

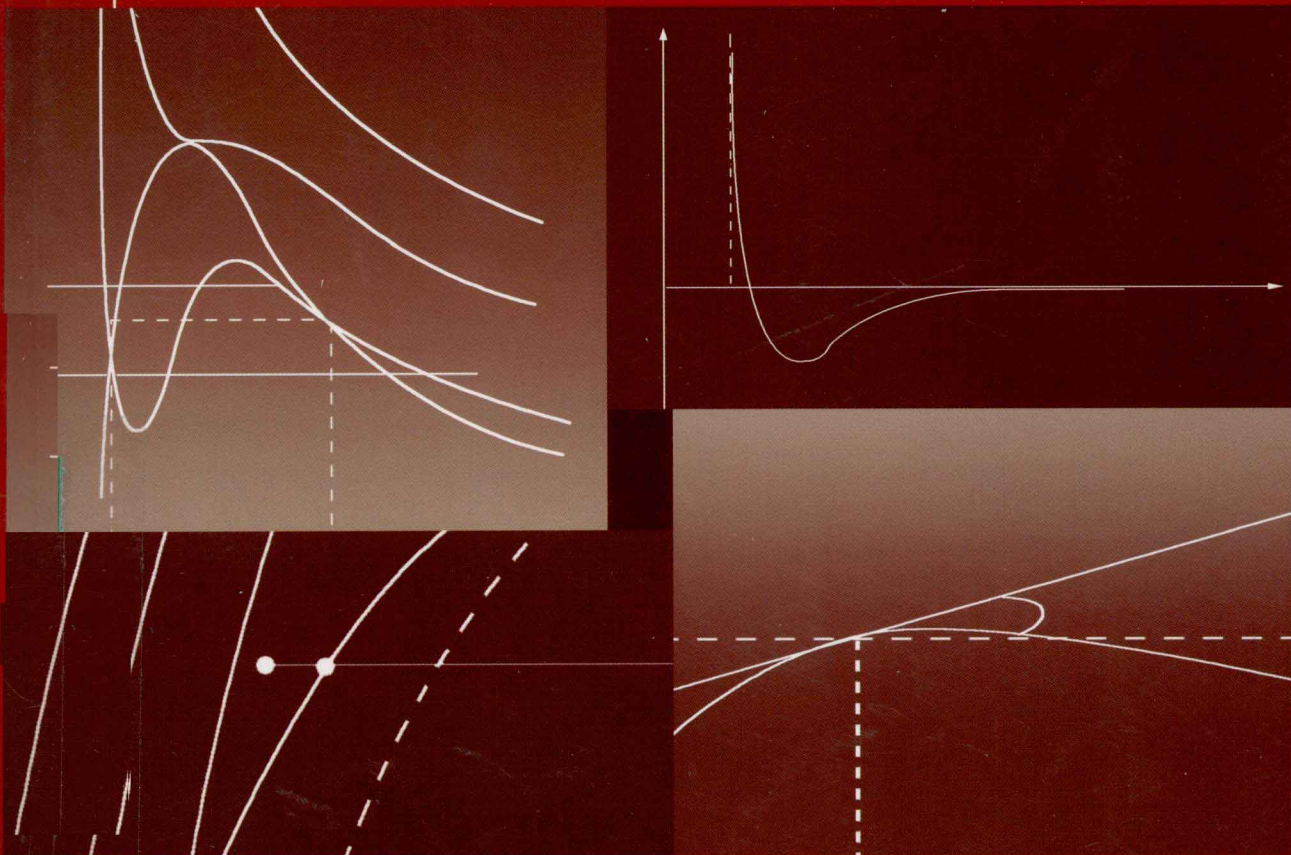


普通高等教育“十二五”规划教材

Chemical Engineering Thermodynamics

化工热力学

鄢浩 陈晋阳 主编 朱宪 审校



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十二五”规划教材

化工热力学

郝 浩 陈晋阳 主编
朱宪 审校

中国石化出版社

内 容 提 要

本教材针对短学期制教学特点(一学年由秋学期、冬学期、春学期[每学期10周教学,1.5周考试]和夏季实践学期[4周]组成),根据《化工热力学》课程教学大纲要求,精简理论知识内容,强调关注化工热力学的实用性,增加了节能减排的应用实例,使学生能够更好的理解化工热力学的精髓。同时考虑到现代化工热力学的发展,增加了分子热力学简介的内容,有助于学生从微观角度加深对化工热力学经典理论的理解。

本书可作为化工及相关专业的高等学校本科教材,尤其适用于采用短学期学分制教学的高等院校。也可供有关科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学 / 鄢浩,陈晋阳主编.
—北京:中国石化出版社,2011.3
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5114-0808-2

I. ①化… II. ①鄢… ②陈… 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(2011)第 026100 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 11.75 印张 291 千字

