



高等学校教材

化工热力学

(第二版)

朱自强 徐汛 合编

化学工业出版社

高等学校教材

化工热力学

(第二版)

朱自强 徐 汛 合编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是在第一版的基础上组织编写的化学工程专业教材之一，但与第一版相比，它近乎是一本新书，很多内容是重写或新增的，以求更适于目前化学工程及相关专业教学计划的需要。

第二版内容包括：绪论、流体的热力学性质、热力学第一定律及其应用、热力循环——热力学第二定律及其应用、化工过程热力学分析、溶液热力学基础、流体相平衡和化学反应平衡，共八章。本书除作教科书外，也可供从事化工过程的工程技术人员参考。

高 等 学 校 教 材 化 工 热 力 学 (第二版)

朱自强 徐 汛 合编

责任编辑：郭乃铎

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $19^{1/2}$ 插页 1 字数 488 千字

1991年 6 月第 1 版 1991年 6 月北京第 1 次印刷

印 数 1-10,100

ISBN 7-5025-0872-4/G·240

定 价 5.20 元

第一版前言

化工过程的分析，化学反应器、分离装置和过程控制的设计研究都需要有流体的热力学性质和平衡数据。因此，化工热力学日益受到化学工程工作者的重视，并已成为化学工程学的分支学科之一。不少年来它已作为国内外化工系的必修课程。本书是在1974年浙江大学化学工程教研室所编写的《化工热力学》讲义的基础上，经过了几年来的教学实践，按1978年2月化工类教材工作会议所制订的教材编写大纲，由浙江大学和清华大学分工编写，作为《化学工程专业》的教材之一。

根据过去的教学经验，学生认为热力学概念抽象、难懂，不易用来分析实际问题，故在编写过程中力求讲清基本概念、基本理论和基本方法，以期收到举一反三之效。另外，通过适当地介绍本学科的最新进展、例题的演算和平衡性质的计算值与实验值的对比等措施来提高本书的实用价值。望学生学习后，能具备有关流体的平衡热力学方面的基础知识，得以接触本学科的近代文献，以便得到进一步的提高和深化。本书除作教科书外，也可供从事化工过程的工程技术人员参考。

本书共分九章。第一章是绪论，第二、三章介绍流体及其混合物的容积性质和热力学性质，这是学习以后各章的基础。第四、五章是热力学的基本定律及其应用，通过第六章的学习，能够综合运用热力学的第一定律和第二定律，分析某些较为典型的热力过程。第七、八章是流体的常压相平衡的基础和计算，第九章是化学反应平衡，这三章是热力学和传质过程、分离工程、反应工程间联系的纽带，为后续课的学习做好准备。

本书由天津大学余国琮教授主审，参加审稿会的还有南京化工学院、浙江大学、清华大学、上海化工学院、北京化工学院等单位的同志。他们认真地审阅了初稿，提出了许多宝贵意见，编者对此表示谢意。

本书的第四、五、六章由童景山同志执笔，第七、八章由刘伊芙同志执笔，其余由朱自强同志执笔。由于时间比较仓促和水平所限，虽在编写中作了一些努力，但谬误之处想必不少。衷心盼望读者给予批评指正，以便作进一步的修改。

编者

1980年3月

第二版前言

本书第一版问世以来，已连续印刷三次，得到了读者的广泛关注。1988年被评为化学工业部高等学校优秀教材。但我们深感原教材篇幅过大，不太适于目前化学工程及相关专业教学计划的需要。为此，本着少而精的原则，充分考虑“物理化学”的基础，重新组织了第二版的编写工作。可以这样说，第二版近乎是一本新书，特别是第二、第五和第七章，基本上已达到重写的地步；第六章是新写的。全书的例题和习题也作了很大的更改，基本原理没有削弱而应用性更强了。这些尝试和努力是否成功，尚待于读者的鉴定。

本书的编写是在化学工程专业教学指导委员会的支持和鼓励下完成的。从第二章到第五章由徐汛同志执笔，其余由朱自强同志执笔，并作了全书的通读和修改。在编写过程中得到了谢荣锦同志和冯杰同志的帮助，他们分别提供了部分习题和帮助整理了书稿。第二版初稿又得到了天津大学余国琮教授的审阅，他仔细审阅，鼎力指导，热情鼓励，为本书的问世，作出了重要的贡献。在此一并致以深切的谢意。

