

高等学校教材

UAGONG
RELIXUE
XUEXI
ZHIDAO

化工热力学 学习指导

陈新志 蔡振云 钱超 编



化学工业出版社

高等学校教材

化工热力学学习指导

陈新志 蔡振云 钱超 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是面向 21 世纪课程教材《化工热力学》(陈新志等编著)的配套学习用书,各章内容与教材内容对应,分别是:绪论、 p - V - T 关系与状态方程、均相封闭系统的热力学原理及其应用、均相敞开系统的热力学原理及相平衡准则、非均相封闭系统的热力学性质计算、流动系统的热力学原理及其应用以及常用热力学基础数据。各章均包括本章精要、基本要求、习题解析三部分,便于读者复习、总结与强化课堂所学内容。书末还配有三套典型模拟试题及参考答案,辅助读者检验学习效果、复习重点内容。

本书可作为本科生化工热力学课程的参考用书,也可作为化学、化工专业的教师、研究生和相关工程技术人员的参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

化工热力学学习指导/陈新志,蔡振云,钱超
编. —北京:化学工业出版社,2011.4
高等学校教材
ISBN 978-7-122-10503-5

I. 化… II. ①陈…②蔡…③钱 III. 化工热
力学 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 015992 号

责任编辑:徐雅妮 于志岩
责任校对:吴 静

文字编辑:颜克俭
装帧设计:杨 北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:北京市振南印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 7 $\frac{1}{4}$ 字数 166 千字 2011 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化工热力学原理是解决实际问题的重要理论之一。学习化工热力学的根本目的就是为了解决化学、化工及相关领域中的实际问题，特别是解决流体平衡物性的计算问题。因此，化工热力学在化工物性研究、化工过程的设计、操作和优化中都有重要的作用。

只有全面理解和掌握化工热力学的基本概念和原理，才能提高解决实际问题的能力，演算习题和参考例题是一个十分必要的环节。因此本学习指导对辅助化工热力学课程的学习大有裨益。本书的例题主要来自国内外的教材、参考资料、教学实践和科研工作，并由作者进行了针对性的修改，对理解热力学概念、提高应用能力具有指导意义。本书是面向 21 世纪课程教材《化工热力学》（陈新志等编著）的配套学习用书，解题所需数据均可在该书附录中查得。

全书分为 7 章，第 1~5 章由陈新志编写，其中，第 1 章是绪论，第 2 章是 p - V - T 关系和状态方程，第 3 章是均相封闭系统的热力学原理及其应用，第 4 章是均相敞开系统的热力学原理及相平衡准则，第 5 章是非均相系统的热力学性质计算；第 6 章是流动系统的热力学原理及其应用，由蔡振云编写；第 7 章是常用热力学基础数据，由钱超编写。陈新志负责全书内容的协调。

各章包括本章精要、基本要求、习题解析三个部分。

本书可作为本科生化工热力学课程的参考用书，也可作为化学、化工专业的教师、研究生和相关工程技术人员的参考资料。

由于编者水平有限，书中难免存在不妥之处，敬请读者批评指正。

编者
2010 年 10 月
于浙江大学

目 录

第 1 章 绪论	1
本章精要	1
1.1 化工热力学的主要任务	1
1.2 化工热力学、化学热力学和分子热力学	1
1.3 性质的表达	1
1.4 本课程的主要内容	2
1.5 封闭系统与敞开系统	2
1.6 性质计算的一般方法	2
基本要求	3
习题解析	3
第 2 章 p-V-T 关系与状态方程	7
本章精要	7
2.1 引言	7
2.2 纯物质的 p - V - T 相图	7
2.3 状态方程 (EOS)	10
2.4 立方型状态方程	10
2.5 高次型状态方程	11
2.6 混合法则	12
2.7 状态方程体积根	13
基本要求	13
习题解析	14
第 3 章 均相封闭系统的热力学原理及其应用	21
本章精要	21
3.1 引言	21
3.2 热力学基本关系式	21
3.3 Maxwell 关系式及微分关系式	22
3.4 偏离函数及其应用	22
3.5 T 、 p 为自变量的偏离函数	23
3.6 T 、 V 为自变量的偏离函数	23
3.7 逸度和逸度系数	24
3.8 均相热力学性质计算	25
3.9 纯物质的饱和热力学性质计算	26
3.10 热力学性质图表	28
基本要求	28

