



高等学校教材

化工热力学

第二版

陈钟秀 顾飞燕 胡望明 编

3.1
ZE2



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

化工热力学

第二版

陈钟秀
顾飞燕 编
胡望明

教材出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化工热力学/陈钟秀, 顾飞燕, 胡望明编. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2001. 6
高等学校教材
ISBN 7-5025-3039-8

I. 化… II. ①陈…②顾…③胡… III. 化工-
热力学-高等学校-教材 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 01007 号

高等学校教材
化工热力学

第二版

陈钟秀

顾飞燕 编

胡望明

责任编辑: 梁虹 赵玉清

责任校对: 陈静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 20½ 字数 499 千字

2001 年 6 月第 2 版 2001 年 6 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-3039-8/G·762

定价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第二版前言

本书自第一版出版以来,已连续 5 次印刷,共计 32000 册,得到了读者的广泛支持。1996 年荣获全国高等学校化工类优秀教材原化学工业部二等奖;1998 年获浙江省科学技术进步三等奖;1999 年被浙江省教育委员会确定为“浙江省高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革课题”。随着科学技术的不断发展,根据拓宽专业基础,提高综合素质,增加创新能力的要求,我们深感热力学教材在阐述热力学原理时,除了注意其在工程中的应用外,还需要反映近代热力学的发展。为此,在广泛征集第一版教材使用意见和建议下对本书进行重新组织编写。书中第 8、9 章和第 11 章是重新编写的,其他章节在原有基础上也作了较大的修改和增减。在某些内容上标有 * 号的,教学中可根据情况适当取舍。为加强本书应用性,在各章增加了相应的例题与习题。

根据国家法定表示方法,规定系统得功时 W 为正值,而对环境做功时 W 为负值,这与以往不少教材中的习惯规定相反,务请注意。

本书的编写得到了化学工程与工艺专业教学指导委员会的支持和鼓励。浙江大学吴兆立教授担任了本书的主审,给予了认真的审阅和热情的指导。四川联合大学苏裕光教授对本书提出了宝贵意见。全国许多兄弟院校中的任课教师也为第二版的编写提出了许多中肯意见。在此一并表示衷心的感谢。

本书第 1、6、7 章由顾飞燕执笔,第 2、8、9 章由胡望明执笔,其余由陈钟秀执笔。本书有化工热力学例题与习题(第二版)与之配套。由于编者水平有限,书中不当之处,敬请批评指正。

编 者

2000 年 9 月

内 容 提 要

本书在第一版及广泛征集兄弟院校使用意见的基础上重新组织编写。为了适合于化学工程与工艺、制药工程、环境工程等相关专业教学计划的需要，与第一版相比，本书在内容上增加了近代热力学的一些相关内容，其余章节在原有基础上也作了较大的调整、修改和补充。全书内容在全面、精简的前提下，尽量做到理论联系实际。

本版内容包括：绪论、流体的 p - V - T 关系、纯流体的热力学性质、流体混合物的热力学性质、化工过程的能量分析、蒸汽动力循环与制冷循环、相平衡、高分子体系的热力学性质、界面吸附、化学反应平衡和物性数据估算等，共十一章。书中安排了较多的例题，附录列出了常用物质的物性数据和图表。

本书可作为大学本科化工类各专业的教科书，也可作为化工、材料和轻工等专业工程技术人员的参考用书。

本书有配套的化工热力学例题与习题。

第一版前言

化工热力学是化学工程学科的一个重要分支，是化工类专业必修的专业基础课程。1990年的全国高校化工工艺类专业教学指导委员会教材工作会议制订了化工热力学课程大纲，并确定由编者承担本书的编写工作。

在编写中，编者在多年的教学实践基础上，总结过去所编写的教材，参考了国内外近期出版的有关教材和专著，内容上注意了与物理化学课程的衔接。在着重阐述热力学原理的同时，注重其在工程中的应用，叙述上力求由浅入深。为了提高学生的运算能力，书中附有若干常用的计算机框图，在每章中安排了较多的例题，附录中列出常用物质的物性数据和图表。

