地大（北京）考研资料、辅导咨询 微信：cugb1952

# 地质流体地球化学

教师：毛世德
专业：地球化学
职称：教授
Email: maoshide@cugb.edu.cn

办公室：综合办公楼706
手　机：13552963838

www.bicugb.com 北地论坛

# 个人简历

- 1970年9月生，1991年8月工作，本科毕业于阜阳师范学院化学系。
- 2004年6月硕士毕业于成都理工大学地球化学专业。
- 2007年6月博士毕业于中国科学院地质与地球物理研究所地球化学专业，获得中国科学院院长优秀奖。
- 2007年7月人才引进到中国地质大学，协助组建了计算地球化学实验室，担任教师工作至今。

www.bicugb.com 北地论坛

- 2007年12月破格评为副教授。
- 2013年4月当选为中国矿物岩石地球化学学会矿物包裹体专业委员会委员。
- 2013年5月破格评为博士生导师。
- 2014年12月评为教授。

www.bicugb.com 北地论坛

# 主要方向(地质流体地球化学)

- **科研方面**主要从事**水-气-盐天然流体**的物理化学性质模拟与实验研究，近期研究重点为多组分**流体包裹体**体系热力学性质的计算模拟、实验与应用。主持和参加多项国家自然科学基金项目，取得了一些前沿性成果，已发表国际SCI论文20余篇，引用近五百余次。每年招收硕士和博士研究生1-2名。
- **详细介绍见地学院教师主页**：个人简介；学术论文；科研项目；学术专著；学术获奖；发明专利；教学招生；个人主页。

www.bjcugb.com 北地论坛

# 近期代表性国际SCI论文10篇

- **1. Shide Mao**, Mengxin Lü, Zeming Shi. Prediction of the PVTx and VLE properties of natural gases with a general Helmholtz equation of state. Part I: Application to the CH4–C2H6–C3H8–CO2–N2 system. ***Geochimica et Cosmochimica Acta*** **(SCI)**, **2017**, 219: 74–95.
- **2. Shide Mao**, Qiongbin Peng, Min Wang, Jiawen Hu, Chuanrong Peng, Jia Zhang. The PVTx properties of aqueous electrolyte solutions containing Li+, Na+, K+, Mg2+, Ca2+, Cl- and SO42- under conditions of CO2 capture and sequestration. ***Applied Geochemistry*** **(SCI, EI)**, **2017**, 86: 105-120.
- **3. Shide Mao**, Lanlan Shi, Qiongbin Peng, Mengxin Lü. Thermodynamic modeling of binary $CH_4$-$CO_2$ fluid inclusions. ***Applied Geochemistry*** **(SCI, EI), 2016**, 66: 65-72.
- **4. Shide Mao**, Jun Deng, Mengxin Lü. A Helmholtz free energy equation of state for the $NH_3$–$H_2O$ fluid mixture: Correlation of the *PVTx* and vapor–liquid phase equilibrium properties. ***Fluid Phase Equilibria*** **(SCI, EI)**, **2015**, 393: 26-32.
- **5. Shide Mao**, Jiawen Hu, Yuesha Zhang, Mengxin Lü. A predictive model for the *PVTx* properties of $CO_2$-$H_2O$-NaCl fluid mixture up to high temperature and high pressure. ***Applied Geochemistry*** (**SCI,EI**), **2015**, 54: 54-64.

- **6. Shide Mao**, Dehui Zhang, Yongquan Li, Ningqiang Liu. An improved model for calculating $CO_2$ solubility in aqueous NaCl solutions and the application to $CO_2$-$H_2O$-NaCl flui d inclusions. ***Chemical Geology*** **(SCI,EI), 2013**, 347: 43-58.
- **7. Shide Mao,** Jiawen Hu, Dehui Zhang, Yongquan Li. Thermodynamic modeling of ternary $CH_4$-$H_2O$-NaCl fluid inclusions. ***Chemical Geology*** **(SCI,EI), 2013**, 335:128-135.
- **8. Shide Mao,** Zhenhao Duan, Dehui Zhang, Lanlan Shi, Yali Chen, Jing Li. Thermodynamic modeling of binary $CH_4$-$H_2O$ fluid inclusions. ***Geochimica et Cosmochimica Acta*** **(SCI), 2011**, 75(20): 5892-5902.
- **9. Shide Mao**, Zhenhao Duan, Jiawen Hu, Zhigang Zhang, Lanlan Shi. Extension of the IAPWS-95 formulation and an improved calculation approach for saturated properties. ***Physics of the Earth and Planetary Interiors*** **(SCI,EI), 2011**, 185: 53-60.
- **10. Shide Mao**, Zhenhao Duan, Jiawen Hu, Dehui Zhang. A model for single-phase *PVTx* properties of $CO_2$-$CH_4$-$C_2H_6$-$N_2$-$H_2O$-NaCl fluid mixtures from 273 to 1273 K and from 1 to 5000 bar. ***Chemical Geology*** **(SCI), 2010**, 275: 148-160.

# 本人讲授部分

地大（北京）考研资料、辅导咨询 微信：cugb-1952

- 1. Gibbs相律与相图（3节）
- 2. 流体包裹体及应用（3节）
- 3. 常见包裹体体系的实验与计算模拟（6节）

（1）纯体系（$H_2O$, $CO_2$, $CH_4$）

www.bjdgb.com 北地论坛

（2）NaCl-$H_2O$体系

（3）$CH_4$-$CO_2$体系

（4）$CH_4$-$H_2O$-NaCl体系

（5）$CO_2$-$H_2O$-NaCl体系

# 评分标准和成绩

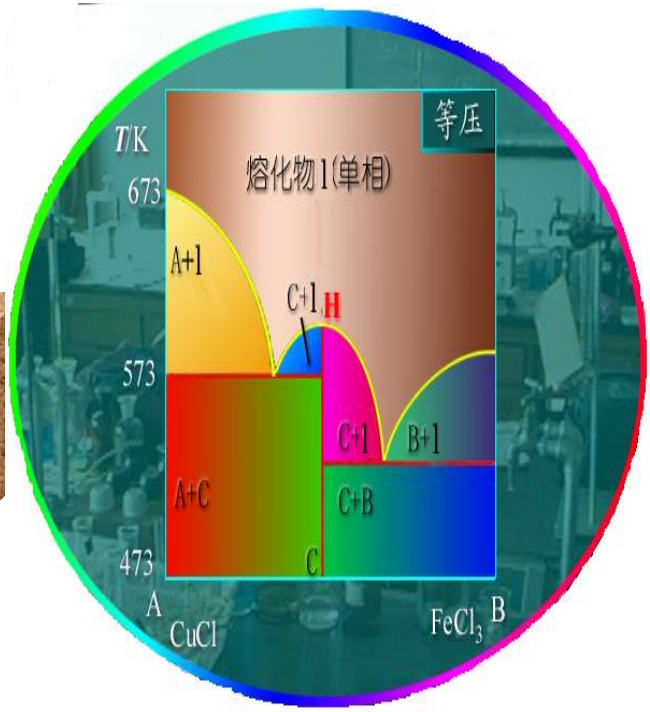
- 课程结束后写一份相关读书报告，2018年1月1号前交到我办公室：综合办公楼706.
- 无故缺课两次无成绩；
- 总成绩 = 平时成绩(30%) + 报告(70%)
- 读书报告基本格式：期刊论文格式。

地大（北京）考研资料、辅导咨询 微信：cug1952
www.bjcugb.com 北地论坛

# 相律与相图


相律
单组分体系相图
二组分双液系相图
二组分低共熔混合物
三组分体系相图
习题课




T/K
673
573
473
等压
熔化物1(单相)
A+l
C+l
H
C+l
B+l
A+C
C+B
C
A
CuCl
FeCl3
B

# 基本要求

- 理解相律的意义、推导，掌握其应用；
- 掌握单组分系统、二组分气-液平衡系统和二组分凝聚系统典型相图的分析和应用；
- 掌握用杠杆规则进行分析与计算；
- 了解由实验数据绘制简单相图的方法。

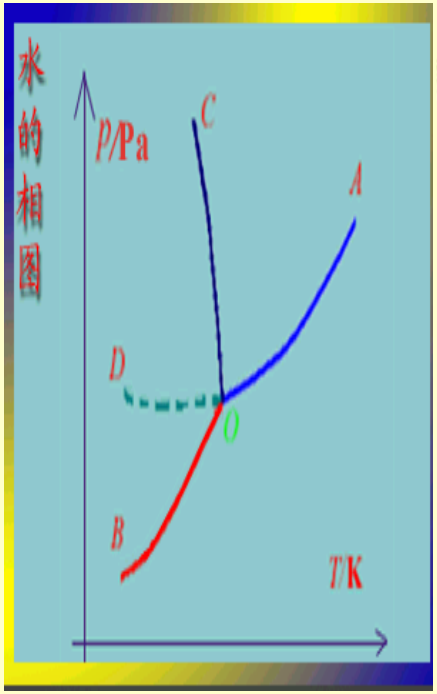
# 引　言

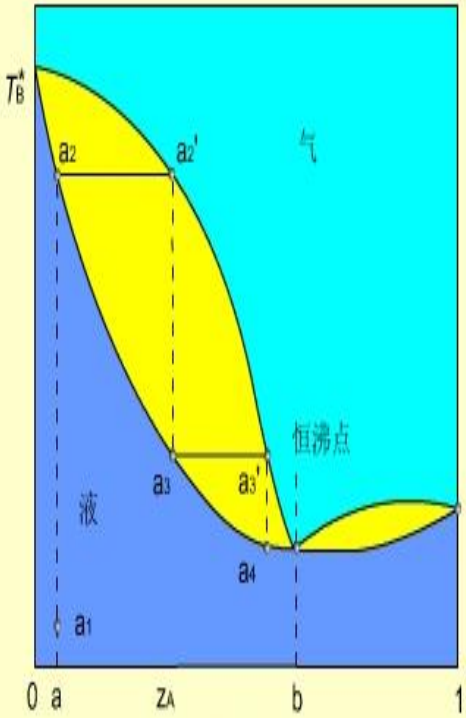
相平衡是热力学在化学领域中的重要应用之一。研究多相体系的平衡在化学、化工的科研和生产中有重要的意义，例如：溶解、蒸馏、重结晶、萃取、提纯及金相分析等方面都要用到相平衡的知识。

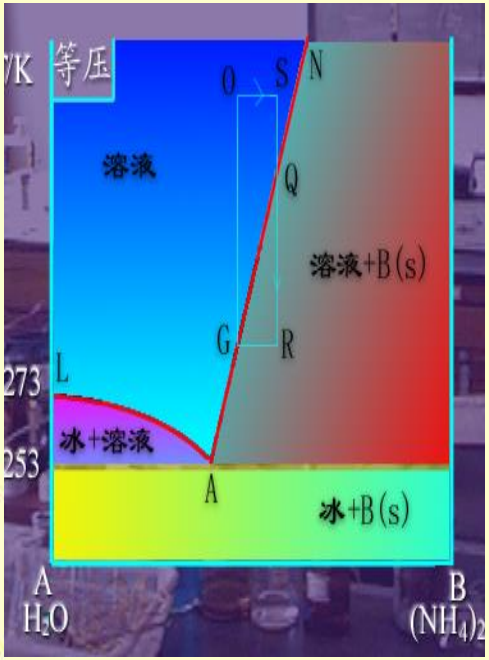


# 引 言

**相图（phase diagram）** 表达多相体系的状态如何随温度、压力、组成等强度性质变化而变化的图形，称为相图。






# 相律（Phase rule）

## 一、基本概念

1. 相

2. 物种数S和组分数C；

3. 自由度数f

## 二、相律：$f = C - \Phi + 2$

# 一、基本概念

## 1.相

**定义：相（phase）是指体系内部物理和化学性质完全均匀的部分称为相。**




**特点：**

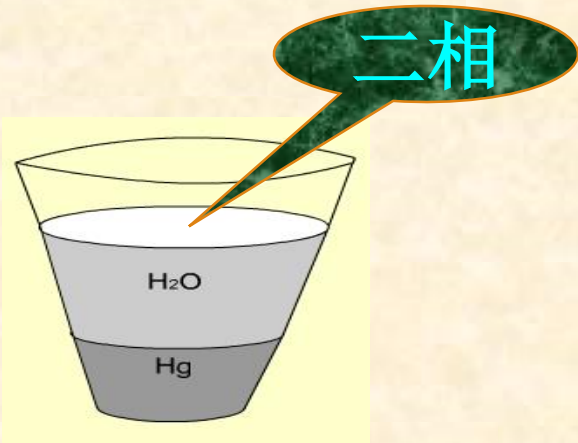
**1）相与相之间在指定条件下有明显的界面，在界面上宏观性质的改变是飞跃式的。**

**2）体系可以是单相和多相，相的总数称为相数，用 $\Phi$ 表示。**

# 如:

**气体**：不论有多少种气体混合，只有一个气相。

如：$N_2 + O_2 + CO_2$ (一相)



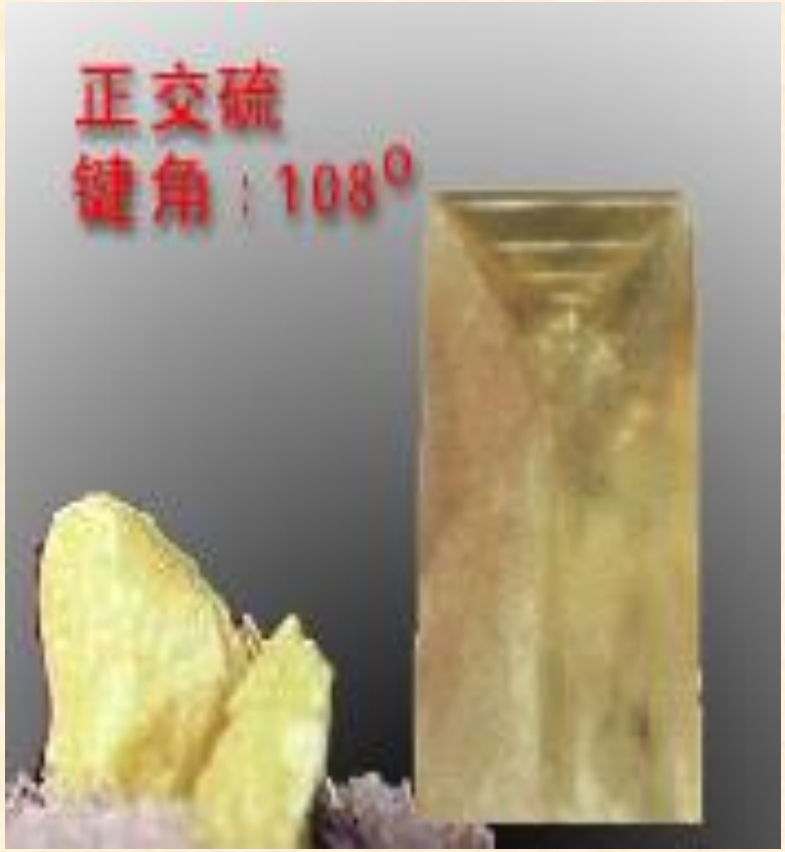

**液体**：按其互溶程度可以组成一相、两相或三相。

**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）。

如：铁粉 ＋ 铜粉（二相）

# 同质多晶



# 2 多相体系平衡的一般条件

四个平衡条件：

(1)热平衡条件：设体系有Φ 个相，达到平衡时，各相具有相同温度. $T^{\alpha} = T^{\beta} = \cdots\cdots = T^{\Phi}$

(2)压力平衡条件：达到平衡时各相的压力相等

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

(3) 相平衡条件：任一物质B在各相中的化学势相等，相变达到平衡. $\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \cdots\cdots = \mu_B^{\Phi}$

(4) 化学平衡条件：化学变化达到平衡

$$\sum_B \nu_B \mu_B \leqslant 0$$

# 3. 物种数S和组分数C

**物种数S：** 系统中所含化学物质的数量。

如：水和水蒸气, S=1

**组分数C：** 能够表示系统组成的独立物质数。

$$C = S - R - R'$$

R： 独立的化学平衡数

R'：独立的浓度关系数

# 例1

$NH_4Cl(s)=NH_3(g) + HCl(g)$

$$C= S – R– R'$$

$S=3$

$R=1 \quad K_p= P_{(NH_3)} \times P_{(HCl)}$

$R'=1 \quad P_{(NH_3)}=P_{(HCl)}$

$C=1$

# 例2

系统中有C(s), $H_2O(g)$, $CO_2(g)$, CO(g), $H_2(g)$共存，C=?

答：系统中有反应：

(1) $C(s)+H_2O(g) \Leftrightarrow CO(g)+H_2(g)$

(2) $C(s)+CO_2(g) \Leftrightarrow 2CO(g)$

(3) $CO(g)+H_2O(g) \Leftrightarrow CO_2(g)+H_2(g)$

其中S=5， 独立化学平衡数 R≠3=2, ∴ C=5– 2=3

注意：系统确定后，其组分数是确定的，物种数有一定随意性。

# 4.自由度（degrees of freedom）

**自由度（degrees of freedom）：确定平衡体系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。强度变量通常是：T, P, C 等。**

**例：① 一杯水和一桶水：**

**T, p, f=2，状态相同，不用确定系统的大小；**

**② $H_2O(l)$-$H_2O(g)$共存系统：**

**f=1, T,p中只有一个独立变量因 p=f(T) 。**

**③NaCl(sln)：T, p, c, f=3**

**④ NaCl(饱和)： T, p, f=2（浓度确定c=f(T,P)）**

# 二、 相律的推导

**相律（phase rule）**

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

**相律：**是相平衡体系中揭示相数$\Phi$，独立组分数$C$和自由度$f$之间关系的规律。

$n$表示除$T$，$p$外，还有其它力场的影响

**注意：**上式中 n 通常指$T$, $P$两个变量。

即： $f + \Phi = C + 2$

# 相律的推导(Gibbs)：

设一相平衡系统：该系统有C个组分，Φ个相。在T, P恒定的条件下有$C_i$，如下表：

| | α | β | …… | Φ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $c_1(\alpha)$ | $c_1(\beta)$ | …… | $c_1(\Phi)$ |
| 2 | $c_2(\alpha)$ | $c_2(\beta)$ | …… | $c_2(\Phi)$ |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| C | $c_c(\alpha)$ | $c_c(\beta)$ | …… | $c_c(\Phi)$ |

# 推导：

每一相中有(C–1)个浓度，共有Φ个相，必须指定Φ(C–1)个浓度.

$$\therefore \quad f = \Phi\,(\,C-1) + 2$$

根据相平衡条件，每个组分在各相中的化学势相等：$\mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta) = \ldots \mu_i(\Phi)$

共有(Φ–1)个等式，C个组分则共有C(Φ–1)个等式

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

# 几点说明

**1. 推导过程假设S种物质存在于Φ相的每一相中，若实际情况不符和仍可适用。**

***2.　　$f=C-\Phi+n$　　( T, P, 电场……)**

**一般关系式：$f = C-\Phi + 2$　　( T, P)**

**考虑渗透压：　$f = C-\Phi + 3$　( T, $P_1$，　$P_2$)**

**指定T或P：　$f^* = C-\Phi + 1$**

**T, P都指定：　$f^{**} = C-\Phi$**

# 几点说明：

**4.** 相律只适用于相平衡系统，未达到相平衡的系统不适用。

**5.** 相律的意义：利用相律来确定描述一个相平衡系统所需要的独立变量个数。

# 例3

$NH_4HS(s)$ 和任意量的 $NH_3(g)$ 及 $H_2S(g)$ 达平衡时有： **(A)**

(A) C = 2，Φ = 2，f = 2；

(B) C = 1，Φ = 2，f = 1；

(C) C = 2，Φ = 3，f = 2；

(D) C = 3，Φ = 2，f = 3；

# 例4.

指出含有 $CaCO_3(s)$、$CaO(s)$、$CO_2(g)$的体系与$CO_2(g)$和$N_2(g)$的混合物达渗透平衡时的物种数、组分数、相数和自由度数。

答: $S = 4$, $R = 1$, $R' = 0$

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

$C = 3$, $\Phi = 4$

$f = C - \Phi + 3 = 3 - 4 + 3 = 2$

※注意: 相律 $f = C - \Phi + 2$ (体系各处的压力均相等, 公式中的 2表示温度和压力)而在此题渗透平衡中$P_1 \neq P_2$,所以相律应写为: $f = C - \Phi + 3$

# 例5 $Na_2CO_3$有三种含水盐：

$Na_2CO_3 \cdot H_2O$，　$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$，　$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

(1) $p^\theta$下，与$Na_2CO_3$(aq)和冰共存的含水盐最多有几种？

(2) 30℃时，可与水蒸气共存的含水盐最多有几种？

解：系统由$Na_2CO_3$和$H_2O$构成，C=2

若S=5，但存在三个平衡关系：R=3，

$Na_2CO_3 + xH_2O = Na_2CO_3 . xH_2O$

∴C=2

1) 指定$p^{\theta}$, $f = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi$ , $f = 0$, $\phi = 3$

∴.$\phi$最多为3,与$Na_2CO_3(aq)$和冰(s)与共存的盐只有一种。

2) 指定30℃, $f = 3 - \phi$ ,

$f = 0$, $\phi = 3$ ∴. $\phi$最多为3,

∴.与水蒸气共存的含水盐最多有2种

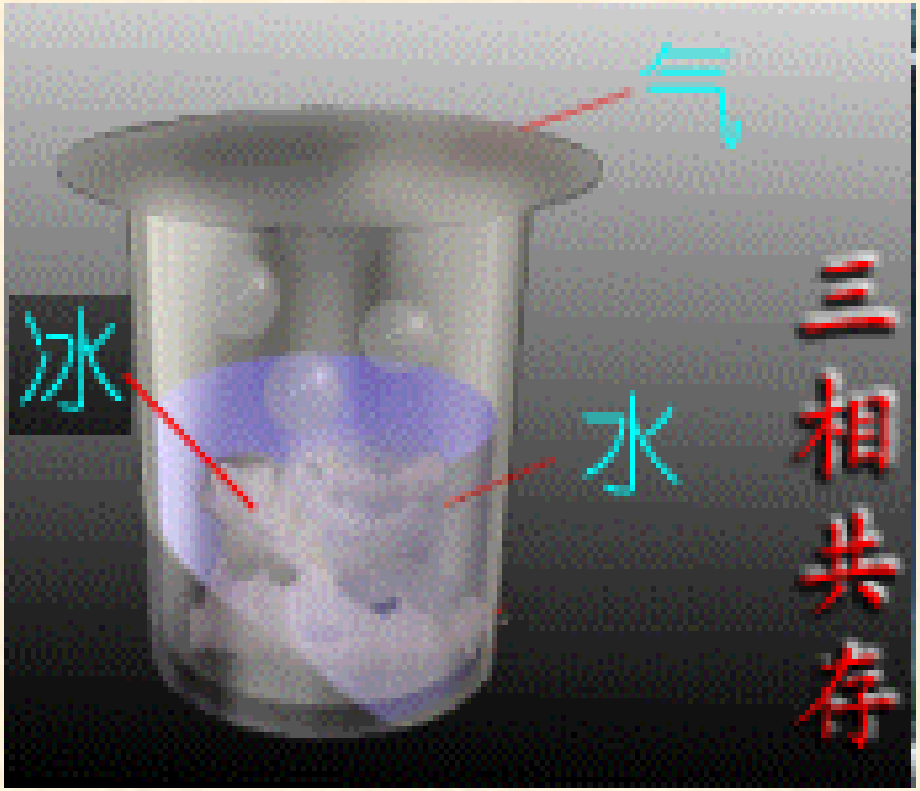
# 练习题

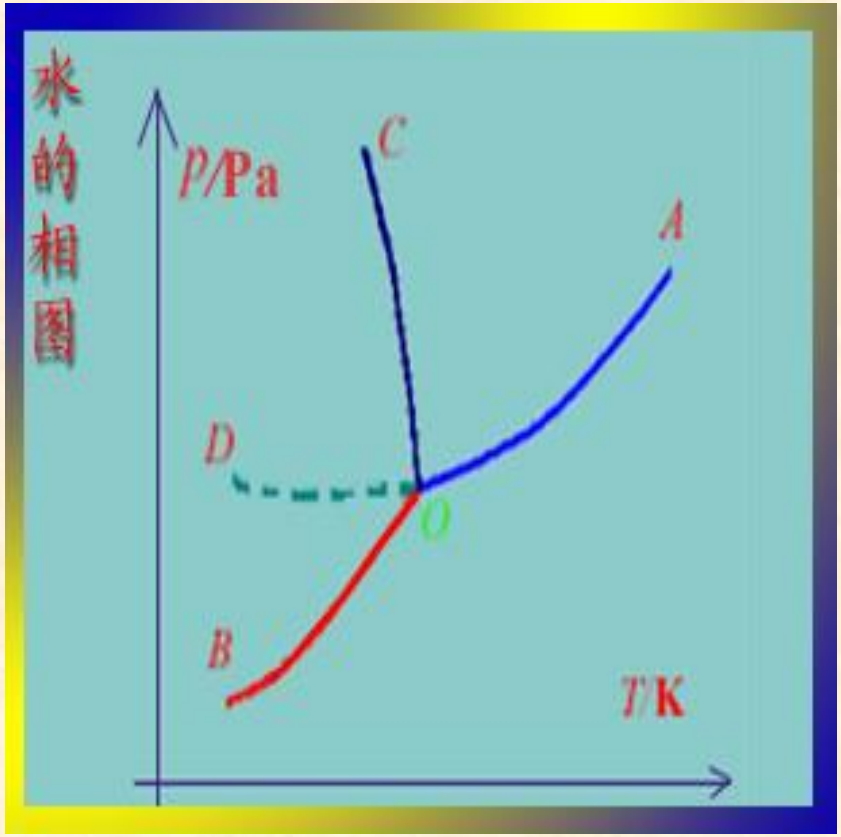
- 指出下列体系的独立组分数、相数和自由度数为多少？
- （1）$NH_4Cl(s)$部分分解为$NH_3(g)$和$HCl(g)$
- （2）若在上述体系中额外再加入少量$NH_3(g)$
- （3）$NH_4HS(s)$和任意量的$NH_3(g).H_2S(g)$混合 达到平衡。
- （4）$C(s)$与$CO(g),CO_2(g),O_2(g)$在973K时达到平衡。

# 答案

- （1）C=1;$\phi$=2； f=1
- （2）C=2;$\phi$=2； f=2
- （3）C=2;$\phi$=2； f=2
- （4）C=2;$\phi$=2； f=1

# 单组分体系的相图



# 单组分体系的相图

## 单组分体系的相数与自由度

$C = 1 \quad f = C - \Phi + 2 = 3 - \Phi$

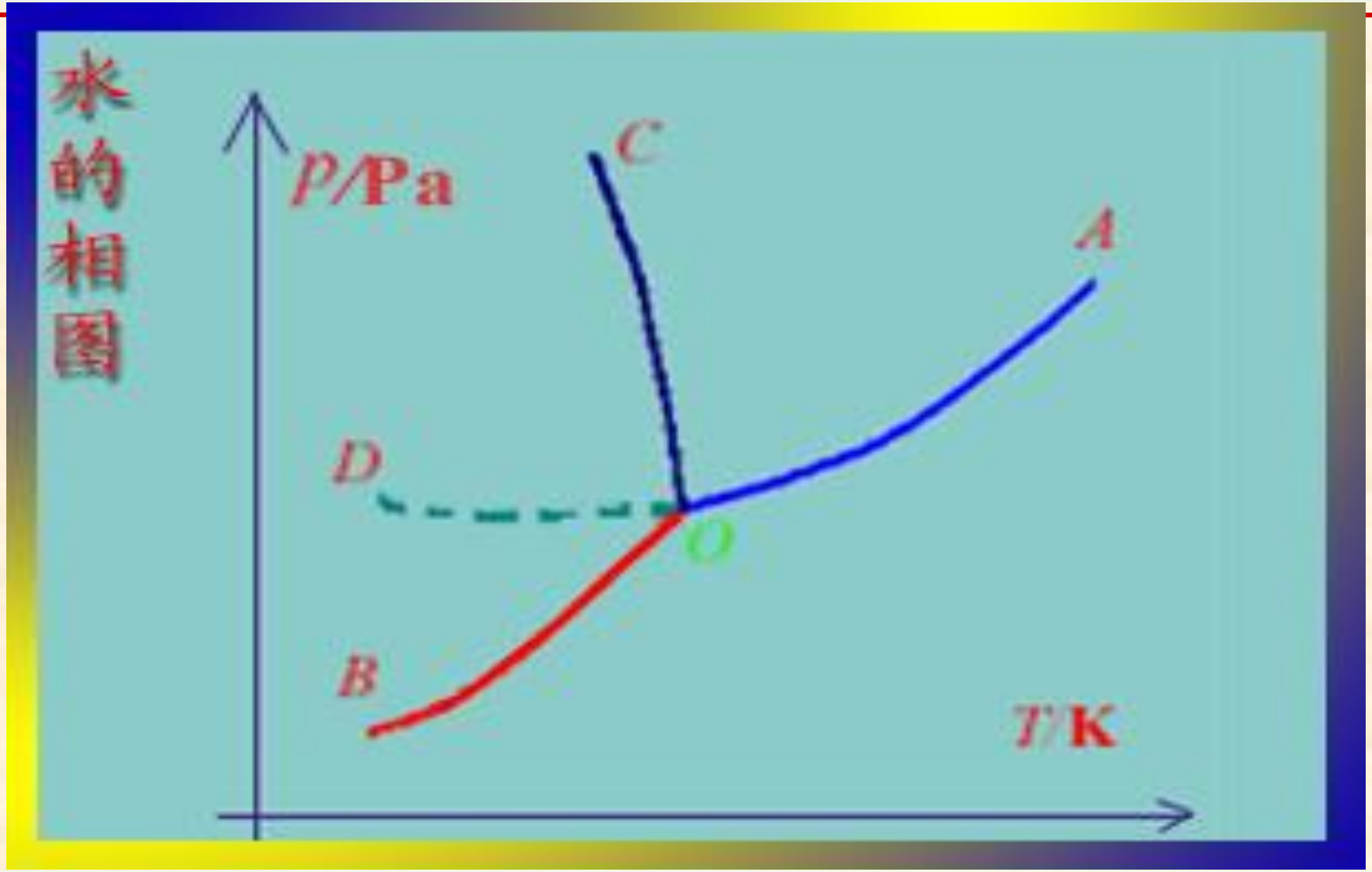
当 $\Phi = 1$ 单相 $f = 2$ 双变量体系

$\Phi = 2$ 两相 $f = 1$ 单变量体系

$\Phi = 3$ 三相 $f = 0$ 无变量体系

单组分体系的自由度最多为2，双变量体系的相图可用平面图表示。

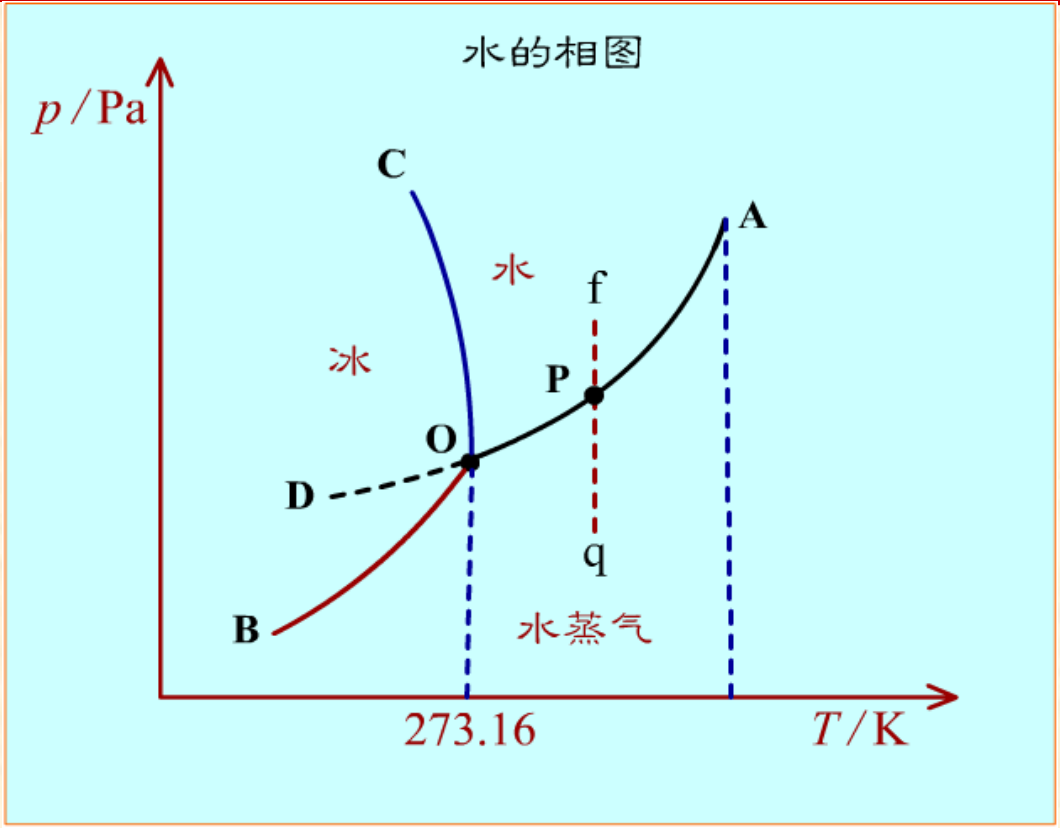
# 水的相图



# 水的相图

水的相图是根据实验绘制的。图上有：

**三个单相区**　在气、液、固三个单相区内，$\Phi=1$, $f=2$，温度和压力独立地有限度地变化不会引起相的改变。



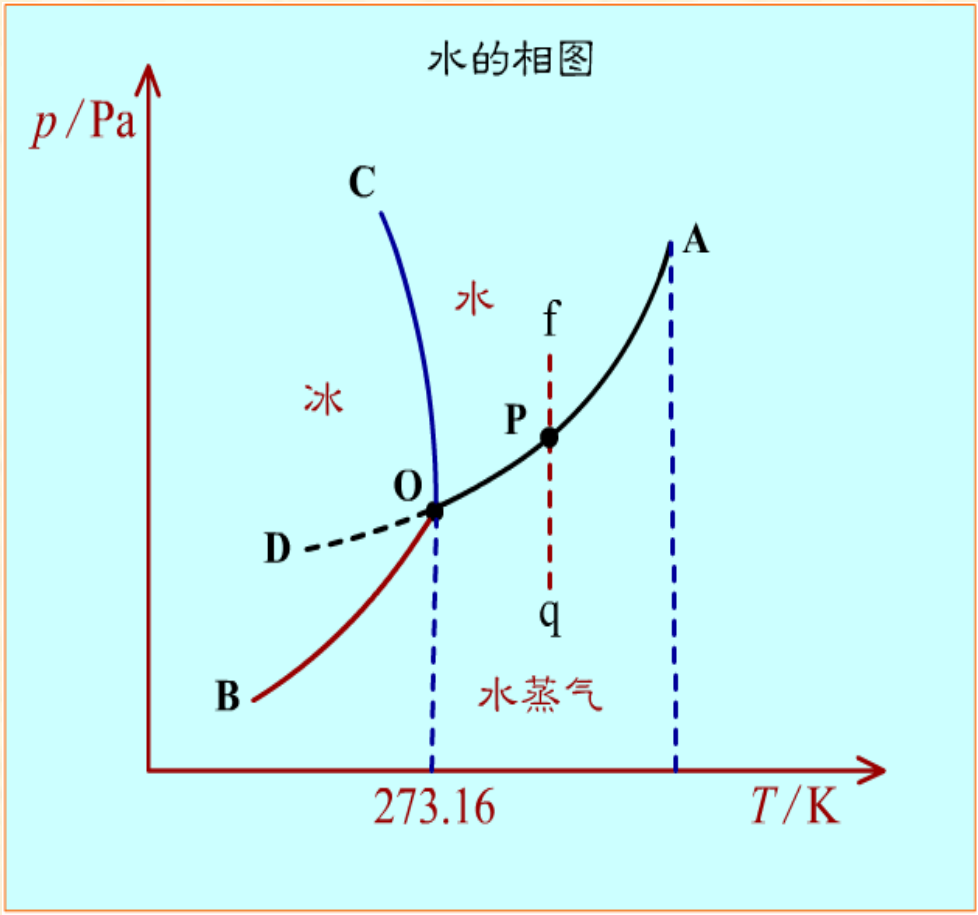

**三条两相平衡线**　$\Phi=2$, $f=1$，压力与温度只能改变一个，指定了压力，则温度由体系自定。

# 水的相图

**OA 是气-液两相平衡线，即水的蒸气压曲线。**

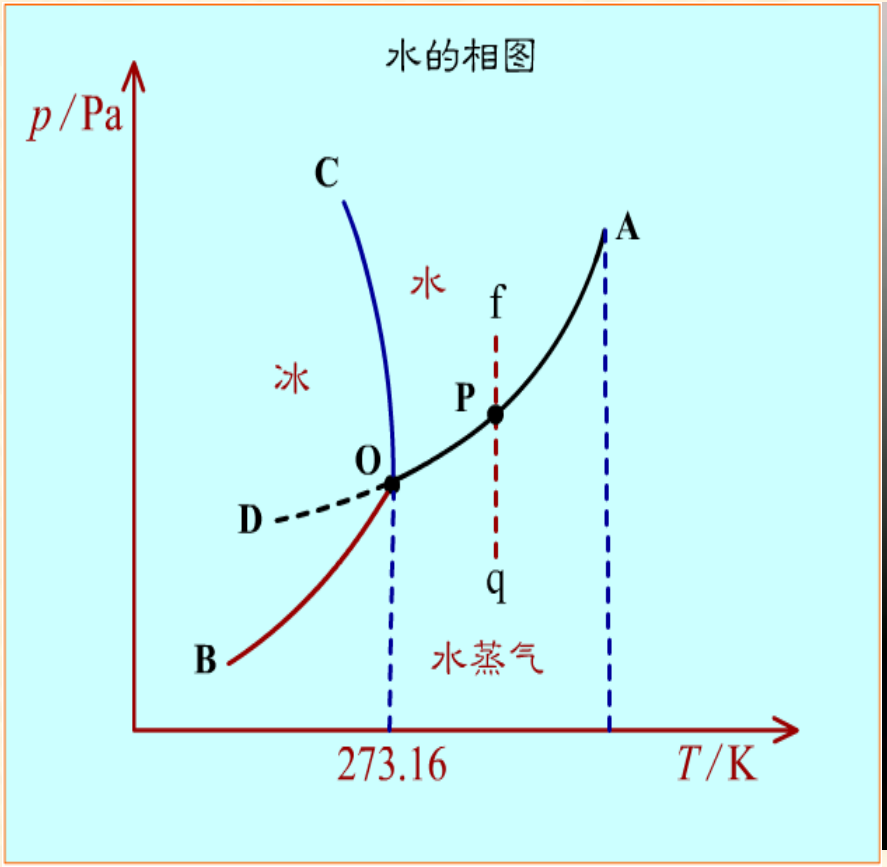
它不能任意延长，终止于临界点。临界点 T=647K P=$2.2\times10^7$，这时气-液界面消失。高于临界温度，不能用加压的方法使气体液化。

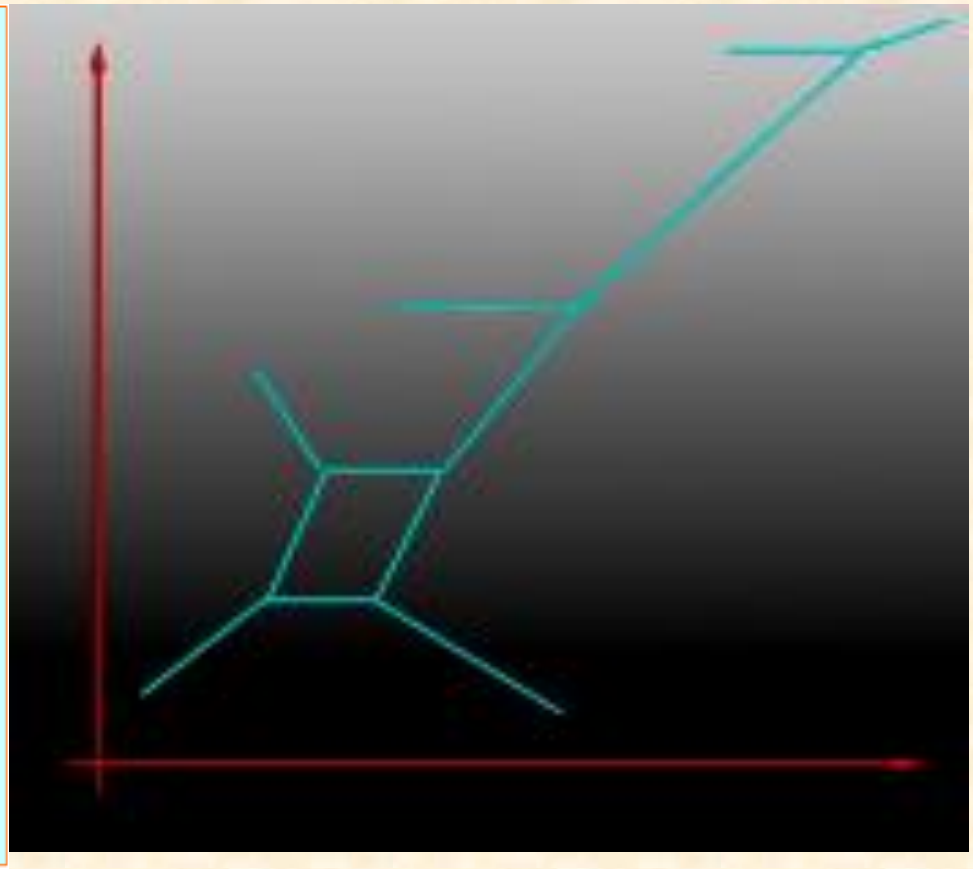
**OB 是气–固两相平衡线，即冰的升华曲线，理论上可延长至0 K附近。**



# 水的相图

**OC 是液-固两相平衡线，当C点延长至压力大于 $2\times10^8$Pa 时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。**

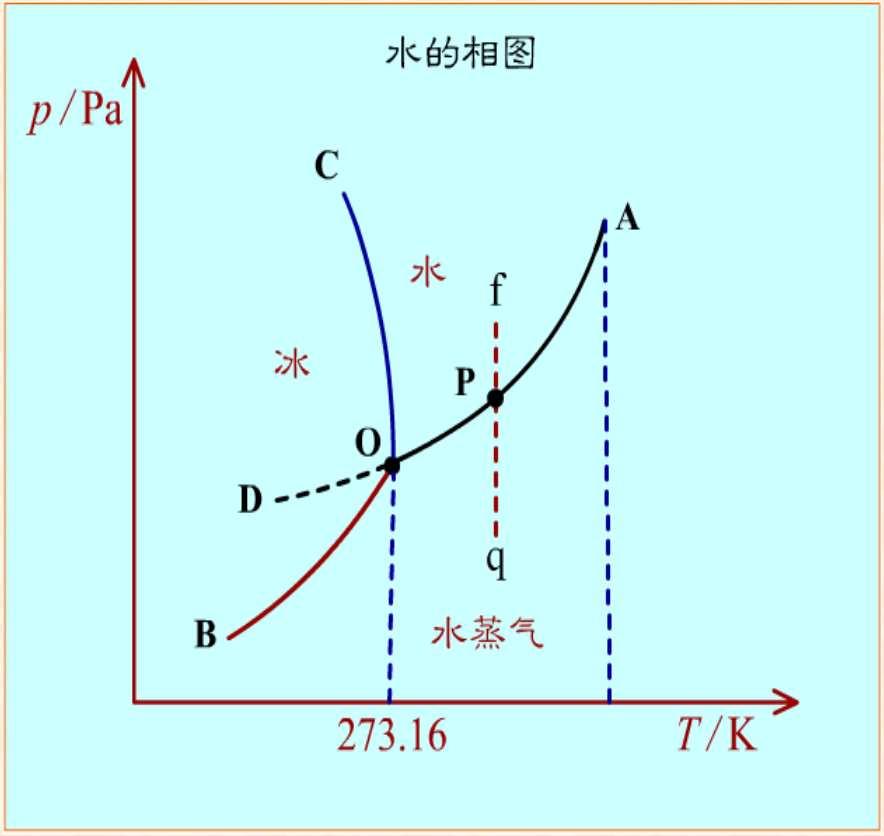


# 水的相图

**OD 是AO的延长线，是过冷水和水蒸气的介稳平衡线。**

**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。**




**O点 是三相点（triple point），气–液–固三相共存 Φ=3, f=0。三相点的温度和压力皆由体系自定。**

**$H_2O$的三相点温度为273.16 K，压力为610.62 Pa。**

# 三相点 (273.16 K，610.62 Pa)

通常水的冰点为273.15K，为什么？其原因：

1. 压力为$p^{\theta}$时，根据克拉贝龙方程，

$$\Delta T \approx \frac{(p^{\theta}-p)T_f \Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m} \approx \frac{100716 \cdot 273.15 \cdot (-9.055 \cdot 10^{-8})}{333.5} \approx -0.0074K$$

冰点降低0.0074℃.

