化工热力学

Chemical Engineering Thermodynamics

周　健

华南理工大学 化学与化工学院

化学工程师的收入

- 在今天的美国，最受企业欢迎的是哪个专业的毕业生？

2004年美国大学毕业生收入排行榜

- 第一名：电脑工程师：5.3万美元
- 第二名：化学工程师：5.2万美元
- 第三名：电机工程（EE）：5.1万美元
- 第四名：机械工程：5.0万美元
- 第五名：电脑科学：4.9万美元
- 第六名：工业／制造工程：4.8万美元
- ……
- 倒数第二名：小学教师课程毕业生：2.7万美元
- 最后一名：心理学专业毕业生：2.5万美元

化学工程师 ≠ 首席执政官CEO

- 很多化学工程师进入企业高端管理层
- 曾担任或现担任 CEO职务
- 3M, Du Pont, General Electric, Union Carbide, Dow Chemical, Exxon, BASF, Gulf Oil, Texaco, and B.F. Goodrich…
- 国家领导人

化学工程能做什么？

- 早期化学工程的主要目标就是使化学家实验室做出来的化学反应商品化!
- 化学工程是以化学、物理、生物、数学的基本原理作为基础，研究化学工业和相关工业中的物质转化、物质形态和物质组成的一门工程科学

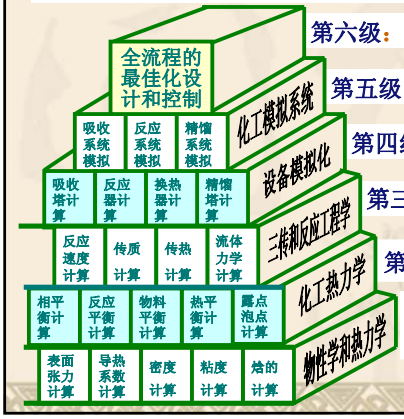
10项顶尖成果（1983年，AIChE）

1. 合成橡胶:1983年，220亿磅/年。二战期间，及时解救了天然橡胶匮乏的困境
2. 抗生素：1918年流感夺走了全世界2000万人的生命。化学工程使青霉素的年产量高达百万磅
3. 聚合物：塑料在很多应用场合能取代木头、金属和玻璃

化学工程能做什么？

4. 合成纤维
5. 低温空分生成O_2和N_2
6. 核同位素的分离
7. 原油的催化裂解：制备高辛烷值燃料的能力在英国战役和二次世界大战中是一决定性因素
8. 污染的控制
9. 肥料尤其是合成氨：新肥料改进了农业的生产力并帮助养活了全世界
10. 生物医学工程

化工热力学和其它化学工程分支学科间的关系



第六级：过程发展

第五级：流程配置

第四级：设备设计

第三级："三传一反"

第二级：平衡计算

第一级：物性常数和热力学性质计算

关于化工热力学课程

- 化工热力学是化学工程专业最重要的课程之一。
- 是国内外化学工程专业本科生（化工热力学I）和研究生（化工热力学II）必修课程。
- 是一门训练逻辑思维和演绎能力的课程。
- 是一门培养节约能源、合理利用能源观点的课程。
- 学时48。

7

化工热力学课程内容

第一章 绪 论（2学时）
第二章 流体的PVT关系 （6学时）
第三章 纯流体的热力学性质（8学时）
第四章 流体混合物的热力学性质（10学时）
第五章 化工过程的能量分析（8学时）
第六章 蒸汽动力循环和制冷循环（6学时）
第七章 相平衡（8学时）

8

第一章 绪 论

9

本章内容

一、化工热力学的定义和用途
二、化工热力学研究内容
三、化工热力学的特点
四、为何学和如何学好化工热力学
五、本课程的内容

10

一、 化工热力学的定义和用途

1、化工热力学的定义

A、热力学（Thermo-dynamics ）
B、化学热力学（ Chemical Thermodynamics）
C、工程热力学（Engineering Thermodynamics）
D、化工热力学（ Chemical Engineering Thermodynamics）

11

一、 化工热力学的定义和用途

1、化工热力学的定义

A、热力学（Thermo-dynamics ）

—— 讨论热与功转化规律的科学。

- 远古“钻木取火”——机械能转换为内能。
- 12世纪“火药燃烧加速箭支的飞行”
- 19世纪“蒸汽机”——热转换为功。

12

B、化学热力学（Chemical Thermodynamics）—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，则形成化学热力学（是物理化学的一部分）。

- 例如：如何利用热力学的原理能计算出在何种温度和压力条件下，由氮和氢能合成氨？这在化肥工业上有重要影响。

13

C、工程热力学（Engineering Thermodynamics）

——将热力学的基本理论应用于工程技术领域，则为工程热力学。

- 主要研究热能与机械能之间转换规律以及在工程中的应用。
- 特点：
  - 制冷、动力
  - 介质相对简单：水蒸气、氨、氟里昂

14

D、化工热力学（Chemical Engineering Thermodynamics）——

集化学热力学和工程热力学之大成的学科

- 任务是从热力学第一、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，研究各种物理和化学变化过程中达到平衡的理论极限、条件和状态。
- 它是化学工程学的一个重要组成部分，是化工过程开发、设计和生产的重要理论基础。

15

经典热力学

- 无论是工程热力学还是化学热力学还是化工热力学，它们均是经典热力学，遵循经典热力学的三大定律（热力学第一、第二、第三定律），不同之处是由于热力学应用的具体对象不同，决定了各种热力学解决问题的方法有各自的特点。

16

一、化工热力学的定义和用途

2、化工热力学的用途

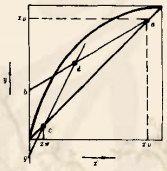
①对于新工艺、新方法，用热力学事先判断它的可行性。（可行性分析）

- 石墨 $\xrightarrow{\text{常温、常压}}$ 金刚石？ 判据？
- $N_2 + H_2 \xrightarrow{\text{常温、常压}} NH_3$？ $\Delta G \geq 0$ ？
- $H_2O \xrightarrow{\text{常温、常压}} H_2 + O_2$？ $\Delta G \leq 0$ ？

17

②多元相平衡数据是设计、生产操作和产品质量控制必不可少的，尤其是产品众多、分离要求高的石油化工更是如此。

- 产品分离：设备投资50~90%；能量60~90%。
- 精馏塔的设计



总物料衡算 $F + V' + L = V + L'$

热量衡算 $FI_F + V'I_{V'} + LI_L = VI_V + L'I_{L'}$

18

③建立化工热力学模型，用最易测得的数据（P、V、T、X）推算难测数据（U，H，S，G）；用少量实验数据加模型，得到过程开发中大量有用数据。

- 多、快、好、省！
  - 世界上有10^5无机物，$6x10^6$有机物，只有100种纯物质的热力学数据研究比较透彻。
  - 混合物的种类更多，更有用，但非常难测。
  - 尤其是极性物质、聚合物体系、电解质溶液、生物体系。
  - 在高压、低温下的物性数据更是当务之急。
  - 实验费时、费力。

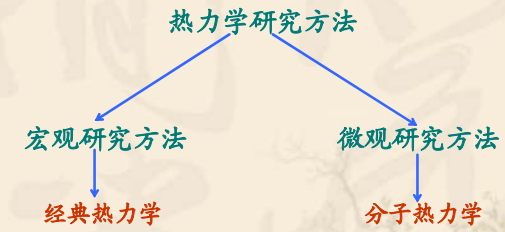
19

二、化工热力学的研究内容

- 测量、关联与推算不同条件下物质的平衡性质
- 过程能量分析
- 相平衡关系的描述和计算
- 动力与制冷过程原理及效率提高
- 化工工艺设计中热力学性质的计算

20

三、化工热力学的特点



21

三、化工热力学的特点

- 1、经典热力学的特点1
  - 研究大量分子中发生的平均变化
  - 并总结出具有普遍性的热力学基本定律
  - 它建筑在热力学的三个基本定律之上，运用数学方法，得到宏观性质之间的依赖关系

经典热力学局限性之一:
• 不能定量预测物质的宏观性质
• 不能解释微观本质及其产生某种现象的内部原因。

22

三、化工热力学的特点

- 2、经典热力学的特点2:
  - 不研究物质的结构
  - 不考虑过程的细节
  - 只关心平衡问题（只关心体系的初态和终态）；不关心如何到达平衡。

经典热力学局限性之二:
只能解决极限问题，不能解决速率问题

•经典热力学能够给出的是必要条件而不是充分条件。
•但由热力学分析可以排除不能发生反应的条件，因而节省了大量的时间和精力。

23

三、化工热力学的特点

- 3、分子热力学的特点
  - 建立在大量粒子群的统计性质的基础上
  - 从物质的微观结构观察与分析问题，预测与解释平衡情况下物质的宏观性质
  - 从分子间的相互作用出发，建立宏观性质与微观性质

24

四、为何学和如何学好化工热力学

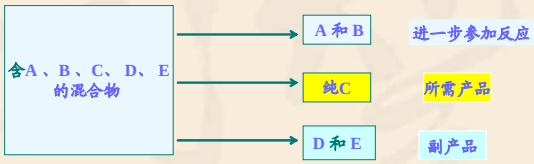
- 1、为何要学化工热力学？
- 答：解决化学产品的制备中存在两类问题。
- 1）反应问题

- 在给定条件下，A和B作用，能否得到C？或D？或E？或它们的全部？
- 如果制备产品C，什么是其最优条件（如压力、温度等）？产率多少？

2、化学反应平衡　1、可行性分析

四、为何学和如何学好化工热力学

- 2）分离问题



- 怎样分离，才能得到纯物质C？

3、相平衡问题　4、能量有效利用

四、为何学和如何学好化工热力学

2、如何学好化工热力学？

1）掌握化工热力学处理问题方法之特点

- 从局部的实验数据加半经验模型推算系统完整的信息
- 从常温常压的物性数据来推算苛刻条件下的性质
- 纯物质性质的推算：从容易获得的物性数据（P、V、T、X）来推算较难测定的数据（U，H，S，G）
- 混合物性质的推算：从纯物质的信息利用混合规则求取混合物的信息
- 以理想态为标准态加上校正来处理真实状态的方法

四、为何学和如何学好化工热力学

2）注意准确理解热力学概念

- 概念抽象
- 规则严格
- 咬文嚼字

ϕ　ϕ_i　$\hat{\phi}_i$

混合物的逸度系数　纯组分i的逸度系数　混合物中组分i的逸度系数

四、为何学和如何学好化工热力学

3）注意单位换算

- 能量：J，Cal，$cm^3.atm$，$cm^3.bar$
- 压力：kg/m^2（工程压力），atm，mmHg，bar，Pa，MPa
- 温度：K，℃，°F，

4）循序渐进

四、为何学和如何学好化工热力学

3、教材：

- 教材：董新法编，化工热力学，化学工业出版社，2009

4、参考书

- 1）陈新志等，化工热力学，化学工业出版社，2001
- 2）陈钟秀，顾飞燕编，化工热力学，化学工业出版社，2001
- 3）朱自强，徐 汛编，化工热力学，化学工业出版社，1991
- 4）J.M. Smith，(美)史密斯，化工热力学导论，第三版，化学工业出版社，1982
- 5）Stanley I. Sandler. Chemical and Engineering Thermodynamics (third edition), 1998

五、本课程的内容

总 结

一、化工热力学的用途
- 1、可行性分析
- 2、能量有效利用
- 3、分离工艺及设备的设计（相平衡）

需要热力学数据，最好是连续的，而不是离散的。

二、如何得到热力学数据
- 1.实验：易测 → 难测
- 2.推算：
  - 局部 → 完整
  - 纯物质 → 混合物
  - 常温常压 → 苛刻条件

需要模型

三、模型的建立
- 不同体系适合用不同的模型
  - 非极性物质
  - 极性物质
  - 聚合物
  - 生物大分子 难

四、了解不同模型的适合范围

本课程的任务！

考试方法

- 1、平时成绩30%
  - 上课情况、平时作业
- 2、期末考试成绩70%

学好本课程的方法

- 1、预习
- 2、上课认真听讲
- 3、复习（看书，独立完成作业）

化工热力学
Chemical Engineering Thermodynamics

周　健
华南理工大学 化学与化工学院

1

第二章
流体的PVT关系

2

第二章 内容

§2.0 引言

§2.1 纯流体的P-V-T相图

§2.2 气体的状态方程（EOS）

§2.3 对比态原理及其应用

§2.4 真实气体混合物的PVT关系

3

热力学最基本性质有两大类　怎么办???

P, V , T, x　→　U,H, S,G

易测　从容易获得的物性数据（P、V、T、x）来推算较难测定的数据（H，U，S，G）　难测!

但存在问题:
1) 有限的*P-V-T*数据，无法全面了解流体的*P-V-T*行为
2) 离散的*P-V-T*数据，不便于求导和积分，无法获得数据点以外的*P-V-T*和*H*，*U*，*S*，*G*数据

❖ 如何解决？

4

§3.1.3 Maxwell方程

将(6)式应用于式(1)-(4)得Maxwell关系式(7)-(10)

$dG = -SdT + VdP$ (1) → $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (7)

$dU = TdS - PdV_V$ (2) → $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ (8)

$dH = TdS + VdP$ (3) → $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ (9)

$dA = -SdT - PdV$ (4) → $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (10)

Maxwell关系式特点是将难测的量用易测的量代替。如 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ 用 $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 代; 用 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 代 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ；建立了*S=S(T，P)*。

§2.0 引言

❖ 如何解决？
- 只有建立能反映流体*P-V-T*关系的解析形式才能解决。
- 这就是状态方程Equation of State(EOS)的由来。
- EOS反映了体系的特征，是推算实验数据之外信息和其它物性数据不可缺少的模型。

❖ 流体P-V-T数据+状态方程EOS是计算热力学性质最重要的模型之一。

❖ EOS+C_P^{ig}可推算所有的热力学性质

6

§2.1 纯流体的P-V-T相图

§2.1.1 纯流体的P-V-T相图
- 纯物质的*P-V-T*立体相图　　投影图
- 纯物质的*P-T*图　　等容线
- 纯物质的*P-V*图　　等温线

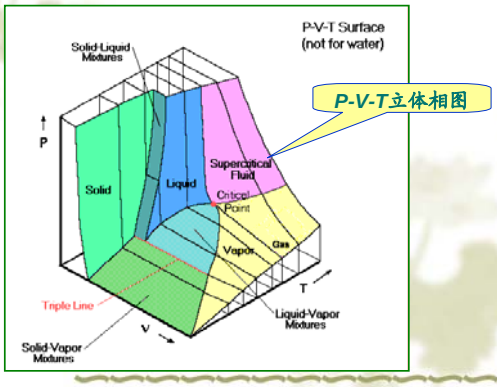
§2.1.2 临界点及超临界流体

§2.1.3 超临界萃取技术的工业应用

§2.1.4 临界点数据的应用

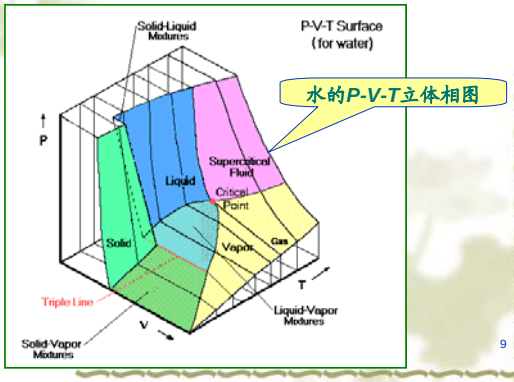
7

§2.1.1纯物质的*P-V-T*立体相图



8

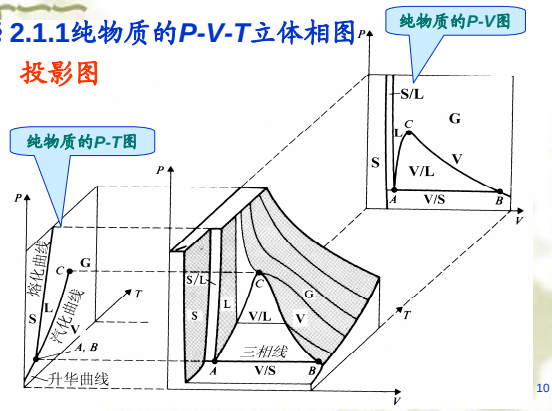
§2.1.1纯物质的*P-V-T*立体相图



9

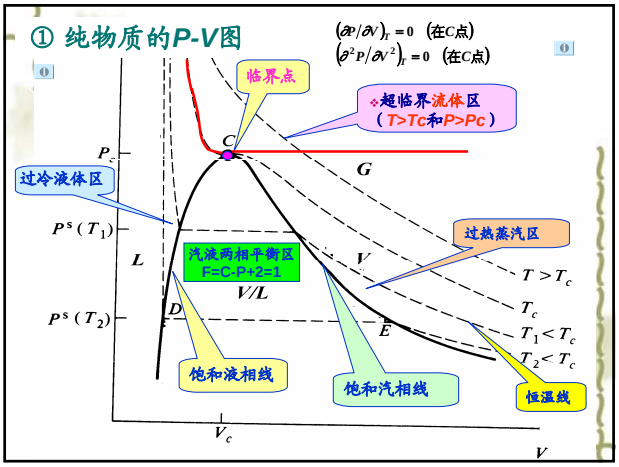
§2.1.1纯物质的*P-V-T*立体相图

投影图



10

① 纯物质的*P-V*图



*P-V*图的特征、相关概念

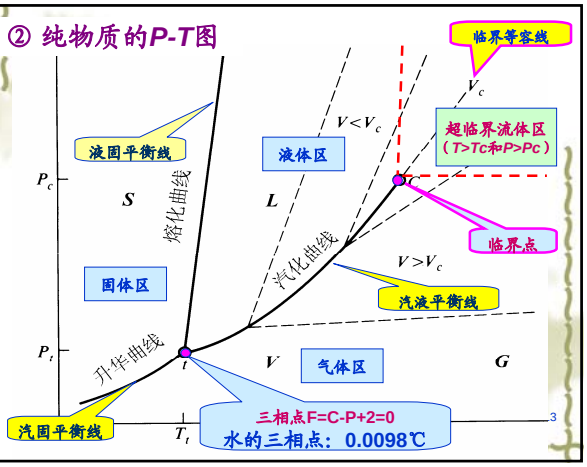
- 单相区（*V*，*G*，*L*）
- 两相共存区（*V/L*）
- 饱和线（饱和液体线、饱和气体线）
- 过热蒸汽
- 过冷液体
- 等温线（$T=T_c$、$T>T_c$、$T<T_c$）
- 临界等温的数学特征

$$\left(\partial P/\partial V\right)_{T=Tc}=0$$
$$\left(\partial^2 P/\partial V^2\right)_{T=Tc}=0$$

- 超临界流体（$T>T_c$和$P>P_c$）

12

② 纯物质的P-T图



3

P-T图的特征、相关概念

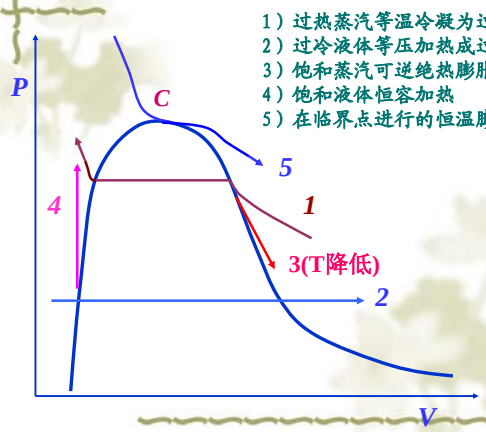
- 单相区
- 两相平衡线（饱和曲线）
  - 汽化曲线、熔化曲线、升华曲线
- 三相点(T_t,P_t)和临界点(T_c,P_c,V_c)
- 等容线
  - 临界等容线$V=V_c$、$V>V_c$、$V<V_c$

14

例1、将下列纯物质经历的过程表示在P-V图上：

1）过热蒸汽等温冷凝为过冷液体；
2）过冷液体等压加热成过热蒸汽；
3）饱和蒸汽可逆绝热膨胀；
4）饱和液体恒容加热；
5）在临界点进行的恒温膨胀

15



1）过热蒸汽等温冷凝为过冷液体
2）过冷液体等压加热成过热蒸汽
3）饱和蒸汽可逆绝热膨胀
4）饱和液体恒容加热
5）在临界点进行的恒温膨胀

16

§2.1.2 临界点及超临界流体

P-V-T相图中最重要的性质之一

- 临界点：气液两相共存的最高温度或最高压力。
- 超临界流体区（T>Tc和P>Pc）
- T_c—临界温度；P_c—临界压力；V_c—临界体积
- 临界等温的数学特征

$$\left(\partial P/\partial V\right)_{T=Tc}=0$$

$$\left(\partial^2 P/\partial V^2\right)_{T=Tc}=0$$

重要！

17

§2.1.2 临界点及超临界流体

- 超临界流体（SuperCritical Fluid, SCF）
  - 在$T>T_c$和$P>P_c$区域内，气体、液体变得不可区分，形成的一种特殊状态的流体，称为超临界流体。
  - 多种物理化学性质介于气体和液体之间，并兼具两者的优点。具有液体一样的密度、溶解能力和传热系数，具有气体一样的低粘度和高扩散系数。
  - 物质的溶解度对T、P的变化很敏感，特别是在临界状态附近，T、P微小变化会导致溶质的溶解度发生几个数量级的突变，超临界流体正是利用了这一特性，通过对T、P的调控来进行物质的分离。

18

超临界流体特性

性质	气体	超临界流体		液体
	101.325kPa, 15~30℃	Tc, Pc		15~30 ℃
密度 /(g/mL)	（0.6~2）× 10^{-3}	0.2~0.5		0.6~1.6
粘度 /[g/(cm•s)]	（1~3）× 10^{-4}	（1~3）× 10^{-4}		（0.2~3）× 10^{-2}
扩散系数 /(cm^2/s)	0.1~0.4	0.7 × 10^{-4}		（0.2~3）× 10^{-5}

19

§2.1.3 超临界萃取技术的工业应用

- 现研究较多的超临界流体包括：CO_2、H_2O、NH_3、甲醇、乙醇、戊烷、乙烷、乙烯等。
- 但受溶剂来源、价格、安全性等因素限制。只有CO_2应用最多.
  - 临界条件温和T_c=31 ℃；P_c=7.4MPa。萃取温度低(30℃ ~ 50℃)能保留产品的天然有效活性。溶解能力强。
  - 情性（不污染产品）、价廉易得、选择性良好和产物易从反应混合物中分离出来。

20

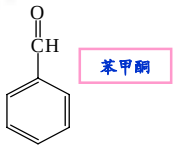
§2.1.3 超临界萃取技术的工业应用

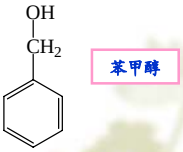
- 大规模超临界流体萃取的兴起于
  - 用超临界CO_2成功地从咖啡中提取咖啡因
  - 用超临界戊烷流体从石油中分离重油组分
- 现在用于提取油脂、香精、色素、药物、酶的有效成分,制造出真正的天然“绿色食品”
- 脑黄金、鱼油、小麦胚芽油、沙棘油、啤酒花浸膏等天然和医药保健品

21

利用超临界CO_2流体技术从植物/动物中提取纯天然的高附加值的物质

- 高附加值的天然产品 （从樱桃核中提取）





有樱桃味 US$120/lb
无樱桃味 US$14/lb

US$140/lb
US$14/lb

22

§2.1.3 超临界萃取技术的工业应用

- 物质特殊的超临界性质，近年来在化学工业中得到较多应用，并成为《化工热力学》领域研究的热点之一。
- 可以肯定，超临界流体在化学工业的应用将会越来越广泛。

23

§2.2.4 临界点数据的应用

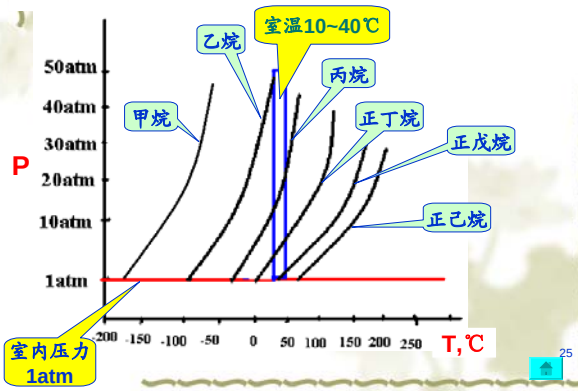
—液化气成分的选择

液化石油气的主要成分为何是丙烷、丁烷和少量的戊烷而不是甲烷、正己烷?

物质	T_c，℃	P_c，atm	T_B，℃	燃烧值，kJ/g
甲烷	-82.62	45.36	-161.45	55.6
乙烷	32.18	48.08	-88.65	52.0
丙烷	96.59	41.98	-42.15	50.5
正丁烷	151.9	37.43	-0.5	49.6
正戊烷	196.46	33.32	36.05	49.1
正己烷	234.4	29.80	68.75	48.4

24

液化气的P-T图



25

§2.2 气体的状态方程（EOS）

§2.2.1 状态方程（EOS）的定义

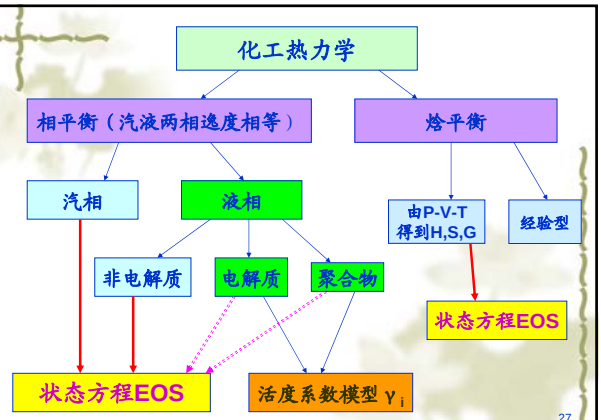
§2.2.2 理想气体的状态方程

§2.2.3 真实气体的状态方程

- §2.2.3.1 van der Waals范德华状态方程
- §2.2.3.2 Redlich-Kwong状态方程
- §2.2.3.3 Peng-Robinson状态方程
- §2.2.3.4 Virial（维里）状态方程

§2.3.4 状态方程的选用

26



27

§2.2.1 状态方程（EOS）的定义

- EOS是计算热力学性质最重要的模型之一，它能推算实验数据之外信息和其它物性数据（H，S，G）
- EOS是物质P-V-T关系的解析式；能反映物质的微观特征或宏观的P-V-T特征
- 定义：根据相律，纯物质在单相区的自由度F=C-P+2为2，因此P,V,T中任意两个指定后，状态就确定了

∴ *P=f (V,T)或 V=f (P,T)或T=f (V, P)*

f(P,V,T) =0

—状态方程 Equation of State(EOS)

28

§2.2.1 状态方程（EOS）的定义

- 目前已有几百种EOS。但没有一个EOS能描述在工程应用范围内任何气体的行为。
- 状态方程包含的规律愈多，方程就愈可靠；准确性越高，范围越广，模型越有价值。
- 状态方程的准确度和方程型式的简单性是一对矛盾。
- 建立EOS的方法：或以理论法为主、或以经验法为主。实际应用以半经验半理论和纯经验的EOS为主。
- 我们介绍各种EOS的特点和应用范围，并不要求建立。

29

§2.2.2 理想气体的状态方程

理想气体状态方程：*PV=nRT*

理想气体：分子间的相互作用力可忽略不计；气体分子本身的体积可忽略不计。

理想气体EOS是*f(P,V,T)* =0 中最简单的一种形式。

应用状态方程时要注意：

(1)式中*P*是绝对压力，SI制单位：[pa]

(2)式中的*T*是绝对温度, [K]

(3)式中的*V*是单位体积，SI制单位：[m3]

(4)式中的*n*是摩尔数，SI制单位：[mol]

30

(5)通用气体常数*R*的单位必须和*P,V,T*的单位相适应。

表2-1 通用气体常数R值(P.6)

注：R=8.314[m^3.pa/mol.K]　等价于 [J/mol.K]

[m^3.pa]=[m.(m^2.pa)]=[J]

[常出现的问题]：因量纲的因素，易出现计算结果错误。

[解决方法]：为避免此类错误的产生，且计算过程方便、简易起见，建议各物理量均换算为SI制单位，再代入方程式中进行计算。

31

§2.2.2 理想气体的状态方程

理想气体EOS只适合压力非常低的气体,不适合真实气体。

例2:将1kmol甲烷压缩储存于容积为0.125m^3,温度为323.16K的钢瓶内.问此时甲烷产生的压力多大?其实验值为1.875x10^7Pa.

解:

$$P=\frac{nRT}{V}=\frac{1000\times8.314\times323.16}{0.125}=2.150\times10^7\ Pa$$

$$\text{误差}=\frac{(2.150-1.875)\times10^7}{1.875\times10^7}\times100\%=14.67\%$$

误差高达14.67%!!!

32

[研究理想气体的实际意义]

*自然界中虽然不存在真正的理想气体，但工程上常见的气体，当它们所处的压力足够低，温度足够高时，所表现出来的性质都与理想气体十分相近，完全可以把这时的气体当作理想气体来处理，并不会引起太大的误差。

例如：在大气环境下的空气、氮气以及常压高温条件下的燃烧烟气等均可视为理想气体。

*为真实气体状态方程的正确程度提供一个判断标准

33

§2.2.3 真实气体的状态方程

- 真实气体偏离理想行为，理想气体状态方程不能描述真实气体的状态，因此出现了：
  - 立方型
    - ① van der Waals（ vdW范德华）状态方程
    - ② Redlich-Kwong状态方程
    - ③ Peng-Robinson状态方程
  - 多参数高次型
    - ④ Virial（维里）状态方程

34

1、状态方程分类

- ①立方型：vdW方程，Redlich-Kwong方程
- ②多参数高次型： Virial方程
- ③理论方程：从分子理论和统计力学推导

2、两类经验状态方程的发展史：

- （1）立方型状态方程（Van der Waals型）
  - 发展路线1: van der Waals(1873)→Redlich-Kwong(1949) →Wilson(1965) →Soave(1972) →Peng-Robinson(1976)
- （2）多参数高次型状态方程（Virial型）
  - 发展路线2: Virial（1901） → Beattie-Bridgeman(1928) →Benedict-Webb-Rubin(1940-1942) →Starling(1971) →Starling-Han(1972)

3、状态方程的特点

- 状态方程的形式主要两种
  - *P=P*（*T*，*V*）；*V=V*（*T*，*P*）
  - 应用中以*P=P*（*T*，*V*）为主

4、立方型状态方程主要特点

- 可以表示成为*V*的三次方——能用解析法求解。
- $P=P_{rep}+P_{att}$

斥力项　引力项

36

§ 2.2.3.1 van der Waals(vdW) EOS

1、范德华方程

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad ①$$

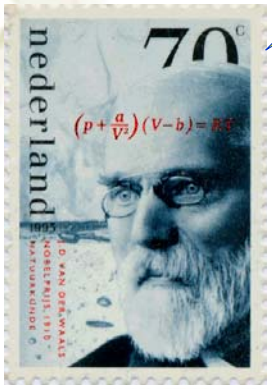
理想气体
PV=nRT，体积
PV=RT，摩尔体积

(1) 体积修正项
b是有效分子体积
为斥力参数

(2) 分子间力的修正项
a为引力参数。

vdW的EOS的优点:

- 1873年，范德华，在其著名的论文—“关于气态和液态的连续性”中提出，是第一个有实用意义的状态方程。1910年获诺贝尔奖
- 是第一个同时能计算汽，液两相和临界点的方程



Who is he?

Johannes Diderik van der Waals
The Nobel Prize in Physics 1910
"for his work on the equation of state for gases and liquids"
Amsterdam University
1837 - 1923

2. 立方型方程的根

$$V^3 - (b + \frac{RT}{P})V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

V有三个根，在不同温度区域的意义

1、$T>T_c$

2、$T=T_c$

3、$T<T_c$

(1)、$T>T_c$

仅有一个实根，对应于超临界流体和气体的摩尔体积。

(2)、$T=T_c$

三个重实根 $V=V_c$

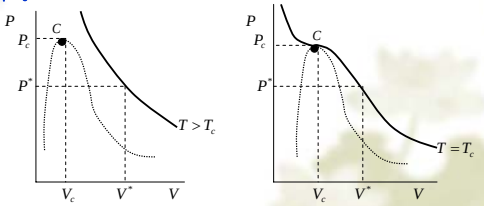
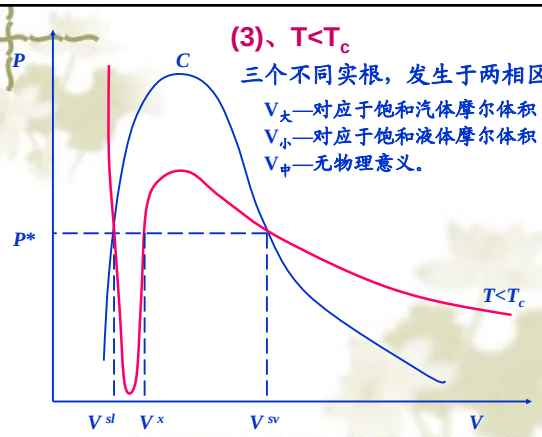


图2-5 *P-V*图上的超临界等温线和临界等温线

(3)、$T<T_c$

三个不同实根，发生于两相区

$V_大$—对应于饱和汽体摩尔体积
$V_小$—对应于饱和液体摩尔体积
$V_中$—无物理意义。



3. 范德华方程常数a、b的确定

对于Van der Waals方程

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

? 应用临界条件，即

$$(\frac{\partial p}{\partial V})_{T_c}=0,(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2})_{T_c}=0 \qquad (2)$$

- 临界等温线在C点的斜率等于零
- 临界等温线在C点的曲率等于零

把van der Waals方程代入上述条件，即可得

$$(\frac{\partial p}{\partial V})_{T_c}=-\frac{RT_c}{(V_c-b)^2}+\frac{2a}{V_c^3}=0 \qquad (3)$$

$$(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2})_{T_c}=\frac{2RT_c}{(V_c-b)^3}-\frac{6a}{V_c^4}=0 \qquad (4)$$

联立求解方程（3）和（4）,得

$$b=\frac{1}{3}V_c \qquad a=(\frac{9}{8})RT_cV_c \qquad (5)$$

由于V_C的实验值误差大，a，b要用P_c,T_c来表示

将方程（1）用于临界点，即与（5）式联立，即得

$$P_c=\frac{RT_c}{V_c-b}-\frac{a}{V_c^2}$$

$$\frac{P_cV_c}{RT_c}=\frac{3}{8}=0.375=Z_c(\text{理论压缩因子}) \qquad (6)$$

将（6）式与（5）联立，即得

$$b=\frac{1}{8}\frac{RT_c}{P_c} \qquad a=\frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{P_c}$$

vdW常数常用形式

范德华方程计算值与真实气体实验值的比较

	vdW计算值	真实气体
V_C	3b	2.2b
Z_C	0.375	0.23~0.29

Z_c值是状态方程优劣的标志之一

§ 2.2.3.1 van der Waals(vdW) EOS

1、vdW EOS的缺点

- 两项修正项过于简单，准确度低，不能在任何情况下都能精确描述真实气体的P-V-T关系
- 实际应用少

2、vdW EOS的改进

- 改进形式为Redlich-Kwong；Soave RK；Peng-Robinson状态方程
- 但改进形式均以vdW状态方程为基础

§ 2.2.3.2 Redlich-Kwong（RK）EOS

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \qquad (9)$$

- 改变了方程的引力项P_{att}，以使得计算的V减小，试图改进方程计算P-V-T的准确性；
- RK方程明显优于vdW方程，是真正实用的EOS。

RK方程常数的获取

- 用同于vdW方程的方法得到常数a,b值
- 即临界等温线在临界点的条件得到:

$$a=0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{P_c} \qquad (10)$$

$$b=0.08664\frac{RT_c}{P_c} \qquad (11)$$

如何用RK方程计算

1、已知T,V，如何求P?

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (12)$$

2、已知P ,T如何求V?

- 虽然所有立方型状态方程均可用解析法求解V，但工程上大多采用简便的迭代法.
- 为了迭代方便，将RK方程(12)对V的隐式，变换成压缩因子Z的显式即方程(13)，这是RK方程的另一种形式。Z=PV/RT

方法1——直接迭代法1

$$Z=\frac{1}{1-h}-\frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right)=\frac{1}{1-h}-\frac{A}{B}\left(\frac{h}{1+h}\right) \quad (13)$$

$$h=\frac{b}{V}=\frac{Bp}{Z} \quad (14)$$

式中 $B=b/RT$ (15)

$A/B=a/bRT^{1.5}$

- 计算步骤（已知P,T, 求V）

设Z_0=1 —(14)→ h —(13)→ Z_1 → $|Z_0-Z_1|<\varepsilon$（10^{-4}）

否 → $Z=Z_1$ → h → Z_2……

$|Z_n-Z_{n-1}|<\varepsilon$ 是 → $V=\frac{Z_nRT}{P}$

方法2——直接迭代法2

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

方程两边乘以 $\frac{(V-b)}{P}$

$$V-b=\frac{RT}{P}-\frac{a(V-b)}{PT^{1/2}V(V+b)}$$

$$V_{n+1}=\frac{RT}{P}+b-\frac{a(V_n-b)}{PT^{1/2}V_n(V_n+b)}$$

初值取 $V_0=\frac{RT}{P}$

方法3——牛顿迭代法

牛顿迭代法是收敛最快的方法，强烈推荐!

求方程f(x)=0的实根。

解：设x_0是一个初值（初值的设置关系到是否收敛）

$$x_1=x_0-\frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

$$x_2=x_1-\frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$

$$x_n=x_{n-1}-\frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})}$$

若$|x_n-x_{n-1}|<0.0001$

则x_n即为合适的根

已知P , T， 如何用牛顿迭代法求V ?

RK方程

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

$$1、F(V)=P+\frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}-\frac{RT}{V-b}$$

2、$F'(V)=?$

$$3、V_{n+1}=V_n-\frac{F(V_n)}{F'(V_n)}$$

设$V_0=\frac{PT}{R}$

$$4、|V_{n+1}-V_n|<\varepsilon$$

已知P , T， 如何求 V ?

解题的两种方法

- 迭代法
  - ✓牛顿迭代法 $V_{n+1}=V_n-\frac{F(V_n)}{F'(V_n)}$
  - 直接迭代法
    1. $V_{k+1}=\frac{RT}{P}+b-\frac{a(V_k-b)}{PT^{1/2}V_k(V_k+b)}$
    2. $Z=\frac{1}{1-h}-\frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right)$，$h=\frac{b}{V}=\frac{Bp}{Z}$
- 解析法

$$V_0=\frac{RT}{P}$$

3、已知P，V，如何求 T？——（1）迭代法

$$Z=\frac{1}{1-h}-\frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right) \quad (13)$$

$$h=\frac{b}{V} \quad (14)$$

- 计算步骤：
- 设：$T_0=\frac{PV}{R}$ (13)

$Z_0 \rightarrow T_1=\frac{PV}{RZ_0}$ → $|T_1-T_0|<\varepsilon$ 是 → T_1

否

h

$T_2=T_1$ (13) Z_1……→ $|T_2-T_1|<\varepsilon$

用二分法收敛更快，即$T_2=(T_1+T_0)/2$

如何用RK方程计算

3、已知P，V，如何求 T？—（2）牛顿迭代法

RK方程

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

1、$F(T)=P+\frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}-\frac{RT}{V-b}$

2、$F'(T)=\frac{-0.5a}{T^{1.5}V(V+b)}-\frac{R}{V-b}$

3、$T_{n+1}=T_n-\frac{F(T_n)}{F'(T_n)}$

设$T_0=\frac{PV}{R}$

4、$|T_{n+1}-T_n|<\varepsilon$

例2:将1kmol甲烷压缩储存于容积为0.125m³,温度为323.16K的钢瓶内.问此时甲烷产生的压力多大?其实验值为1.875x10⁷Pa.

解:1）理想气体

误差高达14.67%!!!

2） RK方程

查附录二得T_C=190.6K，P_C=4.600MPa=4.6x10⁶Pa

R=8.314x10³ m³.Pa/kmol.K

$$a=0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{P_c} \qquad b=0.08664\frac{RT_c}{P_c}$$

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}=1.8978\times10^7\ Pa$$

误差仅为1.216%!!!

RK方程的特点

- 1、 Z_C=1/3=0.3333 ， RK方程计算气相体积准确性有了很大提高。
- 2、RK方程计算液相体积的准确性不够，不能同时用于汽、液两相。
- 3、RK方程用于烃类、氮、氢等非极性气体时精度较高，即使在几百大气压；但对于氨、水蒸气等极性较强的气体则精度较差。
- 4、对RK方程进行修正，但同时降低了 RK的简便性和易算性。成功的有Soave修正式（SRK），将a作为温度的函数，可计算饱和液体密度及汽液平衡

§2.2.3.3 Peng-Robinson 方程（PR方程）

P-R方程

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$$

$$a=a_c\alpha(T)=0.45724\frac{R^2T_c^2}{P_c}\cdot\alpha(T)$$

$$b=0.07780\frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha^{0.5}(T)=1+m(1-T_r^{0.5})$$

$$m=0.37646+1.54226\omega-0.26992\omega^2$$

ω为偏心因子

$$Z_c=\frac{P_cV_c}{RT_c}=0.307$$

$$Z^3-(1-B)Z^2+(A-2B-3B^2)Z-(AB-B^2-B^3)=0$$

$$A=\frac{aP}{R^2T^2},B=\frac{bP}{RT}$$

PR方程的特点

- Z_c=0.307，更接近于实际情况，虽较真实情况仍有差别，但PR方程计算液相体积的准确度较SRK确有了明显的改善
- 计算常数需要T_c,P_c和ω，a是温度的函数
- 能同时适用于汽、液两相
- 在工业中得到广泛应用

61

立方型状态方程主要特点小结

- 可以表示成为V的三次方；
  - van der Waals（vdW），Redlich-Kwong（RK）； SRK; Peng-Robinson（PR）
- 一般的形式是
  - $P=P_{rep}+P_{att}$
  - $P_{rep}>0$; $P_{att}<0$
  - $P_{rep}=RT/(V-b)$ 很多情况下如此;
  - $P_{att}= -a(T)/f(V)$ $a(T)$是T的函数，$f(V)$是V的二次函数

62

§2.2.3.4 Virial (维里)方程

1. Virial方程的形式

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\cdots\cdots$$

Z为压缩因子

$$=1+B'P+C'P^2+\cdots\cdots$$

当 $P\to 0,\ V\to\infty$

$$Z=\frac{PV}{RT}=1$$

63

2. Virial系数

- B、C…（或B'、C'…）称作Virial系数，是有物理意义的。
- 微观上，Virial系数反映了分子间的相互作用，第二维里系数B反映了两个分子之间的相互作用；第三维里系数C反映了三重分子的相互作用。
- 宏观上，Virial系数仅是温度的函数。
- 最初的 Virial 方程是以经验式提出的，之后由统计力学得到证明。
- 任何状态方程都可以通过幂级数展开，转化为Virial方程的形式.（将vdW方程展开为Virial方程的形式？——作业）

64

§2.2.3.4 Virial (维里)方程

3. Virial方程不同形式的关系

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\cdots\cdots$$
$$=1+B'P+C'P^2+\cdots\cdots$$

- 二种形式的Virial方程是等价的，其系数之间也有相互关系。

$$C'=\frac{C-B^2}{(RT)^2}\qquad B'=\frac{B}{RT}$$

如何证明？

65

§2.2.3.4 Virial (维里)方程

3.实际中常用Virial截断式

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V}$$

适用于T<Tc,P<1.5MPa蒸汽

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\cdots$$

适用于T<Tc, 1.5MPa < P < 5MPa蒸汽

- 许多气体的第二virial系数B有实验数据;C较少;D更少,
- 所以对于更高的压力,维里方程不合适.
- 只能计算气体，不能同时用于汽、液两相
- Virial方程的价值已超出PVT的应用,能描述气体的粘度、声速和热容

66

§2.2.4 状态方程的选用

真实流体Zc =0.23~0.29

	形式	Zc	适合范围	缺点
理想气体	$PV=nRT$	1	压力极低的气体	不适合真实气体
VDW方程	$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$	0.375	同时能计算汽，液两相	准确度低
RK方程	$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)}$	0.333	计算气相体积准确性高，最实用	不能同时用于汽、液两相
PR方程	$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}$	0.307	同时用于汽、液两相，广泛应用	
Virial 方程	$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\cdots$		T<Tc， P < 5MPa的气相	不能同时用于汽、液两相

67

§2.3 对比态原理及其应用

- §2.3.0 引子
- §2.3.1 对比态原理
- §2.3.2 对比态原理—三参数压缩因子法
- §2.3.3 对比态原理—普遍化第二维里系数关系式
- §2.3.4 对比态原理小结

68

§2.3.0 引子

--------实际气体的压缩因子Z

理想气体： PV=RT

真实气体：PV=ZRT 将所有偏差全集中到Z压缩因子。

说明：

* 真实气体状态改变，偏差程度也随之改变，则Z随状态而变。即Z=f（T,P)， Z是个无因次状态物理量。
* Z的确定
  - 计算法：通过已建立的真实气体状态方程来进行计算
  - 实验法：分别作出不同物质的Z-P(T)图。
* PV=ZRT方程中，已知P、V、T中的二个量和查Z-P(T)图得Z值，以便计算其它的量。

69

[存在问题]：

根据不同实验而得的压缩因子图或表，应用起来虽十分方便，但由于实际气体的种类十分繁多，并不是所有实际气体都有压缩因子图或表可以使用。

[解决方法]：

因此人们期望通过一种普遍化的方法，以便找到能概括更多种实际气体热力性质和适应更宽广工况范围（P、V、T）的压缩因子图或表，这便是研究对比态的基本出发点。

70

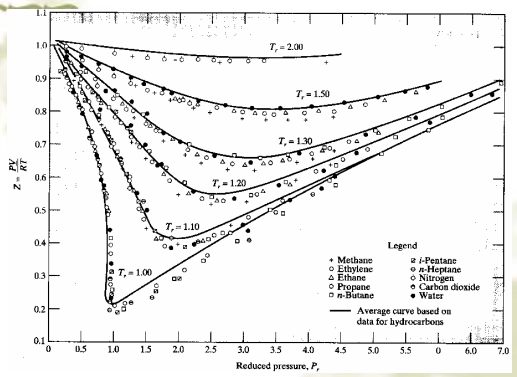
§2.3.1 对比态原理

- 对比（应）态原理（CSP——Corresponding State Principle）是一种特别的EOS。
- 对比态原理认为：在相同的对比状态下，所有物质表现出相同的性质。在相同对比温度、对比压力下，任何气体或液体的对比体积（或压缩因子）是相同的。

即当 $P_r=\frac{P}{P_c},T_r=\frac{T}{T_c}$ 相同时， $V_r=\frac{V}{V_c}$ 也相同。

写成状态方程为： $f(P_r, T_r, V_r)=0$

71



不同对比温度下对比压力与压缩因子的普遍化关系图

72

§2.3.1 对比态原理

- 意义：使流体性质在对比状态下便于比较。当已知一种物质的某种性质时，往往可以用这个原理来确定另一结构与之相近的物质的性质。
- 对比态原理的理念在化工热力学的分析和应用中占有重要位置，其它的对比热力学性质之间也存在着较简单的对应态关系。

73

§2.3.1 对比态原理

- van der Waals首先提出了二参数对应态原理，将vdW方程转化为对应态原理

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \quad (1)$$

$$P_r=\frac{8}{3}\frac{T_r}{V_r-1/3}-\frac{3}{V_r^2} \quad (2)$$

74

§2.3.2 对比态原理—三参数压缩因子

一、两参数对比态原理的缺点

$$P_r=\frac{P}{P_c},T_r=\frac{T}{T_c},\ V_r=\frac{V}{V_c}$$

$$Z=\frac{PV}{RT}=\frac{P_cV_c}{RT_c}\bullet\frac{P_rV_r}{T_r}=Z_C\bullet\frac{P_rV_r}{T_r}$$

Zc若取常数 $=f(Z_C,P_r,T_r)$

两参数压缩因子关联式 $=f(P_r,T_r)$ 但Zc= 0.2~0.3 并不是常数

75

§2.3.2 对比态原理—三参数压缩因子

1、两参数CSP只能适合于简单的球形流体(如Ar, Kr, Xe)。

2、为了提高对比态原理的精度，人们引入了第三参数的设想 。

$Z=f(Z_C,P_r,T_r)$ Z_C用键长、对比偶极矩等来代替。

3、比较成功的第三参数为Pitzer提出的偏心因子 ω。

76

§2.4.2 对比态原理—三参数压缩因子

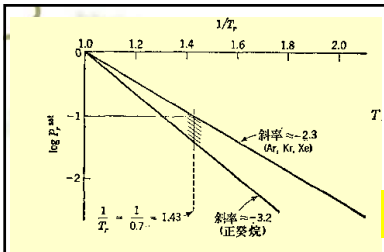
1、偏心因子ω:

$Z=Z(T_r,P_r,\omega)$

$$\omega=-\lg(P_r^S)_{T_r=0.7}-1.000$$

ω——偏心因子，表示分子与简单的球形流体（氩，氪、氙）在形状和极性方面的偏心度。 $0<\omega<1$, ω愈大，偏离程度愈大。 ω_{CH4}=0.008，氖的为0。（见附录2）

77



$$\lg P_r^S=a-b/T_r$$

当临界点$P_r^S=T_r=1$时，$a=b$

$$\lg P_r^S=a(1-1/T_r)$$

Pitzer发现：

$$\left[\lg P_r^S(\text{简单流体})\right]_{T_r=0.7}=-1.000$$

$$\omega=-\lg(P_r^S)_{T_r=0.7}-1.000$$

78

三参数对比态原理

- 普遍化压缩因子图（三参数压缩因子法）
- 普遍化第二维里系数关系式

- 在相同的温度压力下，不同气体的压缩因子是不相等的。
- 因此，真实气体状态方程中，都含有与气体性质有关的常数项。如a，b。
- 所谓普遍化状态方程是指方程中没有反映气体特征的待定常数，对于任何气体均适用的状态方程。

79

2.普遍化压缩因子图

$$Z = f(T_r, P_r, \omega)$$

•三参数对比态原理：
•ω相同，若T_r，P_r相同，则它们的Z也比相同。

Pitzer将其写成：$Z = Z^0 + \omega Z^1$

式中，Z^0是简单流体的压缩因子，

Z^1压缩因子Z的校正值。

如何求Z^0，Z^1?

