

高等学校理工科规划教材

化工热力学

HUA GONG RE LI XUE

张乃文 陈嘉宾 于志家/编著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科规划教材

化工热力学

张乃文 陈嘉宾 于志家 编著

大连理工大学出版社

© 张乃文,陈嘉宾,于志家 2006

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学 / 张乃文,陈嘉宾,于志家编著. —大连:大连理工大学出版社,
2006.2

ISBN 7-5611-3100-3

I. 化… II. ①张… ②陈… ③于… 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(2005)第 005022 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84703636

E-mail:dlutp@dlutp.cn URL: <http://www.dlutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:21.75 字数:517 千字

印数:1 ~ 2 000

2006 年 2 月第 1 版

2006 年 2 月第 1 次印刷

责任编辑:吴孝东

责任校对:高继巍

封面设计:宋 蕾

定 价:38.00 元

前 言

化工热力学是化学工程的重要基础学科,是化学工程和化工工艺专业的必修课程。化工过程的分析,化学反应器、分离装置和过程控制的设计与研究都需要流体的热力学性质和平衡数据,热力学原理在解决化工实际问题中起到了举足轻重的作用。

在本书的编写过程中,参考了大量的国内外近期出版的有关教材和专著,内容上注意了与物理化学课程的衔接。在着重阐述热力学原理的同时,注重其在工程实际中的应用,加强了热力学原理和实际应用之间的联系,利于读者加深对基本概念、基本原理的理解以及培养他们解决实际问题的能力,并为后续课程(分离工程、反应工程等)打下良好的基础。热力学的概念抽象、难懂,不易用来分析实际问题,因此本书内容的阐述力求从基本概念、基本原理和基本运算方法入手,在不失热力学体系严谨性的前提下,使读者在打基础阶段能够体会化工热力学的理论性和实用性。

本书内容的重点在于能量和组成的计算,主要包括 p - V - T 关系、逸度、活度、相平衡和化学反应平衡,并且还讲述了部分工程热力学的内容,如热机原理、制冷原理及其相关计算。在讲述模型与计算方法时,更加侧重于计算方法,而对于所使用的模型只阐述其来源,并不做复杂的推演,以使得本书更加简明、实用。

书中的一些名词、术语、物理量符号等均采用现行国家标准进行表述,并且采用 $p^{\ominus}=100\text{ kPa}$ 。

本书可作为化学工程与化工工艺专业的本科生教材,

也可作为化学、化工专业教师、研究生以及化工设计院、研究院、化工厂等从事相关工作的工程技术人员的参考资料。

本书由张乃文(第 1、2、5~7 章和附录)、陈嘉宾(第 3、4 章)、于志家(第 8 章)编写。郑锡胤教授对本书部分内容的编写提出了很多宝贵意见,全书由傅玉普教授审定,在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,本书难免有错误和不妥之处,欢迎读者给予批评指正,以便作进一步的修改。

编著者

于大连理工大学

2005 年 12 月

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 化工热力学的发展和研究内容 /1
 - 1.1.1 化工热力学的发展 /1
 - 1.1.2 化工热力学的研究内容 /1
- 1.2 化工热力学的特点和限制 /2
- 1.3 热力学的基本方法 /2
 - 1.3.1 状态函数方法 /3
 - 1.3.2 数学演绎方法 /3
 - 1.3.3 理想化方法 /4
- 1.4 概念与定义 /4
 - 1.4.1 系统与环境 /4
 - 1.4.2 状态与性质 /5
 - 1.4.3 过程与循环 /5
 - 1.4.4 温度 /6
 - 1.4.5 能、热和功 /6

第2章 流体的热力学性质 /8

- 2.1 纯物质的 p - V - T 关系 /8
- 2.2 流体的状态方程式 /9
 - 2.2.1 理想气体状态方程 /10
 - 2.2.2 Virial 方程 /10
 - 2.2.3 van der Waals 方程 /13
 - 2.2.4 R-K 方程 /14
 - 2.2.5 SRK 方程 /16
 - 2.2.6 P-R 方程 /17
- 2.3 p - V - T 关系的普遍化计算 /19
 - 2.3.1 对应状态原理的统计力学基础 /19
 - 2.3.2 气体对比态原理的提出 /20
 - 2.3.3 普遍化状态方程式 /21
 - 2.3.4 两参数普遍化压缩因子图 /22
 - 2.3.5 偏心因子与三参数压缩因子图 /24
 - 2.3.6 普遍化第二维里系数关系式 /28
- 2.4 真实气体混合物 /30
 - 2.4.1 Dalton 定律和普遍化压缩因子图