习题解析	29
第 4 章 均相敞开系统的热力学原理及相平衡准则	38
本章精要	38
4.1 引言	38
4.2 均相敞开系统的热力学基本关系	38
4.3 非均相系统的相平衡准则	39
4.4 偏摩尔性质	39
4.5 Gibbs-Duhem 方程	39
4.6 混合过程性质变化	40
4.7 混合物中的组分逸度和组分逸度系数	40
4.8 混合物中组分逸度的性质	40
4.9 组分逸度系数的计算	41
4.10 理想溶液和理想稀溶液	41
4.11 活度系数定义及其归一化	42
4.12 超额性质	43
4.13 活度系数模型	44
基本要求	45
习题解析	46
第 5 章 非均相系统的热力学性质计算	56
本章精要	56
5.1 引言	56
5.2 二元混合物的汽-液相图	56
5.3 汽液平衡准则	58
5.4 汽液平衡计算类型	59
5.5 EOS 法计算混合物的汽液平衡	60
5.6 EOS+ γ 法计算混合物的汽液平衡	60
5.7 低压气体在液体中的溶解度	61
5.8 固体在流体中的溶解度	62
5.9 活度系数模型参数估算	62
5.10 汽液平衡数据的一致性检验	63
5.11 其他类型的相平衡计算	64
基本要求	65
习题解析	66
第 6 章 流动系统的热力学原理及其应用	77
本章精要	77
6.1 封闭系统热力学第一定律	77
6.2 稳定流动系统热力学第一定律	77
6.3 热力学第二定律及熵平衡	77
6.4 理想功、损失功和有效能	78
6.5 气体的膨胀和压缩	79
6.6 动力循环	80
6.7 制冷循环和气体的液化	81
6.8 热泵	82

基本要求	83
习题解析	83
第7章 常用热力学基础数据	94
本章精要	94
7.1 引言	94
7.2 热力学数据查阅方法与工具	94
7.3 热力学性质的估算	95
基本要求	95
习题解析	96
典型模拟试题	99
典型模拟试题 (一)	99
典型模拟试题 (二)	101
典型模拟试题 (三)	102
典型模拟试题参考答案	104
典型模拟试题 (一) 参考答案	104
典型模拟试题 (二) 参考答案	105
典型模拟试题 (三) 参考答案	107
符号说明	110

第 1 章

绪 论

本章精要

1.1 化工热力学的主要任务

化工物性源于实验测定，但化学物质种类繁多，由此组成的混合物更是数不胜数，物性的测定需要花费大量的人力、物力和财力，而且测定的实验数据不一定就是实际过程中所需要的，所以通过一定的理论方法，从容易测量的性质推测难测量的性质、从有限的实验数据获得更系统的物性信息具有重要的理论和实际意义。

化工热力学就是运用经典热力学的原理（主要是热力学三定律衍生出的热力学函数基本关系式），结合反映系统特征的模型（如状态方程模型、活度系数模型）或热力学性质数据来解决工业过程（特别是化工过程）中热力学性质的计算和预测、相平衡和化学平衡的计算、能量的有效利用等实际问题。

1.2 化工热力学、化学热力学和分子热力学

化工热力学与化学热力学（在物理化学课程中学习过）关系密切。我们在化学热力学中已经掌握了经典热力学的基本原理，并将此应用于理想系统（气相视为理想气体，液相视为理想溶液）的性质计算。对于理想系统的模型，气相是理想气体状态方程，而液相则是 Raoult 定律和 Henry 规则。化工热力学的重点是将经典热力学的原理应用于更接近实际情况的真实系统。对于真实系统的模型，气相是真实气体的状态方程，而液相则是活度系数模型或状态方程等。

无论是化学热力学还是化工热力学，都是通过热力学原理与反映系统特征的模型的结合来解决物性的计算问题。仅依靠经典热力学原理本身是不能完成物性推算任务的，这正是经典热力学的局限之一，也是其特色之一。系统特征的本质是分子间的相互作用，属于统计力学的范畴，本课程所用的表达系统特征的模型，是直接拿来应用，而不去追究其推导过程，这属于统计（分子）热力学的范畴。

