



全国高校教材学术著作出版审定委员会审定

# 水盐体系相图及应用

邓天龙 周 桓 陈 侠 主编 ▶▶▶

Salt-water system  
phase diagrams  
and applications



化学工业出版社

014009927



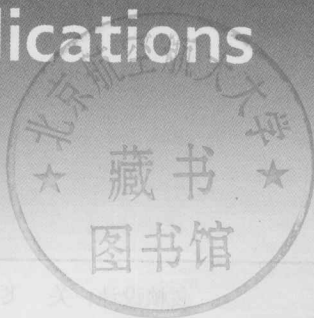
全国高校教材学术著作出版审定委员会审定

TQ115  
02

# 水盐体系相图及应用

邓天龙 周桓 陈侠 主编 ▶▶▶

Salt-water system  
phase diagrams  
and applications



TQ 115/02



北航

C1696468



化学工业出版社

· 北京 ·

758800310

国家图书馆 国家出版集团 中国出版集团 中国出版传媒股份有限公司

## 图书在版编目 (CIP) 数据

水盐体系相图及应用/邓天龙, 周桓, 陈侠主编.  
北京: 化学工业出版社, 2013. 7  
ISBN 978-7-122-17531-1

I. ①水… II. ①邓…②周…③陈… III. ①水盐体系-相图  
IV. ①TG113. 14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 117856 号

主 编 邓 天 龙

---

责任编辑: 刘亚军  
责任校对: 王素芹

装帧设计: 关 飞

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm × 1092mm 1/16 印张 21 字数 560 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

水盐体系相图是研究、表达和应用盐类在水中溶解度及固液相平衡规律的一门学科，是无机化工的重要理论基础。水盐体系相图是表达水盐体系中相的数目、种类、组成、存在条件和各相关系的几何图形，可预测体系中盐类的析出、溶解等相转化规律，探索化工生产过程，确定最佳生产条件、制定最优工艺流程、获得最佳产率等，可广泛应用于以海水、盐湖卤水、矿盐及地下卤水为原料生产系列盐化工产品及其过程，也被广泛应用于海洋化学、环境化学和地球化学等学科领域。

20世纪50年代，天津科技大学（原天津轻工业学院）开始收集整理资料开设水盐体系相图课程，先后形成了系列讲义和教材。近年来，随着电解质溶液热力学理论的发展、科学研究的不断深入、图形软件工具和计算机的广泛应用，以及相图应用领域的不断扩展，水盐相图的研究与应用呈现了新的特色。为了传承经典，引入新的概念和最新成果，编写了本书。

本书系统地讲述了水盐体系相图原理及应用。其中，第一章至第六章，系统介绍了二元至五元水盐体系相图的结构特征、绘制方法、分析认识、典型过程的相图分析、相图计算，并给出大量生产应用实例。考虑到水盐体系存在的介稳现象及其规律的特殊性，本书在重点介绍稳定平衡相图的基础上，在第七章介绍了介稳相图及其应用。考虑到在特定生产条件和领域，可能会出现迄今尚未研究和测定的相平衡数据，本书第八章介绍了水盐体系稳定溶解平衡和介稳平衡的实验研究方法。鉴于热力学模型计算相平衡数据已成为过程研究与开发的有效工具，本书第九章介绍了基于电解质溶液理论模型的水盐体系相图的计算方法。作为教材，本书在各章末有习题、书末有习题答案；作为研究与应用的参考书，本书附录收列了海水、盐湖、地下卤水和井矿盐相关盐类矿物的物化性质、盐类矿物光学性质、常见天然盐及其离子标准化学位、水盐电解质溶液模型参数和二元至五元海水体系多温溶解度数据。

本书的编写得到了教育部教师出版专项基金的资助，同时得到了全国高校教材学术著作出版审定委员会、化学工业出版社和天津科技大学等单位领导给予的大力支持、关心和指导。本书由中国地质科学院矿产资源利用研究所中国工程院郑绵平院士、中国科学院青海盐湖研究所宋彭生研究员和天津科技大学王学魁教授审阅，并提出了许多宝贵意见。此外，袁建军教授、沙作良教授、唐娜教授、陈丽芳教授、姚燕研究员、房春晖研究员、房艳研究员、孙柏研究员、高章洪研究员和阎树旺教授等给予了编者热忱的帮助；魏浩教授、刘文岭教授、焦志勇教授、刘宪斌教授、王昶教授等给予了大力支持。在本书的编写过程中，还参

