

第2篇 化工热力学

主稿、编写人 胡 英 华东理工大学 教授 中国科学院院士

符号说明	2-3	3.8.1 理想溶液	2-21
1 引论	2-4	3.8.2 活度	2-21
1.1 沿革	2-4	3.8.3 活度系数	2-22
1.2 热力学常用术语	2-4	3.9 过量函数	2-23
1.2.1 系统和环境	2-4	4 实验数据和分子热力学模型	2-25
1.2.2 状态和状态函数	2-4	4.1 实验数据综述	2-25
1.2.3 过程	2-5	4.2 p/T 状态方程	2-25
1.2.4 热力学标准状态	2-5	4.2.1 维里方程	2-25
1.2.5 本篇若干符号规定	2-5	4.2.2 立方型方程	2-26
1.3 解决实际问题的框架	2-6	4.2.3 多参数方程	2-30
2 热力学基本定律	2-6	4.3 对应状态原理	2-31
2.1 热力学第零定律	2-6	4.3.1 两参数对应状态方法	2-31
2.2 热力学第一定律	2-6	4.3.2 三参数对应状态方法	2-31
2.2.1 第一定律对化学反应的应用	2-7	4.3.3 极性流体的对应状态方法	2-34
2.2.2 第一定律对敞开系统的应用	2-8	4.3.4 量子流体的对应状态方法	2-34
2.3 热力学第二定律	2-9	4.3.5 混合规则	2-34
2.4 热力学第三定律	2-11	4.4 过量函数模型	2-36
3 热力学关系式	2-11	4.4.1 溶解度参数理论	2-36
3.1 热力学基本方程	2-11	4.4.2 Margules 方程	2-38
3.2 用 p/T 关系和 C_p 表达热力学偏导数	2-12	4.4.3 Van Laar 方程	2-38
3.3 偏摩尔量和 Gibbs-Duhem 方程	2-15	4.4.4 Wilson 方程	2-38
3.3.1 偏摩尔量	2-15	4.4.5 NRTL 方程	2-39
3.3.2 偏摩尔量和总体摩尔量	2-15	4.4.6 UNIQUAC 方程	2-39
3.3.3 Gibbs-Duhem 方程	2-16	4.5 基团贡献法	2-39
3.4 平衡判据和相律	2-16	4.5.1 Benson 的基团贡献法	2-42
3.4.1 平衡判据	2-16	4.5.2 UNIFAC 基团贡献法	2-44
3.4.2 相律	2-16	5 过程的热力学性质计算	2-52
3.5 稳定性判据	2-17	5.1 恒温过程	2-53
3.6 逸度和逸度系数	2-19	5.2 绝热过程	2-54
3.6.1 逸度	2-19	5.3 恒焓过程	2-56
3.6.2 逸度系数	2-19	5.4 多变过程	2-56
3.7 偏离函数和剩余函数	2-20	6 过程的热力学分析	2-56
3.7.1 以 p, T 为独立变量表达 $B^{(d)}$ 和 $B^{(r)}$	2-20	6.1 能量衡算	2-56
3.7.2 以 V, T 为独立变量表达 $B^{(d)}$ 和 $B^{(r)}$	2-20	6.2 理想功和功损失	2-57
3.8 活度和活度系数	2-21	6.2.1 封闭系统的理想功和功损失	2-57

6.2.2	敞开系统稳流过程的理想功和功损失	2-58	9.1.1	Guggenheim 法	2-84
6.3	有效能和有效能分析	2-59	9.1.2	Gibbs 法	2-84
7	相平衡	2-63	9.2	界面热力学	2-85
7.1	汽-液平衡	2-64	9.2.1	热力学基本方程	2-85
7.1.1	泡点计算	2-64	9.2.2	平衡判据	2-85
7.1.2	露点计算	2-64	9.2.3	Laplace 方程	2-86
7.1.3	闪蒸计算	2-65	9.2.4	Kelvin 方程	2-86
7.1.4	由温度压力和液相组成计算汽相组成	2-65	9.2.5	界面化学位	2-86
7.1.5	热力学一致性校验	2-67	9.2.6	Gibbs 吸附等温式	2-87
7.2	液-液平衡	2-68	9.3	混合物的界面张力	2-87
7.3	高压和临界现象	2-69	9.3.1	界面化学位法	2-87
7.3.1	Chao(赵广绪)-Seader 方法	2-70	9.3.2	Gibbs-Duhem 方程法	2-87
7.3.2	状态方程方法	2-71	9.4	分子热力学模型	2-88
7.4	液-固平衡	2-72	9.4.1	过量函数模型	2-88
7.5	固体在高压气体中的溶解度	2-72	9.4.2	界面状态方程	2-88
7.6	电解质溶液	2-73	9.4.3	实用的吸附等温式	2-89
7.6.1	电解质溶液的活度	2-73	9.5	气固吸附平衡	2-89
7.6.2	电解质溶液的过量函数	2-75	10	电化学过程的热力学	2-90
7.6.3	电解质溶液的相平衡	2-76	10.1	两种电化学过程	2-90
7.7	高分子溶液	2-76	10.2	电化学位	2-90
8	化学平衡	2-78	10.3	电池的电动势	2-91
8.1	标准平衡常数	2-78	10.3.1	电动势与活度的关系	2-91
8.1.1	一般化学反应	2-78	10.3.2	电动势与平衡常数的关系	2-91
8.1.2	多相化学反应	2-78	10.3.3	电动势与温度的关系	2-92
8.1.3	溶液化学反应	2-79	10.3.4	电化学过程的有效能	2-92
8.2	由热力学性质计算标准平衡常数	2-79	10.4	膜电位与 Donnan 平衡	2-92
8.2.1	利用标准生成焓、标准熵和标准恒压热容	2-79	11	不可逆过程的热力学	2-93
8.2.2	利用标准生成吉氏函数、标准生成焓和标准恒压热容	2-80	11.1	基本假定	2-93
8.3	平衡组成的计算	2-80	11.1.1	局部平衡假定	2-93
8.3.1	一般化学反应	2-81	11.1.2	不完全平衡假定	2-93
8.3.2	溶液化学反应	2-81	11.2	熵流和熵产生	2-93
8.4	各种因素对平衡组成的影响	2-82	11.2.1	离散系统的熵产生率	2-93
8.4.1	一般化学反应的压力影响	2-82	11.2.2	连续系统的熵产生率	2-94
8.4.2	溶液化学反应的压力影响	2-82	11.3	广义推动力和广义通量	2-94
8.4.3	温度影响	2-82	11.3.1	通量和推动力间的线性关系假设	2-95
8.5	多个化学反应同时存在时的平衡	2-82	11.3.2	Onsager 倒易定理	2-95
8.5.1	平衡常数法	2-82	11.4	应用举例	2-95
8.5.2	最小吉氏函数法	2-83	11.4.1	动电现象	2-95
9	吸附与界面现象的热力学	2-84	11.4.2	膜过程	2-96
9.1	吸附量	2-84	11.4.3	连串反应的稳态	2-96
			参考文献	2-97	

第2篇 化工热力学

主稿、编写人 胡 英 华东理工大学 教授 中国科学院院士

符号说明	2-3	3.8.1 理想溶液	2-21
1 引论	2-4	3.8.2 活度	2-21
1.1 沿革	2-4	3.8.3 活度系数	2-22
1.2 热力学常用术语	2-4	3.9 过量函数	2-23
1.2.1 系统和环境	2-4	4 实验数据和分子热力学模型	2-25
1.2.2 状态和状态函数	2-4	4.1 实验数据综述	2-25
1.2.3 过程	2-5	4.2 p/T 状态方程	2-25
1.2.4 热力学标准状态	2-5	4.2.1 维里方程	2-25
1.2.5 本篇若干符号规定	2-5	4.2.2 立方型方程	2-26
1.3 解决实际问题的框架	2-6	4.2.3 多参数方程	2-30
2 热力学基本定律	2-6	4.3 对应状态原理	2-31
2.1 热力学第零定律	2-6	4.3.1 两参数对应状态方法	2-31
2.2 热力学第一定律	2-6	4.3.2 三参数对应状态方法	2-31
2.2.1 第一定律对化学反应的应用	2-7	4.3.3 极性流体的对应状态方法	2-34
2.2.2 第一定律对敞开系统的应用	2-8	4.3.4 量子流体的对应状态方法	2-34
2.3 热力学第二定律	2-9	4.3.5 混合规则	2-34
2.4 热力学第三定律	2-11	4.4 过量函数模型	2-36
3 热力学关系式	2-11	4.4.1 溶解度参数理论	2-36
3.1 热力学基本方程	2-11	4.4.2 Margules 方程	2-38
3.2 用 p/T 关系和 C_p 表达热力学偏导数	2-12	4.4.3 Van Laar 方程	2-38
3.3 偏摩尔量和 Gibbs-Duhem 方程	2-15	4.4.4 Wilson 方程	2-38
3.3.1 偏摩尔量	2-15	4.4.5 NRTL 方程	2-39
3.3.2 偏摩尔量和总体摩尔量	2-15	4.4.6 UNIQUAC 方程	2-39
3.3.3 Gibbs-Duhem 方程	2-16	4.5 基团贡献法	2-39
3.4 平衡判据和相律	2-16	4.5.1 Benson 的基团贡献法	2-42
3.4.1 平衡判据	2-16	4.5.2 UNIFAC 基团贡献法	2-44
3.4.2 相律	2-16	5 过程的热力学性质计算	2-52
3.5 稳定性判据	2-17	5.1 恒温过程	2-53
3.6 逸度和逸度系数	2-19	5.2 绝热过程	2-54
3.6.1 逸度	2-19	5.3 恒焓过程	2-56
3.6.2 逸度系数	2-19	5.4 多变过程	2-56
3.7 偏离函数和剩余函数	2-20	6 过程的热力学分析	2-56
3.7.1 以 p, T 为独立变量表达 $B^{(d)}$ 和 $B^{(r)}$	2-20	6.1 能量衡算	2-56
3.7.2 以 V, T 为独立变量表达 $B^{(d)}$ 和 $B^{(r)}$	2-20	6.2 理想功和功损失	2-57
3.8 活度和活度系数	2-21	6.2.1 封闭系统的理想功和功损失	2-57

