第五章非均相系统的热力学性质计算

前节内容回顾

- 1 汽液平衡计算的类型
- 泡点计算:T (p)-x_i→p (T)-y_i
- 露点计算: T (p)-y_i→p (T)-x_i
- 闪蒸计算: T-p-Z_i→x_i-y_i-η
- 2 汽液平衡计算方程组

$$\begin{cases}\text{相平衡方程}\\ \text{组成归一化方程}\end{cases}$$

3 汽液平衡的准则及计算方法

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

*EOS法

$$\cancel{p}\, y_i \hat{\varphi}_i^{v} = \cancel{p}\, x_i \hat{\varphi}_i^{l} \quad (i = 1,2, \cdots, \ N)$$

- 对于状态方程的要求很高。
- EOS+γ法

$$p \hat{\varphi}_i^{v} y_i = f_i^{l} x_i \gamma_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

$$p \hat{\varphi}_i^{v} y_i = H_{i,Solvent} x_i \gamma_i^{*} \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

4 状态方程+活度系数法（EOS+γ法）计算混合物的汽液平衡(重点)

$$y_i \hat{\varphi}_i^v p = f_i^l x_i \gamma_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

常减压条件下汽液平衡

$$p y_i = p_i^s x_i \gamma_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

常减压条件下等温泡点计算

$$\boxed{p = \sum_{i=1}^{N} p y_i = \sum_{i=1}^{N} p_i^s x_i \gamma_i}$$

$$\boxed{y_i = \frac{p_i^s x_i \gamma_i}{p}}$$

- 本次课新内容
- 活度系数模型参数的估算
- 汽液平衡一致性的检验

9 活度系数模型参数的估算

1）由汽液平衡实验数据拟合

活度系数模型参数可以从汽液平衡实验数据拟合。如二元的van Laar方程可写成直线方程

$$\frac{x_1}{x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2} = \frac{1}{A_{21}} \bullet \left(\frac{x_1}{x_2}\right) + \frac{1}{A_{12}}$$

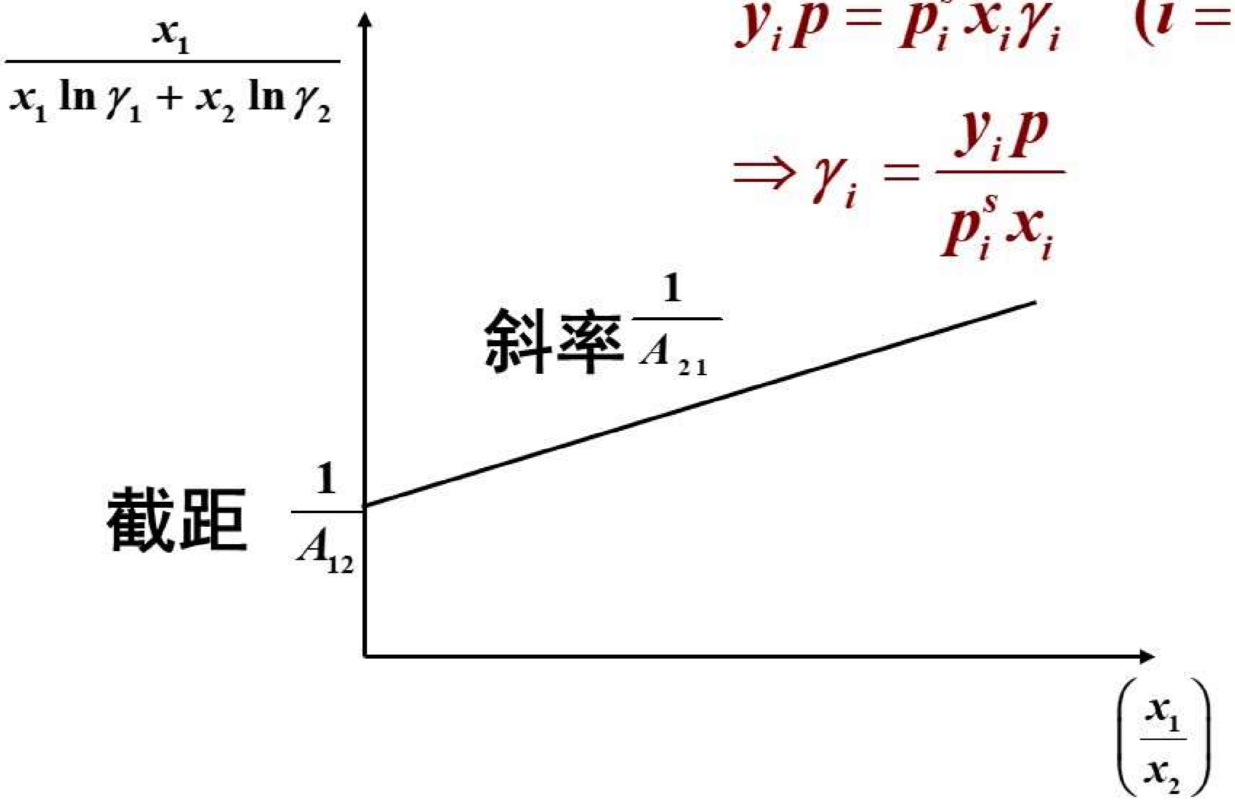
$$\frac{x_2}{x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2} = \frac{1}{A_{12}} \bullet \left(\frac{x_2}{x_1}\right) + \frac{1}{A_{21}}$$

