

中国石油大学（华东）远程与继续教育系列教材

化工热力学

CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS

宋春敏 编



中国石油大学（华东）远程与继续教育系列教材

化工热力学

CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS

宋春敏 编

常州大学图书馆
藏书章



图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/宋春敏编. —东营:中国石油大学出版社,2016.12

ISBN 978-7-5636-5408-6

I. ①化… II. ①宋… 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(2016)第 295860 号

书 名: 化工热力学

作 者: 宋春敏

责任编辑: 岳为超(电话 0532—86981532)

封面设计: 悟本设计

出 版 者: 中国石油大学出版社

(地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号 邮编: 266580)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子邮箱: shiyoujiaoyu@126.com

排 版 者: 青岛天舒常青文化传媒有限公司

印 刷 者: 山东世嘉印刷有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0532—86981531, 86983437)

开 本: 185 mm×260 mm

印 张: 17.25

字 数: 400 千

版 印 次: 2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5636-5408-6

印 数: 1—1 000 册

定 价: 39.00 元

中国石油大学(华东)
远程与继续教育系列教材编审委员会

主任：王瑞和

副主任：王天虎 冯其红

委员：刘 华 林英松 刘欣梅 韩 彬

康忠健 黄善波 郑秋梅 孙燕芳

张 军 王新博 刘少伟

总序

从1955年创办函授夜大学至今,中国石油大学成人教育已经走过了从初创、逐步成熟到跨越式发展的60年历程。多年来,我校成人教育紧密结合社会经济发展需求,积极开拓新的服务领域,为石油石化企业培养、培训了20多万名本专科毕业生和管理与技术人才,他们中的大多数已经成为各自工作岗位的骨干和中坚力量。我校成人教育始终坚持“规范管理、质量第一”的办学宗旨,坚持“为石油石化企业和经济建设服务”的办学方向,赢得了良好的社会信誉。

自2001年1月教育部批准我校开展现代远程教育试点工作以来,我校以“创新教育观念”为先导,以“构建终身教育体系”为目标,整合函授夜大学教育、网络教育、继续教育资源,建立了新型的教学模式和管理模式,构建了基于卫星数字宽带和计算机宽带网络的现代远程教育教学体系和个性化的学习支持服务体系,有效地将学校优质教育资源辐射到全国各地,全力打造出中国石油大学现代远程教育的品牌。目前,办学领域已由创办初期的函授夜大学教育发展为今天的集函授夜大学教育、网络教育、继续教育、远程培训、国际合作教育于一体的,在国内具有领先水平、在国外具有一定影响的现代远程开放教育系统,成为学校高等教育体系的重要组成部分和石油石化行业最大的成人教育基地。

为适应现代远程教育发展的需要,学校于2001年9月正式启动了网络课程研制开发和推广应用项目,斥巨资实施“名师名课”教学资源精品战略工程,选拔优秀教师开发网络教学课件。随着流媒体课件、WEB课件到网络课程的不断充实与完善,建构了内容丰富、形式多样的网络教学资源超市,基于网络的教学环境初步形成,远程教育的能力有了显著提高,这些网上教学资源的建设与研发为我校远程教育的顺利发展起到了支撑和保障作用。相应地,作为教学资源建设的一个重要组成部分,与网络教学课件相配套的纸质教材建设就成为一项愈来愈重要的任务。根据学校远程与继续教育发展规划,在“十三五”期间,学校将重点加强教学资源建设工作,选聘石油石化行业和有关石油高校专家、学者参与系列教材的开发和编著工作,计划用5年的时间,组织出版所开设专业的远程与继续教育系列教材。系列教材将充分吸收科学技术发展和成人教育教学改革最新成果,体现现代教育思想和远程教育教学特点,具有先进性、科学性和远程教育教学的适用性,形成纸质教材、多媒体课件、网上教学资料互为补充的立体化课程学习包。

