



高等学校试用教材

# 基本有机化工分离工程

天津大学等合编 陈洪钊 主编

化学工业出版社

81.12  
283  
C.2

高等学校试用教材

# 基本有机化工分离工程

天津大学等 合编

陈 洪 钊 主编

21017/15

化学工业出版社  
北京

(京)新登字039号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

基本有机化工分离工程 / 陈洪铃主编. — 北京: 化学工业出版社, 1981.7 (1996重印)  
高等学校试用教材  
ISBN 7-5025-0428-1

I. 基… I. 陈… III. 有机化工-分离-化工过程-高等学校-教材 IV. TQ202

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第15799号

---

**出版发行:** 化学工业出版社 (北京市朝阳区惠新里3号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

**经 销:** 新华书店北京发行所

**印 刷:** 北京市联华印刷厂

**装 订:** 三河市前程装订厂

**版 次:** 1981年7月第1版

**印 次:** 1995年9月第8次印刷

**开 本:** 787×1092 1/16

**印 张:** 21 1/4

**字 数:** 520千字

**印 数:** 33941—36940

**定 价:** 17.00元

## 绪 论

混合过程是一个自发过程,要将混合物加以分离必须采用一定的手段。因此,分离过程就成为一个重要的工程问题一直被大家所重视。在基本有机化工生产中,原料、反应物通常都是混合物。要求原料具有一定的浓度和纯度,不仅有技术上的原因,也有经济上的因素。为了使反应有一定的平衡转化率、可以接受的反应速度和浓度常是一个重要的原因。有机反应的副反应很多,反应物没有一定的浓度和纯度,要使反应按所希望的方向进行有时是有困难的,或甚至是不可能的;催化剂对毒物的敏感性,也对原料中若干杂质的含量提出了一定的、有时甚至是很苛刻的要求。如果将浓度或纯度不高的原料送入反应器,由于有机副反应多的特点,主反应虽然可以进行,但反应物中除了原有的杂质以外又必然增加了杂质的组分,使分离反应物的任务可能变得很困难。通常,在经济上这样做不如先将原料提浓、提纯来得合算。如果工艺过程为一多步骤的反应过程,则原料中杂质的存在对最终产品的质量影响,有时可能是关键性的。至于因杂质而影响收率的例子,更是屡见不鲜。

基本有机合成工业的产品是其它有机化学工业的原料,其产品的浓度和纯度对其它工业生产的影响较大,因而,基本有机化工产品的纯度常常是该产品价值的一个重要的决定因素。制药、食品工业对基本有机化工产品的纯度,一向都有严格的要求,而合成高分子工业则因生产过程或产品质量的要求,对所用单体纯度的要求也有越来越高的趋势。

除了技术和经济的因素以外,环境保护和生产安全也对分离过程有所要求。分离过程已成为使“三废”不致污染环境的最常采用的手段之一。生产安全有的直接与环境保护有联系,有的则是要求除去原料中的某些杂质,以免在反应过程或其它工艺步骤上产生有毒或有爆炸危险的物质。

综上所述,分离过程在基本有机化工生产中所具有的重要性是十分明显的,通常在基建投资中它占有50~90%的比重。因此了解分离过程,选择、设计和分析分离过程中的各个参数,对于基本有机化工的技术人员和管理人员就是非常重要的任务之一。

分离过程可以分为机械分离过程和传质分离过程两大类。机械分离过程是指被分离的混合物原来就是一个两相混合物,分离过程只是简单地将该两相加以分离,而相之间并不发生物质传递过程。例如过滤、沉降、汽液分离等均属这一类。在传质分离过程中,除了机械地将不同的相加以分离之外,相间还发生物质的传递过程。传质过程不一定要在非均相中才能进行,在均相中也可进行。非均相传质分离过程之所以成为可能,通常是利用两相的平衡组成互不相等的原理,因此又可以把它们称为平衡分离过程。而均相传质分离过程是依靠传递速率的不同实现的,故又称为速控分离过程。精馏、吸收、萃取、蒸发等等属于前者,而热扩散、电渗透、反渗透等则属于后者。

任一分离过程所达到的分离程度,可名之为分离因子。分离因子的定义是:

$$a_{i,j}^{\prime} = \frac{x_{i1}/x_{j1}}{x_{i2}/x_{j2}}$$

即组分*i*和组分*j*的分离因子就是分离产物1中该两组分的浓度比和分离产物2中相应浓

度比之商。若  $\alpha_{i,j}^* = 1$ , 则表示  $i$  及  $j$  之间并没有被分离。分离因子反映了平衡组成的差别以及传递速率的不同, 它也反映了分离设备的结构及流体流动情况的影响。可将分离因子中不受分离设备影响而能达到的值称之为固有分离因子或理想分离因子, 而将实际分离设备所能达到的分离因子与理想分离因子之间的差别用“效率”来表示。用我们熟知的精馏来说, 理想分离因子就是相平衡常数之比, 或相对挥发度; 而板效率则表达了实际情况与平衡时的差异程度。

随着工业技术的进步, 分离方法越来越多, 有的已有很长的应用历史, 有的正在进入工业应用的行列。可以预见, 将会有越来越多的分离方法被提出和应用。现有的分离方法也继续力求在效率、能力和经济性等方面得到进一步的改善。