1.3 性质的表达

本课程所述的性质专指热力学性质（或称平衡性质）。均相系统的热力学性质（即均相性质）总是可用组成和另外任意两个强度性质来表达，即

$$M=M(T, p, \{x\}) \quad (1-1)$$

若给定了 T 、 p 和组成，系统的状态就确定下来了，其他所有的热力学性质也就随之而确定。我们称能确定体系状态的强度性质的最小数目为自由度。确定体系状态的强度性质 [如式(1-1)中的 T 、 p 、 $\{x\}$] 称为独立变量，其他需要求解的强度性质 [如式(1-1)中的 M] 称为从属变量。对于均相封闭系统，其组成 $\{x\}$ 不变，即成为定组成混合物，可视为一种虚拟的纯物质，在均相条件下，只有两个自由度。

采用经典热力学原理就可以得到如式(1-1)的热力学性质之间的普遍化关系式。它是推算热力学性质的基础，但是要真正用于具体系统性质的计算还必须引入反映系统特征的模型。

有些情况下，式(1-1)会有所变化。例如，对压力不太高的液体系统，因压力对液体的性质影响不明显，为了方便，常忽略压力的影响，此时，式(1-1)简化变成了 $M=M(T, \{x\})$ 。

1.4 本课程的主要内容

由上可知，经典热力学原理，必须结合反映系统特征的模型，才能用于解决化工过程的实际问题，我们称“原理-模型-应用”为化工热力学内容“三要素”。“三要素”是化工热力学教材内容的基本组成部分。原理是基础，应用是目的，模型是应用中不可缺少的工具。

1.5 封闭系统与敞开系统

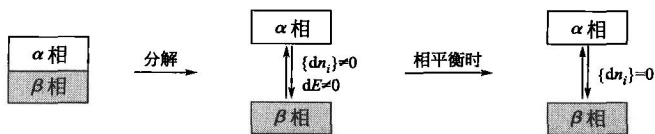
封闭系统是人们最感兴趣的系统之一，它又可以分为均相封闭系统和非均相封闭系统。

均相封闭系统中只有一个相，系统与环境之间没有物质交换，其特征是组成不变化。均相封闭系统代表了实际中的纯物质系统或均相定组成混合物系统，所以，计算纯物质和均相定组成混合物性质的基础是均相封闭系统的热力学原理。均相封闭系统的性质可用式(1-1)来表达，但是，其组成 $\{x\}$ 为常数。

非均相封闭系统则对应于实际中的相平衡系统。非均相封闭系统含有多个相（如图1-1中有两个相），在系统没有达到平衡状态之前，其中的任何一个相都可以视为均相敞开系统，因为各相之间存在着物质和能量的交换。在一定环境条件下，物质和能量的交换将趋于动态平衡，一旦系统达到平衡状态，各敞开系统之间通过其边界传递的物质和能量的净值为零，此时，各相的组成、温度、压力不再发生变化，系统中任何一个均相都可以视为均相封闭系统。正确理解这种关系，对于掌握非均相系统的热力学性质计算是十分重要的。在计算非均相系统的性质时，首先是确定系统的相平衡状态，然后平衡状态下的各相可作为均相封闭体系处理，各相的性质计算也只根据均相封闭体系热力学原理来完成。因此，热力学性质的计算与其系统的类型一一对应起来。

1.6 性质计算的一般方法

- (1) 根据系统的类型条件，用相律分析系统的自由度，确定独立变量和从属变量。
- (2) 对于非均相系统，首先根据相平衡准则确定相平衡状态，再计算各均相的性质。



(非均相封闭系统) (没有达到平衡前: 两个均相敞开系统) (达到平衡时: 两个均相封闭系统)

图 1-1 不同系统之间的关系

(3) 对均相性质, 由均相封闭系统的热力学原理得到从属变量与独立变量之间普遍化关系式, 将从属变量与容易获得的 p 、 V 、 T 、组成和理想气体等压热容 C_p^g 联系起来。

(4) 引入表达系统特性的模型, 如状态方程或活度系数。

(5) 数学求解结果。

基本要求

(1) 明确化工热力学的主要任务是应用经典热力学原理, 推算物质的平衡性质, 所以, 物性计算是化工热力学主要任务。化工热力学所研究的对象是更接近实际的真实系统, 其特征要用真实系统的状态方程或活度系数模型来表达。