联用 /30

- 2.4.2 Amagat 定律和普遍化压缩因子图
联用 /30
- 2.4.3 虚拟临界参数 /32
- 2.4.4 混合规则 /32
- 2.4.5 真实气体混合物的状态方程式 /34
- 2.5 液体的 p - V - T 性质 /36
 - 2.5.1 液体的状态方程 /36
 - 2.5.2 普遍化关联式 /37
 - 2.5.3 液体混合物的密度 /38
 - 2.5.4 液体混合物的混合规则 /39
 - 2.5.5 结构加和法 /39
- 2.6 流体的热力学性质 /40
 - 2.6.1 均相流体系统的热力学基本
方程式 /41
 - 2.6.2 点函数间的数学关系式 /41
 - 2.6.3 Maxwell 关系式 /42
 - 2.6.4 热力学函数的一阶导数间关系
的推导 /44
- 2.7 热力学性质的计算 /46
 - 2.7.1 理想气体的热力学性质 /47
 - 2.7.2 剩余性质 /49
 - 2.7.3 由状态方程求剩余焓和剩余熵 /52
 - 2.7.4 液体的焓变和熵变计算 /53
 - 2.7.5 气体热力学性质普遍化关联 /54

习题 /62

第3章 热力学第一定律及其应用 /64

- 3.1 封闭系统中热力学第一定律的表达 /64
 - 3.2 敞开系统中质量守恒定律和热力学
第一定律的表达 /65
 - 3.2.1 质量平衡方程 /66
 - 3.2.2 能量平衡方程 /66
 - 3.2.3 稳流过程能量平衡式的简化形式 /69
- 习题 /70

第4章 热力学第二定律及其应用 /72

- 4.1 热力学第二定律的发现与表述 /72
 - 4.1.1 卡诺循环、卡诺定理 /72
 - 4.1.2 热力学第二定律的表述 /75
 - 4.1.3 熵 /76
 - 4.1.4 克劳修斯不等式与熵增加原理 /78
 - 4.1.5 敞开系统熵平衡方程 /79
- 4.2 流动过程热力学分析 /81
 - 4.2.1 可压缩流体管内流动过程热力学分析 /81
 - 4.2.2 管内流动 /83
 - 4.2.3 喷嘴 /83
 - 4.2.4 气体的膨胀 /84
 - 4.2.5 气体压缩过程 /89
- 4.3 热机循环的热力学分析 /94
 - 4.3.1 蒸汽动力循环 /94
 - 4.3.2 实际的蒸汽动力循环 /96
 - 4.3.3 朗肯循环的改进 /98
- 4.4 制冷循环的热力学分析 /101
 - 4.4.1 理想卡诺制冷循环 /101
 - 4.4.2 蒸汽压缩制冷循环 /103
 - 4.4.3 制冷工质的选择 /106
 - 4.4.4 吸收式制冷循环 /106
 - 4.4.5 热泵 /111

习题 /118

第5章 化工过程的热力学分析 /121

- 5.1 能量的级别 /121
- 5.2 理想功与损耗功 /122
 - 5.2.1 理想功 /122
 - 5.2.2 不可逆过程的损耗功 /127
- 5.3 烟与焓 /129
 - 5.3.1 烟 /129
 - 5.3.2 焓 /132
 - 5.3.3 热量烟与冷量烟 /133
 - 5.3.4 物理烟 /134
 - 5.3.5 化学烟 /137
 - 5.3.6 两种损失和两种效率 /139
- 5.4 典型化工单元过程热力学分析 /140
 - 5.4.1 流体流动过程 /140
 - 5.4.2 传热过程 /141
 - 5.4.3 分离过程 /143
 - 5.4.4 化学反应过程 /146
- 5.5 化工过程热力学分析的三种基本

方法 /149

- 5.5.1 能量衡算法 /149
- 5.5.2 焓分析法 /151
- 5.5.3 焓分析法 /153
- 5.5.4 三种热力学分析方法的比较 /157
- 5.6 合理用能基本原则 /158
- 习题 /159

