

石油化工大专院校统编教材

化工基础热力学

褚毓桐 主编



中国石化出版社

石油化工大专院校统编教材

化工基础热力学

褚毓桐 主编

中国石化出版社

(京) 新登字048号

内 容 提 要

本书是中国石化总公司统一组织编写的大专教材。

书中除介绍化工热力学基本研究方法和一般知识外,重点对热力学中常遇到的一些问题,如相平衡中的活度系数,气态物质的压缩因子、稳流过程的热力学分析等方面作了论述,书中还收集了较多的图表。

本书特点是:深入浅出,重点突出,难点分教,例子较多,类型齐全,图文并茂,有利于学生开阔思路;提高分析和解决各类热力学问题的能力。

本书适宜作工科院校,尤其是化工类专科学校教材,亦可供石化等行业工程技术人员学习、参考。

参加本书编写单位有:抚顺石油学院、上海石油化工专科学校、辽阳石油化工专科学校。编写人员有:褚毓桐、吴亚勤、孙家模。华东化工学院骆赞椿副教授主审。

石油化工大专院校统编教材

化工基础热力学

褚毓桐 主编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲一号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 12印张 9插页 256千字 印6501-8000

1990年10月北京第1版 1995年4月北京第3次印刷

ISBN 7-80043-152-5/TQ·032 定价:7.00元

前 言

本书是中国石油化工总公司组织编写的教材之一，是编者根据化工热力学的新发展，在多年教学经验的基础上，参考国内外同类教材编写而成的。本书的主要特点是：起点较低，深入浅出，图文并茂，数据较多，重点突出，难点分散，例子较多，类型较全，有利于学生开扩思路，提高分析和解决问题的能力。

书中对热力学中常遇到的问题，如相平衡中的活度系数、气态物质的压缩因子、稳流过程的热力学分析等方面均进行系统论述，此书中还收集了较多图表，这对解决有关的实际问题将是非常有利的。

书中第一章叙述了本书的范畴，并对物理化学中的基本内容进行了概括，这一章的最后部分还对热力学的基本研究方法等进行了论述，这对学习者将很有帮助。第二、三章的重点是讨论气体状态方程和计算热力学性质。第四章的重点是对有关能量有效利用的稳定流动过程的热力学分析。第五章着重讨论有机化工生产中常遇到的气液平衡问题，对它的有关规律及关系式进行了详细讨论。第六章综述了化学平衡问题，对化学反应平衡常数的计算有较完整的例子。

本书适宜于工科院校作教科书用，尤其适用于化工类专科学校。为了适应不同院校的教学需要，书中特用小号字编辑一部分材料，可按需取舍。

本书由上海石油化工专科学校、抚顺石油学院及辽阳石

油化工专科学校联合编写，编写人员有褚毓桐（编写二、五章、一章的1·2·2、1·2·3节及附录等，并负责全书统校）、吴亚勤（四、六章）及孙家模（三章及一章大部分）三位教师。本书的编写大纲是编者和广东石油化工专科学校吴傲苏校长一齐拟定的，对他的宝贵意见深表感谢。

本书由华东化工学院化工热力学教研室主任骆赞椿副教授主审，并对编写工作进行了具体指导；本书还经北京化工学院罗北辰副教授加工修改，在此对他们深表谢意。

限于编者水平有限，教学经验不足，不当之处希望读者批评指正。

主 要 符 号

A	化学分子式或常数	s	熵 ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
a	活度	T	温度 (K)
B	第二维里系数	U	内能 (千摩内能)
c	比热, 第三维里系数或速度。	V	体 (容) 积 (千摩容积)
E	能量	v	比容 ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
F	自由能或自由度	W, W_s	功; 轴功
f	逸度	x	液相组成
f_i	组分 i 的逸度	y	汽相组成或干度
f_i	纯组分 i 的逸度	Z	压缩因子或高度
g	重力加速度	ϕ	逸度系数
H	焓 (千摩焓)	$\hat{\phi}_i$	组分 i 的逸度系数
h	焓 ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ϕ_i	纯组分 i 的逸度系数
K	化学平衡或相平衡常数	ω	偏心因子
M	分子量或摩尔性质	π	相数
m	质量	ϵ	反应进度或制冷系数
N	功率或独立组分数	α	相对挥发度或特性常数。
n	千摩数	β	特性常数
P	压力	η	效率
S	熵 (千摩熵)		

