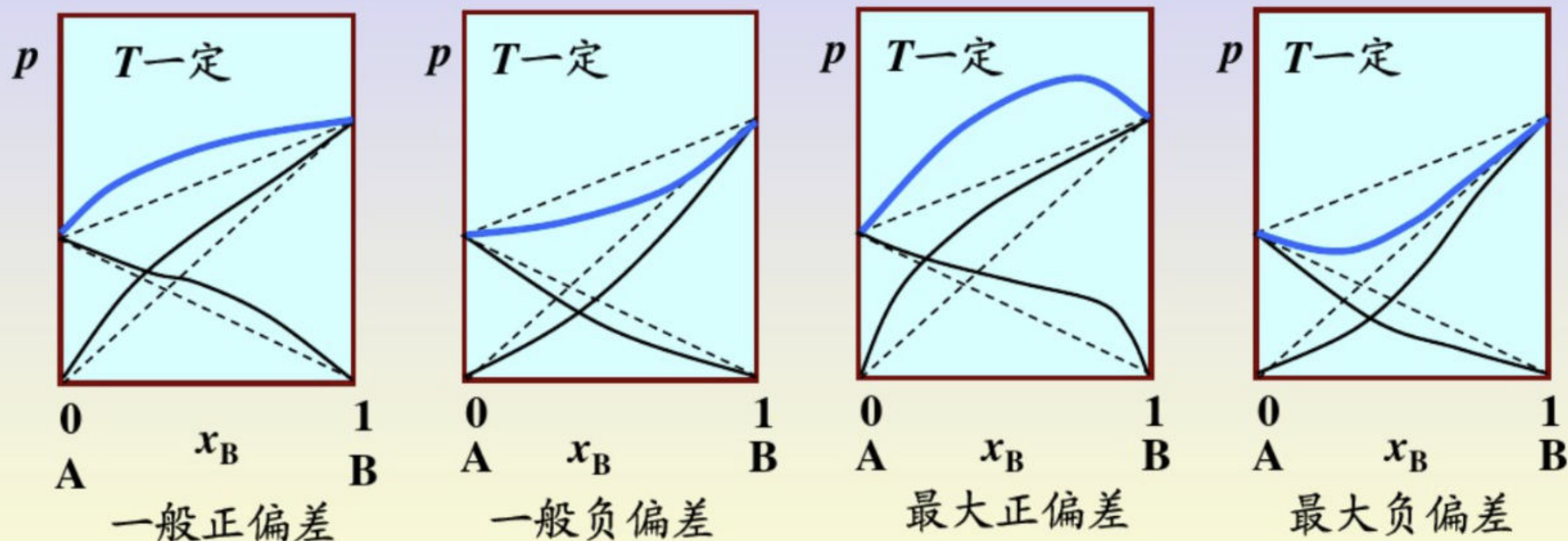


蒸气压-液相组成图

真实液态混合物总是或多或少对拉乌尔定律产生偏差。

正偏差：蒸气压比拉乌尔定律计算值高；

负偏差：蒸气压比拉乌尔定律计算值低。



• 二组分真实液态混合物的蒸气压-液相组成图的4种类型

一般偏差系统，蒸气压总是介于两纯组分饱和蒸气压之间；
最大偏差系统，蒸气压出现极大或极小。

蒸气压-液相组成图

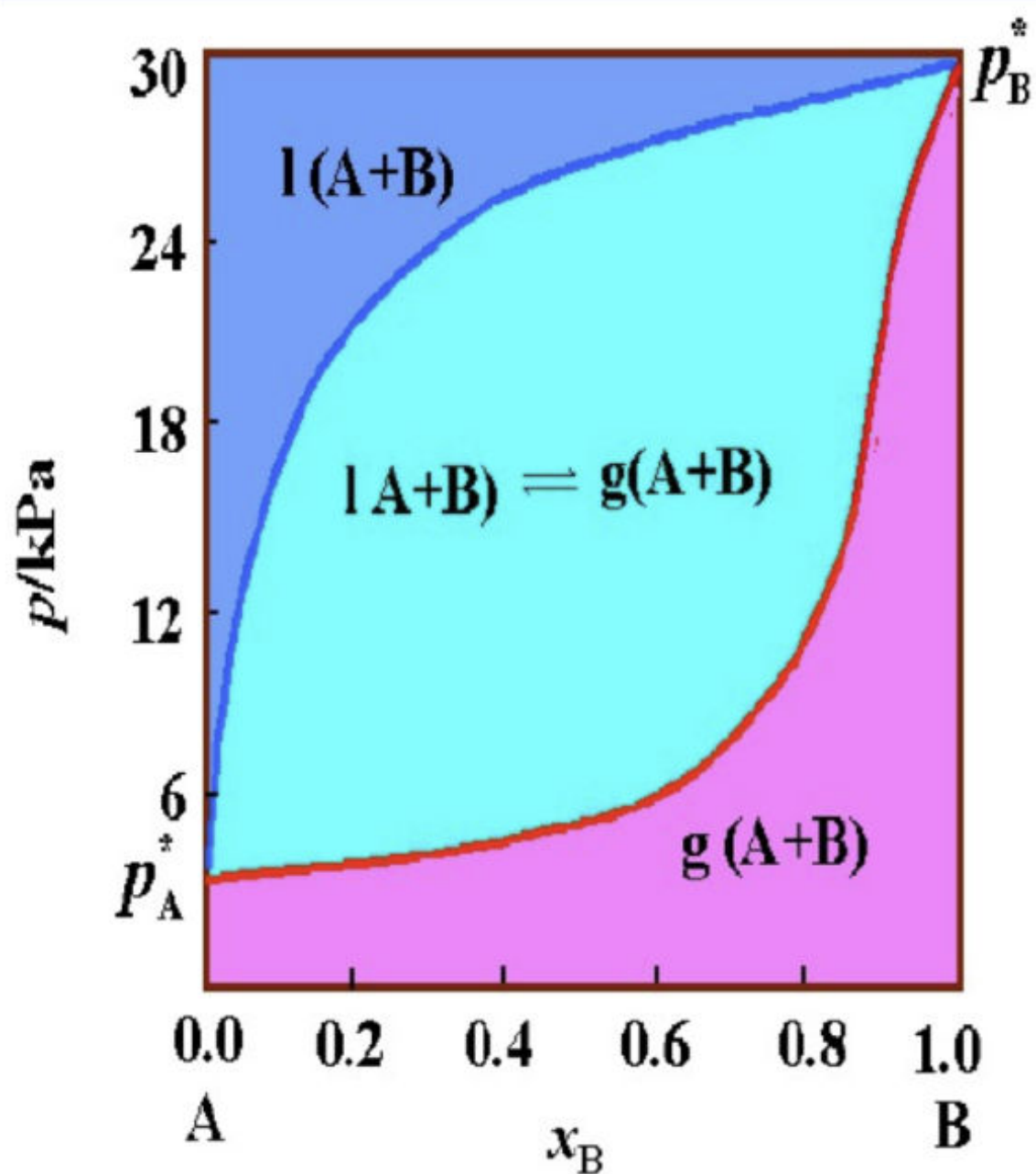
关于正偏差:

- 若两组分分子间的吸引力小于各纯组分分子间吸引力, 形成混合物后, 分子就容易逸出液面而产生正偏差.
- 若纯组分有缔合作用, 在形成混合物后发生离解, 因分子数增多而产生正偏差.
- 混合时常有吸热及体积增大现象.

关于负偏差:

- 若两组分分子间的吸引力大于各纯组分分子间吸引力, 形成混合物后, 分子就较难逸出液面而产生负偏差.
- 若形成混合物后分子发生缔合, 因分子数减少而产生负偏差.
- 混合时常有放热及体积缩小现象.

