

热力学分析与节能

陈文威 李沪萍 等编著

科学出版社



热力学分析与节能

陈文威 李沪萍 等编著
陈澄华 刘芙蓉 审订

科学出版社

1999

内 容 简 介

D446/3101

本书应用热力学基本原理,阐述流体的热力学性质及平衡,并对化工过程进行节能分析。书中力求反映近年来新的节能理论及技术,同时较为系统地论述了焓分析法。

全书共分九章,其主要内容有:流体的 $P-V-T$ 关系;流体的热力学性质;热力学基本定律;压缩、膨胀、蒸汽动力循环及制冷循环;化工过程的节能分析;溶液的热力学性质;相平衡及化学反应平衡。书中各章都配有例题及习题,书末还有附录。

本书可作为高等学校化工类专业本科生的教科书及研究生的参考书,也可供从事化工、轻工、材料、冶金、热能动力工作的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

热力学分析与节能/陈文威等编著.-北京:科学出版社,1999.2

ISBN 7-03-006733-9

I. 热… I. 陈… III. ①工程热力学-分析②化工过程-热能-节能
N. TK123

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第30301号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年2月第一版 开本:787×1092 1/16

1999年2月第一次印刷 印张:25.5 插页:1

印数:1—2500 字数:582 000

定价:28.80元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

前 言

世界由于能源需求的急剧增长及世界性的能源危机,已把节约能源提高到一个全球性的战略而予以高度重视。为实现可持续发展,国际能源界对热力学节能的理论和技術进行了深入研究和探讨,以期提高能源的有效利用。当前,热力学学科的一个重要方向是:不仅限于对热力学定律的简单分析,而且要深入研究诸如焓分析法、热(焓)经济学、过程能量系统的综合优化等。

本书正是在国内外对节能研究与发展日益重视的情况下,跟踪热力学学科发展的这一新方向,反映近年来新的节能理论与技术。本书编写时,力求理论阐述简明扼要、分析透彻;内容上突出了热力学分析,尤其是焓分析;着重化工生产过程节能分析的实际应用;较为系统地论述了合理用能的原则及措施。此外,还列举了较多的例题、习题,以便帮助读者对基本理论的理解,并提高实际运算的能力;书中还附有一些常用的计算机框图、物性数据和图表。

全书共分九章。第一章是绪论;第二、三章分别介绍了流体及混合物的 P - V - T 关系和热力学性质的计算;第四、五章是热力学基本定律及其应用;第六章是化工过程的节能分析,给出理想功、损耗功、焓的概念,对能量的有效利用进行分析;第七、八章是流体的热力学基础及相平衡;第九章是化学反应平衡。最后三章是热力学和传质、分离、反应工程之间联系的纽带,为后续课程的基础。

本书第一、四、五、六章由陈文威编写;第二、三章由蒋丽红编写;第七、八章由李远胜编写;第九章及附录由李沪萍编写。全书由陈文威主编,陈澄华、刘芙蓉教授审订。

由于编者水平有限,书中欠妥之处恳请读者指正。

编著者

1998年8月

主要符号表

拉丁文字母

A 摩尔亥姆荷茨自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
A 范拉方程参数
A 马居斯方程参数
A_N 焓, J
a 基团配偶能量参数, K
a 活度
a 范德瓦尔斯方程参数, $\text{MPa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$
a R-K 方程参数, $\text{MPa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{1/2}$
B 第二维里系数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
B_i 体系中第 *i* 个元素的克原子总数
b 范德瓦尔斯方程参数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
b R-K 方程参数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
C 第三维里系数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$
C 独立组分数 (相律)
C_p 摩尔恒压热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_v 摩尔恒温热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c 浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
E 能量, J
E_k 动能, J
E_p 位能, J
E_x 焓, J
e 单位质量能量, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
F 自由度 (相律)
f 逸度, MPa
G 摩尔自由焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (ΔG^0) 标准生成自由焓, J
g 重力加速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
H 摩尔焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (ΔH^0) 标准生成焓变 (标准生成热), J
h 比焓, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
K 绝热指数
K 汽液平衡比
K 化学反应平衡比
K_a、*K_c*、*K_f*、*K_p*、*K_y*、*K_φ* 分别以活度、浓度、

