

0 绪 论

0.1 化工热力学的内容

热力学是以热力学第一、第二定律为基础,经过严密的逻辑推理导出的热力学结论,没有任何假想成分,结论绝对可靠,因而被物理学家、化学家和工程师广泛使用。在化学工业的生产科学实验中有大量的问题需要解决,既有化学问题,又有工程问题,所以化工热力学也就应运而生。化工热力学实际上是化学热力学和工程热力学组合而成的一门学科,它是热力学的分支,也是化学工程学的主要分支之一。近二三十年来化学工业的高速发展,使这门学科的地位日益显著。化学工程师首先要处理大量的物质,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,这里尚未把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。除了测定必要的数据之外,物质热力学性质的估算、流体状态方程式的研究以及普遍化方法求算热力学函数就成为化工热力学的基础工作了。在化工生产的许多单元操作如反应、蒸馏、吸收、萃取以及物质传递中,温度和压力的变化范围是如此宽广,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再囿于理想气体和理想溶液的狭隘范畴进行简单的计算,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的开发、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,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体系,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体系的性质,这也是化工热力学面临的任务,需要利用化工热力学中有关平衡性质的理论来对体系的性质进行关联推断。而且,对一研究体系,虽有很多实验数据可以查得,但如果对其组成、压力和温度等变化的影响没有整理分析,这些数据也还是难以采用的,例如查阅到五套醋酸-水体系的气液平衡数据,在设计中究竟采用哪一套呢,这不能凭个人的好恶而加以取舍,只能依热力学一致性的理论来校验,从而对气液平衡数据做出评价以便从中挑选。

近 20 年来,随着化工装置的大型化,化工工艺设计及操作分析也向着定量研究的前景发展,需借助电子计算机对复杂的工艺流程进行模拟计算,这就不可避免

地要对真实体系提出可靠的平衡热力学数学模型,以适应化学工程系统的模拟计算。近年来计算机科学的蓬勃发展已将繁复的热力学计算变为可能,新的计算工具引进了新的观点、新的方法和新的理论,从而促进了化工热力学理论的发展。在许多化工设计程序中,热力学的计算可占计算机时间的50%以上,有的甚至可高达80%,可见化工热力学在化学工程学科中举足轻重的地位。

自从1944年B. F. Dodge^[1]撰写了《化工热力学》教科书以后,国内外这方面的研究不断深入,教学工作也颇有成效,目前,化工热力学不仅是大学生的必修课,也是研究生的必修课。化工热力学已成为化学工程学科的主要分支学科之一,化工热力学与化学工程其他分支学科的关系就如基石与高层建筑的关系,如图0-1所示。

