



### 第三节

## 完全互溶双液系统

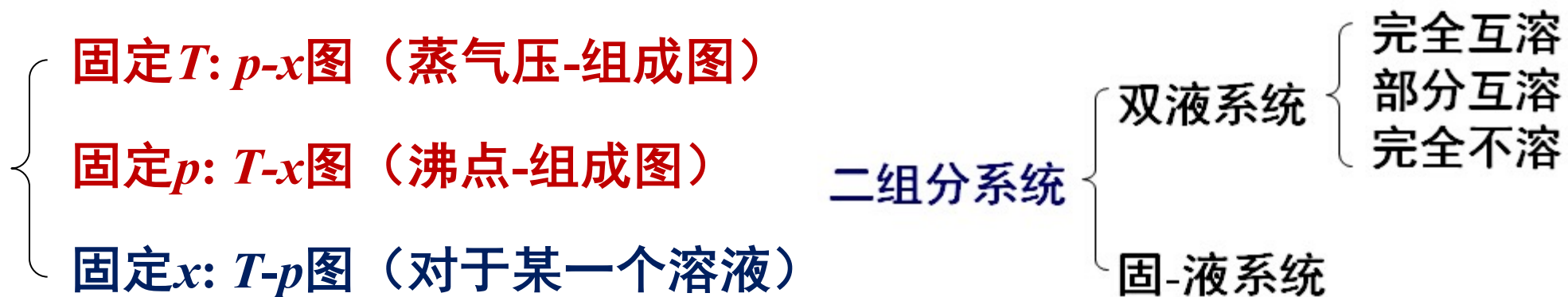


## ➤ 二组分系统的相平衡

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

- ◆  $f = 0$  时,  $\Phi = 4$ , 二组分系统最多可以有四相共存;
- ◆  $\Phi = 1$  时,  $f = 3$ , 二组分系统最多可有三个独立变量, 通常是温度、压力和组成 ( $T$ - $p$ - $x$  三维相图)

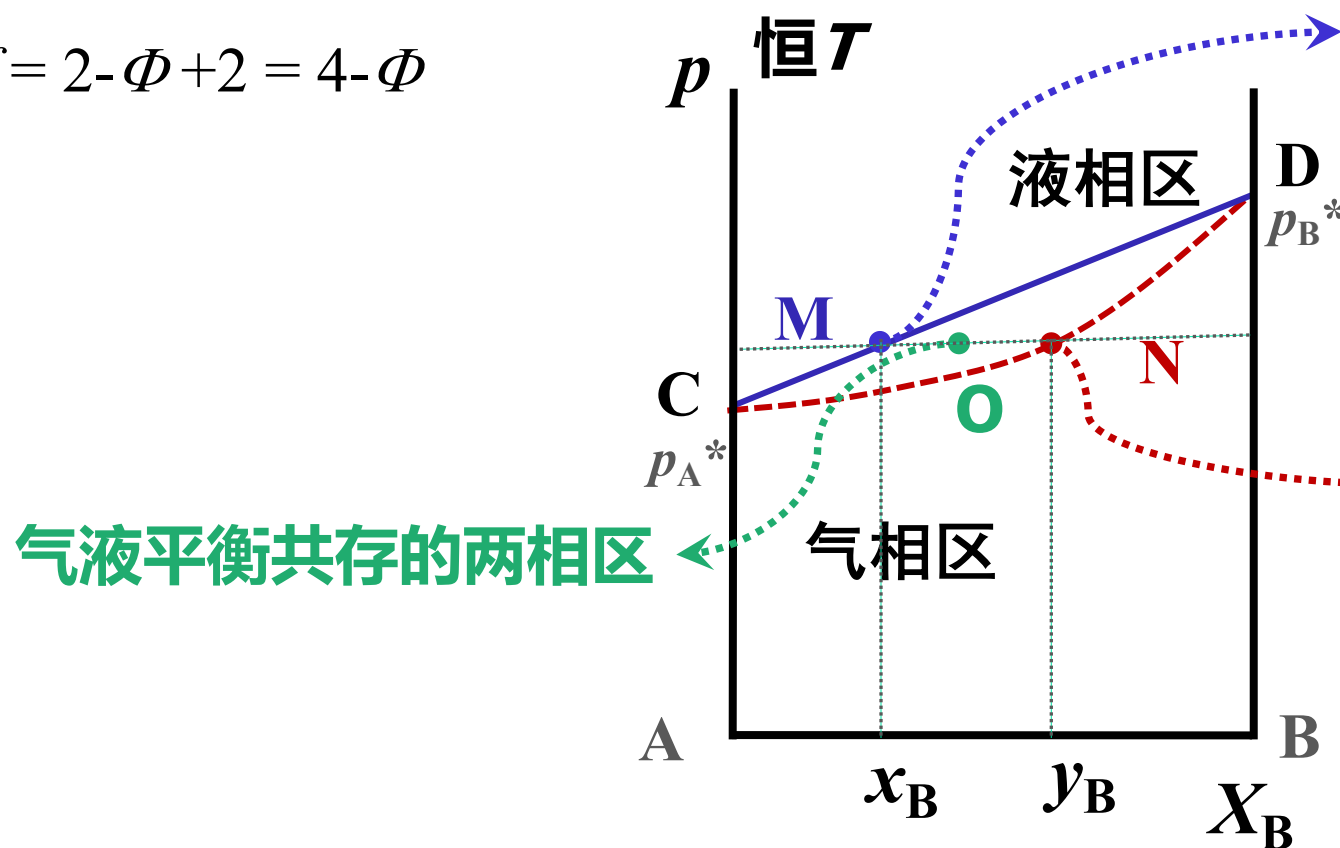
若保持其中一个因素为常量, 则  $f^* = f - 1 = 3 - \Phi$ 。





## ✓ 理想的完全互溶双液系统的 $p-x_B$ 图

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



液相线

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

气相线

$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B}$$

液相线和气相线分别代表了总压为  $p$  的溶液中, 物质B在液相和气相中的摩尔分数。



## ➤ 完全互溶双液系统

### ✓ 理想的完全互溶双液系统

若A、B组成理想的完全互溶液态混合物：

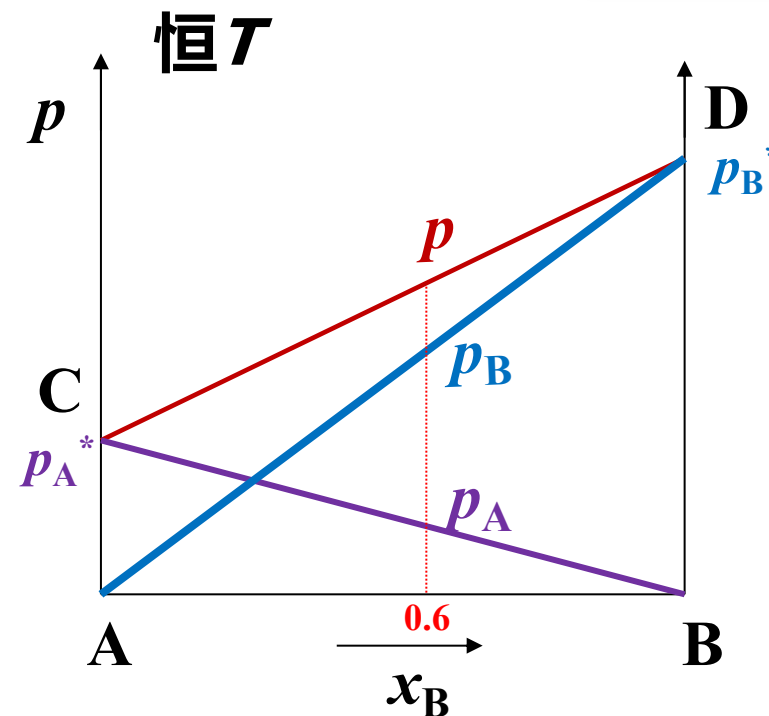
根据Raoult定律：

$$\begin{aligned}p_A &= p_A^* x_A \\p_B &= p_B^* x_B \\p &= p_A + p_B \\&= p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B \\&= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B\end{aligned}$$

