

A blue 3D wireframe grid pattern is visible in the background, consisting of intersecting lines that create a perspective view of a grid. The lines are more densely packed in some areas, creating a sense of depth and volume.

清华大学化学工程系列教材

化工热力学

(第2版)

高光华 童景山 编著

A small red square logo with a white border is located in the bottom left corner of the cover.

清华大学出版社

清华大学化学工程系列教材

化工热力学

(第2版)

高光华 童景山 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是高等院校化工热力学课程的教材。内容包括热力学基本定律、流体的 p - V - T 关系和流体的热力学性质、气体的压缩和膨胀过程、热功转换过程及其过程热力学分析、液体溶液、相平衡和化学反应平衡。

本书可作为高等院校化工类各专业的教材,也可供从事化学工业、石油化工、轻工、材料和热能动力的科技人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/高光华,童景山编著. —2版. —北京:清华大学出版社,2007.4
(清华大学化学工程系列教材)

ISBN 978-7-302-14625-4

I. 化… II. ①高… ②童… 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(2007)第 015883 号

责任编辑:柳 萍 霍志国

责任校对:赵丽敏

责任印制:何 芊

出版发行:清华大学出版社 地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn> 邮 编:100084

c-service@tup.tsinghua.edu.cn

社 总 机:010-62770175 邮购热线:010-62786544

投稿咨询:010-62772015 客户服务:010-62776969

印 刷 者:北京密云胶印厂

装 订 者:北京市密云县京文制本装订厂

经 销:全国新华书店

开 本:170×230 印 张:28 字 数:526 千字

版 次:2007 年 4 月第 2 版 印 次:2007 年 4 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:39.80 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:024895-01

第 1 版前言

化工热力学日益受到化学工程工作者的重视,已成为化学工程学的分支学科之一,并列为高等院校化工类专业的必修课程。为了适应目前本科专业对化工热力学的教学需要,作者根据 10 多年的教学经验,在 1986 年编写的《化工热力学》讲义的基础上,编写了这本教科书。

在编写本书时,参考了国内外近年出版的有关教材和专著。本书内容上注重理论基础及其在工程中之应用;叙述上力求由浅入深,并注意各章节之间的衔接。近 10 多年来化工热力学在理论模型开发及应用电子计算机方面有重要进展。本书注重介绍在计算机中适用的各种解析型的热力学模型,并在各章和附录中列出常用的物性数据与图表。另外,在每章中安排了较多的例题,以便读者更深入地理解和掌握所学的内容。

全书共 9 章。绪论和第 1 章讲授热力学基本定律。第 2,3 章介绍流体及其混合物的容积性质及热力学性质,这是学习以后各章的基础。第 4,5 章讨论气体的压缩和膨胀过程以及热功转换过程。第 6 章是过程热力学分析,读者通过本章的学习,能够综合运用热力学的基本定律,分析一些较为典型的热力过程。第 7 章液体溶液,第 8 章流体相平衡和化学反应平衡,是后续课程如分离工程、反应工程等的基础。

参加本书编写工作的有童景山、高光华和刘裕品,并由童景山担任主编。

本书的编写曾得到清华大学教务处和化工系领导的大力支持,本教研组全体同志给予很大的帮助,浙江大学化学系韩世钧教授和化工系刘伊芙老师也给予我们热情的鼓励和支持,在此一并深表谢意。

由于编者水平所限,书中错误和不妥之处,衷心希望读者给予批评指正,以便进一步修改。

编 者

1993 年 10 月于清华园

第 2 版序

童景山、高光华和刘裕品编著的《化工热力学》(第 1 版)自 1995 年出版面世以来,已逾十载。笔者作为主讲教师,使用本书作为主要教材在清华大学化学工程系为本科三年级学生讲授“化工热力学”课程已届十年。十年教学过程表明,本书讲述的现代应用热力学内容深浅适度,理论模型与工程应用并重,可较好地帮助学生掌握化工热力学理论并将其应用到工业实际。

