

新世纪高等学校研究生适用教材

高等化工热力学

Advanced Chemical Engineering Thermodynamics

许文编著

高等化工热力学



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

新世纪高等学校研究生适用教材

高等化工热力学

Advanced Chemical Engineering Thermodynamics

许 文 编著

 天津大学出版社
Tianjin University Press

内 容 提 要

本书是大学本科化工热力学的后续课程教材。概述了经典热力学原理对一般流体系统的应用,简介了统计系综的基础理论,阐述了气体方程的统计力学方法和经验方法以及稠密流体的积分方程、微扰理论和模型理论,详细讨论了纯物质及混合物均相和多相系统热力学,介绍和评价了世界水平的物性估算方法。本书可以作为化学、化工类专业的研究生教材,也可以作为大学高年级学生和有关科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高等化工热力学/许文编著. —天津:天津大学出版社,2004.1
ISBN 7-5618-1854-8

I.高… II.许… III.化工热力学-研究生-教材
IV.TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 115500 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨风和
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
网 址 www.tjup.com
电 话 营销部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印 刷 河北省昌黎县人民胶印厂
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 16.5
字 数 412 千
版 次 2004 年 1 月第 1 版
印 次 2004 年 1 月第 1 次
印 数 1—3 000
定 价 22.00 元

前 言

高等化工热力学是化工类专业本科学生化工热力学的后续课程，可为化工类各专业的研究生开设。本课程理论性较强，但又具有化工类专业的工科特点，所以课程教材应该强调理论性和前沿性，同时应该特别重视应用性。

国内外已出版了许多化学热力学、化工热力学、分子热力学以及一些专门的热力学书籍。有些书籍，或者没有超出本科学生的教学内容，或者只是把内容拓宽，不够“高等”；有些书籍，理论性较强，但又缺少化工类专业的工科特点。本教材的目的是使修过化工热力学的读者，对经典热力学原理的理解和应用实现从稳流过程到一般流体过程的跨越；对统计系综的基础理论、气体方程的统计力学方法、稠密流体的积分方程理论和模型理论有基本的了解。进一步掌握化工过程的热力学分析方法和世界水平的物性估算方法。

第1章为热力学基础。从有质量流、热流、功流和熵流的更一般的流体系统出发介绍热力学的基本定律，特别是第一定律和第二定律，实现读者对热力学原理这个完美的逻辑体系的整体了解。

第2章为统计分布和系综热力学，包括统计系综基础理论，分子间力和系综热力学。使读者初步达到对热力学原理的微观理解，为第3章气体物态方程、第4章液体理论和方法的学习奠定基础。

第3章和第4章为气体物态方程和液体理论及方法，包括维里方程的统计力学基础、对应状态原理、经验性物态方程及其应用以及稠密流体的积分方程、微扰理论和经验性方程。使读者掌握对统计力学方法这一近代热力学常用方法的初步应用，熟悉对化工课题有关的流体的理论处理和工程计算方法。

第5章为纯物质和均相混合物热力学，包括纯物质相变热力学、偏摩尔性质和Gibbs-Duhem方程、活度系数的关联模型以及复合化学平衡。通过本章的学习使读者初步具备化工课题的热力学分析和计算的基础。

第6章为混合物多相系统热力学，着重介绍了相平衡基础和各种分离过程的热力学计算方法。

第7章为热力学性质估算方法。包括物性估算的基团贡献方法、基团相互作用贡献方法以及对应状态方法。本章的主要内容多为近年来发展起来的有国际先进水平的物性估算方法。掌握这些方法，对于提高化工课题研究和工程计算的水平大有裨益。

本教材是根据作者多年为研究生讲授高等化工热力学的手稿编写的，可以作为研究生教材，也可以作为大学高年级学生和有关科技人员的参考书。高等化工热力学涉及的知识面较宽，限于编者水平，书中错误或不妥之处在所难免，敬请读者不吝指正。