溶液的蒸气压 $p$ 与液相组成 $x_B$ 呈线性关系（DC线）。

液态混合物：任意组分在全部浓度范围内都遵守Raoult定律，亦称为理想溶液。

$p$ - $x$ 图



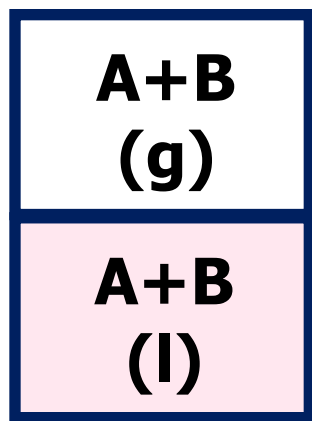


蒸气压 $p$ 与气相组成 $y_B$ 的关系:

(精馏原理)

若  $p_A^* < p_B^*$  (即液体B比A易挥发), 则  $p_A^* < p < p_B^*$ , 所以:  $y_A < x_A, y_B > x_B$

根据道尔顿分压定律:

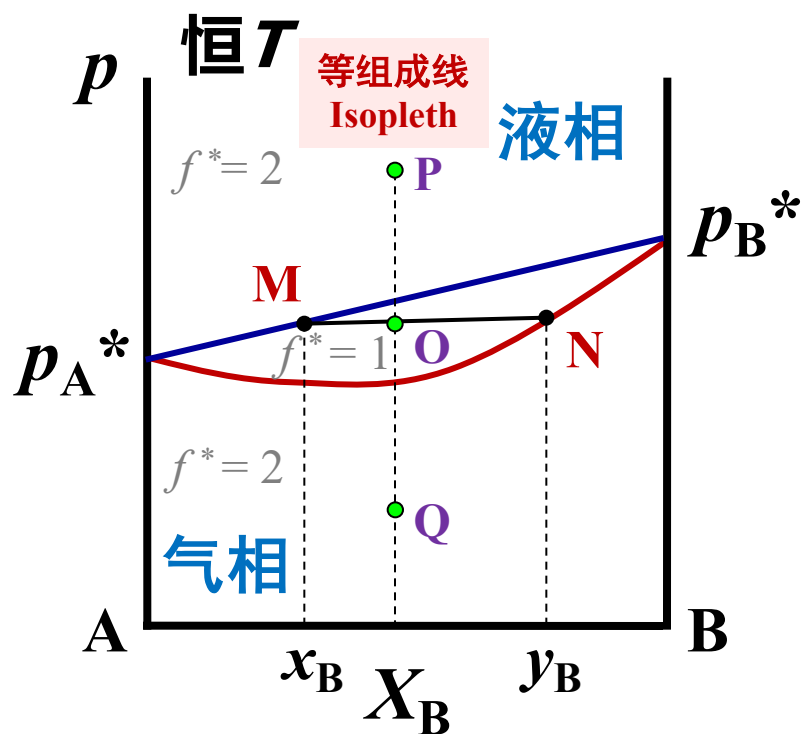


$$\begin{array}{l}
 p_A = y_A p \\
 p_B = y_B p
 \end{array}
 \xrightarrow[
 \begin{array}{l}
 p_A = p_A^* x_A \\
 p_B = p_B^* x_B
 \end{array}
 ]{
 \begin{array}{l}
 y_A p = p_A^* x_A \\
 y_B p = p_B^* x_B
 \end{array}
 }
 \begin{array}{l}
 \frac{y_A}{x_A} = \frac{p_A^*}{p} \\
 \frac{y_B}{x_B} = \frac{p_B^*}{p}
 \end{array}$$

因为  $p = p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B$

$$p_B = y_B p = p_B^* x_B$$

所以 
$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B}$$



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

✓ **物系点**：描述系统的相态和总组成。

✓ **相点**：描述系统在某相中的组成

✓ 均相体系中，物系点和相点重合。

✓ 单相区内，系统组成与相组成**相同**， $f^*=2-1+1=2$ ；

✓ 两相区内，系统组成与其在各相中的组成**不同**，需要用**两个相点**来描述系统在两相中的组成。 $f^*=2-2+1=1$ ：  
指定 $p$ ， $x_B$ 和 $y_B$ 必确定；指定 $x_B$ ， $p$ 和 $y_B$ 必确定；

例：□ O点：物系点，处于两相平衡区，体系总组成为 $X_B$

□ M点：液相点，体系在液相中的组成为 $x_l$

□ N点：气相点，体系在气相中的组成为 $x_g$



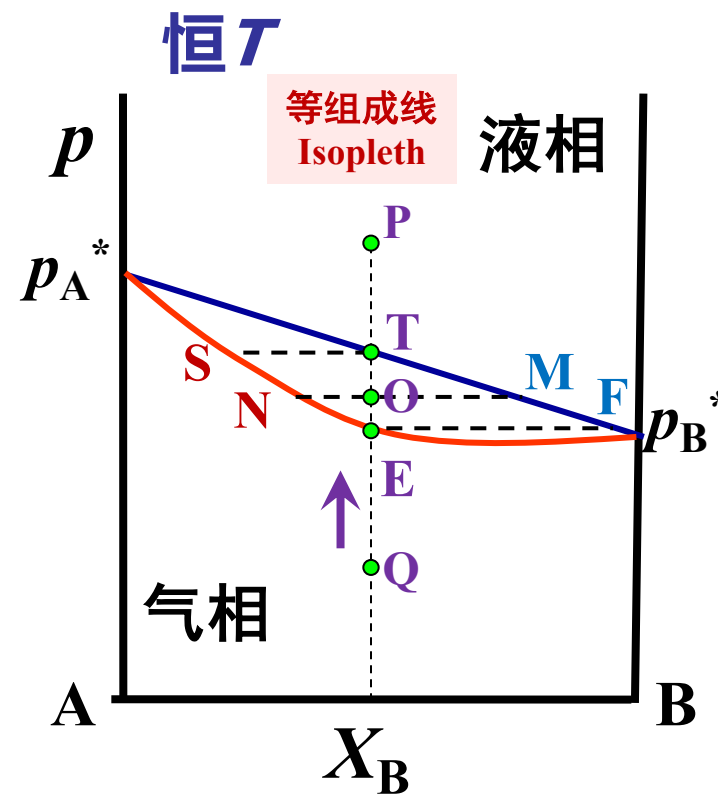
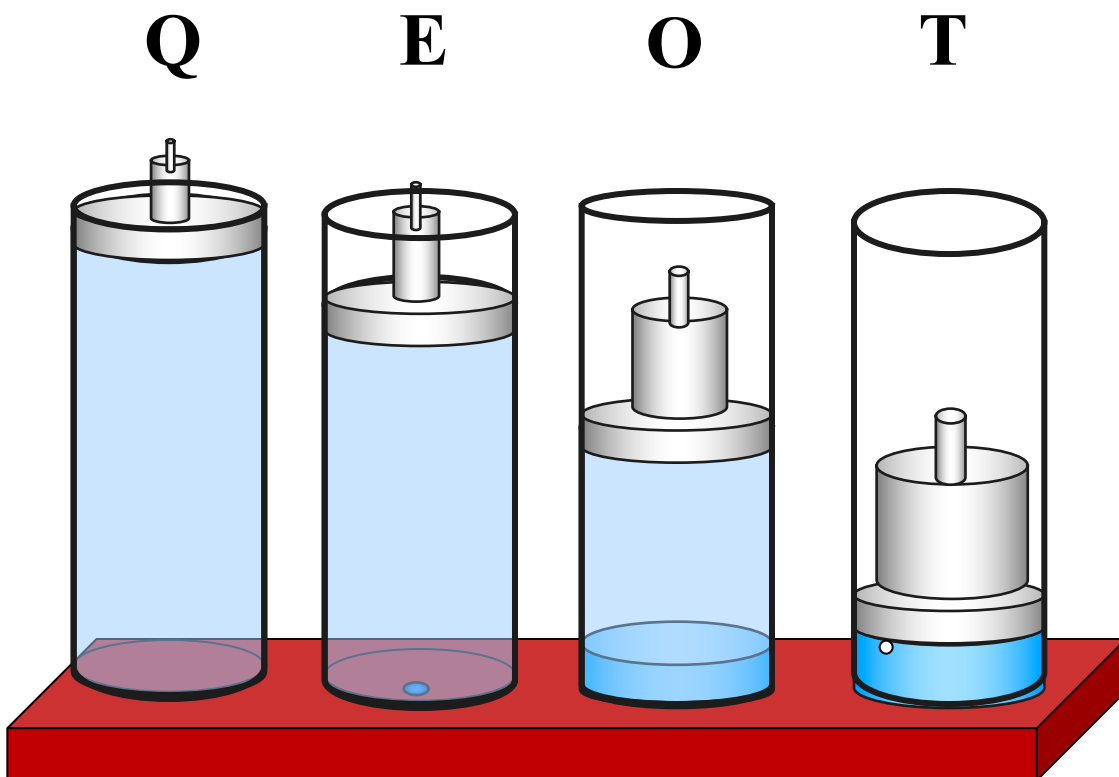