•查图法

Z^1
Z^0
} ← 用T_r P_r查图得

•三参数压缩因子图，p.14-15,图2-5~图2-6
•对非极性流体，误差<3%,
•极性流体，不准，误差5~10%,
•缔合气体，误差更大

80

§2.3.3 对比态原理—普遍化第二维里系数关系式

$$Z \approx 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{BP_c}{RT_c}\cdot\frac{Pr}{Tr} \quad (1)$$

•无因次变量
•对比第二维里系数

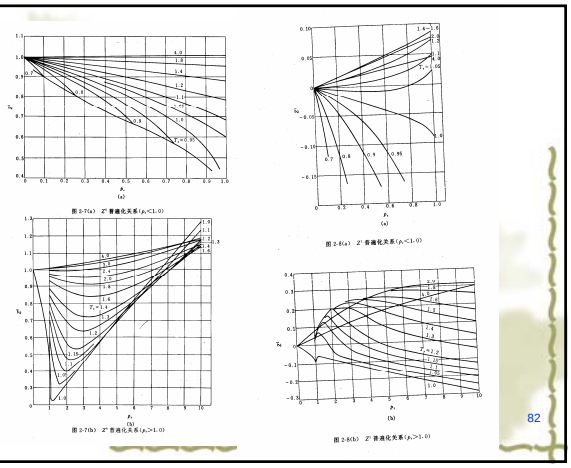
$$Pitzer定义: \frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (2)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

非极性或弱极性流体误差<3%
对强极性误差5~10%
缔合气体误差更大
中、低压

81



82

普遍化压缩因子法和普遍化维里系数法的适用范围

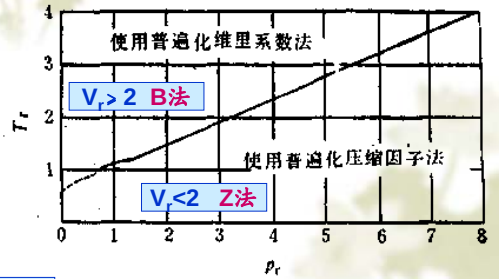


图2-7 普遍化第二维里系数使用区域位于$T_r = 1.2$ $V_r \approx 2$

83

例3：估计正丁烷在425.2K和4.4586MPa时压缩因子Z（实验值为0.2095）

解：查附录二得 $T_c = 425.2K$，$P_c = 3.8MPa$，$\omega = 0.193$;

$\therefore T_r = 1$，$P_r = 1.173$

$\because P_r > 1 \therefore$ 查图 得$Z^0 = 0.23$，$Z^1 = -0.06$

所以$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.23 - 0.193 \times 0.06 = 0.2184$

- 与实验数据的偏差为4.2%
- 查表时应仔细
- 以上是已知T，P求Z；若已知T，V，如何求Z?

84

例2:将1kmol甲烷压缩储存于容积为0.125m^3,温度为323.16K的钢瓶内.问此时甲烷产生的压力多大?其实验值为1.875x10^{7}Pa.

解:1）理想气体方程

误差高达14.67%!

2） RK方程

误差为1.216%!

3）普遍化关联法（普遍化压缩因子法和普遍化维里系数法）

解：1、查附录二得 $T_c = 190.6K$， $P_c = 4.60MPa$，

$V_c = 99cm^3/mol$， $\omega = 0.008$;

$V_r = \frac{V}{V_c} = 1.263 < 2$ 所以采用普遍化压缩因子方法。

2、但P_r未知，需用迭代法求解。

$$P = \frac{ZRT}{V} = \frac{Z \times 8.314 \times 10^3 \times 323.16}{0.125} = 21.49 \times 10^6 Z$$

$$p = p_c \bullet p_r = 4.6 \times 10^6 \bullet p_r$$

3、$Z = \frac{4.6 \times 10^6 \bullet p_r}{21.49 \times 10^6} = 0.214 p_r$ (1) $Z = Z^0 + \omega Z^1$ (2)

4、计算步骤：假设 $Z_0 \xrightarrow{(1)} p_r + T_r \xrightarrow{\text{查图}} Z^0, Z^1 \xrightarrow{(2)} Z_1$

$\rightarrow |Z_1 - Z_0| \le \varepsilon \xrightarrow{\text{否}} Z_1 \xrightarrow{(1)} p_r$直到$|Z_1 - Z_0| \le \varepsilon$

5、迭代结果 $p_r = 4.06$时$Z = 0.877$

$P = 21.49 \times 10^6 Z = 21.49 \times 10^6 \times 0.877 = 18.85MPa$

误差仅为0.53%!!!

精度：普遍化关联法>RK方程>理想气体

§2.3.4 对比态原理小结

对比态原理分类	方法名称	计算手段	适用范围
两参数对比态原理 $Z = f(P_r, T_r)$	两参数普遍化压缩因子法		适合简单球形流体。不实际使用
三参数对比态原理 $Z = f(T_r, P_r, \omega)$	普遍化维里系数法	$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$	适合非极性、弱极性流体；中、低压误差<3%。对强极性不适合
	三参数普遍化压缩因子法	$Z = Z^0 + \omega Z^1$	同上

ω用处大

§2.3.4 对应态原理小结

- 对应态原理的计算更接近事物的本质。
- 符合对应态关系的不仅有Z，还有其它流体的多种基础物性比如热容、逸度、蒸气压，但Z是最基本的，因为状态方程是推算其它性质最重要的模型。
- 随着科学技术的发展，对比态原理法已成为化工计算中一种重要的估算方法。

第二章 内容

§2.0 引言

§2.1 纯流体的P-V-T相图

§2.2 气体状态方程（EOS）

§2.3 对应状态原理及其应用

§2.4 真实气体混合物PVT关系

2.4 真实气体混合物PVT关系

§2.4.1 真实气体混合物的PVT

§2.4.2 虚拟临界常数法

§2.4.3 混合规则

91

§2.4.1真实气体混合物的PVT

- 1、纯物质与混合物
  - 世界上有10^5无机物，6x10^6有机物，只有100种纯物质的热力学数据研究比较透彻。
  - 化工生产中遇到的多数是多组分的真实气体混合物，种类繁多，数据难测。
- 2、真实气体PVT性质的获取
  - 纯物质：PVT实验数据+EOS
  - 混合物：从纯物质的PVT信息利用混合规则求取混合物的PVT信息

92

- 3、真实气体混合物的非理想性
  - 纯气体的非理想性
  - 混合作用的非理想性
- 4、研究思路
  - 查出每一个纯物质的T_c、P_c
  - 选定混合规则
  - 计算虚拟临界特征数据
  - 计算PVT性质（用与计算纯物质同样的方法）

93

§2.4.2 虚拟临界常数法

- 1、虚拟临界常数法是将混合物看成一个虚拟的纯物质，从而将纯物质对比态原理的计算方法用到混合物上。
- 2、混合物虚拟临界特征参数的计算（与组成有关）

$$T_{cm}=\sum y_i T_{ci}$$
$$P_{cm}=\sum y_i P_{ci}$$

T_{ci}, P_{ci}, y_i – 组分i的临界温度和压力、摩尔分数

T_{cm}, P_{cm} – –混合物的虚拟临界温度和压力

94

§2.4.3 混合规则

- 1、EOS首先是针对纯物质提出的。
- 2、只要把混合物看成一个虚拟的纯物质，算出虚拟的特征参数，并将其代入纯物质的状态方程中，就可以计算混合物的性质了。
- 3、因此计算混合物虚拟特征参数的混合规则是计算混合物性质中最关键的一步。
- 4、混合规则是指混合物的虚拟参数与混合物的组成和纯物质的参数之间的关系式。
- 5、混合规则的建立可以得到理论指导，但是目前尚难以完全从理论上得到混合规则。

95

§2.4.3 混合规则

1. Kay规则

$$Q_m=\sum_i y_i Q_i \longrightarrow \begin{cases} b_m=\sum_i y_i b_i \\ T_{cm}=\sum y_i T_{ci} \\ P_{cm}=\sum y_i P_{ci} \end{cases}$$

虚拟临界常数法用的即是Kay规则

96

2. 二次型混合规则

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij}$$

•Q_m是指混合物的性质，如T_c,P_c,V_c,ω

例：二元系有

$$Q_m = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} y_i y_j Q_{ij}$$

$$= y_1 y_1 Q_{11} + y_1 y_2 Q_{12} + y_2 y_1 Q_{21} + y_2 y_2 Q_{22}$$

$$= y_1^2 Q_1 + 2 y_1 y_2 Q_{12} + y_2^2 Q_2$$

令$Q_{11}=Q_1$，$Q_{22}=Q_2$，$Q_{21}=Q_{12}$

$Q_{12}=(Q_1+Q_2)/2$, $Q_{12}=(Q_1 \cdot Q_2)^{0.5}$

97

3、virial方程的混合法则

$$B_m = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_i y_j B_{ij}$$

用的是二次型混合规则

对于二元体系：

$$B_m = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} y_i y_j B_{ij}$$

$$= y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

$$= y_1^2 B_1 + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_2$$

98

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{p_{cij}}(B^0 + \omega_{ij} B^1)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2}\right)^3$$

$$T_{cij} = (T_{ci} \bullet T_{cj})^{0.5}(1 - k_{ij})$$

在近似计算中k_{ij}可取0

$$Z_{cij} = (Z_{ci} + Z_{cj})/2$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}}$$

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2$$

• virial方程的混合法则，对建立其它方程的混合法则有指导意义

• 见例2-6

99

❖ 例3:在 323.15K，6.08x10^{7}kPa下由0.401（摩尔分数）的氮和0.599（摩尔分数）的乙烯组成混合气，试由下列各方法求混合气的体积：1）理想气体定律；2）Kay规则。从实验得到Z=1.40。

❖ 解：1）理想气体定律

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 323.15}{6.08 \times 10^7} = 44.2(cm^3/mol)$$

从$Z = 1.40$实验值,计算得到

$$V = \frac{ZRT}{P} = 1.4 \times 44.2 = 61.87(cm^3/mol)$$

$$\text{误差}\delta = \frac{44.2 - 61.87}{61.87} = -28.57\%$$

100

❖ 2）Kay规则

$$T_{cm} = \sum y_i T_{ci} = 0.401 \times 126.2 + 0.599 \times 282.4 = 219.76K$$

$$P_{cm} = \sum y_i P_{ci} = 0.401 \times 3.394 \times 10^6 + 0.599 \times 5.036 \times 10^6$$

$$= 4.38 \times 10^6 Pa$$

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{cm}} = \frac{323.15}{219.76} = 1.47 \qquad P_{rm} = \frac{P}{P_{cm}} = \frac{6.08 \times 10^7}{4.38 \times 10^6} = 13.8$$

查图2－11得$Z = 1.45$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{1.45 \times 8.314 \times 323.15}{6.08 \times 10^7} = 64.1(cm^3/mol)$$

$$\text{误差}\delta = \frac{64.1 - 61.87}{61.87} = 3.60\%$$

101

总结1

1、P-V-T相图是EOS的基础，必须掌握相图上和点、线、面，相关概念，相互关系。

- 单相区（V，G，L，S）
- 两相共存区（V/L，L/S，G/S）
- 饱和液相线（泡点线）
- 饱和汽相线（露点线）
- 过热蒸汽
- 过冷液体
- 临界点（T_c、P_c、V_c）
- 临界等温的数学特征 $\left(\partial P/\partial V\right)_{T=Tc} = 0$ $\left(\partial^2 P/\partial V^2\right)_{T=Tc} = 0$
- 超临界流体（$T>T_c$和$P>P_c$）
- 泡点、露点，等温线（$T=T_c$、$T>T_c$、$T<T_c$）

102

总结2

2、状态方程（EOS）的基本用途是P-V-T计算，但更大意义在于作为推算其它性质的模型

- 立方型状态方程由于形式简单，计算方便受到工程上的重视，特别是SRK和PR由于适用汽液两相，可用于汽液平衡计算
- 多常数方程在使用范围和计算准确性方面有优势
- 应用时应根据实际情况和方程特点选择

EOS小结

真实流体Zc =0.23~0.29

	形式	Zc	适合范围	缺点
理想气体	$PV=nRT$	1	压力极低的气体	不适合真实气体
VDW方程	$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$	0.375	同时能计算汽，液两相	准确度低
RK方程	$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)}$	0.333	计算气相体积准确性高，最实用	不能同时用于汽、液两相
PR方程	$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}$	0.307	同时用于汽、液两相，广泛应用	
Virial 方程	$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\cdots$		T<Tc， P < 5MPa的气相	不能同时用于汽、液两相

总结3

3、对应态原理：在相同对比温度、对比压力下，任何气体或液体的对比体积（或压缩因子）是相同的。

- 意义：由于对应态原理的计算更接近于事物的本质，因此流体的性质在对比状态下更便于比较和预测。
- 对比态原理的理念在化工热力学中占有重要位置。存在着对应态关系的不仅有Z性质，还有其它对比热力学性质。但Z是最基本的，是推算其它性质的模型。
- 三参数对比态原理：三参数——T_r,P_r, ω $Z=f(T_r,P_r,\omega)$
- 了解方程的特点和应用范围，学会根据实际情况选择方程。

对比态原理小结

对比态原理分类	方法名称	计算手段	适用范围
两参数对比态原理 $Z=f(P_r,T_r)$	两参数普遍化压缩因子法		适合简单球形流体。不实际使用
三参数对比态原理 $Z=f(T_r,P_r,\omega)$	普遍化维里系数法	$\frac{BP_c}{RT_c}=B^0+\omega B^1$	适合非极性、弱极性流体；中、低压误差<3%。对强极性不适合
	三参数普遍化压缩因子法	$Z=Z^0+\omega Z^1$	同上

ω用处大

总结4

4、真实气体混合物PVT关系的研究思路是将混合物看成一个虚拟的纯物质，得到虚拟特征参数后即可用对比态原理的普遍化方法解之。

（因为普遍化方法只与对比态温度、对比态压力有关，而与物质本身无关）

- 方法混合规则是计算混合物性质中最关键的一步。
- 虚拟临界常数法和普遍化压缩因子图法有所不同。

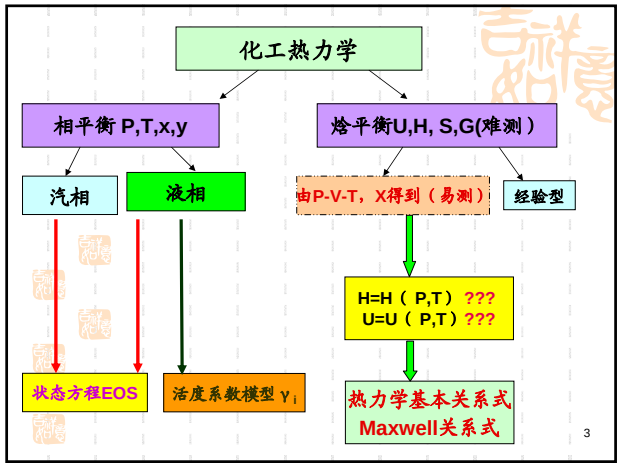
化工热力学
Chemical Engineering Thermodynamics

周　健
华南理工大学 化学与化工学院

1

第三章
纯流体的热力学性质

2



3

焓平衡数据S , H, U, G到底有什么用？

- 1、怎样去除酒精中的甲醇？
- 2、精馏塔的设计
  - 再沸器多大？
  - 需通入多少蒸汽？
- 如何移走放热反应中的热量？移走多少？

总物料衡算 $F+V'+L=V+L'$

热量衡算 $FI_F+V'I_{V'}+LI_L=VI_V+L'I_{L'}$

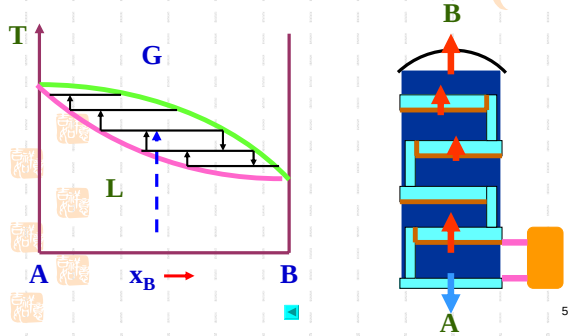
结论：

- 热量衡算是化工反应与分离中最重要的计算。
- 焓平衡数据S , H, U, G是关键的数据。

4

精馏

每一块塔板上均有能量的交换和组成变化



5

第三章内容

§3.1 热力学性质间的关系
§3.2 热力学性质的计算
§3.3 两相系统的热力学性质及热力学图表

6

§3.1 热力学性质间的关系

§3.1.1 热力学基本关系式
§3.1.2 点函数间数学关系式
§3.1.3 Maxwell方程
§3.1.4 热力学偏导数关系式
§3.1.5 热力学基本关系式、热力学偏导数关系式和Maxwell方程的意义
§3.1.6 其它重要的关系式

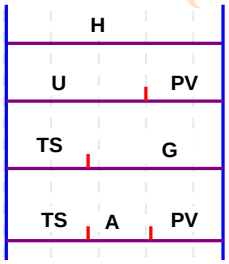
3.1.1 热力学基本关系式

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$
$$dH = TdS + VdP \quad (2)$$
$$dA = -SdT - PdV \quad (3)$$
$$dG = -SdT + VdP \quad (4)$$

复习：热力学定律与热力学基本关系式

状态函数

- 内能 $\Delta U = Q + W$
- 焓 $H = U + PV$
- 自由能 $A = U - TS$
- 自由焓 $G = H - TS$



复习：热力学定律与热力学基本关系式

1)封闭体系 $dU = \delta Q + \delta W$

可逆过程 $dU = dU_{rev} = (\delta Q)_{rev} + (\delta W)_{rev}$

∵ $(\delta Q)_{rev} = TdS$ 和 $(\delta W)_{rev} = -PdV$

∴ $dU = TdS - PdV$

2) ∵ $H = U + PV$, 对其求导得:

$dH = dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP$

∴ $dH = TdS + VdP$

3)同样可得: $dA = -SdT - PdV$

$dG = -SdT + VdP$

3.1.1 热力学基本关系式

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$
$$dH = TdS + VdP \quad (2)$$
$$dA = -SdT - PdV \quad (3)$$
$$dG = -SdT + VdP \quad (4)$$

如何计算U，H，A、G?

1）由公式知U，H，A，$G = f(P, V, T, S)$

2）P、V、T、S中只有两个是独立变量。S不能直接测定，以（T, P）和（T，V）为自变量最有实际意义。

3、若有$S=S(T, P)$和$V=V(T, P)$，就能推算不可直接测量的U，H，A，G。

问题：如何建立$V=V(T, P)$和$S=S(T, P)$？

答案：

1）建立$V=V(T, P)$，用EOS。

2）通过Maxwell关系式建立$S=S(T, P)$，使难测量与易测量联系起来。

§3.1.2 点函数间数学关系式

设Z为x，y的连续函数，则

$$dZ=\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy \qquad (5)$$

$$=Mdx+Ndy$$

如果x，y，z都是点函数（状态函数），则据全微分的必要条件，有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y=\frac{\partial^2 Z}{\partial x\partial y} \qquad (6)$$

§3.1.3 Maxwell方程

将(6)式应用于式(1)-(4)得Maxwell关系式(7)-(10)

$dG=-SdT+VdP$ (1) $\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (7)

$dU=TdS-PdV$ (2) $\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ (8)

$dH=TdS+VdP$ (3) $\rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ (9)

$dA=-SdT-PdV$ (4) $\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (10)

Maxwell关系式特点是将难测的量用易测的量代替。如 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ 用 $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 代；用 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 代 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ；建立了$S=S(T,P)$。

§3.1.4 热力学偏导数关系式

$dU=TdS-PdV$

$dH=TdS+VdP$

$dA=-SdT-PdV$

$dG=-SdT+VdP$

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \qquad (15)$$

$$-P=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \qquad (16)$$

$$V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \qquad (17)$$

$$-S=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (18)$$

§3.1.5 热力学基本关系式、偏导数关系式和Maxwell方程的意义

- 描述单组分体系的8个热力学量P，V，T，U，H，S，A，G每3个均可构成一个偏导数，总共可构成336个偏导数。

$$P_8^3=8\times7\times6=336$$

- 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
  - （2）由量热实验测定的偏导数

（1）由PVT实验测定的偏导数

体积（热）膨胀系数 $\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

等温压缩系数 $\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

热压力系数 $\gamma=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

$\frac{\beta}{\kappa\gamma}=-1$

其中两个是独立的

（2）由量热实验测定的偏导数

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=C_P \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$$

由于 $dS=dQ_R/T$；$dQ_p=dH$；$dQ_V=dU$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{C_P}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T}$$

其它106个偏导数不能直接实验测定。

- 106个不可测偏导数应用时必须将与6个可测的偏导数联系起来。
- 纽带：热力学基本方程和偏导数关系式和Maxwell方程！

§3.1.6 其它重要的关系式

1、欧拉连锁式（循环关系式）

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y\cdot\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z\cdot\left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X=-1 \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-1$$

2、热容关系式

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\overset{\text{理气}}{=}R$$

$$C_p/C_V=?$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \qquad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

19

4.纯物质的C_p和 C_V的关系

$$C_{p,m}-C_{V,m}=(\frac{\partial H}{\partial T})_p-(\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

$$(H=U+pV)=(\frac{\partial U}{\partial T})_p-(\frac{\partial U}{\partial T})_V+p(\frac{\partial V}{\partial T})_p \qquad \text{---(1)}$$

令$U=f(T,p)$

$$dU=(\frac{\partial U}{\partial T})_p dT+(\frac{\partial U}{\partial p})_T dp$$

令$U=f(T,V)$

$$dU=(\frac{\partial U}{\partial T})_V dT+(\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$$

令 $V=f(T,p)$

$$dU=(\frac{\partial U}{\partial T})_V dT+(\frac{\partial U}{\partial V})_T\left[(\frac{\partial V}{\partial T})_p dT+(\frac{\partial V}{\partial p})_T dp\right]$$

$$dU=(\frac{\partial U}{\partial T})_p dT+(\frac{\partial U}{\partial p})_T dp$$

$$dU=\left[(\frac{\partial U}{\partial T})_V+(\frac{\partial U}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_p\right]dT+(\frac{\partial U}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial p})_T dp$$

比较系数 $(\frac{\partial U}{\partial T})_p-(\frac{\partial U}{\partial T})_V=(\frac{\partial U}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

代入(1)式: $C_p-C_V=\left[(\frac{\partial U}{\partial V})_T+p\right](\frac{\partial V}{\partial T})_p$

此关系适用于任何纯物质

倒易规则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y=1$$

或 $$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$$

循环规则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-1$$

若$Z=f(x,y)$，且Z有连续的二阶偏微商，

则必有**欧拉规则**:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x=\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

即 $$\frac{\partial^2 Z}{\partial x\partial y}=\frac{\partial^2 Z}{\partial y\partial x}$$

或 **dZ = M(x,y)dx + N(x,y)dy**

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

例: 试计算在0.1013MPa下，液态汞由275K恒容加热到277K时所产生的压力。

解：根据题意应先求出 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

由欧拉连锁式可知 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-1$

$$\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P;\quad \kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}=\frac{\beta V}{\kappa V}=\frac{\beta}{\kappa}=\frac{0.00018}{0.0000385}=4.675\,MPa$$

查手册知液态汞的 $\beta=0.00018K^{-1}$; $\kappa=0.0000385MPa^{-1}$

$$\Delta P=4.675\Delta T=4.675\times(277-275)=9.35\,MPa$$

$$P=P_0+\Delta P=0.1013+9.35=9.45\,MPa$$

24

§3.2 热力学性质的计算

- §3.2.1 焓、熵、内能的普遍关系
  - §3.2.1.1 焓的普遍关系
  - §3.2.1.2 熵的普遍关系
  - §3.2.1.3 内能的普遍关系
- §3.2.2 焓、熵的计算

25

§3.2.1 焓、熵、内能的普遍关系

§3.2.1.1 焓（Enthalpy)的普遍关系

1. 焓随温度的变化

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p \qquad (1)$$

2. 焓随压力的变化

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = ?$$

26

$$\because dH = TdS + VdP \qquad (2)$$

上式两边同除以dP，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \qquad (3)$$

∵由麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (4)$$

27

将式（4）代入式（3），得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = (1-\beta T)V \qquad (5)$$

3. 焓随温度和压力的变化

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

将(1),(5)代入上式，最后得:

$$dH = C_p dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP = C_p dT + V(1-\beta T)\,dP \qquad (6)$$

EOS

理想气体的等压热容有实验值!!!

难测的H通过（6）式，与易测的PVT联系了起来!

28

§3.2.1.2 熵（Entropy)的普遍关系

1.熵随温度的变化

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = ?$$

$$\because dH = TdS + VdP \qquad (2)$$

式（2）两边除以dT

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \qquad (7)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \qquad (8)$$

29

2. 熵随压力的变化

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = ? \qquad (9)$$

由麦克斯韦关系式，得 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ （10）

3. 熵随温度和压力的变化

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

最后得: $dS = \frac{C_p}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP = \frac{C_p}{T}dT - \beta V dP \qquad (11)$

EOS

理想气体的等压热容有实验值!!!

难测的S通过（11）式，与易测的PVT联系了起来!

30

例1: 理想气体从T_1,P_1变到T_2,P_2，求熵变Δ S。

解：可以把这种变化看成是两步进行：

- （1）恒压过程：在压力P_1下，温度T_1变到T_2
- （2）恒温过程在温度T_2下，压力从P_1压缩到P_2.

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

$$\therefore \Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}dT-\int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{R}{P}\right)_p dP$$

由于理想气体 $V=\frac{RT}{P}$

$$=C_p\ln\frac{T_2}{T_1}-R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

- 如果气体为真实气体，并可以用van der waals状态方程表达，则Δ S为多少？

§3.2.1.3 内能(Internal Energy)的普遍关系

内能随温度和体积的变化

$$dU=C_V dT-[P-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V]dV \qquad (12)$$

理想气体的等容热容有实验值!!!

难测的U通过（11）式，与易测的PVT联系了起来！

EOS

- 从以上的讨论可知，要计算流体的热力学性质，首先必须具备下列两类数据。

1. 理想气体状态的热容数据C_P,C_V
2. PVT数据，包括气体、饱和蒸汽和液体的PVT关系.

例2：用Van der Waals方程，求dU的表达式。

解：$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$ → $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$

$$\therefore dU=C_V dT-[P-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V]dV$$

$$=C_V dT-[\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}-T\frac{R}{V-b}]dV=C_V dT+\frac{a}{V^2}dV$$

例3：证明状态方程

p(V-b)=RT表达的流体：

(a)等温下，C_p与压力无关；

(b)在一个等焓变化过程中，温度是随压力的下降而上升。

解：a. $(\frac{\partial C_p}{\partial P})_T=-T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_P$

$(\frac{\partial V}{\partial T})_P=\frac{R}{P};\quad (\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_P=0$

$\therefore (\frac{\partial C_p}{\partial P})_T=0$

b.解法1: $dH=C_p dT+[V-T(\frac{\partial V}{\partial T})_P]dP$

$=C_p dT+[V-T\frac{R}{P}]dP=0$

$C_p dT+bdP=0$

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=-\frac{b}{C_P}\quad \because b>0;C_P>0\ \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=-\frac{b}{C_P}<0$

解法2：欧拉连锁式

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y\cdot\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z\cdot\left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X=-1 \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H\cdot\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T\cdot\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=-1$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+V=-T\bullet\frac{R}{P}+V$$

p(V-b)=RT

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=-\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}=-\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_P}=\frac{-V+T\bullet\frac{R}{P}}{C_p}=\frac{-V+V-b}{C_p}=\frac{-b}{C_p}$$

$\because b>0;C_P>0 \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=-\frac{b}{C_P}<0$

§3.2.2 焓、熵的计算

一、参比态的选择

二、剩余性质的引入

三、剩余性质M^R的计算

①普遍化维里系数法

②普遍化压缩因子法

四、真实气体焓、熵的计算

五、真实气体的焓变和熵变

六、偏离函数与剩余性质的关系

§3.2.2 焓、熵的计算

$$dH = C_p dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$$

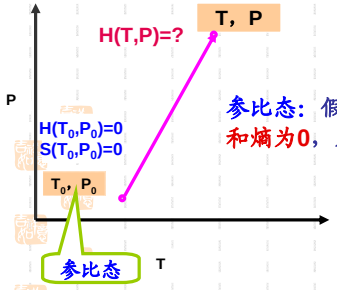
- 物化——焓变、熵变
- 化工热力学——为了工程方便，需要绝对熵S、绝对熵H的计算。
  - 犹如“海拔高度”的概念

$$H_{T,P} - H_{参比态} = \int_{参比态}^{T} C_p dT + \int_{参比态}^{P} [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$$

参比态如何选择?

§3.2.2 焓、熵的计算

一. 参比态的选择



参比态：假设物质某状态下的焓和熵为0，则此状态为参比态。

一. 参比态的选择

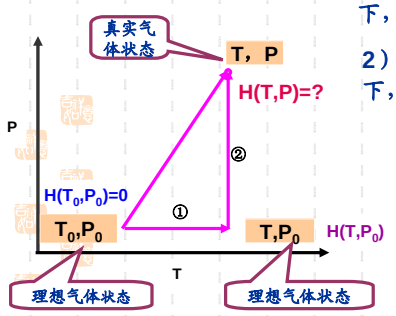
- 参比态的选择规则：
  - 参比态的压力P_0应足够低。
- 通常采用的二种参比态
  1. 某一物质在熔点时的饱和液体(T_m，P_s)
     - 例如水蒸气中以0℃的水为参比态，参比压力为0℃时的饱和蒸汽压P_s(0.611MPa)。
  2. 某一物质在正常沸点的饱和液体(T_b，1atm)
     - 如轻烃类

§3.2.2 焓、熵的计算

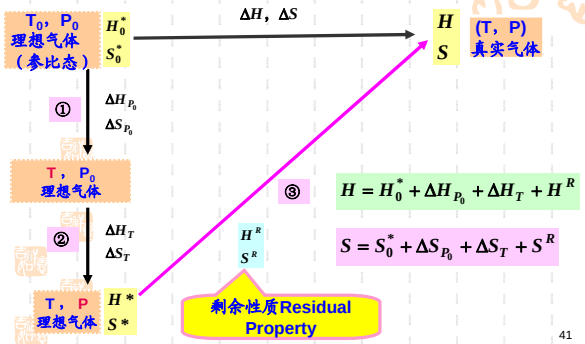
怎么算H(T,P)=?

1）理想气体状态下，T的影响

2）再在等T条件下，考虑P的影响



二、剩余性质的引入



二、剩余性质的引入

定义：剩余性质（Residual Property）是指气体真实状态下的热力学性质M与同一T，P下当气体处于理想状态下热力学性质M^*之间的差额。

剩余性质M^R可用下式表示：

$$M^R = M - M^*$$

T、P 真实气体状态

T、P 理想气体状态（虚拟状态）

M=V，U，H，S，A，G，C_P，C_V

二、剩余性质的引入

- 必须注意：既然气体在真实状态下，那么在相同T和P下，气体状态不可能处于理想状态。
- 所以剩余性质是一个假想的概念，用此概念找出真实状态与假想的理想状态之间热力学性质的差额。
- 这是热力学处理问题的方法。

$$M = M^* + M^R$$

真实气体状态　理想气体状态　• 对理想气体函数的校正 • 取决于PVT数据

$$M^R = M - M^*$$

- 在等温的条件下将上式对 P 微分

$$\left(\frac{\partial M^R}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial M^*}{\partial P}\right)_T$$

- 等温时的状态变化，可以写成

$$dM^R = \left[\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial M^*}{\partial P}\right)_T\right]dP \quad (\text{等T})$$

$$M^R = (M^R)_0 + \int_{P_0}^{P}\left[\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial M^*}{\partial P}\right)_T\right]dP \quad (\text{等T})$$

$$P_0 \to 0, \quad (H^R)_0 \to 0, \quad (S^R)_0 \to 0$$

三、剩余性质M^R的计算

1、计算的基本方程

$$1)V^R = V - V^* = V - \frac{RT}{P}$$

$$2)H^R = H - H^*$$

T一定下，对P求导

$$\left(\frac{\partial H^R}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial H^*}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\int_{(H^R)_0}^{H^R} dH^R = \int_{P_0}^{P}[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

当$P_0 \to 0$,状态→理想气体

$(H^R)^* \to 0$

$$H^R = \int_0^P [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

$$3)S^R = S - S^*$$

$$S^R = \int_0^p [\frac{R}{p} - (\frac{\partial V}{\partial T})_p]dp$$

2、 H^R和S^R的压缩因子表达式

用压缩因子表示

$$V = \frac{ZRT}{P};$$

$$\text{所以}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{ZR}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$$

$$H^R = \int_0^P [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

$$H^R = -RT^2\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P}$$

$$S^R = \int_0^p [\frac{R}{p} - (\frac{\partial V}{\partial T})_p]dp$$

$$\frac{S^R}{R} = -\int_0^p [(Z-1) + T(\frac{\partial Z}{\partial T})_p]\frac{dp}{P}$$

$$H^R = \int_0^P [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

$$= -RT^2\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P}$$

$$S^R = \int_0^p [\frac{R}{p} - (\frac{\partial V}{\partial T})_p]dp$$

$$= -\int_0^p [(Z-1) + T(\frac{\partial Z}{\partial T})_p]\frac{dp}{P}$$

1、状态方程法

2、实验数据（繁琐）

3、普遍化方法

①普遍化压缩因子法

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

②普遍化维里系数法

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$

3、用状态方程计算

常用的状态方程中均把P表示成V，T的函数，而不是把V表示成P和T的函数，

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

故不易使用下式

$$H^R = H - H^* = \int_0^P [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

进行计算，需重新导出以P为显函数的微分和积分式

$\because H = U + PV$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial V}\right]_T \quad (1)$$

又 $\because dU = TdS - PdV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial V}\right]_T \quad (3)$$

对式（3）积分，得

$$(H_2 - H_1)_T = \int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV + (P_2V_2 - P_1V_1) \quad (4)$$

$$(H_2 - H_1)_T = \int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV + (P_2V_2 - P_1V_1) \quad (4)$$

若P以R-K方程代入，且

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{0.5a}{T^{1.5}V(V+b)}$$

50

$$(H_2 - H_1)_T = \int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV + (P_2V_2 - P_1V_1) \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{0.5a}{T^{1.5}V(V+b)} \qquad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

则 $(H_2 - H_1)_T = \int_{V_1}^{V_2}[\frac{RT}{V-b} + \frac{0.5aT}{TV(V+b)} - \frac{RT}{V-b}$

$$+ \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}]dV + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$= \int_{V_1}^{V_2}[\frac{0.5aT}{T^{1.5}V(V+b)} + \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}]dV$$

$$+ (P_2V_2 - P_1V_1)$$

51

$$= \int_{V_1}^{V_2}\frac{1.5a}{T^{0.5}V(V+b)}dV + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$= \frac{1.5a}{bT^{0.5}}\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V-b}\right)dV + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$= \frac{1.5a}{bT^{0.5}}\left(\ln\frac{V_2}{V_2+b} + \ln\frac{V_1+b}{V_1}\right) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

气体状态“2”是感兴趣的状态，状态“1”是压力为0时的理想气体状态，则：

$$\therefore \lim_{V_1\to\infty}\left(\ln\frac{V_1+b}{V_1}\right) = 0;$$

$$(P_2V_2 - P_1V_1) = ZRT - RT = RT(Z-1)$$

$H_1 \to H^*$

52

$$\therefore (H - H^*)_T = \frac{1.5a}{bT^{0.5}}\ln\frac{V}{V+b} + RT(Z-1) \quad (5)$$

$$\text{或}\frac{(H - H^*)_T}{RT} = \frac{1.5a}{bRT^{1.5}}\ln\frac{V}{V+b} + (Z-1) \quad (6)$$

$$\because \frac{a}{R^2T^{2.5}} = A^2; \quad \frac{b}{RT} = B; \quad \frac{b}{V} = h = \frac{BP}{Z}$$

$$\frac{(H - H^*)_T}{RT} = -\frac{3}{2}\frac{A^2}{B}\ln(1+h) + Z - 1$$

$$= Z - 1 - \frac{3}{2}\frac{A^2}{B}\ln(1+\frac{BP}{Z}) \quad (7)$$

由T，P用R-K方程求得Z，A^2，B，再用式（7）求出等温焓变。为了计算简便，已制成图。

53

例3-2 从文献[1]得知在633.15K，98.06kPa时水的焓为57496.72J·mol，试应用RK方程求算在633.15K，9806kPa下的焓值。（文献实验值为5.345×10^4J·mol

[解]： 从附录2 查得T_c=647.1K，p_c=22048.3kPa。由于水是极性物质，如果按照原始的RK方程中所用的参数计算会有较大的偏差。最近曾有把RK方程用于极性物质的报导（文献[2]）。

54

当 $T_r=\frac{633.15}{647.1}=0.978$ 时，从文献[2]中查得Ω_a=0.43808，Ω_b=0.08143。

$$a=\Omega_a\cdot\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c}=0.4381\times\frac{8314.73^2\times647.1^{2.5}}{22048}$$
$$=1.463\times10^{10}\,kPa\cdot cm^6\cdot K^{0.5}\cdot mol^{-2}$$
$$b=\Omega_b\frac{RT_c}{p_c}=0.0814\times\frac{8314.73\times647.1}{22048}$$
$$=19.864cm^3\cdot mol^{-1}$$

代入$p=9806.0$

$$=\frac{633.15\times8314.73}{V-19.864}-\frac{1.463\times10^{10}}{633.15^{0.5}V(V+19.864)}$$

解得$V=431.2cm^3\cdot mol^{-1}$

故其压缩因子为

$$Z=\frac{pV}{RT}=\frac{9806.0\times431.2}{8314.73\times633.15}=0.803$$

由（7）式得$\frac{(H-H^*)_T}{RT}=Z-1-\frac{3}{2}\frac{A^2}{B}\ln(1+\frac{BP}{Z})$

$$\frac{b}{V}=\frac{Bp}{Z}=\frac{bp}{ZRT}=\frac{19.864\times9806.23}{0.803\times8314.73\times633.15}=0.0461$$
$$\frac{A^2}{B}=\frac{a}{bRT^{1.5}}=\frac{1.463\times10^{10}}{19.864\times8314.73\times633.15^{1.5}}=5.56$$
$$\frac{(H-H^*)_T}{RT}=(0.803-1-\frac{3}{2}\times5.56)\ln(1+0.0461)=-0.571$$
$$(H-H^*)_T=-0.571\times8.3196\times633.15=-3007.76J\cdot mol^{-1}$$
$$H=H^*-3007.76=57496.72-3007.76=5.449\times10^4\,J\cdot mol^{-1}$$

从文献知：$H=5.345\times10^4\,J\cdot mol^{-1}$

$$误差\%=\frac{5.449\times10^4-5.345\times10^4}{5.345\times10^4}\times100\%=1.95\%$$

4、由普遍化计算H^R和S^R

1）普遍化压缩因子法

$$H^R=-RT^2\int_0^P\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{P}\quad(1)$$

普遍化压缩因子 $Z=Z^0+\omega Z^1\quad(2)$

由于$P=P_CP_r$；$T=T_CT_r$

$dP=P_CdP_r$；$dT=T_CdT_r$；

借助上章“三参数对比态原理”的思路，将(1)写成(2)的形式。

2）普遍化维里系数法

1）普遍化压缩因子法

$$H^R=-RT^2\int_0^P\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{P}\quad(1)$$

$P=P_CP_r$；$T=T_CT_r$

$dP=P_CdP_r$；$dT=T_CdT_r$；

$$Z=Z^0+\omega Z^1\quad(2)$$

$$(\frac{\partial Z}{\partial T_r})_{P_r}=(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r})_{P_r}+\omega(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r})_{P_r}\quad(3)$$

$$\frac{H^R}{RT_c}=-T_r^2\int_0^{P_r}\left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r}\frac{dP_r}{P_r}-\omega\int_0^{P_r}\left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r}\frac{dP_r}{P_r}\quad(4)$$

$\frac{(H^R)^0}{RT_c}$　$\frac{(H^R)^1}{RT_c}$

则$\frac{H^R}{RT_c}=\frac{(H^R)^0}{RT_c}+\omega\frac{(H^R)^1}{RT_c}$

1）普遍化压缩因子法

则$\frac{H^R}{RT_c}=\frac{(H^R)^0}{RT_c}+\omega\frac{(H^R)^1}{RT_c}$

$\frac{(H^R)^0}{RT_c}\sim T_r,P_r$的图（图2-9）

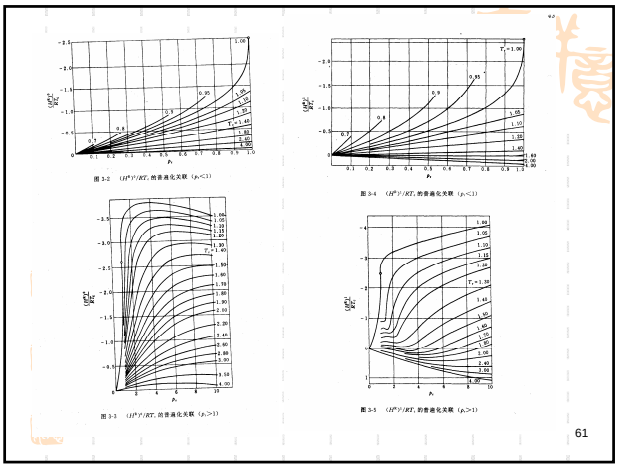
$\frac{(H^R)^1}{RT_c}\sim T_r,P_r$的图（图2-10）

同理$\frac{S^R}{R}=\frac{(S^R)^0}{R}+\omega\frac{(S^R)^1}{R}$

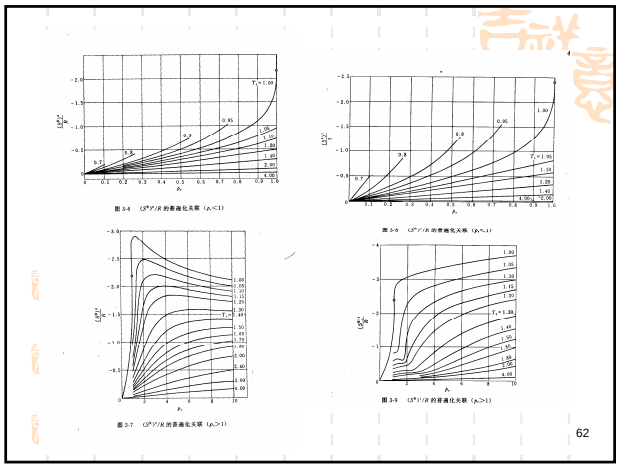
$\frac{(S^R)^0}{R}\sim T_r,P_r$的图（图2-11）

$\frac{(S^R)^1}{R}\sim T_r,P_r$的图（图2-12）

特点：只要知道T_r，P_r，ω，就可求出H^R和S^R



61



62

2）普遍化维里系数法

$$Z \approx 1+\frac{BP}{RT}=1+\frac{BP_c}{RT_c}\cdot\frac{P_r}{T_r}$$

$$\frac{BP_c}{RT_c}=B^0+\omega B^1$$

$$Z=1+B^0\cdot\frac{P_r}{T_r}+\omega B^1\cdot\frac{P_r}{T_r}$$

63

$$H^R=-RT^2\int_0^P\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{P}$$

$$Z=1+B^0\cdot\frac{P_r}{T_r}+\omega B^1\cdot\frac{P_r}{T_r}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{Pr}=P_r\left(\frac{dB^0/dT_r}{T_r}-\frac{B^0}{T_r^2}\right)+\omega P_r\left(\frac{dB^1/dT_r}{T_r}-\frac{B^1}{T_r^2}\right)$$

$$\frac{H^R}{RT_c}=P_r[B^0-T_r\frac{dB^0}{dT_r}+\varpi(B^1-T_r\frac{dB^1}{dT_r})]$$

$$\frac{S^R}{R}=-\int_0^P[(Z-1)+T(\frac{\partial Z}{\partial T})_p]\frac{dp}{P}$$

同理 $\frac{S^R}{R}=-P_r(\frac{dB^0}{dT_r}+\varpi\frac{dB^1}{dT_r})$

64

$$\frac{H^R}{RT_c}=P_r[B^0-T_r\frac{dB^0}{dT_r}+\varpi(B^1-T_r\frac{dB^1}{dT_r})]$$

$$\frac{S^R}{R}=-P_r(\frac{dB^0}{dT_r}+\varpi\frac{dB^1}{dT_r})$$

$$B^0=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}\qquad \frac{dB^0}{dT_r}=\frac{0.675}{T_r^{2.6}}$$

$$B^1=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}\qquad \frac{dB^1}{dT_r}=\frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

第二章所学P.15

只要知道 T_r, P_r, ω, 就可求出 H^R 和 S^R

65

普遍化方法计算H^R和S^R小结

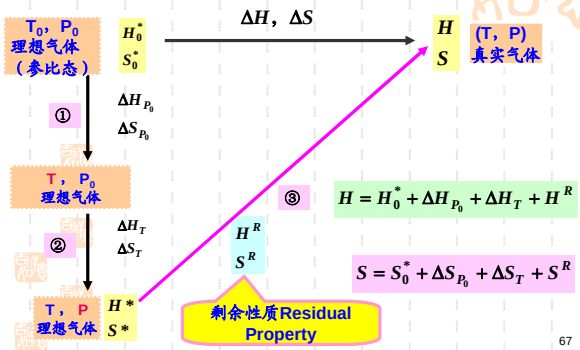
1、普遍化方法
- 普遍化压缩因子法
- 普遍化维里系数法

2、普遍化方法特点
- 只要知道T_r，P_r，ω，就可求出H^R和S^R

3、普遍化方法适用范围
- 普遍化压缩因子法和普遍化维里系数法的适用范围同图2-7

66

四、真实气体焓、熵的计算



67

$H = H_0^* + \Delta H_{P_0} + \Delta H_T + H^R$　　$S = S_0^* + \Delta S_{P_0} + \Delta S_T + S^R$

$\because \Delta H_{P_0} = \int_{T_0}^{T} C_P dT;\quad \Delta H_T = 0$　　$\because \Delta S_{P_0} = \int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{T} dT;\quad \Delta S_T = \int_{P_0}^{P} \frac{R}{P} dP$

理想气体等压焓变　理想气体等温焓变　理想气体等压熵变　理想气体等温熵变

$\therefore H = H_0^* + \int_{T_0}^{T} C_P dT + H^R$　　$\therefore S = S_0^* + \int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{T} dT - R\ln\frac{P}{p_0} + S^R$

C_P——理想气体的等压热容，有实验值!!!