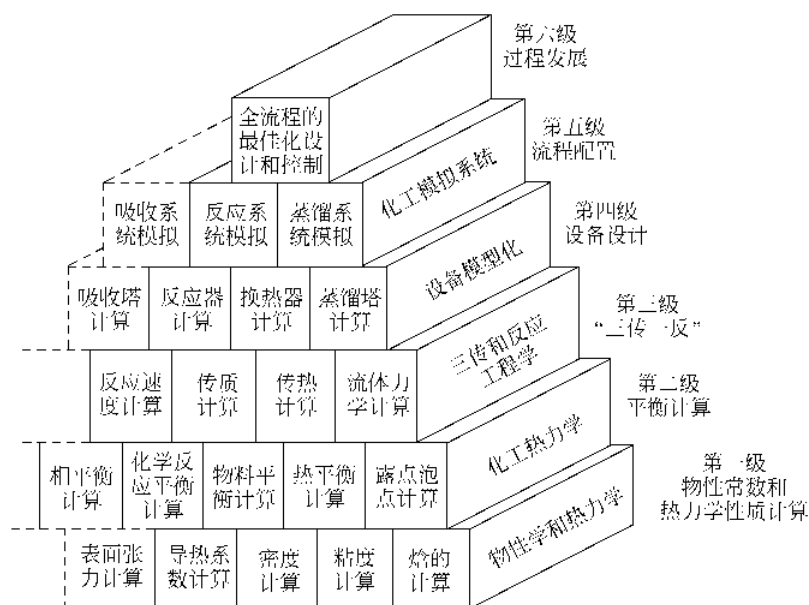


图 0-1 化工热力学和其他化学工程分支学科的关系

经典热力学处理问题时采取宏观的方法,不需要知道体系内部的粒子结构和变化的细节,只要知道体系的初态和终态就可进行热力学状态函数的计算,而统计热力学通过正则配分函数把大量粒子构成的体系的微观运动和宏观行为联系起来,从而能定量地预算物质的热力学性质。遗憾的是,目前统计热力学只能计算近乎理想体系的性质,尚不能解决化学工业中常见的非理想体系。随着科学技术的迅速发展,越来越多地要求从微观角度来讨论和计算宏观性质,出现了分子热力学(或称应用统计热力学)。它克服了经典热力学和统计热力学的某种局限,在经典热力学的基础上,依靠分子物理和统计热力学的方法来考虑、关联和计算物质的行

为和性质。现在这方面已取得不少成功,早在 1969 年就出版了专著^[2]。应该说,分子热力学仍属技术科学的范畴,乃是化工热力学发展的新方向,必须引起足够的注意。

0.2 名词、定义和基本概念

下面列出一些在热力学中常见的名词和定义,供自学和复习之用。

0.2.1 热力学体系

为了明确分析的对象,我们将所研究的一部分物质或空间与其余的物质或空间划分开来(可以是实际的,也可以是想像的)。这部分被划定的研究对象就叫做体系,其余的部分叫做环境。体系和环境之间由界面分开。热力学体系可分为三种:

(1) 孤立体系

此种体系与环境之间没有任何物质或能量的交换,它们不受环境改变的影响。

(2) 封闭体系

体系与环境之间只有能量而无物质的交换,但是这并不意味着体系不能因有化学反应发生而改变其组成。

(3) 开放体系

体系与环境之间可以有能量和物质的交换。这种交换可通过多孔壁、相界面或想像中的几何表面来进行。

应该注意,这种分类是人为的,其目的只是为了便于处理,而不是这些体系本身有什么本质的不同。

0.2.2 热力学变数

若已知一个体系内所有组成分子的详细情况,如它们的内部结构、运动的类型和分布以及分子间相互作用等,就知道了这个体系的微观状态,则由统计热力学的计算就可了解该体系的宏观性质。然而在经典热力学中却采取相反的办法,即用体系的宏观性质来规定其状态,如体积、压力、温度、焓、熵、内能等。这些都可称为热力学变数,它们可分为两类:

(1) 强度性质(或称内含性质)

如密度、压力、温度、摩尔内能等。这些性质不具有加和性,其数值取决于体系

自身的特性,与体系的质量无关。在数学上,强度性质 I 是各组分质量 m 的零阶齐次函数,可表示为

$$I(T, p, m_1, m_2, \cdots) = I(T, p, \lambda m_1, \lambda m_2, \cdots)$$

(2) 广度性质(或称外延性质)

如体积、熵、内能、焓等。这些性质在一定条件下有加和性,整个体系的性质乃为其组成物质的此种性质之和。更广泛而确切地说,广度性质和物质的量直接有关,即使在状态不变时也是如此。在数学上,广度性质 E 是各组分质量 m 的一阶齐次函数,表示为

$$\lambda E(T, p, m_1, m_2, \cdots) = E(T, p, \lambda m_1, \lambda m_2, \cdots)$$

式中 λ 是一个正数,不一定等于 1。

0.2.3 热力过程

状态的变化称为过程。过程既可以按可逆程度分类,也可以按某种状态变数,如以温度、压力来分类:

(1) 可逆过程与不可逆过程

热力学的许多问题都是研究可逆过程的。可逆过程是一个理想的状态变化过程。设一个热力学体系以 AB 过程从一个初态 A 变化到一个终态 B,同时与该体系有关的各个物体(或称环境)也发生了变化,假如使这个体系沿着相反的过程 BA 回到原状态而与它有关的各物体也都能回到原状态,那么原来的 AB 过程就叫做可逆过程。这是可逆过程的最普遍定义。

当过程在无限小的推动力和无限小的速度下即无限缓慢进行时,则此过程是可逆的。可逆过程在理论上对实际工作是有指导意义的,这在第 5,6 章中将进一步讨论。

如果状态发生变化以后,体系在不引起环境变化的条件下不能够返回它的初态,则这种变化称为不可逆过程。凡是自然发生的过程都是不可逆过程,例如有温差的传热,没有对外力平衡的膨胀和摩擦生热等过程都是不可逆的。在工程实际中由于过程的不可逆性的存在,会使可用功有所损失。不可逆性愈大,损失功也愈大,因此为了减小损失,提高工效,必须尽可能克服过程的不可逆性。

