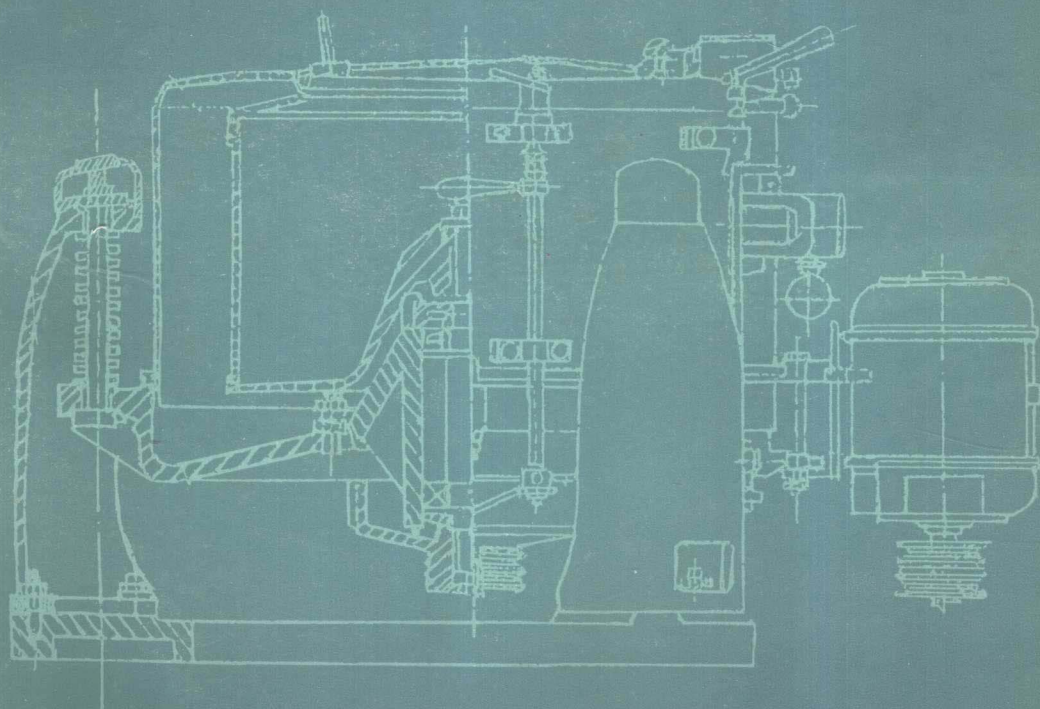


化工原理

下 册

李云倩 编

HUA GONG YUAN LI



中央广播电视大学出版社

(京)新登字163号

化 工 原 理

下 册

李云倩 编

中央广播电视大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京密云胶印厂印刷

开本787×1092 1/16 印张19.75 千字454

1991年10月第1版 1991年10月第1次印刷

印数 1—6000

定价 7.45 元

ISBN 7-304-00637-4/TQ·8

内 容 提 要

本书为中央广播电视大学化、轻工专业《化工原理》课程教材。全书分上、下两册，本册为下册，内容包括：蒸馏、吸收、干燥、萃取等章以及相应各章的学习辅导。在内容、形式上都适合于自学。

本书可作为大专院校化工专业课教材使用，也可供化工方面的研究、设计、生产部门的工程技术人员参考。

目 录

第六章 蒸馏	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 双组分溶液的气液相平衡	(4)
6-1 理想溶液的气液相平衡	(4)
6-2 非理想溶液的气液相平衡	(12)
第三节 平衡蒸馏和简单蒸馏	(14)
6-3 平衡蒸馏	(14)
6-4 简单蒸馏	(17)
第四节 精馏	(19)
6-5 连续精馏装置流程	(19)
6-6 精馏原理	(20)
6-7 物料衡算和操作线方程	(22)
6-8 加料板的物料衡算、热量衡算和 q 线方程	(27)
第五节 双组分精馏塔的计算	(34)
6-9 理论塔板数	(34)
6-10 回流比的影响及选择	(40)
6-11 加料热状态的影响	(45)
6-12 直接蒸汽加热精馏塔的计算	(46)
6-13 间歇精馏	(48)
6-14 塔高和塔径的计算	(50)
第六节 精馏装置的热量衡算和精馏操作的节能途径	(56)
6-15 精馏装置的热量衡算	(56)
6-16 精馏操作的节能途径	(60)
第七节 多组分精馏简介	(61)
第八节 其它类型蒸馏	(62)
6-17 萃取精馏	(63)
6-18 恒沸精馏	(64)
6-19 水蒸汽蒸馏	(65)
第九节 板式塔	(66)
6-20 概述	(66)
6-21 板式塔的结构和塔板的流体力学性能	(67)
6-22 塔板类型简介	(74)

