



面向21世纪课程教材

# 化工热力学

第三版

陈新志 蔡振云 胡望明 钱超 编著



化学工业出版社



面向21世纪教材

# 化工热力学

第三版

陈新志 蔡振云 胡望明 钱超 编著

藏书



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

化工热力学/陈新志, 蔡振云, 胡望明, 钱超编  
著. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2009. 3  
ISBN 978-7-122-04773-1

I. 化… II. ①陈… ②蔡… ③胡… ④钱…  
III. 化工热力学 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 016988 号

---

责任编辑: 徐雅妮 骆文敏  
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 向 东  
装帧设计: 杨 北

---

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 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司  
787mm×1092mm 1/16 印张 19¼ 字数 480 千字 2009 年 4 月北京第 3 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: 33.00 元

版权所有 违者必究

# 第一版序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

- 制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；
- 组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；
- 建设化工专业实验、设计、实习样板基地；
- 开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

《化学工程与工艺专业教育改革总体方案》的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师在课堂上使用的多媒体教学软件，附教材的辅助学生自学用的光盘等）、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培

养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

告

2000 年 4 月 15 日

# 第一版前言

化工热力学是化学工程的重要分支和基础学科。热力学原理在解决化工实际问题中起到了重要的作用。化工热力学是化学工程与工艺专业的必修课程。

根据教育部《面向 21 世纪化工类专业人才培养方案》教材编写原则，本教材力求建立化工热力学课程内容新体系，加强基础，面向实际，引导思维，启发创新，便于自学。教材内容宽松适度，便于不同水平的学生学习。强化了教材的现代化“教”与“学”的功能，以提高教学效率。新编教材具有下列特点。

(1) 新体系 以应用为目的，从应用与其所依据的热力学原理的对应关系来组织教材内容。有利于学以致用，掌握重点，了解全貌，缩短学时和提高效率。

(2) 简明性 从应用的角度来引用和深化已经学习过的内容，减少与《物理化学》等课程的重复。将部分内容进行自学处理，建议作为自学内容的章节打上了“\*”。对部分内容推陈出新，以适应学科的发展。在增加了课程信息量的基础上，使学时数控制在 48 以内（即周学时为 3）。若根据实际情况，对部分内容或略讲，或自学，可以开设周学时为 2 的化工热力学课程。

(3) 实用性 新教材十分重视实际应用能力的培养。新体系不但加强了热力学原理和实际应用之间的联系，加深了对概念理解，更提高了解决实际问题的能力。

(4) 新手段 教材将配套多媒体教学软件，便于采用计算机辅助教学、辅导自学和检查教学效果，也能用软件解决较复杂的计算问题。

全书分为 7 章，第 1 章至第 5 章是关于均相封闭系统和非均相封闭系统的内容，由陈新志编写；第 6 章是流动系统的内容，由蔡振云编写；第 7 章简单介绍了热力学在其他领域的应用，由胡望明编写。陈新志对全书进行了通读和协调。

本教材主要用作化学工程与工艺专业本科生的教学，也能作为化学、化工等专业教师、研究生和从事相关工作的工程技术人员的参考书。

在本教材的写作过程中得到侯虞钧院士的指导，并提出了宝贵意见，在教材的编写过程中，还得到浙江大学有关部门的支持和化工热力学研究室同仁的协作，在此深表感谢。

作者的学术水平有限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

作者

于浙江大学 2000 年 8 月

# 第二版前言

录 目

自本书第一版问世以来，已经连续印刷四次，受到读者的广泛关注。我们在教学实践中感到，调整本教材少数章节次序和内容表述是有必要的。再版教材较全面地纠正了存在的错误和内容表达上的不妥之处，同时适当增补跟踪学科发展的新内容。由于再版教材没有改变主体框架结构，所以，对于已经采用第一版教材进行教学，并希望继续用第二版教材的教师，不会因此增加工作量和困难，相反，新教材会使教学过程更为顺利。

作者一直认为学习化工热力学的目的在于应用，化工热力学的应用主要体现在物性的计算上，这一宗旨在教材的再版中是不变的，而且在某种程度上得到加强。

随着计算机和算法的发展，化工热力学教学中例题、习题都可能与工业实际过程更接近，教学手段更先进，教学效率更高。本教材再版后，即将出版的化工热力学性质计算软件，将会大大方便教学活动，提高应用能力的培养，也是在第一版教材使用过程中教师和学生最期望解决的问题。