逸度、分压、摩尔分数和逸度系数等表示的
化学反应平衡比

k 玻耳兹曼常量, $1.38044 \times 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$
k_{ij} 二元系的相互作用参数
M 分子量
M 泛指热力学函数
m 质量流量, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
m 多变指数
m 质量, kg
N 物种数
N 分子数
P 压力, MPa
P^S 饱和蒸汽压, MPa
P_{cm} 混合物的虚拟临界压力
P_{rm} 混合物的虚拟对比压力
Q 热量, J
Q_k 基团面积参数
q 单位质量传热量, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
q 面积参数
R 通用气体常数, $8.3147 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R 独立反应数 (相律)
R_k 基团体积参数
r 压缩比
r 体积参数
S 摩尔熵, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S 特殊限制方程数 (相律)
s 比熵 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T 绝对温度, K
T₀ 环境温度, K
T_{cm} 混合物的虚拟临界温度
T_{rm} 混合物的虚拟对比温度
t 摄氏温度, $^{\circ}\text{C}$
U 内能, J
u 线速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V 摩尔体积, m^3
V_{cm} 混合物的虚拟临界体积
v 比容, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

W 功, J
 W 流动功, J
 W_1 损耗功, J
 $W_{s,(R)}$ 可逆轴功, J
 W_{id} 理想功, J
 W_s 单位质量流体所作的轴功, $J \cdot kg^{-1}$
 X_i 局部摩尔分数
 x 液相组分摩尔分数
 y 汽相组分摩尔分数
 Z 压缩因子
 Z_{cm} 混合物的虚拟压缩因子
 Z 位高, m

希腊文字母

α 相对挥发度
 β 液体体积膨胀系数
 β 化学式中元素的系数
 Γ 基团活度系数
 γ 组分活度系数
 γ 化学反应计量系数
 Δ 过程始终态性质的差值
 ϵ 反应进度
 ϵ 制冷系数
 η 效率
 θ 平均面积分数
 Λ 威尔逊方程参数
 λ 未定常数
 μ 化学位, $J \cdot mol^{-1}$
 ξ 热量利用率
 ζ 局部体积分数
 Π 连乘符号

π 相数 (相律)
 ρ 密度, $kg \cdot m^{-3}$
 τ_{ij} UNIQUAC 方程参数
 τ_{ij} NRTL 方程参数
 Φ 平均体积分数 (UNIQUAC 方程)
 ϕ 逸度系数
 ϕ 体积分数 (威尔森方程)
 ψ 基团配偶参数
 ω 偏心因子
 ω 制热系数

上角标

0 标准态
 $-$ 偏摩尔性质
 Λ 混合物中组分性质
 ∞ 无限稀释
 $'$ 理想气体
 E 过量性质
 L 液相
 V 气相
 id 理想溶液

下角标

c 临界性质
 g 气态
 H 高温
 i, j, k, \dots 组分
 L 低温
 l 液态
 r 对比性质
 t 总量

目 录

前言

主要符号表	ix
-------------	----

第一章 绪论	1
--------------	---

1.1 化工热力学的内容	1
--------------------	---

1.2 概念与定义	2
-----------------	---

1.2.1 体系与环境	2
-------------------	---

1.2.2 平衡状态与热力学性质	3
------------------------	---

1.2.3 过程与循环	3
-------------------	---

1.2.4 能、热和功	4
-------------------	---

第二章 流体的 P - V - T 性质	5
----------------------------------	---

2.1 纯物质的 P - V - T 关系	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 范德瓦尔斯 (Van der Waals) 方程	13
--------------------------------------	----