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

$$y_i p = p_i^s x_i \gamma_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

$$\Rightarrow \gamma_i = \frac{y_i p}{p_i^s x_i}$$



- 对于Wilson或NRTL等模型参数，可以采用优化目标函数OB的方法得到

第五章非均相系统的热力学性质计算

- 2）**用共沸点（azeotropy）的汽液平衡数据推算**
- 混合物的共沸数据反映了系统的非理想性，是汽、液平衡数据的重要特殊点
- 共沸数据测定的准确度较高，可用于求解活度系数的模型参数。

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

将常减压下的非理想溶液的汽液平衡

关系式 $y_i p = p_i^s x_i \gamma_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$

应用于二元系统的共沸点

由于 $x_1^{az} = y_1^{az}$

所以 $\gamma_1^{az} = \dfrac{p^{az}}{p_1^s}$ ， $\gamma_2^{az} = \dfrac{p^{az}}{p_2^s}$

结合具体的活度系数模型即可解出模型参数。

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

用于二元van Laar方程

$$
\begin{cases}
\ln \gamma_1 = \ln \dfrac{p^{az}}{p_1^s} = A_{12}\left(\dfrac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2 \\[2ex]
\ln \gamma_2 = \ln \dfrac{p^{az}}{p_2^s} = A_{21}\left(\dfrac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2
\end{cases}
$$

$$
\xrightarrow{\text{解方程组}}
\begin{cases}
\mathrm{A}_{12} = \ln \gamma_1^{az}\left(1 + \dfrac{x_2 \ln \gamma_2^{az}}{x_1 \ln \gamma_1^{az}}\right)^2 \\[2ex]
\mathrm{A}_{21} = \ln \gamma_2^{az}\left(1 + \dfrac{x_1 \ln \gamma_1^{az}}{x_2 \ln \gamma_2^{az}}\right)^2
\end{cases}
$$

化学工程与工艺

用于二元Wilson方程

$$
\begin{cases}
\ln \gamma_1 = \ln \dfrac{p^{az}}{p_1^s} \\
\qquad = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left[\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \dfrac{\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1}\right] \\
\ln \gamma_2 = \ln \dfrac{p^{az}}{p_2^s} \\
\qquad = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1\left[\dfrac{\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1} - \dfrac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}\right]
\end{cases}
$$

模型参数的可靠性取决于共沸点相平衡数据的准确性，共沸组成最好在0.25～0.75。

3）以无限稀释活度系数数据推算

无限稀释活度系数是指混合物中的组分i在无限稀释条件下的活度系数γ_i^∞

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

无限稀活度系数可以通过一定的理论和实验方法获得，如用气相色谱、沸点仪等测定稀溶液中组分i的活度系数γ_i，再外推得到。

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

γ_i^∞ 在确定活度系数模型参数时很有用

如对van Laar方程求极限

$$\ln\gamma_1 = A_{12}\left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2 \qquad \ln\gamma_2 = A_{21}\left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2$$

得

$$\ln\gamma_1^\infty = \mathrm{A}_{12} \quad 和 \quad \ln\gamma_2^\infty = \mathrm{A}_{21}$$

