前节内容回顾

1 以T，p为独立变量表示偏离函数

参考态(T,p_0的理想气体) $\xrightarrow{G(T,p)-G^{ig}(T,p_0)}$ 研究态(T,p)

$$dG=-SdT+Vdp \qquad (3-13)$$

$$[dG=Vdp]_T$$

参考态(T,p_0的理想气体) $\xrightarrow[V^{ig}=RT/p]{\text{理想气体}}$ 中间态($T,p\to0$) $\xrightarrow[V=V(T,p)]{\text{实际系统}}$ 研究态(T,p)

$$G(T,p)-G^{ig}(T,p_0)=\int_{p_0}^{0}V^{ig}dp+\int_{0}^{p}Vdp \longrightarrow \text{偏离吉氏函数的表达式}$$

$\xrightarrow[\text{本关系式}]{\text{热力学基}}$ 其它的偏离函数 $\xrightarrow{\text{状态方程}}$ 反映系统特征的偏离函数

2 以T,V为独立变量的偏离函数

参考态(T, V^0的理想气体) $\xrightarrow{A(T,V)-A^{ig}(T,V)}$ 研究态(T,V)

$$dA = -SdT - pdV \qquad (3-12)$$

$$[dA = -pdV]_T$$

理想气体

$p^{ig} = RT/V$

中间态($T,V\to\infty$)

实际系统

$p = p(T,V)$

$$A(T,V) - A^{ig}(T,V_0) = \int_{V_0}^{\infty} -p^{ig}dV + \int_{\infty}^{V} -pdV \longrightarrow \text{偏离亥氏函数表达式}$$

$\xrightarrow{\text{热力学基本关系式}}$ 其它的偏离函数 $\xrightarrow{\text{状态方程}}$ 反映系统特征的偏离函数

- § 3-7 逸度和逸度系数
- 逸度的概念从摩尔吉氏函数导出。
- 在处理相平衡问题时，使用逸度比吉氏函数更方便。
- 1 逸度fugacity和逸度系数fugacity coefficient的定义

- 1）微分定义 $dG = -SdT + Vdp$ (3–13)
- 由吉氏函数的定义得到逸度的定义
- 温度一定时，纯物质或定组成混合物，吉氏函数的热力学关系式可写为$[dG=Vdp]_T$
- 对于理想气体状态，$V^{ig}=RT/p$，代入上式得

$$dG^{ig} = V^{ig}dp = \left(RT/p\right)dp = RTd\ln p(T\text{为定值})$$

- 对于真实系统，Lewis等用形式化的处理方法，用f代替p，得到类似的表达式

$$dG = RTd\ln f \quad （3\text{-}67）$$

- 同时根据符合实际和简单性的原则，补充了条件

$$\lim_{p\to 0} f = p \qquad (3\text{-}68)$$

表示当$p\to 0$时，逸度与压力相等，即$f^{ig}=p$

- 由(3-67)和(3-68)共同给出了逸度的微分定义。

$$\boxed{\begin{array}{l} dG = RTd\ln f \\ \lim\limits_{p\to 0} f = p \end{array}}$$

- 2）以积分形式定义逸度
- 通过积分变化使**逸度**与**偏离吉氏函数**联系起来，从而与*p-V-T*联系起来 。

参考态:理想气体状态(T,p_0)	→	研究态:真实状态(T,p)

积分 $dG = RTd\ln f$ 得

$$\int_{G^{ig}(T,p_0)}^{G(T,p)} dG = \int_{\ln p_0}^{\ln f} RT\,\mathrm{d}\ln f$$

$$G(T,p) - G^{ig}(T,p_0) = RT\ln\frac{f}{p_0} \qquad (3\text{-}69)$$

- (3-69)即积分形式的逸度定义
- 表示可由**偏离吉氏函数来表示逸度**
- 取参考态压力为研究态压力，即$p_0=p$时

$$\ln\frac{f}{p_0} = \ln\frac{f}{p} = \frac{G(T,p) - G^{ig}(T,p_0=p)}{RT}$$

❖ 取参考态压力为单位压力，即p_0=1时

$$\ln\frac{f}{p_0}=\ln f=\frac{G(T,p)-G^{ig}(T,p_0=1)}{RT}$$

$$=\frac{1}{RT}\int_0^p\left(V-\frac{RT}{p}\right)dp+\ln p$$

T,p为独立变量，P39（3-38）

$$=Z-1-\ln Z+\frac{1}{RT}\int_\infty^V\left(\frac{RT}{V}-p\right)dV+\ln p$$

(T,V为独立变量)，P43（3-58）

3）逸度系数的定义

逸度系数 $\boxed{\varphi = \dfrac{f}{p}}$ $\boxed{\lim\limits_{p \to 0} \varphi = 1}$

