

高等学校教材

# 化工热力学教程

马沛生 主编  
夏淑倩 邱挺 陈效宁 编

 高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

# 化工热力学教程

Huagong Relixue Jiaocheng

马沛生 主编

夏淑倩 邱挺 陈效宁 编



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

## 内容提要

本书是一本比较精练的化工热力学教材。在不削弱有关流体  $pVT$  关系、纯物质(流体)的热力学性质、均相混合物热力学性质、相平衡、化工过程能量分析、压缩、动力循环与制冷循环、反应热、反应平衡常数及其计算、物性数据的估算等主干内容的前提下,力求通过与应用相结合使抽象的概念更易理解,并在本书的最后两章中结合化工热力学的应用与发展作出了较为全面的分析和总结。

本书可供化学工程与工艺、环境工程、应用化学等专业学生使用,特别适用于化工热力学少学时或先导课程为物理化学少学时的化工热力学课程教学。也可用作工程硕士的教材,还可供化工企业、设计院及研究院的科技人员参考使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工热力学教程/马沛生主编. —北京:高等教育出版社, 2011. 1

ISBN 978-7-04-030694-1

I. ①化… II. ①马… 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(2010)第 215614 号

策划编辑	付春江	责任编辑	刘佳	封面设计	张楠
责任绘图	尹莉	版式设计	张岚	责任校对	姜国萍
责任印制	朱学忠				

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 北京明月印务有限责任公司

购书热线 010-58581118  
咨询电话 400-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×1092 1/16  
印 张 18.5  
字 数 450 000

版 次 2011 年 1 月第 1 版  
印 次 2011 年 1 月第 1 次印刷  
定 价 29.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 30694-00

# 前 言

化工热力学是化学工程学科的一个重要分支,是化学工程或化学工艺专业的学生必须掌握的,也是化工类专业必修的课程。

目前各高校安排化工热力学课程的教学学时数一般为 32~64 学时,而常用的教材大都是按 64 学时安排的,因此少学时(指 32 学时左右)的学校使用这些教材有一定的困难,而本书是按 32~48 学时编写的。另外,本书还考虑先导课程(物理化学)少学时的情况,对于这样的学生也需要有不一样的化工热力学教材。由于本书更强调化工热力学的应用,因此也适合工程硕士使用。基于以上考虑,本书的特点是:

(1) 明确目标。集中于化工计算及设计所需和后续课程所需,化工计算及设计是学生就业基本能力的重要组成部分,后续课程包括化工分离、反应工程、化学工艺、毕业设计等。

(2) 减少推导。推导是化工热力学的重要内容,但考虑到绝大多数学生学习化工热力学是为了使用热力学,而不是为了发展热力学。因此对不影响使用的推导过程从略。

(3) 适当与物理化学重复。为使物理化学少学时的学生能顺利学习,本书有些内容与物理化学重复。

(4) 开阔眼界。化工热力学的一个重要分支——化工数据在本书中列为一章,但只作为入门,这些内容的字数在 2 万以下。对环境热力学也有简单的提及。

(5) 与考研接轨。一些学校化学工艺或化学工程硕士生入学考试有化工热力学课程,本课程范围及深度达到该考试的要求。

基于以上考虑,本书字数在 45 万字上下。其主要内容为能量计算和组成计算,前者主要是不同温度、压力下的焓变和冷冻计算,后者主要是相平衡和化学平衡,作为共同的基础是  $pVT$  及热力学过程性质,延伸的内容是物性数据的估算。

本书的最后两章安排了总结性内容,其中第 10 章结合化学工艺及设计计算讨论化工热力学的应用,这章内容与前面各章可以前后呼应,在前面的讲授中也可以引用。第 10 章的内容可以作为化工热力学实用意义的总结,也可以在今后工作中查阅之用。强调通过应用来理解化工热力学也是本书特点之一。第 11 章是对化工热力学内容的总结,也为化工热力学的发展方向进行了梳理,在这章学习时应该与第 1 章绪论相呼应。这两章可供学生在学习课程后进一步体会本课程的重要性及与其他课程的关系,还可理解学科今后的发展方向,也可作为学生在毕业设计和在工作中复习或使用化工热力学的切入点。