**意义：计算体系在平衡共存的两相中的相对数量。**



➤ 从 $p$ - $x$ 相图分析相变过程

$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{\overline{OM}}{\overline{ON}}$$



✓ 请注意区分 $x$ 与 $n$ 。





例：在101.325kPa下，将9.0kg的水(A)与30.0kg的醋酸(B)形成的液态混合物加热到378K，达到气液两相平衡，气相组成 $y_B=0.417$ ，液相组成 $x_B=0.544$ 。求气液两相的质量各为多少kg？（习题集P88例6）

解：  $n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{9.0 \times 10^3}{18} = 500 \text{ mol}, \quad n_B = \frac{m_B}{M_B} = 500 \text{ mol}$

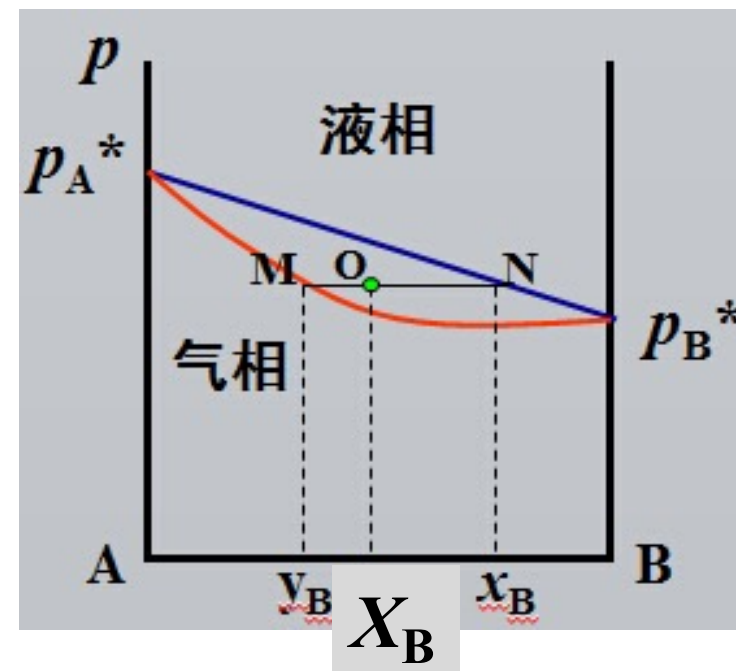
$$n_{\text{总}} = n_A + n_B = 1000 \text{ mol}, \quad \text{则 } x_0 = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = 0.500$$

根据杠杆规则  $\frac{n_g}{n_l} = \frac{x_B - x_0}{x_0 - y_B} = \frac{0.544 - 0.500}{0.500 - 0.417} = 0.53$

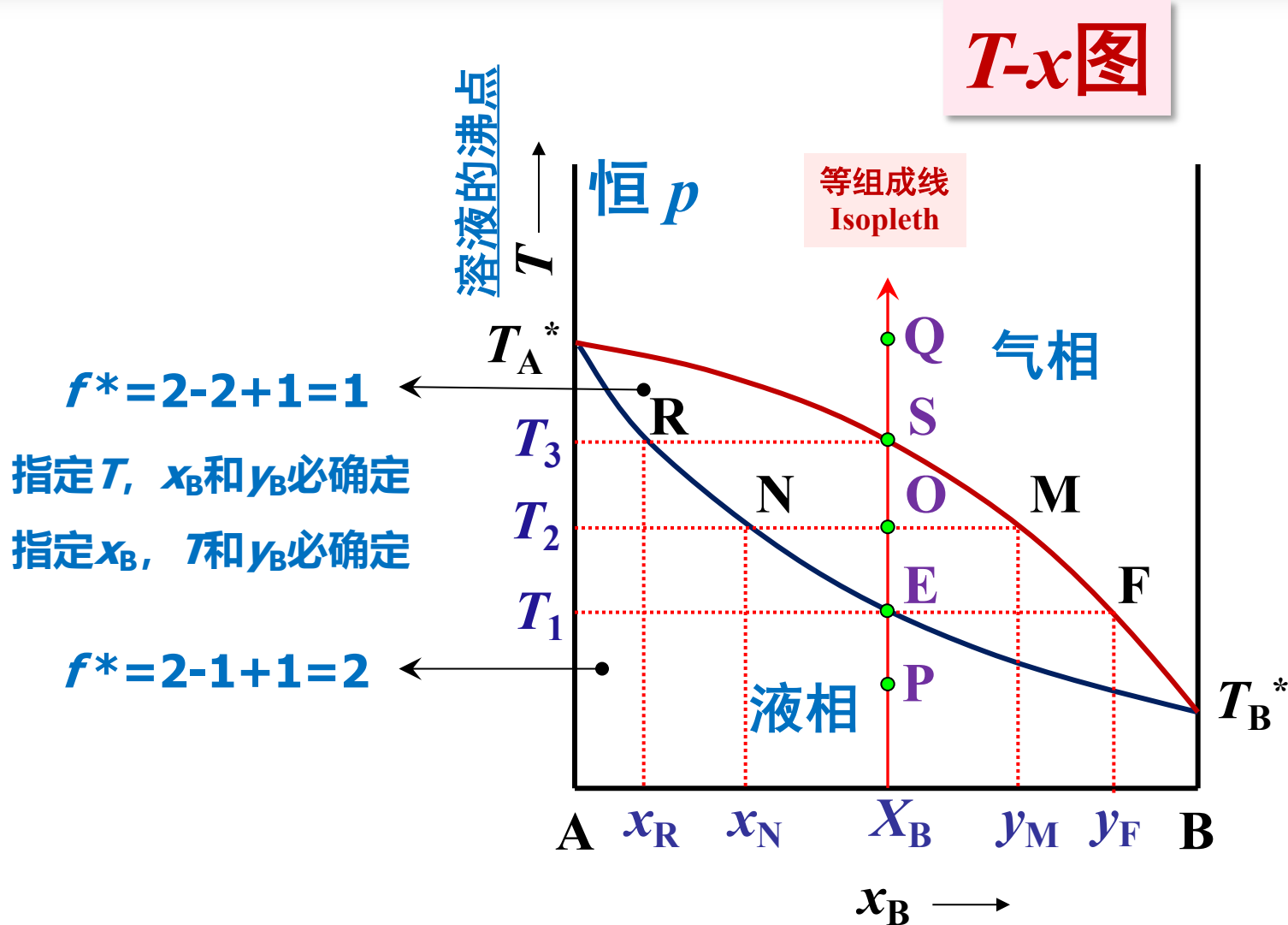
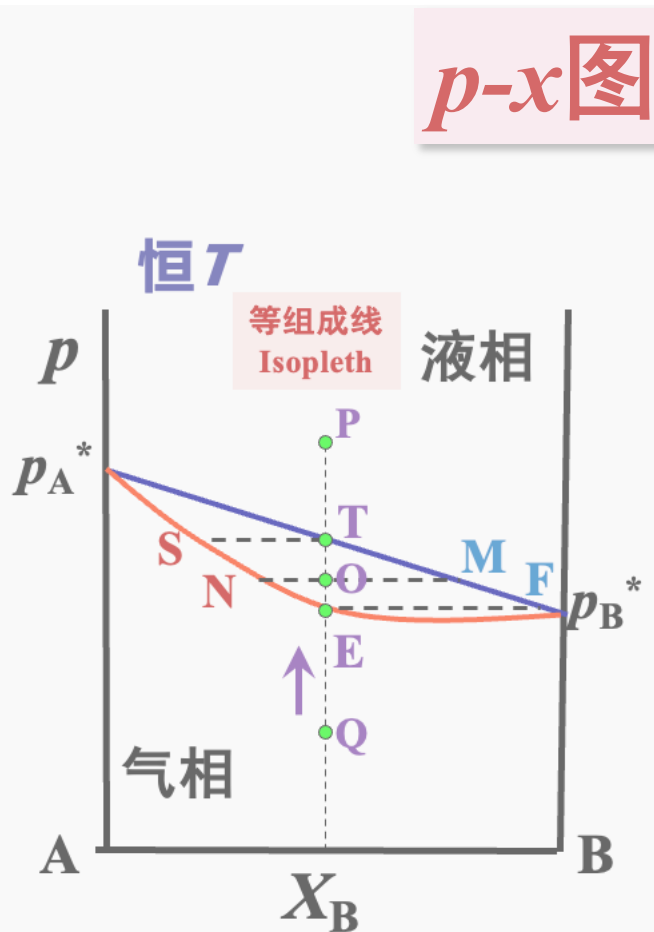
此外  $n_{\text{总}} = n_g + n_l = 1000 \text{ mol}$ ，所以： $n_l = 653.5 \text{ mol}$

