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、液一液、气－固、液一固、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。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

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 thermë （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^{α}，x_2^{α}，x_3^{α}，…，x_m^{α} 和温度 T（或压力 p），求解 β 相摩尔分数，x_1^{β}，x_2^{β}，x_3^{β}，…，x_m^{β} 和压力 p（或温度 T）。

已知 β 相摩尔分数 x_1^{β}，x_2^{β}，x_3^{β}，…，x_m^{β} 和温度 T（或压力 p），求解 α 相摩尔分数 x_1^{α}，x_2^{α}，x_3^{α}，…，x_m^{α} 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

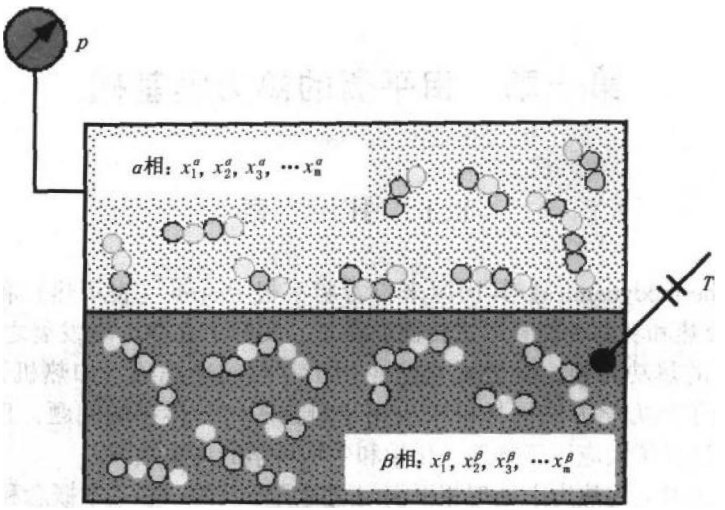


图1－1　相平衡热力学要解决的问题

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。

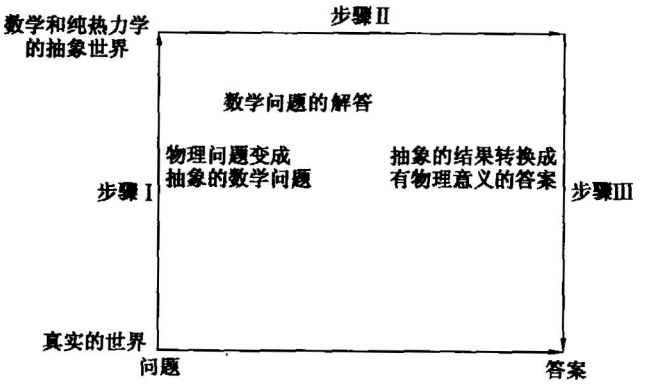


图1－2　热力学应用于相平衡问题的三个步骤

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

$$\mathrm{d}n_i = 0 \quad (i = 1,2,\cdots,m) \tag{1-1}$$

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

$$\mathrm{d}U = \delta Q - p_{\mathrm{E}}\mathrm{d}V \quad \text{（当只存在体积功时,下标 E 代表环境）} \tag{1-2}$$

和热力学第二定律

$$\mathrm{d}S + \mathrm{d}S_{\mathrm{E}} = \mathrm{d}S - \delta Q/T_{\mathrm{E}} \geqslant 0 \tag{1-3}$$

可以得到

$$\boxed{\mathrm{d}U \leqslant T_{\mathrm{E}}\mathrm{d}S - p_{\mathrm{E}}\mathrm{d}V \quad \begin{matrix}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{matrix}} \tag{1-4}$$

式中，$\mathrm{d}U$、$\mathrm{d}S$ 和 $\mathrm{d}V$ 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 $T = T_{\mathrm{E}}$，$p = p_{\mathrm{E}}$，其中 T 为体系温度，p 为体系压力。因此式（1-4）可以写成

