

962075

HUAGONGRELIXUE

化工热力学

TQ013.1
3837

1985.12
830.1/2cm

涂淑凤 李前谋 编

华南理工大学出版社



HUAGONGRELIXUE

高等学校教材

化 工 热 力 学

涂淑凤 编
李前谋

华南理工大学出版社

内 容 提 要

本书系参考 1990 年全国化工工艺类和化学工程专业委员会拟定的教学大纲按 50 学时要求编写的。

全书共分六章:绪论;真实流体热力学性质及其求算;混合物的热力学性质;多组分相平衡;化工过程能量分析;压缩、膨胀、动力循环和制冷循环。

本书可作为化工类各专业的教材,大学专科和业余大学同类专业,可选择使用,也可供从事化工、轻工、建材、冶金和动力等专业的技术人员参考。

【粤】新登字 12 号

高等学校教材

化 工 热 力 学

涂淑凤 李前谋 编

责任编辑 谢树琪

*

华南理工大学出版社出版发行

(广州·五山·邮码 510641)

各地新华书店经销

华南理工大学出版社电脑排版室排版

广州利达印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 15.125 插页 2 字数 338 千

1992 年 12 月第一版 1992 年 12 月第一次印刷

印数 1—2 500

ISBN 7—5623—0398—3/TQ·20(课)

定价: 3.95 元

前 言

本书是供大学化工类各专业使用的教材,其前身是华南理工大学化学工程系的化工热力学课程讲义。

经过多年的努力,国内各兄弟院校的化工热力学课程已经有较为统一的要求,就总体而言,所含内容基本相同。然而,其内容的编排,材料的取舍,孰先孰后、何繁何简,一章一节之间往往随着编者的观点和见解不同而异。尤如傅鹰教授所说:“一节一例在甲书可引人入胜,移至乙书可能即味同嚼蜡。”化工热力学作为化学工程学的一门分支学科,有它自己的内容及范围,而作为一门课程的教材,它的内容及篇幅必须符合教学大纲的要求,同时也要考虑到与其它的先修课程和后续课程相互衔接。我们分析了教学大纲规定的所有内容,将其归纳为两大类:一是以研究流体体系热力学性质为中心的内容;另一类是围绕着热和功及其相互转变问题为基础的内容。然后,将其各自相对地集中,依照由简单到复杂、由一般到具体、由基础理论到实用的原则编排各部分内容和材料,组织成本书的体系。

按照上述的设想,本书共分六章。第一章绪论,重新阐述热力学的一些重要概念和术语,带有复习性质。之所以说是“复习”、重提这些内容是因为这对于深入地掌握热力学的理论和方法有重要意义。后面的五章是本书的主体。其中,第二、三、四章讲述流体体系的热力学性质间的关系及其求算;第二章讲述单相单组分体系的性质;第三章在第二章的基础上讲述单相多组分体系的性质;第四章则进一步讲述多相多组分体系的问题,即有相平衡的多组分体系性质的求算。这样,有关体系性质求算的各种内容,便沿着由简单体系到复杂体系逐步展开和深入。最后两章内容是与热和功及其相互转变直接相关的问题:第五章讲述稳流体系的能量方程及可用能衡算;第六章讲述动力循环和制冷循环。这一类内容我们是遵循先基础理论后实际应用的原则来组织有关的材料和内容的。总的来说,编者希望通过以上的编排,把教学大纲所规定的各种内容和材料有机地自然地融合成一体,以达到循序渐进的目的。本书没有编入化学反应平衡,这方面的内容在物理化学课中已讲授过。从我们实践结果看,这样处理是合理的,避免了不必要的重复,突出重点内容。

在文字叙述上,本书力求做到精练准确、深入浅出、通俗易懂、便于自学。由于热力学是一门逻辑性很强的学科,它的很多结果往往是在一系列的数学处理之后才得到的,众多的公式和冗长的数学演算常令初学者产生枯燥和抽象的感觉,甚至望而生畏。为了尽量避免出现这种情况,书中对那些经验或半理论半经验公式都采取只引用不推导的做法,以避免喧宾夺主和重要内容的理论核心与实质被大量的数学关系和公式所掩盖。但对于那些涉及热力原理的公式,本书则按部就班地加以推导,这是因为不循其流就难澄其源,不澄其源则难深悟其理。对于那些涉及基本原理的公式,不介绍推导过程就不能使学生建立牢固的理论基础,不详加推导,对学生的学习是不利的。

为了加深理解和培养分析问题、解决问题的能力,各章均配有一定数量的例题和习题。

本书的第二、五、六章由涂淑凤编写;第一、三、四章由李前谋编写。华南理工大学化学工程系化工热力学教研组其他同志提供了许多宝贵意见,并帮助做了许多具体工作,谨此致谢。

