



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



面向21世纪课程教材

# 化工热力学

第四版

陈新志 蔡振云 钱超 编著

HUAGONG RELIXUE



化学工业出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



面向21世纪课程教材

# 化工热力学

第四版

陈新志 蔡振云 钱超 编著



化学工业出版社

·北京·

《化工热力学》介绍了经典热力学原理及其在化工中的应用。

《化工热力学》在简介热力学基本概念、性质和结构体系的基础上,详细介绍了  $p$ - $V$ - $T$  关系和状态方程、均相封闭系统热力学原理及其应用、均相敞开系统热力学及相平衡准则、非均相系统的热力学性质计算,另外还介绍了流动系统的热力学原理及应用和常用热力学基础数据。为方便教与学和提高教学效率,本书还配有计算程序 ThermalCal,有需要者可登录 [www.cipedu.com.cn](http://www.cipedu.com.cn) 免费下载。

《化工热力学》是化学工程与工艺专业的本科生教材,也可供从事化学、化工、轻工、材料和热能动力的教师、研究生和工程技术人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

化工热力学/陈新志,蔡振云,钱超编著. —4 版.  
北京:化学工业出版社,2015.9  
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材  
面向 21 世纪课程教材  
ISBN 978-7-122-24431-4

I. ①化… II. ①陈…②蔡…③钱… III. ①化工热力学-高等学校-教材 IV. ①TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 140634 号

责任编辑:徐雅妮  
责任校对:边涛

装帧设计:关飞

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:三河市万龙印装有限责任公司  
787mm×1092mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$  字数 382 千字 2015 年 9 月北京第 4 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: 35.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

学习化工热力学的目的是为了解决化工或其他过程工程中的实际问题，以经典热力学原理为基础，结合反映对象特征的模型，应用于流体物性的推算，即本书所提出的化工热力学内容“三要素”。本书的前三版都是在不断地完善内容体系，包括修改笔误、精选例题和习题、提供物性计算软件、引入学科发展新内容等。

本书第四版修订的主要内容有：在各章首末分别增设了“内容提示”和“重点归纳”栏目，使读者在学习每章时能够目标清晰、抓住重点；在第1~6章中，调整或补充了讲述内容、例题、习题，以及与工业或日常生活更接近的案例，避免简单枯燥地套用公式。增设了热泵技术在节能中的应用。调整内容对掌握化工热力学系统、理解基本概念、加强实际应用、了解学科发展更有利；第7章更新了相关数据手册、数据库及其网址，删除了已停用的数据库，使数据来源更可靠、有效。

教材修订中吸取了浙江大学化工热力学教学过程中师生们的宝贵意见和建议，对此作者们表示衷心感谢。

因作者们的学术水平和经验所限，书中不足与疏漏之处在所难免，希望广大读者批评指正。

作者

2015年5月于浙江大学

# 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

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

《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

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	3
1.3 教材的结构体系	5
1.4 热力学性质	6
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	9
第 2 章 $p$ - $V$ - $T$ 关系和状态方程	10
2.1 引言	10
2.2 纯物质的 $p$ - $V$ - $T$ 相图	10
2.3 状态方程	13
2.4 立方型状态方程	14
2.4.1 van der Waals(vdW)方程	14
2.4.2 Redlich-Kwong (RK) 方程	15
2.4.3 Soave (SRK) 方程	16
2.4.4 Peng-Robinson (PR) 方程	16
2.5 多常数状态方程	17
2.5.1 virial 方程	17
2.5.2 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 方程	19
2.5.3 Martin-Hou (MH) 方程	19
2.6 混合法则	21
2.6.1 virial 方程的混合法则	21
2.6.2 立方型方程	22
2.6.3 BWR 方程	22
2.6.4 MH-81 方程	22
*2.7 状态方程体积根的求解	23
2.7.1 状态方程体积根在 $p$ - $V$ 图上的几何形态	23
2.7.2 状态方程体积根的求解	25
习题	28



