

化学与工程热力学

〔美〕S. I. 桑德勒 著

吴志高 冯国祥 徐汛 张鸿喆 骆赞椿 译
郑 炽 审校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书据美国S. I. Sandler著《Chemical and Engineering Thermodynamics》译出。主要内容有：质量和能量守恒、焓衡算、纯物质的热力学性质、单组分系统的平衡与稳定、溶液热力学、相平衡及化学平衡等。

本书内容丰富，着重阐述热力学原理并注意工程应用。其中稳定性判据、固液平衡和渗透平衡等为一般化工热力学书所少见。

本书绪论及第一章由吴志高译，第二、三章由冯国祥译，第四、五章由徐汛译，第六、七章由张鸿喆译，第八、九章由骆赞椿译。全书由郑焱审校。

本书翻译中得到施亚钧教授多方面的指导和帮助。

本书可供高等院校化工系学生和研究生作教学参考书，也可供化工技术人员参考。

Stanley I. Sandler

Chemical and Engineering Thermodynamics, 1977

John Wiley & Sons

New York Santa Barbara London

Sydney Toronto

化学与工程热力学

吴志高 冯国祥 徐汛 张鸿喆 骆赞椿 译

郑 焱 审校

责任编辑：施承薇

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $20^{3/4}$ 插页1字数555千字印数1—9,170

1985年7月北京第1版1985年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3633定价4.50元

序

本书拟用作化学工程系大学生的热力学教科书。撰写本书有两个目的。一是要形成一门专为化学工程系学生开设的近代热力学课程，它与其它课程，特别是与化学反应器分析和设计、质量传递以及工厂设计等课程是密切相关的。二是要通过本教材使学生对热力学原理有透澈的了解，并能应用这些原理来解决能量流动和平衡问题。

本书的特点之一是把目前各种工程计算中常见衡算方程的应用与传统热力学课程的内容融合在一起。实际上本书讨论了三种形式的衡算方程：第一种是关于时间导数和变化速率的衡算方程，这种方程与反应工程中所用的质量和能量衡算方程相类似；第二种是普通的热力学方程，它们仅涉及系统由一个状态到另一个状态的变化；最后一种完全是微观状态的描述，这与用于迁移现象的微观描述相类似。但是由于有些教师不主张把这些微观描述编入大学生教材，所以我把它放在两个附录中。本书中采用衡算方程法，是由于作者认为它是解题的基本手段，学生熟悉这一工程分析的重要工具是很有意义的。

本书的另一特点是根据大学的化学工程系学生的需要，在处理同样的教学内容时与其它教科书的侧重点有所不同。使用本书的学生将学会掌握如何分析和预测液-液平衡和分配系数、气体和固体在液体中的溶解度、冰点下降、渗透平衡、气液平衡和化学反应平衡。在内容安排上，先在第六章讨论多组分相平衡和化学平衡的基本判据，在第七章论述溶液理论和逸度计算方法；然后综合运用上述原理和方法，分别在第八章和第九章研究相平衡和化学平衡。这一处理把热力学原理与热力学性质的计算问题分开，并说明如何运用两者来预测和关联各种形式的平衡。另一方

面，在第三章讨论动力循环和能量转换方法时，则基本上删去了有关复合循环的具体应用。

本书的例题和习题是要引导学生在化学工业中能广泛地应用热力学。在解题时，许多习题需要应用真实物质和混合物的物性数据；有的习题若缺乏实验数据，则需要进行计算。因此，学生修完本课程后，将具有应用热力学解决他们在专业工作中所遇到的科学技术问题的能力。

本书分两部分。第一部分从第一章到第五章，涉及纯流体、动力循环、各种质量和能量流动问题以及单组分相平衡等，可在两学期（或两学季）的热力学课程中的第一学期（或学季）内学完。第二部分从第六章到第九章，包括混合物和多组分相平衡以及化学平衡，可在第二学期（或学季）学完。

由于本书全部是我个人编写的，因此在本书中的一切错误都应由我负责。书中有些思路和表达方式得益于 I. 普里高京 (Prigogine) 与 R. 德费 (Defay), J. M. 普劳斯涅茨 (Prausnitz), K. 登拜 (Denbigh) 的著作。美国德拉瓦大学的同事们，特别是 B. C. 盖茨 (Gates) 和 R. L. 麦寇路 (McCullough)，他们曾教过本书讲义的前几章，还有 M. M. 德恩 (Denn), T. W. F. 拉塞 (Russell), C. E. 伯查纳 (Birchenall), J. R. 莫齐斯加 (Moszynski), G. 阿斯利得 (Astarita) 等都提供了宝贵建议，对撰写本书有很大帮助。与学生教学相长也使我得益匪浅，近六年来他们如饥似渴地提出“为什么？”促使我重行深入考虑、安排、修改了讲义中的许多部分。

