



◆ 前节内容回顾

◆ 1对称归一化活度系数

以理想溶液为参考态

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

理想溶液 $\gamma_i^{is} = 1$

真实溶液

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

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

能以液态存在的组分常采用对称归一化





2 不对称归一化活度系数

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

理想稀溶液 $\gamma_i^{is*} = 1$

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

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

不能以液态存在的组分常采用不对称归一化



❖ 3 两种活度系数的关系

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty \quad (x_i \rightarrow 0)$$

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

温度和压力对两种活度系数都有影响



❖ 4 超额吉氏函数

❖ 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) 超额吉氏函数与对称归一化活度系数的关系

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



- ❖ 本次课新内容
- ❖ 1. 不对称归一化的活度系数与超额吉氏函数的关系
- ❖ 2. 超额焓及其他超额函数
- ❖ 3. 活度系数模型



- ❖ 2) 不对称归一化的活度系数与超额吉氏函数的关系
- ❖ 以理想稀溶液为参考态，得到不对称的超额吉氏函数

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

$RT \ln \gamma_i^*$



- ◆ 超额吉氏函数与不对称归一化的活度系数的关系为：

$$\underbrace{G^{E*}/RT}_{\text{摩尔量}} = \sum_i^N x_i \underbrace{\ln \gamma_i^*}_{\text{偏摩尔量}}$$

也有相应的Gibbs-Duhem方程成立。

G^{E*} 也反映了溶液的非理想性，

如对理想溶液， $\gamma_i^* = 1$ ， $G^{E*} = 0$



❖ 综合

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

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty \quad G^{E*}/RT = \sum_i^N x_i \ln \gamma_i^*$$

◆ 则有 由 $G^E(T, \{x\})$ 的解析式 $\rightarrow \ln \gamma_i$
 $\rightarrow \ln \gamma_i^* \rightarrow G^{E*}/RT$

G^E 模型通常在一定的溶液理论基础上加
以修正得到



❖ 2 超额焓

- ❖ 超额焓（对称归一化）就等于混合过程焓变化（简称混合焓），即 $\Delta H = H^E$

$$\Delta H = H - \sum x_i H_i$$

- ❖ 对于理想溶液 $H_i^{is} = \sum x_i H_i$

- ❖ 所以

$$\Delta H = H - \sum x_i H_i = H - H_i^{is} = H^E$$



❖ 超额焓与超额吉氏函数的关系:

$$H^E = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p, \{x\}} \quad G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i$$

$$\Rightarrow H^E = \Delta H = -RT^2 \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, \{x\}}$$

- ◆ 由此可实现 G^E 模型（或活度系数模型）与混合焓相互推算。



❖ 3 其它超额性质

❖ 理论上，从 G^E 模型就能得到溶液所有的超额性质，如

$$V^E = \left(\partial G^E / \partial p \right)_{T, \{x\}}$$

$$U^E = H^E - pV^E$$

$$S^E = (H^E - G^E) / T = - \left(\partial G^E / \partial T \right)_{p, \{x\}}$$

$$A^E = U^E - TS^E$$

G^E 模型主要用于液相,压力不很高时, $V^E \approx 0, U^E \approx H^E$



- ◆ P88 例4-8 (对照练习题P99四(6)检查答题情况)
- ◆ 已知溶液的超额吉氏函数模型为

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1x_2$$

- ◆ 1) 计算对称归一化活度系数
- ◆ 2) 溶液组分逸度的模型
- ◆ 3) 溶液混合物逸度
- ◆ 4) 不对称归一化活度系数



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + (1 - x_1) \frac{d \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{dx_1}$$

$$= Ax_1x_2 + (1 - x_2) \frac{d(Ax_1x_2)}{dx_1}$$

$$= Ax_1x_2 + x_2A(x_2 - x_1) = Ax_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

$$\overline{M}_1 = M + (1 - x_1) \frac{dM}{dx_1}$$

$$\overline{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

- ◆ 溶液组分逸度与活度系数什么关系
- ◆ 3) 溶液混合物逸度
- ◆ 4) 不对称归一化活度系数

❖ P99 四 (6)



❖ § 4-13 活度系数模型

- ❖ 理论上，活度系数是溶液温度、压力及组成的函数
- ❖ 压力不是很高的条件下，压力对液相的影响较小，活度系数近似处理成为温度和组成的函数，这种函数关系称为活度系数模型。