编 者

1992年1月

目 录

前 言

化工热力学常用的量、单位和符号	1
-----------------------	---

第一章 绪论	3
--------------	---

1.1 化工热力学的内容和任务	3
-----------------------	---

1.1.1 什么是化工热力学	3
----------------------	---

1.1.2 化工热力学研究的内容	3
------------------------	---

1.1.3 热力学方法简介	4
---------------------	---

1.2 某些重要的概念和名词	4
----------------------	---

1.2.1 体系与环境	5
-------------------	---

1.2.2 平衡状态和热力学性质	5
------------------------	---

1.2.3 过程与循环	6
-------------------	---

1.2.4 状态参数和状态方程式	6
------------------------	---

第二章 真实流体热力学性质及其求算	8
-------------------------	---

2.1 纯流体的 P - V - T 关系	8
-----------------------------------	---

2.1.1 纯物质的 PVT 行为	8
---------------------------	---

2.1.2 真实气体状态方程	10
----------------------	----

2.1.3 P - V - T 关系的普遍化计算	18
--------------------------------------	----

2.1.4 液体的容积性质	24
---------------------	----

2.2 纯流体的热力学性质	27
---------------------	----

2.2.1 热力学函数间的基本关系	27
-------------------------	----

2.2.2 剩余性质	29
------------------	----

2.2.3 真实气体焓和熵的计算	34
------------------------	----

2.2.4 液体的焓变和熵变的计算	37
-------------------------	----

2.2.5 流体热力学性质的表达方法	39
--------------------------	----

2.3 逸度及逸度系数	41
-------------------	----

2.3.1 逸度及逸度系数的定义	41
------------------------	----

2.3.2 纯物质逸度的求算	43
----------------------	----

2.3.3 温度、压力对逸度的影响	44
-------------------------	----

第三章 混合物的热力学性质	47
---------------------	----

3.1 真实气体混合物的 P - V - T 关系	47
---------------------------------------	----

3.1.1 混合规则	47
------------------	----

3.1.2 虚拟临界参数法	48
---------------------	----

3.1.3 混合物状态方程式	51
----------------------	----

3.2 变组成体系的热力学基础	55
-----------------------	----

3.2.1 变组成体系的基本热力学关系	55
---------------------------	----

3.2.2 化学位和偏摩尔性质	56
-----------------------	----

3.2.3 吉布斯——杜亥姆方程	58
------------------------	----

3.3 混合物的焓	59
-----------------	----

3.3.1 混合过程的焓变化	59
3.3.2 焓浓图及其应用	61
3.4 混合物中组分的逸度	64
3.4.1 理想气体混合物与气态理想溶液	64
3.4.2 理想溶液中组分的逸度和路易斯(Lewis)——蓝德尔(Randall)规则	64
3.4.3 混合物的逸度和它的组分逸度之间的关系	66
3.4.4 由混合物状态方程计算气体混合物中组分的逸度	67
3.4.5 对比状态法计算气体混合物中组分的逸度	69
第四章 多组分相平衡	73
4.1 非电解质溶液液相的活度和活度系数	73
4.1.1 理想溶液和非理想溶液	73
4.1.2 过剩性质	76
4.1.3 液相活度系数与组成的关系	77
4.1.4 汽液平衡数据的热力学校验	87
4.2 汽—液平衡的计算	90
4.2.1 汽—液平衡关系	90
4.2.2 低压下汽—液平衡的计算	94
4.2.3 加压下汽—液平衡的计算	100
4.3 气体在液体中的溶解度	104
4.3.1 气—液平衡及亨利(Henry)定律	104
4.3.2 气体溶解度与温度的关系	109
第五章 化工过程能量分析	112
5.1 稳流体系能量平衡方程	112
5.1.1 稳流体系热力学第一定律	112
5.1.2 稳流体系能量平衡方程	117
5.1.3 热转变为功的限度	119
5.2 可用能及其计算	120
5.2.1 可用能的概念	120
5.2.2 可用能的计算	123
5.3 可用能平衡方程	136
5.3.1 稳流物系可用能平衡方程	136
5.3.2 可用能效率	137
第六章 压缩、膨胀、动力循环和制冷循环	143
6.1 气体的压缩	143
6.1.1 气体压缩的基本过程	143
6.1.2 气体压缩的实际功耗	147
6.1.3 压缩过程的可用能分析	149
6.2 膨胀过程	150
6.2.1 节流膨胀	150
6.2.2 作外功的绝热膨胀	153
6.2.3 膨胀过程的可用能分析	155
6.3 动力循环	156
6.3.1 朗肯(RanKine)循环	156

