第五章非均相系统的热力学性质计算

前节内容回顾

- 1 活度系数模型参数的估算方法
- 1）由等温汽液平衡数据拟合
- 2）用共沸点的汽液平衡数据推算

$$x_1^{az} = y_1^{az} \quad ; \quad \gamma_1^{az} = \frac{p^{az}}{p_1^s} \quad ; \quad \gamma_2^{az} = \frac{p^{az}}{p_2^s}$$

- 3）以无限稀释活度系数数据推算

$$\gamma_i^{\infty} = \lim_{x_i \to 0} \gamma_i$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

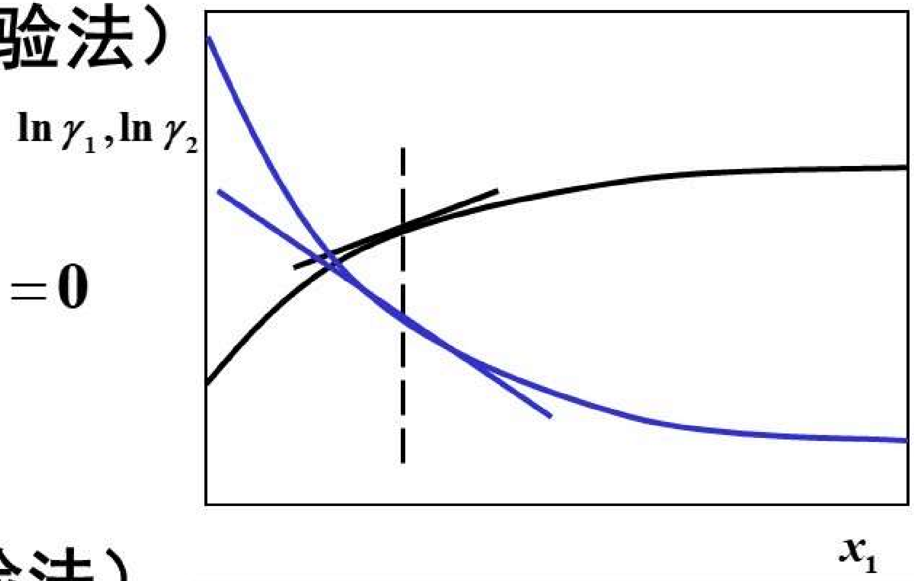
- 2 汽液平衡数据的热力学一致性检验
- 通过分析实验测定的*T-p-x-y*数据与Gibbs-Duhem方程的符合程度来检验实验数据的可靠性，该方法即为汽液平衡数据的**热力学一致性检验**。
- **依据：Gibbs-Duhem方程**
- **方法：微分检验法（点检验法）、积分检验法（面积检验法）**
- **必要非充分条件**

化学工程与工艺

1）等温条件下检验

- 微分检验法（点检验法）

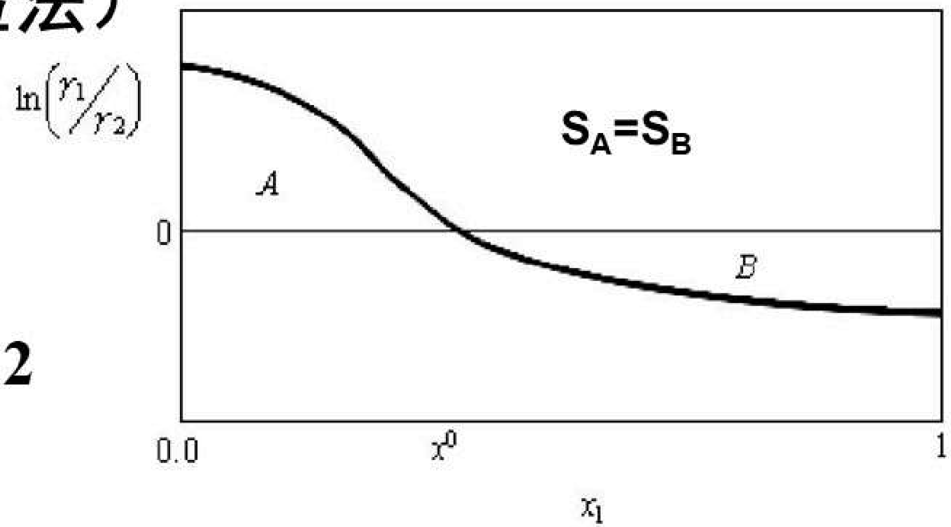
$$x_1 \frac{\mathrm{d}\ln\gamma_1}{\mathrm{d}x_1} + x_2 \frac{\mathrm{d}\ln\gamma_2}{\mathrm{d}x_1} = 0$$



