

第二节 双组分溶液的汽液相平衡

一 理想物系的汽液相平衡

蒸馏过程都涉及两相共存的平衡物系。

蒸馏过程是物系在汽—液相间由一相转入另一相的质量传递过程，任何传质过程都是由不平衡趋向于平衡的过程。

1. 相律(自由度)

对双组分蒸馏: $c = 2, \phi = 2$, 所以 $F = 2$.

平衡物系涉及到参数 t , P , y , x . (利用归一条件)
对双组分物系, 一相中某一组分的摩尔分率确定后, 另一组分的摩尔分率也随之而定。则 P , t 和组成三个参数中若规定两个, 其余的则不能任意给定。

蒸馏操作在操作之前先要确定操作压力 P , (一般为常压) 此时 $F=1$, 若 t 一定, 组成便随着之确定。即 P 一定时, $\star t \longleftrightarrow x$; $\star x \longleftrightarrow y$ (一一对应的关系)。

2. 拉乌尔定律

描述的是：理想溶液某一组分在汽相中的分压和该组分在液相中的浓度的关系。

$y_A y_B$
$x_A x_B$

平衡时： $P_A = P_A^0 x_A; P_B = P_B^0 x_B$

P_A^0, P_B^0 —— 在溶液温度 (t) 下纯组分 A, B 的饱和蒸汽压

$$P_A^0 = f(A)(t)$$

$$P_B^0 = f(B)(t)$$

3. 道尔顿分压定律:

混合液沸腾的条件是: 各组分的蒸汽压之和等于总外压, 即

$$P = P_A + P_B$$

$$P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A) = P \Rightarrow x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \text{ (泡点方程)}$$

$$P_A = P_A^0 x_A = P y_A \Rightarrow y_A = \frac{P_A^0}{P} x_A = \frac{P_A^0}{P} \cdot \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \text{ (露点方程)}$$

把 $P_A^0 = f_A(t)$ 及 $P_B^0 = f_B(t)$ 代入以上两式得 :

$$x_A = \frac{P - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)}$$

$$y_A = \frac{f_A(t)}{P} \cdot \frac{P - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)}$$

即：可根据泡点或露点 (t) — $\xrightarrow{\text{计算}}$ x_A, y_A ，但一般需试差。因为 $f_A(t)$ 和 $f_B(t)$ 为非线性的。

