

"十一五"国家重点图书



高等学校化工类专业规划教材

# 化工热力学

Chemical Engineering Thermodynamics

施云海 / 主编

王艳莉 彭阳峰 彭昌军 / 编写



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

"十一五"国家重点图书



高等学校化工类专业规划教材

# 化工热力学

Chemical Engineering Thermodynamics

施云海 / 主编

王艳莉 彭阳峰 彭昌军 / 编写



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

## 图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/施云海主编. —上海:华东理工大学出版社,2007.8

“十一五”国家重点图书

高等学校化工类专业规划教材

ISBN 978-7-5628-2110-6

I. 化... II. 施... 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(2007)第 101282 号

“十一五”国家重点图书

高等学校化工类专业规划教材

## 化工热力学

主 编 / 施云海

编 写 / 王艳莉 彭阳峰 彭昌军

责任编辑 / 陈新征

责任校对 / 金慧娟

封面设计 / 王晓迪

出版发行 / 华东理工大学出版社

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部)

传真:(021)64252707

网址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 20.25

字 数 / 534 千字

版 次 / 2007 年 8 月第 1 版

印 次 / 2007 年 8 月第 1 次

印 数 / 1-4050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2110-6/TQ·119

定 价 / 34.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

(主讲教师如需课件,可发信至 xinzhengchen@163.com 索取。)

## 内容提要

本书针对化工热力学课程的特点,以  $G$  函数(Gibbs 函数)作为课程内容的主线,分 10 章分别叙述了流体的  $p-V-T$  关系;纯物质的热力学性质及其计算;溶液热力学基础;相平衡热力学;热力学第一、二定律及其工程应用;蒸汽动力循环与制冷循环;化学反应平衡和界面吸附过程热力学等。

本书可作为高等院校化工、轻工、制药工程等相关专业的教材,亦可供从事化学、化工、材料等领域的教师、研究生和科技人员参考。

# 前 言

化工热力学是化学工程的基础学科和重要分支之一,是高等院校化学工程与工艺专业及其他相关专业的必修课程。为了适应当前化工热力学教学的需要,作者根据多年的教学经验,在校教材建设委员会的支持下,完成了本书的编写。为配合本书的出版,还出版了《化工热力学学习指导和模拟试题集萃》,作为辅导学习材料。

本书在编写过程中,编者力求内容上注重基本概念、热力学模型及其工程应用;叙述上由浅入深,并注意各章节之间的衔接。近年来计算机已广泛应用于化工热力学数据关联计算、理论模型的开发,与此同时热力学模型也是当今大型化工模拟软件 Aspen Plus, Pro/II, ChemCAD 的设计与计算的基础。因此在教学中适当引用化工大型模拟软件求解热力学模型尤为必要,也是化工热力学课程适应时代发展的需要。本教材各章节中列举了较多的例题,以便读者更深入地理解和掌握所学的内容。附录中列出常用的物性数据与图表,以供查用。

全书共十章。第1章为绪论。第2章介绍流体的  $p-V-T$  关系。第3,4章为纯物质(流体)的热力学性质与计算和溶液热力学基础,这是学习以后各章的基础。第6,7章为热力学第一定律与热力学第二定律及其工程应用。第8章为蒸汽动力循环与制冷循环介绍,读者通过这三章课程的学习,能够综合运用热力学的基本定律和有效能分析法,剖析一些较为典型的化工过程的能量利用情况和热力过程。第5,9章为相平衡热力学和化学反应平衡,是为后续课程如分离工程、反应工程等的学习打基础的内容。第10章为界面吸附过程热力学,可供轻化工、高分子等专业学生学习选用。

本书第1,4,5,6,7章由施云海编写;第2,3,9章由王艳莉编写,第8章由彭阳峰编写,他还参与了第6,7章部分资料的整理工作;第10章由彭昌军编写。全书由施云海担任主编,并负责统稿工作。