为了保证远程与继续教育系列教材编写出版进度和质量,学校专门成立了远程与继续教育系列教材编审委员会,对系列教材进行严格的审核把关,中国石油大学出版社也对系列

教材的编辑出版给予了大力支持和积极配合。远程与继续教育系列教材的建设经过探索阶段,逐步形成了稳定的开发模式,并形成了教材与数字化教学资源一体化设计、内容上以应用为轴心和以能力为本位、形式上适应成人学生自主学习需要的鲜明特色。我们相信,在广大专家、学者们的共同努力下,一定能够创造出体现现代远程教育教学和学习特点的,体系新、水平高的远程与继续教育系列教材。

编委会

2015年7月

前言

化工热力学是化学工程学科的一个重要分支,是国内外化学工程与工艺专业必修的专业基础理论课,是化工过程研究、开发和设计的理论基础。

化工热力学是一门非常实用的课程,虽然该课程中涉及的热力学概念抽象、公式多且推导复杂,但其目的并不限于热力学概念的推演和公式的推导,而是要定量地给出能量或组成的求取方法,这在化工计算及设计中有直接应用。

在本书的编写过程中,编者在多年教学实践的基础上,参考国内外近期出版的有关教材和专著,在内容的编排上注意与物理化学课程的衔接,在着重阐述热力学基本原理、概念的同时,突出其在工程实际中的应用,力求由浅入深、通俗易懂,适合在职人员自主学习。本书设置了较多生产、生活中的实例,并注重计算机的使用,将计算方法与模拟软件相联系,使学生感受到生产、生活中热力学无处不在,体会热力学理论知识与实际相结合。

全书共分为7章。第1章为绪论,第2章为流体的 p - V - T 关系和状态方程,第3章为纯流体的热力学性质,第4章为溶液热力学性质的计算,这几章是学习后面各章的基础。第5章为相平衡,是运用热力学解决化工领域中相平衡的问题,是热力学与传质、分离等联系的纽带,是后续课程(如分离工程等)的基础。第6章为化工过程能量分析,是热力学第一、第二定律及其实际应用。第7章为动力循环与制冷循环,是热力学基本定律在热力过程中的具体应用。通过对第6章和第7章的学习,能够综合运用热力学的基本定律和有效能分析法分析典型化工过程和热力过程的能量利用情况。

本书的编写得到了中国石油大学(华东)教育发展中心的大力支持,同时化工热力学课程组全体教师也给予了很大的帮助,杨军卫老师做了大量的文字校对工作。另外在编写过程中还参考了国内外现有的优秀化工热力学教材,已在参考文献中列出,在此一并深表谢意。

本书除作为教材外,也可供化工设计院、研究院等化工领域的研究生和从事相关专业的工程技术人员参考。

由于编者水平有限,书中不足之处在所难免,敬请读者给予批评指正,以便于进一步修改。

编者
2016年7月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化工热力学的发展	1
1.2 化工热力学的特性	2
1.3 化工热力学的研究内容	3
1.4 化工热力学的优点和局限性	4
1.4.1 优点	4
1.4.2 局限性	5
1.5 化工热力学的研究方法	5
1.5.1 理想化方法	5
1.5.2 状态函数法	5
1.6 化工热力学与其他学科的关系	6
1.6.1 与物理化学、数学、计算机的关系	6
1.6.2 化工热力学与其他化学工程分支学科的关系	6
1.7 如何学好化工热力学	7
第 2 章 流体的 p - V - T 关系和状态方程	9
2.1 流体的 p - V - T 关系	10
2.1.1 纯物质的 p - V - T 相图	10
2.1.2 纯物质的 T - V 图	10
2.1.3 纯物质的 p - T 图	12
2.1.4 纯物质的 p - V 图	13
2.1.5 流体 p - V - T 关系的应用	13
2.2 流体的状态方程	15
2.2.1 理想气体状态方程	16
2.2.2 气体的非理想性	17