第6章 溶液的热力学性质 /161

- 6.1 变组成系统的热力学性质 /161
 - 6.1.1 开系的热力学关系式和化学势 /162
 - 6.1.2 偏摩尔性质 /163
 - 6.1.3 偏摩尔性质的计算 /164
- 6.2 逸度和逸度系数 /167
 - 6.2.1 逸度和逸度系数定义 /167
 - 6.2.2 纯气体的逸度 /168
 - 6.2.3 液体的逸度 /172
 - 6.2.4 混合物中组分的逸度和逸度系数 /174
 - 6.2.5 混合物的逸度与其组分逸度之间的关系 /180
 - 6.2.6 温度和压力对逸度的影响 /182
- 6.3 理想溶液和标准态 /183
 - 6.3.1 理想溶液的逸度、标准态 /183
 - 6.3.2 理想溶液和非理想溶液 /185
- 6.4 均相液体混合时的性质变化 /187
 - 6.4.1 混合体积变化 /188
 - 6.4.2 混合过程的焓变和焓浓图 /189
 - 6.4.3 过量热力学性质 /193
- 6.5 活度和活度系数 /196
 - 6.5.1 定义 /197
 - 6.5.2 标准态和归一化 /197
 - 6.5.3 温度和压力对活度系数的影响 /199
 - 6.5.4 Gibbs-Duhem 方程 /200
 - 6.5.5 Gibbs-Duhem 方程的应用 /201
- 6.6 活度系数与组成间的关系 /202
 - 6.6.1 非理想溶液的过量吉布斯函数 /202
 - 6.6.2 正规溶液和无热溶液 /204
 - 6.6.3 Wohl 型方程 /204
 - 6.6.4 基于局部组成概念的方程式 /206
- 习题 /214

第7章 流体相平衡 /216

- 7.1 相平衡的判据和相律 /216

7.1.1 相平衡的判据 /216	组成的影响 /278
7.1.2 相律 /218	8.4.4 气液反应 /282
7.1.3 气液平衡的基本问题及求解类型 /219	8.4.5 气固反应 /286
7.1.4 气液平衡的热力学处理方法 /219	8.5 化学反应系统的相律与 Duhem 理论 /288
7.2 气液平衡的计算 /221	8.5.1 独立反应的确定 /288
7.2.1 气液平衡相图 /221	8.5.2 化学反应系统的相律与 Duhem 理论 /289
7.2.2 气液平衡计算类型 /225	8.6 复杂化学反应平衡 /290
7.2.3 低压气液平衡 /227	8.6.1 通过确定系统中线性无关反应进行计算 /290
7.2.4 中压气液平衡 /233	8.6.2 用总吉布斯函数极值法计算 /292
7.2.5 高压气液平衡 /237	8.6.3 绝热反应平衡 /294
7.3 实验数据确定活度系数 /240	习题 /296
7.3.1 无限稀释活度系数的定义及作用 /240	附录 /298
7.3.2 根据气液平衡组成求算端值 /241	附表 A 单位换算表 /298
7.3.3 根据共沸组成求算端值 /243	附表 B 某些物质的临界常数和偏心因子 /299
7.3.4 根据总压-组成($p-x$)数据求算端值 /243	附表 C 水蒸气热力学性质(水蒸气表) /301
7.3.5 根据沸点-组成($T-x$)数据求算端值 /244	附表 D 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔焓和标准摩尔热容 /308
7.4 热力学一致性检验 /244	附表 E 龟山-吉田环境模型的元素化学焓 /315
7.4.1 热力学一致性检验的概念 /244	附表 F 主要无机和有机化合物的摩尔标准化学焓 E_x° 以及温度修正系数 ϵ /316
7.4.2 热力学一致性检验的定性描述 /245	附表 G 流体的普遍化数据 /318
7.4.3 热力学一致性检验的定量描述 /246	附表 G-1 饱和液体和蒸气的普遍化数据 /318
7.5 液液平衡 /248	附表 G-2 $Z^{(0)}$ 值 /319
7.5.1 液液平衡相图 /248	附表 G-3 $Z^{(1)}$ 值 /322
7.5.2 溶液的稳定性 /250	附表 G-4 $[\log(f/p)]^{(0)} = [\log \varphi]^{(0)}$ 值 /325
7.5.3 液液平衡计算 /256	附表 G-5 $[\log(f/p)]^{(1)} = [\log \varphi]^{(1)}$ 值 /328
7.5.4 从液液互溶度求算有关方程中的配伍参数 /257	附表 G-6 $[(H'_m - H_m)/RT_c]^{(0)}$ 值 /331
习题 /259	附表 G-7 $[(H'_m - H_m)/RT_c]^{(1)}$ 值 /334
第 8 章 化学反应平衡 /261	附图 H /337
8.1 化学反应进度 /261	附图 H-1 氨的温-焓图 /337
8.2 化学反应平衡分析 /265	附图 H-2 氟里昂-12 的温-焓图 /338
8.3 温度对化学反应平衡常数的影响 /268	附图 H-3 空气的温-焓图 /339
8.4 化学反应平衡计算 /272	参考文献 /340
8.4.1 气相反应 /272	
8.4.2 液相反应 /275	
8.4.3 压力、原料组成及惰性组分对平衡	

