

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

化工热力学

CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS

(第二版)

张乃文 于志家 编著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科化学化工类规划教材

第一次印刷 8—11月 责任编辑：于志家 文：张乃文 于志家

化 工 热 力 学

CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS

(第二版)

张乃文 于志家 编著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学 / 张乃文, 于志家编著. —2 版. —大连 :
大连理工大学出版社, 2014. 11
ISBN 978-7-5611-9586-4

I. ①化… II. ①张… ②于… III. ①化工热力学—高等
学校—教材 IV. ①TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 244393 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84708943 传真:0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷

大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 185mm×260mm 印张: 24 字数: 583 千字
2006 年 2 月第 1 版 2014 年 11 月第 2 版
2014 年 11 月第 1 次印刷

责任编辑: 刘新彦 于建辉

责任校对: 许 蕾

封面设计: 季 强

ISBN 978-7-5611-9586-4

定 价: 45.00 元

【第二版前言】

本书自 2006 年出版以来,已经重印多次,受到了有关高校师生的广泛好评。本次修订是在第 1 版基础上广泛征求使用学校的建议进行的,力求加强基础,注重基本概念,面向实际及工程应用,引导思维,启发创新。

本书具有以下特色:

- (1)叙述上由浅入深,注意各章节之间的衔接。
- (2)应用热力学基本原理,阐述流体的热力学性质及相平衡,并对化工过程进行节能分析。
- (3)内容适度,适于不同水平的学生学习,使学生能够理解和深化热力学的基本概念、基本理论和基本方法。

在保持以上特色的基础上,本次修订在如下方面做了修改:

- (1)对第 2 章的内容进行了部分扩充,并从中分出第 3 章——纯流体的热力学性质。
- (2)为了便于教师讲授以及学生掌握一些带有规律性的原理和方法,对第 4、5 章的内容安排做了调整。这两章涉及溶液热力学和相平衡,两者关系比较密切,相辅相成。
- (3)增加了一定数量的例题和习题。
- (4)扩充了附录。

全书共分 8 章:绪论(第 1 章),流体的 p - V - T 性质(第 2 章),纯流体的热力学性质(第 3 章),溶液的热力学性质(第 4 章),流体相平衡(第 5 章),化工过程能量分析(第 6 章),压缩、膨胀,动力循环与制冷循环(第 7 章),化学反应平衡(第 8 章)。其中,第 4、5、8 章是热力学和传质过程、分离工程,反应工程间联系的纽带,是后续课程的基础;第 6 章为热力学基本定律及其工程应用,以及化工过程的节能分析,通过本章的学习,能使學生综合运用热力学第一定律和第二定律,分析某些较为典型的热力过程。

本书可作为高等学校化工类专业本科生的教科书及研究生的参考书,也可供从事化工、轻工、材料、冶金、热能动力工作的工程技术人员参考。

本书由张乃文(第 1~7 章和附录)、于志家(第 8 章)编写。全书由张乃文统稿并最后定稿。

由于时间仓促和作者学术水平有限,虽然在编写中做了一些努力,但仍会有取材不妥、叙述不清之处。衷心盼望从事化工教育、科技、设计的工作者和广大读者多加关心、指正,以便再版时得以修正。

您有任何意见或建议,请通过以下方式与大连理工大学出版社联系:

邮箱 jcif@dutp.cn

电话 0411-84708947

编著者

于大连理工大学

2014 年 7 月

【第一版前言】

化工热力学是化学工程的重要基础学科,是化学工程和化工工艺专业的必修课程。化工过程的分析,化学反应器、分离装置和过程控制的设计与研究都需要流体的热力学性质和平衡数据,热力学原理在解决化工实际问题中起到了举足轻重的作用。

在本书的编写过程中,参考了大量的国、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,注重其在工程实际中的应用,加强了热力学原理和实际应用之间的联系,有利于读者加深对基本概念、基本原理的理解以及培养他们解决实际问题的能力,并为后续课程(分离工程、反应工程等)打下良好的基础。热力学的概念抽象、难懂,不易用来分析实际问题,因此本书内容的阐述力求从基本概念、基本原理和基本运算方法入手,在不失热力学体系严谨性的前提下,使读者在打基础阶段能够体会化工热力学的理论性和实用性。

