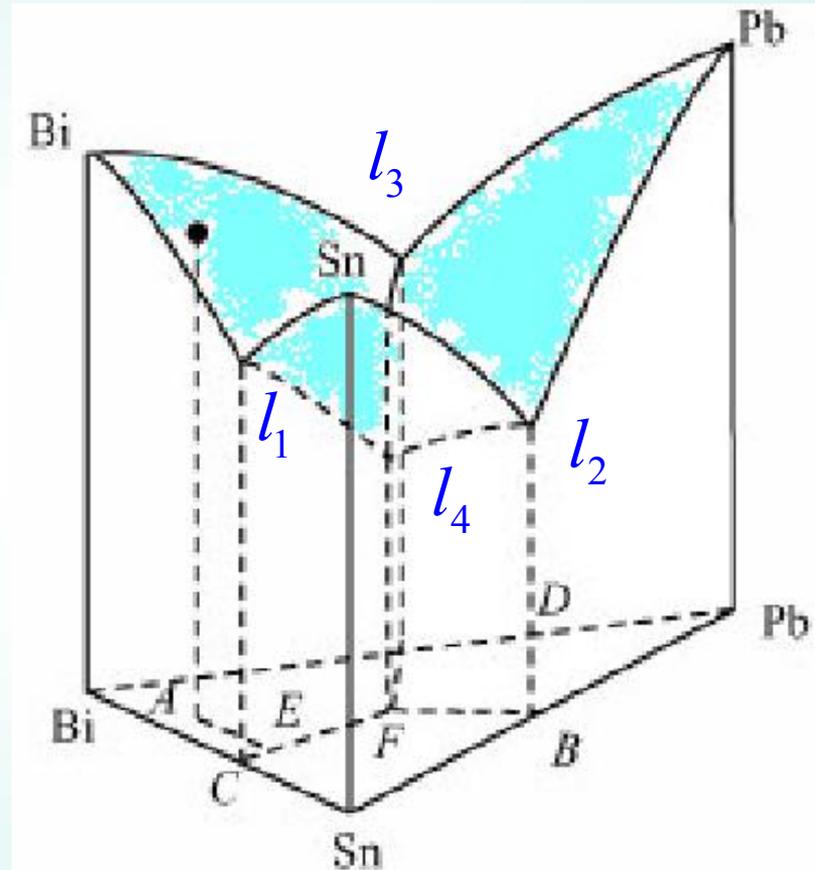


三组分低共熔系统的相图

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 l_1, l_2, l_3 处，是三相共存。





三组分低共熔系统的相图

如果Sn-Pb系统在 l_2 处加入Bi，低共熔点沿 l_2l_4 线下降

到达 l_4 时有金属Bi析出

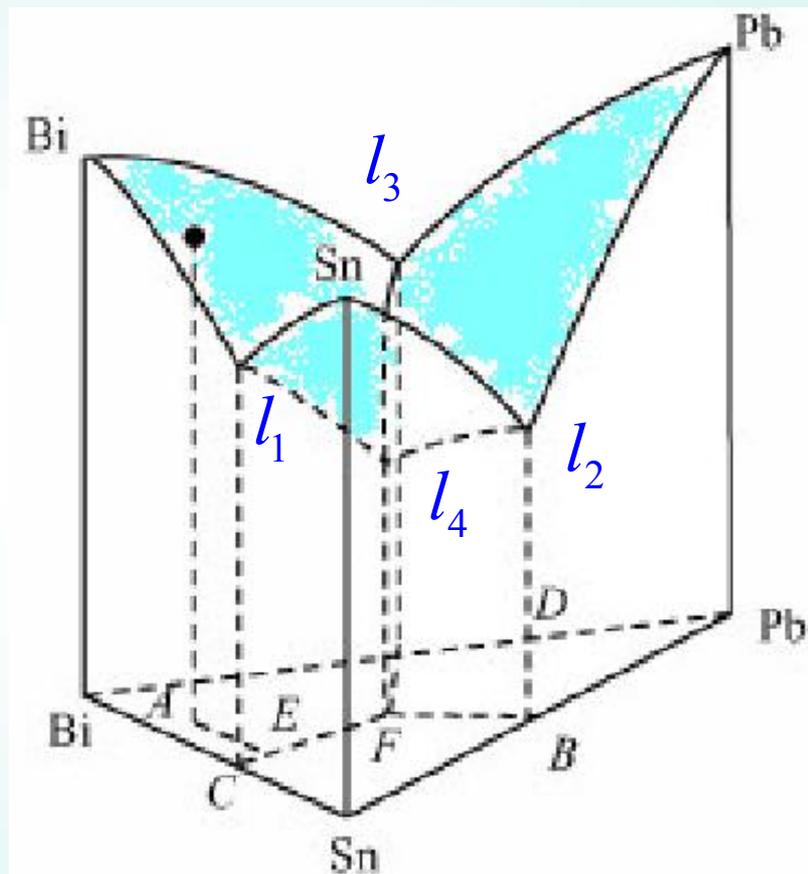
l_2l_4 , l_3l_4 , l_1l_4 汇聚于 l_4

l_4 是四相共存

Sn(s) – Pb(s) – Bi(s) – 熔液

