

化工热力学

童景山主编

清华大学出版社

# 化工热力学

童景山 主编

童景山 高光华 刘裕品 编著

清华大学出版社

013.1

4

童景山 主编

# 化工热力学

童景山 高光华 刘裕品 编著

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

### 内 容 提 要

本书是大学化工热力学的教材。内容包括：热力学基本定律、流体的  $p$ - $V$ - $T$  关系和流体的热力学性质、气体的压缩和膨胀过程、热功转换过程及其热力学分析、液体溶液、流体相平衡和化学反应平衡。

本书除作大学化工类各专业的教科书外，也可供从事化学工业、石油化工、轻工、材料和热能动力的技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/童景山等编著. —北京：清华大学出版社，1994  
ISBN 7-302-01736-0

I. 化… II. 童… III. 化工-热力学 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 16488 号

出 版 者：清华大学出版社(北京清华大学校内，邮编 100084)

责任编辑：刘明华

印 刷 者：北京市海淀区清华园印刷厂

发 行 者：新华书店总店北京科技发行所

开 本：787×1092 1/16 印张：24.25 字数：570 千字

版 次：1995 年 6 月第 1 版 1995 年 6 月第 1 次印刷

书 号：ISBN 7-302-01736-0/O · 159

印 数：0001—4000

定 价：14.00 元

## 前 言

化工热力学日益受到化学工程工作者的重视,已成为化学工程学的分支学科之一,并列为高等院校化工类专业的必修课程。为了适应目前本科专业对化工热力学的教学需要,作者根据 10 多年的教学经验,在 1986 年编写的《化工热力学》讲义的基础上,编写了这本教科书。

在编写本书时,参考了国内外近年出版的有关教材和专著。本书内容上注重理论基础及其在工程中之应用;叙述上力求由浅入深,并注意各章节之间的衔接。近 10 多年来化工热力学在理论模型开发及应用电子计算机方面有重要进展。本书注重介绍在计算机中适用的各种解析型的热力学模型,并在各章和附录中列出常用的物性数据与图表。另外,在每章中安排了较多的例题,以便读者更深入地理解和掌握所学的内容。

全书共 9 章。绪论和第 1 章讲授热力学基本定律。第 2,3 章介绍流体及其混合物的容积性质及热力学性质,这是学习以后各章的基础。第 4,5 章讨论气体的压缩和膨胀过程以及热功转换过程。第 6 章是过程热力学分析,读者通过本章的学习,能够综合运用热力学的基本定律,分析一些较为典型的热力过程。第 7 章液体溶液,第 8 章流体相平衡和化学反应平衡,是为后续课程如分离工程、反应工程等的学习打基础的内容。

参加本书编写工作的有童景山、高光华和刘裕品,并由童景山担任主编。

本书的编写曾得到清华大学教务处和化工系领导的大力支持,本教研组全体同志给予很大的帮助,浙江大学化学系韩世钧教授和化工系刘伊芙老师也给予我们热情的鼓励和支持,在此一并深表谢意。

由于编者水平所限,书中错误和不妥之处,衷心希望读者给予批评指正,以便进一步修改。

编 者

1993 年 10 月于清华园

# 目 录

绪论	1
0.1 化工热力学的内容	1
0.2 名词、定义和基本概念	2
0.2.1 热力学体系	2
0.2.2 热力学变数	3
0.2.3 热力过程	3
0.2.4 热力学第零定律和温度	4
0.2.5 能、功和热	4
习题	5
参考文献	6
<b>1 章 热力学基本定律</b>	<b>7</b>
1.1 热力学第一定律	7
1.1.1 焦耳实验 内能	7
1.1.2 热力学第一定律的数学表达式	8
1.1.3 稳定流动过程	9
1.1.4 气体的基本热力过程	13
1.2 热力学第二定律	24
1.2.1 从热变功的实际意义	24
1.2.2 热力循环与热效率	25
1.2.3 卡诺循环与卡诺定理	26
1.2.4 热力学第二定律的数学表达式	27
1.2.5 熵变与不可逆性	29
习题	30
参考文献	33
<b>2 章 流体的 <math>p</math>-<math>V</math>-<math>T</math> 关系</b>	<b>34</b>
2.1 纯流体的 $p$ - $V$ - $T$ 性质	34
2.2 理想气体定律与维里方程	36
2.2.1 理想气体模型与理想气体定律	36
2.2.2 维里方程	37
2.2.3 实用的舍项维里方程	38