显然， $\varphi^{ig} = 1$

表明理想气体状态的逸度系数为1

4）逸度和逸度系数的作用

确定相平衡条件，封闭系统的相平衡计算

- 当纯物质的汽、液两相达平衡时，满足 $G^{SV}=G^{Sl}$，经过变换得

$$\frac{G^{SV}-G^{ig}(T,p_0=1)}{RT}=\frac{G^{Sl}-G^{ig}(T,p_0=1)}{RT}$$

$$\ln f^{SV} \qquad\qquad \ln f^{Sl}$$

由此得到**以逸度表示的纯物质的汽液平衡准则**

$$\boxed{f^{SV}=f^{Sl}}$$

以逸度系数表示的**纯物质**的汽液平衡准则为

$$\boxed{\varphi^{SV} = \varphi^{Sl}}$$

逸度系数只与研究态的*p-V-T*关系有关

因此在实际应用中，首先得到逸度系数，

再由 $f = p\varphi$ 计算逸度

❖ 2 逸度系数与*p-V-T*的关系

1） 对于*V*=*V*（*T*，*p*）形式的状态方程

$$\ln\varphi = \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{G(T,p) - G^{ig}(T,p_0 = p)}{RT}$$

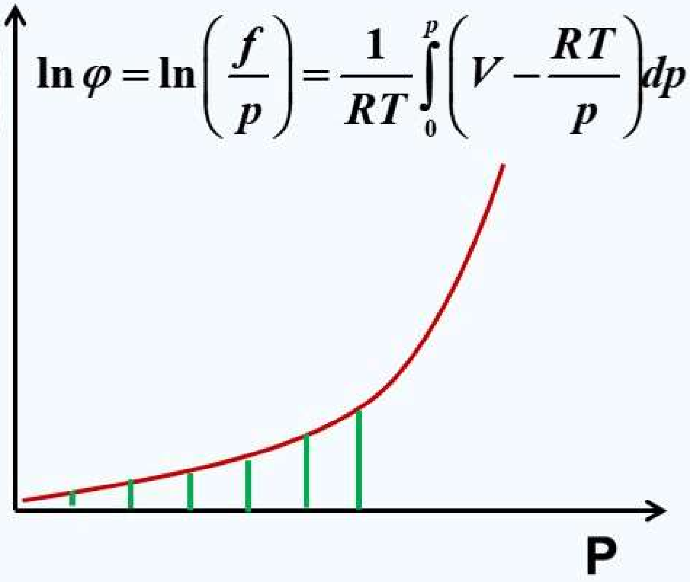
P39（3-38）
$$= \ln\frac{p}{p_0} + \frac{1}{RT}\int_0^p \left(V - \frac{RT}{p}\right)dp$$

$$= \frac{1}{RT}\int_0^p \left(V - \frac{RT}{p}\right)dp$$

其中$\left(V-\dfrac{RT}{p}\right)=V(T,P)-V^{ig}(T,P)$为偏离摩尔体积

结合状态方程可以积分计算。

$$\left(V-\frac{RT}{p}\right) \qquad \ln\varphi=\ln\left(\frac{f}{p}\right)=\frac{1}{RT}\int_0^p\left(V-\frac{RT}{p}\right)dp$$



或者由等温的p-V-T数据

作$\left(V-\dfrac{RT}{p}\right)\sim p$图

进行图解积分。

2）对于$p=p$（T，V）形式的状态方程

$$\ln\varphi = \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{G(T,p) - G^{ig}(T,p_0 = p)}{RT}$$

$$\text{P43（3-58）} = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V}\left(\frac{RT}{V} - p\right)dV$$

结合给定的状态方程即可计算

3）由偏离熵和偏离焓计算逸度系数

$$\ln\varphi=\ln\left(\frac{f}{p}\right)=\frac{G(T,p)-G^{ig}(T,p_0=p)}{RT}$$

$$=\frac{H-H^{ig}}{RT}-\left(\frac{S-S_0^{ig}}{R}+\ln\frac{p}{p_0}\right)$$

$$=\frac{H-H^{ig}}{RT}-\frac{S-S_{p_0=p}^{ig}}{R}$$

- 3 逸度和逸度系数随*T*，*p*的变化
- 1)逸度随*T*，*p*的变化

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = -\frac{H - H^{ig}}{RT^2}$$

