

高等学校试用教材

化工热力学

浙江大学 清华大学 合编 朱自强 主编

化学工业出版社

高等学校试用教材
化 工 热 力 学
浙江大学 清华大学合编
朱自强 主编

*
化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷

*
开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张27字数674千字印数1—6,000
1982年3月北京第1版1982年3月北京第1次印刷
统一书号15063·3322 (K-260) 定价2.75元

内 容 提 要

本书为化工部教育司组织编写的化学工程专业的教材之一。内容包括：绪论、流体及其混合物的容积性质和热力学性质、热力学的基本定律及其应用、过程热力学分析、流体相平衡基础、汽液平衡计算、化学反应平衡等共九章。本书除作教科书外，也可供从事化工过程的工程技术人员参考。

参加本书编写单位有：浙江大学、清华大学。编写人员有：朱自强、童景山、刘伊芙。
天津大学余国琮教授审阅。

前 言

化工过程的分析，化学反应器、分离装置和过程控制的设计研究都需要有流体的热力学性质和平衡数据。因此，化工热力学日益受到化学工程工作者的重视，并已成为化学工程学的分支学科之一。不少年来它已作为国内外化工系的必修课程。本书是在1974年浙江大学化学工程教研室所编写的《化工热力学》讲义的基础上，经过了几年来在教学实践，按1978年2月化工类教材工作会议所制订的教材编写大纲，由浙江大学和清华大学分工编写，作为《化学工程专业》的教材之一。

根据过去的教学经验，学生认为热力学概念抽象、难懂，不易用来分析实际问题，故在编写过程中力求讲清基本概念、基本理论和基本方法，以期收到举一反三之效。另外，通过适当地介绍本学科的最新进展、例题的演算和平衡性质的计算值与实验值的对比等措施来提高本书的实用价值。望学生学习后，能具备有关流体的平衡热力学方面的基础知识，得以接触本学科的近代文献，以便得到进一步的提高和深化。本书除作教科书外，也可供从事化工过程的工程技术人员参考。

本书共分九章。第一章是绪论，第二、三章介绍流体及其混合物的容积性质和热力学性质，这是学习以后各章的基础。第四、五章是热力学的基本定律及其应用，通过第六章的学习，能够综合运用热力学的第一定律和第二定律，分析某些较为典型的热力过程。第七、八章是流体的常压相平衡的基础和计算，第九章是化学反应平衡，这三章是热力学和传质过程、分离工程、反应工程间联系的纽带，为后续课的学习做好准备。

本书由天津大学余国琮教授主审，参加审稿会的还有南京化工学院、浙江大学、清华大学、上海化工学院、北京化工学院等单位的同志。他们认真地审阅了初稿，提出了许多宝贵意见，编者对此表示谢意。

本书的第四、五、六章由童景山同志执笔，第七、八章由刘伊芙同志执笔，其余由朱自强同志执笔。由于时间比较仓促和水平所限，虽在编写中作了一些努力，但谬误之处想必不少。衷心盼望读者给予批评指正，以便作进一步的修改。

编 者

1980年3月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 化工热力学的范畴和任务	1
1.1.1 化工热力学发展简述	1
1.1.2 化工热力学的研究范畴以及和过程发展的关系	1
1.2 化工热力学的特点和限制	3
1.3 名词、定义和基本概念	4
1.3.1 体系和环境	4
1.3.2 过程	4
1.3.3 热力学变数	5
1.3.4 质量和体积	5
1.3.5 压力和温度	6
1.3.6 能、功和热	6
1.3.7 焓	7
1.3.8 熵	7
习题.....	8
参考文献.....	8
第二章 流体的压力—体积—温度关系	9
2.1 纯物质的压力—体积—温度的行为	9
2.2 气体的状态方程式	10
2.2.1 理想气体定律	10
2.2.2 van der Waals方程式	12
2.2.3 Redlich-Kwong方程式	14
2.2.4 维里方程式	19
2.2.5 多参数的状态方程式	20
2.3 气体的对比态原理	24
2.3.1 气体的对比态原理的提出	24
2.3.2 理想对比体积	25
2.3.3 普遍化的真实气体状态方程式	25
2.4 压缩因子	28
2.4.1 两参数关系式图的改进	28
2.4.2 三参数关系式	31
2.4.3 以压缩因子来表达的状态方程式	36
2.5 液体的行为	36
2.5.1 液体的状态方程式	37