第 1 章 绪 论

1.1 化工热力学的发展和研究内容

1.1.1 化工热力学的发展

热现象是人类最早接触到的自然现象之一,热力学正是在研究热现象的应用过程中产生的。早在 19 世纪中期,就确立了关于能量转化和守恒的热力学第一定律以及关于热机效率的热力学第二定律。这两个基本定律以及其他一些基本概念就构成了热力学的基础。热力学是一门研究能量、能量转换以及与能量转换有关的物质性质之间相互关系的学科,它既能预测物质状态变化的趋势,又能研究具有能量(热和功)效应系统的平衡。目前化工热力学已发展成为一门严密的、系统性极强的学科。化工热力学是化学工程学的重要组成部分,是化工过程开发、研究和设计的理论基础。

1.1.2 化工热力学的研究内容

化工热力学的主要研究内容在于决定设计分离过程、化学反应器所需的相平衡和化学反应平衡的数据、参数和平衡时的状态,以及对化工过程进行热力学分析。

(1)降低原料消耗,制止环境污染和不用剧毒物质作原料等,要求发展新的合成工艺。可以用热力学的方法来判断这些新工艺是否可行,以及在什么条件下才可行,将对节省过程开发中的人力、物力和研究时间有很大的帮助。

(2)提高产品质量是化工生产始终不渝的任务,特别是高新技术的出现和人类健康的要求,需要高纯度的产品。

(3)化工生产中,在设计、生产操作和产品质量控制中需要大量的多元相平衡数据,以便在冷凝、汽化、闪蒸、液相节流、蒸馏、吸收、萃取和吸附等单元操作中应用。这些都是提高分离设备效率,创造新型和大型分离设备的必备条件,也是减少能耗的基础工作。

(4)在过程开发中的关键步骤是如何把实验室成果进行放大,实现工业化。这不仅需要运用化学工程的原理和方法,还需大量的基础数据,包括热力学数据和其他化工物性数据。为此,物质热力学性质的估算,状态方程的开发,对应态原理的运用都是必须做好的热力学基础工作。在实际应用中,不仅要求计算纯物质的物性数据,更需要的是混合物的数据。因此,混合物的热力学性质研究和计算已成为化工热力学的主攻方向之一。

(5)物料衡算和热量衡算是化工工艺设计的基础,是决定生产过程中所需设备数目和设备主要尺寸的依据。其中热量衡算就是热力学第一定律的具体应用。

1.2 化工热力学的特点和限制

经典热力学有两个特点:不研究物质的结构和不考虑过程的细节,由此决定了其优缺点。用严格热力学导出的结论,没有任何假想成分,可靠性大。但因为不研究物质的结构,不考虑过程的机理,就不能对现象有更深刻的理解。经典热力学只能处理平衡问题,只要知道系统的初态和终态,就可计算热力学状态函数的改变量。

图 1-1 表达了化工热力学和化学工程各分支学科间的关系。由此可以看出,化工热力学的确是化学工程的基础部分,犹如砌墙,它是第一层和第二层砖块,没有它,是无法有高层建筑的。当然,化工热力学本身还不是高层建筑,但它却是过程和产品开发中不可缺少的一个组成学科。

