

化 学 工 程

第 二 册 (上)

天津大学化工系化学工程教研室

一 九 七 七 年 六 月

化 学 工 程

第二册(上)

目 录

第六章 流体的热力学性质	(1)
第一节 引言.....	(1)
6—1 流体的热力学性质在生产实际中应用举例.....	(1)
6—2 学习流体热力学性质的必要性.....	(1)
6—3 热力学方法的主要内容及其局限性.....	(2)
第二节 热力学第二定律.....	(2)
6—4 热力学第二定律解决什么问题.....	(2)
6—5 自发过程.....	(3)
6—6 热力学第二定律的叙述.....	(3)
6—7 自由能判据的引出.....	(5)
第三节 熵函数及其计算.....	(5)
6—8 卡诺循环——热力学的基本循环.....	(5)
6—9 熵的导出.....	(7)
6—10 熵变 (ΔS) 的计算.....	(8)
6—11 熵的物理意义粗略介绍.....	(12)
6—12 对“热寂说”的批判.....	(12)
第四节 自由能及判断平衡的准则.....	(14)
6—13 自由能 Z	(14)
6—14 ΔZ 的计算.....	(15)
第五节 纯物质两相平衡.....	(17)
6—15 水的相图.....	(17)
6—16 克劳修斯——克拉贝龙方程式.....	(18)
6—17 安托尼方程式.....	(22)
6—18 特鲁顿规则.....	(23)
第六节 偏克分子自由能——化学位.....	(23)
6—19 偏克分子数量.....	(24)
6—20 化学位.....	(27)
第七节 纯物质单相物系的热力学性质.....	(29)
6—21 热力学基本关系式.....	(29)
6—22 麦克斯威尔关系式及其简单应用.....	(30)
6—23 纯物质热焓改变的计算.....	(31)

6—24	纯物质熵函数改变的计算	(35)
第八节	单元物系气体热力学性质的普遍化关系	(36)
6—25	普遍化的焓差图	(36)
6—26	普遍化的熵差图	(39)
6—27	普遍化的气体其他热力学性质图	(44)
6—28	液体的密度	(45)
第九节	节流膨胀	(50)
第十节	单元物质的热力学性质图	(54)
6—29	温熵图 ($T-S$ 图)	(54)
6—30	NH_3 的温—熵图	(55)
6—31	氨冷冻循环在 $T-S$ 图上的表示方法	(59)
6—32	氨的压—焓 ($\log p-H$) 图	(61)
6—33	水蒸汽的焓—熵 ($H-S$) 图	(64)
第十一节	喷射泵	(65)
6—34	气体在喷管中绝热流动	(65)
6—35	缩扩喷管和最大质量流量 $G_{\text{最大}}$ 的确定	(67)
6—36	喷射真空泵	(70)
第十二节	逸度	(71)
6—37	逸度的引出	(71)
6—38	纯物质实际气体的逸度计算	(72)
6—39	普遍化逸度系数与对比温度、对比压强关系图及其应用	(74)
6—40	路易士—兰得规则	(77)
6—41	纯物质液体的逸度	(78)
第十三节	实际气体混合物的热力学性质计算	(81)
6—42	假临界参数法	(81)
6—43	三参数法计算实际气体混合物热力学性质	(89)
	本章符号表	(98)
	习题	(100)

第七章 双组分溶液的蒸馏 (103)

第一节	概 论	(103)
7—1	蒸馏及其在工业上的应用	(103)
7—2	蒸馏的分类	(104)
7—3	蒸馏塔与精馏流程	(104)
第二节	汽液相平衡关系与蒸馏原理	(106)
7—4	相组成的表示方法	(106)
7—5	溶液的蒸汽压与拉乌尔定律	(109)
7—6	相律	(110)
7—7	汽液平衡相图	(111)
7—8	挥发度与相对挥发度	(120)

7—9	精馏塔的操作原理	(122)
第三节	连续精馏塔的设计计算	(125)
7—10	物料衡算	(126)
7—11	理论塔板数的求法	(132)
7—12	回流比的影响及最适回流比的选择	(142)
7—13	有分凝器和直接蒸汽加热时的理论板数	(147)
7—14	塔高与塔径的确定	(150)
第四节	连续精馏设备的热量衡算	(156)
7—15	再沸器的热负荷与加热剂用量的计算	(156)
7—16	冷凝器的热负荷与冷凝剂用量的计算	(157)
第五节	间歇精馏计算	(160)
7—17	恒馏出液组成的间歇精馏计算	(160)
7—18	恒回流比的间歇精馏计算	(167)
	本章符号表	(170)
	习题	(172)
第八章	多组分溶液的蒸馏	(178)
第一节	汽液相平衡关系	(179)
8—1	汽液平衡的分类	(179)
8—2	完全理想系的汽液平衡	(180)
8—3	理想系的汽液平衡	(184)
8—4	轻烃混合物汽液平衡常数 K 的求法	(187)
8—5	露点温度与泡点温度	(191)
第二节	单级分离	(193)
8—6	平衡冷凝与汽化	(193)
8—7	等焓节流(闪蒸)	(197)
第三节	连续精馏的分析与计算	(198)
8—8	流程方案的选择	(198)
8—9	关键组分	(199)
8—10	物料衡算	(200)
8—11	操作压强及温度的确定	(209)
8—12	回流比	(211)
8—13	回流比与理论板数的关系	(215)
8—14	进料板位置	(218)
8—15	简捷算法	(218)
8—16	逐板算法	(224)
第四节	复杂塔的电子计算机计算方法	(226)
8—17	数学模型	(227)
8—18	计算方法	(233)
8—19	电子计算机的计算步骤与框图	(237)
	本章符号表	(239)
	习题	(242)