对德拉瓦大学的同事与秘书工作人员在本书写作过程中所给予的支持和帮助谨表感谢。还有对英国伦敦帝国科技学院化工系的教师们在我1973~1974年休假期中，修订讲义时所给予的接待并一致以谢意。最后，特别要衷心感谢开弥 (Camille)，亨利 (Henry) 德赖弗斯 (Dreyfus) 基金委员会的经济协助，使此书能顺利地编写完成。

Stanley I. Sandler

符 号 表

全书采用标准的通用符号。下表列出了重要符号的定义及其第一次出现的页码（在该处将给出更详细的定义）。只用一次或仅在一节中使用的符号没有列入；有时同一符号有两种定义，但这种情况极少，而且相隔较远，希望不致混淆。

特殊符号

符号	意义
$\wedge$ (如 $\hat{H}$)	单位质量的性质 (单位质量焓)
— (下划如 $\underline{H}$)	克分子性质 (克分子焓)
— (上划如 $\overline{H}_i$)	偏克分子性质 (偏克分子焓)
$\pm$ (如 $M_{\pm}$)	平均离子性质 (平均离子重量克分子浓度)
$\bullet$ (如 $G_i^\bullet$)	由无限稀释状态外推到假想的纯组分状态的性质 (吉布斯自由能)
$\square$ (如 $G_i^\square$)	由无限稀释状态外推到单位重量克分子理想溶液的性质 (吉布斯自由能)
$\circ$	标准态

通用符号

A	亥姆霍兹 (helmholtz) 自由能
a_i	组分 i 的活度
$a, b, c, \dots$	热容方程及状态方程等的常数
$B(T), C(T), \dots$	维里系数
C	组分数
$^{\circ}\text{C}$	摄氏度
C_i	组分 i 的浓度
C_V, C_P	恒容和恒压热容
C_V^*, C_P^*	理想气体热容
∂, d, D	偏导数符号、全导数符号及实质导数符号

D	扩散系数
F	自由度
$^{\circ}F$	华氏度
f	纯组分逸度
$\bar{f}_i$	混合物中组分的逸度
F_{fr}	摩擦力
g	重力加速度
g_c	力与质量的换算因子
G	吉布斯自由能
ΔG^{fus} 、 ΔG_{rxn} 、 ΔG_{mix}	分别为熔融过程、反应过程和混合过程的吉布斯自由能变化
$\Delta G_{f,i}^{\circ}$	组分 i 的生成吉布斯自由能
H	焓
H_i 、 H_l	亨利定律常数
ΔH_{mix} 、 ΔH_{rxn} 、 ΔH^{vap} 、 ΔH^{fus}	混合焓变、反应焓变、蒸发焓变、熔融焓变
$\Delta H_{f,i}^{\circ}$	组分 i 的生成热
I	单位张量
K	物流数
$^{\circ}K$	开氏度
K 、 K_c 、 K_x	第八章的分配系数
K_a	化学平衡常数
K_c 、 K_p 、 K_x 、 K_y	第九章的化学平衡比
K_i° 、 K_j°	理想溶液的离子积和溶度积
k_{fr}	滑动摩擦系数
K_i	K 因子, y_i/x_i
K_s	溶度积
K_{γ}	活度系数积
K_{ϕ}	逸度系数积
L	液相克分子数
M	质量
$\dot{M}$	质量流率

