

双组分溶液的气液相平衡关系

汽、液两相物系分为理想物系与非理想物系两大类。

理想物系：液相为理想溶液、汽相为理想气体的物系。

实验表明，理想溶液服从拉乌尔（Raoult）定律，理想气体服从理想气体定律或道尔顿分压定律。

严格地说不存在完全理想的物系。

对性质相近、分子结构相似的组分所组成的溶液，如苯-甲苯，甲醇-乙醇，烃内同系物等，可视为理想溶液；若汽相压力不高，可视为理想气体，则物系可视为理想物系。

理想溶液：同、异分子间作用力相等，无容积效应和热效应

理想溶液的汽液平衡——拉乌尔定律

根据拉乌尔定律，双组分物系理想溶液上方的平衡蒸汽压为

$$p_A = p_A^{\circ} x_A \quad p_B = p_B^{\circ} x_B$$

式中： p_A 、 p_B —液相上方A、B两组分的蒸汽压，Pa；

x_A 、 x_B —液相中A、B两组分的摩尔分数；

p_A° 、 p_B° —在溶液温度 t 下纯组分A、B的饱和蒸汽压，
为温度的函数，Pa。

溶液沸腾时，溶液上方的总压应等于各组分的分压之和

$$P = p_A + p_B = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} (1 - x_A)$$

$$x_A = \frac{P - p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} - p_B^{\circ}}$$

泡点方程

理想溶液的汽液平衡——拉乌尔定律

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0}$$

因 p_A^0 、 p_B^0 取决于溶液沸腾时的温度，所以上式表达了：
一定总压下**液相组成**与**溶液泡点温度**的关系。

已知溶液的泡点可由上式计算液相组成；反之，已知组成也可由上式算出溶液的泡点，但一般需试差。

式中纯组分 A、B 的饱和蒸汽压与温度的关系，通常用安托因（Antoine）方程表示：

$$\log p^0 = A - \frac{B}{t + C}$$

A、B、C 为安托因常数，可由相关的手册查到。

理想溶液的汽液平衡——拉乌尔定律

当汽相为理想气体时

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{p_A^0 x_A}{P} \quad + \quad x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad = \quad y_A = \frac{p_A^0}{P} \cdot \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0}$$

一定总压下**汽相组成与温度**的关系式。

对一定组成的汽相而言该温度又称为**露点**，故上式又称为**露点方程**。

对非理想物系不能简单地使用上述定律。汽液相平衡数据主要通过实验测定。

相对挥发度

溶液中各组分的挥发性由挥发度来量衡，其定义为组分在汽相中的**平衡**蒸汽压与在液相中的摩尔分数的比值。

$$\text{对双组分物系} \quad v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad v_B = \frac{p_B}{x_B}$$

v_A 、 v_B ——溶液中 A、B 两组分的挥发度。对纯组分液体，其挥发度就等于该温度下液体的饱和蒸汽压。

溶液中两组分挥发度之比称为**相对挥发度**，用 α 表示

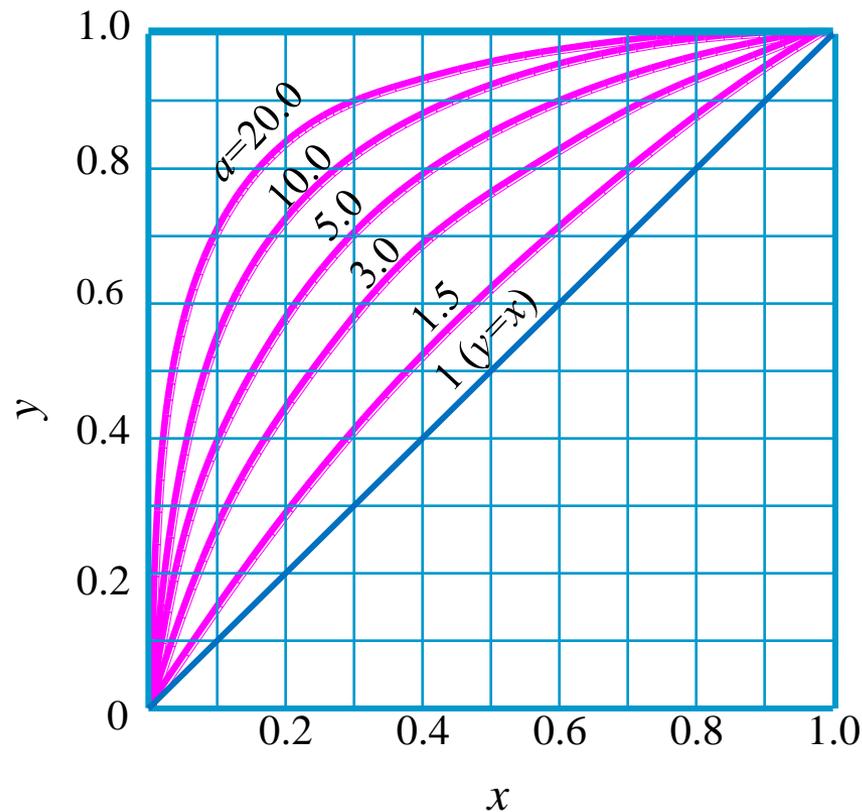
$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \xrightarrow[\text{道尔顿分压定律}]{\text{低压气体}} \alpha = \frac{Py_A/x_A}{Py_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{K_A}{K_B}$$

