

第一章 绪论

1. 化工热力学在课程链上的位置
2. 化工热力学发展简史
3. 化工热力学的特性和分支
4. 化工热力学在化学工程中的地位
5. 化工热力学的基本内容
6. 化工热力学的优点和局限性
7. 热力学的研究方法
8. 学习化工热力学的目的和要求
9. 名词、定义和基本概念



9. 名词、定义和基本概念

9.1 体系和环境

9.2 平衡状态与状态函数

9.3 过程

9.4 温度与热力学第零定律

9.5 能、功和热

9.6 焓

9.7 熵



9. 名词、定义和基本概念

9.1 体系和环境

为明确讨论的对象，对感兴趣的一部份物质或空间和其余的物质和空间分开（可以是实际的，也可以是假想的）。把这部分称为**体系**，其余部分叫做**环境**。

- (1) **隔离体系或孤立体系** 体系和环境间没有任何物质或能量交换。它们不受环境改变的影响。
- (2) **封闭体系** 体系和环境间只有能量而无物质的交换。但是这并不意味着体系不能因有化学反应发生而改变其组成。
- (3) **敞开体系** 体系和环境可以有能量和物质的交换



9. 名词、定义和基本概念

9.1 体系和环境

9.2 平衡状态与状态函数

9.3 过程

9.4 温度与热力学第零定律

9.5 能、功和热

9.6 焓

9.7 熵



9. 名词、定义和基本概念

9.2 平衡状态与状态函数

平衡状态: 一个体系在不受外界影响的条件下，如果它的宏观性质不随时间而变化，此体系处于热力学平衡状态。达到**热力学平衡**（即**热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡**）的必要条件是引起体系状态变化的所有势差，如温度差、压力差、化学位差等均为零。动态平衡

状态函数: 描述体系所处状态的宏观物理量称为热力学变量。由于它们是状态的单值函数，亦称为状态函数。常用的状态函数有压力 P 、温度 T 、比容 V 、内能 U 、焓 H 、熵 S 、自由焓 G 等。

强度量的数值仅取决于物质本身的特性，而与物质的数量无关。如：温度、压力、密度、摩尔内能等。

广度量的数值与物质的数量成正比。如：体积、质量、焓、熵、内能、自由焓等。须指出，单位质量的广度量显然是一种强度量。



9. 名词、定义和基本概念

9.1 体系和环境

9.2 平衡状态与状态函数

9.3 过程

9.4 温度与热力学第零定律

9.5 能、功和热

9.6 焓

9.7 熵



9. 名词、定义和基本概念

9.3 过程

过程是指体系由某一平衡状态变化到另一平衡状态时所经历的全部状态的总和。

(1) 不可逆过程

(2) 可逆过程

(3) 各种热力过程

等温过程、等压过程、等容过程和绝热过程等

(4) 循环过程

体系经过一系列的状态变化过程后，最后又回到最初状态，则整个的变化称为循环



9. 名词、定义和基本概念

9.1 体系和环境

9.2 平衡状态与状态函数

9.3 过程

9.4 温度与热力学第零定律

9.5 能、功和热

9.6 焓

9.7 熵



9. 名词、定义和基本概念

9.4 温度与热力学第零定律

实验观察可知，当两个物体分别与第三个物体处于热平衡时，则这两个物体彼此之间也必定处于热平衡。这是经验的叙述，称**热平衡定律**，又称**热力学第零定律**。

为建立温度概念提供实验基础，是进行温度测量和建立经验温标的理论基础。

绝对温标 T (K, Kelvin)、摄氏温标 t ()



9. 名词、定义和基本概念

9.1 体系和环境

9.2 平衡状态与状态函数

9.3 过程

9.4 温度与热力学第零定律

9.5 能、功和热

9.6 焓

9.7 熵



9. 名词、定义和基本概念

9.5 能、功和热

(1) **能**是一个基本概念。所有物质都有能。

能定义为做功的容量。能是既不能创造，也不会毁灭的。任何体系而言，输入的能量和输出的能量之差等于该体系内贮藏着能的变化。

体系的**内能**指除动能和位能以外的所有形式的能，它代表着微观水平的能的形式，我们无法测定内能的绝对值，而只能计算出它的变化。内能的符号是 U ，单位用 J 表示，工程上 Cal 表示。