本书内容的重点在于能量和组成的计算,主要包括 p - V - T 关系、逸度、活度、相平衡和化学反应平衡,还讲述了部分工程热力学的内容,如热机原理、制冷原理及其相关计算。在讲述模型与计算方法时,更加侧重于计算方法,而对于所使用的模型只阐述其来源,并不做复杂的推演,以使得本书更加简明、实用。

书中的一些名词、术语、物理量符号等均采用现行国家标准进行表述,并且采用 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。

本书可作为化学工程与化工工艺专业的本科生教材,也可作为化学、化工专业教师、研究生以及化工设计院、研究院、化工厂等从事相关工作的工程技术人员的参考资料。

本书由张乃文(第1、2、5~7章和附录)、陈嘉宾(第3、4章)、于志家(第8章)编写。郑锡撤教授对本书部分内容的编写提出了很多宝贵意见,全书由傅

玉普教授审定,在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,本书难免有错误和不妥之处,欢迎读者给予批评指正,以便做进一步的修改。

前言

编著者

于大连理工大学

2005年12月

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

本书是“十一五”国家重点图书出版规划项目,也是“十一五”国家重点图书出版规划项目。

主要符号表

拉丁文字母

A 摩尔自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; van Laar 方程参数; Margules 方程参数
A_N 无效能, J
a 分子或基团间配偶能量参数, K; 活度; 范德华、SRK、P-R 等方程参数, $\text{MPa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$; R-K 方程参数, $\text{MPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{1/2}$
B 第二维里系数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
B_i 系统中第 *i* 个元素的总物质的量
b 范德华、R-K、SRK、P-R 等方程参数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; 模型参数
C 第三维里系数, $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$; 独立组分数
C_p 摩尔恒压热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_V 摩尔恒容热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_{pmH}^{*} 计算焓变用的理想气体平均摩尔恒压热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_{pms}^{*} 计算熵变用的理想气体平均摩尔恒压热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
E 能量(*E_K*、*E_P*、*E_X* 分别指动能、势能和有效能), J; 单位质量能量, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
F 相律中的自由度; 进料流量, $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$
f 逸度, MPa
G 吉布斯函数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G_i^\ominus$ 标准生成吉布斯函数变, J
g 重力加速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; NRTL 方程中分子对间的能量参数
H 摩尔焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; Henry 常数
 $\Delta H_i^\ominus$ 标准生成焓变(标准生成热), J
H 比焓, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
K 绝热指数; 气液平衡常数或分配系数; 化学反应平衡常数(*K_a*、*K_c*、*K_f*、*K_p*、*K_f*、*K_g* 分别指以活度、浓度、逸度、分压、摩尔分数、逸度系数等表示的化学反应平衡常数)
k 状态方程中的相互作用参数
M 摩尔质量(相对分子质量); 泛指摩尔性质或热力学函数

m 质量流量, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$; 多变指数; 质量, kg; 质量摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
N 物种数或分子数
n 物质的量, mol
p 压力(*p_{cm}*、*p_m* 分别指混合物的虚拟临界压力和虚拟对比压力), MPa
P 功率, W
p^{}* 饱和蒸气压, MPa
p_i 分压, MPa
Q 热量, J; 中间参数
q 单位质量传热量, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; 面积参数
R 摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r 压缩比; 体积参数
S 摩尔熵, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S 比熵, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T 绝对温度(*T_{su}*、*T_{cm}*、*T_m* 分别指参考环境温度、混合物虚拟临界温度和混合物虚拟对比温度), K
t 摄氏温度, °C; 时间, s
U 摩尔热力学能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
U 比热力学能, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
u 线速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; UNIQUAC 或 UNI-FAC 方程中分子或基团配偶能量参数
V_m 摩尔体积(*V_{cm}* 为混合物虚拟临界体积), m^3
W 功或流动功(*W_L*、*W_S*、*W_{SR}*、*W_{id}* 分别指损耗功、轴功、可逆轴功和理想功), J; 重量或质量分数
W 单位质量流体所做的功, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
X 基团摩尔分数或局部摩尔分数
x 液相组分摩尔分数; 干度
y 气相组分摩尔分数
Z 压缩因子(*Z_m* 指混合物虚拟压缩因子)
Z 位高, m; 进料组成或系统的总组成; 配位数; 固体的相组成

