

赵广绪 R.A.格林肯 著



流体热力学

平衡理论的导论

化学工业出版社

流 体 热 力 学

平衡理论的导论

赵广绪 R. A. 格林肯 著

浙江大学化工系分离工程

教研室 译

化学工业出版社

本书根据赵广绪和R. A. 格林肯著“THERMODYNAMICS OF FLUIDS An Introduction to Equilibrium Theory”一书译出。书中主要介绍了热力学的平衡理论。其从基本原理出发,着重叙述了真实体系的平衡模型,并用多种不同类型的实例对真实体系平衡模型加以论证,体现了热力学理论的最新成就和最新应用。全书叙述严谨,逻辑性强,是一本具有相当水平的热力学专著。

本书适用于大学化工系师生作为热力学课程的参考书,也可供化工科研、设计以及炼油行业的工程技术人员参考。

K. C. Chao R. A. Greenkorn

**Thermodynamics of Fluids: An introduction to
equilibrium theory**

Marcel Dekker, INC., 1975

流 体 热 力 学

平衡理论的导论

浙江大学化工系

分离工程教研室 译

责任编辑:裴桂芬

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六 楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $14\frac{1}{2}$ 字数411千字印数1-7,000

1984年4月北京第1版1984年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3560定价1.80元

译 者 的 话

热力学是许多技术学科的重要基础。赵广绪教授等所著“流体热力学”一书从热力学和统计力学的基本原理出发，系统地论述了气体和液体的性质、流体间的相平衡和化学平衡关系。每章附有必要的例题和习题，以阐明理论的应用和进一步加深理解。全书取材新颖、论述严谨，有其独到之处。因此，我们将该书译成中文出版，希望它对我国的科学技术发展和教学事业的进步有所裨益。

本书由浙江大学化工系分离工程教研室朱长乐（第一、二章）、姚恕（第三章）、刘茉娥（第四章）、骆有寿（第五章）分工译出，朱自强对全部译稿进行统一和校核。由于我们才疏学浅，错误和不当之处在所难免，还望读者不吝赐教。

译者

1983年2月于杭州

中 译 本 序

热力学是自然和工程科学工作者所必修的重要基础课程之一。因而为各专业而写的教科书名目繁多，不胜枚举，如化学热力学，热工热力学，热物理学等。本书是为化工专业而写的化工热力学。

由于近二、三十年来化学工业的高速增长，化工热力学亦随之突飞猛进。其原因是对于化学工业中反应，分离，物质传递等基本操作的了解和实施必须建筑在热力学基础知识之上。试想，如若被处理物料的热力学性质尚未被了解，何从认识其反应过程？何以设计其分离系统？何能分析流体相间的物质传递？化工热力学的重要任务便是研究物质的热力学性质，从而能计算化学工程系统中各种物质在不同状态下的性质，其中尤为重要是流体的相平衡关系。

但是化工热力学的计算是十分繁复的。如若我们囿于理想气体和理想溶液范畴之中，则尚可作些单纯的计算。一旦我们迈出这个狭隘的理想领域，立即涉及到分子间的作用力效应，化工热力学的理论和计算都发生质的变化。所幸近来计算机科学的蓬勃发展已将繁复的计算变为可能。新的计算工具引进了新的观点，新的方法和新的理论。因而有人说近代的化工热力学是近代计算机的产物，亦非夸大之词。然而，我并非想说我们可以任意设计复杂的理论而毫不顾及计算问题。在许多化工设计程序中，热力学的计算可占计算机时间的百分之五十以上，有的甚至可高达百分之八十。显而易见，我们仍须在化工热力学中继续探索新的途径，建立新的方法，不断提高，并扩大其领域。

在此书中，格林肯教授和我从复习热力学和统计力学的基本原理开始，然后系统地讲解气体和液体的性质，进之再分析流体的相平衡及化学平衡。其目标是使读者能获得对化工热力学的一个通盘的全面了解，认识近年来的进展并能加以具体应用。我们相信这些材料是高

等学校化工专业的研究生所必须学习的，并且对于化工设计和研究的专业人员亦有所裨益。

此书原用英文写成。现承浙江大学朱自强教授及其同事译成中文，使得我们的工作能与我国同行们相互交流，实为荣幸。浙江大学是我的母校，三十多年前我曾在那里从吴徵铠教授和周庆祥教授初习热力学，受益非浅。朱自强教授在热力学方面研究多年，亦有著述发表。今由他主持翻译此书，可称驾轻就熟，胜任有裕。在此我谨向他表示诚挚的感谢。