m	分子量
M	独立化学反应数
ΔM_k	由第 k 股物流进入系统的质量总量
M_1	在状态 1 时系统的质量或组分 1 的质量 (第六章)
N	克分子数
$N_{i,0}$	组分 i 的初始克分子数
P	压力
$\mathbf{P}$	压力张量
$P^{\text{vap}}, P^{\text{sub}}, P^{\text{sat}}$	蒸气压、升华压和饱和压力
P_{atm}	大气压力
$P_c, P_{c,m}$	临界压力及混合物的虚拟临界压力
P_x	表压
P_i	i 组分的分压
$P_i, P_{r,m}$	纯组分和混合物的对比压力
P_{rxn}	反应压力
$Q, \dot{Q}$	热流和热流率
q	单位面积热流向量
q	体积流率
R	气体常数
$^{\circ}\text{R}$	兰氏度
r	比反应速率
S	熵
$S_{\text{gen}}, \dot{S}_{\text{gen}}$	产生的熵、熵产生的速率
S_{UV}, S_{UN} 等	熵的二阶偏导数
T	温度
$T_c, T_{c,m}$	临界温度及混合物的虚拟临界温度
T_f	混合物的凝固温度
T_{lc}, T_{uc}	下部会溶温度及上部会溶温度
T_m	熔融温度
$T_r, T_{r,m}$	纯流体的对比温度和混合物的对比温度
T_T	三相点温度
U	内能和混合物的内能
V	体积, 混合物的体积 [在 3.1 和 9.4 节中也表示蒸

	气的克分子数)
ΔV^{fus}	熔融时的体积变化
v	速度
$\mathbf{V}$	速度向量
V_c	临界克分子体积
ΔV_{mix}	混合时的体积变化
V_r	对比体积
$\dot{W}, \dot{W}$	功及功输入系统的速率
$\dot{W}^{net}$	由环境供给的净功
$\dot{W}_{fr}$	克服摩擦力所作的功
$\dot{W}_s, \dot{W}_a$	轴功和轴功率
X	任何热力学变量 (仅用于第四章), 化学反应的克分子进度
x	座标方向
x^L, x^V	相中的质量分数
x^L, x^V	汽相和液相中的质量分数
x_i	i 组分在气相或液相中的克分子分数
Y	任何热力学变量
y	座标方向
y_i	气相克分子分数
Z, Z_m	纯流体的压缩因子和混合物的压缩因子
z	座标方向
Z_c	临界压缩因子
Z_+, Z_-	离子价
α	热膨胀系数
α, β	范拉尔方程及德拜-龙格尔方程的系数 (第7~9章)
γ	比热之比
$\gamma_i, \gamma_i^*, \gamma_i^\square$	组分 i 的活度系数
$\gamma^\pm$	平均离子活度系数
δ	溶解度参数
δ_{ij}	克罗内克尔函数

θ	通用热力学变数
K_s	绝热压缩系数
K_T	等温压缩系数
μ	粘度, 焦耳-汤姆逊系数及第7~9章的离子强度
U	化学计量系数
U_+, U_-	离子计量系数
ρ	质量密度
ρ_i	组分 i 的质量分数
σ	单位体积的熵产生速率
τ	应力张量
τ_{xy}	应力张量的分量
ω	偏心因子
ϕ	粘性耗散函数
Φ	相数
Φ	体积分数
ψ	位能

下标

符号 意义

A, B, C, ……	物种
A B, D	离解的电解质 A B
ad	绝热过程
c	临界性质
eq	平衡状态
i	第 i 个组分, $i = 1, \dots, C$
in	入口状态
j	一般表示第 j 个反应, $j = 1, \dots, M$
k	第 k 股物流; $k = 1, \dots, K$
m	混合性质
mix	混合或混合物
R	参考性质
rxn	反应
sat	两相共存时的性质
x, y, z	坐标方向

上标

符号	意义
I、II	相
ex	混合时的过量性质
fus	熔融时的性质变化
i, f	分别为初始态和终态
I G	理想气体的性质
I G M	理想气体混合物的性质
I M	理想混合物的性质
max	最大
rev	可逆过程
sat	气-液共存时的性质
sub	升华时的性质变化
V、L、S	分别为气相、液相和固相
vap	蒸发时的性质变化
z_+ 、 z_-	离子的电荷

目 录

第1章 导论	1
1.1 热力学的中心问题	1
1.2 平衡状态	3
1.3 压力, 温度和平衡	6
1.4 热, 功和能量守恒	13
1.5 平衡状态的规定; 强度变量和容量变量; 状态方程式	19
1.6 重要实验观察的综述	22
1.7 对热力学发展的评述	24
习题	25
第2章 质量和能量守恒	27
2.1 普遍化衡算方程和守恒量	28
2.2 质量守恒	32
2.3 能量守恒	34
2.4 物质的热力学性质	49
2.5 质量和能量衡算的应用	61
2.6 动量守恒	84
附录2.1 热力学和流体力学的微观变化方程式	85
附录2.2 水和蒸汽的热力学性质	94
习题	114
第3章 熵——另一个衡算方程	120
3.1 熵——一个新概念	120
3.2 熵衡算和可逆性	127
3.3 热、功、能和熵	133
3.4 物质的熵变	141
3.5 熵衡算式的应用	143
附录3.1 微观熵衡算	159
习题	161