需要全本请访问 www.ertongbook.com

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \tag{1-5}$$

上式右边第一项表示体系所吸收的热量（$TdS = \delta Q_{rev}$，下标“rev”表示可逆），第二项则代表体系所作的功（$pdV = \delta W_{rev}$）。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

$$dU < T_E dS - p_E dV \tag{1-6}$$

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

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{S_1}^{S_2} TdS - \int_{V_1}^{V_2} pdV \tag{1-7}$$

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

$$dU_{S,V} \leqslant 0 \tag{1-8}$$

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

$$H = U - (-pV) = U + pV \tag{1-9}$$

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 $\mathrm{d}U$ 可得

$$\boxed{\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p} \tag{1-10}$$

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

$$\mathrm{d}H_{S,p} \leqslant 0 \tag{1-11}$$

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）

$$A = U - TS \tag{1-12}$$

相应可得

$$\boxed{\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V} \tag{1-13}$$

和

$$\mathrm{d}A_{T,V} \leqslant 0 \tag{1-14}$$

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）

$$G = U - TS - (-pV) = H - TS \tag{1-15}$$

相应得到

$$\boxed{\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p} \tag{1-16}$$

和

$$\mathrm{d}G_{T,p} \leqslant 0 \tag{1-17}$$

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	
$H = U + pV$　$A = U - TS$　$G = U + pV - TS = H - TS = A + pV$	
基本方程	
$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$
$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$

续表

平衡判据	
$dU_{S,V}\leqslant 0$	$dH_{S,p}\leqslant 0$
$dA_{T,V}\leqslant 0$	$dG_{T,p}\leqslant 0$
Maxwell关系式	
$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
由基本方程得出的等式	
$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S=V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$
$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p=\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V=-S=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$
热　容	
$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=C_p$
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T}$

1.4 均相敞开体系

敞开体系可以与外界交换物质和能量。本节讨论如何将适用于均相封闭体系的热力学定律修改应用于均相敞开体系。

对均相封闭体系，我们认为内能 U仅是S 和 V 的函数，即

$$U = U(S, V) \tag{1-18}$$

而对一个敞开体系还应包含其他独立变量，对此我们可以用体系中各组分的物质的量。于是 U被视为以下变量的函数

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \cdots, n_m) \tag{1-19}$$

式中，下标 m 为组分数。U 的全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i \tag{1-20}$$

式中，下标 n_i 表示所有组分的物质的量，而下标 n_j则表示除 i 组分以外所有组分的物质的量。由于式（1－20）右方的前两项是指封闭体系，因此可应用表 1－1 中的等式。此外，若定义函数

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \tag{1-21}$$

则可将式（1－21）改写成

$$\boxed{\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i} \tag{1-22}$$

式（1－22）是和均相封闭体系式（1－5）相对应的均相敞开体系的基本方程。函数 μ_i 是一强度量，和体系的温度、压力及组成有关。由于式（1－22）中 $\mathrm{d}S$ 的系数 T 代表热的位势，$\mathrm{d}V$ 的系数 p 代表了力的位势，因此可将 $\mathrm{d}n_i$ 的系数 μ_i 当作质量或化学位势。在予以阐明前我们先给出通过 H、A 和 G 表示的另三个敞开体系基本方程和相应的 μ_i 定义式。

由 H、A 和 G 的定义式及式（1－22）可导出

$$\boxed{\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i} \tag{1-23}$$

$$\boxed{\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i} \tag{1-24}$$

$$\boxed{\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i} \tag{1-25}$$

由 μ_i 的定义式（1－21）和以上三式可得

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \tag{1-26}$$

以上化学势 μ_i 的四种表达式均为一种广延性质对被研究组分的导数，并且各自均包括一个基本的组合方案：U、S、V；H、S、p；A、T、V 和 G、T、p。由式（1－26）可以看出 μ_i 即偏摩尔 Gibbs 自由能，但它不是偏摩尔内能、偏摩尔焓或偏摩尔 Helmholtz 自由能。这是由于在定义偏摩尔量时被选作独立变量的 T 和 p 也正是 Gibbs 自由能 G 的独立变量。

