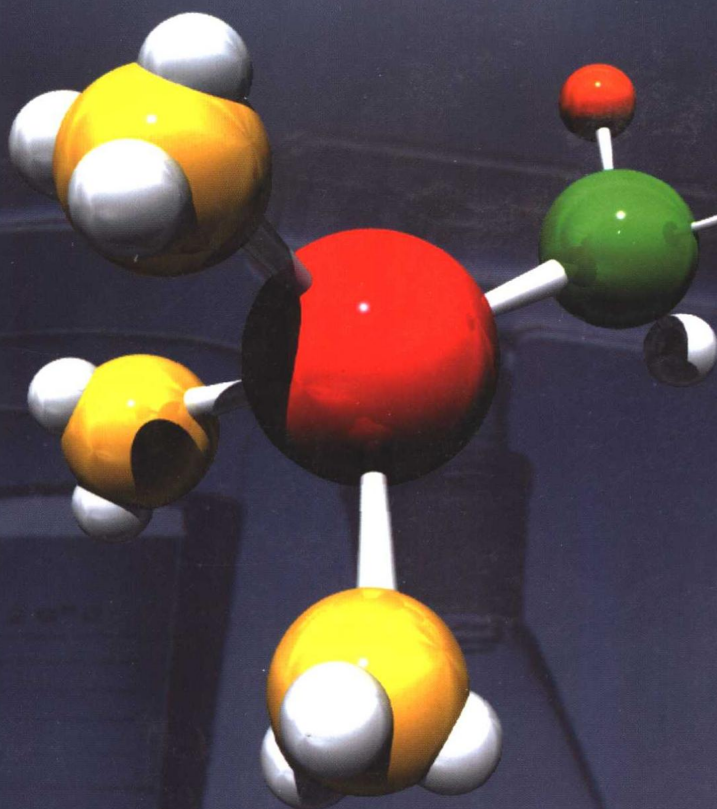


多元气-液平衡和精馏

郭天民 等编著



石油工业出版社

多元气—液平衡和精馏

郭天民 等编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了多元气-液平衡和精馏过程的基本原理、数学模型及计算机算法。

全书分为两大部分共九章,第一部分主要论述气-液平衡的热力学基础理论及典型气-液平衡模型。第二部分主要讨论使用计算机进行泡点、露点、单级平衡分离(各类闪蒸)和多级平衡/非平衡分离(各类精馏)的典型算法。最后一章还对目前使用较广泛的有关商用流程模拟计算机软件包作了简单介绍。

本书的读者对象为化工、石油石化等领域的设计、研究单位的工程技术人员及有关大专院校教师和研究生。

图书在版编目(CIP)数据

多元气-液平衡和精馏/郭天民等编著.

北京:石油工业出版社,2002.11

ISBN 7-5021-3877-3

I. 多…

II. 郭…

III. 化工过程-气液平衡

IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 063842 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 24.25 印张 620 千字 印 1—3000

2002 年 11 月北京第 1 版 2002 年 11 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3877-3/TE·2807

定价: 48.00 元

前 言

1983年由化学工业出版社出版的《多元汽-液平衡和精馏》受到各界读者的广泛欢迎，迄今仍有较多需求，但市面上早已售罄。

在以往20年中，无论是在气-液平衡（汽-液平衡）领域或是精馏过程领域均取得了许多新的研究进展，1983年出版的《多元汽-液平衡和精馏》部分内容已显老化，需作较大幅度的更新。2001年初受石油工业出版社委托，特组织人员重新编写了本书。

本书仍分为“气-液平衡”和“分离过程计算”两大部分。在第一部分中包括相平衡的热力学基础，状态方程，活度系数方程和气-液平衡模型四章；在第二部分中则包括泡点、露点计算，单级平衡分离过程计算，精馏计算（I）——平衡级法，精馏计算（II）——非平衡级法（速率法）及常用商品化流程模拟软件包的简介。