6.2.2	敞开系统稳流过程的理想功和功损失	2-58	9.1.1	Guggenheim 法	2-84
6.3	有效能和有效能分析	2-59	9.1.2	Gibbs 法	2-84
7	相平衡	2-63	9.2	界面热力学	2-85
7.1	汽-液平衡	2-64	9.2.1	热力学基本方程	2-85
7.1.1	泡点计算	2-64	9.2.2	平衡判据	2-85
7.1.2	露点计算	2-64	9.2.3	Laplace 方程	2-86
7.1.3	闪蒸计算	2-65	9.2.4	Kelvin 方程	2-86
7.1.4	由温度压力和液相组成计算汽相组成	2-65	9.2.5	界面化学位	2-86
7.1.5	热力学一致性校验	2-67	9.2.6	Gibbs 吸附等温式	2-87
7.2	液-液平衡	2-68	9.3	混合物的界面张力	2-87
7.3	高压和临界现象	2-69	9.3.1	界面化学位法	2-87
7.3.1	Chao(赵广绪)-Seader 方法	2-70	9.3.2	Gibbs-Duhem 方程法	2-87
7.3.2	状态方程方法	2-71	9.4	分子热力学模型	2-88
7.4	液-固平衡	2-72	9.4.1	过量函数模型	2-88
7.5	固体在高压气体中的溶解度	2-72	9.4.2	界面状态方程	2-88
7.6	电解质溶液	2-73	9.4.3	实用的吸附等温式	2-89
7.6.1	电解质溶液的活度	2-73	9.5	气固吸附平衡	2-89
7.6.2	电解质溶液的过量函数	2-75	10	电化学过程的热力学	2-90
7.6.3	电解质溶液的相平衡	2-76	10.1	两种电化学过程	2-90
7.7	高分子溶液	2-76	10.2	电化学位	2-90
8	化学平衡	2-78	10.3	电池的电动势	2-91
8.1	标准平衡常数	2-78	10.3.1	电动势与活度的关系	2-91
8.1.1	一般化学反应	2-78	10.3.2	电动势与平衡常数的关系	2-91
8.1.2	多相化学反应	2-78	10.3.3	电动势与温度的关系	2-92
8.1.3	溶液化学反应	2-79	10.3.4	电化学过程的有效能	2-92
8.2	由热力学性质计算标准平衡常数	2-79	10.4	膜电位与 Donnan 平衡	2-92
8.2.1	利用标准生成焓、标准熵和标准恒压热容	2-79	11	不可逆过程的热力学	2-93
8.2.2	利用标准生成吉氏函数、标准生成焓和标准恒压热容	2-80	11.1	基本假定	2-93
8.3	平衡组成的计算	2-80	11.1.1	局部平衡假定	2-93
8.3.1	一般化学反应	2-81	11.1.2	不完全平衡假定	2-93
8.3.2	溶液化学反应	2-81	11.2	熵流和熵产生	2-93
8.4	各种因素对平衡组成的影响	2-82	11.2.1	离散系统的熵产生率	2-93
8.4.1	一般化学反应的压力影响	2-82	11.2.2	连续系统的熵产生率	2-94
8.4.2	溶液化学反应的压力影响	2-82	11.3	广义推动力和广义通量	2-94
8.4.3	温度影响	2-82	11.3.1	通量和推动力间的线性关系假设	2-95
8.5	多个化学反应同时存在时的平衡	2-82	11.3.2	Onsager 倒易定理	2-95
8.5.1	平衡常数法	2-82	11.4	应用举例	2-95
8.5.2	最小吉氏函数法	2-83	11.4.1	动电现象	2-95
9	吸附与界面现象的热力学	2-84	11.4.2	膜过程	2-96
9.1	吸附量	2-84	11.4.3	连串反应的稳态	2-96
			参考文献	2-97	

符号说明

A	亥氏函数, J	M_w	重均相对摩尔质量
A_s	界面面积, m^2	M_z	Z 均相对摩尔质量
A_n	无效能, 焓, J	m	质量, kg; 质量摩尔浓度, $mol\ kg^{-1}$
a	活度	N_A	Avogadro 常数, mol^{-1}
B	第二维里系数, $m^3 mol^{-1}$; 任意广延性质	n	物质的量, mol
B_m	摩尔 B	p	压力, Pa
$B_{m,i}^*$	纯组分 i 的摩尔 B	Q	热, J
$B_{m,i}$	组分 i 的偏摩尔 B	Q_R	可逆过程的热, J
$B^{(d)}$	B 的偏离函数	Q_p	恒压热效应, J
$B^{(r)}$	B 的剩余函数	Q_V	恒容热效应, J
B^E	过量 B	R	通用气体常数, $JK^{-1}mol^{-1}$
$\Delta_{mix}B$	混合 B	r	化学反应速率, s^{-1}
$\Delta_r B_m^\ominus$	标准摩尔反应 B	S	熵, J
$\Delta_f B_m^\ominus$	标准摩尔生成 B	T	温度, K
$\Delta_c B_m^\ominus$	标准摩尔燃烧 B	t	时间, s
$\Delta_{vap}B$	摩尔蒸发 B	U	内能, J
$\Delta_{fus}B$	摩尔熔化 B	V	体积, m^3
$\Delta_{sub}B$	摩尔升华 B	v	线速度, ms^{-1}
C	热容, JK^{-1}	W	功, J
C_p	恒压热容, JK^{-1}	$W_{体积}$	体积功, J
C_V	恒容热容, JK^{-1}	W'	非体积功, J
c	量浓度, $mol\ m^{-3}$	$W_{轴}$	轴功, J
E	能量, J	W_R	可逆过程的功, J
E_p	动能, J	$W_{理想}$	理想功, J
E_k	位能, J	$W_{损失}$	功损失, J
E_x	有效能, 烟, J	X	广义力; 广义推动力
f	逸度	x	液、固相摩尔分数
G	吉氏函数, J	Y	广义位移
g	重力加速度, ms^{-2}	y	气相摩尔分数
H	焓, J	Z	压缩因子
h	高度, m	z	配位数; 电荷数
I	离子强度, $mol\ kg^{-1}$; 电流, A	$\mathcal{A}$	亲和势, $Jmol^{-1}$
J	通量	$\mathcal{F}$	自由度; Faraday 常数, $Cmol^{-1}$
$K^\ominus$	标准平衡常数	α	热膨胀系数, K^{-1}
K_f	用逸度表示的平衡常数	β	等温压缩系数, Pa^{-1}
K_p	用压力表示的平衡常数	γ	活度系数; 热压力系数, PaK^{-1} ; 热容比
K_a	用活度表示的平衡常数	δ	溶解度参数, $J^{0.5}m^{-1.5}$
K_x	用摩尔分数表示的平衡常数	η	效率; 量分率
$K_j^{(a,b)}$	相平衡常数	Θ	基团面积分数
K_{Hi}	Henry 常数	θ	表面覆盖率; 面积分数
k	Boltzmann 常数, JK^{-1}	λ	未定乘数
L_{ij}	唯象系数	μ	化学位, $Jmol^{-1}$
M	相对摩尔质量	$\bar{\mu}$	偶极矩 Cm, debye
M_n	数均相对摩尔质量	ν	计量系数
		ξ	反应进度; 界面化学位, $Jmol^{-1}$
		π	铺展压, Nm^{-1}

σ	界面张力, Nm^{-1} ; 熵产生率, $\text{JK}^{-1}\text{s}^{-1}$
ϕ	渗透系数; 体积分数; 能量传递, J
φ	逸度系数
χ	Flory-Huggins 参数
ψ	电位, V
ω	偏心因子
Ω	热力学几率

