



第五章 非均相系统的热力学性质计算

§ 5-1 引言

1 非均相系统热力学性质计算的内容

1) 确定相平衡 (Phase Equilibrium) 的类型

不同的非均相系统包含了不同的相平衡，典型的有**汽液平衡(VLE)**、**液液平衡(LLE)**、**固液平衡(SLE)**等，虽然类型不同，但计算原理和方法类似。

重点讲解汽液平衡的计算。





- 2) 确定平衡状态 (Equilibrium State)
- 计算互成平衡的各个相的性质
- 对于非均相混合物，相平衡关系主要指 T ， p 和互成平衡的各相热力学性质与组成之间的关系
- 将混合物的相平衡准则与反映混合物特性的模型（状态方程+混合法则或活度系数模型）结合进行计算





2 Gibbs-Duhem方程在热力学计算中的作用

1) 检验偏摩尔性质的模型

Gibbs-Duhem方程是混合物中各组分的偏摩尔性质的约束关系

2) 检验和推算相平衡数据

偏摩尔性质（如 $\ln\gamma_i$ 等）与混合物的相平衡数据（组分逸度）相联系，所以，Gibbs-Duhem方程在相平衡数据的检验和推算中有重要作用。





3 本章的主要内容

- 1) 混合物的相图和相平衡计算
- 2) 汽液平衡数据的一致性检验
- 3) 热力学性质的推算和预测





- 4 相平衡准则 criteria for phase equilibrium
- ◆ 由均相敞开系统的热力学关系推导。

α 相	β 相
温度: $T^{(\alpha)}$	温度: $T^{(\beta)}$
压力: $p^{(\alpha)}$	压力: $p^{(\beta)}$
组分: $i=1,2,3,\dots,N$	组分: $i=1,2,3,\dots,N$

- 互成平衡的两相中的温度、压力相等，且任一组分在两相的化学势相等。





- 若为N个组分M个相的非均相混合物，平衡准则可写为

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

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

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

$$\overline{G}_i^{(1)} = \overline{G}_i^{(2)} = \dots = \overline{G}_i^{(M)} (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$\text{所以 } \hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(M)} (i = 1, 2, \dots, N)$$

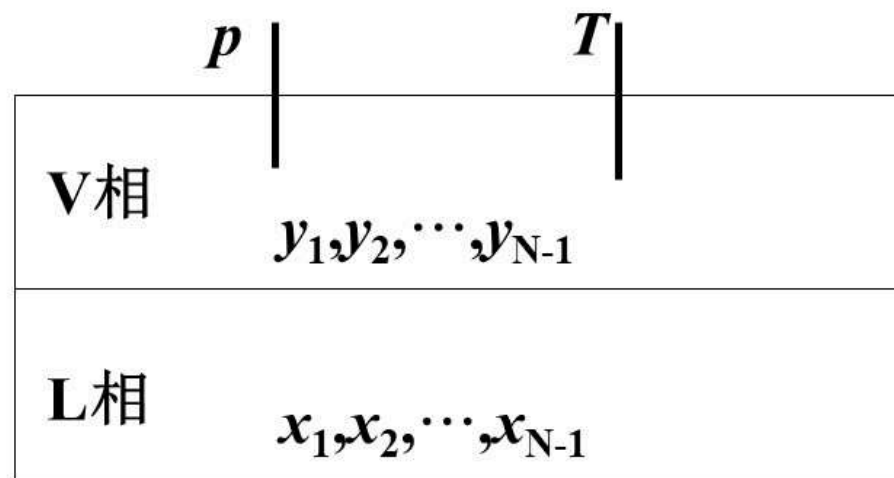
- 相平衡计算的自由度 $F = N - M + 2$





§ 5-2 混合物的汽-液平衡 (本章的重点)

N 个组分的两相系统



混合物的汽液平衡系统

该系统的基本强度性质是 T , p , 汽相组成和液相组成, 共有 $2+(N-1)+(N-1)=2N$ 个。



化学工程与工艺



- 总变量数为 $2N$
- 由相律知其自由度 $f = \text{组分数} - \text{相数} + 2 = N - 2 + 2 = N$
- 给定 N 个独立变量，确定其余 N 个强度性质，此为汽液平衡计算的主要任务。
- 平衡状态确定后，任何一个相为均相封闭系统，可得各相的热力学性质





