

化工热力学原理

厄涅斯特 D. 威尔逊 著
哈罗德 C. 雷斯 译
周 留 根

人民教育出版社

本书系根据厄涅斯特 D. 威尔逊 (Ernest D. Wilson)、哈罗德 C. 雷斯 (Harold C. Ries) 所著的“化工热力学原理” (Principles of Chemical Engineering Thermodynamics) 1956 年英文版译出。原书系根据化学工程方面的特点作为化工系热力学课程的教科书而编写的。

本书讨论了化工热力学的基本原理。全书共十四章，内容简明扼要，书末有附录，并附有习题。

本书可供高等学校化工系师生作为教学参考用书，亦可供化工科学技术人员参考。

化工热力学原理

厄涅斯特 D. 威尔逊 哈罗德 C. 雷斯著

周留根译

北京市书刊出版业营业许可登出字第 2 号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

京华印书局印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 K15010·994 开本 850×1168^{1/32} 印张 12^{15/16}

字数 323,000 印数 0,001—1,500 定价(8) 1.60

1962 年 11 月第 1 版 1962 年 11 月北京第 1 次印刷

目 录

第一章	緒論	1
第二章	物质的状态和性质	17
第三章	热力学第一定律	53
第四章	热力学第一定律的应用	79
第五章	流体的輸送和压縮	102
第六章	热化学效应	121
第七章	热力学第二定律	148
第八章	图示法和图解积分法	174
第九章	蒸汽动力装置	197
第十章	冷冻	215
第十一章	热力学位函数	237
第十二章	真实气体与理想气体	252
第十三章	相平衡	288
第十四章	化学平衡	321
附录 A	热力学数据	355
附录 B	由溶解度数据估算 $\Delta F_{生成}^{\circ}$	375
附录 C	摩擦損耗的計算	378
附录 D	习题	391

第一章 緒 論

1-1. 範圍 卫勃斯脫(Webster)給热力学下了一个定义,称它为“研究热和功的相互轉化的科学”。根据这个定义,就很容易看出,为什么机械工程师把他們的热力学課程称为“热与功率”,因为他們最感兴趣的就是热能向功的轉化。

热力学的基本原理包含在热力学第一、第二和第三定律之中。这些原理可以称为“純”热力学,可以用数学公式来表示,也可以用一两頁篇幅把它們解釋清楚。所有其他材料——已經有許多关于这一学科的书籍——乃是这些概括的基本原理对于特殊問題的应用。热力学应用于許多不同問題,这一事实使得这門課程对学生似乎是困难的。与其把热力学当作一門新的独立的学科,还不如把热力学当作解决問題的一种方法。

1-2. 与化学工程的关系 無論是将現代化学工程的基础作为扩散操作、单元过程或单元操作来討論,都涉及两个基本概念,即:

1. 平衡
2. 过程速度

热力学討論前者。它使我們能够計算物理变化和化学变化的平衡条件。由于并不涉及过程的詳細机理,所以它不能就系統到达平衡的速度方面給我們以任何知識。

例如,对于一化学反应,热力学能告訴我們,平衡产率是多少,还能告訴我們,在指定的溫度和压力条件下,推动力是多大。但是,其他关于决定反应速度的問題,决定平衡是否将在一合理的時間內到达的問題,則是化学动力学的課題。

热力学的主要意义在于给出某一限值，用以决定一反应是否可能进行；但是它不能说明一可能的反应是否能真正发生。如上所述，热力学用于决定一反应的平衡产率。此平衡产率给予化学工程师以一最高数值，根据该数值可以衡量一过程的改进程度。这里化学反应只是作为说明问题的一个例子，对于任何其他类型的物理或化学过程，运用热力学也可作出相似的说明。

在学习运用任一新工具时，必须弄清楚某些术语的定义，然后才有可能对使用该工具的某些操作进行模仿，如果这些操作都实地示教过的话。但是，只有在理解了所涉及的基本概念以后，才能发挥新工具的最大作用。本章以下各节将致力于简明地讨论一些构成热力学课程基础的较重要的术语和概念。

