



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 化工热力学

(通用型)

第二版

马沛生 李永红 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 化 工 热 力 学

(通用型)

第二版

马沛生	李永红	主编
杨长生	夏淑倩	编写
常贺英	陈明鸣	



化学工业出版社

· 北京 ·

## 图书在版编目 (CIP) 数据

化工热力学：通用型/马沛生，李永红主编. —2 版.  
北京：化学工业出版社，2009.8  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
ISBN 978-7-122-05939-0

I. 化… II. ①马…②李… 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 (2009) 第 100677 号

---

责任编辑：徐雅妮 何曙霓  
责任校对：李 林

文字编辑：管景岩  
装帧设计：关 飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）  
印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司  
787mm×1092mm 1/16 印张 21 字数 559 千字 2009 年 8 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899  
网 址：<http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：36.00 元

版权所有 违者必究

## 第二版前言

本书于2005年出版后，在多所高校中得到使用，在此深表谢意！同时我们感到应对本书及时修订改进。

在第二版中我们坚持通用型的特色，力图使本书适用范围更广，并且更关注化工热力学的实用性，特别是在化工计算或设计中的应用。书中调整了部分内容，例如增加了热泵精馏，氨的 $t-s$ 图单位改用国际标准单位。最大的变化是增加了“化工热力学的应用与展望”这一章，在此章中先总结了化工热力学在化工计算及设计中的应用和重要性，然后对化工热力学的发展进行了展望。增加这一章的目的是激发学生学习本课程的兴趣，使学生更好地理解化工热力学的精髓，也有助于学习与化工热力学有关的课程，包括毕业设计及今后的专业工作。

书中所附的“参考文献”是编写本书时所参考引用过的，也包括近几年国内外部分化工热力学及相关分支的重要教材或著作。

本书由马沛生、李永红主编，马沛生编写第1、7、8、10、11、12章及附录，李永红编写第3、9章，杨长生编写第4章，夏淑倩编写第2章，常贺英编写第5章，陈明鸣编写第6章。书中难免有不当之处，欢迎读者批评指正。

编者  
2009年4月

# 第一版前言

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、更易为学生接受的“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。

