



第三章 均相封闭系统 热力学原理及其应用

- ❖ § 3-1 引 言
- ❖ 热力学性质是系统在平衡状态下表现出来的
- ❖ 平衡状态可以是均相形式，也可以是多相共存
- ❖ 本章仅限于均相封闭系统
- ❖ 具体为两种体系，即纯物质和均相定组成混合物。

化学工程与工艺





- ❖ 本章的主要内容：
- ❖ 1. 从均相封闭系统的热力学基本关系出发，获得**热力学函数**（如 U 、 S 、 H 、 A 、 G 、 C_p 、 C_v 等）与 p 、 V 、 T 之间的**普遍化依赖关系**
- ❖ 2. 定义有用的新热力学函数—**逸度和逸度系数**，并解决其计算问题。



❖ 3. 由 p - V - T 关系(状态方程) 推算热力学性质

将普遍化**热力学关系式**与**具体的状态方程**结合得到适用于特定系统物性计算的具体公式。

4. 热力学图表的制作原理和应用

通过本章学习，能够学会由一个**状态方程**和**理想气体热容** C_p^{ig} 的信息**推算**任意状态下的**热力学数据**，并由此制作图表、进行过程分析。



§ 3-2 热力学定律与热力学基本关系式

❖ 1. 热力学第一定律 first law of thermodynamics

❖ 热力学第一定律即能量守恒规律
(conservation of energy), 表述为系统的能量变化=系统与环境的能量交换。

**Barring nuclear reactions, energy (like mass)
can be neither created nor destroyed**

化学工程与工艺



❖ 2. 封闭系统的热力学第一定律

Closed System

No input streams

No output streams

Thus: Accumulation=Heat+Work

$$\Delta U = Q + W$$

化学工程与工艺



- ❖ Q —热量，由于系统与环境存在温差而导致的能量传递，**吸热+**，**放热-**
- ❖ W —功，化工热力学一般只涉及体积功，由于体系的边界运动而导致的系统与环境之间的能量传递，**体系对环境做功-**，**环境对体系做功+**
- ❖ U —热力学能（内能） *thermodynamic energy*



❖ **U是状态函数**，变化值与路径无关；**Q、W是过程函数**，与过程进行的路径有关，而 **(Q+W)** 与路径无关。

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

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

$$(\delta Q)_{rev} = TdS$$

$$(\delta W)_{rev} = -pdV$$



❖ 由此得

❖
$$dU = TdS - pdV \quad (3-7)$$

❖ 该方程仅含有状态函数，是联系系统性质的热力学基本关系式之一。



❖ 3. 焓 H 、亥氏函数 A 和吉氏函数 G 定义 (defined thermodynamics properties)

❖ 1) 焓 H

Enthalpy $H = U + pV$ 焓

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) \\ &= TdS - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp \end{aligned}$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (3-11)$$



焓用于处理等压条件 (Constant Pressure) 的热效应

$$\begin{aligned}dH &= dU + d(pV) \\&= \delta Q - pdV + pdV + Vdp \\&= \delta Q + Vdp\end{aligned}$$

压力恒定时

$$dp = 0$$

$$\delta Q_p = dH$$

即表示系统与环境交换的热等于系统焓的变化，
工程中常见的等压过程的热效应用状态函数 H 分析、
计算。

化学工程与工艺



❖ 2) 吉氏函数G

Gibbs Free Energy $G = H - TS$ 吉氏函数

$$dG = dH - d(TS)$$

$$= \cancel{TdS} + Vdp - (\cancel{TdS} + SdT)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-13)$$

❖ 吉氏函数G的定义对处理相平衡和化学平衡最方便。



❖ 3) 亥氏函数A

Helmholtz Free Energy $A = U - TS$ 亥氏函数

$$\begin{aligned} dA &= dU - d(TS) \\ &= \cancel{TdS} - pdV - (\cancel{TdS} + SdT) \end{aligned}$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (3-12)$$

❖ 亥氏函数A从工程应用的角度不如吉氏函数，但在表达热力学函数之间的相互关系中很重要（**关系式推算**）。

化学工程与工艺



❖ 由此得封闭系统的热力学基本关系式：

$$\textcolor{red}{❖} \textcolor{red}{dU = TdS - pdV} \quad (3-7)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (3-11)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (3-12)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-13)$$



- ❖ 4. 封闭系统热力学基本关系式适用范围
- ❖ dU 、 dH 、 dA 、 dG 的四个关系式称为封闭系统热力学基本关系式，其适用的范围为：
 - ❖ 1) 只有**体积功**存在的**均相封闭系统**
 - ❖ 2) 用于**不同相态时**，要求各相的组成**一致**，如纯物质的汽化过程。
 - ❖ 3) 由于化学反应引起组成变化和相变化引起的**质量传递**的场合**不能直接使用**。