2.2.4 Redlich-Kwong 方程	16
------------------------------	----

2.2.5 Peng-Robinson 方程	20
------------------------------	----

2.2.6 Benedict-Webb-Rubin 方程	20
------------------------------------	----

2.2.7 马丁-侯 (Martin-Hou) 方程	25
----------------------------------	----

2.3 普遍化方法	26
-----------------	----

2.3.1 对比态原理和普遍化状态方程	27
---------------------------	----

2.3.2 两参数普遍化压缩因子图	27
-------------------------	----

2.3.3 偏心因子与三参数普遍化压缩因子关系式	29
--------------------------------	----

2.3.4 普遍化第二维里系数关系式	34
--------------------------	----

2.4 真实气体混合物的 P - V - T 关系	35
---------------------------------------	----

2.4.1 虚拟临界常数法	36
---------------------	----

2.4.2 Dalton 定律和普遍化压缩因子图	36
--------------------------------	----

2.4.3 Amagat 定律和普遍化压缩因子图	36
--------------------------------	----

2.4.4 混合规则与混合物的状态方程	41
---------------------------	----

2.5 液体的 P - V - T 性质	45
----------------------------------	----

2.5.1 液体的状态方程	46
---------------------	----

2.5.2 普遍化关联式	47
--------------------	----

习题	49
----------	----

第三章 流体的热力学性质	51
--------------------	----

3.1 热力学性质间的基本关系式	51
------------------------	----

3.1.1	单相流体系统的基本方程式	51
3.1.2	Maxwell 关系式	51
3.1.3	单相流体系统的基本性质关系式	55
3.2	热力学性质的计算	56
3.2.1	理想气体的热力学性质	56
3.2.2	剩余性质及真实气体的热力学性质	59
3.3	两相系统的热力学性质及热力学性质图表	81
3.3.1	两相系统的热力学性质	81
3.3.2	热力学性质图表	81
	习题	84
第四章	热力学基本定律	86
4.1	封闭体系的能量平衡	86
4.2	稳流体系的能量平衡	87
4.2.1	稳流体系的总能量平衡式	87
4.2.2	稳流体系总能量平衡式的应用	89
4.3	功热间的转化	92
4.4	熵函数	93
4.4.1	熵与熵增原理	93
4.4.2	熵平衡	95
	习题	99
第五章	压缩、膨胀、蒸汽动力循环和制冷循环	102
5.1	气体的压缩	102
5.1.1	等温压缩	103
5.1.2	绝热压缩	104
5.1.3	多变压缩	106
5.1.4	多级压缩	107
5.1.5	气体压缩的实际功耗	109
5.2	气体的膨胀	110
5.2.1	节流膨胀	111
5.2.2	对外作功的绝热膨胀	113
5.3	蒸汽动力循环	115
5.3.1	朗肯 (Rankine) 循环	115
5.3.2	朗肯循环的改进	120
5.4	燃气轮机动力循环	130
5.5	蒸汽-燃气联合循环	133
5.6	制冷循环	134
5.6.1	蒸气压缩制冷循环	134
5.6.2	多级压缩制冷循环	140
5.6.3	复迭式制冷	143
5.6.4	吸收式制冷	143
5.6.5	热泵	145

5.7 深度冷冻循环	146
5.7.1 林德 (Linde) 循环	146
5.7.2 克劳特 (Claude) 循环	149
习题	152
第六章 化工过程的节能分析	154
6.1 能量的级别	154
6.2 理想功与损耗功	156
6.2.1 理想功	156
6.2.2 损耗功	160
6.3 焓及计算	163
6.3.1 焓	163
6.3.2 焓	166
6.3.3 热量焓与冷量焓	166
6.3.4 物理焓	170
6.3.5 化学焓	174
6.4 化工节能分析法	179
6.4.1 能量衡算法	180
6.4.2 熵分析法	182
6.4.3 焓分析法	185
6.4.4 三种热力学分析法的评述	190
6.5 化工过程的节能分析	191
6.5.1 流体流动过程	191
6.5.2 传热过程	194
6.5.3 混合与分离过程	198
6.5.4 化学反应过程	202
6.6 合理用能的基本原则	207
习题	212
第七章 溶液的热力学性质	215
7.1 变组成体系热力学性质间关系式	215
7.2 偏摩尔性质	216
7.2.1 偏摩尔性质	216
7.2.2 偏摩尔性质的计算	217
7.2.3 化学位	221
7.2.4 Gibbs-Duhem 方程	222
7.3 逸度和逸度系数	222
7.3.1 逸度及逸度系数的定义	222
7.3.2 纯物质逸度计算	224
7.3.3 混合物中组分逸度及混合物逸度	231
7.3.4 温度和压力对逸度的影响	237
7.4 理想溶液和非理想溶液	238
7.4.1 理想溶液的逸度、标准态	238

7.4.2 理想溶液和非理想溶液	241
7.5 活度与活度系数	241
7.6 混合性质变化	242
7.7 超额性质	245
习题	248
第八章 相平衡	251
8.1 相平衡的概念	251
8.1.1 相平衡的判据	251
8.1.2 相律	252
8.1.3 气液平衡的基本问题及求解类型	252
8.2 完全互溶二元体系	253
8.3 活度系数与组成的关系式	259
8.3.1 正规溶液和无热溶液	259
8.3.2 Redlich-Kister 经验式	260
8.3.3 沃尔 (Whol) 型方程	260
8.3.4 基于局部组成概念的方程式	263
8.4 汽液平衡计算	272
8.4.1 低压汽液平衡	273
8.4.2 中压汽液平衡	279
8.4.3 高压汽液平衡	283
8.5 实验数据确定活度系数	285
8.6 热力学一致性检验	291
8.6.1 面积检验法 (积分法)	292
8.6.2 点检验法 (微分法)	293
8.7 液液平衡	295
8.7.1 液液平衡相图	295
8.7.2 溶液的稳定性	297
8.7.3 液液平衡的计算	299
习题	300
第九章 化学反应平衡	305
9.1 化学反应进度	305
9.1.1 单相封闭体系	305
9.1.2 多相封闭体系	309
9.2 化学反应平衡常数及有关计算	310
9.2.1 化学反应平衡的判据	310
9.2.2 化学反应平衡常数与标准自由焐变化	310
9.2.3 平衡常数的估算	312
9.3 平衡常数与平衡组成间的关系	314
9.3.1 气相反应	315
9.3.2 液相反应	318
9.3.3 多相反应	320

