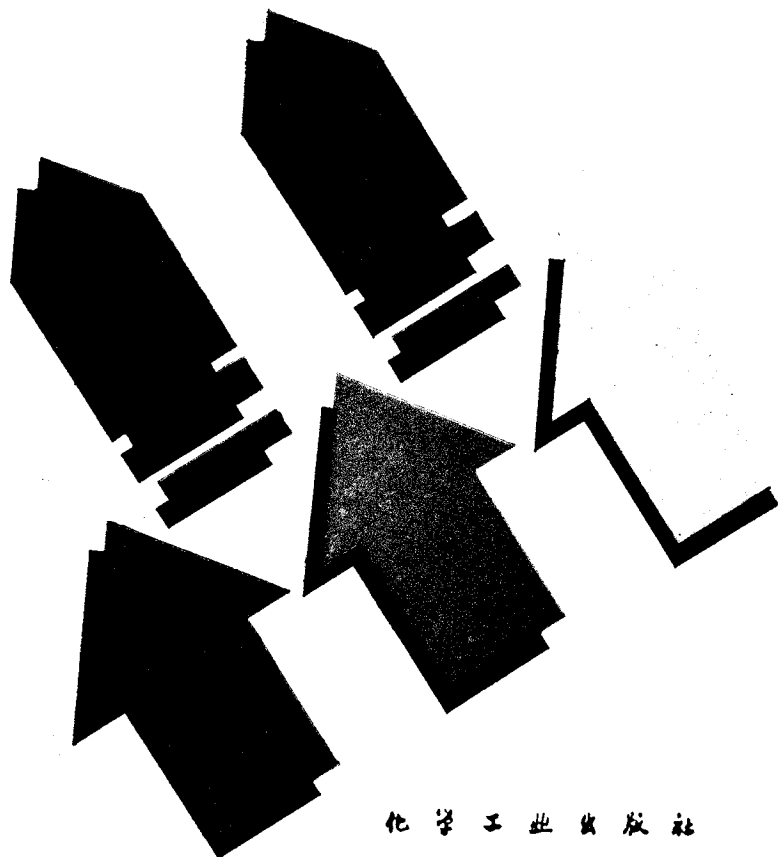

化工继续工程教育系列教材

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

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

责任编辑:郭乃铎

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版发行

(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

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_c 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、UNIFAC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)