考和引用了轻化工、盐化工、无机化工和盐湖化学相关的教材、专著和文献资料内容，在此一并表示衷心的感谢。

本书由邓天龙、周桓、陈侠主编。参加本书编写的有：邓天龙（第一章），陈侠、郭亚飞（第二章），邓天龙、余晓平、胡小进（第三章），周桓（第四章、第五章），王彦飞（第六章），王士强、郭亚飞（第七章），王士强、邓天龙（第八章、第九章），高道林、郭亚飞、胡小进（习题、习题参考答案、附录和相图绘制），全书由邓天龙统稿。

本书可作为化学工程与工艺、应用化学、海洋科学、环境科学与工程、地球化学等本科专业教材，也可作为化学工程、化学工艺、海洋化学、物理化学专业研究生和科技人员的参考书和工具书。

限于编者水平有限，缺点和错误在所难免，诚恳欢迎读者批评指正。

编者

2013年3月

# 目录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>第一节 水盐体系</b> .....	1
一、体系与系统 .....	1
二、系统的组成及其表示方法 .....	2
<b>第二节 相律</b> .....	4
一、相 .....	4
二、独立组分数 .....	4
三、自由度 .....	7
四、相律 .....	7
五、相图研究中的其他原理和规则 .....	10
<b>第三节 水盐体系稳定相图和介稳相图</b> .....	11
一、溶解度和稳定相图 .....	11
二、介稳溶解度和介稳相图 .....	13
<b>第四节 相图的产生、作用和学习方法</b> .....	14
一、水盐体系相图的研究现状和发展趋势 .....	14
二、水盐体系相图的作用 .....	17
三、相图的学习目的和方法 .....	18
<b>习题一</b> .....	19
<b>第二章 二元水盐体系相图</b> .....	20
<b>第一节 相图表示方法</b> .....	20
一、相律特征与坐标系 .....	20
二、相图标绘 .....	21
<b>第二节 简单二元水盐体系相图</b> .....	23
一、点线区的意义 .....	23
二、直线规则 .....	24
三、杠杆规则 .....	24
四、等温蒸发与冷却结晶过程分析 .....	25
<b>第三节 复杂二元水盐体系相图</b> .....	28
一、稳定水合物与不稳定水合物 .....	28
二、复杂二元相图的标绘 .....	30
三、稳定水合物相图认识 .....	32
四、不稳定水合物的转溶现象 .....	33

五、具有多晶转变的相图 .....	34
<b>第四节 二元水盐体系相图物料计算方法</b> .....	36
一、杠杆规则法 .....	36
二、未析出组分法 .....	37
三、物料平衡法 .....	37
<b>第五节 二元水盐体系相图的应用</b> .....	38
一、海盐生产的相图分析 .....	38
二、氯化镁生产的相图分析 .....	39
习题二 .....	42

### 第三章 三元水盐体系相图 .....

<b>第一节 图形表示法</b> .....	45
一、相律特征 .....	45
二、图形表示方法 .....	45
三、空间立体图 .....	48
四、立体图的等温截面图 .....	49
<b>第二节 三元水盐体系等温相图</b> .....	54
一、三元水盐体系等温相图的分类 .....	54
二、三元水盐体系等温相图的认识 .....	59
三、用碱性物及酸性物表示的等温相图 .....	61
<b>第三节 直线规则和杠杆规则在等温相图中的应用</b> .....	64
一、直线规则和杠杆规则证明 .....	65
二、直线规则和杠杆规则的应用 .....	65
三、直线规则和杠杆规则引申 .....	66
<b>第四节 三元体系相图分析</b> .....	68
一、等温蒸发过程分析 .....	68
二、盐析过程分析 .....	73
三、变温过程分析 .....	74
四、零变点研究 .....	75
<b>第五节 三元体系相图的应用</b> .....	77
一、钾石盐矿的分离提取 .....	77
二、粗光卤石分解制取氯化钾 .....	79
三、硝酸钠和硝酸钾的分离提取 .....	84
习题三 .....	87