2011 年 4 月第 1 版 2011 年 4 月第 1 次印刷

定价:28.00 元

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 化工热力学的目的、研究内容	(1)
1.2 化工热力学的组成	(2)
1.3 处理化工热力学实际问题的方式	(3)
1.4 教材的具体内容与安排	(3)
第2章 热力学基本定律与概念	(5)
2.1 热力学第一定律与能量衡算	(5)
2.1.1 能量的形式	(5)
2.1.2 Joule 实验与热功当量	(5)
2.1.3 热力学第一定律的表述	(6)
2.1.4 热力学第一定律在敞开系统稳流过程中的应用	(6)
2.2 热力学第二定律与熵平衡	(8)
2.2.1 热力学第二定律的表述	(8)
2.2.2 熵增原理与熵产生	(8)
2.2.2 熵平衡关系式	(9)
2.3 其他热力学基本概念	(11)
2.3.1 系统、环境	(11)
2.3.2 流体的热力学性质和状态函数	(12)
2.3.3 热与功	(12)
2.3.4 热力学过程与循环	(12)
2.3.5 热力学平衡态与可逆过程	(12)
2.3.6 稳定流动过程与非稳定流动过程	(13)
习 题	(13)
第3章 流体的 pVT 关系	(15)
3.1 单组分流体的 pVT 相图	(15)
3.2 气体的状态方程式	(19)
3.2.1 理想气体状态方程与维里方程	(19)
3.2.2 经验状态方程	(21)

3.3 对应态原理与普遍化真实气体状态方程式	(28)
3.3.1 对应态原理与偏心因子	(28)
3.3.2 普遍化压缩因子图法	(30)
3.3.3 普遍化 virial 系数法	(31)
3.4 真实气体混合物的 pVT 关系	(33)
3.4.1 混合规则与虚拟临界参数	(34)
3.4.2 气体混合物的第二维里系数	(35)
3.4.3 气体混合物的 R-K 方程	(36)
3.5 液体的普遍化关联式	(37)
习 题	(39)
第4章 纯流体的热力学性质	(42)
4.1 纯流体热力学性质的关系	(42)
4.1.1 热力学基本关系式	(42)
4.1.2 热力学性质间的数学关系——Maxwell 关系式	(43)
4.2 Maxwell 关系式的应用	(46)
4.2.1 热容	(46)
4.2.2 焓和熵表示为 T 、 p 的函数	(46)
4.2.3 适用于理想气体状态的焓熵的表达形式	(47)
4.2.4 内能表示为变量 p 的函数	(47)
4.2.5 适用于液体的焓、熵及内能的替代形式	(48)
4.2.6 内能和熵表示为 T 和 V 的函数	(49)
4.3 焓变与熵变的计算	(50)
4.3.1 理想气体焓变与熵变的计算	(50)
4.3.2 真实气体焓变与熵变的计算	(50)
4.4 纯流体的热力学性质图表	(58)
4.4.1 热力学图	(59)
4.4.2 热力学性质表	(60)
4.4.3 两相系统的热力学性质计算	(60)
习 题	(61)
第5章 流体混合物的热力学性质	(64)
5.1 变组成体系热力学性质关系	(64)
5.2 偏摩尔量	(65)
5.2.1 偏摩尔量的定义与基本关系式	(65)

5.2.2 偏摩尔性质的计算	(67)
5.2.3 Gibbs - Duhem 方程	(69)
5.3 混合物的逸度与逸度系数	(69)
5.3.1 逸度的定义与计算式	(69)
5.3.2 纯物质的逸度	(71)
5.3.3 混合物的逸度与组分逸度的关系	(74)
5.3.4 混合物逸度的计算	(75)
5.3.5 温度和压力对逸度的影响	(78)
5.4 理想溶液	(78)
5.5 活度与活度系数	(80)
5.6 流体混合过程的性质变化	(81)
5.6.1 理想溶液混合时性质的变化	(82)
5.6.2 非理想溶液混合时性质的变化	(83)
5.6.3 活度 a_i 与混合变量之间的关系	(84)
5.6.4 超额性质	(85)
5.7 活度系数模型	(90)
习 题	(91)
第 6 章 相平衡	(95)
6.1 相平衡的判据与相律	(95)
6.1.1 相平衡的判据	(95)
6.1.2 相律	(96)
6.2 汽液相平衡的相图	(97)
6.2.1 二元体系的 $p-T$ 图及临界区域的相特性	(98)
6.2.2 二元体系低压气液平衡相图	(99)
6.3 汽液相平衡的计算	(102)
6.3.1 计算类型	(102)
6.3.2 计算方法	(103)
6.3.3 低压下汽液平衡计算	(105)
6.3.4 中高压下汽液平衡计算	(112)
6.4 汽液相平衡数据的热力学一致性检验	(115)
习 题	(120)
第 7 章 化工过程的热力学分析与节能减排	(123)
7.1 过程能量分析基础	(123)

7.1.1	理想功、损耗功和热力学效率	(123)
7.1.2	有效能与环境模型	(126)
7.1.3	有效能平衡方程式与有效能效率	(130)
7.2	化工过程能量的热力学分析方法	(133)
7.2.1	能量分析法	(133)
7.2.2	焓分析法	(134)
7.2.3	有效能分析法	(135)
7.2.4	三种分析法的比较	(136)
7.3	化工过程合理用能与节能减排实例	(141)
7.3.1	合理用能基本原则	(141)
7.3.2	采用先进的节能方法和技术	(144)
7.3.3	典型化工单元操作能量分析	(145)
7.3.4	化工实际生产过程能量分析实例	(146)
习 题		(149)
第8章 分子热力学简介		(150)
8.1	分子间力与势能函数	(150)
8.2	气体状态方程	(152)
8.2.1	理想气体的压强公式与温度的微观意义	(152)
8.2.2	范德瓦耳斯方程	(152)
8.2.3	维理方程	(153)
8.3	热力学性质与配分函数	(155)
8.3.1	能级与粒子的运动状态	(155)
8.3.2	理想气体内能	(156)
8.3.3	其他的热力学性质	(157)
8.4	流体混合物的热力学性质	(158)
8.4.1	超额焓	(158)
8.4.2	超额熵	(159)
8.5	分子模拟	(160)
习 题		(161)
参考文献		(163)
附录		(164)
主要符号表		(180)