希腊字母

- α 相对挥发度;NRTL 方程中的有序参数;真实溶液中的活度系数
- β 模型参数;体积膨胀系数;化学式中元素的系数
- Γ 基团活度系数
- γ 组分活度系数(γ^L , γ^R 指组合部分和剩余部分对活度系数的贡献)
- Δ 性质变化或过程始、终态性质的差值
- δ 溶解度参数, $J^{1/2} \cdot m^{-3/2}$;微小的改变量
- ε 反应进度;容许误差
- ξ 制冷系数
- η 效率;气相分率
- Θ_m 特指基团 m 的面积分数
- θ 面积分数
- Λ Wilson 方程的相互作用参数
- λ Wilson 方程中分子对间的能量作用参数;待定参数
- μ 化学位(化学势), $J \cdot mol^{-1}$
- ν 化学反应计量系数;物质的计量系数; $\nu_k^{(i)}$ 特指分子 i 中基团 k 的数目
- ξ 局部体积分数
- Π 连乘符号
- π 相的数目
- ρ 密度, $kg \cdot m^{-3}$
- τ NRTL 或 UNIQUAC 方程中的相互作用参数
- V 比体积, $m^3 \cdot kg^{-1}$
- Φ 体积分数
- ϕ 逸度系数;体积分数
- χ Flory-Huggins 方程参数
- ψ UNIFAC 方程中的基团配偶参数
- ω 偏心因子;制热系数

符号的上标

- 0 标准态;初值;初态
- 偏摩尔性质;平均值

- Λ 混合物中的组分性质
- ∞ 无限稀释
- *
- * 理想气体;非对称归一化
- c 体积摩尔浓度标度
- E 过量性质;萃取相
- g 气相
- l 液相
- R 剩余性质
- s 饱和状态;固相
- V 气相
- id 理想状态
- (m) 质量摩尔浓度标度

符号的下标

- c 临界性质;体积摩尔浓度标度
- cal 计算值
- exp 实验值
- g 气相
- H 高温
- i, j, k, l 组分
- ij, ijk 两分子或三分子组分间的相互作用
- id 理想(功)
- L 低温;损耗(功)
- l 液态
- m 熔点(熔融态);质量浓度标度;混合物
- p 等压
- R 对比性质;参比态或参比物质
- S 溶剂;轴(功)
- T 等温
- t 总量;总性质
- V 等容
- x 液相摩尔分数标度
- y 气相摩尔分数标度
- I、II 不同的相;相的序号

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 化工热力学的发展和研究内容 /1
 - 1.1.1 化工热力学的发展 /1
 - 1.1.2 化工热力学的研究内容 /1
- 1.2 化工热力学的特点和限制 /2
- 1.3 热力学的基本方法 /2
 - 1.3.1 状态函数方法 /3
 - 1.3.2 数学演绎方法 /3
 - 1.3.3 理想化方法 /4
- 1.4 热力学的概念与定义 /4
 - 1.4.1 系统与环境 /4
 - 1.4.2 状态与性质 /5
 - 1.4.3 过程与循环 /6
 - 1.4.4 温 度 /6
 - 1.4.5 能、热和功 /6

第2章 流体的 p - V - T 性质 /8

- 2.1 纯物质的 p - V - T 关系 /8
- 2.2 流体的状态方程式 /9
 - 2.2.1 理想气体状态方程 /10
 - 2.2.2 维里方程 /11
 - 2.2.3 范德华方程 /13
 - 2.2.4 R-K 方程 /15
 - 2.2.5 SRK 方程 /17
 - 2.2.6 P-R 方程 /19
- 2.3 p - V - T 关系的普遍化计算 /20
 - 2.3.1 对应状态原理的统计力学基础 /20
 - 2.3.2 气体对比态原理的提出 /21
 - 2.3.3 普遍化状态方程式 /22
 - 2.3.4 两参数普遍化压缩因子图 /23