- 2) 逸度系数随T，p的变化

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p}\right)_T = \frac{V(T,p) - V^{ig}(T,p)}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial T}\right)_p = -\frac{H - H^{ig}}{RT^2}$$

- 例：P49 3-3
- a）由相平衡 $f^{sl}=f^{sv}\approx p^{s}=4246\,\mathrm{Pa}$
- b）1MPa时液体的逸度

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T=\frac{V}{RT}\qquad \int_{f^{sl}}^{f^{l}} d\ln f=\frac{V^{sl}}{RT}\int_{p^{s}}^{p} dp$$

$$\ln\frac{f^{l}}{f^{sl}}=\frac{V^{sl}}{RT}\left(p-p^{s}\right)$$

$$\ln\frac{f^{l}}{4246}=\frac{0.00001808}{8.314\times 303.15}\times\left(10^{6}-4246\right)$$

$$f^{l}=4276.44\,\mathrm{Pa}$$

c）10MPa时液体的逸度

$$\ln\frac{f^l}{f^{sl}}=\frac{V^{sl}}{RT}\left(p-p^s\right)$$

$$\ln\frac{f^l}{4246}=\frac{0.00001808}{8.314\times303.15}\times\left(10^7-4246\right)$$

$$f^l=4561.64Pa$$

- 4 常用状态方程的偏离焓、偏离熵、偏离定压热容和逸度系数公式
- P47表3-1

- 练习3.4：
- 1 逸度的微分定义式和积分定义式
- 2 逸度系数的定义式
- 3 当$p \to 0$时，$\dfrac{f}{p} \to (\ )$
- 4 以逸度和逸度系数表示的纯物质的汽液平衡准则分别是（ ）（ ）
- 5 逸度、逸度系数、偏离吉氏函数、状态方程之间有怎样的联系
- 6 已知312K丙烷的饱和蒸气压为1.33MPa，饱和蒸气的逸度为1.06MPa，计算312K、7MPa时丙烷的逸度，已知此温度下1-7MPa压力范围内液体丙烷的摩尔体积为$90.64 cm^3 \cdot mol^{-1}$

- 3-8 均相热力学性质计算
- 纯物质与定组成混合物的热力学性质计算
- 偏离函数的重要作用

- 1 纯物质的热力学性质计算

- 对于均相纯物质，当给定两个强度性质后(通常是p，V，T中的任意两个)，其它的热力学性质就能计算了，所用模型主要是状态方程。

- 例： p50 3-4
- 1 状态方程选用*PR*方程，由临界参数求得常数*a*,*b*，代入偏离函数及逸度系数的计算公式（见P47表3-1）求解

$$PR\text{方程} \xrightarrow{p,T} V \xrightarrow{p,T,V} Z,\ \text{偏离函数及逸度计算公式}$$

- 2 借助软件，输入相应的参数计算

- 例：P51 3-5

初态

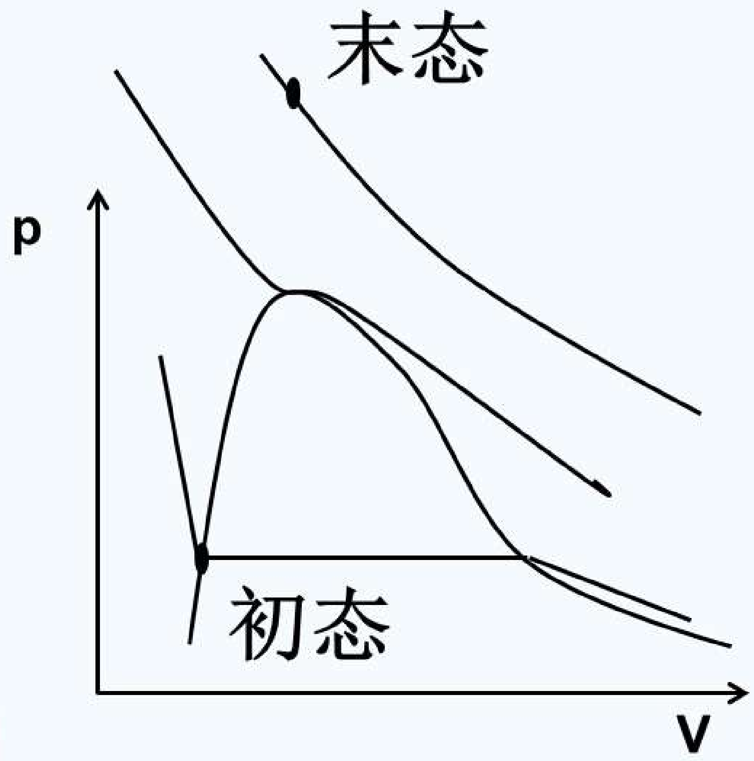
$$T_1 = 273.15K, p_1 = 0.1272MPa(\text{液相})$$
$$H(T_1, p_1) = S(T_1, p_1) = 0$$