6.3.2 朗肯循环的改进	161
6.4 制冷循环	169
6.4.1 逆卡诺循环	169
6.4.2 制冷装置循环	170
习题	183
附录	193
附表1 单位换算表	193
附表2 临界常数和偏心因子	194
附表3 一些物质的理想气体热容与温度的关联式系数表	195
附表4 一些物质的液体热容与温度的关联式系数表	198
附表5 一些物质的标准热化学性质(298.15K, 101.325kPa)	200
附表6 HCl、NaOH 与 H ₂ SO ₄ 的积分溶解热和稀释热	203
附表7 $Z^{(0)}$ 值	204
附表8 $Z^{(1)}$ 值	205
附表9 Lee-Kesler 焓差分项:简单流体 $[(- H^R)^{(0)} / RT_c]$	207
附表10 Lee-Kesler 焓差分项:余项函数 $[(- H^R)^{(1)} / RT_c]$	209
附表11 Lee-Kesler 熵差分项:简单流体 $[(- S^R)^{(0)} / R]$	211
附表12 Lee-Kesler 熵差分项:余项函数 $[(- S^R)^{(1)} / R]$	212
附表13 Lee-Kesler 逸度系数分项:简单流体 $(\log f/P)^{(0)}$	214
附表14 Lee-Kesler 逸度系数分项:余项函数 $(\log f/P)^{(1)}$	216
附表15 饱和水和干饱和蒸汽表*(按温度排列)	218
附表16 饱和水和干饱和蒸汽表(按压力排列)	220
附表17 未饱和水与过热蒸汽表	222
附表19 主要的无机和有机化合物的摩尔标准化学可用能 $E_{x,th}$ 以及温度修正系数 ξ ($E_{x,th}$ 用龟山— 吉田模型计算)	227
附图1 普遍化压缩因子图	229
附图2 简单流体压缩系数图	230
附图3 非简单流体压缩系数校正图	231
附图4 液体通用密度关系图	231
附图5 H ₂ SO ₄ -H ₂ O 体系焓浓图	232
附图6 NaOH-H ₂ O 体系焓浓图	233
主要参考文献	233

化工热力学常用的量、单位和符号

一、主要符号

A	对称方程常数	K	汽液平衡常数
A	马古勒斯方程常数	M	泛指热力学函数
A	范拉尔方程常数	M	分子量
a	范德华方程常数, $\text{MPa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$	m	质量流量, kg/s
a	R—K 状态方程常数, $\text{MPa} \cdot \text{m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{K}^{0.5})$	m	多变指数
a	活度	N	组分数(相律)
B	第二维里系数, m^3/mol	n	摩尔数
b	范德华方程常数, m^3/mol	P	压力, MPa
b	R—K 状态方程常数, m^3/mol	P_i	分压, MPa
C	第三维里系数, m^6/mol^2	P^*	饱和蒸汽压, MPa
C_p	恒压摩尔热容, $\text{J/mol} \cdot \text{K}$	P_{cm}	混合物的虚拟临界压力
C_v	恒容摩尔热容, $\text{J/mol} \cdot \text{K}$	P_{rm}	混合物的虚拟对比压力
D	第四维里系数,	Q	热量
E_k	动能, J	q	单位质量传热量, J/kg
E_p	位能, J	q	面积参数
E_x	可用能, J	R	通用气体常数, $8.314\text{J/mol} \cdot \text{K}$
e	单位质量能量, J/kg	r	压缩比
ex	单位质量可用能	S	摩尔熵, $\text{J/mol} \cdot \text{K}$
F	摩尔自由能, J/mol	s	比熵, $\text{J/kg} \cdot \text{K}$
F	自由度(相律)	T	绝对温度, K
f	逸度, MPa	T_a	环境温度, K
G	摩尔自由焓, J/mol	T_{cm}	混合物的虚拟临界温度
$(\Delta G^\circ)_f$	标准生成自由焓, J	T_{rm}	混合物的虚拟对比温度
g	重力加速度, m/s^2	t	摄氏温度, $^\circ\text{C}$
g	相互作用能参数	U	摩尔内能, J
H	摩尔焓, J/mol	u	线速度, m/s
H	亨利常数	V	摩尔体积, m^3
$(\Delta H^\circ)_f$	标准生成焓(标准生成热), J	V_{cm}	混合物的虚拟临界体积
h	比焓, J/kg	V_{rm}	混合物的虚拟对比体积
k	绝热指数	v	比容, m^3/kg
		W	功, J
		W_s	轴功, J

$W_{s(n)}$	可逆轴功, J	Δ	过程始、末态性质的差值
W_{id}	理想功, J	ε	能级系数
W_L	损耗功, J	η	效率
X	局部摩尔分数	Λ	威尔逊方程常数
x	液相组分摩尔分率	μ	化学位, J/mol
y	汽相组分摩尔分率	ξ	制冷系数
Z	压缩因子	ρ	密度, kg/m ³
Z_{cm}	混合物的虚拟压缩因子	τ	NRTL 方程参数
z	位高, m	ϕ	体积分数
α	相对挥发度	ϕ	逸度系数
α_{ij}	NRTL 方程的有序参数	φ	相数(相律)
β	液体的体积膨胀系数	ω	偏心因子
γ	活度系数	ω	制热系数