• II •

2.3	经验状态方程	40
2.3.1	立方型状态方程	41
2.3.2	多参数状态方程	51
2.4	对比态原理	54
2.4.1	对比态原理的提出	54
2.4.2	改良对比态原理	55
2.4.3	普遍化的真实气体状态方程	56
2.5	对比态关联	58
2.5.1	普遍化压缩因子图	58
2.5.2	Lydersen-Greenkorn-Hougen 对比态关联式	60
2.5.3	Pitzer 对比态关联式	61
2.5.4	Lee-Kesler 改进的 Pitzer 对比态关联式	61
2.5.5	极性物质的对比态关联式	64
2.6	液体的 $p$ - $V$ - $T$ 性质	65
2.6.1	饱和液体状态方程	65
2.6.2	压缩液体状态方程	67
2.6.3	普遍化关联式	68
2.6.4	结构加和法	69
2.7	真实气体混合物	72
2.7.1	Amagat 定律, Dalton 定律与普遍化压缩因子图联用	72
2.7.2	混合规则	75
2.7.3	混合物的虚拟临界参数	79
2.7.4	液体混合物的混合规则	84
	习题	86
	参考文献	89
<b>3</b>	<b>章 流体的热力学性质</b>	<b>91</b>
3.1	热力学关系	91
3.1.1	麦克斯韦(Maxwell)关系式	91
3.1.2	热力学函数的一阶导数间的普遍关系	92
3.2	热力学性质的计算	96
3.2.1	参比态的选择和理想气体的热力学性质	96
3.2.2	真实气体的热力学性质	97
3.2.3	普遍化热力学性质图	103
3.3	逸度与逸度系数的定义及其计算	110
3.3.1	逸度与逸度系数的定义	110
3.3.2	纯气体逸度的计算	111
3.3.3	逸度与温度和压力的关系	115

3.3.4	凝聚态物质的逸度	116
3.4	热力学图表	118
3.4.1	从实验数据制作热力学图表的方法与步骤	118
3.4.2	热力学图的形式	119
3.5	变组成体系的主要性质关系	120
3.5.1	开系的热力学关系式和化学位	120
3.5.2	偏摩尔性质	122
3.6	气体混合物的热力学性质	128
3.6.1	气体混合物的组分逸度	128
3.6.2	气体混合物的焓值计算	134
	习题	138
	参考文献	140
<b>4章</b>	<b>气体的压缩和膨胀过程</b>	<b>142</b>
4.1	压气机	142
4.1.1	单级往复式压气机	142
4.1.2	有余隙的往复式压气机	145
4.1.3	多级压气机	148
4.1.4	压气机的功率与效率	150
4.1.5	压气机的冷却	156
4.1.6	叶轮式压气机	157
4.2	喷管和扩压管的热力学分析	159
4.2.1	喷管	159
4.2.2	有摩擦的流动	161
4.2.3	扩压管	162
4.3	喷射器	163
	习题	166
	参考文献	168
<b>5章</b>	<b>热功转换过程</b>	<b>169</b>
5.1	动力装置循环	169
5.1.1	蒸汽动力装置循环	169
5.1.2	燃气轮机动力装置循环	175
5.1.3	蒸汽-燃气联合装置循环	177
5.2	节流膨胀与做功膨胀	179
5.2.1	节流膨胀过程	179
5.2.2	做外功的等熵膨胀过程	182
5.3	制冷装置循环	183