2.5.2. 普遍化关联式	38
2.5.3. 结构加和法	39
2.6. 真实气体混合物	42
2.6.1. Dalton定律、Amagat 定律和普遍化压缩因子图联合应用	42
2.6.2. 混合物的虚拟临界参数和混合规则	45
习题	51
参考文献	52
第三章 流体的热力学性质	53
3.1. 热力学关系式	53
3.1.1. Maxwell 关系式	53
3.1.2. 热力学函数的一阶导数间关系的推导	55
3.2. 热力学性质的计算	58
3.2.1. 参比态的选择和理想气体的热力学性质	58
3.2.2. 真实气体的热力学性质	59
3.2.3. 普遍化热力学性质图	65
3.3. 逸度的定义及其计算	71
3.3.1. 逸度的定义	71
3.3.2. 纯气体逸度的计算	72
3.3.3. 逸度和温度、压力的关系	77
3.3.4. 凝聚态物质的逸度	78
3.3.5. 过程的熵变	79
3.4. 纯物质的热力学性质图表	83
3.4.1. 从实验数据来制作热力学性质图表的原理和步骤	83
3.4.2. 热力学性质图的形式	85
3.5. 组成发生变化的体系的热力学性质	86
3.5.1. 开系的热力学关系式和化学位	86
3.5.2. 偏摩尔性质	88
3.6. 气体混合物的热力学性质	92
3.6.1. 气相组分的逸度	92
3.6.2. 气体混合物的焓值计算	102
3.7. 均相液体混合时性质的改变	107
3.7.1. 混合过程的体积变化	108
3.7.2. 混合过程的焓变化	108
习题	112
参考文献	114
第四章 热力学第一定律及其应用	115
4.1. 热力学第一定律的本质及其数学表达式	115
4.1.1. 焦耳实验 内能	115
4.1.2. 热力学第一定律的数学表达式	115
4.2. 稳定流动过程	117

4.3. 气体的基本热力过程	121
4.3.1. 等温过程	121
4.3.2. 等压过程	124
4.3.3. 绝热过程	125
4.3.4. 多变过程	128
4.4. 压气机	131
4.4.1. 单级往复式压气机	132
4.4.2. 有余隙的往复式压气机	134
4.4.3. 多级压气机	137
4.4.4. 压气机的功率及效率	139
4.4.5. 压气机的冷却	145
4.4.6. 叶轮式压气机	146
4.5. 喷管和扩压管的热力学分析	148
4.5.1. 喷管	148
4.5.2. 有摩擦的流动	150
4.5.3. 扩压管	151
4.6. 喷射器	151
习题	155
参考文献	158
第五章 热力学第二定律及其应用	159
5.1. 从热变功的实际意义	159
5.2. 热力学第二定律	160
5.2.1. 热力循环及热效率	160
5.2.2. 卡诺循环及卡诺定理	161
5.2.3. 热力学第二定律的数学表达式	162
5.2.4. 熵变与不可逆性	165
5.3. 动力装置循环	165
5.3.1. 蒸汽动力装置循环	165
5.3.2. 燃气轮机动力装置循环	171
5.3.3. 蒸汽—燃气联合装置循环	174
5.4. 节流膨胀与作功的膨胀	175
5.4.1. 节流膨胀过程	175
5.4.2. 作外功的等熵膨胀过程	178
5.5. 制冷装置循环	179
5.5.1. 蒸汽压缩制冷循环	179
5.5.2. 制冷剂的选择	182
5.5.3. 载冷制的选用	183
5.5.4. 冷冻能力的比较	183
5.6. 分级压缩制冷及复迭式制冷	188
5.6.1. 分级压缩制冷循环	188

5.6.2. 复迭式制冷循环	188
5.7. 其它形式的制冷装置	190
5.7.1. 蒸汽喷射式制冷循环	190
5.7.2. 吸收式制冷循环	191
5.8. 热泵原理与热能的综合利用	192
5.9. 气体的液化	193
5.9.1. 简单林德冷冻装置循环	194
5.9.2. Heylandt冷冻装置循环	196
习题	198
第六章 过程热力学分析	202
6.1. 理想功	202
6.2. 损失功	204
6.3. 稳定流动过程的热力学分析	206
6.3.1. 过程热力学的表达式	206
6.3.2. 有效能	210
6.4. 分离过程功	215
习题	217
参考文献	217
第七章 流体相平衡基础	218
7.1. 相平衡的判断和汽液平衡的分类	219
7.1.1. 相平衡的判断	219
7.1.2. 相律	221
7.1.3. 汽液平衡的分类	221
7.2. 互溶系的汽液平衡	222
7.2.1. 完全理想系	222
7.2.2. 汽液平衡关系的三种表达方式	225
7.2.3. 非理想溶液、活度与活度系数	233
7.2.4. 液相非理想行为的定性描述	235
7.2.5. Gibbs-Duhem方程及其应用	237
7.2.6. 汽相为理想, 液相为非理想的互溶系的汽液平衡计算	242
7.3. 二元体系液相活度系数和组成之间的关系	243
7.3.1. 非理想溶液混合过程的过量自由焓	243
7.3.2. Wohl型方程	246
7.3.3. Wilson方程	250
7.3.4. NRTL方程	252
7.3.5. 有关方程式的简单评价	256
7.3.6. 液相活度系数——组成方程式的发展趋向	257
7.4. 汽液平衡数据的热力学校验	266
7.4.1. 热力学同一性校验的定性描述	268
7.4.2. 恒温汽液平衡数据的热力学同一性校验	271