(2) 理解表达均相封闭系统 (纯物质和定组成混合物) 强度性质的表达式和独立变量等概念。

(3) 化工热力学推算物性, 是通过将经典热力学原理与表达系统特征的模型 (有时也可以用强度性质的数据) 结合而完成的。使用最广泛的模型有两类, 即流体的 p - V - T 状态方程和表达溶液非理想性的活度系数模型。

(4) 热力学性质计算与系统类型有关。均相封闭系统 (即纯物质、均相定组成混合物) 的性质计算要采用均相封闭系统的热力学原理。非均相性质则需要首先确定相平衡状态, 然后, 平衡状态下各相均可作为均相封闭系统来处理。这一点对于理解本课程的框架结构十分重要。

(5) 掌握热力学性质计算的一般方法。

习题解析

一、是非题

1. 孤立系统的所有热力学函数值保持恒定。

(错, $\Delta U=0$, $\Delta H=0$, 但 ΔS 、 ΔG 和 ΔA 不一定等于 0, 如体积为 $2V$ 的绝热刚性容器, 被理想的隔板一分为二, 左侧状态是 T 、 p 的理想气体, 右侧是 T 温度的真空。当隔板抽去后, 由于 $Q=W=0$, $\Delta U=0$, $\Delta T=0$, $\Delta H=0$, 故系统将在 T 、 $2V$ 、 $0.5p$ 状态下达到平衡, $\Delta S=-R\ln(0.5p/p)=R\ln 2$, $\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-RT\ln 2$, $\Delta A=\Delta U-T\Delta S=-RT\ln 2$)

2. 封闭系统 A 由 α 、 β 两相组成, 在尚未达到平衡前, α 、 β 两相都可视为均相敞开系统; 当封闭系统 A 达到平衡时, 则 α 、 β 两个相都可视为均相封闭系统。

(对, 参考敞开系统与封闭系统的定义、相平衡的特征)

3. 理想气体的热力学函数都仅是温度的函数。

(错, 焓和热力学能仅是温度的函数, 但是焓、吉氏函数、亥氏函数还与压力或者摩尔体积有关)

4. 根据相律, 要确定纯物质在单相区的状态需要指定两个强度性质。

(对)

5. 封闭系统的 1mol 气体进行了某一过程, 其体积总是变化着的, 但是初态和终态的体积相等, 初态和终态的温度分别为 T_1 和 T_2 , 则该过程的 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,d}dT$; 同样, 对于初、终态压力相等的过程有 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,d}dT$ 。

(对, 状态函数的变化仅决定于初、终态而与途径无关)

6. 因为理想气体绝热可逆过程方程 $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$ (式中 $\gamma = C_p^{ig}/C_v^{ig}$) 描述的是状态函数间的关系, 所以根据状态函数变化与路径无关的规律, 此方程也适用于非可逆过程。

(错, 此过程方程的推导过程中使用了只有在可逆过程中才成立的 $dW_r = -pdV$)

二、填空题

1. 状态函数的特点是: 状态函数的变化与途径无关, 仅决定于初、终态。

(系统的各种性质均是状态函数, 与到达此状态的经历无关)

2. 根据相律计算, 纯物质在单相区的自由度是 2, 一定组成的混合物的自由度是 2。

(相律的数学表达式为 $F = C - P + 2$, F 为自由度, C 为组分数, P 为相数)

3. 封闭系统中, 温度 T 下 1mol 理想气体从 (p_i, V_i) 等温可逆地膨胀到 (p_f, V_f) , 则所做的功为 $W_{rev} = RT \ln(V_i/V_f)$ (以 V 表示) 或 $W_{rev} = RT \ln(p_i/p_f)$ (以 p 表示)。

(等温可逆膨胀做功 $W_r = -\int p dV$)

4. 封闭系统中的 1mol 理想气体 (已知 C_p^{ig}), 按下列途径由 T_1 、 p_1 和 V_1 可逆地变化至 p_2 , 则

A. 等容过程的 $W = \underline{0}$, $Q = (C_p^{ig} - R) \left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right) T_1$, $\Delta U = (C_p^{ig} - R) \left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right) T_1$, $\Delta H = C_p^{ig} \left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right) T_1$ 。