1.5 非均相封闭体系

非均相封闭体系可以由两相或多相组成。虽然体系总的来说是封闭的，但各相仍属敞开体系。现在考察非均相体系处于内部平衡状态的情况，此时热传递、界面位移和质量传递过程均达到平衡（此处略去“特殊”影响，如表面力、半透膜、电、磁或重力场）。

表 1－1 的第三组方程（采用等号）已经给出了不同约束条件下封闭体系中的四个平衡判据。但这些方程是通过四个广延热力学势 U、H、A 和 G 来表达的。我们能够通过强度量 T、p 和 μ_i 得到更便于应用的平衡判据。

可以设想，为使体系中建立热和力的平衡，整个多相体系的温度和压力必须是一致的。如果 μ_i 是支配物质传递的强度量，则可预期在质量传递过程达到平衡时，在整个多相体系中 μ_i 也应该有相同的数值。Gibbs 于 1875 年首先对上述设想给予了以下证明。

Gibbs的推导以函数 U 而不是 H、A 或 G 作为出发点，充分利用了式（1－22）$\mathrm{d}U$ 表

达式的对称性——该式右边每一个微分的系数都是强度量，这意味着只要考虑一个函数 U，就可以证明平衡时所有的强度量各处均应相等。

由于我们将平衡的过程看作与可逆过程相同，因此，封闭体系的平衡判据是在总熵和总体积不变时 U 的变化为零时 U 最小，即

$$\mathrm{d}U_{\mathrm{S,V}} = 0 \tag{1-27}$$

将该式推广到含 m 个组分和 π 个相的多相体系，通过对所有相求和，可以写出 $\mathrm{d}U$ 的微分表达式

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U_{\mathrm{S,V}} &= \sum_{\alpha=1}^{\pi}\mathrm{d}U^{(\alpha)} \\ &= \sum_{\alpha=1}^{\pi}T^{(\alpha)}\mathrm{d}S^{(\alpha)} - \sum_{\alpha=1}^{\pi}p^{(\alpha)}\mathrm{d}V^{(\alpha)} + \sum_{\alpha=1}^{\pi}\sum_{i=1}^{m}\mu_i{}^{(\alpha)}\mathrm{d}n_i{}^{(\alpha)} = 0\end{aligned} \tag{1-28}$$

式中，上标 α 代表相，下标 代表组分。

式（1-28）中的 $S^{(\alpha)}$、$V^{(\alpha)}$ 和 $n_i{}^{(\alpha)}$ 并非独立，而是受到总熵、总体积和每一组分总物质的量恒定（无化学反应）的约束

$$\mathrm{d}S = \sum_{\alpha=1}^{\pi}\mathrm{d}S^{(\alpha)} = 0 \tag{1-29}$$

$$\mathrm{d}V = \sum_{\alpha=1}^{\pi}\mathrm{d}V^{(\alpha)} = 0 \tag{1-30}$$

$$\mathrm{d}n_i = \sum_{\alpha=1}^{\pi}\mathrm{d}n_i{}^{(\alpha)} = 0 \quad (i = 1,\cdots,m) \tag{1-31}$$

因此式(1-28) 中实际上只有 $\pi(m+2) - (m+2) = (\pi-1)(m+2)$ 个独立变量。不妨选择与 k 相对应的 $\mathrm{d}S^{(k)}$、$\mathrm{d}V^{(k)}$ 和 m 个 $\mathrm{d}n_i{}^{(k)}$ 为从属变量，则式（1-28）可以整理成

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U = &\sum(T^{(\beta)} - T^{(k)})\mathrm{d}S^{(\beta)} - \sum(p^{(\beta)} - p^{(k)})\mathrm{d}V^{(\beta)} \\ &+ \sum\sum(\mu_i{}^{(\beta)} - \mu_i{}^{(k)})\mathrm{d}n_i{}^{(\beta)} = 0\end{aligned} \tag{1-32}$$

