

# 水盐体系相图及其应用

主 编：牛自得 程芳琴  
副主编：李宝存 陈 侠

天津大学出版社

## 内 容 提 要

本书系统讲述了相图原理,二至五元水盐体系相图的绘制、相图的认识、相图的计算和相图的实验方法,应用 Pitzer 电解质溶液理论公式,使用电子计算机计算多元平衡体系中各盐溶解度的方法。本书列举了与海湖井矿盐有关矿物的物化数据及常见的 28 个体系的相平衡数据及插图,列举了当前化工生产中一些化工工艺的相图计算实例。

本书既可作为高等院校有关专业的教材或参考书,亦可作为无机化工行业科技人员学习、应用水盐相图的参考书和工具书。

## 图书在版编目(CIP)数据

水盐体系相图及其应用/牛自得,程芳琴主编. —天津:天津大学出版社,2002.5

ISBN 7-5618-1587-5

I. 水… II. ①牛…②程… III. 水盐体系—相图  
IV. TG113.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 026712 号

出版发行 天津大学出版社  
出 版 人 杨风和  
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)  
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742  
印 刷 河北省昌黎县第一印刷厂  
经 销 全国各地新华书店  
开 本 787mm×1092mm 1/16  
印 张 17.5  
字 数 437 千  
版 次 2002 年 5 月第 1 版  
印 次 2002 年 5 月第 1 次  
印 数 1—3 000  
定 价 25.00 元

# 前 言

水盐体系相图是用几何图形来表现水盐体系相平衡规律的学科,是无机化工的重要理论基础之一。在无机盐、化肥、海湖井矿盐的开发、生产及地质、环境保护等领域,水盐体系相图都有广泛的应用。

随着我国综合国力的增强,无机盐化工的生产技术水平有了很大提高。在开发大西北和发展海洋科学的大好形势下,更要求化学工作者具有一定的相图知识。有鉴于此,我们编写了本书。

本书详细地讲述了二元至五元水盐体系相图的基本原理和规则、相图的绘制方法、相图的认识以及利用相图进行工艺方案分析及工艺计算的方法,列举了例题和介绍了一些较先进的生产工艺相图分析,也介绍了介稳相图和相图实验的方法。本书还列举了常见水盐体系相平衡数据及有关附录。

本书在国内首次以专著的形式介绍了利用 Pitzer 理论推导渗透系数和离子活度系数的计算公式,进行多组分水盐体系中盐的溶解度计算,进行化工工艺中物料反应配比的计算;还可以进行卤水等温蒸发的一系列计算,以预测卤水蒸发变化趋势。此外,本书列举了计算实例,并给出了多种离子的计算参数,以及利用 Pitzer 电解质理论进行水盐体系中盐溶解度计算的电子计算机程序。

本书是作者在多年教学、科研、生产经验的基础上,参阅了大量国内外资料编写而成的。编写过程中,注意了内容的系统性、图形的直观性,突出了内容的实用性。

本书可作为各类高等院校学生学习和培训相图的教材,也可作为无机化工技术人员的参考书和工具书。

参加本书编写的人员有:牛自得(第一、八、九章及附录一至四)、程芳琴(第四、五、七章及附录五)、李宝存(第六章)、陈侠(第二、三章)。牛自得、程芳琴主编。

作者水平所限,错漏之处诚望读者批评指正。

作者  
2001.12

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	( 1 )
第一节 水盐体系 .....	( 1 )
第二节 盐类的溶解度及其影响因素 .....	( 4 )
第三节 相图的性质、作用及学习方法 .....	( 7 )
第四节 相律.....	( 10 )
<b>第二章 二元水盐体系相图</b> .....	( 19 )
第一节 简单二元水盐体系图形表示法.....	( 19 )
第二节 复杂二元水盐体系相图.....	( 22 )
第三节 二元水盐相图的两个规则和化工过程.....	( 28 )
第四节 二元水盐相图的计算方法和应用.....	( 33 )
<b>第三章 三元水盐体系相图</b> .....	( 39 )
第一节 图形表示法.....	( 39 )
第二节 复杂三元水盐体系相图.....	( 45 )
第三节 两条规则在相图中的运用.....	( 48 )
第四节 等温蒸发过程分析.....	( 52 )
第五节 三元水盐体系相图的应用.....	( 58 )
<b>第四章 四元水盐体系相图</b> .....	( 67 )
第一节 图形表示法.....	( 67 )
第二节 各类相图的绘制和认识.....	( 79 )
第三节 过程向量法及其应用.....	( 86 )
第四节 等温蒸发过程分析及含水量界限点的确定.....	( 88 )
第五节 系统平衡状态的确定.....	( 92 )
第六节 交互反应条件分析.....	( 99 )
第七节 解析法 .....	( 100 )
<b>第五章 四元水盐体系相图的实际应用</b> .....	( 105 )
第一节 海盐生产相图分析 .....	( 105 )
第二节 无水硝生产相图分析 .....	( 106 )
第三节 人造光卤石生产氯化钾的相图分析 .....	( 107 )
第四节 高温盐生产一水及七水硫酸镁的相图分析 .....	( 110 )
第五节 察尔汉盐湖卤水生产氯化钾的相图分析 .....	( 113 )
第六节 且巴混合盐溶液生产十水硼砂相图分析 .....	( 116 )
第七节 转化法生产硫酸钾、硝酸钾的相图分析.....	( 117 )
第八节 低温下的水盐体系相图 .....	( 127 )
<b>第六章 五元水盐体系相图</b> .....	( 130 )
第一节 图形表示法 .....	( 130 )
第二节 五元水盐相图的分析和应用 .....	( 139 )
第三节 海盐苦卤生产氯化钾相图分析 .....	( 148 )