第一部分和第二部分各章的初稿分别由阎炜博士和濮芸辉博士执笔，最后经本人审定修改后定稿。

由于本书编写工作量大，时间较仓促，疏漏之处在所难免，尚希读者不吝批评指正。

在本书编写过程中还得到了陈光进教授和孙长宇博士的协助，特此致谢。

郭天民

2001年12月于石油大学（北京）

目 录

第 I 部分 相 平 衡

第一章 相平衡的热力学基础	3
1.1 引言	3
1.2 相平衡的基本问题	3
1.3 均相封闭体系	5
1.4 均相敞开体系	8
1.5 非均相封闭体系	9
1.6 Gibbs-Duhem 方程和相律	11
1.7 逸度和活度	11
1.8 由体积数据求定热力学性质	14
1.8.1 以 p 和 T 为独立变量的热力学性质计算式	14
1.8.2 以 V 和 T 为独立变量的热力学性质	15
1.9 由状态方程导出的逸度 (或逸度系数) 的计算公式	16
1.9.1 理想气体混合物	16
1.9.2 符合 Amagat 分容定律的混合物	17
1.9.3 采用 van der Waals 状态方程描述的实际气体混合物	18
1.9.4 纯液体逸度的计算	22
1.10 由过量函数求取液体混合物中各组分的逸度	24
1.10.1 理想溶液	24
1.10.2 过量函数	25
1.10.3 活度、活度系数与标准态	26
1.10.4 活度系数与过量 Gibbs 自由能之间的关系	28
1.10.5 活度系数随温度和压力的变化	29
1.11 相平衡数据热力学一致性的检验	29
1.11.1 Gibbs-Duhem 方程	29
1.11.2 热力学一致性的检验	31
参考文献	34
第二章 状态方程	36
2.1 引言	36
2.2 vdW 型状态方程	37
2.2.1 Redlich-Kwong 状态方程 (RK 方程)	37
2.2.2 Soave-Redlich-Kwong 方程 (SRK 方程)	38
2.2.3 Peng-Robinson 状态方程 (PR 方程)	40
2.2.4 Patel-Teja 方程 (PT 方程)	41

2.3 对 vdW 立方型状态方程的近代改进	43
2.3.1 对 $\alpha(T)$ 的修正	43
2.3.2 对 $p(v)$ 函数形式的修正	48
2.4 维里状态方程	51
2.4.1 方程的形式	51
2.4.2 维里系数的物理意义	52
2.4.3 维里系数的确定	53
2.4.4 由维里状态方程导出的逸度和焓的公式	56
2.5 BWR 状态方程	57
2.6 BWRS 状态方程	64
2.7 基于对应状态原理的状态方程	68
2.7.1 使用微扰项表达压缩因子——Lee-Kesler 方程	69
2.7.2 形状因子方法	72
2.8 具有严格统计力学基础的状态方程	74
2.8.1 统计力学基础	74
2.8.2 微扰硬链理论 (PHCT)	74
2.8.3 转子链 (COR) 方程	75
2.8.4 立方转子链 (CCOR) 方程	76
2.9 状态方程的比较	80
参考文献	82
第三章 活度系数模型	86
3.1 引言	86
3.2 Magules 模型与 Redlich-Kister 模型	87
3.3 van Laar 模型	90
3.4 Wohl 展开式	91
3.5 Scatchard 和 Hildebrand 的正规溶液理论	95
3.6 基于无热溶液理论的 Flory-Huggins 模型	99
3.7 局部组成概念与 Wilson 模型	102
3.8 Wilson 模型扩展应用于部分互溶体系	107
3.9 NRTL 模型	109
3.10 UNIQUAC 模型	113
3.11 采用基团贡献法的活度系数模型	117
3.11.1 ASOG 模型	117
3.11.2 UNIFAC 模型	118
3.12 活度系数模型的比较	120
参考文献	122
第四章 气-液平衡和焓模型	125
4.1 引言	125
4.2 两类气-液平衡模型	125
4.3 Chao-Seader 模型 (1961)	126

