

HUAGONG  
RELI  
XUE

化  
工  
热  
力  
学

陈飞燕  
陈钟秀  
合编

成都科技大学出版社

# 化 工 热 力 学

---

顾飞燕 合编  
陈钟秀

成都科技大学出版社

## 内 容 简 介

本书是为适应本科专业化工热力学的教学需要而编写的。其主要内容为：流体的  $PVT$  关系；流体的热力学函数及计算；热力学基本定律及其应用；溶液热力学与流体相平衡；化学反应平衡；化工过程的热力学分析。

本书适用于作大学本科化工类各专业的教科书。并可供大专、电大和夜大等化工类专业学生选择使用，也可供化工、轻工、材料、冶金和动力等专业的技术人员参考。

## 化 工 热 力 学

顾飞燕 合 编  
陈钟秀

成都科技大学出版社出版发行  
四川省新华书店经销  
成都科技大学印刷厂印刷  
开本 787×1092 1/16 印张 19  
988年6月第1版 1988年6月第1次印刷

印数6500 字数440千字  
ISBN7-5816-0165-4/TQ·5 (课)

定价3.16元

## 前 言

化工热力学是化学工程学的一个重要学科分支，化工类专业已将其列为必修课。为适应我国目前本科专业对化工热力学的教学需要，根据多年的教学实践。我们编写了这本教科书。

在编写本书时，我们参考了国内外近年来出版的有关教材和著作。内容上注重理论基础及其在工程中的应用，叙述上力求由浅入深，注意各章之间的衔接。化工热力学近年来最重要的发展是应用电子计算机，本书中注意加强在计算机中适用的解析型化工热力学表达式。并附有一些电子计算机框图。在每章中安排了较多的例题。在附录中列出常用物性数据和图表。

本书尽量采用国际单位制。但由于文献的历史原因，某些图表的数据不得不沿用 atm、cal 等常用的非法定单位。

全书共九章。第一章结论。第二章状态方程。第三章热力学基本定律。第四章流体的热力学性质及其计算。第五章压缩、膨胀、制冷、气体的液化。第六章均相混合物的热力学性质。第七、八章是运用热力学解决化工领域中的相平衡与化学反应平衡的问题。第九章阐明有效能、理想功、损失功的概念，并对能量的有效利用进行评述。

本书由顾飞燕、陈钟秀合编。顾飞燕编写第一、三、五、七、九章。陈钟秀编写第二、四、六、八章。

本书由侯虞钧教授和吴兆立教授审阅。成书过程中得到成都科技大学苏裕光教授的热情指导，武汉市化工局章思规总工程师提出了宝贵意见，浙江大学化工热力学教研室全体同志给予极大的支持，在此一并深表谢意。

由于编者水平所限，书中错误、缺点在所难免，敬请读者批评指正。

编者于浙江大学化工系 1987.5

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	( 1 )
1.1 化工热力学的研究对象.....	( 1 )
1.2 热力学的研究方法.....	( 1 )
1.3 名词与定义.....	( 2 )
1.3.1 体系与环境.....	( 2 )
1.3.2 过程与循环.....	( 2 )
1.3.3 平衡状态.....	( 3 )
1.3.4 热力学变量.....	( 3 )
1.3.5 温度与热力学第零定律.....	( 4 )
1.3.6 热与功.....	( 4 )
<b>第二章 流体的<math>P-V-T</math>关系</b> .....	( 6 )
2.1 纯物质的 $P-V-T$ 性质.....	( 6 )
2.2 气体的状态方程式.....	( 9 )
2.2.1 理想气体方程式.....	( 9 )
2.2.2 Virial 方程式.....	( 11 )
2.2.3 Van der waals 方程式.....	( 13 )
2.2.4 Redlich-Kwong 方程式.....	( 14 )
2.2.5 Peng Robinson 方程式.....	( 17 )
2.2.6 Benedict-Webb-Rubin方程式.....	( 18 )
2.2.7 马丁-侯方程式.....	( 19 )
2.2.8 立方型转子链方程式.....	( 20 )
2.3 对比态原理及其应用.....	( 21 )
2.3.1 对比状态原理.....	( 21 )
2.3.2 普遍化关系式与偏心率因子.....	( 24 )
2.4 真实气体混合物的 $P-V-T$ 关系.....	( 29 )
2.4.1 虚拟临界常数法.....	( 30 )
2.4.2 道尔顿 (Dalton) 定律和普遍化压缩因子图.....	( 30 )
2.4.3 阿玛格 (Amagat) 定律和普遍化压缩因子图.....	( 30 )
2.4.4 混合物的状态方程式.....	( 39 )
2.5 液体的 $P-V-T$ 性质.....	( 44 )