如需教学辅助材料,请登录天津大学化工热力学教学网站 <http://202.113.13.67/course/reli>。

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

## 主修部分

<b>第 1 章 绪论</b> .....	2	3.2 焓变和熵变的计算 .....	38
1.1 热力学发展简史 .....	2	3.2.1 单相流体焓变的计算 .....	38
1.2 化工热力学的主要内容 .....	3	3.2.2 单相流体熵变的计算 .....	46
1.3 化工热力学的研究方法及其发展 .....	3	3.2.3 蒸发焓与蒸发熵 .....	50
1.4 化工热力学在化工中的重要性 .....	4	3.2.4 真实气体热容计算 .....	53
<b>第 2 章 流体的 <math>p</math>-<math>V</math>-<math>T</math> 关系</b> .....	5	3.3 热力学性质图表 .....	54
2.1 纯物质 $p$ - $V$ - $T$ 的相行为 .....	5	3.3.1 热力学性质图 .....	54
2.2 流体的状态方程 .....	6	3.3.2 热力学性质表 .....	59
2.2.1 理想气体状态方程 .....	7	本章小结 .....	61
2.2.2 维里方程 .....	7	习题 .....	61
2.2.3 立方型状态方程 .....	8	<b>第 4 章 热力学基本定律及其应用</b> .....	63
2.2.4 硬球扰动状态方程 .....	12	4.1 热力学第一定律 .....	63
2.2.5 多参数状态方程 .....	13	4.1.1 能量的种类 .....	63
2.3 对比态原理及其应用 .....	14	4.1.2 热力学第一定律的数学表达式—— 能量平衡方程 .....	65
2.3.1 对比态原理 .....	14	4.2 热力学第二定律 .....	67
2.3.2 三参数对比态原理 .....	14	4.2.1 熵与熵增原理 .....	68
2.4 普遍化状态方程 .....	19	4.2.2 熵产生与熵平衡 .....	70
2.4.1 普遍化第二维里系数 .....	19	4.3 能量的质量和级别 .....	70
2.4.2 普遍化立方型状态方程 .....	21	4.4 理想功、损失功与热力学效率 .....	71
2.5 流体 $p$ - $V$ - $T$ 关系式的比较 .....	23	4.4.1 理想功 .....	71
2.6 真实流体混合物的 $p$ - $V$ - $T$ 关系 .....	24	4.4.2 损失功 .....	72
2.6.1 混合规则 .....	25	4.4.3 热力学效率 .....	72
2.6.2 流体混合物的虚拟临界参数 .....	25	4.5 有效能和无效能 .....	73
2.6.3 气体混合物的第二维里系数 .....	26	4.5.1 有效能定义 .....	73
2.6.4 混合物的立方型状态方程 .....	27	4.5.2 稳流过程有效能计算 .....	74
2.7 液体的 $p$ - $V$ - $T$ 关系 .....	29	4.5.3 无效能 .....	76
2.7.1 饱和液体体积 .....	29	4.5.4 有效能、无效能、理想功和损失功 之间的关系 .....	76
2.7.2 压缩液体(过冷液体)体积 .....	30	4.5.5 有效能效率 .....	76
2.7.3 液体混合物的 $p$ - $V$ - $T$ 关系 .....	30	4.6 化工过程热力学分析的三种方法及其比较 .....	76
本章小结 .....	31	4.6.1 三种分析方法 .....	77
习题 .....	32	4.6.2 三种热力学分析方法的比较 .....	77
<b>第 3 章 单组元流体及其过程的热力学   性质</b> .....	34	4.7 合理用能的基本原则 .....	78
3.1 热力学性质间的关系 .....	34	4.8 气体的压缩 .....	78
3.1.1 热力学基本方程 .....	34	4.8.1 单级往复式压缩机的功耗 .....	79
3.1.2 Maxwell(麦克斯韦尔)关系式 .....	35	4.8.2 多级压缩 .....	80
3.1.3 汽液平衡系统的热力学性质关系 .....	38		

