

E. 施密特 原著

# 工程热力学

基础和应用

## 第二卷 多元物质系统与化学反应

[德]K. 史蒂芬 F. 玛因愕 著

张学学 钱人一 译

苏仲银 宋守信

肖友瑟 徐超远 等审校

高等教育出版社

E. 施密特 原著

# 工程热力学

## 基础和应用

### 第二卷 多元物质系统与化学反应

[德] K. 史蒂芬 F. 玛因 著

张学学 钱人一 译

苏仲银 宋守信

肖友瑟 徐超远 等审校

高等教育出版社

(京)112号

### 内 容 简 介

本书是根据德国 E. 施密特教授原著, K. 史蒂芬、F. 玛因谭教授著的《工程热力学——基础和应用》第二卷 1988 年第十二版译出。全书共四章, 是第一卷内容的继续和深入, 主要介绍多元物质系统的热力学和化学反应热力学, 精辟地论述了物质转化和物质分解的有关热力工艺过程的基础。和第一卷一样, 书中提供了大量的物质及其混合物的特性数据资料, 以便求解一些实际问题。各章皆重新改编了一些习题, 做了这些取材于工程实际的习题, 有助于读者能深入理解本书有关内容。

本书可供工程热物理和热能动力机械以及化工专业对工程热力学有较高要求的教师、研究生和高年级大学生作为教材或教学参考书, 也可供有关工程技术人员参考。

本书原文版权为德国 Springer 出版社所有, 中文版授权我社出版。

E. 施密特原著

### 工 程 热 力 学

#### 基础和应用

第二卷 多元物质系统与化学反应

[德] K. 史蒂芬 F. 玛因谭 著

张学学 钱人一 译  
苏仲银 宋守信

肖友瑟 徐超远 等审校

\*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 20 字数 450 000

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

印数 0 001—1 195

ISBN 7-04-004111-1/TH·321

定价 12.90 元

## 译者前言

本书根据德国慕尼黑工业大学教授施密特 (E. Schmidt), 斯图加特大学教授史蒂芬 (K. Stephan) 和慕尼黑工业大学教授玛因谔 (F. Mayinger) 合著的《工程热力学》(Technische Thermodynamik) 第二卷 (Band 2) 1977 年第十一版译出。本书主要论述多元物质系统的热力学, 它提供深入钻研的内容, 以适应有较高要求的专业需要。本书十分注意推陈出新, 内容的丰富和深入, 非一般同类书籍所能匹敌, 体现了进一步从工程观点出发, 明确热能的有效利用。此外, 新版本仍保持老版本的特色, 理论密切结合实际, 为了便于理解, 书中附有适量的习题, 并在书末附有解答, 以供读者参考。为适应工程实际的需要, 对老版本中收入的并为实践证明是可信的一些物性资料, 在新版中仍然保留。

本书是由同济大学热工教研室组织翻译的, 并邀请哈尔滨船舶工程学院、清华大学有关教师分工协作进行译校。

全书共四章, 最初是根据原书第十一版 (1977 年) 译出的。译者为: 张学学 (第一章)、钱人一 (第二章)、苏仲银 (第三章) 和宋守信 (第四章和附录)。唐后啓负责全书的统稿, 肖友瑟、徐超远负责审校, 邱信立、周寅西、王刀义也参加了相应的工作。在翻译过程中, 原书于 1988 年又出版了第十二版, 其中修订部分由原译者和柳燕、李嘉、刘大勇进行了补译和整理工作。第十二版译稿由肖友瑟、徐超远统稿和审校。

由于译者水平所限, 译文中难免疏漏和不妥之处, 希读者批评指正。

## 第十二版序

热力学第一卷是以单元物质系统为对象的热力学，而第二卷则是多元混合物热力学和化学反应热力学。

本书第十二版，与前版有所不同，经过了全面的重新加工和充实，我们可以从中看到近几年来在多相热力学领域所取得的研究成果。虽然我们为这次改编工作尽了很大努力，但这本书的目的和设想终于得到实现。作为教科书，在本书中涉及到混合热力学和化学反应热力学，它的论述，对于研究人员和化学工程师的教育培养和实际工作都是必需的，对于能源工程师来说也是有用的，本书将介绍多元物质系统热力学基础以及它在技术上的重要应用。

与其他教科书相比，本书继续保持了大量的纯物质及其混合物的热力学特性参数。并引入了最新情况。运用这些特性参数，便于解决实际问题，读者可以减少经常查找物性参数的困难。本版与上版相比还补充了许多习题，用来使内容的深化和理解。因此这些习题是很值得推荐的。这些习题尽可能地引自工程实践，通过在工程上的应用来阐明内容的含义。这些习题的答案见本书附录。

