

第3篇 化工热力学

编写人 侯虞钧 章思规

审校人 卢焕章

zk455/0103

概 述

热力学是物理学中的一个部分。由于热力学的基本定律含意深远，有普遍性，可以适用于科学技术各个领域，但在实际应用上，须有所侧重。化工热力学就是热力学应用于化学工程领域而形成的一门学科，——从热力学第一定律及第二定律出发，研究化工过程中各种能量的相互转化和有效利用，以及研究变化过程达到平衡的理论极限，条件或状态。它是化学工程的一个重要组成部分，是化工过程开发、设计和生产的重要理论依据和有力的工具。

自从十九世纪中叶确立了主要的两个基本定律——第一、第二定律的基础以来，热力学已逐步地发展成为严密的、系统性强的学科。在这发展过程中，热力学应用在工程领域，例如：动力、制冷过程及工作介质的热力学性质等的研究，对能量利用效率的提高起了很大的作用。在应用的同时，形成了工程热力学。另一方面，应用热力学来处理热化学，相平衡和化学平衡等化学领域中的问题，取得了进展，也形成了一个分支，就是化学热力学。随着化学工程技术的发展，热力学的应用也越来越显示出它的重要性。从化学热力学和工程热力学中派生出独立的化工热力学，还是半个世纪左右的事。化工热力学已成为化学工程中不可缺少的基础理论之一，特别是电子计算机普遍的应用，代替了人力而承担起繁重的计算任务（而且计算精度更高），在化工生产、设计和开发中才有可能实现从基础数据、原理出发通过理论计算得出合理的设计结果。这样，更充分地发挥热力学理论在化工技术中的潜力。在此同时，也对化工热力学提出更高的要求，更严峻的考验，有力地促进着化工热力学的发展，扩大了应用面。

一般常用的热力学是所谓经典热力学。它是从宏观的角度分析问题，只考虑物系在过程中能量的相互转化以及物系与环境之间的能量交换如热与功，而不顾物系的微观结构。这种宏观的处理方法所得的结果能直接地联系到物系的变化，推导得的关系式可用来在宏观性质间相互求算。可是这样的观点缺乏对事物内在运动的联系和理解。另一种方法就是与统计力学相结合，有的称为统计热力学，有的称为分子热力学。考虑物质微观结构，从根本上观察和分析问题，而得到宏观性质的关系。同时对热力学原理也获得了较深入的理解。这种处理方法，已得到很多进展，取得了显著效果，例如，溶液热力学及相平衡方面导出液相活度系数关系式用以拟合实测数据；状态方程方面考虑分子间相互作用近似地推导 pVT 状态方程等。这个方法已经越来越得到重视。可是应用在复杂的情况困难很大，特别是大的、复杂的分子；高压下的气体和液体等，应用起来也有它的局限性。目前，热力学在化学工程中实际应用最广的仍是经典热力学部分。因此，本手册着重介绍经典热力学。其与统计力学结合的部分，如“分子热力学”处理的结果亦应加以利用。但是，理论上它又属于另一系统的问题。因篇幅所限，难以兼顾。所以，只能收集这方面的有实用的结果，予以介绍，供参考、选用。

应该指出，经典热力学基于“可逆过程”及“平衡态”的概念。因此，它不可避免地有它的局限性。但由于它不需要物系变化过程的详细机理，而所得到的结果是实际过程所能达到的最大极限或可能性，在这方面看，经典热力学是一个强有力的工具。然而，实际发生的过程都带有不同程度的不可逆性，总是不可逆的。是经典热力学的美中不足。一个合理的发

展方向就是“不可逆过程热力学”。近半个世纪以来有所发展，可是，到目前为止，这方面取得的进展和成果在化工中应用还很少。

本篇第一章3.1，集中叙述热力学基本定律——第零、第一、第二及第三、四个定律。同样，一般常遇到的热力学名词也都集中于第八章3.8，给出定义或解释，俾便查阅。在第一、二章，将热力学第一、二定律初步应用于化工过程或加以推论，并在适当的时候以例题来示范。关于一般热力学关系式的推导，除直接用微分法外，还介绍了布里支曼 (Bridgman) 法，以备在微分法遇到困难或太复杂时应用。布里支曼法虽老但较雅可俾 (Jacobian) 法简便。第三章3.3后面罗列了一些常用的热力学微分关系式。另外，也列出这些关系式应用于理想气体情况下，相应的结果，便于查用。第四章热力学性质的计算。虽然现在电子计算机应用较普遍，还保留了对应态原理及普遍化关联，以供临时手算及粗略估计之用。其它则是热力学应用于相平衡，化学平衡及电化效应。值得指出，在溶液热力学、相平衡以及状态方程各节中所介绍的有许多内容，特别是活度系数关联法等，须结合统计力学得到的，不是仅从经典热力学可以导出的，它们是很有效的关联。在着重于经典热力学的工作的同时也不能忽略这方面的成果。但由于篇幅的限制，既不宜重新推导，也不能用几句话把处理方法和观点介绍清楚，更多细节可从原文献中查阅。

鉴于本《化学工程手册》的性质是以实用为主，为化工科技人员在实际工作中参考之用。本篇不可能把热力学理论作全面的介绍，只愿能对实用有关并常用的原理作一简要的阐述。说明其内含的意义，以供有关人员查阅。

概 述

热力学是物理学中的一个部分。由于热力学的基本定律含意深远，有普遍性，可以适用于科学技术各个领域，但在实际应用上，须有所侧重。化工热力学就是热力学应用于化学工程领域而形成的一门学科，——从热力学第一定律及第二定律出发，研究化工过程中各种能量的相互转化和有效利用，以及研究变化过程达到平衡的理论极限，条件或状态。它是化学工程的一个重要组成部分，是化工过程开发、设计和生产的重要理论依据和有力的工具。