4.9 气体的膨胀 .....	81	5.7 超额性质 .....	140
4.9.1 节流膨胀 .....	81	5.8 活度系数模型 .....	143
4.9.2 绝热做功膨胀 .....	83	5.8.1 正规溶液模型 .....	144
4.9.3 气体通过喷管的膨胀 .....	85	5.8.2 Whol 型方程 .....	144
4.10 蒸汽动力循环 .....	87	5.8.3 无热溶液模型 .....	146
4.10.1 Carnot 循环 .....	87	5.8.4 局部组成型方程 .....	147
4.10.2 Rankine 循环 .....	88	本章小结 .....	151
4.10.3 Rankine 循环效率的提高 .....	89	习题 .....	152
4.11 制冷循环 .....	91	<b>第 6 章 相平衡</b> .....	154
4.11.1 理想制冷循环 .....	91	6.1 相平衡基础 .....	154
4.11.2 蒸气压缩制冷循环 .....	92	6.1.1 平衡判据 .....	154
4.11.3 吸收式制冷循环 .....	96	6.1.2 相律 .....	155
4.11.4 喷射式制冷循环 .....	97	6.2 互溶系统的汽液平衡关系式 .....	155
4.12 热泵及其应用 .....	98	6.2.1 状态方程法 (EOS 法) .....	156
4.12.1 热泵及其热力学计算 .....	98	6.2.2 活度系数法 .....	156
4.12.2 热泵精馏 .....	98	6.2.3 方法比较 .....	157
4.13 深冷循环与气体液化 .....	101	6.3 中、低压下汽液平衡 .....	159
4.13.1 Linde (林德) 循环 .....	101	6.3.1 中、低压下二元汽液平衡相图 .....	160
4.13.2 Claude (克劳德) 循环 .....	103	6.3.2 中、低压下泡点和露点计算 .....	162
4.14 制冷剂和载冷剂的选择 .....	104	6.3.3 低压下汽液平衡的计算 .....	165
4.14.1 制冷剂的选择 .....	104	6.3.4 烃类系统的 $K$ 值法和闪蒸计算 .....	168
4.14.2 载冷剂的选择 .....	105	6.4 高压汽液平衡 .....	173
本章小结 .....	106	6.4.1 高压汽液平衡相图 .....	173
习题 .....	106	6.4.2 高压汽液平衡的计算 .....	175
<b>第 5 章 均相混合物热力学性质</b> .....	109	6.5 汽液平衡数据的热力学一致性检验 .....	177
5.1 变组成系统的热力学关系 .....	109	6.5.1 积分检验法 (面积检验法) .....	177
5.2 偏摩尔性质 .....	111	6.5.2 微分检验法 (点检验法) .....	178
5.2.1 偏摩尔性质的引入及定义 .....	111	6.6 平衡与稳定性 .....	180
5.2.2 偏摩尔性质的热力学关系 .....	112	6.7 其他类型的相平衡 .....	183
5.2.3 偏摩尔性质的计算 .....	114	6.7.1 液液平衡 .....	183
5.2.4 Gibbs-Duhem 方程 .....	117	6.7.2 汽液液平衡 .....	186
5.3 逸度和逸度系数 .....	119	6.7.3 气液平衡 .....	188
5.3.1 逸度和逸度系数的定义 .....	119	6.7.4 固液平衡 .....	193
5.3.2 混合物的逸度与其组元逸度之间的 关系 .....	121	6.7.5 气固平衡和固体 (或液体) 在 超临界流体中的溶解度 .....	197
5.3.3 温度和压力对逸度的影响 .....	122	本章小结 .....	198
5.3.4 逸度和逸度系数的计算 .....	123	习题 .....	199
5.3.5 液体的逸度 .....	130	<b>第 7 章 物性数据的估算</b> .....	201
5.4 理想混合物 .....	132	7.1 化工数据概要 .....	201
5.4.1 理想混合物的逸度 .....	132	7.2 估算的必要性及要求 .....	202
5.4.2 理想混合物和非理想混合物 .....	133	7.3 对比态法 .....	203
5.5 活度和活度系数 .....	134	7.3.1 二参数法 .....	203
5.5.1 活度和活度系数的定义 .....	134	7.3.2 三参数法 .....	203
5.5.2 标准态的选择 .....	135	7.3.3 使用沸点参数的对比态法 .....	203
5.5.3 活度系数 $\gamma_i$ 与 $\gamma_i^*$ 的关系 .....	137	7.3.4 使用第四参数 (极性参数) 的对比 态法 .....	204
5.6 混合过程性质变化 .....	138		



7.3.5 使用量子参数(第五参数)的对比 态法 .....	204	8.1 环境热力学与一般化工热力学的异同 .....	226
7.3.6 对比态法和状态方程法 .....	205	8.2 辛醇/水分配系数 .....	227
7.4 基团贡献法 .....	205	8.2.1 定义和应用 .....	227
7.4.1 概述 .....	205	8.2.2 估算方法 .....	228
7.4.2 发展和分类 .....	206	8.3 有机溶剂/水分配系数 .....	233
7.4.3 沸点和临界性质的估算——基团 法的一组实例 .....	207	8.4 水溶解度 .....	234
7.5 蒸气压的估算 .....	214	8.4.1 热力学关系 .....	234
7.5.1 对比态法 .....	214	8.4.2 估算方法 .....	236
7.5.2 基团贡献法 .....	216	8.5 空气/水分配系数 .....	239
7.6 纯气体黏度的估算 .....	220	8.5.1 定义和热力学关系 .....	239
7.6.1 势能函数法计算 .....	221	8.5.2 用基团贡献法估算 .....	240
7.6.2 对比态法估算 .....	222	8.6 土壤或沉积物的吸附作用 .....	241
本章小结 .....	225	8.6.1 吸附等温线 .....	241
习题 .....	225	8.6.2 几种分配系数 .....	241
<b>第8章 环境热力学</b> .....	226	本章小结 .....	242
		习题 .....	242