第四节 罗布泊含钾卤水制取氯化钾的工艺计算 .....	(156)
<b>第七章 介稳平衡相图</b> .....	(161)
第一节 介稳平衡 .....	(161)
第二节 二元和三元介稳相图 .....	(163)
第三节 四元介稳相图 .....	(165)
第四节 五元、六元介稳相图及含钾复盐 .....	(168)
<b>第八章 平衡相图的实验方法</b> .....	(172)
第一节 湿固相法与合成系统法 .....	(172)
第二节 固相鉴定方法之一——解析法 .....	(175)
第三节 固相鉴定方法之二——光学法 .....	(177)
第四节 实验仪器、药品及分析方法 .....	(179)
<b>第九章 水盐体系中盐溶解度的理论计算</b> .....	(183)
第一节 水盐体系中盐的溶解度常数 .....	(183)
第二节 Pitzer 理论及其计算公式 .....	(186)
第三节 电解质 Pitzer 常数的获得 .....	(190)
第四节 Pitzer 常数 .....	(191)
第五节 用 Pitzer 电解质理论计算无机盐在水中的活度系数和渗透系数实例 .....	(197)
第六节 水盐体系中盐溶解度的理论计算实例 .....	(209)
第七节 用 Pitzer 电解质溶液理论进行水盐体系盐溶解度计算程序 .....	(214)
<b>参考文献</b> .....	(225)
<b>附录一 矿物盐名称表</b> .....	(226)
<b>附录二 相图计算常用数据表</b> .....	(228)
<b>附录三 水合盐及复盐的组成</b> .....	(229)
<b>附录四 离子、化合物间的换算关系表</b> .....	(231)
<b>附录五 有关水盐体系相平衡数据</b> .....	(232)
(1) $\text{NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 体系(见表 2-1) .....	(232)
(2) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ 体系(见表 2-2) .....	(232)
(3) $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ 体系(见表 2-3) .....	(232)
(4) $\text{MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ 体系(见表 2-6) .....	(232)
(5) $\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ 体系(见表 2-7) .....	(232)
(6) $\text{KCl—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(232)
(7) $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(232)
(8) $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(232)
(9) $\text{KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(233)
(10) $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(233)
(11) $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(234)
(12) $\text{Na}^+ // \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(234)
(13) $\text{Na}^+、\text{K}^+ // \text{Cl}^-\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(236)
(14) $\text{Na}^+、\text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(239)
(15) $\text{Na}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(240)
(16) $\text{Na}^+、\text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ 体系 .....	(242)

(17) $K^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 .....	(244)
(18) $K^+, Mg^{2+} // Cl^- - H_2O$ 体系 .....	(245)
(19) $Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 .....	(247)
(20) $K^+, Mg^{2+} // SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 .....	(249)
(21) $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^- - H_2O$ 体系 .....	(250)
(22) $Na^+, K^+, Mg^{2+} // SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 .....	(252)
(23) $Na^+, K^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 .....	(253)
(24) $Na^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 .....	(256)
(25) $K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 .....	(261)
(26) $Na^+, K^+ // Cl^-, NO_3^- - H_2O$ 体系 .....	(265)
(27) $K^+, NH_4^+ // Cl^-, NO_3^- - H_2O$ 体系 .....	(266)
(28) $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 体系 .....	(266)

# 第一章 绪 论

相律理论和相图应用是物理化学相平衡范畴里一个重要组成部分。它在材料、冶金、石油、化工、轻工等科学技术领域里应用十分广泛。从构成体系的物质种类来区分,有金相体系、熔盐体系、硅酸盐体系、有机化合物体系、无机材料体系、水盐体系等。虽然相平衡的一般理论对各类体系都适用,但各类体系本身的相平衡情况及反映相平衡情况的相图却有各自的特点,多已成为独立的学科,或成为学科的重要组成部分。

## 第一节 水 盐 体 系

水盐体系相图的研究对象是水盐体系。

水是地球表面数量最多的化合物之一。地球表面三分之二被海洋这一巨大的电解质溶液包围着,还有为数众多的盐湖及地下卤水。水又是最普遍应用的溶剂。因为它便宜、容易达到高纯状态及能溶解很多化合物,因此,人类在生活、生产活动中离不开溶液,特别是化工生产中的许多反应和过程都和溶液结下了不解之缘。以上这些天然和人为形成的溶液构成了水盐体系,又叫盐水体系。

顾名思义,水盐体系就是水和盐类组成的体系。广义的水盐体系除包括水和盐外,还包含了水与酸或碱组成的体系,因为这些体系在相平衡及相图的特点、规律上看与纯粹的水盐体系大体相同。另外,有水和碱性物及酸性物所构成体系中,由于酸性物和碱性物在水中可以相互作用生成一系列的盐,所以这类体系也属于水盐体系。

