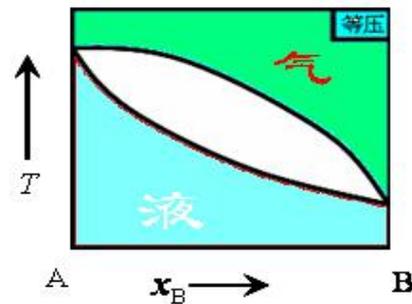
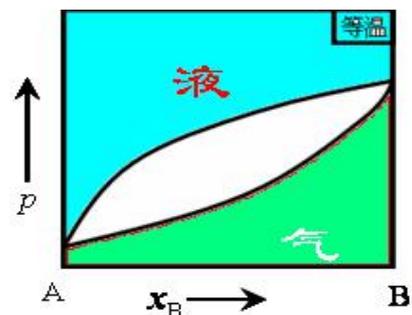
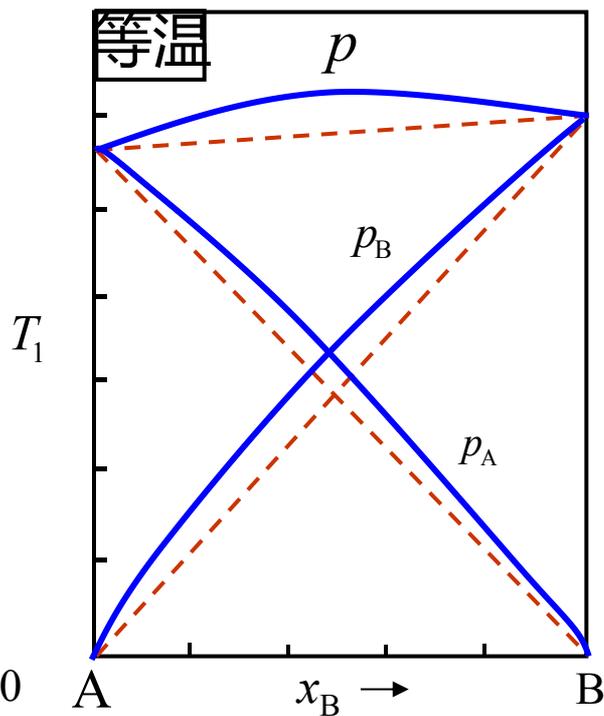
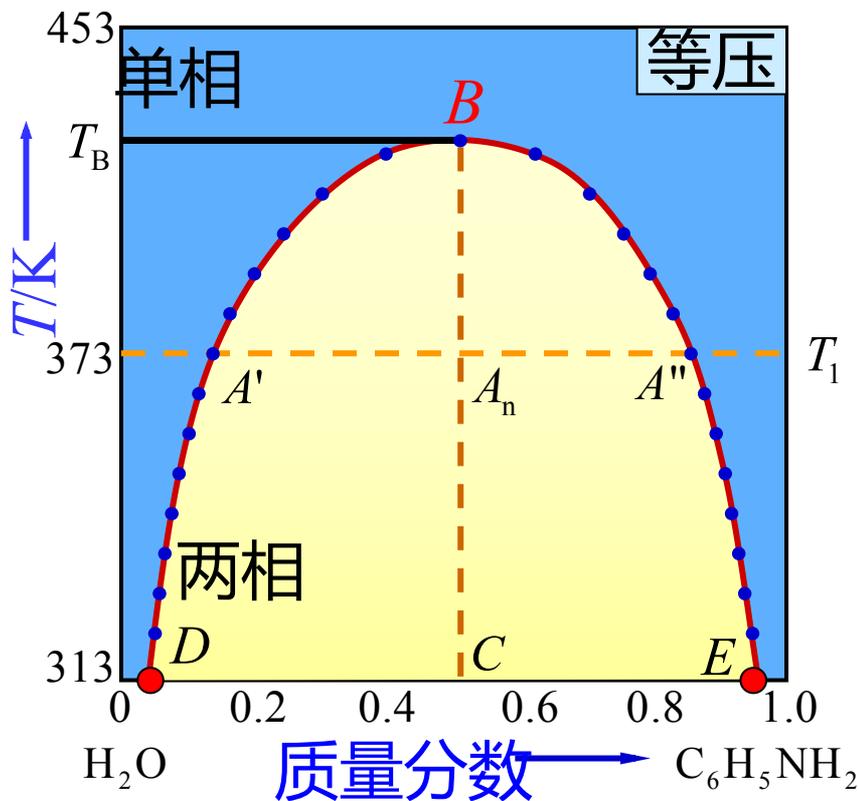


第五章 相平衡



§5.5 二组分系统的相图及应用

对于二组分系统， $C=2$ ， $f=4-\Phi$ ， Φ 至少为1，则 f 最多为3。

这三个变量通常是 T ， p 和组成 x 。所以要表示二组分系统状态图，需用三个坐标的立体图表示。保持一个变量为常量，从立体图上得到平面截面图。

- (1) 保持温度不变，得 $p-x$ 图 较常用
- (2) 保持压力不变，得 $T-x$ 图 常用
- (3) 保持组成不变，得 $T-p$ 图 不常用。

5.5 二组分系统的相图及应用

理想的二组分液态混合物

杠杆规则

蒸馏（或精馏）的基本原理

非理想的完全互溶的二组分液态混合物

部分互溶的双液系 - 萃取、萃取剂的选择

不互溶的双液系—蒸气蒸馏

简单的低共熔二元相图-合金相图、水盐相图

形成化合物的系统

液、固相都完全互溶的固溶体

固态部分互溶的二组分相图 区域熔炼

(1) 理想的二组分液态混合物相图-完全互溶的双液系

两个纯液体可按任意比例互溶，每个组分都服从Raoult定律，这样的系统称为理想的液体混合物

如苯和甲苯，正己烷与正庚烷等结构相似的化合物可形成这种系统。

$p-x$ 图

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

理想二组分液态混合物—完全互溶双液系相图

理想液态混合物的 p - x 图

A点 $x_A = 1$ $x_B = 0$

p_A^* 是纯A的饱和蒸汽压
BC是A的饱和蒸汽压曲线

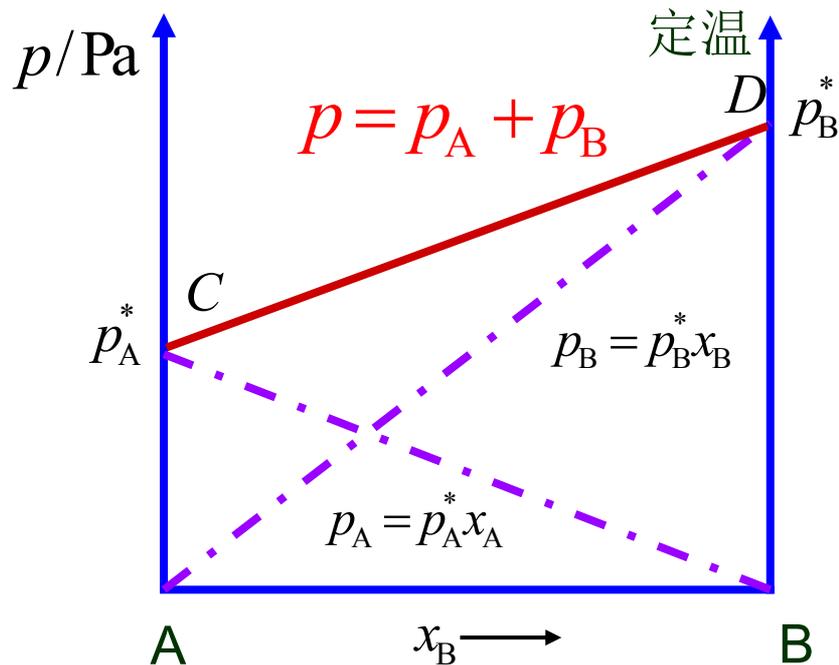
B点 $x_B = 1$ $x_A = 0$

p_B^* 是纯B的饱和蒸汽压

AD是B的饱和蒸汽压曲线

在AB线上的任一点 $x_A + x_B = 1$

CD是系统的总的蒸汽压曲线



$$p = p_A + p_B$$

理想二组分液态混合物—完全互溶双液系相图

设理想液态混合物的蒸气是理想气态混合物

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p_A^* x_A + p_B^* x_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)}$$
$$= \frac{p_A^* x_A}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A} \quad y_B = 1 - y_A$$

