



国外优秀科技著作出版专项基金资助

国外名校名著

Mc
Graw
Hill Education

化工热力学导论

Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics

(原著第七版)

Seventh Edition

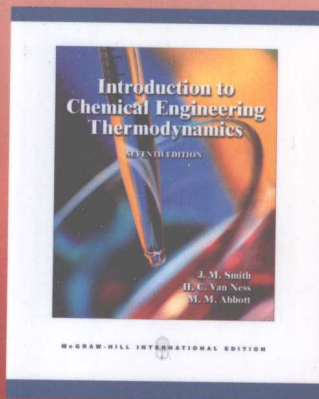
J. M. 史密斯 (J. M. Smith)

[美] H. C. 范内斯 (H. C. Van Ness) 著

M. M. 阿博特 (M. M. Abbott)

刘洪来 陆小华 陈新志 等译

王延儒 主审



Mc
Graw
Hill

 化学工业出版社



国外优秀科技著作出版专项基金资助

国外名校名著

化工热力学导论

Introduction to
Chemical Engineering Thermodynamics

(原著第七版)

Seventh Edition

J. M. 史密斯 J. M. Smith
[美] H. C. 范内斯 H. C. Van Ness 著
M. M. 阿博特 M. M. Abbott
刘洪来 陆小华 陈新志 等译
王延儒 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学导论: 第7版/[美]史密斯(Smith J. M.), [美]范内斯(Van Ness H. C.), [美]阿博特(Abbott M. M.)著; 刘洪来, 陆小华, 陈新志等译. —北京: 化学工业出版社, 2007.11

(国外名校名著)

书名原文: Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (Seventh Edition)

ISBN 978-7-122-01393-4

I. 化… II. ①史…②范…③阿…④刘…⑤陆…⑥陈… III. 化工热力学 IV. TQ013.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第165493号

Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Seventh Edition / by J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott

ISBN 007-124708-4

Copyright © 2005 by The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

Simplified Chinese translation edition jointly published by McGraw-Hill Education (Asia) Co. and Chemical Industry Press.

本书中文简体字版由 McGraw-Hill Companies, Inc. 授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

本书封面贴有 McGraw-Hill 公司防伪标签, 无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2006-0374

责任编辑: 徐雅妮 骆文敏

文字编辑: 陈 元

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 郑小红

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张30 插页1 字数804千字 2008年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 59.00 元

版权所有 违者必究

国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF
EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY
(FFBEST)

管理委员会名单

名誉主任：成思危 全国人大常委会副委员长

主任委员：谭竹洲 中国石油和化学工业协会名誉会长

副主任委员：李学勇 王心芳 阎三忠 曹湘洪

潘德润 朱静华 王印海 龚七一

俸培宗 魏 然

委 员（按姓氏笔画顺序排列）：

王子镐 王心芳 王印海 王光建 王行愚

申长雨 冯 霄 冯孝庭 朱家骅 朱静华

刘振武 杨晋庆 李 彬 李伯耿 李学勇

李静海 吴剑华 辛华基 汪世宏 欧阳平凯

赵学明 洪定一 俸培宗 徐 宇 徐静安

黄少烈 曹 光 曹湘洪 龚七一 盛连喜

阎三忠 葛 雄 焦 奎 曾宝强 谭竹洲

潘德润 戴猷元 魏 然

秘书长：魏 然

副秘书长：徐 宇

译者前言

化工热力学是在物理化学课程学习的基础上,进一步介绍热力学基本原理在过程热力学分析和流体相平衡计算中应用的系统知识,是学生掌握化工产品设计、化工过程的研究开发和能量的合理利用等的重要理论基础,对于培养学生演绎推理能力和运用热力学原理解决工程实际问题的能力有重要作用,是本科化工类专业的核心课程之一。

美国加州大学戴维斯分校化工系 J. M. Smith 教授编著的《Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics》以化学工程及相关学科本科生为主要读者对象,对于从事实际生产的化学工程师也有相当重要的参考价值。本书自 1949 年问世至今已修订到第七版。该教材在国际化工教育界具有广泛的影响,对国内化工热力学教材的编写也产生过重要影响,其第三版的中译本曾由苏裕光、江礼科、王建华等翻译,由化学工业出版社于 1982 年出版,得到了国内广大学者的好评和支持,不少学校曾将其选为化工热力学课程的教材。该书的早期版本采用英制单位,国内使用者颇感不便,在新版本中已采用 SI 单位,将不存在这一障碍。

在华东理工大学胡英院士的推荐下,《Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics》(第七版)的翻译工作得到了化学工业出版社国外优秀科技著作出版专项基金的支持。本书的翻译分工如下,第 1~3 章由华东理工大学彭昌军教授翻译,第 4、5 章由华东理工大学施云海副教授翻译,第 6、15 章由浙江大学蔡振云教授翻译,第 7~9 章由浙江大学胡望明教授翻译,第 14 章由浙江大学陈新志教授翻译,第 10~13 章由南京工业大学冯新教授等翻译,第 16 章由华东理工大学刘洪来教授翻译。华东理工大学、南京工业大学和浙江大学同仁的翻译工作分别由刘洪来教授、陆小华教授和陈新志教授组织,全书由华东理工大学刘洪来教授、南京工业大学陆小华教授和王延儒教授审定。