水盐体系相图适用于酸碱、化肥、无机盐生产,尤其较早地应用于以海水、盐湖水、矿盐及各种地下卤水为原料生产各种盐化工产品过程。盐化工产品是指由氢、锂、钠、钾、铷、铯、钙、锶、钡、氧、硫、氯、溴、碘、硼、碳、氮等 17 个成盐元素构成的产品。同时也应用于地质化学和环境化学。

### 一、体系与系统

在热力学中,把一种或一组从周围环境中想像地孤立起来的物质称为系统,其余的部分叫环境。相图研究的系统大多是敞开系统。

在水盐体系中,把水和若干种盐类的组合物叫做体系。它主要是指明形成体系的物质种类数。我们把体系中若干种物质特定量的组合物叫做系统、物系或复体。所以,一个由若干种物质形成的体系中,可以包括无数个属于该体系的系统。体系是一个大的概念,而系统是包含在体系中的一个小概念。如果说体系是一条直线或一个平面,则系统就是这条直线或平面上的一点。

例如纯水和纯氯化钠组成了  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  体系。在这个体系中,可以配制出含氯化钠 0.9% 的盐水,称为生理食盐水,又可以另配制含氯化钠 15% 的盐水作为农业选种用水。饱和

食盐水含氯化钠约 26%，用以腌渍食品。它们的共同特点是由水和氯化钠组成，因此，统称为 NaCl—H<sub>2</sub>O 体系，而对其中某个特定的组成如生理食盐水则称为 NaCl—H<sub>2</sub>O 体系中的一个系统(或一个复体、或一个物系)。

在许多文献中，体系和系统的概念并未有严格的区别，可以互相混用，本书为了叙述清楚与方便，将这两个概念区分得比较清楚。

## 二、系统的组成

为了将一个系统点的位置准确地标绘在某个体系的相图上，就必须计算出该系统点的组成，例如，海水、盐湖卤水、地下卤水及化工生产过程中的中间料液等。它表明了一个体系中的物料基本组成情况，因而是决定该系统析盐规律的主要因素。

对于水和盐组成的任何一个系统，都可以用一定的方式表示它的组成；并且根据组分数的多少，以及便于作图、有利于计算的原则来选择不同的组成表示方式，用于不同的坐标系。

系统中某一组分的量，有不同的表示方法，但就其实质而言，可以用一句话概括：相对于系统中的某一特定基准而言，某一组分所具有的用某种单位度量的量。

系统中作为特定基准的是：

100 g 总物质

100 g 水(水基)

100 g 干盐(干基)

1 000 g 水或 1 000 mol 水(水基)

100 mol 总物质

100 mol 总干盐(干基)

100 mol 若干种离子之和(干基)

系统中某一组分量度的单位是：

g

mol 或 mol 离子

由此组成的常用的表示系统中某一组分的组成单位有：

g/100 gH<sub>2</sub>O(或 g/100 g 水)

g/100 g 总物质(或质量百分数，% (wt))

g/100 g 干盐(g/100 g·S)

mol/100 mol 总物质(或摩尔百分数，% (mol))

以上单位适用于二元、三元、四元水盐体系。

g/100 g 总干盐

mol/100 mol 总干盐(即 J 值)

mol 离子/100 mol 若干种离子之和(即 J' 值)

以上单位适用于四元、五元水盐体系。

在计算机上分析计算液相组成时，常使用 mol 溶质/1 000 g 溶剂这一组成单位，简称重摩浓度。此外，g/L、mol/L 等容积质量组成单位，因为当溶液混合时，体积没有加和性，因而不能用于相图计算，必须换算为适于水盐体系的上述组成单位才可用于计算。



[例 1-1] 计算由 5 g KCl、40 g MgCl<sub>2</sub> 及 100 g 水组成的三元水盐体系中各组分的组成,分别以质量百分数、g/100 g 盐及摩尔百分数表示。

解:(1)以质量百分数表示

$$\text{KCl} \quad 5/(5+40+100) \times 100\% = 3.45\%$$

$$\text{MgCl}_2 \quad 40/(5+40+100) \times 100\% = 27.59\%$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 100/(5+40+100) \times 100\% = 68.97\%$$

(2)以 g/100 g 盐表示

$$\text{KCl} \quad 5/(5+40) \times 100 = 11.1\text{g}/100\text{g 盐}$$

$$\text{MgCl}_2 \quad 40/(5+40) \times 100 = 88.9\text{g}/100\text{g 盐}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 100/(5+40) \times 100 = 222.2\text{g}/100\text{g 盐}$$

(3)摩尔百分组成

先求出各组分的摩尔数

$$\text{KCl} \quad 5/74.55 = 0.067$$

$$\text{MgCl}_2 \quad 40/95.21 = 0.420$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 100/18.00 = 5.560$$

各物质的总摩尔数为  $0.067 + 0.420 + 5.560 = 6.047$

各组分的摩尔百分数为

$$\text{KCl} \quad 0.067/6.047 \times 100\% = 1.11\%$$

$$\text{MgCl}_2 \quad 0.420/6.047 \times 100\% = 6.94\%$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 5.56/6.047 \times 100\% = 91.94\%$$

