



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化工热力学

第三版

朱自强 吴有庭 编著



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化工热力学

第三版

朱自强 吴有庭 编著



化学工业出版社

·北京·

本书是教育部普通高等教育“十一五”国家级规划教材。全书共9章。本书在第二版基础上修订，对内容作了增删，重新改写了第二版的第1、2章，把第2章内容进行了扩充和分割，增添了第3章，即纯流体的热力学性质计算，以加强这方面的基础。另外，部分改写了6~9章，精练了文字和更换了例题、补充附录。本书包括：绪论、流体的状态方程、纯流体的热力学性质计算、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律及其应用、化工过程热力学分析、溶液热力学基础、流体相平衡、化学反应平衡及附录。

本书可作为化学工程与工艺专业本科生教材，也可供从事化学、化工、轻工、材料和热能动力的教师、研究生和工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

化工热力学/朱自强, 吴有庭编著. —3版. —北京: 化学工业出版社, 2009.9

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-06491-2

I. 化… II. ①朱…②吴… III. 化工热力学-高等学校-教材 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 142271 号

责任编辑: 何丽 陈丽 郭乃铎
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 陈元
装帧设计: 韩飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 23 $\frac{1}{2}$ 字数 622 千字 2010 年 1 月北京第 3 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

第三版前言

本书问世以来，已连续印刷 13 次。1995 年台湾晓园出版社与化学工业出版社通过版权贸易，也以繁体字出版了本书的第二版，供台湾和香港等地读者应用。在第二版刊行的十七年中，受到了兄弟院校教师和学生们的广泛关注和使用，故化学工业出版社力促再版，并列入了普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本版由浙江大学朱自强和南京大学吴有庭修订。

在化学工程与工艺及其相关专业中，化工热力学属基础技术课程，有承上启下的作用，而热力学又有其独特之处。诚如享誉世界的著名化工热力学专家 J. M. Prausnitz 教授在其著作《流体相平衡的分子热力学》（第三版）中译本前言中所指出的，“A. Einstein 在他自传中曾说到虽然物理学的大部分都会随时间而改变，但热力学是普适而永恒的；他又说许多理论在科学的长河中只是昙花一现，但他坚信热力学会永远存在。”因此，我们应该始终不渝地贯彻以前所坚持的编写方针，既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，又使学生能主动地把化工热力学的“三基”运用到化学工程和工艺的设计、研究及控制中去，诸如解决相平衡和化学反应平衡、过程热力学分析等方面的定量计算；对新的化学工艺过程设计和产品研究中也能有意识地应用热力学原理，还能善用计（估）算法获取热力学性质和热力学物性数据等。为此，我们对第二版的内容作了仔细的推敲和增删。除通过文字和例题等来贯彻上述编写思想外，还把第二版中第 2 章的内容进行了扩充和分割，增添了第 3 章，即“纯流体的热力学性质计算”来加强这方面的基础，使热力学数据的计（估）算也成为重点，或者说，如何获取热力学基础数据的值也是热力学方法中的重要一环。只有掌握基础数据（包括实验和估算两方面）才能使工艺过程及设备设计符合现实的需要，这是不言而喻的。第 7 章和第 8 章涉及溶液热力学和相平衡，两者关系密切、相辅相成。为了使教师便于讲授，学生便于掌握一些带有规律性的原理和方法，在章节、内容的安排上作了调整和充实。考虑到化学和其相关工业的迅速发展，加强了含有凝聚态组分系统的相平衡的讨论和计算，旨在使读者在以后的学习和工作中具有更广泛的化工热力学基础。

由于专业不同，教学时数也会有参差，为了使教师便于调节课程内容，目录中某些章节前设有“*”号的内容，或可请有兴趣的学生自学，或可删节。这样，一方面容易符合教学时数的规定，另一方面也有利于达到“因材施教”的目的。

本书的第 1 章至第 5 章由朱自强执笔，第 6 章至第 9 章由吴有庭执笔。由于编著者水平所限，虽做了一些努力，也会有取材不妥、叙述不清之处。希望从事化工教育、科技、设计工作者和广大读者多加关心、指正，以便再版时得以修正，使本书更加完善，编著者预先致以深切的谢意。