全书共分8章。第1章绪论。第2、3章分别介绍流体及其混合物的 p - V - T 关系和热力学性质，这是学习后面各章的基础。第4章是化工过程的能量分析，对能量的有效利用进行分析和评述。第5章是蒸气动力循环与制冷循环。第6章是溶液的热力学性质。第7、8章是运用热力学解决化工领域中的相平衡与化学反应平衡的问题，这两章是热力学和传质、分离、反应工程间联系的纽带。

全国高等学校化工工艺类专业教学指导委员会对本书的编写给予了大力支持和鼓励。成都科技大学苏裕光教授担任本书的主审，给予了认真审阅和热情指导。浙江大学侯虞钧、吴兆立教授对本书提出了宝贵意见，化工热力学教研室全体同志提供了许多方便，在此一并深表谢意。

本书第1、5、7章由顾飞燕编写，其余由陈钟秀编写。由于编者水平有限，书中缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

编者

1991年12月于浙江大学

EAAK/07

目 录

1. 绪论	1
1.1 化工热力学的研究对象及其在化学工程中的应用	1
1.2 热力学的研究方法	2
2. 流体的 p - V - T 关系	4
2.1 纯物质的 p - V - T 关系	4
2.2 气体的状态方程	5
2.2.1 理想气体方程	6
2.2.2 立方型状态方程	6
2.2.3 多常数状态方程	11
2.3 对比态原理及其应用	13
2.3.1 对比态原理	13
2.3.2 以偏心因子为第三参数的对比态原理	14
2.3.3 普遍化状态方程	17
2.4 真实气体混合物的 p - V - T 关系	19
2.4.1 混合规则与虚拟临界参数	20
2.4.2 气体混合物的第二 Virial 系数	20
2.4.3 混合物的状态方程	21
2.5 液体的 p - V - T 性质	23
2.5.1 经验关联式	23
2.5.2 普遍化关联式	24
2.5.3 液体混合物的密度	25
3. 纯流体的热力学性质	28
3.1 热力学性质间的关系	28
3.1.1 单相流体系统基本方程	28
3.1.2 点函数间的数学关系式	28
3.1.3 Maxwell 关系式	29
3.2 热力学性质的计算	31
3.2.1 Maxwell 关系式的应用	31
3.2.2 剩余性质法	34
3.2.3 状态方程法	39
3.2.4 气体热力学性质的普遍化关系法	41
3.3 逸度与逸度系数	50
3.3.1 逸度及逸度系数的定义	50
3.3.2 气体的逸度	50
3.3.3 液体的逸度	56

3.4	两相系统的热力学性质及热力学图表	58
3.4.1	两相系统的热力学性质	58
3.4.2	热力学性质图表	58
4.	流体混合物的热力学性质	62
4.1	变组成体系热力学性质间的关系	62
4.2	化学位和偏摩尔性质	63
4.2.1	化学位	63
4.2.2	偏摩尔性质	63
4.2.3	Gibbs-Duhem 方程	69
4.3	混合物的逸度与逸度系数	70
4.3.1	混合物的组分逸度	70
4.3.2	混合物的逸度与其组分逸度之间的关系	74
4.3.3	压力和温度对逸度的影响	77
4.4	理想溶液和标准态	78
4.4.1	理想溶液的逸度、标准态	78
4.4.2	理想溶液和非理想溶液	79
4.5	活度与活度系数	80
4.6	混合过程性质变化	81
4.6.1	混合过程性质变化	81
4.6.2	理想溶液的混合性质变化	82
4.6.3	混合过程的焓变及焓浓图	84
4.7	超额性质	87
4.8	活度系数与组成的关联	90
4.8.1	正规溶液和无热溶液	90
4.8.2	Redlich-Kister 经验式	91
4.8.3	Wohl 型方程	91
4.8.4	局部组成型方程	93
4.8.5	基团贡献模型	97
5.	化工过程的能量分析	105
5.1	能量平衡方程	105
5.1.1	能量守恒与转化	105
5.1.2	能量平衡方程	105
5.1.3	能量平衡方程的应用	106
5.2	功热间的转化	109
5.3	熵函数	110
5.3.1	熵与熵增原理	110
5.3.2	熵平衡	112
5.4	理想功、损失功及热力学效率	114
5.4.1	理想功	114
5.4.2	损失功	116