### 第四章 四元水盐体系相图 .....

<b>第一节 四元水盐体系</b> .....	90
一、四元水盐体系的分类 .....	90
二、相律特征 .....	90
三、组分间的关系 .....	90
四、浓度表达 .....	93
五、状态函数与连续原理 .....	95

第二节 四元体系的相图基础 .....	96
一、干基平面相图 .....	96
二、棱锥立体相图 .....	97
三、棱柱立体相图 .....	99
四、等温立体相图 .....	100
五、等温立体相图的投影 .....	102
六、多温相图 .....	105
第三节 四元水盐体系相图的标绘 .....	108
一、相图标绘的依据 .....	108
二、干基三角形相图和水图的标绘 .....	108
三、干基正方形相图和水图的标绘 .....	110
第四节 四元体系相图的分析 .....	113
一、过程向量法 .....	113
二、直线规则与杠杆规则 .....	114
三、相图的认识 .....	116
四、等温蒸发过程分析 .....	118
五、多温过程的相图分析 .....	123
习题四 .....	125
第五章 四元水盐体系相图的应用 .....	127
第一节 典型工业过程的相图分析 .....	127
一、察尔汗盐湖卤水滩晒光卤石 .....	127
二、海水制盐 .....	128
三、完全转换法生产硝酸钾 .....	128
四、部分转化法生产硫酸钾 .....	131
第二节 相图计算 .....	133
一、图解计算法 .....	133
二、解析计算法 .....	135
三、物料平衡算法 .....	138
第三节 光卤石分解洗涤过程的相图分析与计算 .....	142
一、等温蒸发的析盐规律 .....	143
二、相图分析与计算 .....	144
第四节 转化生产硫酸钾的相图分析与计算 .....	151
一、常温直接转化 .....	151
二、常温间接转化 .....	153
三、多温完全转化 .....	156
习题五 .....	158
第六章 五元水盐体系相图 .....	162
第一节 相律特征 .....	162
第二节 组分间的关系和组成表示方法 .....	163
一、组分间的关系 .....	163



二、组成的表示方法 .....	164
<b>第三节 交互五元体系图形表示法</b> .....	166
一、等温立体干基图 .....	166
二、交互五元体系的立体图 .....	166
三、简化干基图 .....	169
四、水图和钠图 .....	173
五、几种图形间的联系 .....	174
<b>第四节 交互五元水盐体系相图分析</b> .....	175
一、过程向量法的运用 .....	175
二、蒸发析盐规律分析 .....	177
三、相平衡界限点及状态的确定 .....	179
四、量的计算方法 .....	185
<b>第五节 简单五元水盐体系相图</b> .....	187
一、等温立体干基图 .....	187
二、简化图形 .....	188
三、相图的运用 .....	189
<b>第六节 五元水盐体系相图的应用</b> .....	190
一、蒸发浓缩法从苦卤中提取氯化钾 .....	190
二、氯化钾生产中蒸发保温过程的分析 .....	193
三、氯化钾生产中澄清液冷却结晶过程的分析 .....	197
习题六 .....	201
<b>第七章 介稳平衡相图</b> .....	203
<b>第一节 介稳相平衡</b> .....	203
一、介稳相平衡 .....	203
二、过饱和溶液 .....	204
<b>第二节 二元和三元体系介稳相图</b> .....	205
一、二元体系介稳相图 .....	206
二、三元体系介稳相图 .....	207
<b>第三节 四元体系介稳相图</b> .....	208
<b>第四节 五元体系介稳相图</b> .....	210
一、海水体系在 25℃ 的介稳相图 .....	210
二、海水体系在 15℃ 和 35℃ 的介稳相图 .....	212
三、含锂体系多温介稳相图 .....	214
<b>第五节 非平衡态相图</b> .....	216
一、硼酸盐体系非平衡态相图 .....	216
二、沸腾蒸发非平衡态相图 .....	216
习题七 .....	217
<b>第八章 水盐体系相平衡实验研究方法</b> .....	218
<b>第一节 水盐体系稳定相平衡</b> .....	218
一、等温溶解平衡法 .....	218
二、变温法 .....	222

