第4章

溶液热力学性质的计算

溶液的定义

气态溶液

固态溶液

液态溶液

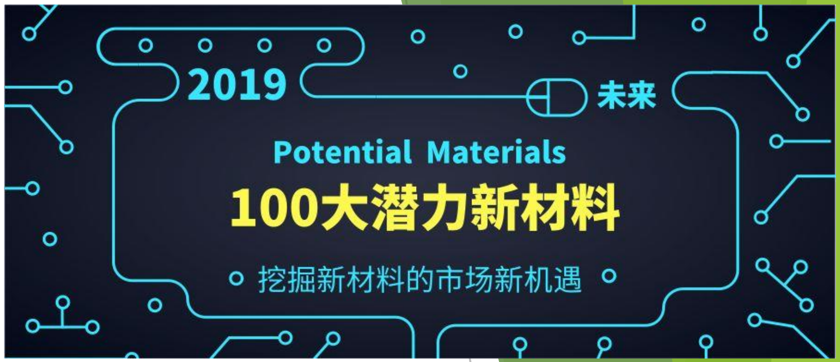
溶液

电解质溶液

*非电解质溶液

广义地说，**两种或两种以上物质**彼此以分子或离子状态均匀混合所形成的体系称为**溶液**（solution）或者**混合物**。

离子液体溶液 (ionic liquid solutions)



- 离子液体(ILs)又称室温离子液体、室温熔融盐或有机离子液体等，是由有机阳离子和无机阴离子组成，在100℃以下呈液体状态的盐类。大多数离子液体在室温或接近室温的条件下呈液体状态，并且在水中具有一定程度的稳定性—“未来的溶剂”。离子液体无味、不支持燃烧、蒸汽压小且很难挥发、易回收，在工业使用中无有害气体产生，是传统有机溶剂的良好替代品。与传统常规溶剂相比在热稳定性、导电性方面具有独特的优势。
- ILs 溶液是指 ILs 与其他(气体、液体或固体)组分形成的均相混合物，广泛存在于气体吸收、精馏、萃取、固体溶解、电化学及化学反应过程中【1】。

【1】李春喜.离子液体的溶液热力学模型研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(1): 81-91.

溶液热力学在工程上的应用

气体或液体的多组分均匀混合物叫做溶液。

溶液热力学在工程上应用十分广泛。

天然气和石油开采，特别是在原油的二次开采，烃-水体系和水合物的研究；

石油产品的深度加工；

煤和固体燃料的化学加工，气体的净化和提纯；

凡是有溶液存在的地方和伴有能量交换的过程中，都有溶液热力学的问题。（精馏）

溶液热力学性质

- 密度、表面张力
- 混合热、混合熵、热容
- 组分逸度、活度(或对应的相平衡常数、分配系数、溶解度)

这些性质在化工过程设计中是必不可少的。

各章之间的联系

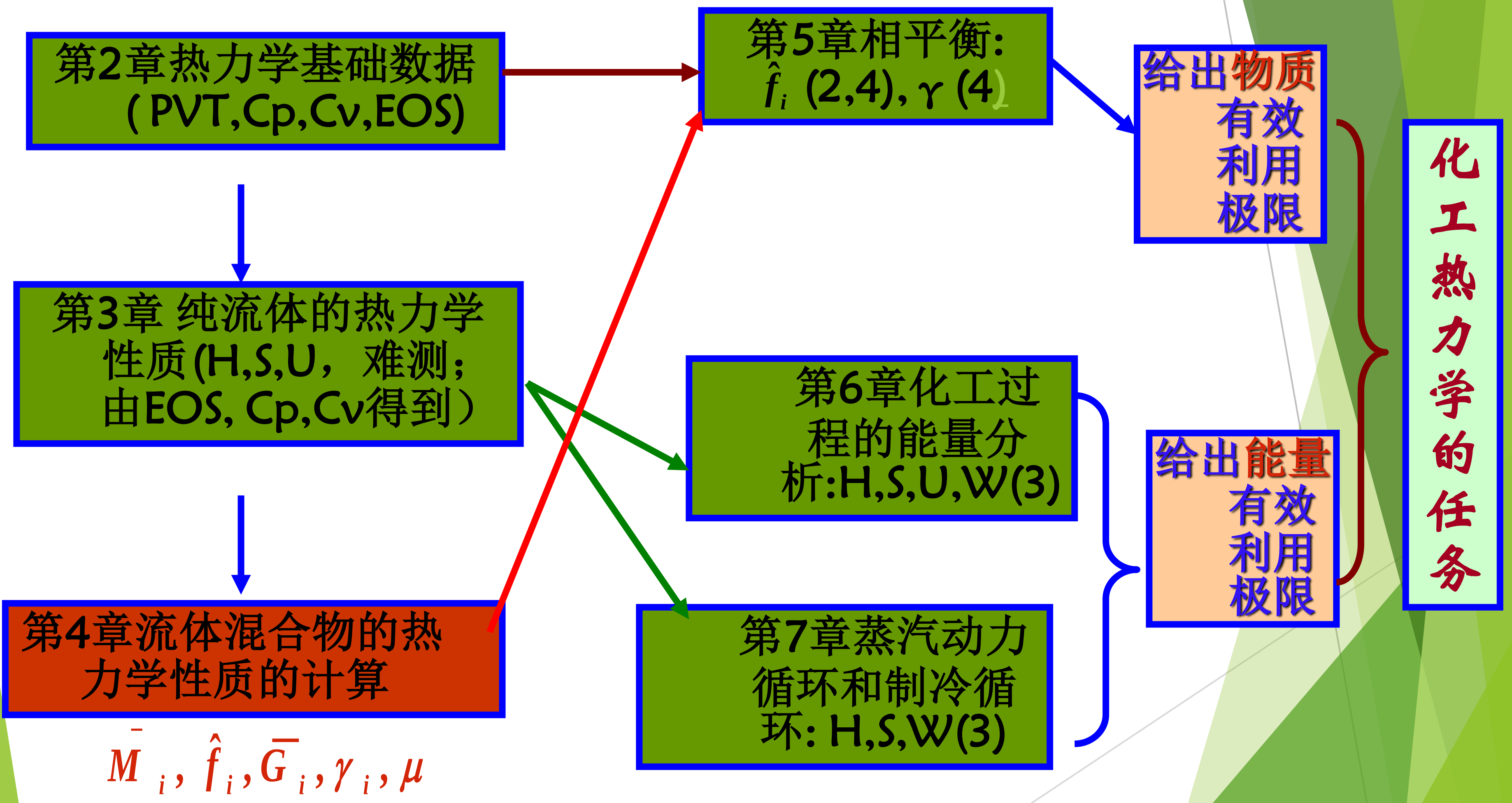

第2章热力学基础数据
(PVT,Cp,Cv,EOS)
第3章 纯流体的热力学性质(H,S,U，难测；由EOS, Cp,Cv得到）
第4章流体混合物的热力学性质的计算
$\bar{M}_i, \hat{f}_i, \bar{G}_i, \gamma_i, \mu$
第5章相平衡：
$\hat{f}_i$ (2,4), γ (4)
第6章化工过程的能量分析:H,S,U,W(3)
第7章蒸汽动力循环和制冷循环: H,S,W(3)
给出物质有效利用极限
给出能量有效利用极限
化工热力学的任务

表1 本章与课程目标与支撑毕业要求指标点的对应关系

第4章 溶液热力学性质的计算	**课程目标3：**使学生能够基于各种物理过程中达到平衡的理论极限、条件和状态等知识和状态方程和活度系数方程，表达相平衡过程；以热力学第一、第二定律为基础，研究化工过程各种能量的相互转化及其有效利用，给出能量分析过程问题解决方案。	**毕业要求：2.** 问题分析能力：能够应用数学、自然科学、工程科学的基本原理及化学工程专业知识，识别和表述工程问题，并通过查阅文献研究分析化工领域的复杂工程问题，获得对问题的正确认识并得出有效结论。 **观测点2.2：**能基于相关科学原理和数学模型方法，正确表达化学工程问题的解决方案。	化工相平衡过程和化工过程能量分析必须要基于相平衡、热力学第一、二定律和EOS、活度系数与组成等原理和数学模型，正确表达出相平衡问题的解决方案。因此，课程目标3能够支撑毕业要求观测点2.2。

