

美] J. M. 史密斯 H. C. 范奈司 著

化工热力学导论

第三版

化学工业出版社

本书是从化学工程的角度对热力学的论述。全书共分十三章。前五章主要介绍了本学科的基本内容，如热力学第一、二定律；流体的容量性质；热效应等。在此基础上，第六至第九章论述了流体的热力学性质；均相混合物的热力学性质；相平衡及化学反应平衡。第十章专门研究流体过程热力学。并在第十一章专门讨论在动力生产与冷冻过程最有效的利用能源问题。最后一章是在热力学基本理论的基础上讨论实际过程的热力学分析。

本书由苏裕光译第二、七、十、十一、十二、十三章，江礼科译第一、三、四、五、六章，王建华译第八、九章，并经谢秉仁教授校订。

本书理论概念严谨、观点明确，适用于化工及有关大专院校师生，亦可供化工有关部门科研、设计及生产技术人员参考。

J. M. Smith H. C. Van Ness
**INTRODUCTION TO CHEMICAL
ENGINEERING THERMODYNAMICS**

Third Edition

McGraw-Hill Book Company 1975

化工热力学导论

第三版

苏裕光 江礼科 王建华 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 787×1092¹/₁₆ 印张 27 1/4 字数 688 千字 印数 1-9,000

1982年11月北京第1版 1982年11月北京第1次印刷

统一书号 15063·3319 定价 2.80元

前 言

本教科书的目的，是从化学工程的角度对热力学作初步的论述。我们尽量使其内容做到既易为一般大学生所接受，同时又保持其正确的热力学分析的严谨性。

所以为化工人员编写专门的教材，其理由和过去二十五年发行的前两版没有什么不同。不管哪个学科，所应用的热力学原理都是相同的。不过，如果能利用学生对所选学的一门工程学科分支的兴趣的话，就有可能更有效地讲授这些抽象的原理。因此，讲解种种应用，说明热力学在化学工程上是用得上的，不仅能够激发学生的兴趣，而且还能达到更好地理解基本原理的目的。

书中的前两章介绍基本定义和第一定律在非流动过程与稳定流动过程中的应用。第三章和第四章讨论流体的压力-体积-温度性质和某些热效应，以便尽早地将第一定律应用到重要的工程问题上去。第二定律及其某些应用则在第五章讨论。前五章叙述了本学科的基础内容，因此在第六章和第七章便可以综合讲授纯流体和流体混合物的热力学性质。这些内容是运用热力学解决化工领域所特有的相平衡、化学平衡问题所必不可少的。后两类课题在第八章和第九章内详细阐述。最后四章的内容很少涉及化学方面的问题。但是，流体力学却是任何一个化学工程师的知识领域中的一个组成部分，因而在第十章将专门研究流动过程的热力学。在第十一章和第十二章中，我们将讨论动力的产生与冷冻过程，这是最有效利用有限能源至关紧要的论题。最后，在第十三章将讨论实际过程的热力学分析。这些内容与能量利用有关，并对热力学许多实践课题进行了评述。

虽然这本书包括了很多基本内容，但的确是相当全面的。因此，通过适当的选择章节，它可在大学二、三年级的各种课程中使用。同时，也可作为在实践部门工作的化学工程师的参考资料。

自从这本教科书的前两版发行以来，我们收到了许多教师和学生的有益的意见和批评，在此表示感谢。我们特别感谢 M. M. Abbott 教授，他阅读了第三版主要修改部分，并提出了许多建设性的意见。

J. M. 史密斯

H. C. 范奈司

符号一览表

A	面积	M	Mach 准数
A	自由能 = $U - TS$	m	质量
a	加速度	N	化学物质数
a	活度	n	摩尔数
a_i	纯 i 的活度	P	压力
\hat{a}_i	溶液中组分 i 的活度	P_c	临界压力
B	第二维里系数	P_r	对比压力
C_p	定压热容	P_i	组分 i 的分压 $\equiv y_i P$
C_v	定容热容	P^{sat}	蒸气压
D	直径	Q	热量
E	能(一般)	R	通用气体常数
E_k	动能	r	独立反应数
E_p	势能	S	熵
F	力	$\Delta S'$	剩余熵 $\equiv S' - S$
F	摩擦阻力	T	绝对温度, (K)或(R)
F	自由度	T_c	临界温度
f	摩擦因子	T_r	对比温度
f	混合物的逸度	T_0	环境温度
f_i	纯 i 的逸度	t	温度, ($^{\circ}\text{C}$)或($^{\circ}\text{F}$)
\hat{f}_i	溶液中组分 i 的逸度	t	时间
G	质量速度	U	内能
G	自由焓 = $H - TS$	u	速度
ΔG°	标准自由焓变化	V	体积
ΔG_r°	标准生成自由焓变化	V'	控制体积
g	重力加速度	V_c	临界体积
g_c	因次常数 = $1(\text{kg})(\text{m})/(\text{N})(\text{s})^2$ 或 32.1740 $(\text{lbm})(\text{ft})/(\text{lb}_f)(\text{s})^2$	V_r	对比体积
H	焓 = $U + PV$	$\Delta V'$	剩余体积 $\equiv V' - V$
$\Delta H'$	剩余焓 $\equiv H' - H$	W	功
ΔH°	标准焓变化	W_s	流动过程的轴功
ΔH_r°	标准生成热	x	品质
ΔH_c°	标准燃烧热	x_i	组分 i (一般)以及液相中组分 i (特殊)的摩尔分率
K_i	相平衡的 $K = y_i/x_i$	y_i	气相或汽相中组分 i 的摩尔分率
K	化学平衡常数	Z	压缩因子 = PV/RT
k	亨利定律常数	Z_c	临界压缩因子 = $P_c V_c/RT_c$
L	长度	z	基准面以上高度
l	位移	α	相对挥发度
M	分子量	β	体积膨胀系数
M	热力学广度性质(一般)	γ	热容比 = C_p/C_v