本书的编写得到了华东理工大学教材建设委员会、教务处和刘洪来教授的大力支持,化工热力学教学组全体同志也给予很大的帮助,在此一并深表谢意。

由于编者水平所限,书中难免存在不足之处,衷心希望读者给予批评指正,以便进一步修改。

编 者

2007年5月于上海

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 化工热力学的地位和作用 .....	1
1.2 化工热力学研究的主要内容、方法与局限性 .....	2
1.2.1 化工热力学研究的主要内容 .....	2
1.2.2 化工热力学研究的主要方法 .....	2
1.2.3 化工热力学的局限性 .....	5
1.3 化工热力学在化工研究与开发中的重要应用 .....	5
1.4 如何学好化工热力学 .....	6
1.5 热力学基本概念 .....	7
习题 .....	8
第 2 章 流体的 $p-V-T$ 关系 .....	10
2.1 纯物质的 $p-V-T$ 关系 .....	10
2.2 流体的状态方程 .....	12
2.2.1 立方型状态方程 .....	12
2.2.2 多参数状态方程 .....	18
2.3 对应态原理及其应用 .....	21
2.3.1 对应态原理 .....	21
2.3.2 三参数对应态原理 .....	22
2.3.3 普遍化状态方程 .....	24
2.4 流体的蒸气压、蒸发焓和蒸发熵 .....	27
2.4.1 蒸气压 .....	27
2.4.2 蒸发焓和蒸发熵 .....	28
2.5 混合规则与混合物的 $p-V-T$ 关系 .....	29
2.5.1 混合规则 .....	29
2.5.2 混合物的状态方程 .....	30
2.6 液体的 $p-V-T$ 关系 .....	34
2.6.1 液体状态方程 .....	34
2.6.2 普遍化关联式 .....	35
习题 .....	36
第 3 章 纯物质(流体)的热力学性质与计算 .....	40
3.1 热力学性质间的关系 .....	40
3.1.1 热力学基本方程 .....	40
3.1.2 点函数间的数学关系 .....	40
3.1.3 Maxwell 关系式 .....	41

3.1.4	Maxwell 关系式的应用	42
3.2	单相系统的热力学性质	43
3.3	用剩余性质计算系统的热力学性质	45
3.4	用状态方程计算热力学性质	47
3.5	气体热力学性质的普遍化关系	49
3.5.1	普遍化 Virial 系数法	49
3.5.2	普遍化压缩因子法	50
3.6	纯组分的逸度与逸度系数	58
3.6.1	逸度和逸度系数的定义	58
3.6.2	纯气体逸度(系数)的计算	59
3.6.3	温度和压力对逸度的影响	62
3.6.4	纯液体的逸度	63
3.7	纯物质的饱和热力学性质计算	63
3.7.1	纯组分的汽液平衡原理	63
3.7.2	饱和热力学性质计算	64
3.8	纯组分两相系统的热力学性质及热力学图表	65
3.8.1	纯组分两相系统热力学性质	65
3.8.2	热力学性质图表	66
3.8.3	热力学性质图表制作原理	69
	习题	70
<b>第 4 章</b>	<b>溶液热力学基础</b>	<b>73</b>
4.1	可变组成系统的热力学关系	73
4.2	偏摩尔性质	74
4.3	Gibbs-Duhem 方程	79
4.4	混合物组分的逸度和逸度系数	81
4.4.1	混合物逸度与逸度系数的计算方法	81
4.4.2	混合物逸度与组分逸度之间的关系	84
4.4.3	组分逸度与温度、压力间的关系	89
4.5	理想溶液	90
4.5.1	理想溶液与标准态	90
4.5.2	理想溶液的特征	91
4.5.3	理想溶液标准态之间的关系	93
4.6	混合过程性质变化、体积效应与热效应	93
4.6.1	混合体积效应	93
4.6.2	混合热效应	94
4.7	过量性质与活度系数	96
4.8	液体混合物中组分活度系数的测定方法	98
4.8.1	汽液平衡法	98
4.8.2	Gibbs-Duhem 方程法	98
4.8.3	溶剂与溶质的活度系数	99