Q 热量
 R 通用气体常数
 λ 威尔逊参数
 ν 计量系数

γ 活度系数
 μ 化学位
 ρ 密度
 Π 连乘

上 下 标

0 上标表示标准态
 $'$ 撇号表示理想气体状态
 $-$ 上横号表示偏摩尔性质
 s 上标表示饱和状态

E 上标表示过量性质
 id 上标表示理想溶液的一种性质
 r 下标表示对比状态
 i, j 下标表示序号
 $\wedge$ 表示混合物性质

目 录

第一章 绪论	I
1.1 化工基础热力学的范畴和任务	1
1.2 化工热力学的基本原理	2
1.2.1 热力学的基本定律	2
1.2.2 热力学性质的基本方程式	6
1.2.3 法定计量单位制(SI制)简介	11
1.3 热力学的基本方法	12
1.3.1 状态函数方法	13
1.3.2 热力学演绎方法	15
1.3.3 理想化方法	16
第二章 流体的状态方程	19
2.1 流体的 P - V - T 性质.....	19
2.1.1 理想气体	20
2.1.2 理想气体混合物	21
2.1.3 二氧化碳的 P - V - T 实验	22
2.2 真实气体状态方程及图表	23
2.2.1 对比状态原理	23
2.2.2 普遍化 R - K 方程 (Redlich-Kwong) 及 P - R 方程 (Peng-Robinson)	25
2.2.3 二参数普遍化压缩因子图	36
2.2.4 偏心因子及普遍化第二维里系数关系式	43
2.2.5 其它状态方程	52
2.3 真实气体混合物	67

2·3·1	虚拟临界参数法和混合法则	67
2·3·2	状态方程式算法 (混合物)	69
2·3·3	计算混合物的维里系数	72
2·4	液体的行为	81
2·4·1	液体的状态方程	81
2·4·2	液体的普遍化公式	82
习题		84
第三章	流体的热力学性质	88
3·1	流体热力学性质的计算	88
3·1·1	热力学性质的表达式	88
3·1·2	计算原理	91
3·1·3	用对比状态原理求解 $\Delta H'$ 和 $\Delta S'$	94
3·2	热力学性质图表	110
3·2·1	热力学性质表 (附录表F-4, F-5, F-6)	110
3·2·2	热力学图	111
3·3	逸度	116
3·3·1	逸度和逸度系数	116
3·3·2	纯气体逸度的计算	119
3·4	气体混合物的热力学性质计算	137
3·4·1	理想气体混合物的焓和熵	138
3·4·2	混合物的剩余性质和逸度的计算	139
习题		144
第四章	稳定流动过程的热力学	147
4·1	热力学第一定律在稳定流动过程中的应用	147
4·1·1	能量平衡方程式	147
4·1·2	能量平衡方程式的应用	153
4·2	热力学第二定律在稳定流动过程中的应用	158

4.2.1	熵平衡方程式	158
4.2.2	熵平衡方程式的应用	161
4.2.3	应用实例	163
4.3	蒸汽动力装置及制冷循环	168
4.3.1	基本的热力过程	168
4.3.2	蒸汽动力装置循环	171
4.3.3	制冷装置循环	182
4.4	稳定流动过程的热力学分析	193
4.4.1	理想功和损失功	193
4.4.2	有效能和无效能	198
4.4.3	稳定流动过程的热力学分析	203
4.5	余热的利用	211
4.5.1	余热	211
4.5.2	余热的利用	213
	习题	219
第五章	溶液与相平衡	222
5.1	多元溶液	222
5.1.1	多元体系的偏摩尔性质及化学位	222
5.1.2	组分的逸度及其逸度系数	226
5.1.3	混合物的逸度和它组分的逸度之间的关系	231
5.1.4	理想溶液和刘易斯-兰德尔定则	236
5.1.5	吉布斯-杜亥姆方程(Gibbs-Duhem)	238
5.1.6	活度与活度系数	240
5.2	过量性质与活度系数	246
5.2.1	过量性质 (Excess Properties亦称为超额性质)	246