若已知 p_A^*, p_B^*, x_A, x_B

就可以计算 y_A, y_B

y_A, y_B 与溶液平衡共存的气相组成

CD线是液相组成曲线

CD线之上是液相区

CED线是气相组成曲线

CED线之下是气相区

两条曲线之间是气-液两相区

对组成为J的气相系统加压

到达E点有液相出现

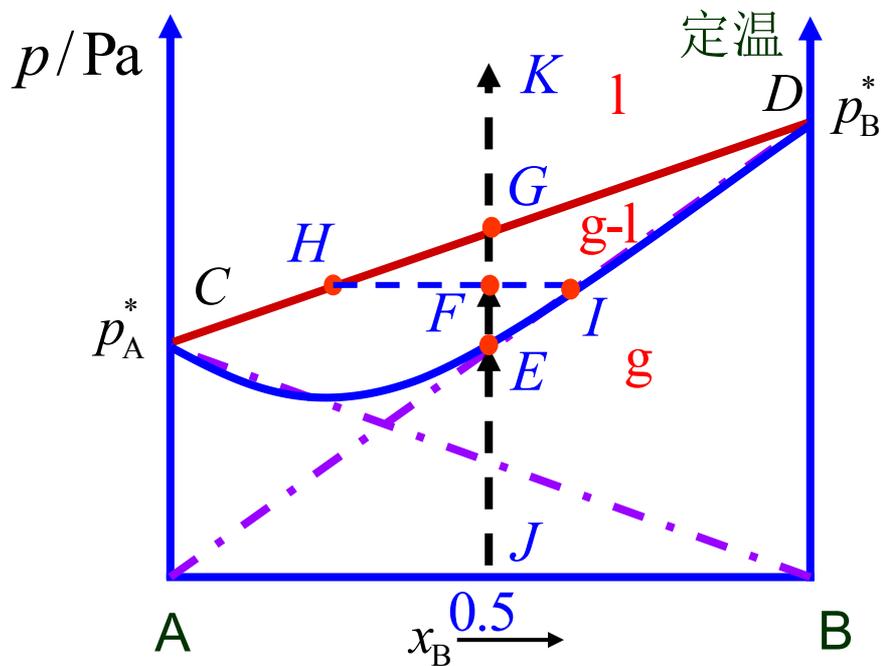
到达F点达气-液两相平衡

液相组成由H点表示, 含A多

气相组成由I点表示, 含B多

到达G点, 气相开始消失

接着全部变成液相



$T-x$ 图

$T-x$ 图 亦称为沸点-组成图

外压为大气压力，当溶液的蒸气压等于外压时，溶液沸腾，这时的温度称为沸点。

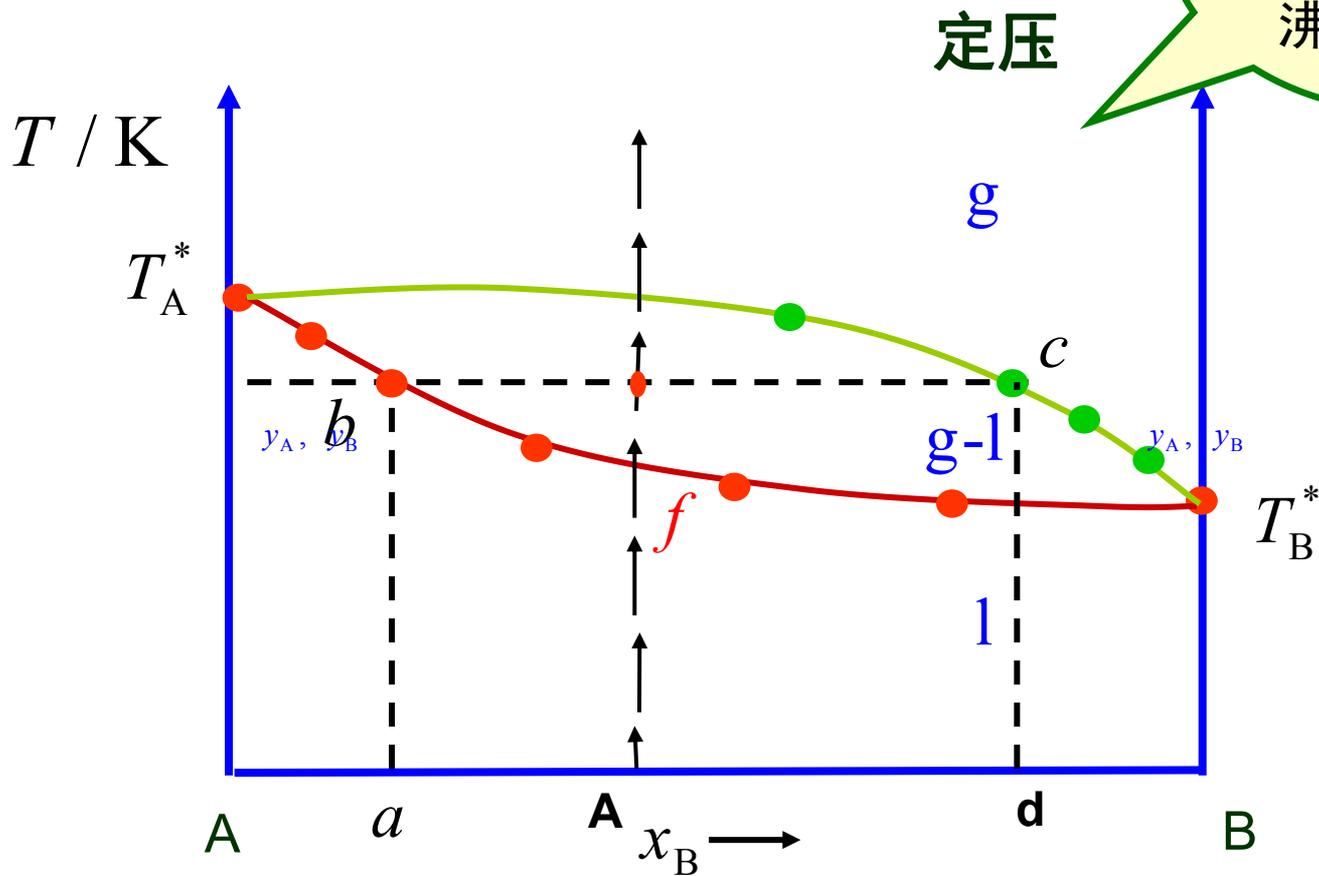
某组成的蒸气压越高，其沸点越低，反之亦然。

$T-x$ 图在讨论蒸馏时十分有用，因为蒸馏通常在等压下进行。

$T-x$ 图可以从实验数据直接绘制。也可以从已知的 $p-x$ 图求得。

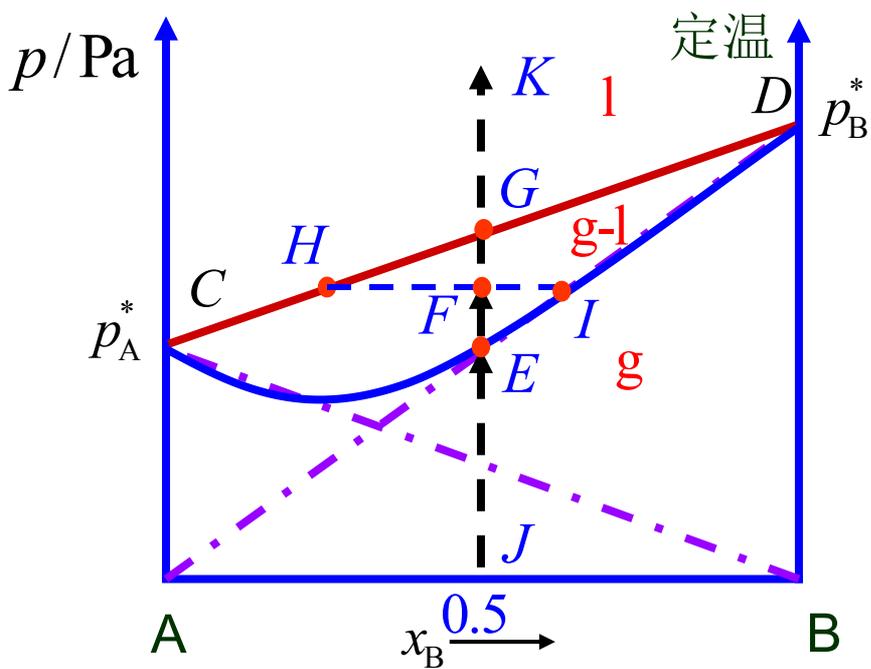
T-X 图 (沸点-组成图)

单组分体系的
沸点与双
液系体系
的沸点有
什么不
同?

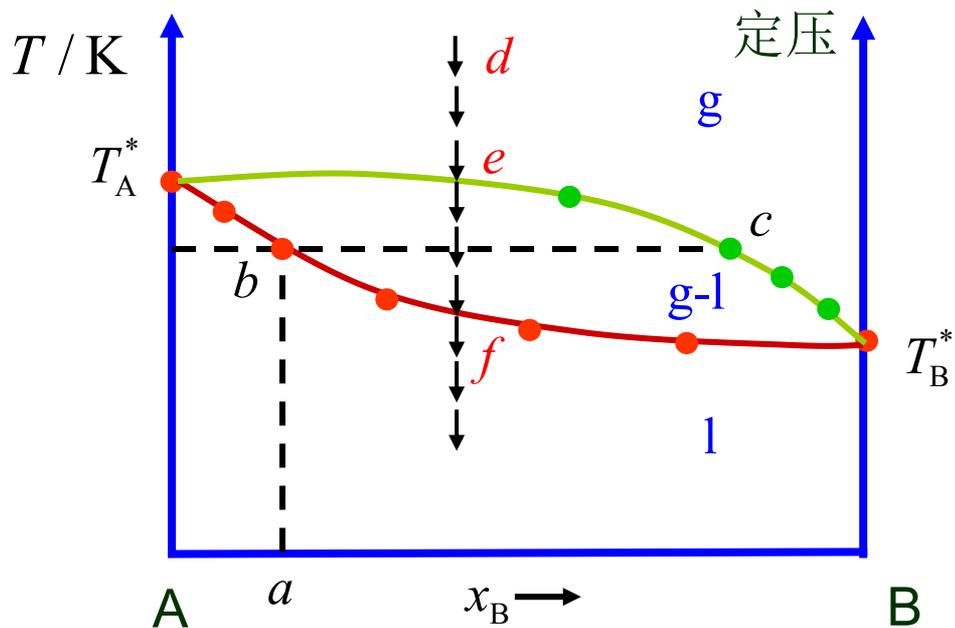


T-X 图

P-X图与T-X图的区别?