### 第三章 热力学基本定律..... (47)

3.1 热力学第一定律.....	(47)
3.1.1 热力学第一定律.....	(47)
3.1.2 内能与焓.....	(47)
3.2 热力学第一定律的能量平衡方程.....	(48)
3.2.1 能量平衡方程的一般形式.....	(48)
3.2.2 能量平衡方程的应用.....	(50)
3.3 热力学第二定律.....	(54)
3.4 热转化为功的效率.....	(55)
3.5 熵函数.....	(56)
3.5.1 熵与熵增原理.....	(56)
3.5.2 熵平衡.....	(61)
3.6 熵的微观意义及热力学第三定律.....	(63)

### 第四章 流体的热力学性质..... (65)

4.1 热力学性质间的关系.....	(65)
4.1.1 单相流体系统基本方程式.....	(65)
4.1.2 点函数间的数学关系式.....	(65)
4.1.3 马克斯韦尔 (Maxwell) 关系式.....	(68)
4.1.4 单相流体系统的基本性质关系式.....	(70)
4.2 热力学性质的计算.....	(71)
4.2.1 应用马克斯韦尔关系式推求各热力学变量.....	(71)
4.2.2 计算原理及方法.....	(75)
4.2.3 气体热力学性质的普遍化关系.....	(84)
4.3 两相系统的热力学性质及热力学图表.....	(96)
4.3.1 两相系统的热力学性质.....	(96)
4.3.2 热力学性质图表.....	(96)

### 第五章 压缩、膨胀、制冷与液化..... (100)

5.1 气体的压缩.....	(100)
5.1.1 等温压缩.....	(100)
5.1.2 绝热压缩.....	(102)
5.1.3 多变压缩.....	(105)
5.1.4 多级压缩、中间冷却.....	(108)
5.2 膨胀过程.....	(112)
5.2.1 节流膨胀.....	(112)

5.2.2 对外做功的绝热膨胀	(115)
5.3 制冷循环	(117)
5.3.1 逆向 Carnot 循环	(117)
5.3.2 蒸气压缩制冷循环	(118)
5.3.3 多级压缩制冷及复叠式制冷	(122)
5.3.4 吸收式制冷	(124)
5.4 气体的液化	(125)
5.4.1 气体液化的理论最小功	(126)
5.4.2 Linde 循环	(126)
5.4.3 Claude 循环	(129)

## 第六章 均相混合物的热力学性质 (133)

6.1 变组成体系热力学性质间关系式	(133)
6.2 偏摩尔性质与化学位	(134)
6.2.1 偏摩尔性质	(134)
6.2.2 化学位	(141)
6.3 逸度与逸度系数的定义及其求算	(142)
6.3.1 逸度及逸度系数的定义	(142)
6.3.2 纯物质的逸度计算	(144)
6.3.3 压力和温度对逸度的影响	(155)
6.3.4 理想溶液的逸度、标准态	(155)
6.3.5 气体混合物中组分的逸度	(158)
6.3.6 混合物的逸度和它的组分逸度之间的关系	(162)
6.4 活度及活度系数	(165)
6.4.1 理想溶液和非理想溶液	(165)
6.4.2 活度及活度系数	(165)
6.5 混合性质变化	(167)
6.6 超额性质	(170)

