

化学工程手册

《化学工程手册》编辑委员会

第 3 篇

化工热力学

12-62

3

化学工业出版社

化 学 工 程 手 册

第 3 篇

化 工 热 力 学

《化学工程手册》编辑委员会

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本篇是《化学工程手册》第3篇，主要以经典热力学为主，介绍热力学在化学工程中的应用。全书共八章，内容主要有：热力学基本定律及能量衡算；热力学基本定律的应用；一般热力学关系式；热力学性质的计算；溶液热力学；平衡关系；电化效应等。

本书可供化学工业、石油化工及有关工业部门的设计、研究人员、工厂技术人员及有关院校师生参考。

化学工程手册

第3篇

化工热力学

编写人 侯虞钧 浙江大学

章思规 武汉市化工局

审校人 卢焕章 化学工业部中国环球工程公司

责任编辑：苗延秀

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张8字数197千字印数1—7,170

1986年5月北京第1版1986年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3796定价1.65元

《化学工程手册》总篇目

1. 化工基础数据
2. 化工应用数学
3. 化工热力学
4. 流体流动
5. 搅拌及混合
6. 流体输送机械及驱动装置
7. 传热
8. 传热设备及工业炉
9. 蒸发及结晶
10. 传质
11. 蒸馏
12. 气体吸收
13. 气液传质设备
14. 萃取及浸取
15. 增湿与减湿
16. 干燥
17. 吸附及离子交换
18. 薄膜过程
19. 颗粒及颗粒系统
20. 流态化
21. 气态非均一系分离
22. 液固分离
23. 粉碎、分级及团聚
24. 化学反应工程
25. 化工自动控制
26. 化工系统工程

《化学工程手册》编辑委员会成员

主 任

冯伯华 化学工业部

副主任

陈自新 化学工业部橡胶司

苏元复 华东化工学院

汪家鼎 清华大学

委 员

卢焕章 化学工业部中国环球工程
公司

区灿棋 中国石油化工总公司

邓颂九 华南工学院

朱亚杰 华东石油学院

朱自强 浙江大学

余国琮 天津大学

时 钧 南京化工学院

沈 复 华东石油学院

吴锡军 南京化学工业公司化工研
究院

李步年 化学工业部中国西安化工
设计公司

蔡剑秋 化学工业出版社

林纪方 大连工学院

杨友麒 化学工业部计算中心筹备处

张洪沅 成都科技大学

张剑秋 北京燕山石油化学总公司
研究院

郑 炽 上海医药设计院

郭慕孙 中国科学院化工冶金研究所

傅举孚 北京化工学院

萧成基 化学工业部中国西安化工
设计公司

第3篇《化工热力学》编审人员

编写人

侯虞钧

浙江大学

章思规

武汉市化工局

审校人

卢焕章

化学工业部中国环球工程公司

前 言

化学工程是研究化工类型生产过程共性规律的一门技术科学，是化工类型生产重要的技术和理论基础。化学工程学科的内容主要包括：传递过程原理及化工单元操作；化学反应工程；化工热力学及化工基础数据；化工系统工程学等。研究和掌握化学工程，对于提高化工生产效率和经济效益，加速新技术的开发，提高科研、设计和生产技术水平，有着十分重要的作用。因此，对化学工业来说，化学工程是涉及提高技术水平的主要环节之一。

建国以来，我国的化学工程技术工作逐步发展，已经初步具有一定的基础，并取得了一定的成果。但是，目前国内还缺少一套较为完整实用的化学工程参考资料。编辑出版一套适合国内需要的，具有一定水平的《化学工程手册》，是化工技术工作者多年来的宿愿。早在五十和六十年代，国内的化学工程专家就曾酝酿和筹备组织编写《化学工程手册》，一九七五年化学工程设计技术中心站又曾组织讨论过编写计划。今天，在党中央提出加快实现四个现代化宏伟目标的鼓舞下，在化学工业部和中国化工学会的领导下，于一九七八年正式组成《化学工程手册》编委会，经过化工界许多同志的共同努力，《化学工程手册》终于与广大读者见面了。

