

# 化工热力学教学心得—理解基本概念的重要性

周 强 段培高 杜少华\*

西安交通大学化学工程与技术学院 陕西西安 710049

**摘 要:** 基本概念的正确理解是学好化工热力学课程的重要基础, 基本概念理解有偏差可能会导致错误的推导和结论。本文首先介绍了在化工热力学剩余性质相关章节教学过程中遇到的学生通过严格的数学推导却不能获得与教材一致的以温度和密度为独立变量的剩余熵这一问题, 然后指出了学生获得错误结果的原因在于推导过程中未能一直遵循剩余性质这一基本概念的定义, 最后在学生推导过程的基础上本文经过进一步分析获得了正确的结果。在基本概念理解偏差的情况下, 虽然每一步的局部推导都是正确的, 但整体结果却可能是错误的, 这容易让学生产生较大的困惑, 进而影响到化工热力学课程后续内容的学习。借助这一教学实例, 本文强调了在化工热力学教学中注重讲解基本概念, 加强学生对基础知识正确理解和掌握的重要性。

**关键词:** 化工热力学; 教学心得; 基本概念; 剩余熵; 公式推导

化工热力学是化学工程领域的重要学科分支, 它集化学热力学和工程热力学两者的主要部分之大成, 以热力学第一、第二定律为基础, 主要研究化学工程中各种形式的能量之间相互转化的规律及过程趋近平衡的极限条件, 为有效利用能量和改进实际过程提供理论依据<sup>[1]</sup>。化工热力学是面向化工相关专业学生的重要专业基础课程, 也是学生继续学习分离工程、化工设计、化学反应工程、化工安全等专业核心课程的基础。该课程不仅能让学生学习到化工热力学的基本概念、理论、方法等知识, 还能锻炼和培养学生利用化工热力学的定律和原理对化工过程中涉及到的能量转换、物质平衡计算等问题进行分析研究的能力。学生学好化工热力学课程不仅能够建立良好的专业基础知识储备, 还能有效提升自身分析和解决实际化工工程问题的能力, 为日后的工作和研究打下坚实的基础。

化工热力学是一门师生公认的难教难学的“伤

**基金项目:** 中国高等教育学会“2022年度高等教育科学研究规划课题”-化工类教师教学多元化评价体系的构建项目号: 22PG0309

## 作者简介:

周强 (1982-), 男, 汉族, 山东济宁人, 博士, 教授, 研究方向: 流态化、介尺度建模、智能化工。

杜少华 (1992-), 男, 汉族, 陕西宝鸡人, 博士, 副教授, 研究方向: 流态化、数字孪生。

通讯作者邮箱: zhou.590@mail.xjtu.edu.cn

(熵)脑筋”课程, 由于其概念繁多、逻辑性强、内容抽象以及推导较难等特点, 导致很多学生望而生畏<sup>[2]</sup>。在熟练掌握数理基础知识的条件下, 学好化工热力学课程的首要前提是要准确理解其中繁多且抽象的基本概念<sup>[3]</sup>。首先, 这些基本概念是化工热力学知识体系的基础, 是我们学习和应用更复杂理论和方法的基石, 如果没有正确理解这些基本概念, 那么后续的学习就会很难推进。其次, 化工热力学中包含丰富的公式推导, 基本概念的误解可能会导致推导和结论的错误, 使得学生产生困惑; 相反, 准确理解基本概念有助于我们正确推导化工热力学中的公式, 加深我们对于相关公式或定律的认识和理解。最后, 准确理解基本概念也有助于我们应用化工热力学知识来正确分析和解决工程实际问题, 做到真正的学以致用。

考虑到基本概念对于化工热力学课程学习的重要性, 笔者在教学过程中一直注重引导学生准确理解课程中的基本概念, 对重要概念的严格定义和适用条件进行反复强调和讲解, 加深学生对其的记忆和理解。对基本概念的理解不足, 学生很容易“误入歧途”, 推导出错误的结果。以下是笔者在剩余性质相关章节教学过程中遇到的真实案例:

真实气体的热力学性质可由相应的理想气体性质和其剩余性质合并求得, 从工程实用角度考虑, 剩余性质通常表示为以温度 $T$ 和密度 $\rho$  (摩尔体积 $V$ ) 为独立变量的函数形式<sup>[4]</sup>, 比如朱自强等编著的化工热力学教材<sup>[5]</sup>中给出了以 $T$ 和 $\rho(V)$ 为独立变量的剩余熵 $S^R$ 的函数

表达式, 如下

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^p \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{\rho} - \int_0^p (Z-1) \frac{dp}{\rho} + \ln Z \quad (1)$$

其中,  $R$  表示通用气体常数,  $Z$  为压缩因子。为了获得式 (1), 笔者的学生从剩余熵的定义出发, 对  $S^R$  与  $T$  和  $p(V)$  的关系进行了推导, 过程如下

根据剩余熵的定义,  $S^R$  可以表示为

$$S^R = S - S^* \quad (2)$$

其中, 上标 “\*” 表示理想气体状态量, 下文相同。

在恒  $T$  条件下,  $S^R$  对  $V$  的偏导为

$$\left( \frac{\partial S^R}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial S^*}{\partial V} \right)_T \quad (3)$$

因此,  $S^R$  可以进一步表示为

$$S^R = \int_{\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial S^*}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (4)$$

根据 Maxwell 关系式  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ , 上式可以改写为

$$S^R = \int_{\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial p^*}{\partial T} \right)_V \right] dV \quad (5)$$

接下来, 根据真实气体和理想气体的状态方程 ( $pV = ZRT$ ,  $p^*V = RT$ ), 将  $p = ZRT/V$  和  $p^* = RT/V$  代入到式 (5) 中, 可得

$$\begin{aligned} S^R &= \int_{\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial ZRT/V}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial RT/V}{\partial T} \right)_V \right] dV \\ &= RT \int_{\infty}^V \frac{1}{V} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V dV + R \int_{\infty}^V \frac{1}{V} (Z-1) dV \end{aligned} \quad (6)$$

考虑到  $V = p^{-1}$ ,  $dV = -p^{-2} dp$ , 并且  $V \rightarrow \infty$  时,  $\rho \rightarrow 0$ , 可得以  $\rho$  为积分变量的  $S^R/R$  表达式为

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^p \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{\rho} - \int_0^p (Z-1) \frac{dp}{\rho} \quad (7)$$

上述在数学上看似十分严谨的推导过程并未获得与教材一致的结果, 这引起了学生的困惑。造成这一错误推导结果的主要原因是学生对于剩余性质这一基本概念的定义认识不足。剩余性质的定义为相同温度  $T$  和压力  $p$  条件下真实气体与理想气体的热力学性质的差异, 而在上述推导过程中, 真实气体与理想气体的温度  $T$  虽然一直保持一致, 但是两者的压力并不相同, 具体体现在式 (4) 通过 Maxwell 关系式变换时, 出现了真实气体的压力和理想气体的压力, 即式 (5) 中  $p \neq p^*$ 。式 (7) 本质上是在  $T$  和  $V(\rho)$  恒定下真实气体与

理想气体的熵的差值, 并不符合剩余熵的定义, 因而学生推导的结果与教材结果存在差异。通过仔细观察我们可以发现, 学生的推导结果 (式 (7)) 与教材中的结果 (式 (1)) 具有很高的相似性, 两者等式右边前两项相同, 不同的是式 (7) 相比式 (1) 缺少了  $\ln Z$  这一项。也就是说, 学生推导出了部分正确的结果, 那么怎么样才能弥补两者之间的差异, 使得按照学生的推导思路也能获得正确的结果呢? 为了解决这一问题, 我们首先要明确真实气体、与真实气体  $T$  和  $V$  相同的理想气体以及与真实气体  $T$  和  $p$  相同的理想气体这三种气体状态量之间的关系。为了表述方便, 我们将与真实气体的  $T$  和  $V$  相同的理想气体标记为理想气体 I, 将与真实气体的  $T$  和  $p$  相同的理想气体标记为理想气体 II, 分别采用下标 “I” 和 “II” 来区分理想气体 I 和 II 的状态量, 这三种气体状态量之间的关系可由上述定义和其各自的状态方程推导获得。真实气体和理想气体 I、II 的状态方程可分别表示为:

$$pV = ZRT \quad (8)$$

$$p_I^* V_I^* = RT_I^* \quad (9)$$

$$p_{II}^* V_{II}^* = RT_{II}^* \quad (10)$$

考虑到理想气体 I 与真实气体的温度和摩尔体积相同, 可得  $T_I^* = T$ ,  $V_I^* = V$ , 将这一关系代入到式 (9) 中, 并用式 (9) 除以式 (8) 即可得理想气体 I 的压力与真实气体压力间的关系:  $p_I^* = p/Z$ ; 考虑到理想气体 II 与真实气体的温度和压力相同, 可得  $T_{II}^* = T$ ,  $p_{II}^* = p$ , 将这一关系代入到式 (10) 中, 并用式 (10) 除以式 (8) 即可得理想气体 II 的摩尔体积与真实气体摩尔体积间的关系:  $V_{II}^* = V/Z$ 。分别采用  $S_I^*$  和  $S_{II}^*$  代表理想气体 I 和 II 的熵, 真实气体和理想气体 I、II 的状态量之间的关系可以清晰地用图 1 来表示。

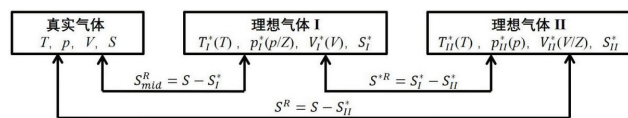


图1 真实气体与理想气体(I和II)状态量关系图

由图1可知, 剩余熵  $S^R$  等于真实气体和理想气体 I 的熵差  $S_{mid}^R$  与理想气体 I 和理想气体 II 的熵差  $S^{*R}$  之和, 即

$$\frac{S^R}{R} = \frac{S_{mid}^R}{R} + \frac{S^{*R}}{R} \quad (11)$$

在上文中, 学生的推导实际上已经获得了  $S_{mid}^R$  的表达式 (式 (7))。为了获得  $S^R$  的表达式, 还需要对  $S^{*R}$  进行分析。  $S^{*R}$  可以表示为

$$S^{*R} = S_I^* - S_{II}^* = \int_{\infty}^{V_I^*} \left( \frac{\partial S_I^*}{\partial V_I^*} \right)_T dV_I^* - \int_{\infty}^{V_{II}^*} \left( \frac{\partial S_{II}^*}{\partial V_{II}^*} \right)_T dV_{II}^* \quad (12)$$

根据 Maxwell 关系式  $\left( \frac{\partial S_I^*}{\partial V_I^*} \right)_T = \left( \frac{\partial p_I^*}{\partial T} \right)_{V_I^*}$ ,  $\left( \frac{\partial S_{II}^*}{\partial V_{II}^*} \right)_T = \left( \frac{\partial p_{II}^*}{\partial T} \right)_{V_{II}^*}$ , 上式可以进一步改写为

$$S^{*R} = \int_{\infty}^{V_I^*} \left( \frac{\partial p_I^*}{\partial T} \right)_{V_I^*} dV_I^* - \int_{\infty}^{V_{II}^*} \left( \frac{\partial p_{II}^*}{\partial T} \right)_{V_{II}^*} dV_{II}^* \quad (13)$$

根据理想气体状态方程(式(9)和(10)), 将  $p_I^* = RT/V_I^*$ ,  $p_{II}^* = RT/V_{II}^*$  代入到上式中可得

$$S^{*R} = R \left( \int_{\infty}^{V_I^*} \frac{dV_I^*}{V_I^*} - \int_{\infty}^{V_{II}^*} \frac{dV_{II}^*}{V_{II}^*} \right) = R \left( \ln V_I^* \Big|_{\infty}^{V_I^*} - \ln V_{II}^* \Big|_{\infty}^{V_{II}^*} \right) \\ = R \ln \frac{V_I^*}{V_{II}^*} \quad (14)$$