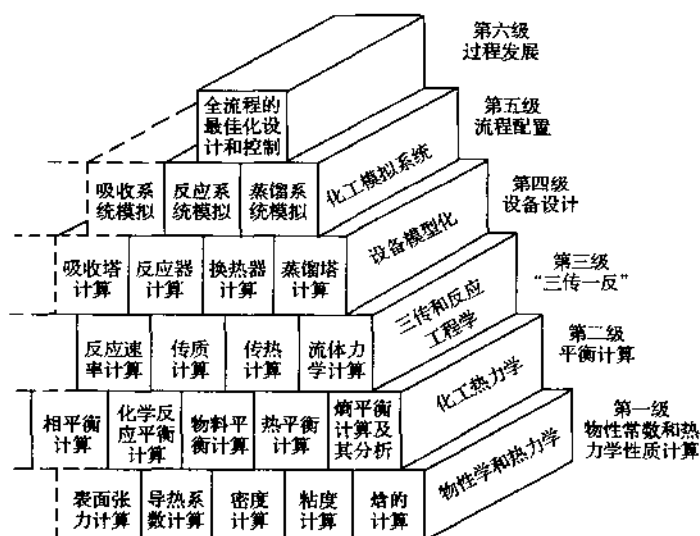


图 1-1 化工热力学和化学工程各分支学科间的关系

经典热力学最大的不足在于其不能定量地预测物质的宏观性质。统计热力学通过配分函数的概念把分子系统的统计行为和物质的宏观性质联系起来,并预测了这些性质。但目前尚停留在简单系统的性质计算上,对于化学及其相关工业中常见的复杂或非理想系统的计算,尚存在很大的困难。

分子热力学模型的理论性较强,需要的实验数据较少,随时可以利用物理和化学理论的成果来提高模型的理论水平,从而推广其应用范围,或提高其关联和推算的精度。

1.3 热力学的基本方法

热力学是一门宏观科学,它所研究的对象是由大量微观粒子所构成的宏观系统。一般情况下,认为系统的动能和势能没有变化,或其变化可以忽略不计,并认为系统的状态是平衡的。

热力学理论是建立在热力学第一、第二定律基础上的。这两个定律是人类大量实践经验

的总结,是自然界和人类各种活动的普遍规律。因此,热力学的结论具有普遍意义。

由热力学基本定律出发,建立宏观性质间普遍联系的网状结构所用的方法有:状态函数方法、数学演绎方法及理想化方法。

1.3.1 状态函数方法

状态函数方法是热力学的独特方法。关于过程的能量转换以及转换方向和限度两方面的问题,热力学都是以状态函数关联式的形式给出答案的。

状态函数方法还为计算一些实际问题提供了简捷的方法。因为状态函数的变化只和系统的初、终态有关,和途径无关,因此,可以利用物质的热力学性质数据,来计算一些实际难测而又必需的数据。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计算。状态函数的变化与过程的途径无关的性质,不仅提供了算法,也扩大了热力学原理的应用范围。

状态函数方法是以热力学第一、第二定律为基础的热力学理论的必然方法。热力学第一、第二以及第零定律(热平衡定律)抽象出热力学能(U)、熵(S)、温度(T)三个基本的函数。它们之所以成为热力学的基础,就在于它们都是状态函数,它们的变化值在指定的初、终态间,与所取途径无关。

由于 U 、 S 、 T 都是状态函数,可进行微分,这就导出了包括全部基本原理的方程。由热力学第一定律导出

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-1)$$

由热力学第二定律定义了熵

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1-2)$$

并导出熵判据

$$dS \geq 0 \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{matrix} \quad (\text{隔离系统}) \quad (1-3)$$

由第一、第二定律并结合辅助状态函数 G 的定义可导出

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (1-4)$$

结合前面介绍的热力学基本原理的内容,可以看到正是在这样几个基本方程的基础上,结合对各类问题的具体分析,导出了适用于各类问题的状态函数间的关系式。这样就从整体上形成了热力学的独特的状态函数方法。

1.3.2 数学演绎方法

热力学的基本方法是数学演绎法,其核心在于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,通过严格的逻辑推理,得到许多必然性的结论。

热力学数学演绎方法具有如下特点:

(1)演绎法的基点是热力学基本定律

热力学定律指出了能量转换、过程的方向和限度的普遍规律,以及相变化、化学变化的能量转换、过程的方向和限度的规律。因此,由热力学基本定律出发,运用演绎推理方法,就可得到适用于相变化和化学变化的具体规律。

