



普通高等教育“十五”国家级规划教材

化工热力学

(通用型)

马沛生 主编



化学工业出版社
教材出版中心

普通高等教育“十五”国家级规划教材

化工热力学

(通用型)

马沛生 主编

常贺英 夏淑倩 陈明鸣 编写



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学(通用型)/马沛生主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5

普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 7-5025-6564-7

I. 化… II. 马… III. 化工热力学-高等学校-教材
IV. TQ013. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 040030 号

普通高等教育“十五”国家级规划教材

化 工 热 力 学

(通用型)

马沛生 主编

常贺英 夏淑倩 陈明鸣 编写

责任编辑: 何曙霓 徐雅妮

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×960mm 1/16 印张 26¼ 字数 526 千字

2005年6月第1版 2005年6月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-6564-7/G·1690

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

化工热力学是化学工程学科的一个重要分支，是化学工艺或化学工程学科的学生所必须掌握的，因此是化工类专业所必修的基础技术课程。

编者们在多年的教学实践中，深感作为大学课程，化工热力学教材不必追求过深，在不失热力学体系严谨性的同时，务必使学生能体会化工热力学的实用性，目标是使学生有能力、有兴趣在课堂内学习，并减少学生对本课程的“恐惧感”。考虑到近年精细化学品生产的发展及环境热力学的兴起，我们力图使本教材成为一本使用面广、更易于学生接受的“十五”教材。

我们认为本书的特点如下。

(1) 化工热力学是一门非常实用的课程，虽然有许多抽象的概念和复杂的公式，但其目的绝不限于概念的推演和现象的解释，更要定量地给出求取能量或组成的方法，因此在化工计算及设计中有直接的应用。本书注意讲清应用，力图使学生能更好理解及掌握抽象的概念及复杂的公式。

(2) 化学品对环境的影响越来越显著，成为社会发展的大问题，也成为化学工业能否发展的关键，同时也是化工进入环保企业的契机。环境热力学已成为新的交叉学科，为使化工类学生能掌握环境热力学知识，也使环境类学生能进入化工热力学领域，本教材加入一章进行讨论。

(3) 化工热力学已成功地在石油化工中建立了计算方法体系，但对摩尔质量大的精细化学品尚很难推广使用。本书增加了“化工热力学在精细化工中的应用”一章，力图阐明化工热力学在精细化工应用中的特点及难点，希望使化工热力学在化工各方面（包括制药）都能应用，甚至扩大到环保工程专业。

(4) 本书在处理模型与计算方法时，更偏重于计算方法，对所用的模型指出其来源，但不作微观推导。总之，本书属经典热力学范围，建议把分子热力学的要求安排在硕士层面上。

(5) 本书的重点在于能量计算及组成计算，中心内容是 p - V - T 关系、逸度和活度、相平衡，书中也包括了少量工程热力学内容，例如在化工中常用的制冷原理及计算。

(6) 在化工热力学计算中，一要模型，即提供计算方法及计算式；二要数据。如果缺乏数据，再好的计算方程也无法投入使用，因此化工数据已成为化工热力学的一个重要分支。本书加入“物性数据的估算”这一章，介绍化工数据中的一些入门知识。

(7) 考虑到反应热的计算比化学平衡计算更重要，本书补入一些热化学内容，压缩

了部分化学平衡内容。

(8) 国内目前化工热力学课时有所差异, 还要考虑自学之用, 所以本书编排有弹性。本书分为两部分, 前一部分(主修部分)共9章, 后一部分(辅修部分)共3章, 教师可按不同情况做出变动, 若为少学时, 大体上只能学习主修部分。另有附录, 提供了约200个石油化工中常用物质的一批数据, 相当于一个小型数据库, 除供本书的例题及习题使用外, 还可供读者在石油化工的热力学计算中使用。

(9) 本书除作为教材外, 也可供化工设计院、研究院、化工厂、环境化工工作者作为热力学方面的参考书。

本书由马沛生主编, 并编写第1章、第8章、第9章、第10章、第11章、第12章及附录。夏淑倩编写第2章、第3章及第5章的第5~7节。常贺英编写第4章及第7章。陈明鸣编写第5章的第1~4节及第6章。

作者力图使本书具有特色, 有更大的适用面, 有更强的实用性, 易于理解, 并为后继课程(分离工程、反应工程等)打好基础。但本书内容变化较大, 加之作者水平有限, 对化工热力学的理解未必很深入, 不当之处敬请批评指正。