本课程的目的, 是在已学习过的物理化学及化工原理两门课程的基础上, 对基本有机化工中应用较多的分离方法作进一步的讨论。除了对精馏、吸收等一些单元操作的基本原理、计算方法进行讨论以外, 还专门设置了相平衡和传质基本原理两章, 以便对这两个基本问题作概括的、较为深入一步的了解。当然, 由于篇幅和学时的限制, 编者不打算使本教材成为分离过程中各单元操作(或甚至几个单元操作)的手册或计算程序指导书一类的文件, 而是希望通过该课程的学习, 使学员能够具备在此领域内作进一步深入探讨的能力; 能够基本掌握这些单元操作的实质及应用技巧, 并在实际工作中加以运用。

# 目 录

## 绪论

<b>第一章 溶液相平衡</b> .....	1
<b>第一节 溶液相平衡的基本热力学关系</b> .....	1
一、基本热力学函数 .....	1
二、偏摩尔性质 .....	2
三、积分混合热和微分混合热 .....	5
四、吉布斯-杜海姆方程 .....	7
五、平衡相性质间的关系式 .....	8
六、理想溶液与正规溶液 .....	9
七、逸度 .....	10
八、相平衡常数 .....	16
<b>第二节 活度系数</b> .....	17
一、汽相活度系数 .....	17
二、液相活度系数 .....	20
三、活度系数与压力、温度的关系 .....	34
<b>第三节 汽液平衡及其计算</b> .....	36
一、汽液系统相图的类型 .....	36
二、实验测定汽液平衡数据的方法原理 .....	40
三、汽液平衡数据的热力学检验 .....	41
四、汽液平衡的工艺计算 .....	46
五、气体在液体中的溶解度及其计算 .....	61
符号 .....	65
<b>参考文献</b> .....	66
<b>第二章 传质基本原理</b> .....	67
<b>第一节 分子扩散</b> .....	67
一、分子扩散及其模型 .....	67
二、双组分气体混合物系统扩散系数的估算 .....	69
三、液相系统扩散系数的估算 .....	73
四、多孔物质中的扩散 .....	78
<b>第二节 分子扩散的速率方程</b> .....	80
一、稳态扩散 .....	80
二、多组分混合物中的稳态扩散 .....	85
三、瞬变扩散 .....	87
四、层流中的传质 .....	90

<b>第三节 湍流扩散</b> .....	93
一、涡流粘度 .....	93
二、涡流扩散 .....	95
<b>第四节 三传类比</b> .....	96
一、传质、传热与动量传递间的相似性 .....	96
二、雷诺类比 .....	97
三、 $J$ 因子 .....	102
<b>第五节 相际传质理论</b> .....	104
一、滞流膜模型 .....	104
二、双膜模型 .....	106
三、溶质渗透模型 .....	107
四、表面更新模型 .....	109
符号 .....	110
<b>参考文献</b> .....	111
<b>第三章 多组分精馏</b> .....	112
<b>第一节 设计变量</b> .....	112
<b>第二节 极限条件、简捷法</b> .....	119
一、关键组分 .....	119
二、最少理论塔板数 .....	120
三、最小回流比 .....	122
四、用于设计和操作条件的经验关联式 .....	124
<b>第三节 逐板计算法</b> .....	127
<b>第四节 逐次逼近法</b> .....	132
一、数学模型 .....	132
二、三对角矩阵法 .....	135
三、松弛法 .....	139
<b>第五节 精馏过程的节能问题</b> .....	140
一、分离过程的热力学效率 .....	140
二、提高精馏过程热力学效率的途径 .....	144
三、多组分精馏塔序的选择 .....	149
<b>第六节 塔板效率</b> .....	152
<b>第七节 精馏过程的最优化设计</b> .....	156
符号 .....	158
<b>参考文献</b> .....	159
<b>第四章 萃取精馏及共沸精馏</b> .....	160
<b>第一节 萃取精馏及其计算</b> .....	160
一、萃取精馏的基本原理 .....	160
二、溶剂的选择 .....	163
三、萃取精馏的流程 .....	163



四、萃取精馏过程的物料衡算和热量衡算 .....	164
五、萃取精馏过程的计算 .....	168
第二节 共沸精馏及其计算 .....	174
一、形成共沸物的条件及共沸物的特性 .....	174
二、共沸组成的计算 .....	177
三、共沸剂的选择 .....	178
四、共沸精馏的流程 .....	180
五、共沸精馏的计算 .....	182
六、共沸精馏与萃取精馏的比较 .....	188
符号 .....	189
参考文献 .....	189
<b>第五章 吸收过程的计算</b> .....	<b>190</b>
第一节 多组分吸收 .....	191
一、近似计算法 .....	191
二、逐板计算法 .....	200
三、传质单元法 .....	206
第二节 非等温吸收 .....	225
一、物料衡算和热量衡算 .....	225
二、绝热吸收的计算 .....	228
三、非绝热吸收 .....	235
第三节 解吸 .....	236
一、降压和负压解吸 .....	237
二、解吸剂作用下的解吸过程 .....	237
三、解吸计算 .....	238
第四节 化学吸收 .....	240
一、化学吸收动力学 .....	240
二、化学吸收计算 .....	250
第五节 吸收塔的效率与放大 .....	257
一、吸收塔的效率 .....	257
二、吸收塔的放大 .....	259
符号 .....	264
参考文献 .....	265
<b>第六章 吸附过程及其计算</b> .....	<b>266</b>
第一节 吸附现象与吸附剂 .....	266
一、吸附现象 .....	266
二、物理吸附与化学吸附 .....	266
三、吸附剂 .....	267
四、脱附操作 .....	269
五、吸附设备 .....	270



