

普通高等教育“十二五”重点规划教材

化工热力学

第三版

陈钟秀 顾飞燕 胡望明 编著

HUAGONG RELIXUE



化学工业出版社



普通高等教育“十二五”重点规划教材

化工热力学

第三版

陈钟秀 顾飞燕 胡望明 编著



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

化工热力学/陈钟秀, 顾飞燕, 胡望明编著. —3 版.
北京: 化学工业出版社, 2012.1
普通高等教育“十二五”重点规划教材
ISBN 978-7-122-12536-1

I. 化… II. ①陈…②顾…③胡… III. 化工热力学 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 209218 号

责任编辑: 赵玉清
责任校对: 郑捷

文字编辑: 周 侗
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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 21½ 字数 579 千字 2012 年 2 月北京第 3 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: 35.00 元

版权所有 违者必究

第三版前言

近年来，由于化学工业的快速发展，化工热力学的研究范畴不断拓宽和深化，不少新的理论与方法应运而生，特别在热力学理论模型开发及其在化工计算中的应用方面均有重要的进展。为了满足新时代下高等院校对课程教育改革的要求，编者在广泛征集对《化工热力学》教材的使用意见和建议的基础上，对第二版教材进行修改和补充。本书第二版自2001年出版以来，作为相关专业本科生与研究生的教材，深受师生的欢迎，收到很多好的建议和评价，已经印刷16次，印数达88100册。

编者根据多年教学经验和体会，参阅近年来国内、外出版的相关教材和文献资料，考虑热力学理论的严谨性、逻辑性强的特点，力求强化基本概念与原理，注重工程中的应用和学生综合能力的培养，适当介绍近代化工热力学的进展。本书保持第二版教材的基本结构，注意教学内容之间的衔接，对某些章节安排作适当的调整。增添了以下内容：热力学的发展简史；状态方程及其混合规则的发展；固体在超临界流体中的溶解度以及固液平衡；高分子膜和凝胶；熔点与凝固点的估算方法等。本书中也删去一些与基础教学联系不甚紧密的内容。此外，各章节均作了文字的修正和完善，力求叙述简要，条理清晰。每章安排了相关的习题。附录中增添了流体热力学性质的普遍化数据和热力学主题词的中、英文对照。标题中标有*号的内容，教学中可根据情况适当取舍。

浙江大学吴兆立教授担任本书主审，他给予认真的审阅和热情的指导。在本书的编写过程中，浙江大学化工系的领导、化学工程研究所的全体同仁给予大力支持和帮助。兄弟院校的化工热力学任课老师为本书的编写提出中肯的意见与建议。本教材第一、二版发行后得到读者的热情关注和欢迎，在此一并表示衷心的感谢。

本书第1、5、7章由顾飞燕执笔，第2、8、9章由胡望明执笔，其余由陈钟秀执笔。由于编者水平有限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

编者
2011年7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，是化工类专业必修的专业基础课程。1990年的全国高校化工工艺类专业教学指导委员会教材工作会议制订了化工热力学课程大纲，并确定由编者承担本书的编写工作。

在编写中，编者在多年的教学实践基础上，总结过去所编写的教材，参考了国内外近期出版的有关教材和专著，内容上注意了与物理化学课程的衔接。在着重阐述热力学原理的同时，注重其在工程中的应用，叙述上力求由浅入深。为了提高学生的运算能力，书中附有若干常用的计算机框图，在每章中安排了较多的例题，附录中列出常用物质的物性数据和图表。

全书共分8章。第1章绪论。第2、3章分别介绍流体及其混合物的 p - V - T 关系和热力学性质，这是学习后面各章的基础。第4章是化工过程的能量分析，对能量的有效利用进行分析和评述。第5章是蒸气动力循环与制冷循环。第6章是溶液的热力学性质。第7、8章是运用热力学解决化工领域中的相平衡与化学反应平衡的问题，这两章是热力学和传质、分离、反应工程间联系的纽带。

全国高等学校化工工艺类专业教学指导委员会对本书的编写给予了大力支持和鼓励。成都科技大学苏裕光教授担任本书的主审，给予了认真审阅和热情指导。浙江大学侯虞钧、吴兆立教授对本书提出了宝贵意见，化工热力学教研室全体同志提供了许多方便，在此一并深表谢意。

本书第1、5、7章由顾飞燕编写，其余由陈钟秀编写。由于编者水平有限，书中缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

编者

1991年12月于浙江大学

第二版前言

本书自第一版出版以来，已连续 5 次印刷，共计 32000 册，得到了读者的广泛支持。1996 年荣获全国高等学校化工类优秀教材原化学工业部二等奖；1998 年获浙江省科学技术进步三等奖；1999 年被浙江省教育委员会确定为“浙江省高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革课题”。随着科学技术的不断发展，根据拓宽专业基础，提高综合素质，增加创新能力的要求，我们深感热力学教材在阐述热力学原理时，除了注意其在工程中的应用外，还需要反映近代热力学的发展。为此，在广泛征集第一版教材使用意见和建议下对本书进行重新组织编写。书中第 8、9 章和第 11 章是重新编写的，其他章节在原有基础上也作了较大的修改和增减。在某些内容上标有 * 号的，教学中可根据情况适当取舍。为加强本书应用性，在各章增加了相应的例题与习题。