## 第七章 相平衡 (173)

7.1 平衡的判据	(173)
7.2 互溶体系汽液平衡的相图	(175)
7.2.1 二元体系的 $P-T$ 图, $P-x-y$ 图, $T-x-y$ 图	(175)
7.2.2 汽液平衡相图形态的类型	(178)
7.3 液相活度系数与组成的关联式	(179)
7.3.1 经验关联式	(179)
7.3.2 应用局部组成概念的模型	(181)

7.3.3 基团溶液模型——UNIFAC方程	(189)
7.4 汽液平衡的计算	(193)
7.4.1 汽液平衡计算的基本问题	(193)
7.4.2 低压汽液平衡	(194)
7.4.3 低压至中压的汽液平衡	(199)
7.4.4 高压汽液平衡	(203)
7.5 实验数据确定活度系数	(210)
7.5.1 无限稀释液相活度系数	(210)
7.5.2 实验数据求活度系数	(211)
7.6 检验汽液平衡数据的热力学一致性	(216)
7.7 液相为部分互溶体系的相平衡	(220)
7.7.1 溶液的稳定性	(220)
7.7.2 液相为部分互溶体系的平衡关系	(221)

## 第八章 化学反应平衡 (224)

8.1 化学反应的计量关系	(224)
8.1.1 单相封闭体系的化学反应的计量关系	(224)
8.1.2 多相体系的化学反应的计量关系	(228)
8.2 化学反应平衡常数及有关计算	(228)
8.2.1 化学反应平衡常数和标准自由焓变化	(229)
8.2.2 化学反应的标准自由焓变化的计算	(230)
8.2.3 平衡常数与平衡组成间的关系	(233)
8.3 温度对平衡常数的影响	(237)
8.4 影响平衡组成的因素	(239)
8.4.1 温度对平衡组成的影响	(239)
8.4.2 压力对平衡组成的影响	(240)
8.4.3 惰性气体对平衡组成的影响	(240)
8.5 相律和反应系统的杜亥姆 (Duhem) 理论	(241)
8.6 复杂反应物系中的化学平衡	(245)
8.6.1 复杂反应系统的处理	(245)
8.6.2 等温复杂反应的化学平衡	(246)
8.6.3 绝热反应的化学平衡	(254)

## 第九章 过程的热力学分析 (259)

9.1 有效能及其计算	(259)
9.1.1 有效能的概念	(259)
9.1.2 有效能的计算	(261)



9.2 不可逆性与有效能损失.....	( 264 )
9.3 有效能平衡及有效能效率.....	( 267 )
9.4 理想功与损失功.....	( 271 )
9.4.1 理想功.....	( 271 )
9.4.2 损失功.....	( 273 )
附录一 单位换算表.....	( 276 )
附录二 59种化合物物性数据表.....	( 276 )
附录三 液体对比密度和 $P_r$ 、 $T_r$ 、 $Z_c$ 间的关系.....	( 279 )
附录四 水蒸气表.....	( 282 )
附录五 常用的热力学图.....	( 289 )
附录六 烃类的 $P$ - $T$ - $K$ 列线图 .....	( 292 )
主要符号表 .....	( 295 )
主要参考书 .....	( 296 )

# 第一章 绪 论

## 1.1 化工热力学研究的对象

自从十九世纪中叶确立了热力学第一、第二定律的基础以来,热力学已逐步地发展成为严密的、系统性强的学科。它研究热能和其它形式的能量、它们相互间的转换以及能量与物质特性之间的关系。热力学基本定律具有普遍意义,可以适用于科学技术的各个领域,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。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。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。

化工热力学是从化学热力学和工程热力学中派生出的一门学科。化工热力学的主要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,研究变化过程达到平衡的理论极限、条件或状态。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依据。