本书写作时，在文字和公式输入以及图表绘制方面，研究生杨强、魏文英、温宇龙、王垒和张洁等做了大量工作，在此，顺表谢忱。

许 文

2003年6月于天津大学



目 录

第 1 章 基础热力学	1
1.1 引 言	1
1.2 体系、过程和状态变量	2
1.2.1 体系	2
1.2.2 过程	2
1.2.3 状态变量	2
1.2.4 恰当微分和非恰当微分	3
1.3 热力学基本定律	4
1.3.1 基本概念	4
1.3.2 第零定律	5
1.3.3 第一定律	5
1.3.4 第二定律	7
1.3.5 第三定律	10
1.4 势函数和响应函数	11
1.4.1 熵的基本方程	11
1.4.2 热力学势	11
1.4.3 响应函数	14
1.5 平衡判据和稳定性	16
1.5.1 平衡判据和平衡条件	16
1.5.2 平衡态稳定性条件	18
1.6 热力学应用	21
1.6.1 自由膨胀和节流膨胀	21
1.6.2 混合熵和 Gibbs 佯谬	24
1.6.3 化学反应热力学	25
参考文献	28
第 2 章 统计分布和系综热力学	29
2.1 体系状态的描述	29
2.1.1 物质的微观结构	29
2.1.2 体系的宏观状态	30
2.1.3 体系微观状态的描述	30
2.2 理想气体的准经典统计	32
2.2.1 分子的配分函数	33
2.2.2 单原子气体	34
2.2.3 双原子分子气体	34
2.2.4 多原子分子气体	36

2.3 有相互作用粒子体系的配分函数	37
2.3.1 晶体内原子微振动的简正变换	37
2.3.2 晶体的配分函数	39
2.3.3 简化的晶体模型	40
2.4 Gibbs 统计分布	42
2.4.1 分布函数	42
2.4.2 微正则分布	44
2.4.3 正则分布	44
2.4.4 巨正则分布	45
2.5 系综热力学公式	46
2.5.1 微正则系综公式	46
2.5.2 正则系综公式	46
2.5.3 巨正则系综公式	47
2.6 分子间势和位形配分函数	47
2.6.1 球形对称势能	47
2.6.2 与角度有关的势能	48
2.6.3 复合势能	49
2.6.4 位形配分函数	50
参考文献	52
第 3 章 气体物态方程	53
3.1 引言	53
3.1.1 气体方程概述	53
3.1.2 气体方程理论简况	54
3.1.3 气体方程研究现状	56
3.2 非稠密气体物态方程	57
3.2.1 气体平均势能	57
3.2.2 气体物态方程	58
3.3 气体物态方程集团展开理论	60
3.3.1 维里方程的理论基础	60
3.3.2 维里系数的确定	61
3.3.3 集团展开的物理意义	62
3.4 维里系数计算式	62
3.4.1 二体势能维里系数表达式	62
3.4.2 维里系数的图解表示方法	64
3.4.3 简单势能模型的维里系数计算式	65
3.4.4 维里系数 pVT 数据计算式	65
3.5 对应状态原理	66
3.5.1 van der Waals 普遍化关联方法	66
3.5.2 对应状态原理的理论基础	67

3.5.3 第三普适参数的引入	69
3.6 立方型物态方程	70
3.6.1 早期的 van der Waals 型方程	70
3.6.2 RK 方程及其对应状态形式	70
3.6.3 改进型 RK 方程	71
3.6.4 物态方程对混合气体的应用	73
3.7 多参数物态方程	74
3.7.1 BB 方程与 BWR 方程	74
3.7.2 Strohbridge 方程和 Martin-Hou 方程	77
3.7.3 其他多参数方程	77
3.8 气体组元逸度系数的计算	78
3.8.1 $\ln \hat{\phi}_i$ 的维里方程表达式	78
3.8.2 $\ln \hat{\phi}_i$ 的 RK 方程表达式	79
3.8.3 $\ln \hat{\phi}_i$ 的 BWRS 方程表达式	80
参考文献	82
第 4 章 液体理论和液体方程	83
4.1 简单液体的统计热力学描述	83
4.1.1 液体正则系综热力学基本关系式	83
4.1.2 巨正则系综分布函数	86
4.2 叠加近似和集团展开	90
4.2.1 Yvon-Born-Green 方程	90
4.2.2 图论预备知识	91
4.2.3 集团展开	93
4.3 对分布函数的积分方程	96
4.3.1 对分布函数积分方程的严格形式	96
4.3.2 HNC 方程和 Percus-Yevick (PY) 方程	98
4.3.3 硬球系统物态方程	99
4.4 单组元流体一阶微扰理论	101
4.4.1 微扰理论概述	102
4.4.2 硬球参考系统的一阶微扰方法	103
4.4.3 软球参考系统的一阶微扰方法	106
4.5 纯流体二阶微扰理论	110
4.5.1 二阶微扰展开概述	110
4.5.2 宏观压缩性和局域压缩性近似	111
4.5.3 二阶微扰展开项的叠加近似	113
4.6 混合物流体微扰理论	114
4.6.1 溶液微扰理论概述	114