我们把本书仍保持为相互联系的四章：混合物热力学；热力过程；燃烧现象与燃烧计算；化学反应热力学概论。每一章的结构和提纲同第一卷相比是类似的。首先介绍基础知识，然后直接推广到技术应用上。

在实践中，虽然热力学过程，特别是混合物热力学，其计算大都借助于电子计算设备，这里我们还是用图解法来论述状态变化和过程，它对物质介绍尽可能地做到直观和易于理解。第一、第二定律中描述的相互转换的概念，证明是有用的，就继续保留下来，这对于初学者来说，可以比较容易和直观地来理解平常很难理解的化学位势的概念。

值得一提的是内容的补充和变化：在第一章第 $B$ 节中，有关“热力学势和混合物的特性参数”部分，我们补充引入了新的、而且行之有效的关于活度系数的计算方法。这也决定了有关相平衡计算章节的再次修改并引起了有关“热力学过程”这一章节的补充。在此详细地论述了混合物降压汽化、及其局部冷凝和组分平衡的计算。

第一章关于“混合物热力学”和第四章“化学反应热力学概论”部分是由史蒂芬(K. Stephan)单独改编的，其余第二章“热力过程”和第三章“燃烧现象与燃烧计算”则是由我们共同改编的。

非常感谢听过我们课的同学、合作者和同事们的有价值的意见和建议。我们还非常感谢工

• 1 •

程师布茨(D. But 2)先生的鼓励和校对工作,感谢司普林格出版社一贯积极合作并对本书的精美的再版!

斯图加特

史蒂芬 (K. Stephan)

慕尼黑 1987年 11月

玛因茨 (F. Mayinger)

# 符号目录

(量度单位加在方括弧内。没有量度单位的量为无量纲量)

## 1 拉丁字母

$A$  面积[m<sup>2</sup>]  
 $B$  第二维里系数[kmol/m<sup>3</sup>]  
 $C$  第三维里系数[kmol/m<sup>3</sup>]  
 $\bar{C}, \bar{C}_p, \bar{C}_v$  摩尔热, 摩尔热容[kJ/kmol K]  
 $\Delta\bar{C}_p$  摩尔热容的混合部分[kJ/kmol K]  
 $c$  燃料中的含碳量[kmol/kg]  
 $c$  比热容[kJ/kgK]  
 $c_p$  定压比热容[kJ/kgK]  
 $c_v$  定容比热容[kJ/kgK]  
 $D$  扩散系数[m<sup>2</sup>/s]  
 $D$  算符  
 $E$  能量[kJ]  
 $F$  自由能[kJ]  
 $\bar{F}^E$  自由能的真实部分[kJ/kmol]  
 $\Delta\bar{F}$  摩尔混合自由能[kJ/kmol]  
 $f$  逸度[N/m<sup>2</sup>], [bar]  
 $f_i$  混合物中组元  $i$  的逸度[N/m<sup>2</sup>], [bar]  
 $G$  自由焓[kJ]  
 $\bar{G}$  摩尔自由焓[kJ/kmol]  
 $\bar{G}^E$  自由焓的真实部分[kJ/kmol]  
 $\Delta\bar{G}$  混合自由焓[kJ/kmol]  
 $\Delta G^+$  标准反应自由焓[kJ/kmol]  
 $H$  焓[kJ]  
 $H_i$  分摩尔焓[kJ/kmol]  
 $\Delta H$  反应焓[kJ/kmol]  
 $\Delta H^+$  标准反应焓[kJ/kmol]  
 $\bar{H}$  摩尔焓[kJ/kmol]  
 $\Delta\bar{H}$  摩尔混合焓, 摩尔混合热[kJ/kmol]  
 $h$  比焓[kJ/kg]

$h$  燃料中的含氢量[kmol/kg]  
 $\Delta h_0$  燃烧热值[kJ/kg]  
 $\Delta h_s$  比熔化焓[kJ/kg]  
 $\Delta h_H$  热值[kJ/kg]  
 $K$  分配系数  
 $K$  组元数  
 $K_i$  平衡值  
 $K(T)$  化学反应的平衡常数  
 $k$  速度常数[1/s]  
 $k$  频率因子  
 $k_T$  溶解度[gcm<sup>3</sup><sub>n</sub>/(g·at)]  
 $k_1(T)$  亨利系数[bar]  
 $k^k(T)$  修正的亨利系数[1/bar]  
 $L$  微分汽化焓[kJ]  
 $L$  空气需要量[kmol]  
 $L$  压缩功[J], [Nm]  
 $L_{\text{diss}}$  耗散功[J], [Nm]  
 $l$  输给燃烧的空气[kmol/kg]  
 $M$  摩尔质量[kg/kmol]  
 $\dot{M}$  质量流量[kg/s]  
 $m$  质量[kg]  
 $N_A$  阿伏加德罗常数[1/mol], [1/kmol]  
 $\dot{N}$  摩尔流量[kmol/s]  
 $n$  摩尔量[mol], [kmol]  
 $O$  氧的需要量[kmol]  
 $o$  燃料中的含氧量[kmol/kg]  
 $P$  相数  
 $P_Z$  输入功率[W]  
 $p$  压力[N/m<sup>2</sup>], [bar]  
 $p_i$  分压力[N/m<sup>2</sup>], [bar]  
 $p_k$  临界压力[bar]  
 $p_r$  标准压力