近二十年来,随着化学工业的高速发展与电子计算机的广泛应用,有力地促进了化工热力学学科的发展,也更充分地发挥了热力学理论在化工技术中的作用。

## 1.2 热力学的研究方法

热力学的研究方法,原则上可采用宏观研究方法或微观研究方法。

经典热力学采用宏观的研究方法,把组成物质的大量分子、原子等微粒作为一个整体,用宏观物理量来描述它的状态,以宏观观点研究物质之间的相互作用。这种方法不研究物质内部微观粒子的运动,而是通过对大量宏观现象的直接观察与实验。总结出带有普遍性的规律,即热力学的基本定律。热力学的一切结论也是从热力学的基本定律出发,通过严密的逻辑推理而得到。由于热力学基本定律是无数经验的总结,因而不管是定律本身或结论,均具有高度的普遍性与可靠性。解决工程问题比较方便容易,这是热力学宏观研究方法的特点。但是热力学的宏观研究方法,由于不涉及物质的微观结构与变化过程的细节,从而建立起来的热力学宏观理论不能解释现象的本质及其发生的内部原因,对过程变化的速率也无法预言,这是经典热力学方法的局限。

热力学的微观研究方法是建立在大量粒子群的统计性质的基础上,这种方法就是与统计力学相结合,称为统计热力学或分子热力学。它是考虑物质的微观结构,从根本上观察和分析问题,预测与解释平衡情况下物质的宏观特性。对热力学原理也获得较深入的理解。这种研究方法已越来越得到重视,也取得了显著的效果。例如,状态方程方面考虑分子间相互作用近似地推导  $PVT$  状态方程,溶液热力学方面推导液相活度系数关系式等。热力学的微观研究方法对物质结构必须采用一些假设的模型,这些假设的模型

只是物质实际结构的近似描写。可是应用在复杂的情况困难较大，特别是大的、复杂的分子，高压下的气体和液体等，应用起来有它的局限性。

目前，在化学工程中实际应用最广的仍是经典热力学。本书着重介绍经典热力学，为了帮助理解宏观现象的物理本质，仅在个别场合辅以必要的统计解释。

## 1.3 名词与定义

### 1.3.1 体系与环境

在对一个现象或一个过程进行热力学分析时，为了明确讨论的对象，常常将讨论所涉及的一部分物质（或空间）从其余物质（或空间）中划分出来（这种划分可以按实际的边界，也可以是假想的）。其划分出来部分称为体系，其余部分称为环境。

根据体系与环境的相互关系，热力学体系可分为：

孤立体系（或称隔离体系）：

体系与环境之间既无物质的交换又无能量的交换。

闭系：体系与环境之间只有能量而无物质的交换。

开系：体系与环境之间可以有能量与物质的交换。

应当指出：体系的选择必须根据实际情况，以能解决问题带来方便为原则。

### 1.3.2 过程与循环

过程是指体系自一平衡状态到另一平衡状态的转换。对某一过程的典型描写包括详细说明其初、终平衡状态，过程所经过的路径以及当过程进行时通过体系的边界所发生的相互作用。

过程既可按可逆程度来分类，也可以按某种状态参数进行分类。按可逆程度来分：

#### 一、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。

可逆过程是热力学中极为重要的概念，它是一种只能趋近而实际上永远不能实现的理想过程，可以作为实际过程中能量转换效果比较的标准。由于可逆过程中不存在各种不可逆因素、比较简单、便于进行理论上的分析计算。按可逆过程计算的结果再结合适当的效率可得出实际过程的近似结果。至于实际效率的选择，需要根据实验获得的过程实际性质的知识来确定。显然，不是任何实际过程都可以简化为可逆过程，某些与可逆过程条件相差甚远的过程如爆炸、节流、气体向真空自由膨胀等不能作为可逆过程处理。

可逆过程代表一系列的平衡状态，在坐标图上，可逆过程可表示为一条连续的曲线。

#### 二、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。若讨论只限于宏观现象，就可以说，凡是自然发生的过程皆是不可逆过程。

按过程中各种状态参数的变化规律，过程也可分为等温过程、等压过程、等容过

程、绝热过程等。

体系经过一系列的状态变化过程后，最后又回到最初状态，则这整个的变化，称为循环或循环过程。根据循环的效果又有正向循环与逆向循环之分。凡是使热能变为机械能的热力循环叫正向循环。此循环之膨胀功大于压缩功，在 $PV$ 图上以顺时针方向循环。如图1-1所示，所有热机都是利用正向循环工作的。