4.4	Lee - Erbar - Edmister 模型 (1973)	127
4.5	烃类混合物焓的计算	132
4.5.1	理想气体焓的计算	132
4.5.2	Yen - Alexander 的焓差关联式	134
4.6	烃类气 - 液平衡模型的比较	137
4.6.1	需具备的基础数据	137
4.6.2	相平衡常数预测结果比较	138
4.6.3	液相密度预测结果的比较	138
4.6.4	焓计算结果的比较	139
4.7	混合规则	140
4.7.1	维里型混合规则	140
4.7.2	van der Waals 单流体混合规则	140
4.7.3	交互作用参数与组成有关的混合规则	141
4.7.4	基于过量自由能 (G^E/A^E) 模型的局部组成型混合规则	143
4.8	石油混合物的处理	150
4.8.1	两类处理方法	150
4.8.2	石油组成的分析	150
4.8.3	“+ - 馏分”的特征化	153
4.8.4	假组分临界性质和偏心因子的确定	154
	参考文献	155

第 II 部分 分离过程计算

第五章	泡点、露点计算	161
5.1	引言	161
5.2	独立变量和计算类别	161
5.3	目标函数与初值估计	162
5.3.1	目标函数	162
5.3.2	K_i 初值的赋定	163
5.4	气 - 液平衡的特征及处理方法	163
5.5	低压下的泡、露点计算	164
5.5.1	基本公式	164
5.5.2	低压下的计算流程	165
5.6	中压下的泡、露点计算	166
5.6.1	基本公式	166
5.6.2	泡点压力计算	167
5.6.3	露点压力计算	167
5.6.4	泡点和露点温度计算	168
5.7	高压下的泡、露点计算	170
	参考文献	171

第六章 单级平衡分离过程计算	173
6.1 引言	173
6.2 部分气化和冷凝计算	173
6.2.1 独立变量和计算任务	173
6.2.2 基本计算公式	174
6.2.3 应用简化 K 的计算方法	175
6.2.4 应用严格 K 的计算方法 (I) —— 烃类混合物	177
6.2.5 应用严格 K 的计算方法 (II) —— 极性混合物	180
6.3 绝热闪蒸 (节流) 计算	183
6.3.1 独立变量及计算任务	183
6.3.2 采用简化 K 和 H 的计算方法	184
6.3.3 采用 BWRS 模型的严格算法	184
6.4 部分互溶体系的分层计算	188
6.4.1 基本计算公式	188
6.4.2 计算方法	189
6.5 多相闪蒸	191
6.5.1 相稳定性的分析	191
6.5.2 气-液-液三相闪蒸计算——Gibbs 自由能最小化法	192
参考文献	194
第七章 精馏计算 (I) —— 平衡级法	195
7.1 引言	195
7.2 模型塔	195
7.3 独立变量和指定方案	196
7.3.1 简单塔	196
7.3.2 复杂塔	198
7.4 基本方程组	199
7.5 三对角矩阵算法之一——泡、露点法	200
7.5.1 物料平衡三对角矩阵及其求解	200
7.5.2 热平衡方程组	203
7.5.3 计算步骤 (I) —— 烃类体系	203
7.5.4 计算的加速——在机回归 K 法	209
7.5.5 计算步骤 (II) —— 非理想溶液	214
7.6 三对角矩阵算法之二——流量加和法 (SR 法)	221
7.6.1 V_j, L_j 的校正	221
7.6.2 T_j 的校正	221
7.6.3 SR 法的优缺点和应用	223
7.7 矩阵求逆法	224
7.8 T_j, V_j 同时校正法 (SC 法)	225
7.8.1 多元 Newton-Raphson 法	226
7.8.2 Broyden 改进的 Newton-Raphson 法	227