γ_i	活度系数 = $\hat{f}_i/x_i f_i^\circ$	π	相数
Δ	表示某一差值, 终始差值, 混合或反应的某一性质变化	ρ	密度
ϵ	反应进度	ρ_c	临界密度
η	效率	ρ_r	对比密度
η	焦耳-汤姆逊系数	τ	切应力
κ	等温压缩系数	ϕ	混合物的逸度系数 = f/P
μ	粘度	ϕ_i	纯 i 的逸度系数 = f_i/P
μ_i	组分 i 的化学位 = \bar{G}_i	$\hat{\phi}_i$	组分 i 的逸度系数 = $\hat{f}_i/y_i P$
ν_i	物质 i 的化学计量数	ω	偏心因子

注

- 1 $^\circ$ 用作上标表示标准态
- 2 $'$ 撇号表示理想气体状态
- 3 $-$ 上横号, 表示偏摩尔性质
- 4 $'$ 用作上标表示广度性质的总值, 以区别于一摩尔或单位质量的值
- 5 $^{\#}$ 用作上标表示一种过剩性质
- 6 id 用作上标表示理想溶液的一种性质

目 录

前言	
符号一览表	
第一章 引言 1	
1-1 热力学的范围	1
1-2 基本量	1
1-3 时间	1
1-4 长度	2
1-5 质量	2
1-6 力	2
1-7 温度	3
1-8 辅助量	6
1-9 容积	6
1-10 压力.....	6
1-11 功.....	8
1-12 能.....	8
1-13 热.....	12
第二章 第一定律和其他基本概念15	
2-1 焦耳实验	15
2-2 内能	15
2-3 热力学第一定律的表达式	15
2-4 热力学状态和状态函数	17
2-5 焓	20
2-6 稳定流动过程	21
2-7 平衡	25
2-8 相律	26
2-9 可逆过程	27
2-10 热容和比热.....	32
第三章 纯流体的容量性质38	
3-1 纯物质的 PVT 性质	38
3-2 维里方程	41
3-3 理想气体	43
3-4 维里方程的应用	53
3-5 三次物态方程	54
3-6 普遍化关系及偏心因子	56
3-7 液性的性质	62
第四章 热效应69	
4-1 气体热容和温度的关系	69
4-2 固体和液体的热容	74
4-3 纯物质的相变热效应	77
4-4 标准反应热	78
4-5 标准生成热	79
4-6 标准燃烧热	82
4-7 温度对标准反应热的影响	83
4-8 工业反应的热效应	85
第五章 热力学第二定律96	
5-1 第二定律的表述	96
5-2 热机	97
5-3 热力学温标	98
5-4 理想气体温标	100
5-5 熵的概念	101
5-6 第二定律的限制与实际过程	103
5-7 熵变与不可逆性	104
5-8 熵的微观(统计热力学)解释	107
5-9 热力学第三定律	109
第六章 流体的热力学性质 114	
6-1 热力学性质间的关系	114
6-2 单相系统的热力学性质	116
6-3 两相系统	125
6-4 各种类型的热力学图	127
6-5 热力学性质表	129
6-6 气体热力学性质的普遍化关系	130
第七章 均相混合物的热力学性质 145	
7-1 可变组成体系的性质关系	145
7-2 偏摩尔性质	146
7-3 逸度和逸度系数	154
7-4 理想溶液的逸度、标准态	164
7-5 混合性质变化、活度	167
7-6 混合过程的热效应	172
7-7 过剩性质、活度系数	181
7-8 气体混合物	185
第八章 相平衡 200	
8-1 平衡的性质	200
8-2 平衡的判据	200
8-3 相律·杜亥姆(Duhem)定理.....	203
8-4 汽-液平衡·基本问题·理想化.....	204
8-5 互溶体系的相图	208
8-6 互溶体系汽-液平衡计算.....	214
8-7 由实验数据求活度系数	226

8-8	Gibbs-Duhem 方程·共存方程·		11-4	狄塞尔(Diesel)内燃机	341
	稳定性	236	11-5	燃气轮机动力装置	342
8-9	液相有限互溶体系	244	11-6	喷气发动机、喷射推进循环	345
第九章	化学反应平衡	257	11-7	火箭发动机	346
9-1	反应进度	257	第十二章	冷冻和液化	349
9-2	平衡判据在化学反应中的应用	262	12-1	卡诺冷冻循环	349
9-3	标准自由焓变化与平衡常数	262	12-2	空气冷冻循环	350
9-4	温度对平衡常数的影响	265	12-3	蒸汽压缩循环	351
9-5	平衡常数的计算	267	12-4	各种冷冻循环的比较	353
9-6	平衡常数与组成的关系	272	12-5	冷冻剂的选择	354
9-7	单一反应平衡转化率的计算	275	12-6	吸收冷冻	361
9-8	反应系统的相律与 Duhem 定理	284	12-7	热泵	365
9-9	多个反应的平衡	287	12-8	液化过程	366
第十章	流动过程热力学	301	第十三章	过程的热力学分析	372
10-1	基本方程式	301	13-1	理想功的计算	372
10-2	管内流动	310	13-2	损失功	375
10-3	管内流动的最大速度	315	13-3	稳定流动过程的热力学分析	377
10-4	计量和节流过程	316	附录 A	换算因子	386
10-5	喷嘴	318	附录 B	临界常数和偏心因子	386
10-6	压缩机	322	附录 C	蒸汽表	389
10-7	喷射泵	326	附录 D	第七章增补	416
10-8	高速条件下的温度测量	327	D-1	偏摩尔性质方程	416
第十一章	用动力循环使热转变为功	334	D-2	溶液的逸度及其与组分逸度的关系	417
11-1	蒸汽循环: 蒸汽动力装置	334	D-3	自由焓普遍方程与相关函数	419
11-2	蒸汽动力装置循环的分析	336	D-4	以 T, V 为自变量的方程	423
11-3	内燃机	339	D-5	活度系数与标准态选择的关系	425