B. 等温过程的 $W = -RT \ln \frac{p_1}{p_2}$, $Q = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$, $\Delta U = \underline{0}$, $\Delta H = \underline{0}$ 。

C. 绝热过程的 $W = \frac{(C_p^{ig} - R)p_1 V_1}{R} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{C_p^{ig}}} - 1 \right]$, $Q = \underline{0}$, $\Delta U = \frac{(C_p^{ig} - R)p_1 V_1}{R} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{C_p^{ig}}} - 1 \right]$, $\Delta H = C_p^{ig} \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{C_p^{ig}}} - 1 \right] T_1$ 。

(对于理想气体 $pV = nRT$, $C_p^{ig} - C_v^{ig} = R$, 热力学第一定律 $U = W + Q$, 焓的定义 $H = U + pV$, 恒容过程 $\delta Q = dU$, 恒压过程 $\delta Q_p = dH$, 绝热可逆过程 $\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = 1$)

5. $1\text{MPa} = 10^6\text{Pa} = 10\text{bar} = 9.8692\text{atm} = 7500.62\text{mmHg}$ 。
 6. $1\text{kJ} = 1000\text{J} = 239.01\text{cal} = 9869.2\text{atm} \cdot \text{cm}^3 = 10000\text{bar} \cdot \text{cm}^3 = 1000\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ 。
 7. 普适气体常数 $R = 8.314\text{MPa} \cdot \text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K}) = 83.14\text{bar} \cdot \text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K}) = 8.314\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) = 1.987\text{cal} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

三、计算题

1. 某理想气体的 $C_p^{\text{ig}} = a + bT + cT^2$ (a, b, c 为常数), 试求其经过绝热可逆过程的状态变化 p, T 关系式。

解

理想气体的绝热可逆过程,

$$dU = \delta W_{\text{rev}} = -pdV$$

$$(C_p^{\text{ig}} - R)dT = -\frac{RT}{V}dV \longrightarrow \frac{(a + bT + cT^2 - R)}{T}dT + R\ln V = 0$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a - R}{T} + b + cT \right) dT + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

又 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}$, 故有:

$$a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

2. 常压下非常纯的水可以过冷至 0°C 以下。一些 -5°C 的水因受干扰而快速结晶, 可以认为结晶过程是绝热的, 试求凝固分率和过程的熵变化。已知冰的熔化热为 333.4J/g , 水在 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ 之间的比热容为 $4.22\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 。

解

以 1g 水为基准, 如下。

因属等压绝热过程, 有:

$$1 \int_{-5}^0 C_p dT + x(-\Delta H^{\text{fus}}) = 0 \longrightarrow 1 \times 4.22 \times (0 + 5) + x(-334.4) = 0 \rightarrow x = 0.0631$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = 1 \int_{268.15}^{273.15} \frac{C_p}{T} dT - x \frac{\Delta H^{\text{fus}}}{T} = 4.22 \times \ln \frac{273.15}{268.15} - 0.0631 \times \frac{334.4}{268.15} \\ &= -7.27 \times 10^{-4} \text{J/K} \end{aligned}$$

3. 总体积为 V_t 、温度为 T 的绝热刚性容器, 被一个体积可以忽略的隔板分为 A、B 两室, 两室装有不同的理想气体且压力均为 p_0 。现在突然将隔板移走, 使容器内的气体自发达到平衡, 计算该过程的 $Q, W, \Delta U$ 和最终的 T 和 p 。如果左室为 p_0 , 右室是真空, 结果又如何?

解

(a) $Q=0, W=0, \Delta U=0$; T, p 不变。

(b) $Q=0, W=0, \Delta U=0$; T 不变, p 下降一半, 即 $p=0.5p_0$ 。

4. 某一服从 $p(V-b)=RT$ 状态方程 (b 是正常数) 的气体, 在从 $1000b$ 等温可逆膨胀至 $2000b$, 所做的功应是理想气体经过相同过程所做功的多少倍?