$p_s$	饱和压力[bar]	$V$	摩尔容积[m <sup>3</sup> /kmol]
$p^+$	基准压力[bar]	$V_k$	临界点的摩尔容积[m <sup>3</sup> /kmol]
$Q$	输入的热量[J]	$\Delta V$	摩尔混合容积[m <sup>3</sup> /kmol]
$Q_i$	结构群 $i$ 的外表参数	$v$	回流比
$\dot{Q}$	热流量[kJ/s]	$v$	比容[m <sup>3</sup> /kg]
$\bar{Q}_a$	摩尔蒸发热[kJ/kmol]	$v_a$	蒸汽的比容[m <sup>3</sup> /kg]
$\bar{Q}_K$	摩尔结晶热[kJ/kmol]	$W$	热效应[kJ]
$q$	比输入热量[kJ/kg]	$w$	燃烧速度[m/s]
$q_i$	摩尔 $i$ 的有关外表	$w$	仔晶形成率[1/m <sup>3</sup> s]
$R$	气体常数[kJ/kgK], [Nm/kgK]	$w$	质量分量
$R$	通用气体常数[kJ/kmolK], [Nm/kmol·K]	$w$	燃料中的含水量[kmol/kg]
$R_i$	结构群 $i$ 的容积参数	$X$	质量比负荷
$r$	比汽化焓[kJ/kg]	$\bar{X}$	摩尔比负荷
$r$	半径[m]	$X^*$	饱和负荷
$\bar{r}$	摩尔汽化焓[kJ/kmol]	$x$	摩尔分量
$r_i$	每摩尔 $i$ 的单元数	$x$	含水量
$S$	熵[kJ/K]	$x$	比蒸汽含量
$S_i$	分摩尔熵[kJ/kmolK]	$x^*$	活度
$\Delta S^+$	标准反应熵[kJ/kmolK]	$Z$	广延附加函数, 广延附加参数
$\bar{S}$	摩尔熵[kJ/kmolK]	$Z_f$	自由度
$\Delta \bar{S}$	摩尔混合熵[kJ/kmolK]	$Z_i$	分摩尔附加参数[-/kmol]
$\bar{S}^E$	附加熵, 熵的真实部分[kJ/kmolK]	$Z_i^E$	组元 $i$ 的附加函数、附加参数 [-/kmol]
$s$	比熵[kJ/kgK]	$Z$	(广延)摩尔状态参数[-/kmol]
$s$	燃料中的含硫量[kmol/kg]	$Z^E$	摩尔状态参数的真实部分[-/kmol]
$T$	绝对温度[K]	$\Delta Z$	摩尔混合参数[-/kmol]
$T_k$	临界温度[K]	<b>2 希腊字母</b>	
$T_r$	标准温度	$\alpha$	离解度
$T_s$	饱和温度[K]	$\alpha$	相对湿度
$t$	冰点之上的温度[°C]	$\alpha$	剩余容积[m <sup>3</sup> /kmol]
$t$	时间[s]	$\alpha$	蒸汽压力比
$U$	内能[J]	$\alpha$	角
$U_i$	分摩尔内能[kJ/kmol]	$\alpha_i$	物质 $i$
$\bar{U}$	摩尔内能[kJ/kmol]	$\beta$	角
$\Delta \bar{U}$	摩尔混合内能[kJ/kmol]	$\gamma$	角
$u$	比内能[kJ/kg]	$\gamma_i$	混合物中组元 $i$ 的活度系数
$V$	容积[m <sup>3</sup> ]	$\gamma_i^*$	合理活度系数
$V_i$	分摩尔容积[m <sup>3</sup> /kmol]	$\gamma_i^\infty$	在无限稀释 $x_i' \rightarrow 0$ 的状态下的活度系数