第六章 流体的热力学性质

第一节 引言

6—1 流体的热力学性质在生产实际中应用举例

流体是指气体和液体的总称。

在化工和石油化工生产过程中，所处理的物料（包括原料、中间制品以及最终产品）绝大部分都是流体，不论在化工生产中酸、碱、合成氨、合成甲醇和煤气等生产过程，或是在石油化工生产中的石油炼制和加工、石油裂解和分离、合成橡胶、纤维塑料及其单体的制备等生产过程都将迁到流体的加工问题。例如合成氨生产须将合成气体压缩到 200~350 大气压，要计算这种实际气体的压缩功，必须运用流体在高压下的热力学性质；气体或液体在较高温度或压力下的加热或冷却也离不开流体的热容特别是高压热容与蒸发热等热力学数据；多组元流体的精馏和吸收等分离过程，更是要经常应用液体的蒸气压、逸度、热焓等热力学性质。必须指出的是学习流体的热力学性质不仅是对化工生产中解决上述各种问题提供必要的理论基础，而且对于研究传质和反应过程也是必要的预备基础知识。

6—2 学习流体热力学性质的必要性

流体的热力学性质是指气体、液体的热数据和热力学数据，它包括气体或液体的温度、压强、体积的状态方程关系，在不同条件下的热容、热焓、内能、逸度等的数值，以及某些反应过程进行的方向和限度（后面这个问题留待反应器部分讨论）等方面。对于各种物质的热力学性质数据，目前还研究得很不够，由于热力学性质数据缺乏，以至给工程设计和生产改革造成某些困难。我们学习这一部分其必要性简要归纳如下：

1. 在化学工程开发过程中，有的为了缩短流程，有的为了因地制宜综合利用本国资源，减少环境污染，有的为了省去使用剧毒药品作原料或中间制品，经常提出新工艺和新的原料路线，达到缩短流程，降低成本，消除污染，保护工人健康。这些新方法能否成功，以及成功时必须满足的条件，若能事先通过热力学方法计算，作出正确的判断，这对于节省人力、物力有很大帮助。这个问题属于反应的方向和可否进行的判断，可运用热力学第二定律的方法给予预示。

2. 对于某一化工产品，在实验室已经证明试制是可行的。但要进行工艺设计常常需要计算在各种工艺条件下（如温度、压强和组成）对平衡时收率的影响，以求选择最优的工艺条件。例如在合成氨工业的开发过程中，就曾用流体的热力学性质数据和化学平衡的原理来计算该反应的平衡组成。这是因为合成氨所用的工艺条件和反应平衡很接近，因此可以用热力学方法预示温度、压强和组成对产率的影响。这就给我们指出了对于类似这样的反应，如何选择合适的条件，可使产品量多质好。这时需用流体的热力学性质数据，为设计和生产改革提供基础条件。

3. 在石油化工的开发和生产过程中，产品种类繁多，纯度要求较高。在这些过程的设

计和生产中就需要大量流体热力学数据和相平衡数据，以用来确定反应条件和汽—液、液—液等相平衡过程的各种参数；在冷凝、汽化、节流、蒸馏、吸收、干燥等平衡过程的计算中提供出较合理而精确的热力学基础数据，以便为设计出合理而精确的反应和传质设备创造有利条件。

4. 在物料衡算及热量衡算结果的基础上，深入分析过程，充分合理的利用能量，並按其能量的品位合理使用，这样虽然可能增加某些设备投资，但从节约能量消耗，就整个生产和回收能量来看，在某些化工生产过程中还是可取的。而这些计算也需要流体的热力学性质数据。

总之，研究流体的热力学性质，运用热力学的原理来分析化工和热工的实际过程，从而找出影响反应产率或能量消耗的薄弱环节，结合设备实际情况，提出改进方向，进行各种工艺方案对比，从而给评定设计方案和改革生产工艺条件实行多快好省的生产建设创造条件。

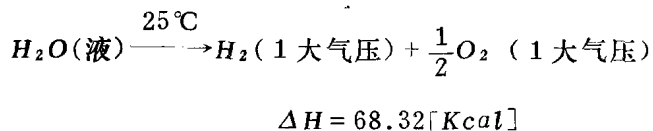
6—3 热力学方法的主要内容及其局限性

化工热力学主要是研究能量相互转换和过程进行的方向和限度，它是建立在实践中公认的两个热力学基本定律的基础上，经过数学推导得出的热力学关系式，没有任何假想成分，因此结论可靠。例如经常使用的纯液体的饱和蒸汽压和温度的关系，只需从液体蒸发热及汽、液两相的密度，结合某些实验，就可导出其关系式。热力学方法的缺陷就在于（1）它不涉及物质的结构及其相互作用如何；（2）它不管过程进行的细情和以什么样的速度进行。由于这样原因，所以单是由热力学方法不能使我们对于客观事物有更为深刻的理解。比如：用热力学方法处理平衡问题，而不问这种平衡状态以什么速度达到。热力学中的函数研究法只考虑物系的最初和最终状态，虽能得到可靠结果，但它不能解决过程进行的速度和机理。简言之，在化工生产的物理和化学过程中，热力学只计算过程的推动力，而不能计算过程进行时的阻力；因此在过程进行的速度问题上热力学就显得无能为力，而必须考虑动力学问题。当然实际生产过程问题错综复杂，影响因素较多，决不能期待用一种方法解决所有问题。而是要深入调查研究，运用辩证唯物主义观点综合分析，找出主要矛盾，把理论和实践紧密的结合起来，坚持“实践—认识—再实践，”不断总结提高，才能取得生产斗争和科学实验的予期效果。