5.2.2	过量自由焓与活度系数	247
5.2.3	活度系数与组成的关系式	250
5.3	气液平衡的计算	289
5.3.1	判断平衡的准则和相律	289
5.3.2	气液平衡关系	292
5.3.3	完全理想系及低压气液平衡组成计算	294
5.3.4	加压气液平衡计算	298
5.3.5	泡、露点计算—— K 法	302
习题		311
第六章	化学反应平衡	315
6.1	化学反应进度及平衡常数	315
6.1.1	化学反应进度	315
6.1.2	化学反应平衡常数及其有关的计算	319
6.2	化学反应平衡组成	324
6.2.1	平衡组成与平衡常数的关系	324
6.2.2	影响平衡组成的主要工艺参数	330
6.3	复杂体系的化学反应	335
习题		339
附录		342
F-1	部分公式推导	342
F-2	维里系数 B 及 B' 和 C 及 C' 关系式推导	344
F-3	临界常数和偏心因子	347
F-4	饱和水 (') 与饱和蒸汽 (") 表 (按温度排列)	349
F-5	饱和水 (') 与饱和蒸汽 (") 表 (按压力排列)	352
F-6	未饱和水与过热蒸汽表	356

F-7	氨的 $T-s$ 图.....	插页
F-8	F-12 的 $T-s$ 图	插页
F-9	空气的 $T-s$ 图	插页

第一章 绪 论

1.1 化工基础热力学的范畴和任务

化学工程师们经常要处理化工过程中单元操作及单元设备的开发、设计等问题。而作为化学工程内容之一的化工热力学,它的任务就是提供以热力学基本原理为基础,具体处理化工单元设备设计和化工过程运行中下述问题的理论和方法。这些问题综合起来有两个方面:一是与体系(或称系统)平衡状态有关的问题,二是与体系状态变化有关的能量转换问题。具体讲,有如下几点:

(1) 计算体系的热力学性质。

(2) 通过计算体系状态变化对热力学性质的变化,判断过程进行的可能性。

(3) 确定多元素的相平衡条件,以及平衡时组成、温度、压力关系。

(4) 确定各种工艺因素(温度、压力和原料配比等)对化学反应平衡转化率的影响,以便寻找和选择热力学最适宜的条件。

(5) 计算体系经历一个过程时,热力学性质的变化,以确定过程的功和热,和实际过程的损失功,为提高能量利用率提供依据。

1.2 化工热力学的基本原理

1.2.1 热力学的基本定律

1. 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒与转换定律在热过程中的应用。该定律说明能的形式可以相互转换，但既不能凭空制造，也不会自行消灭。由于体系状态变化时与环境交换的能量可以归结为热与功两种形式，所以能量守恒定律可表示为：

$$\text{体系的能量增量} = Q - W \quad (1-1)$$

该式说明物系能量的总增量等于从环境中吸收的总热量减去对环境做的总功。

对于热力学的封闭体系，在任何过程中物质能量的变化只能是内能 U 的增量 ΔU ，则

$$\Delta U = Q - W \quad (1-2)$$

若体系状态只发生微小变化，则式(1-2)可表示为：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-3)$$