$\delta$	厚度[m],[cm]	$\rho_i$	分密度[kg/m <sup>3</sup> ]
$\delta$	电离度	$\bar{\rho}$	摩尔密度[kmol/m <sup>3</sup> ]
$\kappa$	压缩性[1/bar]	$\sigma$	某一燃料的特征数
$\Delta$	摩尔熔化焓[kJ/kmol]	$\tau$	时间[s]
$\Delta_{ij}$	威尔逊参数	$\phi_i$	组元 $i$ 的外观容积成分
$\lambda$	绝对活度	$\phi_i^*$	组元 $i$ 的局部容积成分
$\lambda$	燃烧时的空气比	$\varphi$	逸度系数
$\lambda$	反应度	$\varphi$	相对湿度
$\lambda_i$	组元 $i$ 的绝对活度	$\varphi_i$	混合物中组元 $i$ 的逸度系数
$\mu$	化学势[kJ/kmol]	$\Psi$	耗散能,热力学势[kJ]
$\mu_i$	组元 $i$ 的化学势[kJ/kmol]	$\psi_i$	在状态方程中组元 $i$ 的单元部分
$\mu_i^E$	组元 $i$ 的附加化学势[kJ/kmol]	$\psi$	湿度
$\nu$	化学计算系数	$\psi$	函数符号
$\xi$	反应过程系数[kmol]	$\delta_i$	在状态方程中组元 $i$ 的外表参数
$\rho$	密度[kg/m <sup>3</sup> ]		

# 目 录

第十二版序	1	D. 相律和相图	46
符号目录	1	9. 吉布斯相律	46
第一章 混合物热力学	1	10. 相图	48
A. 基本概念和理想气体混合物	1	10.1 二元系统的相图	49
1. 基本概念: 组元, 相, 浓度	1	10.2 临界区内二元混合物的状态变化	53
1.1 组成成分的不同度量之间的关系	3	10.3 具有共沸点的二元混合物	56
2. 理想气体混合物		10.4 具有混合空隙的二元混合物	58
2.1 道尔顿定律	4	10.5 二元混合物的熔化和凝固	61
2.2 理想气体混合物的状态方程和状态参数	5	10.6 三元系统的相图	62
3. 水蒸气与气体的混合物	7	E. 热力学势与混合物的特性参数	64
3.1 概述	7	11. 热力学势	64
3.2 摩里尔的湿空气 $h-x$ 图	13	a) 亥姆霍兹势或自由能	67
a) 含湿量不变时的焓的变化	14	b) 作为热力学势的焓	68
b) 两种不同数量的湿空气混合	14	c) 吉布斯势或自由焓	69
c) 向湿空气中掺水或水蒸气	15	11.1 势的最小值原理	70
d) 湿空气掠过水面或冰面	16	11.2 关于热力系统的稳定性的说明	74
B. 化学势和第一定律	17	a) 力的稳定性条件	75
4. 混合物的基本方程与化学势	17	b) 热的稳定性条件	77
4.1 化学势	18	c) 关于物质交换的稳定性条件	79
4.2 吉布斯基本方程	19	12. 分摩尔状态参数	80
4.3 化学势的性质	21	12.1 利用化学势计算分摩尔的状态参数	85
a) 理想气体的化学势	23	12.2 实际流体的化学势	87
5. 变质量系统的第一定律以及焓和热量之间的关系	26	a) 逸度和逸度系数	87
C. 状态方程、欧拉方程与吉布斯-杜安方程	28	b) 活度和活度系数	94
6. 状态方程	28	c) 关于逸度、活度、逸度系数和活度系数的吉布斯-杜安方程	96
6.1 实际气体混合物的热状态方程	29	d) 合理活度系数	98
7. 欧拉方程	34	13. 混合参数与附加参数	99
8. 吉布斯-杜安方程	36	13.1 混合参数	99
8.1 杜安-马古勒斯方程	38	13.2 混合焓、溶解焓与稀释焓	101
8.2 杜安-马古勒斯方程的几个特解	40	13.3 混合物的摩尔热容与比热容	108
a) 汽化平衡。拉乌尔特定律	40	13.4 附加参数及其与化学势之间的关系	108
b) 用级数求解杜安-马古勒斯方程	42	13.5 液体混合物的状态参数的经验公式	113
c) 高度稀薄状态, 亨利定律	43	a) 锐德利希和基斯特公式	113
		b) 范拉尔公式	115
		c) 佛洛里和虎金斯公式	115
		d) 局部结构定理, 威尔逊公式及 NRTL	

