

科学技术前沿丛书

近代化工热力学

应用研究的新进展

胡 英 著



上海科学技术文献出版社
SHANGHAI KEXUE JISHU WENXIAN CHUBANSHE

近代化工热力学

——应用研究的新进展

胡 英 著

上海科学技术文献出版社

(沪)新登字301号

近代化工热力学

——应用研究的新进展

胡 英 著

*

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经销

上海科技文献出版社昆山联营厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 18.75 字数 521,000

1994年5月第1版 1994年5月第1次印刷

印数: 1—900

ISBN 7-5439-0455-1/T·325

定 价: 23.00 元

《科技新书目》318-290

内 容 提 要

本书是华东理工大学胡英教授著的《近代化工热力学——应用研究的新进展》。主要介绍化工热力学应用研究在近一、二十年中所取得的重要成果,同时对基本理论进行拓宽加深,以更好地理解这些进展。全书共分五章,系统地介绍经典热力学原理、多组分系统 T 、 p 、 x 、 y 相互推算、缔合热力学、连续热力学、高压相图、临界现象的近代理论、吸附和界面现象、电解质溶液的相平衡、盐效应、高分子溶液的渗透压、光散射、沉降平衡、相平衡,以及凝胶、共聚物、液晶高分子的热力学。

本书可供工程技术人员使用,也可作为大专院校教师、研究生和本专科学生的参考书。

序 言

自 1939 年 H. C. Weber 的《化学工程师用热力学》问世以来,国内外已出版的化工热力学教科书或专著不下数十种。内容历经变革,除传统的热力过程和能量有效利用外,汽液平衡、液液平衡、液固平衡和化学平衡已占据主要的篇幅。这是因为以煤、石油、天然气、无机盐为原料的大规模化学工业的发展,为了适应精馏、吸收、萃取、结晶等过程的开发、研究、设计和优化的需要而形成的。

近年来,材料科学、生命科学、能源科学、海洋科学和环境科学迅速崛起;另一方面,在化工、石油、轻工、医药等工业中,发展了许多化工分离新技术,如变压吸附、参数泵分离、超临界萃取、两水相萃取、膜分离、电渗析分离等;使化工生产的面貌发生了很大的变化。人们感兴趣的已不仅是那些极性或非极性的小分子,而已扩展到电解质、大分子、生物大分子;不仅是一般的气体、液体和固体,而已扩展到液晶、凝胶、微乳液;不仅是常规的相平衡,而进一步涉及高压临界现象、界面现象、电场作用,以及综合各种相变和化变的耦合过程。传统的化工热力学教材和参考书已不能适应这种新的形势。

本书正是针对这种新形势所提出的需要而编写的,作为尝试采用参考书的形式,希望以后逐步发展成为教材。编写则侧重于化工热力学在近一、二十年中所取得的重要进展,尽量趋近学科应用的前沿,同时对基本的理论进行了较大幅度的拓宽和加深,以更好地理解那些新进展。热力学是一门非常注意逻辑严密性的学科,这种严密的逻辑不仅在本学科的发展上起着关键的作用,对于其它化学和化工中相关学科都有着显著的影响。长期以来,化工热力学不仅由于它有重要的应用,也由于它能有效地培养人们正

确的思维方法,因而受到化工教育、科研和生产各部门的广泛重视。正因为如此,本书在编写中十分重视系统性和严谨性,力图对基本概念给予准确和全面的阐述,并注意多采用实际图表,以与实验和应用相联系。

本书共五章。第一章相平衡热力学。其中部分是传统内容,如热力学基本方程、逸度、活度,以及常规的相平衡计算等,它们是重要基础。虽和其它化工热力学著作有一定重复,但仍力图进行新的概括,特别是强调为解决特定问题所设计的热力学框架,其中首先以普遍化的热力学关系式作为核心,同时应输入实验数据或分子热力学模型以表征所研究的具体系统,从而将相平衡计算区分为无模型法和有模型法。除了传统的内容外,本章还系统地介绍稳定性原理,以及多组分系统 T 、 p 、 x 、 y 的相互推算、缔合热力学、连续热力学等近代内容。