赵广绪 1983年2月

普度大学化工系教授
印地安纳州
美国

序 言

平衡模型在化学过程的工程分析中起着重要的作用。本书的主要目的是为建立真实体系的这些模型提供所需的工具。然而，平衡性质的用途并非局限于模型的建立。在作质量和能量衡算时，需要物质的容积性能和能量函数的知识。当研究化学反应器、传递过程和真实体系的动态响应时，预设体系内流体的平衡性质为已知的。

正如热能工程师们在制作水蒸汽表时那样，在化学过程中所遇到物质的多样性，常使编者难以处理。即使对一研究体系，虽有很多实验数据可以查得，而对组成、温度、压力等变化的影响没有进行整理分析的话，这些实验数据也还是难以采用的。对绝大多数实际研究的真实体系来说，直接测定的实验数据往往是得不到的或不完整的。因此，已发表了大量的文献资料，以适应物理性质的关联、推断和估算的需要。慎重地运用这些文献的基础是平衡性质的理论。

近二十年来，平衡理论发展很快，它的发展是以 Gibbs 的一般平衡理论为基础的。其实际的测定方法，早在二十年代和三十年代，由 Lewis 及其合作者所发明。不过，除理想气体和理想溶液外，直至在分子的基础上建立起对比态理论和用它来描述纯流体的行为以前，由于真实流体行为的复杂性，要想把理论变为有意义的实践所有努力都失败了。随着这一重大的进展，最近二十年来，气态和液态的非理想混合物的研究获得迅速发展。由于这些发展的结果，使得愈来愈多的过程体系能够进行定量的描绘和分析。我们试图对理论进行综述，其中包括基本原理，某些重大的发展以及重要的应用等。

本书包括的内容，是想给读者介绍从基础原理讲起的应用新领域。在书内虽述及了经典热力学和统计热力学的基本原理，但由于其浅近性，并不涉及这些原理的高深应用。我们将从广泛的主题和各种不同来源中选用实例，并通过它们来阐明应用。虽然不可避免地喜欢

多用我们所熟悉的主题内容，但我们尽力来体现这个领域的宽阔境界。

本书主要作为化学工程初进校研究生的教科书。然而，它的浅近性使它同样适用于那些以前未学过而现在要学习这种科目的在职工程技术人员。所列出的应用例题和定量的关联方法，也对有经验的技术人员有参考价值。

在普度（Purdue）大学，我们用过本书作为初进校研究生的“热力学”教材。经过审慎地选择教学内容，我们以一个学期，每周三节课（每节一小时）讲授大部分的内容。书中有足够的内容，使一学期课程选材时有一定的伸缩程度，以适应各个学院或讲授者的需要。

我们直接、间接地感谢许多人士的支持和协助。对于本科题领域，我们两人都是由O. A. Hougen教授介绍传授的。J. A. Ellis博士看过原稿中的几部分，且提供了许多有益的评论。我们也感谢几位在普度大学的研究生，他们看了原稿，且提供了建议。特别感谢 P. R. Bienkowski, D. K. Foster, A. R. Middleton, S. J. Swanson, D. J. Tassin和M. G. White帮助计算和提供其它材料。Mary Dobrasko Susie O'Dore和Nancy Smith多次打印原稿。

赵广绪

R. A. Greenkorn

目 录

第一章 热力学原理和函数	1
1.1 引言	1
1.2 体系、过程和性质	1
1.3 完整的和不完整的微分	4
1.4 第零定律、温度和理想气体	8
1.5 第一定律和内能	10
1.6 第二定律和熵	13
1.7 能量函数	20
1.8 轴功(Shaft Work)	29
1.9 平衡的准则和稳定性	33
1.10 化学位 (Chemical potential)	43
1.11 Gibbs-Duhem关系式及其积分形式	50
附录 A 从总摩尔量求偏摩尔量	56
附录 B 用雅可比行列式 (Jacobians) 的推导	59
附录 C 热力学恒等式	65
习题	67
参考文献	71
第二章 配分函数, 分子间作用力和位形性质	73
2.1 引言	73
2.2 微观和宏观状态以及配分函数	74
2.3 微观配分函数 (Micro Partition Function)	81
2.4 正则配分函数 (Canonical Partition Function)	94
2.5 巨正则配分函数 (Grand Partition Function)	107
2.6 分子间力	116
2.7 位形和分子的配分函数	127
习题	134