公式	116
e) UNIQUAC-公式	120
f) 结构群方法及 UNIFAC-公式	122
<b>F. 相分离与相平衡</b>	125
14. 液体或固体混合物的相分离	125
15. 相平衡的计算	127
15.1 汽-液平衡	128
a) 一般关系式	128
b) 中等压力下的相平衡	130
c) 理想气相, 实际液相	131
d) 理想气相, 理想液相	132
e) 液相中无限稀薄的极限情况	133
15.2 固体物质在液体中的溶解度	137
15.3 不可混合的液相之间的平衡, 萃取原理	139
15.4 利用热力学一致性检验平衡数据	141
16. 相界曲线的微分方程	144
16.1 定压沸点升高与定压凝固点降低	146
16.2 定温蒸汽压力的降低	149
16.3 渗透压力	150
<b>第二章 热力过程</b>	152
1. 焓-浓度图	152
1.1 液态混合物的混合线, 杠杆定律和定温线	153
1.2 两相状态区	155
1.3 熔化和凝固	157
1.4 在 $h-w$ 图中的状态变化	158
a) 闭口系统中的汽化	158
b) 开口系统中的汽化	159
c) 冷凝和吸收	161
d) 节流	162
2. 工业分离过程	163
2.1 降压汽化和部分冷凝	163
a) 定温降压汽化和部分冷凝	164
b) 利用平衡值计算沸点和露点	167
c) 绝热降压汽化	168
2.2 蒸馏	169
2.3 精馏	170
a) 在麦克开勃-梯尔图上确定理论层板数	172
b) 在焓-浓度图上确定理论层板数	176

c) 分凝器中的部分冷凝	180
2.4 萃取	181
a) 气-液萃取, 吸收	183
b) 液-液萃取	186
2.5 结晶	188
a) 溶解度, 晶芽形成和晶体生长	189
b) 结晶过程	192

**第三章 燃烧现象和燃烧计算**.....197

1. 概论与燃烧过程	197
2. 燃烧的基本方程, 热值和燃烧值	202
3. 完全燃烧时的氧和空气的需要量, 烟气量及其成份	207
4. 燃烧焓与温度和压力的关系	209
5. 燃烧温度和烟气的焓	210
6. $H-t$ 图与燃烧过程的近似计算	212
7. 不完全燃烧	214

**第四章 化学反应热力学概论**.....217

1. 概述	217
2. 化学反应的能量转换	217
3. 反应能与温度的关系	220
4. 能量守恒定律	222
5. 化学平衡	223
5.1 气体中的单相反应和质量作用定律	225
a) 平衡常数与温度、压力的关系, 范德霍夫方程	227
b) 质量作用定律的动力学解释	229
c) 平衡常数的实际求法	230
5.2 多相反应	237
6. 一氧化碳气的发生炉	239
7. 二氧化碳和水蒸气的离解	241
8. 水煤气的平衡以及水蒸气通过炽热煤炭时的分解	244
9. 碳氢化合物的燃烧气体的离解	248

**附录**.....251

1. 脚标的意义	251
2. 公式 (165) 和 (166) 的推导	251

**习题解答**.....253

**汉德名词对照表**.....278

# 第一章 混合物热力学

## A. 基本概念和理想气体混合物

### 1. 基本概念: 组元, 相, 浓度

与第一卷中一直讨论的纯物质热力学不同, 混合物热力学所研究的是由多种纯物质组成的系统。人们把每种纯物质称为组元。下面将要研究的系统就是由多个组元组成的。

一个特别简单的例子就是气体混合物。如果我们不考虑密度非常高、临近于液态的状态, 那么气体之间总是可以按任意的比例充分混合。液体与气体不同, 它们之间的相互溶解常常是有限的。有时在组元的数量较大的情况下, 液体会分成成分不同的、相互之间有着明显区别的层, 这些层之间相互处于平衡状态。属于这种情况的一个例子就是丙烷与氨的混合物。如果把这两种液体在大约 6.5 bar 下倒进同一个容器, 它们就会分层。较轻的丙烷(10°C时的密度  $\rho = 0.515 \text{ kg/dm}^3$ )浮在较重的氨(10°C时的密度  $\rho = 0.625 \text{ kg/dm}^3$ )的上面。在丙烷中只溶有少量的氨, 在氨中也只溶有少量的丙烷。这样, 这个丙烷-氨系统就由两个均质区域所组成, 它们的物性, 如密度、成分、折射指数、压缩性、比热容等相互明显不同。人们把系统的这样的均质区域称为相。

固体物质也常常是由许多不同的纯物质所组成, 它们之间相互溶解。一个最为人们所熟知的例子就是均质的合金。正如液体那样, 金属也能或多或少地溶解进气体。

为了描述一种混合物, 只用从单元物质系统热力学中已知的那些变量是不够的, 而且还要用到表征系统成分的量。如果一个系统的相由多个组元组成, 那么有关相的成分就通过给出每个组元的数量来说明。人们不是给出这些组元数量的绝对值, 而是给出它们的相对数量, 因为这样做常常是有利的。可惜对此没有一个统一的量度。确切地说, 混合物的成分可以用不同的定义来描述。实践证明, 下面几个度量单位是适用的:

a) 质量分量  $w_i$ , 也称为质量含量或质量百分比。人们把组元  $i$  的质量  $m_i$  相对于该相总质量  $m$  的相对数量定义为组元  $i$  的质量分量  $w_i$ , 即

$$w_i = m_i / m \quad (1)$$

式中

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_K = \sum_k m_k \textcircled{1}$$