$$f^* = 0$$

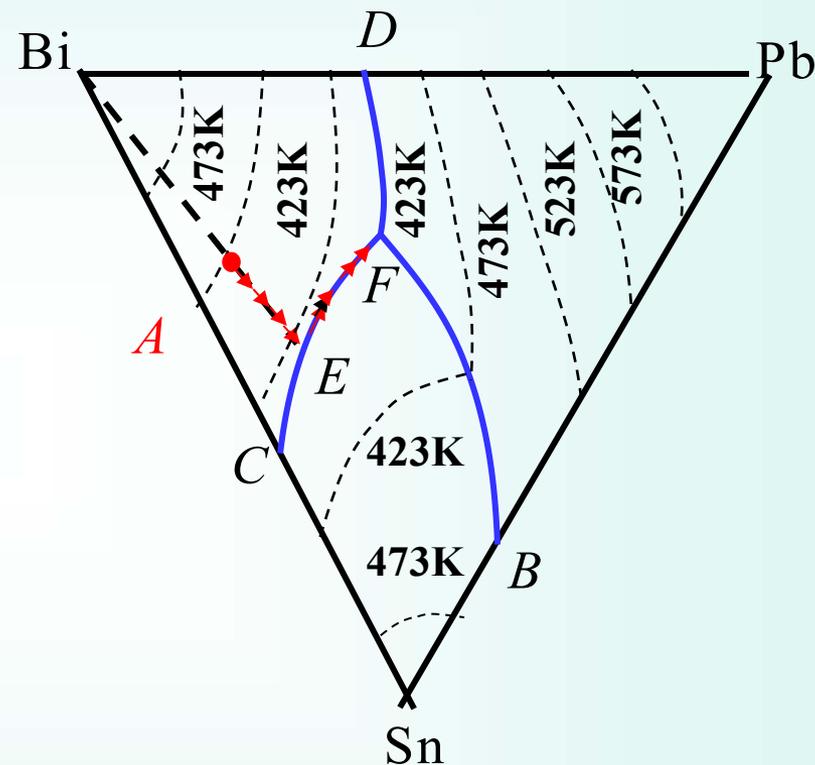
温度再降低，液相消失，三固体共存。





三组分低共熔系统的相图

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。

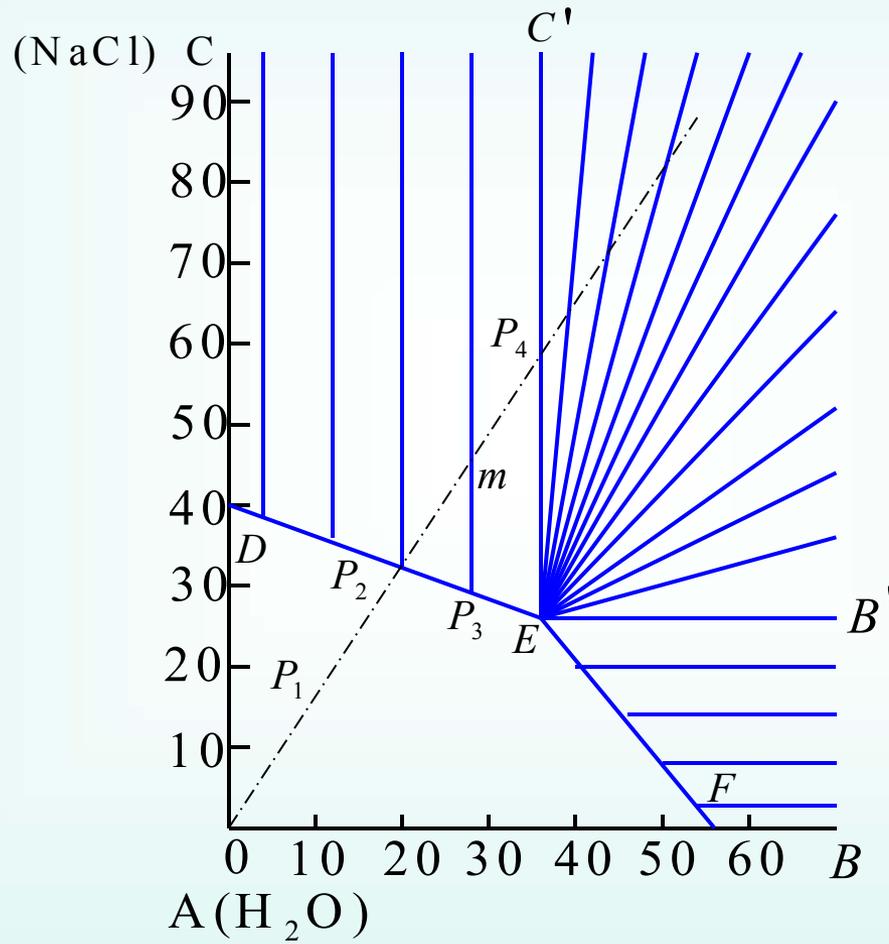


在Bi-A线及其延长线上，Sn(s)与Pb(s)量的比例不变

离Bi顶点越远，含Bi越少

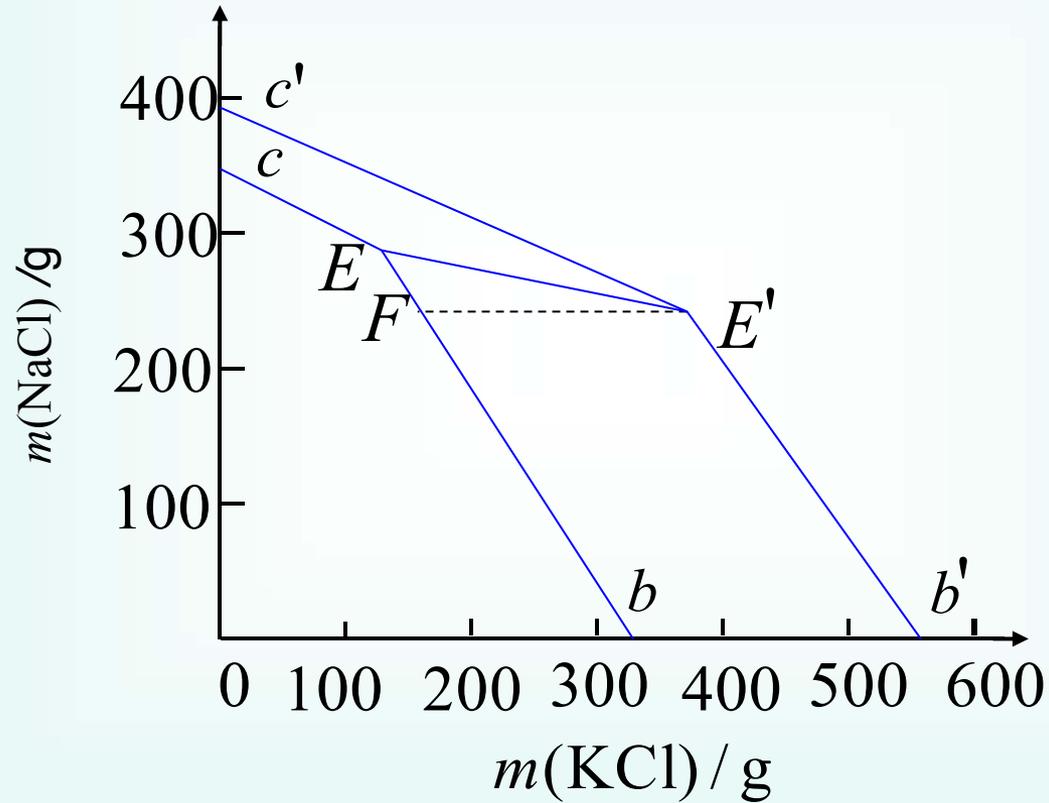


直角坐标表示法





直角坐标表示法





* § 5.7 二级相变

