

水盐体系相平衡

郭志琴 主编

成都科技大学出版社

前 言

各种盐溶液的加工处理是化学肥料、无机盐和其它盐化工生产领域中的重要内容。其生产过程原理广泛涉及到水盐体系相平衡理论。因此,水盐体系相平衡知识对解决生产过程中的水溶液蒸发、产物结晶以及蒸馏、萃取、分离等基本单元操作具有重要的理论指导意义;也是有关化工科研人员和工程技术人员的必备知识。

然而,目前国内外尚缺乏这方面的专著。已有的资料不多,也不适合作大学生的教材。为了适应教学工作的需要,我们将自己多年来从事这方面教学的经验和科研成果加以整理,于1990年编成了“水盐体系固液相平衡”讲义,在化工系本科教学中使用。现在,又总结这几届教学的经验,在原有讲义的基础上,经进一步的补充和加工整理,编写成了这本书。作为化工系本科生学习“水盐体系相平衡”课程的教材。

全书共八章。第一章水盐体系相平衡研究中的基本知识,是水盐体系相平衡课程的基础;第二章二组元体系相图,第三章三组元体系相图和第四章四组元体系相图,是本课程的基本内容;第五章水盐体系相平衡数据的测定,介绍水盐体系相图的测绘技术;第六章电解质溶液的热力学基础,第七章强电

解质—水盐体系的固液相平衡预测和第八章复杂体系的性质,涉及与相平衡有关的基本理论。相图特徵,识图方法和相图应用事例在有关章节中作了介绍。书的前五章由郭志琴执笔编写,后三章和附表由宋航执笔编写,郭志琴主编。

本书的出版得到“成都科技大学科学研究基金”支持和赞助;书中的插图由陈群文同志精心描绘。在此,一并表示深切感谢!

由于编者水平所限,书中的遗漏和不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者
于四川联合大学
1994年7月

目 录

第一章 水盐体系相平衡研究中的基本知识	(1)
1.1 基本概念	(1)
1.1.1 体系和环境	(1)
1.1.2 相和相平衡	(2)
1.1.3 独立组分	(3)
1.1.4 自由度	(4)
1.2 溶液组成的表示方法	(4)
1.3 相律	(6)
1.4 相图	(9)
1.5 相图研究中的重要原理和规则.....	(11)
1.5.1 连续原理.....	(11)
1.5.2 相应原理.....	(11)
1.5.3 直线规则.....	(12)
1.5.4 杠杆规则.....	(13)
1.5.5 向量规则.....	(14)
1.6 相平衡体系的有关特性.....	(15)
1.6.1 单组分体系.....	(15)
1.6.2 多组分体系.....	(17)
第二章 二组元水盐体系相图	(19)
2.1 相律的应用.....	(19)
2.2 二组元水盐体系相图.....	(19)
2.2.1 简单体系相图.....	(19)

2.2.2	形成水合物体系的相图	(22)
2.3	二组元水盐体系相图的应用	(27)
2.4	二组元水盐体系中有关物料量的计算	(29)
第三章	三组元水盐体系相图	(33)
3.1	三组元水盐体系的组成表示法及其特点	(33)
3.1.1	等边三角形法及其特点	(33)
3.1.2	等腰直角三角形法及其特点	(35)
3.1.3	直角坐标法及其特点	(36)
3.2	三组元水盐体系的等温相图	(38)
3.2.1	简单体系的相图	(38)
3.2.2	有水合物体系的相图	(40)
3.2.3	有复盐体系的相图	(41)
3.2.4	酸性物、碱性物和水构成的 三组元体系的相图	(43)
3.3	简单三组元水盐体系的多温相图	(45)
3.4	直线规则和杠杆规则对等温相图的应用	(48)
3.5	一些重要操作在等温相图上的描绘	(49)
3.5.1	蒸发操作的描绘	(49)
3.5.2	加水操作的描绘	(58)
3.5.3	盐析操作的描绘	(60)
3.5.4	变温操作的描绘	(61)
3.6	向量规则的应用	(62)
3.7	三组元水盐体系相图的实际应用	(64)
3.7.1	KCl-NaCl-H ₂ O 体系相图在钾石盐分离 过程中的应用	(64)
3.7.2	CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O 体系相图在过磷酸钙	

