

彭秉璞 编

化工基础数据基本知识

HUA GONG
JI CHU
SHU JU
JI BEN
ZHI SHI

化工基础数据基本知识

彭秉璞 编

化学工业出版社

本书共分八章，主要讲述热力学性质、传递性质、溶液性质及化学反应和热化学数据等。

本书结合化工基础数据的需要，以通俗的语言，深入浅出地介绍了必要的基本理论知识和计算公式，有助于化工技术人员理解有关基础数据的基本概念，正确地选用计算公式。因本书浅显易懂，适用于自学。

本书供石油、化工、轻工等部门的工程技术人员参考，也可作为化工中等专业学校的教学参考书。

化工基础数据基本知识

彭秉璞 编

责任编辑：苗延秀

封面设计：许立

*

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787×1092^{1/32}印张6 字数134千字印数1—20500

1984年4月北京第1版1984年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3571定价0.65元

前 言

在化学工程的各项具体设计计算中，必不可少地要用到诸如比热、焓、导热系数、粘度等等数据。这些数据目前习惯称之为“化工基础数据”。由于其重要性，化工基础数据的研究和有关的整理、汇编工作已成为化学工程学科的一个方面。

经常用到的化工基础数据很多，现将常用的化工基础数据作以下分类：

一、热力学性质

1. 状态参数 压力、温度、比容(或其倒数密度)、内能、焓、熵、自由能、自由焓。
2. 热容性质 定容比热、定压比热。
3. $p-v-T$ 关系 状态方程、压缩系数。
4. 相平衡数据 沸点(饱和温度)、蒸汽压(饱和压力)、潜热(又分蒸发热、熔融热、升华热)。
5. 临界参数 临界压力、临界温度、临界比容。

二、传递性质 导热系数、扩散系数、粘度。

三、溶液(包括混合气体)性质 泡点、露点、汽液平衡常数、相对挥发度、逸度、逸度系数、活度、活度系数、溶解热、溶解度、亨利系数、假临界参数。

绝对湿度(湿空气性质的)、相对湿度、露点、焓、湿量、湿球温度(或与之概念有异而数值相近的绝对饱和温度)。

四、化学反应和热化学数据 反应热、生成热、燃烧热、反应速度常数、活化能、化学平衡常数。

五、热辐射性质 辐射系数、黑度（吸收率）。

六、其它物性 表面张力、膨胀系数

以上，共列出51项。如果注意到，混合气体的假临界参数也分压力、温度、比容三个方面，沸点一项之后，还可列出熔点、升华点，溶解热一项之后，还可列出混合热，等等，则数目还不止此。

值得提一下的是，传热计算中常用的传热系数、给热系数，虽与导热系数仅一字之差，却并未列入上表。这是因为，这一类数据，并非只取决于物性（即物料本身的性质），而还和与物性无关的过程其他因素（如流体的流速、流道的几何形状和尺寸等）密切关联，从而是一种综合性的数据。属于这一类情况的数据，还有传质系数、流体阻力系数等。

以上列出的六类化工基础数据，基本上都是只取决于物料本身的物理化学性质（溶液性质中有些还和混合物的组成有关），因此，有时又被称作“物化数据”。

在化学工程的设计计算中，重要的问题之一是设法取得所需的有关数据。这一般可从有关手册、资料、图表中查取。然而对于一些新工艺、新产品所牵涉到的物料，现成的数据往往查不到。这时就要有第二种作法，就是根据一些已知条件（如和物质结构有关的一些数据等）进行估算。有关估算方法和公式，通常都是从事物性研究的专业人员，在一定的理论指导下，结合实验研究结果总结提出的。实际上，就是在有关资料中已被列成图表的成熟数据，其取得也多是实验测定与理论研究相互配合的结果。对于通常仅须取用数据的化学工程设计人员来说，也最好能初步掌握一些有关公式的基本原理，以有助于恰当地选用公式，正确地进行计算。即使在仅是查得现成数据时，为了正确使用它们（例为了正确地进行必要的内插外