## 辅修部分

<b>第9章 化学反应热和反应平衡</b> .....	244	10.2 精细化学品的基础物性 .....	260
9.1 化学反应的热效应 .....	244	10.3 精细化工中的热化学计算 .....	261
9.1.1 标准燃烧热 .....	244	10.4 精细化工中的相平衡计算 .....	261
9.1.2 标准生成热 .....	245	本章小结 .....	262
9.1.3 标准反应热 .....	246	习题 .....	262
9.1.4 温度对标准反应热的影响 .....	246	<b>第11章 相平衡的估算</b> .....	263
9.1.5 工业反应热效应的计算 .....	247	本章小结 .....	274
9.2 化学反应平衡 .....	248	<b>第12章 化工热力学的应用与展望</b> .....	275
9.2.1 化学反应进度 .....	249	12.1 化工计算中应用化工热力学的几个 实例 .....	275
9.2.2 标准生成 Gibbs 自由能 .....	251	12.2 化工热力学与化工设计 .....	276
9.2.3 化学反应平衡的判据 .....	251	12.3 化工热力学在能源与环境中的应用 .....	278
9.2.4 化学反应平衡常数 .....	252	12.4 化工计算机软件中的化工热力学 .....	278
9.2.5 温度对平衡常数的影响 .....	253	12.5 化工热力学发展和展望 .....	278
9.2.6 单一反应平衡组成的计算 .....	254	12.5.1 分子热力学与化工热力学 .....	278
本章小结 .....	257	12.5.2 化工热力学展望 .....	279
习题 .....	258	本章小结 .....	280
<b>第10章 化工热力学在精细化工中的应用</b> .....	259	习题 .....	280
10.1 化工热力学在精细化工中应用的特点 .....	259		
<b>本书总结</b> .....	281		

## 附 录

附录一 基本常数表 .....	282	附录三 一些物质的基本物性数据 .....	283
附录二 常用单位换算表 .....	282	附录四 一些物质的标准热化学数据 .....	288

附录五	一些物质的 Antoine 方程系数	294	附录十	氨的 $t$ - $S$ 图	319
附录六	一些物质的理想气体热容温度关联式 系数	302	附录十一	氨的 $\ln p$ - $H$ 图	320
附录七	一些物质的液体热容温度关联式 系数	305	附录十二	R12( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) 的 $\ln p$ - $H$ 图	321
附录八	水和水蒸气表	307	附录十三	R22( $\text{CHClF}_2$ ) 的 $\ln p$ - $H$ 图	322
附录九	空气的 $T$ - $S$ 图	318	主要符号表		323
			参考文献		325



# 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，有了比热容的概念，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）补充了关于热力学零度的定律，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、动力工程、生物学（工程）、环境科学（工程）等领域，在结合过程中又有发展，或形成新的学科分支。一般热力学与动力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、压缩机、汽轮机、冷冻机、喷管等设备，讨论工艺条件与功能转换之间的定量关系。热力学与化学相结合，产生了化学热力学，它在热力学内容中补入化学反应的内容，给出反应热和反应平衡的定量计算方法，又考虑了化合物众多的特点，并增加了溶液热力学性质的内容。热力学与化工相结合，形成了化工热力学，它包括化学热力学的内容，更强化了组成变化规律的讨论，要更严格计算产物与反应物在各种条件下的化学平衡组成，更要解决各种相平衡问题，并能计算各种条件下各相组成。

## 1.2 化工热力学的主要内容

1940年前后国外有几本重要的化工热力学专著出版,之后化工热力学的教材及专著逐渐增多,其主要内容也在不断丰富。

下面简要介绍化工热力学教材中的主要内容。

化工热力学也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,即要涉及敞开体系,并讨论与环境有物质交换的情况。在物理化学中,通过热力学第二定律导出了一批热力学函数,也初步讨论了其在相平衡中的应用。在化工热力学中进一步通过逸度、活度及 Gibbs (吉布斯)自由能分析了相平衡条件与各相组成的关系,在解决化学工业中组分分离理论基础的同时,也扩大了热力学使用范围。此外,化工热力学也包括了在化工中广泛使用的工程热力学的内容,其中主要有压缩、冷冻和过程热力学分析。