5.3.1	蒸汽压缩制冷循环	183
5.3.2	制冷剂的选择	187
5.3.3	载冷剂的选用	187
5.3.4	冷冻能力的比较	189
5.4	分级压缩制冷及复迭式制冷	192
5.4.1	分级压缩制冷循环	193
5.4.2	复迭式制冷循环	194
5.5	其它形式的制冷装置	195
5.5.1	蒸汽喷射式制冷循环	195
5.5.2	吸收式制冷循环	195
5.6	热泵原理与热能的综合利用	197
5.7	气体的液化	198
5.7.1	简单林德冷冻装置循环	199
5.7.2	Heylandt 冷冻装置循环	201
	习题	204
	参考文献	206
<b>6 章</b>	<b>过程热力学分析</b>	<b>208</b>
6.1	理想功	208
6.2	损失功	210
6.3	稳定流动过程的热力学分析	212
6.3.1	过程热力学分析的表达式	212
6.3.2	有效能	216
6.4	分离过程功	221
	习题	223
	参考文献	224
<b>7 章</b>	<b>液体溶液</b>	<b>225</b>
7.1	溶液的热力学基本关系式	225
7.1.1	理想溶液	225
7.1.2	非理想溶液,活度与活度系数	228
7.1.3	超额性质,Gibbs-Duhem 方程	229
7.2	二元体系液相活度系数	232
7.2.1	Scatchard-Hildebrand 正规溶液方程	232
7.2.2	Wohl 方程	233
7.2.3	Flory-Huggins 无热溶液方程	235
7.2.4	Wilson 方程	235
7.2.5	Renon-Prausnitz 的 NRTL 方程	237



7.2.6	UNIQUAC 模型(通用似化学模型)	239
7.3	多元体系液相活度系数关联式	241
7.3.1	Scatchard-Hildebrand 方程	242
7.3.2	Wilson 方程	242
7.3.3	NRTL 方程	245
7.3.4	UNIQUAC 方程	245
7.3.5	基团贡献模型	246
7.4	无限稀释活度系数与端值的确定方法	250
7.4.1	确定无限稀释活度系数的方法	250
7.4.2	端值的确定方法	263
	习题	266
	参考文献	268
<b>8 章</b>	<b>相平衡和化学平衡</b>	<b>269</b>
8.1	相平衡的热力学基础	269
8.1.1	相平衡的判据	269
8.1.2	相律	270
8.2	互溶系的汽-液平衡	271
8.2.1	汽液平衡相图	271
8.2.2	互溶系汽-液平衡方程	274
8.2.3	理想低压体系的汽-液平衡计算	276
8.2.4	一般中低压体系的汽-液平衡计算	277
8.3	高压汽-液平衡计算	280
8.3.1	Chao-Seader 法计算高压汽-液平衡	285
8.3.2	状态方程法计算汽-液平衡	288
8.4	汽-液平衡数据的热力学检验	292
8.4.1	应用活度系数表示的 Gibbs-Duhem 方程	292
8.4.2	热力学同一性校验的定性描述	293
8.4.3	恒温汽-液平衡数据的热力学同一性校验	295
8.4.4	恒压汽-液平衡数据的热力学同一性校验	298
8.5	气液平衡——气体在液体中的溶解度	300
8.5.1	Henry 定律及其适用范围	300
8.5.2	高压下的气体溶解度——修正的 Henry 定律	300
8.5.3	气体溶解度的推算法	301
8.6	液-液平衡	306
8.6.1	液-液平衡体系的热力学	306
8.6.2	从液液互溶度求有关方程中的配偶参数	311
8.7	升华平衡和在超临界流体中固体(或液体)的溶解度	313

8.7.1	升华平衡.....	313
8.7.2	在超临界流体中固体(或液体)的溶解度.....	315
8.8	化学反应平衡 .....	319
8.8.1	化学平衡的判据与化学平衡常数.....	319
8.8.2	对气体反应的应用.....	320
8.8.3	多个反应的平衡.....	320
	习题.....	324
	参考文献.....	326
<b>附录</b>	.....	<b>327</b>
附录 I	单位换算表.....	327
附录 II	纯物质的特性常数.....	327
附录 III	流体的普遍化数据.....	331
附录 IV	液体对比密度和 $T_r, P_r, Z_c$ 之间的关系 .....	345
附录 V	UNIFAC 模型基团参数 .....	351
附录 VI	水蒸气表和氨、F-12 以及空气的 T-S 图 .....	360
	主要符号表.....	371
	主要参考文献.....	375