4.6.2 硬球混合物的性质	115
4.6.3 Barker 和 Henderson 微扰理论	117
4.7 液体似晶格模型理论	118
4.7.1 严格正规溶液	119
4.7.2 无热溶液	120
4.7.3 非无热溶液	123
4.8 液体胞腔模型理论	124
4.8.1 液体胞腔的基本模型	124
4.8.2 热力学量和自由体积	125
4.8.3 胞腔模型的溶液理论	127
4.9 液体比容的经验方程	128
4.9.1 正常沸点下液体摩尔体积	128
4.9.2 饱和液体体积估算	129
4.9.3 压缩液体体积	131
参考文献	132
第 5 章 纯物质和均相混合物热力学	133
5.1 纯物质均相系统热力学	133
5.1.1 纯物质性质微分变化	133
5.1.2 Jacobians 式及其应用	134
5.1.3 纯物质性质计算	136
5.2 纯物质相变热力学	139
5.2.1 平衡判据	139
5.2.2 Gibbs 相律及其应用	139
5.2.3 纯物质相变热力学	140
5.3 偏摩尔性质和 Gibbs-Duhem 方程	142
5.3.1 偏摩尔性质	142
5.3.2 偏摩尔性质的计算	143
5.3.3 Gibbs-Duhem 方程	144
5.4 逸度和逸度系数	145
5.4.1 逸度和逸度系数定义	145
5.4.2 温度和压力对逸度的影响	147
5.4.3 逸度和逸度系数计算	148
5.5 过量性质和活度系数	150
5.5.1 理想混合物	150
5.5.2 过量混合性质	152
5.5.3 活度和活度系数	152
5.5.4 活度系数标准状态的选择	154
5.6 活度系数关联的溶液模型	156
5.6.1 Van Laar 溶液模型	156



5.6.2 正规溶液模型	158
5.6.3 随机溶液模型	159
5.6.4 局部组成型溶液模型	161
5.7 均相系统的化学反应平衡	166
5.7.1 化学平衡判据	166
5.7.2 化学平衡常数	167
5.7.3 复杂反应系统独立反应的确定	169
5.8 反应系统相律与复合化学平衡	170
5.8.1 反应系统的 Gibbs 相律	170
5.8.2 复合化学平衡	174
5.9 临界区和近临界区热力学	175
5.9.1 二级相变和临界指数率	175
5.9.2 混合物近临界区行为	178
参考文献	180
第 6 章 混合物多相系统热力学	181
6.1 相平衡基础	181
6.1.1 平衡判据	181
6.1.2 Gibbs 相律和 Duhem 定理	182
6.1.3 相平衡计算模型	183
6.1.4 计算模型的简化	184
6.1.5 相平衡比和分离因子	185
6.2 气液系统泡点、露点和闪蒸的计算	187
6.2.1 K 值关系式中参数的计算	187
6.2.2 泡点和露点的计算	188
6.2.3 闪蒸的计算	192
6.3 气体在液体中的溶解度	195
6.3.1 气液系统泡点压力计算	197
6.3.2 气体溶解度计算	198
6.4 多组元液液系统热力学	199
6.4.1 液相互溶性与相分裂	199
6.4.2 多组元液液平衡	200
6.4.3 气液液平衡	202
6.5 固液平衡与气固平衡	203
6.5.1 固液平衡热力学关系	203
6.5.2 气固平衡计算方程	206
6.5.3 固体高压溶解度估算	207
6.6 界面热力学基础	207
6.6.1 界面张力和界面热力学函数	207
6.6.2 界面张力对液体的影响	209

