

528

1112

685054



高等学校试用教材

# 化工热力学

(无机化工专业用)

南京化工学院等合编  
张联科 主编

化学工业出版社

高等学校试用教材

# 化 工 热 力 学

(无机化工专业用)

南京化工学院等合编

张联科 主编

化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书系根据 1978 年 2 月化学工业部上海化工专业教材会议讨论通过的《化工热力学》(无机化工专业用)编写大纲规定内容编写而成。

全书共分八章:气体的热力学性质,热力学第一定律及其应用,热力学第二定律及其应用,溶液与相平衡,水盐体系相图,冷冻与空气分离,化学平衡及化工过程的热力学分析。编写时参考了国外最新教材,反映了化工热力学近年来的进展,并注意结合各章内容编写了例题。

本书可作为高等院校无机化工专业学生的试用教科书,也可供有关技术人员学习参考。

本书由南京化工学院张联科主编。各章编写人为:第一章、第四章南京化工学院汪绍昆编写,第二章南京化工学院林智追编写,第三章张联科编写,第五章、第七章成都科技大学苏裕光编写,第六章山东化工学院周运速编写,第八章汪绍昆、张联科共同编写。全书由汪绍昆、张联科统一整理和修改。本书主审人为上海化工学院施亚钧,审稿人为大连工学院吕秉玲。

高等学校试用教材

化工热力学

(无机化工专业用)

南京化工学院等合编

张联科 主编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张22插页1 字数549千字印数5,151—12,170

1980年12月北京第1版1983年7月北京第2次印刷

统一书号15063·3218 (K-235) 定价2.30元

# 前 言

在我国化工工艺类专业的教学计划中，现在第一次将《化工热力学》单独列作一门课程。这对加强专业的理论基础很有必要。《化工热力学》研究的是化工单元与过程的极限操作条件和能量利用，它提供了解决化工问题的热力学分析方法及改进实际过程的理论依据。学员虽已在物理学和物理化学两门课程中学过热力学，但要求与侧重点和《化工热力学》不同。例如，关于熵，《化工热力学》着重在研究如何应用熵增原理分析化工过程，以探求提高实际过程效率的途径。通过几门不同课程学习热力学，不仅进一步加深理解所学的基本理论，更可提高分析和解决实际问题的能力。

为适应我国化工工艺类专业划分的情况，本书编写时主要结合无机化学工业实际，并将《水盐体系相图》专列一章。但化工热力学作为学科是以整个化学工业作为其研究范围，许多问题目前主要还限于从非极性与弱极性分子的研究得出的结果，故仍举了一些有机化学工业的实例。

组织和编写本教材时，我们以热力学的基本定律为指导，以物质和能量的有效利用为重点，并应用熵增原理通过有效能和损耗功的计算，对化工过程进行热力学分析。本教材参考了国外近年出版的某些《化工热力学》书籍，并结合我国教材使用的情况，在内容上有所取舍。根据教学计划规定的学时，全书共编为八章。第一章气体的热力学性质，主要处理状态方程、对比态和维里方程展开法，及应用这些方法计算气体的热力学性质。第二章热力学第一定律及其应用，主要针对稳流过程，运用物料平衡、总能量平衡、焓平衡（包括热平衡）及机械能平衡进行有关的计算。第三章热力学第二定律及其应用，主要通过不可逆过程的熵增，讲述损耗功、理想功、无效能和有效能等概念，并对能量的利用效率进行热力学分析。这三章是全书的基本理论。接着，在第四、五两章将这些基本理论用于多元体系与相平衡，第七章用于处理化学平衡。鉴于近代化学工业日益广泛地应用动力生产与冷冻过程，以最有效地利用有限的能源，分别在第二、三两章介绍了喷嘴和蒸汽动力装置，在第六章讨论冷冻与空气分离的热力学分析。最后一章则对传热、流体流动、传质、冷冻循环及化学反应过程进行了热力学分析，从而系统剖析了应用热力学分析方法解决化工单元与过程的问题。