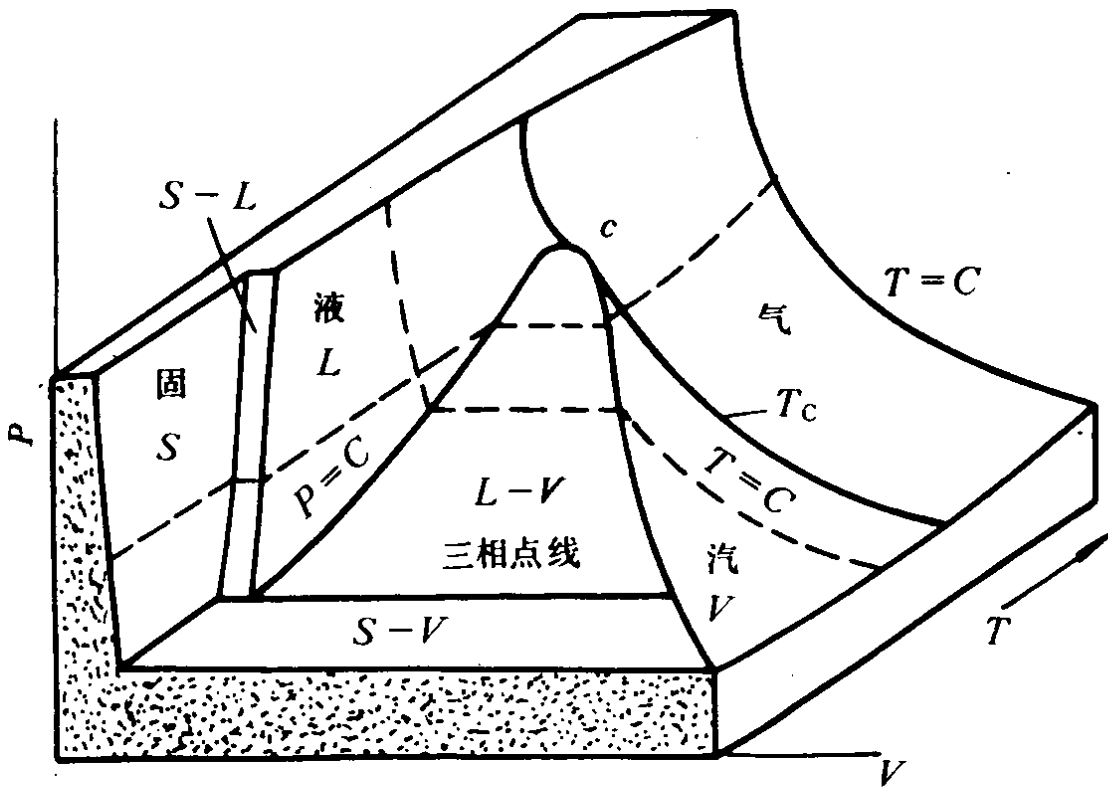
一、能量与热力学第一定律.....	(421)
二、能量的品位与热力学第二定律.....	(429)
第二节 有效能分析.....	(436)
一、有效能及其计算.....	(436)
二、不可逆性与有效能损失.....	(446)
三、有效能平衡及有效能效率.....	(453)
第三节 理想功与损失功.....	(459)
一、理想功.....	(459)
二、损失功.....	(462)
附录一 单位换算表.....	(466)
附录二 59种化合物物性数据表.....	(467)
附录三 81型Martin-Hou方程式常数的求解.....	(471)
附录四 液体对比密度和Pr、Tr、Zc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。