9.4	温度对平衡常数的影响	323
9.5	影响平衡组成的因素	325
9.5.1	温度对平衡组成的影响	326
9.5.2	压力对平衡组成的影响	326
9.5.3	惰性气体对平衡组成的影响	327
9.6	反应系统的相律及 Duhem 理论	328
9.7	复杂反应体系中的化学平衡	333
9.7.1	复杂反应体系的处理	333
9.7.2	等温复杂反应的化学平衡	334
9.7.3	绝热反应的化学平衡	342
	习题	347
	参考文献	350
	附录	351
	附表 1 单位换算表	351
	附表 2 临界常数和偏心因子	352
	附表 3 某些气体由 25~t (°C) 的平均等压热容	354
	附表 4 (A) 饱和水与干饱和蒸汽表 (按温度排列)	355
	附表 4 (B) 饱和水与干饱和蒸汽表 (按压力排列)	357
	附表 5 未饱和水与过热蒸汽表	359
	附表 6 一些物质的热力学函数	364
	附表 7 龟山-吉田环境模型的元素化学焓	插页表
	附表 8 主要的无机化合物和有机化合物的摩尔标准化学焓 E_{xc}^0 以及温度修正系数 ξ (E_{xc}^0 用龟山-吉田环境模型计算)	369
	附表 9 流体的普遍化数据	371
	附表 9-1 $Z^{(0)}$ 值	371
	附表 9-2 $Z^{(1)}$ 值	374
	附表 9-3 $[\log (f/P)]^0 = (\log \phi)^0$ 值	377
	附表 9-4 $[\log (f/P)]^1 = (\log \phi)^1$ 值	380
	附表 9-5 Lee-Kesler 焓差分项: 简单流体 $\left(\frac{H' - H}{RT_c}\right)^0$	383
	附表 9-6 Lee-Kesler 焓差分项: 余项函数 $\left(\frac{H' - H}{RT_c}\right)^1$	385
	附表 9-7 Lee-Kesler 熵差分项: 简单流体 $\left(\frac{S' - S}{R}\right)^0$	387
	附表 9-8 Lee-Kesler 熵差分项: 余项函数 $\left(\frac{S' - S}{R}\right)^1$	389
	附图 1 氨的温-熵图	391
	附图 2 氟里昂-12 的温-熵图	392
	附图 3 空气的温-熵图	393

第一章 绪 论

1.1 化工热力学的内容

热力学是人类长期对热现象观察、认识和实验总结出来的规律,并形成有关热现象的一门宏观理论的科学。自热力学第一、二定律确立以来,热力学已发展成为严密、系统的学科。它研究物理变化和化学变化中能量的相互转化。热力学具有普遍的意义,应用于热化学、相平衡和化学反应平衡等化学领域,形成了化学热力学,它研究物质的热性质,物理、化学过程的方向限度;应用于工程技术领域,形成了工程热力学,它研究热能和机械能之间的转换规律和在工程中的应用。

热力学应用于化学工程技术领域,则形成化工热力学。它是介于化学热力学和工程热力学之间并派生出来的一个重要学科分支,它以热力学第一、二定律为理论指导,研究化工过程中各种能量的相互转化和有效利用;研究过程变化的方向、限度,即达到平衡的理论极限、条件。化工热力学在化工过程的开发研究、设计和生产中有着重要的意义,它不但成其为理论分析的依据,而且提供了有效的计算方法,使之构成化学工程学的重要组成部分。化学工业的高速发展和电子计算机的广泛应用,有力地促进了化工热力学学科的发展,同时更加充分发挥热力学理论在化工工程技术中的应用。

化工热力学主要研究如下三方面的内容:

(1) 物质的热力学性质。化工过程的开发研究与设计需要大量的物性数据和热力学数据。据统计,现已有 10 万种以上的无机化合物和近 400 万种有机化合物,而热力学性质研究较为透彻的不过 100 种左右。因此,需要研究用一些物质必要的的数据,将其关联、归纳、整理成状态方程;研究用普遍化方法、热力学性质图表求算物质的热力学性质,特别是混合物的热力学性质的研究和计算已成为化工热力学的主攻方向之一。

