



❖ 练习4-5

❖ 1 写出理想溶液组分逸度的数学表达式，并说明各符号代表的意义

❖ 1) Lewis-Randall规则

❖ 2) Henry规则

❖ 2 P98 — (5, 6, 8, 9, 10)





前节内容回顾

❖ 1 混合物中组分逸度

微分定义：组分逸度 $\left\{ \begin{array}{l} d\bar{G}_i = RT d \ln f_i^\Lambda \quad (T \text{一定}) \\ \lim_{p \rightarrow 0} f_i^\Lambda = py_i \end{array} \right.$

积分形式 $\bar{G}_i(T, p, \{y\}) - \bar{G}_i^{ig}(T, p, \{y\}) = RT \ln \frac{f_i^\Lambda}{py_i}$

混合物总逸度与组分逸度的关系

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



❖ 2 组分逸度系数

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

❖ 混合物总逸度系数与组分逸度系数的关系

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



❖ 3 组分逸度系数的计算

$$\ln \varphi_i^\Lambda = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp$$

$$\ln \varphi_i^\Lambda = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{V_t} \left[\frac{RT}{V_t} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_t, \{n\}_{\neq i}} \right] dV_t - \ln Z$$

$$f_i^\Lambda = py_i \varphi_i^\Lambda$$



❖ 4 理想溶液

❖ 在整个浓度范围内，任一组分的逸度与它的摩尔分数成正比

❖ 服从Lewis-Randall 规则

$$f_i^{\Lambda} = f_i^{\Lambda} x_i \quad f_i^{\Lambda} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i^{\Lambda}}{x_i}$$

❖ 理想溶液的偏摩尔吉氏函数

$$\bar{G}_i^{\Lambda} - G_i^{\Lambda} = RT \ln \frac{f_i^{\Lambda}}{f_i^{\Lambda}} = RT \ln x_i$$



❖ 5 理想稀溶液

❖ 组分逸度满足Henry规则

$$f_i^{\Lambda, is^*} = H_{i, Solvent} x_i$$

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



❖ 6 Lewis-Randall规则和Henry规则说明

❖ 1) 理想溶液

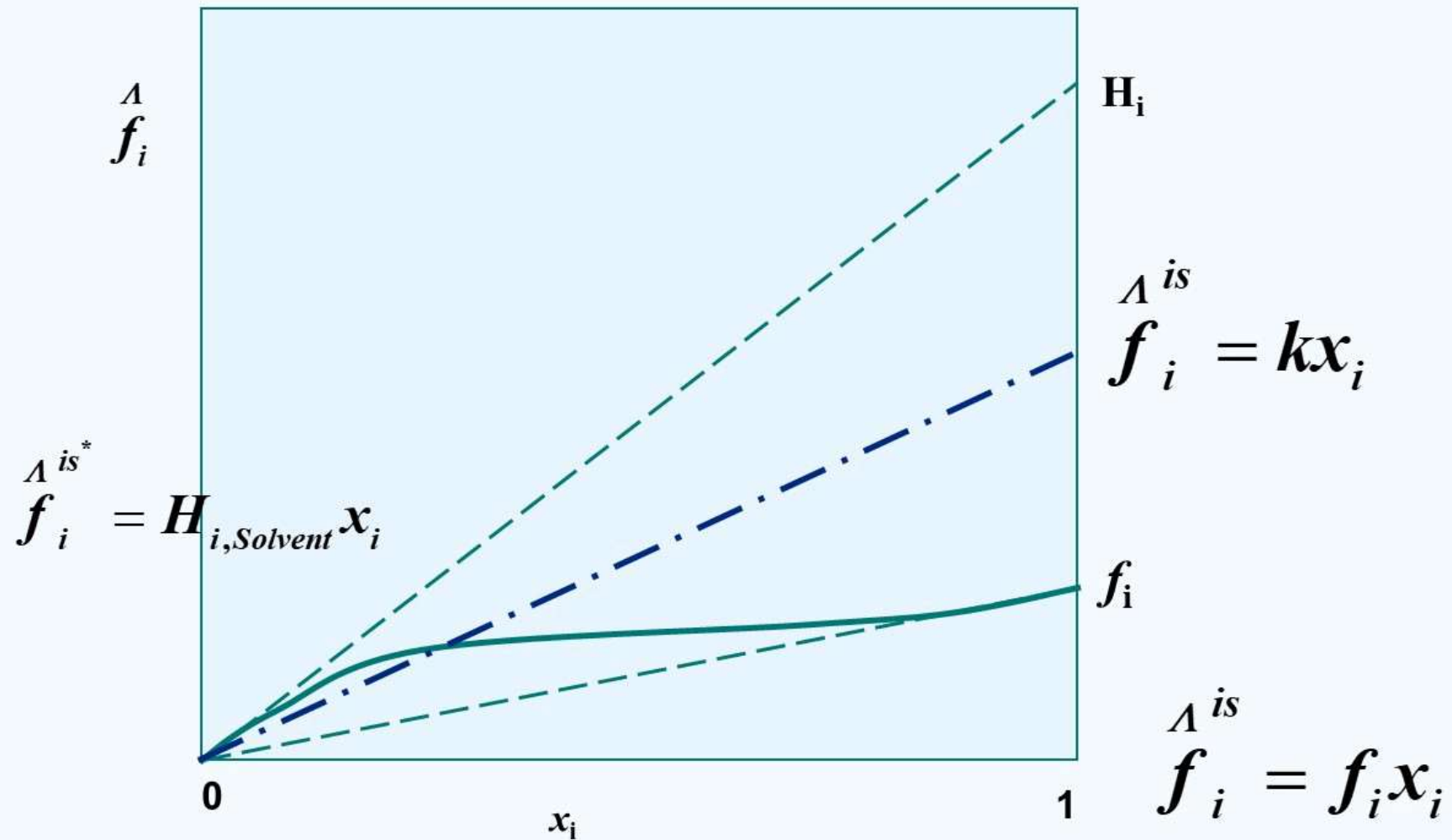
❖ 组分逸度与摩尔分数成正比，Lewis-Randall规则和Henry规则是等价的，能在全浓度范围应用。是计算溶液组分逸度的参考态。