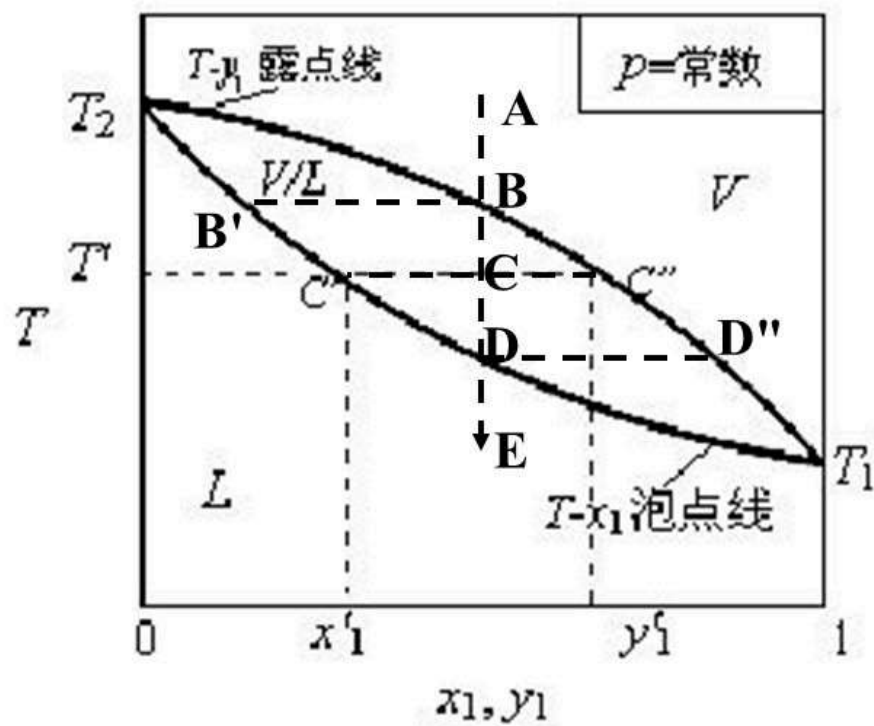
- 1 混合物的汽-液相图
- 对于二元汽、液相混合物，强度性质是 (T, p, x_1, y_1) ，系统的自由度为 $f = 2 - M + 2 = 4 - M$ （ M 是相的数目）
- 系统最小相数为1，则最大自由度 $f = 3$ ，表明最多需要3个强度性质来确定系统，二元汽-液相图需要表达成三维立体曲面形式
- 若限定等温条件或等压条件，则 $f = 2$ ，系统状态可表示在二维平面上
- 当体系处于汽液共存时， $M = 2$ ，则 $f = 1$ ，汽液平衡（VLE）关系在图中可表示为曲线



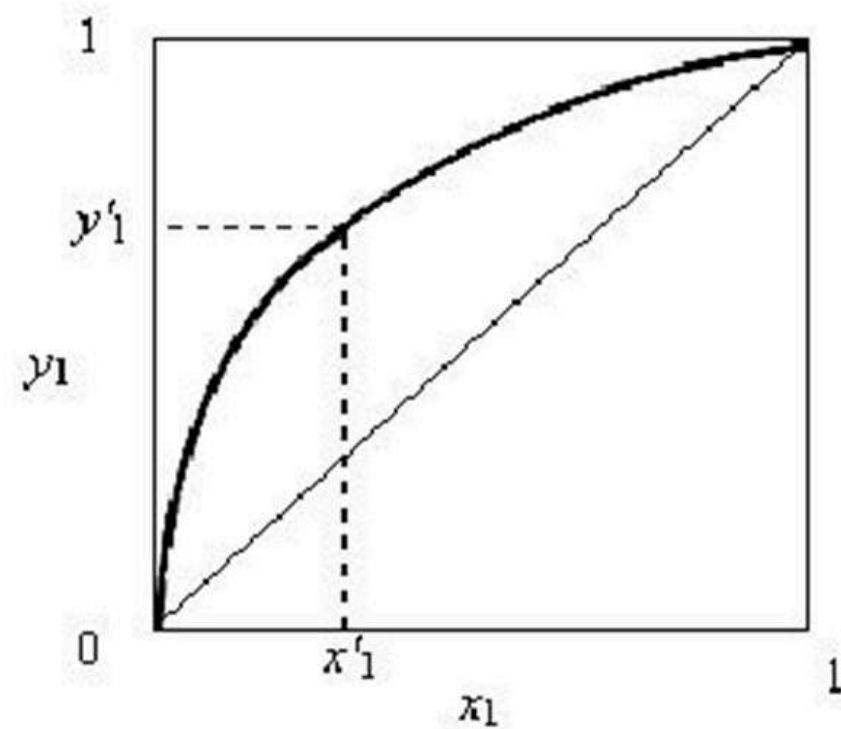


- 1) 等压二元相图
- 在固定压力条件下，单相区的状态可以表示在温度-组成的平面上
- 汽液平衡关系可以表示成温度-组成的等压二元 ($T \sim x_1$ 和 $T \sim y_1$) 相图
- 还可表示为 $x \sim y$ 曲线
- 见P102图5-2





