

高等学校教学用书

化工热力学

李 恪 编



石油工业出版社

高等学校教学用书

化工热力学

李 恪 编

1.0

GC 1/2/12

石油工业出版社

(京)新登字082号

内 容 提 要

本书是为石油工业部所属各高等院校的石油加工工程、石油化学工程及基本有机化工等专业编写的教材。内容包括：绪论、状态方程、热力学基本定律及其应用、流体的热力学性质、蒸汽动力装置及冷冻、溶液的热力学、相平衡、化学反应平衡和流动体系的热力学等共十章。本书除可作为教材外，也可供从事化工过程生产和设计研究工作的工程技术人员参考。

高等学校教学用书

化 工 热 力 学

李 恪 编

*

中国石油天然气总公司教材编译室编辑(北京902信箱)

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

妙峰山印刷厂排版

北京顺义燕华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 28印张 2插页 668千字 印13901—15900

1985年9月北京第1版 1994年11月北京第4次印刷

ISBN 7-5021-0020-2/TE·21(课)

定价：17.50元

前 言

从六十年代初开始，由于电子计算机在热力学计算中的成功使用，大大促进了化工热力学的应用和研究的进展。《化工热力学》不但作为各类化工专业的基础理论课，同时也成为化学工程学所包括的三个方面之一，而日益受到重视。

根据这个情况，近年来历次石油工业部组织的石油院校教材和专业调整会议均规定：在各院校的石油加工工程、石油化学工程和基本有机化工等专业均设置《化工热力学》课。为了解决有无问题，我们曾编写了《化工热力学》教材，并于1980年在我院铅印。

经过四年的教学实践，各方面对这个教材的反映基本上是肯定的。由于此教材还有很多不成熟的地方，我们很想趁这次公开出版的机会，将原来的教材进行全面的修改，希望能为读者提供一部比较好的教科书。

在编写本书时，我们参阅了最新的国外同类教材^[1,2,3]，同时也参考了国内的有关著作。

全书共分十章。第一章是绪论，第二章状态方程，是将热力学的基本关系式应用于真实体系所必需的。第三、四章能量平衡和熵平衡，是热力学基本定律的进一步论述和实际应用。第五章是流体的热力学性质。第六章蒸汽动力装置和冷冻，能使读者具体了解热转化为功的途径和制冷的方法。第七、八章分别论述溶液和相平衡、第九章化学反应平衡，这三章是热力学和分离工程、化学反应工程间联系的纽带，为后续课的学习做好准备。最后一章，即第十章为流动体系的热力学，重点讨论气体管道和喷射泵的原理及应用。

根据多年的教学实践，我们认为经典热力学中最难掌握的还是热力学基本定律，所以本书对这部分内容作了进一步的论述，安排了较多的例题和习题。另一方面，为了培养学生解决工程实际问题的能力，在有关章节列入了计算机计算的实例，并在附录中列出了进行这些计算的FORTRAN程序。

本书由杨光华教授审阅。为本书的出版，我院化工热力学教研室汤定国同志为通过计算机程序和单位换算做了大量的工作，在此谨致谢意。

由于编者水平所限，误错、缺点在所难免，希望读者不吝指出。

编 者 1984年2月

目 录

| | |
|------------------------------|-----|
| 第一章 绪论 | 1 |
| §1.1 化工热力学的研究对象..... | 1 |
| §1.2 热力学的基础、特点及限制..... | 1 |
| §1.3 热力学体系..... | 2 |
| §1.4 状态与性质..... | 2 |
| §1.5 热力学变数..... | 4 |
| §1.6 温度..... | 4 |
| §1.7 可逆过程..... | 6 |
| §1.8 单位..... | 7 |
| §1.9 数学工具..... | 9 |
| 第二章 状态方程 | 13 |
| §2.1 流体的 PVT 性质..... | 13 |
| §2.2 状态方程..... | 15 |
| §2.3 状态方程的求解..... | 27 |
| §2.4 对比状态定律..... | 31 |
| §2.5 液体的 PVT 性质..... | 39 |
| 第三章 热力学第一定律及其应用 | 43 |
| §3.1 功..... | 43 |
| §3.2 热..... | 49 |
| §3.3 热力学第一定律..... | 49 |
| §3.4 能量平衡方程式..... | 50 |
| §3.5 流动功和轴功..... | 51 |
| §3.6 能量平衡方程的具体应用..... | 53 |
| §3.7 热容..... | 62 |
| §3.8 化学反应热与热化学..... | 71 |
| 第四章 热力学第二定律与熵平衡 | 84 |
| §4.1 热力学第二定律解决什么问题..... | 84 |
| §4.2 自发变化的不可逆性..... | 84 |
| §4.3 热力学第二定律的经典提法..... | 85 |
| §4.4 熵和热力学第二定律..... | 86 |
| §4.5 熵及熵变的计算..... | 94 |
| §4.6 判断平衡的准则与热力学函数..... | 102 |
| §4.7 熵平衡..... | 107 |