- 2.3.5 偏心因子与三参数压缩因子图 /26

- 2.3.6 普遍化第二维里系数关系式 /30

2.4 真实气体混合物 /31

- 2.4.1 Dalton 定律和普遍化压缩因子图联用 /32
- 2.4.2 Amagat 定律和普遍化压缩因子图联用 /32
- 2.4.3 虚拟临界参数 /33
- 2.4.4 混合规则 /34
- 2.4.5 G^E -EOS 混合规则 /36
- 2.4.6 真实气体混合物的状态方程式 /38

2.5 液体的 p - V - T 性质 /42

- 2.5.1 液体的状态方程 /42
- 2.5.2 普遍化关联式 /43
- 2.5.3 液体混合物的密度 /44
- 2.5.4 液体混合物的混合规则 /45
- 2.5.5 结构加和法 /45

习 题 /46

第3章 纯流体的热力学性质 /50

3.1 流体的热力学性质 /50

- 3.1.1 均相流体系统的热力学基本方程式 /50
- 3.1.2 点函数间的数学关系式 /51
- 3.1.3 Maxwell 关系式 /52
- 3.1.4 热力学函数的一阶导数间关系的推导 /54

3.2 热力学性质的计算 /56

- 3.2.1 理想气体的热力学性质 /56

- 3.2.2 剩余性质 /58
- 3.2.3 由状态方程求剩余焓和
剩余熵 /61
- 3.2.4 液体的焓变和熵变计算 /63
- 3.2.5 气体热力学性质普遍化
关联 /64
- 3.3 纯物质两相系统的热力学性质及
热力学图表 /75
 - 3.3.1 两相系统的热力学性质 /75
 - 3.3.2 水蒸气表 /76
 - 3.3.3 过冷水和过热蒸汽表 /77
 - 3.3.4 热力学性质图表 /77
 - 3.3.5 热力学性质图制作原理 /83
- 习 题 /84

第4章 溶液的热力学性质 /86

- 4.1 变组成系统的热力学性质 /86
 - 4.1.1 开系的热力学关系式和
化学势 /87
 - 4.1.2 偏摩尔性质 /88
 - 4.1.3 偏摩尔性质的计算 /89
- 4.2 逸度和逸度系数 /92
 - 4.2.1 逸度和逸度系数定义 /92
 - 4.2.2 纯气体的逸度和逸度系数 /94
 - 4.2.3 液体的逸度和逸度系数 /99
 - 4.2.4 混合物中组分的逸度和
逸度系数 /100
 - 4.2.5 混合物的逸度与其组分逸度
之间的关系 /108
 - 4.2.6 温度和压力对逸度的影响 /109
- 4.3 理想溶液和标准态 /110
 - 4.3.1 理想溶液的逸度、标准态 /111
 - 4.3.2 理想溶液和非理想溶液 /113
- 4.4 均相液体混合时的性质变化 /115
 - 4.4.1 混合体积变化 /115
 - 4.4.2 混合过程的焓变和焓-浓图 /117
 - 4.4.3 过量热力学性质 /120
- 4.5 活度和活度系数 /123
 - 4.5.1 定 义 /123
 - 4.5.2 标准态和归一化 /124

- 4.5.3 温度和压力对活度系数的
影响 /126
- 4.5.4 Gibbs-Duhem 方程 /126
- 4.5.5 Gibbs-Duhem 方程的应用 /128
- 4.6 活度系数与组成间的关系 /130
 - 4.6.1 非理想溶液的过量吉布斯
函数 /130
 - 4.6.2 正规溶液和无热溶液 /132
 - 4.6.3 伍尔型方程 /133
 - 4.6.4 基于局部组成概念的
方程式 /135
- 习 题 /142