推、复杂单位的换算等)，某些必要的基本理论知识也是有用的。

本书的主要目的，就在于结合基础数据的需要，介绍必要的有关基本理论知识。不是对几十项数据逐项解说，而是以某些重要数据为重点，作必要的讲述。具体的数据图表、计算公式，由于均可从专门资料中查到^①，就不列作内容，仅必要时作为例子摘引。

本书介绍的有关基本知识，主要是以物理化学、热力学等有关内容为基础的。对于一般参考书中较少注意到的某些方面，着重多作一些讲述。对于某些较为专门的证明、推导（如熵是状态参数的证明），一般书中均有讲述，则予以省略；读者可参阅物理化学、化学热力学等任何教学参考书中的有关章节。

① 例如化工部化工设计技术情报中心站1967年编印的《化工设计 1967 年增刊·化工单元操作设计手册（一）化工计算的基础数据》，原燃化部化工第五设计院1972年编印的《石油化工技术参考资料·有机化工原料物理性质》（上、下二册），二者都包括现成的数据图表和有关计算方法和公式两方面内容，前者简明扼要，后者则相当详尽。

目 录

前言

第一章 热力学性质(一)	1
一、焓	2
二、比热与内能、焓的关系	13
三、熵	19
四、自由能与自由焓	31
第二章 热力学性质(二)	33
一、临界状态的实质	34
二、对比态定律及其在基础数据上的重要作用	38
三、实际气体状态方程和对比态定律的理论根据	43
第三章 传递性质	46
一、三种传递性质的共同规律性	46
二、粘度	48
三、粘度的单位	50
四、关于“运动粘度”	58
五、粘度的估算	62
六、导热系数、扩散系数的求取	62
〔附录〕 关于单位制的新规定——SI制及其要点	64
第四章 溶液性质(一)	65
一、汽液平衡常数	66
二、理想溶液和非理想溶液的情况	67
三、逸度及其在解决平衡常数问题中的应用	73
四、逸度的“假想状态”问题	92
第五章 溶液性质(二)	97

一、相平衡常数的基本关系式	97
1. “偏摩数量”的概念	97
2. 推导相平衡常数基本关系式的主要思路 和“分逸度”的概念	100
3. 分逸度的求取	101
二、活度系数及其应用	103
三、活度系数的标准态问题	110
四、活度系数的求取	113
五、利用活度系数求取相平衡常数示例	118
第六章 溶液性质(三)	125
一、分压	125
二、混合气体的临界参数	129
三、混合气体的性质	131
四、溶解热	135
第七章 化学反应和热化学数据	139
一、反应热	139
1. 反应热的定义	140
2. 反应热与温度的关系	143
3. 物料有温度变化时反应热数据的正确使用	146
二、生成热和燃烧热	150
1. 生成热	150
2. 燃烧热	151
三、利用生成热的数据推算反应热的问题	152
四、在溶液中进行化学反应的反应热	156
五、化学平衡常数	157
1. 化学平衡常数的理论推导	158
2. 活度	163
3. 化学平衡常数的计算	165
第八章 溶液性质(四)	172

一、液相溶液中常用的几种活度	172
1. 配合体积衡分子浓度使用的活度.....	172
2. 配合重量衡分子浓度使用的活度.....	174
3. 配合衡分子分数使用的活度，其标准态的另一种规定...	175
二、不同规定下的活度和活度系数的比较	176

第一章 热力学性质(一)

“热力学性质”是物料系统处于热力学平衡态时的性质。例如压力（指单位面积上的压力，即“压强”；工业上仍习惯简称之为压力），如果系统不处于热力平衡，各个局部压力不一致，那么，也就不存在能代表这一物料系统整体的压力数据。物料系统处于热力平衡时，没有传递现象（又称迁移现象、输运现象，指热量、物质和动量在物料系统内部的传递）发生。因此，“热力学性质”也是用来和“传递性质”（又称迁移性质、输运性质）明确相区分的。