第二节 吸附平衡与吸附速率 .....	274
一、吸附平衡 .....	274
二、吸附速度 .....	281
第三节 固定床吸附过程计算 .....	283
一、吸附负荷曲线与透过曲线 .....	283
二、固定床吸附器计算 .....	285
第四节 移动床吸附过程计算 .....	289
一、单组分吸附 .....	290
二、双组分的吸附分离 .....	292
第五节 吸附分离过程的新进展 .....	295
符号 .....	298
<b>参考文献</b> .....	299
<b>第七章 分离方法的选择和发展</b> .....	300
第一节 膜分离方法概述 .....	300
一、反渗透 .....	300
二、电渗析 .....	302
三、浓差渗透 .....	304
第二节 分离方法的选择 .....	304
第三节 工业应用举例 .....	308
一、分离 C <sub>4</sub> 馏分制取丁二烯 .....	308
二、分离 C <sub>8</sub> 馏分制取对二甲苯 .....	312
<b>参考文献</b> .....	319
<b>附录</b> .....	320
<b>附表</b> .....	329

# 第一章 溶液相平衡

在传质分离过程的研究中，相平衡占有重要地位。系统的实际状态与平衡状态的差距是相际传质过程的推动力。在设计计算精馏、吸收、萃取等重要单元操作及其设备时，有关系统的相平衡数据是最重要的基本数据之一。

获得所需相平衡数据的方法可以是：（1）由实验来测定；（2）根据少数几个实测的数据，由经验或理论的公式来内插、外推或估算所需的数据。无论是哪种方法，热力学都是十分有力的工具。因此，本章将对必要的热力学内容作一些简要的复习，但因受篇幅的限制，有些推导从略，需要时可查阅有关物理化学或化工热力学的教科书。

相平衡研究的内容十分广泛。从系统的组分数目来说，可以分为单组分系统、双组分系统及多组分系统；从相的数目来说，又可以分为两相系统及多相系统。单组分的相平衡无论就其本身，或与多组分相平衡的关系来说，都是十分重要的，但由于它已在物理化学课程中得到过详细的讨论，本章就不再列入。根据基本有机化工的实际需要和相平衡研究的现况，本章将主要讨论汽液平衡及其工艺计算，并对气体在液体中的溶解度也作适当讨论。

## 第一节 溶液相平衡的基本热力学关系

所谓相平衡，就是指两个或两个以上的相互处平衡状态。“平衡”的意思是说：在宏观上系统的性质随时间而改变的趋势已达到零。而所谓“相”，是指任何数量的物质在其所占据的空间内宏观性质是均匀一致的，或者没有不连续之处存在。一定数量的物质，即使被分割成若干部分，但只要它们的性质和组成完全一样，它们仍被称为一个“均相”。若有两个或两个以上的均相，虽然它们互相紧密接触，但它们各自的性质并不随时间而改变，通常，就用“相平衡”这一词来表示这种状态。

在相平衡时，有些性质是各相截然不同的。为了保持这些不同，也有一些性质是各相必须一致的。在本节中，就是要用热力学的方法来研究这些关系。

### 一、基本热力学函数

热力学函数中最常用到的是内能  $E$ 、焓  $H$ 、熵  $S$ 、自由能  $G$  和功函数  $A$ 。

对封闭系统来说，这些热力学函数和状态参数之间的基本关系式是：

$$dE' = TdS' - PdV' \quad \text{或} \quad d(nE) = Td(nS) - Pd(nV) \quad (1-1)$$

$$dH' = TdS' + V'dP \quad \text{或} \quad d(nH) = Td(nS) + (nV)dP \quad (1-2)$$

$$dG' = -S'dT + V'dP \quad \text{或} \quad d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP \quad (1-3)$$

$$dA' = -PdV' - S'dT \quad \text{或} \quad d(nA) = -Pd(nV) - (nS)dT \quad (1-4)$$

上述各式中， $E'$ 、 $H'$ 、 $S'$ 、 $G'$  及  $A'$  分别为整个系统的内能、焓、熵、自由能和功函数，而  $E$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$  及  $A$  则是相应的摩尔性质， $n$  为系统的总摩尔数。

对开放系统来说，上述四式应相应地写为：

$$d(nE) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum \left[ \frac{\partial(nE)}{\partial n_i} \right]_{nS, nV, n_j} dn_i \quad (1-5)$$

$$d(nH) = Td(nS) - (nV)dP + \sum \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{P, nS, n_j} dn_i \quad (1-6)$$

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} dn_i \quad (1-7)$$

$$d(nA) = -(nS)dT - Pd(nV) + \sum \left[ \frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{nV, T, n_j} dn_i \quad (1-8)$$

以上四式中,  $n_i$  是指组分  $i$  的摩尔数, 而偏导数下标中的  $n_i$ , 是指除  $n_i$  以外其它各组分之摩尔数不变。

根据焓的定义,

$$nH = nE + P(nV)$$

故

$$d(nH) = d(nE) + Pd(nV) + (nV)dP$$

将式(1-5)及式(1-6)分别代入上式, 相消后可得:

$$\left[ \frac{\partial(nE)}{\partial n_i} \right]_{nS, nV, n_j} = \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{nS, P, n_j}$$