压力-组成图



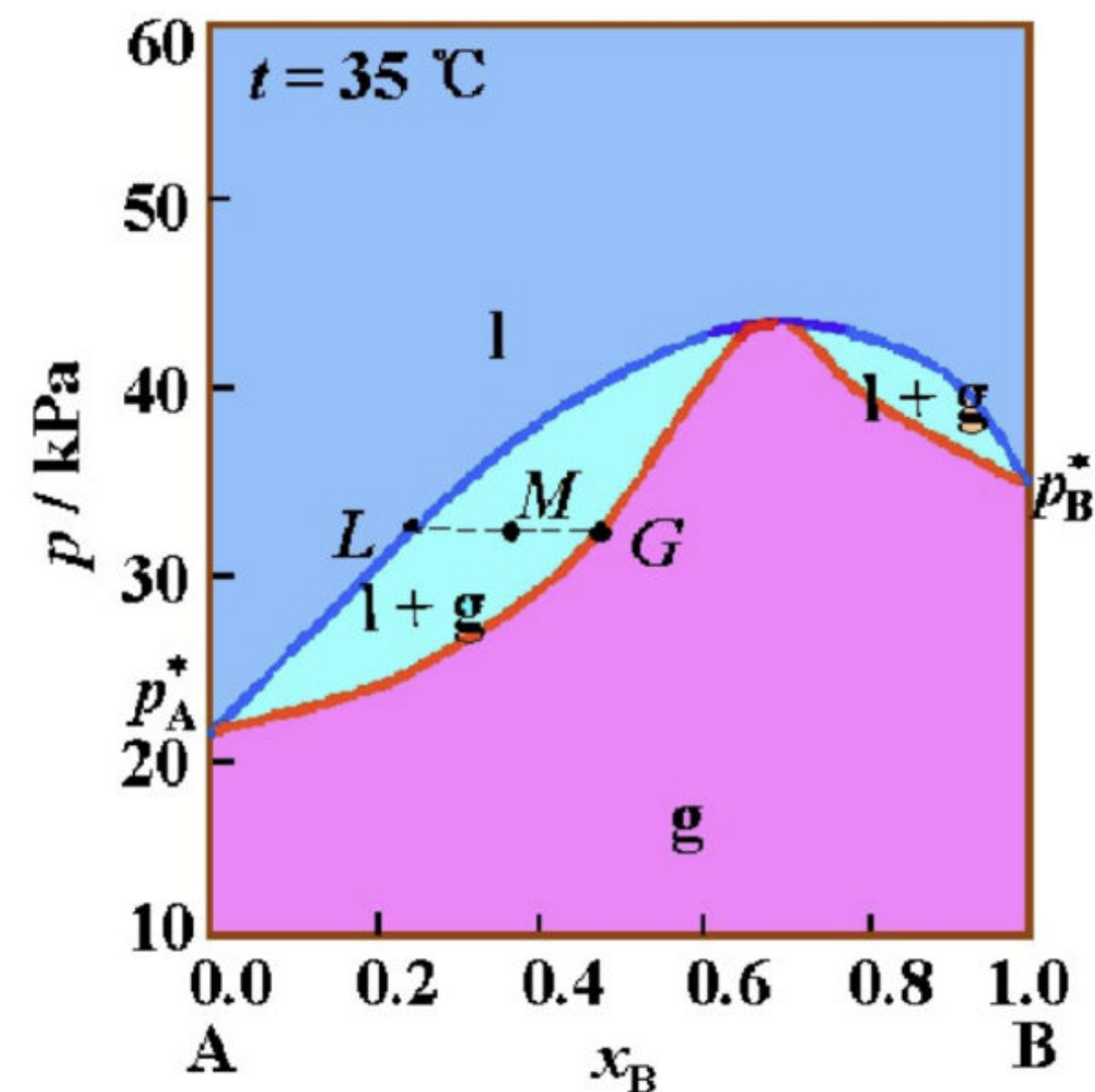
• 25℃下水(A)－丙酮(B)系统的压力-组成图

- 一般正偏差和一般负偏差系统与理想系统相似，主要差别是液相线不是直线，而是向上凸或下凹的曲线。

“相图”动画

@小可爱的猫253

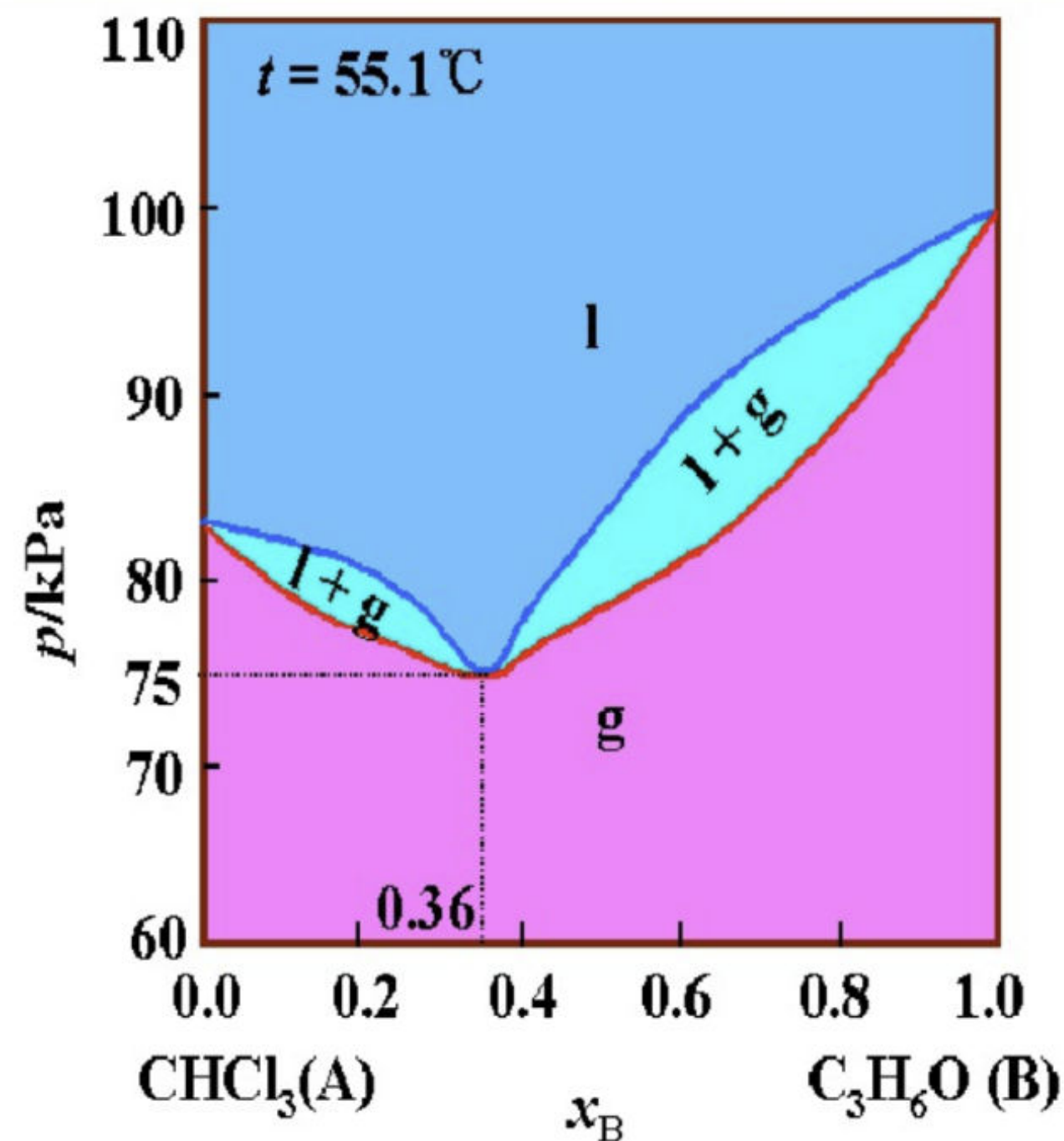
压力-组成图



• 甲醇(A) - 氯仿(B)系统的
压力-组成图

- 最大正偏差系统的最大特点是：**液相线和气相线在最高点处相切。**
- 相区和相线的含义与理想混合物系统相同；系统处于除最高点组成外的其它组成时，恒温变压过程引起的相变化也与理想系统相同。
- 若系统组成位于最高点位置，相变时新相组成与原相相同，故原相组成不变，因而在恒温下具有与纯组分相似的恒定的相平衡压力。