68

例5： 从文献得知在633.15K，98.06kPa时水的焓为57496.72J·mol，试应用普遍化方法求算在633.15K，9806kPa下的焓值。（文献实验值为5.345x10⁴J·mol）

[解] $T_r = \frac{633.15}{647.1} = 0.978$

$p_r = \frac{9806.23}{22048.32} = 0.445$

$\omega = 0.344$

说明：根据图2-7，此例应使用普遍化维里系数法，但作为例子，本例还示范了普遍化压缩因子法的算法。

69

①普遍化压缩因子法（图3-2~3-5）

$T_r = 0.978$
$p_r = 0.445$
$\omega = 0.344$

$\frac{(H^R)^0}{RT_c} = -0.52;\quad \frac{(H^R)^1}{RT_c} = -0.60$

$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega\frac{(H^R)^1}{RT_c}$　（1）

$\frac{H^R}{RT_c} = -0.52 - 0.344 \times 0.60 = -0.7264$

$H^R = -0.7264 \times 8.314 \times 647.1 J \cdot mol^{-1}$
$= -3908.24 J \cdot mol^{-1}$

$H = H_0^* + \Delta H_T - \Delta H^{'} = H_0^* + H^R$

已知$H_0^* = 57496.72 J \cdot mol^{-1}$

$\therefore H = 57496.72 - 3908.04 = 53588.7 J \cdot mol^{-1}$

633.15K，9806kPa 真实气体 H
H^R
633.15K，9806kPa 理想气体
$\Delta H_T = 0$
633.15K，98.06kPa 理想气体 H_0=57496.72J·mol

70

从文献知：$H = 5.345 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$

误差% $= \frac{5.3588 \times 10^4 - 5.345 \times 10^4}{5.345 \times 10^4} \times 100\% = 0.26\%$

②普遍化维里系数法

$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} = 0.7152$　　$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.3542$

$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} = 0.8105$　　$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = -0.04984$

$\frac{H^R}{RT_c} = P_r[B^0 - T_r\frac{dB^0}{dT_r} + \varpi(B^1 - T_r\frac{dB^1}{dT_r})]$
$= 0.455[(-0.3542 - 0.978 \times 0.7152) + 0.344(-0.04985 - 0.978 \times 0.8105)]$
$= -0.6113$

$H^R = RT \times 0.6250$
$= 8.314 \times 633.15 \times 0.6113 = -3217.8 J.mol^{-3}$

$H = H_0^* + \Delta H_T + H^R = H_0^* + H^R$

已知$H_0^* = 57496.72 J \cdot mol^{-1}$

$\therefore H = 57496.72 - 3217.8 = 54278.89 J \cdot mol^{-1}$

从文献知：$H = 5.345 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$

误差% $= \frac{5.428 \times 10^4 - 5.345 \times 10^4}{5.345 \times 10^4} \times 100\% = 1.55\%$

72

例6：已知在298.15K，101.33kPa下 CO_2的理想气体状态的绝对熵为 213.79J·mol^{-1}·K^{-1}，其理想气体的等压热容为：

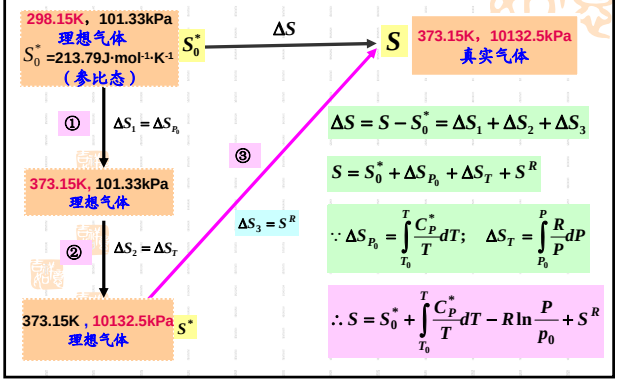
$$Cp = 22.258 + 5.981\times10^{-2}T - 3.501\times10^{-5}T^2 + 7.465\times10^{-9}T^3$$

试求：

1）在373.15K和10132.5kPa下的气态CO_2的绝对熵。（已知S的文献值为177.75J·mol^{-1}·K^{-1}。）

2）求373.15K和10132.5kPa下，H,V,U,A,G(讲一下思路)

解：



$$S = S_0^* + \int_{T_0}^{T} \frac{C_P^*}{T} dT - R\ln\frac{P}{p_0} + S^R$$

$$= 213.79 + \int_{298.15}^{373.15} \frac{1}{T}(22.258 + 5.981\times10^{-2}T - 3.501\times10^{-5}T^2 + 7.465\times10^{-9}T^3)\,dT - 8.314\ln\frac{10132.5}{101.33} + S^R$$

剩余熵可以用与例5相同的方法得到

$T_r = 1.227$
$p_r = 1.374$
$\omega = 0.225$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega\frac{(S^R)^1}{R}$$

1、S=178.25J·mol^{-1}·K^{-1}　　文献值为177.75J·mol-1·K-1

$$\text{误差}\% = \frac{178.25 - 177.75}{177.75}\times100\% = 0.28\%$$

2）如何求H,V,U,A,G(讲一下思路)

H:如例5

V: 第二章

- V=ZRT/P

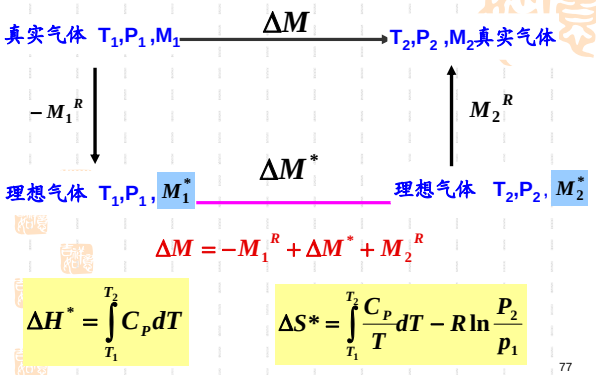
普遍化压缩因子 $Z = Z^0 + \omega Z^1$

U=H-PV

A=U-TS

G=H-TS

五、真实气体的焓变和熵变



$$\Delta M = -M_1^R + \Delta M^* + M_2^R$$

$$\Delta H^* = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$\Delta S^* = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - R\ln\frac{P_2}{p_1}$$

§3.3 两相系统的热力学性质及热力学图表

§3.3.1 两相系统的热力学性质

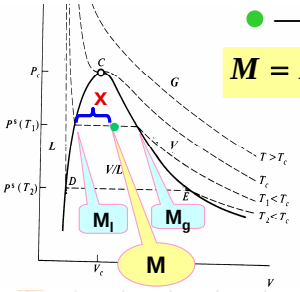
§3.3.2 热力学性质图表

- 水蒸汽特性表
- TS图

§3.3 两相系统的热力学性质及热力学图表

- 热力学性质表示法
  - 方程式（便于数学计算、准确、计算量大，如EOS，前面的焓、熵计算）；
  - 表（精确，但需内插）
  - 图（直观，数据粗糙）
    - 解决热机、制冷、压缩机工质状态变化的有关问题。

§3.3.1 两相系统的热力学性质



● — 系统所处两相状态点

$$M = M_l(1-x) + M_g x$$

（x — 干度。$0 \le x \le 1$ 指饱和蒸汽在湿蒸汽中所占的*mol*或*wt*）

$$M = V, U, H, S, A, G, C_V, C_P, \cdots$$

3.3.1 两相系统的热力学性质

$$M = M_l(1-x) + M_g x$$
$$= M_l + x(M_g - M_l) = M_g$$

x为气相的质量分数(品质或干度)；M为单位质量的某一热力学性质；M_l为单位质量饱和液体的热力学性质；M_g为单位质量饱和蒸汽的热力学性质。

x = 0 时为饱和液体，M =M_l

x = 1 时为饱和蒸汽，M =Mg

0< x < 1 时为汽液混合物

§3.3.2 热力学性质图、表

纯物质常用图、表

1、纯物质：水、水蒸气、氨、空气、氟里昂

2、纯物质常用表

- 饱和水及水蒸气表（附录五-A，B分别按T，P排列。p157）
- 过热水蒸气 (附录五-C，p159)
- 过冷水 (附录五-D，p162)

水蒸气表

- 国际上规定，以液体水的三相点为计算基准。水的三相点参数为：

$$T = 273.16K$$
$$P = 611.2P_a$$
$$V = 0.00100022m^3/kg$$

规定三相点时液体水内能和熵值为零

$$H = U + PV = 0 + 611.2 \times 0.00100022 \times 10^{-3}$$
$$= 0.000614kJ/kg$$

3、过热度与过冷度的定义

- ①一定压力P下，蒸汽的过热度=$(T_{汽} - T_{饱})_P$
- ②一定压力P下，水的过冷度=$(T_{饱} - T_{水})_P$
- $T_{饱}$——P下，饱和蒸汽温度。
- 例1：1atm下，$T_{饱}$=100^{0}C，水温为60^{0}C，则水的过冷度为40^{0}C。
- 例2：10atm下，$T_{饱}$=180^{0}C，水温为60^{0}C，则水的过冷度为120^{0}C。

例7 已知50℃时测得某湿蒸汽的质量体积为1000cm³ g⁻¹，问其压力多大？单位质量的U、H、S、A和G函数各是多少？

解：

50℃时水的饱和汽、液相性质

性质 M	饱和液相，M_l	饱和汽相，M_g
P^s / MPa	0.01235	
V / cm³·g⁻¹	1.0121	12032
U / J g⁻¹	209.32	2443.5
H / J.g⁻¹	209.33	2592.1
S / J g⁻¹K⁻¹	0.7038	8.0763

对于湿蒸汽，最重要的是先得到x

$$V = V_l(1-x)+V_g x$$

$$x = \frac{V-V_l}{V_g-V_l} = \frac{1000-1.0121}{12032-1.0121} = 0.0803$$

$$U = U_l(1-x)+U_g x$$

$$= 209.32\times0.91697 + 2443.5\times0.08303 = 394.82 Jg^{-1}$$

$$H = H_l(1-x)+H_g x$$

$$= 209.33\times0.91697 + 2592.2\times0.08303 = 407.18 Jg^{-1}$$

$$S = S_l(1-x)+S_g x$$

$$= 0.7038\times0.91697 + 8.0763\times0.08303 = 1.3159 Jg^{-1}K^{-1}$$

$$A = U - TS$$

$$= 394.82 - 323.15\times1.3159 = -30.413 Jg^{-1}$$

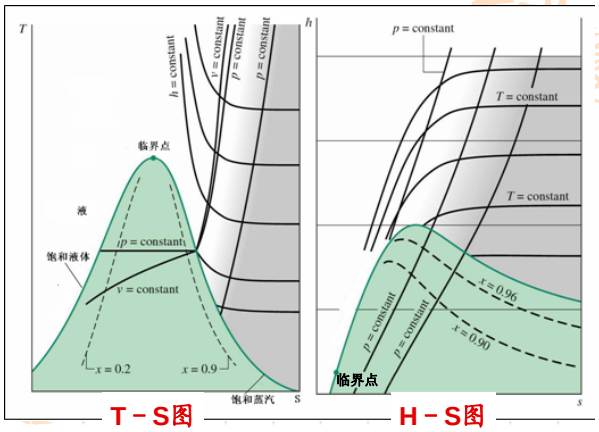
$$G = H - TS$$

$$= 407.18 - 323.15\times1.3159 = -18.053 Jg^{-1}$$

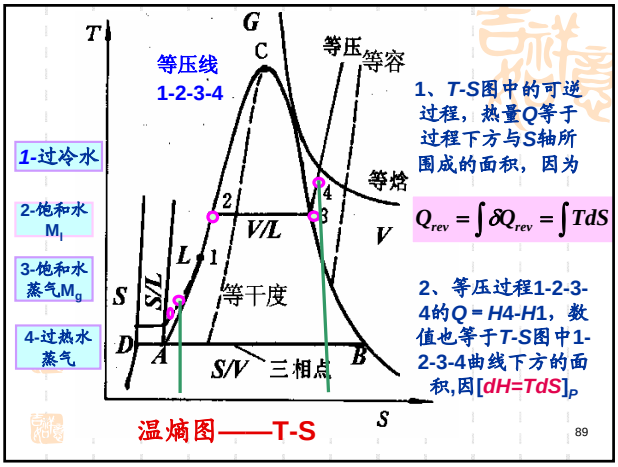
§3.3.2 热力学性质图、表

4、纯物质常用图：

- 温熵图——T－S　　绝热可逆膨胀（等熵）
- 压焓图——lnP － H　　绝热节流膨胀（等焓）
- 焓熵图（Mollier图）——H－S



T－S图　　H－S图



1、*T-S*图中的可逆过程，热量*Q*等于过程下方与*S*轴所围成的面积，因为

$$Q_{rev} = \int \delta Q_{rev} = \int TdS$$

2、等压过程1-2-3-4的*Q* = *H*4-*H*1，数值也等于*T-S*图中1-2-3-4曲线下方的面积，因[*dH=TdS*]$_P$

温熵图——T-S

例8：将下列纯物质经历的过程表示在p－V，T-S图上：

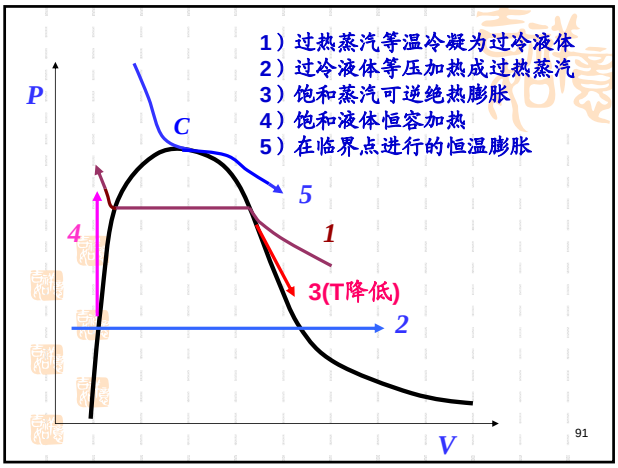
1）过热蒸汽等温冷凝为过冷液体；

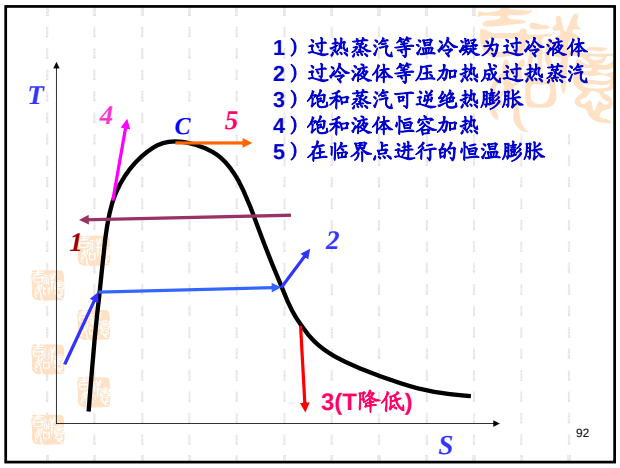
2）过冷液体等压加热成过热蒸汽；

3）饱和蒸汽可逆绝热膨胀；

4）饱和液体恒容加热；

5）在临界点进行的恒温膨胀





例9 将4MPa，过热度150^{0}C的蒸汽，经绝热可逆膨胀降压到50kPa。将过程定性地表示在*T*-*S*图上。若该过程在封闭体系中进行，试计算体系对外所作功是多少？

解题思路：

1）初态

$T_1,P_1 \longrightarrow H_1,S_1,V_1,U_1$

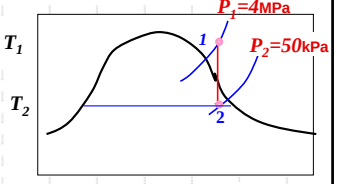
2）终态

绝热可逆膨胀=等S过程

$S_2=S_1$，

$S_2+P_2 \longrightarrow T_2,\ V_2,\ H_2,\ U_2$

3）封闭体系，绝热过程的功



T-*S*图上的等熵膨胀 *S*

方法1：$W=\Delta U=U_2-U_1$

方法2：$W=\Delta U=[\Delta H-\Delta(PV)]$

$=H_2-H_1+P_1V_1-P_2V_2$

1、初态：

1）蒸汽的过热度=$(T_{汽}-T_{饱})_P$= 150^{0}C；

2）P_1 =4MPa的饱和蒸汽温度应为T_1=250.4^{0}C

所以

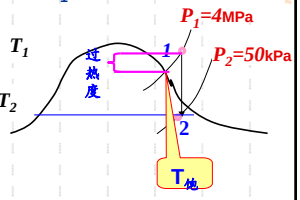
T_1=250.4+150=400.4^{0}C

3）查4MPa，400.4^{0}C下的过热蒸汽状态

S_1=6.7703 kJ/(kg.K);

V_1=73.46 cm^3/g,

H_1=2920.6 kJ/kg;



T-*S*图上的等熵膨胀

94

2、终态

1) 绝热可逆膨胀=等S过程；$S_2=S_1$=6.7703 kJ/(kg.K);

2) 查50kPa 的饱和水和蒸汽的熵

$S_{液}$=1.0910 kJ/(kg.K); $S_{汽}$=7.5939 kJ/(kg.K);

3) 因此X_2=（S_2- $S_{液}$）/（ $S_{汽}$- $S_{液}$）=0.873——说明是汽液混合物。

4) 查50kPa 的饱和水和蒸汽的焓

T_2=81.33^{0}C，$H_{液}$=340.49kJ/kg; $H_{汽}$=2645.9 kJ/kg;

$H_2=H_{液}(1-X_2)+H_{汽}X_2$=2353.1 kJ/kg

5) 查50kPa 的饱和水和蒸汽的体积

V液 = 1.0300 cm3/g; V汽 = 3240.0 cm3/g;

V2 = 1.03（1- X2）+ 3240X2 = 2828.65cm3/g;

95

3）封闭体系，绝热过程的功

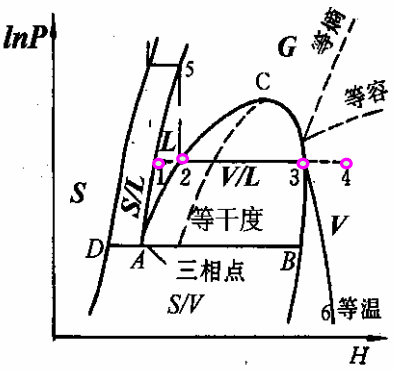
$$W=\Delta U=[\Delta H-\Delta(PV)]$$
$$=H_2-H_1+P_1V_1-P_2V_2$$

H_1=2920.6 kJ/kg; P_1 =4MPa=4x10^{6}kg/m.s^2;
V_1=73.46cm^3/g=73.46x10^{-3}m^3/kg

H_2=2353.1 kJ/kg; P_2 =50KPa =50x10^{3}kg/m.s^2;
V_2=2828.65cm^3/g=2.828m^3/kg

W=2353.1 - 2920.6 +4x10^{6}x73.46x10^{-3}x10^{-3}-50x10^{3}x2.828x10^{-3}
= -415.2 kJ/kg
对外做功！

96



等压线
1-2-3-4

绝热节流膨胀
（等焓过程）
用得多

压焓图——lnP - H

总结 1

§3.1 热力学性质间的关系

§3.2 热力学性质的计算

§3.3 两相系统的热力学性质及热力学图表

总结 2

§3.1 热力学性质间的关系

S , H, U, G是化工分离中最关键的热力学数据，但不易测

1、热力学基本关系式

$$dU = TdS - PdV$$
$$dH = TdS + VdP$$
$$dA = -SdT - PdV$$
$$dG = -SdT + VdP$$

U，H，A，G = f (P,V,T,S)

2、Maxwell方程

$$\left(\partial S/\partial P\right)_T = -\left(\partial V/\partial T\right)_P$$
$$\left(\partial T/\partial V\right)_S = -\left(\partial P/\partial S\right)_V$$
$$\left(\partial V/\partial S\right)_P = \left(\partial T/\partial P\right)_S$$
$$\left(\partial S/\partial V\right)_T = \left(\partial P/\partial T\right)_V$$

建立了 S=S(T，P)

总结 3

3、热力学偏导数关系式　4、6个可测的偏导数

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$$
$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$
$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$
$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ; \quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

- 热力学基本方程和偏导数关系式和Maxwell方程将不可测量与可测量联系了起来

总结 4

§3.2 热力学性质的计算

1、焓H的普遍关系

$$dH = C_p dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$$

2、熵S的普遍关系

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

3、内能U的普遍关系

$$dU = C_V dT - [P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V]dV$$

C_P,C_V+PVT数据：难测的H，S，U，与易测的PVT联系了起来！

总结 5

3、焓、熵的计算

$$H_{T,P} - H_{参比态} = \int_{参比态}^{T} C_p dT + \int_{参比态}^{P} [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$$

1）参比态的选择

- 熔点下的饱和液体（T_m，P_s）如水。
- 在正常沸点的饱和液体（T_b，1atm), 如轻烃类

2）剩余性质M^R的引入

$$M^R = M - M^*$$

T、P 真实气体状态

T、P 理想气体状态（虚拟状态）

总结 6

3）剩余性质M^R的计算

$$H^R=\int_0^P[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$
$$=-RT^2\int_0^P\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{P}$$

$$S^R=\int_0^p[\frac{R}{p}-(\frac{\partial V}{\partial T})_p]dp$$
$$=-\int_0^p[(Z-1)+T(\frac{\partial Z}{\partial T})_p]\frac{dp}{P}$$

(1)状态方程法

$$(H_2-H_1)_T=\int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]dV+(P_2V_2-P_1V_1)$$

(2) 普遍化方法

①普遍化压缩因子法

②普遍化维里系数法

总结 7

①普遍化压缩因子法

$$\frac{H^R}{RT_c}=\frac{(H^R)^0}{RT_c}+\omega\frac{(H^R)^1}{RT_c}$$

$$\frac{S^R}{R}=\frac{(S^R)^0}{R}+\omega\frac{(S^R)^1}{R}$$

查图

②普遍化维里系数法

$$\frac{H^R}{RT_c}=P_r[B^0-T_r\frac{dB^0}{dT_r}+\varpi(B^1-T_r\frac{dB^1}{dT_r})]$$

$$\frac{S^R}{R}=-P_r(\frac{dB^0}{dT_r}+\varpi\frac{dB^1}{dT_r})$$

只要知道T_r，P_r，ω，就可求出H^R和S^R

$$B^0=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$
$$B^1=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

$$\frac{dB^0}{dT_r}=\frac{0.675}{T_r^{2.6}}$$
$$\frac{dB^1}{dT_r}=\frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

总结 8

4) 真实气体焓、熵的计算

$$H=H_0^*+\Delta H_{P_0}+\Delta H_T+H^R$$

$$S=S_0^*+\Delta S_{P_0}+\Delta S_T+S^R$$

5) 真实气体的焓变和熵变

$$\Delta M=-M_1{}^R+\Delta M^{id}+M_2{}^R$$

总结 9

§3.3 两相系统的热力学性质及热力学图表

- 1、热力学性质表示法
  - 方程式;表（精确,但需内插）;图 (直观，有助于理解，数据粗糙)
- 2、纯物质常用图、表
  - 饱和水及饱和蒸气表（附录五-A，B分别按T，P排列。）
  - 过热水蒸气(附录五-C)、
  - 过冷水 (附录五-D)
  - 空气的T-S图
  - 氨的T-S图
  - 氟里昂的压焓图

总结 10

- 3、干度

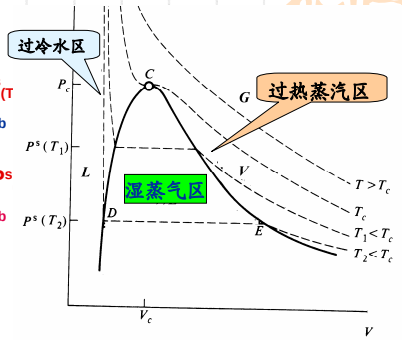
$$M=M_l(1-x)+M_gx$$
$$(x—干度。指饱和蒸汽在湿蒸汽中所占的mol或wt)$$

- 4、用水蒸汽表计算时应注意
  - 判断体系所处的状态：饱和水、饱和蒸气、过热水蒸气、过冷水 、湿蒸气($M_l<M<M_g$)。

总结 11

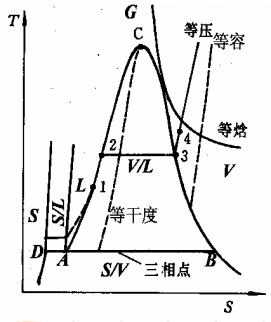
如何判断？

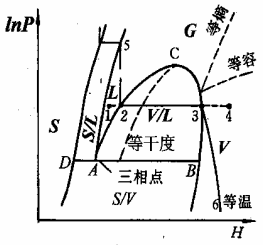
- 过热水蒸气:
  - 同T下， $P<P^s_{(T}$
  - 同P下， $T>T_b$
- 过冷水:
  - 同T下， $P>P^s$
  - 同P下， $T<T_b$
- 湿蒸气
  - $M_l<M<M_g$
  - $0<X<1$



总结 12

5、温熵图——T-S　　**6、压焓图——lnP - H**





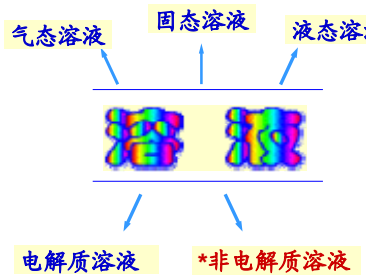
109

化工热力学
Chemical Engineering Thermodynamics

周　健
华南理工大学 化学与化工学院

第四章
流体混合物的热力学性质

溶液的定义



广义地说，两种或两种以上物质彼此以分子或离子状态均匀混合所形成的体系称为溶液（solution）或者混合物。

溶液热力学在工程上的应用

气体或液体的多组分均匀混合物叫做溶液。

溶液热力学在工程上应用十分广泛。

天然气和石油开采，特别是在原油的二次开采

烃-水体系和水合物的研究；

石油产品的深度加工；

煤和固体燃料的化学加工，气体的净化和提纯；

凡是有溶液存在的地方和伴有能量交换的过程中，都有溶液热力学的问题。（精馏）

第四章　内容

§4.1 变组成体系热力学性质间的关系和化学位
§4.2 偏摩尔性质
§4.3 逸度和逸度系数
§4.4 理想溶液和标准态
§4.5 活度和活度系数
§4.6 混合性质变化
§4.7 超额性质

§4.1 变组成体系热力学性质间的关系和化学位

§4.1.0 广度性质和强度性质
§4.1.1 定组成体系热力学基本关系式
§4.1.2 变组成体系开放体系的热力学基本关系式
§4.1.3 化学位

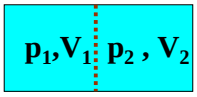
§4.1 变组成体系热力学性质间的关系和化学位

§4.1.0 广度性质和强度性质

1）广度性质（extensive property）：与物质的量有关的性质。如V，U，H，S，A，G

2）强度性质（intensive property）：与物质的量无关的性质。如P，T

3）广度性质具有加和性，强度性质无加和性



$V_{总}= V_1 + V_2$　　$P_{总} \neq p_1 + p_2$

4）两个广度性质相除，所得为强度性质

§4.1 变组成体系热力学性质间的关系和化学位

§4.1.1 定组成体系热力学基本关系式（见§ 3.1.1）

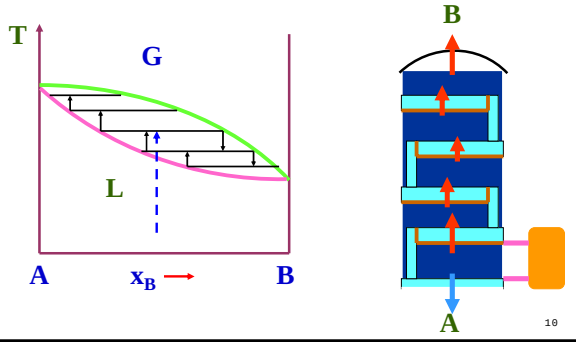
$$dU = TdS - PdV$$
$$dH = TdS + VdP$$
$$dA = -SdT - PdV$$
$$dG = -SdT + VdP$$

仅适合封闭、定组成体系；

但工业上遇到的大多数是变组成体系。如：吸收制冷、精馏。

精馏

每一块塔板上均有能量的交换和组成变化



§4.1.2 变组成开放体系的热力学关系式

$$nU = f(nS, nV, n_1, n_2, \cdots)$$
$$nH = f(nS, p, n_1, n_2, \cdots)$$
$$nG = f(T, P, n_1, n_2, \cdots)$$

开放、变组成体系的广度性质U,H,A,G,V,S与T，P，组成均有关

$$d(nU) = [\partial(nU)/\partial(nS)]_{nV,n} d(nS) + [\partial(nU)/\partial(nV)]_{nS,n} d(nV) + \sum_i [\partial(nU)/\partial n_i]_{nV,nS,n_j \neq i} dn_i$$

（$[\partial(nU)/\partial(nS)]_{nV,n}$ = T，$[\partial(nU)/\partial(nV)]_{nS,n}$ = -P）

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum [\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}]_{nV,nS,n_j \neq i} dn_i \quad (1)$$

同理可得

$$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP + \sum [\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}]_{P,nS,n_j \neq i} dn_i \quad (2)$$

$$d(nA) = -(nS)dT - Pd(nV) + \sum [\frac{\partial(nA)}{\partial n_i}]_{T,nV,n_j \neq i} dn_i \quad (3)$$

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum [\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j \neq i} dn_i \quad (4)$$

§4.1.3. 化学位

定义化学位 $\mu_i \equiv [\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}]_{nV,nS,n_j \neq i}$

§4.1.3. 化学位

可通过$H=U+PV$；$A=U-TS$；$G=H-TS$来证明：

$$化学位\ \mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,nS,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} \quad (5)$$

化学位的说明：

1. μ_i是状态函数，强度性质
2. μ_i表示物质的逃逸倾向和相变化或化学变化的推动力。变化方向高化学位→低化学位
3. 注意四个定义的重点在于下标

将(5)式代入(1)~(4)式可得(6)~(9)式

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

$$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad (7)$$

$$d(nA) = -(nS)dT - Pd(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad (8)$$

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad (9)$$

§4.2 偏摩尔性质

§4.2.1 偏摩尔性质概念的引入

§4.2.2 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的定义

§4.2.3 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的计算

§4.2.4 Gibbs-Duhem方程

§4.2.1 偏摩尔性质概念的引入

- 气态溶液由于非理想性较弱，其混合物性质可以用混合规则进行加和即可。（见§2.4真实气体混合物PVT关系）

$$V_t = \sum V_i$$

式中V_i为纯组分体积

- 但对液态溶液来说，不能用加和的方法来处理。因为事实上溶液的自由焓、焓、熵、体积等广度性质并不是它们各组元的性质之和。

$$V_t \neq \sum V_i$$

问：20 ℃，1atm下， 50M³乙醇(1)+50M³水(2)=???

答：50M³乙醇+50M³水= 96M³≠ 100M³

溶液的体积 $V \neq X_1*V_1+X_2*V_2$。

即乙醇和水在溶液中所“具有”的体积不等于其纯态的体积。

问：硫酸（1）与水（2）混合后溶液的焓=???

答：∵混合过程有显著放热现象，混合后溶液的焓 $H \neq X_1*H_1+X_2*H_2$。

因此硫酸和水在溶液中所“具有”的焓并不等于其纯态的焓。

- 结论：溶液性质不能用纯物质摩尔性质M_i的线性加和来表达即：$M \neq \Sigma X_i*M_i$

M—*U*，*H*，*A*，*G*，*V*，*S*等广度性质。

这是由于溶液中分子间相互作用不同于纯组分中分子间相互作用导致的。

- 思路：既然纯物质摩尔性质M_i不能代表该物质在溶液中的贡献，则非常有必要引入一个新的性质代替之，它能代表该物质对溶液性质的真正贡献。这个新的性质就是偏摩尔性质 $\overline{M}_i$

Partial molar property

§4.2.2 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的定义

一. 定义

对一由$n_1,n_2\ldots$(mol)组成的体系有:

$$nM = M(T,P,n_1,n_2,\cdots) \qquad M\text{可为}V,U,H,S,F,G$$

对其求全微分:

$$d(nM) = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i$$

定义$\left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} = \overline{M}_i$

$\overline{M}_i$ 即为偏摩尔性质

19

说明: $\overline{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$

1. 偏摩尔性质的物理意义是: 在T、P和其它组分量n_j均不变情况下, 向无限多的溶液中加入1mol的组分i所引起的一系列热力学性质的变化。
2. 只有广度性质才有偏摩尔性质, 而偏摩尔性质是强度性质。
3. 纯物质的偏摩尔性质就是它的摩尔性质。

$$\overline{M}_i = M_i$$

4. 任何偏摩尔性质都是T, P和组成X的函数。

$$\overline{M}_i = M(T, P, X)$$

20

5. 由Eular实验得

$$nM = \sum (n_i \overline{M}_i) \qquad \text{注意: } nM \neq \sum (n_i M_i)$$

两边同时除以n, 得: $M = \sum (x_i \overline{M}_i)$

6. 符号

1mol溶液性质	M,	如V, U, H, S, A, G
纯组分i的摩尔性质	M_i,	如V_i, U_i, H_i, S_i, A_i, G_i
溶液中组分i的偏摩尔性质	$\overline{M}_i$	如 $\overline{V}_i,\overline{U}_i,\overline{H}_i,\overline{S}_i,\overline{A}_i,\overline{G}_i$
nmol溶液性质	nM或M_t	如V_t, U_t, H_t, S_t, G_t
		nV, nU, nH, nS, nG

21

7. 热力学基本关系式适合于 $\overline{M}_i$

如: H=U+PV

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + P\overline{V}_i$$

对A=U－TS; G=H－TS同样适用

8. 只有偏摩尔自由焓等于化学位

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,nS,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$$\overline{G}_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq}} = \mu_i$$

22

注意:
化学位与偏摩尔性质的区别!

- 化学位的定义
- 偏摩尔性质的定义
- 它们的区别就在于下标!

23

化学位	偏摩尔性质
$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_{j\neq i}}$ $\quad \mu_i \neq \overline{U}_i$	$\overline{U}_i = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$
化学位: 在V, S和其它组分n_j均不变情况下, 向无限多的溶液中加入1mol的组分i所引起的内能变化。	偏摩尔内能: 在T、P和其它组分量n_j均不变情况下, 向无限多的溶液中加入1mol的组分i所引起的内能变化。
$\mu_i = \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,nS,n_{j\neq i}}$ $\quad \mu_i \neq \overline{H}_i$	$\overline{H}_i = \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$
$\mu_i = \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_{j\neq i}}$ $\quad \mu_i \neq \overline{A}_i$	$\overline{A}_i = \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$
$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$ $\quad \mu_i = \overline{G}_i$	$\overline{G}_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$

24

$\mu_i = \bar{G}_i = [\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}]_{T,P,n_j \neq i}$ ——最有用的公式

- 化学位之差决定化学反应和物质相间传递的方向。∴化学位μ$_i$是判断化学反应平衡和相平衡的重要依据。
- 但μ$_i$不能直接测量，需用可测量来表示。
- 由于μ$_i$=偏摩尔自由焓，因此研究偏摩尔自由焓及其与混合物的其它热力学性质的数学关系是十分必要的。

$$G = \sum x_i \bar{G}_i = \sum x_i \mu_i$$

25

例1: 已知$1atm, 25^oC$下$V_{H_2O(纯)} = 18.02cm^3/mol$;

$\bar{V}_{H_2O(x_{水}=0.5)} = 16.52cm^3/mol$

问向杯中加入0.006mol水后,溶液体积增加多少?

0.006molH_2O

1atm
25 ℃
1mol水
1mol甲醇

解: $\bar{V}_i = [\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$

$\Delta(nV) = \Delta n V_{H_2O(纯)}$ ✗

$= 0.006 \times 18.02 = 0.108cm^3$

$\Delta(nV) = \Delta n[\bar{V}_{H_2O(x_{水}=0.5)}]$ ✓

$= 0.006 \times 16.5 = 0.099cm^3$

26

例2: 在1atm、25 ℃条件下，x_1=0.3的甲醇（1）-水（2）混合物中，加入0.1mol的水，测得混合物体积增加了1.78cm^3。已知水的摩尔性质为V_2=18.02 (cm^3 mol^{-1})，求水的偏摩尔体积与纯水摩尔体积之差。

解: $\bar{V}_i = [\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial nV}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \approx \left(\frac{\Delta nV}{\Delta n_2}\right)_{T,P,n_1} = \frac{1.78}{0.1} = 17.8cm^3/mol$$

纯水与其偏摩尔体积之差是18.02-17.8=0.22(cm^3 mol^{-1})

对于0.1mol的水，体积差是0.022cm^3

27

二 摩尔性质M和偏摩尔性质 $\bar{M}_i$ 的关系

1. 用偏摩尔性质表达摩尔性质

$$M = \sum_i^N \frac{n_i}{n} \bar{M}_i = \sum_i^N x_i \bar{M}_i$$

1）对于纯物质，有 $M = \bar{M}_i$

2）理想气体的有些性质，也有 $M = \bar{M}_i$

28

2. 用摩尔性质表达偏摩尔性质

$$\bar{M}_i = [\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

通过一系列推导（P.65）得

$$\bar{M}_i = M - \sum_{k\neq i} x_k (\frac{\partial M}{\partial x_k})_{T,P,x_{j\neq k,i}}$$

对常用的二元系，有

$$\bar{M}_1 = M - x_2(\frac{\partial M}{\partial x_2})_{T,P}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1(\frac{\partial M}{\partial x_1})_{T,P}$$

或

$$\bar{M}_1 = M + x_2(\frac{\partial M}{\partial x_1})_{T,P}$$

$$\bar{M}_2 = M + x_1(\frac{\partial M}{\partial x_2})_{T,P}$$

29

如何证明 $\bar{M}_1 = M - x_2(\frac{dM}{dx_2})_{T,P}$ $\bar{M}_2 = M - x_1(\frac{dM}{dx_1})_{T,P}$？

证明：在T，P一定时，二元混合物的摩尔性质可以表示为： $M = M(x_1)$ 或 $nM = M(n_1, n_2)$

$$\bar{M}_1 = \left(\frac{\partial nM}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{d(nM)}{dn_1} = M\frac{dn}{dn_1} + n\frac{dM}{dn_1} = M \cdot 1 + n\left(\frac{dM}{dx_1}\cdot\frac{dx_1}{dn_1}\right)$$

$$= M + n\left[\frac{dM}{dx_1}\cdot\frac{d(n_1/n)}{dn_1}\right] = M + n\left[\frac{dM}{dx_1}\cdot\frac{n(dn_1/dn_1) - n_1(dn/dn_1)}{n^2}\right]$$

$$= M + n\left[\frac{dM}{dx_1}\cdot\frac{n\cdot 1 - n_1\cdot 1}{n^2}\right] = M + (1 - x_1)\frac{dM}{dx_1}$$

30

§4.2.3 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的计算

1) 解析法:

已知 $nM = f(n_i)$ $\therefore$ 用 $\overline{M}_i = [\dfrac{\partial(nM)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$ 即可解得

例3: 已知NaCl水溶液体积为 $nV = a + bn_2 + cn_2^2 + dn_2^3$ 求水(1)和NaCl(2)的偏摩尔体积。

解: $\overline{V}_2 = [\dfrac{\partial(nV)}{\partial n_2}]_{T,P,n_1} = b + 2cn_2 + 3dn_2^2$

$\overline{V}_1 = (nV - n_2\overline{V}_2)/n_1 = (a - cn_2^2 - 2dn_2^3)/n_1$

例4: 在100 ℃和0.1013MPa下，丙烯腈（1）-乙醛（2）二元混合气体的摩尔体积为，

$V = RT/P + (ay_1^2 + by_2^2 + 2cy_1y_2)$

a,b,c是常数，其单位与V的单位一致。试推导偏摩尔体积与组成的关系，并讨论纯组分1的摩尔性质和组分1在无限稀时的偏摩尔性质。

解 $\because \overline{M}_1 = M - x_2(\dfrac{\partial M}{\partial x_2})_{T,P}$ $\therefore \overline{V}_1 = V + (1-y_1)\dfrac{\partial V}{\partial y_1}$

$\dfrac{\partial V}{\partial y_1} = 2ay_1 - 2by_2 - 2cy_1 + 2cy_2$

$\overline{V}_1 = RT/P + a(y_1^2 + 2y_1y_2) + (2c+b)y_2^2$

$\overline{V}_1 = RT/P + a(y_1^2 + 2y_1y_2) + (2c+b)y_2^2$

$y_1 = 1, y_2 = 0$ 时 $\longrightarrow$ $\overline{V}_1(y_1 = 1) = RT/P + a = V_1$

$y_1 \to 0, y_2 \to 1$ $\longrightarrow$ $\lim\limits_{y_1 \to 0} \overline{V}_1 = RT/P + 2c + b = \overline{V}_1^{\infty}$

注意 $\overline{M}_i^{\infty}$ 与 M_i 的区别!