习题.....	(76)
本章重要符号说明.....	(80)
第七章 吸收	(83)
第一节 概述	(83)
第二节 气液相平衡	(88)
7-1 气体在液体中的溶解度	(88)
7-2 亨利定律	(89)
7-3 相平衡和吸收过程的关系	(93)
第三节 传质机理与吸收速率	(95)
7-4 分子扩散与费克定律	(95)
7-5 分子扩散与主体流动	(96)
7-6 分子扩散速率方程式	(98)
7-7 扩散系数	(100)
7-8 对流扩散	(104)
7-9 吸收过程机理	(106)
7-10 吸收速率方程式	(107)
第四节 吸收塔的计算	(113)
7-11 吸收剂的选择	(113)
7-12 物料衡算和操作线方程	(114)
7-13 吸收剂用量的确定	(118)
7-14 塔径的计算	(122)
7-15 低浓度气体吸收过程填料层高度的计算	(122)
7-16 理论塔板数的计算	(135)
7-17 解吸塔的计算	(136)
第五节 其它类型吸收简介	(140)
7-18 高浓度气体吸收	(140)
7-19 非等温吸收	(140)
7-20 多组分吸收	(141)
7-21 化学吸收	(141)
第六节 填料塔	(142)
7-22 填料塔与填料	(142)
7-23 填料塔的流体力学性能	(146)
7-24 填料塔附件	(150)
7-25 填料塔与板式塔比较	(153)
习题.....	(156)
本章重要符号说明.....	(160)

第八章 干燥	(163)
第一节 概述	(163)
8-1 固体物料去湿方法	(163)
8-2 干燥过程的分类	(163)
8-3 对流干燥过程进行的条件	(164)
第二节 湿空气的性质及湿度图	(165)
8-4 湿空气的性质	(165)
8-5 湿空气的湿度图及其应用	(170)
第三节 干燥过程的物料衡算和热量衡算	(175)
8-6 干燥过程的物料衡算	(175)
8-7 干燥过程的热量衡算	(179)
8-8 干燥器出口空气状态的确定	(181)
8-9 干燥器的热效率	(182)
第四节 干燥速率和干燥时间	(184)
8-10 物料中所含水分的性质	(184)
8-11 恒定干燥条件下的干燥速率	(185)
8-12 恒定干燥条件下干燥时间的计算	(187)
第五节 干燥设备	(190)
8-13 工业上常用的干燥器	(190)
8-14 干燥器的选择	(195)
习题	(196)
本章重要符号说明	(198)
第九章 萃取	(201)
第一节 概述	(201)
9-1 萃取的基本概念	(201)
第二节 液液相平衡	(204)
9-2 三角形坐标图	(205)
9-3 部分互溶物系的相平衡	(208)
第三节 影响萃取操作的主要因素	(210)
9-4 分配系数与选择性系数	(210)
9-5 溶剂的选择	(212)
9-6 温度的影响	(213)
第四节 萃取过程的计算	(214)
9-7 萃取理论级的概念	(214)
9-8 单级萃取过程的计算	(214)
9-9 多级错流萃取过程的计算	(218)

9-10 多级逆流萃取过程的计算	(220)
9-11 原溶剂B与溶剂S完全不互溶物系萃取过程的计算	(224)
9-12 逆流萃取串级模拟实验方法	(227)
第五节 萃取设备	(229)
9-13 萃取设备概述	(229)
9-14 萃取设备	(229)
9-15 萃取设备的选用	(235)
习题	(236)
本章重要符号说明	(237)