希望这部手册的出版，将有助于国内的化工技术人员在工作中掌握和运用化学工程的科学技术原理，更好地处理和解决设计、科研和生产中遇到的化工技术问题。

本手册是一本通用性的工作手册。内容以实用为主，兼顾理论；读者对象为具有一定化工专业基础知识的工程技术人员和教学人员；内容取材注意了结合国内的情况和需要，并反映国内工作已取得的成果；对于国外有关的技术及数据，也尽量予以吸收。

根据当前国内的实际情况，计量单位一律采用“米-公斤（力）-秒”工程制（MKfS制）。但是考虑到我国将逐步过渡到采用国际单位制（SI），除了在第一篇中列出详细的单位换算表外，并在每篇之末加列简明的MKfS制-SI换算表。

参加本手册编写工作的，有全国各有关的设计、科研和高等院校等共二十多个单位，近二百人。此外，还有其它许多单位和人员提供资料或间接参与手册的有关工作。《化学工程手册》编辑委员会负责指导手册工作的开展，研究和确定编审工作中一些原则问题，并负责书稿的最后审定工作。手册编写的日常组织工作，由化工部化学工程设计技术中心站负责。

本手册系按篇分册陆续出版，今后还将定期修订再版并出版合订本。希望广大读者对本手册提出宝贵意见，以便再版时改进。

《化学工程手册》编辑委员会

1979年7月

目 录

概述	1	3.2.3 制冷	35
3.1 热力学基本定律及能量衡算	3	(1) 制冷过程	36
3.1.1 基本定律	3	(1.1) 压缩制冷	36
(1) 第零定律	3	(1.2) 吸收制冷	39
(2) 第一定律	3	(2) 热泵	40
(3) 第二定律	3	(3) 气体的液化	41
(4) 第三定律	3	(3.1) 林德法液化流程	42
3.1.2 能量衡算	4	(3.2) 克劳德法液化流程	45
(1) 能量衡算一般方程式	4	3.3 一般热力学关系式	48
(2) 能量衡算式的应用	5	3.3.1 内能、焓、自由焓的变化微分	
(2.1) 封闭物系	5	式	48
(2.2) 稳态流动	7	(1) 封闭物系	48
(2.3) 敞开物系, 非稳定态	10	(2) 敞开物系	49
(3) 流体的压缩与膨胀	11	3.3.2 马克斯威尔关系式	50
(3.1) 恒温过程 ($dT=0$)	12	3.3.3 热力学关系式的推导	50
(3.2) 绝热过程 ($\delta Q=0$)	15	(1) 微分法	50
(3.3) 多变过程 $pV^n=\text{常数}$	17	(2) 布里奇曼法	54
(3.4) 多级压缩	17	3.3.4 一些常用的热力学关系式	57
3.1.3 热效应	18	(1) 常用的热力学关系式	57
(1) 反应热、标准生成热及标准燃		(2) 热力学关系式应用于理想气体	59
烧热	18	3.4 热力学性质的计算	61
(1.1) 反应热	18	3.4.1 纯物质的pVT关系	61
(1.2) 标准生成热	19	3.4.2 状态方程	62
(1.3) 标准燃烧热	20	(1) 纯物质的状态方程	62
(2) Hess定律	20	(2) 混合物状态方程	67
(3) 温度对反应热的影响	22	3.4.3 热力学性质的计算	67
(3.1) 不同温度下的等温反应热——		(1) 焓变化	67
Kirchhoff方程	22	(1.1) 用状态方程及摩尔热容计	
(3.2) 非等温情况下的反应热	24	算	67
3.2 热力学基本定律的应用	27	(1.2) 普遍化关联法	68
3.2.1 熵	27	(2) 熵变化	68
3.2.2 有效能与功的损失	28	(2.1) 用状态方程及摩尔热容计	
(1) 可逆过程与理论功	28	算	68
(2) 能量的“品位”与不可利用能	29	(2.2) 普遍化关联法	69
(3) 有效能与功的损失	30	(3) 内能变化	69
(3.1) 有效能	31	(4) 逸度及逸度系数	69
(3.2) 功的损失	33	(4.1) 纯物质的逸度	69
(4) 过程的有效能分析	33	(4.2) 计算逸度的基本公式	70