$$M_l = x_A \times M_A + x_B \times M_B = (1 - 0.544) \times 18 + 0.544 \times 60 = 40.848 \text{ g/mol}$$

$$m_l = n_l \times M_l = 26.7 \text{ kg}, \quad m_g = m_{\text{总}} - m_l = 12.3 \text{ kg}$$



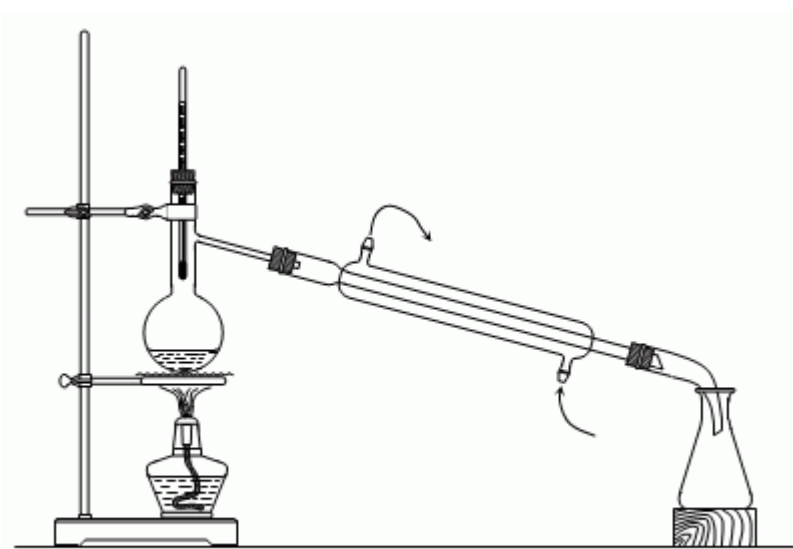
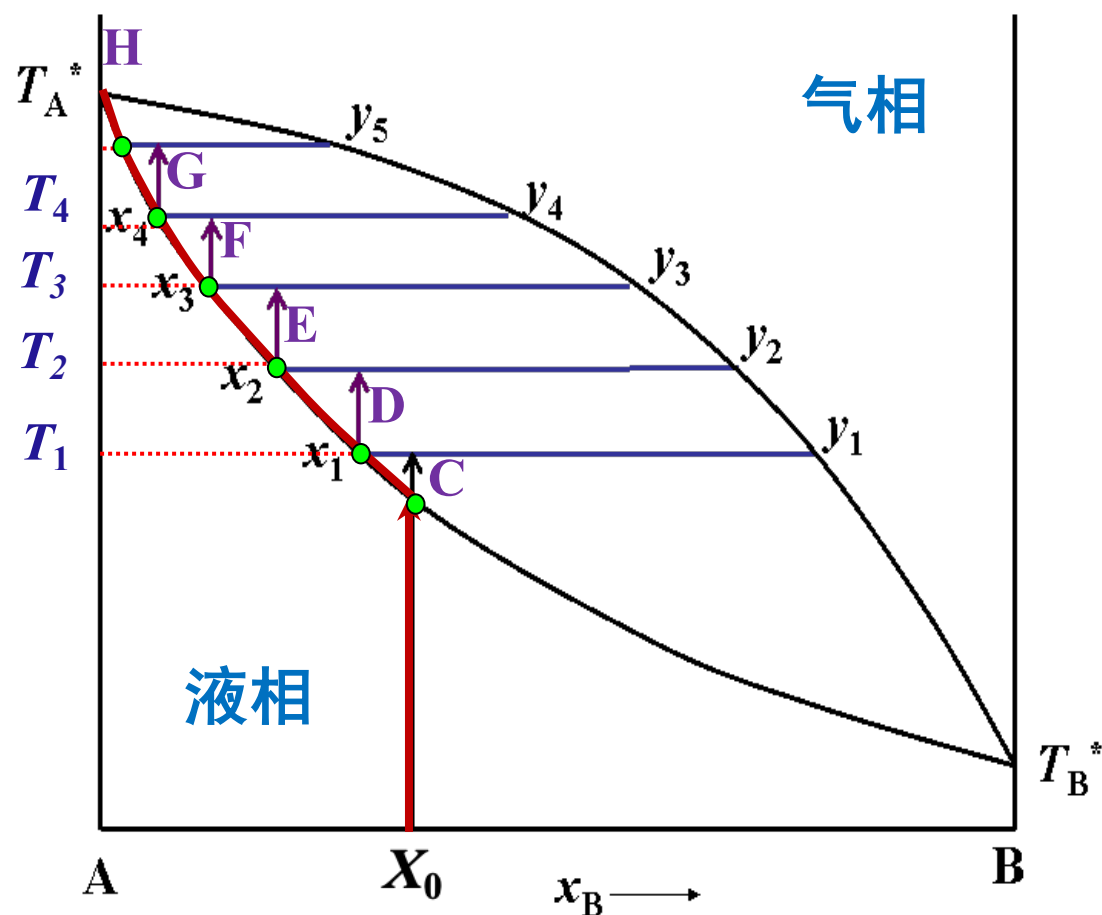
## 完全互溶双液系统