用同样的办法, 可以证明:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nE)}{\partial n_i} \right]_{nS, nV, n_j} = \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{nS, P, n_j} = \left[ \frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{nV, T, n_j} = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (1-9)$$

$\mu_i$  即所谓组分  $i$  的化学位。

应用麦克斯威尔(Maxwell)关系式也不难求得:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n} = - \left[ \frac{\partial(nS)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (1-10)$$

及

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n} = \left[ \frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (1-11)$$

这两个式子分别表达了化学位随温度的变化率和随压力的变化率, 在相平衡的计算中是十分有用的。下标  $n$  是指所有组分的摩尔数均不变。

## 二、偏摩尔性质

式(1-9)、(1-10)及式(1-11)中, 均有  $\left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j}$  这一形式的偏导数, 这种偏导数在溶液热力学中具有特殊重要的意义, 称之为溶液中组分  $i$  的偏摩尔性质, 用  $\bar{M}_i$  表示。根据定义,

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (1-12)$$

$M$  代表溶液的某一摩尔性质,  $\bar{M}_i$  代表该溶液中组分  $i$  的相应的偏摩尔性质。例如, 若  $M$  代表溶液的摩尔体积  $V$ ,  $\bar{M}_i$  则为该溶液中组分  $i$  的偏摩尔体积  $\bar{V}_i$ 。 $\bar{M}_i$  是温度、压力和溶液组成的函数。

显然, 对单一组分的系统来说, 组分的偏摩尔性质也就是系统的摩尔性质。同时应该注意, 由式(1-9)及式(1-12)可以看出, 偏摩尔性质中, 只有偏摩尔自由能才是化学位。

由偏摩尔性质的定义可以看出,  $\bar{M}_i$  的物理意义就是: 在恒温恒压下, 向无限大量的溶液中加入一摩尔的组分  $i$  时, 溶液性质  $M'$  的改变值。

若在恒温恒压下一溶液中加入  $dn_1$  摩尔的组分 1,  $dn_2$  摩尔的组分 2, ……和  $dn_k$  摩尔的组分  $k$ , 则溶液性质  $M'$  的变化为:

$$dM' = \sum_i \bar{M}_i dn_i \quad (1-13)$$

若各组分加入量之比与原溶液中各组分含量之比相等, 即

$$dn_1:dn_2:dn_3:\cdots:dn_k = n_1:n_2:n_3:\cdots:n_k,$$

那末,  $\bar{M}_i$  均为常数, 式(1-13)可积分得出

$$M' = nM = \bar{M}_1 n_1 + \bar{M}_2 n_2 + \bar{M}_3 n_3 + \cdots + \bar{M}_k n_k = \Sigma \bar{M}_i n_i \quad (1-14a)$$

或者, 也可写为:

$$M = \Sigma \bar{M}_i x_i, \quad x_i = \frac{n_i}{n} \quad (1-14b)$$

上式中,  $x_i$  为溶液组分  $i$  的摩尔分率。式(1-14a)表达了溶液性质  $M'$  与各组分的偏摩尔性质  $\bar{M}_i$  之关系。式(1-14b)说明, 溶液的摩尔性质是各组分的偏摩尔性质的分子平均值。由以上两式出发, 也可以把偏摩尔性质  $\bar{M}_i$  看成是组分  $i$  在溶液中的摩尔性质。

下面来看一下各偏摩尔性质之间存在什么关系。根据定义, 溶液的摩尔焓为:

$$H = E + PV$$

对  $n$  摩尔的溶液则为:

$$nH = nE + P(nV)$$

将上式在恒温恒压下对  $n_i$  求偏导数, 得:

$$\left( \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left[ \frac{\partial(nE)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} + P \left[ \frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

根据偏摩尔性质的定义, 上式可改写为:

$$\bar{H}_i = \bar{E}_i + P\bar{V}_i$$

同样, 根据定义,

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

对  $n$  摩尔溶液,

$$nC_p = \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial T} \right]_{p,x}$$

在恒温恒压下, 对  $n_i$  求偏导数,

$$\left[ \frac{\partial(nC_p)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \left\{ \frac{\partial[\partial(nH)/\partial T]_{p,x}}{\partial n_i} \right\}_{T,P,n_j} = \left\{ \frac{\partial[\partial(nH)/\partial n_i]_{T,P,n_j}}{\partial T} \right\}_{p,x}$$

故得:

$$\bar{C}_{p,i} = \left( \frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_{p,x}$$

用同样的方法, 还可推导出其它偏摩尔性质间的关系式。显然, 对应于所有纯物质的(或一定组成的整个溶液的)摩尔热力学性质之间的关系式, 都可以写出相应的偏摩尔性质间的关系式。例如, 对应于关系式  $dG = -SdT + VdP$ , 可以有  $d\bar{G}_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP$ ; 对应于  $dE = TdS - PdV$ , 可以有  $d\bar{E}_i = Td\bar{S}_i - Pd\bar{V}_i$  等等。

若已知  $M' = f(n_i)$  的关系, 则以  $n_i$  为变数而求  $M'$  的导数, 就可得到  $\bar{M}_i$ ; 再以相应的  $n_i$  值代入求得的方程式中, 就得到溶液在该组成下的  $\bar{M}_i$  值。这种方法便是求偏摩尔性质的解析法。