2.2.3	立方型状态方程	17
2.2.4	virial 方程	24
2.2.5	多参数状态方程	25
2.3	对比态原理和普遍化关联式	26
2.3.1	对比态原理	26
2.3.2	两参数对比态原理	26
2.3.3	三参数对比态原理	27
2.4	真实气体混合物的 p - V - T 关系	30
2.4.1	混合规则	30
2.4.2	虚拟临界参数	30
2.4.3	状态方程的混合规则	31
2.5	状态方程的比较和选用	34
2.6	液体的 p - V - T 关系	35
2.6.1	饱和液体体积	36
2.6.2	液体混合物的 p - V - T 关系	36
	本章小结	37
第 3 章	纯流体的热力学性质	41
3.1	热力学性质间的关系	41
3.1.1	热力学基本方程	41
3.1.2	点函数间的数学关系式	42
3.1.3	Maxwell 关系式	42
3.1.4	其他重要的热力学关系式	43
3.2	理想气体的热力学性质计算	45
3.3	真实气体的热力学性质计算	46
3.3.1	剩余性质	47
3.3.2	计算剩余性质的公式推导	47
3.3.3	用剩余性质计算真实气体的焓变和熵变	48
3.3.4	剩余性质 H^R 和 S^R 的计算	49
3.4	流体的饱和热力学性质	56
3.5	纯流体的热力学性质图和表	57
3.5.1	热力学性质图	58
3.5.2	热力学性质表	59
	本章小结	60
第 4 章	溶液热力学性质的计算	63
4.1	均相敞开系统的热力学基本关系	63
4.2	偏摩尔性质	65
4.2.1	偏摩尔性质的定义	66
4.2.2	偏摩尔性质与溶液性质的关系	67

4.2.3 偏摩尔性质的计算	68
4.2.4 Gibbs-Duhem 方程	71
4.3 混合变量	73
4.4 逸度与逸度系数	75
4.4.1 逸度与逸度系数的定义	75
4.4.2 逸度系数的计算关系式	77
4.4.3 纯物质逸度系数的计算	78
4.4.4 纯液体的逸度	80
4.4.5 混合物中组分逸度系数的计算	81
4.4.6 混合物逸度系数的计算	84
4.4.7 混合物的逸度与其组分逸度之间的关系	85
4.4.8 压力和温度对逸度的影响	87
4.5 理想溶液	88
4.5.1 理想溶液的定义	88
4.5.2 理想溶液的性质	89
4.5.3 非理想溶液的性质	90
4.6 活度与活度系数	91
4.6.1 活度与活度系数的定义	91
4.6.2 活度系数标准态的选择	92
4.6.3 活度系数与温度、压力的关系	94
4.6.4 活度系数与组成的关系	94
4.7 超额性质	96
4.7.1 超额性质的定义	96
4.7.2 超额 Gibbs 自由能和活度系数的关系	98
4.8 活度系数模型	101
4.8.1 正规溶液和无热溶液	102
4.8.2 典型的活度系数模型	103
本章小结	108
第 5 章 相平衡	112
5.1 相平衡基础	113
5.1.1 相平衡的判据	113
5.1.2 相律	114
5.2 互溶系统汽液平衡计算通式	114
5.2.1 状态方程法	115
5.2.2 活度系数法	116
5.2.3 方法比较	117
5.3 汽液平衡的计算	118
5.3.1 二元汽液平衡相图	119