5.4.3	热力学效率	116
5.5	焓与焓	118
5.5.1	焓与焓的概念	118
5.5.2	焓的计算	119
5.5.3	过程的不可逆性和焓损失	121
5.6	焓衡算及焓效率	125
5.6.1	焓衡算方程	125
5.6.2	焓效率	126
5.7	化工过程与系统的焓分析	127
6.	蒸汽动力循环与制冷循环	134
6.1	蒸汽动力循环	134
6.1.1	Rankine 循环及其热效率	134
6.1.2	Rankine 循环的改进	139
6.2	节流膨胀与作外功的绝热膨胀	143
6.2.1	节流膨胀	143
6.2.2	作外功的绝热膨胀	145
6.3	制冷循环	147
6.3.1	蒸汽压缩制冷	147
6.3.2	吸收式制冷	152
6.3.3	热泵及其应用	153
*6.4	深冷循环	154
6.4.1	Linde 循环	154
6.4.2	Claude 循环	156
7.	相平衡	159
7.1	相平衡的判据与相律	159
7.1.1	相平衡的判据	159
7.1.2	相律	160
7.2	汽液平衡的相图	160
7.2.1	二元体系的 p - T 图及临界区域的相特性	161
7.2.2	二元体系的 p - x - y 、 T - x - y 、 y - x 相图形态的类型	162
7.3	汽液平衡的计算	163
7.3.1	活度系数法	164
7.3.2	状态方程法	172
7.3.3	闪蒸计算	174
7.3.4	汽液平衡数据的热力学一致性检验	177
7.4	液液平衡	180
7.4.1	溶液的相分裂	180
7.4.2	液液平衡关系及计算	182
7.5	气液平衡	183
7.5.1	气体在液体中的溶解度	184

7.5.2	气体溶解度与温度的关系	185
7.5.3	状态方程计算气液平衡	187
*7.6	含盐体系的相平衡	188
*7.7	三元水盐体系的相图及其应用	190
7.7.1	简单三元体系的水盐相图及其分析	190
7.7.2	三元水盐体系相图的应用	193
8.	高分子体系的热力学性质	195
8.1	高分子化合物的特点	195
8.2	高分子溶液的热力学模型	195
8.2.1	Flory-Huggins 晶格模型理论	195
8.2.2	高分子稀溶液理论	199
8.3	高分子化合物的溶解	201
8.3.1	溶解过程特点	201
8.3.2	溶解过程热力学分析	202
8.3.3	溶剂的选择和评价	204
8.4	高分子体系的相平衡	205
8.4.1	高分子溶液的渗透压	205
8.4.2	高分子溶液的相分裂	208
*8.4.3	高分子化合物的共混	209
*8.4.4	交联高分子化合物的溶胀	210
8.5	聚合反应的热力学特征	212
8.5.1	聚合反应可能性的判断准则	212
8.5.2	聚合上限温度	213
*8.5.3	聚合焓和聚合熵	214
9.	界面吸附	217
9.1	界面热力学基础	217
9.1.1	界面张力和界面自由焓	217
9.1.2	界面热力学函数	217
9.1.3	界面自由焓对液体的影响	219
9.1.4	界面的吸附量	220
9.1.5	体系存在界面时的平衡判据	221
9.1.6	界面化学位	222
9.2	溶液界面吸附	223
9.2.1	Gibbs 吸附公式	223
9.2.2	溶液的界面张力	224
9.2.3	溶液界面吸附等温线和吸附等温式	224
9.2.4	溶液界面吸附层状态方程	225
9.3	气固吸附	226
9.3.1	气固吸附曲线	227
9.3.2	气固吸附等温方程	228