生产中的应用·····	(69)
3.7.3 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图在氨水吸收 二氧化碳过程中的应用·····	(72)
3.7.4 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图在尿素 生产中的应用·····	(76)
第四章 四组元水盐体系相图 ·····	(81)
4.1 概况·····	(81)
4.2 正四面体法表示的简单四组元体系的相图·····	(82)
4.2.1 正四面体法表示的立体相图·····	(82)
4.2.2 正四面体立体相图的投影图·····	(86)
4.2.3 等温蒸发过程在相图上的描绘·····	(89)
4.3 三棱柱体法表示的简单四组元体系的相图·····	(92)
4.3.1 三棱柱体表示法及其相图·····	(92)
4.3.2 等温蒸发过程在投影图上的描绘·····	(93)
4.4 直角四面体法表示的简单四组元体系的相图·····	(96)
4.5 四组元相互体系相图·····	(99)
4.5.1 四棱柱体表示法及其相图 ·····	(101)
4.5.2 四组元相互体系的多温立体图 和它的放射投影图 ·····	(104)
4.5.3 等温蒸发过程在放射投影图上的描绘 ···	(107)
4.5.4 变温过程的描绘 ·····	(110)
4.5.5 盐析过程的描绘 ·····	(112)
4.6 向量规则的应用 ·····	(113)
4.6.1 有复盐的体系 ·····	(113)
4.6.2 有水合物的体系 ·····	(115)
4.7 四组元相互体系相图的应用 ·····	(117)

第五章 水盐体系相平衡数据的测定	(120)
5.1 概况	(120)
5.2 平衡体系中液相组成的确定	(120)
5.3 测定相平衡数据的仪器及装置	(122)
5.4 平衡固相组成的确定	(125)
5.4.1 湿渣法	(125)
5.4.2 合成复体法	(129)
5.4.3 其它方法	(130)
第六章 电解质溶液的热力学基础	(132)
6.1 概况	(132)
6.2 基本概念	(133)
6.2.1 化学位	(133)
6.2.2 超额 Gibbs 自由能	(133)
6.2.3 活度、活度系数和标准态.....	(134)
6.2.4 渗透系数	(135)
6.3 溶解平衡常数	(136)
6.3.1 溶解平衡常数的表达式	(136)
6.3.2 温度对溶解平衡常数的影响	(138)
6.4 强电解质溶液中的活度系数的计算	(139)
6.4.1 Debye-Hückel 的极限公式及其改进式... (139)	
6.4.2 Bromley 方法.....	(140)
6.4.3 Meissner 方法	(144)
6.4.4 Pitzer 方法.....	(149)
6.5 水的活度计算方法	(160)
6.5.1 Bromley 方法.....	(160)
6.5.2 Meissner 方法	(162)

6.5.3 Pitzer 方法	(163)
第七章 强电解质—水体系的固液相平衡预测	(165)
7.1 单一盐的溶解度预测	(165)
7.1.1 预测的基本原理和方法	(165)
7.1.2 预测实例	(167)
7.2 相图的预测	(174)
7.2.1 预测方法	(174)
7.2.2 预测实例	(176)
第八章 复杂体系的性质	(185)
8.1 概况	(187)
8.2 缔合物的判断	(187)
8.2.1 利用文献资料	(187)
8.2.2 利用 Meissner 曲线图	(188)
8.2.3 利用渗透系数	(190)
8.3 弱电解质溶液中的活度系数	(190)
8.3.1 Edwards 方法	(190)
8.3.2 Chen 方法	(192)
参考文献	(231)
附 表	(197)
附表 1 25°C 时的 Bromley 参数	(197)
附表 2 25°C 时的 Meissner 参数	(203)
附表 3 25°C 时的 Pitzer 参数	(206)
附表 4 Pitzer 参数的温度系数	(214)
附表 5 Pitzer 参数和 $\frac{\Delta G_f}{T}$ 与温度关联式中的系数	(218)