6.6.3 界面的吸附量	211
6.6.4 界面系统的平衡判据	212
6.7 吸附过程和吸附平衡	213
6.7.1 吸附过程和吸附剂	213
6.7.2 纯组元气体吸附平衡	215
6.7.3 混合物气体吸附平衡	218
6.7.4 液相吸附平衡	219
6.8 渗透平衡与渗透压力	220
参考文献	223
第 7 章 热力学性质估算方法	224
7.1 热力学数据及其估算	224
7.1.1 热力学数据概述	224
7.1.2 热力学数据估算进展	225
7.1.3 热力学数据估算思路	226
7.1.4 热力学数据估算类型	228
7.2 基础物性估算的基团贡献方法	228
7.2.1 Joback 的简单基团贡献法	228
7.2.2 两水平基团贡献法	230
7.2.3 基团相互作用贡献方法	234
7.2.4 基础物性估算方法评价	237
7.3 理想气体热化学性质的估算	238
7.3.1 热化学性质意义概述	238
7.3.2 热化学性质估算的 Joback 方法	240
7.3.3 热化学性质估算的 CG 方法	241
7.3.4 热化学性质估算方法评价	245
7.4 纯流体蒸气压和蒸发焓估算	245
7.4.1 蒸气压数据关联方法	246
7.4.2 蒸气压估算的对应状态方法	247
7.4.3 蒸气压方程评价	248
7.4.4 蒸发焓的估算方法	249
参考文献	251
主要符号表	252
上标、下标符号表	253

第1章 基础热力学

1.1 引言

热力学这门学科始于如下事实的观察,即物质能够存在于稳定的、不随时间变化的宏观状态之中。这些稳定的平衡状态可以由确定的状态性质,如温度、压力、体积等所表征。当物质的某一状态性质发生变化时,其他状态性质会随之变化,然而只要使物质恢复原来的条件,原给定的平衡状态就可以再现。体系一旦达到平衡状态,其一切变化将停止,除非有某些外来影响的作用,体系将永远保持这种状态。这种固有的稳定性和平衡状态的再现性,在我们周围的世界随处可见。

迄今为止,整个热力学学科是建立在四个定律的基础上。这四个定律可以简述如下:第零定律——制造温度计是可能的;第一定律——能量是守恒的;第二定律——不是全部的热能都可以转化为功;第三定律——永远不能达到那个最低的温度。这些定律形式虽然简单,但其含义是巨大的。它们为我们提供了研究处于平衡状态体系行为及其稳定性的重要工具,在某些情况下甚至可以预测远离平衡状态体系的行为。

本章将简要地介绍经典热力学的基本概念和函数,着重指出其结构框架。将详细探讨热力学四个定律的内容,特别强调第二定律。第二定律对于平衡状态和偏离平衡状态都是极为重要的,它提供了一个检验平衡体系、在某些情况下甚至可以是是非平衡体系的稳定性准则。

有四种不同的热力学势函数可供采用。采用何种势函数,取决于对体系施加的约束的类型。可以利用这些势函数来描述热力学体系的行为和稳定性。我们将应用内能、焓、Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能这四种势函数讨论热力学体系的平衡准则和稳定性,给出平衡状态时这些函数取极小值的条件。

通常改变体系的某一状态变量,并在高度控制的条件下看与之作出响应的各个状态变量是如何变化的。衡量这些体系作出响应的方式的量叫做响应函数。本章除去介绍四种势函数以外,还将引入几种热的和力学的响应函数,同时给出它们之间的关系。

孤立的平衡体系是处于熵极大状态的体系。如果平衡状态是稳定的,则体系中发生的任何涨落必将引起熵的减少。当体系各部分处于热的、力学的或化学的平衡时,我们可以利用上述事实来找出它们的强度变量之间的关系,另外还可以确定对于稳定平衡响应函数在符号上必须满足的限制。

本章还将介绍熵衡算方程和能量衡算方程,讨论经典热力学的一些重要应用,如气体的冷却和液化,混合熵和吉布斯佯谬,以及化学反应中的亲和势和稳定性等。



1.2 体系、过程和状态变量

1.2.1 体系

在热力学中,我们研究的是宇宙的一部分,称为体系,宇宙的其余部分称为环境。若体系与环境之间没有质量和能量的交换,则此体系称为孤立体系。开系与环境之间的质量和能量交换是自由的,这种交换可通过一个多孔壁、一个相界面或一个想像中的几何表面来进行。闭系和环境之间没有质量的交换。

“相”是指体系的均匀部分。所谓均匀性必须在一适当的标度下来定义,因为在充分细的标度下,从原子和分子结构的观点看,一切物质都是非均匀的。而用粗略的标度,乳浊液也可以看做是均匀的。一切均匀相都有和相的质量成正比的广延性质,如体积、内能和焓等。体系的广延性质是体系中一切相的广延性质的总和。和质量无关的相的性质,如密度、温度和压力称为强度性质。

