

$$y_A = 1 - y_B = 1 - 0.78 = 0.22$$

从计算可知,饱和蒸气压高的物质苯(B)在气相中的含量大于在液相中的含量,即 $y_B > x_B$,而甲苯(A)的 $y_A < x_A$ 。

6.3.2 杠杆规则

利用杠杆原理,可以在任何两相平衡区计算两相的物质的量或质量的比例,或在已知总的物质的量或总的质量时,可以求出两相的物质的量或质量,这种方法称为杠杆规则。

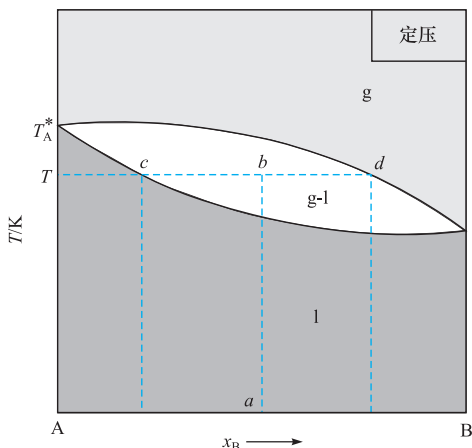


图 6.7 杠杆规则示意图

如图 6.7 所示,纵坐标表示温度,横坐标表示摩尔分数。将一个组成为 a 的混合物加热到温度 T 时,物系点到达 b 点,这时系统分为两相。在 b 点作温度等于 T 的水平线,分别与气相组成线交于 d 点,与液相组成线交于 c 点。设液态和气态混合物的物质的量分别为 $n(l)$ 和 $n(g)$,以 b 点为支点, \overline{cb} 和 \overline{bd} 分别为力矩,根据杠杆原理,可以得到液态和气态两相物质的量之间的关系为

$$n(l) \cdot \overline{cb} = n(g) \cdot \overline{bd} \quad \frac{n(g)}{n(l)} = \frac{\overline{cb}}{\overline{bd}} \quad (6.7a)$$

如果横坐标用质量分数表示,同理可得

$$m(l) \cdot \overline{cb} = m(g) \cdot \overline{bd} \quad \frac{m(g)}{m(l)} = \frac{\overline{cb}}{\overline{bd}} \quad (6.7b)$$

如果已知物系 a 的总的物质的量 $n(\text{总})$ [或总质量 $m(\text{总})$],量出 \overline{cb} 和 \overline{bd} 的长度,解以下联立方程组:

$$\begin{aligned} \frac{n(g)}{n(l)} &= \frac{\overline{cb}}{\overline{bd}} & \frac{m(g)}{m(l)} &= \frac{\overline{cb}}{\overline{bd}} \\ n(\text{总}) &= n(l) + n(g) & m(\text{总}) &= m(l) + m(g) \end{aligned}$$

就可以分别求出液态和气态的物质的量 $n(l)$ 和 $n(g)$ (或质量)和各相的组成。

【例 6.3】 有两种纯液体 A 和 B 各 5 mol, 组成理想液态混合物。在大气压强下,将混合物加热至温度 T , 达到气-液两相平衡。在 $T-x$ 图上,表示液相组成点对应的横坐标为 $x_B(l) = 0.2$,表示气相组成点对应的横坐标为 $x_B(g) = 0.7$ 。试计算液相和气相所含物质的量 $n(l)$ 和 $n(g)$ 及其组成。

解 根据已知条件,可以画出对应的相图示意图。

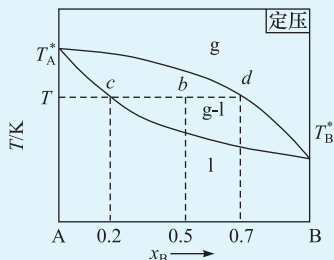
以物系点 b ($x_A = x_B = 0.5$) 为支点,液相一边的力矩 $cb = 0.5 - 0.2 = 0.3$,气相一边的力矩 $bd = 0.7 - 0.5 = 0.2$,已知总的物质的量为 10 mol,解以下方程组:

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{0.3}{0.2}$$

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

解得

$n(l) = 4 \text{ mol}$	$n_B(l) = 4 \text{ mol} \times 0.2 = 0.8 \text{ mol}$	$n_A(l) = 3.2 \text{ mol}$
$n(g) = 6 \text{ mol}$	$n_B(g) = 6 \text{ mol} \times 0.7 = 4.2 \text{ mol}$	$n_A(g) = 1.8 \text{ mol}$