本题计算是用不同的组成单位表示体系中各组分的组成情况。可以看出,各组分的地位是“平等”的,特别是水的组成,一定要计算出来,不能省略。

在计算一个系统的组成时,我们只考虑了系统中不改变数目的各组分的各种含量。然而,实际存在的一个系统则可能会处在不同的温度下。因为在不同的温度下,体系中相的数目是可以改变的,在一个由水和多种盐组成的体系中,会出现复杂的相平衡状态,例如,不饱和溶液一相,一种溶液对一个固相饱和,一种溶液对二个固相饱和,以及三种、四种,甚至更多固相与共饱和溶液处于相平衡的情况。

水盐体系中永远只有一个液相。液相的组成,可用与系统组成表示单位相同的方式表示。要分别表示出液相中各种盐的含量及水的含量,常用表格列出,以便于应用。

与液相平衡的固相则有一种或多种。但除固体溶液之外,多数固体之间是彼此不相混溶的。因此,对一种固相而言,其组成即为百分之百的纯固相。如果有两种或两种以上的固相处于平衡,则可把总固相看成是若干种纯固相的混合物,其中各种固相量的多少可用杠杆规则确定。

在水盐体系中,一个系统点总是可以分成液相和固相两部分。先抛开温度、压力等外界因素,只从组成的角度来看。所谓系统点是指系统的总组成;液相点是液相的组成;固相点是固相的组成,可以是一种或若干种固相混合物的组成。当然,任何一个系统点(包括液相点和固相点)必须处在一定的温度和压力下才有实际意义,才能完整地表达系统的状态。

所谓图形点是泛指相图上的某一个点,是从相图的几何图形意义上讲的,究竟代表什么组

成,还要具体分析。

通常情况下,系统点与液相点或固相点是不一致的,只有系统点落在单相区时,系统点和相点才一致。

## 第二节 盐类的溶解度及其影响因素

### 一、溶解度

在水盐体系中,物质在水中的溶解度是物质的一个重要属性,在理论上和实用上都具有重要意义。

溶解度是指在一定温度下(气体的溶解度要特别指明压强)溶质在溶剂中溶解能力的大小。实际上是溶剂和溶质之间的一种平衡状态、饱和状态。在饱和溶液中,溶质的固相和它的饱和液相已建立了一种平衡关系,这种平衡关系是有条件的,当条件改变时,平衡就被破坏,系统将再次出现物质之间的转化,最终导致新条件下的平衡。

溶质在溶剂中的溶解是较为复杂的现象,并非是简单的物理扩散过程,往往伴有体积的变化、热量的变化、颜色的变化、水合物的生成与分解现象。

由于组成水盐体系可以有多种盐,所以呈现的相平衡状态也很复杂,由于各盐之间的相互影响,各盐的溶解度也都有变化。比如,在常温下向烧杯中一定量的水里不断地、不等量地加入二种或多种盐,多次达到平衡后分析结果,一定会出现下列现象:溶液对一、二、三种盐饱和,而对其余的三、二、一种盐不饱和,或对各种盐都饱和。对几种盐饱和就称为几种盐的共饱和液。这些对一种、二种、三种……盐饱和溶液的组成点就是构成各类相图的核心部分。

自古以来人类就研究溶液的性质,因为它和科学及生产发展的总进程有关,但迄今还没有完整的溶液理论,这是因为物质的液态难于研究,有关固体在液体中的溶解度的学说也类似。这些学说目前还暂以定性和半定量的规则为基础,在许多情况下,并不能作为科学地计算溶解度或选择溶剂的依据。因此,对多组分水盐体系的相平衡数据还是通过实验来测定的,特别是多组分水盐体系中各盐的溶解度更是依靠实验测定。

### 二、溶质本身性质对溶解度的影响

各种盐的溶解度不同,主要是由每个物质的本性决定的。

水盐体系中所研究的无机盐大多数为离子晶体。离子晶体的微粒——离子,能和水产生强烈的水合作用。离子与水的作用力是较强的偶极力,晶体溶解时会放出热量,使焓值降低而有利于晶体的溶解。水是强介电质,有比空气大 81 倍的介电常数。电荷间的静电引力与介电常数成反比,因而溶于水中的正负离子之间的静电引力只有空气中的  $1/81$ ,致使溶解在溶液中离子被吸回到固体表面上的趋势大为减弱,而溶解的趋势增大,这就使体系的熵增大,有利于晶体的溶解。不利因素是离子晶体一般熔点较高,说明晶体离子之间晶格能大,离子要脱离晶体就要吸热,使过程的焓值增大,不利于溶解。以上有利和不利因素的大小程度又与正负离子本身所带电荷、离子半径及离子的电子层结构有关。

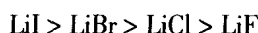
#### 1. 离子电荷数的影响

离子电荷数愈高,正负离子之间引力愈大,溶解度就愈小。例如由  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  等与

$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  等离子形成的盐要比由  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等离子与  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  等离子形成的盐易溶。

## 2. 离子半径的影响

经验证明,负、正离子半径之比为 1.4 时,两种离子之间的引力最大,形成的盐就难溶。如负、正离子半径之比远大于或小于 1.4 时,则水合作用就占优势,形成的盐易溶。按溶解度大小排列为



即负、正离子半径大与小结合的盐的溶解度大于大与大结合或小与小结合盐的溶解度。例如,相应的正离子与  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  结合时, $\text{SO}_4^{2-}$  与正离子的半径之比远大于 1.4,而  $\text{CO}_3^{2-}$  与相应正离子半径之比更接近于 1.4。因而,相同阳离子的碳酸盐较硫酸盐更难溶。