为使学生在学习时巩固所学理论并掌握计算方法，本教材注意结合各章具体内容编写了例题，其中有些例题本身具有相应的概念。

由于各校情况不同，为保证基本的化工热力学内容的学习，第八章可作为选学内容。

由于编写者水平所限，书中必然存在不少错讹之处，请各校在使用过程中及时批评指出，以便日后予以改正。

编者

1979年11月

# 名词符号对照表

## 英文字母符号

A	面积	ij	ij二组分相互作用 (角标)
a	活度	K	平衡常数
B	第二维里系数; 有效能	K <sub>H</sub>	亨利常数
C	第三维里系数; 浓度; 相律独立组分数; 临界状态 (角标)	k	绝热指数; k组分 (角标)
C <sub>p</sub>	摩尔恒压热容	l	液相 (包括角标)
$\bar{C}_p$	平均摩尔恒压热容	M	分子量; 泛指一般热力学函数; 流量
C <sub>v</sub>	摩尔恒容热容	m	重量摩尔浓度, 1kg溶剂中溶质的摩尔数
E	能量	N	功率; 组分数 (不是相律中的独立组分数); 体积摩尔浓度, 1升溶液中溶质的摩尔数
E <sub>p</sub>	势能	n	摩尔数
E <sub>k</sub>	动能	P	压力
E <sub>u</sub>	无效能	P <sup>s</sup>	饱和蒸汽压
E <sub>q</sub>	热量 q 相当的能	P <sub>o</sub>	环境的压力
F	自由能	P <sub>i</sub>	i 组分分压
f	逸度; 相律自由度	P	相律的相数
$\bar{f}_i$	i 组分分逸度	P	生成物 (角标)
G	自由焓	Q	热量
$\bar{G}$	偏摩尔自由焓	Q <sub>o</sub>	冷冻量
G <sup>E</sup>	过剩自由焓	R	通用气体常数; 可逆过程 (角标); 热源 (角标); 反应物 (角标)
$\Delta G_f^\circ$	标准生成自由焓	R'	R' = R/M
g	重力加速度; 气相 (包括角标)	r	独立化学反应数; 参考态 (角标); 对比态 (角标)
H	焓	r'	独立限制条件数
$\Delta H$	焓差	S	熵
$\Delta H_f$	熔化热	$\bar{S}$	偏摩尔熵
$\Delta H_r$	化学反应热	S <sup>E</sup>	过剩熵
$\Delta H_T$	晶型转变热	$\Delta S$	熵变量
$\Delta H_{so}$	溶解热	S	饱和态 (角标); 等熵过程 (角标); 固相 (角标)
$\Delta H_v$	汽化热	T	热力学温标, 绝对温度
$\Delta H_\infty^0$	无限稀释积分溶解热	T <sub>H</sub>	高温
$\bar{H}$	偏摩尔焓	T <sub>L</sub>	低温
H <sup>E</sup>	过剩焓	T <sub>o</sub>	环境温度
$\Delta H_f^\circ$	标准摩尔生成热	T <sub>B</sub>	波义尔温度
$\Delta H_c^\circ$	标准摩尔燃烧热		
i	i 组分 (角标)		
id	理想的 (角标)		
j	j 组分 (角标)		

$t_b$  或  $T_b$  沸点  
 $t$  摄氏温标; 时间; 总量 (角标)  
 $U$  内能  
 $\bar{U}$  偏摩尔内能  
 $U^E$  过剩内能  
 $u$  速度  
 $V$  体积; 气相 (角标); 汽化 (角标)  
 $\bar{V}$  偏摩尔体积  
 $V^E$  过剩体积

$W$  功  
 $W_s$  轴功  
 $w_s$  单位质量物料轴功  
 $W_L$  损耗功; 单位质量物料损耗功  
 $W_R$  可逆功; 单位质量物料可逆功  
 $W_{id}$  理想功  
 $x$  摩尔分数 (液相); 蒸汽干度  
 $y$  气相摩尔分数  
 $z$  基准面以上位高; 压缩因子

### 希腊字母符号

$\alpha$  相的序数 (角标)  
 $\beta$  相的序数 (角标)  
 $\gamma$  活度系数; 重度  
 $\Delta$  增量, 变量  
 $\delta$  微量增量; 溶解度参数  
 $\varepsilon$  反应进度  
 $\xi$  热力系数  
 $\eta$  效率  
 $\eta_T$  热效率  
 $\eta_u$  热力学效率  
 $\eta_B$  有效能效率  
 $\eta_i$  相对内部效率  
 $\eta_o$  等熵效率

$\eta_m$  机械效率  
 $\theta$  温度 (泛指)  
 $\mu$  化学位  
 $\mu_j$  焦耳-汤姆逊效应系数  
 $\mu_s$  等熵膨胀效应系数  
 $\nu$  计量系数  
 $\nu_{i,j}$   $i$  组分在第  $j$  个化学反应中的计量系数  
 $\nu_i$   $i$  组分计量系数  
 $\xi$  冷冻系数  
 $\rho$  密度  
 $\phi$  逸度系数  
 $\omega$  偏心因子; 获热系数