5.3.2	中低压下汽液平衡的计算	121
5.3.3	低压下汽液平衡的计算	126
5.3.4	高压汽液平衡的计算	130
5.3.5	实验数据确定活度系数	130
5.3.6	闪蒸计算	136
5.4	汽液平衡数据的热力学一致性检验	141
5.4.1	积分检验法(面积检验法)	142
5.4.2	微分检验法(点检验法)	144
5.5	溶液的稳定性与液液平衡	146
5.5.1	溶液的稳定性	146
5.5.2	液液平衡的计算	146
	本章小结	149
第6章	化工过程能量分析	152
6.1	热力学第一定律及其应用	153
6.1.1	普遍化衡算方程	153
6.1.2	质量衡算	154
6.1.3	能量平衡方程	155
6.1.4	能量平衡方程的应用	158
6.2	热力学第二定律及其应用	165
6.2.1	热力学第二定律	166
6.2.2	热功间的转化	166
6.2.3	熵与熵增原理	167
6.2.4	熵平衡方程	168
6.2.5	熵平衡方程的应用	170
6.3	理想功、损失功和热力学效率	174
6.3.1	理想功	174
6.3.2	损失功	176
6.3.3	热力学效率	177
6.4	有效能和无效能	180
6.4.1	有效能	180
6.4.2	稳流过程有效能计算	182
6.4.3	无效能	186
6.4.4	有效能衡算方程及有效能效率	187
6.5	化工过程能量分析	189
6.5.1	热力学分析的三种方法	189
6.5.2	典型化工单元过程热力学分析	199
6.5.3	合理用能基本原则	207
	本章小结	207

第 7 章 动力循环与制冷循环	213
7.1 气体的压缩	213
7.1.1 压缩过程的热力学分析	214
7.1.2 气体压缩过程理论功耗的计算	214
7.1.3 多级压缩功的计算	216
7.1.4 气体压缩的实际功耗	216
7.1.5 压缩机的计算步骤	216
7.2 气体的膨胀	217
7.2.1 节流膨胀	217
7.2.2 绝热做功膨胀	219
7.3 蒸汽动力循环	220
7.3.1 卡诺蒸汽循环	220
7.3.2 朗肯循环	221
7.3.3 提高循环热效率的途径	224
7.4 制冷循环	227
7.4.1 卡诺制冷循环	228
7.4.2 蒸汽压缩制冷循环	229
7.4.3 制冷剂的选择	231
7.4.4 吸收式制冷	232
7.4.5 热泵	233
本章小结	234
附 录	238
附录 1 常用单位换算表	238
附录 2 一些物质的基本物性数据表	239
附录 3 一些物质的理想气体热容与温度的关联式系数表	241
附录 4 一些物质的 Antoine 常数	244
附录 5 水蒸气的热力学性质(水蒸气表)	248
参考文献	259

绪 论

随着气候变暖、环境污染和能源紧缺等问题的日益严重,节能减排已成为全球的共识。怎样才能降低能耗、减少污染排放?作为化学工程师,我们能做些什么?什么样的节能减排意识才是正确的?根据热力学基本定律建立的热力学分析方法可以指导人们合理地利用能量、降低能耗、减少污染。

化工热力学是化学工程的一个重要分支,是化工过程研究、开发和设计的理论基础。它的根本任务就是利用热力学第一、第二定律给出物质和能量的最大利用极限,有效地降低能耗,减少污染排放。因此,可以说化工热力学就是为节能减排而生的,它可以从本质上指导如何减缓熵增的速度。

学习化工热力学可以帮助我们培养正确的节能减排意识,从科学层面节能减排,为节能降耗做出贡献。

1.1 化工热力学的发展

热力学(thermodynamics)是在研究热现象的应用中产生的。这门学科是通过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。在英语中,“热力学”一词表示的是热和力之间的关系,意味着热能与机械能之间的转换。为了提高蒸汽机的效率以及制造性能更好的热机,有必要对它们的工作规律进行广泛的研究。

19世纪中叶,人们把热机生产实践和实验结果提高到理论的高度,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。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。热力学除为分析、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。例如,热力学理论和化学现象相结合形成了所谓的化学热力学,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,其内容包括热化学、相平衡和化学平衡等。

蒸汽机的发明、生产及其相应科学研究的开展建立了热力学的基本定律,而热力学本身的发展又反过来推动了热机的研究。通过专门研究和分析,人们对各种热机中的一些问题,如压缩、燃烧、膨胀、冷却、传热等过程,以及再热循环、往复循环等有了更清晰的了解和认识,对热机的设计和创新方面起了决定性的作用,进而形成了工程热力学学科。工程热力学