*9.3.3 混合气体吸附平衡	230
*9.3.4 吸附热	232
*9.4 液固吸附	232
9.4.1 液固界面吸附特点	232
9.4.2 浓溶液的液固吸附	233
9.4.3 稀溶液的液固吸附	234
9.4.4 二元液固吸附平衡计算	236
10. 化学反应平衡	238
10.1 化学反应平衡基础	238
10.1.1 化学反应的计量关系和反应进度	238
10.1.2 化学反应平衡常数及计算	240
10.1.3 温度对平衡常数的影响	243
10.2 平衡常数与平衡组成间的关系	245
10.2.1 气相反应	245
10.2.2 液相反应	248
10.3 工艺参数对化学平衡组成的影响	251
10.3.1 温度的影响	251
10.3.2 压力的影响	251
10.3.3 惰性气体的影响	251
10.3.4 反应物组成的影响	252
10.4 反应系统的相律和 Duhem 理论	253
10.5 复杂体系的化学反应平衡	258
10.5.1 复杂反应体系的处理	258
10.5.2 等温复杂反应的化学平衡	259
10.5.3 绝热反应的化学平衡	265
*11. 物性数据估算	270
11.1 基本物性常数估算	270
11.1.1 临界参数的估算	270
11.1.2 正常沸点的估算	274
11.1.3 偏心因子的估算	275
11.2 流体蒸汽压的估算	276
11.3 热化学性质估算	280
11.3.1 气体热容的估算	280
11.3.2 液体热容的估算	282
11.3.3 蒸发潜热的估算	286
11.4 数据的评估	290
主要符号表	292
附录	294
一 单位换算表	294
二 80 种化合物的物性数据表	294

三 Pitzer 压缩因子关系式的 Z 值	298
四 水蒸气表	302
五 氨 (NH_3) 的饱和蒸气表	308
六 氟利昂-12 (CF_2Cl_2) 的饱和蒸气表	308
七 常用的热力学图	309
八 烃类的 p - T - K 列线图	311
主要参考书	314

1. 绪 论

1.1 化工热力学研究的对象及其在化学工程中的应用

热力学是在研究热现象的应用中产生的。热力学基本定律、热力学函数以及其他基本概念构成了热力学理论的基础。它是研究能量、能量转换以及与能量转换有关的物性间相互关系的科学。如今，热力学已发展成为一门严密的、系统性强的学科。

热力学基本定律反映了自然界的客观规律，以这些定律为基础进行演绎、逻辑推理而得到的热力学关系与结论，显然具有高度的普遍性、可靠性与实用性，可以应用于机械工程、化学、化工等各个领域，由此形成了工程热力学、化学热力学、化工热力学等重要的分支。工程热力学研究热能与机械能之间转换的规律和方法以及提高能量转换效率的途径。化学热力学是将热力学理论和化学现象相结合，用热力学的定律、原理、方法来研究物质的热性质、化学过程及物理变化实现的可能性、方向性及进行限度等问题。

化工热力学是集化学热力学和工程热力学的大成，既要解决化学问题，又要解决工程问题。它是将热力学原理应用于化学工程技术领域。它的主要任务是以热力学第一、第二定律为基础，研究化工过程中各种能量的相互转化及其有效利用的规律，研究物质状态变化与物质性质之间的关系以及物理或化学变化达到平衡的理论极限、条件和状态。电子计算机的广泛应用已将繁复的计算变为可能，新的计算工具引进新的观点、新的方法以及新的理论。

近年来，以煤、石油、天然气、无机盐为原料的大型化学工业的发展，在化工、炼油、轻工、医药等工业中化工分离新技术的出现，使化工热力学研究的物质不仅是那些极性或非极性的小分子，而且扩展到电解质、高分子化合物、生物大分子；涉及的状态不仅是一般的气体、液体与固体，而且扩展到液晶、凝胶、超临界状态；讨论的问题不仅是常规的相平衡，而且进一步扩大到高压临界现象、界面现象以及综合相变与化学变化的耦合过程。以上这些均将拓宽和深化化工热力学的研究范畴，促进化工热力学学科的发展，更充分地发挥热力学理论在化学工程中的作用。