$$H(T_2, p_2) - H(T_1, p_1)$$

$$S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1)$$

$$T_2 = 473.15K, p_2 = 7MPa(\text{气相})$$
$$H(T_2, p_2) = ?\quad S(T_2, p_2) = ?\quad V_2 = ?$$

末态



$-\left[H(T_1,p_1)-H^{ig}(T_1)\right]$

$-\left[S(T_1,p_1)-S^{ig}(T_1)\right]$

初态-基态

$T_1=273.15K,\ p_1=0.1272MPa$(液相)

$H(T_1,p_1)=S(T_1,p_1)=0$

理想状态1

（T_1,p_1）

$H(T_2,p_2)-H(T_1,p_1)$

$S(T_2,p_2)-S(T_1,p_1)$

$\left[H^{ig}(T_2)-H^{ig}(T_1)\right]$

$\left[S^{ig}(T_2)-S^{ig}(T_1)\right]$

$T_2=473.15K,\ p_2=7MPa$(气相)

$H(T_2,p_2)=?\ \ S(T_2,p_2)=?\ \ V_2=?$

理想状态2

（T_2,p_2）

$\left[H(T_2,p_2)-H^{ig}(T_2)\right]$

$\left[S(T_2,p_2)-S^{ig}(T_2)\right]$

末态

$$
\begin{aligned}
H(T_2,p_2) &= H(T_2,p_2)-H(T_1,p_1)\\
&=\left[H(T_2,p_2)-H^{ig}(T_2)\right]-\left[H(T_1,p_1)-H^{ig}(T_1)\right]\\
&\quad+\left[H^{ig}(T_2)-H^{ig}(T_1)\right]\\
&=RT_2\left[\frac{H(T_2,p_2)-H^{ig}(T_2)}{RT_2}\right]\\
&\quad-RT_1\left[\frac{H(T_1,p_1)-H^{ig}(T_1)}{RT_1}\right]+R\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p^{ig}}{R}\mathrm{d}T
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
S(T_2,p_2) &= S(T_2,p_2)-S(T_1,p_1) \\
&= \left[S(T_2,p_2)-S^{ig}(T_2)\right]-\left[S(T_1,p_1)-S^{ig}(T_1)\right] \\
&\quad +\left[S^{ig}(T_2)-S^{ig}(T_1)\right] \\
&= R\left[\frac{S(T_2,p_2)-S^{ig}(T_2,p_2)}{R}\right] \\
&\quad -R\left[\frac{S(T_1,p_1)-S^{ig}(T_1,p_1)}{R}\right]+R\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p^{ig}}{RT}\mathrm{d}T-R\ln\frac{p_2}{p_1}
\end{aligned}
$$

- 应用PR方程，启动计算软件。
- 得到初、终态的摩尔体积、偏离焓

计算结果（初）

T	273.1500	K	p	0.1272	MPa
V	86.1988	cm^3/mol			
a	1756909.798	$MPa\cdot cm^6/mol^{-2}$			
b	67.5113	cm^3/mol			
Z	0.0048		$\frac{H-H^{ig}}{RT}$	-9.6495	
$\ln(\varphi)$	-0.0228		$\frac{S-S^{ig}_{p_0\to p}}{R}$	-9.6267	

