

化工继续工程教育系列教材

化工热力学

中国化工学会教育工作委员会组织编写



化学工业出版社

化工继续工程教育系列教材

化 工 热 力 学

中国化工学会教育工作委员会组织编写

黄承遇 陈钟秀 顾飞燕 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书内容包括流体的 PVT 关系、基本热力学函数、特性常数求算、溶液热力学、汽液平衡、化学反应平衡、制冷与液化和节能的热力学分析。

全书对基本原理只作扼要阐述,而对计算方法则详加介绍,且力求先进与实用,并且着眼于使读者提高对化工过程热力学分析的能力。

本书第一章和第三章由陈钟秀执笔,第二章、第四章、第五章和第六章由黄承遇执笔,第七章和第八章由顾飞燕执笔。主审人为浙江大学侯虞钧。

本书为化工继续工程教育的教材,可供从事化学工业的设计和生产的有关工程技术人员的学习和参阅。

化工继续工程教育系列教材

化 工 热 力 学

中国化工学会教育工作委员会组织编写

黄承遇 陈钟秀 顾飞燕 编著

~~张其昌 陈乃仲~~

封面设计:任 辉

*

~~北京理工大学出版社~~ 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

学工业出版社印~~刷~~

新华书店北京发行所经销

*

开本 787×1092 1/32 印张 $16\frac{1}{4}$ 插页2 字数369千字

1990年6月第1版 1990年6月北京第1次印刷

印 数 1—2,650

ISBN 7-5025-0705-1/TQ·414

定 价 9.30 元

前 言

《化工继续工程教育系列教材》是由中国化学工业部、中国石油化工总公司、中国化工学会共同组织国内教授、专家编写的。供化学工程技术人员大学后继续教育使用，也可以做为科技参考用书。

继续工程教育是当代科学技术迅速发展的产物，是对在职科技人员进行深化、补充和更新知识并不断提高创造能力的教育，也是他们接受新理论、新技术、新方法的重要途径。继续工程教育已成为跟踪世界新技术和高技术发展水平，提高科技人员素质，使知识转化为技术形成生产力，从而推动化学工业发展的强大动力。

大学后继续教育是学校教育的延伸、补充和扩展，具有教学要求定向性、教学对象复杂性、教学结构层次性和教育方式开放性诸多特点。因此，本系列教材包括以下四种类型内容：

一、概述型课程。这类教材力求开阔科技人员的视野，了解本学科发展现状与趋势，以便根据需要选择学习内容，同时起到触类旁通的作用。现已出版《化学工程(一)》、《化学工程(一)辅导材料》、《化学工程(二)》三本书，内容为化工热力学、反应工程、分离工程、系统工程、化工技术开发及其管理以及技术经济评价等的概括。我们认为化学工程技术人员对这些知识应有全貌的了解，然后根据工作需要，深入学习所需课程。因而，这几本书突出了“先进、概括、引路”的特色。

二、提高型课程。这类教材着重提高化学工程技术人员的

知识水平，较系统地介绍基本原理、基本知识和应用思路。经过办班实践，即将出版《化工热力学》、《化学反应工程基本原理》、《计算机模拟与辅助设计》、《多级分离过程——蒸馏、吸收、萃取、吸附》等四本书，努力体现先进性、针对性、实用性和自学性。

三、扩展型课程。化学工程技术人员不仅要掌握本学科的知识，还需要了解和运用相近学科的知识，才能综合解决工程实际问题，比如化工自动化、化工设备、化工腐蚀与防护、化工技术经济等等。我们正在开发这类课程，将陆续出版。

四、技术专题课程。这类课程侧重于化工过程的开发放大，以掌握化工过程开发方法，培养化学工程技术人员的技术开发能力。比如化工节能原理与技术、化工过程优化方法等。这类课程正在开发之中。

以上是我们组织编写这套教材的构思。考虑到化工行业复杂，学习要求不一的具体情况，在组织继续教育或安排自学时，应采取多种层次、多种方式、灵活选择、联系实际的原则适当组配，使本系列教材具有较强的适应性。

由于我们对组织编写化工继续工程教育系列教材缺乏经验，殷切希望读者提出宝贵意见，不断改进，为提高化学工程技术人员素质做出贡献。

中国化工学会教育工作委员会

一九九〇年三月

序 言

化工热力学是化学工程继续教育的必修课程之一。由于热力学科学研究的蓬勃开展,以及电子计算机在热力学计算中的成功使用,近二十多年来,化工热力学在许多方面有了突破性的进展。在理论上、计算上或者是对实际工程问题的分析和应用上都以崭新的面目出现。

