

石油化工
技术参考资料

萃取蒸馏和恒沸蒸馏

38

兰化公司化工设计院

I 汽液相平衡的热力学原理

萃取蒸馏和恒沸蒸馏过程中所用的汽液相平衡热力学方程式，与文献 [6] 中所推导的汽液相平衡热力学方程式完全相同。为了便于读者理解和使用本书各部份的方程式，此处再扼要叙述如下。

热力学中的四个能量函数* E 、 H 、 A 、 F 与温度、压力、容积和熵等的关系如下：

在纯组份中，

$$dE = TdS - PdV \quad (1-1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1-2)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1-3)$$

$$dF = -SdT + VdP \quad (1-4)$$

在混合物中，上述四个能量函数除随 T 、 P 、 S 、 V 等的变化而变化外，尚随组份 N_i 的变化而变化。

$$dH = TdS + VdP + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{P, S, N_j} dN_i \quad (1-5)$$

$$dE = TdS - PdV + \sum \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_j} dN_i \quad (1-6)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} dN_i \quad (1-7)$$

$$dF = -SdT + VdP + \sum \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} dN_i \quad (1-8)$$

以上四式中的 $\left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{P, S, N_j}$ 、 $\left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_j}$ 、 $\left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j}$ 和 $\left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j}$ 为在指定条件下 i 组份的“化学势”，以符号 μ_i 代表之。例如，在恒定的系统温度、压力和恒定的 N_j （除 i 组份以外，系统中其余的组份均不变）条件下， $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j}$ 等等。可以证明，在不同的指定条件下（恒温、恒压，恒温、恒容或恒压、恒熵等），系统中的各化学势的相互关系如下：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{P, S, N_j} = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} \quad (1-9)$$

上述四式可改写为：

$$dE = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (1-10)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dN_i \quad (1-11)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (1-12)$$

$$dF = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i \quad (1-13)$$

注*：函数名称见 I 至 V 部份符号和单位表。

一般汽液平衡均处于恒温、恒压条件下,因此, $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j}$ 为最常用的公式。此时, μ_i 称为“ i 组份的偏分子自由能”。在汽液平衡条件下,汽相的自由能 F_V 与液相的自由能 F_L 相等, $dF = F_V - F_L = 0$ 。

$$dF = -SdT + VdP + \sum \mu_i dN_i = \sum \mu_i dN_i = 0 \quad (1-14)$$

在汽相 V 、液相 L 中,

$$\sum \mu_i dN_i = \mu_{i,V} dN_{i,V} + \mu_{i,L} dN_{i,L} = 0 \quad (1-15)$$

式中 $\mu_{i,V}$ 和 $\mu_{i,L}$ 分别为 i 组份在汽相和液相中的化学势; $N_{i,V}$ 和 $N_{i,L}$ 分别为 i 组份在汽相和液相中的分子数 (克分子数或公斤分子数)。

当无化学反应时,系统中的 N_i 数为恒定的,即:

$$dN_{i,V} + dN_{i,L} = 0 \quad (1-16)$$

因此,在汽液平衡时 ($T_V = T_L = T$; $P_V = P_L = P$),

$$\mu_{i,V} = \mu_{i,L} \quad (1-17)$$

对于汽液平衡中的任何一相,例如液相,其化学势 $\mu_{i,L}$ 可分为两个部份:

$$\mu_{i,L} = \mu_{i,L}^0 + \Delta\mu_{i,L} \quad (1-18)$$

式中: $\mu_{i,L}^0$ 为在系统温度、压力下,纯 i 组份在液相中的化学势;

$\Delta\mu_{i,L}$ 为 i 组份在液相中的偏分子混合化学势, $\Delta\mu_{i,L}$ 与液相的组成 (即 i 组份在液相中的浓度) x_i 及该组份在该浓度下的活度系数 $\gamma_{i,L}$ 有关。按照活度定义,

$$\Delta\mu_{i,L} = RT \ln(\gamma_{i,L} x_i) \quad (1-19)$$

根据逸度定义,

$$\Delta\mu_{i,L} = \mu_{i,L} - \mu_{i,L}^0 = RT \ln \frac{f_{i,L}}{f_{i,L}^0} \quad (1-20)$$

式中: $f_{i,L}^0$ 为纯 i 组份在系统温度和压力下的液相逸度;

$f_{i,L}$ 为 i 组份在液相浓度为 x_i , 在系统温度和压力下的液相逸度。

将式 (1-19) 和 (1-20) 联立, 则可得出:

$$f_{i,L} = \gamma_{i,L} \cdot f_{i,L}^0 \cdot x_i \quad (1-21)$$

用同样方法处理汽相各关系式, 可得:

$$f_{i,V} = \gamma_{i,V} \cdot f_{i,V}^0 \cdot y_i \quad (1-22)$$

式中: $f_{i,V}^0$ 为纯 i 组份在系统温度和压力下的汽相逸度;

$f_{i,V}$ 为 i 组份在汽相浓度为 y_i , 在系统温度和压力下的汽相逸度。

当汽液平衡时, $\mu_{i,V} - \mu_{i,L} = RT \ln \frac{f_{i,V}}{f_{i,L}} = 0$, $f_{i,V} = f_{i,L}$ 则:

$$\gamma_{i,V} \cdot f_{i,V}^0 \cdot y_i = \gamma_{i,L} \cdot f_{i,L}^0 \cdot x_i \quad (1-23)$$

$$\text{汽液平衡常数为 } K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_{i,L} \cdot f_{i,L}^0}{\gamma_{i,V} \cdot f_{i,V}^0} \quad (1-24)$$

II 非理想溶液的汽液相平衡

式(1-24)虽然不能直接用于计算非理想溶液的汽液平衡常数 K_i 值,但是其可以用来分析各种不同类型汽液平衡的性质。汽液平衡与温度、压力和组成的关系及影响详见文献[6]。

式(1-24)可写为:

$$K_i = \frac{\gamma_{i,L} p_i^{\circ} (f_{i,L}^{\circ} / p_i^{\circ})}{\gamma_{i,V} P (f_{i,V}^{\circ} / P)} \quad (2-1)$$

式中:

p_i° 为 i 组份在系统温度下的饱和蒸汽压;

P 为系统压力(操作压力);

$f_{i,L}^{\circ} / p_i^{\circ}$ 和 $f_{i,V}^{\circ} / P$ 分别称为液相逸度系数和汽相逸度系数。

对于烃类的汽液平衡,当操作压力在30~40大气压以下时,其汽相可以视为理想溶液,但不是理想气体,其液相则为非理想溶

液。因此,汽相中 i 组份的活度系数 $\gamma_{i,V}$ 可以认为接近于1;液相中 i 组份的活度系数 $\gamma_{i,L}$ 一般大于1,该数值一般不很大;而逸度系数 $f_{i,L}^{\circ} / p_i^{\circ}$ 和 $f_{i,V}^{\circ} / P$ 则不等于1。这些问题在计算 K_i 值时均应加以考虑。总之,烃类的汽液平衡常数主要受温度和压力的影响(表现为 $f_{i,L}^{\circ} / p_i^{\circ}$ 和 $f_{i,V}^{\circ} / P$ 均不等于1),而组成的影响(表现为 $\gamma_{i,L}$ 和 $\gamma_{i,V}$)则是次要的。对于烃类,文献[6]中所列的七种 K_i 值计算方法均适用。例如 $K_{i,atm}$ 法是以恒定操作压力下的会聚压 P_{CV} 的变化代表组成变化对 K_i 值的影响;溶解度参数法则用 δ_i 值直接计算活度系数 $\gamma_{i,L}$ 。