第一章 引言

1-1 热力学的范围

热力学这个词的意思是指热功率，或从热产生的功率。但是，对热力学意义的这种限制早已消失。从广义来讲，热力学是研究各种类型的能从一种形式转变为另一种形式的科学。所有的这样转变所必须遵从的一般限制，通称为热力学第一定律和热力学第二定律。这些定律都不能从数学意义上来证明，相反，它们的正确性是建筑在经验上的。

热力学的重要性在于这些定律及其伴随的某些定义都给出了数学的表达式。从而导出了一套相互关联的方程式，由这些方程式可以导出范围极广泛的实际结果和结论。物理学家、化学家和工程师都利用热力学这一事实说明，它是一种具有普遍适用性的科学。它的基本原理在任何情况下都是相同的，但应用则不同。化学工程师必须处理特别广泛的各种问题，最重要的是确定许多物理和化学过程中所需要的热和功，确定化学反应以及不同相间传递化学物质的平衡条件。

首先必须弄清楚对热力学方法的限制。就热力学本身来说，不能计算物理过程或化学过程的速率。速率与推动力和阻力都有关。推动力虽然是热力学变量，但阻力则不是。此外，热力学并不研究物理过程或化学过程的机理。

在热力学的有效应用上，有时由于缺乏足够的数据而实际上受到了限制。热力学分析数值结果的准确度，只能与所使用数据的准确度相适应。化学工程师要处理大量的化学物质，而且往往又是混合物，已知适合的数据却又相当少。因此，化学工程师必须学会在只能利用不充分的数据条件下来估计结果。

虽然有这些限制，但从根据两个基本定律得到的许多各种各样的结论来看，热力学是一门卓越的科学。其余的部分不是定义就是推论。因此，为了运用热力学方法，必须培养我们根据精确定义从一个推论出发，逻辑推理到另一个推论的能力。所以，本章的其余部分，以及下一章的大部分都将叙述这类定义。

1-2 基本量

通过感官而确认的一系列基本的或朴素的概念，是形成一切物理度的基础。它们之中可以作为基本度量的有时间、长度、质量、力和温度。每一种基本度量都必须建立起一种将其大小分成特定单位的适宜的度量标度。全世界都公认的标准是国际单位制(SI, 系 Systeme International 的缩写字)，它是经国际计量委员会推荐而由国际计量大会制定的单位制。其他的单位制，例如英制，都可以通过固定的换算系数与 SI 单位制关联起来。

1-3 时间

时间 t 的基本单位是秒，用符号 s 表示。1967 年以前，它是以前地球运动为基准而定义的。现在的定义则采用原子标准，以铯 133 的一个不变的性质为基准。

1-4 长 度

长度 L 的基本单位是米, 用符号 m 表示。它是根据氪 86 的橙红色光的波长定义的。英制单位为英尺(ft), 定义为 $0.304(m)$ 。

1-5 质 量

质量 m 的基本单位是千克, 用符号(kg)表示。原始的标准为保存在法国巴黎附近萨夫勒国际计量局的铂铱合金圆柱体。在英制中, 磅质量(lb_m)定义为 $0.45359237(kg)$ 。

应当懂得质量是物质质量的量度。然而质量却与重量有关, 这两个术语必须加以区别, 重量指的是作用于质量的重力。在特定的位置, 重量和质量成比例, 但其比例因子则因地而异。虽然物体的重量因地而异, 但它的质量却保持不变。

1-6 力

力 F 的基本单位是牛顿, 用符号(N)表示。它是作用于 1 千克质量而产生每秒每秒 1 米加速度的力。这个定义是以牛顿第二运动定律为根据的, 它表明力 F 与质量 m 和加速度 a 的乘积成比例:

$$F = \frac{ma}{g_c} \quad (1-1)$$

$1/g_c$ 即为比例常数。方程式(1-1)给出了四个基本量——时间、长度、质量和力——之间的一种关系, 而这种关系不管使用什么单位都是正确的。如果时间、长度和质量的单位采取 1-3 节至 1-5 节所定义的单位, 则可通过方程式(1-1)选择力的单位来确定 g_c 之值。在国际单位制中, 定义牛顿而使 g_c 为 1, 因此, 根据方程式(1-1),

$$1(N) = \frac{1(kg) \times 1(m)/(s)^2}{g_c}$$

$$g_c = 1(kg)(m)/(N)(s)^2$$

g_c 的单位可以从两方面来考虑。如果把牛顿看做是一个独立单位, g_c 的单位就如上面给出的那样。但是, 如果把牛顿看做只是复合单位 $(kg)(m)/(s)^2$ 的简称, 那么, 就可以认为 g_c 是无单位的, 而方程式(1-1)便可以写成:

$$F = ma$$

在美国, 化学工程师往往采用英制工程单位制, 它使用磅力和磅质量。在本书中, 将把这两个单位简写成(lb_f)和(lb_m)以示区别。由于力和质量的这种单位并不是按照方程式(1-1)定义的, 所以 g_c 不等于 1。磅质量表示物质的一定量, 按 1-5 节的定义, 1 磅质量等于 $0.45359237(kg)$ 。磅力乃是在标准重力加速度值为 $32.1740(ft)/(s)^2$ 的条件下, 1 磅质量物质受重力作用的力。因此, $1(lb_f)$ 的力作用于 $1(lb_m)$ 物质时将会得到 $32.1740(ft)/(s)^2$ 的加速度。把这个数值代入方程式(1-1)便得到:

$$1(lb_f) = \frac{1(lb_m) \times 32.1740(ft)/(s)^2}{g_c}$$

解出 g_c :

$$g_c = 32.1740 \frac{(lb_m)/(ft)}{(lb_f)(s)^2}$$

因此, 英制工程单位制中的 g_c , 在数值上等于标准重力加速度而单位不同的一个因次常数。

1 磅力相当于 4.4482216(N)。

从前面的讨论应当明瞭，磅力和磅质量不是相同的量，它们不能彼此相消。当在一方程式中同时含有(lb_m)和(lb_f)时，因次常数 g_c 也一定会在该方程式中出现，方能使因次一致。

重量这个术语是专门用来表示作用在物体上的重力的，而质量则表示物体的物质量。但并不一定总是要作这种区别。质量标准往往被看作是重量标准。用天平比较质量大小时常常就叫做称重。因此，我们必须学会，当随便地或不平常地使用重量这个术语时，要能够判别其意思是指力或是指质量。

例 1-1 某地方的重力加速度为 $32.000(\text{ft})/(\text{s})^2$ ，质量为 $12.00(\text{lb}_m)$ 的物体重量或作用于该物体的重力(lb_f)应该是多少？

解 按照方程式(1-1)，

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

$$F = \frac{(12.00)(32.000)}{32.174} = 11.94(\text{lb}_f)$$

例 1-2 在重力加速度为标准值 $32.174(\text{ft})/(\text{s})^2$ 的地方，校准一弹簧秤，使其标度为磅质量。如果在重力加速度为 $32.300(\text{ft})/(\text{s})^2$ 的地方用该弹簧秤称量一物体的重量为 $15.00(\text{lb})$ ，问物体的质量是多少？

解 弹簧秤指示的是磅力。因此，作用于该物体的重力应该是 $15(\text{lb}_f)$ 。按照方程式(1-1)，

$$m = \frac{F g_c}{g} = \frac{(15.00)(32.174)}{32.300} = 14.94(\text{lb}_m)$$

1-7 温 度

温度和温标的定义并不如想象的那么简单。最普通的测温方法是用液体玻璃管温度计。这种方法的依据是流体受热要膨胀。于是，用一均匀玻璃管，部分装以水银、酒精或其它一些物质就能简单地靠度量其流体柱的长度指示其冷热的程度。可是，不同的冷热程度只能按任意的定义而定以数值。对于摄氏温标^①，冰点(在标准大气压力下饱和着空气的水的凝固点)为零，而蒸汽点(在标准大气压下纯水的沸点)为 100。因此，把温度计浸没在冰浴中并在液面处刻记以零，然后把它浸没在沸水中并在液面处刻记 100，我们就可给它定出数值标度。这两个刻度之间的距离被分成 100 个均等的称为“度”的间隔。在零以下及在 100 以上，可刻以另外的同样大小的间隔，以扩大温度计的量程。这样的温度计的良好情况如何呢？这要取决于所采用的流体。所有的温度计，不论是什么流体的，如果它们都是用上述方法标定的话，在零和 100 的读数都一样，但其它的点，由于各流体的膨胀性各异，读数并非总是一致的。可以作任意的选择，而对许多用途来说已是足够满意的了。但是，定出一种理想气体温标作为所有科学工作的根本依据是可能的。因为这种温标的定义与气体的性质有关，其详细的讨论最好留到第三章去。不过重要的是要指出，这种温标是一种绝对温标，它和温度下限的概念有关。这种温标的温度以符号 T 表示，其单位是开尔文，符号为(K)。摄氏温标用符号 t 表示，用下式

① 以前叫做百度温标。

$$t = T - 273.15$$

与开尔文相关联而加以定义。

摄氏温度的单位是摄氏度，符号为(°C)。这单位与开氏度相等。可是在摄氏温标中的温度要比在开氏温标的低 273.15 度。这意味着，在开尔文温标中所记的绝对零度的那个温度低限是在 -273.15(°C)。

实际上用来标定科学与工业仪表的温标，是 1968——国际实用温标(IPTS-68)。经过国际计量委员会一致通过的 IPTS-68 的定义，其英文版本公布在“计量”上[*Metrologia*, 5(2): 35-44(1969)]。

IPTS-68 是按这样的方法选定的，其测量的温度非常接近于理想气体温度；偏差在现有测量准确度的范围内，IPTS-68 以若干给定的重现平衡态温度值(规定的各定义点)以及在这些温度下标定的标准仪表为依据。在各定义点温度之间的内插值，则由标准仪表的读数与国际实用温度值的关系式得出，规定的定义点是一些给定纯物质的相间平衡态^①，如表 1-1 所示。