第1章 绪 论

1.1 化工热力学的目的、 研究内容

热力学产生于18世纪的工业革命，是能量合理利用的基础。早期为把热有效地转化为功，发展了热力学和工程热力学。在18世纪前半期，随着化学工业的发展，在很多复杂情况下，如精馏、吸收、萃取及结晶等单元操作的计算需要确定组成，既要解决化学问题，又要解决工程问题，因此产生了化工热力学这一热力学分支。1939年，美国麻省理工学院教授H. C. 韦伯写了《化学工程师用热力学》一书。1944年，美国耶鲁大学教授B. F. 道奇写了名为《化工热力学》的教科书。这样，化工热力学就逐步形成为一门学科。随着化学工业规模的扩大，新过程的开发，以及大型电子计算机的应用，化工热力学的研究有了较大的发展。世界各国化工热力学专家在1977年举行了首届流体性质和相平衡的国际会议，1980和1983年分别举行了第二届和第三届会议，还出版了期刊《流体相平衡》。化工热力学已列为大学化学工程专业的必修课程。

化工热力学将热力学原理应用于化学工程技术领域，以热力学第一、第二定律为基础，测量、推算与关联热力学性质，研究化工过程中各种能量的相互转化及其有效利用，深刻阐述了各种物理和化学变化过程达到平衡的理论极限、条件、状态及组成变化，是化工过程研究、开发和设计的理论基础。其中热力学基本原理概念抽象、公式推导多，而要解决的工程问题的计算大多比较复杂，待解决的变量之间的关系往往是非线性，致使计算困难，需要针对实际情况进行合理的简化，寻找解决问题的关键因素和方法，因而化工热力学兼有理论性和工程性。

化工热力学是以应用为目的的科学。化工热力学就是运用经典热力学的原理，结合反应系统特征的模型(有时是用强度性质数据)，应用并解决化工生产过程中的实际问题。如热力学性质的计算和预测，为化工设计、工程计算提供基础数据，为化工生产工艺条件(设计条件)的选择提供依据(如吸收塔的吸收条件，反应器的反应条件等)，提供解决化学、化工工程问题的原则途径和方法，以及预测化学、化工科研或工程问题的前景，违反热力学规律的过程是不能实现的。

概括地说，化工热力学要解决的问题主要有两大类：一是平衡研究，以流体的热力学性质为中心内容，给出物质有效利用极限；另一个是过程热力学分析，围绕着能量相互转换为基础的内容，给出能量有效利用极限。

围绕这两大类问题，化工热力学主要研究的内容也可分为两大方面：

① 平衡研究，是研究物质状态变化与物质性质之间的关系以及物理或化学变化达到平衡的理论极限、条件和状态。包括均相系统的物性研究，得出一定温度压力和组成下的热力学性质，是进一步研究非均相系统、流动系统的基础，也是过程热力学分析的基础，对于非均相系统，主要研究相平衡状态的确定和成平衡时的各相组成以及各种热力学性质之间的关系。

② 过程热力学分析是研究化工过程中各种能量的相互转化及其有效利用的规律，从有效利用能量的角度研究化工生产过程的效率。它包括两个层次：一是能量衡算，计算过程实际消耗的热、功等；二是进一步分析能量品位的变化，为节能减排提供改进的方向。

1.2 化工热力学的组成

化工热力学由三部分组成：经典热力学、分子热力学及化工数据。

以宏观方法研究平衡态体系的热力学称为经典热力学。经典热力学是一门演绎的科学，它根据一些基本的定律和假设得到宏观系统状态间的联系。这些联系具有充分的可靠性和普遍性，就是经典热力学的原理。其主要特点有：

① 将大量分子组成的体系视为一个整体，研究大量分子中发生的平均变化，用宏观物理量来描述体系的状态，以宏观点考察体系间的相互作用，不考虑物质的微观结构与过程机理；

② 通过对大量宏观现象的直接观察与实验，总结出具有普遍性的规律，对不同体系具有普适性；

③ 此研究方法由于可靠性与严密的逻辑性，容易解决工程中问题，在化学工程中应用广泛。

经典热力学的不足之处在于由于不涉及物质的微观结构，从而建立的热力学宏观理论不能解释微观的本质及其发生的内部原因。要达到这一目的，需要从微观出发。

现代物理学的中心思想即物质是由粒子构成的。微观研究方法就是从微观角度，运用统计力学的方法，研究大量粒子群的特性，用微观观点和统计方法研究热力学的规律，称为统计热力学或分子热力学。