上 标

$\ominus$	热力学标准状态
*	纯物质
**	活度标准状态
∞	无限稀释

下 标

$()_{n[i]}$	除 n_i 外其它组分的量恒定
$()_{x[i,k]}$	除 x_i 和 x_k 外其它组分的摩尔分数恒定
r	对比性质
c	临界性质

相 态

$(g), (G)$	气相
$(v), (V)$	汽相
$(l), (L)$	液相
$(s), (S)$	固相
(ig)	理想气体
$(i \cdot sol)$	理想溶液
(∞dil)	无限稀释
(σ)	界面相

1 引 论

1.1 沿 革

热力学是物理学的一个分支学科, 在 19 世纪中叶开始形成。最初只是研究热能与机械能间的转换, 以后逐渐扩展到研究与热现象有关的各种能量转换和状态变化的规律。在热力学的定律中, 最基本的是第一定律和第二定律。前者表达能量在转换中数量守恒, 后者从能量转换所受到的限制, 论证了宏观过程的方向。它们具有普遍意义, 在各种领域得到广泛的应用。当应用于化学领域, 形成了化学热力学, 内容有热化学以及相平衡和

化学平衡理论。当应用于热力工程, 形成了工程热力学, 主要研究蒸汽机、内燃机、燃气轮机、冷冻机等的工作过程和工质的热力学性质, 探讨提高能量转换效率的途径。化工热力学则是在化学热力学和工程热力学的基础上, 伴随着化学工业的发展而逐步形成的。由于蒸馏、吸收、萃取、结晶、吸附等单元操作以及各种类型反应装置的出现, 在研究开发和设计中要求提供多组分系统的温度、压力、各相组成和各种热力学性质间相互关系的数学模型, 它不仅需要热力学原理, 还需要适用于从低压到高压包括临界区、从非极性到极性以至形成氢键、从小分子、离子到高分子和生物大分子的热力学理论模型, 还需要解决相应的复杂的计算方法, 这些都远远超出了传统化学热力学的内容。另一方面, 化工生产中能量消耗在生产费用中占有很高的比例, 涉及的工质比一般热力工程的要复杂得多, 因此更需要研究能量包括低品位能量的有效利用, 建立适合化工过程的热力学分析方法。1939 年, 美国麻省理工学院 H. C. Weber 教授写出了《化学工程师用热力学》, 1944 年, 美国耶鲁大学 B. F. Dodge 教授写出了取名为《化工热力学》的教科书, 由此化工热力学逐步成为化学工程中的一个分支学科。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使用, 化工热力学的研究和应用有了较大的发展。世界各国的化工热力学专家在 1977 年举行了首届化工过程设计中的流体性质和相平衡国际会议, 以后每三年一次, 迄今已有六届, 还出版了国际性杂志《Fluid Phase Equilibria》。我国于 1988 年和 1994 年也举行了两次热力学国际会议, 已出版了各种类型的化工热力学教材^[1~5]、专著和参考书^[6~16]以及各种译著^[17~21]。

1.2 热力学常用术语

为了对热力学内容有正确无误的理解, 需对一些常用术语加以说明。

1.2.1 系统和环境

系统指研究的对象, 包括物质和空间。环境指系统以外有关的物质和空间。系统与环境间由实际的或假想的、固定的或可移动的器壁分开, 彼此间可以有也可以没有能量或物质的传递。按照传递的不同情况, 可将系统分为:

封闭系统 只有能量传递, 没有物质传递。

敞开系统 既有能量传递, 又有物质传递。

孤立系统 既无能量传递, 又无物质传递。

1.2.2 状态和状态函数

状态是系统一切性质的总和。由状态单值决定的那些性质统称为状态函数。

平衡态 热力学中所研究的状态,一般都是平衡态,这时系统处于热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡状态。与环境无关的平衡称为内部平衡,与环境有关的平衡称为外部平衡。相平衡和化学平衡是内部平衡。热平衡和力平衡要求系统内温度均匀和压力均匀,是内部平衡,又要求系统与环境温度相等和压力相等,是外部平衡。

状态函数按其物质数量的关系分为两类:

强度性质 将系统人为地划分为若干部分,对各部分来说,如某性质仍保持原来数值,即为强度性质。如压力、温度、密度等。

广延性质 又称容量性质。如某性质与这些部分中所含物质的数量成正比,即为广延性质,如体积、能量等。

状态函数的基本特征是:状态一定,状态函数的数值一定,状态变化,状态函数的变化值决定于初终态,与变化的过程无关。表达各状态函数间相互关系的方程称为**状态方程**。狭义地说,则指表达压力 p 、体积 V 、温度 T 和物质的量 n 间相互关系的方程。

有关状态方程独立变量的基本假定 根据经验,对于一个均相系统,如果没有除压力以外的其它广义力,为确定平衡态,除了系统中每一种物质的数量外,还需确定两个独立的状态函数。如果考虑广义力,每一个广义力还需再增加一个独立的状态函数。

1.2.3 过程

过程指系统在一定的环境条件下,从一个状态到另一个状态的变化。常见的有:

恒温过程 系统与环境温度相等并恒定。

恒压过程 系统与环境压力相等并恒定。

绝热过程 系统与环境间隔绝热的传递。

循环过程 封闭系统经历一定变化后复原。

稳流过程 敞开系统虽有物质和能量流进流出,但系统中没有物质和能量积累。

可逆过程 在无限接近平衡并且没有摩擦力的条件下进行的过程。在同样的平衡条件下,正逆过程都可能进行,逆向进行时,系统和环境在过程中每一步的状态都是原来正向进行时的重演。系统经历可逆循环过程复原后,环境中不遗留永久性的不可逆变化。

不可逆过程 一切实际过程都是不可逆过程。在同样的环境条件下,逆过程不可能进行。系统经历不可逆循环过程复原后,环境中将遗留永久性的不可复原的变化。

1.2.4 热力学标准状态

许多热力学性质不知道绝对值,因而需要指定统一的参考态。热力学标准状态规定为:

气体——在标准压力 $p^\ominus$ 下处于理想气体状态的纯物质,符号用 $^\ominus(g)$ 。这是一种虚拟的状态,可通过下列步骤达到:首先降低压力至趋近于零,然后设想取消分子间的相互作用变为理想气体,再升高压力至 $p^\ominus$ 。

液体和固体——标准压力 $p^\ominus$ 下的液态和固态纯物质,符号用 $^\ominus(l)$ 和 $^\ominus(s)$ 。

$p^\ominus$ 通常取101325Pa(1atm)或0.1MPa。物质在热力学标准状态下的性质决定于物质的本性,以及所具有的温度。

1.2.5 本篇若干符号规定 (以体积 V 为例)

$V_m = V/n$ 摩尔体积,体积除以物质的量。

$V_{m,B}^\ominus$ 纯物质 B 的摩尔体积。

$\Delta_{\text{vap}}V_m = V_m(g) - V_m(l)$ 摩尔蒸发体积。

$\Delta_{\text{fus}}V_m = V_m(l) - V_m(s)$ 摩尔熔化体积。

$\Delta_{\text{sub}}V_m = V_m(g) - V_m(s)$ 摩尔升华体积。

$\Delta_r V_m^\ominus = \sum_B \nu_B V_{m,B}^\ominus$ 标准摩尔反应体积。

有两点需要说明。

关于物质的量,它是物质中指定的基本单元的数目 N 除以阿伏加德罗常数 N_A ,符号用 n ,对于物质 B :

$$n_B = N_B / N_A \quad (1-1)$$

物质的量的单位是mol。在使用物质的量时,原则上应指明基本单元,除非是约定俗成。基本单元可以是原子、分子、离子、自由基、电子等,或是这些粒子的特定组合。例如1mol H_2 ,或1mol $2H_2$,或1mol H ,但1mol 氢就不明确。又如1mol Ca^{2+} ,或1mol $\frac{1}{2}Ca^{2+}$,而1mol 钙离子就不明确。

关于化学反应,可一般地写为:

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1-2)$$

式中 B ——反应物或产物;

ν_B —— B 的计量系数,反应物取负值,产物取正值。

例如 $0 = -N_2 - 3H_2 + 2NH_3$, $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$, $\nu_{NH_3} = 2$ 。对于化学反应,同样使用物质的量。例如1mol $(-N_2 - 3H_2 + 2NH_3)$,或1mol $(-0.5N_2 - 1.5H_2 + NH_3)$,两者的体积变化相差一倍。因此,原则上也应指明基本单元。例如前者的标准摩尔反应体积:

$$\Delta_r V_m^\ominus = -V_m^\ominus(N_2, g) - 3V_m^\ominus(H_2, g) + 2V_m^\ominus(NH_3, g)$$