主要研究热能与机械能之间的转换规律及其在工程中的应用。

在化学工业的生产和科学实验中,由于既要解决化学问题,又要解决工程问题,所以化工热力学应运而生。化工热力学实际上是集化学热力学和工程热力学的大成。

不管是工程热力学、化学热力学还是化工热力学,它们都属于经典热力学,遵循经典热力学的定律,不同之处在于热力学应用的具体对象不同,决定了各种热力学解决问题的方法有其各自的特点。

1939年 H. C. Weber(韦伯)的《化学工程师用热力学》问世,1944年 B. F. Dodge(道奇)写出了篇幅较长的《化工热力学》教材,可以算是有关化工热力学的最早的教材,这标志着化工热力学已经成为热力学中的独立分支。之后,国内外出版了很多化工热力学教材或专著,对化工热力学的研究不断深入,教学工作也颇有成效。这些教材及专著的内容历经变革,除传统的热力过程和能量有效利用外,气液平衡、液液平衡、液固平衡和化学平衡已占据主要篇幅。

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流体的热力学性质和平衡数据。因此,化工热力学越来越受到化学工程工作者的重视,已成为化学工程学的主要分支学科之一,是化工过程开发、设计与生产的重要理论依据。

虽然热力学是一门古老的学科,但其在化学以及相关工业中的应用还在继续扩大,且在许多方面都有了突破性进展。尤其是电子计算机的广泛使用,给热力学注入了新的生命力,使繁杂的计算变为可能,深化和拓宽了化工热力学的研究范畴,特别是热力学数据模型的建立和完善不仅促进了化工热力学学科的发展,而且更充分地发挥了热力学理论在化学工程中的作用。不论在理论上、计算上还是在解决实际工程问题的分析和应用上,化工热力学都以崭新的面目出现。浩瀚的文献和众多的应用忠实地记下了化工热力学的诞生和发展。

目前,化工热力学课程已成为国内外化学工程与工艺专业的本科生和研究生最重要的专业基础课之一。它的任务是给出物质和能量有效利用的方法,培养学生形成合理利用能源、节约资源的观念,使学生学会应用经典热力学原理来解决化工生产过程中的工程实际问题,并为后续专业课程的学习打下坚实的理论基础。

1.2 化工热力学的特性

热力学发展至今,已逐步成为一门完善的学科,这主要表现在它具有如下四大特性。

(1) 严密性:表现为热力学具有严格的理论基础。经热力学证明是可行的事情,在实际中才能够行得通;经热力学证明是不可行的事情,在实际中无论采用什么措施也实现不了。

(2) 完整性:热力学的四大定律,即热力学第一定律、第二定律、第三定律、第零定律。这四大定律使热力学成为一门逻辑性强且完整的学科。这些定律是无数实验结果的总结,以这些定律为基础进行演绎、逻辑推理而得到的热力学关系与结论具有高度的普遍性、可靠性与实用性。