化工热力学是化学工程学的重要分支之一，与化学反应工程、分离工程关系密切。化工热力学在化学工程中的地位与应用可以简单地概括为：它是化工过程研究、开发和设计的理论基础。在科学研究与生产实践中，诸如指导与解决能量的合理利用、物质的有效分离与提纯、制备具有一定性能的材料、控制物质变化的方向性和限度以及如何提高产率等问题，热力学是必不可少的有力工具。具体阐述有以下几个方面。

① 测量、关联与推算不同条件下物质的平衡性质。化工生产中要涉及大量的物质，据不完全统计，现有 10 万种以上无机物以及近 400 万种有机物，若再考虑混合物，更不知其数。过程开发或化工生产中若不了解处理物料的物性及热力学性质，则无法分析流体间物质和能量的传递，也无法设计其分离过程，更无法认识其反应过程。而化工热力学中流体状态方程的研究，物质热力学性质的计算就是提供不同条件下纯物质及混合物的平衡性质的计算方法。对于实际研究的体系，根据热力学中平衡性质的理论，利用有限的实验数据可预测整个体系的性质。

② 化学工程师开发或设计某一化工过程，首先要解决的问题是能量的计算，同时对过程中能量的转化、传递、使用进行质和量的分析。建立于热力学第一、第二定律基础上的热力学分析为化工过程中能量的有效利用、减少损耗、达到节能的目的提供理论依据。

③ 化工生产中许多单元操作，如蒸馏、吸收、萃取、结晶、吸附等设备的设计、操作以及产品质量控制需要相应的相平衡，而相平衡关系的描述和计算正是化工热力学讨论的内容。另外，相平衡理论还可检验文献数据或实测结果的可靠性。

④ 热力学在新兴动力装置、制冷循环、气体液化工艺的开发利用上发挥重要的作用。生活和工程上广泛应用的热机，制冷，气体液化的原理，工作过程，提高循环效率的途径，工质的选用等都离不开热力学知识。

⑤ 物性及热力学性质是化工工艺设计中不可缺少的基础数据。在许多化工设计程序中，热力学的计算量可占计算机总时间的 50% 以上，有的甚至可高达 80%，可见热力学在化工中的重要性。

1.2 热力学的研究方法

热力学的研究方法，分为宏观研究方法与微观研究方法两类。

以宏观方法研究平衡态体系的热力学行为称为经典热力学。宏观研究方法的特点有以下几点。

① 将大量分子组成的体系视为一个整体，研究大量分子中发生的平均变化，用宏观物理量来描述体系的状态，以宏观观点考察体系间的相互作用，不考虑物质的微观结构与过程机理。

② 采用对大量宏观现象的直接观察与实验，总结出具有普遍性的规律。所以经典热力学的最大特点就是得到的规律或结论具有普遍适用性，不因具体体系而异。它好比一个通用的计算机程序，可以为不同的对象服务。

③ 此研究方法由于可靠性与严密的逻辑性，容易解决工程中问题，在化学工程中应用广泛。

宏观研究方法的不足之处是由于不涉及物质的微观结构，从而建立的热力学宏观理论不能解释微观的本质及其发生的内部原因。例如，当体系经历某一变化过程，经典热力学采用过程的初态和终态计算出体系的性质变化，此结果只能是过程的推动力，由于不考虑过程的机理，无法计算过程的阻力，所以经典热力学不能解决与推动力、阻力均有关的速度问题。另外，经典热力学基于可逆过程、平衡态两个重要概念，所得的结果是实际过程所能达到的最大极限，而实际过程往往是不可逆的。所以最合理的发展方向是建立不可逆过程热力学。近几年来对不可逆过程热力学的研究虽有所发展，但所得成果与进展在化工中的应用还很少。