7.4.3. 恒压汽液平衡数据的热力学同一性校验	274
7.5. 气液平衡	275
7.5.1. 压力对气体溶解度的影响	276
7.5.2. 温度对气体溶解度的影响	278
7.6. 液液平衡	280
7.6.1. 液液平衡体系的热力学	280
7.6.2. 从液液互溶度求算有关方程中的配偶参数	282
7.6.3. 液液平衡与汽液平衡关系	286
习题	290
参考文献	293
第八章 汽液平衡的计算	294
8.1. 求算无限稀释活度系数的方法	294
8.1.1. 无限稀释活度系数的定义及作用	294
8.1.2. 根据汽液平衡组成求算端值	296
8.1.3. 根据共沸组成求算端值	303
8.1.4. 根据总压—组成(P—x)数据求算端值	305
8.1.5. 根据沸点—组成数据求算端值	308
8.2. 端值的测定方法	308
8.2.1. 用色谱法测定无限稀释活度系数	308
8.2.2. 根据一个端值求算Wilson方程中的配偶参数	310
8.2.3. 端值的估算方法	313
8.3. 由二元汽液平衡实验数据求算Wilson方程和NRTL方程的配偶参数的方法	314
8.3.1. 初始值的选择	315
8.3.2. 目标函数的选择	318
8.3.3. Wilson方程二元配偶参数的计算方法	322
8.3.4. NRTL方程参数的计算方法	326
8.4. 由二元体系推算多元体系的汽液平衡	329
8.4.1. Margules方程	330
8.4.2. Wilson方程	331
8.4.3. NRTL方程	334
8.4.4. 有关多组分方程的评价	335
8.5. 多元非理想体系的汽液平衡和泡点、露点的计算	335
8.5.1. 由液相组成和总压计算汽相组成和泡点	336
8.5.2. 由汽相组成和总压计算液相组成和露点	338
习题	339
参考文献	341
第九章 化学反应平衡	343
9.1. 化学计量学和反应进度	343
9.2. 化学反应平衡常数的表示方式和平衡组成的计算	346
9.2.1. 化学反应平衡常数和标准自由焓变化	346

9.2.2. 化学反应的标准自由焓变化的计算	347
9.2.3. 平衡常数和平衡组成间的关系	349
9.3. 各种工艺参数对化学平衡组成的影响	353
9.3.1. 温度的影响	354
9.3.2. 总压的影响	357
9.3.3. 惰性气体的影响	357
9.3.4. 反应物组成的影响	359
9.4. 非均相体系的平衡	360
9.5. 复杂体系的化学反应平衡	371
9.5.1. 独立反应数	371
9.5.2. 复杂体系的化学反应平衡计算	373
习题	378
参考文献	381
附录	382
附录 I 单位换算表	382
附录 II 临界常数和偏心因子	382
附录 III 多参数状态方程的参数	384
附录 IV 流体的普遍化数据	385
附录 V 液体对比密度和 T_r 、 P_r 、 Z_c 间的关系	398
附录 VI 水蒸汽表、氨的 T-S 图、F-12 的 T-S 图、空气的 T-S 图	401
主要符号表	416
主要参考书	420