华东理工大学、南京工业大学和浙江大学的许多教师和研究生参与了第七版的翻译和校对工作,他们是杨祝红、刘畅、吕玲红、朱银华、朱育丹、吴训锬、蔡佳颖、王兵、孙蕾、钱超、刘伟、刘金强、李刚、梁伟周、陈延蕾、李翠屏、李茂林、辛成伟、许薇、许奕轩、冯晓晶、魏巍、徐威力等,在此对他们的辛劳表示诚挚的感谢!第七版的翻译也有不少地方参考了第三版中译本,在此对第三版的翻译者表示感谢。

刘洪来
2007 年 12 月于上海

原著前言

作为重要的科学学科之一，热力学建立于普遍适用的定律之上。从化学工程的角度来看这门学科，使我们有理由深信这是一门学生必须学的十分有用的交叉性学科。

虽然本书只是导论，但这里所引用的素材却不是想像中的那么简单。事实上，根本没办法使它简单，每个初学者都将发现他所研究探索的任务之艰巨。新的概念、术语和符号层出不穷，而且留在我们记忆中的也占了一定的比例。一个巨大的挑战是需要提高理解和运用热力学原理去解决实际问题的能力。在维护可靠的热力学分析的严谨性的同时，我们努力避免不必要的数学上的复杂性。而且，我们鼓励用简单的主动语态、现在时的句子来理解。就像本书先前诸版那样，我们的目标是训练学生愿意通过自己的勤奋努力来获取知识。

本书的前两章介绍基本定义和第一定律的发展。第 3、4 章则阐述流体的 pVT 关系和热效应，还涉及到第一定律在实际问题中的早期运用。第二定律及其运用在第 5 章中介绍。第 6 章介绍第一、第二定律在纯流体热力学性质上的运用，它在流动过程中的拓展则在第 7 章中给出。第 8、9 章介绍动力的产生和冷冻过程。本书中与流体混合物有关的其余章节，是化工热力学的主体专题。第 11、12 章则对溶液热力学理论及其应用提供全面的阐述。化学反应平衡在第 13 章中介绍。第 14 章主要介绍相平衡，包括汽液平衡、吸附和渗透平衡的拓展处理。第 15 章阐述了实际过程的热力学分析，并对许多实际问题的热力学分析进行了回顾。

前 15 章的内容足以满足本科生课程的学习要求，根据其他课程的内容要求，可斟酌选择所包含的内容。前面 13 章的内容被视为化学工程师教育的重要组成部分。一般只安排一个学期来学习化工热力学，但这 13 章已经包含了足够多的内容。

经典热力学定律和原理不依赖于任何物质结构的精细模型，而是脱离了任何分子去考虑的。然而，物质所表现出来的性质——气体、液体和固体——都与它的粒子本性有关，在第 16 章中将介绍分子热力学的相关内容，在前面的章节中也会被偶尔提到。

本书覆盖面广泛，对本科生课程学习和专业人员的实践活动都具有重要参考价值。但由于篇幅的原因，我们对内容的选择十分谨慎。因此，本书并不涉及一些值得关注但属专业性很强的专题，如热力学在高分子、电解质以及生物材料中的应用等。

我们十分感谢那些学生、教授和评论家们，本书前六版出版发行的 55 年中，他们直接或间接地通过置疑、评论、鼓励和批驳等多种方式对提高第七版的质量提供了大力支持。我们感谢大家。

J. M. Smith
H. C. Van Ness
M. M. Abbott

符号说明

A	面积	E_p	重力势能
A	摩尔 Helmholtz 能或比 Helmholtz 能 ($\equiv U - TS$)	F	相律中的自由度
A	经验方程的参数, 如式 (4.4)、式 (6.76)、 式 (12.14)	F	力
a	加速度	F	Faraday 常数
a	吸附相的摩尔面积	f_i	纯物质 i 的逸度
a	立方型状态方程的参数	f_i°	标准态逸度
\bar{a}_i	立方型状态方程的偏摩尔参数	\hat{f}_i	溶液中组分 i 的逸度
B	密度展开 virial 方程的第二 virial 系数	G	摩尔 Gibbs 能或比 Gibbs 能 ($\equiv H - TS$)
B	经验方程的参数, 如式 (4.4)、式 (6.76)、 式 (12.14)	G_i°	组分 i 的标准 Gibbs 能
\hat{B}	由式 (3.62) 定义的对比第二 virial 系数	\bar{G}_i	溶液中组分 i 的偏摩尔 Gibbs 能
B'	压力展开 virial 方程的第二 virial 系数	G^E	超额 Gibbs 能 ($\equiv G - G^{id}$)
B^0, B^1	普遍化第二 virial 系数关联式中的函数	G^R	剩余 Gibbs 能 ($\equiv G - G^{is}$)
B_{ij}	交叉第二 virial 系数	ΔG	混合 Gibbs 能
b	立方型状态方程的参数	ΔG°	化学反应的标准 Gibbs 能变化
\bar{b}_i	立方型状态方程的偏摩尔参数	ΔG_f°	生成反应的标准 Gibbs 能变化
C	密度展开 virial 方程的第三 virial 系数	g	局部重力加速度
C	经验方程的参数, 如式 (4.4)、式 (6.76)、 式 (12.14)	g_c	量纲常数 ($\equiv 32.1740 \text{ lb}_m \cdot \text{ft} \cdot \text{lb}_f^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$)
\hat{C}	由式 (3.69) 定义的对比第三 virial 系数	g_i	简并度
C'	压力展开 virial 方程的第三 virial 系数	H	摩尔焓或比焓 ($\equiv U + pV$)
C^0, C^1	普遍化第三 virial 系数关联式中的函数	H_i	溶液中组分 i 的 Henry 常数
C_p	摩尔定压热容和比定压热容	H_i°	组分 i 的标准焓
C_v	摩尔定容热容和比定容热容	\bar{H}_i	溶液中组分 i 的偏摩尔焓
C_p°	标准定压热容	H^E	超额焓 ($\equiv H - H^{id}$)
ΔC_p°	化学反应的标准热容变化	H^R	剩余焓 ($\equiv H - H^{is}$)
$\langle C_p \rangle_H$	用于焓计算的平均热容	$(H^R)^0, (H^R)^1$	普遍化剩余焓关联式中的函数
$\langle C_p \rangle_S$	用于熵计算的平均热容	ΔH	混合焓 (热); 相变潜热
$\langle C_p^\circ \rangle_H$	用于焓计算的平均标准热容	$\widetilde{\Delta H}$	溶解热
$\langle C_p^\circ \rangle_S$	用于熵计算的平均标准热容	ΔH°	化学反应的标准焓
c	声速	ΔH_0°	参考温度 T_0 下的标准反应热
D	密度展开 virial 方程的第四 virial 系数	ΔH_f°	标准生成焓
D	经验方程的参数, 如式 (4.4)、式 (6.77)	h	Planck 常数
D'	压力展开 virial 方程的第四 virial 系数	I	由式 (6.65) 定义的积分表达式
E_i	能级	I	第一电离势
E_k	动能	K_j	化学反应 j 的平衡常数
		K_i	组分 i 的气液平衡常数 ($\equiv y_i / x_i$)
		k	Boltzmann 常数
		L	系统的液化摩尔分率

