

化工热力学

HUAGONG RELIXUE

主编 谷永庆 乔梅英

 吉林大学出版社

化工热力学

HUAGONG RELIXUE

主 编
副主编
编 委

谷永庆
梁 宇
李红玲

乔梅英
孙爱丽
赵国欣

 吉林大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学 / 谷永庆, 乔梅英主编. — 长春 : 吉林大学出版社, 2012.8

ISBN 978-7-5601-9006-8

I. ①化… II. ①谷… ②乔… III. ①化工热力学 IV. ①TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 201819 号

书 名: 化工热力学

作 者: 谷永庆 乔梅英 主编

责任编辑: 沈广启 责任校对: 樊俊恒

封面设计: 品诚文化

吉林大学出版社出版、发行

成都蓉军广告印务有限责任公司 印刷

开本: 880×1230 毫米 1/32

2012 年 8 月 第 1 版

印张: 10.5 字数: 350 千字

2012 年 8 月 第 1 次印刷

ISBN 978-7-5601-9006-8

定价: 30.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

前 言

化工热力学是化学过程的重要分支之一,是高等院校化学工程与工艺专业及其他相关专业的必修课程。化工过程的能量分析和化学反应装置、分离装置和过程控制的设计研究都要有流体的热力学性质和平衡数据的支持。在多年的教学实践中,编者体会到在保持热力学课程体系的严谨性和完整性的前提下,对于本科教学,化工热力学教材不必追求太深、太全面,而是在教学工作中让学生体会到热力学在解决化工过程实际问题的重要作用。

本书在编写过程中力求内容上注重基本概念、热力学模型及其在工程上的应用。参考了国内外大量相关教材和专著,内容上注重于物理化学和化工原理的衔接,在叙述上注重循序渐进,同时避免与其他选修课程的重复。今年来,计算机在化工过程广泛应用,因此在教学过程中适当地引入化工计算模型,力求使化工热力学课程能够适应时代的发展需要是本教材的一个特色。依据教学内容编写部分例题,便于读者深入理解和掌握所学内容。

全书一共分为八章:第1章绪论介绍化工热力学的研究内容、研究方法和一些热力学基本概念;第2章介绍了流体的 P 、 V 、 T 关系;第3章介绍了纯流体热力学性质的计算方法;第4章介绍流体混合物热力学性质计算的方法;第5章介绍了化工过程的能量分析,重点介绍了理想功、有效能等能量分析方法;第6章介绍能量的转换过程,重点介绍蒸气动力循环和制冷循环等;第7章介绍流体相平衡的基础和计算;第8章介绍化学反应平衡。最后两章是



热力学和传质过程、分离工程、反应工程间的纽带,为后续的课程奠定基础。

本书的第1章、第2章、第6章第7节和附录,由新乡学院梁宇编写;第3章、第4章和第5章第1、2节,由新乡学院孙爱丽编写;第5章第3、4节和第6章第1~6节,由河南科技学院乔梅英编写;第7章第8节和第8章,由新乡学院的李红玲编写;第7章的第4~7节,由中州大学的赵国欣编写;其余内容由河南科技学院的谷永庆编写。全书由谷永庆负责统稿工作。

本书在编写过程中得到了河南科技学院、新乡学院、中州大学的大力支持,在此一并表示感谢。

由于编者的水平有限,书中难免出现不足之处,衷心希望读者给予批评和指正,以便进一步修改。

编 者

2012年3月

目 录

1 绪 论	1
1.1 化工热力学在化学工业中的地位和作用	1
1.2 化工热力学研究的主要内容、方法与局限性	3
1.2.1 化工热力学研究的主要内容	3
1.2.2 化工热力学的研究方法及其局限性	4
1.3 热力学基本概念	5
1.3.1 体系和环境	5
1.3.2 状态与性质	6
1.3.3 过程与循环	7
1.3.4 温 度	8
1.3.5 能、热和功	8
2 流体的热力学性质	11
2.1 纯流体的 pVT 行为	12
2.2 流体的状态方程	14
2.2.1 理想气体状态方程	15
2.2.2 维里方程	16
2.2.3 立方型方程	19
2.3 p 、 V 、 T 关系的普遍化计算	25
2.3.1 普遍化状态方程式	25