- ❖ § 3-3 Maxwell关系式及微分关系式
- ❖ 由基本关系式如何计算热力学性质
- ❖ 1) 确定独立变量
- ❖ 以容易测定的性质作为独立变量
- ❖ p 、 V 、 T 数据的测定较其它热力学性质的测定容易，且有大量数据积累，其状态方程的发展也日益成熟，故以 (T, p) 或 (T, V) 为独立变量来推算其它从属变量最有实际价值。



- ❖ 2) 如何建立独立变量与热力学性质的关系
- ❖ 数学工具—Maxwell关系式
- ❖ 热力学基本关系是推算从属变量与独立变量之间关系的基础
- ❖ 借助一定的数学方法，导出 U , H , S , A 和 G 等函数与 p - V - T 的关系—Maxwell关系式



❖ 1 Green定律

❖ 对于 $Z=Z(x,y)$ ，全微分

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

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



❖ 2 Maxwell关系式

❖ 由热力学基本关系式，应用Green定律，
即可得Maxwell关系式。

❖ 基本关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{**}$$

$$^{**} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

❖ 数学的魅力，检验一下我们的数学功夫



❖ 以下是系数关系式，可化简方程

$$dU = TdS - pdV$$

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

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

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

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

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

化学工程与工艺



❖ 其它有用的关系式：

❖ 1) 等温条件下压力对焓的影响式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

❖ 2) 等温条件下体积对热力学能的影响式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$



❖ 3) 等压热容随压力的变化

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

❖ 4) 等容热容随摩尔体积的变化

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

❖ 5) 等压热容与等容热容的关系

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$



❖ 使用中注意的几点：

❖ 1) 独立变量只有两个

❖ 2) 根据所采用的模型确定独立变量的种类

❖ 3) 积分时可以采用分别积分的办法以简化计算

❖ 4) 将理想气体的状态方程与有关热力学关系结合可以了解理想气体状态的性质P36

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad pV = RT$$

化学工程与工艺



❖ 例1 由热力学基本关系式

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

证明：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

若状态方程的表达式为： $p(V-b) = RT$

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

化学工程与工艺



$$dH = TdS + Vdp$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \swarrow \quad dG = -SdT + Vdp$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$



$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$p(V-b) = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{p} + b$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} + b - T \cdot \frac{R}{p} = b$$



❖ 课堂练习3.1

❖ 1 由热力学基本关系式

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

证明：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

若状态方程的表达式为： $p(V-b) = RT$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = ?$$