学 习 辅 导

第六章 蒸馏	(239)
第七章 吸收	(263)
第八章 干燥	(287)
第九章 萃取	(297)

第六章 蒸 馏

第一节 概 述

一、蒸馏操作在化工生产中的应用

在化工、石油、轻工等生产过程中，原料和中间产品有许多是由几个组分组成的液相均相混合物（或称混合液、溶液），为了对某些组分进行提纯，或回收其中有用组分，常需将混合液进行分离。分离均相混合液的方法有多种，蒸馏就是最为常用的分离方法之一。例如，从液态空气中分离出较纯的氧和氮；从原油中分离出汽油、煤油、柴油、重油等等。

二、蒸馏分离的依据

蒸馏是利用混合物中各组分挥发性不同这一性质，将混合物中各组分进行分离的单元操作。

在一定外压下，混合物中各组分的沸点不同，或者说，在相同的温度条件下，各组分的饱和蒸气压不同。例如，苯-甲苯溶液，当温度为 88°C 时，苯的饱和蒸气压为 127.7kPa ，而甲苯的饱和蒸气压为 50.6kPa 。对于饱和蒸气压较大的液体（如苯），沸点较低，容易挥发，故称其为易挥发组分（或称轻组分）；饱和蒸气压较小的液体（如甲苯），沸点较高，即难以挥发，称其为难挥发组分（或称重组分）。若将由苯和甲苯组成的混合液加热，使其部分汽化，在产生的蒸气中，苯的含量大于混合液中苯的含量，这是因为苯比甲苯沸点低，容易挥发所致。若将此蒸气冷凝，所得冷凝液中苯的含量较原混合液中苯的含量高，说明原混合液得到了一定程度的分离。

三、蒸馏操作的分类

蒸馏操作的分类方法有多种，常见的分类方法有以下几种：

按蒸馏方式分有：简单蒸馏、平衡蒸馏、精馏，特殊精馏。简单蒸馏和平衡蒸馏用于分离容易分离或分离要求不高的物系；精馏用于分离要求较高的物系；特殊精馏用于分离用普通精馏方法很难分离或无法分离的物系。

按物系的组分数分有：双组分精馏、多组分精馏。工业生产中以多组分精馏最为常见。

按操作压力分有：常压精馏、减压（或真空）精馏，加压精馏。减压精馏用于沸点较高且又是热敏性物系的分离；加压精馏用于在常压下不能进行分离或达不到分离要求的情况，如从烃类裂解气中分离出甲烷、氢的精馏；一般情况多采用常压精馏。

按操作方式分有：间歇精馏、连续精馏。间歇精馏多用于小批量生产或某些特殊要求的场合；工业生产中以连续精馏最为常见。

本章主要讨论双组分连续蒸馏过程及其计算。

四、蒸馏计算中所用相组成的表示方法

1. 质量分率

质量分率为混合物中某组分的质量占总质量的分率。

若均相混合物中有组分 A、B……N, 则有

$$a_A = \frac{m_A}{m}$$

$$a_B = \frac{m_B}{m}$$

⋮

$$a_N = \frac{m_N}{m}$$

式中: $a_A, a_B, \dots, a_N$ ——组分 A、B……N 的质量分率;

$m_A, m_B, \dots, m_N$ ——组分 A、B……N 的质量, kg;