(2) 热力学演绎方法的手段和工具是数学方法

热力学基本定律只定义了三个最基本的状态函数,并得到了几个表达基本定律意义的方程式和不等式。因此在运用热力学基本定律于各类问题时,要具体分析各类问题的特点,经过数学演绎,得到适用某类问题的结论。在热力学理论系统中,自始至终运用数学演绎方法,特别是采用了以多元函数微分为主要工具的函数演绎方法。

(3) 热力学演绎方法具有鲜明的层次性

因为推理是基于事物客观上的类属关系,而客观事物的类属关系在各个平衡判据间具有鲜明的层次。热力学其他方面的演绎也都具有这个特点。

1.3.3 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系统热力学性质的理想化。

1. 系统状态变化过程的理想化,主要是可逆过程的概念

可逆过程的基本特点是:在同样的条件下,正、逆向过程都能任意进行。而且当逆向过程进行时,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近它。但可逆过程这一概念很重要。从理论上讲,正是为了研究自发不可逆过程的规律性,才引出可逆过程的。另一方面,只有在可逆过程中,才能将功和热这两个过程变量用系统的状态函数表示。从应用意义上讲,可逆过程效率最高。

2. 理想化系统

热力学演绎推理中引入了三个理想化系统:理想气体、理想气体的混合物和理想溶液。引入它们的目的是为了解释系统的性质,面是在一定条件下,代替真实系统,以保证热力学演绎推理的简单易行和目的明确。因此引入理想系统并将热力学应用于理想系统的性质,利用已知的热力学公式,对其进行简单的改变,使之适用于真实系统,对于解决真实系统的性质可以提供简便的方法,并起着纽带和桥梁的作用。

1.4 概念与定义

1.4.1 系统与环境

热力学分析中,首先要明确研究的对象。所谓系统,即划分出来的一部分物质(或空间)。它可以是实际的,也可以是想像的。而环境则是与系统有密切联系的另一部分物质(或空间)。系统与环境间由界面分开,其边界可以是真实的或假想的,静止的或运动的。根据系统与环境的相互联系,热力学系统可分为:

(1) 孤立系统

如果系统和环境之间既无物质的交换又无能量的交换,这种系统就称为孤立系统。

(2) 封闭系统

即只与环境有能量交换而无物质交换的系统。但是并不意味着系统内不能有化学反应发生而改变其成分。

(3) 敞开系统

即系统和环境既有物质交换又有能量交换的系统。

应当指出,系统与环境的划分是人为的,并非系统本身有什么本质不同。系统的选择必须根据实际情况,以解决问题方便为原则。

1.4.2 状态与性质

状态是指系统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。

平衡状态是热力学的重要概念,在此状态下,系统既没有热量或质量的内部流动或外部流动,也没有因化学反应而引起的组成变化,系统的这种状态就是平衡状态。平衡状态指在不受外界影响的条件下,系统的宏观性质不随时间而变化,此时系统处于热力学的平衡状态。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,引起系统状态变化的所有势差,如温度差、压力差、化学势差等均为零。由此可见,平衡系统就是没有状态变化条件下存在的系统。需要指出的是,平衡状态是一种动态平衡,当系统达到平衡状态时,宏观上是静止的,但在微观上,组成系统的分子仍在不停地运动,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。

平衡状态在热力学中有重要作用,其一般特征是:

- (1) 不随时间而变;
- (2) 系统是均匀的,或由若干个均匀的子系统构成;
- (3) 在系统内部以及系统与其环境间的所有质量流、热流或功流均为零,且所有化学反应的净速率也为零。

系统的状态由温度、压力、体积、焓、熵等热力学量来描述。这些热力学量称之为系统的性质,由于它是状态的单值函数,亦称状态函数。一个系统若具有某些性质,如一气体在某一温度和某一压力下,它就处于某种状态,倘若性质变了,如温度、压力变了,系统的状态也就改变了。系统的性质只决定于它当时所处的状态,而与其历史状态无关。