$\overline{M}_i^{\infty} = \lim\limits_{y_i \to 0} \overline{M}_i$ 称之为组分*i* 的无限稀释偏摩尔性质

$M_i = \lim\limits_{y_i \to 1} \overline{M}_i$ 称之为纯组分*i* 的摩尔性质

$\overline{V}_i^{\infty}$ 与 V_i 的区别

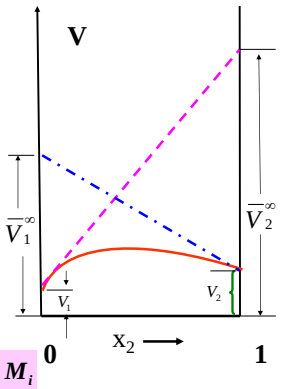
$\overline{V}_1(x_1 = 1) = V_1$

$\lim\limits_{x_1 \to 0;\ x_2 \to 1} \overline{V}_1 = \overline{V}_1^{\infty} \neq V_2$

$\overline{V}_2(x_2 = 1) = V_2$

$\lim\limits_{x_2 \to 0;\ x_1 \to 1} \overline{V}_2 = \overline{V}_2^{\infty} \neq V_1$

$\overline{M}_i^{\infty} = \lim\limits_{y_i \to 0} \overline{M}_i$ $\overline{M}_i(x_i = 1) = M_i$



例5（*P*.67例4－2）：在25°*c*,1*atm*以下，含组分1与2的二元溶液的焓可以由下式表示：$H = 100x_1 + 150x_2 + x_1x_2 \cdot (10x_1 + 5x_2)$ 式中*H*单位为*kcal*/*kmol*，x_1，x_2分别为组分1,2的摩尔系数，求

(1) 用x_1表示的$\overline{H}_1, \overline{H}_2$

(2) 纯组分1与2的H_1与H_2

(3) 组分1与2在无限稀释溶液的偏摩尔焓$\overline{H}_1^{\infty}, \overline{H}_2^{\infty}$

解: 首先用x_1来表示H; $x_2 = 1 - x_1$

$H = 100x_1 + 150x_2 + x_1x_2 \cdot (10x_1 + 5x_2)$

$= 100x_1 + 150(1-x_1) + x_1 \cdot (1-x_1)[10x_1 + 5(1-x_1)]$

$= 150 - 45x_1 - 5x_1^3$

(1) 求用x_1表示的$\overline{H}_1, \overline{H}_2$

$\overline{M}_1 = M + (1-x_1)(\dfrac{\partial M}{\partial x_1})_{T,P}$ $\quad H = 150 - 45x_1 - 5x_1^3$

$\overline{M}_2 = M - x_1(\dfrac{\partial M}{\partial x_1})_{T,P}$ $\quad (\dfrac{\partial H}{\partial x_1})_{T,P} = (-45 - 15x_1^2)$

(1) $\overline{H}_1 = H + (1-x_1)(\dfrac{\partial H}{\partial x_1})_{T,P}$

$= (150 - 45x_1 - 5x_1^3) + (1-x_1)(-45 - 15x_1^2)$

$= 105 - 15x_1^2 + 10x_1^3 (kcal/kmol)$

$\overline{H}_2 = H - x_1(\dfrac{\partial H}{\partial x_1})_{T,P}$

$= (150 - 45x_1 - 5x_1^3) + x_1(-45 - 15x_1^2)$

$= 150 + 10x_1^3 (kcal/kmol)$

(2) 纯组分1与2的H_1与H_2

$\overline{H_1}=105-15x_1^2+10x_1^3$　　$\overline{H_2}=150+10x_1^3$

a、当$x_1=1$，$x_2=0$时，

$H_1=\overline{H_1}=105-15+10=100kcal/kmol$

b、当$x_1=0$，$x_2=1$时，

$H_2==\overline{H_2}=150+0=150kcal/kmol$

(3) 组分1与2在无限稀释溶液的偏摩尔焓$\overline{H_1^\infty},\overline{H_2^\infty}$

a、当$x_1\to 0$，$x_2\to 1$时，

$\overline{H_1^\infty}=105-0+0=105kcal/kmol$

b、当$x_1\to 1$，$x_2\to 0$时，

$\overline{H_2^\infty}=150+10=160kcal/kmol$

§4.2.3 偏摩尔性质 $\overline{M}_i$ 的计算

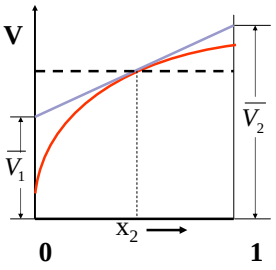
(2) 截距法（作图法）

定义：$V=\dfrac{nV}{n_1+n_2}=f(x_2)$

可以证明（P.68）：

$\overline{V}_1=V-x_2(\partial V/\partial x_2)_{T,p}$

$V_2=V-x_1(\partial V/\partial x_1)_{T,p}$



例6（P.66例4-1） 实验室需要配制含有20％(wt％)的甲醇的水溶液$3\times10^{-3}m^3$作防冻剂．问在20℃时需要多少体积的甲醇（1）和水（2）混合，方能恰好配制成$3\times10^{-3}m^3$的防冻溶液。

已知20℃ 时20％(wt％)的甲醇溶液的偏摩尔体积为 $\overline{V}_1=37.8cm^3/mol$　$\overline{V}_2=18.0cm^3/mol$，20℃ 时甲醇的体积为$V_1$=40.46 ($cm^3\ mol^{-1}$)，纯水的V_2=18.02 ($cm^3\ mol^{-1}$)。

解：1) 将 $wt\%\to$ 摩尔分数 x

$x_1=0.1233;\ \ x_2=0.8767$

$V=x_1\overline{V}_1+x_2\overline{V}_2=20.44cm^3/mol$

2) 配制防冻剂需要的总摩尔数n

$n=\dfrac{(nV)}{V}=3000/20.44=146.77mol$

3）需要的甲醇和水的体积

$V_{1t}=x_1nV_1=0.1233\times146.77\times40.46=732.33cm^3$

$V_{2t}=x_2nV_2=0.8767\times146.77\times18.04=2321.21cm^3$

4) 需要的总体积

$V_{1t}+V_{2t}=732.33+2321.21=3053.54cm^3$

甲醇和水混合后体积缩小 $=\dfrac{3053.54-3000}{3000}=1.78\%$

§4.2.4 Gibbs-Duhem方程

- 从偏摩尔性质可以得出溶液相平衡热力学中一个最重要的基本方程——Gibbs-Duhem方程。

$G-D方程\sum(x_i d\overline{M}_i)_{T,P}=0$

$\sum(x_i d\overline{G}_i)_{T,P}=0$（最常见形式）

- 说明：

1）混合物中各组分的偏摩尔性质并非相互独立。它们之间的依赖关系就是Gibbs-Duhem方程。

2）利用该方程，可以从某一组分的偏摩尔性质求另一组分的偏摩尔性质。

3）并检验实验测得的数据、建立的模型是否正确

例7：有人建议，采用下列方程组表示等P，T下二元系的偏摩尔体积。试证明其合理性。

$\overline{V}_1-V_1=a+(b-a)x_1-bx_1^2;\ \ \overline{V}_2-V_2=a+(b-a)x_2-bx_2^2$

解：根据$G-D$方程　$\sum(x_i d\overline{M}_i)_{T,P}=0$

关键需证明 $x_1d\overline{V}_1+x_2d\overline{V}_2\overset{?}{=}0$（恒温、恒压下）

或 $x_1\dfrac{d\overline{V}_1}{dx_1}=-x_2\dfrac{d\overline{V}_2}{dx_1}\overset{?}{=}x_2\dfrac{d\overline{V}_2}{dx_2}$

$x_1\dfrac{d\overline{V}_1}{dx_1}=(b-a)x_1-2bx_1^2$　　$x_2\dfrac{d\overline{V}_2}{dx_2}=(b-a)x_2-2bx_2^2$

$x_1\dfrac{d\overline{V}_1}{dx_1}\neq x_2\dfrac{d\overline{V}_2}{dx_2}$　∴不合理

Gibbs-Duhem方程

T，P一定 $\sum(x_i d\overline{M}_i)_{T,P}=0$

二元体系：$x_1 d\overline{M}_1 + x_2 d\overline{M}_2 = 0$

$x_1\left(\frac{d\overline{M}_1}{dx_1}\right) + x_2\left(\frac{d\overline{M}_2}{dx_1}\right) = 0$

$x_1\left(\frac{d\overline{M}_1}{dx_1}\right) = x_2\left(\frac{d\overline{M}_2}{dx_2}\right)$

Gibbs-Duhem方程

$\overline{M} = \overline{V}, \overline{U}, \overline{H}, \overline{S}, \overline{A}, \overline{G}$

例8：在25℃和0.1MPa时，测得甲醇（1）中水（2）的摩尔体积近似为 $\overline{V}_2 = 18.1 - 3.2x_1^2$ cm³ mol⁻¹，及纯甲醇的摩尔体积为 V_1=40.7cm³ mol⁻¹。试求该条件下的甲醇的偏摩尔体积和混合物的摩尔体积。

解：本题属于从一种摩偏摩尔性质计算另一种偏摩尔性质。

在*T*、*P*不变的情况下，Gibbs-Duhem方程为：

$x_1 d\overline{V}_1 + x_2 d\overline{V}_2 = 0$

$\therefore d\overline{V}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\overline{V}_2 = -\frac{x_2}{x_1}(-6.4x_1 dx_1)$

1）甲醇的偏摩尔体积

$d\overline{V}_1 = -6.4x_2 dx_2$ $\quad \int_{V_1}^{\overline{V}_1} d\overline{V}_1 = \int_0^{x_2} -6.4x_2 dx_2$

得 $\overline{V}_1 - V_1 = -3.2x_2^2$ （V_1=40.7cm³ mol⁻¹）

$\therefore \overline{V}_1 = 40.7 - 3.2x_2^2$

2）混合物的摩尔体积

$V = x_1\overline{V}_1 + x_2\overline{V}_2$ （$\overline{V}_2 = 18.1 - 3.2x_1^2$）

$= x_1\left(40.7 - 3.2x_2^2\right) + x_2\left(18.1 - 3.2x_1^2\right)$

$= 40.7x_1 + 18.1x_2 - 3.2x_1x_2$

讨论思考题：

1. 指出下列各量中哪些是偏摩尔量，哪些是化学势？

$\left(\partial A/\partial n_B\right)_{T,p,n_c\cdots}$，$\left(\partial G/\partial n_B\right)_{T,nV,n_c\cdots}$，

$\left(\partial U/\partial n_B\right)_{nS,nV,n_c\cdots}$，$\left(\partial C_p/\partial n_B\right)_{T,p,n_c\cdots}$，

$\left(\partial V/\partial n_B\right)_{T,p,n_c\cdots}$

2、对单位质量，一定组成的均相非流动体系有：

a. dH = VdP +TdS　　b. dH= VdP + SdT

c. dH = – VdP – SdT　　d. dH= – VdP –TdS

3、下列各式中，化学位的定义式是（　）

a. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_j}$　　b. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{nA,nS,n_j}$

c. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nV,nS,n_j}$　　d. $\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{nH,nS,n_j}$

4. 试将下列六种状态的水的化学势自大到小排列

H_2O (l, 100 °C, 101325Pa)

H_2O (g, 100 °C, 101325Pa)

H_2O (l, 100 °C, 202650Pa)

H_2O (g, 100 °C, 202650Pa)

H_2O (l, 101 °C, 101325Pa)

H_2O (g, 101 °C, 101325Pa)

§4.3 逸度和逸度系数
Fugacity and Fugacity Coefficient

§4.3.1 逸度和逸度系数的定义及物理意义

§4.3.2 纯气体的逸度计算

§4.3.3 纯液体逸度

§4.3.4 混合物中组分逸度

§4.3.5 混合物的逸度与其组分逸度

§4.3.6 压力和温度对逸度的影响

§4.3 逸度和逸度系数

汽液平衡时 $\mu_i^V = \mu_i^L$

$f_i^V = f_i^L$

f:逸度

非理想气体、溶液

$Py_i\hat{\varphi}_i^V = P_i^{sat}\varphi_i^{sat}x_i\gamma_i$

逸度系数

活度系数

$Py_i = p_i^{sat}\cdot x_i$

理想气体、理想溶液

§4.3.1 逸度和逸度系数的定义及物理意义

一.逸度和逸度系数的定义

自由焓的基本关系式: $dG = -SdT + VdP$

等T下，1mol纯组分i $dG_i = V_i dP$ （等温）

对于理想气体 $dG_i = (RT/P)dP$

$= RTd\ln P$ （等温） (1)

对于真实气体 $dG_i = V_i dP$ （等温）

真实气体V_i的EOS复杂，无法得到像(1)式的简单形式!

怎么办？

为了计算方便，可以采用一种新的处理方法，即让逸度f代替压力P，以保持(1)式的简单形式。即，

$$dG_i = RTd\ln f_i \qquad (2)$$

f_i—纯物质i的"校正压力"或"有效压力"，单位同压力P。

理想气体 $RTd\ln f_i = RTd\ln P$

可得 $\lim_{P\to 0}\frac{f_i}{P} = 1$ (3)

纯组分i的逸度系数 $\varphi_i = \frac{f_i}{P}$ (4)

式(2~4)是真实气体纯组分i逸度和逸度系数的完整定义

二. 逸度和逸度系数的物理意义

1、对于纯物质，理想气体f_i=P

对于纯物质，真实气体f_i是"校正压力"或"有效压力"

Φ_i表示真实气体与理想气体的偏差。

2、物质在任何状态下都有逃逸该状态的趋势，逸度f_i表示分子的逃逸趋势，相间的传递推动力。

如在一定T下，液相的水分子有逃入气相的趋势，同时，气相的水分子有逃入液相的趋势。当两个趋势相等时，气液相两相达到了平衡。

§4.3.2 纯气体的逸度系数计算

$f_i = P\varphi_i$

应用中，首先求逸度系数，再计算逸度。

所以，逸度系数的计算很重要，有以下方法:

§4.3.2.1 由 PVT数据计算逸度系数

§4.3.2.2 由 H、S数据计算逸度系数

§4.3.2.3 由状态方程计算逸度系数

§4.3.2.4 由对应态原理计算逸度系数

§4.3.2.1 由 PVT数据计算纯物质的逸度系数

T一定　$dG_i = V_i dP$　　且$dG_i = RTd\ln f_i$

$$\therefore RTd\ln f_i = V_i dP \xrightarrow{\frac{f_i}{P}=\varphi_i} d\ln\varphi_i P = \frac{V_i}{RT}dP$$

$$d\ln\varphi_i = \frac{V_i}{RT}dP - \frac{1}{P}dP = (Z_i - 1)\frac{dP}{P}$$

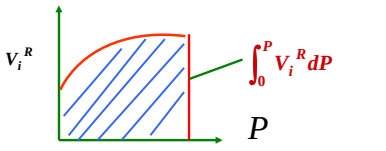
积分　P: $0 \to P$　　φ_i: $1 \to \varphi_i$　　$\ln\varphi_i$: $0 \to \ln\varphi_i$

$$\therefore \ln\varphi_i = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{P}dP = \frac{1}{RT}\int_0^P (V_i - \frac{RT}{P})dP$$

55

剩余体积　$V_i^R = V_i - \frac{RT}{P}$

$$\ln\varphi_i = \frac{1}{RT}\int_0^P (V_i - \frac{RT}{P})dP = \frac{1}{RT}\int_0^P V_i^R dP$$



56

§4.3.2.2 由 H、S数据计算纯物质的逸度系数

$\because dG_i = RTd\ln f_i$　（T一定）　$\therefore d\ln f_i = \frac{dG_i}{RT}$

下限：基准态(理想气体)　上限：实际态

$$\therefore \int d\ln f_i = \int \frac{dG_i}{RT}$$

$$\ln\frac{f_i}{f_i^*} = \frac{1}{RT}(G_i - G_i^*)$$

P^*	P
f_i^*	f_i
G_i^*	G_i

$G_i = H_i - TS_i$

$G_i^* = H_i^* - TS_i^*$

$$= \frac{1}{R}[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*)]$$

基准态选择原则：T与实际态相同，　P足够低

若基准态的P^*足够小，则　$f_i^* = P^*$　$\therefore \ln\frac{f_i}{f_i^*} = \ln\frac{f_i}{P^*}$

因此有　$\ln\frac{f_i}{P_i^*} = \frac{1}{R}[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*)]$

57

例9：由蒸汽数据估算过热蒸汽200 ℃，10bar下的f_i和φ_i，取基准态P*=0.1bar。

解：查蒸汽表，

	H_i (kJ/kg)	S_i (kJ/K.kg)
■ 200 ℃，0.1bar	2879.5	8.9037
■ 200 ℃，10bar	2827.9	6.694

$$\ln\frac{f_i}{P_i^*} = \frac{1}{R}[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*)]$$

$$= \frac{18.016}{8.314}[\frac{2827.9 - 2879.5}{200 + 273.15} - (6.694 - 8.9037)] = 4.5515$$

$$\frac{f_i}{P_i^*} = 94.8 \qquad f_i = 9.48bar \qquad \varphi_i = \frac{f_i}{P_i} = \frac{9.48}{10} = 0.948$$

58

§4.3.2.3 由状态方程计算纯物质的逸度系数

EOS法计算逸度f=P·φ的精度可高达1%。

$$\ln\varphi_i = \frac{1}{RT}\int_0^P (V_i - \frac{RT}{P})dP = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{P}dP$$

例10：求以截断式维里方程表示的逸度系数?

$$Z_i = 1 + \frac{B_i P}{RT}$$

解：$\ln\varphi_i = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{P}dP = \int_0^P \frac{B_i}{RT}dP = \frac{B_i P}{RT}$

59

§4.3.2.3 由状态方程计算纯物质的逸度系数

$$\ln\varphi_i = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{P}dP = \frac{1}{RT}\int_0^P (V_i - \frac{RT}{P})dP \quad (1)$$

立方型 EOS均是以压力为显函数，故用(1)式不方便。改成以T，V为独立变量的计算逸度系数的方程(2).

$$\ln\varphi_i = Z_i - 1 - \ln Z_i - \frac{1}{RT}\int_{V_0}^V (P - \frac{RT}{V_i})dV_i \quad (2)$$

求R-K方程的逸度系数形式，教材P.52

$$\ln\varphi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - BP) - \frac{A^2}{B}\ln(1 + \frac{BP}{Z_i})$$

或$\ln\varphi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \frac{bP}{RT}) - \frac{a}{bRT^{1.5}}\ln(1 + \frac{b}{V_i})$

60

§4.3.2.4 由对应态原理计算逸度系数

$$\ln\varphi_i=\int_0^P\frac{Z_i-1}{P}dP=\int_0^{P_r}(Z_i-1)\frac{dP_r}{P_r}$$

1）两参数法　　$Z_i=f(T_r,P_r)$

两参数法的误差较大(~10%)，不常用

2）三参数法　　$Z_i=f(T_r,P_r,\omega)$

①普遍化压缩因子法

②普遍化维里系数法

仍用图2-9判断是用① 还是②

① 普遍化压缩因子法

$$Z=Z^0+\omega Z^1$$

↓ 利用对应状态原理的思想

$$\lg(\varphi)=\lg(\varphi)^{(0)}+\omega\lg(\varphi)^{(1)}$$

$$\varphi=\varphi^0(\varphi^1)^\omega$$

解法：$T_r,P_r\xrightarrow{P.53\ 图3\text{-}12\sim图3\text{-}15}\varphi^0$，$\varphi^1\xrightarrow{\omega}\varphi_i$

P.55 例3-8

② 普遍化维里系数法

$$\ln\varphi_i=\int_0^P\frac{Z_i-1}{P}dP$$　　维里方程　$Z_i=1+\frac{B_iP}{RT}$

$$\therefore\ln\varphi_i=\int_0^P\frac{B_i}{RT}dP=\frac{B_iP}{RT}$$

$$B_i=\frac{RT_c}{P_c}(B^0+\omega B^1)$$

$$B^0=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

解法：$T_r,P_r,\omega\rightarrow B^0$，$B^1\rightarrow B_i\rightarrow\varphi_i$

P.55 例3-9

§4.3.3 纯液体（凝聚态）逸度

$$RT\ln\varphi_i=RT\ln\frac{f_i^L}{P}=\int_0^P(V_i-\frac{RT}{P})dP\quad(1)$$

计算分二步：

1. T下，$0\rightarrow P_i^S$（气体）
2. T下，$P_i^S\rightarrow P$（液体）

$$=\int_0^{P_i^S}(V_i-\frac{RT}{P})dP+\int_{P_i^S}^P(V_i^L-\frac{RT}{P})dP$$

$$=RT\ln\frac{f_i^S}{P_i^S}+\int_{P_i^S}^P V_i^LdP-RT\ln\frac{P}{P_i^S}$$

vapor　f_i^V

liquid　f_i^L

VLE时，　$\mu_i^V=\mu_i^L$

$$\mu_i^0+RT\ln\hat{f}_i^V=\mu_i^0+RT\ln\hat{f}_i^L$$

$$\therefore f_i^V=f_i^L=f_i^S$$

$$\varphi_i^S=\frac{f_i^S}{P_i^S}$$

整理得$f_i^L=P_i^S\varphi_i^S\exp\int_{P_i^S}^P\frac{V_i^LdP}{RT}$

认为V_i^L不变

$$f_i^L=P_i^S\varphi_i^S\exp[\frac{V_i^L(P-P_i^S)}{RT}]$$

φ^S_i校正饱和蒸汽对理想气体的偏离

Poynting校正因子，计算液体由P^S_i压缩至P校正值。仅在高压下起作用。

例10　计算液体水在303.15K和在下列压力下的逸度。1）饱和蒸汽压；2）1MPa；3）10MPa。

解：$f_i^L=P_i^S\varphi_i^S\exp[\frac{V_i^L(P-P_i^S)}{RT}]$

查水蒸汽表，303.15K水的饱和性质为：

$V^l=1.0043cm^3g^{-1}=1.808\times10^{-5}m^3mol^{-1}$；$P^s=4246Pa$

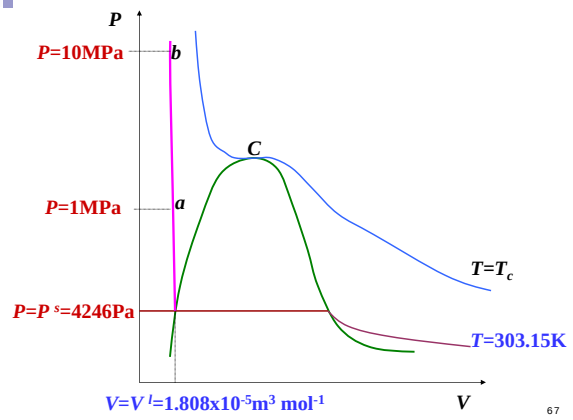
1）由于饱和蒸汽压较低，可作理想气体处理，$\varphi^s_i=1$即$f^{sv}=f^{sl}=P^s=4246Pa$;

2）$f_i^L=P_i^S\varphi_i^S\exp[\frac{V_i^S(P-P_i^S)}{RT}]$

$$=4246\times1\times\exp[\frac{1.808\times10^{-5}(P-4246)}{8.314\times303.15}]$$

在$1MPa$时，$f_i^L=4246\times1.007=4276.44Pa$　$\varphi_i^l=\frac{f_i^l}{P_i^l}=\frac{4276.44}{1\times10^6}=0.00427$

3）在$10MPa$时，$f_i^L=4246\times1.074=4561.64Pa$　$\varphi_i^l=\frac{f_i^l}{P_i^l}=\frac{4561.61}{10\times10^6}=0.000456$



67

§4.3.4 混合物的逸度和逸度系数

➢ 存在三种f和ϕ—纯组分、混合物、混合物中的i组分。

➢ 三种f和ϕ的符号区别

三种 f，ϕ
1、纯组分 f_i，φ_i
2、混合物 f，φ
3、混合物中i组分 $\hat{f}_i$，$\hat{\varphi}_i$

68

1、混合物的组分i逸度和逸度系数

纯物质 $dG_i = RTd\ln f_i$ （T一定）

混合物中i组分 $d\overline{G}_i = RTd\ln \hat{f}_i$ （T一定） (1)

$\hat{f}_i, \overline{G}_i$ —混合物中i组分的逸度和偏摩尔自由焓

对于理想气体混合物组分i: $\hat{f}_i = P_i = Px_i$

$$\therefore \lim_{P\to 0}\left(\hat{f}_i / Px_i\right)=1 \quad (2)$$

$$\hat{\varphi}_i = \hat{f}_i / Px_i \quad (3)$$

$\hat{\varphi}_i$ —混合物组分i的逸度系数，无因次

式(1),(2),(3)即是混合物中组分i的逸度和逸度系数定义。

69

2、混合物的组分i逸度和逸度系数的计算

（1）基本计算公式

对于纯物质，T一定 $\ln\varphi_i = \int_0^P \frac{Z_i-1}{P}dP = \frac{1}{RT}\int_0^P (V_i - \frac{RT}{P})dP$

同样，对于气体混合物中组分在T，y_i一定时

$d\overline{G} = \overline{V}_i \cdot dP$ 且 $d\overline{G} = RTd\ln\hat{f}_i$

$$\ln\hat{\varphi}_i = \int_0^P \frac{\overline{Z}_i-1}{P}dP = \frac{1}{RT}\int_0^P (\overline{V}_i - \frac{RT}{P})dP$$ V为显函数

$$\ln\hat{\varphi}_i = \int_{V_t}^{\infty}[\frac{1}{RT}(\frac{\partial P}{\partial n_i})_{T,V_t,n_j} - \frac{1}{V_t}]dV_t - \ln Z_m$$ P为显函数

式中Z_m为总压P和T下混合物的压缩因子，V_t为混合物总体积

70

（2）用维里方程计算

$$\ln\hat{\varphi}_1 = \int_0^P \frac{\overline{Z}_1-1}{P}dP = \int_0^P \frac{1}{RT}[\frac{\partial(nB_m)}{\partial n_1}]_{T,P,n_2}dP$$

证明： $Z_m = 1 + \frac{B_m P}{RT}$； $nZ_m = n + \frac{nB_m P}{RT}$

$\overline{Z}_i = [\frac{\partial(nZ_m)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$ 对于二元体系 $\overline{Z}_1 = 1 + \frac{P}{RT}[\frac{\partial(nB_m)}{\partial n_1}]_{T,P,n_2}$

$$B_m = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} y_i y_j B_{ij} = y_1^2 B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

$$= y_1B_{11} + y_2B_{22} + y_1y_2\delta_{12}$$ 式中 $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$

71

$$\therefore [\frac{\partial(nB_m)}{\partial n_1}]_{T,P,n_2} = B_{11} + y_2^2\delta_{12}$$

最后： $\ln\hat{\varphi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2\delta_{12})$ —适用于非极性及弱极性气体

$\ln\hat{\varphi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2\delta_{12})$ 求证 见P.72~73

$B_i = \frac{RT_c}{P_c}(B^0 + \omega B^1)$ $B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$ $B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$

B_{12}的计算见P.72或第二章的混合规则P.21

解题思路： $T_r, P_r, \omega \rightarrow B_{11}, B_{12}, B_{22} \rightarrow \hat{\varphi}_1, \hat{\varphi}_2$

P73例4-4

72

3、混合物的逸度和逸度系数

$$\begin{cases} dG = RTd\ln f \quad (T\text{一定}) \\ \lim\limits_{P\to 0}(f/P)=1 \\ \varphi = f/P \end{cases}$$

——混合物逸度和逸度定义

§4.3.4 混合物的逸度和逸度系数

三种逸度和逸度系数的比较（等温下）

a.纯组分逸度f_i	b.混合物中组分的分逸度 $\hat{f}_i$	c.混合物的逸度f
$dG_i = RTd\ln f_i$	$d\overline{G}_i = d\mu_i = RTd\ln\hat{f}_i$	$dG = RTd\ln f$
$\lim\limits_{P\to 0}\frac{f_i}{P}=1$	$\lim\limits_{P\to 0}\frac{\hat{f}_i}{Px_i}=1$	$\lim\limits_{P\to 0}\frac{f}{P}=1$
$\varphi_i = \frac{f_i}{P}$	$\hat{\varphi}_i = \frac{\hat{f}_i}{Px_i}$	$\varphi = \frac{f}{P}$

§4.3.5 混合物逸度与其组分逸度之间关系

1. f与$\hat{f}_i$、φ与$\hat{\varphi}_i$的关系

$dG = RTd\ln f$ (1) 在一定T，P和组成下对(1)式积分：由混合理想气体→真实溶液

$$G - G^{id} = RT\ln f - RT\ln f^{id} = RT\ln f - RT\ln P$$

$$nG - nG^{id} = nRT\ln f - nRT\ln P \quad (2)$$

(2)式对n_i求微分

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - \left[\frac{\partial(nG^{id})}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} = RT\left[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - RT\ln P$$

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT\left[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - RT\ln P \quad (3)$$

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT\left[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} - RT\ln P \quad (3)$$

另外：$d\overline{G}_i = RTd\ln\hat{f}_i$ (4)

在一定T，P和组成下对(4)式积分：由混合理想气体→真实气体，积分得：

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT\ln\hat{f}_i - RT\ln\hat{f}_i^{id}$$

$$= RT\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i}\right) - RT\ln P \quad (5)$$

而$\hat{f}_i^{id} = Px_i$

对比(3)式和(5)式可得：

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i}\right) = \left[\frac{\partial(n\ln f)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} \quad (6)$$

注意：

$\ln\hat{f}_i$ 不是偏摩尔性质

$\ln(\hat{f}_i/x_i)$是偏摩尔性质

将(6)式两边同时除P得：

$$\ln\hat{\varphi}_i = \left(\frac{\partial n\ln\varphi}{\partial n_i}\right)_{T,P,\{n\}_{j\neq i}}$$

2、表格

$$\ln\varphi = \sum_{i=1}^{N} x_i\ln\hat{\varphi}_i$$

偏摩尔性质	溶液性质	关联式1 $\overline{M}_i \to M$
$\overline{M}_i$	M	$M = \sum x_i\overline{M}_i$
$\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i}\right)$	$\ln f$	$\ln f = \sum_{i=1}^{N} x_i\ln\frac{\hat{f}_i}{x_i}$
$\ln\hat{\varphi}_i$	$\ln\varphi$	$\ln\varphi = \sum_{i=1}^{N} x_i\ln\hat{\varphi}_i$

3. 由f和φ求$\hat{f}_i$和$\hat{\varphi}_i$

由于$\overline{M}_1 = M - x_2\left(\frac{dM}{dx_2}\right)_{T,P}$ $\overline{M}_2 = M - x_1\left(\frac{dM}{dx_1}\right)_{T,P}$

所以对于二元体系

$$\ln(\hat{f}_1/x_1) = \ln f - x_2\left(\frac{\partial\ln f}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

$$\ln(\hat{f}_2/x_2) = \ln f - x_1\left(\frac{\partial\ln f}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$\ln\hat{\varphi}_1 = \ln\varphi - x_2\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial x_2}\right)_{T,P}$$

$$\ln\hat{\varphi}_2 = \ln\varphi - x_1\left(\frac{\partial\ln\varphi}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

■ 例11：含有20%（mol%）A、35%B和45%C的三元气体混合物，在6.08MPa、348K时混合物中组分A、B、C的逸度系数分别为0.7，0.6，0.9，试求混合物的逸度。

解：$\ln\varphi=\sum_{i=1}^{N}y_i\ln\hat{\varphi}_i=y_A\ln\hat{\varphi}_A+y_B\ln\hat{\varphi}_B+y_C\ln\hat{\varphi}_C$

$$f=\varphi P=\hat{\varphi}_A^{\,y_A}.\hat{\varphi}_B^{\,y_B}.\hat{\varphi}_C^{\,y_C}.P$$
$$=(0.7)^{0.2}.(0.6)^{0.35}.(0.9)^{0.45}.(6.08)$$
$$=4.52MPa$$

P75例4-5

例：常压下的三元气体混合物的

$$\ln\varphi=0.2y_1y_2-0.3y_1y_3+0.15y_2y_3$$

求等摩尔混合物的 $\hat{f}_1,\hat{f}_2,\hat{f}_3$ 。

解：$\ln\hat{\varphi}_1=\left[\frac{\partial(n\ln\varphi)}{\partial n_1}\right]_{T,P,\{n\}_{\neq 2,3}}$

$$=\frac{d(0.2n_1n_2/n-0.3n_1n_3/n+0.15n_2n_3/n)}{dn_1}$$
$$=0.2y_2^2-0.25y_2y_3+0.3y_1y_3$$

同样可得:

$$\ln\hat{\varphi}_2=0.2y_1^2+0.65y_1y_3+0.15y_3^2$$

$$\ln\hat{\varphi}_3=0.3y_1^2+0.25y_1y_2+0.15y_2^2$$

组分逸度分别是 $\ln\hat{f}_1=\ln(Py_1\hat{\varphi}_1)=10.511$

同样可得 $\ln\hat{f}_2=\ln(Py_2\hat{\varphi}_2)=10.538$

$\ln\hat{f}_3=\ln(Py_2\hat{\varphi}_2)=10.505$

§4.3.6 压力和温度对逸度的影响

1. 压力对逸度的影响

1）纯组分 $RTd\ln f_i=V_idP$

$$\therefore\left(\frac{\partial\ln f_i}{\partial P}\right)_T=\frac{V_i}{RT}$$

2）混合物组分i

同样有 $\left(\frac{\partial\ln\hat{f}_i}{\partial P}\right)_T=\frac{\overline{V}_i}{RT}$

$\overline{V}_i$ –混合物中组分i的偏摩尔体积

§4.3.6 压力和温度对逸度的影响

2. 温度对逸度的影响

1）纯组分

$dG_i=RTd\ln f_i(T一定)$ 对两边从理气到实气积分

$$\ln\frac{f_i}{P}=\frac{1}{RT}(G_i-G_i^*)=\frac{1}{R}\left[\frac{H_i-H_i^*}{T}-(S_i-S_i^*)\right]$$

$$R\ln f_i=R\ln P+\left[\frac{H_i-H_i^*}{T}-(S_i-S_i^*)\right]$$ 具体推导见P. 77

$$\left(\frac{\partial\ln f_i}{\partial T}\right)_P=\left[\frac{H_i^*-H_i}{RT^2}\right]=\frac{-H_i^R}{RT^2}$$ H_i^R –剩余焓

2）混合物组分i

同样有 $\left(\frac{\partial\ln\hat{f}_i}{\partial T}\right)_P=\left[\frac{H_i^*-\overline{H}_i}{RT^2}\right]$

§4.4 理想溶液 (Ideal Solution)

§4.4.1 理想溶液的逸度和标准状态

- Lewis-Randall
- Henry定律

§4.4.2 理想溶液的特点和意义

理想溶液与理想气体的区别：

➢**理想气体**：分子间无作用力，分子体积为0。

➢**理想溶液**：分子间有作用力，有体积。但各组分由于结构、性质相近，分子间作用力相等，分子体积相同。

例如：水-重水　　同位素化合物
d-樟脑 -- l-樟脑　　光学异构体
邻、对、间二甲苯　　结构异构体
甲醇--乙醇　　紧邻同系物

人们从实验中发现，一些结构、性质相近的液体组成的混合物，在全部浓度范围内都遵守或近似遵守Raoult定律，这些溶液就是理想溶液。

85

§4.4.1.理想溶液的逸度和标准状态

1.Raoult's Law　$p_i = p_i^0 \cdot x_i$　—低压适用

溶液中组分i的蒸气压P_i正比于摩尔分数，比例系数为纯组分i的饱和蒸气压P_i^0。
稀溶液的溶剂近似遵守Raoult定律。

2. Henry's law　$p_i = k_i x_i$　—低压适用

溶液中组分i的蒸气压P_i正比于摩尔分数，比例系数为亨利系数k。
稀溶液的溶质近似遵守Henry定律。
水中溶氧，氧即是溶质。

86

3. Lewis-Randall's law　$\hat{f}_i^{id} = f_i x_i$　—任意压力下适用

溶液中组分i的逸度 $\hat{f}_i^{id}$ 正比于摩尔分数，比例系数为纯组分在同温同压下的逸度f_i。

当压力较低时，Lewis-Randall定则可还原为Raoult定律。

Lewis-Randall定则的推导：

对于混合物组分i　$\ln\hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT}\int_o^P (\bar{V}_i - \frac{RT}{P})dP$　（1）

对于纯组分i　$\ln\varphi_i = \frac{1}{RT}\int_o^P (V_i - \frac{RT}{P})dP$　（2）

87

（2）-（1）得　$\ln(\frac{\hat{\varphi}_i}{\varphi_i}) = \frac{1}{RT}\int_0^P (\bar{V}_i - V_i)dP$

$\because \hat{\varphi}_i = \hat{f}_i / Px_i \qquad \varphi_i = \frac{f_i}{P}$

$\therefore \ln(\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}) = \frac{1}{RT}\int_0^P (\bar{V}_i - V_i)dP$

设此混合物是理想溶液，那么　$\bar{V}_i = V_i$

则有　$\hat{f}_i^{id} = f_i x_i$　— Lewis-Randall定则

88

4. 通式

Lewis-Randall定则　$\hat{f}_i^{id} = f_i x_i \quad (1)$　—任意压力适用

Henry定律　$\hat{f}_i^{id} = k_i x_i \quad (2)$　—任意压力适用

（1）与（2）可写成通式　$\hat{f}_i^{id} = f_i^0 x_i$

f_i^0 —与混合物同T，P下组分i的标准态逸度

89

5. 标准态逸度f_i^0有二种：

1）$f_i^0=f_i$（$x_i \to 1$；LR）同T，P下纯组分i的逸度f_i作为标准态逸度。即实际态与标准态相同。

•如25 ℃，1atm下，1M盐酸中的水。在该T，P下确存在纯水。

2）$f_i^0=k_i$（$x_i \to 0$；HR）纯组分i在同T，P下的假想态逸度k_i作为标准态逸度，标准态与实际态不一致。

•如25 ℃,1atm下，1M盐酸中的HCl。在该T，P下，不存在纯液体的HCl（是气体）。

•该标准态常用于在液体溶液中溶解度很小的溶质。如血中溶氧量，雪碧中的CO_2。

90

6. $\hat{f}_i \sim x_i$图

$\hat{f}_i^{id} = f_i^0 x_i$

➢理想溶液：在全浓度范围内，每个组分均遵守Lewis-Randall定则的溶液。

➢理想稀溶液：溶剂严格遵守Lewis-Randall规则，溶质严格遵守Henry规则的溶液。

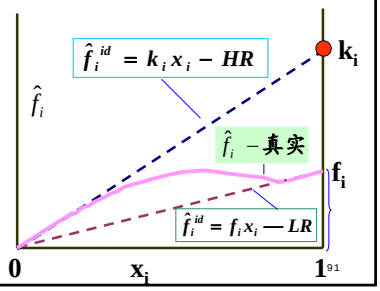
$\lim\limits_{x_i \to 1} \dfrac{\hat{f}_i}{x_i} = f_i^0 = f_i$

— Lewis – Randall定律

$\lim\limits_{x_i \to 0} \dfrac{\hat{f}_i}{x_i} = f_i^0 = k_i$

— Henry定律

k_i — Henry常数



§4.4.2 理想溶液的特点和意义

1. 理想溶液的特点

1）同分子与异分子间的作用力、体积相等。

2）由组分形成理想溶液时，无体积和热量的变化。

$\Delta H^{id} = 0 \quad \Delta V^{id} = 0$

$\dfrac{\Delta S^{id}}{R} > 0 \quad \dfrac{\Delta G^{id}}{RT} < 0$

3）理想溶液中各组分的偏摩尔性质与纯组分性质间的关系：

$\overline{V}_i^{id} = V_i$

$\overline{U}_i^{id} = U_i$

$\overline{H}_i^{id} = H_i$

$\overline{S}_i^{id} = S_i - R\ln x_i$

$\overline{G}_i^{id} = G_i + RT\ln x_i$

2. 理想溶液的意义

- 理想溶液的用途：作为计算非理想溶液的参考态。
- 简明，任意。除了溶液的组成外，不需要任何其它关于溶液的信息。 $\hat{f}_i^{id} = f_i x_i$
- 理想溶液是一种简化的模型，提供了实际逸度的近似值。

实际状态=理想状态+校正

气体 Z（压缩因子）
气体 φ（逸度系数）
溶液 γ$_i$（活度系数）

§4.5 活度和活度系数
(Activity and Activity Coefficient)

$f_i^V = f_i^L$

逸度系数 $Py_i\hat{\varphi}_i^V = P_i^{sa}\varphi_i^{sat}x_i\gamma_i$ 活度系数

- 热力学的处理方法：
- 真实气体——用逸度代替压力，逸度被称为有效压力或校正压力，逸度系数为逸度和压力之比。
- 真实溶液——活度代替浓度，活度被称为有效浓度或校正浓度，活度系数为活度和浓度之比。

1. 活度a_i和活度系数γ_i的引入

定义：$\hat{a}_i = \dfrac{\hat{f}_i}{f_i^0}$

$\hat{a}_i$ —活度，又称相对逸度，是组分i在溶液中的真实逸度与标准态逸度之比。

对于理想溶液

$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^0$

则 $\hat{a}_i = \dfrac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \dfrac{x_i f_i^0}{f_i^0} = x_i$

对于非理想溶液 $\hat{a}_i = \gamma_i x_i$

$\gamma_i = \hat{a}_i / x_i$

活度系数极其重要!!!

γ_i ——活度系数。表示实际溶液与理想溶液的偏差。

a. 理想溶液	$\gamma_i = 1$	$\hat{a}_i = x_i$
b. 正偏差的非理想溶液	$\gamma_i > 1$	$\hat{a}_i > x_i$
c. 负偏差的非理想溶液	$\gamma_i < 1$	$\hat{a}_i < x_i$
d. 对纯液体	$\gamma_i = 1$	$\hat{a}_i = 1$

2. 活度的物理意义

校正浓度（有效浓度）

相对逸度

■ 例12：低压下的二元液体混合物，已得到了一定温度下的溶剂的活度系数表达式是 $\ln\gamma_1=\alpha_2x_2^2+\alpha_3x_2^3+\alpha_4x_2^4$ 其中 $\alpha_2,\alpha_3,\alpha_4$ 是常数，试求同温度下溶质组分的活度系数表达式。

解：Gibbs-Duhem 方程 $\sum(x_i d\overline{M}_i)_{T,P}=0$

$$x_1 d\ln\gamma_1+x_2 d\ln\gamma_2=0$$

$$\int_{\ln\gamma_2=0}^{\ln\gamma_2} d\ln\gamma_2=\int_{x_2=1}^{x_2}-\frac{x_1}{x_2}\left(\frac{d\ln\gamma_1}{dx_2}\right)dx_2 \quad \text{对纯液体 } \gamma_i=1$$

$$\ln\gamma_2=\left(\alpha_2+\frac{3}{2}\alpha_3+2\alpha_4\right)x_1^2-\left(\alpha_3+\frac{8}{3}\alpha_4\right)x_1^3+\alpha_4x_1^4$$

§4.6 混合性质变化
（Property Changes of Mixing）

1. 溶液的混合性质 ΔM——把真实溶液的性质与构成此混合物的纯物质性质相联系
2. 溶液的超额性质 M^E——把真实溶液的性质和理想溶液的性质联系起来

§4.6 混合性质变化

一、现象

对于真实溶液来说，其性质M与各组分性质M_i的加和一般说来并不相等，需加修正项ΔM。

二、定义

1. ΔM的定义——混合性质的变化量

$$\Delta M=M-\sum x_iM_i^0 \qquad M_i^0 \text{ —标准态}$$

在与溶液相同条件下，纯组分i以纯态存在，并是稳定态液体时，$M_i^0=M_i$ （Lewis-Randall定则）。
如25 ℃，1atm下 MeOH，H_2O以其纯态为标准态。

例13：已知MeOH(1)-H_2O(2) (x_1=0.4; 25 ℃, 1atm)

V_1,	V_2,	$\overline{V}_1$,	$\overline{V}_2$ ml/mol
40.53	18.07	39.01	17.35

试问：混合后体积是否缩小？缩小多少？

解：$\Delta V=V-\sum_{i=1}^{2}x_iV_i$

$$=x_1\overline{V}_1+x_2\overline{V}_2-x_1V_1-x_2V_2=-1.04ml/mol$$

$$=x_1(\overline{V}_1-V_1)+x_2(\overline{V}_2-V_2)=x_1\Delta\overline{V}_1+x_2\Delta\overline{V}_2$$

$\Delta\overline{V}_i=\overline{V}_i-V_i$ $\quad=\sum x_i\Delta\overline{V}_i$

——混合过程偏摩尔体积的变化

2. $\Delta\overline{M}_i$的定义：混合过程偏摩尔性质的变化

定义 $\Delta\overline{M}_i=\overline{M}_i-M_i^0$

$$\Delta M=M-\sum x_iM_i^0=\sum x_i(\Delta\overline{M}_i)$$

$$\Delta\overline{M}_i=\left[\frac{\partial(n\Delta M)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$\Delta\overline{M}_i$代表当1mol纯i组分在相同的T，P下，由其标准态变为给定组成溶液的某组分时的性质变化。

结论：$\Delta\overline{M}_i$是ΔM的偏摩尔性质

三、有用的混合性质

$\Delta\overline{G}_i=\overline{G}_i-G_i^0$

1）混合自由焓变化

$$\Delta G=\sum x_i\Delta\overline{G}_i=\sum x_i(\overline{G}_i-G_i^0)$$

$$d\overline{G}_i=RTd\ln\hat{f}_i \longrightarrow \overline{G}_i-G_i^0=RT\ln\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}=RT\ln\hat{a}_i$$

$$\therefore\frac{\Delta G}{RT}=\sum(x_i\ln\hat{a}_i)=\sum[x_i\ln(\gamma_ix_i)]$$

2）混合焓变化

$$\Delta H=H-\sum_{i=1}^{N}x_iH_i$$

溶解热：固体，气体溶解在溶液中产生的热效应。

四、理想溶液的混合性质

$$\Delta M = M - \sum x_i M_i^0 = \sum x_i(\overline{M}_i - M_i^0)$$

对于理想溶液

$$\overline{V}_i^{id} = V_i \qquad \Delta V^{id} = 0$$
$$\overline{U}_i^{id} = U_i \qquad \Delta U^{id} = 0$$
$$\overline{H}_i^{id} = H_i \qquad \Delta H^{id} = 0$$
$$\overline{S}_i^{id} = S_i - R\ln x_i \qquad \frac{\Delta S^{id}}{R} = -\sum(x_i \ln x_i) > 0$$
$$\overline{G}_i^{id} = G_i + RT\ln x_i \qquad \frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum(x_i \ln x_i) < 0$$

- 例14 苯(1)和环已烷(2)的液体混合物，在303K和1.013×10⁵Pa下其容量数据的表达式为：

$V = (109.4 - 16.8x_1 - 2.64x_1^2)$ 式中x_1是苯的摩尔分率，V的单位为cm³／mol。试求出303K和1.013×10⁵Pa下 $\overline{V}_1, \overline{V}_2$和$\Delta V$ 的表达式(标准状态以Lewis-Randall定则为基准)

解：$\overline{V}_1 = V - x_2\left(\frac{dV}{dx_2}\right) = V + (1-x_1)\left(\frac{dV}{dx_1}\right)$

$\overline{V}_2 = V - x_1\left(\frac{dV}{dx_1}\right)$ $\frac{dV}{dx_1} = (-16.8 - 5.28x_1)$

$\overline{V}_1 = (89.96 + 2.64x_2^2)$ $\overline{V}_2 = (109.4 + 2.64x_1^2)$

$\overline{V}_1 = (89.96 + 2.64x_2^2)$ $\overline{V}_2 = (109.4 + 2.64x_1^2)$

$\Delta V = \sum x_i(\Delta\overline{V}_i)$ $\Delta\overline{V}_i = \overline{V}_i - V_i^0$

根据$L-R$; $V_i^0 = V_i$

$V_1 = \overline{V}_1\big|_{x_1=1} = 89.96 cm^3/mol$ $V_2 = \overline{V}_2\big|_{x_2=1} = 109.4 cm^3/mol$

$\Delta\overline{V}_1 = \overline{V}_1 - V_1^0 = (89.96 + 2.64x_2^2) - 89.96 = 2.64x_2^2$

$\Delta\overline{V}_2 = \overline{V}_2 - V_2^0 = (109.4 + 2.64x_1^2) - 109.4 = 2.64x_1^2$

$\Delta V = x_1\Delta\overline{V}_1 + x_2\Delta\overline{V}_2 = x_1 \times 2.64x_2^2 + x_2 2.64x_1^2$

$= 2.64x_1x_2(x_1 + x_2)$

$= 2.64x_1x_2$

§4.7 超额性质(Excess Properties)

1. 定义： $M^E = M - M^{id}$

M^E—超额性质（Excess Properties）

同T，P，X下真实溶液与理想溶液的性质之差

可以证明 $\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} = M^E$

ΔM^E—混合过程的超额性质变化

由纯流体混合成溶液所引起的热力学性质的变化

§4.7 超额性质(Excess Properties)

2. 注意事项

1）M^E与M^R不同

$M^E = M - M^{id}$ —超额性质 Excess Properties

$M^R = M - M^*$ —剩余性质 Residual Properties

剩余性质M^R指的是纯的真实气体与理想气体热力学性质的差额。

超额性质M^E指的是真实溶液与理想溶液在混合过程中热力学性质的差额。

§4.7 超额性质(Excess Properties)

2）M^E与ΔM的关系

$M^E = M - M^{id}$ —超额性质

$\Delta M = M - \sum x_i M_i^0$ —混合性质的变化量

溶液的混合性质和超额性质间既有关系，又有差别。

当 $M = V, U, H$ 时，因为 $\overline{M}_i^{id} = M_i$，故 $\Delta M = M^E = \Delta M^E$

当 $M = S, G$ 时，因为 $\overline{M}_i^{id} \neq M_i$，故 $\Delta M \neq M^E = \Delta M^E$

§4.7 超额性质(Excess Properties)

如：$V^E=\Delta V$　　$H^E=\Delta H$

$$G^E \neq \Delta G$$

$G^E=RT\sum(x_i\ln\gamma_i)$　　$\Delta G=RT\sum x_i\ln(\gamma_i x_i)$

M^E的偏摩尔性质为　$\overline{M}_i^E$

$\overline{M}_i^E$ —表示溶液中组分i的非理想性

而M^E表示整个溶液的非理想性

$\overline{M}_i^E=\overline{M}_i-\overline{M}_i^{id}$　　$\overline{M}_i^E=[\dfrac{\partial(nM^E)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$

■ 例15：已知二元溶液的摩尔体积为模型为 $V=3+2(x_1-x_2)+(x_1-x_2)^2$ 试求各组分的超额摩尔体积 $\overline{V}_i^E$ 。