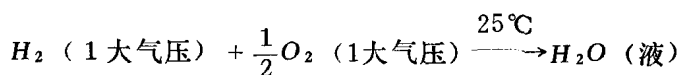
第二节 热力学第二定律

6—4 热力学第二定律解决什么问题

热力学第一定律可以解决能量平衡问题，这对于化工生产中的热衡算有重要的应用。例如



而逆反应



$$\Delta H = -68.32[\text{Kcal}]$$

这些反应虽不违背第一定律，但在指定条件下，反应究竟是由水自动地分解为 H_2 和 O_2 ，还是由 H_2 和 O_2 能自动地化合成水？这个问题第一定律不能解决。热力学第二定律才能帮助我们解决这样的问题。不仅如此，它还能告诉我们反应将进行到什么程度。

6—5 自发过程

什么是自动进行或自发过程呢？

例如将金属锌块放入硫酸铜溶液中，则锌与硫酸铜自动进行反应生成硫酸锌和铜：



这个反应的进行，不但不需要外功的帮助，而且在特殊装置（电池装置）中还可对外作出功（这就是在第一定律中提到的其它功 W' ）。下面我们先讨论一些熟悉的自发过程。

1. 水总是自动地从高处（高水位）向低处（低水位）流动，流动时不但不需要外界对物系做功，而且如果给以适当的装置就可以对外界做功。例如使它推动水轮机就可以进行水力发电而对外界作出功。也就是说，水自高水位流向低水位自动进行的过程具有对外做功的能力。当两水位相等时则达到平衡状态，物系不再能做功。也就是说，物系达到平衡状态时，则丧失了做功能力。水决不会自动地从低水位流向高水位，除非借助于水泵的外加功才行。就是说反自发过程需要借助于外加功才能使其进行。

2. 自行车如果车胎扎了一个小孔，很快车胎就会瘪下来。这是因为车胎内的高压空气自动流向低压的大气中。气体自高压向低压自动流动的过程，不但不需要外界对物系做功，而且如果使它推动气轮机则可对外界做功。也就是说，气体自高压向低压自动流动的过程具有对外做功的能力。当气体的压力相等时则达到平衡状态，物系不再能做功。也就是说物系达到平衡状态时则丧失了做功能力。气体决不会自动地从低压流向高压，除非借助于压缩机的外加功才行。就是说反自发过程需要借助于外加功才能使其进行。

3. 热能够自动地从高温物体传递给低温物体，这是我们所迁到的日常现象。热从高温物体传递给低温物体的自发过程，不但不需要外界做功，而且可以通过一个热机循环对外界做功（例如蒸气机）。也就是说，热从高温物体流向低温物体的自发过程具有对外界做功的能力。当温度相等时不再有热量传递，物系达到平衡状态，不能再做功。就是说物系达到平衡状态则丧失了做功能力。热决不会自动地从低温物体传给高温物体，除非借助于冷冻机的外加工才行，就是说反自发过程需要借助于外加功才能使其进行。

可见，自发过程的进行是不需要外功的帮助的而且如果给以适当的条件，还可对外界作出功，即自发过程具有对外做功的能力。但实际是否做功要看具体条件。反之需要借助于外功的帮助才能进行的过程为反自发过程。

6—6 热力学第二定律的叙述

“人们总是首先认识了许多不同事物的特殊的本质，然后才有可能进一步地进行概括工作，认识诸种事物的共同的本质。”通过对许许多多的自然界现象和生产实际的观察和研究总结出热力学第二定律：“在一定条件下，一切自发过程都是单方向地趋于平衡。”平衡状态就是在指定条件下过程进行的限度。因此如果我们能判断在指定的最初、最终状态间某反应是自发的或不是自发的或是已达平衡，就能确定该反应自动进行的方向和限度了，如何判断过程自发与否或平衡呢？例如对于热量传递

$\xrightarrow[\text{反自发过程, } \Delta T = T_1 - T_2 > 0, \text{ 需消耗外功}]{\text{自发过程, } \Delta T = T_2 - T_1 < 0, \text{ 有作功能力}}$
 高温物体 T_1 (高) $\longleftrightarrow$ 低温物体 T_2 (低)
 $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$, 达平衡状态
 物体 T_1 $\longleftrightarrow$ 物体 T_2
 丧失作功能力

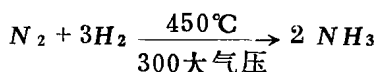
对于气体流动

$\xrightarrow[\text{反自发过程, } \Delta P = P_1 - P_2 > 0, \text{ 需消耗外功}]{\text{自发过程, } \Delta P = P_2 - P_1 < 0, \text{ 有作功能力}}$
 高压气体 P_1 (高) $\longleftrightarrow$ 低压气体 P_2 (低)
 $\Delta P = P_2 - P_1 = 0$, 达平衡状态
 气体 P_1 $\longleftrightarrow$ 气体 P_2
 丧失作功能力

学员可以考虑一下, 水的自动流动过程的判断方法。

在化工生产中我们关心的是化学反应在一定条件下自动进行的方向和限度。例如我们知道 H_2 和 O_2 在工业上有很重要的用途, 而水又是廉价的原料, 能否使水自动地分解为 H_2 和 O_2 呢? 热力学第二定律告诉我们, 在较宽广的温度、压强范围内改变条件, 都不能使水自动地分解生成 H_2 和 O_2 ; 相反 H_2 和 O_2 能自动地化合生成水。我们说水不能自动地分解为 H_2 和 O_2 并不是说水不能分解为 H_2 和 O_2 , 如果用电解的方法, 水当然可以分解为 H_2 和 O_2 , 只是这时需要消耗电功。在生产上这就涉及设备的问题, 动力的问题, 成本的问题等等。所以我们就有必要来研究反应自动进行的方向问题。

