



第四章主要内容及重点

❖ 1 均相敞开系统的热力学基本关系式

$$\begin{aligned}dU_t &= TdS_t - pdV_t + \sum_i^N \left(\frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i \\dH_t &= TdS_t - V_t dp + \sum_i^N \left(\frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i \\dA_t &= -S_t dT - pdV_t + \sum_i^N \left(\frac{\partial A_t}{\partial n_i} \right)_{T, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i \\dG_t &= -S_t dT + V_t dp + \sum_i^N \left(\frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i\end{aligned} \longrightarrow \sum_i^N \mu_i dn_i$$



❖ 2 化学势的定义

热力学总容量性质 U_t , H_t , A_t , G_t 在一定条件下对组分摩尔数的偏导数称为化学势, 表示为

$$\begin{aligned}\mu_i &= \left(\frac{\partial U_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} = \left(\frac{\partial H_t}{\partial n_i} \right)_{S_t, p, \{n\}_{\neq i}} \\ &= \left(\frac{\partial A_t}{\partial n_i} \right)_{T, V_t, \{n\}_{\neq i}} = \left(\frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}}\end{aligned}$$

表达了不同条件下热力学性质随组成的变化



❖ 3* 偏摩尔性质

在 $T, p, \{n\}_{\neq i}$ 一定条件下，总容量性质 (M_t) 对于 i 组分摩尔数 (n_i) 的偏导数统称为偏摩尔性质。数学式为

$$\overline{M}_i = \left(\frac{\partial M_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}}$$

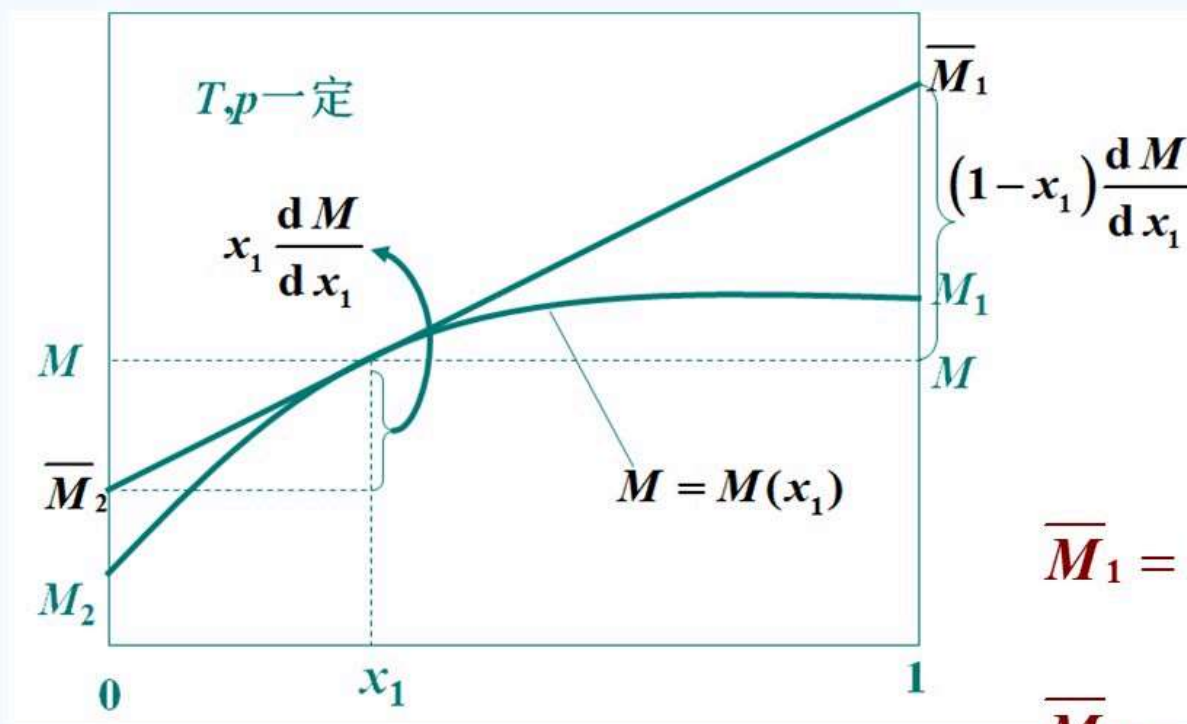
$$(M = V, U, H, S, A, G, C_V, C_p \cdots)$$

保持 T, p 和 $\{n\}_{\neq i}$ 不变的条件下，在系统中加入极少量的 i 组分 dn_i ，引起系统的某一容量性质的变化。



4* 摩尔性质与偏摩尔性质的关系

$$M = \sum_i^N x_i \bar{M}_i \quad \bar{M}_i = \left(\frac{\partial M_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\} \neq i}$$



$$\left. \begin{aligned} \bar{M}_1 &= M + (1 - x_1) \frac{dM}{dx_1} \\ \bar{M}_2 &= M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \end{aligned} \right\}$$