考虑到  $V_I^* = V$ ,  $V_{II}^* = V/Z$ ,  $S^{*R}/R$  可最终表示为

$$\frac{S^{*R}}{R} = \ln \frac{V}{V/Z} = \ln Z \quad (15)$$

将式(7)与式(15)相加即可获得教材中以 T 和  $\rho$  为独立变量的  $S^R$  的表达式(式(1))。

剩余性质是化工热力学中重要的基本概念之一, 被用于计算真实气体的热力学性质。学生只有理解并掌握剩余性质这一基本概念, 才能正确利用其来估算真实状态下气体的热力学性质, 为化工热力学课程后续内容的学习以及未来在工作或研究中解决相关实际问题打下良好的基础。除了剩余性质外, 化工热力学中还存在诸多重要的基本概念, 这些基本概念都有着严格的定义和适用条件, 往往是课程中相关章节知识体系的基础。例如, 吉布斯自由能是恒温恒压条件下描述系统在热力学过程中能够进行的最大非体积功的状态参数, 定义为系统的焓与温度和熵的乘积之差, 它的变化是预测化学反应方向、评估化学反应可行性的重要度量, 吉布斯自由能与化学势、化学平衡等化工热力学课程中的核心内容紧密相关, 准确理解并掌握吉布斯自由能的概念对于化工热力学课程的学习十分重要; 偏摩尔性质是化工热力学课程溶液性质相关章节重要的基本概念之一, 其定义为恒温恒压条件下系统中某一组分的摩尔数发生微小变化时, 系统的广度性质(如体积、焓、自由能等)的变化, 明晰这一基本概念对计算多组分系统中各组分对整个系统

性质的贡献至关重要, 是深入理解溶液和混合物复杂热力学行为的基础。因此, 笔者认为在化工热力学教学过程中注重对基本概念的讲解是十分有必要的, 这些基本概念是化工热力学课程的入门知识, 对它们的正确理解和掌握是学生继续学习化工热力学课程的基础。正所谓“地基打得牢, 房子才能盖得好”, 只有学生基础知识牢固, 基本概念清晰, 才能真正学好化工热力学这门“伤(熵)脑筋”课程。

### 总结

本文针对笔者在化工热力学剩余性质相关章节教学过程中遇到的学生通过步步严谨的数学推导获得的以温度和密度为独立变量的剩余熵的函数形式与教材不一致这一问题展开了详细地分析, 指出了学生获得错误结果的原因在于对剩余性质的概念认识不足, 推导过程中并未始终保持真实气体和理想气体的温度和压力一致。在学生推导的错误结果的基础上, 本文通过进一步分析和推导给出了正确的剩余熵表达形式, 切实体现了基本概念的准确理解对于正确推导化工热力学中的公式是十分重要的。

总的来讲, 基本概念是化工热力学知识体系的基础, 对其的准确掌握也是学生继续学习更加深入的化工热力学理论和方法的必要前提。教师在教学过程中应注重对基本概念的讲解, 加强学生对基本概念的认识和理解, 力求切实实现教师教好、学生学好化工热力学这门课程。

### 参考文献

- [1] 崔克清. 安全工程大辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 200.
- [2] 王雪枫, 黄雪莉, 杨玉新等. 化工热力学课程教学方法探索[J]. 化学工程与装备, 2020, (11): 310-311+284.
- [3] 郑立辉, 宋光森, 胡廷平等. 化工热力学概念的教学体会——以偏摩尔量为例[J]. 化工高等教育, 2016, 33(06): 60-64.
- [4] 胡光辉, 潘湛昌, 魏志钢. 化工热力学剩余性质推导[J]. 广东化工, 2011, 38(05): 254+235.
- [5] 朱自强, 吴有庭. 化工热力学(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 75.