热力学是研究能量相互转变同物料系统的状态变化之间关系的一门学科。按它在不同学科领域中的应用，又有“工程热力学”“化学热力学”、“化工热力学”^①等分支。化学热力学的主要内容也是物理化学的组成部分之一。

能量是物质运动的表现，只要以一定的热力学状态（以区别于，例如，力学上的、电学上的状态等）存在的物体，都具有一定的能量；这也等于是说，任何通常物体，都有能量。而热力状态（以下也简称状态）的描述、检测，则是通过热力状态参数——因为它们是用来表达和描写热力状态的（以下也简称状态参数，或参数）。状态参数中最易被直接感知和测定的，

① 三者的区别可以这样简略说明：工程热力学只牵涉到热量和机械能之间的转变，而化学热力学则包括了热能和化学能之间的转变。如汽液平衡常数、相对挥发度、以及制冷原理等化学工程上的重要内容，在化工热力学中有所讲述。

就是压力和温度。比容是单位数量（单位质量，或单位体积，或1个衡分子）^① 物料的体积（也叫“容积”），也是不难测定的参数。

如前言中所列举，状态参数除上述压力、温度、比容这三个基本参数以外，还有内能焓等。一个物料系统的状态被确定时，其各个参数便都一一确定，就是说，参数是状态的单值函数，而这也正是判断一个物理量是否成其为状态参数的准则。参数既然具有这样的特点，它们便可以反过来被用来描写或确定状态——具体的状态也正是通过参数的具体数值来表达的。不过，为了确定一个物料系统的状态，并不需要将所有各项参数都一一指定，而是：只需要两个相互独立的参数^② 便可确定状态。这是热力学领域中的一条基本事实。然而接下去，自然便是这两个参数之外的每一个其它参数，也都随之而确定了。这也就是说，上述参数是状态的函数，实际上具体体现为：任一个参数，都是其它两个（相互独立的）参数的函数。以上是有关热力参数及其与热力状态之间关系的一般说明。

下面就着重对焓和熵这两个重要的热力学函数作一些讲述，兼及比热同内能与焓的关系，并对自由能、自由焓作一初步介绍。

一、焓

必须从内能说起。

① “衡分子”中的“衡”，是度、量、衡的衡，代表衡量物体轻重的意思。“衡分子”概括代表了公斤分子、克分子、乃至英制中的磅分子等。

② 例如，在正进行汽、液相变过程的物料系统中，压力和温度便不是彼此相互独立的参数，因为，它们之中的一个被限定时，另一个的数值就不再能任意指定，而只能具有相应的确定数值。

正如宏观物体由于其整体的运动和在空间中的位置而具有（宏观的）动能和位能一样，物体内部的分子，由于其各种运动（包括物料呈气态时分子在空间中跑来跑去的“平动”，以及分子自身的转动、分子内部原子的振动）以及分子间力的存在，也具有（微观的）动能和位能。物系内部具有的各种能量的总和，就叫“内能”，以与宏观的动能和位能相区别（即内能不包括物体宏观的动能、位能）^①。

实验和理论都表明，物系的内能也是状态的函数，因此也就是一个状态参数。作为状态参数的内能，对照“比容”的名称来看，也常采用的也应是“比内能”。而且不仅内能如此，以下谈到的焓、熵、自由能、自由焓均应如此，即，“比焓”、“比熵”……（即单位数量物料的焓、单位数量物料的熵……）等。但通常习惯，自内能以下，“比”字均予以省略，以免啰嗦。

