

热力学函数在化学

化工中的应用

毛 主 席 语 录

认真看书学习，弄通馬克思主义。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

理论的基础是实践，又转过来为实践服务。

事物的矛盾法则，即对立统一的法则，是唯物辩证法的最根本的法则。

你们学自然科学的，要学会用辩证法。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

目 录

引 言

§ 1 . 什么是化学热力学	1
§ 2 . 化学热力学能联系化学、化工中那些方面的问题	2
§ 3 . 我们的目标和学习方法	3

第一节 热力学第一定律

4

§ 1 . 运动的转化与不灭是自然科学中具有重要意义的 普遍规律性	4
§ 2 . 热力学第一定律的表达式	5
§ 3 . 功的基本概念	7
§ 4 . 气体等温过程与绝热过程的比较	11
§ 5 . 关于内能是个状态函数的概念	16
§ 6 . 理想气体的一些规律性	19

第二节 热化学与热平衡

23

§ 1 . 热焓的概念	23
§ 2 . C_p 的经验公式及其应用	25
§ 3 . 热化学定理	29
§ 4 . 燃烧热及其应用	31
§ 5 . 生成焓及其应用	35
§ 6 . 高温反应热的计算	37
§ 7 . 甲醛生产热平衡的计算	40

第三节 自由能和焓

52

§ 1 . 热力学过程的方向性	52
§ 2 . 自由能的概念	54

§ 3 . 自由能的矛盾剖析	57
§ 4 . 熵函数的物理意义	60
§ 5 . 生成自由能	66
第四节 热力学原理对化学过程方法性和化学平衡问题的应 应用实例	69
§ 1 . 原理复习	69
§ 2 . 乙醇脱水制取乙烯的热力学分析	70
§ 3 . 苯胺合成的工艺路线选择	74
§ 4 . 甲醛生产工艺条件的热力学分析	74
§ 5 . 分析石油热裂解的一些规律性	82
第五节 热力学第二定律与几个基本热力学公式的证明	
§ 1 . 热力学第二定律产生的历史背景与实践基础 ...	100
§ 2 . 热力学第二定律的表述与熵函数的引进	100
§ 3 . 化学中常用的几个热力学公式的证明	105

§ 1. 什么是化学热力学

辩证唯物论的一个基本观点，就是认为物质与运动是不可分离的。世界上不存在没有物质的运动，也不能设想没有运动的物质（请学习恩格斯“自然辩证法”有关章节和列宁“唯物主义与经验批判主义”第五章）。这一哲学原则在化学中的体现，就是任何化学变化过程总是伴随有能量的转移或转化的（能量是物质运动的一个量度）。

一个化学反应的热效应（如乙烯聚合时放出热量、渣油热裂解时吸收热量）是化学物质在激烈的化分化合斗争过程中产生的。这说明化学物质的变化与化学能量的变化是紧密联系、不可分割的。在生产和科研实践中若我们只注意物质变化的一方，而忽视能量变化的一方往往就会“碰钉子”“出漏子”。就以炼钢为例。我们不仅要搞好进出料的物料平衡，还必须搞好与物料平衡密切联系的热量平衡。实践表明，搞不好热量平衡，物料也平衡不了。不但可能出次钢，甚至会造成严重的结炉事故。在化肥生产中，制造合成氨用的半水煤气的造气工序，就必须同时考虑物料平衡（使半水煤气氢氮比保持3：1左右）和热量平衡。为此，必须在操作循环中包括吹风后‘放空’的程序。类似的例子很多。在精馏塔中，物料与热量的平衡必须兼顾。在化工三厂甲醛车间固定床反应器中热平衡的控制也是很重要的。由此可见，在研究化学过程中，必须对化学能量转移的规律性给予充分的重视。

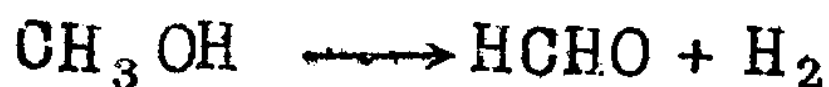
所谓化学热力学，就是以热力学第一定律、第二定律为基础的能量原则（或能量法则）在化学领域中应用的一门科学。它是