第5章 流体相平衡 /147

- 5.1 相平衡的判据和相律 /147
 - 5.1.1 相平衡的判据 /147
 - 5.1.2 相 律 /149
 - 5.1.3 气液平衡的基本问题及
求解类型 /150
 - 5.1.4 气液平衡的热力学
处理方法 /151
- 5.2 气液平衡的计算 /156
 - 5.2.1 气液平衡相图 /156
 - 5.2.2 气液平衡计算类型 /161
 - 5.2.3 低压气液平衡 /163
 - 5.2.4 中压气液平衡 /168
 - 5.2.5 高压气液平衡 /172
- 5.3 实验数据确定活度系数 /174
 - 5.3.1 无限稀释活度系数的
定义及作用 /175
 - 5.3.2 根据气液平衡组成
求算端值 /177
 - 5.3.3 根据恒沸组成求算端值 /179
 - 5.3.4 根据总压-组成数据
求算端值 /180
 - 5.3.5 根据沸点-组成数据
求算端值 /181
- 5.4 热力学一致性检验 /181
 - 5.4.1 热力学一致性检验的概念 /181
 - 5.4.2 热力学一致性检验的
定性描述 /182

- 5.4.3 热力学一致性检验的
定量描述 /183
- 5.5 液液平衡 /185
 - 5.5.1 液液平衡相图 /185
 - 5.5.2 溶液的稳定性 /187
 - 5.5.3 液液平衡计算 /192
 - 5.5.4 从液液互溶度求算有关
方程中的配偶参数 /194
- 习 题 /196
- 第6章 化工过程能量分析 /200**
 - 6.1 热力学第一定律及其应用 /200
 - 6.1.1 能量的种类 /200
 - 6.1.2 能量守恒的基本关系式 /201
 - 6.1.3 封闭系统的热力学
第一定律 /202
 - 6.1.4 敞开系统中质量守恒定律和
热力学第一定律的表达 /202
 - 6.1.5 轴 功 /207
 - 6.1.6 热量衡算 /208
 - 6.2 热力学第二定律及其应用 /209
 - 6.2.1 热力学第二定律的
发现与表述 /210
 - 6.2.2 熵与熵增加原理 /211
 - 6.2.3 熵流与熵产 /215
 - 6.2.4 熵平衡 /215
 - 6.3 理想功、损耗功和热力学效率 /218
 - 6.3.1 理想功 /218
 - 6.3.2 损耗功 /221
 - 6.3.3 热力学效率 /223
 - 6.4 有效能 /224
 - 6.4.1 化工生产中几种主要的
能量形式 /224
 - 6.4.2 能量的级别 /226
 - 6.4.3 有效能 /226
 - 6.4.4 有效能的计算 /229
 - 6.4.5 有效能与理想功的异同 /236
 - 6.4.6 无效能 /237
 - 6.4.7 有效能平衡方程与有效能
效率及损失 /238
 - 6.5 典型化工单元过程热力学分析 /242
 - 6.5.1 流体流动过程 /242
 - 6.5.2 传热过程 /243
 - 6.5.3 分离过程 /245
 - 6.5.4 化学反应过程 /248
 - 6.6 化工过程热力学分析的三种基本
方法 /250
 - 6.6.1 热力学分析的三种方法 /251
 - 6.6.2 能量衡算法 /252
 - 6.6.3 熵分析法 /254
 - 6.6.4 有效能分析法 /256
 - 6.7 合理用能基本原则 /258
 - 习 题 /260
- 第7章 压缩、膨胀、动力循环与制冷循环 /265**
 - 7.1 气体压缩过程 /265
 - 7.1.1 压缩过程的热力学分析 /265
 - 7.1.2 等温压缩过程 /266
 - 7.1.3 绝热压缩过程 /267
 - 7.1.4 多变压缩过程 /269
 - 7.1.5 多级压缩 /272
 - 7.1.6 气体压缩的实际功耗 /274
 - 7.1.7 叶轮式压缩机 /275
 - 7.2 气体的膨胀 /275
 - 7.2.1 节流膨胀 /275
 - 7.2.2 对外做功的绝热膨胀 /277
 - 7.3 蒸汽动力循环 /280
 - 7.3.1 卡诺蒸汽循环 /280
 - 7.3.2 Rankine 循环 /281
 - 7.3.3 蒸汽参数对 Rankine 循环
热效率的影响 /285
 - 7.3.4 Rankine 循环的改进 /287
 - 7.4 制冷循环 /291
 - 7.4.1 理想制冷循环 /291
 - 7.4.2 蒸汽压缩制冷循环 /293
 - 7.4.3 制冷工质的选择 /297
 - 7.4.4 吸收式制冷 /299
 - 7.4.5 热 泵 /300
 - 7.5 深冷循环与气体液化 /303
 - 7.5.1 林德循环 /303