总之,化工热力学是在基本热力学关系的基础上,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有很大扩展,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及相平衡组成计算及预测,后者更复杂,需适用于各类相平衡,并在各种不对称体系(极性及分子大小的差异)情况下,可以有适用的关联式。

化工热力学还有一些分支,其中之一是化工数据,它包括化工数据的测定、收集、评价、关联及估算,以适应化学品种极其繁多所导致的数据缺乏而难于进行计算的困难。另一分支是环境热力学,它包括化学品在大气、水体、固体物(废渣或土壤)中的分布,除个别情况有化学作用外,主要问题是相平衡。

## 1.3 化工热力学的研究方法及其发展

化工热力学的研究方法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,只从状态的起点和终点,用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。经典热力学只能以实验数据为基础,进行宏观性质的关联,又基于基本热力学关系,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、熵的变化和相平衡组成,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的情况,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。化工热力学规律还可应用于能源化工、生物化工，因此其应用领域还可进一步扩大。

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，这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、精馏塔或吸收塔、管道的设计（计算）都离不开流体的  $p$ - $V$ - $T$  关系，热负荷是计算换热器尺寸的决定性因素之一，而传热系数计算时也需要许多与热力学有关的物性数据，而各种分离设备计算也离不开相平衡计算。总之，化工热力学是化学工程和化学工艺的基石之一，离开化工热力学就没有定量的化学工程和现代的化学工艺。化学工业要发展，要克服化学品对环境的制约，在解决此难题时，化工热力学也将起重大作用。

化工热力学在化工计算中具有不可替代的地位，但化工热力学与其他热力学一样，也是有局限性的。问题是热力学不涉及速度，因此一定要有其他学科配合以解决许多化工问题。化工热力学不涉及微观，因此在理论上有限，虽然有望通过分子热力学解决此项困难，但在相当长时间内还不能有根本的改变。

上面综合了化工热力学的几个主要方面，有关化工热力学的重要性、应用发展将在本书最后一章中作较详尽的介绍，更希望学生在随后的课程中进一步体会。

## 第 2 章 流体的 $p$ - $V$ - $T$ 关系

众所周知，物质的状态及性质是与其温度、压力相关的，如在恒定压力下，随着温度的升高，固体会变为液体，甚至气体；随着温度、压力的变化，其热力学性质及传递性质等也将发生很大的变化。在化工过程中涉及的多数是流体——气体和液体，因此研究流体的压力  $p$ 、体积  $V$  和温度  $T$  关系在化工过程的分析、研究与设计中具有非常重要的意义，其在流体热力学性质计算中具有非常重要的作用。首先，可以通过流体的  $p$ - $V$ - $T$  关系实现流体的压力  $p$ 、体积  $V$  和温度  $T$  三者之间互算。如已知某个反应的温度和体积，可以计算一个反应釜需要承受的压力；已知某个反应的温度和压力，也可以计算该反应釜的体积；在流体流动过程中，可以计算一定质量流速的流体需要的管道直径。此外，流体的  $p$ - $V$ - $T$  是可以通过实验直接测量的，而许多其他热力学性质如内能  $U$ 、焓  $H$ 、熵  $S$ 、Gibbs 自由能  $G$  等都不方便直接测量，它们需要利用流体的  $p$ - $V$ - $T$  数据和热力学基本关系式进行推算。因此，流体  $p$ - $V$ - $T$  关系的另一个重要用途是计算其他热力学性质，如根据  $p$ - $V$ - $T$  关系研究一个过程的焓  $H$ 、熵  $S$  等热力学性质的变化。另外，相平衡的研究也同样离不开流体的  $p$ - $V$ - $T$  关系。综上，对流体的  $p$ - $V$ - $T$  关系的研究是一项重要而且基础的工作，它在热力学研究中具有举足轻重的作用。

本章学习的主要目的：①定性了解纯物质  $p$ - $V$ - $T$  的相行为；②掌握常用的状态方程和对比态原理，熟悉不同方程的计算方法和使用情况；③掌握混合物  $p$ - $V$ - $T$  关系的处理方法，熟悉不同方程常用的混合规则。