也可用截距法同时求双组分系统的  $\bar{M}_1$ 、 $\bar{M}_2$ 。如图1-1所示, 纵坐标为溶液的摩尔性质  $M$ , 横坐标为组分 2 的摩尔分率  $x_2$ 。由实测所得不同  $x_2$  时的  $M$  值, 便可在图上绘出曲线

APB。若要求在某一浓度  $x$  时的  $\bar{M}_1$  及  $\bar{M}_2$ ，可在相应于  $x$  的曲线  $P$  点做曲线  $APB$  的切线  $QPR$ ，该切线在  $x_2 = 1$  的纵轴上的截距  $O'R$  即为  $\bar{M}_2$ ，而在  $x_2 = 0$  ( $x_1 = 1$ ) 的纵轴上的截距  $OQ$  即为  $\bar{M}_1$ 。显然，若溶液的  $M$  与各组分的摩尔分率  $x_i$  成线性关系，那末  $M_i = \bar{M}_i$ 。

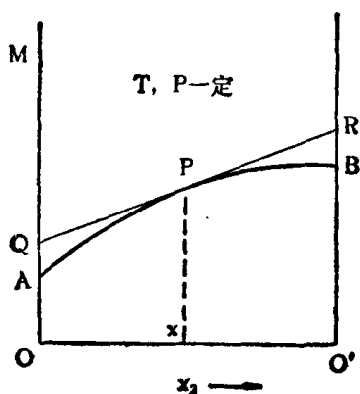


图 1-1 截距法求偏摩尔性质

[例 1-1] 在一大气压、30°C 时，苯( $b$ )和环己烷( $c$ )的混合液体积可用下列简单关系式表示：

$$V = 109.4 - 16.8 x_b - 2.64 x_b^2$$

式中， $V$  为溶液的摩尔体积  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ； $x_b$  为苯的摩尔分率。试用解析法求出在一大气压、30°C 时，苯-环己烷溶液在  $x_b = 0.3$  时的  $\bar{V}_b$  及  $\bar{V}_c$  值。

解 根据  $\bar{V}_i$  的定义，

$$\bar{V}_i = \left[ \frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j}$$

所以应将  $V = 109.4 - 16.8 x_b - 2.64 x_b^2$  进行改写，才能按定义对  $n_b$  (或  $n_c$ ) 求偏导数而得出  $\bar{V}_b$  (或  $\bar{V}_c$ )。

因为

$$x_b = \frac{n_b}{n_c + n_b} = \frac{n_b}{n}; \quad x_c = \frac{n_c}{n_c + n_b} = \frac{n_c}{n}$$

故

$$V = 109.4 - 16.8 x_b - 2.64 x_b^2 = 109.4 - 16.8 \frac{n_b}{n} - 2.64 \left( \frac{n_b}{n} \right)^2$$

或

$$nV = 109.4 n - 16.8 n_b - 2.64 \frac{n_b^2}{n} = 109.4(n_b + n_c) - 16.8 n_b - 2.64 \frac{n_b^2}{n_b + n_c}$$

故

$$\bar{V}_b = \left( \frac{\partial(nV)}{\partial n_b} \right)_{T, P, n_c} = 109.4 - 16.8 - 2.64 \times 2 \times \frac{n_b}{n_c + n_b} + 2.64 \frac{n_b^2}{(n_c + n_b)^2}$$

$$= 92.6 - 5.28 x_b + 2.64 x_b^2$$

$$\bar{V}_c = \left( \frac{\partial(nV)}{\partial n_c} \right)_{T, P, n_b} = 109.4 + 2.64 \frac{n_b^2}{(n_b + n_c)^2} = 109.4 + 2.64 x_b^2$$

当  $x_b = 0.3$  时，

$$\bar{V}_b = 92.6 - 5.28(0.3) + 2.64(0.3)^2 = 91.25 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\bar{V}_c = 109.4 + 2.64(0.3)^2 = 109.63 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

[例 1-2] 在一大气压、20°C 时，甲醇水溶液密度与浓度的关系如下表所示。

甲醇, % (重)	0	20	40	60	80	90	100
$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	998.2	966.6	934.5	894.6	846.9	820.2	791.7

试用截距法求出上述各浓度下的  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  及  $\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 。

解 首先将密度换算成比容，然后再换算为摩尔体积。以 20% (重) 的情况为例。

摩尔分率

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0.2/32}{0.2/32 + 0.8/18} = 0.123$$

比容

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{966.6} = 0.001035 \text{ m}^3/\text{kg}$$

平均分子量

$$M_{\text{平均}} = 0.123 \times 32 + (1 - 0.123) \times 18 = 19.72$$

摩尔体积

$$V = v \cdot M_{\text{平均}} = 0.001035 \times 19.72 = 0.0204 \text{ m}^3/\text{k-mol}$$

对其它各点也以同样方法换算后，结果为下表左边五列所示的数字。

甲醇, % (重)	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$\frac{1}{\rho}$	$M_{\text{平均}}$	$V$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}}$
20	0.123	0.001035	19.72	0.0204	0.0180	0.0378
40	0.273	0.001070	21.8	0.0233	0.0175	0.0390
60	0.458	0.001118	24.4	0.0273	0.0168	0.0398
80	0.692	0.001181	27.8	0.0327	0.0154	0.0404
90	0.835	0.001219	29.7	0.0363	0.0150	0.0405