m ——混合物的总质量, kg。

$$m = m_A + m_B + \dots + m_N$$

上式等号两边均除以 m , 得

$$1 = a_A + a_B + \dots + a_N \quad (6-1)$$

或

$$\sum_{i=1}^N a_i = 1 \quad (6-1a)$$

对双组分物系 (或称二元物系), 则有如下关系, 即

$$a_A + a_B = 1$$

也可以将其中任一组分的质量分率以 a 表示, 而另一组分的质量分率则为 $(1-a)$, 并可省去下标 A、B。

2. 摩尔分率

摩尔分率为混合物中某组分的摩尔数占总摩尔数的分率。

若混合物中有组分 A、B……N, 则有

$$x_A = \frac{n_A}{n}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n}$$

⋮

$$x_N = \frac{n_N}{n}$$

式中: $x_A, x_B, \dots, x_N$ ——组分 A、B……N 的摩尔分率,

$n_A, n_B, \dots, n_N$ ——组分 A、B……N 的摩尔数,

n ——混合物的总摩尔数。

$$n = n_A + n_B + \cdots + n_N$$

同理，各摩尔分率之和亦为 1，即

$$1 = x_A + x_B + \cdots + x_N \quad (6-2)$$

或

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (6-2a)$$

3. 质量分率与摩尔分率的换算

若组分 A、B……N 的质量分别为 m_A 、 m_B …… m_N ，分子量分别为 M_A 、 M_B …… M_N ，则

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{a_A m}{M_A}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{a_B m}{M_B}$$

$\vdots$

$$n_N = \frac{m_N}{M_N} = \frac{a_N m}{M_N}$$

而

$$\begin{aligned} n &= n_A + n_B + \cdots + n_N \\ &= \frac{a_A m}{M_A} + \frac{a_B m}{M_B} + \cdots + \frac{a_N m}{M_N} \\ &= m \sum_{i=1}^N \frac{a_i}{M_i} \quad (i = A, B, \cdots, N) \end{aligned}$$

$$x_A = \frac{\frac{a_A m}{M_A}}{m \sum_{i=1}^N \frac{a_i}{M_i}} = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\sum_{i=1}^N \frac{a_i}{M_i}} \quad (6-3)$$

又

$$m_A = n_A M_A = x_A n M_A$$

$$m_B = x_B n M_B$$

$\vdots$

$$m_N = x_N n M_N$$

$$m = m_A + m_B + \cdots + m_N$$

$$= n \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (i = A, B, \cdots, N)$$

$$x_A = \frac{x_A n M_A}{n \sum_{i=1}^N x_i M_i} = \frac{x_A M_A}{\sum_{i=1}^N x_i M_i} \quad (6-4)$$

则

例6-1 苯-甲苯混合液中，苯的含量为0.3（质量分率），若以摩尔分率表示时，苯的含量为若干。

解

$$M_{\text{苯}} = 78; \quad M_{\text{甲苯}} = 92$$

依式 (6-3) 计算, 为

$$x_{\text{苯}} = \frac{\left(\frac{a}{M}\right)_{\text{苯}}}{\left(\frac{a}{M}\right)_{\text{苯}} + \left(\frac{a}{M}\right)_{\text{甲苯}}} = \frac{\frac{0.3}{78}}{\frac{0.3}{78} + \frac{0.7}{92}} = 0.336$$

例6-2 甲醇-水混合液中, 甲醇的组成为0.4 (摩尔分率), 试求其质量分率。

解

$$M_{\text{甲}} = 32; \quad M_{\text{水}} = 18$$

依式 (6-4) 计算, 为

$$\begin{aligned} a_{\text{甲}} &= \frac{(xM)_{\text{甲}}}{(xM)_{\text{甲}} + (xM)_{\text{水}}} \\ &= \frac{0.4 \times 32}{0.4 \times 32 + 0.6 \times 18} = 0.542 \end{aligned}$$

第二节 双组分溶液的气液相平衡

6-1 理想溶液的气液相平衡

若混合液由A、B两组分组成, 如果A-A分子间的作用力、B-B分子间的作用力及A-B分子间的作用力相等, 则称此混合液为理想溶液。真正的理想溶液并不存在。实践证明, 由性质非常相近的组分所组成的混合液, 如甲醇和乙醇、苯和甲苯溶液, 其同一组分的分子间作用力和不同组分分子间的作用力基本上相等, 可以认为是理想溶液。