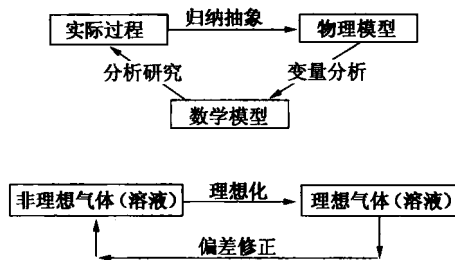
分子热力学结合构造半经验模型的方法，在化工热力学的发展过程中正起着越来越重要的作用。它使建筑在热力学基本定律上的化工热力学，在解决其主要课题时，没有受到经典热力学方法的限制。分子热力学是从物质的微观模型出发，运用统计的方法，导出微观结构与宏观性质之间的关系，例如从分子间相互作用的位能函数和径向分布函数，导出 $p - V - T$ 关系。但由于分子结构十分复杂，统计力学目前还只能处理比较简单的情況。对于比较复杂的实际系统，须先作简化，建立一些半经验的数学模型，利用实验数据，回归模型参数。这种方法，在研究状态方程和活度系数方程中已广泛使用。

经典热力学与分子热力学是关系密切又各自独立的两门学科。在对热力学现象的研究上，它们能起到相辅相成、殊途同归的作用。经典热力学得到的是可靠的结果，可以检验微观理论的正确性，分子热力学的分析可以深入现象的本质，使宏观的理论获得更为深刻的物理意义。应该说，分子热力学仍属于技术科学的范畴，是化工热力学发展的新方向。

在化工基础数据方面，目前已积累大量的热化学数据、 $p - V - T$ 关系数据以及相平衡和化学平衡的数据，编制成许多精确的普遍化计算图表（如普遍化压缩因子图）。已发展出几百种状态方程，少数状态方程还能兼用于气液两相。在活度系数方程和状态方程的基础上，进行相平衡关联方面，取得较显著的进展，对于许多常见系统，已经能用二元系的实验数据预测多元系的气液平衡。已有几种基团贡献法，可用基团参数估算许多系统的气液平衡和液液平衡。这种方法对新过程开发有很大的作用。化工过程的热力学分析方法已初步形成。由于节约能源的重要性，化工过程的热力学分析的研究正方兴未艾。

1.3 处理化工热力学实际问题的方式

物理化学中的热力学部分已经介绍了经典热力学的基本原理和理想系统模型，是从经典热力学角度研究问题，研究对象重点是理想体系(理想气体、理想溶液)、封闭体系(和外界只有能量交换而无物质交换)，是以建立基本概念为主要目的；而化工热力学是在完善的概念基础上以应用为主要目的，研究更为接近实际的系统。化工实际过程所涉及的系统是非常复杂的，温度、压力范围是非常宽广的。化学工程师不能再简单的理想气体和理想溶液模型来计算。因此，化工热力学处理实际问题时处处可见的是遵循从复杂到简单的思维方式，首先将实际过程通过归纳抽象整理成理想的模型，再通过寻找实际过程与理想过程的差异并加以修正的处理问题方法，即共性加理想化的方法(见图 1-1)。例如可逆过程是热力学中极为重要的概念，是一种只能趋向而实际不能实现的理想过程，其特点是状态变化的推动力与阻力无限接近，体系始终无限接近平衡状态。由图 1-1 (上)共性化法；(下)理想化法于可逆过程中不存在各种不可逆因素，比较简单，便于进行理论上的分析计算，按可逆过程计算的结果再结合适当的效率可得出实际过程的近似结果。再如以理想溶液为基础可以方便地研究真实溶液，简化了计算过程，理想溶液的性质在一定的条件下可以近似地反映真实溶液的性质。



此外，化工热力学往往会从局部的实验数据加半经验模型来推算系统完整的信息；从常温常压的物性数据来推算苛刻条件下的性质；从纯物质的信息利用混合规则求取混合物的信息；以理想态为标准态加上校正(压缩因子 Z ，逸度系数 φ ，活度系数 γ)来处理真实状态，所有这些方法都要用到复杂的公式，但可省却大量的人力物力，避免了大量苛刻条件下危险的测试。而对那些十分有用但又不可测试的数据，化工热力学还能巧妙地利用数学方法，将不可测量与容易测量的量建立联系，解决问题。譬如，化工反应与分离中占重要地位的热量衡算所需要的 S, H, U, G 就是如此。正是复杂难记的偏导数关系式将 106 个不可测偏导数与 6 个可测的偏导数联系起来，再与 Maxwell 关系式、热力学基本方程联合，将不可测的 S, H, U, G 与容易测定的 p, V, T 联系起来，继而解决了这个问题。但是随之的问题又来了：测定的离散的 pVT 数据，不便于求导和积分，无法获得数据点以外的 pVT ，只有建立能反映流体 pVT 关系的解析形式才能解决，这就是状态方程 EOS 的由来。

1.4 教材的具体内容与安排

本教材针对短学期制教学特点，根据《化工热力学》课程教学大纲要求，精简部分理论知识内容，更加关注强调化工热力学的实用性，增加了节能减排的应用实例，使学生能够更好地理解化工热力学的精髓。同时考虑到化工热力学的发展性，增加了分子热力学的内容，有助于学生从微观角度加深对化工热力学经典理论的理解。

本教材共 8 章：绪论，热力学基本定律与概念，流体的 pVT 关系，纯流体的热力学性质，流体混合物的热力学性质，相平衡，化工过程的热力学分析与节能减排，分子热力学。

原理、模型及应用是化工热力学内容的基本组成部分。本教材的第2章回顾了热力学基本定律和概念，主要介绍热力学基本定律在化工实际过程稳流过程中的应用，该内容是化工过程热力学分析的基础。