广延性质 E 是各组元质量 m_i 的一阶奇次函数,表示为

$$\lambda E(T, p, \rho, m_1, m_2, \dots) = E(T, p, \rho, \lambda m_1, \lambda m_2, \dots) \quad (1.1)$$

式中: λ 为一正数;下标是指组元。

强度性质 I 是各组元质量 m_i 的零阶奇次函数,表示为

$$I(T, p, \rho, m_1, m_2, \dots) = I(T, p, \rho, \lambda m_1, \lambda m_2, \dots) \quad (1.2)$$

两广延性质之比为一强度性质。

相的状态由其组成以及一些有关的强度性质所确定,通常两个强度性质(如温度和压力)已经足够。所需强度性质的确切数目和种类,由经验而定。在确定某些体系中相的状态时,可能还需要另外的强度性质,诸如比表面积、重力加速度和磁场强度、电场强度等。

1.2.2 过程

状态的变化称为过程。绝热过程是发生于环境对体系是绝热的情况,等温过程发生于等温情况,而等压过程发生于等压情况。

当过程在无限小的净推动力和无限小的速度下进行,则此过程是可逆的。在可逆过程中,体系中所有的状态均为平衡状态。可逆过程对实际过程而言,是一种理想的、速度为零的极限情况。而实际过程必定是在有限速度下进行的,一切实际过程都是不可逆的。

1.2.3 状态变量

热力学描写多自由度体系已经达到平衡状态后的行为。平衡状态是这样一种状态,在其中过去的全部历史被遗忘,一切宏观量不再随时间变化。这种体系惊人的特征是:虽然它们包含着极大数目作随机运动的自由度(10^{23} 数量级),然而只需用少数几个变量即可完全描述它们的热力学状态,这些变量称做状态变量。一般地用来确定体系热力学状态的变量有许多,但只有少数几个是独立的(通常是两个或三个)。在实际中人们往往选择那些实验上易于得到的状态变量,并寻求它们之间的关系。热力学这个工具会帮助人们得到任何其他感兴趣的状态变量的值。

状态变量可以分为广延变量和强度变量。当系统的大小(在空间延伸的范围和自由度的数目)改变时,广延变量的值必然变化,而强度变量却不变。某个强度变量经常和一个广延变量同时成对出现,因为它们在热力学功的表达式中分别对应于广义力和广义位移。这种成对广



延变量和强度变量的例子有：体积和压力、长度和张力、面积和表面张力、温度和熵等等。另外一些用来描写体系热力学行为的状态变量是各种响应函数，如热容 C 、绝热压缩系数 κ 以及四个热力学势函数。

当我们改变体系的热力学状态时，状态变量必须与所取的途径无关，否则状态变量中将包含体系的历史信息。正是状态变量的这个性质，使它们在研究各种体系平衡状态的变化中很有用。状态变量的改变量在数学上对应于恰当微分。因此在开始讨论热力学之前，复习一下恰当微分的理论是有益的。

1.2.4 恰当微分和非恰当微分

热力学中重要的量可分为两大类。一类是只与状态有关的量，如密度、等温压缩系数、热容等，这些量称为状态性质或状态函数，其改变量以恰当微分表示。另一类只与过程有关，如热和功，其改变量以非恰当微分表示。

第一、第二定律是关于某些状态函数的表达式。因为状态性质与途径无关，这些定律只需要确定始态和终态，对于其间发生的任何过程都适用。这一部分专门讨论有关恰当和非恰当微分的数学问题。

给定两个独立变量 x_1 和 x_2 的函数 $F = F(x_1, x_2)$ ， F 的微分定义为

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2 \quad (1.3)$$

式中： $\left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2}$ 是保持 x_2 不变时 F 对 x_1 的导数； $\left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1}$ 是保持 x_1 不变时 F 对 x_2 的导数。如果 F 及其导数连续，以及

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1} \right]_{x_2} = \left[\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right]_{x_1} \quad (1.4)$$

则 dF 是一个恰当微分。若我们记

$$C_1(x_1, x_2) \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} \text{ 和 } C_2(x_1, x_2) \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1}$$