编者
2005年3月

目 录

主 修 部 分

第 1 章 绪论	3
1.1 热力学发展简史	3
1.2 化工热力学的主要内容	4
1.3 化工热力学的研究方法及其发展	4
1.4 化工热力学在化工中的重要性	5
第 2 章 流体的 p-V-T 关系	7
2.1 纯物质的 p - V - T 关系	7
2.2 气体的状态方程	8
2.2.1 理想气体状态方程	9
2.2.2 维里方程	9
2.2.3 立方型状态方程.....	11
2.2.4 多参数状态方程.....	16
2.3 对比态原理及其应用.....	17
2.3.1 对比态原理.....	17
2.3.2 三参数对比态原理.....	17
2.3.3 普遍化状态方程.....	25
2.4 真实气体混合物的 p - V - T 关系	30
2.4.1 混合规则.....	30
2.4.2 气体混合物的虚拟临界参数.....	31
2.4.3 气体混合物的第二维里系数.....	32
2.4.4 混合物的立方型状态方程.....	33
2.5 液体的 p - V - T 关系	36
2.5.1 饱和液体体积.....	36
2.5.2 压缩液体 (过冷液体) 体积.....	37
2.5.3 液体混合物的 p - V - T 关系	38
习题	38
第 3 章 纯物质 (流体) 的热力学性质	42

3.1 热力学性质间的关系	42
3.1.1 热力学基本方程	42
3.1.2 麦克斯韦 (Maxwell) 关系式	43
3.2 焓变与熵变的计算	46
3.2.1 热容	46
3.2.2 理想气体的 H 、 S 随 T 、 p 的变化	48
3.2.3 真实气体的 H 、 S 随 T 、 p 的变化	49
3.2.4 真实气体的焓变和熵变的计算	50
3.2.5 蒸发焓与蒸发熵	62
3.3 纯物质两相系统的热力学性质及热力学图表	66
3.3.1 两相系统的热力学性质	66
3.3.2 热力学性质图表	66
习题	72
第4章 均相混合物热力学性质	74
4.1 变组成系统的热力学关系	74
4.2 偏摩尔性质	76
4.2.1 偏摩尔性质的引入及定义	76
4.2.2 偏摩尔性质的热力学关系	78
4.2.3 偏摩尔性质的计算	79
4.2.4 Gibbs-Duhem 方程	83
4.3 混合过程性质变化	85
4.3.1 混合过程性质变化	85
4.3.2 混合过程的焓变化	87
4.4 逸度和逸度系数	89
4.4.1 逸度和逸度系数的定义	89
4.4.2 混合物的逸度与其组元逸度之间的关系	91
4.4.3 温度和压力对逸度的影响	92
4.4.4 逸度和逸度系数的计算	93
4.4.5 液体的逸度	101
4.5 理想混合物	103
4.5.1 理想混合物的提出	103
4.5.2 理想混合物的混合性质变化	105
4.6 活度和活度系数	105
4.6.1 活度和活度系数	105

4.6.2	活度系数标准态的选择	107
4.6.3	超额性质	109
4.7	活度系数模型	114
4.7.1	正规溶液模型	114
4.7.2	Wohl 型方程	115
4.7.3	Redlich-Kister 经验式	117
4.7.4	无热溶液模型	117
4.7.5	局部组成型方程	118
	习题	123
第 5 章	相平衡	127
5.1	相平衡基础	127
5.1.1	平衡判据	127
5.1.2	相律	128
5.2	互溶系统的汽液平衡关系式	129
5.2.1	状态方程法 (EOS 法)	130
5.2.2	活度系数法	130
5.2.3	方法比较	131
5.3	中、低压下汽液平衡	132
5.3.1	中、低压下二元汽液平衡相图	132
5.3.2	中、低压下泡点和露点计算	135
5.3.3	低压下汽液平衡的计算	139
5.3.4	烃类系统的 K 值法和闪蒸计算	144
5.4	高压汽液平衡	150
5.4.1	高压汽液平衡相图	150
5.4.2	高压汽液平衡的计算	153
5.5	汽液平衡数据的热力学一致性检验	155
5.5.1	积分检验法 (面积检验法)	155
5.5.2	微分检验法 (点检验法)	156
5.6	平衡与稳定性	159
5.7	其他类型的相平衡	163
5.7.1	液液平衡	163
5.7.2	汽液液平衡	167
5.7.3	气液平衡	170
5.7.4	固液平衡	176