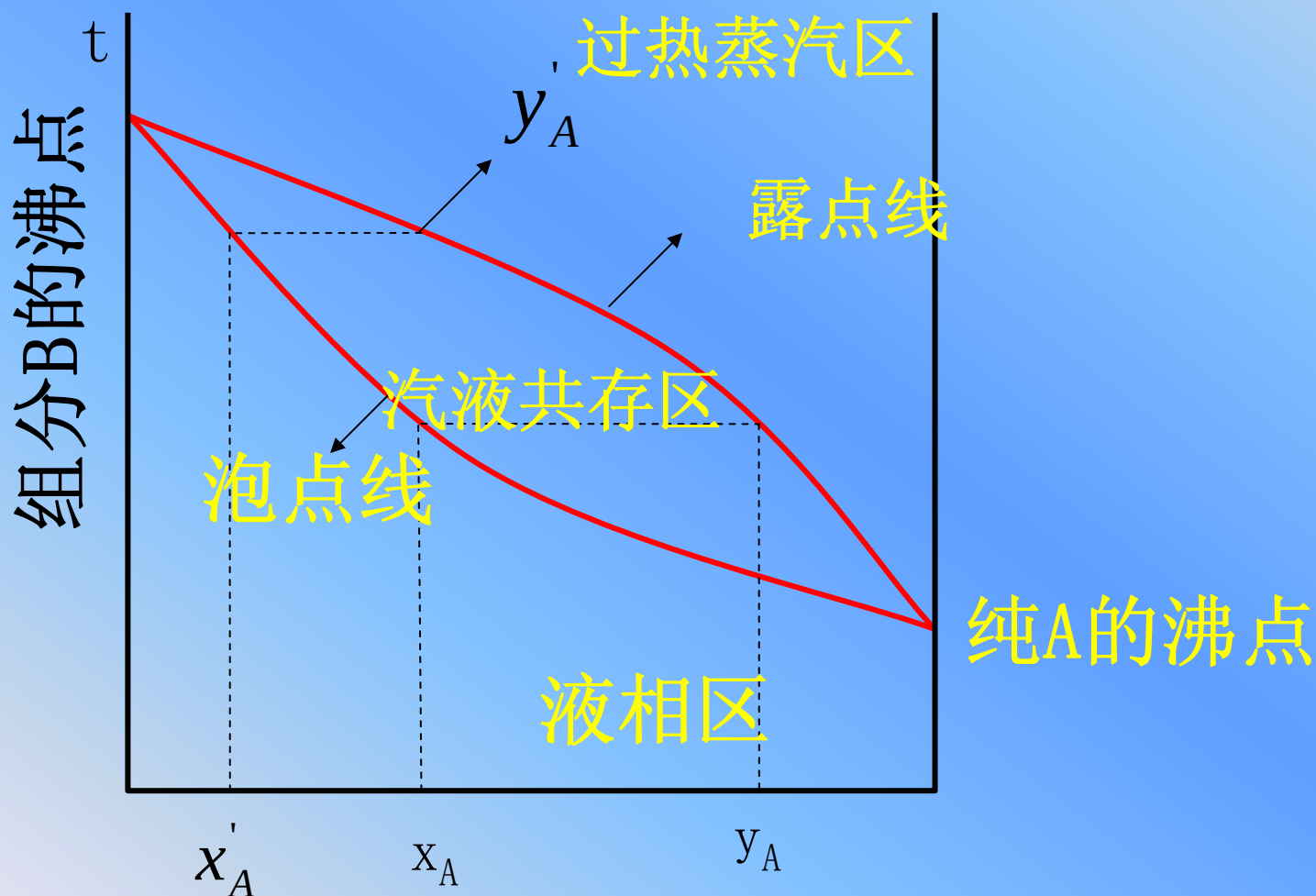
纯组分的饱和蒸汽压 P^0 与温度的关系可用安托因公式表示

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

A, B, C 为某组分的安托因常数，可查得。

4. 相平衡图 (t — y) 和 (x — y)

在总压 P 一定的条件下, 汽液相组成与温度的关系
(9--6) 或 (9--11) 可以表示成下图:



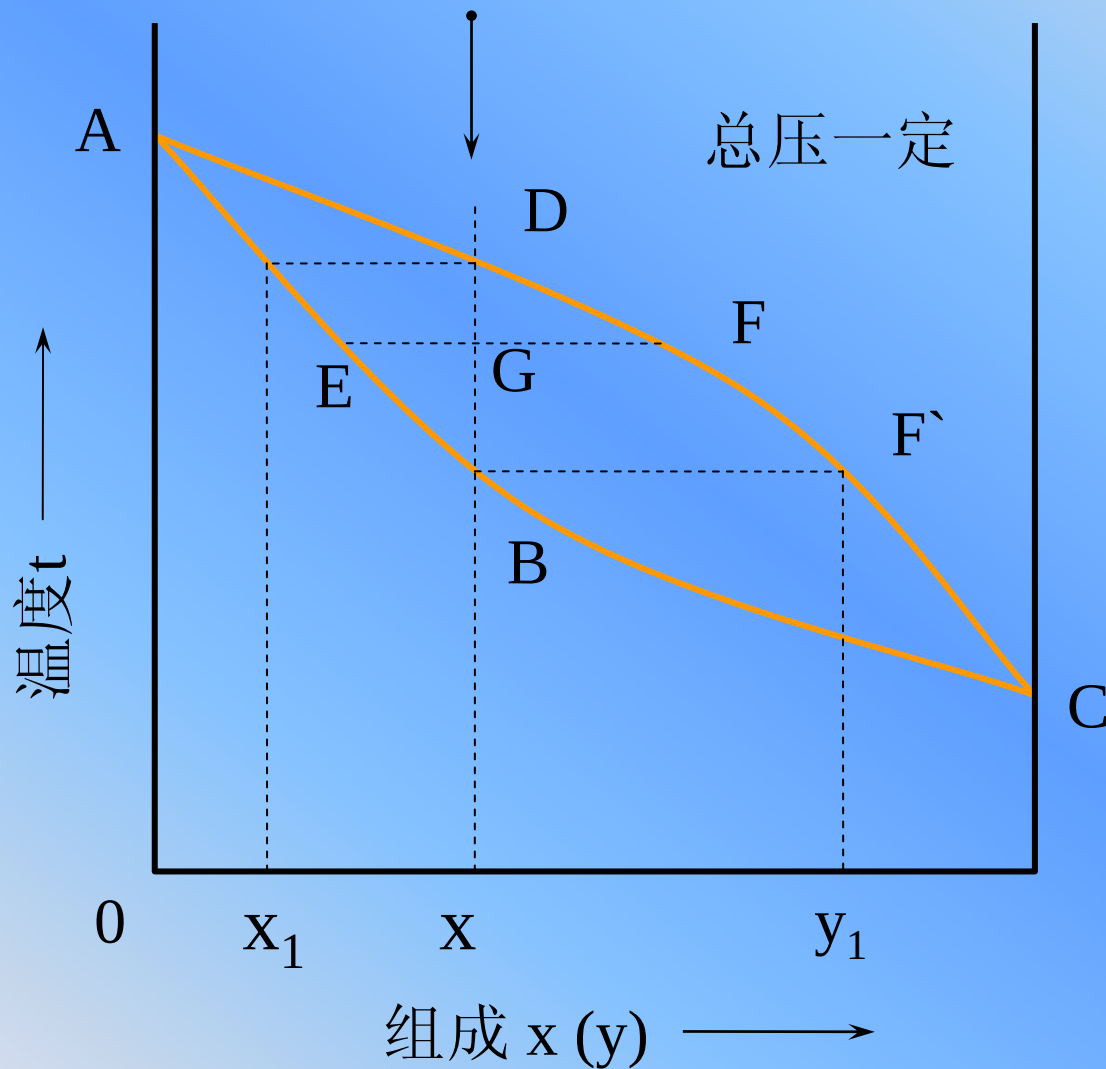


图 9-3 双组分溶液的温度—组成图

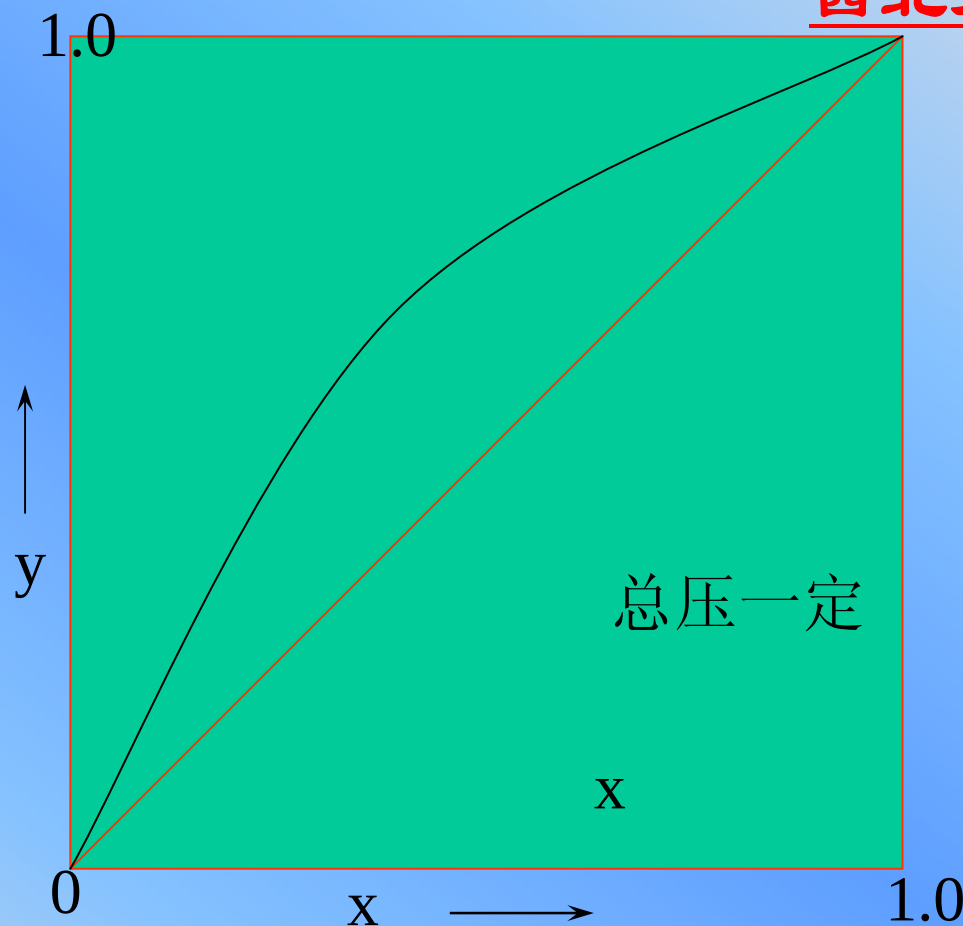


图 9-4 相平衡曲线

在恒定总压，不同温度下互成平衡的两组分 $y=f(x)$ 的关系如上图。因对理想物系 $y>x$ ，则平衡曲线必在对角线上。注意：在 $y \sim x$ 曲线上各点所对应的温度是不同的。

5. 相对挥发度

对纯组分，它的饱和蒸汽压就反映了它的挥发性的大小；对 $v_A = P_A^0$ 混合溶液，某一组分的挥发性因为其它组分的存在而发生改变。此时

$$v_A = \frac{P_A}{x_A}, v_B = \frac{P_B}{x_B}$$

混合液中的两组分的挥发度之比叫 **相对挥发度** α

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{v_A}{v_B} = \frac{\frac{P_A}{x_A}}{\frac{P_B}{x_B}} \\ &= \frac{P \frac{y_A}{x_A}}{P \frac{y_B}{x_B}} = \frac{y_A x_B}{(1 - y_A) x_A} \end{aligned}$$

$$y = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}$$

→ 相平衡方程（表示汽液两相的组成关系）

$$\text{又由 } \alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{\cancel{P_A} x_A}{\cancel{P_B} x_B} = \frac{\cancel{y_A} x_A}{\cancel{y_B} x_B} \Rightarrow \frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B}$$

当 $\alpha = 1$ 时，溶液不能分离；

故 $\alpha \neq 1$ 时，即 $\alpha > 1$ 或 $\alpha < 1$ 时，可用精馏的方法来分离；

对于理想溶液 $P_A = P_A^0 x_A$ $P_B = P_B^0 x_B$

$$\alpha = \frac{\cancel{P_A} x_A}{\cancel{P_B} x_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