(2) 化工过程的节能分析。按照热力学第一、二定律的原理,对化工过程的能量(如热和功)及能量转换(如热功转换)进行量和质的分析(如能量衡算和焓衡算),研究能量的合理利用,提高能量的利用率,最终达到节能降耗的目的,这在能源紧缺的当今尤为重要。

(3) 相平衡和化学反应平衡。研究物理分离过程和化学反应过程进行的方向和限度,即预测新的平衡态,推算相平衡参数和化学反应平衡时的平衡产率,用于确定相平衡条件及影响化学反应平衡的因素。这是精馏、吸收、萃取、吸附等设备计算和提高分离设备效率、减少能耗的一项重要基础工作;对化学反应,用热力学判断新工艺是否可行,什么条件下才可行,进而研究提高平衡产率的条件,将对节省过程开发的人力、物力、时间和提高产品的经济效益大有益处。

化工热力学与化学工程各分支学科的关系,犹如基础和高层建筑的关系,如图 1-1 所示。化工热力学是化学工程的基础,好像高层建筑的第一、二层,没有它就没有高层建筑。当然,化工热力学本身不是高层建筑,但它却是化工过程发展的一个必不可少的重要组成学科。

就工程应用而言,化工热力学的研究方法主要采用经典热力学处理问题时的宏观研究方法。

宏观研究方法只研究大量分子发生的平均变化,不考察体系内部的分子结构和变化。它把由大量分子组成的物质视为一个整体,用宏观物理量来描述它的状态,因此只要知道体系的初态和终态,就可以计算热力学状态函数。宏观研究方法简单、可靠,解决工程问题比较容易,但因不涉及物质的结构与变化过程的细节,因此不能解释微观本质及过程发生的内因;由于只能算出物理或化学过程的推动力,无法计算阻力,在速率问题上就显得无能为力。然而,其最大的不足在于不能预算物质的宏观性质。

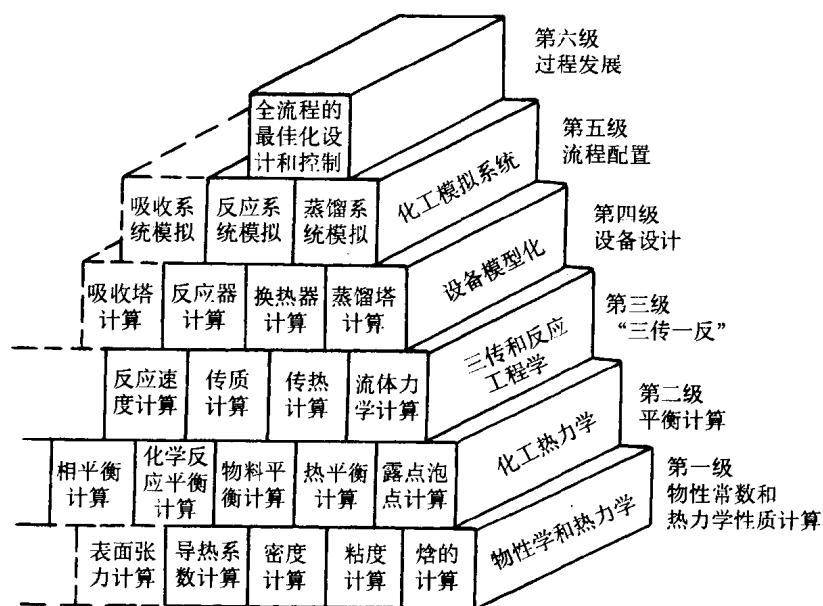


图 1-1 化工热力学和其它化学工程分支学科的关系

微观研究方法是从物质的微观结构观察与分析问题,预测与解释平衡情况下物质的宏观特性。深入到物质结构,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。近 20 年来,分子热力学的兴起,采用经典热力学、统计热力学和分子物理的方法考虑、关联和计算物质的行为、性质,已经取得了不少成功,成为化工热力学发展的方向。但就工程应用而言,目前仍有一定的局限性,尚需进一步的探索。

1.2 概念与定义

1.2.1 体系与环境

热力学分析中,首先要明确研究的对象。所谓体系,即所划分出来的一部分物质(或空间)。它可以是实际的,也可以是想象的。而环境则是与体系有密切联系的另一部分物质(或空间)。体系和环境间由界面分开,其边界可以是真实的或假想的,静止的或运动的。根据体系和环境间的相互联系,热力学体系可分为:

- (1) 孤立体系:体系和环境之间既无物质交换又无能量交换。

(2) 闭系:体系和环境之间只有能量交换而无物质交换。

(3) 开系:体系和环境之间既有能量交换又有物质交换。

应当指出,体系 and 环境的划分是人为的,并非体系本身有什么本质不同。体系的选择得根据实际情况,以解决问题方便为原则。

1.2.2 平衡状态与热力学性质

状态是指体系某一确定的宏观物理状况。热力学所讨论的是一种特殊的状态——平衡状态或平衡态。

平衡状态指在不受外界影响的条件下,体系的宏观性质不随时间而变化,此体系处于热力学平衡状态。达到热力学平衡(即热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡)的必要条件是,引起体系状态变化的所有势差,如温度差、压力差、化学位差等均为零。由此可见,平衡体系就是没有状态变化条件下存在的体系。需要指出,平衡状态是一种动态平衡,当体系达到平衡状态时,宏观上是静止的,但在微观上,组成体系的分子仍不停地运动,只是分子运动的统计平均量不随时间而变,因而表现为宏观状态不变。

体系的状态由像温度、压力、体积、焓、熵等热力学量来描述。这些热力学量称为体系的性质,由于它是状态的单值函数,亦称状态函数。

热力学性质分为强度性质和容量性质。强度性质,它的数值仅取决于物质本身的特性,与物质的数量无关,如温度、压力、密度等。容量性质亦称广度性质,它的数值与物质的数量成正比,如体积、质量、内能、焓、熵、自由焓等。必须指出,任何两个容量性质的商是一个强度性质,如比容、摩尔分数、摩尔体积、摩尔熵等。

1.2.3 过程与循环

体系由某一平衡状态经历一系列中间状态到达另一平衡状态,这种变化称为过程。对一个过程的描述除了指明过程的初、终平衡态外,还须说明过程中间状态变化所遵循的条件,通常是对体系某个状态参数的限定或对体系与环境相互作用的限制。因此,过程的分类按对某个状态参数的变化规律来划分,有定温过程、定压过程、定容过程、定焓过程、定熵过程等;按体系与环境相互作用来划分,有绝热过程等。过程也可按可逆程度来分类,有可逆过程与不可逆过程。

可逆过程是热力学中极为重要的概念。其定义为:当某一过程完成后,不论用什么方法使体系回复到原来的状态时,均不在环境中留下任何变化,此过程称为可逆过程。它是一种只能趋近而不能达到的理想过程。可逆过程的特点是,过程进行的推动力无限小、速度无限慢,体系始终无限接近平衡状态。可逆过程把实际过程理想化,代表实际过程可能进行的极限情况。它忽略摩擦及体系内部的温度、压力、浓度不均等各种不可逆因素,对复杂的实际过程进行简化处理,便于进行理论上的分析计算。按可逆过程计算再结合适当的效率,就可得出实际过程的近似结果。可逆过程是实际过程衡量或比较的标准,它体现了能量利用可能达到的最高效率。因此,如何创造条件使实际过程趋近于可逆过程,是改进生产、提高技术经济效果的重要考虑因素。显然,不是任何实际过程都可以简化为可逆过程,如爆炸、燃烧、节流、气体向真空自由膨胀等,这些过程与可逆过程的条件相差甚远,不能作为可逆过程处理。

不可逆过程：一个单向进行的过程，必定留下一些痕迹，无论用什么方法也不能完全消除这些痕迹，在热力学上称之为不可逆过程。一切实际存在的过程都是不可逆过程。

体系经过一系列变化后，又回复到最初状态，则整个变化过程称为循环或循环过程。根据循环的效果，分为正向循环和逆向循环。正向循环：凡是使热能变为机械能的热力循环称为正向循环，在 P - V 图上以顺时针方向循环，工程上所有的热机都是利用正向循环工作的。逆向循环：凡是消耗能量使热量从低温物体取出，并排向高温物体的循环称为逆向循环，在 P - V 图上以逆时针方向循环，如制冷、热泵都是利用逆向循环工作的。

1.2.4 能、热和功

能，其定义为物质的作功本领。一切物质都具有能量，能量是物质所固有的属性，是物质运动的体现。能量既不能创造，也不会消灭。

常见的各种形式能量有：位能、动能、电能、磁能、热能、化学能、光能、原子能等。各种形式的能量在一定条件下可以相互转化，如燃烧可以把化学能转化为热能；通过热机，可以把热能转化为机械能等等。各种形式的能量在转化过程中保持一定的比值。