# 目 录

## 前言

## 名词符号对照表

<b>第一章 气体的热力学性质</b> .....	1
第一节 理想气体与理想气体混合物 .....	1
一、理想气体状态方程 .....	1
二、理想气体混合物 .....	2
第二节 真实气体状态方程 .....	5
一、真实气体的特性 .....	5
二、维里方程 .....	7
三、两常数状态方程 .....	8
四、多常数状态方程 .....	10
第三节 普遍化压缩因子图 .....	14
一、两参数普遍化压缩因子图 .....	14
二、三参数普遍化压缩因子图 .....	15
三、普遍化第二维里系数关系式 .....	17
第四节 热力学性质的计算 .....	19
一、理想气体的热力学性质 .....	20
二、剩余性质 .....	21
三、用真实气体状态方程求热力学性质 .....	25
第五节 普遍化热力学图表 .....	26
一、由普遍化维里系数计算焓与熵 .....	27
二、由普遍化压缩因子关系求焓与熵 .....	28
第六节 气体的逸度和普遍化逸度系数图 .....	32
一、逸度和逸度系数 .....	32
二、纯气体逸度的计算 .....	33
三、逸度与压力、温度的关系 .....	35
四、理想的气体混合物的逸度 .....	36
第七节 真实气体混合物 .....	37
一、虚拟临界参数 .....	37
二、真实气体混合物的状态方程 .....	38
三、多元气体混合物的维里系数 .....	39
四、真实气体混合物的热力学性质计算 .....	39
参考文献 .....	42
<b>第二章 热力学第一定律及其应用</b> .....	43
第一节 能和能量传递的两种形式 .....	43
一、物质的能 .....	43
二、能量传递的两种形式 .....	43

第二节 总能量平衡方程式	44
一、能量守恒与转化定律	44
二、稳流体系热力学第一定律的表达式	44
三、轴功及其计算	46
四、总能量平衡方程式在不同条件下的形式	48
第三节 气体的压缩功	52
一、等温压缩	53
二、绝热压缩	53
三、多变压缩	55
四、多级多变压缩	56
五、气体压缩的实际功耗	57
第四节 过程的热效应	58
一、显热	58
二、相变潜热	60
三、化学反应热	61
四、混合热	67
第五节 热量衡算	70
第六节 喷嘴	81
一、压缩性流体在喷嘴中的流动过程	81
二、临界状态参数	83
三、喷嘴和扩压器的截面变化	85
参考文献	88
<b>第三章 热力学第二定律及其应用</b>	<b>90</b>
第一节 可逆过程和不可逆过程	90
第二节 热转化为功的效率	94
一、热力学第二定律的陈述	94
二、热转化为功的效率	94
第三节 熵和熵增原理	98
一、熵	98
二、熵的物理意义	100
三、熵增原理	103
第四节 理想功和损耗功	106
一、理想功	106
二、损耗功	110
第五节 有效能和无效能	112
第六节 温熵 (T—S) 图及其应用	116
第七节 蒸汽动力循环的热力学分析	120
一、朗肯循环	120
二、提高朗肯循环热效率的措施	125
三、供给动力和热能相结合的循环	130



四、蒸汽动力装置的有效能效率 .....	132
参考文献 .....	134
<b>第四章 溶液和相平衡</b> .....	135
第一节 多元体系的偏摩尔性质 .....	135
一、多元体系的偏摩尔性质 .....	135
二、化学位 .....	139
三、吉布斯-杜亥姆方程 .....	140
四、混合变量 .....	141
第二节 溶液的焓与溶解过程的热效应 .....	144
第三节 焓浓图及其应用 .....	147
第四节 逸度与活度 .....	152
一、分逸度与分逸度系数 .....	152
二、活度与活度系数 .....	154
三、理想溶液Lewis—Randall定则的证明 .....	158
第五节 判断平衡的准则和相律 .....	159
一、平衡的概念 .....	159
二、判断平衡的准则 .....	159
三、相律 .....	161
第六节 气液平衡相图的类型 .....	163
第七节 过剩性质与活度系数 .....	169
一、过剩性质 .....	169
二、过剩自由焓与活度系数 .....	169
三、活度系数与组成的关联式 .....	171
四、气液平衡组成测定与活度 .....	173
第八节 气液平衡组成的计算 .....	175
一、气液平衡组成计算的通式 .....	175
二、完全理想系气液平衡组成计算 .....	176
三、低(中)压气液平衡组成的计算 .....	177
参考文献 .....	180
<b>第五章 水盐体系相图及其应用</b> .....	181
第一节 三元体系表示法 .....	182
一、等边三角形表示法 .....	182
二、直角等腰三角形表示法 .....	183
三、直角坐标表示法 .....	184
第二节 简单三元水盐体系相图 .....	184
一、相图的绘制 .....	184
二、相图上点、线、面的意义 .....	185
三、简单三元水盐体系多温立体图 .....	186
四、简单三元体系相变过程的分析 .....	187
第三节 NaCl—KCl—H <sub>2</sub> O 三元体系相图 .....	189