化学工程与工艺

对于二元系统Wilson方程式求极限，

也能得到模型参数与 γ_i^{∞} 之间的关系。

$$\begin{cases} \ln\gamma_1 = -\ln(x_1+\Lambda_{12}x_2)+x_2\left[\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}-\dfrac{\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1}\right] \\ \ln\gamma_2 = -\ln(x_2+\Lambda_{21}x_1)+x_1\left[\dfrac{\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1}-\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}\right] \end{cases}$$

$\Rightarrow$ $\ln\gamma_1^{\infty} = 1-\ln\Lambda_{12}-\Lambda_{21}$ 和 $\ln\gamma_2^{\infty} = 1-\ln\Lambda_{21}-\Lambda_{12}$

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

- 例1：（掌握）正丙醇(1)与水(2)的共沸点数据：T^{az}=87.8°C

$$p^{az}=101.33\,\mathrm{kPa},\quad x_1^{az}=y_1^{az}=0.432$$

两个纯组分的饱和蒸汽压值

$$p_1^s=69.86\,\mathrm{kPa},\quad p_2^s=64.39\,\mathrm{kPa}$$

假设气相为理想气体，液相符合van Laar方程，计算x_1=0.3的平衡数据

第五章非均相系统的热力学性质计算

- 等温泡点计算

$$p=\sum_{i=1}^{N} p_i^s x_i \gamma_i \qquad y_i=\frac{p_i^s x_i \gamma_i}{p}$$

求解van Laar方程模型参数→γ_i

- 由共沸点数据和纯组分饱和蒸汽压值可得共沸体系的γ_i

$$\gamma_1^{az}=\frac{p_{az}}{p_1^s}=\frac{101.33}{69.86}=1.451$$

$$\gamma_2^{az}=\frac{p_{az}}{p_2^s}=\frac{101.33}{64.39}=1.575$$

化学工程与工艺

代入van Laar方程求出模型参数

$$A_{12} = \ln \gamma_1^{az}\left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2^{az}}{x_1 \ln \gamma_1^{az}}\right)^2 = 2.525$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2^{az}\left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1^{az}}{x_2 \ln \gamma_2^{az}}\right)^2 = 1.197$$

- 写出液相的van Laar方程为

$$\ln\gamma_1 = A_{12}\left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2 = \frac{A_{12}}{\left(\dfrac{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}{A_{21}x_2}\right)^2}$$

$$= \frac{A_{12}}{\left(1 + \dfrac{A_{12}}{A_{21}} \bullet \dfrac{x_1}{x_2}\right)^2} = \frac{2.525}{\left(1 + 2.1094\dfrac{x_1}{x_2}\right)^2}$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \dfrac{A_{21}}{A_{12}} \bullet \dfrac{x_2}{x_1}\right)^2} = \frac{1.197}{\left(1 + 0.4741\dfrac{x_2}{x_1}\right)^2}$$

第五章非均相系统的热力学性质计算

$x_1 = 0.3$时

$$\gamma_1 = \exp\left[\frac{2.525}{\left(1+2.1094\dfrac{x_1}{x_2}\right)^2}\right] = \exp\left[\frac{2.525}{\left(1+2.1094\dfrac{0.3}{0.7}\right)^2}\right] = 2.00$$

$$\gamma_2 = \exp\left[\frac{1.197}{\left(1+0.4741\dfrac{x_2}{x_1}\right)^2}\right] = \exp\left[\frac{1.197}{\left(1+0.4741\dfrac{0.7}{0.3}\right)^2}\right] = 1.31$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

$$p = p_1^s x_1 \gamma_1 + p_2^s x_2 \gamma_2$$ x_1=0.5、0.6、0.7…..?

$$= 69.86 \times 0.3 \times 2.00 + 64.39 \times 0.7 \times 1.31$$

$$= 100.96(\mathrm{kPa})$$

$$y_1 = \frac{p_1^s x_1 \gamma_1}{p} = \frac{69.86 \times 0.3 \times 2.00}{100.96} = 0.42$$

同样方法可计算出任意液相组成对应的泡点数据

实现：实验数据→理论方程→全浓度范围汽液平衡数据的推算

P120例5-6

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

例2：习题1（掌握）

甲醇（1）-水（2）系统的无限稀释活度系数 $\gamma_1^{\infty}=2.04,\quad \gamma_2^{\infty}=1.57$

计算与 $x_1=0.36, T=308.15K$ 的液体混合物成平衡的气相组成及系统压力。p_1^s=27.8kPa，p_2^s=5.60kPa，液相活度系数模型为van Laar方程