气液相平衡, 是指溶液与其上方的蒸气达到平衡时, 各组分在气、液两相间的组成关系。

一、相律

相律表示平衡物系中的自由度 F 、相数 ϕ 和独立组分数 C 之间的关系, 即

$$F = C - \phi + 2 \quad (6-5)$$

式中数字2是假定外界只有温度和压力两个条件可以影响物系的平衡状态。

对双组分平衡物系, 其组分数 $C = 2$, 相数 $\phi = 2$, 因而平衡物系的自由度 F 为

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$

双组分平衡物系涉及的参数有: 温度 t 、压力 P 、气相组成 y 和液相组成 x 。四个参数中任意规定两个参数, 物系的状态即被确定。

精馏操作常系恒压操作, 当操作压力 P 选定后, 物系的自由度就只有一个, 若在 t 、 x (或 y)二参数中选定其中一个后, 另一个即已确定。如当确定气相组成后, 则两相平衡时的温度

及液相组成亦随之而定。

二、拉乌尔定律

理想溶液的气液平衡关系遵循拉乌尔定律。

拉乌尔定律为：平衡时，溶液上方组分的蒸气压 p 与溶液中组分的摩尔分率 x 成正比，即

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (6-6)$$

$$p_B = p_B^0 x_B = p_B^0 (1 - x_A) \quad (6-7)$$

式中： p_A 、 p_B ——溶液上方A、B组分的平衡分压，Pa；

x_A 、 x_B ——溶液中组分A、B的摩尔分率；

p_A^0 、 p_B^0 ——同温度下纯组分A、B的饱和蒸气压，Pa。

纯组分的饱和蒸气压是温度的函数，即

$$\left. \begin{aligned} p_A^0 &= f_1(t) \\ p_B^0 &= f_2(t) \end{aligned} \right\} \quad (6-8)$$

理想物系气相服从道尔顿分压定律，即总压等于各组分分压之和。对双组分物系，即

$$P = p_A + p_B \quad (6-9)$$

式中： P ——气相的总压，Pa；

p_A 、 p_B ——A、B组分的分压，Pa。

对双组分物系，其液相沸腾的条件是各组分的蒸气压之和等于外压，即

$$\begin{aligned} P &= p_A + p_B \\ &= p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A) \end{aligned}$$

于是

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (6-10)$$

式(6-10)称为**泡点方程式**，该方程描述平衡物系的温度与液相组成的关系。

在一定压力下，液体混合物开始沸腾产生气泡的温度，称为该液体在该压力下的泡点。

泡点也就是混合蒸气全部冷凝成液体的温度。

理想溶液的蒸气也是理想气体，它必服从道尔顿分压定律。若气相组成用分压表示，则为

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

$$y_B = \frac{p_B}{P}$$

将式(6-6)及式(6-10)代入 $y_A = \frac{p_A}{P}$ 式中，得

$$y_A = \frac{p_A^0}{P} x_A = \frac{p_A^0}{P} \cdot \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (6-11)$$

式 (6-11)称为**露点方程式**, 该方程描述平衡物系的温度与气相组成的关系。

在一定压力下, 某混合蒸气开始冷凝出现液滴时的温度, 称为该蒸气在该压力下的**露点**。露点也就是该组成的液体完全汽化时的温度。平衡时, 露点等于泡点。

在总压一定的条件下, 对于理想溶液, 只要已知泡点温度, 即可从蒸气压数据中查出 A、B 两纯组分的饱和蒸气压 p_A^0 、 p_B^0 , 再用泡点方程式计算出液相组成 x_A , 用露点方程式计算出与液相呈平衡的气相组成 y_A ; 反之, 若已知液相组成也可算出泡点温度, 但由于 p_A^0 、 p_B^0 与泡点温度 t 间通常为非线性关系, 所以, 一般需用试差法计算。例如, 已知液相组成 x_A , 则可假设一泡点 t'_A , 依 t'_A 查出 p_A^0 、 p_B^0 值, 用式 (6-10) 算出 x'_A , 若 $x'_A \approx x_A$, 则所设的 t'_A 即为泡点, 否则, 应重新假设、计算, 直至计算的 x'_A 与已知的 x_A 相等或基本相等为止。

例6-3 试计算压力为 101.33 kPa, 温度为 110℃ 时正庚烷(A)-正辛烷(B)物系平衡时, 正庚烷与正辛烷在液相和气相中的组成。已知 $t = 110^\circ\text{C}$ 时 $p_A^0 = 140 \text{ kPa}$, $p_B^0 = 64.5 \text{ kPa}$ 。