9. 名词、定义和基本概念

9.5 能、功和热

(2) **功**: 由于存在着除温度外的其他位的梯度, 如压差, 在体系和环境间传递着的能称为功。在热力学中因做功的方式不同, 有各种形式的功机械功、电功、化学功、表面功、磁功

体系所得的功 (环境对体系做功) 为正值, 体系所失的功 (对环境做功) 为负值。

功不是体系的性质, 不是状态函数, 而是和过程所经的途径有关。在国际单位制中功的单位也用J表示。



9. 名词、定义和基本概念

9.5 能、功和热

(3) **热**：从经验知道，一个热的物体和一个冷的物体相接触，冷的变热了，而热的变冷了。说明在它们之间有某种东西在相互传递着，人们称这种东西为热。

当热加到某体系以后，其贮存的不是热，而是增加了该体系的内能。有人形象化地把**热**比作**雨**，而把**内能**比作**池中的水**，当体系吸热而变为其内能时，犹如雨下到池中变成水一样体系吸热取正值，放热取负值。



9. 名词、定义和基本概念

9.1 体系和环境

9.2 平衡状态与状态函数

9.3 过程

9.4 温度与热力学第零定律

9.5 能、功和热

9.6 焓

9.7 熵



9. 名词、定义和基本概念

9.6 焓

除内能外，还有许多热力学函数，焓就是其中之一，它的定义可写为

$$H=U+PV$$

式中 H 是焓， U 是内能， P 是绝压， V 是体积。由于 U 和 PV 都由体系的状态所决定，因此焓也是个状态函数。其单位和内能相同。



9. 名词、定义和基本概念

9.1 体系和环境

9.2 平衡状态与状态函数

9.3 过程

9.4 温度与热力学第零定律

9.5 能、功和热

9.6 焓

9.7 熵



9. 名词、定义和基本概念

9.7 熵

可逆过程是一种极限，实际的过程则或多或少地趋近这个极限

在《物理化学》中学习了Clausius 不等式

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

式中 Q代表热量，T代表绝对温度。



9. 名词、定义和基本概念

9.7 熵

定义一个状态函数 S ，对于从状态1到状态2的任何可逆过程，函数 S 的变化永可表示为：

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \equiv S_2 - S_1$$

式中： S 称为熵。此为熵的定义式。



9. 名词、定义和基本概念

9.7 熵

熵的中文意义是热量被温度除的商，若热量相同，温度高则熵小，温度低则熵大。

熵的外文原名的意义是转变（engtropy, thermal charge），指热量可以转变为功的程度，熵小则转化程度高，熵大则转化程度低。



9. 名词、定义和基本概念

9.7 熵

熵是个状态函数。伴随着自发过程的进行，熵值不断增大，当达到平衡时，熵值增到最大，其后熵值不变。因此熵是判断在隔离体系中任何自发过程进行的方向和限度的共同准则。在隔离体系中，如果变化是可逆的，熵值不变；如果变化是不可逆的，熵值增加。这就是所谓的**熵增原理**。（热力学第二定律）

隔离(孤立)体系

$$\Delta S_t \geq 0$$



9. 名词、定义和基本概念

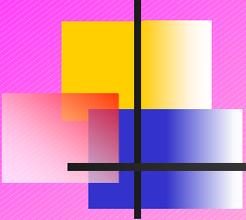
9.7 熵

从统计热力学知，熵是混乱程度的度量：

$$S = k \ln \Omega$$

式中 Ω 表示热力学几率。

当 $\Omega=1$ 时， $S=0$ ，这就是绝对熵定律（热力学第三定律），其表述为：绝对零度（ $T=0$ ）完整晶体（ $=1$ ）的熵值等于零，可见，熵是有绝对值的。



第一章 绪论

1. 化工热力学在课程链上的位置
2. 化工热力学发展简史
3. 化工热力学的特性和分支
4. 化工热力学在化学工程中的地位
5. 化工热力学的基本内容
6. 化工热力学的优点和局限性
7. 热力学的研究方法
8. 学习化工热力学的目的和要求
9. 名词、定义和基本概念