❖ 5* Gibbs-Duhem方程

❖ 恒定T, p下, $\left[\sum_{i=1}^N x_i d\bar{M}_i = 0 \right]_{T,p}$, 偏摩尔性

质之间的依赖关系,常用的几种关系:

$$\left[\sum_{i=1}^N y_i \frac{d \ln \varphi_i^{\Lambda}}{dx_1} = 0 \right]_{T,p}$$

$$\left[\sum_i x_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx_1} \right]_{T,p} = 0$$

$$\left[\sum_{i=1}^N y_i \frac{d \ln \frac{f_i^{\Lambda}}{y_i}}{dx_1} = 0 \right]_{T,p}$$



❖ 6* 混合物中组分逸度和组分逸度系数

$$\text{组分逸度} \begin{cases} d\bar{G}_i = RT d \ln f_i^\Lambda & (T \text{一定}) \\ \lim_{p \rightarrow 0} f_i^\Lambda = py_i \end{cases}$$

❖ 组分逸度系数定义

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{py_i}$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \hat{\phi}_i = 1$$

$$f_i^\Lambda = py_i \phi_i^\Lambda$$



❖ 混合物总逸度与组分逸度之间的关系

$$\ln f = \sum_{i=1}^N y_i \ln \frac{f_i^\Lambda}{y_i} ; \quad \ln \frac{f_i^\Lambda}{y_i} = \left(\frac{\partial n \ln f}{\partial n_i} \right)_{T,p,\{n\}_{\neq i}} ; \quad \left[\sum y_i d \ln \frac{f_i^\Lambda}{y_i} = 0 \right]_{T,p}$$

❖ 混合物总逸度系数与组分逸度系数之间的关系

$$\ln \varphi = \sum_{i=1}^N y_i \ln \varphi_i^\Lambda ; \quad \ln \varphi_i^\Lambda = \left(\frac{\partial n \ln \varphi}{\partial n_i} \right)_{T,p,\{n\}_{\neq i}} ; \quad \left[\sum y_i d \ln \varphi_i^\Lambda = 0 \right]_{T,p}$$



❖ 组分逸度、组分逸度系数、偏摩尔吉氏函数、状态方程的关系

$$\ln \varphi_i^\Lambda = \ln \frac{f_i^\Lambda}{py_i} = \frac{\bar{G}_i(T, p, \{y\}) - \bar{G}_i^{ig}(T, p, \{y\})}{RT} = f(T, p, V)$$

7* 非均相系统相平衡准则

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(M)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(M)}$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(M)} (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$\text{或} \quad f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(M)} (i = 1, 2, \dots, N)$$



❖ 8* 理想溶液与对称归一化活度系数

❖ 理想溶液中任一组分的逸度服从Lewis-Randall 规则, 即 ($f_i^{\Lambda is} = f_i x_i$)

以理想溶液为参考态, 对称归一化活度系数为

理想溶液 $\gamma_i^{is} = 1$

真实溶液 $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$

$$\gamma_i = \frac{f_i^{\Lambda}}{f_i^{\Lambda is}} = \frac{f_i^{\Lambda}}{f_i x_i}$$

组分逸度的计算式 ($f_i^{\Lambda l} = f_i^l x_i \gamma_i$)

能以液态存在的组分常采用对称归一化



❖ 9 理想稀溶液

❖ 理想稀溶液组分逸度满足Henry下列关系

$$f_i^{\Lambda, is*} = H_{i, Solvent} x_i \quad H_{i, Solvent} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i^{\Lambda}}{x_i} \right)$$