参考文献 .....	29
<b>第 3 章 均相封闭系统热力学原理及其应用</b> .....	<b>30</b>
3.1 引言 .....	30
3.2 热力学定律与热力学基本关系式 .....	31
3.3 Maxwell 关系式 .....	33
3.4 偏离函数 .....	35
3.5 以 $T$ 、 $p$ 为独立变量的偏离函数 .....	37
3.6 以 $T$ 、 $V$ 为独立变量的偏离函数 .....	40
3.7 逸度和逸度系数 .....	42
3.7.1 逸度和逸度系数的定义 .....	43
3.7.2 逸度系数与 $p$ - $V$ - $T$ 的关系 .....	44
3.7.3 逸度和逸度系数随 $T$ 、 $p$ 的变化 .....	45
3.8 均相热力学性质计算 .....	48
3.8.1 纯物质 .....	49
3.8.2 定组成混合物 .....	51
3.9 纯物质的饱和热力学性质计算 .....	52
3.9.1 纯物质的汽-液平衡原理 .....	53
3.9.2 饱和热力学性质计算 .....	53
3.10 热力学性质图、表 .....	57
3.10.1 $T$ - $S$ 图和 $\ln p$ - $H$ 图的一般形式 .....	57
3.10.2 热力学性质图、表的制作原理 .....	58
习题 .....	61
参考文献 .....	63
<b>第 4 章 均相敞开系统热力学及相平衡准则</b> .....	<b>64</b>
4.1 引言 .....	64
4.2 均相敞开系统的热力学关系 .....	65
4.3 相平衡准则 .....	67
4.4 非均相平衡系统的相律 .....	68
4.5 偏摩尔性质 .....	68
4.6 摩尔性质和偏摩尔性质之间的关系 .....	69
4.6.1 用偏摩尔性质表达摩尔性质 .....	69
4.6.2 用摩尔性质表达偏摩尔性质 .....	70
4.6.3 偏摩尔性质之间的关系——Gibbs-Duhem 方程 .....	71
* 4.7 混合过程性质变化 .....	73
4.8 混合物中组分的逸度 .....	74
4.8.1 定义 .....	74

4.8.2	由组分逸度表示的相平衡准则	75
4.8.3	组分逸度的性质	76
4.9	组分逸度系数的计算	76
4.10	理想溶液和理想稀溶液	80
4.11	活度系数定义及其归一化	82
4.11.1	活度系数的对称归一化	82
4.11.2	活度系数的不对称归一化	83
4.12	超额性质	85
4.12.1	超额吉氏函数	85
4.12.2	混合焓	88
4.12.3	其他超额性质	88
4.13	活度系数模型	89
4.13.1	二元 Margules 方程	89
4.13.2	二元 van Laar 方程	89
4.13.3	Wilson 方程	90
4.13.4	NRTL 方程	90
* 4.13.5	基团贡献法预测液体混合物的活度系数简介	91
习题		97
参考文献		98

## 第 5 章 非均相系统的热力学性质计算 99

5.1	引言	99
5.2	混合物的汽-液平衡	100
5.2.1	混合物的气-液相图	100
5.2.2	汽-液平衡的准则和计算方法	102
5.2.3	汽-液平衡计算类型	104
5.2.4	状态方程法 (EOS 法) 计算混合物的汽-液平衡	107
5.2.5	关于相互作用参数	108
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	113
5.2.7	低压气体在液体中的溶解度	116
5.2.8	固体在流体中的溶解度	117
5.2.9	活度系数模型参数的估算	118
* 5.2.10	无模型法 (NM 法) 简介	122
5.2.11	汽-液平衡数据的一致性检验	123
5.3	其他类型的相平衡计算	126
5.3.1	液-液平衡	126
5.3.2	汽-液-液平衡	131
* 5.3.3	固-液平衡	132
* 5.4	混合物热力学性质的相互推算	134

5.4.1 EOS 法 .....	135
5.4.2 活度系数法 .....	135
习题 .....	137
参考文献 .....	139

## 第 6 章 流动系统的热力学原理及应用 .....

6.1 引言 .....	140
6.2 热力学第一定律 .....	141
6.2.1 封闭系统的热力学第一定律 .....	141
6.2.2 稳定流动系统的热力学第一定律 .....	141
6.3 热力学第二定律和熵平衡 .....	143
6.3.1 热力学第二定律 .....	143
6.3.2 熵及熵增原理 .....	143
6.3.3 封闭系统的熵平衡 .....	144
6.3.4 稳定流动系统的熵平衡 .....	144
6.4 有效能与过程的热力学分析 .....	146
6.4.1 理想功 .....	146
6.4.2 损失功 .....	147
6.4.3 有效能 .....	148
6.4.4 有效能分析 .....	150
6.5 流体的压缩与膨胀过程 .....	152
6.5.1 流体的压缩 .....	152
6.5.2 流体的膨胀 .....	152
6.6 动力循环 .....	156
6.6.1 朗肯循环 (Rankine Cycle) .....	156
6.6.2 朗肯循环的改进 .....	159
6.7 制冷循环 .....	160
6.7.1 蒸汽压缩制冷循环 .....	160
6.7.2 吸收制冷循环原理介绍 .....	164
6.7.3 气体的液化 .....	165
6.8 热泵 .....	166
习题 .....	169
参考文献 .....	172

## 第 7 章 常用热力学基础数据 .....

7.1 引言 .....	173
7.2 热力学数据查阅方法与工具 .....	173
7.2.1 数据手册 .....	173

7.2.2 数据库 .....	174
7.3 热力学数据的估算 .....	175
7.3.1 对应态原理 .....	175
7.3.2 基团贡献法 .....	182
7.3.3 混合物热力学数据的估算 .....	205
参考文献 .....	212

