

# 第五章

# 相 平 衡



# 研究相平衡的目的、意义

## 1. 确定不同相间组成关系

举例：（1）50%水+50%乙醇的液相，其对应的汽相组成是什么？反之亦然。

（2）用于冷凝器，已知汽相组成，求液相组成。

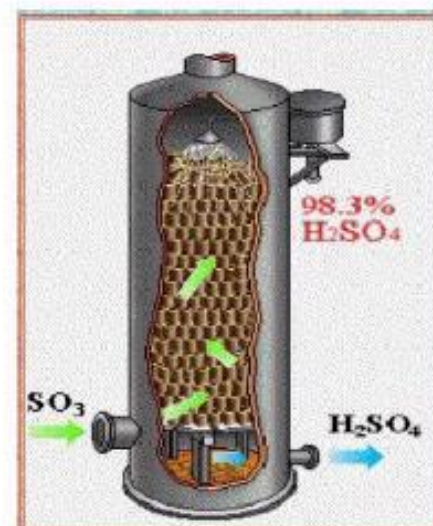
以上汽液平衡是化工生产中最重要相平衡。其它如液液平衡、气液平衡、固液平衡

## 2. 要解决的问题：物系组成（ $x$ 、 $y$ ）与 $T$ 、 $p$ 间的关系

## 3. 重要性：相平衡理论是精馏、吸收、萃取等分离操作的基础，实际上就是组成与其它物理量的定量关系，也涉及数据可靠性及估算方法。



- ☆ 汽液平衡—精馏
- ☆ 气液平衡—吸收
- ☆ 液液平衡—萃取
- ☆ 液固平衡—结晶、湿法冶金
- ☆ 固固平衡—晶型转变
- ☆ 气固平衡—升华、气相沉积



◆在化工生产中，常涉及到平衡问题，如：相平衡、化学平衡、能量平衡等。

◆所谓平衡是研究的过程是否完成的标准，也就是判断一个过程是否完成的标准。

◆许多工业上重要的程序，如蒸馏、吸收、萃取等都涉及到两相接触。当不是相平衡时，两相就要发生质量传递，各物种传递速度的大小和系统偏离平衡的程度有关。若偏离程度大，则传递速度就快，否则，传递速度就慢，当达到平衡态时，速度的变化量就等于0。

## 5.1 平衡的判据与相律

### 1、物系达到平衡的条件

**相平衡：**混合物（或溶液）形成若干相，这些相之间保持着物理平衡而处于多相共存的状态。

- 由平衡的概念我们可以知道，当物系达到平衡时，物系就处于动态平衡，这时候质量传递的变化量等于零，而物系中各个热力学性质的变化量在相对的物系条件下也等于0。也即：

平衡时，

$$\begin{aligned}(dU)_{s,v} &= 0 \\(dH)_{s,p} &= 0 \\(dA)_{T,v} &= 0 \\(dG)_{T,p} &= 0\end{aligned}$$





对于封闭体系，满足其中一个条件即为平衡态。

但以上判据较复杂，不方便，一般不用。用于判断相平衡的依据常是根据：

$$(dG)_{T,p} = 0$$

◆ 热力学第二定律为依据：等温等压下的封闭体系，一切自发过程必引起体系的自由焓减少，达到平衡态时，体系的自由焓为最小。

◆ 它表明在给定的温度和压力条件下，平衡态就是所有可能变化达到的自由焓数值中最小的那个状态。这种方法对相平衡来说还不是很方便。

■ 由单相敞开体系的热力学关系式，可以很方便写出

$$d(nG)^{\alpha} = -(nS)^{\alpha} dT + (nV)^{\alpha} dp + \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$d(nG)^{\beta} = -(nS)^{\beta} dT + (nV)^{\beta} dp + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}$$

等温等压下 $\alpha$ 、 $\beta$ 两相平衡时，

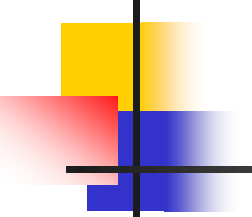
$$(dG)_{T,p} = d(nG)^{\alpha} + d(nG)^{\beta} = \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}$$

$$\because dn_i^{\alpha} = -dn_i^{\beta} \quad \text{且} \quad dn_i^{\alpha} \neq 0$$

$$\sum (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} = 0$$

$$\boxed{\therefore \mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}}$$

## 对于多相 ( $\pi$ 相) 与多组分 ( $N$ 组分)


$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi (i = 1, 2, \cdots N)$$

- ◆  $N$ 个组分的系统内，若 $\pi$ 个相在均一的温度、压力下达到平衡时，物系内的每一组分在所有各相中的化学势相等。由此可以推导出逸度表示平衡关系。
- ◆ 各相在同样的温度、压力下达到平衡时，每一个组分在各相中的逸度相等。实际当中，这个式子最具有实用价值。

使用逸度表示相平衡

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \cdots = \hat{f}_i^\pi (i = 1, 2, \cdots N)$$



## 2. 相平衡的判据

相平衡的判据，较常用的有三个

1.  $(dG)_{T,P} = 0$

2.  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \cdots = \mu_i^\pi$  (5-1)

3.  $f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i^\gamma = \cdots = f_i^\pi$  (5-2)