α 是相平衡时两个组分在汽相中的摩尔分数比与液相中摩尔分数比的比值，由其大小可以判断该混合液能否用蒸馏方法加以分离以及分离的难易程度。

$\alpha > 1$, 表示组分 A 较 B 易挥发;

α 值越大, 两个组分在两相中的相对含量差别越大, 越容易用蒸馏方法将它们分离.

$\alpha = 1$, 则 $y_A = x_A$, 此时不能用普通蒸馏方法分离该混合物.



双组分物系 $y_B=1-y_A$, $x_B=1-x_A$, 略去下标 A 可得

$$\alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad \rightarrow \quad y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad \text{——相平衡方程}$$

若已知 α , 则可由上式确定平衡时汽液两相的组成。

对理想溶液, 组分的挥发度 $v = p^0$, 所以

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$

尽管组分的饱和蒸汽压随温度变化较大, 但 α 值随温度变化相对较小, 因此在一定的温度范围内, 对理想溶液常取 α 的平均值用于相平衡的计算。

非理想溶液的 α 值随温度有显著变化。

平均相对挥发度

算术平均 在操作范围内，当 α 变化不大时，可取上、下限温度下的相对挥发度的算术平均值

$$\alpha_m = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$$

几何平均

$$\alpha_m = \sqrt{\alpha_1 \alpha_2}$$

内插平均 当温度变化范围内 α 变化较高，但仍小于30%时