## 0.1 化工热力学的内容

热力学是以热力学第一、第二定律为基础,经过严密的逻辑推理导出的热力学结论,没有任何假想成分,结论绝对可靠,因而被物理学家、化学家和工程师广泛使用。在化学工业的生产科学实验中有大量的问题需要解决,既有化学问题,又有工程问题,所以化工热力学也就应运而生。化工热力学实际上是化学热力学和工程热力学组合而成的一门学科,它是热力学的分支也是化学工程学的主要分支之一。近二三十年来化学工业的高速发展,使这门学科的地位日益显著。化学工程师首先要处理大量的物质,据统计,现已有 10 万种以上的无机物和近 400 万种有机化合物,这里尚未把数不尽的混合物计算在内。且就热力学性质而论,现已研究得十分透彻的元素和化合物只有 100 种左右。除了测定必要的数据之外,物质热力学性质的估算、流体状态方程式的研究以及普遍化方法求算热力学函数就成为化工热力学的基础工作了。在化工生产的许多单元操作如反应、蒸馏、吸收、萃取以及物质传递中,温度和压力的变化范围是如此宽广,处理的流体有的是强极性的,有的是氢键缔合的,因而使得化学工程师不能再囿于理想气体和理想溶液的狭隘范畴进行简单的计算,而必须置于实际的生产过程中,对真实系统作出精确的定量描述以满足化工过程的开发、研究和设计的需要。在分子间的作用力效应尚未完全搞清楚之前,不得不借用经验或半经验方法。这些正是化工热力学的方法之一。此外,对于绝大多数实际研究的体系,直接测定的实验数据往往是不完整的,因此如何利用有限的实验数据来预测整个体系的性质,这也是化工热力学面临的任务,需要利用化工热力学中有关平衡性质的理论来对体系的性质进行关联推断。而且,对一研究体系,虽有很多实验数据可以查得,但对其组成、压力和温度等变化的影响没有整理分析的话,这些数据也还是难以采用的,例如查阅到五套醋酸-水体系的汽液平衡数据,在设计中究竟采用哪一套呢,这不能凭个人的好恶而加以取舍,只能依热力学一致性的理论来校验,从而对汽液平衡数据作出评价以便从中挑选。

近 20 年来,随着化工装置的大型化,化工工艺设计及操作分析也向着定量研究的前景发展,需借助电子计算机对复杂的工艺流程进行模拟计算,这就不可避免要对真实体系提出可靠的平衡热力学数学模型,以适应化学工程系统的模拟计算。近年来计算机科学的蓬勃发展已将繁复的热力学计算变为可能,新的计算工具引进了新的观点、新的方法和新的理论,从而促进了化工热力学理论的发展。在许多化工设计程序中,热力学的计算可占计算机时间的 50% 以上,有的甚至可高达 80%,可见化工热力学在化学工程学科中举足轻重的地位。

自从 1944 年 B. F. Dodge<sup>[1]</sup>撰写了“化工热力学”教科书以后,国内外这方面的研究不

断深入,教学工作也颇有成效,目前,化工热力学不仅是大学生的必修课,也是研究生的必修课。化工热力学已成为化学工程学的主要分支学科之一,化工热力学与化学工程其它分支学科的关系就如基石与高层建筑的关系,见图 0-1 中所示。