以摩尔体积  $V$  为纵坐标,  $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$  为横坐标作图(见图1-2), 在曲线上取相当于指定浓度的一点作出切线, 就可求得  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  和  $\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}}$  (图1-2中表示的是求  $x_{\text{CH}_3\text{OH}}=0.6$  时的  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  和  $\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ )。求得的结果为表中右边两列所示之数字。

计算的结果表明, 在甲醇与水的混合过程中有体积的减少。这也可从图1-2中看出, 因为曲线  $V=\varphi(x_{\text{CH}_3\text{OH}})$  是向横坐标凸出的。

### 三、积分混合热和微分混合热

通常, 由两个或两个以上的纯物质混合而成溶液时, 不仅体积可能发生变化, 而且还有热效应, 这就是混合热。

在恒温恒压下, 将  $x_1$  摩尔的组分 1,  $x_2$  摩尔的组分 2 等等混合成一摩尔的溶液时所放出的热量称为该浓度下该溶液的积分混合热  $Q_{\text{混}}$ , 它的单位是  $\text{KJ/mol}$  溶液。混合热效应也就是混合过程的焓变  $\Delta H$ , 即:

$$-Q_{\text{混}} = \Delta H = H - \sum(x_i H_i) \quad (1-15a)$$

式中,  $H$  为溶液的摩尔焓;  $H_i$  是纯组分  $i$  的摩尔焓。  $Q_{\text{混}}$  前的负号是因为  $Q$  的符号与  $\Delta H$  相反。积分混合热不仅与溶液的温度、压力有关, 而且也随溶液组成而变化。

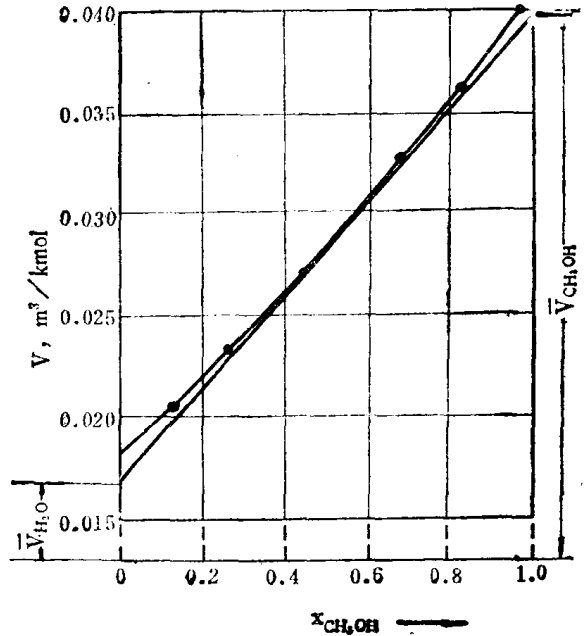


图 1-2 用截距法确定偏摩尔体积 (例1-2附图)

若讨论的是双组分溶液, 式 (1-15a) 可写为:

$$\begin{aligned} H &= H_1 x_1 + H_2 x_2 + \Delta H \\ &= H_1 x_1 + H_2 x_2 - Q_{\text{混}} \end{aligned} \quad (1-15b)$$

一般常用式 (1-15b) 来计算溶液的焓值并绘制焓浓图 (如图1-3所示)。积分混合热的数据必须由实验来测定。由于  $H_1$  及  $H_2$  的数值不仅与溶液的温度、压力有关, 而且还与所选定的基准态 (即焓值为零时的状态) 有关, 因此溶液的焓值也决定于所选定的纯组分的基准态。图1-3所表示的是用  $0^\circ\text{C}$  下的纯组分 1 和 2 为基准态时溶液的焓值。

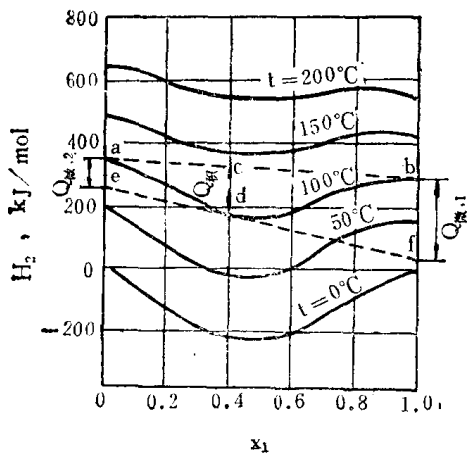


图 1-3 双组分溶液的焓浓图

式 (1-15a) 和 (1-15b) 既可用于液体溶液, 也适用于气体溶液、固体溶液。但对固体或气体溶质与液体溶剂所形成的溶液, 通常则用溶解热这一名词, 而且单位常以  $\text{KJ/mol}$  溶质来表示。

在恒温恒压下,若向给定浓度的溶液中加入  $dn_i$  摩尔的组分  $i$  时,放出热量为  $\delta Q$ ,则  $\frac{\delta Q}{dn_i}$  称为组分  $i$  在该浓度下的微分混合热,它的单位是 KJ/mol 组分  $i$ 。微分混合热不能由实验直接测定,而是由积分混合热或其它热力学数据通过计算而求得。很多热力学关系式中要用到微分混合热。

因为在恒温恒压下将  $dn_i$  摩尔组分  $i$  加入  $n$  摩尔给定组成的溶液时,该过程的焓变为:

$$\begin{aligned} dH' &= \left[ nH + \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \cdot dn_i \right] - [nH + H_i dn_i] \\ &= \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} - H_i \right] dn_i = [\bar{H}_i - H_i] dn_i \end{aligned}$$