上式中 β 代表独立的相，但 $\beta \neq k$。因 $\mathrm{d}S^{(\beta)}$，$\mathrm{d}V^{(\beta)}$，$\mathrm{d}n_i{}^{(\beta)}$ 的变化是完全独立的 故其系数一定为零，即

$$T^{(\beta)} - T^{(k)} = 0 \tag{1-33}$$

$$p^{(\beta)} - p^{(k)} = 0 \tag{1-34}$$

$$\mu_i{}^{(\beta)} - \mu_i{}^{(k)} = 0 \quad (i = 1,\cdots,m) \tag{1-35}$$

整理得到 m 个组分 π 个相的封闭多相体系的相平衡判据应为

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \cdots = T^{(\pi)} \tag{1-36}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \cdots = p^{(\pi)} \tag{1-37}$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \cdots = \mu_1^{\pi} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \cdots = \mu_2^{\pi} \\ &\vdots \qquad \vdots \qquad\quad \vdots \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \cdots = \mu_m^{\pi} \end{aligned}\right\} \tag{1-38}$$

即各相的温度、压力和各组分在各相中的化学势均应相等。

1.6 Gibbs－Duhem 方程和相律

对于一个处于平衡的非均相体系，各相的状态可以通过其温度 T、压力 p 和每一个组分的化学势 μ_i 来表征，共有（$m+2$）个变量。然而并非所有变量都是独立的，以下导出的 Gibbs－Duhem 方程将表明此点。

非均相体系中的某一相可以视为均相敞开体系，通过 U 表示的基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1-39}$$

在恒定的温度、压力和组成下由质量为零的状态（$U=S=V=n_1=\cdots\ n_m=0$）积分此方程到具有有限质量的状态（U，S，V，n_1，$\cdots$，n_m）。沿此积分路线式（1－39）中的所有系数均为常数，因此可得

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \tag{1-40}$$

微分该式得到

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i + \sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i \tag{1-41}$$

与基本方程式（1－22）相比较即可得到以下 Gibbs－Duhem 方程

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \sum n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{1-42}$$

Gibbs－Duhem 方程是溶液热力学中应用广泛的基本方程，在 1.11 节中将会讨论它在检验气－液平衡数据热力学一致性中的应用。此处仅强调指出，该方程对单相中同时发生的 T、p 和 μ_i 的变化给出了约束。于是用来确定一个相的 $m+2$ 个强度变量中仅有（$m+1$）个是独立变量，即一个相有（$m+1$）个自由度。

非均相（多相）平衡体系的自由度由相律给出。对于一个具有 π 个相的非均相平衡体系，按上面的讨论各相独立变量数的总和应是 π（$m+1$）个，而相平衡判据给出了（$\pi-1$）（$m+2$）个平衡关系式，于是自由度 F 应为

$$F = \pi(m+1) - (\pi-1)(m+2) = m + 2 - \pi \tag{1-43}$$

上式即熟知的相律。

1.7 逸度和活度

由于化学势较抽象，不便于实际应用，因此希望通过一些辅助函数来表示化学势。这些

需要全本请访问 www.ertongbook.com

辅助函数较易于同真实物理量联系起来。G.N.Lewis 提出的逸度的概念便提供了一个这样的辅助函数。

Lewis 先从纯理想气体的化学势入手，然后再将所得的结果普遍化，应用至所有体系。由于

$$\mathrm{d}\mu_i = -s_i\mathrm{d}T + v_i\mathrm{d}p \tag{1-44}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_T = v_i \tag{1-45}$$

按理想气体定律，

$$v_i = \frac{RT}{p} \tag{1-46}$$

代入式（1-45）在等温下积分得

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT\ln\frac{p}{p^0} \tag{1-47}$$