2.水中溶入空气，成二组分稀溶液（空气：m= 0.0013 mol·kg$^{-1}$，$K_f$=1.855K·kg·mol$^{-1}$)，凝固点下降：

$\Delta T = K_f m = 0.0013 \times 1.855 = 0.0024K$

冰点降低0.0024℃.

# 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。**

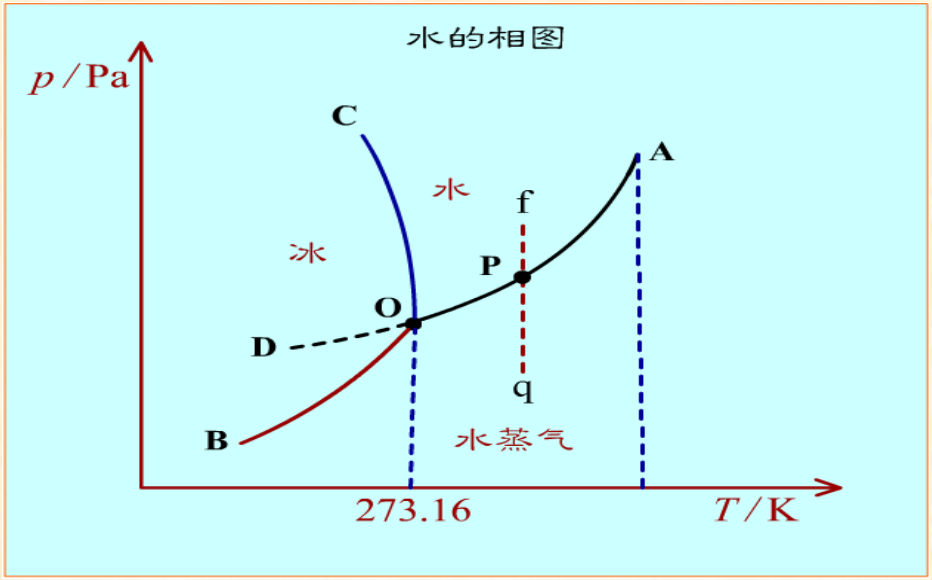
**OA线** $\dfrac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}}{RT^2}$ $\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}>0$ **斜率为正。**

**OB线** $\dfrac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{fus}H_{\mathrm{m}}}{RT^2}$ $\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}>0$ **斜率为正。**

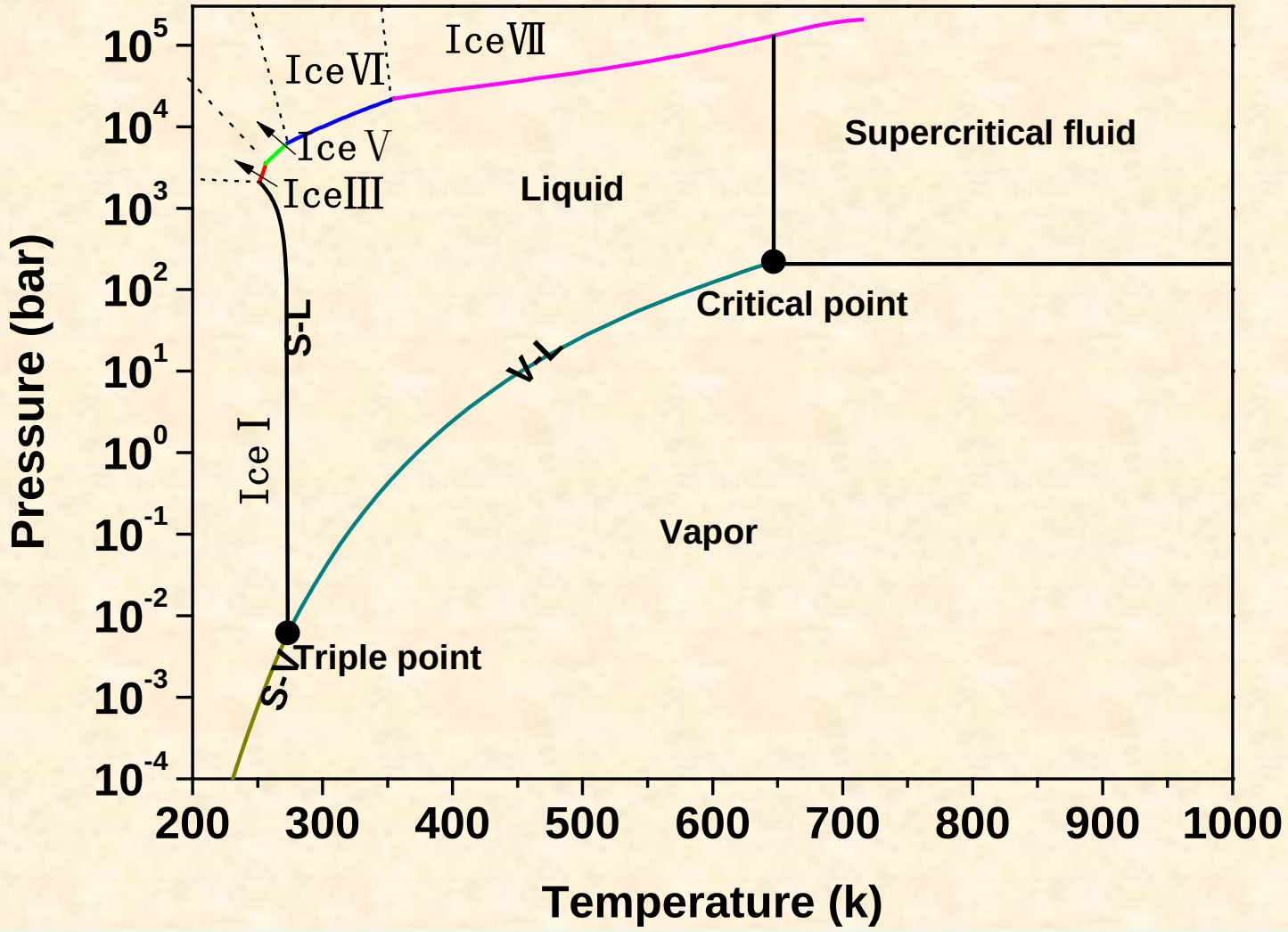
**OC线** $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{\mathrm{fus}}V}$

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

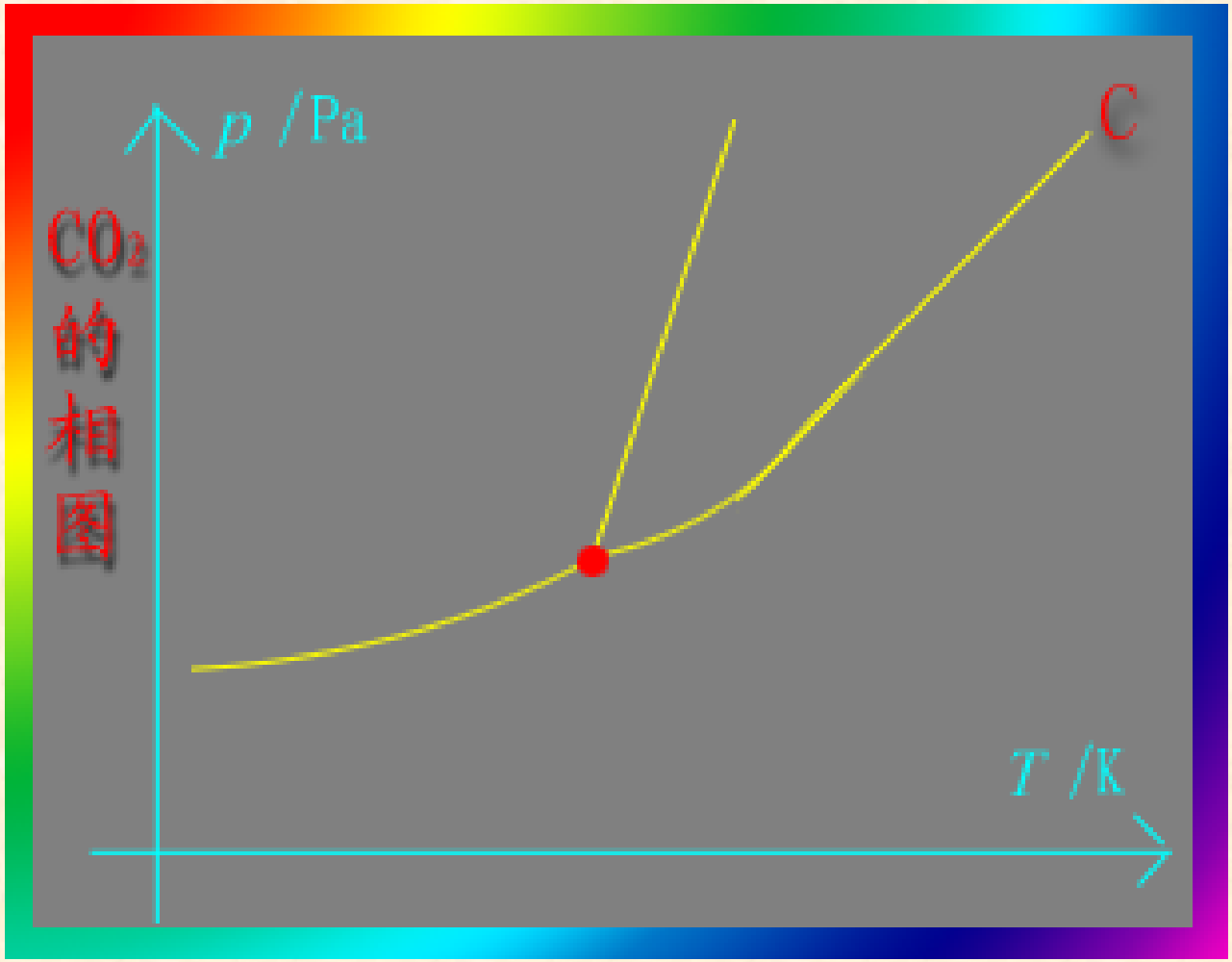
**斜率为负。**



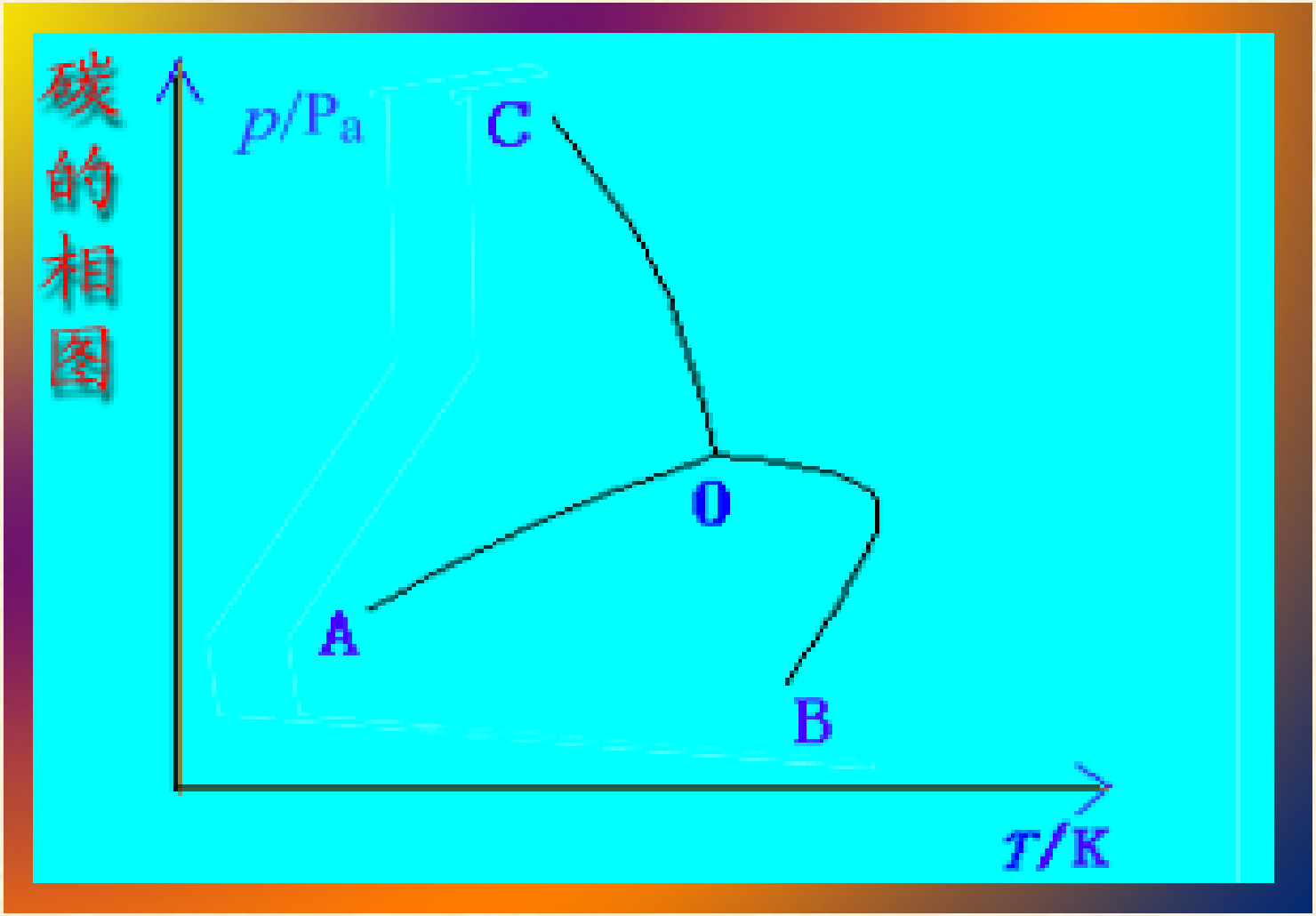
# 水的完整*T-P*相图


Pressure (bar)
Temperature (k)
Ice Ⅶ
Ice Ⅵ
Ice Ⅴ
Ice Ⅲ
Ice Ⅰ
Liquid
Supercritical fluid
Vapor
Critical point
Triple point
S-L
V-L
S-V

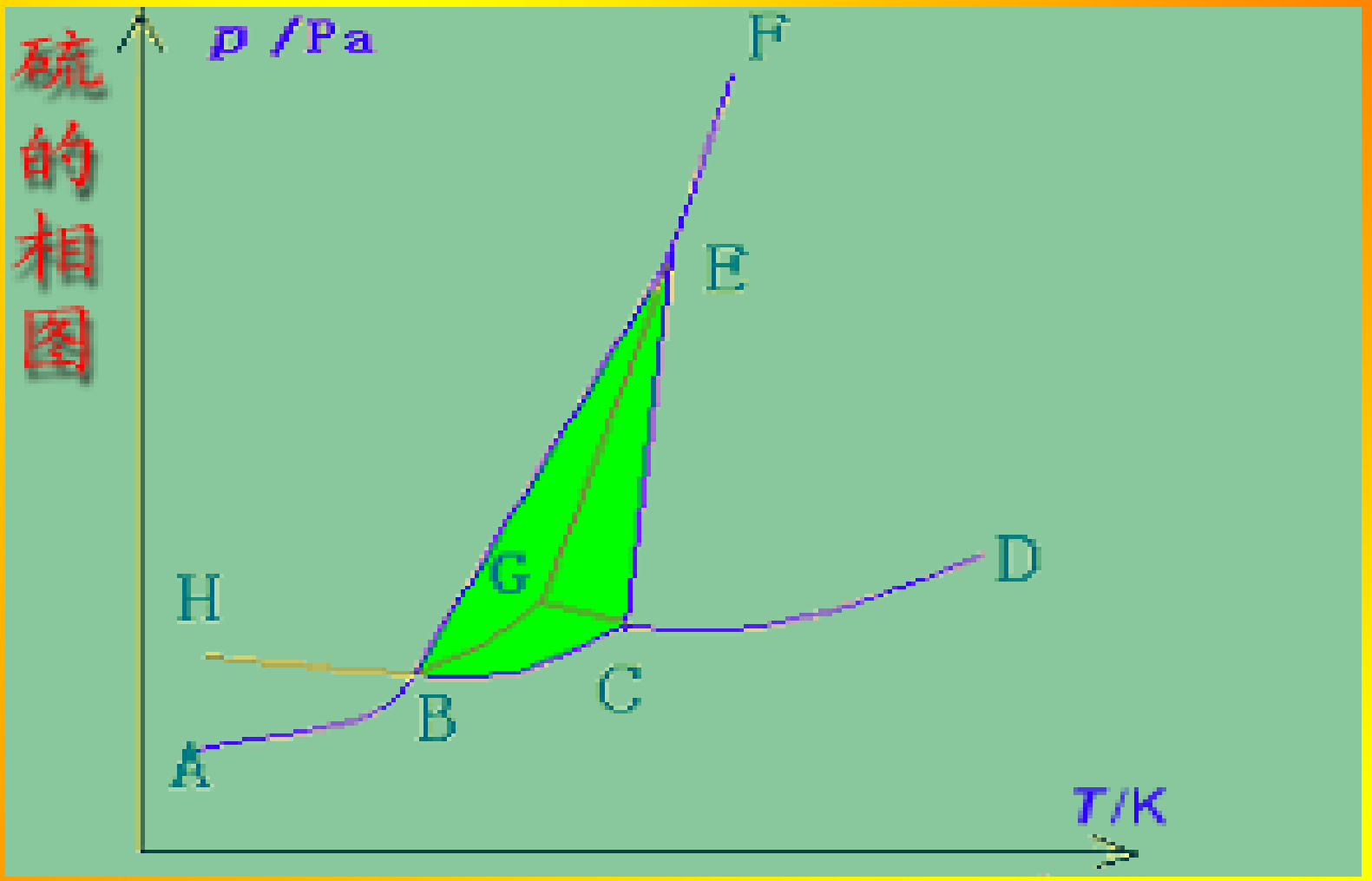
# $CO_2$ 的相图



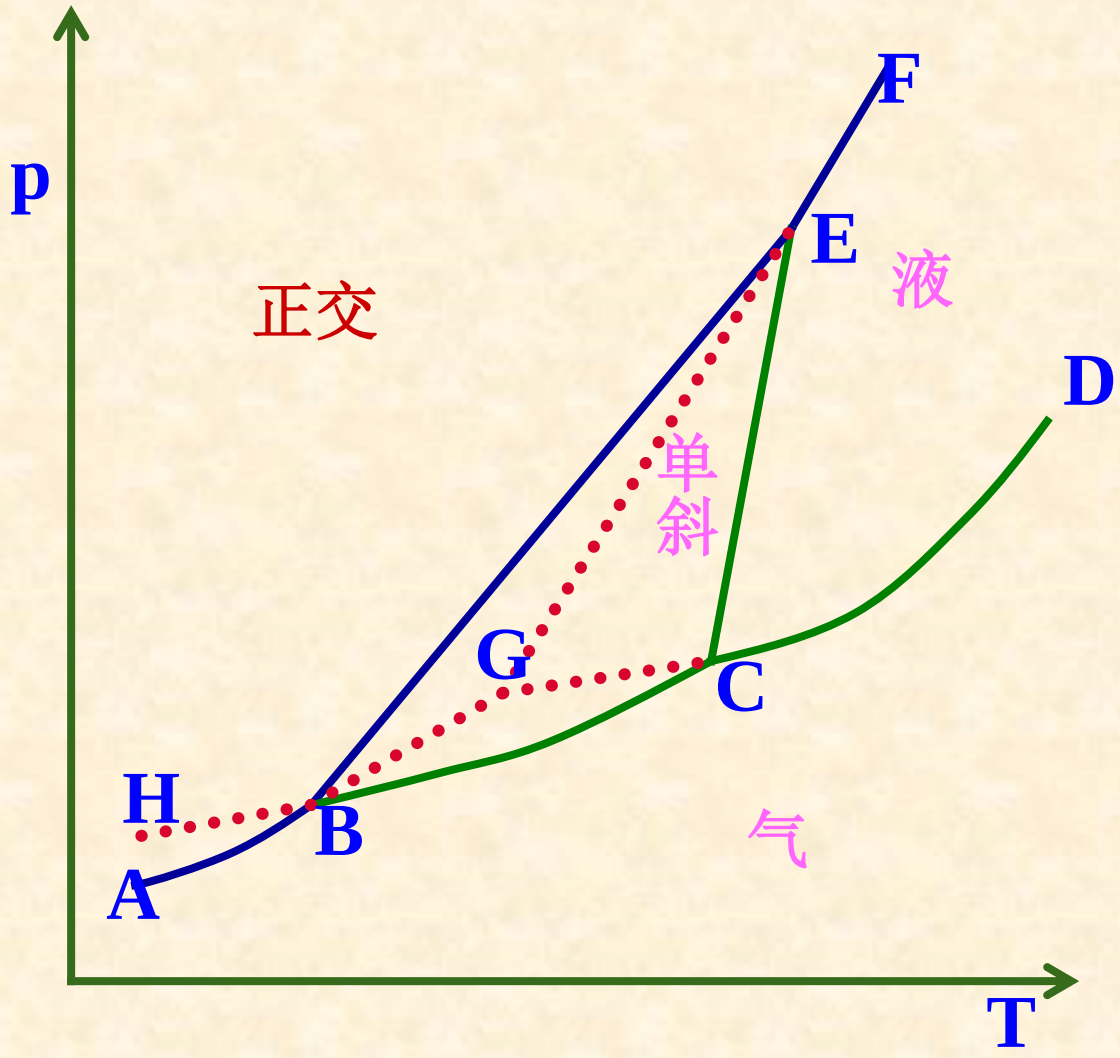
# 碳的相图



# 硫的相图



# 硫的相图：f=3 – ♋




1. 四个单相面

2. 六条两相平衡线，

四条亚稳线

3. 三个三相点：

B，C，E

一个亚稳三相点：G

# 说明：

a) 相图的点、线、面都有物理意义并符合相律

c) 已知相图的特殊点线，可画相图

如：三相点，临界点，熔点，沸点

b)单组分相图中：$f = C - \Phi + 2 = 3 - \Phi$

区：单相区　　$\Phi=1$　　$f=2$

线：两相平衡线　　$\Phi=2$　　$f=1$

点：三相共存　　$\Phi=3$　　$f=0$

（临界点　$f=0$）

# 4.3 二组分气液体系的相图及应用

- *p*-*x*图和*T*-*x*图
- **理想的完全互溶双液系**
- **非理想的完全互溶双液系**
- **部分互溶双液系**

# *p-x*图 和 *T-x*图

对于二组分体系，$C=2$，$f=4-F$ 。$F$ 至少为1，则 $f$ 最多为3。这三个变量通常是$T$，$p$ 和组成 $x$。所以要表示二组分体系状态图，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。

# 理想的完全互溶双液系

两个纯液体可按任意比例互溶，每个组分都服从拉乌尔定律，这样组成了理想的完全互溶双液系，或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双液系。

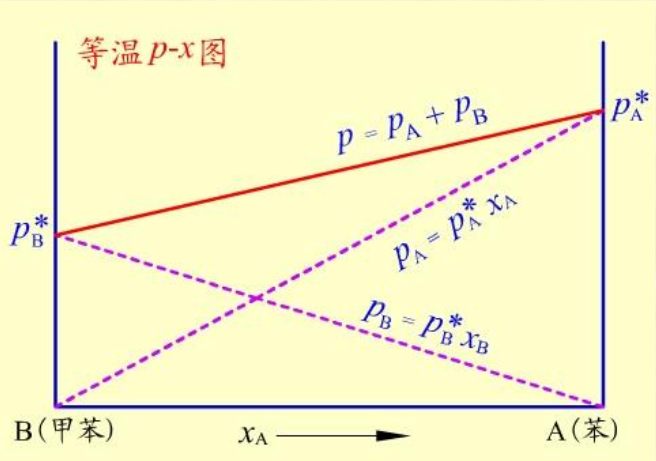
(1) *p*-*x*图

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

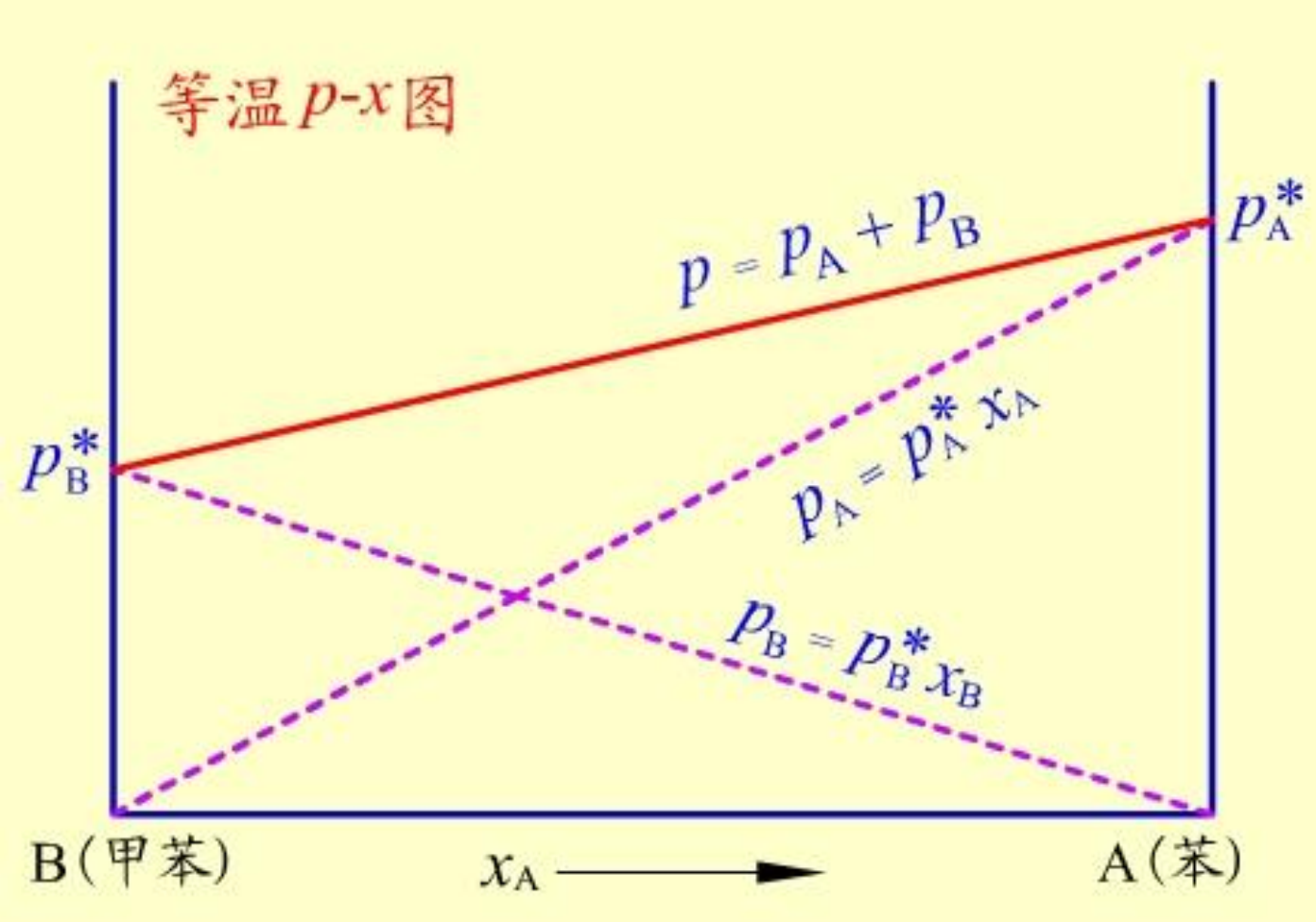
$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

$$p = p_A + p_B$$



# 理想的完全互溶双液系



# 理想的完全互溶双液系

## （2） *p-x-y* 图

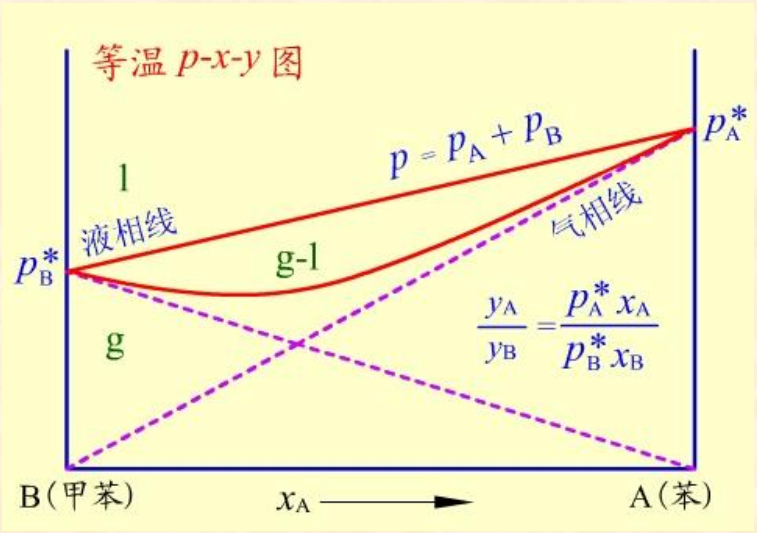
这是 *p-x* 图的一种，把液相组成 $x$ 和气相组成 $y$ 画在同一张图上。A和B的气相组成 $y_A$ 和 $y_B$ 的求法如下：

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

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

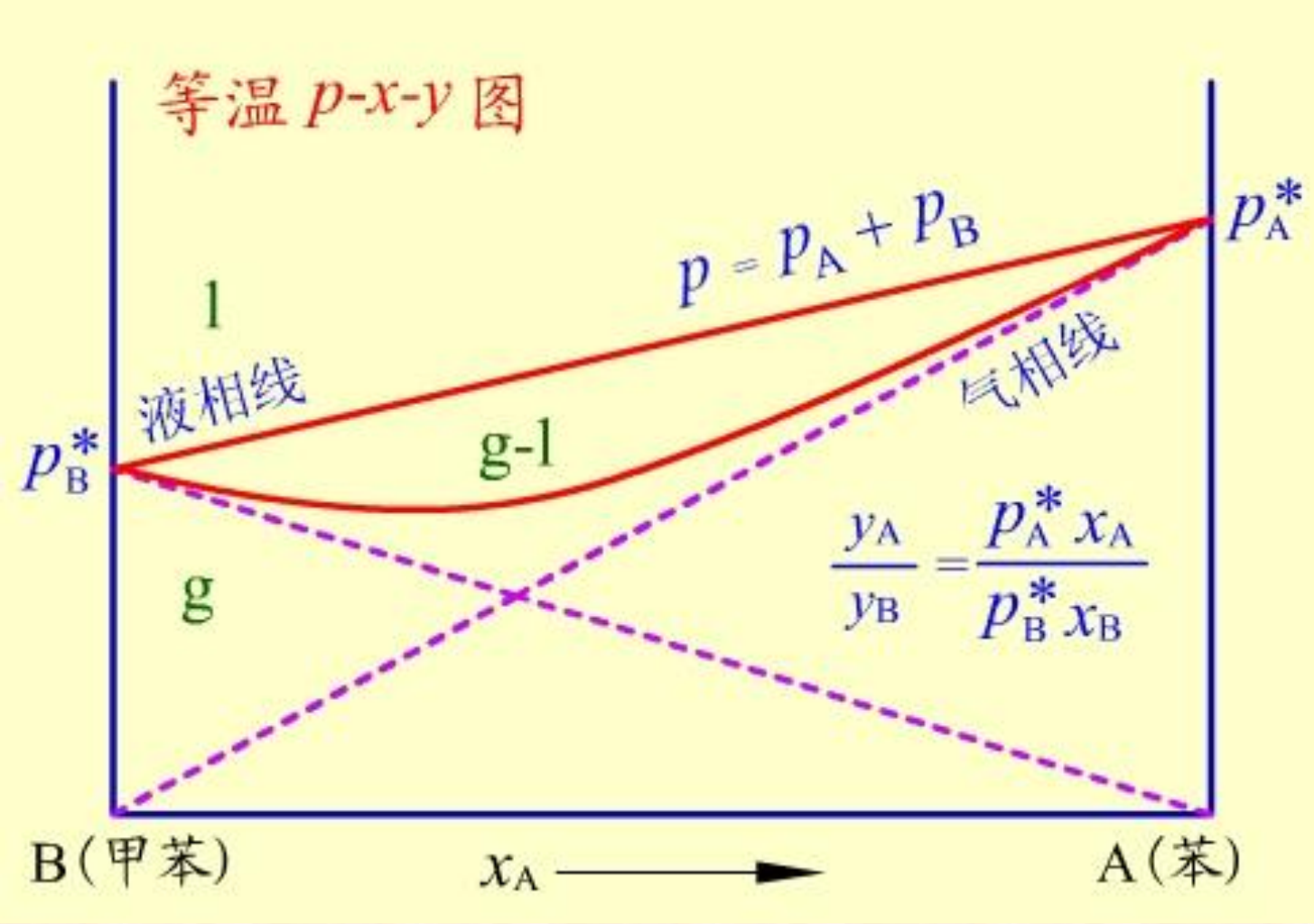
$$= p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

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




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。

# 理想的完全互溶双液系


等温 p-x-y 图
$p = p_A + p_B$
$p_A^*$
$p_B^*$
l
液相线
g-l
气相线
g
$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* x_B}$
B(甲苯)
$x_A$
A(苯)

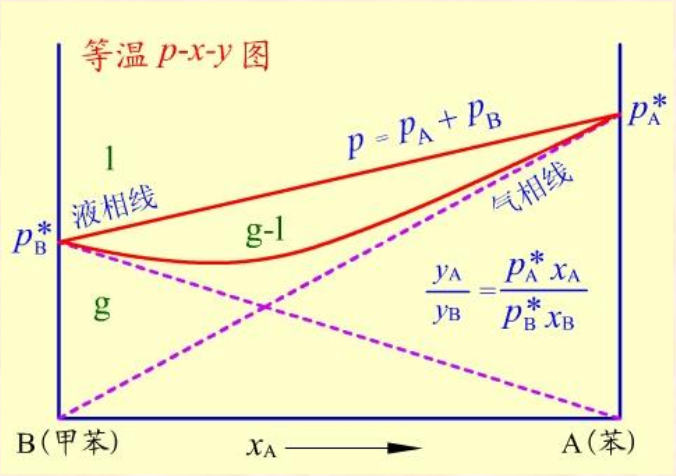
# 理想的完全互溶双液系

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

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

在气相线之下，体系压力低于任一混合物的饱和蒸气压，液相无法存在，是气相区。

在液相线和气相线之间的梭形区内，是气-液两相平衡。



# 理想的完全互溶双液系

(3) *T*-*x*图

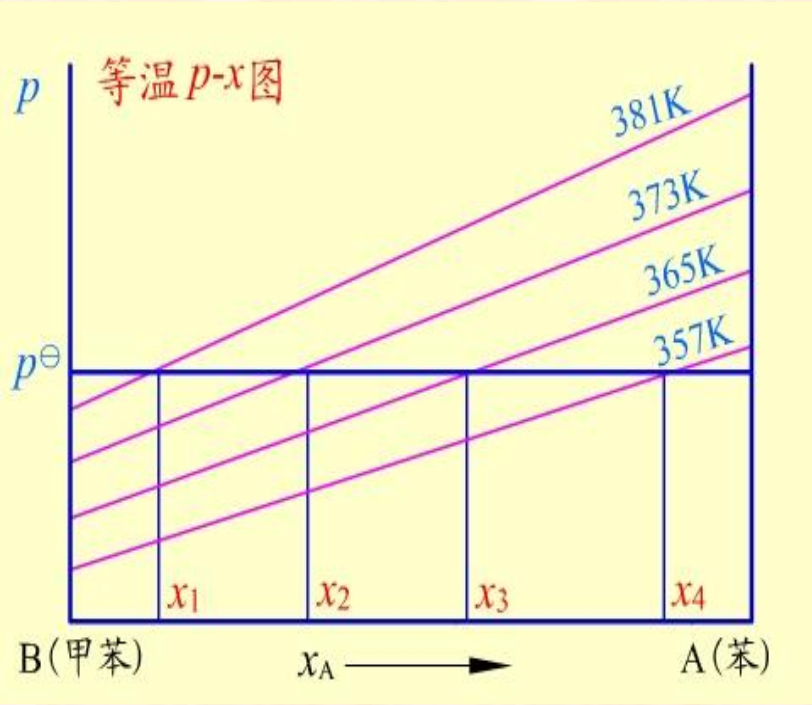
亦称为沸点–组成图。外压为大气压力，当溶液的蒸气压等于外压时，溶液沸腾，这时的温度称为沸点。某组成的蒸气压越高，其沸点越低，反之亦然。