整个物料系统的内能和单位数量物料的内能，分别以大写字母 U 和小写字母 u 来表示；作为状态参数的常采用 u 。内能 U 的单位，常用的是〔千卡〕，也可以用〔公斤·米〕（相应地，当物料数量的单位为〔公斤〕时， u 的单位为〔千卡/公斤〕或〔公斤·米/公斤〕）。由于牵涉到不同的单位，在进行数字上的具体计算时，时常需要按照“热功当量”的关系（〔千卡〕通常是作为热量的单位，〔公斤·米〕是作为功量的单位）：

$$1[\text{千卡}] = 427[\text{公斤} \cdot \text{米}]^{\text{②}} \quad (1-1)$$

① 这里也包括当物料发生化学反应时须考虑的“化学能”，即当分子内部或分子之间发生重排时要释放（或吸收）的能量。

② 数字本身是枯燥的，但不妨这样想一下：1〔千卡〕的热量，不过是1〔公斤〕水温度升高1℃（水量不多，温升也不大）所需的热量；可是，427〔公斤·米〕则相当于将重达427〔公斤〕的重物从地面抬高1〔米〕时需要作的功！热和功这两种能量形式之间存在着这样的差异是由于：热，是物料分子完全杂乱无章运动的结果；而功，则是物料分子多多少少在一定程度上朝着比较一致方向运动的结果。因此，数量虽同，效果大异。这类问题单从热力学第一定律或式（1-1），是得不到解释的，要借于热力学第二定律才能找到正确答案。

来进行必要的单位换算，免出差错。

按照热力学第一定律（即能量守恒和转变定律在热力学领域内的应用），一个封闭的物料系统（指系统与其外界之间没有物料的交流，只有能量的交换。这里的“外界”和“系统”一样，都已是热力学上的术语），其内能的变化（增或减）取决于系统和外界之间的能量交换。而能量交换的形式，又分为“热量”和“功量”两类，前者是靠系统与外界间的温度差作为推动力而传递的能量，后者则是靠温度差以外的其它推动力（例如压力差）而传递的能量，例如，气体物料膨胀推动活塞而对外作机械功，就是一个典型例子。如果外界传给系统的热量为 Q （整个系统的）或 q （单位数量物料的），系统对外界所作的功量为 W （整个系统的）或 w （单位数量物料的），则系统内能的增量 ΔU 或 Δu 与上二项之间的关系为：

$$Q = \Delta U + W \text{ [千卡] 或 [公斤} \cdot \text{米]} \quad (1-2)$$

$$\text{或} \quad q = \Delta u + w \text{ [千卡/公斤] 或 [公斤} \cdot \text{米/公斤]} \quad (1-3)$$

这也就是热力学第一定律用于封闭系统的数学表达式。在具体运算时， Q （或 q ）、 ΔU （或 Δu ）和 W （或 w ）的每一项都可以是正数或负数，以代表各种可能的具体情况（例如，是外界对系统加热还是系统对外界放热等等）。

然而，工程上，包括化学工程上，更经常处理的并不是封闭系统，而是流动系统，特别是稳定的（其中各点的状况不随时间而变的）流动系统的问题。流动系统，是指物料和外界之间的界面上有开口，物料可以通过开口不断进入或流出，而与其外界也可以同时有能量交换的系统。风机、水泵、换热器、精馏塔、流动反应器都是这类系统的实例。

将热力学第一定律用于流动系统作能量平衡时，情况就和

上述封闭系统有所不同。以稳定流动情况为例来分析，此时，整个系统的能量不随时间而变，则必是系统的能量收支随时都保持相等。收方为：外界给予系统的热量 Q 或 q ，另外还有物料进入系统时带入系统的能量；支方为：系统对外界所作功量 W 或 w ，另外还有物料离开系统时带出的能量。问题在于：这总共 4 项能量中的第 2、第 4 两项，即由流动的物料所传送的能量，当然应当包括物料所具有的内能，但是否仅有内能一项呢？

既然物料在流动，系统的入口和出口位置的高低就可能不同，则物料所传送的能量中除内能外，显然还包括物料的宏观位能、宏观动能。然而还不只此。每当有体积 V [米³] 的物料在压力 P [公斤/米²] 下通过流道的某一截面时，便伴随着有数量为 pV [公斤·米] 的动量沿着流动方向传送过这一截面。或倒过来说，物料流动是需要外功（它不是来自通过指定截面的物料自身）排送的；这一部分“排送功”便是 pV [公斤·米]。对于单位数量例如 1 [公斤] 的物料，这排送功便是 pv [公斤·米/公斤]。