朱自强 吴有庭
二零零九年五月于杭州

第二版前言

本书第一版问世以来，已连续印刷三次，得到了读者的广泛关注。1988年被评为化学工业部高等学校优秀教材。但我们深感原教材篇幅过大，不太适于目前化学工程及相关专业教学计划的需要。为此，本着少而精的原则，充分考虑“物理化学”的基础，重新组织了第二版的编写工作。可以这样说，第二版近乎是一本新书，特别是第二、第五和第七章，基本上已达到重写的地步；第六章是新写的。全书的例题和习题也作了很大的更改，基本原理没有削弱而应用性更强了。这些尝试和努力是否成功，尚待于读者的鉴定。

本书的编写是在化学工程专业教学指导委员会的支持和鼓励下完成的。从第二章到第五章由徐汛同志执笔，其余由朱自强同志执笔，并作了全书的通读和修改。在编写过程中得到了谢荣锦同志和冯杰同志的帮助，他们分别提供了部分习题和帮助整理了书稿。第二版初稿又得到了天津大学余国琮教授的审阅，他仔细审阅，鼎力指导，热情鼓励，为本书的问世做出了重要的贡献。在此一并致以深切的谢意。

由于编者水平所限，加上时间仓促，本书还会有不少不足之处，尚祈广大化工教育、科技工作者和读者们多加关心和指正。编者在此预先表示不胜感谢。

朱自强

一九九零年五月九日于杭州

第一版前言

化工过程的分析，化学反应器、分离装置和过程控制的设计研究都需要有流体的热力学性质和平衡数据。因此，化工热力学日益受到化学工程工作者的重视，并已成为化学工程学的分支学科之一。不少年来它已作为国内外化工系的必修课程。本书是在1974年浙江大学化学工程教研室所编写的《化工热力学》讲义的基础上，经过几年来的教学实践，按1978年2月化工类教材工作会议所制订的教材编写大纲，由浙江大学和清华大学分工编写，作为《化学工程专业》的教材之一。

根据过去的教学经验，学生认为热力学概念抽象、难懂，不易用来分析实际问题，故在编写过程中力求讲清基本概念、基本理论和基本方法，以期收到举一反三之效。另外，通过适当地介绍本学科的最新进展、例题的演算和平衡性质的计算值与实验值的对比等措施来提高本书的实用价值。望学生学习后，能具备有关流体的平衡热力学方面的基础知识，得以接触本学科的近代文献，以便得到进一步的提高和深化。本书除作教科书外，也可供从事化工过程的工程技术人员参考。

本书共分九章。第一章是绪论，第二、第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、第五章是热力学的基本定律及其应用，通过第六章的学习，能够综合运用热力学的第一定律和第二定律，分析某些较为典型的热力过程。第七、第八章是流体的常压相平衡的基础和计算，第九章是化学反应平衡，这三章是热力学和传质过程、分离工程、反应工程间联系的纽带，为后续课的学习做好准备。

本书由天津大学余国琮教授主审，参加审稿会的还有南京化工学院、浙江大学、清华大学、上海化工学院、北京化工学院等单位的同志。他们认真地审阅了初稿，提出了许多宝贵意见，编者对此表示谢意。

本书的第四、第五、第六章由童景山同志执笔，第七、第八章由刘伊芙同志执笔，其余由朱自强同志执笔。由于时间比较仓促和水平所限，虽在编写中做了一些努力，但谬误之处想必不少。衷心盼望读者给予批评指正，以便做进一步的修改。