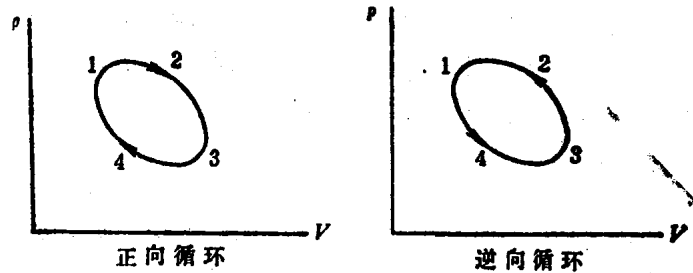


图1-1 热力循环

若循环的效果是消耗能量来迫使热量从低温流向高温，具有这种效果叫逆向循环。在 $PV$ 图上以反时针方向循环，所有制冷、热泵都是利用逆向循环工作的。

### 1.3.3 平衡状态

所谓状态即是体系在某一瞬间所呈现的宏观物理状况。在热力学上，一般说体系处于某个状态，实际即指体系处于某个热力学的平衡状态。

化工热力学研究的是处于平衡状态的体系。

平衡状态在热力学中定义：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，则体系所处状态称平衡状态。平衡体系就是没有状态变化条件下存在的体系。因为任何变化趋势都是靠这种或那种推动力产生的，没有变化趋势就表示没有任何推动力。能够引起变化的推动力有数种：如作用在活塞上的机械力，引起热传递的温差，以及促使物质进行化学反应或由一相传递到另一相的化学位。在平衡状态时所有这些力都处于平衡。

需要指出，当体系达到平衡状态时，组成体系的分子仍在不停地运动，只要分子运动的平均效果不随时间而变，表现为宏观状态也不变，因此，平衡状态实际上是动态平衡。

### 1.3.4 热力学变量

在确定体系的热力学状态时，不用微观性质而用宏观性质。如：体积、压力、温度、粘度、表面张力、焓、熵等等，这些都叫热力学变量。它们可以分为两类：

#### 一、强度性质

这类性质的数值不随物质的总量而变，仅取决于物质本身的特性。例如，温度、压力、密度、摩尔内能等。

## 二、广度性质

这类性质的数值与物质的数量成正比。例如，体积、质量、熵、内能、自由焓等。但是，单位质量的广度性质却也是一种强度性质。

### 1.3.5 温度与热力学第零定律

温度是表征物体冷热的程度。要正确地定量地表示出物体的温度，必须对温度作出严格的科学的定义。温度概念的建立以及温度的定量测量都是以热平衡现象为基础的。

通过实验观察得知，当两个物体同时与第三个物体处于热平衡时，则这两个物体彼此之间也必然处于热平衡（这是热力学中一个基本实验事实），这是热平衡定律，也称热力学第零定律。历史上，在这个定律建立之前，热力学第一、第二定律已被命名，而在逻辑表述上，热平衡定律应在第一、第二定律之前阐述。因此，热平衡定律也称为热力学第零定律。

根据热力学第零定律，处于同一热平衡状态的所有体系必定有某一宏观特性是彼此相同的。描述此宏观特性的参数叫做温度。在热力学中温度是一个十分重要的参数，是体系的性质，也是状态函数。当然，这样的温度定义是定性的，不完全的。一个完全的温度定义还应包括温度数值的表示法——温标。

国际单位制采用绝对温标。绝对温标指定水的三相点（固、液、气三相平衡共存态）为基本定点，该点温度值为273.16K。水的三相点比水的凝固点高0.01K，所以水的凝固点为273.15K。摄氏温标与绝对温标的关系为  $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$ 。

在一些资料中，还常见到华氏温标 Fahrenheit（符号  $t^{\circ}\text{F}$ ）与兰氏温标(Rankine)（符号  $T^{\circ}\text{R}$ ）。