第一章 绪 论

1.1 化工热力学的范畴和任务

1.1.1 化工热力学发展简述

热现象是人类最早接触到的自然现象之一。相传远古时代的燧人氏钻木取火，用现代科学的语言来说，就是由机械功转化为内能，温度升高发生燃烧。我国在十二、十三世纪就记载有走马灯和使用火药燃烧向后喷气来加速火箭的飞行，可以说是现代燃气轮机和火箭等喷气推进机的始祖。但是，人类对热的认识逐步形成一门科学却是近三百年来事。从观察和实验总结出来的热现象规律，构成热现象的宏观理论，叫做热力学。为了提高蒸汽机的效率和创造性能更好的热机，有必要对它们的工作规律进行广泛的研究。十九世纪中，把生产实践和实验结果提到理论的高度，确立了关于能量转化和守恒的热力学第一定律以及关于热效率的热力学的第二定律。主要由这两个定律在逻辑上和数学上的发展，形成了物理学中的热力学部份。它除了为分析、研究，创造各种新型热机提供理论基础外，还广泛地渗透到其他学科中去，例如热力学理论和化学现象相结合，形成了所谓化学热力学，它是研究物质的热性质，化学、物理过程的方向和限度等普遍规律的基础学科。

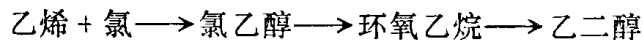
生产上蒸汽机的发明和相应的科学研究建立了热力学的基本定律；热力学本身的发展，又反过来帮助新型热机的创建。通过专门研究和分析，使人们对各种热机中的压缩，燃烧、膨胀、冷却、传热等过程、再热循环、往复循环等有了更清晰的了解，这在热机的设计和创新方面起了决定性的作用。在学科上形成了工程热力学。广而言之，热力学是一门研究能量及其转换的科学，它能预言物质状态变化的趋势并研究伴有热效应体系的平衡。在化学工业的生产和科学实验中有大量的这类问题需要解决，所以化工热力学也就应运而生。由于既要解决化学问题，又要解决工程问题，所以化工热力学实际上是集化学热力学和工程热力学的大成。自从1944年B. F. Dodge^[1]写出了篇幅较大的“化工热力学”教科书后，几十年来，国内外这方面的研究不断深入，教学工作也颇有成效，不但是大学生的必修课程，而且研究生也需学习。可以说，化工热力学已成化学工程学的主要分支学科之一。尽管热力学是一门比较古老的学科，但是在化学工业中的应用还在继续扩大，在有关期刊中仍有许多文献发表，如最近的综述^[2]所提及的书籍和英文文献(1969—1971)，就有563篇之多。

1.1.2 化工热力学的研究范畴以及和过程发展的关系

化学工程工作者应该能处理各种有关单元操作和单元过程问题。其中比较重要的：如实现某个物理和化学过程中所需的热和所能做的功，化学反应平衡的最大产率的预算，相际化学物质转移的平衡条件的判断等。这些都是属于化工热力学范畴。但过程或产品发展是个综合性课题，需要多种学科研究和生产技能的配合，其中包括不少有关化工热力学问题，简要归纳如下：

(1) 为了降低原料消耗，利用本国资源，制止环境污染和不用剧毒物质作原料等，要求发展直接合成新工艺。五十年代，采用以乙烯和氯为原料的氯醇法生产乙二醇，主要反应

共有三步：



这个方法不但流程长，辅助原料氯的成本高，而且由于使用了氯，给后处理带来了许多麻烦。六十年代，乙烯直接氧化法在工业上得到应用，这种方法不再使用氯，主要反应缩短为二步：



七十年代，由乙烯直接合成乙二醇已经成功，产品收率也从乙烯氧化法的75%提高到90%，这意味着每公斤乙二醇所消耗的乙烯数量比以前又降低了17%。泡沫塑料的原料-甲苯二异氰酸酯是否可用二硝基甲苯和一氧化碳直接合成，以取代现用的二氨基甲苯和光气反应。不但可避免采用剧毒的光气，而且缩短了流程。用热力学的基本定律来判断这些新方法是否可行？满足哪些条件后才可行？这将对节省过程发展中的人力、物力和研究时间有很大的帮助。

(2) 能源物质（如石油、煤、天然气等）既是化学工业的燃料，又是它的主要原料，这是化学工业区别于许多其他工业部门的一个特点，也是它要随着能源的发展而变化的根本原因。能源既是在化学工业发展中举足轻重，在过程发展中必然要对能源的节约寄以十分的注意，近来，国外能源紧张，问题更显突出，故在流程选择，设备设计中往往以节能为目标函数。为了节能，宁可增加设备（即初始投资）。典型的石油气顺序深冷分离，能量消耗较大，全面分析和研究该分离过程，合理地分配和回收能量，采用原料分段预冷进料，中间再沸器和其他措施，对相同规模的石油气分离装置就可节能25%。有人认为，凡有能量交换的地方，就有热力学问题。故利用热力学分析的方法，对化工企业作出有效能流程，能够找出应该节能而没有节能的环节和设备。然后采取切实的措施，达到节能的目的。这对评定新的设计方案和改进现有生产都是有效的手段。

