

化工热力学

于志家 李香琴 兰 忠 黄德智 © 编著

HUAGONG RELIXUE



化学工业出版社

卓越 工程师教育培养计划系列教材

化工热力学

于志家 李香琴 兰 忠 黄德智 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《化工热力学》吸取国内外最新教材的精华,参考多数高校执行的48~56学时安排,在系统介绍化工热力学原理的前提下,加强化工过程实用知识与实用计算方法的阐述,以强化学生利用热力学原理解决化工生产实际问题能力的培养。

全书共分10章,首先介绍了热力学定律与基本原理、流体的容积性质、流体的热力学性质;将真实气体混合物的热力学性质计算单设一章,以增强实际流股工况计算训练;接着讲述溶液的热力学性质、流体相平衡与化学反应平衡;最后讲述流体流动、压缩、膨胀与节流过程热力学计算,蒸汽动力循环及制冷循环过程与计算,及典型化工过程的热力学分析。书中各章都配有例题与习题。习题设置注意知识点的覆盖,并附有答案。

本书可作为高等学校化工及相关专业教材,也可供相关工程技术人员参考。

本书配有《化工热力学》(英文版)教材,可供双语教学使用。

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/于志家,李香琴,兰忠,黄德智编
著. —北京:化学工业出版社,2016.9
卓越工程师教育培养计划系列教材
ISBN 978-7-122-27732-9

I. ①化… II. ①于…②李…③兰…④黄… 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176015号

责任编辑:徐雅妮

文字编辑:丁建华

责任校对:王素芹

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京振南印刷有限公司

装订:北京国马印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张19 1/4 字数526千字 2016年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:42.00元

版权所有 违者必究

前言

随着经济的全球化和高等教育的国际化,我国高等教育要融入世界高等教育平台。“卓越工程师教育培养计划”(简称“卓越计划”)是贯彻落实《国家中长期教育改革和规划纲要(2010—2020年)》和《国家中长期人才发展规划纲要(2010—2020年)》的重大改革,也是促进我国由工程教育大国迈向工程教育强国的重大举措,对全面提高工程教育人才培养质量具有十分重要的意义。伴随着“卓越计划”的启动,高等院校专业课的教学内容、教学要求与方法都应作出必要的调整,以适应新的工程技术人才培养要求,为国家培养出具有国际竞争能力、适应全球工程技术发展、符合国际工程认证标准的卓越工程技术人才。

化工热力学是化学工程的重要分支和基础学科,“化工热力学”课程是化工专业的重要专业基础课。目前国内外《化工热力学》教材多强调热力学理论的阐述与推演,而在热力学原理的工程应用方面显得薄弱。工程技术人员特别需要的是利用化工热力学原理解决化工实际问题的能力与实用的热力学计算方法。根据“卓越计划”的培养方案,本教材在系统介绍化工热力学原理的前提下,强化化工过程实用知识与实用计算方法的阐述,使学生获取更多的利用热力学原理解决化工生产实际问题的能力。

全书共分10章。内容基于读者已学完物理化学课程的热力学基础进行组织,编排次序注重课程内容更好的衔接。第1章是概述,介绍热力学的发展及复习热力学第一、第二定律;第2章阐述流体的容积性质;第3章介绍流体的热力学性质;化工过程物流中绝大部分都是混合物,故混合物物流的热力学性质尤为重要,本书将此内容系统编排,单设一章,即第4章;第5章阐述溶液热力学基础;第6章阐述流体相平衡,重点阐述了汽液平衡计算,对气液与液液平衡亦作了适当的介绍;第7章为化学反应平衡;第8章为流动系统的热力学分析,介绍典型化工过程的流体输运、功能热转换与计算;第9章阐述流体的动力循环与制冷循环;第10章为化工过程的节能分析。前5章重点阐述化工热力学的基础理论,后5章着重体现了化工热力学理论与化工生产实践的结合。

本书主要作为化工及相关专业本科生教材,也可作为相关工程技术人员的参考书。

本书由大连理工大学于志家、李香琴、兰忠与大连工业大学黄德智共同编著,具体分工为:于志家编写第1、第5、第6章,李香琴编写第2~4章,兰忠编写第8~10章,黄德智编写第7章。全书由于志家统稿。

在本书编写过程中得到了张乃文、陈嘉斌、张艳、鲍军江、张宁老师与研究生佟诗宇、姜莹莹、李群、张凯博、姜睿、徐威、温荣福、郑毅、赵小航、于得旭、王松、程惠远及本科生丛阳、杨筱恬、周昊等在内容、例题、习题、文档处理等方面提供的诸多帮助，得到了大连理工大学教务处、化工与环境生命学部有关领导的大力支持，在此深表谢意。