化学基本原理(即,化学热力学、化学动力学、化学物质结构问题)三个主要组成之一。

§ 2. 化学热力学能联系化学、化工中那些方面的问题
主要能联系下述三个方面的问题,即,

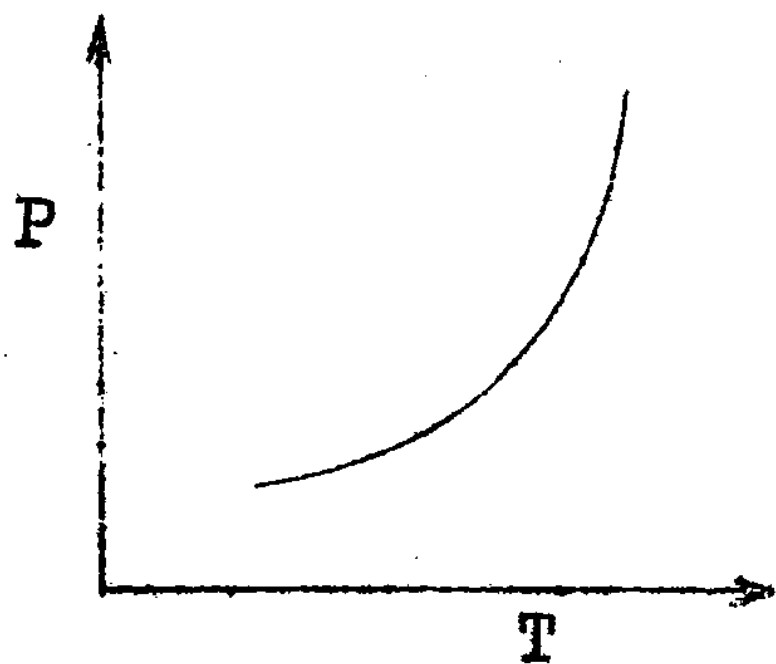
(1)热化学或热平衡的问题,前一小节所列举的炼钢、化肥厂造气、甲醛生产等过程中的热平衡都属于这方面的问题。

(2)化学过程方向性和化学平衡的问题,比如三厂生产甲醛目前采用复合法,其中的一个主反应



在常温下很难进行,而必须选择如 700°C 这样的高温才能显著进行。这里,热力学的能量原则在选择反应的温度、压力等工艺条件中起了很重要的作用。

(3)物相的转化与相平衡问题;以单组分气液平衡的 $P-T$ 曲线为例。它在实际问题中就有多方面的应用。如气体的液化、致冷、高压蒸汽的温度、减压蒸馏……等。化学热力学能对此项规律性在理论上作出满意的处理。



热力学的方法也有它的局限性。如它不直接涉及过程进行的机理和体系的微观结构。因此在分析具体问题时(如某个反应工艺条件的选择),往往有必要将热力学的方法与其他方法结合起来,加以综合的考虑。