第四节	复杂的三元水盐体系相图	193
一、	生成水合物的三元体系	193
二、	生成复盐的三元体系	195
三、	向量法则介绍	197
第五节	$\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图	197
一、	$\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图	197
二、	从光卤石中分离氯化钾	198
第六节	$\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图	201
一、	$\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 (I) 恒温相图	202
二、	$\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 (I) 多温相图	203
三、	“碳化法”氮肥生产中碳化过程分析	205
四、	$\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 (II) 相图	206
第七节	具有盐对的四元水盐体系相图	209
一、	四元交互体系的表示方法	209
二、	四元交互体系相图的理解和运用	211
	参考文献	217
<b>第六章</b>	<b>冷冻与空气分离</b>	218
第一节	蒸气压缩制冷循环	218
一、	理想压缩制冷循环	218
二、	蒸气压缩制冷循环	219
三、	冷冻能力	221
四、	多级蒸气压缩制冷循环	221
第二节	吸收制冷循环	224
第三节	蒸汽喷射制冷循环	228
第四节	深度冷冻的制冷原理	230
一、	不对外做功的绝热膨胀	230
二、	对外做轴功的绝热膨胀	236
第五节	气体液化的最小功	240
第六节	气体液化的林德循环	241
一、	简单林德循环	241
二、	具有氨预冷的林德循环	246
三、	具有二次节流膨胀的林德循环	247
第七节	气体液化的克劳德循环	248
第八节	气体液化的卡皮查循环	250
第九节	空气的深冷分离	251
一、	空气分离过程的理想功	251
二、	空气深冷分离的方法	252
三、	上、下塔压力的确定	253
	参考文献	254
<b>第七章</b>	<b>化学平衡</b>	255

第一节	反应进度 .....	255
第二节	化学反应平衡常数及有关计算 .....	260
一、	标准自由焓变化和平衡常数 .....	260
二、	平衡常数的估算 .....	261
三、	绝对熵及其计算 .....	263
第三节	平衡常数与平衡组成 .....	264
第四节	液相反应和多相反应 .....	268
第五节	温度对平衡常数的影响 .....	272
第六节	影响平衡组成的因素 .....	275
一、	温度对平衡组成的影响 .....	275
二、	压力对平衡组成的影响 .....	276
三、	惰性气体对平衡组成的影响 .....	276
第七节	同时反应的平衡 .....	277
一、	独立反应数 .....	277
二、	同时反应的平衡 .....	281
第八节	绝热反应的平衡 .....	288
	参考文献 .....	294
<b>第八章</b>	<b>化工过程的热力学分析</b> .....	<b>295</b>
第一节	热力学分析的内容与方法 .....	295
第二节	传热过程的热力学分析 .....	296
第三节	流体流动过程的热力学分析 .....	299
一、	等温压缩过程的热力学效率 .....	300
二、	绝热膨胀过程的热力学分析 .....	300
第四节	致冷过程与循环的热力学分析 .....	302
第五节	传质过程的热力学分析 .....	307
一、	混合与分离过程的热力学分析 .....	307
二、	吸收过程的热力学分析 .....	310
三、	扩散过程的热力学分析 .....	312
四、	精馏过程的热力学分析 .....	313
第六节	化学反应过程的有效能 .....	316
第七节	熵平衡 .....	319
一、	流动体系的熵平衡关系式 .....	319
二、	稳流体系的熵平衡 .....	322
第八节	熵增量与过程的推动力 .....	322
一、	熵增量与过程的推动力 .....	322
二、	应用熵增量原理改进工艺和设备, 提高能量利用率 .....	325
	参考文献 .....	325
<b>附录</b>	.....	<b>326</b>
附录一	常用数据表 .....	326
附录二	常用热力学图 .....	333

# 第一章 气体的热力学性质

在化工生产中，经常遇到对气体物料（纯气体或混合气体）的加工处理，如气体的压缩和膨胀、加热和冷却、吸收和分离、以及其他各种物理的或化学的过程。因此，研究气体特别是高压下气体的性质及其变化规律是很重要的。本章在理想气体定律的基础上，分析真实气体对理想气体的偏离，阐述处理真实气体的P-V-T关系的方法，主要是真实气体状态的解析方程式法、对比状态法（普遍化压缩因子法）、维里方程展开法（普遍化第二维里系数的方法），然后用这些方法来推导出真实气体及其混合物有关热力学性质的计算公式与图表。

热力学性质包括容量性质和强度性质。前者与体系中物质的数量成正比，如体积、重量、内能、焓与熵等等，这类性质具有加和性。后者如温度、压力、密度、粘度等等，仅是体系本身的特性，与体系的总量无关，这类性质没有加和性。体系的一切物理性质和化学性质的总和规定了它的状态。因此，任何指定范围内由一种或几种定量的物质构成的体系，当已知其化学组成、聚集态，并且在一定的温度和压力下，体系就处于一定的状态。如果这些性质中的一种或几种有显著的改变，则表明体系的状态已经发生了变化。描述体系状态的变数称为状态参变数或状态参数。它们之间是相互关联的，其中某几个独立的参变数一旦被确定，体系的状态也就确定了。通常都是采用某些易于直接测定的状态参数，如温度、压力、摩尔体积和浓度等以标志体系的状态。用数学形式表示的P-V-T之间的关系式，称为状态方程。应用状态方程可以计算体系的热力学性质，从而作为设计计算和研究热力学问题的根据。我们在此以气体的热力学性质为第一章，作为本书的开始。

