

6.4 二组分非理想液态混合物的相图

核 心 内 容

1. 最低恒沸混合物

若非理想液态混合物的实际蒸气压对拉乌尔定律发生正偏差，当正偏差很大时，在 $p-x$ 图上出现最高点，则在对应的 $T-x$ 图上出现最低点，气-液两相区被分为两个分支。处于 $T-x$ 图上最低点的系统称为最低恒沸混合物，它的沸点低于任一纯组分的沸点，这时气、液两相的组成相同，无法用蒸馏或精馏的方法将两个组分分离。最低恒沸混合物的沸点和组成功均可随外压的改变而改变。

2. 最高恒沸混合物

若非理想液态混合物的实际蒸气压对拉乌尔定律发生负偏差，当负偏差很大时，在 $p-x$ 图上出现最低点，则在对应的 $T-x-y$ 图也被分为两个分支。处于 $T-x$ 图上最高点的系统称为最高恒沸混合物，它的沸点高于任一纯组分的沸点，这时气、液两相的组成相同，无法用蒸馏或精馏的方法将两个组分分离。最高恒沸混合物的沸点和组成功均可随外压的改变而改变。

6.4.1 最低恒沸混合物

如果液态物质A和B的结构有差异，或在形成混合物的过程中产生了某种作用，虽然都仍能使用拉乌尔定律，但计算结果与实验结果产生偏差，实际蒸气压的数值大于或小于理论计算值。若实际蒸气压大于理论计算值，称为发生了正偏差，其 $p-x$ 图如图6.10所示。在图6.10中，实线为实验值，虚线为理论计算值。

如果两个组分的偏差都很大，则在 $p-x$ 图上会出现最高点，如图6.11所示。一旦在 $p-x$ 图中出现了最高点，在最高点处，气相和液相的组成相同，对应的 $p-x-y$ 图上，液相线和气

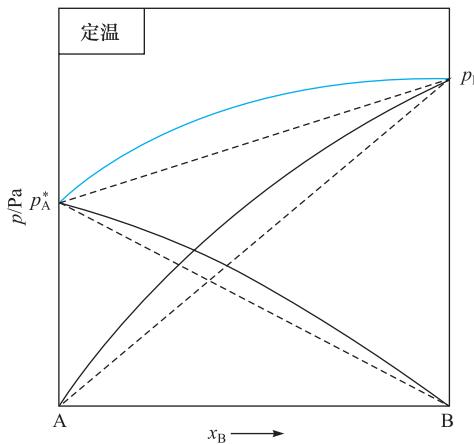


图 6.10 出现正偏差的 $p-x$ 图

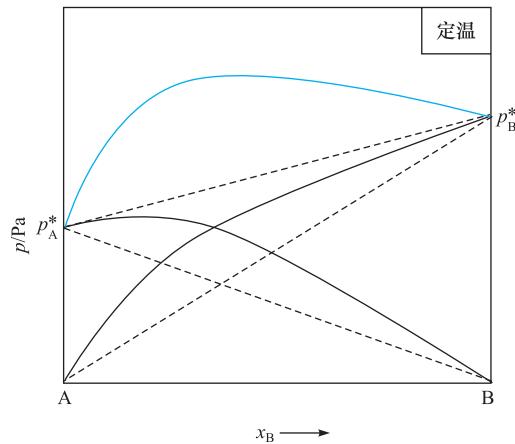
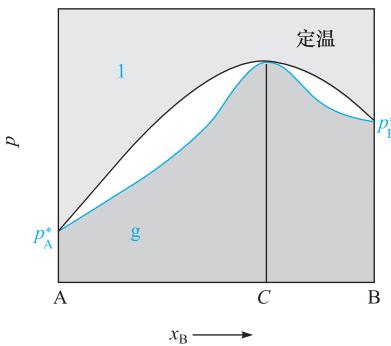
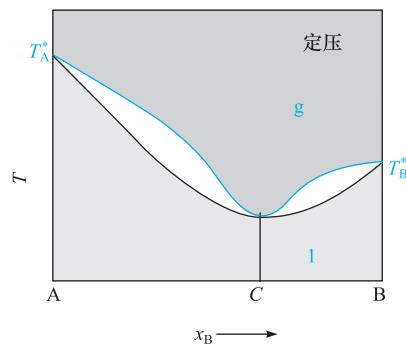


图 6.11 出现最高点的 $p-x$ 图

相线有一个共同点，这时气相线分为两个分支，就出现了两个气-液共存区，如图 6.12 所示。在最高点的左侧，在气相中物质 B 的含量大于在液相中的含量，而在最高点的右侧，在气相中物质 B 的含量小于在液相中的含量，在最高点处，气相和液相中的组成相等。

蒸气压有极大值，则对应的沸点就有极小值，因此在对应的 $T-x-y$ 图上就出现了最低点，如图 6.13 所示。这个最低点就称为最低恒沸点，该温度所对应的混合物就称为最低恒沸混合物。之所以称之为最低恒沸混合物是因为组成为 C 的混合物的沸点既低于纯 A 的沸点 T_A^* ，又低于纯 B 的沸点 T_B^* ，更主要的是 C 是混合物而不是化合物，在某个压强下，C 有一定的沸点和组成，但改变外压，C 的沸点会随之而改变，而且 C 的组成也会随之而改变，因此 C 只能是混合物。

图 6.12 在 $p-x-y$ 图上出现最高点图 6.13 在 $T-x-y$ 图上出现最低点

因为在最低恒沸点时气相和液相的组成相同，所以不能用简单蒸馏或精馏的方法将混合物分成纯 A 和纯 B。如果混合物的组成处于 C 点以左，则精馏的结果可以得到纯 A 和组成为 C 的混合物。同理，若混合物的组成处于 C 点以右，则精馏的结果可以得到纯 B 和混合物 C。这类相图类似于两个理想混合物 A 与 C 和 C 与 B 的 $T-x-y$ 图的组合。

属于此类相图的系统有水-乙醇、甲醇-苯和乙醇-苯等。例如，在 101.325 kPa 时，水-乙醇的最低恒沸点为 351.3 K，混合物中含乙醇的质量分数为 0.96。精馏乙醇的水溶液，通常可得到纯水和质量分数为 0.96 的乙醇与水的恒沸混合物。要获得无水乙醇，必须加入惰性吸水剂，使乙醇的质量分数大于 0.96，在相图上越过恒沸点，再将这个浓缩后的乙醇水溶液精馏，才能得到纯的乙醇。

6.4.2 最高恒沸混合物

如果非理想液态混合物的蒸气压小于用拉乌尔定律计算所得的值，则称为发生了负偏差。若负偏差很大，在 $p-x$ 图上出现最低点，如图 6.14 所示，这时 $p-x-y$ 图也被分成两个分支，并在对应的 $T-x-y$ 图上出现最高点，如图 6.15 所示。在 $T-x-y$ 图上处于最高点的混合物称为最高恒沸混合物，这类系统与前面所说的最低恒沸混合物类似，在最高点时气相与液相的组成相同，不能通过精馏的方法将两个组分分开。若原始混合物的组成处于最高点以左，则精馏结果可获得纯 A 和最高恒沸混合物 C。同理，若原始混合物组成处于最高点以右，则精馏结果可获得纯 B 和最高恒沸混合物 C。最高恒沸混合物是混合物而不是化合物，它的沸点和组成均会随着外压的改变而改变。