§ 3 . 我们的目标和学习方法

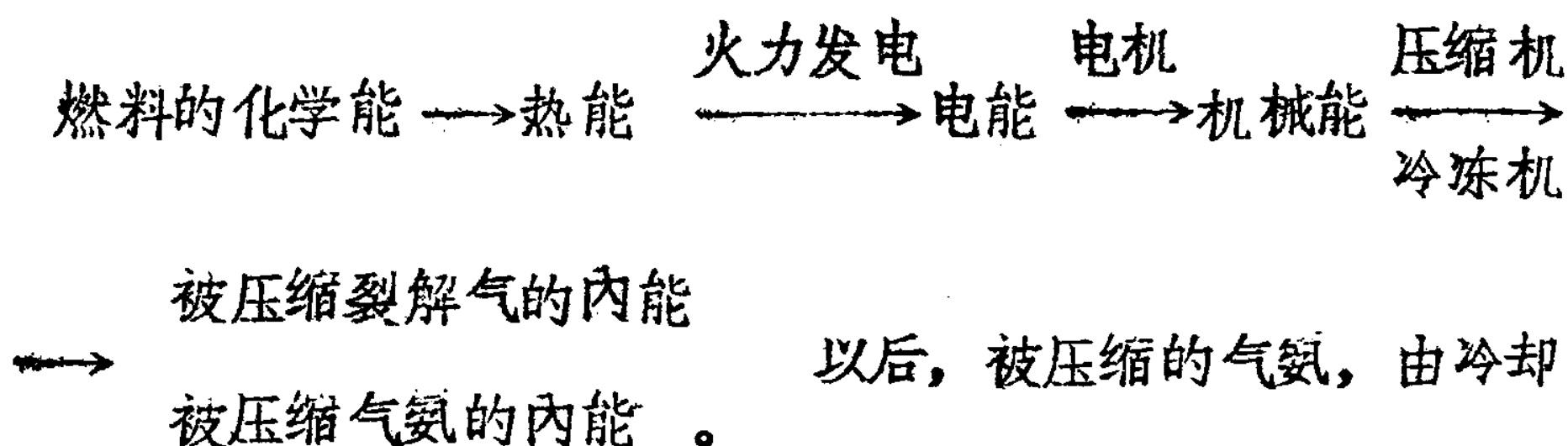
这一阶段的教学，我们不准备全面系统地讲“热力学”课。而是为学员提供一个初步的入门基础。由于热力学的“函数法”在化学、化工实际问题中有相当的使用价值。在现代文献、手册中已积累了相当一批热力学函数的资料。我们的具体重点要求是，结合热化学问题着重掌握热焓 H 这一特性函数；结合化学反应方向性与化学平衡问题，着重掌握自由能 F 这一特性函数。对这些函数要求概念基本清楚，并学会具体从手册、资料中查找和应用它们分析化学实际问题的方法。熵函数 S 是个难点，但不是重点，只要求有个初步的了解。关于热化学以前第一定律部分，不是难点，除状态函数的概念外，只一般要求。

这一段课是在三厂现场教学的基础上，组织认识过程的两个飞跃。是在三厂“学工”的基础上着重向“理”的方面发展。在学“理”的同时结合三工“工”中的实际问题进行分析。要贯彻理论联系实际的原则，必须坚持实践第一和基本的观点，反对空头理论，无的放矢。也要克服畏难情绪，反对忽视基本理论的倾向。要贯彻少而精，反对繁琐哲学。在分析问题必要时，适当结合结构与动力学的观点、方法。使微观与宏观结合。不搞纯热力学。

第一节 热力学第一定律

§ 1. 运动的转化与不灭是自然科学中具有重要意义的普遍规律性。

关于各种运动形态与相应能量的互相转化是大家所熟悉的。例如在三厂‘中冷’车间，为了使裂解气液化，我们使用了压缩机与冷冻机。若从火力发电厂的燃料开始，我们看看整个过程包含了多少运动形态和能量的变化。



水带走热能而液化。液氨在氨冷凝器中又通过热交换吸收了压缩后裂解气的热能，使裂解气液化。而液氨则吸热转化为气氨回冷冻机循环使用。从这些生动的事实里我们看到各种运动形态间的互相转化。一种能量消失了，另一种能量又出现了。我们看到能量的转化是与物质的物理或化学变化是紧密地联系在一起的。

自然科学史上，关于能量转化的规律性最早是以自然“力”的守恒定律在19世纪中叶提出来的。在1860年改用了“能量”这个正确的术语后，称为“能量不灭（或守恒）定律”。恩格斯对能量不灭定律以很高的评价，称之为当时具有决定性意义的三大发现之一。恩格斯说“现在，近代自然科学必须从哲学那里采取运动不灭的原理；它没有这个原理便不能继续存在。”恩格斯

特別英明地指出了定律深刻的哲学意义不仅在于运动量之不灭，而且还在于运动质的不灭，也即运动不断转化能力之不灭。这实际上也是对当时一批资产阶级科学家形而上学世界观的有力批判。