积分检验法（面积检验法）

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\,\mathrm{d}x_1 = 0$$

$$D = 100\times\left|\frac{S_A - S_B}{S_A + S_B}\right| \prec 2$$



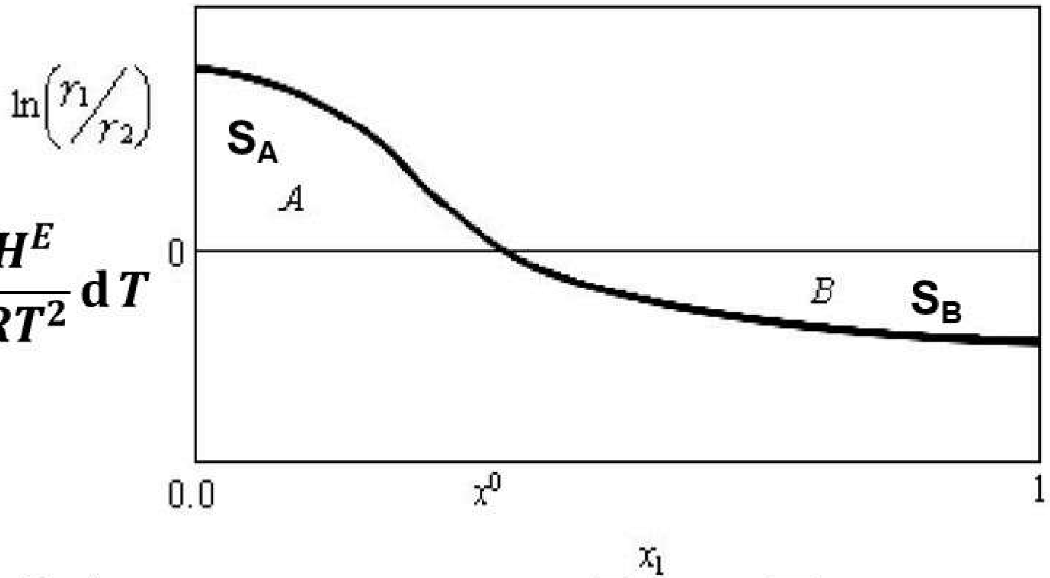
第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

2） 等压条件下的汽-液平衡数据检验

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\,\mathrm{d}x_1 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{H^E}{RT^2}\,\mathrm{d}T$$



$$D = 100\times\left|\frac{S_A - S_B}{S_A + S_B}\right| \qquad J = 150\times\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}}$$

D-J<10（或更严格地D-J<0）

化学工程与工艺

雨课堂 Rain Classroom

本次课新内容

其它类型的相平衡

第五章非均相系统的热力学性质计算

- §5-3其它类型的相平衡计算
- 1 液液平衡

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

1）液液平衡准则

若有两个液相（用 α 和 β 表示）互成平衡，除两相的T，p相等外，还应满足

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

化学工程与工艺

2）EOS法计算液液平衡

第五章非均相系统的热力学性质计算

EOS法的液液平衡准则为

$$\begin{cases} \hat{f}_i^{l\alpha} = p x_i^{\alpha} \hat{\varphi}_i^{\alpha} \\ \hat{f}_i^{l\beta} = p x_i^{\beta} \hat{\varphi}_i^{\beta} \\ \hat{f}_i^{l\alpha} = \hat{f}_i^{l\beta} \end{cases}$$

$$\Rightarrow x_i^{\alpha} \hat{\varphi}_i^{\alpha} = x_i^{\beta} \hat{\varphi}_i^{\beta} \qquad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

3）活度系数法计算液液平衡

基于对称归一化活度系数的液液平衡

准则为

$$\cancel{f_i}\, x_i^{\alpha}\gamma_i^{\alpha} = \cancel{f_i}\, x_i^{\beta}\gamma_i^{\beta} \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

化简为 $$x_i^{\alpha}\gamma_i^{\alpha} = x_i^{\beta}\gamma_i^{\beta} \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

对二元液液平衡系统，有

$$\begin{cases} x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \\ \left(1-x_1^\alpha\right)\gamma_2^\alpha = \left(1-x_1^\beta\right)\gamma_2^\beta \end{cases}$$