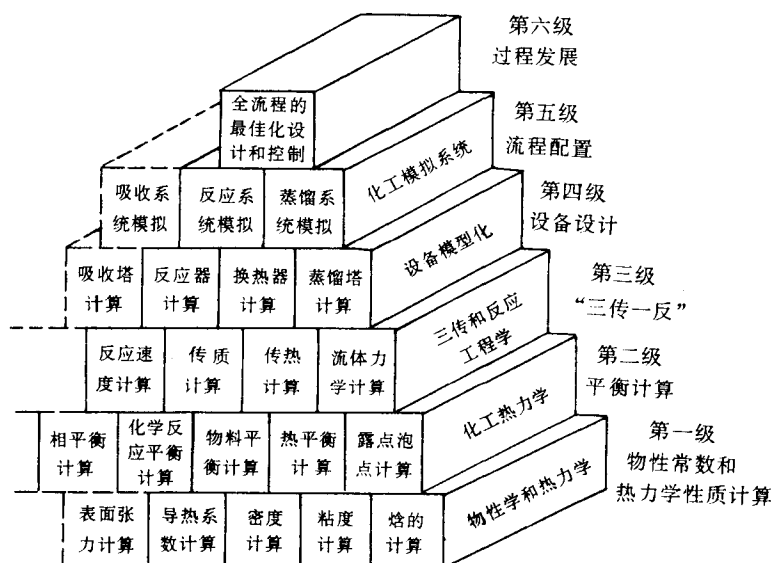


图 0-1 化工热力学和其它化学工程分支学科的关系

经典热力学处理问题时采取宏观的方法,不需要知道体系内部的粒子结构和变化的细节,只要知道体系的初态和终态就可进行热力学状态函数的计算,而统计热力学通过正则配分函数把大量粒子构成的体系的微观运动和宏观行为联系起来,从而能定量地预算物质的热力学性质。遗憾的是,目前统计热力学只能计算近乎理想体系的性质,尚不能解决化学工业中常见的非理想体系。随着科学技术的迅速发展,越来越多地要求从微观角度来讨论和计算宏观性质,出现了分子热力学(或称应用统计热力学)。它克服了经典热力学和统计热力学的某种局限,在经典热力学的基础上,依靠分子物理和统计热力学的方法来考虑、关联和计算物质的行为和性质。现在这方面已取得不少成功,早在 1969 年就出版了专著<sup>[2]</sup>。应该说,分子热力学仍属技术科学的范畴,乃是化工热力学发展的新方向,必须引起足够的注意。

## 0.2 名词、定义和基本概念

下面列出一些在热力学中常见的名词和定义,供自学和复习之用。

### 0.2.1 热力学体系

为了明确分析的对象,我们将所研究的一部分物质或空间与其余的物质或空间划分

开来(可以是实际的,也可以是想象的)。这部分被划定的研究对象就叫做体系,其余的部分叫做环境。体系和环境之间由界面分开。热力学体系可分为三种:

(1) 孤立体系

此种体系与环境之间没有任何物质或能量的交换,它们不受环境改变的影响。

(2) 闭系

体系与环境之间只有能量而无物质的交换,但是这并不意味着体系不能因有化学反应发生而改变其组成。

(3) 开系

体系与环境之间可以有能量和物质的交换。这种交换可通过多孔壁、相界面或想象中的几何表面来进行。

应该注意,这种分类是人为的,其目的只是为了便于处理,而不是这些体系本身有什么本质的不同。

## 0.2.2 热力学变数

若已知一个体系内所有组成分子的详细情况,如它们的内部结构、运动的类型和分布以及分子间相互作用等,就知道了这个体系的微观状态,则由统计热力学的计算就可了解该体系的宏观性质。然而在经典热力学中却采取相反的办法,即用体系的宏观性质来规定其状态,如体积、压力、温度、焓、熵、内能等。这些都可称为热力学变数,它们可分为两类:

(1) 强度性质(或称内含性质)

如密度、压力、温度、摩尔内能等。这些性质不具有加和性,其数值取决于体系自身的特性,与体系的质量无关。在数学上,强度性质  $I$  是各组分质量  $m$  的零阶齐次函数,可表示为

$$I(T, p, m_1, m_2 \cdots) = I(T, p, \lambda m_1, \lambda m_2 \cdots)$$

(2) 广度性质(或称外延性质)

如体积、熵、内能、焓等。这些性质在一定条件下有加和性,整个体系的性质乃为其组成物质的此种性质之和。更广泛而确切地说,广度性质和物质的量直接有关,即使在状态不变时也是如此。在数学上,广度性质  $E$  是各组分质量  $m$  的一阶齐次函数,表示为

$$\lambda E(T, p, m_1, m_2 \cdots) = E(T, p, \lambda m_1, \lambda m_2 \cdots)$$

式中  $\lambda$  是一个正数,不一定等于 1。

## 0.2.3 热力过程

状态的变化称为过程。过程既可以按可逆程度分类,也可以按某种状态变数,如以温度、压力来分类:

(1) 可逆与不可逆过程

热力学的许多问题都是研究可逆过程的。可逆过程是一个理想的状态变化过程。设一个热力学体系以 AB 过程从一个初态 A 变化到一个终态 B,同时与该体系有关的各个

物体(或称环境)也发生了变化,假如使这个体系沿着相反的过程 BA 回到原状态而与它有关的各物体也都能回到原状态,那么原来的 AB 过程就叫做可逆过程。这是可逆过程的最普遍定义。