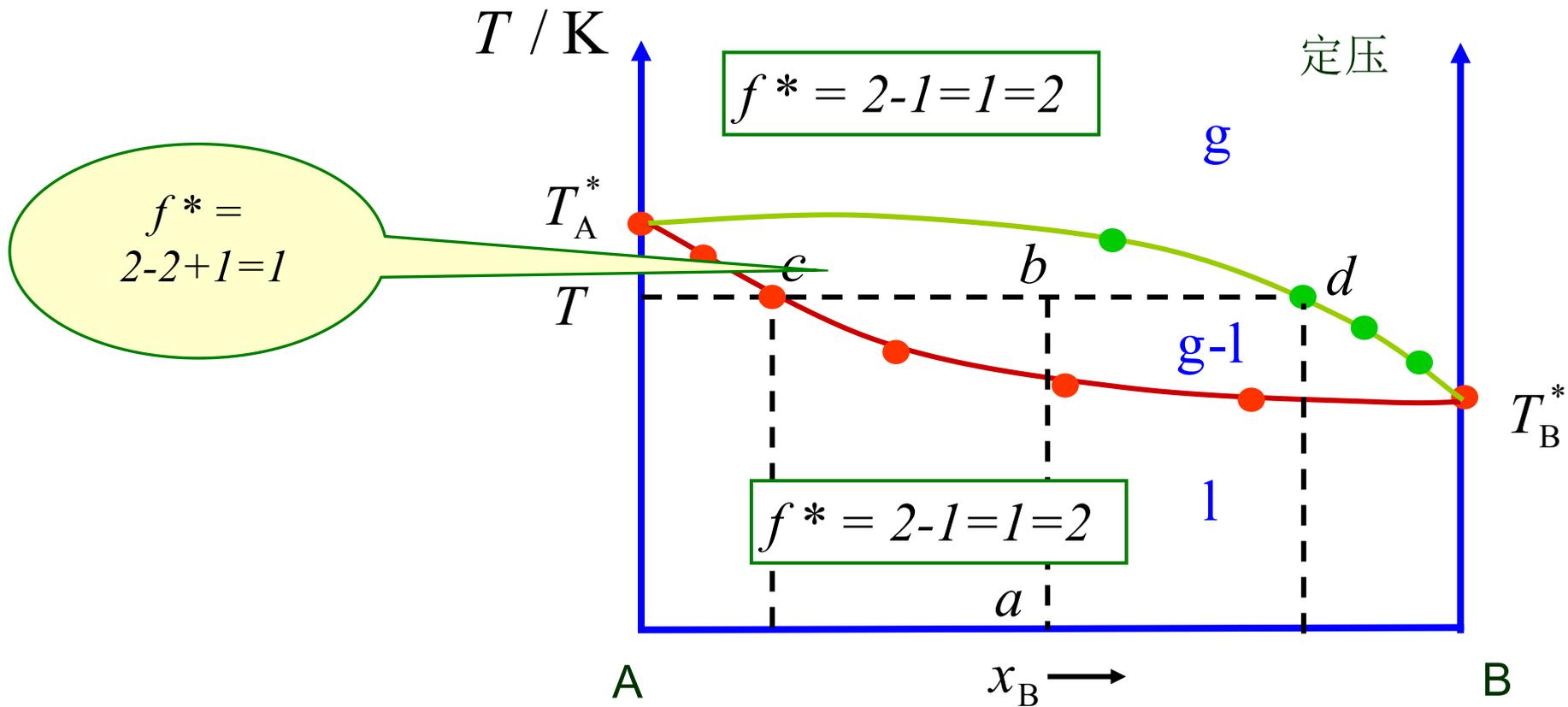
p-x 图



T-x 图

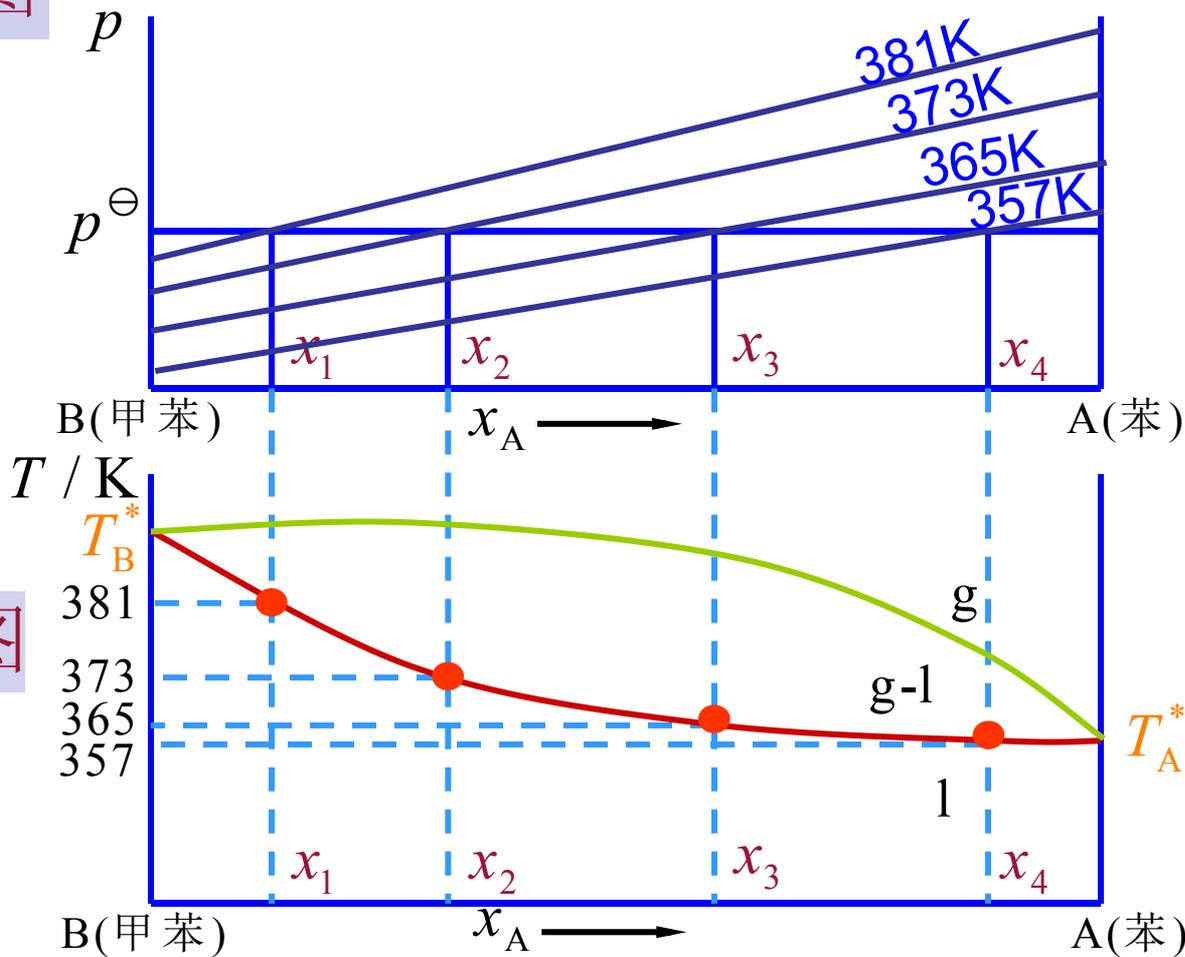
相律在相图分析中的应用

$$f^* = C - \Phi + 1$$



从 $p-x$ 图绘制 $T-x$ 图

等温 $p-x$ 图



$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* x_B}$$

等压 $T-x$ 图

从实验直接绘制 $T-x$ 图

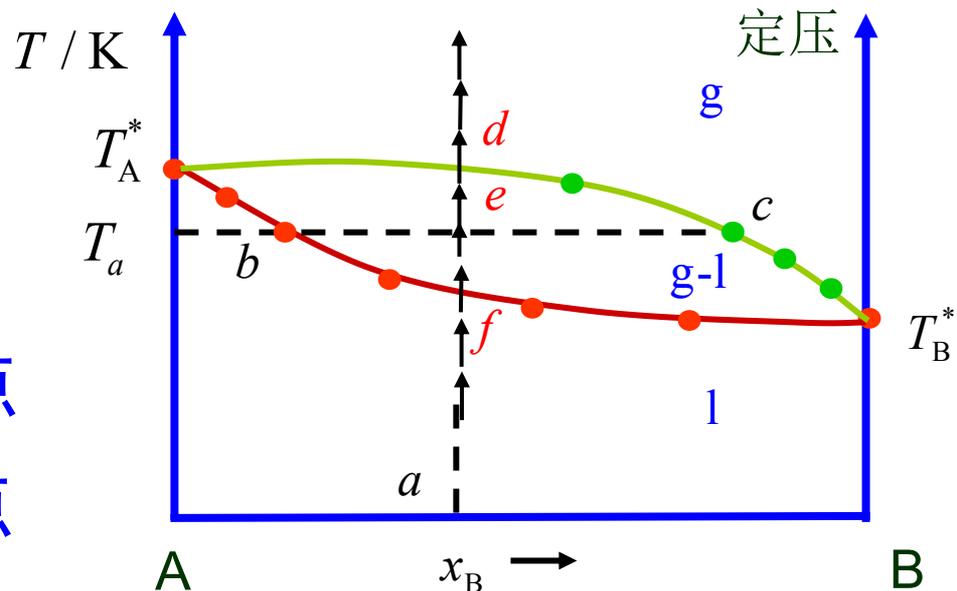
先测定A和B的沸点 T_A^* , T_B^*

把组成为 a 点的混合物加热

到 e 点气液平衡, 即沸点 T_a

收集气相组分, 得组成为 c 点

收集液相组分, 得组成为 b 点



取多个组成点, 按上述方法分别测定达气液两相平衡时气相、液相组成, 分别将气相和液相组成点连线。

上方线称为气相线, 气相线之上是气相区

下方线称为液相线, 液相线之下是液相区

两条线之间的梭形区为气-液两相区

杠杆规则

将组成为 a 的混合物加热至温度 T

c点

代表液相组成

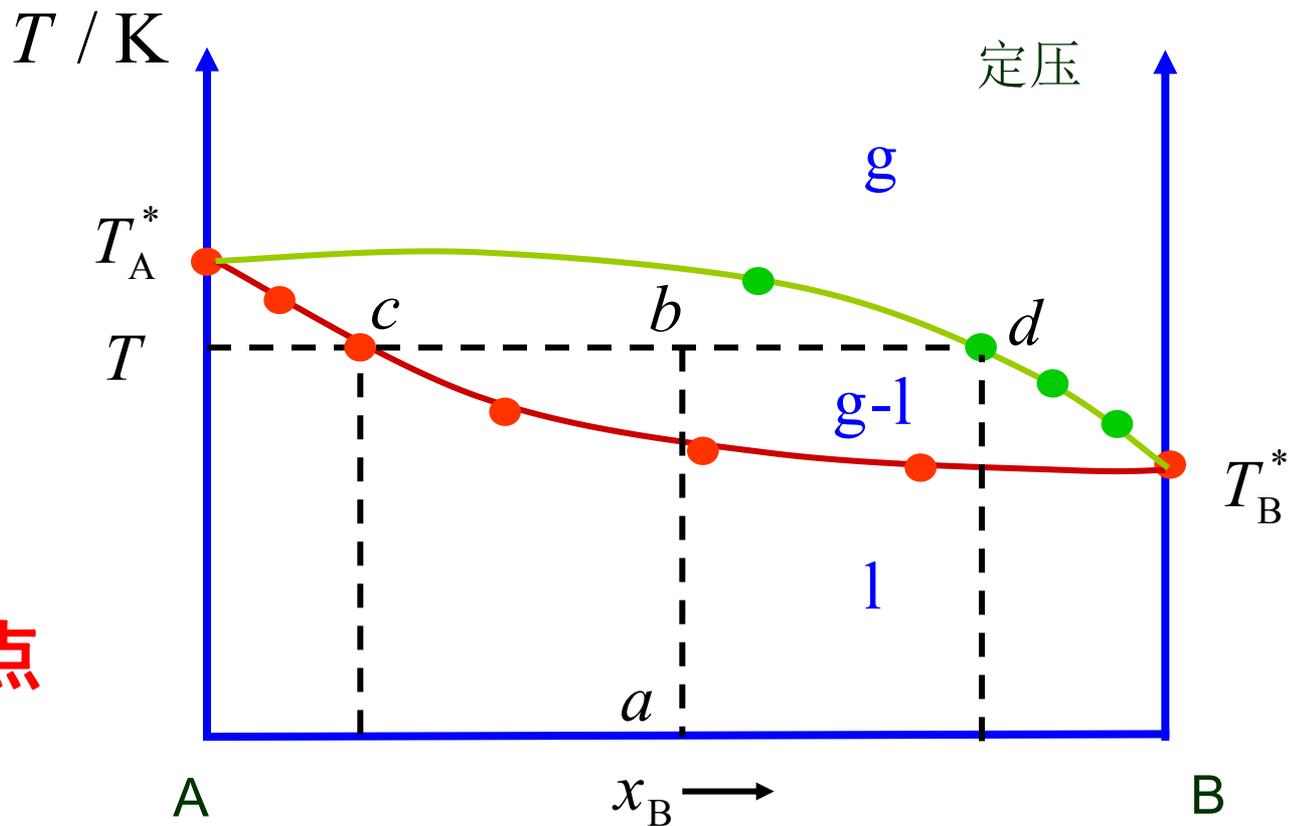
d点

代表气相组成

b点

代表物系点

作为**杠杆的支点**



杠杆规则

相图可以告诉我们什么信息？

以 b 为支点

\overline{cb} , \overline{bd} 为力矩

$n(l)$, $n(g)$

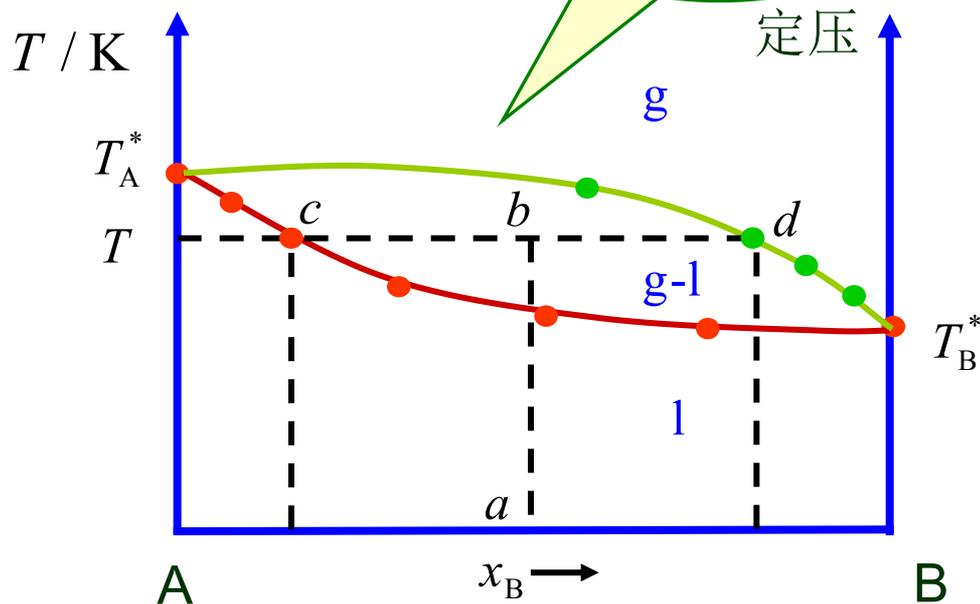
代表液、气的物质的量

由杠杆规则，得：

$$n(l) \cdot \overline{cb} = n(g) \cdot \overline{bd}$$

若已知物系的总量，则

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{cb}{bd} \quad n(\text{总}) = n(l) + n(g) \quad \text{求出 } n(l), n(g)$$



根据气相、液相组成，以及气相、液相物质总摩尔数，可分别求取气、液相物质A、B 的量

杠杆规则

若横坐标用质量分数表示

\overline{cb} , \overline{bd} 为力矩

$m(1)$, $m(g)$

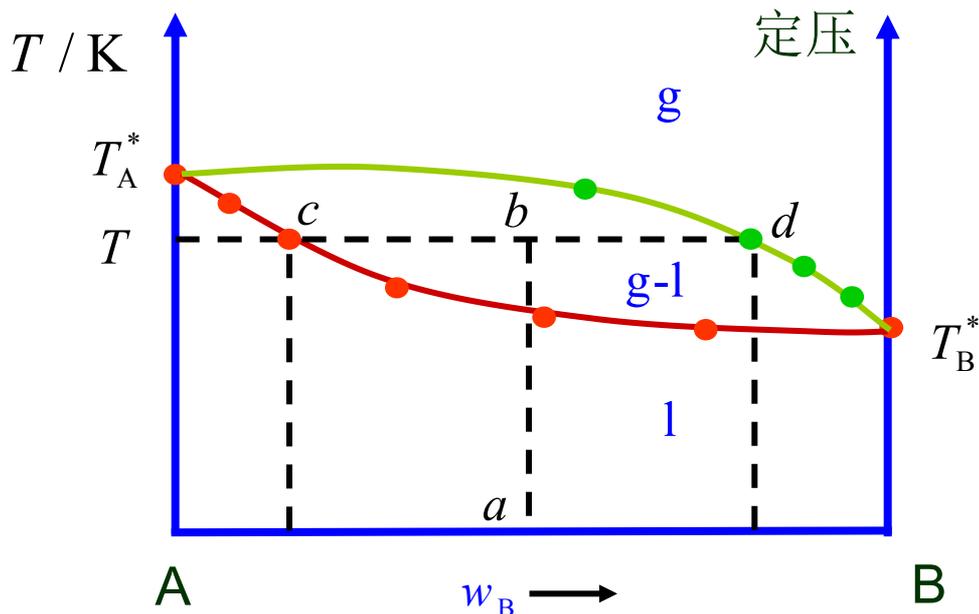
代表液、气的质量

由杠杆规则, 得:

$$m(1) \cdot \overline{cb} = m(g) \cdot \overline{bd}$$

$$\frac{m(g)}{m(1)} = \frac{\overline{cb}}{\overline{bd}}$$

$$m(\text{总}) = m(1) + m(g)$$



求出 $m(1)$, $m(g)$

根据气相、液相组成, 以及气相、液相物质质量, 可分别求取气、液相物质A、B 的量

例：杠杆规则的计算与应用

例： 图1为某A、B二组分系统的沸点-组成图，由5摩尔A和5摩尔B组成系统，其物系点为a，达到气液两相平衡时，气相点为d，液相点为c，分别求两相中物质的量以及气相、液相中所含物质A、B的摩尔数。

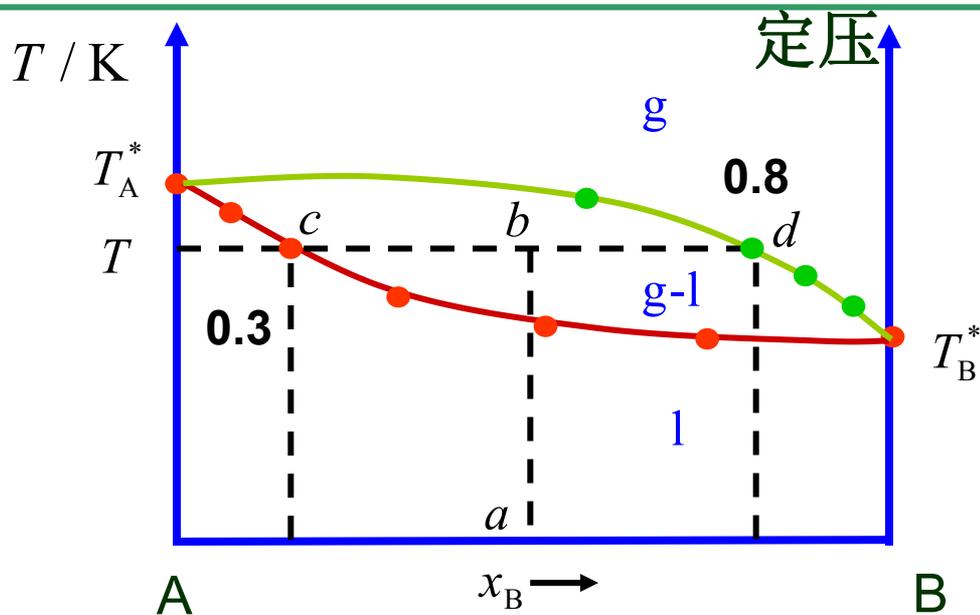


图 A、B二组分沸点-组成图

解：根据杠杆规则

$$n(g) db = n(l) bc$$

$$n(g) / n(l) = bc/bd$$

$$= [0.5 - 0.3] / [0.8 - 0.5] = 2/3$$

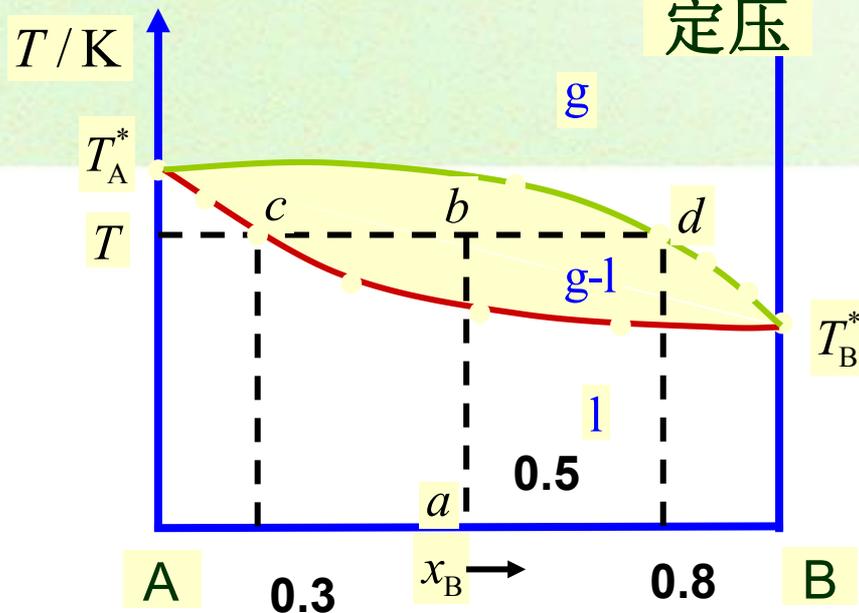
$$n(g) + n(l) = 10 \text{ mol} \quad (1)$$