(4.3) 直接积分求 ϕ	70	(1) 理想溶液 标准态.....	82
(4.4) 普遍化法	71	(2) 混合的性质改变量.....	83
3.4.4 对应态原理	71	3.5.4 超额热力学性质	84
(1) 对比性质.....	71	3.5.5 Gibbs-Duhem方程	87
(2) 对应态原理.....	71	3.6 平衡关系	89
(3) 两参数关联.....	71	3.6.1 平衡准则	89
(4) 三参数关联.....	72	3.6.2 相律	89
(5) 偏心因子 ω	72	3.6.3 相平衡	90
(6) 对比第二维里系数.....	73	(1) 汽液平衡.....	90
(7) 用普遍化方法计算压力对热力 学性质的影响.....	73	(2) 液液平衡.....	94
3.4.5 普遍化热力学性质图表	74	3.6.4 化学平衡	106
(1) Pitzer关联	74	(1) 化学反应的性质变化.....	106
(2) 普遍化BWR方程	75	(2) 化学平衡常数.....	108
(3) 混合物的对应态法.....	77	(3) 反应条件对平衡组成的影响...	108
3.5 溶液热力学	78	(4) 复杂反应平衡.....	109
3.5.1 偏摩尔性质	78	3.7 电化效应	112
3.5.2 溶液中组分逸度的计算	79	3.7.1 可逆电功	112
(1) 状态方程法.....	79	3.7.2 重要电效应的热力学关系式 ...	112
(2) 活度系数法.....	81	3.8 名词, 定义	116
3.5.3 理想溶液	82	量, 符号, 单位.....	117
		参考文献.....	119

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_{λ} ,输出物流的质量为 $dm_{\text{出}}$,若考虑多股物流的情况,则分别以 Σdm_{λ} 和 $\Sigma dm_{\text{出}}$ 表示。对此微分变化作物料衡算,式

(1-1) 写成

$$\Sigma dm_{\lambda} - \Sigma dm_{\text{出}} = dm_{\kappa} \quad (1-2)$$

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

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

出物系的物流带走的能量相应为

$$\Sigma \left(u + pv + Zg + \frac{c^2}{2} \right)_{\text{出}} dm_{\text{出}} \quad (1-4)$$

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)

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

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;

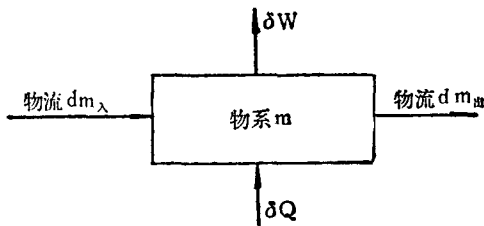


图 1-1

$\frac{c^2}{2}$ ——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

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

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，取一摩尔物质为基准较方便，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

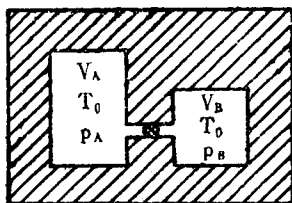
$$\ln \frac{p}{p_0} = -\gamma \ln \frac{V_m}{V_{m0}} = \ln \frac{V_{m0}^\gamma}{V_m^\gamma}$$

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

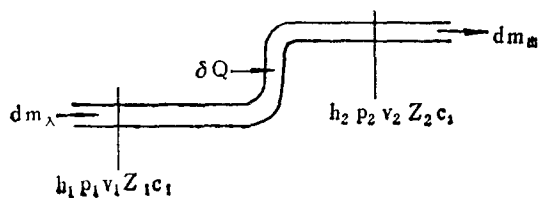
当物流出入物态的质量相互平衡,在物系各个空间位置上,物料的状态和流量都不随时间变化,这种稳定状态的流动过程称为稳态流动。在这种条件下,式(1-2)及式(1-7)中 $dm_{\Sigma}=0$, 能量积累项=0, 即

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

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

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

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

$$dm_{\lambda} = dm_{\text{出}} = dm$$

流体除流动外没有做功, $\delta W = 0$, 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 $dm_{\lambda} = dm_{\#} = dm$ ，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 $p_2 = 635 \text{ mm Hg}$ ， $t = 95^\circ\text{C}$ 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个

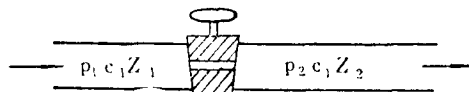


图 1-2

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， $dm_{\lambda} = dm_{\#} = dm$ ，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