故组分  $i$  的微分混合热为:

$$-Q_{m,i} = \frac{dH'}{dn_i} = \frac{[\bar{H}_i - H_i] dn_i}{dn_i} = \bar{H}_i - H_i \quad (1-16)$$

微分混合热与温度、压力和溶液组成有关。

下面以双组分溶液为例,讨论积分混合热与微分混合热的关系。由式(1-14b),

$$H = \bar{H}_1 x_1 + \bar{H}_2 x_2$$

而由式(1-15b),

$$H = H_1 x_1 + H_2 x_2 - Q_{m}$$

故

$$-Q_{m} = (\bar{H}_1 - H_1) x_1 + (\bar{H}_2 - H_2) x_2 = (-Q_{m,1}) x_1 + (-Q_{m,2}) x_2$$

上面这些关系也可由图 1-3 来说明。由图上纵坐标的零点可知,该焓浓图是以  $0^\circ\text{C}$  的纯组分 1 及纯组分 2 为基准态的。 $t=100^\circ\text{C}$  时,纯组分 1 的摩尔焓  $H_1$  为  $b$ , 纯组分 2 的摩尔焓  $H_2$  为  $a$ , 实线  $adb$  上的点为不同浓度下的溶液摩尔焓  $H$ 。虚线  $acb$  代表混合热若为零时的情况。而  $t=100^\circ\text{C}$ ,  $x_1=0.4$  时的积分混合热为  $cd$ 。因为实线  $adb$  在虚线  $acb$  的下方,故积分混合热为正值,即由纯组分混合成溶液时是放热的。在  $d$  点作曲线  $adb$  的切线,分别交两边的纵坐标于  $e$  及  $f$  点。因为  $e$  点代表  $\bar{H}_2$ , 故  $t=100^\circ\text{C}$ ,  $x_1=0.4$  时组分 2 的微分混合热为  $ae$ , 组分 1 的微分混合热为  $bf$ , 按图上表示的情况,它们也都是正值。

〔例 1-3〕 根据活度系数与温度的变化关系,由实验数据算出异戊二烯<sub>(1)</sub>-NMP<sub>(2)</sub> 双组分溶液在  $40^\circ\text{C}$  时的偏摩尔焓为:

$x_1$	0.00	0.08	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
$\bar{H}_1$	987	722	497	361	239	160	103	59	29	6.5	0.0
$\bar{H}_2$	0.0	11	49	93	158	222	292	374	464	593	—

$\bar{H}_1$  及  $\bar{H}_2$  之单位为 cal/mol, 是以  $40^\circ\text{C}$  时纯组分 1 及 2 为基准的。试计算  $40^\circ\text{C}$  时将一摩尔  $x_1=0.2$  之溶液与一摩尔  $x_1=0.8$  之溶液相混合,要使过程保持恒温,应移走多少热量。

解 由物料衡算可得,混合后溶液的组成是

$$x_1 = \frac{1 \times 0.2 + 1 \times 0.8}{1 + 1} = 0.5$$

混合液之数量为 2mol。

由题所给数据,可得出:

$$H_{(x_1=0.2)} = \bar{H}_1 x_1 + \bar{H}_2 x_2 = 497 \times 0.2 + 49 \times 0.8 = 138.6 \text{ cal/mol},$$

$$H_{(x_1=0.8)} = 29 \times 0.8 + 464 \times 0.2 = 116 \text{ cal/mol},$$

$$H_{(x_1=0.5)} = 160 \times 0.5 + 222 \times 0.5 = 191 \text{ cal/mol},$$



故应加入之热量为:

$$-Q = \Delta H = 2H_{(x_1=0.5)} - (H_{x_1=0.2} + H_{x_1=0.8}) = 2 \times 191 - (138.6 + 116) = 127.4 \text{ cal.}$$

#### 四、吉布斯-杜海姆方程

在前面的第二小节中, 讨论过同一组分的不同偏摩尔性质之间的关系。而不同组分的同一偏摩尔性质之间的关系在溶液热力学中有特别重要的意义。下面就来讨论这个问题。

方程式(1-14a)对处于平衡态的均相体系是一律适用的, 将该式微分可得:

$$d(nM) = \sum (n_i d\bar{M}_i) + \sum (\bar{M}_i dn_i) \quad (1-17)$$

式中全微分 $d(nM)$ 代表由于 $T$ 、 $P$ 或 $n_i$ 的变化而引起的 $(nM)$ 的变化。

因为 $nM$ 的普遍函数关系为,

$$nM = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

故全微分 $d(nM)$ 也可写为:

$$d(nM) = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P, n} dT + \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T, n} dP + \sum (\bar{M}_i dn_i)$$

或

$$d(nM) = n \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT + n \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP + \sum (\bar{M}_i dn_i) \quad (1-18)$$

上式中下标 $x$ 表示各组分之摩尔分率保持不变。比较式(1-17)及式(1-18), 可得出:

$$n \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT + n \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP - \sum (n_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (1-19a)$$

全式除以 $n$ , 可得:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP - \sum (x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (1-19b)$$

上式称为吉布斯-杜海姆(Gibbs-Duhem)方程。

当 $T$ 及 $P$ 不变时, 式(1-19b)可写为:

$$\sum (x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (\text{恒温、恒压}) \quad (1-20)$$