附表 6	具有两种相同离子的两种电解质 混合溶液的 θ 和 ψ 值	(220)
附表 7	Edwards 方法所用的参数	(223)
附表 8	Chen 参数	(225)

第一章 水盐体系相平衡研究中的基本知识

1.1 基本概念

1.1.1 体系和环境

用热力学方法进行科学实验时,称我们所研究的宏观对象为体系或物系;称体系以外,但又与体系有联系而且体系的作用又能达到的那个部分为环境。

水盐体系当然应该是由盐和水组成,但实际情况并不完全这样。酸性物、碱性物和水所组成的体系也属于水盐体系。因为,酸性物和碱性物与水间要相互作用而生成盐和水,其结果与由盐和水直接组成体系的情况相同。例如, NH_3 、 CO_2 和 H_2O 组成的体系就是这样的体系。

注意,有的资料中除了用体系或物系的名称以外,有时还用系统或复体的名称。严格讲,体系和系统之间是有区别的。但多数时候都没有进行区分,而混用体系、物系、系统和复体。

一般情况下,体系和环境之间都存在着一个真实的界面,但有时也可能存在着一个不真实的(假想的)界面。

体系和环境之间存在着两种联系:一种是物质交换,另一种是能量交换。根据体系和环境间存在的不同联系,把体系分成三类:第一类体系为隔离体系,这类体系不与环境进行物质交换和能量交换,不受环境影响,有时又称这类体系为孤立体

系；第二类体系为封闭体系，这类体系不与环境进行物质交换，但与环境有能量交换；第三类体系为敞开体系，这类体系与环境有物质交换和能量交换。

注意：体系的划分完全是人为的，它主要取决于研究工作的需要。

1.1.2 相和相平衡

(1)相 体系中具有相同物理性质和化学性质的均匀部分称为相。

相有下述特点：在给定的条件下，相与相之间都存在着一个明显的分界面；可以用机械方法把各个相分开；一个相的存在或不存在，与构成那个相时所用物质质量的多少无关。

区分相时注意：对于气体混合物，由于气体间能够无限混合，所以无论多少种气体构成混合物时，其物理性质和化学性质都相同，因此气体混合物总为一个相。对于液体混合物，由于构成它的各种液体间的互溶程度不同，可以是一个相、两个相……等等。对于固体混合物，如果固体间不形成固体溶液，那么一种固体就为一个相。如果固体间形成了固体溶液，那便为一个相。

(2)相平衡 当任何两个相的物质接触时，物质总会从一个相迁移到另一个相。称这种现象为相变化。相变化过程中，如果体系的性质不随时间而变化，则表明体系达到了相平衡。事实上，平衡是不可能达到的。因此在科学研究中，当我们用现有测试方法检测到不同时间中所研究体系的宏观性质变化小于所用测试方法的相对误差时，便认为所研究体系的宏观性质不随时间而变化，即体系处于相平衡。当然，这是一种近

似的作法。但这种作法对于绝大多数的工程问题说来,所得的结果都是足够准确的,因此这种近似的作法是正确的。

1.1.3 独立组分

体系可以由一种或多种物质(化合物或单质)组成。通常把那些能够从体系中分离出来并能单独存在的物质称为组分或组元,而把构成平衡体系中所有各相组成所需要的最少的物质称为独立组分。组分和独立组分是两个很不一样的概念,要注意区分。但要注意,有的资料中又经常把独立组分简称为组分。

根据大量事实总结出了一个规律,它表明了体系中的独立组分数和各种化学物种数间的关系,其形式为:

$$C = N - R - R' \quad (1.1)$$

式中: C ——独立组分数;

N ——化学物种数;

R ——各组分间存在的独立化学反应式数;