或

$$\begin{cases} \ln\left(\dfrac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta}\right) = \ln\left(\dfrac{x_1^\beta}{x_1^\alpha}\right) \\ \ln\left(\dfrac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta}\right) = \ln\left(\dfrac{1-x_1^\beta}{1-x_1^\alpha}\right) \end{cases} \quad (5-49)$$

压力不高时，可不计压力对液相活度系数的影响，则

$$\ln\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, T)$$

$$\ln\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, T)$$

两方程三个未知数（x_1^α, x_1^β, T），给定其一（如T），可求其余两个从属变量（x_1^α, x_1^β）

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

三元呢？

对三元液液平衡系统，有

$$\begin{cases} x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \\ x_2^\alpha \gamma_2^\alpha = x_2^\beta \gamma_2^\beta \\ \left(1 - x_1^\alpha - x_2^\alpha\right)\gamma_3^\alpha = \left(1 - x_1^\beta - x_2^\beta\right)\gamma_3^\beta \end{cases}$$

化学工程与工艺

例：p128 5-10，由液液平衡数据求解模型常数

相平衡条件及Margules方程

$$\begin{cases} \ln\left(\dfrac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta}\right) = \ln\left(\dfrac{x_1^\beta}{x_1^\alpha}\right) \\ \ln\left(\dfrac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta}\right) = \ln\left(\dfrac{1-x_1^\beta}{1-x_1^\alpha}\right) \end{cases} \qquad (5-49)$$

$$\ln\gamma_1 = \left[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})\ x_1\right]x_2^2$$

$$\ln\gamma_2 = \left[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})\ x_2\right]x_1^2$$

第五章非均相系统的热力学性质计算

$$\ln\left(\frac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta}\right)=\ln\gamma_1^\alpha-\ln\gamma_1^\beta$$

$$=\left[A_{12}+2(A_{21}-A_{12})x_1^\alpha\right](x_2^\alpha)^2-\left[A_{12}+2(A_{21}-A_{12})x_1^\beta\right](x_2^\beta)^2$$

化简，合并

$$\Rightarrow\left[\left(x_2^\alpha\right)^2\left(x_2^\alpha-x_1^\alpha\right)-\left(x_2^\beta\right)^2\left(x_2^\beta-x_1^\beta\right)\right]A_{12}$$

$$+2\left[x_1^\alpha\left(x_2^\alpha\right)^2-x_1^\beta\left(x_2^\beta\right)^2\right]A_{21}$$

$$=\ln\left(\frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha}\right)$$

$$x_1^\alpha=0.2,x_1^\beta=0.9$$

$$x_2^\alpha=0.8,x_2^\beta=0.1$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

$$\ln\left(\frac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta}\right)=\ln\gamma_2^\alpha-\gamma_2^\beta$$

$$=\left[\left(x_1^\alpha\right)^2\left(x_1^\alpha-x_2^\alpha\right)-\left(x_1^\beta\right)^2\left(x_1^\beta-x_2^\beta\right)\right]A_{21}$$

$$+2\left[x_2^\alpha\left(x_1^\alpha\right)^2-x_2^\beta\left(x_1^\beta\right)^2\right]A_{12}$$

$$=\ln\left(\frac{1-x_1^\beta}{1-x_1^\alpha}\right)$$

$$x_1^\alpha=0.2, x_1^\beta=0.9$$

$$x_2^\alpha=0.8, x_2^\beta=0.1$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

- 代入数据，解方程组

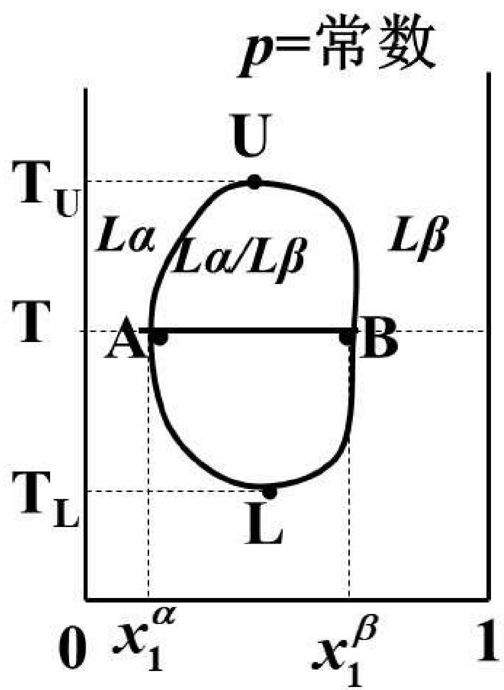
$$\begin{cases} 0.392A_{12} + 0.238A_{21} = 1.504 \\ -0.672A_{21} - 0.0098A_{12} = -2.079 \end{cases}$$