因为 $P_A^0 = f_{(B)}(t)$, 所以 $\alpha = \phi(t)$, 即 α 随温度而改变。

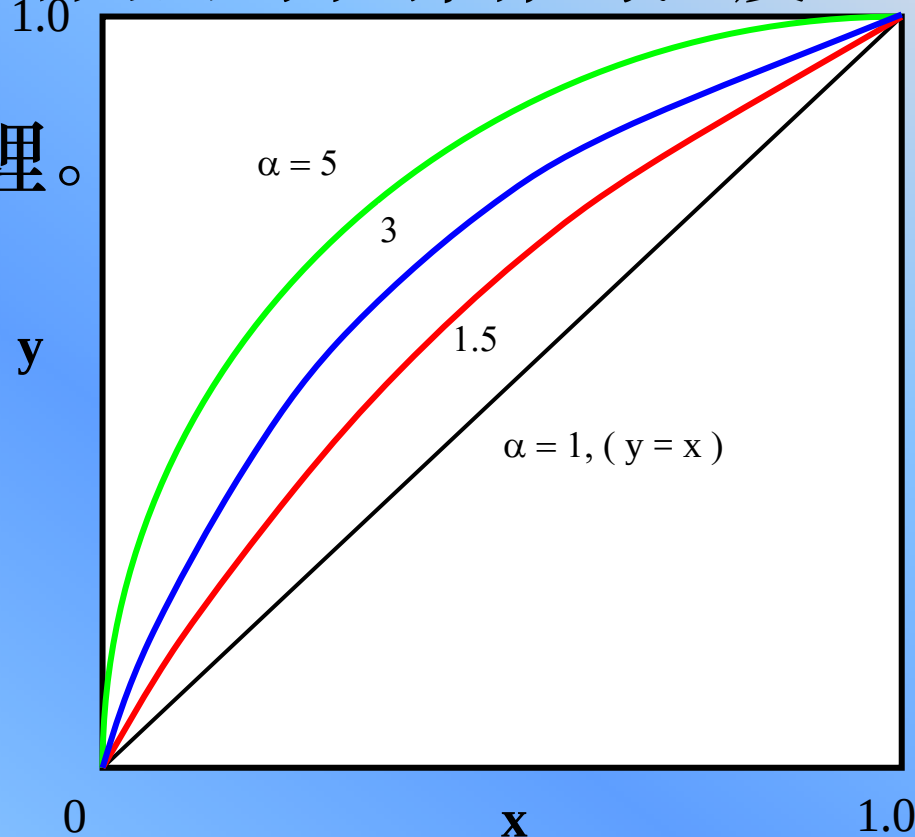
但 $\frac{P_A^0}{P_B^0}$ 随 t 的变化很小, 因而可在操作的温度

范围内取 $\bar{\alpha}$ 为常数来处理。

$\bar{\alpha}$ 常有两种取法：

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

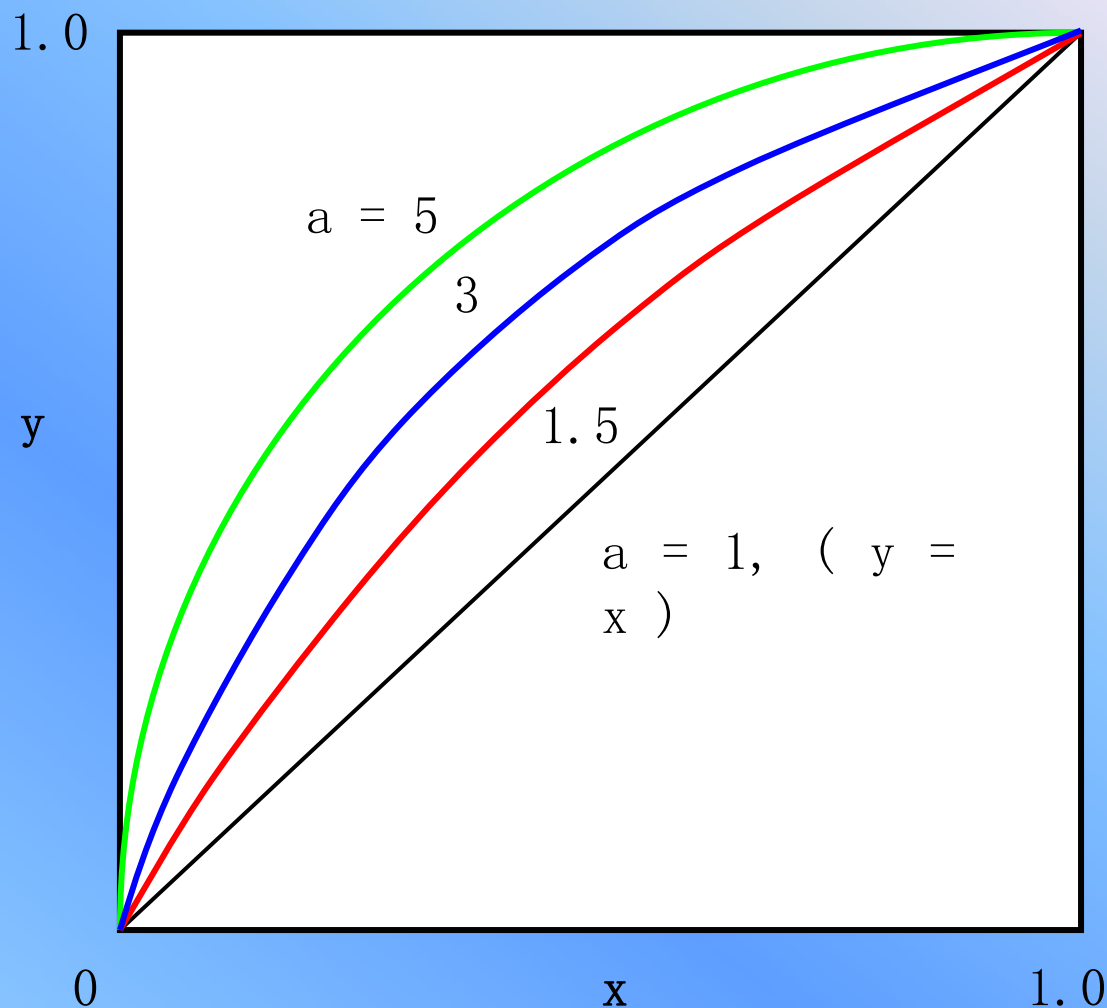
$$\bar{\alpha} = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1)x$$