在萃取蒸馏和恒沸蒸馏中,由于加入第三种组份(溶剂或称分离剂、萃取剂、恒沸剂),与被分离组份形成非理想溶液,从而改变被分离组份之间的相对挥发度,因此液

表2-1 烃类蒸馏与萃取蒸馏、恒沸蒸馏的汽液平衡特征对比

$$K_i = \frac{\gamma_{i,L} f_{i,L}^{\circ}}{\gamma_{i,V} f_{i,V}^{\circ}} \approx \frac{\gamma_{i,L} p_i^{\circ}}{P} e^{[P - p_i^{\circ}][v_{i,L} - B_i]/RT}$$

类型	操作条件	$\gamma_{i,V}$	$\gamma_{i,L}$	f/P	P, T, x 对 K_i 值的影响	计算方法
烃类蒸馏	压力: 几个到几十气压 温度: 低温	≈ 1	≥ 1 , 分子量和分子结构相近时, $\gamma_{i,L} \approx 1$; 差别较大时 $\gamma_{i,L}$ 值较大; $\gamma_{i,L}$ 受 x_i 的影响较小	由于操作压力高, 温度低, $f/P \approx 1$, 而且变动较大	T, P 对 K_i 的影响较大	由于烃类汽液平衡已有大量数据, 且规律性较强, 可用通用图表或通用公式计算各种平衡条件下的 K_i 值
萃取或恒沸蒸馏	压力: 几个气压或常压 温度: 高于室温	≈ 1	$\gamma_{i,L}$ 变化很大, 可以从 < 1 到几万; $\gamma_{i,L}$ 受 x_i 的影响较大	由于操作压力低, 温度高, f/P 变动较小, 许多情况下 f/P 接近于 1	T, x 对 K_i 的影响较大, 由于操作压力较低, P 对 K_i 的影响较小	需有试验数据, 并选适用的方程式进行 $\gamma_{i,L}$ 的计算。 f/P 的计算方法与烃类蒸馏相同, 在低操作压力下可略去

相活度系数 $\nu_{i,L}$ 变化很大。而非理想溶液活度系数 $\nu_{i,L}$ ，不能采用一般近似于理想溶液的、变化较小的活度系数计算方法（例如适用于烃类混合物的溶解度参数法），却必需采用非理想溶液活度系数计算方法。因此，非理想溶液的汽液平衡常数，不但受温度的影响，而且在很大程度上受组成变化的影响。由于在工业上，萃取蒸馏和恒沸蒸馏多数在常压或稍加压（几个气压）下进行，故

操作压力对 K_i 值的影响（表现为 $f_{i,L}^0/p_i^0$ 和 $f_{i,V}^0/P$ 值）较小。另外，在计算焓平衡时，对于理想溶液，只需考虑各组份的汽化热；而对于非理想溶液，除考虑汽化热外，尚需考虑各组份的溶解热（混合热）。

烃类蒸馏与萃取蒸馏、恒沸蒸馏的汽液平衡特征对比见表 2-1（表中所用计算 K_i 的方程式包括对非理想气体的逸度系数，其推导方法见 IV-1-(3)）。

III 液相活度系数的计算

在非理想溶液汽液平衡常数 K_i 值的计算 (详见第 IV 部份) 中, 最主要的是液相活度系数的计算。后者的计算较为复杂, 表现为计算所需的基础数据必需通过试验测出。计算液相活度系数的方法 (公式) 很多, 必需经过检验选出适用的公式 (数学模型)。预计今后还会有新的方法出现。它们都是属于经验公式或半理论半经验公式。虽然这些公式大致上可以由热力学原理推导, 但其目的均为模拟活度系数随系统组成的变化而变化的情况。因此, 各种公式的结构随作者观点的不同而不同, 并带有一定的任意性。同理, 各种公式对于不同的非理想溶液系统的适用性也不相同。为了说明各公式的互相联系的性质以及它们各自的特点, 根据热力学原理推导如下。

在第 I 部份中, 曾阐明在恒温、恒压下汽液平衡时, 任何一个组份在汽相、液相中的偏分子自由能相等, 即

$$\mu_{i,v} = \mu_{i,L} \quad (1-17)$$

液相的自由能 F_L 由各 $\mu_{i,L}$ 和 $N_{i,L}$ 的乘积所构成, 并按照第 I 部份所述的原则分为两个部份: 纯 i 组份的自由能和 i 组份在混合时自由能的变化量, 如下各式所示:

$$F_L = \sum \mu_{i,L} N_{i,L} \quad (3-1)$$

$$\mu_{i,L} = \mu_{i,L}^0 + \Delta\mu_{i,L} \quad (1-18)$$

$$F_L = \sum \mu_{i,L}^0 N_{i,L} + \sum \Delta\mu_{i,L} N_{i,L} \quad (3-2)$$

$$\text{令: } \sum \Delta\mu_{i,L} \cdot N_{i,L} = F^M \quad (3-3)$$

F^M 为液相组份混合时自由能的变化量即混合自由能 (以下各式中的 $N_{i,L}$ 简为 N_i)。

将式 (3-2) 微分, 得:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_L}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} &= \mu_{i,L} = \mu_{i,L}^0 \\ &+ \left(\frac{\partial F^M}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \end{aligned} \quad (3-4)$$

按照式 (1-19)、(1-20) 所示的定义,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F^M}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} &= RT \ln \frac{f_{i,L}}{f_{i,L}^0} \\ &= RT \ln (\gamma_{i,L} \cdot x_i) \end{aligned} \quad (3-5)$$

F^M 又可以分为两个部份: (1) 从纯组份到理想溶液时偏分子自由能 F^I 的变化; (2) 由理想溶液到非理想溶液时偏分子自由能的变化, 后者亦称为“剩余自由能” F^E 。即

$$F^M = F^I + F^E \quad (3-6)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F^M}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial F^I}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \\ &+ \left(\frac{\partial F^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \end{aligned} \quad (3-7)$$

如式 (3-5) 所示, $(\partial F^M / \partial N_i)$ 为 $\gamma_{i,L}$ 和 x_i 的函数, 即 $(\partial F^M / \partial N_i) = RT \ln \gamma_{i,L} + RT \ln x_i$ 。而按式 (3-7) 的分类, 即 $(\partial F^M / \partial N_i) = (\partial F^I / \partial N_i) + (\partial F^E / \partial N_i)$, 两式对比结果则可将 $RT \ln x_i$ 分配到 $(\partial F^I / \partial N_i)$ 项下, 将 $RT \ln \gamma_{i,L}$ 分配到 $(\partial F^E / \partial N_i)$ 项下 (因为在理想溶液状态下, $\gamma_{i,L}$ 恒定于 1, 因此活度系数不可能是 $(\partial F^I / \partial N_i)$ 的函数, 而只能是 $(\partial F^E / \partial N_i)$ 的函数)。则得:

$$\left(\frac{\partial F^I}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = RT \ln x_i \quad (3-8)$$

$$\left(\frac{\partial F^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_{i,L} \quad (3-9)$$

或

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i,L} &= \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial F^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \\ &= \left[\frac{\partial(N_i Q)}{\partial N_i} \right]_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (3-10) \end{aligned}$$

式中:

$$Q = \frac{F^E}{N_i RT} \quad (3-11)$$

$$N_i = N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots \quad (3-12)$$

Q 为组成的函数, 由 $\partial Q / \partial N_i$ 可以算出 $\gamma_{i,L}$ 。 N_1 等和 N_i 等分别为液相中各组份的分子数和总分子数。在计算中, 采用分子数不甚方便, 常将 N_i 换算为 x_i 而后进行计算。

$$x_i = \frac{N_i}{N_i} = \frac{N_i}{\sum N_j} \quad (3-13)$$

$$\ln \gamma_{i,L} = Q + N_i \left(\frac{\partial Q}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (3-14)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} &= \sum_j \left(\frac{\partial Q}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \\ &\times \frac{\partial x_j}{\partial N_i} \quad (3-15) \end{aligned}$$