1-3. 系统 在解任何一个问题时，首先必须为计算选择某些基准。在研究热力学时，通常希望针对某一定量的物质，或机械的某一部分，来进行讨论。必须指明有哪几种物料，每一种物料有多少，以及物料所受的限制（例如，在一个和周围完全隔离的气缸中）。在热力学中，这些情况就确定了系统。系统是整个宇宙的一部分，是我们选择考虑的对象。系统外界所有的万物称为环境。但是，实际上我们通常所考虑的环境只是指系统附近的那一部分宇宙。例如，组成系统一个部分的蒸汽在一壳-管式热交换器中冷凝，这时可以把冷却水看作是装置中的这个部分的环境。

所研究的系统可以被看作是和环境相接触的，并且有能量交换；另外，系统也可以与环境相隔离或隔绝的。可以任意选择大小适宜的系统。系统及其大小，如果选择恰当，常常能简化热力学问题的求解。在处理包括气体和化学反应的问题时，选用衡分子数常常是最方便的。

因此，一系统是由任意合适数量的物质组成，包括或不包括某些机构。机构可以是理想的（例如汽缸中的无重量、无摩擦的活

塞),也可以是一实际的工业設備,如泵。

1-4. 状态 当系統被确定以后,还要有一些附加的条件,这些条件对具体地确定系統的状况是必需的。这就是組成、压力、溫度、体积、电場强度及其他具体地确定系統状况所必要的数量。被这些条件所确定的状况称为系統的状态。用以确定状态的变量称为状态函数。这些状态函数也就是一般所說的系統的性质。

性质可以分为两类,也就是强度性质和容度性质。在学习了各种性质之后,将在以后对此題目作較詳細的論述。但是可以用两个常用的性质,如溫度和体积,来举例說明这两类性质的区别。溫度是强度性质,其数值不随系統內的物料量而改变。体积則随系統內的物料量而改变,因为对于任一物质,2 磅的体积将是 1 磅的体积的两倍。

物质的性质有一共同的特点:对系統的任一特定状态而言,它們都是固定的,而与系統过去的状况或达到現有状态所經過的途徑无关。換句話來說明这一重要的事实:如果 G 是一系統的某一性质,則当系統由状态 1 变化为状态 2 时,不論过程或变化途徑如何, ΔG 总是相同的。但是必須了解,以上所述都是对状态 1 和 2 必須处于平衡状态^①而說的。

当确定一系統的状态时,必須明确說明是固体、液体还是气体,使对物质状态不发生疑問。当涉及固体时,必須特別注意,因為它們可能以几种結晶形态中的任一种結晶形态存在。在固体的情况下,分子运动小,所以它們不能象液体和气体那样容易和迅速地达到平衡状态。

某些函数(或数量),如溫度、压力和比容,是物质的明显的性

^① 系統处于平衡状态的必要条件是:如果有一具有一定能量的系統,在观察时与环境相隔離(这就消除了能量自系統輸出或向系統輸入的可能性),則不論观察延緩多长时间,均不会观察到系統的溫度、压力或其他性质隨时间的变化。

质,通常在考虑一个系统时,首先会想到这些性质。它们很容易被测出,也能为我们的器官所感觉。其他性质,如内能、焓、熵和自由能,也确实是物质的性质,但是没有这样明显。阐明这些其他的性质和表明这些性质在解决工业问题时的价值,是热力学的一个重要部分。

当一个系统通过无论何种过程,从一状态变化为另一状态时,必须说明两端状态以确定此变化;系统任何性质的变化只由两端状态决定。对于任何过程,如果最初状态和最终状态相同,此过程称为循环过程。在这种情况下,任何性质的变化 ΔG 都等于零。反之,如果一个循环过程的任一数量的变化等于零时,则此数量就是系统的一种性质。