本书除可作为教材外,也可供化工设计院、研究院、化工厂技术人员作为化工热力学方面参考书,特别适用于对热力学不很熟悉的技术人员。

本书由马沛生主编并编写第1章、第9章、第10章、第11章及附录,夏淑倩编写第2章、第3章、第4章,邱挺编写第6章、第7章,陈效宁编写第5章、第8章。

编者力图使本书有较大的使用面及实用性,但编者水平有限,不当之处恳请批评指正。

编者

2010年10月

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1	2.7.1 混合规则 .....	25
1.1 热力学的由来及发展 .....	1	2.7.2 流体混合物的虚拟临界 参数 .....	25
1.2 化工热力学的主要内容 .....	2	2.7.3 气体混合物的第二 virial 系数 .....	26
1.3 几个典型化工计算中的化工 热力学 .....	2	2.7.4 混合物的立方型状态 方程 .....	27
1.4 化工热力学的发展 .....	3	本章小结 .....	29
1.5 化工热力学的学习方法 .....	4	习题 .....	30
第 2 章 流体的 $pVT$ 关系 .....	5	第 3 章 焓、熵、热容与温度、压力的 关系 .....	33
2.1 流体的 $pVT$ 关系及其 重要性 .....	5	3.1 化工计算中的焓和熵 .....	33
2.2 纯物质 $pVT$ 的相行为 .....	6	3.2 热力学性质间的关系 .....	34
2.2.1 $pVT$ 图 .....	6	3.2.1 热力学基本方程 .....	34
2.2.2 $p-V$ 图 .....	6	3.2.2 Maxwell 关系式 .....	34
2.2.3 $T-V$ 图 .....	8	3.3 热容 .....	35
2.2.4 $p-T$ 图 .....	8	3.3.1 理想气体热容 .....	35
2.3 对比态原理及其在 $pVT$ 关系 中的应用 .....	9	3.3.2 真实气体热容 .....	36
2.3.1 对比态原理 .....	9	3.3.3 液体和固体热容 .....	36
2.3.2 三参数对比态原理 .....	9	3.4 不同温度、压力下的单相流体 焓变的计算 .....	37
2.4 流体的状态方程 .....	13	3.4.1 真实流体的剩余性质 .....	38
2.4.1 理想气体状态方程 .....	13	3.4.2 剩余焓与 $pVT$ 的关系 .....	39
2.4.2 virial 方程 .....	13	3.4.3 利用不同的 $pVT$ 关系 计算剩余焓 .....	39
2.4.3 立方型状态方程 .....	15	3.5 不同温度、压力下的单相流体 熵变的计算 .....	43
2.4.4 多参数状态方程 .....	20	3.5.1 剩余熵与 $pVT$ 的关系 .....	43
2.5 普遍化状态方程 .....	20	3.5.2 利用不同的 $pVT$ 关系 计算剩余熵 .....	44
2.5.1 普遍化第二 virial 系数 .....	20	3.6 蒸气压和蒸发焓 .....	47
2.5.2 普遍化立方型状态方程 .....	22		
2.6 流体 $pVT$ 关系的比较 .....	23		
2.7 真实流体混合物的 $pVT$ 关系 .....	24		