一级相变 (first-order phase transitions)

将化学势的一级偏微商在相变过程中发生突变的相变称为**一级相变**。以前所讲的相变都是一级相变，相变过程中压力随温度的变化值可由 Clapeyron 方程求算。

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



* § 5.7 二级相变

一级相变 (first-order phase transitions)

例如沸点时的液-气平衡，



$$(a) \quad \Delta V \neq 0 \quad V_1 \neq V_2$$

$$(d) \quad \Delta S \neq 0 \quad S_1 \neq S_2$$

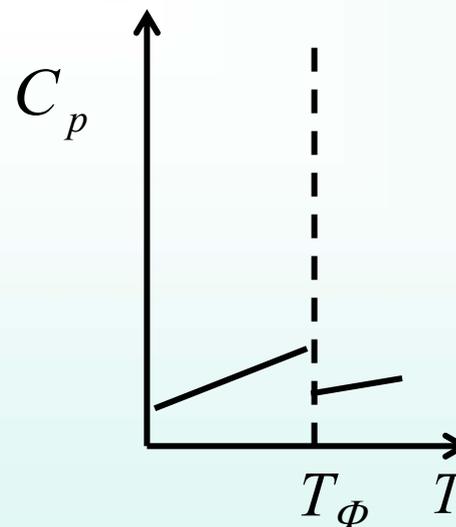
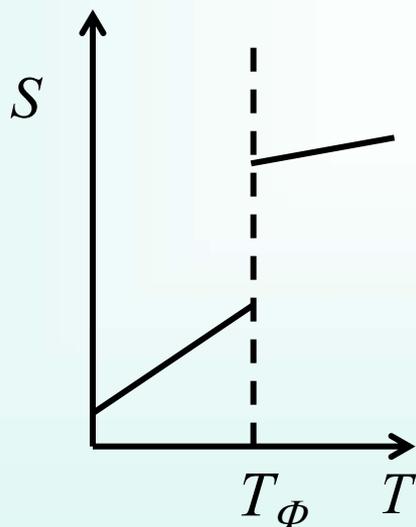
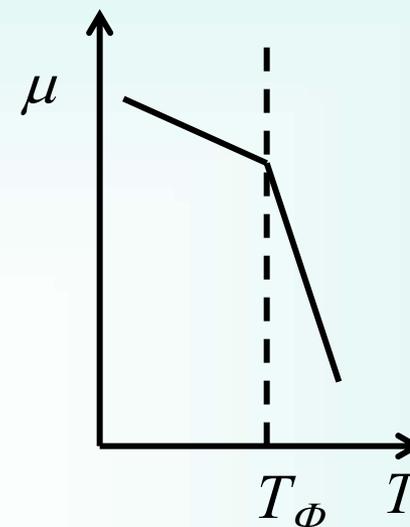
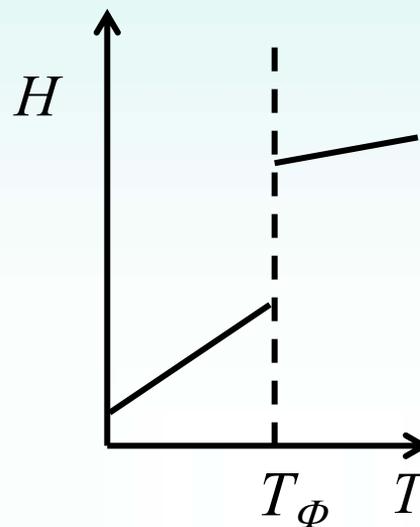
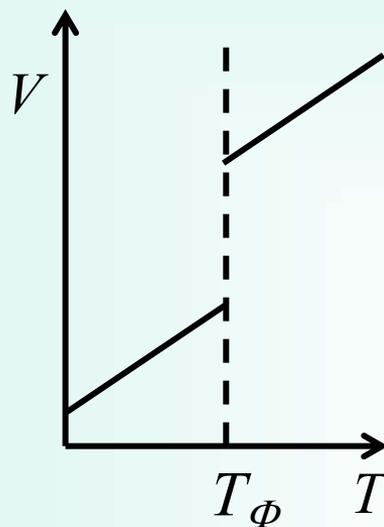
$$(b) \quad \Delta H \neq 0 \quad H_1 \neq H_2$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T$$