全书共分八章。第一章流体的 $P-V-T$ 关系,是物质的最基本的性质之一,可以说热力学的计算是以它为基础的。第二章基本热力学函数,主要阐明熵、焓、内能、自由能和自由焓这些重要函数的计算方法。第三章特性常数求算,介绍物质的临界常数、偏心因子、正常沸点、蒸汽压及热容等这些物质的特性常数、基础数据的求算和估算方法。第四章溶液热力学,讨论偏摩尔性质、逸度和逸度系数的各种计算方法、活度及活度系数、超额性质以及Gibbs-Duhem方程式。第五章汽液平衡,介绍Wilson方程式、NRTL方程式、UNIQUAC模型和UNIFAC模型这些最新发展的模型和算法,还分别讨论了低压、中压和高压汽液平衡计算方法。第六章化学反应平衡引进了反应度这个新变量,介绍了平衡常数法、总自由焓极值法和焓平衡法这些计算化学平衡的方法。第七章制冷与液化是热力学原理在化学工业的制冷和液化过程中的具体应用。第八章节能的热力学分析,介绍如何运用热力学分析的手段剖析化工过程及设备,以便挖掘节能的潜力,降低成本和创最优化设计。

由于编者水平所限，缺点、错误在所难免，希望读者不吝指正。

编 者

符 号 表

A	自由能 = $U - TS$		摩尔值
a	活度	M'	理想气体状态的广度热力学函数的摩尔值
a_i	纯组分 i 的活度	M^E	超额性质
$\bar{a}_i$	溶液中组分 i 的活度	ΔM^E	混合过程的超额性质变化
a_{ij}	基团相互作用参数	m	质量
B	第二维里系数; 有效能	N	化学组分的数目; 功率
C_p	等压热容	n	摩尔数
C_v	等容热容	P	压力
i)	有效能损失	P_c	临界压力
E	能量	P_r	对比压力
F	自由度	$\bar{P}_i$	组分 i 的分压 $\equiv y_i p$
f	混合物的逸度	P^s	蒸汽压
f_i	纯组分 i 的逸度	Q	热量
f_i	混合物中组分 i 的逸度	Q_o	制冷能力
G	自由焓 = $H - TS$; 制冷剂循环量	Q_K	基团面积参数
ΔG°	标准自由焓变化	q_o	单位制冷量
ΔG_f°	标准生成自由焓	q_i	组分 i 的面积参数
g	重力加速度	R	通用气体常数
g_c	因次常数 (在国际单位制中, $g_c \approx 1$)	R_K	基团体积参数
H	焓 = $U + PV$	r	独立反应数
$\Delta H'$	残余焓 $\equiv H' - H$	r_i	组分 i 的体积参数
ΔH°	标准焓变	S	熵
ΔH_f°	标准生成焓	$\Delta S'$	残余熵 $\equiv s' - s$
K _i	组分 i 的汽液平衡比 $\equiv y_i/x_i$	T	绝对温度, K
k	Henry定律常数	T_c	临界温度
M	分子量; 广度热力学函数的	T_r	对比温度
		T_o	环境的温度

T_b	正常沸点, K	Δ	差值的符号, 终值—初值, 或为混合过程或为反应过程的热力学性质的变化
T_{cr}	混合物的真实临界温度	δ_i	纯液体 i 的溶解度参数
t	温度, $^{\circ}\text{C}$	$\bar{\delta}$	液体混合物的平均溶解度参数
U	内能	ϵ	反应度; 制冷系数
u	速度	η	效率
V	体积	λ	Wilson常数
V_c	临界体积	μ	化学位; 偶极矩
V_r	对比体积	μ_i	组分 i 的化学性
$\Delta V'$	残余体积 $\equiv V' - V$	μ_i	微分节流效应系数
W	功	μ_s	微分等熵效应系数
W_s	轴功	ν_i	组分 i 的化学计量数
W_L	损失功	ν_k^i	分子 i 中基团 K 的数目
W_R	可逆功	ξ	热力系数
W_{id}	理想功	π	相数
W_{ac}	实际功	ρ	密度
x	摩尔分率; 气体的液化量, 干度	ρ_c	临界密度
y_i	气相或汽相中组分 i 的摩尔分率	ρ_r	对比密度
Z	压缩因子 $= PV/RT$; 离开基准面的高度	ϕ	混合物的逸度系数 $= f/p$
Z_c	临界压缩因子 $= P_c V_c/RT_c$	ϕ_i	纯组分 i 的逸度系数 $= f_i/p$
ΔE_v	饱和蒸汽与饱和液体两者的压缩因子之差	$\bar{\phi}_i$	组分 i 的逸度系数 $= \hat{f}_i/y_i p$
z_i	组分 i 在混合物中的摩尔分率	ω	偏心因子
α	相对挥发度	记号	
α_c	Riedel 因子	o	记于上角, 表示标准态
Γ_K	基团 K 的基团活度系数		记于上角的撇号, 表示理想气体状态
γ	热容比 $= C_p/C_v$	—	字母上加一横, 表示偏摩尔性质
γ_i	活度系数 $= \hat{f}_i/x_i f_i^o$	t	记于上角, 表示广度热力学性质的总值
γ_i^c	组合部分的活度系数	E	记于上角, 表示超额性质
γ_i^R	剩余部分的活度系数		