7.8.3 Broyden 法应用于精馏和吸收计算	229
7.9 内外法 (IO 法)	230
7.9.1 计算流程	231
7.9.2 简化热力学模型	231
7.9.3 收敛变量	232
7.9.4 物料衡算——三对角矩阵法	233
7.9.5 热衡算与规定方程	234
7.9.6 初值估计	235
7.9.7 比例程序	235
7.9.8 其他考虑	236
参考文献	236
第八章 精馏计算 (II) ——非平衡级法 (速率法)	238
8.1 引言	238
8.2 模型级	239
8.3 基本方程组	240
8.3.1 气相物料守恒方程 (M^V 方程)	240
8.3.2 液相物料守恒方程 (M^L 方程)	241
8.3.3 能量守恒方程 (E 方程)	241
8.3.4 传递速率方程 (R 方程)	242
8.3.5 界面相平衡方程 (Q 方程)	242
8.3.6 加和方程 (S 方程)	242
8.3.7 塔内件水力学方程 (H 方程)	242
8.4 模型的独立变量和指定方案	242
8.5 传质速率方程	244
8.5.1 相际传质计算	244
8.5.2 二元对传质系数计算路线	246
8.5.3 界面面积估算方法	247
8.5.4 传递系数估算方法	247
8.6 流动模型	251
8.6.1 全混流模型	251
8.6.2 平推流模型	252
8.6.3 返混模型	252
8.7 传热速率方程	252
8.7.1 零流率下的传热系数	252
8.7.2 非零流率下的传热系数	253
8.8 相际传质传热计算流程	253
8.9 速率法的数值计算方法	253
8.10 展望	254
参考文献	254
第九章 常用商品化流程模拟软件简介	256

9.1 引言	256
9.2 ASPEN Plus	256
9.3 Pro/II	258
9.4 Hysys	261
9.5 ChemCAD	262
9.6 Design II	264
9.7 结束语	265
附录 A 状态方程体积根的求解	266
附录 B UNIFAC 计算气 - 液平衡时的模型参数	271
附录 C 物性数据库	284

第 I 部分 相 平 衡

“相平衡”这一词虽然听起来比较抽象，但是它在许多生产过程中都占有重要地位，特别是在化工、石油和石化工业的分离过程中起着制约分离效果的关键作用。根据所涉及的物相可分为气-液、液-液、气-固、液-固、气-液-液和气-液-固平衡等，它们的理论基础是相同的，本部分将重点结合精馏、吸收等分离过程中所涉及的气-液平衡问题进行比较系统和深入的讨论。

相平衡热力学是一门古老的学科，自 19 世纪以来已积累有大量的基础理论研究成果和实验数据。但在电子计算机问世之前，由于许多热力学模型过于复杂，在工程应用上有困难，一些分离过程的设计大多依赖于经简化的热力学模型和基于这些简化模型制作的图表。自从 20 世纪 60 年代以来，随着电子计算机应用的日渐推广，计算负荷已不再成为“拦路虎”，有关相平衡的研究又取得了新的动力。在以往 40 年中，相平衡领域的研究取得了长足进展，大量与生产问题密切相关的相平衡理论模型相继在有关期刊上发表，并被广泛应用于当今的商用过程模拟软件中，常成为软件的核心部分。

为反映 20 世纪 80 年代以来相平衡领域新的研究成果，将第 I 部分的内容分为相平衡的热力学基础、状态方程、活度系数模型和气-液平衡模型四章，并收录了较多的近代有关文献，以使读者对感兴趣的问题可作深入一步的了解。

第一章 相平衡的热力学基础

1.1 引言

热力学 (Thermodynamics) 其词源来自希腊字根 *thermē* (表示热) 和 *dynamis* (表示力), 是一门研究热和功两种能量形式转换的科学。实际上在热力学发展之初, 其研究基本限于单组分体系的热功转换, 其公式只能应用于有限的热现象 (如热机)。J.W.Gibbs 于 1875 年首先指出了热力学方法同样可以应用于研究多组分体系的问题, 且具有普遍意义。随后热力学开始逐步扩大应用于物理、化学和生物科学的许多领域。

本章的目的是对应用热力学处理相平衡问题时所涉及的一些基本概念和公式作一简要叙述, 为后续章节讨论相平衡模型及计算方法打下基础。较详细的讨论可参阅有关化工热力学的专著^[1]。

1.2 相平衡的基本问题

在化工、石化和炼油生产中, 涉及相间物质传递的单元过程应用甚为普遍, 其中主要的有精馏、吸收、吸附和萃取等。当两相接触时在相间将发生物质交换, 直至各相的性质 (如温度、压力和组成等) 不再发生变化为止。当达到这种状态时我们称两相处于平衡状态。平衡两相的组成通常是互异的, 各种分离过程正是利用这种平衡组成的差别来进行分离。