**液态混合物没有固定的沸点，只有沸程 ( $T_1 \sim T_3$ )。**



## ➤ 简单蒸馏 (simple distillation)



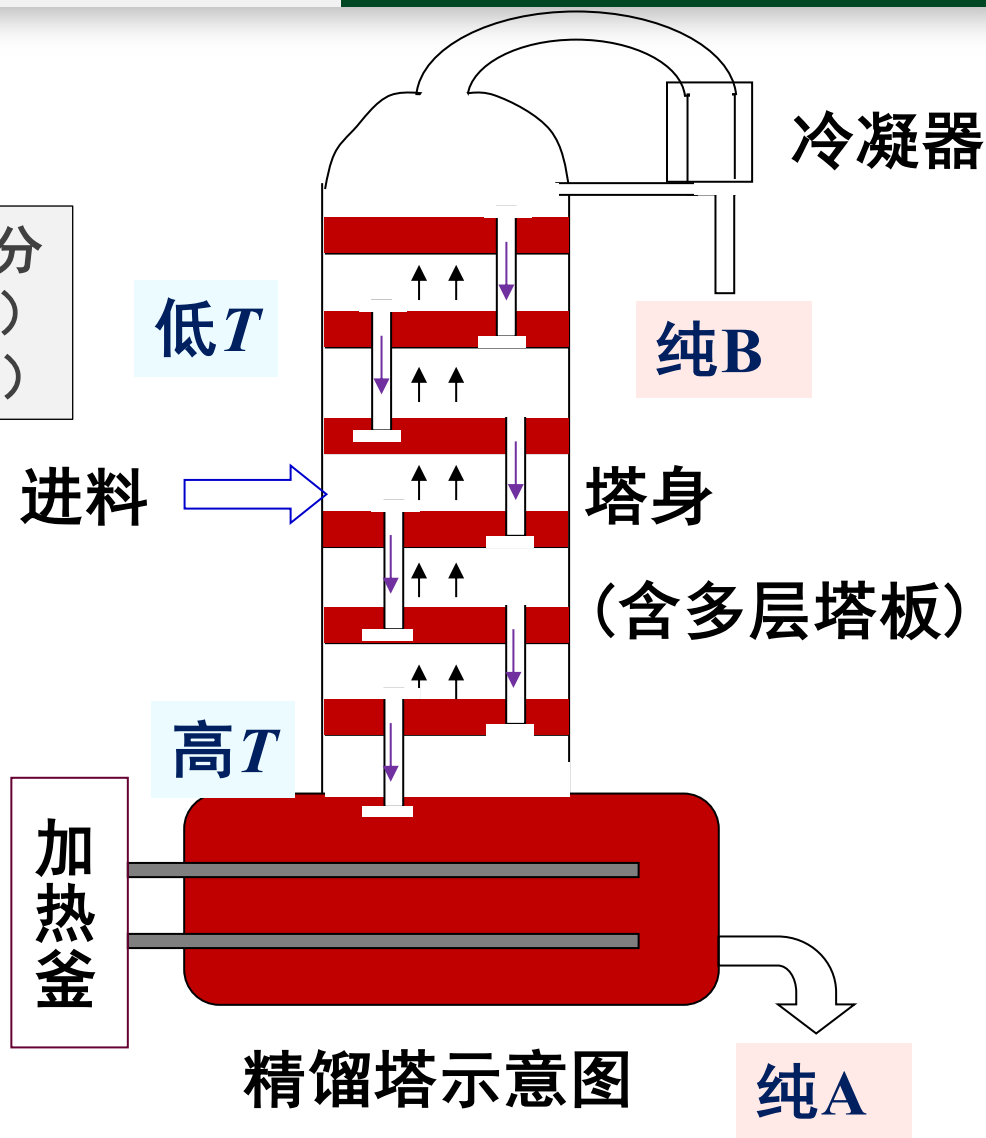
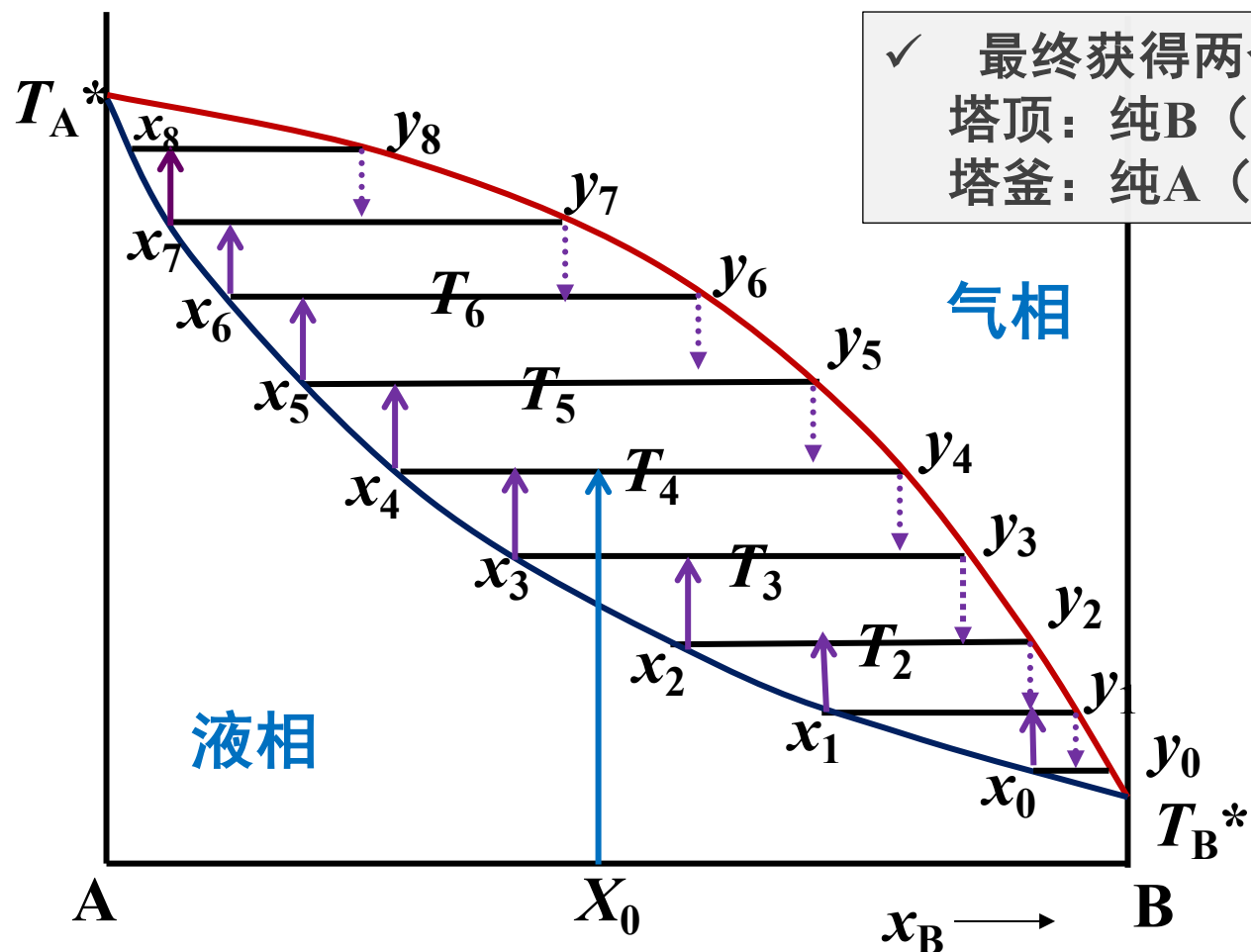
实验室蒸馏装置