第二节 水盐体系介稳相平衡 .....	223
一、等温蒸发结晶法 .....	223
二、实验研究方法 with 实验装置 .....	224
第三节 固相鉴定 .....	224
一、湿固相法 .....	224
二、解析法 .....	225
三、晶体光学法 .....	226
四、其他方法 .....	228
第四节 电解质溶液热力学性质研究方法 .....	229
一、等压法 .....	229
二、电势法 .....	231
三、量热法 .....	231
习题八 .....	232
第九章 水盐体系电解质溶液理论及应用 .....	233
第一节 电解质溶液理论发展概况 .....	233
一、经典电解质溶液理论 .....	233
二、半经验模型 .....	234
三、统计热力学模型 .....	234
第二节 Pitzer 电解质溶液理论 .....	235
一、单组分电解质的 Pitzer 计算公式 .....	236
二、混合电解质的 Pitzer 计算公式 .....	238
三、Pitzer 模型的拓展 .....	241
第三节 电解质 Pitzer 参数 .....	242
一、Pitzer 参数 .....	242
二、Pitzer 参数的获得 .....	242
第四节 水盐体系固液平衡 .....	246
一、盐的溶解平衡常数 .....	246
二、水盐体系中盐溶解度的理论计算 .....	248
第五节 Pitzer 电解质溶液理论进行水盐体系计算程序 .....	251
习题九 .....	264
习题参考答案 .....	265
附录 .....	276
附录一 矿物盐中英文名称、缩写符号和密度 .....	276
附录二 相图计算常用数据 .....	278
附录三 水合盐与复盐的组成 .....	279
附录四 化合物与离子间的换算关系 .....	282
附录五 常见天然盐类及其离子的标准化学位 .....	283
附录六 常见电解质 Pitzer 参数 .....	284
附录七 盐类矿物光性鉴定表 .....	288
附录八 海水体系稳定相平衡数据 .....	291
参考文献 .....	324

# 第一章

## 绪论

相图 (phase diagram) 是描述物质体系相平衡关系的一种几何表达方式, 可用于定量描述在特定条件下, 物质物相组成、性质、温度和压力等之间的关系, 在化学、化工、冶金、材料、石油、轻工、地质、生物、陶瓷等科学技术领域里具有十分广泛的应用。从构成体系的物质种类而言, 可划分为水盐体系、金相体系、熔盐体系、硅酸盐体系、有机化合物体系、无机材料体系等。尽管相平衡的一般理论对各类体系都适用, 但各类体系本身相平衡情况及反映相平衡特征的相图却各具特点, 并形成相对独立的学科体系。

### 第一节 水盐体系

水盐体系 (salt-water system), 也称盐水体系, 一般是指水和盐组成的体系, 是研究、表达和应用盐类在水中溶解度及固液相平衡规律的一门学科, 是无机化工的重要理论基础。水盐体系广泛涉及天然水、湖泊、海水、盐湖卤水、油气田水、井卤、盐化生产过程、污水处理和酸雨处理等领域。

水盐体系相图 (salt-water system phase diagram) 是以几何图形表示水和盐组成体系, 在稳定平衡或稳态平衡条件下, 相的数目、种类、组成、存在条件和各相间的浓度关系, 可预测体系中盐类的析出、溶解等相转化规律, 探索化工生产过程, 确定最佳生产条件、制定最优工艺流程、获得最佳产率等。

广义地讲, 水盐体系除包括纯粹的水和盐组成体系外, 还包括了水与酸或碱组成的体系、水与酸性氧化物或碱性氧化物组成的体系, 以及水和盐与有机物组成的体系、水与盐和有机溶剂组成的混合溶剂体系。它们的相平衡与相图特点、规律都大体相同。

水盐体系相图适用于酸碱、化肥、无机盐生产, 并广泛应用于以海水、盐湖卤水、矿盐及地下卤水为原料生产系列盐化工产品及其过程, 同时也广泛应用于地球化学和环境化学。

#### 一、体系与系统

在热力学中, 为了明确所研究的对象, 往往将所注意的一种或一组物质从周围环境中想象地孤立起来的物质称为系统, 其余的部分称为环境。

根据体系与环境之间的物质和能量交换情况, 在热力学上把系统分为孤立系统、封闭系统和敞开系统。孤立系统是与环境既没有物质交换也没有能量交换, 不受环境的影响; 封闭系统是与环境之间只有能量交换而没有物质交换, 并不意味着体系因化学反应而改变成分;