式中 $V_m^\ominus(B, g)$ ——即 $V_{m,B}^\ominus(g)$,物质 B 在气体热力学标准状态下的摩尔体积。

以上规则虽然严格,但有失繁琐,实际应用时,如不引起误解,可引入各种习惯简化。

1.3 解决实际问题的框架

化工热力学的任务概括地说有两个方面,一是平衡研究,二是过程的热力学分析。

平衡研究对于单相系统来说主要是物性研究,要得出一定温度压力和组成下的密度、热容、焓、熵、逸度系数、活度系数等热力学性质,它是进一步研究多相系统和化学反应系统的基础,也是过程热力学分析的基础。对于多相系统,主要是研究相平衡时温度压力与各相组成以及各种热力学性质间的相互依赖关系,它直接为选择分离方法以及单元操作装置的研究设计服务。对于化学反应系统,主要是研究化学平衡时温度压力与组成间的相互依赖关系,为反应装置的研究设计提供理想极限。

过程的热力学分析是从有效利用能量的角度研究实际生产过程的效率。它有两个层次:一是能量衡算,计算过程实际消耗的热、机械功、电功等,二是进一步分析能量品位的变化。热力学原理告诉我们,功的品位比热高,较高温度热源提供的热比较低温度热源提供的品位高。实际生产过程总是伴随着能量品位的降级,一个效率较高的过程应该是能量品位降低较少的过程。热力学分析可指明过程中引起能量品位严重降低的薄弱环节,提供改进方向。

解决上述实际问题的框架一般由下列四个步骤组成:

- (1) 选择切题的热力学关系式;
- (2) 输入足够数量的性质以表征系统;
- (3) 输入独立变量或条件;
- (4) 输出从属变量,即所需结果。

对于平衡研究,举一个单元系统汽-液平衡的例子,要求计算摩尔蒸发热 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 。切题的热力学关系式是 Clapeyron 方程 $dp^*/dT = \Delta_{\text{vap}}H_m / T \Delta_{\text{vap}}V_m$, 其中 p^* 是饱和蒸气压。按相律可求得自由度为 1, 只有一个独立变量, 现取温度, 要求一定温度下的蒸发热。但是仅仅输入 T , 并不能得到 $\Delta_{\text{vap}}H_m$, 因为 Clapeyron 方程是一个普遍性的关系式, 并不认识所研究的具体系统。我们必须输入足够数量的性质来表征具体系统, 对于这个例子, 就是要输入该系统的饱和蒸气压随温度的变化率 dp^*/dT , 以及 $\Delta_{\text{vap}}V_m$ 。最后输出 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 。

对于过程的热力学分析, 举一个流体压缩膨胀的例子, 要求恒温下的理想功 W_R 。切题的热力学关系式是 $W_R = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 。给出条件是 n 、 T 、 p_1 和 p_2 。但是仅仅输入这些条件并不能得到 W_R , 因为上式是一个普遍性的关系式, 必须输入足够数量的性质来表征具体系统, 对于此例, 要输入该系统在一定 n 、 T 下 p 和 V 的关系。最后输出 W_R 。

由以上讨论可见, 为解决一个实际问题, 有两点前提, 一是切题的热力学关系式, 一是输入为表征系统所必需的性质。前一点原则上应由经典热力学提供, 后一点却并不属于经典热力学的范畴, 它由两条途径解决, 一是直接输入实验数据, 更常用的则是输入分子热力学模型, 包括一定的模型参数。对于上面的例子, 就可以利用状态方程, 在输入状态方程参数后, 可以计算一定 T 、 p 下气体和液体的体积, 以及饱和蒸气压随温度的变化。分子热力学模型主要有状态方程和过量函数模型两大类, 它们是实际系统的近似复述。构作时多采用分子热力学方法, 从系统的微观结构出发, 进行统计力学理论推导, 并结合实验或计算机模拟的结果引入合理的简化。用分子热力学模型表征实际系统使应用更为简便。

2 热力学基本定律

2.1 热力学第零定律

当两个系统各与第三个系统达到热平衡时, 这两个系统彼此也达到热平衡。由此定律可以逻辑得出, 系统存在一个可作冷热量度的性质, 即温度。系统达到热平衡的标志是系统内各个部分以及环境具有相同的温度。

2.2 热力学第一定律

封闭系统与环境间以热和功的形式传递的能量, 等于系统内能的变化。它是能量守恒原理的一个特例。第一定律可用式子表示为:

$$Q + W = \Delta U, \quad \delta Q + \delta W = dU \quad (2-1)$$

式中 U ——内能, 系统内部所有的分子间相互吸引或排斥的分子间位能、分子的移动、转动、振动、电子运动、核运动能量的总和。但不包括整个系统的动能和位能;

Q ——热, 由于系统与环境温度有差别而引起的从高温物体到低温物体的能量传递。吸热为正, 放热为负;

W ——功, 除热以外系统与环境间的能量传递。得功为正, 做功为负;

δQ 、 δW ——由于 Q 、 W 不仅决定于状态变化, 还与过程有关, 对无限小过程中的热和功, 不能用全微分, 故采用符号 δ , 以与全微分符号 d 相区别。

体积功 由于系统体积增大减小而引起的能量传递, 符号用 $W_{\text{体积}}$, 定义为:

$$W_{\text{体积}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (2-2)$$

式中 $p_{\text{外}}$ ——环境的压力。

使用 $p_{\text{外}}$ 是约定俗成。如达力平衡, $p_{\text{外}} = p$,

$$W_{\text{体积}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2-3)$$

非体积功 除体积功外的其它功, 符号用 W' 。

将式 (2-1) 用于恒容且不做非体积功, $W = 0$

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (2-4)$$

式中 Q_V —— **恒容热效应**, 恒容且不做非体积功时的热。决定于初终态, 与过程无关。

焓 符号用 H , 定义为:

$$H = U + pV \quad (2-5)$$

将式 (2-1) 用于恒压且不做非体积功, $W = -p(V_2 - V_1)$,

$$Q_p - p(V_2 - V_1) = \Delta U = U_2 - U_1$$

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (2-6)$$

式中 Q_p —— **恒压热效应**, 恒压且不做非体积功时的热。决定于初终态, 与过程无关。

恒容热容 符号用 C_V , 定义为:

$$C_V = dQ_V/dT = (\partial U/\partial T)_V \quad (2-7)$$

恒压热容 符号用 C_p , 定义为:

$$C_p = dQ_p/dT = (\partial H/\partial T)_p \quad (2-8)$$

2.2.1 第一定律对化学反应的应用

Hess 定律 化学反应的热效应仅与反应物的最初状态和产物的最终状态有关, 而与其中间步骤无关。这里的热效应, 是指不做非体积功时的热。Hess 定律应在恒容或恒压时使用。

标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$, 定义为:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B H_{m,B}^\ominus \quad (2-9)$$

式中 $H_{m,B}^\ominus$ ——热力学标准状态下 B 的摩尔焓。

标准摩尔生成焓 简称生成热, 恒温时由最稳定的单质生成 1mol 物质的标准摩尔反应焓。符号用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。例如 $C_3H_8(g)$,

$$\Delta_f H_m^\ominus(C_3H_8, g) = -3H_m^\ominus(C, \text{石墨})$$

$$-4H_m^\ominus(H_2, g) + H_m^\ominus(C_3H_8, g)$$

其中 C 的最稳定单质是石墨。对于任意化学反应, 标准摩尔反应焓可由反应物和产物的标准摩尔生成焓分别乘以相应计量系数加和而得,

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \quad (2-10)$$

例如反应



$$\Delta_r H_m^\ominus = -2\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH, l)$$

$$+ \Delta_f H_m^\ominus(C_4H_6, g) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l)$$

H_2 是最稳定单质, $\Delta_f H_m^\ominus(H_2, g) = 0$ 。

标准摩尔燃烧焓 简称燃烧热, 恒温下 1mol 物质完全燃烧时的标准摩尔反应焓。符号用 $\Delta_c H_{m,B}^\ominus$ 。燃烧产物指定为 $CO_2(g)$ 、 $H_2O(l)$ 、 $SO_2(g)$ 、 $N_2(g)$ 等。例如 $C_6H_5NH_2(l)$,

$$\Delta_c H_m^\ominus(C_6H_5NH_2, l) = -H_m^\ominus(C_6H_5NH_2, l)$$

$$-7.75H_m^\ominus(O_2, g) + 6H_m^\ominus(CO_2, g)$$

$$+ 3.5H_m^\ominus(H_2O, l) + 0.5H_m^\ominus(N_2, g)$$

对于任意化学反应, 标准摩尔反应焓可由反应物和产物的标准摩尔燃烧焓分别乘以相应计量系数的负值加和而得,

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus \quad (2-11)$$

例如反应 $0 = -2C_2H_5OH(l) + C_4H_6(g) + 2H_2O(l) + H_2(g)$,

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH, l)$$

$$- \Delta_c H_m^\ominus(C_4H_6, g) - \Delta_c H_m^\ominus(H_2, g)$$

注意 $\Delta_c H_m^\ominus(H_2O, l) = 0$, $\Delta_c H_m^\ominus(H_2, g) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l)$ 。