(3) 在化工生产中，特别对产品众多，更新迅速，以分离要求较高的石油化工产品来说，在设计，生产和过程发展中需要大量的多元系的相平衡参数，用来确定汽-液，液-液和气-固等平衡的条件，进一步在冷凝、汽化、液相节流、蒸馏、吸收、萃取和吸附等流程和设备计算中应用，这些都是提高设备效率，创造新型和大型设备的必备条件，而且也是减少能耗的基础工作。

对在实验室已证明可行的方法，要进行工艺设计，需要考虑各种工艺因素（温度，压力和原料组成等）对平衡转化率的影响，以便寻找和选择最优的工艺条件。如在合成氨工业发展中曾用化学反应平衡的原理来计算在不同工艺条件下的平衡组成。热力学的研究成果为设计优质高产的反应器设计提供了方便。热力学方法之所以在合成氨工业中卓见成效，主要由于所采用的工艺条件和平衡条件很接近之故。

(4) 为了分析大型设备和实验室设备间的差别，减少放大效应，需要进行大量的化学工程的基础研究，包括需要许多热力学数据和物性数据。除了测定必要的数值外，还要将其关联，归纳，整理成方程，才便于在电子计算机上应用。据统计，现已有十万种以上的无机化合物和近四百万种有机化合物^①。而热力学性质已研究得十分透彻的元素和化合物却只有一百种左右。为此，物质热力学性质的估算，气体状态方程式的研究，普遍化方法求算热力

① 到1977年11月至有4,039,907种化合物[Science, 199, No 4325, 162(1978)]。

学函数已成为大家熟知的热力学的基础工作。目前特别对混合物的数据更感缺乏，而需要又十分迫切，因此，混合物的热力学性质的研究和计算已成为化工热力学的主攻方向之一。

也有这样的情况，文献记载的热力学数据不是少了，而是多了，但相互间又不相吻合，要求有所选择。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？这也是过程设计中的现实问题。对已有汽液平衡数据的评价和推荐，除再次进行实验测定来复核外，还可用热力学一致性的理论来加以校验，从中进行挑选。

(5) 物料衡算和热量衡算是所有化工工艺设计的基础，是决定生产过程中所需设备数目和设备主要尺寸的依据。在生产过程标定，操作条件分析，工艺设备改造和各种方案比较时都要进行物料及热量衡算。而热量衡算就是热力学第一定律在化工中的具体应用。

近二十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。借助电子计算机对复杂的工艺流程进行模拟计算，我们就能在宽广的范围内对设计进行多方案比较，研究选择操作条件，同时也加深了对工艺过程内在规律的了解。化工流程模拟系统就是一种综合性的计算机程序系统。它是专门用于模拟化工过程及设备，以及模拟由这些单元过程组成的整个化工工艺系统性能的综合性软件系统。最近报导了把基团贡献法应用于计算复杂化学过程模拟中的平衡问题^[3]。其目的在于给出一个液相邻苯二甲酸酐装置的物料和能量平衡的模拟程序。所包括的单元操作有：反应器（既有化学反应平衡，又有相平衡），回收操作，三相闪蒸和提纯塔系。称之为化学信息处理系统（CHIPS）。此过程涉及邻苯二甲酸、邻二甲苯、邻苯二甲酸酐、水、气体等十四个组分。在整个过程中压力、温度和组成的变化范围很广，当时对上述混合物几乎没有可利用的数据。在平衡计算中除了计算气体在有机溶剂中的溶解度，偏摩尔体积等外，感到最困难的是估算液相活度系数。通过基团贡献法，从六对气液平衡实验值（环己烷+醋酸，醋酸+水，甲苯+醋酸，环己烷+醋酸酐，醋酸+苯，醋酸+醋酸酐）预算了二十六对新体系的汽液平衡数据，生动地表明了从少量的实验数据得到系统的信息，为物料和能量平衡的模拟程序服务。终于得到了计算反应器中平衡的全部数据，并计算了水和邻二甲苯在邻苯二甲酸酐和反应中间产物中的平衡常数，和中试车间的实验值相比，符合良好。这个实例具体地说明了综合和灵活地运用汽液平衡，化学反应平衡，和流体的热力学性质等的基础知识在化工流程模拟计算和化学反应器设计中的现实意义。