$$(e) \quad C_{p,1} \neq C_{p,2}$$



一级相变





二级相变 (second order phase transitions)

有的相变，在相变过程中 $\Delta V = 0, \Delta H = 0$ ，Clapeyron方程无法应用，化学势的二级偏微商发生突变，称这类相变为**二级相变**。属于二级相变的有

- (1) 两种液相氦在 λ 点上的转变，亦称 λ 相变。
- (2) 普通金属在低温下与超导体之间的转变
- (3) 铁磁体与顺磁体的转变
- (4) 合金中有序与无序的转变



二级相变 (second order phase transitions)

$$\text{相 (1)} \xrightleftharpoons{T, p} \text{相 (2)} \quad \mu_1 = \mu_2$$

$$(a) \Delta V = 0 \quad V_1 = V_2 \quad (b) \Delta S = 0 \quad S_1 = S_2$$

$$(c) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \quad (d) \Delta H = 0 \quad H_1 = H_2$$

$$(e) C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\Delta C_p \neq 0, \quad C_{p,1} \neq C_{p,2} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_p$$



二级相变 (second order phase transitions)

二级相变中，膨胀系数 α 与压缩系数 κ 也发生突变

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right]_p$$

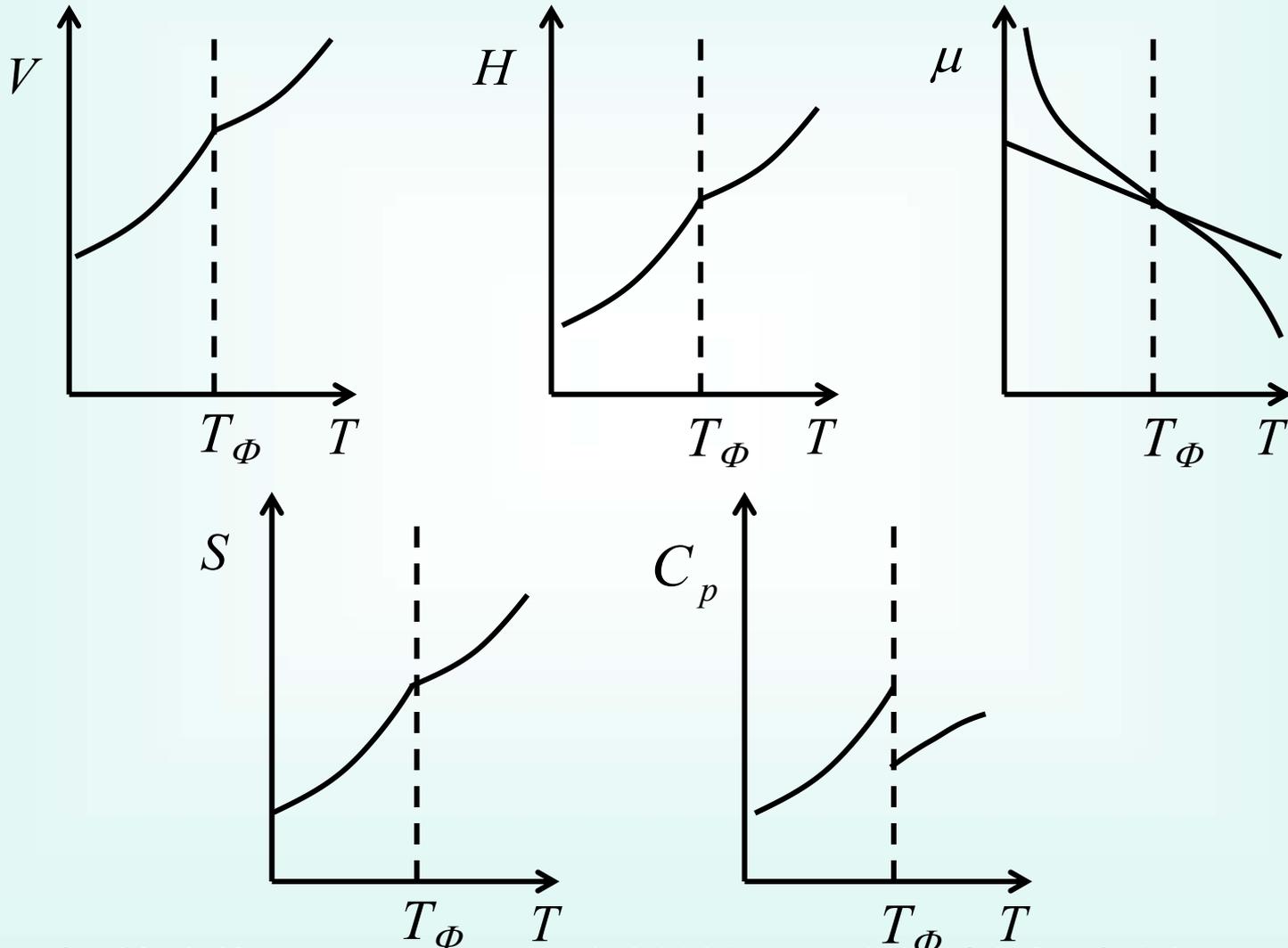
$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T$$

$$\alpha_1 \neq \alpha_2 \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \right]_p \neq \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \right]_p$$

$$\kappa_1 \neq \kappa_2 \quad \left[\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2} \right]_T \neq \left[\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2} \right]_T$$