则变量 C_1 和 x_1 以及变量 C_2 和 x_2 称为函数 F 的共轭变量。

若 dF 是恰当微分，则有以下推论。

(1) 下列积分值

$$F(B) - F(A) = \int_A^B dF = \int_A^B (C_1 dx_1 + C_2 dx_2)$$

只依赖于端点 A 和 B ，与 A 、 B 间选取的积分途径无关。

(2) dF 沿闭合回路的积分为零，即：

$$\oint_{\text{闭路}} dF = \oint_{\text{闭路}} (C_1 dx_1 + C_2 dx_2) = 0$$

(3) 如果只知 dF ，则函数 F 可确定到差一个相加常数。

如果 F 是两个以上变量的函数，上述几点不难推广。令

$$F = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

则微分 dF 可写为

$$dF = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} dx_i$$

式中, $(\partial F / \partial x_i)_{x_{j \neq i}}$ 表示保持 x_i 以外的其他变量不变时 F 对 x_i 的导数。对于任意一对变量, 下列关系式成立

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial F}{\partial x_k} \right)_{x_{j \neq k}} \right]_{x_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} \right]_{x_{j \neq k}} \quad (1.5)$$

以三个独立变量的情形为例

$$dF = C_1 dx_1 + C_2 dx_2 + C_3 dx_3$$

则上式可导致以下结果

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3} = \left(\frac{\partial C_2}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3}, \quad \left(\frac{\partial C_1}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial C_3}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3}, \quad \left(\frac{\partial C_2}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial C_3}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3}$$

一切状态变量的微分都是恰当的, 并有上述性质。

通常用算符“ d ”表示恰当微分, 如 dF ; 而非恰当微分则用算符“ ∂ ”表示, 如 ∂W 。“ Δ ”表示状态函数的有限变化, 但“ Δ ”不能与非恰当微分, 诸如功和热用在一起。功的无限小量写成 ∂W , 有限量写为 W (而不是 ΔW)。

1.3 热力学定律

热力学基于四个定律, 在我们讨论这些定律之前, 先引入一些基本概念。

1.3.1 基本概念

如果体系的热力学变量不随时间改变, 也不存在宏观的流动过程, 则体系处于热力学平衡状态。如果一个体系的热力学坐标可以任意变化, 而不引起另一个体系热力学坐标的改变, 则这两个体系被一个称做绝缘壁的器壁隔离。如果体系的热力学坐标的任意变化都会引起另一个体系热力学坐标的改变, 则这两个体系被称做导热壁的器壁分开。一个绝缘壁将阻止物质和热的转移, 而导热壁允许热的转移。

将热力学体系区分为三种类型是很有意义的。孤立体系是这样一种体系, 它被一绝缘壁包围, 不能与周围媒质交换热量和物质。封闭体系是这样一种体系, 它被导热壁包围, 只可以与周围媒质交换热量, 但不能交换物质。敞开体系是这样一种体系, 它与周围媒质既能交换热量又能交换物质。

从一个平衡状态变化到另一个平衡状态, 这样的变化可以是可逆的或不可逆的。可逆变化是体系总保持与热力学平衡状态无限接近的变化过程, 即过程是准静态的。这样的变化过程总可以逆转, 即体系可以回到它的初始热力学状态而不引起宇宙热力学状态的任何变化。在可逆过程的每一步中, 状态变量都有完全确定的意义。

从一个平衡状态到另一个平衡状态的不可逆变化或自发变化, 是体系不在每一步都维持与平衡状态无限靠近。这类变化经常是发生得很迅速的变化过程, 并引起流动和摩擦效应。在不可逆变化之后, 体系不能再回到初始的热力学状态而不引起宇宙热力学状态的变化。

1.3.2 第零定律

与第三个体系处于热力学平衡的两个体系彼此处于热力学平衡。

第零定律对于实验热力学来说具有重要的意义。因为它使我们有可能引入温度计的概念,并能再现地测量各个体系的温度。如果我们使一温度计与一给定的体系接触,例如处于三相点的水(在该点,冰、水和汽并存),则描述温度计热力学状态的力学变量(如水银柱高度、电阻器的电阻、定容器皿内气体的压强等)取确定的值。如果我们又使温度计与第三个体系接触而力学变量不变,则第三个体系的温度和三相点的水有相同的温度。当温度计被冷却或加热时,温度计力学变量的改变便用来作为温度变化的量度。

1.3.3 第一定律

能量是守恒的。

令 E 表示体系的内能、动能和位能的总和,即

$$E = U + M(v^2/2 + \psi)$$

式中: U 为总内能; $v^2/2$ 为单位质量的动能; ψ 为单位质量的位能,如果只有重力场存在,则 $\psi = gh$, 其中 h 是质量中心对某基准面的高度, g 是重力加速度。由于能量是守恒的,故可有

$$\frac{d}{dt}[U + M(v^2/2 + \psi)] = \dot{E}_{\text{入}} - \dot{E}_{\text{出}} \quad (1.6)$$