由于编者水平所限，加上时间仓促，本书还会有不少不足之处，尚祈广大化工教育、科技工作者和读者们多加关心和指正。编者在此预先表示不胜感荷。

朱自强

一九九零年五月九日 于杭州

主要符号表

A	摩尔亥姆荷茨自由能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$		逸度、分压、摩尔分数和逸度系数等表示的化学反应平衡比
A	范拉方程参数		
A	马居斯方程参数		
A_N	焓, J		k 玻尔兹曼常数, $1.38044 \times 10^{-16} \text{erg}\cdot\text{K}^{-1}$
a	基团配偶能量参数, K		k_{12} 二元系的相互作用参数
a	活度		M 分子量
a	范德华方程参数, $\text{MPa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$		M 泛指热力学函数
a	R-K方程参数, $\text{MPa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{K}^{1/2}$		m 质量流量, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
B	第二维里系数, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		m 多变指数
B_i	体系中第1个元素的克原子总数		m 质量, kg
b	范德华方程参数, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		N 物种数
b	R-K方程参数, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		N 分子数
C	第三维里系数, $\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$		P 压力, MPa
C	独立组分数 (相律)		p_i 分压, MPa
C_p	摩尔恒压热容, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		P^s 饱和蒸汽压, MPa
C_v	摩尔恒温热容, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		P_{cm} 混合物的虚拟临界压力
$C_{p,pmh}^*$	计算理想气体焓变用的平均摩尔恒压热容, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		P_{cm} 混合物的虚拟对比压力
$C_{p,pmh}^*$	计算理想气体焓变用的平均摩尔恒压热容, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		Q 热量, J
c	浓度, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$		Q_k 基团面积参数
E	能量, J		q 单位质量传热量, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
E_k	动能, J		q 面积参数
E_p	位能, J		R 通用气体常数, $8.3147\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
E_s	焓, J		R 独立反应数 (相律)
e	单位质量能量, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$		R_k 基团体积参数
F	自由度 (相律)		r 压缩比
f	逸度, MPa		r 体积参数
G	摩尔自由焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$		S 摩尔熵, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$(\Delta G^\circ)_i$	标准生成自由焓, J		S 特殊限制方程数 (相律)
g	重力加速度, $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$		s 比焓 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
H	摩尔焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$		T 绝对温度, K
$(\Delta H^\circ)_i$	标准生成焓变 (标准生成热), J		T_c 环境温度, K
h	比焓, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$		T_{cm} 混合物的虚拟临界温度
K	绝热指数		T_{cm} 混合物的虚拟对比温度
K	汽液平衡比		t 摄氏温度, $^\circ\text{C}$
K	化学反应平衡比		U 内能, J
$K_{a1}, K_{a2}, K_b, K_p, K_v, K_w$	分别以活度、浓度		u 线速度, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
			V 摩尔体积, m^3
			V_{cm} 混合物的虚拟临界体积

v 比容, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
 W 功, J
 W_f 流动功, J
 W_L 损耗功, J
 W_s 单位时间所作的轴功, $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
 $W_{s(R)}$ 可逆轴功, J
 W_{id} 理想功, J
 w 单位质量流体所作的轴功, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

X_i 基团摩尔分数
 X_{iL} 局部摩尔分数
 $X^{(i)}$ 第 i 个元素
 x 液相组分摩尔分数
 y 汽相组分摩尔分数
 Z 压缩因子
 Z_{em} 混合物的虚拟压缩因子
 z 位高, m

希 文

α 相对挥发度
 α_{ij} NRTL方程的有序参数
 β 液体体积膨胀系数
 β 化学式中元素的系数
 Γ 基团活度系数
 γ 组分活度系数
 γ^c 组合部分活度系数
 γ^R 剩余部分活度系数
 Δ 过程始终态性质的差值
 ε 反应进度
 η 效率
 Θ_m 基团 m 的面积分数
 θ 平均面积分数
 Λ 威尔逊方程参数
 λ 未定常数
 μ 化学位, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

γ 化学反应计量系数
 $\gamma_i^{(k)}$ 分子 i 中基团 k 的数目
 ζ 制冷系数
 ζ 局部体积分数
 Π 连乘符号
 π 相数 (相律)
 ρ 密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 τ_{ij} UNIQUAC 方程参数
 τ_{ii} NRTL方程参数
 Φ 平均体积分数 (UNIQUAC方程)
 ϕ 逸度系数
 ϕ 体积分数 (威尔森方程)
 ψ 基团配偶参数
 ω 偏心因子
 ω 制热系数