## 第一节 理想气体与理想气体混合物

如果气体分子之间没有任何力的作用，且气体分子不具有体积，这样的气体称理想气体。实际存在的气体，其分子具有一定体积，分子之间有引力和斥力的相互作用，这样的气体称真实气体。在高温低压下，气体的体积较大，气体分子本身所占有的体积与总体积相比之下可以忽略不计；分子间作用力由于分子间距离较大而忽略不计，这样真实气体可达到一种状态，即理想气体定律可以适用于这种状态，并达到要求的精确度。这时我们就可以把真实气体当作理想气体。

### 一、理想气体状态方程

理想气体的温度、压力、体积之间的关系可用下述理想气体状态方程表示：

$$PV = nRT \quad (1-1)$$

式中 P——气体的压力，Pa或 $N \cdot m^{-2}$ ；

T——气体所处的温度，K；

n——气体的摩尔数，mol；

V——n摩尔气体在压力为P，温度为T时占有的总体积， $m^3$ ；

R——常数，因其与气体种类无关，称为通用气体常数。

R的数值与单位，因P、T、n、V等采用的单位不同而不同。用SI单位制时，则R为

8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。在科技书籍中还常用其它单位制表示的 R 值，现分列如下，以供参考。

C. G. S制  $8.314 \times 10^7 \text{erg} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

M. K. S制  $0.0848 \text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

848  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

其它公制单位  $0.08206 \text{atm} \cdot \text{l} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$82.06 \text{atm} \cdot \text{ml} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$1.987 \text{cal} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  或  $\text{kcal} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

英制单位  $1.987 \text{Btu} \cdot \text{lb} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (^\circ\text{R})^{-1}$

如气体为一摩尔，则气体的体积为摩尔体积，于是 (1-1) 式成为

$$PV = RT \quad (1-2)$$

理想气体状态方程用于真实气体当然有一定误差。对于一些难以液化的气体（如 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>），在常温、压力在几十个标准大气压（即 10<sup>3</sup>kPa 数量级）的范围内，作为理想气体，偏差不大。但对于一些容易液化的气体（如 NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等），如温度较低，虽压力在 1 标准大气压（即 101.325kPa）左右，作为理想气体，已有显著的偏差。在实际计算中，如缺乏数据，对低压与高温下的真实气体，可近似地作理想气体。

## 二、理想气体混合物

在化工生产中，常见由几种气体形成的混合气体，例如空气、水煤气、石油气等等。对于混合气体来说，如果其中的各组分气体在所处的状态下和理想气体接近，那么就可以将其整体当作理想气体看待，称为理想气体混合物。这时理想气体状态方程式当然也是适用的。

若某一理想气体混合物由 1、2、3…i 种气体所组成，其总体积为 V，总压力为 P，温度为 T，各组分气体的摩尔数分别用 n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>…n<sub>i</sub> 表示，各组分气体的分压分别以 p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub>、p<sub>3</sub>…p<sub>i</sub> 表示，式 (1-1) 用于气体混合物：

$$PV = NRT \quad (1-3)$$

式中 N——混合气体总的摩尔数；

P——混合气体的总压。

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum n_i$$

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i$$

而

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

y<sub>i</sub>——气体 i 的摩尔分数。

所以

$$p_i = Py_i \quad (1-4)$$

(1-4) 式表明在理想气体混合物中，任一组分气体 i 的分压等于混合气体的总压力乘以该气体的摩尔分数，这就是分压定律。

分压定律从各组分气体表现出不同的分压力这个角度出发得出分压的加和性，若从各组分气体占有不同的分体积出发，则可引出分体积的加和性——分体积定律，即：

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_i \quad (1-5)$$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

或

$$V_i = Vy_i \quad (1-6)$$

上式表明，理想气体混合物中组分气体的分体积，等于总体积与摩尔分数的乘积，比较

(1-4) 与 (1-6) 式, 可以看到, 对于理想气体混合物, 压力分数、体积分数和摩尔分数都是一样的。这个概念在化工计算中很有用。

**例题1-1** 将一温度  $T_1=288.7\text{K}$ 、体积  $V_1=0.1624\text{m}^3$ , 充有空气的容器加热。由于受热膨胀, 容器内部分空气逸出, 在  $T_2=287.2\text{K}$  的水面上收集逸出的空气, 共得体积  $V_2=0.1143\text{m}^3$ 。实验时, 气压计保持在  $P_1=9.46 \times 10^6\text{Pa}$  的读数恒定不变。如不考虑容器的热膨胀, 求受热容器的最终温度。