热力学第一定律是在研究热、功互相转化问题中发展起来的。（当时的历史背景是，产业革命后，工矿运输的迅速发展迫切要求解决能源问题。蒸汽机的广泛应用，如何提高热机效率，即提高热转化为功的效率等问题迫切提上日程。）它是能量不灭与转化定律在热力学体系中的具体应用形式。

§ 2 . 热力学第一定律的表达式

可将热力学第一定律用文字叙述如下，

“在热力学过程中，体系内能的改变量等于体系从环境（或外界）所吸收的热量与体系对环境（或外界）所作功值之差。”

用数学形式来表达，即

$$\Delta U = Q - W$$

式中 U 是体系的内能， ΔU 是过程中体系内能的增加量（或改变量）。

Q 是体系从环境所吸收的热量。

W 是体系对环境所作的功。

在此，我们将热力学中常用的几个名词（术语）即‘体系’、‘环境’、‘过程’、‘始态’、‘终态’等解释一下。

一般讨论热力学问题时，总须将我们所关心的一定量的物质和空间当作我们研究的‘体系’，而将‘体系’以外的部分称作‘环境’。体系一般是由自然的物理边界所划定，必要时也可用

想像的界限。例如，对于化学过程来说，我们将反应釜内的化学物质（反应物和产物）作为我们的体系，而将反应物质以外部分作为环境。反应釜壳是体系的自然界限。又如，我们在研究水的汽化问题时，可以取1克分子水作为我们研究的体系。

另外，需说明一点：“热力学体系”是从宏观的角度来研究的大量粒子（分子、原子、离子等）所组成的体系。因此热力学研究的不是个别的少数粒子的性质，而是大量粒子集体作用所产生的性质。如温度、压力、内能、热焓等热力学性质对少量粒子而言是没有意义的。它们都是大量粒子的统计性质（即宏观性质）。

‘始态’是指热力学过程发生以前体系所处的状态。‘终态’是指过程发生后体系所处的状态。以1克分子水在 100°C 1大气压下的汽化过程为例，体系的始态是 $P=1$ 大气压， $T=373^{\circ}\text{K}$ 的1克分子水。而终态是 $P=1$ 大气压， $T=373^{\circ}\text{K}$ 的1克分子水蒸汽。

第一律式中的 $\Delta U = U_{\text{终态}} - U_{\text{始态}}$ ， ΔU 表示体系终态内能与始态内能之差。

从第一律式中我们可看出，体系与环境之间传递或交换能量的形式只有两类，即热量的传递与功的传递。关于热量的传递，通过化工课的传热一章的学习我们已比较熟悉。在下一段中我们将着重讨论一下功的概念。

关于内能的概念，在§ 5小节中将进一步讨论。这里提请学员注意一点。根据第一律，我们只能知道内能的改变量而并不能知道内能的绝对值。在实际应用中我们也并无必要知道内能的绝对值而只需关心 ΔU 就够了。对于以后要学的 H 和 E 两个热力学函数也有同样的情况。

§ 3 . 功的基本概念

(1) 功可分为机械功与非机械功两大类。(比如, 在电化学的问题中涉及到非机械功)。我们的课程只限于讨论膨胀功这种常见的机械功形式。

(2) 膨胀功(或压缩功)

考虑在截面为 a 的气缸中, 气体压力是 P 。若气体将活塞推动了 dS 的距离, 则按力学中功的定义

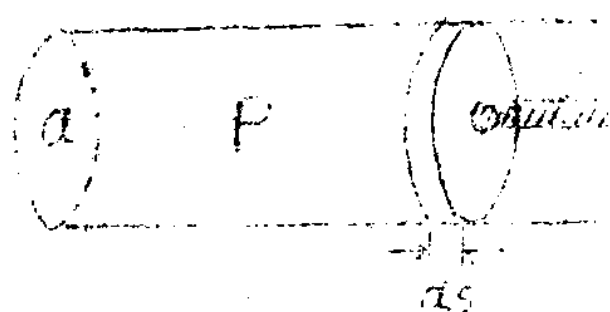


图 1

$$dW = \text{力} \times \text{距离} = (P \times a) \times dS = P \cdot d(a \cdot S) = PdV$$