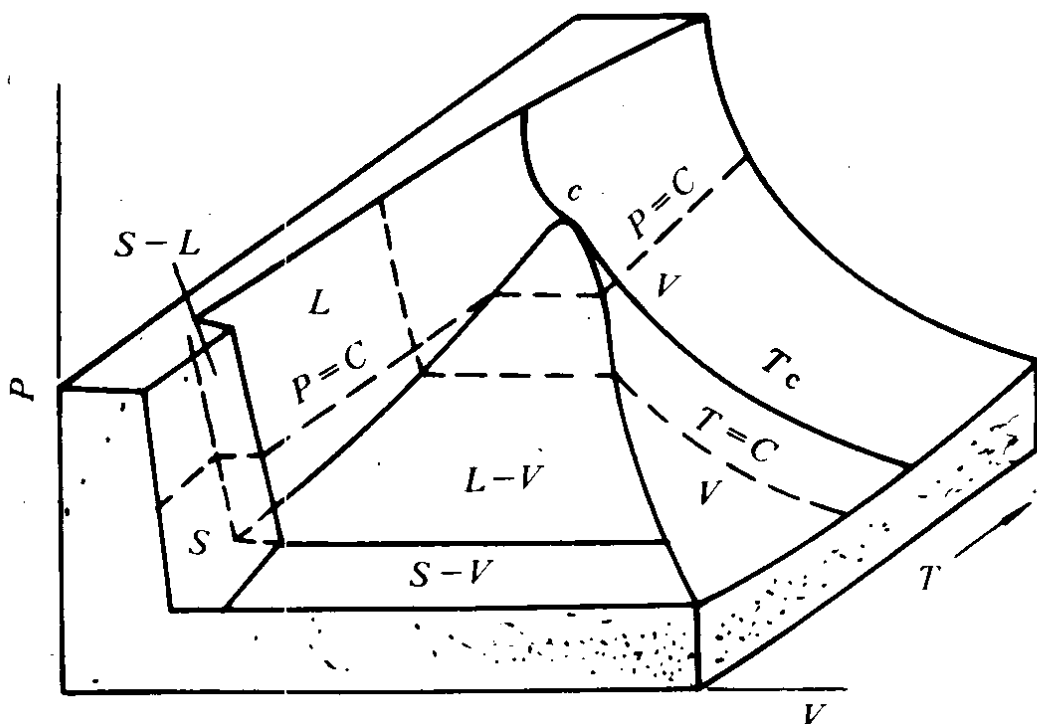
第一节 纯物质的 PVT 性质

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

的关系可以用图1-1所示的三维曲面来表示。



(b) 凝固时膨胀

图 1-1 纯物质的 PVT 图

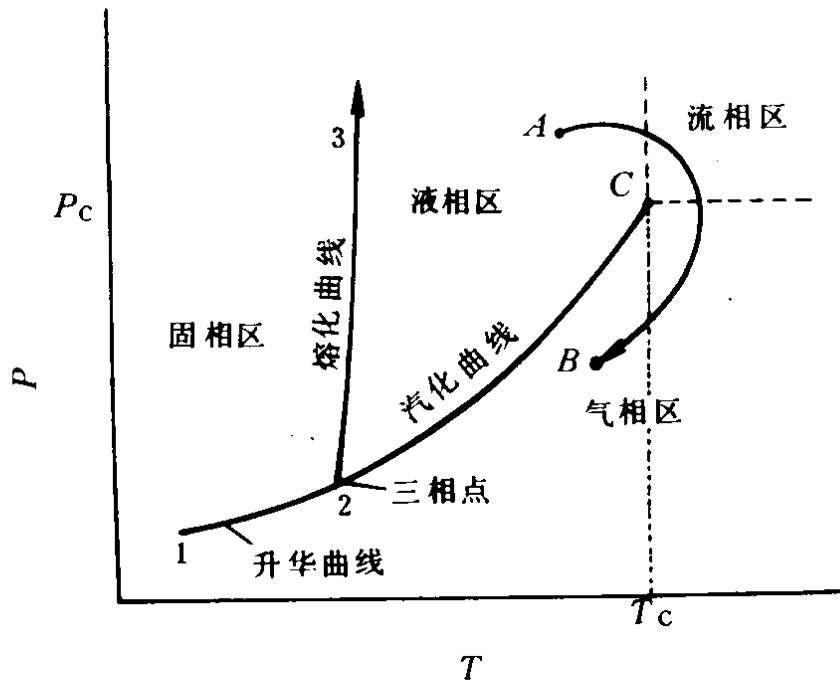
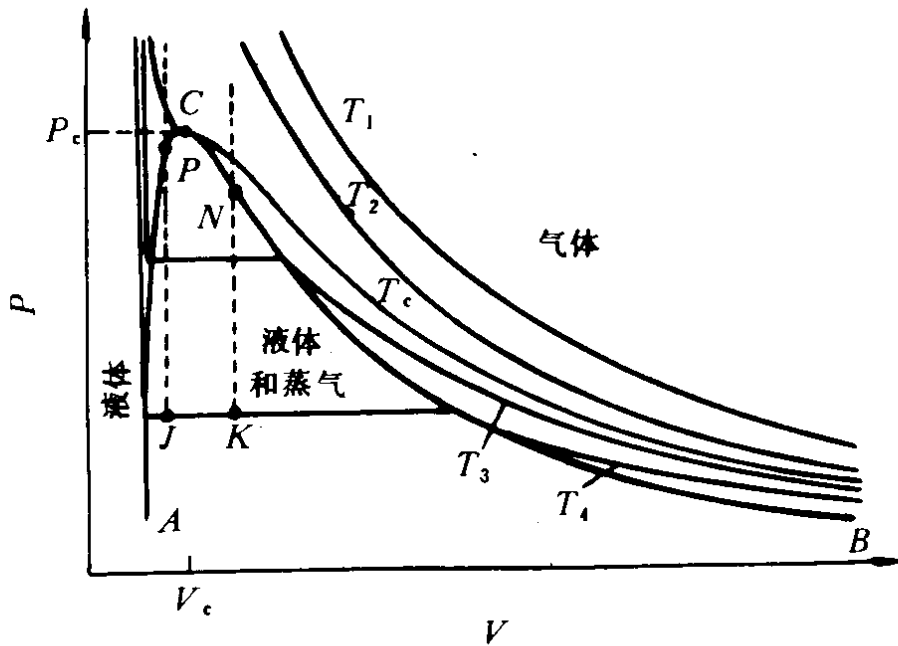
将图1-1的 PT 、 PV 投影图放大得图1-2、1-3，就能更清楚地表示出气体、液体和固体的压力与温度、压力与体积的关系。