第4章　内容

§4.1 均相敞开系统热力学基本关系和化学位

§4.2偏摩尔性质

§4.3混合变量

§4.4逸度和逸度系数

§4.5理想溶液和标准态

§4.6活度和活度系数

§4.7活度系数与组成关系式

§4.1均相敞开系统热力学基本关系和化学位

§4.1.0 广度（容量）性质和强度性质

§4.1.1 定组成体系热力学基本关系式

§4.1.2 变组成体系开放体系的热力学基本关系式

§4.1.3 化学位

多选题 1分

设置

此题未设置答案，请点击右侧设置按钮

下列属于广度性质的是

A V_t

B p

C T

D nS

提交

多选题 1分

设置

下列属于广度性质的是

A V_t

B p

C T

D nS

提交

§4.1 变组成体系热力学性质间的关系和化学位

§4.1.0.广度性质和强度性质

1）广度性质（extensive property)：与物质的量有关的性质。如*V*，*U*，*H*，*S*，*A*，*G*

2）强度性质（intensive property)：与物质的量无关的性质。如P，T。

3） 广度性质具有部分加和性，强度性质无部分加和性。

p_1, V_1 ┆ p_2, V_2

$V_{总} = V_1 + V_2$

$P_{总} \neq p_1 + p_2$

4）两个广度性质相除，所得为强度性质

§4.1均相敞开系统热力学基本关系和化学位

§4.1.1. 定组成体系热力学基本关系式

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

单选题 1分

设置

此题未设置答案，请点击右侧设置按钮

下列表达式正确的是

A $d(U) = Td(nS) - Pd(nV)$

B $d(nA) = -(S)dT - Pd(nV)$

C $d(nH) = (nT)d(nS) + (nV)d(nP)$

D $d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP$

提交

单选题 1分

设置

下列表达式正确的是

A $d(U)=Td(nS)-Pd(nV)$

B $d(nA)=-(S)dT-Pd(nV)$

C $d(nH)=(nT)d(nS)+(nV)d(nP)$

D $d(nG)=-(nS)dT+(nV)dP$

提交

§4.1均相敞开系统热力学基本关系和化学位

§4.1.1. 定组成体系热力学基本关系式

$$d(nU)=Td(nS)-Pd(nV)$$

$$d(nH)=Td(nS)+(nV)dP$$

$$d(nA)=-(nS)dT-Pd(nV)$$

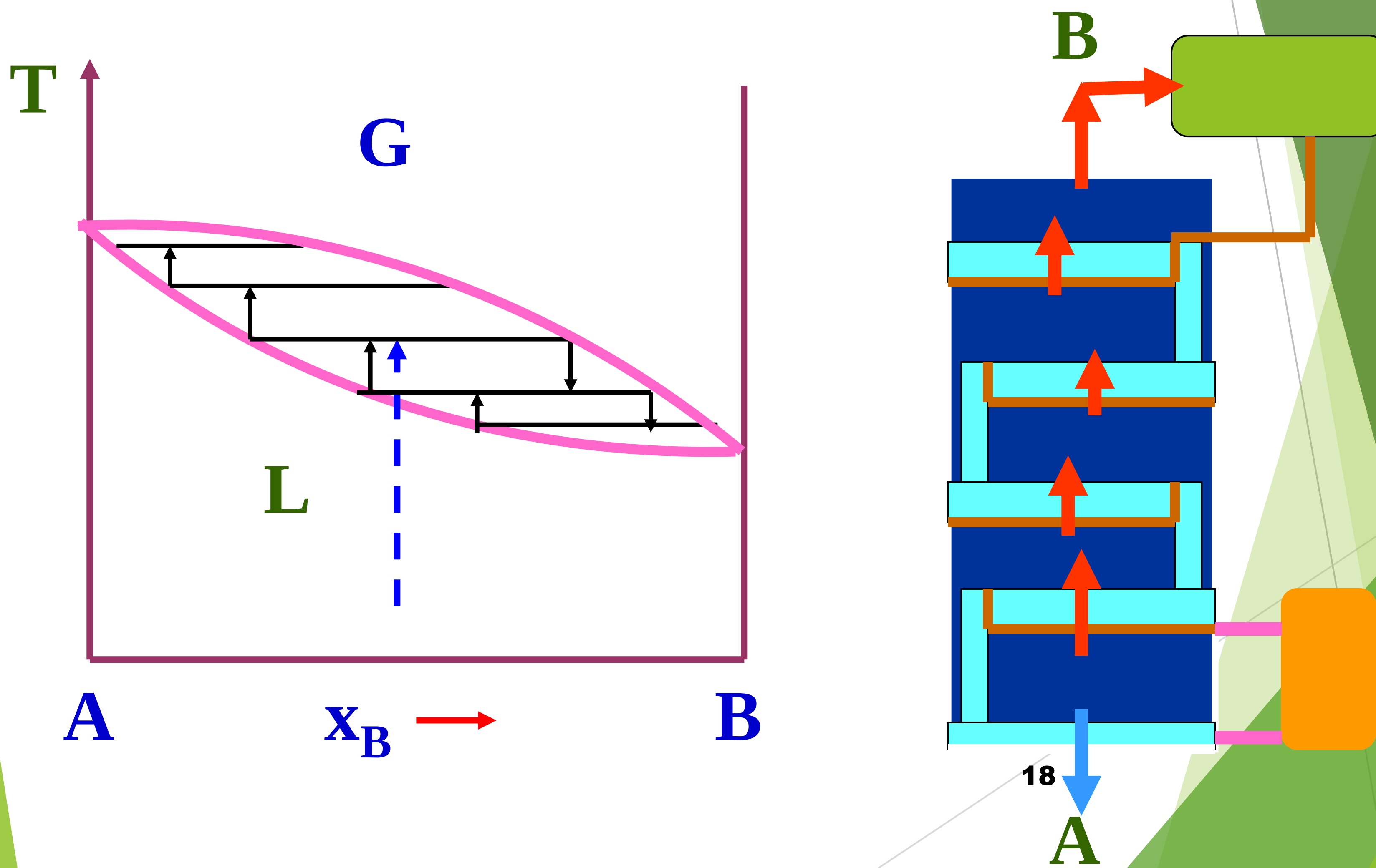
$$d(nG)=-(nS)dT+(nV)dP$$

仅适合封闭、定组成体系；

但工业上遇到的大多数是变组成体系。如：吸收、精馏。

精馏

每一块塔板上均有能量的交换和组成变化



§4.1.2. 敞开（变组成）体系开放体系的热力学基本关系式

$$nU = f(nS, nV, n_1, n_2 \cdots\cdots\cdots)$$

$$nH = f(nS, p, n_1, n_2 \cdots\cdots\cdots)$$

$$nG = f(T, P, n_1, n_2 \cdots\cdots\cdots)$$

开放、变组成体系的广度性质***U,H,A,G,V,S*****与*****T*****，*****P*****，**组成均有关

$$d(nU) = [\underbrace{\boxed{\partial(nU)/\partial(nS)}}_{=T}]_{nV,n} d(nS) + [\underbrace{\partial(nU)/\partial(nV)}_{=-P}]_{nS,n} d(nV)$$

$$+ \sum_i [\partial(nU)/\partial n_i]_{nV,nS,n_{j\neq i}} dn_i \qquad ?$$

$$d(nU)=Td(nS)-Pd(nV)+\sum\left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_{j\neq i}}dn_i \quad (1)$$

同理可得

$$d(nH)=Td(nS)+(nV)dP+\sum\left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,nS,n_{j\neq i}}dn_i \quad (2)$$

$$d(nA)=-(nS)dT-Pd(nV)+\sum\left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_{j\neq i}}dn_i \quad (3)$$

$$d(nG)=-(nS)dT+(nV)dP+\sum\left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}dn_i \quad (4)$$

§4.1.3. 化学位

定义化学位 $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_{j\neq i}}$

§4.1.3. 化学位

可通过*H=U＋PV*；*A=U－TS*；*G=H－TS*来证明：

$$\text{化学位}\ \mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_{j\neq i}}$$

$$= \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,nS,n_{j\neq i}}$$

$$= \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_{j\neq i}}$$

$$= \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} \quad (5)$$

将(5)式代入(1)~(4)式可得(6)~(9)式

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

$$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad (7)$$

$$d(nA) = -(nS)dT - Pd(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad (8)$$

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad (9)$$

化学位的说明：

1. μ_i是状态函数，强度性质
2. 注意四个定义的重点在于下标.
3. μ_i表示物质的逃逸倾向和相变化或化学变化的推动力。变化方向高化学位→低化学位.

§4.2 偏摩尔性质

§4.2.1 偏摩尔性质概念的引入

§4.2.2 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的定义

§4.2.3 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的计算

§4.2.4 Gibbs-Duhem方程

§4.2.1 偏摩尔性质概念的引入

- 气态溶液由于非理想性较弱，其混合物性质可以用混合规则进行加和即可。（见§2.5真实气体混合物PVT关系）

$$V_t = \sum V_{ti}$$

式中V_i为纯组分体积

- 但对液态溶液来说，不能用加和的方法来处理。因为事实上溶液的自由焓、焓、熵、体积等广度性质并不是它们各组元的性质之和。

$$V_t \neq \sum V_{ti}$$

- 20 ℃，1atm下， $50M^3$乙醇(1)+$50M^3$水(2)=???
- 答：$50M^3$乙醇+$50M^3$水= $96M^3 \neq 100M^3$
- 溶液的体积 $nV \neq n_1 * V_{t1} + n_2 * V_{t2}$。
- 即乙醇和水在溶液中所“具有”的体积不等于其纯态的体积。

- 硫酸（1）与水（2）混合后溶液的焓=???
- ∵混合过程有显著放热现象，混合后溶液的焓 $H \neq x_1 * H_1 + x_2 * H_2$。
- 因此硫酸和水在溶液中所“具有”的焓并不等于其纯态的焓。

- 结论：溶液性质不能用纯物质摩尔性质M_i的线性加和来表达即：$M \neq \sum X_i * M_i$
- nM—n*U*，*nH*，*nA*，*nG*，*nV*，*nS* 等广度性质。
- 这是由于溶液中分子间相互作用不同于纯组分中分子间相互作用导致的。

- 思路：既然纯物质摩尔性质M_i不能代表该物质在溶液中的贡献，则非常有必要引入一个新的性质代替之，它能代表该物质对溶液性质的真正贡献。这个新的性质就是偏摩尔性质 $\overline{M}_i$（Partial molar property）。

§ 4.2.2 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的定义

一.定义：

对一由n$_1$,n$_2$…(mol)组成的体系有：

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

M可为V,U,H,S,A,G

对其求全微分：

$$d(nM) = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum\left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i$$

$$\text{定义}\left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} = \overline{M}_i$$

$\overline{M}_i$ 即为偏摩尔性质

说明：

$$\bar{M}_i=\left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

1.偏摩尔性质的物理意义是：在T、P和其它组分量n_j均不变情况下，向无限多的溶液中加入1mol的组分i所引起的一系列热力学性质的变化。

2. 只有广度性质才有偏摩尔性质，而偏摩尔性质是强度性质。

3. 纯物质的偏摩尔性质就是它的摩尔性质。

$$\bar{M}_i=M_i$$

4. 任何偏摩尔性质都是T，P和组成x的函数。

$$\bar{M}_i=f(T,P,x)$$

偏摩尔性质的物理意义

- 偏摩尔性质的物理意义可通过实验来理解。
- 在一个无限大的、颈部有刻度的容量瓶中，盛入大量的乙醇水溶液，在乙醇水溶液的温度、压力、浓度都保持不变的情况下，加入1mol乙醇，充分混合后，量取瓶上的溶液体积的变化，这个变化值即为乙醇在这个温度、压力和浓度下的偏摩尔体积。

说明: $$\bar{M}_i = [\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

1.偏摩尔性质的物理意义是：在**T**、**P**和其它组分量n_j均不变情况下，向无限多的溶液中加入**1mol**的组分**i**所引起的一系列热力学性质的变化。

2. 只有广度性质才有偏摩尔性质，而偏摩尔性质是强度性质。

3. 纯物质的偏摩尔性质就是它的摩尔性质。

$$\bar{M}_i = M_i$$

4. 任何偏摩尔性质都是**T**，**P**和组成**x**的函数。

$$\bar{M}_i = f(T, P, x)$$

5. 由Eular实验得

$$nM = \sum (n_i \overline{M}_i)$$

注意：$nM \neq \sum (n_i M_i)$

两边同时除以n，得：$M = \sum (x_i \overline{M}_i)$

6. 符号

1mol溶液性质 M， 如V, U, H, S, A, G

纯组分i的摩尔性质 M_i， 如V_i, U_i, H_i, S_i, A_i, G_i

溶液中组分i的偏摩尔性质$\overline{M}_i$ 如$\overline{V}_i$, $\overline{U}_i$, $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$, $\overline{A}_i$, $\overline{G}_i$

nmol溶液性质 nM或M_t 如V_t，U_t，H_t，S_t，G_t

nV，nU，nH，nS，nG

7. 热力学基本关系式适合于 $\overline{M}_i$

如：**H=U+PV**

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + P\overline{V}_i$$

对**A=U－TS；G=H－TS**同样适用

8. 只有偏摩尔自由焓等于化学位

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,nS,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$$\overline{G}_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu_i$$

注意化学位与偏摩尔性质的区别！

- 化学位的定义
- 偏摩尔性质的定义
- 它们的区别就在于下标！

化学位

偏摩尔性质

$$\mu_i \equiv [\frac{\partial (nU)}{\partial n_i}]_{nV,nS,n_{j\neq i}} \qquad \mu_i \neq \overline{U}_i \qquad \overline{U}_i = [\frac{\partial (nU)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

化学位：在V，S和其它组分n_j均不变情况下，向无限多的溶液中加入1mol的组分i所引起的内能变化。

偏摩尔内能：在T、P和其它组分量n_j均不变情况下，向无限多的溶液中加入1mol的组分i所引起的内能变化。

$$\mu_i = [\frac{\partial (nH)}{\partial n_i}]_{P,nS,n_{j\neq i}} \qquad \mu_i \neq \overline{H}_i \qquad \overline{H}_i = [\frac{\partial (nH)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$$\mu_i = [\frac{\partial (nA)}{\partial n_i}]_{T,nV,n_{j\neq i}} \qquad \mu_i \neq \overline{A}_i \qquad \overline{A}_i = [\frac{\partial (nA)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$$\mu_i = [\frac{\partial (nG)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \mu_i = \overline{G}_i \qquad \overline{G}_i = [\frac{\partial (nG)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