自从十九世纪中叶确立了主要的两个基本定律——第一、第二定律的基础以来，热力学已逐步地发展成为严密的、系统性强的学科。在这发展过程中，热力学应用在工程领域，例如：动力、制冷过程及工作介质的热力学性质等的研究，对能量利用效率的提高起了很大的作用。在应用的同时，形成了工程热力学。另一方面，应用热力学来处理热化学，相平衡和化学平衡等化学领域中的问题，取得了进展，也形成了一个分支，就是化学热力学。随着化学工程技术的发展，热力学的应用也越来越显示出它的重要性。从化学热力学和工程热力学中派生出独立的化工热力学，还是半个世纪左右的事。化工热力学已成为化学工程中不可缺少的基础理论之一，特别是电子计算机普遍的应用，代替了人力而承担起繁重的计算任务（而且计算精度更高），在化工生产、设计和开发中才有可能实现从基础数据、原理出发通过理论计算得出合理的设计结果。这样，更充分地发挥热力学理论在化工技术中的潜力。在此同时，也对化工热力学提出更高的要求，更严峻的考验，有力地促进着化工热力学的发展，扩大了应用面。

一般常用的热力学是所谓经典热力学。它是从宏观的角度分析问题，只考虑物系在过程中能量的相互转化以及物系与环境之间的能量交换如热与功，而不顾物系的微观结构。这种宏观的处理方法所得的结果能直接地联系到物系的变化，推导得的关系式可用来在宏观性质间相互求算。可是这样的观点缺乏对事物内在运动的联系和理解。另一种方法就是与统计力学相结合，有的称为统计热力学，有的称为分子热力学。考虑物质微观结构，从根本上观察和分析问题，而得到宏观性质的关系。同时对热力学原理也获得了较深入的理解。这种处理方法，已得到很多进展，取得了显著效果，例如，溶液热力学及相平衡方面导出液相活度系数关系式用以拟合实测数据；状态方程方面考虑分子间相互作用近似地推导 pVT 状态方程等。这个方法已经越来越得到重视。可是应用在复杂的情况困难很大，特别是大的、复杂的分子；高压下的气体和液体等，应用起来也有它的局限性。目前，热力学在化学工程中实际应用最广的仍是经典热力学部分。因此，本手册着重介绍经典热力学。其与统计力学结合的部分，如“分子热力学”处理的结果亦应加以利用。但是，理论上它又属于另一系统的问题。因篇幅所限，难以兼顾。所以，只能收集这方面的有实用的结果，予以介绍，供参考、选用。

应该指出，经典热力学基于“可逆过程”及“平衡态”的概念。因此，它不可避免地有它的局限性。但由于它不需要物系变化过程的详细机理，而所得到的结果是实际过程所能达到的最大极限或可能性，在这方面看，经典热力学是一个强有力的工具。然而，实际发生的过程都带有不同程度的不可逆性，总是不可逆的。是经典热力学的美中不足。一个合理的发

展方向就是“不可逆过程热力学”。近半个世纪以来有所发展，可是，到目前为止，这方面取得的进展和成果在化工中应用还很少。

本篇第一章3.1，集中叙述热力学基本定律——第零、第一、第二及第三、四个定律。同样，一般常遇到的热力学名词也都集中于第八章3.8，给出定义或解释，俾便查阅。在第一、二章，将热力学第一、二定律初步应用于化工过程或加以推论，并在适当的时候以例题来示范。关于一般热力学关系式的推导，除直接用微分法外，还介绍了布里支曼 (Bridgman) 法，以备在微分法遇到困难或太复杂时应用。布里支曼法虽老但较雅可俾 (Jacobian) 法简便。第三章3.3后面罗列了一些常用的热力学微分关系式。另外，也列出这些关系式应用于理想气体情况下，相应的结果，便于查用。第四章热力学性质的计算。虽然现在电子计算机应用较普遍，还保留了对应态原理及普遍化关联，以供临时手算及粗略估计之用。其它则是热力学应用于相平衡，化学平衡及电化效应。值得指出，在溶液热力学、相平衡以及状态方程各节中所介绍的有许多内容，特别是活度系数关联法等，须结合统计力学得到的，不是仅从经典热力学可以导出的，它们是很有效的关联。在着重于经典热力学的工作的同时也不能忽略这方面的成果。但由于篇幅的限制，既不宜重新推导，也不能用几句话把处理方法和观点介绍清楚，更多细节可从原文献中查阅。

鉴于本《化学工程手册》的性质是以实用为主，为化工科技人员在实际工作中参考之用。本篇不可能把热力学理论作全面的介绍，只愿能对实用有关并常用的原理作一简要的阐述。说明其内含的意义，以供有关人员查阅。

3.1 热力学基本定律及能量衡算

3.1.1 基本定律

热力学的几个基本定律都是自然界的重要规律，是人们从大量事实和长期经验的基础上总结得到的。这些基本定律有着广泛的实践基础，因此有普遍的适用性。

(1) 第零定律

“如果两个物体各与第三个物体呈热平衡，则若将这两个物体相互接触，它们也必定处于热平衡”。

第零定律所叙述的是个普遍的现象，几乎是常识。在提出热力学三定律之前，人们早就熟悉这一现象，并应用于科学工作中。然而，在热力学三定律被广泛公认以后，过了相当长的时间才认识到这一现象与三定律有同等的重要性，而且性质上比三定律更带根本性，是发展三定律所必需的。因此，被作为基本定律之一将其放在第一定律之前。