$$n(g) / n(l) = 2/3 \quad (2)$$

解得：

$$n(l) = 6 \text{ mol}$$

$$n(g) = 4 \text{ mol}$$



因为 $n(l) = 6 \text{ mol}$ ，
所以. 液相中, $n(B) = 0.3 \times 6$

$$= 1.8 \text{ mol}$$

$$n(A) = 4.2 \text{ mol}$$

同理, 气相中 $n(B) = 3.2 \text{ mol}$

$$n(A) = 0.8 \text{ mol}$$

蒸馏（或精馏）的基本原理

简单蒸馏的 $T-x-y$ 图

混合物起始组成为 x_1

加热到温度为 T_1

对应气相组成为 y_1 ，液相组成为 x_1

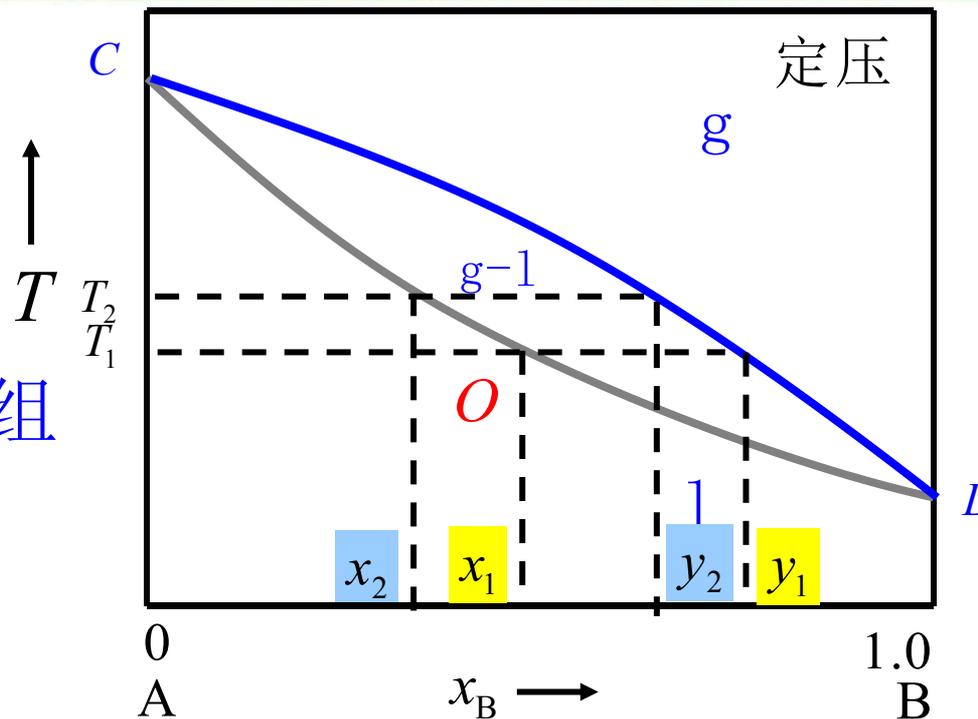
温度升高到 T_2

对应馏出物组成为 y_2

一次简单蒸馏

接收在 T_1 到 T_2 间的馏出物

馏出物组成从 y_1 到 y_2 剩余物组成为 x_2



蒸馏（或精馏）原理

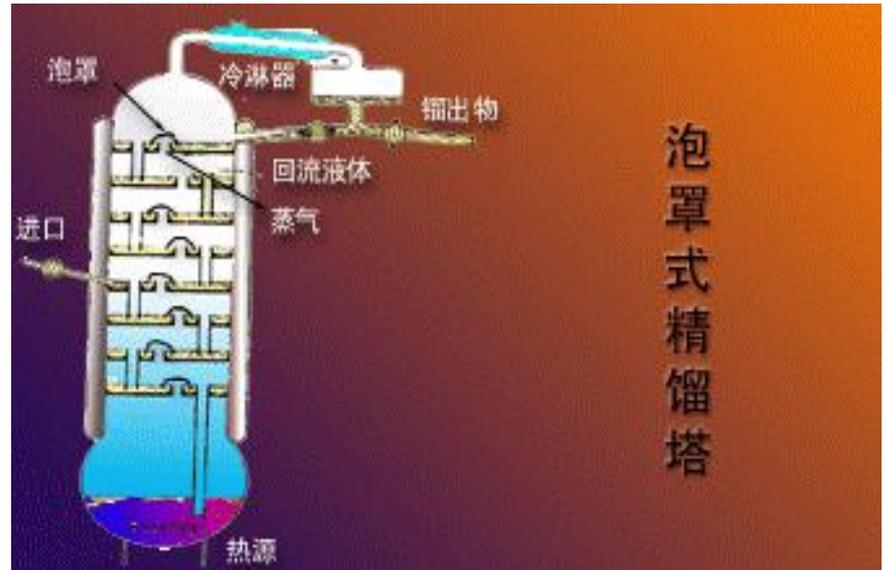
精馏 精馏是多次简单蒸馏的组合。

精馏塔底部是加热区，
温度最高；

塔顶温度最低。

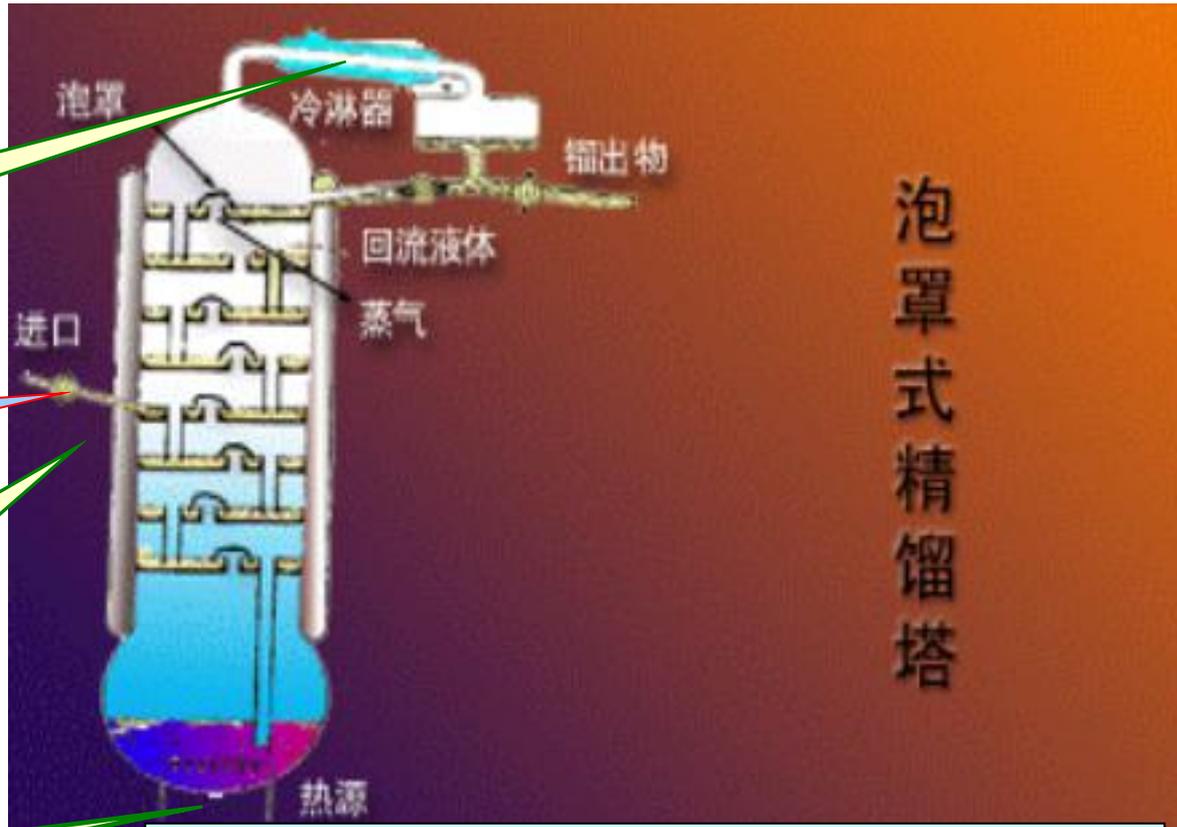
精馏结果，塔顶冷凝
收集的是纯低沸点组分，
纯高沸点组分则留在塔底

精馏塔有多种类型，如图所示是早期用的泡罩式塔板状精馏塔的示意图。



蒸馏（或精馏）的原理

精馏塔



冷凝器

进样口

塔本部
多层塔
板

加热
器

从塔的上部得到纯的易挥发组分，
难挥发组分则从塔底部排出。

蒸馏（或精馏）的原理

从塔的中间O点进料
B的液、气相组成

分别为 x_3 和 y_3

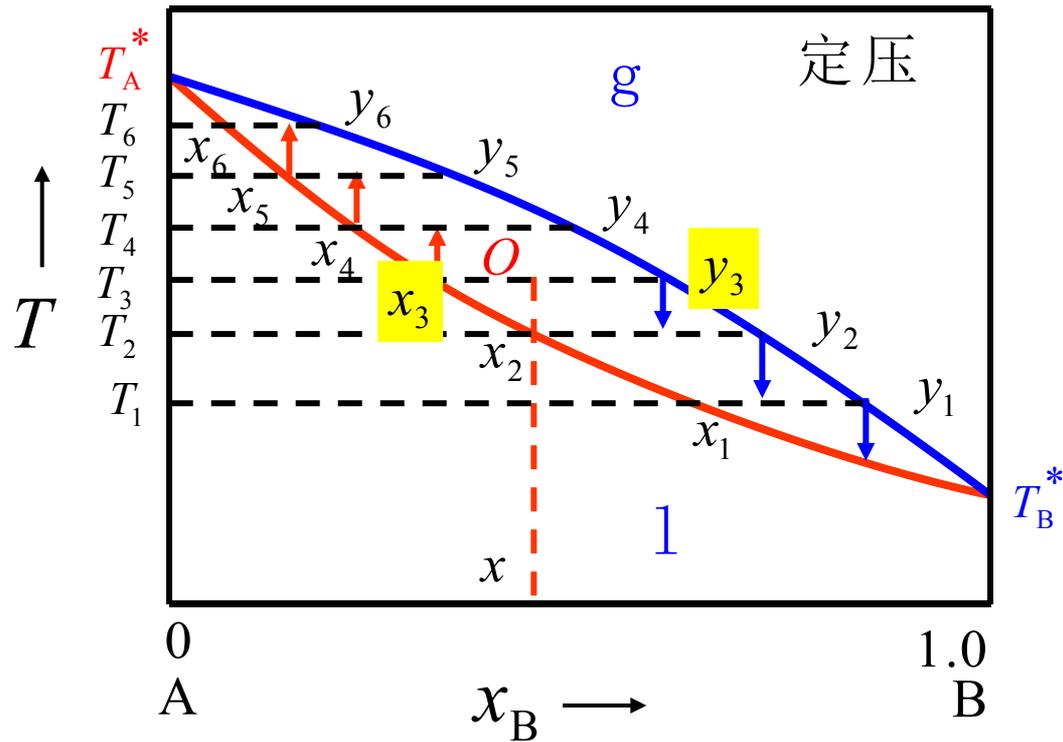
每层塔板都经历部分
汽化和部分冷凝过程

越往塔顶温度越低，

含低沸点物质递增

越往塔底温度越高，

含高沸点物质递增



蒸馏（或精馏）的原理

精馏

塔板温度

$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$$

液相B组成的变化

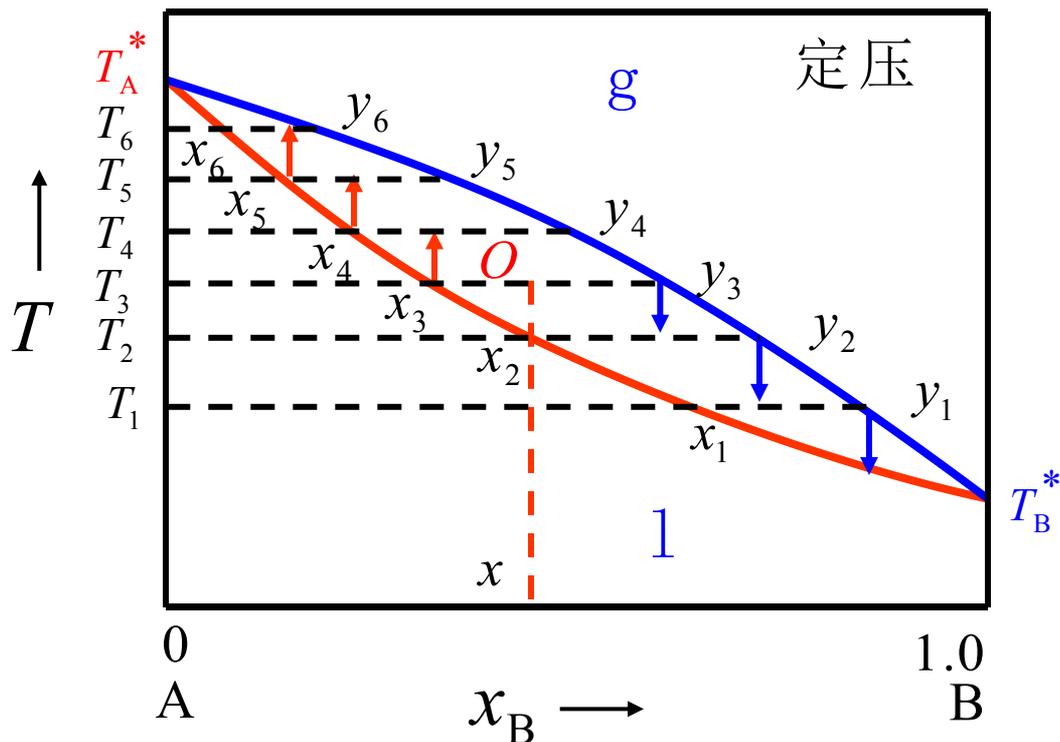
$$x_1 > x_2 > x_3 > x_4 > x_5 > x_6$$

含高沸点物质递增

气相B组成的变化