2.3.2	两参数普遍化压缩因子关系式	26
2.3.3	偏心因子与三参数压缩因子图	31
2.3.4	普遍化第二维里系数关系式	38
2.4	真实气体的混合物	42
2.4.1	虚拟临界常数	42
2.4.2	真实气体混合物的状态方程	44
2.5	液体的 p 、 V 、 T 关系	48
2.5.1	液体的状态方程	48
2.5.2	普遍化关系式	49
2.5.3	液体混合物的密度	51
3	纯流体的热力学性质	52
3.1	热力学性质间的关系	53
3.1.1	单相流体的基本微分方程	53
3.1.2	点函数间的数学关系	53
3.1.3	Maxwell 关系式	54
3.2	热力学性质的计算	55
3.3	利用剩余性质计算热力学性质	59
3.3.1	H^R 和 S^R 的基础式	60
3.3.2	H^R 和 S^R 的计算式	61
3.3.3	普遍化关系式法计算气体的热力学性质	63
3.3.4	用状态方程法计算 H^R 和 S^R	70
4	流体混合物(溶液)的热力学性质	76
4.1	变组成体系热力学性质间的关系	77
4.1.1	开系的热力学关系式和化学位	77
4.1.2	化学位	78
4.2	偏摩尔性质	79

4.2.1	解析法计算偏摩尔性质	81
4.2.2	作图法求偏摩尔性质	83
4.3	逸度和逸度系数	85
4.3.1	纯组分的逸度及逸度系数	85
4.3.2	纯组分逸度和逸度系数的计算	86
4.4	混合物中组分的逸度	95
4.4.1	理想气体混合物与气态理想溶液	95
4.4.2	理想溶液中组分的逸度和 路易斯—蓝德尔规则	96
4.4.3	混合物的逸度和溶液的组分逸度之间的关系	99
4.4.4	利用状态方程计算混合物中组分的逸度	102
4.5	活度和活度系数	105
4.6	混合性质变化	107
4.6.1	吉布斯—杜亥姆方程	107
4.6.2	混合性质变化	108
4.6.3	理想溶液的混合性质变化	110
4.7	超额性质	112
4.8	活度系数模型	115
4.8.1	正规溶液模型	116
4.8.2	Whol 型方程	118
4.8.3	无热溶液模型	122
4.8.4	局部组成型方程	123
5	化工过程的能量分析	133
5.1	稳流体系能量平衡方程式	133
5.2	功热间的转换	138
5.3	熵 函 数	141
5.3.1	热力学第二定律描述	141
5.3.2	熵	141



5.3.3 熵平衡	143
5.4 有效能与过程热力学分析	145
5.4.1 理想功	146
5.4.2 损失功	147
5.4.3 热力学效率	147
5.4.4 有效能	149
5.4.5 过程的不可逆性和无效能	154
5.4.6 有效能效率和有效能分析	157
 6 相平衡	 164
6.1 平衡的判据	165
6.2 相律	166
6.3 汽液平衡相图	167
6.4 互溶体系的汽液平衡关系式	174
6.4.1 状态方程法(EOS法)	175
6.4.2 活度系数法	175
6.5 中、低压下汽液平衡的计算	176
6.5.1 中、低压下泡点和露点的计算	177
6.5.2 烃类体系的K值法	181
6.6 汽液平衡数据的热力学一致性检验	183
6.6.1 热力学一致性检验	183
6.6.2 热力学一致性检验的定性描述	185
6.6.3 热力学一致性检验的定量描述	186
6.7 液液平衡	190
6.7.1 液液平衡相图	190
6.7.2 溶液的稳定性	194
6.7.3 二元体系液液平衡的计算	196