二、上 标

0	标准态	E	过剩性质
—	偏摩尔性质	L	液相
Λ	混合物中组分性质	R	剩余性质
∞	无限稀释	V	汽相
*	理想气体	id	理想溶液

三、下 标

c	临界性质	l	液态
g	气态	r	对比状态
H	高温	s	固态
$i, j, k, \dots$	组分	t	总量
L	低温		

第一章 绪 论

1.1 化工热力学的内容和任务

1.1.1 什么是化工热力学

热力学是一门研究能量、物质和它们之间相互作用规律的科学。从历史上看,热力学这门学科是在研究如何提高热机的效率、制造性能更好的热机而发展起来的。因此,早期的热力学更为着重于热和功相互关系的研究。随着科学技术的发展,热力学的应用已经具有极大的普遍性,除了在研究热力工程的基础上发展起来的工程热力学外,用热力学原理处理化学现象和物理化学现象便产生了化学热力学。在化学工业的生产和研究中,工程问题和化学问题并存,研究如何运用热力学原理解决化工过程中的这类问题便成了化学工程学中的一个重要研究课题,因而产生了它的一个分支学科——化工热力学。

从学科的渊源来说,化工热力学无疑必然兼含工程热力学和化学热力学的某些内容。但综观化工热力学本身,我们可以发现,它有两个明显的特点:行业性和实用性。它既不同于工程热力学在工程方向上的通用性,也不同于化学热力学偏重于理论上的研究。顾名思义,化工热力学研究和阐述的是热力学在化工领域中的应用,它是在化工领域这个天地中发挥效力的,所以我们说它具有行业性。而它又是一门与生产实际紧密相联的学科,在化学工业中有越来越广的应用。稍为比较一下化学热力学和化工热力学是怎样对待溶液这部分内容的,读者也就不难理解这两个学科的不同点了。在化学热力学中,对溶液的研究通常都着重于研究溶液的行为,确定平衡的条件。而在化工热力学中,对溶液研究的目的在于预测平衡状态,中心问题不在于探讨平衡的准则而在于确立能满足于工程应用的相平衡关系计算法。这是非常实际的问题,因为在化工生产中的蒸馏、萃取、吸收等单元操作,相平衡关系的计算是至关重要的。

由上可知,化工热力学在化工过程的开发设计和生产中有重要的意义,它不但成为化工过程各环节进行理论分析的依据,而且提供了有效的计算方法,这使得化工热力学成为化学工程学的重要部分。

1.1.2 化工热力学研究的内容

面对真实流体、真实溶液等物质体系,化工热力学研究的内容大体上有下列这些:

(1) 能量的转换和流动问题。主要内容是计算体系发生特定的状态变化时所需加入或放出的热和功的量,进行能量衡算,或者从过程已知的热和功,预测体系发生的热力学状态变化,这类问题的例子如气体压缩过程、动力循环和制冷循环等。这些过程或循环中热和功的分析和计算是问题的中心。

(2) 平衡状态推算,最为常见的问题是预测新的平衡状态,当使体系处于某个平衡状态的约束条件发生变化时,必然会有新的平衡状态出现。化工热力学的任务之一就是预测在新

的条件下达到平衡的那个状态。例如预测两种有一定量的纯液体(初始平衡状态—两者被分隔开)混合后(分隔开这一约束条件被取消)新的平衡状态。计算体系的自由焓变化,求出混合液中各组分的活度系数,进而求得与混合液体相平衡的汽相组成。这便是多组分相平衡计算。除相平衡外,还可以化学反应平衡进行预测,推算反应达到平衡时的平衡产率。

(3) 化工过程能量分析,就是按照热力学第一定律和第二定律的原理,对化工过程中伴随存在的能量转换、传递、使用进行量的和质的分析,研究如何合理使用,提高效率、减少损耗、最终达到节能的目的。

1.1.3 热力学方法简介

化工过程中实际应用最多的热力学原理是经典热力学。了解经典热力学的方法对于深入掌握化工热力学的学科知识是必要的,对于破除读者常会产生的热力学抽象之感也有裨益,下面对经典热力学的方法作简单介绍。

热力学的基础是热力学的第一、第二和第三定律,这些定律是无数经验结果的总结,其正确性也由无数事实所证明。事实上从来也没有发现过有由热力学导出的结论与实际不符的情况。正是由于热力学本身是由经验总结归纳得到的自然界基本规律,因而决定了它的高度可靠性和普适性。

经典热力学的方法就是从它的三个定律出发,应用数学方法进行推演,从而得到一套联系物质各种平衡性质的方程式,并由此而导出许多范围广泛的极其有用的结果。这便是经典热力学所遵循的方法,由于前提正确无误,推演方法又是按照数理科学逻辑进行,因此严格导出的热力学结论绝对可靠。