l	长度	S_G	每单位量流体的熵产率
l_{ij}	式(14.101)中的状态方程相互作用参数	\dot{S}_G	熵产率
M	Mach (马赫) 数	ΔS	混合熵
M	摩尔质量或相对分子质量	ΔS°	标准化学反应熵
M	广延热力学性质的摩尔量或对比量	ΔS_f°	标准生成熵
\bar{M}_i	溶液中组分 i 的偏摩尔性质	T	绝对温度, K 或 R
M^E	超额性质 ($\equiv M - M^{id}$)	T_c	临界温度
M^R	剩余性质 ($\equiv M - M^{is}$)	T_n	常沸点温度
ΔM	混合性质	T_r	对比温度
ΔM°	标准反应性质	T_0	参考温度
ΔM_f°	标准生成性质	T_σ	环境的绝对温度
m	质量	T_i^{sat}	组分 i 的饱和温度
\dot{m}	质量流率	t	温度, $^\circ C$ 或 $^\circ F$
N	相律中的化学组分数	t	时间
N_A	Avogadro 常数	U	摩尔内能或比内能
n	物质的量	U	分子间势能函数
\dot{n}	摩尔流率	u	速度
\bar{n}	每摩尔溶质对应的溶剂的物质的量	V	摩尔体积或比体积
n_i	组分 i 的物质的量	V	系统中的摩尔汽化分率
p	绝对压力	\bar{V}_i	溶液中组分 i 的偏摩尔体积
p°	标准压力	V_c	临界体积
p_c	临界压力	V_r	对比体积
p_r	对比压力	V^E	超额体积 ($\equiv V - V^{id}$)
p_r^0, p_r^1	普遍化蒸气压关联式中的函数	V^R	剩余体积 ($\equiv V - V^{is}$)
p_0	参考压力	ΔV	混合体积或相变体积
p_i	组分 i 的分压	W	功
p_i^{sat}	组分 i 的饱和蒸气压	\dot{W}	功率 (功率)
Q	热量	W_{ideal}	理想功
\dot{Q}	热传递速率	\dot{W}_{ideal}	理想功率
q	体积流率	W_{lost}	损失功
q	立方型状态方程的参数	\dot{W}_{lost}	损失功率
q	电荷	W_s	流动过程的轴功
\bar{q}_i	立方型状态方程的偏摩尔参数	\dot{W}_s	流动过程的轴功率
R	通用气体常数 (表 A.2)	x_i	液相或一般系统中组分 i 的摩尔分数
r	压缩比	x^v	汽化分率
r	分子间距离	y_i	汽相中组分 i 的摩尔分数
r	相律中的独立化学反应数	Z	压缩因子 [$\equiv pV/(RT)$]
S	摩尔熵或比熵	Z_c	临界压缩因子 [$\equiv p_c V_c / (RT_c)$]
\bar{S}_i	溶液中组分 i 的偏摩尔熵	Z^0, Z^1	普遍化压缩因子关联式中的函数
S^E	超额熵 ($\equiv S - S^{id}$)	Z	配分函数
S^R	剩余熵 ($\equiv S - S^{is}$)	z	式(14.108)定义的吸附相压缩因子
$(S^R)^0, (S^R)^1$	普遍化剩余熵关联式中的函数	z	基准面以上的高度
		z_i	总摩尔分数或固相摩尔分数

上标

E	超额热力学性质
av	从吸附相到汽相的相变
id	理想溶液值
ig	理想气体值
l	液相
lv	从液相到汽相的相变
R	剩余热力学性质
s	固相
sl	从固相到液相的相变
t	广延热力学性质总量
v	汽相
∞	无限稀释值