7 压缩、膨胀、蒸气动力循环和制冷循环	198
7.1 压缩过程热力学分析	199
7.2 单级压缩机可逆轴功的计算	201
7.2.1 等温压缩	201
7.2.2 绝热压缩	201
7.2.3 多变压缩	203
7.2.4 真实气体压缩功的计算	203
7.3 多级压缩功的计算	206
7.4 气体压缩的实际功耗	208
7.5 叶轮式压缩机	209
7.6 卡诺循环	209
7.7 蒸气动力循环	212
7.7.1 朗肯循环	212
7.7.2 朗肯循环的改进	217
7.8 制冷、热泵和深冷循环	222
7.8.1 蒸气压缩制冷循环	223
7.8.2 制冷能力	228
7.8.3 多级蒸气压缩制冷循环	229
7.8.4 吸收制冷循环	233
7.8.5 蒸气喷射制冷循环	241
7.8.6 热泵及其应用	244
7.8.7 深度冷冻循环	245
8 化学反应平衡	253
8.1 化学反应平衡基础	254
8.1.1 单一反应	254
8.1.2 复杂反应体系	256
8.2 均相化学反应	258



8.2.1	真实气体混合物中的反应	259
8.2.2	液相混合物中的反应	265
8.3	非均相化学反应	271
8.4	化学反应平衡常数及有关计算	276
8.4.1	化学反应平衡的判据	276
8.4.2	标准自由焓变化与平衡常数	277
8.4.3	平衡常数的计算	279
8.5	温度对平衡常数的影响	282
8.6	工艺参数对化学平衡组成的影响	285
8.6.1	温度的影响	286
8.6.2	压力的影响	286
8.6.3	惰性气体的影响	287
8.6.4	反应物组成的影响	288
8.7	复杂化学反应平衡	290
8.7.1	化学反应体系的相律	290
8.7.2	复杂化学反应平衡问题的分析	295
8.7.3	复杂化学反应平衡计算	298
附 录		302
附录 1	纯物质的物理性质表	302
附录 2	三参数对应态普遍化热力学性质	304
附录 3	水蒸气表	313
附录 4	氨(NH ₃)的饱和蒸气表	319
附录 5	氟利昂-12(CF ₂ Cl ₂)的饱和蒸气表	319
附录 6	氨的 $\lg p-H$ 图	320
附录 7	空气的 $T-S$ 图	321
附录 8	烃类的 $p-T-K$ 列线图	322
参考文献		325

1 绪 论

1.1 化工热力学在化学工业中的地位和作用

热力学是自然科学的几大分支学科之一，是物理学的一部分。由于热力学的基本定律寓意深远，具有普遍性，适用于自然科学的各个领域。化工热力学是热力学应用于化学工程领域而形成的一门学科——从热力学第一定律及第二定律出发，研究化工过程中各种能量的相互转化和有效利用，以及变化过程达到平衡的理论极限、条件或状态。它是化学工程学的一个重要组成部分和基础分支学科，是化工过程开发、设计和生产的重要理论依据和重要工具。热力学最初起源于人们对热和功相互转换的研究。做功是需要力的，由热产生的力称为热力，这就是热力学这一称谓的来历。如何提高热功转换效率（即开发高效热机或冷机）成为早期热力学研究的主要任务。但随着科学技术的发展，热力学的功能已不再限于指导高效热机或冷机的开发，它已应用于众多物理和化学问题的解决。特别是对于化学工业，热力学帮助它由定性向着定量发展。化工热力学是将热力学基本理论应用于化工过程而逐步发展起来的一门科学。图 1-1 为化工热力学在化学工程学科中的作用和地位关系图。