上式中 \sum_j 项的 j 包括 i 和 i 以外的组份。

$$x_j = \frac{N_j}{N_i} \quad (3-16)$$

当 $j \neq i$ 时,

$$\frac{\partial x_j}{\partial N_i} = -\frac{N_j}{(N_i)^2} = -\frac{x_j}{N_i} \quad (3-17)$$

当 $j = i$ 时,

$$\frac{\partial x_j}{\partial N_i} = \frac{\partial x_i}{\partial N_i} = \frac{N_i - N_i}{(N_i)^2} = \frac{1}{N_i} (1 - x_i) \quad (3-18)$$

将式 (3-15)、(3-17) 和 (3-18) 代入式 (3-14) 得:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i,L} &= Q + \left(\frac{\partial Q}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} \\ &- \sum_j x_j \left(\frac{\partial Q}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad (3-19) \end{aligned}$$

上式中 \sum_j 项的 j 包括 i 和 i 以外的组份。

不同的作者提出不同的 Q 与液体组成的关系式 [$Q = f(\sum x_j)$]。例如假设剩余自由能为两个不同组份的分子相互作用的结果, 则

$$Q = \sum_j \sum_k A_{jk} x_j x_k$$

式中 A_{jk} 为 j, k 两组份分子的作用常数, A_{jk} 并为温度的函数, $A_{jj} = A_{ii} = A_{kk} = 0$ 。并假设两分子的作用为对称式的, 即

$$A_{jk} = A_{ki}$$

将 Q 式微分, 则得:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_k} = 2 \sum_k A_{jk} x_k$$

将上式代入式 (3-19) 得*:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i,L} &= \sum_j \sum_k A_{jk} x_j x_k + 2 \sum_j A_{ji} x_j \\ &- 2 \sum_j \sum_k A_{jk} x_j x_k \\ &= 2 \sum_j A_{ji} x_j - \sum_j \sum_k A_{jk} x_j x_k \end{aligned}$$

注* 亦可用以下方法导出:

$$N_i Q = \frac{1}{N_i} \sum_j \sum_k A_{jk} N_j N_k \quad \text{对 } N_i \text{ 进}$$

行偏微分, 则得:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i,L} &= \frac{-1}{N_i^2} \sum_j \sum_k A_{jk} N_j N_k \\ &+ \frac{2}{N_i} A_{ji} N_i \end{aligned}$$

$$\text{即 } \ln \gamma_{i,L} = 2 \sum_j A_{ji} x_j - \sum_j \sum_k A_{jk} x_j x_k$$

将上式代入两组份（二元）系统则得：

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= 2A_{21}x_2 - 2A_{21}x_1x_2 \\ &= 2A_{21}x_2(1-x_1)\end{aligned}$$

或

$$\ln \gamma_1 = 2A_{21}x_2^2 = Ax_2^2 \quad (3-20)$$

同理，

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (3-21)$$

式(3-20)和式(3-21)为最简单的马格勒斯(Margules)对称方程式。当 x_1 或 x_2 接近于0时，

$$\ln \gamma_{1(x_1 \rightarrow 0)} \text{ 或 } \ln \gamma_{2(x_2 \rightarrow 0)} = A$$

因此， A 称为 x_1 或 x_2 在无穷小的浓度下的 $\ln \gamma$ 值，即“端值常数”。

活度系数 γ 可大于1或小于1，即 $\ln \gamma$ 可以为正值或负值。当 $\gamma > 1$ 时，与理想溶液对比称为正偏差，也称为对拉乌尔定律的正偏差；当 $\gamma < 1$ 时，称为对理想溶液的负偏差或对拉乌尔定律的负偏差。正、负偏差系统的分蒸气压和活度系数与 x 的关系图如图4-2和图4-3所示。

III-1* 二元系统

工程上所遇到的汽液平衡系统多为多元系统。但在研究非理想溶液的活度系数时，以二元系统表达各种活度系数方程的变化情况最为简便明了。同时，多元系统的汽液平衡数据很难于取得，一般的试验数据多为二元系统的。为了研究如何将二元系统的数据应用于多元系统中，亦应首先由研究二元系统的活度系数开始。以下各节分类叙述各作者所提出的 $Q=f(\sum x_i)$ 方程式及其计算活度系数的方程式。

由于 Q 的数值是受相同或不同分子（表现为各 x_i ）间相互作用（概念上可认为互相吸引或互相排斥）的结果，因此方程式的分类（包括二元和多元方程式）可以用原作者所考虑的参加作用的分子数（表现为各 x_i 的阶数）来区分。例如只考虑两个分子（相同的或不同的分子，下同）相互作用的方程式称为双作用或二尾标(2-suffix)方程式；考虑包括三个分子相互作用的方程式称为三作用或三尾标(3-suffix)方程式等等。参加作用的分子数越多，方程式中出现的参数也越多。因此，各方程式也可按参数的数目来分类，但实际上，特别在多元系统中，多分子作用的参数几乎不可能由试验得出，因此在应用多参数方程式时，一般不得不进行一些假设和简化。

分子之间作用的强弱首先由它们的浓度

决定。但同样浓度不同分子（组份）的相互作用的大小也不相同。它们的综合作用可以用 qx 表示之，例如 q_1x_1, q_2x_2 等。不同的作者对 q_1, q_2 等采用不同的含义，例如 $q_1/q_2 = 1$ ，或 $q_1/q_2 = v_1/v_2$ 等。

含有 qx 的通用方程式称为 q 方程式（见III-1-(6)）

(1) 马格勒斯对称方程式

马格勒斯对称方程式见式(3-20)、(3-21)。因为是双分子作用的，所以系二尾标方程式；因为 $A=A_{12}=A_{21}$ ，所以称为对称方程式。

(2) Scatchard—Hildebrand 正规溶液*方程式

该方程式如下：

$$Q = \frac{(x_1v_1 + x_2v_2)(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2}{RT} \quad (3-22)$$

式中 v_1, v_2 分别为纯组份1,2的液体分子比容；

注*：III-1至III-7各部份方程式中的 $\gamma_{i,L}$ 略去下标 L 而变为 γ_i ；各方程式（除威尔逊方程式外）中的 $\ln \gamma_i$ 可以用 $\log \gamma_i$ 代替之，此时各 A 值（及相应的 C, D 等值）除以 $\ln 10$ 即可。

注* 正规溶液系指溶液在混合时，它的熵的变化与理想溶液在混合时熵的变化相等。

ϕ_1, ϕ_2 分别为组份 1, 2 在液体中的体积分率 (按理想溶液混合计算), 分别等于 $v_1 x_1 / (v_1 x_1 + v_2 x_2)$, $v_2 x_2 / (v_1 x_1 + v_2 x_2)$;

δ_1, δ_2 分别为纯组份 1, 2 的溶解度参数, 分别等于 $\sqrt{E_{1,汽化}/v_1}$, $\sqrt{E_{2,汽化}/v_2}$; $E_{1,汽化}$, $E_{2,汽化}$ 分别为组份 1, 2 的汽化内能。

将式 (3-22) 微分则得

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2}{RT} \quad (3-23)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1^2}{RT} \quad (3-24)$$

式中 $v_1(\delta_1 - \delta_2)^2$ 和 $v_2(\delta_1 - \delta_2)^2$ 可以由纯组份的物化数据得出; 无需依赖于平衡数据的测定是其优点。但该方程式只能应用于正规溶液, 对于非正规溶液, 上式所得的 γ_i 值有较大的偏差。

(3) Scatchard-Hamer 方程式 (三尾标)

该方程式如下:

$$Q = (a_{12}\phi_1\phi_2 + a_{112}\phi_1^2\phi_2 + a_{122}\phi_1\phi_2^2) \times (v_1x_1 + v_2x_2) \quad (3-25)$$