(a) T - x - y 图



(b) x - y 图

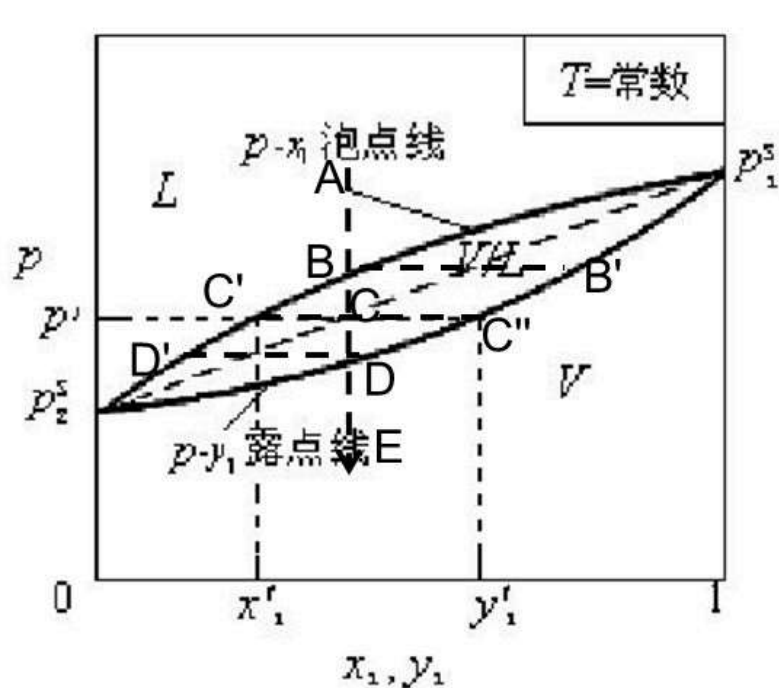
图5-2 等压二元系统的相图



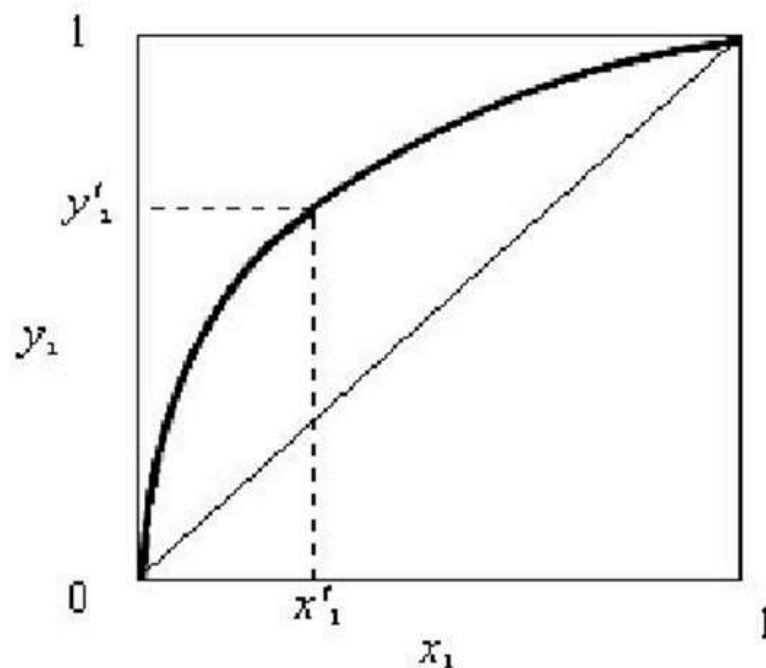


- 2) 等温二元相图
- 在固定温度条件下，单相区的状态可以表示在压力~组成的平面上
- 汽液平衡关系可以表示成压力~组成的等温二元 ($p \sim x_1$ 和 $p \sim y_1$) 相图。
- 实际应用中，还可以表示成二元汽液平衡关系曲线 $x \sim y$ 图。
- 见P102图5-3





(a) p - x - y 图



(b) x - y 图

图5-3 等温二元系统的相图





3) 理想系统泡点线

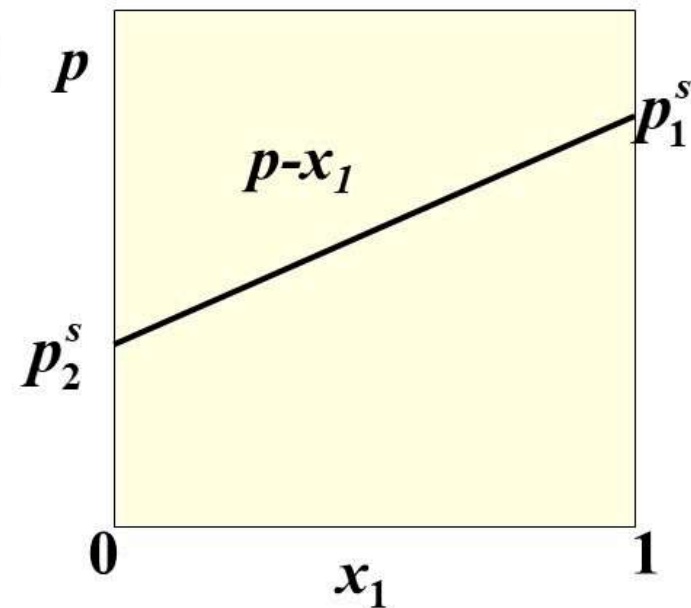
在等温二元系统相图中，**理想系统**（即汽相是理想气体混合物，液相是理想溶液）的**泡点线**为连接 p_1^s 和 p_2^s 的直线。