热力学定律是建立在人类长期生产实践和大量的科学实验基础上的,不能用逻辑的方法加以证明。

(3) 普遍性:热力学的基本定律、基本理论不但能解决实际生产中的问题,还能解决日常生活中的问题,甚至能用于宇宙问题的研究。热力学是普遍适用的。

(4) 精简性:表现在热力学能够定性、定量地解决实际问题,特别是可以得到定量的结

果,这是目前有些学科所无法比拟的。

热力学的四大特性使得热力学成为一门完善的学科。目前热力学已发展成为多分支的学科,主要有工程热力学、化学热力学和化工热力学。

1.3 化工热力学的研究内容

化工热力学的主要任务(图 1-1)是以热力学第一、第二定律为基础,研究以下两方面内容。

(1) 化工过程中各种能量的相互转化及其有效利用的规律,即进行过程热力学分析,给出能量有效利用的极限。

(2) 物质状态变化与物性之间的关系以及物理和化学变化达到平衡的理论极限、条件和状态,即平衡研究,给出物质有效利用的极限。

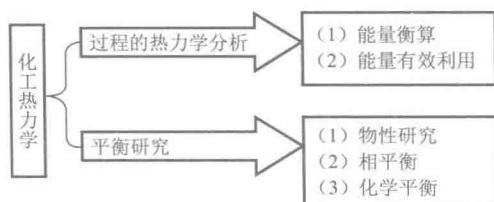


图 1-1 化工热力学的任务

化工热力学主要研究热力学在化工生产中的应用,常涉及下面四类问题。

(1) 能量衡算。

物料衡算与能量衡算是所有化工工艺设计的基础。它们可以:① 确定进、出设备每股物料的数量、组成、温度、压力,从而求得设备中的传热量、传质量或反应量;② 确定生产过程中所需设备的尺寸和台数(如换热面积等);③ 作为设计方案评比、操作条件分析、工艺设备改进时的依据。

(2) 判断过程进行的方向和限度。

建立在热力学第二定律上的一些热力学函数(ΔS 和 ΔG 等)是判定过程进行方向与限度、确定平衡状态的依据。在化工单元操作及反应器设计中,平衡状态的确定、平衡组成的计算、多组分相平衡数据的求取等均是不可缺少的内容。

(3) 研究化工过程能量的有效利用。

化工生产要消耗大量的能源。化学工业中的石油、天然气等不仅是能源,而且是生产一些重要化工产品的原料。由于能源紧张,如何有效利用能量的问题就显得尤为突出。

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 30 年来最重要的进展。计算各种热力过程的理想功、损失功、有效能等,找出可以节能的环节和设备,然后采取措施,达到节能的目的,这对于评定新的设计方案和改进现有生产都是切实可行的手段。

(4) 热力学数据与物性数据的研究。

化工热力学的两大任务都离不开物性数据,而化工物性数据来源于实验测定,但由于化学物质数目众多,组成的混合物更是数不胜数,实际过程中所需要的物性数据不可能都由实验测定。因此建立一定的热力学模型,用最易测定的数据推算难以测定或不能直接测定的

数据,从有限的实验数据中获得更系统的物性信息,具有重要的理论和实际意义。对混合物热力学性质的研究和计算,目前已成为化工热力学的主攻方向之一。

经典热力学原理必须结合反映系统特征的模型,才能应用于解决化工过程的实际问题。原理、模型、应用称为化工热力学的内容“三要素”,是化工热力学教材内容的基本组成部分。原理是基础,应用是目的,模型是应用中不可缺少的工具。模型部分的内容主要有 p - V - T 状态方程和活度系数模型,它们是化工热力学中最常用的表达系统特征的模型。模型并不是经典热力学本身的内容,通常是根据统计热力学或结合经验手段获得的。

本书主要章节内容之间的相互联系见图 1-2。

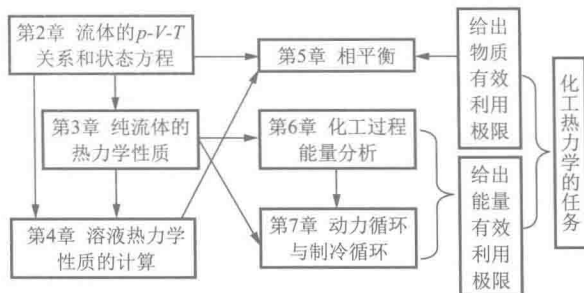


图 1-2 化工热力学主要内容之间的联系

各章节知识点的联系为:① 相平衡(第 5 章)是化工热力学的两大任务之一,因此很多内容都是围绕着汽液平衡方程中各热力学函数的计算来进行的,如第 4 章的逸度系数和活度系数的计算,而逸度系数的计算又需要 p - V - T 关系,即状态方程(第 2 章)。② 化工过程的能量分析(第 6、第 7 章)是化工热力学的另一大任务,进行化工过程的能量分析需要焓、熵等数据,由于这些数据难以测量或不可测量,所以需要利用热力学基本关系式、Maxwell 关系式(第 3 章),将其与容易测量的 p - V - T 数据建立联系进而进行计算。