敞开系统是与环境之间可以有能量交换，也可以有物质交换。水盐体系相图研究的系统大多是敞开系统。

当然，这种划分完全是人为的，这主要是研究工作的需要。

在水盐体系中，把水和若干种盐类的组合物称为体系 (system)。它主要是指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称为系统或复体 (complex)。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。

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，含氯化钠 0.9% 的盐水，称为生理食盐水；含氯化钠 15% 的盐水用于农业选种盐水；含氯化钠约 26% 的饱和食盐水，可腌渍食品。它们的共同特点是由水和氯化钠组成，因此，统称为  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系，而对其中某个特定的组成（如生理食盐水、农业选种食盐水和腌渍食盐水）则称为  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系中的一个系统。

可见，体系是一个大的概念，而系统是包含在体系中的小概念。尽管在有的文献中没有区分体系和系统的概念，但为了便于理解和叙述，本书特将这两个概念加以了严格区分。

## 二、系统的组成及其表示方法

对于复杂的多组分水盐体系，由于组成水盐体系可以有多种盐，各盐的溶解度也都有变化。对于某一特定的系统，就会涉及系统的各组分浓度的表示。

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，它表明了一个体系中的物料基本组成情况（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），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，并根据组分数的多少，以及便于标绘、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。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有：

100g 总物质；

100g 水（水基）；

100g 干盐（干基）；

1000g 水或 1000mol 水（水基）；

100mol 总物质；

100mol 总干盐（干基）；

100mol 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，常用的表示系统中某一组分的组成单位有：

$\text{g}/100\text{g}$  水（或  $\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ ）；

$\text{g}/100\text{g}$  总物质（或质量分数，%）；

$\text{g}/100\text{g}$  干盐（或  $\text{g}/100\text{g S}$ ）；

$\text{mol}/100\text{mol}$  总物质（或摩尔分数，%）。

以上单位适用于二元、三元和四元水盐体系。

$\text{g}/100\text{g}$  总干盐；

$\text{mol}/100\text{mol}$  总干盐（即耶涅克指数，Jänecke Index，简写 J 值）；

mol 离子/100mol 若干种离子之和 ( $J'$ 值)。

以上单位适用于四元、五元水盐体系。

值得说明的是,在水盐体系溶解度理论预测计算时,用 mol 溶质/1000g  $H_2O$  表示液相组成单位,称为质量摩尔浓度 (molality, 用  $m$  表示)。在生产单位化工生产过程中,人们也常用 g/L、mol/L 等容积质量组成单位表示液相或溶液的组成。由于当溶液混合时,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相图标绘。

**【例 1-1】** 计算由 5g KCl、40g  $MgCl_2$  及 100g 水组成的三元水盐体系中各组分的组成,分别以质量分数、g/100g 盐及摩尔分数。

解: (1) 以质量分数表示

$$KCl: 5/(5+40+100) \times 100\% = 3.45\%$$

$$MgCl_2: 40/(5+40+100) \times 100\% = 27.59\%$$

$$H_2O: 100/(5+40+100) \times 100\% = 68.79\%$$

(2) 以 g/100g 盐表示

$$KCl: 5/(5+40) \times 100 = 11.11g/100g S$$

$$MgCl_2: 40/(5+40) \times 100 = 88.89g/100g S$$

$$H_2O: 100/(5+40) \times 100 = 222.22g/100g S$$

(3) 摩尔分数组成

先求出各组分的摩尔数

$$KCl: 5/74.55 = 0.067mol$$

$$MgCl_2: 40/95.21 = 0.420mol$$

$$H_2O: 100/18.00 = 5.560mol$$

$$\text{各物质的总摩尔数为: } 0.067 + 0.420 + 5.560 = 6.047mol$$

各组分的摩尔分数

$$KCl: 0.067/6.047 \times 100\% = 1.11\%$$

$$MgCl_2: 0.420/6.047 \times 100\% = 6.94\%$$

$$H_2O: 5.56/6.047 \times 100\% = 91.94\%$$

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,各组成的地位是均等的,特别是水的组成,也一定要计算出来,不能省略。

水盐体系中只有一个液相。液相的组成,可以与系统组成表示单位相同的方式表示,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可能有一种或多种,除固体溶液(又称固溶体, solid solution)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。