本书编写过程中参阅了多部国内外同行编著的教材，特向相关作者表示感谢。由于作者水平有限，疏漏与不当之处在所难免，衷心希望读者批评指正。

编著者

2016年6月

符 号 表

A	总 Helmholtz 能, $\equiv U - TS$; 经验式参数, 如式(3.44) 中	S_m	摩尔熵, 或比熵
a	立方型状态方程参数	S^R	总剩余熵
B	第二维里系数 (密度展开式); 经验式参数, 如式(3.44) 中	S_m^R	摩尔剩余熵, 或比剩余熵
B'	第二维里系数 (压力展开式)	$(S_m^R)^0, (S_m^R)^1$	函数关联, 普遍化摩尔剩余熵, 或普遍化比剩余熵
B^0, B^1	普遍化二阶维里方程关联函数	ΔS	总熵变
B_{ij}	表征不同分子间相互作用的第二维里系数	ΔS_m	摩尔熵变, 或比熵变
b	立方型状态方程参数	T	热力学温度, K
C	第三维里系数 (密度展开式); 经验式参数, 如式(3.44) 中	T_c	临界温度
C'	第三维里系数 (压力展开式)	T_r	对比温度
C_p	定压摩尔热容, 或定压比热容	T_0	参考态温度
C_V	定容摩尔热容, 或定容比热容	t	摄氏温度, $^{\circ}\text{C}$
C_{pmh}	焓均定压摩尔热容, 或焓均定压比热容	U	总内能
C_{pms}	熵均定压摩尔热容, 或熵均定压比热容	U_m	摩尔内能, 或比内能
D	第四维里系数 (密度展开式); 经验式参数, 如式(3.44) 中	V	总体积
D'	第四维里系数 (压力展开式)	V_m	摩尔体积, 或比体积
H	总焓, $\equiv U + pV$	V_c	临界体积
H_m	摩尔焓, 或比焓, $\equiv U_m + pV_m$	V_r	对比体积
H^R	总剩余焓, $\equiv H - H^{\text{ig}}$	$V_{m,m}$	平均摩尔体积, 或平均比体积
H_m^R	摩尔剩余焓, 或比剩余焓, $\equiv H_m - H_m^{\text{ig}}$	x	干度
$(H_m^R)^0, (H_m^R)^1$	函数关联, 普遍化摩尔剩余焓, 或普遍化比剩余焓	x_i	组分 i 的摩尔分数
ΔH	总焓变	y_i	组分 i 的摩尔分数 (用于气相)
ΔH_m	摩尔焓变	Z	压缩因子, $\equiv pV_m/RT$
M^R	剩余性质, $\equiv M - M^{\text{ig}}$	Z_c	临界压缩因子, $\equiv p_c V_{m,c}/RT$
p	绝对压力	Z^0, Z^1	函数关联, 普遍化压缩因子
p_c	临界压力	希腊字母	
p_r	对比压力	α	立方型状态方程函数
p_0	参考态压力	β	体积膨胀系数; 立方型状态方程参数
p_i^s	组分 i 的饱和压力	ϵ	立方型状态方程常数
q	立方型状态方程参数	ρ	摩尔密度, 或比密度, $\equiv 1/V_m$
R	通用气体常数 (附录 A)	ρ_c	临界密度
S	总熵	ρ_r	对比密度
		σ	立方型状态方程常数
		ω	偏心因子
		上标	
		ig	理想气体
		is	理想溶液
		L	液相
		R	剩余

s	饱和	iso	隔离体系
SL	饱和液体	mix	混合物
SV	饱和蒸汽	sur	环境
V	汽相	sys	系统
∞	极端条件值	V	定容
下标			
CV	控制体		

