



蒸餾的原理





單元學習內容

🌸 蒸餾的原理

🌸 蒸餾的方法

蒸餾的原理

✿ 利用混合液體中各成分的**沸點**不同，而將各成分分離。

蒸餾的原理—氣液平衡

❁ 拉午耳定律
(Raoult's Law)

❁ 道耳吞分壓定律
(Dalton's Law)

拉午耳定律

❁ 定義：定溫下，溶液中每一成份的蒸汽壓等於此純物質的蒸汽壓和它在溶液中的莫耳分率的乘積。

❁ 表示法：
$$P_i = P_i^0 \times X_i$$

❁ 二成分系統時
$$P_A = P_A^0 \times X_A$$

$$P_B = P_B^0 \times X_B$$

拉午耳定律的計算

❁ 已知 90°C 時，苯與甲苯的蒸氣壓分別為 1016 mmHg 及 405 mmHg ，求一大氣壓下，此混合溶液中苯的質量分率為何？

拉午耳定律的計算解

$$P_t = P_{\text{苯}} + P_{\text{甲}}$$

$$760 = 1016 \times x_A + 405 \times (1 - x_A)$$

$$\therefore x_A = 0.58$$

道耳吞分壓定律

🌸 定義：定溫下，混合理想氣體的總壓等於各成分氣體分壓的和。

🌸 表示法：
$$P_t = \sum_{i=1}^n P_i$$

🌸 二成分系統時：
$$P_t = P_A + P_B$$

$$P_A = P_t \times y_A$$

$$P_B = P_t \times y_B$$

道耳吞分壓的計算

❁ 標準狀態下，A和B二成份的飽和蒸汽壓分別為600和400mmHg，若混合液遵循拉午耳定律，氣體遵循道爾吞定律，當液相組成中A成分的莫耳分率為0.4時，則氣相組成中A成分的莫耳分率為何？

道耳吞分壓的計算解

$$P_t = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

$$P_t = 600 \times 0.4 + 400 \times 0.6 = 480 \text{ mmHg}$$

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{P_t} = \frac{600 \times 0.4}{480} = 0.5$$

理想溶液

- ❁ 符合拉午耳定律的溶液
- ❁ 同類分子間的引力 = 異類分子間的引力
- ❁ 形成溶液時，不吸熱也不放熱
- ❁ 溶液混合時，體積具有加成性
- ❁ 例子：苯-甲苯、苯-四氯化碳、
甲醇-水

溫度-組成圖

❁ 定壓下，溶液的沸點對溶液的組成及蒸汽的露點對蒸汽的組成作圖。

❁ 種類：

- 中間沸點
- 最低沸點
- 最高沸點

中間沸點型-1

- ❁ 沸點介於兩純成分沸點之間。
- ❁ 圖形下方的曲線代表不同組成溶液的沸點，此曲線稱**沸點線**。
- ❁ 沸點曲線下方的區域代表溫度低於沸點的溶液，稱為**過冷液體**。
- ❁ 圖形上方的曲線代表不同組成蒸汽的露點，此曲線稱**露點線**。
- ❁ 露點曲線上方的區域代表溫度高於露點的蒸汽，稱為**過熱蒸汽**。

中間沸點型-2

- ✿ 兩曲線中間代表氣-液共存區。
- ✿ 達平衡的蒸汽與液體的組成，為通過氣-液共存區間的任一點水平線與沸點及露點曲線之交點。

最低沸點型

- ❁ 溶液的沸點比兩純成分中，較低沸點的沸點還低，而且有一最低**共沸點**（azeotropic point）存在。
- ❁ 共沸點時的溶液與其平衡蒸汽具有相同的組成，稱為共沸組成。
- ❁ 苯-乙醇形成的溶液

最高沸點型

- ❁ 溶液的沸點比兩純成分中，較高沸點的沸點還高，而且有一最高**共沸點**（azeotropic point）存在。
- ❁ 共沸點時的溶液與其平衡蒸汽具有相同的組成，稱為共沸組成。
- ❁ 氯仿-丙酮形成的溶液

理想溶液與非理想溶液的比較

理想溶液	非理想溶液(a)	非理想溶液(b)
遵守拉午耳定律	對拉午耳定律呈正偏差	對拉午耳定律呈負偏差
A-B間引力 = A-A或B-B分子的引力	A-B間引力 < A-A或B-B分子存在的引力	A-B間引力 > A-A或B-B分子存在的引力
溶液形成時不吸熱不放熱	溶液形成時吸熱	溶液形成時放熱
混合體積具有加成性	混合體積 > 成份體積和	混合體積 < 成份體積和

共沸溶液 (Azeotrope)

❁ 定義：非理想混合溶液，在定壓下會以某特定的組成在某特定的溫度沸騰，稱為共沸物(azeotrope)或定沸點混合物。

平衡線 (Equilibrium line)