$$y_1 > y_2 > y_3 > y_4 > y_5 > y_6$$

含低沸点物质递减



蒸馏（或精馏）的原理

精馏

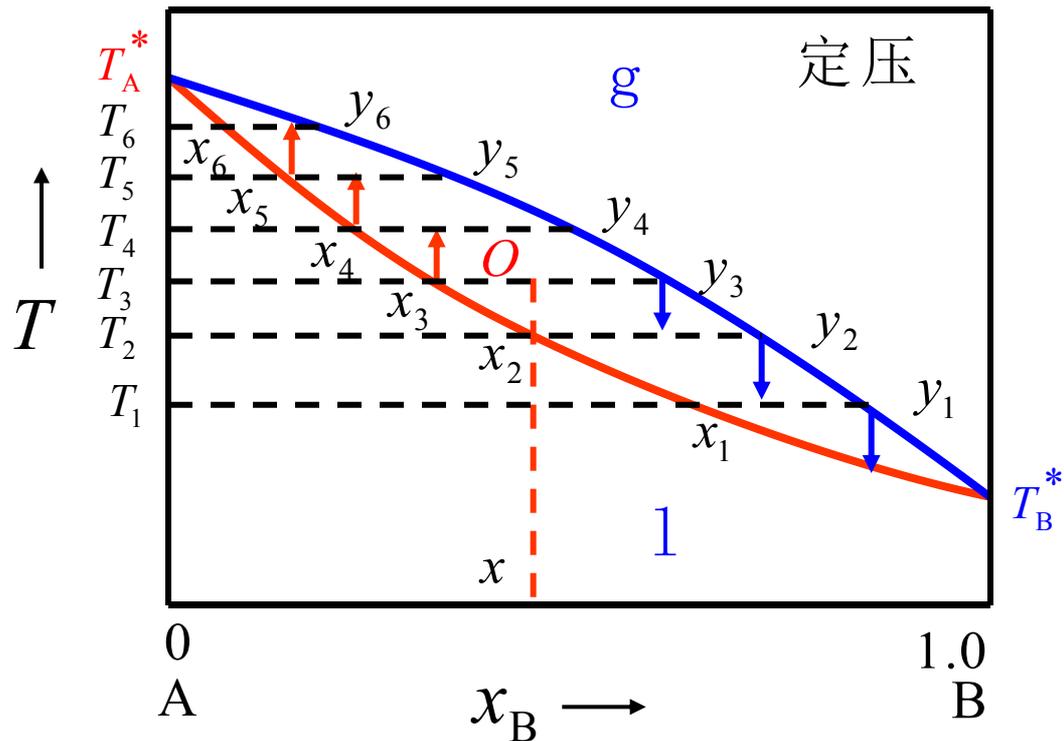
塔底温度越来越高

$$T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3 \rightarrow T_4 \rightarrow T_5$$

几乎可获高沸点A物质

塔顶温度越来越低

几乎可获低沸点B物质



精馏是多次蒸馏的组合，需要多少塔板，理论上可以计算

非理想完全互溶的二组分液态混合物的相图

1. 最低恒沸混合物相图
2. 最高恒沸混合物相图

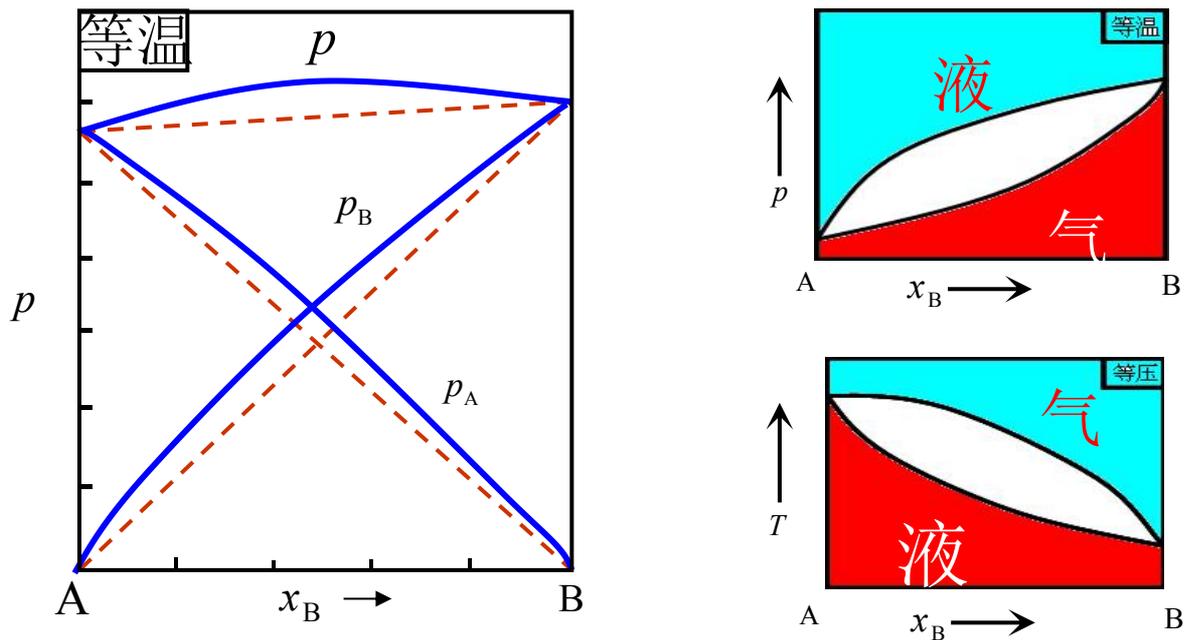
非理想的二组分液态混合物

1.对Raoult 定律发生偏差

发生偏差的原因可能有：

1. 某一组分A本身有缔合现象，与B组分混合时缔合分子解离，分子数增加，蒸气压也增加，发生正偏差
2. A，B分子混合时部分形成化合物，分子数减少，使蒸气压下降，发生负偏差
3. A，B分子混合时，由于分子间的引力不同，发生相互作用，使体积改变或相互作用力改变，都会造成某一组分对Raoult 定律发生偏差，这偏差可正可负。

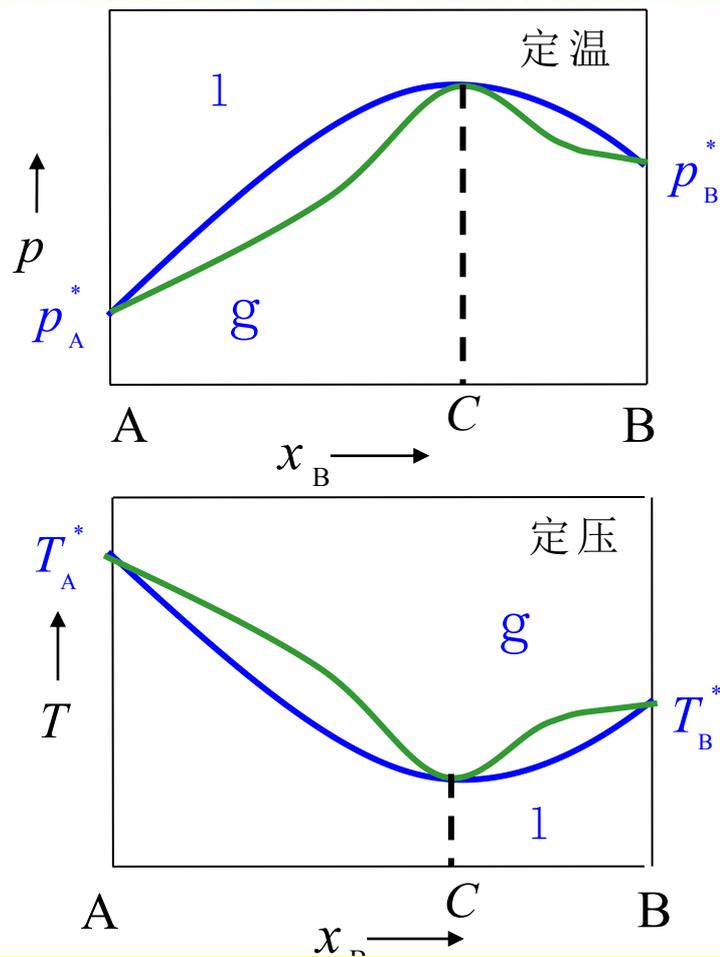
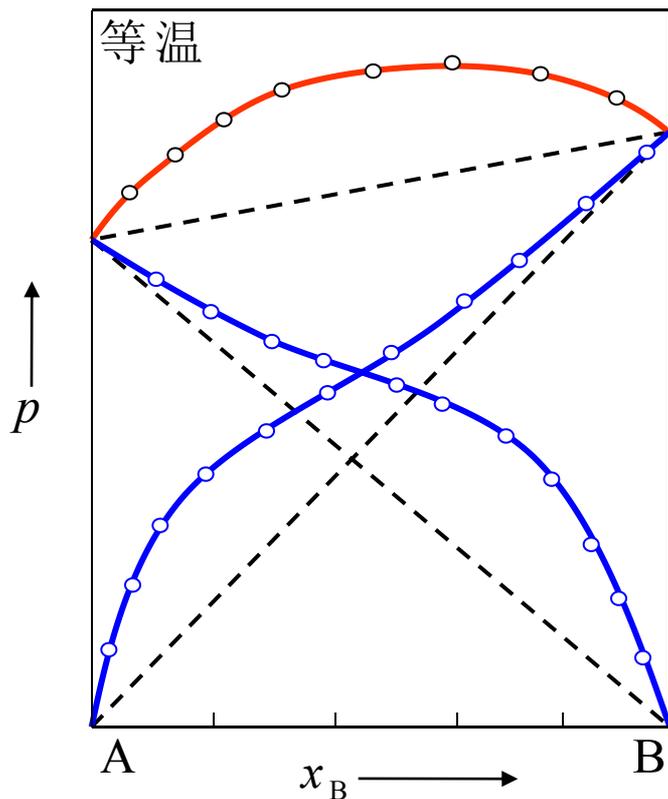
(1) 对Raoult 定律发生正偏差



如图所示，是对Raoult定律发生正偏差

虚线为理论值，实线为实验值。真实的蒸气压大于理论计算值。**液相组成线不再是直线**

最低恒沸混合物相图



A, B二组分对Raoult定律的正偏差很大, 在 p - x 图上形成最高点

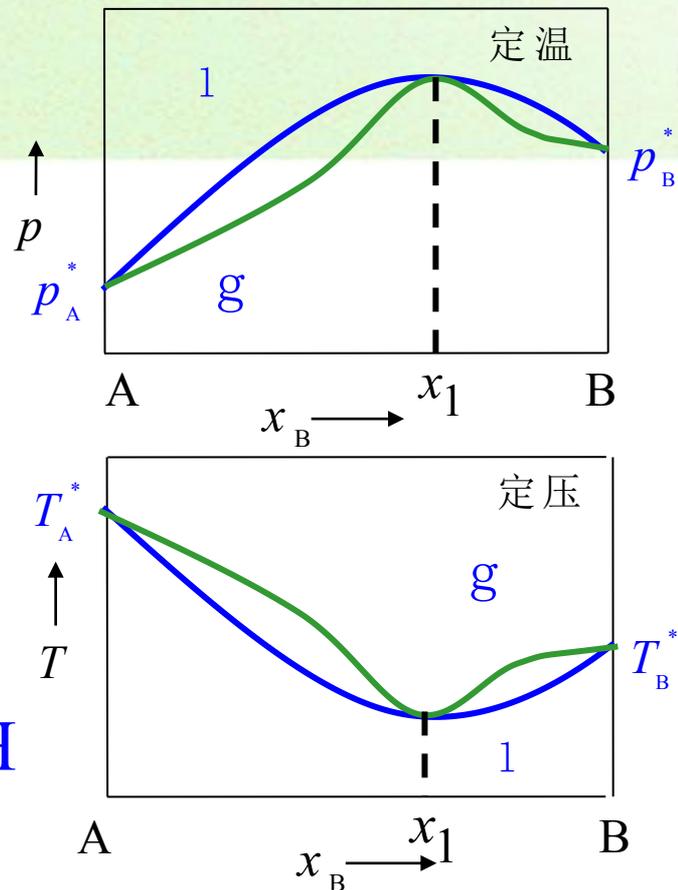
最低恒沸混合物相图

最低恒沸混合物是混合物而不是化合物，它的组成在定压下有定值。

改变压力，最低恒沸点的温度也改变，它的组成也随之改变。

属于此类的系统有： $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$

在标准压力下， $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的最低恒沸点温度为351.28 K，含乙醇 95.57%。
精馏结果只能得到纯A（或纯B）和恒沸混合物。



最低恒沸混合物相图的特点

出现最低恒沸点的条件自由度?