*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。

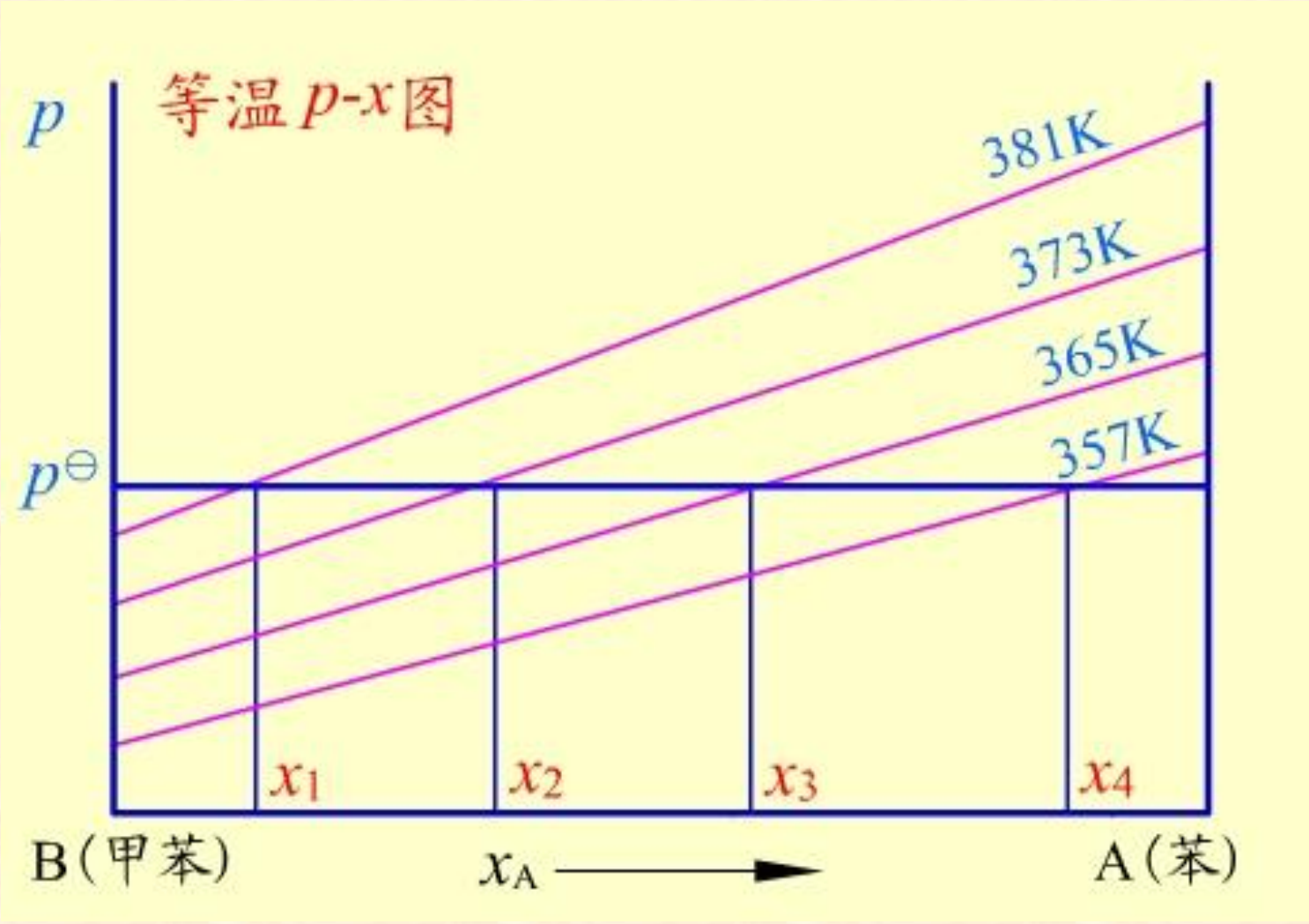
# 理想的完全互溶双液系

## (4) 从*p*-*x*图求对应的*T*-*x*图

右图为已知的苯与甲苯在4个不同温度时的 *p*-*x* 图。在压力为处 $p^{\ominus}$一水平线，与各不同温度时的液相组成线分别交在$x_1$, $x_2$, $x_3$ 和 $x_4$各点，代表了组成与沸点之间的关系，即组成为$x_1$的液体在381K时沸腾，余类推。



# 理想的完全互溶双液系

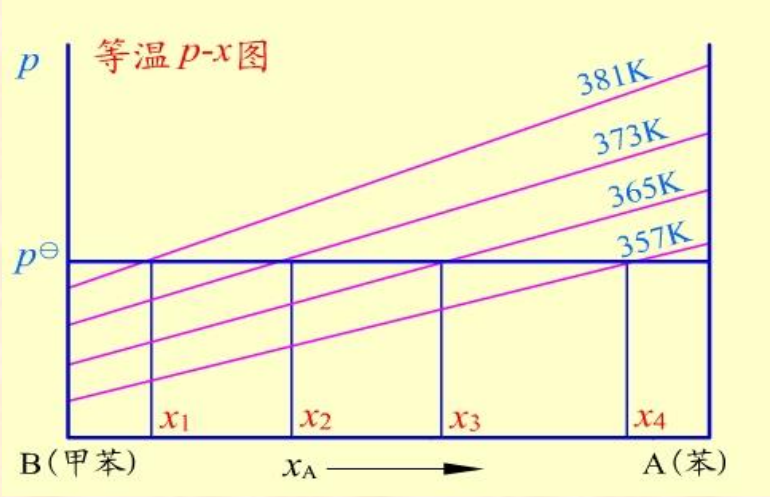


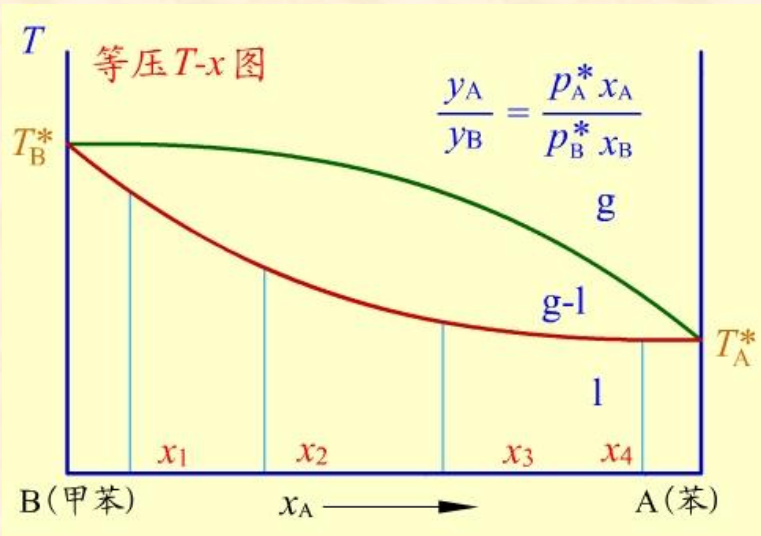
# 理想的完全互溶双液系

将组成与沸点的关系标在下一张以温度和组成为坐标的图上，就得到了$T$-$x$图。

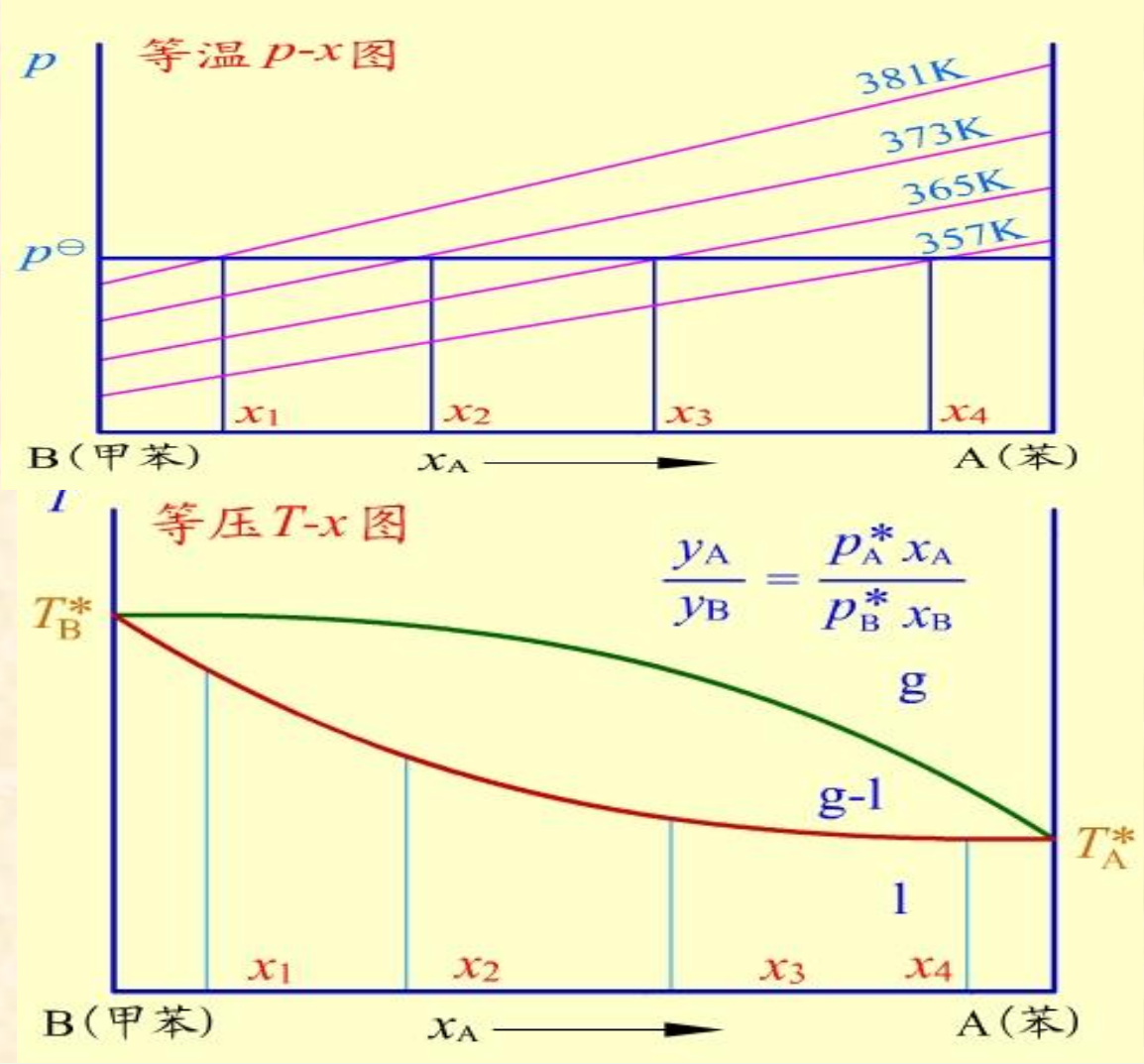
将$x_1$，$x_2$，$x_3$和$x_4$的对应温度 连成曲线就得液相组成线。

$T_B^*$ 和 $T_A^*$ 分别为甲苯和苯的沸点。显然$p^*$越大，$T_b$ 越低。



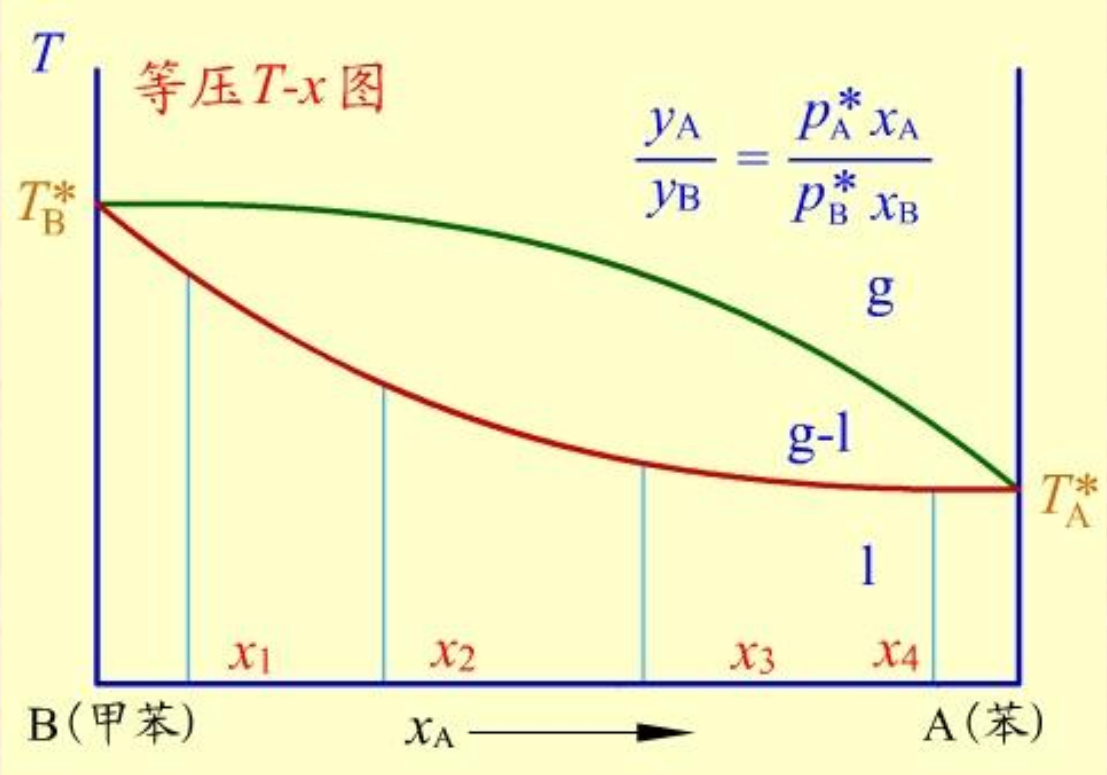
# 理想的完全互溶双液系


p
等温 p-x 图
381K
373K
365K
357K
p⊖
x1
x2
x3
x4
B（甲苯）
xA
A（苯）
T
等压 T-x 图
yA/yB = pA* xA / pB* xB
T*B
g
g-l
l
T*A
x1
x2
x3
x4
B（甲苯）
xA
A（苯）

# 理想的完全互溶双液系

用 $y_A \propto \frac{p_A}{p}$ 的方法求出对应的气相组成线。

在*T*-*x*图上，气相线在上，液相线在下，上面是气相区，下面是液相区，梭形区是气-液两相区。



# 理想的完全互溶双液系

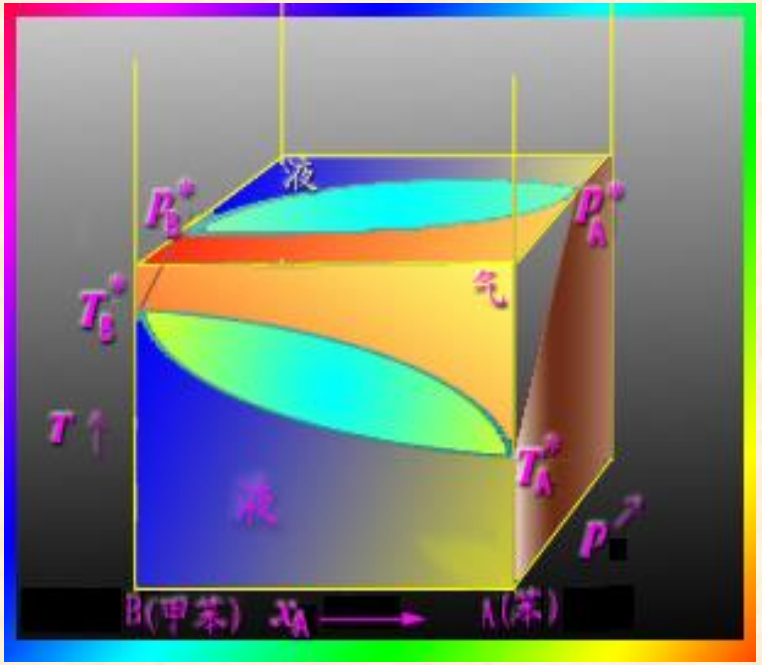
（5） *T-p-x*图

把*p-x*图和*T-x*图合在一起，就得到*T-p-x*三维图。

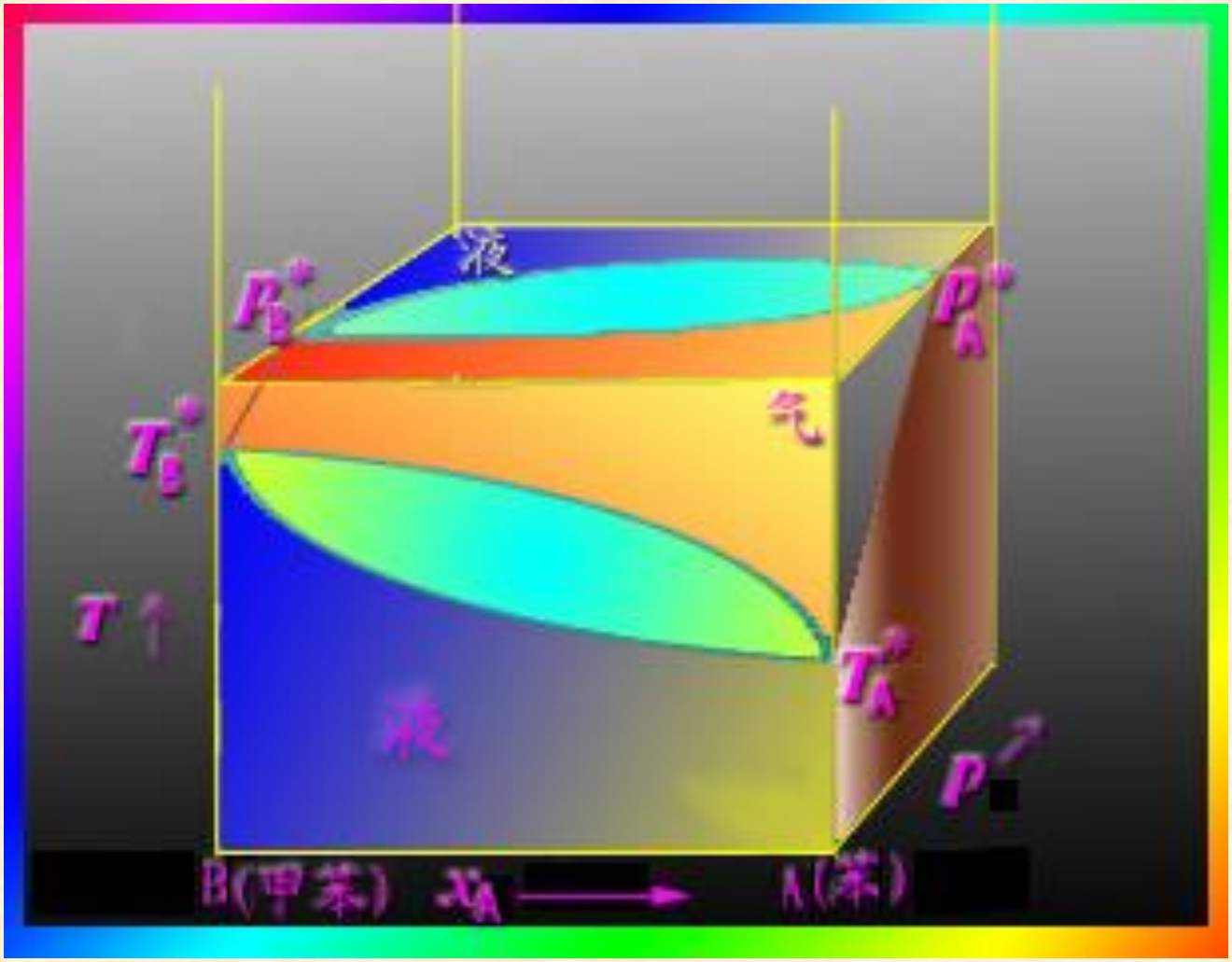
三个坐标分别代表*p*，*T*,和*x*；

在右边的垂直面 $x_A = 1, x_B = 0$ ，则压力和温度坐标分别代表纯A组分的饱和蒸气压 $p_A^*$和沸点 $T_A^*$ ；

同理左边垂直面上是$p_B^*$和$T_B^*$。连线 $p_A^* \sim T_A^*$ 和 $p_B^* \sim T_B^*$ 分别代表了纯A和纯B的蒸气压随温度的变化曲线。

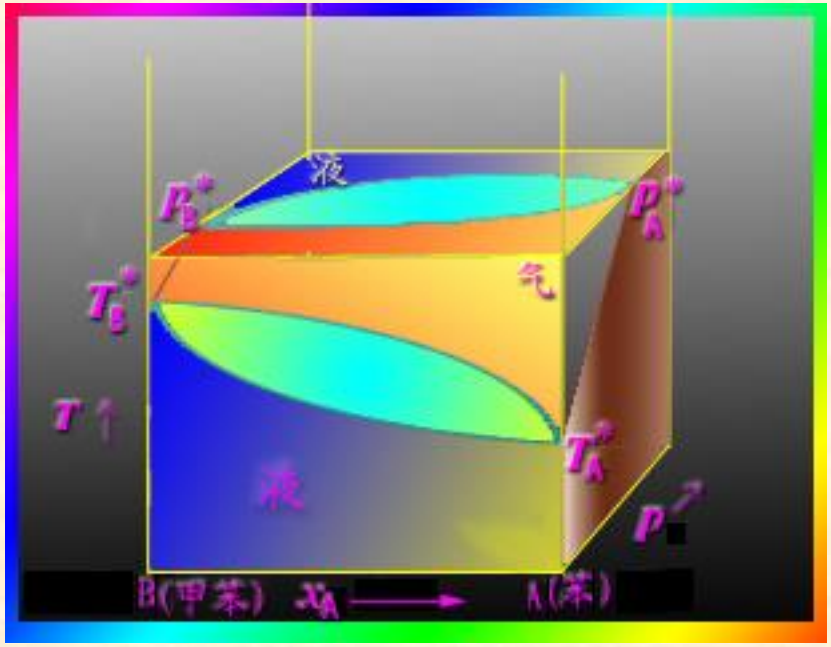


# 理想的完全互溶双液系



# 理想的完全互溶双液系

气–液两相共存的梭形面沿 $p_A^*$ 和 $T_A^*$ 和 $p_B^*$ 和 $T_B^*$ 两线移动，在空间画出了一个扁圆柱状的空间区，这是气–液两相共存区。

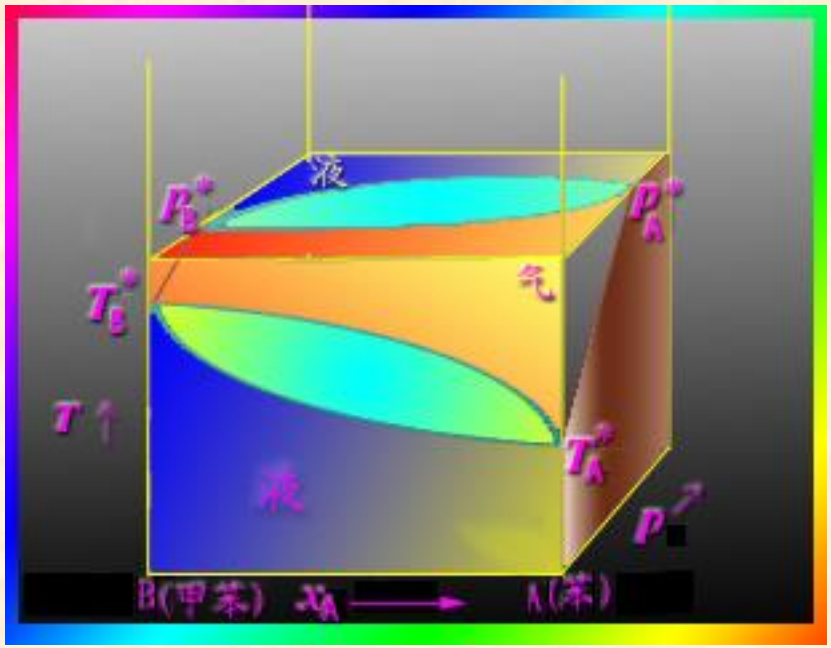



在共存区的上前方是高温、低压区，所以是气相区；在共存区的后下方，是低温、高压区，是液相区。

# 理想的完全互溶双液系

立体图中，与最前面的平面平行的所有垂直截面是等压面，可获得*T*-*x*图；

与最上面的平面平行的所有水平截面为等温面，得*p*-*x*图。

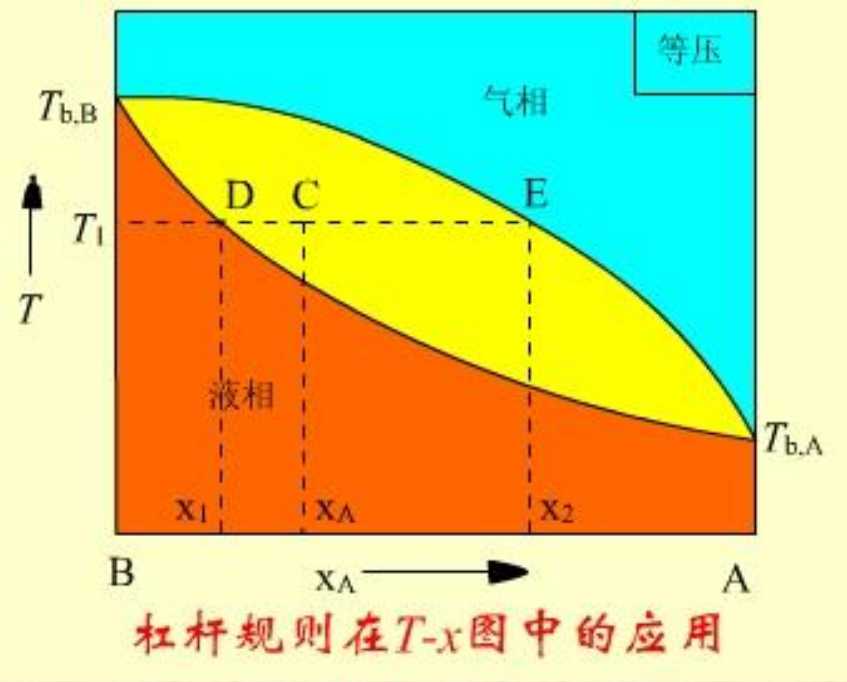


# 杠杆规则（Lever rule）

在*T*-*x*图的两相区，物系点C代表了体系总的组成和温度。

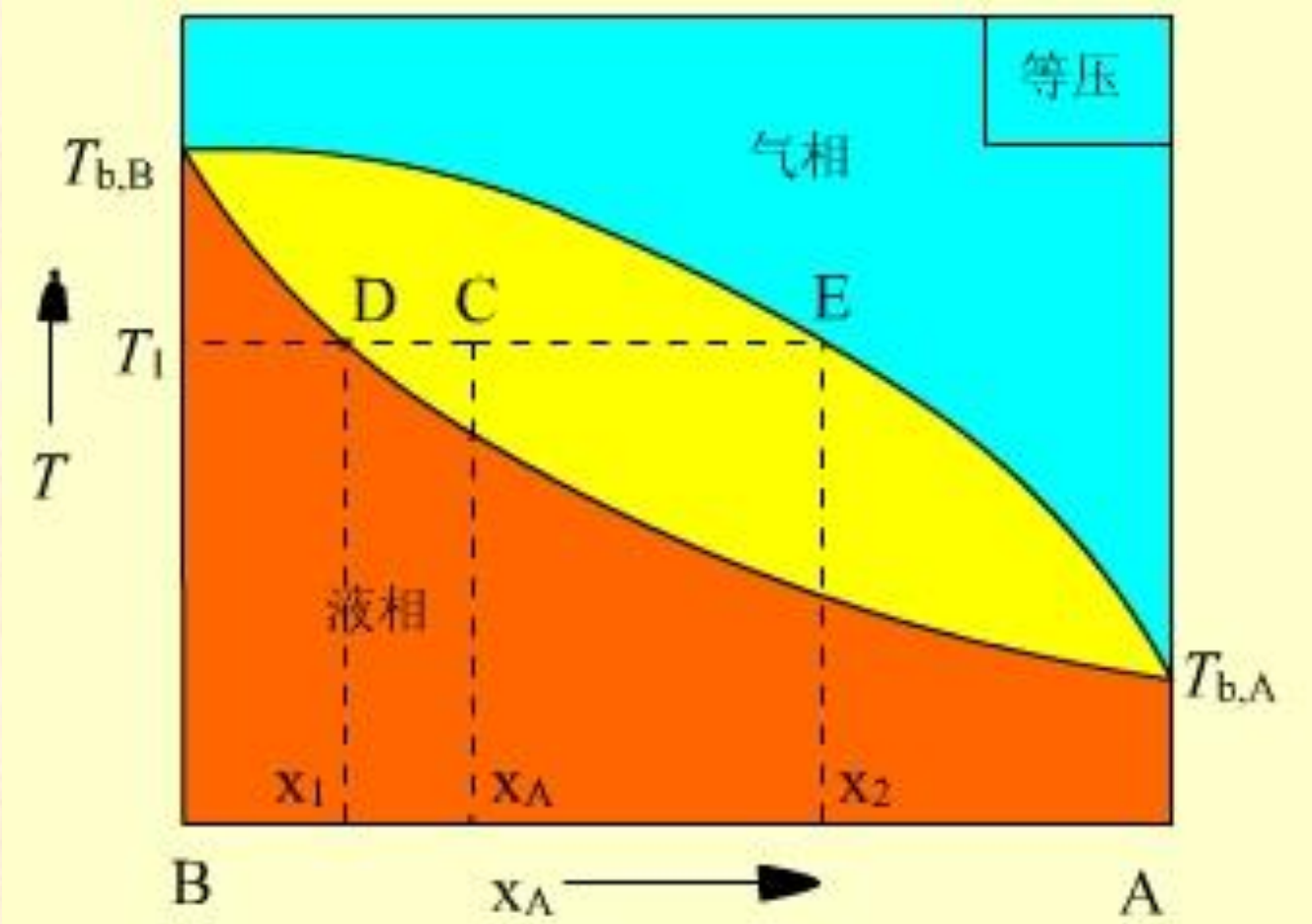
通过C点作平行于横坐标的等温线，与液相和气相线分别交于D点和E点。DE线称为等温连结线（tie line）。

落在DE线上所有物系点的对应的液相和气相组成，都由D点和E点的组成表示。



杠杆规则在*T*-*x*图中的应用

# 杠杆规则（Lever rule）




杠杆规则在T-x图中的应用

# 杠杆规则（Lever rule）

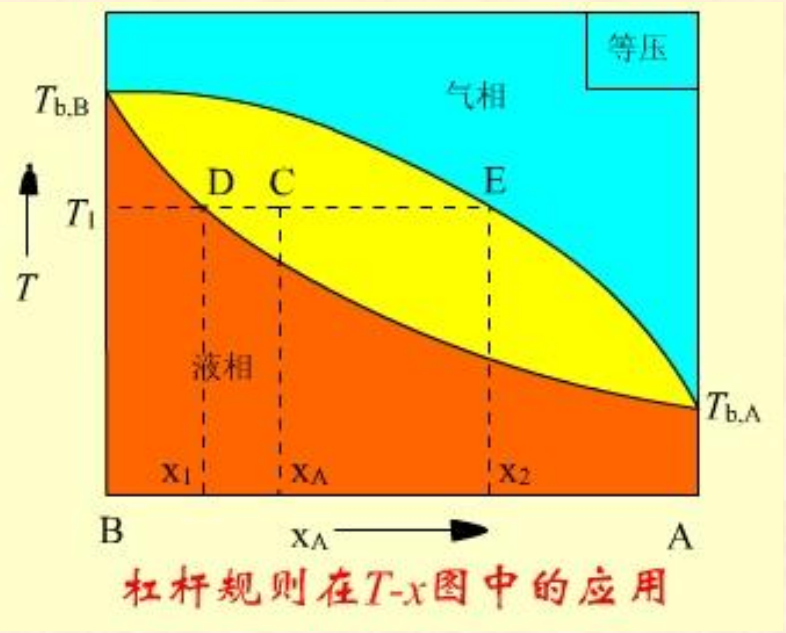
液相和气相的数量借助于力学中的杠杆规则求算，即以物系点为支点，支点两边连结线的长度为力矩，计算液相和气相的物质的量或质量，这就是可用于任意两相平衡区的杠杆规则。即

$$n_l \times CD = n_g \times CE$$

或

$$m_l \times CD = m_g \times CE$$

可以用来计算两相的相对量（总量未知）或绝对量（总量已知）。



杠杆规则在T-x图中的应用

# 注意点：

① 该规则不仅**适用**于完全互溶的双液系统的**二相区**内，而且也适用于其它系统的T～x图中的**任意二相共存区**内。

②**规则中的量是由相图中所用的量来决定。**

**如：**物质的量分数对应于物质的量；

质量分数ω对应于质量。

[例] 已知含醋酸30.0%(mol)的水溶液，在101325Pa下的泡点为102.1℃，又知醋酸18.5%(mol)的醋酸-水混合气在101325Pa下的露点为102.1℃。将1.00kg含醋酸20.0%(mol)的水溶液在101325Pa下加热到102.1℃，问平衡时，气、液两相各为若干克？

解：　$x_{B(体)}= 0.200$，　$x_{B(g)}= 0.185$，　$x_{B(l)}= 0.300$

醋酸的摩尔质量为60g $mol^{-1}$,水的摩尔质量为18g $mol^{-1}$,

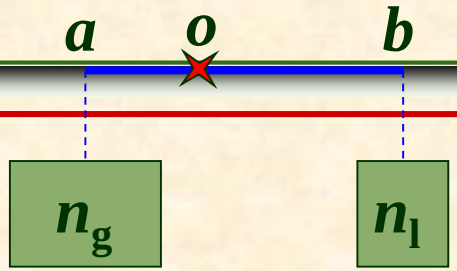
(解法1) 1mol体系质量：0.2×60 + 0.8×18=26.4g $mol^{-1}$

1.00kg溶液体系为　1000/26.4 = 37.88mol = $n_l + n_g$

$n_l \cdot (0.3 - 0.2) = n_g (0.2 - 0.185)$

$\Rightarrow n_l = 0.15 n_g = 0.15(37.88 - n_l)$

$\Rightarrow n_l = 4.941\text{mol}, \quad n_g = 32.94\text{mol}$




1mol液相质量：0.3×60 + 0.7×18=30.6g $mol^{-1}$

1mol气相质量：0.185×60 + 0.815×18=25.77g $mol^{-1}$

所以,平衡时液相质量：4.941×30.6 = 151.2g

气相质量：32.94×25.77 = 848.8g

(解法2) 将摩尔分数化为质量百分数：

$w_{B(体)}$= (0.2×60/26.4) ×100% = 45.45%

$w_{B(l)}$ = (0.3×60/30.6) ×100% = 58.82%

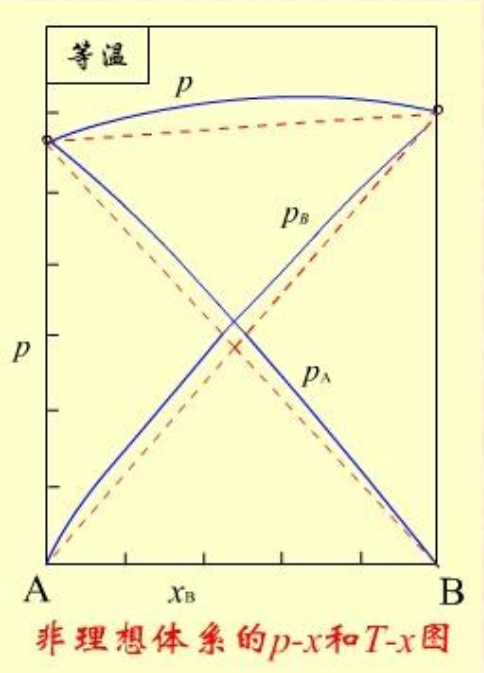
$w_{B(g)}$ = (0.185×60/25.77) ×100% = 43.07%

# 非理想的完全互溶双液系

## (1)对拉乌尔定律发生偏差

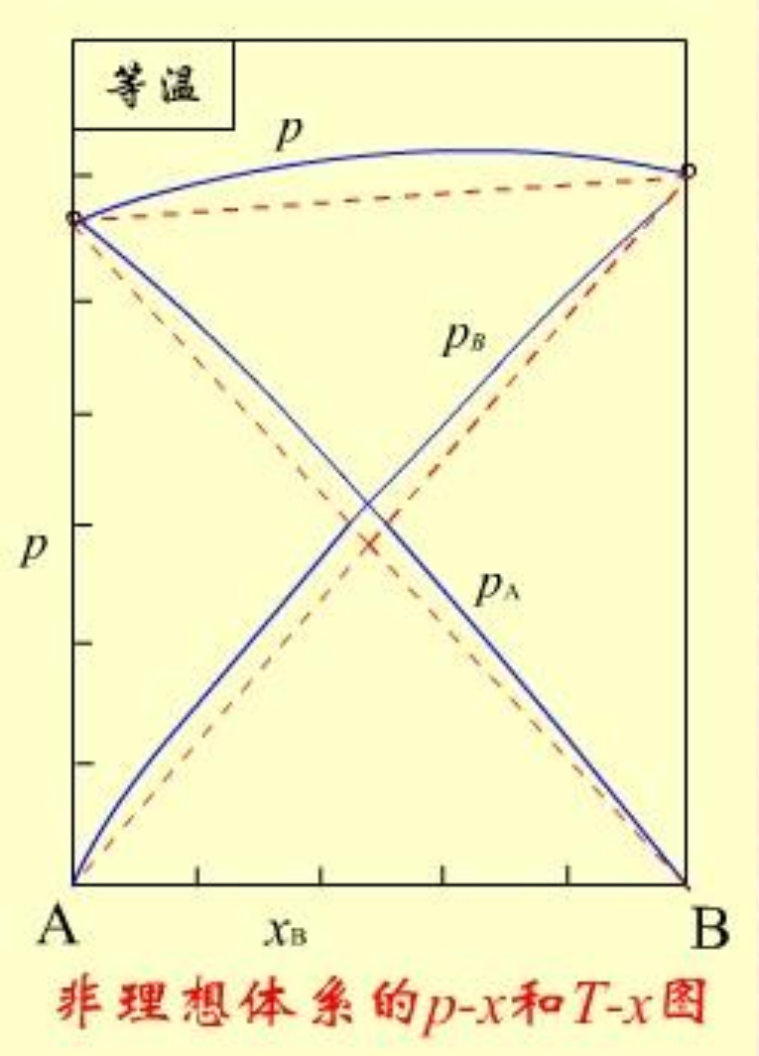
由于某一组分本身发生分子缔合或A、B组分混合时有相互作用，使体积改变或相互作用力改变，都会造成某一组分对拉乌尔定律发生偏差，这偏差可正可负。