式中, $\dot{E}_{\text{入}}$ 和 $\dot{E}_{\text{出}}$ 分别表示进出体系的能量速率。为了完成能量衡算方程,现分析进出体系的各种能量形式。

1. 能流

当一流体微元进入或离开体系时,必然携带其内能、动能和位能一起流动。能流速率等于单位质量的能量和质量流速率的乘积,即

$$\sum_{i=1}^n \dot{M}_i (\tilde{U} + v^2/2 + \psi) \quad (1.7)$$

式中: $\tilde{U}_i$ 是第 i 个物流单位质量的内能; $\dot{M}_i$ 是其质量流率。

2. 热流

用 $\dot{Q}$ 表示流入体系总热流速率。我们约定,若能量以热的形式流入体系,则 $\dot{Q}$ 是正的;若热从体系流出,则 $\dot{Q}$ 是负的。如果体系有若干个热流口,则热流进入体系的总速率为

$$\dot{Q} = \sum \dot{Q}_i$$

式中, $\dot{Q}_i$ 是在第 i 个热流口的热流率。

3. 功流

由于做功流入体系的总能流可分成几种类型。一种类型称做轴功,用 $\dot{W}_s$ 表示,它是体系界面无变形时产生的机械能流。例如,若所考虑的体系是蒸汽透平或内燃机,轴功率 $\dot{W}_s$ 等于由驱动轴或推杆通过体系界面传递给体系的能量速率。按照前述的约定,流入体系的能量为正。故环境对体系做功, $\dot{W}_s$ 为正;反之, $\dot{W}_s$ 为负。为方便起见,把流入或流出体系的电能也包括在轴功项内。轴功率等于跨越体系的电位差与通过的电流的乘积,电能的正负号也沿用上述的约定。



由于体系边界的转移也能产生功, 当力 F 在时间间隔内, 在力的方向位移 dl 时, 其功率为

$$\dot{W}_F = F \frac{dl}{dt}$$

众所周知, 压力是作用于单位面积上的力, 上式又可以写成为

$$\dot{W}_F = -p \frac{dV}{dt} \quad (1.8)$$

式中, p 是体系作用于其边界的压力。 p 前的负号与前述的正负号约定是一致的, 即压缩时对体系所做的功为正, 而膨胀时, 体系对环境做的功为负。

对于质量流敞开的体系, 在能量衡算中必须另加一项能流。这是由于一个流体微元向前流动时, 对它前面的流体做功, 同时它后面的流体也对它做功, 从而产生所谓的流动功。为了求这种只有对质量流敞开的体系中存在的能项, 需要计算质量为 ΔM_1 的流体微元进入体系, 质量为 ΔM_2 的另一流体微元离开体系, 两者所做的净功。

周围流体推动质量为 ΔM_1 的流体微元进入体系所做的功为 $p_1 \tilde{V}_1 \Delta M_1$; 质量为 ΔM_2 的流体微元离开体系对环境所做的功为 $-p_2 \tilde{V}_2 \Delta M_2$ 。所以流动对体系做的净功为 $p_1 \tilde{V}_1 \Delta M_1 - p_2 \tilde{V}_2 \Delta M_2$ 。对于更为普遍的具有几个质量流口的体系, 可以写为

$$\text{流动净功} = \sum_{i=1}^n \Delta M_i (p \tilde{V})_i$$

为求得净功率, 用质量流率 $\dot{M}_i$ 代替质量流 ΔM_i , 则体系进出口的流体压力对体系所做的净功率为

$$\text{流动净功率} = \sum_{i=1}^n \dot{M}_i (p \tilde{V})_i \quad (1.9)$$

把上述全部能量项汇总起来, 可得能量衡算方程

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} [U + M(v^2/2 + \psi)] \\ &= \sum_{i=1}^n \dot{M}_i (\tilde{U} + v^2/2 + \psi)_i + \dot{Q} + \dot{W}_s - p \frac{dV}{dt} + \sum_{i=1}^n \dot{M}_i (p \tilde{V})_i \end{aligned} \quad (1.10)$$

