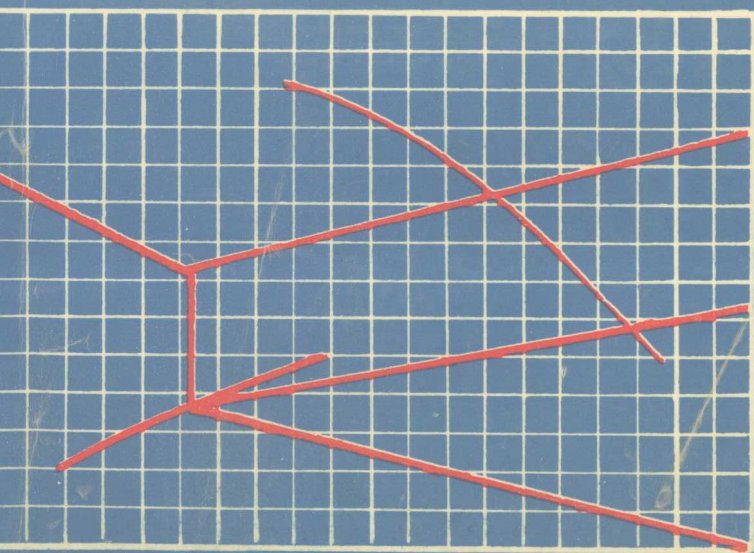


化工热力学

HUA GONG RE LI XUE

蒋登高 赵天源 编



河南科学技术出版社

化 工 热 力 学

蒋登高 赵天源 编

河南科学技术出版社

豫新登字 02 号

内 容 提 要

本书是作者在总结多年教学实践的基础上，为化工类专业的《化工热力学》课程编写的少学时（50—70 学时）教材。其主要内容为：流体的 PVT 性质，流体的热力学性质，热力学基本定律及其应用，溶液热力学基础，汽液平衡的计算，化学反应平衡，化学过程的热力学分析。

此书编进了较多的例题、习题及重要物质的热力学数据，不仅为教学，而且为工程应用提供了一定的参考资料。

本书可作为高等学校化工类专业的教科书，也可供化工、轻工、材料、冶金和动力等专业的工程技术人员参考。

化 工 热 力 学

蒋登高 赵天源编

责任编辑 孟庆云

河南科学技术出版社出版发行

（郑州市农业路 73 号）

郑州工学院印刷厂印刷

850×1168 毫米 32 开本 14.2 印张 330 千字

1994 年 6 月第 1 版 1994 年 6 月第 1 次印刷

印数 1—3000 册

ISBN7-5349-1579-1 / T·316

定价：10.80 元

前 言

化工热力学是化学工程学科的一个重要分支，是化工类专业学生必修课程。为适应目前化工类专业教学的需要，我们编写了这本教科书。

在本书的编写过程中，我们力求做到在内容上讲清基本概念、基本理论和基本方法，并注意理论联系实际；在叙述上力求由浅入深，注意各章之间的衔接。为了更好地理解和掌握本课程的基本内容，以便用来分析和解决实际问题，书中编排了较多的例题和习题，并在附录中列出了百余种重要物质的热力学数据。

本书中的物理化学量的名称、符号及单位采用国际单位制。但由于文献的历史原因，有少数经验关联式和图表，不得不沿用常用的公制单位。

全书共分八章。第一章是绪论，第二、三章介绍流体及其混合物的容积性质和热力学性质，这是学习以后各章的基础。第四章是热力学基本定律及其应用。第五章是均相混合物的热力学性质。第六、七章是运用热力学解决化工领域中汽液相平衡和化学反应平衡的问题。第八章是阐明理想功，损失功和有效能的概念，通过对本章的学习，能够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化工过程，对能量的有效利用进行评述。

本书由蒋登高，赵天源编。赵天源编写第一、二、三、四

章，其余由蒋登高编写。

本书由王福安教授和孙以中副教授审阅。

成书过程中，郑州工学院化工热力学教研室全体同志给予了极大的支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