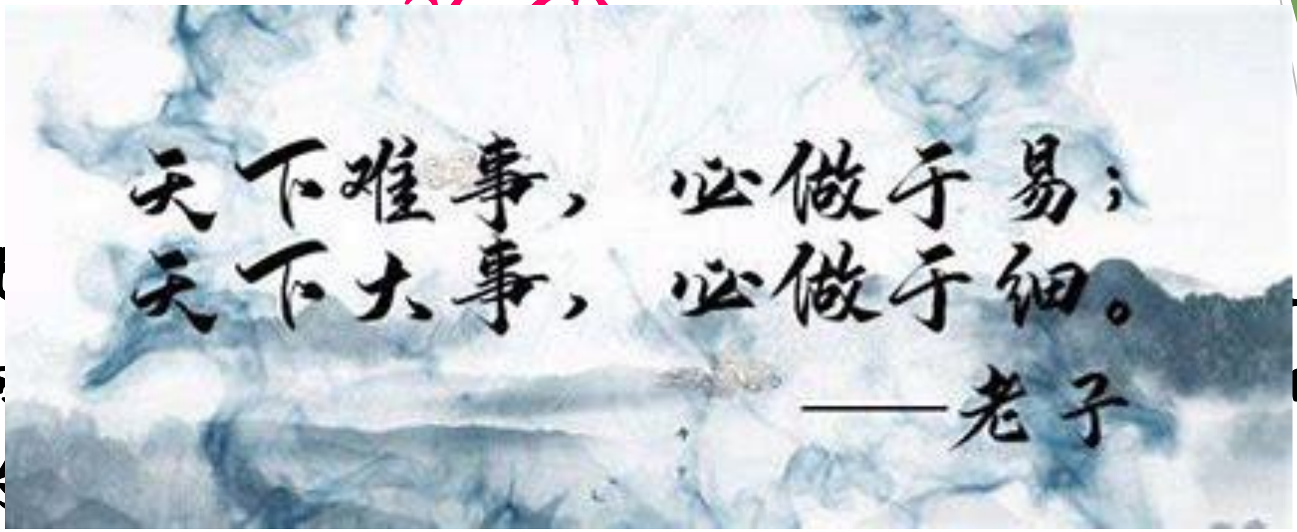
- 化学位不等于偏摩尔性质。偏摩尔性质有它的三要素：①恒温、恒压；②广度性质；③随某组分摩尔数的变化率。
- 偏摩尔自由焓定义为化学位是偏摩尔性质的一个特例。

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$$ ——最有用的公式

- 化学位之差决定化学反应和物质相间传递的方向。∴化学位μ_i是判断化学反应平衡和相平衡的重要依据。
- 但μ_i不能直接测量，需用可测量来表示。
- 由于μ_i=偏摩尔自由焓，因此研究偏摩尔自由焓及其与混合物的其它热力学性质的数学关系是十分必要的。

$$G = \sum x_i \overline{G}_i = \sum x_i \mu_i$$

的公式



- 化 … 的方
向 … 目平衡
的

- 但μ_i不能容易直接计算，需用可计算来表示。
- 由于μ_i=偏摩尔自由焓，因此研究偏摩尔自由焓及其与混合物的其它热力学性质的数学关系是十分必要的。

$$G = \sum x_i \overline{G}_i = \sum x_i \mu_i$$

多选题 1分

设置

此题未设置答案，请点击右侧设置按钮

下列属于偏摩尔性质的是

A $[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}]_{p,nS,n_j\neq i}$

B $[\frac{\partial(H)}{\partial n_i}]_{P,T,n_j\neq i}$

C $[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}]_{p,T,n_j\neq i}$

D $\mu_i=[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j\neq i}$

提交

多选题 1分

设置

下列属于偏摩尔性质的是

A $[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}]_{p,nS,n_j\neq i}$

B $[\frac{\partial(H)}{\partial n_i}]_{P,T,n_j\neq i}$

C $[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}]_{p,T,n_j\neq i}$

D $\mu_i=[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j\neq i}$

提交

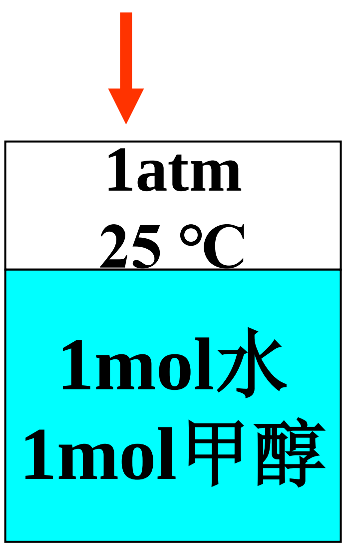
例1: 已知$1atm, 25^oC$下$V_{H_2O（纯）} = 18.02cm^3/mol$;

$\overline{V}_{H_2O(x_{水}=0.5)} = 16.52cm^3/mol$

问向杯中加入$0.006mol$水后,溶液体积增加多少?

解: $\overline{V_i} = [\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$

0.006molH_2O



$\Delta(nV) = \Delta n V_{H_2O（纯）}$

$= 0.006 \times 18.02 = 0.108cm^3$

$\Delta(nV) = \Delta n [\overline{V}_{H_2O(x_{水}=0.5)}]$

$= 0.006 \times 16.5 = 0.099cm^3$

- 例2：在1atm、25 ℃条件下，x_1=0.3的甲醇（1）-水（2）混合物中，加入0.1mol的水，测得混合物体积增加了1.78cm³。已知水的摩尔性质为V_2=18.02（cm³ mol⁻¹)，求水的偏摩尔体积与纯水摩尔体积之差。

解：$\bar{V}_i = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial(nV)}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \approx \left(\frac{\Delta nV}{\Delta n_2}\right)_{T,P,n_1} = \frac{1.78}{0.1} = 17.8\,cm^3/mol$$

答：纯水与其偏摩尔体积之差是 18.02-17.8=0.22($cm^3\ mol^{-1}$)，对于0.1mol的水，体积差是0.022cm^3；

二.摩尔性质M和偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的关系

1. 用偏摩尔性质表达摩尔性质

$$\boxed{M = \sum_i^N \frac{n_i}{n}\overline{M}_i = \sum_i^N x_i \overline{M}_i}$$

对于纯物质，有 $M = \overline{M}_i$

2. 用摩尔性质表达偏摩尔性质

$$\overline{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

2. 用摩尔性质表达偏摩尔性质

$$\overline{M}_i = [\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

通过一系列推导（P.94）得

$$\overline{M}_i = M - \sum_{k\neq i} x_k (\frac{\partial M}{\partial x_k})_{T,P,x_{j\neq k,i}}$$

对常用的二元系，有

$$\overline{M}_1 = M - x_2(\frac{\partial M}{\partial x_2})_{T,P}$$

$$\overline{M}_2 = M - x_1(\frac{\partial M}{\partial x_1})_{T,P}$$

或

$$\overline{M}_1 = M + x_2(\frac{\partial M}{\partial x_1})_{T,P}$$

$$\overline{M}_2 = M + x_1(\frac{\partial M}{\partial x_2})_{T,P}$$

§ 4.2.3 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的计算

1) 解析法： 已知 $nM = f(n_i)$

$$\therefore \text{用} \overline{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,p,n_{j\neq i}} \text{即可解得}$$

已知 $M = f(x_i)$ $\boxed{\overline{M}_1 = M - x_2\left(\frac{\partial M}{\partial x_2}\right)_{T,P}}$ 即可解得

例3已知NaCl水溶液体积为 $nV = a + bn_2 + cn_2^2 + dn_2^3$

求水(1)和NaCl(2)的偏摩尔体积。

解：$\overline{V_2} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_2}\right]_{T,P,n_1} = b + 2cn_2 + 3dn_2^2$

$$\overline{V_1} = {(nV - n_2\overline{V_2})}\Big/{n_1} = (a - cn_2^2 - 2dn_2^3)/n_1$$

例4在100 ℃和0.1013MPa下，丙烯腈（1）-乙醛（2）二元混合气体的摩尔体积为

$$V = RT/P + (ax_1^2 + bx_2^2 + 2cx_1x_2)$$

a,b,c是常数，其单位与*V*的单位一致。试推导偏摩尔体积与组成的关系，并讨论纯组分1的摩尔性质和组分1在无限稀时的偏摩尔性质。

$$\overline{V}_1 = RT/P + a\left(x_1^2 + 2x_1x_2\right) + \left(2c - b\right)x_2^2$$

解 $\because \overline{M}_1 = M - x_2\left(\frac{\partial M}{\partial x_2}\right)_{T,P}$ $\quad \therefore \overline{V}_1 = V + \left(1 - x_1\right)\frac{\partial V}{\partial x_1}$

$$V = RT/p + \left(ax_1^2 + b\left(1 - x_1\right)^2 + 2cx_1\left(1 - x_1\right)\right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x_1} = 2ax_1 - 2bx_2 - 2cx_1 + 2cx_2$$

$$\bar{V}_1 = RT/P + a\left(x_1^2 + 2x_1x_2\right) + \left(2c - b\right)x_2^2$$

$x_1 = 1, x_2 = 0$ 时 $\longrightarrow$ $\bar{V}_1(x_1 = 1) = RT/P + a$

$V = RT/P + (ax_1^2 + bx_2^2 + 2cx_1x_2)$

$V(x_1 = 1) = RT/P + a$

$$\left.\begin{array}{l}\bar{V}_1(x_1 = 1) = RT/P + a \\ V(x_1 = 1) = RT/P + a\end{array}\right\} = V_1$$

$x_1 \to 0, x_2 \to 1$ $\longrightarrow$ $\lim_{x_1 \to 0} \bar{V}_1 = RT/P + 2c - b = \bar{V}_1^{\infty}$

注意 $\bar{M}_i^{\infty}$ 与 M_i 的区别！

$\bar{M}_i^{\infty} = \lim_{x_i \to 0} \bar{M}_i$ 称之为组分*i*的无限稀偏摩尔性质

$M_i = \lim_{x_i \to 1} \bar{M}_i$ 称之为纯组分*i*的摩尔性质

例5（$P.96$例$4-4$）：在25℃,1atm以下，含组分1与2的二元溶液的焓可以由下式表示：$H=100x_1+150x_2+x_1x_2\cdot(10x_1+5x_2)$

式中H单位为$kcal/kmol$，x_1，x_2分别为组分1,2的摩尔系数，求

（1）用x_1表示的$\bar{H}_1,\bar{H}_2$

（2）纯组分1与2的H_1与H_2

（3）组分1与2在无限稀释溶液的偏摩尔焓$\overline{H_1^\infty},\overline{H_2^\infty}$

解：首先用x_1来表示H；$x_2=1-x_1$

$$H=100x_1+150x_2+x_1x_2\cdot(10x_1+5x_2)$$

$$=100x_1+150(1-x_1)+x_1\cdot(1-x_1)[10x_1+5(1-x_1)]$$

$$=150-45x_1-5x_1^3$$

① 求用x_1表示的$\bar{H}_1, \bar{H}_2$

$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1)\left(\frac{\partial M}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1\left(\frac{\partial M}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$H = 150 - 45x_1 - 5x_1^3$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x_1}\right)_{T,P} = (-45 - 15x_1^2)$$

$$\bar{H}_1 = H + (1 - x_1)\left(\frac{\partial H}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$= (150 - 45x_1 - 5x_1^3) + (1 - x_1)(-45 - 15x_1^2)$$

$$= 105 - 15x_1^2 + 10x_1^3 \ (kcal/kmol)$$

$$\bar{H}_2 = H - x_1\left(\frac{\partial H}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$\bar{H}_2 = 150 + 10x_1^3$$