表 1-1 IPTS-68 的定义点^①

平 衡 态	国际实用温标的给定值	
	$T_{68}(\text{K})$	$t_{68}(\text{°C})$
平衡氢的固、液与蒸汽相间的相平衡(平衡氢的三相点).....	13.81	-259.34
在 33330.6 (N)/(m) ² [25/76标准大气压力] 下平衡氢的液相与蒸汽相间的平衡.....	17.042	-256.108
平衡氢的液相和蒸汽相间的平衡(平衡氢的沸点).....	20.28	-252.87
氮的液相和蒸汽相间的平衡(氮的沸点).....	27.102	-246.048
氧的固-液-蒸汽相间的平衡(氧的三相点).....	54.361	-218.789
氧的液-蒸汽相间的平衡(氧的沸点).....	90.188	-182.962
水的固-液-蒸汽相间的平衡(水的三相点).....	273.16	0.01
水的液-蒸汽相间的平衡(水的沸点).....	373.16	100.00
锌的固-液相间的平衡(锌的凝固点).....	692.08	419.58
银的固-液相间的平衡(银的凝固点).....	1235.08	961.93
金的固-液相间的平衡(金的凝固点).....	1337.58	1064.43

① 除三相点和一个氢平衡点[17.042(K)]外，所有的温度给定值都是在 1 标准大气压下的平衡态。

在温度 -259.34(°C)至 630.74(°C)间所使用的标准仪表为铂电阻温度计，630.74(°C)至 1064.43(°C)为铂-10% 铑/铂热电偶。高于 1337.58(K)[1064.43(°C)] 的温度，则以 1337.58(K)为基准温度由 Plank 辐射定律确定。

除开尔文和摄氏温标外，在美国还有两种工程师通用的温标，兰金温标和华氏温标。兰金温标是一种绝对温标，由下式可以和开尔文温标直接关联起来：

$$T(\text{R}) = 1.8 T(\text{K})$$

华氏温标与兰金温标可由类似于(1-2)式的方程式关联起来，

$$t(\text{°F}) = T(\text{R}) - 459.67$$

由此得到水的冰点是 32(°F)，正常沸点是 212(°F)。

华氏与兰金温标的温度间距相同，摄氏与开尔文温标的温度间距也相同。但是，1(°C)

① 见 2-7 节和 2-8 节。

[或 1(K)]等于 1.8(°F)[或 1.8(R)]。这四种温标间的关系示于图 1-1 中。在热力学中, 当没有指明是什么温度时, 那就意味着是绝对温度。

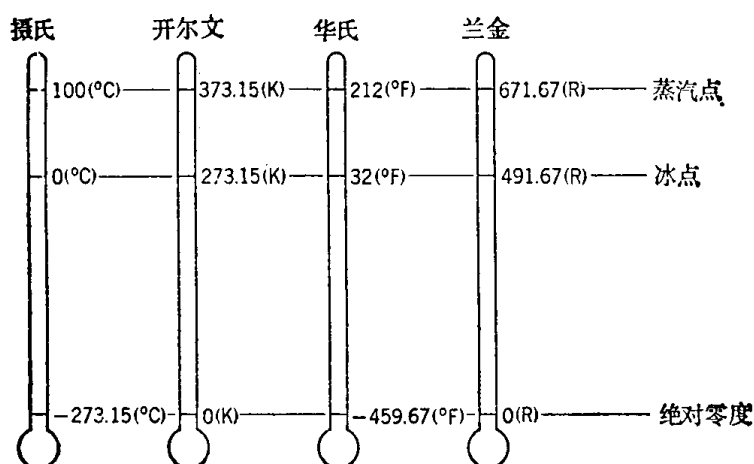


图 1-1 温标间的关系

例 1-3 表 1-2 所列为若干国际实用温标的温度下, 1(atm)的水、水银和氢以及 100(atm)的氢的比容。假定其中的每一种物质都用来作为温度计的流体, 并按照本节开始提出的方法标定冰点和蒸气点。为了确定这些温度计的优良程度, 试就所列数据计算出它们的真实温度读数是多少?

表 1-2

IPTS $t(^{\circ}\text{C})$	比 容 (cm^3/g)			
	水	水银	H_2 1(atm)	H_2 100(atm)
-100	7053	76.03
0	1.00013	0.073554	11125	118.36
50	1.01207	0.074223	13161	139.18
100	1.04343	0.074894	15197	159.71
200	1.1590	0.076250	19266	200.72

解 用这种方法标定温度计时, 认为给定温度计的每一度都是由相同长度的标度表示的。这就相当于假定温度每改变一度时, 温度计使用的物质发生相同的容积或比容的变化。因此, 如果以水作为温度计的流体, 温度从 $0(^{\circ}\text{C})$ 上升到 $100(^{\circ}\text{C})$ 时, 它的比容变化为 $1.04343 - 1.00013 = 0.04330(\text{cm}^3)$ 。如果假定在 0 和 100 之间 100 度内的容积变化可以等分的话, 那么, 每度的容积变化应为 $0.000433(\text{cm}^3)/(^{\circ}\text{C})$ 。如果这个假定不合适, 该温度计的读数与国际实用温标比较就不符合。在采用水作为温度计的流体时, 从 $0(^{\circ}\text{C})$ 至 $50(^{\circ}\text{C})$ 时水的实际比容变化为 $1.01207 - 1.00013 = 0.01194(\text{cm}^3)$ 。由于水温度计已取为每一度代表 $0.000433(\text{cm}^3)$ 的比容变化, 水的比容变化 $0.01194(\text{cm}^3)$ 时度数变化应为 $0.01194/0.000433$, 即 27.6 度。于是, 当实际温度为 $50(^{\circ}\text{C})$ 时, 水温度计读数将会是 27.6(度)。

200($^{\circ}\text{C}$)时, 水的实际比容为 $1.1590(\text{cm}^3)$, 其从 $0(^{\circ}\text{C})$ 至 $200(^{\circ}\text{C})$ 的容积变化为 $1.1590 - 1.00013 = 0.1589(\text{cm}^3)$ 。因此, 当真实温度为 $200(^{\circ}\text{C})$ 时, 水温度计的读数应为 $0.1589/0.000433 = 368(\text{度})$ 。表 1-3 给出了采取同样方法计算得到的所有结果。