编者
1980年3月

主要符号表

A	摩尔亥姆荷茨自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; 范拉尔方程参数; 马居尔方程参数		
A_N	焓, J	k	Boltzmann 常数, $1.380044 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$; 状态方程中的相互作用参数
a	分子或基团间配偶能量参数, K ; 活度; 范德瓦耳斯 (vdW)、SRK、PR 等方程参数, $\text{MPa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$; RK 方程参数, $\text{MPa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{1/2}$	L	维象系数
B	第二维里系数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; 渗透第二维里系数	M	摩尔质量 (分子量); 泛指摩尔性质或热力学函数
B_l	系统中第 l 个元素的总物质的量	m	质量流量, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$; 多变指数; 质量, kg ; 质量摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
b	vdW、RK、SRK、PR 等方程参数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; 模型参数	N	物种数或分子数
C	第三维里系数, $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$; 渗透第三维里系数; 独立组分数	n	物质的量, mol
C_p	摩尔恒压热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	p	压力 (p_{cm} 、 p_{rm} 分别指混合物的虚拟临界压力和虚拟对比压力), MPa
C_v	摩尔恒容热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	P	功率, W
C_{pm}^*	计算焓变用的平均摩尔恒压理想气体热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	p^s	饱和蒸气压, MPa
C_{pm}^*	计算焓变用的平均摩尔恒压理想气体热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	p_i	分压, MPa
c	体积摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Q	热量, J ; 中间参数
E	能量 (E_k 、 E_p 、 E_x 分别指动能、位能和焓), J ; 萃取因子或增强因子	Q_k	基团面积参数
e	单位质量能量, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$	q	单位质量传热量, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$; 面积参数
F	相律中的自由度; 法拉第常数; 进料流率, $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$	R	通用气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
f	逸度, MPa	R_k	基团体积参数
G	摩尔自由焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	压缩比; 体积参数; 链段数或聚合度
ΔG_f^\ominus	标准生成自由焓变, J	S	摩尔熵, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 相律中的特殊限制方程数; 溶解度系数; 萃取剂用量, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
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	s	比焓, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
H	摩尔焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; Henry 常数	T	绝对温度 (T_0 、 T_{cm} 、 T_{rm} 分别指参考或环境温度、混合物虚拟临界温度和混合物虚拟对比温度), K
ΔH_f^\ominus	标准生成焓变 (标准生成热), J	t	摄氏温度, $^\circ\text{C}$; 时间, s
h	比焓, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	U	摩尔内能, J
I	离子强度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	U'	比内能, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
J	广义流或流通量	u	线速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; UNIQUAC 或 UNIFAC 中分子或基团配偶能量参数
K	绝热指数; 汽液平衡比或分配系数; 化学反应平衡常数 (K_a 、 K_c 、 K_f 、 K_p 、 K_y 、 K_ϕ 指分别以活度、浓度、	V	摩尔体积 (V_{cm} 为混合物虚拟临界体积), m^3
	逸度、分压、摩尔分数、逸度系数等表示的化学反应平衡常数)	W	功或流动功 (W_L 、 W_s 、 $W_{s(R)}$ 、 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, $J \cdot kg^{-1}$
X	基团摩尔分数或局部摩尔分数; 推动力或势差; $X^{(l)}$ 泛指第 l 个元素
x	液相组分摩尔分数; 干度
y	汽相组分摩尔分数
Z	压缩因子 (Z_{cm} 指混合物虚拟压缩因子)
z	位高, m; 电荷数; 进料组成或系统的总组成; 配位数; 固体的相组成

希文

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^C 、 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
ζ	制冷系数
η	效率; 汽相分率
Θ	单位时间的熵产率, $kJ \cdot K^{-1} \cdot h^{-1}$; 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; 泛指的浓度标度
Π	连乘符号
π	相的数目; 渗透压, MPa
ρ	密度, $kg \cdot m^{-3}$
σ	单位时间单位体积的熵产率, $kJ \cdot K^{-1} \cdot h^{-1} \cdot m^{-3}$
τ	NRTL 或 UNIQUAC 中的相互作用参数
ν	比容, $m^3 \cdot kg^{-1}$
Φ	体积分数
ϕ	逸度系数; 体积分数; 渗透系数
φ	固相和液相的逸度比; 静电势
χ	Flory-Huggins 参数
Ψ	UNIFAC 中的基团配偶参数
ω	偏心因子; 制热系数

上标 (顶标)

\ominus	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
F	进料
E	过量性质; 萃取相
G	气相
L	液相
P	聚合物相
R	剩余性质; 萃余相
s	饱和状态; 固相
V	汽相
id	理想溶液
(m)	质量摩尔浓度标度

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	汽相摩尔分数标度
I、II	不同的相; 相的序号
+	阳离子或正离子
-	阴离子或负离子
±	平均离子性质
ξ	泛指的浓度标度