(2) 第一定律

“如果一个物系进行一个循环过程（它的初态和终态完全相同），则它对外界做功的总和与从外界得到的热量的总和成正比”。

这里所说的“总和”是指代数和。作为能量传递的两种形式——功与热，按惯例对传递方向作出明确的规定：当热从外界传到系统时取正值，反之取负值；功则与热相反，系统对外界做功为正值，反之为负值。考虑到有些单位制中，热与功常采用不同的单位，在这种情况下，上述热和功的代数和数值一般互不相等，然而保持一定的比例关系。在国际单位制（SI）中，这个问题就简单了。

(3) 第二定律

“热不能从一个较低温度的物体传到较高温度的物体而不发生其它任何永久性的变化”。

“不可能把从一个温度均匀的物体得来的热全部转变为功，而不引起其它任何变化”。

这两种关于第二定律的说法实质上是等同的，只不过叙述角度不同而已。可以证明，如果有违反第一种叙述的事实，它也必违反第二种叙述，反之亦然。实际上，第二定律的实质是对物系变化的可能性给予一定的限制。这个限制是在不违反第一定律的基础上额外再加上的。换句话说，物系的变化必定要同时符合第一定律和第二定律的规定。必须指出，一个符合第一定律设想的变化，仍然可以违背第二定律，而这种设想的变化在实际上也是不可能达到的。

从热力学第二定律引出物系的性质，熵。对孤立的物系（与外界既没有物质的交换，也没有能量的交换），经过变化后的状态，其熵值只能增加或至少是不变。换言之，限制了孤立物系不能向熵减少的方向变化。

(4) 第三定律

“在结晶的纯固体之间的反应中，当温度接近绝对零度时，熵的变化近乎于零”。

以上的热力学第三定律的叙述方式对化学方面的工作可能是最实用的。

在绝对零度时,如果所有物质的熵和热容各个都一样,唯一合理的论断是它们都等于零。因此,熵和有些性质如压力、温度、体积一样有绝对值。

由于熵与一个给定状态的机率的关系,无规则性越小的状态下熵值越小,所以应该说,在绝对零度下,所有纯的、结晶的、不存在任何无规则的排列的物质的熵应等于零。

当然,热力学第三定律也可以采用不同的叙述形式,从不同角度来表达。例如,“用任何有限的方法都不能达到绝对零度的温度”。就是从另一角度表述的。

3.1.2 能量衡算

(1) 能量衡算一般方程式

热力学第一定律应用于敞开物系,可得出较为普遍条件下适用于工程计算的能量衡算方程式。这类物系与外界发生物质和能量的交换,使得物系内的质量与能量都可能出现变化。在应用热力学第一定律对物系作能量衡算的同时,还必须依据质量守恒的原理对物系作出物料衡算。

对物系进行物料衡算和能量衡算,都可以从下面一般表达式开始讨论:

$$\begin{aligned} & \text{进入物系的量} - \text{排出物系的量} \\ & = \text{物系中积累的量} \end{aligned} \quad (1-1)$$

应用于物料衡算,参看图1-1,一个包含质量 m 的物系,对于发生的微分变化,进入物系的物流质量为 dm_A ,输出物流的质量为 dm_B ,若考虑多股物流的情况,则分别以 Σdm_A 和 Σdm_B 表示。对此微分变化作物料衡算,式

(1-1) 写成

$$\Sigma dm_A - \Sigma dm_B = dm_{\text{系}} \quad (1-2)$$

应用于能量衡算,在该微分变化中,进入物系的物流带入的能量为

$$\Sigma \left(u + pv + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_A dm_A \quad (1-3)$$

出物系的物流带走的能量相应为

$$\Sigma \left(u + pv + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_B dm_B \quad (1-4)$$

物系从外界传热为 $\Sigma \delta Q$ (代数和),物系对外界所做的功为 $\Sigma \delta W$,这里包括移动物系边界的膨胀功、电功和机械功等。

物系本身能量的增加 (或称积累)

$$d \left[\left(u + Zg + \frac{c^2}{2} \right) m \right]_{\text{系}} \quad (1-5)$$

式(1-5)中假设物系是一个均匀物质。如果不是,也可增加“ Σ ”以表示各均匀部分能量的总和。

式(1-3)、(1-4)及式(1-5)中,各能量项均以单位质量为基准。

式中 u ——比内能 (相对于某参考态的值);

pv ——流动能。 P 为压力, v 为比体积;

Zg ——相对于某一水平面的位能。 Z 是距离该水平面的高度, g 为重力加速度;

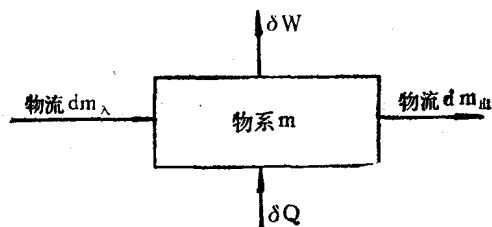


图 1-1

$\frac{c^2}{2}$ ——动能。c 为速度。

右下标“入”、“出”、“系”分别指明“入物系”、“出物系”及“物系内”。

从式 (1-1) 可得

$$\begin{aligned} & \Sigma \left(u + pv + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_{\text{入}} dm_{\text{入}} + \Sigma \delta Q \\ & - \Sigma \left(u + pv + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_{\text{出}} dm_{\text{出}} - \Sigma \delta W \\ & = d \left[\left(u + Zg + \frac{c^2}{2} \right) m \right]_{\text{系}} \end{aligned} \quad (1-6)$$

或

$$\begin{aligned} & \Sigma \left(h + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_{\text{入}} dm_{\text{入}} - \Sigma \left(h + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_{\text{出}} dm_{\text{出}} \\ & + \Sigma \delta Q - \Sigma \delta W = d \left[\left(u + Zg + \frac{c^2}{2} \right) m \right]_{\text{系}} \end{aligned} \quad (1-7)$$