## 3. 相律

由物化知：相律

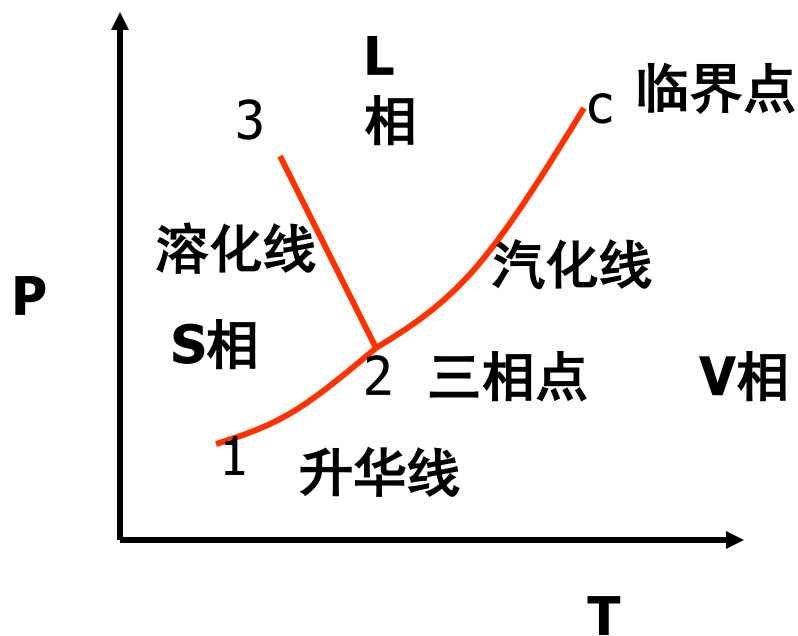
$$F = N - \pi + 2 \quad (5-3)$$

## 5.2

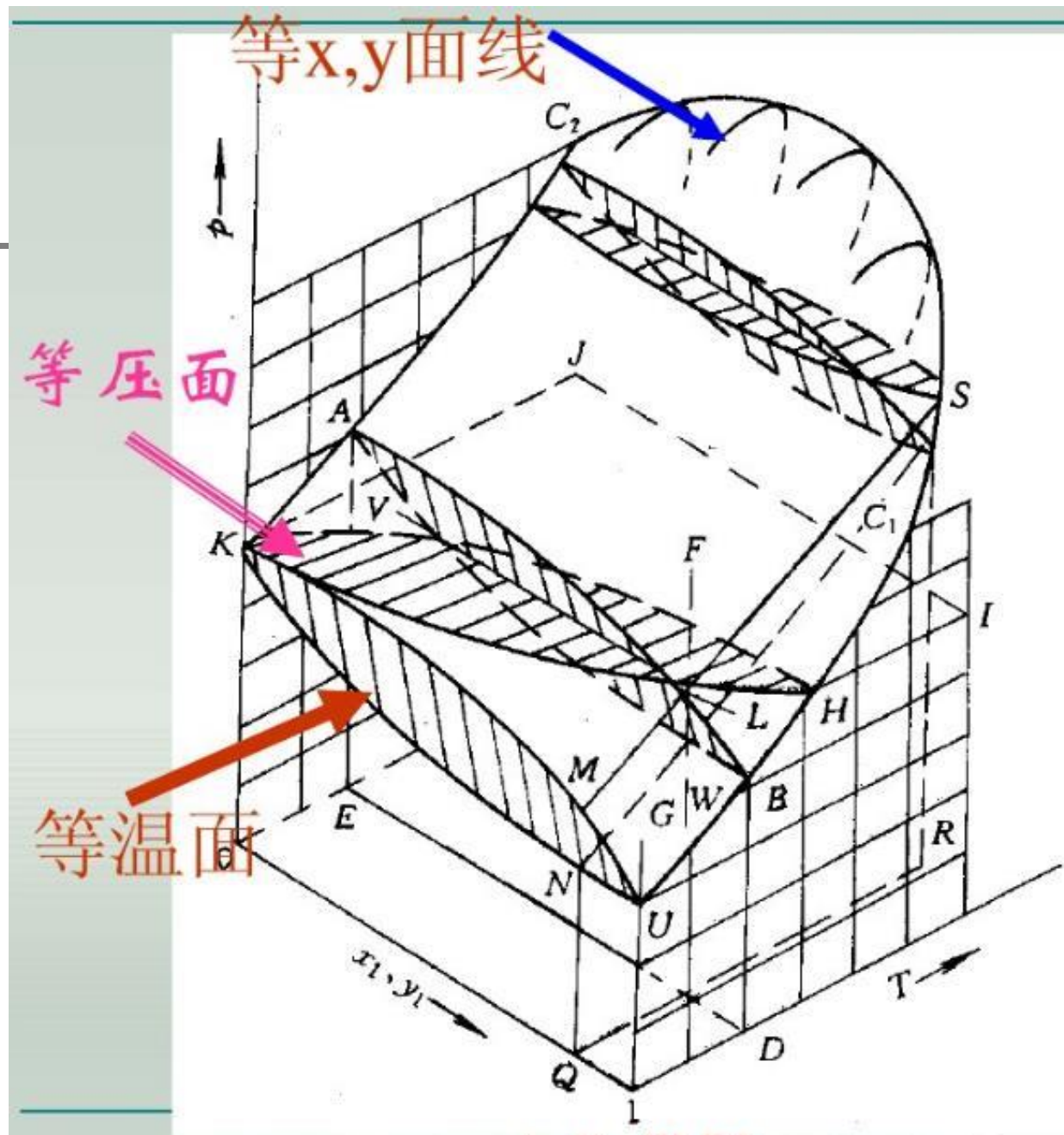
# 互溶体系VLE相图

### ■ 一. 二元体系的P-T图

**纯组分**的PT图可用二维坐标表示出来。



两元组分的PT图  
可用二维坐标表  
示出来。





## 纯组分的PT图特点

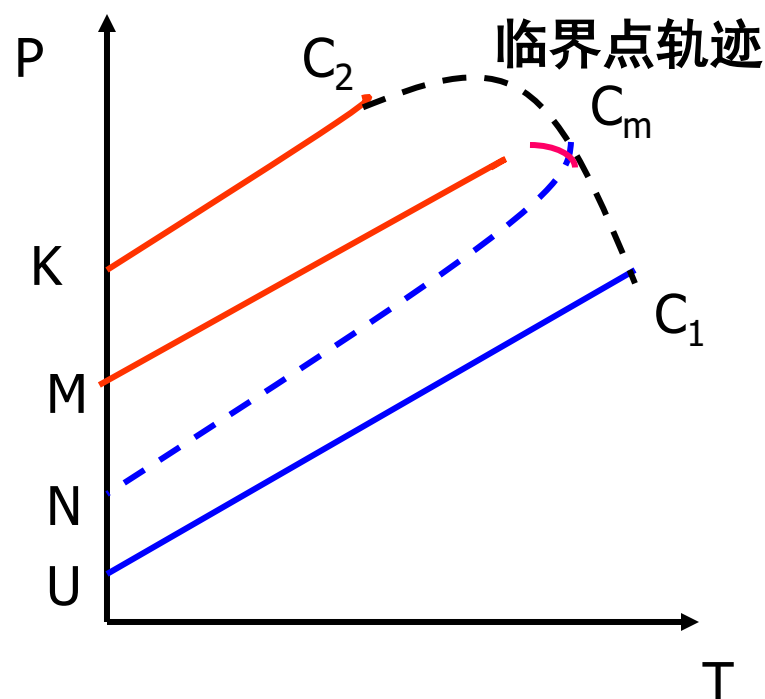
- 纯组分的汽液平衡表现为自由度为1；
- 汽液平衡时，当 $P$ 一定，对应的 $T$ 也一定，也就是说对于纯物质具有固定的沸点。
- 对于二元组分，它没有固定的沸点，沸点是对于纯物质而言的；
- 对于混合物，只有泡点。
  - 泡点：当第一个气泡在一定压力下出现时的温度。
  - 露点：当第一个液滴在一定压力下出现时的温度。

➤二元组分汽液平衡关系，不是一条线来描述的，而是用一个区域来描述的，图中实线为泡点线 $MC_m$ ，虚线为露点线 $NC_m$ ，不同的溶液组成，就对应不同的汽液平衡关系，在整个溶液范围内组成了一个上拱形的泡点面和下拱形的露点面。

➤混合物的临界点 $C_m$

➤泡点面的上方为过冷液体，露点面的下方为过热蒸汽。

$UC_1$ 、 $KC_2$ 分别为纯组分1和组分2的汽液平衡线



二元组分的PT图



## 1. 混合物的临界现象

- 混合物的临界点的特征表现为：
    - （1） $C_m$ 点处，汽液两相差别消失（这一点与单组分临界点一致）
    - （2） $C_m$ 点不一定对应于两相共存时的最高压力和最高温度（与单组分临界点不一致）
    - （3） $C_m$ 点随组成变化。
- “临界点包线”。



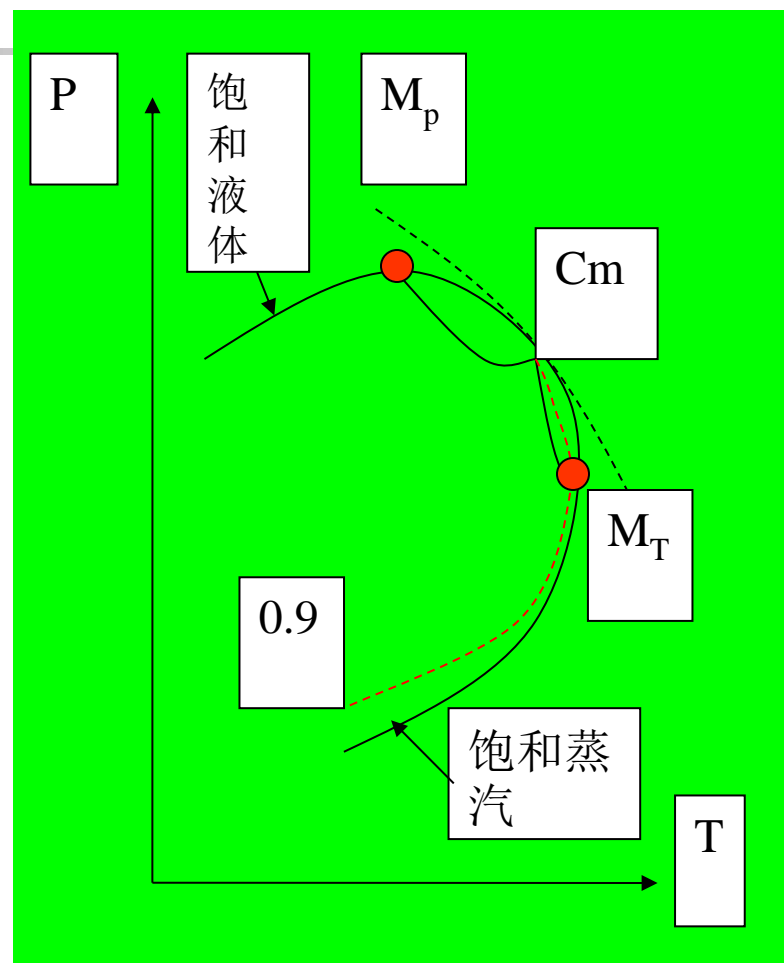
## 2. 逆向凝聚现象

两种情况：

- 一种是等温逆向凝聚，
- 另一种是等压逆向凝聚。

点 $M_T$ 是这种组成体系中两相共存的最高温度，通称“临界冷凝温度”。

点 $M_p$ 是这种组成体系中两相共存的最高压力，通称“临界冷凝压力”。



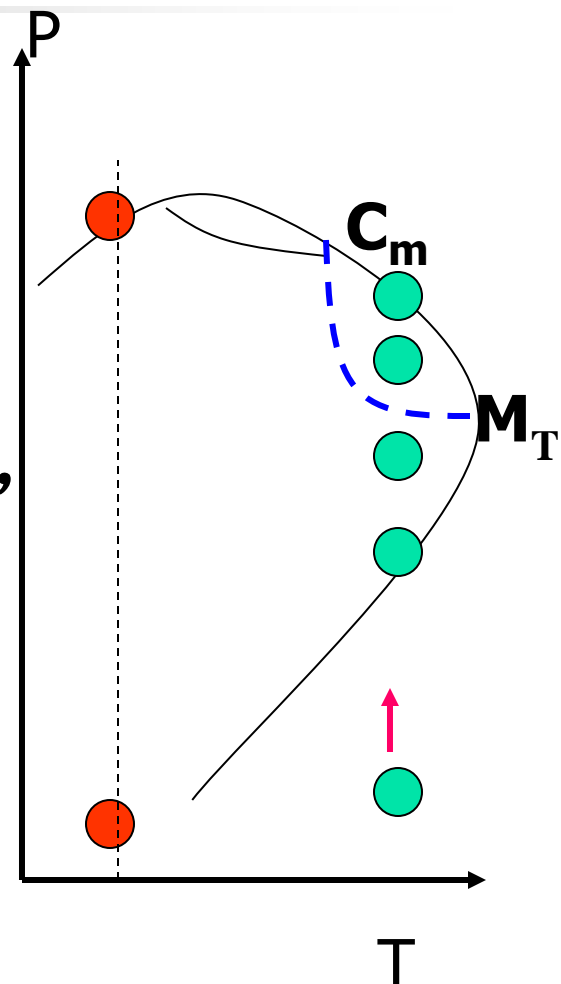
## (1) 等温逆向凝聚现象

在正常情况下，当在恒温下，  
压力升高气相 (V)  $\longrightarrow$  液相 (L)

在  $C_m M_T$  区域内，恒温下，随压力升高，

出现液相 (L)  $\longrightarrow$  气相 (V)