下面以非均一封闭体系功交换的例子来说明排送功。

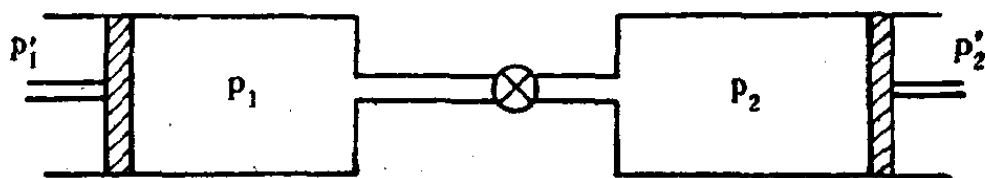


图 1-1

上图表示两气缸中各盛有一定量的气体，气体处于不同的压力 p_1 和 p_2 ，不同的比容 v_1 和 v_2 下气缸的活塞上各施以相应的压力 $p_1' = p_1 + dp$ ， $p_2' = p_2 - dp$ ，两气缸间以阀门相连接。如果阀门开度合适，保持 $p_1 - p_2 = \Delta p$ 为恒定压差的情况下，将左气缸

中的气体逐渐压向右气缸。今考虑如有单位量气体自左边气缸压出，其相应体积减少为 V_1 ，而压入右气缸，其相应体积增加应为 V_2 ，经过这一过程体系和外界交换的功可分成两部分，一部分是左气缸中气体和外界交换的功 W_1

$$W_1 = \int \delta W_1 = \int_{V_1}^0 p'_1 dV = \int_{V_1}^0 p_1 dV$$

$$W_1 = p_1 \int_{V_1}^0 dV = p_1 (0 - V_1) = -p_1 V_1$$

W_1 是负值，表示外界向体系做功。

另一部分是右方气缸中气体和外界交换的功 W_2

$$W_2 = \int \delta W_2 = \int_0^{V_2} p'_2 dV = \int_0^{V_2} p_2 dV$$

$$W_2 = p_2 \int_0^{V_2} dV = p_2 (V_2 - 0) = p_2 V_2$$

W_2 是正值，表示右方气缸中的气体向外界做功。上述体系与外界交换的总功 W 就是这两部分功的代数和

$$W = W_1 + W_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

如果我们考虑的是一个如下图所示的稳定流动体系以截面 I 到截面 II 之间的设备及管道为边界，把其中的物料取作为体系，当达到稳定流动后，垂直于流体流向的各个截面上的体系诸参数都不随时间而变，如截面 I 处物料的压力为 p_1 ，比容为 v_1 ；截面 II 处物料的压力为 p_2 ，比容 v_2 当有单位量物料经截面 I 流入体系时，必定也有单位量物料经截面 II 而流出体系，经过这样一个稳定流动过程，体系在换热中和外界会有热量交换，在涡轮机中会有功交换，在截面 I 处由于截面以左的流体要将单位量流体压送进截面 I 进入体系所做的功 W_1