| | |
|----------------------------------------------|-----|
| §4.8 熵平衡方程式的应用 | 112 |
| 第五章 流体的热力学性质 | 123 |
| §5.1 热力学函数的基本关系式 | 123 |
| §5.2 Maxwell 关系式 | 125 |
| §5.3 性质变化的数学 | 127 |
| §5.4 其他有用的关系式 | 130 |
| §5.5 理想气体的热力学性质 | 132 |
| §5.6 各种不同过程中U、H和S的变化 | 133 |
| §5.7 热力学图表 | 148 |
| §5.8 用对比状态原理求解 ΔH 和 ΔS | 150 |
| §5.9 逸度和逸度系数 | 159 |
| §5.10 逸度的计算 | 161 |
| 第六章 蒸汽动力装置及制冷 | 175 |
| §6.1 非循环热机——蒸汽机 | 175 |
| §6.2 循环过程——卡诺热机 | 177 |
| §6.3 热机中的某些实际问题 | 180 |
| §6.4 Rankine 循环 | 181 |
| §6.5 Rankine 循环的改进 | 184 |
| §6.6 制冷装置循环 | 187 |
| §6.7 分级压缩制冷及复迭式制冷 | 192 |
| §6.8 吸收制冷和蒸汽喷射制冷循环 | 194 |
| §6.9 热泵的原理与热能的综合利用 | 198 |
| §6.10 气体的液化 | 199 |
| 第七章 溶液的热力学性质 | 207 |
| §7.1 偏克分子性质 | 207 |
| §7.2 化学位 | 211 |
| §7.3 混合过程的热效应 | 213 |
| §7.4 逸度 | 218 |
| §7.5 路易斯-兰德尔 (Lewis-Randall) 规则——理想溶液 | 223 |
| §7.6 理想气体混合物 | 223 |
| §7.7 真实气体、液体和固体溶液的性质 | 226 |
| §7.8 活度和活度系数 | 227 |
| §7.9 活度系数随温度和组成的变化 | 229 |
| §7.10 真实气体混合物的计算 | 233 |
| §7.11 超额函数(Excess Properties) | 242 |
| §7.12 以局部组成概念为基础的活度系数方程式 | 247 |
| §7.13 基团溶液模型 | 257 |
| 第八章 多组分体系的相平衡 | 264 |
| §8.1 平衡的准则 | 264 |

| | | |
|-------------|----------------------------------|------------|
| §8.2 | 部分逸度的计算 | 265 |
| §8.3 | 多组分体系的相变化现象 | 268 |
| §8.4 | 多组分体系的汽-液相平衡计算 | 271 |
| §8.5 | 从实验数据求得活度系数 | 291 |
| §8.6 | 局部组成方程式中配偶参数的计算 | 302 |
| §8.7 | Gibbs-Duhem公式的应用 | 315 |
| 第九章 | 化学反应平衡 | 332 |
| §9.1 | 从化学反应体系得到的功 | 332 |
| §9.2 | 化学反应的平衡常数 | 340 |
| §9.3 | 从生成Gibbs自由能计算 ΔG^0 | 342 |
| §9.4 | 以可以测量的性质表示的平衡常数 | 345 |
| §9.5 | 压力对平衡的影响 | 348 |
| §9.6 | 温度对平衡常数的影响 | 350 |
| §9.7 | 绝热反应 | 354 |
| §9.8 | 同时反应的平衡 | 360 |
| §9.9 | 非均相化学反应平衡 | 371 |
| 第十章 | 流动体系的热力学 | 379 |
| §10.1 | 机械能平衡 | 379 |
| §10.2 | 可压缩流体通过喷嘴和扩散管的流动 | 392 |
| §10.3 | 简单的收敛型喷嘴 | 394 |
| §10.4 | 收敛-发散型喷嘴 | 398 |
| 参考文献 | | 404 |
| 附录 I | 单位换算表 | 406 |
| 附录 II | 某些化合物的临界性质和偏心因数 | 407 |
| 附录 III | 某些物质在298K时的标准熵 | 409 |
| 附录 IV | 某些常用的热力学图表 | 410 |
| 附录 V | FORTRAN程序汇编 | 417 |

第一章 绪 论

§1.1 化工热力学的研究对象

热力学是研究能量相互转化的一门科学，说明这些转化发生的一般限制条件的是所谓热力学第一和第二定律。热力学定律不能用逻辑的方法加以证明，而是建立在人类长期生产实践和大量的科学实验的基础上。

热力学定律是十九世纪自然科学最重大的成就。其价值在于，根据热力学定律，配合必要的定义得到的热力学定律的数学表达式，再利用演绎的方法得到的大量公式，可以解决范围广泛的实际问题和理论问题。热力学原理可以应用于物理学、化学以及工程问题的研究。在这些领域里，热力学的基本原理是相同的，但要解决的实际问题则并不一样。

化学工程师必须能够解决设计和生产中遇到的各种问题。在这些问题中最重要的是：某一化工过程所需要的热和功的计算；决定某一物理变化和化学变化过程体系的平衡条件，以及在过程中物质传递的规律等。而这些问题是化学工程师在设计或研究某一化工过程时需要首先解决的。