华氏温标与摄氏温标的换算关系为

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (t^{\circ}\text{F} - 32)$$

由此得到水的凝固点是  $32^{\circ}\text{F}$ ，正常沸点为  $212^{\circ}\text{F}$ 。

兰氏温标与华氏温标的换算关系为

$$t^{\circ}\text{F} = T^{\circ}\text{R} - 459.67$$

华氏与兰氏温标的温度间距相同，摄氏与绝对温标的温度间距也相同。

### 1.3.6 热与功

#### 一、热 (Q)

从经验知道，一个热的物体与一个冷的物体相接触。冷的变热了，而热的变冷了。与人们这种“冷热”的习惯说法不同，在热力学中，热的含义是极其严格的。热或热量是指“通过体系的边界，体系与环境（或体系与体系）之间依靠温差而传递的能量”。

这里特别要指出：

1. 不能把热看成是贮存在物体内的能量。它只是从一个物体到另一物体，或者体系与环境之间能量的传递形式。当能量以热的形式加于一个体系时，它不是以热的形式贮

存，而是增加了该体系的内能。

2. 热不是状态函数，是与过程变化的途径有关。它的微分不是全微分。通常用算符 $\delta$ 表示微小量的传递。

按照习惯，体系吸热为正值，体系放热为负值。

## 二、功 ( $W$ )

作功是体系与环境传递能量的又一种方式。与热的情况一样，功也不是体系的状态函数，其数值与途径有关。所以也不能进行全微分。

根据力学中功的定义： $\delta W = Fdl$ ，式中 $F$ 是作用在位移 $dl$ 方向的分力。这里功的定义中用到了力与位移。体系与环境之间所交换的功可以是多种多样的，并不是在任何情况下都能容易地找出与功有关的力和位移。因此，需要建立一个具有普遍意义的功的定义。

热力学中定义：“功是由于温差以外的位差所引起的体系与环境之间传递的能量”。由于作功的方式不同，存在各种形式的功。如机械功、电功、化学功、表面功、磁功等。

热力学中，常用到有限压缩过程与膨胀过程的作功表达式。 $W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$ ，式中 $V_1$ 、 $V_2$ 分别为过程前后的体积值。

按照习惯，体系对环境作功取正值，而环境对体系作功取负值。

## 第二章 流体的P-V-T关系

气体的压力、比容、温度(简称  $P-V-T$ ) 是物质一种最基本的性质。研究流体的  $P-V-T$  关系, 不仅可以根据压力和温度以求得流体的比容或密度, 更重要的是可用于流体热力学函数的计算, 如内能、焓、熵、……等。

### 2.1 纯物质的P-V-T性质

均匀流体一般分为液体和气体两大类。但这种区别, 往往不是很明确的, 在临界点时, 两相就变得无法区别, 不存在分界面, 伴随有一些特殊的现象, 如乳光现象。图 2-1 示出了纯物质的  $P-T$  图, 该图上曲线 1-2、

2-c、2-3 分别表示固气、液气、固液平衡关系。这三条曲线都分别表示两相共存的  $P$  和  $T$  条件。按照相律, 在三相点 2 处是自由度等于零。如果系统存在于任何的二相线上, 则为单变系统。存在于单相区时则为双变系统。在  $C$  点的座标相应称为临界温度  $T_c$  和临界压力  $P_c$ , 它代表纯物质能保持汽-液平衡的最高温度和压力。所谓气相系指在等压条件下, 降低温度可以冷凝的相。如图 2-1 的虚线所示, 有时把气相区分成两部分, 在虚线左边三相点 2 的上面, 能够在等温下压缩或等压下冷却都会出现冷凝, 这一区域通常称为蒸气; 在虚线的右边, 通常称为气体。液相系指在恒定温度下因减压可发生汽化的相。