化学工程与工艺

解：等温泡点计算

$$T, x_1 \longrightarrow p, y_1$$

- 假设气相为理想气体

$$py_1 = p_1^s x_1 \gamma_1$$

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

- 需要求出活度系数，先求模型参数

第五章非均相系统的热力学性质计算

- 1）首先用无限稀活度系数求出模型参数

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

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

$$\ln\gamma_1^\infty = \lim_{x_1\to 0}\ln\gamma_1 = \mathrm{A}_{12}$$

$$\ln\gamma_2^\infty = \lim_{x_2\to 0}\ln\gamma_2 = \mathrm{A}_{21}$$

得到模型参数 $\begin{cases} A_{12} = \ln\gamma_1^\infty = \ln 2.04 = 0.71 \\ A_{21} = \ln\gamma_2^\infty = \ln 1.57 = 0.45 \end{cases}$

化学工程与工艺

- 2）写出方程形式

$$\ln\gamma_1 = 0.71\times\left(\frac{0.45x_2}{0.71x_1+0.45x_2}\right)^2$$

$$\ln\gamma_2 = 0.45\times\left(\frac{0.71x_1}{0.71x_1+0.45x_2}\right)^2$$

$$x_1 = 0.36$$

$$\Rightarrow \gamma_1 = ?\ ,\ \gamma_2 = ?$$

$$\Rightarrow p = ? \qquad \Rightarrow y_1 = ?$$

练习5.4

1. 活度系数模型参数的估算方法有哪几种?

由汽液平衡实验数据拟合

用共沸点的汽液平衡数据推算

以无限稀释活度系数数据推算

- 2. 已知正丙醇(1)与水(2)的共沸点数据：
- $T^{az}=87.8°C$

$$p^{az}=101.33\,\text{kPa},\quad x_1^{az}=y_1^{az}=0.432$$

两个纯组分的饱和蒸汽压值

$$p_1^s=69.86\,\text{kPa},\quad p_2^s=64.39\,\text{kPa}$$

假设气相为理想气体，液相符合Margules方程，计算x_1=0.7的平衡数据

第五章非均相系统的热力学性质计算

11　汽液平衡数据的一致性检验

1）概念：

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

$$x_1 \,\mathrm{d}\ln\gamma_1 + x_2 \,\mathrm{d}\ln\gamma_2 = \frac{H^E}{RT^2}\mathrm{d}T - \frac{V^E}{RT}\mathrm{d}p$$

化学工程与工艺

第五章非均相系统的热力学性质计算

2）恒温汽-液平衡数据的热力学一致性检验

2.1）微分检验法

在等温条件下，Gibbs-Duhem方程中右边第一项等于零，又对于液相，V^E/RT的数值很小，即

$$x_1 \mathrm{d}\ln\gamma_1 + x_2 \mathrm{d}\ln\gamma_2 = \frac{H^E}{RT^2}\mathrm{d}T - \frac{V^E}{RT}\mathrm{d}p$$