解

设  $n_1$ ——在容器中原始空气的摩尔数,

$n_2$ ——在水面上收集到的空气摩尔数=从容器中逃逸出来的空气摩尔数,

$n_3$ ——当容器加热到最终温度  $T_x$  后残留的空气摩尔数。

因为  $n_1=n_2+n_3$

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$$

$$n_2 = \frac{(P_2 - P_{\text{H}_2\text{O}}) V_2}{RT_2}$$

$$n_3 = \frac{P_1 V_1}{RT_x}$$

则

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{RT_1} = \frac{(P_2 - P_{\text{H}_2\text{O}}) V_2}{RT_2} + \frac{P_1 V_1}{RT_x}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{(P_2 - P_{\text{H}_2\text{O}}) V_2}{P_1 V_1 T_2} + \frac{1}{T_x}$$

将有关数据代入, 因水的饱和蒸汽压以 mmHg 为单位,  $P$  也以 mmHg 表示, 得

$$\frac{1}{288.7} = \frac{(709.6 - 127) \cdot 0.1143}{709.6 \times 0.1624 \times 287.2} + \frac{1}{T_x}$$

解得  $T_x=689.2\text{K}$

故受热后气体温度  $t_x=689.2-273.2=416^\circ\text{C}$

**例题1-2** 生产半水煤气时, 煤气发生炉在吹风阶段的某种情况下, 76% 的碳生成二氧化碳, 其余的生成一氧化碳, 试计算:

(1) 100kg 的马鞍山焦炭 (含碳量 81.38%), 能生成 303K, 1atm 的吹风气若干立方米?

(2) 所得吹风气的组成和各气体分压。

已知: 空气的体积百分组成为 21%  $\text{O}_2$ , 79%  $\text{N}_2$ 。

解 (1) 煤气发生炉内在吹风阶段的化学反应式为



由题意知: 100kg 马鞍山焦炭中含碳  $100 \times 81.38\% = 81.38\text{kg}$ , 碳的分子量为 12, 故 81.38kg 碳相当于 6.78kmol。已知 76% 的碳和氧反应生成  $\text{CO}_2$ , 即:

$$n_{\text{CO}_2} = 0.76 \times 6.78 = 5.15\text{kmol}$$

24% 的碳与氧反应生成  $\text{CO}$ , 即:

$$n_{\text{CO}} = 0.24 \times 6.78 = 1.63\text{kmol}$$

从而炉内要进行两个化学反应所需要的氧量为

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{CO}_2} + 0.5n_{\text{CO}} = 5.15 + 0.815 = 5.97\text{kmol}$$

而氧是由吹入的空气供给的, 因此, 所需吹入的空气量为

$$n_{\text{空气}} = 5.97 \times \frac{100}{21} = 28.4\text{kmol}$$

吹入炉内的空气中的氧全部被烧掉, 仅剩下氮, 其量为

$$n_{\text{N}_2} = 28.4 \times 79\% = 22.44\text{kmol}$$

故吹风气中共含有CO、CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>三种气体，吹风气的量为：

$$\begin{aligned} n_{\text{吹风}} &= n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{N}_2} \\ &= 1.63 + 5.15 + 22.44 = 29.22 \text{ kmol} \end{aligned}$$

因

$$PV = nRT$$

其中  $P = 1 \text{ atm}$ ;

$$n = 29.22 \text{ kmol};$$

$$R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$T = 273 + 30 = 303 \text{ K}.$$

则

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{29.22 \times 0.08206 \times 303}{1} = 726.9 \text{ m}^3$$

(2) 吹风气的组成为

$$y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n} = \frac{1.63}{29.22} = 5.58\%$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{5.15}{29.22} = 17.62\%$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{22.44}{29.22} = 76.80\%$$

吹风气中各气体的分压为：

$$p_{\text{CO}} = P y_{\text{CO}} = 1 \times 0.0558 = 0.0558 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = P y_{\text{CO}_2} = 1 \times 0.1762 = 0.1762 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = P y_{\text{N}_2} = 1 \times 0.768 = 0.768 \text{ atm}$$

对于混合气体，无法用分子式表达其组成和性质。分子量是用来表示分子的相对重量的，因此，严格地说，混合气体没有真正的分子量。可是在混合气体中，同时存在着好几种气体，我们不能用任意一种气体的分子量来表示其它气体的分子量。为了方便起见，用一种假想的平均分子量（或表观分子量）的概念，把混合气体当作某一种纯气体来处理。

现设  $\bar{M}$  代表混合气体的平均分子量，则：

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{G}{\sum n_i} = \frac{G_1 + G_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{\sum n_i} \\ &= y_1 M_1 + y_2 M_2 + \dots = \sum y_i M_i \end{aligned} \quad (1-7)$$

上式指出：混合气体的平均分子量等于各组分气体的分子量和它们的摩尔分数乘积的总和

对单组分气体，由

$$PV = nRT = \frac{G}{M} RT$$

可得气体的密度

$$\rho = \frac{G}{V} = \frac{GM}{RT} \quad (1-8)$$

上式表明，气体的密度与压力及气体的分子量成正比，与温度成反比。

同样对于混合气体其密度的计算式为

$$\bar{\rho} = \frac{P\bar{M}}{RT} \quad (1-9)$$

式中  $\bar{M}$  —— 气体的平均分子量。

**例题1-3** 试计算在温度  $T = 328 \text{ K}$ ，总压力  $P = 0.986 \text{ atm}$  和相对湿度  $\varphi = 70\%$  时的湿空气密度。已知

在标准状态下干空气的密度  $\bar{\rho}_0 = 1.293 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$ 。