解 依式 (6-10)、(6-11) 计算

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{P - p_B^0}{p_B^0 - p_A^0} \\ &= \frac{101.33 - 64.5}{140 - 64.5} = 0.488 \\ y_A &= \frac{p_A^0}{P} x_A \\ &= \frac{140}{101.33} \times 0.488 = 0.674 \end{aligned}$$

由于是双组合物系, 故正辛烷的组成为

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.488 = 0.512$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.674 = 0.326$$

例6-4 已知含苯 0.5 (摩尔分率) 的苯-甲苯混合液, 若外压为 99 kPa, 试求其泡点温度。

苯 (A) 与甲苯 (B) 的饱和蒸气压和温度关系数据如下:

温 度, $^\circ\text{C}$	p_A^0 , kPa	p_B^0 , kPa
80.1	101.32	40.0
85	116.9	46.0
90	135.5	54.0
95	155.7	63.3
100	179.2	74.3
105	204.2	86.0
106	240.0	101.32

解

设泡点温度 $t = 90^\circ\text{C}$, 查 $p_A^0 = 135.5\text{kPa}$

$$p_B^0 = 54.0\text{kPa}$$

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{99 - 54}{135.5 - 54} = 0.552 > 0.5$$

设泡点温度 $t = 91.5^\circ\text{C}$, 查 $p_A^0 = 141.4\text{kPa}$

$$p_B^0 = 56.5\text{kPa}$$

$$x_A = \frac{99 - 56.5}{141.4 - 56.5} = 0.499$$

泡点约为 91.4°C 。

纯组分的饱和蒸气压 p_A^0 、 p_B^0 值, 由实验测定、可查有关手册、亦可用经验方程式计算, 在此不详述。

三、双组分气液相平衡图

1. $(t-x-y)$ 图

$(t-x-y)$ 图即温度-组成图。在总压恒定的条件下, 气(液)相组成与温度的关系可用图 6-1 表示。该图纵坐标为温度 t , 横坐标为液相(或气相)的组成, 均以易挥发组分的摩尔分率 x (或 y) 表示。

图中有两条曲线, ADC 和 ABC 。曲线 ADC 代表平衡时液相组成 x 和温度 t 的关系, 称为泡点线或饱和液体线; 曲线 ABC 代表平衡时气相组成 y 和温度 t 的关系, 称为露点线或饱和蒸气线。这两条曲线将图形分成三个区域: ADC 线以下, 表示溶液尚未沸腾, 称为液相区; ABC 线以上, 表示全部汽化的蒸气, 称为过热蒸气区; 两曲线之间的区域, 表示气液两相同时存在, 称为气液共存区。

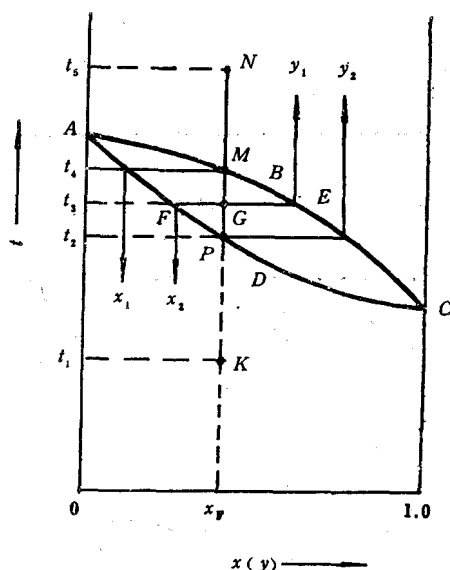


图6-1 双组分溶液的温度-组成图

若将组成为 x_F 、温度为 t_1 (图中 K 点) 的溶液加热至 t_2 , 即 P 点时, 溶液开始沸腾, 产生第一个气泡的组成为 y_1 , 相对应的温度 t_2 为泡点。当继续加热至 t_3 时, 则此物系必分成互成平衡的气液两相, 气相组成为 y_2 , 液相组成为 x_2 , 气相量 E 和液相量 F 之比可用杠杆定律求出, 即