微观研究方法是从微观角度，运用统计力学的方法，研究大量粒子群的特性。用微观观点与统计方法研究热力学的规律，称为统计热力学或分子热力学。它是对物质微观结构的观察与分析，预测与解释平衡状态下物质的宏观性质。其优点是对热力学原理可获得较深入的理解。这种研究方法在化工热力学学科的发展中得到重视，也已取得显著的效果。例如，考虑分子间相互作用可近似地推导 p - V - T 状态方程，推导液相活度系数的关联式等。微观研究方法的局限性是对物质的微观结构采用假设的模型，这假设的模型只是物质实际结构的近似描写，应用于复杂分子、高压下的气体或液体等体系中困难较大，就工程应用而言，还有一定的局限性。

经典热力学与分子热力学是关系密切又各自独立的两门学科。对热力学现象的研究上,它们能起到相辅相成、殊途同归的作用。实际上,一定条件下大量粒子的群体行为(如压力、温度、焓、熵等状态函数)就是物质内部粒子微观运动状态的统计平均值。这两种不同的研究方法,应用于同一体系,应得出相同的结论。经典热力学得出的是可靠的结果,可以检验微观理论的正确性,统计热力学的分析可深入现象的本质,使宏观的理论获得更为深刻的物理意义。

本书就工程应用而言,主要限于经典热力学范围,仅在某些章节,为了帮助理解宏观现象的物理本质,辅以必要的统计解释。

2. 流体的 p - V - T 关系

在众多的热力学性质中，流体的压力 p 、摩尔体积 V 和温度 T 是可以通过实验测量的；利用流体 p - V - T 数据和热力学基本关系式可计算不能直接从实验测得的其他性质，如焓 H 、内能 U 、熵 S 、自由焓 G 等。因此，流体 p - V - T 关系的研究是一项重要的基础工作。

2.1 纯物质的 p - V - T 关系

图 2-1 的三维曲面显示了处于平衡态下的纯物质 p - V - T 关系，曲面以上或以下的空间是

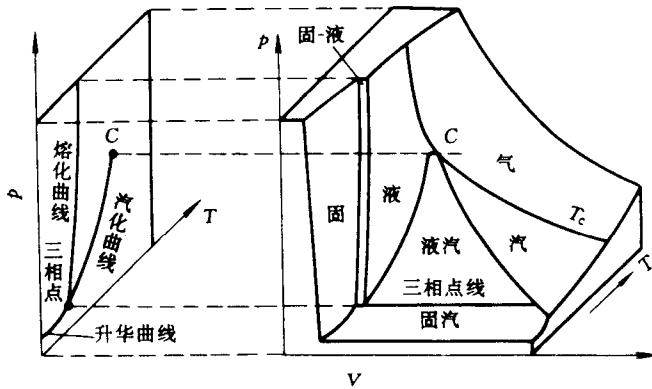


图 2-1 纯物质的 p - V - T 图

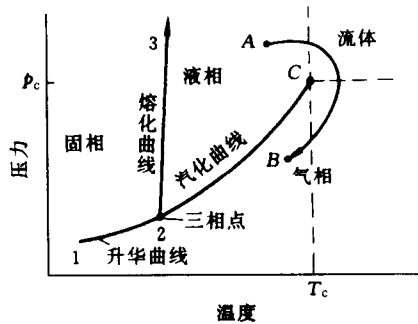


图 2-2 纯物质的 p - T 图

不平衡区。三维曲面上“固”、“液”和“气(汽)”分别代表固体、液体和气体的单相区；“固-汽”、“固-液”和“液-汽”分别表示固汽、固液和液汽平衡共存的两相区。两相区在 p - T 图(图 2-2)上的投影是三条相平衡曲线，升华线、熔化线和汽化线，三线的交点是三相点。汽化线的另一个端点是临界点 C ，它表示汽液两相能共存的最大压力和温度，即临界压力 p_c 和临界温度 T_c 。高于临界压力和温度的区域称为超临界流体区。从液体到流体或从气体到流体都是渐变过程，不存在相变。超临界的流体既不同于液体，又不同于气体。它的密度可以接近液体，但具有类似气