其中 $h = u + pv$ ，为每单位质量的焓（即比焓）。

式 (1-6) 和式 (1-7) 是能量衡算的一般式，可以应用于流动或非流动的物系。在这里，我们不讨论质量和能量互相转化的核反应过程（对核反应来说，能量守恒定律和质量守恒定律不能分别成立，但两者整体是守恒的）。此外，这两式都忽略磁能、表面能等等。

(2) 能量衡算式的应用

这里分三种情况来说明能量衡算在一般问题上的应用，这三种情况是：①封闭物系，②稳态流动，③不稳定流动。

(2.1) 封闭物系

封闭物系的特点是物系与外界只能有能量的交换而没有物质的交换。因此封闭物系的质量是恒定的。若把它看作敞开物系的特例，式 (1-2) 应用于这类物系， $dm_{\text{入}} = 0$ ， $dm_{\text{出}} = 0$ ，所以 $dm_{\text{系}} = 0$ 。据式 (1-7) 得到

$$\Sigma \delta Q - \Sigma \delta W = md \left[\left(u + Zg + \frac{c^2}{2} \right) \right]_{\text{系}} \quad (1-8)$$

这就是封闭物系的能量衡算式。

如果物系整体的位能和动能没有变化或其变化可以忽略不计，则

$$\Sigma \delta Q - \Sigma \delta W = m du \quad (1-9)$$

或

$$du = \delta q - \delta w \quad (1-10)$$

式 (1-10) 表明，对于均相的封闭物系，比内能改变量等于以单位质量为准传入物系的热与所作的功之差。有时，取一摩尔物质为准较方便，此时，以摩尔内能 U_m 、物质的量 n 分别代换 u 和 m ，式 (1-9) 同样成立。

下面举例说明封闭物系能量衡算式的应用：

例1-1 理想气体在绝热条件下从压力为 $p_0 \text{ N/m}^2$ ，摩尔体积为 $V_{m0} \text{ m}^3/\text{mol}$ 可逆膨胀。求其摩尔体积 V_m 与压力 P 的关系。已知该理想气体的恒压热容 $C_p \text{ J/mol}$ 。

解 首先选取一摩尔理想气体作为封闭物系，将式 (1-10) 写为

$$dU = \delta Q - \delta W$$

由于是绝热膨胀过程, $\delta Q = 0$ 。由于膨胀过程是可逆的, 物系在边界上膨胀做功为 $\delta W = p dV$, 代入式 (1-10) 得

$$dU = -p dV \quad (i)$$

理想气体的 pVT 关系为 $pV_m = RT$, 可导出关系 $(\partial U / \partial V_m)_T = 0$ (参看 3.3.4), 因此, 从恒容热容定义可得

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT}$$

或

$$dU_m = C_v dT$$

代入 (i)

$$C_v dT = -p dV_m$$

$$dT = -\frac{p}{C_v} dV_m$$

将 $pV_m = RT$ 微分得

$$p dV_m + V_m dp = R dT$$

因此

$$p dV_m + V_m dp = -\frac{R}{C_v} p dV_m$$

对理想气体, 热力学关系式有 $C_p - C_v = R$, 代入上式

$$p dV_m + V_m dp = -(\gamma - 1) p dV_m$$

其中 $\gamma = C_p / C_v$, 上式经消去 $p dV_m$, 再两边除以 $p V_m$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV_m}{V_m}$$

设 γ 为常数, 积分, 从 p_0, V_{m0} 到 p, V_m 得

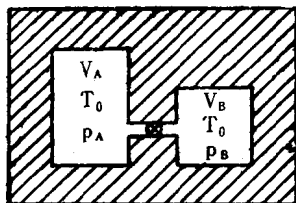
$$\ln \frac{p}{p_0} = -\gamma \ln \frac{V_m}{V_{m0}} = \ln \frac{V_{m0}^\gamma}{V_m^\gamma}$$

或

$$p V_m^\gamma = p_0 V_{m0}^\gamma \quad (1-11)$$

也就是说 $p V_m^\gamma$ 等于常数。此即理想气体绝热膨胀过程中气体的压力与摩尔体积的关系。

$V_A = 150 \text{ l}$
 $p_A = 8 \text{ atm}$
 $V_B = 60 \text{ l}$
 $p_B = 1.5 \text{ atm}$
 $T_0 = 293 \text{ K}$



例1-2图

例1-2 有两个充有氮气的容器A和B, 容积分别为150 l 和60 l。A容器温度为20℃, 压力为8atm, B容器温度亦为20℃, 但压力是1.5atm。两容器间用一根带阀门的小管相连, 如图。起初阀门是关闭的。

当阀打开后, 两容器的压力很快就达到平衡。如果整个装置都用绝热材料包围, 因而与外界的热交换可忽略。若不计容器壁及小管等的热容量的影响, 并且假设氮气在这些条件下可作为理想气体处理, 且 C_v 取作常数, 估算在刚达到平衡时, 两个容器中的压力。

解 选择容器A及B内所有气体作为物系, 这是一个封闭物系, 但物系中的物质不是均匀的 (容器A的氮气与容器B的氮气压力不同, 状态不一样)。因此, 须用式 (1-9) 而且在

物系的内能项中加“ Σ ”，即

$$\Sigma \delta Q - \Sigma \delta W = d(\Sigma u_m) \quad (1-12)$$

这里 Σu_m 也可以作为摩尔内能 U_m 与物质的量 n 乘积的总和，而不影响上式的能量衡算。

物系进行的过程可以认为是绝热过程，因此 $\Sigma \delta Q = 0$ ，也没有边界做功， $\Sigma \delta W = 0$ ，得

$$d(\Sigma U_m n) = 0$$

积分得

$$\Delta(\Sigma U_m n) = 0 \quad (i)$$

对理想气体， $dU_m = C_v dT$ ，假定 C_v 为常数，则从参考态温度 T_0 积分到温度 T ，得

$$U_m - U_{m0} = C_v(T - T_0)$$

取参考态(T_0)的内能 $U_{m0} = 0$ ，则

$$U_m = C_v(T - T_0)$$

代入(i)

$$n_A C_v(T_A - T_0) + n_B C_v(T_B - T_0) - n_{A0} C_v(293 - T_0) - n_{B0} C_v(293 - T_0) = 0$$