表 1-3

IPTS t(°C)	温 度 读 数			
	水	水银	H ₂ 1(atm)	H ₂ 100(atm)
-100	-100.0	-102.3
0	0	0	0	0
50	27.6	49.9	50.0	50.4
100	100	100	100	100
200	368	201	199.9	199.2

应当注意，由于每一种温度计都是在摄氏温度 0(°C)和 100(°C)标定的，所以在这两个温度下都能读出真实的摄氏温度。但在其余的各温度点上，各温度计的读数都和真实的温度不同。水似乎是一种特别不好的测温流体。反之，水银是一种良好的测温流体，这就是它被广泛用于温度计的原因。1(atm)的氢固然是一种很好的测温流体，但一般不实用。100(atm)的氢则很不令人满意。

1-8 辅 助 量

另外还有许多变量是根据 1-2 节至 1-7 节所讨论的五个基本量确定的。这样一些辅助量是为方便计而采用的。其中的某些量，例如容积，使用得如此普遍，几乎不需要怎样讨论。另外一些量，例如内能和焓，是热力学上特有的一些量，需要作一些详细的说明。

1-9 容 积

容积是表示三个长度积的一种量。一物质的容积，如象它的质量一样，与所讨论的物质质量有关。在另一方面，比容 V ，则定义为每单位质量的容积，或每摩尔物质的容积，因此，它与所讨论物质的总量无关。密度 ρ 是比容的倒数。

1-10 压 力

流体对表面的压力 P ，定义为流体作用于单位表面积的法向力。如果力按(N)度量，面积按(m)²度量，则压力的单位为每平方米牛顿，即(N)/(m)²，称为帕斯卡(Pascal)，它是国际单位制的基本单位。在英制工程单位制中，最普遍的压力单位为每平方英寸磅力，即(psi)。压力量度的原始标准，就是直接以此定义为根据的。已知的力与作用于已知面积的流体压力相平衡。根据定义，压力等于作用力除以被作用的面积，即 $P = F/A$ 。用这种方法测量压力的装置称为静重表。图 1-2 所示即为静重表的一种简单设计。活塞要与圆筒仔细配合使其余隙很小。往盘上添加重物，直到使活塞上升的油压为施于活塞的重力所平衡而把活塞、盘及重物都托住为止。根据方程式(1-1)，此重力为 $F = mg/g_c$ ，式中 m 为活塞、盘及重物的质量， g 为重力加速度。油的压力为：

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{Ag_c}$$

式中 A 为活塞的截面积。常用的压力表，例如 Bourdon 压力表，可采取对比的方法用静重表进行校正。

压力还常常按照在重力作用下的流体柱高来度量。因此，水银压力计的压力读数为英寸(in)或毫米(mm)水银柱。要把它换算成单位面积上的力时，须按重力作用于水银柱的力来考虑。按照方程式(1-1)，

$$F = \frac{mg}{g_c}$$

式中 g 为重力加速度。水银柱的质量由下式给出：

$$m = Ah\rho$$

式中 A 为水银柱的截面积， h 为水银柱高， ρ 为水银的密度。将上述二式合并消去 m ，则得：

$$\frac{F}{A} = P = h\rho \frac{g}{g_c}$$

由于水银的密度是温度的函数，与一定水银柱高相对应的压力也和水银的温度有关。如果温度没有指明，则按 $0(^{\circ}\text{C})$ 考虑。

另一个常用的压力单位是大气压，它是由作用于地面上的空气的重力导出来的。由于这是一个可变量，所以习惯上采用标准大气压^①，它等于 $14.696(\text{lb}_f)/(\text{in})^2$ ，或在标准重力场中 $0(^{\circ}\text{C})$ 时的 $29.921(\text{in})$ 水银柱。

大多数压力表的读数，都是所测压力和周围大气压力之差。这样的读数称为表压。加上气压计的压力就是总压力或绝对压力。在热力学的计算中，一定要采用绝对压力。

例 1-4 用活塞直径为 $1(\text{cm})$ 的静重表非常准确的测量压力。在特定的情况下与它平衡的质量(包括活塞和盘在内)为 $6.14(\text{kg})$ 。如果重力加速度为 $9.82(\text{m})/(\text{s})^2$ ，测得的表压应是多少？如果气压计的压力为 $748(\text{mmHg})$ ，它的绝对压力又是多大？

解 作用于活塞、盘和重物的重力为：

$$F = \frac{mg}{g_c} = \frac{(6.14)(9.82)}{1} = 60.295(\text{N})$$

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

$$\begin{aligned} \text{绝对压力} &= 76.77 + (748)(0.013332) \\ &= 86.74(\text{N})/(\text{cm})^2 \text{ 或 } 8.56(\text{atm}) \end{aligned}$$

例 1-5 一水银压力计在 $80(^{\circ}\text{F})$ 时的读数为 $23.82(\text{in})$ 。重力加速度为 $32.10(\text{ft})/(\text{s})^2$ 。该水银柱高相当于多大的大气压力？

解 由上文中的方程式： $P = h\rho g/g_c$ 计算。在 $80(^{\circ}\text{F})$ 时，水银密度为 $13.53(\text{g})/(\text{cm})^3$ 或 $(13.53)(62.43)/1728(\text{lb}_m)/(\text{in})^3$ 。因此，