现在举一实际生产的例子来说明自发过程进行的限度问题, 及其重要意义。例如: 合成氨反应为:



$N_2:H_2 = 1:3$ 的混合气进入反应器, 若能 100% 或接近 100% 地合成 NH_3 , 那么反应器出口的气体就是相当纯净的 NH_3 气可以直接用于制化肥、 HNO_3 或其它产品。这样, 合成 NH_3 的流程也就比较简单了。但在实际的产物中只有约 16% 生成 NH_3 , 还有 84% 的原料气没有发生反应, 即使是延长反应时间, 最多只有约 36% 生成 NH_3 , 这是由于在指定条件下, 该反应存在着一个限度问题, 即化学平衡问题。达到化学平衡状态时, 反应自左向右进行的速度与自右向左进行的速度相等, 整个物系各物质的量均不再发生变化, 即达到动的平衡状态。所以在一定条件下, NH_3 的最高产量为

一定。因此, 在生产上必须考虑分离的办法, 使 NH_3 与未反应的原料气分开, 同时还需使分离出的原料气与新进入的原料气合并, 重新进入反应器, 使原料气能够被充分利用, 这就需要循环机。见图 6—1。显然, 自动进行过程的限度涉及到化工生产的流程, 以致影响到工厂的设备、动力以及经济核算问题, 所以自动进行过程的限度问题就成为化工生产过程中的一个重要问题。

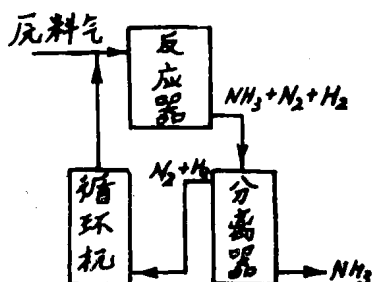
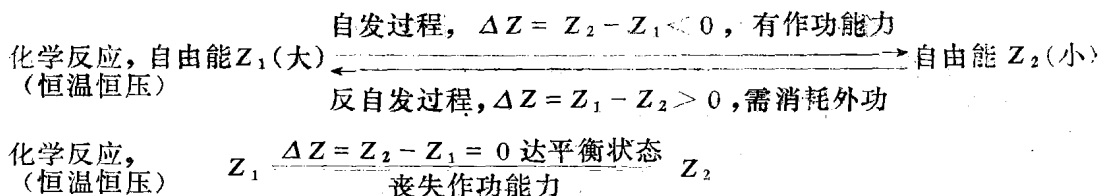


图 6—1

6—7 自由能判据的引出

随着化工热力学的发展, 化学反应自动进行的方向和限度问题现在已经被人们所重视并逐步进行解决。通常化学反应大多数都是在一定温度、一定压力下进行的, 在恒温恒压下化学反应自动进行的方向和限度的判断依据(简称判据)是自由能(符号 Z), 这是通过热力学第二定律导出的新的状态函数。用自由能判断化学反应自动进行的方向和限度, 与用温度判断传热的方向和限度类似, 即:

在恒温恒压下, 化学反应自动从反应物自由能 Z_1 大的状态, 向产物自由能 Z_2 小的状态进行, 即 $\Delta Z = Z_2 - Z_1 < 0$ 。自动进行的化学反应, 如果在一定装置中进行还能对外作电功。如前所述 Zn 与 $CuSO_4$ (溶液)的反应。也就是说自动进行的化学反应, 具有对外作功的能力。当化学反应达到平衡状态时, 反应物自由能 Z_1 和产物自由能 Z_2 相等, $\Delta Z = Z_2 - Z_1 = 0$ 。此时物系不再具有对外作功能力, 即丧失对外作功能力。如为反自发过程(如前所述水的分解反应)则反应物自由能 Z_2 小于产物自由能 Z_1 , $\Delta Z = Z_1 - Z_2 > 0$ 。反自发过程的进行需要借助于外加功, 例如水分解为 H_2 和 O_2 需要进行电解而消耗电功。即



综上所述, 可以导出

在恒温恒压下 $-\Delta Z_{T,p} = W'_{\text{可}}$ 即恒温恒压下, 物系自由能的减少(推导方法见后)等于物系对外所作最大其他功 $W'_{\text{可}}$ 。

根据 $\Delta Z_{T,p}$ 是负还是零, 就可以判断反应在恒温恒压下, 是自动进行; 还是已达平衡状态。

什么是自由能? 判断依据是如何找到的呢? 首先要导出状态函数熵, 熵是热力学第二定律中第一个引入的状态函数, 有了熵以后才能进一步引出自由能这个与判据有关的状态函数。

第三节 熵函数及其计算

热力学第二定律是在十九世纪蒸气机(热机)发明后, 对提高热机效率的问题(使热更多地转变为功)进行研究的基础上发展起来的。关于热机的效率问题是通过所谓卡诺循环而获得解决的, 同时也推导出一个热力学上应用较多的状态函数——熵 S 。

6—8 卡热循环——热力学的基本循环

卡诺循环是一个可逆的热机循环, 它是以理想气体为物系, 在气缸中通过四步可逆过程(两个恒温过程, 两个绝热过程), 而在温度分别为 T_1 和 T_2 的两热源之间进行循环, 不断地把热转变为功。

将1克分子理想气体放在带有无摩擦、无重量的活塞的气缸中, 从最初状态 $A(p_1,$

V_1, T_1) 开始, 经过下列四个可逆过程进行一次循环。见图 6—2。

第一步: 恒温可逆过程。将气缸放在温度为 T_1 的高温热源中 (可以假设热源的容量很大, 因此在过程进行中不论加入或取出多少热, 都不会改变它的温度), 理想气体恒温可逆膨胀到状态 $B (p_2, V_2, T_1)$, 因是理想气体, 恒温过程 $\Delta U_1 = 0$ 。