上 标

\circ 标准态
 $-$ 偏摩尔性质
 \wedge 混合物中组分性质
 ∞ 无限稀释
 $*$ 理想气体

E 过量性质
 L 液相
 R 剩余性质
 V 气相
 id 理想溶液

下 标

c 临界性质
 g 气态
 H 高温
 $i, j, k \dots$ 组分

L 低温
 l 液态
 v 对比性质
 t 总量

目 录

主要符号表

第一章 绪论	1
1.1 化工热力学的范畴和任务	1
1.1.1 化工热力学发展简述	1
1.1.2 化工热力学的研究范畴和在过程开发中的作用	1
1.2 化工热力学的特点和限制	3
1.3 化学工程师需要热力学	4
主要参考文献	5
第二章 流体的热力学性质	6
2.1 纯物质的 PVT 行为	6
2.2 流体的状态方程式	7
2.2.1 理想气体方程	7
2.2.2 维里 (Virial) 方程	8
2.2.3 立方型方程式	10
2.3 PVT 关系的普遍化计算	13
2.3.1 普遍化状态方程式	13
2.3.2 两参数普遍化压缩因子图	14
2.3.3 偏心因子与三参数压缩因子图	17
2.3.4 普遍化第二维里系数关系式	20
2.4 真实气体混合物	23
2.4.1 混合规则与虚拟临界参数	23
2.4.2 阿玛格 (Amagat) 定律和普遍化压缩因子图联用	24
2.4.3 真实气体混合物的状态方程式	25
2.5 液体的容积性质	29
2.6 纯流体的热力学性质	30
2.6.1 热力学基本关系式	30
2.6.2 焓和熵的计算式	31
2.6.3 剩余性质	32
2.6.4 液体的焓变和熵变计算	38
2.6.5 气体热力学性质普遍化关联	39
习题	48
主要参考文献	49
第三章 热力学第一定律及其应用	50
3.1 闭系非流动过程的能量平衡	50
3.2 开系流动过程的能量平衡	50

3.3. 稳流过程的能量平衡	52
3.3.1. 开系稳流过程的能量平衡式	52
3.3.2. 稳流过程能量平衡式的简化形式及其应用	54
3.3.3. 轴功	59
3.3.4. 热量衡算	63
3.4. 气体压缩过程	68
3.4.1. 压缩过程热力学分析	68
3.4.2. 单级压缩机可逆轴功的计算	69
3.4.3. 多级压缩功的计算	72
3.4.4. 气体压缩的实际功耗	74
3.4.5. 叶轮式压缩机	74
习题	74
主要参考文献	75
第四章 热力循环——热力学第二定律及其应用	77
4.1. 热力学第二定律	77
4.2. 熵	78
4.2.1. 热力学第二定律用于闭系	80
4.2.2. 孤立体系熵平衡式	82
4.2.3. 开系熵平衡式	82
4.3. 热力学图表及其应用	85
4.3.1. T - S 图的构成和性质	86
4.3.2. 焓熵图	89
4.3.3. 压焓图	90
4.4. 蒸汽动力循环	91
4.4.1. 卡诺循环	91
4.4.2. 朗肯循环	92
4.4.3. 朗肯循环的改进	95
4.5. 制冷	98
4.5.1. 制冷原理与逆卡诺循环	98
4.5.2. 蒸汽压缩制冷循环	99
4.5.3. 吸收式制冷循环	102
4.5.4. 制冷工质的选择	103
4.6. 热泵	104
习题	105
主要参考文献	107
第五章 化工过程热力学分析	108
5.1. 基础理论	108
5.1.1. 能量的级别	108
5.1.2. 理想功 W_{id}	109
5.1.3. 不可逆过程的损耗功 W_L	115

5.2	化工单元过程热力学分析	118
5.2.1	流体流动过程	118
5.2.2	传热过程	119
5.2.3	分离过程	122
5.2.4	化学反应过程	123
5.3	过程热力学分析的三种基本方法	126
5.3.1	焓与熵	126
5.3.2	两种损失和两种效率	133
5.3.3	热力学分析的基本方法汇总	135
5.4	合理用能基本原则	144
	习题	145
	主要参考文献	147
第六章	溶液热力学基础	148
6.1	变组成体系的热力学性质	148
6.1.1	开系的热力学关系式和化学位	148
6.1.2	偏摩尔性质	150
6.2	逸度和逸度系数	152
6.2.1	定义	152
6.2.2	纯气体逸度	153
6.2.3	凝聚态物质逸度	160
6.2.4	混合物中组分的逸度和逸度系数	161
6.2.5	温度和压力对逸度的影响	168
6.3	理想溶液和标准态	169
6.4	均相液体混合时的性质变化	171
6.4.1	混合体积变化	172
6.4.2	混合过程的焓变和焓浓图	173
6.4.3	过量热力学性质	176
6.5	活度和活度系数	179
6.5.1	定义	179
6.5.2	标准态和归一化	180
6.5.3	温度和压力对活度系数的影响	180
	习题	183
	主要参考文献	185
第七章	液体相平衡	186
7.1	相平衡的判据和处理方法	186
7.1.1	相平衡的判据	186
7.1.2	状态方程法	188
7.1.3	活度系数法	190
7.2	二元系的组分活度系数和组成间关系	192
7.2.1	非理想溶液的过量自由焓	193