式中 n_A 、 n_B ——压力平衡时刻容器A、B中物质的量；

n_{A0} 、 n_{B0} ——初始时容器A、B中物质的量；

T_A 、 T_B ——压力平衡时刻容器A、B中的温度。

选择参考态温度 $T_0 = 293K$ ，代入上式得

$$n_A C_v(T_A - 293) + n_B C_v(T_B - 293) = 0$$

乘以 R/C_v ，

$$n_A R(T_A - 293) + n_B R(T_B - 293) = 0$$

即

$$n_A R T_A + n_B R T_B = (n_A + n_B) R(293) \quad (ii)$$

然而

$$p V_A = n_A R T_A$$

$$p V_B = n_B R T_B$$

$$p_{A0} V_A = n_{A0} R(293)$$

$$p_{B0} V_B = n_{B0} R(293)$$

式中 p 为两容器压力平衡时刻的压力。

由于物系的总物质的量没有变化

$$n_A + n_B = n_{A0} + n_{B0}$$

将这些关系式代入式(ii)

$$p V_A + p V_B = p_{A0} V_A + p_{B0} V_B$$

即

$$\begin{aligned} p &= \frac{p_{A0} V_A + p_{B0} V_B}{V_A + V_B} \\ &= \frac{8(150) + 1.5(60)}{150 + 60} \\ &= 6.14 \text{ atm} \end{aligned}$$

当两容器的压力达到了平衡的瞬间，这个压力是6.14atm。

(2.2) 稳态流动

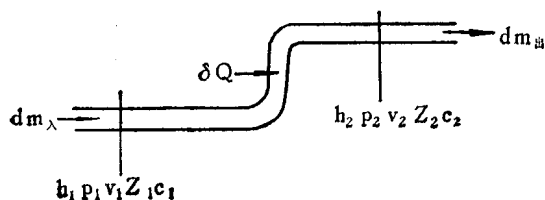
当物流出入物态的质量相互平衡,在物系各个空间位置上,物料的状态和流量都不随时间变化,这种稳定状态的流动过程称为稳态流动。在这种条件下,式(1-2)及式(1-7)中 $dm_{\text{系}}=0$,能量积累项 $=0$,即

$$d\left[\left(u + Zg + \frac{c^2}{2}\right)m\right]_{\text{系}} = 0 \quad (1-13)$$

且 $\Sigma dm_{\text{入}} = \Sigma dm_{\text{出}}$, 式(1-7)变成

$$\begin{aligned} & \Sigma \left(h + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_{\text{入}} dm_{\text{入}} + \Sigma \delta Q - \Sigma \delta W \\ & = \Sigma \left(h + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_{\text{出}} dm_{\text{出}} \end{aligned} \quad (1-14)$$

稳态流动物系的能量衡算方程式(1-14)的应用在下面例题中加以阐明。



例1-3图

例1-3 将能量衡算式(1-14)应用于简单的流线型流动过程(如图所示)。

解 由于流体只有一股进入和出来,因此式(1-14)中“ Σ ”可省去,而且

$$dm_{\text{入}} = dm_{\text{出}} = dm$$

流体除流动外没有作功, $\delta W = 0$, 所以

$$\left(h_1 + Z_1 g + \frac{c_1^2}{2} \right) dm + \delta Q = \left(h_2 + Z_2 g + \frac{c_2^2}{2} \right) dm$$

即

$$h_1 + Z_1 g + \frac{c_1^2}{2} + q = h_2 + Z_2 g + \frac{c_2^2}{2} \quad (i)$$

其中 $q = \delta Q / dm$

假设流线型流动过程是可逆的, 因而

$$du = \delta q - p dv$$

或

$$u_2 - u_1 = q - \int_1^2 p dv$$

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + p_2 v_2 - p_1 v_1 = q + \int_1^2 v dp$$

将上面两式代入式(i), 得到

$$\int_1^2 v dp + \frac{\Delta c^2}{2} + g \Delta Z = 0 \quad (1-15)$$

其中 $\Delta c^2 = c_2^2 - c_1^2$ 及 $\Delta Z = Z_2 - Z_1$

式(1-15)就是化工原理中常见的柏努利原理(Bernoulli's Theorem), 由此可见它是热力学第一定律应用于流体作流线型流动时的特例。值得注意的是, 式(1-15)的提出比热力学第一定律被确认大约要早一百年左右。

例1-4 一台汽轮机用压力为5.5atm, 温度260℃的蒸汽驱动, 蒸汽流量为5000kg/h, 排出的气体中含2%液体水, 压力为635mmHg, 假若该汽轮机与外界绝热良好, 对外界的热

交换可以忽略不计。在稳定的情况下, 汽轮机能给出的功率为多少?