这个区域就成为等温逆向凝聚区。



## (2) 等压逆向凝聚现象

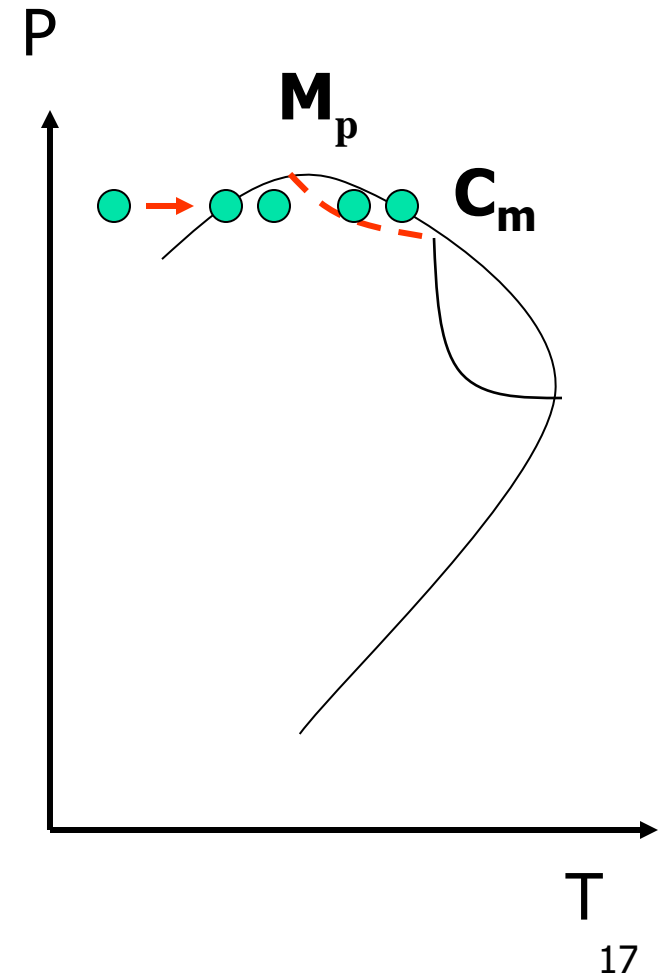
在正常情况下，当在恒压下，  
温度升高

液相 (L)  $\longrightarrow$  气相 (V)

在  $M_p C_m$  区域内，恒压下，  
温度升高

气相 (V)  $\longrightarrow$  液相 (L)

这个区域就成为等压逆向凝聚区







### 3. 逆向凝聚现象的意义

---

- 逆向凝聚现象在石油工业有很大的用途。开采石油时，地下压力很高，油喷时间长，若压力发生变化，油气出来的多，液油出来的少。一般油井温度变化不大，因而老油井往往采用往井中注水的办法，使其处于逆向凝聚区，提高油产量。



## 二. 低压下互溶体系的汽液平衡相图

对理想溶液（或拉乌尔定律）产生偏差的情况有四种。

1. 一般正偏差体系（甲醇-水体系）
2. 一般负偏差体系（氯仿-苯体系）
3. 最大正偏差体系（乙醇-苯体系）
4. 最小负偏差体系（氯仿-丙酮体系）
5. 液相为部分互溶系统（氯仿-水系统）

# 拉乌尔定律

- 法国物理学家**F.M.拉乌尔**于**1887**年在实验基础上提出的：  
在一定的温度下，理想溶液任一组分的分压等于其纯组分的饱和蒸气压乘以该组分在液相中的摩尔分数。即：

$$p_i = p_i^0 x_i$$

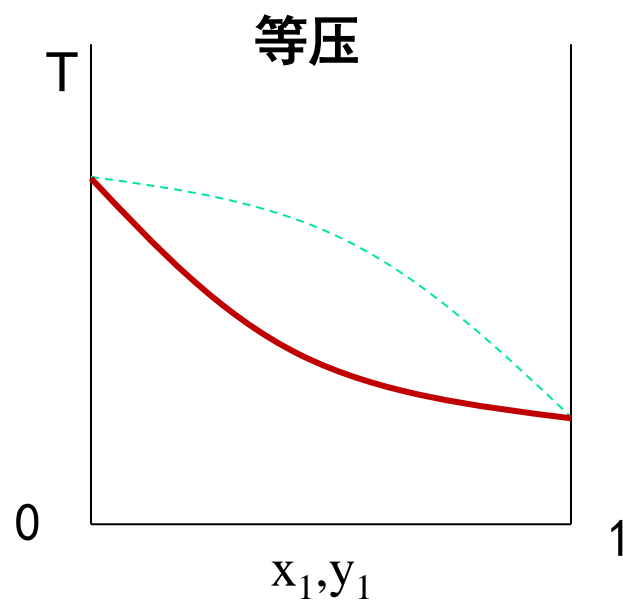
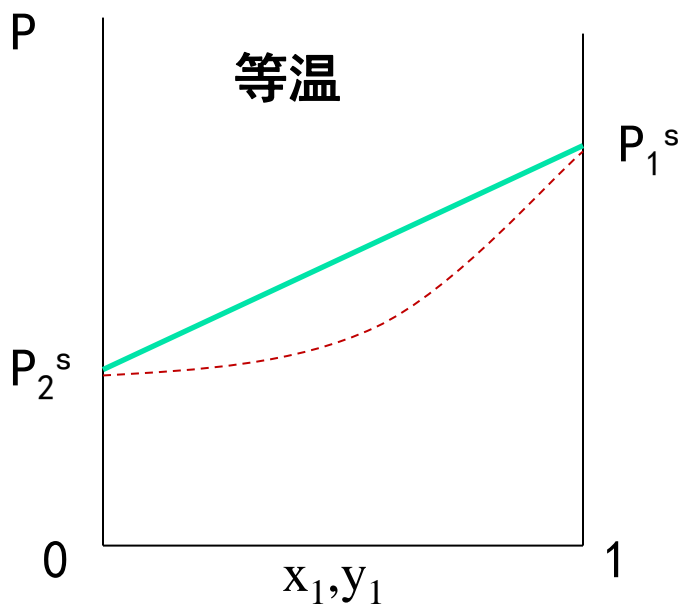
- 式中： **$x_i$** -- 溶液中第**i**组分的摩尔分数。  
 **$p_i$** --第**i**组分的蒸气分压力。  
 **$p_i^0$** --第**i**纯组分的饱和蒸气压压力。

- 拉乌尔定律可以用来计算溶液的**饱和压力**。如果溶质是不挥发的，气相中只有溶剂分子。若是挥发的，则溶液的饱和蒸气压为按式下式计算的各个压力之和。例如对二元溶液，其饱和蒸气压可表示为：

$$p^0 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2$$

再一定的温度下，拉乌尔定律计算的溶液的饱和蒸气压与其液相中的成分成直线关系。

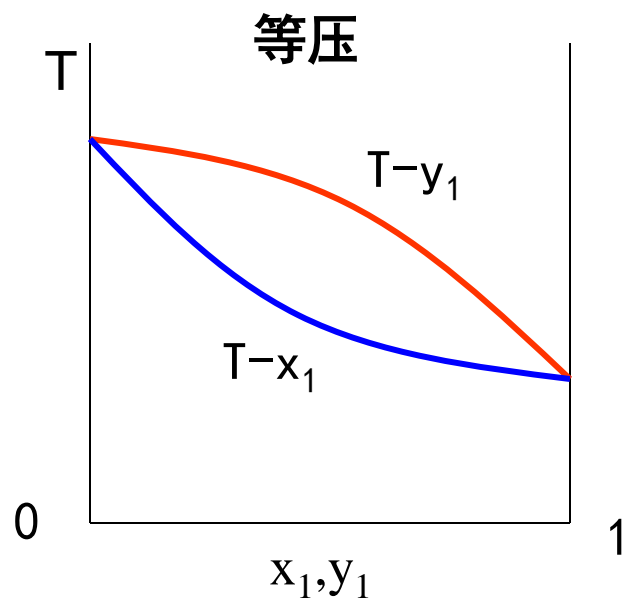
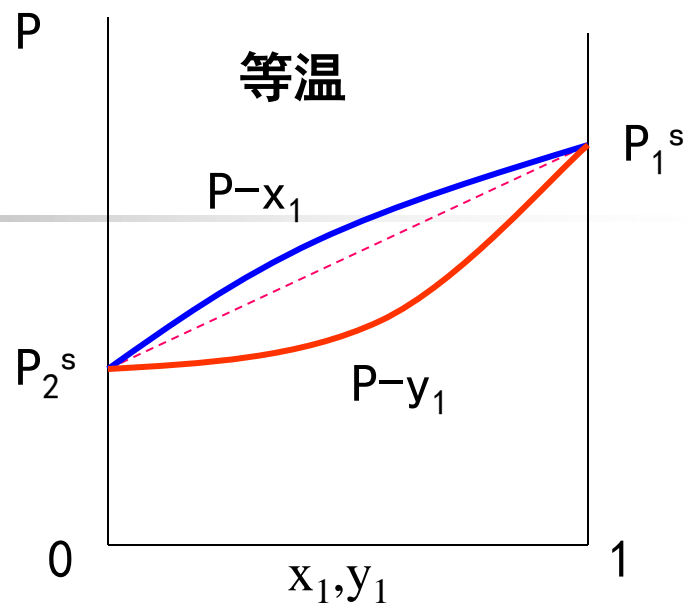
# 1. 理想溶液体系