上式是吉布斯-杜海姆方程应用最广的形式。式(1-19)及式(1-20)说明各组分的偏摩尔性质不是完全独立, 而是彼此有一定关系的。例如, 对双组分系统, 由式(1-20)可得出:

$$x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 = 0$$

或

$$\frac{d\bar{M}_1}{dx_1} = -\frac{x_2}{x_1} \frac{d\bar{M}_2}{dx_1}$$

由上式可见, (1) 导数 $\frac{d\bar{M}_1}{dx_1}$ 和 $\frac{d\bar{M}_2}{dx_1}$ 的符号永远是相反的; (2) 当 $x_1 = x_2 = 0.5$ 时,

$\frac{d\bar{M}_1}{dx_1} = -\frac{d\bar{M}_2}{dx_1}$ , 即在 $\bar{M}_1 - x_1$ 和 $\bar{M}_2 - x_1$ 曲线上, 这一点的斜率数值相等, 符号相反; (3)

若 $\bar{M}_1 - x_1$ 曲线上出现最高点, 则 $\bar{M}_2 - x_1$ 曲线上在同一组成时应出现最低点。因此只须知道组成及 $\frac{d\bar{M}_1}{dx_1}$ , 就可以计算出 $\frac{d\bar{M}_2}{dx_1}$ 。而且也可由此来检验某些实验数据是否可靠等等。关于后一个问题, 以后还要专门结合汽液平衡数据加以讨论。

〔例1-4〕 有人建议用下列两式来表达恒温、恒压下二组分系统的偏摩尔体积的实验数据:

$$\bar{V}_1 - V_1 = a + (b - a)x_1 - bx_1^2 \quad (a)$$

$$\bar{V}_2 - V_2 = a + (b - a)x_2 - bx_2^2 \quad (\text{b})$$

式中,  $a$ 及 $b$ 只是温度和压力的函数;  $V_1$ 及 $V_2$ 为纯组分的摩尔体积。试讨论此两式在热力学上是否有根据。

解 由式(1-20)得:

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0$$

或

$$x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_1} = -x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_1}$$

因

$$x_1 + x_2 = 1, \quad dx_1 = -dx_2$$

故

$$x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_1} = x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_2}$$

由式(a)可得:

$$\frac{d(\bar{V}_1 - V_1)}{dx_1} = \frac{d\bar{V}_1}{dx_1} = (b - a) - 2bx_1$$

或

$$x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_1} = (b - a)x_1 - 2bx_1^2 \quad (\text{c})$$

由式(b)可得:

$$\frac{d(\bar{V}_2 - V_2)}{dx_2} = \frac{d\bar{V}_2}{dx_2} = (b - a) - 2bx_2$$

或

$$x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_2} = (b - a)x_2 - 2bx_2^2 \quad (\text{d})$$

一般情况下, 式(c)与式(d)不等。因此式(a)和式(b)的建议是不符合热力学原理的。

### 五、平衡相性质间的关系式

在物理化学的学习中, 已经知道两相(I和II)互成平衡的条件是:

$$T^I = T^{II} \quad (1-21a)$$

$$P^I = P^{II} \quad (1-21b)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (\text{对各个组分}) \quad (1-21c)$$

因此, 要进一步推导出互成平衡的各相性质间的关系式, 就必须研究如何计算化学位 $\mu$ 。

$\mu$ 也和内能、焓一样, 人们不知道它的绝对值。要计算 $\mu_i$ , 仍可利用计算 $E$ 和 $H$ 的原则, 即选择一个基准态, 定基准态时的化学位为 $\mu_i^\circ$ , 再算出基准态和给定状态之间的 $\Delta\mu_i$ , 这样 $\mu_i = \mu_i^\circ + \Delta\mu_i$ 。因此, 计算 $\mu_i$ 可归结为两个问题: 一是定基准态, 二是计算 $\Delta\mu_i$ 。

基准态的选择从原则上来说是任意的, 选什么状态都可以。但在实际工作中, 当然应取能使解决手头的问题所用的方程式得以简化的那个状态为基准态。一般, 在讨论相平衡的化工文献中, 最常采用的基准态是和系统有同一温度、同一压力及同一相态的纯组分。后面的讨论一般也均以此为基准态。这样, 气体或蒸汽混合物中任一组分 $i$ 的基准态就是在该混合物的温度( $T$ )、压力( $P$ )时的气态纯组分 $i$ ; 而液体混合物中任一组分的基准态则是在该系统的温度和压力下的液态纯组分 $i$ 。要注意的是, 按这样选择基准态, 在讨论相平衡时, 在不同相中的同一组分是采用了不同的基准态。并且在某些情况下, 这样的基准态可能仅仅是一个假想的状态。因为在溶液的温度和压力下, 溶液中的某些组分, 若以纯态存在, 则不可能有与溶液相同的相态。例如, 甲醇和水所组成的溶液, 常压时在两个纯组分沸点之间的任何温度( $T_{\text{沸, 甲醇}} < T < T_{\text{沸, 水}}$ )下, 溶液均可以液态存在。而常压下当温度高于甲醇的沸点时, 纯甲醇只能是气态的。但这在原则上并不成为问题, 因为基准态可以是一个实际存在的状态, 也可以是一个假想的状态。至于基准态时 $\mu_i^\circ$ 的数值定为什么, 完全没有关系, 因为计