通常情况下,系统点与液相点或固相点是不一致的,只有系统点落在不饱和相区时,系统点和液相点组成才是一致的。

## 第二节 相 律

### 一、相

相律中的相数 (number of the phase) 是指平衡体系中相的数目, 用  $P$  表示。

凡是具有相同物理性质和化学性质的均匀部分的总和称为相。相的这一概念具有三层内涵: 一是具有相同物理和化学性质的部分; 二是这些部分必须是均匀的; 三是只考虑这些部分的总和, 相的存在与物的量的多少和连续性无关。

对相的理解要注意以下几点:

(1) 相同相的性质完全均匀。

(2) 不同相之间存在明显的界面, 可用物理的方法分开。在不同相界面上宏观的物理性质或化学性质不同。值得注意的是, 有界面的也可以是一个相, 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) 对于气体混合物, 在常压下无论多少种气体混合时, 其物理性质和化学性质都相同, 因此气体混合物总为一相 (如空气); 在高压下, 不同气体可以分层, 成为不同的相。但在水盐体系中, 通常不考虑压力这一变量, 所以气相不计入相数  $P$  中。

(4) 对于液体混合物, 由于构成它的液体间的互溶程度不同, 可以有一、二、三个相 (如水与有机物和盐组成的体系), 但相数一般不多于体系的组分数。在水盐体系中, 只有一个液相。

(5) 对于固体而言, 一般说来有几种物质就有几个相, 即使是同质晶体也能形成不同的相 (如  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  可形成  $\alpha$ -正交  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\beta$ -正交  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )。一种固溶体为一个相, 因为固溶体是两种盐可以任意比例互溶。

(6) 对于同一种物质, 也可能形成多种相, 如水有气、固、液三相平衡; 多种物质也可以形成一相, 如空气。

### 二、独立组分数

水盐体系可以由一种物质或多种物质 (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, 而把构成平衡体系中各相组成所需的最小的物质的数目称为独立组分数 (number of the independent component), 用  $C$  表示。独立组分数是体系分类的重要依据, 也是绘制相图的重要参数, 它可以大致地反映出体系的复杂程度。

在水盐体系中, 也可以用以下几种方法来确定体系的独立组分数。

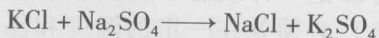
(1) 在水溶液中, 无水盐之间不存在复分解反应时体系的独立组分数

体系的组分数 = 无水盐种数 + 1, 其中 1 为水这一物种。

例如, 由  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  与水组成的水盐体系, 组分数  $C = 3 + 1 = 4$ 。

(2) 单盐之间存在着化学反应时体系的独立组分数

例如, 在水溶液中有以下复分解反应:



独立组分数 = 体系中总物种数 - 独立化学反应式数

因此, 这个体系的总物种数为 4 种, 加上水共为 5 种, 独立反应式数为 1, 独立组分数为:  $C = 5 - 1 = 4$

例如:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液。显然, 该水溶液物种数为 2。如果体系中有  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结晶

析出, 该体系物种数就变成 3, 但由于溶液中存在如下独立水合反应式为 1, 因此, 独立组分数仍为 2。



独立组分数为:  $C = 3 - 1 = 2$

### (3) 水盐体系独立组分数的简便计算

独立组分数 = 体系中组成盐的正负离子数之和

需要说明的是: ①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, 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  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系的独立组分数为 2,  $\text{NaCl} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  体系的独立组分数为 3。②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, 不再考虑其二级和三级电离产生的  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  等离子。这是因为二级电离的电离常数都很小, 加之多一种离子就多一个电离反应式, 两者相互抵消, 不影响独立组分数的计算。③这是用于判定水盐体系独立组分数的简便方法, 由于体系的反应式不易写得完整, 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。

### (4) 朱古特 (Jouguet) 法

在水盐体系中, 体系中的独立组分数和各种化学物种数之间的关系见式(1-1)。

$$C = N - R - R' \quad (1-1)$$

式中,  $C$  为独立组分数;  $N$  为物种数;  $R$  为  $N$  个物种之间能存在的独立化学反应式数;  $R'$  为独立的浓度限制条件数。

其中,  $R'$  是除一相中各物质的摩尔分数之和为 1 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  $R'$  中; 如果两者不一致, 此离子浓度关系, 则应计入  $R'$ 。