热力学具有的高度可靠性和严密的逻辑性对于化学工程师来说具有特殊的意义。利用热力学原理,遵循它的方法,就能够不依靠实验或减少实验工作量而解决许多在生产、设计和科学研究工作中所遇到的重要问题。

由于经典热力学采用的是宏观的研究方法,它所研究的物质对象是大量粒子集合的体系,它不考虑物质微观结构,因而它无法对现象的本质进行深入探讨。它无法给出关于物质特性的具体知识,例如在热力学的实际应用上极为重要的压力—温度—体积数据和热容数据,就无法从热力学理论得到,这些数据必须由实验观测中获得。因此,热力学分析的结果在数值上的准确度只能与它所使用数据的准确度相联系,而不可能更高。所以热力学本身虽然高度可靠,但在有效应用上,有时会由于缺乏数据而受到限制。热力学的另一缺点是它不管过程的细节和机理,当体系经历一个过程时,经典热力学所能做的只是用静态的终端状况来描述运动,也就是用过程的初态和终态算出体系的性质变化,这样得出的结果只能是过程的推动力。由于不涉及过程的机理,所以热力学无法算出过程的阻力,所以也就无法解决与过程的推动力和阻力都有关的速度问题。

1.2 某些重要的概念和名词

热力学的基础是建立在人们对客观世界的观察和正确的概括上。其突出之点是它的严密的逻辑结构使人们有可能预测客观世界的变化,从对自然现象的直接观察到成为有严密逻辑结构的科学,应归功于正确的归纳和概括。热力学把它归纳得到的定律及某些物理量的

定义都用数学表达式来描述,同时在其演绎推理中使用了一套含义明确、概念清楚的术语,从而形成了严密的逻辑结构,这也正是热力学的与众不同之处。

下面我们介绍热力学中使用的某些重要概念和术语,正确地理解这些术语的定义对于有效地掌握热力学的理论和方法是十分必要的。

1.2.1 体系与环境

热力学研究的是宇宙中某一范围发生的变化,我们把决定要对其研究的那部分范围(可以是一定体积的空间,也可以是一定量的物质)称为体系(或热力学体系)。热力学研究的体系是宏观体系,即由大量质点组成的体系。因此,一个或几个分子的集合不能作为热力学体系,后面出现的体系一词都是指热力学体系。体系以外的其余宇宙部分称为环境。

体系与环境之间可以有实际存在的界面将其分开,也可以是实际不存在界面而用假想的界面隔开。若体系与环境无能量和物质交换,则此种体系称为孤立体系(或称隔离体系)。若体系与环境间有能量交换而无物质交换,则称为封闭体系。与环境既有能量也有物质交换的体系则称敞开体系。

体系的范围如何选择,这要以对我们方便而定。通常,对封闭体系,选择一定量的物质作体系。而敞开体系则常选择一定体积的空间。

1.2.2 平衡状态和热力学性质

状态就是体系的某一确定存在的状况,经典热力学所讨论的是一种特殊的状态——平衡状态。平衡状态或称平衡态,是指在没有外界影响的条件下,体系的各部分在长时间内不发生任何宏观变化的状态。这里强调的是宏观上的静止,但在微观上每个分子都在不停地运动着,只是运动的某些统计平均量不随时间而变,所以热力学的平衡状态是一种动态平衡。

热力学研究中一个重要的实验观察结论是:处于平衡状态的体系永远不会自发地演变为不平衡状态。所以对于孤立体系,其最终将不可能再有任何宏观变化。而对于处在非平衡状态下的体系(例如体系中各部分的温度或密度不均匀),若无外界影响,体系最终也将达到平衡状态。因此,一条普遍的原理是:自然界过程的方向是使体系趋向平衡,而不是离开平衡。从另一方面来说,要改变体系趋向平衡的方向或离开已到达的平衡状态,外界的影响是必不可少的。例如有两个物体它们都已各自处于平衡状态之中,如果它们互不相干,它们将永远各自保持其原来的平衡状态。但如果让它们摆在一起,让它们互相影响,那么它们将要改变各自的状态,最后变到一个共同的平衡状态。普遍说来,不管有多少个物体互相接触互相影响,只要时间中够长,又没有外界影响,它们最后必定会到达一个共同的平衡状态。

平衡状态的概念在经典热力学中极为重要。以后提到的体系的状态,通常即指平衡状态。

那么体系的状态是如何描述的呢?体系的状态是由像温度、压力、体积、熵、能量以及组成等热力学量来描述的。这些热力学量称为体系的性质,一定状态下物各种性质均有定值。体系处于某一状态时,只要其中有一个性质的值发生变化,则状态也就发生变化,所以体系的状态是由它的性质的总合来决定。反之,性质的值也决定于状态。