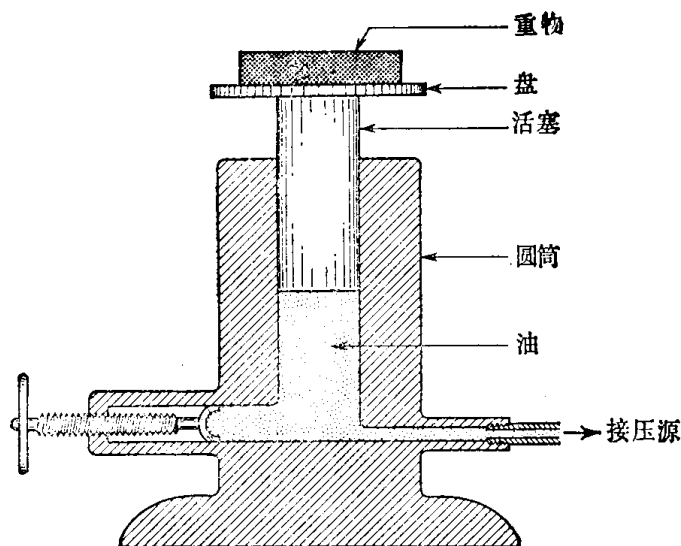


图 1-2 静重表

^① 标准大气压的基本定义是 $101325(\text{N})/(\text{m})^2$ 。巴(bar)是和国际单位制平行的单位，等于 $10^5(\text{N})/(\text{m})^2$ 或 $0.9869(\text{atm})$ 。1 真空单位(torr)等于在标准重力场中 $0(^{\circ}\text{C})$ 时 $1(\text{mm})$ 水银柱的压力或 $133.322(\text{N})/(\text{m})^2$ 。

$$P = \left[\frac{(23.82)(13.53)(62.43)}{1728} \right] \left(\frac{32.10}{32.174} \right)$$

$$= 11.62(\text{psi}) \quad \text{即 } 0.790(\text{atm})$$

1-11 功

作用力通过一距离就做功 W 。做功的量由下式定义：

$$dW = F dl \quad (1-3)$$

式中 F ，是作用在位移 dl 方向的分力。如果是有限过程所作的功，必须对此式进行积分。

在工程热力学中，有一种主要类型的功，它是由于流体容积变化产生的。让我们考察一下流体在汽缸中由于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和流体压力的乘积。活塞的位移等于流体的容积变化除以活塞的面积。所以，方程式(1-3)变为：

$$dW = P A d \frac{V}{A}$$

或者，由于 A 为一定，故

$$dW = P dV \quad (1-4)$$

积分上式得到：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1-5)$$

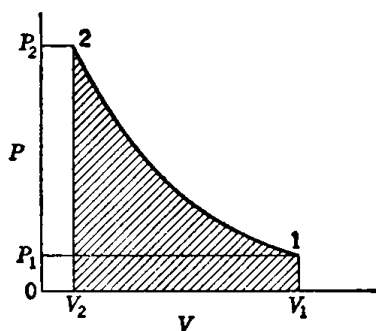


图 1-3 P - V 图

(1-5) 式是一种有限压缩过程或膨胀过程做功的表达式[●]。这类功可用图 1-3 所示的压力-容积 (PV) 图上的面积来表示。初始容积 V_1 ，压力 P_1 的气体，循着 1 至 2 的途径被压缩到压力 P_2 ，容积 V_2 。该途径将过程中任何点的压力与容积关联起来。过程所需的功由 (1-5) 式给出。并可用图 1-3 上整个途径下面直到零压的面积来表示。国际单位制的功单位为牛顿-米，称为焦耳(J)，在英制工程单位制中，常用的功单位为英尺-磅力(ft-lb_f)。

1-12 能

能这一概念是经过几百年的时间才慢慢发展起来的，最终导致了 1850 年左右能量守恒原理的建立。这一原理在力学上的应用，最早出现在 Galileo(1564-1642) 和 Isaac Newton(1642-1726) 的著作中。实际上，只要用方程式把功定量的表示为力和位移的乘积，就会根据牛顿第二运动定律自然地得出能的概念。在 1826 年以前还没有这种概念，它是由法国数学家 J. V. Poncelet 在法国工程师 G. G. Coriolis 的启发下提出来的。在当时及其以后的一些年内，对力学科学的解释还是模糊的。“力”这个词，牛顿不但在运动定律中从概念上作了阐述，而且还把它应用在我们现在定义的功、势能和动能这些量上。除牛顿运动定律外，这一模糊概念曾在一些时候阻碍着力学一般原理的发展。

把功作为定量的，严密的物理统一体来定义，就可以导出几个有用的关系式，如果质量为 m 的物体受力 F 的作用，其加速度和力的关系就可以用方程式(1-1)表示。当微分时间间距为 dt 时，物体的位移为 dl 。力 F 做的功由方程式(1-3)给出，将其和(1-1)式结合就变为：

● 其应用上的限制，见 2-9 节。

$$dW = \frac{ma}{g_c} dl$$

根据定义，加速度为

$$a = \frac{du}{dt}$$

式中 u 为物体的速度。因此，

$$dW = \frac{mdu}{g_c} dl$$

此式可以写成：

$$dW = \frac{m}{g_c} \frac{dl}{dt} du$$

由于速度的定义是：

$$u = \frac{dl}{dt}$$

所以功的表达式变为：

$$dW = \frac{m}{g_c} u du$$

现在，可以根据速度由 u_1 到 u_2 的有限变化对此式进行积分：

$$W = \frac{m}{g_c} \int_{u_1}^{u_2} u du = \frac{m}{g_c} \left(\frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2} \right)$$