朱古特 1921 年提出独立组分计算方法, 是一个普遍适用的方法, 但对于复杂平衡体系计算时比较繁琐。先要确定体系的物种数  $N$ , 再要准确地找出独立反应式数  $R$ , 这对待处理的复杂平衡体系而言, 必要时需用矩阵来求解。

设在封闭体系中可进行的反应方程式数为  $r$  个。

$$\sum_i^N v_{ji} A_i = 0 \quad (1-2)$$

式中, 下标  $j$  表示第  $j$  个反应,  $j = 1, 2, 3, \dots, r$ ;  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ 。

式(1-2) 中的  $v_{ji}$  表示第  $j$  个反应方程中组分  $i$  的化学式  $A_i$  前的计量系数。反应物的  $v_{ji}$  为负值, 产物的  $v_{ji}$  为正值。将上式写成矩阵的形式为:

$$\begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1N} \\ v_{21} & v_{22} & \cdots & v_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{r1} & v_{r2} & \cdots & v_{rN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{bmatrix} = 0 \quad (1-3)$$

若体系内存在缔合、异构化及初始条件给定值等所引起的存在  $N$  个组分之间的其他独立限制条件数, 则  $C = N - R - R'$ 。

若由计量系数  $v_{ji}$  作元素组成的矩阵的秩是  $R$ , 则独立反应数是  $R$ 。其物理意义是  $r$  个反应中只有  $R$  个是独立的,  $(r-R)$  个反应是不独立的。它们的反应方程可由  $R$  个独立方程的线性组合表示出来。

#### (5) 布林克莱 (Brinkley) 法

1946 年, 布林克莱首次提出, 起初并未受到足够的重视。随着计算机的应用, 复杂的化学平衡计算得到了发展, 从而体现出布林克莱方法的优越性。

目前已被广泛采用, 也适用于水盐体系, 体系独立组分数求解公式为:

$$C = M + K - R' \quad (1-4)$$

式中,  $C$  为独立组分数;  $M$  为体系中所包括的元素种类数;  $R'$  为存在于各组分 (不包括物质摩尔分数之和为 1 在内的其他组分) 之间的独立浓度条件数;  $K$  是体系中存在某些动力学限制, 导致某些化学反应不能进行的反应数。如由  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $H_2O$  之间组成的体系, 在常温下又无催化剂存在,  $H_2$  和  $O_2$  之间不发生反应, 则  $K=1$ 。

方法的理论根据如下。

在一个体系中, 由  $M$  个元素形成了  $N$  个组分 (物种), 则每个组分的化学式可表示为:

$$\sum_e^M a_{ie} B_e = A_i \quad (1-5)$$

式中,  $i=1, 2, 3, \dots, N$ ;  $B_e$  为第  $e$  个元素的代号 ( $e=1, 2, 3, \dots, M$ );  $a_{ie}$  为元素  $B_e$  在化学式  $A_i$  前的原子数。写成矩阵的形式如下:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1M} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{NM} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{bmatrix} \quad (1-6)$$

若由元素  $a_{ie}$  组成的矩阵  $a_{ie}$  的秩为  $C$ , 则独立组分数为  $C$ 。

若  $M$  个元素中没有两个或两个以上元素仅形成一个组成不变的原子团,  $M$  个元素所形成的  $N$  个组分之间又可以相互作用, 即  $K=0$ , 则此矩阵之秩就是  $M$ , 当  $R'=0$  时,  $C=M$ 。在高温下气相平衡体系中, 往往是  $R'=K=0$ , 因此  $C=M$ 。

这里要说明的是, 当  $N \geq M$  时,  $C \geq M$ 。因为只有  $M < N$  及  $K=0$  时, 矩阵的秩才可为  $M$ 。当  $N < M$  时, 布林克莱法无效。应用朱古特法计算, 这时因为组分数  $N$  少, 计算起来并不困难。