式中 a_{12}, a_{112}, a_{122} 为常数 (下标符号意义: a_{12} 代表分子 1, 2 之间的作用常数; a_{112} 代表两个分子 1 与一个分子 2 之间的三方作用常数; a_{122} 代表两个分子 1、一个分子 2 和两个分子 3 五方之间作用常数等等, 余类推, 下同), 式中的其余符号同式 (3-22)。

式 (3-25) 微分得:

$$\ln \gamma_1 = \left[A_{12} + 2 \left(A_{21} \frac{v_1}{v_2} - A_{12} \right) \phi_1 \right] \phi_2^2 \quad (3-26)$$

$$\ln \gamma_2 = \left[A_{21} + 2 \left(A_{12} \frac{v_2}{v_1} - A_{21} \right) \phi_2 \right] \phi_1^2 \quad (3-27)$$

以上两式中 $A_{12} = v_1(a_{12} + a_{122})$; $A_{21} = v_2(a_{12} + a_{112})$ 。

(4) 马格勒斯 (Margules) 方程式 (三尾标, 两参数)

该方程式如下:

$$Q = a_{12}x_1x_2 + a_{112}x_1^2x_2 + a_{122}x_1x_2^2 \quad (3-28)$$

设 $A_{12} = a_{12} + a_{122}$

$$A_{21} = a_{12} + a_{112}$$

则 $Q = x_1x_2(x_1A_{21} + x_2A_{12})$ (3-28a)

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2 \quad (3-29)$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2 \quad (3-30)$$

当 $x_1 \rightarrow 0$, $\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^\infty = A_{12}$;

$x_2 \rightarrow 0$, $\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$

式中 A_{12}, A_{21} 称为马格勒斯二元方程式的端值常数。

(5) 范拉尔 (Van Laar) 方程式

该方程式如下:

$$Q = \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \quad (3-31)$$

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (3-32)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (3-33)$$

当 $x_1 \rightarrow 0$ 时, $\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^\infty = A_{12}$ }
 $x_2 \rightarrow 0$ 时, $\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$ }
 (3-33a)

式中 A_{12}, A_{21} 称为范拉尔二元方程式端值常数。

范拉尔方程式与其它方程式比较, 在多数情况下均能较适应和符合于试验数据。但其使用也有一定限制: 即当 A_{12} 和 A_{21} 有不同的符号, 而 $x_1/x_2 = |A_{21}|/|A_{12}|^*$ 时, 式

注*: $|A_{12}|$ 和 $|A_{21}|$ 指它们的绝对值而不管其正、负, 以下同。

中的分母互相抵消为零，而式不能求解。虽然在多数情况下二元系统很少会遇到常数 A 一个为正值，而另一个为负值。但方程式在这种情况下中的断性毕竟是它的缺点。如果将分母中的 A_{12} 和 A_{21} 采用其绝对值（不管它们的正、负），虽然可以避免方程式的中断，但便使方程式不能符合于热力学推导的吉布斯-杜亨 (Gibbs-Duhem) 公式 (见 III-6)。如果要使范拉尔方程式不中断而又能符合吉布斯-杜亨公式，则需将式 (3-31) 改为：

$$Q = \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)}{(|A_{12}|x_1 + |A_{21}|x_2)^2} \quad (3-34)$$

$$\ln \nu_1 = A_{12}z_2^2 \left[1 + 2z_1 \left(\frac{A_{12}A_{21}}{|A_{12}A_{21}|} - 1 \right) \right] \quad (3-35)$$

$$\ln \nu_2 = A_{21}z_1^2 \left[1 + 2z_2 \left(\frac{A_{12}A_{21}}{|A_{12}A_{21}|} - 1 \right) \right] \quad (3-36)$$

式中 $z_1 = \frac{|A_{12}|x_1}{|A_{12}|x_1 + |A_{21}|x_2}$, (3-37)

$$z_2 = 1 - z_1 \quad (3-38)$$

当 A_{12} 和 A_{21} 为同符号时，式(3-35)，(3-36) 即同于式 (3-32) (3-33)。

(6) q 方程式 (三尾标)

以上各方程式均可以 q 方程式 [伍尔 (Wohl) 通用式] 归纳之：

$$Q = (2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2)(q_1x_1 + q_2x_2) \quad (3-39)$$

式中: $z_1 = \frac{q_1x_1}{q_1x_1 + q_2x_2}$ (3-40)

$$z_2 = \frac{q_2x_2}{q_1x_1 + q_2x_2} \quad (3-41)$$

或 $z_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^2 q_j x_j}$ (3-42)

式 (3-40)、(3-41)、(3-42) 通称为“ q 分率”；也可以写为：

$$z_1 = \frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (3-40a)$$

$$z_2 = \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (3-41a)$$

或 $z_i = \frac{q_i N_i}{\sum_{j=1}^2 q_j N_j}$ (3-42a)

设 $A_{12} = q_1(2a_{12} + 3a_{122})$, (3-43)

$$A_{21} = q_2(2a_{12} + 3a_{112}), \quad (3-44)$$

则 $\ln \nu_1 = \left[A_{12} + 2 \left(A_{21} \frac{q_1}{q_2} - A_{12} \right) z_1 \right] z_2^2$ (3-45)

$$\ln \nu_2 = \left[A_{21} + 2 \left(A_{12} \frac{q_2}{q_1} - A_{21} \right) z_2 \right] z_1^2 \quad (3-46)$$

假设不同的 q_1/q_2 的定义，则从 q 方程式可以得出不同的以上所述的各方程式。

如 $\frac{q_1}{q_2} = \frac{A_{12}}{A_{21}} = \frac{v_1}{v_2}$ ，则可得 Scatchard-Hildebrand 方程式 [式 (3-23)，(3-24)]；

如 $\frac{q_1}{q_2} = 1$ ，则可得马格勒斯方程式 [式 (3-29)，(3-30)]；

如 $\frac{q_1}{q_2} = \frac{v_1}{v_2}$ ，则可得 Scatchard-Hamer 方程式 [式 (3-26)，(3-27)]；

如 $\frac{q_1}{q_2} = \frac{A_{12}}{A_{21}}$ ，则可得范拉尔方程式 [式(3-32)，(3-33)]；

如 $\frac{q_1}{q_2} = \left| \frac{A_{12}}{A_{21}} \right|$ ，则可得式 (3-35)，(3-36)。

(7) 威尔逊 (Wilson) 方程式^[1]

威尔逊方程式采用不同于伍尔型的

Flory-Huggins 型 (并以“局部”分子体积分率代替 Flory-Huggins 的平均分子体积分率) 而得出 Q 与 x 的关系式如下:

$$Q = -[x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)] \quad (3-47)$$

$$\ln \nu_1 = 1 - \ln(x_1 + A_{12}x_2) - \frac{x_1}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}x_2}{x_2 + A_{21}x_1} \quad (3-48)$$

$$\ln \nu_2 = 1 - \ln(x_2 + A_{21}x_1) - \frac{x_2}{x_2 + A_{21}x_1} - \frac{A_{12}x_1}{x_1 + A_{12}x_2} \quad (3-49)$$

式中 $A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT}$ (3-50)

(i, j 分别代表上式中的 1, 2 组份);

A_{12}, A_{21} 为威尔逊式中的系统常数;

λ_{ij} 及 λ_{ii} 分别为 $i-j$ 及 $i-i$ 分子间的相互作用能函数, 且 $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$;

v_i, v_j 分别为 i, j 组份的液态分子比容。

当 A_{12} 及 A_{21} 已定后, 即可得出不同组成下的活度系数 ν_1 及 ν_2 , 反之亦然。由系统的温度按式 (3-50) 可求得 $\lambda_{i,j}$ 及 $\lambda_{i,i}$, 因此还可以得出 ν 随温度的变化关系。