得

$$\begin{cases} A_{12} = 2.148 \\ A_{21} = 2.781 \end{cases}$$

化学工程与工艺

4） 液-液相图



双结点曲线—互溶度曲线

*UAL*和*UBL*

富含组分2的α液相

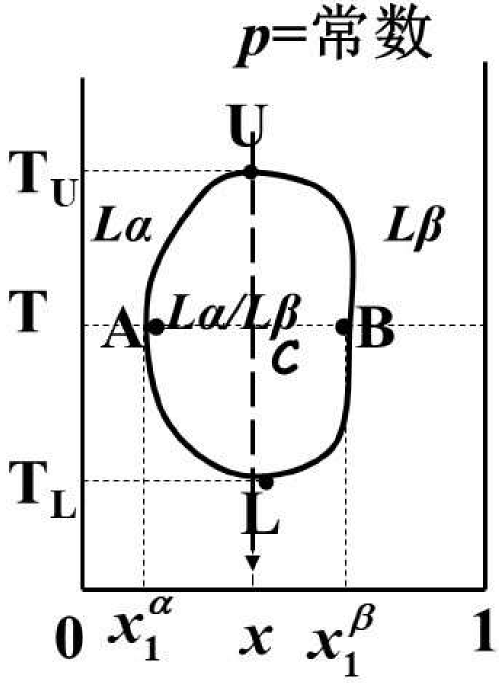
富含组分1的 β 液相

结线：特定温度线与双结点曲线的割线，如AB所对应的组成x_1^{α}和x_1^{β}为两个平衡液相的组成

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

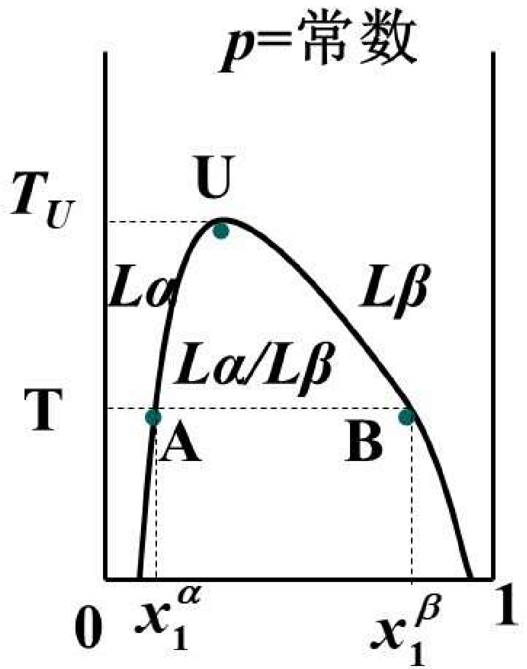
- 下临界溶解温度L_{CST}—T_L
- 上临界溶解温度U_{CST}—T_U
- 可能出现液液平衡的温度范围T_L <T< T_U
- T < T_L 或T> T_U时，在全浓度范围是完全互溶的均相，不存在液液平衡