理想系统的泡点线方程为 p

$$p = py_1 + py_2$$

$$= p_1^s x_1 + p_2^s x_2$$

$$= p_2^s + (p_1^s - p_2^s)x_1$$



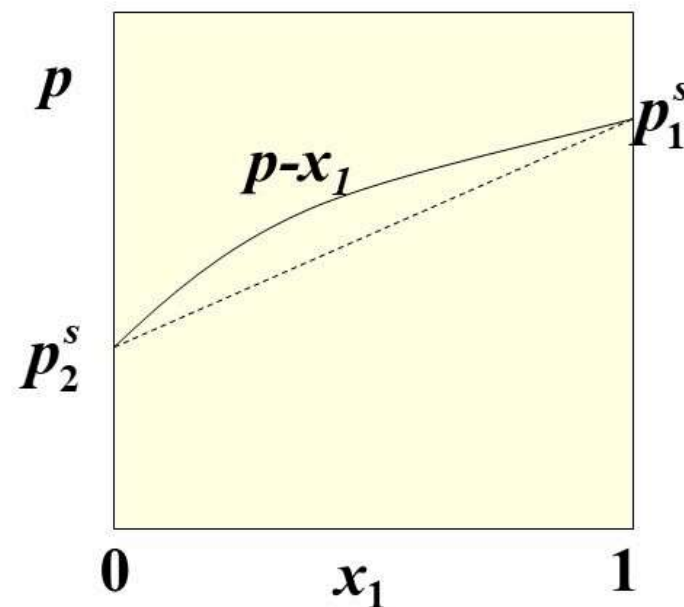


4) 真实液相互溶系统相对理想系统的偏差

4.1) 一般正偏差系统：泡点线位于理想系统的泡点线上方，但不产生极大值，称之为一般正偏差系统；

$$p > \sum p_i^s x_i$$

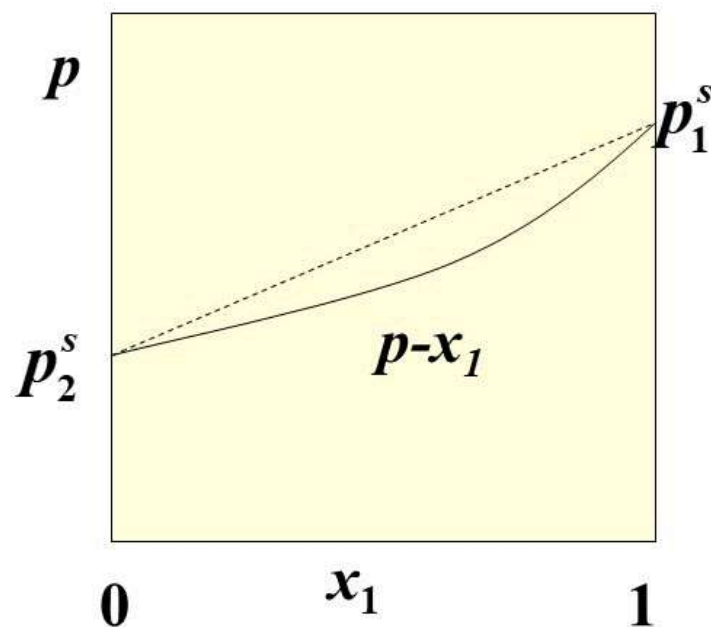
$$\gamma_i > 1$$





4.2) 一般负偏差系统

泡点线位于理想系统的泡点线下方而又不产生极小值时，称为一般负偏差系统；



$$p < \sum p_i^s x_i$$
$$\gamma_i < 1$$





4.3) 有共沸点的系统

若泡点线产生了**极值点**，称为共沸点。此沸点的温度和压力分别称为共沸温度 (T^{az}) 和共沸压力 (p^{az})。

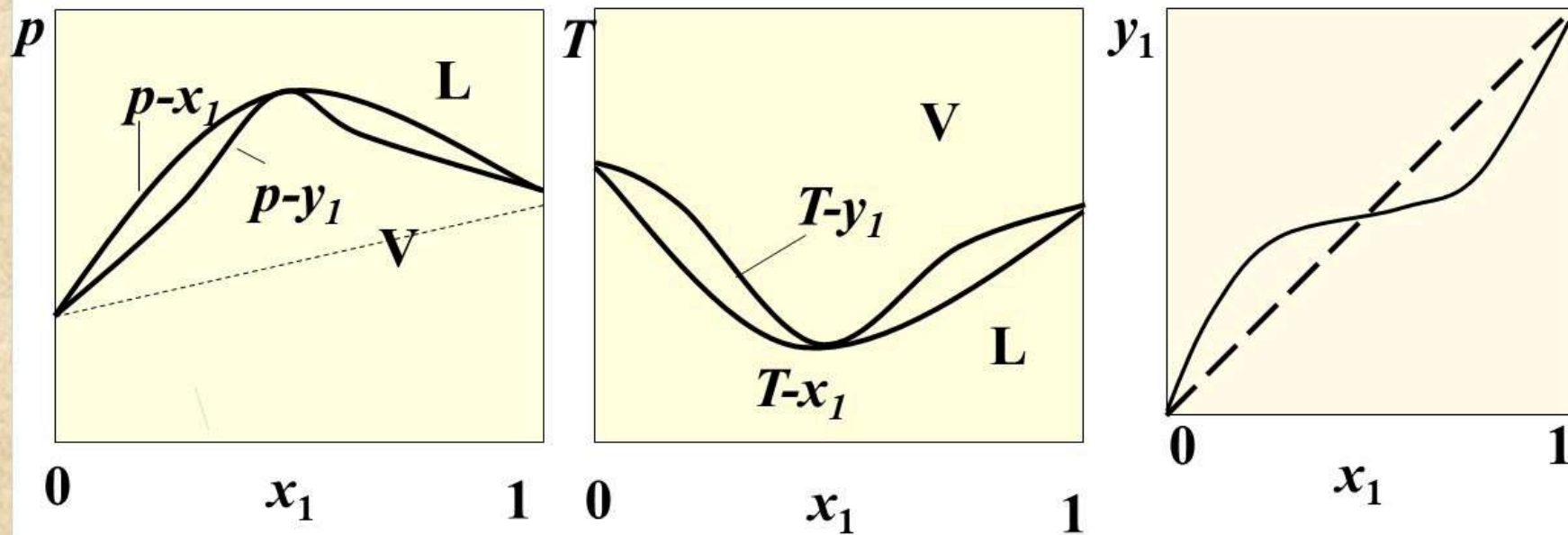
在共沸点，泡点线与露点线**相切**，汽、液相组成**相等**，即 $x_i^{az} = y_i^{az}$ ，称为共沸组成。