第4章 真实物质的热力学性质	173
4.1 数学准备	173
4.2 热力学偏导数的计算	178
4.3 理想气体温标与绝对温标	196
4.4 真实物质状态变化时热力学性质变化的计算	197
4.5 例题	208
4.6 对应状态原理	213
附录4.1 对克分子数或质量的导数	230
习题	234
第5章 单组分系统的平衡与稳定性	242
5.1 平衡判据	242
5.2 热力学系统的稳定性	248
5.3 相平衡: 平衡与稳定的判据式对状态方程式的应用	254
5.4 多相系统热力学平衡状态的规定	263
5.5 相变的热力学性质	266
习题	271
第6章 多组分混合物的热力学	278
6.1 混合物的状态方程	278
6.2 偏克分子吉布斯自由能与普遍化的吉布斯-杜亥姆方程	288
6.3 化学反应的标识方法	294
6.4 多组分系统的变化方程	298
6.5 反应热与反应混合物热力学性质的一些习惯规定	308
6.6 偏克分子体积与偏克分子焓的实验测定	316
6.7 多组分系统相平衡的判据	322
6.8 化学平衡以及复合化学平衡与相平衡的判据	326
6.9 多组分多相系统热力学平衡状态的规定; 吉布斯相律	332
6.10 结束语	335
表A6.1 热和生成自由能	336
表A6.2 燃烧热	376
习题	388
第7章 纯组分及混合物中组分的吉布斯自由能的计算	394
7.1 理想气体混合物	394
7.2 偏克分子吉布斯自由能与逸度	397

7.3 理想混合物与过量混合性质	404
7.4 纯气体、液体和固体的逸度	410
7.5 气体混合物、液体混合物和固体混合物中组分的逸度	414
7.6 几种液体混合物的模型	418
7.7 混合物的对应状态原理; 虚拟临界常数法	436
7.8 复杂混合物组分的逸度	443
7.9 电解质溶液	452
附录7.1 理想混合物混合焓的统计力学解释	457
习题	460
第8章 混合物的相平衡	466
8.1 汽-液平衡	466
8.1节习题	492
8.2 气体在液体中的溶解度	497
8.2节习题	506
8.3 液体在液体中的溶解度	508
8.3节习题	519
8.4 固体在液体中的溶解度	521
8.4节习题	527
8.5 两个共存相中溶质的分配; 分配系数	527
8.5节习题	536
8.6 由溶质引起的溶剂冰点下降; 液体混合物的冰点	537
8.6节习题	542
8.7 渗透平衡与渗透压	542
8.7节习题	546
8.8 结束语	547
相平衡补充习题	547
第9章 化学反应系统的化学平衡和衡算方程	553
9.1 单相系统的化学平衡	553
9.2 非均相化学反应	589
9.3 单相中有几个反应发生的化学平衡	597

9.4 复合化学平衡和相平衡.....	605
9.5 釜式化学反应器的衡算方程.....	614
9.6 管式反应器的衡算方程.....	624
9.7 反应器的总衡算方程和绝热反应温度.....	629
习题	639

第一章 导 论

纯粹科学或应用科学的任何领域，其主要目的是将大量的实验数据归纳成几条基本原理，以期能运用已确立的原理，对任何新的实验数据和现象容易加以了解，并据以作出准确的预测。本书将论述如何利用少量十分普遍的实验观察来建立热力学这一门科学的原理，而后指出如何应用这些原理来研究大量的各种物理和化学现象。

1.1 热力学的中心问题

热力学系研究以内能变化为主的物质状态或条件的变化。所谓内能，是与组成分子的运动、相互作用和键有关的物质能量，而不是与物质质量中心的速度和位置有关的外部能量，后者在力学上有重要意义。但是，热力学是一门宏观科学，它研究大量分子中发生的平均变化，而不是单个分子发生的精细变化。因此，本书无意涉及物质的内能与分子运动、分子相互作用之间的定量关系，而是讨论物质内能与其它宏观变量例如温度和密度的关系。物质的温度主要与分子运动的程度有关；而密度是分子堆积紧密程度的量度，因此，它在很大程度上决定了分子相互作用的程度。任何物质的总能量是其内能、整体的位能和动能之和，即内能与外部能量之和。