参考文献	138
第三章 气体和气体混合物	140
3.1 引言	140
3.2 纯流体的压力-体积-温度行为	141
3.3 对应态原理和压缩因子的普遍化关联式	150
3.4 普遍化逸度和能量函数	163
3.5 状态方程式	172
3.6 从状态方程计算逸度, 能量函数和蒸汽压	195
3.7 理想气体混合物	205
3.8 混合物的状态方程式	211
3.9 混合物的对应态原理	231
3.10 Amagat定律和Dalton定律	239
3.11 升华平衡	243
附录 A 纯组份常数	248
附录 B 纯流体的一般热力学性质	251
习题	265
参考文献	267
第四章 液体溶液	272
4.1 引言	272
4.2 理想溶液和稀溶液	283
4.3 真实溶液	285
4.4 过量自由焓的经验表达式: 与组成的关系	298
4.5 真实溶液性质的经验表达式: 基团贡献	308
4.6 近似理想溶液	326
4.7 正规溶液	337
4.8 聚合物溶液	343
习题	353
参考文献	355
第五章 相平衡和化学平衡	358
5.1 引言	358
5.2 非均相体系的自由度, 过程单元和过程	359
5.3 混合物的相行为及其临界状态	366
5.4 汽-液平衡 (低压体系)	374

5.5 汽化平衡比 385

5.6 气-固吸附平衡 400

5.7 热力学第三定律 419

5.8 化学反应平衡 424

 习题 442

 参考文献 446

符号表 449

第一章 热力学原理和函数

1.1 引言

本章的内容是经典热力学，目的是简明扼要地介绍经典热力学的基本概念和函数，着重指出其结构和推导物理化学平衡研究所需的关系式。

从几个定义开始，再讨论完整和不完整的微分式 (exact and inexact differentials)。在此基础上，按照有关状态函数的叙述，介绍热力学定律。以状态函数来表达第零、第一和第二定律，并分别引入温度、内能和熵。在讨论定律时，给理想气体和绝对温度下了定义（第三定律在第五章中论述）。

引入能量函数后，热力学定律的用途大为扩充。它们与某些自然变量间相联系的概念是其应用的基础。由于这些函数与各种约束条件下的可逆轴功有关，并为推导平衡和稳定性的准则提供了基础。

所有平衡问题的研究中，最重要的是 Gibbs 化学位，这是通过开系的讨论将它引入的。本章指出了化学位的用途，但并未去进一步研究它，因为这问题是后几章的中心论题之一。

我们以雅可比行列式 (Jacobians) 的讨论，作为处理热力学恒等式和恒等式组的数学工具，并以此作为本章的结束。

1.2 体系、过程和性质

在热力学分析中，我们研究宇宙的一部分，这部分称为体系，宇宙的其余部分称为环境。若体系与其环境分开，即体系与环境之间没有质量和能量的交换，则此体系称为孤立体系。开系与环境之间的质量和能量交换是自由的，这种交换可通过一多孔壁，一相界面或一个想像中的几何表面来进行。闭系和环境之间没有质量交换。

“相”是指体系的均匀部分。所谓均匀性必须在一适当的标度下来定义，因为在充分细的标度下，从原子和分子结构观点来看，一切物质都是非均匀的。而用粗略的标度，则乳浊液也可看为均匀的。一切均匀相都有和相的质量成正比的容量性质(extensive properties)。例如体积、内能和焓是容量性质。体系的容量性质是此体系中一切相的容量性质的总和。与质量无关的相的性质，如密度^①、温度和压力称为强度性质(intensive properties)。

容量性质 E ，是各组份质量 m 的一次齐次函数，表示为：

$$\lambda E(T, p, \rho, m_1, m_2, \dots) = E(T, p, \rho, \lambda m_1, \lambda m_2, \dots) \quad (1-1)$$

式中， λ 是一正数，不一定需要等于 1；下标是指组份。强度性质 I 是 m 的零阶齐次函数，

$$I(T, p, \rho, m_1, m_2, \dots) = I(T, p, \rho, \lambda m_1, \lambda m_2, \dots) \quad (1-2)$$