由于时间仓促和编者水平所限，书中谬误之处想必不少，衷心盼望读者给予批评指正。

编 者

1993 年 10 月于郑州工学院

目 录

第一章 绪论	1
1.1 化工热力学发展简述	1
1.2 化工热力学研究的主要内容	2
1.3 化工热力学的研究方法及其特点	3
第二章 流体的 P-V-T 关系	5
2.1 纯物质的 P-V-T 行为	5
2.2 气体的状态方程式	7
2.2.1 理想气体状态方程	8
2.2.2 维里(Virial)方程	10
2.2.3 两常数状态方程	12
2.2.4 复杂的状态方程简介	20
2.3 P-V-T 关系的普遍化计算方法	22
2.3.1 普遍化方法及两参数压缩因子图	22
2.3.2 三参数普遍化关系式	27
2.4 真实气体混合物的 P-V-T 关系	38
2.4.1 Dalton 定律, Amagat 定律和普遍化压缩因子 图联合应用	38
2.4.2 混合物的虚拟临界参数和混合规则	42
2.4.3 气体混合物的第二维里系数	45
2.4.4 气体混合物的 R-K 方程	49
习题	52
第三章 流体的热力学性质	54

3.1 热力学性质间的关系	55
3.1.1 定组成体系热力学性质间的基本关系式	55
3.1.2 Maxwell 关系式	55
3.2 热力学性质的计算	58
3.2.1 焓变与熵变的计算式	58
3.2.2 理想气体的焓与熵的计算	61
3.2.3 剩余性质	64
3.2.4 真实气体热力学性质的计算	66
3.3 热容	93
3.3.1 理想气体的热容	93
3.3.2 真实气体的热容	96
3.4 纯物质的热力学性质图表	99
3.4.1 热力学性质表	100
3.4.2 热力学性质图	102
3.4.3 热力学性质图的应用	104
习题	108
第四章 热力学基本定律及应用	111
4.1 热力学第一定律及其应用	111
4.1.1 热力学第一定律——能量平衡方程	111
4.1.2 总能量平衡方程式在不同条件下的 应用形式	118
4.2 热力学第二定律及其应用	125
4.2.1 热力学第二定律	125
4.2.2 热转换为功的效率·熵	126
4.2.3 熵流动、熵产生和熵平衡	133
4.3 蒸汽动力循环	138

4.3.1	朗肯(Rankine)循环	140
4.3.2	Rankine 的改进	147
4.4	制冷装置循环	153
4.4.1	卡诺逆循环——制冷机及热泵	154
4.4.2	蒸汽压缩制冷循环	157
4.4.3	多级压缩制冷及复迭式制冷	168
4.4.4	吸收式制冷	171
习题		172
第五章	溶液热力学基础	176
5.1	变组成系统的热力学关系式	176
5.2	偏摩尔性质	178
5.2.1	偏摩尔性质的概念	179
5.2.2	偏摩尔性质的集合公式	180
5.2.3	偏摩尔性质的计算	182
5.3	吉布斯——杜亥姆方程	189
5.4	逸度	191
5.4.1	逸度与逸度系数	191
5.4.2	纯气体逸度的计算	193
5.4.3	气体混合物中组分的逸度	202
5.4.4	混合物的逸度和它与组分逸度之间的关系	208
5.5	理想溶液	211
5.5.1	理想溶液的特性	211
5.5.2	Lewis-Randall 定则	212
5.5.3	理想溶液的模型	213
5.6	活度与活度系数	217