7.2.2.	伍尔 (Wohl) 型方程	194
7.2.3.	局部组成型方程	198
7.3.	汽液平衡	203
7.3.1.	热力学关联方程	203
7.3.2.	热力学一致性检验	205
7.3.3.	多元系的汽液平衡	209
7.3.4.	汽液平衡的发展趋向和建议	212
7.4.	气液平衡	213
7.4.1.	含超临界组分体系的热力学	213
7.4.2.	用状态方程计算气液平衡	216
7.5.	液液平衡	218
7.5.1.	部分互溶体系的热力学	218
7.5.2.	液液平衡计算	221
7.6.	基团贡献法简介	224
	习题	227
	主要参考文献	229
第八章	化学反应平衡	231
8.1.	化学计量学和反应进度	231
8.2.	均相化学反应	234
8.2.1.	真实气体混合物中的反应	235
8.2.2.	液相混合物中的反应	237
8.3.	非均相化学反应	240
8.3.1.	不考虑相平衡的非均相化学反应	240
8.3.2.	考虑相平衡的非均相化学反应	242
8.4.	复杂化学反应平衡	248
8.4.1.	化学反应体系的相律	248
8.4.2.	复杂化学反应平衡问题的分析	251
8.4.3.	复杂化学反应平衡计算	253
	习题	256
	主要参考文献	257
附录一	附表	258
附表1	临界常数和偏心因子	258
附表2	理想气体热容	260
附表3	水蒸汽热力学性质(水蒸汽表)	261
附表4	一些物质的热力学函数	271
附表5	龟山-吉田环境型的元素化学焓	277
附表6	主要的无机和有机化合物的摩尔标准化学焓 E_{xc}° 以及温度修正系数 ζ (E_{xc}° 用 龟山-吉田环境模型计算)	278
附表7	流体的普遍化数据	280
附表8	单位换算表	299
附录二	组分逸度系数方程式的推导	300

第一章 绪 论

1.1· 化工热力学的范畴和任务

1.1.1· 化工热力学发展简述

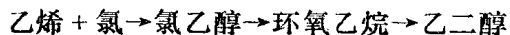
热现象是人类最早接触到的自然现象之一。相传远古时代有燧人氏钻木取火，用现代科学的语言来说，就是由机械功转化为内能，温度升高发生燃烧。十二、十三世纪时，在我国就记载有走马灯和使用火药燃烧向后喷气来加速箭支的飞行，可以说是现代燃气轮机和火箭等喷气推进器的始祖。但是，把人类对热的认识积累而形成一门科学却是近300年的事。从观察和实验总结出来的热现象规律，构成热现象的宏观理论，叫做热力学。在英语中“热力学”这个词表示热和力之间的关系或意味从热能转变成机械能。为了提高蒸汽机的效率和创造出性能更好的热机，有必要对它们的工作规律进行广泛的研究。十九世纪中叶，把热机生产实践和实验结果提到理论的高度，确立了关于能量转化和守恒的热力学第一定律和关于热机效率的热力学第二定律。主要由这两个基本定律在逻辑上和数学上的发展，形成了物理学中的热力学部分。它除了为分析、研究和创造各种类型热机提供理论基础外，还广泛地渗透到其它学科中去，例如热力学理论和化学现象相结合，形成了化学热力学，它是研究物质的热性质，化学、物理过程的方向和限度等普遍规律的基础学科。