目 录

第1章 概述	1	3.1 均相流体系统的热力学基本关系式	46
1.1 化工热力学的发展历程	1	3.2 焓和熵的计算	48
1.2 系统与环境	2	3.3 剩余性质	50
1.3 化学状态与流体性质	2	3.4 剩余性质的计算	52
1.4 热力学第一定律	3	3.4.1 由状态方程求剩余性质	52
1.4.1 控制质量系统的热力学第一定律	4	3.4.2 由普遍化压缩因子关系求剩余焓和剩余熵	54
1.4.2 控制体积系统的热力学第一定律	4	3.4.3 由普遍化维里系数求剩余焓和剩余熵	57
1.5 热力学第二定律	8	3.5 液体焓和熵的计算	63
1.5.1 热量向功转化的上限	9	3.6 热力学性质图表	64
1.5.2 熵	11	3.6.1 T - S 图	65
1.5.3 热力学第二定律的数学表达	12	3.6.2 p - H 图	68
思考题	14	3.6.3 H - S 图	68
习题	14	思考题	71
第2章 流体的容积性质	16	习题	72
2.1 纯物质的 p - V - T 行为	16	第4章 真实气体混合物的热力学性质	74
2.2 流体的状态方程	18	4.1 混合规则	74
2.2.1 理想气体状态方程	18	4.2 真实气体混合物普遍化压缩因子和摩尔体积的计算	76
2.2.2 维里 (Virial) 方程	19	4.2.1 Amagat 定律 (分体积定律) 和普遍化压缩因子图联用	76
2.2.3 立方型方程	21	4.2.2 真实气体混合物的状态方程	77
2.3 气体的普遍化关联	30	4.3 真实气体混合物剩余焓和剩余熵的计算	83
2.3.1 对应状态原理	31	4.3.1 由 R-K 方程计算真实气体混合物的剩余焓和剩余熵	83
2.3.2 普遍化的立方型状态方程	31	4.3.2 由普遍化第二维里系数计算真实气体混合物的剩余焓和剩余熵	83
2.3.3 两参数对应状态原理	33	4.3.3 由普遍化关联图计算真实气体混合物的剩余焓和剩余熵	85
2.3.4 三参数对应状态原理	35	思考题	88
2.3.5 普遍化第二维里系数关联式	37		
2.4 液体与似液体通用立方型状态方程的根	40		
2.5 液体普遍化关联	42		
思考题	44		
习题	45		
第3章 流体的热力学性质	46		

习题	89	7.5 平衡常数的估算	180
第5章 溶液热力学	90	7.6 平衡常数与组成的关系	182
5.1 敞开系统的热力学关系式与化学势 ...	91	7.6.1 气相反应	182
5.2 偏摩尔性质	92	7.6.2 液相反应	183
5.3 逸度和逸度系数	96	7.7 单一反应的平衡转化率	184
5.3.1 纯气体的逸度计算	97	7.7.1 均相反应	185
5.3.2 纯液体的逸度计算	101	7.7.2 非均相反应	186
5.3.3 溶液中组分的逸度计算	103	7.8 反应系统的相律和 Duhem 定理	187
5.3.4 利用 Microsoft Excel 进行热力学 性质计算	108	7.9 多个反应平衡	189
5.4 理想溶液与标准态	112	7.10 燃料电池	195
5.5 过量性质与混合过程中的性质变化 ...	114	思考题	199
5.5.1 过量性质	114	习题	199
5.5.2 混合过程中的性质变化	115	第8章 流动系统的热力学分析 ...	200
5.5.3 焓浓图	116	8.1 质量守恒	201
5.6 活度和活度系数	117	8.2 能量守恒	202
5.6.1 Wohl 型方程	120	8.3 焓衡算	205
5.6.2 基于局部组成概念的活度系数方程	123	8.3.1 熵的概念	205
5.6.3 UNIQUAC 和 UNIFAC 模型 ...	125	8.3.2 熵的衡算	205
思考题	128	8.4 热力学方法的过程分析	208
习题	129	8.4.1 流体流动过程分析	209
第6章 相平衡	131	8.4.2 压缩过程	211
6.1 相平衡的判据	131	8.4.3 膨胀过程	217
6.2 汽液平衡	132	8.4.4 节流过程	218
6.2.1 低压下的汽液平衡	134	思考题	222
6.2.2 中压下的汽液平衡	142	习题	222
6.2.3 高压下的汽液平衡	157	第9章 热力学循环	224
6.3 气液平衡	159	9.1 卡诺循环及其逆循环	224
6.4 液液平衡	161	9.2 朗肯循环和蒸汽动力装置	225
6.4.1 液液平衡相图	161	9.2.1 卡诺热机的改进	226
6.4.2 溶液的稳定性	162	9.2.2 朗肯循环的改进	230
6.4.3 液液平衡计算	164	9.3 蒸汽压缩制冷循环	233
6.5 汽液液平衡 (VLLE)	165	9.4 吸收式制冷循环	234
思考题	168	9.5 热泵循环	236
习题	168	9.6 吸收式热泵	237
第7章 化学反应平衡	171	思考题	239
7.1 反应坐标	172	习题	239
7.2 化学反应平衡判据的应用	174	第10章 化工过程的节能分析 ...	241
7.3 标准 Gibbs 能的变化及平衡常数 ...	175	10.1 理想功	241
7.4 温度对平衡常数的影响	177	10.2 损耗功	242
		10.3 典型过程的分析	244
		10.3.1 管内流动过程	244