5.7 混合性质变化	219
5.8 超额性质	223
习题	228
第六章 相平衡	231
6.1 平衡的判据	232
6.2 汽液平衡的分类及计算通式	234
6.2.1 汽液平衡的分类	234
6.2.2 汽液平衡的计算通式	235
6.3 活度系数方程	237
6.3.1 Wohl 型经验方程	238
6.3.2 基于局部组成概念的活度系数方程	241
6.3.3 活度系数方程参数的确定	248
6.4 汽液平衡的计算	253
6.4.1 汽液平衡计算的基本问题	253
6.4.2 低压下汽液平衡的计算	254
6.4.3 加压下汽液平衡的计算	275
6.5 汽液平衡数据的热力学一致性校验	291
习题	299
第七章 化学反应平衡	304
7.1 反应进度	304
7.2 化学反应平衡与平衡常数	314
7.2.1 化学反应的平衡判据	314
7.2.2 化学反应的平衡常数与标准自由焐变化	315
7.2.3 平衡常数的估算	317
7.3 气相反应平衡组成的计算	319

7.4 影响平衡组成的因素	323
7.4.1 温度的影响	324
7.4.2 压力的影响	328
7.4.3 惰性气体的影响	332
7.4.4 反应物组成的影响	335
7.5 复杂反应物系中的化学平衡	337
7.5.1 独立反应的确定	337
7.5.2 平衡组成的计算	343
习题	359
第八章 化工过程的热力学分析	362
8.1 能量的形式与级别	363
8.1.1 能量的形式	363
8.1.2 能量的级别	365
8.2 理想功与损失功	366
8.2.1 理想功	366
8.2.2 损失功	369
8.3 有效能及其计算	374
8.3.1 有效能的概念	374
8.3.2 有效能的计算	375
8.3.3 有效能与理想功概念的相互关系	384
8.3.4 不可逆性与有效能损失	385
8.3.5 有效能平衡和有效能效率	390
8.4 合理用能的基本原则	396
习题	398
附录一 基本常数表	400

附录二	常用单位换算表	400
附录三	一些物质的基本物性数据	401
附录四	一些物质的标准热化学性质(298.15K, 101.325KPa)	405
附录五	一些物质的理想气体热容与温度的关联式系数表	414
附录六	一些物质的液体热容与温度的关联式系数表	419
附录七	一些物质的安托尼 (Antoine) 方程系数表	422
附录八	饱和水和水蒸气表	427
附录九	过冷水和过热水蒸气表	440

第一章 绪 论

1.1 化工热力学发展简述

热现象是人类最早接触到的自然现象之一。相传远古时代的燧人氏钻木取火，就是由机械能转换为热能，使温度升高而发生燃烧。我国古代在能量的转换利用方面曾经创造过辉煌的成就。像十二三世纪就有用火力来生产机械旋转运动的走马灯和使用火药制造的加速箭的飞行的记载等等。这些热和功之间转换及利用的实例虽然很多。但还远没有发展成为有系统的理论。

人类对热的认识逐步形成一门科学是近三四百年间的事。对于热的本质，人类经过两个多世纪的探索，到 18 世纪中期才确认它是一种能量。为人类正确认识热现象铺平了道路。

当西方国家由封建制度转入资本主义制度时，生产的发展对动力机械的要求日益迫切，引出了蒸汽机的发明。为提高蒸汽的效率和制造更好性能的热机，人们对其工作规律进行了深入的研究，到 19 世纪中叶，人们才把生产实践和科学实验总结提高到理论，提出了热力学第一定律。

紧随着热力学第一定律的建立，1850 年克劳修斯进一步研究了卡诺热机，证明了热机效率并指出，不消耗一些力或引起其它变化，而将热从低温热源传向高温热源是不可能的。从而建立了热力学第二定律。与此同时，开尔文也发现了热力学第二定律。

热力学第一定律和第二定律的建立，为热力学奠定了稳固的理论基础。在此之后，1913年能斯脱补充了关于绝对零度定律（称为热力学第三定律）。1931年否勒（R.H.Fowler）补充了关于温度定义的定律，称为热力学第零定律，使热力学的发展更趋完善。