<b>附录</b> .....	213
-----------------	-----

附录 A 纯物质的物理性质表 .....	213
A-1 正常沸点、临界参数和偏心因子 .....	213
A-2 Antoine 方程常数 .....	213
A-3 修正的 Rackett 方程 .....	214
A-4 理想气体摩尔热容 .....	215
附录 B 三参数对应态普遍化热力学性质表 .....	215
B-1 压缩因子 .....	216
B-2 焓 .....	218
B-3 熵 .....	220
B-4 逸度 .....	222
B-5 比定压热容 .....	224
附录 C 水的性质表 .....	226
C-1 饱和水 .....	226
C-2 过热水蒸气 .....	227
C-3 压缩液体水 .....	230
附录 D 热力学性质图 .....	231
附录 E 若干公式的推导 .....	235
E-1 式(4-69)的推导 .....	235
E-2 式(4-70)的推导 .....	235
E-3 证明 .....	236
附录 F 热力学性质计算软件 .....	236
F-1 项目 .....	236
F-2 子菜单 .....	237
参考文献 .....	237

<b>主要符号表</b> .....	238
--------------------	-----

# 第 1 章

## 绪 论

### 【内容提示】

1. 本书提出的化工热力学内容“三要素”；
2. 化工热力学与化学热力学、经典热力学、统计热力学的区别与联系；
3. 物性之间的普遍化关系式，物性推算的内容、意义；
4. 均相封闭系统、均相敞开系统、非均相封闭系统的含义；
5. 计算均相系统性质、非均相系统性质的一般过程。

### 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推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、 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $H$ 、 $S$  等热力学性质及其它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, 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、压力和组成常被选作确定均相系统的独立变量。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数据; 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普遍化依赖关系, 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, 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”

热力学研究的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，均相纯物质和均相组成混合物就属于均相封闭系统。所以，均相纯物质和均相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。

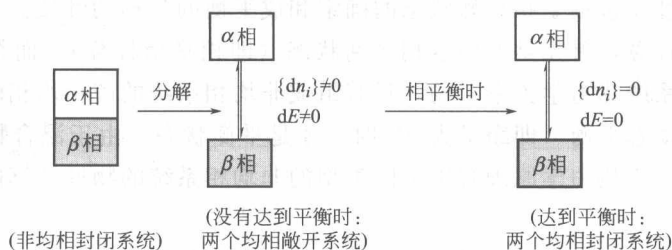


图 1-2 均相封闭系统与非均相封闭系统

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作

为均相封闭系统。相平衡的确定需要相平衡准则，而平衡准则是在能表达能量和物质交换的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。

第4章中讨论与相平衡有关的均相敞开系统的热力学。因为，对于一个非均相系统，一旦平衡状态确定之后，系统中成平衡的各相的热力学性质的计算即可以用第3章中介绍的均相封闭系统热力学原理来解决。故相平衡准则是非均相系统的重要内容之一。由图1-2知，均相敞开系统是非均相系统达到相平衡的前提，故相平衡准则的获得离不开均相敞开系统的热力学关系式。

另外，均相敞开系统热力学关系式表达了与环境间的能量、物质传递对系统性质的影响。在温度、压力一定的条件下，就是物质传递的影响，即是混合物性质与组成的关系。所以，计算一个均相混合物的性质，既可以作为均相敞开系统来处理，也能像第3章那样作为均相封闭系统来处理。以后我们将会看到，这两种方法处理的结果是一致的。

“模型”部分的内容主要有 $p$ - $V$ - $T$ 状态方程和活度系数方程，它们是化工热力学中最常用的表达系统特征的模型。由于 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 是推导诸多热力学关系式的基本参数，所以物质的 $p$ - $V$ - $T$ 关系提前在第2章中介绍，而活度系数模型放在第4章中，此时已经引入了活度系数、混合物中组分逸度及组分逸度系数等概念。但应当指出的是，模型并不是经典热力学本身的内容，经常是从统计热力学或结合经验手段获得。本教材将从应用的角度来介绍和使用模型，并非是开发和建立模型。

除模型之外，强度性质也是重要的系统特征，不仅在推算其他性质中，而且在实际应用中均有重要的意义。本书的第7章是关于热力学基础数据的获取方法。

“原理”与“模型”的结合原则上可以实现：由一个状态方程+ $C_p$ 的信息推算其他有用的热力学性质。“应用”部分就展示了化工热力学的这一强大功能。

按应用对象的差异，我们将应用部分划分为：均相系统、非均相系统、流动系统。

均相系统的性质包括纯物质和均相定组成混合物的性质。均相性质的计算比较简单，故将这部分内容放在第3章中，在均相封闭系统热力学原理之后来讨论。除一般的均相性质外，纯物质的汽-液平衡及其蒸气压、汽化焓、汽化熵等饱和热力学性质的计算也由均相封闭系统的热力学原理来完成。另外，常用的热力学性质图、表的内容也安排在第3章。