计算结果（末）

T	473.1500	K	p	7.0000	MPa
V	286.9469	cm^3/mol			
a	1274186.943	$MPa\cdot cm^6/mol^{-2}$			
b	67.5113	cm^3/mol			
Z	0.5106		$\frac{H-H^{ig}}{RT}$	-2.1060	
$\ln(\varphi)$	-0.4859		$\frac{S-S^{ig}_{p_0\to p}}{R}$	-1.6201	

$$C_p^{ig}/R = 1.967 + 31.630\times10^{-3}T - 9.837\times10^{-6}T^2$$

$$R\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p^{ig}}{R}\mathrm{d}T$$

$$= R\int_{273.15}^{473.15}\left(1.967 + 31.630\times10^{-3}T - 9.837\times10^{-6}T^2\right)\mathrm{d}T$$

$$= 20565\,J/mol$$

$$H(T_2,p_2)=RT_2\left[\frac{H(T_2,p_2)-H^{ig}(T_2)}{RT_2}\right]$$

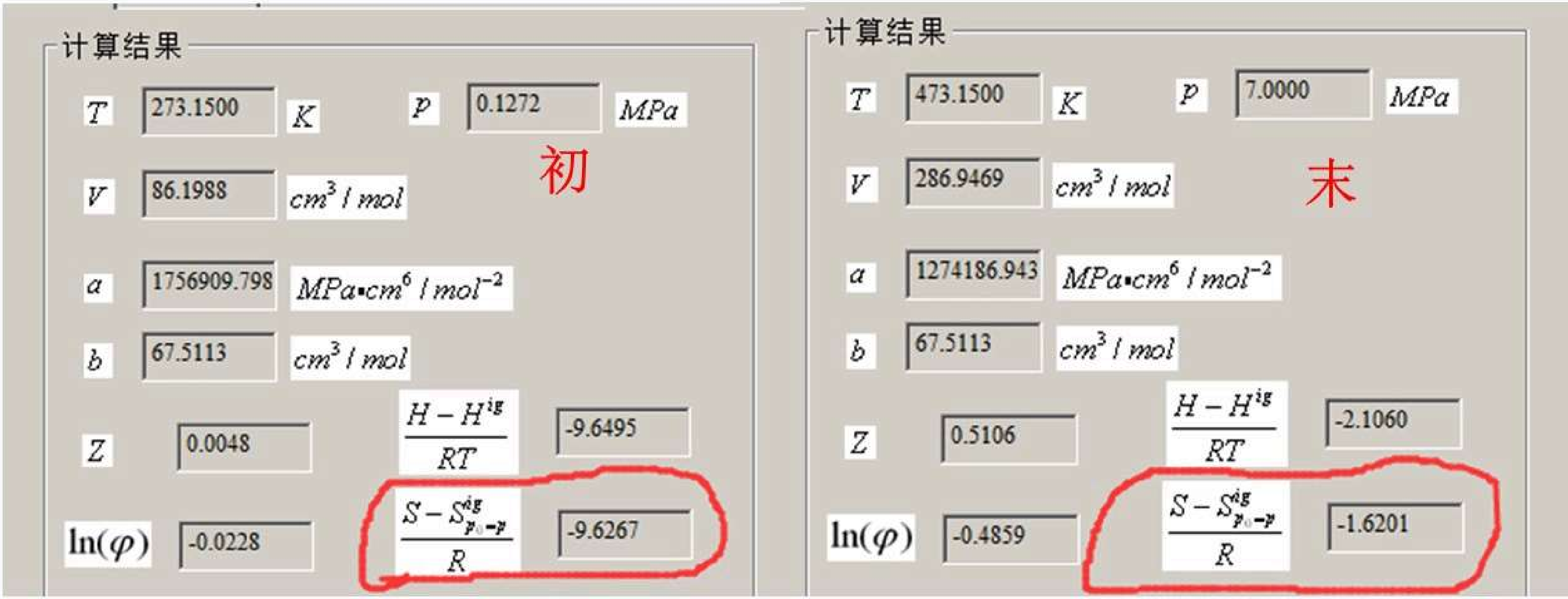
$$-RT_1\left[\frac{H(T_1,p_1)-H^{ig}(T_1)}{RT_1}\right]+R\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p^{ig}}{R}dT$$

$$=8.314\times473.15\times(-2.106)$$

$$-8.314\times273.15\times(-9.6495)+20565$$

$$=33785.4J\cdot mol^{-1}$$

- 应用PR方程，启动计算软件，得初、终态的偏离熵值。



$$C_p^{ig}/R = 1.967 + 31.630\times10^{-3}T - 9.837\times10^{-6}T^2$$

$$R\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p^{ig}}{RT}\mathrm{d}T - R\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= R\int_{273.15}^{473.15}\left(\frac{1.967}{T} + 31.630\times10^{-3} - 9.837\times10^{-6}T\right)\mathrm{d}T$$