解 在  $55^\circ\text{C}$  时  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1605 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.1605 \times 0.9678 = 0.1553 \text{ atm}$

已知

$$P_{\text{总}} = P_{\text{干空}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.986 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.7 \times 0.1553 = 0.109 \text{ atm}$$

$$P_{\text{干空}} = 0.986 - 0.109 = 0.877 \text{ atm}$$

$$\bar{\rho}_0 = 1.293 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$$

故干空气的平均分子量为

$$\bar{M}_{\text{干空}} = \frac{\bar{\rho}_0}{P} RT = \frac{1.293 \times 0.082 \times 273}{1} = 28.9 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

因

$$\bar{M}_{\text{湿空}} = \frac{P_{\text{干空}} \bar{M}_{\text{干空}} + P_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{总}}}$$

$$\bar{\rho}_{\text{湿空}} = \frac{P_{\text{总}} \bar{M}_{\text{湿空}}}{RT}$$

则

$$\bar{\rho}_{\text{湿空}} = \frac{P_{\text{干空}} \bar{M}_{\text{干空}} + P_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \frac{0.877 \times 28.9 + 0.109 \times 18}{0.082 \times 328} = 1.02 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$$

## 第二节 真实气体状态方程

随着现代科学技术的发展，在科学研究和工业生产中愈来愈多地采用高压低温技术。如合成氨和合成甲醇，均在  $150 \text{ atm}$ 、 $300 \text{ atm}$  或更高的压力下进行，并在原料气的制备和净化中采用深度冷冻过程分离空气，以甲醇或液氮作吸收剂在低温 ( $+243 \sim +203 \text{ K}$  乃至  $83 \text{ K}$ ) 下进行物理吸收等等。由于压力提高和温度降低，真实气体与理想气体的偏离越来越显著。因此有必要研究真实气体的状态方程。

### 一、真实气体的特性

实验技术的不断改进，使人们掌握了真实气体与理想气体的偏差，逐步建立各种真实气体状态方程。图 1-1 表示实测的纯二氧化碳的压力与体积的关系。以压力  $P$  和摩尔体积  $V$  为坐标，以  $T$  为参数。图中除拱形曲线  $ACB$  外每一条曲线都是在一定的温度下测定的，故称为等温线，整个图形称为  $P-V$  图或等温线图。可以看出，这个图由三个部分构成：(1) 拱形曲线  $ACB$  的右上部分（未画阴影线）是均相流体区。这个区内二氧化碳完全是气体状态，仅当靠近  $BCG$  线时，气体分子才凝集成近于液体状态。(2) 拱形曲线  $ACB$  的左面画十字线阴影区是液态区。(3) 在  $ACB$