根据国家法定表示方法，规定系统得功时 W 为正值，而对环境做功时 W 为负值，这与以往不少教材中的习惯规定相反，务请注意。

本书的编写得到了化学工程与工艺专业教学指导委员会的支持和鼓励。浙江大学吴兆立教授担任了本书的主审，给予了认真的审阅和热情的指导。四川联合大学苏裕光教授对本书提出了宝贵意见。全国许多兄弟院校中的任课教师也为第二版的编写提出了许多中肯意见。在此一并表示衷心的感谢。

本书第 1、6、7 章由顾飞燕执笔，第 2、8、9 章由胡望明执笔，其余由陈钟秀执笔。由于编者水平有限，书中不当之处，敬请批评指正。

编者

2000 年 9 月

目 录

1 绪论	1
1.1 热力学的发展及化工热力学的研究对象	1
1.2 热力学的研究方法	2
1.3 热力学名词与定义	2
1.3.1 体系与环境	2
1.3.2 平衡状态与状态函数	3
1.3.3 过程与循环	3
1.3.4 温度和热力学第零定律	3
1.3.5 热与功	4
2 流体的 p-V-T 关系	5
2.1 纯物质的 p - V - T 关系	5
2.2 气体的状态方程	6
2.2.1 理想气体方程	7
2.2.2 立方型状态方程	7
2.2.3 多常数状态方程	12
2.2.4 状态方程的发展	14
2.3 对比态原理及其应用	17
2.3.1 对比态原理	17
2.3.2 以偏心因子为第三参数的对比态原理	18
2.3.3 普遍化状态方程	19
2.4 真实气体混合物的 p - V - T 关系	21
2.4.1 混合规则与虚拟临界参数	21
2.4.2 气体混合物的第二 Virial 系数	22
2.4.3 混合物的状态方程	23
2.4.4 状态方程混合规则的发展	25
2.5 液体的 p - V - T 性质	27
2.5.1 经验关联式	27
2.5.2 普遍化关联式	28
2.5.3 液体混合物的密度	29
习题	31
3 纯流体的热力学性质	33
3.1 热力学性质间的关系	33
3.1.1 单相流体系统基本方程	33
3.1.2 点函数间的数学关系式	33
3.1.3 Maxwell 关系式	34
3.2 热力学性质的计算	35
3.2.1 Maxwell 关系式的应用	35
3.2.2 剩余性质法	39
3.2.3 状态方程法	43
3.2.4 气体热力学性质的普遍化关系法	46
3.3 逸度与逸度系数	51
3.3.1 逸度及逸度系数的定义	51
3.3.2 气体的逸度	51
3.3.3 液体的逸度	56
3.4 两相系统的热力学性质及热力学图表	57
3.4.1 两相系统的热力学性质	57
3.4.2 热力学性质图表	58
习题	61
4 流体混合物的热力学性质	62
4.1 变组成体系热力学性质间的关系	62
4.2 化学位和偏摩尔性质	63
4.2.1 化学位	63
4.2.2 偏摩尔性质	63
4.2.3 Gibbs-Duhem 方程	69
4.3 混合物的逸度与逸度系数	70
4.3.1 混合物的组分逸度	70
4.3.2 混合物的逸度与其组分逸度之间的关系	74
4.3.3 压力和温度对逸度的影响	77
4.4 理想溶液和标准态	77
4.4.1 理想溶液的逸度、标准态	78
4.4.2 理想溶液和非理想溶液	79
4.5 活度与活度系数	80
4.6 混合过程性质变化	81
4.6.1 混合过程性质变化	81
4.6.2 理想溶液的混合性质变化	82
4.6.3 混合过程的焓变及焓浓图	83
4.7 超额性质	87
4.8 活度系数与组成的关联	89
4.8.1 正规溶液和无热溶液	90
4.8.2 Redlich-Kister 经验式	90