id 记于上角，表示理想溶液的性质

L 记于上角，表示液体

s 记于上角，表示饱和性质

c 记于下角，表示临界性质

i、j、k 记于下角，表示混合物中的组分

r 记于下角，表示对比性质

目 录

序 言

符号表

第一章 流体的 PVT 关系	(1)
第一节 纯物质的 PVT 性质	(1)
第二节 气体的状态方程式	(5)
一、维里方程式	(6)
二、Van der Waals状态方程式	(10)
三、Redlich-Kwong状态方程式	(12)
四、Peng-Robinson状态方程式	(17)
五、童景山状态方程式	(18)
六、Cubic Chain-of-Rotators状态方程式	(19)
七、Lee-Erbar-Edmister状态方程式	(21)
八、Barner-Adler状态方程式	(22)
九、Martin-Hou状态方程式	(23)
十、Benedict-Webb-Rubin状态方程式	(26)
十一、Starling-Han状态方程式	(28)
第三节 对比状态原理及其应用	(29)
一、对比状态原理	(29)
二、普遍化关系式与偏心因子	(31)
第四节 真实气体混合物的 PVT 关系	(50)
一、Amagat定律和普遍化压缩因子图	(50)
二、Dalton定律和普遍化压缩因子图	(51)
三、虚拟临界常数法	(52)
四、混合物的状态方程式	(60)

第五节 液体的P-V-T性质	(70)
一、液体的状态方程	(70)
二、普遍化关联式	(71)
三、结构加和法	(73)
四、液体混合物的混合规则	(76)
第二章 基本热力学函数	(78)
第一节 残余函数法	(79)
一、由P-V-T实验数据计算	(81)
二、普遍化关联	(84)
第二节 状态方程式直接计算法	(98)
一、焓变法	(98)
二、熵变法	(100)
三、用R-K方程式直接计算	(101)
第三节 热力学图表	(103)
一、压力—温度图 (P-T图)	(104)
二、温—熵图 (T-S图)	(104)
三、焓—熵图 (H-S图)	(106)
四、焓—浓度图 (H-x图)	(107)
第三章 特性常数求算	(111)
第一节 临界性质的计算	(111)
一、纯物质的临界数据计算	(111)
二、混合物的真实临界数据计算	(117)
第二节 正常沸点的估算	(123)
一、分子量法	(123)
二、Watson法	(123)
三、有机物估算法	(124)
第三节 偏心因子	(125)
一、Edmister法	(125)
二、Lee-Kesler法	(126)

三、从Riedel因子 α_r 求 ω	(126)
四、从临界压缩因子 Z_c 求 ω	(126)
第四节 流体的蒸汽压及蒸发潜热.....	(127)
一、Clausius-Clapeyron方程式.....	(127)
二、Clapeyron方程式.....	(127)
三、Antoine蒸汽压方程.....	(128)
四、三参数关联式.....	(128)
五、Rankine (又称Kirchhoff)蒸汽压方程.....	(129)
六、Riedel蒸汽压方程.....	(129)
七、Riedel-Plank-Miller 蒸汽压方程.....	(131)
八、关联方程.....	(131)
九、纯物质的蒸发潜热及计算.....	(132)
十、正常沸点下的蒸发潜热计算.....	(137)
十一、温度对蒸发潜热的影响.....	(141)
十二、混合物的蒸发潜热.....	(142)
第五节 热容.....	(143)
一、理想气体的热容.....	(143)
二、气体混合物的理想气体热容.....	(144)
三、实际气体的热容.....	(144)
四、液体的热容.....	(150)
第四章 溶液热力学.....	(156)
第一节 偏摩尔性质与化学位.....	(156)
第二节 逸度及逸度系数的求算.....	(164)
一、逸度及逸度系数.....	(164)
二、纯物质的逸度计算.....	(168)
三、理想溶液的逸度、标准态.....	(178)
四、气体混合物中组分的逸度.....	(185)
五、混合物的逸度之它的组分逸度之间的关系.....	(188)
第三节 活度及活度系数的求算.....	(192)