3.7 热力学性质图表 .....	50	4.6.2 标准态的选择 .....	82
3.7.1 两相系统的热力学 性质 .....	50	4.6.3 不同标准态活度系数的 关系 .....	84
3.7.2 热力学性质图 .....	51	4.6.4 超额性质 .....	86
3.7.3 热力学性质表 .....	53	4.7 活度系数与组成关联式 .....	88
3.7.4 热力学性质图、表的应用及 局限性 .....	54	4.7.1 van Laar 方程和 Margules 方程 .....	88
3.8 化工生产过程中流体 $pVT$ 及 焓变计算举例 .....	55	4.7.2 局部组成型方程 .....	89
本章小结 .....	57	4.7.3 不同活度系数关联式的 比较与选择 .....	93
习题 .....	57	本章小结 .....	94
<b>第 4 章 偏摩尔性质、逸度和活度</b> .....	<b>59</b>	习题 .....	94
4.1 变组成系统热力学关系 .....	59	<b>第 5 章 相平衡</b> .....	<b>97</b>
4.2 偏摩尔性质 .....	60	5.1 概论 .....	97
4.2.1 定义及热力学关系 .....	60	5.2 相平衡基础 .....	97
4.2.2 偏摩尔性质之间的热力学 关系 .....	62	5.2.1 平衡判据 .....	97
4.2.3 偏摩尔性质的计算 .....	63	5.2.2 相律 .....	98
4.2.4 Gibbs-Duhem 方程 .....	65	5.3 汽液平衡相图 .....	99
4.3 逸度和逸度系数 .....	66	5.3.1 中、低压下二元汽液平衡 相图 .....	99
4.3.1 逸度和逸度系数的 定义 .....	66	5.3.2 高压下汽液平衡 相图 .....	104
4.3.2 温度和压力对逸度的 影响 .....	68	5.4 中、低压下汽液平衡的计算 .....	106
4.3.3 逸度和逸度系数的 计算 .....	68	5.4.1 活度系数法 .....	106
4.3.4 液体的逸度 .....	75	5.4.2 状态方程法 .....	107
4.4 混合过程性质变化 .....	76	5.4.3 低压(或常压)下汽液 平衡简化计算式 .....	108
4.4.1 混合性质 .....	76	5.4.4 泡点和露点的计算 .....	109
4.4.2 混合焓变和焓浓图 .....	77	5.5 $K$ 值法、闪蒸及高压汽液平衡 计算 .....	111
4.5 理想溶液 .....	80	5.5.1 $K$ 值法 .....	111
4.5.1 概念的提出 .....	80	5.5.2 烃类系统的 $K$ 值法 .....	111
4.5.2 理想溶液的模型与标 准态 .....	80	5.5.3 闪蒸及其计算 .....	114
4.5.3 理想溶液的特征及其 关系式 .....	81	5.5.4 高压汽液平衡的计算 .....	115
4.6 活度与活度系数 .....	81	5.6 液液平衡 .....	116
4.6.1 定义 .....	81	5.6.1 液液平衡的热力学 基础 .....	116
		5.6.2 平衡相图 .....	116

5.6.3	液液平衡关系式及 计算 .....	118	6.2.1	生成 Gibbs 自由能 .....	138
5.7	气液平衡 .....	120	6.2.2	反应进度 .....	139
5.7.1	不同压力下的气液 平衡 .....	120	6.2.3	反应平衡的判据 .....	140
5.7.2	压力对气体溶解度的 影响 .....	121	6.2.4	反应平衡常数 .....	141
5.7.3	温度对气体溶解度的 影响 .....	121	6.2.5	温度对平衡常数的 影响 .....	143
5.7.4	气液平衡计算方法 .....	121	6.2.6	平衡组成计算 .....	144
5.8	固液平衡 .....	123	6.2.7	平衡计算实例与反应条件 选择 .....	149
5.8.1	固液平衡的热力学 关系 .....	123	本章小结 .....		151
5.8.2	不同简化情况下固液 平衡计算式及相图 .....	123	习题 .....		152
5.8.3	生成固体化合物固液 平衡相图 .....	126	<b>第 7 章 化工过程能量分析</b> .....		154
5.8.4	固体物质在溶剂中溶解度 计算式 .....	127	7.1	能量守恒与转化——热力 学第一定律 .....	154
5.8.5	三元系固液平衡相图及 计算 .....	127	7.2	能量的质量和级别 .....	157
5.9	气固平衡和固体(或液体)在 超临界流体中的溶解度 .....	128	7.2.1	熵产生 .....	157
5.9.1	气固平衡 .....	128	7.2.2	熵平衡 .....	158
5.9.2	超临界萃取 .....	129	7.3	理想功、损失功、有效能 .....	160
5.10	相平衡在化工中的应用 实例 .....	130	7.3.1	理想功 .....	160
本章小结 .....		131	7.3.2	损失功 .....	161
习题 .....		132	7.3.3	有效能 .....	162
<b>第 6 章 反应热与反应平衡</b> .....		135	7.4	化工过程能量的热力学分析 方法及合理用能 .....	165
6.1	燃烧焓、生成焓与反应热 .....	135	本章小结 .....		166
6.1.1	标准燃烧焓与标准 生成焓 .....	135	习题 .....		166
6.1.2	标准反应热 .....	136	<b>第 8 章 压缩蒸汽动力循环与 制冷</b> .....		168
6.1.3	温度对标准反应热的 影响 .....	137	8.1	气体的压缩 .....	168
6.1.4	工业反应热计算实例 .....	137	8.1.1	压缩过程的热力学 分析 .....	168
6.2	化学反应平衡 .....	138	8.1.2	多级压缩 .....	172
			8.2	膨胀过程 .....	174
			8.2.1	节流膨胀 .....	175
			8.2.2	绝热做功膨胀 .....	177
			8.3	蒸汽动力循环 .....	179
			8.3.1	Rankine 循环及其热 效率 .....	179
			8.3.2	提高 Rankine 循环热	