7.5.2 克劳德循环 /305

习 题 /307

第 8 章 化学反应平衡 /311

8.1 化学反应进度 /311

8.2 化学反应平衡分析 /315

8.3 温度对化学反应平衡常数的影响 /318

8.4 化学反应平衡计算 /321

8.4.1 气相反应 /321

8.4.2 液相反应 /324

8.4.3 压力、原料组成及惰性组分
对平衡组成的影响 /327

8.4.4 气液反应 /330

8.4.5 气固反应 /334

8.5 化学反应系统的相律与
Duhem 定理 /336

8.5.1 独立反应的确定 /336

8.5.2 化学反应系统的相律与
Duhem 定理 /337

8.6 复杂化学反应平衡 /338

8.6.1 通过确定系统中线性无关反应
进行计算 /338

8.6.2 用总吉布斯函数极值法
计算 /339

8.6.3 绝热反应平衡 /341

习 题 /343

附 录 /345

附表 A 单位换算表 /345

附表 B 某些物质的临界常数和
偏心因子 /345

附表 C 一些物质 Antoine 方程的
系数 /347

附表 D 水蒸气热力学性质表
(水蒸气表) /351

附表 E 物质的标准摩尔生成焓、标准摩
尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵
和标准摩尔热容 /358

附表 F 一些物质的液体热容温度关联式
系数 /362

附表 H 主要无机和有机化合物的标准
摩尔化学有效能 $E_{\text{xc}}^{\ominus}$ 以及温度修
正系数 ξ /365

附图 I 常用物质的热力学性质图 /367

参考文献 /371

第1章

绪 论

1.1 化工热力学的发展和研究内容

1.1.1 化工热力学的发展

热现象是人类最早接触到的自然现象之一,热力学正是在研究热现象的应用过程中产生的。早在 19 世纪中期,人们就确立了关于能量转化和守恒的热力学第一定律以及关于热机效率的热力学第二定律。这两个基本定律以及其他一些基本概念就构成了热力学的基础。热力学是一门研究能量、能量转换以及与能量转换有关的物质性质之间相互关系的学科,它既能预测物质状态变化的趋势,又能研究具有能量(热和功)效应系统的平衡。目前化工热力学已发展成为一门严密的、系统性极强的学科。化工热力学是化学工程学的重要组成部分,是化工过程开发、研究和设计的理论基础。

1.1.2 化工热力学的研究内容

化工热力学的主要研究内容在于设计分离过程、确定化学反应器所需的相平衡和化学反应平衡的数据、参数和状态,以及对化工过程进行热力学分析。

(1)降低原料消耗,减少环境污染和不用剧毒物质为原料等,要求发展新的合成工艺。可以用热力学的方法来判断这些新工艺是否可行,以及在什么条件下才可行,将对节省过程开发中的人力、物力和研究时间有很大的帮助。

(2)提高产品质量是化工生产始终不渝的任务,特别是高新技术的出现和人类健康的要求,需要有高纯度的产品。

(3)化工生产中,在设计、生产操作和产品质量控制中需要大量的多元相平衡数据,以便在冷凝、汽化、闪蒸、液相节流、蒸馏、吸收、萃取和吸附等单元操作中应用。这些都是提高分离设备效率,创造新型和大型分离设备的必备条件,也是减少能耗的基础工作。

(4)过程开发中的关键步骤是如何把实验室成果进行放大,实现工业化。这不仅需要运用化学工程的原理和方法,还需大量的基础数据,包括热力学数据和其他化工物性数据。为此,物质性质的估算、状态方程的开发、对应态原理的运用都是必须做好的热力学基础工作。在实际应用中,不仅要求计算纯物质的物性数据,更需要计算混合物的数据。因此,混合物的热力学性质研究和计算已成为化工热力学的主攻方向之一。