4.8.4	溶剂与溶质的活度系数测定法 .....	101
4.9	活度系数模型 .....	102
4.9.1	正规溶液与 Scatchard-Hildebrand 活度系数方程 .....	103
4.9.2	无热溶液与 Flory-Huggins 方程 .....	103
4.9.3	Wohl 方程 .....	104
4.9.4	基于局部组成概念的活度系数方程 .....	105
	习题 .....	114
<b>第 5 章</b>	<b>相平衡热力学</b> .....	<b>119</b>
5.1	平衡性质与判据 .....	119
5.2	相律与 Gibbs-Duhem 方程 .....	120
5.3	二元汽液平衡相图 .....	121
5.4	汽液相平衡类型及计算类型 .....	124
5.4.1	汽液相平衡类型 .....	125
5.4.2	汽液相平衡计算的准则与方法 .....	125
5.4.3	气液平衡过程 .....	137
5.5	由实验数据计算活度系数模型参数 .....	140
5.6	汽液相平衡实验数据的热力学一致性校验 .....	143
5.6.1	等温二元汽液平衡数据热力学一致性校验 .....	144
5.6.2	等压二元汽液平衡数据热力学一致性校验 .....	145
5.7	共存方程与稳定性 .....	146
5.7.1	溶液相分裂的热力学条件 .....	146
5.7.2	液液平衡相图及类型 .....	148
5.8	液液相平衡关系与计算类型 .....	150
5.8.1	液液相平衡准则 .....	150
5.8.2	二元系液液平衡的计算 .....	150
5.8.3	三元系液液平衡的计算 .....	150
5.9	固液相平衡关系及计算类型 .....	153
5.10	含超临界组分的气液相平衡 .....	155
	习题 .....	159
<b>第 6 章</b>	<b>热力学第一定律及其工程应用</b> .....	<b>164</b>
6.1	敞开系统热力学第一定律 .....	164
6.1.1	封闭系统的能量平衡 .....	164
6.1.2	敞开系统的能量平衡 .....	165
6.2	稳定流动过程与可逆过程 .....	166
6.2.1	稳定流动过程 .....	166
6.2.2	可逆过程 .....	168
6.3	轴功的计算 .....	169
6.3.1	可逆轴功 .....	169
6.3.2	气体压缩及膨胀过程热力学分析 .....	170
6.3.3	节流膨胀 .....	171



6.3.4	等熵膨胀 .....	172
6.3.5	膨胀过程中的温度效应 .....	173
6.4	喷管的热力学基础 .....	175
6.4.1	等熵流动的基本特征 .....	175
6.4.2	气体的流速与临界速度 .....	176
6.5	喷射器 .....	179
	习题 .....	182
<b>第7章</b>	<b>热力学第二定律及其工程应用</b> .....	<b>184</b>
7.1	热力学第二定律的表述方法 .....	184
7.1.1	可逆过程与不可逆过程 .....	185
7.1.2	熵 .....	185
7.1.3	热源熵变与功源熵变 .....	185
7.2	熵平衡方程 .....	186
7.2.1	封闭系统的熵平衡方程 .....	186
7.2.2	敞开系统的熵平衡方程 .....	187
7.3	热机效率 .....	188
7.4	理想功、损耗功与热力学效率 .....	189
7.4.1	理想功 .....	189
7.4.2	稳定流动过程理想功 .....	189
7.4.3	损耗功 .....	191
7.4.4	热力学效率 .....	192
7.5	熵分析法在化工单元过程中的应用 .....	194
7.5.1	传热过程 .....	194
7.5.2	混合与分离过程 .....	195
7.6	有效能及其计算方法 .....	197
7.6.1	有效能的概念 .....	197
7.6.2	有效能的组成 .....	198
7.6.3	有效能的计算 .....	199
7.6.4	无效能 .....	204
7.7	有效能平衡方程与有效能损失 .....	205
7.7.1	有效能平衡方程 .....	205
7.7.2	有效能损失 .....	205
7.8	化工过程能量分析及合理用能准则 .....	206
7.8.1	能量平衡法 .....	206
7.8.2	有效能分析法 .....	209
7.8.3	合理用能准则 .....	212
	习题 .....	213
<b>第8章</b>	<b>蒸汽动力循环与制冷循环</b> .....	<b>215</b>
8.1	蒸汽动力循环——Rankine 循环过程分析 .....	215
8.1.1	Rankine 循环 .....	215

8.1.2 Rankine 循环的改进 .....	219
8.2 内燃机热力过程分析 .....	222
8.2.1 定容加热循环 .....	222
8.2.2 定压加热循环 .....	223
8.3 燃气轮机过程分析 .....	224
8.4 制冷循环原理与蒸汽压缩制冷过程分析 .....	225
8.4.1 逆 Carnot 循环 .....	225
8.4.2 蒸汽压缩制冷循环 .....	227
8.5 其他制冷循环 .....	228
8.5.1 蒸汽喷射制冷 .....	228
8.5.2 吸收制冷 .....	229
8.6 热泵及其应用 .....	230
8.7 深冷循环与气体液化 .....	231
8.7.1 Linde-Hampson 系统工作原理 .....	232
8.7.2 系统的液化率及压缩功耗 .....	232
习题 .....	234
<b>第 9 章 化学反应平衡</b> .....	<b>236</b>
9.1 反应进度与化学反应计量学 .....	236
9.2 化学反应平衡常数及其计算 .....	239
9.2.1 化学反应平衡的判据 .....	239
9.2.2 标准自由能变化与反应平衡常数 .....	239
9.2.3 平衡常数的估算 .....	241
9.3 温度对平衡常数的影响 .....	243
9.4 平衡常数与组成的关系 .....	244
9.4.1 气相反应 .....	245
9.4.2 液相反应 .....	247
9.4.3 非均相化学反应 .....	249
9.5 单一反应平衡转化率的计算 .....	250
9.6 反应系统的相律和 Duhem 理论 .....	252
9.7 复杂化学反应平衡的计算 .....	253
9.7.1 以反应进度为变量的计算方法 .....	254
9.7.2 Gibbs 自由能最小原理的计算方法 .....	254
习题 .....	255
<b>第 10 章 界面吸附过程热力学</b> .....	<b>258</b>
10.1 界面现象的热力学基础 .....	258
10.1.1 界面张力和铺展压 .....	258
10.1.2 存在界面相的热力学基本方程 .....	259
10.1.3 界面吸附量 .....	260
10.1.4 存在界面时的平衡判据 .....	261
10.1.5 界面化学位 .....	263