气相直接进入冷凝管、分离。

- ✓ 两组分同时被蒸出，气、液相均为混合物
- ✓ 液相：A比例渐高，最终为纯A
- ✓ 气相：冷凝回收物为混合物
- ✓ 无法彻底分离得两种纯组分



## ➤ 精馏 (fractional distillation)

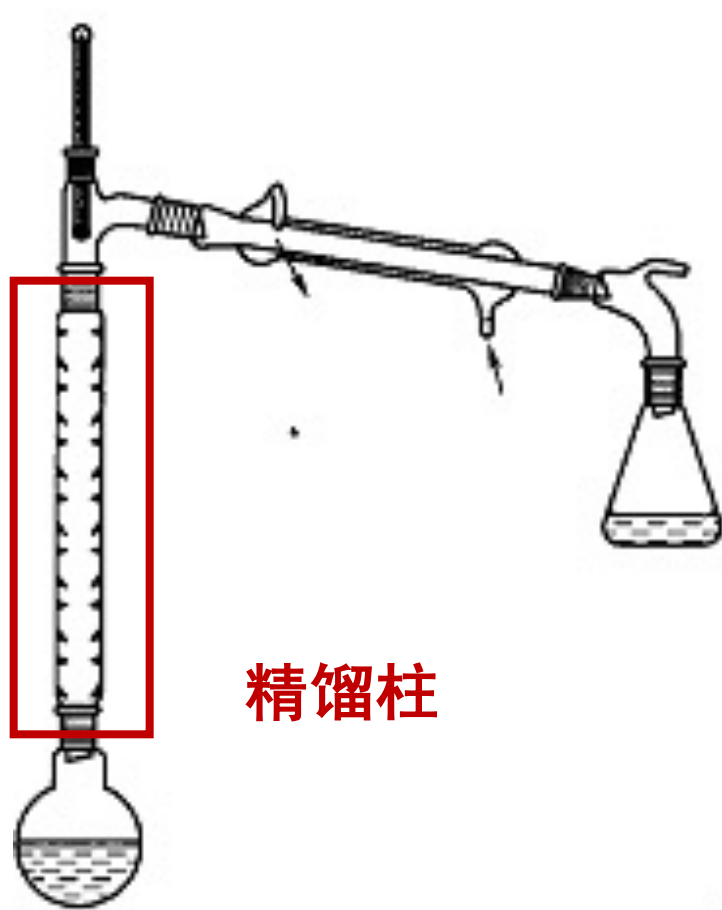


**理论塔板数:** 从给定馏出物中获得一定组成的冷凝液所需要的有效蒸发和冷凝步骤的数目。衡量精馏塔的效率。

流到塔板的液体温度比蒸汽温度低，故：气相部分液化回流，剩余气相中 $x_B$ 不断升高。



## ➤ 实验室精馏装置



气相部分沿分馏柱上升，部分冷凝，冷凝物遇热蒸气再次沸腾，在刺形物上**实现多次蒸馏**。气相部分在上升过程中易挥发组分含量会不断提高。



## ✓ 非理想的完全互溶双液系统

### 理想溶液

宏观定义：遵守Raoult定律  $p_B = p_B^* x_B$

微观模型：同种分子、不同分子间作用力相同(近)。  $\Delta_{mix}H = 0$

各组分的分子大小相同(近)、结构相近。  $\Delta_{mix}V = 0$

### 非理想溶液

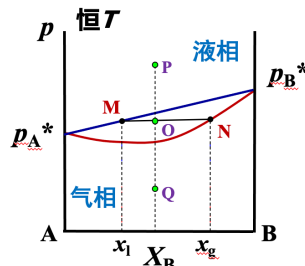
宏观定义：与Raoult定律  $p_B = p_B^* x_B$  存在偏差

微观模型：不同分子间作用力不同

分子间形成氢键或其他作用力。

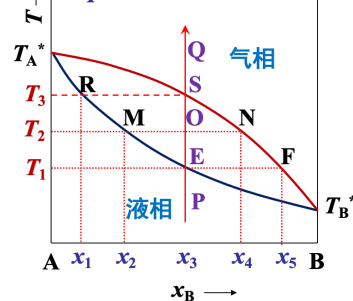
➤ 双组分系统相图

✓ 恒T相图



理想溶液

✓ 恒p相图



$p_B > p_B^* x_B$  正偏差 (为主)

$p > p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$

$p_B < p_B^* x_B$  负偏差

$p < p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$

A-B作用力弱

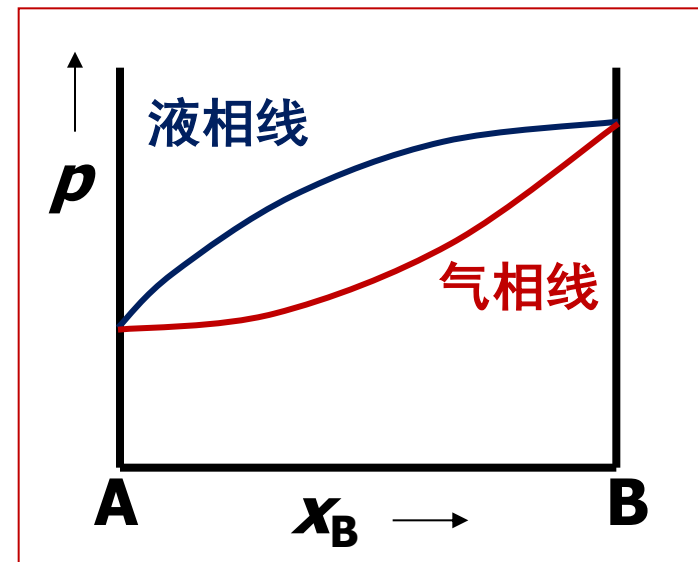
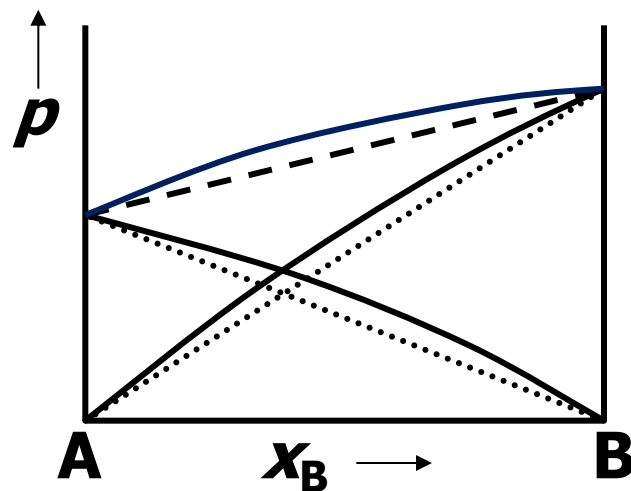
A-B作用力强