上式表明对理想气体，抽象的热力学量 μ 在等温下的变化可以简单地表示为实际物理量——压力的对数函数。

由于式（1-47）仅能用于理想气体，为使其普遍化，Lewis 提出一种称为逸度的函数 f 并将任一体系（气体、液体或固体，纯组分或混合物，理想或非理想）中任一组分的等温化学势变化表示成

$$\mathrm{d}\mu_i = RT\mathrm{d}\ln f_i \text{ 或 } \mu_i - \mu_i^\theta = RT\ln\frac{f_i}{f_i^\theta} \tag{1-48}$$

即用逸度代替式（1-47）中的压力。以上公式中 μ_i^θ 和 f_i^θ 为标准态下的化学势和逸度，两者的标准态必须一致。需注意，由于逸度的定义式（1-48）来源于等温变化时理想气体化学势变化的类比，因此标准态的温度必须和体系温度相同，但标准态的组成和压力则无需和体系一致。

对纯理想气体，逸度等于压力；对理想气体混合物中的组分 i，其逸度则等于其分压 y_ip。由于所有纯物质或其混合物在极低压力下均接近理想气体的行为，因此逸度的定义需加上以下极限才是完整的

$$\text{当 } p \to 0 \text{ 时}, \frac{f_i}{y_ip} \to 1 \tag{1-49}$$

式中，y_i 为 i 组分的摩尔分数。逸度的概念比化学势要具体的多，可将逸度视为“校正的压力”。

Lewis 又定义了比值 $a_i = f_i/f_i^0$ 为 i 组分的活度（Activity），物质的活度表示了物质相对于其标准态的“活泼”程度。

Lewis 称无因次比值 $\phi_i = f_i/(y_ip)$ 为逸度系数，而称无因次比值 $\gamma_i = f_i/(x_if_i^0)$ 为活

度系数。

由逸度的定义式可将式（1－38）表示的相平衡准则转换为通过逸度来表示。对达到相平衡的 α 和 β 两相，分别用逸度来表达两相的化学势

$$\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{0\alpha} = RT\ln\frac{f_i^{\alpha}}{f_i^{0\alpha}} \tag{1-50}$$

$$\mu_i^{\beta} - \mu_i^{0\beta} = RT\ln\frac{f_i^{\beta}}{f_i^{0\beta}} \tag{1-51}$$

假定两相的标准态温度相同，但压力与组成不同。此时两个标准态之间有严格关系

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT\ln\frac{f_i^{0\alpha}}{f_i^{0\beta}} \tag{1-52}$$

结合相平衡准则 $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$，可得到通过逸度表示的相平衡准则

$$\boxed{f_i^{\alpha} = f_i^{\beta}} \tag{1-53}$$

即平衡各相中任一组分的逸度必须相等而且与标准态无关。虽然这一平衡判据与通过化学势表达的平衡判据是完全等价的，但在实际应用中采用前者更为方便。因此在以后各章中我们均以式（1－36）、（1－37）和（1－53）三式作为相平衡的三个基本准则。应强调这三个基本方程仅是解决相平衡问题的起点，为解决相平衡的实际问题，必须进一步建立逸度和可测量的独立变量（如温度 T、压力 p、体积 V 和组成 x）之间的关系。为实现这一目的通常可采用两种方法：一是利用体积数据求取包括逸度在内的各种热力学性质；二是利用过量函数的概念，通过各种活度系数模型（溶液理论）来确定活度系数（间接确定了逸度）。这两种方法将分别在 1.8 节和 1.10 节中予以介绍。

按各相逸度 f_i 的计算方法，α 和 β 相的相平衡准则可表示为以下三种形式：

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \Rightarrow \phi_i^{\alpha} x_i^{\alpha} p = \phi_i^{\beta} x_i^{\beta} p \Rightarrow \phi_i^{\alpha} x_i^{\alpha} = \phi_i^{\beta} x_i^{\beta} \tag{1-54}$$