10.1.6	吸附现象的热力学普遍关系式和相律 .....	264
10.2	溶液界面吸附过程 .....	264
10.2.1	Gibbs 吸附等温式 .....	264
10.2.2	溶液的界面张力 .....	265
10.2.3	溶液界面吸附等温线和吸附等温式 .....	267
10.2.4	溶液界面吸附层状态方程 .....	268
10.3	气固界面吸附过程 .....	269
10.3.1	气固吸附曲线 .....	270
10.3.2	气固吸附的等温式 .....	271
10.3.3	混合气体吸附平衡计算 .....	273
	习题 .....	275
附录	.....	277
1	某些纯物质的物理性质 .....	277
2	三参数对应态普遍化热力学性质 .....	278
3	水的性质(参考态是 0°C 的饱和液相) .....	287
4	Freon,134a 热力学性质 .....	291
5	R12、R22、NH <sub>3</sub> 和空气的热力学性质 .....	297
6	UNIFAC 基团贡献法参数 .....	301
7	主要无机化合物和有机化合物的摩尔标准化学有效能 $E_{xc}^{\ominus}$ .....	308
参考文献	.....	310
符号说明	.....	311

# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 化工热力学的地位和作用

热力学是物理学的一部分。由于热力学的基本定律含意深远,具有普遍性,可以适用于科学技术各个领域。化工热力学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,以及变化过程达到平衡的理论极限、条件或状态。它是化学工程学的一个重要组成部分和基础分支学科,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,图 1-1 为化工热力学在化学工程学科中的作用和地位关系图。