Kirchhoff 定律

$$d\Delta_r H_m^\ominus/dT = \Delta_r C_{pm}^\ominus \quad (2-12)$$

式中 $\Delta_r C_{pm}^\ominus = \sum_B \nu_B C_{pm,B}^\ominus$ ——标准摩尔反应恒压热容;

$C_{pm,B}^\ominus$ ——热力学标准状态下 B 的摩尔恒压热容。

Kirchhoff 定律的式 (2-12) 是式 (2-8) 应用于化学反应的直接结果, 可用来计算标准摩尔反应焓随温度的变化。通常 $C_{pm}^\ominus$ 与温度的关系可表达为:

$$C_{pm}^\ominus = a + bT + cT^2 \quad (2-13)$$

$$\Delta_r C_{pm}^\ominus = \Delta_r a - \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 \quad (2-14)$$

代入式 (2-12) 积分可得:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \Delta_r aT + (\Delta_r b/2)T^2 + (\Delta_r c/3)T^3 \quad (2-15)$$

式中 ΔH_0 ——积分常数。

由式 (2-15) 可见, 只要知道一个温度下的标准摩尔反应焓, 求出积分常数 ΔH_0 后, 可以计算其它温度下的标准摩尔反应焓。注意使用式 (2-15) 时, 在所计算的温度区间内应无相变化。

各种物质的 $\Delta_f H_{m,B}^\ominus(298.15K)$ 、 $\Delta_c H_{m,B}^\ominus(298.15K)$ 、 $C_{pm}^\ominus(T)$ 或 a 、 b 、 c 可由本手册第一篇查得。

2.2.2 第一定律对敞开系统的应用

设有图 2-1 所示生产装置, 由泵和管式反应器组成, 虚线以内充满物料的空间选作系统, 这是一个敞开系统。如果没有物质或能量的积累, 为稳流过程。现取一定时间为基准, 有一定数量的物料在 T_1 、 p_1 下流入系统, 体积为 V_1 , 带入能量由三部分组成, 即内能 U_1 、动能 E_{k1} 、位能 E_{p1} ,

$$E_{k1} = mv_1^2/2, E_{p1} = mgh_1 \quad (2-16)$$

式中 m ——该时间内流入系统物料的质量;
 v_1 ——流入时的线速度;
 h_1 ——流入时相对于某基准平面的高度;
 g ——重力加速度。

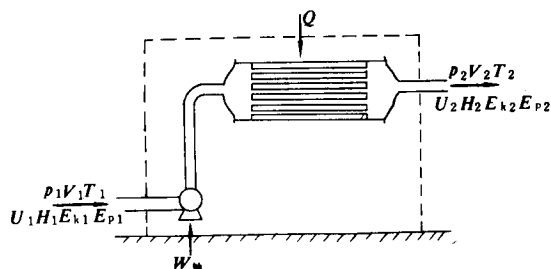


图 2-1 第一定律对敞开系统的应用

与此同时, 有相同质量的物料在 T_2 、 p_2 下由系统流出, 体积为 V_2 , 带出能量为 U_2 、 E_{k2} 、 E_{p2} ,

$$E_{k2} = mv_2^2/2, E_{p2} = mgh_2 \quad (2-17)$$

式中 v_2 ——流出时的线速度;
 h_2 ——流出时相对于某基准平面的高度。
 将第一定律推广, 可写出能量衡算式:

$$\begin{aligned} Q + W &= \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p \\ &= U_2 + E_{k2} + E_{p2} - U_1 - E_{k1} - E_{p1} \end{aligned} \quad (2-18)$$

式中 $W = W_{\text{体积}} + W_{\text{轴}}$;
 $W_{\text{体积}} = p_1 V_1 - p_2 V_2$;
 $W_{\text{轴}}$ ——轴功, 通过动力装置例如泵所传递的功, 是一种非体积功。

以焓的定义式 (2-5) 代入:

$$Q + W_{\text{轴}} = \Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p \quad (2-19)$$

如不计动能和位能的变化,

$$Q + W_{\text{轴}} = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (2-20)$$

如没有轴功,

$$Q = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (2-21)$$

注意此式与式 (2-6) $Q_p = \Delta H$ 不同, 它不要求恒压, 适用于敞开系统稳流过程。

例 2-1 有一绝热良好的 SO_2 氧化反应器, 进气组成为: SO_2 7.86%, O_2 10.80%, N_2 81.34%, 温度 400°C , 压力为常压, 试求当转化率为 80% 时的出口温度。

解: 以进料 1 mol SO_2 为基准进行物料衡算见表。

	进料 n_i , mol	出料 n_j , mol
SO_2	1	$1 - 0.8 = 0.2$
O_2	$10.80/7.86 = 1.374$	$1.374 - 0.4 = 0.974$
N_2	$81.34/7.86 = 10.35$	10.35
SO_3	0	0.8

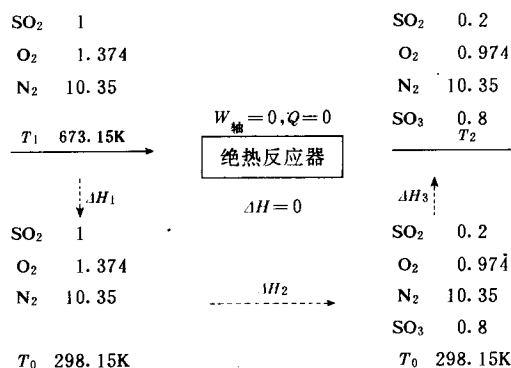


图 2-2 绝热反应器出口温度计算

常压下各物质均可近似看作理想气体, 不必考虑压力和浓度对焓的影响。现设计图 2-2 所示三步过程来完成同样状态变化: 1. 降温至 25°C ; 2. 反应; 3. 升温至出口温度 T_2 。按式 (2-21), $\Delta H = 0$ 。又因焓是状态函数, ΔH 与过程无关, 因此,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

由此可解得出口温度 T_2 。基础数据见下表。

	$\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15K) kJ mol^{-1}	a, JK^{-1} mol^{-1}	b, JK^{-2} mol^{-1}	c, JK^{-3} mol^{-1}
O_2	0	26.19	11.38	-2.55
N_2	0	29.12	-1.67	5.52
SO_2	-296.85	26.36	52.84	-25.10
SO_3	-395.26	20.59	117.57	-56.69

1. ΔH_1 : 按式 (2-8), $dH = C_p dT$

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \int_{T_1}^{T_0} \sum_i n_i C_{p,m,i}^{\ominus} dT \\ &= \sum_i n_i [a_i(T_0 - T_1) + b_i(T_0^2 - T_1^2)/2 \\ &\quad + c_i(T_0^3 - T_1^3)/3] \\ &= -148.6 \times 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

2. ΔH_2 : 此过程为 $0 = -0.8\text{SO}_2 - 0.4\text{O}_2 + 0.8\text{SO}_3$,
按式 (2-10),

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= -0.8\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{SO}_2, 298.15\text{K}) \\ &\quad + 0.8\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{SO}_3, 298.15\text{K}) \\ &= -78.73\text{kJ} = -78.73 \times 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

3. ΔH_3 : 与 ΔH_1 类似

$$\begin{aligned}\Delta H_3 &= \int_{T_0}^{T_2} \sum_j n_j C_{p,m,j}^{\ominus} dT \\ &= \sum_j n_j [a_j(T_2 - T_0) + b_j(T_2^2 - T_0^2)/2 \\ &\quad + c_j(T_2^3 - T_0^3)/3] \\ &= -108.3 \times 10^3 + 348.7T_2 + 49.20 \\ &\quad \times 10^{-3}T_2^2 + 1.44 \times 10^{-6}T_2^3\end{aligned}$$

三步之和应为零

$$\begin{aligned}\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 &= -335.7 \times 10^3 + 348.7T_2^2 \\ &\quad + 49.20 \times 10^{-3}T_2^2 + 1.44 \times 10^{-6}T_2^3 = 0\end{aligned}$$

解得 $T_2 = 856\text{K} = 583^\circ\text{C}$

注: 计算最高火焰温度可采用此法。

2.3 热力学第二定律

热力学第二定律的通俗说法有两种。

Clausius 说法 热从低温物体传给高温物体而不产生其它变化是不可能的。

Kelvin 说法 从一个热源吸热, 使之完全转化为功而不产生其它变化是不可能的。

这两种说法表明, 在能量守恒的前提下, 有的过程是不可能发生的。由此可逻辑引伸出实际过程有一定的方向, 即在同样条件下逆过程是不可能发生的, 并引伸出过程进行存在限度, 它是可能与不可能的分界。热力学第二定律是在研究提高热机效率的过程中诞生的, 其作用已远远超出热机的范畴, 它是一个有关宏观过程方向和限度的具有普遍意义的定律。