第3章中的流体的 pVT 关系是化工热力学中的推导、预测和关联物质热力学性质的基础，而 pVT 状态方程式是化工热力学中常用的表达系统特征的模型，本章是化工热力学重点学习的内容之一。

第4、5章为经典热力学原理部分。第4章以纯流体为研究对象，由热力学基本关系式建立了不同性质间的关系，特别是把不可测量的热力学函数与 pVT 关系和理想气体等压热容联系起来，由建立一个状态方程+理想气体等压热容的关系模型推算均相系统其他有用的热力学性质。另外，热力学性质的表达有图、表和状态方程三种方式，各有其优缺点，第4章也介绍了常用的热力学性质图表以及使用这些热力学图表进行两相系统热力学性质的计算。

化工生产实际过程中经常涉及到多组分混合物，其组成常因为质量传递或化学反应而发生变化。因此，在运用热力学原理来描述这类体系时必须考虑到组成对性质的影响。本教材第5章介绍了流体混合物的热力学性质与组成的关系。根据将“复杂问题变成简单问题再加以校正”的思想方法，本章引入超额性质的概念，将真实溶液与理想溶液联系起来。此外，本章还引入了逸度、逸度系数、活度系数及活度系数模型。这些内容是第6章相平衡计算的基础。

第6章为经典热力学原理在相平衡中的应用。对于非均相系统，首先要确定相平衡的状态，然后计算处于相平衡状态的系统的热力学性质，包括低压以及中低压条件下的相平衡数据计算。这些数据是吸收、精馏等实际化工生产与工程设计的依据。此外，第6章还介绍了气液相平衡数据的热力学一致性检验的方法。

第7章介绍了化工过程热力学分析与其在节能减排中的应用。由于全球能源需求的急剧增长及世界性的能源危机，节能研究与发展已被提到一个全球性的战略高度。化学工业是耗能大户，其能量消耗约占总能耗的 $1/4$ ，因此，搞好化工节能具有重要的意义。本教材在介绍三种能量分析方法的基础上，增加了节能减排专题讨论内容，列举了化工单元操作与化工生产实际过程的热力学分析与节能减排的实例，突出了化工热力学的应用性与重要性。这是与其他教材不同之处。

此外，考虑到新时期化工热力学的发展需要，第8章编排了分子热力学的简单知识，从微观角度定性介绍分子热力学基本概念、分子模拟等化工热力学新的发展方向，与经典热力学互补，有助于加深对宏观基础理论的理解。

第2章 热力学基本定律与概念

热力学基本定律包括热力学第一定律和热力学第二定律。热力学基本定律与化学工程相结合产生了化工热力学这一学科。在化工生产实际中,常常涉及到的过程是敞开系统稳定流动过程,因此正确理解两个基本定律在稳定流动过程中的应用具有重要的意义。

2.1 热力学第一定律与能量衡算

2.1.1 能量的形式

化工生产需要消耗各种形式的能量,通常能量可以分为两类。

(1) 体系积蓄的能量,如动能、位能、内能

动能:物体由于运动而具有的能叫动能,它通常被定义成使某物体从静止状态至运动状态所做的功。它的大小是运动物体的质量和速度平方乘积的二分之一。动能是状态函数。

位能:由于各物体间存在相互作用而具有的、由各物体间相对位置决定的能叫位能。位能是状态函数。

内能:内能是与系统内部微观粒子运动的能量相联系的热力学性质,是系统内部能量的总和,包括分子运动的平动能、分子内的转动能、振动能、电子能、核能以及各种粒子之间的相互作用位能等。内能不包括物质整体的动能与势能,只与物质内部结构以及所处状态有关。内能是状态函数,是能量的一种表达形式。用符号 U 表示,它的绝对值无法测定,只能求出它的变化值。

(2) 在过程中通过体系边界传递的能量,包括热量与功

热量:系统与环境之间由于温度差而传递的能量称为热,用符号 Q 表示。

功:在除温差之外其他推动力作用下系统与环境之间而传递的能量称为功,用符号 W 表示。

功与热量都不是状态函数而是过程函数。由热力学基本原理可知。能量不仅有数量,而且有质量(品位)。例如,1kJ 功和 1kJ 热,从热力学第一定律来看、它们数量上是相等的,但是从热力学第二定律来看,它们的质量不相当,功可以全部转化为热,而热通过热机只能部分变为功,最大的热机效率是可逆机效率,所以说功的质量高于热。

运用热力学基本定律,研究化工过程中能量的传递、转化与损失,对于降低能耗,合理利用能量是十分重要的。

2.1.2 Joule 实验与热功当量

焦耳(Joule)自 1840 年起,历经 20 多年,用各种实验求证热和功的转换关系。在实验中, Joule 竭力地谨慎操作以保证实验的准确性。他发现使每一种单位质量流体的温度升高 1°C 时所需要的功为固定值,并可借助较冷物体的简单接触,使热量传递而恢复至原来的温度。最终, Joule 得出以下结论:热是能量的一种形式,功和热之间存在定量关系, $1\text{cal} =$

4. 1840J, 因此热是能量的一种形式。这就是著名的热功当量。该结论为能量守恒原理提供了科学的实验证明。

2.1.3 热力学第一定律的表述

热力学第一定律的实质就是能量与守恒定律在热现象上的应用, 说明热力学能、热和功之间可以相互转化, 但总能量不变。一个正式的表述如下:

虽然能量有很多形式, 但能量的总值是不变的, 当某一形式的能量消失时, 必有另一形式的能量同时出现。

使用热力学第一定律的目的是进行系统的能量恒算。将第一定律应用于给定的过程时, 受此过程影响的范围可分为两部分, 即系统和环境。第一定律可应用于系统和环境, 而不仅仅是系统本身。对任一过程, 第一定律的基本形式为:

$$\Delta(\text{系统的能量}) + \Delta(\text{外界的能量}) = 0 \quad (2-1)$$

差分算子“ Δ ”表示括号内的有限变化量。系统的变化可以是内能的变化, 也可以是整体的位能或动能, 或者是系统某一有限部分的势能或动能的变化。

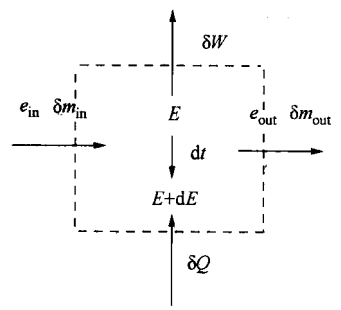
从热力学观点看, 热和功是系统与外界间通过界面传递的能量, 它从不贮存或存在于系统内。另一方面, 能量只能以势能、动能和内能的形式随同物体而贮存。实际上, 针对特殊的实际应用, 公式(2-1)可以有不同的形式。

2.1.4 热力学第一定律在敞开系统稳流过程中的应用

化工生产中遇到的多为敞开系统。敞开系统的特点是: 系统与外界有物质的交换, 物质流入和流出量可相等也可不相等; 系统与外界除有热功交换外, 还包括物流输入和输出携带的能量。因此有任何系统能量平衡:

$$\text{流入系统的能量} - \text{流出系统的能量} = \text{系统内能量的积累} \quad (2-2)$$

首先, 来考察一种普遍的情况, 取如图 2-1 所示的敞开系统。其总能量为 E , 包括内能、动能及位能。考察系统经历了 dt 时间, 环境提供给系统的热量为 δQ , 流进系统的质量为 δm_{in} , 其每千克的总能量为 e_{in} , 系统对外做功 δW , 流出系统的质量为 δm_{out} , 其每千克的总能量为 e_{out} , 敞开系统的总能量变为 $E + dE$ 。根据能量衡算式(2-2)可得:



$$(\delta Q + e_{in} \delta m_{in}) - (\delta W + e_{out} \delta m_{out}) = dE \quad (2-3)$$

积分可得:

$$Q = \Delta E + \int (e_{out} \delta m_{out}) - (e_{in} \delta m_{in}) + W \quad (2-4)$$

图 2-1 敞开系统示意图

在化工生产过程中, 除生产的开、停工外, 多数正常生产过程都可视为稳定流动(稳流)过程或接近稳流过程。稳定流动过程是指流体流动途径中所有各点不随时间而变化, 即所有质量和能量的流率均为常量, 系统中没有物料和能量的积累。因此有:

$$\text{进入系统的能量(质量)} - \text{离开系统的能量(质量)} = 0$$

图 2-2 为一稳流过程示意图。流体(液体或气体)从截面 1 通过设备流到截面 2, 在截面 1 处流体进入设备所具有的状态用下标 1 表示, 此处距基准面的高度为 z_1 , 流动平均速度 u_1 , 比容 V_1 , 压力 p_1 以及热力学能 U_1 等。同样在截面 2 处流体流出所具有的状态用下标 2

表示。

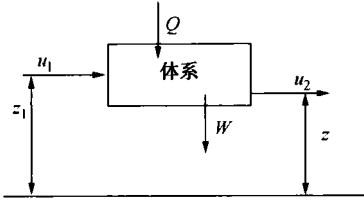


图 2-2 稳定流动过程示意图

假设有一单位质量的流体，带入、带出的能量分别为动能 $\left(\frac{u^2}{2}\right)$ ，势能 (gz) 和热力学能 (U) 。因此，稳流过程的热力学第一定律表达式为：

$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q + W \quad (2-5)$$

式中， g 为重力加速度， Q 和 W 是单位质量流体由环境吸收的热量和对系统所做的功。

式(2-5)中的功 W 并非轴功，轴功是表示流体流经设备的运动机构时通过轴传递的功。流体流经设备时除了做轴功之外，还会产生流动功。流动功是由于流体流经不同截面以及由于温度、压力的变化而产生膨胀和压缩时而产生的。

若截面 1 的面积为 A ，作用力为 $p_1 A_1$ ，流体的单位质量体积为 V_1 ，则作用长度为 $\frac{V_1}{A_1}$ ，所做功为 $W_1 = p_1 A_1 \frac{V_1}{A_1} = p_1 V$

同理截面 2：

$$W_2 = p_2 V_2$$

pV 通常称为“流动功”。流体所做功是轴功和净流动功之和：

$$W = W_s - p_2 V_2 + p_1 V_1 \quad (2-6)$$

将式(2-6)代入式(2-5)，且因为 $H = U + pV$ ，所以得到：

$$\Delta H + g\Delta z + \frac{1}{2}\Delta u^2 = Q + W \quad (2-7)$$

式中， Δ 表示从截面 1 到截面 2 的变化。此式即为稳流过程的热力学第一定律数学表达式，即稳流过程的总能量衡算式。按照 SI 单位制，每一项的单位是 $J \cdot kg^{-1}$ 。