### 2.1 纯物质 $p$ - $V$ - $T$ 的相行为

先直观地定性认识纯物质  $p$ - $V$ - $T$  的相行为对于理解物质  $p$ - $V$ - $T$  的定量关系具有重要的意义。在平衡态下的  $p$ - $V$ - $T$  关系，可以表示为三维曲面，如图 2-1。

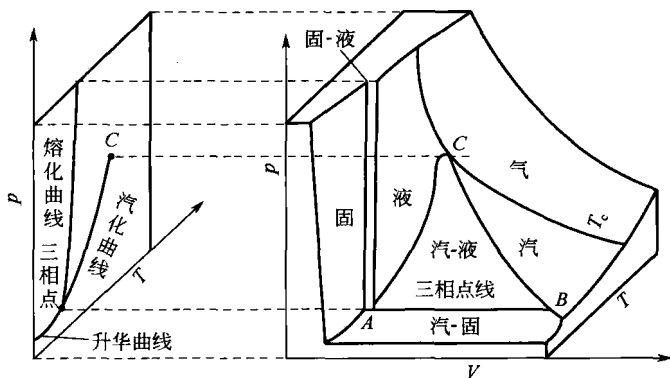


图 2-1 纯物质的  $p$ - $V$ - $T$  图

曲面上“固”、“液”、“汽(气)”分别代表固体、液体、汽(气)体的单相区；“固-液”、“汽-固”、“汽-液”分别代表固液、汽固、汽液两相共存区。曲线 AC 和 BC 代表汽液共存的边

界线，它们相交于点  $C$ ，点  $C$  是纯物质汽液平衡的最高温度和最高压力点，称作临界点，它所对应的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度  $T_c$ 、临界压力  $p_c$  和临界体积  $V_c$ 。流体的临界参数是流体重要的基础数据，人们已经测定了大量物质的临界参数，在附录三中给出了一些重要物质的临界性质。

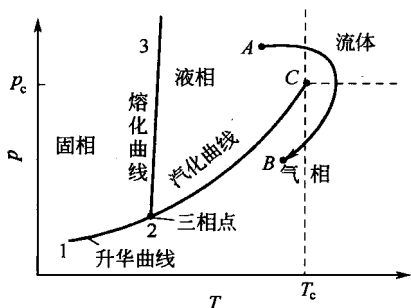


图 2-2 纯物质的  $p$ - $T$  图

图 2-2 和图 2-3 分别为图 2-1 投影出的  $p$ - $T$  图和  $p$ - $V$  图。图 2-2 中的三条相平衡曲线：升华线、熔化线和汽化线分别是图 2-1 中的固汽、固液和气液两相区在  $p$ - $T$  图上的投影，三线的交点是三相点。高于临界温度和压力的流体称为超临界流体，简称流体。如图 2-2，从  $A$  点到  $B$  点，即从液体到气体，但没有穿过相界面，这个过程是渐变的过程，即从液体到流体或从气体到流体都是渐变的过程，不存在突发的相变。超临界流体的性质非常特殊，既不同于液体，又不同于气体，它的密度接近于液体，而传递性质则接近于气体，可作为特殊的萃取溶剂和反应介质。近些年来，利用超临界流体特殊性质开发的超临界分离技术和反应技术成为引人注目的热点。

图 2-3 是以温度  $T$  为参变量的  $p$ - $V$  图。图 2-2 中的相平衡曲线在图 2-3 中表现为区域。另外，图 2-3 中，包含了若干条等温线，高于临界温度的等温线曲线平滑并且不与相界面相交。小于临界温度的等温线由三个部分组成，中间水平段为气液平衡共存区，每个等温线对应一个确定的压力，即为该纯物质在此温度下的饱和蒸气压。气液平衡组成从水平段最左端的 100% 液体到最右端的 100% 气体。曲线  $AC$  和  $BC$  分别为饱和液相线和饱和气相线，曲线  $ACB$  包含的区域为气液共存区，其左右分别为液相区和气相区。