蒸汽机的发明，生产和其相应的科学研究的开展建立了热力学的基本定律，热力学的发展又反过来在热机设计和创新方面起着决定性的作用，在学科上形成了工程热力学。广而言之，热力学是一门研究能量及其转换的科学，它能预言物质状态变化的趋势，并能研究伴有热效应体系的平衡。在化学和其相关工业的生产和科学实验中，有大量的这类问题需要解决，化工热力学也就应运而生。由于既要解决化学问题，又要解决工程问题，所以化工热力学实际上是集化学热力学和工程热力学两者主要部分的大成。自1944年，道奇（Dodge）写出了第一本“化工热力学”教科书后，几十年来，国内外在这方面都有很大的进展，教学工作也颇有成效，史密斯和范内斯（Smith and Van Ness）合写的“化工热力学导论”已出了四版。化工热力学已成为化学工程系（专业）的本科生和研究生的必修课。可以说，化工热力学已成为化学工程学的主要分支学科之一。尽管热力学是一门比较古老的学科，但在化学和其相关工业中的应用还在继续扩大，浩瀚的文献和众多的应用忠实地记下了化工热力学的诞生和发展。

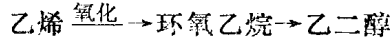
1.1.2· 化工热力学的研究范畴和在过程开发中的作用

化工热力学的主要研究范畴在于决定设计分离过程、化学反应器所需的相平衡以及化学反应平衡的数据、参数和平衡时的状态以及对化工过程进行热力学分析。过程或产品开发是综合性的任务，需要多种学科研究和生产技能的配合，当然其中不乏有化工热力学的课题。简要归纳如下：

(1) 为了降低原料消耗，利用当地资源，制止环境污染和不用剧毒物质作原料等，要求发展直接合成新工艺。五十年代，采用以乙烯和氯为原料的氯醇法生产乙二醇，共有三步：



氯醇法不但流程长，辅助原料氯的成本高，而且使用了氯，给后处理带来许多麻烦。六十年代，乙烯直接氧化法实现了工业化，该法不再使用氯，且把流程缩短为二步：



七十年代，由乙烯直接合成乙二醇已经成功，产品收率从乙烯氧化法的75%提高到90%，意味着每生产1公斤乙二醇所消耗的乙烯量比乙烯直接氧化法又降低了17%。用热力学的方法来判断这些新工艺是否可行，在什么条件下才可行，将对节省过程开发中的人力、物力和研究时间有很大的帮助。

(2) 提高产品质量是化工生产始终不渝的任务，特别是高新技术的出现和人类健康的要求，需要有高纯度的产品。例如在酒精生产中，甲醇含量一直是人们所关注的问题。无论是工业用、药用还是食用酒精，对甲醇含量都有严格规定。从我国中、小型酿酒厂普遍采用的“两塔制”工艺来看，在精馏塔底部和顶部能除去一小部分甲醇，大部分甲醇仍随侧线产品酒精一道流出，致使酒精中甲醇含量偏高，严重影响质量。杨志才等^①曾用范拉方程研究了乙醇-水-甲醇系的汽液平衡，计算出在甲醇微量、水少量情况下的有关数据，得出了在乙醇浓度较高、甲醇和水浓度较低的情况下，混合物蒸汽中的甲醇浓度都高于液相中的甲醇浓度的结论。可利用蒸馏来降低乙醇中的甲醇含量。经过蒸馏设计和经济衡算，对一年产6000吨的酒精厂进行改造，改造前酒质等级为3级，改造后为1级，经济核算表明，每年可增加净收入上百万元。

(3) 在化工生产中，特别对产品众多、更新迅速、分离要求较高的石油化工产品来说，在设计、生产操作和产品质量控制中需要大量的多元相平衡数据，以便在冷凝、汽化、闪蒸、液相节流、蒸馏、吸收、萃取和吸附等单元操作中应用。这些都是提高分离设备效率，创造新型和大型分离设备的必备条件，也是减少能耗的基础工作。目前，相平衡热力学已从化工产品扩充到生物物质。双水相萃取在生物技术中是一种很有前途的分离方法，用来分离蛋白质（包括酶）、核酸、病毒、细胞、细菌、叶绿体和线粒体等。组成双水相体系的组分是聚合物（如聚乙二醇）、葡聚糖或盐（如磷酸盐）和水。由上述三种组分构成两个液相，两液相中含有大量的水（90%左右），故称为双水相。酶或其它生物物质在其间进行分配，从而得到分离。虽然双水相萃取平衡热力学问题研究还很不够，但已经开始，这是用化工热力学的原理解决或分析生物技术问题的一个范例。