4.8.3	Wohl 型方程	90	4.8.5	基团贡献模型	96
4.8.4	局部组成型方程	92	习题		103
5	相平衡				106
5.1	相平衡的判据与相律	106	5.3.5	汽液平衡数据的热力学一致性 检验	124
5.1.1	相平衡的判据	106	5.4	气体在液体中的溶解度	128
5.1.2	相律	107	5.4.1	加压下气体的溶解度	128
5.2	汽液平衡的相图	107	5.4.2	气体溶解度与温度的关系	129
5.2.1	二元体系的 p - T 图及临界区域的相 特性	108	5.4.3	状态方程计算气体的溶解度	131
5.2.2	二元体系的 p - x - y 、 T - x - y 、 y - x 相图形态的类型	109	5.5	固体在超临界流体中的溶解度	132
5.3	汽液平衡的计算	110	5.6	液液平衡	133
5.3.1	汽液平衡计算的基本公式及计算 类型	110	5.6.1	溶液的相分裂	133
5.3.2	活度系数加状态方程法	112	5.6.2	液液平衡关系及计算	135
5.3.3	状态方程法	119	* 5.7	含盐体系的相平衡	136
5.3.4	闪蒸的计算	122	5.8	固液平衡	138
6	化工过程的能量分析		习题		140
6.1	能量平衡方程及其应用	145	6.3.3	热力学效率	156
6.1.1	能量守恒与转化	145	6.4	焓与熵	157
6.1.2	能量平衡方程	145	6.4.1	焓与熵的概念	157
6.1.3	能量平衡方程的应用	146	6.4.2	焓的计算	158
6.2	熵方程	149	6.4.3	过程的不可逆性和焓损失	160
6.2.1	功热间的转化	149	6.5	焓衡算及焓效率	163
6.2.2	熵与熵增原理	149	6.5.1	焓衡算方程	163
6.2.3	熵平衡	152	6.5.2	焓效率	164
6.3	理想功、损失功及热力学效率	154	6.6	化工过程与系统的焓分析	166
6.3.1	理想功	154	习题		172
6.3.2	损失功	155			
7	蒸汽动力循环与制冷循环				175
7.1	蒸汽动力循环	175	7.3.1	蒸汽压缩制冷	187
7.1.1	Rankine 循环及其热效率	175	7.3.2	吸收式制冷	193
7.1.2	Rankine 循环的改进	180	7.3.3	热泵及其应用	194
7.2	节流膨胀与做外功的绝热膨胀	184	* 7.4	深冷循环	194
7.2.1	节流膨胀	184	7.4.1	Linde 循环	194
7.2.2	做外功的绝热膨胀	185	7.4.2	Claude 循环	196
7.3	制冷循环	187	习题		198
8	高分子体系的热力学性质				200
8.1	高分子化合物的特点	200	8.4	高分子体系的相平衡	210
8.2	高分子溶液的热力学模型	200	8.4.1	高分子溶液的渗透压	210
8.2.1	Flory-Huggins 晶格模型理论	200	8.4.2	高分子溶液的相分裂	213
8.2.2	高分子稀溶液理论	204	* 8.4.3	高分子化合物的共混	214
8.3	高分子化合物的溶解	206	8.5	高分子膜和凝胶	215
8.3.1	溶解过程特点	206	8.5.1	无孔膜	215
8.3.2	溶解过程热力学分析	207	8.5.2	高分子凝胶	218
8.3.3	溶剂的选择和评价	209	8.6	聚合反应的热力学特征	220

8.6.1	聚合反应可能性的判断准则	220	* 8.6.3	聚合焓和聚合熵	222
8.6.2	聚合上限温度	221	习题		224
9	界面吸附	227	9.2.4	溶液界面吸附层状态方程	235
9.1	界面热力学基础	227	9.3	气固吸附	236
9.1.1	界面张力和界面自由焓	227	9.3.1	气固吸附曲线	236
9.1.2	界面热力学函数	227	9.3.2	气固吸附等温方程	237
9.1.3	界面自由焓对液体性质的影响	228	* 9.3.3	混合气体吸附平衡	239
9.1.4	界面的吸附量	230	* 9.3.4	吸附热	241
9.1.5	体系存在界面时的平衡判据	231	* 9.4	液固吸附	242
9.1.6	界面化学位	232	9.4.1	液固界面吸附特点	242
9.2	溶液界面吸附	232	9.4.2	浓溶液的液固吸附	242
9.2.1	Gibbs 吸附公式	233	9.4.3	稀溶液的液固吸附	244
9.2.2	溶液的界面张力	234	习题		245
9.2.3	溶液界面吸附等温线和吸附等温式	234	10.3.1	温度的影响	260
10	化学反应平衡	247	10.3.2	压力的影响	260
10.1	化学反应平衡基础	247	10.3.3	惰性气体的影响	260
10.1.1	反应计量学和反应进度	247	10.3.4	反应物组成的影响	261
10.1.2	化学反应平衡的判据	249	10.4	反应系统的相律和 Duhem 理论	262
10.1.3	标准自由焓变化与平衡常数	249	10.5	复杂体系的化学反应平衡	266
10.1.4	平衡常数的计算	250	10.5.1	复杂反应体系的处理	266
10.1.5	温度对平衡常数的影响	252	10.5.2	等温复杂反应的化学平衡	267
10.2	平衡常数与平衡组成间的关系	254	10.5.3	绝热反应的化学平衡	274
10.2.1	气相反应	254	习题		277
10.2.2	均相液相反应	257	11.1	基本物性常数估算	280
10.3	工艺参数对化学平衡组成的影响	260	11.1.1	临界参数的估算	280
* 11	化工物性数据估算	280	11.1.2	正常沸点的估算	284
11.1	基本物性常数估算	280	11.1.3	熔点与凝固点的估算	286
11.1.1	临界参数的估算	280	11.1.4	偏心因子的估算	287
11.1.2	正常沸点的估算	284	11.2	流体蒸气压的估算	288
11.1.3	熔点与凝固点的估算	286	11.3	热化学性质估算	291
11.1.4	偏心因子的估算	287	11.3.1	气体热容的估算	291
11.2	流体蒸气压的估算	288	11.3.2	液体热容的估算	295
11.3	热化学性质估算	291	11.3.3	蒸发热(焓)的估算	297
11.3.1	气体热容的估算	291	11.4	数据的评估	301
11.3.2	液体热容的估算	295	习题		302
11.3.3	蒸发热(焓)的估算	297	主要符号表		303
11.4	数据的评估	301	附录		305
习题		302	附录一	单位换算表	305
主要符号表		303	附录二	81 种化合物的物性数据表	305
附录		305	附录三	流体热力学性质的普遍化数据	308
附录一	单位换算表	305	附录四	水蒸气表	320
附录二	81 种化合物的物性数据表	305	附录五	氨(NH ₃)的饱和蒸气表	326
附录三	流体热力学性质的普遍化数据	308	附录六	氟里昂-12(CF ₂ Cl ₂)的饱和蒸气表	326
附录四	水蒸气表	320	附录七	常用的热力学图	326
附录五	氨(NH ₃)的饱和蒸气表	326	附录八	烃类的 $p-T-K$ 列线图	328
附录六	氟里昂-12(CF ₂ Cl ₂)的饱和蒸气表	326	附录九	C-G 法基团值	331
附录七	常用的热力学图	326	附录十	常用的热力学主题词	334
附录八	烃类的 $p-T-K$ 列线图	328	参考文献		336
附录九	C-G 法基团值	331			
附录十	常用的热力学主题词	334			