② 纯组分1与2的H_1与H_2

$$\bar{H}_1 = 105 - 15x_1^2 + 10x_1^3 \qquad \bar{H}_2 = 150 + 10x_1^3$$

a、当$x_1 = 1$，$x_2 = 0$时，

$$H_1 = \bar{H}_1 = 105 - 15 + 10 = 100 kcal/kmol$$

b、当$x_1 = 0$，$x_2 = 1$时，

$$H_2 = \bar{H}_2 = 150 + 0 = 150 kcal/kmol$$

（3）组分1与2在无限稀释溶液的偏摩尔焓$\bar{H}_1^\infty$，$\bar{H}_2^\infty$

a、当$x_1 \to 0$，$x_2 \to 1$时，

$$\bar{H}_1^\infty = \lim_{x_1 \to 0} \bar{H} = 105 - 0 + 0 = 105 kcal/kmol$$

b、当$x_2 \to 0$，$x_1 \to 1$时，

$$\bar{H}_2^\infty = \lim_{x_2 \to 0} \bar{H} = 150 + 10 = 160 kcal/kmol$$

§ 4.2.3. 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的计算

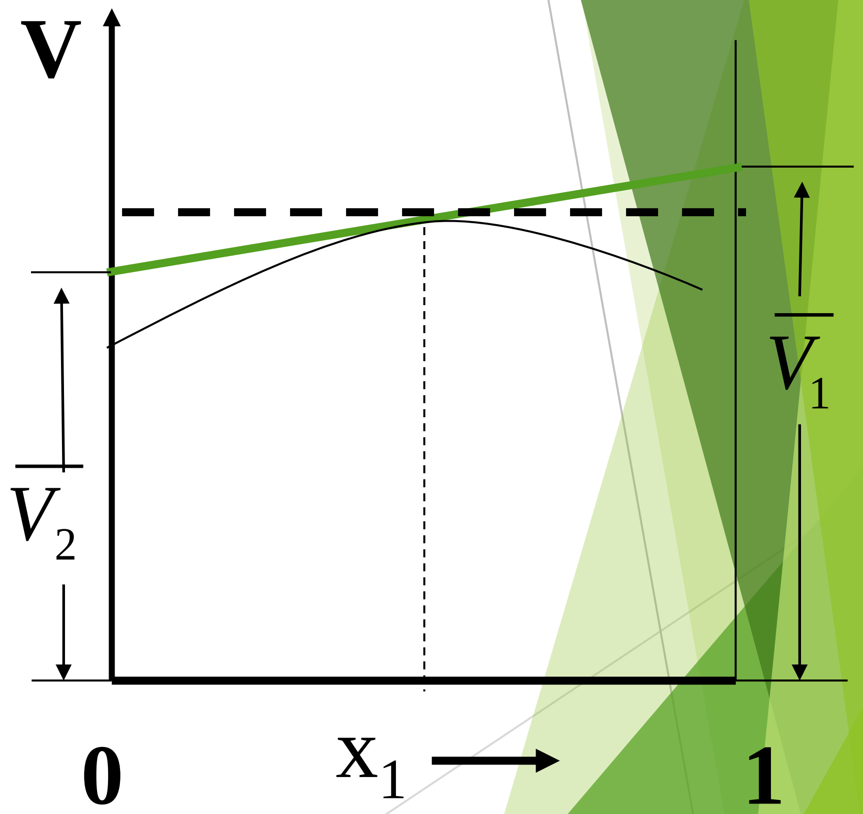
2) 截距法（作图法）

已知: $V = f(x_1)$

可以证明（P.95）：

$$\overline{V}_1 = V - x_2 \left(\partial V / \partial x_2 \right)_{T,p}$$

$$\overline{V}_2 = V - x_1 \left(\partial V / \partial x_1 \right)_{T,p}$$



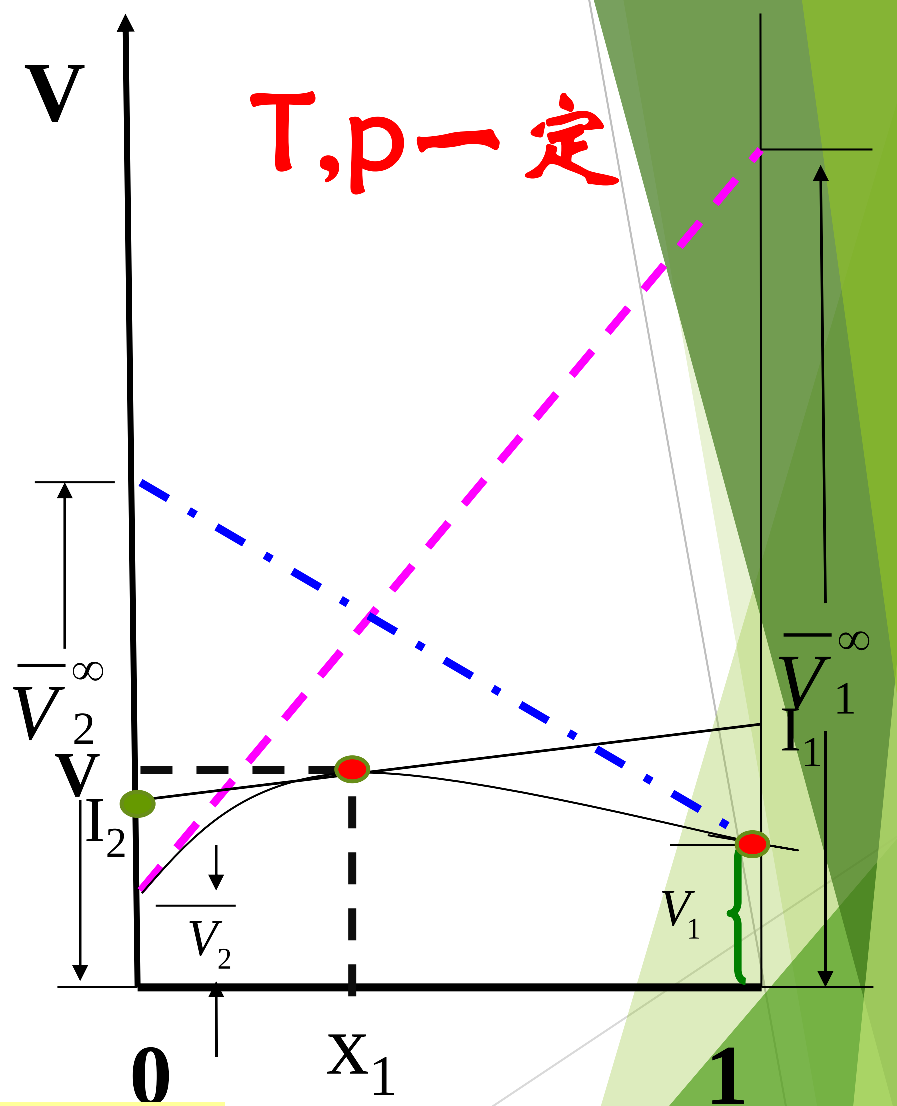
$$\left(\partial V \big/ \partial x_1\right)_{T,p} = \frac{V - I_2}{x_1 - 0}$$

$$\Rightarrow I_2 = V - x_1\left(\partial V \big/ \partial x_1\right)_{T,p}$$

$$\overline{V}_2 = V - x_1\left(\partial V \big/ \partial x_1\right)_{T,p}$$

$$\overline{V}_2 = I_2$$

$$\overline{V}_1 = I_1$$



$$\lim_{x_2 \to 0;\ x_1 \to 1} \overline{V}_2 = \overline{V}_2^{\infty}$$

$$\lim_{x_1 \to 0;\ x_2 \to 1} \overline{V}_1 = \overline{V}_1^{\infty}$$

$\overline{V}_i^{\infty}$ 与 V_i 的区别

$$\overline{V}_1(x_1=1)=V_1$$

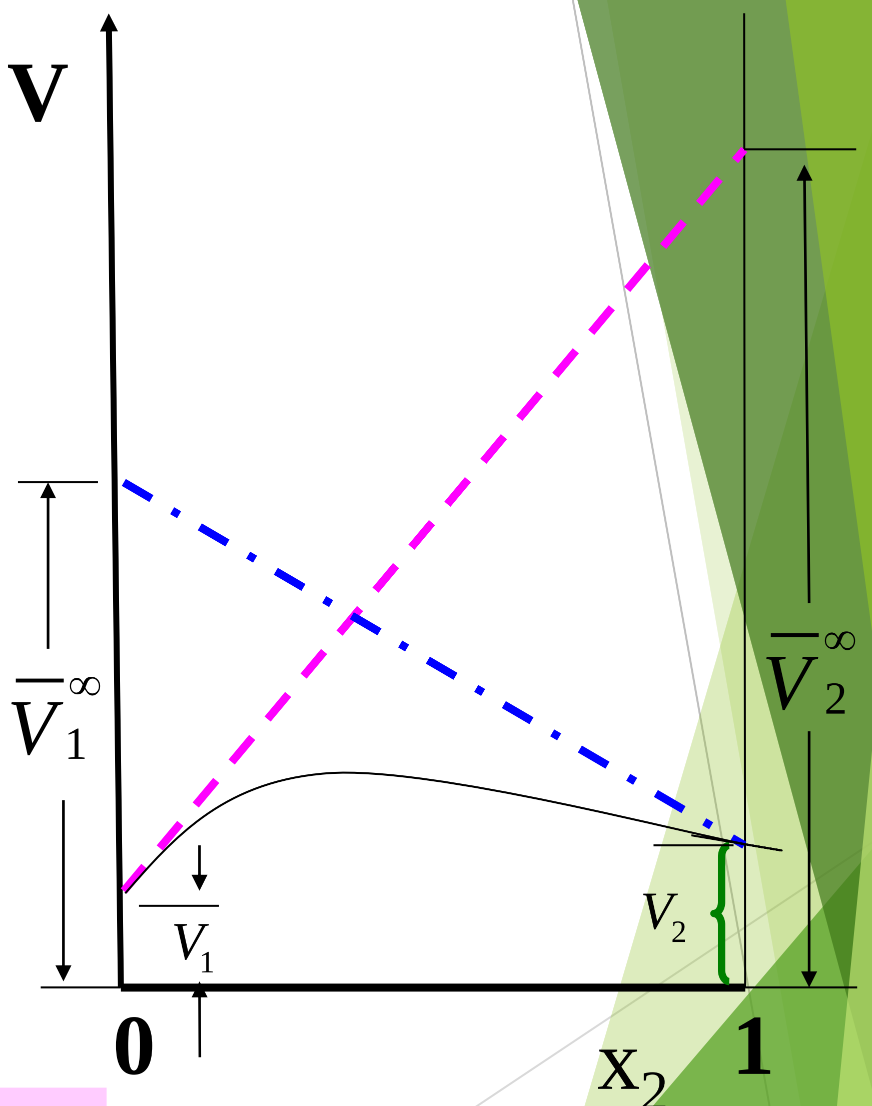
$$\lim_{x_1\to 0;\ x_2\to 1}\overline{V}_1=\overline{V}_1^{\infty}\neq V_2$$

$$\overline{V}_2(x_2=1)=V_2$$

$$\lim_{x_2\to 0;\ x_1\to 1}\overline{V}_2=\overline{V}_2^{\infty}\neq V_1$$

$$\overline{M}_i^{\infty}=\lim_{x_i\to 0}\overline{M}_i$$

$$\overline{M}_i(x_i=1)=M_i$$



- 例6（P.95例4-2） 实验室需要配制含有20%(wt%)的甲醇的水溶液$3\times10^{-3}m^3$作防冻剂，问在20℃时需要多少体积的甲醇（1）和水（2）混合，方能恰好配制成$3\times10^{-3}m^3$的防冻溶液。
- 已知20℃ 时20%(wt%)的甲醇溶液的偏摩尔体积为 $\overline{V}_1=37.8cm^3/mol$ $\overline{V}_2=18.0cm^3/mol$，20℃ 时甲醇的体积为$V_1$=40.46 ($cm^3\ mol^{-1}$)，纯水的V_2=18.02 ($cm^3\ mol^{-1}$）。

$$解:1)\ 将wt\% \rightarrow 摩尔分数x$$

$$x_1=0.1233;\quad x_2=0.8767$$

$$V=x_1\overline{V}_1+x_2\overline{V}_2=20.44cm^3/mol$$

2）配制防冻剂需要的总摩尔数 n

$$n=\frac{(nV)}{V}=3000/20.44=146.77mol$$

3）需要的甲醇和水的体积

$$V_{1t}=x_1nV_1=0.1233\times146.77\times40.46=732.33cm^3$$

$$V_{2t}=x_2nV_2=0.8767\times146.77\times18.04=2321.21cm^3$$

4）需要的总体积

$$V_{1t}+V_{2t}=732.33+2321.21=3053.54cm^3$$

甲醇和水混合后体积缩小

$$\Delta V=3000-3053.54=-53.54cm^3$$

§4.2.3 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的计算

利用状态方程求取偏摩尔体积[1]