❁ 定義：氣—液達平衡時，以蒸氣的莫耳分率為縱座標，以溶液的莫耳分率為橫座標所繪製的圖，稱之。

❁ 繪製方法

- 溫度—組成圖
- 蒸氣壓的數據
- 由相對揮發度公式求得

氣液平衡曲線的用途

❁ 求氣—液共存下的成分組成。

揮發度 (Volatility)

❁ 定義：氣—液達平衡時，某成分在氣相的莫耳分率與在液相中的莫耳分率的比值。

❁ 表示法：

$$v_i = \frac{y_i}{x_i}$$

相對揮發度

(Relative volatility)

❁ 定義：氣液達平衡時，兩成份揮發度的比值

❁ 表示法：

$$\alpha_{AB} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A}$$

❁ α_{AB} 意義：成分A對成分B的相對揮發度

相對揮發性與成分分離的關係

- ❁ 相對揮發性越大，表示溶液的分離越容易。
- ❁ 相對揮發性等於1的時候，表示溶液的分離困難。

二成份溶液相對揮發度

二成份溶液 $y_B = 1 - y_A$, $x_B = 1 - x_A$

則

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{y_A}{x_B}}{\frac{y_B}{x_A}} = \frac{\frac{y_A}{1 - x_A}}{\frac{1 - y_A}{x_A}} = \frac{y_A}{1 - y_A} \times \frac{x_A}{1 - x_A}$$

整理後

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) x_A}$$

理想溶液的相對揮發度

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

故 $\alpha_{AB} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} = \frac{\frac{P_A^0 x_A}{P} \times x_B}{\frac{P_B^0 x_B}{P} \times x_A} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$

相對揮發度的計算

✿ 一大氣壓、 100°C 下，苯-甲苯系統中液相苯的莫耳分率為0.2，若苯-甲苯的相對揮發度為2.4，則氣相中苯的分壓為何？

相對揮發度的計算解答

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) x_A}$$

$$\therefore y_A = \frac{2.4 \times 0.2}{1 + (2.4 - 1) \times 0.2} = 0.375$$

蒸餾的方法

單級蒸餾	簡單蒸餾
	平衡蒸餾
多級蒸餾	批式蒸餾
	連續式蒸餾
特殊蒸餾	共沸蒸餾
	萃取蒸餾
	真空蒸餾
	水蒸氣蒸餾

簡單蒸餾

(Simple distillation)

- ✿ 混合液體進入蒸餾裝置後，用蒸氣加熱，產生的蒸氣經冷凝後與混合液分離。
- ✿ 冷凝液的成分會隨時間的增加而愈來愈低。
- ✿ 又稱為**微分蒸餾**。

簡單蒸餾之質量平衡

✿ 由質量不減定律

生成蒸氣中A成分的莫耳分率 =
蒸餾器中A成份現有的莫耳分率
— 液體瞬間汽化後蒸餾器中A
成分的莫耳分率

平衡蒸餾

(Equilibrium Distillation)

- ❁ 液體沸騰所產生的蒸氣並不迅速移出，而與飽和液體充分接觸，達平衡後才移出冷凝的操作，稱之。
- ❁ 進行平衡蒸餾時，溶液先加壓下加熱，至相當高溫時，才降壓使液體變為過熱，部分迅速汽化，又稱為**急驟蒸餾**。

批式精餾

(Batch rectification)

- ✿ 主要構造有：重沸器、板塔及冷凝器。
- ✿ 重沸器置於板塔的下方，冷凝器置於板塔的上方。
- ✿ 操作：將原料批式加入重沸器內，產生的蒸氣上升進入塔內的最末板，與塔上的液體接觸形成沸騰現象。

共沸蒸餾

- ❁ 共沸混合物無法利用蒸餾的方法將其各成份分離，所以分離共沸混合物時，可以在共沸溶液中加入第三種成分再行蒸餾。
- ❁ 例如在酒精水溶液中加入**苯**再行蒸餾，即可在塔底得到純酒精。
- ❁ 也可以**改變蒸餾的壓力**使其共沸現象消除再行蒸餾。

水蒸氣蒸餾

(Steam distillation)

- ❁ 將 100°C 的水蒸氣直接通入高沸點物質中，則可於常壓下，以 100°C 左右的低溫蒸餾。
- ❁ 適合製造高沸點而不溶於水的物質，以去除所含的不揮發性雜質。

真空蒸餾

(Vacuum distillation)

- ❁ 當混合液的沸點很高時，若於常壓下蒸餾，成分可能因高溫而分解，因此須降低蒸餾塔內的壓力，使沸點降低，而能在低溫下蒸餾。
- ❁ 潤滑油的精製

萃取蒸餾

(Extractive distillation)

❁ 萃取蒸餾與共沸蒸餾的作法相同，在共沸混合物中加入第三種成分，但是此第三種成分的沸點較高且不產生新的共沸物，但能提高原混合物的相對揮發度及消除共沸現象，使混合物容易分離。