

普通高等教育“十二五”规划教材

CHEMICAL

ENGINEERING

化工热力学 (第二版)

主编 ○ 施云海

编写 ○ 王艳莉 彭阳峰 彭昌军

THERMODYNAMICS

 清华大学出版社
TSINGHUA UNIVERSITY PRESS

普通高等教育“十二五”规划教材

化工热力学

(第二版)

施云海 主编
王艳莉 彭阳峰 彭昌军 编写



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/施云海主编. —2版. —上海:华东理工大学出版社,
2013.8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5628-3615-5

I. ①化… II. ①施… 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(2013)第 171168 号

内容提要

本书针对化工热力学课程的特点,以 G 函数(Gibbs 函数)作为课程内容的主线,分 12 章分别叙述了流体的 $p-V-T$ 关系,纯物质的热力学性质及其计算,溶液热力学基础,相平衡热力学,热力学第一、二定律及其工程应用,蒸汽动力循环与制冷循环,化学反应平衡和界面吸附过程热力学,高分子溶液热力学基础和电解质溶液热力学基础等。

本书可作为高等院校化工、轻工、制药工程等相关专业的教材,亦可供从事化学、化工、材料等领域的教师、研究生和科技人员参考。

普通高等教育“十二五”规划教材

化工热力学(第二版)

主 编 / 施云海

编 写 / 王艳莉 彭阳峰 彭昌军

责任编辑 / 焦婧茹

责任校对 / 刘 婧

封面设计 / 肖祥德 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

(021)64252344(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟新骅印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 25

印 数 / 649 千字

版 次 / 2007 年 8 月第 1 版

2013 年 8 月第 2 版

印 次 / 2013 年 8 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3615-5

定 价 / 43.80 元

联系我们:电子邮箱 press@ecust.edu.cn

官方微博 e.weibo.com/ecustpress

淘宝网 <http://shop61951206.taobao.com>



扫描进入手机淘宝商店

第二版前言

本书是在《化工热力学》第一版基础上经过改编、增加章节修订而成的。相比于第一版,内容上增加了高分子溶液热力学基础和电解质溶液热力学基础两章。本书秉承第一版的特点,在内容上主要分为三大块:基础化工热力学、工程热力学和单元应用模块。这三部分内容紧密联系的纽带为 Gibbs 函数。基础化工热力学,重点解决实际系统的焓变和熵变的计算问题,实质是为后面两个模块的深入学习奠定基础。工程热力学,包括热力学第一定律、热力学第二定律等内容。热力学第一定律的实质是利用系统的状态函数变化量,如焓变(或热力学能的变化量)、动能和位能的变化量,来计算系统与环境间交换的热量与轴功量;同样的道理,热力学第二定律的实质是利用系统的状态函数变化量,如熵变及熵的流动量(其仅与系统和环境间所交换的热量——由热力学第一定律计算),来计算过程的不可逆性或熵的产生量,进而计算过程的损耗功和理想功,为实际过程的能量使用和消耗进行评价。这些是学习了物理化学、化工热力学课程中焓变、熵变之后的最终目的或应用之一,是当今社会节能减排的科学基础。单元应用模块,如相平衡、化学反应平衡、界面吸附过程、高分子溶液、电解质溶液等内容是前述两个模块在化工实际单元操作中的具体应用,这些内容可以分割成不同的知识点,针对不同的教学对象,进行菜单式模块法教学。

因学识所限,本书中的问题仍在所难免,衷心希望读者给予批评指正,以便进一步完善。

编者

2013年7月

前 言

化工热力学是化学工程的基础学科和重要分支之一,是高等院校化学工程与工艺专业及其他相关专业的必修课程。为了适应当前化工热力学教学的需要,作者根据多年的教学经验,在校教材建设委员会的支持下,完成了本书的编写。为配合本书的出版,还出版了《化工热力学学习指导和模拟试题集萃》,作为辅导学习材料。

本书在编写过程中,编者力求内容上注重基本概念、热力学模型及其工程应用;叙述上由浅入深,并注意各章节之间的衔接。近年来计算机已广泛应用于化工热力学数据关联计算、理论模型的开发,与此同时热力学模型也是当今大型化工模拟软件 Aspen Plus, Pro/II, ChemCAD 的设计与计算的基础。因此在教学中适当引用化工大型模拟软件求解热力学模型尤为必要,也是化工热力学课程适应时代发展的需要。本教材各章节中列举了较多的例题,以便读者更深入地理解和掌握所学的内容。附录中列出常用的物性数据与图表,以供查用。