解法一：$\overline{V}_i^E$ 是V^E的偏摩尔性质，先求V^E

$$V^E=\Delta V=V-\sum_{i=1}^{2}x_iV_i=V-x_1V_1-x_2V_2$$

x_1=1时，V_1=6；x_2=1时，V_2=2

$V^E=-4x_1x_2$

$\overline{V}_1^E=V^E-x_2(\dfrac{dV^E}{dx_2})=-4x_2^2$

$\overline{V}_2^E=V^E-x_1(\dfrac{dV^E}{dx_1})=-4x_1^2$

解法二：直接利用　$\overline{V}_i^E=\overline{V}_i-\overline{V}_i^{id}=\overline{V}_i-V_i$

3. 超额自由焓G^E

$G^E=RT\sum(x_i\ln\gamma_i)$　　具体证明见P.67

超额性质中最重要的是超额自由焓G^E，因为利用G^E，可以求出 活度系数。这正是研究超额性质的目的所在。

$$\ln\gamma_i=\left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}}=\frac{\overline{G}_i^E}{RT}$$

$\ln\gamma_i$是G^E/RT的偏摩尔量

$$\ln\gamma_i=\frac{G^E}{RT}-\sum_{k\neq1}\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial x_k}_{T,P,x_{j(\neq i,k)}}$$

G^E　—表示整个溶液的非理想性

$\ln\gamma_i$　—表示溶液中组分i的非理想性

对于二元溶液

$$\ln\gamma_1=\frac{G^E}{RT}-x_2\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial x_2}$$

$$\ln\gamma_2=\frac{G^E}{RT}-x_1\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial x_1}$$

例16：某二元溶液的超额自由焓G^E模型为 $\dfrac{G^E}{RT}=A\bullet x_1x_2$ 其中A仅是温度的函数。试推导活度系数的表达式。

解法一：$\ln\gamma_1=\left[\dfrac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2}$　　$\dfrac{nG^E}{RT}=\dfrac{An_1n_2}{n}$

解法二：$\ln\gamma_1=G^E/RT-x_2\left[\dfrac{\partial(G^E/RT)}{\partial x_2}\right]_{T,P}$

$$\ln\gamma_1=An_2\left[\frac{\partial(n_1/n)}{\partial n_1}\right]=An_2\left(\frac{1}{n}-\frac{n_1}{n^2}\right)=A\frac{n_2}{n}\left(1-\frac{n_1}{n}\right)=Ax_2^2$$

$$\ln\gamma_2=\left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_2}\right]_{T,P,n_1}\qquad \ln\gamma_2=Ax_1^2$$

例题17：某二元混合物，其逸度表达式为 $\ln f=A+Bx_1-Cx_1^2$ 其中A,B,C仅是T,P的函数。试求 $\ln\hat{f}_1,\ln\hat{f}_2,G^E/RT,\ln\gamma_1,\ln\gamma_2$ 的表达式(均以Lewis-Randall定则为标准状态)。

解：1) $\ln\dfrac{\hat{f}_i}{x_i}$是$\ln f$的偏摩尔量

$$\therefore\ln(\frac{\hat{f}_1}{x_1})=\ln f-x_2\left(\frac{\partial\ln f}{\partial x_2}\right)_{T,P}=A+B-2Cx_1x_2-Cx_1^2$$

$$\ln\hat{f}_1=A+B-2Cx_1x_2-Cx_1^2+\ln x_1$$

$$\ln\hat{f}_2=A+Cx_1^2+\ln(1-x_1)$$

2) $\gamma_i = \hat{a}_i / x_i = \dfrac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} = \dfrac{\hat{f}_i}{x_i} \cdot \dfrac{1}{f_i}$

另一解法见 P.89例4-11

$$\ln \hat{f}_1 = A + B - 2Cx_1x_2 - Cx_1^2 + \ln x_1$$

$$\ln \hat{f}_2 = A + Cx_1^2 + \ln(1 - x_1)$$

$$\ln f_1 = \lim_{x_1=1} \ln(\frac{\hat{f}_1}{x_1}) = A + B - C \qquad \ln f_2 = \lim_{x_2=1} \ln(\frac{\hat{f}_2}{x_2}) = A$$

$$\therefore \ln \gamma_1 = \ln(\frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1}) = cx_2^2 \qquad \text{同理} \ln \gamma_2 = \ln(\frac{\hat{f}_2}{x_2 f_2}) = cx_1^2$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum(x_i \ln \gamma_i) = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 = Cx_1x_2$$

115

第四章 总结

1、本章目的：为计算汽液平衡服务

$$Py_i\hat{\varphi}_i^V = P_i^{sat}\varphi_i^{sat}x_i\gamma_i$$

2、逸度系数和活度系数是最重要的热力学性质

3、逸度及逸度系数

$$dG_i = RTd\ln f_i$$

$$\lim_{P\to 0} \frac{f_i}{P} = 1$$

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P}$$

活度和活度系数

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$$

$$\gamma_i = \hat{a}_i / x_i$$

116

4、本章的特点是引入偏摩尔性质的新概念

$$\overline{M}_i = [\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}}$$

5、理想溶液——本章又一新概念

1）同分子与异分子间的作用力、体积相等。

2）由组分形成理想溶液时，无体积和热量的变化。

$$\Delta H^{id} = 0 \quad \Delta V^{id} = 0 \quad \frac{\Delta S^{id}}{R} > 0 \quad \frac{\Delta G^{id}}{RT} < 0$$

$$\overline{V}_i^{id} = V_i$$

$$\overline{U}_i^{id} = U_i$$

$$\overline{H}_i^{id} = H_i$$

$$\overline{S}_i^{id} = S_i - R\ln x_i$$

$$\overline{G}_i^{id} = G_i + RT\ln x_i$$

117

3）理想稀溶液：溶剂严格遵守Lewis-Randall规则，溶质严格遵守Henry规则的溶液。

4）理想溶液：在全浓度范围内，每个组分均遵守Lewis-Randall定则的溶液。

5）标准态逸度f_i^0：

$$\hat{f}_i^{id} = f_i^0 x_i$$

$\lim_{x_i\to 1} f_i^0 = f_i$，$\hat{f}_i^{id} = f_i x_i$，Lewis-Randall定则

$\lim_{x_i\to 0} f_i^0 = k_i$，$\hat{f}_i^{id} = k_i x_i$，Henry定律

118

6、本章的重点是推算摩尔性质与偏摩尔性质、溶液性质与纯物质性质、真实溶液与理想溶液之间的关系

1）摩尔性质与偏摩尔性质之间的关系

$$\overline{M}_i = [\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{j\neq i}} \quad nM = \sum(n_i\overline{M}_i) \quad M = \sum(x_i\overline{M}_i)$$

$$\overline{M}_i = M + n(\frac{\partial M}{\partial n_i})_{T,P,n_j}$$

$$\overline{M}_i = M - \sum_{k\neq i} x_k(\frac{\partial M}{\partial x_k})_{T,P,x_{j\neq k,i}}$$

对常用的二元系

$$\overline{M}_1 = M - x_2(\frac{dM}{dx_2})_{T,P}$$

$$\overline{M}_2 = M - x_1(\frac{dM}{dx_1})_{T,P}$$

偏摩尔性质	溶液性质	偏摩尔性质	溶液性质
$\overline{M}_i$	M	$\overline{M}_i^E$	M^E
$\ln(\frac{\hat{f}_i}{x_i})$	$\ln f$	$\Delta\overline{M}_i$	ΔM
$\ln\hat{\varphi}_i$	$\ln\varphi$	$\ln\gamma_i$	G^E/RT

120

2）混合性质——溶液性质与纯物质性质之间的关系

$$\Delta M = M - \sum x_i M_i^0 \qquad \Delta \overline{M}_i = \overline{M}_i - M_i^0$$

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum x_i \ln(\gamma_i x_i)$$

对于理想溶液：$\Delta H^{id} = 0$　　$\Delta V^{id} = 0$

$$\frac{\Delta S^{id}}{R} = -\sum(x_i \ln x_i) > 0 \qquad \frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum(x_i \ln x_i) < 0$$

121

3）超额性质——真实溶液性质与理想溶液性质之间的关系

$$M^E = M - M^{id} \qquad \overline{M}_i^E = \overline{M}_i - \overline{M}_i^{id}$$

$$G^E = RT\sum(x_i \ln \gamma_i)$$

4）超额性质与混合性质之间的关系

$$V^E = \Delta V \qquad H^E = \Delta H \qquad U^E = \Delta U$$

$$G^E \neq \Delta G \qquad S^E \neq \Delta S$$

122

7、Gibbs-Duhem方程

T，P一定　$\sum(x_i d\overline{M}_i)_{T,P} = 0$

二元体系：

$$x_1 d\overline{M}_1 + x_2 d\overline{M}_2 = 0$$

$$x_1\left(\frac{d\overline{M}_1}{dx_1}\right) + x_2\left(\frac{d\overline{M}_2}{dx_1}\right) = 0$$

$$x_1\left(\frac{d\overline{M}_1}{dx_1}\right) = x_2\left(\frac{d\overline{M}_2}{dx_2}\right)$$

Gibbs-Duhem方程

$$\overline{M} = \overline{V}, \overline{U}, \overline{H}, \overline{S}, \overline{A}, \overline{G}, \overline{M}^E, \Delta\overline{M}$$

123

8. 共有3种逸度（T一定）

a.纯组分逸度f_i	b.混合物中组分的分逸度　$\hat{f}_i$	c.混合物的逸度f
$dG_i = RTd\ln f_i$	$d\overline{G}_i = d\mu_i = RTd\ln \hat{f}_i$	$dG = RTd\ln f$
$\lim_{P\to 0}\frac{f_i}{P} = 1$	$\lim_{P\to 0}\frac{\hat{f}_i}{Px_i} = 1$	$\lim_{P\to 0}\frac{f}{P} = 1$
$\varphi_i = \frac{f_i}{P}$	$\hat{\varphi}_i = \frac{\hat{f}_i}{Px_i}$	$\varphi = \frac{f}{P}$

9. 逸度的计算

由 PVT数据、 H、S数据、状态方程、对应态原理计算逸度系数

124

10、理想气体与理想溶液模型的区别

模型	理想气体		理想溶液
微观特征	分子间相互作用为零，分子体积为零		分子间相互作用相同，分子体积相同
状态特征	$T\to\infty$ 或 $P\to 0$		$x_i \to 1$ 或 $x_i \to 0$
分类	理想气体	理想气体混合物	理想溶液
重要宏观性质	$G^{ig} = G_0^{ig} + RT\ln\frac{P}{P_0}$ $f^{ig} = P$ $\varphi^{ig} = 1$	$\overline{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT\ln y_i$ $\hat{f}_i^{ig} = Py_i$ $\hat{\varphi}_i^{ig} = 1$	$\overline{G}_i^{id} - G_i = RT\ln x_i$ $\hat{f}_i^{id} = f_i x_i$ $\gamma_i^{id} = 1$
作为真实体系的参考态	剩余性质 $M-M^*$ $M^*(T,P) - M(T,P)$	$M - M^{ig}$ $= \sum y_i[\overline{M}_i - \overline{M}_i^{ig}]$	超额性质 M^E $M - M^{id} = \sum x_i[\overline{M} - \overline{M}_i^{id}]$
	逸度系数 $G - G_{T,P=0}^{ig} = RT\ln\frac{f}{P}$	组分逸度系数 $\overline{G}_i - \overline{G}_i^{ig} = RT\ln\frac{\hat{f}_i}{Py_i}$	活度性质 γ_i $\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT\ln\gamma_i$

125

化工热力学

Chemical Engineering Thermodynamics

周　健

华南理工大学 化学与化工学院

第 四 章

相　平　衡

我们生活在一个混合物的世界里——我们呼吸的空气、吃的食物以及汽车里的汽油都是混合物，我们随处都可发现生活与由不同化学物质组成的材料有关。

我们做的许多事都涉及物质从一种混合物到另一种混合物的转化，

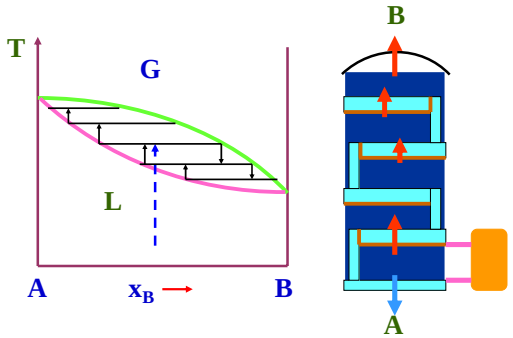
例如：在肺部，空气中的氧气溶入血液中，而二氧化碳则离开血液进入空气；

在咖啡壶里，水溶性的成分从咖啡颗粒中浸出进入水中；

有的人领带被肉汁弄脏，他会用清洁剂溶解并除去油渍。

- 在这些普通的日常经历以及生理学、家庭生活、工业等方面的许多例子中，都有一种物质从一相到另一相的转化，这是因为当两相相互接触时，它们倾向于交换其中的成分直至各相组成恒定。这时，我们就说这些相处于平衡状态。
- 两个相的平衡组成通常有很大的不同，正是这种差别使我们可以利用蒸馏、萃取和其它的相接触操作来分离混合物。

- 相平衡是一切分离技术及分离设备开发、设计的理论基础和关键。
- 分离技术：精馏、吸收、吸附、萃取、结晶。



分离技术 —— 精馏

相对挥发度 $\alpha_{ij} \approx 1000$ ——单级平衡即可分离

$\alpha_{ij} \approx 1.1$ ——需上百个分离级

$\alpha_{ij} = ?$　$K_i = \dfrac{y_i}{x_i}$ ——汽液平衡常数

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j}$$

$$Py_i\hat{\varphi}_i^V = Px_i\hat{\varphi}_i^L$$

$$Py_i\hat{\varphi}_i^V = f_i^0 x_i\gamma_i$$

引 言

一、化工热力学的用途
- 1、可行性分析
- 2、能量有效利用
- 3、分离工艺及设备的设计（相平衡）

需要热力学数据，最好是连续的，而不是离散的。

二、如何得到热力学数据

1.实验：易测 ⟶ 难测

2.推算：需要模型
- 局部 ⟶ 完整
- 纯物质 ⟶ 混合物
- 二元体系 ⟶ 多元体系
- 由一种热力学性质 ⟶ 一种热力学性质

三、建立模型
- 气体 Z（压缩因子）
- 气体 φ（逸度系数）
- EOS，混合规则
- 溶液 γ_i（活度系数）
- 超额性质模型

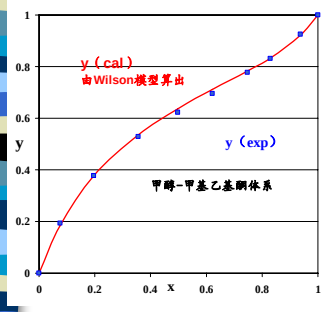
四、相平衡 $f_i^V = f_i^L$

EOS法 $Py_i\hat{\varphi}_i^V = Px_i\hat{\varphi}_i^L$

活度系数法 $Py_i\hat{\varphi}_i^V = f_i^0 x_i\gamma_i$

苯-醋酸-水三元体系（醋酸-水汽相有强缔合，苯-水部分互溶）

由Wilson模型计算甲醇-甲基乙基酮体系的相平衡数据



$$Py_i\hat{\varphi}_i^V = f_i^0 x_i\gamma_i$$

$$\ln\gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{N} x_j\Lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{x_k\Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{N} x_j\Lambda_{kj}}\right)$$

Wilson模型

第四章 内容

§4.1 相平衡判据与相律

§4.2 汽液平衡的相图

§4.3 活度系数与组成关系式

§4.4 汽液平衡计算

§4.1 相平衡判据与相律

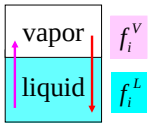
§4.1.1 相平衡（Phase Equilibrium）

- 平衡状态：在没有外界影响的条件下，体系的宏观状态不随时间而改变。
  - 热平衡，力平衡，化学平衡，相平衡 。
- 相平衡
  - 相：指体系中的一个空间均匀部分，其性质与其余部分有区别。
  - 两相接触时，相间将发生物质和能量的交换，直至相的温度、压力、组成不变，此状态即为相平衡。
  - 相平衡时不同相之间的化学位差为零，即化学位相等。
  - 汽液平衡（VLE）、液液平衡（LLE）、固液平衡（SLE）。

§4.1.2 相平衡的判据

1）两个相（α，β），N个组分达到平衡

T，P一定 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1,2,\ldots\ldots N)$



如：VLE时 $\mu_i^V = \mu_i^L$

$\because \mu_i = \mu_i^0 + RT\ln\hat{f}_i$

$\therefore \hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i = 1,2,\ldots\ldots N)$

N个方程式

§4.1.2 相平衡的判据

2）π个相，N个组分达到多相平衡

（α，β，γ，δ，…… π）

T，P一定

$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \ldots\ldots = \mu_i^\pi \quad (i = 1,2,\ldots N)$

$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \ldots\ldots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1,2,\ldots N)$

——最实用　　有N（π-1）方程式

相平衡的判据为：各相的温度、压力相等时，各相中组分的分逸度相等！

§4.1.3 相律

$$F = N - \pi + 2$$

自由度　组分数　相数

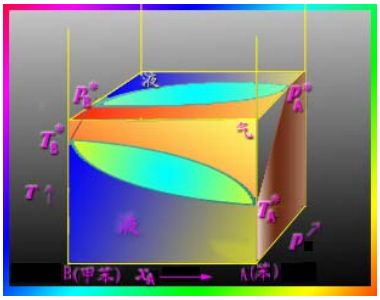
例: 对于二元汽液平衡，自由度F为

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$

则在T, P, x_1, x_2, y_1, y_2诸变量中，仅可指定2个自变量，如T，x_1，体系即可确定，其余诸变量需借助相平衡方程求出。

§4.2 汽液平衡的相图

对于二组分体系，N =2; F= N-π+2 。π至少为1，则 F最多为3。这三个变量通常是*T*，*p* 和组成 *x*。所以要表示二组分体系状态图，需用*T*, *p*, *x*三个坐标的立体图表示。



§4.2 汽液平衡的相图

从立体图上得到平面截面图(保持一个变量为常量)

（1） 保持温度不变，得 *P-x* 图　较常用

（2） 保持压力不变，得 *T-x* 图　常用

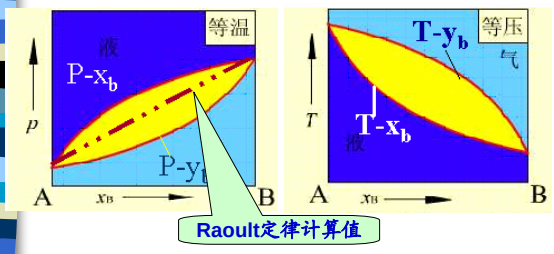
（3） 保持组成不变，得 *T-P* 图　不常用

汽液平衡体系的类型——与理想体系的偏差

- 1）一般正偏差
- 2）一般负偏差
- 3）正偏差、最低恒沸点
- 4）负偏差、最高恒沸点

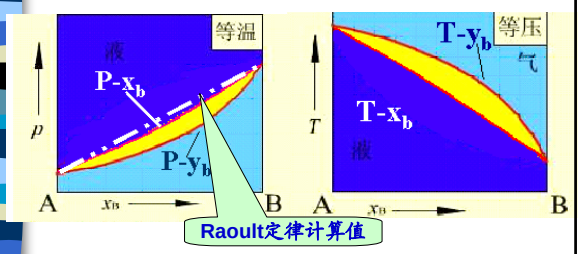
1）一般正偏差:

- 溶液中各组分的分压均大于Raoult定律的计算值
- 溶液的蒸汽压介于两纯组分的蒸汽压之间。
- 如甲醇-水体系、呋喃-四氯化碳体系。



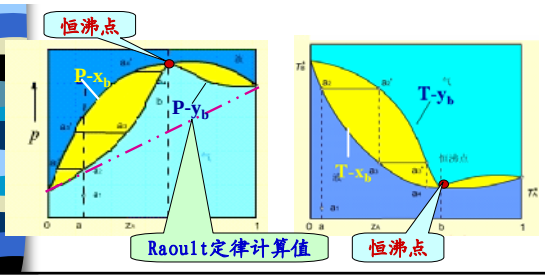
2）一般负偏差

- 溶液中各组分的分压均小于Raoult定律的计算值
- 溶液的蒸汽压介于两纯组分的蒸汽压之间。
- 如氯仿-苯体系、四氯呋喃-四氯化碳体系。



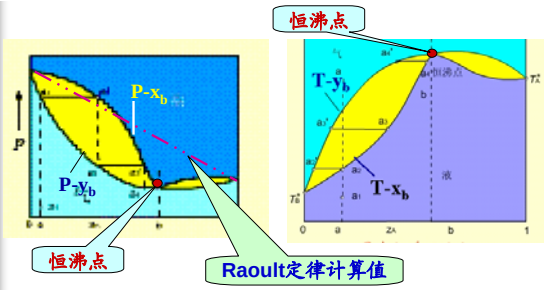
3）正偏差、最大压力恒沸物（最低恒沸点）

- 正偏差较大，溶液的总压在P-x曲线上出现最高点。
- 最高点压力大于两纯组分的蒸汽压。
- 在T-x曲线上出现最低点，该点y=x，称为恒沸点。
- 如乙醇-水体系、乙醇-苯体系。

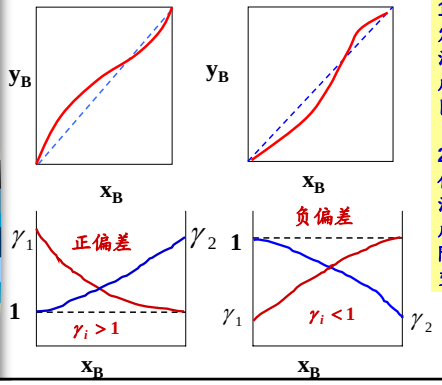


4）负偏差，最小压力恒沸物（最高恒沸点）

- 负偏差较大，溶液的总压在P-x曲线上出现最低点。
- 最低点压力小于两纯组分的蒸汽压。
- 在T-x曲线上出现最高点，该点y=x，称为恒沸点。
- 如氯化氢-水体系、氯仿-丙酮体系 。



- 正偏差、最低恒沸点
- 负偏差、最高恒沸点



注意：

1、压力一定，则恒沸点的组成和温度固定不变

2、压力变化，则恒沸点的组成和温度随之相应变化

§4.3 活度系数与组成关系式

- §4.3.0 引言
- §4.3.1 正规溶液和无热溶液
- §4.3.2 Wohl型方程（经典模型）
  - Margules方程
  - Van Laar方程
- §4.3.3 基于局部组成概念的方程式
  - Wilson方程
  - NRTL方程
  - UNIQUAC方程

§4.3.0 引言

- 1. 汽液平衡的两种计算方法
  - 1）状态方程法
  - 2）活度系数 法
- 2. 汽液平衡的分类
  - 1）完全理想系：汽相—理想气体，液相—理想液体
  - 2）理想系：汽液相—理想溶液（VL均服从LR）
  - 3）部分理想系：汽—理想气体，液相—非理想溶液
  - 4）非理想系：汽、液相均为非理想溶液

§4.3 活度系数与组成关系式

引言：活度系数的引入

汽液平衡的准则：

两相的 T，P相等时 $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L (i=1,2,\cdots,N)$

1. 汽液平衡的两种计算方法：

1）状态方程法

$$\begin{cases} \hat{f}_i^V = Py_i\hat{\varphi}_i^V \\ \hat{f}_i^L = Px_i\hat{\varphi}_i^L \end{cases}$$

2）活度系数 法

$$\begin{cases} \hat{f}_i^V = Py_i\hat{\varphi}_i^V \\ \hat{f}_i^L = f_i^0 x_i\gamma_i \end{cases}$$

1）状态方程法

——汽液两相的逸度均用EOS计算

$$\begin{cases} \hat{f}_i^V = Py_i\hat{\varphi}_i^V \\ \hat{f}_i^L = Px_i\hat{\varphi}_i^L \end{cases}$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L (i=1,2,\cdots,N)$$

$$\hat{\varphi}_i^V y_i = \hat{\varphi}_i^L x_i \quad (i=1,2\ldots N)$$

前已学过逸度用EOS计算的方法：

$$\ln\hat{\varphi}_i = \int_0^P \frac{\overline{Z_i}-1}{P}dP = \frac{1}{RT}\int_0^P (\overline{V_i} - \frac{RT}{P})dP$$

2）活度系数法 ——液相逸度用活度系数计算；汽相逸度用EOS计算

$$\begin{cases}\hat{f}_i^V = Py_i\hat{\varphi}_i^V \\ \hat{f}_i^L = f_i^0 x_i\gamma_i\end{cases} \qquad \gamma_i = \hat{a}_i / x_i = \hat{f}_i^L / x_i f_i^0$$

$$\therefore P\hat{\varphi}_i^V y_i = f_i^0 x_i\gamma_i \quad (i=1,2\ldots N)$$

f_i^0 ——标准态逸度。

以Lewis-Randall定则为标准态，即纯液体i在体系温度，压力下的逸度。

$$f_i^0 = P_i^S\varphi_i^S \exp\int_{P_i^S}^{P}\frac{V_i^L dP}{RT}$$

VLE两种算法的比较：

本章重点

1）状态方程法

$$\hat{\varphi}_i^V y_i = \hat{\varphi}_i^L x_i \quad (i=1,2\ldots N)$$

特点

1）适用于任何压力的VLE，包括高压

2）不适合强极性，缔合体系

3）选择既适合汽相又适合液相的EOS和相应的混合规则

2）活度系数法

$$\hat{\varphi}_i^V Py_i = x_i\gamma_i P_i^S\varphi_i^S \exp\int_{P_i^S}^{P}\frac{V_i^L dP}{RT} \quad (i=1,2\ldots N)$$

特点

1）适用于强极性，缔合体系

2）适用于低、中压VLE，不适合高压

3）选择适合的活度系数γ_i模型，如Wilson，NRTL，UNIQUAC方程

2. 汽液平衡的分类

$$\hat{\varphi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 = x_i\gamma_i P_i^S\varphi_i^S \exp\int_{P_i^S}^{P}\frac{V_i^L dP}{RT}$$

$K_i = \dfrac{y_i}{x_i}$ ——汽液平衡常数

$\alpha_{ij} = \dfrac{K_i}{K_j} = \dfrac{y_i / x_i}{y_j / x_j}$ ——相对挥发度

1（低中压时）

1）完全理想系：汽相—理想气体，液相—理想液体

$\hat{\varphi}_i^V = 1 \quad \varphi_i^s = 1 \quad \gamma_i = 1 \quad f_i^0 = P_i^S$

$y_i P = x_i P_i^S \qquad K_i = \dfrac{y_i}{x_i} = \dfrac{P_i^S}{P}$

2）理想系：汽液相—理想溶液（VL均服从LR）

$\hat{f}_i^V = f_i^0 y_i = \varphi_i^0 Py_i$

$\hat{f}_i^L = f_i^0 x_i = \varphi_i^s P_i^s x_i$

$K_i = \dfrac{y_i}{x_i} = \dfrac{P_i^S\varphi_i^S}{P\varphi_i^0}$

——压力不大时，中低压下烃类适用

3）部分理想系：汽—理想气体，液相—非理想溶液

$\hat{f}_i^V = Py_i$

$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 = \gamma_i x_i P_i^S$

$K_i = \dfrac{y_i}{x_i} = \dfrac{\gamma_i P_i^S}{P}$

——中低压，醛、酮，醇，水

4）非理想系：

$Py_i\hat{\varphi}_i^V = f_i^0 x_i\gamma_i = Px_i\hat{\varphi}_i^L$

$K_i = \dfrac{y_i}{x_i} = \dfrac{f_i^0\gamma_i}{P\hat{\varphi}_i^V}$

——高压、极性强体系

§4.3 活度系数与组成关系式

$$\ln\hat{\varphi}_i^V = \frac{1}{RT}\int_0^P(\overline{V}_i - \frac{RT}{P})dP$$

$$\hat{\varphi}_i^V Py_i = x_i\gamma_i P_i^S\varphi_i^S \quad (i=1,2\ldots N)$$

$\ln P_i^S = A_i - \dfrac{B_i}{T+C_i}$（Antoine方程）

$\ln\varphi_i^S = \dfrac{1}{RT}\int_0^{P_i^S}(V_i - \dfrac{RT}{P})dP$

$\gamma_i = ?$ 对于活度系数法，γ_i模型是关键

$$\ln\gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j\neq n_i}$$

与T,P,x有关,来自理论、半理论、经验

§4.3.1 正规溶液和无热溶液

溶液

非理想溶液

1. 正规溶液　2. 无热溶液

理想溶液 $\gamma_i = 1$

$\Delta H^{id} = 0$

$\Delta V^{id} = 0$

$\dfrac{\Delta S^{id}}{R} = -\sum(x_i\ln x_i) > 0$

$\dfrac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum(x_i\ln x_i) < 0$

?

1. 正规溶液（Regular Solution）

“当极少量的一个组分从理想溶液迁移到有相同组成的真实溶液时,如果没有熵的变化,并且总的体积不变, 此真实溶液被称为正规溶液”。(P69)

正规溶液非理想性是由混合时产生的热效应H^E引起，但它们的分子形状，大小接近。

$$M^E = M - M^{id}$$

$$S^E = 0;\ V^E = 0 \qquad H^E \neq 0$$

$$\text{则} G^E = H^E - TS^E = H^E$$

正规溶液是Wohl型方程、Margules方程和Van Laar方程的理论基础。

2. 无热溶液（Athermal Solution）

无热溶液非理想的原因是：分子形状，大小差异较大，如高分子溶液。

$$\text{认为} H^E = 0, S^E \neq 0$$

$$\text{则} G^E = -TS^E$$

使用最广泛的Wilson方程和NRTL方程和UNIQUAC方程都是在无热溶液基础获得的。

§ 4.3.2 Wohl型方程

$$\ln\gamma_i = \left[\frac{\partial\left(nG^E/RT\right)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j\neq n_i}$$

1. Margules方程:

$$\ln\gamma_1 = \left[A_{12} + 2\left(A_{21} - A_{12}\right)x_1\right]x_2^2$$

$$\ln\gamma_2 = \left[A_{21} + 2\left(A_{12} - A_{21}\right)x_2\right]x_1^2$$

A_{12}和A_{21}是模型参数，一般由实验数据拟合得到。

$$x_1 \to 0; \ln\gamma_1^\infty = A_{12} \qquad \gamma_1^\infty,\ \gamma_2^\infty$$

$$x_2 \to 0; \ln\gamma_2^\infty = A_{21} \qquad \text{—无限稀释活度系数}$$

2. van Laar方程:

$$\ln\gamma_1 = A_{12}\left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2$$

$$\ln\gamma_2 = A_{21}\left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2$$

$$x_1 \to 0; \ln\gamma_1^\infty = A_{12}$$

$$x_2 \to 0; \ln\gamma_2^\infty = A_{21}$$

3. 如何得到模型参数A_{12}和A_{21}?

1）利用γ_1^∞，γ_2^∞

无论是Margules方程还是van Laar方程均有:

$$\lim_{x_1\to 0}\ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^\infty = A_{12}$$

$$\lim_{x_2\to 0}\ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^\infty = A_{21}$$

常用方法为色谱法。

2）利用某一浓度下的γ_1，γ_2数据（精确）

对van Laar方程:

$$A_{12} = \ln\gamma_1\left(1 + \frac{x_2\ln\gamma_2}{x_1\ln\gamma_1}\right)^2$$

$$A_{21} = \ln\gamma_2\left(1 + \frac{x_1\ln\gamma_1}{x_2\ln\gamma_2}\right)^2$$

对Margules方程:

$$A_{12} = \frac{x_2 - x_1}{x_2^2}\ln\gamma_1 + \frac{2\ln\gamma_2}{x_1}$$

$$A_{21} = \frac{x_1 - x_2}{x_1^2}\ln\gamma_2 + \frac{2\ln\gamma_1}{x_2}$$

测定γ_i的步骤:

1）已知x_i;

2）测得 y_i，P，T → P_i^s （$\hat{\varphi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i P_i^s \varphi_i^s$）

3）用EOS算得 $\hat{\varphi}_i^V$

4）$\gamma_i = \dfrac{\hat{\varphi}_i^V y_i P}{x_i f_i^0} \to \gamma_i$

3）利用共沸点（*Azeotropic point*)数据

（已知共沸点的 T，P，x）

共沸点时 $x_i^{az} = y_i^{az}$

$$\therefore \gamma_i = \frac{y_i \hat{\varphi}_i^V P}{x_i f_i^0} = \frac{\hat{\varphi}_i^V P}{f_i^0}$$

对二元部分理想系

$$\gamma_1^{az} = P^{az} / P_1^s$$

$$\gamma_2^{az} = P^{az} / P_2^s$$

4）由一套实验 *VLE* 数据进行拟合

方法同2)，但由于VLE数据多，因此得到的模型参数更精确，可靠，是最常用的方法。

用最小二乘法，单纯形法等数学方法得到。

例题：1atm，58.3 ℃下测得丙酮(1)和甲醇(2)体系 X_1=0.28，Y_1=0.42，P^S_1=1.078atm，P^S_2=0.762atm，由于压力低，汽相可看作理想气体，假定纯态为标准态，求活度系数 γ_1，γ_2。

解：部分理想系：

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^S \qquad \hat{f}_i^V = P y_i$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \qquad \gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^S}$$

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^S} = \frac{0.42 * 1}{0.28 * 1.078} = 1.391$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_2^S} = \frac{0.58 * 1}{0.72 * 0.762} = 1.057$$

例题：乙醇(1)和苯(2)的恒沸混合物(X_1=0.488)，在常压下沸点为68.24 ℃，在此温度下，乙醇和苯的饱和蒸汽压P^S_1=0.660atm，P^S_2=0.680atm，计算在此温度下（1）van Laar方程常数A_{12}，A_{21}（2）X_1=0.1时的活度系数 γ_1，γ_2。

解：低压下，恒沸点的 $\gamma_i = \frac{P}{P_i^S}$

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^S} = \frac{1}{0.66} = 1.5151$$

$$\gamma_2 = \frac{P}{P_2^S} = \frac{1}{0.68} = 1.4706$$

$$\ln\gamma_1 = A_{12}\left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2 (1) \qquad \ln\gamma_2 = A_{21}\left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2 (2)$$

(1)将X_1=0.488和此时的 γ_1，γ_2代入(1),(2)联立求解得 A_{12}=1.9094，A_{21}=1.355

(2)将X_1=0.1和A_{12}=1.9094，A_{21}=1.355代入(1),(2)求得 γ_1=4.168，γ_2=1.059

Wohl型方程的评价:

a. 因无温度项，仅适用于等温汽液平衡数据和沸点区间为10～15℃等压数据。

b. 适用于非理想不大的体系，不能算极性以及缔合体系。

c. 只能计算二元体系。

---

§ 7.3.3 基于局部组成概念的方程式

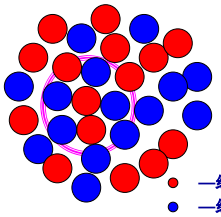
1. 局部组成的概念

15个组分1（红球）和15个组分2（蓝球）混合

宏观 $x_1 = \frac{1}{2}$；$x_2 = \frac{1}{2}$

微观 $x_{11} = \frac{3}{8}$；$x_{21} = \frac{5}{8}$

$x_{22} = \frac{5}{8}$；$x_{12} = \frac{3}{8}$



x_{ji} — 代表中心分子 i周围 j分子的局部摩尔分数

$x_{11} + x_{21} = 1$；

$x_{22} + x_{12} = 1$

---

2. Wilson方程

宏观组成与局部组成的关系：

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-g_{11}/RT)}$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-g_{22}/RT)}$$

g_{11},g_{22}—分子1与1，分子2与2间相互作用力的能量项。

g_{21},g_{12}—分子1与2，分子2与1间相互作用力的能量项。

g_{21}=g_{12}

推导可得：

$$\ln\gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{N} x_j\Lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{x_k\Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{N} x_j\Lambda_{kj}}\right)$$

$$\Lambda_{ij} = \left(V_j^l / V_i^l\right)\exp\left[-\left(g_{ij} - g_{ii}\right)/RT\right]$$

Λ_{ij}称为*Wilson*模型参数；$\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj}$但通常$\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$

$(g_{ij} - g_{ii})$称为二元交互作用能量 参数，由*VLE*实验测得。

V_i^l，V_j^l为液体摩尔体积

对二元体系：

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1}\right)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1\left(\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2}\right)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^l}{V_1^l}exp[-(g_{12} - g_{11})/RT]$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^l}{V_2^l}exp[-(g_{21} - g_{22})/RT]$$

计算二元的 γ_1和γ_2，需要V_1^l和V_2^l，能量参数 $(g_{12} - g_{11})$和$(g_{21} - g_{22})$

对于三元体系，需要三个二元的相关参数。ABC（A-B；A-C；B-C）

3. Wilson方程的特点

a. 引入了温度对 γ_i的影响，Λ_{12}和Λ_{21}与T有关，但参数g_{21}-g_{11}，g_{12}-g_{22}不依赖温度。

b. 适用于极性以及缔合体系，如水，醇，碳等。

c. 用二元体系的参数可以推算多元系。精度高。

d. 不适用于液液部分互溶体系

- 查“水－乙酸乙酯－乙醇体系的Wilson模型参数Λ_{12}和Λ_{21}”。
- 用ASPEN PLUS 查到水-乙醇体系和乙醇-乙酸乙酯体系的Wilson模型参数（有好几套）。但查不到水-乙酸乙酯体系的。
- 因为水-乙酸乙酯体系是部分互溶体系 。用ASOG方法。

Wilson方程是工程设计中应用最广泛的方程。

例题 3 采用合适的方法和合理的假设计算 $T = 308.15$ K，$P = 16.39$ kPa 时，下列甲醇（1）-水（2）体系的组分逸度和混合物逸度。（a）$y_1 = 0.7559$ 的气体混合物；(b) $x_1 = 0.3603$ 的液体混合物。已知液相符合 Wilson 方程，其模型参数是 $\Lambda_{12} = 0.43738, \Lambda_{21} = 1.11598$

解：（a）体系的压力较低，汽相可以作理想气体

$$\hat{f}_1^v = Py_1 = 16.39 \times 0.7559 = 12.39\,KPa$$

$$\hat{f}_2^v = Py_2 = 16.39 \times (1 - 0.7559) = 4\,KPa$$

混合物的 $f^v = P = 16.39\,kPa$ $\left(\text{或} \ln f^v = \sum y_i \ln\frac{\hat{f}_i^v}{y_i}\right)$。

（b）液相是非理想溶液，组分逸度可以从活度系数计算，根据体系的特点，应选用Lewis-Randall定则为标准状态。

$$\hat{f}_i^l = f_i^l x_i\gamma_i \approx P_i^s x_i\gamma_i$$

甲醇和水的 Antoine 常数，$\ln P_i^s = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$

组分（i）	A_i	B_i	C_i	P_i^s
甲醇（1）	9.4138	3477.90	-40.53	27.824
水（2）	9.3876	3826.36	-45.47	5.634

给定了 Wilson 模型参数 $\Lambda_{12} = 0.43738, \Lambda_{21} = 1.11598$，独立变量 $T = 308.15$ K 和 $x_1 = 0.3603, x_2 = 1 - x_1 = 0.6397$，计算两组分的活度系数。

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1}\right]$$

$$= -\ln(0.3603 + 0.43738 \times 0.6397) +$$

$$0.6397 \times \left[\frac{0.43738}{0.3603 + 0.43738 \times 0.6397} - \frac{1.11598}{0.6397 + 1.11598 \times 0.3603}\right]$$

$$= -\ln 0.64009 + 0.6397 \times \left[\frac{0.43738}{0.64009} - \frac{1.11598}{1.04179}\right] = 0.1980$$

$$\gamma_1 = 1.2190$$

同样得$\gamma_2 = 1.1038$

$$\hat{f}_1^l = P_1^s \gamma_1 x_1 = 27.824 \times 1.2190 \times 0.3603 = 12.220$$

$$\hat{f}_2^l = P_2^s \gamma_2 x_2 = 5.634 \times 1.1038 \times 0.6397 = 3.978$$

$$\ln f^l = \sum_{i=1}^{2} x_i \ln \frac{\hat{f}_i^l}{x_i} = 0.3603 \times \ln \frac{12.22}{0.3603} + 0.6397 \times \ln \frac{3.978}{0.6397} = 2.4387$$

$$f^l = 11.4585\,KPa$$

比较汽、液两相的组分逸度数据可知，有 $\hat{f}_1^v \approx \hat{f}_1^l$，$\hat{f}_2^v \approx \hat{f}_2^l$

基本符合汽液平衡条件，故本例题中的汽相和液相基本上互成汽液平衡。

但对于混合物，即使在汽液平衡时，

$$f^l \neq f^v$$

4. NRTL方程（Non-Random Two Liquid）（非无序双液）

5. UNIQUAC方程(Universal Quasi Chemical)

P.72

特点:

1. NRTL方程、UNIQUAC方程比Wilson方程更新。
2. 可以用二元参数直接推算多元VLE，LLE。

德国《DECHEMA Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection》对各种活度系数模型进行评价

§4.3.4 基团贡献模型

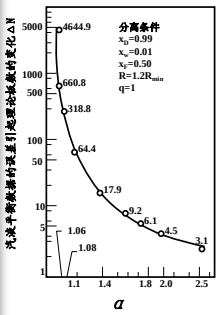
（1）基团贡献法模型原理

基团贡献法是将物质（纯物质或混合物）的物性看成由构成该物质的分子中各个基团对物性贡献的总和。由有限的基团，去推算未知体系的物性。

（2）UNIFAC模型

UNIFAC(Universal Quasi Chemical Functional Group Activity Cofficient)

§4.4 汽液平衡计算



1. VLE计算精度的意义

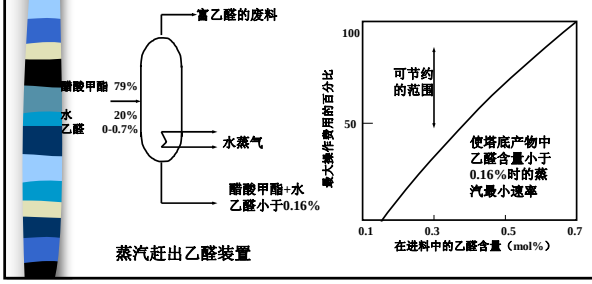
平衡曲线上汽相组成平均误差Δy为±1%（mol）引起的理论塔板数的变化

相对挥发度 α	理论塔板数ΔN
2.5	3.1
1.6	9.2
1.08	660.8
1.06	4644.9

图1-2 不同 α 时，由于VLE数据的误差引起理论板数的变化

2. VLE计算的意义

如美国一聚乙烯醇工厂能耗大，特别是分离工段的能耗占全厂的65%，应用热力学相平衡的成果，将进料中乙醛含量由0.7%降至0.4%后，操作费用节省50%。



蒸汽赶出乙醛装置

§4.4.1 中低压汽液平衡计算

$$\hat{\varphi}_i^V P y_i = x_i \gamma_i P_i^S \varphi_i^S \exp \int_{P_i^S}^{P} \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (i = 1, 2 \ldots N) \quad (1)$$

一、简化式

中低压（1.5～2MPa）的Poynting校正因子可以认为是1

$$\exp \int_{P_i^S}^{P} \frac{V_i^L dP}{RT} \approx 1$$

$$\therefore P y_i \hat{\varphi}_i^V = x_i \gamma_i P_i^S \varphi_i^S$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad \alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j}$$

$$x_i=\frac{y_i/\alpha_{ij}}{\sum_{i=1}^{N}y_i/\alpha_{ij}} \qquad y_i=\frac{\alpha_{ij}x_i}{\sum_{i=1}^{N}\alpha_{ij}x_i}$$

二、进一步简化

1）完全理想系 $Py_i=P_i^s x_i \quad (i=1,2\ldots N)$

$$K_i=\frac{P_i^S}{P} \qquad \alpha_{ij}=\frac{P_i^S}{P_j^S}$$

对于二元系 $P=P_1+P_2=x_1P_1^s+(1-x_1)P_2^s$

$$x_1=\frac{P-P_2^s}{P_1^s-P_2^s} \qquad y_1=\frac{x_1P_1^s}{P}$$

2）部分理想系 $K_i=\frac{\gamma_iP_i^S}{P} \qquad \alpha_{ij}=\frac{\gamma_iP_i^S}{\gamma_jP_j^S}$

§4.4.1 中低压汽液平衡计算

三、VLE计算

$$Py_i\hat{\varphi}_i^V=x_i\gamma_iP_i^S\varphi_i^S$$

$$\ln\hat{\varphi}_i^V=\int_0^P(\bar{Z}_i-1)\frac{dP}{P}$$

$$=\frac{P}{RT}\left[B_{ij}+\frac{1}{2}\sum_j\sum_k y_jy_k(2\delta_{ij}-\delta_{ik})\right]$$

$$\ln\varphi_i^S=\frac{1}{RT}\int_0^{P_i^s}(V_i-\frac{RT}{P})dP=\frac{B_iP_i^s}{RT}$$

$$\ln P_i^S=A_i-\frac{B_i}{T+C_i}\text{（Antoine方程）}$$

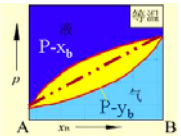
γ_i — 活度系数模型
（与 T， P， x_i有关）

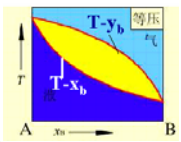
Wilson方程
NRTL方程
UNIQUAC
Margules方程
Van Laar方程
UNIFAC

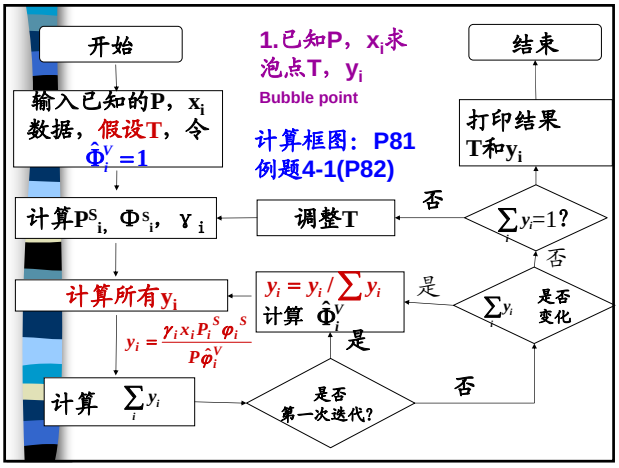
$$\begin{cases}Py_i\hat{\varphi}_i^V=x_i\gamma_iP_i^S\varphi_i^S\\ \sum y_i=1\end{cases}\text{或}\begin{cases}Py_i\hat{\varphi}_i^V=x_i\gamma_iP_i^S\varphi_i^S\\ \sum x_i=1\end{cases}$$

工程上需解决的VLE计算类型

计算类型	独立变量	待定变量
1）等温泡点计算	已知T，$x_1,x_2\ldots x_{N-1}$	求 $P_{泡}$，$y_1,y_2\ldots y_N$
2）等压泡点计算	已知P，$x_1,x_2\ldots x_{N-1}$	求 $T_{泡}$，$y_1,y_2\ldots y_N$
3）等温露点计算	已知T，$y_1,y_2\ldots y_{N-1}$	求 $P_{露}$，$x_1,x_2\ldots x_N$
4）等压露点计算	已知P，$y_1,y_2\ldots y_{N-1}$	求 $T_{露}$，$x_1,x_2\ldots x_N$
5）闪蒸计算	已知 $T,P,z_1,z_2,\ldots,z_{N-1}$	求 $x_1,x_2\ldots x_N$；$y_1,y_2\ldots y_N$ 和 e







1.已知P，x_i求泡点T，y_i
Bubble point

计算框图：P81
例题4-1(P82)

2. 已知 T，x_i求泡点压力P，y_i

1) 已知T，可得到各组分的 P_i^S和φ_i^S

2) 已知x_i，选用合适的γ_i ~ x_i关系式，求得γ_i。

3) 求$\hat{\varphi}_i^V$需要P.