1-5. 能 任一系统都具有能,这是由于分子的动能,由于它与环境的相对位置而产生的位能,或由于它与该系统所能转变而达到的某一其他状态相比较而具有的化学能的缘故。能是这样一种基本而通常的概念,要给它下一个定义是困难的。我们从来没有看到或认识能本身;只是在讨论物质或能对物质的影响时,才知道有能。

能以多种不同的形式表现出来,例如,从峭壁上落下的石块的能,一块磁石的能,或者蒸汽所具有的能。我们熟悉的几种最通常的能的形式是:

- | | |
|--------|--------|
| 1. 位能 | 5. 磁能 |
| 2. 动能 | 6. 化学能 |
| 3. 重力能 | 7. 热能 |
| 4. 电能 | 8. 表面能 |

任何这样的分类都完全是任意的,事实上,必须认识到所有各类的能根本上都是同一东西。事实上,物质本身就是能的一种表现形式。

当考虑能时,把它看作是兩項的乘积,即容度因素 c 和强度因素 i 的乘积,这是有帮助的。于是

$$E = ic$$

和

$$dE = idc + cdi$$

能的强度因素决定任一自然现象是否能够发生; 是任何变化的推动力。在大小与热容很不一样的两个物体之间的传热就是一个例子。温度是强度因素,即使高温物体的热容量只是低温物体热容量的几分之一,热还是从高温物体流向低温物体。高温物体的质量可以只有 1 克,而低温物体的质量可以是 1 吨且具有巨大的热储量;但如果 1 克物体的温度高于 1 吨物体的温度,则当两物体相接触时,热能仍将从小物体流入大物体。

在所讨论的大多数系统中,所包含的物料量是固定的,所以 c 是常数。在这种情况下, dc 等于零,故 idc 等于零,强度项 cdi 是控制因素。

当对一系统作功时,系统的能增加。能的一种定义是“作功的能力”。这种能力的来源可以是由于它的位置、它的运动、或它的化学结构。

能是物质的一种性质,在讨论它时用到力这一术语,所以须要给出力的定义。

1-6. 力 要改变任何物质(当然含有质量)的运动时,必须用力。只要质量是一常数,力就等于质量乘加速度。质量是大家熟悉的概念,没有必要加以进一步说明。加速度运动在物理课中已经学习过了,并且可以用时间和空间的基本单位将它确定。

1-7. 功 如果力作用某一定距离,则产生一定量的功。根据热力学的观点,机械学对于功的定义,即“功等于力乘力所作用的距离”是完全可以令人满意的。功包含运动,所以系统本身并不含有功。系统可以含有作功的能力,但不含有功,所以在教科书中出

現的“功函”这类的术语是一种誤称。功只有在运动进行时发生，所以功不是系統的一种性质，功和热一样，只是能量的交換形式。

1-8. 功率 功率是作功的时率；其定义为每单位時間所作功的量。在工程单位中，功率常用馬力表示。一馬力等于 33000 呎-磅/分，或 550 呎-磅/秒。

1-9. 过程 一系統的状况的任何变化都包含某些过程。这过程与系統发生状态变化时所經過的特定途徑有关。通常，一系統的任何給定的变化可以通过几种途徑或过程来完成，但是無論采取何种进行途徑或过程，系統由状态 1 变到状态 2 时，其任何性质的变化，例如 G 的变化，总是相同的。 ΔG 只由两端状态决定，而与途徑无关。这是状态函数所必須具有的性质。

变化可以是純物理的，也可以包含化学反应；变化可以是自发进行的或非自发进行的，但無論如何，它們是由作为推动力的强度因素决定的。

1-10. 可逆与不可逆过程 业經指出，任一系統的状态在两不同点之間的变化，可以通过几种途徑或过程而发生。可逆过程与不可逆过程是在物理化学和热力学中常常提到的两类过程，必須給它們以严格的定义并对它們有透彻的理解。