全书共十章。第1章为绪论。第2章介绍流体的 $p-V-T$ 关系。第3,4章为纯物质(流体)的热力学性质与计算和溶液热力学基础,这是学习以后各章的基础。第6,7章为热力学第一定律与热力学第二定律及其工程应用。第8章为蒸汽动力循环与制冷循环,读者通过这三章课程的学习,能够综合运用热力学的基本定律和有效能分析法,剖析一些较为典型的化工过程的能量利用情况和热力过程。第5,9章为相平衡热力学和化学反应平衡,是为后续课程如分离工程、反应工程等的学习打基础的内容。第10章为界面吸附过程热力学,可供轻化工、高分子等专业学生学习选用。

本书第1,4,5,6,7章由施云海编写;第2,3,9章由王艳莉编写;第8章由彭阳峰编写,他还参与了第6,7章部分资料的整理工作;第10章由彭昌军编写。全书由施云海担任主编,并负责统稿工作。

本书的编写得到了华东理工大学教材建设委员会、教务处和刘洪来教授的大力支持,化工热力学教学组全体同志也给予很大的帮助,在此一并深表谢意。

由于编者水平所限,书中难免存在不足之处,衷心希望读者给予批评指正,以便进一步修改。

编 者

2007年5月于上海

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化工热力学的地位和作用	1
1.2 化工热力学研究的主要内容、方法与局限性	2
1.2.1 化工热力学研究的主要内容	2
1.2.2 化工热力学研究的主要方法	2
1.2.3 化工热力学的局限性	5
1.3 化工热力学在化工研究与开发中的重要应用	5
1.4 如何学好化工热力学	6
1.5 热力学基本概念	7
习题	8
第 2 章 流体的 $p-V-T$ 关系	10
2.1 纯物质的 $p-V-T$ 关系	10
2.2 流体的状态方程	12
2.2.1 立方型状态方程	12
2.2.2 多参数状态方程	18
2.3 对应态原理及其应用	21
2.3.1 对应态原理	21
2.3.2 三参数对应态原理	22
2.3.3 普遍化状态方程	24
2.4 流体的蒸气压、蒸发焓和蒸发熵	27
2.4.1 蒸气压	27
2.4.2 蒸发焓和蒸发熵	28
2.5 混合规则与混合物的 $p-V-T$ 关系	29
2.5.1 混合规则	29
2.5.2 混合物的状态方程	30
2.6 液体的 $p-V-T$ 关系	34
2.6.1 液体状态方程	34
2.6.2 普遍化关联式	35
习题	36
第 3 章 纯物质(流体)的热力学性质与计算	39
3.1 热力学性质间的关系	39
3.1.1 热力学基本方程	39
3.1.2 点函数间的数学关系	39
3.1.3 Maxwell 关系式	40

3.1.4	Maxwell 关系式的应用	41
3.2	单相系统的热力学性质	42
3.3	用剩余性质计算系统的热力学性质	44
3.4	用状态方程计算热力学性质	46
3.5	气体热力学性质的普遍化关系	48
3.5.1	普遍化 Virial 系数法	48
3.5.2	普遍化压缩因子法	49
3.6	纯组分的逸度与逸度系数	57
3.6.1	逸度和逸度系数的定义	57
3.6.2	纯气体逸度(系数)的计算	58
3.6.3	温度和压力对逸度的影响	61
3.6.4	纯液体的逸度	62
3.7	纯物质的饱和热力学性质计算	62
3.7.1	纯组分的气液平衡原理	62
3.7.2	饱和热力学性质计算	63
3.8	纯组分两相系统的热力学性质及热力学图表	64
3.8.1	纯组分两相系统热力学性质	64
3.8.2	热力学性质图表	65
3.8.3	热力学性质图表制作原理	68
	习题	69
第 4 章	溶液热力学基础	72
4.1	可变组成系统的热力学关系	72
4.2	偏摩尔性质	73
4.3	Gibbs-Duhem 方程	78
4.4	混合物组分的逸度和逸度系数	80
4.4.1	混合物逸度与逸度系数的计算方法	80
4.4.2	混合物逸度与组分逸度之间的关系	83
4.4.3	组分逸度与温度、压力间的关系	88
4.5	理想溶液	89
4.5.1	理想溶液与标准态	89
4.5.2	理想溶液的特征	90
4.5.3	理想溶液标准态之间的关系	92
4.6	混合过程性质变化、体积效应与热效应	92
4.6.1	混合体积效应	92
4.6.2	混合热效应	93
4.7	过量性质与活度系数	95
4.8	液体混合物中组分活度系数的测定方法	97
4.8.1	气液平衡法	97
4.8.2	Gibbs-Duhem 方程法	97
4.8.3	溶剂与溶质的活度系数	98