希腊字母

α	立方型状态方程中的函数 (表 3.1)
α	极化率
α, β	上标表示相
$\alpha\beta$	上标表示从 α 到 β 相的变化
β	体胀系数
β	立方型状态方程的参数
Γ_i	积分常数
γ	比热容之比 C_p/C_v
γ_i	溶液中组分 i 的活度因子
δ	多变过程指数
ϵ	立方型状态方程的常数
ϵ	分子间势能函数的阱深
ϵ_0	真空中的介电常数
ϵ	反应坐标
η	效率
κ	等温压缩系数

Π	吸附相的铺展压
Π	渗透压
π	相律中的相数
μ	Joule-Thomson 系数
μ	偶极矩
μ_i	组分 i 的化学势
ν_i	组分 i 的化学计量系数
ρ	摩尔密度或比密度 ($=1/V$)
ρ_c	临界密度
ρ_r	对比密度
σ	立方型状态方程的常数
σ	分子碰撞直径
τ	温度比值 ($=T/T_0$) [见式 (6.77), $\tau = 1 - T_r$]
Φ	由式 (14.2) 定义的逸度因子之比
ϕ_i	纯组分 i 的逸度因子
$\hat{\phi}_i$	溶液中组分 i 的逸度因子
ϕ^0, ϕ^1	普遍化逸度因子关联式中的函数
Ψ, Ω	立方型状态方程的常数
ω	偏心因子

符号

cv	下标, 表示控制体积
fs	下标, 表示流股
\circ	上标, 表示标准态
—	上标, 偏摩尔性质
\cdot	顶点表示时间速率
\wedge	上标, 溶液中的性质
Δ	差分算子

目 录

符号说明

第 1 章 引言

- 1.1 热力学的范围
- 1.2 量纲与单位
- 1.3 物质量或体积的度量
- 1.4 力
- 1.5 温度
- 1.6 压力
- 1.7 功
- 1.8 能
- 1.9 热
- 习题

第 2 章 热力学第一定律及其他基本概念

- 2.1 Joule 实验
- 2.2 内能
- 2.3 热力学第一定律
- 2.4 封闭系统的能量平衡
- 2.5 热力学状态及状态函数
- 2.6 平衡
- 2.7 相律
- 2.8 可逆过程
- 2.9 恒容及恒压过程
- 2.10 焓
- 2.11 热容
- 2.12 敞开系统的质量和能量衡算
- 习题

第 3 章 纯流体的容量性质

- 3.1 纯物质的 pVT 性质
- 3.2 virial 状态方程
- 3.3 理想气体
- 3.4 virial 方程的应用
- 3.5 立方型状态方程
- 3.6 气体的普遍化关联式
- 3.7 液体的普遍化关联式
- 习题

第 4 章 热效应

- 4.1 显热效应

- 4.2 纯物质的潜热
- 4.3 标准反应热
- 4.4 标准生成热
- 4.5 标准燃烧热
- 4.6 ΔH° 与温度的关系
- 4.7 工业反应的热效应
- 习题

第 5 章 热力学第二定律

- 5.1 第二定律的表述
- 5.2 热机
- 5.3 热力学温标
- 5.4 熵
- 5.5 理想气体的熵变
- 5.6 第二定律的数学表述
- 5.7 敞开系统的熵平衡
- 5.8 理想功的计算
- 5.9 损失功
- 5.10 热力学第三定律
- 5.11 熵的微观解释
- 习题

第 6 章 流体的热力学性质

- 6.1 均相系统热力学性质的关系
- 6.2 剩余性质
- 6.3 由状态方程计算剩余性质
- 6.4 两相系统
- 6.5 热力学图
- 6.6 热力学性质表
- 6.7 气体热力学性质的普遍化关系式
- 习题