R' ——独立的浓度限制条件数。

使用式(1.1)时,要注意求取 R 和 R' 的数值。

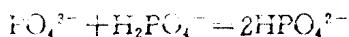
在判断水盐体系中的独立组分数时,除了用式(1.1)以外,通常还用下列关系式:

$$\text{独立组分数} = \text{体系中由盐所形成的独立离子的种类数} \quad (1.2)$$

例如,对于 $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系,由于体系中的盐形成了 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 四种独立的离子,故体系中的独立组分数为四,所给的体系为四组元体系。

又例如,对于由 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 H_2O

所组成的体系,虽然由于盐的作用而使得体系中有 Ca^{2+} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 四种离子,然而所述的四种离子不是独立的,它们间存在着下述关系:



故这四种离子中就只有三种离子是独立的。因此,所研究的体系为三组元体系。

1.1.4 自由度

在一定范围内,可以任意改变而又不会引起体系中相的数目发生变化时的强度性质称为自由度。有时又称自由度为独立的强度变量。例如温度、压力和浓度等。

1.2 溶液组成的表示方法

两种或两种以上的组分混合时,每一种组分都以分子、原子或离子形式分散到其它组分中而形成的均匀体系称为溶液。由于物质以气态、液态和固态三种形式存在,所以也就对应着三种形态的溶液:气态溶液、液态溶液和固态溶液。

对于气体混合物,无论它由多少种气体组成,都可以把它看作是气态溶液。其原因在于用来构成气体混合物的各种气体间都能够完全均匀混合。

对于液体混合物,如果构成它的两种液体的极性愈接近,则它们间的相互溶解度就愈大;反之,就愈小;或者几乎完全不互溶。根据形成溶液时所用液体间的溶解情况不同,分为完全互溶、部分互溶和完全不互溶三种情况。从宏观情况看,当构成溶液所用两种液体的数量比例任意变动,而都能形成均

匀混合物者，则称此两种液体为完全互溶的液体，例如苯和甲苯。当构成溶液所用两种液体的数量比例在一定范围内变动，而形成均匀混合物者，则称此两种液体为部分互溶的液体，例如苯胺和水。当两种液体间的相互溶解度非常小，以致可以忽略不计时，便近似认为它们是完全不互溶的液体，例如苯和水。事实上，两种液体间也许不存在完全不互溶的状态。但在许多情况下，又有两种液体间确实非常接近完全不互溶的状态，此时就允许把这两种液体看成是完全不互溶的。

对于固体混合物，其情况与液体混合物相似。但形成固态溶液的可能性要比形成液态溶液的可能性小得多，只有少数固态物质在一定温度下才会形成固态溶液。

对液态溶液要区分溶质和溶剂。对于盐和水构成的溶液，通常称盐为溶质，称水为溶剂。对于液体与液体构成的溶液，通常称含量少的那种液体为溶质，称含量多的那种液体为溶剂。但有时也可以任意指定，特别是在组分含量相差不大时更是如此。对于多组分溶液，常常不区分溶质与溶剂，而称为1组分、2组分……等等。

表示溶液浓度的方法有多种。通常采用的方法有：

- (1) 溶液中溶质的质量对溶液总质量的百分比。
- (2) 1 千克溶剂中所含溶质的物质的量(摩尔数)。
- (3) 溶液中溶质的物质的量(摩尔数)对溶液的物质的量(摩尔数)的比。
- (4) 1 升溶液中所含溶质的物质的量(摩尔数)。

在水盐体系相平衡研究中，除了采用上述表示浓度的方法以外，还常常采用一些特殊的表示方法。将在以后各章中进行介绍。

1.3 相律

1875年, J. Willard Gibbs 应用热力学原理, 从理论上推导出了相平衡体系中的独立组分数、相数和自由度数间的关系式为:

$$F = C - P + 2 \quad (1.3)$$

称式(1.3)为相律。

式中: F ——自由度数;

P ——相数;

C ——独立组分数;