解

1.000722, 等温可逆膨胀做功 $W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$, 理想气体 $pV = nRT$ 。

5. 一个 0.057m^3 气瓶中储有 1MPa 、 294K 的高压气体通过一个半开的阀门放入一个压力恒定为 0.115MPa 的气柜中, 当气瓶中的压力降至 0.5MPa 时, 计算下列两种条件下从气瓶中流入气柜中的气体量。(假设气体为理想气体。)

(a) 气体流得足够慢以至于可视为恒温过程。

(b) 气体流动很快以至于可忽视热量损失。(假设过程可逆, 绝热指数 $\gamma = 1.4$ 。)

解

(a) 等温过程

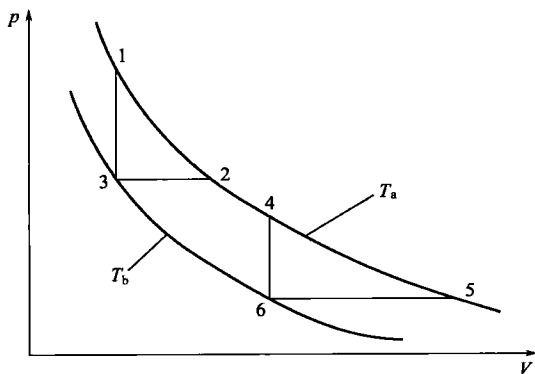
11.66mol, 理想气体 $pV = nRT$ 。

(b) 绝热可逆过程, 终态的温度要发生变化

9.11mol, 理想气体绝热可逆过程, 根据 $T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)}$ 来计算。

四、图示题

证明封闭系统的 1mol 理想气体经过两个循环 $1-2-3-1$ 和 $4-5-6-4$ 中的 W 和 Q 均相同, 图中曲线 T_a 和 T_b 表示两条等温线, 56 和 23 是两条等压线, 而 64 和 31 是两条等容线。



解

$1-2-3-1$ 循环:

$$\Delta U = 0$$

$$Q_{123} = Q_{12} + Q_{23} + Q_{31}$$

$$= 0 + C_p^{\text{ig}}(T_b - T_a) - C_V^{\text{ig}}(T_b - T_a) = (C_p^{\text{ig}} - C_V^{\text{ig}})(T_b - T_a) = R(T_b - T_a)$$

$$W_{123} = -Q_{123}$$

$4-5-6-4$ 循环:

$$\Delta U = 0$$

$$Q_{456} = Q_{45} + Q_{56} + Q_{64}$$

$$= 0 + C_p^{\text{ig}}(T_b - T_a) - C_V^{\text{ig}}(T_b - T_a) = (C_p^{\text{ig}} - C_V^{\text{ig}})(T_b - T_a) = R(T_b - T_a)$$

$$W_{456} = -Q_{456}$$

所以, $Q_{456} = Q_{123}$, $W_{456} = W_{123}$ 。

S、L 和 V(G) 分别表示固相、液相和蒸汽 (气相); 而 S/L、V/S 和 V/L 则分别代表固/液、汽/固、汽/液平衡的两相共存区; 曲线 AC 和 BC 是汽/液两相共存区的边界线, 它们在 C 点平滑相连。C 点叫临界点, 它是汽/液共存的最高温度或压力点。该点的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c 。另外, 通常称 $T > T_c$ 和 $p > p_c$ 的区域为超临界流体区。在临界点附近, 流体的许多性质有突变的趋势, 如密度、溶解其他物质的能力等; 通过 A、B 的直线是 3 个两相平衡区的交界线, 称为三相线。