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化工热力学的范畴和任务	1
1.1.1 化工热力学发展简述	1
1.1.2 热力学的基础	1
1.1.3 化工热力学的研究范畴和在过程开发中的作用	2
1.2 经典热力学的特点和分子热力学的兴起	6
1.2.1 经典热力学的特点	6
1.2.2 分子热力学的兴起	7
1.3 化学工程师需要热力学	8
参考文献	10
第 2 章 流体的压力、体积、温度关系：状态方程式	11
2.1 纯物质的 p - V - T 行为	11
2.2 流体的状态方程式	12
2.2.1 理想气体方程式	12
2.2.2 维里 (Virial) 方程式	13
2.2.3 立方型方程式	14
2.2.4 多参数状态方程式	20
2.3 对应态原理的应用	21
2.3.1 普遍化状态方程式	21
2.3.2 两参数普遍化压缩因子图	23
2.3.3 偏心因子与三参数压缩因子图	24
2.3.4 普遍化第二维里系数关联式	27
2.3.5 立方型状态方程的对比形式	29
* 2.3.6 临界参数和偏心因子的估算	30
2.4 液体的 p - V - T 关系	36
2.4.1 Rackett 方程式	36
2.4.2 Yen-Woods 关系式	36
2.4.3 Lydersen, Greenkorn 和 Hougen 对应态法	36
* 2.4.4 基团贡献法	38
2.5 真实气体混合物	41
2.5.1 混合规则和组合规则	41
2.5.2 Amagat 定律和普遍化压缩因子图联用	42
2.5.3 混合物的状态方程式	43
* 2.6 立方型状态方程的剖析	45
2.6.1 vdW 方程的合理化分析	45
2.6.2 RK 方程在工程应用中的进程	48

2.6.3 其他的立方型状态方程	52
习题	58
参考文献	58
第3章 纯流体的热力学性质计算	59
3.1 热力学关系式	59
3.1.1 热力学基本方程式	59
3.1.2 Maxwell 关系式	59
3.2 以 T 、 p 为变量的焓变和熵变计算	60
3.3 剩余性质	61
3.3.1 自由焓可作为母函数	61
3.3.2 剩余性质的引入	62
3.3.3 剩余性质与偏离性质的异同	63
3.4 用剩余性质计算气体热力学性质	63
3.4.1 真实气体的焓和熵	63
3.4.2 用普遍化关联计算剩余性质	66
3.4.3 用状态方程计算剩余性质	74
3.5 液体的热力学性质	77
3.5.1 以 T 和 p 为变量表达焓变和熵变	77
3.5.2 以 T 和 V 为变量表达内能、熵的变化	78
3.6 两相系统	81
3.6.1 Clapeyron 方程式	81
* 3.6.2 蒸气压估算	82
* 3.6.3 汽化焓估算	88
习题	92
参考文献	93
第4章 热力学第一定律及其应用	94
4.1 闭系非流动过程的能量平衡	94
4.2 开系流动过程的能量平衡	94
4.3 稳流过程的能量平衡	96
4.3.1 开系稳流过程的能量平衡式	96
4.3.2 稳流过程能量平衡式的简化形式及其应用	98
4.3.3 轴功	103
4.3.4 热量衡算	107
4.4 气体压缩过程	111
4.4.1 压缩过程热力学分析	111
4.4.2 单级压缩机可逆轴功的计算	112
4.4.3 多级压缩功的计算	115
4.4.4 气体压缩的实际功耗	116
4.4.5 叶轮式压缩机	117
习题	117
参考文献	118

第 5 章 热力循环——热力学第二定律及其应用	119
5.1 热力学第二定律	119
5.2 熵	120
5.2.1 热力学第二定律用于闭系	122
5.2.2 孤立系统熵平衡式	123
5.2.3 开系熵平衡式	124
5.3 热力学图表及其应用	126
5.3.1 $T-S$ 图的构成和性质	127
5.3.2 焓熵图 ($h-s$ 图)	132
5.3.3 压焓图 ($p-h$ 图)	132
5.4 水蒸气动力循环	132
5.4.1 卡诺循环	132
5.4.2 朗肯 (Rankine) 循环	134
5.4.3 朗肯循环的改进	136
5.5 制冷	139
5.5.1 制冷原理与逆卡诺循环	139
5.5.2 蒸气压缩制冷循环	141
5.5.3 吸收式制冷循环	143
5.5.4 制冷工质的选择	144
5.6 热泵	145
习题	146
参考文献	147
第 6 章 化工过程热力学分析	149
6.1 基础理论	149
6.1.1 能量的级别	149
6.1.2 理想功 W_{id}	151
6.1.3 不可逆过程的损耗功 W_L	157
6.2 化工单元过程的热力学分析	160
6.2.1 流体流动过程	160
6.2.2 传热过程	161
6.2.3 分离过程	163
6.2.4 化学反应过程	164
6.3 三种常规的过程热力学分析法	167
6.3.1 焓与熵	167
6.3.2 两种损失和两种效率	174
6.3.3 三种常规的热力学分析法汇总	176
6.4 节能理论进展和合理用能	184
6.4.1 焓分析法的理论进展	184
* 6.4.2 非平衡热力学分析法简介	186
6.4.3 过程系统节能的夹点技术简介	191
6.4.4 合理用能基本原则	194
习题	194