可见,各知识点之间有着千丝万缕的联系,体现了化工热力学的巧妙和逻辑上的严谨性。

1.4 化工热力学的优点和局限性

热力学的研究方法有宏观和微观两种研究方法,经典热力学主要采用宏观研究法,即以宏观方法研究平衡态体系的热力学。宏观研究法的优点是简单、可靠,解决工程问题比较方便;但其不研究物质的结构(微观结构),不考虑过程的细节。这两个特点就决定了经典热力学的优缺点。

1.4.1 优点

(1) 经典热力学是从宏观角度研究问题,研究大量分子组成的体系表现出来的宏观性质,是建立在实验基础上的。它只能以实验数据作为基础,进行宏观性质的关联,从某些宏观性质推算另一些宏观性质。例如,由 p - V - T 的实验数据或关联式计算热力学能、焓、熵等。

(2) 严格导出的热力学结论中没有任何的假想成分,结论绝对可靠,且具有普遍性。例

如,热力学第二定律证明永动机不可能实现,那么这方面的所有努力都是徒劳的。

(3) 热力学的功用是预示和指出途径,而不能进行解释。因此,经典热力学只能处理平衡问题,而不需要知道这种平衡状态是怎样达到的,也就是说不需要知道变化发生时所涉及到的详细机理。只要知道系统的始态和终态,就可进行热力学状态函数的计算,得到需要的结果。

1.4.2 局限性

正因为经典热力学不涉及物质的微观结构,不考虑过程的细节,所以使人们对现象不能有更深刻的理解,即建立的热力学宏观理论不能解释微观本质及其发生的内部原因。因此,热力学只能计算物理或化学过程的推动力,却无法计算阻力,因而无法解决速率问题。

经典热力学原理本身不能独立地解决实际问题,而需要与表达系统特征的模型相结合。系统特征的本质是分子间的相互作用,属于统计热力学的范畴,是经典热力学所不能解决的,这是经典热力学的局限之一,也是化工热力学解决实际问题的特色之一。

经典热力学最大的不足在于其不能定量地预测物质的宏观性质,它只是规定了热力学性质变化必须遵循的依赖关系,并非是性质之间的具体函数形式。热力学性质之间的具体函数形式由系统的特征所决定。深入物质的结构,用微观观点与统计方法研究热力学的规律,称为统计热力学或分子热力学。由于分子结构十分复杂,统计热力学目前还只能处理比较简单情况,所得结论往往是近似的。

经典热力学和统计热力学两种研究方法虽然不同,但由于研究的对象相同,因此两者之间有紧密的联系,这种联系的基础就是热运动所具有的统计规律性。经典热力学得出的是可靠的结果,可以检验微观理论的正确性;而统计热力学的分析可深入现象的本质,使宏观的理论获得更为深刻的物理意义。

1.5 化工热力学的研究方法

1.5.1 理想化方法

理想化方法是以理想状态加上校正的方法,即利用抽象的、概括的、理想的方法来处理问题,当其用于实际问题时,需加以适当修正。这种方法在研究过程中的热力学性质时经常采用。例如,气体:可视为理想气体,而对真实气体用压缩因子 Z 来校正;溶液:可视为理想溶液,而对真实溶液用活度系数 γ 来校正;过程:理想化的过程为可逆过程,而对实际过程用效率 η 来校正。

这种方法在科学领域具有一定的普遍性,不但在热力学学科中常用,在其他一些自然科学中也经常采用。我们要领会这种方法,并学会这种方法的运用。

1.5.2 状态函数法

热力学函数由状态决定,一旦状态确定热力学函数就不会发生变化。在实际生产中,过程的始态和终态总是一定的,当状态一定时,仅考虑用热力学函数关系去解决实际问题,如已知 T 和 p ,求 V 和 ρ 等。