要定量地描述相平衡问题, 就要将两个或多个相互接触的相的变量联系起来。每一个处于平衡状态的均匀相在不计特殊力 (如重力、电场、磁场或表面力) 时, 在空间中任何部位的强度性质均相同。这些强度性质主要是温度、密度、压力和组成。我们的任务简言之就是要通过平衡相的一些已知平衡性质来确定其余的性质。

根据后面将要介绍的 Gibbs 相律, 我们知道在不存在化学反应时, 为确定平衡状态必须指定强度性质数目为

$$\text{独立的强度性质数} = \text{组分数} - \text{相数} + 2$$

对于图 1-1 所示由 α 和 β 两相构成的含有 m 个组分的典型相平衡体系, 独立的强度性质数显然等于组分数 m 。虽然原则上可以指定任意 m 个强度性质作为独立变量, 但通常遇到的相平衡问题如下:

已知 α 相摩尔分数 $x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha, \dots, x_m^\alpha$ 和温度 T (或压力 p), 求解 β 相摩尔分数, $x_1^\beta, x_2^\beta, x_3^\beta, \dots, x_m^\beta$ 和压力 p (或温度 T)。

已知 β 相摩尔分数 $x_1^\beta, x_2^\beta, x_3^\beta, \dots, x_m^\beta$ 和温度 T (或压力 p), 求解 α 相摩尔分数 $x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha, \dots, x_m^\alpha$ 和压力 p (或温度 T)。

上述问题便是我们研究相平衡时需要解决的基本问题。

解决相平衡问题的理论基础是热力学。应用热力学解决多组分体系的相平衡问题时可以通过如图 1-2 所示的三个步骤来完成。步骤 I 通过定义适当的数学函数将真实的问题转化

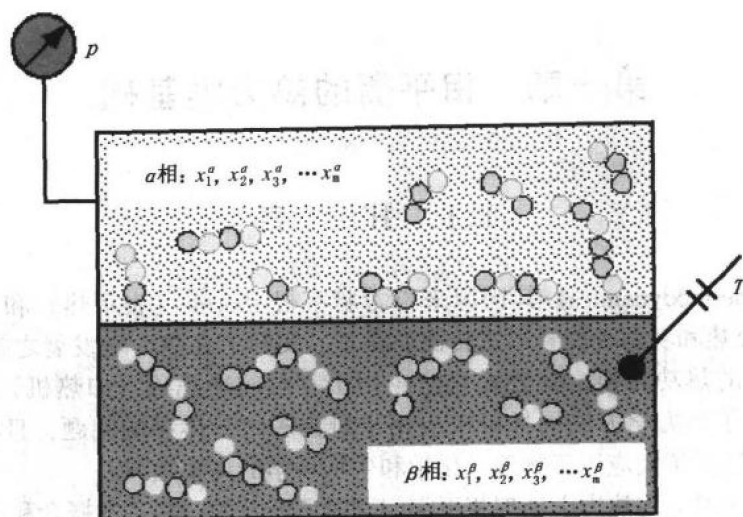


图 1-1 相平衡热力学要解决的问题

为抽象的数学问题；步骤Ⅱ为抽象成的数学问题提供解答；步骤Ⅲ将数学问题的解答转变为有物理意义的答案。

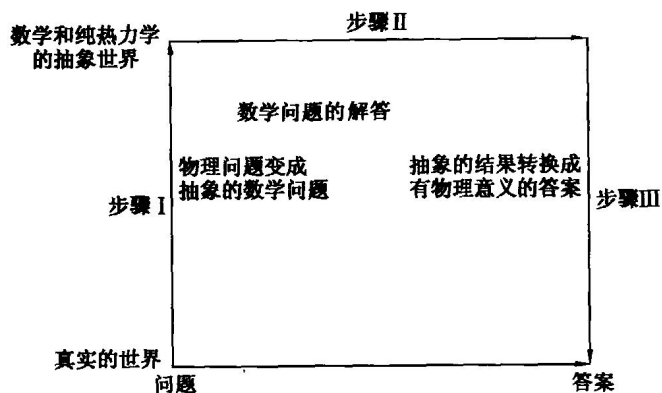


图 1-2 热力学应用于相平衡问题的三个步骤

J.W.Gibbs 为完成前两步工作作出了重要的贡献，基本解决了与之相关的问题。Gibbs 通过定义化学势这一函数完成了第一步工作，使得步骤Ⅱ的实现成为可能；他推导了相平衡的 Gibbs 判据，即在平衡各相中每一组分的化学势必须相同，完成了第二步。而我们有兴趣的问题实际上是第三步，即如何将抽象的结果变成有物理意义的答案，这也是最困难的一步。