值得注意的是，用热力学的方法，对某些化工过程分析所得的结论，只有在进行大量的计算后才能获得具体的结果。而在这种计算中，有一部分如果用人工的方法计算实际上是不可能的，所以热力学方法的应用，在实际工作中往往受到限制。近年来电子数字计算机的发展，给热力学方法以新的生命力，几乎没有什么问题通过计算机不能很快得到结果。这就使得今后化工过程的设计有可能建立在更加科学的基础上。

§1.2 热力学的基础、特点及限制

热力学的根据是三件事实：

- (1) 不能制造出永动机；
- (2) 不能使一个自然的过程完全复原；
- (3) 不能得到绝对零度。

这就是热力学第一、第二和第三定律，如前所述，这些定律是无数实验结果的总结。

热力学方法的两个特点是不管物质的结构和不管过程的细节。这两个特点就决定了它的优缺点。在严格导出的热力学结论中没有任何假想成分，因此结论绝对可靠。例如只要知道液体的蒸发热和汽液两相的密度，就可导出该液体的饱和蒸汽压和温度的正确关系，即所谓Clapeyron公式。又如自克分子体积及压缩和膨胀系数，即知 C_p 和 C_v 相差多少。这些结论完全与事实相符。但是正因为不管结构，所以热力学不能使我们对于现象有更深刻的理解。例如在求水的饱和蒸汽压与温度的关系时，我们只是把蒸发热当作液体的性质，而没有进一步自物质结构出发追问一下，为什么这种液体的蒸发热是这个数值。联系物质结

构与性质的学问是统计力学，是热力学的继续。热力学的功用是预示和指出途径而不能进行解释。因其不依赖于物质结构的知识，故在今天量子力学震撼许多科学的时代热力学的的基础仍然稳如泰山。

因为不管过程的机理，故热力学只能处理平衡问题而不问这种平衡状态是怎样达到的。只须知道体系的最初与最终状态即能得到可靠的结果。但是正因为它不问过程的细节，所以热力学不能解决过程的速度问题，而解决速度问题要依赖于化学动力学。

§ 1.3 热力学体系

为明确讨论对象，我们将所注意的一部分物质或空间与其余的物质或空间分开（也可以是假想的）。这部分叫作体系，其余的叫作环境。根据它们与环境的关系，体系可分为三种：

(1) 隔离体系 如果体系和环境之间既无物质的交换又无能量的交换，因而不受环境改变的影响，这种体系即称为隔离体系。

(2) 封闭体系 即只与环境有能量的交换而无物质交换的体系。但是并不意味着体系不能因有化学反应发生而改变其成分。

(3) 敞开体系 即体系和环境既有物质交换又有能量交换的体系。

应当注意，这种分类是人为的，其目的是为了便于处理，而不是体系本身有什么本质的不同。例如将一杯饱和的糖水放在一个恒容、绝热、不透光、不导电的箱子内，这就是一个隔离体系；若将此糖水放在一个盖紧的玻璃瓶子中，再将瓶子放在一个恒温槽内（环境），如将瓶子视为体系，则为封闭体系；若将盖子掀开，任凭水蒸汽自由出入，这是敞开体系。若将固体糖视为体系，溶液当作环境，则虽然瓶盖塞紧，也是敞开体系。

又如考虑蒸汽通过透平对外输出轴功。如果我们把一定量的蒸汽看成体系，则为封闭体系；如果把透平看成体系，则为敞开体系。前一种情况经过一定的时间，体系和环境的状态都起了变化。而后一种情况，即把透平当作体系时，经过相同的时间，则仅环境起了变化，而体系的状态没有变化。但对整个宇宙来说经过一定的时间所起的变化只有一种情况，绝不因体系选择不同而不同。

§ 1.4 状态与性质

倘若我们知道了在一个体系内所有分子的详细情况，如它的内部组织、运动的类型及分布、相互间的影响等等，我们就知道了这个体系的微观状态。体系的一切性质皆为其微观状态所决定。然而我们没有这种知识，因此在热力学中我们用相反的办法，即用体系的性质规定其状态。一个体系若具有某些性质，如一气体在某一温度和某一压力之下，它就处于某种状态，倘若性质变了，如温度、压力变了，体系的状态也就变了。体系的性质只决定它当时所处的状态，而与其历史无关。例如将一根铁丝拉长了，决定铁丝状态的是硬度、体积、抗张强度等等性质，而不是怎样拉长的，拉长所需的功不是体系的性质。

上述定义的一个重要的自然结果是状态也决定性质。如果一个体系前后处于两种状态，则其性质，如体积等等当然不同。在这两种状态的不同性质只为状态本身所决定，而

与体系如何自第一状态到第二状态的历程无关。

§1.5 热力学变数

在规定体系的热力学状态时，我们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、折射率等等。这些都叫热力学变数，它们可以分为两类：

(1) 广度性质 (Extensive Properties)：如体积、重量、熵、内能和焓等等。这些性质在一定的条件下有相加性，即整个体系的性质是体系内各个分子这种性质的总和。例如一瓶氢氧混合气体的重量是氢和氧二种气体重量之和。如需要确定此种性质须指明体系之量。