10.3.2 换热过程	244
10.3.3 逆流换热和顺流换热	245
10.4 能量最优原则	246
思考题	248
习题	248
附录	250
附录 A 单位换算系数与通用气体 常数	250
附录 B 纯物质的性质	250

附录 C 比热容与物质生成性质	253
附录 D Lee-Kesler 普遍化关联表	257
附录 E 水蒸气表	272
附录 F 热力学图	301

习题参考答案	303
---------------------	-----

参考文献	306
-------------------	-----

第1章

概 述

本章重点：

简要介绍了化工热力学的发展历程与特点，复习了物理化学课程中有关热力学的一些重要概念，及热力学第一定律与第二定律，为化工热力学课程主体内容的阐述奠定基础。

本章难点：

热力学第二定律的理解与熵概念的建立。

1.1 化工热力学的发展历程

热现象是人类最早认识并应用的自然现象之一。远古时期，人类的祖先偶然发现烧熟的食物口感更佳，因而他们设法保留火种以保证每天都使用火（图 1.1），甚至能够通过钻木取火的方式来产生火源（图 1.2）。钻木取火被公认为是人类最早利用能量转换的原理通过做功来产生热的行为。19 世纪，蒸汽机的发明不仅使货运机车可以自动行驶，而且直接促进了工业文明的发展，并最终发展为现代的高速列车，如图 1.3 和图 1.4 所示。热力学源于人们对热现象以及生产活动中相关应用的研究，并且在不断发展。热力学第一定律是能量守恒定律，热力学第二定律则描述了热机的效率与过程趋势。这些定律及相关的理论形成了热力学的基础。热力学原理和理论在化学工业和化学工程领域的实际应用产生了化学工程学的重要分支之一，即化工热力学。图 1.5 展示出的现代化工生产装置就是根据化工热力学的原理设计并建设出来的。现今，化工热力学已发展成为一门精确且系统的学科。

化学工程师们需要解决有关化工过程设计、建设及操作上的一系列问题。许多是关于装置的物料、热与功的计算以及相平衡或化学反应平衡的确定。一名具有实际操作经验的合格化学工程师一定要熟练掌握化工热力学的相关知识。



图 1.1 古人用火



图 1.2 钻木取火

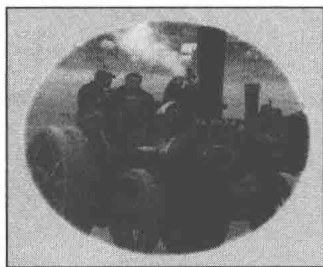


图 1.3 19 世纪装有蒸汽机的汽车

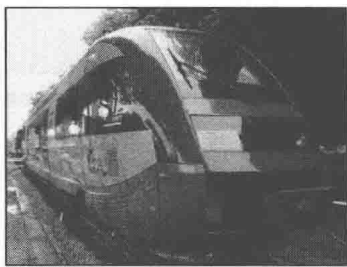


图 1.4 现代高速列车

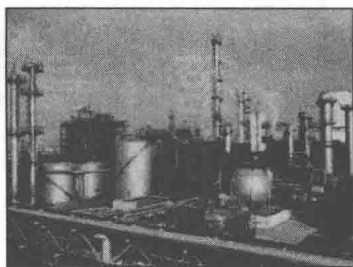


图 1.5 现代化工生产装置

化工热力学具体用来分析化学过程热与能量转换的必要条件，混合物分离时的相平衡，还有原料转化为产品的化学平衡。流体的性质在热力学实际应用中十分重要。热力学分析对于解决化工厂最优化问题是一个强有力的工具。这些内容及相关的基础理论将是本教材的主要内容。

化工热力学经常被认为是一门非常难的课程。抽象的概念、严格的数学推理和复杂的系统使这门课程非常难理解。确实，如果需要记住这门课程中每个推导出的方程，那是非常困难的。初学者应该试着理解其中的概念，并能够系统地将这些基本的定理在实际化工过程中灵活运用，这时你将会发现这门学科逻辑性强、内容联系紧密，理解与掌握并非很难，甚至是容易的。由于内容涵盖化工生产实际问题与众多人类日常生活现象，这个学科又是非常重要的和有趣的。

1.2 系统与环境

在化工热力学中，系统指人们所研究的对象，可以是一种物质或一部分空间，而其余的所有部分被称为环境。根据系统与环境之间物质与能量的传递关系，系统可分为孤立系统、封闭系统和敞开系统。