共沸点分为最高压力共沸点和最低压力共沸点。





对于 p - x - y 图上的最高压力共沸点，一般会表现为 T - x - y 图上的最低温度共沸点。

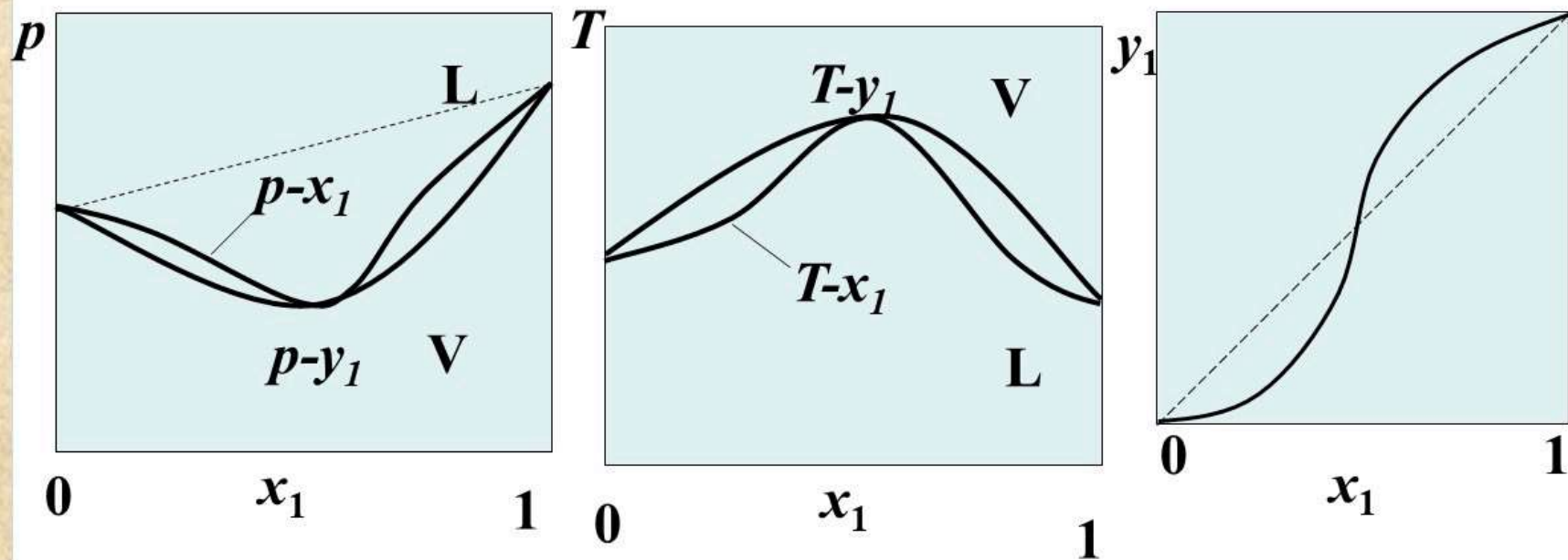


$$p > \sum p_i^s x_i \quad p^{az} = p_{\max} \quad x_1^{az} = y_1^{az} \quad T^{az} = T_{\min}$$





p - x - y 图上的最低压力共沸点，一般也会表现为 T - x - y 图上的最高温度共沸点。