但热力学本身的发展，使热力学的研究范围也由初期只涉及热能与机械能的转换，扩展到与热现象有关的各种状态变化和能量转化的过程，远远超过了原来的范围。

热力学的基本规律是人类长期生活实践的经验总结，具有广泛性和普遍性。目前在化学、生物学、机械工程、化学工程等学科领域都得到了广泛的应用。根据各学科的不同特点，热力学又形成了许多分支：如化学热力学、工程热力学、化工热力学等。

1.2 化工热力学研究的主要内容

化工热力学是讨论热力学在化工过程和生产中应用的科学，主要包括化工过程中所需热和功的计算；化学反应相际传递的方向与限度的判定；化工过程中能量的有效利用等。在化学工程师的工作中，有关化工热力学内容大致包括以下几个方面：

一、进行化工过程的能量恒算

物料恒算与建立在热力学第一定律基础上的能量衡算是所有化工工艺及设备设计的基础，它可以解决进出设备每股物料的数量、组成、温度、压力等参数，从而求得设备中的传热量、传质量或反应量，确定生产过程中所需设备的尺寸大小和台数。此外，在设计方案评比、操作条件分析、工艺设备改进中，也常以物料、热量衡算的结果为依据。

二、判断化工过程进行的方向和限度

热力学第二定律，从研究蒸汽效率开始，说明能量转换的特色，提出了判断过程进行方向和达到平衡的普遍准则。对化工过程，则可通过建立在热力学第二定律基础上的一些热力学函数来判定化学反应进行的条件及对平衡转化率的影响，确定相平衡的条件及各相组成。从而为选择最佳工艺条件奠定基础。

三、研究化工过程能量的有效利用

利用热力学的基本原理，对化工过程进行热力学分析，是热力学近三十年来最重要的进展。它是通过计算各种热力过程的理想功、损耗功、热力学效率，确定能量损失的数量、部位及原因，并指出可以采取的节能措施，以提高能量的利用率，达到节能的目的。

四、热力学数据与物性数据的研究

大家知道，描述物系处于一定状态是通过物系一系列的宏观热力学性质——热力学参数来实现的。计算体系发生状态变化时与外界交换的热和功，计算相际物质传递和化学平衡的组成；对过程进行热力学分析等都需要热力学性质的数据。正因为如此，测试研究提供出准确可靠的热力学基础数据，便成为热力学的首要任务。在热力学的应用过程中，往往由于缺乏热力学的基础数据而发生困难。据统计，现已有十万种的无机化合物和近四百万种的有机化合物，而热力学性质研究得透彻的元素和化合物却只有百余种。所以，对物质热力学性质的计算，气体状态方程的研究，热力学函数的求取仍是热力学研究的主要内容之一。

1.3 化工热力学的研究方法及特点

化工热力学的研究方法可分为经典热力学方法和统计热力学

方法。

经典热力学只从宏观角度研究大量分子组成的体系表现出来的宏观性质，而不研究物质的结构和过程的机理。它的一切结论都是以实验数据作为基础，用两个热力学基本定律，通过严密的逻辑推理，对宏观性质进行关联而得到的。因此具有高度的普遍性和可靠性。经典热力学的结构比较简单，只要利用几个基本概念就能进行热力学的推演，例如由 PTV 的实验数据或关联式计算焓、熵等。这些基本概念较为直观，易于接受、理解，所涉及的变量较少，要求的数学知识也比较简单。

统计热力学是从物质内部的微观结构出发，应用力学定律说明分子的运动并用统计的方法研究大量分子杂乱运动的统计平均性质。因此能从物质内部分子运动的微观基本理论来更深刻解释某些客观现象的物理实质。但是必须注意的是，统计热力学对物质结构采用的一些假设或模型只是物质实际结构的近似。因此，统计热力学的研究结果与实际不能完全符合，而只能接近实际。近年来，由于电子计算机的发展和应用，随着人们对物质结构认识的不断深入，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。

本书讨论的内容，仅限于经典热力学范围。经典热力学，由于不研究物质的结构不考虑过程的细节，而只问过程的结果，又不问过程变化的本质及所涉及的机理，加上只能算出过程的推动力，而无法计算阻力，因而经典热力学解决不了速度问题。另外，经典热力学结论的可靠性还与所用的基础实验数据可靠性密切相关。这也是热力学将基础数据研究放到一个重要位置的原因。