分别将 x_1 及 x_2 外推到零, 可得威尔逊型的系统常数 A 与伍尔型的端值常数 A 之间的关系式:

$$x_1 \rightarrow 0, \ln \nu_1^\infty = A_{12} = 1 - \ln A_{12} - A_{21} \quad (3-51)$$

$$x_2 \rightarrow 0, \ln \nu_2^\infty = A_{21} = 1 - \ln A_{21} - A_{12} \quad (3-51a)$$

(8) 局部浓度 (Non-Random Two Liquids-NRTL) 法^[2]

此法的原理近似于威尔逊法, 也和后者一样, 只需两个参数即可转化为多元方程式 [见 III-3-(2) 和 (3)]。局部浓度法与威尔逊法的区别在于前者可以适应液液分层条件, 而后者则不能。局部浓度法的原理为:

由于液体中相同分子之间的作用力和不同分子之间的作用力不同, 因此液体中的各分子浓度并不是均匀分布, 而是形成局部浓度。例如, 液体中的分子型为 1 和 2, 而 1-1 之间和 2-2 之间的分子作用力大于 1-2 之间的作用力, 则分子 1 周围的分子多数为 1 型, 而分子 2 周围的分子多数为 2 型; 反之, 如 1-2 之间的作用力大于 1-1 和 2-2 间的作用力, 则围绕 1 型或 2 型中心分子多为其不同型的分子 (如图 3-1 所示, 图中有 1 型和 2 型分子各 15 个) 局部浓度 χ_{21} 等的定义为:

$$\chi_{21} = \frac{\text{围绕一个 1 型中心分子的 2 型分子数}}{\text{围绕该 1 型中心分子的各种型分子总数}}$$

则四种局部浓度 ($\chi_{21}, \chi_{12}, \chi_{11}, \chi_{22}$) 的关系式可用下列二式表示之。

$$\chi_{21} + \chi_{11} = 1$$

$$\chi_{12} + \chi_{22} = 1$$

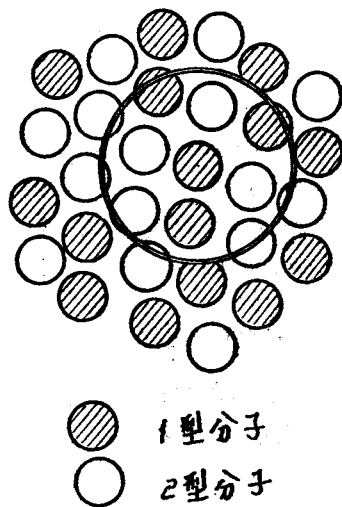


图3-1 液体中分子排列示意图

如图所示, 分子平均浓度为 $\chi_1 = \chi_2 = \frac{1}{2}$,

其局部浓度 χ_{11} 约为 $\frac{3}{8}$, χ_{21} 约为 $\frac{5}{8}$ 。

局部浓度与平均浓度的关系采用 Boltzmann 型关系式:

$$\frac{\chi_{21}}{\chi_{11}} = \frac{\chi_2 \exp(-\alpha_{12}g_{21}/RT)}{\chi_1 \exp(-\alpha_{12}g_{11}/RT)} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(\chi_2 + \chi_1 G_{12})^2} \quad (3-52c)$$

$$\frac{\chi_{12}}{\chi_{22}} = \frac{\chi_1 \exp(-\alpha_{12}g_{12}/RT)}{\chi_2 \exp(-\alpha_{12}g_{22}/RT)} + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(\chi_1 + \chi_2 G_{21})^2} \quad (3-52d)$$

式中： $g_{12}, g_{21}, g_{11}, g_{22}$ 等为能量参数，分别代表 1-2, 2-1, 1-1, 2-2 等型分子之间的作用能，且 $g_{12} = g_{21}$ ；

α_{12} 为经验参数，代表非均匀性的程度。

局部浓度法的剩余自由能模型方程为：

$$F^E = \chi_1 \chi_{21} (g_{21} - g_{11}) + \chi_2 \chi_{12} (g_{12} - g_{22}) \quad (3-52b)$$

由上式可以导出：

$$\ln \gamma_1 = \chi_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(\chi_1 + \chi_2 G_{21})^2} \right]$$

上二式中，

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT \quad (3-52e)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT \quad (3-52f)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (3-52g)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (3-52h)$$

NRTL 方程式可以推进到多元方程式而无需增加参数。典型的非电解质溶液的 α_{12} 值在 0.2~0.47 之间，可由二元试验数据求得；在无试验数据时可由下表查得 α_{12} 的近似值。 $(g_{12} - g_{22})$ 等值可由液液互溶度等数据或其他方程式中的端值常数计算而得。

表 3-1

类 型	I _a	I _b	I _c	I	II	IV	V	VI	VII
α_{12}	0.30	0.30	0.30	0.20	0.40	0.47	0.47	0.30	0.47

表中：

- I_a：一般非极性物系，如烃类和四氯化碳，但不包括如烷烃和烃氧化物的物系；
- I_b：包括非缔合性的极性-非极性物系，如正庚烷-甲乙基酮，苯-丙酮，四氯化碳-硝基乙烷等；
- I_c：极性液体混合物，其中有的物系对拉乌尔定律为负偏差，如丙酮-氯仿，氯仿-二氧六环等，也可以是对拉乌尔定律为少量正偏差的物系，如丙酮+乙酸甲酯，乙醇-水等；
- I：饱和烃-非缔合极性物系，如正己烷-丙酮，异辛烷-硝基乙烷等，这些物系具有较微的非理想性，但能分层， α_{12} 值较小；
- II：饱和烃及烃的过氧化物物系，如正己烷-过氟化正己烷等；
- IV：强缔合性物质-非极性物质系统，如醇类-烃类物系；
- V：极性物质（乙醚或硝基甲烷）和四氯化碳系统，这些系统的非均匀参数（ α_{12} ）较高（0.47），NRTL 方程对这些系统的适应性较好；
- VI：水-非缔合极性物质（丙酮，二氧六环）；
- VII：水-缔合极性物质（丁二醇，吡啶）。

(9) 二元三参数方程式（四尾标）

将伍尔二元 q 方程式加上 4 个分子间的作用常数，即可得二元三参数方程式：

$$Q = (2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + 4a_{1222}z_1z_2^3 + 6a_{1122}z_1^2z_2^2 + 4a_{1112}z_1^3z_2)(q_1x_1 + q_2x_2) = z_1z_2[q_1(2a_{12} + 3a_{112} + 4a_{1112})z_1^2$$

$$+ q_1(2a_{12} + 3a_{122} + 4a_{1222})z_2^2 + q_1(4a_{12} + 3a_{112} + 8a_{122} + 6a_{1122})z_1z_2] [x_1 + (q_2/q_1)x_2] \quad (3-53)$$

上式中 z 的定义同前，即 $z_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^2 q_j x_j}$ 。

$$\text{令 } A_{12} = q_1(2a_{12} + 3a_{122} + 4a_{1222})$$

$$A_{21} = q_2(2a_{12} + 3a_{112} + 4a_{1112})$$

$$D_{12} = q_1(4a_{1112} + 4a_{1222} - 6a_{1122})$$

$$D_{21} = (q_2/q_1)D_{12}$$

$$\text{则 } Q = [x_1 + (q_2/q_1)x_2]z_1z_2[z_1(q_1/q_2)A_{21} + z_2A_{12} - z_1z_2D_{12}] \quad (3-53a)$$

将上式加以微分则得

$$\ln \gamma_1 = z_2^2 \{ A_{12} + 2[A_{21}(q_1/q_2) - A_{12} - D_{12}]z_1 + 3D_{12}z_1^2 \} \quad (3-54)$$

$$\ln \gamma_2 = z_1^2 \{ A_{21} + 2[A_{12}(q_2/q_1) - A_{21} - D_{21}]z_2 + 3D_{21}z_2^2 \} \quad (3-55)$$

当 D 项等于零时, 以上两式即等于式 (3-45) 和 (3-46);