## 2. 一般正偏差体系

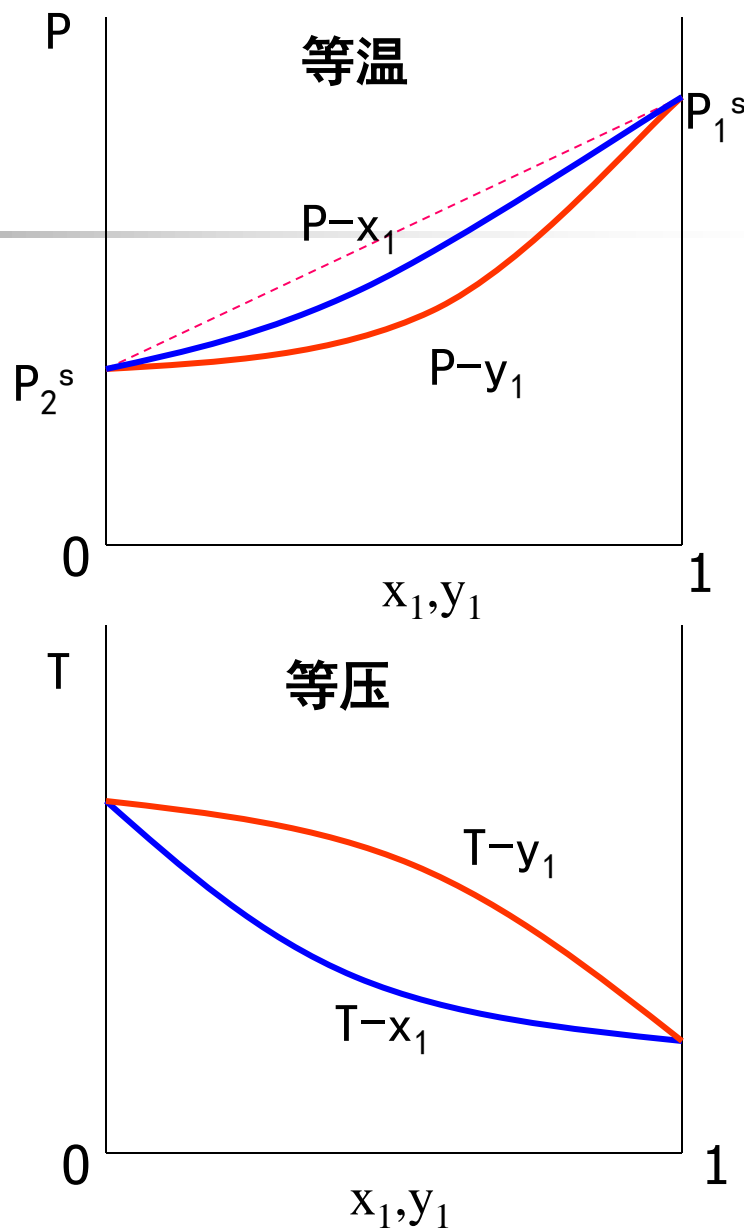
- 当恒温时的 $P \sim x$ 曲线高于拉乌尔定律的 $P \sim x$ 直线，此体系为正偏差体系。 $\gamma_i > 1$



### 3. 一般负偏差体系

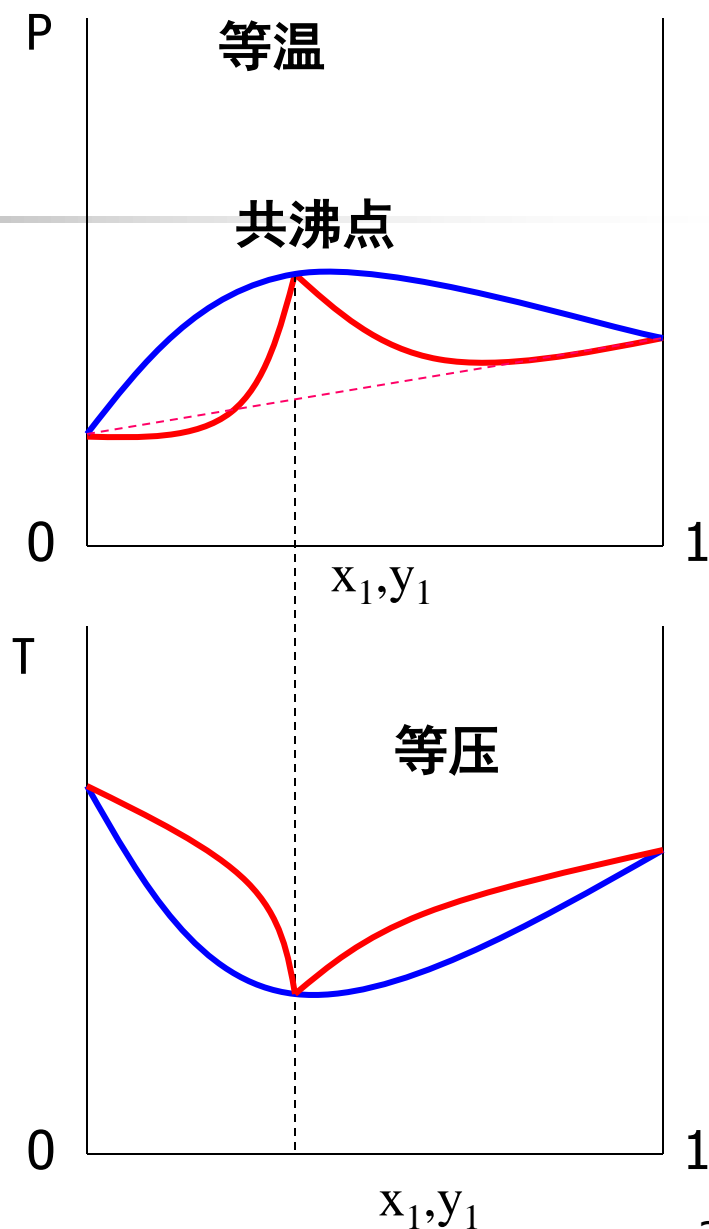
当恒温时的 $P \sim x$ 曲线低于拉乌尔定律的 $P \sim x$ 直线，此体系为负偏差体系。

$$\gamma_i < 1$$



## 4. 最大正偏差体系

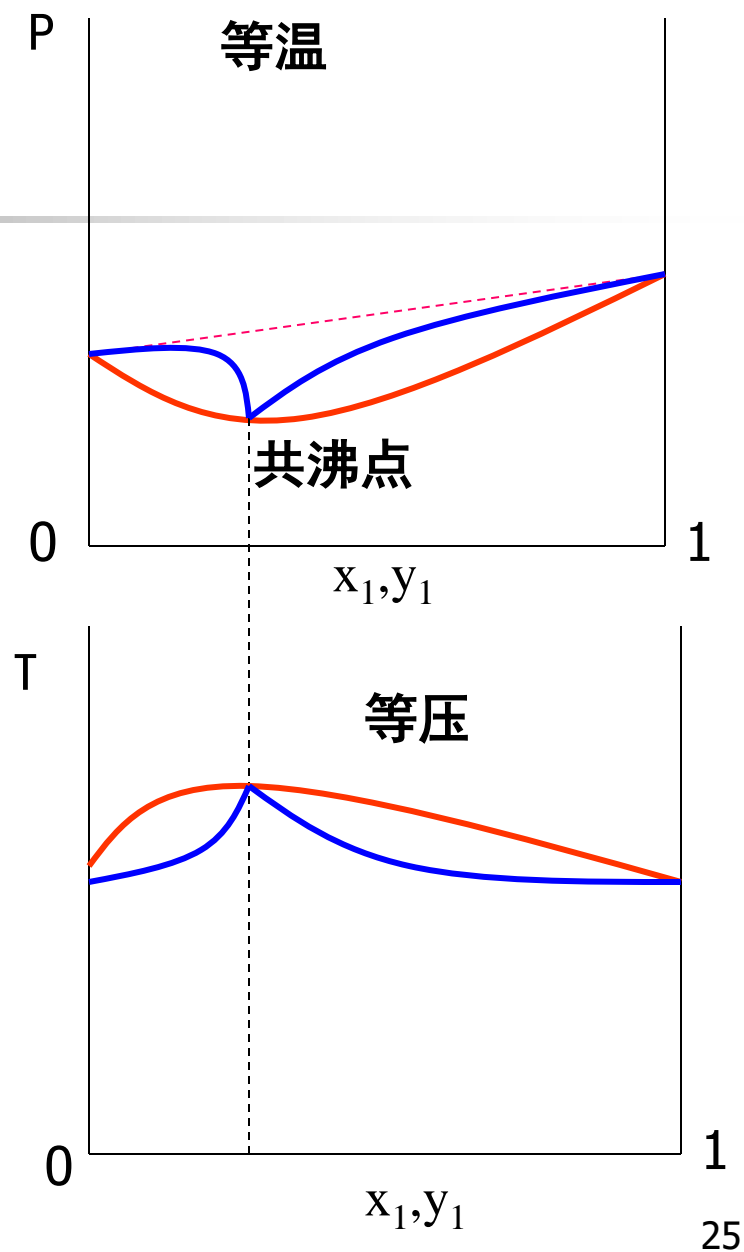
- 当正偏差较大时, 在  $P \sim x$  曲线上就可以出现极大值,  $\gamma_i > 1$  ;
- 在这一点上,  $x=y$ , 此点称为共沸点;
- 由于这一点压力最大, 温度最低, 所以称为最大压力 (或最低温度) 共沸点;
- 对于这种体系, 用一般精馏法是不能将此分离开的, 必须要采用特殊分离法。



## 5. 最小负偏差体系

最小压力（最高温度）

共沸点 $x=y$ ,  $\gamma_i < 1$



## 5.3 VLE的计算

### 1. VLE计算的基本问题:

#### 四类:

#### (1) 相平衡常数K计算:

已知  $P, T, x_i, y_i \longrightarrow \varphi_i^V, \varphi_i^L$  或  $\gamma_i$ , 以及  $K_i$

#### (2) 泡点计算:

已知  $P$  (或  $T$ ),  $x_1, x_2, \dots, x_{N-1} \longrightarrow$

$T$  (或  $P$ ),  $y_1, y_2, \dots, y_{N-1}$

#### (3) 露点计算:

已知  $P$  (或  $T$ ),  $y_1, y_2, \dots, y_{N-1} \longrightarrow$

$T$  (或  $P$ ),  $x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$

#### (4) 闪蒸计算:

已知  $z_i, T, P \longrightarrow x_i, y_i, L$






### 5.3.2. VLE计算的理论基础式

---

#### ■ VLE常用判据

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (5-10)$$

两种基础式  一种是基于逸度定义的基础式；  
另一种是基于活度定义的基础式。



## (1) 由逸度系数的定义式计算

由前知，逸度系数的定义为： $\hat{\varphi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \Rightarrow \hat{f}_i = \hat{\varphi}_i x_i P$