1.2· 化工热力学的特点和限制

经典热力学有两个特点：不研究物质的结构和不考虑过程的细节。这两个特点决定了它的优缺点。在严格导出的热力学结论中没有任何假想成分，结论可靠。如从液体的蒸发热和液—汽两相的密度，可以导出该液体和蒸汽压和温度间的正确关系。但是正因为不研究结构，不考虑细情和机理，就不能使我们对现象有更深刻的理解。经典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，得到需要的结果。但是，热力学只能算出物理或化学过程的推动力，却无法计算其阻力。因此，在速率问题上，经典热力学就显得无能为力。

生产问题，过程发展的综合性强，影响因素多，决不能期待用一个学科，一种方法去解决，而有赖于各个学科，各种技术相配合，相互渗透，用综合分析的方法去认识它，解决它。图 1.1 表达了过程发展和化学工程的各分支学科间的关系。从此可以看到化工热力学确是化学工程的一种基础，犹如房屋建筑一样，它是第一层和第二层的砖块，没有它，是不能

有高层建筑即过程发展的。当然，化工热力学本身却不是高层建筑，乃是过程发展中的一个组成学科。我们就应该本着这样的理解和要求来学习化工热力学。

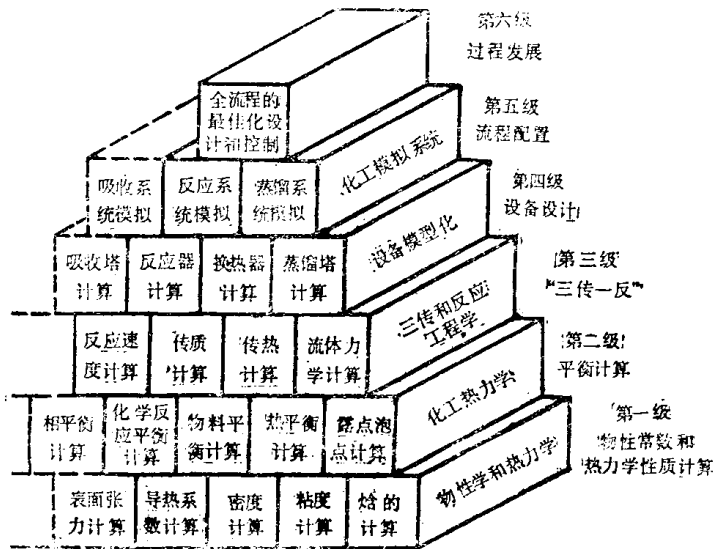


图 1-1 化工热力学和其他化学工程分支学科的关系

上面讨论了经典热力学的作用和局限性。人们希望热力学不仅能够研究和关联宏观性质间的关系，而且能够定量地预算这些性质。统计热力学通过正则配分函数在分子体系的统计行为和宏观性质间建立了联系，并预算了这些性质。遗憾的是目前只能计算近于理想体系的性质，尚不能解决化学工业中所常见的许多非理想体系。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，出现了所谓分子热力学（或称应用统计热力学）的新型分支。它克服

了经典热力学和统计热力学的某些局限，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，可谓方兴未艾，早在1969年已出版专著^[4]。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。在最近出版的一些书籍中，都增添了有关配分函数的内容^[5,6]。

1.3. 名词、定义和基本概念

下面列出一些在热力学常见的名词和定义，供自学和复习之用。

1.3.1. 体系和环境

为明确讨论的对象，对感兴趣的一部份物质或空间和其余的物质和空间分开（可以是实际的，也可以是假想的）。把这部分称为体系，其余部分叫做环境。体系和环境之间由界面分开。热力学体系有：

(1) 隔离体系或孤立体系——体系和环境间没有任何物质或能量交换。它们不受环境改变的影响。

(2) 闭系——体系和环境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——体系和环境可以有能量和物质的交换。

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

1.3.2. 过程

热力学过程代表体系的某些部分发生了变化，从一个状态变到另一个状态；也可将其理解为体系和环境间的相互作用。过程既可以按可逆程度来分类，也可以按某种状态变数，如压力、温度等来分类。