4.8.4 溶剂与溶质的活度系数测定法	100
4.9 活度系数模型	101
4.9.1 正规溶液与 Scatchard-Hildebrand 活度系数方程	102
4.9.2 无热溶液与 Flory-Huggins 方程	102
4.9.3 Wohl 方程	103
4.9.4 基于局部组成概念的活度系数方程	104
习题	113
第 5 章 相平衡热力学	117
5.1 平衡性质与判据	117
5.2 相律与 Gibbs-Duhem 方程	118
5.3 二元汽液平衡相图	119
5.4 汽液相平衡类型及计算类型	122
5.4.1 汽液相平衡类型	123
5.4.2 汽液相平衡计算的准则与方法	123
5.4.3 气液平衡过程	135
5.5 由实验数据计算活度系数模型参数	138
5.6 汽液相平衡实验数据的热力学一致性校验	141
5.6.1 等温二元汽液平衡数据热力学一致性校验	142
5.6.2 等压二元汽液平衡数据热力学一致性校验	143
5.7 共存方程与稳定性	144
5.7.1 溶液相分离的热力学条件	144
5.7.2 液液平衡相图及类型	146
5.8 液液相平衡关系与计算类型	148
5.8.1 液液相平衡准则	148
5.8.2 二元系液液平衡的计算	148
5.8.3 三元系液液平衡的计算	148
5.9 固液相平衡关系及计算类型	151
5.10 含超临界组分的气液相平衡	153
习题	157
第 6 章 热力学第一定律及其工程应用	162
6.1 敞开系统热力学第一定律	162
6.1.1 封闭系统的能量平衡	162
6.1.2 敞开系统的能量平衡	163
6.2 稳定流动过程与可逆过程	164
6.2.1 稳定流动过程	164
6.2.2 可逆过程	166
6.3 轴功的计算	167
6.3.1 可逆轴功	167
6.3.2 气体压缩及膨胀过程热力学分析	168
6.3.3 节流膨胀	169

6.3.4	等熵膨胀	170
6.3.5	膨胀过程中的温度效应	171
6.4	喷管的热力学基础	173
6.4.1	等熵流动的基本特征	173
6.4.2	气体的流速与临界速度	174
6.5	喷射器	177
	习题	180
第7章	热力学第二定律及其工程应用	182
7.1	热力学第二定律的表述方法	182
7.1.1	可逆过程与不可逆过程	183
7.1.2	熵	183
7.1.3	热源熵变与功源熵变	183
7.2	熵平衡方程	184
7.2.1	封闭系统的熵平衡方程	184
7.2.2	敞开系统的熵平衡方程	185
7.3	热机效率	186
7.4	理想功、损耗功与热力学效率	187
7.4.1	理想功	187
7.4.2	稳定流动过程理想功	187
7.4.3	损耗功	189
7.4.4	热力学效率	190
7.5	熵分析法在化工单元过程中的应用	192
7.5.1	传热过程	192
7.5.2	混合与分离过程	193
7.6	有效能及其计算方法	195
7.6.1	有效能的概念	195
7.6.2	有效能的组成	196
7.6.3	有效能的计算	197
7.6.4	无效能	202
7.7	有效能平衡方程与有效能损失	203
7.7.1	有效能平衡方程	203
7.7.2	有效能损失	203
7.8	化工过程能量分析及合理用能准则	204
7.8.1	能量平衡法	204
7.8.2	有效能分析法	207
7.8.3	合理用能准则	210
	习题	211
第8章	蒸汽动力循环与制冷循环	213
8.1	蒸汽动力循环——Rankine 循环过程分析	213
8.1.1	Rankine 循环	213