写成通式： $\hat{f}_i = \hat{\varphi}_i Z_i P$   $\left\{ \begin{array}{ll} \text{对V相} & Z_i = y_i \quad \hat{f}_i^V = \hat{\varphi}_i^V y_i P \\ \text{对L相} & Z_i = x_i \quad \hat{f}_i^L = \hat{\varphi}_i^L x_i P \end{array} \right.$

$$\hat{\varphi}_i^V y_i P = \hat{\varphi}_i^L x_i P$$

$$\therefore \hat{\varphi}_i^V y_i = \hat{\varphi}_i^L x_i \quad (5-12)$$

计算气液平衡时， $\hat{\varphi}_i^V$ 和 $\hat{\varphi}_i^L$  需采用同一个状态方程

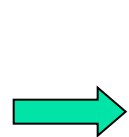
## (2) 由活度定义式计算

气液两相平衡:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$$

$$\hat{f}_i = a_i f_i^0 = \gamma_i x_i f_i^0$$

$$\underline{\hat{f}_i = \gamma_i Z_i f_i^0}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{V相: } Z_i = y_i \\ \text{L相: } Z_i = x_i \end{array} \right.$$

$$\hat{f}_i^V = \varphi_i^V y_i P$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i^L x_i f_i^{0L}$$

$$\therefore \varphi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (5-14)$$



### (3) 液液两相平衡:

$$\because \text{第一液相: } Z_i = x_i \quad f_i^{L I} = \gamma_i^I x_i^I f_i^{0I}$$

$$\text{第二液相: } Z_i = x_i \quad f_i^{L II} = \gamma_i^{II} x_i^{II} f_i^{0II}$$

$$\therefore \gamma_i^I x_i^I f_i^{0I} = \gamma_i^{II} x_i^{II} f_i^{0II}$$

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II}$$

基准态相同



基于以上两个基础理论式, 汽液平衡计算的

---

方法有两种:

➤ EOS+  $\gamma_i$  法;

➤ EOS法;



## (1) EOS+ $\gamma_i$ 法

对汽相逸度用逸度系数来表示

$$f_i^V = \varphi_i y_i P$$

对液相逸度用活度系数来表示

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{0L}$$

VLE时

根据:  $f_i^V = f_i^L \longrightarrow \underline{\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0} \quad (5-14)$

$\varphi_i$  —由EOS法计算, Virial, R-K Eq等 (前面介绍的方法)

$\gamma_i$  —由Wilson, NRTL Eq等

$f_i^0$  —液态标准态的逸度 LR规则和HK定律



$f_i^L$  的计算:

由热力学基本关系式:

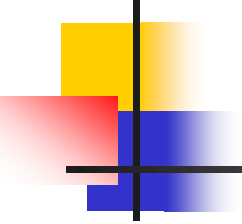
---

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

$$\ln \phi_i^L = \ln \frac{f_i^L}{P} = \frac{1}{RT} \left[ \int_0^{P_i^S} \left( V_i^L - \frac{RT}{p} \right) dP + \int_{P_i^S}^P \left( V_i^L - \frac{RT}{p} \right) dP \right]$$

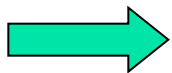
$$= \ln \phi_i^S + \frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT} - \ln \frac{P}{P_i^S}$$

$$\therefore f_i^L = P_i^S \phi_i^S \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT} \right] \quad (4-78b)$$



由P117 式(4-78a)  $f_i^L = \varphi_i^s P_i^s \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P V_i^L dP \right]$

代入式 (5-14) ,  $\hat{\varphi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^0$



$$\therefore \hat{\varphi}_i y_i P = \gamma_i x_i \varphi_i^s P_i^s \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P V_i^L dP \right]$$

(5-15)

该式是用于汽液平衡计算的通式。

## (2) EOS法

$$\left. \begin{array}{l} f_i^V = \varphi_i^V y_i P \\ f_i^L = \varphi_i^L x_i P \end{array} \right\} \begin{array}{l} f_i^V = f_i^L \\ \longrightarrow \varphi_i^V y_i P = \varphi_i^L x_i P \longrightarrow \underline{\underline{\varphi_i^V y_i = \varphi_i^L x_i}} \end{array}$$

式中:  $\varphi_i^V, \varphi_i^L$

—由EOS法计算,  
Virial, R-K Eq等 (前面介绍的方法)

这种方法是今后发展的方向, 难度还是比较大的。

## 5.4 VLE计算的应用：

### 相平衡常数

定义： $K_i = \frac{y_i}{x_i}$  (5-25)

精馏、吸收：称汽液相平衡常数

液液萃取：液液相平衡常数（或分配系数）

用 $K_i$ 表示：

$$y_i = K_i x_i \quad \sum K_i x_i = 1$$





## 5.4.1 相平衡常数K的计算

(1) 逸度、逸度系数法：

$$\because \hat{\varphi}_i^V y_i P = \hat{\varphi}_i^L x_i P$$

$$\therefore K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}$$

式中： $\hat{\varphi}_i^V, \hat{\varphi}_i^L$

—由EOS法计算，

Virial, R-K Eq等（前面介绍的方法）

适用高压范围或接近临界区域的物系



## (2) 活度系数法:

---

$$\therefore \hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^0$$

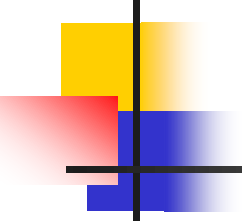
$$\therefore K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{0L}}{\hat{\phi}_i^V P}$$

$\hat{\phi}_i$  —由EOS法计算, Virial, R-K Eq等 (前面介绍的方法)

$\gamma_i$  —由Wilson, NRTL Eq等

$f_i^0$  —液态标准态的逸度

## 5.4.2、活度系数法计算汽液平衡常数的简化形式


$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{OL}}{\hat{\phi}_i^V P} = \frac{\gamma_i f_i^L}{\hat{\phi}_i^V P}$$

$$f_i^L = P_i^S \phi_i^S \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT}\right] \quad (4-78b)$$

$$\therefore K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^S \phi_i^S}{\hat{\phi}_i^V P} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT}\right] \quad (\#1)$$

——计算 $K_i$ 的普遍化形式（用于严格计算）

由于基于溶液理论推导的活度系数方程中没有考虑压力 $P$ 对 $\gamma_i$ 的影响，方程适用远离临界点区域的中低压  
下物系，不适用于高压气液平衡计算。

## (1) 低压条件

V相是理想气体，L相是理想溶液。

——完全理想系

$$\hat{\phi}_i^V = 1 \quad \phi_i^S = 1 \quad \gamma_i = 1 \quad \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT}\right] \approx 1$$

(#1)则可化简为：  $K_i = \frac{P_i^S}{P}$  与  $T$ 、 $P$  有关

$$\text{及： } py_i = p_i^S x_i \Leftrightarrow y_i = \frac{P_i^S}{P} x_i \quad (P154(4))$$

高温低压下，构成物系的组份，其分子结构相似，如 0.2MPa 下的轻烃混合物系。

## (2) 低压下的汽液平衡

V相是理想气体，L相是非理想溶液---半理想系统。

$$\hat{\phi}_i^V = 1 \quad \phi_i^S = 1 \quad \gamma_i \neq 1 \quad \exp\left[\frac{V_i^L(P - P_i^S)}{RT}\right] \approx 1$$

(#1)则可化简为:  $K_i = \frac{\gamma_i P_i^S}{P}$  (5-26) 与 $T$ 、 $P$ 、 $x_i$ 有关

$$\text{及: } py_i = P_i^S \gamma_i x_i \Leftrightarrow y_i = \frac{\gamma_i P_i^S}{P} x_i \quad (5-18)$$

高温低压下，构成物系的组份，其分子结构差异较大。  
低压下的非轻烃类，如水与醇、醛、酮..... 所组成的物系就属于这一类。

### (3) 中低压条件下体系各组分性质相似

**V相、L相均为理想溶液。** V、L两相都符合L-R定则。

**体系压力不高，与体系温度下的饱和蒸气压之差不大。**

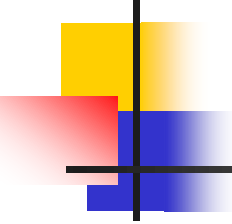
∴ 液相为理想溶液。

$$\therefore \gamma_i = 1$$

$$\text{而: } \gamma_i = \frac{\hat{f}_i^V}{x_i f_i^V} = 1 \longrightarrow \hat{f}_i^V = x_i f_i^V$$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V x_i P \\ f_i^V = \phi_i^V P \end{array} \right\} \hat{\phi}_i^V = \phi_i^V$$

$$\therefore \hat{\phi}_i^V = \phi_i^V \quad \gamma_i = 1 \quad \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT}\right] = 1$$



$$\therefore \quad \hat{\phi}_i^V = \phi_i^V \quad \gamma_i = 1 \quad \exp\left[\frac{V_i^L(P - P_i^S)}{RT}\right] = 1$$

则：(\*)则可化简为：

$$K_i = \frac{P_i^S \phi_i^S}{\phi_i P} \Leftrightarrow py_i \varphi_i = p_i^S \phi_i^S x_i \quad (5-17)$$