近年来,随着热力学在生物技术、高聚物加工和固态过程等新技术领域的应用开发以及计算技术的发展,本书的部分内容似嫌不足和陈旧,深感有加以修订的必要。第 2 版在保持原书基本结构的基础上,在第 2 章增加了状态方程与超额吉布斯自由能相结合的 Wong-Sandler 混合规则。第 7 章更新了 Flory-Huggins 方程的内容并在第 8 章配备了与此对应的高聚物溶液相平衡的例题。第 8 章特别增加了固-液相平衡内容。鉴于状态方程方法在高压相平衡计算中的普遍应用,故删去了原书第 8 章的 Chao-Seader 方法,而对状态方程法详加论述,并对典型的相平衡计算问题增加例题且配以对应的计算机程序。程序采用国际通用的科学计算语言——FORTRAN 语言——编写。本书若能与高光华和于养信编著的辅助教材《化工热力学——基本内容、习题详解和计算程序》配合使用,相信会使读者受益良多。另外,本书仍沿用“汽-液平衡”的专业术语,以示与描述气体溶解度的“气液平衡”相区别,在此特加说明。

本书的修订曾得到清华大学教务部门和化工系领导的鼎力支持以及清华大学出版社的鼓励,在此一并致谢。

由于时间仓促,本书仍有许多不足之处,敬请读者雅正。

高光华

2007 年 1 月于清华园

目 录

0 绪论	1
0.1 化工热力学的内容	1
0.2 名词、定义和基本概念	3
0.2.1 热力学体系	3
0.2.2 热力学变数	3
0.2.3 热力过程	4
0.2.4 热力学第零定律和温度	5
0.2.5 能、功和热	5
习题	6
参考文献	7
1 热力学基本定律	8
1.1 热力学第一定律	8
1.1.1 焦耳实验 内能	8
1.1.2 热力学第一定律的数学表达式	9
1.1.3 稳定流动过程	10
1.1.4 气体的基本热力过程	15
1.2 热力学第二定律	27
1.2.1 从热变功的实际意义	27
1.2.2 热力循环与热效率	28
1.2.3 卡诺循环与卡诺定理	29
1.2.4 热力学第二定律的数学表达式	31
1.2.5 熵变与不可逆性	33
习题	34
参考文献	37

2 流体的 p - V - T 关系	38
2.1 纯流体的 p - V - T 性质	38
2.2 理想气体定律与维里方程	40
2.2.1 理想气体模型与理想气体定律	40
2.2.2 维里方程	41
2.2.3 实用的舍项维里方程	43
2.3 经验状态方程	45
2.3.1 立方型状态方程	46
2.3.2 多参数状态方程	57
2.4 对比态原理	61
2.4.1 对比态原理的提出	61
2.4.2 改良对比态原理	62
2.4.3 普遍化的真实气体状态方程	63
2.5 对比态关联	65
2.5.1 普遍化压缩因子图	65
2.5.2 Lydersen-Greenkorn-Hougen 对比态关联式	68
2.5.3 Pitzer 对比态关联式	68
2.5.4 Lee-Kesler 改进的 Pitzer 对比态关联式	71
2.5.5 极性物质的对比态关联式	72
2.6 液体的 p - V - T 性质	73
2.6.1 饱和液体状态方程	73
2.6.2 压缩液体状态方程	75
2.6.3 普遍化关联式	76
2.6.4 结构加和法	78
2.7 真实气体混合物	81
2.7.1 Amagat 定律、Dalton 定律与普遍化压缩因子图联用	81
2.7.2 混合规则	85
2.7.3 混合物的临界参数	91
2.7.4 液体混合物的混合规则	97
习题	99
参考文献	103

3 流体的热力学性质	105
3.1 热力学关系	105
3.1.1 麦克斯韦关系式	105
3.1.2 热力学函数的一阶导数间的普遍关系	107
3.2 热力学性质的计算	110
3.2.1 参比态的选择和理想气体的热力学性质	110
3.2.2 真实气体的热力学性质	111
3.2.3 普遍化热力学性质图	119
3.3 逸度与逸度系数的定义及其计算	126
3.3.1 逸度与逸度系数的定义	126
3.3.2 纯气体逸度的计算	127
3.3.3 逸度与温度和压力的关系	131
3.3.4 凝聚态物质的逸度	132
3.4 热力学图表	134
3.4.1 从实验数据制作热力学图表的方法与步骤	134
3.4.2 热力学图的形式	135
3.5 变组成体系的主要性质关系	136
3.5.1 开放体系的热力学关系式和化学势	136
3.5.2 偏摩尔性质	138
3.6 气体混合物的热力学性质	146
3.6.1 气体混合物的组分逸度	146
3.6.2 气体混合物的焓值计算	153
习题	157
参考文献	159
4 气体的压缩和膨胀过程	161
4.1 压气机	161
4.1.1 单级往复式压气机	162
4.1.2 有余隙的往复式压气机	164
4.1.3 多级压气机	167
4.1.4 压气机的功率与效率	170