第二章高压临界现象。针对一般化工热力学著作对这一领域缺乏基础性介绍,本章首先详细地讨论二元三元流体固体高压相图,包括立体图、剖面图和投影图。在高压相平衡计算中则突出介绍状态方程混合规则的近代进展,因为它是计算的关键。为了提高对临界现象本质的理解,本章较详细地并尽量通俗地介绍临界现象的近代理论,包括指数律、标度律和重整化群理论。为了工程应用,又介绍了一些半经验的方法。

第三章吸附和界面现象。虽然切题的物理化学著作很多,但属于化工热力学的阐述罕见。本章的热力学原理部分,是具有除压力以外的其它广义力的典型处理,具体来说就是要引入界面张力和界面面积,由此将引出界面化学位等新概念。在处理气固、液固的多组分吸附时,尽量与一般的相平衡类比,并深入介绍吸附等温式,以及活度系数关联式和界面状态方程的应用。色谱分离不仅是有效的分析方法,也是有良好应用前景的新分离方法,因此在本章最后较详细地讨论了色谱的热力学。

第四章电解质溶液。由于其特殊的浓度变换,以及特殊的活度标准状态的选择,一般的物理化学训练与工程需要之间有相当

距离。本章首先系统地讨论电解质溶液的热力学；而工程上常用的分子热力学模型在电化学专著中也较少出现，本章则尽可能全面介绍。对于许多实用的领域，如溶解度的盐效应、电解质混合溶剂系统、电解质溶液的汽液平衡、液液平衡和液固平衡，本章都作深入的讨论，并尽可能介绍近代进展。

第五章高分子系统。有关的热力学著作极其缺乏。本章系统地阐述高分子溶液的渗透压、光散射和沉降平衡的热力学，阐述时全面地考虑了高分子物质多分散性的特点。在比较深入地讨论高分子系统的分子热力学模型，包括密堆积模型和计入自由体积的状态方程的基础上，介绍了高分子系统相平衡的近代进展，以及连续热力学方法的应用。考虑到高分子系统的多样性，还介绍了凝胶、统计共聚物、嵌段共聚物和液晶高分子等领域的热力学。

在阅读本书时，如能参照作者的其它著作，可能带来方便。如《流体的分子热力学》，高等教育出版社1982年版，它主要针对常规的小分子系统；又如《应用统计力学》，化学工业出版社1990年版，它提供必要的统计力学基础。

本书可供工程技术人员包括研究和设计人员使用，也可作为大专院校教师、研究生和本专科学生的参考书。

本书在编写过程中，华东理工大学骆赞椿教授和刘洪来副教授参加了部分工作。华东理工大学热力学研究室的同事和研究生给予了宝贵的合作，谨表谢忱。

注：本书采用国际单位制，即SI，符号尽量参照GB 3102.8文件。下面就若干问题加以说明：

1. 物质的量。符号用 n ，单位用摩尔，符号为 mol。使用摩尔时，基本单元应于指明，或不言而喻，通常即指分子。一摩尔所包含的基本单元数与 0.012 kg 碳 12 的原子数目相等，即 Avogadro 数。

2. Avogadro 数。符号用 N_A ， $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

3. 亥氏函数。即 Helmholtz 函数，符号用 A 。过去常称为自由能、或功函、或等温等容位，符号常用 F 。

4. 吉氏函数。即 Gibbs 函数，符号用 G 。过去常称为自由焓、或等温等压位。

5. 对某广延性质 B , 组分 i 的偏摩尔量的符号用 $B_{m,i}$, 纯物质 i 的摩尔量的符号用 $B_{m,i}^*$, 混合物作为整体时, 它的摩尔量的符号用 B_m 。在其它著作中, 偏摩尔量有时用 B_i 、或 $\hat{B}_i$ 、或 $\bar{B}_i$ 。

6. 混合物中组分 i 的逸度的符号用 f_i , 纯物质 i 的逸度的符号用 f_i^* 。在其它著作中, 有时分别用 $\hat{f}_i$ 和 f_i 。

7. 活度系数。按 GB 3102.8, 活度系数符号用 f_i , 与逸度符号混淆; 对于溶质的活度系数, 如用质量摩尔浓度 m_i ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 符号用 γ_i ; 如用物质的量浓度 c_i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 符号用 γ_i ; 后者与气相摩尔分数符号混淆。本书则采用 $\gamma_{i,I}$ 、 $\gamma_{i,II}$ 、 $\gamma_{i,III}$ 、 $\gamma_{i,IV}$, 以区别不同类型的活度系数, 详见 1-6.2。