*高压下，假设P，再试差.

*低压下，不必试差。直接$P=\sum x_i\gamma_iP_i^S$;

$$y_i=\frac{\gamma_ix_iP_i^S\varphi_i^S}{P\hat{\varphi}_i^V}$$ (P83)

例题：根据汽液平衡原理，填充表中缺少的数据。假设汽相为理想气体，液相是非理想溶液并符合 van Laar 方程。

正丙醇（1）-水（2）体系在 87.8℃时的汽液平衡

x_1	y_1	P / kPa
0.0		64.39
0.3		
0.432	0.432	101.325
0.7		
1.0		69.86

解：由表的数据知：两个纯组分的饱和蒸汽压

$$P_1^s = P(x_1 = 1) = 69.86 \qquad P_2^s = P(x_1 = 0) = 64.39$$

共沸点数据 $T^{az} = 87.8C$ $P^{az} = 101.33kPa$

$$x_1^{az} = y_1^{az} = 0.432$$

$$\gamma_1^{az} = P^{az} / P_1^S = 101.33/69.86 = 1.451$$

$$\gamma_2^{az} = P^{az} / P_2^S = 101.33/64.39 = 1.575$$

$$A_{12} = \ln\gamma_1^{az}\left(1+\frac{x_2\ln\gamma_2^{az}}{x_1\ln\gamma_1^{az}}\right)^2 = \ln 1.451\left(1+\frac{0.568\ln 1.575}{0.432\ln 1.451}\right)^2 = 2.525$$

$$A_{21} = \ln\gamma_2^{az}\left(1+\frac{x_1\ln\gamma_1^{az}}{x_2\ln\gamma_2^{az}}\right)^2 = \ln 1.575\left(1+\frac{0.432\ln 1.451}{0.568\ln 1.575}\right)^2 = 1.197$$

$$\ln\gamma_1 = \frac{2.525}{\left(1+\frac{2.525x_1}{1.197x_2}\right)^2} = \frac{2.525}{\left(1+2.1094\frac{x_1}{x_2}\right)^2}$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{1.197}{\left(1+\frac{1.197x_2}{2.525x_1}\right)^2} = \frac{1.197}{\left(1+0.4741\frac{x_2}{x_1}\right)^2}$$

$$P = P_1^s x_1\gamma_1 + P_2^s x_2\gamma_2$$

$$y_1 = P_1^s x_1\gamma_1 / P$$

当 $x_1 = 0.3$ 时，计算出活度系数为 $\gamma_1 = 2.00, \gamma_2 = 1.31$

$$P = 69.86\times0.3\times2.00 + 64.39\times0.7\times1.31 = 41.92 + 59.05 = 100.96KPa$$

$$y_1 = 41.92/100.96 = 0.4152$$

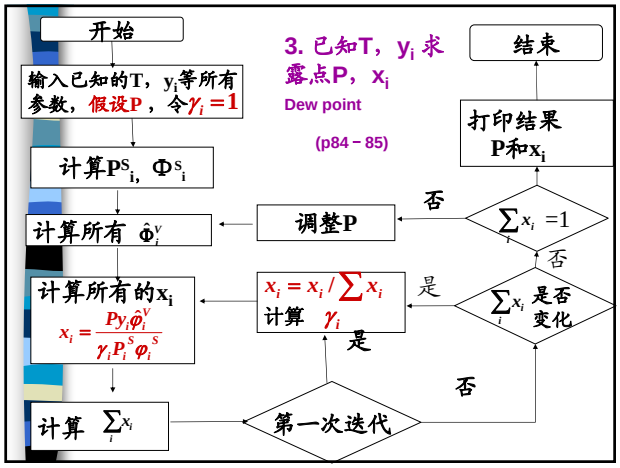
当 $x_1 = 0.7$ 时，计算出活度系数为 $\gamma_1 = 1.07, \gamma_2 = 2.29$

$$P = 69.86\times0.7\times1.07 + 64.39\times0.3\times2.29 = 52.33 + 44.24 = 95.57KPa$$

$$y_1 = 52.33/95.57 = 0.5476$$

正丙醇（1）-水（2）体系在 87.8℃时的汽液平衡

x_1	y_1	γ_1	γ_2	P / kPa
0.0	0.0	γ_1^∞ =12.49	1	64.39
0.3	0.4152	2.00	1.31	100.96
0.432	0.432	1.451	1.575	101.325
0.7	0.5476	1.07	2.29	95.57
1.0	1.0	1	γ_2^∞ =3.31	69.86



例题： 由 ***A-B*** 组成的汽液平衡体系，若汽相为理想气体，液相的超额吉氏函数符合 $\frac{G^E}{RT} = \beta x_A x_B$，测定了 80℃时的两组分的无限稀活度系数是 $\gamma_A^\infty = \gamma_B^\infty = 1.648$，两个纯组分的饱和蒸汽压分别是 $P_A^s = 120$ 和 $P_B^s = 80$ kPa。试问该体系 80℃时是否有共沸点存在？若有，请计算共沸组成和共沸压力。

解：若有共沸点存在，则在等温泡点曲线上出现极值。

$$P = P_A^s\gamma_A x_A + P_B^s\gamma_B x_B$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_A}\right)_T = \left(1 + x_A\frac{\partial\ln\gamma_A}{\partial x_A}\right)\left(\gamma_A P_A^s - \gamma_B P_B^s\right) = 0$$

共沸点时有

$$\gamma_A^{az} P_A^s = \gamma_B^{az} P_B^s$$

[或由 $\alpha = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{\gamma_A P_A^S/P}{\gamma_B P_B^S/P} = 1$ 得到]

$$\frac{G^E}{RT} = \beta x_A x_B \rightarrow \ln\gamma_A = \beta x_B^2 \quad \ln\gamma_B = \beta x_A^2$$

从 $\gamma_i^\infty \rightarrow \beta = \ln 1.684 \approx 0.5$

$$\gamma_A^{az} P_A^s = \gamma_B^{az} P_B^s$$

$$\ln\gamma_A^{az} - \ln\gamma_B^{az} = \ln P_B^s - \ln P_A^s$$

$$\begin{cases} 0.5\left(x_B^{az}\right)^2 - 0.5\left(x_A^{az}\right)^2 = \ln\frac{80}{120} \\ x_B^{az} + x_A^{az} = 1 \end{cases}$$

解得： $x_A^{az} = 0.905$ ， $x_B^{az} = 0.095$

$$P^{az} = \gamma_A^{az} P_A^s = \exp\left(0.5\times0.095^2\right)\times120 = 120.5(kPa)$$

4. 已知 P，y_i，求露点温度T，x_i (p84)

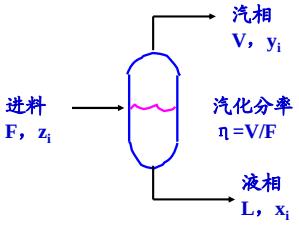
方法与前三种差不多

综上所述，VLE的计算步骤为：

- 1）由实测的VLE数据（T,P,x_i,y_i)求 γ_i。
- 2）将 γ_i~x_i数据代入 γ_i模型，联立求得方程参数。 如A_{12}，A_{21}。
- 3）再按 VLE计算的不同类型来计算。

§4.4.2 闪蒸计算 (flash evaporation)

- 闪蒸：液体混合物的压力降低至泡点与露点压力之间，会出现部分汽化的现象。
- 闪蒸是一种单级平衡分离过程。
- 闪蒸计算既要满足物料平衡，又要满足相平衡。



$$Fz_i = x_iL + y_iV$$

η=V/F

- 1）组分i的物料平衡 $Fz_i = x_iL + y_iV$

即 $z_i = x_i(1-\eta) + y_i\eta \quad (i=1,2,\ldots N)$ (1)

- 2）组分i的相平衡

$$y_i = K_ix_i \quad (i=1,2,\ldots N) \qquad (2)$$

(2)代入(1)得 $y_i = \dfrac{z_iK_i}{1+\eta(K_i-1)}$ (3)

组分归一 $\sum y_i = 1$ (4)

(3)代入(4)得 $\sum_1^N y_i = \sum_1^N \dfrac{z_iK_i}{1+\eta(K_i-1)} = 1$ (5)

——闪蒸方程

例题：一个总组分别是$z_1=0.45$，$z_2=0.35$，$z_3=0.20$的苯（1）-甲苯（2）-乙苯（3）的混合物，在 373.15K 和 0.09521MPa 下闪蒸，求闪蒸后的汽相分率和汽、液组成。

解：这是一个近似的完全理想体系

$$\hat{f}_i^v = Py_i \qquad \hat{f}_i^l = f_ix_i = P_i^sx_i \longrightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^s}{P}$$

查附录二得Antoine方程常数，计算得各组分的饱和蒸汽压为：

$$P_1^s = 0.18005,\ P_2^s = 0.07417,\ P_3^s = 0.03426(MPa)$$

$$K_1 = 1.8911,\ K_2 = 0.7790,\ K_3 = 0.3598$$

$$\sum_{i=1}^{3}\frac{z_iK_i}{1+\eta(K_i-1)} = 1 \qquad \frac{0.45\times1.8911}{1+0.8911\eta} + \frac{0.35\times0.779}{1-0.221\eta} + \frac{0.20\times0.3598}{1-0.6402\eta} = 1$$

解得 $\eta \approx 0.505$

$$y_i = \frac{z_iK_i}{1+\eta(K_i-1)} \quad (i=1,2,3) \qquad (3)$$

将$\eta \approx 0.505$代入 (1) 式得

$$y_1 = 0.587, \quad y_2 = 0.307, \quad y_3 = 0.106$$

$$x_i = y_i / K_i \quad (i=1,2,3) \qquad (2)$$

$$x_1 = 0.31, \quad x_2 = 0.394, \quad x_3 = 0.296$$

§4.4.3 汽液平衡数据的热力学一致性检验

- 实验数据是否可靠，可用Gibbs-Duhem方程来检验，若实验数据与Gibbs-Duhem方程符合，则称此汽液平衡数据具有热力学一致性。

1. 积分检验法（面积检验法）
2. 微分检验法（点检验法）

对于敞开、均匀体系的Gibbs-Duhem方程：

$$x_1d\ln\gamma_1 + x_2d\ln\gamma_2 = \frac{H^E}{RT^2}dT - \frac{V^E}{RT}dP \qquad (1)$$

1. 积分检验法（面积检验法）

1）恒温汽液平衡数据

对于低压下的二元等温数据：$V^E=0$；dT=0

∴（1）式为

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0 \qquad (2)$$

对（2）式积分可得：

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \qquad (3)$$

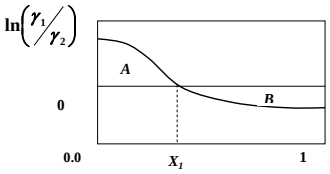
以 $\ln(\frac{\gamma_1}{\gamma_2})$ 对 x_1 作图，总面积应为 0

即当 $S_A = S_B$ 时，*VLE*数据满足热力学一致性

由于实验误差，S_A 不可能完全等于 S_B

对于中等非理想体系，只要：

$$\left|\frac{S_A - S_B}{S_A + S_B}\right| < 0.02$$



即可认为等温汽液平衡数据符合热力学一致性。

2）等压汽液平衡数据

对于等压二元：dP=0 ∴（1）式为

$$\int_{x_1=0}^{x_2=1} \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = -\int_{x_1=0}^{x_2=1} \frac{H^E}{RT^2} dT$$

由于缺乏H^E数据，Herington推荐半经验方法：

$$D = 100 \times \left|\frac{S_A - S_B}{S_A + S_B}\right|$$

$$J = 150 \times \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}}$$

T_{max}，T_{min} —最高、最低沸点

当 $D - J < 10$ 时，即满足一致性

面积检验法的缺点：由于全浓度范围内，实验误差相互抵消，造成虚假现象。

2. 微分检验法（点检验法）

点检验法是以实验数据作出 $G^E/RT \sim x_1$ 曲线为基础，进行的逐点检验。

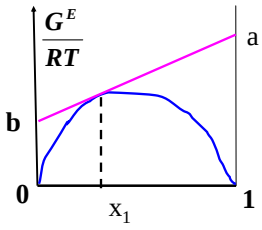
精度比面积检验法高。

对于二元系：

$$\frac{G^E}{RT} = x_1\ln\gamma_1 + x_2\ln\gamma_2$$

$$a = \frac{G^E}{RT} + x_2\frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$$

$$b = \frac{G^E}{RT} - x_1\frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$$



经推导可得：

$$a = \ln\gamma_1$$

$$b = \ln\gamma_2 \qquad (1)$$

- 由（1）式截距a, b得到的 γ_1 γ_2 为热力学检验值，如果实验数据与之相符，则称该VLE实验数据符合热力学一致性。
- 对每一点实验数据均要按以上方法检验。

- 需要指出的是：热力学一致性是判断实验数据可靠性的必要条件，但不是充分条件 。
- 即符合热力学一致性的数据，不一定是正确可靠的
- 但不符合热力学一致性的数据，一定是不正确可靠的

第四章 总结

1. 相平衡的判据为：各相的温度、压力相等时，各相中组分的分逸度相等！

2. 相律 $F = N - \pi + 2$

自由度 组分数 相数

3. 汽液平衡体系的类型——与理想体系的偏差

1）一般正偏差，溶液中各组分的分压均大于Raoult定律的计算值

2）一般负偏差，溶液中各组分的分压均小于Raoult定律的计算值

3）正偏差、最低恒沸点，P-x, T-x, y-x图

4）负偏差、最高恒沸点，

4. 汽液平衡的两种计算方法：

1）状态方程法

$$\begin{cases}\hat{f}_i^V = Py_i\hat{\varphi}_i^V \\ \hat{f}_i^L = Px_i\hat{\varphi}_i^L\end{cases}$$

2）活度系数法

$$\begin{cases}\hat{f}_i^V = Py_i\hat{\varphi}_i^V \\ \hat{f}_i^L = f_i^0 x_i\gamma_i\end{cases}$$

5. 汽液平衡的分类

1）完全理想系：汽相—理想气体，液相—理想液体

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^S}{P}$$

2）理想系：汽液相—理想溶液（VL均服从LR）

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^S\varphi_i^S}{P\varphi_i^0}$$

3）部分理想系：汽—理想气体，液相—非理想溶液

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^S}{P}$$

4）非理想系：汽、液相均为非理想溶液

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^0\gamma_i}{P\hat{\varphi}_i^V}$$

$$\hat{\varphi}_i^V Py_i = x_i\gamma_i P_i^S\varphi_i^S \qquad (i = 1, 2\ldots N)$$

6. 正规溶液（Regular Solution）

$S^E = 0;\ V^E = 0 \qquad H^E \neq 0$

则 $G^E = H^E - TS^E = H^E$

正规溶液是Wohl型方程、Margules方程和Van Laar方程的理论基础。

7. 无热溶液（Athermal Solution）

认为 $H^E = 0, S^E \neq 0$ 则 $G^E = -TS^E$

使用最广泛的Wilson方程和NRTL方程和UNIQUAC方程都是在无热溶液基础获得的。

8. 如何得到活度系数模型参数A_{12}和A_{21}？

1）利用 γ_1^∞，γ_2^∞

2）利用某一浓度下的 γ_1，γ_2 数据（精确）

3）利用共沸点（*Azeotropic point*）数据

4）由一套实验 *VLE* 数据进行拟合

化工热力学

Chemical Engineering Thermodynamics

周　健

华南理工大学　化学与化工学院

2010-05-12

第五章

化工过程的能量分析

本章内容

§5.0 热力学基本概念复习

§5.1 热力学第一定律与能量平衡方程

§5.2 热功转换

§5.3 熵

§5.4 理想功和损失功

§5.5 火用及其计算

§5.0 热力学基本概念复习

1、体系与环境

2、状态和状态函数

3、过程

4、热和功

2010-05-12

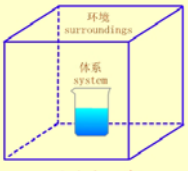
1、体系与环境

体系（System）

在科学研究时必须先确定研究对象，把一部分物质与其余分开，这种分离可以是实际的，也可以是想象的。这种被划定的研究对象称为体系，亦称为物系或系统。

环境（surroundings）

与体系密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境。



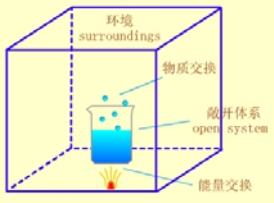
体系与环境

体系分类

根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类：

（1）敞开体系（open system）

体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。



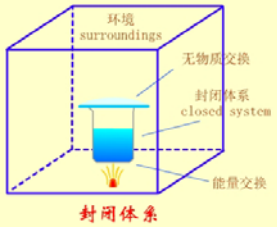
敞开体系

体系分类

根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类：

（2）封闭体系（closed system）

体系与环境之间无物质交换，但有能量交换。



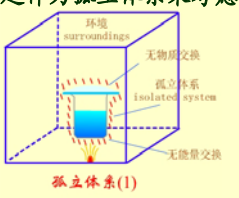
封闭体系

体系分类

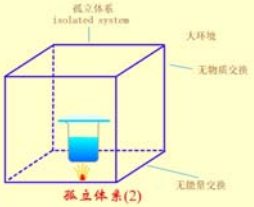
根据体系与环境之间的关系，把体系分为三类：

（3）孤立体系（isolated system）

体系与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为隔离体系。有时把封闭体系和体系影响所及的环境一起作为孤立体系来考虑。



孤立体系(1)



孤立体系(2)

§5.0 热力学基本概念复习

2、状态和状态函数

- 状态：某一瞬间体系呈现的宏观状况。
- 平衡状态：在没有外界影响的条件下，如果体系的宏观状态不随时间而改变，则称体系处于热力学平衡状态。
  - 热平衡，力平衡，相平衡，化学平衡，即温度差，压力差，化学位差均为零。
- 状态函数：由于体系的各种宏观性质，是所处状态的单值函数，所以热力学把各种宏观性质称为状态函数。
  - 常用的状态函数有*P，V，T，U，H，S，A，G*

§5.0 热力学基本概念复习

“状态一定值一定，殊途同归值变等，周而复始变化零。”

循环过程：

状态1 → 状态2

状态1 → 状态3 → 状态2

$\Delta H=0, \Delta U=0, \Delta V=0, \Delta S_{体系}=0$ (当然 $\Delta S_{总} \neq 0$)

§5.0 热力学基本概念复习

3、过程

- 指体系自一平衡状态到另一平衡状态的转换.
- 对某一过程的描写：初态+终态+路径.

- 不可逆过程：一个单向过程发生之后一定留下一些痕迹，无论用何种方法也不能将此痕迹完全消除，在热力学上称为不可逆过程.
  - 凡是不需要外加功而自然发生的过程皆是不可逆过程（自发过程）。
  - 如：爆炸、节流、气体向真空自由膨胀等

§5.0 热力学基本概念复习

- 可逆过程：当体系完成某一过程后，如果令过程逆行而能使过程中所涉及的一切(体系及环境)都回复到原始状态而不留下任何变化，则此过程称为可逆过程.

——无限小的沙子.

拿走一粒无限小的沙子，dP减少无限小，推动力无限小，可以忽略不计.

带活塞的气缸

注意：

1）可逆过程一旦发生，不仅体系能恢复到原来状态，而且而环境也能恢复到原来状态而不留下任何痕迹。

（循环过程是否是可逆过程？）

2）若是可逆过程，位的梯度即推动力需为无限小；若存在推动力则是实际过程，而非可逆过程。

3）可逆过程是实际过程中只能趋近而永远不能实现的理想过程，其本质是状态变化的推动力与阻力无限接近，体系始终无限接近平衡状态。

4）但它是热力学中极为重要的概念，是作为实际过程中能量转换效果比较的标准。

➢若说某体系效率为80%，是指与可逆过程比。

2010-05-12

5）可逆过程是效率最高的过程。

➢体系对外做最大功。

➢体系对外吸收最小功。

6）很多热力学关系式是在可逆过程的前提下推导出来的。如：

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

2010-05-12

§5.0 热力学基本概念复习

- 4、热和功
  - ➢1）热和功不是状态函数，与途径有关。
  - ➢2）热和功只是能量的传递形式，而不是贮存形式。当能量以热和功的形式传入体系后，增加的是内能。

$\Delta U = Q + W$　热力学第一定律

  - ➢3）按照国际规定：
    - *Q*: 体系吸热为正，*Q*>0，体系放热为负，*Q*<0；
    - *W*: 环境对体系作功，*W*>0，体系对环境作功，*W*<0。

2010-05-12

§5.0 热力学基本概念复习

特别提醒：

- 过去的教材中习惯用$\Delta U = Q - W$表示，两种表达式完全等效，只是*W*的取号不同。用该式表示的*W*的取号为：环境对体系作功，*W*<0；体系对环境作功，*W*>0。
- 本新版教材用的是ΔU = Q+W，敬请注意！

➢4) 热的推动力是温差

功的推动力是除温差以外的势的梯度

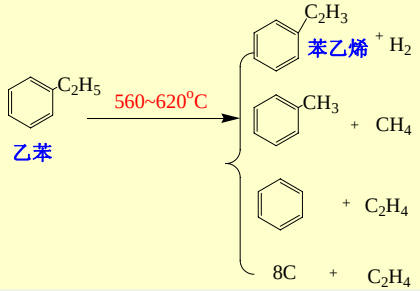
➢5) 热量的传递是无序的，热量是规格低的能量

功的传递是有序的，功是规格高的能量

2010-05-12

化工过程能量分析实例

- 乙苯脱氢制苯乙烯

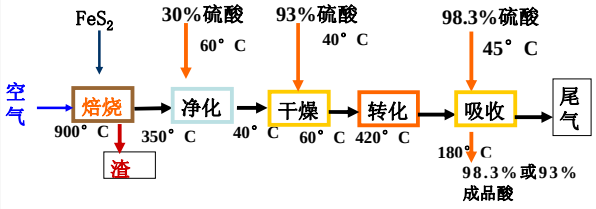


化工过程能量分析实例

- 反应器：烧重油加热反应物至560~620°C，产生高温烟道气
- 第三过热器：利用高温烟道气加热高温反应物
- 第二过热器：利用高温产物加热中温反应物
- 蒸发器：利用中温烟道气加热低温反应物
- 废热锅炉：利用中温产物产生水蒸汽
- 一个反应需要一个车间来完成（三层楼）
- 目的是能源的最大化利用（不仅是总能量的平衡，而是品位高的能量做功，品位低的能量加热。

化工过程能量分析实例

- 硫铁矿生产硫酸工艺简介示意图



2010-05-12

反应热的利用

对反应热的利用程度，是衡量硫酸工业技术水平的重要标志。三个主要反应均为放热反应，在298K时的标准反应热为：

$$(1)4FeS_2+11O_2=8SO_2+2Fe_2O_3$$
$$\Delta H^o_{298}=-3310.08KJ/mol$$
$$(2)SO_2+0.5O_2\leftrightarrow SO_3$$
$$\Delta H^o_{298}=-98.35KJ/mol$$
$$(3)SO_3+H_2O=H_2SO_4+Q_3$$
$$\Delta H^o_{298}=-130.31KJ/mol$$

2010-05-12

若以1t100%H_2SO_4为计算基准，则有

$$(1)4FeS_2+11O_2\xrightarrow{900^0C}8SO_2+2Fe_2O_3$$
$$Q_1=4.22\times10^6KJ/t\quad(高温余热)$$
$$(2)SO_2+0.5O_2\xleftrightarrow{420-590^0C}SO_3$$
$$Q_2=1.00\times10^6KJ/t\quad(中温余热)$$
$$(3)SO_3+H_2O\xrightarrow[(G)130-160^0C]{}H_2SO_4$$
$$Q_1=1.33\times10^6KJ/t\quad(低温余热)$$

2010-05-12

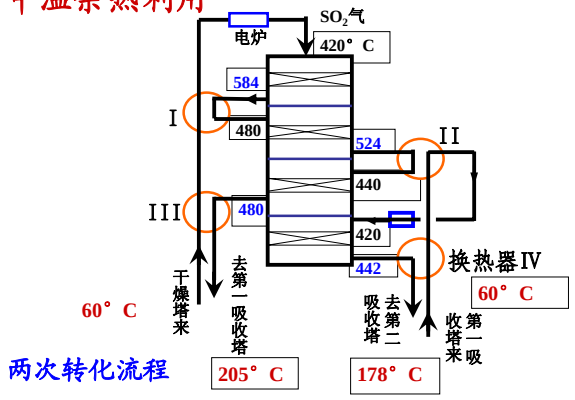
高温余热利用

➢焙烧工段的废热锅炉回收高温余热时，通常可产出中压过热蒸汽（3.9MPa、450° C)0.8-1.5t / (t100%硫酸.h)。

➢如回收高温余热的45-65%，生产中压过热蒸汽0.685-0.990t / (t100%硫酸.h)，所产生的蒸汽量用于驱动发电机组，实际可发电150-170KW.h。若生产每吨硫酸的电耗按100KW.h计，则高温余热发电量可自给有余。

2010-05-12

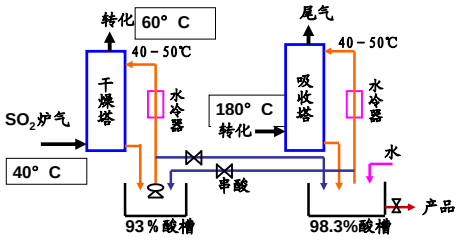
中温余热利用



两次转化流程

低温余热利用

➢吸收工段低温余热的温度约为70度(吸收塔出口酸温），通过水冷器回收可得热水。但国内大多数厂家不利用。



吸收工段流程

2010-05-12

化工热力学的任务

1、平衡研究

- 相平衡、热平衡

2、化工过程的热力学分析

- 能量的有效利用

基本概念

- 能量不仅有数量，而且有质量（品位）。
- 功的品位高于热 。
- 高级能量:
  - 能够完全转化为功的能量，如机械能、电能、水力能和风能等;
- 低级能量:
  - 不能完全转化为功的能量，如热能、焓等。
- 高温热源产生的热的品位比低温热源产生的热的品位高。

化工热力学的任务

化工过程的热力学分析

1、能量衡算。

2、分析能量品位的变化。

- 化工过程总是伴随着能量品位的降低。
- 一个效率较高的过程应该是能量品位降低较少的过程。
- 找出品位降低最多的薄弱环节，指出改造的方向。

§5.1热力学第一定律与能量平衡方程

§5.1.1 热力学第一定律

§5.1.2 稳定流动体系的热力学原理

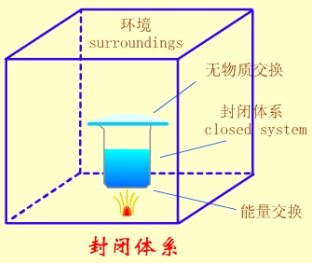
§5.1.3 稳流体系能量平衡方程及其应用

§5.1.1 热力学第一定律

热力学第一定律的数学表达式:

$\Delta U = Q + W$

只适合封闭体系!!!



封闭体系

能量的形式

化工生产中所涉及到的能量，主要有两大类：物质的能量、能量传递的两种形式。

1、物质的能量E (以1kg为基准)

- ❖动能：$E_k = u^2/2$
- ❖内能：$U=f(T,P,x)$
- ❖位能：$E_P = gZ$

2、能量传递的两种形式(以1kg为基准)

在各种热力学过程中，体系与环境之间常发生能量的传递，能量传递的形式有两种，即热和功。

❖热:系统与环境之间由于温差而引起的相互交换的能量，用Q表示。

规定：系统获得的热量，其值为正；反之为负。

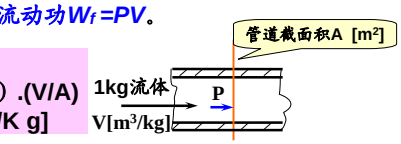
❖功W:

1. 对流动系统：包括两部分

(1) 流体通过机械设备的旋转轴与环境所交换的能量，称为轴功W_s。

(2)物料在连续流动过程中，由于流体内部相互推动所交换的功，称为流动功$W_f=PV$。

流动功 = F.S
= （P.A）.(V/A)
= PV [J/K g]



2. 对非流动系统，特定设备（如带活塞的气缸）中，因流体体积改变而与环境交换的能量，称为体积功W。

规定：系统得功，其值为正；反之为负。

注意：

*热和功只是在能量传递中出现，并非系统本身具有的能量，故不能说“某物质具有多少热或功”。

当能量以热和功的形式传入体系后，增加的是内能。

如：在换热设备中，冷热流体进行热交换，结果是热流体内能降低。冷流体内能增加。

*热和功是过程函数，非状态函数。

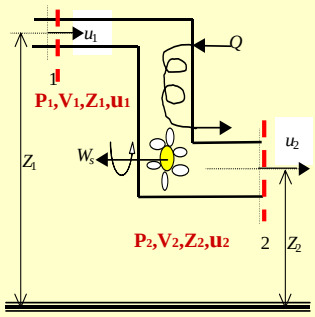
§5.1.2 稳定流动体系的热力学原理

- 以1Kg为基准!!!
- Q为体系吸收的热量
- W为体系与环境交换的功。
- 截面1的能量E_1

$E_1 = U_1 + gZ_1 + u_1^2/2$

- 截面2的能量E_2

$E_2 = U_2 + gZ_2 + u_2^2/2$



§5.1.2 稳定流动体系的热力学原理

根据能量守恒原理:

进入体系能量=离开体系能量+体系内积累的能量

∵稳定流动体系无能量的积累

∴ $E_1 + Q = E_2 - W$ （1）

- 体系与环境交换的功W包括与环境交换的轴功W_s和流动功W_f，即$W = W_s + W_f$
- 其中：$W_f = P_1V_1 - P_2V_2$
- 所以 $W = W_s + P_1V_1 - P_2V_2$ (2)
- $E = U + gZ + u^2/2$ (3)
- 将(2)、(3)代入（1）可得(4)式

§5.1.3 稳流体系能量平衡方程及其应用

稳定流动体系的热力学第一定理:

$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s \quad (4)$$

焓变　位能变化　动能变化

(4)式的计算单位建议用 J/kg；即以1kg为基准!!!

§5.1.3 稳流体系能量平衡方程及其应用

$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s$$

- 应用中的简化

1）流体通过压缩机、膨胀机

∵$\Delta u^2 \approx 0$，$g\Delta Z \approx 0$

∴ $\Delta H = Q + W_s$——稳流过程中最常用的公式

若绝热过程$Q=0$，　$W_s = \Delta H = H_2 - H_1$

高压高温蒸汽带动透平产生轴功。

§5.1.3 稳流体系能量平衡方程及其应用

$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s$$

- 应用中的简化

2）流体通过换热器、管道、混合器

∵ $W_s=0$，$\Delta u^2=0$，$g\Delta Z=0$

∴ $\Delta H=Q$

用于精馏、蒸发、吸收、结晶过程

§5.1.3 稳流体系能量平衡方程及其应用

$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s$$

- 应用中的简化

3）流体通过节流阀门或多孔塞，如节流膨胀或绝热闪蒸过程。

∵ $W_s=0$，$\Delta u^2=0$，$g\Delta Z=0$，$Q=0$

∴ $\Delta H=0$

➢冷冻过程是节流过程，焓未变但温度降低

§5.1.3 稳流体系能量平衡方程及其应用

$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s$$

- 应用中的简化

4）流体通过喷嘴获得高速气体（超音速）

例：火箭、化工生产中的喷射器。

∵ $Q=0$，$g\Delta Z=0$，$W_s=0$

$\Delta H= -\Delta u^2/2$；$u_2 >> u_1$

$$u_2 = \sqrt{2(H_1 - H_2)}$$

§5.1.3 稳流体系能量平衡方程及其应用

$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s$$

- 应用中的简化

5）对封闭体系，退化为封闭体系热力学第一定律

∵ $\Delta u^2=0$，$g\Delta Z=0$，$W_f= P_1V_1 - P_2V_2 =0$

$\Delta U=Q + W$

热力学第一定律应用注意事项

1、注意区别：

$\Delta U=Q + W$　封闭体系

$\Delta H=Q + W_s$　稳定流动体系

2、注意符号：

- 体系吸热为正（+），体系放热为负（-）；
- 外界对体系做功为正（+），体系对外做功为负（-）。

例 题

- 例1：功率为2.0 kw的泵将90°C水从贮水罐泵压到换热器，水流量为3.2kg/s，在换热器中以697.3kJ/s的速率将水冷却后，水送入比第一贮水罐高20 m的第二贮水罐。求送入第二贮水罐的水温。

注意：计算单位为kJ/kg

- 解：以1 kg的水为计算基准。

$$\Delta H = Q + W_s - g\Delta Z - \Delta u^2/2$$

1) Q=-697.3 kJ/s
=-697.3/3.2 kJ/kg

2) Ws=2 kw=2 kJ/s
=2/3.2 kJ/kg

思路：

1）$H_2 = \Delta H + H_1$（H_1为90°C水的焓，查水蒸汽表得）

2）查水蒸汽表可得符合H_2的饱和水的温度即得。

须注意：由于水放热Q为负、泵对水做功W为正。

§5.2 热功转换

§5.2.1 热功转换的不等价性
§5.2.2 热力学第二定律
§5.2.3 热机工作原理
§5.2.4 热机效率
§5.2.5 卡诺循环
§5.2.6 可逆机的效率

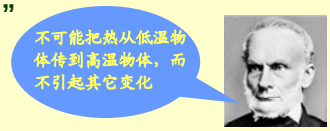
§5.2.1 热功转换的不等价性

热功转换的不等价性

- 功可以**100%**转变为热
- 热不可能**100%**转变为功。
- 热、功的不等价性正是热力学第二定律所表述的一个基本内容。

§5.2.2 热力学第二定律

克劳修斯（Clausius）的说法：“不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化。”



开尔文（Kelvin）的说法：“不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其它的变化。”

§5.2.3 热机工作原理

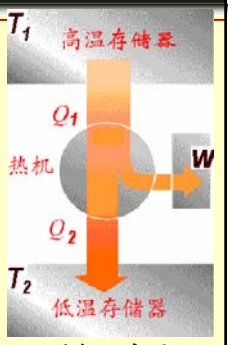
热机工作原理：

- 工质从高温T_1热源吸收Q_1的热量，一部分通过热机用来对外做功W，另一部分Q_2的热量放给低温T_2热源。

$$\Delta U = Q + W$$

$$\because \text{循环过程}\ \Delta U = 0$$

$$\therefore W = Q_1 - Q_2$$



热机示意图

§5.2.4 热机效率

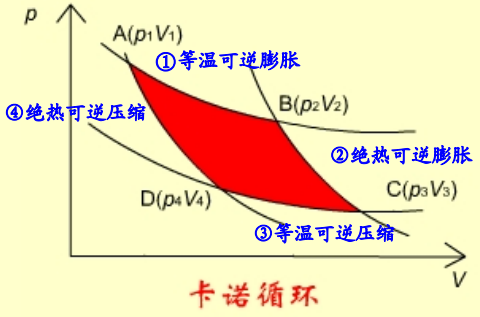
- **热机效率**：将热机所作的功W与所吸的热Q_1之比称为热机效率，用 η 表示。

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} < 1$$

- 热机效率大小与过程的可逆程度有关。

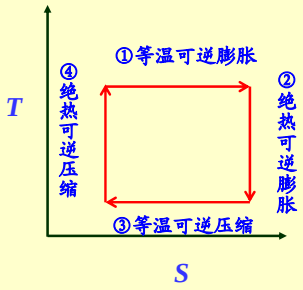
卡诺定理：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即可逆机的效率最大。

§5.2.5 卡诺循环（Carnot cycle）



卡诺循环

§5.2.5 卡诺循环（Carnot cycle）



卡诺定理推论和意义

卡诺定理推论：所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机，其热机效率都相等，即与热机的工作物质无关。

卡诺定理的意义：解决了热机效率的极限值问题。

§5.2.6 可逆机的效率

可逆机的效率：$\eta_{\max}=\dfrac{|W|}{|Q_1|}=1-\dfrac{T_2}{T_1}$

- T_1——高温热源的温度，K。
  - 最高限为锅炉的使用极限，约450°C
- T_2——低温热源的温度，K。
  - 最低限为环境温度。广州夏天30°C，北极-50°C
- 广州夏天 η_{max} =58%；北极 η_{max} =79%。

§5.3 熵

§5.3.1 熵的定义及应用
§5.3.2 熵增原理
§5.3.3 熵变的计算
§5.3.4 熵平衡

热力学第二定律的本质与熵的概念

凡是自发的过程都是不可逆的，而一切不可逆过程都可以归结为热转换为功的不可逆性。

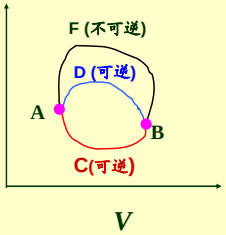
一切不可逆过程都是向混乱度增加的方向进行，而熵函数可以作为体系混乱度的一种量度。

§5.3.1 熵的定义及应用

1、熵S的定义

$$dS=\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{可逆} \qquad (1)$$

$$dS=\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{可逆ACB}=\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{可逆ADB}$$



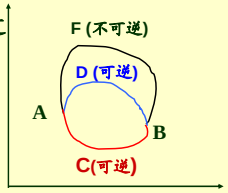
任意可逆过程的热温商的值决定于始终状态，而与可逆途径无关，这个热温商具有状态函数的性质。

§5.3.1 熵的定义及应用

2、不可逆过程的熵变

由于S是状态函数，体系不可逆过程的熵变，与可逆过程的熵变相等

$$\therefore dS_{不可逆} = dS_{可逆} = (\frac{\delta Q}{T})_{可逆}$$



3、Clausius 不等式

$\because \eta_{可逆} > \eta_{不可逆}$

推导可得 $(\frac{\delta Q}{T})_{可逆} > (\frac{\delta Q}{T})_{不可逆AFB}$

$$dS > (\frac{\delta Q}{T})_{不可逆} \quad (2)$$

§5.3.1 熵的定义及应用

总结(1)、(2)式得(3)式

$$dS = (\frac{\delta Q}{T})_{可逆} \quad (1)$$

$$dS > (\frac{\delta Q}{T})_{不可逆} \quad (2)$$

$$dS \geq (\frac{\delta Q}{T}) \quad (3)$$

Clausius 不等式

"＞" 号为不可逆过程;

"＝" 号为可逆过程

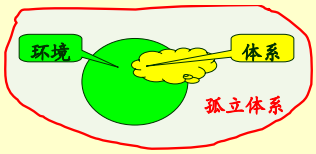
4、对于孤立体系： $\delta Q=0$

$$dS_{孤立} \geq 0$$

熵增原理：一个孤立体系的熵永不减少。

§5.3.1 熵的定义及应用

- 任何一个体系与它的环境捆绑在一起均可看作一个孤立体系!!!



$$dS_{总} = dS_{体系} + dS_{环境} \geq 0$$

"＞" 号为自发过程，
"＝" 号为可逆过程

- 注意：判断孤立体系是否自发过程的依据是总熵变大于0，而不是体系的熵变大于0 。

§5.3.1 熵的定义及应用

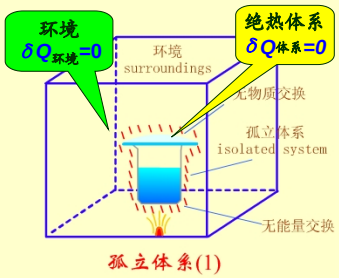
5、对于绝热体系（ $\delta Q_{体系}=0$ ； $\delta Q_{环境}=0$ **）**

1）绝热可逆过程

$$dS_{体系} = (\frac{\delta Q_{体系}}{T})_{可逆} = 0$$

$$dS_{环境} = (\frac{\delta Q_{环境}}{T})_{可逆} = 0$$

$$dS_{总} = 0$$



孤立体系(1)

§5.3.1 熵的定义及应用

- 例1：某一铸钢（Cp=0.5KJ /Kg K ），重量为40Kg，温度为450^{0}C，用150Kg，25^{0}C的油（Cp=2.5KJ /KgK ）冷却。假使没有热损失，则以下各项熵的变化为多少？1）铸钢；2）油；3）两者一起考虑。并判断过程是否自发的。

解：铸钢散失的热为Q1=150*0.5（T-450）；油获取的热为Q2=150*2.5（T-25）。Q1=-Q2 解得T=46.52^{0}C

1） $\Delta S_{铸钢} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n_{铸钢} C_{p铸钢} dT}{T} = n_{铸钢} C_{p铸钢} \ln \frac{T_2}{T_1} = -16.33 kJ/K$

2） 同理：$\Delta S_{油} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n_{油} C_{p油} dT}{T} = 26.135 kJ/K$

3） $\Delta S_{总} = \Delta S_{油} + \Delta S_{铸钢} = -16.3 + 26.13 = 9.80 kJ/K$

答：该过程是自发过程。

§5.3.2 熵增原理

- 熵增原理指出：
  - 一切自发的过程只能向总熵值增加的方向举行，它提供了判断过程方向的准则。当总熵值达到最大，也即体系达到了平衡。
- 应用熵增原理时应注意：
  - 孤立体系
  - 总熵变

§5.3.3 熵变的计算

- 仅有PVT变化的熵变
- 有相变过程的熵变
- 环境的熵变

熵变的计算

1、有PVT变化的熵变

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{或} \quad dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS=\frac{C_p}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP \quad \text{或} \quad dS=\frac{C_V}{T}dT+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

2、有相变过程的熵变

等温等压可逆相变（若是不可逆相变，应设计可逆过程）

$$\Delta S(\text{相变})=\frac{\Delta H(\text{相变})}{T(\text{相变})}$$

理想气体有PVT变化的熵变

(1) 理想气体等温变化

$$\Delta S=nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)=nR\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

(2) 物质的量一定的等容变温过程

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T}$$

(3) 物质的量一定的等压变温过程

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T}$$

理想气体有PVT变化的熵变

(4)物质的量一定从p_1,V_1,T_1到p_2,V_2,T_2的过程。这种情况一步无法计算，要分两步计算，有三种分步方法:

1) 先等温后等容 $\Delta S=nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)+\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T}$

2) 先等温后等压 $\Delta S=nR\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)+\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T}$

*** 3) 先等压后等容** $\Delta S=nC_{p,\mathrm{m}}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)+nC_{V,\mathrm{m}}\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$

熵变的计算

3、环境的熵变

(1)体系可逆变化时环境的熵变

$$dS_{\text{环境}}=\frac{\delta Q_{\text{环境}}}{T_{\text{环境}}}=-dS_{\text{体系}}$$

(2)体系是不可逆变化时，但由于环境很大，可将体系与环境交换的热量设计成另一个可逆过程交换的热量。

$$dS_{\text{环境}}=\frac{-\delta Q_{\text{体系}}}{T_{\text{环境}}}$$

等温变化的熵变例题

2）不可逆过程

$$\Delta S_{\text{体系}}=R\ln\frac{P_1}{P_2}=4.6cal/mol \qquad \Delta U=Q+W$$

$$\Delta S_{\text{环境}}=\frac{Q_{\text{环境}}}{T_{\text{环境}}}=\frac{-Q_{\text{体系}}}{T_{\text{环境}}} \qquad \because \text{等温}\Delta U=0,\ \therefore Q_{\text{体系}}=-W_{\text{体系}}=\int PdV$$

$$\Delta S_{\text{环境}}=\int\frac{PdV}{T_{\text{环境}}}=\frac{-P_{\text{外}}(V_2-V_1)}{T_{\text{环境}}}=\frac{-P_{\text{外}}}{T_{\text{环境}}}\left(\frac{RT_{\text{体系}}}{P_1}-\frac{RT_{\text{体系}}}{P_2}\right)=-1.8cal/mol$$

$$\Delta S_{\text{总}}=2.8cal/mol$$

等温变化的熵变例题

3) 真空膨胀

$$\Delta S_{体系}=R\ln\frac{P_1}{P_2}=4.6cal/mol$$

$$\Delta S_{环境}=\frac{Q_{环境}}{T_{环境}}=\frac{-Q_{体系}}{T_{环境}}\qquad \Delta S_{环境}=\int\frac{PdV}{T_{环境}}=\frac{-P_{外}(V_2-V_1)}{T_{环境}}=0$$

$$\Delta S_{总}=4.6cal/mol$$

4) 比较

$$(\Delta S_{总})_{真空}>(\Delta S_{总})_{不可逆}>(\Delta S_{总})_{可逆}$$

不可逆性越大，总熵变越大！

相变过程的熵变例题

例3： 求1mol过冷水在1atm，-10°C的凝固为冰的熵差。已知H_2O在1atm、0°C的凝固热为-6020J/mol，$C_{p冰}$=37.6J/mol.K；$Cp_{水}$=75.3J/mol.K。

解： 水$(-10^oC,1atm)\xrightarrow{\Delta S=?\ \Delta H_{凝,263}}$冰$(-10^oC,1atm)$

ΔS_1, ΔH_1 ↓　　↑ ΔS_3, ΔH_3

水$(0^oC,1atm)\xrightarrow{\Delta S_2,\ \Delta H_{凝,273},\ 可逆相变}$冰$(0^oC,1atm)$

相变过程的熵变例题

$$\Delta S_1=nC_{p,水}\ln\frac{T_2}{T_1}=2.8J/K\qquad \Delta S_3=nC_{p,冰}\ln\frac{T_1}{T_2}=-1.4J/K$$

$$\Delta S_2=\frac{\Delta H_{凝,273}}{T_{凝}}=\frac{-6020}{273.15}=-22.0J/K$$

$$\Delta S=2.81-22.0-1.4=-20.59J/K$$

$$\Delta H_1=\int_{-10}^{0}C_{p,水}dT\qquad \Delta H_3=\int_{0}^{-10}C_{p,冰}dT$$

$$\Delta H_{凝,263}=\Delta H_1+\Delta H_{凝,273}+\Delta H_3=-5643J$$

$$\Delta S_{环境}=\frac{\delta Q_{环境}}{T_{环境}}=\frac{-\delta Q_{体系}}{T_{环境}}=\frac{-\Delta H_{凝,263}}{263.15}=\frac{5643}{263.15}=21.44J/K$$

$$\Delta S_{总}=\Delta S_{体系}+\Delta S_{环境}=-20.59+21.44>0$$

该过程是自发进行的！

相变过程的熵变例题

例4： 求1）水在1atm，100°C的相变熵变，2)水汽在20°C的相变熵变。已知H_2O在100°C的汽化热为40.62kJ/mol

解： 1) $1atm,\ 100^oC$，水$\xrightarrow{可逆相变}1atm,\ 100^oC$，汽

$$\Delta S(体系)=\left(\frac{Q}{T}\right)_R=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T_b}$$

$$=\frac{40.620\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{373.15\ \mathrm{K}}=108.9\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