当过程在无限小的推动力和无限小的速度下即无限缓慢进行时,则此过程是可逆的。可逆过程在理论上对实际工作是有指导意义的,这在第 5,6 章中将进一步讨论。

如果状态发生变化以后,体系在不引起环境变化的条件下不能够返回它的初态,则这种变化称之为不可逆过程。凡是自然发生的过程都是不可逆过程,例如有温差的传热,没有对外力平衡的膨胀和摩擦生热等过程都是不可逆的。在工程实际中由于过程的不可逆性的存在,会使可用功有所损失。不可逆性愈大,损失功也愈大,因此为了减小损失,提高工效,必须尽可能克服过程的不可逆性。

#### (2) 各种热力过程

在热力学研究中,必须区分各种基本过程。若一个体系在一种特定条件下经受变化,如在恒温、恒压、恒容和与环境间无热量传递等条件下进行,则它们分别称为等温过程、等压过程、等容过程和绝热过程等。

### 0.2.4 热力学第零定律和温度

热力学第零定律是关于温度的。温度是一个重要的概念,它反映了人们对冷热的感觉。但是精确地讨论这个概念当然不能凭感觉,温度计的发明使我们得以对温度进行精确的测定。经验证明,若两个物体分别和第三个物体达到热平衡,则这两个物体相互也处于热平衡,处于热平衡的所有物体具有相同的温度。这个重要的科学事实乃是一切测量温度方法的基础,因为极其重要,故将它称为热力学第零定律,据此,才可以用温度计来测量各种不同物体的温度。

热力学温度的国际单位是开尔文(K),此外,在工程中还常使用摄氏温标( $^{\circ}\text{C}$ )。这两种温标的关系如下:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.16$$

### 0.2.5 能、功和热

#### (1) 能

能是一个基本概念。一切物质都具有能。我们把能定义为做功的能力。能量既不能创造,也不会消灭。如果把一个体系和其环境隔离开来,那么,该体系的能量是不变的。对于任何体系而言,输入的能量和输出的能量之差等于该体系内贮存能的改变。体系的内能指除位能和动能以外的所有形式的能,它代表微观能的形式,如和分子移动、分子转动、分子振动和分子结合等有关的能。无法测定内能的绝对值,只能确定它的变化。内能的符号是  $U$ 。位能的概念与物理学中学到的相似,在热力学中所指的是重力位能。动能的概念和力学中学到的相似。为了方便起见,假设地球的速度为零,测量物体的速度是相对地球而言的。能的国际制单位是焦耳(J)。

## (2) 功

由于存在着除温度以外的其它的位梯度,如压差,在体系与环境间传递着的能,称为功。在热力学中可按做功的方式,分成各种形式的功,见表 0-1。凡是为了改变体系宏观状态所做的功均称为外功。而体系中的一部分对另一部分做的功,如当气体膨胀时,分子间的距离增大,为了克服分子间的吸引力,需要做功,由于这种功只影响微观状态,故称为内功。除非特别指明,热力学中所讨论的一般都是外功。

表 0-1 功的种类

类 别	强度性质	广度性质	可 逆 功
机械功	$p$ (压力)	$V$ (体积)	$\int p dv$
电 功	$E$ (电压)	$C$ (电量)	$\int E dc$
化学功	$\mu$ (化学位)	$m$ (质量)	$\int \mu dm$
表面功	$\gamma$ (表面张力)	$\sigma$ (表面积)	$\int \gamma d\sigma$
磁 功	$H$ (磁强)	$\delta$ (磁容量)	$\int H d\delta$

功的符号必须明确规定。本书中以体系所失的功(对环境做功)为正值,以体系所得的功(环境对体系做功)为负值。功不是体系的性质,即不是状态函数,而是与体系所经历的过程有关。在国际单位制中功的单位也是焦耳(J)。

## (3) 热

从经验知道,一个热的物体和一个冷的物体相接触,冷的变热了,热的变冷了,说明在它们之间有某种东西在相互传递着。这种由于存在着温度梯度,在体系与环境间传递着的能叫做热。这是个古老的定义,也是现在热力学中常用的定义。