最低恒沸混合物

在 $T-x-y$ 图上出现最低点

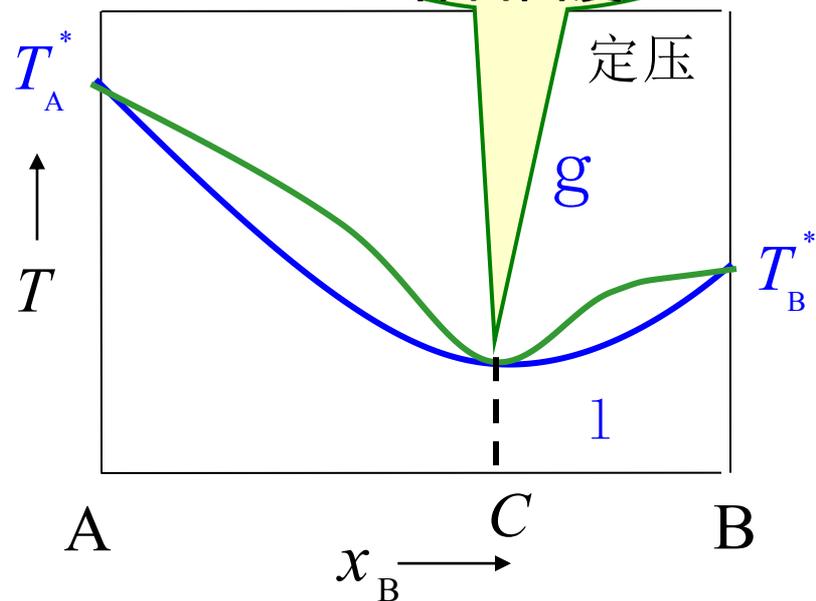
组成为 C 的混合物的沸点均低于 A 和 B 的沸点

在 C 点气、液相组成相同

用蒸馏方法不能把 A 和 B 分开

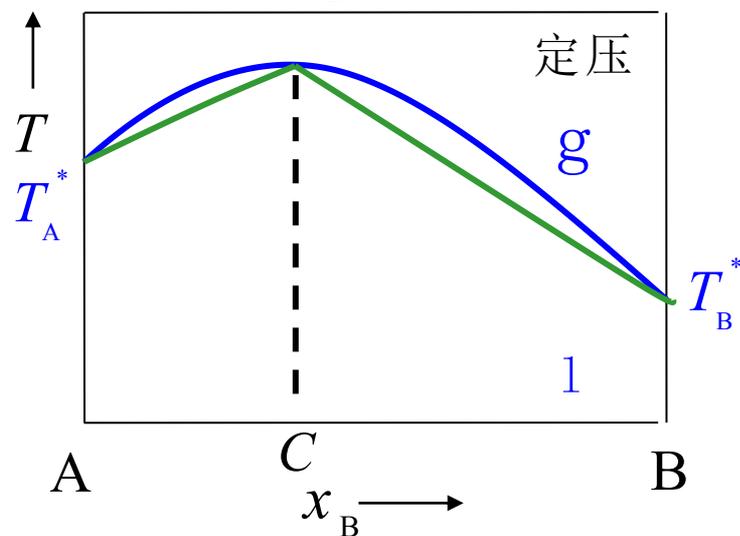
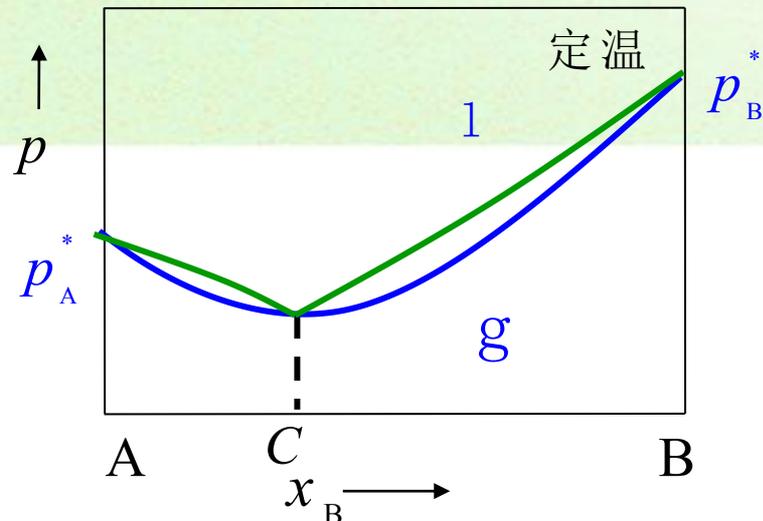
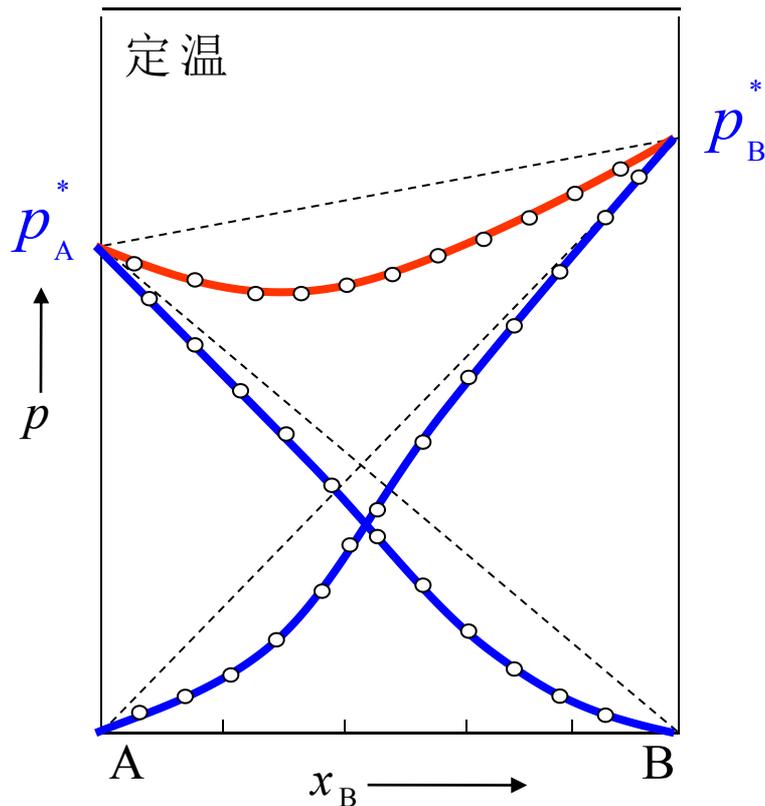
组成落在 AC 之间，蒸馏结果只能得到 A 和 C，得不到 B。

恒沸混合物不是化合物，其沸点和组成随外压而变



例：水-乙醇系统为形成最低恒沸物系统，用蒸馏方法得不到纯乙醇

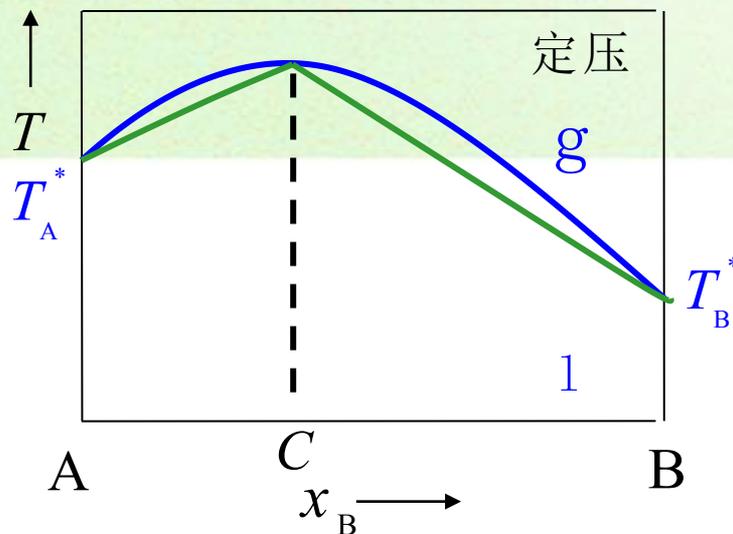
(2) 对Raoult 定律发生负偏差



在 p - x 图上有最低点者，在 T - x 图上就有最高点

最高恒沸混合物相图

在 $T-x(y)$ 图上，处在最高恒沸点时的混合物称为**最高恒沸混合物**



它是**混合物而不是化合物**，其组成在定压下有定值。改变压力，最高恒沸点的温度及**组成也随之改变**。

属于此类的系统有： $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$

标准压力下， $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ 的最高恒沸点为381.65 K，含HCl 20.24%，分析上常用来作为标准溶液。

