

## 第4章 相平衡

### 思考题解答

1. 实验测得三氯甲烷(A)和丙酮(B)混合物在 101.325kPa 下的 VLE 数据如下。

|                      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| $t/^{\circ}\text{C}$ | 60.8 | 62.5 | 64.4 | 62.9 | 61.5 | 56.1 |
| $x_{\text{B}}$       | 0    | 0.08 | 0.35 | 0.57 | 0.66 | 1    |
| $y_{\text{B}}$       | 0    | 0.05 | 0.35 | 0.65 | 0.75 | 1    |

试回答：(1) 纯三氯甲烷的正常沸点是多少？(2) 此混合物是正偏差系统还是负偏差系统？(3) 组成为  $x_{\text{B}} = 0.35$  的混合物称为什么？(4) 将  $x_{\text{B}} = 0.66$  的混合物加热至沸腾，逸出的第一个气泡的组成是什么？若将此混合物在具有足够塔板数的精馏塔中精馏，塔顶和塔底各得到什么？(5) 如需用精馏的方法得到纯三氯甲烷，进料混合物的组成应如何控制？(6) 使  $1\text{mol } x_{\text{B}} = 0.70$  的混合物在  $61.5^{\circ}\text{C}$  和  $101.325\text{kPa}$  下达到气液平衡，气相组成、液相组成各为多少？气相、液相的物质的量各为多少？

解：(1)  $60.8^{\circ}\text{C}$

(2) 负偏差系统。

(3) 恒沸混合物。

(4)  $y_{\text{B}} = 0.75$ ；塔顶得到纯丙酮，塔底得到恒沸混合物。

(5)  $x_{\text{B}} < 0.35$ 。

(6) 气相组成  $y_{\text{B}} = 0.75$ ，液相组成  $x_{\text{B}} = 0.66$ ；气相、液相的物质的量分别为  $0.44\text{ mol}$  和  $0.56\text{ mol}$ 。

2. 图 4-3 的  $pTx$  立体相图中，在  $x_{\text{A}} = 1$  和  $x_{\text{B}} = 1$  的两个  $pT$  平面上各有一条曲线。它们的物理意义是什么。

解： $x_{\text{A}} = 1$  的  $pT$  平面上的曲线表示纯物质 A 的饱和蒸气压随温度的变化。 $x_{\text{B}} = 1$  的  $pT$  平面上的曲线表示纯物质 B 的饱和蒸气压随温度的变化。

3. 相对于理想混合物，正偏差有利于精馏分离，负偏差不利于分离。请评价。

**解:** 精馏是利用气相组成与液相组成不同而将液态混合物分离成两个不同组成的混合物的操作, 若分离成两个纯物质则实现完全的分离。

一般的正偏差系统, 因其气液相组成差别较大, 故有利于精馏分离。但若正偏差更强, 以致形成具有最低恒沸点的系统, 此类系统将不能用精馏的方法实现完全的分离。若正偏差特别强, 则形成液相部分互溶的系统, 对于此类系统, 可利用两个精馏塔和一个油水分离器, 实现完全的分离。

对于负偏差系统, 因其气液相组成差别较小, 要用较多的塔板才能将其完全分离。而若负偏差更强, 以致形成具有最高恒沸点的系统, 就不能用精馏的方法将其完全分离。

总之, 负偏差系统确实不利于分离, 而正偏差系统是否有利于分离则因偏差的大小而不同。

4. 水(A)和异丙醇(B)部分互溶。在一真空容器中加入水和异丙醇, 使之在一定温度下达到气液液平衡。现以 $\alpha$ 代表“水相”,  $\beta$ 代表“醇相”,  $p_A^{(\alpha)}$ 、 $p_B^{(\alpha)}$ 为与水相成平衡的A、B分压,  $p_A^{(\beta)}$ 、 $p_B^{(\beta)}$ 为与醇相成平衡的A、B分压, 问气相中A、B的分压 $p_A$ 、 $p_B$ 及总压是多少?