1967 年，美国科学院院士PRAUSNITZ 教授运用RK 方程计算了非极性液体合物中的偏摩尔体积，但高压下的预测值还不能令人满意。

1975 年美孚研究开发公司的 Lee 和 Kesler 基于 Pitzer 的三参数对应状态原则，开发LK 方程

1980 年，宾夕法尼亚州立大学的 Daubert 教授SRK

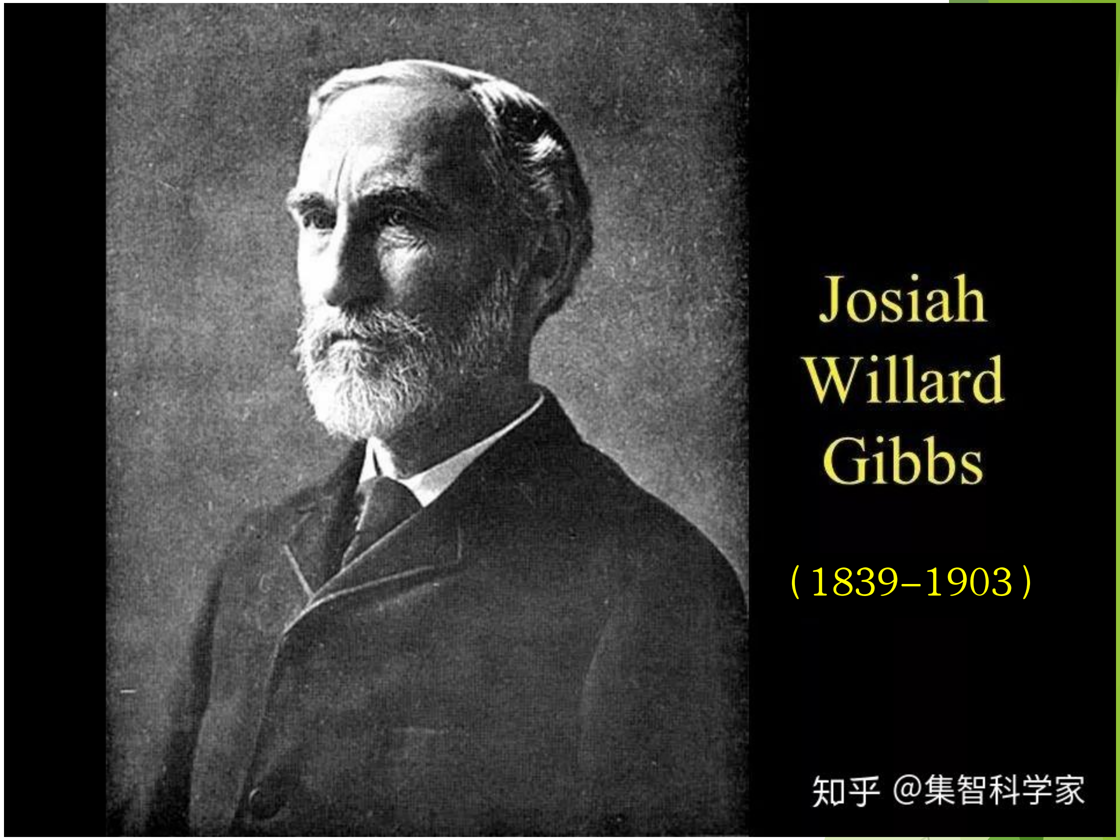
和PR 方程来计算非极性流体偏摩尔性质的差异。

1996 年，意大利比萨大学 Gian-ni 教授采用基团贡献法来计算水溶液中有机离子溶质的偏摩尔体积

参考文献：[1]臧婷婷，石文涛等.摩尔体积的计算及应用[J].化工时刊，2018，32（2）：36-38.

§4.2.4. Gibbs-Duhem方程

美国物理化学家、数学物理学家。他奠定了化学热力学的基础，提出了吉布斯自由能与吉布斯相律。他创立了向量分析并将其引入数学物理之中。



爱因斯坦称之为“美国历史上最杰出的英才”

登山者与科研者：都是耐得住孤单的旅程，总是向最高峰挑战，仔细地规划行进路径，并在艰难的攀登中自得其乐。

§4.2.4. Gibbs-Duhem方程

- 从偏摩尔性质可以得出溶液相平衡热力学中一个最重要的基本方程——Gibbs-Duhem方程。

$$G-D\text{方程} \qquad \sum (x_i d\overline{M}_i)_{T,P} = 0$$

$$\sum (x_i d\overline{G}_i)_{T,P} = 0 \text{（最常见形式）}$$

- 说明：
- 1）混合物中各组分的偏摩尔性质并非相互独立。它们之间的依赖关系就是Gibbs-Duhem方程。
- 2）利用该方程，可以从某一组分的偏摩尔性质求另一组分的偏摩尔性质。
- 3）并检验实验测得的数据、建立的模型是否正确

- 例7 有人建议，采用下列方程组表示等P，T下二元系的偏摩尔体积。试证明其合理性。

$$\overline{V}_1 - V_1 = a + (b-a)x_1 - bx_1^2;\quad \overline{V}_2 - V_2 = a + (b-a)x_2 - bx_2^2$$

解：根据$G-D$方程 $\sum(x_i d\overline{M}_i)_{T,P} = 0$

关键需证明 $x_1 d\overline{V}_1 + x_2 d\overline{V}_2 \overset{?}{=} 0$ （恒温、恒压下）

或 $x_1 \dfrac{d\overline{V}_1}{dx_1} = -x_2 \dfrac{d\overline{V}_2}{dx_1} \overset{?}{=} x_2 \dfrac{d\overline{V}_2}{dx_2}$

$$x_1 \frac{d\overline{V}_1}{dx_1} = (b-a)x_1 - 2bx_1^2 \qquad x_2 \frac{d\overline{V}_2}{dx_2} = (b-a)x_2 - 2bx_2^2$$

$$x_1 \frac{d\overline{V}_1}{dx_1} \neq x_2 \frac{d\overline{V}_2}{dx_2}$$

$\therefore$不合理

Gibbs-Duhem方程

T，P一定

$$\sum (x_i d\overline{M}_i)_{T,P} = 0$$

二元体系：

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

$$x_1\left(\frac{d\overline{M}_1}{dx_1}\right) + x_2\left(\frac{d\overline{M}_2}{dx_1}\right) = 0$$

$$x_1\left(\frac{d\overline{M}_1}{dx_1}\right) = x_2\left(\frac{d\overline{M}_2}{dx_2}\right)$$

Gibbs-Duhem方程

$$\overline{M} = \overline{V}, \overline{U}, \overline{H}, \overline{S}, \overline{A}, \overline{G}$$

例8 在25℃和0.1MPa时，测得甲醇（1）中水（2）的摩尔体积近似为 $\overline{V}_2 = 18.1 - 3.2x_1^2$ $cm^3\ mol^{-1}$，及纯甲醇的摩尔体积为 $V_1=40.7cm^3\ mol^{-1}$。试求该条件下的甲醇的偏摩尔体积和混合物的摩尔体积。

解：本题属于从一种偏摩尔性质计算另一种偏摩尔性质。

在保持*T*、*P*不变化的情况下，Gibbs-Duhem方程为：

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

$$\therefore d\overline{V}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\overline{V}_2 = -\frac{x_2}{x_1}\left(-6.4x_1 dx_1\right) = -6.4x_2 dx_2$$

1）甲醇的偏摩尔体积：

$$d\overline{V_1} = -6.4x_2 dx_2 \qquad \int_{V_1}^{\overline{V_1}} d\overline{V_1} = \int_0^{x_2} -6.4x_2 dx_2$$

得 $\overline{V}_1 - V_1 = -3.2x_2^2$ （V_1=40.7cm^3 mol^{-1}）

$\therefore \overline{V}_1 = 40.7 - 3.2x_2^2$

2）混合物的摩尔体积

$V = x_1\overline{V}_1 + x_2\overline{V}_2$ （$\overline{V}_2 = 18.1 - 3.2x_1^2$）

$$= x_1\left(40.7 - 3.2x_2^2\right) + x_2\left(18.1 - 3.2x_1^2\right)$$

$= 40.7x_1 + 18.1x_2 - 3.2x_1x_2$

多选题 1分

设置

偏摩尔性质是可以计算的，计算方法有哪些?

A 截距法

B 解析法

C 状态方程法

D 吉布斯-杜亥姆公式

提交

单选题 1分

设置

两个组分的体系无限稀释的偏摩尔焓，下列说法正确的是

A 1组分的无限稀释的偏摩尔焓等于2组分的摩尔焓。

B 1组分的无限稀释的偏摩尔焓和2组分的无限稀释的偏摩尔焓无关。

C 2组分的无限稀释的偏摩尔焓等于1组分的摩尔焓。

D 1组分的无限稀释的偏摩尔焓等于1组分的组成趋近于零时1组分偏摩尔焓的值。

提交

单选题 1分

设置

目前为止，第4章你认为重要的公式有几个？写一写。

A 2

B 3

C 4

D 5

提交

§4.3 混合变量

一、现象：

对于真实溶液来说，其性质M与各组分性质M_i的加和一般说来并不相等，需加修正项△M。

二、定义

1.△M的定义 ——混合变量

$$\Delta M = M - \sum x_i M_i$$

M_i —组分i纯物质时的摩尔性质

M —溶液的摩尔性质

x_i —组分i在溶液中的摩尔分数

例9 已知MeOH(1)-H_2O(2)(x_1=0.4; 25 ℃，1atm)

$V_1 ml/mol$	$V_2 ml/mol$	$\bar{V}_1 ml/mol$	$\bar{V}_2$ ml/mol
40.53	18.07	39.01	17.35

试问**混合后体积是否缩小？缩小多少？**

解：
$$\Delta V = V - \sum_{i=1}^{2} x_i V_i$$

$$= x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2 - x_1V_1 - x_2V_2 \quad = -1.04 ml/mol$$

$$= x_1(\bar{V}_1 - V_1) + x_2(\bar{V}_2 - V_2) \quad = x_1\Delta\bar{V}_1 + x_2\Delta\bar{V}_2$$

$$\Delta\bar{V}_i = \bar{V}_i - V_i \qquad = \sum x_i \Delta\bar{V}_i$$

——组分i偏摩尔混合体积变量

2. $\Delta\overline{M}_i$的定义： 混合过程偏摩尔性质的变化

$$\text{定义}\ \Delta\overline{M}_i=\overline{M}_i-M_i$$

$$\Delta M=M-\sum x_i M_i=\sum x_i(\Delta\overline{M}_i)$$

$$\Delta\overline{M}_i=\left[\frac{\partial(n\Delta M)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$\Delta\overline{M}_i$ 代表当1mol纯i组分在相同的T，P下，由其纯物质变为给定组成溶液的某组分时的性质变化。