❖ 2) 真实稀溶液

❖ 溶剂组分逸度符合Lewis-Randall规则，溶质组分逸度符合Henry规则



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则





- ❖ 本次课新内容
- ❖ 1. 对称归一化活度系数
- ❖ 2. 不对称归一化活度系数
- ❖ 3. 超额吉氏函数与对称归一化活度系数的关系



§ 4-11 活度系数定义及其归一化

- ❖ 1 活度系数的对称归一化
- ❖ 1) 对称归一化的活度系数定义

参考态

研究态

理想溶液
 $T, p, \{x\}$

真实溶液
 $T, p, \{x\}$

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i^\Lambda$$



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\int_{\bar{G}_i^{is}(T,p,\{x\})}^{\bar{G}_i(T,p,\{x\})} d\bar{G}_i = \int_{\ln f_i^{\Lambda is}}^{\ln f_i^{\Lambda}} RT d \ln f_i^{\Lambda}$$

$$\bar{G}_i(T,p,\{x\}) - \bar{G}_i^{is}(T,p,\{x\}) = RT \left(\ln f_i^{\Lambda} - \ln f_i^{\Lambda is} \right)$$

$$= RT \ln \frac{f_i^{\Lambda}}{f_i^{\Lambda is}} = RT \ln \frac{f_i^{\Lambda}}{f_i x_i}$$

❖ 定义为对称归一化的活度系数 γ_i



即以理想溶液为参考态 $\gamma_i = \frac{f_i^A}{f_i x_i}$

则 $\bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^{is}(T, p, \{x\}) = RT \ln \gamma_i$