相变过程的熵变例题

2) 水汽在20°C的相变熵变。已知H_2O在100°C的汽化热为40.62kJ/mol。

解： 不可逆相变，可以设计可逆相变求 ΔS 值。

2) $1atm,\ 20^oC$，水汽$\xrightarrow{不可逆相变,\ \Delta S}1atm,\ 20^oC$，水

$\Delta S_1=nC_{p,水汽}\ln\frac{T_2}{T_1}$　　$\Delta S_3=nC_{p,水}\ln\frac{T_1}{T_2}$

$1atm,\ 100^oC$，水汽$\xrightarrow{可逆相变,\ \Delta S_2}1atm,\ 100^oC$，水

例5： 有一股压力为7.0MPa的水蒸汽，经稳流过程变成25°C的饱和水，求体系的熵变。

解：$7MPa,285^oC$，水蒸汽$\xrightarrow{不可逆相变,\ \Delta S}25^oC$，饱和水

$7MPa,100^oC$，水蒸汽

$0.1013Mpa,\ 100^oC$，水汽$\xrightarrow{可逆相变,\ \Delta S_2}0.1013Mpa,\ 100^oC$，水

例5：有一股压力为7.0MPa的水蒸汽，经稳流过程变成25°C的饱和水，求体系的熵变。

解：$7MPa, 285^oC$，水蒸汽 $\xrightarrow{\text{不可逆相变，}\Delta S}$ 25^oC，饱和水

查水蒸汽表：

P,MPa	T,°C	S(KJ/Kg.K)
7.00（蒸汽）	285	5.8133
水	25	0.3674

$\triangle S_{体系}=0.3674-5.8133=-5.445$ KJ/Kg.K

熵及熵增原理小结

过程	$\Delta S_{总}$	$\Delta S_{体系}$	$\Delta S_{环境}$
总则	0，+	0，+，-	0，+，-
可逆	0	$\int(\frac{\delta Q_{体系}}{T})_{可逆}$	$-\int(\frac{\delta Q_{体系}}{T})_{可逆}$
不可逆	+	$\int(\frac{\delta Q_{体系}}{T})_{可逆}$	$-\frac{Q_{体系}}{T_{环境}}$
绝热可逆	0	0	0
绝热不可逆	+	+	0
可逆循环	0	0	0
不可逆循环	+	0	+

§5.3.4 熵平衡

- 熵增的过程即是能量损耗的过程
- 熵平衡就是用来检验过程熵的变化，它可以精确地衡量过程的能量有效利用

§5.3.4 熵平衡

- 敞开体系的熵平衡方程

$\delta Q/T$

$\Delta S_{产生}>0$ 不可逆过程
$\Delta S_{产生}=0$ 可逆过程
$\Delta S_{产生}<0$ 不可能

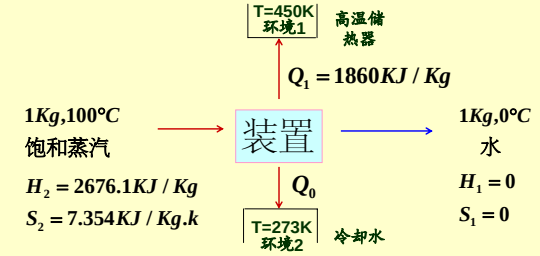
$\sum m_i S_i$（入） → $\Delta S_{产生}$ → $\sum m_i S_i$（出）

$$熵_{积累}=熵_{进}-熵_{出}+熵_{产生}$$

$$\Delta S_{体系}=\sum_{入} m_i S_i+\int\frac{\delta Q}{T}-\sum_{出} m_i S_i+\Delta S_{产生}$$

§5.3.4 熵平衡

- 例6：有人有一发明如下，请判断它的可行性



§5.3.4 熵平衡

- 解题思路：是否同时符合热力学第一、第二定律（能量守恒、总熵变 ＞ 0 ）

解：1）稳流体系，$W_S=0$；$\Delta H=Q$

$Q_0=H_1-H_2-Q_1=0-2676.1+1860=-816.1KJ/Kg$

2）蒸汽经过装置的 $\Delta S_{蒸汽}=S_1-S_2=-7.3549KJ/Kg$；

$\Delta S_{环境1}=\frac{1860}{450}=4.1333$　　$\Delta S_{环境2}=\frac{816.1}{273}=2.9894$

$\Delta S_{总}=\Delta S_{蒸汽}+\Delta S_{环境1}+\Delta S_{环境2}=-0.2322KJ/Kg<0$

答：不可行　　P.111例 5-4

§5.4 理想功和损失功

- 理想功W_{id}
- 损失功W_L
- 热力学效率 η

复习：功与过程

膨胀过程：

设在定温下，一定量理想气体在活塞筒中克服外压p_e经4种不同途径，体积从V_1膨胀到V_2所作的功。

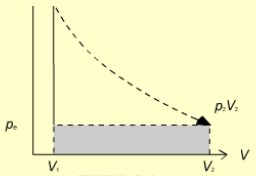
1. 自由膨胀（free expansion）

$$W_{膨胀}=P_e(V_2-V_1)=0 \quad \because P_e=0$$

2. 等外压膨胀（p_e保持不变）

$$W_{膨胀}=P_e(V_2-V_1)$$

体系所作的功如阴影面积所示。

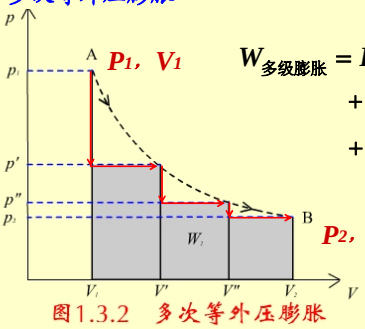


阴影面积代表W_2

图1.3.1 等外压膨胀

复习：功与过程

3. 多次等外压膨胀

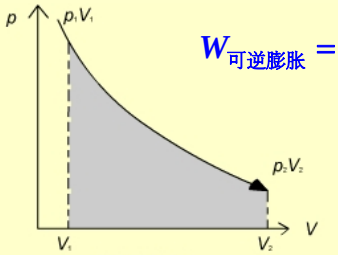


$$W_{多级膨胀}=P'(V'-V_1)+P''(V''-V')+P_2(V_2-V'')$$

图1.3.2 多次等外压膨胀

复习：功与过程

4. 可逆膨胀过程



$$W_{可逆膨胀}=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

阴影面积代表W_4

图1.3.3 可逆膨胀

复习：功与过程

压缩过程

将体积从V_2压缩到V_1，有如下三种途径：

1.一次等外压压缩

在外压为P_1下，一次从V_2压缩到V_1，环境对体系所作的功为：

$$W_{压缩}=P_1(V_1-V_2)$$

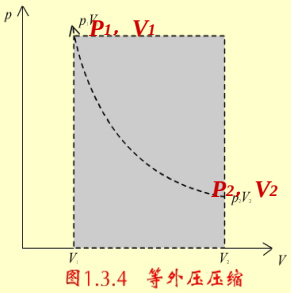
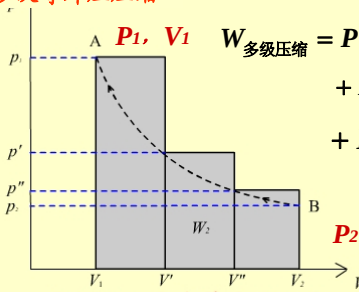


图1.3.4 等外压压缩

复习：功与过程

2. 多次等外压压缩

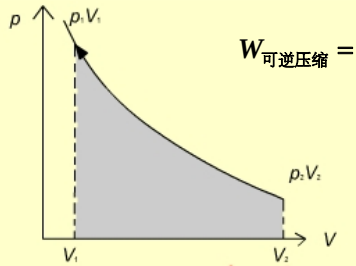


$$W_{多级压缩}=P''(V''-V_2)+P'(V'-V'')+P_1(V_1-V')$$

图1.3.5 多次等外压压缩

复习：功与过程

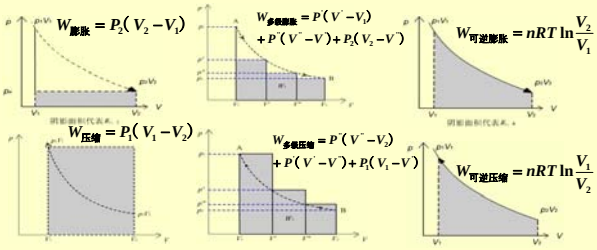
3. 可逆压缩



$$W_{可逆压缩} = nRT\ln\frac{V_1}{V_2}$$

图1.3.6 可逆压缩

复习：功与过程小结



从以上的膨胀与压缩过程看出，功与变化的途径有关。虽然始终态相同，但途径不同，所作的功也大不相同。显然，可逆膨胀，体系对环境作最大功；可逆压缩，环境对体系作最小功。

复习：绝热可逆过程的功

在绝热过程中，体系与环境间无热的交换，但可以有功的交换。根据热力学第一定律:

$$\Delta U = \delta Q + \delta W$$

$$= \delta W \qquad (因为\delta Q = 0)$$

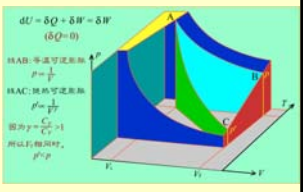
这时，若体系对外作功，热力学能下降，体系温度必然降低，反之，则体系温度升高。因此绝热压缩，使体系温度升高，而绝热膨胀，可获得低温。（习题.17）

复习：绝热过程的功

绝热可逆过程的膨胀功

理想气体等温可逆膨胀所作的功显然会大于绝热可逆膨胀所作的功，这在*P-V-T*三维图上看得更清楚。

在*P-V-T*三维图上，黄色的是等压面；蓝色的是等温面；红色的是等容面。

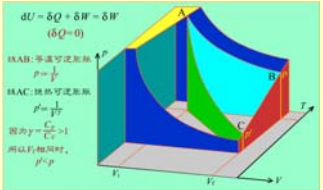


体系从A点等温可逆膨胀到B点，AB线下的面积就是等温可逆膨胀所作的功。

复习：绝热过程的功

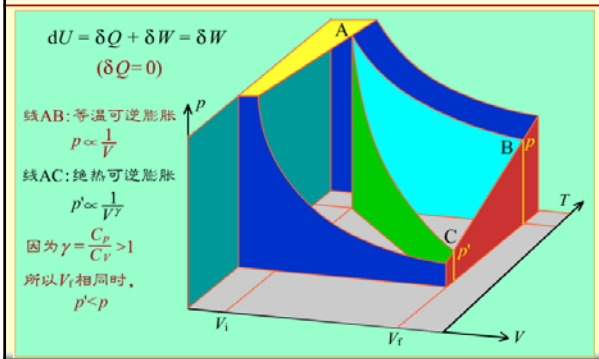
绝热可逆过程的膨胀功

如果同样从A点出发，作绝热可逆膨胀，使终态体积 V相同，则到达C点，AC线下的面积就是绝热可逆膨胀所作的功。



显然，AC线下的面积小于AB线下的面积，C点的温度、压力也低于B点的温度、压力。

复习：绝热过程的功



复习：绝热可逆过程的功

两种功的投影图

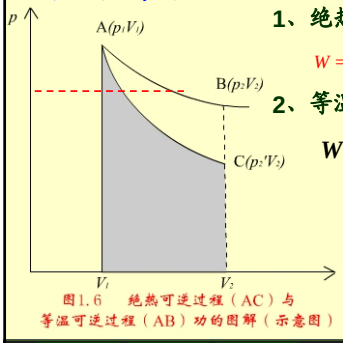


图1.6 绝热可逆过程（AC）与等温可逆过程（AB）功的图解（示意图）

1、绝热可逆过程的功（A->C)

$$W=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{\gamma-1}=\frac{nR(T_2-T_1)}{\gamma-1}$$

2、等温可逆过程的功（A->B)

$$W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

绝热过程靠消耗内能作功，∴要达到相同终态V， C点的T和P必低于B点。

问题：若要求两过程终态压力相同，请比较它们终态的T，V。

§5.4 理想功和损失功

1、理想功W_{id}:

– 指体系的状态变化以完全可逆过程实现时，理论上可能产生的最大功或者必须消耗的最小功。

– 完全可逆是指:

(1)体系内所有的变化过程必须是可逆的.

(2)体系与温度为T_0的环境进行热交换是可逆的。

- 理想功是一个理论的极限值，是实际功的比较标准。

理想功

（1）非流动过程

$$\Delta U=Q+W$$

- ∵过程完全可逆，而且体系所处环境构成了一个温度为T_0的恒温热源。 $\therefore Q_R=T_0\Delta S_{体系}$

可逆功 $W_R=\Delta U-T_0\Delta S$ $W_{id}\neq W_R$

$P_0\Delta V$ —体系与大气交换的功，无法利用，需扣除。

∴理想功 $W_{id}=\Delta U-T_0\Delta S+P_0\Delta V$

- 理想功——产生最大功；消耗最小功

理想功

（2）稳定流动过程

能量平衡方程 $\Delta H+g\Delta Z+\Delta u^2/2=Q+W_s$

$\because Q=T_0\Delta S$

∴理想功 $W_{id}=\Delta H-T_0\Delta S+g\Delta Z+\Delta u^2/2$

大多数情况 $g\Delta Z\approx 0$; $\Delta u^2/2\approx 0$

理想功 $W_{id}=\Delta H-T_0\Delta S$

环境的温度

理想功

（3）说明

– 理想功W_{id}仅与体系状态有关，与具体的变化途径无关。

– 理想功W_{id}与环境的温度T_0有关。

§5.4 理想功和损失功

例7：有一股压力分别是7.0MPa和1.0MPa蒸汽用于作功，经稳流过程变成25°C的水，求W_{id}(T_0=298K)

解：$W_{id}=\Delta H-T_0\Delta S_{体系}$

P(MPa)	T(°C)	H(KJ/Kg)	S(KJ/Kg.K)	W_{id}(KJ/Kg)
蒸汽7.00	285	2772.1	5.8133	-1044.3
蒸汽1.0	179.91	2778.1	6.5865	-819.9
0.008169	25(水)	104.89	0.3674	

结论：1）高压蒸汽的作功本领比低压蒸汽强。

2）高压蒸汽的加热能力比低压蒸汽弱，因此用低压蒸汽来加热最恰当。

损失功

2、损失功W_L：

由于实际过程的不可逆性，将导致作功能力的损失。

损失功——体系在给定状态变化过程中该过程实际W_{ac}与所计算的理想功W_{id}的差值：$W_L = W_{ac} - W_{id}$

$$W_{ac} = \Delta H - Q \qquad W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S_{体系}$$

$$W_L = T_0 \Delta S_{体系} - Q \xrightarrow{\Delta S_{环境} = -Q/T_0} W_L = T_0 \Delta S_{体系} + T_0 \Delta S_{环境}$$

$$W_L = T_0 \Delta S_{总}$$

损失功

$$\because \Delta S_{总} \geq 0 \quad \begin{matrix} 不可逆 > 0 \\ 可逆 = 0 \end{matrix}$$

$$\therefore W_L = T_0 \Delta S_{总} \geq 0$$

损失功：与1）环境温度T_0；2）总熵变有关

过程的不可逆性越大，$\Delta S_{总}$越大，W_L就越大，因此应尽可能降低过程的不可逆性。

热力学效率 η

- 实际过程的能量利用情况可通过热力学效率 η 加以评定

$$\eta_{产生功} = \frac{W_{ac}}{W_{id}}$$

$$\eta_{消耗功} = \frac{W_{id}}{W_{ac}}$$

§5.4 理想功和损失功

例8：流动水由90°C变为70°C，C_P=1Cal/g.K，忽略压差，求W_L(T_0=298K)。

$$解：\Delta S_{体系} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = -5.66 \times 10^{-2}\ KCal/Kg.K$$

$$\Delta S_{环境} = -\frac{Q_{体系}}{T_{环境}} = \frac{-C_P(70-90)}{298.15} = 6.71 \times 10^{-2}\ KCal/Kg.K$$

$$\Delta S_{总} = 1.05 \times 10^{-2}\ kcal/kg.K$$

$$W_L = T_0 \Delta S_{总} = 3.12 kcal/kg$$

例9（p.117例5-8）一台蒸汽透平机，进入的是压力为1570KPa和温度为484°C的过热蒸汽，排出的蒸汽压力为68.7KPa。透平机中过程不是可逆也不是绝热，实际输出的功等于可逆绝热时轴功的85%。由于保温不完善，在环境温度20°C时，损失于环境的热量为7.12kJ/kg，试求该过程的理想功、损失功及热力学效率。

解：1）查表得蒸汽初态

H_1=3428kJ/kg，

S_1=7.488kJ/kg.K

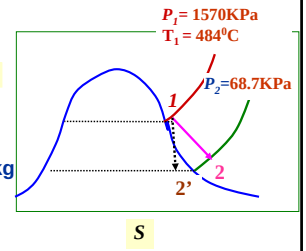
∴$S_{2'}$=7.488kJ/kg.K

2）68.7KPa下$H_{2'}$=2659kJ/kg

3）可逆绝热功W_S

$W_S = \Delta H - Q = H_{2'} - H_1$ =-769kJ/kg

W_{ac}=85%W_S=-653.7kJ/kg



2010-05-12

4）稳流体系，忽略动能和位能差

实际过程$W_{ac} = \Delta H - Q$

$H_2 = H_1 + Q + W_{ac}$=3428-7.12-653.7=2767kJ/kg

5） 68.6KPa，H_2下的S_2= 7.76kJ/kg.K（过热蒸汽）

$\Delta S_{体系} = (S_2 - S_1)$=7.76-7.488=0.272kJ/kg.K

6）理想功 $W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S_{体系}$=（2767-3428）- 293.15*0.272 =-740.7kJ/kg.K

7）损失功$W_L = T_0 \Delta S_{总}$

$\Delta S_{环境} = Q/T_0$=7.12/293.15=0.02425kJ/kg.K

$W_L = T_0 \Delta S_{总}$=293.15（0.272+0.02425）=86.82kJ/kg

或$W_L = W_{ac} - W_{id}$=-653.7-（-740.7）=87kJ/kg

8）热力学效率 $\eta = W_{ac}/W_{id}$ =1- W_L/W_{id} =（1-86.82/740.6）*100%=88.28%

2010-05-12

基本概念

- 能量不仅有数量，而且有质量（品位）。
- 功的品位高于热。
  - 1度电=1KWhr=3600KJ=860Kcal
  - 但860Kcal热不能变成1度电。
  - 热转变为功的效率为30%。
- 高压蒸汽的做功能力高于低压蒸汽。
- 高温热源产生的热的品位比低温热源产生的热的品位高。
- 大气中的能量全部不能做功。

§5.5.2 火用的计算

- 1、稳定流动体系的火用E_x

稳流系统 $W_{id}=\Delta H-T_0\Delta S \quad (5-41)$

$=(H_2-H_1)-T_0(S_2-S_1)$

体系由$(P,T)\rightarrow(P_0,T_0)$时

$\therefore \quad E_x=-W_{id}=(H-H_0)-T_0(S-S_0)$

$$E_x=(H-H_0)-T_0(S-S_0)$$
$$=T_0(S_0-S)-(H_0-H)$$
$$=T_0\Delta S-\Delta H$$

§5.5.2 火用的计算

- 稳定流动体系的火用E_x

$$E_x=T_0(S_0-S)-(H_0-H)$$

比较：

理想功 $W_{id}=\Delta H-T_0\Delta S$

$=(H_2-H_1)-T_0(S_2-S_1)$

注意：

- （1）火用与理想功的区别：理想功是任意两个状态的变化，而火用的末态是体系的基准态(P_0，T_0)，该态的E_x为0
- （2）E_x是状态函数

火用与理想功的区别

例7：1)有一股压力分别是7.0MPa和1.0MPa蒸汽用于作功，经稳流过程均变成0.1013MPa，25^{0}C的水，求W_{id}和E_x(T_0=298K).

解：理想功 $W_{id}=\Delta H-T_0\Delta S=(H_2-H_1)-T_0(S_2-S_1)$

$E_x=T_0(S_0-S)-(H_0-H)$

P,MPa	T,^{0}C	H (KJ/Kg)	S (KJ/Kg.K)	W_{id} (KJ/Kg)	E_x (KJ/Kg)
蒸汽7.00	285	2772.1	5.8133	-1044.3	1044.3
蒸汽1.0	179.9	2778.1	6.5865	-819.9	819.9
0.1013MPa	25(水)	H_0=104.89	S_0=0.3674		0

火用与理想功的区别

例7：2) 7.0MPa蒸汽作功后变成1.0MPa蒸汽,求此过程的W_{id}和作功前后蒸汽具有的的有效能E_x(T_0=298K）

解：理想功 $W_{id}=\Delta H-T_0\Delta S=(H_2-H_1)-T_0(S_2-S_1)$

$=(2778.1-2772.1)-298(6.5865-5.8133)=-224.41kJ/kg$

$E_x=T_0(S_0-S)-(H_0-H)$

P,MPa	T,^{0}C	H (KJ/Kg)	S (KJ/Kg.K)	W_{id} (KJ/Kg)	E_x (KJ/Kg)
蒸汽7.00	285	H_1=2772.1	S_1=5.8133	-224.41	1044.3
蒸汽1.0	179.9	H_2=2778.1	S_2=6.5865		819.9
0.1013MPa	25(水)	H_0=104.89	S_0=0.3674		0

§5.5.2 火用的计算

火用

1、物理火用：
- 浓度、组成不变，T，P→T_0，P_0引起的火用 变化。
  - 热的火用 E_{xQ}
  - 压力火用 E_{xP}

2、化学火用：
- T_0，P_0→T_0，P_0，但浓度、组成变化引起的火用变化。
  - 扩散：浓度变化
  - 化学反应：组成变化

3、功的火用即是功

4、动能、位能对火用的贡献可忽略

§5.5.2 火用的计算

- 2）压力火用 E_{XP}

等温过程 $\Delta H=\int_P^{P_0}[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$　　$\Delta S=\int_P^{P_0}[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$

$$\therefore E_{xp}=T_0(S_0-S)-(H_0-H)=T_0\int_P^{P_0}[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP-\int_P^{P_0}[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$$

$$=\int_{P_0}^{P}[V-(T-T_0)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$$

对于理想气体 $V=RT/P$；$E_{xp}=RT_0\ln\frac{P}{P_0}$

§5.5.2 火用的计算

解：$E_x=T_0(S_0-S)-(H_0-H)$

	P, MPa	T,K	S (KJ/Kg.K)	H (KJ/Kg)	H_0-H (KJ/Kg)	E_X (KJ/Kg)	E_X /(H-H_0)
水	0.1013	298	0.3674	104.89		0	0
饱和蒸汽	1.013	453	6.582	2772.1	2671	814	30.66
过热蒸汽	1.013	573	7.13	3053	2948	934	31.68
饱和蒸汽	6.868	557.2	5.826	2775	2670	1043	39.06
饱和蒸汽	8.611	573	5.787	2783	2678	1092	40.78

§5.5.2 火用的计算

分析:

1）压力相同（1.013MPa），过热蒸汽的火用比饱和蒸汽大，所以其做功本领也大。

2）温度相同（573K）高压蒸汽的作功本领比低压蒸汽强。

3）温度相同（573K）高压蒸汽的加热能力比低压蒸汽弱，因此用低压蒸汽作为工艺加热最恰当，并可减少设备费用。

4）放出的热相同（557.5K和453K的饱和蒸汽），高温高压蒸汽的火用比低温低压蒸汽的高28.13%。

结论:

1）一般供热用0.5~1.0MPa（150~180^{0}C）的饱和蒸汽。

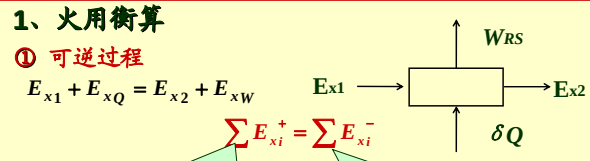
2）高压蒸汽（10MPa）用来做功。温度在350^{0}C以上的高温热能（如烟道气），用来产生高压蒸汽，以获得动力能源。

§5.5.3 火用的衡算及火用效率

1、火用衡算

① 可逆过程

$E_{x1}+E_{xQ}=E_{x2}+E_{xW}$



$\sum E_{xi}^{+}=\sum E_{xi}^{-}$

进入过程或设备的火用总和　　离开过程或设备的火用总和

②不可逆过程:

一切不可逆过程伴随着火用的损失

$\sum E_{xi}^{+}>\sum E_{xi}^{-}$

$\therefore\sum E_{xi}^{+}-\sum E_{xi}^{-}=\sum E_L$　　其中 $\sum E_L$ —火用的损失

§5.5.3 火用的衡算及火用效率

2、火用效率

1) 总火用效率 η_{E_X}

注意区别：热效率 $\eta_o=\frac{Q_T-Q_L}{Q_T}$；$Q_T$ —总能量；Q_L —能量损失

$\eta_{E_X}=\frac{\sum E_x^{-}}{\sum E_x^{+}}$　　$\because\sum E_{xi}^{+}-\sum E_{xi}^{-}=\sum E_L$

$=1-\frac{\sum E_L}{\sum E_x^{+}}$

1、过程完全可逆　$\sum E_L=1$，则 $\eta_{E_X}=1$

2、过程完全不可逆 $\sum E_L=0$，则 $\eta_{E_X}=0$

3、过程部分可逆，则 $0<\eta_{E_X}<1$

η_{E_X} 越大，火用利用越大，不可逆性越小

§5.5.3 火用的衡算及火用效率

2)目的火用效率 η'_{E_X} ——最常用

$\eta'_{E_X}=\frac{\sum\Delta E_x(\text{获得})}{\sum\Delta E_x(\text{失去})}$

注意：

η_{E_X} 与 η'_{E_X} 不同之处在于计算的对象不同；

η_{E_X} 的对象是过程或设备；

η'_{E_X} 的对象是需要做功的对象；

η'_{E_X} 更常用。

例题: P126-133, 例5-12, 5-13, 5-14, 5-15

降低资源消耗　减少环境破坏

- 2003年，创造了11.67万亿的国内生产总值（GDP），增长率达9.1%，但投入就有5.7万亿。
- 2003年，中国消耗了全球总产量30%的主要能源和原材料，创造的GDP仅占世界的4%。
- 如果按每1美元生产总值能耗，我国比发达国家能耗高4~5倍。
- 目前，美国每万美元耗水为514M³，日本208M³，中国5045M³，是发达国家的8~20倍。
- 中国很多地区的经济增长速度是靠高投资、高能耗、高污染换来的。
- 中央提出的"科学发展观"——坚持以人为本，全面、协调、可持续的发展。

第五章 总结

1、热力学第一定律

2、稳流体系能量平衡方程及其各种简化

$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s$$

3、最常用的能量平衡方程

$\Delta U = Q + W$　封闭体系

$\Delta H = Q + W_s$　稳定流动体系

4、热功转换的不等价性

5、热力学第二定律

第五章 总结

6、热机效率　$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < 1$

7、卡诺循环的可逆机效率

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

8、熵及熵增原理

熵　$dS \geq (\frac{\delta Q}{T})$　">"号为不可逆过程；"="号为可逆过程

熵增原理：孤立体系的自发过程总是向总熵变增大的方向进行。

熵及熵增原理小结

过程	$\Delta S_{总}$	$\Delta S_{体系}$	$\Delta S_{环境}$
总则	0，+	0，+，−	0，+，−
可逆	0	$\int(\frac{\delta Q_{体系}}{T})_{可逆}$	$-\int(\frac{\delta Q_{体系}}{T})_{可逆}$
不可逆	+	$\int(\frac{\delta Q_{体系}}{T})_{可逆}$	$-\frac{Q_{体系}}{T_{环境}}$
绝热可逆	0	0	0
绝热不可逆	+	+	0
可逆循环	0	0	0
不可逆循环	+	0	+

第五章 总结

9、熵变的计算
1、有PVT变化的熵变
2、有相变过程的熵变
3、环境的熵变

10、熵平衡
1、封闭体系　$\Delta S_{体系} = \int \frac{\delta Q}{T}$
2、稳流体系　$\sum_{入} m_i S_i - \sum_{出} m_i S_i + \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{产生} = 0$

11、理想功Wid:
1、封闭体系　$W_{id} = \Delta U - T_0\Delta S + P_0\Delta V$
2、稳流体系　$W_{id} = \Delta H - T_0\Delta S$

第五章 总结

12、损失功WL:　$W_L = T_0\Delta S_{总} \geq 0$

13、火用　$E_X = T_0(S_0 - S) - (H_0 - H)$

注意与理想功的区别　$W_{id} = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1)$

14、火用效率

总火用效率 $\eta_{E_x} = \frac{\sum E_x^-}{\sum E_x^+}$

目的火用效率 $\eta'_{E_x} = \frac{\sum \Delta E_x(获得)}{\sum \Delta E_x(失去)}$

各种效率小结

热效率 η_Q	热机效率 η_H	热力学效率 η_a	火用效率 η_{EX}
$\eta_Q=\frac{Q_T-Q_L}{Q_T}$	$\eta_H=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}$	产功$\eta_a=\frac{W_{ac}}{W_{id}}$	$\eta_{E_x}=\frac{\sum E_x^-}{\sum E_x^+}$
	$\eta_{H\max}=1-\frac{T_2}{T_1}$	耗功$\eta_a=\frac{W_{id}}{W_{ac}}$	$\eta'_{E_x}=\frac{\sum \Delta E_x(\text{获得})}{\sum \Delta E_x(\text{失去})}$
Q_T — 总能量 Q_L — 能量损失	Q_1,T_1 — 高温热源 Q_2,T_2 — 低温热源	理想功$W_{id}=(H_2-H_1)-T_0(S_2-S_1)$	火用$E_X=T_0(S_0-S)-(H_0-H)$

能量有效利用的概念

1）压力相同，过热蒸汽的有效能比饱和蒸汽大，所以其做功本领也大。

2）温度相同，高压蒸汽的作功本领比低压蒸汽强。

3）温度相同，高压蒸汽加热能力比低压蒸汽弱，因此用低压蒸汽作为工艺加热最恰当，并可减少设备费用。

4）放出热相同，高温高压蒸汽的火用比低温低压蒸汽的高。

能量有效利用的概念

- 5）一般供热用0.5~1.0MPa（150~180^{0}C）的饱和蒸汽。
- 6）高压蒸汽（10MPa）用来做功（推动汽轮机等）。温度在350^{0}C以上的高温热能（如烟道气），用来产生高压蒸汽，以获得动力能源

  问题：10kg/cm^{2}的水蒸气能否推动汽轮机?
- 10kg/cm^2=1.0MPa，适合供热。

化工热力学
Chemical Engineering Thermodynamics

周　健
华南理工大学 化学与化工学院

2010-05-12

第六章

蒸汽动力循环和制冷循环

2010-05-12

第六章 内容

§ 6.1 蒸汽动力循环
§ 6.1.1 Rankine(朗肯)循环
§ 6.1.2 Rankine循环的改进
§ 6.2 气体绝热膨胀制冷原理
§ 6.2.1 节流膨胀
§ 6.2.2 对外作功的绝热膨胀
§ 6.3 制冷循环
§ 6.3.1 蒸汽压缩制冷循环
§ 6.3.2 吸收制冷循环

2010-05-12

前 言

循环:

- 体系从初态开始，经历一系列的中间状态，又重新回到初态，此封闭的热力学过程称为循环。

蒸汽动力循环:

- 是以水蒸汽为工质，将热连续地转变成功的过程，其主要设备是各种热机。
- 产功的过程。如火力发电厂，大型化工厂

冷冻循环:

- 是将热连续地由低温处输送到高温处的过程，其主要设备是热泵。
- 耗功的过程。
- -100 ℃以上为普冷， -100 ℃以下为深冷。

前 言

蒸汽动力循环的作用:

合成氨 $N_2 + 3H_2 \xrightarrow{400°C,300atm} 2NH_3$

- 如何将1atm→ 300atm?
- 需要压缩机，消耗动力。 ←电
- 中国60年代，1500~1800度电/吨NH_3。
- 中国70年代，仅10~30度电/吨NH_3。
- 这是由于透平机直接带动压缩机的缘故。
- 高温热源→废热锅炉，产生高压蒸汽 →透平机 →压缩机

2010-05-12

意义:

- 中国50%的能源需要进口。
- 中国的能源利用率仅是世界平均水平的50% 。
- 化工是耗能大户，仅次于冶金。
- 提高能源利用率是当今的首要任务。

高压蒸汽推动透平

应用:

- 每吨NH_3，耗电1500度 → 10~30度

2010-05-12

§6.1 蒸汽动力循环

稳定流动体系的热力学第一定理:

$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s$$

- 流体通过压缩机、膨胀机

  ∵ $\Delta u^2 \approx 0$，$g\Delta Z \approx 0$，若绝热过程$Q=0$

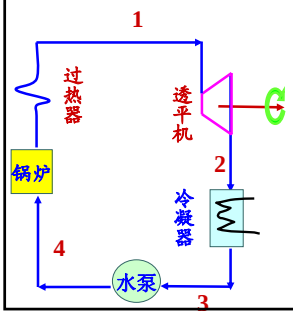
- $W_s = \Delta H = H_2 - H_1$
- 高压高温蒸汽带动透平产生轴功。
- （流体通过机械设备的旋转轴与环境所交换的能量，称为轴功W_s。）

2010-05-12

§6.1 蒸汽动力循环

蒸汽动力循环原理

蒸汽动力循环主要由水泵、锅炉、透平机和冷凝器组成。



3 → 4水在水泵中被压缩升压。

4→ 1 进入锅炉被加热汽化，直至成为过热蒸汽后。

1 →2 进入透平机膨胀作功。

2 →3 作功后的低压湿蒸汽进入冷凝器被冷凝成水，再回到水泵中，完成一个循环。

2010-05-12

§6.1.1 Rankine (朗肯)循环

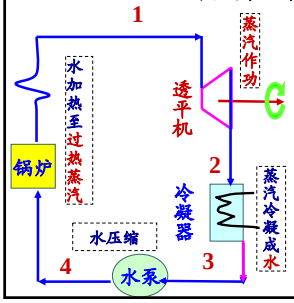
原理

3 → 4 饱和水可逆绝热压缩过程。（等S）

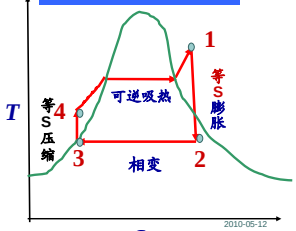
4→ 1 高压水等压升温和汽化，可逆吸热过程

1 →2 过热蒸汽可逆绝热膨胀过程。（等S）

2 →3 湿蒸汽等压等温可逆冷却为饱和水（相变）。



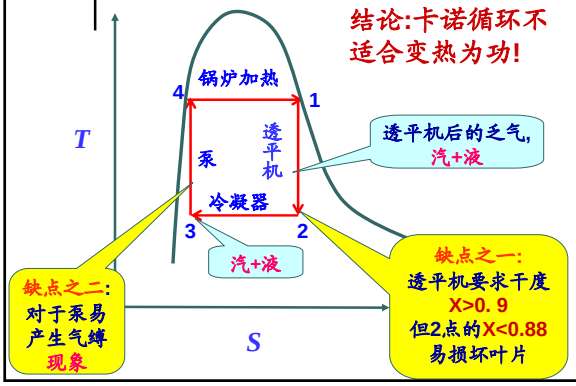
理想Rankine循环



2010-05-12

卡诺循环的缺点

结论:卡诺循环不适合变热为功!



理想Rankine循环

稳流体系 $\Delta H = Q - W_s \quad (1)$

$$Q_1 = \Delta H_{4\to1} - W_S = H_1 - H_4$$

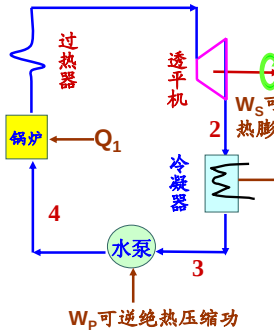
$$W_S = -Q + \Delta H_{1\to2} = H_2 - H_1$$

W_S可逆绝热膨胀功

$$Q_2 = \Delta H_{2\to3} = H_3 - H_2$$

$$W_P = \Delta H_{3\to4} = H_4 - H_3$$

$$= \int_{P_3}^{P_4} V_{水} dP = V_{水}(P_4 - P_3)$$



W_P可逆绝热压缩功

2010-05-12

Q_1=面积1ba41

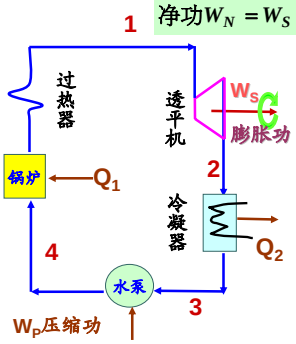
Q_2=面积2ba32

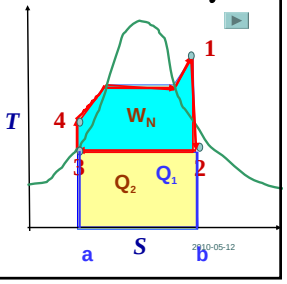
∵ 循环过程 $\Delta U = 0$

闭系$\Delta U = Q + W$ → $W = -Q$

净功$W_N = W_S + W_P = |Q_1 - Q_2|$ = 面积12341

$$Q_{可逆} = \int TdS$$



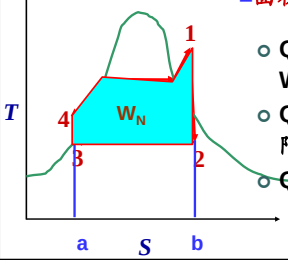


2010-05-12

理想Rankine循环

$\therefore$ 净功$W_N = W_S + W_P = |Q_1 - Q_2|$

净功W_N = |Q_1（面积1ba41）-Q_2（面积2ba32）| =面积12341



- Q_1越大，Q_2越小，做的净功W_N就越大。
- Q_1受锅炉中金属材料的极限的限制，约550~600ºC。
- Q_2受为环境温度的限制。

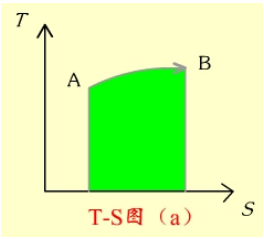
用T-S图表示热和功

*T-S*图：温-熵图

*T-S*图的用处：

(1)体系可逆地从状态A到状态B,在*T-S*图上曲线AB下的面积就等于体系在该过程中的热效应，一目了然。

$Q_R = \int T dS$



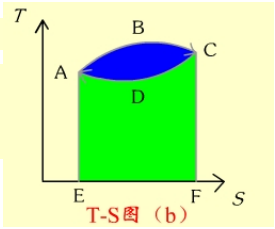
用T-S图表示热和功

(2)容易计算热机循环时的效率

图中ABCDA表示任一可逆循环。ABC是吸热过程，所吸之热等于ABC曲线下的面积;

CDA是放热过程，所放之热等于CDA曲线下的面积。

热机所作的功W为闭合曲线ABCDA所围的面积。



$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$　　循环热机的效率 = ABCDA的面积 / ABC曲线下的面积

用T-S图表示热和功的优点

T-S 图： 既显示体系所吸取或释放的热量；又显示体系所作的功。

***p-V* 图：** 只能显示所作的功。

理想Rankine循环的热效率 η 和汽耗率SSC

评价动力循环的指标：热效率和汽耗率。

1、热效率 η：

循环的净功与工质向高温热库吸收的热量之比

$$\eta = \frac{-(W_S + W_P)}{Q_1} = \frac{(H_1 - H_2) + (H_3 - H_4)}{H_1 - H_4}$$

$\because W_P \approx 0$　　$\therefore \eta = \frac{-W_S}{Q_1} = \frac{H_1 - H_2}{H_1 - H_4}$

2、汽耗率SSC：Specific Steam Consumption

作出1kW.h净功消耗的蒸气公斤数。

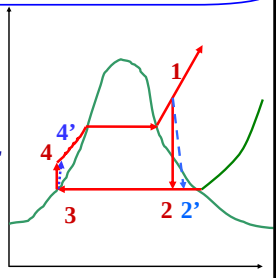
$SSC = 3600 / -W_s$　　$(Kg.Kw^{-1}.h^{-1})$

1 → 2，4 → 4理想朗肯循环（等熵）

1 → 2’，4 → 4’实际朗肯循环（不等熵）

实际Rankine循环

实际上，工质在汽轮机和水泵中不可能是完全可逆的，即不可能作等熵膨胀或等熵压缩。



2 → 2’　　4 → 4’

这个不可逆性可用等熵效率 η_s 来表示。

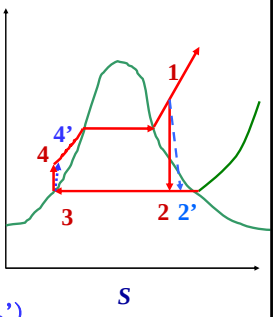
等熵效率 η_s 的定义：“对膨胀作功过程，不可逆绝热过程的做功量与可逆绝热过程的做功量之比。

实际Rankine循环

等熵效率 η_s $-\Delta H_{1\to 2'} = H_1 - H_{2'}$

$$\eta_{S,\text{透平}} = \frac{-W_{S,\text{透平,不}}}{-W_{S,\text{透平,可}}} = \frac{H_1 - H_{2'}}{H_1 - H_2}$$

$$\eta_{S,\text{泵}} = \frac{-W_{S,\text{泵,可}}}{-W_{S,\text{泵,不}}} = \frac{(H_4 - H_3)}{(H_{4'} - H_3)}$$



实际Rankine循环的热效率 η

$$\eta = \frac{-(W_{S,\text{透平,不}} + W_P')}{Q_1} = \frac{(H_1 - H_2')}{H_1 - H_4}$$

$\because W_P' \approx 0$

2010-05-12

实际Rankine循环

1) 在锅炉中吸热量 $Q_1 = H_1 - H_4'$

2) 在冷凝器中放热量 $Q_2 = H_3 - H_2'$

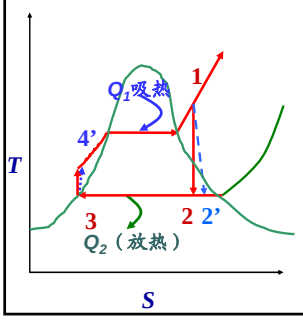
3) 在透平机中对外做功 $W_S = H_2' - H_1$

4) 在水泵中消耗功 $W_P = H_4' - H_3$

5) 等熵效率 $\eta_S = \frac{-W_{S,\text{不}}}{-W_{S,\text{可}}} = \frac{H_1 - H_{2'}}{H_1 - H_2}$

6) 热效率 $\eta = \frac{-(W_S + W_P)}{Q_1} = \frac{H_1 - H_2'}{H_1 - H_4'} = 0.3 \sim 0.4$

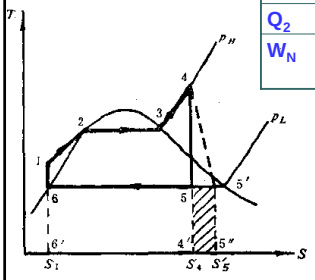
7) 气耗率：$SSC = 3600/-W_s$ $(Kg.Kw^{-1}.h^{-1})$



2010-05-12

实际与理想Rankine循环的比较

	理想循环	实际循环
Q_1	12344'6'1	12344'6'1
Q_2	54' 6'65	5'5'' 6'65''
W_N	1234561	1234561-5'5''4'5'5'



阴影部分5'5''4'5'5' 是实际循环比理想循环少做的功，也恰为其蒸汽冷凝时多放出的热。

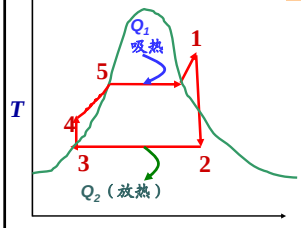
2010-05-12

例1: （p.135例题6-1 ）某蒸汽动力装置按理想Rankine循环工作，锅炉压力为 40×10^5Pa，产生440℃的过热蒸汽，乏气压力为 0.04×10^5Pa，蒸汽流量为60T/hr，试求：

(1)过热蒸汽每小时从锅炉中的吸热量与乏气每小时在冷凝器中放出的热量和乏气的湿度

(2) 汽轮机作出的理论功率与泵消耗的理论功率

(3) 循环的热效率和气耗率



解:1) $Q_1 = H_1 - H_4$

2) $Q_2 = H_3 - H_2$

3) $W_S = H_2 - H_1$

4) $W_P = H_4 - H_3$

$= V_3(P_4 - P_3)$

5) 热效率 $\eta = \frac{-(W_S + W_P)}{Q_1}$

6) 气耗率SSC =3600/-W_N

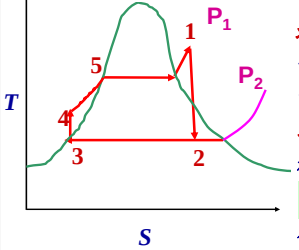
2010-05-12

各状态点的焓值如何确定？

状态点1: 根据P_1,T_1 值查蒸汽表直接得H_1,S_1

状态点2: 根据P_1和$S_2=S_1$可得H_2

注意: 状态点2是湿蒸汽H_2= xH_{2g}+（1-x) H_{2L}



状态点3: 根据$P_3=P_2$，且是饱和点，查蒸汽表直接得H_3, S_3和V_3

状态点4: 根据$S_4=S_3$, 得S_4; 根据$P_4=P_1$和

$W_P = H_4 - H_3 = V_3(P_4 - P_3)$

得H_4

1点(过热蒸汽）

$P_1 = 40\times10^5\,Pa$ $\quad T_1 = 440^oC$

$H_1 = 3307.kJ/kg$ $\quad S_1 = 6.9041kJ/kg/K$

2点(湿蒸汽)

$P_2 = 0.04\times10^5\,Pa$ $\quad S_2 = S_1 = 6.9041kJ/kg/K$

$H_2^{SV} = 2554.4kJ/kg$ $\quad H_2^{SL} = 121.46kJ/kg$

$S_2^{SV} = 8.4746kJ/kg/K$ $\quad S_2^{SL} = 0.4226kJ/kg/K$

$V_2^{SL} = 1.0040cm^3/g$

设2点的干度为 x，则

$8.4746x + (1-x)\,0.4226 = 8.6.9041$

$x = 0.805$

$H_2 = 2554.4\times0.805 + 121.46(1-0.805) = 2079.98kJ/kg$

2010-05-12

3点(饱和液体)

$P_3 = P_2 = 0.04 \times 10^5\ Pa$ $\quad H_3 = H_2^{SL} = 121.46 kJ/kg$

4点(未饱和水)

$W_P = H_4 - H_3 = V_3(P_4 - P_3)$

$H_4 = H_3 + V_3(P_4 - P_3)$

$= 121.46 + 0.001004 \times (40 - 0.04) \times 10^5 \times 10^{-3}$

$= 125.472 kJ/kg$

5点(饱和水)

$P_5 = 40 \times 10^5\ Pa$ $\quad H_5 = H_5^{SL} = 1087.3 kJ/kg$

计算:

1）过热蒸汽每小时从锅炉中的吸热量Q_1

$Q_1 = m(H_1 - H_4) = 60 \times 10^3 \times (3307.1 - 125.472) = 190.9 \times 10^6 kJ/h$

2）乏气每小时在冷凝器中放出的热量Q_2

$Q_2 = m(H_2 - H_3) = 60 \times 10^3 \times (2079.98 - 121.46) = 117.51 \times 10^6 kJ/h$

3）乏气的湿度 1-X=1-0.805=0.195

4）汽轮机作出的理论功率P_T

$P_T = mW_S = m(H_2 - H_1) = \frac{60 \times 10^3}{3600} \times (2079.98 - 3307.1)$

$= -20452 kW$

5）泵消耗的理论功率N_P.