如图所示，是对拉乌尔定律发生正偏差的情况，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。



非理想体系的p-x和T-x图

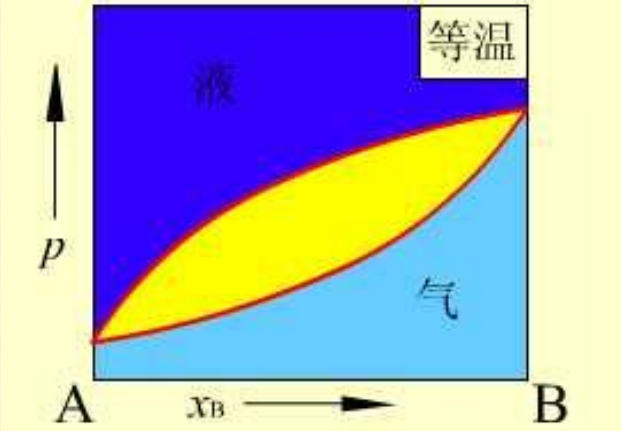
# 非理想的完全互溶双液系




非理想体系的$p$-$x$和$T$-$x$图

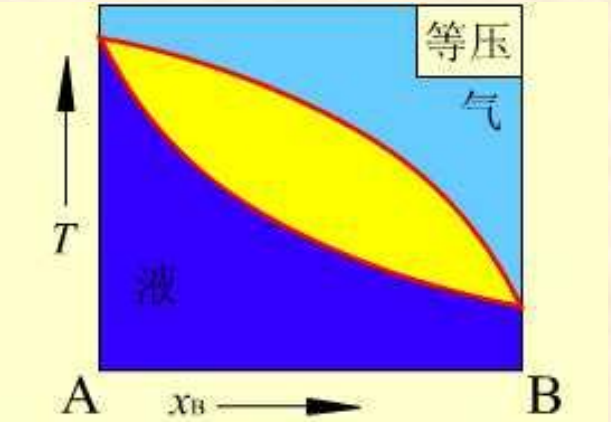
# 非理想的完全互溶双液系

如果把它对应的气相组成线也画出来，分别得到对应的$p$-$x(y)$图和$T$-$x(y)$图，这时液相线已不再是直线。



非理想体系的$p$-$x$和$T$-$x$图

发生负偏差的情况与之类似，只是真实的蒸气压小于理论计算值，液相线也不是直线。



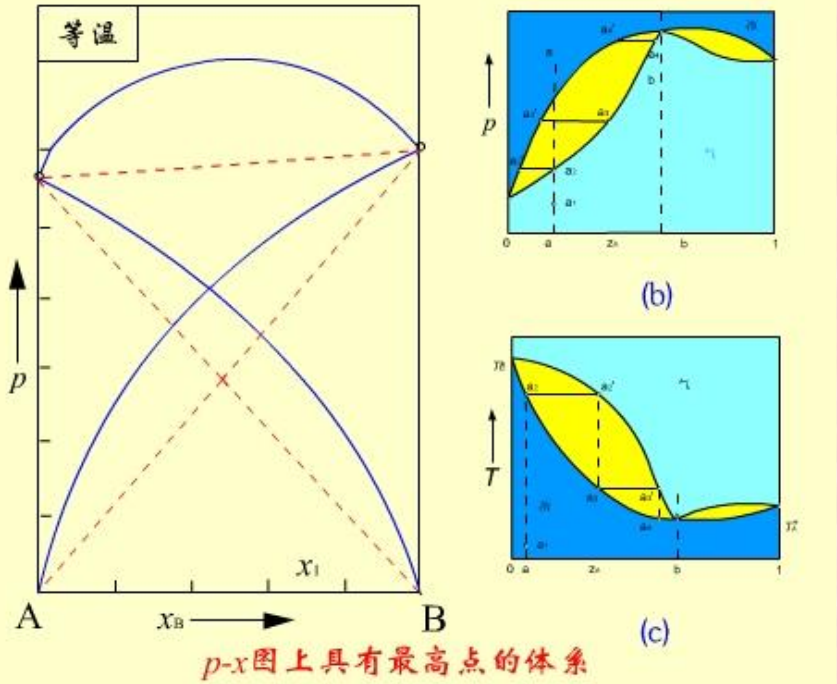
非理想体系的$p$-$x$和$T$-$x$图

# 非理想的完全互溶双液系

## (2)正偏差在*p*-*x*图上有最高点

由于A，B二组分对拉乌尔定律的正偏差很大，在*p*-*x*图上形成最高点，如左图。

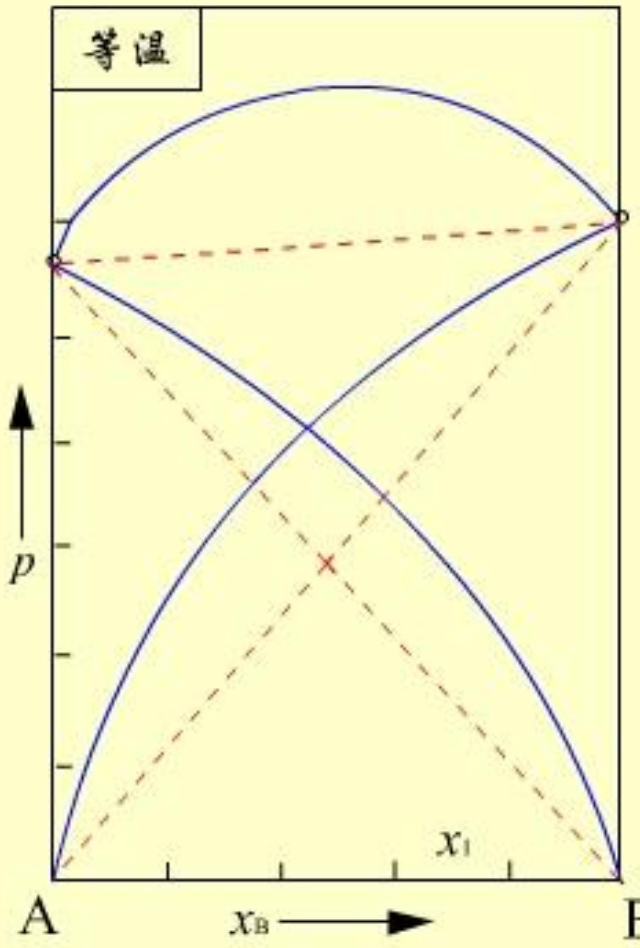
计算出对应的气相的组成，分别画出*p*-*x*(*y*)和*T*-*x*(*y*)图，如(b)，(c)所示。

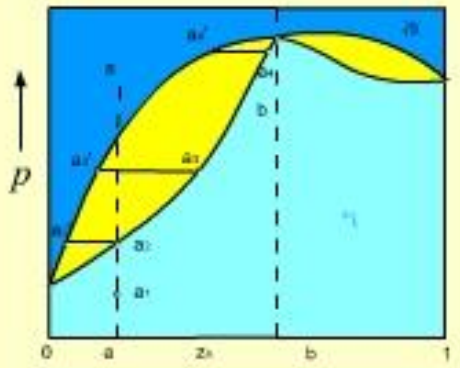


*p*-*x*图上具有最高点的体系

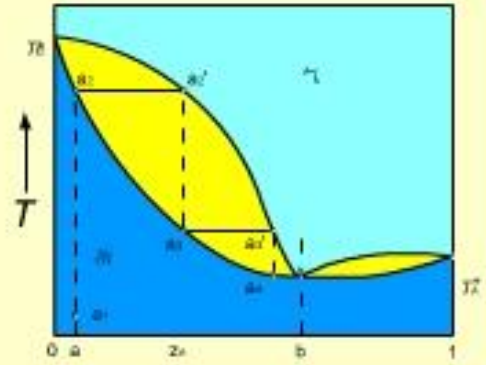
在*p*-*x*图上有最高点者，在*T*-*x*图上就有最低点，这最低点称为最低恒沸点（minimum azeotropic point）

# 非理想的完全互溶双液系




(b)



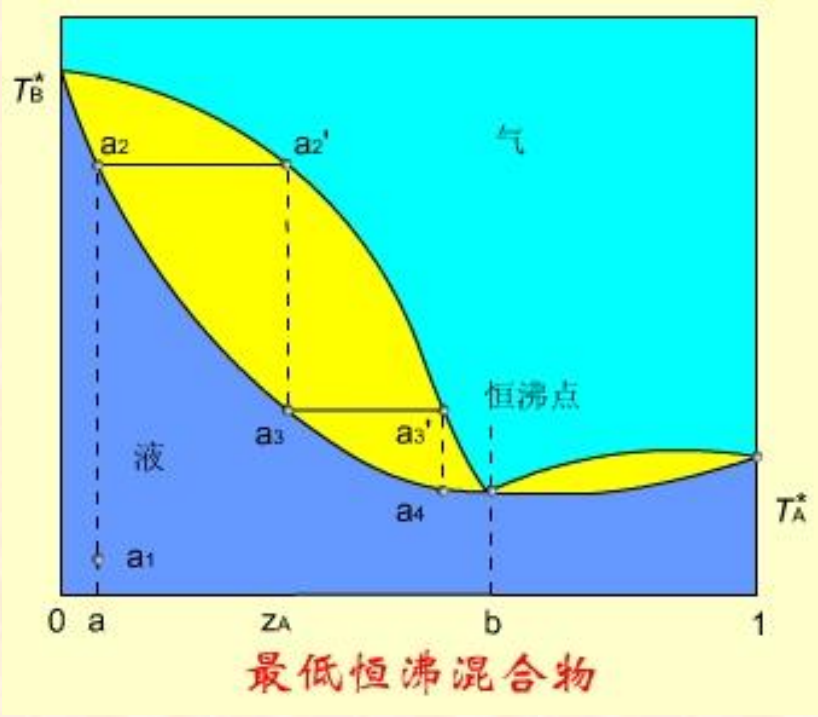

(c)

*p-x*图上具有最高点的体系

# 非理想的完全互溶双液系

## 最低恒沸混合物

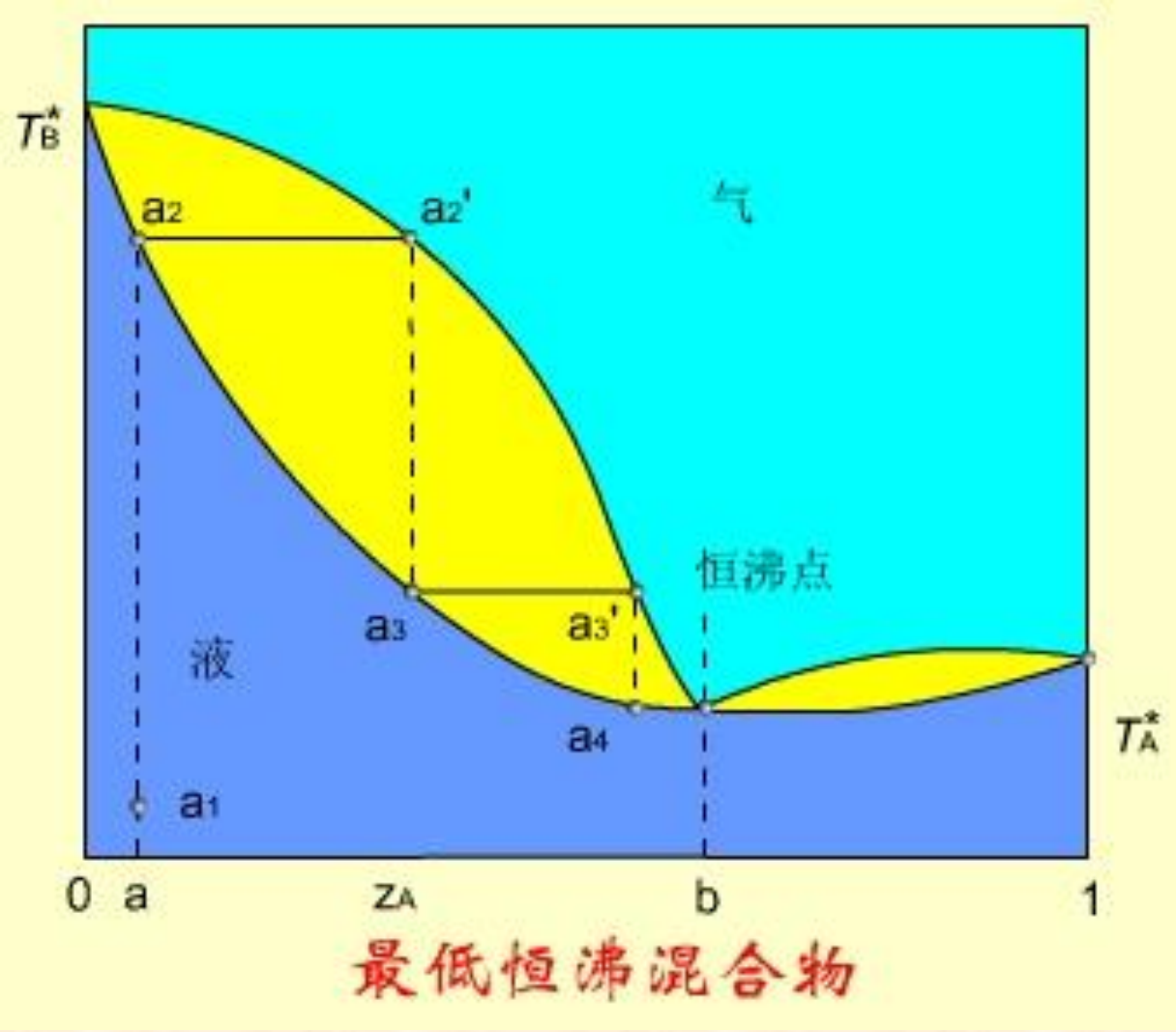
在*T*-*x*（*y*）图上，处在最低恒沸点时的混合物称为最低恒沸混合物（Low-boiling azeotrope）。它是混合物而不是化合物，它的组成在定压下有定值。改变压力，最低恒沸点的温度也改变，它的组成也随之改变。



最低恒沸混合物

属于此类的体系有：$H_2O$-$C_2H_5OH$，$CH_3OH$-$C_6H_6$，$C_2H_5OH$-$C_6H_6$ 等。在标准压力下，$H_2O$-$C_2H_5OH$ 的最低恒沸点温度为351.28K，含乙醇95.57✂ 。

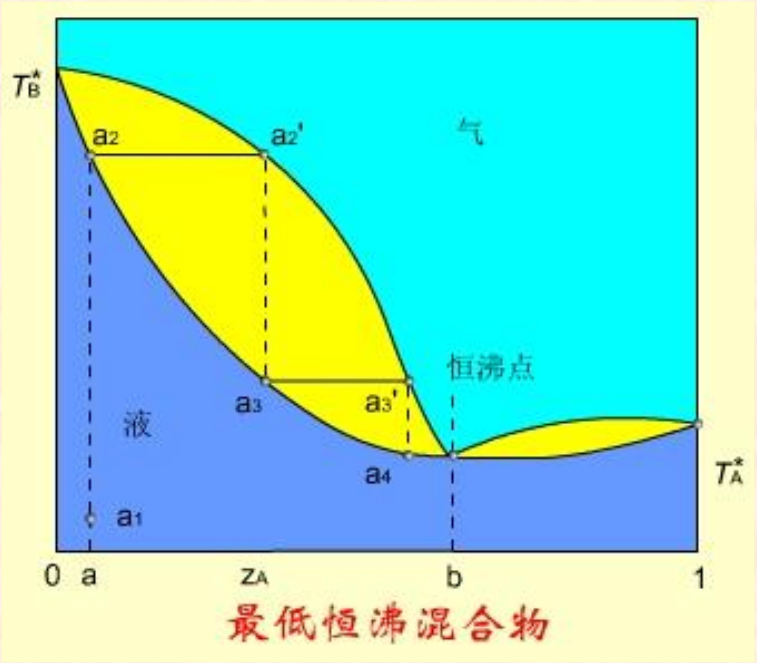
# 非理想的完全互溶双液系




最低恒沸混合物

# 非理想的完全互溶双液系

具有最低恒沸点的相图可以看作由两个简单的 $T$-$x$（$y$）图的组合。在组成处于恒沸点之左，精馏结果只能得到纯B和恒沸混合物。组成处于恒沸点之右，精馏结果只能得到恒沸混合物和纯A 。

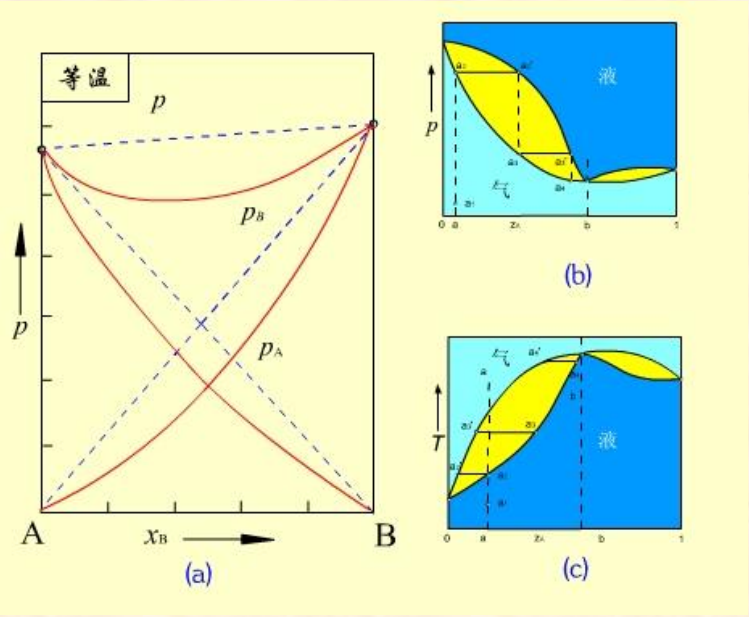



对于 $H_2O-C_2H_5OH$ 体系，若乙醇的含量小于95.57✂，无论如何精馏，都得不到无水乙醇。只有加入 $CaCl_2$，分子筛等吸水剂，使乙醇含量超过95.57✂，再精馏可得无水乙醇。

# 非理想的完全互溶双液系

（3）负偏差在*p*-*x*图上有最低点

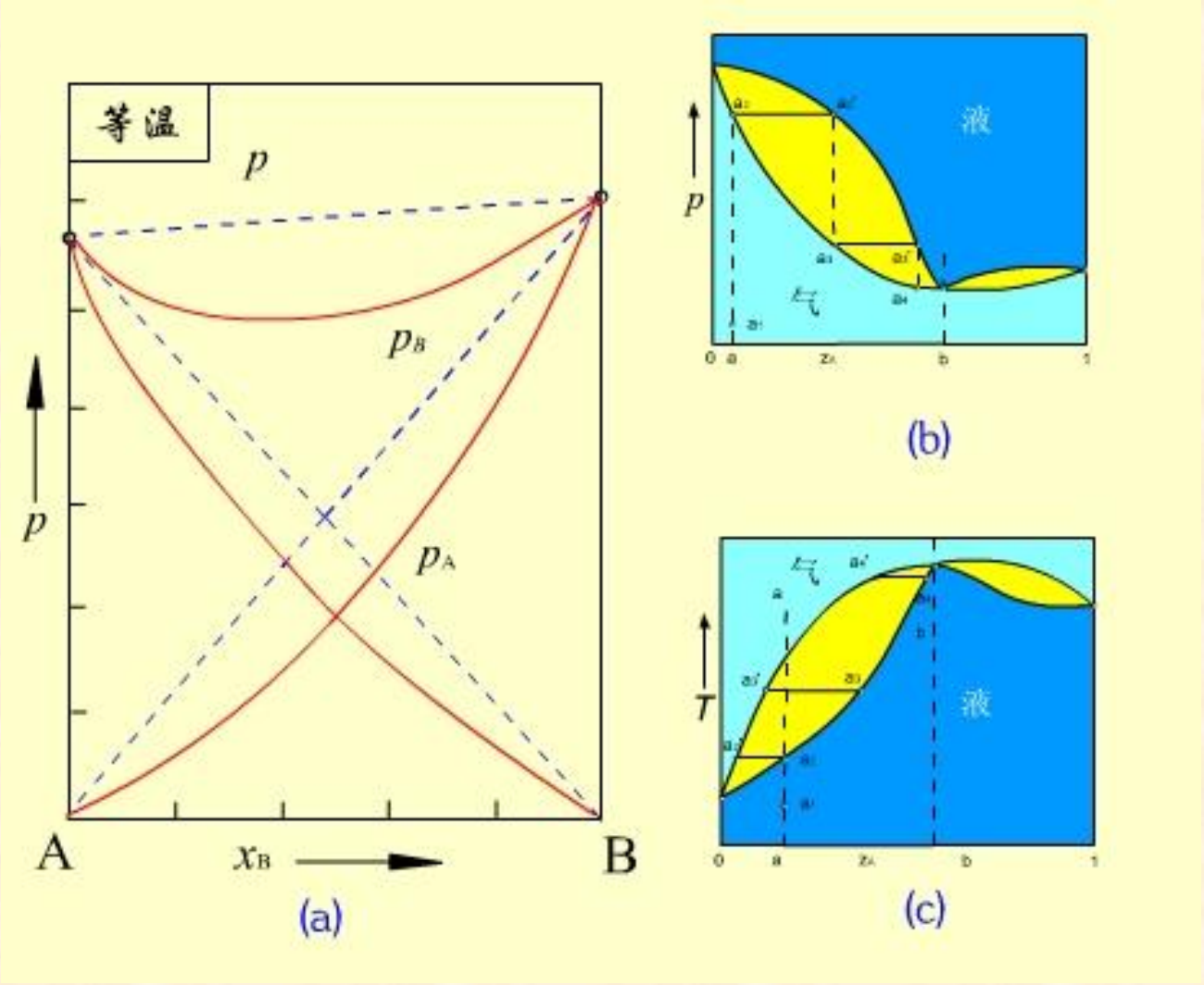
由于A，B二组分对拉乌尔定律的负偏差很大，在*p*-*x*图上形成最低点，如图(a)所示。




计算出对应的气相组成，分别画出*p*-*x*(*y*)图和*T*-*x*(*y*)图。如图(b)，(c)所示。

在*p*-*x*图上有最低点，在*T*-*x*图上就有最高点，这最高点称为最高恒沸点（maximum azeotropic point）

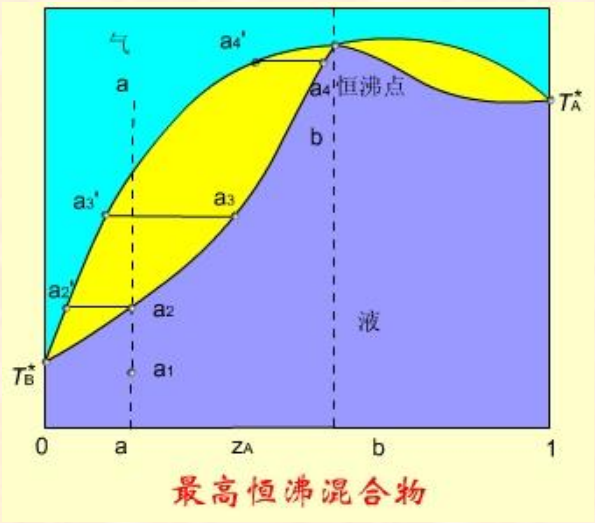
# 非理想的完全互溶双液系



# 非理想的完全互溶双液系

## 最高恒沸点混合物

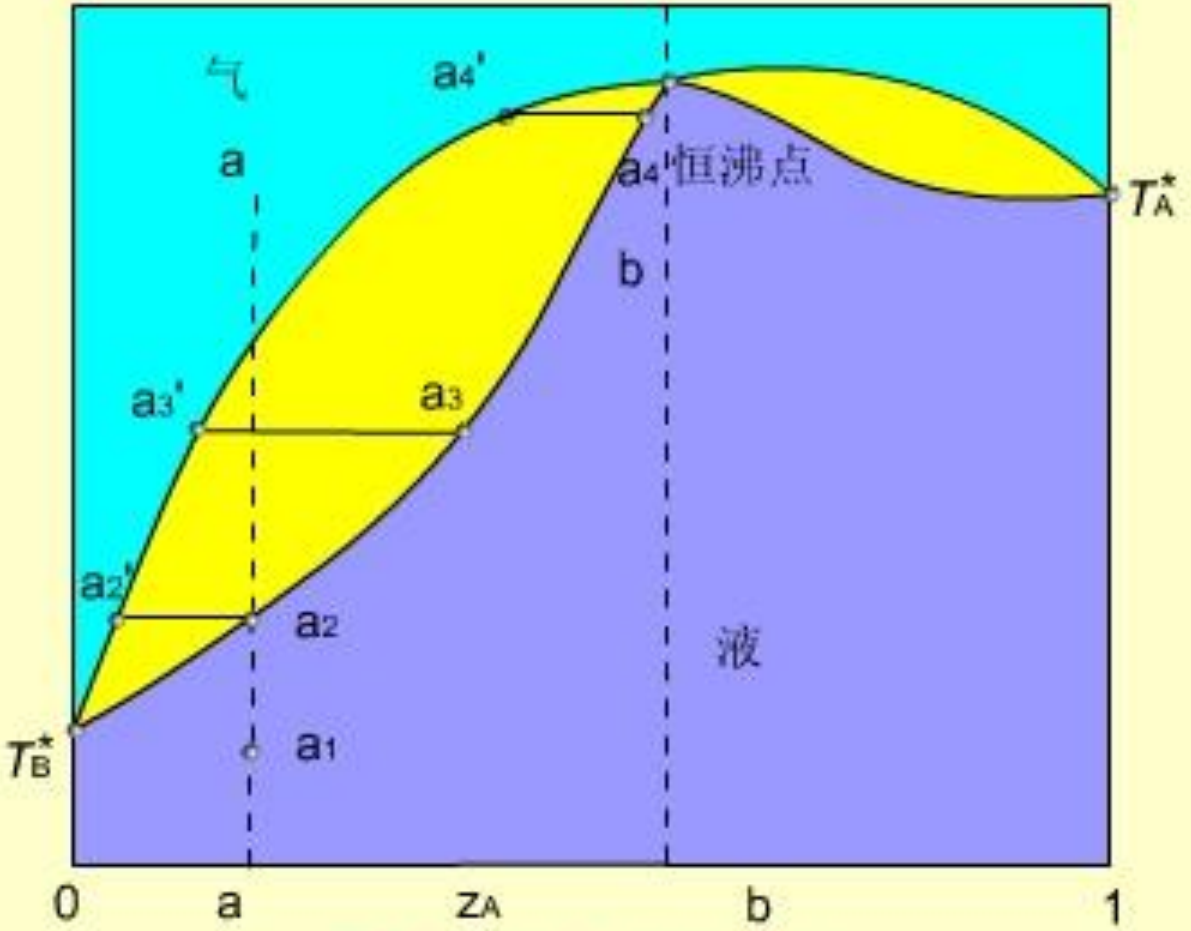
在*T*-*x*(*y*)图上，处在最高恒沸点时的混合物称为最高恒沸混合物（high-boiling azeotrope）。




它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，最高恒沸点的温度会改变，其组成也随之改变。

属于此类的体系有：$H_2O-HNO_3$, $H_2O-HCl$ 等。在标准压力下，$H_2O-HCl$ 的最高恒沸点温度为381.65 K，含HCl 20.24%，分析上常用来作为标准溶液。

# 非理想的完全互溶双液系



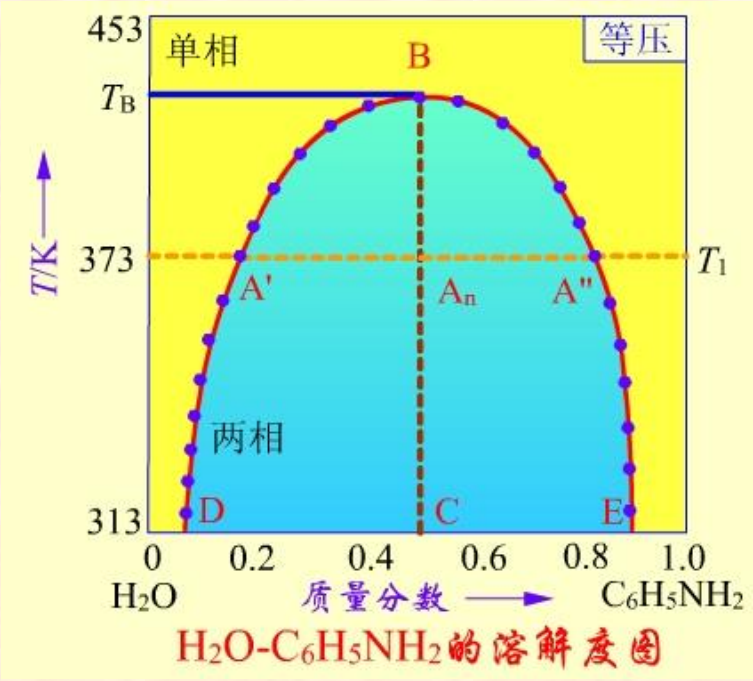

最高恒沸混合物

# 部分互溶的双液系

（1）具有最高会溶温度

$H_2O-C_6H_5NH_2$ 体系在常温下只能部分互溶，分为两层。

下层是水中饱和了苯胺，溶解度情况如图中左半支所示；上层是苯胺中饱和了水，溶解度如图中右半支所示。升高温度，彼此的溶解度都增加。到达B点，界面消失，成为单一液相。



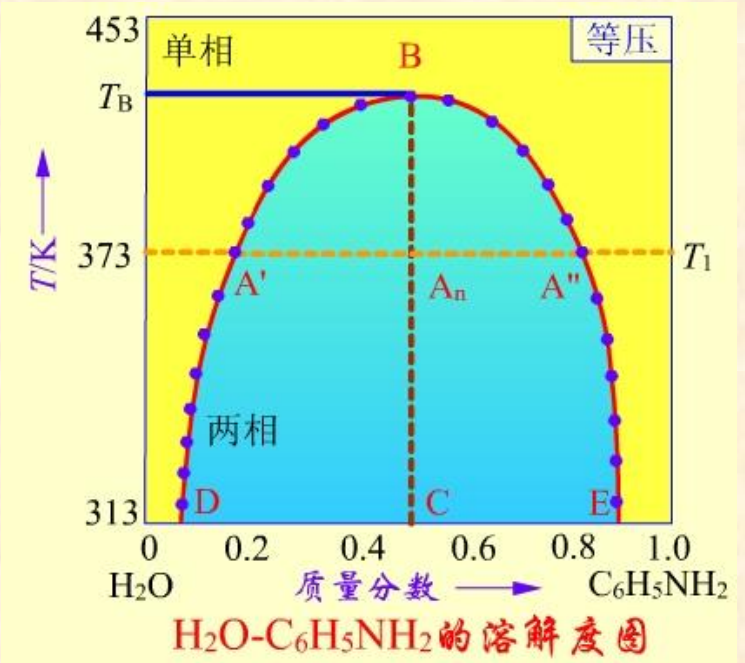
$H_2O-C_6H_5NH_2$的溶解度图

B点温度称为最高临界会溶温度（critical consolute temperature）$T_B$。温度高于$T_B$，水和苯胺可无限混溶。

# 部分互溶的双液系

帽形区外，溶液为单一液相，帽形区内，溶液分为两。

在373 K时，两层的组成分别为A’和A”，称为共轭层（conjugate layers），A’和A”称为共轭配对点。$A_n$是共轭层组成的平均值。

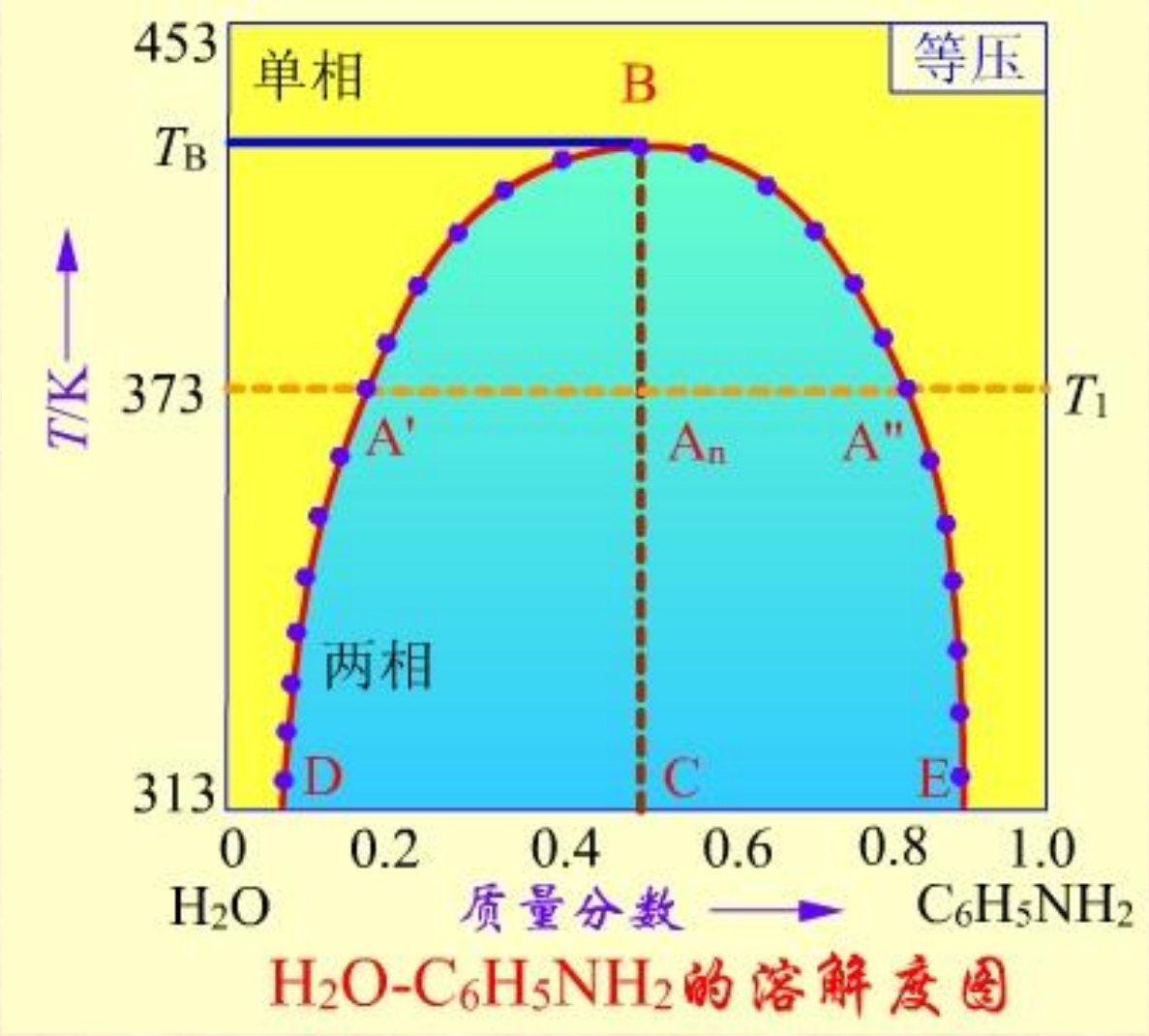


$H_2O$-$C_6H_5NH_2$的溶解度图

所有平均值的连线与平衡曲线的交点为临界会溶温度。

会溶温度的高低反映了一对液体间的互溶能力，可以用来选择合适的萃取剂。

# 部分互溶的双液系




$H_2O$-$C_6H_5NH_2$的溶解度图

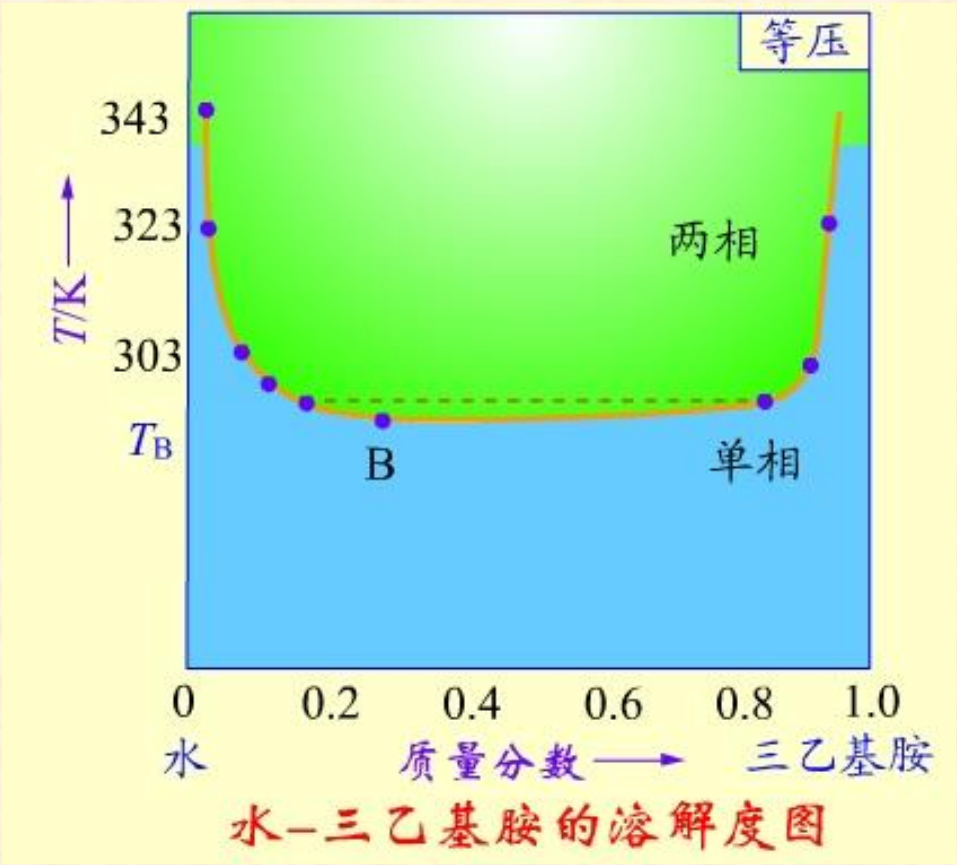
# 部分互溶的双液系

## （2）具有最低会溶温度

水–三乙基胺的溶解度图如图所示。

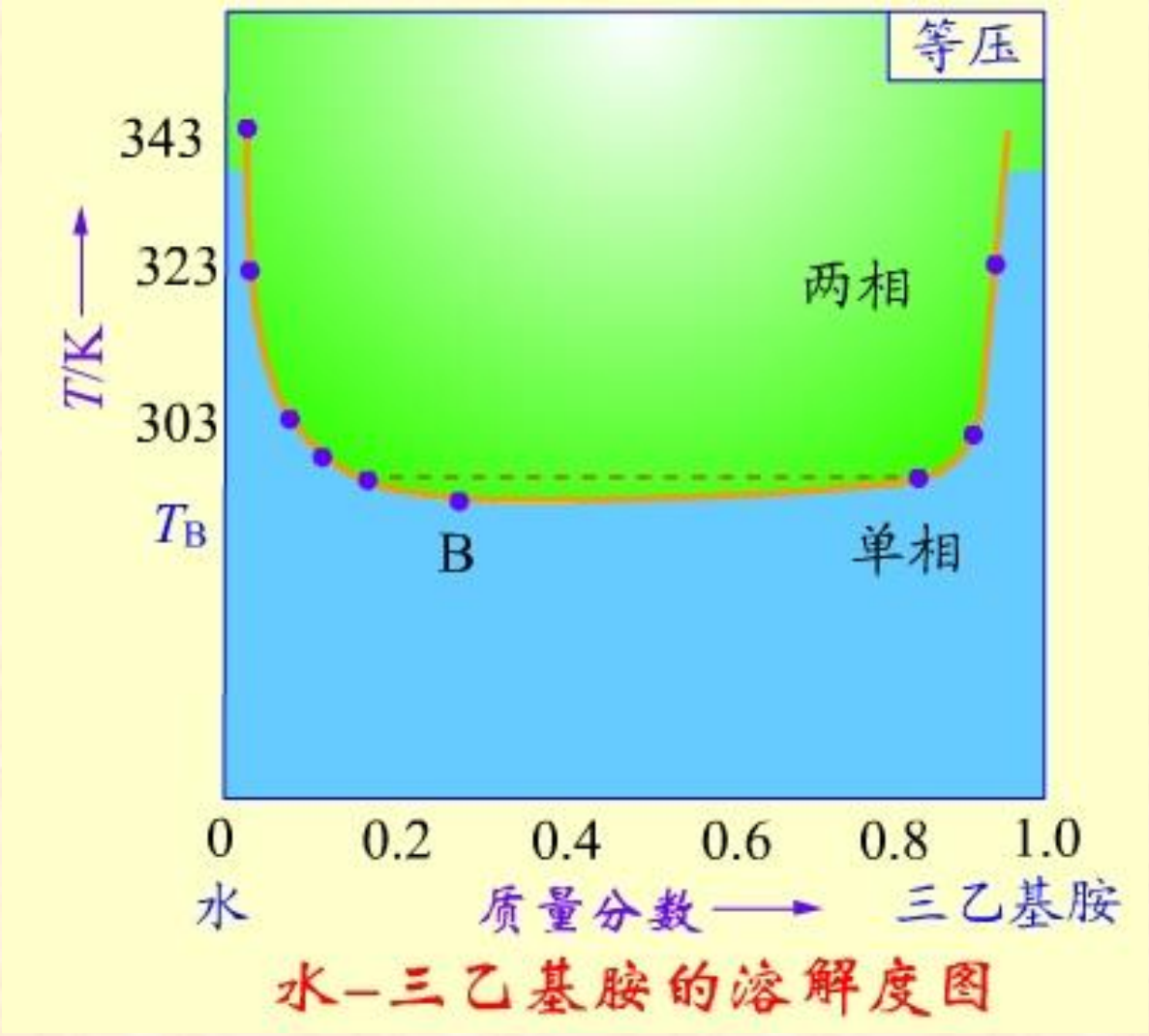
在 $T_B$ 温度（约为291.2K）以下，两者可以任意比例互溶，升高温度，互溶度下降，出现分层。