1 绪 论

1.1 热力学的发展及化工热力学的研究对象

热力学是在研究热现象的应用中产生的。热现象的重要应用之一是利用热而获得机械功。热力学的发展初期，其研究的主要问题就是热和机械功的相互转换。16世纪末，Galileo根据空气受热膨胀的原理制造了测温仪器，给予温度定性的指示。1660年Ferdinand II制造了酒精温度计。随着水银温度计的制造与改良，华氏温标、摄氏温标的选定，才有可能对物质的热性质进行定量的研究。但当时对热的本质认识是朦胧的。在较长一段时间内流行两种不同的说法：其一是热质说，认为热是一种没有质量的流质，可透入一切物质之中；另一种说法认为热是一种运动的表现。直到1842年德国医生Mayer首次发表论文，提出热是能量的一种形式，可以与机械能相互转换，但总的能量保持不变。1843~1850年，Joule以多种实验方法测定了热功当量值，明确了热是能量的一种形式，它只能在物体之间交换能量的过程中出现。在此基础上，发现与建立了热力学第一定律。应指出，除了Mayer与Joule外，其他国家的科学家从不同的角度也为热力学第一定律的建立作出过贡献。

热力学第二定律的建立是和热机工作的分析相联系的。18世纪初，蒸汽机的出现及广泛应用推动了对热机的理论研究。Carnot于1824年进行这方面的工作，并提出热机最高效率的概念。19世纪50年代Clausius重新审查了Carnot的工作，根据热传导总是从高温到低温而不能反之进行这一事实，提出了热力学第二定律的表述。Kelvin也独立地从Carnot的工作中发现了热力学第二定律，对第二定律作了另一种表述。热力学第二定律引进了熵和绝对温度的概念，建立了热力学第二定律。两个热力学基本定律建立之后，将热力学基本定律应用于实际过程中，又提出了反映物质特性的热力学函数，确定了热力学函数与各种物质性质之间的关系，进一步研究不同物质在相变和化学变化中所遵循的具体规律等。19世纪末，Gibbs建立了热力学平衡的普遍条件，发展了相理论。1912年，由于研究低温下物质的性质，Nernst建立了热力学第三定律。

热力学基本定律、热力学函数以及其他的基本概念构成热力学理论的基础。它是研究能量、能量转换以及与能量转换有关的物性间相互关系的科学。如今，热力学已发展成一门严密的、系统性强的学科。近年来，计算机的广泛应用已将繁复的热力学计算变为可能，新的计算工具引进了新的观点、新的方法以及新的理论。

热力学基本定律总结了自然界的客观规律。以热力学基本定律为基础进行数学演绎、逻辑推理而得到的热力学理论具有普遍性、可靠性与实用性，可应用于机械工程、化学、化学工程等领域。由此形成工程热力学、化学热力学和化工热力学等重要分支。化工热力学集化学热力学与工程热力学之大成，既要解决化学问题，又要解决工程问题。它的主要任务是以热力学基本定律为基础，研究化工过程中各种能量的相互转换及其有效利用的规律，研究物质状态变化与物质性质之间的关系，研究物理或化学变化达到平衡的理论极限、条件与状态。近年来，随着化学工业的发展和化工分离新技术的出现，化工热力学涉及的研究物质由极性或非极性的小分子扩展到电解质、高分子化合物、生物大分子；涉及的状态不仅仅是一般的气体、液体与

固体，且扩展到液晶、凝胶、超临界状态；讨论的问题不仅仅是常规的相平衡，且扩大到高压临界现象、界面现象以及综合相变与化学变化的耦合过程。以上这些将扩宽和深化化工热力学的研究范畴，促进化工热力学学科的发展。