参考文献	196
第7章 溶液热力学基础	197
7.1 溶液的热力学性质	197
7.1.1 均相敞开系统的热力学关系式和化学位	197
7.1.2 偏摩尔性质	199
7.1.3 偏摩尔性质的计算	200
7.2 逸度和逸度系数	203
7.2.1 定义	203
7.2.2 纯气体逸度	204
7.2.3 凝聚态物质的逸度	209
7.2.4 混合物中组分的逸度和逸度系数	210
7.2.5 温度和压力对逸度的影响	216
7.3 理想溶液和标准态	217
7.4 流体均相混合时的性质变化	219
7.4.1 混合体积变化	220
7.4.2 混合过程的焓变和焓浓图	221
7.4.3 过量热力学性质	224
7.5 活度和活度系数	226
7.5.1 定义	226
7.5.2 标准态和归一化	227
7.5.3 温度和压力对活度系数的影响	228
7.6 吉布斯-杜亥姆 (Gibbs-Duhem) 方程	229
7.7 活度系数模型	231
7.7.1 非理想溶液的过量自由焓与活度系数	231
7.7.2 正规溶液理论	232
7.7.3 Wohl 型方程	234
7.7.4 聚合物溶液的似晶格理论 (Quasi-Lattice Theory)	235
7.7.5 局部组成型方程	236
* 7.8 电解质溶液热力学简介	238
7.8.1 活度、活度系数和标准态	238
7.8.2 渗透系数和过量自由焓	239
7.8.3 电解质溶液的活度系数模型	240
习题	241
参考文献	243
第8章 流体相平衡	244
8.1 相平衡基础	244
8.1.1 相平衡的判据	244
8.1.2 Gibbs 相律	245
8.1.3 状态方程法处理相平衡	246
8.1.4 活度系数法处理相平衡	247
8.1.5 两类相平衡处理方法的比较	250

8.2 汽液平衡	250
8.2.1 相平衡处理方法的简化	250
8.2.2 二元汽液平衡相图	252
8.2.3 汽液平衡计算类型	254
8.2.4 活度系数法计算汽液平衡	256
* 8.2.5 状态方程法计算汽液平衡	263
8.2.6 热力学一致性检验	264
8.3 气液平衡	268
8.3.1 含超临界组分系统的热力学	268
8.3.2 用状态方程计算气液平衡	272
8.4 液液平衡	273
8.4.1 部分互溶系统的热力学	274
8.4.2 液液平衡相图	276
8.4.3 液液平衡计算	277
* 8.4.4 物质的萃取和分配——液液平衡的应用	281
8.5 液固平衡和气(汽)固平衡	283
8.5.1 液固平衡及固体在液体中的溶解度	283
* 8.5.2 气(汽)固平衡及固体在气体中的溶解度	287
* 8.5.3 液体或气体在固态聚合物中的溶解度	288
8.6 基团贡献法估算相平衡	289
8.6.1 相平衡的估算方法	290
* 8.6.2 基团贡献法估算相平衡	290
习题	293
参考文献	295

第9章 化学反应平衡	296
9.1 化学计量学和反应进度	296
9.2 均相化学反应平衡	299
9.2.1 化学反应平衡的判据和约束条件	300
9.2.2 化学反应平衡常数与温度的关系	300
9.2.3 真实气体混合物中的反应平衡	302
9.2.4 液相混合物中的反应平衡	305
9.3 非均相化学反应平衡	308
9.3.1 不考虑相平衡的非均相化学反应	309
9.3.2 考虑相平衡的非均相化学反应	310
* 9.3.3 缩合或溶剂化系统的相平衡热力学	316
9.4 复杂化学反应平衡	320
9.4.1 化学反应系统的相律	320
9.4.2 复杂化学反应平衡问题的分析	323
9.4.3 复杂化学反应平衡计算——平衡常数法	325
9.4.4 复杂化学反应平衡计算——最小自由焓法	326
习题	329
参考文献	331