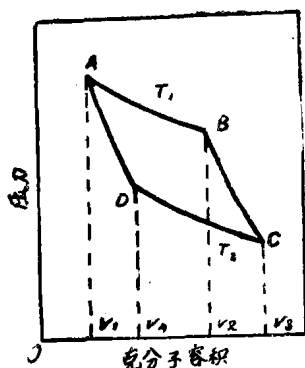


图 6—2

$$\therefore Q_1 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6-1)$$

气体所吸的热 Q_1 全部变为膨胀功 W_1 , 在图 6—2 中等于 ABV_2V_1A 的面积。

第二步: 绝热可逆过程。把气缸从高温热源移开, 使它和周围环境断绝热的交换, 气缸中气体经绝热可逆膨胀到状态 $C (p_3, V_3, T_2)$, 在过程中因绝热, $Q'_1 = 0$, 所以物系作功 W_2 需要消耗内能, 气体温度由 T_1 降至 T_2 ,

$$W_2 = -\Delta U^2 = -C_V(T_2 - T_1) = C_V(T_1 - T_2)$$

物系所作的功 W_2 相当于图中 BCV_3V_2B 的面积。

第三步: 恒温可逆过程。把气缸放在温度为 T_2 的低温热源中, 将气体恒温可逆压缩到状态 $D (p_4, V_4, T_2)$, 此点应满足这样一个条件, 即经过第四步后恰使物系能回到初始状态 A 。

$$\Delta U_3 = 0, Q_2 = W_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

由于是压缩过程 $V_4 < V_3$, $\therefore Q_2 = W_3 < 0$, 物系放热得功。即物系将 Q_2 热量传给温度为 T_2 的低温热源, 获得压缩功 W_3 , 相当于图中 CDV_4V_3C 的面积。

第四步: 绝热可逆过程。把气缸从低温 T_2 热源移开, 使其中气体经绝热可逆压缩回到初始状态 $A (p_1, V_1, T_1)$ 。因是绝热过程, 所以 $Q'_2 = 0$, 气体在压缩过程中得功 W_4 使内能增加, $W_4 = -\Delta U_4 = -C_V(T_1 - T_2) = C_V(T_2 - T_1)$, 获得的功 W_4 相当于图中 DAV_1V_4D 的面积。

这样就完成了一个循环, 物系从状态 A 出发, 最后又回到 A 点, 其状态函数值不变。

所以整个循环过程的 $\Sigma \Delta U = 0$ 。于是根据第一定律

$$\Sigma Q = \Sigma W$$

即循环过程中热的总和等于功的总和。将各步的 Q 和 W 代入, 则得

$$Q_1 + Q_2 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$\therefore W_2 = -W_4$$

$$\therefore Q_1 + Q_2 = W_1 + W_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (6-2)$$

因第二步和第四步都是绝热过程, 已知理想气体可逆绝热过程方程为:

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}, \quad T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1}$$

两式相除得:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\begin{aligned} \text{代入式 6-2 得} \quad Q_1 + Q_2 &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} = \Sigma W \end{aligned} \quad (6-3)$$

由于 ΣW 等于循环过程中物系所作净功(等于图 6-2 中 $ABCD A$ 的面积), Q_1 是为了得到此功物系自高温热源 T_1 所吸的热量, 将此总功除以 Q_1 即得热机效率 η 。

$$\eta = \frac{\text{物系经过一次循环作的总功}}{\text{物系在一次循环中从高温热源所吸之热量}}$$

$$\eta = \frac{\Sigma W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

将 Q_1 及 ΣW 分别以式 6-1 及式 6-3 代入则得

$$\eta = \frac{\Sigma W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (6-4)$$

由式 6-4 可知:

(1) 卡诺循环中各步都是可逆过程, 故在 T_1 与 T_2 二热源间进行卡诺循环的热机, 其最大效率由式 6-4 表示, 指出了在给定条件下热机效率所能达到的极限。

(2) 可逆热机效率仅与二热源的温度有关。 T_1 与 T_2 二热源的温差越大则 η 越高, 指出提高热机效率的方向。 T_1 越高, T_2 越低则 η 越高, 但 $0 < \eta < 1$ 。

(3) 等温循环因为 $T_1 = T_2$ 所以 $\eta = 0$, 不能得到净功。即“第二类永动机不能实现。”——热力学第二定律的又一说法。第二类永动机就是单热源热机, 指与单一热源进行热交换而不断地将热变为功的机器。倘若能够造成这种机器。就可以利用象空气, 海洋等非常非常大的容量的热源, 不断地吸热做功, 但实践证明这种机器是不可能办到的。

由此可见卡诺循环不管在理论上或实际上都有着重要的意义。恩格斯对此曾作过这样精辟的论述: “萨迪·卡诺……研究了蒸汽机, 分析了它, 发现蒸汽机中的基本过程并不是以纯粹的形式出现, 而是被各种各样的次要过程掩盖住了; 于是他撇开了这些对主要过程无关重要的次要情况而设计了一部理想的蒸汽机(或煤气机), 的确, 这样一部机器就象几何学上的线或面一样是决不可能制造出来的, 但是它按照自己的方式起了象这些数学抽象所起的同样的作用: 它表现纯粹的、独立的、真正的过程”。恩格斯这些论述对于学习唯物辩证法, 深入理解热力学原理有着重要的意义。

6-9 熵的导出

从卡诺循环可知热机效率 $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ 其中 Q_1 是在 T_1 等温过程物系所吸的热量, 故 Q_1 为正值; Q_2 是在 T_2 等温过程物系所放的热量, 故 Q_2 为负值。