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \Rightarrow \phi_i^{\alpha} x_i^{\alpha} p = \gamma_i^{\beta} x_i^{\beta} f_i^{0\beta} \tag{1-55}$$

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \Rightarrow \gamma_i^{\alpha} x_i^{\alpha} f_i^{0\alpha} = \gamma_i^{\beta} x_i^{\beta} f_i^{0\beta} \xrightarrow{\text{当标准态相同时，} f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta}} \gamma_i^{\alpha} x_i^{\alpha} = \gamma_i^{\beta} x_i^{\beta} \tag{1-56}$$

式（1－54）表示各相的 f_i 均采用状态方程法计算，式（1－55）表示分别采用状态方程和活度系数方程计算 α 相和 β 相的 f_i，而式（1－56）则表示各相均通过活度系数方程计算 f_i（常用于液－液平衡计算）。

在相平衡研究中经常需要了解温度和压力对逸度的影响，因此逸度对温度和压力的偏导数十分重要，不难得到

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \tag{1-57}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\text{pure},i}}{\partial p}\right)_{T,x} = \frac{v_i}{RT} \tag{1-58}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{p,x} = -\frac{\bar{h}_i - \bar{h}_i^0}{RT^2} \tag{1-59}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\text{pure},i}}{\partial T}\right)_{p,x} = -\frac{h_i - h_i^0}{RT^2} \tag{1-60}$$

以上诸式中，$f_{\text{pure},i}$为纯 i 组分在混合物温度和压力下的逸度，$\bar{v}_i$ 为混合物中 i 组分的偏摩尔体积，v_i 为纯 i 组分的摩尔体积，$\bar{h}_i$ 和 $\bar{h}_i^0$ 分别为混合物中 i 组分在体系温度和压力下以及在标准态下的偏摩尔焓，h_i 和 h_i^0 分别为纯 i 组分在体系温度和压力下以及在标准态下的摩尔焓。注意当标准态压力取得很低，气相为理想气体混合物时，$\bar{h}_i^0 = h_i^0$。

1.8 由体积数据求定热力学性质

经典热力学的主要功能在于建立不同宏观性质间的普遍联系。任何物质，无论是纯的还是混合物，与相平衡有关的所有热力学性质均能通过热和体积的测定计算出来。对一个指定的相（固体、液体或气体），热的测定给出了热力学性质如何随温度变化的信息，而体积的测定则给出了热力学性质在恒温下随压力或密度变化的信息。本节将重点介绍如何利用可以实测的变量 p、V 和 T 来表达逸度等热力学性质。需要强调的是本节所推导的关系并不包含任何简化假定，原则上对各相均适用。

根据相律，对一固定组成的均相混合物，在 p、V 和 T 三个变量中需指定两个作为独立变量。根据选择 p 和 T 或 V 和 T 作为独立变量可导出以下两组计算热力学性质的基本方程。

1.8.1 以 p 和 T 为独立变量的热力学性质计算式

在温度和组成恒定的条件下，运用 Maxwell 关系之一可得压力对焓和熵的影响

$$\mathrm{d}H = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_T}\right]\mathrm{d}p \tag{1-61}$$

$$\mathrm{d}S = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_T}\mathrm{d}p \tag{1-62}$$

以上二式是导出各热力学性质和 $p-V-T$ 间关系的基础，详细的推导过程可以参阅文献[2～4]，此处从略。其方法是首先导出焓和熵的表达式，其他各热力学性质的计算式便可进一步结合各自的定义式导出。所导出的以 T 和 p 为独立变量的热力学性质表达式汇总如下：

$$U = \int_0^p \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_T}\right]\mathrm{d}p - pV + \sum_i n_i h_i^0 \tag{1-63}$$

$$H = \int_0^p \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_T}\right]\mathrm{d}p + \sum_i n_i h_i^0 \tag{1-64}$$

$$S = \int_0^p \left[\frac{n_T R}{p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_T} \right] \mathrm{d}p - R \sum_i n_i \ln y_i p + \sum_i n_i s_i^0 \tag{1-65}$$

$$A = \int_0^p \left(V - \frac{n_T RT}{p} \right) \mathrm{d}p + RT \sum_i n_i \ln y_i p - pV + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \tag{1-66}$$

$$G = \int_0^p \left(V - \frac{n_T RT}{p} \right) \mathrm{d}p + RT \sum_i n_i \ln y_i p + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \tag{1-67}$$

$$\mu_i = \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) \mathrm{d}p + RT \ln y_i p + h_i^0 - Ts_i^0 \tag{1-68}$$