- ◆ 表明从理想溶液的性质、溶液组成和活度系数 γ_i 能得到真实溶液的性质。



◆ 对于理想溶液有 $\gamma_i^{is} = 1$

◆ 对于真实溶液的*i* 组分

$$\text{由于} \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} f_i^\Lambda = f_i^{is\Lambda} = f_i x_i$$

$$\text{所以有} \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i} = 1$$



- ❖ 选择与研究态同温、同压、同组成的理想溶液为参考态，该参考态的组分逸度符合Lewis-Randall规则，活度系数定义为

$$\gamma_i = \frac{f_i^A}{f_i x_i}$$

有 $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$ 成立

习惯称之为对称归一化的活度系数
(或活度系数的对称归一化)。



❖ 2) 溶液分类

- ❖ 活度系数实际是**真实溶液**与同温、同压、同组成的**理想溶液**的**组分逸度之比**。
- ❖ 是溶液非理想性的度量，由此可对溶液进行分类。



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\text{当 } \gamma_i > 1, \quad f_i^{\Lambda} > f_i^{\Lambda is},$$

$$\bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^{is}(T, p, \{x\}) > 0,$$

称为正偏差溶液

$$\text{当 } \gamma_i < 1, \quad f_i^{\Lambda} < f_i^{\Lambda is},$$

$$\bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^{is}(T, p, \{x\}) < 0,$$

称为负偏差溶液



❖ 3) 用对称归一化的活度系数计算混合物的组分逸度

$$f_i^{\Lambda l} = f_i^l x_i \gamma_i$$

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

组分逸度的计算需要液体混合物的组成和活度系数,以及 f_i^l



❖ 对于**低压和低蒸汽压条件**下的液相,可近似认为:

$$\begin{aligned}f_i^l(T, p) &\approx f_i^{sl}(T, p_i^s) \\&= f_i^{sl}(T) = f_i^{sv}(T) \\&= p_i^s \varphi_i^{sv} \approx p_i^s\end{aligned}$$

所以 $f_i^{\Lambda^l} = f_i^l x_i \gamma_i = p_i^s x_i \gamma_i$

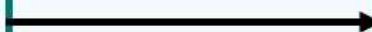


- ❖ 2 活度系数的不对称归一化
- ❖ 1) 不对称归一化活度系数的定义

参考态

研究态

理想稀溶液
 $T, p, \{x\}$



真实溶液
 $T, p, \{x\}$

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i^\Lambda$$



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\int_{\bar{G}_i^{is*}(T,p,\{x\})}^{\bar{G}_i(T,p,\{x\})} d\bar{G}_i = \int_{\ln f_i^{\Lambda is*}}^{\ln f_i^{\Lambda}} RT d \ln f_i^{\Lambda}$$

$$\bar{G}_i(T,p,\{x\}) - \bar{G}_i^{is*}(T,p,\{x\}) = RT \left(\ln f_i^{\Lambda} - \ln f_i^{\Lambda is*} \right)$$

$$= RT \ln \frac{f_i^{\Lambda}}{f_i^{\Lambda is*}} = RT \ln \frac{f_i^{\Lambda}}{H_{i,Solvent} x_i}$$

❖ 定义为不对称归一化活度系数



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

$$\text{则 } \bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^{is*}(T, p, \{x\}) = RT \ln \gamma_i^*$$

- ◆ 表明从理想稀溶液的性质、溶液组成和活度系数 γ_i^* 能得到真实溶液的性质。



- ◆ 对于理想稀溶液有 $\gamma_i^{is*} = 1$;

对于真实溶液的无限稀组分*i*, 存在

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} f_i^{\Lambda} = f_i^{is*} = H_{i,Solvent} x_i$$

所以有

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^{\Lambda}}{H_{i,solvent} x_i} = 1$$



❖ 即，选择与研究态同温、同压、同组成的理想稀溶液为参考态，该参考态的组分逸度符合Henry规则，活度系数定义为

$$\gamma_i^* = \frac{f_i^A}{H_{i,Solvent} x_i}$$

◆ 有 $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1$ 成立

习惯称之为不对称归一化的活度系数
(或活度系数的不对称归一化)。



❖ 2) 用不对称归一化的活度系数计算混合物的组分逸度

$$f_i^{\Lambda l} = H_{i, \text{Solvent}} x_i \gamma_i^*$$

$$\gamma_i^* = \frac{f_i^{\Lambda}}{H_{i, \text{Solvent}} x_i}$$

- ❖ Henry常数不仅与 T, p 有关，而且还与组成有关，相比纯组分逸度而言，较难获得。



❖ 3) 归一化的选择

- ❖ 主要根据溶液中的组分**是否处于超临界状态**来选择活度系数的归一化方法。

溶液组分在研究温度、压力下能以**稳定液态**存在

对称归一化活度系数

溶液中组分在研究态温度、压力下处于**超临界状态**

不对称归一化活度系数



❖ 3 两种活度系数的关系

不论活度系数的归一化如何，它们都反映了真实溶液与理想溶液的偏差，两者之间有一定的联系。

$$f_i^{\Lambda l} = f_i^l x_i \gamma_i = H_{i, \text{Solvent}} x_i \gamma_i^*$$

$$\text{或} \quad \frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \frac{H_{i, \text{Solvent}}}{f_i^l}$$