6.3.3 蒸馏(或精馏)原理

在有机化学实验及化工生产中,都要用到蒸馏或精馏的设备以分离或提纯所需的产品。图 6.8 是简单蒸馏的 T - x - y 示意图。若起始混合物的组成为 x_1 , 加热到 T_1 温度时开始沸腾, 此时共存的气相组成为 y_1 , 收集气相并冷凝。由于气相中含沸点较低的 B 组分较多, 则液相中含 B 的量逐步减少, 于是混合物的沸点由 T_1 渐升至 T_2 , 液相中含高沸点的 A 成分增多, 其组成沿 ac 线上升。当液相组成由 x_1 变到 x_2 时, 对应的气相点从 b 点变到 d 点, 气相组成由 y_1 变到 y_2 。如果用同一个接收器收集在 $T_1 \sim T_2$ 区间的馏出物, 其组成为 $y_1 \sim y_2$, 显然馏出物中含低沸点的 B 较多。留在烧瓶中剩余物的组成为 $x_1 \sim x_2$, 含高沸点的 A 较多。A 与 B 的沸点差得越大, 用简单蒸馏进行分馏的效果也越好, 但用一次简单蒸馏是无法把混合物完全分开的。

要使混合物分离较完全, 需采用精馏的方法。精馏实际上是多次简单蒸馏的组合, 其示意图如图 6.9 所示。精馏一般在精馏塔中进行, 塔底是加热区, 温度最高, 随着塔板的上升, 温度逐渐降低, 塔顶温度最低。如果将加热到一定温度、组成为 x 的需进行精馏的原料从塔中部 T_3 温度处的加料口加入, 相当于相图的 O 点处, 这时原材料分为两相, 气相和液相的组成分别用 y_3 和 x_3 表示。组成为 y_3 的气相上升到上一层塔板, 温度由 T_3 下降为 T_2 , 部分高沸点的组成冷凝为液体, 并放出相应的凝聚热, 气相中含低沸点物质增多, 在 T_2 温度时气、液两相的组成分别用 y_2 和 x_2 表示。如此继续, 气相不断上升, 含低沸点组成越来越多, 温度也越来越低, 直至塔顶(在相图上就是沿着气相线下降, 直至与代表纯 B 的纵坐标相交), 气相几乎由纯 B 组成, 冷凝收集, 可获得较纯的组分 B。

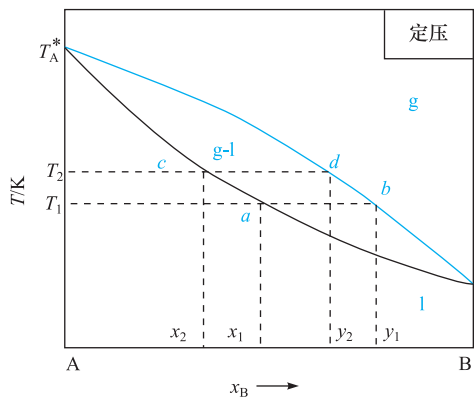


图 6.8 简单蒸馏的 T - x - y 示意图

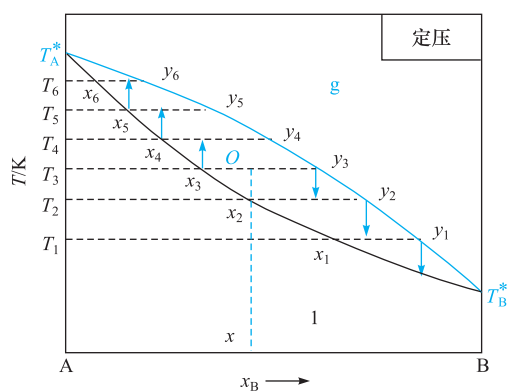


图 6.9 精馏过程的 T - x - y 示意图

处于 x_3 处的液相经塔板的孔隙下降到下一层塔板, 温度由 T_3 上升为 T_4 , 部分低沸点组分吸收热量后气化, 液相中含高沸点的组分 A 增多, 组成由 x_3 变为 x_4 。如此继续, 液相不断下降, 温度越来越高(在相图上就是沿着液相线不断上升, 直至与代表纯 A 的纵坐标相交), 含高沸点的组分越来越多, 最后在塔底可获得较纯的 A。

精馏塔中有若干层塔板, 每一层塔板相当于一次简单蒸馏。蒸气中的高沸点组分冷凝为液体, 经塔板上的孔隙降至下一层塔板, 并放出凝聚热; 液相中的低沸点组分受热后气化, 升至上一层塔板, 即每一块塔板上都同时发生着由上一层塔板流下来的液相的部分气化和由下一层塔板升上来的蒸气的部分冷凝的过程和热交换过程。为了达到预期的分离效果, 精馏所需的理论塔板数可以进行计算, 若精馏塔中有 n 层塔板, 相当于发生 n 次简单蒸馏, 最终达到将混合物分离的目的。