从图1-3上看出，临界等温线在临界点上的斜率和曲率都等于零，在数学上有：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1-1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1-2)$$

式 (1-1) 和 (1-2) 提供了经典的临界点定义。Martin 和侯虞钧^[1]提出， P 对 V 的三阶、四阶导数是零或很小，即

图 1-2 纯物质的 PT 图图 1-3 纯物质的 PV 图

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T=T_c} < 0 \quad (1-3)$$

或

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^4 P}{\partial V^4}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1-4)$$

或

$$\left(\frac{\partial^5 P}{\partial V^5}\right)_{T=T_c} < 0 \quad (1-5)$$

虽然饱和液体和饱和蒸汽的密度随着温度的变化都迅速改变，但两者改变的总和甚微。Cailletet 和 Mathias [2] 注意到，当用饱和液体和饱和蒸汽密度的算术平均值对温度作图时，得一直线，如图 1-4 所示。

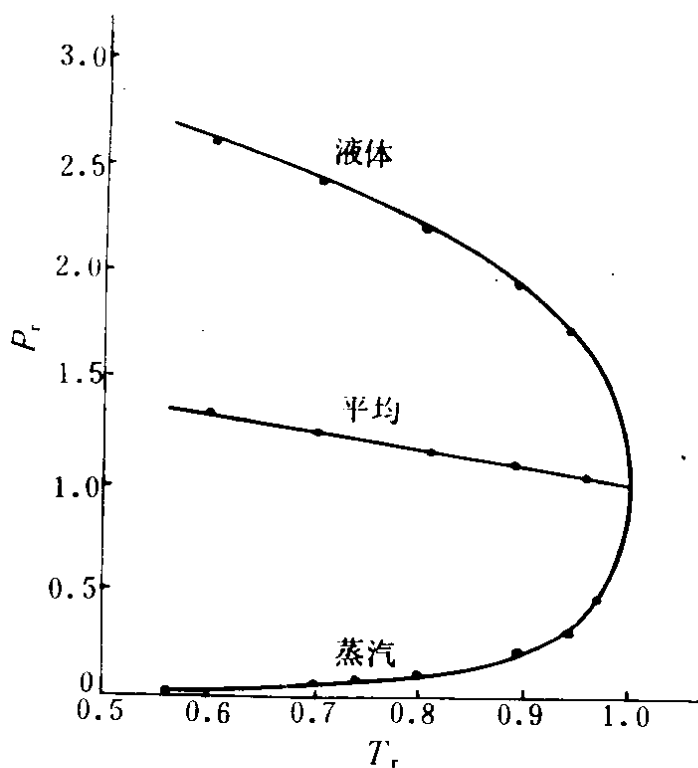


图 1-4 简单流体的密度和直线直径定律

写成数学式为

$$\frac{1}{2}(\rho_V + \rho_L) = a - bT \quad (1-6)$$

式中的常数 a 、 b 可由实验数据用最小二乘法拟合而得。该结果称为直线直径定律，此定律在临界密度的实验测定中经常应用。

第二节 气体的状态方程式

图 1-3 纯物质的 $P-V$ 图表明，在单相区 PVT 的关系式是存在的，用数学式表达为

$$f(P, V, T) = 0 \quad (1-7)$$

该式是关联任何呈平衡状态的单相纯流体的压力、温度和摩尔容积或比容的状态方程式。

状态方程式大约有几百个。其中，有的是从实验数据归纳而成，有的由理论分析得到，也有的是实验数据与理论分析相结合而导得。但由于通用性较差，尚没有一个真实气体状态方程能在所有的工程计算中采用，因此，新方程的开发工作现在仍然很活跃。