附录一 附表	332
附表 1 临界常数和偏心因子	332
附表 2 理想气体热容	333
附表 3 水蒸气热力学性质 (水蒸气表)	334
附表 4 一些物质的热力学函数	342
附表 5 龟山-吉田环境模型的元素化学焓	346
附表 6 主要的无机和有机化合物的摩尔标准化学焓 E_{XC}^{\ominus} 以及温度修正系数 ξ (E_{XC}^{\ominus} 用 龟山-吉田环境模型计算)	347
附表 7 流体的普遍化数据	348
附表 8 单位换算表	357
附表 9* 推算 298K 时有机化合物的偏心因子和液体摩尔体积所用的一阶基团贡 献值	358
附表 10* 推算 298K 时有机化合物的偏心因子和液体摩尔体积所用的二阶基团贡 献值	359
附录二 热力学平均温度的推导	360
附录三 组分逸度系数方程式的推导	361

第1章

绪 论

1.1 化工热力学的范畴和任务

1.1.1 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。相传远古时代有燧人氏钻木取火，用现代科学的语言来说，就是由机械功转化为内能，温度升高发生燃烧。12~13世纪，在我国就记载有走马灯和使用火药燃烧向后喷气来加速箭支的飞行，可以说是现代燃气轮机和火箭等喷气推进器的始祖。但是，把人类对热的认识积累而形成一门科学却是近300年的事。从观察和实验总结出来的热现象规律，构成热现象的宏观理论，叫做热力学。在英语中“热力学”这个词表示热和力之间的关系或意味从热能转变成机械能。为了提高蒸汽机的效率和创造出性能更好的热机，有必要对它们的工作规律进行广泛的研究。19世纪中叶，把热机生产实践和实验结果提到理论的高度，确立了关于能量转化和守恒的热力学第一定律和关于热机效率的热力学第二定律。主要由这两个基本定律在逻辑上和数学上的发展，形成了物理学中的热力学部分。它除了为分析、研究和创造各种类型热机提供理论基础外，还广泛地渗透到其他学科中去，例如热力学理论和化学现象相结合，形成了化学热力学，它是研究物质的热性质，化学、物理过程的方向和限度等普遍规律的基础学科。

蒸汽机的发明，生产和其相应的科学研究的开展建立了热力学的基本定律，热力学的发展又回来在热机设计和创新方面起着决定性的作用，在学科上形成了工程热力学。广而言之，热力学是一门研究能量及其转换的科学，它能预言物质状态变化的趋势，并能用来研究伴有热效应系统的平衡。在化学和其相关工业的生产和科学实验中，有大量的这类问题需要解决，化工热力学也就应运而生。由于既要解决化学问题，又要解决工程问题，所以化工热力学实际上是集化学热力学和工程热力学两者主要部分的大成。自1944年，Dodge写出了第一本《化工热力学》教科书后，半个多世纪以来，国内外在这方面都有很大的进展，教学工作也颇有成效，Smith和Van Ness合写的《化工热力学导论》已出了七版。化工热力学已成为化学工程学的主要分支学科之一。尽管热力学是一门比较古老的学科，但在化学和其相关工业的应用还在继续扩大，浩瀚的文献和众多的应用记录了化工热力学的诞生和发展。

1.1.2 热力学的基础

热力学广泛用于理、工诸学科，由热力学定律和热物理数据 (thermophysical data) 两大部分构筑形成热力学的“大厦”(图1-1)。经过近二百年来科学家的努力发展，特别是本学科缔造者，如Carnot、Joule、Clausius和Gibbs等诸大师的创造性工作，使热力学成为一门严谨的基础学科。热力学定律用来提供解决热力学问题所必需方程式的基本框架，而热物理数据为通过上述方程得出答案提供所需要的信息。

1.1.2.1 热力学定律

热力学的定律可概况如下：

(1) 第零定律 若物体 A 和 B 都与物体 C 成热平衡，则 A 或 B 彼此间也成热平衡。该定律是一切测定温度方法的根据，并可以用来证实温度是个状态函数。

(2) 第一定律 能量是守恒的或第一类永动机是不可能造成的。这是能量衡算的基础，在化工中颇为重要，将在第 4 章中详细介绍。

(3) 第二定律 热不可能自动地从低温物体传给高温物体。看来似乎这样的叙述内容和化学工程的关系不大，其实不然。这将在第 5 章中加以分析、介绍。有关第一和第二定律结合用于化工过程分析，详见第 6 章。