在教材修订过程中，吸取了全国若干高校从事化工热力学教学的教师们的意见和多届浙江大学化工系学生的意见。如果没有这些第一手资料，新版教材将会逊色许多，在此作者深表谢意。

由于作者学术水平所限，新教材仍会存在一些问题，希望继续得到从事化工热力学教学、科研同行们的不吝赐教。

作者

2005年3月

# 第三版前言

第三版前言

《化工热力学》第一、二版问世以来，已经连续印刷多次，受到读者的广泛关注。教学实践与师生们的指正使本教材在结构和内容上不断完善，虽有的教学者认为部分内容有难度，计算上问题更多一些，但这是学科发展的趋势，工程应用的必要，不过作者还是在修订中力求教材能有较大适应性。本版教材中修改了部分例题和习题，以便更接近实际，反映学科的新发展。提供了计算程序 ThermalCal 软件，可登录 [www.cipedu.com.cn](http://www.cipedu.com.cn) 免费下载，以方便教与学，提高教学效率。在第 7 章中增加了一节化工热力学在环境保护中的应用。此外，教材还增加了第 8 章常用热力学基础数据，主要内容有：热力学数据查阅方法与工具，热力学数据的估算方法等第 8 章由钱超编写。

第三版教材没有改变主体框架结构，所以对于已经采用第二版教材进行教学，并希望继续使用第三版教材的教师，不会因此增加工作量和困难，相反，新教材会使教学过程更为顺利。

笔者一直认为，学习化工热力学的目的在于应用，化学物质的物性计算是化工热力学的主要应用之一，这一宗旨在再版的教材中是不变的，而且在某种程度上得到了加强。

教材修订过程中，吸收了从事化工热力学的许多大学师生们的意见，如果没有这些第一手资料，新版教材将会逊色许多，在此笔者深表谢意。

因学识所限，该教材中的问题仍在所难免，殷切期待同行们的不吝赐教。

编者

2009 年 1 月于浙江大学



# 目 录

高 精 二 第 二 版

第 1 章 绪论	1
1.1 目的、意义和范围	1
1.2 化工热力学的内容及安排	2
1.3 教材的结构体系	5
1.4 热力学性质	5
1.5 热力学基本概念的回顾	6
1.6 热力学性质计算的一般方法	7
习题	8
第 2 章 $p$ - $V$ - $T$ 关系和状态方程	9
2.1 引言	9
2.2 纯物质的 $p$ - $V$ - $T$ 相图	9
2.3 状态方程	12
2.4 立方型状态方程	13
2.4.1 van der Waals (vdW) 方程	13
2.4.2 Redlich-Kwong (RK) 方程	14
2.4.3 Soave (SRK) 方程	14
2.4.4 Peng-Robinson (PR) 方程	15
2.5 多常数状态方程	16
2.5.1 virial 方程	16
2.5.2 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 方程	17
2.5.3 Martin-Hou (MH) 方程	18
2.6 混合法则	19
2.6.1 virial 方程的混合法则	20
2.6.2 立方型方程	20
2.6.3 BWR 方程	21
2.6.4 MH-81 方程	21
*2.7 状态方程体积根的求解	21
2.7.1 状态方程体积根在 $p$ - $V$ 图上的几何形态	21
2.7.2 状态方程体积根的求解	23
习题	25
参考文献	27