上式写成微分形式，即：

$$dH + g dz + u du = \delta Q + \delta W_s \quad (2-8)$$

在热力学的许多应用中，动能和势能与其他能量相比是较小的，若略去不计，式(2-7)变为：

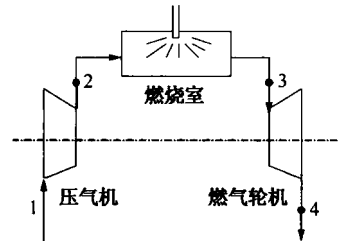
$$\Delta H = Q + W \quad (2-9)$$

这是能量衡算中很重要的一个公式。

例题 2-1 有一燃气轮机装置如右图所示。空气流量 $m = 10 kg \cdot s^{-1}$ ；在压气机进口处空气的焓 $H_1 = 290 kJ \cdot kg^{-1}$ ；经过压气机压缩后，空气的焓升为 $580 kJ \cdot kg^{-1}$ ；在燃烧室中喷油燃烧生成高温燃气，其焓为 $H_3 = 1250 kJ \cdot kg^{-1}$ ；在燃气轮机中膨胀做功后，焓降低为 $H_4 = 780 kJ \cdot kg^{-1}$ ；然后排向大气。试求：(1) 压气机消耗的功率；(2) 燃料消耗量(已知燃料发热量 $H_v = 43960 kJ \cdot kg^{-1}$)；(3) 燃气轮机产出的功率；(4) 燃气轮机装置输出的功率。

解：稳定流动的能量衡算方程为：

$$\Delta H + g\Delta z + \frac{\Delta c^2}{2} = Q - W_s$$



(1) 对压气机 $Q=0$; $\Delta c^2=0$; $\Delta z=0$, 因而得:

$$-W_s = W_c = H_2 - H_1 = 580 - 290 = 290 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

所以压气机消耗的功率为:

$$P_c = mW_c = 10 \times 290 = 2900 \text{ kW}$$

(2) 对燃烧室 $\Delta c^2=0$; $\Delta z=0$; $W_s=0$, 因而得:

$$Q = \Delta H = H_3 - H_2 = 1250 - 580 = 670 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

所以, 燃料消耗量为

$$m_F = mQ/H_V = 10 \times 670/43960 = 0.1524 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) 对燃气轮机 $Q=0$; $\Delta c^2=0$; $\Delta z=0$, 因而得

$$W_s = -\Delta H = H_3 - H_4 = 1250 - 780 = 470 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

所以, 燃气轮机发出的功率为

$$P_T = mW_s = 10 \times 470 = 4700 \text{ kW}$$

(4) 燃气轮机装置输出的功率为

$$P = P_T - P_c = 4700 - 2900 = 1800 \text{ kW}$$

2.2 热力学第二定律与熵平衡

热力学第一定律指出了各种不同形式的能量可以相互转化, 在转化中, 能量在数量上是守恒的。但是在工程实际过程中, 经验表明各种形式的能量并不能无条件的转化。例如正如 *Joule* (焦耳) 实验所证实的那样, 功是很容易完全转变为热的。另一方面, 设计一个过程能连续地将热完全转变为功、机械能或电能的所有努力都是失败的。不管在所用的装置上作了何种改进, 转换效率都不会超过 40%。显然, 实际上不违背热力学第一定律的过程, 不一定都可以实现。

热力学第二定律阐述了有关热现象的各种过程进行的方向与限度的规律, 给出了自然界中自发过程进行的方向、条件与限度, 如热量传递, 热功转化, 化学反应, 相变化, 扩散, 溶解, 结晶等过程, 都可以用热力学第二定律来判断其进行的方向和限度。

2.2.1 热力学第二定律的表述

热力学第二定律根据不同的应用对象有多种等价的表述形式。常见的表述如下:

① 克劳修斯 (*Clausius*) 说法: 热不可能自动从低温物体传给高温物体。

② 开尔文 (*Kelvin*) 说法: 不可能从单一热源吸热使之完全变为有用功而不引起其他变化。

③ 熵变化的表述: 孤立系统的总熵变只能大于或等于零。

热力学第二定律揭示了不同形式的能量在传递和转换能力上存在着“质”的差别, 不同形式的能量不能无条件地互相转化。所以在能量传递及转换过程中, 就呈现出一定的方向、条件及限度的特征。上面各种表述的实质就是“自发过程都是不可逆的”。在一些情况下可以直观定性的判断过程的可行性, 而熵增原理则是量化的热力学第二定律。

2.2.2 熵增原理与熵产生

熵是与系统内部分子运动混乱程度相关联的热力学性质。而系统混乱度的增加是与过程

的不可逆性相关联的。

熵的定义为可逆热温熵：

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (2-10)$$

积分上式得到熵变

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (2-11)$$

对可逆的等温过程， $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ 或 $Q_{\text{rev}} = T\Delta S$ 如可逆气化过程 $\Delta S = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{T}$ ；对绝热可逆过程，则 $\Delta S = 0$ ，常称为等熵过程；对于非可逆过程， ΔS 用状态函数的性质来计算。

熵的微观物理意义是系统的混乱程度大小的度量，单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，可以证明封闭系统中进行任何过程，都有：