- ❖ 溶液的活度系数与溶液的 G^E 模型相联系。
- ❖ 通常先得到吉氏函数模型，再得到活度系数模型。
- ❖ G^E 模型建立在一定的溶液理论基础之上，并结合一定的经验修正。
- ❖ 模型大致分为三大类：



- ❖ 1) 以van Laar、Margules方程为代表的经典模型
 - ❖ 多数建立在正规溶液理论上。
- ❖ 2) 从局部组成概念发展的活度系数模型，典型代表是Wilson、NRTL等方程
 - ❖ 实验表明，此类模型更优秀。
- ❖ 3) 基团溶液模型。



❖ 1 经典模型

❖ 1) 正规溶液

❖ 正规溶液是指这种溶液的 $S^E=0$ 或 $S^E\approx 0$,
但 $H^E\neq 0$

❖ 由 $G^E = H^E - TS^E \rightarrow G^E = H^E$

❖ 又因为 $H^E = \Delta H$

❖ 所以 $G^E = \Delta H$



❖ 其中 ΔH 为混合热，正规溶液主要考虑混合热，而不考虑混合熵的变化。

$H^E \neq 0$ 是由于①组分具有不同的化学结构
②分子大小不同 ③分子间的作用力不同
④分子的极性差异等因素造成



❖ 2) Wohl型经验方程

- ❖ 1946年Wohl提出了正规溶液理论，对于正规溶液只要分析体系的 H^E 与组成的关系，就可以求出各组分的活度系数与组成之间的关系式，其普遍化关联式为：



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\frac{G^E}{RT \sum q_i x_i} = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} + \sum_i \sum_j \sum_k z_i z_j z_k a_{ijk} + \dots$$

- ❖ q_i —组分的有效摩尔体积，为常数
- ◆ z_i —有效体积分率
- ◆ a_{ij}, a_{ijk} —分子间相互作用参数，实验确定。
前者为两分子间的交互作用参数，后者为三分子间的交互作用参数。
- ◆ 用于二元体系，并进行简化可得模型方程



❖ ① 二元van Laar方程

❖ 适用于分子性质差异较大的体系

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

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



❖ ② 二元Margules方程

❖ 适用于分子结构相似的体系

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) x_1] x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) x_2] x_1^2$$



❖ 2 局部组成概念发展的活度系数模型

- ◆ 1) 无热溶液
- ◆ 与正规溶液相反，无热溶液模型主要表现在这种溶液的 $H^E=0$ 或 $H^E\approx 0$,
- ◆ 但 $S^E\neq 0$ 。
- ◆ 所以无热溶液模型为 $G^E = -TS^E$



- ❖ 2) Flory-Huggins的理论方程
- ❖ 对于无热溶液，Flory-Huggins提出了超额吉氏函数与组成之间存在有下述关系：

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i}$$

式中： ϕ_i 为组分的体积分率。

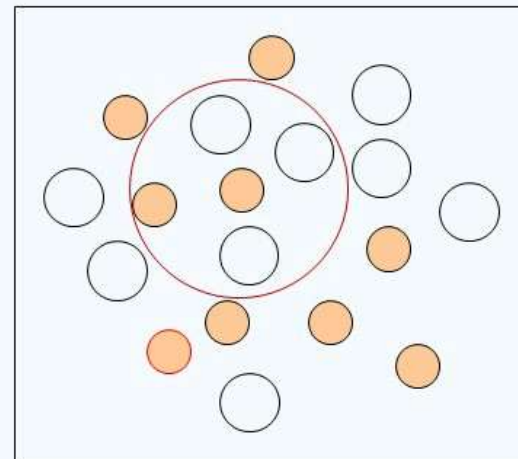


❖ 3) Wilson方程

❖ Wilson首先引入局部组成的概念:

❖ 从微观角度, 液体混合物不是均匀的, 某一点的组成与另一点的组成未必相同。

❖ 在由*i*分子与*j*分子组成的溶液中, 由于分子间相互作用不同, 在*i*分子周围出现*i*分子和*j*分子的概率不仅取决于组成 x_i 和 x_j , 还与相互作用的强弱有关。





❖ 原因是液体分子间的吸引力不同，液体溶液中的分子分配一般不可能是随意的，从微观角度来看有一定的不均匀性，表现出一定的分离趋向。

根据此概念，结合Flory-Huggins溶液理论，得到了Wilson方程：



$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^N \left(\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \right)$$

❖ 其中， Λ_{ij} 称为模型参数，可表示为

$$\Lambda_{ij} = (V_j^l / V_i^l) \exp \left[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) / RT \right]$$