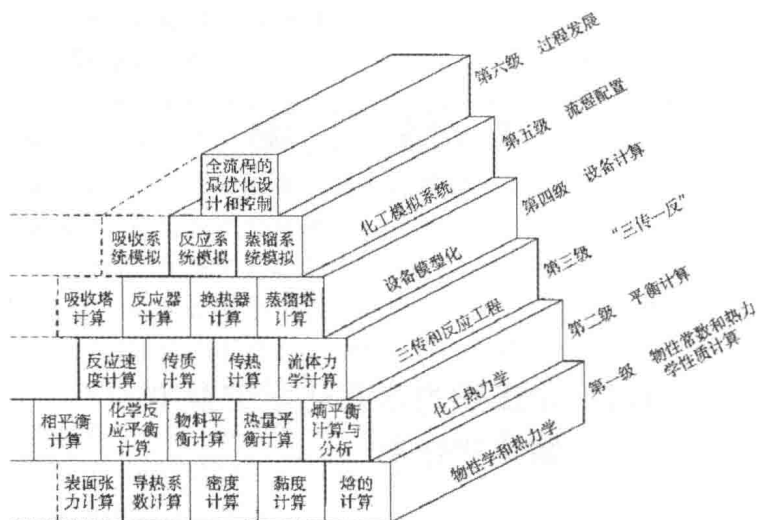


图 1-1 化工热力学在化学工程学科中的作用和地位关系图

从 19 世纪中叶确立了主要的两个基本定律——热力学第一、第二定律以来，热力学已逐步地发展成为严密的、系统性强的学科。例如：蒸气动力、制冷过程及其工作介质的热力学性质研究，对能量利用效率的提高起了很大的作用，形成了工程热力学。另一方面，应用热力学来处理热化学、相平衡和化学平衡等化学领域中的问题，也取得了进展，形成了一个分支，这就是化学热力学。随着化学工程技术的发展，热力学的应用便越来越显示出它的重要性。从化学热力学和工程热力学中衍生出独立的化工热力学，它既要解决过程进行的方向和限度问题，也要解决资源、能量的有效利用问题。

化工热力学的基础是建立在经典热力学（热力学三大定律）上的，并结合了分子热力学的最新研究成果。现代社会热力学，特别是经典热力学已历经几百年的发展，曾有人怀疑热力学是否已经过时，但事实证明：热力学作为科技发展和社会进步的基石

的地位从未动摇过，并已逐渐渗透到材料、生命、能源、信息、环境等前沿领域。热力学所处理的对象不单单是一般的无机、有机分子，还包括链状大分子、蛋白质分子、双亲分子、电解质分子和离子等，其状态也不局限于常见的汽（气）、液、固三态，还涉及高温高压、临界和超临界、微孔户的吸附态、液晶态、微多相态等，这一切对化工热力学提出了新的要求，并向着连续热力学、带反应的热力学、高压与临界现象、界面现象、电解质溶液、膜过程、高分子系统、生物大分子、不可逆过程热力学、分子热力学、分子模拟等复杂系统发展。

1.2 化工热力学研究的主要内容、方法与局限性

化工热力学是化学工程与工艺专业的学生的必修课，教学过程中侧重于解决三类重要应用问题：①过程进行的可行性分析和能量有效利用问题。②平衡问题，特别是相平衡与化学反应平衡。③平衡状态下的热力学性质计算。特别是流体的性质随着温度、压力、相态、组成等的变化关系，这在解决实际问题中最为重要。

1.2.1 化工热力学研究的主要内容

化工热力学主要讨论热力学第一定律与第二定律在化工过程中的应用，以及与上述内容有关的基础数据的确定方法。

热力学第一定律是能量守恒与转化定律。在化学热力学中，主要讨论热力学第一定律在封闭系统中的应用。体系与环境间只交换能量，而没有物质交换的封闭系统，不能概括各种化工过



程。化工热力学将第一定律应用到既有能量交换，又有物质交换的敞开系统中，如精馏（蒸馏）、吸收、萃取等化工单元操作过程、化学反应过程、压缩过程、制冷循环和蒸气动力过程等不同情况下，计算过程进行时所需要热与功的数量。

热力学第二定律从研究蒸气机效率开始，根据能量转换的特点，提出了一个判断平衡的普遍准则。热力学第二定律，应用到化工传质分离过程的计算中，可以确定相平衡的条件，计算平衡各相的组成；应用到化学反应工程中，可以研究过程的工艺条件对平衡转化率的影响，选择最佳工艺条件；应用到化工过程的热力学分析中，可以确定能量损耗的数量、分布及其原因，提高能量的利用率。与化学热力学相比，化工热力学的研究对象更应结合工程实际。