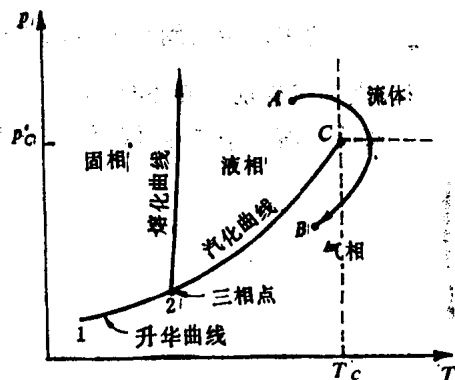


图 2-1 纯物质的  $P-T$  图

一般认为流体是指除固体以外相的总称。从纯物质的相图图 2-1 来看, 用虚线区分的右上角的流体是既不同于液体, 又不同于气体。它是在高于临界温度和临界压力的条件下存在的物质, 称为超临界流体又称流体。无论从液体到流体, 还是从气体到流体, 都是一个渐变的过程, 不存在相变。另外, 从液相区经过流体区至气相区, 可以通过不和相的边界线相交的途径, 例如图 2-1 所示从  $A$  至  $B$  的途径, 它表示从液相区至气相区的一种渐变过程, 而不是通过性质发生突变的某一点, 即观察不到相的变化。

图 2-1 只显示相的边界, 而没有表达出体系的比容性质。如果在图 2-1 固体区的右边作一系列等温线。对每条等温线求出压力与摩尔体积或比容的关系, 结果就得到如图 2-2 的  $P-V$  图。标记为  $T_1$  和  $T_2$  的线为高于临界温度的等温线, 从图 2-2 可以看出, 这些等温线和相界线不相交而比较平滑, 近于双曲线, 即  $PV = \text{常数}$ 。等温线  $T_3$ 、 $T_4$  小于  $T_c$ , 由三个不同的部分组成。水平线段表示蒸气与液体间的相变化, 在给定温度区间内只有一个确定不变的压力, 即蒸气压, 也就是图 2-1 上等温线与蒸发曲线的交点对应

的压力。图2-2 水平线上各点代表着所有呈平衡状态的汽液相混合物，包括左端的100%液体到右端的100%气体。曲线AC为饱和液体线，曲线CB为饱和蒸气线，曲线ACB下面的面积是两相区，其左、右面分别为液相区和气相区。液体区的等温线很陡，这是因为液体体积稍一变化，就伴随着压力的较大改变。

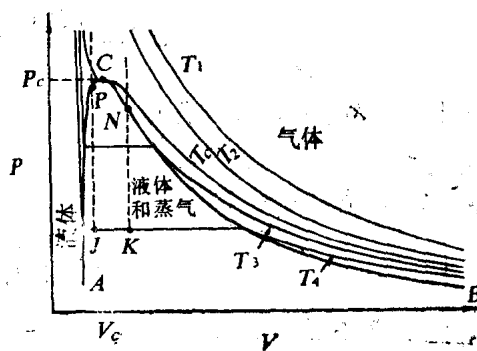


图2-2 纯物质的P-V图

两相区等温线的水平线段随着温度增高而缩短，最后在C点缩成一点。标记为 $T_c$ 的临界等温线，在圆顶状曲线顶点的C出现一个水平拐点，这就是临界点，在该点汽、液相的性质变成相同，两相不能区分。从图上看，临界等温线在临界点上的斜率和曲线都等于零，在数学上有：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-2)$$

式(2-1)和(2-2)提供了经典的临界点定义。Martin和侯虞钧(Hou Yujun)提出 $P$ 对 $V$ 的三阶、四阶导数是零或很小。

不难想象，如果把 $P-T$ 图和 $P-V$ 图合并表达在 $P, V, T$ 的三维坐标上，这就构成了 $P-V-T$ 的立体图。对每一纯物质都可以描绘出如图2-3(a)或(b)所示的曲面。