化工热力学与化学反应工程、化工分离过程关系密切。化工热力学在化学工程中的地位与应用可简单概括为：它是化工过程研究、开发和设计的理论基础。在生产实践中，诸如指导与解决混合物的有效分离，判断与指导能量的合理利用，控制物质变化的方向性和限度，制备具有一定性能的材料，如何提高产率等问题，热力学是必不可少的有力工具。

1.2 热力学的研究方法

热力学的研究方法有宏观研究方法与微观研究方法两类。

以宏观方法研究平衡态体系的热力学称为经典热力学。宏观研究方法是将大量分子组成的体系视为一个整体，研究大量分子中发生的平均变化，用宏观物理量来描述体系的状态，以宏观观点考察体系间的相互作用，不考虑物质的微观结构与过程机理。采用对大量宏观现象的直接观察与实验，总结出规律。所以经典热力学的最大特点就是得到的规律或结论具有普遍适用性与可靠性，不因具体体系而异。此研究方法由于简单、可靠，容易解决工程中的问题，在化学工程中得到广泛应用。

宏观研究方法的不足之处是由于不涉及物质的微观结构，从而建立起来的热力学宏观理论不能解释微观的本质及其发生的内部原因。另外，经典热力学基于可逆过程、平衡态两个重要概念，所得的结果是实际过程所能达到的最大极限，而实际过程往往是不可逆的。20世纪中叶后发展的不可逆热力学可弥补这方面的不足，但这门新兴学科有待于进一步完善。

微观研究方法是建立在大量粒子群统计性质的基础上，它是对物质微观结构的观察与分析问题，预测与解释平衡状态下物质的宏观特性。用微观观点与统计方法研究热力学的规律，称为统计热力学或分子热力学。其优点是对热力学原理可获得较深入的理解。这种研究方法在化工热力学学科的发展中得到重视，也取得显著的效果。微观研究方法的局限性是对物质的微观结构采用假设的模型，这种假设的模型只是物质结构的近似描写，应用于复杂分子、高压下的气体或液体等体系时，需要根据实际数据确定模型的可调参数。

经典热力学与分子热力学是关系密切又各自独立的两门学科，对热力学现象的研究，它们能起到相辅相成、殊途同归的作用。

1.3 热力学名词与定义

1.3.1 体系与环境

分析任何现象或任何过程首先要明确研究的对象。在热力学分析中，将研究中涉及的一部分物质（或空间）从其余物质（或空间）中划分出来。其划分出来部分称为体系，其余部分称为环境。体系与环境之间的分界面称为边界。体系的边界可以是真实的，或是假想的，也可以是静止的，或可以是运动的。

根据体系与环境的相互关系，热力学体系可分为如下三种。

孤立体系：体系与环境之间既无物质的交换又无能量的交换。

封闭体系：体系与环境之间只有能量的交换而无物质的交换。

敞开体系：体系与环境之间可以有能量与物质的交换。

应当指出，体系的选择是人为地根据实际情况，以解决问题带来方便为原则。

1.3.2 平衡状态与状态函数

状态是指体系在某一瞬间所呈现的宏观物理状况。热力学中，一般说体系处于某个状态，即指平衡状态。

平衡状态的定义：体系在不受外界影响的条件下，如果它的宏观性质不随时间而变化，此体系处于热力学平衡状态。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、化学位差等均为零。可见平衡体系就是没有状态变化条件下存在的体系。

需要指出，当体系达到平衡状态时，组成体系的分子处于不断运动中，但分子运动的平均效果不随时间而变，因而表现为宏观状态不变。平衡状态实质上是动态平衡。

描述体系所处状态的宏观物理量称为热力学变量，亦称为状态函数。常用的状态函数有压力、温度、比容、内能、焓、熵、自由焓等。

热力学变量可以分为强度量与广度量。强度量的数值仅取决于物质本身的特性，而与物质的数量无关，如温度、压力、密度、摩尔内能等。广度量的数值与物质的数量成正比，如体积、质量、焓、熵、内能、自由焓等。须指出，单位质量的广度量显然是一种强度量。

1.3.3 过程与循环

过程是指体系由某一平衡状态变化到另一平衡状态时所经历的全部状态的总和。过程可以按不同的范畴进行分类。按过程中某个状态函数的变化规律来分，有等压过程、等温过程、等容过程、等熵过程等。按可逆程度来分，有可逆过程与不可逆过程。

可逆过程是热力学中极为重要的概念。定义为：某一过程完成后，如果令过程逆行而能使过程中所涉及的体系与环境均能完全回复到各自的原始状态而不留下任何变化，此过程称为可逆过程。它是一种只能趋向而实际上不能实现的理想过程。可逆过程的特点是状态变化的推动力与阻力无限接近，体系始终无限接近平衡状态。

不可逆过程：一个单向过程发生之后一定留下一些痕迹，无论用何种方法也不能将此痕迹完全消除，在热力学上称为不可逆过程。可以说，一切实际存在的过程皆是不可逆过程。

体系经过一系列的状态变化过程后，最后又回到最初状态，则整个的变化称为循环。循环有正向循环与逆向循环之分。凡是使热能转变为机械能的热力循环称为正向循环，在 p - V 图上以顺时针方向循环，工程上采用的热机是利用正向循环。消耗能量迫使热量从低温物体取出，并传至高温物体。在 p - V 图上以逆时针方向循环称为逆向循环。制冷、热泵是利用逆向循环工作的。