化工热力学的内容及关联如图 1-2 所示。

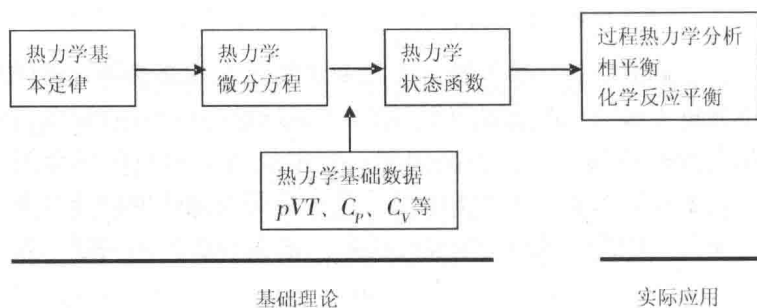


图 1-2

1.2.2 化工热力学的研究方法及局限性

化工热力学的研究方法分为宏观研究方法和微观研究方法。

宏观研究法又称经典热力学方法，是建立在热力学第一、第二定律基础上的，不研究物质的结构，不考虑过程机理，只考虑

过程的始态和终态，从宏观的角度研究大量分子组成的体系达到平衡时所表现出的宏观性质，是人类大量实践经验的总结，是自然界和人类各种活动中的普遍规律，因而，热力学所给出的结论、宏观性质关联式的正确性，具有普遍的意义。其最大局限性表现在不能定量地预算物质的宏观性质。

微观研究方法又称为分子热力学方法，其从微观角度，将经典热力学、统计物理、量子力学及有限的实验数据结合起来，通过建立数学模型、拟合模型参数，对实际系统热力学性质进行计算与预测。其理论性强，需要实验数据又少，可以及时利用物理和化学理论上的成果来提高模型的理论水平，从而推广其应用范围。但其困难和缺点也在于模型的建立方面，通常分子热力学所建立的模型只是物质实际结构的近似描写，应用于复杂分子、高压下的气体或液体等系统的困难较大，就工程应用而言，还有一定的局限性。

1.3 热力学基本概念

1.3.1 体系和环境

热力学分析中，首先要明确研究的对象。所谓“体系”，即划分出来的一部分物质（或空间）。它可以是实际的，也可以是想象的。而环境则是与系统有密切联系的另一部分物质（或空间）。体系与环境间由界面分开，其边界可以是真实的或假想的，静止的或运动的。根据体系与环境的相互联系，热力学系统可分为三个体系。



(1) 孤立体系

如果体系和环境之间既无物质的交换又无能量的交换，这种体系就称为孤立系统。

(2) 封闭系统

只与环境有能量交换而无物质交换的体系。但是不意味着体系内不能有化学反应发生而改变其成分。

(3) 敞开体系

体系和环境既有物质交换又有能量交换的系统。应当指出，体系与环境的划分是人为的，并非体系本身有什么本质不同。体系的选择必须根据实际情况，以解决问题方便为原则。

1.3.2 状态与性质

状态是指系统某一确定的宏观物理状况。热力学所讨论的是一种特殊的状态——平衡状态或平衡态。

平衡状态是热力学的重要概念。在此状态下，体系既没有热量或质量的内部流动或外部流动，也没有因化学反应而引起的组成变化，体系的这种状态就是平衡状态。平衡状态指在不受外界影响的条件下，体系的宏观性质不随时间而变化，此时体系处于热力学的平衡状态。达到热力学平衡（即热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡）的必要条件是，引起体系状态变化的所有势差，如温度差、压力差、化学势差等均为零。由此可见，平衡体系就是没有状态变化条件下存在的体系。要指出的是：平衡状态是一种动态平衡。当体系达到平衡状态时，宏观上是静止的。但在微观上，组成体系的分子仍在不停地运动，只是分子运动的统计平均量不随时间而变，因而表现为宏观状态不变。

平衡状态在热力学中有重要作用，其一般特征是：

- (1) 不随时间而变；
- (2) 体系是均匀的，或由若干个均匀的子体系构成；