4.1.5	压气机的冷却	177
4.1.6	叶轮式压气机	179
4.2	喷管和扩压管的热力学分析	181
4.2.1	喷管	181
4.2.2	有摩擦的流动	183
4.2.3	扩压管	184
4.3	喷射器	185
	习题	189
	参考文献	191
5	热功转换过程	192
5.1	动力装置循环	192
5.1.1	蒸汽动力装置循环	192
5.1.2	燃气轮机动力装置循环	199
5.1.3	蒸汽-燃气联合装置循环	202
5.2	节流膨胀与做功膨胀	203
5.2.1	节流膨胀过程	203
5.2.2	做外功的等熵膨胀过程	207
5.3	制冷装置循环	208
5.3.1	蒸汽压缩制冷循环	208
5.3.2	制冷剂的选择	212
5.3.3	载冷剂的选用	214
5.3.4	冷冻能力的比较	214
5.4	分级压缩制冷及复迭式制冷	218
5.4.1	分级压缩制冷循环	219
5.4.2	复迭式制冷循环	220
5.5	其他形式的制冷装置	221
5.5.1	蒸汽喷射式制冷循环	221
5.5.2	吸收式制冷循环	222
5.6	热泵原理与热能的综合利用	223
5.7	气体的液化	225
5.7.1	简单林德(Linde)冷冻装置循环	225
5.7.2	Heylandt 冷冻装置循环	228

习题	231
参考文献	234
6 过程热力学分析	235
6.1 理想功	235
6.2 损失功	238
6.3 稳定流动过程的热力学分析	239
6.3.1 过程热力学分析的表达式	239
6.3.2 有效能	244
6.4 分离过程功	250
习题	252
参考文献	253
7 液体溶液	254
7.1 溶液的热力学基本关系式	254
7.1.1 理想溶液	254
7.1.2 非理想溶液,活度与活度系数	257
7.1.3 超额性质,吉布斯-杜亥姆方程	259
7.2 二元体系液相活度系数	262
7.2.1 Scatchard-Hildebrand 正规溶液方程	263
7.2.2 Wohl 方程	265
7.2.3 Flory-Huggins 溶液方程	267
7.2.4 Wilson 方程	268
7.2.5 Renon-Prausnitz 的 NRTL 方程	270
7.2.6 UNIQUAC 模型(通用似化学模型)	272
7.3 多元体系液相活度系数关联式	275
7.3.1 Scatchard-Hildebrand 方程	275
7.3.2 Wilson 方程	276
7.3.3 NRTL 方程	278
7.3.4 UNIQUAC 方程	279
7.3.5 基团贡献模型	280
7.4 无限稀释活度系数与端值的确定方法	285

7.4.1 确定无限稀释活度系数的方法	285
7.4.2 端值的确定方法	299
习题	302
参考文献	304
8 相平衡和化学平衡	306
8.1 相平衡的热力学基础	306
8.1.1 相平衡的判据	306
8.1.2 相律	307
8.2 互溶系的汽-液平衡	309
8.2.1 汽液平衡相图	309
8.2.2 互溶系汽-液平衡方程	312
8.2.3 理想低压体系的汽-液平衡计算	314
8.2.4 一般中低压体系的汽-液平衡计算	318
8.3 高压汽-液平衡计算	322
8.3.1 高压汽-液平衡的特性	322
8.3.2 状态方程法计算汽-液平衡	327
8.4 汽-液平衡数据的热力学检验	330
8.4.1 应用活度系数表示的吉布斯-杜亥姆方程	330
8.4.2 热力学同一性校验的定性描述	331
8.4.3 恒温汽-液平衡数据的热力学同一性校验	334
8.4.4 恒压汽-液平衡数据的热力学同一性校验	337
8.5 气液平衡——气体在液体中的溶解度	339
8.5.1 Henry 定律及其适用范围	339
8.5.2 高压下的气体溶解度——修正的 Henry 定律	339
8.5.3 气体溶解度的推算法	341
8.6 液-液平衡	346
8.6.1 液-液平衡体系的热力学	347
8.6.2 从液液互溶度求有关方程中的配偶参数	352
8.7 升华平衡和在超临界流体中固体(或液体)的溶解度	355
8.7.1 升华平衡	355
8.7.2 在超临界流体中固体(或液体)的溶解度	357
8.8 固-液平衡	361