1.3.4 温度和热力学第零定律

实验观察可知，当两个物体分别与第三个物体处于热平衡时，则此两个物体彼此之间也必定处于热平衡。这是经验的叙述，称热平衡定律，又称热力学第零定律。历史上，这个定律被公认为热力学公理之前，热力学第一定律、第二定律已命名，之所以称第零定律，只是因为逻辑表述上，热平衡定律应在第一定律、第二定律之前阐述之故。

热力学第零定律为建立温度的概念提供了实验基础。根据热力学第零定律，处于同一热平衡状态的所有体系必定有一宏观特性是彼此相同的，描述此宏观特性的参数称为温度。

上述的温度定义仅是定性的，完整的温度定义还需要包括温度数值的表示法——温标。建立任何一种温标除了选择一定的测温手段外，还需要规定温标的基准点与分度方法。工程上常用的有绝对温标（K）、摄氏温标（ $^{\circ}\text{C}$ ）与华氏温标（ $^{\circ}\text{F}$ ）等。国际单位制采用绝对温标。绝对温标指定水的凝固点为 273.15K。

摄氏温标与绝对温标的换算关系为： $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$ 。

1.3.5 热与功

热是研究热现象中引进的概念。热力学中，热的定义是通过体系的边界，体系与体系（或体系与环境）之间由于温差而传递的能量。需要指出：

① 不能把热视为是贮存在体系内的能量，它只是能量的传递形式。当能量以热的形式传入体系后，不是以热的形式贮存，而是增加了该体系的内能。

② 热不是状态函数，它与过程变化的途径有关。

③ 习惯规定，体系吸热为正值，体系放热为负值。

功是体系与环境之间传递能量的又一种形式。热力学中定义：“功是除温差以外的其他势差而引起体系与环境之间传递的能量。”由于做功的方式不同，存在各种形式的功，如机械功、电功、化学功、表面功、磁功等。

在热力学中，经常遇到有限压缩过程或膨胀过程的做功方式。如果过程是可逆进行，那么做功的表达式 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ ，式中， p 为体系的压力； V_1 、 V_2 分别为过程前、后的体积值。做功表达式中负号是为了与功所采用的习惯符号一致。功也不是状态函数，其数值与过程变化的途径有关。习惯规定，体系对环境做功为负值，而环境对体系做功为正值。

2 流体的 $p-V-T$ 关系

在众多的热力学性质中，流体的压力 p 、摩尔体积 V 和温度 T 是可以通过实验测量的；利用流体 $p-V-T$ 数据和热力学基本关系式可计算不能直接从实验测得的其他性质，如焓 H 、内能 U 、熵 S 、自由焓 G 等。因此，流体 $p-V-T$ 关系的研究是一项重要的基础工作。

2.1 纯物质的 $p-V-T$ 关系

图 2-1 的三维曲面显示了处于平衡态下的纯物质 $p-V-T$ 关系，曲面以上或以下的空间是不平衡区。三维曲面上“固”、“液”和“气（汽）”分别代表固体、液体和气体的单相区；“固-汽”、“固-液”和“液-汽”分别表示固汽、固液和液汽平衡共存的两相区。两相区在 $p-T$ 图（图 2-2）上的投影是三条相平衡曲线，升华线、熔化线和汽化线，三线的交点是三相点。汽化线的另一个端点是临界点 C ，它表示汽液两相能共存的最高压力和温度，即临界压力 p_c 和临界温度 T_c 。高于临界压力和温度的区域称为超临界流体区。从液体到流体或从气体到流体

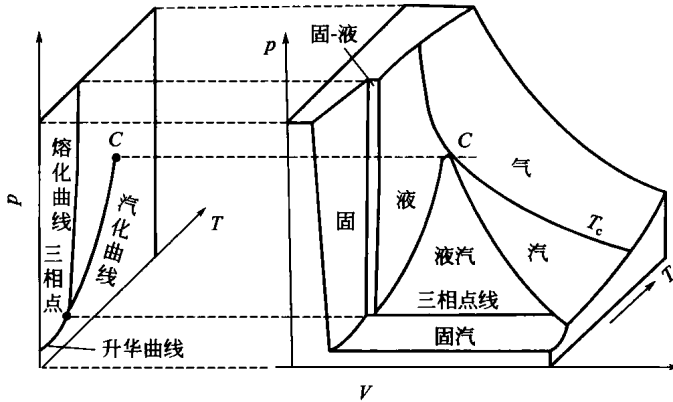


图 2-1 纯物质的 $p-V-T$ 图

都是渐变过程，不存在相变。超临界的流体既不同于液体，又不同于气体。它的密度可以接近液体，但具有类似气体的体积可变性和传递性质，可作为特殊的萃取溶剂和反应介质。因此，开发超临界流体区的分离技术和反应技术，近年来成为引人注目的热点。