内能 U 是状态函数，而且是容量性质（或广度性质），但体系于某一状态下内能 U 的绝对值是不能确定的，能够求出的只是体系状态变化时它的变化值。

式(1-2)和(1-3)是封闭体系热力学第一定律的数学表达式。

对于一般的化学变化和相变化过程，通常只涉及体积功，在这种特殊情况下，式(1-3)可写为：

$$dU = \delta Q - P_{\text{环}} dV \quad (1-4)$$

若体系状态变化是恒压可逆的，即 $P_1 = P_2 = P_{\text{环}} = \text{常数}$ ，则式(1-4)可写为：

$$dU = \delta Q_p - PdV \quad (1-5)$$

或 $\delta Q_p = dU + PdV \quad (1-5.1)$

定义焓 $H = U + PV \quad (1-6)$

在恒压条件下微分则得：

$$dH = dU + PdV \quad (1-6.1)$$

所以 $dH = \delta Q_p \quad (1-7)$

或 $\Delta H = Q_p \quad (1-7.1)$

由于 U 、 P 、 V 都是状态函数，而且 U 、 V 是容量性质；所以 H 是状态函数，且是容量性质，和内能一样，焓 H 在某状态下的绝对值也是不能确定的。

若过程的特征是恒压的，则定义每一摩尔均相、组成不变的物质温度升高 1 K 所吸收的热量 δQ 为恒压摩尔热容 C_p （即 $C_p = \delta Q/dT$ ）；若过程的特征是恒容的，则可定义为恒容热容（ $C_v = \delta Q/dT$ ）。恒压和恒容热容是体系的性质，它是温度、压力的函数。恒压热容作为温度的函数 $C_p = f(T)$ ，通常以下列的经验方程式表示之：

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1-8)$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}$$

式中 a 、 b 、 c 、 c' ——随物质和温度范围而不同的常数。

恒压热容和恒容热容的关系是：

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-8.1)$$

由该式结合具体状态方程可求出其热容的差值。

2. 热力学第二定律

热力学第二定律也是对能量转换给予的一种限制。它和热力学第一定律一样，不能够从任何更普遍的定律中导出，它是大量实验事实和经验的概括。

由于物质世界的多样性，热力学第二定律有各种不同的表述，但其实质是一样的，反映同一的客观规律——说明过程的方向和限度。

第二定律的表述：

(1) 热从低温物体传给高温物体而不产生其它变化是不可能的。

(2) 从单一热源取出热使之完全变为功而不引起其他变化是不可能的。

可以证明这两种表述是等效的，前一种表述相当于热传导过程的不可逆性，后一表述则相当于摩擦生热过程的不可逆性。

卡诺定理和熵——第二定律数学表达式

卡诺定理是关于可逆热机和不可逆热机的效率问题。可以表述为：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机以可逆机效率为最大。

根据卡诺定理可得：

$$\text{热机效率 } \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad (\text{即} = \text{可逆循环}, \\ < \text{不可逆循环})$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

推广到任意的普遍循环则有

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1-9)$$

由克劳修斯的定义状态函数熵 S 为：

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \text{ 或 } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \quad (1-10)$$

对于任意不可逆过程可得：

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ 或 } \Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (1-11)$$

将式 (1-10), (1-11) 合并在一起, 故

对于绝热过程, $\delta Q = 0$

则式 (1-11) 化为: $dS_{\text{绝热}} \geq 0 \quad (1-12)$

$$\text{或 } \Delta S_{\text{绝热}} \geq 0_{\text{不可逆}}^{\text{可逆}} \quad (1-12.1)$$

该式说明: 当体系经历绝热过程由初态到达终态, 它的熵不会减少; 在绝热可逆过程中熵不变, 在绝热不可逆过程后熵增加。但可逆过程是一种理想过程, 其进程无限缓慢, 实际上是不可能的。因此, 在绝热条件下, 一切可能发生的实际过程都是使体系的熵增大, 直至达到平衡态。因而上式可称为绝热过程的熵增原理。

隔离体系与环境间没有任何物质或能量的传递, 当然是绝热的, 因此上述结论也适用。即

$$dS_{\text{隔离体系}} \geq 0 \text{ 或 } \Delta S_{\text{隔离体系}} \geq 0_{\text{平衡}}^{\text{自发}} \quad (1-13)$$

该式说明: 在隔离体系内部, 一切实际进行的过程都使此体系的熵增大, 直至达到平衡态后, 宏观的实际过程不再发生, 熵不再继续增加, 因而 $dS_{\text{隔离体系}} = 0$ 是判断隔离体系是否处于平衡态的条件, 也是过程进行的限度。式 (1-13) 是隔离体系平衡的熵判据, 或称为隔离体系中自发过程的熵增原理。

因为相变化和化学反应常是等温等容和等温等压过程, 尤其多是等温等压过程。将熵增原理应用于这样的过程时, 必须将环境熵变和体系熵变合在一起加以考虑才能用于判断即

$$\Delta S_{\text{隔离体系}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0_{\text{平衡}}^{\text{自发}} \text{ 此时由于计算较繁很不方}$$