8.1.2 Rankine 循环的改进	217
8.2 内燃机热力过程分析	220
8.2.1 定容加热循环	220
8.2.2 定压加热循环	221
8.3 燃气轮机过程分析	222
8.4 制冷循环原理与蒸汽压缩制冷过程分析	223
8.4.1 逆 Carnot 循环	223
8.4.2 蒸汽压缩制冷循环	225
8.5 其他制冷循环	226
8.5.1 蒸汽喷射制冷	226
8.5.2 吸收制冷	227
8.6 热泵及其应用	228
8.7 深冷循环与气体液化	229
8.7.1 Linde-Hampson 系统工作原理	230
8.7.2 系统的液化率及压缩功耗	230
习题	232
第 9 章 化学反应平衡	234
9.1 反应进度与化学反应计量学	234
9.2 化学反应平衡常数及其计算	237
9.2.1 化学反应平衡的判据	237
9.2.2 标准自由焓变化与反应平衡常数	237
9.2.3 平衡常数的估算	239
9.3 温度对平衡常数的影响	241
9.4 平衡常数与组成的关系	242
9.4.1 气相反应	243
9.4.2 液相反应	245
9.4.3 非均相化学反应	247
9.5 单一反应平衡转化率的计算	248
9.6 反应系统的相律和 Duhem 理论	250
9.7 复杂化学反应平衡的计算	251
9.7.1 以反应进度为变量的计算方法	252
9.7.2 Gibbs 自由焓最小原理的计算方法	252
习题	253
第 10 章 界面吸附过程热力学	256
10.1 界面现象的热力学基础	256
10.1.1 界面张力和铺展压	256
10.1.2 存在界面相的热力学基本方程	257
10.1.3 界面吸附量	258
10.1.4 存在界面时的平衡判据	259
10.1.5 界面化学位	261

10.1.6	吸附现象的热力学普遍关系式和相律	262
10.2	溶液界面吸附过程	262
10.2.1	Gibbs 吸附等温式	262
10.2.2	溶液的界面张力	263
10.2.3	溶液界面吸附等温线和吸附等温式	265
10.2.4	溶液界面吸附层状态方程	266
10.3	气固界面吸附过程	267
10.3.1	气固吸附曲线	268
10.3.2	气固吸附的等温式	269
10.3.3	混合气体吸附平衡计算	271
	习题	273
第 11 章	高分子溶液热力学基础	274
11.1	高分子系统的特征	274
11.2	高分子溶液理论	275
11.2.1	Flory - Huggins 晶格模型	275
11.2.2	Flory - Krigbaum 稀溶液理论	280
11.2.3	Flory 温度(θ 温度)	280
11.2.4	计及体积变化的 Prigogine - Flory - Patterson 理论	282
11.2.5	非平均场 Freed 理论的改进形式	285
11.3	高分子化合物的溶解	293
11.3.1	溶解过程的特点	293
11.3.2	溶解过程的热力学分析	293
11.3.3	Flory - Huggins 参数的估算	296
11.3.4	溶剂的选择和评价	298
11.4	高分子系统的相平衡	300
11.4.1	高分子溶液的渗透压	300
11.4.2	高分子溶液的相分离	303
11.4.3	高分子化合物的共混	305
11.4.4	交联高分子化合物的溶胀	306
11.5	聚合反应的热力学特征	307
11.5.1	聚合反应可能性的判断标准	308
11.5.2	聚合上限温度	309
11.5.3	聚合焓和聚合熵	310
	习题	313
第 12 章	电解质溶液热力学基础	316
12.1	电解质溶液的活度和活度系数	316
12.1.1	平均离子活度	317
12.1.2	平均离子活度系数	319
12.1.3	不同组成表示的活度系数间的关系	320
12.1.4	电解质部分离解时的活度系数	321