(2) 各种热力过程

在热力学研究中,必须区分各种基本过程。若一个体系在一种特定条件下经受变化,如在恒温、恒压、恒容和与环境间无热量传递等条件下进行,则它们分别称为等温过程、等压过程、等容过程和绝热过程等。

0.2.4 热力学第零定律和温度

热力学第零定律是关于温度的。温度是一个重要的概念,它反映了人们对冷热感觉。但是精确地讨论这个概念当然不能凭感觉,温度计的发明使我们得以对温度进行精确的测定。经验证明,若两个物体分别和第三个物体达到热平衡,则这两个物体相互也处于热平衡,处于热平衡的所有物体具有相同的温度。这个重要的科学事实乃是一切测量温度方法的基础,因为极其重要,故将它称为热力学第零定律,据此,才可以用温度计来测量各种不同物体的温度。

热力学温度的国际单位是开[尔文](K),此外,在工程中还常使用摄氏温标($^{\circ}\text{C}$)。这两种温标的关系如下:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.16$$

0.2.5 能、功和热

(1) 能

能是一个基本概念。一切物质都具有能。我们把能定义为做功的能力。能量既不能创造,也不会消灭。如果把一个体系和其环境隔离开来,那么,该体系的能量是不变的。对于任何体系而言,输入的能量和输出的能量之差等于该体系内贮存能的改变。体系的内能指除位能和动能以外的所有形式的能,它代表微观能的形式,如与分子移动、分子转动、分子振动和分子结合等有关的能。无法测定内能的绝对值,只能确定它的变化。内能的符号是 U 。位能的概念与物理学中学到的相似,在热力学中所指的是重力位能。动能的概念和力学中学到的相似。为了方便起见,假设地球的速度为零,测量物体的速度是相对地球而言的。能的国际制单位是焦[耳](J)。

(2) 功

由于存在着除温度以外的其他的位梯度,如压差,在体系与环境间传递着的能称为功。在热力学中可按做功的方式,分成各种形式的功,见表 0-1。凡是为了改变体系宏观状态所做的功均称为外功。而体系中的一部分对另一部分做的功,如当气体膨胀时,分子间的距离增大,为了克服分子间的吸引力,需要做功,由于这种功只影响微观状态,故称为内功。除非特别指明,热力学中所讨论的一般都是外功。

表 0-1 功的种类

类 别	强度性质	广度性质	可 逆 功
机械功	p (压力)	V (体积)	$\int p dv$
电功	E (电压)	C (电量)	$\int E dc$
化学功	μ (化学势)	m (质量)	$\int \mu dm$
表面功	γ (表面张力)	σ (表面积)	$\int \gamma d\sigma$
磁功	H (磁场强度)	δ (磁容量)	$\int H d\delta$

功的符号必须明确规定。本书中以体系所失的功(对环境做功)为正值,以体系所得的功(环境对体系做功)为负值。功不是体系的性质,即不是状态函数,而是与体系所经历的过程有关。在国际单位制中功的单位也是焦[耳](J)。

(3) 热

从经验知道,一个热的物体和一个冷的物体相接触,冷的变热了,热的变冷了,说明在它们之间有某种东西在相互传递着。这种由于存在着温度梯度,在体系与环境间传递着的能叫做热。这是个古老的定义,也是现在热力学中常用的定义。

关于热的一个最重要的观察结果是它常常自发地从较高的温度流向较低的温度。因此可以得出温度为热传递的推动力的概念。更确切地说,从一物体到另一物体的传热速率与这两个物体间的温差成比例。在热力学上应该指出:热是不能贮存在物体之内,而只能作为一种在物体之间转移的能量形式。当热加到某体系后,其贮存的不是热,而是增加了该体系的内能。

热与功一样,也有符号问题,在本书中体系吸热取正值,放热取负值。热不是一个状态函数,而是与过程有关。在国际单位制中,热也用焦[耳](J)表示。有关内能、热和功的计算将在第1章中详细论述。

习 题

0-1 一台普通家用冰箱放在一间关闭的绝热房间内。试就冰箱的门关着和冰箱的门开着两种情况,分析房间内的平均温度变化。

0-2 试举出两种机械不可逆过程和两种化学不可逆过程,并从热力学的角度来说明它们的确是不可逆的。

0-3 可逆过程在实际中是做不到的,但为什么要研究?有什么理论上的意义和现实意义?