最高恒沸混合物相图特点

最高恒沸混合物

在 $T-x-y$ 图上出现最高点

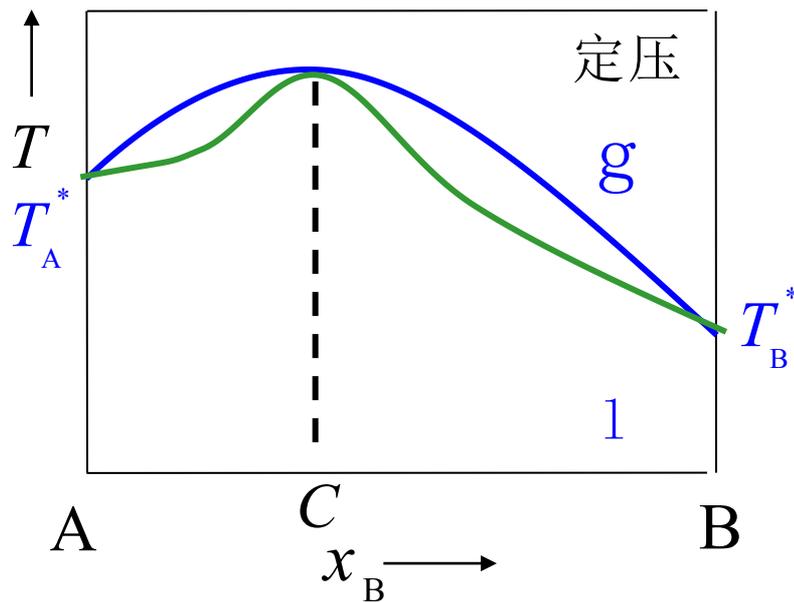
组成为 C 的混合物的沸点均高于 A 和 B 的沸点

在 C 点气、液相组成相同

用蒸馏方法不能把 A 和 B 分开

组成落在 AC 之间，蒸馏结果只能得到 A 和 C，得不到 B。

恒沸混合物不是化合物，其沸点和组成随外压而变





部分互溶的双液系

1. 部分互溶的三种双液系
2. 杠杆规则应用
3. 萃取原理

具有最高会溶温度的相图

水与苯胺双液系

D点：苯胺在水中的饱和溶解度

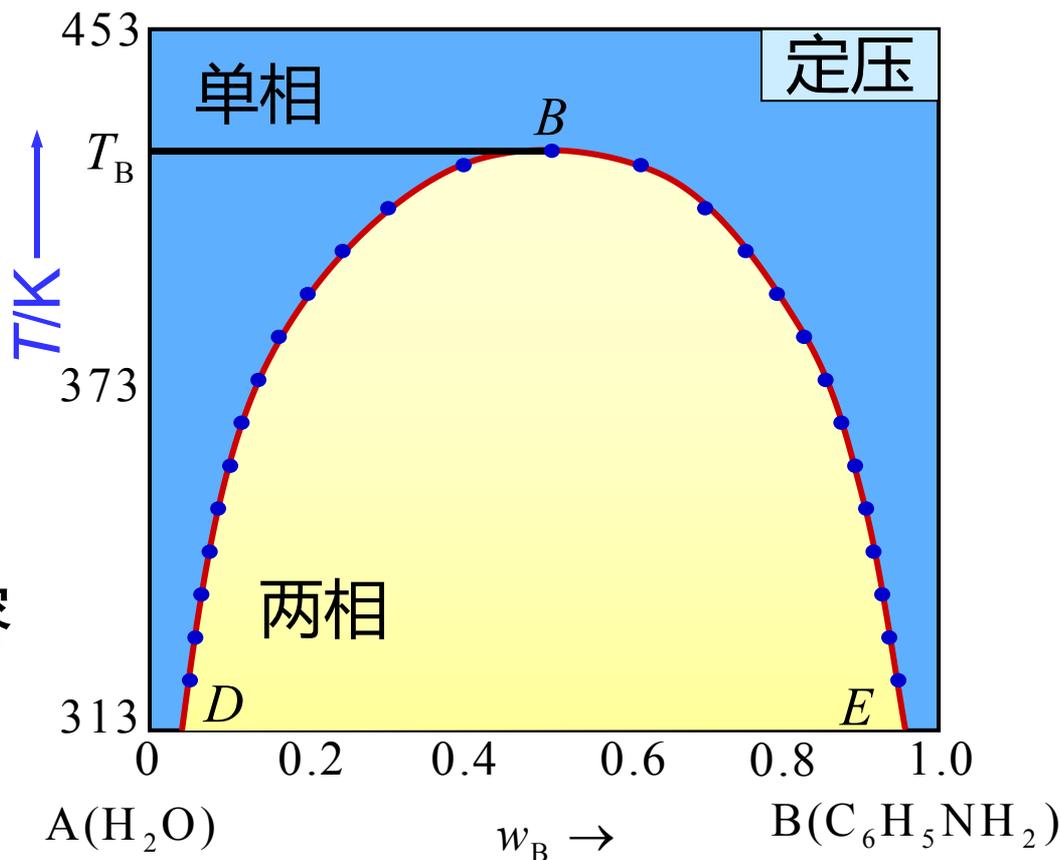
E点：水在苯胺中的饱和溶解度

温度升高，互溶程度增加

B点水与苯胺完全互溶

T_B 是最高会溶温度

帽形区内两相共存



具有最高会溶温度的相图

何谓最高会溶温度？

两种液态物质的互溶程度随着温度的升高而增加，到达某一温度时完全互溶，这温度称为最高会溶温度。

知道最高会溶温度有何用处？

最高会溶温度越低，说明两种液体互溶程度好，用来选择优良的萃取剂。

具有最高会溶温度的相图

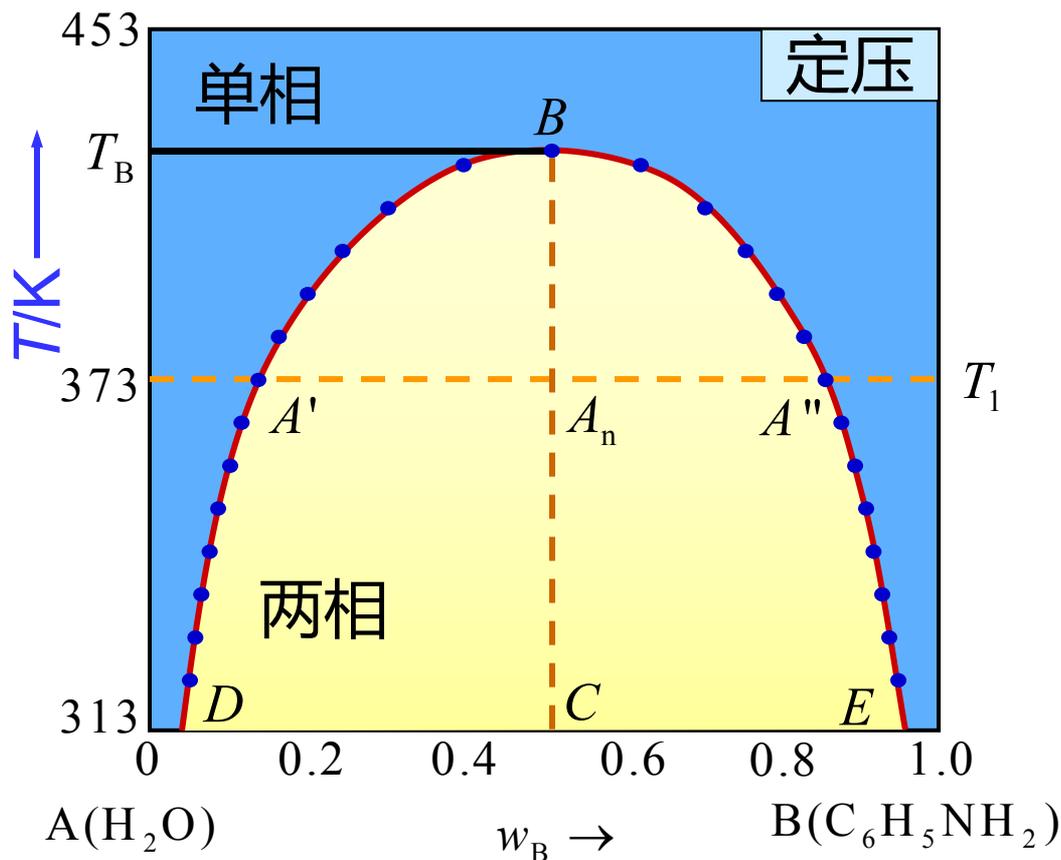
DB 线是苯胺在水中的溶解度曲线

EB 线是水在苯胺中的溶解度曲线

在 T_1 温度作水平线点 A' , A'' 称为共轭配对点

A_n 是共轭层组成的平均值

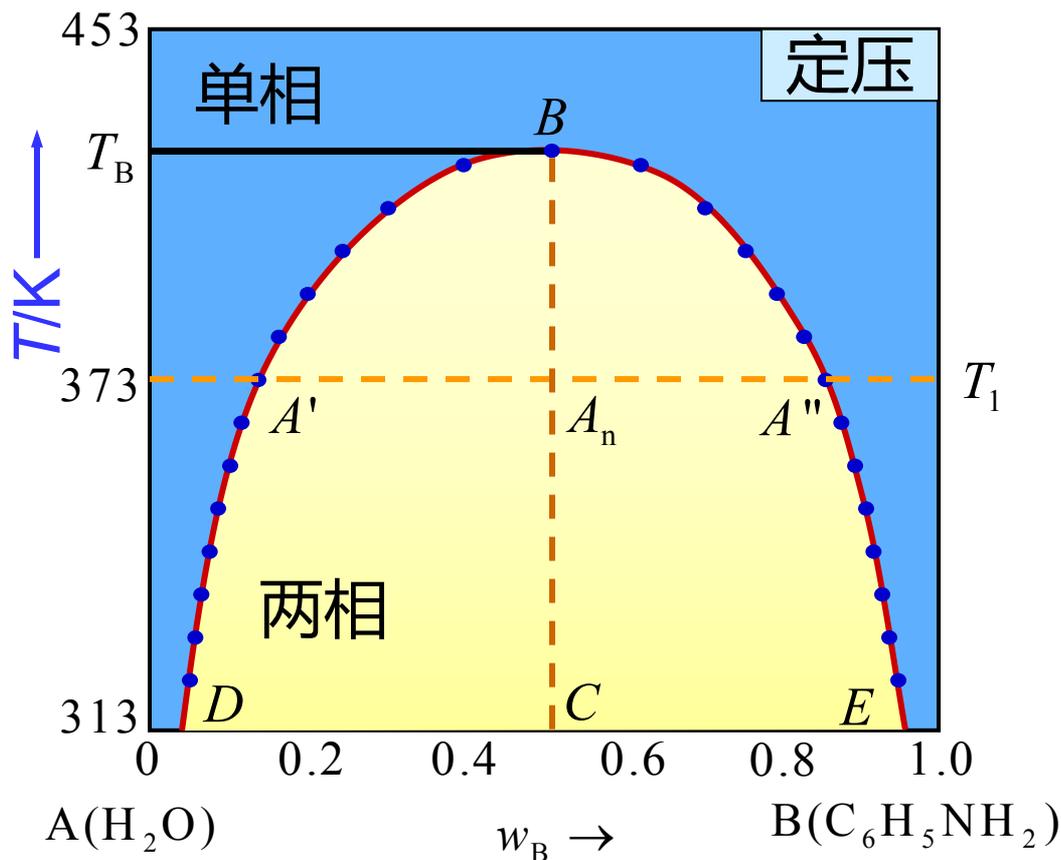
BC 是平均值的连线, 不一定垂直



具有最高会溶温度的相图

水与苯胺双液
系的溶解度随温
度的变化状态图

帽形区内可使
用杠杆规则



具有最低会溶温度的相图

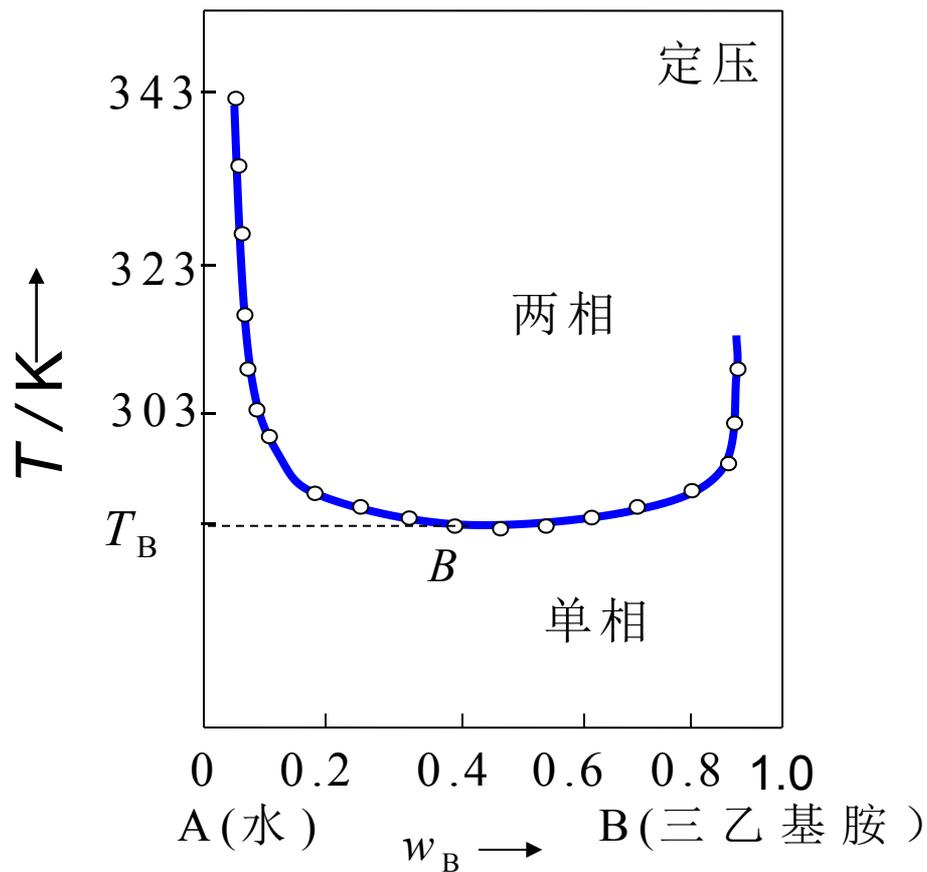
水与三乙基胺
的相图具有最低
会溶温度

温度降低，互
溶程度增加

B 点两液相完全互溶

T_B 是最低会溶温度

帽形区内两相共存

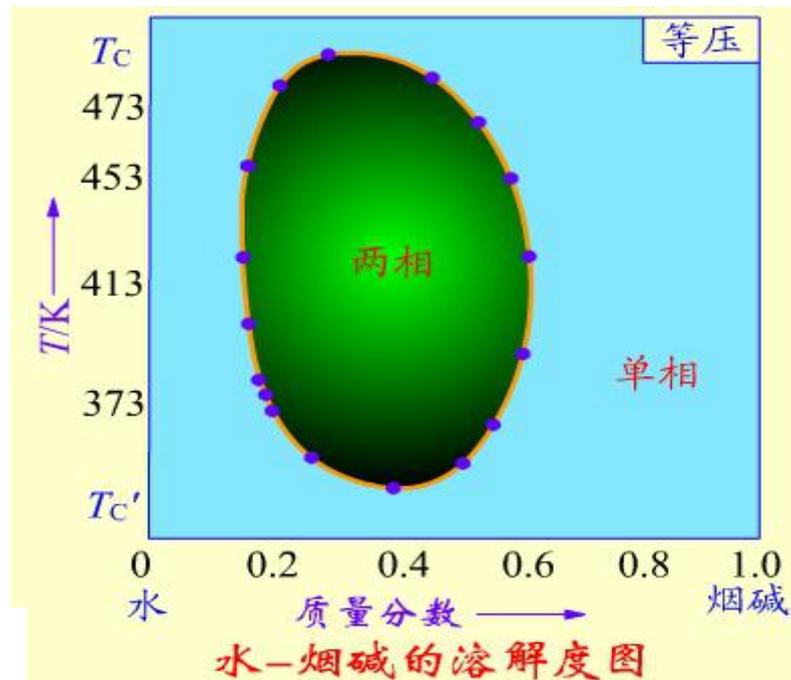


部分互溶的双液系

同时具有最高、最低会溶温度

如图所示是水和烟碱的溶解度图。

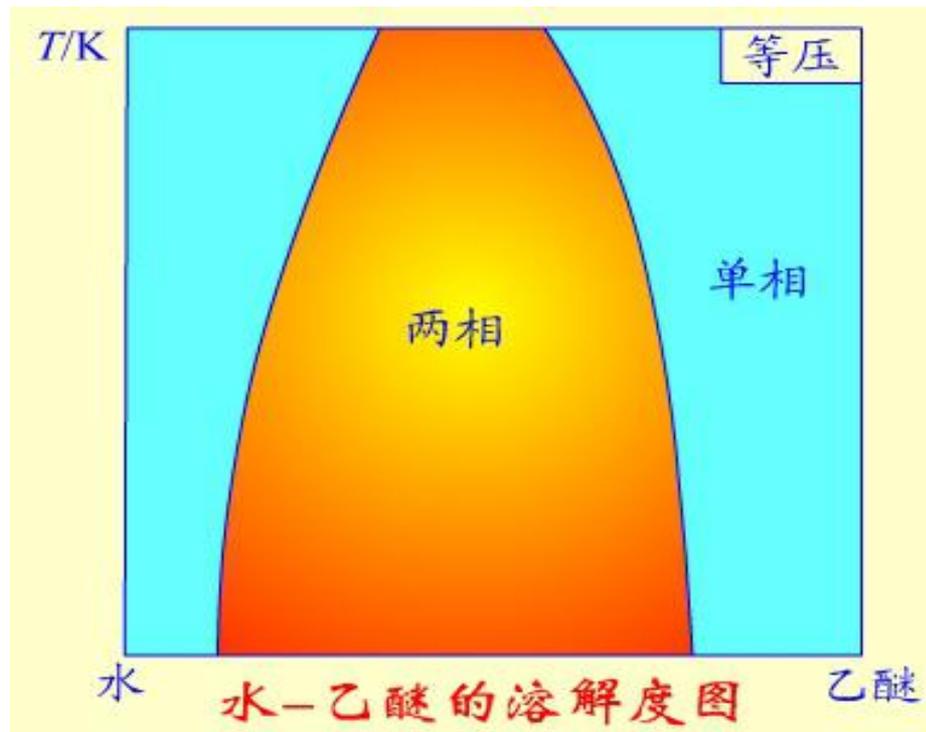
在最低会溶温度 T_c (约 334 K) 以下和在最高会溶温度 T_c' (约 481K) 以上，两液体可完全互溶，而在这两个温度之间只能部分互溶。形成一个完全封闭的溶度曲线，曲线之内是两液相区。



部分互溶的双液系

不具有会溶温度

乙醚与水组成的双液系，在它们能以液相存在的温度区间内，一直是彼此部分互溶，不具有会溶温度。



杠杆规则应用

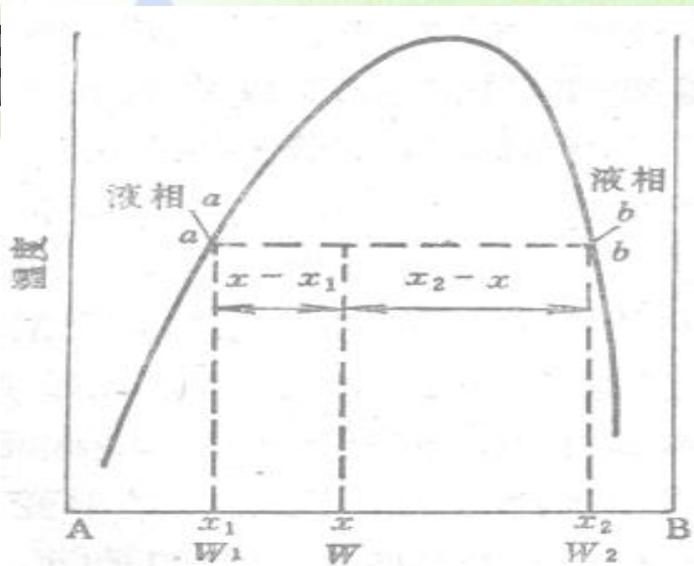


图 6-12 互相平衡的两相的相对质量的关系——杠杆规则

在多相平衡系统中，任何互相平衡的两相(如上面所说的水相和油相)的相对质量可用杠杆规则求出。

杠杆规则除了可应用于液-液两相平衡体系，液-气、液-固、固-固两相平衡区都可以使用杠杆规则。如果作图时横坐标用摩尔分数表示，则两相的总量改为物质的量。

萃取原理

部分互溶的双液系在一定条件下分成两个互相平衡的液相—丰水相和丰油相（有机相），如果在等温等压下向其中加入一种能分别溶解在两个液相中的物质，那么它在两个液相中的分配关系如何呢？