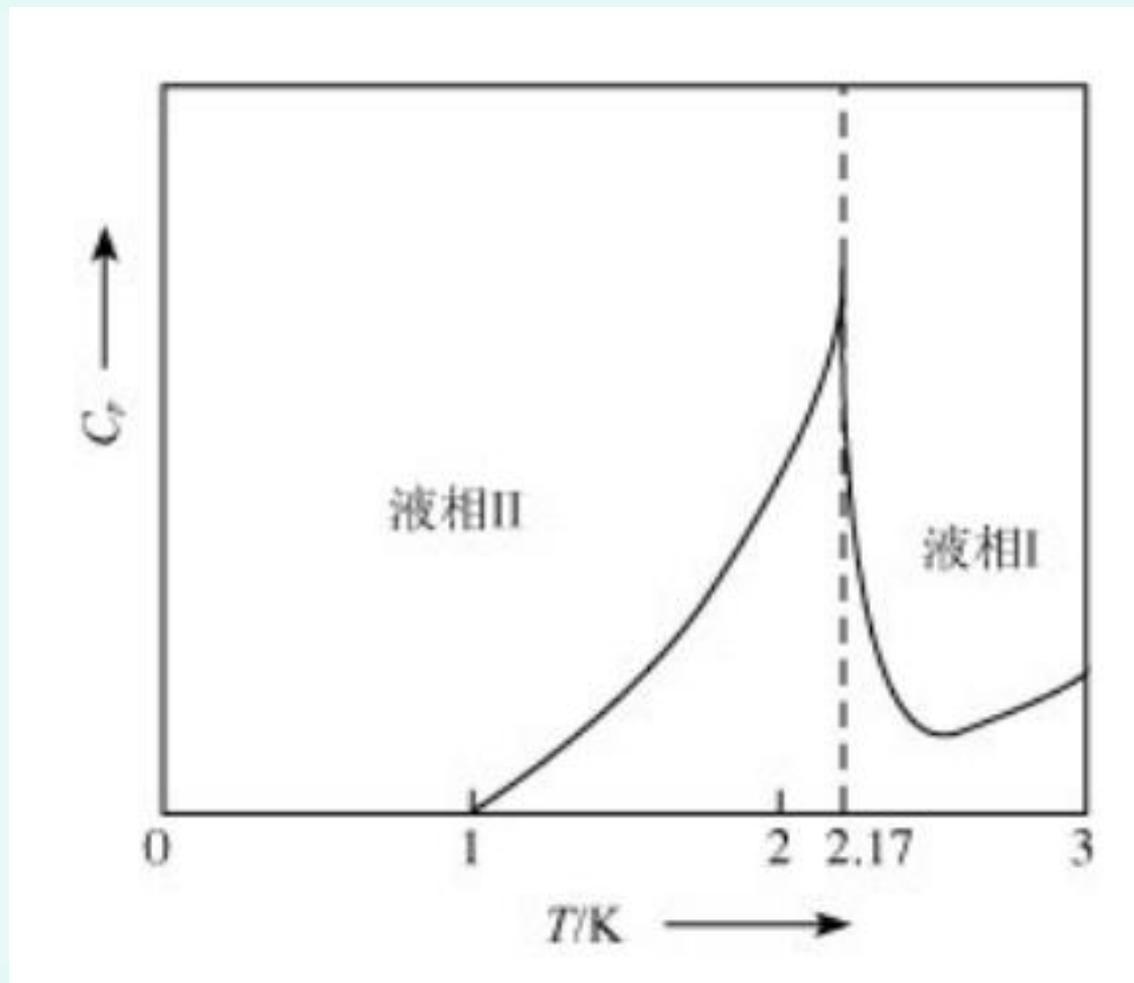


二级相变 (second order phase transitions)