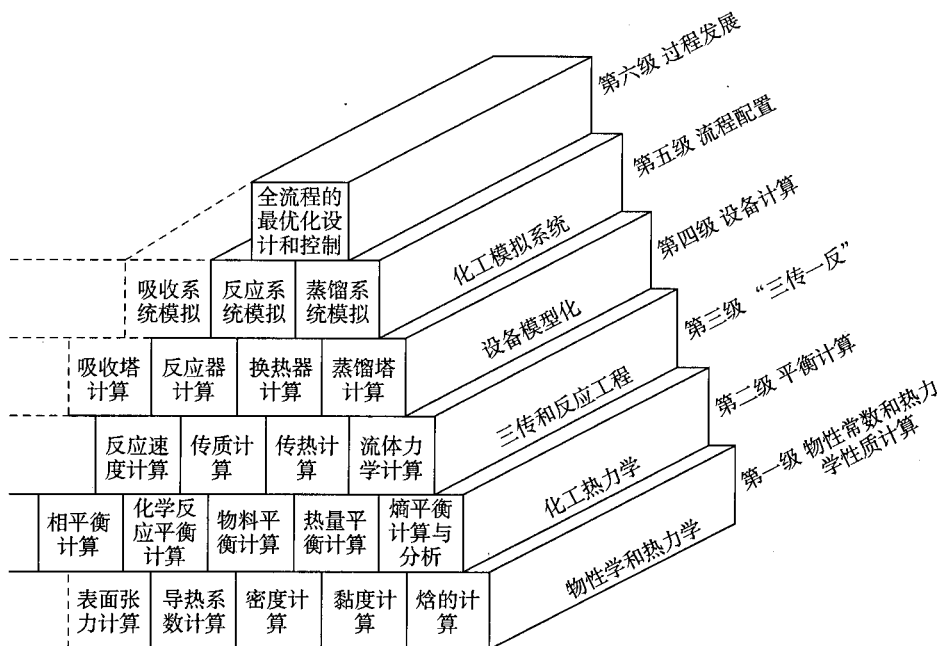


图 1-1 化工热力学在化学工程学科中的作用和地位关系图

自从 19 世纪中叶确立了主要的两个基本定律——热力学第一、第二定律以来,热力学已逐步地发展成为严密的、系统性强的学科。在发展过程中,热力学在工程领域,例如:动力、制冷过程及其工作介质的热力学性质研究,对能量利用效率的提高起了很大的作用,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,也取得了进展,形成了一个分支,这就是化学热力学。随着化学工程技术的发展,热力学的应用便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,它既要解决过程进行的方向和限度问题,也要解决资源、能量有效利用问题。化工热力学的基础是建立在经典热力学(热力学三大定律)上的,并结合了分子热力学的最新研究成果。现代社会热力学,特别是经典热力学已历经几百年的发展,曾有人怀疑热力学是否已经过时,但事实证明:热力学作为科技发展和社会进步的基石从来没有动摇过,并已逐渐深入到材料、生命、能源、信息、环境等前沿领域。热力学所处理的对象不单单是一般的无机、有机分子,还包括链状大分子、蛋白质分子、双亲分子、电解质分子和离子等,其状态也不局限于常见的汽(气)、液、固三态,还涉及高温高压、临界和超临界、微孔中的吸附态、液晶态、微多相态等,这一切都对化工热力学提出了新的要求,并向着连续热力学、带反应的热力学、高压与临界现象、界面现象、电解质溶液、膜过程、高分子系统、生物大分子、不可逆过程热力学、分子热力学、分子模拟等复杂系统发展。

## 1.2 化工热力学研究的主要内容、方法与局限性

化工热力学课程作为“化学工程与工艺”专业学生的必修课,教学中将侧重于解决三类重要应用问题:① 过程进行的可行性分析和能量有效利用问题;② 平衡问题,特别是相平衡与化学反应平衡;③ 平衡状态下的热力学性质计算。特别是流体的性质随着温度、压力、相态、组成等的变化关系,这在解决实际问题中最为重要。

### 1.2.1 化工热力学研究的主要内容

化工热力学主要讨论热力学第一定律与第二定律在化工过程中的应用,以及与上述内容有关的基础数据的确定方法。

热力学第一定律是能量守恒与转化定律,在化学热力学中,侧重讨论热力学第一定律在封闭系统中的应用。系统与环境间只有能量交换,而没有物质交换的封闭系统,不能概括各种化工过程。化工热力学将第一定律应用到既有能量交换,又有物质交换的敞开系统中,如精馏(蒸馏)、吸收、萃取等化工单元操作过程,化学反应过程,压缩、冷冻循环热力过程等不同情况下,计算过程进行时所需要热与功的数量。

热力学第二定律从研究蒸汽机效率开始,说明能量转换的特点,提出了一个判断平衡的普遍准则。热力学第二定律,应用到化工传质分离过程的计算中,可以确定相平衡的条件,计算平衡各相的组成;应用到化学反应工程中,可以研究过程的工艺条件对平衡转化率的影响,选择最佳工艺条件;应用到化工过程的热力学分析中,可以确定能量损耗的数量、分布及其原因,提高能量的利用率。与化学热力学相比,化工热力学的研究对象更结合工程实际。

### 1.2.2 化工热力学研究的主要方法

化工热力学的研究方法有经典热力学方法和分子热力学方法。经典热力学是建立在

热力学第一、第二定律基础上的,是人类大量实践经验的总结,是自然界和人类各种活动中的普遍规律,因而,热力学所给出的结论、宏观性质间关联式的正确性,具有普遍的意义。但经典热力学不研究物质结构,不考虑过程机理,只从宏观角度研究大量分子组成的系统达到平衡时所表现出的宏观性质。它只能以实验数据作为基础,进行宏观性质的关联,从某些宏观性质推测另外一些宏观性质。例如由  $p-V-T$  的实验数据或关联式,计算热力学能(内能) $U$ 、焓  $H$ 、熵  $S$ 、Helmholtz 函数  $A$ 、Gibbs 函数  $G$  等。

分子热力学从微观角度,将经典热力学、统计物理、量子力学及有限的实验数据结合起来,通过建立数学模型、拟合模型参数,对实际系统热力学性质进行计算与预测。然而通常分子热力学所建立的模型只是物质实际结构的近似描写,应用于复杂分子、高压下的气体或液体等系统中困难较大,就工程应用而言,还有一定的局限性。