- ◆ 1) 若取 $x_i \rightarrow 0$ 的极限
- ◆ 由于无限稀活度系数为 $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty$, $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1$,

所以
$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \frac{\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i}{\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^*} = \gamma_i^\infty$$

即
$$\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \gamma_i^\infty (x_i \rightarrow 0) \quad \text{或} \quad \ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty$$



❖ 2) 若取 $x_i \rightarrow 1$ 的极限, 则可以得到

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \frac{1}{\gamma_i^*(x_i \rightarrow 1)}$$

$$\Rightarrow \gamma_i = \frac{\gamma_i^*}{\gamma_i^*(x_i \rightarrow 1)}$$



❖ 4 温度和压力对活度系数及Henry常数的影响

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, \{x\}} = \frac{\bar{V}_i - V_i}{RT} ; \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, \{x\}} = - \frac{\bar{H}_i - H_i}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial p} \right)_{T, \{x\}} = \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^\infty}{RT} ; \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial T} \right)_{p, \{x\}} = - \frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^\infty}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i, \text{Solvent}}}{\partial p} \right)_{T, \{x\}} = \frac{\bar{V}_i^\infty}{RT} ; \quad \left(\frac{\partial \ln H_{i, \text{Solvent}}}{\partial T} \right)_{p, \{x\}} = - \frac{\bar{H}_i^\infty - H_i^*}{RT^2}$$



❖ 5 活度系数的应用

- ❖ 活度系数主要用于计算液体溶液的分逸度 f_i^l ，对溶液热力学性质计算很重要。

$$f_i^l = f_i x_i \gamma_i \quad f_i^l = H_{i,S} x_i \gamma_i^*$$

- ◆ 通常采用活度系数模型来得到活度系数



❖ 练习4-6

- ❖ 1 定义对称归一化活度系数，选择与研究态同温、同压、同组成的（ ）溶液为参考态，参考态的组分逸度符合（ ）规则，活度系数 γ_i 的定义式为（ ），当 $x_i \rightarrow$ （ ）时， $\gamma_i \rightarrow 1$ 。
- ❖ 2 定义不对称归一化活度系数，选择与研究态同温、同压、同组成的（ ）溶液为参考态，参考态的组分逸度符合（ ）规则，活度系数 γ_i^* 的定义式为（ ），当 $x_i \rightarrow$ （ ）时， $\gamma_i^* \rightarrow 1$ 。



❖ 3 已知25°C、2.0MPa时二元系中组分1的逸度表达式为

$$f_1^{\Lambda} = 5.0x_1 - 8.0x_1^2 + 4.0x_1^3 \text{ (MPa)}$$

- ❖ 计算此温度、压力下
- ❖ 1) 纯组分1的逸度和逸度系数
- ❖ 2) $x_1=0.1$ 时, 组分1的逸度和逸度系数
- ❖ 3) 活度系数 γ_1 与 x_1 的关系式
- ❖ 4) 组分1的亨利常数
- ❖ 5) 活度系数 γ_1^* 与 x_1 的关系式
- ❖ 6) γ_1^* 与 γ_1 的关系



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

❖ 1) $x_1=1, f_1=5-8+4=1.0\text{MPa}$

❖ 3)
$$\gamma_1 = \frac{f_1^\Lambda}{x_1 f_1}$$

$$= \frac{5.0x_1 - 8.0x_1^2 + 4.0x_1^3}{x_1 \times 1} = 5.0 - 8.0x_1 + 4.0x_1^2$$