孤立系统 如果系统与环境之间既没有物质交换，也没有能量交换，这种系统就称为孤立系统。

封闭系统 如果系统可以通过其边界与环境进行能量交换，但没有任何物质交换，这种系统就称为封闭系统。

敞开系统 如果系统与环境之间既有能量交换，又有物质交换，这种系统就称为敞开系统。

1.3 化学状态与流体性质

化学状态被用来描述流体的宏观状态。物质一般分为三种状态，即固态、液态和气态，又称作三相，固相、液相和气相。混合物既可以是同一相的，也可以是多相的。物质的状态或混合物的状态可以通过以下性质进行确定：

- ① 质量；
- ② 组成（各化学组分的质量或摩尔量）；
- ③ 相态（固、液、气）；
- ④ 结构形态（晶型转变——仅适用于固体）；

⑤ 温度；

⑥ 压力。

一旦给出这些性质的具体数值后，物质的状态就被确定下来，所有其他性质，包括体积、内能、焓、熵、Helmholtz 能、Gibbs 能、密度和比热容，都能得到确定的数值。

平衡态在化工热力学中十分重要，平衡态的基本特征包括：

① 参数不随时间发生变化；

② 整个系统是均一的（没有内部的温度、压力、速率及浓度梯度），或者是由均一的子系统组成；

③ 系统与环境之间的质量流、热量流与功流均为零；

④ 各化学反应的净速率为零。

流体的状态可以用一些参数描述，如温度、压力、体积、内能、焓值、熵值、Helmholtz 能和 Gibbs 能，这些参数统称为系统的性质。这些性质可以分为两种，可直接测量的和不可直接测量的。可直接测量的包括温度、压力和体积，而其余的性质不可以直接测量。从另一个角度，性质可以分为与系统的质量无关的强度性质和与系统的质量成比例的广度性质。温度 T 、压力 p 和密度 ρ 是强度性质；而系统的体积 V 、内能 U 、焓 H 、熵 S 、Helmholtz 能 A 和 Gibbs 能 G 是广度性质。任何一种广度性质除以物质本身的量（物质的量或质量）即可得到强度性质。任何两个广度性质的商是一个强度性质。所以 V_m 、 U_m 、 H_m 、 S_m 、 A_m 和 G_m 就是强度性质。

1.4 热力学第一定律

热力学第一定律是有关能量的守恒与转换的。能量是物体做功的能力。移动的物体具有动能，处于较高位置的物体具有势能（或称位能），流体具有内能。

当物体的质量为 m ，受力为 F ，在很小的时间间隔 dt 内移动了 dl 的距离，其所做功为

$$dW = ma \, dl = m \frac{dv}{dt} dl = m v \, dv$$

上式可以从 v_1 到 v_2 做积分，做功的值为

$$W = m \int_{v_1}^{v_2} v \, dv = \frac{1}{2} m v_2^2 - \frac{1}{2} m v_1^2 = \Delta \left(\frac{mv^2}{2} \right)$$

移动的物体所做的功可以由 $\left(\frac{mv^2}{2} \right)$ 的变化值表示。1856 年，Kelvin 将其命名为动能，用符号 E_K 表示

$$E_K = \frac{1}{2} m v^2$$

如果一个质量为 m 的物体由原高度 z_1 提高至现高度 z_2 ，向上的作用力至少为施加在物体上的重力，且该作用力作用的距离为 $z_2 - z_1$ 。因为物体的重量就是作用在其上的重力，所以根据牛顿第二定律，所需的最小拉力为

$$F = ma = mg$$

式中， g 是当地的重力加速度，提起物体所需要s的最小做功为作用力与高度变化量的乘积

$$W = F(z_2 - z_1) = mg(z_2 - z_1) = \Delta(mgz)$$

因而提起物体所做功就等于 mgz 的变化量。相反，如果物体受到一个等于其重量的恒力作用下降，物体所做功也等于 mgz 的变化量。 mgz 的数值被定义为势能。

动能与势能统称为机械能，也通常称为外能。所做功均等于描述物体在与其所处环境相关的变量值。在以上情况下，对于一刚体从一定高度的位置自由下落至某一低位，其势能 (E_P) 减少的同时动能 (E_K) 随着获得速度的变化而不断增加。总的机械能是恒定不变的

$$\Delta E_K + \Delta E_P = 0$$

对于流体，还有一种形式的能量即内能，内能是一种与系统分子运动相关的微观能量。这种能量可由 Joule 实验 (1840—1878) 来描述。在 Joule 实验中，一定量的水装在一个配有搅拌装置的绝热容器中。实验发现，由于搅拌而使单位质量的水上升 1°C 所需要做的功是一定的。通过与更冷的物体简单接触，水又可回到其初始温度，从而测得搅拌过程中水获得的热量。因此 Joule 认为功与热之间存在一种定量的关系，即热是能量的一种形式。通过做功的方式传递给水的能量之后又以热的形式被液体传递。能量在加入到水中之后与被传递出去之前存在于哪里呢？一种合理的观点是能量以一种叫做内能的形式存在于水中，其区别于外能，因为后者是可以宏观速度或位置描述的。