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i p} = \int_0^p \left(\bar{v} - \frac{RT}{p} \right) \mathrm{d}p \tag{1-69}$$

$$RT \ln \phi_{\mathrm{pure},i} = RT \ln \frac{f_{\mathrm{pure},i}}{p} = \int_0^p \left(v_i - \frac{RT}{p} \right) \mathrm{d}p = \int_0^p \left(\frac{z_i - 1}{p} \right) \mathrm{d}p \tag{1-70}$$

以上诸式中

$v_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T,p,n}$

h_i^0——**温度为** T **时纯理想气体** i **的摩尔焓；**

s_i^0——**温度为** T**，压力为** 1 bar **时纯理想气体** i **的摩尔熵；**

$\mu_i^0 = h_i^0 - Ts_i^0$——**温度为** T**，压力为** 1 bar**时纯理想气体** i **的化学势，其对应的标准态逸度** $f_i^0 = 1$ bar；

n_i——i **组分物质的量；**

n_T——**总物质的量；**

$y_i = n_i / n_T$——i **组分的摩尔分数。**

注意以上诸式中用大写字母表示的广延性质（ V、S、U **和** H**等）均指总摩尔量，而以每摩尔为基准的广延性质则用小写字母表示（** v、s、u **和** h **等）。以上各式中的积分均应在温度和组成恒定的条件下进行。**

1.8.2 以 V 和 T 为独立变量的热力学性质

由于流体的体积性质通常采用以 p **为显函数的状态方程来表示，因此以** V **和** T **为独立变量来计算热力学性质较为方便。**

推导以 V **和** T **为独立变量的热力学性质计算式可从建立恒温和恒组成条件下体积对** U **和** S **的影响入手。由** Maxwell **关系式之一可得**

$$\mathrm{d}U = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_T} - p \right] \mathrm{d}V \tag{1-71}$$

$$\mathrm{d}S = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_T} \mathrm{d}V \tag{1-72}$$

以上二式是导出各热力学性质计算式的基础，详细推导过程可以参阅文献 [2～4]**。下面首先导出内能和熵的计算式，其他各热力学性质的计算式便可结合各自的定义式导出，最后得**

到的各热力学性质表达式汇总如下：

$$U = \int_V^\infty \left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_T} \right] \mathrm{d}V + \sum_i n_i u_i^0 \tag{1-73}$$

$$S = \int_V^\infty \left[\frac{n_T R}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_T} \right] \mathrm{d}V + R\sum_i n_i \ln\frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i s_i^0 \tag{1-74}$$

$$H = \int_V^\infty \left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_T} \right] \mathrm{d}V + pV + \sum_i n_i u_i^0 \tag{1-75}$$

$$A = \int_V^\infty \left(p - \frac{n_T RT}{V} \right) \mathrm{d}V - RT\sum_i n_i \ln\frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \tag{1-76}$$

$$G = \int_V^\infty \left(p - \frac{n_T RT}{V} \right) \mathrm{d}V - RT\sum_i n_i \ln\frac{V}{n_i RT} + pV + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \tag{1-77}$$

$$\mu_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] \mathrm{d}V - RT\ln\frac{V}{n_i RT} + RT + u_i^0 - Ts_i^0 \tag{1-78}$$

$$RT\ln\phi_i = RT\ln\frac{f_i}{y_i p} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] \mathrm{d}V - RT\ln z \tag{1-79}$$

$$RT\ln\phi_{\mathrm{pure},i} = RT\ln\frac{f_{\mathrm{pure},i}}{p} = \int_V^\infty \left(\frac{p}{n_i} - \frac{RT}{V} \right) \mathrm{d}V - RT\ln z + RT(z-1) \tag{1-80}$$