该式可改写为

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \sum \frac{Q}{T} = 0$$

必须强调指出：卡诺循环中每一步都是可逆过程，即过程中的热量也是可逆热，以 $Q_{\text{可}}$ 表示

$$\sum \frac{Q_{\text{可}}}{T} = 0 \quad (6-5)$$

此式表示卡诺循环过程的可逆热除以绝对温度（即可逆热温商 $\frac{Q_{\text{可}}}{T}$ ）的总和等于零。我们知道凡是状态函数的变化，只决定于物系的最初和最终状态，而与过程经过的途径无关。对于一个循环过程来说，最初和最终状态相同，因此所有状态函数都不改变，即

$$\sum \Delta U = 0, \quad \sum \Delta H = 0$$

反之，在一循环过程中，某一性质的变量的总和等于零，则该变量必为某一状态函数的变化。故式 6-5 中可逆热温商 $\frac{Q_{\text{可}}}{T}$ 必为某状态函数的变化，这个状态函数叫作熵，用符号 S 表示。

$$\text{令} \quad \frac{Q_{\text{可}}}{T} = \Delta S$$

对于无限小变化， $Q_{\text{可}}$ 则为 $\delta Q_{\text{可}}$ ， ΔS 则为 dS ，

$$\text{故} \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{可}}}{T} \quad (6-6)$$

式 6-6 为熵变的普遍定义式。它表示在温度为 T 时进行一无限小的可逆过程，吸微量热 $\delta Q_{\text{可}}$ 使物系的熵增加无限小 dS ，即 dS 等于 $\delta Q_{\text{可}}$ 除以绝对温度 T 。

请学员思考：是否任何过程中的 $\frac{\delta Q}{T}$ 都等于 dS ？

熵函数 S 与内能 U 和热焐 H 同样是物系的容量性质，为状态函数。任何物系状态一定，则有一确定的 S 值；始末状态一定，则过程中的熵变 ΔS 一定；对于循环过程则 $\sum \Delta S = 0$ 。

6-10 熵变 (ΔS) 的计算

在进行 ΔS 的计算时，不论过程是否可逆，按定义式 6-6 都以可逆热除以 T ，即

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{可}}}{T} \quad (6-7)$$

现以几种不同情况分别讨论 ΔS 的具体算法。

(1) 恒温过程 因恒温 T 为常数, 则可从积分号里提出, 即

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{\text{可}} = \frac{Q_{\text{可}}}{T} \quad (6-8)$$

若为理想气体, 在不发生相变化和化学变化的条件下, 进行恒温膨胀, 则 $dU = 0 \therefore \delta Q_{\text{可}}$

$= \delta W_{\text{可}} = p dV$ 及 $p = \frac{nRT}{V}$ 代入上式

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 p dV = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (6-9)$$

注意: 因熵为热温比, 故其单位为 $[cal/^{\circ}K]$, 此处 $R = 1.987 [cal/mol \cdot ^{\circ}K]$ 。

例1. 一克分子理想气体在 $25^{\circ}C$ 下, 恒温可逆膨胀体积增大10倍 (或压强减小10倍), 求物系的熵变 ΔS ?

解: 由式 6-9 得

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \times 1.987 \times 2.303 \lg 10 = 4.576 [cal/^{\circ}K]$$

请学员思考、例1中若为恒温不可逆膨胀体积增大10倍, 物系的熵变 ΔS 为多少? 何故?

从例1可以看出: 由于体积增大, 气体分子自由活动的空间增大, 也即物系内部混乱度比原来增大, 所以熵值增大。

若物系在恒温恒压下, 进行可逆相变, 则 $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}}}$ 。

式中 $\Delta H_{\text{相变}}$ 为可逆相变热 (可逆气化热是它的一种), $T_{\text{相变}}$ 为相应于可逆相变时的温度 $^{\circ}K$ 。

例2. 10克分子水在 $100^{\circ}C$ 、1大气压下气化为水蒸气, 求过程中的 ΔS 。已知水的气化热 $\Delta H_{\text{汽化}} = 9720 [cal/mol]$ 。

解: $n = 10, H_2O (\text{液}) \xrightarrow[100^{\circ}C]{1 \text{ 大气压}} H_2O (\text{气})$
 $S_1 \qquad \qquad \qquad S_2$

水在 $100^{\circ}C$ 、1大气压下气化为水蒸气是在二相平衡条件下的相变过程, 就是可逆过程, 过程中的可逆热即气化热, 因是恒压过程,

$$\therefore \Delta S = \frac{Q_{\text{可}}}{T} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}}} = \frac{9720 \times 10}{373} = 261 [cal/^{\circ}K]$$

从这个例中可以看出: H_2O 由液态变为气态, 分子运动的范围加大, 物系内部混乱程度增加, 而 S 也增大。

(2) 恒压或恒容过程 $\delta Q_{\text{可}} = nC dT$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{可}}}{T} \begin{cases} \text{恒压} \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} \xrightarrow{C_p \text{为常数}} nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} & (6-10) \\ \text{恒容} \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v dT}{T} \xrightarrow{C_v \text{为常数}} nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} & (6-11) \end{cases}$$

例3. 1克分子水蒸汽在恒压下从 300°K 升温到 500°K，求 ΔS 。已知：水蒸汽 $C_p = 7.219 + 2.374 \times 10^{-3} T + 0.267 \times 10^{-6} T^2$ ，平均热容 $\overline{C_p} = 8.15 [\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}]$ 。