通常认为能量是存在于物体之内的，并且使物体具有做功的能力。如前所述，能量可分为两种，一种是能够储存于系统之中的，是一种状态函数，如动能、势能还有内能；另一种是能量传递时的形式，并不存在于任何物体或系统之中，是一种过程函数，如功与热。如果把功和热本身看成是另一种能量的形式，力学中能量守恒定律的普遍性将有所拓展。这显然是可以接受的，因为能量的变化等于环境对系统所做功与环境向系统所传热量之和。因此热力学第一定律可以这样表述：

能量有很多存在的形式，能量的总和是守恒的。能量既不能产生，也不会消灭。能量可以从一个物体转移到另一个物体。能量以一种形式消失的同时必定会以另一种形式出现。

起初这个表述虽然是假定的，但所有客观过程的观察结果都支持这个表述成立。因此，它被公认为热力学的第一定律。

1.4.1 控制质量系统的热力学第一定律

封闭系统与孤立系统因为系统与环境之间均没有任何物质传递，因此统称为控制质量系统。控制质量系统的热力学第一定律可以用下面的方程式表达

$$\Delta E = Q + W \tag{1.1}$$

式中， Q 是从环境传递到系统中的热量； W 是环境对系统所做的功； E 是系统具有的总能量，包括势能、动能、内能、表面能、电势能和磁场能等。在化学过程中，流体的表面能、电势能和磁场能一般可以忽略，那么热力学第一定律可以写成

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W \tag{1.2}$$

式中， ΔU 、 ΔE_K 和 ΔE_P 分别是内能、动能和势能的变化量。

对于静态的控制质量系统，由于动能和势能没有变化，因此上式变为

$$\Delta U = Q + W \tag{1.3}$$

式(1.3) 适用于系统内能有限变化的过程，其微分形式为

$$dU = dQ + dW \tag{1.4}$$

1.4.2 控制体积系统的热力学第一定律

式(1.3) 或式(1.4) 应用于位能变化与动能变化可以忽略的控制质量系统。在化学工业中，原料物流流入系统，产物物流流出系统的连续操作过程更为常见。这种操作过程属于敞开系统或控制体积系统。图 1.6 展示了一种常见的控制体积流动系统。料液用泵从系统外注入反应器之中，产品也将会从反应器中移出。环境与系统间有 4 种相互作用关系：通过泵完成的轴功，反应器中的热量添加，反应物的加入，以及产物移出。

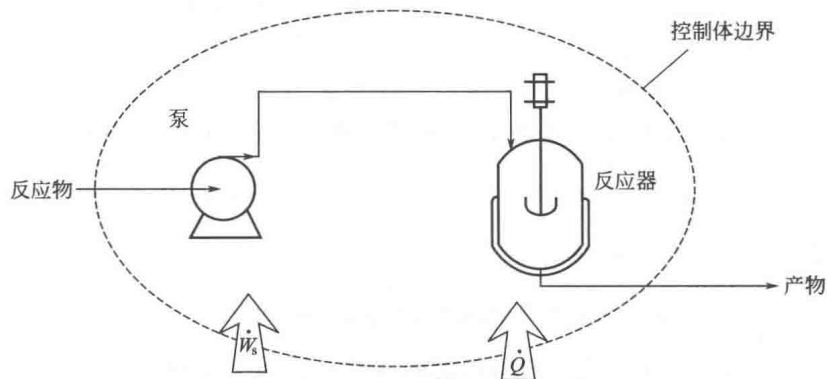


图 1.6 控制体积流动系统的能量平衡

现在，假设反应物和产物流入与流出控制体积是通过管道进行的，其前后截面积分别为 A_1 和 A_2 ，如图 1.7 所示。

对于在稳定状态下连续进行的过程，在时间点为 0 处，设定反应器中的全部物料加上额外的 1kg 进料作为控制质量，如图 1.7(a) 所示。如果进料的比体积为 v_1 ，那么距离 l_1 的长度应该是