$$\alpha_m = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1)x$$

汽液平衡相图

对于双组分汽、液两相，当固定一个独立变量时，可用二维坐标中的曲线图来表示两相的平衡关系，称为**相平衡图**或简称**相图**。

常用相图：

一定压强下的温度-组成图 $T-x(y)$ 图、液-汽相组成图 $x-y$ 图

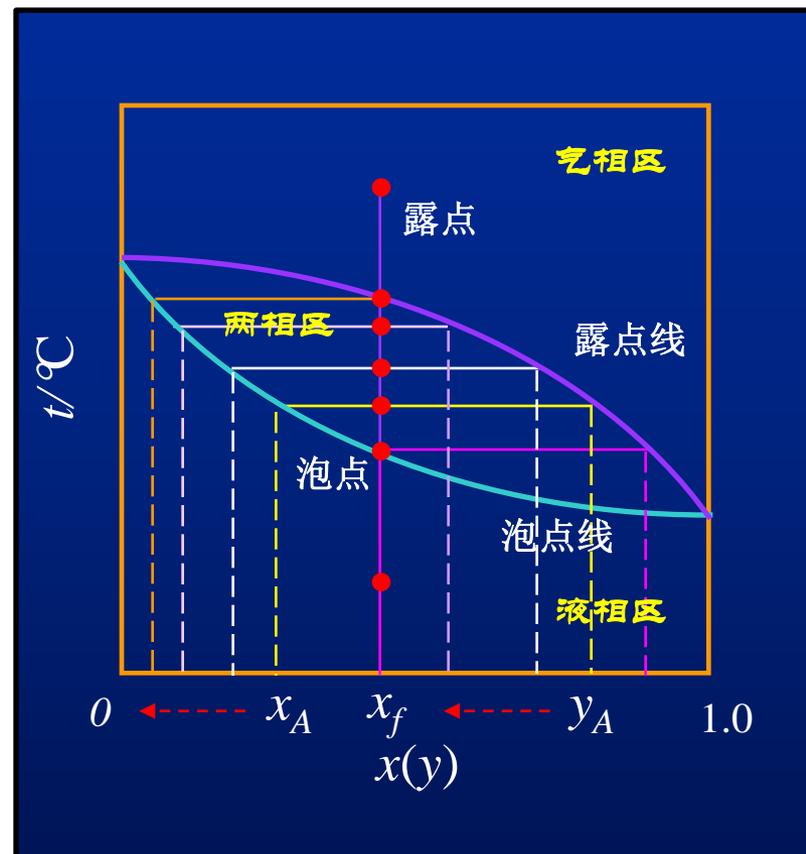
$T-x(y)$ 图

$T-x(y)$ 图代表的是在总压 P 一定的条件下，相平衡时汽、液相组成与温度的关系。

总压一定的条件下，将组成为 x_f 的溶液加热至该溶液的泡点，产生第一个气泡的组成为 y_{A1} 。

继续升高温度，物系变为互成平衡的汽、液两相，两相温度相同，但组成分别为 y_A 和 x_A

当温度达到该溶液的露点，溶液全部汽化，此时： $y_A = x_f$ ，最后一滴液相的组成为 x_{A1} 。

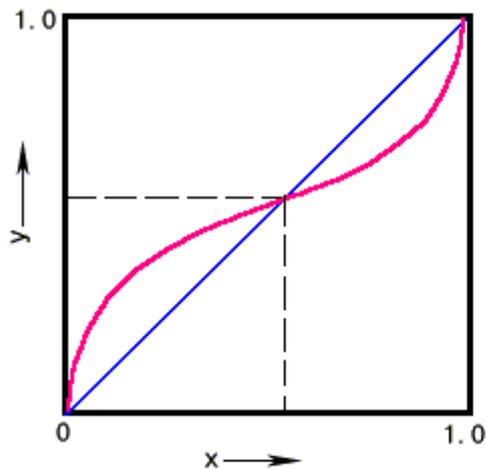


x - y 图

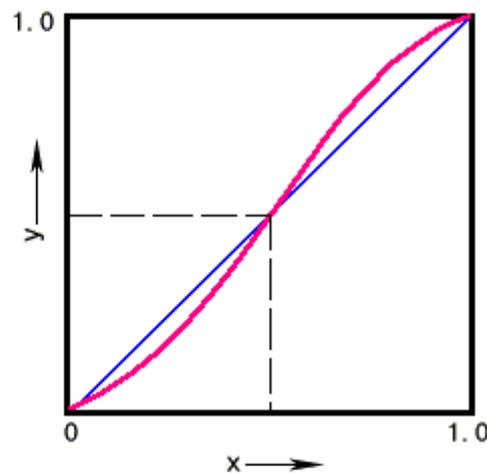
x - y 图中曲线代表在总压一定下，液相组成和与之成平衡的汽相组成的关系。

x - y 图可通过 T - $x(y)$ 图得到，图中对角线 ($y=x$) 为一参考线。

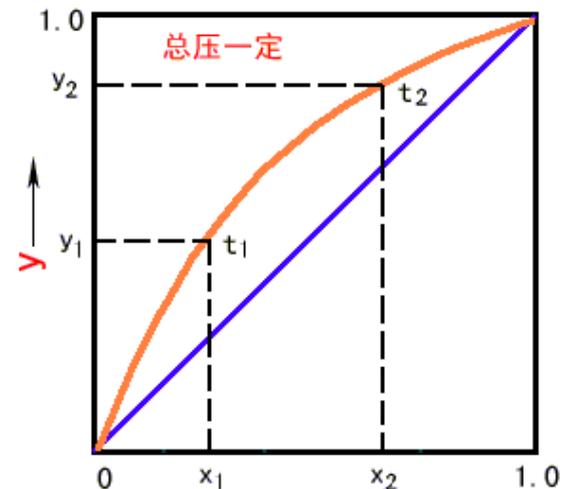
对大多数溶液，两相平衡时， y 总是大于 x ，故平衡线位于对角线上方。平衡线偏离对角线越远，表示该溶液越易分离。恒沸点时， x - y 线与对角线相交，该点处汽液相组成相等。



苯-乙醇溶液相图 (正偏差)



氯仿-丙酮溶液相图 (负偏差)