体系的性质分为两类:

广度性质:也称容量性质,如体积、质量、熵、内能、焓和自由焓等,此种性质在一定条件

下具有加和性。即体系整体性质的值,为组成体系的各部分的性质值之和。

强度性质:如温度、压力、密度等,此种性质无加和性,其值与物质的数量无关。

任何两个广度性质的商是一个强度性质,例如比容(体积除以质量)、摩尔分数(部分质量除以整体质量)、摩尔体积(体积除以摩尔数)、摩尔熵(熵除以摩尔数)等等。

1.2.3 过程与循环

体系由一个平衡状态开始,经历了一系列的中间状态到达另一个平衡状态,这种变化称为过程。对一个过程的描述不仅要指明过程的初平衡态和终平衡态,而且也要说明过程的中间状态变化所遵循的条件。通常这些遵循的条件表现为两个方面,就是对体系某个状态参数的限定或是对体系与环境间相互作用的限制。因此中间状态变化遵循的条件也被作为过程分类的依据,例如中间状态变化是在等温、等压、等容、等焓或体系与环境间没有热量传递等条件下变化时,则过程分别称为等温过程、等压过程、等容过程、等焓过程。过程还可以按可逆和不可逆情况来分类。

可逆过程是这样的过程:当过程完毕以后,不论用什么方法使体系恢复到原来的状态都不在环境中留下变化,这意味着体系能够在无论什么地方都不留下痕迹的情况下回到原来的状态。因此可逆过程必然既是内部可逆的,又是外部可逆的,可逆过程是一种实际上并不存在的理想过程。实际过程都是不可逆过程,因为产生可逆过程的条件实际上是无法得到满足的。只有在发生过程的推动力与反抗力的差别无限小以及过程中体系完全消除摩擦和内部不均匀时过程才是可逆的,所以可逆过程也是一种在过程中经历一连串无限接近平衡态的过程。因而在坐标图上可逆过程可表示为一连续曲线。

可逆过程虽然实际上不存在,但在热力学中是一个极为重要的概念。只有在可逆过程中,热力学参数才具有单值性,故也只有可逆过程,确定体系各种性质变化的热力学计算才成为可能。由于体系的性质变化只决定于初态和终态,而与过程途径无关。所以要计算发生不可逆过程时体系各种性质的变化,可按同一初终态下的可逆过程计算,这使得不可逆过程热力学性质变化计算成为可能,而舍此之外,别无他法。由于可逆过程是效率最高的过程,任何实际过程与之比较后,就可以在每一个别的情况中,确定提高过程效率的可能性。

体系经过一系列变化以后,又回到原来的状态,则整个变化过程称为循环或循环过程。除与过程途径有关的功和热外,体系的所有热力学性质经循环过程之后其值都不变。

1.2.4 状态参数和状态方程式

既然体系的状态是由它的性质的总合来决定,那么要确定体系的某一状态,我们是否必须规定体系的全部性质,状态才能定下来呢?答案是否定的。确定体系的状态究竟最少需要多少个性质的呢?这个问题只能由实验来解答。一个重要的实验结果是:在无外部电场和磁场存在的情况下,对于单相纯物质体系来说,只用两个强度性质(称为独立变量)就能确定体系的状态,状态一经确定体系的其它强度性质也被相应确定。通常,将用以确定体系状态的强度性质如温度、压力、密度、摩尔熵等称为状态参数(或状态变量)。至于选定哪两个状态参数作为单相单组分体系的独立变量?原则上并无限制,理论上选择任意两个均可。但不同的选择结果可能会有方便与不方便之分,甚至造成困难。例如对纯物质理想气体,若同时选摩尔内能和温度作独立变量,则因为理想气体的内能仅是温度的函数,使得这样选择的结果实际

上只选了温度一个变量,就不足以确定压力的值了。所以对于气体,最好不要同时选择摩尔内能和温度作独立变量。

现在谈谈关于状态方程的问题。既然用两个强度性质就可确定象纯气体这样的单相单组分体系的状态,从而也就确定了其它的强度性质(若要决定体系的广度性质,则除指定两个强度性质外还要指定体系的质量),这就意味着当指定温度(T)和单位质量体积(V)作独立变量(指定 T 和 V 是任意的)时,对于其它性质,例如压力(P)存在着下列方程式:

$$P = P(T, V) \quad (1-1)$$

或

$$f(P, T, V) = 0 \quad (1-2)$$

这个关系称为状态方程。当然,对着体系的和种性质,我们还可以写出多个像(1-2)式那样的方程式。但以(1-2)式最为重要,因为在众多的体系性质中,由于温度、压力、体积最易于直接用实验测量,因而常被选作独立变量。所以物质的 P - V - T 关系十分有用。在以后的各章中,我们将可看到只要有关于 P - V - T 关系的状态方程和热容数据,很多重要的热力学性质都将可算出。