(2) 强度性质 (Intensive Properties)：如密度、压力、粘度等等。这种性质无相加性，故不必指定体系之量即可确定之。

设有一封闭体系，其中只有一种化合物，而且只有一相，也没有化学反应。经验证明，对于这种体系通常只须指定两种强度性质则其余的强度性质就固定了。换言之，此种体系的状态是两个强度变数的函数。设以 I_1, I_2, \dots, I_n 代表强度性质。若我们任选两个，如 I_2, I_5 ，则根据上述的经验可用下边方程式表示：

$$I_1 = f_1(I_2, I_5), I_3 = f_3(I_2, I_5), \dots, I_n = f_n(I_2, I_5)$$

例如指定水的粘度 0.506 cp，折射率是 1.3289，则其密度是 0.9881，温度是 50°C，表面张力是 67.9 dyne/cm 等等。这只是一个例子。通常我们不用粘度和折射率为独立变数，而用比较容易测量的性质如温度、压力、密度等。

对于混合物，上面所说的需要补充。例如指定了温度和压力，则某一个酒精水溶液的表面张力、折射率、导热系数、密度、粘度……皆是一定的，但若用另一浓度的酒精水溶液，则在相同的温度压力时，上述各种性质仍然是一定的，但却与前一溶液的各种性质的数值不同。这个事实指出在联系性质的方程式中应当有表示浓度的变数。在许多表示浓度的方式中，最方便的一种是用克分子分数 $x_i = n_i / \sum n_i$ 。这里 n_i 是体系中第 i 种化合物的克分子数。因为 $\sum x_i = 1.0$ ，所以若有 n 个化合物，用 $n-1$ 个浓度变数就够了，用这种方式，则表示性质的方程式为

$$I_1 = f(I_2, I_5, x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$$

就广度性质来说，情况就不同了。即使是纯物质，指定了两个广度性质并不能决定体系的状态。例如指定了氢气的体积和重量，我们仍然不能断定它的温度或压力。通常决定一个相内只有一个化合物的广度性质需要三个变数，其中一个质量，其余两个是强度性质，以 E_j 代表某一广度性质，以 M 代表质量，则

$$E_j = M \cdot f(I_1, I_2)$$

这个方程式表示 E 与 M 成正比，与广度性质的定义相符，如果体系有 n 个物质，则

$$E_j = M \cdot f(I_1, I_2, x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$$

从上二式可以得知，虽然 E 和 M 都是广度性质，但 E/M ，如比容 (V/M)、比热 (C/M) 和比焓 (H/M) 等等都是强度性质。

只凭热力学有时不能断定至少需要几个变数才能决定一个体系的状态，因此上面屡次用“通常”二字意即不是所有的事情都是如此。上面所说的“单相纯物质体系的强度性质

是两个强度变数的函数”。虽然在许多场合下是正确的，但有时却与事实不相符合。例如水的温度-密度曲线因为有一个最高点，因而在相同的密度及压力下，水的表面张力、粘度、热膨胀系数等等可以是不同的。在这种场合下需要增加变数的数目才能确定体系的状态。

§1.6 温 度

温度是热力学中最重要的一个概念，其起源是我们对于冷热的感觉。但是精确的测量不能依靠感觉。

为精确的测量温度我们可以选择一种测温物质，它的某种性质单调的随着温度改变。这种性质必须是可以复现的，即无论使用多少次，只要温度相同，这种性质都是同一数值。常用的性质有长度、体积、电阻、电势等等。选定了物质和性质，尚须决定表示性质与温度关系的数学式。精确测定温度之所以困难是因为无论采用不同物质的同一性质，还是同一物质的不同性质，这两个温标皆不完全相同。这就是说甲温度计的 1° 未必等于乙温度计的 1° 。

这个情况从表1-1可以明显的看出，表中 $t(x)$ 表示用性质 x 测得的温度。

表 1-1 几种温度计的比较

| 氢(恒容) | 空气(恒容) | 铂(电阻) | 铂-铱热电偶 | 汞 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t(P)$ | $t(P)$ | $t(R)$ | $t(E)$ | $t(V)$ |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 20.008 | 20.240 | 20.150 | 20.091 |
| 40 | 40.001 | 40.360 | 40.297 | 40.111 |
| 60 | 59.990 | 60.360 | 60.293 | 60.086 |
| 80 | 79.987 | 80.240 | 80.147 | 80.041 |
| 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

表中结果所以不同是因为各种性质的温度变化率不同。很显然，对于一个基本的数量，此种紊乱的情形是不能允许的，因此求得一种不受物质或性质影响的温标是一件最重要的任务。实验结果指出，在不很高的压力下（1气压或更小些），自各种气体的压力（恒容）或体积（恒压）所得的温度差不多，压力越低，差异越小。压力降至零时，则无论何种气体所表示的温度皆是一样的，这显然是因为当压力趋近于零时，任何气体都变成理想气体的缘故。作实验时当然不能将压力降至零，但实验指出，若压力不大，在固定温度下气体的PV和P成直线关系。因此只要在固定温度下测定气体的P和V，即可用PV和P作图，很容易外推至 $P=0$ 以求得 $\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_t = (PV)_t$ ，如