以理想稀溶液为参考态 $\gamma_i^* = \frac{f_i^{\Lambda}}{H_{i, Solvent} x_i}$

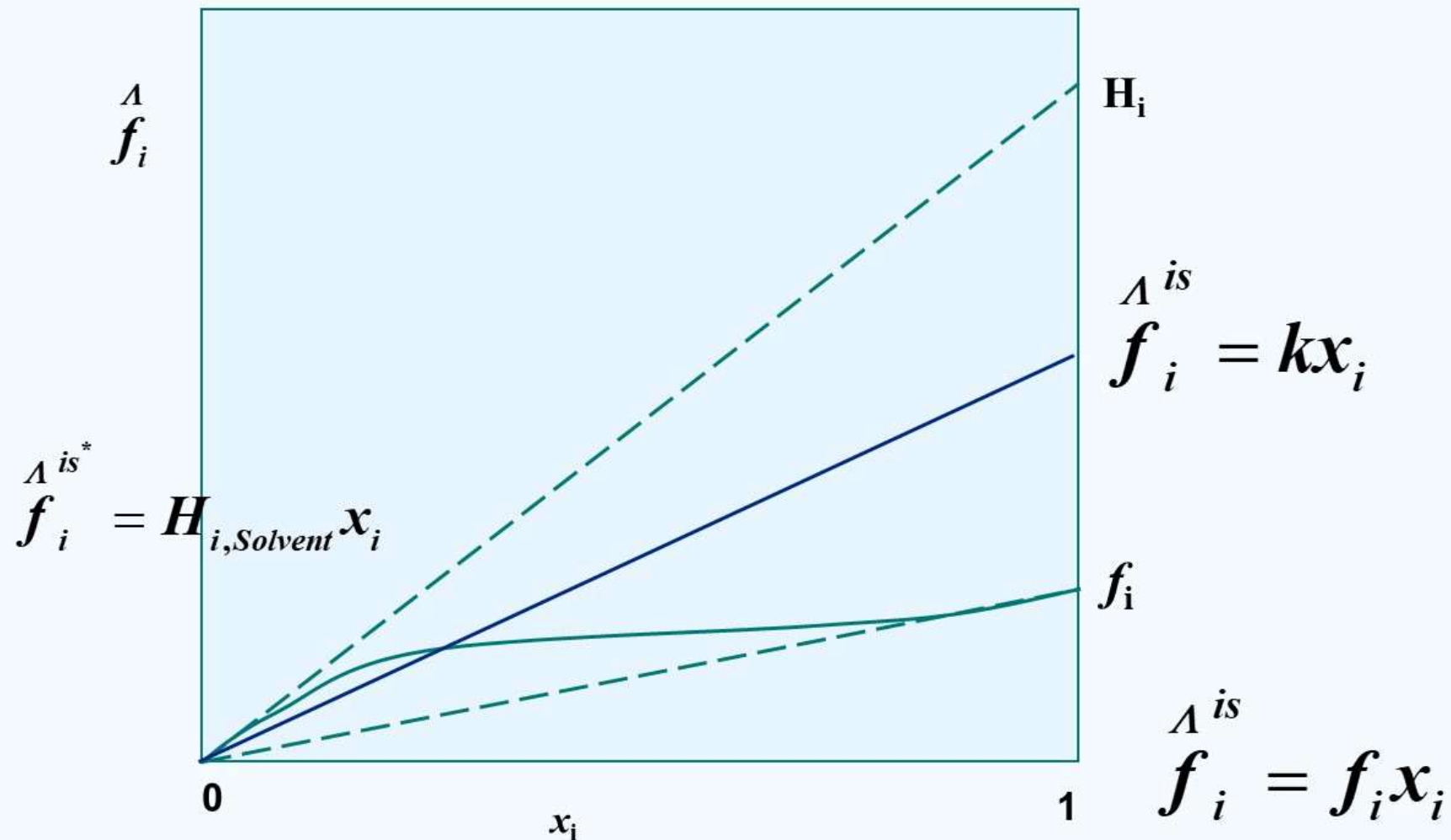
理想稀溶液 $\gamma_i^* = 1$ 真实溶液 $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1$

组分逸度的计算 $f_i^{\Lambda, l} = H_{i, Solvent} x_i \gamma_i^*$

不能以液态存在的组分常采用不对称归一化



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则



理想溶液与真实溶液的组分逸度



❖ 10 超额函数的定义

将真实溶液与理想溶液的摩尔性质之差定义为超额性质，

$$M^E = M - M^{is} \quad (M = V, U, H, S, A, G, C_V, C_p, \dots)$$

可与偏离函数作比较

❖ 超额吉氏函数是真实溶液与（理想）溶液的（摩尔吉氏）函数的差值，数学式为
($G^E = G - G^{is}$) 。



❖ 11* 超额吉氏函数与活度系数的关系

对称归一化活度系数

$$G^E/RT = \sum_i^N x_i \ln \gamma_i \quad \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,p,\{n\}_{\neq i}}$$

不对称归一化活度系数

$$G^{E*}/RT = \sum_i^N x_i \ln \gamma_i^* \quad \ln \gamma_i^* = \left[\frac{\partial(nG^{E*}/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,p,\{n\}_{\neq i}}$$

由 $G^E(T, \{x\})$ 的解析式 $\rightarrow \ln \gamma_i$

$\rightarrow \ln \gamma_i^* \rightarrow G^{E*}/RT$



❖ 12 溶液分类

❖ 理想溶液, $\gamma_i(\quad)1, G^E(\quad)0$

❖ 正偏差溶液, $\gamma_i(\quad)1, G^E(\quad)0$

❖ 负偏差溶液, $\gamma_i(\quad)1, G^E(\quad)0$

理想溶液, $\gamma_i = 1, G^E = 0$

正偏差溶液, $\gamma_i > 1, G^E > 0$

负偏差溶液, $\gamma_i < 1, G^E < 0$



❖ 13* 常用活度系数模型方程

- ❖ 经典模型方程：（Margules方程、van Laar方程）
- ❖ 局部组成模型方程（ Wilson方程、NRTL方程 ）
- ❖ 基团溶液模型方程（ UNIFAC方程、ASOG方程 ）