自然界中发生的任何过程都是不可逆的。这种过程也叫自发过程，因为这里常有一定的推动力，推动系統趋于平衡。必須根据数学观点，来規定完全的可逆过程的定义。一变化中所涉及的任何一個量(如功)，若以数学函数表示，則对于可逆过程來說，当推动力趋近于零时的极限值就是这个量的值。換句話說，一真正的可逆过程是当推动力趋近于零时的极限情况，实际上是不存在这种过程的。

在教科书中，常見的可逆过程的一种定义是：“当一过程的推动力发生无限小的降低时，即会引起使系統和环境离开最初状态

的該过程的逆过程,这种过程叫可逆过程”。这一定义沒有明确地給出可逆过程的极限性,但是,对于設想当推动力接近于零时会发生怎样的过程,还是有一定帮助的。

因为速率等于推动力除以阻力,显然,当推动力趋近于零时,变化所需的时间将趋近于无限长,这又一次強調地說明了可逆过程是一可以趋近,但永远不能达到的极限情况。由于当推动力趋近于零时,从一过程所得到的功較推动力具有一定值时为大的事实,可逆过程常被看作是一种理想的过程。

1-11. 膨脹功 系統反抗环境压力所作的膨脹功,是在很多过程中常常涉及的一种功。如果系統从体积 v_1 膨脹到 v_2 , 則它所作的功就等于

$$W = \int_{v_1}^{v_2} \pi \, dv \quad (1-1)$$

式中 π 等于外界压力, 即系統膨脹时所抵抗的压力^①。如果 π 等于零, 膨脹时就沒有作功, 即系統气体向真空膨脹。显然, π 值越大, 所作功越大; 但是有一限制, 即系統内部压力 p 必須在所有时候大于外界压力 π , 否則系統不能膨脹; 当 $\pi = p$, 就达成平衡。在某些情况下, π 可以是常数, 也可以随膨脹的进行而变化; 显然, 为了积分, 就必须知道每一膨脹阶段的 π 值。

膨脹功和可逆过程之間的关系是很重要的, 此关系也可用于說明可逆过程是一极限情况的事实。系統压力和环境压力之間的关系, 可用下式表示:

$$p - \pi = \Delta \quad (1-2)$$

式中 Δ 是引起变化发生的推动力。式(1-2)可以写成:

$$\pi = p - \Delta$$

① 实际上, 功可以用机械装置传递出来。这时 π 等于阻力 F 除以活塞面的截面积 A 。

将此式代入式(1-1)中得:

$$W = \int_{v_1}^{v_2} (p - \Delta) dv \quad (1-3)$$

在 Δ 趋近于零的极限情况下,

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} W = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (1-4)$$

该式给出了当推动力趋近于零时,系统膨胀做功的数值。当然,这是在一完全可逆过程中所能得到的功值。

于是可见

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (1-5)$$

只是对可逆过程是适用的,当 Δ 不等于零时,从不可逆过程所得到的功永远小于可逆膨胀功。

根据这样的讨论,似乎研究可逆过程是在浪费时间,但根据下述三个重要的理由看来,并非如此:

1. 某一过程无论其在实际上能否实现,可逆功表明可能得到的可利用功的极限值。

2. 因为前面已经指出,当推动力 Δ 真正等于零时,达到平衡,所以可逆过程给我们以平衡条件。虽然上面的说明是对压力而言的,但对于物质的任一性质,都可以进行相似的论证,并得到相似的结果。

3. 在某些工业操作中,也许可以偶然地得到非常接近于可逆过程的结果。也许在很大的范围内,在任何给定的时候,都遇不到可逆的情况,但是在某些情况下,对某一给定的变化,其总结果可以意外地接近于当 Δ 等于零的极限情况。