一、理想溶液和非理想溶液	(192)
二、活度及活度系数	(193)
三、混合性质变化	(195)
四、超额性质	(196)
五、Gibbs-Duhem 方程式	(200)
第五章 汽液平衡	(208)
第一节 液相活度系数与组成的关系式	(208)
一、经验关联式	(209)
二、应用局部组成概念的模型	(212)
三、UNIQUAC 模型 (通用准化学模型)	(224)
四、UNI F AC 模型 (基团溶液模型)	(228)
第二节 平衡准则	(238)
第三节 汽液平衡的计算方法	(239)
一、汽液平衡计算的基本公式	(240)
二、三类汽液平衡计算方法的评述	(245)
第四节 汽液平衡的计算	(249)
一、低压汽液平衡的计算	(249)
二、加压下的汽液平衡	(267)
三、高压汽液平衡的计算	(285)
第六章 化学反应平衡	(314)
第一节 化学反应的计量关系	(314)
一、单相封闭体系	(314)
二、多相体系	(321)
第二节 化学反应平衡常数	(323)
一、标准自由焓变化和平衡常数	(323)
二、平衡常数的估算	(326)
第三节 平衡常数与平衡组成间的关系	(331)
一、气相反应	(331)
二、液相反应	(337)

第四节 温度对平衡常数的影响.....	(338)
第五节 工艺参数与化学平衡组成的关系.....	(341)
一、温度对平衡组成的影响.....	(341)
二、压力对平衡组成的影响.....	(342)
三、惰性气体对平衡组成的影响.....	(342)
第六节 相律和反应系统的Duhem理论.....	(344)
一、原子守恒判断法.....	(344)
二、矩阵判断法.....	(348)
第七节 复杂反应物系中的化学平衡.....	(352)
一、复杂反应系统的处理.....	(352)
二、等温复杂反应的化学平衡.....	(354)
三、绝热反应的化学平衡.....	(367)
第七章 制冷与液化.....	(376)
第一节 获得低温和冷量的主要方法.....	(376)
一、节流膨胀.....	(376)
二、对外作功的绝热膨胀.....	(382)
三、节流膨胀与等熵膨胀的比较.....	(384)
第二节 制冷循环.....	(385)
一、逆向Car not循环.....	(386)
二、蒸汽压缩制冷.....	(387)
三、两级压缩制冷.....	(395)
四、复叠式制冷.....	(399)
五、吸收式制冷.....	(402)
第三节 气体的液化.....	(405)
一、气体液化的理论最小功.....	(405)
二、节流液化循环.....	(407)
三、带膨胀机的液化循环.....	(412)
第八章 节能的热力学分析.....	(420)
第一节 节能的热力学基础.....	(421)

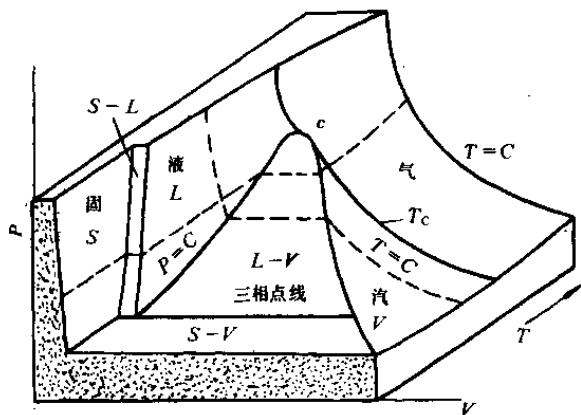
一、能量与热力学第一定律.....	(421)
二、能量的品位与热力学第二定律.....	(429)
第二节 有效能分析.....	(436)
一、有效能及其计算.....	(436)
二、不可逆性与有效能损失.....	(446)
三、有效能平衡及有效能效率.....	(453)
第三节 理想功与损失功.....	(459)
一、理想功.....	(459)
二、损失功.....	(462)
附录一 单位换算表.....	(466)
附录二 59种化合物物性数据表.....	(467)
附录三 81型Martin-Hou方程式常数的求解.....	(471)
附录四 液体对比密度和 P_r 、 T_r 、 Z_c 间的关系.....	(477)
附录五 UNIFAC模型基团参数.....	(483)
附录六 水蒸汽表.....	(493)
附录七 常用的热力学图.....	(502)

第一章 流体的PVT关系

流体的压力、比容、温度（简称 PVT 关系）是物质最基本的性质之一。对流体 PVT 关系的研究不仅可以用于根据压力和温度来求得流体的比容和密度，更重要的是还可用于不能直接测量的流体热力学函数的计算，这对研究流体热力学性质具有重要的意义，是化工热力学的一项重要的基础工作。

第一节 纯物质的 PVT 性质

处于平衡状态下的某种纯物质，其压力、比容和温度之间



(a) 凝固时收缩