(1) 不可逆过程

热力学不考虑体系内部的细情，而只注意宏观性质。在此范围内，可以说“自然变化总

是单向地趋向静止”是绝对正确的。这种最后的静止状态叫做平衡状态。体系达到平衡状态后，其中各点的宏观性质（如压力、温度等）既不因地点不同而不同，也不随时间而变化。但从微观的角度来看，尽管分子的集体表现（宏观上的效果）不变，分子却是在不停地运动着，而且确实可观察到某些性质自发地在平衡值附近呈现一定的起伏，这种称为“涨落”的现象，即是分子运动存在的明证。由此看来，热力学的平衡状态实为一动态平衡。为了把这种动态平衡与单纯的静止平衡加以区别，故称其为“热动平衡”。如从另一方式来总结，则可认为，任何体系，若是不受外界影响，总是单向地趋向平衡状态。“单向地”的含义非常重要，可以说是了解热力学第二定律的关键。“单向”的含义是无论如何也不能使体系完全复原。从许许多多事实得出一个结论：一个单向过程发生之后一定留下一些痕迹；无论用何种方法也不能将此痕迹完全消灭。在热力学中称这过程为不可逆过程。若讨论只限于宏观现象，可以说：凡是自然发生的过程皆是不可逆过程。也可以说：凡是有消耗作用的过程皆是不可逆过程。总之，由于不可逆性的存在，都会使可用的机械功有所浪费。所费多于所当费，或所得少于所可得，都是浪费。因此减少浪费，提高工效都是和克服过程的不可逆性有密切的关系。

(2) 可逆过程

在讨论不可逆过程时，必然会考虑到是否存在和它对立的过程，即可逆过程。所谓可逆过程就是在它发生之后，在宇宙（体系和其附近环境的简称，不是天文学中的宇宙）间不留后果的过程。严格地说，可逆过程的条件永远不能完全满足，因为我们虽能减少消耗作用，却不能将其完全消除，因此严格的可逆过程并不存在，它只是一种极限过程。可逆过程也可以理解为几乎在平衡状态下发生的过程。所以该过程的途径代表着一系列的平衡状态，只须将条件稍微改变，即能改变过程的方向。这些过程当然是无限慢的，但是从消耗或获得能量的观点（不是从时间的观点）来看，它们是效率最高的过程。

(3) 各种热力过程

在热力学处理中，必须要理解各种基本过程。若一个体系在一种条件下经受变化，如在等温、等压、等容、和环境间没有热量传递等条件下进行，则分别称为等温过程、等压过程、等容过程和绝热过程等。

1.3.3. 热力学变数

若知道一个体系内所有组成分子的详细情况，如它们的内部组织、运动的类型和分布、相互影响等等，我们就知道了这个体系的微观状态。体系的一切性质皆由其微观状态所决定。然而在热力学中采用相反的办法：用体系的宏观性质来规定其状态。值得指出，“状态”一词在物理学中还有一种用法，即表示物质存在的各种聚集态。必须注意的是，不要把物质三态与此处所用的“状态”一词相混淆。宏观性质改变而引起的状态改变不能仅理解为熔化、凝固、蒸发、冷凝等物质聚集态的变化。所用的宏观性质，如体积、压力、温度、焓、熵等。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、摩尔内能等等。此种性质无加和性，故不必指定体系之量即可确定的，换言之，它们和物质的量无关。

(2) 广度性质（或称外延性质）：如体积、重量、熵、内能等。此种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。

1.3.4. 质量和体积

体系的质量度量存在物质的量用的，它直接和体系中的分子数成比例（比例常数是分子量除以Avogadro数）。在国际单位制中用 kg 表示。

体积是度量体系的物理尺寸用的，它的定义是体系所占有的那部分空间，在国际单位制中用 m^3 表示。

1.3.5. 压力和温度

每单位面积上受到的流体的法向力称为压力。若力用 N 表示，面积用 m^2 表示，则压力的单位为 $N \cdot m^{-2}$ ，称帕斯卡 (Pascal)，用 P_a 表示。和 P_a 共用的压力单位还有巴 (Bar)，等于 $10^5 N \cdot m^{-2}$ ，或相当于 $0.9869 atm$ ，本书采用的单位以 Bar 和 atm 为主。

在热力学讨论中最重要的一个概念就是温度，其起源是我们对冷热的感觉。由于温度计的发明，才可以对温度进行测量，从而把热现象的研究建立在实验基础上，明确区分温度和热量这两个概念。经验证明，若两个体系和第三个体系达到热平衡，这两个体系也相互处于热平衡。这个重要的科学事实乃是一切测定温度方法的根据。因为极其重要，故将它称为热力学第零定律。若体系 A 和体系 B 是处于热平衡，则可称体系 A 的温度和体系 B 的温度相等。这个结论给予温度一个定性的定义，此定义把一个物体的温度联系到另一物体，而第二个物体可以选为标准，用为温度计。当然，这样一个温度定义是定性的，还是不完全的，一个完全的定义应当还要包含有温度的数值表示法——温标。关于理想气温标将在第二章中讨论。温度是体系的性质，它只为体系的当时状态所决定，而与达到这个状态的过程无关。无论经过多少变化，只要体系恢复原状，则其温度也恢复原值。凡是具有此种性质的函数，就称为状态函数。在国际单位制中，温度用绝对温标，以 K 表示。