压力-组成图



- 氯仿(A) - 丙酮(B)系统的压力-组成图

- 最大负偏差系统的最大特点是：液相线和气相线在最低点处相切。

“相图”动画

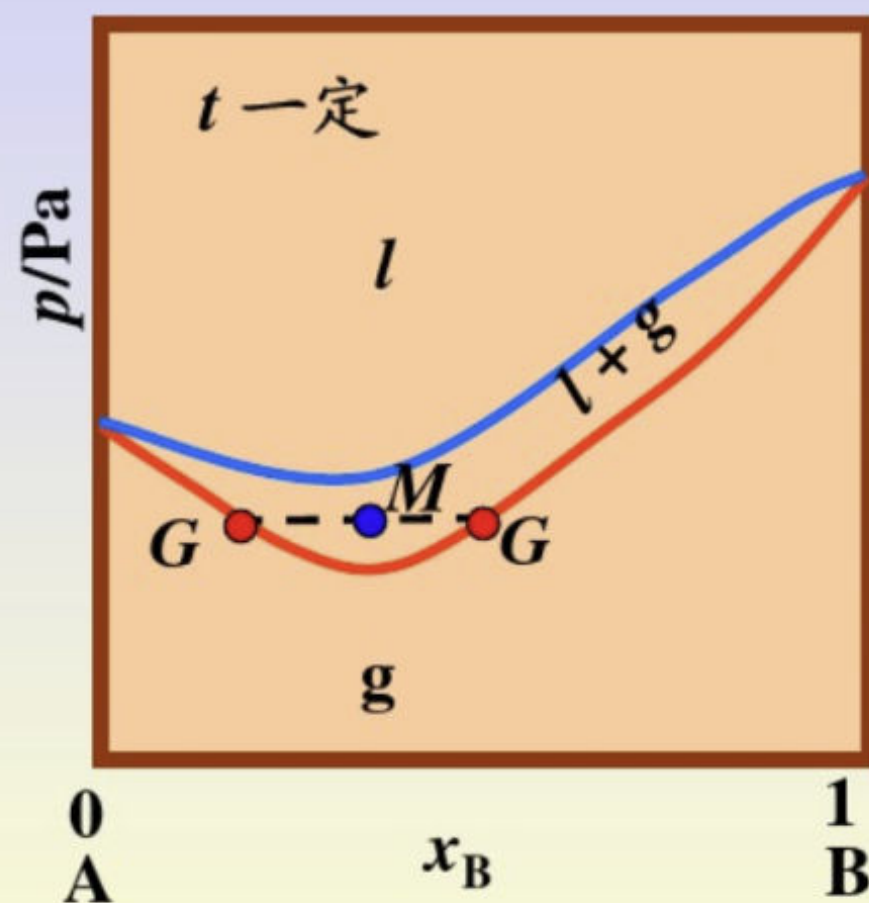
@小可爱的猫253

压力-组成图

关于最大正偏差和最大负偏差系统的说明:

柯诺瓦洛夫-吉布斯定律: “假如在液态混合物中增加某组分后, 蒸气总压增加(或在一定压力下液体的沸点下降), 则该组分在气相中的含量大于它在平衡液相中的含量。” “在压力-组成图(或温度-组成图)中的最高点或最低点上, 液相和气相的组成相同。”

假如气相线和液相线在极值点不相切, 则无法解释右图中标系统点是处于什么样的相态。



• 一种不可能存在的压力-组成图