$$l_1 = \frac{v_1}{A_1} \tag{1.5}$$

在时间为 t 时，原料流入控制系统，并且同样质量的产物（比体积为 v_2 ），则被从控制体积中推出，行进了一段距离

$$l_2 = \frac{v_2}{A_2} \tag{1.6}$$

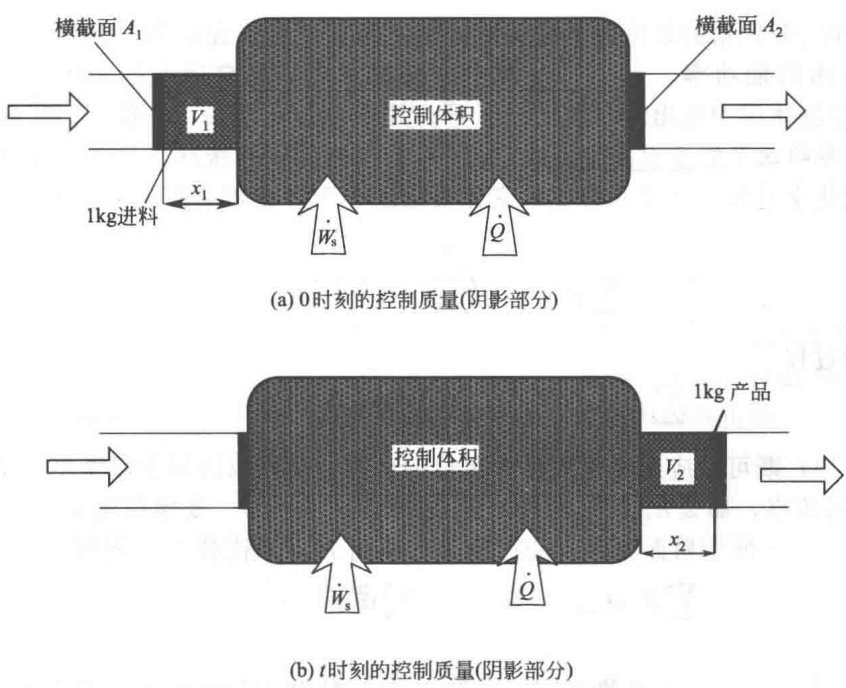


图 1.7 控制体积边界的质量与能量的流动

控制质量在设备中移动到一个新的位置，如图 1.7(b) 所示。设 w_s 是环境对单位质量的进料所做的轴功， q 是单位质量的进料由环境向反应器中输入的热量，除了 w_s 之外，还

有将反应进料推入反应器中的功 (w_1), 和反应产物流出反应器的功 (w_2), 对于控制质量来说, 从式(1.1) 可知

$$\Delta u + \Delta(e_K) + \Delta(e_P) = q + w_s + w_1 + w_2 \quad (1.7)$$

在式(1.7) 中的所有变量都用小写来表示, 指的是通过反应器的单位质量的物料的值, 且

$$e_K = \frac{1}{2}v^2, e_P = gz, w_1 = p_1 A_1 l_1 = p_1 v_1, w_2 = -p_2 A_2 l_2 = -p_2 v_2$$

然后将上述表达式代入式(1.7), 可得

$$\Delta u + \frac{1}{2}\Delta v^2 + g\Delta z = q + w_s + p_1 v_1 - p_2 v_2 \quad (1.8)$$

式中, $\Delta u = u_2 - u_1$ 指的是单位质量物料内能的变化。重组上式得

$$(u_2 + p_2 v_2) - (u_1 + p_1 v_1) + \frac{1}{2}\Delta v^2 + g\Delta z = q + w_s \quad (1.9)$$

代数式($u + pv$) 部分被定义为焓, 以 h 表示, pv 是流动功。因此, 式(1.9) 就可以简单地表达为

$$\Delta h + \frac{1}{2}\Delta v^2 + g\Delta z = q + w_s \text{ (控制体积, 稳态, 单位质量物质)} \quad (1.10)$$

式中, $\Delta h = h_2 - h_1 = h_{\text{product}} - h_{\text{reactant}}$, h_{product} 、 h_{reactant} 分别为产物和反应物的焓。如果整个过程中包括了多股物料, 热量和轴功, 那么式(1.10) 就可以用流量来表示

$$\sum_i F_i \left(h_i + \frac{1}{2}v_i^2 + gz_i \right) + \sum_i \dot{Q}_i + \sum_i \dot{W}_{si} = 0 \text{ (控制体积, 稳态)} \quad (1.11)$$

对于非稳态, 就必须要考虑反应器中的能量累积

$$\frac{dE}{dt} = \sum_i F_i \left(h_i + \frac{1}{2}v_i^2 + gz_i \right) + \sum_i \dot{Q}_i + \sum_i \dot{W}_{si} \text{ (控制体积)} \quad (1.12)$$