**解:**

$$p_A = p_A^{(\alpha)} = p_A^{(\beta)}$$

$$p_B = p_B^{(\alpha)} = p_B^{(\beta)}$$

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B$$

5. 图 4-49 为 NaI-H<sub>2</sub>O 系统在 101.325kPa 下的相图 (大致形状), 试指出各相区内存在的相 (标明物质与相态), 指出曲线  $ab$ 、 $cd$  的含义。并请描述图中 1、2、3、4 点的液态混合物在冷却过程中的相态变化, 画出相应的冷却曲线。

**解:** 参见下图。

$ab$ : 溶液的凝固点随溶液中 B 含量增加而降低的曲线, 或固体 A 的溶解度随温度变化的曲线。

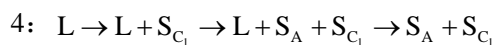
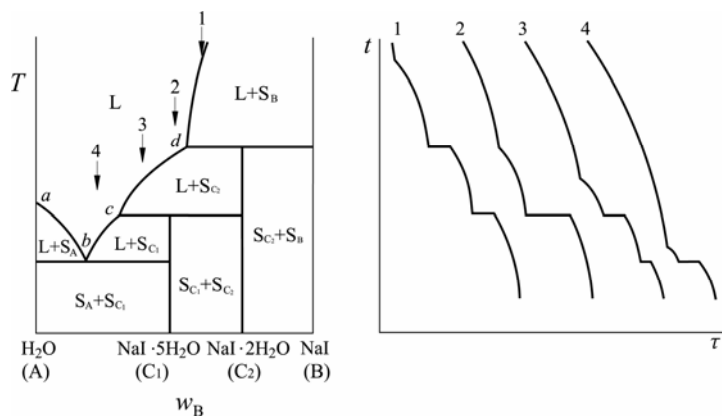
$cd$ : 溶液的凝固点随溶液中 A 含量增加而降低的曲线, 或固体 C<sub>2</sub> 的溶解度随温度变化的曲线。

1、2、3、4 点的液态混合物在冷却过程中所经历的相态变化:

1:  $L \rightarrow L + S_B \rightarrow L + S_B + S_{C_2} \rightarrow L + S_{C_2} \rightarrow L + S_{C_1} + S_{C_2} \rightarrow S_{C_1} + S_{C_2}$

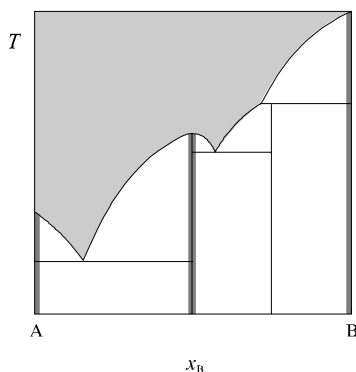
2:  $L \rightarrow L + S_{C_2} \rightarrow L + S_{C_1} + S_{C_2} \rightarrow S_{C_1} + S_{C_2}$

3:  $L \rightarrow L + S_{C_2} \rightarrow L + S_{C_1} + S_{C_2} \rightarrow L + S_{C_1} \rightarrow L + S_A + S_{C_1} \rightarrow S_A + S_{C_1}$



6. 有两种物质 A、B，其熔点分别为  $80^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ ，能形成稳定化合物 AB（熔点为  $100^\circ\text{C}$ ）及不稳定化合物  $AB_3$ ， $AB_3$  于  $110^\circ\text{C}$  时分解，得到固体 B 及含 B 为 0.68（摩尔分数，下同）的液态混合物。已知该系统有两个最低共熔点（0.18,  $70^\circ\text{C}$ ），（0.54,  $96^\circ\text{C}$ ）。(1) 试画出该系统相图的大致形状；(2) 有 1 mol 含 B 0.80 的混合物冷却，问首先析出的物质是什么？最多可得到多少该物质？

解：(1)