式中横截面 a 是常数, $a dS$ 或 $d(a \cdot S)$ 代表在膨胀时所增加的体积 dV

$$\therefore dW = PdV$$

膨胀功的微分式

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

则是膨胀功的积分式

我们若知体系的 P 、 V 数据可根据求功的积分式用图解法求算功值(参看图 2)用此法求功在工程中用得很多。

[习题] 已知 1 克分子氮在 $t = 275^\circ\text{C}$ 时的下列数据,

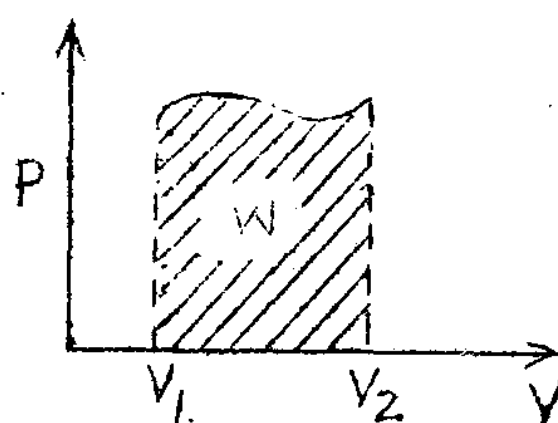


图 2

$P_{\text{大气压}}$	125.4	181.0	228.2	313.9	380.0
$V_{\text{毫升}}$	310.0	200.0	150.0	100.0	80.0

由图解法求 1 克分子氮在 275°C 由 $P_1 = 125.4$ 等温压缩到 $P_2 = 380.0$ 所消耗之功。

对于恒压过程中功的计算可大为简化

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \xrightarrow{\text{恒 } P} \quad P \int_{V_1}^{V_2} dV = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

如水在 100°C 及 1 大气压下气化成水蒸汽就是个恒压过程。我们查得水和水蒸汽的比容，即可求算功值。

〔习题〕 查得 100°C 及 1 大气压下水的比容为 1.043，饱和水蒸汽的比容是 1650。计算 1 克分子水在 100°C ，1 大气压下气化为水蒸汽时所作的功。最后计算结果请用卡来表示。（能量单位换算，1 升 $\times$ 大气压 = 24.22 卡）。

(3) 可逆膨胀能作最大功的概念

在前面的气体膨胀过程中。膨胀功公式中的压力，严格而论应该是指外压，即气体是对抗外压作功。应写成

$$dW = P_{\text{外}} dV \quad \text{或} \quad W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV$$

例如，在 0°C ，1 克分子理想气体，压力 P_1 为 2 大气压、体积 V_1 为 11.2 升。若在恒温条件下对 1 大气压的外压作功。最终气体状态是 $t = 0^{\circ}\text{C}$ ， $P_2 = 1$ 大气压， $V_2 = 22.4$ 升。

在过程中气体的压力由 $P_1 = 2$ 大气压，按照压力与体积成反比的规律（理想气，恒温条件下 $PV = \text{常数}$ ）逐步量变到 $P_2 = 1$ 大气压。但外压始终保持在 $P_{\text{外}} = 1$ 大气压下。在计算膨胀功时，应按气体对抗外压计算，即

$$W = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = 1 \times (22.4 - 11.2) = 11.2 \text{ 大气压} \cdot \text{升}$$

$$= 11.2 \times 22.42 = 271.3 \text{ 卡}$$

我们想使气体在膨胀时能作最大量的功。只有在外压非常接近内压的条件下进行。设外压与气体压力只差一无限小值

$$\text{即} \quad P_{\text{外}} = P_{\text{气}} - dP$$

则体系对外作功

$$dW = P_{\text{外}} dV = (P_{\text{气}} - dP) dV = P_{\text{气}} dV - dP \cdot dV$$

从数学上看, $dP \cdot dV$ 是二级无限小, 可予忽略

$$\text{则} \quad dW = P_{\text{气}} dV \quad \text{或} \quad W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{气}} dV$$