(1-2)式说明, P 、 V 、 T 之间的函数关系实际上总是存在的,但具体的函数关系如何,经典热力学本身无法解决,而要用实验求得。

必须指出,只有均匀体系才有状态方程,对于非均匀体系,可以将其分为若干个均匀部分,每个均匀部分都有其状态方程式。但对整个非均匀体系,并无一个单一的总的状态方程式。

第二章 真实流体热力学性质及其求算

真实流体的热力学性质是指流体的压力 P 、体积 V 、温度 T 、焓 H 、熵 S 、内能 U 、自由能 F 、自由焓 G 、逸度 f 等,其中 P 、 V 、 T 是物质的基本热力学性质,可以直接测量,其它热力学性质不能直接测量,它们的计算都是以 P 、 V 、 T 为基础的。因此,可以认为研究流体的 P - V - T 关系是化工热力学的基础工作,只有不断地测得日益增多的新型物质的 P 、 V 、 T 数据,并运用热力学的基础理论加以关联,提出日益精确、日趋完善的计算方法,才能扩大化工热力学的应用范围,不断深化热力学的基础理论,并为过程开发提供必要的基础数据和关联方法。

本章先介绍纯流体的 P - V - T 关系,然后再讨论其它热力学性质(焓、熵和逸度)的求算方法。

2.1 纯流体的 P - V - T 关系

2.1.1 纯物质的 PVT 行为

均相纯物质的流体可分为两类,即液体和气体,然而在临界点附近,二者变得不易区分。测量纯物质的温度和压力关系,得到如图2-1所示的曲线。

图2-1中,线12表示固体蒸汽压曲线,称为升华线,线2C表示液体蒸汽压曲线,称为汽化线,线23给出了液相和固相之间的平衡关系,称为熔化线。这三条线表示出了两相共存以及每一相单独存在的温度、压力条件,分别划分了固相和气相、液相和气相以及固相和液相的范围。三条线的交点是三相共存的所谓“三相点”。根据相律,三相点的自由度为零,在三条线上的自由度为1,而在每一单相区自由度为2。虽然曲线23向上伸延并无限制,而曲线2C却只能终止于C点,即临界点。临界点C表示纯物质汽-液两相可以共存的最高温度和压力。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。因为一般所谓的气相是指在等压条件下,降低温度可以冷凝的相。气相又可分成两部分,即高于临界温度和低于临界温度的两个部分,如图2-1中虚线的左边,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区;在虚线的右边,通常

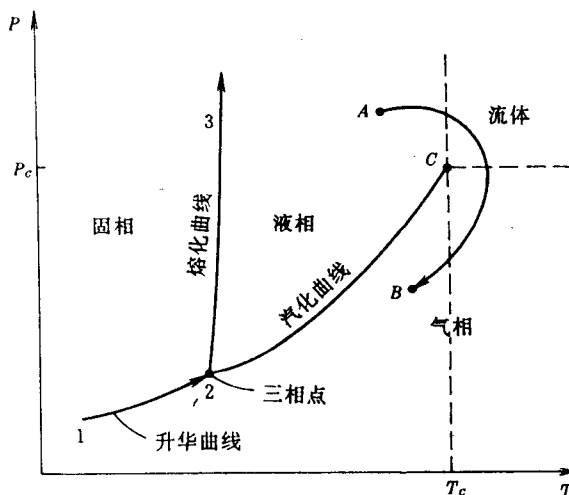


图2-1 纯物质的 P - T 图

称为气体区。液相是指等温条件下,降低压力可以汽化的相。高于临界温度和临界压力,由虚线隔开的区域称为流体区。体系处于流体区,则不发生以上任何一种情况,无论是从液体到流体,还是从气体到流体,都是一个渐变的过程,不与相界线相交,不能观察到相变化的突变点。另外,由液相点A经过流体区到气相点B,也没有相变发生。因此,它既不同于液体,也不同于气体,而是气体和液体之间进行无相变转换的、高于临界温度和临界压力条件下存在的物质,有人称它为超临界流体。超临界萃取就是利用这种超临界流体作为萃取溶剂,从固体或液体中萃取某些有用物质以达到分离的目的。超临界萃取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。图2-1没有提供体系的容积数据。

测定物质在不同温度、压力下的比容,并以压力和比容为坐标作图,得到图2-2所示的P-V图。

图2-2中, T_1 和 T_2 的线代表高于临界温度 T_c 的等温线,这些等温线不与相界线相交,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。当压力较小时,等温线处于汽相区,体积随压力的增加降低较快,当压力增加到该温度的饱和蒸汽压时,状态点到达CB线上,此时自由度等于1,气体开始冷凝,压力不变,为一水平线,当状态点到达AC线上,气体全部冷凝为液体,压力增加进入液相区,自由度等于2,随压力增加,体积减小很慢,等温线很陡,这是因为液体的体积随压力的变化很小的缘故。曲线AC为饱和液体线,曲线BC为饱和蒸汽线,在曲线