当 $q_1/q_2 = 1$ 时, 式 (3-54), (3-55) 即变为三参数 (四尾标) 马格勒斯方程式:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12} - D)x_1 + 3Dx_1^2] \quad (3-56)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21} - D)x_2 + 3Dx_2^2] \quad (3-57)$$

当 $q_1/q_2 = v_1/v_2$ 时, 式 (3-54), (3-55) 即变为三参数 Scatchard-Hamer 方程式:

$$\ln \gamma_1 = \phi_2^2 \left[A_{12} + 2 \left(A_{21} \frac{v_1}{v_2} - A_{12} - D_{12} \right) \phi_1 + 3D_{12}\phi_1^2 \right] \quad (3-58)$$

$$\ln \gamma_2 = \phi_1^2 \left[A_{21} + 2 \left(A_{12} \frac{v_2}{v_1} - A_{21} - D_{21} \right) \phi_2 + 3D_{21}\phi_2^2 \right] \quad (3-59)$$

上两式中, $\frac{D_{12}}{D_{21}} = \frac{v_1}{v_2}$

当 $q_1/q_2 = A_{12}/A_{21}$ 时, 式 (3-54), (3-55) 即变为四尾标范拉尔方程式:

$$\ln \gamma_1 = A_{12}z_2^2 \left[1 + \frac{D_{12}}{A_{12}}(3z_1^2 - 2z_1) \right] \quad (3-60)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21}z_1^2 \left[1 + \frac{D_{21}}{A_{21}}(3z_2^2 - 2z_2) \right] \quad (3-61)$$

上两式中, $\frac{D_{12}}{D_{21}} = \frac{A_{12}}{A_{21}}$

当 $q_1/q_2 = |A_{12}/A_{21}|$ 时, 则得“绝对值”的范拉尔方程式:

$$\ln \gamma_1 = A_{12}z_2^2 \left[1 + 2z_1 \left(\frac{A_{12}A_{21}}{|A_{12}A_{21}|} - 1 \right) + \frac{D_{12}}{A_{12}}(3z_1^2 - 2z_1) \right] \quad (3-62)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21}z_1^2 \left[1 + 2z_2 \left(\frac{A_{12}A_{21}}{|A_{12}A_{21}|} - 1 \right) + \frac{D_{21}}{A_{21}}(3z_2^2 - 2z_2) \right] \quad (3-63)$$

(10) Redlich-Kister (以下简称 R-K) 方程式^[3]

该方程式采用与伍尔型不同的 $Q-x$ 关系:

$$Q_{12} = x_1(1-x_1)[B_{12} + C_{12}(2x_1-1) + D_{12}(2x_1-1)^2 + E_{12}(2x_1-1)^3 + \dots] \quad (3-64)$$

采用 $(2x_1-1) = (x_1-x_2) = (1-2x_2)$ 的级数组, 可使 Q 式具有良好的对 x_1 和 x_2 的对称性。

R-K 的 γ 方程式常以 $\log \gamma_1/\gamma_2$ 形式出现:

$$\frac{\partial Q_{12}}{\partial x_1} = \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = B_{12}(1-2x_1) + C_{12}(6x_1x_2-1) + D_{12}(1-2x_1)(1-8x_1x_2) + E_{12}(1-2x_1)^2(1-10x_1x_2) + \dots \quad (3-65)$$

在有由 $x_1 = 0$ 到 $x_1 = 1.0$ 的 $\log \gamma_1/\gamma_2$ 数据下, 由上式可以求出 B 、 C 、 D 等常数, 值如表 3-2。

按式 (3-65) 中 $\log \gamma_1/\gamma_2$ 与 x_1 的关系, Redlich 和 Kister 二人提出以下的不同性质的溶液类型:

(一) 理想溶液, $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, 即 x_1 在任何值下 $\log \gamma_1/\gamma_2 = 0$ 。

(二) 对称型, $\log \gamma_1/\gamma_2 \sim x_1$ 为直线关系, 并在 $x_1 = 0.5$ 时 $\log \gamma_1/\gamma_2 = 0$ 。在这种

表 3-2

№	x	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	0	$B - C + D$
2	0.1464	$0.7071B - C/4$
3	0.2113	$0.5773(B - D/3)$
4	0.2959	$0.4082(B - 2D/3) + C/4$
5	0.5	$C/2$
6	0.7041	$-0.4082(B - 2D/3) + C/4$
7	0.7887	$-0.5773(B - D/3)$
8	0.8536	$-0.7071B - C/4$
9	1.0	$-B - C - D$

类型溶液中, $B \neq 0, C = D = \dots = 0$, 图 3-2 所示为这种类型的正己烷-甲苯系统的 $\log \gamma_1/\gamma_2 - x_1$ 关系曲线。

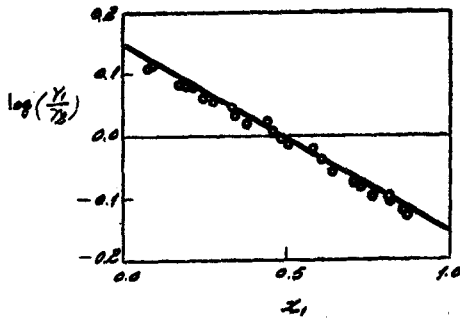


图 3-2 正己烷-甲苯系统
 $P = 1.0 \text{ atm}, B = 0.153$

(三) 多数溶液能符合于二参数范拉尔式或三尾标马格勒斯式, 即式 (3-65) 中 $B \neq 0, C \neq 0, D = \dots = 0$ 。在此种情况下,

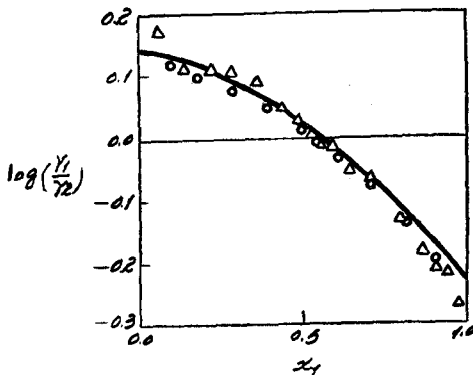


图 3-3 苯-2,2,3-三甲基丁烷系统
 $B = 0.118; C = 0.045$

R-K 方程式等于三尾标马格勒斯式,

$$A_{12} = B_{12} - C_{12}, \quad A_{21} = B_{12} + C_{12}.$$

由于 $D = 0$, B 值可由表 3-2 中的 3 点和 7 点求出, C 值可由 5 点求出。图 3-3 所示系此种典型系统。

(四) 在某些醇-烃系统中, 式 (3-65) 的 $B \neq 0, D \neq 0, C = 0$; $\log \gamma_1/\gamma_2 - x_1$ 曲线呈 S 形。由于 $C = 0$, $x_1 = 0.5$ 时, $\log \gamma_1/\gamma_2$ 曲线通过 0 点, 表 3-2 中的 1 和 9 点的绝对值应相等。 B, D 值可由表 3-2 中 2、4、6 和 8 点得出。

(五) 当式 (3-65) 中的 B, C, D 都不等于零时, C 值可由表 3-2 中的 5 点得出, 然后 B 值可由表 3-2 中的 2、8 点得出, D 值可由 4 或 6、3、7 点得出。

使用 $\log \gamma_1/\gamma_2 - x_1$ 曲线的优点在于可以从曲线的形状很方便地看出它的类型。如果它不属于 (一)、(二)、(四) 三个类型中之一, 则必属于 (三) 或 (五) 类型; 假如两参数 (B, C) 方程式不能完全符合曲线的形状, 则该系统必属于类型 (五)。

当系统具有极大的非理想性质时, 三参数 (B, C, D) 方程式不能满足符合试验数据的要求。此时, 必须在式中加入第四个参数 E 。但要求得 E 值, 必需有足够准确的试验数据。图 3-4 表示有四个参数的乙醇-甲基环己烷系统。