0-4 为什么在热力学中十分重视状态函数的讨论?并举例说明。

0-5 现有一杯加盖的饱和盐水,一个恒容、绝热、不透光、不导电的箱子和一个恒温槽,请以不同的组合构成封闭体系、开放体系和孤立体系。

0-6 设有 1mol 的理想气体在恒压下膨胀,其温度自 T_1 改变到 T_2 ,试证明气体所做的功与压力无关。

参 考 文 献

- [1] Dodge B F. Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill, 1944
- [2] Prausnitz J M. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Prentice-Hall, 1969
- [3] Bett K E. et al. Thermodynamics for Chemical Engineers. MIT Press, 1975
- [4] Chao K C and Greenkom R A. Thermodynamics of Fluids, An Introduction to Equilibrium Theory. Marcel Dekker, 1975

1 热力学基本定律

1.1 热力学第一定律

1.1.1 焦耳实验 内能

从 1840 年到 1878 年焦耳对热与功的性质做了许多精确的实验,这些实验是了解能量概念的基础,因而也是理解热力学第一定律的基础。

焦耳实验的主要部件非常简单,但是他竭力使测量的数据准确。在一系列有名的实验中,他把所计量的水放在一个绝热的容器内,并用一个旋转搅拌器进行搅拌,精确测量搅拌器对水所做的功,并细心注意水的温度变化。实验发现,要使单位质量的水通过搅拌温度升高一度,则需要一定量的功。当时焦耳的实验结果是 $1\text{lb}(1\text{lb}=0.454\text{kg})$ 水温度升高 1°F 需要 $772\text{ft}\cdot\text{lb}$ 的功。以后又有更精确的实验测定热功当量,其中比较重要的实验可参看早期的教科书。最后的精确结果是 $1\text{cal}=4.1840\text{J}$ 。当水以此种方式升高温度以后,再使之与一较冷的物体接触,通过热传递把热传出去,则水温仍然可以恢复到其初始状态。这样,焦耳通过实验把热和功之间的定量关系揭示出来了。因此,热是一种形式的能量,实际上焦耳实验很好地说明了热力学第一定律的本质。

在焦耳所进行的实验中,能量以功的形式加入到水中,表现为水的温度升高,又以热的形式传给和容器相接触的冷物体。由此人们自然会联想到,能量加进水中或从水中传出时,将使水的“内能”增加或减少。

物质的内能不包括它作为整体所处的位置及运动时所具有的位能和动能,而是指构成此物质的分子的能量。任何物质的分子均被认为处于不断的运动中,因此这些分子不仅具有移动的动能,而且往往还具有转动和振动的动能(单原子物质除外)。当给物质加热时,物质的分子运动强度增加,其内能因此增加。对一物质做功,也会产生同样的效果,正如焦耳所证实的那样。

除动能以外,任何物质的分子都具有位能,这是由于分子之间存在着相互作用力的缘故,分子是由原子组成的,原子间有键能。原子又有电子和原子核,它们都具有内能,现在还不可能确定物质的全部内能,因此内能的绝对值是不知道的,但是,这在热力学分析中也不是缺点,因为所需要的是内能的变化,而不是内能的绝对值。

以上所述的这些形式的能量统称之为内能,以区别于物质整体由于所处位置或宏观运动而具有的位能及外动能。

1.1.2 热力学第一定律的数学表达式

对热和内能的认识,导致能量守恒定律普遍法则的建立,这正如同包括功和外部位能与动能的能量守恒法则一样。事实上这种普遍法则也可以引申到其他形式的能量,如表面能、电能及磁能。这种普遍法则最初不过是一个假设,但是从1850年以后所观察到的大量事实都支持这个假设,因此形成了热力学第一定律的概念。热力学第一定律在形式上有多种叙述方法,其中一种叙述方法为:虽然能量有多种形式,但总的能量是恒定值,当能量以一种形式消失时必然以另一种形式出现。