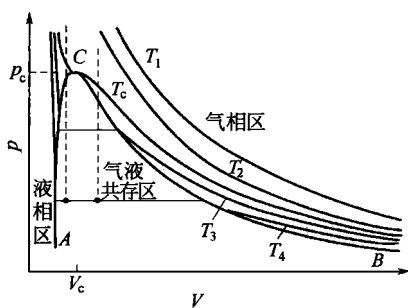


图 2-3 纯物质的  $p$ - $V$  图

等温线在两相区的水平段随着温度的升高而逐渐变短，到临界温度时最后缩成一点  $C$ 。从图 2-3 中可以看出，临界等温线在临界点上是一个水平拐点，其斜率和曲率都等于零，数学上表示为：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \tag{2-1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \tag{2-2}$$

式(2-1)和式(2-2)对于不同物质都成立，它们对状态方程等的研究意义重大。

## 2.2 流体的状态方程

根据相律可知，对于单相纯流体而言，任意确定  $p$ 、 $V$ 、 $T$  三者中的两个，则它们的状态即完全确定，描述流体  $p$ - $V$ - $T$  关系的函数式为

$$f(p, V, T) = 0 \tag{2-3}$$

式(2-3)称为状态方程 (equation of state, EOS)，用来描述在平衡态下纯流体的压力、摩尔体积、温度之间的关系。在化工热力学中，状态方程具有非常重要的价值，它不仅表示在较广泛的范围内  $p$ 、 $V$ 、 $T$  之间的函数关系，而且可以通过它计算不能直接从实验测得的其他



热力学性质。

对状态方程的研究已经延续了数百年，人们希望得到形式简单、计算方便、适用于不同极性 & 分子形状的化合物、计算各种热力学性质时均有较高精确度的状态方程，但到目前为止，能完全满足要求的方程为数不多。因此，对状态方程的研究尚在进行。

目前存在的状态方程分为如下几类：①理想气体状态方程；②维里方程；③立方型状态方程；④其他类型状态方程。以下对各类方程进行介绍。

### 2.2.1 理想气体状态方程

假定分子的大小如同几何点一样，分子间不存在相互作用力，由这样的分子组成的气体叫做理想气体。严格地说，理想气体是不存在的，在极低的压力下，真实气体是非常接近理想气体的，可以当作理想气体处理，以便简化问题。

理想气体状态方程是最简单的状态方程：

$$pV = RT \quad (2-4)$$

有时，在工程设计中，可以用理想气体状态方程进行近似的估算。另一重要的用途是它可以作为衡量真实气体状态方程是否正确的标准之一，当  $p \rightarrow 0$  或者  $V \rightarrow \infty$  时，任何真实气体状态方程都应还原为理想气体状态方程。

另外，在使用状态方程时，应注意通用气体常数  $R$  的单位必须和  $p$ 、 $V$ 、 $T$  的单位相适应，所用  $R$  的单位见附录一。

### 2.2.2 维里方程

“维里”（virial）这个词是从拉丁文演变而来的，它的原义是“力”。该方程利用统计力学分析了分子间的作用力，具有较坚实的理论基础。方程的形式为

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (2-5)$$

$$= 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (2-6)$$

$$= 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad (2-7)$$

式中， $B(B')$ 、 $C(C')$ 、 $D(D')$  …… 分别称为第二、第三、第四……维里（virial）系数。

当式(2-5)~式(2-7)取无穷级数时，不同形式的维里系数之间存在着下述关系：

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (2-8a)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (2-8b)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (2-8c)$$

从统计力学分析，它们具有确切的物理意义，第二维里系数表示两个分子碰撞或相互作用导致的与气体理想性的差异，第三维里系数则反映三个分子碰撞或相互作用导致的与气体理想性的差异。

原则上，式(2-5)~式(2-7)均应是无穷项，但由于多个分子相互碰撞的概率依分子数递减，重要性也在递减，又由于高阶维里系数的数据有限，一般在工程实践中，最常用的是二阶舍项的维里方程，其形式为

$$Z = 1 + \frac{B}{V} \quad (2-9)$$

$$= 1 + B'p \quad (2-10a)$$

$$= 1 + \frac{Bp}{RT} \quad (2-10b)$$