$$x_1 \mathrm{d}\ln\gamma_1 + x_2 \mathrm{d}\ln\gamma_2 = 0 \qquad (5-40)$$

化学工程与工艺

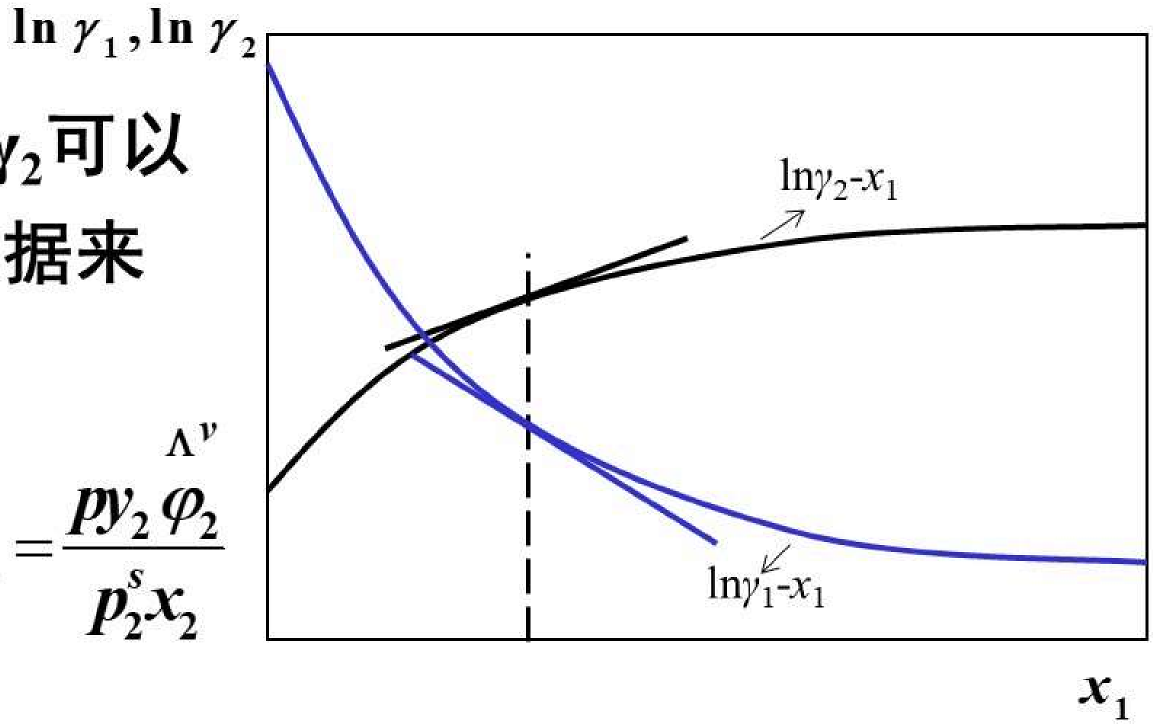
等式两边同除以dx_1得

$$x_1\frac{\mathrm{d}\ln\gamma_1}{\mathrm{d}x_1}+x_2\frac{\mathrm{d}\ln\gamma_2}{\mathrm{d}x_1}=0 \qquad (5\text{-}41)$$

实际上就是汽液平衡数据之间的相互约束关系。用于检验汽液平衡数据的质量，称**微分检验法**，也称**点检验法**。

活度系数γ_1和 γ_2可以由汽-液平衡数据来表示，如

$$\gamma_1=\frac{p y_1\hat{\varphi}_1^v}{p_1^s x_1} \quad 和 \quad \gamma_2=\frac{p y_2\hat{\varphi}_2^v}{p_2^s x_2}$$



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. 2）积分检验法

微分检验时，计算斜率有一定的困难，Herington发展了积分检验法.

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

从x_1=0至x_1=1积分得

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1}\left(x_1\,\mathrm{d}\ln\gamma_1 + x_2\,\mathrm{d}\ln\gamma_2\right) = 0$$

化学工程与工艺

$$\int_0^1 \left(x_1 \mathrm{d}\ln\gamma_1 + x_2 \mathrm{d}\ln\gamma_2\right) = \int_0^1 \left(x_1 \mathrm{d}\ln\gamma_1\right) + \int_0^1 \left(x_2 \mathrm{d}\ln\gamma_2\right)$$

$$= \int_0^1 \left(x_1 \mathrm{d}\ln\gamma_1 + \ln\gamma_1 \mathrm{d}x_1 - \ln\gamma_1 \mathrm{d}x_1\right) + \int_0^1 \left(x_2 \mathrm{d}\ln\gamma_2 + \ln\gamma_2 \mathrm{d}x_2 - \ln\gamma_2 \mathrm{d}x_2\right)$$

$$= \int_0^1 \left[\mathrm{d}\left(x_1 \ln\gamma_1\right) - \ln\gamma_1 \mathrm{d}x_1\right] + \int_0^1 \left[\mathrm{d}\left(x_2 \ln\gamma_2\right) - \ln\gamma_2 \mathrm{d}x_2\right]$$

$$= \int_0^1 \left[\mathrm{d}\left(x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2\right)\right] - \int_0^1 \left[\ln\gamma_1 \mathrm{d}x_1 + \ln\gamma_2 \mathrm{d}x_2\right]$$

$$= \left(x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2\right)\Big|_0^1 - \int_0^1 \left[\ln\gamma_1 \mathrm{d}x_1 + \ln\gamma_2 \mathrm{d}\left(1 - x_1\right)\right]$$

$$= -\int_0^1 \left[\ln\gamma_1 \mathrm{d}x_1 - \ln\gamma_2 \mathrm{d}x_1\right] = -\int_0^1 \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \mathrm{d}x_1$$