第 7 章 热力学在流动过程中的应用

- 7.1 可压缩流体的管道流动
- 7.2 涡轮机(膨胀机)
- 7.3 压缩过程
- 习题

第 8 章 由热产生的动力

- 8.1 蒸汽动力装置
- 8.2 内燃机

8.3 喷气发动机; 火箭发动机	189	13.7 单一反应的平衡转化率	307
习题	190	13.8 反应系统的相律和 Duhem 定理	316
第 9 章 制冷和液化	193	13.9 多个反应平衡	318
9.1 Carnot 制冷机	193	13.10 燃料电池	325
9.2 蒸汽压缩循环	194	习题	327
9.3 制冷剂的选择	196	第 14 章 相平衡专题	333
9.4 吸收制冷	198	14.1 汽液平衡计算的 γ/ϕ 法	333
9.5 热泵	199	14.2 由立方型状态方程计算汽液平衡	341
9.6 液化过程	200	14.3 平衡与稳定性	353
习题	203	14.4 液液平衡 (LLE)	357
第 10 章 汽液平衡: 介绍	206	14.5 汽-液-液平衡 (VLLE)	363
10.1 平衡的本质	206	14.6 固-液平衡 (SLE)	368
10.2 相律和 Duhem 定理	207	14.7 固-汽平衡 (SVE)	371
10.3 汽液平衡: 定性描述	208	14.8 气体在固体上的吸附平衡	374
10.4 汽液平衡的简单模型	213	14.9 渗透平衡与渗透压	384
10.5 修正的 Raoult 定律	219	习题	386
10.6 K 值关联计算汽液平衡	222	第 15 章 过程的热力学分析	391
习题	226	15.1 稳定流动过程的热力学分析	391
第 11 章 溶液热力学: 理论	230	习题	397
11.1 热力学性质的基本关系	230	第 16 章 分子热力学简介	398
11.2 化学势与相平衡	231	16.1 流体的分子理论	398
11.3 偏摩尔性质	232	16.2 由势能函数计算第二 virial 系数	402
11.4 理想气体混合物模型	239	16.3 理想气体的内能: 微观解释	404
11.5 纯组分的逸度与逸度因子	241	16.4 热力学性质和统计力学	406
11.6 溶液中各组分的逸度与逸度因子	246	16.5 氢键和电荷转移配位	408
11.7 逸度因子的普遍化关联式	250	16.6 超额性质的变化	410
11.8 理想溶液模型	252	16.7 混合物特性的分子基础	412
11.9 超额性质	254	16.8 汽液平衡的分子模拟	414
习题	258	习题	415
第 12 章 溶液热力学: 应用	263	附录 A 换算因子和气体常数	417
12.1 由汽液平衡数据计算液相性质	263	附录 B 纯物质的性质	419
12.2 过量 Gibbs 能的模型	274	附录 C 热容和生成性质变化	423
12.3 混合过程性质变化	276	附录 D 代表性的计算程序	428
12.4 混合过程的热效应	280	D.1 定义函数	428
习题	288	D.2 由 MATHCAD [®] 求解问题举例	429
第 13 章 化学反应平衡	295	附录 E Lee/Kesler 普遍化关联表	432
13.1 反应坐标	295	附录 F 蒸汽表 (图)	448
13.2 化学反应平衡判据的应用	298	附录 G 热力学图	451
13.3 标准 Gibbs 能的变化及平衡常数	299	附录 H UNIFAC 模型	453
13.4 温度对平衡常数的影响	300	附录 I 牛顿法	457
13.5 平衡常数的估算	303	主题词索引	460
13.6 平衡常数与组成的关系	305		

第 1 章

引 言

1.1 热力学的范围

热力学是在 19 世纪为了描述蒸汽机的操作过程以及需要提前规定蒸汽机所能完成的极限情况下而诞生的。因此，热力学这一名称本身就表明动力是由热产生的，很明显是应用于热机之上的，当然蒸汽机是最初的例子。但是由观察蒸汽机并被证实有效的原理很容易普遍化，这就是已知的热力学第一定律及热力学第二定律。这些定律都不能从数学意义上来证明；相反，它们的正确性是建立在经验上的。因此，热力学与力学和电磁学在基本原理上共享一个基础。

通过数学演绎，这些定律可导出一套能适用于科学和工程的各个分支领域的方程式。化学工程师必须能够应付各种问题，其中包括计算物理及化学过程所需要的热和功，并确定化学反应和化学物质在两相间传递的平衡条件。

就热力学本身而言，它并不能计算化学或物理过程的速率。速率与推动力及阻力都有关，虽然推动力是热力学变量，但阻力不是。热力学是提供宏观性质的公式，它不可能揭示物理过程或化学过程的微观（分子）机理。另一方面，物质的微观行为的知识对热力学性质的计算是非常有用的^①。这些热力学性质的值对于热力学的实际应用是必不可少的。化学工程师要处理大量的化学物质，而实验数据往往缺乏。因而必须开发“普遍化关联”的方法以便在缺乏数据时提供物性的估计值。

对任何实际问题，热力学的应用都是从确认物质的特殊部分作为关注的焦点开始的。此种物质的主要部分称为系统，它的热力学状态由少数几个可测量的宏观性质定义。这些量与科学的基本量纲——长度、时间、质量、温度及相关的物质的量有关。

1.2 量纲与单位

基本量纲是原始的，经由人们感官的领悟而认定，并且无法用其他更简单的方式来定义。但它们的使用需要定义测量的任意标度，将大小划分为特定的单位。国际上公认的基本单位已经提出，称为国际单位制（Système International, SI）。

秒，符号为 s，时间的 SI 制单位，是铯原子特定跃迁所对应的辐射的 9192631770 个周期所持续的时间。米，符号为 m，长度的基本单位，定义为光在真空中持续 1/299792458 s 时所经过的距离。千克，符号为 kg，为保存在法国 Sèvres 城的国际度量标准局中铂/铱合金圆柱的质量。温度的基本单位为开尔文，符号为 K，等于水三相点热力温度的 1/273.16。关于温度更详细的讨论以及热力学的特性量纲将在 1.5 节中叙述。物质的量的基本单位为摩尔，符号为 mol，

^① 第 16 章将提供基本方法。

定义为与 0.012kg 碳-12 相同数量的基本实体（如分子）的量，此量相当于“克分子”，是化学家们过去普遍采用的单位。

SI 制的十进倍数或分数均用前缀表示。这些常用前缀列于表 1.1 中。例如， $1\text{cm}=10^{-2}\text{m}$ ，而 $1\text{kg}=10^3\text{g}$ 。

表 1.1 SI 制单位的前缀标

倍数	前缀	符号	倍数	前缀	符号
10^{-15}	飞(femto)	f	10^2	百(hecto)	h
10^{-12}	皮(pico)	p	10^3	千(kilo)	k
10^{-9}	纳(nano)	n	10^6	兆(mega)	M
10^{-6}	微(micro)	μ	10^9	吉(giga)	G
10^{-3}	毫(milli)	m	10^{12}	太(tera)	T
10^{-2}	厘(centi)	c	10^{15}	拍(peta)	P