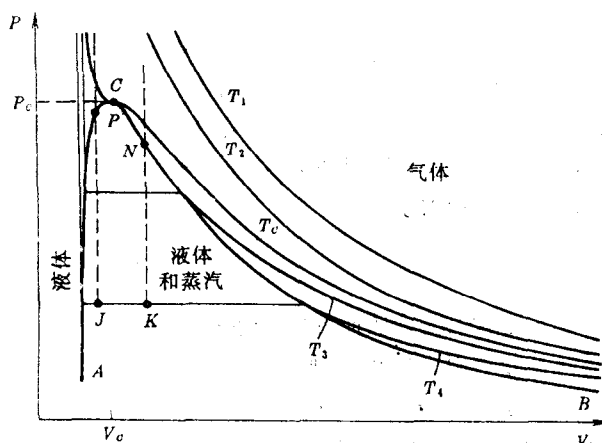


图2-2 纯物质的P-V图

线ACB下为汽液两相共存区,而ACB线的左、右面分别为液相区和气相区。温度愈高,汽液两相区内水平线愈短,表示汽液相间差别愈来愈小,到达临界点C,汽液相无差别,水平线段消失。曲线AC和曲线BC相交于C点,此点称为该物质的“临界点”。此时体系的压力、体积和温度分别称为临界压力 P_c 、临界体积 V_c 和临界温度 T_c 。C成为临界等温线的拐点。在临界点有:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

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

利用此关系,可以找出状态方程式中常数和临界参数之间的关系。

综上所述,纯物质的P、V、T呈现复杂的关系,人们企图得到一个在广泛的温度、压力范围内表示纯物质P-V-T关系的精确状态方程是很难的。

对于单相单组分体系而言,在1.2.4节中已经指出,存在着如下所示的状态方程[即式

(1-2)]:

$$f(P, V, T) = 0$$

关联平衡状态下体系的压力、摩尔体积和温度之间的关系。然而,经典热力学并不能得出式(1-2)的具体函数关系。具体的函数关系式是在人们研究了 P 、 V 、 T 实验数据后得到的,这就产生了各种各样的状态方程式。

2.1.2 真实气体状态方程

状态方程中,最简单的是理想气体状态方程:

$$PV = RT$$

式中: P 和 T 为压力和温度, V 为摩尔体积, R 为通用气体常数。 R 的单位必须与方程中 P 、 V 、 T 的单位相适应。在 SI 单位制中, $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 即 $\text{m}^3 \cdot \text{Pa/mol} \cdot \text{K}$ 。

所谓理想气体是不考虑分子本身占有体积和分子之间不存在的作用力,把真实气体理想化来处理的一种气体模型。一切真实气体只有在压力极低时才可以近似地视为理想气体。然而,实际生产并非都是在低压下进行,例如:氮氢气合成氨的反应往往要在 $15 \sim 30 \text{ MPa}$ 下进行,这时分子本身占有体积和分子之间的作用力都不容忽视。如何确定真实流体的 P - V - T 关系,是实际生产向化工热力学提出的重要课题。几十年来,科学家们致力于寻找真实流体的状态方程,到目前为止,已发表的不下几百种。但归纳起来,不外从两个方面来修正理想气体状态方程。一种方法是采用引进常数的方法来修正。例如:最早提出的范德华(Vander waals)状态方程(1873)。

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad (2-1)$$

式中 a 、 b 是两个因物质而异的常数;

a 是分子引力的校正项;

b 是分子体积的校正项。

另一种方法是保留理想气体状态方程的简单形式,在其上直接乘以一个校正系数

$$PV = ZRT \quad (2-2)$$

式中 Z ——压缩因子。

初期的研究者认为:压缩因子 Z 是对比温度 T_r 和对比压力 P_r 的函数。

$$\text{对比温度 } T_r = T/T_c$$

$$\text{对比压力 } P_r = P/P_c$$

式中 P_c 、 T_c ——临界压力和临界温度。

并根据实验数据制得两参数普遍化压缩因子图(附图 1)。

式(2-1)和式(2-2)较之理想气体状态方程前进了一步,但使用后发现其精确度仍不够理想。随后又有 Redlich-Kwong、Peng-Robinson 等两常数状态方程;Benedict-Webb-Rubin、Wartin-How 等多常数状态方程;维里方程以及三参数普遍化压缩因子关系出现。下面分别加以讨论。

1. 维里(Virial)方程

理想气体遵循 $PV = RT$,在恒定温度下, PV 乘积等于一个常数。通过实验测得,真实气体在恒定温度条件下, PV 乘积与 P 有关,可以把 PV 乘积(在一定温度时)表示为压力 P 的无穷