效率的方法 .....	182	的对比态法 .....	204
8.4 制冷循环 .....	184	9.3.6 对比态法和状态方程法 .....	205
8.4.1 理想制冷循环 .....	184	9.4 基团贡献法 .....	205
8.4.2 蒸汽压缩制冷循环 .....	185	9.4.1 概述 .....	205
8.4.3 热泵 .....	187	9.4.2 发展和分类 .....	206
8.4.4 制冷剂的选择 .....	188	9.4.3 沸点和临界性质的估算	
8.4.5 载冷剂 .....	190	——基团法的一组实例 .....	207
8.5 深冷循环与气体液化 .....	190	9.5 UNIFAC 法 .....	216
8.5.1 Linde(林德)循环 .....	190	9.6 辛醇/水分配系数及其估算 .....	217
8.5.2 Claude(克劳德)		9.6.1 定义和表达式 .....	217
循环 .....	193	9.6.2 估算方法 .....	217
8.6 工程热力学在化工中的应用 .....	194	本章小结 .....	222
8.6.1 利用带有膨胀机的装置		习题 .....	223
回收合成氨尾气中的氨 .....	195	<b>第 10 章 化工热力学应用回顾 .....</b>	<b>224</b>
8.6.2 空气分离 .....	195	10.1 一个化工流程计算中的	
8.6.3 乙烯、丙烯的深冷		化工热力学 .....	224
分离 .....	195	10.1.1 变换反应中的热力学 .....	224
8.6.4 热泵在乙烯精馏工艺中的		10.1.2 合成反应中的热力学 .....	225
运用 .....	196	10.1.3 气体清净中的热力学 .....	226
8.6.5 液化气体的贮存和		10.1.4 压缩过程中的热力学 .....	227
运输 .....	196	10.1.5 甲醇精制过程中的	
本章小结 .....	197	热力学 .....	227
习题 .....	197	10.2 化工热力学与化工设计 .....	228
<b>第 9 章 物性数据的估算 .....</b>	<b>200</b>	10.2.1 在物料衡算中的	
9.1 概述 .....	200	化工热力学 .....	228
9.1.1 化工数据的定义及		10.2.2 在能(热)量衡算中的	
内容 .....	200	化工热力学 .....	228
9.1.2 化工数据的“质量” .....	200	10.2.3 在设备计算中的化工	
9.2 估算化工数据的必要性及		热力学 .....	229
要求 .....	201	10.3 化工设计软件中的化工	
9.3 对比态法 .....	202	热力学 .....	229
9.3.1 二参数法 .....	202	10.4 化工热力学在精细化学品	
9.3.2 三参数法 .....	203	生产中的应用 .....	230
9.3.3 使用沸点参数的		10.4.1 石油化工与精细化工 .....	230
对比态法 .....	203	10.4.2 化工热力学应用于精细	
9.3.4 使用第四参数(极性参数)		化工时的特点 .....	230
的对比态法 .....	204	10.4.3 精细化工过程中的化工	
9.3.5 使用量子参数(第五参数)		数据 .....	231

10.5 化工热力学在能源与 环境中的应用 .....	232	数据 .....	240
本章小结 .....	233	附录四 一些物质的标准热化学 数据 .....	243
习题 .....	233	附录五 一些物质的 Antoine 方程 系数 .....	249
<b>第 11 章 总览</b> .....	234	附录六 一些物质的理想气体 热容温度关联式系数 .....	257
11.1 化工热力学内容提要 .....	234	附录七 饱和水和水蒸气表 .....	260
11.2 化工热力学与分子热 力学 .....	235	附录八 过冷水和过热水 蒸气表 .....	274
11.3 特殊系统的化工热力学 计算 .....	235	附录九 空气的 $T-S$ 图 .....	279
11.4 化工热力学展望 .....	236	附录十 氨的 $t-S$ 图 .....	280
本章小结 .....	236	附录十一 氨的 $\ln p-H$ 图 .....	281
<b>附录</b> .....	238	<b>主要符号表</b> .....	282
附录一 基本常数表 .....	238	<b>参考文献</b> .....	284
附录二 常用单位换算表 .....	238		
附录三 一些物质的基本物性			

# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 热力学的由来及发展

热力学研究是从人类对热的认识开始的。1593年, Galileo(伽利略)制出了第一支温度计,使热学研究开始定量,也带动了与物质热性质有关的研究,如相变温度(沸点、熔点等)、相变热的测定。到1784年,有了比热容的概念,才从概念上把“温度”与“热”区分开。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(所谓热动说),并在后面热力学中认识到热是过程中因温度不同系统与环境交换的能量。

蒸汽机的发明及使用,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了一个上限。这可以说是热力学这门科学的萌芽,由此也可知热力学的研究从一开始就是被工程应用所推动的,研究成果又可以直接为工程服务的。

热力学(thermodynamics)这个中英文文字本身就是把热与力结合起来了,由于时代的需要研究了机械运动、热、电等各种现象的普遍联系及其定量规律。1738年 Bernoulli(伯努利)的机械能守恒定律是所提出的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,在相近时间段内有多位科学家独立地提出了热力学第一定律。

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。

热力学第一定律和热力学第二定律的建立,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(福勒)补充了关于温度定义的定律,称为热力学第零定律,热力学更趋于完善。

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)、材料学(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,讨论工艺条件及工艺介质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,又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(chemical engineering thermodynamics),也可理解为是化学工程热力学,它包括化学热力学的各项主要内容,并且,化工热力学更强化了对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,更要解决相平衡问题,并能计算各种条件下各相组成。与化学热力学相比,化工热力学也更关注压力对能量与组成的影响。

## 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,这表达了化工热力学学科基本成熟,虽然其主要内容在不断丰富,但大致已定型。

化工热力学也包括热力学第一定律和热力学第二定律,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,也初步讨论了其在化学平衡及相平衡中的应用,也延伸到逸度、活度及 Gibbs(吉布斯)自由能这些概念。在化工热力学中进一步利用这些函数的数学模型,给出相平衡条件与各相组成间的关系,在解决化学工业中组分分离极限的同时,也奠定了分离操作的相平衡理论基础,并扩大了热力学的使用范围。此外,化工热力学也包括了在化工中广泛使用的有关工程热力学的内容,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的计算及预测,后者更复杂些。在相平衡的计算中,化工热力学要面对各种不对称体系(极性及分子大小的差异),也要能解决高压、高温条件下相平衡计算。在化工热力学计算中, $pVT$ 关系、逸度、活度等都是必不可少的“工具”,而使用这些工具解决实际问题时又常常需要一些经验或半理论的模型,因此在化工热力学课程中必须对这些概念与模型从理论到计算进行更多的讨论。

化工热力学还有一些分支,其中之一是化工数据,包括化工数据的测定、收集、评价、关联及估算,以适应由于化合物品种极其繁多所导致的数据缺乏而难于运用关系式计算的困难。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,除个别问题外,主要是相平衡。这两个分支在化工热力学中还只是辅助的内容,在本书中只作了一些简要的介绍。

## 1.3 几个典型化工计算中的化工热力学

从不同角度所理解的化工计算中都需要化工热力学。

(1) 在流体力学、传热、传质计算中需要化工热力学 在化工原理(或称单元操作)课程中离不开“准数”,而在这些准数中含有许多热力学性质,以使用最多的雷诺(Reynolds)数( $Re$ )为例,

其中就含有密度( $\rho$ ),而密度就属  $pVT$  关系,另外,如普朗特(Prandtl)数( $Pr$ ),就必须有比定压热容( $c_p$ ),这也是热力学性质。也就是说,缺乏  $\rho, c_p$  这些热力学性质时就无法使用准数。

在传质计算中,精馏是分离液体混合物最重要的手段,而要正确进行精馏操作或进行合理的设计必须有相平衡曲线(关系),即各组元汽液相组成之间关系是实现精馏分离计算或操作的基础,而汽液相组成关系是化工热力学重要内容之一。其他吸收、萃取、结晶等操作及计算也是基于各类相平衡关系基础上的。