以上诸式中符号的意义同前，仅增加了 u_i^0 为温度 T 时纯理想气体 i 的摩尔内能，对理想气体有 $u_i^0 = h_i^0 - RT$。

1.9 由状态方程导出的逸度（或逸度系数）的计算公式

上节我们已经导出逸度 f_i 或逸度系数 ϕ_i 和 $p-V-T$ 之间普遍而严格的关系式——式（1-69）和（1-79）。若具有表示成以下形式的函数

$$V = F(T, p, n_1, n_2, \cdots \tag{1-81}$$

$$p = F(T, V, n_1, n_2, \cdots \tag{1-82}$$

提供体积信息行为，就可以严格地计算逸度或逸度系数（其他热力学性质亦如此）。F 虽然不一定是解析函数（例如可采用列表数据），但最为常用的还是由状态方程提供的 $p-V-T$ 之间的关系。到目前为止，文献上发表的各种状态方程不下百余种，但实际上并不存在从零压到 p 均足够精确的 F 函数，对混合物尤为如此。第二章将对各种状态方程作详细的讨论，此处仅对几种特定的 $p-V-T$ 关系说明如何由状态方程导出计算混合物中 i 组分逸度或逸度系数的公式。

1.9.1 理想气体混合物

理想气体混合物的状态方程可表示为

$$V = \frac{n_T RT}{p} = \frac{(n_1 + n_2 + \cdots)RT}{p} \tag{1-83}$$

于是 i 组分的偏摩尔体积为

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \frac{RT}{p} \tag{1-84}$$

代入式（1－69）积分得

$$RT\ln\phi_i = \int_0^p \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{p}\right]\mathrm{d}p = \int_0^p \left(\frac{RT}{p} - \frac{RT}{p}\right)\mathrm{d}p = 0 \tag{1-85}$$

从而得

$$\phi_i = 1 \tag{1-86}$$

因此对理想气体混合物，i 组分的逸度等于其分压

$$f_i = y_i p \tag{1-87}$$

1.9.2 符合 Amagat 分容定律的混合物

Amagat 分容定律可以表述为，在恒定的温度和压力下，混合物的体积是其物质的量的线性函数，即

$$V = \sum_i V_i = \sum_i n_i v_i, V_i = \frac{n_i RT}{p} \tag{1-88}$$

假定混合物在从零压到被研究状态的压力下都服从 Amagat 定律，此时恒有

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = v_i \tag{1-89}$$

于是

$$RT\ln\phi_i = RT\ln\frac{f_i}{y_i p} = \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p}\right)\mathrm{d}p = \int_0^p \left(v_i - \frac{RT}{p}\right)\mathrm{d}p \tag{1-90}$$

与纯组分的逸度系数公式（1－70）相比较得到

$$f_i = y_i f_{\mathrm{pure},i} \tag{1-91}$$

上式即著名的 Lewis－Randall 规则。其中 $f_{\mathrm{pure},i}$ 表示纯 i 组分在混合物温度和压力下的逸度。

Lewis－Randall 规则这一简单的方程广泛应用于气体混合物中各组分逸度的估算。但应注意该规则的导出是基于体积可加性，因此该假设不仅在所研究的压力 p 下，而且在从零压到 p 的全部范围内均须适用。图 1－3 中表示的氮－正丁烷二元混合物于 171.1℃时的实验数据[5]便是一个很好的例子。由图 1－3 可以看出，当 $p=690$ bar 时混合物的摩尔体积 v 的确近似为摩尔分数的线性函数，但当压力低于 345 bar 左右时，体系便显著偏离体积的可

需要全本请访问 www.ertongbook.com