5.7.5 汽固平衡和超临界流体在固体（或液体）中的溶解度	181
习题	182
第6章 化工过程能量分析	185
6.1 热力学第一定律——能量转化与守恒方程	185
6.1.1 能量的种类	185
6.1.2 热力学第一定律——能量守恒的基本式	186
6.1.3 封闭系统的热力学第一定律	187
6.1.4 稳流系统的热力学第一定律及其应用	187
6.2 热力学第二定律	190
6.2.1 熵与熵增原理	191
6.2.2 熵产生与熵平衡	194
6.3 理想功、损失功与热力学效率	197
6.3.1 理想功	197
6.3.2 损失功	198
6.3.3 热力学效率	199
6.4 有效能	200
6.4.1 有效能定义	200
6.4.2 稳流过程有效能计算	201
6.4.3 不可逆过程的有效能损失	204
6.4.4 有效能效率	204
6.5 化工过程能量分析及合理用能	207
习题	210
第7章 压缩、膨胀、蒸汽动力循环与制冷循环	213
7.1 气体的压缩	213
7.2 膨胀过程	218
7.2.1 节流膨胀	218
7.2.2 绝热做功膨胀	220
7.3 蒸汽动力循环	222
7.3.1 Rankine 循环及其热效率	222
7.3.2 蒸汽参数对热效率的影响	225
7.3.3 Rankine 循环的改进	226
7.4 制冷循环	231
7.4.1 理想制冷循环	231
7.4.2 蒸汽压缩制冷循环	233

7.4.3	吸收式制冷循环	240
7.4.4	喷射式制冷循环	241
7.4.5	热泵及其应用	242
7.4.6	深冷循环与气体液化	244
7.5	制冷剂的选择	248
	习题	249
第8章	物性数据的估算	253
8.1	估算的必要性及要求	253
8.2	对比态法	255
8.2.1	二参数法	255
8.2.2	三参数法	255
8.2.3	使用沸点参数的对比态法	256
8.2.4	使用第四参数(极性参数)的对比态法	257
8.2.5	使用量子参数(第五参数)的对比态法	257
8.2.6	对比态法和状态方程法	258
8.3	基团贡献法	259
8.3.1	概述	259
8.3.2	发展和分类	259
8.3.3	沸点和临界性质的估算——基团法的一组实例	260
8.4	蒸气压的估算	268
8.4.1	对比态法	269
8.4.2	基团贡献法	271
8.5	蒸发焓(热)的估算	276
8.5.1	$\Delta_v H_b$ 的估算	276
8.5.2	$\Delta_v H_{298}^\ominus$ 的估算	280
8.5.3	估算不同温度下的蒸发焓($\Delta_v H_T$)	282
8.6	纯气体黏度的估算	285
8.6.1	势能函数法计算	286
8.6.2	对比态法估算	288
	习题	290
第9章	环境热力学	292
9.1	环境热力学与一般化工热力学的异同	292
9.2	辛醇/水分配系数	293
9.2.1	定义和应用	293

9.2.2 估算方法	294
9.3 有机溶剂/水分配系数	300
9.4 水溶解度	302
9.4.1 引言	302
9.4.2 热力学关系	302
9.4.3 估算方法	304
9.5 空气/水分配系数	308
9.5.1 定义和热力学关系	308
9.5.2 用基团贡献法估算	309
9.6 土壤或沉积物的吸附作用	310
9.6.1 吸附等温线	311
9.6.2 几种分配系数	311
习题	312

辅修部分

第 10 章 反应热、反应平衡常数及其计算	315
10.1 燃烧焓 (热)	315
10.2 生成焓	316
10.3 生成 Gibbs 自由能	318
10.4 反应进度	318
10.5 反应平衡常数	321
10.5.1 平衡常数与反应方向	321
10.5.2 不同类型反应平衡常数的形式	322
10.5.3 K 值的求取及其对所选反应可能性分析	324
10.5.4 温度对平衡常数的影响	324
10.5.5 平衡浓度计算举例	325
10.6 反应系统的相律	327
习题	329
第 11 章 化工热力学在精细化工中的应用	330
11.1 化工热力学在精细化工中应用的特点	330
11.2 精细化学品的基础物性	331
11.3 精细化工中的热化学计算	332
11.4 精细化工中的相平衡计算	333