<b>第3章 均相封闭系统热力学原理及其应用</b> .....	28
3.1 引言 .....	28
3.2 热力学定律与热力学基本关系式 .....	28
3.3 Maxwell 关系式 .....	31
3.4 偏离函数 .....	33
3.5 以 $T, p$ 为独立变量的偏离函数 .....	35
3.6 以 $T, V$ 为独立变量的偏离函数 .....	38
3.7 逸度和逸度系数 .....	40
3.7.1 逸度和逸度系数的定义 .....	40
3.7.2 逸度系数与 $p$ - $V$ - $T$ 的关系 .....	42
3.7.3 逸度和逸度系数随 $T, p$ 的变化 .....	42
3.8 均相热力学性质计算 .....	46
3.8.1 纯物质 .....	46
3.8.2 定组成混合物 .....	48
3.9 纯物质的饱和和热力学性质计算 .....	50
3.9.1 纯物质的汽-液平衡原理 .....	50
3.9.2 饱和热力学性质计算 .....	51
3.10 热力学性质图、表 .....	54
3.10.1 $T$ - $S$ 图和 $\ln p$ - $H$ 图的一般形式 .....	55
3.10.2 热力学性质图、表的制作原理 .....	56
习题 .....	58
参考文献 .....	60
<b>第4章 均相敞开系统热力学及相平衡准则</b> .....	61
4.1 引言 .....	61
4.2 均相敞开系统的热力学关系 .....	62
4.3 相平衡准则 .....	63
4.4 非均相平衡系统的相律 .....	64
4.5 偏摩尔性质 .....	65
4.6 摩尔性质和偏摩尔性质之间的关系 .....	65
4.6.1 用偏摩尔性质表达摩尔性质 .....	66
4.6.2 用摩尔性质表达偏摩尔性质 .....	67
4.6.3 偏摩尔性质之间的依赖关系——Gibbs-Duhem 方程 .....	67
4.7 混合过程性质变化 .....	69
4.8 混合物中组分的逸度 .....	70
4.8.1 定义 .....	71
4.8.2 由组分逸度表示的相平衡准则 .....	72
4.8.3 逸度的性质 .....	72
4.9 组分逸度系数的计算 .....	73
4.10 理想溶液和理想稀溶液 .....	77
4.11 活度系数定义及其归一化 .....	78

4.11.1	活度系数的对称归一化	78
4.11.2	活度系数的不对称归一化	79
4.12	超额性质	81
4.12.1	超额吉氏函数	81
4.12.2	混合焓	84
4.12.3	其他超额性质	85
4.13	活度系数模型	85
4.13.1	二元 Margules 方程	85
4.13.2	二元 van Laar 方程	86
4.13.3	Wilson 方程	86
4.13.4	NRTL 方程	87
*4.13.5	基团贡献法预测液体混合物的活度系数简介	87
	习题	92
	参考文献	94
<b>第 5 章 非均相系统的热力学性质计算</b> 95		
5.1	引言	95
5.2	混合物的汽-液平衡	95
5.2.1	混合物的气-液相图	96
5.2.2	汽-液平衡的准则和计算方法	99
5.2.3	汽-液平衡计算类型	100
5.2.4	状态方程法 (EOS 法) 计算混合物的汽-液平衡	102
5.2.5	关于相互作用参数	105
5.2.6	状态方程+活度系数法 (EOS+ $\gamma$ 法) 计算混合物的汽-液平衡	108
5.2.7	低压气体在液体中的溶解度	111
5.2.8	固体在流体中的溶解度	113
5.2.9	活度系数模型参数的估算	113
*5.2.10	无模型法 (NM 法) 简介	117
5.2.11	汽-液平衡数据的一致性检验	118
5.3	其他类型的相平衡计算	121
5.3.1	液-液平衡	122
5.3.2	汽-液-液平衡	126
*5.3.3	固-液平衡	127
*5.4	混合物热力学性质的相互推算	129
5.4.1	EOS 法	129
5.4.2	活度系数法	130
	习题	131
	参考文献	134
<b>第 6 章 流动系统的热力学原理及应用</b> 135		
6.1	引言	135