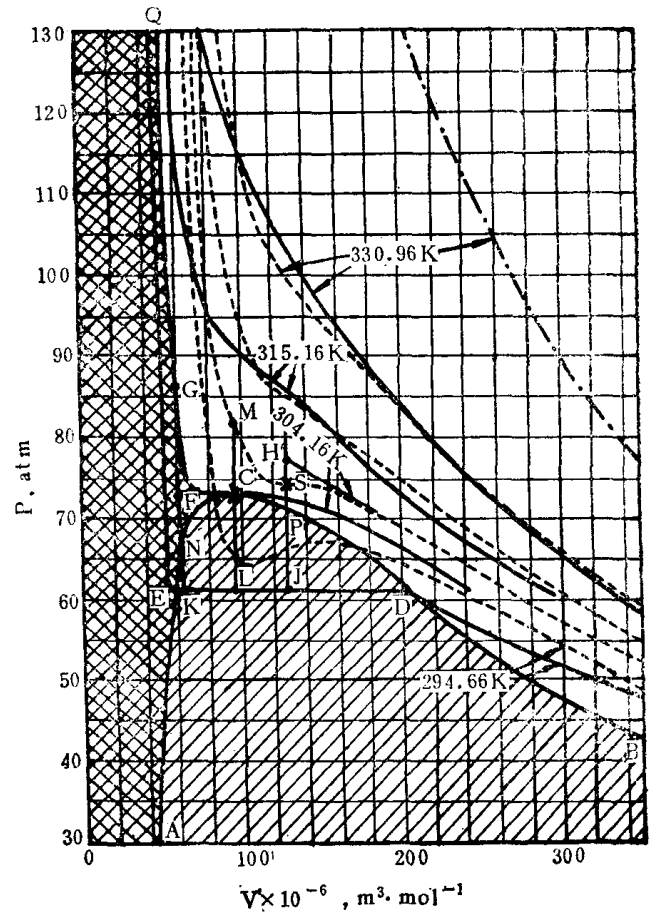


图 1-1 二氧化碳的  $P-V$  图

—— 实验值  
 - - - - 按  $PV = RT$  计算值  
 - · - · - 按 Van der Waals 方程



以下的斜线阴影区是气相与液相共存的区域。在曲线 ACB 上，气液相达到平衡，故 ACB 线称为饱和曲线或气液共存线。其中 AC 段表示的是饱和液体的气化线，AC 上的每一点代表在该点压力下饱和液体的气化温度，该点的横坐标则是相应的摩尔体积。这一点的压力也即是饱和蒸汽压 BC 段表示的是饱和蒸汽的冷凝温度，BC 上每一点的压力也是冷凝温度下的饱和蒸汽压。AC 与 BC 之间的水平线从左向右表示的是在一定压力下等温蒸发(反之即为冷凝)过程。

由图 1-1 中的各等温线可看到在不同温度下二氧化碳的体积随着压力而变化的情形。330.96K 时，压力增大使体积被压缩的过程全部在气相区内进行，整个过程中不出现任何液相。但温度降至 294.66K 时，随着压力增大，曲线逐渐靠近饱和线，至 D 点进入气液两相共存区，开始出现液相。此时由于气体不断液化，体积减小，而温度与压力仍保持不变，直到沿水平线变化至 E，在 E 点全部变成液体。此后，压力增加，体积变化甚微，其 P—V 关系在图中呈稍有倾斜的直线，反映了液体的可压缩性很小这一事实。

由图还可以看出，随着温度的升高，等温线在气液两相共存区内的水平线段逐渐缩短。在接近 ACB 曲线的拱顶时，只有极短的一段水平线。最后到达 C 点时，这一点成为等温线的一个“拐点”。在 C 点，气相与液相不能分辨，它们的性质完全一样。C 点称为临界点。C 点所对应的温度是临界温度  $T_c$ ，二氧化碳的临界温度  $T_c$  等于 304.16K。C 点所对应的压力是临界压力  $P_c$ ，对二氧化碳  $P_c$  等于 73.0atm。同样，C 点对应的摩尔体积称为临界体积  $V_c$ ，二氧化碳的  $V_c$  等于  $9.40 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  或  $94 \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $T_c$ 、 $P_c$ 、 $V_c$  这三个临界值是各种不同

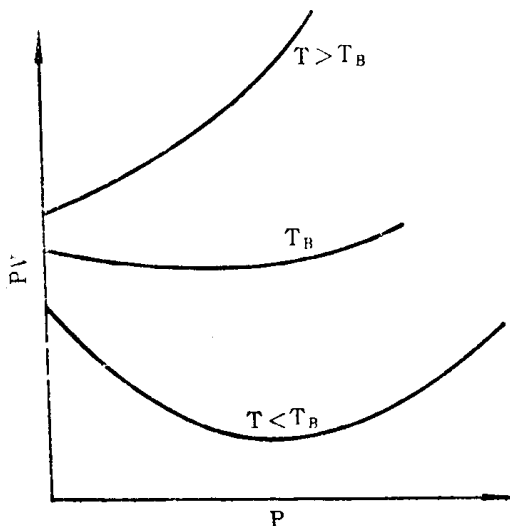


图 1-2 真实气体的 PV—P 图

物质所特有的，统称为临界参数(其它物质的临界参数参看附录一中附表二)。临界参数反映了气液两相共存的最高温度与压力、体积的关系，在临界温度以上，不论如何压缩，气体不能被液化。

二氧化碳的这种 P—V 等温线具有典型性。对于其它纯气体，温度、压力和体积的具体数值虽各不相同，但 P—V 曲线的变化规律则大体一样。

除 P—V 图外，把真实气体的 PV 乘积与 P 的关系绘图(图 1-2)，尤其可以看出真实气体与理想气体的关系及其偏离。图中所示真实气体与理想气体的差别可归纳为以下三点：

(1) 每种单纯气体都有一个特性温度，在该温度时，如压力不超过几个大气压，真实气体的 PV 乘积等于 RT。压力提高，PV 的值就要超过 RT，且超过 RT 的值随着压力上升而增加。在零至几个大气压以内，曲线斜率接近为零，几个大气压以外，曲线斜率都是正的，而且随着压力增高而加大。这个特性温度称为波义尔温度，以  $T_B$  表示。

(2) 在波义尔温度以上的任何温度，真实气体的 PV 值仅当  $P \rightarrow 0$  时等于 RT。 $P > 0$  时 PV 的值总是大于 RT，而且超过 RT 的值也随着压力的增高而增加。在 PV—P 图中，曲线的斜率也总是正值，并随着压力增高而加大。不过有些气体的曲线斜率增加很慢，在相当大的压力范围内成为直线。