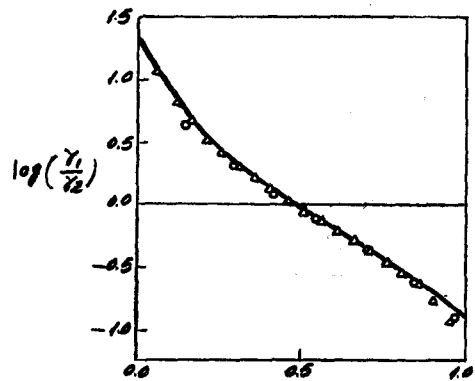


图 3-4 乙醇-甲基环己烷系统
 $B = 0.920, C = 0.104, D = 0.162, E = -0.075$

由于 R-K 方程式的对称性, 式 (3-66)

中的任何参数的组合均能符合于吉布斯-杜亨热力学检验式(3-158)。因此一般地说,当试验数据(或曲线)能符合于任何参数组合之一的R-K方程式时,它就能满足热力学检验式的要求;反之,则这些试验数据在热力学上不是严密的,而有某些不合理性或误差。

当要求单独求出 ν_1, ν_2 时,R-K方程可改写为:

$$\begin{aligned} \log \nu_1 = & x_2^2 [B_{12} + C_{12}(4x_1 - 1) \\ & + D_{12}(x_1 - x_2)(6x_1 - 1) \\ & + E_{12}(x_1 - x_2)^2(8x_1 - 1) + \dots] \end{aligned} \quad (3-66)$$

$$\begin{aligned} \log \nu_2 = & x_1^2 [B_{12} + C_{12}(1 - 4x_2) \\ & + D_{12}(x_2 - x_1)(6x_2 - 1) \\ & + E_{12}(x_2 - x_1)^2(8x_2 - 1) + \dots] \end{aligned} \quad (3-67)$$

用互换下标的方法,可以从式(3-66)导出式(3-67),下标互换的关系式如下:

$$B_{12} = B_{21}$$

$$C_{12} = -C_{21}$$

$$D_{12} = D_{21}$$

$$E_{12} = -E_{21}$$

$$\ln \nu_1 = \frac{A_{12}z_2^2}{1 + \beta x_1 x_2} \left\{ 1 + \frac{\beta x_1(2x_1 - 1)[(A_{12}/A_{21})x_1 + x_2]}{1 + \beta x_1 x_2} \right\} \quad (3-73)$$

$$\ln \nu_2 = \frac{A_{21}z_1^2}{1 + \beta x_1 x_2} \left\{ 1 + \frac{\beta x_2(2x_2 - 1)[(A_{21}/A_{12})x_2 + x_1]}{1 + \beta x_1 x_2} \right\} \quad (3-74)$$

式中 $z_1 = \frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$; $z_2 = 1 - z_1$.

当常数 $\beta=0$ 时, Fariss 式即等同于范拉尔式。为了避免方程式的中断[见Ⅲ-1-(5)],上式可改为绝对值式如下:

$$\ln \nu_1 = \frac{A_{12}z_2^2}{1 + \beta x_1 x_2} \left\{ 1 + 2z_1 \left(\frac{|A_{12}A_{21}|}{A_{12}A_{21}} - 1 \right) + \frac{\beta x_1(2x_1 - 1)[(A_{12}/A_{21})x_1 + x_2]}{1 + \beta x_1 x_2} \right\} \quad (3-75)$$

$$\ln \nu_2 = \frac{A_{21}z_1^2}{1 + \beta x_1 x_2} \left\{ 1 + 2z_2 \left(\frac{|A_{12}A_{21}|}{A_{12}A_{21}} - 1 \right) + \frac{\beta x_2(2x_2 - 1)[(A_{21}/A_{12})x_2 + x_1]}{1 + \beta x_1 x_2} \right\} \quad (3-76)$$

当 $\beta=0$ 时,式(3-75)和(3-76)即等于式(3-35)和(3-36)。

(11) Black 方程式

该方程式包括两个部份的 Q :

$$Q = Q_v + Q_e \quad (3-68)$$

式中 Q_v 与 x 的关系同于范拉尔式,而 Q_e 与 x 的关系则为:

$$Q_e = C_{12}(x_1 - x_2)^2 x_1 x_2 \quad (3-69)$$

ν 的方程式为:

$$\begin{aligned} \ln \nu_1 = & A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \\ & + C_{12}x_2^2(2x_2 - 1)(6x_2 - 5) \end{aligned} \quad (3-70)$$

$$\begin{aligned} \ln \nu_2 = & A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \\ & + C_{21}x_1^2(2x_1 - 1)(6x_1 - 5) \end{aligned} \quad (3-71)$$

C_{12}, C_{21} 为系统的第三个常数。

(12) Fariss 方程式

Fariss 方程式为范拉尔式的一种改变式:

$$Q = \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)(1 + \beta x_1x_2)} \quad (3-72)$$

III—2 三元系统

在恒温、恒压下多元系统或三元系统的液相活度系数仍是组成的函数。活度系数的推导方法仍同于式(3-19)。由于已发表的三元系统汽液平衡实测数据较少,因此在没有实测数据的情况下,主要是利用二元系统的数据来推算三元系统。

(1) 伍尔型三元二尾标对称方程式(马格勒斯三元对称方程式)

该方程式如下:

$$Q = A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3 + A_{23}x_2x_3 \quad (3-77)$$

$$\ln \nu_1 = A_{12}x_2^2 + A_{13}x_3^2 + x_2x_3(A_{12} + A_{13} - A_{23}) \quad (3-78)$$

$$\ln \nu_2 = A_{12}x_1^2 + A_{23}x_3^2 + x_1x_3(A_{12} + A_{23} - A_{13}) \quad (3-79)$$

$$\ln \nu_3 = A_{13}x_1^2 + A_{23}x_2^2 + x_1x_2(A_{13} + A_{23} - A_{12}) \quad (3-80)$$

式中 A_{12} , A_{13} , 和 A_{23} 分别为三元系统中 $x_1 \rightarrow 0$, $x_3 \rightarrow 0$ 和 $x_2 \rightarrow 0$ 时的 $\log \nu_1^\infty$, $\log \nu_3^\infty$ 和 $\log \nu_2^\infty$ 值, 即各二元系统的端值常数; 同时 $A_{12} = A_{21}$, $A_{13} = A_{31}$, $A_{23} = A_{32}$ (对称二元系统)。

(2) 伍尔型三元三尾标方程式(马格勒斯三元三尾标方程式)

该方程式如下:

$$Q = 2a_{12}x_1x_2 + 2a_{13}x_1x_3 + 2a_{23}x_2x_3 + 3a_{112}x_1^2x_2 + 3a_{122}x_1x_2^2 + 3a_{113}x_1^2x_3 + 3a_{133}x_1x_3^2 + 3a_{223}x_2^2x_3 + 3a_{233}x_2x_3^2 + 6a_{123}x_1x_2x_3 \quad (3-81)$$

$$\begin{aligned} \text{令: } 2a_{12} + 3a_{122} &= A_{12}, 2a_{13} + 3a_{113} = A_{21}, \\ 2a_{13} + 3a_{133} &= A_{13}, 2a_{13} + 3a_{113} = A_{31}, \\ 2a_{23} + 3a_{233} &= A_{23}, 2a_{23} + 3a_{233} = A_{32}, \end{aligned}$$

$$3a_{112} + 3a_{133} + 3a_{223} - 6a_{123} = C$$

$$\begin{aligned} \text{则 } Q &= x_1x_2(A_{21}x_1 + A_{12}x_2) \\ &+ x_1x_3(A_{31}x_1 + A_{13}x_3) \\ &+ x_2x_3(A_{32}x_2 + A_{23}x_3) \\ &+ x_1x_2x_3(A_{21} + A_{13} + A_{32} - C) \end{aligned} \quad (3-82)$$