热力学研究的是宇宙中某一小范围（如蒸汽机、实验室的烧杯或化学反应器）内发生的变化。我们把研究的范围（可以是空间中一定容积也可以是一定量的物质）称为系统；而把宇宙的其余部分称为系统的环境。本书中的状态是指系统的热力学状态，它是由系统的密度、折光指数、组成、压力、温度和以后要介绍的其他变量表征的。系统的聚集状态，不论它是气体、液体或固

体，都称为系统的相。

若环境的变化能使系统发生变化，就称系统与其环境有接触。因此，若环境的压力变化引起系统的压力变化，则热力学系统与其环境有机械接触。同样，若环境的温度变化使系统的温度发生变化，则系统与其环境有热接触。若环境发生变化而系统无变化，则此系统称为孤立的；系统也可与环境部分孤立。绝热系统是与环境无热交换的系统，即系统与环境没有热接触，但可能有机械接触。若质量可流入或流出热力学系统，则此系统称为敞开系统，否则称为封闭系统。同样，若热量能加入系统或能对系统做功，则称此系统对热流和功流是敞开的^①。

平衡状态是热力学的重要概念，它将在下节中详细讨论。这里我们仅指出：若系统不受到连续强制的质量流、热流或功流的作用，则系统最终将处于不随时间变化的状态，在此状态下，系统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。系统的这种状态就是平衡状态。平衡状态的确切特性取决于系统的性质和对系统的约束，这种约束是由与系统直接接触的环境及其容器作用于系统造成的（例如，恒容容器固定了系统的体积，恒温槽固定了系统的温度；见习题1.1）。

根据这些定义，我们可把热力学研究的问题分成两类。第一类问题涉及计算系统发生特定的状态变化所需加入或放出的功流或热流量；或者，从已知的热流或功流，预测系统发生的热力学状态变化。这类问题称为能量流动问题。第二类是涉及平衡的问题。这里特别重要的是鉴别或预测起始是非平衡系统的平衡状态。这一类问题中最常见的是：当保持系统处于原先状态的约束条件发生变化时，预测系统的新的平衡状态。例如，我们要预计：当两种纯液体（初始平衡状态）混合时（约束条件变更，见第八章），其平衡状态是单相液体混合物还是两个部分互溶的液相。同样，我们也可能要进行下述推算：有两个钢瓶，一个充满

① 热和功的定义即将在下面讨论。

气体，另一个是空的，在打开连接两个钢瓶的阀门（约束条件发生变更），两个钢瓶中气体的最终温度和压力（见第二、三章）。

最后值得提一下另一类问题，它们虽然与上述问题有关，但我们不准备予以讨论。我们不拟解答系统以多快的速度响应约束条件的变化这一问题，也就是说，我们不拟研究系统的动力学。这一类问题的解决，根据系统及其约束条件的不同，可能涉及动力学、热量或质量传递和流体力学，它们不属于本书的讨论范围。因此，在上例中，我们关注的是每一钢瓶中气体的最终状态，而不是去计算一定大小的阀门要打开多久，才能使必需量的气体由一个钢瓶进入另一个钢瓶。同样，当在第八章研究相平衡和第九章研究化学平衡时，我们关注的是平衡状态的预测，而不是由已知非平衡态达到平衡需要多长时间。

在下一节，我们将开始阐述热力学原理，先进行定性的讨论，然后在下面几章作定量的讨论。

1.2 平衡状态

如上节所述，平衡状态在热力学中有重要作用。平衡状态的一般特征是：（1）不随时间而变；（2）系统是均匀的，或由若干个均匀的子系统构成；（3）在系统内部以及系统与其环境间的所有质量流、热流或功流均为零，且所有化学反应的净速率也为零。

乍一看来，似乎平衡状态的特征限制过多，以致这种状态很难存在。事实却是相反，对于无质量流、热流或功流越过其界面的系统，如经过足够的时间，其最终状态总是平衡状态。此外，对质量流、热流或功流敞开的系统，根据系统与环境相互作用的特性，也可能演变为平衡状态。如环境仅限定系统的温度、压力或体积，则系统可演变为平衡状态。另一方面，如在环境的作用下，有质量流进或离开系统（如用泵）；或有热流（如系统各部分所处的温度不同）进入或离开系统，则只要流动是稳定的，系统可演变为不随时间而变化的状态。这种被驱动（driveu）系统