热力学性质分为强度性质和广度性质。

① 广度性质 如体积、质量、焓、内能和熵等等。这些性质在一定的条件下有相加性,即整个系统的性质是系统内各个分子这种性质的总和。

② 强度性质 如密度、温度、压力、黏度等。这种性质无相加性,故不必指定系统的量即可确定之。

必须指出,任何两个广度性质的商是一个强度性质,如比容、摩尔分数、摩尔体积、摩尔焓等。设有一封闭系统,其中只有一种化合物,而且只有一相,也没有化学反应。对于这种系统通常只需指定两种强度性质则其余的强度性质就固定了。换言之,此种系统的状态是两个强度性质的函数。就广度性质来说,情况就不同了,即使是纯物质,指定了两个广度性质并不能决定系统的状态。

1.4.3 过程与循环

系统在一定环境条件下,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,通常是对系统某个状态参数的限制。

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,无论用什么方法使系统恢复到原来的状态时,均不能在环境中留下任何影响,这样的过程称之为可逆过程。可逆过程是一种只能趋近而永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,系统始终无限接近平衡状态。

不可逆过程是指一个单向进行的过程,必须留下一些痕迹,无论用什么方法也不能完全消除这些痕迹,在热力学上称为不可逆过程。一切实际存在的过程都是不可逆过程。

系统经过一系列变化后,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。凡是使热能变为机械能的热力循环称为正向循环;凡是消耗能量使热量从低温物体中取出,并排向高温物体的循环称为逆向循环。

1.4.4 温 度

温度的概念比较抽象。对非科学工作者来说,温度是热和冷的量度。对科学工作者来说,温度是有严格定义的量,它以平衡概念为基础,并与物质的能量有关。温度的正式定义起源于热平衡概念。温度通常由液体温度计利用液体受热膨胀的原理测量。

国际单位制中温度单位开尔文(K)是以理想气体为指示剂的。这要取决于气体的性质。开氏温度以 T 表示,摄氏温度以 t 表示,二者关系为

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15 \quad (1-5)$$

温度是热力学中最重要的一个概念,其起源是我们对于冷热的感觉。

1.4.5 能、热和功

能的定义为物质的做功本领。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。

常见的各种形式的能量有:势能、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,并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性质和广度性质的乘积。强度性质是物体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;而广度性质是在强度性质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。

当系统对外做功后,系统的能量减少;而当环境对系统做功时,系统的能量则是增加的。当系统放热后,系统的能量减少;而系统吸热后,系统的能量增加。能量可视为系统做功本领的度量。

各种热力学过程中,系统和环境往往发生能量传递,而能量的形式有两种,即热和功。因而我们提到热量时,它总是伴随着从高温到低温,而温度差正是热量传递的动力。更准确地说,热量从一个物体到另一个物体的传递速度与这两个物体之间的温度差成正比;若两者之间没有温度差,也就没有热量传递。从热力学意义上说,热量不会驻留在物体内部,它与功一样是一个转化量,只能作为物体间或系统与环境间能量转化的一种形式。

热量具有过渡性质,我们常常通过研究对转入或转出热量的物体的影响来研究它。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。一般规定系统吸热为正值,

系统放热为负值。

功是由除温度差外其他势差而引起系统和环境之间所传递能量的另一种形式。功是处于转变状态的能量,它不会驻留在物体内。我们说做功,并不是哪个地方瞬时产生了功,而是指能量由一种形式转变为另一种形式。当环境对系统做功时,能量从环境传递到系统,反之亦然。但是,动能或势能可以驻留在系统内部,它们的值通过环境等参照系来测量,如动能建立在以环境为参照系的速度之上,势能则取决于以海平面为准的高度。然而动能或势能的变化值却与参照系无关。功也不是状态函数,与过程变化的途径有关。一般规定系统对环境做功为负值,而环境对系统做功为正值。

第 2 章 流体的热力学性质

流体通常包括气体和液体两大类。一般将流体的压力 p 、温度 T 、体积 V 、热力学能 U 、焓 H 、熵 S 、亥姆霍兹函数 A 和吉布斯函数 G 等统称为流体的热力学性质。其中压力、温度和体积的数据是可以直接测量的,称为容积性质,其余性质的数据是不能直接测量的。研究流体的热力学性质的目的在于揭示流体平衡时压力、温度、体积、组成之间,以及它们与其他热力学性质之间相互关系的规律。