即

$$W = \frac{mu_2^2}{2g_c} - \frac{mu_1^2}{2g_c} = \Delta \frac{mu^2}{2g_c} \quad (1-6)$$

(1-6)式中的变量 $mu^2/2g_c$ 有好几个名称。但只有 Lord Kelvin^① 在 1856 年建议的动能是现在所通常采用的。

因此，根据定义，

$$E_K = \frac{mu^2}{2g_c} \quad (1-7)$$

这个变量的重要性早就为英国物理学家 Thomaos Young 所重视，他在 1807 年便把它简称为能量，第一个记载了“能量”这个词。(1-6)式表明，将物体从初速 u_1 加速到终速 u_2 所做的功等于该物体的动能变化。反之，如果一运动着的物体因阻力作用而减速，该物体所做的功等于它的动能变化。在国际单位制中， g_c 为 1，动能则为 $\frac{1}{2}mu^2$ 。在英制工程单位制中， g_c 值为 32.1740，其单位为 $(lb_m)(ft)/(lb_f)(s)^2$ 。因此，在英制工程单位制中的动能单位为：

$$E_K = \frac{mu^2}{2g_c} = \frac{(lb_m)(ft)^2/(s)^2}{(lb_m)(ft)/(lb_f)(s)^2} = (ft lb_f)$$

这就是功的单位。从(1-6)式可以清楚地看出。如果方程式中不包含 g_c ，它的因次关系就不一致。

如果质量为 m 的物体从最初的高度 z_1 被升举到最终的高度 z_2 ，作用于物体的上举力至少应等于物体的重量，使之上升 $z_2 - z_1$ 的距离。由于物体的重量就是作用于它的重力，所以，方程式(1-1)可给出需要的最小力：

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

式中 g 为重力加速度。升举物体需要的最小功是该力和高度变化的乘积，

$$W = F(z_2 - z_1) = m \frac{g}{g_c} (z_2 - z_1)$$

^① 英国物理学家 Lord Kelvin 或 William Thomson (1824—1907) 和德国物理学家 Rudolf Clausius (1822—1888) 同时奠定了现代热力学科学的基础。

即
$$W = mz_2 \frac{g}{g_c} - mz_1 \frac{g}{g_c} = \Delta \left(\frac{mzg}{g_c} \right) \quad (1-8)$$

由方程式(1-8)可知, 升举物体时对物体所做的功, 等于变量 $mz(g/g_c)$ 在数量上的变化。反之, 如果物体克服等于它重量的阻力降落, 物体所做的功等于变量 $mz(g/g_c)$ 在数量上的变化。方程式(1-8)在形式上和方程式(1-6)相似, 二者都表明做的功等于描述物体与环境相对关系的变量的变化。在每种情况所做的功, 都能够按逆过程进行回收, 并使物体恢复到它的原来状态。这种观察的结果, 自然会使人想到, 如果使物体加速或升高而对其做的功又可以回收的话, 那么, 该物体必然具有依靠它的速度或高度做功的本领或能力。这一概念在刚体力学中证明是如此有用, 以致可把物体做功的本领命名为能量(Energy)。Energy 这个字来源于希腊文, 意思是“内功”。因此, 我们把加速一物体做的功说成是它的动能发生的变化, 即

$$W = \Delta E_K = \Delta \left(\frac{mu^2}{2g_c} \right)$$

把升举一物体对它做的功说成是它的势能发生的变化, 即

$$W = \Delta E_P = \Delta \left(\frac{mzg}{g_c} \right)$$

于是, 势能定义为

$$E_P = mz \frac{g}{g_c} \quad (1-9)$$

势能(potential energy)这个术语, 是由苏格兰工程师 William Rankine(1820—1872) 在 1853 年首先提出来的, 并得到了普遍的采用。

对任何物理过程的研究, 总是希望找出或确定一些与过程变化无关而保持恒定的变量。质量就是这样的变量之一, 它在力学的发展中早已得到公认。质量守恒定律在科学领域中作为通则使用, 意味着应当还有意义相同的守恒原理存在。因此, 能量概念的发展, 必然会导致机械过程中能量守恒原理的发现。如果一物体被升举时获得能量的话, 那么, 我们就有理由认为该物体在用此能量实际做功之前, 保持或贮备着此能量。仿此, 如果一被升举的物体自由降落时, 它应当得到与所失势能相等的动能, 且做功的能力保持不变。由此便可以写出自由降落物体的表达式为:

$$\Delta E_K + \Delta E_P = 0$$

或
$$\frac{mu_2^2}{2g_c} - \frac{mu_1^2}{2g_c} + \frac{mz_2g}{g_c} - \frac{mz_1g}{g_c} = 0$$

此方程式的正确性, 已得到无数的实验证实。能量守恒原理在自由落体上的成功应用, 使它成为一切纯机械过程的通则。证明这一通则的充分实验证据是很容易得到的。

除动能和势能外, 还可能存在着其他形式的机械能。最明显一种形式或许是形变势能。当一弹簧被压缩时靠外力做功。由于被压缩的弹簧能够克服阻力伸开而做功, 所以, 该弹簧具有做功的能力。这是一种变形的势能。拉紧的橡胶带或在弹性范围内变形的金属棒同样存在这种变形的势能。

为了扩大力学中能量守恒原理的普遍性, 我们把功本身看做是能的一种形式比较方便。很明显, 这是完全允许的, 因为已经表明动能和势能的变化都等于产生动能和势能时所做的功 [式(1-6)和(1-8)]。但是, 功是转移中的能量, 绝对不应把它看做是存在于物体中的一种能量。当做了功而别处同时又不是以功的形式出现时, 功已转变成其他形式的能。