## 3. 离子结构的影响

例如, $\text{Ag}^+$  及  $\text{Hg}^+$  与半径较大的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  离子接近时,会产生相互极化,使离子间引力增大,阻碍了晶体的溶解,而  $\text{NO}_3^-$  这个由四个原子组成的负离子不易产生极化,因而硝酸盐都易溶。

离子的电子层还影响到水合作用,即离子与水分子之间是以偶极力相连,还是以形成的配位键或氢键相连。水合方式不同,水合作用的强弱也不同,从而影响到盐的溶解度。但任何规律总是有例外的,不能绝对地看待。

综上,可总结出以下规律。

- (1) 钾盐、钠盐、铵盐、硝酸盐几乎全部溶于水。
- (2) 氯化物大多溶于水,只有  $\text{AgCl}$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  难溶,  $\text{PbCl}_2$  微溶。
- (3) 硫酸盐大多数能溶于水,只有  $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HgSO}_4$  微溶。
- (4) 硫化物、碳酸盐、磷酸盐、亚硫酸盐及硅酸盐中,除钾、钠、铵盐之外,通常都难溶于水。
- (5) 碱类中, $\text{NH}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  易溶, $\text{Ca}(\text{OH})_2$  微溶, $\text{Al}(\text{OH})_3$  难溶。
- (6) 除钠、钾的碳酸盐外,酸式盐的溶解度皆大于正盐。这是由于酸式盐酸根的电荷低、半径大,降低了正负离子间的作用力,使溶解度增大。

## 三、温度对溶解度的影响

温度对溶解度的影响是复杂的,如果某物质在水中溶解要吸热,则溶解度应该随温度的升高而加大,如  $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$ 。若溶解时放热,则溶解度应随温度的升高而下降,如  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaCrO}_4$ 。有些盐随温度的升高溶解度增加很快,如  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,有的则变化不大,如  $\text{NaCl}$ 。盐类在水中的溶解度与温度的关系一般说来应是连续的,但有时也会出现不连续现象,这说明固相的形态发生了变化。这种变化可能是物理的,如产生同素异构物;也可能是化学的,如生成了水合物,或水合物脱水,例如  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  之间转化时发生的情况。

当温度不断升高时,溶解度不会无限增大,多种盐会在恒压下的某一温度时达到饱和,进而加热则不断析出固相沉淀,直至水分蒸干。少数盐类在达到饱和前发生水解反应。在高温高压时,某些单盐、水合物或复盐的溶解度会发生突变。例如,高温下  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在水中的溶解度急剧下降,在  $365^\circ\text{C}$  时仅为 0.4% (wt),如将含有  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在内的各种盐的溶液加热至水的临界

温度,则硫酸钠以纯固相形式析出,其他盐则全部留在液相中,因为此过程只是升温而不蒸发水分,热量消耗少。如能解决设备制造的困难,这将是一种非常实用的分离方法。

当温度不断降低时,稀溶液开始析出冰。浓溶液往往先析出水合盐,随着温度的降低,水合物的含结晶水个数增多,并使溶液得以浓缩或稀释。冷至某一温度时,整个溶液会一起凝结,形成了冰和纯盐的固相混合物。盐类的溶解度与温度的关系在相图上将会得到十分准确和形象的表达。

## 四、其他因素的影响

### 1. 同离子效应

同离子效应是受同离子影响而使一种盐的溶解度下降的现象。通常是向相对溶解度较小的盐溶液中,加入一种具有同离子的、溶解度较大的盐。如向  $\text{KClO}_3$  溶液中加入  $\text{KCl}$  或  $\text{NaClO}_3$  时,均可使  $\text{KClO}_3$  溶解度下降;或向  $\text{NaCl}$  溶液中加入  $\text{MgCl}_2$  盐,使  $\text{NaCl}$  溶解度下降。

### 2. 盐效应

盐效应是一种盐的加入使另一种盐溶解度增大的现象。例如,向  $\text{PbSO}_4$  溶液中加入  $\text{NaNO}_3$  后,会使  $\text{PbSO}_4$  的溶解度增加。

大量离子的存在,对于非电解质的溶解也有两种相反的影响:一种叫盐溶作用,如乙酸钠的存在会使萘的溶解度增加,可用于抗生素的制造;另一种叫盐析作用,即电解质的加入使非电解质的溶解度降低的现象,可用于肥皂的制造。

目前,尚无计算盐效应的准确公式。

### 3. 溶剂的影响

变换溶剂可以改变溶质的溶解度。例如,向  $\text{PbSO}_4$  饱和溶液中加入乙醇时,会使  $\text{PbSO}_4$  的溶解度由  $4.5 \text{ mg}/100 \text{ g H}_2\text{O}$  降至  $0.23 \text{ mg}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ ;向  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中加入甲醇时,也会大大降低  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在水中的溶解度。

这种近似盐析的结晶方法,不同于蒸发析盐或冷却析盐方法。其主要特点是,能够有选择性地从混合盐的溶液中回收某种盐。例如,氨对苦卤中的  $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等盐的溶解度影响很大,可使之降低很多,从而可以有效回收钾盐或  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。当溶液中有  $\text{NaCl}$  及  $\text{CaCl}_2$  存在时,分离效果会更好,而氨对  $\text{NaCl}$  及  $\text{CaCl}_2$  的溶解度几乎没有影响。又如,向光卤石中加入乙醇能使其迅速分层分解。常向无机盐中加入的有机溶剂有甲醇、乙醇、乙二醇、肼等,有时同时加入两种有机溶剂,效果更好,称为混合溶剂法。