8. 在静电学方面, 注意 SI 与过去常用的 esu 单位制的差别。例如库仑定律, SI 写为: $F = q_1 q_2 / (4\pi\epsilon r^2)$, ϵ 为电容率; esu 写为: $F = q_1 q_2 / (Dr^2)$, D 为介电常数, $D = \epsilon/\epsilon_0$, ϵ_0 为真空电容率。

9. 化学反应写为 $\sum_B \nu_B B = 0$, ν_B 为计量系数, 对反应物取负值, 产物取正值。

10. 上标 $^\ominus$ 为热力学标准状态、或热化学标准状态。对于气体, 指压力为 $p^\ominus$ 的理想气体状态, 对于液体或固体, 指压力为 $p^\ominus$ 的纯液体或纯固体, $p^\ominus$ 通常取 101325 Pa 或 0.1 MPa。 $m^\ominus$ 指标准质量摩尔浓度, 通常取 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 $c^\ominus$ 指标准量浓度, 通常取 $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。 $K^\ominus$ 指标准平衡常数, 只与反应本性和温度有关, 详见 1-5.2 和 1-6.3。

11. $\ln$ 或 $\log$ 中应为无量纲纯数。因此 $\ln f_i$ 、 $\ln m_i$ 、 $\ln c_i$ 等是不正确的。 $\ln(f_i/p^\ominus)$ 、 $\ln(m_i/m^\ominus)$ 、 $\ln(c_i/c^\ominus)$ 是正确的。

以上说明不能概括的, 将在文中有关部分叙述。

目 录

第一章 相平衡热力学

§ 1-1 引言	1
§ 1-2 热力学基本方程	6
§ 1-3 偏摩尔量和 Gibbs-Duhem 方程	11
1-3.1 偏摩尔量	11
1-3.2 偏摩尔量和总体摩尔量	12
1-3.3 Gibbs-Duhem 方程	15
§ 1-4 平衡与稳定性	17
1-4.1 平衡判据	17
1-4.2 稳定性判据	18
1-4.3 热稳定性和机械稳定性	20
1-4.4 扩散稳定性	23
1-4.4.1 对二元系的应用	27
1-4.4.2 对多元系的应用	30
§ 1-5 逸度与状态方程	34
1-5.1 逸度	35
1-5.2 逸度与平衡	37
1-5.3 逸度系数	38
1-5.4 逸度与状态方程	39
1-5.4.1 维里方程	39
1-5.4.2 半经验状态方程	40
§ 1-6 活度与过量函数	42
1-6.1 理想溶液和理想稀溶液	43
1-6.2 活度和活度系数	44
1-6.3 活度与平衡	47
1-6.4 过量性质	48

1-6.5 过量函数模型与活度系数关联式	51
1-6.5.1 Wohl型过量函数模型	51
1-6.5.2 局部组成型过量函数模型	53
§ 1-7 相平衡计算——有模型法	56
1-7.1 汽液平衡	57
1-7.1.1 泡点计算	57
1-7.1.2 露点计算	59
1-7.1.3 闪蒸计算	59
1-7.2 液液平衡	60
1-7.3 液固平衡	60
1-7.4 临界点计算	64
§ 1-8 相平衡计算——无模型法	62
1-8.1 Q函数法(间接法)	63
1-8.1.1 二元样条函数法	64
1-8.1.2 多元曲面样条法	68
1-8.2 直接法	73
1-8.3 热力学一致性校验	76
1-8.4 直接法与间接法的比较	82
§ 1-9 缔合系统的热力学	83
1-9.1 缔合系统的化学位	87
1-9.2 气相缔合的热力学	89
1-9.3 液相缔合的热力学	90
1-9.3.1 缔合系统的过量函数和活度系数	90
1-9.3.2 缔合平衡常数	92
1-9.3.3 简单缔合模型	94
1-9.3.4 无限线性缔合模型	96
1-9.4 缔合系统的状态方程	101
1-9.4.1 普遍化热力学框架	101
1-9.4.2 对相平衡计算的应用	105
§ 1-10 连续热力学	113
1-10.1 连续系统的热力学	115
1-10.1.1 连续系统的偏摩尔量	115