流体 $p-V-T$ 关系，还可以用以 T 为参变量的 $p-V$ 图表示，见图 2-3。图中高于临界温度的等温线 T_1 、 T_2 ，曲线平滑且不与相界线相交，近于双曲线，即 $pV = \text{常数}$ 。小于临界温度的等温线 T_3 、 T_4 由三个不同部分组成。中间水平线段表示汽液平衡共存，在给定温度下对应一个确定不变的压力，即该纯物质的饱和蒸气压。汽液平衡混合物的组成从左端 100% 液体变化到右端 100% 气体。曲线 AC 为饱和液体线，曲线 BC 为饱

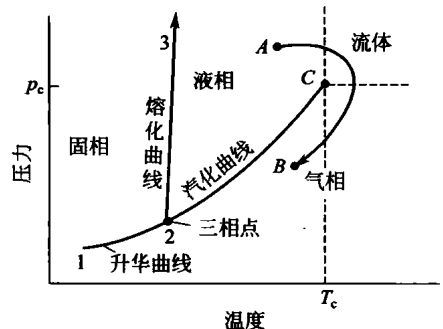


图 2-2 纯物质的 $p-T$ 图

和蒸气线。曲线 ACB 下面是两相区，其左、右面分别为液相区和气相区。

等温线在两相区中的水平线段随着温度升高而缩短，最后在临界温度时缩成一点 C 。从图 2-3 上看出，临界等温线在临界点上的斜率和曲率都等于零。数学上表示为

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

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

式(2-1)和式(2-2)提供了经典的临界点定义。Martin 和侯虞钧 (Hou Yujun) 在研究气体状态方程时发现，在临界点 p 对 V 的三阶和四阶导数也是零或是很小的数值。

随着温度变化，饱和液体和饱和蒸气的密度迅速改变，但两者改变的总和变化甚微。Cailleter 和 Mathias^① 注意到，当以饱和液体和饱和蒸气密度的算术平均值对温度作图时，得一近似的直线，如图 2-4 所示。这结果称为直线直径定律，常用于临界密度的实验测定。

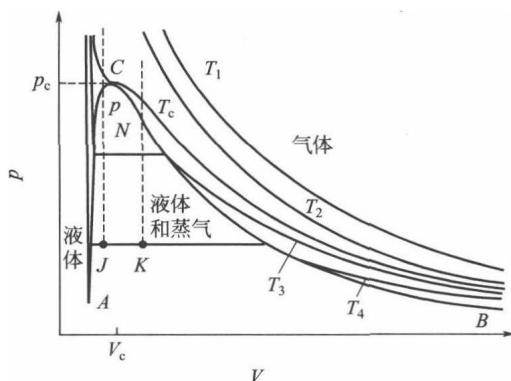


图 2-3 纯物质的 p - V 图

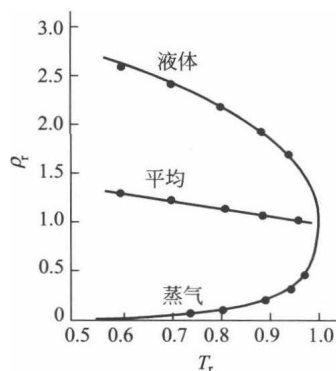


图 2-4 直线直径定律

2.2 气体的状态方程

描述流体 p - V - T 关系的函数式为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2-3)$$

据相律可知，纯流体的 p 、 V 、 T 性质中任意两个确定后，体系的状态也就确定了。故式(2-3)称为状态方程 (EOS)。状态方程的重要价值表现为：

① 用状态方程可精确地代表相当广泛范围内的 p - V - T 数据，从而大大减少实验测定的工作量；

② 用状态方程可计算不能直接从实验测定的其他热力学性质；

③ 用状态方程可进行相平衡计算，如计算饱和蒸气压、混合物汽液平衡、液液平衡等。尤其在计算高压汽液平衡时的简捷、准确、方便，是其他方法不能与之相比的。

总之，离散的 p - V - T 实验数据点，经状态方程函数化后，在化工过程开发和设计中，不但可避免传统查图查表的麻烦，而且借助电子计算机可实现准确快速的计算，极大提高工作效率。

一个优秀的状态方程应是形式简单，计算方便，适用范围广，计算不同热力学性质均有较高的准确度。但已发表的数百个状态方程中，能符合这些要求的为数不多。因此有关状态方程

① Cailleter L, Mathias E C. Compt. Rend, 1886, 102: 1202.

的深入研究尚在继续进行。

状态方程按形式、结构通常可分为两类：非解析型和解析型。解析型状态方程又分为密度为三次方的立方型方程和多常数 Virial 型方程。非解析型方程主要针对特定流体作高精度描述，无普适性。本教材介绍重要而常用的解析型状态方程。

2.2.1 理想气体方程

理想气体方程是最简单的状态方程，即

$$pV=RT \quad \text{或} \quad p=\frac{RT}{V} \quad (2-4)$$

式中， p 为气体压力； V 为气体摩尔体积； T 为绝对温度； R 为通用气体常数，其数值见表 2-1。

表 2-1 通用气体常数 R 的值

R	单 位		R	单 位	
1.987	卡/(摩尔·K)	cal ^① /(mol·K)	83.14	(厘米 ³ ·巴)/(摩尔·K)	(cm ³ ·bar ^②)/(mol·K)
8.314	焦耳/(摩尔·K)	J/(mol·K)	0.08205	(米 ³ ·大气压)/(千摩尔·K)	(m ³ ·atm)/(kmol·K)
82.05	(厘米 ³ ·大气压)/(摩尔·K)	(cm ³ ·atm ^③)/(mol·K)	8.314 ×10 ³	(米 ³ ·帕)/(千摩尔·K)	(m ³ ·Pa)/(kmol·K)