解：恒压过程由式 6—10

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} \\ &= \int_{300}^{500} \frac{7.219}{T} dT + \int_{300}^{500} 2.374 \times 10^{-3} dT + \int_{300}^{500} 0.267 \times 10^{-6} T dT \\ &= 7.219 \ln \frac{500}{300} + 2.374 \times 10^{-3} (500 - 300) + \\ &\quad \frac{1}{2} \times 0.267 \times 10^{-6} \times (500^2 - 300^2) \\ &= 3.689 + 0.4748 + 0.0214 = 4.1852 [\text{cal}/^\circ\text{K}] \end{aligned}$$

若用平均热容计算

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 8.15 \times 2.303 \lg \frac{500}{300} = 4.1647 [\text{cal}/^\circ\text{K}] \end{aligned}$$

由计算结果可以看出，用真热容和平均热容计算结果相近。为了简化计算，在工程计算上往往采用平均热容进行计算，即可满足一般要求。

(3) P·V·T 改变时理想气体熵变

由式 6—7 中 $\delta Q_{\text{可}} = dU + pdV$ 代入

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{pdV}{T} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6-12)$$

理想气体状态变化

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{以} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \text{代入式 6—12 得}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (6-13)$$

以 $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$ 代入式 6-12 得

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (6-14)$$

例4. 10 克分子 H_2 (设为理想气体, $C_P = \frac{7}{2}R$) 在 $25^\circ C$ 1 大气压经绝热不可逆压缩到 $488.3^\circ C$ 、10 大气压求 ΔS ?

解: 由式 6-13

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 10 \times \frac{7}{2} \times R \times 2.303 \lg \frac{(488.3+273)}{298} + 10 \times R \times 2.303 \lg \frac{1}{10} \\ &= 65.27 - 45.76 = 19.51 \text{ [cal/}^\circ K] \end{aligned}$$

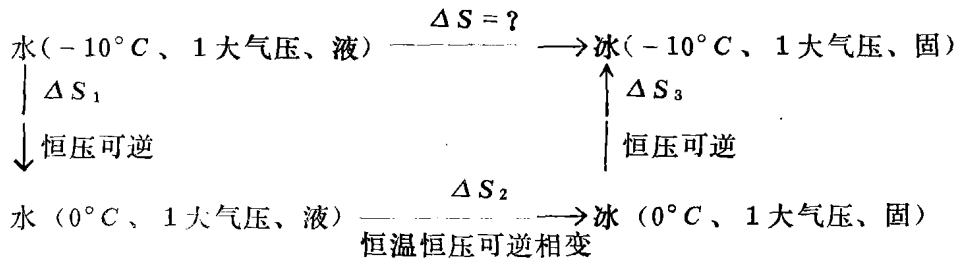
因温度升高使 S 增大, 但体积缩小又使 S 减小, 总结果仍是 S 增大。

(4) 恒温不可逆相变过程 对于不可逆相变过程相变时熵变计算, 可应用熵函数是状态函数的特点, 设计成可逆步骤, 分别计算。

例5. 求 1 克分子水在 $-10^\circ C$ 、1 大气压下凝结为冰过程的 ΔS ?

已知: 水在 $0^\circ C$ 、1 大气压时凝固热 $\Delta H_{\text{凝固 } 273} = -1440 \text{ [cal/mol]}$, $\bar{C}_{P, \text{水}} = 18 \text{ [cal/mol} \cdot ^\circ K]$, $\bar{C}_{P, \text{冰}} = 9 \text{ [cal/mol} \cdot ^\circ K]$ 。

解: 水在 $-10^\circ C$ 、1 大气压下凝固为冰的过程是不可逆相变, 因为它不是平衡状态, 所以需要设计成几步可逆过程来计算。



因熵为状态函数, 所以 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

$$\Delta S_1 = nC_{P, \text{水}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 18 \times 2.303 \lg \frac{273}{263} = 0.67 \text{ [cal/}^\circ K]$$

$$\Delta S_3 = nC_{P, \text{冰}} \ln \frac{T_1}{T_2} = 1 \times 9 \times 2.303 \lg \frac{263}{273} = -0.34 \text{ [cal/}^\circ K]$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T_{\text{相变}}} = \frac{\Delta H_{\text{凝固}}}{T_{\text{凝固}}} = \frac{-1440}{273} = -5.28 \text{ [cal/}^\circ K]$$

$$\Delta S = 0.67 - 5.28 - 0.34 = -4.95 \text{ [cal/}^\circ\text{K]}$$

由液体变为固体物系分子排列更为规整，其混乱度降低，所以是熵减小的过程。

6—11 熵的物理意义粗略介绍

由以上的分析可知：物系内部混乱程度增加，则物系的熵增大，所以从这个意义上来看熵是反映物系内部混乱程度大小的状态函数。温度越低，混乱度越小，则熵值越小，当 $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ 时，混乱度最小，此时 $S \rightarrow 0$ ，这就是热力学第三定律（此处不详细讨论）。由此可计算在不同状态下某物质的 S 的绝对值，而其他状态函数如 U 、 H 、 Z 等是不知其绝对值的。附录中列出若干物质在 25°C 时的标准熵 S°_{298} （ S 右上角“ $^\circ$ ”表示在 1 大气压时之熵值叫做标准熵）。

比较不同物质在同一状态下的熵值以及同一物质在不同状态下的熵值，可使我们对熵的物理意义有更好的了解。

（1）同一物质的 S 值随温度的增加而增大。

例如乙烯气和水蒸气在不同 $T^\circ\text{K}$ 时的标准熵值 [cal/mol·°K]

	298°K	400°K	500°K	1000°K
H_2O (气)	45.11	47.483	49.334	55.598
C_2H_4 (气)	52.45	55.89	58.98	72.06

（2）同一物质气态的熵大于液态或固态的熵。

下面引出一一些物质在不同聚集状态下的 S°_{298} 值 [cal/mol·°K]。

	CH_3OH	H_2O		I_2	C (石墨)
气态	56.8	45.11	气态	62.28	37.761
液态	30.3	16.72	固态	27.90	1.361