相对挥发度 α 为定值时的相平衡曲线 (恒压)

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)}$$

$\alpha = 1$ 时， $y = x$ ，
即，相平衡关系为对角线。从图9-5可看到， α 越大，同一液相组分 x 对应的 y 值越大，可得到浓度较高的轻组分。因此 α 的大小反映了使用蒸馏分离某物系的难易程度。



相对挥发度 α 为定值时的相平衡曲线
(恒压)

• α 的物理意义

- 气相中两组分组成之比是液相中两组分组成之比的倍数
- α 标志着分离的难易程度：
- α 愈大，平衡线愈远离对角线，物系愈易分离；
- $\alpha = 1$ ，无法用普通蒸馏方法分离。

二 非理想物系的汽液相平衡

非理想物系有两种情况：
液相属非理想溶液；
汽相属非理想气体。

1 非理想溶液

异种分子间的作用力不同于同种分子间的作用力. 其表现是溶液中各组分的平衡蒸气压偏离拉乌尔定律。偏差可正可负，见9--6图。非理想溶液的蒸气压可表示成：

$$P_A = P_A^0 x_A \gamma_A$$

$$P_B = P_B^0 x_B \gamma_B$$

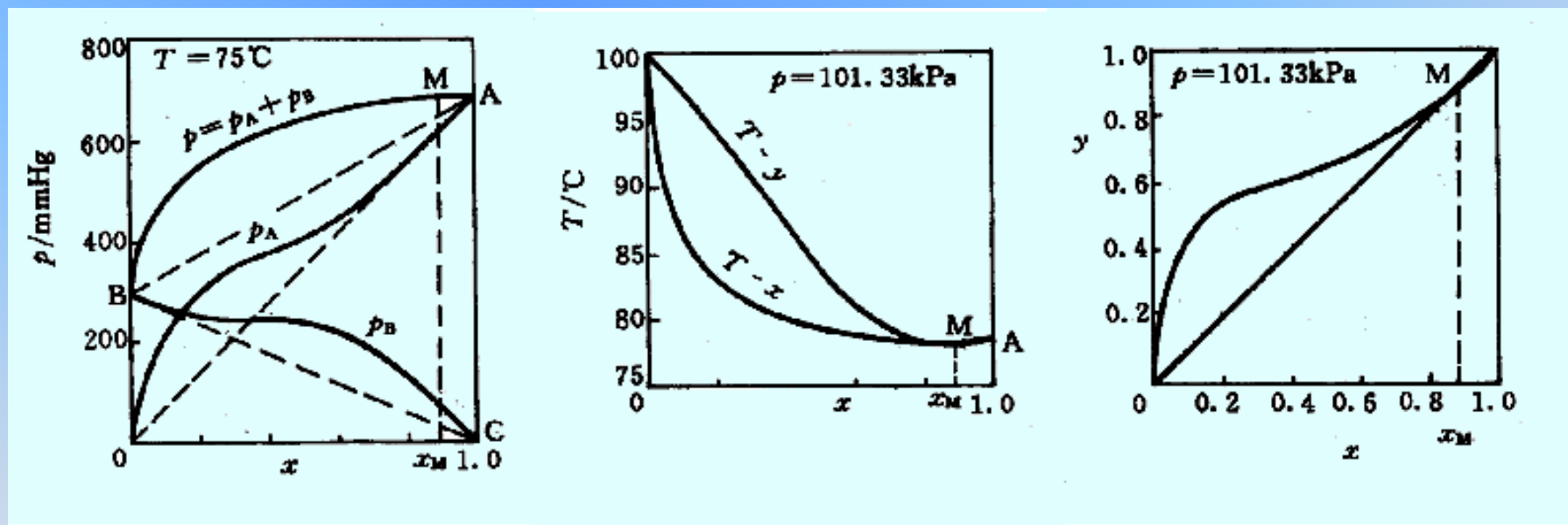
γ_A, γ_B 分别为组分A, B的活度系数, 它与组成有关
当总压不太高时, 汽相仍服从道尔顿定律.

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A \gamma_A}{P}$$

某些溶液和理想溶液比具有较大的正负差,

具有正偏差的溶液

一般正偏差: $p_A > p_{A理}$, $p_B > p_{B理}$ 。



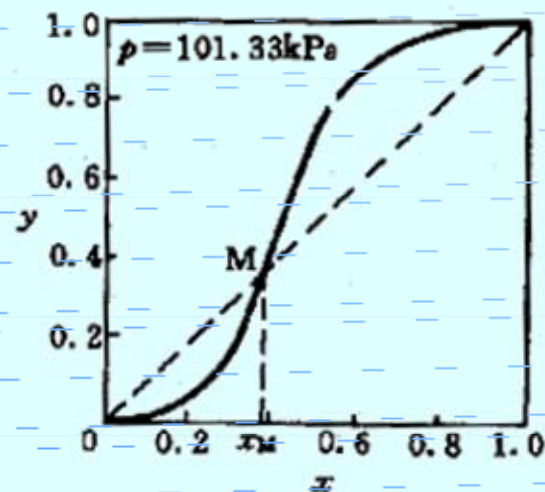
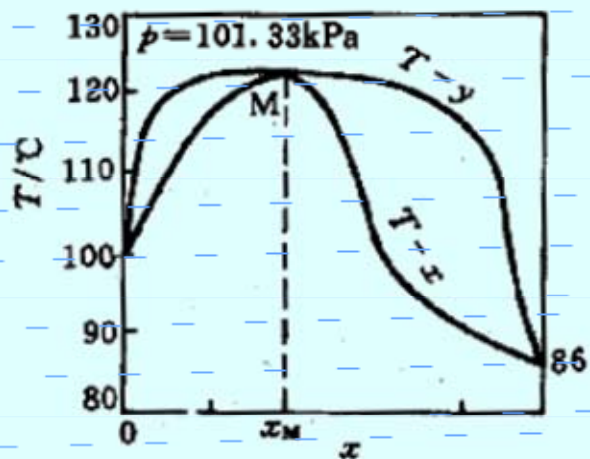
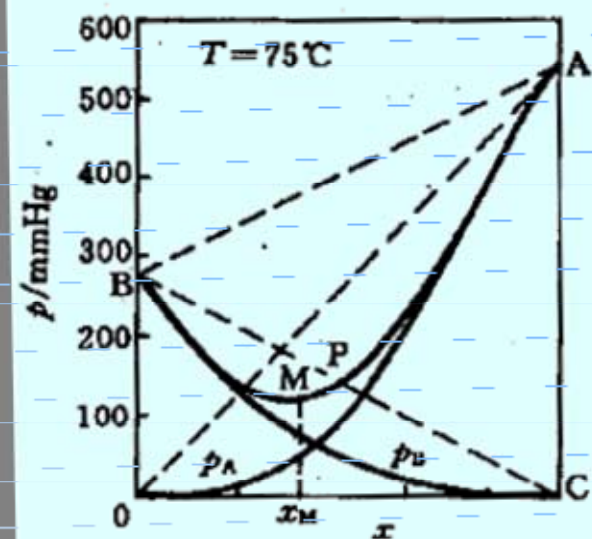
乙醇-水溶液相图