① 1cal=4.186J。

② 1atm=1.013×10⁵Pa。

③ 1bar=10⁵Pa。

理想气体是极低压力和较高温度下各种真实气体的极限情况，实际上并不存在。理想气体方程除了在工程设计中可用作近似估算外，更重要的是为判断真实气体状态方程的正确程度提供了一个标准。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方程。

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。

2.2.2 立方型状态方程

所谓立方型状态方程是因为方程可展开为体积（或密度）的三次多项式。van der Waals 方程（1873 年）是第一个适用真实气体的立方型方程，是对理想气体方程(2-4)的校正。

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \quad (2-5)$$

方程中常数 a 、 b 分别是考虑到分子有体积和分子间存在相互作用的校正。利用临界点($\partial p/\partial V=0$)，($\partial^2 p/\partial V^2=0$) 的条件可确定

$$a=\frac{27R^2 T_c^2}{64p_c}; \quad b=\frac{RT_c}{8p_c}$$

虽然 van der Waals 方程准确度不高，无很大实用价值，但建立方程的理论和方法对以后立方型方程的发展产生了重大影响。目前工程上广泛采用的立方型方程基本上都是从 van der Waals 方程衍生出来的。其中有代表性的有如下几个。

(1) Ridlich-Kwang 方程（1949 年）

Ridlich-Kwang 方程简称 RK 方程，其形式为

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (2-6)$$

式中， a 、 b 是方程常数，与流体的特性有关，由纯物质临界性质计算

$$a=0.42748R^2 T_c^{2.5}/p_c \quad (2-7a)$$

$$b=0.08664RT_c/p_c \quad (2-7b)$$

RK 方程适用非极性和弱极性化合物，计算准确度比 van der Waals 方程有很大提高，但

对多数强极性化合物仍有较大偏差。

(2) Soave-Ridlich-Kwang 方程 (1972 年)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2-8)$$

该方程简称 SRK 方程。Soave 对 RK 方程的改进是将原方程中的常数 a 作为温度函数，即

$$a(T) = a_c \times \alpha(T) = 0.42748R^2 T_c^2 / p_c \times \alpha(T) \quad (2-9a)$$

$$b = 0.08664RT_c / p_c \quad (2-9b)$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2-9c)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2-9d)$$

式中， ω 为偏心因子。

SRK 方程提高了对极性物质和量子化流体 p - V - T 计算的准确度。更主要的是 Soave 对方程的改进使方程可用于饱和液体密度的计算。在此基础上，用单一的 SRK 方程便可较精确地计算汽液平衡，拓宽了方程应用的领域。

(3) Peng-Robinson 方程 (1976 年)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2-10)$$

其中 $a(T) = a_c \times \alpha(T) = 0.45724R^2 T_c^2 / p_c \times \alpha(T) \quad (2-11a)$

$$b = 0.07780RT_c / p_c \quad (2-11b)$$

$$\alpha(T) = [1 + k(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2-11c)$$

$$k = 0.3746 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2-11d)$$

Peng-Robinson (PR) 方程中常数 a 仍是温度的函数，对体积表达的更精细的修正目的是为了 提高方程计算 Z_c 和液体密度的准确性。因此 PR 方程在计算饱和蒸气压、饱和液相密度方面有更好的准确度。PR 方程和 SRK 方程一样，是工程相平衡计算中最常用的方程之一。

(4) Patel-Teja 方程 (1982 年)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (2-12)$$

其中 $a(T) = \Omega_a R^2 T_c^2 / p_c \times \alpha(T) \quad (2-13a)$

$$b = \Omega_b RT_c / p_c \quad (2-13b)$$

$$c = \Omega_c RT_c / p_c \quad (2-13c)$$

$$\alpha(T) = [1 + F(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2-13d)$$

Ω_a 、 Ω_b 和 Ω_c 的计算方法如下

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_c$$

$$\Omega_a = 3\xi_c^2 + 3(1 - 2\xi_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + \Omega_c$$

而 Ω_b 是下式中最小的正根

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi_c)\Omega_b^2 + 3\xi_c^2\Omega_b - \xi_c^3 = 0$$

上述诸式中的 ξ_c 及 F 是两个经验参数，由纯物质的饱和性质求得。

Patel-Teja (PT) 方程中引进了新的常数 c ，常数个数达到三个。常数多有利于提高方程的准确度，但也给方程的简明性和易算性带来损失。用 PT 方程计算了一些极性和非极性纯物质的饱和气体和液体密度，其平均偏差分别为 1.44% 和 2.94% (1070 个数据点)。用 PT 方程计算轻烃、醇水等体系的汽液平衡也取得较好结果。