8.9 化学反应平衡	365
8.9.1 化学平衡的判据与化学平衡常数	365
8.9.2 对气体反应的应用	366
8.9.3 多个反应的平衡	367
习题	371
参考文献	373
 附录	 375
附录 A 单位换算表	375
附录 B 纯物质的特性常数	375
附录 C 流体的普遍化数据	380
附录 D 液体对比密度和 T_r, p_r, Z_c 之间的关系	397
附录 E UNIFAC 模型基团参数	403
附录 F 水蒸气表和氨、F-12 以及空气的 t - S 图	413
 主要符号表	 427
 主要参考文献	 431

0 绪 论

0.1 化工热力学的内容

热力学是以热力学第一、第二定律为基础,经过严密的逻辑推理导出的热力学结论,没有任何假想成分,结论绝对可靠,因而被物理学家、化学家和工程师广泛使用。在化学工业的生产科学实验中有大量的问题需要解决,既有化学问题,又有工程问题,所以化工热力学也就应运而生。化工热力学实际上是化学热力学和工程热力学组合而成的一门学科,它是热力学的分支,也是化学工程学的主要分支之一。近二三十年来化学工业的高速发展,使这门学科的地位日益显著。化学工程师首先要处理大量的物质,据统计,现已有 10 万种以上的无机物和近 400 万种有机化合物,这里尚未把数不尽的混合物计算在内。且就热力学性质而论,现已研究得十分透彻的元素和化合物只有 100 种左右。除了测定必要的数据之外,物质热力学性质的估算、流体状态方程式的研究以及普遍化方法求算热力学函数就成为化工热力学的基础工作了。在化工生产的许多单元操作如反应、蒸馏、吸收、萃取以及物质传递中,温度和压力的变化范围是如此宽广,处理的流体有的是强极性的,有的是氢键缔合的,因而使得化学工程师不能再囿于理想气体和理想溶液的狭隘范畴进行简单的计算,而必须置于实际的生产过程中,对真实系统做出精确的定量描述以满足化工过程的开发、研究和设计的需要。在分子间的作用力效应尚未完全搞清楚之前,不得不借用经验或半经验方法。这些正是化工热力学的方法之一。此外,对于绝大多数实际研究的体系,直接测定的实验数据往往是不完整的,因此如何利用有限的实验数据来预测整个体系的性质,这也是化工热力学面临的任务,需要利用化工热力学中有关平衡性质的理论来对体系的性质进行关联推断。而且,对一研究体系,虽有很多实验数据可以查得,但如果对其组成、压力和温度等变化的影响没有整理分析,这些数据也还是难以采用的,例如查阅到五套醋酸-水体系的气液平衡数据,在设计中究竟采用哪一套呢,这不能凭个人的好恶而加以取舍,只能依热力学一致性的理论来校验,从而对气液平衡数据做出评价以便从中挑选。

近 20 年来,随着化工装置的大型化,化工工艺设计及操作分析也向着定量研究的前景发展,需借助电子计算机对复杂的工艺流程进行模拟计算,这就不可避免

地要对真实体系提出可靠的平衡热力学数学模型,以适应化学工程系统的模拟计算。近年来计算机科学的蓬勃发展已将繁复的热力学计算变为可能,新的计算工具引进了新的观点、新的方法和新的理论,从而促进了化工热力学理论的发展。在许多化工设计程序中,热力学的计算可占计算机时间的50%以上,有的甚至可高达80%,可见化工热力学在化学工程学科中举足轻重的地位。

自从1944年B. F. Dodge^[1]撰写了《化工热力学》教科书以后,国内外这方面的研究不断深入,教学工作也颇有成效,目前,化工热力学不仅是大学生的必修课,也是研究生的必修课。化工热力学已成为化学工程学的主要分支学科之一,化工热力学与化学工程其他分支学科的关系就如基石与高层建筑的关系,如图0-1所示。