以上两种方法虽然不同,但是由于研究的对象相同,两者之间也有紧密的联系。这种联系的基础,就是热运动所具有的统计规律性。

由热力学基本定律出发,建立宏观性质间普遍关系所采用的方法有状态函数法、演绎推理法及理想化方法。

### (1) 状态函数法

状态函数法是热力学的独特方法。关于过程的能量转换和过程方向、限度这两方面的问题,热力学都是以状态函数(宏观性质)关联式的形式给出答案的。例如: $\Delta A_{T,R} = -W'$ (下标  $R$  表示可逆过程, $W'$  为体积功), $W_{\text{绝热}} = \Delta U$  等有关功的计算式; $Q_p = \Delta H$ 、 $Q_v = \Delta U$ 、 $Q_p = \Delta H = \sum_i (\nu_i \Delta H_{f,i}^\ominus)$  等有关过程热效应的计算式,都是特定条件下的功或热与某状态函数的变化

联系起来的。又如: $\Delta S_{\text{孤立系统}} \begin{cases} > 0 \text{ 自发过程} \\ = 0 \text{ 平衡过程} \end{cases}$ ,  $\Delta G_{T,p} \begin{cases} < 0 \text{ 自发过程} \\ = 0 \text{ 平衡过程} \end{cases}$ ,  $\sum_i \nu_i \mu_i \begin{cases} < 0 \text{ 自发过程} \\ = 0 \text{ 平衡过程} \end{cases}$ ,

$\Delta \mu_i \begin{cases} > \Delta \mu_i^\ominus \text{ 自发过程} \\ = \Delta \mu_i^\ominus \text{ 平衡过程} \end{cases}$  等这些判据,都是将过程的方向和限度与系统的初终态状态函数变化的比较联系起来。

状态函数方法除了给出的类似上面列举关系外,还给解决一些实际问题提供了简便的方法。因为状态函数的变化只与系统的初、终态有关,与过程进行的途径无关。因此,就可以利用物质的热力学性质数据,去计算一些实际难测而需要的数据,如化学反应的热效应与反应平衡等。也可以对不可逆过程的状态函数变化,按易于计算的可逆过程状态函数变化进行,如对过程不可逆程度的计算等。

状态函数法是以热力学第一、二定律为基础的热力学理论的必然方法。热力学第一定律、第二定律以及第三定律(热平衡定律)都是实践的总结,由这三个定律抽象出热力学能  $U$ 、熵  $S$ 、温度  $T$  三个基本的状态函数是人们对客观规律认识的较高层次。它们之所以成为热力学的基础,就在于它们都是状态函数。它们的微分是全微分,其变化值限定在指定的初、终态间,并与所取途径无关。热和功虽然也是热力学中讨论能量转换时的重要物理量,但仅在热和功的基础上,是不可能发展起一门广泛适用的热力学学科的,因为热和功的大小与过程经历的具体途径密切相关。

由于  $U$ 、 $S$ 、 $T$  都是全微分,这就导出了包括全部基本原理的方程式,由热力学第一定律导出了  $dU = \delta Q - \delta W$ ; 由热力学第二定律定义了熵,  $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$ , 并导出熵判据为  $\Delta S$

$\begin{cases} >0 & \text{自发过程} \\ =0 & \text{平衡过程} \end{cases}$  (孤立系统); 由热力学第一、二定律并结合辅助状态函数定义, 导出了多元多

相系统的热力学基本方程式  $dG_i = -S_i dT + V_i dp + \sum_j \mu_j dn_j$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) 等。

### (2) 热力学演绎方法

热力学的基本方法是演绎法。演绎法的核心是以热力学定律作为公理, 将它们应用于物理化学系统中的相变化和化学变化等过程, 通过严密地逻辑推理, 得出许多必然性的结论。热力学的演绎法具有如下一些特点:

1) 以热力学基本定律作为基点: 热力学定律指出了能量转换与过程的方向、限度的普遍规律, 由此形成的热力学演绎系统, 必然具有巩固的实践基础和完整的逻辑结构。相对而言, 相变化、化学变化过程的能量转换与方向、限度的规律, 就是具体规律。因而, 从热力学基本定律出发, 运用演绎推理方法, 就有可能得到适用于相变化和化学变化的具体规律。

2) 以数学作为工具和手段: 热力学基本定律虽然定义了  $U$ 、 $T$ 、 $S$  三个基本状态函数, 并得到几个表达基本定律的方程或不等式。但热力学基本定律并不能说明这些函数是什么, 也不能解释状态函数间为什么有这样那样的关系。运用热力学基本定律解决各类问题时, 实质上是将函数的定义式, 表达定律的方程或不等式运用于各类问题。但在分析各类具体问题, 需对这些方程、不等式中相关物理量代入特定的形式(或确定性质), 经过数学演绎, 就可得到适用于某类问题的结论。显然, 这个结论也仍然是以方程或不等式表示的; 热力学同样也不能对这些结论做出任何解释。