式中, F_i 、 $\dot{Q}_i$ 和 $\dot{W}_{si}$ 分别指的是流股 i 的质量流率、第 i 个热传递设备的热量传递流率以及对于第 i 个功传递的轴功率。对于三个量中的任意一个, 当它进入控制体积中时, 取“+”号, 当它从控制体积中流出时, 取“-”号。其中 h_i 、 v_i 和 z_i 是第 i 股物流的比焓、流速和流股 i 距离参照水平的垂直高度。式(1.12) 是控制体积系统热力学第一定律的一般形式。对于大多数化学过程, 动能和势能的变化要远远小于内能和焓的变化。所以式(1.12) 可以被简化为

$$\frac{dU}{dt} = \sum_i F_i h_i + \sum_i \dot{Q}_i + \sum_i \dot{W}_{si} \quad (1.13)$$

对于稳态连续流动过程

$$\sum_i F_i h_i + \sum_i \dot{Q}_i + \sum_i \dot{W}_{si} = 0 \quad (1.14)$$

式(1.13) 和式(1.14) 既可以应用于以质量为单位的计算, 也可以应用于以摩尔为单位的计算。如果 F_i 是质量流率, 那么 h_i 就一定是流股 i 的比焓; 如果 F_i 是摩尔流率, 那么 h_i 就是流股 i 的摩尔焓。为了便于后面更深入的讨论, 这里用 H_{mi} 来代替 h_i , 得到

$$\sum_i F_i H_{mi} + \sum_i \dot{Q}_i + \sum_i \dot{W}_{si} = 0 \quad (1.15)$$

【例 1.1】 一个隔热良好的电热水器 (见图 1.8), 装有 190kg 的水, 水进入器内的时候温度为 10℃, 以稳定的 0.2kg/s 的速率流出, 流出水流与器内水同温度, 60℃。这时发生了电力中断, 问器内的水温从 60℃下降到 35℃需要多久?

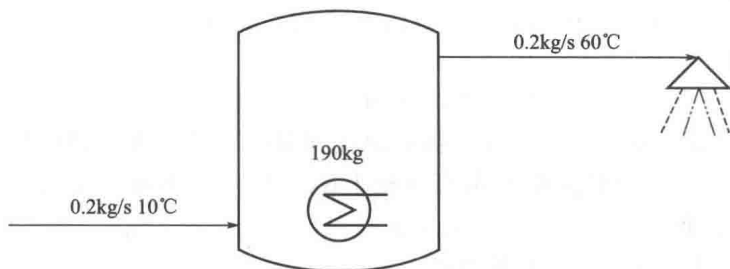


图 1.8 隔热良好的电热水器

解：在电力供应中断以后， $\dot{Q} = \dot{W}_s = 0$ ，另外假设热水器内的水都是完美混合，所以离开热水器的水的性质与在热水器内的水的性质相同。由于进入热水器的水的质量流率和流出热水器的水的质量流率相同，所以 m 是恒定的；忽略进口处机械能和出口处机械能的差别，则式(1.13) 可以表示为

$$m \frac{du}{dt} = F_1 h_1 - F_2 h_2$$

对于液体水

$$C_V = C_p = C$$

$$\frac{du}{dt} = C \frac{dT}{dt}, \text{ 且 } h_2 - h_1 = C(T_2 - T_1)$$

整理得

$$dt = -\frac{190}{0.2} \frac{dT_2}{T_2 - T_1}$$

从 $t=0$ 处开始 ($T=T_0$) 直到 t 为任意值作积分

$$t = -\frac{190}{0.2} \ln \left(\frac{T_2 - T_1}{T_0 - T_1} \right)$$

将具体数值代入方程中，应用例题所给的条件，进行计算

$$t = -\frac{190}{0.2} \ln \left(\frac{35 - 10}{60 - 10} \right) = 658.5 \text{ s}$$

所以，热水器内的水温从 60°C 下降到 35°C 需要 11min 左右。

【例 1.2】 一台蒸发器在常压、连续稳定的状态下以 1500kg/h 的速率蒸发四氯化碳如图 1.9 所示。一共有两股进料， 1000kg/h 的 30°C 液体进料和 500kg/h 的 70°C 液体进料。产物是四氯化碳过热蒸气，温度为 200°C 。计算蒸发器的热负荷。

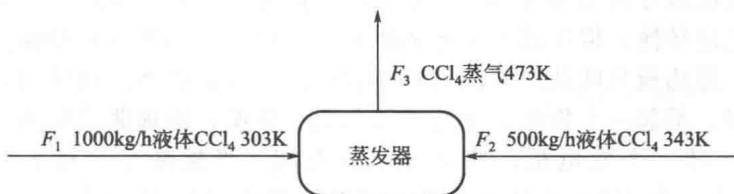


图 1.9 四氯化碳蒸发器

解：对于稳态下的连续过程，能量平衡方程式(1.14) 在轴功项为 0 的情况下为