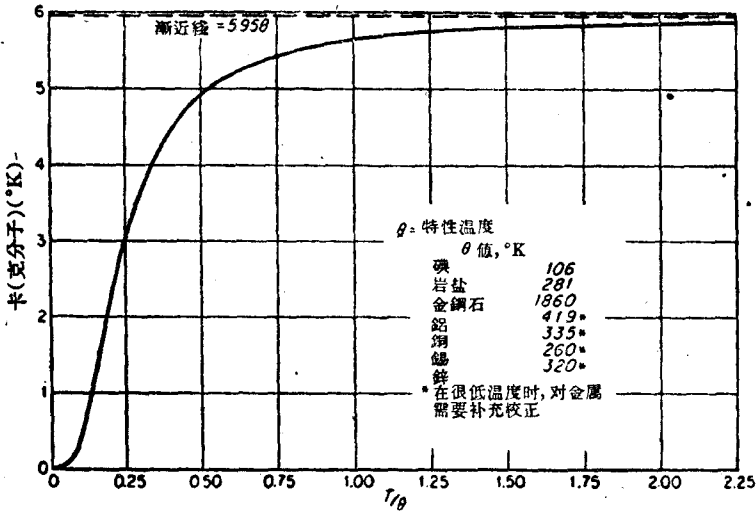


图 1-1. 純固体的热容。

1-12. 热容 一物质的热容可以看作是該物质在两不同溫度之間儲蓄热能的能力。

如果压力保持恒定, 将一样品由 T_1 加热到 T_2 (T_2 可比 T_1 高 10°), 則增加的热能除以溫度的变化值, 就等于平均热容:

$$\frac{Q}{T_2 - T_1} = C_{V\text{平均}} \quad (1-6)$$

如果在我們的實驗中, 仅进行一无限小的热交换 dQ , 而使溫度的变化是如此的小, 以致溫度有一微分的增量 dT , 这样就得到了热容(此处为恒压热容)的正确定义:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p \quad (1-7)$$

應該記住固体、液体和气体的热容随溫度而变化的一般情况。这种情况的略图示于图 1-1 到 1-3 中。对于一固体, 曲綫的在接近絕對零度时的开始部分, 表明热容与 T^3 成正比, 当溫度高于某一点后, 曲綫的其余部分就可以用 $C_p = a + bT + cT^2$ 的形式的方程

式估算出来。

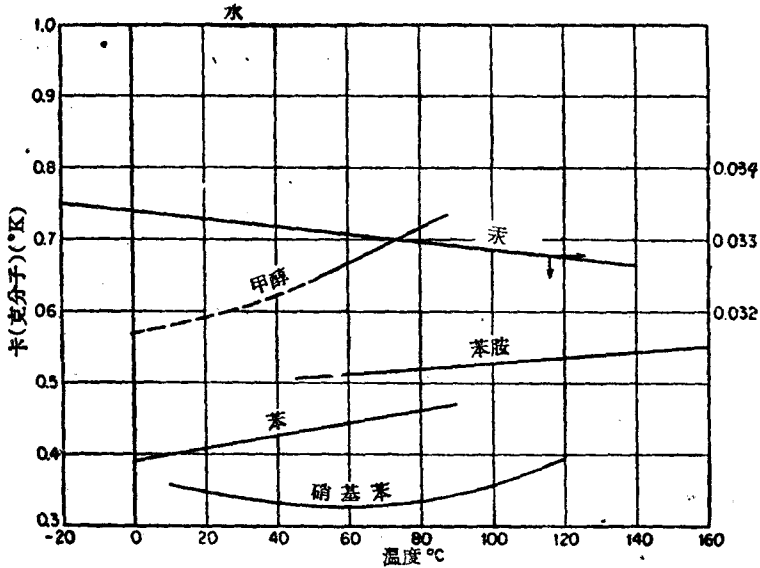


图 1-2. 液体的比热。

液体所表现的性质和固体或气体不一样；因而液体的热容曲线没有普遍的特征。但是，许多液体的热容近似地是温度的线性函数，即 $C_p = a + bT$ 。在某些情况下，一些液体的热容随温度增高而增大，而另外一些液体则与此相反。

对于气体，热容可用 $C_p = a + bT + cT^2$ 这种形式的方程式表示。

在本书中，沿用衡分子比热。

因为热容随温度变化，所以必须采用积分，以计算总的加热量：

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT = Q_p$$

热容的平均值可計算如下：

$$C_{p均} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{T_2 - T_1} \quad (1-8)$$