(4) 在过程开发中的关键步骤是如何把实验室成果进行放大，实现工业化。这不仅需要运用化学工程的原理和方法，还需大量的基础数据，包括热力学数据和其它化工物性数据。除了进行必要的测定外，还要研究数据的关联和推算，并将其归纳成方程，以便进行电算。据统计，现已有 10^3 种以上的无机物和 6×10^6 种以上的有机物，而热力学性质研究比较透彻的纯物质只有100种左右。为此，物质热力学性质的估算，状态方程的开发，对应态原理的运用都是大家熟知的热力学基础工作。在实用中，不仅要求算纯物质的物性数据，更需要的是混合物的数据。由于组成这一参数的引入，大大扩充了热力学研究的工作量和提高了测定、计算的难度。因此，混合物的热力学性质研究和计算已成为化工热力学的主攻方向之一。必须指出，积极获取新的、有实用价值的实验数据，如含极性物质、聚合物、大分子等的体系，电解质溶液，以及高压、低温下的物性数据等仍是当务之急，没有实验数据将是无源之水，无本之木。但又不能过于依赖用实验方法来解决过程开发中所要求的热力学数据，

^① 杨志才，张志炳，陈宁，石油化工，16,5,361(1987)。

因为实验工作毕竟既费人力，又耗物力，需时又比较长。加上过程开发中所要求的温度、压力或组成的条件众多，且又严格，有的条件甚至在实验室内难以建立，这就需要借助热力学、分子物理和计算科学等方面的原理和成就，建立模型，以达到从易测准的数据来推算难以测定的数据，用最少量实验数据获得最系统信息的目的。当前，生物化工正在兴起，在设计、放大和过程开发中的问题要比传统的化工产品更为困难。究其原因，除了涉及生物活性物质容易失活和变性外，缺乏含生物物质体系的基本物性数据更是一个目前尚不易克服的障碍。

(5) 物料衡算和热量衡算是化工工艺设计的基础，是决定生产过程中所需设备数目和设备主要尺寸的依据。在生产过程标定，操作条件分析，工艺设备改造和各种方案比较时都要进行物料和热量衡算，而热量衡算就是热力学第一定律的具体应用。随着化工装置的大型化，工艺设计和操作分析的定量要求更趋严格，对复杂的工艺流程需进行模拟计算，以便在宽广的范围内进行多方案比较，以达到优化的目的；同时也加深了对工艺过程内在规律的了解。化工流程模拟系统是一种综合性的计算机程序系统，专门用于模拟化工过程和设备，以及模拟由这些单元过程组成的整个化工工艺系统的综合软件。用电算进行流程模拟时，往往要进行几万次的物性计算，约占机时的80%，而其中热物性和平衡数据的计算量为50%~80%。这不仅说明了物性数据的重要，还从另一侧面说明数据的精度会对化工流程和装置的技术经济指标发生不小的影响。

1.2· 化工热力学的特点和限制

经典热力学有两个特点：不研究物质的结构和不考虑过程的细节，因此决定了它的优缺点。在用严格热力学导出的结论中，没有任何假想成分，可靠性大。如从液体的蒸发热和汽、液两相密度可导出该液体的蒸汽压与温度间的正确关系。但因不研究物质的结构，不考虑过程的机理，就不能对现象有更深刻的理解。经典热力学只能处理平衡问题，却不问怎样来达到平衡状态。只要知道体系的初态和终态，就可计算热力学状态函数。可是只能算出物理或化学过程的推动力，却无法计算阻力。因此，在速率问题上，就显得无能为力。

生产问题、过程开发的综合性强，影响因素多，决不能期待用一个学科、一种技术去解决，而有赖于各种学科、多种技术相互配合，相互渗透，用综合分析的方法去认识它，解决它。图1-1表达了过程开发和化学工程各分支学科间的关系。从此看出，化工热力学确是化学工程的基础部分。犹如砌墙，它是第一层和第二层砖块，没有它，是无法有高层建筑的。当然，化工热力学本身还不是高层建筑，尚不能非常直接地和产品的经济效益挂钩，但它却是过程和产品开发中不可缺少的一个组成学科。应该本着这样的理解和要求，去学习和研究化工热力学。

经典热力学最大的不足在于其不能定量地预算物质的宏观性质。统计热力学通过配分函数的概念把分子体系的统计行为和物质的宏观性质联系起来，并预算了这些性质。但目前尚停留在简单物系的性质计算上，对于化学及其相关工业中常见的复杂或非理想体系的计算，尚有很大的困难。近20年来，分子热力学正在兴起，其主要的思路在于把经典热力学、统计热力学、分子物理、物理化学和有限的实验数据合成起来，获得物理模型。从而进行宏观热力学性质的计算。分子热力学模型的构成步骤，大体上可作如下表示：