(1) **热机效率** 热机是在两个热源下工作, 由高温热源吸热, 一部分传给低温热源, 一部分转变为作功的机器。它是蒸汽机等热力装置的模型。工作过程见图 2-3, 工作介质从温度为 $T_{\text{环}1}$ 的高温热源吸热 Q_1 并膨胀, 接着绝热膨胀降温, 然后放热 Q_2 给温度为 $T_{\text{环}2}$ 的低温热源并压缩, 最后绝热压缩升温完成循环, 总共作功 W 。按第一定律,

$$Q_1 + Q_2 + W = 0 \quad (2-22)$$

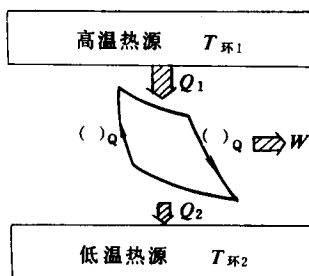


图 2-3 热机工作过程

热机效率符号用 η , 定义为:

$$\eta = -W/Q_1 = (Q_1 + Q_2)/Q_1 \quad (2-23)$$

它是从高温热源所吸之热转变为功的分数。

(2) **卡诺定理** 所有工作于两个一定温度的热源之间的热机, 以可逆热机的热机效率为最大。可逆热机又称卡诺机或卡诺循环, 它由高温下吸热 Q_{R1} 和低温下放热 Q_{R2} 的两个恒温可逆过程和两个绝热可逆过程组成, 作功为 W_R 。如将上述循环逆转, 称为逆卡诺机, 参见图 2-4, 这时得功 W_R , 从低温吸热 Q_{R2} , 高温下放热 Q_{R1} , 并且 $W_R = -W_R$, $Q_{R2} = -Q_{R2}$, $Q_{R1} = -Q_{R1}$ 。逆卡诺机是冷冻机和热泵的理想模型。卡诺定理可由第二定律证得。它的含义在于: 不论工作介质是什么物质, 也不论过程中发生什么变化包括相变化和化学变化, 只要在同样的两个热源下工作, 只要是可逆热机, 就具有相同的最大效率。由第二定律可证得,

$$\begin{aligned}\eta_R &= -W_R/Q_{R1} = (Q_{R1} + Q_{R2})/Q_{R1} \\ &= (T_{\text{环}1} - T_{\text{环}2})/T_{\text{环}1} = (T_1 - T_2)/T_1\end{aligned} \quad (2-24)$$

$$\text{或} \quad \frac{Q_{R1}}{T_{\text{环}1}} + \frac{Q_{R2}}{T_{\text{环}2}} = \frac{Q_{R1}}{T_1} + \frac{Q_{R2}}{T_2} = 0 \quad (2-25)$$

式中 $T_{\text{环}1}$, $T_{\text{环}2}$ ——高温热源和低温热源的绝对温度, 由于可逆, $T_{\text{环}1} = T_1$, $T_{\text{环}2} = T_2$ 。

式 (2-24) 表明, 最大效率与温差成正比。

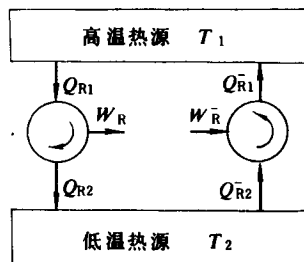


图 2-4 卡诺机和逆卡诺机

(3) **能量的品位** 由卡诺定理可以引伸出: 不同形

式传递的能量具有不同的品位。首先,功的品位比热高。因为功可以任意地变为热,例如通过摩擦,热却不能任意变为功。卡诺定理告诉我们,从高温热源所吸的热,最多只有 η_R 部分变为功, η_R 决定于高温热源和低温热源的温差,温差愈大,转变效率愈高,但不论多高, η_R 总是小于 1。第二,从高温热源所吸的热比从低温热源所吸的热品位高。因为可以做更多的功。

(4) **Clausius 不等式** 实际热机的效率总是比可逆热机小, $\eta \leq \eta_R$, 等号即可逆热机,是实际热机的极限。以式 (2-24) 代入,

$$\eta = (Q_1 + Q_2)/Q_1 \leq \eta_R = (T_{R1} - T_{R2})/T_{R1}$$

或
$$\frac{Q_1}{T_{R1}} + \frac{Q_2}{T_{R2}} \leq 0 \quad (2-26)$$
 推广至任意循环,可写出

$$\oint dQ/T_R \leq 0 \quad (2-27)$$

等号即可逆循环,这时 $T_R = T$,

$$\oint dQ_R/T = 0 \quad (2-28)$$

由此可逻辑得出,在初终态 I 与 II 之间, $\int_I^I dQ_R/T$ 与途径无关, dQ_R/T 是全微分,并且

$$\int_I^I dQ_R/T \geq \int_I^I dQ/T_R \quad (2-29)$$

式 (2-27)、(2-29) 即为 Clausius 不等式,它表明:可逆过程的热温商 ($\int dQ_R/T$) 总是比不可逆过程的热温商 ($\int dQ/T_R$) 要大。

(5) **熵** 由于 dQ_R/T 是全微分,定义

$$dS = dQ_R/T, \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dQ_R/T \quad (2-30)$$

式中 S ——熵。统计力学指出,它是系统混乱程度的度量。

(6) **不可逆程度** 以式 (2-30) 代入式 (2-29),

$$T_R dS - dQ \geq 0 \quad (2-31)$$

$$\int_{S_1}^{S_2} T_R dS - Q \geq 0 \quad (2-32)$$

$T_R dS - dQ$ 或 $\int_{S_1}^{S_2} T_R dS - Q$ 称为不可逆程度。由式可见,可逆过程的不可逆程度为零,实际的不可逆过程的不可逆程度大于零,不可逆程度小于零是不可能的。

下面进一步讨论不可逆程度的意义,参阅图 2-5。设系统在温度为 T 时进行一实际的无限小的不可逆过程,见图左,内能变化 dU , 功和热分别为 dW 和 dQ ; 环境温度为 T_R 。如系统进行可逆过程产生同样的无限小变化,功和热分别为 dW_R 和 dQ_R , 这时环境温度应为 T 。为使用

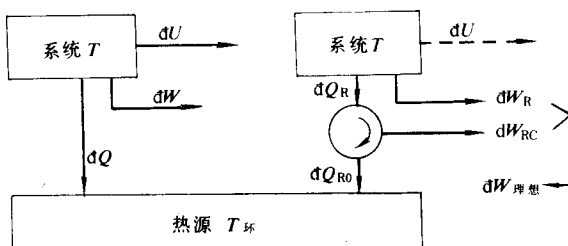


图 2-5 不可逆程度的含义

与实际过程同样的环境,可将此 dQ_R 通过卡诺机产生功 dW_{RC} , 并放热 dQ_{R0} 给温度为 T_R 的环境, $dQ_R = dW_{RC} + dQ_{R0}$, 见图右。按式 (2-25) 和式 (2-30),

$$dQ_{R0}/T_R = dQ_R/T = dS \quad (2-33)$$

代入不可逆程度的式 (2-31),

$$\begin{aligned} T_R dS - dQ &= dQ_{R0} - dQ \\ &= -dW_R - dW_{RC} + dW \\ &= -dW_{理想} + dW = dW_{损失} \end{aligned} \quad (2-34)$$

式中 $W_{理想} = W_R + W_{RC}$, 是 T_R 条件下的理想功;

$W_{损失} = -W_{理想} + W$, 是功损失。

由此可见,不可逆程度就是功损失。可逆过程做最大的理想功,没有功损失。不可逆过程有功损失,功损失愈多,不可逆的程度愈大。不可逆的含义正在于所得的功少于所应得的功,或所费的功多于所当费的功;这是不可复原的损失。

不可逆程度还有一层意义。当 $T_R dS - dQ = 0$, 该无限小过程即为可逆过程,前已指出,可逆过程是在无限接近平衡的条件下进行的过程,这就是说,这时系统处于平衡态。而当 $T_R dS - dQ > 0$, 是不可逆过程,即可断定,这时系统处于非平衡态。不可逆程度愈大,偏离平衡态愈远。式 (2-31) $T_R dS - dQ \geq 0$ 可用作平衡判据。

不可逆程度的上述两层意义,正是化工热力学两个任务的理论基础,前者用于过程的热力学分析,后者用于相平衡和化学平衡。

(7) **熵增原理** 将式 (2-31、32) 用于孤立系统或绝热系统,由于 $dQ = 0$, 不可逆程度相当于,

$$dS \geq 0, \Delta S \geq 0 \quad (2-35)$$

即熵增原理。它表明,孤立系统或绝热系统中若进行不可逆过程,系统的熵必增大;若进行可逆过程,系统的熵不变;系统的熵减小是不可能的。

(8) **亥氏函数** 又称自由能,符号用 A , 定义为:

$$A = U - TS \quad (2-36)$$

在恒温的条件下应用不可逆程度的式 (2-31)。

$$\begin{aligned} T_{\text{H}} dS - dQ &= T dS - dQ \\ &= d(TS) - dU + dW \\ &= -dA + dW \geq 0 \end{aligned} \quad (2-37)$$

$$dA_{\text{T}} \leq dW, \quad dA_{\text{T}} = dW_{\text{R}} \quad (2-38)$$

如果是恒温恒容, $W_{\text{非热}} = 0$, 以 W' 表示非体积功,

$$dA_{\text{T,V}} \leq dW', \quad dA_{\text{T,V}} = dW'_{\text{R}} \quad (2-39)$$