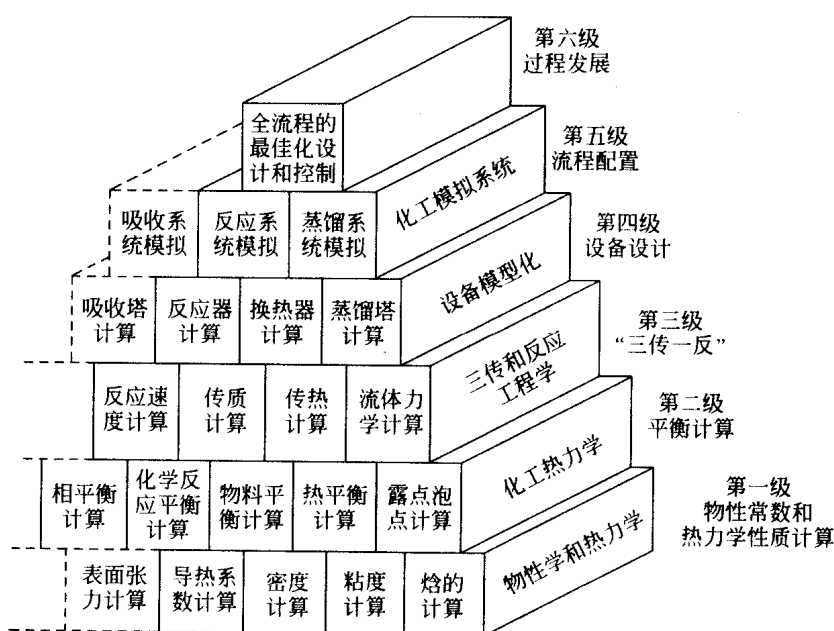


图 0-1 化工热力学和其他化学工程分支学科的关系

经典热力学处理问题时采取宏观的方法,不需要知道体系内部的粒子结构和变化的细节,只要知道体系的初态和终态就可进行热力学状态函数的计算,而统计热力学通过正则配分函数把大量粒子构成的体系的微观运动和宏观行为联系起来,从而能定量地预算物质的热力学性质。遗憾的是,目前统计热力学只能计算近乎理想体系的性质,尚不能解决化学工业中常见的非理想体系。随着科学技术的迅速发展,越来越多地要求从微观角度来讨论和计算宏观性质,出现了分子热力学(或称应用统计热力学)。它克服了经典热力学和统计热力学的某种局限,在经典热力学的基础上,依靠分子物理和统计热力学的方法来考虑、关联和计算物质的行

为和性质。现在这方面已取得不少成功,早在 1969 年就出版了专著^[2]。应该说,分子热力学仍属技术科学的范畴,乃是化工热力学发展的新方向,必须引起足够的注意。

0.2 名词、定义和基本概念

下面列出一些在热力学中常见的名词和定义,供自学和复习之用。

0.2.1 热力学体系

为了明确分析的对象,我们将所研究的一部分物质或空间与其余的物质或空间划分开来(可以是实际的,也可以是想像的)。这部分被划定的研究对象就叫做体系,其余的部分叫做环境。体系和环境之间由界面分开。热力学体系可分为三种:

(1) 孤立体系

此种体系与环境之间没有任何物质或能量的交换,它们不受环境改变的影响。

(2) 封闭体系

体系与环境之间只有能量而无物质的交换,但是这并不意味着体系不能因有化学反应发生而改变其组成。

(3) 开放体系

体系与环境之间可以有能量和物质的交换。这种交换可通过多孔壁、相界面或想像中的几何表面来进行。

应该注意,这种分类是人为的,其目的只是为了便于处理,而不是这些体系本身有什么本质的不同。

0.2.2 热力学变数

若已知一个体系内所有组成分子的详细情况,如它们的内部结构、运动的类型和分布以及分子间相互作用等,就知道了这个体系的微观状态,则由统计热力学的计算就可了解该体系的宏观性质。然而在经典热力学中却采取相反的办法,即用体系的宏观性质来规定其状态,如体积、压力、温度、焓、熵、内能等。这些都可称为热力学变数,它们可分为两类:

(1) 强度性质(或称内含性质)