应用焓的定义式 $H = U + pV$, 可把上式右面第一项和最后一项合并, 另外用 $\dot{W}$ 代表轴功率 $\dot{W}_s$ 。

和膨胀功率 $-p \frac{dV}{dt}$ 之和, 上式可以写成更简洁的形式

$$\frac{d}{dt} [U + M(v^2/2 + \psi)] = \sum_{i=1}^n \dot{M}_i (\tilde{H} + v^2/2 + \psi)_i + \dot{Q} + \dot{W} \quad (1.11)$$

式(1.11)是普遍化的能量衡算的微分式。在一些特殊情况下, 可有相应的简化形式。对于封闭体系 $\dot{M}_i = 0$, $dM/dt = 0$, 于是可有

$$\frac{dU}{dt} + M \frac{d}{dt} (v^2/2 + \psi) = \dot{Q} + \dot{W} \quad (1.12)$$

对于敞开的稳态体系, $\frac{dM}{dt} = 0$, $\frac{dU}{dt} = 0$, 所以 $\frac{d}{dt} [U + M(v^2/2 + \psi)] = 0$, 则有

$$\sum_{i=1}^n \dot{M}_i (\tilde{H} + v^2/2 + \psi)_i + \dot{Q} + \dot{W}_s = 0 \quad (1.13)$$

通过式(1.11)对体系从状态 1 到状态 2 所需时间间隔 t_1 至 t_2 积分, 可得能量衡算的差分式

$$\begin{aligned} & [U + M(v^2/2 + \psi)]_{t_2} - [U + M(v^2/2 + \psi)]_{t_1} \\ &= \sum_{i=1}^n \int_{t_1}^{t_2} \dot{M}_i (\tilde{H} + v^2/2 + \psi)_i dt + Q + W \end{aligned} \quad (1.14)$$

式中: $Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt$; $W = \int_{t_1}^{t_2} \dot{W}_s dt - \int_{V(t_1)}^{V(t_2)} p dV$ 。

因为质量流率和流动流体的热力学性质都可能随时间而变, 通常式(1.14)右边第一项的计算是相当麻烦的。如果假定流入体系的流体的热力学性质与时间无关, 这一项则可简化为

$$\sum_{i=1}^n \int_{t_1}^{t_2} \dot{M}_i (\tilde{H} + v^2/2 + \psi)_i dt = \sum_{i=1}^n \Delta M_i (\tilde{H} + v^2/2 + \psi)_i \quad (1.15)$$

建立体系某些热力学性质的微分变化的相互关联式对热力学研究是很有用的。对于封闭体系, 当动能和位能可以忽略时, 式(1.12)的两边都乘以 dt , 可得第二定律简洁的微分形式

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.16)$$

对于只有单一质量流的稳流体系, 如果位能只是由重力场形成的, 式(1.13)对时间积分, 可得稳流体系第一定律表达式

$$[M(\tilde{H} + v^2/2 + gh)]_{\text{进口}} - [M(\tilde{H} + v^2/2 + gh)]_{\text{出口}} + Q + W_s = 0$$

即

$$\Delta H + M\Delta v^2/2 + Mg\Delta h = Q + W_s \quad (1.17)$$

1.3.4 第二定律

体系和环境的总熵变有增无减, 即 $\Delta S_{\text{总}} \geq 0$ 。

第二定律有多种表达方式。上述熵增原理简单明确, 用得最多。另外几种表达方式是:

- (1) 热自发地从高温流向低温。
- (2) 有序能(功)完全转变为无序能(热)的自发倾向不可逆转。
- (3) 在循环过程中, 不能从一个热源把热转变为功而不同时把一部分热传给冷源。

第二定律是十分重要的。由它我们可以计算把热转化为功的热机的最大可转化率。它还使我们引入一个新的状态变量熵 S , 它与温度是共轭的。熵为我们提供了一个体系无序程度的量度、确定平衡状态稳定性的方法以及连接可逆与不可逆过程的纽带。

历史上, 第二定律是由热机循环过程的研究发展起来的。利用最早由 Carnot 引入的理想热机讨论第二定律是方便的, 并可由此引入熵的概念。Carnot 循环的效率可写为

$$\eta = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1.18)$$

式中: 下标 H、L 分别代表高温热源和低温热源; Q_L 为负值。由上式可得下列关系式

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad (1.19)$$

式(1.19)可以推广到任意可逆热机, 我们可以把这样的热机看成是由许多无穷小的 Carnot 循