本章将对以上三个步骤所涉及的一些基础知识作一概略的叙述，第二章和第三章将具体讨论各种有代表性的状态方程和活度系数模型，第四章则将讨论气-液平衡模型化中的一些有关问题。

1.3 均相封闭体系

均相体系内各处均具有一致的性质，亦即宏观上体系各点的温度、密度和组成等性质均相同。一个相就是一个均相体系。封闭体系则是指和外界环境没有物质交换，但可有能量交换的体系。在一个无化学反应发生的封闭体系中，各组分的物质的量是恒定的。此约束可以表示为

$$dn_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (1-1)$$

式中， n_i 为 i 组分的物质的量， m 为组分数。

对于上述均相封闭体系，当其与环境之间的相互作用以热量传递和体积功的形式进行时，综合热力学第一定律

$$dU = \delta Q - p_E dV \quad (\text{当只存在体积功时, 下标 } E \text{ 代表环境}) \quad (1-2)$$

和热力学第二定律

$$dS + dS_E = dS - \delta Q/T_E \geq 0 \quad (1-3)$$

可以得到

$dU \leq T_E dS - p_E dV$	不可逆 可逆	(1-4)
---------------------------	-----------	-------

式中， dU 、 dS 和 dV 分别指由于分子相互作用引起的体系内能、熵和体积的微小变化。所有这些性质都是状态函数，在指定的状态下其数值与体系过去的历史无关。出于我们的目的，环境被认为有两种可以区分的物体：其一是恒容的并具有恒定温度 T_E 的热浴 (Heat bath)，体系只与它发生热接触；而另一环境物体则具有均匀而恒定的压力 p_E ，体系只通过一个可移动的不导热的活塞与它发生“体积”接触。

式 (1-4) 是研究封闭均相体系的出发点，对之进一步讨论之前有必要复习一下关于平衡状态和可逆过程的概念。

平衡状态意味着当体系在该状态下与外界影响完全隔绝时，其状态不会随时间变化。在平衡状态下，体系性质的数值与时间及体系过去的历史无关。此外，体系性质应是稳定的，即通过体系内的任何一个截面均无净的传递（传质、传热）过程发生。

体系平衡状态的变化称为过程。可逆过程是指在整个过程中体系保持在几近平衡的状态，有时可将其视为由一系列平衡状态联结而成。它要求过程进行的体系与环境之间的势差为无限小。当体系与环境之间的势差有无限小的增大或减小时，就能使过程的方向逆转。任何自然或实际的过程均以不可逆的方式进行，可逆过程可视为一个只能趋近而永远不能达到的极限。式 (1-4) 中的不等号对应于自然（不可逆）过程，而等号则对应于可逆过程。

如果体系与环境之间的相互作用是以可逆方式进行，此时 $T = T_E$ ， $p = p_E$ ，其中 T 为体系温度， p 为体系压力。因此式 (1-4) 可以写成

$$dU = TdS - pdV \quad (1-5)$$

上式右边第一项表示体系所吸收的热量 ($TdS = \delta Q_{\text{rev}}$, 下标“rev”表示可逆), 第二项则代表体系所作的功 ($pdV = \delta W_{\text{rev}}$)。式 (1-5) 的形式表明了体系可以用两个独立变量表征, 例如此处的 S 和 V 。

如果体系与环境的相互作用是不可逆的, 则式 (1-4) 应使用不等号

$$dU < T_E dS - p_E dV \quad (1-6)$$

在这种情况下 $\delta W = p_E dV$, 但 $\delta Q \neq T_E dS$ 。如果在不可逆的相互作用时体系保持内部平衡的状态, 亦即它仍具有均一的性质, 那么式 (1-5) 仍适用, 只是在这一情况下, TdS 和 pdV 不再分别等于热传递和功。