(4) 第三定律 也称 Nernst 热定理。当系统趋近绝对零度时，它的等温可逆过程的熵变化趋近于零。Nernst 又根据他的热定理推出一个原理，名为绝对零度不能达到原理，即不可能使一个物体冷到绝对零度。这也是热力学第三定律的一种表达方法。第三定律在化学反应的应用上有重要意义，据此规定了 0K 时完整晶体的熵为零，再利用热容数据和相变热数据可算出一定温度 (25°C) 和压力 (101325Pa) 下理想状态的熵值和一个化学反应的标准熵增，然后利用反应热数据算出该反应的标准 Gibbs 函数变化，藉此可以确定该反应的平衡常数。这意味着可利用热力学数据来算平衡常数，而不必做任何实验。

由上可知，根据热力学第一、第二和第三定律表述，都说某种事情是做不到的。但在实际情况上，第三定律与第一、第二定律却有本质的不同。第一、第二定律指明，必须完全放弃那种企图制造第一类与第二类永动机的梦想；而第三定律却不阻止人们想方设法尽可能地接近绝对零度。当然，温度越低，降低温度的难度也越大，但是，只要温度尚不是绝对零度，总还有希望使其再行下降的。

1.1.2.2 热物理数据

给定的单质或其混合物的密度、焓、熵等称为它们的热物理性质，而这些性质的值则称为热物理数据。这些数据包括两种类型，即可测量的和由此而导出的。前者是在实验室中可测量得到的，如 p - V - T 性质、热容、蒸气压和蒸发焓等。后者如焓、熵、Gibbs 函数等，通过以热力学定律为基础的关系式从可测量性质计算得出。所以后者属于“概念上”(conceptual) 的量，从而往往导致读者难以捉摸和理解。我们将把后者称为热力学性质，而将它们的值称为热力学数据 (thermodynamic data)。总之，在许多化工过程计算中若要得到数值性的答案，就一定要利用热物理数据。

1.1.3 化工热力学的研究范畴和在过程开发中的作用

化工热力学的主要研究范畴在于决定设计分离过程、化学反应器所需的相平衡以及化学反应平衡的数据、参数和平衡时的状态以及对化工过程进行热力学分析。过程或产品开发是综合性的任务，需要多种学科研究和生产技能的配合，当然其中不乏有化工热力学的课题，简要归纳如下。

(1) 为了降低原料消耗，利用当地资源，制止环境污染和不用剧毒物质作原料等，要求发展直接合成新工艺。20 世纪 50 年代，采用以乙烯和氯为原料的氯醇法生产乙二醇，共有三步：乙烯+氯→氯乙醇→环氧乙烷→乙二醇。氯醇法不但流程长，辅助原料氯的成本高，而且使用了氯，给后处理带来许多麻烦。60 年代，用直接氧化法生产乙烯，实现了工业化，

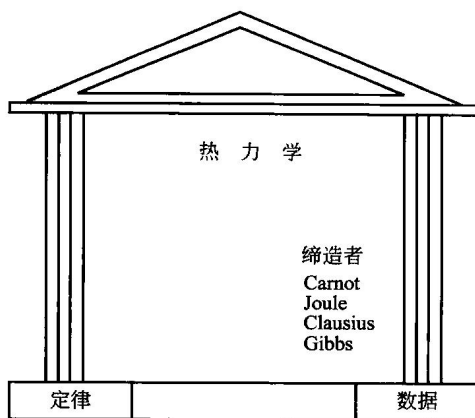


图 1-1 热力学的基础

该法不再使用氯，且把流程缩短为两步：乙烯→环氧乙烷→乙二醇。70年代，由乙烯直接合成乙二醇已经成功，产品收率从乙烯氧化法的75%提高到90%，意味着每生产1kg乙二醇所消耗的乙烯量比乙烯直接氧化法又降低了17%。用热力学的方法来判断这些新工艺是否可行，在什么条件下才可行，将对节省过程开发中的人力、物力和研究时间都有很大的帮助。