6.2	热力学第一定律 .....	135
6.2.1	封闭系统的热力学第一定律 .....	135
6.2.2	稳定流动系统的热力学第一定律 .....	136
6.3	热力学第二定律和熵平衡 .....	137
6.3.1	热力学第二定律 .....	137
6.3.2	熵及熵增原理 .....	138
6.3.3	封闭系统的熵平衡 .....	139
6.3.4	稳定流动系统的熵平衡 .....	139
6.4	有效能与过程的热力学分析 .....	140
6.4.1	理想功 .....	140
6.4.2	损失功 .....	141
6.4.3	有效能 .....	141
6.4.4	有效能分析 .....	143
6.5	气体的压缩与膨胀过程 .....	145
6.5.1	气体的压缩 .....	145
6.5.2	气体的膨胀 .....	146
6.6	动力循环 .....	149
6.6.1	朗肯循环 (Rankine Cycle) .....	149
6.6.2	朗肯循环的改进 .....	152
6.7	制冷循环 .....	153
6.7.1	蒸汽压缩制冷循环 .....	153
6.7.2	吸收制冷循环原理介绍 .....	157
6.7.3	气体的液化 .....	158
6.8	热泵 .....	159
	习题 .....	160
	参考文献 .....	162
<b>* 第7章</b>	<b>热力学在其他领域的应用 .....</b>	<b>163</b>
7.1	界面热力学基础 .....	163
7.1.1	引言 .....	163
7.1.2	界面吸附和界面张力 .....	163
7.1.3	界面张力对于液体的影响 .....	169
7.1.4	溶液界面吸附 .....	170
7.1.5	气-固界面吸附 .....	173
7.2	电解质溶液热力学基础 .....	176
7.2.1	引言 .....	176
7.2.2	电解质溶液热力学 .....	177
7.2.3	电解质溶液模型简介 .....	181
7.2.4	挥发性电解质水溶液的相平衡 .....	188
7.2.5	蛋白质的双水相分离 .....	190
7.3	聚合物系统热力学简介 .....	192

7.3.1	引言	192
7.3.2	聚合物溶液理论	193
7.3.3	聚合物溶液的渗透压	200
7.3.4	聚合物溶液的相平衡	202
7.3.5	聚合物凝胶	205
7.4	非平衡态热力学初步	206
7.4.1	引言	206
7.4.2	局部平衡假设	207
7.4.3	不可逆过程的熵产	208
7.4.4	非平衡态的线性区域	210
7.4.5	最小熵产原理	211
7.4.6	非平衡态的非线性区域	212
7.4.7	应用	213
7.5	环境热力学简介	215
7.5.1	引言	215
7.5.2	分配系数	215
7.5.3	化学物质在环境中的分布	221
7.5.4	生物体内化学物质的积累和放大效应	224
	参考文献	225
<b>第 8 章 常用热力学基础数据</b>		227
8.1	引言	227
8.2	热力学数据查阅方法与工具	227
8.2.1	数据手册	227
8.2.2	数据库	228
8.3	热力学数据的估算	229
8.3.1	对应态原理	229
8.3.2	基团贡献法	236
8.3.3	混合物热力学数据的估算	259
	参考文献	265
<b>附录</b>		267
附录 A 纯物质的物理性质表		267
A-1	正常沸点、临界参数和偏心因子	267
A-2	Antoine 方程常数	267
A-3	修正的 Rackett 方程	268
A-4	理想气体摩尔热容	269
附录 B 三参数对应态普遍化热力学性质表		269
B-1	压缩因子	270
B-2	焓	272
B-3	熵	274

B-4	逸度 .....	276
B-5	比定压热容 .....	278
附录 C	水的性质表 .....	280
C-1	饱和水 .....	280
C-2	过热水蒸气 .....	281
C-3	过冷液体水 .....	284
附录 D	热力学性质图 .....	285
附录 E	若干公式的推导 .....	289
E-1	式(4-69)的推导 .....	289
E-2	式(4-70)的推导 .....	289
E-3	证明 .....	290
附录 F	热力学性质计算软件 .....	290
F-1	项目 .....	290
F-2	子菜单 .....	291
参考文献	.....	291
<b>主要符号表</b>	.....	<b>292</b>

# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 目的、意义和范围

热力学的原始含义就像其英文字面 (Thermo-dynamics) 所示, 是讨论热与功的转化规律。经典热力学建筑在热力学的三个基本定律之上, 运用数学方法, 得到热力学性质之间的依赖关系, 简单地讲, 这种依赖关系就是经典热力学的原理。经典热力学原理在解决工程实际问题中有重要价值。

学习本课程的主要目的是运用经典热力学原理来解决实际问题。具体地讲, 所解决的实际问题可以归纳为三类:

- ① 过程进行的可行性分析和能量有效利用;
- ② 平衡问题, 特别是相平衡;
- ③ 平衡状态下的热力学性质计算。

热力学性质计算在解决以上三类实际问题中都具有重要的作用, 特别是流体的热力学性质随着温度、压力、相态、组成等的变化。基于热力学原理的物性计算在本教材中将受到特别的重视。