正偏差溶液: $x=0.894$, 最低恒沸点, 78.15°C

具有负偏差的溶液

一般负偏差 $p_A < p_{A理}$,

$p_B < p_{B理}$



硝酸-水溶液相图

负偏差溶液: $x=0.383$, 最高恒沸点,
121.9 $^\circ\text{C}$

注意：在恒沸组成时，气液两相的组成相同，因此不能用一般蒸馏方法将恒沸物中的两组分分开。

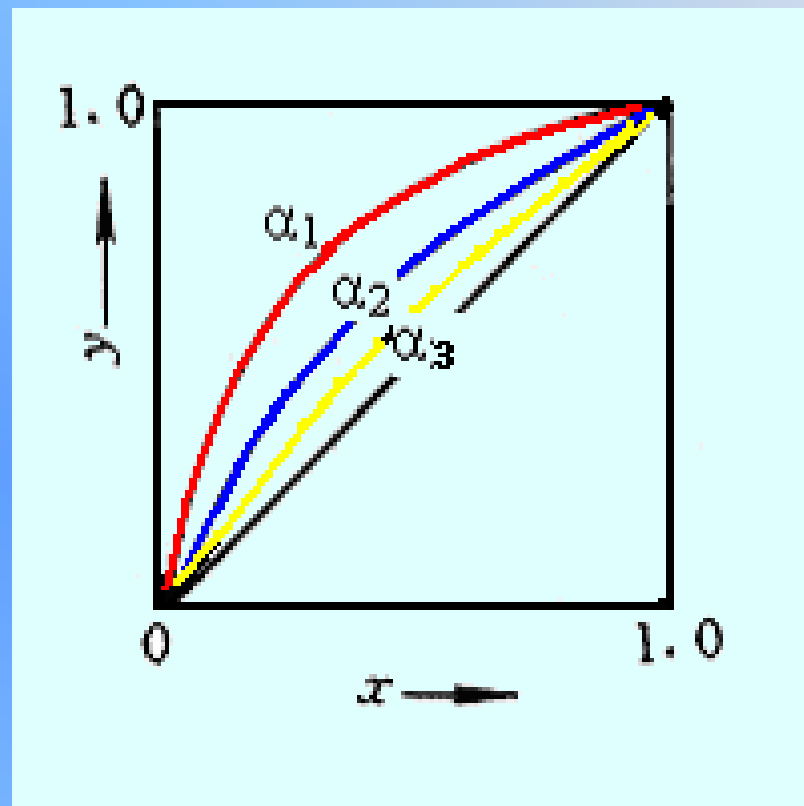
2 非理想气体

在高压、低温下进行蒸馏操作时，物系的汽相与理想气体偏差很大。对实际气体的非理想性的修正，可查阅有关参考书。

3 总压对相平衡的影响

P 升高，泡点 t 升高，各组分间挥发度的差异减小，分离较困难。

$$p_3 > p_2 > p_1$$



压力增加，平衡线靠近对角线，分离难度大

对高沸点溶液常用低压操作, 即降低泡点, 使 α 增加以利于组分的分离. 但压力过低, 蒸气冷凝温度也相应降低则所需的冷却介质往往要求采用冷冻设备。对于低沸点溶液的分离通常采用加压操作, 目的在于提高蒸气的冷凝温度, 以避免采用冷冻设备. 故生产中压力的确定, 应从溶液分离的难易即操作费用全面衡量而定。