对于 n 克分子理想气体, 等温膨胀所作最大功可具体计算如下:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{气}} dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{设} \quad n = 1, \quad V_2 = 22.4 \text{ 升}, \quad V_1 = 11.2 \text{ 升}, \quad T = 273.2^\circ \text{K}$$

$$\text{则} \quad W = 1 \times 1.987 \times 273.2 \times 2.303 \log \frac{22.4}{11.2} =$$

$$= 376.3 \text{ 卡}$$

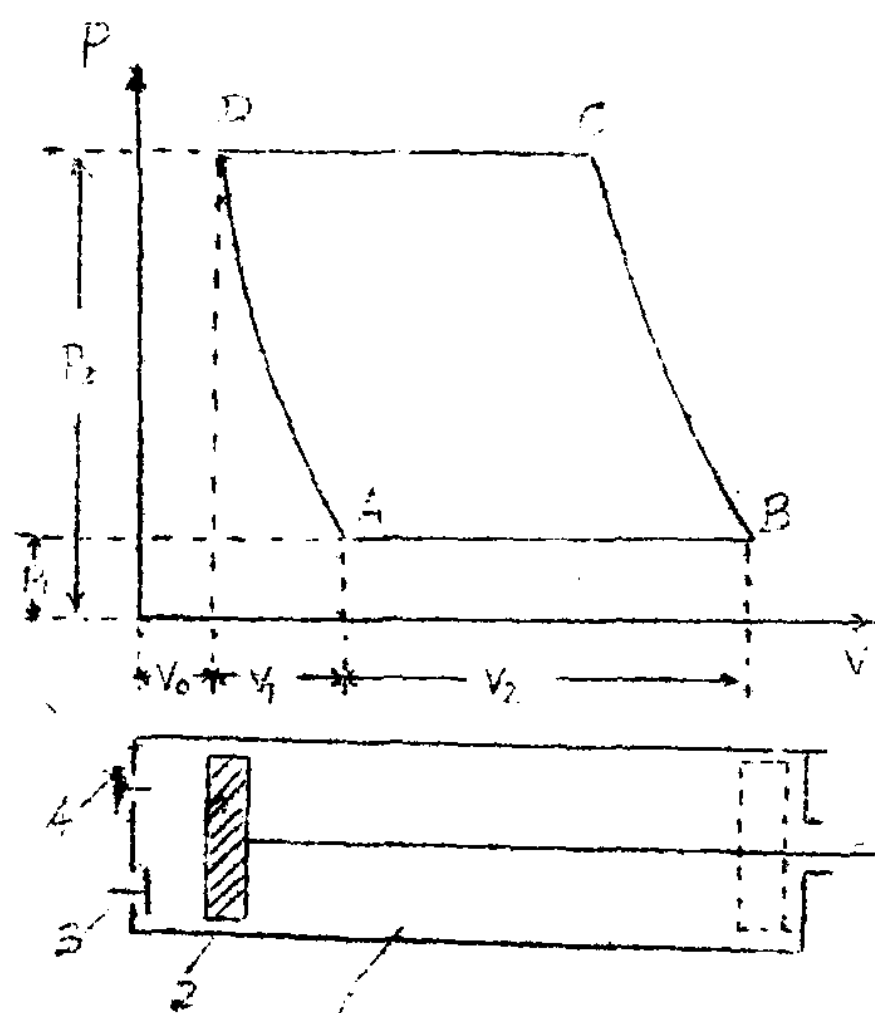
这个外压无限接近内压的膨胀过程, 可理解成由一系列平衡状态所组成的过程。这个过程我们也称它为可逆过程。因为我们可以付出同样大的功 (376.3 卡) 在外压无限接近内压的条件下可使气体完全回复到原来的状态。但对前面对抗 $P_{\text{外}} = 1 \text{ 大气压}$

作功的膨胀过程来说，我们只用 271.3 卡的能量再把气体压缩到原来状态就不可能了。所以这种过程又叫做不可逆过程。关于可逆和不可逆过程的概念在讲第二定律时要用到。在这里先打一点基础。