1-10.1.2 连续系统的化学位、逸度和活度	118
1-10.2 对具有简单分布函数系统的应用	120
1-10.3 对具有任意分布函数系统的应用	124
参考文献	

第二章 高压和临界现象

§ 2-1 引言	133
§ 2-2 二元流体高压相图	138
2-2.1 I 型相图	139
2-2.2 II 型相图	141
2-2.3 III 型相图	142
2-2.4 IV 型和 V 型相图	146
2-2.5 VI 型相图	148
§ 2-3 二元流体固体高压相图	150
2-3.1 第一类相图	151
2-3.2 第二类相图	152
§ 2-4 三元流体高压相图	157
2-4.1 I 型三元相图	157
2-4.2 II 型三元相图	159
2-4.3 III 型三元相图	160
§ 2-5 高压相平衡计算	161
2-5.1 状态方程与高压汽液平衡	161
2-5.1.1 Vidal 的混合规则	165
2-5.1.2 DDLC 混合规则	168
2-5.1.3 UNIWAALS 基团贡献状态方程	170
2-5.2 固体在高压气体中的溶解度	174
2-5.3 高压下的液液平衡和和气平衡	176
§ 2-6 临界现象的近代理论	179
2-6.1 二级相变	179
2-6.2 指数律	182

2-6.3	平均场理论	187
2-6.4	普遍化齐次函数	191
2-6.5	重整化群理论	193
2-6.6	单元流体热力学性质的标度律	197
2-6.6.1	热力学性质的指数律	197
2-6.6.2	热力学性质的标度律	199
2-6.6.3	标度状态方程	199
2-6.6.4	变量的其它选择	201
2-6.6.5	标度律的进一步发展	202
§ 2-7	临界区到非临界区的过渡	203
2-7.1	引入经验临界指数的方法	204
2-7.2	体积平移方法	210
§ 2-8	高压化学反应	212
2-8.1	高压气相反应	212
2-8.2	高压液相反应	214
2-8.3	压力对反应的上下限温度的影响	215
2-8.4	压力对临界胶束浓度的影响	216
	参考文献	

第三章 吸附和界面现象

§ 3-1	引言	223
§ 3-2	有关吸附的基本概念	226
3-2.1	吸附量	226
3-2.2	界面张力和铺展压	229
3-2.3	吸附等温线	231
§ 3-3	吸附的热力学	233
3-3.1	存在界面时的平衡判据	233
3-3.2	界面化学位	236
3-3.3	毛细现象和 Kelvin 方程	238
3-3.4	Gibbs 吸附等温式	239
3-3.5	吸附热	240

3-3.6	温度和压力对界面张力的影响	241
§ 3-4	混合物的界面张力	242
3-4.1	界面化学位法	243
3-4.2	Gibbs-Duhem方程法	246
§ 3-5	混合物的气固吸附平衡——无模型法	249
§ 3-6	实用的吸附等温式	252
3-6.1	界面状态方程	252
3-6.2	Langmuir 吸附等温式	254
3-6.3	BET 吸附等温式	255
3-6.4	分子筛的吸附等温式	258
3-6.5	Dubinin-Radushkevitch 吸附等温式	259
3-6.6	非均一表面	261
§ 3-7	混合物的气固吸附平衡——有模型法	263
3-7.1	界面状态方程方法	263
3-7.2	界面活度系数方法——理想溶液	268
3-7.3	界面活度系数方法——非理想溶液	261
§ 3-8	混合物的液固吸附平衡	275
3-8.1	非电解质液体混合物的吸附	275
3-8.1.1	二元液固吸附	276
3-8.1.2	三元液固吸附	279
3-8.2	水溶液的吸附	282
3-8.3	有机电解质水溶液的吸附	284
§ 3-9	色谱热力学	286
3-9.1	无限稀释下的保留方程——不计气相非理想性	288
3-9.2	无限稀释下的保留方程——计入气相非理想性	290
3-9.2.1	分配系数与压力的关系	291
3-9.2.2	保留方程	292
3-9.2.3	载气溶解度的校正	294
3-9.3	有限浓度下的保留方程	295
3-9.3.1	不计气相非理想性	295
3-9.3.2	计入气相非理想性	297