### 4. 沉淀颗粒与析出形态的影响

在溶液中,溶质从小颗粒晶体上离去的倾向比从大颗粒晶体上离去的倾向要大。结果是小颗粒不断消失,大颗粒不断长大,总颗粒数减少,随着宏观转移过程由快到慢,最后会停下来。例如,直径  $0.1 \mu\text{m}$   $\text{BaSO}_4$  的溶解度比正常的  $\text{BaSO}_4$  溶解度高出  $80\%$ ,  $0.2 \mu\text{m}$  的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  较正常的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶解度高出  $20\%$ 。

此外,沉淀颗粒析出时间不同时,其溶解度也相差很大。如刚析出的  $\alpha$  型草酸钙的  $K_{sp}$  为  $4 \times 10^{-20}$ ,而析出时间较长后变为  $\beta$  型草酸钙,其  $K_{sp}$  为  $7.9 \times 10^{-24}$ ,二者相差数千倍。这与新析出的晶体颗粒较小及表面活性较大有关。以上这种现象对溶解度较小的盐表现更明显。

### 5. 化学反应的影响

有些物质的溶解作用是先反应后溶解的,如锌粒溶于盐酸;有些物质的溶解是溶解之后再反应的,如  $\text{AgCl}$  先溶于液氨中,然后再反应生成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  配离子,从而使  $\text{AgCl}$  不断溶解。

### 6. pH 的影响

一些弱酸形成的盐如草酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硫化物等,因其阴离子与氢离子结合生成弱酸而影响到盐的溶解度,酸度增加,会增大这些盐类的溶解度,即使一些难溶盐,在酸中的溶解度也会增加。例如,硫酸钡在酸中的溶解度比在纯水中要大得多,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  也是如此。

对中等强度的酸性溶液,盐的溶解度不会影响到氢离子溶解度的变化。

当体系中氢离子或氢氧根离子含量高时,目前只能通过实验方法测定它们对其他盐类溶解度的影响,这种影响在相图上可以准确地表达出来。

### 7. 压力对盐类溶解度的影响

在水盐体系中,如保持温度不变,则液相的组成将随压力的改变而改变。如果盐类溶解在水中使体系的体积增大,那么在提高压力时盐的溶解度下降,在相反的条件下将会提高盐的溶解度。下面列出压力对某些盐类溶解度的影响(按质量百分数计算)。

	0.1 MPa	50 MPa
NaCl	26.4	27.0
$\text{NH}_4\text{Cl}$	27.2	25.8
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	11.5	14.2

由此可见,压力对盐类在水中的溶解度影响不显著,一般情况下可不予考虑;但在高温、高压下,某些单盐或水合物的溶解度会骤然下降,如  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等盐类,此时,就要考虑压力的影响。

## 第三节 相图的性质、作用及学习方法

### 一、什么是相图

在化工生产中,人们广泛地遇到相变问题,特别是多数无机化工产品都是从水溶液中结晶或转换出来的。而盐类之所以能以结晶的方法从溶液中分离出来,主要是因为各种盐类的溶解度不同,以及各种因素对盐类的溶解度都会产生不同程度的影响。因此,我们必须知道在一定的外界条件下,一种或多种盐在溶液中的溶解度及其变化规律。溶解度数据只能由实验测定,然后将溶解度数据按要求绘制成便于理解和应用的几何图形,这种图形就是相图。

相图是由点、线、面、体等几何要素构成,它是把不同压力、温度下的平衡体系中的各个相、相组成及相之间的相互关系反映出来的一种图解,是溶解度数据的图形化。

相图不仅把盐类的溶解度用适当的几何形式表示出来,而且从中归纳出规律性,使它成为具有指导性的理论工具。这种特殊的化学图称为相图,又叫溶解度图或状态图。它具有清晰、直观、形象、完整四大特点。作用相当于地图或藏宝图,在解决实际问题上取得了很大的成功。因为任何化工生产都以实验研究为基础,所以开展对水盐体系相平衡的研究具有现实指导意义。

## 二、相图的作用

利用相图可以预先分析当体系在外界条件发生变化时,体系将要发生一系列变化的方向和限度。可以预知体系中各盐的析出顺序及变化规律,以便使我们需要的一种盐从溶液中析出,另一种(或几种盐)溶解,从而将它们分离。对多元体系更是如此。

应用相图原理和方法,在化工生产中,仅采用蒸发、加水、升温、降温、冷冻、干燥、分离、加入某种物质(如某种气体或盐)等这些简单操作单元中的几种方式,即可以经济有效地应用于大规模化工产品的生产,例如食盐、芒硝或无水硝、纯碱、碳铵及各种钾肥等。

应用相图原理和方法可以解决以下问题。

(1)通过相图分析时所读取的,或通过作图、计算所得到的数据和信息,来确定生产某种化工产品的工艺路线,并通过相图计算所需的原料用量、蒸发水量、加水量、析盐量或所需加盐量等。具体来说有以下几点:①从混合盐或混合溶液中分离出一种或多种纯物质;②以单盐制备水合盐、复盐、固体溶液,或进行相反的过程;③寻找合理地循环使用部分或全部回收母液的方法,以提高产品的回收率。