$T_B$ 以下是单一液相区，以上是两相区。



水–三乙基胺的溶解度图

# 部分互溶的双液系




水–三乙基胺的溶解度图

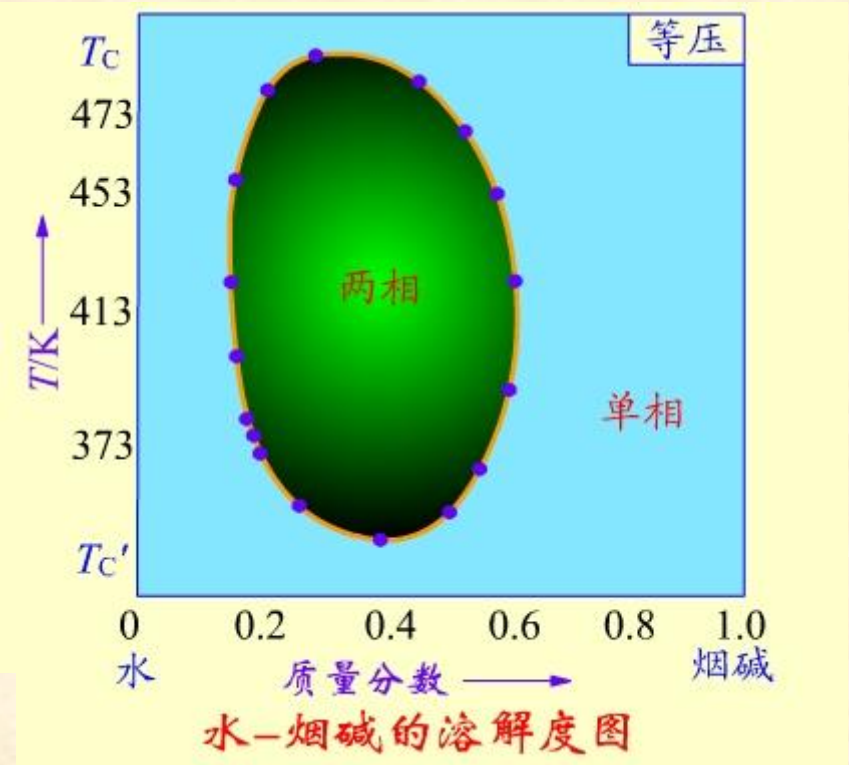
# 部分互溶的双液系

## （3）同时具有最高、最低会溶温度

如图所示是水和烟碱的溶解度图。

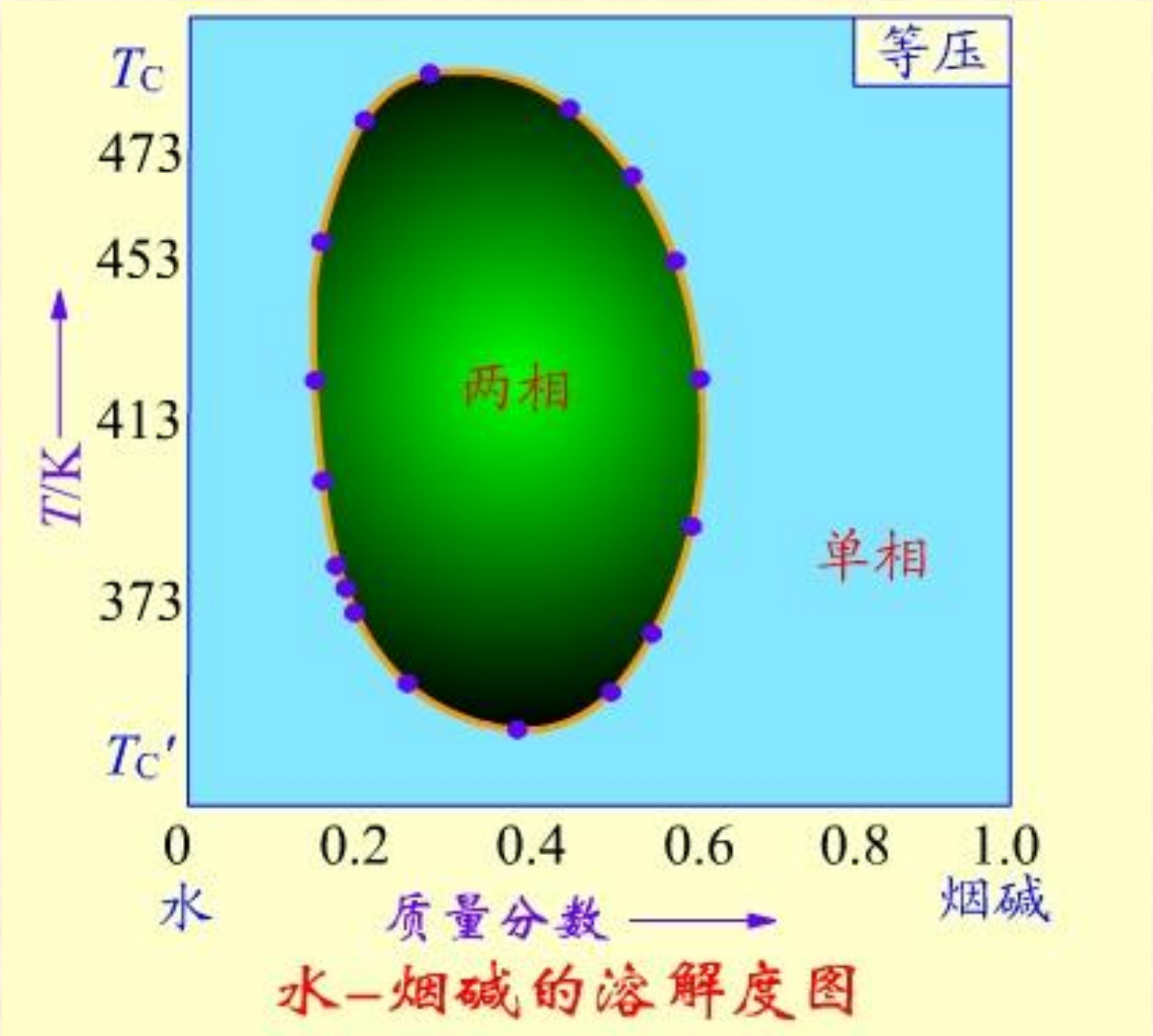
在最低会溶温度 $T_{C'}$（约334 K)以下和在最高会溶温度 $T_c$（约481K)以上，两液体可完全互溶，而在这两个温度之间只能部分互溶。

形成一个完全封闭的溶度曲线，曲线之内是两液相区。



水—烟碱的溶解度图

# 部分互溶的双液系

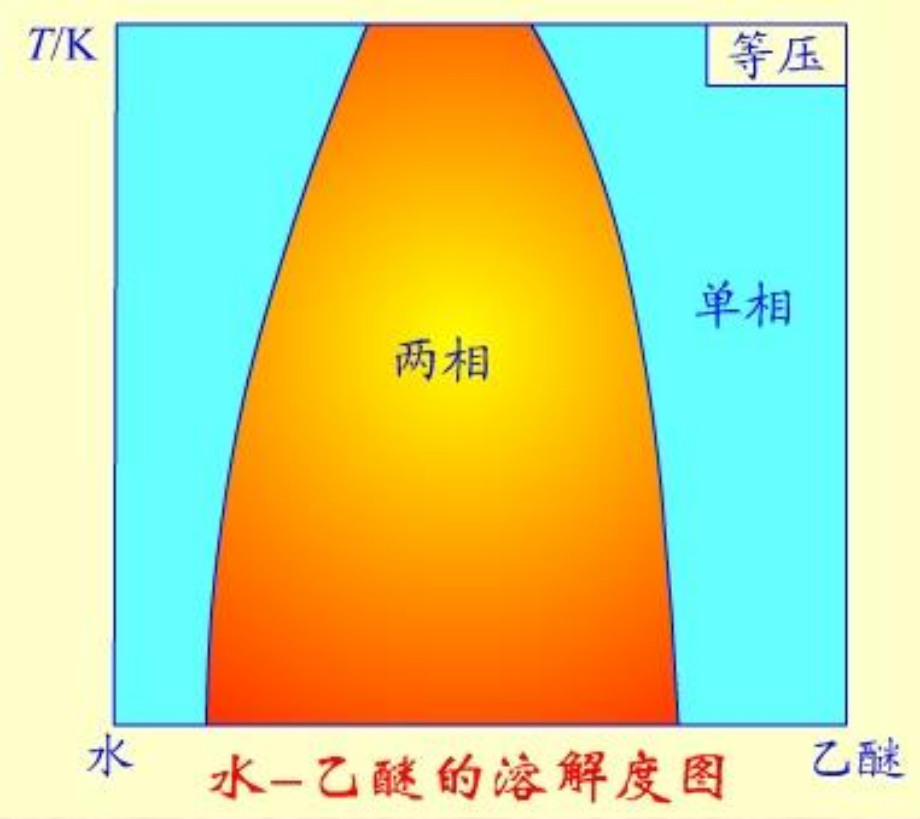


水—烟碱的溶解度图

# 部分互溶的双液系

## （4） 不具有会溶温度

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

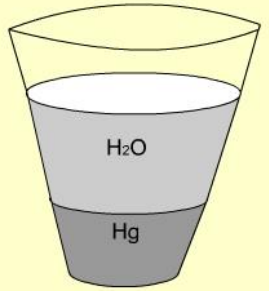


# 不互溶的双液系

## 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。

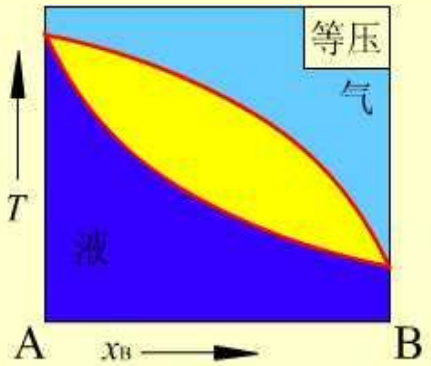
即：$p = p_A^* + p_B^*$



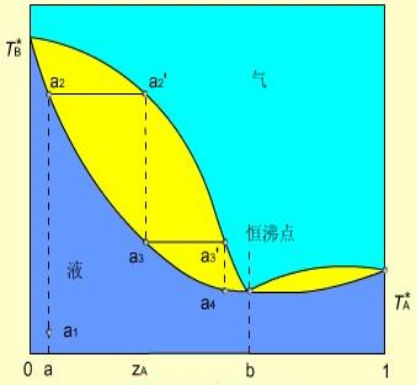

当两种液体共存时，不管其相对数量如何，其总蒸气压恒大于任一组分的蒸气压，而沸点则恒低于任一组分的沸点。

通常在水银的表面盖一层水，企图减少汞蒸气，其实是徒劳的。

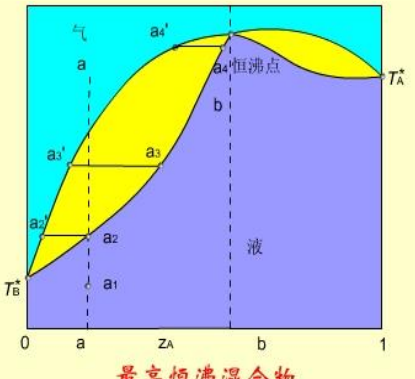
# 二组分气--液体系的相图



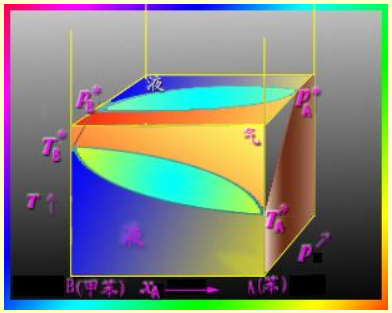

非理想体系的$p$-$x$和$T$-$x$图

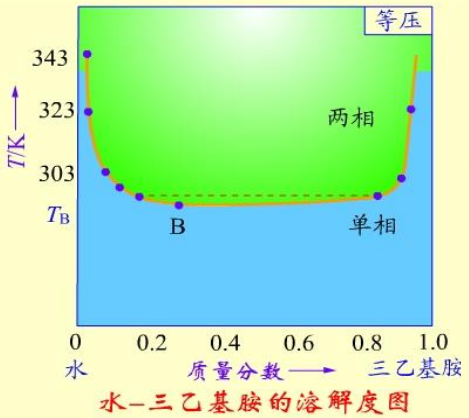



最低恒沸混合物

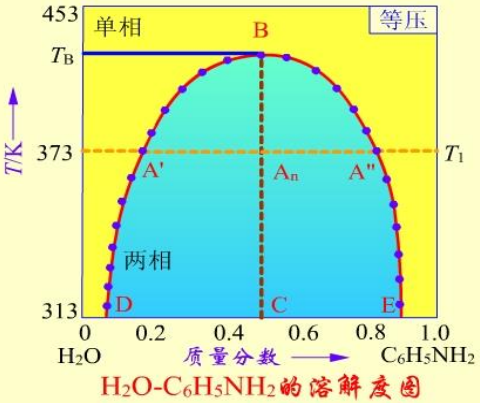



最高恒沸混合物

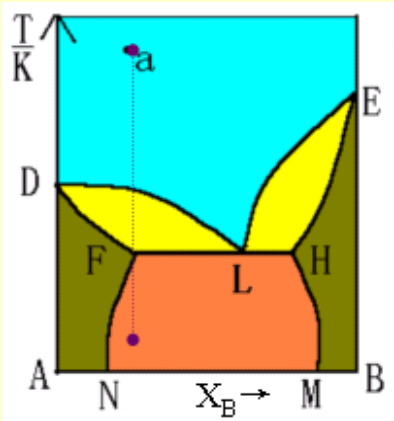


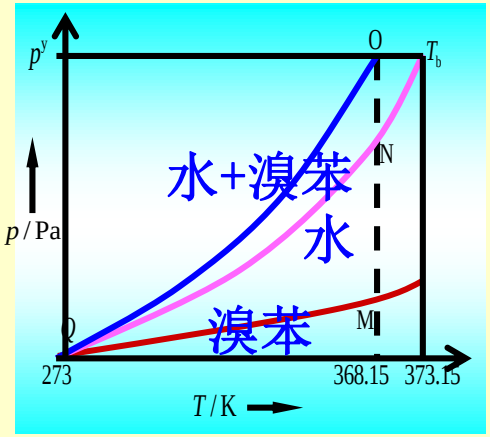




水–三乙基胺的溶解度图




$H_2O$-$C_6H_5NH_2$的溶解度图



# 4.4 二组分固-液体系的相图



- 简单的低共熔混合物
- 形成化合物的体系
- 完全互溶固溶体
- 部分互溶固溶体
- 区域熔炼

# 一、简单的低共熔混合物

**基本原理：二组分体系 $C=2$ ，指定压力不变**

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

| | | |
|---|---|---|
| $\Phi=1$ | $f^*=2$ | **双变量体系** |
| $\Phi=2$ | $f^*=1$ | **单变量体系** |
| $\Phi=3$ | $f^*=0$ | **无变量体系** |

# (1) 热分析法绘制低共熔混合物相图

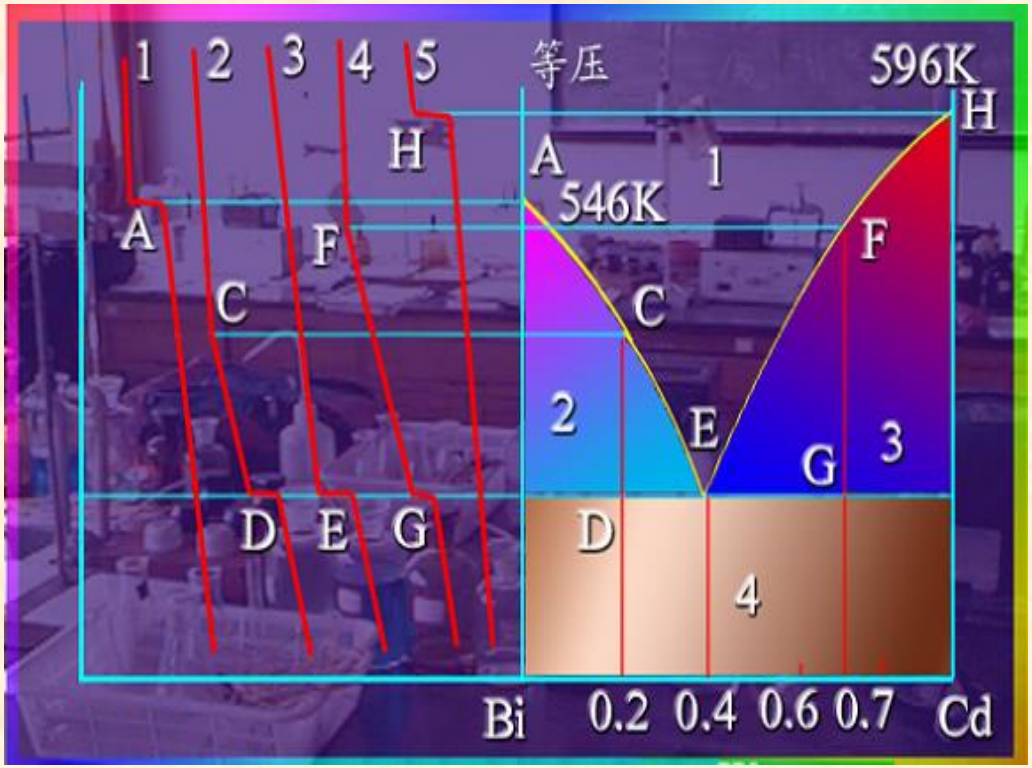
**步冷曲线(cooling curve)**：首先将二组分体系加热熔化，记录冷却过程中温度随时间的变化曲线，即**步冷曲线**。

当体系有新相凝聚，放出相变热，步冷曲线的斜率改变。

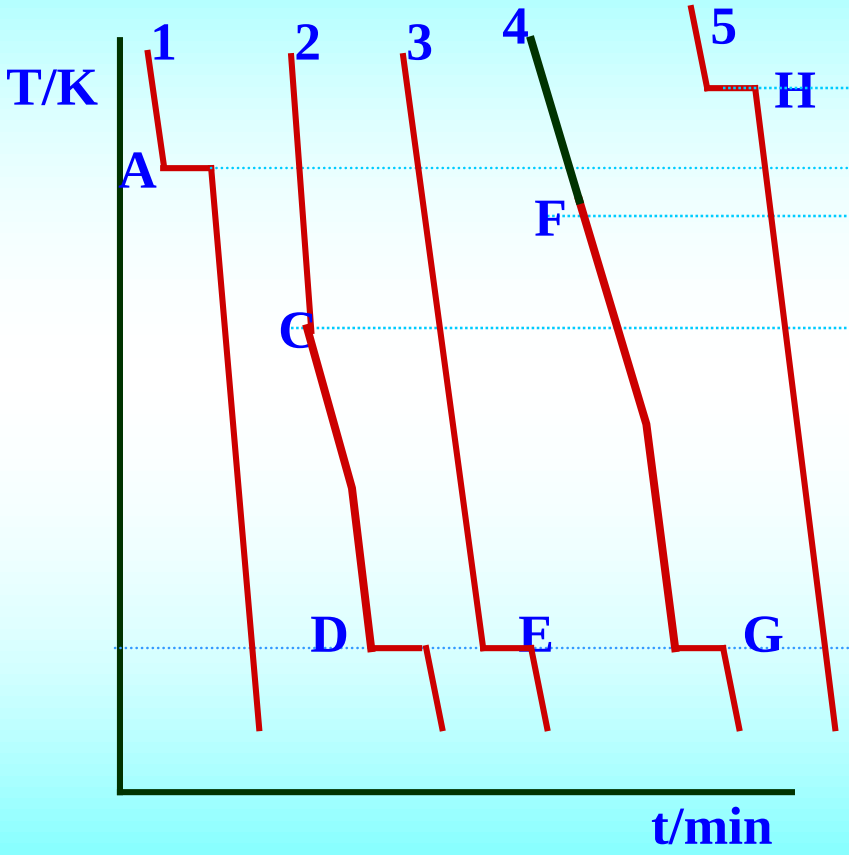
$f^*=1$，出现转折点

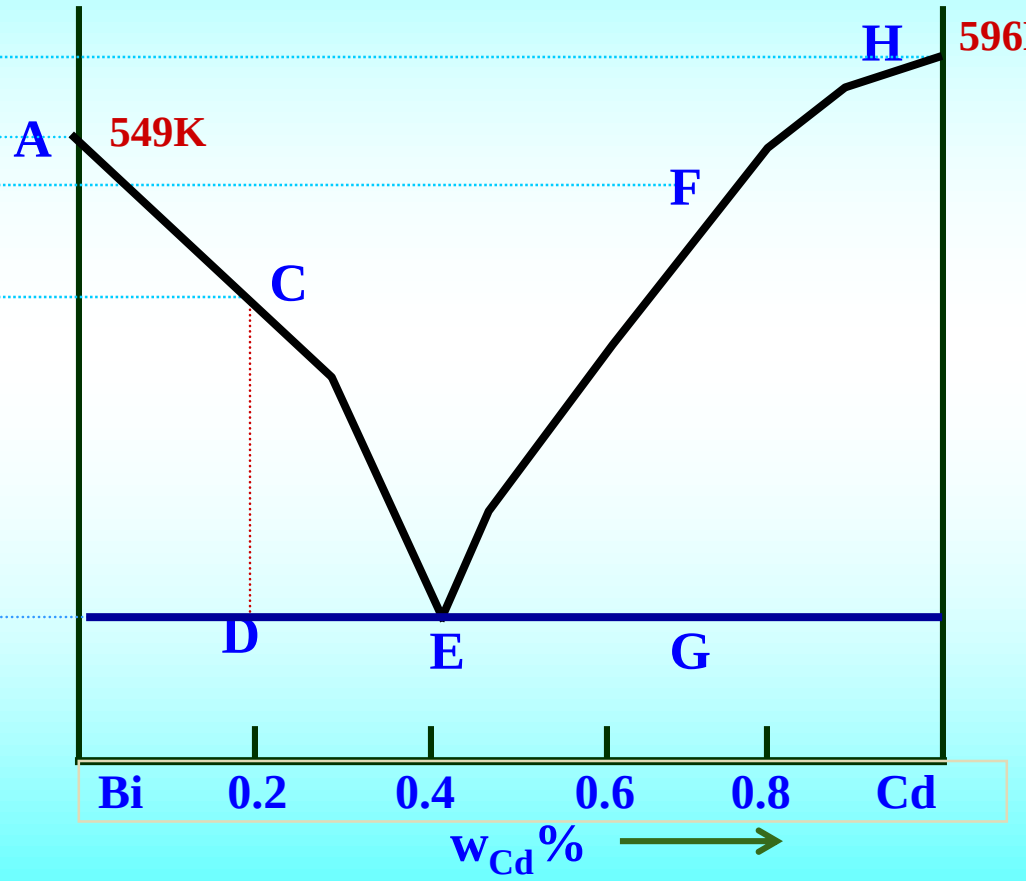
$f^*=0$，出现水平线段

。据此在*T-x*图上标出对应的位置，得到低共熔*T-x*图。



# Cd-Bi 二组分相图的绘制



# Cd-Bi二元相图的分析

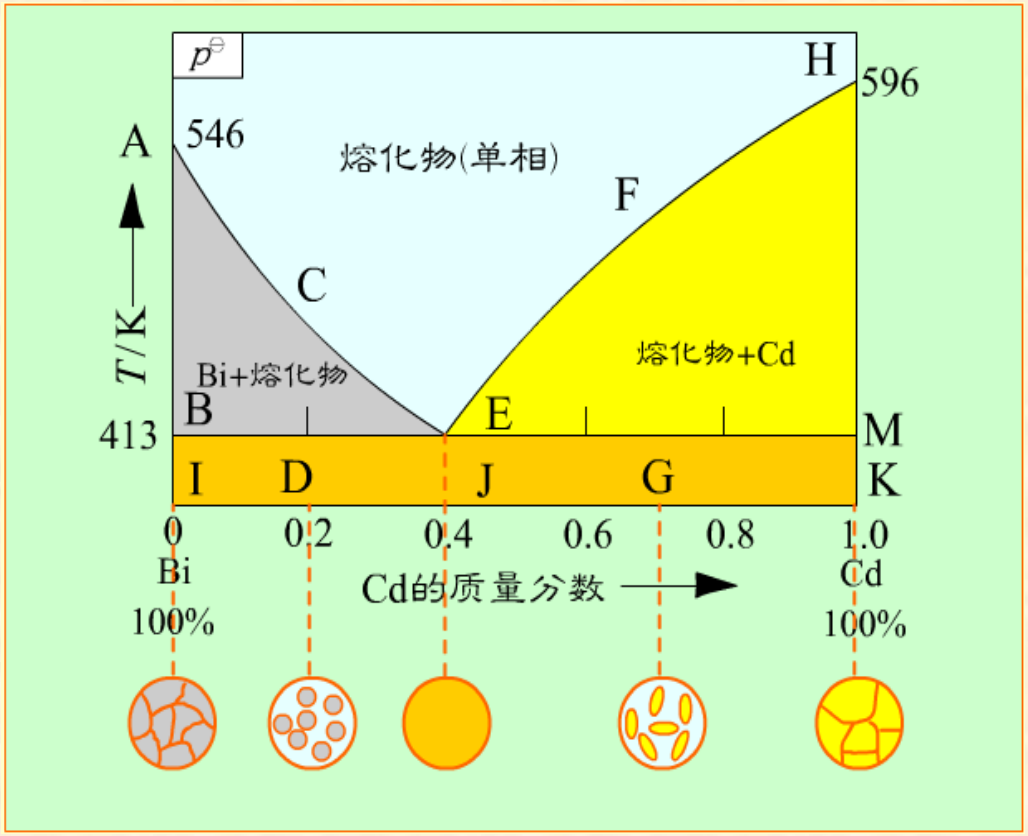
**图上有4个相区：**

**1. AEH线之上，熔液（l）单相区，$f^*=2$**

**2. ABE之内,Bi(s)+ l 两相区， $f^*=1$**

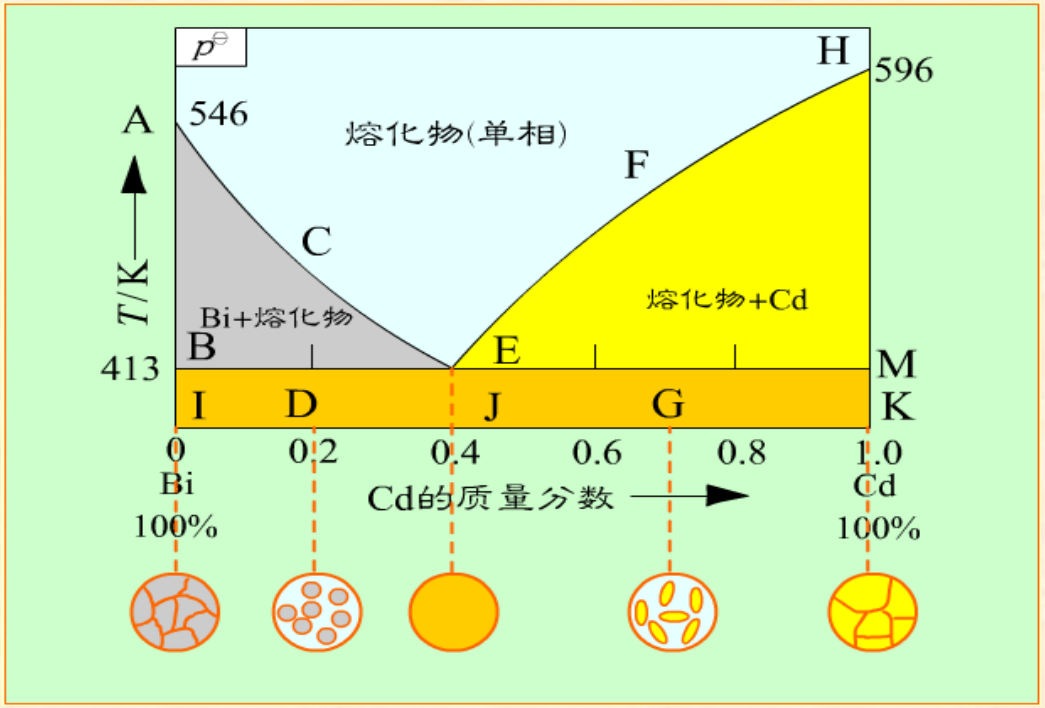
**3. HEM之内,Cd(s)+ l 两相区， $f^*=1$**

**4. BEM线以下，Bi(s)+Cd(s)两相区，$f^*=1$**



# Cd-Bi二元相图的分析

## 有三条多相平衡曲线




1. ACE线，Bi(s)+ l 共存时，熔液组成线。

2. HFE线，Cd(s)+ l 共存时，熔液组成线。

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

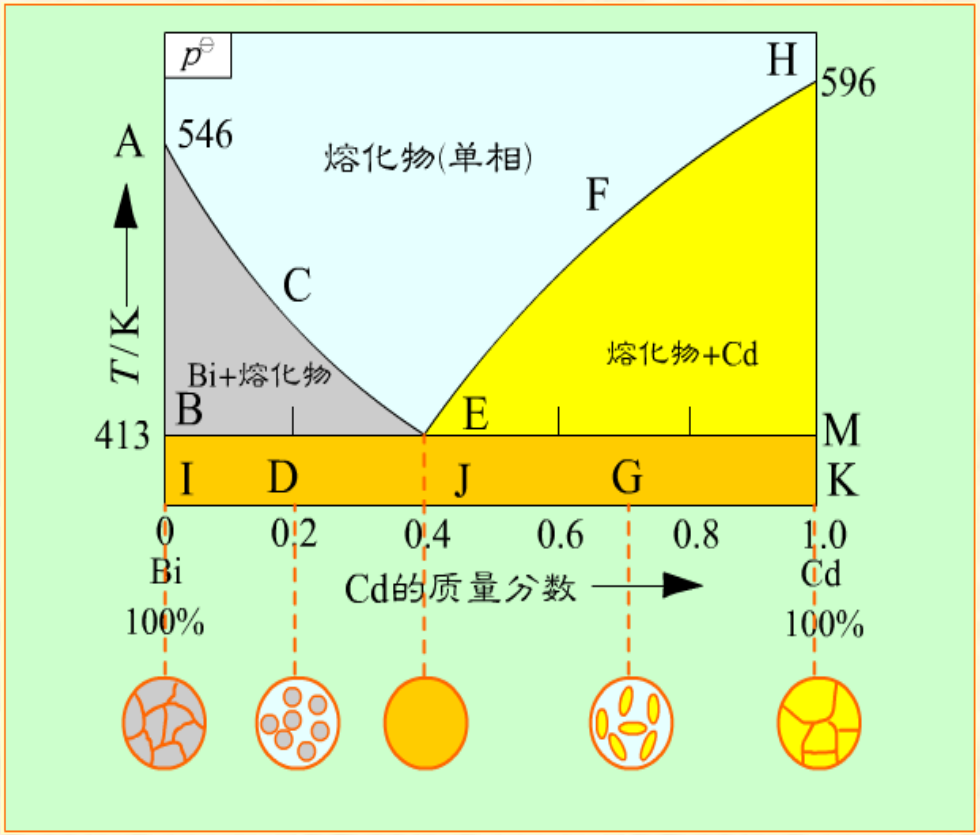
# Cd-Bi二元相图的分析

**有三个特殊点：**

**A点，纯Bi(s)的熔点**

**H点，纯Cd(s)的熔点**

**E点，Bi(s)+Cd(s)+ l 三相共存点。**



# 说明:

**低共熔点(eutectic point)：** 因为E点温度均低于A点和H点的温度，称为低共熔点。

**低共熔混合物(eutectic mixture)：**在低共熔点析出的混合物称为低共熔混合物。

**注意:**

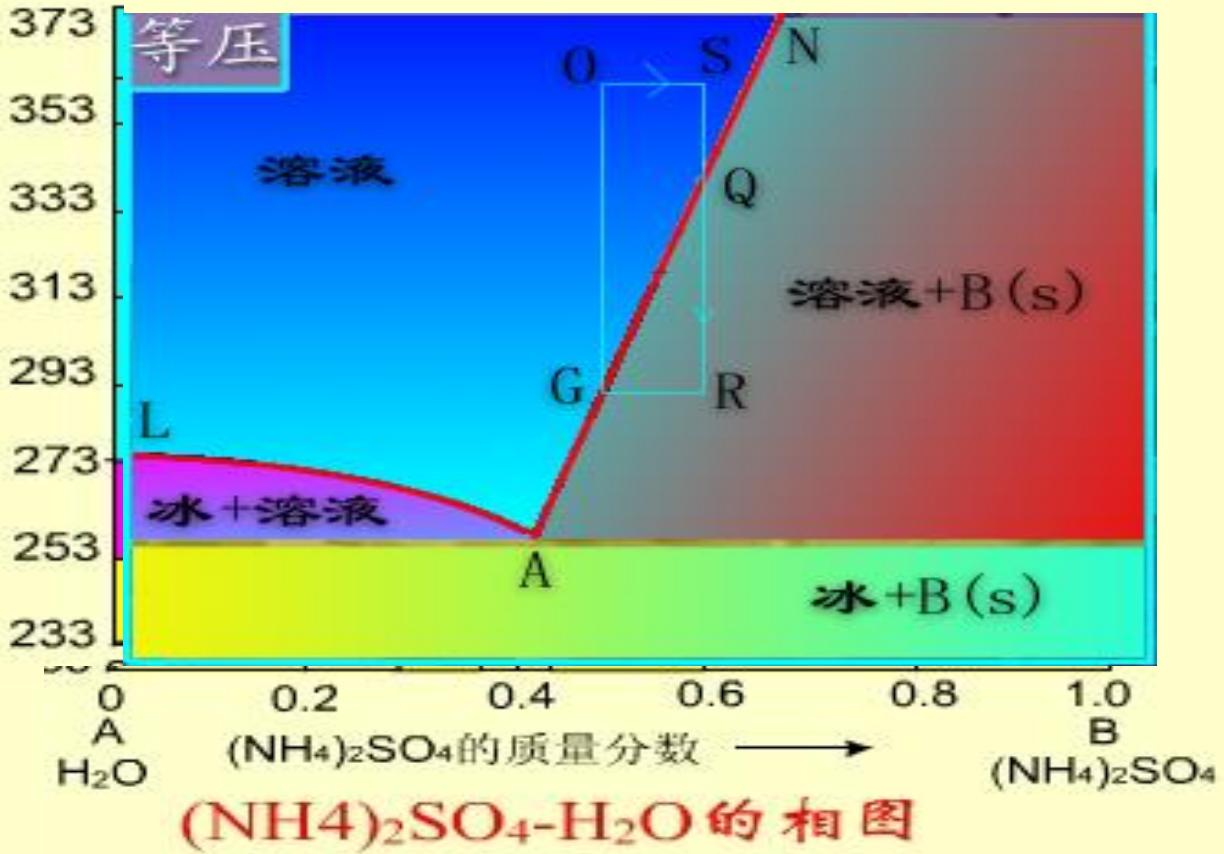
1. 低共熔混合物它不是化合物，由两相组成，只是混合得非常均匀。

2.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。

# （2）溶解度法绘制水-盐相图

以 $H_2O-(NH_4SO_4)$ 体系为例：

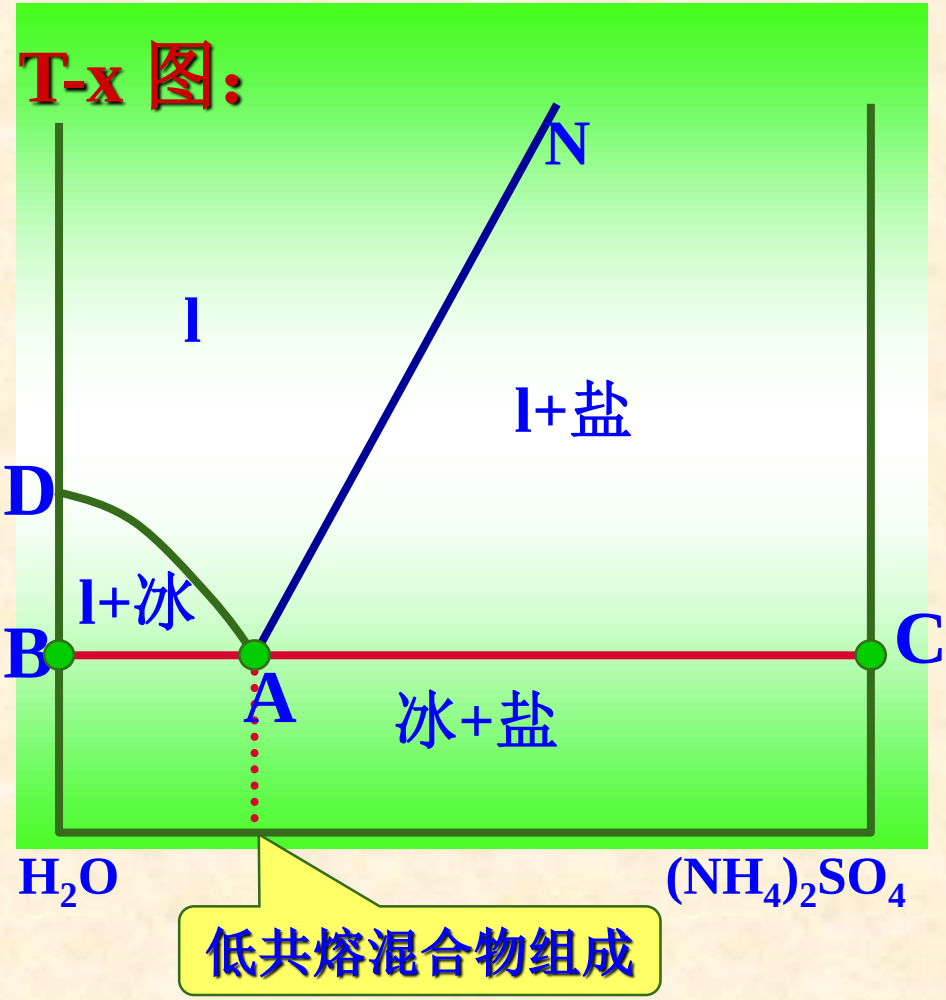
在不同温度下测定盐的溶解度，根据大量实验数据，绘制出水-盐的$T$-$x$图。



(NH4)2SO4-H2O的相图

图中有：四个相区，三条曲线，两个特殊点

# 水-盐系统相图的分析




**DA:溶液的凝固点下降曲线**

**AN: 盐的溶解度曲线**

**BAC线:冰+$(NH_4)SO_4$(s)+溶液三相共存线。**

**A:** 低共熔点

**冰+$(NH_4)SO_4$(s)+溶液三相共存**

**D点:冰的熔点。**

# (3) 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：

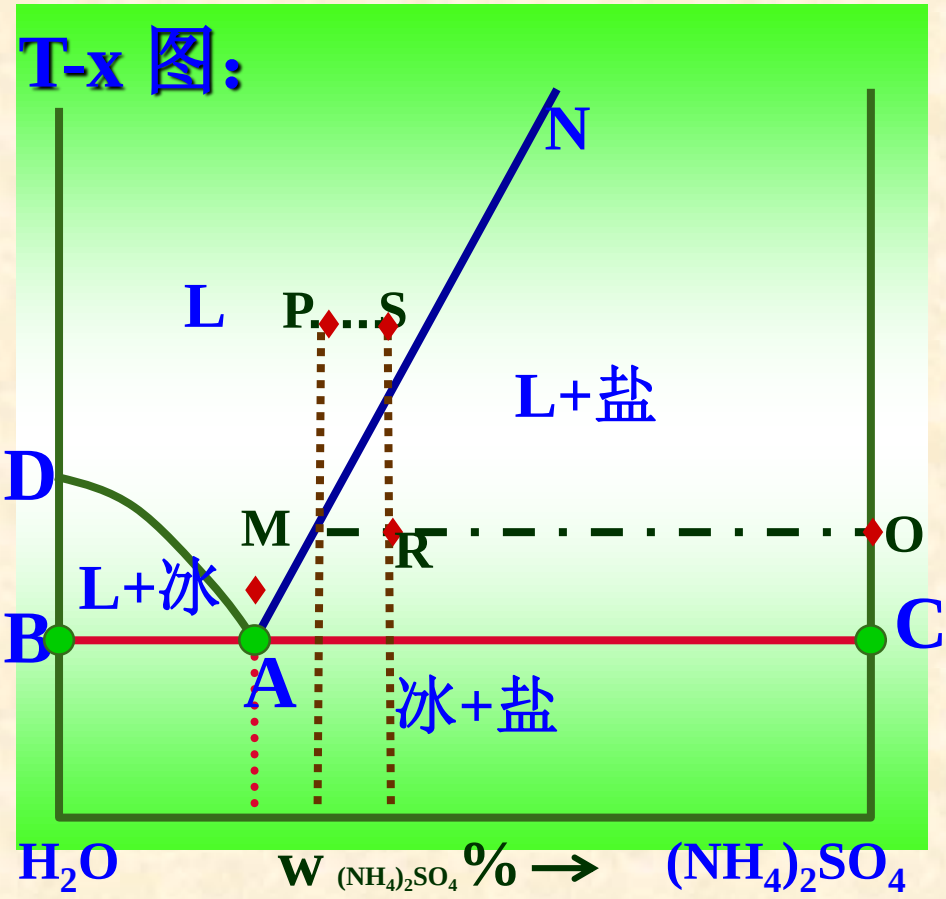
| 水盐体系 | 低共熔温度 |
| --- | --- |
| $H_2O - NaCl(s)$ | 252 K |
| $H_2O - CaCl_2(s)$ | 218 K |
| $H_2O - KCl(s)$ | 262.5 K |
| $H_2O - NH_4Cl(s)$ | 257.8 K |