$$\begin{aligned} \ln \nu_1 &= x_2^2[A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12})] \\ &+ x_3^2[A_{13} + 2x_1(A_{31} - A_{13})] \\ &+ x_2x_3[A_{21} + A_{13} - A_{32} \\ &+ 2x_1(A_{31} - A_{13}) + 2x_3(A_{32} - A_{23}) \\ &- C(1 - 2x_1)] \end{aligned} \quad (3-83)$$

$$\begin{aligned} \ln \nu_2 &= x_3^2[A_{23} + 2x_2(A_{32} - A_{23})] \\ &+ x_1^2[A_{21} + 2x_2(A_{12} - A_{21})] \\ &+ x_1x_3[A_{32} + A_{21} - A_{13} \\ &+ 2x_2(A_{12} - A_{21}) + 2x_1(A_{13} - A_{31}) \\ &- C(1 - 2x_2)] \end{aligned} \quad (3-84)$$

$$\begin{aligned} \ln \nu_3 &= x_1^2[A_{31} + 2x_3(A_{13} - A_{31})] \\ &+ x_2^2[A_{32} + 2x_3(A_{23} - A_{32})] \\ &+ x_1x_2[A_{13} + A_{32} - A_{21} \\ &+ 2x_3(A_{23} - A_{32}) + 2x_2(A_{21} - A_{12}) \\ &- C(1 - 2x_3)] \end{aligned} \quad (3-85)$$

由以上三式可知, 对各数的下标按

$\begin{matrix} 1 \rightarrow 2 \\ \swarrow 3 \end{matrix}$ 的顺序轮回替换, 即可分别得出

$\ln \nu_1$, $\ln \nu_2$, 和 $\ln \nu_3$ 。

伍尔曾推导出直接求 ν_1/ν_2 的较简单的方程式:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\nu_1}{\nu_2} &= A_{21}(x_2 - x_1) \\ &+ x_2(x_2 - 2x_1)(A_{12} - A_{21}) \\ &+ x_3[A_{13} - A_{32} + 2x_1(A_{31} - A_{13}) \\ &- x_3(A_{23} - A_{32}) - C(x_2 - x_1)] \end{aligned} \quad (3-86)$$

对其它各对组份的 ν 比值亦可用上述轮回替换下标的方法求得。

用相同于 q 方程式 [I-1-(6)] 的原理推导, 亦可求得范拉尔型的三元系统方程

式。但范拉尔型三元系统方程式受到 $q_1/q_2 = A_{12}/A_{21}$, 即受 $(A_{12}/A_{21})(A_{23}/A_{32}) = A_{13}/A_{31}$ 等关系的限制, 很少使用。因此, 一般均利用马格勒斯型的三元系统方程式。

(3) R-K 三元系统方程式

在三元系统中式 (3-64) 应演译为:

$$\begin{aligned} Q &= Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} + x_1 x_2 x_3 [C \\ &\quad + D_1(x_2 - x_3) + D_2(x_3 - x_1) + \dots] \\ &= x_1 x_2 [B_{12} + C_{12}(x_1 - x_2) \\ &\quad + D_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots] \\ &\quad + x_2 x_3 [B_{23} + C_{23}(x_2 - x_3) \\ &\quad + D_{23}(x_2 - x_3)^2 + \dots] \\ &\quad + x_3 x_1 [B_{31} + C_{31}(x_3 - x_1) \\ &\quad + D_{31}(x_3 - x_1)^2 + \dots] \\ &\quad + x_1 x_2 x_3 [C + D_1(x_2 - x_3) \\ &\quad + D_2(x_3 - x_1) + \dots] \quad (3-87) \end{aligned}$$

式中 B_{12} 、 B_{23} 、 B_{31} 、 C_{12} 、 C_{23} 、 C_{31} 、 D_{12} ... 等为二元系统的常数;

C 、 D_1 、 D_2 ... 等为三元系统的常数 (其值可由已知的三元系统的各点数据求得)。如果忽略三元相互作用的效应, 则 C 、 D_1 、 D_2 ... 等可取为零。

由式 (3-87) 求单独 γ 的函数方程式过繁, 一般采用 γ_i/γ_j 的对比式, 再由对比值得出 α_{i-j} 值。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1/\gamma_2 &= \frac{\partial Q}{\partial x_1} - \frac{\partial Q}{\partial x_2} = B_{12}(x_2 - x_1) \\ &\quad - C_{12}(x_1^2 + x_2^2 - 4x_1 x_2) \\ &\quad + D_{12}(x_2 - x_1)(x_1^2 + x_2^2 - 6x_1 x_2) \\ &\quad + x_3 [B_{31} - C_{31}(2x_1 - x_3) \\ &\quad - D_{31}(x_3 - x_1)(3x_1 - x_3) \\ &\quad - B_{23} - C_{23}(2x_2 - x_3) \\ &\quad - D_{23}(x_2 - x_3)(3x_2 - x_3) \\ &\quad + C(x_2 - x_1) + D_1 x_1(2x_2 - x_3) \\ &\quad + D_2 x_2(x_2 - 2x_1) + \dots] \quad (3-88) \end{aligned}$$

用轮回替换下标的方法可求得 $\ln \gamma_2/\gamma_3$ 和 $\ln \gamma_3/\gamma_1$:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2/\gamma_3 &= B_{23}(x_3 - x_2) \\ &\quad - C_{23}(x_2^2 + x_3^2 - 4x_2 x_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ D_{23}(x_3 - x_2)(x_2^2 + x_3^2 - 6x_2 x_3) \\ &+ x_1 [B_{12} - C_{12}(2x_2 - x_1) \\ &- D_{12}(x_1 - x_2)(3x_2 - x_1) \\ &- B_{31} - C_{31}(2x_3 - x_1) \\ &- D_{31}(x_3 - x_1)(3x_3 - x_1) \\ &+ C(x_3 - x_2) + D_2 x_2(2x_3 - x_1) \\ &+ D_3 x_3(x_3 - 2x_2) + \dots] \quad (3-89) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_3/\gamma_1 &= B_{31}(x_1 - x_3) \\ &\quad - C_{31}(x_1^2 + x_3^2 - 4x_1 x_3) \\ &\quad + D_{31}(x_1 - x_3)(x_1^2 + x_3^2 - 6x_1 x_3) \\ &\quad + x_2 [B_{23} - C_{23}(2x_3 - x_2) \\ &\quad - D_{23}(x_2 - x_3)(3x_3 - x_2) \\ &\quad - B_{12} - C_{12}(2x_1 - x_2) \\ &\quad - D_{12}(x_1 - x_2)(3x_1 - x_2) \\ &\quad + C(x_1 - x_3) + D_3 x_3(2x_1 - x_2) \\ &\quad + D_1 x_1(x_1 - 2x_3) + \dots] \quad (3-90) \end{aligned}$$

(4) 威尔逊三元方程式

威尔逊三元方程式如下:

$$\begin{aligned} Q &= - \sum_{i=1}^{i=3} x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{j=3} A_{ij} x_j \right) \\ &= - [x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3) \\ &\quad + x_2 \ln(A_{21}x_1 + x_2 + A_{23}x_3) \\ &\quad + x_3 \ln(A_{31}x_1 + A_{32}x_2 + x_3)] \quad (3-91) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{j=3} A_{ij} x_j \right) \\ &\quad - \sum_{j=1}^{j=3} \frac{A_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{k=3} A_{jk} x_k} \end{aligned}$$

式中 $A_{11} = A_{22} = A_{33} = 1$

展开上式得:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= 1 - \ln(x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3) \\ &\quad - \left[\frac{x_1}{x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3} \right. \\ &\quad \left. + \frac{A_{21}x_2}{A_{21}x_1 + x_2 + A_{23}x_3} \right. \end{aligned}$$