(5)物料衡算和热量衡算是化工工艺设计的基础,是决定生产过程中所需设备数目和设备主要尺寸的依据,其中热量衡算就是热力学第一定律的具体应用。

1.2 化工热力学的特点和限制

经典热力学有两个特点:不研究物质的结构和不考虑过程的细节,由此决定了其优缺点;用严格热力学导出的结论,没有任何假想成分,可靠性大。但因为不研究物质的结构,不考虑过程的机理,就不能对现象有更深刻的理解。经典热力学只能处理平衡问题,只要知道系统的初态和终态,就可计算热力学状态函数的改变量。

图 1-1 表达了化工热力学和化学工程各分支学科间的关系。由此可以看出,化工热力学的确是化学工程的基础部分,犹如砌墙,它是第一层和第二层砖块,没有它,是无法有高层建筑。当然,化工热力学本身还不是高层建筑,但它却是过程和产品开发中不可缺少的一个组成学科。

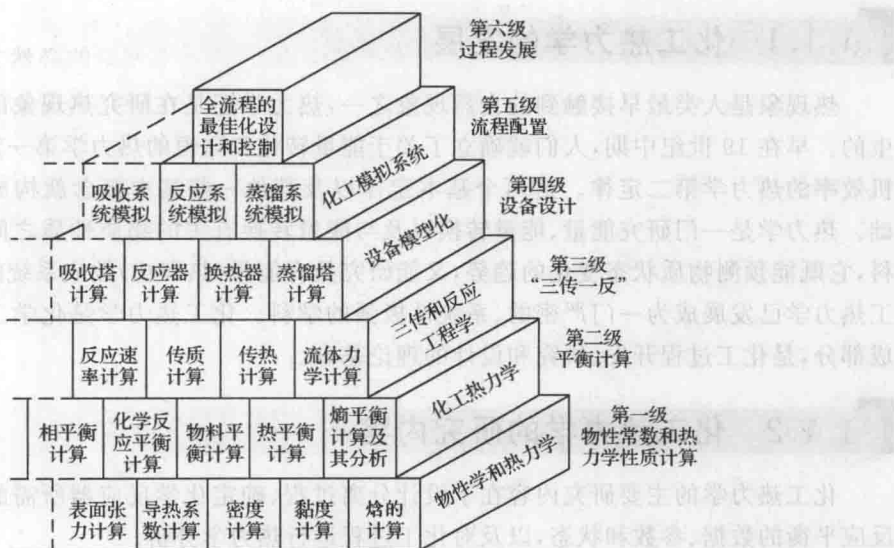


图 1-1 化工热力学和化学工程各分支学科间的关系

经典热力学最大的不足在于其不能定量地预测物质的宏观性质。统计热力学通过配分函数的概念把分子系统的统计行为和物质的宏观性质联系起来,并预测了这些性质。但目前尚停留在简单系统的性质计算上,对于化学及其相关工业中常见的复杂或非理想系统的计算,尚存在很大的困难。

分子热力学模型的理论性较强,需要的实验数据较少,随时可以利用物理和化学理论的成果来提高模型的理论水平,从而推广其应用范围,或提高其关联和推算的精度。

1.3 热力学的基本方法

热力学是一门宏观科学,它所研究的对象是由大量微观粒子所构成的宏观系统。一般情况下,认为系统的动能和势能没有变化,或其变化可以忽略不计,并认为系统的状态是平衡的。

热力学理论是建立在热力学第一、第二定律基础上的。这两个定律是人类大量实践经验的总结,是自然界和人类各种活动的普遍规律。因此,热力学的结论具有普遍意义。

由热力学基本定律出发,建立宏观性质间普遍联系的网状结构所用的方法有:状态函数方法、数学演绎方法及理想化方法。

1.3.1 状态函数方法

状态函数方法是热力学的独特方法。关于过程的能量转换以及转换方向和限度两方面的问题,热力学都是以状态函数关联式的形式给出答案的。

状态函数方法还为计算一些实际问题提供了简捷的方法。因为状态函数的变化只和系统的初、终态有关,而与该变化的途径无关。因此,可以利用物质的热力学性质数据,来计算一些实际难测而又必需的数据。也可以对不可逆过程的状态函数变化,按易于计算的可逆过程状态函数变化进行计算。状态函数的变化与过程的途径无关的性质,不仅提供了算法,也扩大了热力学原理的应用范围。