12.2	溶剂的渗透系数	322
12.3	过量性质	324
12.4	离子反应的平衡常数	326
12.5	电解质溶液的分子热力学模型	327
	12.5.1 Debye - Hückel 极限公式	327
	12.5.2 高浓度电解质溶液的活度系数模型	329
12.6	盐溶与盐析	333
12.7	含硼卤水系统的热力学	335
	12.7.1 聚合硼阴离子类型	335
	12.7.2 含硼卤水系统渗透系数与活度系数	337
12.8	电解质水溶液的相平衡	339
	12.8.1 含盐系统的相图	339
	12.8.2 挥发性弱电解质水溶液的相平衡	342
12.9	聚电解质简介	347
	12.9.1 聚电解质溶液概念	347
	12.9.2 聚电解质溶液的渗透压	348
	12.9.3 高分子带电凝胶	349
12.10	双水相分离系统热力学基础	350
	习题	352
附录	353
1	某些纯物质的物理性质	353
2	三参数对应态普遍化热力学性质	354
3	水的性质(参考态是 0°C 的饱和液相)	363
4	Freon 134a 热力学性质	367
5	R12、R22、NH ₃ 和空气的热力学性质	373
6	UNIFAC 基团贡献法参数	377
7	主要无机化合物和有机化合物的摩尔标准化学有效能 E_{xc}^{\ominus}	384
参考文献	386
符号说明	387

第 1 章

绪 论

1.1 化工热力学的地位和作用

热力学是物理学的一部分。由于热力学的基本定律含意深远,具有普遍性,可以适用于科学技术各个领域。化工热力学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和基础分支学科,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,图 1-1 为化工热力学在化学工程学科中的作用和地位关系图。

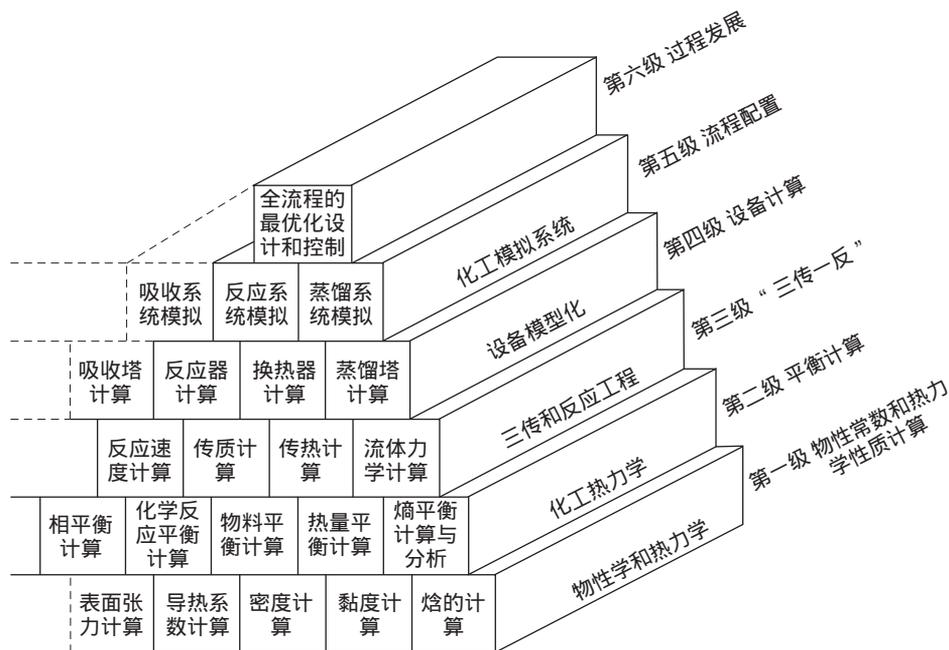


图 1-1 化工热力学在化学工程学科中的作用和地位关系图

自从 19 世纪中叶确立了主要的两个基本定律——热力学第一、第二定律以来,热力学已逐步地发展成为严密的、系统性强的学科。在发展过程中,热力学在工程领域,例如:动力、制冷过程及其工作介质的热力学性质研究,对能量利用效率的提高起了很大的作用,形成了工程热力学。另外,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,也取得了进展,形成了一个分支,这就是化学热力学。随着化学工程技术的发展,热力学的应用便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,它既要解决过程进行的方向和限度问题,也要解决资源、能量有效利用问题。化工热力学的基础是建立在经典热力学(热力学三大定律)上的,并结合了分子热力学的最新研究成果。现代社会,热力学特别是经典热力学已历经几百年的发展,曾有人怀疑热力学是否已经过时,但事实证明:热力学作为科技发展和社会进步的基石从来没有动摇过,并已逐渐深入材料、生命、能源、信息、环境等前沿领域。热力学所处理的对象不单单是一般的无机、有机分子,还包括链状大分子、蛋白质分子、双亲分子、电解质分子和离子等,其状态也不局限于常见的气(汽)、液、固三态,还涉及高温高压、临界和超临界、微孔中的吸附态、液晶态、微晶多相等,这一切都对化工热力学提出了新的要求,并向着连续热力学、带反应的热力学、高压与临界现象、界面现象、电解质溶液、膜过程、高分子系统、生物大分子、不可逆过程热力学、分子热力学、分子模拟等复杂系统发展。