$$\frac{E}{F} = \frac{FG}{EG} \quad (6-12)$$

若将组成为 x_F 、温度为 t_5 (图中 N 点) 的过热蒸气冷却至 t_4 (图中 M 点), 蒸气开始冷

凝，产生第一个液滴的组成为 x_1 ，相对应的温度 t_4 即为露点，继续冷却至 t_3 ，与加热情况相同，产生互成平衡的气液两相($y_2 = f(x_2)$)，再冷却至 t_2 ，则全部冷凝成液体，组成为 x_F 。从上述分析可见，当混合物的温度在露点和泡点之间时，可生成互成平衡的气液两组，且气相中易挥发组分的含量大于液相中易挥发组分的含量。

对于理想溶液，曲线ADC和ABC可分别用式 (6-10)和 (6-11)表示。

例6-5 已知正戊烷(A)和正己烷 (B)的饱和蒸气压和温度的关系如下表所示，试作总压为101.33kPa的 ($t-x-y$)图。

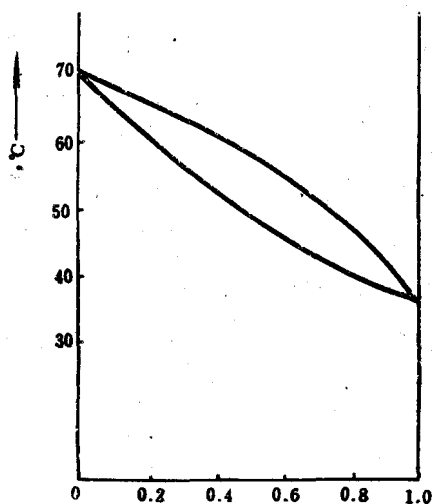
温 度, °C	p_A^0, kPa	p_B^0, kPa
36.1	101.33	31.98
40	115.62	37.26
45	136.05	45.02
50	159.16	54.04
55	185.18	64.44
60	214.35	76.36
65	246.89	89.96
68.7	273.28	101.33

解 依式 (6-10)计算 x_A ，依式 (6-11)计算 y_A ，计算结果见下表及本例题附图。

温 度, °C	$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0}$	$y_A = \frac{p_A^0}{P} x_A$
36.1	1	1
40	0.82	0.93
45	0.62	0.83
50	0.45	0.71
55	0.31	0.57
60	0.18	0.38
65	0.07	0.17
68.7	0	0

2. ($y-x$) 图

在一定外压下，气液相平衡时的气相组成 y 与液相组成 x 之间的关系，以气相组成 y 为纵坐标、以液相组成 x 为横坐标作图表示，即为($y-x$)图，又称气-液相平衡图，如图6-2所示。图中 $y = f(x)$ 曲线是表示在外压一定时，对应不同温度的气液平衡时的组成关系。如图中曲线上的A点表示组成为 $x_A = 0.4$ 的液相与组成为 $y_A = 0.66$ 的气相互成平衡。该曲线又称为平衡曲线。应注意的是，($y-x$)曲线上各点所对应的温度均不相同。



例6-5附图 正戊烷-正己烷溶液的 (t-x-y) 图

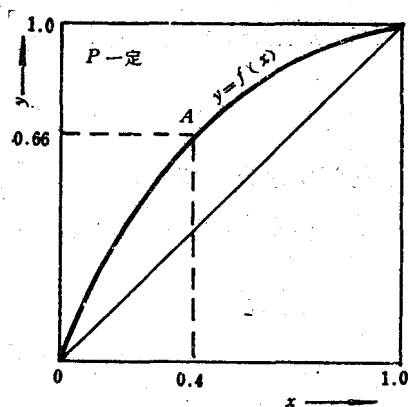


图6-2 (y-x) 图

对于理想溶液，由于平衡时气相组成 y 恒大于液相组成 x ，故平衡曲线在对角线上方。

(y-x) 图可以通过 (t-x-y) 图作出。对于理想溶液，可根据式 (6-10) 及 (6-11) 画出。

四、挥发度与相对挥发度

1. 挥发度

挥发度可表示物质挥发的难易程度。纯物质的挥发度可用该物质在一定温度下的饱和蒸气压来表示。对混合液，由于一个组分的蒸气压受其它组分的影响，它的挥发度比纯态时低，故用挥发度和相对挥发度来表示。