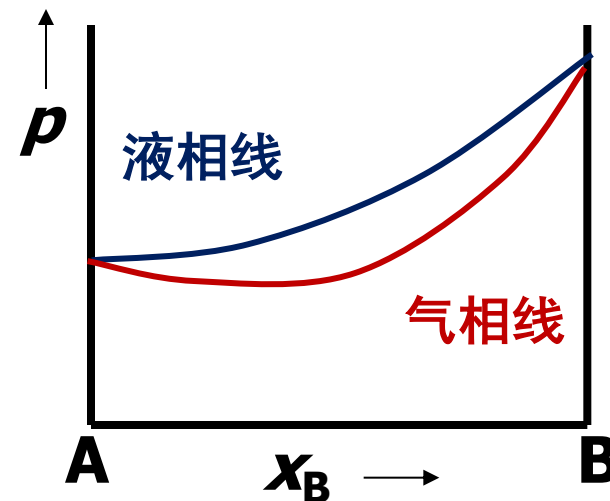
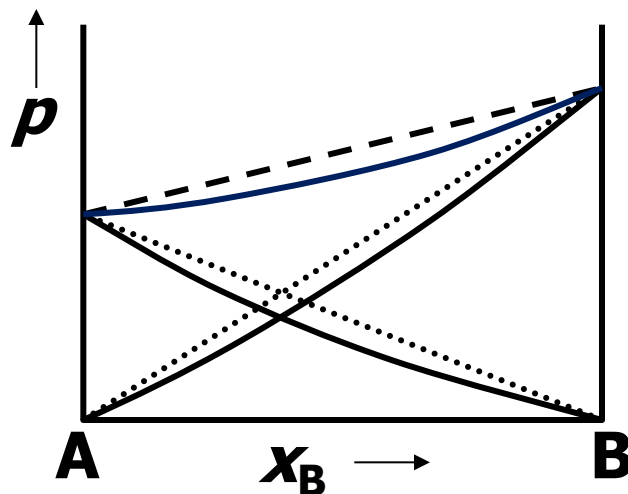
正偏差较小

$$p > p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B$$



负偏差较小

$$p < p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B$$

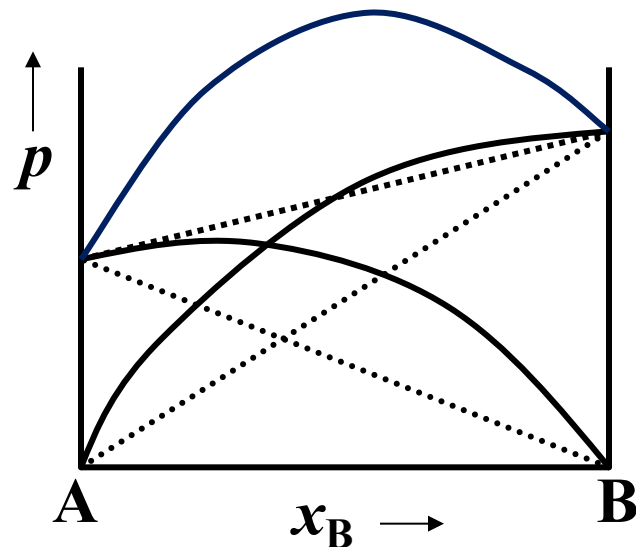




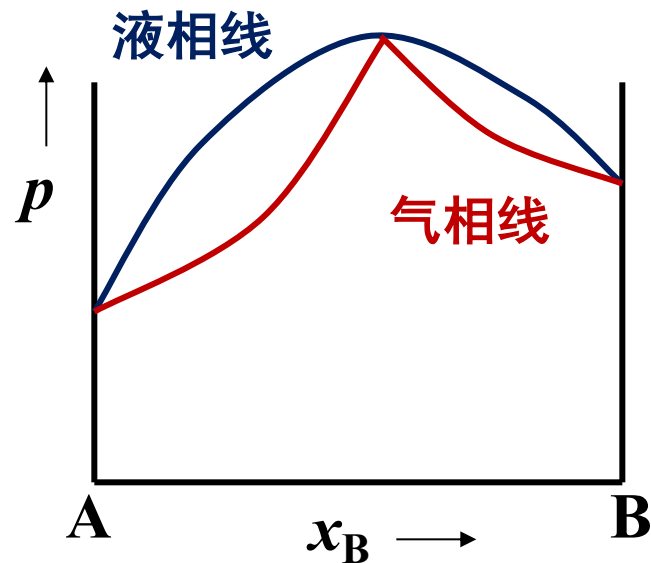
极值点处  $(\frac{\partial p}{\partial x_B})_T = 0$

正偏差较大

如：苯加入极性的醇类(如乙醇)中。

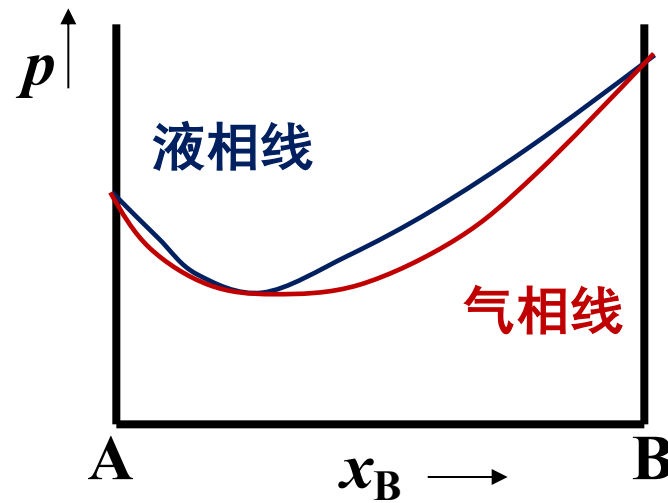
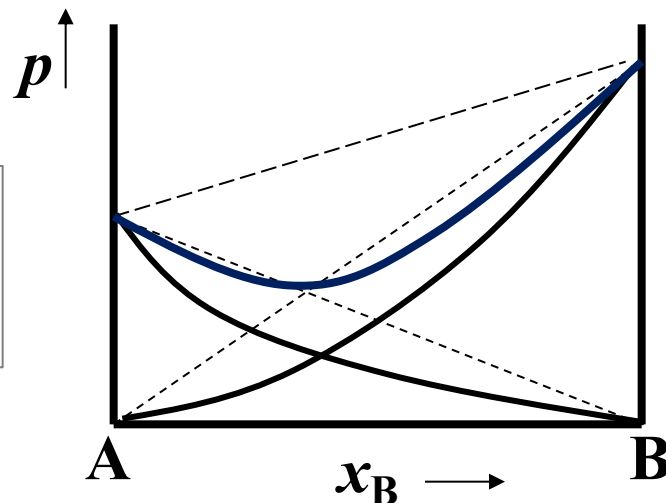