其他单位制，譬如英制单位，与 SI 制的关系可用一定的换算因子确定。如英寸 ft 定义为 0.3048m，磅质量 lb_m 为 0.4359237kg，磅摩尔 lb mol 为 453.59237mol。

1.3 物质量或体积的度量

物质量或体积的度量常用三种方法：

- 质量, m
- 物质的量, n
- 总体积, V^t

对于特定系统来说，这三种测量的结果之间彼此直接成比例。质量，没有定义的基本量，除以摩尔质量（通常称为分子量） M 就得到物质的量：

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{或} \quad m = Mn$$

总体积表示系统的大小，其量被定义为系统三个边长的乘积。总体积除以系统的质量或物质的量就得到比体积或摩尔体积：

- 比体积: $V \equiv \frac{V^t}{m}$ 或 $V^t = mV$
- 摩尔体积: $V \equiv \frac{V^t}{n}$ 或 $V^t = nV$

比密度或摩尔密度定义为比体积或摩尔体积的倒数: $\rho \equiv V^{-1}$ 。

这些量 (V 和 ρ) 和系统的大小无关，是热力学强度变量。它们是温度、压力、系统组成以及与系统大小无关的其他变量的函数。

1.4 力

力的 SI 制单位为牛顿，符号为 N，由牛顿第二定律导出，表示力 F 可用质量 m 与加速度 a 的乘积: $F = ma$ 。牛顿可定义为作用于 1kg 质量而产生 $1\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 加速度的力。因此牛顿为导出单位，用 $1\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 表示。

在英制单位中，力被视为与长度、时间及质量并存的另一独立量纲。磅力 lb_f 定义为使 1lb_m 物质产生 $32.1740\text{ft} \cdot \text{s}^{-1}$ 加速度所需的力。牛顿定律此处必须包含一个有量纲的比例常数，使它与此定义相符合：

$$F = \frac{1}{g_c} ma$$

因此^①

$$1 \text{ lb}_f = \frac{1}{g_c} \times 1 \text{ lb}_m \times 32.1740 \text{ ft} \cdot \text{s}^{-2}$$

而

$$g_c = 32.1740 \text{ lb}_m \cdot \text{ft} \cdot \text{lb}_f^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

磅力相当于 4.4482216 N。

由于力和质量是不同的概念，故 1 磅力及 1 磅质量为不同的量，其单位彼此不能消去。当方程式同时含有两个单位 lb_f 和 lb_m 时，则量纲常数 g_c 必须出现在方程中，以使量纲正确。

重量与作用于物体的重力有关，正确地应表示为牛顿或磅力。不幸的是，质量标准往往称为“重量”标准，使用天平以比较质量则称为“称重”。因此，当随便或非正式地使用“重量”这一术语时，必须学会判别是指力还是指质量。

【例 1.1】 一太空人在 Texas 州的 Houston 市的重量为 730N，该处的重力加速度为 $g = 9.792 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。此太空人在重力加速度为 $g = 1.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 的月球上，其质量及重量各为多少？

解：令 $a = g$ ，写出牛顿定律如下： $F = mg$ 。因此

$$m = \frac{F}{g} = \frac{730 \text{ N}}{9.792 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}} = 74.55 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^2$$

由于牛顿 N 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ，此结果可简化为

$$m = 74.55 \text{ kg}$$

此太空人的质量和地域位置无关，但他的重量和当地的重力加速度有关。因而，在月球他的重量为：

$$F(\text{月球}) = mg(\text{月球}) = 74.55 \text{ kg} \times 1.67 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} = 124.5 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = 124.5 \text{ N}$$

欲使用英制单位解出此问题，可将太空人的重量转换成 lb_f ，而 g 值转换成 $\text{ft} \cdot \text{s}^{-2}$ 。由于 $1 \text{ N} = 0.224809 \text{ lb}_f$ ，而 $1 \text{ m} = 3.28048 \text{ ft}$ ，可得：

$$\begin{aligned} \text{在 Houston 太空人重量} &= 164.1 \text{ lb}_f \\ g(\text{Houston}) &= 32.13 \text{ ft} \cdot \text{s}^{-2} \quad \text{及} \quad g(\text{月球}) = 5.48 \text{ ft} \cdot \text{s}^{-2} \end{aligned}$$

由牛顿定律得到：

$$m = \frac{F g_c}{g} = \frac{164.1 \text{ lb}_f \times 32.1740 \text{ lb}_m \cdot \text{ft} \cdot \text{lb}_f^{-1} \cdot \text{s}^{-2}}{32.13 \text{ ft} \cdot \text{s}^{-2}} = 164.3 \text{ lb}_m$$

因而太空人在 Houston 的质量以 lb_m 为单位，而重量以 lb_f 为单位，其数值几乎相同，但在月球上的情况就不同：

$$F(\text{月球}) = \frac{mg(\text{月球})}{g_c} = \frac{164.3 \times 5.48}{32.1740} = 28.0 \text{ lb}_f$$

1.5 温度

最常用的温度测量方法是使用液体玻璃管温度计，在玻璃管中，液体被加热时就膨胀。因此，在均匀管中，部分注入汞、乙醇或某些其他流体，就可简单的利用流体柱的高度来表示“热度”。但是，不同的热度只能按其专用的定义而赋予数值。