解 应用稳态流动能量平衡式 (1-14), 由于只有一股流体进入汽轮机, 排气也有一股, 因此“ Σ ”可以省略。在稳流情况下, 从式 (1-13) 得出 $dm_{\lambda} = dm_{\text{出}} = dm$, 式 (1-14) 变成

$$\left(h_1 + Z_1 g + \frac{c_1^2}{2} \right) dm + \delta Q - \delta W = \left(h_2 + Z_2 g + \frac{c_2^2}{2} \right) dm$$

除以 dm , 使能量衡算以一公斤蒸汽为基准

$$h_1 + Z_1 g + \frac{c_1^2}{2} + q - w = h_2 + Z_2 g + \frac{c_2^2}{2}$$

其中 $q = \delta Q/dm$, $w = \delta W/dm$ 。按题意设 $q = 0$, 则

$$w = - \left(\Delta h + g \Delta Z + \frac{1}{2} \Delta c^2 \right) \quad (i)$$

查“水和水蒸汽热力学性质图表”〔西安热工研究所, 水利电力出版社 (1974)〕, 在 $p_1 = 5.5 \text{ atm}$, $t_1 = 260^\circ\text{C}$, 蒸汽的焓 $h_1 = 715.5 \text{ kcal/kg}$ 。由于排出气中含有液体水 2%, 因此, 排出气为 $p_2 = 635 \text{ mmHg}$, $t = 95^\circ\text{C}$ 下的饱和蒸汽及饱和液态水组成。

$$h_{\text{汽}} = 637.4 \text{ kcal/kg}, \quad h_{\text{水}} = 95.09 \text{ kcal/kg}$$

$$h_2 = 0.02 h_{\text{水}} + 0.98 h_{\text{汽}} = 626.6 \text{ kcal/kg}$$

$g \Delta Z$ 及 $\frac{1}{2} \Delta c^2$ 与其它项相比, 一般可忽略不计, 即使假设 $c = 50 \text{ m/s}$ 及进出口高度差 $\Delta Z =$

100m, 这两项分别为 $\frac{1}{2} \Delta c^2 < 0.3 \text{ kcal/kg}$, $g \Delta Z = 0.23 \text{ kcal/kg}$ 。由式 (i) 得

$$w = - \Delta h = 88.9 \text{ kcal/kg}$$

因此, 能得到的功率 $= 5000 \times 88.9 / (3600 \times 0.239)$

$$= 516.6 \text{ kW}$$

$$(1 \text{ kJ} = 0.239 \text{ kcal})$$

这是蒸汽经由汽轮机在绝热过程中将含有的能量转化为功的部分。实际上我们能从汽轮机得到的功还要减掉汽轮机本身的机械摩擦等不可逆性损失, 再考虑汽轮机的散热, 则所得的功率比上述计算结果要小一些。

在化工生产中, 许多操作都属于或接近于稳态流动过程。化工中常见的一类称为节流的过程 (节流过程 Throttling Process) 广泛应用于制冷和气体的液化工艺。节流过程的特点如图 1-2 所示。使管道内的流体连续地流经一

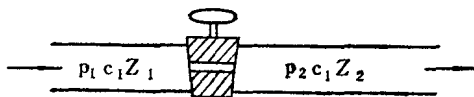


图 1-2

个开度被控制的阀门 (小孔) 或多孔塞, 流体从压力 p_1 膨胀到 p_2 ($p_1 > p_2$)。如果用热力学第一定律来分析这个过程, 假设节流阀是对外界绝热的, $\delta Q = 0$, 在这个过程中没有做功, $\delta W = 0$, 将式 (1-13) 及 (1-14) 应用于管道中的流体, 省去“ Σ ”, 对稳态流动, $dm_{\lambda} = dm_{\text{出}} = dm$, 式 (1-14) 得出

$$\Delta h + \frac{1}{2} \Delta c^2 + g \Delta Z = 0$$

如果在水平管道中流体流动的流速不快, 动能和位能项都可忽略不计, 则 $\Delta h = 0$ 。因此, 上

述节流过程是等焓过程，其温度的变化，可作如下分析：

1. 如果流体是理想气体，因 h 只是温度的函数， $\Delta h=0$ ，则 $T_1=T_2$ ，即节流过程中理想气体的温度基本不变。

2. 如果流体是真实气体，则 $T_1>T_2$ 、 $T_1=T_2$ 、 $T_1<T_2$ 这三种情况都是可能的。节流过程中温度随压力的变化可表达为

$$(\partial T / \partial p)_h = \mu$$

下角 h 表示等焓过程， μ 称为 Joule-Thomson 系数，是流体的状态函数（即流体的性质）。对理想气体来说 $\mu=0$ ；对真实气体来说， $\mu>0$ 、 $\mu=0$ 、 $\mu<0$ 都有可能。而且对一个给定的气体，在不同状态下， μ 可为正值、负值或零。

要计算节流过程的温度变化 ΔT ，或确定流体的初态，可根据 $\Delta h=0$ 的条件，利用热力学性质图表或数据，进行图解、计算。

例1-5 压力为 15atm 的湿蒸汽经节流压力变到 1.5atm ，此时测得温度为 130°C ，试求原来湿蒸汽中含液体水的百分数。

解 用节流后的水蒸汽温度及压力从“水和水蒸汽热力学性质图表”查得在 1.5atm 、 130°C 时，流体为过热蒸汽， $h_2=652.4\text{kcal/kg}$ 。

从饱和状态表中，查出在 15atm 下的始态湿蒸汽温度是 198.9°C ，并知 $h_{x1}=202.4\text{kcal/kg}$ ，及 $h_{\pi 1}=666.4\text{kcal/kg}$ 。

设 x 为原湿蒸汽中含液态水的百分数。

$$h_1 = 202.4 \left(\frac{x}{100} \right) + 666.4 \left(\frac{100-x}{100} \right) = h_2$$

$$666.4 - (666.4 - 202.4) \left(\frac{x}{100} \right) = 652.4$$

$$x = \frac{666.4 - 652.4}{666.4 - 202.4} \times 100 = 3.0$$

原来湿蒸汽的温度为 198.9°C ，含液态水 3% 。

在上面例题中，流体经过节流过程，由两相变为均相。节流过程前后，流体不但有温度和压力的变化，还可以有相的变化，在有些情况下，液体经过节流从均相变成两相也是可能的。这要看液体和它存在的具体条件而定。当然，在节流过程的前后，流体也可能都在均相区内，没有相变发生。