第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

其它类型双结点曲线



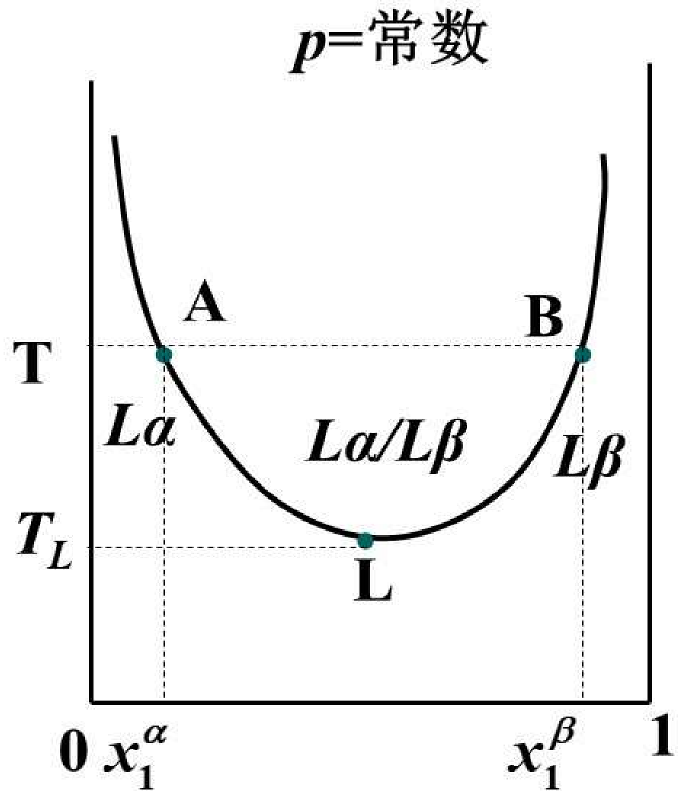
- 双结点曲线与固相区相交，没有下临界溶解温度 L_{CST}—T_L

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

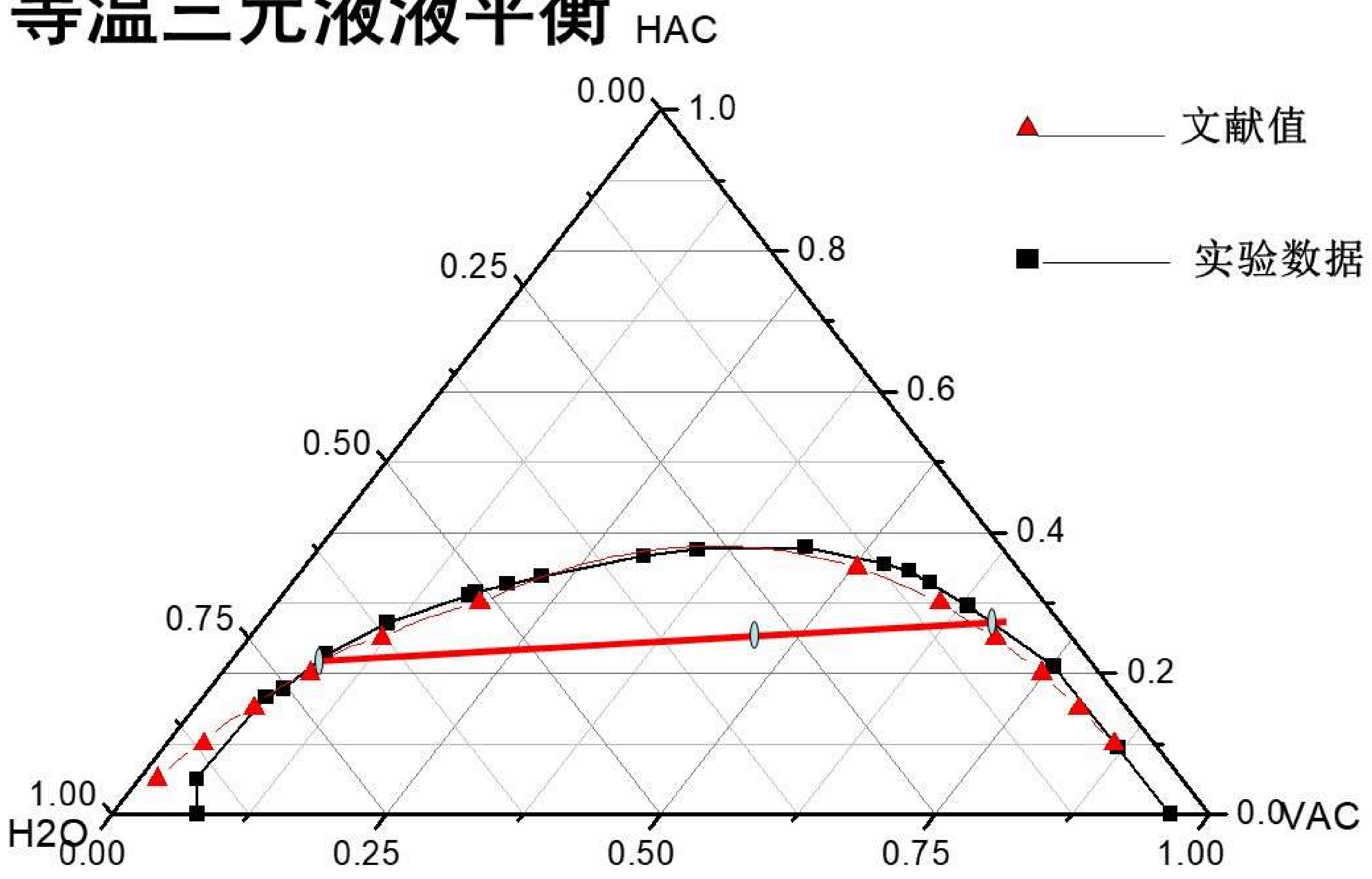
第五章非均相系统的热力学性质计算

- 双结点曲线与气相区相交，没有上临界溶解温度 U_{CST}—T_U



化学工程与工艺

等温三元液液平衡



醋酸-水-醋酸乙烯溶解度曲线

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

5） 相分裂的热力学条件

5.1）相分裂

不同液体混合时的**不互溶现象**称为相分裂

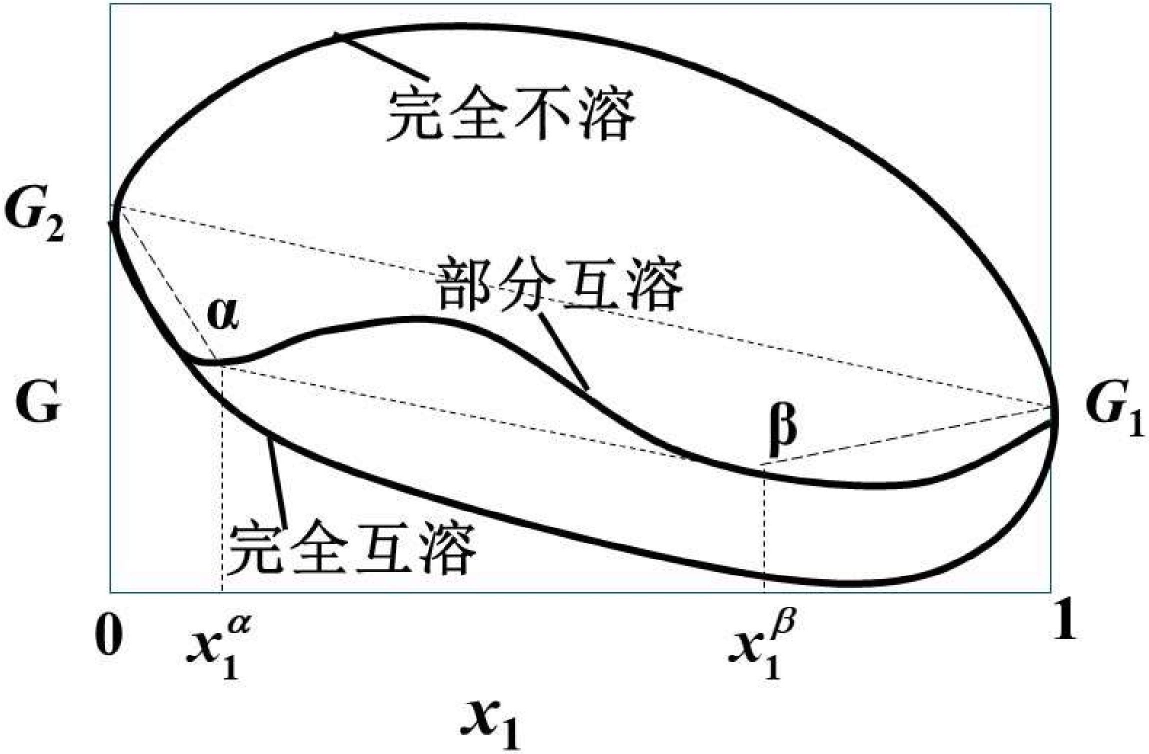
5.2）G—x_1曲线

T，p一定时，二元液体混合物的吉氏函数仅是组成的函数，随着两液体的互溶性差异，有三种不同的G—x_1曲线

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

T，p是常数



$$\Delta G = G(T,p,\{x\}) - [x_1 G_1(T,p) + x_2 G_2(T,p)]$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

5.3）相分裂的热力学条件

在T，p一定条件下的相分裂的热力学条件为

$$\Delta G>0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} \prec 0$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

- 对于二元混合物有

$$G = G^{is} + G^{E}$$

$$= G_1 x_1 + G_2 x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + G^{E}$$

二元体系液液相分裂条件为

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,p} + \frac{RT}{x_1 x_2} \prec 0$$