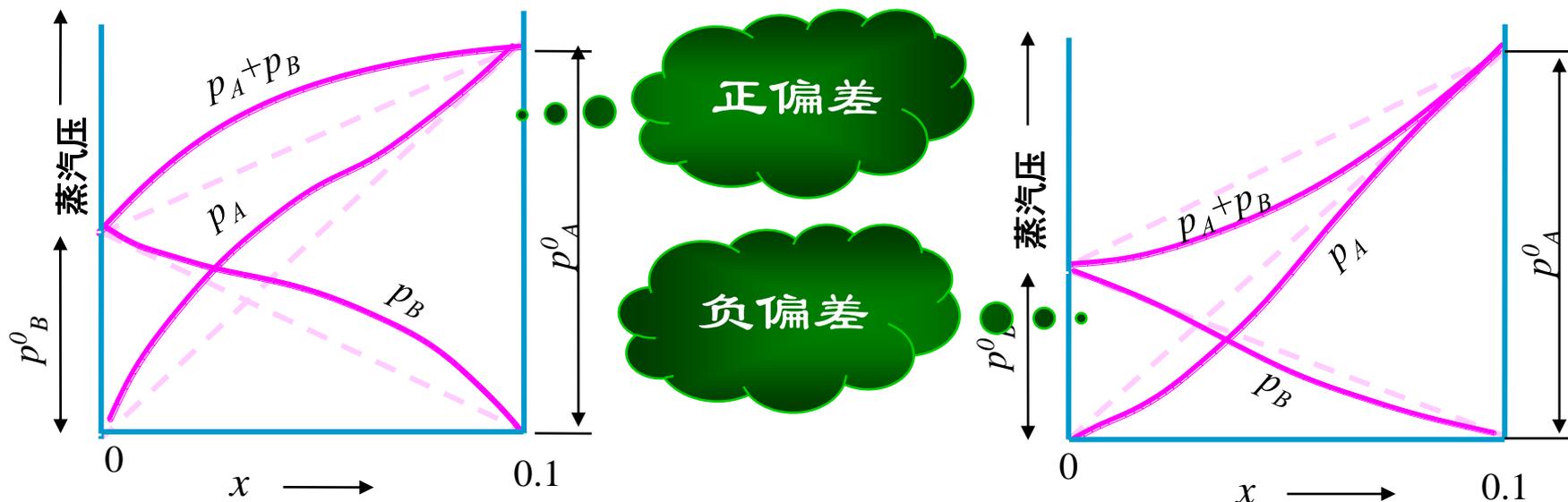


x →
相平衡曲线

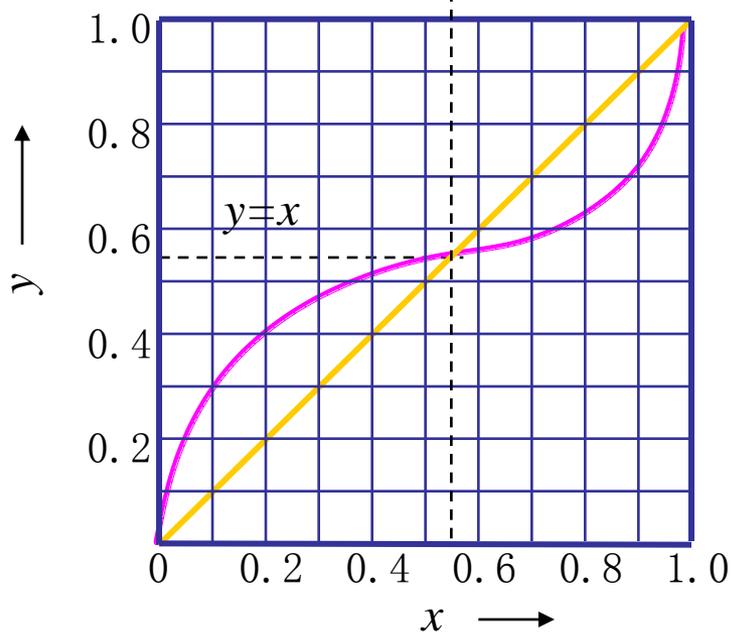
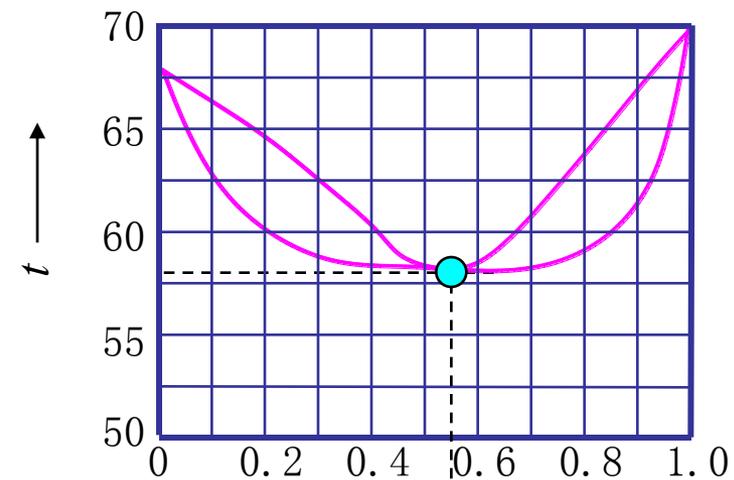
非理想溶液的相图

正偏差溶液：组分在汽相中的分压比拉乌尔定律预计值大。
例如乙醇-苯体系、乙醇-水体系。

负偏差溶液：组分在汽相中的分压比拉乌尔定律预计值小。
例如氯仿-丙酮体系、硝酸-水体系。



1atm, 苯—乙醇溶液



氯仿—丙酮溶液