如体系中各组分是同分异构体、顺反异构体、光学异构体或碳数相近的同系物均符合这类体系。

#### (4) 压力远离临界区和近临界区（中低压范围内）

V相为理想溶液,L相为非理想溶液。

$$\hat{\phi}_i^V = \phi_i^V \quad \gamma_i \neq 1 \quad \exp\left[\frac{V_i^L(P - P_i^S)}{RT}\right] = 1 \text{ (压力不大时)}$$

则： (#1)则可化简为：

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^S \phi_i^S}{\phi_i^V P} \Leftrightarrow py_i \hat{\phi}_i^V = \gamma_i P_i^S \phi_i^S x_i \quad (5-16)$$

——与 $T$ 、 $P$ 、 $x_i$ 有关

如压力较高的烃类物系。



## 例5-1:

已知在0.1013MPa压力下甲醇（1）- 水（2）二元体系的气液平衡数据，其中一组数据为：平衡温度为 $T=71.29^{\circ}\text{C}$ ，液相组成为 $x_1=0.6$ ，气相组成为 $y_1=0.8287$ (摩尔分数)，试计算该气液平衡常数 $K_i$ ，并与实测值比较。

实测值： $K_1=1.381$   $K_2=0.428$

甲醇： $V_1^L = 64.509 - 19.716 \times 10^{-2}T + 3.8735 \times 10^{-4}T^2$

水： $V_2^L = 22.388 - 3.6425 \times 10^{-2}T + 0.68571 \times 10^{-4}T^2$

$$p_1^s = 0.1314\text{MPa}, p_2^s = 0.03292\text{MPa}$$

$$g_{12} - g_{22} = -1228.7354\text{J} / \text{mol} \quad g_{21} - g_{11} = 4039.5393\text{J} / \text{mol}$$

## 例5-1：计算混合物相平衡常数 (甲醇-水)

实验值：  $K_1=1.381$   $K_2=0.428$

$T=71.29^\circ\text{C}$   $P=0.1013\text{MPa}$

已知：

1.  $P_1^S$ 、 $P_2^S$
2.  $v_1^L = f_1(T)$   $v_2^L = f_2(T)$
3. Wilson方程参数

$$g_{12} - g_{22}; \quad g_{21} - g_{11};$$

解1：按汽液均为非理想体系计算

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^S \phi_i^S}{\hat{\phi}_i^V P} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT}\right] \quad (5-12)$$

A.求  $\hat{\phi}_i^V$  (采用维里方程计算)

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{p}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (4-55)$$

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

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{p}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (4-56)$$

(1) 算  $B_{ii}$  和  $B_{ij}$

故，先算  $B_{11}$ 、 $B_{22}$

$$B_{11} = \frac{RT_{c,1}}{p_{c,1}} (B_1^0 + \omega_1 B_1^1)$$

$$B_1^0 = 0.083 - \frac{0.422}{Tr_1^{1.6}}$$

$$B_1^1 = 0.139 - \frac{0.172}{Tr_1^{4.2}}$$

→ 算  $B_{11}$  同理，可算出  $B_{22}$

算  $B_{12}$ ,

$$T_{c,12} = (1 - k_{12})(T_{c,1}T_{c,2})$$

$$P_{c,12} = 0.5 \left( Z_{c,1} + Z_{C,2}^{\frac{1}{2}} \right) RT_{c,12} / \left[ 0.5 \left( V_{C,1}^{\frac{1}{3}} + V_{C,2}^3 \right) \right]^3$$

$$\omega_{12} = 0.5(\omega_1 + \omega_2)$$

$$\left. \begin{aligned} B_{12} &= \frac{RT_{c,12}}{p_{c,12}} \left( B_{12}^0 + \omega_{12} B_{12}^1 \right) \\ B_{12}^0 &= 0.083 - \frac{0.422}{Tr_{12}^{1.6}} \\ B_{12}^1 &= 0.139 - \frac{0.172}{Tr_{12}^{4.2}} \\ Tr_{12} &= \frac{T}{T_{c,12}} \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{算出 } B_{12}$$



根据,  $B_{11}$ 、 $B_{22}$ 或 $B_{12}$ , 可算出 $\delta_{12}$ ,

$$\left. \begin{aligned} \ln \hat{\varphi}_1 &= \frac{p}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \\ \ln \hat{\varphi}_2 &= \frac{p}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \\ \delta_{12} &= 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \\ B_{11} \text{ 和 } B_{22} \\ B_{12} \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{可算出 } \hat{\phi}_1^V \text{ 和 } \hat{\phi}_2^V$$

故, 由 (4-55)、(4-56) 式, 可解出

$$\hat{\phi}_1^V = 0.961, \quad \hat{\phi}_2^V = 0.978$$

## B.求 $\phi_i^S$ (采用维里方程计算)

纯组分:  $\ln \phi_i = \frac{p_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1)$

$$\left. \begin{aligned} \text{由: } Tr_1 &= T/T_{c,1} \\ Pr_1 &= P_1^S/P_{c,1} \\ B_1^0 &= 0.083 - \frac{0.422}{Tr_1^{1.6}} \\ B_1^1 &= 0.139 - \frac{0.172}{Tr_1^{4.2}} \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{算 } \phi_1^S$$
$$\left. \begin{aligned} Tr_2 &= T/T_{c,2} \\ Pr_2 &= P_2^S/P_{c,2} \\ B_2^0 &= 0.083 - \frac{0.422}{Tr_2^{1.6}} \\ B_2^1 &= 0.139 - \frac{0.172}{Tr_2^{4.2}} \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{算 } \phi_2^S$$

解出:  $\phi_1^S = 0.949, \phi_2^S = 0.993$

由  $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^s \phi_i^s}{\hat{\phi}_i^V P} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT}\right]$ , 可知,

目前还需解决,  $\exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT}\right]$ ,  $\gamma_i$

C. 求  $\exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT}\right]$

$V_i^L$  关系式已知, 可解出:  $V_2^L = 22.388 - 3.6425 \times 10^{-2} T + 0.68571 \times 10^{-4} T^2$

$$V_1^L = 64.509 - 19.716 \times 10^{-2} T + 3.8735 \times 10^{-4} T^2$$

$$V_1 = 42.554 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$V_2 = 18.477 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

而,  $P_1^s$  和  $P_2^s$  已知,

$$\text{解出: } \exp\left[\frac{V_1^L (P - P_1^s)}{RT}\right] = 0.9996$$

$$\exp\left[\frac{V_2^L (P - P_2^s)}{RT}\right] = 1.00044$$

## D.求液相活度系数（采用Wilson方程）

由Wilson方程可知：

$$\ln r_1 = -\ln( x_1 + x_2 \lambda_{12} ) + x_2 \left[ \frac{\lambda_{12}}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right] \quad (4-126a)$$

$$\ln r_2 = -\ln( x_2 + x_1 \lambda_{21} ) - x_1 \left[ \frac{\lambda_{12}}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right] \quad (4-126b)$$

而 $x_1=0.6$ ， $x_2=0.4$ 已知，

故，需求 $\lambda_{12}$ ，

$$\lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp[ -( g_{21} - g_{11} ) / RT ]$$

$$\lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp[ -( g_{12} - g_{22} ) / RT ]$$

同时， $g_{21} - g_{11}$ 、 $g_{12} - g_{22}$ 、 $V_1^L$ 、 $V_2^L$ 均已知



由,

$$V_1^L = 64.509 - 19.716 \times 10^{-2}T + 3.8735 \times 10^{-4}T^2$$

$$V_2^L = 22.388 - 3.6425 \times 10^{-2}T + 0.68571 \times 10^{-4}T^2$$

$$g_{12} - g_{22} = -1228.7354J / mol \quad g_{21} - g_{11} = 4039.5393J / mol$$

可求出 $\lambda_{ij}$ , 进而根据Wilson 方程

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + x_2\lambda_{12}) + x_2 \left[ \frac{\lambda_{12}}{x_1 + x_2\lambda_{12}} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + x_1\lambda_{21}} \right]$$

$$\ln r_2 = -\ln(x_2 + x_1\lambda_{21}) - x_1 \left[ \frac{\lambda_{12}}{x_1 + x_2\lambda_{12}} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + x_1\lambda_{21}} \right]$$

$$\text{可求出: } \gamma_1 = 1.066$$

$$\gamma_2 = 1.320$$

## E.求相平衡常数

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^s \phi_i^s}{\hat{\phi}_i^V P} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT}\right]$$

$$\left. \begin{array}{l} K_1 = 1.365 \\ K_2 = 0.436 \end{array} \right\} \text{(较精确)}$$

实验值:  $K_1=1.381$   $K_2=0.428$

解2: 按理想气体、  
非理想溶液计算

$$K_i = \frac{P_i^s \gamma_i}{P}$$

$$K_1 = 1.383 \quad K_2 = 0.429 \text{(精确)}$$



### 解3：按汽液均为理想溶液计算

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^s \phi_i^s}{\phi_i^V P} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT}\right] = \frac{f_i^L}{f_i^V}$$

式中  $f_1^L = 0.1246$ ;  $f_2^L = 0.0327$  (C中计算)

求  $f_i^V$  :

$$\ln \phi_i^V = \frac{p_{r,i}}{T_{r,i}} (B_i^0 + \omega_i B_i^1)$$

$$Tr_1 = T/T_{c,1}$$

根据,  $Pr_1 = P_1^s / P_{c,1}$

$$B_1^0 = 0.083 - \frac{0.422}{Tr_1^{1.6}}$$

$$B_1^1 = 0.139 - \frac{0.172}{Tr_1^{4.2}}$$

→ 算的  $\phi_1^V$ ,  $\phi_2^V$

$$\therefore \phi_1^V = 0.962 \quad \phi_2^V = 0.975$$

最终可解得,  $K_1 = 1.279$   $K_2 = 0.329$  (误差大)