对于摄氏^②温标而言，冰点（标准大气压中与空气共存的饱和水的凝固点）为 0，而蒸汽点

① 在此，采用非 SI 制（如英制）。

② Anders Celsius，瑞士天文学家(1701~1744)。

(纯水在标准大气压下的沸点)为 100。可以将温度计浸入冰浴中,在液位处刻为 0,然后将它浸入沸水中,在较高液位处刻为 100。其间分成 100 等分的刻度间距称为度。在低于 0 及高于 100 的空间可用相同大小间隔的刻度延伸至零下或 100℃ 以上,以便扩大温度计的测量范围。

所有温度计,不管使用何种流体,如果以上述方法校正,在 0~100 间可得到相同的读数,但在其他点,因流体的膨胀性各异,读数通常是不对应的,因此可以任意选择流体。以开尔文为单位,符号为 K 的 SI 制的温标是建立在以理想气体作为温度计流体的基础之上的。由于此温标的定义与气体的性质有关,留待第 3 章再详细讨论。然而应注意,作为一种绝对温标,它与温度的低温极限概念有关。

开尔文温度的符号为 T , 摄氏温度的符号为 t , 彼此间的关系定义为:

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$$

摄氏温度的单位为摄氏度, $^{\circ}\text{C}$, 单位与开尔文温度相等^①。但是,摄氏温标的温度比开尔文温标低 273.15 度。因此,在开尔文温标中称为绝对零度的温度下限,出现在 -273.15°C 处。

实际上,用来校正科学及工业仪器的温标采用的是 1990 国际实用温标 (ITS-90)^②。ITS-90 温标采用这样的方式来定义:它的测量值与理想气体温度计的测量值的差异在测量的精确度范围内。ITS-90 是建立在对若干纯物质的可重复平衡态(固定点)的温度进行赋值,并且在这些温度下对标准仪器进行标定的基础之上。在固定点温度之间的内插法则通过能确立标准仪器的读数与 ITS-90 上的数值之间的关系式提供。铂电阻温度计就是标准仪器之一,它的适用温度范围是 -259.35°C (氢的三相点)到 961.78°C (银的凝固点)。

除了开尔文及摄氏温标之外,在美国还有另外两种工程师们采用的温标: Rankine 温标及华氏温标^③。Rankine 温标是一绝对温标,与开尔文温标的直接关系为:

$$T/\text{R} = 1.8 T/\text{K}$$

华氏与 Rankine 温标的关系与摄氏和开尔文温标的关系类似:

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

因而,华氏温标的下限为 -549.67°F 。华氏与摄氏温标的关系为:

$$t/^{\circ}\text{F} = 1.8t/^{\circ}\text{C} + 32$$

由此式可得:水的冰点为 32°F , 而正常沸点为 212°F 。

摄氏和开尔文温标的温度间距相同,华氏与 Rankine 温标亦相同。此四种温标间的关系,如图 1.1 所示。在热力学中,当温度的参考未指明时,表示为绝对温度。

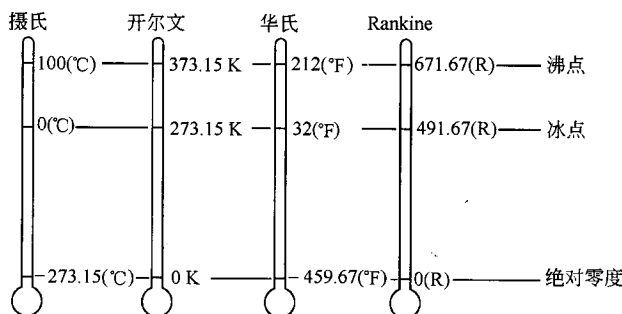


图 1.1 温标间的关系

① 在开尔文温标中并不采用度, kelvin 也不大写。

② 1990 年,在 Metrologia 的第 27 卷 3~10 页中, H.Preston-Thomas 提供了 ITS-90 的英文版。

③ Gabriel Daniel Fahrenheit, 德国物理学家(1686~1736)。

1.6 压力

流体在表面上的压力 p 被定义为流体作用于每单位面积上的法向力。如果力用 N 度量, 面积为 m^2 , 则压力的单位为每平方米牛顿或 $N \cdot m^{-2}$, 称为帕斯卡, 符号为 Pa, 它是压力的国际基本单位。在英制单位中, 最常用的单位为每平方英寸磅力 (psi)。

压力测量的原始标准是静压表, 已知的力与作用于已知面积的流体压力平衡, 因此 $p=F/A$ 。图 1.2 所示即为静压表的一种简单设计, 活塞必须仔细地与圆筒配合使其余隙很小。往盘上添加重物, 直到使活塞上升的油压恰好与作用于活塞及活塞上的所有负载物的重力平衡。这种力由牛顿定律给出, 则油压为:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A}$$

式中, m 为活塞、称盘及重物的质量; g 为当地的重力加速度; A 为活塞的截面积。常用的压力计, 如 Bourdon 压力计, 可采用对比的方法用静压表进行校正。