(2) 夹点技术 (pinch technology) 是由 Linnhoff 和他的同事在 20 世纪 70 年代开发研究成功的^{①、②}。初始提出的是关于换热网络优化设计方法，后来又逐步发展成为系统分析化工过程和相应公用工程间的综合方法论。该法成功是借助于热力学第一和第二定律。第一定律提供了计算通过换热器各种流股 (stream) 焓变的能量方程；第二定律用来决定热流的方向，即热能只能从高温流向低温。因此可以认为夹点技术之所以能够诞生是源于热力学的，是热力学在工程中应用的一个范例。回顾 Linnhoff 的学习和工作历史，可以从一个侧面得到充分证实。Linnhoff 毕业于汉诺威技术大学，后在瑞士联邦理工大学 (ETH) 得机械工程硕士，再在利兹大学获化学工程博士。1973 年他在 ETH 讲授“热力学”，并在瑞士著名建筑材料公司—Holderbank AG 工作，从事新技术评估和提高过程效率的研究。鉴于他能将理论原理与实际的设计和研发密切联系，终于创建了闻名于世的夹点技术。

有关夹点技术的基本原理和其在节能方面的应用将在 6.4.3 中作进一步的阐明。夹点技术虽起源于换热网络设计，经过多年的发展，几乎已在许多工业部门和不同的装置上，诸如石油工业、石油化工工业、冶金工业、化学工业、造币工业和食品工业中和其相应的装置上，都得到应用。鉴于夹点技术将热力学原理和系统工程相结合，用以决定工程系统能量利用与回收的优化配置来降低能耗，是目前最常用的过程集成方法^③。国外工程界对其十分重视，鲁姆斯、凯洛格等公司中都有专门小组从事夹点技术设计。巴斯夫公司从 1983 年开始采用夹点技术，对 150 余个装置进行了工程设计和改造，在节能、解除瓶颈和改善环境方面收到良好效果。到 1993 年的 10 年中总产量增加 60%，而总能耗却下降了 50%，节能总量达 500MW^④。在国内，对夹点技术也进行了广泛研究，如聚氯乙烯装置是一个高耗能装置，用夹点技术进行节能改造，经分析后，认为可以节省热量和冷量各 6083kW，节能效益为 335 万元/年，不到一年就可回收投资^⑤。阳永荣^⑥对上海氯碱厂一系列设备、工段中的用能过程进行了查定，运用夹点技术和增加集成度等方法制定出优化的节能方案，然后通过解决工艺、设计、材料和控制等技术上的问题后得以实施，显示出有良好的应用价值。就其已实施的氯化氢精制塔而言，由于增加 1 台中间冷凝器后，可节约冷、热公用工程各 1394kW 的效益。

(3) 膜分离过程从 20 世纪 30 年代开始到 80 年代，先后有微孔过滤、透析、电渗析、反渗透、超滤和气体分离等。90 年代以来渗透汽化和纳米过滤也有很大发展。渗透汽化和其他的膜过程不同，在分离过程中发生物质的相变化。膜的一侧为液相，另一侧为汽相，在两侧分压差的推动下，渗透物的蒸气能从另一侧导出。渗透蒸发分离液体混合物的机理，一般认为是“溶解-扩散”过程。据此，渗透组分在膜中的渗透速率是溶解度和扩散系数的函数。因此，要深入了解渗透组分在聚合物均质膜中的分离机理，首先要研究均质膜和渗透组分的溶胀平衡 (Swelling equilibria)。若渗透物为单组分时，用 Flory-Huggins 热力学理论^⑦

① Linnhoff B, Mason D R, Wardle I. *Comput. Chem. Eng.* 1979, 3: 295.

② Linnhoff B, Hindmarsh E. *Chem. Eng. Sci.*, 1983, 38: 745.

③ 冯宵, 李勤凌. *化工节能原理与技术*. 北京: 化学工业出版社, 1998.

④ 张济民. *化学工程师*, 2004, (6): 45.

⑤ 冯宵, 赵驰峰, 孙亮. *节能技术*, 2006, 24 (1): 3.

⑥ 阳永荣. *应用夹点技术系统提升企业用能水平*, 浙江省化工学会学术报告会, 杭州, 2007, 12: 22.

⑦ Flory P. *Principles of Polymer Chemistry*, New York: Cornell University Press, 1953.