两容量性质之比为一强度性质。

相的状态由它的组成和一些有关的强度性质所确定，通常两个强度性质（如温度、压力）已足够；所需强度性质的确切数目和种类，由经验决定，在确定某些体系中相的状态时，可能还需要另外的强度性质，诸如比表面积、重力加速度和磁场、电场等。

在相同状态下，状态性质有相同的数值，而与体系以前的历程无关，即状态性质有重现性而无记忆。钢样的硬度没有重现性，因为硬度与热处理条件有关。液体高聚物同样没有重现性。

若一体系中净质量流速和化学反应都为零，则此体系处于平衡状态。在平衡体系中，温度和化学位都是均一的。平衡状态是稳定状态，即它不随时间而变化。然而，不是一切稳定状态都是平衡状态，因为稳定状态可以有净物流或净能流。

状态的变化称为过程。绝热过程发生于环境对体系是绝热的情况；等温过程发生于等温情况；而等压过程发生于等压情况。

当过程在无限小的净推动力和无限小的速度下进行，则此过程为可逆的。在可逆过程中，体系中所有的状态均为平衡状态。可逆过

① 单位质量的容量性质也属于强度性质。——译注

程对实际过程而言，是一理想的、速度为零的极限值。而实际过程必定是在有限速度下发生的，一切实际过程均是不可逆的。

1.3 完整的和不完整的微分

在热力学中重要的量可分为两大类。一类包含与体系状态有联系的量，如密度、等温压缩系数和热容。这些量称为状态性质或状态函数，设其定值只与体系的状态有关，以完整的微分表示。另一类只与过程有关，如热和功，以不完整的微分表示。

第一、第二定律是关于某些与途径无关的状态函数的表达式。因为状态性质与途径无关，只需确定始态和终态，而这些始态和终态既可由直接观察法也可由间接推导法取得。结果使这些定律对于始态和终态间可能发生的任何过程都适用。本节我们专门讨论有关完整和不完整微分的数学问题。

当压力为 P ，体积变化无限小 dV 时，流体所作的机械功为 $p dV$ 。

从状态 1 到状态 2 变化的总功为 $\int_1^2 p dV$ ，可用 p - V 图（图 1-1）中 V_1

与 V_2 之间的面积来表示。积分值表示功，与 1 和 2 间发生的途径有关。没有特定的途径，则讨论的功也就没有意义。换言之，功不是一个完整的微分。

无限小量的功由 $\delta W = p dV$ 表示。在此式中，我们不认为 W 是 P 或 V 的函数，也不认为 δW 是这函数的微分。另一方面，就理想气体方程而言。

$$T = p\tilde{V}/R \quad (1-3)$$

式中， T 是 P 和 $\tilde{V}$ 的函数。 T 的微量变化表示为

$$dT = (p/R) d\tilde{V} + (\tilde{V}/R) dp$$

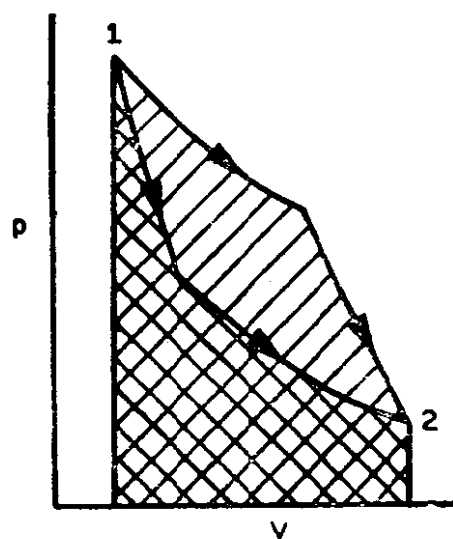


图 1-1 p - V 功

此为一完整微分。若

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \quad (1-4)$$

则我们称微分表达式： $M(x, y)dx + N(x, y)dy$ 为完整的微分。式(1-4)是函数 $f(x, y)$ 以(1-5)式存在的必要和充分条件，即为：

$$df = Mdx + Ndy \quad (1-5)$$

容易看出式(1-4)为式(1-5)成立的必要条件，因为：

$$M = \partial f / \partial x, \quad N = \frac{\partial f}{\partial y}$$

微分后得

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \quad (1-6)$$

若 f 以(1-7)式来表达，则式(1-4)是一充分条件。

$$f = \int Mdx + \int \left[N - \frac{\partial}{\partial y} \int Mdx \right] dy \quad (1-7)$$