(2)应用相图的原理、方法和手段,改进原有的生产工艺。

(3)开发新产品的科学研究。

(4)根据电解质溶液理论,应用 Pitzer 公式,借助于电子计算机的强大功能,计算出平衡的多元体系中各盐的溶解度,绘成相图。这些数据是我们的人力、财力在实验室内绝对无法做到的。

## 三、相图的局限性

相图的应用有一定的局限性。由于相图反映的是热力学平衡条件下的规律,这种平衡往往需要很长时间才能达到。而实际生产中,由于各种因素的影响,会出现不饱和、过饱和、温度波动、固液表面反应不完全、固液分离不彻底等情况,这些问题都难以在相图中考查,导致相图分析结果与实际情况不完全符合。对复杂的多组分体系,只能从宏观角度反应某些性质之间的联系,还不能反映现象之间的内在联系、原因、机理和转变速度等;此外,多组分相图的表达形式还不够完善。

尽管相图有上述局限性,但它仍然是一种十分有用的理论工具。因其源于热力学所得出结论有高度的可靠性,因而对实际生产和科学研究都具有重要的指导意义。

## 四、相图的现状与发展方向

水盐体系相图的研究,目前仍然是物理化学和无机化工研究的热点之一。

目前,国内对水盐体系相平衡的实验研究较为成熟,对于稳定相平衡的研究一般采用等温溶解平衡法,而对于介稳平衡则采用等温蒸发平衡法。

相平衡的理论研究至今仍很活跃,特别是近十几年来 Pitzer 提出了电解质的半经验统计力学理论,建立了普遍方程,从而沟通了电解质溶液理论与水盐体系固相平衡之间的内在联系,把两者统一起来并开拓了相平衡热力学这一研究领域。目前,人们正在把多年积累的大量的相平衡数据,统一到半经验统计力学的普遍公式中的相互作用参数上来,在运算上使用电子计算机,从而开拓了水盐体系热力学计算相图的新领域。

相图的发展史迄今只有一百多年,新的水盐体系的开发研究一直没有停止,对特定盐湖、地下卤水的开发和新化合物的研制,对常温、高温及非水溶剂体系中的介稳平衡相图的研究不断取得进展。

随着科学技术的进步,在相图研究中的固相鉴定方面,采用了核磁共振、X射线晶体衍射、拉曼光谱、电镜、探针等先进仪器。

为了使相平衡状态表达得更完善,水盐体系曾采用了不同的坐标系和作图法。目前有正交投影法、洛文赫兹投影、丹斯投影、斜角坐标、立体单双锥及其二次投影法、耶涅克投影法等。本书主要讲述耶涅克投影图,这种投影图被世界各国广泛采用。过于繁琐的作图方法是没有生命力的。

## 五、相图的学习方法

要学好相图要注意以下三点。

(1)水盐体系相图本身有较强的系统,由二元至五元体系,其间有着内在联系,所以要循序渐进。

(2)在水盐体中,相平衡状态及相变过程是用点、线、面、体等几何要素表示的,有些规则是用数学形式表达的。数学研究的是数与形,其明显特点就是抽象。在相图学习中,还会涉及立体图形及其投影问题,因此要求读者具有立体几何知识,以及一定的制图学知识,以便于理解立体相图与各种平面相图之间的投影关系。

(3)相图的基本理论不多,但每个具体体系的相图都不同,其中各个系统的相变规律更是千差万别,只有多看、多练、多分析才能熟练地应用相图,并创造性地应用相图。

对学习水盐体系相图有以下具体要求。

### 1)绘制相图

根据二至五元水盐体系相图采用的不同坐标系及其几何性质,按规定的步骤绘制出合格的相图,这些相图可以是平面图、截面图或是各种投影图、立体图形。

### 2)认识相图

对于已绘制好的相图,要能读懂以下内容:①图中各区、线、点的含义;②能区分图中的系统点和相点;③能确定系统的总组成和相组成;④能用相律对相图进行分析;⑤掌握相图的分类,熟悉各类相图的基本形状和主要特征,并能将复杂的相图分解成若干简单的基本类型相图。

### 3)应用相图

能描述系统的温度、压力发生变化时,系统的相数、聚集态,系统的总组成及相组成的变化;会用过程向量法对相图中的系统点进行等温蒸发全过程的分析;会应用杠杆规则、未析出组分法、物料衡算法在相图上进行工艺过程分析和物料衡算。

### 4)了解和掌握 Pitzer 理论和方法

初学相图时总觉得抽象难懂,用来分析实际问题时,更觉得难于下手。究其原因,除了对相图知识掌握不够扎实及缺乏实际经验之外,还有两个原因。一是颠倒了认识过程。在研究相平衡时,似乎先有了一种几何图形,然后找到一个体系来验证它。事实上正好相反,是客观事实经过实验归纳,找到了一个相应的几何图形,并赋予几何图形上的点、线、面、体以新的物理意义。二是往往只看到相图上的几何概念,片面追求几何图形的来龙去脉,反而忽视了