3-9.4 热力学性质测定	298
3-9.4.1 相平衡性质	298
3-9.4.2 其它热力学性质	300
参考文献	302

第四章 电解质溶液

§ 4-1 引言	307
§ 4-2 电解质溶液的热力学	310
4-2.1 电解质溶液的活度	310
4-2.2 各种类型活度间的换算	313
4-2.3 平均离子活度	314
4-2.4 渗透系数	317
4-2.5 过量函数	319
4-2.6 离子反应的平衡常数	322
§ 4-3 电解质溶液的分子热力学模型	323
4-3.1 Debye-Hückel 理论	323
4-3.2 离子水化理论	331
4-3.3 积分方程理论	335
4-3.4 对 D-H 理论的几种实用的改进	337
4-3.5 Pitzer 模型	342
4-3.6 局部组成模型	346
4-3.7 小结	350
§ 4-4 气体和有机物溶解度的盐效应	353
4-4.1 Satschénow 方程	353
4-4.2 简化微扰理论	356
4-4.3 高压下气体在电解质溶液中的溶解度	363
§ 4-5 电解质混合溶剂系统的汽液平衡	365
4-5.1 扩展的 UNIQUAC 模型	365
4-5.2 状态方程方法	370
§ 4-6 存在离解平衡时电解质溶液的汽液平衡	373

4-6.1 硝酸-水-硝酸盐系统的汽液平衡	376
4-6.2 挥发性弱电解质水溶液的汽液平衡	382
§ 4-7 电解质溶液的液液平衡	386
§ 4-8 电解质溶液的液固平衡	390
§ 4-9 电解质溶液的膜平衡	397
4-9.1 电化学位	397
4-9.2 膜电位和 Donnan 平衡	401
参考文献	405

第五章 高分子系统

§ 5-1 引言	410
§ 5-2 分子热力学模型——密堆积格子理论	417
5-2.1 Flory-Huggins 理论	417
5-2.2 引入面积分数	427
5-2.3 修正 Freed 模型	430
§ 5-3 高分子溶液的渗透压	436
5-3.1 渗透压的热力学	436
5-3.2 高分子溶液的渗透压	444
5-3.3 分子热力学模型的应用	446
5-3.4 Flory 的稀溶液理论	448
§ 5-4 高分子溶液的光散射	449
5-4.1 经典光散射理论提要	451
5-4.2 热力学量的涨落	452
5-4.3 对高分子溶液的应用	458
5-4.4 散射角度的影响	461
5-4.5 临界乳光现象	463
§ 5-5 高分子溶液的沉降平衡	464
5-5.1 沉降平衡的热力学	464
5-5.2 对高分子溶液的应用	466
§ 5-6 高分子系统的相平衡	473

5-6.1	定向作用的双重格子模型	475
5-6.2	多分散高分子系统的液液平衡	480
5-6.3	连续热力学的应用	483
5-6.3.1	混合吉氏函数和化学位	484
5-6.3.2	液液平衡计算	485
5-6.3.3	旋节线和临界点	489
5-6.3.4	泛函法的应用	491
5-6.4	多重临界点	497
5-6.5	剪切应力的影响	501
5-6.6	汽液、气液和液固平衡	502
§ 5-7	计及体积变化的分子热力学模型	503
5-7.1	Flory-Patterson 理论	503
5-7.1.1	混合亥氏函数	503
5-7.1.2	状态方程	507
5-7.1.3	化学位	507
5-7.2	格子流体理论	510
5-7.2.1	混合亥氏函数	510
5-7.2.2	状态方程	513
5-7.2.3	化学位	513
5-7.2.4	旋节线和临界点	514
5-7.2.5	液液平衡计算	516
§ 5-8	凝胶的热力学	519
5-8.1	凝胶的特性	519
5-8.2	水凝胶的热力学	523
§ 5-9	共聚物的热力学	529
5-9.1	统计共聚物系统的液液平衡	529
5-9.2	分子热力学模型的应用	533
5-9.3	嵌段共聚物的微相分离	537
§ 5-10	液晶高分子的热力学	541
5-10.1	液晶高分子	541
5-10.2	棒状分子系统的 Flory 理论	544
5-10.2.1	Flory 定向因子	544

5-10.2.2 混合吉氏函数	546
5-10.2.3 定向因子的平衡值	549
5-10.2.4 化学位	549
5-10.3 对液晶高分子系统的应用	550
参考文献	554
常用符号一览表	560
索引	564