$$p < \sum p_i^s x_i \quad p^{az} = p_{\min} \quad x_1^{az} = y_1^{az} \quad T^{az} = T_{\max}$$



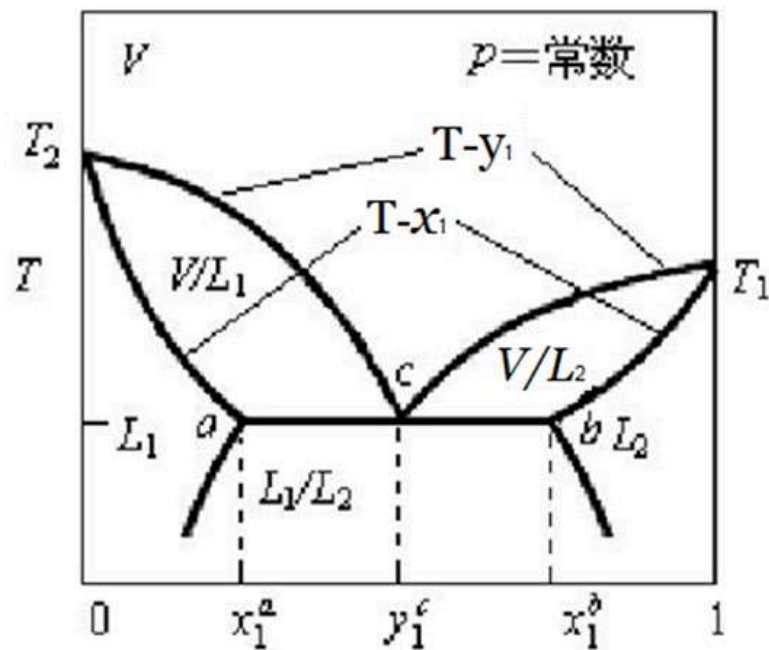


5) 二元部分互溶系统的等压相图

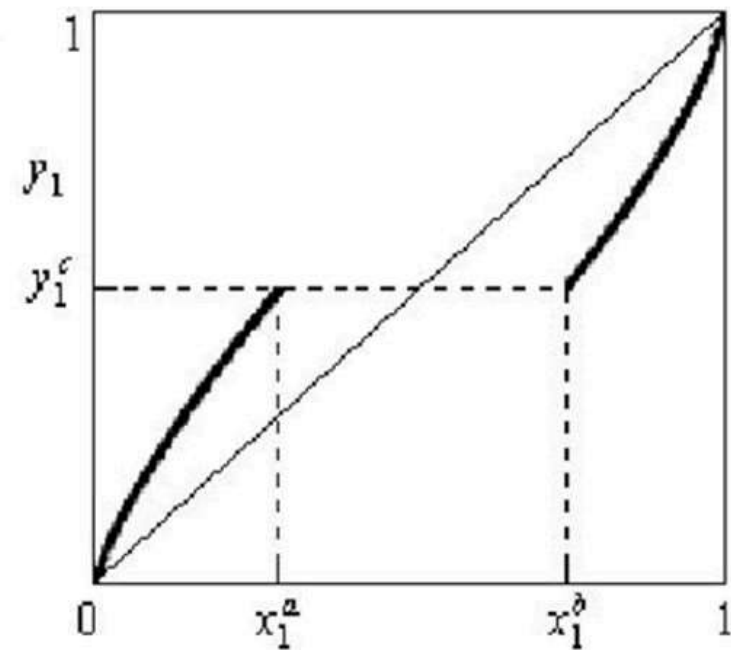
有些混合物，汽液平衡系统中的液相出现了部分互溶（即分层液相）的情况，此时，系统实际上是汽-液-液三相平衡（VLLE）。