$x_B = y_B$



负偏差较大

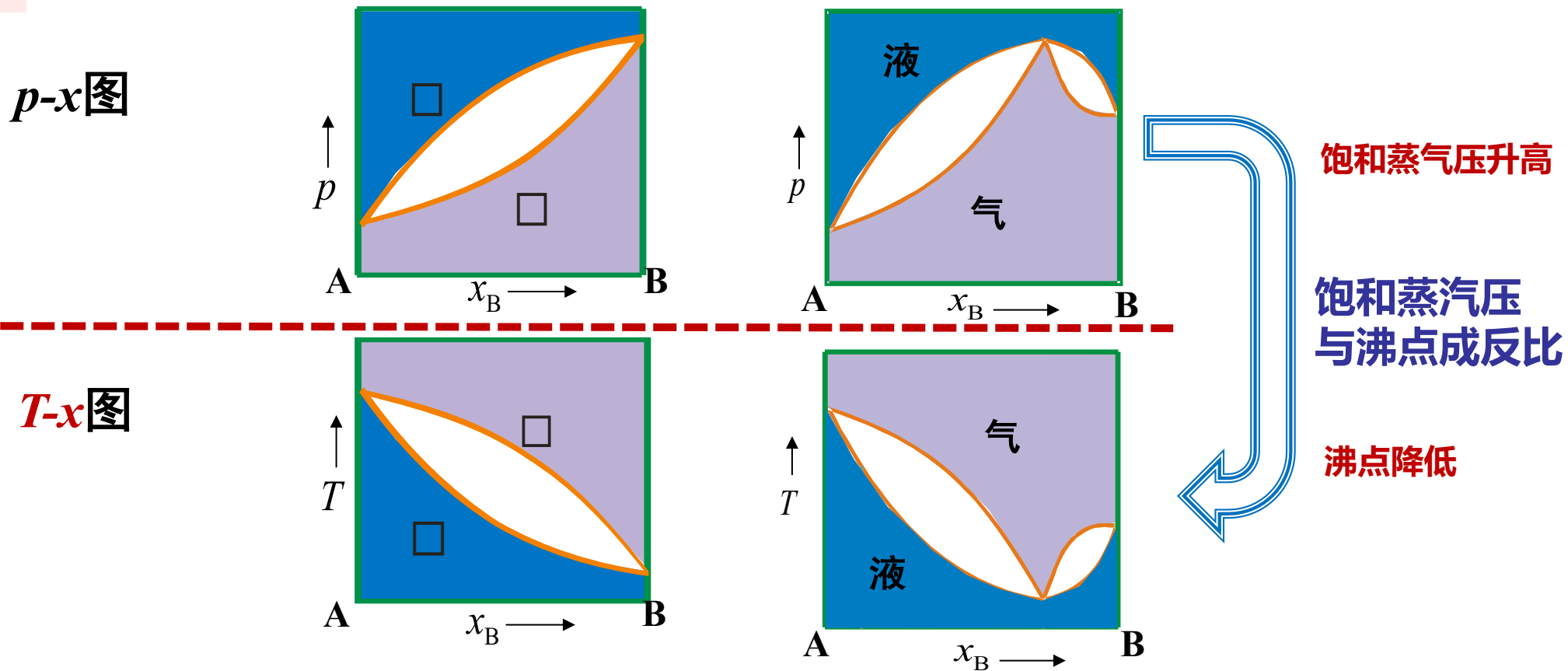
如：乙醚中加入极性较强的氯仿中。





## 二组分系统： $T$ - $p$ - $x$ 三维相图 $\longrightarrow$ $p$ - $x$ 图、 $T$ - $x$ 图、 $T$ - $p$ 图

A-B作用力弱



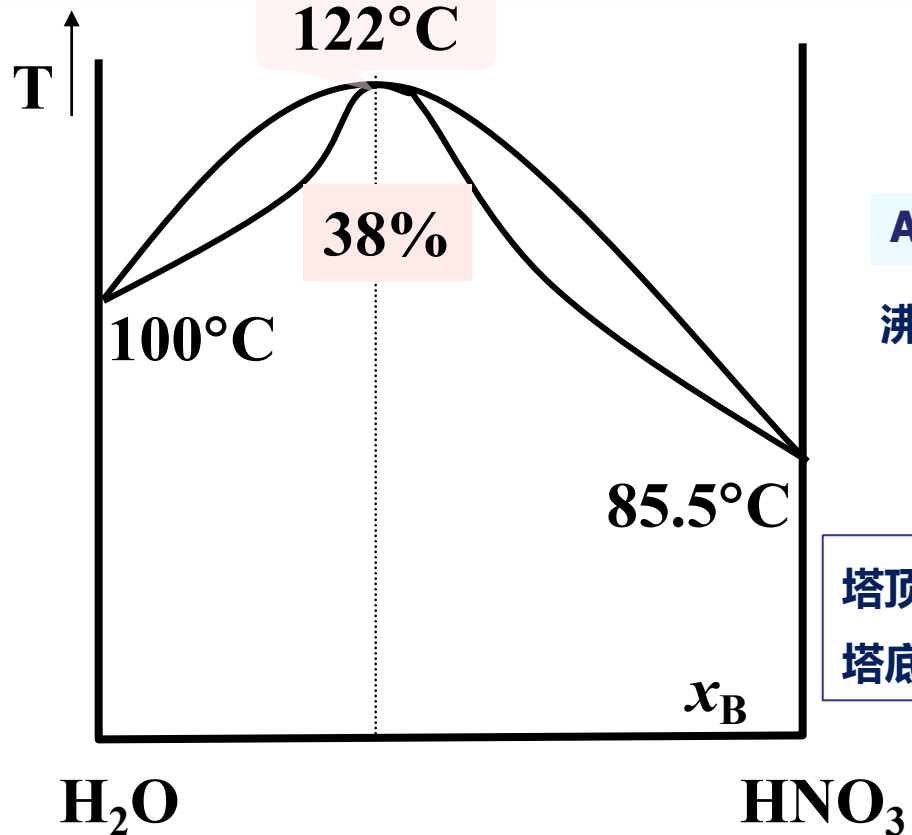
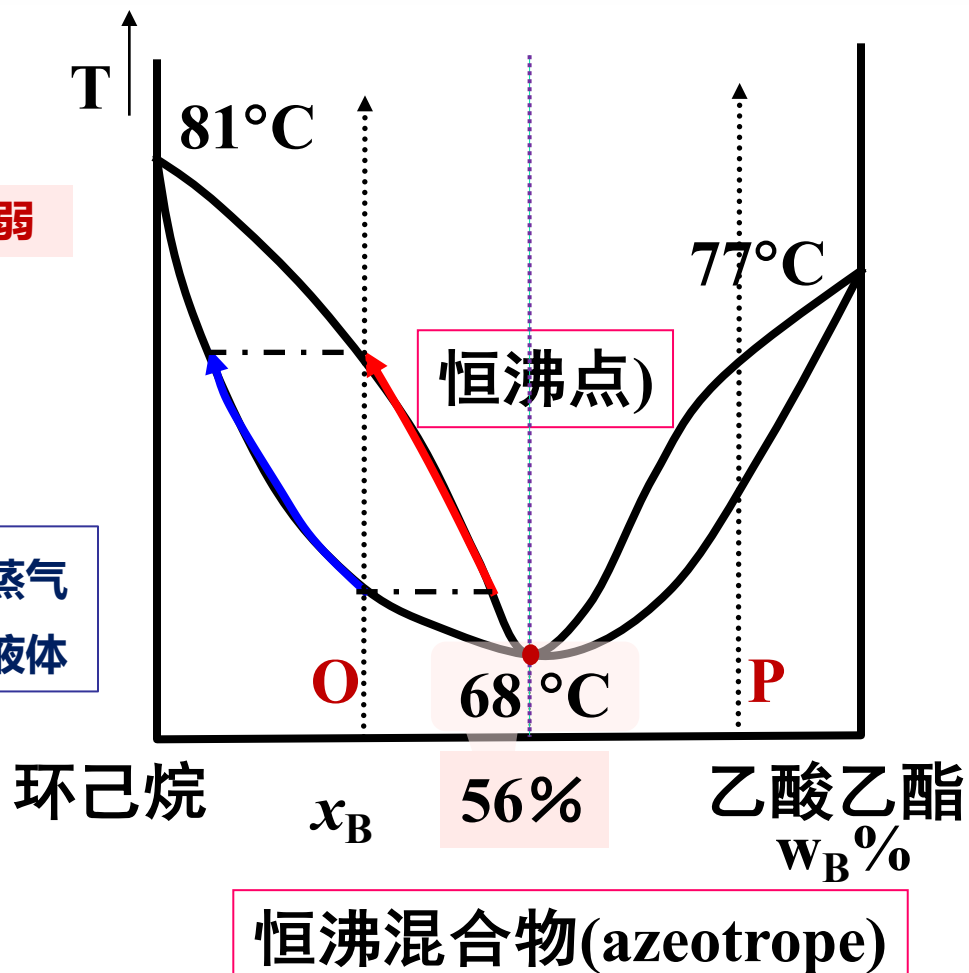


恒  $p$

A-B作用力弱

沸点降低

塔顶：恒沸物蒸气  
塔底：纯组分液体



A-B作用力强

沸点升高

塔顶：纯组分蒸气  
塔底：恒沸物液体

$$f = K - \Phi + n = 2 - 2 + 1 - 1 = 0$$

(浓度限制条件:  $x_B = y_B$ )

注意：恒沸物的组成和恒沸点均随外压而改变(P128表5-3)。