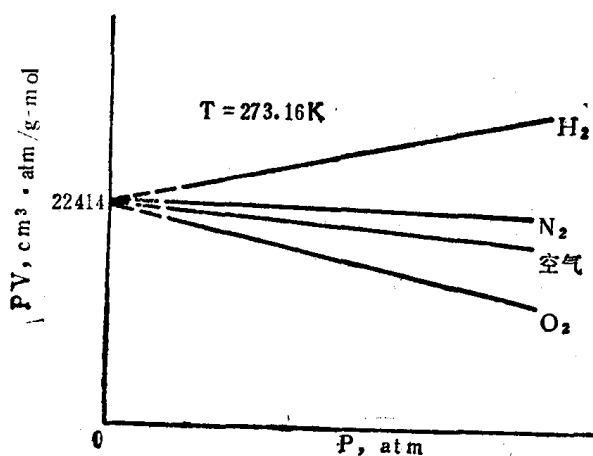


图 1-1 $P \rightarrow 0$ 时与气体种类无关的 PV 极限值

图1-1。

既然在零压状态，任何气体都变成理想气体，即

$$(PV)_T^* = RT \quad (1-1)$$

如果设水在1个大气压下的沸点为 $T_{沸}$ ，冰点为 $T_{冰}$ ，并且规定

$$T_{沸} - T_{冰} = 100 \quad (1-2)$$

则可通过实验算得：

$$T_{冰} = 100 \frac{(PV)_{T_{冰}}^*}{(PV)_{T_{沸}}^* - (PV)_{T_{冰}}^*} = 273.15K \quad (1-3)$$

以T代表的温标叫理想气体温标，其单位为K (Kelvin)。

如以 t (°C) 代表摄氏 (Celsius) 温标，则二者之间的关系为

$$t \text{ (}^\circ\text{C)} = T \text{ (K)} - 273.15 \quad (1-4)$$

在美国，其工程单位用的温标，与K和°C对应的是°R (Rankine) 和华氏 (Fahrenheit) 温标°F，这时规定 $T_{沸} - T_{冰} = 180$ ，所以

$$T_{冰} = 180 \frac{(PV)_{T_{冰}}^*}{(PV)_{T_{沸}}^* - (PV)_{T_{冰}}^*} = 491.67^\circ\text{R} \quad (1-5)$$

我们已知 $t \text{ (}^\circ\text{F)} = 1.8t \text{ (}^\circ\text{C)} + 32$ ，而 $t_{冰} = 0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F}$ 所以

$$t \text{ (}^\circ\text{F)} = T \text{ (}^\circ\text{R)} - 459.67 \quad (1-6)$$

规定了这些温标之后，我们就可以用理想气体温度计测定温度，如果用Kelvin温标则任意温度 T_x 可通过下式求得

$$T_x = 100 \frac{(PV)_{T_x}^*}{(PV)_{T_{沸}}^* - (PV)_{T_{冰}}^*} \quad (1-7)$$

虽然理想气体的零压温度计是最基本的，但使用不便，而且需要很贵的设备。1968年规定了国际实用温标 (IPTS—68)，用于标定科学研究和工业用的温度计。IPTS-68和理想气体温度计测量的误差非常小。其原理是选择若干固定点，这些固定点经过理想气体温度计校正的结果如下表 (表 1-2)。

表 1-2 IPTS-68的固定点

| 平衡状态 | 固定点的数值 | |
|---------------------|-------------|--------------------------|
| | $T_{68}(K)$ | $t_{68}(^\circ\text{C})$ |
| 氢的三相点 | 13.81 | -259.34 |
| 氢的汽-液平衡状态(25/76atm) | 17.042 | -256.108 |
| '' (1atm) | 20.28 | -252.87 |
| 氮的汽-液平衡状态(1atm) | 27.102 | -246.048 |
| 氧的三相点 | 54.361 | -218.789 |
| 氧的汽液平衡状态 (1atm) | 90.188 | -182.962 |
| 水的三相点 | 273.16 | 0.01 |
| 水的汽-液平衡状态(1atm) | 373.15 | 100.00 |
| 锌的固-液平衡状态(冰点, 1atm) | 692.73 | 419.58 |
| 银的固-液平衡状态(冰点, 1atm) | 1235.03 | 961.93 |
| 金的固-液平衡状态(冰点, 1atm) | 1337.58 | 1064.43 |

在这些固定点之间,用某种物质的某种性质随温度的变化的关系式,用内插法算得温度。用于 -259.34°C 和 630.74°C 之间的标准温度计是铂电阻温度计, 630.74°C 到 1064.43°C 之间用铂-10%铑铂热电偶。

§1.7 可逆过程

可逆过程就是发生之后在宇宙间不留下后果的过程。严格地说,可逆过程并不存在,它只是一种极限过程。实际过程可以趋近于可逆过程,但却永远不能到达。但可逆过程的概念十分重要,因为在用热力学解决实际问题时,离开了这个概念,很多问题即无从着手。为了对这一概念有一个清楚的了解,我们在下面讨论几个实例。