化学工程与工艺



❖ § 3-4 偏离函数

❖ 为了计算的方便性和统一性，采用偏离函数的概念来进行热力学性质的计算。

❖ 1 偏离函数的定义 residual properties

❖ 偏离函数是研究态相对于同温度的理想气体参考态的热力学函数的差值。



✦ 对于摩尔性质 M ($=V, U, H, S, A, G, C_p, C_V$ 等), 其偏离函数定义为

$$M - M_0^{ig} = M(T, p) - M^{ig}(T, p_0)$$

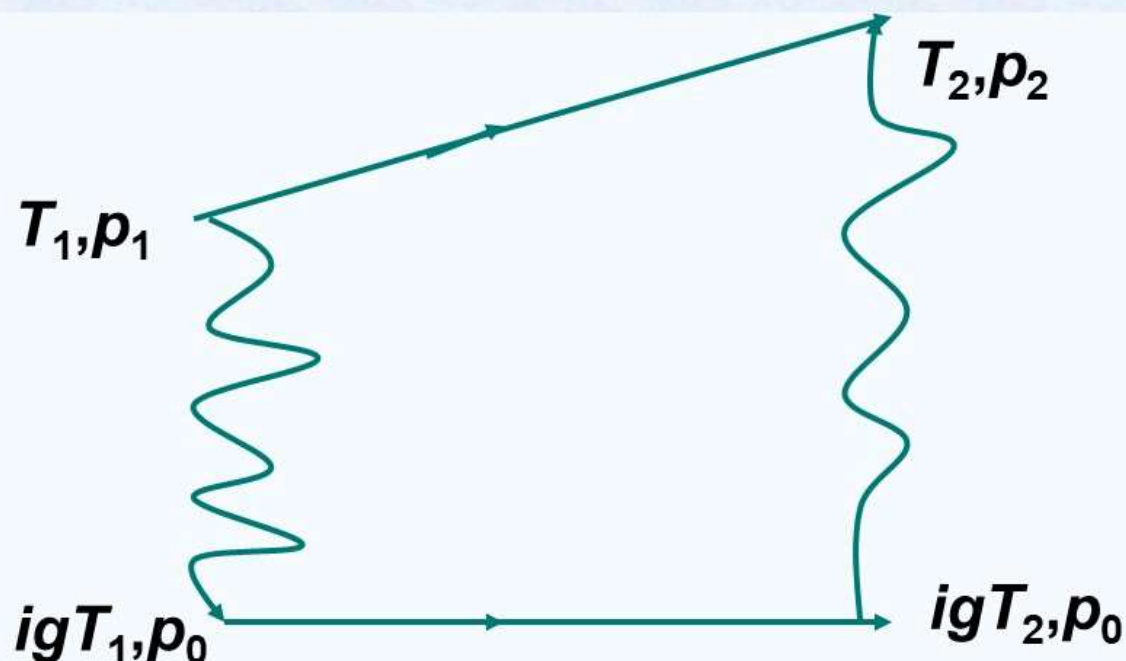
✦ M 代表在研究态 (T, p 下的真实状态) 的摩尔性质

✦ M_0^{ig} 代表在参考态 (T, p_0 下的理想气体状态) 的摩尔性质

✦ 参考态是理想气体, 与研究态的温度相同, 但压力不一定相同。



- ❖ 当 $M=U, H, C_V, C_p$ 时, 偏离函数与 p_0 无关。
- ❖ 当 $M=V, S, A, G$ 时, 偏离函数与 p_0 有关
- ❖ 2 偏离函数的应用
- ❖ 计算热力学性质 M 随着状态 $(T_1, p_1) \rightarrow (T_2, p_2)$ 的变化值 ΔM , 可方便地用偏离函数和理想气体性质来完成。



$$\begin{aligned}
 M(T_2, p_2) - M(T_1, p_1) &= [M^{ig}(T_1, p_0) - M(T_1, p_1)] \\
 &+ [M^{ig}(T_2, p_0) - M^{ig}(T_1, p_0)] + [M(T_2, p_2) - M^{ig}(T_2, p_0)] \\
 &= [M(T_2, p_2) - M^{ig}(T_2, p_0)] - [M(T_1, p_1) - M^{ig}(T_1, p_0)] \\
 &+ [M^{ig}(T_2, p_0) - M^{ig}(T_1, p_0)]
 \end{aligned}$$

化学工程与工艺



❖ 例 P37 3-1 已知700K不同压力的异丁烷的焓和熵的值，估算其在700K和不同压力下的偏离焓与偏离熵（取0.01MPa时的状态为理想气体状态，参考态压力 p_0 等于研究态压力 p ）

$$\begin{aligned} H - H^{ig} &= H(700K, p) - H^{ig}(700K, p_0 = p) \\ &= H(700K, p) - 52933 \end{aligned}$$



✦ 取 $p_0 = p$,

$$\begin{aligned} S - S_0^{ig} &= S(700K, p) - S^{ig}(700K, p_0 = p) \\ &= [S(700K, p) - S^{ig}(700K, 0.01MPa)] \\ &\quad + \underbrace{[S^{ig}(700K, 0.01MPa) - S^{ig}(700K, p)]} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S^{ig}}{\partial p} \right)_T = -\frac{R}{p} \Rightarrow \Delta S^{ig} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$S - S_0^{ig} = S(700K, p) - 434.2 - R \ln \frac{0.01}{p}$$

化学工程与工艺



❖ 3 参考态压力的选择

- ❖ 参考压力 p_0 不影响所要计算的性质变化。
- ❖ 原则上参考态压力 p_0 的选择没有限制，但在计算中必须统一 p_0 ，否则，得到的结果没有意义。
- ❖ 实际应用中，有两种选择 p_0 的习惯做法：
 - ❖ (1) 选择单位压力 $p_0=1$
 - ❖ (2) 选择研究态的压力 $p_0=p$ 。



❖4 应用中注意的问题

❖1) 计算等压条件下理想气体性质随温度的变化，需要给定 C_p^{ig} 模型

2) 偏离函数中的M和 M_0^{ig} 可以不同相态，但组成必须相同，此时用于计算偏离函数的模型（如状态方程）也要适用于汽、液两相



❖ 3) 在解决实际问题时, (T_1, p_1) 和 (T_2, p_2) 可以是不同相态, 但两个状态应有相同的组成

❖ 4) 取 T, V 为独立变量时, 偏离函数可以表示为

$$M - M_0^{ig} = M(T, V) - M^{ig}(T, V_0)$$

$$V_0 = \frac{RT}{p_0}$$



❖ 练习3.2:

- ❖ 1. 偏离函数是研究态相对于同 () 的 () 参考态的热力学函数的 () 值。
- ❖ 2. 偏离函数的参考态是 () , 与研究态的 () 和 () 相同。
- ❖ 3. 如何运用偏离函数计算热力学状态函数的变化值
- ❖ 4 P63 二 (2) 证明结果为C
- ❖ 5 P64 六 (4)