所有质量分量之和为

$$\sum_k w_k = 1. \quad (1a)$$

$\textcircled{1}$  求和符号下面的字母  $k$  表示应该对所有组元  $k=1, 2, \dots, K$  求和。

对于由两种物质组成的混合物。

$$w_1 + w_2 = 1 \quad (1b)$$

式中  $w_1 = m_1/m$ ,  $w_2 = m_2/m$ 。

b) 摩尔分量  $x_i$ , 也称为摩尔含量、摩尔百分比、物质的分量或物质质量的含量。人们把组元  $i$  的摩尔量  $n_i$  相对于该相中总摩尔量  $n$  的相对数量定义为摩尔分量  $x_i$ , 即

$$x_i = n_i/n, \quad (2)$$

式中

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_K = \sum_k n_k.$$

所有摩尔分量之和为

$$\sum_k x_k = 1. \quad (2a)$$

对于由两种物质组成的混合物,

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (2b)$$

式中

$$x_1 = n_1/n, \quad x_2 = n_2/n.$$

c) 分密度  $\rho_i$ , 有时也称为质量浓度, 但很不确切。人们把单位容积中组元  $i$  的质量  $m_i/n_i$  作组元  $i$  的分密度  $\rho_i$ , 即

$$\rho_i = m_i/V. \quad (3)$$

如果在容积  $V$  中只有一个组元, 那么分密度就等于这种物质的密度  $\rho$ 。因为所有组元的质量之和等于总质量, 所以

$$\sum_k \rho_k = \frac{1}{V} \sum_k m_k = \frac{m}{V} = \rho,$$

$$\sum_k \rho_k = \rho. \quad (4)$$

d) 在许多状态变化过程中, 只有一种组元的数量保持不变, 而其它组元的数量皆发生变化。在空调和干燥工程中, 人们常使水蒸气-空气混合物产生状态变化, 例如让空气流过潮湿的物品。在这一过程中, 空气变湿了, 它吸收了水蒸气。在此混合过程中, 空气的质量保持不变。在这种情况下, 选择质量保持不变的组元作为参考组元 1 是合适的。因此, 在空调和干燥工程中, 干空气的量就是保持不变。定义

$$X_i = m_i/m_1, \quad (5)$$

鉴于该量用于描述吸附和吸收过程, 格拉斯曼(Grassmann)<sup>①</sup> 建议对其使用吸附浓度这一术语。在空调和干燥工程中, 人们把水蒸气的质量  $m_w$  与干空气的质量  $m_L = m_1$  联系起来, 并把用小写字母表示量, 即  $x = m_w/m_L$  称为含湿量<sup>②</sup>。

<sup>①</sup> Grassmann, P.: Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik, 2. Aufl., Aarau, Frankfurt am Main; gauerländer 1970, S. 42.

<sup>②</sup> 在混合物热力学中使用摩尔分量, 而在空调和干燥工程中主要使用吸附浓度或含湿量。由于使用的领域不同, 所以用同一个符号  $x$  既表示摩尔分量也表示吸附浓度或含湿量, 基本上不会发生混淆。

### 1.1 组成成分的不同度量之间的关系

组成成分的各度量之间不是相互无关的, 我们想利用下面这些关系式来求出它们之间的换算关系。为了寻找摩尔分量和质量分量之间的关系, 可从摩尔分量的定义式(2)出发, 运用摩尔质量的定义式

$$M_i = m_i / n_i,$$

用  $n_i = m_i / M_i$  来替换式(2)中的摩尔量  $n_i$ , 可得

$$x_i M_i = m_i / n. \quad (6)$$

如果对所有组元求和, 则得

$$\sum_k x_k M_k = \left( \sum_k m_k \right) / n = m / n.$$

上式的右边是质量  $m$  与所有组元的摩尔量之比。该比商被称为平均摩尔质量  $M$ 。因此, 它可以通过下式来计算:

$$M = m / n = \sum_k x_k M_k. \quad (7)$$

由式(6)可得

$$x_i = \frac{1}{M_i} \frac{m}{n} \frac{m_i}{m} = \frac{1}{M_i} M \frac{m_i}{m},$$