一、膨胀功

设有一汽缸,内置理想气体,活塞没有重量而且活塞与汽缸之间没有摩擦力。如将汽缸放在一蓄热器上以维持气体温度不变。设气体的原始压力为 2atm ,膨胀至 1atm ,如果活塞上是真空,则气体所作的膨胀功

$$W(\text{膨胀功}) = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = 0$$

此过程是不可逆的,因为欲使气体复原,必须有一重物置于活塞之上,而在气体压缩至 2atm 时,重物的位置变了,同时蓄热器的内能也增加了。如果汽缸上的压力是 1atm ,则

$$W = 1 \times (V_2 - V_1)$$

这也是一个不可逆过程,因为复原的时候也有类似的后果,不过蓄热器净得之内能与上述情况不同。

如果膨胀前在汽缸上,除了大气压之外,还有一堆极细的粉末,二者之总压力恰等于 2atm 。今取下一粒粉末,汽缸上的压力降至 $2 - dP$,气体膨胀了 dV ,同时自蓄热器吸了 δQ 的热,再取下一粒粉末,外压即降至 $2 - 2dP$,气体又膨胀了 dV ,又吸了 δQ 的热。继续进行直到汽缸上的粉末被取完为止,气体从蓄热器吸了 Q 量的热,压力降至 1atm ,作了

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} (P - dP) dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1-8)$$

的膨胀功。这里 P 为体系的压力,即气体的压力。如果欲使气体返回原来的状态,只需将粉末再一粒一粒地搬回去(所需之功就是刚才气体所作之功),气体即缓慢地被压缩到原来的体积,蓄热器也恰好获得了刚才失去的热量。这时的一切均与未膨胀时一样,所以这个过程是可逆的。在这个过程的任何阶段,汽缸内外压力几乎相等,故可以说过程是在平衡状态下发生的。只须将外力改变 dP ,就能使气体膨胀或压缩。这个过程当然是非常慢的,慢到看不出动静,因此叫作似静过程。外压越大则膨胀时气体所作之功越多,但是外压不能无限地增加,最多只能增加至 $P - dP$ 。故式(1-8)代表最大的膨胀功。如果要将气体自 V_2 压缩至 V_1 ,则(1-8)式代表体系复原环境所作的最小功。

二、热传导

将一个 100°C 的铁球与一个一般大,但温度为 50°C 的铁球放在一起,则热的渐渐变冷,冷的渐渐变热,直至两个铁球的温度皆为 75°C 为止(见图1-2)。这是一个标准的不可逆过程。

可逆过程，但是我们可以用一个方式使热球将热可逆地传给冷球。设有无数个热容无限大的蓄热器，第一个是 100°C ，第二个是 $100 - dT$ ，……，最后一个是 50°C 。使热球自上而下，逐个地与蓄热器接触。它每次皆失去微量的热，至与 75°C 的蓄热器接触时，此球即失去 Q 量之热，其温度也降至 75°C 。使冷球自下而上，至与 75°C 的蓄热器接触时，它就得了 Q 量的热，其温度也升至 75°C 。此时两球接触了。虽然热球没有直接把热传给冷球，但结果却与直接传热是一样的，都是热球失去若干卡，冷球得到同样多的热量。但上述过程都是可逆的，因为若将两球倒滚回去，原来两个球及蓄热器皆恢复了原状，而这正是可逆过程的标志。在此过程的任何阶段，球与蓄热器的温差皆只有 dT 。换言之，几乎成了热平衡。由此可得一结论：可逆的热传导是在热平衡状态下发生的。此种情况下，导热的速度当然是无限慢的。

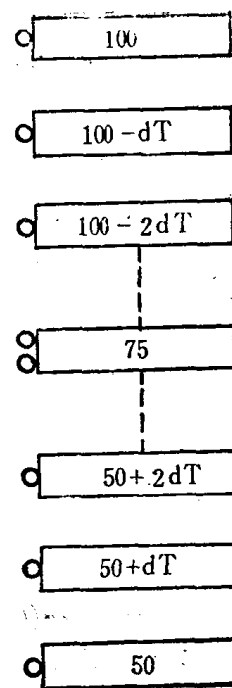
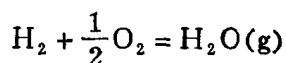


图 1-2

三、化学反应



是非常激烈的不可逆反应，利用 Van't Hoff 反应箱，我们可以使这个反应变成可逆的。这种理想箱子的使用可用图 1-3 说明之。这个箱子有三个半透膜，每个半透膜只能允许一种气体出入。膜上均有一桶气体。在箱内三种气体成化学平衡，其分压为 P_{H_2} ， P_{O_2} ， $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ，将 a ， b ， c 关闭，调节桶中气体的压力，使其与箱内各气之分压相等。打