习题.....	333
第 12 章 相平衡的估算	334
附录	347
附录一 基本常数表.....	347
附录二 常用单位换算表.....	347
附录三 一些物质的基本物性数据.....	349
附录四 一些物质的标准热化学数据.....	354
附录五 一些物质的 Antoine 方程系数.....	362
附录六 一些物质的理想气体热容温度关联式系数.....	376
附录七 一些物质的液体热容温度关联式系数.....	380
附录八 饱和水和水蒸气表.....	383
附录九 过冷水和过热水蒸气表.....	395
附录十 空气的 T - S 图	398
附录十一 氨的 T - S 图	399
附录十二 NH_3 的 $\ln p$ - H 图	400
附录十三 R12 (CCl_2F_2) 的 $\ln p$ - H 图	401
附录十四 R22 (CHClF_2) 的 $\ln p$ - H 图	402
主要符号表	403
参考文献	405

主 修 部 分

第 1 章 绪 论

1.1 热力学发展简史

热力学的研究是从人类对热的认识开始的。1593 年，伽利略制出了第一支温度计，使热学研究开始定量。温度计的制作与改进、测温物质的选择，带动了与物质热性质有关的研究，如相变温度（熔点、沸点等）、相变热、热膨胀等。当时人们还不了解温度计测出的是什么物理量，还以为测得的是热量。直到 1784 年，有了比热的概念，才从概念上把“温度”与“热”区分开。18 世纪中期以前，许多科学家认为热是一种无质量的物质，即所谓热质说。直至 18 世纪末至 19 世纪中叶，多人分别用实验证明热不是一种物质，而是一种运动形态，即热是由物体内部运动激发起来的一种能量（热动说）。

蒸汽机的发明及使用范围扩大，从工业应用上提出了热与功转换问题，1824 年 Carnot（卡诺）提出了理想热机的设想，通过一个循环过程，研究其热与功之间的关系，为热功转换的热效率给出一个上限。这种研究方法，在工程上为热机设计指出了方向，而且有理论高度，可以说是热力学这门学科的萌芽。由此也可知热力学研究从一开始是被工程应用所推动的，研究成果又可以为工程发展服务。

热力学（thermodynamics）这个中英文字本身就是把热与力结合起来的，这也说明时代需要研究机械运动、热、电等各种现象的普遍联系及其定量规律。首先论证的是热力学第一定律。1738 年 Bernolli（伯努利）的机械能守恒定律提出了第一个能量守恒的实例。1824 年出现了第一个热功当量，并阐述了能量相互转化及守恒的思想。Joule（焦耳）反复测定了热功当量，同时也有多位科学家独立地提出了热力学第一定律，该定律也彻底否定了热质说。

1850 年 Clausius（克劳修斯）进一步发展了 Carnot 的设想，证明了热机效率，并指出热不能自动（无代价地）从低温转向高温，1854 年他正式命名了热力学第二定律。

第一定律和第二定律的建立，为热力学奠定了理论基础，1913 年 Nernst（能斯特）补充了关于绝对零度的定律，称为热力学第三定律。1931 年 Fowler 补充了关于温度定义的定律，称为热力学第零定律，热力学的发展更趋于完善。

在热力学发展初期，所讨论的只是热、机械能和功之间的互换规律，对热机效率的提高有很好的指导作用，也促进了工业革命的发展。

热力学规律具有普遍性，它虽然起源于热功及物理学科，但又扩充到化学、化学工

程、机械工程、生物学等领域，在应用过程中又有发展。一般热力学与机械工程结合产生了工程热力学分支，它不但讨论能量转换规律，并结合锅炉、蒸汽机、汽轮机、喷管、压缩机、冷冻机等得出一系列的定量关系。热力学与化学的结合，产生了化学热力学，它在热力学内容中补充化合物众多及化学变化的特点，又增加了气液溶液及化学反应的内容。热力学与化学工程相结合，除增加化学热力学内容外，又强调了组成变化的规律，要确定反应物与产物的化学平衡组成规律，更要解决各种相平衡问题，即各相组成分布的规律。

1.2 化工热力学的主要内容

1940年前后有几本重要的化工热力学专著出版，提供了一个比较完整的化工热力学学科框架。下面简要介绍一下其中的主要部分。

学科中包括热力学第一定律和第二定律，但与物理化学或化学热力学不同，化工热力学不只限于讨论系统与环境只有能量交换而没有物质交换的体系，同样，在物理化学和化学热力学中，通过热力学第二定律导出一批热力学函数，又初步讨论了在相平衡中的应用，而在化工热力学中进一步通过逸度、活度及 Gibbs 自由能分析了相平衡条件与组成的关系，因而大大扩大了热力学使用范围。此外，所包括的压缩、冷冻和过程热力学分析都可在化工过程计算中解决问题。