世界各地的学者对状态方程式进行了大量的研究，这是由于这些研究有着如下所列的重要价值：

第一，用一个方程式即可精确地代表相当广范围内的实验数据，借此可精确地计算所需的数据；

第二，对状态方程式进行微分，就可以用最少量的数据计算出气相的热力学性质；而这些热力学性质，如内能、焓、自由能、自由焓、熵、热容等，有的往往不能直接测量，有的需要通过昂贵的实验才能测定。此外，还可用它来计算混合物的性质。

下面我们将扼要介绍几个广泛使用的状态方程式。

一、维里方程式

该方程是1901年荷兰莱登 (Leiden) 大学的奥纳斯 (Onnes) 提出的。

其表达式为

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots \quad (1-8)$$

如果令

$$b = aB' \qquad c = aC'$$

则式 (1-8) 变为

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (1-9)$$

式中的 a 、 B' 、 C' 等对一定的温度和一定的物质来说是常数。

式 (1-9) 是无穷数列, 实践表明只需要有限的几项就能准确地代表 PVT 的实验数据。在低压情况下, 只要用两项就能得到满意的结果。通常, 压力愈大, 需要的项数就愈多。

显而易见, 当压力趋近于零时, 式 (1-9) 可写成

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = (PV)^* = a \quad (1-10)$$

此时, 对所有气体而言, a 只是热力学温度的函数

$$(PV)^* = a = f(T) \quad (1-11)$$

该性质值得重视, 因为它与各种气体的性质无关。式 (1-11) 在测温学上很重要, 可以用 $(PV)^*$ 极限值来建立温标。

实验指出, 若压力不大, 温度固定, 则气体的 PV 与 P 成线性关系。从 $PV - P$ 的图 (见图1-5) 上很容易外推到 $P = 0$, 以求得 $(PV)^*$ 。用 T 表示热力学温度 (开尔文), 这样 $(PV)^*$ 就和 T 成正比

$$(PV)^* = a = RT \quad (1-12)$$

式中 R 是比例常数, 称通用气体常数。已知水的三相点温度为

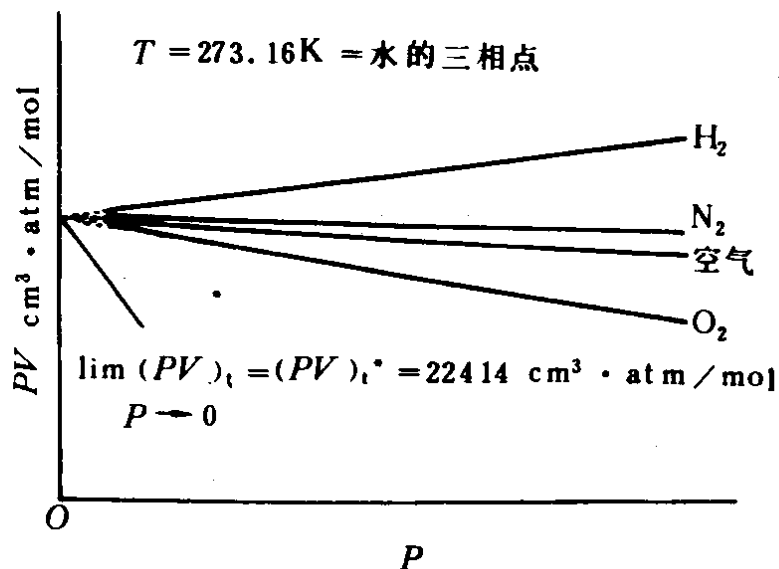


图 1-5 $P \rightarrow 0$ 时与气体无关的 PV 极限值

273.16 K, 则

$$(PV)_t^* = R \times 273.16 \quad (1-13)$$

式中下标 t 表示水的三相点的值。

用式 (1-12) 除以式 (1-13) 得:

$$T = 273.16 \frac{(PV)^*}{(PV)_t^*} \quad (1-14)$$

式 (1-14) 就成了一个温标, 可从 $(PV)^*$ 及 $(PV)_t^*$ 的测量值来计算温度。通过理想气体温标的建立, 式 (1-11) 中的 a 可以用 RT 表示, 式 (1-9) 就可写为

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (1-15)$$

式中的比值 $\frac{PV}{RT}$ 称为压缩因子, 用符号 Z 表示。人们也常常使用虽形式不同但等效的 Z 的其它表达式, 其中有以 V 为自变数的表达式

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (1-16)$$

式 (1-15) 和式 (1-16) 称为维里方程式, 式中系数 B 和 B' 叫做第二维里系数; C 和 C' 叫做第三维里系数, 等等。对一定的纯物质来说, 这些系数仅仅是温度的函数, 与表征分子间势能函数的参数有关; 对于混合气体, 它们是温度与组成的函数。

维里方程式具有坚实的理论基础, 可以按统计力学的方法导出, 因此, 维里系数有其确切的物理意义。对于用 $\frac{1}{V}$ 表示的维里展开式, B/V 项说明双分子的相互作用, C/V^2 说明三分子间的相互作用, 等等。因为两个分子之间的相互作用比三个分子之间的相互作用要普遍得多, 而三个分子之间的相互作用又比四个分子之间的相互作用普遍得多, 所以高次项对于 Z 的作用依次迅速减小。但是, 当压力增加时, 高次项的维里系数就变得重要了。将维里系数与分子的体积及分子间的相互作用关联, 是统计热力学的重要内容。运用这些系数可以把宏观热力学和统计力学、分子结构等联系起来。对于各种物质的维里系数的研究工作发展很快, 维里方程已经由理论阶段进入实用阶段, 特别是第二维里系数很重要, 在热力学性质计算和汽液平衡计算中都很有用。

将方程 (1-15) 和 (1-16) 联立比较, 可以得出两组系数间的关系

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

.....

应该指出，只有当把式 (1-15) 和式 (1-16) 看成无穷级数时，上述关联式才是正确的。如果当维里方程以舍项形式出现时，这些关联式就成为近似式。

将式 (1-16) 重排，则可由 PVT 的实验数据求得维里系数。重排式 (1-16)

$$(Z - 1)V = B + \frac{C}{V} + \frac{D}{V^2} + \dots \quad (A)$$

式 (A) 表明，某温度下的 B 值即为以 $(Z-1)V$ 对 $1/V$ 的等温曲线在 $1/V = 0$ 处的截距，即

$$B = \lim_{1/V \rightarrow 0} [(Z-1)V]_T \quad (B)$$

C 即为此曲线在 $1/V = 0$ 处的极限斜率

$$C = \lim_{1/V \rightarrow 0} \left[\frac{\partial (Z-1)V}{\partial (1/V)} \right]_T \quad (C)$$

C 还可以用另一方法求得，重排式 (1-16) 得

$$[(Z-1)V - B]V = C + \frac{D}{V} + \dots \quad (D)$$

式 (D) 表明， C 是 $[(Z-1)V - B]V$ 对 $1/V$ 的关系曲线在 $1/V = 0$ 处的截距，即

$$C = \lim_{1/V \rightarrow 0} \{ [(Z-1)V - B]V \}_T \quad (E)$$

D 是曲线在 $1/V = 0$ 处的极限斜率

$$D = \lim_{1/V \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial [(Z-1)V - B]V}{\partial (1/V)} \right\}_T$$