化工过程经常要与物性打交道。从混合物获得纯组分必须由一定的分离过程来完成, 如蒸馏、萃取、结晶等过程的基础就是相平衡及其相平衡状态下的各相的性质。研究流体相平衡、 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、焓、熵等热力学性质及其它们之间的相互关系是分离过程设计、优化和操作中不可缺少的基础工作。化学反应过程也是同样离不开热力学性质的计算。

本课程与《物理化学》关系密切, 《物理化学》的热力学部分已经介绍了经典热力学的基本原理和理想系统 (如理想气体和理想溶液等) 的模型, 本课程将在此基础上, 重点转移到更接近实际的系统。实际过程所涉及的系统如此复杂, 温度、压力范围如此宽广, 化学工程师们不能再简单的理想气体和理想溶液模型计算, 基于分子间相互作用的理论方法尚不完善, 结合半经验模型的经典热力学仍是解决实际问题的有效手段。

实际操作过程虽然不可能在平衡条件下进行, 但是, 代表着极限状态的热力学平衡数据是对实际过程进行可行性分析、提高设计水平、优化操作条件不可缺少的依据。

化工热力学的意义还可以从其他角度来认识。

人们有兴趣将热力学性质与压力、温度和组成等能直接测量的物理量联系起来。理论和实验均表明, 在平衡状态下, 均相系统的热力学性质都能唯一地表达成压力、温度和组成的函数 (不计重力场、磁场、电场和表面张力等的影响)。温度  $T$ 、压力  $p$  和组成常被选作均相性质的独立变量。例如, 均相定组成系统的摩尔体积就可以表达成为  $T$ ,  $p$  的函数

$$V=V(T, p) \quad (1-1)$$

同样, 其他的摩尔性质  $M$  (如  $M=U, H, S, A, G, C_p, \dots$ ), 也能相应表示为

$$M=M(T, p) \quad (1-2)$$

式(1-1)和式(1-2)是不同性质之间的联系, 经典热力学将给出它们之间的依赖关系, 从而为物性间的相互推算提供基础。物性推算是一项既有实际意义又有理论价值的工作, 原因如下。

实验数据往往是不完整的。经典热力学原理给我们提供了各种热力学性质之间的依赖关系 [见式(1-2)]。这种关系对于实现不同的热力学性质之间的推算具有重要的价值。例如, 从局部的实验数据推算系统完整的信息; 从常温、常压下的物性数据来推算苛刻条件下的性质; 从容易获得的物性数据来推算较难测定的数据; 从纯物质的性质求取混合物的性质等, 所有这些都可以帮助我们获取有用的物性数据节省大量的人力、物力、财力和时间。

实验数据中可能存在误差。经典热力学提供的各种性质之间的普遍化关系式还是一种检验实验数据质量的手段, 从而对实验数据做出评价和筛选。

经典热力学所提供的如式(1-2)那样的方程只是规定了热力学性质变化必须遵循的依赖关系, 并非是性质之间的具体函数形式。可以想像, 热力学性质之间的具体函数形式由系统的特征所决定。系统的特征的本质是分子间的相互作用, 属于统计力学的范畴。实际应用中, 常采用半经验模型来表达系统的特征。所以, 经典热力学解决具体系统的物性推算问题必须与表达系统特征的模型相结合。这是经典热力学的局限之一, 但也是化工热力学解决实际问题的特色之一。

随着科学技术的高速发展, 电子计算机的广泛应用, 自动化程度的不断提高, 人们对热力学性质需求也提出了更高的要求。如表现在热力学性质数据的高精度, 不仅需要离散的、局部的信息, 而且要求获得解析化的、系统的信息。所以热力学数据及模型化愈来愈受到重视。在有些化工过程设计和模拟的计算程序中, 热力学性质计算模块所占的时间已经超过一半。

从推算热力学性质所需要输入的信息量来考察, 相律已经指出, 一旦给定了自由度个数的强度性质, 系统的状态将被确定下来, 系统的其他强度性质也随之而确定了。我们称给定的用来确定系统的强度性质为独立变量, 而系统其余的强度性质称为从属变量。