结论：$\Delta\overline{M}_i$是 ΔM 的 偏 摩 尔 性 质

多选题 1分

设置

下列公式正确的是

A $\Delta\overline{S}_i = [\frac{\partial(n\Delta S)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$

B $\Delta G = \sum x_i(\Delta\overline{G}_i)$

C $x_1(\frac{d\Delta\overline{A}_1}{dx_1}) + x_2(\frac{d\Delta\overline{A}_2}{dx_1}) = 0$

D $\Delta\overline{H}_1 = \Delta H - x_2(\frac{\partial\Delta H}{\partial x_2})_{T,P}$

提交

三、有用的混合性质

混合焓变化

$$\Delta H = H - \sum_{i=1}^{N} x_i H_i$$

溶解热：固体，气体溶解在溶液中产生的热效应。

教材102页例题4-8

§4.4 逸度和逸度系数

汽液平衡时 $\mu_i^V = \mu_i^L$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

f:逸度

非理想气体、溶液

$$P y_i \hat{\varphi}_i^V = P_i^{sat} \varphi_i^{sat} x_i \gamma_i$$

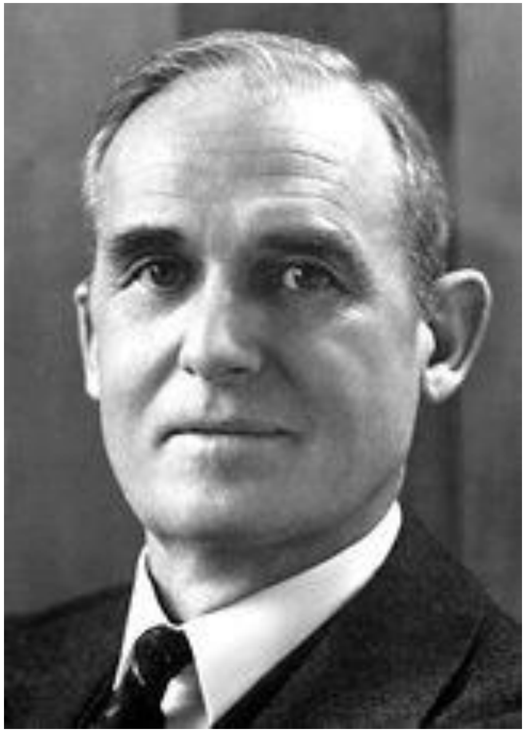
逸度系数

活度系数

$$K_i = y_i / x_i = p_i^{sat} / P$$

$$\Rightarrow P y_i = p_i^{sat} \cdot x_i$$

理想气体、理想溶液



Gilbert Newton Lewis

(1875-1946年)

- 1901和1907年，先后提出了逸度和活度的概念，对于真实体系用逸度代替压力，用活度代替浓度。
- 1923年他从电子对的给予和接受角度提出了新的广义酸碱概念，即路易斯酸碱理论。

路易斯十分重视基础教育，他要求化学系的所有教师都要参加普通化学课程的教学和建设，要求低年级学生必须打好基础，为此他选派一流的教师给低年级学生上课。

“加强基础知识的学习，打牢基本功，培养创新能力，所谓树高千尺，营养还在根部，把基础打牢了，将来可以触类旁通”--李克强总理

投票 最多可选1项

设置

液体有逸度吗?

- A 有
- B 没有

提交

§4.4 逸度和逸度系数
Fugacity and Fugacity Coefficient

§4.3.1 逸度和逸度系数的定义及物理意义

§4.3.2 纯气体的逸度计算

§4.3.3 纯液体逸度

§4.3.4 混合物中组分逸度

§4.3.5 混合物的逸度与其组分逸度

§4.3.6 压力和温度对逸度的影响

§4.4.1逸度和逸度系数的定义及物理意义

一.逸度和逸度系数的定义

自由焓的基本关系式: $dG = -SdT + VdP$

等T下，1mol纯组分i $dG_i = V_i dP$ （等温）

对于理想气体

$$dG_i = (RT/P)dP = RTd\ln P \quad （等温） \quad (1)$$

对于真实气体 $dG_i = V_i dP$ （等温）

—真实气体V_i的EOS复杂，无法得到像(1)式的简单形式！

怎么办？？？

§4.4.1逸度和逸度系数的定义及物理意义

- 为了计算方便，可以采用一种新的处理方法，即让逸度f代替压力P，以保持(1)式的简单形式。即

$$dG_i = RT\,d\ln f_i \qquad (2)$$

f_i—纯物质i的"校正压力"或"有效压力"，单位同压力P。理想气体：$RT\,d\ln f_i = RT\,d\ln P$

可得

$$\lim_{P\to 0}\frac{f_i}{P} = 1 \qquad (3)$$

实际气体：

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P} \qquad (4)$$

—纯组分i的逸度系数

式(2),(3)，(4)即是真实气体纯组分i逸度和逸度系数的完整定义。

二.逸度和逸度系数的物理意义

1、对于纯物质，理想气体$f_i=P$

对于纯物质，真实气体f_i是“校正压力”或“有效压力”

Φ_i表示真实气体与理想气体的偏差。

2、物质在任何状态下都有逃逸该状态的趋势，逸度f_i表示分子的逃逸趋势，相间的传递推动力。

如在一定T下，液相的水分子有逃入气相的趋势，同时，气相的水分子有逃入液相的趋势。当两个趋势相等时，气液相两相达到了平衡。

多选题 1分

设置

纯物质达到相平衡的判据是一定温度和压力下

A 气相的化学势等于液相的化学势

B 气相的逸度等于液相的逸度

C 气相的逸度系数等于液相的逸度系数

D 气相的自由焓等于液相的自由焓

提交

§4.4.2 纯气体的逸度系数计算

$$f_i = P\varphi_i$$

应用中，首先求逸度系数，再计算逸度。

所以，逸度系数的计算很重要。

§4.4.2.1 计算纯物质逸度系数的关系式

§4.4.2.2利用状态方程计算纯物质逸度系数

§4.4.2.3利用对应态原理计算纯物质逸度系数

§4.4.2.4利用剩余性质计算纯物质逸度系数

§4.4.2.1 计算纯物质的逸度系数的公式

T一定 $dG_i = V_i dp$ 且 $dG_i = RT d\ln f_i$

$$\therefore RTd\ln f_i = V_i dp \xrightarrow{\frac{f_i}{p} = \phi_i} d\ln(\phi_i p) = \frac{V_i}{RT} dp$$

$$d\ln\phi_i = \frac{V_i}{RT} dp - \frac{1}{p} dp \qquad = (Z_i - 1)\frac{dp}{p}$$

积分

p: $0 \to p$

ϕ_i: $1 \to \phi_i$

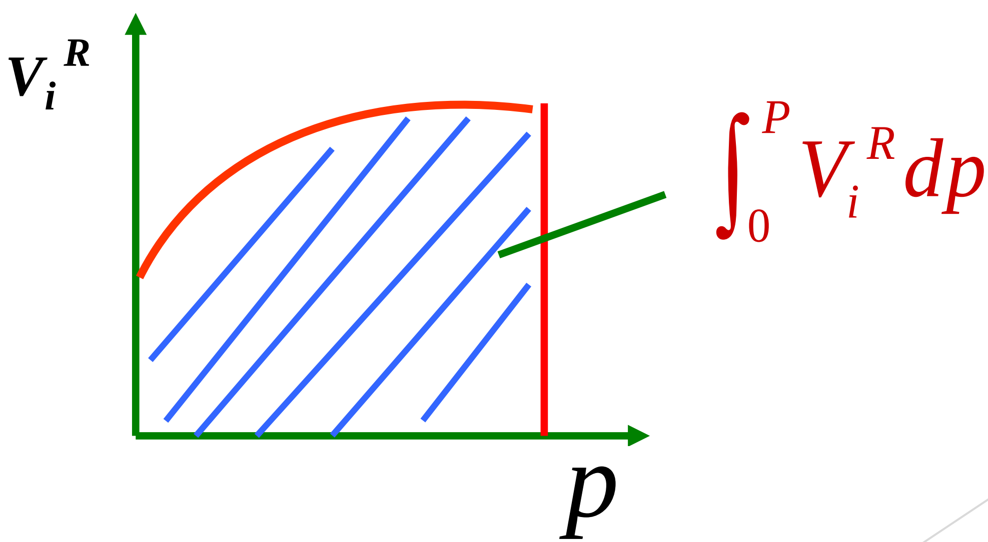
$\ln\phi_i$: $0 \to \ln\phi_i$

$$\therefore \ln\phi_i = \int_0^p \frac{Z_i - 1}{p} dp$$

$$= \frac{1}{RT}\int_0^p (V_i - \frac{RT}{p}) dp$$

剩余体积 $V_i^R = V_i - \dfrac{RT}{p}$

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT}\int_0^p \left(V_i - \frac{RT}{p}\right)dp = \frac{1}{RT}\int_0^p V_i^R dp$$



§4.4.2.2 由状态方程计算纯物质的逸度系数

EOS法计算逸度f=P· φ的误差可为1%。

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT}\int_0^p (V_i - \frac{RT}{p})dp \quad = \int_0^p \frac{Z_i - 1}{p}dp$$

例10 求以截断式维里方程表示的逸度系数。

$$Z_i = 1 + \frac{B_i p}{RT}$$

解：$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{p}dp = \int_0^p \frac{B_i}{RT}dp = \frac{B_i p}{RT}$

§4.4.2.2由状态方程计算纯物质的逸度系数

$$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{p} dp = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_i - \frac{RT}{p}) dp \qquad (1)$$

立方型 EOS均是以压力为显函数，故用(1)式不方便。改成以T，V为独立变量的计算逸度系数的方程(2).

$$ln\,\varphi_i = Z_i - 1 - ln\left(p/p^*\right) - \frac{1}{RT}\int_{V^*}^{V} pdV \qquad (2)$$

求R-K方程的逸度系数形式，教材P.107

$$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - Bp) - \frac{A}{B}\ln(1 + \frac{Bp}{Z_i})$$

或 $\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \frac{bp}{RT}) - \frac{a}{bRT^{1.5}}\ln(1 + \frac{b}{V_i})$

§4.4.2.2 由状态方程计算纯物质的逸度系数

RK方程 $\ln\frac{f_i}{p}=Z_i-1-\ln(Z_i-\frac{bp}{RT})-\frac{a}{bRT^{1.5}}\ln(1+\frac{b}{V_i})$

SRK方程 $\ln\frac{f_i}{p}=Z_i-1-\ln\frac{p\left(V_i-b\right)}{RT}-\frac{a}{bRT}\ln\left(1+\frac{b}{V_i}\right)$

PR方程 $\ln\frac{f_i}{p}=Z_i-1-\ln\frac{p\left(V_i-b\right)}{RT}-\frac{1}{2\sqrt{2}bRT}\ln\frac{V_i+\left(\sqrt{2}+1\right)b}{V_i-\left(\sqrt{2}-1\right)b}$