2.1 纯物质的 p - V - T 关系

物质的 p - V - T 数据是可以直接测量的。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。

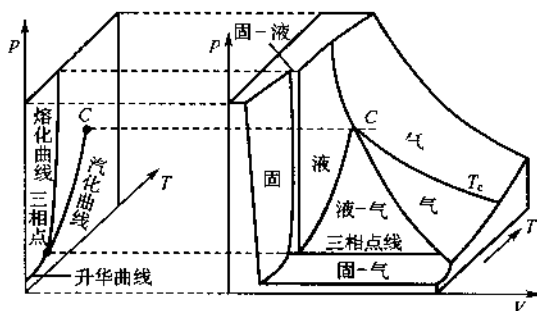


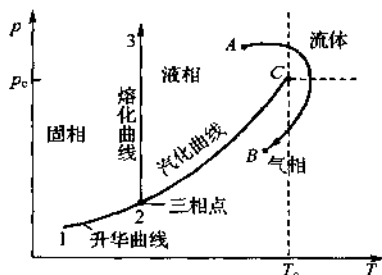
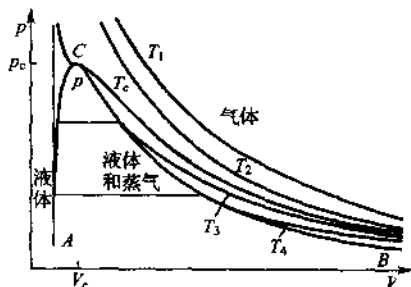
图 2-1 纯物质的 p - V - T 关系图

曲面以上或以下的空间是不平衡区。三维曲面上的“固”、“液”和“气”分别代表固体、液体和气体的单相区;“固-气”、“固-液”和“液-气”分别表示固气、固液和液气平衡共存的两相区。

在纯物质的 p - T 关系图(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,即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。熔化曲线可以向上延续下去,但汽化曲线 2—C 则终止于临界点 C。C 点的坐标相应称为临界温度 T_c 和临界压力 p_c ,它代表纯物质能呈气-液平衡的最高温度和压力。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,在竖直虚线左边的气体,能够在定温下压缩或定压下冷却而冷凝,通常称为蒸气;在虚线的右边,通常称为气体。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 C,两相难于分辨,气相和液相之间没有非常清晰的界限,并伴有某些特殊的现象,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,称为超临界流体。目前可以将其作为萃取溶剂,用于从固体或液体中萃取某些有用物质以达到分离的目的。图 2-2 中所示从 A 至 B 的途径,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。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,其通过的途径可以不和相的边界相交。

图 2-2 没有表达出系统的体积,若把纯物质的 p - V - T 都画出,则如图 2-3 所示。大于临界温度 T_c 的等温线 T_1 、 T_2 和相界线不相交,曲线十分平滑;小于临界温度 T_c 的等温线 T_3 、 T_4 呈现出三个部分。水平部分表示气、液间互相平衡,在恒定的温度下,压力也不变化,这就是纯物质的蒸气压。水平线上各点表示不同含量的气、液平衡混合物,变化范围从 100% 饱和蒸气和 100% 饱和液体。曲线 AC 为饱和液体线,曲线 BC 为饱和蒸气线。在曲线 ACB 下为两相区,其左、右面分别为液相区和气相区。由于压力对液体体积变化的影响很小,故液相区等温线的斜率很大。曲线 AC 和曲线 BC 相交 C 点,称为该物质的临界点。此时系统的压力、体积和温度分别称为临界压力、临界体积和临界温度。

图 2-2 纯物质的 p - T 图图 2-3 纯物质的 p - V - T 图

两相区中水平等温线的长度随着温度升高而缩短,到临界点时, C 成为临界等温线的拐点。从图上看,临界等温线在临界点的斜率和曲率都等于 0,数学上可表达为

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (2-1)$$

$$\left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (2-2)$$

根据上述两式,由流体的状态方程式可以计算临界状态下的压力、体积和温度。

2.2 流体的状态方程式

由相律知道,一定量纯态流体 p 、 V 、 T 三者中任意两个指定后,就确定了其状态。其函数方程式称为状态方程(EOS),即

$$f(p, V_m, T) = 0 \quad (2-3)$$

可用来关联平衡状态下流体的压力、摩尔体积和温度间的关系。

科学理论、技术水平的提高和工业应用的大量需求促进了 EOS 的迅速发展。具体地说,计算机的出现、发展,使得繁复的热力学性质、相平衡计算成为可能,新的实验数据的涌现和精度的提高为 EOS 的开发提供了基础数据。分子物理和溶液理论研究的深入,给 EOS 以充