为确定热力学性质 U 在一实际过程 (由平衡状态 1 至平衡状态 2) 中所发生的有限变化, 对式 (1-5) 积分时必须沿着可逆的途径进行, 以便使用体系的性质, 于是得到以下形式的方程

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{S_1}^{S_2} T dS - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-7)$$

由于 U 是状态函数, 因此这一结果与积分的途径无关, 并且与实际过程进行时体系是否保持内部平衡状态无关; 它只要求初态和终态是平衡状态。因而经典热力学 (或平衡态热力学) 的本质在于有可能设计一个方便的可逆途径来代替过程的实际或不可逆途径进行计算, 而后者通常是无法准确描述的。

式 (1-4) 是一个热力学基本关系式。若视 U 为 S 和 V 的函数, 并假设 U 为已知, 则所有其他的热力学性质均可通过对此函数作纯数学的运算而得。例如 $T = (\partial U / \partial S)_V$, $p = -(\partial U / \partial V)_S$ 。虽然也可用另一对独立变量来确定 U , 但没有一对能使函数 U 具有这样简单的物理意义, 因此我们称 U 、 S 、 V 的组合为基本组合。

式 (1-4) 的另一个重要方面是它表示 U 是一个势能函数 (Potential function)。如在恒熵和恒容时发生变化, 则

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (1-8)$$

上式表明当 S 和 V 保持恒定时, 在一封闭体系中对不可逆过程 U 将趋向一最小值, 而对可逆过程则 U 将保持不变。由于实际过程是趋向平衡状态的过程, 因此在恒熵、恒容下向平衡状态趋近时必将伴随着内能的减少。因而式 (1-8) 可作为封闭体系的平衡判据。以后的讨论中将用到这一判据。

在 p 、 V 、 T 和 S 四个变量中, 若采用其他配对方案作为式 (1-5) 右边的独立变量, 还可以得到封闭体系的另一些热力学势能。例如交换 p 和 V 在式 (1-5) 中的位置, 改用 p 作为独立变量, 则可定义一新的函数 H , 该函数等于原先的函数 U 减去所需互换的两个变量的乘积, 即

$$H = U - (-pV) = U + pV \quad (1-9)$$

式中，体系的焓 H 是一个状态函数。微分式 (1-9) 并用式 (1-5) 代替 dU 可得

$$\boxed{dH = TdS + Vdp} \quad (1-10)$$

式中， p 和 S 为独立变量。作为封闭体系的势能函数之一， H 在恒熵、恒压下有

$$dH_{S,p} \leq 0 \quad (1-11)$$

类似地，可以将式 (1-5) 中的 T 和 S 的位置互换（而 p 和 V 不变）。由此可定义 Helmholtz 自由能（或简称自由能）

$$A = U - TS \quad (1-12)$$

相应可得

$$\boxed{dA = -SdT - pdV} \quad (1-13)$$

和

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (1-14)$$

在这种情况下独立变量为 T 和 V 。最后为了交换式 (1-5) 中 T 和 S 以及 p 和 V 的位置，即以 T 和 p 作为独立变量，于是可定义 Gibbs 自由能（或简称自由焓）

$$G = U - TS - (-pV) = H - TS \quad (1-15)$$

相应得到

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp} \quad (1-16)$$

和

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (1-17)$$

表 1-1 列出了四个热力学基本方程以及 U 、 H 、 A 和 G 作为热力学势的平衡判据。表中也包括一系列由基本方程得出的等式，即 Maxwell 关系式。这些关系式是将 Euler 互反定理应用于基本方程得到的，它利用了连续函数的二阶导数与微分次序无关的特点。

表 1-1 均相封闭体系的一些重要热力学关系

焓 H 、Helmholtz 自由能 A 和 Gibbs 自由能 G 的定义	
$H = U + pV \quad A = U - TS \quad G = U + pV - TS = H - TS = A + pV$	
基本方程	
$dU = TdS - pdV$	$dH = TdS + Vdp$
$dA = -SdT - pdV$	$dG = -SdT + Vdp$