如果是恒温恒容又不做非体积功,

$$dA_{\text{T,V},\sigma W'=0} \leq 0 \quad (2-40)$$

亥氏函数总是减小, 所以又称恒温恒容位。

(9) 吉氏函数 又称自由焓, 符号用 G , 定义为:

$$G = H - TS = U + pV - TS = A + pV \quad (2-41)$$

在恒温恒压的条件下应用不可逆程度的式 (2-31),

$$\begin{aligned} T_{\text{H}} dS - dQ &= T dS - dQ \\ &= d(TS) - dU - p dV + dW' \\ &= d(TS) - dU - d(pV) + dW' \\ &= -dG + dW' \geq 0 \end{aligned} \quad (2-42)$$

$$dG_{\text{T,p}} \leq dW', \quad dG_{\text{T,p}} = dW'_{\text{R}} \quad (2-43)$$

如果是恒温恒压又不做非体积功,

$$dG_{\text{T,p},\sigma W'=0} \leq 0 \quad (2-44)$$

吉氏函数总是减小, 所以又称恒温恒压位。

2.4 热力学第三定律

1902 年, T. W. Richards 研究了凝聚系统中一些原电池反应的 ΔH 和 ΔG 随温度的变化, 发现 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta H - \Delta G) = 0$ 。1906 年, W. Nernst 注意到 ΔH 与 ΔG 趋于相等的方式, 提出假设: 当温度趋于 0K 时, ΔH 与 ΔG 随温度变化的曲线相切, 切线与温度坐标平行, 即 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ 。用文字表述: 当温度趋于 0K 时, 凝聚系统中恒温过程的熵变趋于零, 称为 Nernst 热定理。由于反应中熵不变, 不同物质在 0K 时的熵原则上可以任意选取。1912 年, M. Planck 作了一个最方便的选择, 称为 Planck 假设, 表述为: 纯物质在 0K 时的摩尔熵为零。1920 年, Lewis 和 Gibson 考虑到如果不是完美晶体, 即使 0K 仍可能有一定的无序, 使熵增加, 因而提出修正: 0K 时完美晶体的熵等于零。1927 年, F. E. Simon 进一步提出: 当温度趋于 0K, 系统中仅涉及处于内部平衡的纯物质时, 则恒温过程的熵变趋于零。这个由 Simon 修正的 Nernst 热定理, 就是热力学第三定律。Lewis 和 Gibson 修正的 Planck 假设, 也可以作为热力学第三定律。用式子表示:

$$\Delta S(0\text{K}) = 0, \quad S_{\text{m},\text{B}}(0\text{K}) = 0 \quad (2-45)$$

在统计力学中, 熵按下式定义:

$$S = k \ln \Omega \quad (2-46)$$

式中 k —— Boltzmann 常数;

Ω ——热力学几率, 宏观状态对应的微观状态总数, 是系统混乱程度的度量。

当温度趋于 0K, 所有热运动停止, 因为只有一种微观状态, 因而 $\Omega = 1$, $S = 0$ 。这样定义的熵因而又称为热熵。

3 热力学关系式

3.1 热力学基本方程

对于含有 K 个组分的均相系统, 如无除压力外的其它广义力, 热力学基本方程共四个,

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i d n_i \quad (3-1)$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_{i=1}^K \mu_i d n_i \quad (3-2)$$

$$dA = -S dT - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i d n_i \quad (3-3)$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^K \mu_i d n_i \quad (3-4)$$

式中 μ_i ——化学位, 按下式定义,

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n[i]} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n[i]} \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n[i]} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n[i]} \end{aligned} \quad (3-5)$$

下标 $n[i]$ 表示除 n_i 外, 其它组分的量保持恒定。如有其它广义力 X 和相应的广义位移 Y , 上面方程要增加一项 $X dY$ 。例如界面张力 σ 和界面面积 A_s , 则增加一项 σdA_s 。

热力学基本方程可由有关状态方程独立变量的基本假定以及第一第二定律导得。按上述基本假定, 可将内能表达为:

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_K) \quad (3-6)$$

写出全微分式,

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n_j} dV \\ &\quad + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n[i]} d n_i \end{aligned} \quad (3-7)$$

下标 n_j 表示所有组分的量均恒定, 此式与过程是否可逆无关。为求前两个偏导数, 在各物质的量均恒定的条件

下,将第一定律用于可逆过程

$$dU = dQ_R + dW_R = dQ_R - p dV \quad (3-8)$$

以第二定律的式(2-30) $dS = dQ_R/T$ 代入

$$dU = T dS - p dV \quad (3-9)$$

与式(3-7) 相比较,得:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} = -p \quad (3-10)$$

再以式(3-3) 化学位定义式代入,即得式(3-1),然后结合 H 、 A 、 G 的定义式,即得式(3-2) ~ (3-4)。

考察式(3-6),它的所有变量都是广延性质,当所有独立变量都增大 a 倍,从属变量也将增大 a 倍,这正是级齐次函数的特点,

$$U(aS, aV, a n_1, \dots, a n_K) = aU(S, V, n_1, \dots, n_K) \quad (3-11)$$

根据齐次函数的 Euler 定理,可立即写出:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} V + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{[i]}} n_i \quad (3-12)$$

以式(3-10) 和(3-5) 代入,并结合 H 、 A 、 G 的定义式,

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (3-13)$$

$$H = TS + \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (3-14)$$

$$A = -pV + \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (3-15)$$

$$G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i \quad (3-16)$$

这四个式子是热力学基本方程的积分形式。

热力学基本方程代表了一个 $K+3$ 维热力学曲面,坐标有四种选择,但它们都是完全等价的,其中每一种都包含有系统的全面信息。

如果系统有 π 个相,可将上述均相方程用于每一相,加和即得整个系统的基本方程,

$$B = \sum_{\zeta=1}^{\pi} B^{(\zeta)}, \quad dB = \sum_{\zeta=1}^{\pi} dB^{(\zeta)} \\ B = U, H, A, G \quad (3-17)$$

热力学偏导数关系式

由热力学基本方程直接可得:

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_j} \quad (3-18)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j} \quad (3-19)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_j} \quad (3-20)$$

$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j} \quad (3-21)$$

利用两阶偏导数与求导次序无关的原理,还可得下列 **Maxwell 关系式**

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_j} = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V, n_j} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p, n_j} \quad (3-22)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, n_j} \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_j} \quad (3-23)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V, n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{[i]}} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{[i]}} \quad (3-24)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{[i]}} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{T, n_j} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{[i]}} \quad (3-25)$$

式(3-21) 还可化为下列 **Gibbs-Helmholtz 方程**:

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right]_{p, n_j} = H, \quad \left[\frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)}\right]_{V, n_j} = U \quad (3-26)$$

3.2 用 pVT 关系和 C_p 表达热力学偏导数

组成不变时,由 p 、 V 、 T 、 S 、 U 、 H 、 A 、 G 等 8 个状态函数可组成 336 个一阶偏导数,由于:

$$\text{倒数关系式} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y^{-1} \quad (3-27)$$

$$\text{循环关系式} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = -1 \quad (3-28)$$

独立的一阶偏导数共 112 个。其中有两类共 6 个可通过实验直接测定。

(1) 由 pVT 实验测定的偏导数

$$\text{热膨胀系数} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3-29)$$

$$\text{等温压缩系数} \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (3-30)$$

$$\text{热压力系数} \quad \gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3-31)$$

$$\alpha/\beta\gamma = -1 \quad (3-32)$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 、 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 、 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 中两个是独立的。

(2) 由量热实验测定的偏导数

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \quad (3-33)$$

又由于 $dS = dQ_R/T$, $dQ_p = dH$, $dQ_v = dU$,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \quad (3-34)$$

其它的大量偏导数不能直接实验测定, 应用时首先需要将它们化为那些可以测定的偏导数。推导时需应用基本方程和偏导数关系式。

例 3-1 化简 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T$ 。

解: 按 Maxwell 式 (3-23), $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$

例 3-2 化简 $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v$ 。

解: $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v / C_v$

例 3-3 化简 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 。

解: 按基本方程式 (3-1), $dU = TdS - pdV$,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

例 3-4 化简 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v$ 。

解: $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_v - \left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_v - V$

按基本方程式 (3-2), $dH = TdS + Vdp$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v + V = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

例 3-5 化简 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 。

解: 按基本方程式 (3-2), $dH = TdS + Vdp$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