- 例：p131　5-11

化学工程与工艺

• 对于二元Wilson方程

$$\frac{G^E}{RT}=-x_1\ln\left(x_1+\Lambda_{12}x_2\right)-x_2\ln\left(x_2+\Lambda_{21}x_1\right)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,p}+\frac{RT}{x_1x_2}$$

$$=RT\left[\frac{\Lambda_{12}^2}{x_1\left(x_1+\Lambda_{12}x_2\right)^2}+\frac{\Lambda_{21}^2}{x_2\left(x_2+\Lambda_{21}x_1\right)^2}\right]$$

$$\succ 0$$

• 所以**Wilson**方程不能用于不互溶的体系

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

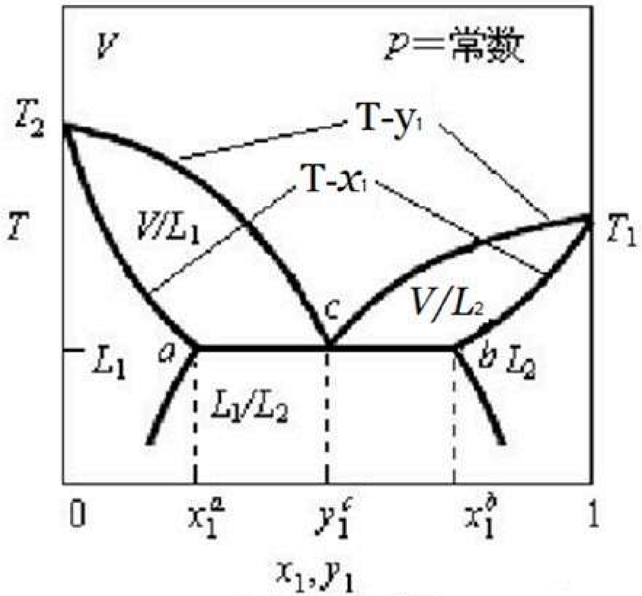
第五章非均相系统的热力学性质计算

2 汽-液-液平衡

1） 相平衡准则

各相的温度压力相等，各相的组分逸度相等

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



(a) T-x-y 图

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

对于低压下的二元系统，可得方程组

$$
\begin{cases}
py_1 = p_1^s x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = p_1^s x_1^\beta \gamma_1^\beta \\
p(1-y_1) = p_2^s (1-x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha = p_2^s (1-x_1^\beta) \gamma_2^\beta \\
x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \\
x_2^\alpha \gamma_2^\alpha = x_2^\beta \gamma_2^\beta
\end{cases}
$$

化学工程与工艺

- 汽液液三相平衡时，系统压力？汽相组成？
- 由三相平衡条件

$$p = p_1^s x_1^\alpha \gamma_1^\alpha + p_2^s x_2^\alpha \gamma_2^\alpha$$

或 $$p = p_1^s x_1^\beta \gamma_1^\beta + p_2^s x_2^\beta \gamma_2^\beta$$

$$y_1 = \frac{p_1^s x_1^\alpha \gamma_1^\alpha}{p}$$

或 $$y_1 = \frac{p_1^s x_1^\beta \gamma_1^\beta}{p}$$

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

- 练习5.6
- 1.液液相分裂的条件是（　）>0，（　）<0
- 2.写出对称归一化活度系数法计算二元液液平衡的方程式
- 3.写出常减压条件下汽液液平衡的方程式

3 固体在流体中的溶解度（P118-5.2.8）

在一定温度、压力条件下，某一固体组分（2）溶解在流体组分（1）中，流体在固体中的溶解度很小可忽略，固体接近纯物质，即

$$x_2 \to 1, \gamma_2 \to 1$$

第五章非均相系统的热力学性质计算

组分（2）的气固平衡关系

$$p y_2 \hat{\varphi}_2^{v} = p_2^s \varphi_2^s \Phi_2$$

$$Poynting因子\Phi_2 = \exp\left[\frac{V_2\left(p - p_2^s\right)}{RT}\right]$$

V_2, p_2^s是纯固相的摩尔体积和蒸汽压。

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

$$py_2 = p_2^s \frac{\varphi_2^s}{\hat{\varphi}_2} \Phi_2 \rightarrow \text{E(溶解度的增强因子)}$$

$$py_2 = p_2^s E$$

$$y_2 = \frac{p_2^s}{p} E$$

当系统状态接近或超过组分（1）的临界点时，E值快速增长，使固体的溶解度y_2突然增加。

超临界萃取，反应

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

- 4 气液平衡
- 即气体在液体中的溶解，属于汽液平衡的一种特殊情况。
- 在溶液状态下，混合物中的轻组分不能以液态存在（混合物温度超过了气体组分的临界温度），故将这种溶解平衡称为气液平衡（GLE）。