$$-R\ln\frac{7}{0.1272}$$

$$= 55.48 - 33.32 = 22.15\,J/(mol\cdot K)$$

$$S(T_2,p_2)=R\left[\frac{S(T_2,p_2)-S^{ig}(T_2,p_2)}{R}\right]$$

$$-R\left[\frac{S(T_1,p_1)-S^{ig}(T_1,p_1)}{R}\right]+R\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p^{ig}}{RT}dT-R\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$=8.314\times(-1.6201)$$

$$-8.314\times(-9.6267)+22.15$$

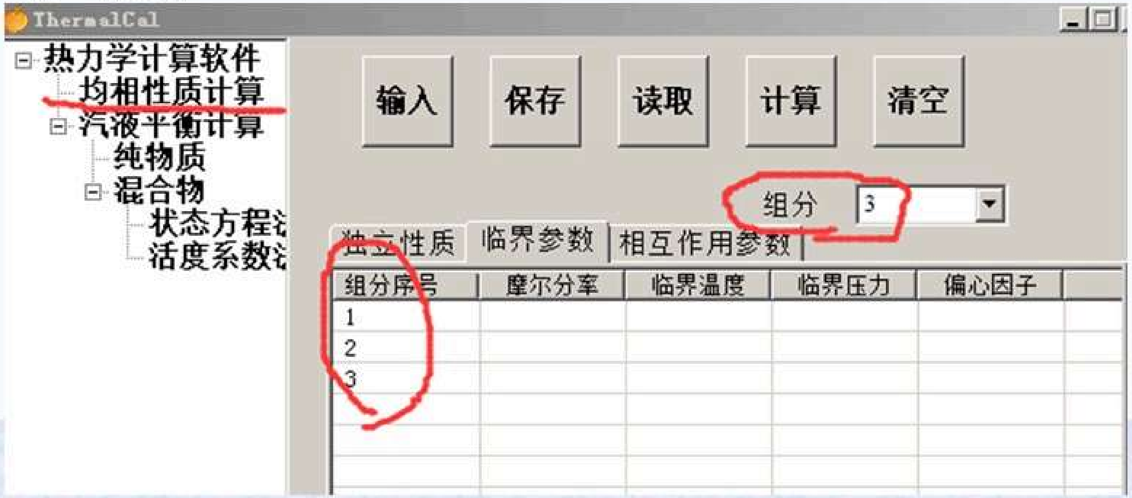
$$=88.72J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

- 1）对于能同时适用于汽、液的状态方程模型，用偏离函数计算更简单
- 2）计算液相的偏离函数时，研究态和参考态的相态可以不同，组成必须相同

- 2 定组成混合物的热力学性质计算
- 均相封闭系统的热力学关系，可用于均相定组成混合物
- 需将纯物质的参数改为混合物的**虚拟参数**
- 必须引入**混合法则**。
- 注意：下标*i*表示混合物中某一纯组分的性质，无下标的表示混合物性质

- 混合物中的纯i组分的状态方程是 $p = p(T, V_i, a_i, b_i, \cdots)$
- 其相应的混合物的状态方程则是 $p = p(T, V, a, b, \cdots)$
- 其中，a，b是混合物的虚拟方程常数，V 是混合物的摩尔体积。
- 纯组分i的某一偏离函数是 $M_i - M_i^{ig} = M(T, V_i, a_i, b_i, \cdots)$
- 则相应的混合物的偏离函数就是 $M - M^{ig} = M(T, V, a, b, \cdots)$
- 注意:参考态的状态必须是与研究态同温、同组成的理想气体混合物。

- 例 p53 3-6
- 均相定组成混合物的热力学性质计算，选用PR方程
- 查各组分的临界参数值→纯组分方程常数 $\xrightarrow{\text{混合法则}}$ 混合物虚拟参数→混合物状态方程→混合物热力学性质
- 开启软件，输入各参数即可得到结果



- 练习3.5
- 1 对于定组成混合物，偏离函数的参考态是（ ）
- 2 用PR方程计算312K，7MPa下丙烷的偏离焓、偏离熵、逸度系数与逸度
- 3 p53 例3-6 演算一遍