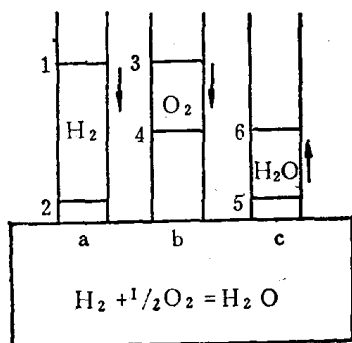


图 1-3

开 a 、 b 、 c 口，将 H_2 气桶的活塞徐徐自 1 推至 2，将氧气桶的活塞自 3 推至 4，同时 H_2O 桶的活塞徐徐自 5 上移至 6，因为加入 1 个分子的 H_2 及 $1/2$ 分子的 O_2 ，取出 1 个分子的 H_2O ，故箱中成分不变。氢氧化合时放出的热为蓄热器所吸收，故箱中温度不变。反应进行时，箱内外气体皆成平衡。若于反应完毕后，将 H_2 的活塞自 2 上移至 1，将 O_2 的活塞上移至 3，将 H_2O 的活塞自 6 下移至 5，反应即自右而左，蓄热器将上次吸收之热如数退回，一切皆恢复原状，根据可逆的标志，这一过程显然是可逆的。

自这些实例及前面的讨论，可得下面的结论：可逆过程是在几乎平衡的状态发生的过程。只要将条件稍微改变，就能改变过程的方向。这些过程当然是无限慢的，但是自消耗及获得能的观点，它们的效率是最高的。

§1.8 单 位

任何物理量都应该以具体的单位表示出来，目前工程上普遍采用的单位为公制 (M, K, S 和 C, G, S) 和英制单位。为了克服使用上的混乱现象，在 1960 年举行的第十一届国际计量会议上通过了国际单位制 (SI 制)。SI 制规定的基本单位和热力学常用的导出单

表 1-3 SI制规定的基本单位和导出单位

| 物 理 量 | SI 单 位 | 符 号 | 和基本单位的关系 |
|-----------|--------|--------------------|-------------------------------------------------------------|
| 基 本 单 位 | | | |
| 长 度 | 米 | m | |
| 质 量 | 千 克 | kg | |
| 时 间 | 秒 | S | |
| 电 流 | 安 培 | A | |
| 温 度 | 开 尔 文 | K | |
| 物 质 的 数 量 | 摩 尔 | mol | |
| 导 出 单 位 | | | |
| 能 量 | 焦 耳 | J | $J = \text{kgm}^2\text{s}^{-2}$ |
| 力 | 牛 顿 | N | $N = \text{kgms}^{-2}$ |
| 功 率 | 瓦 特 | W | $W = \text{kgm}^2\text{s}^{-3}$ |
| 压 力 | 帕 斯 卡 | Pa | $\text{Pa} = \text{Nm}^{-2} = \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-2}$ |
| 密 度 | | kgm^{-3} | |
| 浓 度 | | molm^{-3} | |

位如表 1 - 3 所示。

虽然有很多的物理单位，但主要的有四个基本因次：质量、长度、时间和温度。温度的单位在前面已经讨论过了，现将前三者的单位列于表 1 - 4 。

表 1-4 各种单位制的对照

| | 公 制 | | 英 制 | SI 制 |
|-----|----------------------|---------|-----------------|--------|
| | M, K, S | C, G, S | | |
| 长 度 | 米(m) | 厘米(cm) | 英尺(ft)或英寸(inch) | 米(m) |
| 质 量 | 公斤(kg) | 克(g) | 磅(lb) | 千克(kg) |
| 时 间 | 小时(h), 分钟(min), 秒(s) | | | 秒(s) |

热力学计算中有关量的单位很多都可由这四个基本单位导出，而最易引起混乱的是力和质量的单位，下面我们重点讨论上面三种单位制中力和质量所用的单位。

根据牛顿运动定律：使质量M的物体产生加速度a时所需的力设为F，则F与M和a的乘积成正比。即 $F \propto M \cdot a$

或
$$F = \frac{Ma}{g_c} \quad (1-9)$$

式中 g_c ——转换因数，其大小和单位决定于F，M和a所选用的单位。

在公制单位中力的单位是牛顿 (Newton) 或达因 (dyne)。而1牛顿力的定义为：能使1kg质量的物体产生1m/s²的加速度的力，而达因是能使1g质量的物体产生1cm/s²的加速度的力。把这些数值代入(1-9)，则

$$1\text{N} = \frac{1\text{kg} \cdot 1\text{m}/\text{s}^2}{g_c} \quad (1-10)$$

以及

$$1 \text{ dyne} = \frac{1 \text{ g} \cdot 1 \text{ cm/s}^2}{g_c} \quad (1-10a)$$

解出 g_c 。

$$\begin{aligned} g_c &= 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{N} \cdot \text{s}^2} \\ &= 1 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{dyne} \cdot \text{s}^2} \end{aligned} \quad (1-11)$$

因为在SI制中，力的单位为牛顿，加速度和质量的单位亦为 m/s^2 和 kg ，故其 g_c 的数值亦应为 1。

但是在工程上，力的单位经常不用牛顿，而用公斤 (kgf)，1 kgf 的定义为，能使质量为 1 kg 的物体产生 9.81 m/s^2 的加速度时所需的力。则

$$g_c = \frac{1 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ m/s}^2}{1 \text{ kgf}} = 9.81 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{kgf} \cdot \text{s}^2} \quad (1-12)$$