1.2 化工热力学研究的主要内容、方法与局限性

化工热力学课程作为“化学工程与工艺”专业学生的必修课,教学中将侧重于解决三类重要的应用问题:① 过程进行的可行性分析和能量有效利用问题;② 平衡问题,特别是相平衡与化学反应平衡;③ 平衡状态下的热力学性质计算。特别是流体的性质随着温度、压力、相态、组成等的变化关系,这在解决实际问题中最为重要。

1.2.1 化工热力学研究的主要内容

化工热力学主要讨论热力学第一定律与第二定律在化工过程中的应用,以及与上述内容有关的基础数据的确定方法。

热力学第一定律是能量守恒与转化定律,在化学热力学中,侧重讨论热力学第一定律在封闭系统中的应用。系统与环境间只有能量交换,而没有物质交换的封闭系统,不能概括各种化工过程。化工热力学将第一定律应用到既有能量交换,又有物质交换的敞开系统中,如精馏(蒸馏)、吸收、萃取等化工单元操作过程,化学反应过程,压缩、冷冻循环热力过程等不同情况下,计算过程进行时所需要热与功的数量。

热力学第二定律从研究蒸汽机效率开始,说明能量转换的特点,提出了一个判断平衡的普遍准则。热力学第二定律,应用到化工传质分离过程的计算中,可以确定相平衡的条件,计算平衡各相的组成及为完成分离过程所需的最小能量;应用到化学反应工程中,可以研究过程的工艺条件对平衡转化率的影响,选择最佳工艺条件;应用到化工过程的热力学分析中,可以确定能量损耗的数量、分布及其原因,提高能量的利用率。与化学热力学相比,化工热力学的研究对象更结合工程实际。

1.2.2 化工热力学研究的主要方法

化工热力学的研究方法有经典热力学方法和分子热力学方法。经典热力学是建立在

热力学第一、第二定律基础上的,是人类大量实践经验的总结,是自然界和人类各种活动中的普遍规律,因而,热力学所给出的结论、宏观性质间关联式的正确性,具有普遍的意义。但经典热力学不研究物质结构,不考虑过程机理,只从宏观角度研究大量分子组成的系统达到平衡时所表现出的宏观性质。它只能以实验数据作为基础,进行宏观性质的关联,从某些宏观性质推测另外一些宏观性质。例如由 $p-V-T$ 的实验数据或关联式,计算热力学能(内能) U 、焓 H 、熵 S 、Helmholtz 函数 A 、Gibbs 函数 G 等。

分子热力学从微观角度,将经典热力学、统计物理、量子力学及有限的实验数据结合起来,通过建立数学模型、拟合模型参数,对实际系统热力学性质进行计算与预测。然而通常分子热力学所建立的模型只是物质实际结构的近似描写,应用于复杂分子、高压下的气体或液体等系统中困难较大,就工程应用而言,还有一定的局限性。

以上两种方法虽然不同,但是由于研究的对象相同,两者之间也有紧密的联系。这种联系的基础,就是热运动所具有的统计规律性。

由热力学基本定律出发,建立宏观性质间普遍关系所采用的方法有状态函数法、演绎推理法及理想化方法。

1) 状态函数法

状态函数法是热力学的独特方法。关于过程的能量转换和过程方向、限度这两方面的问题,热力学都是以状态函数(宏观性质)关联式的形式给出答案的。例如: $\Delta A_{T,R} = -W'$ (下标 R 表示可逆过程, W' 为体积功), $W_{\text{绝热}} = \Delta U$ 等有关功的计算式; $Q_p = \Delta H$ 、 $Q_v = \Delta U$ 、 $Q_p = \Delta H = \sum_i (\nu_i \Delta H_{f,i}^\ominus)$ 等有关过程热效应的计算式,都是特定条件下的功或热与某状态函数的变化

联系起来的。又如: $\Delta S_{\text{孤立系统}} \begin{cases} > 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{平衡过程} \end{cases}$, $\Delta G_{T,p} \begin{cases} < 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{平衡过程} \end{cases}$, $\sum_i \nu_i \mu_i \begin{cases} < 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{平衡过程} \end{cases}$,