**实验值:  $K_1=1.381$   $K_2=0.428$**

**T=71.29°C P=0.1013MPa**

| 组分 | 实验值   | 汽液均为非理想体系 | 理想气体非理想溶液 | 汽液均为理想溶液 | 理想气体、理想溶液 |
|----|-------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 甲醇 | 1.381 | 1.365     | 1.381     | 1.279    | 1.298     |
| 水  | 0.428 | 0.436     | 0.429     | 0.329    | 0.325     |

$$K_2 = \frac{0.1713}{0.4} = 0.428$$

$$K_1 = \frac{0.8287}{0.6} = 1.381$$

## 2) . VLE计算的应用—汽液平衡关系

求：  $x_i$ - $y_i$ 、 或  $T$ -  $x_i$ - $y_i$ 、  $P$ -  $x_i$ - $y_i$  等相平衡相关数据

低压下的计算：  $f_i^L = P_i^S \phi_i^S \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT_i^S}\right]$  (3-90)

前面我们已经推出低压下的VLE基本计算式为

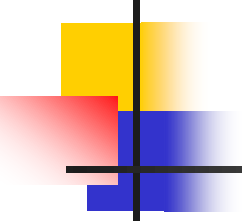
$$\phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^0$$

$$\phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i \phi_i^S P_i^S \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^S}^P V_i^L dP\right] \quad (5-12)$$

∴ 低压高温 若压力很低，可看成完全理想系

$$\phi_i^V = 1 \quad \phi_i^S = 1 \quad \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^S}^P V_i^L dP\right] = 1 \quad \gamma_i = 1$$

∴ 式 (5-12) 可写为  $K_i = \frac{P_i^S}{P}, \therefore y_i = \frac{P_i^S}{P} x_i$


$$\because y_i = \frac{P_i^S}{P} x_i \rightarrow y_i P = P_i^S x_i$$

---

对于二元溶液

$$\therefore P_1 = y_1 P = x_1 P_1^S$$

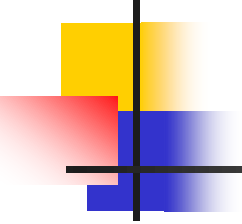
$$P_2 = y_2 P = x_2 P_2^S = (1 - x_1) P_2^S$$

$$P = P_1 + P_2 = x_1 P_1^S + x_2 P_2^S$$

对多元体系

$$P = \sum y_i P = \sum x_i P_i^S$$

故,  $y_i$  与  $x_i$  间的关系



由  $\begin{cases} y_i P = x_i P_i^S \\ P = \sum y_i P = \sum x_i P_i^S \end{cases} \rightarrow y_i = \frac{x_i P_i^S}{P} = \frac{x_i P_i^S}{\sum x_i P_i^S}$

对二元体系

$$\begin{cases} y_1 = \frac{x_1 P_1^S}{P} = \frac{\gamma_1 x_1 P_1^S}{x_1 P_1^S + x_2 P_2^S} \\ y_2 = \frac{x_2 P_2^S}{P} = \frac{x_2 P_2^S}{x_1 P_1^S + x_2 P_2^S} \\ P = x_1 P_1^S + x_2 P_2^S \end{cases}$$

若V相是理想气体，L相是非理想溶液。

前面我们已经推出VLE的基本计算式为

$$\hat{\phi}_i y_i P = \gamma_i x_i \phi_i^S P_i^S \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{P_i^S}^P V_i^L dP \right] \quad (5-12)$$

$$\because \hat{\phi}_i = 1 \quad \phi_i^S = 1 \quad \gamma_i \neq 1 \quad \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{P_i^S}^P V_i^L dP \right] = 1$$

$\therefore$  式 (5-12) 可写为  $y_i P = \gamma_i x_i P_i^S$

对于二元溶液

$$P_1 = y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^S$$

$$P_2 = y_2 P = \gamma_2 x_2 P_2^S = \gamma_2 (1 - x_1) P_2^S$$

$$P = P_1 + P_2 = \gamma_1 x_1 P_1^S + \gamma_2 x_2 P_2^S$$

对多元体系

$$P = \sum y_i P = \sum \gamma_i x_i P_i^S$$



故,  $y_i$  与  $x_i$  间的关系

由

$$\begin{cases} y_i P = \gamma_i x_i P_i^S \\ P = \sum y_i P = \sum \gamma_i x_i P_i^S \end{cases} \rightarrow y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^S}{P} = \frac{\gamma_i x_i P_i^S}{\sum \gamma_i x_i P_i^S}$$

对二元体系

$$\begin{cases} y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 P_1^S}{P} = \frac{\gamma_1 x_1 P_1^S}{\gamma_1 x_1 P_1^S + \gamma_2 x_2 P_2^S} \\ y_2 = \frac{\gamma_2 x_2 P_2^S}{P} = \frac{\gamma_2 x_2 P_2^S}{\gamma_1 x_1 P_1^S + \gamma_2 x_2 P_2^S} \\ P = \gamma_1 x_1 P_1^S + \gamma_2 x_2 P_2^S \end{cases}$$

## 例5-2:

试用Wilson方程计算甲醇（1） - 水（2）二元体系的在0.1013MPa压力下的气液平衡数据，其中液相组成为 $x_1=0.4$  (摩尔分数)。

已知该二元体系的Wilson方程能量参数：

$$g_{12} - g_{22} = 1631.04 J / mol \quad g_{21} - g_{11} = 1085.13 J / mol$$

查的甲醇、水的Antoine方程和液相摩尔体积与温度的关系式：

$$\text{甲醇: } \ln p_1^s = 11.9673 - 3626.55 / (T - 34.29)$$

$$V_1^L = 64.509 - 19.716 \times 10^{-2} T + 3.8735 \times 10^{-4} T^2$$

$$\text{水: } \ln p_2^s = 11.6834 - 3816.44 / (T - 46.13)$$

$$V_2^L = 22.388 - 3.6425 \times 10^{-2} T + 0.68571 \times 10^{-4} T^2$$

解：由于低压，故V相可视为理想气体、L相为非理想溶液

∴该二元体系的汽液平衡关系为：

$$\begin{cases} y_i P = \gamma_i x_i P_i^S \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

已知： $x_i$ 和P

未知： $y_i$ 和T

∴ T未知，故

根据Antoine方程

$$\ln p_i^S = 11.9673 - 3626.55 / (T - 34.29)$$

$$V_1^L = 64.509 - 19.716 \times 10^{-2} T + 3.8735 \times 10^{-4} T^2$$

根据Wilson方程

$$\lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp[-(g_{12} - g_{22}) / RT]$$

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + x_2 \lambda_{12}) + x_2 \left[ \frac{\lambda_{12}}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right]$$

∴  $\gamma_i$ 、 $P_i^S$ 、 $V_i^L$ ，无法求出

计算框图：

输入： $(g_{12} - g_{22})$ 、 $(g_{21} - g_{11})$ 、 $p$ 、 $x_i$

设  $T$

令  $i=1$

计算  $\gamma_i$ 、 $P_i^S$ 、 $V_i^L$

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^S}{P}$$

$i=1$

Yes

No

$\sum y_i = 1?$

Yes

输出  $T$ 、 $y_i$

$i=i+1$

计算关键：  
 $T$ 未知

令  $T=349.25\text{K}$ ,

根据 Antoine 方程

$$\ln p_1^s = 11.9673 - 3626.55 / (T - 34.29)$$

$$V_1^L = 64.509 - 19.716 \times 10^{-2} T + 3.8735 \times 10^{-4} T^2$$

$$\ln p_2^s = 11.6834 - 3816.44 / (T - 46.13)$$

$$V_2^L = 22.388 - 3.6425 \times 10^{-2} T + 0.68571 \times 10^{-4} T^2$$

可得:  $p_1^s = 1.57 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,

$$p_2^s = 0.404 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_1^L = 42.898 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$V_2^L = 18.532 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

根据Wilson参数公式：

$$\lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp[-(g_{ij} - g_{ii}) / RT]$$

可得：

$$\lambda_{12} = 0.2972 \quad \lambda_{21} = 1.3192$$

根据Wilson方程：

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + x_2 \lambda_{12}) + x_2 \left[ \frac{\lambda_{12}}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right]$$

$$\ln r_2 = -\ln(x_2 + x_1 \lambda_{21}) - x_1 \left[ \frac{\lambda_{12}}{x_1 + x_2 \lambda_{12}} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + x_1 \lambda_{21}} \right]$$

可得：

$$r_1 = 1.167 \quad r_2 = 1.153$$

∴根据  $y_i P = \gamma_i x_i P_i^S$

可得：

$$y_1 = 0.7235, \quad y_2 = 0.2758$$

根据 $\sum y_i$ 是否为1，判断是否需要再次迭代。



如此重复迭代，就可以计算出 $x_1=0.4$ 时，这个组成下的相平衡温度 $T$ ，和汽相的组成 $y_i$ 。

**延伸：** 求取其他组成下的汽液平衡关系：

求不同下 $x_i$ 的相平衡温度 $T$ ，和汽相的组成 $y_i$

|                      |       |       |       |       |       |       |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x_i$                | 0.05  | 0.20  | 0.40  | 0.60  | 0.80  | 0.90  |
| $T/^{\circ}\text{C}$ | 92.70 | 82.59 | 76.10 | 71.57 | 67.82 | 66.11 |
| $y_i$                | 0.269 | 0.564 | 0.724 | 0.832 | 0.920 | 0.961 |

### 例5-3:

氯仿 (1) - 乙醇 (2) 二元体系,  $55^{\circ}\text{C}$ 时超额自由焓的表达式为  $\frac{G^E}{RT} = (1.42x_1 + 0.59x_2)x_1x_2$