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。

# (4) 综合应用提纯盐：

**例如：**

将粗$(NH_4)_2SO_4$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。




**注意：温度一定不能达到低共熔点。**

# 二、形成化合物的体系

**A和B两个物质可以形成两类化合物：**

## 1.形成稳定化合物的相图

**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：**

$CuCl(s) - FeCl_3(s)$

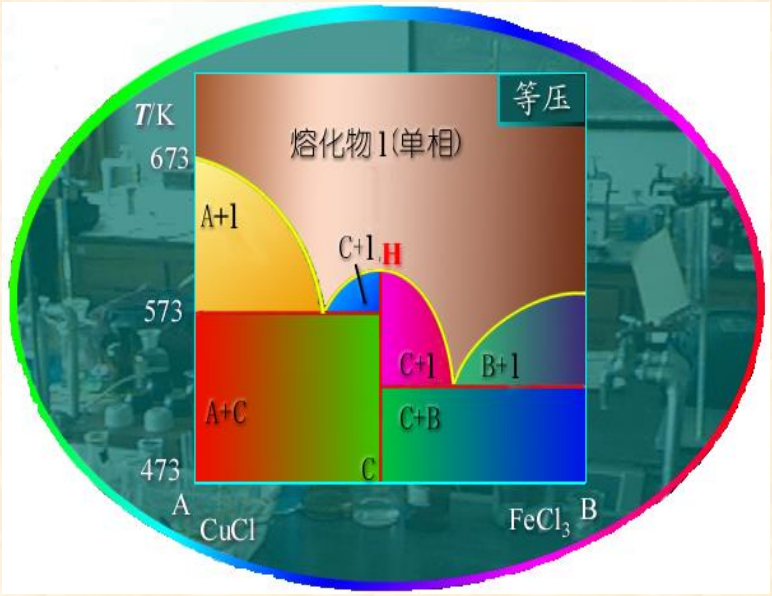
$Au(s) - 2Fe(s)$

$CuCl_2 \boxminus KCl$

**酚–苯酚**

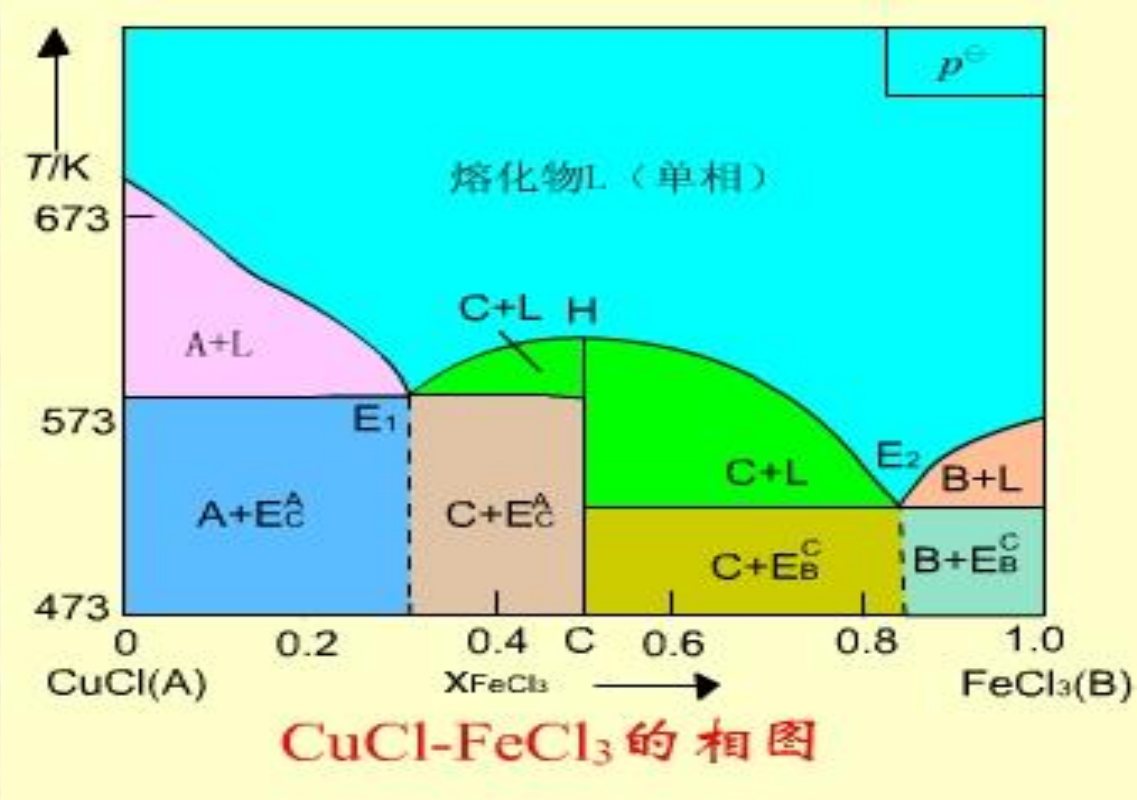
$FeCl_3 \boxminus H_2O$ **的4种水合物**

$H_2SO_4 \boxminus H_2O$ **的3种水合物**



# 形成稳定化合物的相图

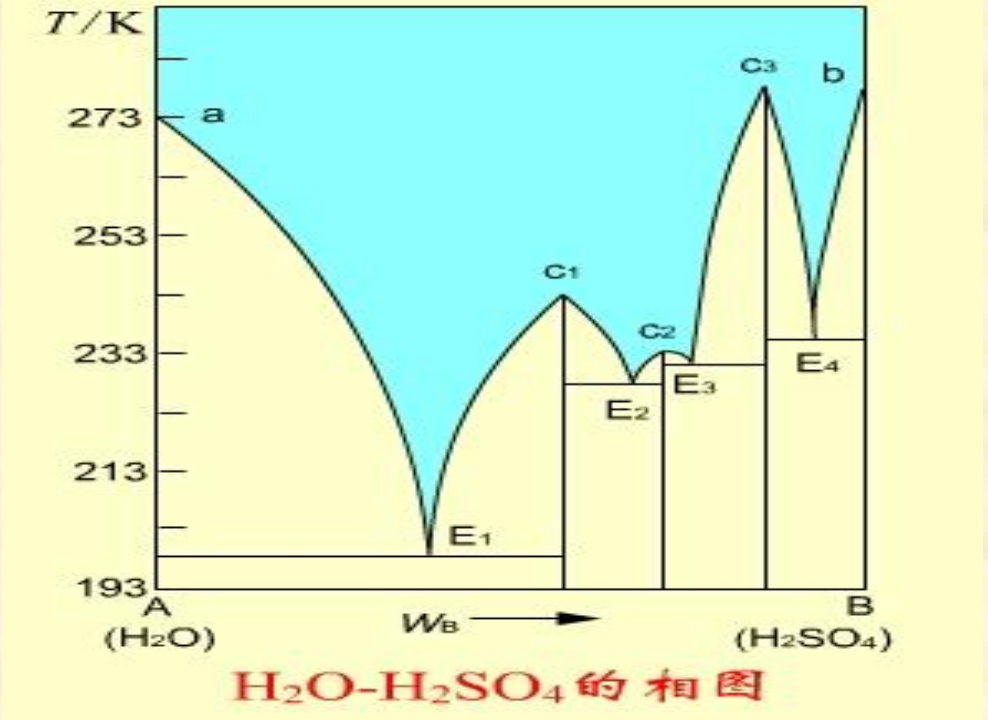
CuCl(A)与$FeCl_3$(B)可形成化合物C，H是C的熔点，在C中加入A或B组分都会导致熔点的降低。




CuCl-$FeCl_3$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$H_2SO_4 \cdot H_2O(C_3)$，$H_2SO_4 \cdot 2H_2O(C_2)$，$H_2SO_4 \cdot 4H_2O(C_1)$它们都有自己的熔点。



H2O-H2SO4的相图

纯硫酸的熔点在283 K左右，而与一水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。

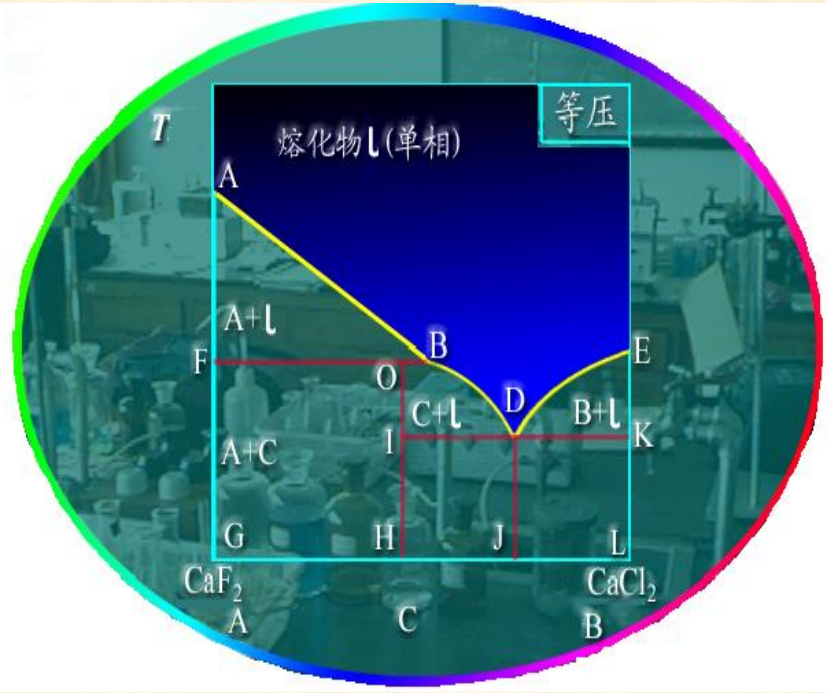
# 2. 形成不稳定化合物的相图

**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：**

$CaF_2$ - $CaCl_2$

2KCl - $CuCl_2$

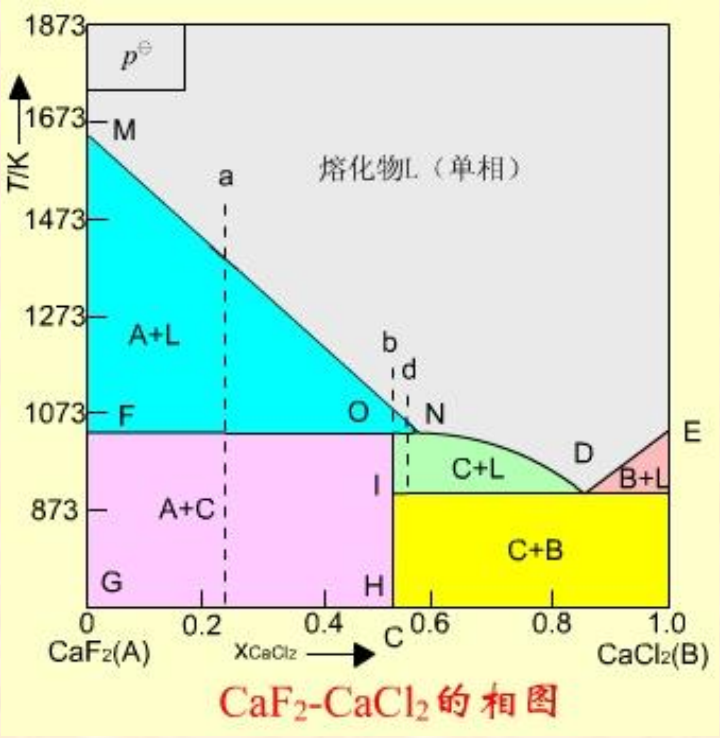
K - Na



# 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）。



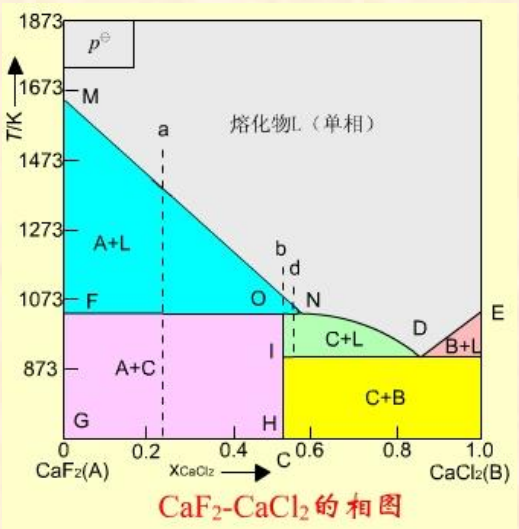
$CaF_2$-$CaCl_2$的相图

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

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：



$CaF_2$-$CaCl_2$的相图

a线：　L ◆ A(s) ⊐L ◆ A(s) ⊐C(s) ⊐L(N) ◆ A(s) ⊐C(s)

b线：　L ◆ A(s) ⊐L ◆ A(s) ⊐C(s) ⊐L(N) ◆ C(s)

d线：　L ◆ A(s) ⊐L ◆ A(s) ⊐C(s) ⊐L(N) ◆ C(s) ⊐L

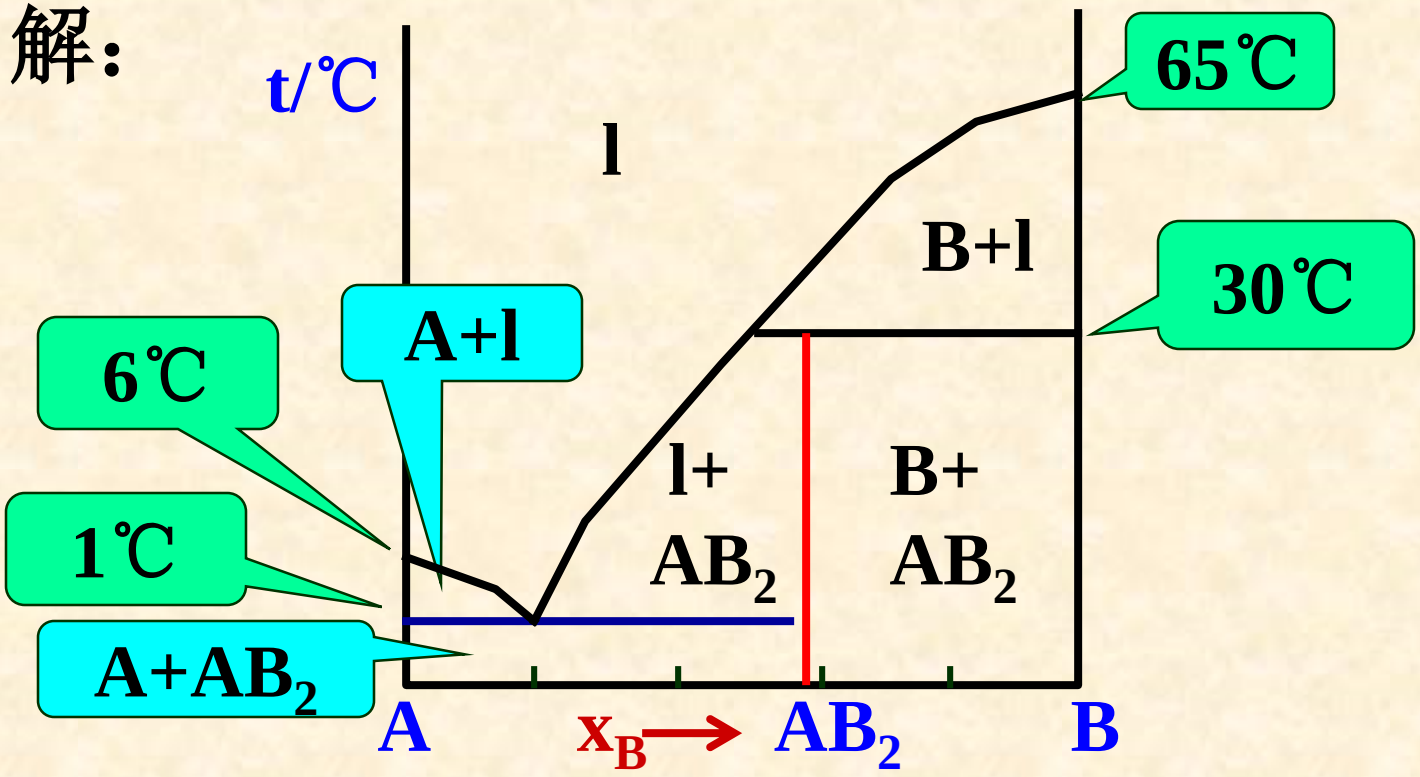
◆ C(s) ⊐B(s) ⊐L(D) ◆ C(s) ⊐B(s)

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。

# 例　苯(A)和二苯基甲醇(B)的熔点分别为6℃和65 ℃

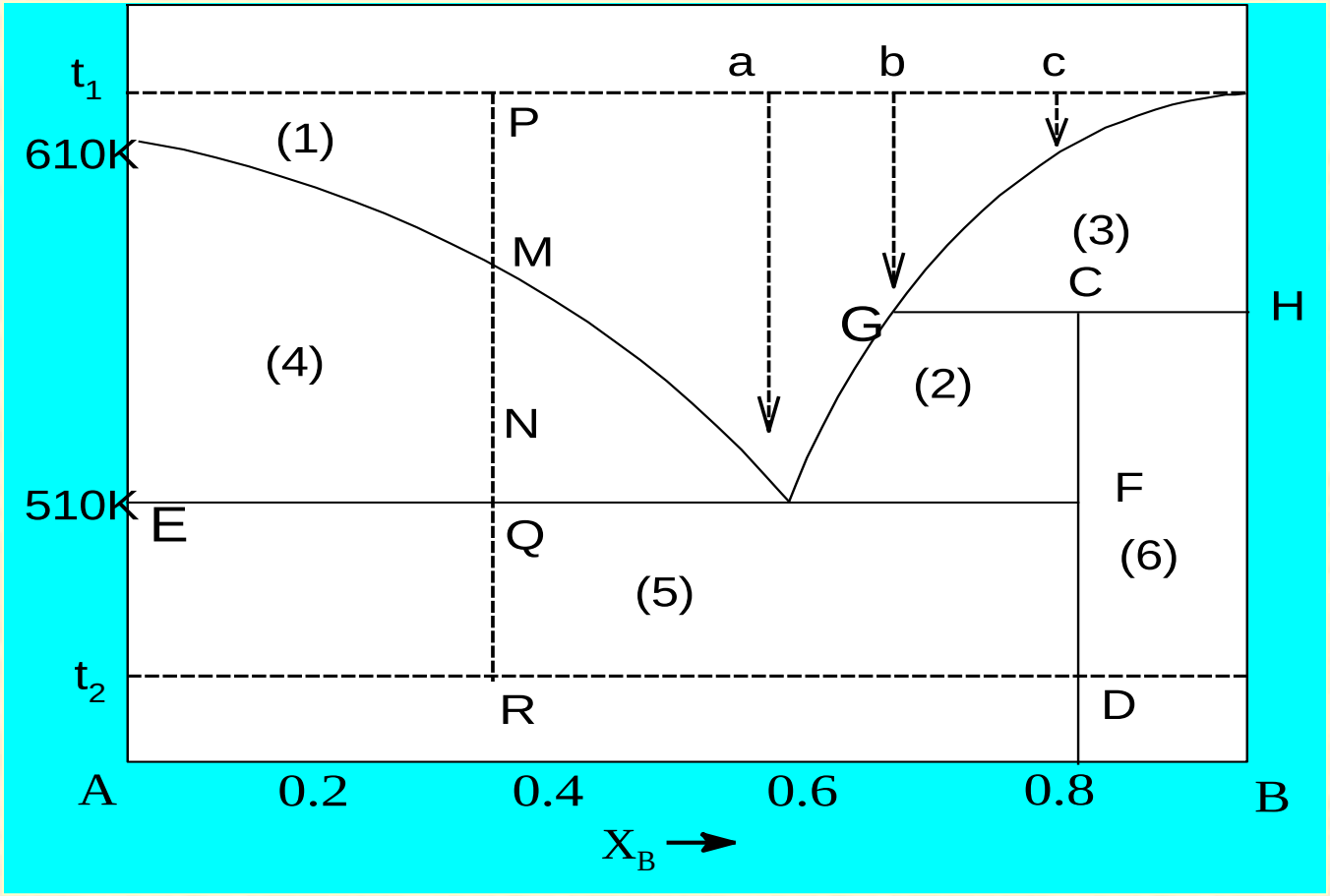
A和B可形成不稳定化合物$AB_2$，它在30℃时分解为B和$x_B$ =0.5的熔液。低共熔点为1℃, 低共点熔液组成 $x_B$ =0.2。根据以上数据绘出其二元相图，并指出各区相态。

解：



# 例

已知二组份 A、B 体系的相图如下：



# 例

（1）在图右部画出 a、b、c 表示的三个体系由$t_1$温度冷却到$t_2$的步冷曲线。

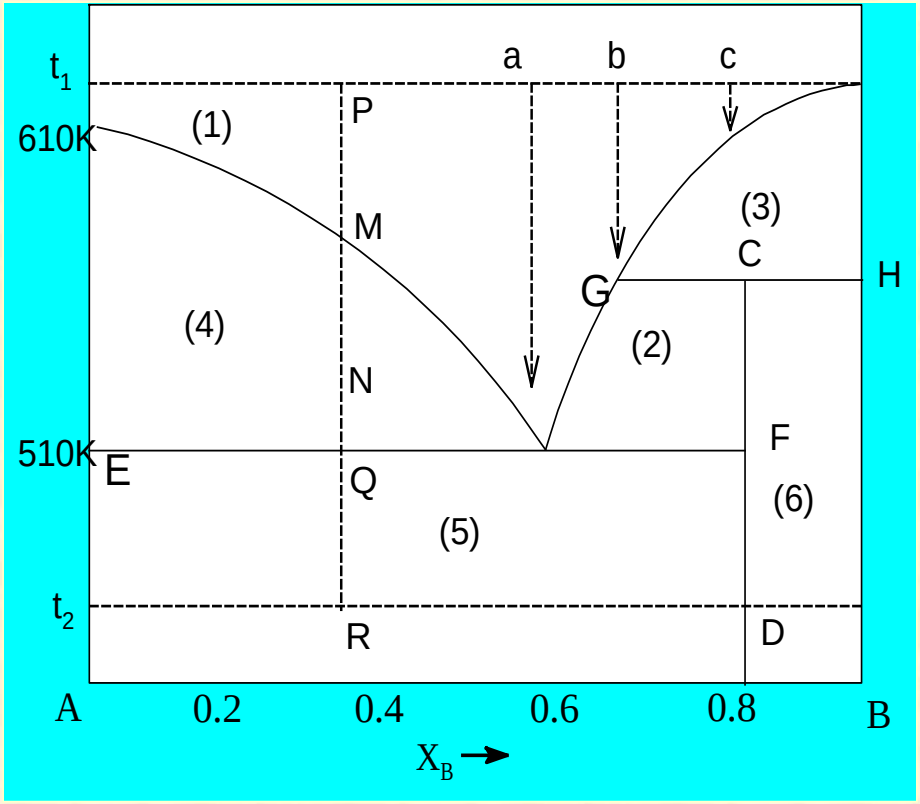
（2）标出各相区的相态，水平线 EF、GH 及垂直线 CD 上体系的自由度。

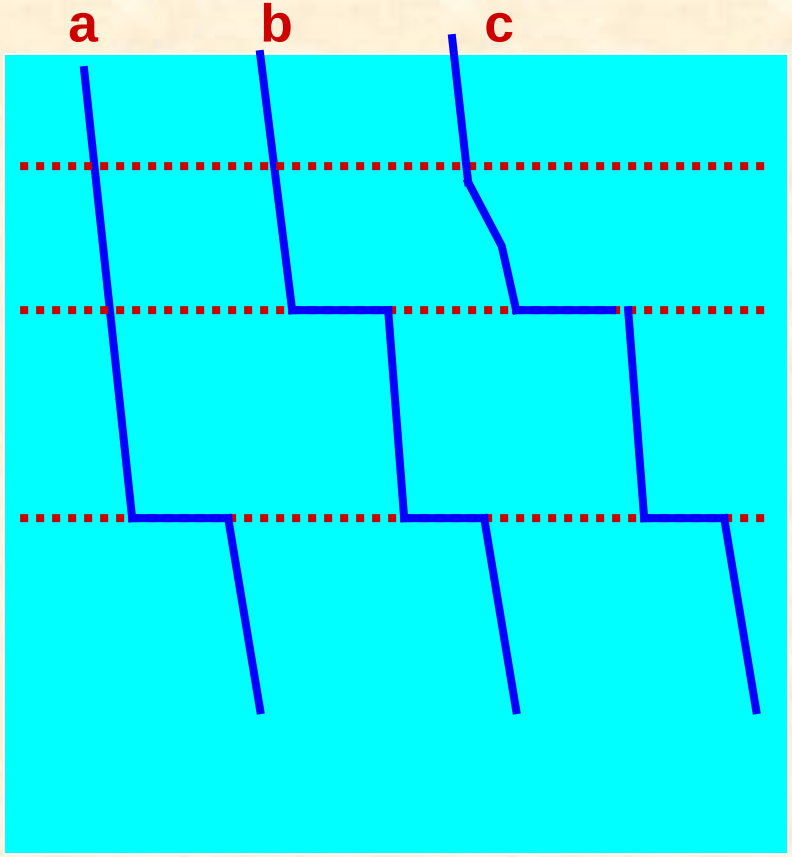
（3）使体系 P 降温，说明达到 M、N、Q、R 点时体系的相态和相数。

（4）已知纯 A 的熔化热 $\triangle_{fus}H_m$ = 18.027KJ.mol$^{-1}$（设不随温度变化）。低共熔点时组成 $X_B$= 0.4（摩尔分数），当把 A 作为非理想溶液中的溶剂时，求该溶液中组份 A 的活度系数。

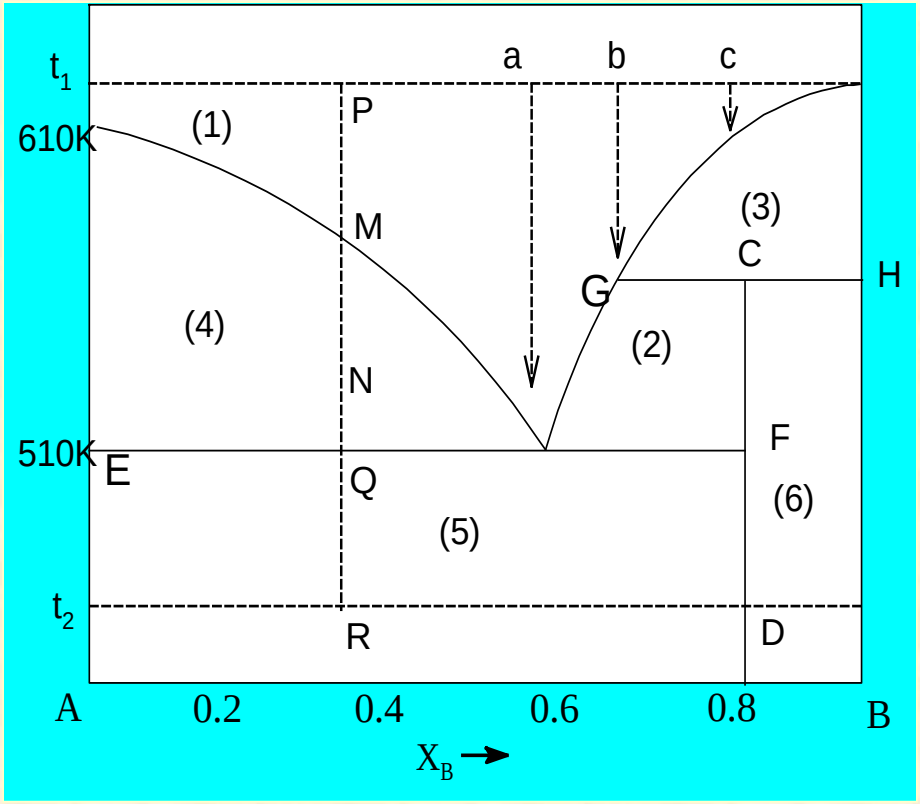
# 解:

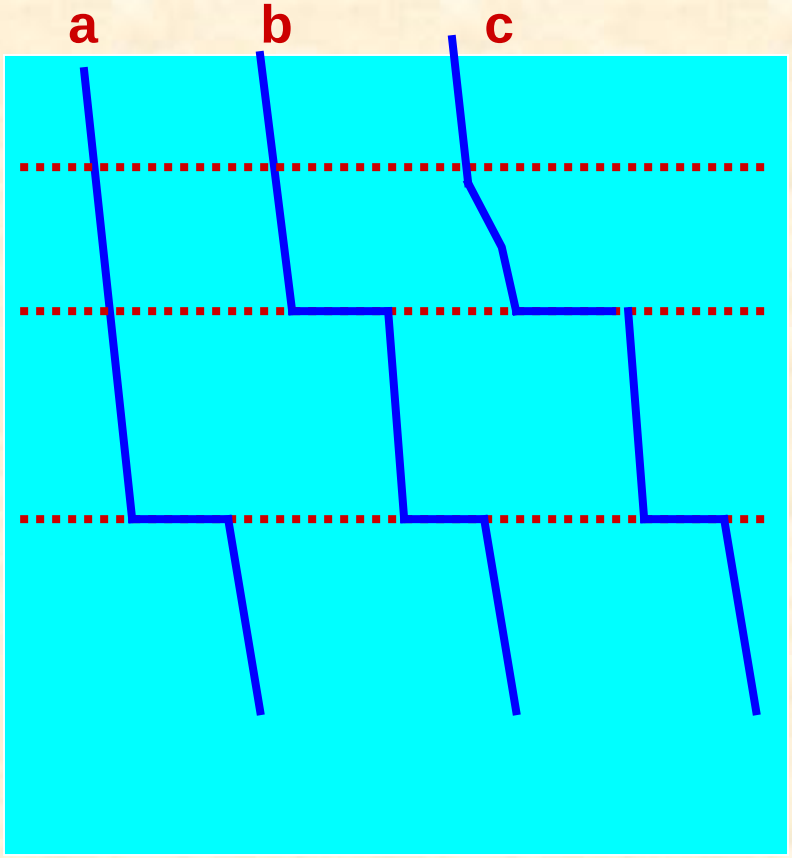
## (1) 如图所示:



# (1) 如图所示:



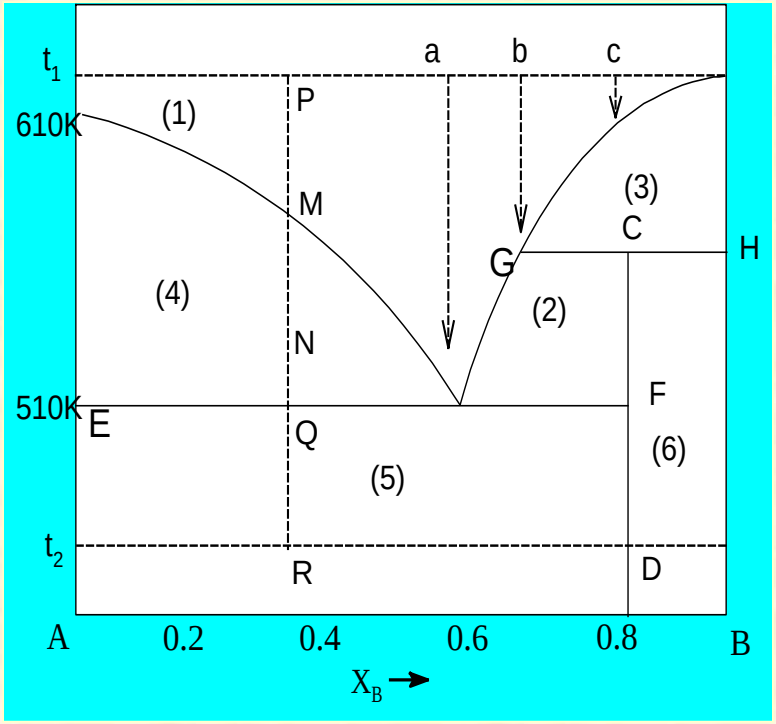
# (2) 各相区的相态

① L（溶液相） ② L + C(s)

③ L + B(s) ④ L + A(s)

⑤ A(s) + C(s) ⑥ C(s) + B(s)

EF、GH线上 f* =0 CD线上 f* =1




(3) 体系达到 M 时 L + A(s) 二相；达到 N 是 L + A(s) 二相；达到 Q 是三相 A(s) + C(s) + L；达到 R 是 A(s) + C (s)。

## (4).

从图上可知**A的熔点和低共熔点**分别为**610K、510K**，低共熔液组成 $x_B$ **=0.4**。根据非理想溶液中溶剂的凝固点下降公式：

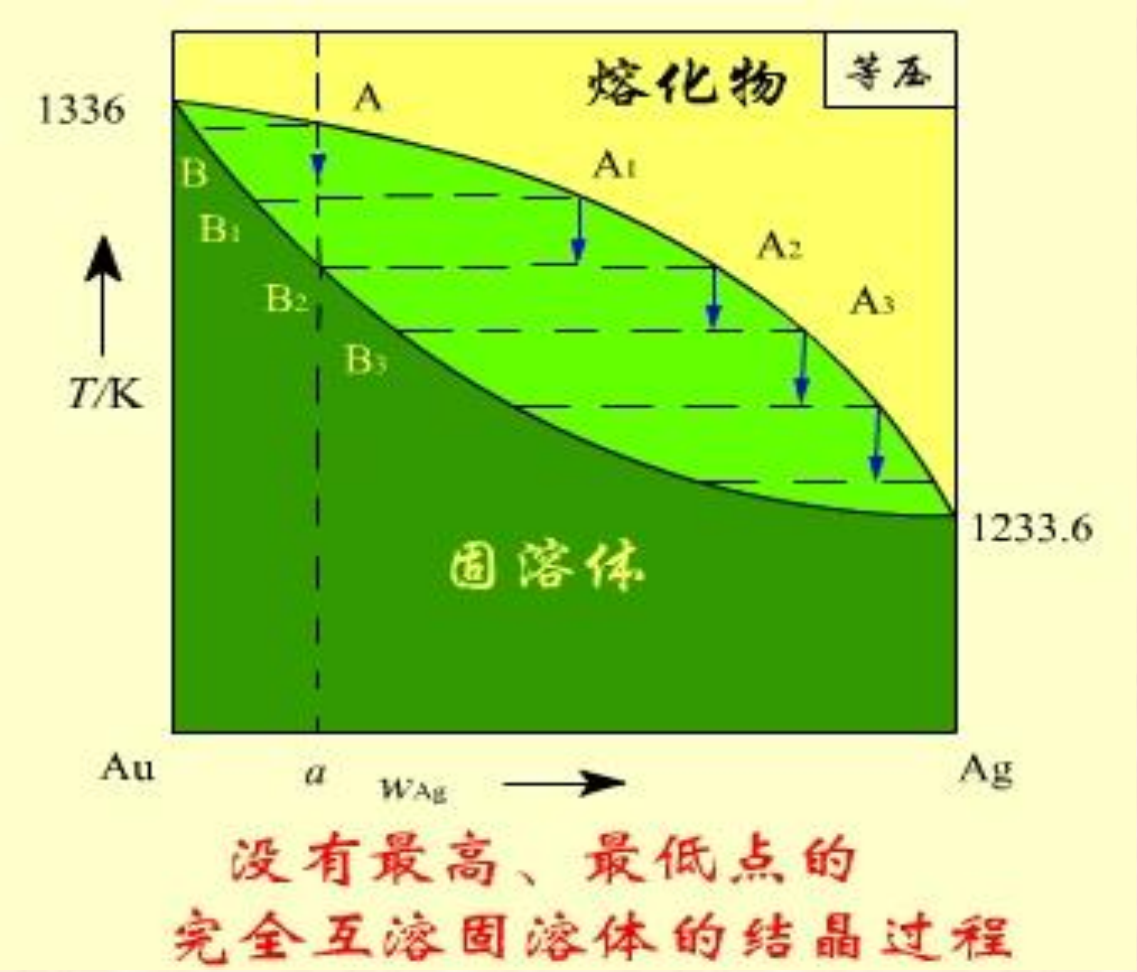
$$\ln a_A = \frac{{}_{fus}H_{m,A}}{R}\left(\frac{1}{T^{\square}_{f,A}} - \frac{1}{T_f}\right)$$

$$= \frac{18027}{R}\left(\frac{1}{610} - \frac{1}{510}\right)$$

$$\alpha_A = 0.4979 = \gamma_A x_A = \gamma(1-x_B)$$

$$\gamma_A = a_A/X_A = 0.4979/0.6 = 0.830$$

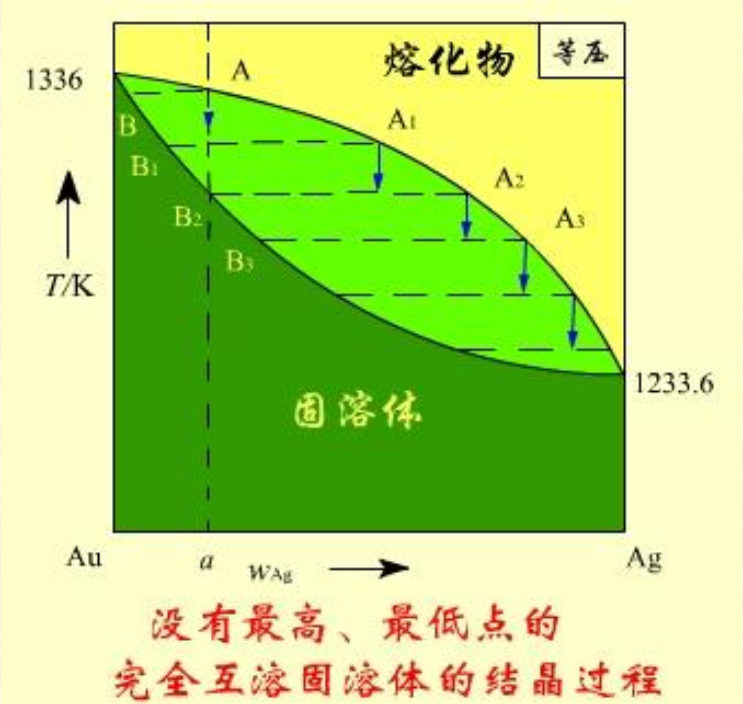
# 三、完全互溶固溶体的相图



# 完全互溶固溶体的相图

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。

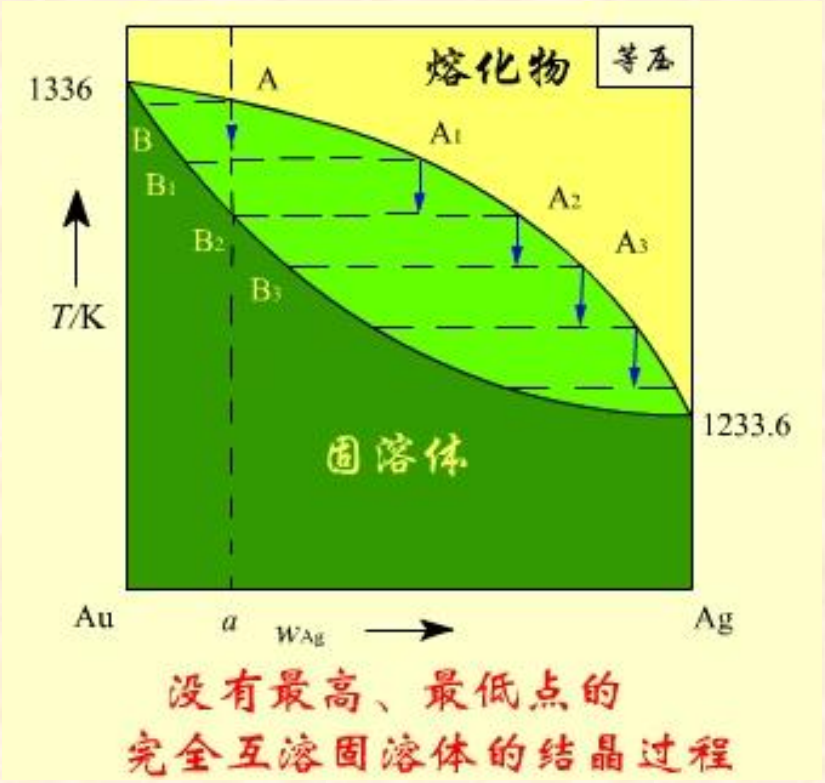



没有最高、最低点的完全互溶固溶体的结晶过程

# 完全互溶固溶体的相图

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

# 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）

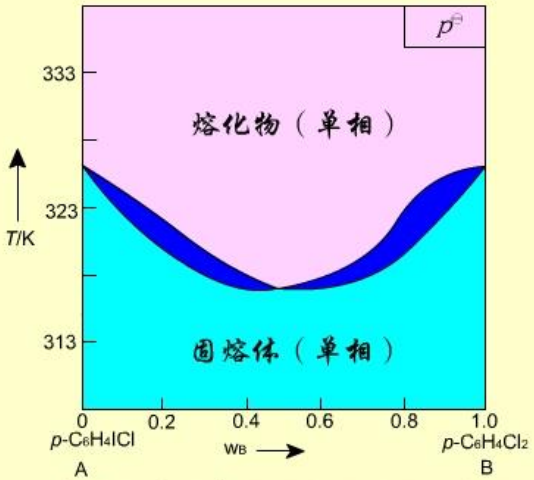
在金属热处理过程中，使金属突然冷却，来不及发生相变，保持高温时的结构状态，这种工序称为淬火。例如，某些钢铁刀具经淬火后可提高硬度。