$$W_1 = \int_{V_1}^0 p_1 dV = p_1 \int_{V_1}^0 dV = -p_1 V_1$$

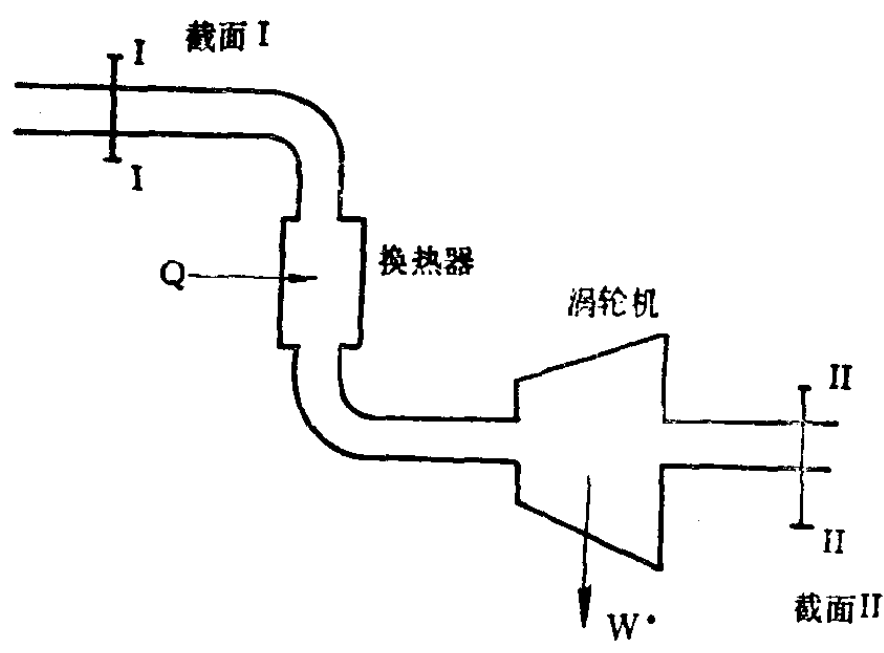


图 1-2

同时，由于体系要将单位量物料排送出体系而在截面 II 处向截面右边的流体做功 W_2

$$W_2 = \int_0^{V_2} p_2 dV = p_2 \int_0^{V_2} dV = p_2 V_2$$

这两部分功的总和我们称之为排送功。

对于确有排送功这一项单独存在，必须将其与其他几项区别开来这一问题，初学者往往感到有一些困难。现举如下简例帮助理解。设垂直缸筒中有一个上置重物的活塞，有管道引自来水通向缸筒底部。如果打开管道上的阀门，有水（注意：自来水是有压力的）自缸外进入缸内，就要将活塞顶起，举起重物；就是说，单是水进入缸内的结果，就使缸筒、活塞装置对外作了功。容易想象，水只是从缸外进入缸内，其状态并无变化；那么，这能量从何而来呢？原来，这能量就是通过这里称为排送功的一项带来的。这项能量显然是另有来源（在此例中，例

如来自水泵或水塔；文中所说物料流动要靠外力排送，也即指此），但对于界面划定了一个流动系统，这一来源已被划在考虑范围以外，无须直接涉及，而其效果，则通过排送功（其数值仅取决于物料在该处的状态参数， p 和 v 就完全可以得到正确考虑——这正是这种分析方法的方便之处。

此外还不妨指出，这里的“排送功” pv 一项与流体力学伯努利方程中的“静压头” p/γ 一项实质上是一个东西，二者可供对照理解。

在引出了排送功以后，流动物料可传送的能量，就包括有不取决于物料的（热力）状态参数的（宏观）动能、位能，也包括有取决于状态参数的内能和排送功。这后二者既然都取决于（热力）和状态，在流动系统的问题中又总是同时出现，于是，为了分析问题和解决问题的简便，人们就把它们合并而当成一个新的状态参数，焓，用符号 h 表示：

$$h \equiv u + pv \quad (1-4)$$

其单位与内能相同。在这一定义式中，应注意内能和 pv 一项的单位统一问题。

引出焓之后，流动系统的能量平衡关系，通过一最简单的情况、即物料通过系统前后其（宏观）动能、位能的变化可以忽略不计的特例情况来看，为

$$q = h_{\text{出口}} - h_{\text{入口}} + w^* \quad (1-5)$$

式中， $h_{\text{出口}}$ 、 $h_{\text{入口}}$ 分别代表物料在流动系统出口处和入口处的焓， w^* 代表流动系统对外界所作的功^①。这样的关系式就是

① 每 1〔公斤〕物料通过流动系统时，流动系统对外作的功，与通过此系统的那 1〔公斤〕物料本身的膨胀功有所不同，因此有必要用不同的符号 w^* 和 w 来表达，以示区别。而二者的差别，正是流动系统入口、出口两处排送功之差，即

$$w^* = w + [(pv)_{\text{入口}} - (pv)_{\text{出口}}]$$