(2) 在化工设计中需要化工热力学 化工设计中化工计算是关键内容之一。计算内容主要包括物料衡算、能(热)量衡算和设备计算,这些计算都是离不开化工热力学的。化工热力学中的相平衡是决定汽化、冷凝、闪蒸、精馏、吸收、萃取、结晶中各相组成分布的决定因素,可以说,缺乏化工热力学方法,整个物料衡算将无法进行。能量衡算中关键是焓差的计算,利用化工热力学方法计算不同温度、压力下的相对焓值,可计算过程能耗,另外,多种功值的计算也离不开化工热力学。在设备计算中相平衡关系是各种分离设备高度(塔板数或传质单元数)的决定性因素之一,塔径计算也需要用  $pVT$  关系计算的气液密度,同样在反应器容积或管径计算中同样需要气液密度。

化工热力学是化学工程学科的主要分学科之一,也是相关课程——分离工程、反应工程、过程模拟等课程的基础,因为这些课程的计算都离不开化工热力学的数学关系及数据,因此化工热力学是化学工程与工艺的基础课程之一。

为使本课程的学习者进一步了解化工热力学的重要性,在本课程的第 10 章及第 11 章中还要展开讨论,也建议学习者在学习本课程后再看一下本节内容。

化工热力学在化工计算中具有不可替代的地位,但与其他热力学一样,也是有局限性的。主要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,例如汽液相平衡关系用于确定精馏塔理论板数,但板效率或等板高度就不能由化工热力学解决了。另外,化工热力学基本上不涉及微观,因此理论上有限性,虽然有望通过分子热力学(见下一节)解决此项困难,但在相当长时间内不能有根本的改变。

## 1.4 化工热力学的发展

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,看重状态的起点和终点,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  $pVT$  的实验数据结合热力学关系式,计算热力学能、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,达到热力学的一个重要目标,可以少做甚至不做实验;而混合物真实流体  $pVT$  数据是不能直接由热力学方法准确计算,缺乏可靠的  $pVT$  数据时也无法准确得到相平衡数据的。

分子热力学以微观角度并应用统计的方法,研究大量粒子群的特性,将宏观性质看成是相应的微观量的统计平均量,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。由于分子结构十分复杂,又要求同时考虑分子内作用力和分子间作用力,因而目前统计力学只能处理比较简单情况,所得的结果基本上

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中也越来越多使用(或包括)分子热力学的成果,由于理论计算的困难,在使用分子热力学解决实际问题时,从微观结果导出的模型及相应的计算式难于直接应用,不得不使用实验数据确定参数或加入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,扩充了热力学在化工中的使用范围,此项工作刚开始,且进展缓慢;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的环境限制做出贡献,所用方法主要是化工热力学中的相平衡关系。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。

为解决化工热力学问题首先要有模型、方程,另外在计算中或使用这些方程时必须要有化工数据,若没有这些数据,好的方程也只限于定性的指导。化工数据早已成为化工热力学的一个分支。

作为学习化工热力学的基础,本书限于经典热力学或传统的化工热力学范围,但也要为分子热力学作出一些说明,并引入部分分子热力学的成果。本书在传统化工热力学框架外,虽有化工数据一章,但只是入门知识,有关环境热力学内容也只是提到而已。

作为本书的总结,在本书第 11 章还要简要讨论分子热力学。

## 1.5 化工热力学的学习方法

化工热力学中有很多抽象的概念,也有很多的计算方法,有更多的计算方程,这些内容都不该是死记硬背的。学习者应该做到:

(1) 复习物理化学中热力学中相关内容。

(2) 理解计算方法和方程的理论基础,并由此了解方法的优点及局限性,在此过程中往往要同时了解产生这些方程的物理模型,由于课程性质的限制,在课程中不可能完全在物理及数学基本关系上给出严格的推演,因此往往只是定性的指导。