丰富的实际内容及其真实的物理化学过程和图形上所不能表达的实际内容,因而无法达到深入的目的。

学习相图的目的在于应用。对一个用可靠数据作出的相图,经分析计算后,如果认为某个工艺流程可行,还要通过实验考查该工艺的反应温度、反应时间、加水量多少、能耗大小、固液分析是否困难、回收率以及废液污染环境等问题。如果其中一些问题不能过关,则该工艺就不可能实现工业化生产。这方面不乏失败的例子。

应用相图时,不能被相图束缚住头脑。相图只是分离不同物相的一种方法。随着分离技术的进步和分离设备的更新,过去倍感困难的某些混合盐分离问题,现在用物理分离法也顺利解决了。

总之,水盐体系相图是重要的工具,在制定某一产品的生产流程、确定最佳生产条件、保证产品纯度并获得最高产率时,在改进生产工艺流程的研究中,都必然在不同程度上应用水盐体系相图。因此要求化学工作者具有绘制相图、理解相图、运用相图的能力,并在应用相图的过程中不断积累经验,做到熟练自如,创造性地应用相图。

## 第四节 相 律

### 一、相

相律中的相数是指平衡体系中相的个数,用  $P$  表示。

自然界中物质的聚集状态有气态、液态和固态。凡物理状态和化学组成完全均一的部分,在热力学上称为相。因为一个体系往往是混合物组成的,可以说相是不均匀混合体内的均匀部分。对相的认识要注意以下几点。

(1)少数几个分子不能成为一相,但就宏观而言,相与物质的多少无关。

(2)相与相之间有界面,在界面上宏观的物理或化学性质要发生突变。不同的相可以用机械的方法分开。然而,有界面的也可以是一个相,即相不一定是连续的。相只考虑这些部分的总和,而不管其分散程度如何。

(3)气相在常压下永远为一个相,但在高压下可以分层,成为不同的相。水盐体系中通常不考虑压力这一变量,所以气相不计入相数  $P$  中。

(4)液相由于互溶性不同,可以有一、二、三个相,但一般不多于体系的组分数。水盐体系中只有一个液相。

(5)固体一般说来有几种物质就有几个相,即使是同质异晶体也能形成不同的相。一种固体溶液是一种固相。

(6)一种物质可以形成多种相,如水有气、固、液三相平衡;多种物质也可以形成一相,如空气。

一般体系的相数,即刻就可以判断出来。

### 二、组分数

组分数是构成平衡体系各相所需要的、可以选择的最少物种数。组分可以是一个化学元素,也可以是一个化合物。组分数是体系分类的重要依据,又是绘制相图的重要参数,它可以



大致反应出体系的复杂程度。

组分数用  $C$  表示。

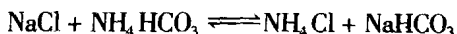
对水盐体系,可以用以下几种方法来确定体系的组分数。

1)在水溶液当中,无水盐之间不存在复分解反应时体系的组分数

体系的组分数等于无水盐数加水数 1。例如,由  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  与水组成的水盐体系,组分数为 4。

2)单盐之间存在着复分解反应时体系的组分数

例如在水溶液中有以下复分解反应:



体系组分数 = 体系中总物质数减去独立化学反应式数

这个体系的总物种数为 4 种盐加上水共为 5 种,独立反应式数为 1,故

$$C = 5 - 1 = 4$$

3)水盐体系组分数的简捷表达

组分数 = 体系中组成盐的正、负离子数之和

这里要有二点说明。一是在水盐体系中,不考虑水本身的电离,即由水本身电离出的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  不计入系统的组分数,这是因为水是弱电解质,电离度小,而且一般不参与盐类的反应平衡。但是当体系中有酸或碱等组分加入时,所产生的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  离子就应计入组分数。如  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  体系的组分数为 2,  $\text{NaCl}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$  体系的组分数为 3。二是对多元酸或多元酸形成的各酸式盐,在计算组分数时,不再考虑二级电离时所形成的离子数。例如  $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$  体系的组分数为 2,即只计算一级电离产生的  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  两个离子,而不再考虑以后各级电离产生的  $\text{H}^+$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  等离子。这是因为二级电离的电离常数都很小。同时,多一种离子就多一个反应式,两者相互抵消,不影响组分数的计算。

以上用于判定水盐体系独立组分数的方法简捷适用,但要确定一个复杂体系的独立组分数往往不是一件容易的事,主要是体系的反应式不易写得完整,下面再介绍二种方法。

4)朱古特(Jouguet)法

$$C = N - R - Z$$

式中  $C$ ——独立组分数;

$N$ ——物种数,指系统存在的化学物质数;

$R$ —— $N$  个物种之间能进行的独立化学反应的数目;

$Z$ ——除一相中各物质的摩尔分数之和为 1 这个关系以外的不同物种的浓度间的独立关系数。

这些独立关系包括:

(1)当规定系统中部分物种只通过化学反应由另外物种生成时,由此带来的浓度关系。

(2)当把电解质在溶液中的离子也看成是物种时,由电中性条件带来的浓度关系,其中包括水的电离式。这时应考虑到系统中各离子间的浓度关系式和电中性关系式两项。如果两者一致,则电中性关系被归入离子浓度关系式,而不计入  $Z$  中;如果两者不一致,此离子浓度关系式不成立,应从  $Z$  中扣除。如离子浓度不包括电中性关系,则应计入  $Z$  中。

这个方法 1921 年由朱古特提出,是个普遍适用的方法。缺点是比较麻烦,先要确定体系