在某些书中，給出了某些常用气体在給定基准溫度(一般常是 60°F) 与較高溫度 T 之間的平均热容图綫。必須注意区分这种平均热容和在某給定溫度时的真正热容。

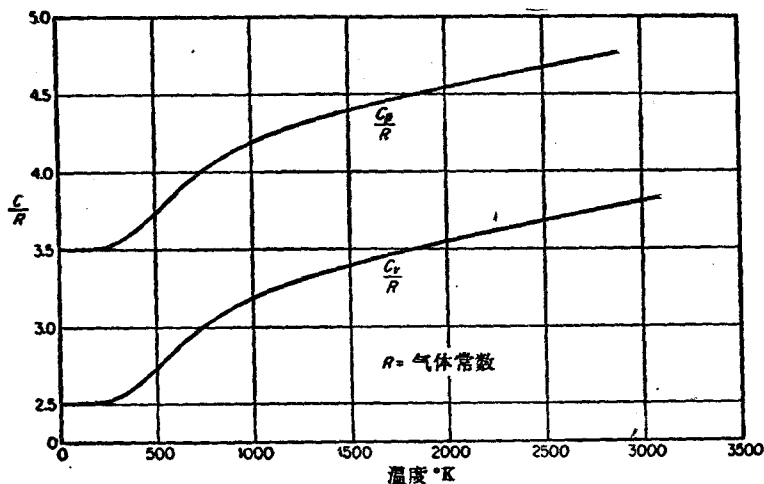


图 1-3. 气体(氧)的热容。

热容的单位有：(1)卡/(克分子)($^\circ\text{K}$)；(2)英热单位/(磅分子)($^\circ\text{R}$)；(3)攝氏热单位/(磅分子)($^\circ\text{K}$)。

所有用上述三种单位表示的热容，在数值上都是相等的。但当用 $C_p = a + bT + cT^2$ 这种形式的方程式表示热容时，常数 b 和 c 依 T 的单位而定。因此，如果原方程式中溫度是用 $^\circ\text{K}$ 表示，則 C_p 用卡/(克分子)($^\circ\text{K}$) 或攝氏热单位/(磅分子)($^\circ\text{K}$) 表示。对于一給定的溫度，此 C_p 值与用英热单位/(磅分子)($^\circ\text{R}$) 单位表示的相

等。但如果要将此式积分,就須将常数变化,并用 $^{\circ}\text{R}$ 作温度的单位,以便将热容用英热单位/(磅分子)($^{\circ}\text{R}$)表示。

1-13. 單位 对工程师和科学家來說,单位問題常常会引起一些麻煩。由于化学工程师是实验室过程和工厂规模生产过程之間的联系者,因而常常会遇到单位問題。所以他必須熟悉米制单位和工程单位。

不管是采用何种单位制,如果在解題时各种术语的含义都很明确,各个量都有精确的标记,則都是不会造成什么混乱的。牛頓第二运动定律关联了四个基本的量(只要其中任意的三个就能决定单位制度),用現代的术语來說,这个定律就是:动量变化的时率与作用力成正比,即

$$F = K \frac{d(mu)}{dt}$$

将此式展开得:

$$F = Km \frac{du}{dt} + Ku \frac{dm}{dt}$$

当质量不随時間改变时,第二項即行消失;又由于 du/dt 是速度变化的时率,也即是加速度,故方程式可以写成

$$F = Kma$$

K 是比例常数,对每一种单位制度必須分別确定。在我們將討論的四种制度中,時間的单位都将用1秒。

在 c. g. s. 制中,引起1克质量产生1厘米/秒²加速度的力称为1达因。

$$1 \text{ 达因} = K \times 1 \text{ 克质量} \times 1 \text{ 厘米/秒}^2$$

所以对这种单位制度來說,比例常数 K 等于1。

在英制絕對单位中,引起1磅质量产生1呎/秒²加速度的力称为1磅达。

$$1 \text{ 磅达} = K \times 1 \text{ 磅质量} \times 1 \text{ 呎/秒}^2$$

所以比例常数仍等于1。

当討論其余两种单位制度时,将会遇到一完全不同的概念,即一磅力所产生的加速度等于重力所产生的加速度。

$$1 \text{ 磅力} = Kmg_L$$

显而易见,力的这种形式的定义是很麻烦的,因为由于重力 g_L 所引起的加速度是随地点不同而改变的。为了消除这种不确定性,将用緯度 45° 处的平均海平綫处的重力加速度为标准,該处的重力加速度等于 32.17 呎/秒²。于是可得:

$$1 \text{ 磅力} = Km \times 32.17 \text{ 呎/秒}^2$$

现在可以有两种选择。一种是采用 1 磅质量,这时

$$K = \frac{1 \text{ 磅力}}{32.17 \text{ 呎/秒}^2} = \frac{1}{g_c}$$

这里采用了换算因素 g_c ,因为它和基准地区的加速度有下列关系:

$$g_c = 32.17 \frac{\text{磅质量} \cdot \text{呎}}{\text{磅力} \cdot \text{秒}^2}$$

这就是英制工程单位。

另外一种是令 K 等于 1。这时质量单位必須包含因素 32.17。

$$\begin{aligned} 1 \text{ 磅力} &= 32.17 \times 1 \text{ 磅质量} \times 1 \text{ 呎/秒}^2 \\ &= 1 \text{ slug} \times 1 \text{ 呎/秒}^2 \end{aligned}$$

茲将各种单位制度綜合于表 1-1 中。

表 1-1.

制 度	质 量	力	长 度	K	时 間
c. g. s. (绝对) 单位*	克	达因	厘米	1	秒
英制绝对单位	磅质量	磅达	呎	1	秒
英制重力单位	Slug (32.1912 磅)	磅力	呎	1	秒
英制工程单位	磅质量	磅力	呎	$\frac{1}{g_c}$	秒

近年来,另一包含米单位的制度引起人們很大的兴趣。这就是 mks 制,采用米、公斤、秒。这种单位制度的单位的大小,适于工程上应用。在欧洲,米和公斤都曾被采用过一段时期。

采用“重量”这个术语会引起相当的混乱,因此在本书中将不使用。

在任何方程式中,所有的因次都必须一致,以便使所有单位都能够相消去。为了核对这一点,将各个量如压力、粘度、密度、比热等化简为质量、距离、时间和温度的基本单位。在推导流体流动和热交换中的重要关系式时,所采用的所谓“因次分析”法中,这种处理也是很重要的。下面是一些常用的量的基本因次:

$$\text{质量} = M$$

$$\text{距离} = L$$

$$\text{面积} = L^2$$

$$\text{体积} = L^3$$

$$\text{速度} = \frac{L}{\theta}$$

$$\text{加速度} = \frac{L}{\theta^2}$$

$$\text{力} = \text{质量} \times \text{加速度} = \frac{ML}{\theta^2}$$

$$\text{时间} = \theta$$

$$\text{压力} = \frac{\text{力}}{\text{面积}} = \frac{ML/\theta^2}{L^2} = \frac{M}{L\theta^2}$$

$$\text{粘度} = \frac{\text{质量}}{\text{长度} \times \text{时间}} = \frac{M}{L\theta}$$

$$\text{密度} = \frac{\text{质量}}{\text{单位体积}} = \frac{M}{L^3}$$

$$\text{能(或功)} = \text{力} \times \text{作用距离} = \frac{ML}{\theta^2} \times L = \frac{ML^2}{\theta^2}$$

$$\text{功率} = \frac{\text{能(或功)}}{\text{单位时间}} = \frac{ML^2}{\theta^3}$$

1-14. **体积** 在工程上,体积用立方呎度量,关于这一点一定不要弄错。比容常用来表示单位质量所占有的体积(呎³/磅质