由此可知。式(1-1)和式(1-2)中的自变量并非一定要取  $T, p$ , 也可以是  $T, V$ , 原则上可以是任何两个强度性质, 但是取  $T, p$  或  $T, V$  无疑是最有意义的, 因为相对于其他性质,  $T, p, V$  是最容易获得的性质, 从能够直接测量的性质推算难以直接测量的性质是重要的目标之一。

实际上, 经典热力学还做不到仅从独立变量就能求出从属变量, 原因是反映系统特征的模型并非如此完美, 需要有自由度个数之外的强度性质来辅助确定模型参数。尽管如此, 经典热力学仍然在物性推算中起到十分重要的作用。

我们可以认为, 化工热力学就是运用经典热力学的原理, 结合反映系统特征的模型 (有时也用强度性质数据), 解决工业过程 (特别是化工过程) 中热力学性质的计算、相平衡和化学平衡计算、能量的有效利用等实际问题。

## 1.2 化工热力学的内容及安排

由上可知, 经典热力学原理, 必须结合反映系统特征的模型, 才能应用于解决化工过程



的实际问题，我们不妨简称“原理-模型-应用”为化工热力学内容“三要素”。“三要素”应该是化工热力学教材内容的基本组成部分。原理是基础，应用是目的，模型或强度性质数据是应用中不可缺少的工具。它们之间的作用关系见图 1-1。



图 1-1 化工热力学内容“三要素”

热力学的研究对象总是选择宇宙空间中的一部分，这一部分选定的空间即称为系统，其余部分则是环境。与环境之间无物质传递的系统称为封闭系统，与环境之间有物质传递的系统称为敞开系统，与环境之间既无物质又无能量传递的系统称为孤立系统。

本教材中基本上不讨论孤立系统。封闭系统是我们最感兴趣的系统之一，它又可以分为均相封闭系统和非均相封闭系统。

均相封闭系统中只有一个相，且与环境之间没有物质传递，所以组成不变是均相封闭系统的重要特征，纯物质<sup>①</sup>和均相定组成混合物就属于均相封闭系统。所以，纯物质和均相定组成混合物性质计算，应该由均相封闭系统热力学原理和模型的结合来完成。

非均相封闭系统则与实际中的相平衡系统相对应。非均相封闭系统含有多个相，每个相都可以视为均相敞开系统，但当系统达到平衡状态时，各敞开系统之间通过边界传递物质的速率达到动态平衡，各相的组成、温度、压力不再发生变化，此时系统中任何一个均相敞开系统都可以视为均相封闭系统（见图 1-2）。正确理解这种关系，对于掌握非均相系统的热力学性质计算是有帮助的，也能使不同热力学性质的计算与热力学原理一一对应起来。

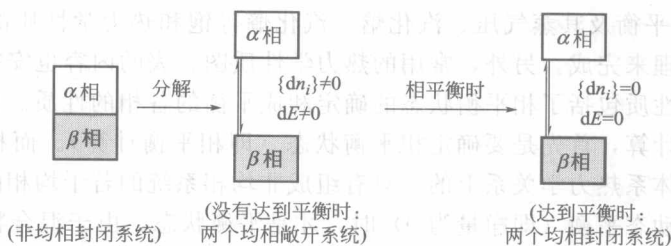


图 1-2 均相封闭系统与非均相封闭系统

我们应该注意，均相纯物质和均相定组成混合物的热力学性质符合均相封闭热力学原理，而多相系统性质的计算，首先应该确定相平衡状态，然后呈平衡状态的各相均可以视为均相封闭体系。相平衡的确定需要相平衡准则，而平衡准则是在均相敞开系统热力学原理基础上建立的。

教材的具体内容安排如下：“原理”部分主要安排在第 3、第 4 两章。

第 3 章将就均相封闭系统，由热力学的基本关系式建立起不同性质之间的依赖关系，特别是将有关的热力学函数（如  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $G$ ,  $C_p$ ,  $C_v$  等）与  $p$ - $V$ - $T$  关系和  $C_p$  联系起来，这些普遍化关系式是推算均相系统性质的基础。

<sup>①</sup> 对于纯物质，不需要“均相”的条件。到第 3 章我们就会知道，纯物质的非均相平衡也能由均相封闭系统的热力学原理来解决。因纯物质的平衡相变过程，不但各相的温度和压力相同，而且组成也不变（摩尔分数为 1）。