(2.3) 敞开物系，非稳定态

例1-6 用管线将一个钢瓶连接到加压的空气贮罐。开始时，钢瓶内空气的压力 $p'=1\text{atm}$ ，贮罐内空气的压力 $p_0=6\text{atm}$ ，两者均处环境温度 $T_0=293\text{K}$ 。当突然打开钢瓶上的阀门，在短时间内，贮罐内的空气使进入钢瓶的空气压力达到并稳定在 $p_0=6\text{atm}$ ，阀即关闭。试估计钢瓶内的空气在此瞬间的温度 T （忽略在这短暂过程的传热，即 $\delta Q=0$ ）。如果使钢瓶静置足够的时间，至其中的空气恢复环境温度，钢瓶内的压力 P 将是多少？空气的热容比 $\gamma=C_p/C_v=1.4$ 。

解 取钢瓶内空气为物系，按题意有物质进入物系，但没有物质流出物系。因此，物系中有物料的积累，也有能量的变化。

在所述压力范围内，空气可假设为理想气体， $pV=nRT$ 可适用。设钢瓶总体积为 V ，内有 n 摩尔空气。应用热力学第一定律，从式 (1-2)， $dn_A=dn_x$ ，即

$$n_{\lambda} = n'' - n' \quad (i)$$

式中 n' ——物系中原有空气的物质的量;

n'' ——物系终态空气的物质的量;

忽略位能项和动能项, 式 (1-7) 变为

$$H_{m0}dn_{\lambda} + \delta Q - \delta W = d(nU_m)$$

因为 $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$, 因此

$$n_{\lambda}H_{m0} = n''U_m'' - n'U_m' \quad (ii)$$

U_m 是入钢瓶前空气的焓。因为 $pV = nRT$, 则

$$n'' = \frac{p''V}{RT''}$$

$$n' = \frac{p'V}{RT'} = \frac{p'V}{RT_0}$$

$$n_{\lambda} = n'' - n' = \frac{V}{R} \left(\frac{p''}{T''} - \frac{p'}{T_0} \right)$$

得

$$\left(\frac{p''}{T''} - \frac{p'}{T_0} \right) H_{m0} = \frac{p''}{T''} (H_m'' - p''V_m'') - \frac{p'}{T_0} (H_m' - p'V_m') \quad (iii)$$

因为是理想气体 $(\partial H / \partial p)_T = 0$ (参看 3.3.4 节)

$$\frac{dH}{dT} = C_p$$

式 (iii) 中, $H_m' = H_{m0}$, 设 C_p 是常数, 则有

$$H_m'' - H_{m0} = C_p(T'' - T_0)$$

代入式 (iii), 化简

$$\frac{p''}{T''} C_p(T'' - T_0) = (p'' - p')R \quad (iv)$$

对理想气体, $C_p - C_v = R$, 两边各除以 C_v , $\gamma - 1 = R/C_v$, 由式 (iv) 得

$$T'' = \frac{\gamma p''}{(\gamma - 1)p' + p''} T_0 \quad (v)$$

已知 $p' = 1 \text{ atm}$, $p'' = 6 \text{ atm}$, $T_0 = 293 \text{ K}$, 对空气 $\gamma = 1.4$, 由式 (v) 得

$$T'' = \frac{1.4(6)}{(1.4 - 1)(1) + 6} (293) = 384.6 \text{ K 或 } 111.4^\circ \text{C}$$

如果空气恢复至室温 $T_0 = 293 \text{ K}$, 则

$$p = \frac{p''}{T''} T = \frac{6}{384.6} (293) = 4.6 \text{ atm}$$

当钢瓶中空气达到 6 atm 时, 空气的温度约为 384.6 K, 这是在忽略了传热的情况下计算得到的, 事实上, 传热虽慢, 总有部分空气受钢瓶壁的冷却, 因此, 实际温度不会达到 384.6 K。静置到恢复室温后, 压力只有 4.6 atm, 约降低了 23%。充气时不可避免的传热现象, 使空气恢复到室温后的压力要高于 4.6 atm。

(3) 流体的压缩与膨胀

在许多化工生产过程中, 为了满足流体输送、贮存的需要, 或为了达到工艺的要求 (例

如一些化学反应和液化过程), 往往需要改变流体的压力。化学工程人员常需计算这些压力变化引起的其它热力学性质的改变量, 以及伴随状态变化的能量问题。例如, 压缩过程需要多少功, 传递多少热。有时候将流体膨胀, 提供动力或回收有用的功等, 我们也要计算膨胀过程能做多少功, 传递多少热, 膨胀以后热力学性质及状态如何。

流体的压缩与膨胀过程除所需用的设备不同外, 从理论计算热与功的原理基本上是一样的。

必须强调, 热与功在热力学上都不是物系本身的性质, 而是物系与外界相互交换的能量。只有在指定的过程和可逆的条件下, 才能从物系的性质计算过程的热和功的效应。这可逆条件在实践中是达不到的, 因为任何实际的过程在进行中总有不可逆的因素, 如摩擦等存在。也就是说, 实际过程在不同程度上都是不可逆的。所以, 这样计算出的可逆功与实际总有差别。然而, 在实践中可以作为极限, 尽可能地逼近之。

这里我们着重讨论原理和计算方法, 尽量不涉及到设备 (具体设备包括在本手册其他各篇)。对流体的压缩与膨胀我们将主要考虑三种过程, 即恒温过程, 等熵过程及多变过程。分两种情况, 即流动与非流动情况加以探讨。