第二章 流体的 $P-V-T$ 关系

流体的压力、比容、温度（简称 $P-V-T$ ）是物系状态最基本的参数。研究流体的 $P-V-T$ 关系不仅可以直接用于工程设计（例如，根据流体的温度及压力，在物料恒算的基础上就可以求得流体的体积，从而确定管道与设备的尺寸），同时， $P-V-T$ 关系还可用于流体其它热力学函数（如内能（ U ）、焓（ H ）、熵（ S ）、自由焓（ G ）……等的计算）。从而为过程的开发和工程设计提供必要的基础数据。因此，可以说流体 $P-V-T$ 性质的研究是化工热力学的基础工作。

2.1 纯物质的 $P-V-T$ 行为

均相流体一般可分为气体和液体两大类，但这种区别往往不是很明确的。在临界点时，气体和液体间没有非常清晰的界限，两相已很难分辨，图 2-1 示出了纯物质的 $P-T$ 图。从相律可知，在三相点 2 处自由度为零。在两相平衡线 12、2c 和 23 上只有一个自由度。在单相区内自由度为二。临界点 c 代表纯物质能保持气-液平衡的最高温度和最高压力。所谓气相是指在等压条件下降低温度可以冷凝的相。气相区又可分为两类，在虚线的左边，三相点 2 的上边，不论在等温条件下压缩，或是在等压条件下冷却都会出现冷凝。这一区域通常称为蒸气；在虚线的右边，通常称为气体。液相则是指在等温条件下，降低压力可以汽化的

相。

通常认为流体是气体和液体的总称。但物质的 P - T 图 (图 2-1) 却用虚线把流体区分开, 无论从液体到流体, 还是从气体到流体都是一个渐变的过程, 不存在相的变化。另外, 由液相点 A 经过流体区到气相点 B, 其途径如图 2-1 所示, 也没有相变的发生。因此, 我们说的所谓流体是既不同于液体, 也不同于气体, 而是和气体、液体之间能进行互相变换的, 在高于临界温度和临界压力条件下存在的物质。

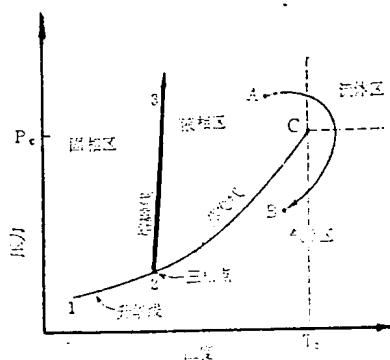


图 2-1 纯物质的 P - T 图

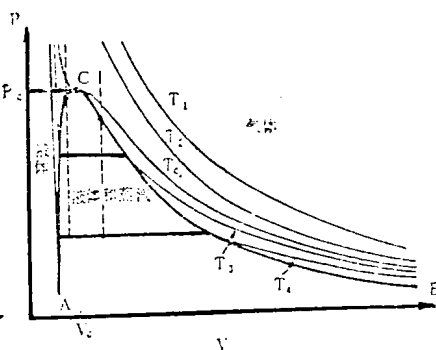


图 2-2 纯物质的 P - V 图

图 2-1 显示出相的边界, 没有表示出体系的另一个性质——比容。若把纯物质的 P - V - T 都画出, 在相图 2-1 固体区的右边作一系列等温线, 对每条等温线求出压力与摩尔体积或比容的关系, 结果就可得到如图 2-2 所示的 P - V 图。等温线 T_1 、 T_2 都大于临界等温线 T_c , 和相分界线不交, 曲线十分平滑, 近似于双曲线, 即 PV 乘积等于常数。等温线 T_3 、 T_4 小于 T_c , 曲线呈现出三个不同的部分。水平部分表示出汽-液间相互平衡, 在