对能量的描述，可把能量分解为强度因素和容量因素的乘积。例如，移动物体所消耗的能量是，作用力乘以物体沿作用力的方向所移动的距离。其中作用力是强度因素，物体移动的距离则是容量因素，两个温度不等的物体之间传热，所传递的能量等于传热温差乘以该物体的热容量。显然，传热温差是强度因素，物体的热容量是容量因素。总之，强度因素是物质运动或能量传递的关键因素，是任何宏观变化过程的推动力，因此可以理解为一种广义的力；而容量因素是在强度因素作用下任何一种过程所产生的客观效果，因此可以理解为一种广义的位移。

当体系对外作功后，体系的能量减少；而当对体系作功时，体系的能量则是增加的。当体系放热后，体系的能量减少；而当体系吸热后，体系的能量增加。能量可视为体系作功本领的度量。

各种热力学过程中，体系和环境往往发生能量传递，而能量传递的形式有两种，即热和功。

所谓热，定义为有温度差存在，体系与体系（或体系与环境）之间所传递的能量。应该指出：热不能视为贮存于体系内的能量，它只是作为一种在体系之间转移的能量形式。当能量以热的形式传入体系后，其贮存的不是热，而是增加了体系的内能。另外，热不是状态函数，而是过程函数，它与过程变化的途径有关，通常用 δ 算符表示微小变化。习惯规定，体系吸热为正值，体系放热为负值，。

功，是由于有除温度差外其它势差而引起体系和环境之间所传递的能量的另一种形式。按作功的方式不同，有机械功、电功、化学功、表面功、磁功等，经常碰到的是有限压缩或膨胀过程的机械功。功也不是状态函数，与过程变化的途径有关。微小变化用算符 δ 表示。习惯上认为，体系对环境作功为正值，而环境对体系作功为负值。

第二章 流体的 $P-V-T$ 性质

我们知道,流体的压力、比容和温度(简称 $P-V-T$)是物质最基本的性质。在化工过程的设计、计算中,或在推导热力学公式时,常常需要知道流体的 $P-V-T$ 关系。此外, $P-V-T$ 关系还可用来计算不能直接从实验测得的热力学性质,如焓、熵、自由焓、自由能等。因而,研究流体的 $P-V-T$ 关系,是设计、计算和研究化工热力学问题的基础。只有不断地测定日益增长的新型物质或混合物的 $P-V-T$ 数据,并用热力学的基础理论加以关联,提出日趋精确的计算方法,才能扩大化工热力学的应用范围,深化热力学的基础理论并为过程发展提供基础的数据、理论和方法。本章将介绍真实气体及其混合物的 $P-V-T$ 关系。

2.1 纯物质的 $P-V-T$ 关系

物质的 $P-V-T$ 数据是可直接测量的。只要有足够的数据,对任意纯物质都可绘出其 $P-V-T$ 关系图,三维立体图 2-1 是典型的纯物质的 $P-V-T$ 关系图,也称 $P-V-T$ 表面。

若将图 2-1 在 $P-T$ 、 $P-V$ 平面上的投影图放大,就得图 2-2 和图 2-3。这些图清楚地表明了气体、液体和固体的压力、温度与比容的关系。

在纯物质的 $P-T$ 图(见图 2-2)中,曲线 1—2、2—C、2—3 分别表示固气、液气、固液平衡关系。这三条曲线都分别表示两相共存时必需的 P 和 T 条件,也是单相区的边界条件。三条曲线交于三相点 2 处,表示三相共存并处于平衡态。

按照相律:

$$F = C - \pi + 2$$

在三相点处,自由度 $F=0$,此点处无变量。如果系统位于任何二相线上,则 $F=1$,为单变系统。位于单相区时则 $F=2$,为双变系统。熔化曲线可以向上延续下去,但气化曲线 2—C 则终止于临界点 C。在 C 点的坐标相应称为临界温度 T_c 和临界压力 P_c ,它代表纯物质能呈汽-液平衡的最高温度和压力。

均匀流体通常分为两类:液体和气体。一般情况下,所谓气相是指在等压条件下,降低温度可以冷凝的相。有时把气相区分成两部分,如图 2-2 的虚线所示,在此虚线左边的气体,能够在定温下压缩或定压下冷却而冷凝,通常称之为蒸气;在虚线的右边,通常称之为气体。液相是在恒定温度下因减压可发生汽化的相。但这种区别,往往不是很明确,在临界点时,两相就变得无法区别,不存在分界面,伴随一些特殊的现象,如乳光现象。在图 2-2 中,用虚线区分开的右上角的流体,既不同于液体,也不同于气体,它是在高于临界温度和临界压力的条件下存在的物质,称之为超临界流体,又称为流体。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,不存在相变。另外,从液相区经过流体区至气相区,可以通过不和相的边界相交的途径,图中所示从 A 至 B 的途径,它表示从液相区至气相区的一种渐变过程,而不是性质的突变,即观察不到相的变化。超临界萃取就是在流体状态下进行操作,它常用于精细化工或制药过程中的分离。