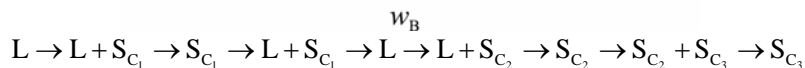
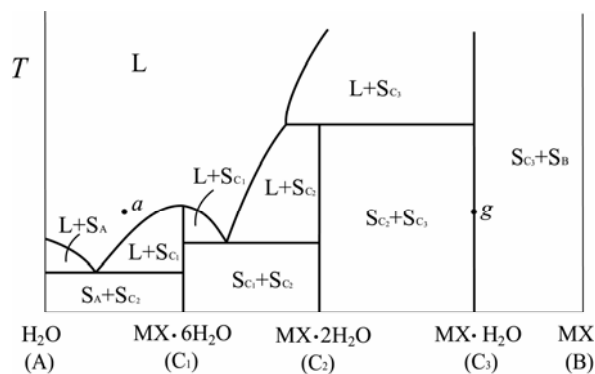


(2) 首先析出纯固体 B，最多可得到 0.375 mol 的固体 B。

7. 图 4-50 为盐 MX 和  $\text{H}_2\text{O}$  二元系的液固平衡相图（大致形状）。试指出各相区内存在的相，并描述组成为  $a$  点的溶液在恒温蒸发直至  $g$  点时发生的相态变化情况。

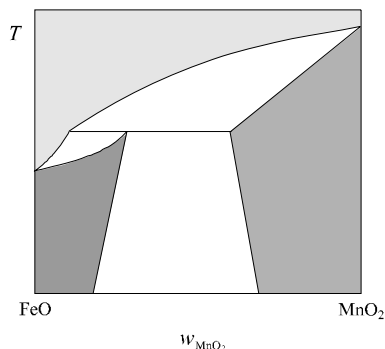
解：各相区内存在的相参见下图。

组成为  $a$  点的溶液恒温蒸发至  $g$  点经历的相态变化：



8. FeO 与  $\text{MnO}_2$  的熔点分别为  $1370^\circ\text{C}$  与  $1785^\circ\text{C}$ , 已知该二元系在  $1430^\circ\text{C}$  时出现了  $\text{MnO}_2$  质量分数分别为 0.60 和 0.30 的两个固态混合物和 0.15 的熔融液。在冷却到  $1200^\circ\text{C}$  时则变成质量分数分别为 0.64 和 0.26 的两个固态混合物。试画出该二元系液固平衡相图的大致形状。

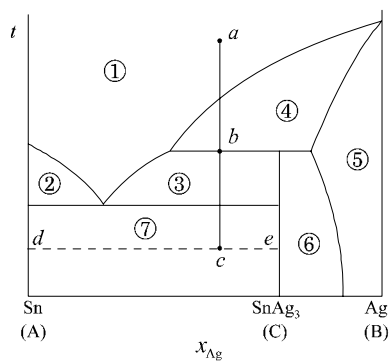
解:



9. Sn 和 Ag 的二元液固平衡相图 (大致形状) 如图 4-51 所示。(1) 指出图中各相区的相; (2) 熔融液从  $a$  点冷却到  $b$  点时, 有什么新相析出? 这时系统的自由度是多少? (3) 当进一步冷却到  $c$  点时, 系统两相物质的量之比如何表示?

解: 参见下图。

- (1) ① L; ②  $L + S_A$ ; ③  $L + S_C$ ; ④  $L + S_B$ ; ⑤  $S_B$ ; ⑥  $S_C + S_B$ ; ⑦  $S_A + S_C$ 。
- (2) 化合物 C 析出,  $f = 0$ 。



(3)  $n_A/n_C = ce/dc$ 。

10. 引入泡点方程，对相平衡计算带来什么好处？

**解：**已知  $p$ 、 $x$  求  $T$ 、 $y$ ，需要解一个非线性方程组，求解工作量很大。引入泡点方程后， $y_i$  将隐去，式中只有一个未知数  $T$ （隐于饱和蒸气压  $p_i^*$  中）。求解泡点方程得到  $T$  后，再求  $y_i$ ，这样既合理，又减小了工作量。

已知  $T$ 、 $x$  求  $p$ 、 $y$  的情况与上面类似，引入泡点方程后，式中只有一个未知数  $p$ 。