状态函数方法是以热力学第一、第二定律为基础的热力学理论的必然方法。热力学第一、第二以及第零定律(热平衡定律)抽象出热力学能(U)、熵(S)、温度(T)三个基本的函数。它们之所以成为热力学的基础,就在于它们都是状态函数,它们的变化值在指定的初、终态间,与所取途径无关。

由于 U 、 S 、 T 都是状态函数,可进行微分,这就导出了包括全部基本原理的方程。由热力学第一定律导出

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-1)$$

由热力学第二定律定义了熵

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1-2)$$

并导出熵判据

$$dS \geq 0 \quad \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{matrix} \quad (\text{孤立系统}) \quad (1-3)$$

由热力学第一、第二定律并结合辅助状态函数 G 的定义可导出

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (1-4)$$

结合前面介绍的热力学基本原理的内容,可以看到正是在这样几个基本方程的基础上,结合对各类问题的具体分析,导出了适用于各类问题的状态函数间的关系式。这样就从整体上形成了热力学独特的状态函数方法。

1.3.2 数学演绎方法

热力学的基本方法是数学演绎法,其核心在于以热力学定律作为公理,将它们应用于物理化学系统中的相变化和化学变化等过程,通过严格的逻辑推理,得到许多必然性的结论。

热力学数学演绎方法具有如下特点:

(1)演绎法的基点是热力学基本定律

热力学定律指出了能量转换、过程的方向和限度的普遍规律,以及相变化、化学变化的

能量转换、过程的方向和限度的规律。因此,由热力学基本定律出发,运用演绎推理方法,就可得到适用于相变化和化学变化的具体规律。

(2) 热力学演绎方法的手段和工具是数学方法

热力学基本定律只定义了三个最基本的状态函数,并得到了几个表达基本定律意义的方程式和不等式。因此在运用热力学基本定律于各类问题时,要具体分析各类问题的特点,经过数学演绎,得到适用某类问题的结论。在热力学理论系统中,自始至终运用数学演绎方法,特别是采用了以多元函数微分为主要工具的函数演绎方法。

(3) 热力学演绎方法具有鲜明的层次性

推理是基于事物客观上的类属关系,而客观事物的类属关系在各个平衡判断间具有鲜明的层次。热力学其他方面的演绎也都具有这个特点。

1.3.3 理想化方法

理想化方法是热力学的重要方法,包括系统状态变化过程的理想化和系统热力学性质的理想化。

1. 系统状态变化过程的理想化

主要是可逆过程的概念,可逆过程的基本特点是:在同样的条件下,正、逆向过程都能任意进行。而且当逆向过程进行时,系统和环境在过程中每一步的状态,都是正向进行时的重演。

客观世界并不存在可逆过程,它是一种科学的抽象,实际过程只能无限趋近它。但可逆过程这一概念很重要。从理论意义上讲,正是为了研究自发不可逆过程的规律性,才引出可逆过程的。另一方面,只有在可逆过程中,才能将功和热这两个过程变量用系统的状态函数表示。从应用意义上讲,可逆过程效率最高。

2. 系统热力学性质的理想化

热力学演绎推理中引入了三个理想化系统:理想气体、理想气体的混合物和理想溶液。引入它们的目的是为了解释系统的性质,而是在一定条件下,代替真实系统,以保证热力学演绎推理的简单易行和目的明确。因此引入理想系统并将热力学应用于理想系统的性质,利用已知的热力学公式,对其进行简单的改变,使之适用于真实系统,对于解决真实系统的性质可以提供简便的方法,并起着纽带和桥梁的作用。

1.4 热力学的概念与定义

1.4.1 系统与环境

热力学分析中,首先要明确研究的对象。所谓系统,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)。系统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。根据系统与环境间的相互联系,热力学系统可分为:

(1) 孤立系统

系统和环境之间既无物质交换又无能量交换,这种系统就称为孤立系统。