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\diamond 4) H_{1,solvent} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1^\Lambda}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{5.0x_1 - 8.0x_1^2 + 4.0x_1^3}{x_1} = 5.0 \text{ MPa}$$

$$\diamond 5) \gamma_1^* = \frac{f_1^\Lambda}{x_1 H_{1,solvent}} = \frac{5.0x_1 - 8.0x_1^2 + 4.0x_1^3}{x_1 \times 5} = 1.0 - 1.6x_1 + 0.8x_1^2$$

❖ 验证一下对称归一化活度系数和不对称归一化活度系数的关系

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty \qquad \gamma_i = \frac{\gamma_i^*}{\gamma_i^*(x_i \rightarrow 1)}$$



偏离函数

❖ § 4-12 超额性质

- ❖ 将**真实溶液与理想溶液的摩尔性质之差**定义为**超额性质**，即

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

❖ 1 超额吉氏函数 G^E 与活度系数

- ❖ 将真实溶液与理想溶液的摩尔吉氏函数之差定义为**超额吉氏函数**, $G^E = G - G^{is}$



❖ 1) 超额吉氏函数 G^E 与对称归一化活度系数

$$G^E = G - G^{is} \qquad M = \sum x_i \bar{M}_i$$
$$= \sum_{i=1}^N x_i \bar{G}_i - \sum_{i=1}^N x_i \bar{G}_i^{is} = \sum_{i=1}^N x_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^{is})$$

$RT \ln \gamma_i$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{参考态为理想溶液})$$

摩尔量

偏摩尔量



❖ 同样符合Gibbs-Duhem方程

$$-\left(\frac{H^E}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{V^E}{RT}\right)dp - \sum_i^N x_i d\ln\gamma_i = 0$$

- ◆ 该方程在汽液平衡研究中有重要作用，可以对实验数据或活度系数模型进行**热力学一致性检验**。



- ❖ 对于等温条件下的液体混合物，若压力变化范围不大，可近似作等温等压条件处理，Gibbs-Duhem方程化简为：

$$\left[\sum_i^N x_i d \ln \gamma_i \right]_{T,p} = 0 \quad \text{或} \quad \left[\sum_i^N x_i \frac{d \ln \gamma_i}{d x_1} \right]_{T,p} = 0$$



❖ 与活度系数一样，超额吉氏函数也反映了溶液的非理想性，如

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, $\gamma_i < 1$, $G^E < 0$

- ◆ 几个重要的摩尔性质及其偏摩尔性质的关系见P87表4-3

摩尔性质	偏摩尔性质
$\frac{G^E}{RT}$	$\ln \gamma_i$
$\ln f$	$\ln \frac{f_i^\Lambda}{x_i}$
$\ln \phi$	$\ln \phi_i^\Lambda$



◆例： p87 4-7 二元溶液，已知一定温度下溶剂的活度系数模型 $\ln\gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4$

计算同温度下溶质的活度系数模型

◆已知组分1的偏摩尔性质，求组分2的偏摩尔性质

$$x_1 \frac{d\ln\gamma_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\ln\gamma_2}{dx_2} = 0$$

$$\frac{d\ln\gamma_2}{dx_2} = -\frac{x_1}{x_2} \frac{d\ln\gamma_1}{dx_2} = -\frac{x_1}{x_2} (2\alpha_2 \cancel{x_2} + 3\alpha_3 \cancel{x_2^2} + 4\alpha_4 \cancel{x_2^3})$$

$$d\ln\gamma_2 = -x_1(2\alpha_2 + 3\alpha_3 x_2 + 4\alpha_4 x_2^2)dx_2$$



$$\int_0^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = \int_1^{x_2} -x_1 (2\alpha_2 + 3\alpha_3 x_2 + 4\alpha_4 x_2^2) dx_2$$

$$\ln \gamma_2 = -2\alpha_2 x_2 + (\alpha_2 - \frac{3}{2}\alpha_3)x_2^2 + (\alpha_3 - \frac{4}{3}\alpha_4)x_2^3 + \alpha_4 x_2^4$$

◆ G^E 模型?

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

$$= -\alpha_2 x_2^2 - \frac{1}{2}\alpha_3 x_2^3 - \frac{1}{3}\alpha_4 x_2^4$$



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

❖ 练习4-7

❖ P98 三 (1) (3)