总之，化工热力学是在基本热力学关系基础上，重点讨论能量关系和组成关系。能量关系要比物理化学中简单的能量守恒大大扩展，例如包括流动体系能量守恒，温度、压力改变时焓变的计算，压缩、冷冻过程的能耗。在组成计算中包括化学平衡体系组成及相平衡组成计算及预测，对于各种不同种类相平衡，在各相组元化学位相同的基础上提出了使用的关系式，并在各种不对称体系（极性及分子大小的差异）情况下，可以适应或做出修正。化工热力学还包括其另一个分支——化工数据，它包括化工数据的测定、收集、评价、关联及估算，以适应化学品种类繁多所导致的数据缺乏而难于进行化工热力学计算的困难。

1.3 化工热力学的研究方法及其发展

在化工热力学的研究方法中，分为经典热力学方法和分子热力学方法。经典热力学不研究物质结构，不考虑过程机理，只从宏观角度研究大量分子组成的系统，达到平衡时所表现出的宏观性质。它只能以实验数据作为基础，进行宏观性质的关联，从某些宏观性质推算另一些性质，例如由 p - V - T 的实验数据或关联式，计算内能、焓、熵的变化和相平衡浓度，这样的计算可大大减少实验工作量。

分子热力学从微观角度应用统计的方法,研究大量粒子群的特性,将宏观性质看作是相应微观量的统计平均值。因此,可以应用统计力学的方法通过理论模型预测宏观性质。这种方法在化工热力学的发展过程中,起着越来越重要的作用。但是,由于分子结构十分复杂,分子内作用力和分子间作用力都要考虑,目前统计力学只能处理比较简单情况,所得的结论基本上是近似的。

经典热力学和分子热力学没有绝对的分界线。目前经典化工热力学也越来越多使用分子热力学的成果,特别是从微观的结果导出的模型及相应的计算式。由于理论计算的困难,在使用分子热力学解决实际问题时,不得不使用实验数据确定参数或一些经验方法作为补充。

除了从理论上改进的分子热力学方向外,化工热力学还有许多新发展,一是发展新的计算方法,解决摩尔质量较大化合物的热力学计算,也就是从主要解决“石油化工”产品的热力学转变到能广泛计算精细化学品的热力学,从而大大扩充热力学在化工中的使用范围,此项工作刚开始;二是把热力学扩充到化学工业之外,最典型的是发展环境热力学,以解决环境中的化学品污染问题,也为发展化学工业时打破环境限制做出贡献。

本书限于经典热力学范围,但要为有志者进一步研究分子热力学打好基础。本书列出了一些环境热力学与热力学应用于精细化工时的一些注意点,希望本书能为更多学习者打开更大的门。

解决热力学问题首先要有模型方法、方程,另外化工数据也是必不可少的,若缺乏化工数据,好的方程也只限于定性的指导。考虑到化工中化合物极多及更多的化合物被使用,化工数据的重要性就更突出了。本书也包括一些化工数据中的入门知识。

1.4 化工热力学在化工中的重要性

化工热力学是一门定性的科学,更是一门定量的科学。在定性方面,可以指导改进工艺参数,指引温度、压力宜高还是宜低,物料配比宜多还是宜少,反应或分离是否可能。在化工计算或设计中,主要可分为物料衡算、热量衡算和设备计算,在这些计算中,化工热力学方法都是为定量计算所不可或缺的。物料衡算就是要确定物料量及组成,而化学平衡和相平衡都是为确定组成的化工热力学方法,尤其是许多分离操作,必须由相平衡计算确定量和组成,例如某气相混合物经冷却后产生冷凝液,分离成汽液两相,该两相组成及量就要依靠汽液平衡求出。在热量衡算中,为确定换热器及反应器的热负荷,需要不同温度、压力下的焓变,同温、同压下真实流体与理想气体的焓变,有化学反应时还要计算反应热。在冷冻操作中,也是由热力学计算决定热功转换关系的。在设备计算中,反应器体积计算离不开流体的 p - V - T 关系,热负荷是计算换热器尺寸的决定因素之一,而各种分离操作的设备计算也离不开相平衡计算。总之,化工热力学