§4.4.2.3由对应态原理计算逸度系数

$$\ln\varphi_i=\int_0^P \frac{Z_i-1}{P}dP=\int_0^{p_r}(Z_i-1)\frac{dp_r}{p_r}$$

1）两参数法 $Z_i=f(T_r,p_r)$

两参数法的误差较大(10%),不常用

2）三参数法 $Z_i=f(T_r,p_r,\omega)$

①普遍化压缩因子法

②普遍化维里系数法

仍用图**2-14**判断是用① 还是②

①普遍化压缩因子法

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

利用对应状态原理的思想

$$\ln(\phi) = \ln(\phi)^{(0)} + \omega \ln(\phi)^{(1)}$$

$$\boxed{\varphi = \varphi^0 (\varphi^1)^\omega}$$

解法：$T_r, p_r \xrightarrow{P.108} \phi^0$，$\phi^1 \xrightarrow{\omega} \phi$

② 普遍化维里系数法

$$\ln\phi_i = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{p} dp$$ 维里方程 $$Z_i = 1 + \frac{B_i p}{RT}$$

$$\therefore \ln\phi_i = \int_0^P \frac{B_i}{RT} dp = \frac{B_i p}{RT}$$

$$B_i = \frac{RT_c}{p_c}(B^0 + \omega B^1)$$

$$\boldsymbol{B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}}$$

$$\boldsymbol{B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}}$$

解法： $T_r, p_r, \omega \rightarrow B^0, \ B^1 \rightarrow B_i \rightarrow \phi_i$

P.109 例4-10

例11 用下列方法计算407K，10.203MPa下丙烷的逸度（a）理想气体 （b）RK方程 .（c）普遍化三参数法

解： (a) 理想气体 f=p=10.203MPa

(b) 查表 $T_c = 369.8K$ $P_c = 4.246MPa$ $\omega = 0.152$

$$a = 0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c} = 1.830\times10^7 MPa\cdot cm^6\cdot K^{0.5}/mol^2$$

$$b = 0.08664\frac{RT_c}{p_c} = 62.74cm^3/mol$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

迭代解得 V=151.45cm³/mol

$$\ln\varphi = \frac{pV}{RT} - 1 + \ln\frac{p(V-b)}{RT} + \frac{a}{bRT^{1.5}}\ln\frac{V}{V+b}$$

$$\ln\phi = \frac{10.203\times151.45}{8.317\times407} - 1 + \ln\frac{10.203(151.45-62.74)}{8.314\times407} + \frac{1.830\times10^{7}}{62.74\times8.314\times407^{1.5}}\ln\frac{151.45}{151.45+62.74} = 0.6970$$

$$\phi = 0.4981$$

$$f = \varphi p = 0.4981\times10.203 = 5.082MPa$$

- (c) 普遍化三参数法

$$T_r = \frac{407}{369.8} = 1.101 \qquad p_r = \frac{10.203}{4.246} = 2.403$$

由图2-14可知用普压法，查图

$$\phi^0 = 0.489 \qquad \phi^1 = 1.06$$

$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^{\omega} = 0.489(1.06)^{0.152} = 0.4938$$

$$f = \varphi p = 0.4938 \times 10.203 = 5.038 MPa$$

§4.4.3 纯液体（凝聚态）逸度

$$RT\ln\varphi_i = RT\ln\frac{f_i^L}{p} = \int_0^p \left(V_i - \frac{RT}{P}\right)dp \qquad (1)$$

计算分二步：

1.T下,$0 \to p_i^S$（气体）

2.T下，$p_i^s \to p$（液体）

$$= \int_0^{p_i^s}\left(V_i - \frac{RT}{p}\right)dp + \int_{p_i^s}^{p}\left(V_i^L - \frac{RT}{p}\right)dp$$

$$= RT\ln\frac{f_i^S}{p_i^S} + \int_{p_i^s}^{p} V_i^L dp - RT\ln\frac{p}{p_i^s}$$

$$\phi_i^S = \frac{f_i^S}{p_i^S}$$

$$\text{整理得} f_i^L = p_i^S\phi_i^S \exp\int_{p_i^S}^{p}\frac{V_i^L dp}{RT}$$

$$\phi_i^S = \frac{f_i^S}{p_i^S}$$

整理得 $f_i^L = p_i^S \phi_i^S \exp \int_{p_i^S}^{p} \frac{V_i^L dp}{RT}$

认为 V_i^L 不变

$$f_i^L = p_i^S \phi_i^S \exp[\frac{V_i^L (p - p_i^S)}{RT}]$$

$\varphi^s{}_i$ 校正饱和蒸汽对理想气体的偏离

Poynting校正因子，计算液体由 $p^s{}_i$ 压缩至p校正值。仅在高压下起作用。

例12 计算液体水在303.15K和在下列压力下的逸度。1）饱和蒸汽压；2）1MPa；3）10MPa。

解：查水蒸汽表，**303.15K**水的饱和性质为：

$$V^{sl}=1.0043cm^3g^{-1}=1.808\times10^{-5}m^3mol^{-1};\ p^s=4246Pa$$

1）由于饱和蒸汽压较低，可作理想气体处理，$\varphi^s_i=1$

即$f^{sv}=f^{sl}=p^s=4246Pa$；

2）$$f_i^L=p_i^S\varphi_i^S\exp\left[\frac{V_i^L(p-p_i^S)}{RT}\right]$$

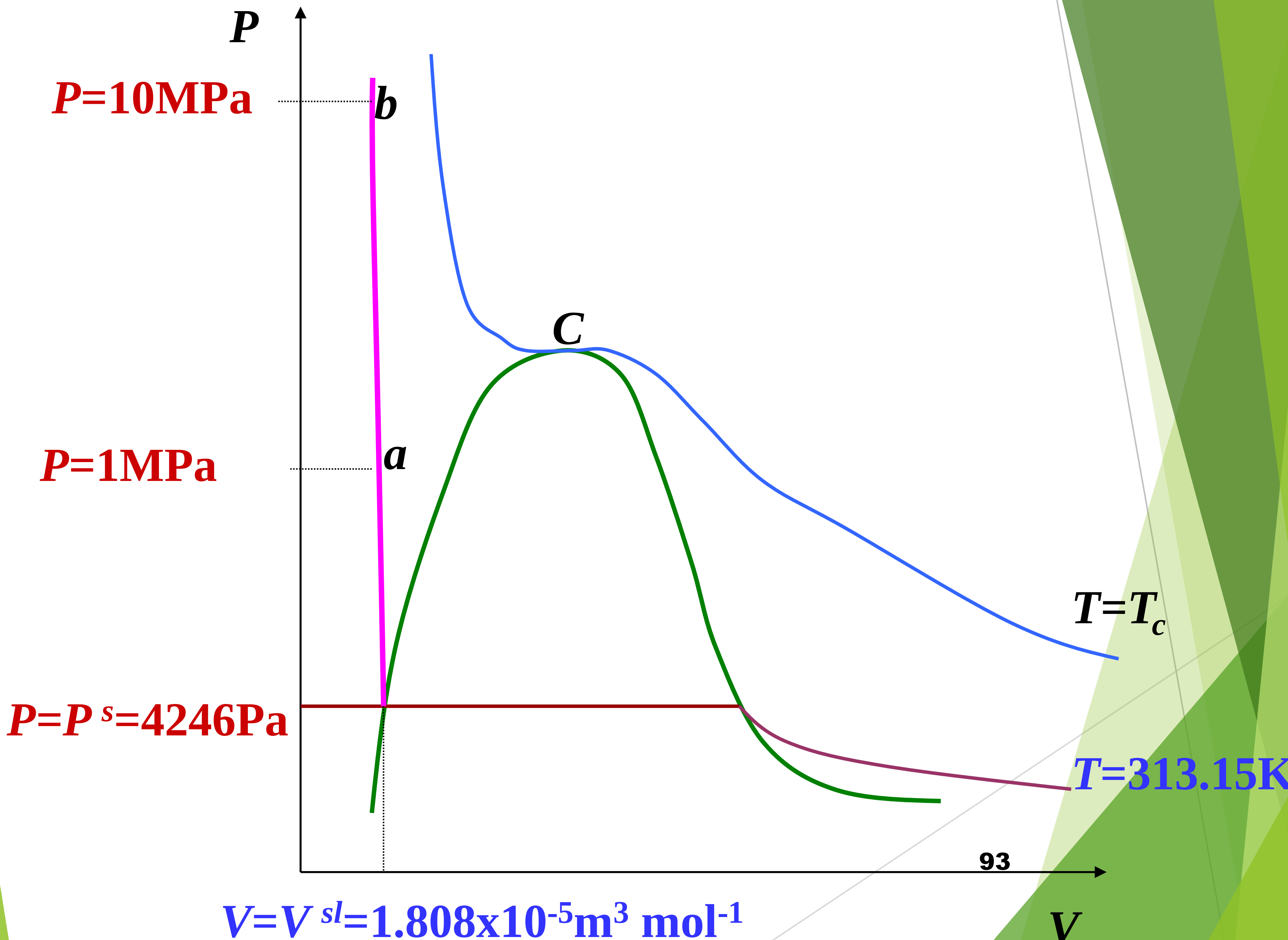
$$=4246\times1\times\exp\left[\frac{1.808\times10^{-5}(p-4246)}{8.314\times303.15}\right]$$

在$1MPa$时，$f_i^L=4246\times1.007=4276.44Pa$

$$\phi_i^l=\frac{f_i^l}{p_i^l}=0.00427$$

3）在$10MPa$时，$f_i^L=4246\times1.074=4561.64Pa$

$$\varphi_i^l=0.000456$$



P
P=10MPa
b
C
P=1MPa
a
T=T_c
P=P s=4246Pa
T=313.15K
V
V=V sl=1.808x10-5m3 mol-1

多选题 1分

设置

对于同温纯物质下列说法正确的是

A 液相的逸度大于气相的逸度

B 液相的逸度系数小于气相的逸度系数

C 饱和液相的逸度等于饱和气相的逸度

D 饱和液相的逸度系数等于饱和气相的逸度系数

提交

§4.4 逸度和逸度系数
Fugacity and Fugacity Coefficient

§4.4.1 逸度和逸度系数的定义及物理意义

§4.4.2 纯气体的逸度计算

§4.4.3 纯液体逸度

§4.4.4 混合物中组分逸度

§4.4.5 混合物的逸度与其组分逸度

§4.4.6 压力和温度对逸度的影响

§4.4.4 混合物的逸度和逸度系数

- 存在三种f和φ—纯组分、混合物、混合物中的i组分。

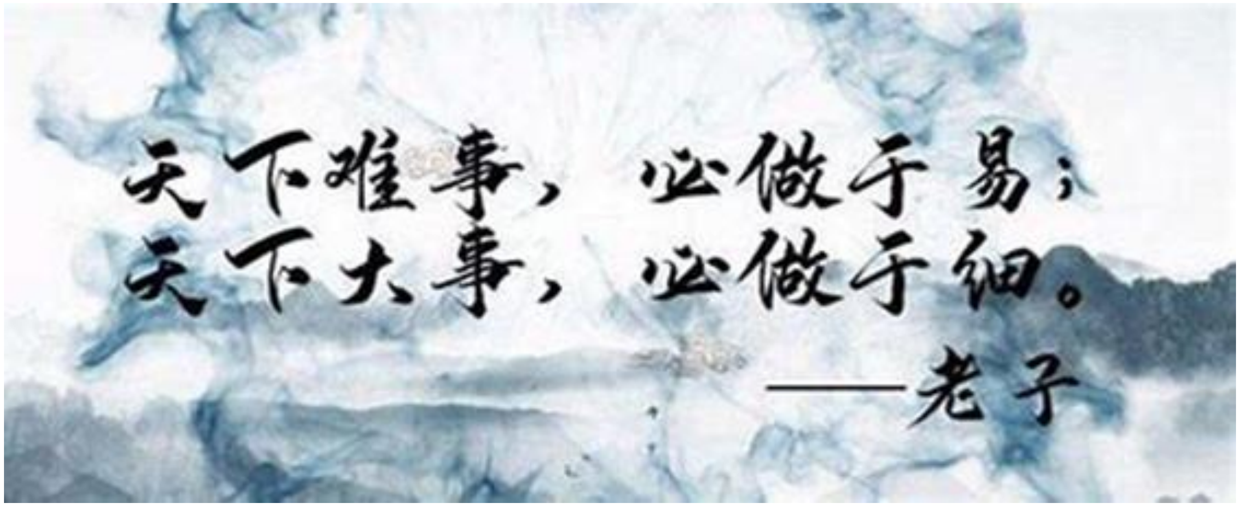
- 三种逸度和逸度系数的符号区别

三种逸度和逸度系数

1、纯组分 f_i，ϕ_i

2、混合物 f，$\phi\left(f_m，\ \phi_m\right)$

3、混合物中i组分 $\hat{f}_i$，$\hat{\phi}_i$


天下难事，必做于易；
天下大事，必做于细。
——老子

1、混合物的组分i逸度和逸度系数

纯物质 $dG_i = RTd\ln f_i$ （T一定）

混合物中i组分 $d\bar{G}_i = RTd\ln \hat{f}_i$（T一定） （1）

$\hat{f}_i, \bar{G}_i$ —混合物中i组分的逸度和偏摩尔自由焓

对于理想气体混合物组分i： $\hat{f}_i = P_i = Px_i$

$\therefore \lim\limits_{P \to 0}\left(\hat{f}_i / Px_i\right) = 1$ （2）

$\hat{\varphi}_i = \hat{f}_i / Px_i$ （3）

$\hat{\varphi}_i$ —混合物组分i的逸度系数，无因次

式(1),(2),(3)即是混合物中组分i的逸度和逸度系数定义。

2、混合物的组分i逸度和逸度系数的计算

(1) 基本计算公式

对于纯物质，T一定

$$\ln\varphi_i=\int_0^P\frac{Z_i-1}{P}dP$$

$$=\frac{1}{RT}\int_0^P\left(V_i-\frac{RT}{P}\right)dP$$

同样，对于气体混合物中组分在T，y_i一定时

$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i \cdot dP \qquad 且 d\bar{G}_i = RTd\ln \hat{f}_i$$