如密度、压力、温度、摩尔内能等。这些性质不具有加和性,其数值取决于体系

自身的特性,与体系的质量无关。在数学上,强度性质 I 是各组分质量 m 的零阶齐次函数,可表示为

$$I(T, p, m_1, m_2, \dots) = I(T, p, \lambda m_1, \lambda m_2, \dots)$$

(2) 广度性质(或称外延性质)

如体积、熵、内能、焓等。这些性质在一定条件下有加和性,整个体系的性质乃为其组成物质的此种性质之和。更广泛而确切地说,广度性质和物质的量直接有关,即使在状态不变时也是如此。在数学上,广度性质 E 是各组分质量 m 的一阶齐次函数,表示为

$$\lambda E(T, p, m_1, m_2, \dots) = E(T, p, \lambda m_1, \lambda m_2, \dots)$$

式中 λ 是一个正数,不一定等于 1。

0.2.3 热力过程

状态的变化称为过程。过程既可以按可逆程度分类,也可以按某种状态变数,如以温度、压力来分类:

(1) 可逆过程与不可逆过程

热力学的许多问题都是研究可逆过程的。可逆过程是一个理想的状态变化过程。设一个热力学体系以 AB 过程从一个初态 A 变化到一个终态 B,同时与该体系有关的各个物体(或称环境)也发生了变化,假如使这个体系沿着相反的过程 BA 回到原状态而与它有关的各物体也都能回到原状态,那么原来的 AB 过程就叫做可逆过程。这是可逆过程的最普遍定义。

当过程在无限小的推动力和无限小的速度下即无限缓慢进行时,则此过程是可逆的。可逆过程在理论上对实际工作是有指导意义的,这在第 5,6 章中将进一步讨论。

如果状态发生变化以后,体系在不引起环境变化的条件下不能够返回它的初态,则这种变化称为不可逆过程。凡是自然发生的过程都是不可逆过程,例如有温差的传热,没有对外力平衡的膨胀和摩擦生热等过程都是不可逆的。在工程实际中由于过程的不可逆性的存在,会使可用功有所损失。不可逆性愈大,损失功也愈大,因此为了减小损失,提高工效,必须尽可能克服过程的不可逆性。

(2) 各种热力过程

在热力学研究中,必须区分各种基本过程。若一个体系在一种特定条件下经受变化,如在恒温、恒压、恒容和与环境间无热量传递等条件下进行,则它们分别称为等温过程、等压过程、等容过程和绝热过程等。

0.2.4 热力学第零定律和温度

热力学第零定律是关于温度的。温度是一个重要的概念,它反映了人们对冷热感觉。但是精确地讨论这个概念当然不能凭感觉,温度计的发明使我们得以对温度进行精确的测定。经验证明,若两个物体分别和第三个物体达到热平衡,则这两个物体相互也处于热平衡,处于热平衡的所有物体具有相同的温度。这个重要的科学事实乃是一切测量温度方法的基础,因为极其重要,故将它称为热力学第零定律,据此,才可以用温度计来测量各种不同物体的温度。

热力学温度的国际单位是开[尔文](K),此外,在工程中还常使用摄氏温标($^{\circ}\text{C}$)。这两种温标的关系如下:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.16$$

0.2.5 能、功和热

(1) 能

能是一个基本概念。一切物质都具有能。我们把能定义为做功的能力。能量既不能创造,也不会消灭。如果把一个体系和其环境隔离开来,那么,该体系的能量是不变的。对于任何体系而言,输入的能量和输出的能量之差等于该体系内贮存能的改变。体系的内能指除位能和动能以外的所有形式的能,它代表微观能的形式,如与分子移动、分子转动、分子振动和分子结合等有关的能。无法测定内能的绝对值,只能确定它的变化。内能的符号是 U 。位能的概念与物理学中学到的相似,在热力学中所指的是重力位能。动能的概念和力学中学到的相似。为了方便起见,假设地球的速度为零,测量物体的速度是相对地球而言的。能的国际制单位是焦[耳](J)。

(2) 功

由于存在着除温度以外的其他的位梯度,如压差,在体系与环境间传递着的能称为功。在热力学中可按做功的方式,分成各种形式的功,见表0-1。凡是为了改变体系宏观状态所做的功均称为外功。而体系中的一部分对另一部分做的功,如当气体膨胀时,分子间的距离增大,为了克服分子间的吸引力,需要做功,由于这种功只影响微观状态,故称为内功。除非特别指明,热力学中所讨论的一般都是外功。