# 完全互溶固溶体的相图

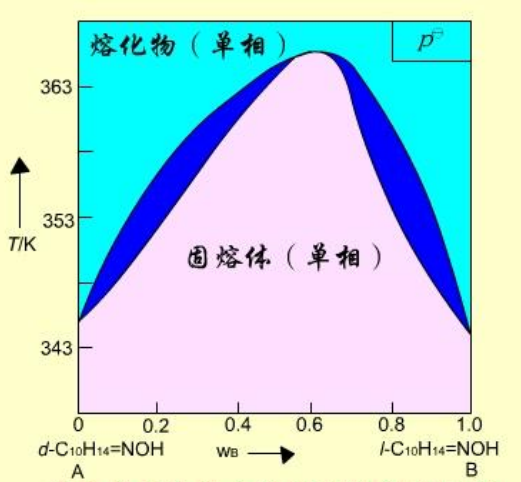
## 完全互溶固溶体出现最低点或最高点

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：$Na_2CO_3$ 三 $K_2CO_3$，KCl - KBr，Ag - Sb，Cu - Au 等体系会出现最低点。但出现最高点的体系较少。



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

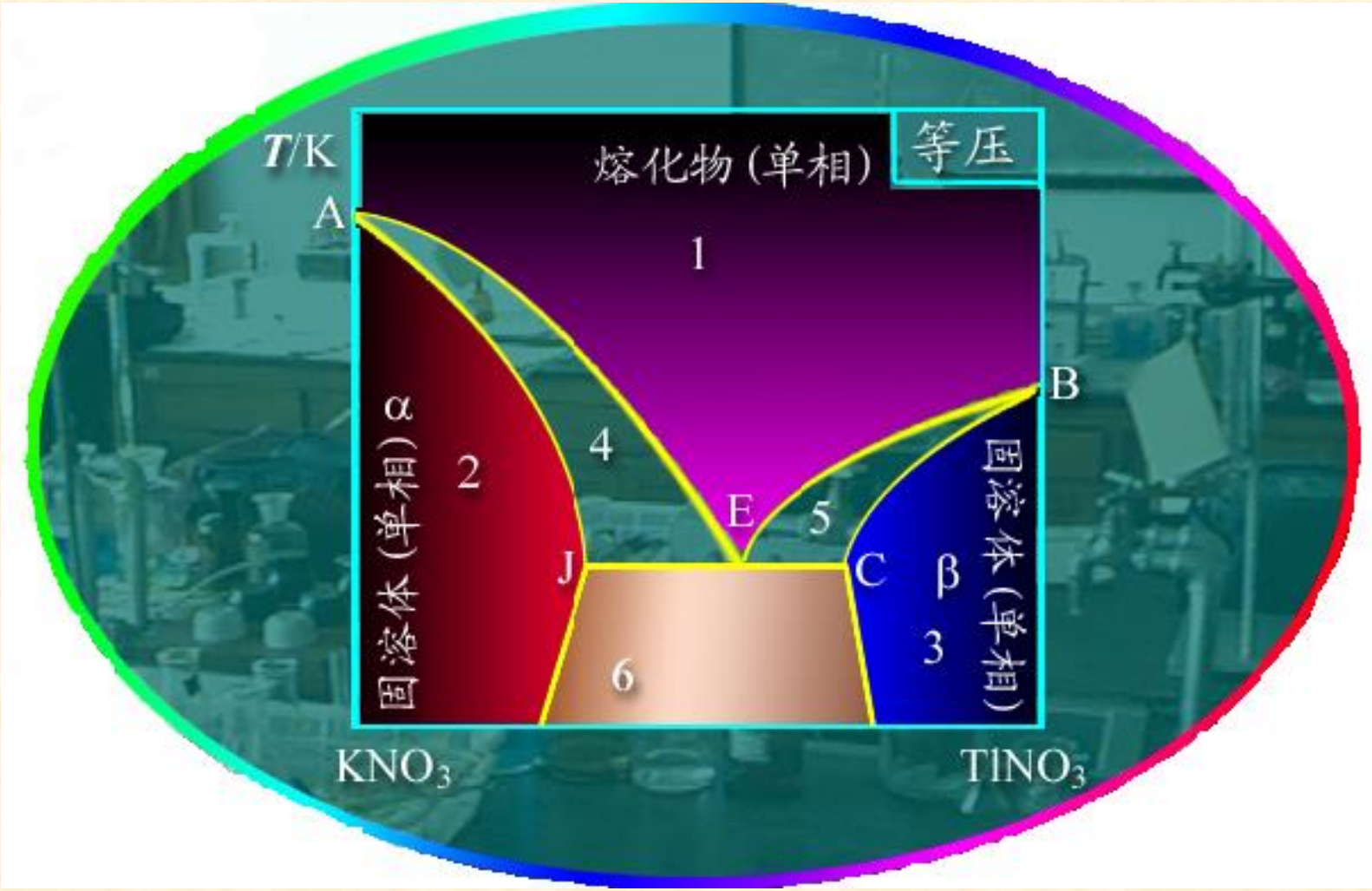
# 四、部分互溶固溶体的相图

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。

# (1) 有一低共熔点者的相图



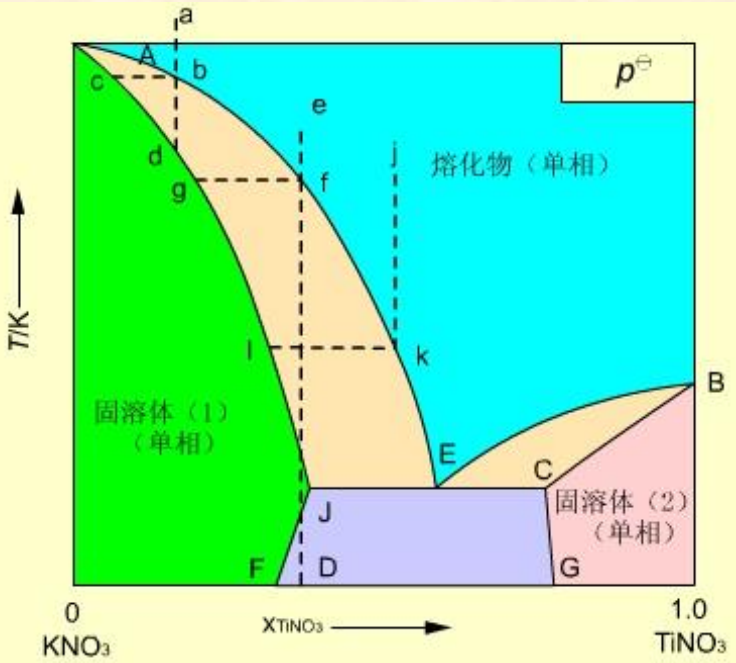
# (1) 有一低共熔点者的相图

**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)**



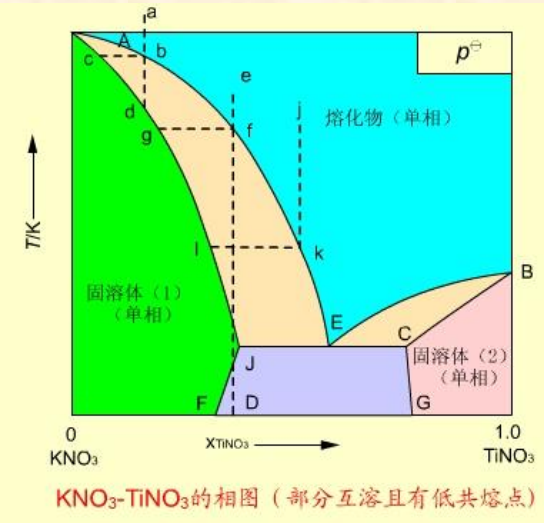
KNO3-TiNO3的相图（部分互溶且有低共熔点）

**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。**

# 有一低共熔点者的相图

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）。



KNO3-TiNO3的相图（部分互溶且有低共熔点）

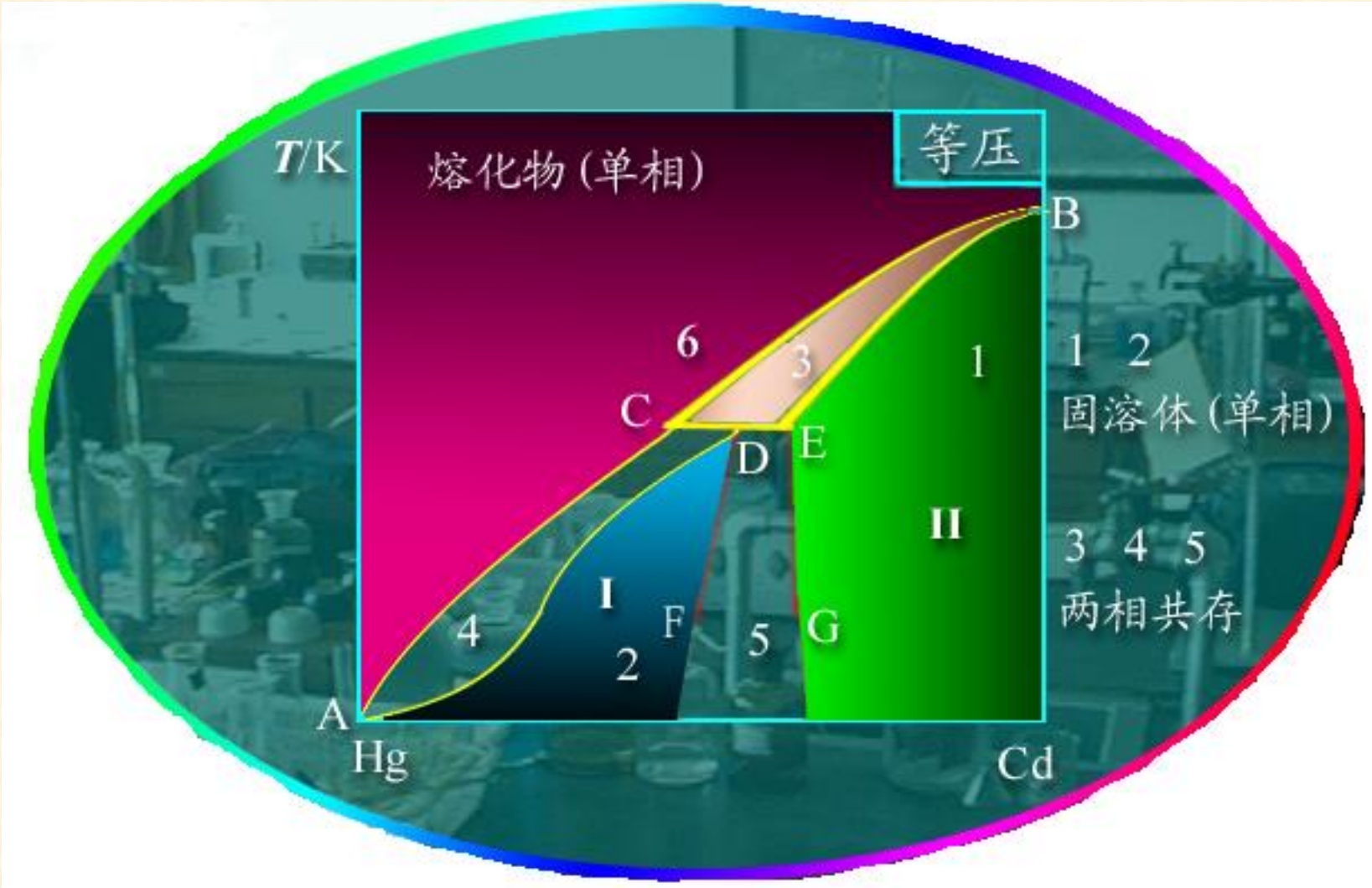
(2) 从e点开始冷却，依次析出的物质为：

熔液L ◆ L +（1）◆（1）◆（1）+（2）

(3) 从j点开始，则依次析出物质为：

L ◆ L +（1）◆ （1）+（2）+L（组成为E）◆ （1）+（2）

# （2）有一转熔温度者的相图



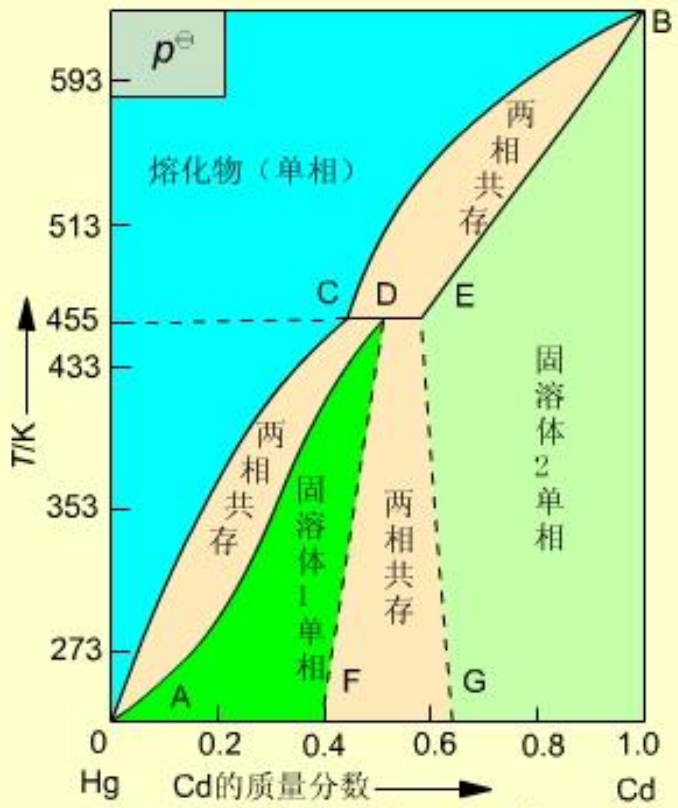
# 有一转熔温度者的相图

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）



Hg-Cd的相图（组分在固态部分互溶，并有一转溶温度）

因这种平衡组成曲线实验较难测定，故用虚线表示。

# 有一转熔温度者的相图

## 一条三相线

CDE是三相线：

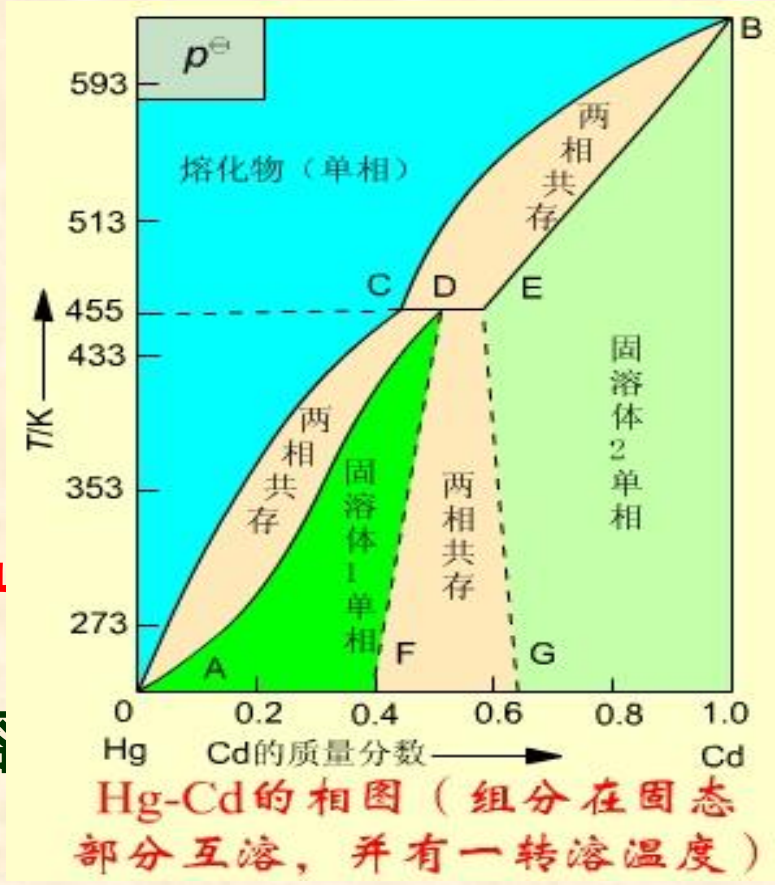
（1）熔液（组成为C），

（2）固溶体（1）（组成为D）

（3）固溶体（2）（组成为E）

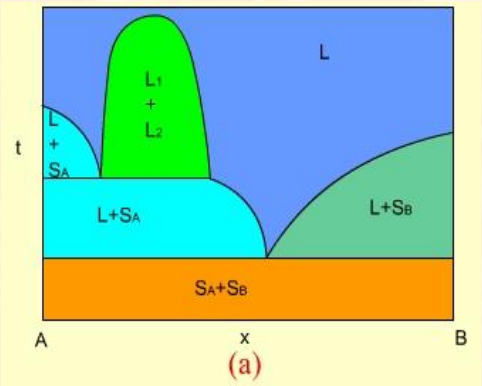
三相共存。

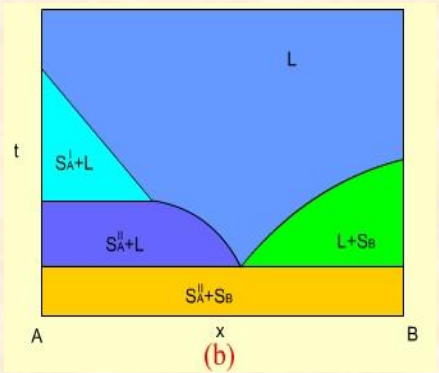
CDE对应的温度称为**转熔温度**，温度升到455K时，固溶体（1）消失，转化为组成为C的熔液和组成为E的固溶体（2）。

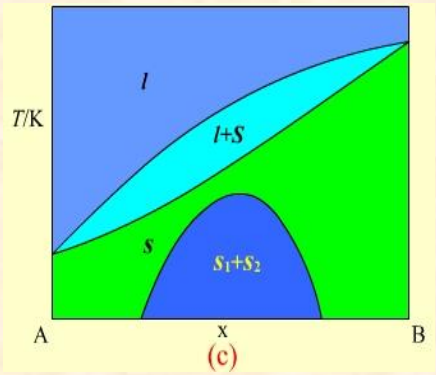


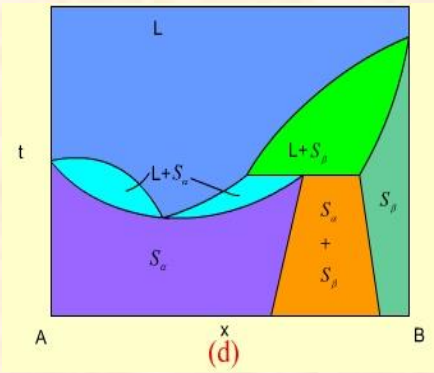
Hg-Cd的相图（组分在固态部分互溶，并有一转溶温度）

# 其它常见二元相图




在图(a)中，有两个液相部分互熔的帽形区

在图(b)中，固体A在不同温度下有不同晶形，那水平线称为转晶线

在图(c)中，温度较低时出现两个固溶体部分互溶的帽形区，而在高温下，A和B可以完全互溶。

图(d)是具有转晶温度和完全互溶出现最低点的两张相图的组合。

# 二组分系统相图基本特征：

## 1）单相区：

A,B两组分能形成溶液或固溶体的部分。

相区内的一点既代表系统的组成和温度；

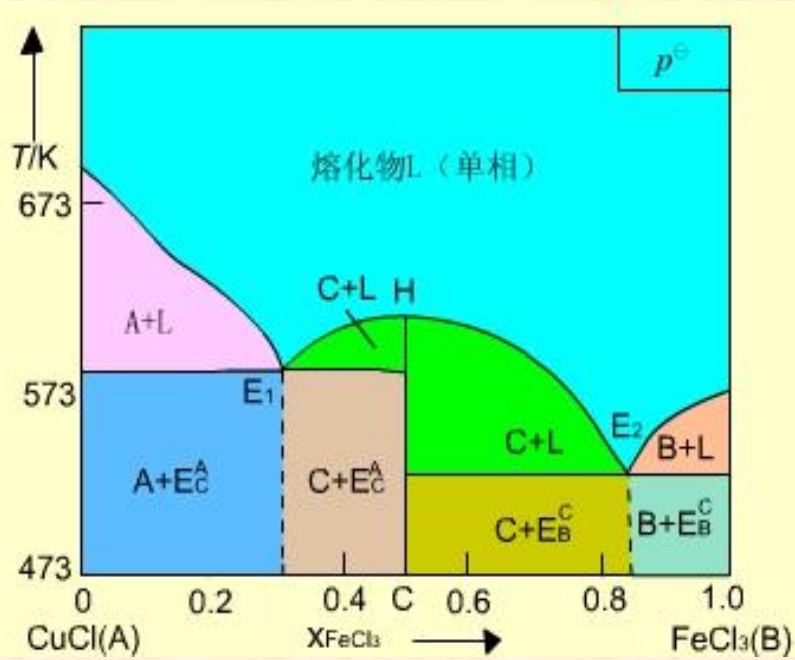
又代表该相的组成和温度。

## 2）两相区：

处于两个单相区或单相线之间。

相区内的一点只代表系统的组成和温度；结线两端点代表各相的组成和温度。

两相区内适用杠杆规则。



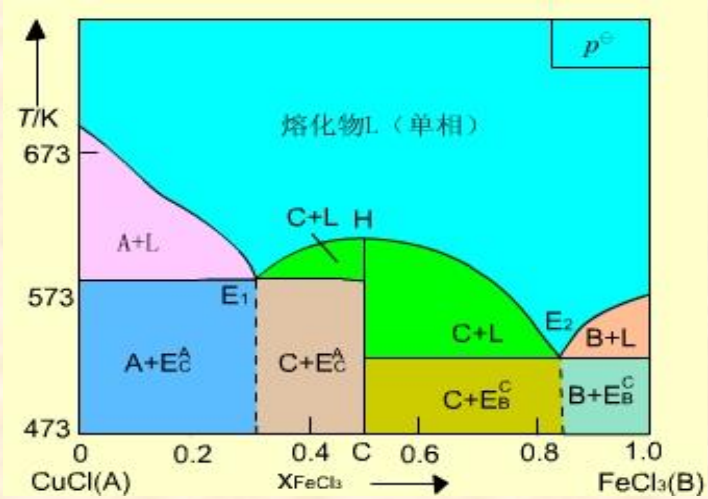
# 二组分系统相图基本特征：

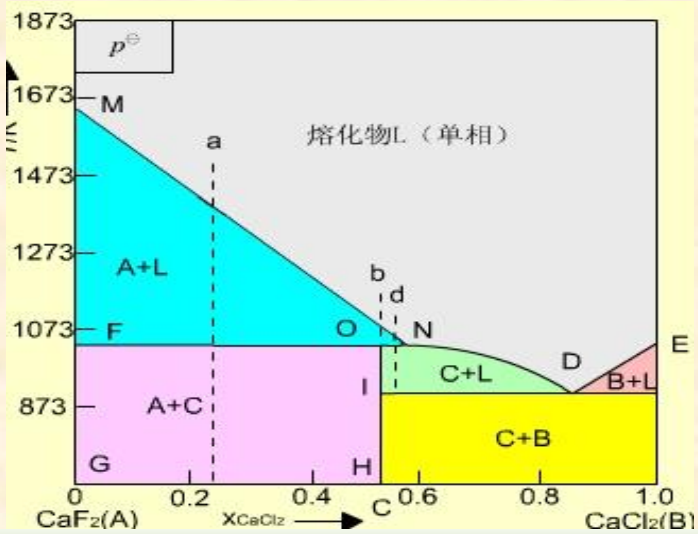
3)凡是曲线都是两相平衡线。线上的一点为相点，表示一个平衡相的状态。

4)凡是垂直线都可看成单组分纯物质。

如果是稳定化合物：垂线顶端与曲线相交，为极大点；

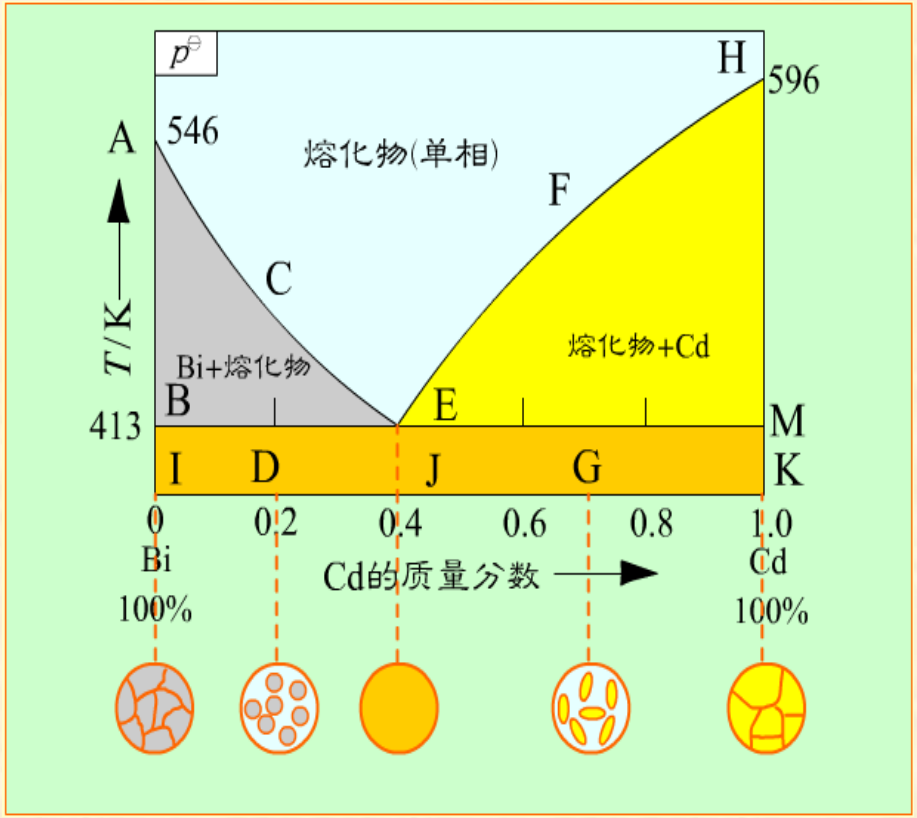
若是不稳定化合物：垂线顶端与水平线相交，为“T”形



# 二组分系统相图基本特征：

5)凡是水平线基本上都是“三相线”。三相线上f = 0 。冷却时，当物系点通过(两相平衡)曲线时，步冷曲线上出现一转折：当物系点通过三相线时，步冷曲线上出现平台；(三相线的两端点除外)。

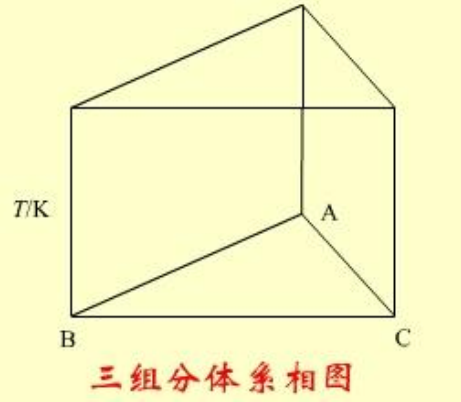


# 4.5 三组分体系的相图及其应用

## 三组分体系相图类型

因为 $C=3$, $f=3-\Phi+2$

当 $\Phi=1$, $f=4$ ，无法用相图表示。

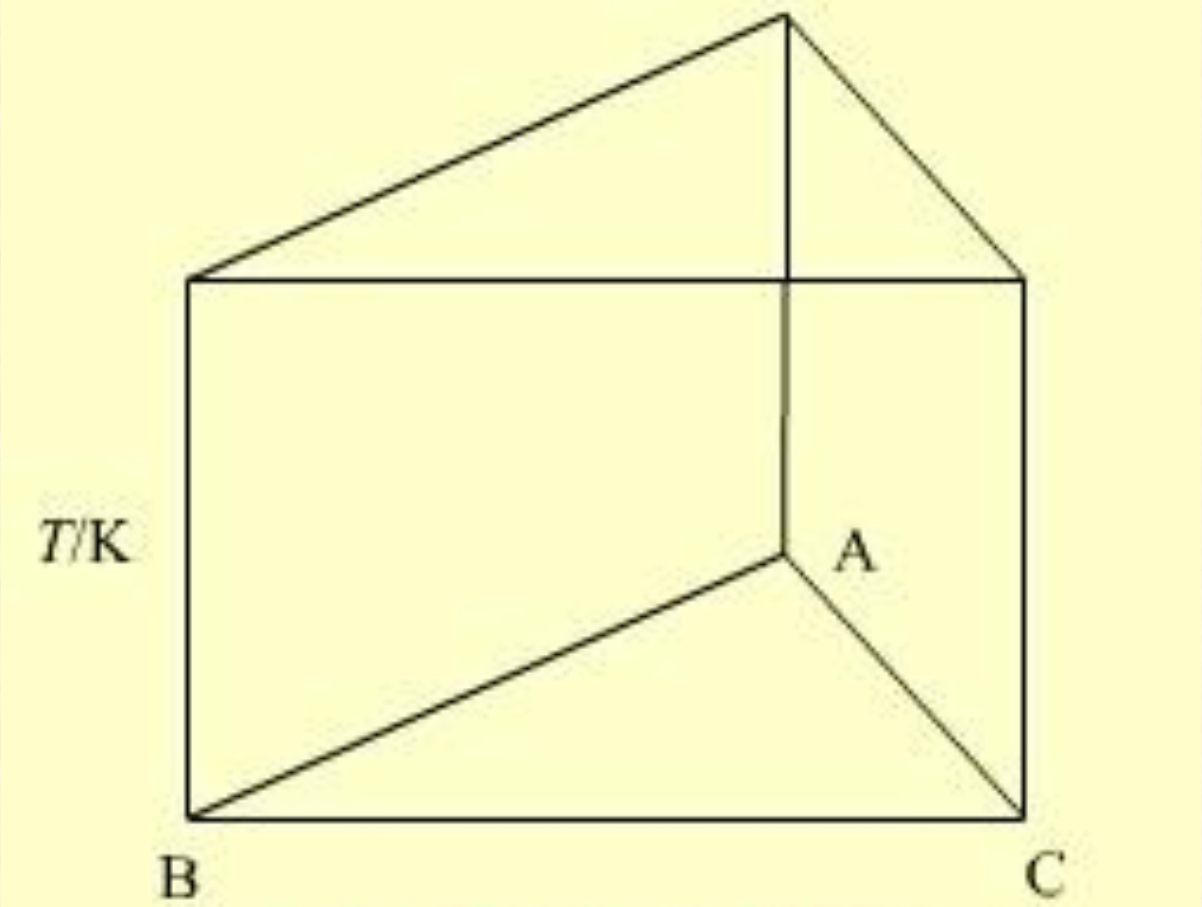


三组分体系相图

当 $\Phi=1$ ，恒压，$f^*=3$（或恒温，$f^*=3$），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 $\Phi=1$，且恒温又恒压，$f^{**}=2$，可用平面图形表示。常用等边三角形坐标表示法，两个自由度均为组成变化。

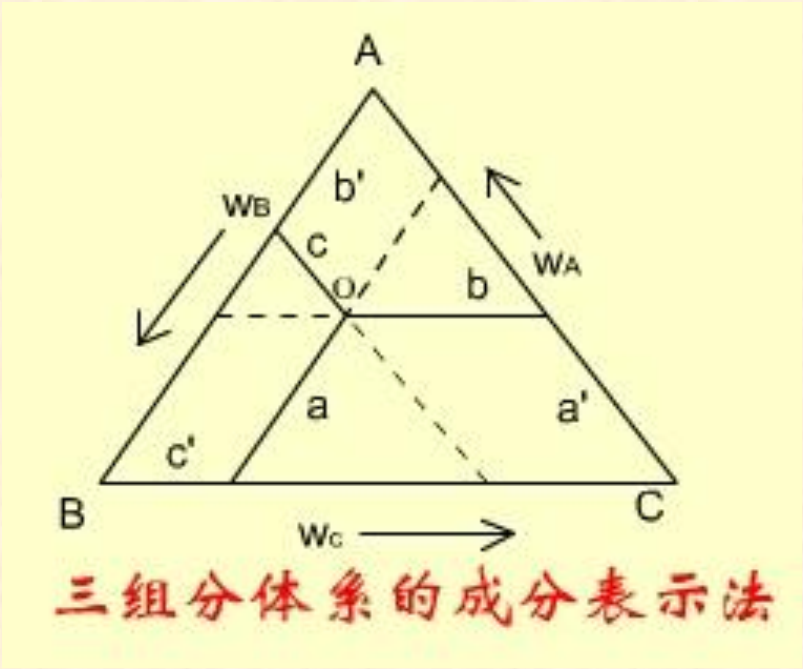
# 三组分体系的相图及其应用




三组分体系相图

# 等边三角形坐标

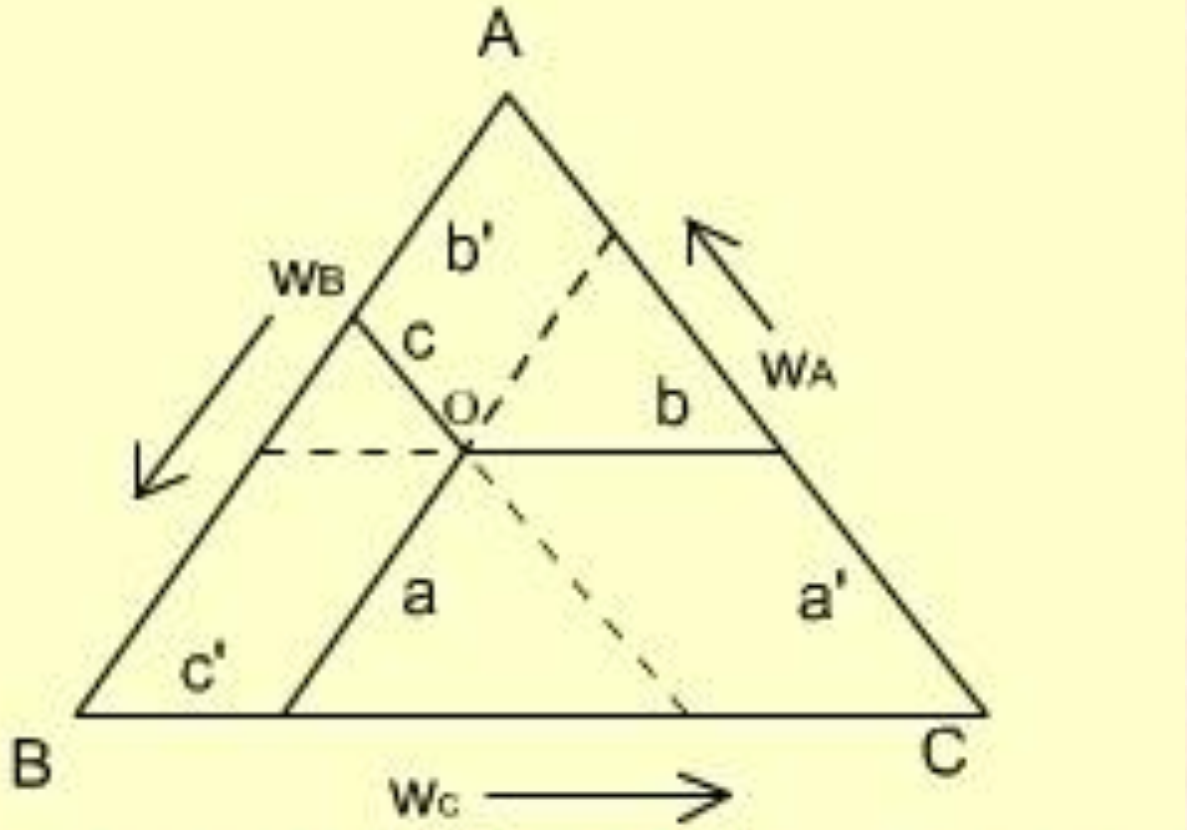
在等边三角形上，沿反时针方向标出三个顶点，三个顶点表示纯组分A，B和C，三条边上的点表示相应两个组分的质量分数。三角形内任一点都代表三组分体系。