同理，如用 C, G, S 单位制，则

$$g_c = 980 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{gf} \cdot \text{s}^2}$$

在英制单位中，与公制单位相似，定义能使 1 lb 质量的物体产生 1 ft/s^2 的加速度时所需的力为 1 磅达 (Poundal)。但这一单位很少被采用。和公制一样，在英制单位中力的单位用磅 (lbf)，即能使 1 lb 的物体产生 32.174 ft/s^2 的加速度时所需的力。故

$$1 \text{ lbf} = \frac{1 \text{ lb} \cdot 32.174 \text{ ft/s}^2}{g_c} \quad (1-13)$$

故

$$g_c = 32.174 \frac{\text{lb} \cdot \text{ft}}{\text{lbf} \cdot \text{s}^2} \quad (1-14)$$

最后应当指出，在物理学中，力的单位用牛顿，或达因。在这种情况下， $g_c = 1$ ，故式 (1-9) 可以写成

$$F = M \cdot a \quad (1-15)$$

§1.9 数 学 工 具

热力学中用到的数学尽管不多，但是最重要的部分却常常被忽略。为了今后使用方便，我们在这里作简要的回顾。

一、偏微分的物理意义

热力学中所遇到的函数，多数都不是一个变数的函数。例如最简单的气体体积 V ，就是压力，温度和克分子数的函数，即

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

即使指定 n 为 1 g-mol，则 V 仍为温度和压力二自变数的函数。一个过程的发生，也许所有的独立变数都变了，也可能只有一部分发生变化，因此常用偏微分，所谓偏微分就是一部分变数发生了变化所产生的结果。仍以气体为例，因为数量为 1 g-mol，故

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

如果气体原始的温度和压力为 T_1, P_1 ，变化后的温度压力为 T_2, P_2 ，而体积则从 V_1 变至 V_2 。从实验得知，这个过程的结果和下面两过程的总结果是一样的：

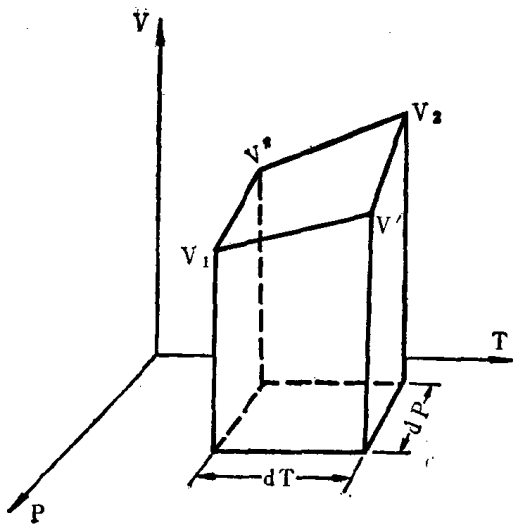


图 1-4

但是

$$V' - V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\text{而 } V_2 - V' = \left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left[V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right] \right\}_T dP$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

因为第二级的小数值可以略去，故

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1-16)$$

上式第一项即为过程1 的结果，而第二项是过程2 的结果。 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 是在恒压下将温度上升了dT时体积的增加。而 $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$ 的物理意义也是如此，不过将温度和压力对换而已。

从 $V_2 - V_1 = (V'' - V_1) + (V_2 - V'')$ 也可得到与式(1-16)完全相同的结果，不过前面保持不变的条件是 P_1 和 T_2 ，而这里却是 T_1 和 P_2 。这个殊途同归的结果表示V 的改变只为最初和最终状态所决定，而与过程的途径无关。这种数量叫做状态函数，其微分叫做全微分，对于一个非无限小的过程， $\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$ ，对于一个循环过程， $\Delta V = \oint dV = 0$ 。与此对应， $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$ 叫做偏微分。关于全微分下面还要提到，在这里应当指出，一个数量是否为状态函数，即其微分是否全微分，只能用实验结果判断，而不是数学的结果。

二、偏微分公式的转换

在热力学的计算中，经常要求得某一偏导数，例如 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ，但是缺乏求得这一数量的简捷方法。如果通过实验可以容易地求得与解决上述有关的另一偏导数的数值，那么这

维持原压力或原温度，使温度（或压力）自 T_1 （或 P_1 ），变至 T_2 （或 P_2 ），此时体积从 V_1 变至 V' （或 V'' ）。

将温度（或压力）维持在 T_2 （或 P_2 ），使压力（或温度） P_1 （或 T_1 ）变到 P_2 （或 T_2 ），体积即自 V' （或 V'' ）变成 V_2 。这个情况可从图1-4清楚地看出。

设 V_2 与 V_1 相差极小，我们可用dV代表，即

$$dV = V_2 - V_1$$

从图1-4可以看出：

$$V_2 - V_1 = (V' - V_1) + (V_2 - V')$$

$$= (V'' - V_1) + (V_2 - V'')$$