在热力学理论中, 必然自始至终运用数学演绎的方法, 特别是采用以多元函数微分为主要工具的函数演绎方法。

### (3) 理想化方法

理想化方法是热力学的重要方法, 包括系统状态变化过程的理想化和理想化的模型。

1) 系统状态变化过程的理想化的基础是可逆过程的概念。可逆过程的基本特点是: 在同样的条件下其正向、逆向过程都能任意进行, 而且当逆向进行时, 系统和环境在过程中每一步的状态, 都是正向进行时状态的重演。

客观世界并不存在可逆过程, 它是一种科学的抽象, 实际过程只能无限趋于它。但可逆过程概念很重要, 可从两方面来说明。从理论意义上讲, 正是为了研究自发不可逆过程的规律性, 才引入可逆过程。1824年 Carnot 将“理想过程”的概念引入热机研究中, 而导出可逆热机效率  $\eta_T$  最大, 即  $\eta_T = 1 - \frac{T_L}{T_H}$ 。Clausius 在此基础上引入了熵概念, 并定义  $dS =$

$\frac{\delta Q_R}{T}$ , 建立 Clausius 不等式  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ , 进而建立的熵判据  $\Delta S \geq 0$  意义就是自发过程的规律。

另一方面, 只有在可逆过程中, 才能将功和热两个过程变量, 用系统的状态函数表示, 如  $\delta Q_R \approx TdS$ , 可逆体积功  $\delta W_R \approx pdV$  等。这些关系对推演热力学性质的关联式是至关重要的。从应用意义上讲, 可逆过程效率最高, 可逆过程中系统对外做最大功, 而环境对系统做最小功。这样将实际过程与可逆过程比较, 可以确定提高实际过程效率的限度和可能性。

2) 热力学演绎推理中引入了两个理想化模型: 理想气体和理想溶液。引入的目的不是用来解释系统的性质, 而是在一定条件下, 代替真实系统, 以保证热力学演绎推理的简捷易

行和目的明确。在理想条件下得到的许多结论,可作为某些特定条件下实际问题的近似处理。如在高温、低压下将气体视为理想气体来计算它们的状态函数变化。引入理想系统的意义还在于对实际系统性质的研究建立纽带和桥梁。例如实际系统的逸度、活度概念,就是基于类同对理想系统化学位表达式而引入的。理想气体的化学位为  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i$ , 而真实气体化学位为  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \hat{f}_i$ 。活度意为有效浓度,它反映了组分在实际溶液中与在理想溶液中的差异。

### 1.2.3 化工热力学的局限性

经典热力学理论是建立在热力学第一、第二定律基础上的,对物质结构的理论具有相当大的独立性。正是由于热力学所给出的关联式是宏观性质的,所以它们的局限性是很难避免的。如  $\frac{dp^s}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ , 只表明蒸气压随温度的变化与蒸发热  $\Delta H$ 、摩尔体积变化  $\Delta V$  间的关系,但却不能给出在某指定条件下,某物质的饱和蒸气压究竟是多少。

经典热力学处理的对象是系统处于平衡时的状态特征,它不研究物质结构,不考虑过程机理和细节,不能解决过程进行的阻力。由于速率等于推动力除以阻力,因而经典热力学不能解决过程进行的速率,速率则应由化学动力学来解决。

需要指出的是,系统具体的状态方程、具体的相平衡及化学平衡的温度、压力、组成,系统某性质的具体数值,并不是宏观性质间的普遍联系,而是反映每一具体系统的特性,是和该系统区别于其他系统的本质特性有关的。因而,不应该也不能期望由不考虑系统具体特性的经典热力学来解决这些问题。

## 1.3 化工热力学在化工研究与开发中的重要应用

化工热力学就是运用经典热力学的原理,结合反映系统特征的模型,解决工业过程(特别是化工过程)中热力学性质的计算和预测、相平衡和化学平衡计算、能量的有效利用等实际问题。这些运用包括以下几个方面。