按 Maxwell 式 (3-23), $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

例 3-6 化简 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 。

解: 按循环关系式 (3-28),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\ &= \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] / C_p \end{aligned}$$

例 3-7 将 $C_p - C_v$ 化为 pVT 关系。

解: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, 从 $H = H(T, p)$ 出发比较方便

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ &= C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] dp \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_v &= C_p + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = C_v - V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \\ &= -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

例 3-8 化简 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T$ 。

解: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$

$$= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

例 3-9 化简 $\left(\frac{\partial C_v}{\partial p}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$ 。

解: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

$$= \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

其它偏导数可仿照上面典型例子的方法化简。下面再介绍一种查表的方法。

Bridgeman 表 如将 $Z(X, Y)$ 以 $X = X(p, T)$ 和 $Y = Y(p, T)$ 代入, 得 $Z = Z(p, T)$ 。按偏导数原理

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_p}$$

$$\text{令 } (\partial Z)_Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_p$$

$$(\partial X)_Y = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \frac{(\partial Z)_Y}{(\partial X)_Y} \quad (3-35)$$

Edgeman 将 p 、 V 、 T 、 S 、 U 、 H 、 A 、 G 等 8 个状态函数

按各种可能组合得出的 $(\partial X)_Y$ 列表, 见表 3-1。使用十分方便。

例 3-10 化简 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H$ 。

解: 由表 3-1 查得

$$(\partial p)_H = -C_p$$

$$(\partial V)_H = -\left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H = C_p / \left[C_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

还有一种 Jacobian 法^[6,18,19], 可推广应用于具有更多独立变量的系统。

对于理想气体, 遵从 $pV = nRT$, 许多偏导数具有简单

表 3-1 Bridgeman 表, $(\partial X)_Y$

X	Y				
	p	V	T	S	U
p	0	-b	-1	$-\frac{C_p}{T}$	$-(C_p - pb)$
V	b	0	-a	$-\frac{C_p a + Tb^2}{T}$	$-(C_p a + Tb^2)$
T	1	a	0	-b	$-Tb - pa$
S	$\frac{C_p}{T}$	$\frac{C_p a + Tb^2}{T}$	b	0	$-\frac{p(C_p a + Tb^2)}{T}$
U	$C_p - pb$	$C_p a + Tb^2$	$Tb + pa$	$\frac{p(C_p a + Tb^2)}{T}$	0
H	C_p	$C_p a + Tb^2 - Vb$	$-V + Tb$	$-\frac{VC_p}{T}$	$-V(C_p - pb) - p(C_p a + Tb^2)$
A	$-(S + pb)$	-Sa	pa	$\frac{pC_p a}{T} + Sb + pb^2$	$p(C_p a + Tb^2) + S(Tb + pa)$
G	-S	$-(Vb + Sa)$	-V	$Sb - \frac{VC_p}{T}$	$-V(C_p + pb) + S(Tb + pa)$

X	Y		
	H	A	G
p	$-C_p$	$S + pb$	S
V	$-(C_p a + Tb^2 - Vb)$	Sa	$Vb + Sa$
T	$V - Tb$	-pa	V
S	$\frac{VC_p}{T}$	$-\frac{pC_p a}{T} - Sb - pb^2$	$\frac{VC_p}{T} - Sb$
U	$V(C_p - pb) + p(C_p a + Tb^2)$	$-[p(C_p a + Tb^2) + S(Tb + pa)]$	$V(C_p - pb) - S(Tb + pa)$
H	0	$(S + pb)(V - Tb) - pC_p a$	$V(p + S) - TSb$
A	$-(S + pb)(V - Tb) + pC_p a$	0	$-S(V + pa) - pVb$
G	$-V(C_p + S) + TSb$	$S(V + pa) + pVb$	0

注: $a = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, $b = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。

形式,列举如下:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3-36)$$

$$C_p - C_v = R \quad (3-37)$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3-38)$$

3.3 偏摩尔量和 Gibbs-Duhem 方程

3.3.1 偏摩尔量

组分 i 的偏摩尔量 $B_{m,i}$ 定义为:

$$B_{m,i} = \left(\frac{\partial B}{\partial n_i}\right)_{T,p,n[j]} \quad (3-39)$$

式中 B ——广延性质,如 V, U, H, S, A, G 等。

下标中一定要包含 T, p , 符号曾采用 $\hat{B}_i$ 或 B_i , 注意 $B_{m,i}$ 则为纯物质 i 的摩尔性质。由式(3-5)可知化学位 μ_i 即偏摩尔吉氏函数,但并非偏摩尔内能、偏摩尔焓或偏摩尔亥氏函数。按状态方程独立变量的基本假定, B 总可以表达为:

$$B = B(T, p, n_1, \dots, n_K) \quad (3-40)$$

$$dB = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp + \sum_{i=1}^K B_{m,i} dn_i \quad (3-41)$$

注意 B, n_i 是广延性质, T, p 是强度性质,按齐次函数的 Euler 原理,可直接写出:

$$B = \sum_{i=1}^K n_i B_{m,i} \quad (3-42)$$

当混合物性质可近似看作由相应纯组分性质加和而得时, $B_{m,i} \approx B_{m,i}^*$,

$$B = \sum_{i=1}^K n_i B_{m,i}^* \quad (3-43)$$

然而一般情况下, $B_{m,i}$ 不等于 $B_{m,i}^*$, 并随浓度变化。

前面的各种热力学关系式中,如将所有广延性质改为相应的偏摩尔量,关系式依然成立。

$$\text{如 } H_{m,i} = U_{m,i} + pV_{m,i}, \quad A_{m,i} = U_{m,i} - TS_{m,i} \quad (3-44)$$

$$G_{m,i} = H_{m,i} - TS_{m,i} = U_{m,i} + pV_{m,i} - TS_{m,i} = A_{m,i} + pV_{m,i} \quad (3-45)$$

$$\left(\frac{\partial H_{m,i}}{\partial T}\right)_p = C_{p,m,i}, \quad \left(\frac{\partial U_{m,i}}{\partial T}\right)_V = C_{v,m,i} \quad (3-46)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} = -S_{m,i}, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j} = V_{m,i} \quad (3-47)$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial(1/T)}\right]_{p,n_j} = H_{m,i} \quad (3-48)$$

3.3.2 偏摩尔量和总体摩尔量

总体摩尔量 B_m 是混合物的 B 除以各组分的物质的量之和,

$$B_m = B / \sum_{i=1}^K n_i = B/n = \sum_{i=1}^K x_i B_{m,i} \quad (3-49)$$

式中 $n = \sum_{i=1}^K n_i$, 混合物中各组分的总数量;

$x_i = n_i/n$, 组分 i 的摩尔分数。

$B_{m,i}$ 和 B_m 的关系为:

$$B_{m,i} = \left(\frac{\partial B_m}{\partial n_i}\right)_{T,p,n[j]} = B_m + n \left(\frac{\partial B_m}{\partial n_i}\right)_{T,p,n[j]} \quad (3-50)$$

但对 n_i 求偏导不便,可按式变换为对 x_i 求导,

$$\left(\frac{\partial B_m}{\partial n_i}\right)_{T,p,n[j]} = \sum_{k=1}^{K-1} \left(\frac{\partial B_m}{\partial x_k}\right)_{T,p,x[k,K]} \left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i}\right)_{n[j]} \quad (3-51)$$

下标 $x[k,K]$ 表示除 x_k 和 x_K 外,其它摩尔分数均恒定, x_K

不能恒定是因为 $\sum_{i=1}^K x_i = 1$ 。推导得:

$$B_{m,i} = B_m + \left(\frac{\partial B_m}{\partial x_i}\right)_{T,p,x[i,K]} - \sum_{k=1}^{K-1} x_k \left(\frac{\partial B_m}{\partial x_k}\right)_{T,p,x[k,K]} \quad (3-52)$$

$$B_{m,K} = B_m - \sum_{k=1}^{K-1} x_k \left(\frac{\partial B_m}{\partial x_k}\right)_{T,p,x[k,K]} \quad (3-53)$$

以化学位为例,将 B_m 由 G_m 取代,得:

$$\mu_i = G_m + \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_i}\right)_{T,p,x[i,K]} - \sum_{k=1}^{K-1} x_k \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_k}\right)_{T,p,x[k,K]} \quad (3-54)$$

$$\mu_K = G_m - \sum_{k=1}^{K-1} x_k \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_k}\right)_{T,p,x[k,K]} \quad (3-55)$$

与式(3-51)不同,求导变换也可采用下式,

$$\left(\frac{\partial B_m}{\partial n_i}\right)_{T,p,n[j]} = \sum_{k=1}^K \left(\frac{\partial B_m}{\partial x_k}\right)_{T,p,x[k]} \left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i}\right)_{n[j]} \quad (3-56)$$

下标 $x[k]$ 表示除 x_k 外,其它摩尔分数均恒定,这时 $\sum_{i=1}^K x_i = 1$ 将不再被遵守,因而这是一种形式化的处理方