或

$$w_i = \frac{M_i}{M} x_i. \quad (8)$$

式(8)就是我们要寻找的摩尔分量和质量分量之间的关系式。如果摩尔分量已知, 就可以根据式(7)求出平均摩尔质量  $M$ , 然后由式(8)就可以计算出质量分量。反之, 如果质量分量已知, 就可以由下式求得摩尔分量

$$x_i = \frac{M}{M_i} w_i, \quad (8a)$$

式中的平均摩尔质量  $M$  可由质量分量和摩尔质量来计算, 因为

$$\frac{1}{M} = \frac{n}{m} = \sum_k \frac{n_k}{m} = \sum_k \frac{m_k}{m} \cdot \frac{n_k}{m_k},$$

所以

$$\frac{1}{M} = \sum_k w_k \frac{1}{M_k}. \quad (9)$$

对于二元混合物, 注意到  $w_1 + w_2 = 1$ , 由式(8a)和(9)可得

$$x_1 = \frac{w_1}{M_1 \left( \frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \right)} = w_1 \frac{M_2 / M_1}{1 + w_1 (M_2 / M_1 - 1)} \quad (10)$$

及

$$x_2 = \frac{w_2}{M_2 \left( \frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \right)} = w_2 \frac{M_1 / M_2}{1 + w_2 (M_1 / M_2 - 1)}. \quad (10a)$$

如果两个组元的摩尔质量相等,那么每个组元的摩尔分量和质量分量是一致的;如果两个组元的摩尔质量相差愈多,那么它们的摩尔分量和质量分量之间相差就愈大。

我们假设一个由氦(摩尔质量  $M_1 = 4.0026 \text{ kg/kmol}$ )和氩(摩尔质量  $M_2 = 39.940 \text{ kg/kmol}$ )组成的二元混合物作为例子,两个组元的质量分量相等,即  $w_1 = w_2 = 0.5$ 。对于这种情况,可以根据式(10)和(10a)可以计算出摩尔分量  $x_1 = 0.9089$  与  $x_2 = 0.0911$ ,这两个数值和两个组元的质量分量完全不同。这个例子清楚地表明,每一种浓度的数据也仅仅是属于这种组成成分的度量数据。

根据式(3)很容易把分密度换算成质量分量,即

$$\rho_i = \frac{m_i}{m} \frac{m}{V}$$

或

$$\rho_i = w_i \rho. \quad (11)$$

## 2. 理想气体混合物

### 2.1 道尔顿定律

经验告诉我们,由相互间不发生化学反应的理想气体组成的混合物的特性跟一种理想气体一样。因此,容积为  $V$ 、温度为  $T$ 、摩尔量为  $n$  的理想气体混合物应满足理想气体的热状态方程

$$pV = nRT. \quad (12)$$

现在我们想像理想气体混合物中的任意一个组元  $i$  在温度  $T$  下单独存在于容积  $V$  中,那么它所具有的压力为  $p_i$ ,我们称之为分压力。对于各个组元,则有

$$p_1V = n_1RT$$

$$p_2V = n_2RT$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$p_iV = n_iRT.$$

把上面所有各式相加,可得

$$\sum_k p_k V = \sum_k n_k RT = nRT.$$

将此式和式(12)比较,可以看出,总压力  $p$  等于所有组元的分压力之和:

$$p = \sum_k p_k. \quad (13)$$

理想气体混合物的总压力等于组成混合物的各种气体在温度  $T$  下单独占据混合物的容积  $V$  时所具有的压力之和。这个关系式就是著名的道尔顿(J. Dalton, 美国化学和物理学家, 1766—1844)定律。

因为理想气体的分子之间不存在相互吸引力或相互排斥力，所以当向理想气体混合物中加入另一种温度相同的理想气体时，任何一个组元的分子的动能都保持不变。每个组元的特性都好像只有它自己单独充满容积  $V$  中而其它组元就不存在一样。因此，理想气体的分压力就等于形成总压力的每个组元所具有的实际压力。以空气为例，我们把它简单地看成是由氮和氧组成的混合气体。假如人们具有一种只允许氮通过和另一种只允许氧通过的薄膜，那么就能够测量这种混合气体的分压力。将这种薄膜装在一个充满空气的容器上，如图 1 所示，那么左边的压力计就指示出氮的分压力，右边的压力计就指示出氧的分压力，中间的压力计指示出总压力。虽然只有在极少数的情况下才能制造出这样的半渗透膜，在绝大多数情况下不能用这种方法实际测量分压力，但是这个实验至少表明了分压力在原则上是可以测量的。