$$\ln \hat{\varphi}_i = \int_0^P \frac{\bar{Z}_i - 1}{P} dP = \frac{1}{RT}\int_0^P (\bar{V}_i - \frac{RT}{P}) dP$$

V为显函数

$$\ln \hat{\varphi}_i = \int_{V_t}^{\infty} [\frac{1}{RT}(\frac{\partial P}{\partial n_i})_{T,V_t,n_j} - \frac{1}{V_t}] dV_t - \ln Z_m$$

P为显函数

式中Z_m为总压P和T下的混合物的压缩因子，V_t为混合物总体积

(2) 用维里方程计算

$$\ln \hat{\varphi}_1 = \int_0^P \frac{\overline{Z}_1 - 1}{P} dP \qquad = \int_0^P \frac{1}{RT}\left[\frac{\partial(nB_m)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} dP$$

证明：

$$Z_m = 1 + \frac{B_m P}{RT}; \qquad nZ_m = n + \frac{nB_m P}{RT}$$

$$\overline{Z}_i = \left[\frac{\partial(nZ_m)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

对于二元体系

$$\overline{Z}_1 = 1 + \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB_m)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2}$$

$$B_m = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} y_i y_j B_{ij} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

$$= y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12}$$

式中 $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$

$$\therefore \left[\frac{\partial(nB_m)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = B_{11} + y_2^2\delta_{12}$$

最后：$\ln\hat{\varphi}_1 = \dfrac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2\delta_{12})$

$$\ln\hat{\varphi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2\delta_{12})$$

——适用于非极性及弱极性气体

求证 见P.113~114

$$B_i = \frac{RT_c}{P_c}(B^0 + \omega B^1)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

B_{12}的计算第二章的混合规则P.39

解题思路：$T_r, P_r, \omega \rightarrow B_{11}, B_{12}, B_{22} \rightarrow \hat{\varphi}_1, \hat{\varphi}_2$

P114例4-11　　P116表4-7

3、混合物的逸度和逸度系数

$$\begin{cases} dG = RTd\ln f \quad (T\text{一定}) \\ \lim\limits_{P\to 0}(f/P)=1 \\ \varphi = f/P \end{cases}$$

——混合物逸度和逸度系数定义。

多选题 1分

设置

混合物的逸度系数的计算公式和纯物质的逸度系数的计算公式：

A 形式一样

B 内涵不同

C 混合物的逸度系数的计算公式要用到混合规则

D 混合物的逸度系数的计算公式涉及到组分的摩尔分数

提交

§4.4.4 混合物的逸度和逸度系数

三种逸度和逸度系数的比较（等温下）

a.纯组分逸度f_i

$$dG_i = RTd\ln f_i$$

$$\lim_{P\to 0}\frac{f_i}{P}=1$$

$$\varphi_i=\frac{f_i}{P}$$

b.混合物中组分的分逸度 $\hat{f}_i$

$$d\overline{G}_i = d\mu_i = RTd\ln \hat{f}_i$$

$$\lim_{P\to 0}\frac{\hat{f}_i}{Px_i}=1$$

$$\hat{\varphi}_i=\frac{\hat{f}_i}{Px_i}$$

c.混合物的逸度f

$$dG = RTd\ln f$$

$$\lim_{P\to 0}\frac{f}{P}=1$$

$$\varphi=\frac{f}{P}$$

§4.4.5混合物逸度与其组分逸度之间关系

1. f与$\hat{f}_i$、φ与$\hat{\varphi}_i$的关系

$$dG = RT\,d\ln f \quad (1)$$

在一定T，p和组成下对(1)式积分：
由混合理想气体→真实溶液

$$G - G^{ig} = RT\ln f - RT\ln f^{ig}$$

$$nG - nG^{ig} = nRT\ln f - nRT\ln p \quad (2)$$

(2)式对n_i求微分

§4.4.5混合物逸度与其组分逸度之间关系

1. f与$\hat{f}_i$、φ与$\hat{\varphi}_i$的关系

$$nG - nG^{ig} = nRT\ln f - nRT\ln p \qquad (2)$$

(2)式对n_i求微分

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - \left[\frac{\partial(nG^{ig})}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} = RT\left[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - RT\ln P$$

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{ig} = RT\left[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - RT\ln P \quad (3)$$

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{ig} = RT[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}} - RT\ln P \quad (3)$$

另外：$d\overline{G}_i = RTd\ln\hat{f}_i$ (4)

在一定T，P和组成下对(4)式积分：由混合理想气体→真实气体，积分得：

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{ig} = RT\ln\hat{f}_i - RT\ln\hat{f}_i^{ig}$$

而$\hat{f}_i^{ig} = px_i$

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{ig} = RT\ln(\frac{\hat{f}_i}{x_i}) - RT\ln p \quad (5)$$

单选题 1分

设置

比较（3）和（5）式可与公式几符合?

$$\overline{G_i} - \overline{G_i^{ig}} = RT\left[\frac{\partial(n \ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - RT \ln P \quad (3)$$

$$\overline{G_i} - \overline{G_i^{ig}} = RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i}\right) - RT \ln p \qquad (5)$$

A 公式1

B 公式2

C 公式3

D 公式4

提交

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT\left[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - RT\ln P \quad (3)$$

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT\ln\hat{f}_i - RT\ln\hat{f}_i^{ig}$$

$$= RT\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i}\right) - RT\ln P \quad (5)$$

对比(3)式和(5)式可得：

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i}\right) = \left[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} \quad (6)$$

注意：

$\ln\hat{f}_i$ 不是偏摩尔性质

$\ln(\hat{f}_i/x_i)$是偏摩尔性质

2、表格

$$\ln \hat{\varphi}_i = \left(\frac{\partial n \ln \varphi}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\ln \varphi = \sum_{i=1}^{N} x_i \ln \hat{\varphi}_i$$

偏摩尔性质	溶液性质	关联式 $\bar{M}_i \to M$
$\bar{M}_i$	M	$M = \sum x_i \bar{M}_i$
$\ln(\frac{\hat{f}_i}{x_i})$	$\ln f$	$\ln f = \sum_{i=1}^{N} x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}$
$\ln \hat{\varphi}_i$	$\ln \varphi$	$\ln \varphi = \sum_{i=1}^{N} x_i \ln \hat{\varphi}_i$

3.由 f 和 φ 求 $\hat{f}_i$ 和 $\hat{\varphi}_i$

由于 $$\overline{M}_1 = M - x_2\left(\frac{dM}{dx_2}\right)_{T,P} \qquad \overline{M}_2 = M - x_1\left(\frac{dM}{dx_1}\right)_{T,P}$$

所以对于二元体系

$$\ln(\hat{f}_1/x_1) = \ln f - x_2\left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

$$\ln(\hat{f}_2/x_2) = \ln f - x_1\left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$\ln\hat{\varphi}_1 = \ln\varphi - x_2\left(\frac{\partial \ln\varphi}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

$$\ln\hat{\varphi}_2 = \ln\varphi - x_1\left(\frac{\partial \ln\varphi}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

▶ 例13：含有20%（mol%）A、35%B和45%C的三元气体混合物，在6.08MPa、348K时混合物中组分A、B、C的逸度系数分别为0.7，0.6，0.9，试求混合物的逸度。

$$解:\ln\varphi=\sum_{i=1}^{N}y_i\ln\hat{\varphi}_i=y_A\ln\hat{\varphi}_A+y_B\ln\hat{\varphi}_B+y_C\ln\hat{\varphi}_C$$

$$f=\varphi P=\hat{\varphi}_A^{\ y_A}.\hat{\varphi}_B^{\ y_B}.\hat{\varphi}_C^{\ y_C}.P$$

$$=(0.7)^{0.2}.(0.6)^{0.35}.(0.9)^{0.45}.(6.08)$$

$$=4.52MPa$$

例14：常压下的三元气体混合物的

$$\ln\varphi = 0.2y_1y_2 - 0.3y_1y_3 + 0.15y_2y_3$$

求等摩尔混合物的 $\hat{f}_1, \hat{f}_2, \hat{f}_3$ 。

解：$\ln\hat{\varphi}_1 = \left[\dfrac{\partial(n\ln\varphi)}{\partial n_1}\right]_{T,P,\{n\}_{\neq 2,3}}$

$$= \frac{d\left(0.2n_1n_2/n - 0.3n_1n_3/n + 0.15n_2n_3/n\right)}{dn_1}$$

$$= 0.2y_2^2 - 0.25y_2y_3 - 0.3y_3^2$$

同样可得：

$$\boldsymbol{ln\hat{\varphi}_2 = 0.2y_1^2 + 0.65y_1y_3 + 0.15y_3^2}$$

$$\ln\hat{\varphi}_3 = -0.3y_1^2 + 0.25y_1y_2 + 0.15y_2^2$$

组分逸度分别是

$$\hat{f}_1 = Py_1\hat{\phi}_1 = 101000(1/3)\exp(-0.35/9) = 32382.54Pa$$

$$\hat{f}_3 = Py_3\hat{\phi}_3 = 101000/3\times\exp(0.1/9) = 34042.83Pa$$

§4.4.6压力和温度对逸度的影响

1.压力对逸度的影响

1）纯组分　$RTd\ln f_i = V_i dP$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T = \frac{V_i}{RT}$$

2）混合物组分i

同 样 有　$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_i}{RT}$$

$\overline{V}_i$ - 混合物中组分i的偏摩尔体积

§4.4.6压力和温度对逸度的影响

2. 温度对逸度的影响

1）纯组分

$$dG_i = RTd\ln f_i \quad (T一定)$$

对两边从理气到实气积分

$$\ln\frac{f_i}{P} = \frac{1}{RT}(G_i - G_i^*) = \frac{1}{R}\left[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*)\right]$$

$$R\ln f_i = R\ln P + \left[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*)\right]$$

具体推导见P.118

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{H_i^* - H_i}{RT^2}\right] = \frac{-H_i^R}{RT^2}$$

H_i^R – 剩余焓

2）混合物组分i

同样有 $\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{H_i^* - \overline{H}_i}{RT^2}\right]$