- (1) 尽量利用统计热力学的成就，至少以此为出发点来构作模型。
- (2) 运用合适的分子物理和物理化学的概念来建立模型，用真实可测量的性质来表达

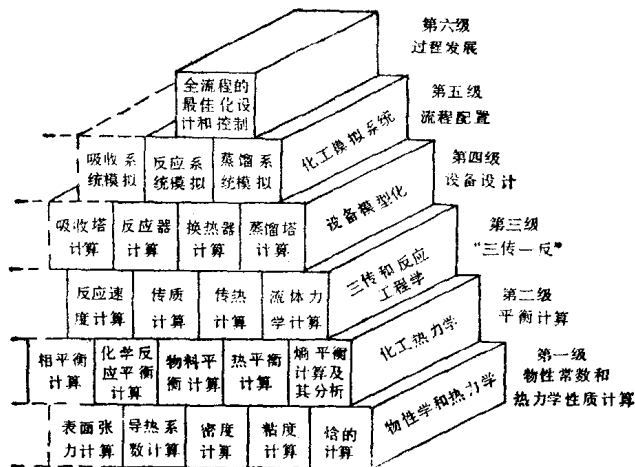


图 1-1 化工热力学和其它化学工程分支学科间的关系

抽象的热力学函数。

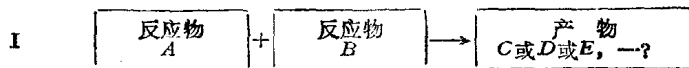
(3) 从非常少量，但有代表性的实验数据来得到模型参数。

(4) 借助已得的模型参数计算在不同条件和要求下的热力学性质。

分子热力学模型的理论性较强，需要的实验数据又较少，随时可以利用物理和化学理论上的成就来提高模型的理论水平，从而或推广其应用范围，或提高其交联和推算的精度，因此，国内外许多学者都以此作为研究内容，是有其充分理由的。

1.3. 化学工程师需要热力学

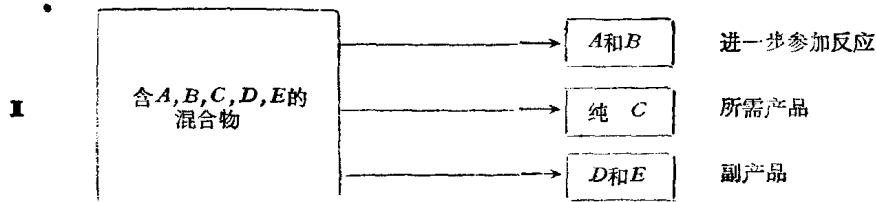
化学产品的制备过程中，有两类问题必须要考虑，如图1-2所示。第一类问题是当原料A和B作用时，必须找出在给定条件下得到什么产品（C？或D？或E？），得到的最大量是多少？第二类问题是因为必须把产品C从副产物D和E，以及从原料A和B中分离出来，那么如何能将C分离出来？



A和B能否给出C？或者D？或者E？或者是它们的全部？

什么是其最优的条件（如压力，温度等）？

如果制备产品C，其产率如何？

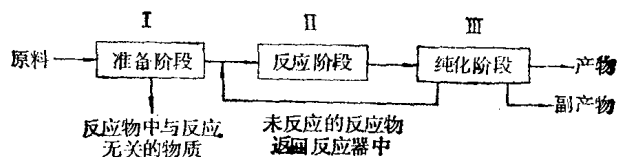


怎样分离，方可得纯物质C？

图 1-2 化学品制备中的两大问题

为什么会提出上述两类问题，可从图1-3所示的化工厂简图中作进一步的说明。在所示出的三个步骤中，中间的是反应器，在此发生化学反应，但其所用反应物必须纯化，往往不能直接取自天然物质。自然界中存在的往往是混合物，如石油和空气，对此需进行分离，除去不需要的物质。同样从反应器出来的产物，往往也是混合物，需进一步分离提纯，才能

得到纯净的产物。并将未反应的原料再循环回到反应器中去。常言化学反应器是化工厂的“心脏”，但反应器要有一张“口”，从它引入精制过的反应物，而且它的后面还有一个“消化”系统，旨在“消化”反应器的出料。