对于任意一个组元  $i$ ，

$$p_i V = n_i R T.$$

另一方面，对于理想气体混合物，

$$p V = n R T.$$

将上面两个式子相除，可以得到下面的重要关系式：

$$p_i / p = n_i / n = x_i,$$

或

$$p_i = x_i p. \quad (14)$$

在理想气体混合物中，一种理想气体的摩尔分量等于该理想气体的分压力除以总压力所得的商。

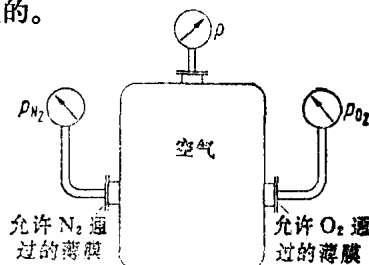


图 1 用半透膜测量分压力

## 2.2 理想气体混合物的状态方程和状态参数

对于理想气体的混合物，

$$p = n R T / V = m R T / V,$$

式中  $m$  是混合气体的质量， $R$  是混合气体的气体常数。正如由此关系式得出的，混合气体的气体常数  $R$  与通用气体常数  $R$  以及按式 (7) 计算的混合气体的平均摩尔质量  $M$  之间的关系式如下 (见第一卷第 40 页)：

$$R = n R / m = R / M. \quad (15)$$

混合物的气体常数  $R$  也叫平均气体常数，它可以用质量分量来计算。为了说明计算方法，我们从单个组元  $i$  的状态方程式

$$p_i V = m_i R_i T$$

出发，由此式对所有的组元  $k=1, 2, \dots, K$  求和，可得

$$p V = T \sum_k m_k R_k.$$

另一方面，平均气体常数  $R$  的定义式如下：

$$p V = m R T.$$

比较上面两个关系式，可得



$$R = \left( \sum_k m_k R_k \right) / m = \sum_k w_k R_k \quad (16)$$

理想气体混合物的内能、焓和比热容也可以象平均气体常数这样由各组元的数值来计算,因为每个组元的特性就仿佛它们单独存在一样。

如果用字母上标一条短横线来代表与摩尔有关的混合物参数,并用  $C_{p_i}, C_{v_i}, v_i, H_i$  表示与摩尔有关的组元  $i$  的参数,那么

$$c_v = \sum_k w_k C_{v_k}, \quad \bar{C}_v = \sum_k x_k C_{v_k}, \quad (17a)$$

$$c_p = \sum_k w_k C_{p_k}, \quad \bar{C}_p = \sum_k x_k C_{p_k}, \quad (17b)$$

$$u = \sum_k w_k u_k, \quad \bar{U} = \sum_k x_k U_k, \quad (17c)$$

$$h = \sum_k w_k h_k, \quad \bar{H} = \sum_k x_k H_k. \quad (17d)$$

上面各式适用于理想气体。正如以前曾解释过的(第一卷第 169 页),由两种理想气体组成的混合物的熵等于每个组元的熵与混合过程引起的熵增之和。这也同样适用于计算由  $K$  个组元组成的理想气体混合物的熵:

$$S = n\bar{S} = n_1 S_1 + n_2 S_2 + \cdots + n_K S_K + n_1 R \ln \frac{p}{p_1} \\ + n_2 R \ln \frac{p}{p_2} + \cdots + n_K R \ln \frac{p}{p_K}.$$

此处  $S_i$  表示混合物的纯组元  $i$  在压力  $p$ 、温度  $T$  的状态下的摩尔熵。如果将上式除以混合物的摩尔量  $n$ ,并代入  $n_i/n = p_i/p = x_i$ ,那么由此可得理想气体混合物的摩尔熵

$$\bar{S} = \sum_k x_k S_k(p, T) - R \sum_k x_k \ln x_k \quad (\text{理想气体}). \quad (18)$$

通过适当的计算可求得比熵

$$s = \sum_k w_k s_k(p, T) - \sum_k w_k R_k \ln(w_k M / M_k) \quad (\text{理想气体}). \quad (18a)$$

在比较高的压力下,用上述关系式计算气体混合物会有很大的偏差。与此有关的问题将在后面加以研究。

**习题 1** 对煤气进行分析,得出其容积成分为 50%  $H_2$ 、30%  $CH_4$ 、15%  $CO$ 、3%  $CO_2$ 、2%  $N_2$ 。试问:煤气的气体常数和平均摩尔质量是多少?各组元的质量分量是多少?煤气在 25°C 和 1 bar 压力下的密度有多大?煤气可以看成是理想气体。

**习题 2** 1000 公升的煤气装在一个刚性容器内,煤气的成分已在习题 1 中给出。由于太阳光的照射,煤气的温度从 20°C 升高到 80°C。试问:煤气的压力增大多少倍?

**习题 3** 用甲烷和空气燃烧,产生 292 kg 燃气。燃气中含有氮( $N_2$ )、重量百分比为 15.05 的二氧化碳( $CO_2$ )和重量百分比为 12.32 的水蒸气( $H_2O$ )。各组元的摩尔质量为