(3) 从应用的角度理解这些方程和概念也是很重要的,可以说,不通过应用是难于掌握化工热力学的。

(4) 学习化工热力学不是一蹴而就的,在学习该课程时要把它与其他课程(特别是化工原理)中的作用联系起来理解;在化工热力学课程学习后的其他重要课程学习中,要经常主动与化工热力学联系,特别是在分离工程、反应工程和过程模拟等课程中,化工热力学是这些课程的重要基础之一;在结业工作中,特别在毕业设计中要使用许多化工热力学知识,这又是提高和巩固化工热力学知识的重要途径;也很期望学生在毕业后结合工作提高热力学的研究能力。

(5) 化工热力学(或者热力学)与人们的生活也是息息相关的。例如氧在水中的溶解度随温度的变化影响着鱼类的生存;液化气混合物或冷冻剂的蒸气压决定其使用条件。因而我们要结合日常生产生活勤思考,这也是掌握化工热力学的好方法。

最后,建议在学习本课程后再看一遍本章内容。

# 第 2 章

## 流体的 $pVT$ 关系

### 2.1 流体的 $pVT$ 关系及其重要性

众所周知,物质的状态及性质是与其温度、压力密切相关的,如在恒定压力下,随着温度的升高,物质的状态会由固体变为液体,甚至变为气体;并且随着其温度、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。而在化工过程中涉及的物质多数是流体——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。

(1) 可以通过流体  $pVT$  的定量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。

(2) 流体的  $pVT$  是可以通过实验直接测量的,而许多其他的热力学性质如热力学能  $U$ 、焓  $H$ 、熵  $S$ 、Gibbs(吉布斯)自由能  $G$  等都不方便直接测量,它们需要利用流体的  $pVT$  数据和热力学基本关系式进行推算。因此,流体  $pVT$  关系的另一个重要用途是用来计算其他热力学性质,如根据  $pVT$  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  $pVT$  关系。

综上,对流体  $pVT$  关系的研究是一项重要而且基础的工作,它是化工过程开发、设计、安全操作及科学研究中必不可少的基础数据,它在热力学研究中具有举足轻重的作用。

此外,虽然可以通过实验测定一定条件下的  $pVT$  数据,但对于其定量关系及连续性方程的研究同样具有重要的意义。这是由于:

(1) 测定  $pVT$  数据的实验工作是一项费时耗资的工作,特别是在高温高压下的实验,操作困难,且技术难度高,有时有危险性,并且目前存在的化合物种类繁多,混合物更是不计其数,要完全依赖实验测定是不可能的。

(2) 利用  $pVT$  数据及热力学关系式计算其他热力学性质时需要进行求导或者积分计算,离散的数据不方便进行这些操作,这就需要一个连续的方程来描述  $pVT$  关系。

综上,本章是化工热力学的基础,学习目的主要有:①定性了解纯物质  $pVT$  的相行为;②掌握常用的流体  $pVT$  状态方程和对应状态原理,熟悉不同方程的计算方法和使用情况;③掌握混

合物  $pVT$  关系的处理方法,熟悉不同方程常用的混合规则。

## 2.2 纯物质 $pVT$ 的相行为

先直观定性认识纯物质  $pVT$  的相行为对于理解物质  $pVT$  的定量关系具有重要的意义。

### 2.2.1 $pVT$ 图

在平衡态下的  $pVT$  关系,可以表示为三维曲面,如图 2-1 所示。

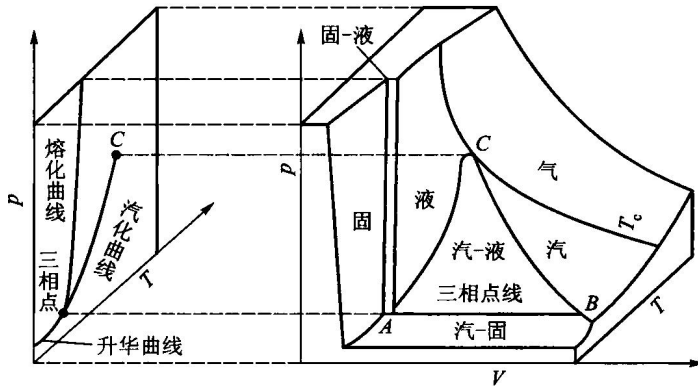


图 2-1 纯物质的  $pVT$  图

曲面上“固”、“液”、“汽(气)”分别代表固体、液体、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  $C$ ,  $C$  点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,在附录中给出了一些重要物质的临界性质。