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (2-12)$$

这就是热力学第二定律的数学表达式。

对于孤立系统， $\delta Q = 0$ ，则上式变为

$$d\delta_{\text{孤立}} \geq 0 \quad \text{或} \quad (\Delta S)_{\text{孤立}} \geq 0 \quad (2-13)$$

上式即为熵增原理的数学表达式。若我们将系统和环境看作一个大系统，它即为孤立系统，则总熵变等于封闭系统熵变 ΔS 和环境熵变 ΔS_0 之和。

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad (2-14)$$

熵增原理：自发进行的不可逆过程只能向着总熵增加的方向进行，最终趋向平衡态。此时总熵变达到最大值，即 $\Delta S_{\text{总}} = 0$ 达到了过程的终点。熵增原理为我们提供了判断过程进行的方向和限度。需要注意的是，判断的依据是总熵变而不是系统的熵变。

熵产生：式(2-14)用于可逆过程为等号，而用于不可逆过程为大于号，即系统的熵变大于热温熵，因为不可逆过程中，有序的能量耗散为无序的热能（如摩擦等），并为系统吸收而导致系统熵的增加，这部分熵常称为熵产生，记为 ΔS_g ，它不是系统的性质，而是与系统的不可逆过程有关。过程的不可逆程度越大，熵产生量 ΔS_g 越大，但可逆过程则无熵产生。

2.2.2 熵平衡关系式

由于实际过程的不可逆性造成的熵产生，减少了系统能量的损耗，引起能量品质的下降，这是热力学第一定律无法计算的。熵不仅是能量传递方向的判据还是能量做功效率的度量。因此，建立系统的熵平衡关系可以精确地衡量过程的能量利用效率。

如将式(2-14)改写为如下的等式，引入熵产生变量 dS_g ，就获得了封闭系统的熵平衡式：

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_g \quad (2-15)$$

其积分形式为

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_g \quad (2-16)$$

而敞开系统与外界不仅有能量交换还有物质交换，此时，敞开系统熵变除了热量的传递

引起的熵流和过程的不可逆性引起的熵产生外，还与进入与离开的物流熵有关。因此其敞开系统的熵平衡的一般表达式应该按照以下形式建立：

$$\text{熵流入} - \text{熵流出} + \text{熵产生} = \text{熵积累} \quad (2-17)$$

图 2-3 是敞开系统熵平衡示意图。设有 i 股物料流入系统，其质量为 m_i ，流入系统的熵之和为 $\sum_i (m_i S_i)$ ；同时有 j 股物料流出系统，质量为 m_j ，流出系统熵之和为 $\sum_j (m_j S_j)$ 。如果有热量流入或流出系统，则必定伴有相应的熵变化，即 $\int \frac{\delta Q}{T}$ 流入系统，该熵变常称为熵流，记为 ΔS_f 或

$$dS_f = \frac{\delta Q}{T} \quad (2-18)$$

$$\Delta S_f = \sum_k \frac{Q_k}{T_k} \quad (2-19)$$

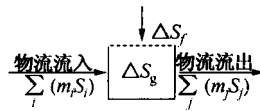


图 2-3 敞开系统熵平衡简图

由于传递的热量可正、可负、可零，因此熵流也亦可正、可负、可零。

需注意的是，功的传递不会引起熵流，这是熵的定义决定的。但是功的传递进入系统间接引起系统的熵变。

敞开系统的熵平衡方程式为：

$$\Delta S_{i+\delta t} - S_i = \Delta S_f + \Delta S_g + \sum_i (m_i S_i) - \sum_j (m_j S_j) \quad (2-20)$$

式中，左边为系统的熵平衡方程式为：

$$\Delta S_{i+\delta t} - S_i = \Delta S = \Delta S_f + \Delta S_g \quad (2-21)$$

对于敞开的稳流过程，由于系统状态不随时间变化，则系统熵的积累， $S_{i+\delta t} - S_i = 0$ ，式(2-20)变为：

$$\Delta S_f + \Delta S_g \sum_i (m_i S_i) - \sum_j (m_j S_j) = 0 \quad (2-22)$$

工程上常用此式来计算稳流过程的熵产生 ΔS_g 。对于某些特定的过程，有如下简化式：

① 对绝热稳流过程，且只有单股流体，有 $m_i = m_j = m$ ， $\Delta S_f = 0$ ，则 $\Delta S_g = (S_j - S_i)$ 。

② 对于可逆绝热的稳流过程， $\Delta S_g = 0$ 和 $\Delta S_f = 0$ ，则有 $\sum_i (m_i S_i) = \sum_j (m_j S_j)$ ，若单股物料，有 $S_i = S_j$ ，即为常见的等熵过程。

例题 2-2 某一铸钢 ($C_p = 0.12 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)，重量为 75kg，温度为 600K，用 300kg，300K 的油 ($C_p = 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 冷却。假使没有热损失，则以下各项熵的变化为多少？(1) 铸钢；(2) 油；(3) 两者一起考虑。并判断过程是否自发的。

解：铸钢散失的热为 $Q = 75 \times 0.12(600 - T)$ ；油获取的热为 $Q = 300 \times 0.6(T - 300)$ 。解得 $T = 500\text{K}$

$$1) \Delta S_{\text{铸钢}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n_{\text{铸钢}} C_{p\text{铸钢}} dT}{T} = -1.6408 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$2) \Delta S_{\text{油}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n_{\text{油}} C_{p\text{油}} dT}{T} = 9.1948 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$