因为萃取过程为等温等压过程。根据相律 $f'' = C - \Phi$

此时 $C=3$, $\Phi = 2$, 故

自由度为1，即该物质在两相的浓度中只有一个可以独立变化，一旦确定了其中一相的浓度，则另一相的浓度也就跟着确定，二者互相关联，其分配关系可导出如下：

萃取原理

设物质在两相中溶解成稀溶液，并且不发生分子缔合，其浓度在 α 相中为 a_α ，在互相平衡的另一相即 β 相中浓度为 a_β ，等温等压下，两相平衡的条件是溶质在其中的化学势相等，即 $\mu_\alpha = \mu_\beta$ ，据式(5-28)有

$$\begin{aligned}\mu_\alpha &= \mu_\alpha^\theta + RT \ln a_\alpha \\ \mu_\beta &= \mu_\beta^\theta + RT \ln a_\beta\end{aligned}\quad \text{令两式相等，并整理得}$$
$$\ln \frac{a_\alpha}{a_\beta} = \frac{\mu_\beta^\theta - \mu_\alpha^\theta}{RT} \quad \frac{a_\alpha}{a_\beta} = \exp \frac{\mu_\beta^\theta - \mu_\alpha^\theta}{RT} \quad K = \exp \frac{\mu_\beta^\theta - \mu_\alpha^\theta}{RT}$$

$$a_\alpha / a_\beta = K$$

对稀溶液可近似地写作

$$c_\alpha / c_\beta = K$$

上式为分配定律。它表明等温等压下，溶质在互相平衡的两个液相中的浓度比为一常数， K 叫做**分配系数**，其值取决于温度、压力、溶质和双液系的性质。当浓度较大时应该用活度去代替式中的浓度。

萃取原理

[例 5-7] 现有 1 dm^3 温度为 298 K 含碘量为 100 mg 的水溶液, 若用 $500 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$ 进行萃取, 问萃取后水相中还残存多少碘? 已知分配系数为 85 。

解: 假定萃取达到平衡时 CCl_4 相中含碘 $x \text{ mg}$, 则水相中仍有碘 $(100-x) \text{ mg}$,

因此 $c_{\text{CCl}_4 \text{ 相}} = (x / 500) \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, $c_{\text{水相}} = [(100 - x) / 1000] \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$

根据分配定律有 $K = \frac{c_{\text{CCl}_4 \text{ 相}}}{c_{\text{水相}}} = \frac{x / 500}{(100 - x) / 1000} = 85$

解之得 $x = 97.7 \text{ mg}$

水相中仍残存碘 $100 - 97.7 = 2.3 \text{ mg}$

由于各物质在互相平衡的两液相中的溶解度不相同, 因此有可能利用它们的这种差别来使物质互相分离或抽提某种物质, 这种利用有机溶剂从水溶液中抽提某种物质的方法叫做萃取。它在生产中广泛采用。

互不相溶的双液系、水蒸汽蒸馏

1. 完全不互溶双液系的蒸汽压和沸点
2. 水蒸气蒸馏

完全不互溶双液系的蒸气压和沸点

完全不互溶双液系的蒸气压

A与B共存时，各组分的蒸气压与单独存在时一样，液面上的总蒸气压等于两纯组分饱和蒸气压之和

$$p = p_A^* + p_B^*$$

当两种液体共存时，不管其相对数量如何，其总蒸气压恒大于任一组分的蒸气压
而沸点则恒低于任一组分的沸点

水蒸气蒸馏

水与溴苯几乎完全不互溶

它们的蒸气
压随温度的
变化曲线为：

OB线

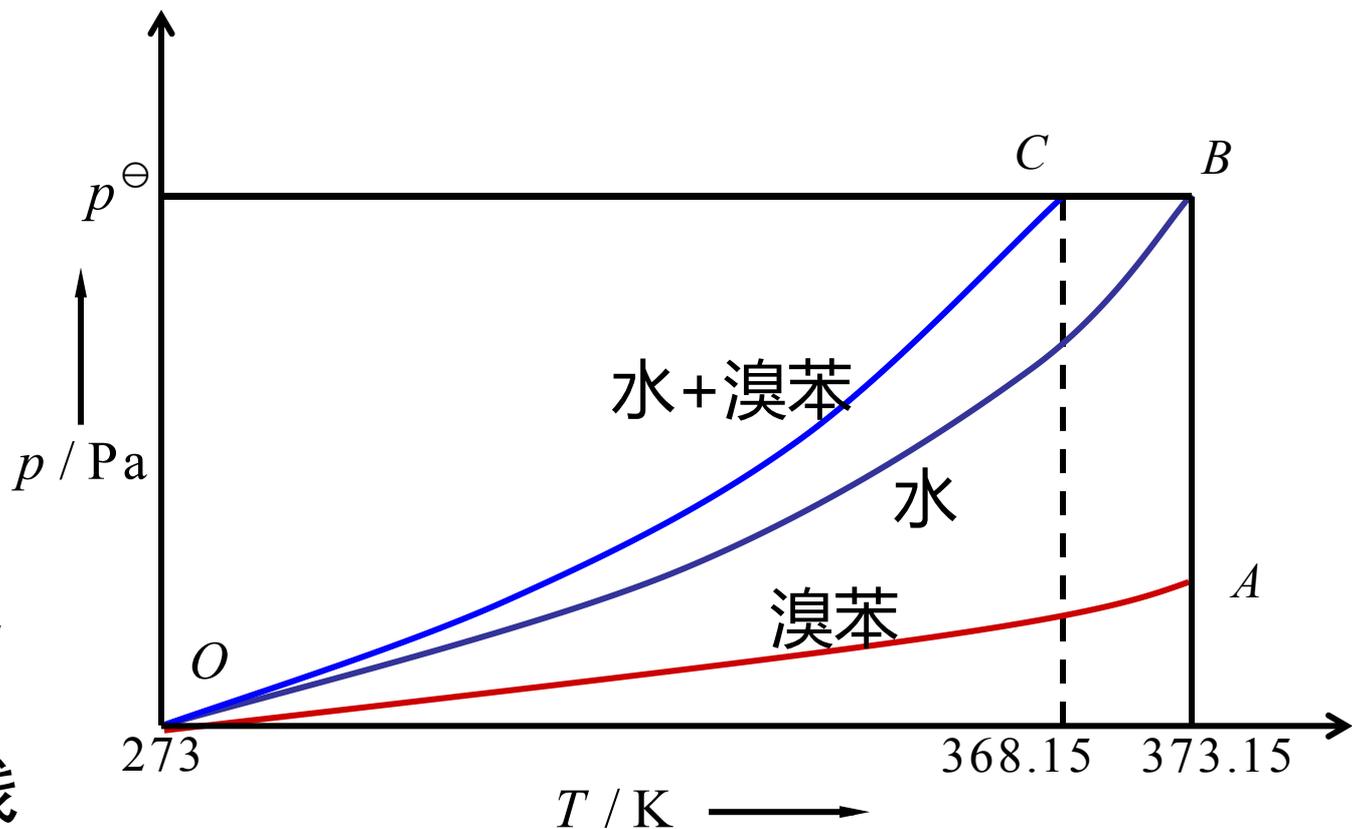
水蒸气压线

OA线

溴苯蒸气压线

OC

线的蒸气压线



水蒸气蒸馏

水与溴苯几乎完全不互溶

什么是沸点？

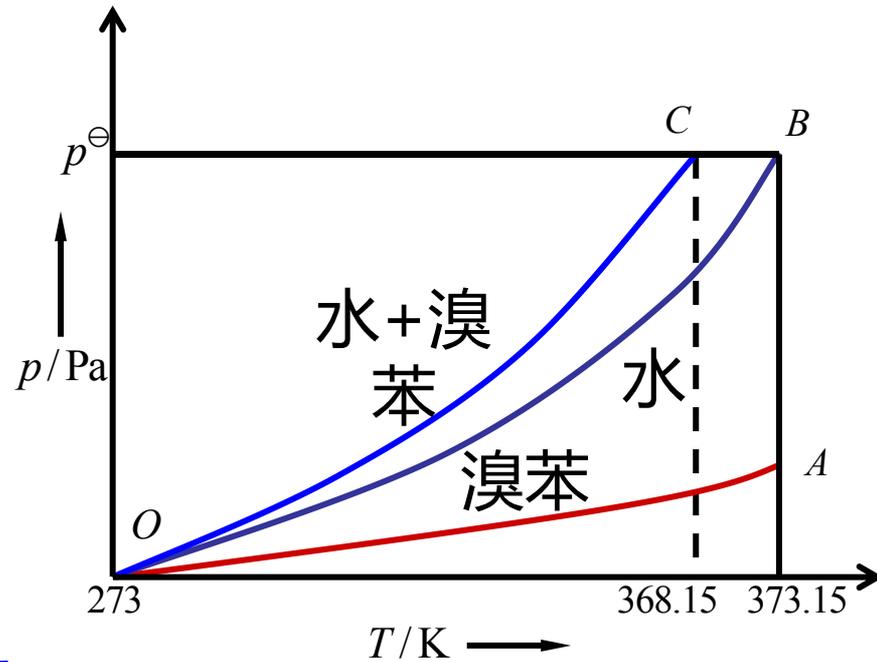
系统的蒸气压等于外压的温度

水的沸点 373.15 K

溴苯的沸点 429 K

水与溴苯的沸点 368.15 K

水蒸汽蒸馏降低了系统的沸点，
又可防止有机物分解



水蒸气消耗因子

水蒸气蒸馏时水的用量可根据分压定律计算。共沸时

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = py_{\text{H}_2\text{O}} = p \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{B}}}$$

$$p_{\text{B}}^* = py_{\text{B}} = p \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{B}}}$$

p 是总压，上两式相除得

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{p_{\text{B}}^*} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{B}}} = \frac{M_{\text{B}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{w_{\text{B}}}$$

$$\frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{w_{\text{B}}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{B}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{p_{\text{B}}^*} = \frac{18p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{M_{\text{B}}p_{\text{B}}^*}$$

$w_{\text{H}_2\text{O}} / w_{\text{B}}$ 称为**水蒸气消耗因子**。若有机物B的饱和蒸气压力越大，摩尔质量越大，则水蒸气消耗因子越小，水蒸气蒸馏的效率就越高。

练习

例4.4 水与氯苯不互溶系统的共沸点为363.4K，该温度下水与氯苯的蒸气压分别为72.4kPa及28.9kPa，如使提纯100kg氯苯，耗用水蒸气多少公斤？

解

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = W_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^*} = \frac{18p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^*} = \left\{ 100 \times \frac{72.4}{28.9} \times \frac{18.0}{112.5} \right\} \text{kg} = 40.0 \text{kg}$$

答：耗用水蒸气40公斤

完全不互溶双液系的蒸气压和沸点

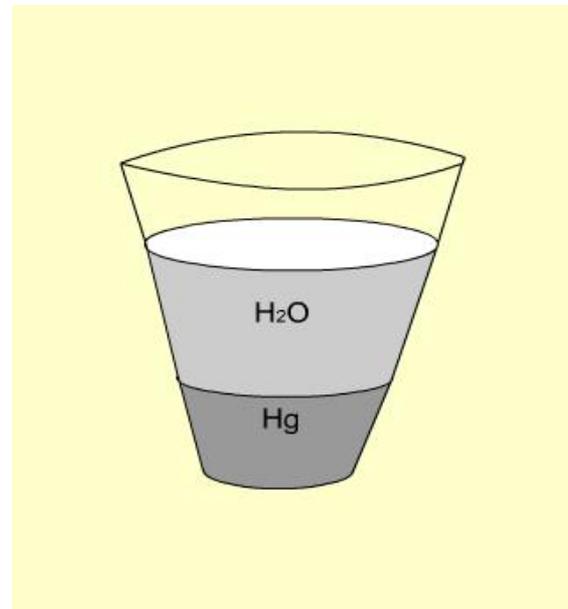
完全不互溶双液系的蒸气压

在水银表面盖一层水，能减少汞的蒸气压吗？

不能！液面上的总蒸气压等于水和汞的饱和蒸汽压之和

$$p = p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + p^*(\text{Hg}, \text{g})$$

但是，可以降低汞的蒸发速度



水蒸气蒸馏的方法与应用

水蒸气蒸馏：将不溶或难溶于水，但有一定挥发性的有机物，通过水蒸气加热让有机物随水蒸气蒸馏出来的操作。

应用：分离和提纯有机物。

被纯化的物质：（1）不溶或难溶于水（2）沸腾下不与水反应；（3）在100摄氏度下，应具有一定的蒸气压（不小于10 mmHg）。

适用范围：（1）需蒸馏混合物中含有大量不挥发性杂质；（2）要求除去易挥发杂质；（3）某些有机物在达到沸点时容易被破坏，采用水蒸气蒸馏可在100摄氏度都下蒸出；（4）从固体多的反应混合物分离被吸附的液体产品。

水蒸气蒸馏的应用

- 例如中草药中的挥发油，某些小分子生物碱—麻黄碱、萧碱、槟榔碱，以及某些小分子的酚性物质。牡丹酚（paeonol）等，都可应用本法提取。
- 有些挥发性成分在水中的溶解度稍大些，常将蒸馏液重新蒸馏，在最先蒸馏出的部分，分出挥发油层，或在蒸馏液水层经盐析法并用低沸点溶剂将成分提取出来。例如玫瑰油、原白头翁素（protoanemonin）等的制备多采用此法。
- 水蒸气蒸馏与减压蒸馏方法的比较？

作业



1. 复习所学双液系二组分相图，并学会分析相图与了解其应用
2. 杠杆规则
3. 蒸馏（或精馏）原理
4. 水蒸气蒸馏原理
5. 萃取原理

2、4、6、7、9