〔习题〕求算 1 克分子氮在 275 °C 作等温膨胀。由压力 380.0 大气压到压力为 125.4 大气压时的最大功。计算时可设氮为理想气体。将计算结果与前面用图解法求得的功值比较，误差多少？由此可看出氮气偏离理想气的程度。

(4) 示功图

气体在压缩机气缸内体积和压力的变化，若描绘在图纸上。这种图称为压缩机的示功图。从示功图上，可以看出气体在气缸内的工作情况，并可由此求出功值。示功图与相应活塞的位置变化如图 3 所示。



1 . 气缸;

2 . 活塞;

3 . 吸入活门;

4 . 压出活门;

V_0 余隙体积

V_1 余隙内气体膨胀后容积

V_2 实际吸入气体容积

P_1 吸入时气体压力

P_2 压出时气体压力

图 3

当活塞向右移动，气缸内空间增加。余隙内气体体积由 V_0 膨胀为 $V_0 + V_1$ 。（*一般情况下保留气缸体积的 3~8% 作为余隙，是为了防止活塞与缸盖发生撞击而造成损坏。另外气体中可能有部分水蒸汽凝结下来，水是不可压缩的，留有余隙可保护气缸。余隙存在还有助于使吸入活门开关时比较平稳。但余隙不能过大，否则压缩机的生产能力将因此降低。）示功图中 DA 代表气体膨胀曲线。随气体膨胀，压力由 P_2 渐减至 P_1 时，缸内压力稍小于进气管内气体压力，吸入活门 3 打开。吸入过程开始。示功图中 AB 段即代表恒压的吸入过程。至 B 点后，活塞开始调头，向左移动。BC 段代表压缩曲线。当压力由 P_1 渐增至 P_2 后，缸内压力稍大于出气管内气体压力，出口活门 4 打开，开始排出压力为 P_2 的气体。CD 段代表恒压的排气过程。

整个操作循环是由两个恒压（或等压）过程、一个膨胀过程、一个压缩过程所组成。图中 ABCD 所围的面积代表了压缩机对气体所作的功值。

§ 4 . 气体等温过程与绝热过程的比较

气体变化时保持一定温度的过程叫做等温过程。等温过程中体系（气体）与环境间，既可有功的交换，也可有热的交换。

气体变化时与环境不进行热交换（ $Q = 0$ ）的过程称为绝热过程。

当气体作等温膨胀时，由于温度维持恒定（气体可由环境吸收热量以保持温度不变），只有容积增加这一个因素使压力下降。对于理想气体，当温度不变时，压力与体积成反比，即 $PV = nRT = \text{常数}$ ，或 $P_1 V_1 = P_2 V_2$ 。在图 4 中曲线 1 代表等温膨胀过程（基本上是反比曲线）。

当气体作绝热膨胀时，由于气体不从环境吸收热量 ($Q=0$)，气体将由于对外做功而使内能下降 (根据第一定律 $-\Delta U \stackrel{\text{绝热}}{=} W$)。由于内能的下降将使气体的温度下降 (在 § 6 中我们将说明，理想气体的内能只与温度有关。

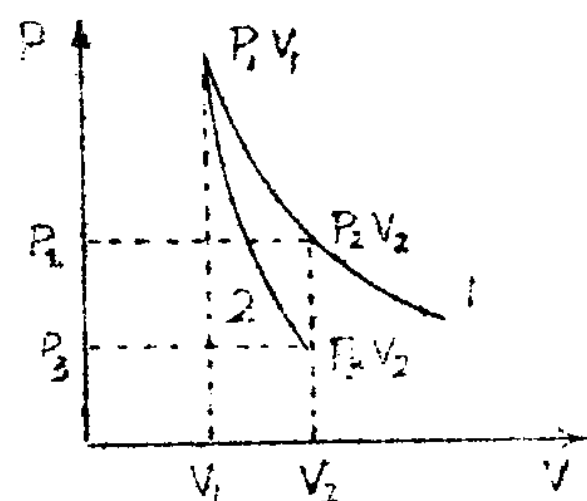


图 4

即理想气体的内能主要是动能，而动能与温度 T 成正比)。因此在绝热膨胀中，一方面容积增加，一方面温度下降，而这两个因素都使压力降低。这就使气体作绝热膨胀时，气体的压力下降要比在等温膨胀时快。图 4 中曲线 2 显示出绝热曲线下降陡度比等温曲线要大。等温膨胀从 $P_1, V_1 \rightarrow P_2, V_2$ 。绝热膨胀从 P_1, V_1 膨胀到同样的体积 V_2 时，压力下降到 P_3 。而 $P_3 < P_2$ 。