步骤 I 和 III 主要是分离操作（如蒸馏、吸收、萃取等）。
在典型的化工厂中，分离操作的投资费用占全厂投资的40—80%

图 1-3 化工厂示意图

上面谈到的第一类问题，主要由化学反应平衡的原理来分析和研究，而第二类问题则由相平衡原理来分析和研究。至于设计过程中的其它项目，如压缩机和蒸汽制冷循环，热交换器的热力学效率等乃至整个过程的有效能分析，都要运用热力学原理和模型。不言而喻，在以上各类计算中一定涉及不同体系（混合物和单质）的热力学性质和其它化工物性，都需要依靠热力学的关联和推算来解决，否则流程、设备等均难以设计，当然更谈不上工厂的技术经济指标的核定和预算。为此，化学工程师必须学习化工热力学，需要有坚实的热力学基础知识。此外，深切理解热力学的方法论，对于扩展思路和提高思维的严密性和逻辑性都是很有帮助的。

主要参考文献

- [1] Dodge, B. F., "Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, New York, 1944.
- [2] Smith, J. M. and Van Ness, H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed. Mc Graw-Hill, New York, 1987.
- [3] Miller, E. J. and Geist, J. H., Proceedings CIESC-AIChE, Vol. 1, 161, Chemical Industry Press, Beijing, 1982.
- [4] 朱自强, 姚善泾, 金彰礼, 《流体相平衡原理及其应用》, 浙江大学出版社, 1990年。

第二章 流体的热力学性质

03

流体通常包括气体和液体两大类。一般将流体的压力 P 、温度 T 、体积 V 、内能 U 、焓 H 、熵 S 、自由能 A 和自由焓 G 等统称为热力学性质。其中压力、温度和体积易于直接测量，这三者称为容积性质。其余的不能直接测量。从广义上看，流体的逸度和热容(C_p 与 C_v)等也属热力学性质。

在化工生产中，多数场合涉及流体。分离过程中的蒸馏、吸收、萃取等单元操作，处理的都是流体。蒸发、结晶和吸附则部分涉及流体。对于反应过程，均相反应物料完全是流体。多相反应如焙烧和多相催化也要遇到流体。因此，流体性质的研究对化工过程的开发和设计是必不可少的基础工作。

研究热力学性质的目的在于揭示平衡时温度、压力、体积、组成之间，以及它们与其它热力学性质之间相互关系的规律。譬如化工计算经常碰到的热和功往往用焓变求得。焓不能直接测量，但可通过能直接测量的 PVT 和 C_p 等性质来计算焓变。流体的 PVT 关系既是计算其他热力学性质的基础，又可用于设备或管道尺寸的设计。本章先介绍流体的 PVT 关系，然后再讨论其他热力学性质(焓和熵)的计算方法。

2.1. 纯物质的 PVT 行为

图2-1示出了纯物质的 $P-T$ 关系。从相律可知，在三相点2处，自由度为零。在两相平衡线12、2C和23上，只有一个自由度。在单相区内自由度为二。临界点C代表纯物质能保持汽-液平衡的最高温度和压力。在临界点，两相难于分辨，气相和液相间没有非常清晰的界限。气相是指在等压条件下，降低温度可以冷凝的相。气相区又可分成两部分，在虚线的左面，三相点2的上面，不论在等温条件下压缩，或是在等压条件下冷却。都会出现冷凝，这一区域通常称为蒸汽；在虚线的右边，通常称为气体。液相是指等温条件下，降低压力可以汽化的相。

一般认为流体是气体和液体的总称。但图2-1用虚线划出的压缩流体却有另外的含义。无论是液体到流体，还是从气体到流体，都是一个渐变的过程，不存在相变。另外，由液相点A经过流体区到气相点B(如图2-1所示)也没有相变发生。因此，它既不同于液体，也不同于气体，而是气体、液体之间能进行无相变转换的，高于临界温度和临界压力条件下存在的物质。也有人称其为超临界流体。目前有人将其作为萃取溶剂，从固体或液体中萃取某些有用物质以达到分离的目的。这是正处于积极开发、并十分引人注目的新技术。超临界流体特别适用于提取和分离难挥发的浓度很低的和热敏性的物质。该技术对节能、保护环境等都具有潜在的重要意义。

图2-1没有表达出体系的体积，若把纯物质的 PVT 都画出，则如图2-2所示。大于临界温度的等温线 T_1 、 T_2 和相界线不相交，曲线十分平滑。小于 T_c 的等温线 T_3 、 T_4 呈现出三个部分。水平部分表示汽、液间互相平衡，在恒定的温度下，压力也不变化，这就是纯物质的蒸汽压。水平线上各点表示不同含量的汽、液平衡混合物，变化范围从100%饱和蒸汽到100%饱和液体。曲线AC为饱和液体线，曲线BC为饱和蒸汽线。在曲线ACB下为两相区，其