体的体积可变性和传递性质，可作为特殊的萃取溶剂和反应介质。因此，开发超临界流体区的分离技术和反应技术，近年来成为引人注目的热点。

流体 p - V - T 关系，还可以用以 T 为参变量的 p - V 图表示，见图 2-3。图中高于临界温度的等温线 T_1 、 T_2 ，曲线平滑且不与相界线相交，近于双曲线，即 $pV = \text{常数}$ 。小于临界温度的等温线 T_3 、 T_4 由三个不同部分组成。中间水平线段表示汽液平衡共存，在给定温度下对应一个确定不变的压力，即该纯物质的饱和蒸气压。汽液平衡混合物的组成从左端 100% 液体变化

到右端 100% 气体。曲线 AC 为饱和液体线，曲线 BC 为饱和蒸气线。曲线 ACB 下面是两相区，其左、右面分别为液相区和气相区。

等温线在两相区中的水平线段随着温度升高而缩短，最后在临界温度时缩成一点 C。从图 2-3 上看出，临界等温线在临界点上的斜率和曲率都等于零。数学上表示为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-2)$$

式 (2-1) 和式 (2-2) 提供了经典的临界点定义。Martin 和侯虞钧 (Hou Yujun) 在研究气体状态方程时发现，在临界点 p 对 V 的三阶和四阶导数也是零或是很小的数值。

随着温度变化，饱和液体和饱和蒸气的密度迅速改变，但两者改变的总和变化甚微。Cailleter 和 Mathias^① 注意到，当以饱和液体和饱和蒸气密度的算术平均值对温度作图时，得一近似的直线，如图 2-4 所示。这结果称为直线直径定律，常用于临界密度的实验测定。

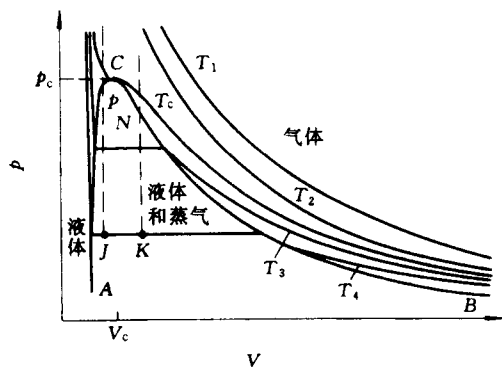


图 2-3 纯物质的 p - V 图

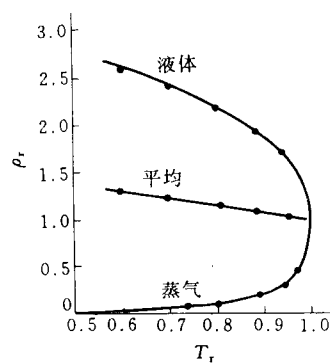


图 2-4 直线直径定律

2.2 气体的状态方程

描述流体 p - V - T 关系的函数式为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2-3)$$

据相律可知，纯流体的 p 、 V 、 T 性质中任意两个确定后，体系的状态也就确定了。故式 (2-3) 称为状态方程 (EOS)。状态方程的重要价值表现为：

① 用状态方程可精确地代表相当广泛范围内的 p - V - T 数据，从而大大减少实验测定的工作量；

② 用状态方程可计算不能直接从实验测定的其他热力学性质；

③ 用状态方程可进行相平衡计算，如计算饱和蒸气压、混合物气液平衡、液液平衡等。尤其在计算高压气液平衡时的简捷、准确、方便，是其他方法不能与之相比的。

总之，离散的 p - V - T 实验数据点，经状态方程函数化后，在化工过程开发和设计中，不但可避免传统查图查表的麻烦，而且借助电子计算机可实现准确快速的计算，极大提高工作效率。

一个优秀的状态方程应是形式简单，计算方便，适用范围广，计算不同热力学性质均有

① L. Cailleter, E. C. Mathias. Compt. Rend. 1886, 102: 1202.