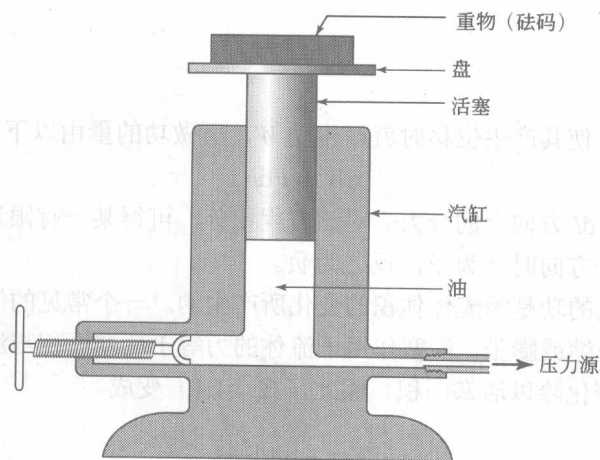


图 1.2 静压表

由于已知流体的垂直管柱因重力的作用, 而使施加于其底部的压力与液柱的高度成正比, 故压力也可用流体柱高度来度量, 这是使用流体压力计测量压力的基础。将液柱高度转换为单位面积上的力, 可按牛顿定律确定重力作用于液柱质量的力来实现。液柱质量表示为: $m=Ahp$ 。其中, A 为液柱的截面积; h 为其高度; ρ 为流体密度。因此

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{Ah\rho g}{A} = h\rho g$$

流体高度的对应压力, 与流体的密度 (与流体种类及温度有关) 和当地的重力加速度有关。因而托(Torr)等价于 0°C 时 1 mmHg 在标准重力场下的压力, $1 \text{ Torr} = 133.322 \text{ Pa}$ 。

压力的另一单位是标准大气压(atm), 是海平面上地球大气所作用的近似平均压力, 被定义为 101325 Pa (101.325 kPa 或 0.101325 MPa)。SI 制中的巴(bar)等于 10^5 Pa , 相当于 0.986923 atm 。

大多数压力计的读数都是所测定压力与外界大气压力的差值。这样的读数称为表压, 加上大气压力就可以转变为绝对压力。热力学计算中, 一定要使用绝对压力。

【例 1.2】 一活塞直径为 1cm 的静压表用来准确地测量压力。在特定情况下与它平衡的质量 (包括活塞与称盘) 为 6.14kg。若当地重力加速度为 $9.82 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, 则所测出的表压为多少?

若大气压力为 748Torr, 则其绝对压力是多少?

解: 作用于活塞、盘、重物的重力为:

$$F = mg = 6.14 \times 9.82 = 60.295\text{N}$$

$$\text{表压} = \frac{F}{A} = \frac{60.295}{(1/4) \times \pi \times 1^2} = 76.77\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$$

故绝对压力为:

$$p = 76.77 + 748 \times 0.013332 = 86.74\text{N} \cdot \text{cm}^{-2} = 867.4\text{kPa}$$

【例 1.3】在 27°C 时一水银压力计的读数为 60.5cm, 当地重力加速度为 9.784 m·s⁻²。此汞柱相当于多少压力?

解: 由上文中的方程式: $p = h\rho g$ 计算。在 27°C 时水银的密度为 13.53 g·cm⁻³。则

$$\begin{aligned} p &= 60.5\text{cm} \times 13.53\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 9.784\text{m} \cdot \text{s}^{-2} = 8009\text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{cm}^{-2} \\ &= 8.009\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{cm}^{-2} = 8.009\text{N} \cdot \text{cm}^{-2} = 80.09\text{kPa} = 0.8009\text{bar} \end{aligned}$$

1.7 功

当力作用于物体并使其产生位移时就产生功 W , 所做功的量由以下表达式给出:

$$dW = Fdl \quad (1.1)$$

其中, F 为作用于位移 dl 方向上的分力。对方程积分, 可得某一有限过程的功。显而易见, 当位移与作用力为同一方向时功为正, 反之为负。

在热力学中, 常见的功是因流体体积的变化所产生的。一个常见的例子是, 圆筒内的流体因活塞移动而产生的压缩或膨胀。活塞作用于流体的力等于活塞面积与流体压力的乘积。活塞的位移等于流体体积变化除以活塞面积。因此, 式 (1.1) 变成

$$dW = -pAd\frac{V^t}{A}$$

或, 由于 A 为定值

$$dW = -pdV^t \quad (1.2)$$

积分得

$$W = -\int_{V_1^t}^{V_2^t} pdV^t \quad (1.3)$$

方程中的负号是为了与功所采用的习惯符号一致。当活塞向内运动压缩流体, 作用力与它所产生的位移同向, 功为正。因为此时体积变化为负, 所以公式必须加上负号。对于膨胀过程, 作用力与位移方向相反, 体积变化为正, 加上负号使功为负。

式 (1.3) 为一定的压缩或膨胀过程所做功的表达式^①。图 1.3 示意了一气体由压力 p_1 下的初始体积 V_1^t 循着 1 至 2 的路径压缩到压力 p_2 下的终态体积 V_2^t 的变化过程。此路径表示过程中压力与体积的对应关系。过程所需功可由式 (1.3) 给出, 并且等于图 1.3 中曲线下方的面积。在 SI 制中, 功的单位为牛

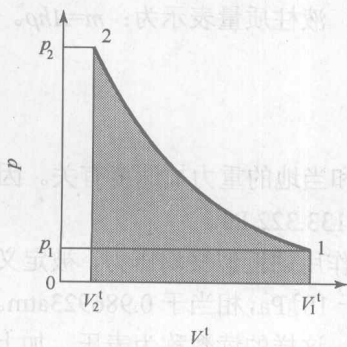


图 1.3 图示 p - V^t 路径

① 但是, 正如 2.8 节所示, 它只被应用于特殊环境中。