2——影响相平衡的外界条件(温度和压力)数。

实际上, 相律的普遍关系式为:

$$F = C - P + n \quad (1.4)$$

式中: n 为影响相平衡的外界因素的总和。例如: 温度、压力、电场和磁场等。

由于一般情况只考虑温度和压力的影响, 此时 $n=2$, 故有关系式(1.3)。

导出相律的实质在于找出体系处于相平衡时, 在一定范围内可以独立变化而又不引起相数变化时的独立的强度变量的数目。独立变化的强度变量的数目等于平衡体系的总变量数和平衡体系中各强度变量间关系式数目的差值。所以, 要导出相律就必须分别求得平衡体系中的总变量的数目和平衡体系中各强度变量间关系式的数目。两者之差即为自由度数。具体推导如下:

假设所讨论平衡体系中的独立组分数为 C , 相数为 P , 体

系中的 C 个独立组分都分布在每个相中。

对所讨论的平衡体系,其变量有温度、压力和浓度。对 P 个相的体系,其温度和压力变量的个数为 $2P$ 。对由 C 个独立组分所构成的每个相,所需要的浓度变量个数为 $(C-1)$ 。对于 P 个相,所需要的浓度变量个数为 $P(C-1)$ 。所以,对于由 C 个组分所构成 P 个相的平衡体系,其总变量数的个数为:
 $P(C-1)+2P$ 。

平衡体系中存在着下述关系:各相的温度相等、压力相等和各组分在各相中的化学位相等。对于平衡体系,每存在一个上述关系式就减少了一个独立变量。所以,利用各相温度相等和压力相等的条件,就各有 $(P-1)$ 个关系式。利用各组分在各相中的化学位相等的条件,有 $C(P-1)$ 个关系式。故对于平衡体系共有关系式的个数为:

$$(P-1) + (P-1) + C(P-1)$$

所以,平衡体系的独立变量数的个数为:

$$\begin{aligned} [P(C-1) + 2P] - [(P-1) + C(P-1)] \\ = C - P + 2 \end{aligned}$$

即平衡体系的自由度数为 $C-P+2$,所以 $F=C-P+2$

利用相律可以获得不同的信息。例如:

(1) 对于一个含有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体和与它有相同化学组成的溶液所构成的平衡体系,其 $C=1$ (固体和液体均可认为是 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;也可以进行一种化学反应,故独立组分数为 $2-1$,即 $C=1$),

$$P=2(\text{固相和液相}),$$

$$F=0$$

因此,所示体系的状态只能存在于一个指定的条件下

($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的熔化温度)。

(2) 在上列中, 从熔融液中蒸发出部分水。

此时, $C=2$ (液相中组分的化学计量比与固相的化学计量比不一样)

$$P=2 \text{ (固相和液相)}$$

$$F=1$$

此时, 体系的特征或受平衡温度 (用以确定液相组成) 决定, 或受液相组成 (用以确定平衡温度) 决定。自由度为 1 的所给体系, 其组成点处于相图上的溶解度曲线上。

(3) 对于含有 NaCl 、冰和 NaCl 溶液的低共熔混合物, 其

$$C=2 (\text{NaCl}, \text{H}_2\text{O})$$

$$P=3 (\text{NaCl 固体}, \text{冰和 NaCl 溶液})$$

$$F=0$$

此时, 体系的组成和溶解温度均由一指定条件 (低共熔点) 所确定。

(4) 冷却一种由 NaNO_2 和 NaNO_3 组成的水溶液, 直到析出 NaNO_2 晶体。此时

$C=3$ (NaNO_3 、 NaNO_2 和 H_2O , 或两种独立的阴离子及一种独立的阳离子)

$P=2$ (NaNO_2 晶体和由 NaNO_3 及 NaNO_2 所组成的溶液)

$$F=2$$

此时, 体系的特征由两个独立的参数确定。例如可以是温度和溶液中的硝酸钠的浓度。用二维坐标表示相图。在等温溶解度曲线上, 由于温度为常数, 故 $F=1$ 。

(5) 冷却上例所示的体系, 直到同时析出 NaNO_3 和