$\Delta \mu_i^\ominus \begin{cases} > \Delta \mu_i^\beta & \text{自发过程} \\ = \Delta \mu_i^\beta & \text{平衡过程} \end{cases}$ 等这些判据,都是将过程的方向和限度与系统的初终态状态函数变化的比较联系起来。

状态函数方法除了给出的类似上面列举关系外,还给解决一些实际问题提供了简便的方法。因为状态函数的变化只与系统的初、终态有关,与过程进行的途径无关。因此,就可以利用物质的热力学性质数据,去计算一些实际难测而需要的数据,如化学反应的热效应与反应平衡等。也可以对不可逆过程的状态函数变化,按易于计算的可逆过程状态函数变化进行,如对过程不可逆程度的计算等。

状态函数法是以热力学第一、二定律为基础的热力学理论的必然方法。热力学第一定律、第二定律及第三定律(热平衡定律)都是实践的总结,由这三个定律抽象出热力学能 U 、熵 S 、温度 T 三个基本的状态函数是人们对客观规律认识的较高层次。它们之所以成为热力学的基础,就在于它们都是状态函数。它们的微分是全微分,其变化值限定在指定的初、终态间,并与所取途径无关。热和功虽然也是热力学中讨论能量转换时的重要物理量,但仅在热和功的基础上,是不可能发展起一门广泛适用的热力学学科的,因为热和功的大小与过程经历的具体途径密切相关。

由于 U 、 S 、 T 都是全微分,这就导出了包括全部基本原理的方程式,由热力学第一定律导出了 $dU = \delta Q - \delta W$;由热力学第二定律定义了熵, $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$,并导出熵判据为 ΔS

$\begin{cases} >0 & \text{自发过程} \\ =0 & \text{平衡过程} \end{cases}$ (孤立系统); 由热力学第一、二定律并结合辅助状态函数定义, 导出了多元多

相系统的热力学基本方程式 $dG_i = -S_i dT + V_i dp + \sum_i \mu_i dn_i (i=1, 2, \dots, N)$ 等。

2) 热力学演绎方法

热力学的基本方法是演绎法。演绎法的核心是以热力学定律作为公理, 将它们应用于物理化学系统中的相变化和化学变化等过程, 通过严密地逻辑推理, 得出许多必然性的结论。热力学的演绎法具有如下一些特点。

(1) 以热力学基本定律作为基点: 热力学定律指出了能量转换与过程的方向、限度的普遍规律, 由此形成的热力学演绎系统, 必然具有坚固的实践基础和完整的逻辑结构。相对而言, 相变化、化学变化过程的能量转换与方向、限度的规律, 就是具体规律。因而, 从热力学基本定律出发, 运用演绎推理方法, 就有可能得到适用于相变化和化学变化的具体规律。

(2) 以数学作为工具和手段: 热力学基本定律虽然定义了 U 、 T 、 S 三个基本状态函数, 并得到几个表达基本定律的方程或不等式。但热力学基本定律并不能说明这些函数是什么, 也不能解释状态函数间为什么有这样那样的关系。运用热力学基本定律解决各类问题时, 实质上是将函数的定义式, 表达定律的方程或不等式运用于各类问题。但在分析各类具体问题时, 需对这些方程、不等式中相关物理量代入特定的形式(或确定性质), 经过数学演绎, 就可得到适用于某类问题的结论。显然, 这个结论也仍然是以方程或不等式表示的; 热力学同样也不能对这些结论做出任何解释。

在热力学理论中, 必然自始至终运用数学演绎的方法, 特别是采用以多元函数微分为主要工具的函数演绎方法。

3) 理想化方法

理想化方法是热力学的重要方法, 包括系统状态变化过程的理想化和理想化的模型。

(1) 系统状态变化过程理想化的基础是可逆过程的概念。可逆过程的基本特点是: 在同样的条件下其正向、逆向过程都能任意进行, 而且当逆向进行时, 系统和环境在过程中每一步的状态, 都是正向进行时状态的重演。