若式(1-4)是正确的，则微分式(1-7)导致：

$$\frac{\partial f}{\partial x} = M \quad (1-8)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = N \quad (1-9)$$

我们已设 M ， N 和它们的第一阶偏导数在简单连系的积分范围内是连续的。

显然，将此用于检验，发现 pdV 是不完整的微分。我们将 pdV 表示为：

$$pdV = p dV + 0dT \quad (1-10)$$

在这式中 V 和 T 可充分地描述状态，但一般讲，

$$\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \neq \left[\frac{\partial 0}{\partial V} \right]_T \quad (1-11)$$

因此, $p dV$ 是不完整的微分。

在热力学中, 式 (1-5) 的函数 f 是一状态函数, 并决定于状态变量。结论是, 随同过程的状态函数数值的变化只与始态、终态有关, 它与变化过程中的详细情况无关。

按照Green理论^[1], 沿着封闭途径的线积分为:

$$\int_C (Mdx + Ndy) = - \int_R \int \left[\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} \right] dx dy \quad (1-12)$$

封闭途径

封闭途径内区域

若满足下列条件:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \quad (1-13)$$

则沿着封闭途径 $Mdx + Ndy$ 的线积分永远等于零。这样, 在图1-2中, 对任何两个研究的状态1、2, 我们能定出一个回路, 并得到:

$$\int_C (Mdx + Ndy) = \int_1^2 (Mdx + Ndy) + \int_2^1 (Mdx + Ndy) = 0$$

封闭途径 C_2 C_1

(1-14)

同样地, 得到:

$$\int_1^2 (Mdx + Ndy) + \int_2^1 (Mdx + Ndy) = 0 \quad (1-15)$$

C_3 C_1

$$\int_1^2 (Mdx + Ndy) + \int_2^1 (Mdx + Ndy) = 0 \quad (1-16)$$

C_4 C_1

对以上各式进行比较, 可得:

$$\int_1^2 (Mdx + Ndy) = \int_1^2 (Mdx + Ndy) = \int_1^2 (Mdx + Ndy)$$

C_2 C_3 C_4

(1-17)

表明积分与途径无关, 但与始态、终态有关。

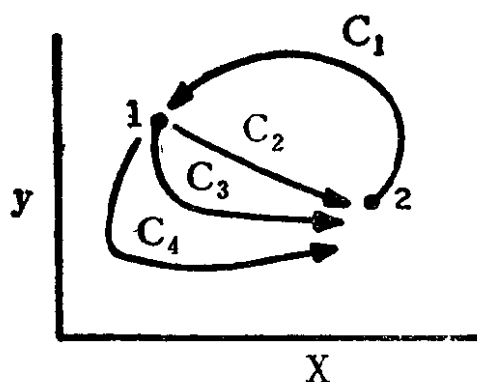


图 1-2 线积分的途径与方向

令 f 表示一状态函数，而

$$df = Mdx + Ndy \quad (1-18)$$

则：

$$\Delta f = f_2 - f_1 = \int_1^2 (Mdx + Ndy) \quad (1-19)$$

式中， C 代表连接状态 1 和 2 的任意途径。

我们通常用算符“ d ”表示完整的微分，例如 df ；而不完整的微分用算符“ δ ”表示，例如 δW 。我们用“ Δ ”表示状态函数的有限变化，但“ Δ ”不能与不完整微分诸如功和热用在一起。功的无限小量写成 δW ，有限量写为 W （而不是 ΔW ）。

例1 计算不完整的线积分。

计算线积分：

$$I = \int_{(0,0)}^{(1,1)} [(x^3 - y)dx + 2xydy]$$

设沿着途径 (1) $y=x$ ，(2) $y=x^2$ 。

解：

解的第一步是利用 x ， y 的途径函数关系，将被积函数完全以 x 或 y 表示。

解的第二步是与通常情况一样进行积分。

1. 因沿着途径 $y=x$ ，我们从被积函数中消去 y 而得：

$$\begin{aligned} I &= \int_0^1 (x^3 - x)dx + \int_0^1 2x^2dx \\ &= \left[\frac{x^4}{4} - \frac{x^2}{2} \right] \Big|_0^1 + \frac{2}{3}x^3 \Big|_0^1 \\ &= \frac{5}{12} \end{aligned}$$