系统温度下的纯液体摩尔体积 能量参数



❖ 对于二元系统，Wilson方程写为：

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

◆ 其中

$$\Lambda_{12} = (V_2^l / V_1^l) \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{11}) / RT]$$
$$\Lambda_{21} = (V_1^l / V_2^l) \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{22}) / RT]$$

Wilson方程是目前使用最多的活度系数模型之一。但Wilson模型不能用于液相分层的系统。



❖ 5) NRTL方程

- ❖ Renon和Prausnitz修正了局部组成表达式，并在双流体理论基础上，提出了NRTL(意为Non-Random Two Liquids非随机双液)方程

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right]$$



❖ 其中，模型参数 τ_{ij} 和 G_{ij} 分别表示如下

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \quad ; \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$$

◆ $g_{ij}-g_{ii}$ 是能量参数， α_{ij} 称为非无规参数，且有 $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha$ 。



❖ 对于二元系统,可写成如下形式

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \end{cases}$$



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{11}}{RT}, \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{22}}{RT}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$$

- ❖ 其中，三个参数 $g_{12}-g_{11}$ ， $g_{21}-g_{22}$ 和 α 通常是从混合物的相平衡数据拟合得到。
大部分系统的 $\alpha=0.3$ 。
- ❖ **NRTL方程可用于液相不完全互溶的系统**



❖ 3 基团贡献模型

- ❖ 将**分子混合物**看作组成分子的**基团的混合物**。认为溶液中各组分的性质可由其结构基团的性质采用一定的组合方式来确定。
- ❖ 在基团溶液模型的基础上，较成功的模型有**ASOG**和**UNIFAC**方程。
- ❖ 目前，推算活度系数的基团贡献法已被较多采用。



❖ 例：P93 4-9

$$f_i^{\Lambda} = p y_i \varphi_i^{\Lambda}$$

❖ 1) $y_1 = 0.7559$ 的气体混合物

$$f_1^{\Lambda^v} = p y_1 = 16.39 \times 0.7559 = 12.39(\text{kPa})$$

$$f_2^{\Lambda^v} = p y_2 = 16.39 \times (1 - 0.7559) = 4(\text{kPa})$$

$$f^v = p = 16.39(\text{kPa})$$



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$\begin{aligned}\ln f^v &= y_1 \ln \frac{f_1^v}{y_1} + y_2 \ln \frac{f_2^v}{y_2} \\ &= 0.7559 \ln \frac{12.39}{0.7559} + 0.2441 \ln \frac{4}{0.2441} \\ &= 2.7967(\text{kPa}) \\ f^v &= 16.39(\text{kPa})\end{aligned}$$



❖ 2) $x_1=0.3603$ 的液体混合物, 符合Wilson方程,

$$\Lambda_{12}=0.43738, \Lambda_{21}=1.11598$$

❖ 用对称归一化活度系数

$$f_i^l = f_i^l x_i \gamma_i = p_i^s x_i \gamma_i$$



❖ 饱和蒸汽压由Antoine方程计算

❖ 活度系数由Wilson方程计算

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



化工热力学 第四章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

$$f_1^{\Lambda l} = p_1^s x_1 \gamma_1 = 27.824 \times 0.3603 \times 1.2190 = 12.220(\text{kPa})$$

$$f_2^{\Lambda l} = p_2^s x_2 \gamma_2 = 5.634 \times 0.6379 \times 1.1038 = 3.978(\text{kPa})$$

$$\begin{aligned} \ln f^l &= x_1 \ln \frac{f_1^{\Lambda l}}{x_1} + x_2 \ln \frac{f_2^{\Lambda l}}{x_2} \\ &= 0.3603 \ln \frac{12.22}{0.3603} + 0.6397 \ln \frac{3.978}{0.6397} = 2.4387(\text{kPa}) \\ f^l &= 11.4585(\text{kPa}) \end{aligned}$$



❖ 注意:

❖ 1) 低压下压力对液相组分逸度的影响可不计

2) 比较两相的组分逸度和混合物逸度

$$f_1^l \approx f_1^v \quad f_2^l \approx f_2^v \quad \text{而} \quad f^l \neq f^v$$



❖ 练习 4-8

- ❖ 1. 经典模型的活度系数代表方程有（ ）方程、（ ）方程
- ❖ 2. 由局部组成概念发展起来的活度系数模型方程有（ ）方程、（ ）方程。
- ❖ 3. 基团贡献模型的活度系数代表方程有（ ）方程、（ ）方程。