$55^{\circ}\text{C}$ 时, 氯仿、乙醇的饱和蒸气压  $P_1^S = 82.37\text{kPa}$

$$P_2^S = 37.31\text{kPa}$$

试求: 1) 该体系在 $55^{\circ}\text{C}$ 时 $P$ - $x_i$ - $y_i$ 数据

2) 如有恒沸点, 确定恒沸组成和恒沸压力。

该体系可认为汽相为理想气体, 液相为非理想溶液



解:

$$\therefore \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\therefore \ln \gamma_1 = x_2^2 [0.59 + 1.66x_1] \quad \ln \gamma_2 = x_2^2 [1.42 - 1.66x_2]$$

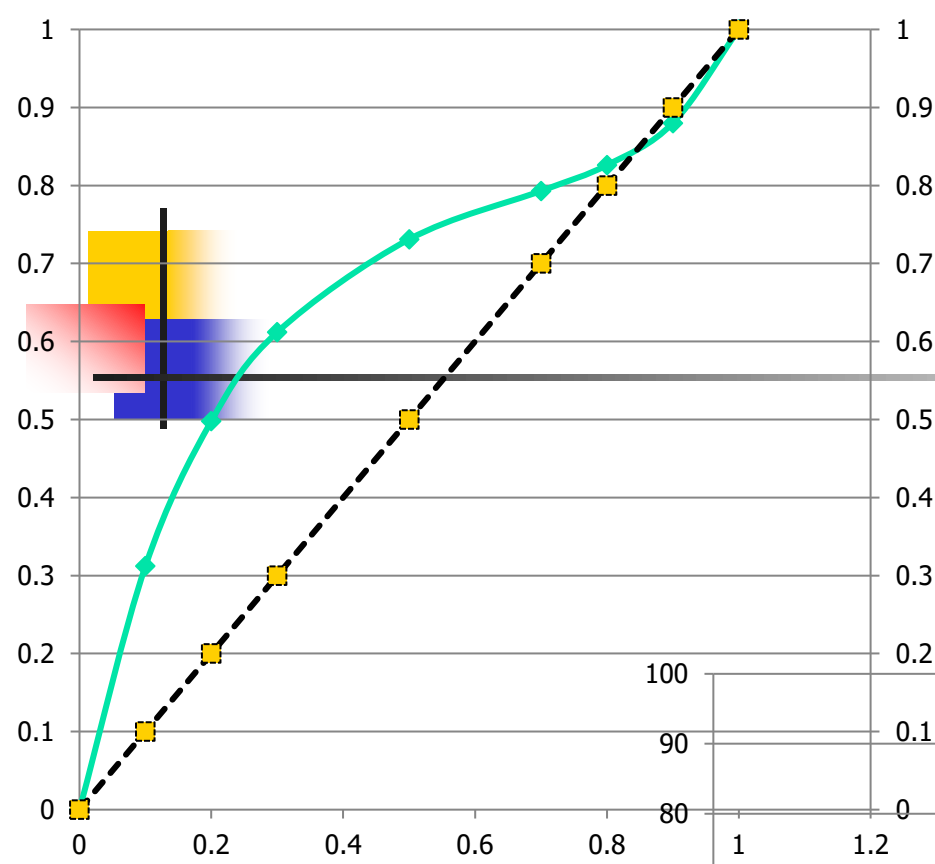
∴ 该体系可认为V相为理想气体，液相为非理想溶液

∴ 汽液平衡关系式:

$$\begin{cases} y_i P = \gamma_i x_i P_i^S \\ P = \gamma_1 x_1 P_1^S + \gamma_2 x_2 P_2^S \end{cases}$$

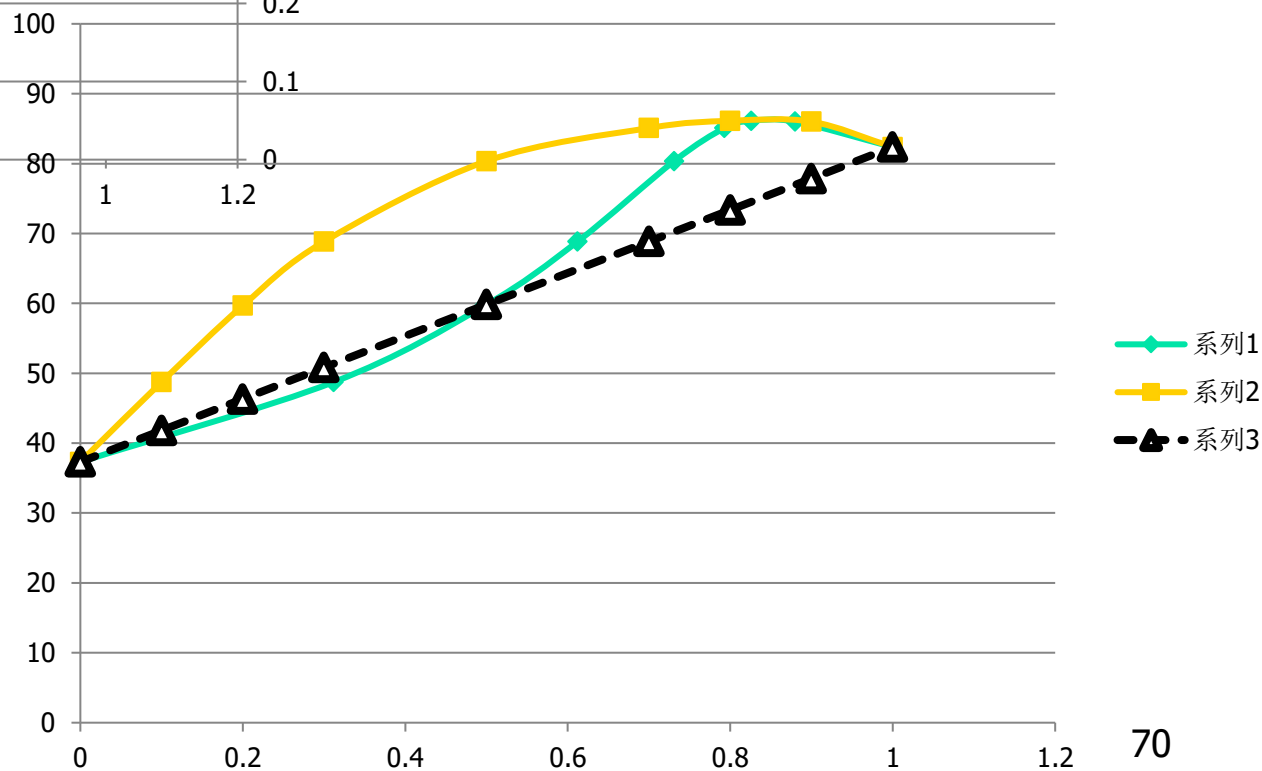
按照例题5-3，可通过重复迭代，计算出不同组成下的相平衡压力P，液相组成 $x_i$ 和汽相的组成 $y_i$ 。

|                |       |        |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x_i$          | 0     | 0.10   | 0.20  | 0.30  | 0.50  | 0.70  | 0.80  | 0.90  | 1.00  |
| $p/\text{kPa}$ | 37.31 | 48.75  | 59.68 | 68.84 | 80.36 | 85.09 | 86.12 | 86.00 | 82.37 |
| $y_i$          | 0     | 0.312  | 0.498 | 0.612 | 0.731 | 0.793 | 0.826 | 0.880 | 1.000 |
| $\gamma_1$     | 1.804 | 1.845  | 1.804 | 1.704 | 1.426 | 1.171 | 1.079 | 1.021 | 1.000 |
| $\gamma_2$     | 1.000 | 0.9993 | 1.004 | 1.023 | 1.159 | 1.571 | 2.006 | 2.761 | 4.137 |



$x_i - y_i$ 图

$P - x_i - y_i$ 图



∴通过 $x_i - y_i$ 图和 $P - x_i - y_i$ 图，可以明显看出，该体系存在恒沸点：

## 2) 如有恒沸点，确定恒沸组成和恒沸压力

解：若二元体系具有恒沸点，则在恒沸点时，

$$y_i = x_i$$

$$\because y_i P = \gamma_i x_i P_i^S \quad \text{而 } y_i = x_i$$

$$\therefore P = \gamma_i P_i^S \rightarrow \gamma_i = \frac{P}{P_i^S} \quad \text{即 } \gamma_1 = \frac{P}{P_1^S}, \quad \gamma_2 = \frac{P}{P_2^S}$$

$$\therefore \gamma_1 P_1^S = \gamma_2 P_2^S$$

$$\therefore \gamma_1 P_1^S = \gamma_2 P_2^S$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [1.42 - 1.66x_2]$$

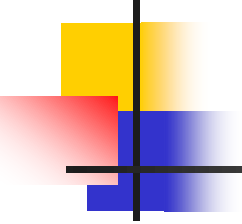
$$\therefore \ln \gamma_1 = x_2^2 [0.59 + 1.66x_1]$$

$$P_1^S = 82.37 \text{ kPa}$$

$$P_2^S = 37.31 \text{ kPa}$$

$$\left. \begin{aligned} & \exp[x_2^2 (0.59 + 1.66x_1)] \times 82.37 \\ & = \exp[x_1^2 (1.42 - 1.66x_2)] \times 37.31 \end{aligned} \right\}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$



$\therefore$  可解得:  $x_1 = 0.848$      $x_2 = 0.152$

---

根据:  $P = \gamma_1 x_1 P_1^S + \gamma_2 x_2 P_2^S$

$$= \exp[0.152^2(0.59 + 1.66 \times 0.848)] \times 0.848 \times 82.37$$
$$+ \exp[0.848^2(1.42 - 1.66 \times 0.152)] \times 0.152 \times 37.31$$
$$= 86.28 \text{ kPa}$$

$\therefore$  恒沸组成:  $x_1 = 0.848$      $x_2 = 0.152$

恒沸压力:  $p = 86.28 \text{ kPa}$