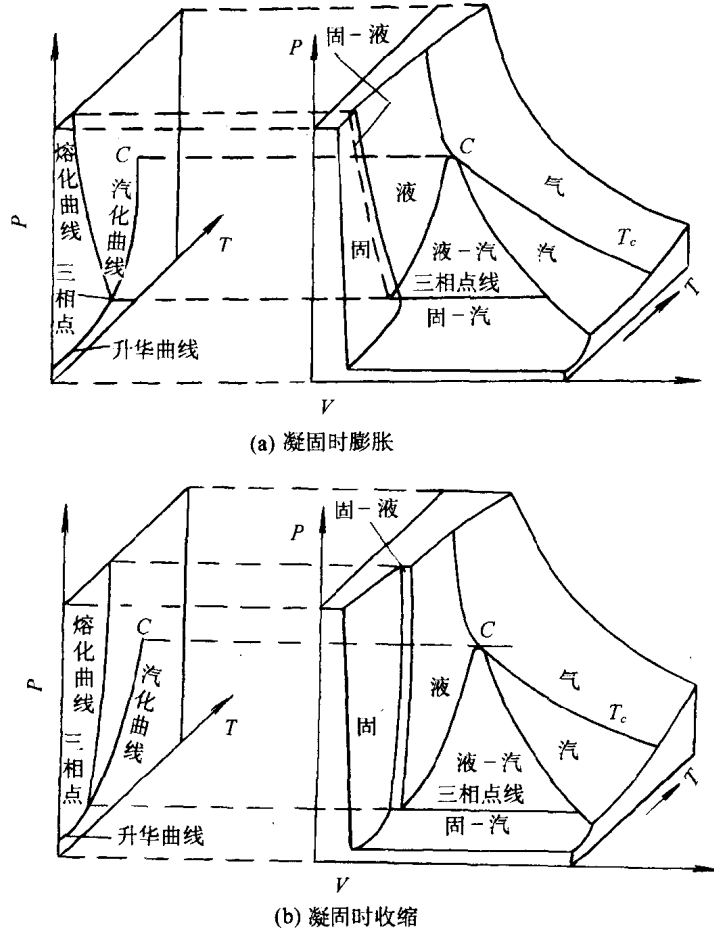


图 2-1 纯物质的 $P-V-T$ 图

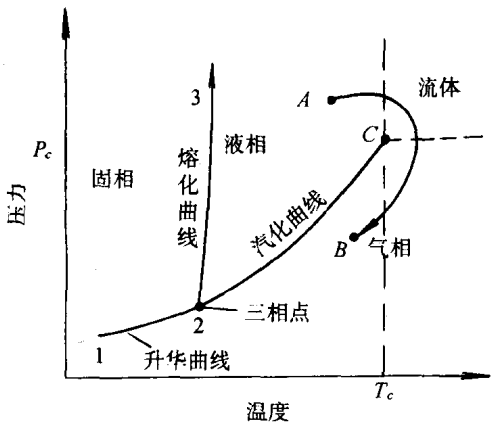


图 2-2 纯物质的 $P-T$ 图

在图 2-3 的 $P-V$ 图中, 标记为 T_1 和 T_2 的线为高于临界温度的等温线。这样的等温线不和相边界线相交, 曲线较平滑且接近双曲线, 即 $PV = \text{常数}$ 。标记为 T_3 和 T_4 的曲线为温度低于临界温度的等温线, 由不同的三个线段所组成。水平线段表示蒸气与液体间的相变化, 温度一定时, 对应的压力不变, 即纯物质的蒸气压, 也就是图中该等温线和汽化曲线的交点对应的压力。图 2-3 水平线上各点表示平衡时所有可能的汽液相混合物, 其组成范围从左端 100% 的液体到右端 100% 的气体。拱形曲线 ACB 为这些终端的轨迹, 曲线 AC 为饱和液体线, 曲线 CB 为饱和蒸气线, 拱形曲线 ACB 下的区域为两相区, 其左、右两边为液相区和气相区。从图中可见, 在液相区的等温线显得很陡, 这是因为压力对液体体积的变化影响很小的缘