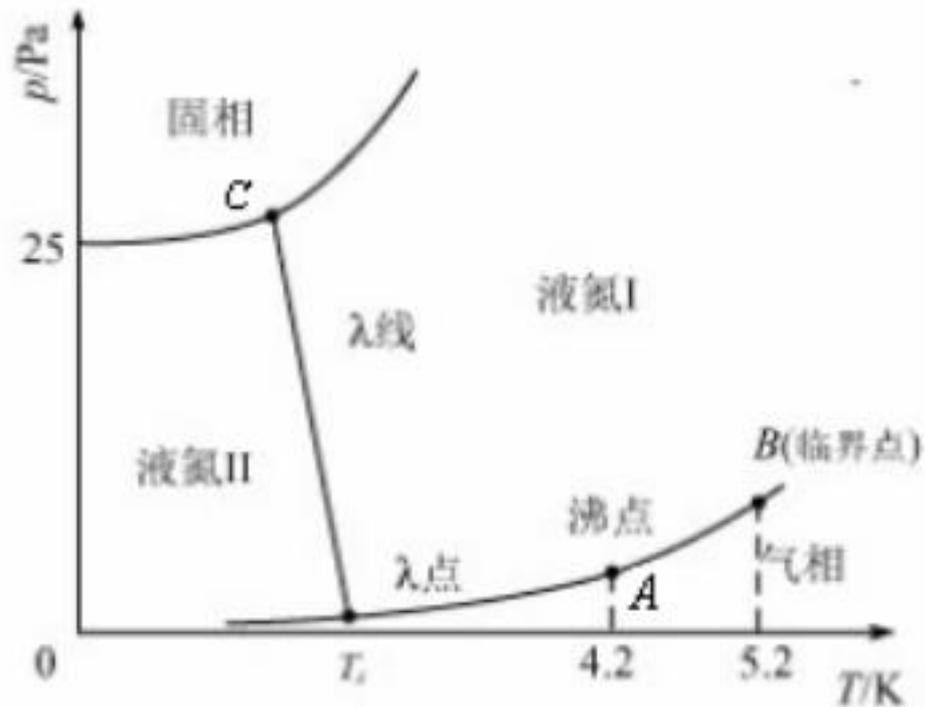
二级相变 (second order phase transitions)