由于汽液液平衡时 $M=3$ ，在等温或等压条件下 $f=0$ ，相图上的汽-液-液平衡关系是一个固定的三相点。





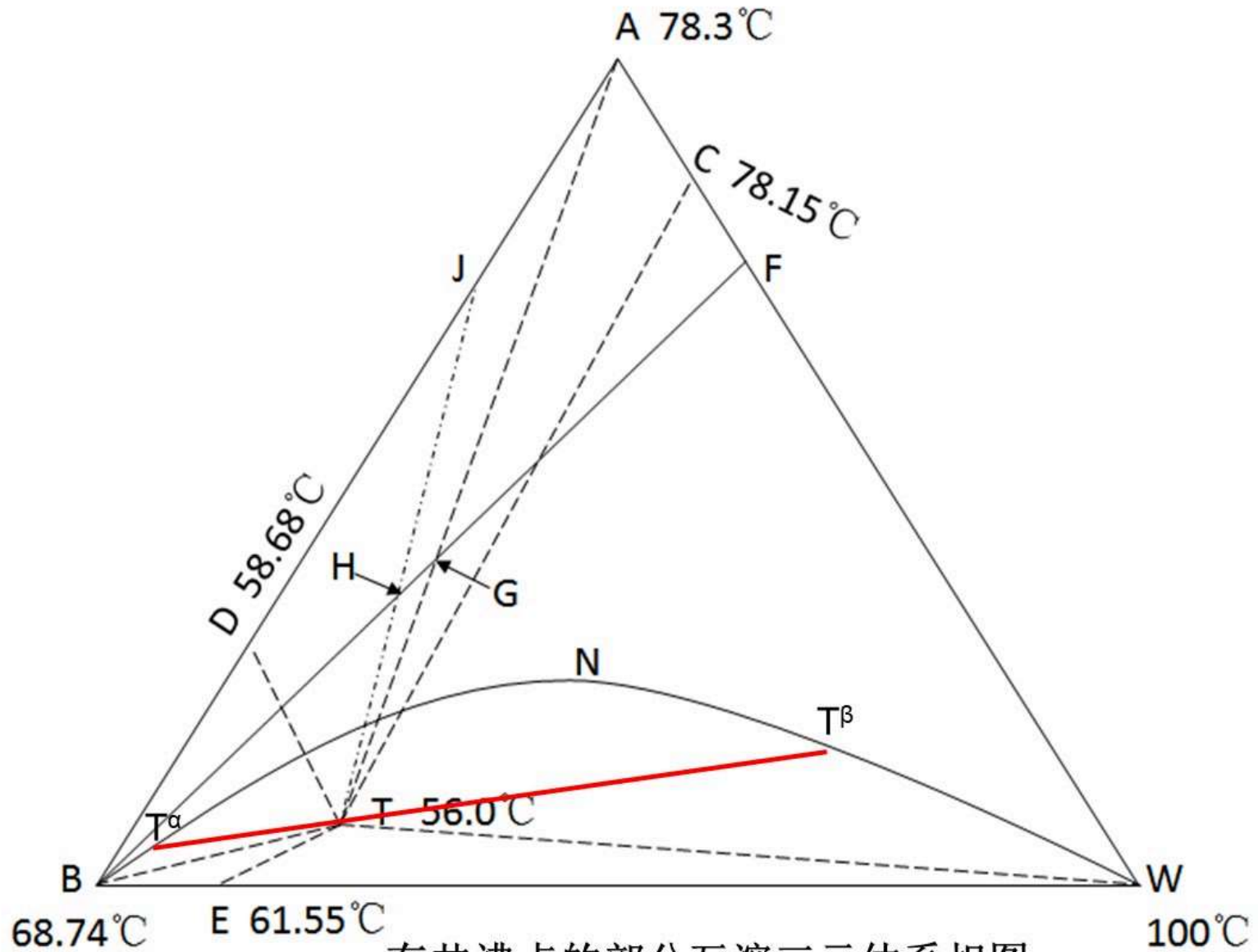
(a) T - x - y 图



(b) x - y 图

图5-4 二元部分互溶系统的等压相图





有共沸点的部分互溶三元体系相图



练习5-1:

- 1 在图1中标出汽相区、液相区、汽液平衡区、泡点线、露点线，描述变化过程A→B→C→D→E，并将此变化过程表示在图2所示的p-T图中。

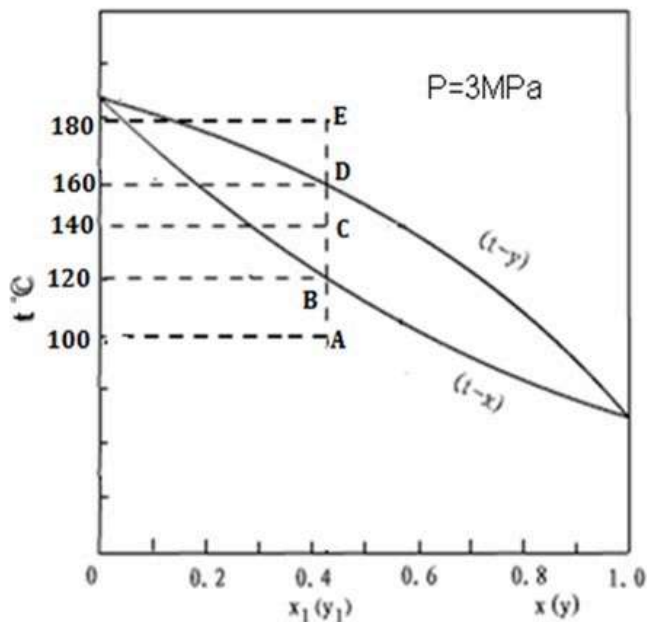


图1 等压二元T-x-y

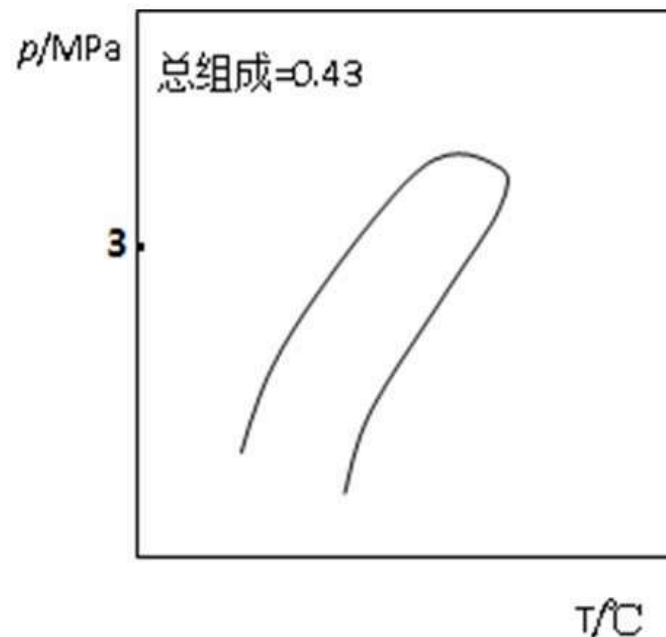


图2 定组成混合物p-T图

- 2 共沸点的泡点线与露点线 (), 气相组成与液相组成 ()





2 汽液平衡的准则和计算方法

1) 汽液平衡的准则

N 元系统的汽液平衡准则可以表示为：

T 、 p 恒定，

$$\Lambda^v f_i = \Lambda^l f_i \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

如何计算组分逸度？





2) 汽液平衡的计算方法

2.1) EOS法:

汽、液相的组分逸度系数用一个同时适合于汽、液两相的状态方程及其混合法则来计算，此方法为状态方程法，或简称EOS法。

$$f_i^{\Lambda^v} = p y_i \varphi_i^{\Lambda^v} \quad f_i^{\Lambda^v} = f_i^{\Lambda^l} \quad f_i^{\Lambda^l} = p x_i \varphi_i^{\Lambda^l} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

则有 $\varphi_i^{\Lambda^v} y_i = \varphi_i^{\Lambda^l} x_i \quad (i = 1, 2, \dots, N)$

• EOS法对于状态方程的要求很高。





2.2) EOS+ γ 法

若液相中组分的逸度用活度系数计算，采用对称归一化的活度系数，则汽液平衡准则为

$$\overset{\Lambda^v}{f_i} = \overset{\Lambda^l}{f_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

\downarrow \swarrow

$\overset{\Lambda^v}{p \varphi_i y_i}$ $f_i^l x_i \gamma_i$

即

$$\overset{\Lambda^v}{p \varphi_i y_i} = f_i^l x_i \gamma_i$$





若采用不对称归一化的活度系数，即

$$f_i^{\Lambda^l} = H_{i,Solvent} x_i \gamma_i^* \quad , \quad \text{则汽液平衡关系为}$$

$$p \varphi_i^{\Lambda^v} y_i = H_{i,Solvent} x_i \gamma_i^* \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

这种用状态方程和活度系数两个模型来处理汽液平衡的方法称为状态方程+活度系数法，或简称**EOS+ γ 法**。

模型的选择主要由系统特征决定





2.3) 汽液平衡常数

汽液平衡还可使用汽液平衡常数 K_i 来表示，定义为

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, \text{ 一般是 } T, p \text{ 的函数}$$

$$\varphi_i^{\Lambda^v} y_i = \varphi_i^{\Lambda^l} x_i \Rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^{\Lambda^l}}{\varphi_i^{\Lambda^v}} \quad (EOS) \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$\text{或} \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^l \gamma_i}{p \varphi_i} \quad (EOS + \gamma) \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$





- 练习5.2
- 1. P138, — (1-5)
- 2. 敞开系统的汽液相平衡准则
- 3. EOS法计算汽液平衡的准则及平衡常数
- 4. EOS+ γ 法计算汽液平衡的准则及平衡常数