### (1) 物性数据的测定、关联和预测

化学工程师要处理大量的物质。据统计,现已有 10 万种以上的无机物和近 400 万种有机化合物,这里尚未将数不尽的混合物计算在内。且就热力学性质而论,现已研究得十分透彻的元素和化合物只有 100 种左右。除了测定必要的的数据之外,物质热力学性质的估算、流体状态方程的研究以及普遍化方法计算热力学函数就成为了化工热力学的基础工作。在化工生产的许多单元操作如反应、蒸馏、吸收、萃取以及物质传递中温度和压力的变化范围是如此宽广,处理的流体有的是强极性的,有的是氢键缔合的,因而使得化学工程师不能再限于理想气体和理想溶液的狭窄范围进行简单的计算,而必须置于实际的生产过程中,对真实系统作出精确的定量描述以满足化工过程开发、研究和设计的需要。在分子间的作用力效应尚未完全搞清楚之前,还不得不借用经验或半经验方法,这些正是化工热力学的方法之一。此外,对于绝大多数实际研究的系统,直接测定的实验数据往往是不完整的,因此如何利用有限的实验数据来预测整个系统的性质,这也是化工热力学面临的任务,需要



利用化工热力学中有关平衡性质的理论来对系统性质进行关联与推算。而且,对某一研究系统,虽有很多实验数据可以查得,但对其组成、压力和温度等变化的影响没有整理分析的话,这些数据也还是难以采用的,例如查询到多套乙酸-水系统的汽液平衡数据,在设计中究竟采用哪一套呢,这不能凭个人的好恶而加以取舍,只能依据热力学一致性的理论来校验,从而对汽液平衡数据作出评价以便从中挑选。

### (2) 化工过程、装置设计与优化的理论基础

物料衡算和热量衡算是化工过程和生产装置研究开发和设计计算的基础。随着化工装置的大型化,化工工艺设计及操作分析也向着定量研究的方向发展,需借助电子计算机对复杂的工艺流程进行模拟计算,这就不可避免要对真实系统提出可靠的平衡热力学数学模型以适应化工系统的模拟计算,如当前较为流行的 Aspen plus、Pro/II、ChemCAD 等。近年来计算机科学的飞速发展已简化了繁琐的热力学计算,新的计算工具引进了新的观点、新的方法和新的理论,反过来促进了化工热力学理论的发展。在许多化工设计软件中,热力学的计算可占计算时间的 50% 以上,有的甚至可高达 80%。可见化工热力学在化学工程学科中占有举足轻重的地位。

### (3) 资源利用与解决环境问题的基础

当今世界人类面临着人口膨胀和资源、能源短缺和有效利用的问题。可供人类直接使用的煤炭、石油、天然气和农、林、牧、渔业的资源大多属于不可再生的一次性物质资源,如何实施该类物质的高效转换,实现反应的高转化率和过程高收率自始至终是化学工作者努力的方向。人们在生产的同时,对环境的影响也日益加剧,现面临的三大环境问题是:温室气体效应、大气臭氧层的破坏和水资源的污染。污染物的控制释放、回收处理资源化 and 开发新的替代物是治理环境问题的主要措施和手段。如上所述,化工热力学在这些问题的解决中将发挥越来越重要的作用,例如新型制冷剂 Freons-134A、Freons-152A 等的开发生产和物性数据的测定和使用性能的评价;大气污染物二氧化硫和二氧化碳的回收治理过程中离不开吸收、吸附平衡数据的测定,生产工艺和装置节能有效能的计算和评价等。

## 1.4 如何学好化工热力学

学好化工热力学的首要问题是突出课程的一条主线——Gibbs 函数  $G$ , 教学中应使学生理解与掌握热力学的基本概念,热力学解决问题的方法和实际应用。

Gibbs 函数  $G$  是贯穿于化工热力学课程的一条主线。热力学性质计算中引入了剩余 Gibbs 函数  $G^R$  ( $\frac{G^R}{RT} = \frac{H^R}{RT} - \frac{S^R}{R} = \ln \phi$ ) 和过量 Gibbs 函数  $G^E$  ( $\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} = \sum_i x_i \ln \gamma_i$ ), 它们分别将逸度系数和活度系数与系统的剩余 Gibbs 函数和过量 Gibbs 函数联系起来。相平衡、化学反应平衡与 Gibbs 函数的关系是系统达到平衡后总的 Gibbs 函数的变化量  $\Delta G_t = 0$ , 而对于理想功与有效能则可视为是某种形式的系统状态  $(T, p)$  和环境状态  $(T^\ominus, p^\ominus)$  的 Gibbs 函数变化量, 即  $W_{id} = -(H_2 - H_1) + T^\ominus(S_2 - S_1) = \Delta G(T, p, T^\ominus)$ ,  $E_{xph} = -(H - H^\ominus) + T^\ominus(S - S^\ominus) = \Delta G(T, p, T^\ominus, p^\ominus)$ 。

化工热力学课程的目的在于实际应用,其解决实际问题的方法是:化工热力学应用=基本概念+数学模型。热力学基本概念是物理量定性地表述,是热力学演绎与推理的基础。