关于热的一个最重要的观察结果是它常常自发地从较高的温度流向较低的温度。因此可以得出温度为热传递的推动力的概念。更确切地说,从一物体到另一物体的传热速率与这两个物体间的温差成比例。在热力学上应该指出、热是不能贮存在物体之内,而只能作为一种在物体之间转移的能量形式。当热加到某体系后,其贮存的不是热,而是增加了该体系的内能。

热与功一样,也有符号问题,在本书中体系吸热取正值,放热取负值。热不是一个状态函数,而是与过程有关。在国际单位制中,热也用焦耳(J)表示。有关内能,热和功的计算将在第一章中详细论述。

## 习 题

0-1 一台普通家用电冰箱放在一间关闭的绝热房间内。试就冰箱的门关着和冰箱的门开着两种情况,分析房间内的平均温度变化。

0-2 试举出两种机械不可逆过程和两种化学不可逆过程,并从热力学的角度来说明它们的确是不可逆的。

0-3 可逆过程在实际中是做不到的,但为什么要研究?有什么理论上的意义和现实意义?

0-4 为什么在热力学中十分重视状态函数的讨论?并举例说明。

0-5 现有一杯加盖的饱和盐水,一个恒容、绝热、不透光、不导电的箱子和一个恒温槽,请以不同的组合构成闭系、开系和孤立体系。

0-6 设有 1mol 的理想气体在恒压下膨胀,其温度自  $T_1$  改变到  $T_2$ ,试证明气体所做的功与压力无关。

## 参 考 文 献

1. Dodge B F. Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill, 1944
2. Prausnitz J M. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, 1969
3. Bett K E. et al. Thermodynamics for Chemical Engineers. MIT Press, 1975
4. Chao K C and Greenkom R A. Thermodynamics of Fluids, An Introduction to Equilibrium Theory. Marcel Dekker, 1975



## 1.1 热力学第一定律

### 1.1.1 焦耳实验 内能

从 1840 年到 1878 年焦耳对热与功的性质作了许多精确的实验,这些实验是了解能量概念的基础,因而也是理解热力学第一定律的基础。

焦耳实验的主要部件非常简单,但是他竭力使测量的数据准确。在一系列有名的实验中,他把所计量的水放在一个绝热的容器内,并用一个旋转搅拌器进行搅拌,精确测量搅拌器对水所做的功,并细心注意水的温度变化。实验发现,要使单位质量的水通过搅拌温度升高一度,则需要一定量的功。当时焦耳的实验结果是 1lb 水温度升高 1°F 需要 772ft · lb 的功。以后又有更精确的实验测定热功当量,其中比较重要的实验可参看早期的教科书。最后的精确结果为  $1\text{cal} = 4.1840\text{J}$ 。当水以此种方式升高温度以后,再使之与一较冷的物体接触,通过热传递把热传出去,则水温仍然可以恢复到其初始状态。这样,焦耳通过实验把热和功之间的定量关系揭示出来了。因此,热是一种形式的能量,实际上焦耳实验很好的说明了热力学第一定律的本质。

在焦耳所进行的实验中,能量以功的形式加入到水中,表现为水的温度升高,又以热的形式传给和容器相接触的冷物体。由此人们自然会联想到,能量加进水中或从水中传出时,将使水的“内能”增加或减少。

物质的内能不包括它作为整体所处的位置及运动时所具有的位能和动能,而是指构成此物质的分子的能量。任何物质的分子均被认为处于不断的运动中,因此这些分子不仅具有移动的动能,而且往往还具有转动的和振动的动能(单原子物质除外)。当给物质加热时,物质的分子运动强度增加,其内能因此增加。对一物质做功,也会产生同样的效果,正如焦耳所证实的那样。

除动能以外,任何物质的分子都具有位能,这是由于分子之间存在着相互作用力的缘故,分子是由原子组成的,原子间有键能。原子又有电子和原子核,它们都具有内能,现在还不可能确定物质的全部内能,因此内能的绝对值是不知道的,但是,这在热力学分析中也不是缺点,因为所需要的是内能的变化,而不是内能的绝对值。

以上所述的这些形式的能量统称之为内能,以区别于物质整体由于所处位置或宏观运动而具有的位能及外动能。