三组分体系的成分表示法

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含量，即$a'$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 $a' + b' + c' = a + b + c = 1$

# 等边三角形坐标




三组分体系的成分表示法

# 等边三角形表示法的特点：



三组分体系组成表示法

(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，$\frac{c''}{b''} \fallingdotseq \frac{c'}{b'}$

(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：



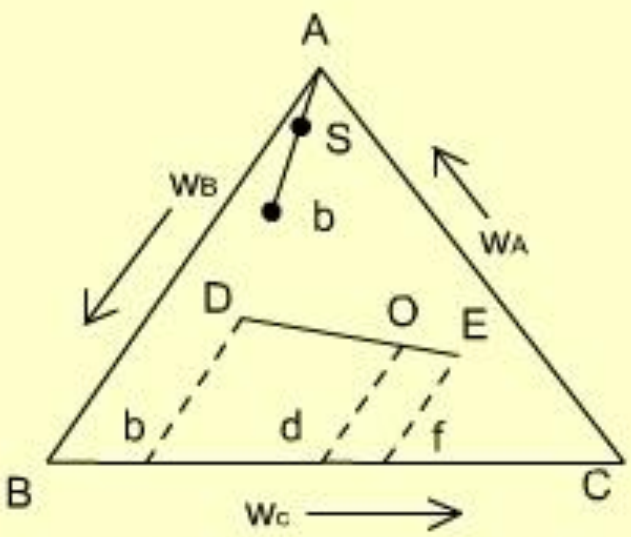

三组分体系组成表示法

# 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：

$$m_D \times OD = m_E \times OE$$



三组分体系的杠杆规则

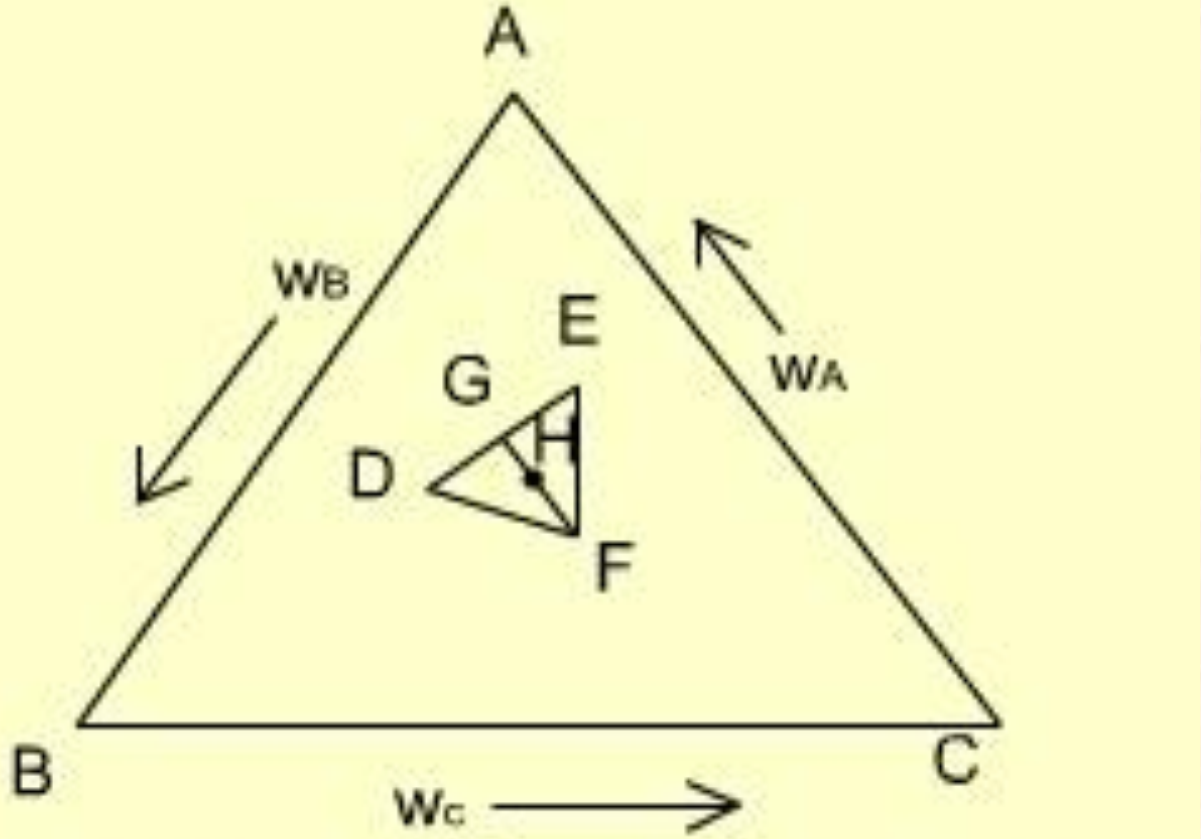
# 等边三角形表示法的特点：

(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。

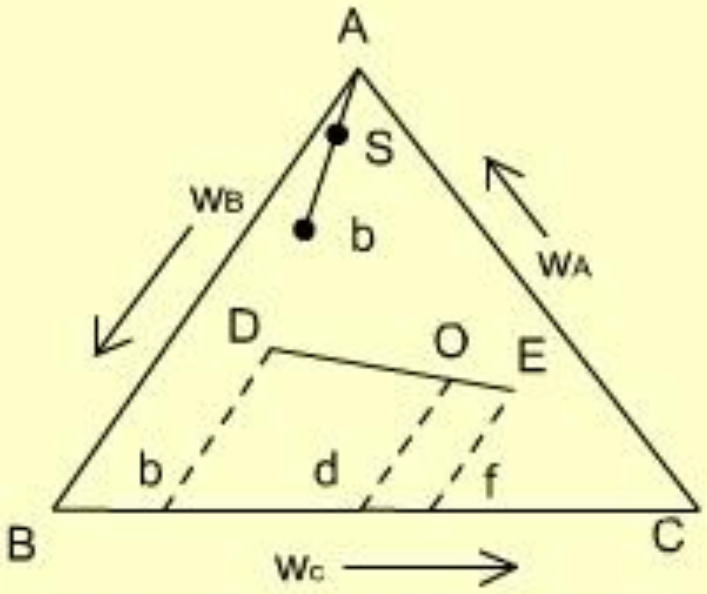
# 等边三角形表示法的特点：



# 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：

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



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。

# 部分互溶的三液体体系

（1）有一对部分互溶体系

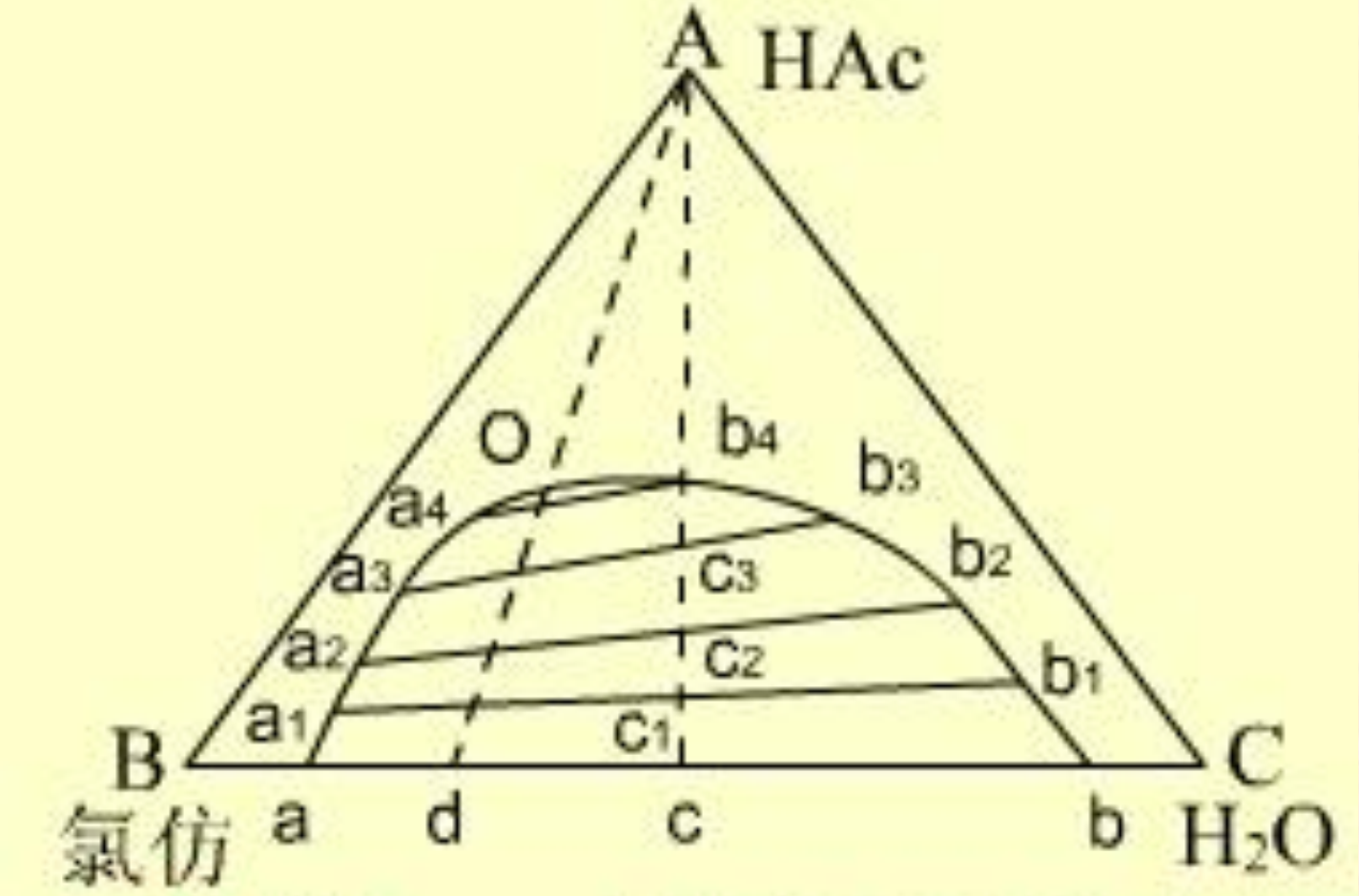
醋酸（A）和氯仿（B）以及醋酸和水（C）都能无限混溶，但氯仿和水只能部分互溶。



三液体有一对部分互溶的相图

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。

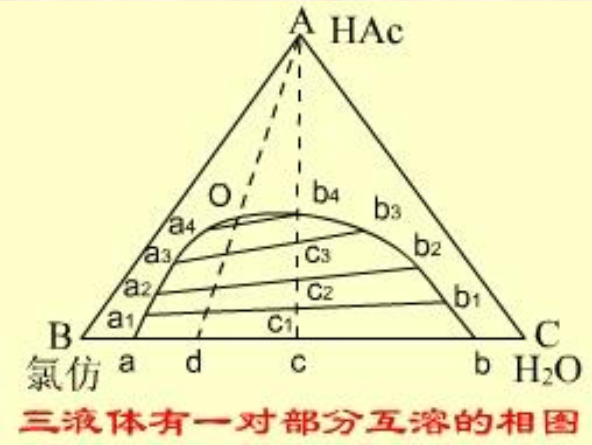
# 部分互溶的三液体体系




三液体有一对部分互溶的相图

# 部分互溶的三液体体系

在物系点为c的体系中加醋酸，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。



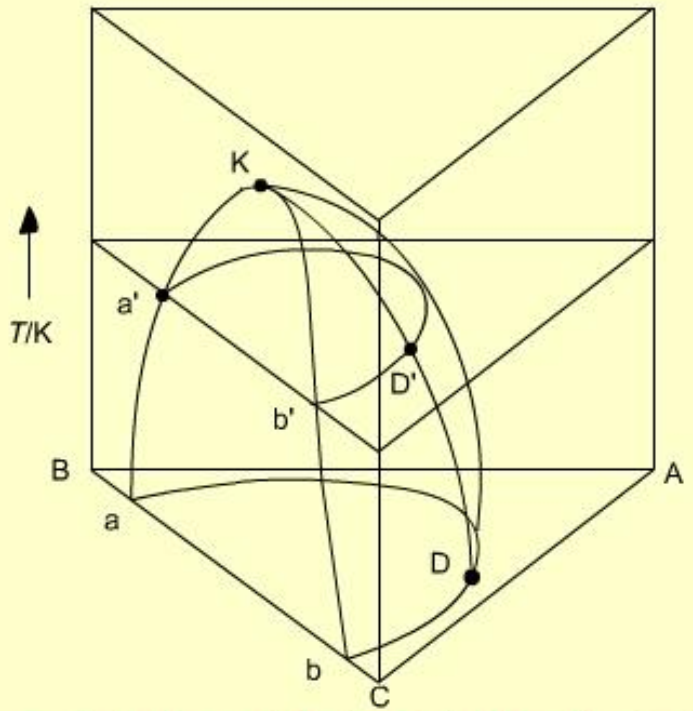
三液体有一对部分互溶的相图

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（binoal 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。

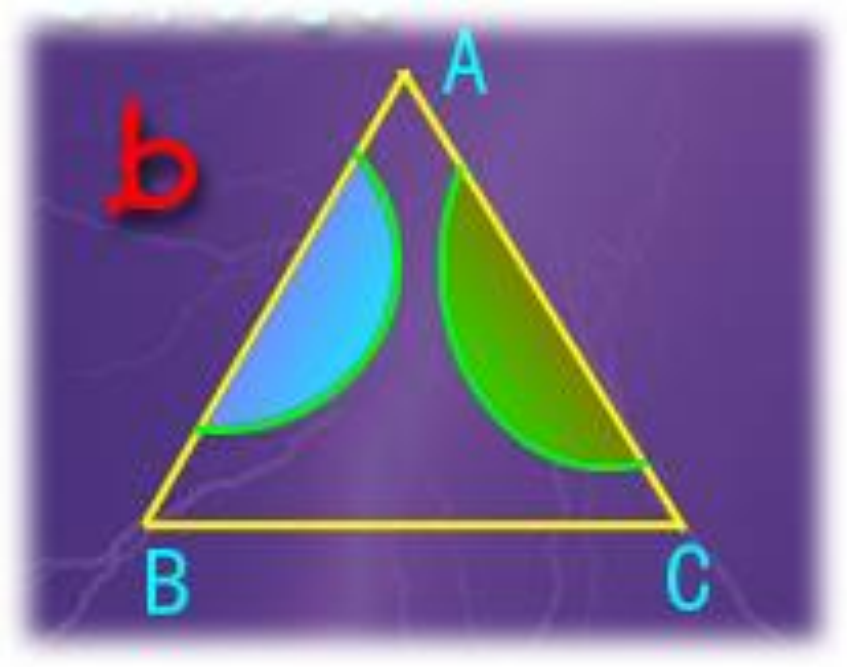
温度不断升高，互溶程度加大，两液相共存的帽形区逐渐缩小，最后到达K点，成均一单相。将所有等温下的双结线连成一个曲面，在这曲面之内是两相区。



三液体有一对部分互溶的温度–组成图

# （2）有两对部分互溶体系

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。

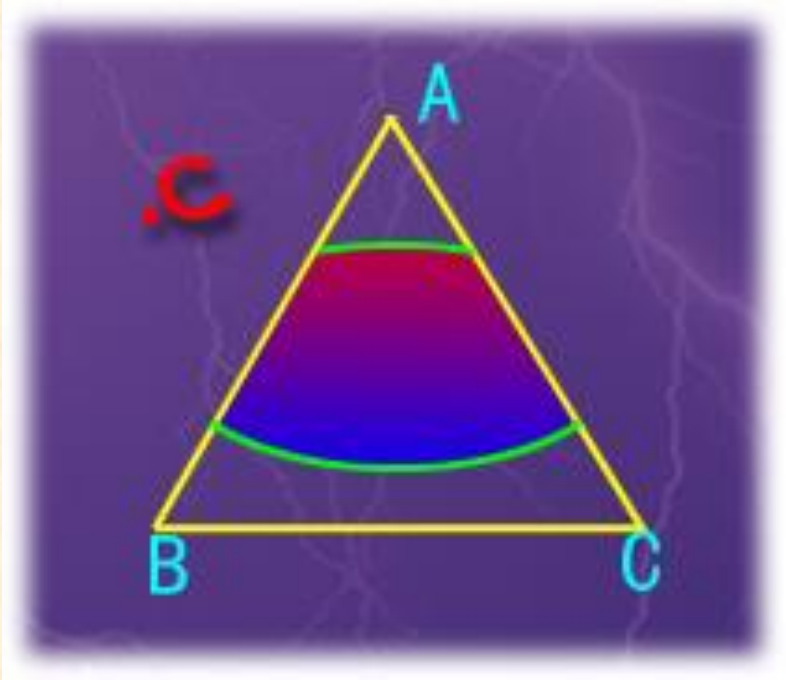



帽形区之外是溶液单相区。

# （2）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。

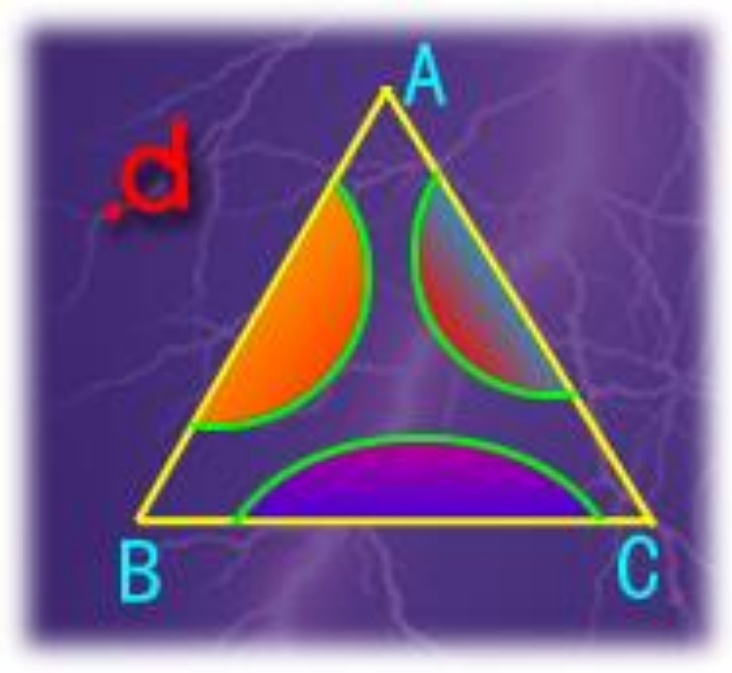
如图的中部区域是两相区，是由原来的两个帽形区叠合而成。中部区以上或以下，是溶液单相区，两个区中A含量不等。



# （3）有三对部分互溶体系

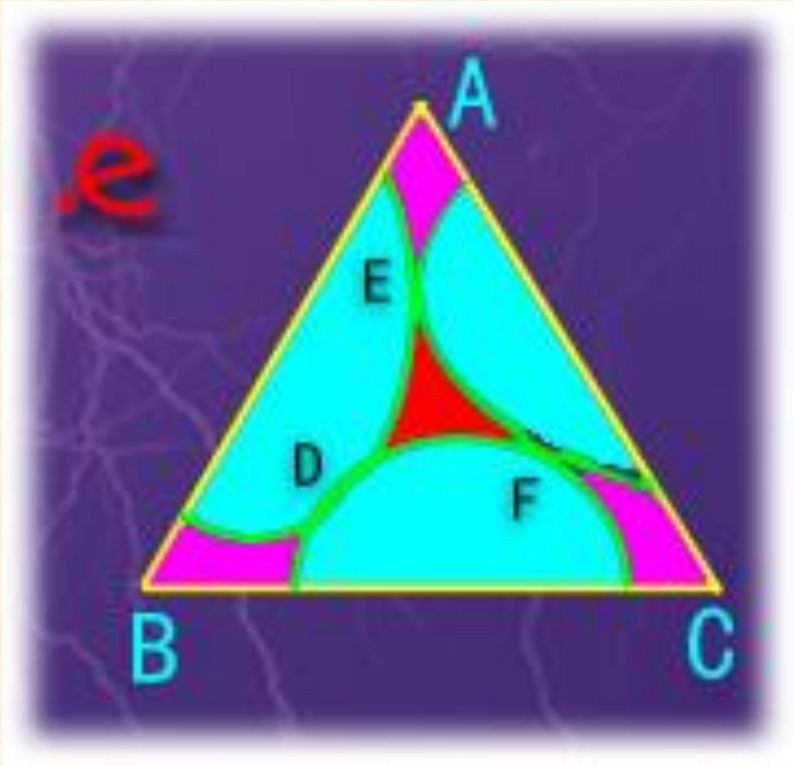
乙烯腈(A)–水(B)–乙醚(C)

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。



# （3）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：

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

# 三组分水盐体系

这类相图很多，很复杂，但在盐类的重结晶、提纯、分离等方面有实用价值。

这里只介绍几种简单的类型，而且两种盐都有一个共同的离子，防止由于离子交互作用，形成不止两种盐的交互体系。

# 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。

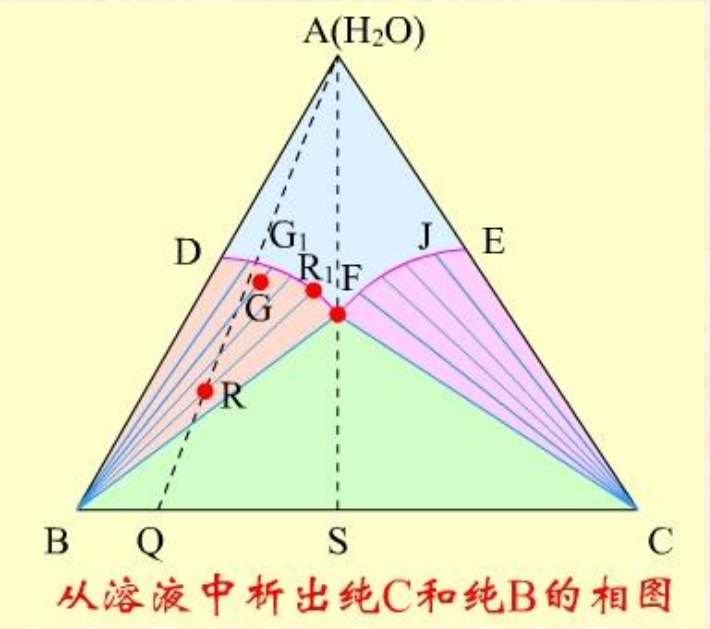
两个两相区

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)与组成为F的饱和溶液三相共存。



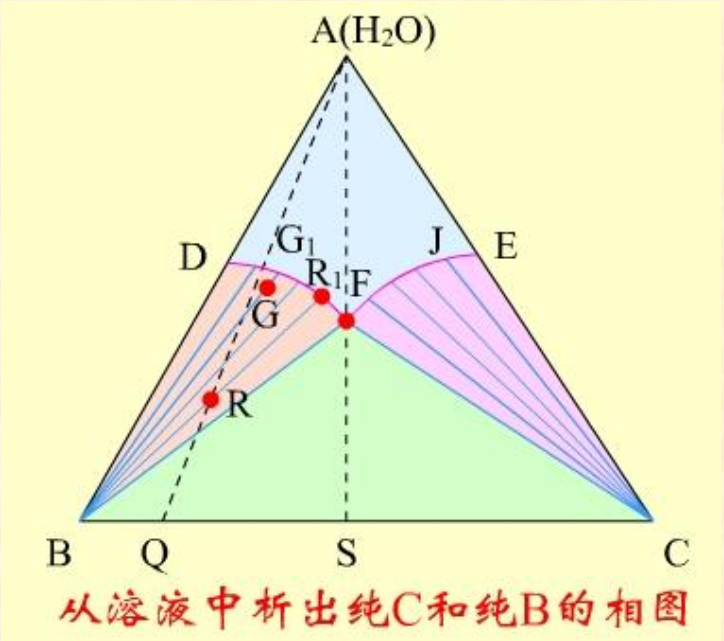
从溶液中析出纯C和纯B的相图

# 三组分水盐体系

(1)固体盐B，C与水的体系，图中有：

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；



从溶液中析出纯C和纯B的相图

一个三相点：

F是三相点，饱和溶液与B(s),C(s)三相共存，$f^{**}=0$ 。

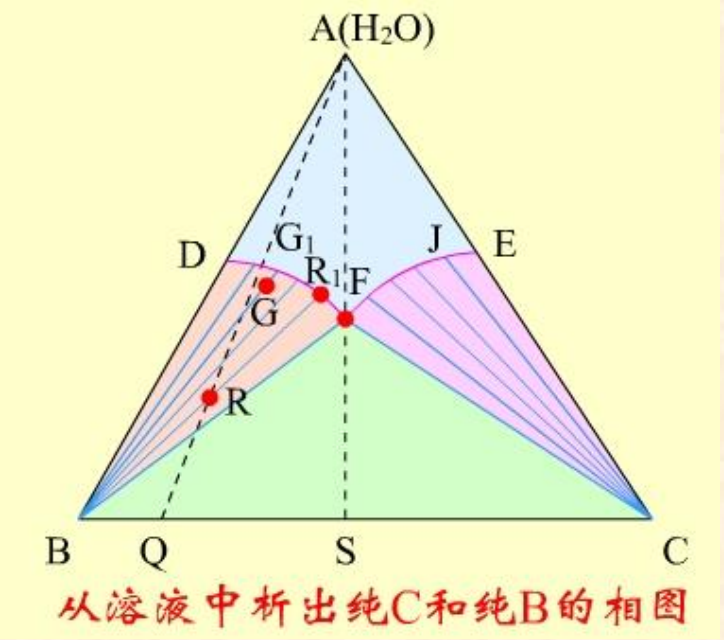
多条连结线：

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)。



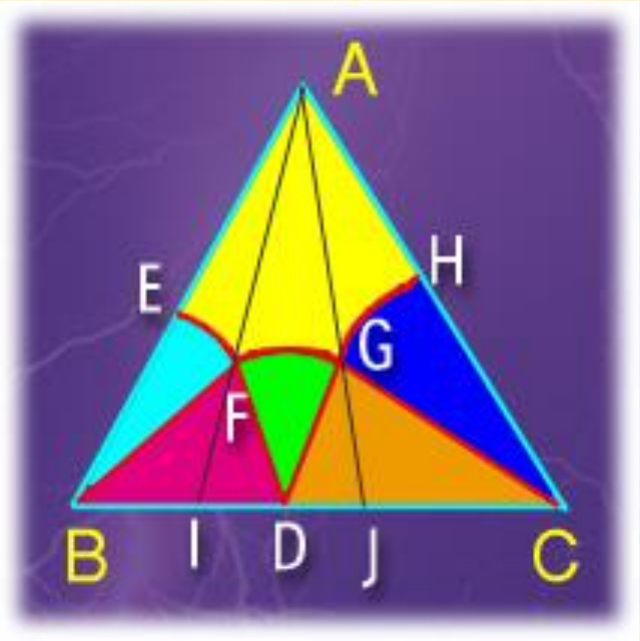
从溶液中析出纯C和纯B的相图

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：

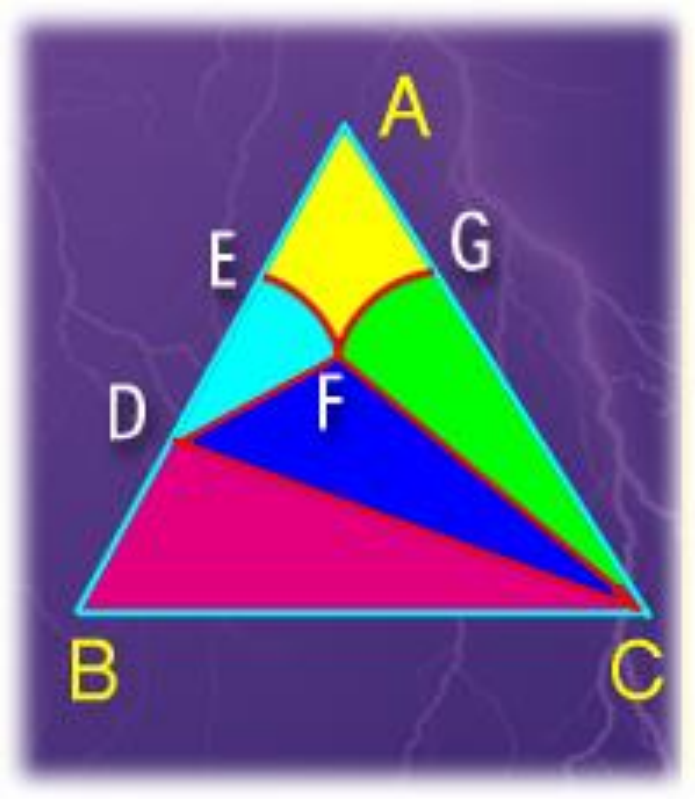



一个单相区：AEFGH,为不饱和溶液
三个两相区：BEF，DFG和CGH
两个三相区：BFD，DGC
三条溶解度曲线：EF，FG，GH
两个三相点：F和G

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。



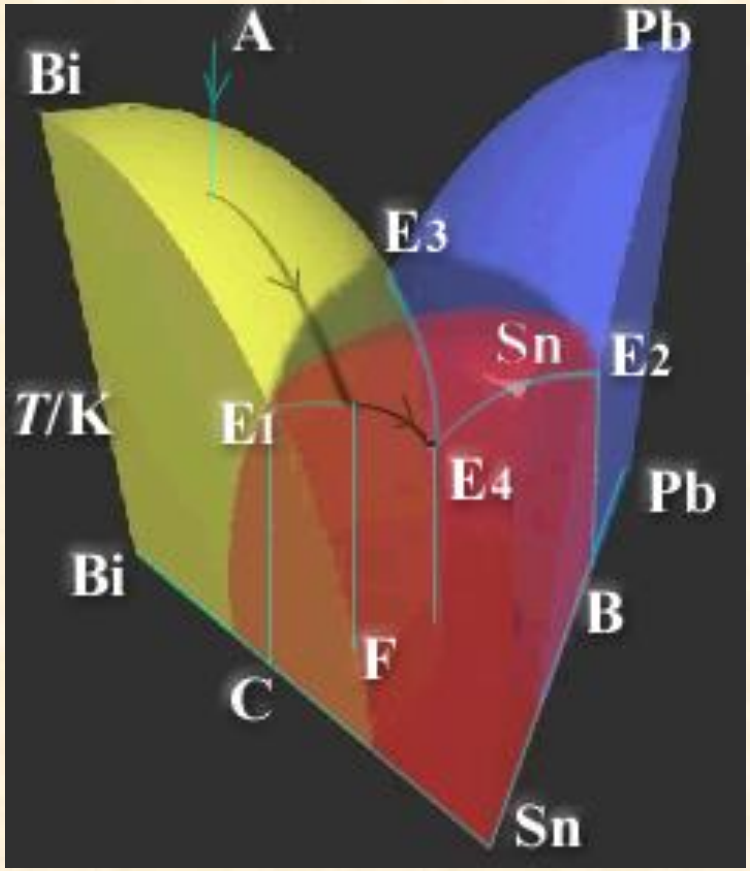

BDC区是B(s)，D(s)和C(s)的三固相共存区。

属于这种体系的有$Na_2SO_4$ 目$NaCl-H_2O$，水合物为大苏打($Na_2SO_4$ *$0H_2O$) 。

# 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。

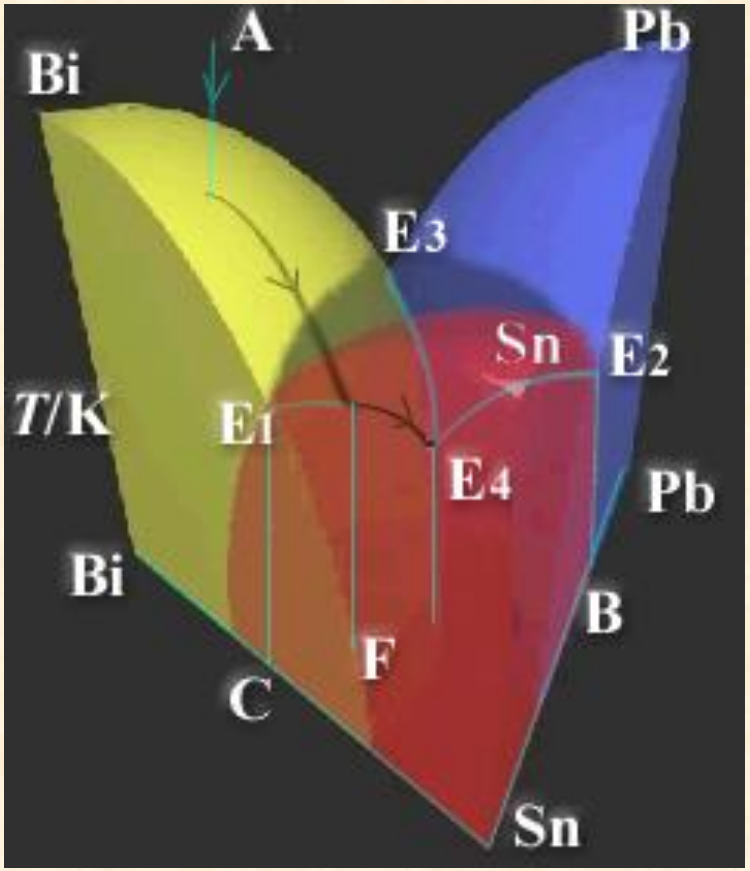


# 三组分低共熔相图

**一个单相区** 在花冠状曲面的上方是熔液单相区；

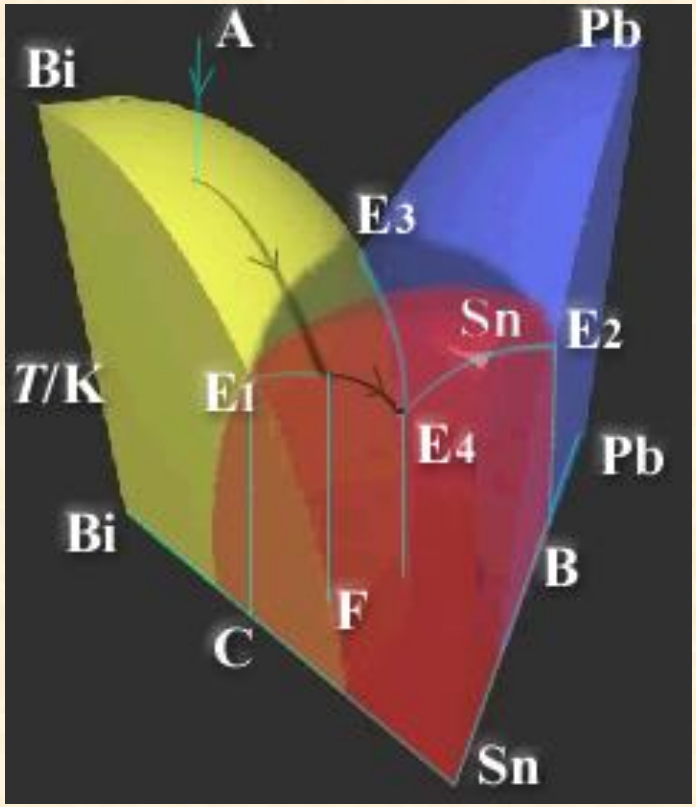
**三个两相区** 在三个曲面上是熔液与对应顶点物的固体两相共存区；

**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）。

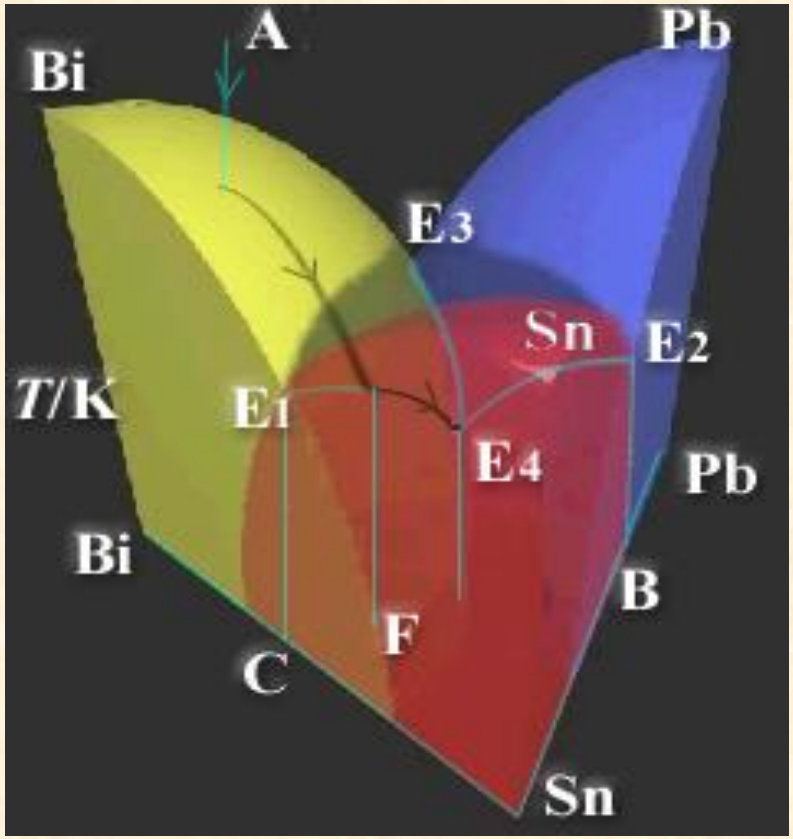



一个四相点　$E_4$是Sn(s)，Pb(s)，Bi(s)和组成为$E_4$的熔液四相共存，是四相点，这时$f^* = 0$，$E_4$的位置在定压下有定值。温度再降低，液相消失，三固体共存。

# 三组分低共熔体系的步冷轨迹

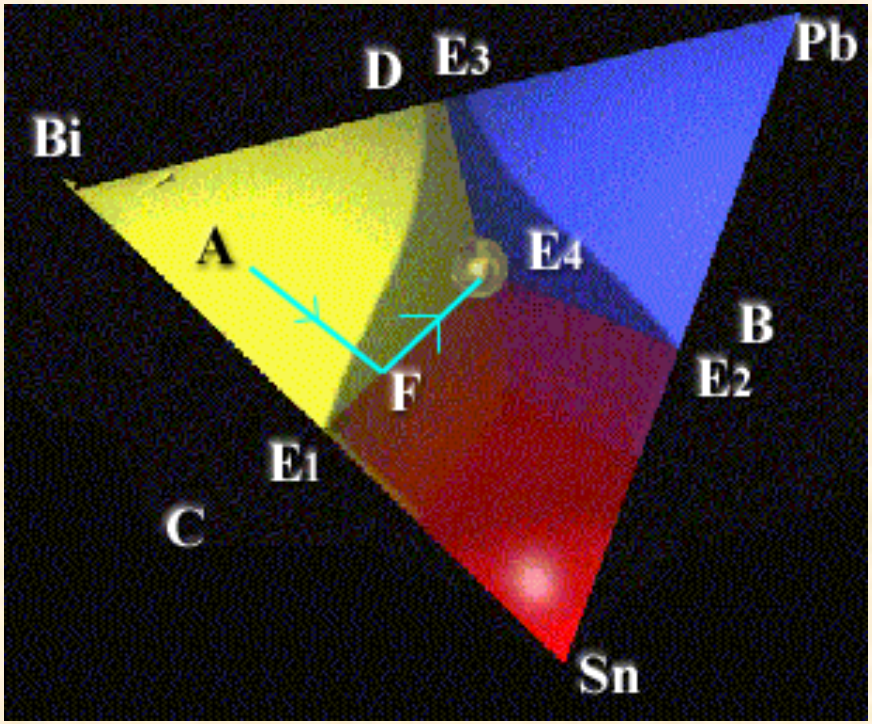
当组成为A的熔液冷却，与 $BiE_1E_4E_3$ 曲面相交时，有Bi(s)析出，Sn与Pb的相对比例不变，物系点向 $E_1E_4$ 线方向移动。

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。




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。