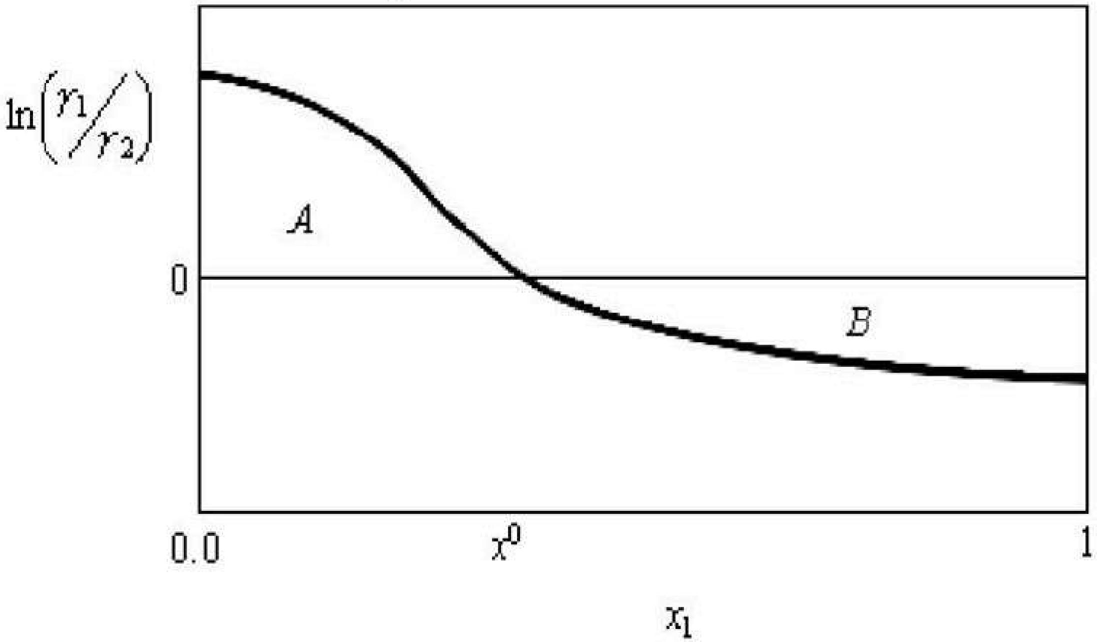
第五章非均相系统的热力学性质计算

所以 $\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \mathrm{d}x_1 = 0$ （5-43）

检验全浓度范围的汽-液平衡数据。

积分检验法（或**面积检验法**）

表示在 $\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} - x_1$ 图上为



曲线与坐标轴所包含的面积的代数和应等于零(或面积S_A=S_B)

图5-9 汽液平衡数据的面积校验法

化学工程与工艺

3）等压汽-液平衡数据的热力学一致性检验

对于等压条件，有

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

对等温积分检验和等压条件的积分检验，Herington给出了经验的检验标准。先计算A，B的面积S_A和S_B，并计算

第五章非均相系统的热力学性质计算

化学工程与工艺

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

- $T_{\max}$和$T_{\min}$分别是系统的最高温度和最低温度。Herington认为，**$D<2$的等温**汽-液平衡数据，***D-J*<10（或更严格地*D-J*<0）的等压**汽-液平衡数据，可以认为满足热力学一致性。

热力学一致性检验只是检验实验数据质量的必要条件，并非充分条件。

第五章非均相系统的热力学性质计算

- 例：P126 5-9　等压汽液平衡数据的一致性检验

$$y_i p = p_i^s x_i \gamma_i \quad (i = 1, 2, \cdots, N)$$

$$\gamma_1 = \frac{p y_1}{p_1^s x_1} \qquad \gamma_2 = \frac{p y_2}{p_2^s x_2}$$

$$ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = ln\frac{y_1}{y_2} - ln\frac{p_1^s}{p_2^s} - ln\frac{x_1}{x_2}$$

可得$ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} - x_1$图或拟合曲线得方程

化学工程与工艺

练习5.5

1 通过分析实验测定的（ ） 数据与（ ）方程的符合程度来检验实验数据的（ ），该方法即为汽液平衡数据的（ ）。检验的依据是（ ）方程。

2 汽液平衡数据的热力学一致性检验的方法有（ ）和（ ）。

3 热力学一致性检验只是检验实验数据质量的（ ）条件，并非（ ）条件。