客观世界并不存在可逆过程, 它是一种科学的抽象, 实际过程只能无限趋于它。但可逆过程概念很重要, 可从两方面来说明。从理论上讲, 正是为了研究自发不可逆过程的规律性, 才引入可逆过程。1824年 Carnot 将“理想过程”的概念引入热机研究中, 从而导出可逆热机效率 η_T 最大, 即 $\eta_T = 1 - \frac{T_L}{T_H}$ 。Clausius 在此基础上引入了熵概念, 并定义 $dS =$

$\frac{\delta Q_R}{T}$, 建立 Clausius 不等式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, 进而建立了熵判据 $\Delta S \geq 0$, 意义就是指出自发过程的规

律。另一方面, 只有在可逆过程中, 才能将功和热两个过程变量, 用系统的状态函数表示, 如 $\delta Q_R \approx TdS$, 可逆体积功 $\delta W_R \approx pdV$ 等。这些关系对推演热力学性质的关联式是至关重要的。从应用意义上讲, 可逆过程效率最高, 可逆过程中系统对外做最大功, 而环境对系统做最小功。这样将实际过程与可逆过程比较, 可以确定提高实际过程效率的限度和可能性。

(2) 热力学演绎推理中引入了两个理想化模型: 理想气体和理想溶液。引入的目的不是用来解释系统的性质, 而是在一定条件下, 代替真实系统, 以保证热力学演绎推理的简捷

易行和目的明确。在理想条件下得到的许多结论,可作为某些特定条件下实际问题的近似处理。如在高温、低压下将气体视为理想气体来计算它们的状态函数变化。引入理想系统的意义还在于对实际系统性质的研究建立纽带和桥梁。例如实际系统的逸度、活度概念,就是基于类同对理想系统化学位表达式而引入的。理想气体的化学位为 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i$, 而真实气体化学位为 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \hat{f}_i$ 。活度意为有效浓度,它反映了组分在实际溶液中与在理想溶液中的差异。

1.2.3 化工热力学的局限性

经典热力学理论是建立在热力学第一、第二定律基础上的,对物质结构的理论具有相当大的独立性。正是由于热力学所给出的关联式是宏观性质的,所以它们的局限性是很难避免的。如 $\frac{dp^s}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$, 只表明蒸气压随温度的变化与蒸发焓 ΔH 、摩尔体积变化 ΔV 间的关系,但却不能给出在某指定条件下,某物质的饱和蒸气压究竟是多少。

经典热力学处理的对象是系统处于平衡时的状态特征,它不研究物质结构,不考虑过程机理和细节,不能解决过程进行的阻力。由于速率等于推动力除以阻力,因而经典热力学不能解决过程进行的速率,速率则要由动力学来解决。

需要指出的是,系统具体的状态方程、具体的相平衡及化学平衡的温度、压力、组成,系统某性质的具体数值,并不是宏观性质间的普遍联系,而是反映每一具体系统的特性,是和该系统区别于其他系统的本质特性有关的。因而,不应该也不能期望由不考虑系统具体特性的经典热力学来解决这些问题。

1.3 化工热力学在化工研究与开发中的重要应用

化工热力学就是运用经典热力学的原理,结合反映系统特征的模型,解决工业过程(特别是化工过程)中热力学性质的计算和预测、相平衡和化学平衡计算、能量的有效利用等实际问题。这些运用包括以下几个方面。

(1) 物性数据的测定、关联和预测

化学工程师要处理大量的物质。据统计,现已有 10 万种以上的无机物和近 400 万种有机化合物,这里尚未将数不尽的混合物计算在内。且就热力学性质而论,现已研究得十分透彻的元素和化合物只有 100 种左右。除了测定必要的的数据之外,物质热力学性质的估算、流体状态方程的研究及普遍化方法计算热力学函数就成了化工热力学的基础工作。在化工生产的许多单元操作,如反应、蒸馏、吸收、萃取及物质传递中温度和压力的变化范围如此宽广,处理的流体有的是强极性的,有的是氢键缔合的,因而使得化学工程师不能仅限于理想气体和理想溶液的狭窄范围进行简单的计算,而必须置于实际的生产过程中,对真实系统做出精确的定量描述以满足化工过程开发、研究和设计的需要。在分子间的作用力效应尚未完全搞清楚之前,还不得不借用经验或半经验方法,这些正是化工热力学的方法之一。此外,对于绝大多数实际研究的系统,直接测定的实验数据往往是不完整的,因此如何利用有限的实验数据来预测整个系统的性质,这也是化工热力学面临的任务,需要利用化