非均相系统的性质包括了相平衡状态的确定和成平衡的各相的性质。由图1-2知，非均相封闭系统的物性计算，首先是要确定相平衡状态（即相平衡计算）。而相平衡准则实际是建立在非均相敞开系统热力学关系上的，只有组成非均相系统的若干均相敞开系统之间的物质，能量传递达到动态平衡（即净量为0）时，才是平衡状态。由于混合物系统相平衡的类型较多，第5章是关于热力学原理解决不同类型的非均相系统的物性计算问题，这一章的内容是十分丰富的。

工业上常见的流动系统也是一种敞开系统。第6章专门讨论稳定流动系统的热力学第一定律和第二定律，即所谓流动系统的能量平衡和熵平衡方程，并应用于具有实际意义的过程中（如化工过程、压缩制冷循环、动力循环等）。这一章的应用对象虽然是敞开系统，但是在应用中离不开热力学性质计算，所以，第6章虽然是化工热力学解决敞开系统的问题，但



某种程度上也是封闭系统热力学原理的综合应用。

作为经典热力学原理的延伸,非平衡态热力学更能反映自发进行的自然和社会现象。另外,热力学在表面现象、电解质溶液和高分子溶液中的应用近年来也受到重视。目前,一般化工热力学教材较少涉及这些内容,但它们反映了学科的发展,并开始在实际中应用。本教材概括地介绍了这些新内容,为高等化工热力学承前启后。

热力学性质的表达主要有图、表和解析方程三种形式,它们各具特色,本教材对不同表达形式都进行了适宜的介绍和应用。我们认为,热力学性质的图、表形式虽然在解决化工、热工问题中很有用,但是它们本身的建立离不开解析计算方法。另外,随着模型的完善、计算机及软件的发展,解析法将更具优势。所以,本教材在某种程度上偏重于热力学性质的解析表达,同时,也在例题和习题中比较了图解法和解析法。

热力学解决实际问题的可靠性是基于它严密的理论系统。必要的理论和数学推导不仅是热力学的基础,而且对于培养学生的抽象思维能力和逻辑思维能力十分有益。为了加强应用,教材中还涉及简单的数值计算和计算机程序的知识,提供了常见的化工热力学计算软件,以提高学生的学习兴趣 and 效率、增强用热力学解决实际问题的自信心。另外,本教材的例题中,除了重视定量计算外,还十分重视定性分析,实践表明,这对于全面理解和解决实际问题是十分必要的。

教材中所涉及的热力学性质种类和计算过程是有限的,但是,其原理和方法具有普遍意义。教材将力求通过有限的实例总结出化工热力学解决实际问题的一般性方法。使读者在应用中能触类旁通,举一反三。

用计算机手段辅助教学和自学也是本教材的特点之一。教材提供有计算程序:ThermalCal。

### 1.3 教材的结构体系

化工热力学主要研究均相封闭系统、非均相封闭系统和敞开系统。各类系统的性质及其计算所依据的原理既有区别又有联系,它们构成了化工热力学的框架结构。图 1-3 所示的教

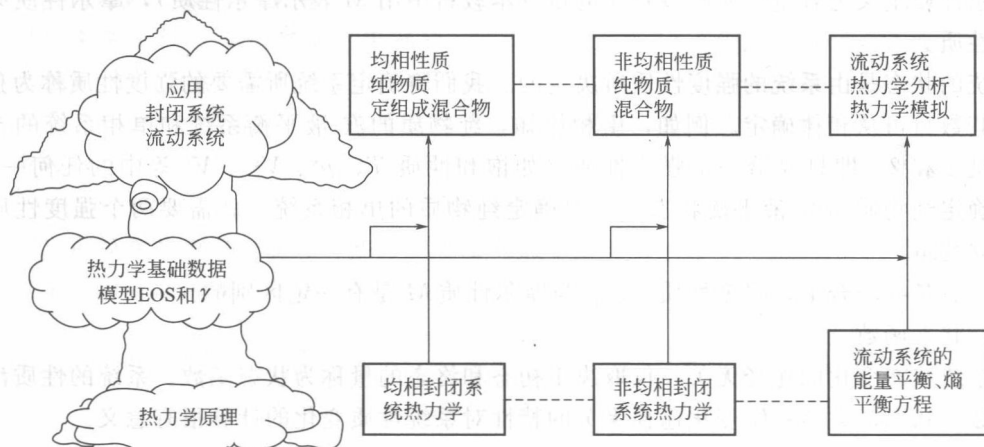


图 1-3 化工热力学的结构体系