在复杂的体系中, 为了确定组分数, 必须写出反应式数。在布林克莱法中, 体系中  $M$  ( $C$ ) 个独立组分的选择是: 使  $M$  个元素中的任一个元素, 在  $M$  个独立组分的各个反应式至少出现一次。体系中除  $M$  个独立组分之外, 还有  $(N-M)$  个导出组分, 导出组分可由  $M$  个组分数的化学式的线性组合表达。即每个导出组元可以写出一个线性组合表达式, 而每一个这种表达式就代表一个独立的化学反应, 计共有  $(N-M)$  个独立反应, 所以独立反应数为  $R=N-M$ 。如体系中还有因动力学限制而不能进行的独立反应, 其数目为  $K$ , 则独立反应数  $R=N-M-K$ 。但  $R$  的数值与体系中各组分浓度间存在的其他独立限制条件数  $R'$  值无关。如将  $R=N-M-K$ , 代入朱古特公式中得:

$$C = N - R - R' = N - (N - M - K) - R' = M + K - R'$$

这说明两个公式是相通的, 只是考虑问题的出发点不同。

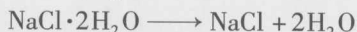
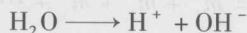
可见, 只要  $N > M$ , 在应用布林克莱法时, 无论是高温体系还是电解质水溶液体系, 都可以既不要确定组分数, 也无须确定独立反应式数, 只根据体系中元素的种类数就能确定体系的独立组分数。在确定独立组分数的基础上, 就容易确定独立反应式数。



【例 1-2】  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  体系在低温生成  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，用朱古特法求该体系的独立组分数。

解：体系中  $N=7$ ，即  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 。

体系存在的独立化学反应数： $R=3$



体系中不同物种浓度间的独立关系数： $R'=2$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

由朱古特公式(1-1) 得： $C=N-R-R'=7-3-2=2$

【例 1-3】  $\text{AlCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  二元体系，用布林克莱求该体系的独立组分数。

解： $\text{AlCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  体系所包括的元素种数  $M=4$ ，即  $\text{Al}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{O}$ 。

由于  $\text{AlCl}_3$  在水溶液中存在水解反应，此时的离子浓度关系式  $[\text{Al}^{3+}] \neq 3[\text{Cl}^-]$ ， $[\text{H}^+] \neq [\text{OH}^-]$ ，而非浓度限制条件。但由于部分  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀，可写出一个电中性浓度限值条件：

$$3[\text{Al}^{3+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]，\text{即 } R'=1。$$

由布林克莱公式(1-4) 得： $C=M+K-R'=4+0-1=3$ 。

此时， $C=3$ （为溶液中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$  的浓度）。

因此， $\text{AlCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  是一个二元体系，实质上属于  $\text{AlCl}_3-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{H}_2\text{O}$  三元体系。

### 三、自由度

自由度 (degree of freedom) 是指在不引起相平衡体系相变化的条件下，在一定范围内可以任意改变的独立变量数目，用  $F$  表示。

在自然界和化工生产中，人们特别关注体系中各相的存在、生成和消失。在水盐体系中，促使体系各相生成和消失的因素是各种盐的浓度、外界条件（如温度和压力）的变化引起的。温度、压力和各个盐的浓度是可以独立改变的。有时改变一个变量就会引起相的变化，有时改变两个变量也不会引起相的变化。所谓独立变量的改变，都是指在一定范围内的改变，且不受其他变量的制约。

自由度是指独立改变的参变量数目，可以是  $0, 1, 2, 3, \dots$ 。

$F=0$  时，说明体系所有变量（如浓度、温度和压力等）都是不可改变的，否则，该平衡体系即打破，不是有新相的形成就是有旧相的消失，因而称为零变量系统，或无变量系统 (invariant point)。

$F=1$  时，说明体系只能在一定范围内改变一个变量而维持平衡体系不被打破，因而称之为单变量系统。

$F=2$  时，称为双变量体系，其余依次类推。

在水盐体系相图中，零变量体系是一个固定的点，所以在平面坐标系中为一确定的点；单变量体系相当于一线上的点，是平面坐标系中的线（直线或曲线）；双变量体系相当于立体坐标系中面上的点，有两个变量可以独立地改变。

### 四、相律

1875 年，J. Willard Gibbs 应用热力学原理，从理论上推导出相平衡体系中的独立组分数、相数和自由度的定量关系的 Gibbs 相律 (the Gibbs phase rule)，其推导过程如下。

设有一个多相体系，独立组分数为  $C$ ，相数为  $P$ 。可用温度 ( $T$ ) 和压力 ( $p$ ) 和各组