图2-2表明，在单相区，关联 $P-V-T$ 的关系式是存在的，用数学式表达为：

$$f(P, V, T) = 0 \quad (2-3)$$

这就是关联任何呈平衡状态的单相纯流体的压力、温度和摩尔容积或比容的状态方程式。

用状态方程式，可以通过两个变量解出另一个变量。例如，把 $V$ 作为 $T$ 和 $P$ 的函数，即

$$V = V(T, P)$$

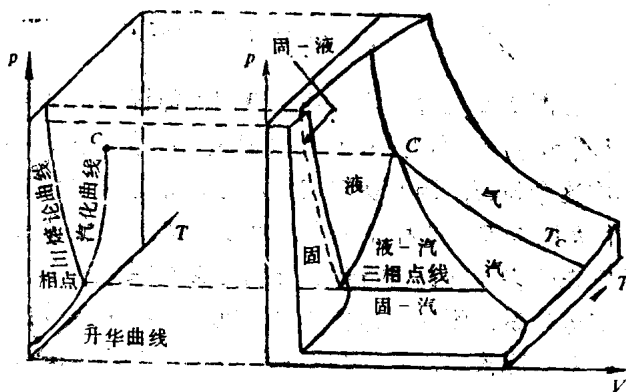


图2-3(a) 凝固时膨胀的物质表面

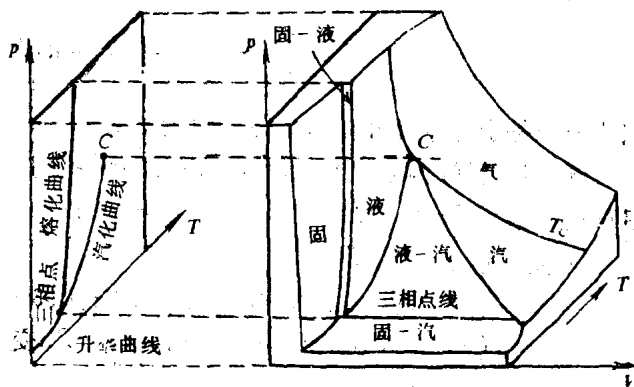


图2-3(b) 凝固时收缩的物质表面



于是

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2-4)$$

在此方程式中的偏导数各有其一定的物理意义，都是可测的量。对于液体，直接可以和两个一般的表列性质关联起来：

1. 容积膨胀系数  $\beta$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2-5)$$

2. 等温压缩系数  $k$

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2-6)$$

将式 (2-3) 至式 (2-5) 结合，则得：

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - kdP \quad (2-7)$$

在图 2-2 左边的等温线是液相的等温线。从图看出等温线很陡，间隔很近，意味着  $(\partial V/\partial P)_T$  和  $(\partial V/\partial T)_P$ ，也就是  $k$  和  $\beta$  数值很小。除靠近临界点的区域外，一般液体都有这个特征，因此使我们能够在流体力学中将其理想化而把它称为非压缩性流体，将  $\beta$  和  $k$  取作零。这种理想化，对任何实际的流体来说，事实上都是不真实的。但是，因为它在许多情况都能得到极好的近似结果，所以，仍然是一种有用的理想化。对不可压缩流体来说，因为  $V$  保持不变，就不存在  $V$  与  $T$ 、 $P$  之间的状态方程式了。

对实际液体，其  $\beta$  和  $k$  是温度和压力的弱函数。因此，如果我们把  $\beta$  和  $k$  当作常数的话，在  $T$  和  $P$  的变化很小的情况下带来的误差也是很小的。

将式 (2-7) 积分，得

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - k(P_2 - P_1) \quad (2-8)$$

这是一个基于非压缩性流体的假设的近似式

**例 2-1** 已知丙酮在 293K 和  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  下其等温压缩系数  $k = 6.12 \times 10^{-10} \text{Pa}^{-1}$ ，容积膨胀系数  $\beta = 1.487 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ， $V = 1.287 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 。

试求：(a)  $(\partial P/\partial T)_V$  值；

(b) 在定容下将丙酮从 293K 和  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  加热到 303K，求此时压力；

(c) 当丙酮从 293K 和  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  变到 273K 和  $1.013 \times 10^6 \text{Pa}$  时，求容积变化。

**解：**(a) 在恒定  $V$  下， $dV = 0$

由 (2-7) 式可得： $\beta dT - kdP = 0$

所以  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{k} = \frac{1.487 \times 10^{-3}}{6.12 \times 10^{-10}} = 2.43 \times 10^6 \text{Pa/K}$

(b) 如果将  $\beta$  和  $k$  取为定值，便可以把在 (a) 得到的方程式写成：