将  $pVT$  曲面投影到平面上,则可以得到二维图形,如  $p-V$  图、 $T-V$  图和  $p-T$  图。

### 2.2.2 $p-V$ 图

图 2-2 是恒定温度  $T$  下,纯物质减压过程的  $p-V$  图。描述的是纯物质在恒定温度下,体积和压力的变化关系。可以用一个实际过程描述其变化规律。如水置于一个活塞缸体中,最初温度为  $120^\circ\text{C}$ ,压力为  $500\text{ kPa}$ ,此时水为液体状态(状态 1 点)。恒温并逐渐降低缸体上的压力,水的体积逐渐增大,当压力到  $120^\circ\text{C}$  的饱和蒸气压  $198.67\text{ kPa}$  时变为饱和水(状态 2),水开始沸腾,此后由  $100\%$  饱和水汽化为汽液混合物(状态 3),再变为  $100\%$  饱和水蒸气(状态 4),在汽化的过程中温度和压力保持不变,但体积在增加;此后变为过热蒸汽(状态 5)。从状态 1 到状态 5,压力在不断下降,体积在不断上升。如果在不同温度下重复上述过程,就可以得到一系列以温度为参变量的  $p-V$  图了,如图 2-3 所示。



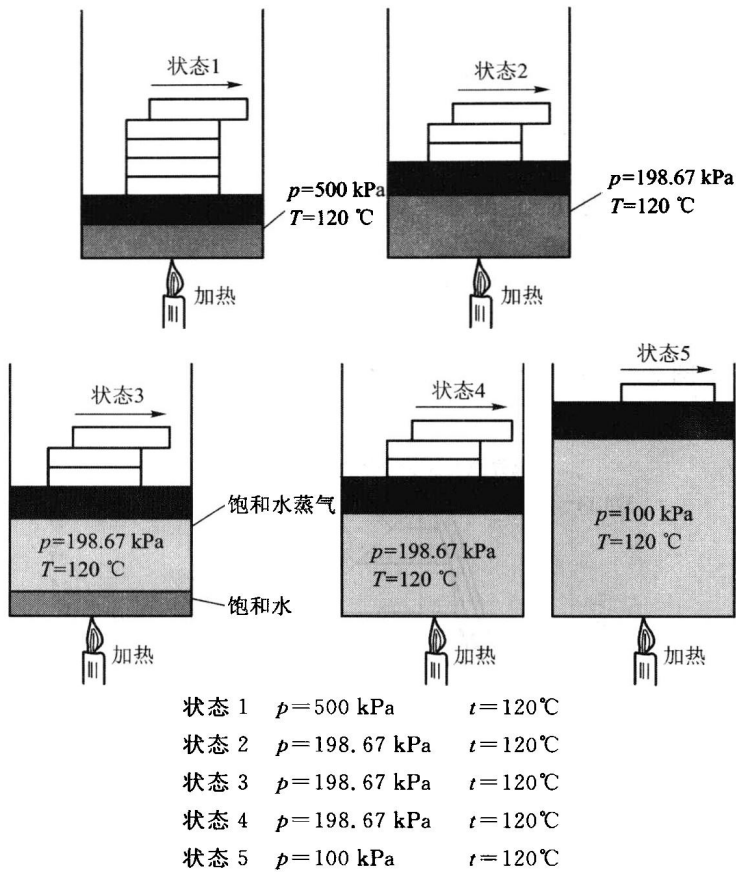


图 2-2 恒温下,水的体积随压力变化的示意图

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,中间水平段为汽液平衡共存区,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。汽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 包含的区域为汽液共存区,其左右分别为液相区和气相区。

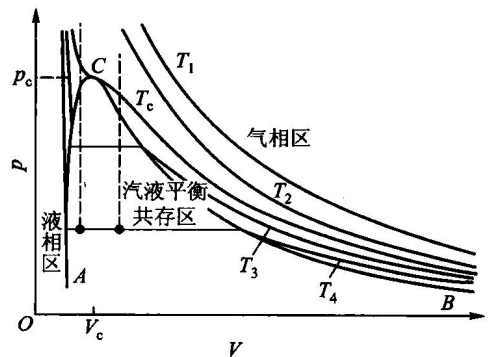


图 2-3 纯物质的  $p-V$  图

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

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