$N_P = mW_P = m(H_4 - H_3) = \frac{60 \times 10^3}{3600} \times (121.46 - 125.472)$

$= 66.8 kW$

6）循环的理论热效率 η

热效率$\eta = \frac{-(W_S + W_P)}{Q_1} = \frac{-3600(P_T + N_P)}{Q1}$

$= \frac{-3600(-20452 + 66.8)}{190.9 \times 10^6} = 38.4\%$

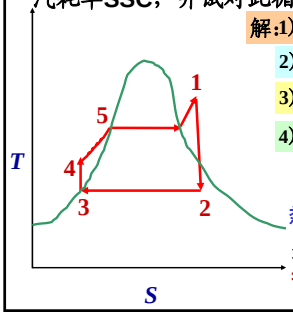
7）汽耗率SSC

$SSC = 3600/-(W_s + W_P) = 3600/-[(H_2 - H_1) + (H_4 - H_3)]$

$= 3600/-[(2079.98 - 3307.1) + (125.472 - 121.46)]$

$= 2.94 \quad (Kg.Kw^{-1}.h^{-1})$

例2 有一理想Rankine(朗肯)循环，在40bar和0.08bar的压力之间操作，锅炉产生的是400℃的过热蒸气，冷凝器所用的冷却水的温度为25℃。求1）Q_1，Q_2；2）透平作的理论功和水泵消耗的理论功，3）热效率 η，汽耗率SSC，并试对此循环作热力学分析。



解:1) $Q_1 = H_1 - H_4$

2) $Q_2 = H_3 - H_2$

3) $W_S = H_1 - H_2$

4) $W_P = H_3 - H_4$

$= V_3(P_3 - P_4)$

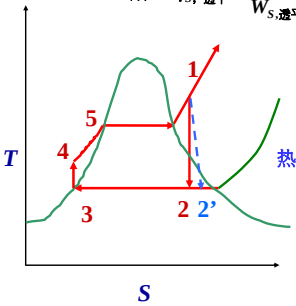
热效率$\eta = \frac{W_S + W_P}{Q_1}$ =36%

汽耗率SSC =3600/W_N

=3.29 （Kg.kw^{-1}.h^{-1}）

例3: 同例2，但透平机的等熵效率为0.85。

解：$\eta_{S,\text{透平}} = \frac{W_{S,\text{透平,不}}}{W_{S,\text{透平,可}}} = \frac{H_1 - H_{2'}}{H_1 - H_2} = 0.85$



由上式计算出$H_{2'}$

其它计算同例1

热效率$\eta = \frac{-(W_S + W_P)}{Q_1}$ =30.6%

SSC =3600/W_N

=3.871 （Kg.kw^{-1}.h^{-1}）

实际与理想Rankine循环的比较

项目	理想朗肯循环	实际朗肯循环
水汽化吸热Q_1(kJ/kg)	3038	3038
水汽化吸入火用(kJ/kg)	1196	1196
蒸汽膨胀作功W_S (kJ/kg)	1099	934.0
乏汽冷凝排出热量Q_2 (kJ/kg)	1943	2108
乏汽冷凝排出火用(kJ/kg)	101.3	73.51
水加压耗功W_P (kJ/kg)	4	4
循环净功W_N (kJ/kg)	1095	930
循环热效率 η ，%	36	30.61
火用利用效率E_X，%	91.55	71.76
SSC， Kg.kw^{-1}.h^{-1}	3.29	3.871

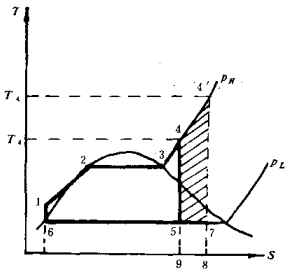
思考：由以上计算及结果可看出什么问题？ 例题6-2

提高循环的热效率的措施

(1)提高蒸气过热温度

1、T↑，Q_1虽然↑，但由于W_N ↑↑（阴影部分为增加的功），$\therefore \eta$↑

2、T↑，乏气干度↑，有利于透平的安全运行。



提高蒸气过热温度的影响

2010-05-12

提高循环的热效率的措施

(2)提高蒸汽压力

1、P↑，W_N几乎不变，
∵增加的功2'3'4'7'22'
与减少的功7'34577'
几乎相等，但Q_1↓
（减少部分为75897），$\therefore \eta$↑

2、但P↑，乏气干度↓，不利于透平的安全运行。

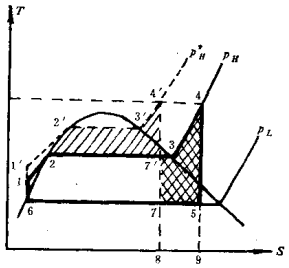


图5-6 提高初压的影响

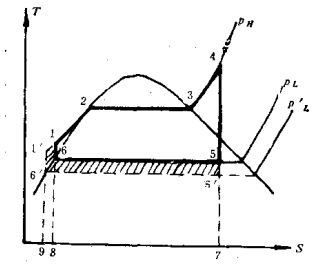
2010-05-12

提高循环的热效率的措施

(3)降低乏气压力（背压）

1、降低背压时所增加的功比增加的热量大，因而提高了整个循环的热效率。

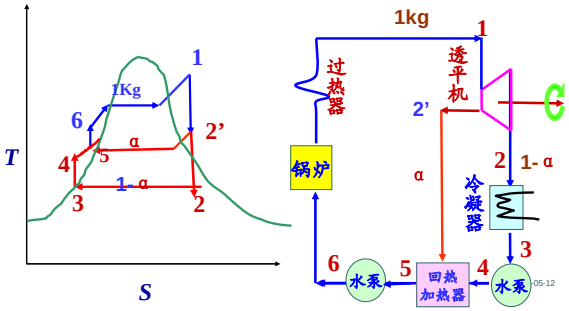
2、降低背压会降低乏气的干度，应注意。



2010-05-12

§6.1.2 Rankine循环的改进

1、回热循环：　抽出部分蒸汽α Kg到回热加热器



2010-05-12

回热循环与Rankine循环比较

优点：

(1)提高了水在锅炉中吸热的温位，从而增加了蒸汽有效能量，做功本领变大。

(2)整个循环的工质只有一部分通过冷凝器，排往自然环境的有效能减少。

(3)减少锅炉热负荷和冷凝器换热面积，节省金属材料。

缺点：

1）中压蒸气和水在水加热器中不可逆混合，损失了部分有效能。
2）设备增加。

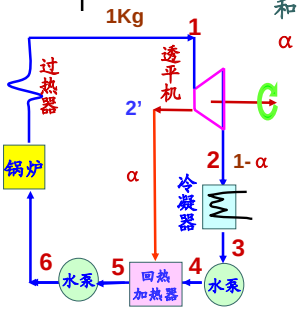
总之，利大于弊！

现代蒸汽动力循环普遍采用这种方式。根据需要，可分为多次。

2010-05-12

回热循环的计算

计算关键：利用质量平衡和能量平衡计算抽气量α。



对于回热加热器热量平衡

$$H_5 = \alpha H_{2'} + (1-\alpha) H_4$$

$$\therefore \alpha = \frac{H_5 - H_4}{H_{2'} - H_4}$$

回热循环的热效率

$$\eta = \frac{W_S + W_{P1} + W_{P2}}{Q_1}$$

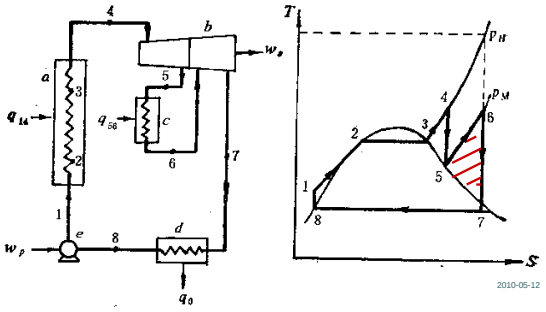
$$= 1 - \frac{(1-\alpha)(H_2 - H_3)}{H_1 - H_6}$$

例题6-3

2010-05-12

§6.1.2 Rankine循环的改进

2、再热循环 两级透平机；提高了干度。



2010-05-12

各种不同蒸汽循环的比较

项目	理想朗肯	实际朗肯	理想朗肯	再热循环	回热循环
蒸汽初压，bar	40	40	50	50	50
蒸汽初压温，℃	400	400	400	400	400
背压，bar	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
循环净功W_N (kJ/kg)	1095	930	1113	1246	950.7
循环热效率η，%	36	30.61	36.84	37.19	39.09
火用利用效率E_X，%	91.55	71.76	91.65	91.78	87.75
SSC， $Kg.kw^{-1}.h^{-1}$	3.29	3.871	3.235	2.889	3.786

思考：为什么回热循环热效率高而火用利用率低？ 2010-05-12

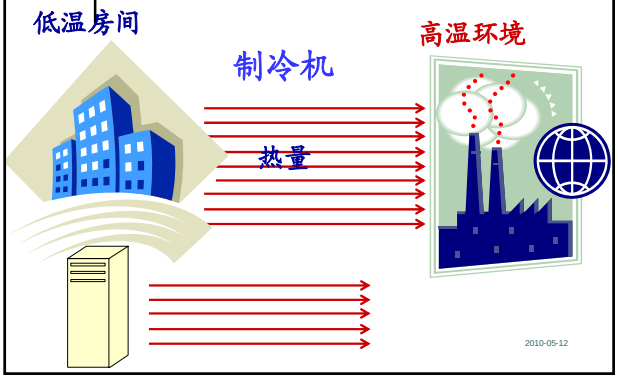
制冷循环

- 制冷循环：利用机械功使热量从低温→高温的过程。
- 利用制冷循环达到两种目的：

1）制冷
- 使指定的空间保持低于环境的温度，热量从低温空间转移到高温环境。夏天的房间、冰箱。
- 制冷机

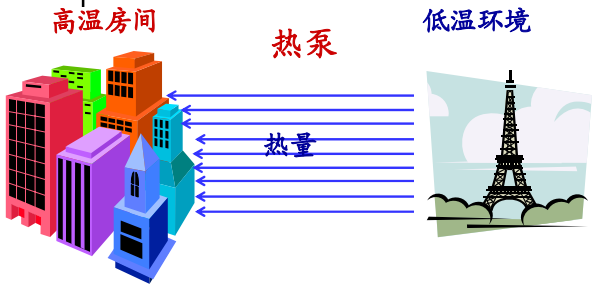
2）加热
- 使指定的空间保持高于环境的温度，热量从低温环境转移到高温空间。冬天的房间。
- 热泵

夏天



2010-05-12

冬天



2010-05-12

§6.2 & §6.3 制冷循环及原理

- 使物系的温度降到低于周围环境物质(大气)的温度的过程称为制冷过程。
- 制冷过程的实现就是利用外功将热从低温物体传给高温环境介质的过程。
- 制冷广泛地应用于生产和日常生活中。

2010-05-12

§6.2 节流膨胀与作外功的绝热膨胀

制冷原理：高压常温气体通过绝热膨胀变为低温液体，此液体作为工质再去冷却需要低温的物体。

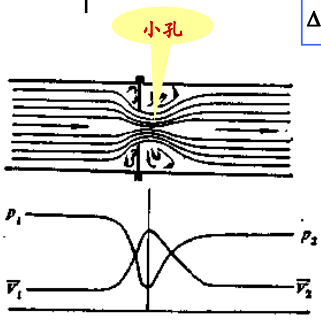
获得低温的方法有两种：

§6.2.1 节流膨胀（等H）

§6.2.2 作外功的绝热膨胀（等S）

2010-05-12

§6.2.1 节流膨胀



$$\Delta H + g\Delta Z + \Delta u^2/2 = Q + W_s$$

- 流体通过节流阀门或多孔塞，是节流膨胀或绝热闪蒸过程。
- ∵ Q=0，W_s=0，Δu^2=0，gΔ Z=0，
- ∴ ΔH=0（节流过程是等焓过程）
- 利用节流过程，获得低温和冷量

2010-05-12

Joule-Thomson系数 $\mu_{J\text{-}T}$的定义：

通过节流过程气体温度能否降低，取决于该气体的 $\mu_{J\text{-}T}$=?

$$\mu_{J\text{-}T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

$\mu_{J\text{-}T}$ 称为焦-汤系数（Joule-Thomson coefficient),它表示经节流过程后，气体温度随压力的变化率。

$\mu_{J\text{-}T}$ 是体系的强度性质。因为节流过程的$dp < 0$，所以当：

$\mu_{J\text{-}T}$ >0 经节流膨胀后，气体温度降低。(冷效应)

$\mu_{J\text{-}T}$ <0 经节流膨胀后，气体温度升高。 (热效应)

$\mu_{J\text{-}T}$ =0 经节流膨胀后，气体温度不变。 (零效应)

2010-05-12

$\mu_{J\text{-}T}$的计算

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -1$$

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_p}$$

对于实际气体，若知*EOS*，则$(\frac{\partial V}{\partial T})_P$可知，$\mu_{J-T}$便可求出。

理想气体的 $\mu_{J\text{-}T}$=? $\mu_{J\text{-}T}$=0

2010-05-12

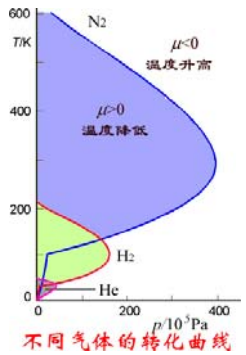
转化曲线（inversion curve)

每一种工质在不同T,P区间的 $\mu_{J\text{-}T}$是不同的（+、-，0），而 $\mu_{J\text{-}T}$=0的那条线被称为转化曲线。

显然，工作物质（即筒内的气体）不同，转化曲线的T,p区间也不同。

N_2的转化曲线温度高，能液化的范围大；

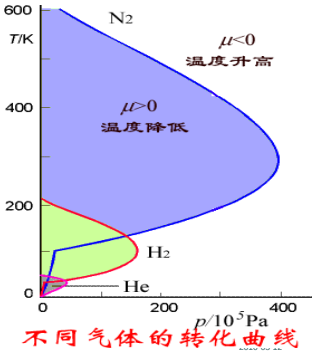
而H_2 和 He 则很难液化。



不同气体的转化曲线

结论：

- 1）不是所有气体在所有T，P下的节流膨胀均能使T降低的。
- 2）制冷介质应选那种在常温常压下 $\mu_{J\text{-}T}$>0 的气体,如N_2。
- 3) H_2和 He等气体在常温下 $\mu_{J\text{-}T}$<0，经节流过程，温度反而升高。若在节流前先降低温度，可使它们的 $\mu_{J\text{-}T}$>0



不同气体的转化曲线

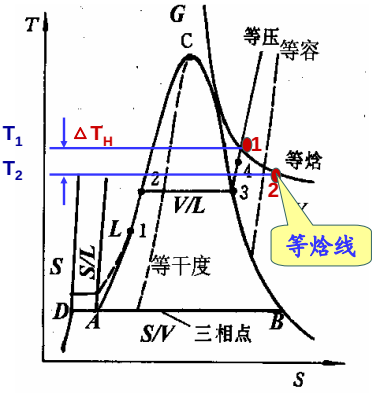
§6.2.1 节流膨胀

节流膨胀的温度降 ΔT_H 是衡量制冷效果的重要指标。

$\Delta T_H = T_2 - T_1$

如何计算节流膨胀温度降 ΔT_H?

1、T-S图上求 ΔT_H



§6.2.1 节流膨胀

2、$\Delta T_H = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \mu_J dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{C_p}[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V]dP$

T_1，P_1——节流膨胀前的温度、压力

T_2，P_2——节流膨胀后的温度、压力

3、对于空气估算 $\Delta T_H = 0.29\Delta P\,(\frac{273}{T_1})^2$

$\Delta P \uparrow \rightarrow \Delta T_H \uparrow$；$T_1 \downarrow \rightarrow \Delta T_H \uparrow$，∴需要预冷使 $T_1 \downarrow$

2010-05-12

§6.2.2 对外作功的绝热膨胀

对外作功的绝热膨胀：若过程为可逆，则为等S膨胀。

等S膨胀与节流膨胀有异同点。

异：等S膨胀通过膨胀机对外作功，而节流膨胀不作功

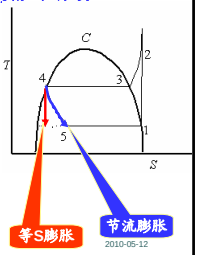
同：均为绝热膨胀。

微分等熵膨胀效应系数 μ_S

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

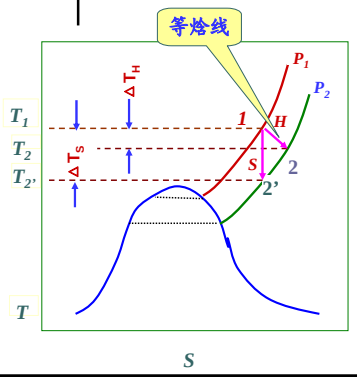
∵绝大多数 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0$ ∴ μ_S 永远 > 0

即等S膨胀，永远能制冷。



2010-05-12

对外作功绝热膨胀的温度降



$$\Delta T_S = \int_{P_1}^{P_2} \mu_S dP$$

$$= \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$= \Delta T_H + \frac{\Delta H_S}{C_P}$$

$|\Delta T_S| > |\Delta T_H|$

2010-05-12

节流膨胀与等熵膨胀的比较

节流膨胀与等熵膨胀均是获取低温即制冷的方法

节流膨胀	等熵膨胀
$\Delta H=0$	$\Delta S=0$
ΔT_H较小，冷冻量小	ΔT_S较大，冷冻量大
少数气体要预冷，才能使T↓	任何气体均是T↓
不作功	作功
节流阀，设备简单，操作方便	膨胀机，设备复杂
汽液两相区、液相区均可用	使用时不能有液滴
用得最多，普冷，小型深冷	大、中型气体液化

2010-05-12

§6.3 制冷循环

§6.3.1 蒸汽压缩制冷循环

§6.3.2 吸收制冷循环

§6.3.3 热泵的工作原理

2010-05-12

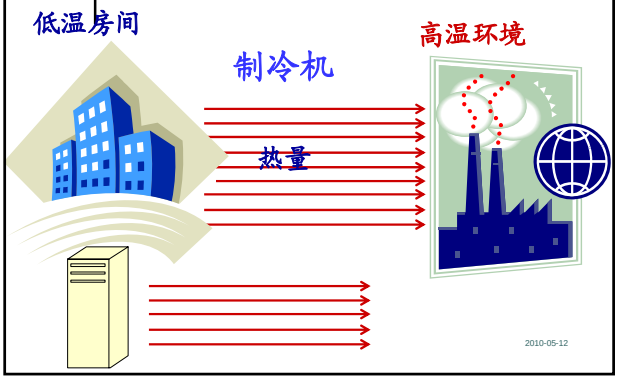
§6.3 制冷循环

- 制冷循环：利用机械功使热量从低温→高温的过程。
- 利用制冷循环达到两种目的：

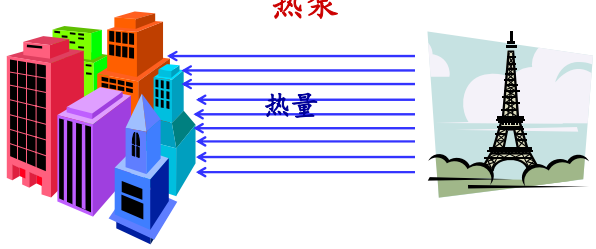
1）制冷
- 使指定的空间保持低于环境的温度，热量从低温空间转移到高温环境。夏天的房间、冰箱。
- 制冷机

2）加热
- 使指定的空间保持高于环境的温度，热量从低温环境转移到高温空间。冬天的房间。
- 热泵

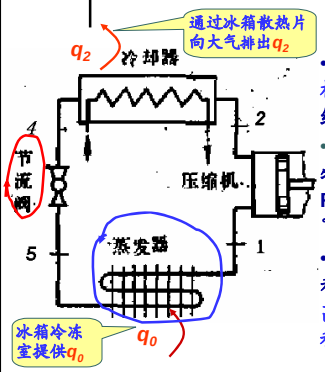
夏天



冬天

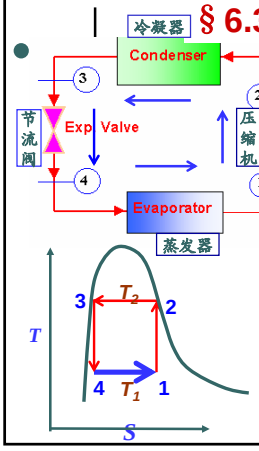


§6.3.1 蒸汽压缩制冷循环



- 蒸汽压缩制冷循环是由压缩机、冷凝器、节流阀、蒸发器组成。
- 制冷循环的工质采用低沸点物质作为制冷剂。如：氟里昂R22（$CHClF_2$）的T_b=-40.80℃，N_2的T_b=-195.75℃
- 利用制冷剂在冷凝器中的液化和在蒸发器中的汽化，实现在高温下排热，低温下吸热过程。

§6.3.1 蒸汽压缩制冷循环



1、逆向卡诺循环

- 理想制冷循环(可逆制冷)即为逆卡诺循环。
- 四个可逆过程构成：

1-2：绝热可逆压缩，从T_1升温至T_2，等熵过程，消耗外功W_S

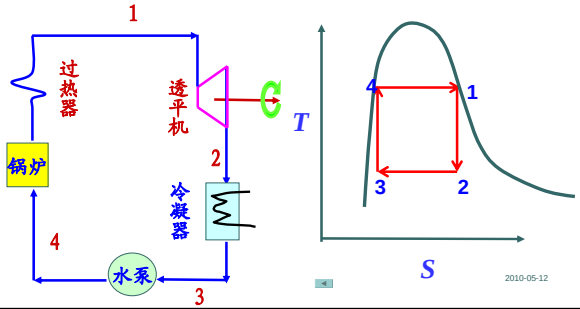
2-3：等温可逆放热(q_2)；

3-4：绝热可逆膨胀，从T_2降温至T_1，等熵过程，对外作功

4-1：等温可逆吸热(q_0)

§6.1. 蒸汽动力循环

蒸汽动力循环原理



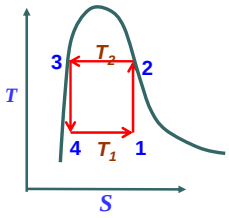
1、逆向卡诺循环

逆卡诺循环的缺点：

（1）1→2和3→4的过程会形成液滴，在压缩机和膨胀机的气缸中产生“液击”现象，容易损坏机器；

（2）实际过程难以接近四个可逆过程；

问题：如何改进？



2010-05-12

2、蒸汽压缩制冷循环

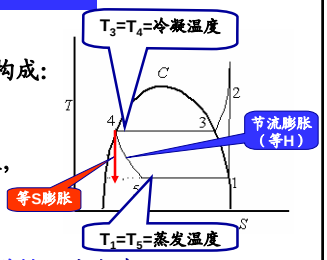
蒸汽压缩制冷循环由四步构成：

1→2 低压蒸汽的压缩

2→4 高压蒸汽的冷凝

4→5 高压液体的节流膨胀，P↓，T↓

5→1低压液体的蒸发



蒸汽压缩制冷循环对逆卡诺循环的改进：

1）把绝热可逆压缩过程1→2安排在过热蒸汽区，使湿蒸汽变为干气。即“干法操作”。

2）把原等熵膨胀过程改为4→5的等焓节流膨胀过程，节流阀的设备简单、操作易行。

2010-05-12

3、蒸汽压缩制冷循环——几个重要指标

1）单位制冷量q_0(在蒸发器中吸收的热量)

$q_0 = H_1 - H_5 = H_1 - H_4 (KJ/Kg)$

2）制冷剂循环量 $m = Q_0 / q_0 , Kg/h$

Q_0 — 制冷装置制冷能力 , KJ/h

3）压缩机消耗的功（单 位制冷剂）

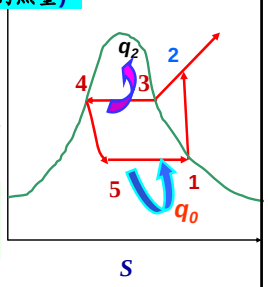
$W_s = H_2 - H_1$，KJ/Kg

4）压缩机消耗的功率

$P_T = mW_s, KJ/h = \frac{Q_0}{\varepsilon}, KJ/h = \frac{mWs}{3600}, kW$

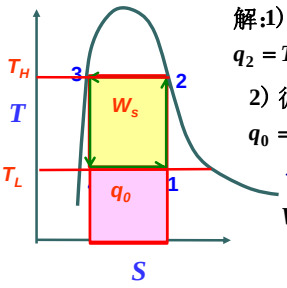
5）制冷系数 $\varepsilon = \frac{q_0}{W_s} = \frac{H_1 - H_4}{H_2 - H_1}$

6）冷凝器放热量 $q_2 = H_2 - H_4$，KJ/Kg



2010-05-12

例4 试求工作于两个恒温热库高温T_H和低温T_L间的理想制冷循环即逆向卡诺(Carnot)循环的放热量q_2，制冷量q_0以及制冷系数 ε c.



解:1）循环在T_H(高温)下放热量

$q_2 = T_H(S_3 - S_2) = T_H(S_4 - S_1)$

2）循环在T_L(低温)下吸热量

$q_0 = T_L(S_1 - S_4)$

循环的 $\Delta H = 0$，故

$W_s = -\sum q = -(q_{吸} + q_{放})$

$= (T_H - T_L)(S_1 - S_4)$

2010-05-12

3）制冷系数$\varepsilon_C = \frac{q_0}{W_s} = \frac{T_L(S_1 - S_4)}{(T_H - T_L)(S_1 - S_4)} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$

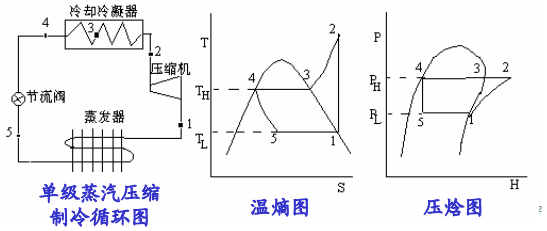
结论：

- 逆向卡诺循环的制冷系数 ε C仅是温度(蒸发温度T_L和冷凝温度T_H的函数，与工质性质无关。
- 在相同温度区间[T_L, T_H]工作的任何制冷循环，以逆向卡诺循环的制冷系数 ε C为最大。
- 它可作为一切实际循环的比较标准。

2010-05-12

例5 有一氨冷冻循环装置，其制冷能力（冷冻量）为10^5 $kJ \cdot h^{-1}$，蒸发温度-15℃，冷凝温度30 ℃ 。假设压缩机绝热可逆运行，求1）制冷剂的循环量；2）压缩机功耗和处理的蒸气量；3）冷凝器热负荷；4）节流阀后制冷剂中蒸气的含量；5）循环制冷系数；6） ε C

解：关键是要确定1,2,3,4,5点的状态



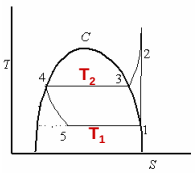
- 由氨的饱和蒸汽表查取有关数据：

1点：T_1=-15℃

H_1=1664kJ/kg；

S_1=9.021kJ/kg·K

v_1=0.508m³/kg



2点：T_3=30℃其相应饱和蒸汽压力P_3=1.17MPa；$P_2=P_3$

$S_2 = S_1$ = 9.021kJ/kg·K=2.158 kcal/kg·K；

*用S_2和P_2查H_2 =1880 kJ/kg=450kcal/kg；

4点：T_4=30℃与饱和液体相交，据此查得

H_4= 134 kcal/kg=560.53kJ/kg；

5点：$T_5 = T_1$= -15℃，由于4-5是等焓过程，

$H_5 = H_4$ = 560.53kJ/kg；

1.制冷剂的循环量m

$$m = \frac{Q_0}{q_0} = \frac{Q_0}{H_1 - H_4} = \frac{10^5}{1664 - 560.53} = 90.62\,kg/h$$

2.压缩机每小时处理的制冷剂蒸汽量V:

$$V = v_1 m = 0.506 \times 90.62 = 46.04 m^3/h$$

3.压缩机功耗P_T

$$P_T = \frac{m \cdot W_s}{3600} = \frac{m(H_2 - H_1)}{3600} = \frac{90.62 \times (1880 - 1664)}{3600} = 5.44kW$$

4.冷凝器热负荷Q_2

$$Q_2 = m(H_2 - H_4) = 90.88 \times (1891.17 - 560.66) = 12.09 \times 10^4\ KJ/h$$

5.节流阀后制冷剂中蒸汽的含量　　即求5点的干度X

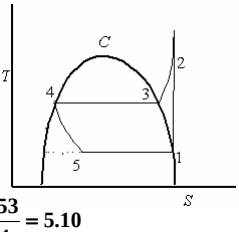
$$H_5 = H_l(1 - X) + XH_g$$

查得：$-15℃$的$H_L = 349.89kJ/kg$

$H_g = 1664kJ/kg$

已知$H_5 = 560.66kJ/kg$

求得：$X = 0.16$



6.制冷系数

$$\varepsilon = \frac{q_0}{W_s} = \frac{H_1 - H_4}{H_2 - H_1} = \frac{1664 - 560.53}{1880 - 1664} = 5.10$$

7.逆卡诺循环的制冷系数 ε_C

$$\varepsilon_C = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{-15 + 273.15}{30 - (-15)} = 5.7$$

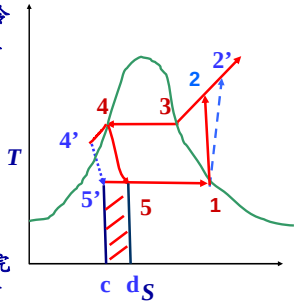
4、蒸汽压缩制冷循环——实际制冷循环

1、为了增加冷冻量，制冷剂在冷凝器中，被过冷到低于饱和温度的4'（过冷液体）。

2、冷冻量增加了5'5dc5'，若耗功量W_S仍为H_2-H_1，则制冷系数ε增大。

3、为了计算方便，4'过冷液体的性质用4'点温度对应的饱和液体代替。

4、实际制冷循环往往不可能是完全等熵的，2—>2'，则耗功量W_S为H_2'-H_1.



5、几个定义

国际标准冷冻条件

冷凝温度 ： T_4=T_3　30℃

过冷温度 ： $T_{4'}$　25℃

过冷度 ： T_4-$T_{4'}$　5℃

蒸发温度 :T_5=T_5=T_1　-15℃

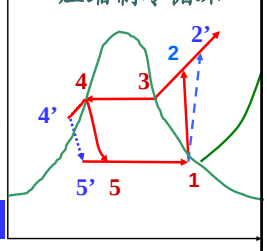
冰箱四星级T_1=-24℃ 三星级T_1=-18℃

解题关键：确定2', 4' 点的状态

2'点的性质用等熵效率计算 $\eta_S = \frac{W_{S,可}}{W_{S,不}} = \frac{(H_2 - H_1)}{(H_2' - H_1)}$

4'点过冷液体的性质用4'点温度对应的饱和液体代替。

实际蒸汽压缩制冷循环



实际蒸汽压缩制冷循环计算

1）单位制冷量q_0(在蒸发器中吸收的热量)

$q_0 = H_1 - H_5' = H_1 - H_4'(KJ/Kg)$

2）制冷剂循环量 $m = Q_0 / q_0, Kg/h$

Q_0 — 制冷装置制冷能力 $, KJ/h$

3）压缩机消耗的功（单 位制冷剂）

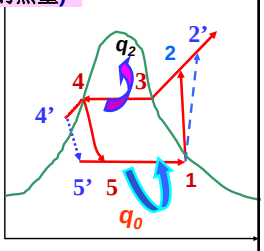
$W_s = H_2' - H_1, KJ/Kg$

4）压缩机消耗的功率

$P_T = mW_s, KJ/h = \frac{Q_0}{\varepsilon}, KJ/h = \frac{mW_s}{3600}, kW$

5）制冷系数 $\varepsilon = \frac{q_0}{W_s} = \frac{H_1 - H_4'}{H_2' - H_1}$

6）冷凝器放热量 $q_2 = H_2' - H_4', KJ/Kg$



p.150例6-9

补充习题

1. 制冷循环装置以NH_3为工质，制冷能力是10000kcal/hr，冷凝温度25 ℃，蒸发温度 -20℃，一技术员根据生产工艺要求，认为这样条件下工作，功耗过大，建议进行改进，冷凝温度仍为25 ℃，但过冷到 20℃，蒸发温度改为 -5℃，问1）在T-S图上标出该制冷循环改进前后各状态点。（标出各点的T，P）；2）计算改进前后的制冷系数ε；3）改进后理想功耗可减少多少KW？设压缩过程按可逆绝热过程考虑。有关数据查NH_3的T-S图。

2010-05-12

蒸发温度、冷凝温度的选择

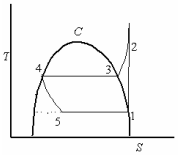
1、蒸发温度：取决于被冷物系的温度。

蒸发温度越低，耗能越高。应根据需要选择蒸发温度。

问题1：冰箱能否当空调用？

2、冷凝温度：取决于冷却介质的温度。

问题2：冰箱制冷系数冬天大还是夏天大？为什么？



3、制冷级数的选择：

$$\varepsilon = \frac{H_1 - H_4}{H_2 - H_1}$$

- 当蒸发温度< -25℃ 一级压缩
- 当蒸发温度< -30℃ 二级压缩
- 当蒸发温度< -45℃ 三级压缩

2010-05-12

制冷剂的选择

制冷剂的选择必须具备以下几点基本要求：

(1) 在大气压力下制冷剂的沸点要低. 这是一个重要的性能指标。

(2) 制冷剂在常温下的冷凝压力应尽量低，以降低对设备耐压与密封的要求。

(3) 汽化潜热要尽可能大，可减少制冷剂的循环量，缩小压缩机的尺寸。

(4) 具有较高的临界温度和较低凝固温度。

(5) 具有化学稳定性，在操作条件下不燃烧，不分解。不聚合，对设备不应有明显的腐蚀作用。

2010-05-12

制冷剂的选择

工业上常用的制冷剂有氨、R_{12}（CF_2Cl_2）和R_{11}（$CFCl_3$）$R_{22}(CHF_2Cl)$等。

例：NH_3：潜热大，沸点-33.4℃；冷凝温度30℃；P=12atm；蒸发温度-30℃；P=1atm；

1、氟里昂不同的牌号适合不同的冷冻量。

2、R_{11}、R_{12}、R_{113}、R_{114}、R_{115}对臭氧层有破坏作用，2010年禁用。氢氟碳（HFC）对臭氧层没有破坏作用，可作为替代品。

问题：冰箱与空调用的制冷剂相同吗？选择的依据是什么？

氯氟烷烃（CFC）的替代品

替代品品名	沸点(°C)	被替代品
HFC-134a	-26.5	CFC-12
R500	-33.5	CFC-12
R32	-53.15	R22
R141b	32.05	R11、R113
R142b	-9.2	用作高温下致冷
R123	27.85	R11、R113
R124	-10.95	R502、R22
R125	-48.45	R502、R22
R23	-80.05	CFC-13
R407c	-43.7	R22

-12

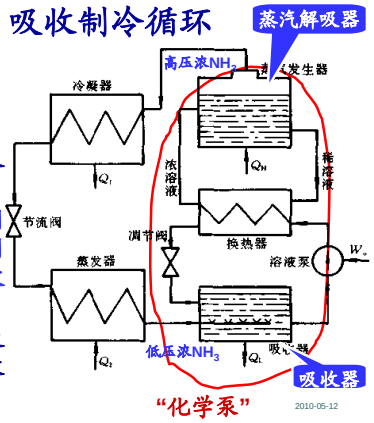
§6.3.2 吸收制冷循环

- 吸收制冷循环是另一种制冷方式。
- 它与蒸汽制冷循环主要区别在于：气体的压缩方式不同。
- 蒸汽制冷循环靠的是压缩机。吸收制冷循环靠的是“化学泵”。
- “化学泵”由制冷剂和吸收剂组成。
- 沸点高的物质作为吸收剂，而沸点较低容易挥发的物质作为制冷剂。
- 在氨水溶液中，氨是制冷剂，水是吸收剂。
- 在水–溴化锂溶液中水是制冷剂，溴化锂是吸收剂。

2010-05-12

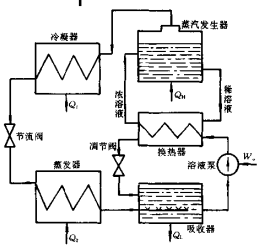
§5.3.2 吸收制冷循环

- “化学泵”由吸收器、蒸汽解吸器、溶液泵、换热器及调节阀组成。
- 工作原理：制冷剂在低温下被吸收剂吸收，在高温下被解吸成高压蒸汽。
- 氨水溶液——氨是制冷剂，水是吸收剂。



2010-05-12

§6.3.2 吸收制冷循环



- •吸收制冷循环优点：节能！
- •主要耗能处为蒸汽解吸器。
- •此热源仅需低品质的余热。
- •若厂里有低压余热可利用，采用吸收制冷最经济。
- •水-溴化锂溶液的吸收制冷大量用于中央空调，可考虑太阳能作为热源。（江阴双良，7.5亿产值）

热力系数 $\varepsilon = \frac{q_0}{q} = 0.3 \sim 0.5$　q_0—冷冻量　q —耗热量

2010-05-12

§6.3.3 热泵的工作原理

- 在制冷循环中，消耗机械功，使热量从低温物体转移到高温物体。
- 制冷循环不仅使放出热量的低温物体被冷却，而且使吸收热量的高温物体被加热。
- 利用该原理可以实现由低温环境向高温系统的供热(如室内供暖)。
- 该加热的装置称为热泵。
- 热泵与制冷装置工作原理完全相同，只是两者工作的温度范围不同。

2010-05-12

- 制冷装置的上限温度是大气环境温度T_0，下限温度是冷库需维持的温度T_L。
- 对热泵循环，下限温度是大气环境温度T_0，上限温度为维持较高温度的暖室温度T_H。
- 热泵的供热系数 ε_{HP}

$$\varepsilon_{HP} = \frac{|Q_1|}{|W_S|} = \frac{|Q_0|+|W_S|}{|W_S|} = \varepsilon + 1 > 1$$

  - Q1—热泵传给高温物体的热量，包括消耗机械功变成的热量。
  - W_S消耗的机械功

- ε_{HP}=5，表示消耗1J的机械功，可以获得5J的热量。
- 显然，利用热泵比直接烧电炉获得的热量更多！
- 烧电炉，消耗1J的机械功，仅获得1J的热量

2010-05-12

例：在-20℃的冬天，需要采暖装置。维持20℃所需的供热率为10^5kJ/h，试计算：① 电热器；② 供热系数ω仅为0.4ω$_C$的空调，所需消耗的功率。

解：①电热器 $W_S = \frac{Q_1}{\omega_C} = \frac{-10^5/3600}{1} = -27.8KW$

②空调 $\varpi_C = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{293.15}{293.15 - 253.15} = 7.325$

$$W_S = \frac{Q_1}{\omega} = \frac{-10^5/3600}{0.4 \times 7.325} = -9.48KW$$

供暖方式	电热器	空调
耗电量，KW	27.8	9.48

2010-05-12

例6：在-20℃的冬天，需要采暖装置。维持20℃所需的供热率为10^5kJ/h，试计算①可逆热泵循环；②电热器；③供热系数 ε_{HP} 仅为0.4 ε_{HPC}的空调，所需消耗的功率。

解：①可逆热泵循环的供热系数为 ε_{HPC}

$$\varepsilon_{HPC} = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{293.15}{293.15 - 253.15} = 7.325$$

$$W_S = -\frac{Q_1}{\omega_{HPC}} = -\frac{-10^5}{3600 \times 7.325} = 3.79KW$$

这是在理想条件下必须付出的最小代价。

2010-05-12

②电热器供暖

$$W_{S电}=-\frac{Q_1}{\varepsilon_{HPC}}=-\frac{-10^5}{3600\times1}=27.8KW$$

③空调的供热系数为 ε HP

$$\varepsilon_{HP}=0.4\varepsilon_{HPC}=0.4\times7.325=2.93$$

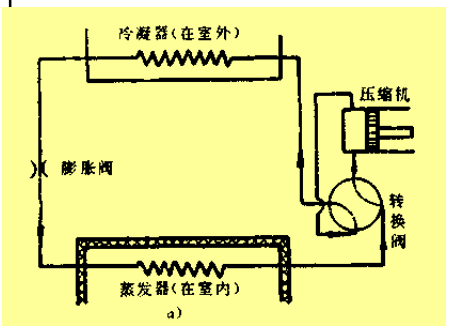
$$W_{S实际}=-\frac{Q_1}{\varepsilon_{HP}}=\frac{-10^5}{3600\times2.93}=9.48KW$$

供暖方式	电热器	空调
耗电量，KW	27.8	9.48
功变热的效率 η	1	>1(3~4)

结论：电热器供暖方便，但能耗大！

2010-05-12

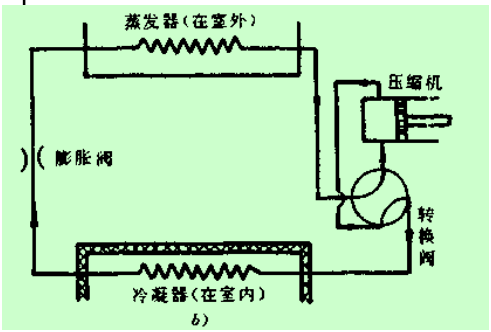
家用空调工作原理



夏天

2010-05-12

家用空调工作原理



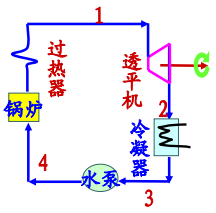
冬天

2010-05-12

第六章 总结

蒸汽动力循环

热转变成功

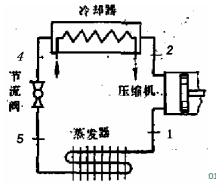


冷冻循环

消耗功将热从低温传给高温

1、制冷　制冷机

2、加热　热泵



010-05-12

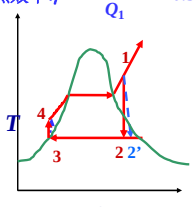
蒸汽动力循环

等S膨胀

1.朗肯循环　2.回热循环

3.再热循环

热效率 $\eta=\frac{W_S+W_P}{Q_1}=0.3\sim0.4$



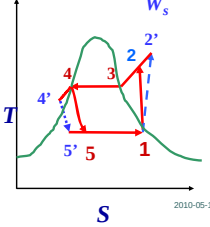
冷冻循环

原理：1.等H膨胀 2.等S膨胀

1.蒸汽压缩制冷循环

2.吸收制冷循环

制冷系数 $\varepsilon=\frac{q_0}{W_s}=4\sim5$

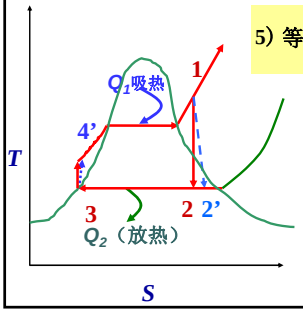


2010-05-12

实际Rankine循环计算

1) 在锅炉中吸热量 $Q_1=H_1-H_4'$　3) 在透平机中对外做功 $W_S=H_2'-H_1$

2) 在冷凝器中放热量 $Q_2=H_3-H_2'$　4) 在水泵中消耗功 $W_P=H_4'-H_3$



5) 等熵效率 $\eta_S=\frac{-W_{S,不}}{-W_{S,可}}=\frac{H_1-H_{2'}}{H_1-H_2}$

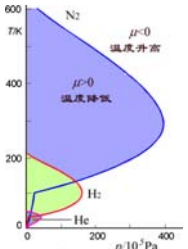
6) 热效率 $\eta=\frac{-(W_S+W_P)}{Q_1}=\frac{H_1-H_2'}{H_1-H_4'}=0.3\sim0.4$

7) 气耗率：$SSC=3600/-W_s$ $(Kg.Kw^{-1}.h^{-1})$

制冷原理

1、$\mu_{J-T}=(\frac{\partial T}{\partial P})_H$

>0 节流膨胀后，气体温度降低 (冷效应)
<0 节流膨胀后，气体温度升高 (热效应)
=0 节流膨胀后，气体温度不变 (零效应)



不同气体的转化曲线

2、制冷介质应选那种在常温常压下 $\mu_{J-T}>0$ 的气体，如N_2。

3、节流膨胀 $\Delta T_H=T_2-T_1=\int_{P_1}^{P_2}\mu_J dP$

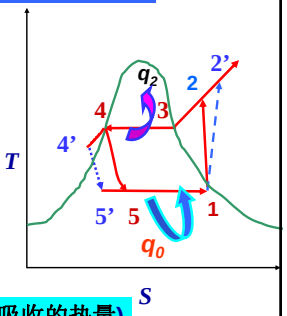
4、等熵膨胀 $\Delta T_S=\int_{P_1}^{P_2}\mu_S dP=\Delta T_H+\frac{\Delta H_S}{C_P}$

2010-05-12

实际蒸汽压缩制冷循环计算

几个易混淆的概念：

1）冷凝温度：$T_4=T_3$
2）过冷温度：$T_{4'}$
3）过冷度=$T_4-T_{4'}$
4）蒸发温度:$T_{5'}=T_5=T_1$



5）压缩机的等熵效率

$$\eta_S=\frac{W_{S,可}}{W_{S,不}}=\frac{(H_2-H_1)}{(H_2'-H_1)}$$

6）单位制冷量q_0(在蒸发器中吸收的热量)

$$q_0=H_1-H_5'=H_1-H_4'\ (KJ/Kg)$$

2010-05-12

实际蒸汽压缩制冷循环计算

7）制冷剂循环量 $m=\frac{Q_0}{q_0},Kg/h$

Q_0 — 制冷装置制冷能力 $,KJ/h$

8）压缩机消耗的功（单位制冷剂）

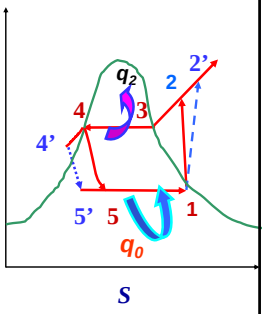
$W_s=H_2'-H_1,\ KJ/Kg$

9）压缩机消耗的功率

$$P_T=mW_s,KJ/h=\frac{Q_0}{\varepsilon},KJ/h=\frac{mWs}{3600},kW$$

10）制冷系数 $\varepsilon=\frac{q_0}{W_s}=\frac{H_1-H_4'}{H_2'-H_1}$

11）冷凝器放热量 $q_2=H_2'-H_4',\ KJ/Kg$



2010-05-12

- 制冷循环是蒸汽动力循环的逆过程。
- 制冷循环：利用机械功使热量从低温→高温的过程。
- 家用空调，夏天制冷和冬天供热利用的均是制冷循环原理。
- 夏天制冷：制冷机
- 冬天供热：热泵
- 烧电炉，消耗1J的机械功，仅获得1J的热量
- 利用热泵比直接烧电炉获得的热量更多！

合理利用能源，是对社会最大的贡献！

2010-05-12