在把第一定律应用于给定过程时,最好把讨论的范围划分为两部分,即体系和环境。过程进行的那一部分一般取作体系,不包括体系的其余部分则组成所谓的环境。因此,应该针对某种明确规定的体系求出热力学第一定律的方程式。这样处置的好处在于把注意力集中在被考察的过程以及与过程直接有关的设备及物料上。

然而,一开始就应该清楚地认识到,热力学第一定律是将体系和环境一起考虑,一般并不单独用于体系。热力学第一定律最基本的形式可写作

$$\Delta(\text{体系的能量}) + \Delta(\text{环境的能量}) = 0 \quad (1-1)$$

在体系中,可发生各种形式能量的变化,例如作为整个体系,其内能、位能和动能的变化,或者体系某一部分的位能和动能的变化。同样,环境的能量变化也可以包括各种形式能量的增加或减少。

从热力学意义上说,热和功是通过体系与环境之间的边界传递的能量,这两种能量绝不是储藏的,称物体里和体系中含有热和功是不正确的。能量是以内能、位能和动能的形式储藏的,这些形式的能量属于物体且因物质的位置、构形及运动而存在。能量从一种形式转变为另一种形式或能量从一个位置传递到另一个位置,一般是通过热和功的方式进行。

如果一个体系的边界不容许体系与环境之间有物质的传递则此体系称为封闭体系,且其质量必定为一恒定值。对于这样的体系,通过体系与环境之间的边界的所有能量均以热和功的形式进行传递。这样,环境总能量的变化必然等于其输入或输出之热和功。因而方程式(1-1)之第二项可以用通过体系与环境之间的边界的热和功来表示,即

$$\Delta(\text{环境的能量}) = \pm Q \pm W$$

Q 和 W 的符号与其传递的方向有关。

方程式(1-1)第一项可以包括各种形式能量的变化,倘若体系的质量为恒定

值,并且设体系内只有内能、动能及位能的变化,则

$$\Delta(\text{体系的能量}) = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$$

代入式(1-1),则

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = \pm Q \pm W \quad (1-2)$$

这里 ΔU , ΔE_k 及 ΔE_p 各代表体系的内能、动能及位能变化。方程式(1-2)右边的符号必须给予选定。根据习惯,从环境传给体系的热量是正的,从体系传递给环境的功也认为是正的,按这样的规定,则方程式(1-2)即写成

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W \quad (1-3)$$

上式用文字表达即为:体系的能量变化等于加给体系的热量减去体系所做的功。此方程式适用于恒定质量体系在一定时间间隔内所产生的能量变化。

封闭体系往往用于那种不发生外位能或外动能变化而只有内能变化的过程,对于这样的过程,方程式(1-3)变为

$$\Delta U = Q - W \quad (1-4)$$

上述方程式适用于体系内进行有限变化的过程,对于微变化过程,则此方程式写成

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-5)$$

应特别注意两个无限小的符号 δ 和 d 的不同意义: δ 是用来表示过程量如热量、功量的微量传递,而 d 则是表示某一状态量如内能、焓等的微小变化, δ 和 d 的差别在积分时显得特别重要, δ 的积分是指过程量进入(或离开)体系的总量,而 d 的积分则表示体系性质(状态量)的总变化并且常用算符 Δ 表示。

应用方程式(1-5)可将 U , Q 及 W 表示成过程变量的函数,此外还有其他用途。方程式(1-4)和(1-5)中所有各项的单位必须相同,常用的工程单位是千焦[耳](kJ)。

上述方程式是直接来自能量守恒与转化的一般原理得出的,没有做任何假定,因此它和第一定律本身一样,是普遍适用的,毫无例外地适用于可逆过程和不可逆过程,也适用于各种不同性质的工质。

在应用上述方程式时,应首先确定体系,这点很重要。对于一个具体的问题,体系的最有利的选择不一定总是明显的,本章将举例说明。

1.1.3 稳定流动过程

方程式(1-4)及(1-5)只能应用于封闭体系,在工业生产上大量碰到的是涉及流体通过设备呈稳定状态的流动,对于这种过程,必须应用第一定律的普遍形式——方程式(1-3),而且还必须把它变成便于应用的形式。所谓“稳定状态”,指