若将 p - V - T 曲面投影到平面上, 则可以得到二维相图, 如图 2-2 和图 2-3 所示分别是 p - T 图和 p - V 图。

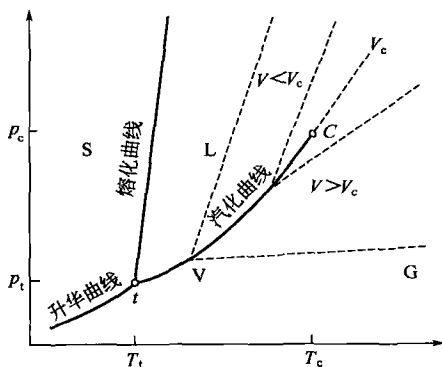


图 2-2 纯物质的 p - T 图

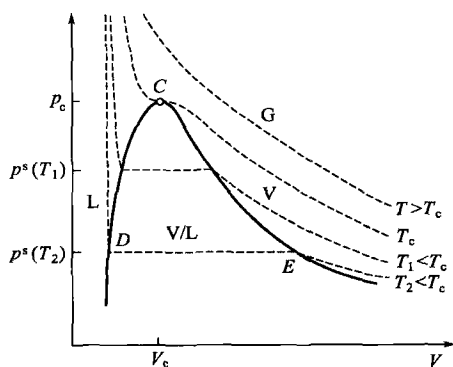


图 2-3 纯物质的 p - V 图

互成平衡的各相具有相同的 T 、 p , 所以相平衡在 p - T 图中表现为平衡线, 如图 2-2 中有表示固液平衡的熔化曲线 (也称凝固曲线)、汽固平衡的升华曲线 (也称凝华曲线) 和汽液平衡的汽化曲线 (也称冷凝曲线), 三相线和临界点分别也成为了 p - T 图上的两个点 (分别标作 t 和 C)。纯物质的汽化曲线终止于临界点, 而熔化曲线可以向上延长, 至其他固相的生成。

图 2-2 中的虚线是等容线, 它们是图 2-1 中垂直于 V 轴的平面与三维 p - V - T 曲面的相交线在 p - T 图上的投影。位于汽化曲线上方的等容线在液相区, 其 $V < V_c$; 位于汽化曲线下方的等容线在气相区, 其 $V > V_c$; 与汽化曲线在 C 点相连接的是临界等容线, 其 $V = V_c$, 在超临界流体区, 近似为一条直线。

互成平衡的两相虽有相同的压力和温度, 但有不同的摩尔体积, 所以在图 2-3 中显示出两相平衡共存区和单相区。包围汽液两相共存区的是饱和线, 其左侧 $V < V_c$ 的曲线是代表饱和液体摩尔体积随着温度的升高而增大, 称为泡点线 (也称饱和液相摩尔体积曲线), 而右侧 $V > V_c$ 的曲线是饱和蒸汽摩尔体积随着温度的升高而减小, 也称为露点线 (也称饱和汽相摩尔体积曲线)。两条饱和曲线在临界点是平滑相连的。

临界温度之下 ($T < T_c$) 的亚临界等温线由 3 段组成, 左段代表压缩液体, 曲线较陡, 表明压力对于液体摩尔体积的影响不太明显; 右段是蒸气, 较为平坦; 中段是水平线, 所对应的压力是汽液平衡压力, 即饱和蒸汽压 (常用 p^s 表示)。蒸汽压是系统温度的单调函数, 如图 2-2 中的汽化曲线所示。 $T = T_c$ 的临界温度等温线在临界点 C 表现出特殊

的性质，即具有水平线的拐点，数学上可以表示为：

$$(\partial p / \partial V)_T = 0 \quad (\text{在 } C \text{ 点}) \quad (2-1)$$

$$(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0 \quad (\text{在 } C \text{ 点}) \quad (2-2)$$

另外，过热蒸气 V 或压缩液体 L 都是物质的稳定状态。但在特定条件下，如给定温度时，当压力低于饱和蒸汽压（或一定压力下，温度高于其沸点），仍能以过热液体存在；同样，也有过冷蒸汽形式存在，过冷蒸汽的压力高于同温度下的饱和蒸汽压（或温度低于同压力的沸点）。过热液体和过冷蒸汽属于亚稳定状态。在特定的条件下可以存在于如图 2-3 的 p - T 图中的 V/L 两相区内。