挥发度 为气相中某一组分的蒸气分压和与之平衡的液相中的摩尔分率之比，以符号 v 表示。

$$\left. \begin{aligned} v_A &= \frac{p_A}{x_A} \\ v_B &= \frac{p_B}{x_B} \end{aligned} \right\} \quad (6-13)$$

式中： p_A 、 p_B ——气液平衡时，A、B组分在气相中的分压；

x_A 、 x_B ——气液平衡时，A、B组分在液相中的摩尔分率；

v_A 、 v_B ——A、B组分的挥发度。

对理想溶液，因其服从拉乌尔定律，则有

$$\left. \begin{aligned} v_A &= \frac{p_A}{x_A} = \frac{p_A^0 x_A}{x_A} = p_A^0 \\ v_B &= \frac{p_B}{x_B} = \frac{p_B^0 x_B}{x_B} = p_B^0 \end{aligned} \right\} \quad (6-13a)$$

即理想溶液中各组分的挥发度与其饱和蒸气压数值相等。

2. 相对挥发度

相对挥发度 即为混合液中两组分挥发度之比，以符号 α 表示。

组分A对组分B的相对挥发度 α_{A-B} 为

$$\alpha_{A-B} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (6-14)$$

通常以易挥发组分的挥发度为分子，故相对挥发度 α_{A-B} 常省略下标，以 α 表示。

当压力不太高，气相服从道尔顿分压定律时，气相分压 $p = Py$ ，将其代入式(6-14)中可得

$$\alpha = \frac{\frac{Py_A}{x_A}}{\frac{Py_B}{x_B}} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (6-15)$$

或

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad (6-16)$$

式(6-16)表示气相中两组分组成之比为与之平衡的液相中两组分组成之比的 α 倍，也可将该式作为相对挥发度的定义式。

对于双组分物系，将 $y_B = 1 - y_A$ ， $x_B = 1 - x_A$ 代入式(6-16)中，并略去下标，可得

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (6-17)$$

式(6-17)表示气液平衡时，组成与挥发度之间的关系，称该式为相平衡方程式。当已知物系的相对挥发度 α 、气相组成 y (或液相组成 x)，即可用式(6-17)求出与已知组成呈平衡的另一相组成 x (或 y)。

由式(6-17)不难看出，当 $\alpha = 1$ 时，则 $y = x$ ，即说明该溶液产生的蒸气组成与溶液组成相同，即此溶液不能用普通的蒸馏方法来分离。当 $\alpha > 1$ ，则 $y > x$ ，说明该溶液可以用蒸馏方法来分离，且 α 愈大，平衡时气相组成 y 比液相组成 x 大的愈多，说明分离也愈容易，如图

6-3所示。可见，相对挥发度 α 值的大小可作为判断该溶液用蒸馏方法分离难易程度的标志。

应指出的是，对 $\alpha < 1$ 的物系，同样可用蒸馏方法进行分离，只是这种情况B组分是易挥发组分。

对于理想溶液，因其服从拉乌尔定律，故有

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (6-18)$$

即理想溶液的相对挥发度等于同温度下两纯组分的饱和蒸气压之比。

影响相对挥发度 α 大小的因素有温度、压力和组

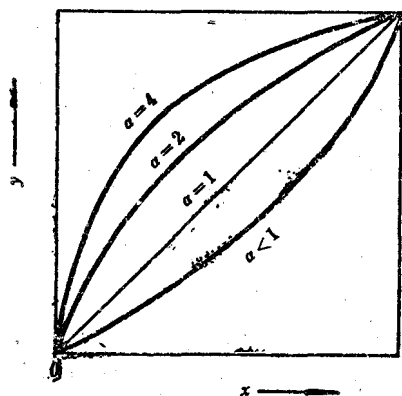


图6-3 α 对相平衡的影响