在非流动情况下流体不作整体的移动, 例如, 流体在汽缸中依赖活塞的移动而压缩或膨胀, 流体作的“可逆功”为

$$\delta W = p dV \quad (1-16)$$

或

$$\delta w = p dv \quad (1-17)$$

流体经过一指定的过程, 从状态“1”到状态“2”, 其“可逆功”为

$$W = \int_1^2 p dV \quad (1-18)$$

或

$$w = \int_1^2 p dv \quad (1-19)$$

在流动情况下, 若动能、位能或表面能等的变化都可忽略不计, 轴功为

$$\begin{aligned} w_s &= \int_{v_1}^{v_2} p dv - (p_2 v_2 - p_1 v_1) \\ &= - \int_{p_1}^{p_2} v dp \end{aligned} \quad (1-20)$$

(3.1) 恒温过程 ($dT=0$)

(3.1.1) 理想气体 $pV_m = RT$

对非流动情况

$$\begin{aligned} W &= \int_{v_1}^{v_2} p dV_m = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dV_m}{V_m} = -RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \\ &= RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned} \quad (1-21)$$

由于理想气体 $U = f(T)$, 因此在恒温下 $\Delta U = 0$

$$Q - W = 0$$

$$Q = W = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-22)$$

例1-7 一摩尔二氧化碳从20°C, 1atm, 恒温压缩到35atm。假设为理想气体, 试计算所需的可逆功及须移走的热量。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad W &= 0.08206(101.33)(293) \ln \frac{1}{35} \\ &= -8662 \text{ J} \\ Q &= W = -8662 \text{ J} \\ (1 \text{ atm} \cdot l &= 101.33 \text{ J}) \end{aligned}$$

该压缩过程中须向物系做功8662 J。由物系向外传热8662 J。

流动情况

$$\begin{aligned} W &= - \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ Q &= W = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned} \quad (1-23)$$

在恒温过程中流动与非流动情况的理论功与热都相同。

(3.1.2) 真实气体

(a) 用合适的状态方程积分

由Maxwell关系式 (参看3.3.4)

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$$

在可逆恒温过程

$$dS = (\partial p / \partial T)_V dV = \delta Q / T \quad (1-24)$$

$$Q = T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (1-25)$$

用状态方程积分

非流动

$$\delta W = p dV \quad (1-17)$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-19)$$

流动

$$W_s = - \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (1-20)$$

例1-8 前述例1-7中, 假设van der Waals方程适用于二氧化碳, 且已知 $a = 3.6056 \times 10^{-6} (\text{atm} \cdot \text{m}^3 / \text{mol})^2$ $b = 4.283 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$, 试计算可逆功及热。

解

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \ln \frac{V_{m2} - b}{V_{m1} - b} + \frac{a}{V_{m2}} - \frac{a}{V_{m1}} \quad (i)$$

$$Q = RT \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} \frac{dV_m}{V_m - b} = RT \ln \frac{V_{m2} - b}{V_{m1} - b} \quad (ii)$$

解van der Waals方程得

$$V_{m1}(1 \text{ atm}, 293 \text{ K}) = 0.02404 \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$V_{m2}(35\text{atm}, 293\text{K}) = 0.55985 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}$$

由式 (i) 及 (ii)

$$W = 8.315(293) \ln \frac{0.55985 - 0.04283}{24.04 - 0.04283} + \left(\frac{3.6056}{0.55985} - \frac{3.6056}{24.04} \right) (101.33)$$

$$= -8713 \text{J/mol}$$

$$Q = -9350 \text{J/mol}$$

按 van der Waals 方程计算对物系做功 8713 J, 向外界传热 9350 J。

如果其它状态方程更适合, 也同样可以用积分求得可逆功及热。但是这些结果与上面用 van der Waals 方程计算得到的会有一些差别。

(b) 用热力学图表 (例如温度-熵图) 的数据计算:

非流动情况

从热力学关系 [参看 3.3 章式 (3-15)]

$$(\partial A / \partial V)_T = -p$$

恒温过程中 $(dA)_T = -(pdV)_T = -\delta W$, 因此

$$\begin{aligned} W &= -(\Delta A)_T = -(\Delta U - T\Delta S)_T \\ &= -[\Delta H - \Delta(pV) - T\Delta S]_T \end{aligned} \quad (1-26)$$

流动情况

$$(\partial G / \partial p)_T = V \text{ [参看 3.3 章式 (3-16)]}$$

$$\delta W_s = -Vdp = -(dG)_T \quad (1-27)$$

$$W_s = -\int_{p_1}^{p_2} Vdp = -(\Delta G)_T = -[\Delta H - T\Delta S]_T \quad (1-28)$$

从熵的定义, 在恒温可逆过程

$$Q = T\Delta S \quad (1-29)$$

从图表中查得 H_{m1} 、 H_{m2} 、 V_{m1} 、 V_{m2} 、 S_{m1} 、 S_{m2} , 即可计算出以摩尔物质为基准的功 W 和热 Q 。

例 1-9 用二氧化碳的 T - S 图上的数据对例 1-7 进行计算。

查二氧化碳的 T - S 图:

$$H_{m1} = 7625.2 \text{cal/mol}$$

$$H_{m2} = 7185.2 \text{cal/mol}$$

$$S_{m1} = 62.30 \text{cal/kmol}$$

$$S_{m2} = 54.12 \text{cal/kmol}$$

$$V_{m1} = 23.35 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}$$

$$V_{m2} = 0.5906 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}$$

由式 (1-26)

$$\begin{aligned} W &= -(7185.2 - 7625.2) + (24.218 \times 10^3) [(35)(0.5906 \times 10^{-3}) - (1)(23.35 \times 10^{-3})] \\ &\quad + (293)(54.12 - 62.30) \\ &= -2022 \text{ cal 或 } -8464 \text{ J} \end{aligned}$$

由式 (1-29), $Q = -2397 \text{cal 或 } -10035 \text{ J}$ 。

该压缩过程需对物系做功 8464 J, 物系向外界传热 10035 J。

(c) 利用恒温的 p - V 数据