（3）一般说来，分子中原子越多，结构越复杂，则 S 值越大。

例如气态正烷烃的 S°_{298} [cal/mol·°K]

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$
44.50	54.85	64.51	129.19	221.02

这是因为分子中原子的数目越多，则物系的混乱越大， S 值亦随之增大。

6—12 对“热寂说”的批判

前边，我们导出了一个新的状态函数——熵。同时可以证明，对于绝热过程或孤立物系（即物系与环境没有热和功的交换）：

$$dS \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{不可逆过程用不等号} \\ \text{平衡、可逆过程用等号} \end{array} \right).$$

即“在孤立物系中，进行的不可逆过程，熵值总是增大；平衡或可逆过程熵值不变——熵值达到最大。”这就是一般书上所介绍的熵增加原理。（由于这个原理与我们学习的内容关系不大，所以不作详细介绍。）在得出熵增加原理以后，以克劳修斯为代表的资产阶级学者用形而上学的方法把它推广到整个宇宙中去，从而得出了唯心主义的“热寂说”。

一八六五年，克劳修斯在他的论文中第一次引进了熵函数，并证明了熵在绝热不可逆过程时是增加，但他在这篇论文的最后却把第二定律概括为：宇宙的熵趋于极大。按照他的观点“当全宇宙中一切状态改变都向着一个方向时，全宇宙必然要不断地趋近于一个极限状

态。”他所说的“极限状态”，就是指“宇宙热死”状态，到那时，一切机械运动和电磁运动都已经转化为热运动，而热运动最终达到热平衡。就是说，反过来由热运动转化为机械运动和电磁运动的过程已经不可能发生，这时宇宙就会陷入黑暗、寒冷和死亡，也就是到了宇宙的末日。这样宇宙之初就必然导致是上帝造的了。这是一种披着“科学”外衣宣扬宗教邪说的“世界末日”的谬论。其实，要走向死亡的决不是整个宇宙，而是腐朽垂死的资本主义制度。“热寂说”不过是“日落西山，气息奄奄”的资产阶级对自己前途的阴暗心理的一种写照，是资本主义政治、经济和思想危机在意识形态上的一种反映。

“热寂说”刚一出笼，一八六九年恩格斯就在致马克思的信中尖锐指出：“自然力的转化特别是热能转化为机械力等等，在德国成了一种最荒谬的理论的论据，这种谬论其实在某种程度上就是从旧的拉普拉斯假说中必然产生出来的，但现在据说从数学上得到了证明。这种理论认为，世界愈来愈冷却，宇宙中的温度愈来愈平均化，因此，最后将出现一个一切生命都不能生存的时刻，整个世界将由一个围着一个转的冰冻的球体所组成。我现在预料神父们将抓住这种理论，把它当作唯物主义的最新成就。再也想不出比这种更为愚蠢的东西了。既然这种理论认为现在世界上转化为其他各种能的热能的数量日益超过可以转化为热能的其他各种能的数量，那末，作为冷却的起点的最初的炽热状态自然就绝对无法解释，甚至无法理解，因此，就必须设想有上帝存在了。牛顿的第一推动力变成了第一炽热。尽管如此，这种理论却被认为是唯物主义的精巧绝伦的最高成就。这些先生们宁愿为自己构造一个以荒谬开始和以荒谬告终的世界，而不愿把这些荒谬结论看成是他们迄今对他们所谓的自然规律只是一知半解的证明。”

无产阶级的革命导师恩格斯就是这样批判一种自然科学中的反动理论的。他为我们马克思主义世界观指引下，及时识别自然科学领域里的各种反动理论，批判资产阶级、批判修正主义，通过批判指明科学研究的方向，推动科学的发展，提供了一个光辉的范例。

“热寂说”这种唯心主义观点的错误，首先是把宇宙看成孤立物系，认为宇宙有一定的边缘，这完全是凭空臆想。现代天文学的成就表明，展现在我们面前的宇宙，决不是“无边落木萧萧下”的凄凉景象，而是有如“不尽长江滚滚来”那样万古常新的生动图画。宇宙到底有多大，我们说它是无限的。目前最大的望远镜能够看到的距离达数十亿光年之远的星系。只要想想光在一秒钟之内就能达到月亮，八分钟之内就能达到太阳，一天之内就能跑出太阳系，那么在几十亿年这样漫长的时间里光能走多么远的距离就可想而知了。然而这并不是宇宙的界限。天文学的全部历史告诉我们，每个具体的天体系统是有一定界限的，每个时代人们的视野是有一定范围的，但是这些界限和范围却只是暂时的、相对的、里程碑式的。这些里程碑不断被超越和突破，有力地证明着宇宙就其本性来说是无限的这一真理。宇宙的无限性不仅在于空间和时间的无限性，更重要的是在于物质运动的无限多样性及其相互转化的无限可能性。今天我们认识到的宇宙，是相互联系着、发展着，经历着不断的物质能量交换和新陈代谢过程的各种形式天体的集合。对于这样一个无限宇宙怎么能当成一个孤立物系呢？这显然是错误的。

其次，应用自然规律时都受着条件范围的限制，不能把人类在地球上由实践总结出来的热力学第二定律任意推到无限的宇宙中去。最近，科学工作者发现在宇宙中存在着某些自发过程是使温差增大，而不是温度相等，星球间散布着的物质自动形成星球，以及星球间的结合，都指出了宇宙存在着熵减小的过程。现在，我们对宇宙的认识还很少，宇宙的内容和现象还没有完全搞清楚，因此，不能随意地把它看成热力学物系，并且机械地把热力学第二定