应掌握状态变化过程在不同相图上的定性转化，例如，图 2-4 中的 p - T 图与 p - V 图上状态的转化。

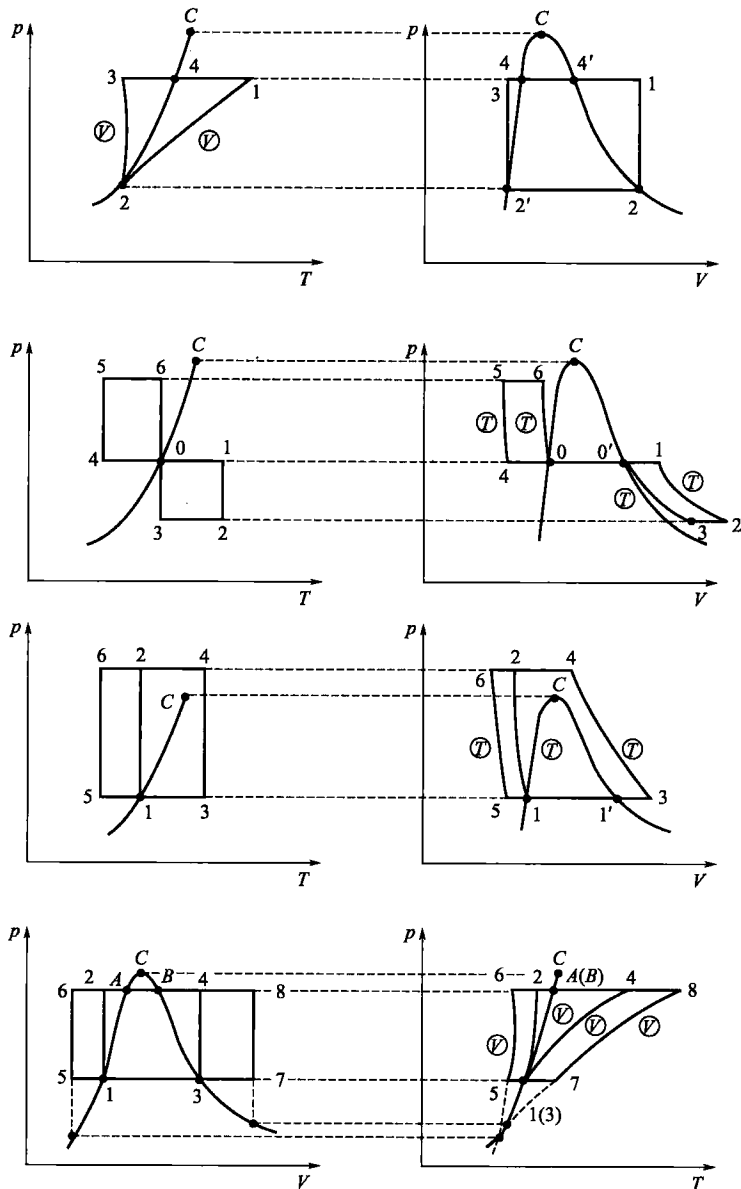


图 2-4 p - T 图与 p - V 图上状态的转化

2.3 状态方程 (EOS)

化工热力学的状态方程一般是特指流体的 p - V - T 解析表达式。状态方程有两种形式, 即 p 为显函数的形式 $p=p(T, V)$ 和 V 为显函数的形式 $V=V(T, p)$ 。这两种形式的状态方程所适用的范围有所不同。目前工程应用中前者较多, 也是本书介绍和应用时的重点。

应当注意, 以 p 为显函数的状态方程, 对以 T 、 V 为独立变量的系统性质计算很方便, 但也可以用于以 T 、 p 为独立变量的系统性质计算, 只是先要根据 T 、 p 独立变量计算出 V , 再进行其他性质的计算。对于 V 为显函数的状态方程也是相似的。

状态方程建立可以分为理论型、半理论型和经验型, 目前半理论型的方程较多。从形式上看, 状态方程又可以分为立方型 (可化为 V 的三次方形式) 和高次型。

2.4 立方型状态方程

立方型方程可以化为 V 的三次方的形式。以下是典型的立方型方程, 它们的常数可以通过普遍化关系式, 从临界参数 T_c 、 p_c 和偏心因子 ω 计算。特别是 SRK 和 PR 方程在工程上有广泛的应用, 因为它们的数学形式简单, 有体积根 V 的解析表达式。

(1) van der Waals (vdW) 方程

vdW 方程的形式为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2-3)$$

通过式(2-1) 和式(2-2) 可以得到方程与临界参数的普遍化关系式:

$$a = \frac{27}{64} \times \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (2-4)$$

$$b = \frac{1}{8} \times \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-5)$$

(2) Redlich-Kwong (RK) 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)} \quad (2-6)$$

$$a = \frac{\sqrt{2}-1}{3} \times \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \approx 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad (2-7)$$

$$b = \frac{1}{9(\sqrt{2}-1)} \times \frac{RT_c}{p_c} \approx 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-8)$$

(3) Soave (SRK) 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2-9)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} [1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2-10)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-11)$$

(4) Peng-Robinson (PR) 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2-12)$$