对比等温压缩与绝热压缩。等温压缩仍遵循反比曲线 (图 5 中曲线 1)。而绝热压缩过程中压力上升要比等温过程要快。这一原理在实际应用中是重要的。

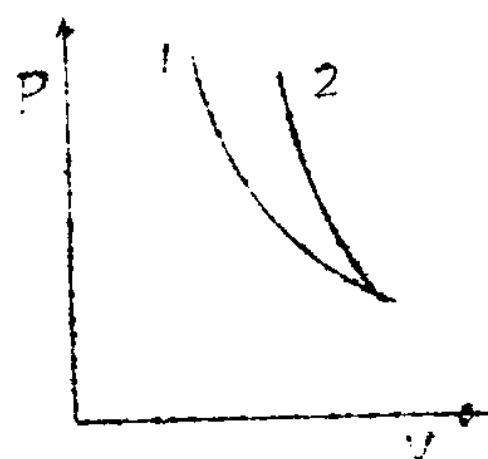


图 5

在压缩机的示功图中 (图 6)，当按照等温过程实行压缩时按 BC 曲线。若是绝热压缩则是 BC' 曲线 (虚线)。显然，ABCD 所围的面积小于 ABC'D 所围的面积。对压缩机来说，我们要节约动力，应尽可能实行等温压缩。这也就是压缩机 (或冷冻机) 气缸外往往安

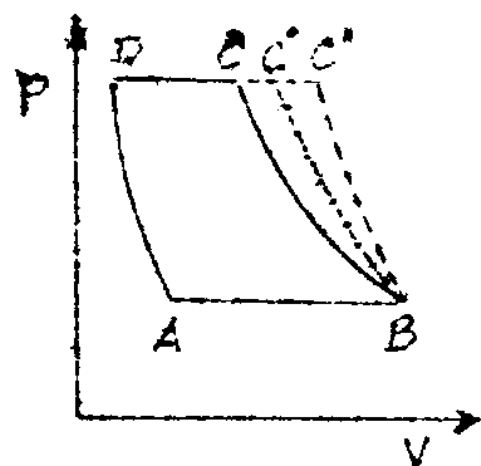


图 6

置有冷水夹套的道理。当然，由于压缩过程很快，传热也需要时间。实际压缩过程介于等温和绝热压缩之间（相当于图中BC”曲线）。

上面，我们只是定性地加以说明。下面再谈谈定量的关系。

对于等温过程，若把气体看作理想气体。则有

$$PV = nRT = \text{常数}$$

$$\text{或} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{或} \quad P_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right) P_1$$

对于绝热过程，由实验或理论上可得（见§6）

$$PV^r = \text{常数} \quad \text{或} \quad P_1 V_1^r = P_2 V_2^r$$

式中 r 是个大于1的实验值，称为绝热指数。在§6中我们将证明对于理想气体 r 等于恒压热容与恒容热容之比，即 $r = C_p / C_v$ 。一般手册上均不难查到 r 值，下面列出一些气体的绝热指数。

气体	N ₂	空气	H ₂	O ₂	氨	CH ₄	乙烯	苯
r	1.40	1.40	1.407	1.40	1.29	1.31	1.25	1.1

对于双原子的分子 r 值在1.4左右。

现在继续对等温与绝热过程进行比较。

$$\text{对于等温过程} \quad P_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right) P_1$$

$$\text{设体积膨胀一倍，即 } V_1 \rightarrow V_2 = 2V_1, \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2}$$

$$\text{则压力减半} \quad P_2 = \frac{1}{2} P_1 = 0.5 P_1$$

对于绝热过程，可将 $P_1 V_1^r = P_2 V_2^r$ 写成