1.3.6. 能、功和热

(1) 能是一个基本概念。所有物质都有能。我们把能定义为作功的容量。能是既不能创造，也不会毁灭的。如果把一个体系和其环境隔离开来，那末，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藏着能的改变。能可以分为两种：一种能是和质量无关的，由于存在着位差，而有能在体系和环境间进行传递。另一种能是和质量有关的，包括体系的内能、位能和动能。体系的内能指除动能和位能以外的所有形式的能，它代表着微观水平的能的形式，如和核子旋转，分子结合，磁偶极矩，分子移动，分子转动，分子振动等有关的能。我们无法测定内能的绝对值，而只能计算出它的变化。内能的符号是 U ，位能的概念和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，我们假设地球的速度是零，测量物体的速度是相对地球而言的。能的单位用 J 表示，在不少文献中用 Cal 表示。

(2) 功：由于存在着除温度外的其他位的梯度，如压差，在体系和环境间传递着的能称为功。在热力学中因作功的方式不同，有各种形式的功（表1-1）。凡是为了改变体系宏观

表 1-1 功的分类

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	μ (化学位)	m (质量)	$\int \mu dm$
表面功	γ (表面张力)	σ (表面积)	$\int \gamma d\sigma$
磁 功	H (磁强)	δ (磁容量)	$\int H d\delta$

状态所作的功皆称外功。而体系中的一部分对另一部分做功，如气体膨胀后，分子间的距离增加，为了克服分子间的吸引力，当然需要做功。但是这种功只影响微观状态，称为内功。除非特别指明，热力学中所讨论者皆是外功。

功的符号必须明确规定。虽然在开始研究或讨论问题时，可以任意规定，但一经规定，不得更改。本书中以体系所失之功（对环境做功）为正值，以体系所得之功（环境对体系做功）为负值。功不是体系的性质，不是状态函数，而是和过程所经的途径有关。在国际单位制中功的单位也用J表示。

(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，而热的变冷了。说明在它们之间有某种东西在相互传递着，人们称这种东西为热。换言之，由于存在着温度梯度，在体系和环境间传递着的能叫做热。这是个古老的定义，也是热力学中常用的定义。但是，在极低的温度下，如在液氦温度时，虽不存在温度梯度，但因有浓度梯度而产生传热⁽⁶⁾。欲知多少热流入一个体系，只能用发生同样热效应时所需之机械功衡量之。如使0.001kg水在1atm自287.65K变到288.65K，需要4.184J的绝热功。在不做功的情况下，使同量水发生同样的状态变化，所吸收之热也是4.184J。通常将此热量叫做1cal。

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。因此可以得到温度是热传递的推动力的概念。更确切说，从一物体到另一物体的传热速率和这两物体间的温差成正比。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间转移的能量形式出现。当热加到某体系以后，其贮存的不是热，而是增加了该体系的内能。有人形象化地把热比作雨，而把内能比作池中的水，当体系吸热而变为其内能时，犹如雨下到池中变成水一样。

热和功一样，也有符号问题，在本书内体系吸热取正值，放热取负值。热不是一个状态函数，而和途径有关。所以也不是个全微分。在国际单位制中，热也用J表示。有关内能、热和功的计算将在第四章中详述。

1.3.7. 焓

除内能外，还有许多热力学函数，焓就是其中之一，它的定义可写为

$$H=U+PV \quad (1-1)$$

式中：H是焓，U是内能，P是绝压，V是体积。由于U和PV都由体系的状态所决定，因此焓也是个状态函数。在热力学书籍中H有各种名称，如热焓，热容量，热函数……。后两个易引起误解，热焓中的热字不但没有必要，有时还不正确。故本书中只将其称为焓。其单位和内能相同。

1.3.8. 熵

可逆过程是一种极限，实际的过程则或多或少地趋近这个极限。这就意味着各种过程的不可逆程度不一样。既以不可逆性为基础，显然如何衡量不可逆程度是一个基本问题。

在《物理化学》中学习了所谓Clausius不等式，

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1-2)$$

式中：Q代表热量，T代表绝对温标。等号用于可逆循环，不等号用于不可逆循环。现用在可逆循环中，既然沿一闭合途径的积分为零。被积函数一定是个全微分，或者说沿任一途径的积分值只依赖于积分的上下限（途径的初、终点）而与积分途径无关。因此，可以定义一个状态函数S，对于从状态1到状态2的任何可逆过程，函数S的变化永可表示为