液体 ^4He 的热容-温度示意图



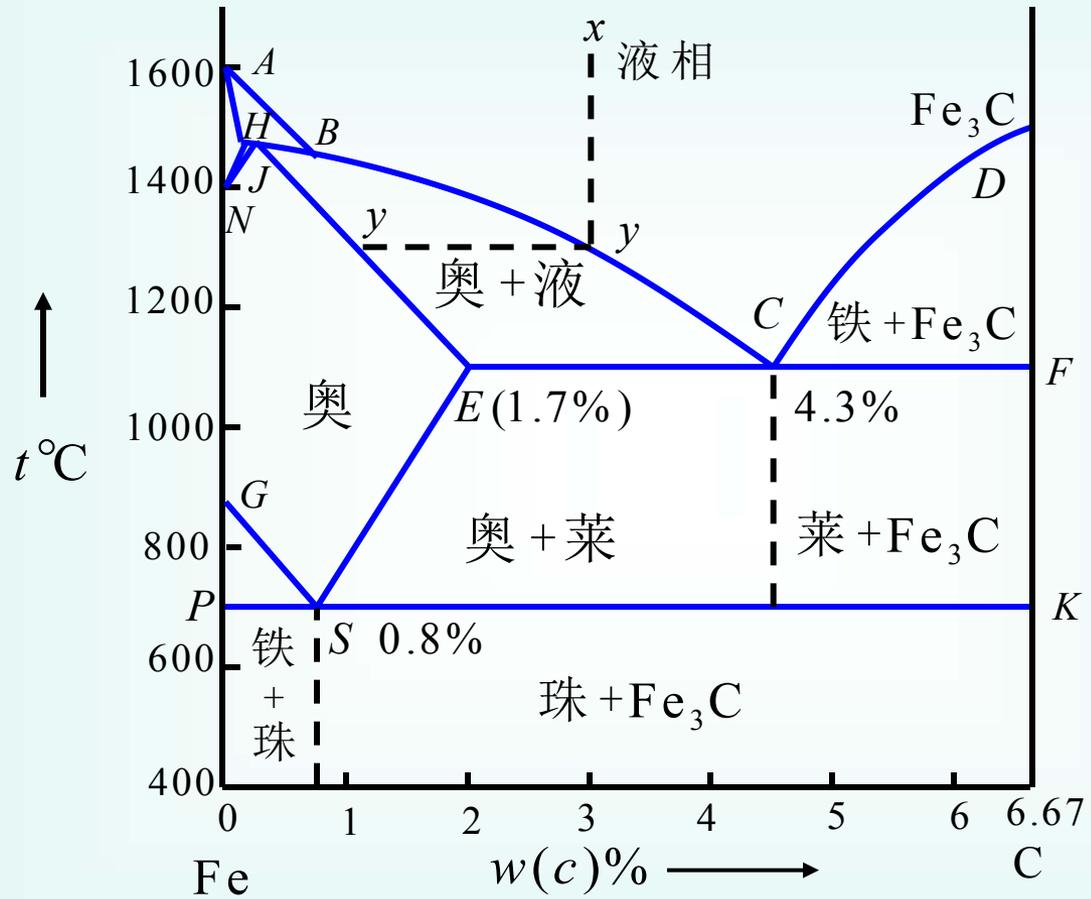
二级相变 (second order phase transitions)



^4He 的相图



* § 5.8 铁-碳系统相图





* § 5.8 铁-碳系统相图