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

轻组分处于超临界状态，采用不对称归一化定义的活度系数更合理，所以溶质组分（1）的气液平衡准则为

$$p\hat{\varphi}_1^v y_1 = H_{1,2} x_1 \gamma_1^*$$

溶剂组分（2）采用对称归一化定义的活度系数，其气液平衡准则

$$p\hat{\varphi}_2^v y_2 = p_2^s x_2 \gamma_2$$

化学工程与工艺

当系统的压力较低时，气相近似为理想气体

$$\hat{\varphi}_1^v = \hat{\varphi}_2^v = 1$$

液相中主要是溶剂组分（2），溶质组分（1）的含量很低，即 $x_1 \to 0, x_2 \to 1$

由两种活度系数的归一化条件知，

$$\lim_{x_1 \to 0} \gamma_1^* = 1 \quad 和 \quad \lim_{x_2 \to 1} \gamma_2 = 1$$

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

低压下的溶解平衡关系可简化为 $\begin{cases} py_1 = H_{1,2}x_1 \\ py_2 = p_2^s x_2 \end{cases}$ 1+2， $x_2=1-x_1$

解出结果

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{p - p_2^s}{H_{1,2} - p_2^s} \\ y_1 = \dfrac{H_{1,2}}{p} x_1 \\ p_1 = py_1 = H_{1,2}x_1 \\ p_2 = py_2 = p_2^s(1 - x_1) \end{cases}$$

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

对于Henry常数很大的情况，可再简化为

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{p - p_2^s}{H_{1,2} - p_2^s} \\ y_1 = \dfrac{H_{1,2}}{p} x_1 \\ p_1 = H_{1,2} x_1 \\ p_2 = p_2^s \left(1 - x_1\right) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = \dfrac{p - p_2^s}{H_{1,2}} \\ y_1 = \dfrac{\cancel{H_{1,2}}}{p} \times \dfrac{p - p_2^s}{\cancel{H_{1,2}}} = 1 - \dfrac{p_2^s}{p} \\ p_1 = \cancel{H_{1,2}} \times \dfrac{p - p_2^s}{\cancel{H_{1,2}}} = p - p_2^s \end{cases}$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

- 例：p118 5-5

293.2K，0.1MPa，CO_2（1）在苯（2）中溶解度x_1=0.00095，估算

1） CO_2在苯中的Henry常数

常压条件，气相近似视为理想气体，溶解度很低 $\lim\limits_{x_1 \to 0} \gamma_1^* = 1$ 和 $\lim\limits_{x_2 \to 1} \gamma_2 = 1$

$$p = p_1 + p_2 = H_{1,2} x_1 + p_2^s (1 - x_1)$$

$$H_{1,2} = \frac{p - p_2^s (1 - x_1)}{x_1}$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

p_2^s由*Antoine*方程计算

$$\ln p^s = A - \frac{B}{C+T}$$

得$p_2^s = 0.01MPa$

$$H_{1,2} = \frac{p - p_2^s(1-x_1)}{x_1} \approx \frac{p - p_2^s}{x_1} = \frac{0.1 - 0.01}{0.00095} = 94.73(MPa)$$

化学工程与工艺

- 2）293.2K，0.2MPa时CO_2的溶解度

$$p_1' = H_{1,2} x_1'$$

$$x_1' = \frac{p_1'}{H_{1,2}} = \frac{p' - p_2^s}{H_{1,2}}$$

$$= \frac{0.2 - 0.01}{94.73}$$

$$= 0.002$$

- 压力增大，溶解度增加

§ 5-4 混合物热力学性质的相互推算

1 EOS法

纯态物质的T_c, p_c, $\omega \xrightarrow{\text{状态方程}}$ 方程常数

$\xrightarrow{\text{混合规则，}k_{ij}}$ 混合物方程常数 $\xrightarrow[\text{状态方程}]{\text{混合物}}$ 其它热力学性质

↑

平衡数据

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

2 活度系数法

平衡数据 ⟶ 活度系数模型的能量参数

$$\longrightarrow \text{活度系数模型方程} \xrightarrow{\frac{G^E}{RT}=\sum x_i \ln \gamma_i} G^E$$

$$\xrightarrow{\text{热力学基本性质}} \text{其它热力学性质}$$