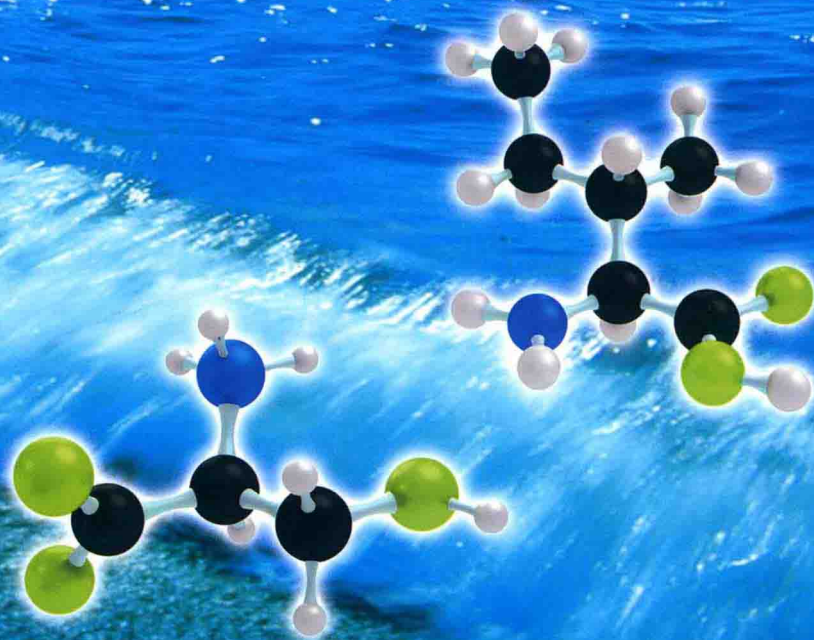


教育部高等学校化工类专业教学指导委员会推荐教材
江苏省精品教材

化工热力学

第二版

冯新 宣爱国 周彩荣 主编





教育部高等学校化工类专业教学指导委员会推荐教材
江苏省精品教材

化工热力学

第二版

冯新 宣爱国 周彩荣 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

化工热力学是化学工程与工艺专业最重要的必修课程之一，也是一门非常抽象、枯燥和难以理解的课程。为了使学生能真正体会到化工热力学的美丽和智慧所带来的快乐，《化工热力学》（第二版）无论从内容还是形式上均有推陈出新之举，令人耳目一新。书中列举大量“从生活中来、到生产中去”的鲜活实例；尽可能用直观生动的图像替代抽象的语言；插入重点提示，使得本书生动活泼、重点突出、易于理解，同时具有时代气息。此外，《化工热力学》（第二版）采用化工设计公司宝贵的工程案例真题真做，让学生充分理解热力学模型对化工生产质量与经济效益的重要性。

《化工热力学》（第二版）内容包括：绪论、流体的 p - V - T 关系和状态方程、纯流体的热力学性质计算、溶液热力学性质的计算、相平衡、化工过程能量分析、蒸汽动力循环与制冷循环，共七章。本书可作为化工及相关专业的高等学校教材，也可供有关科研和工程技术人员参考。

2019.3.15 15:41:31 112.64.2.101
191.10.10.118

2019.3.15 15:41:31 112.64.2.101
191.10.10.118

图书在版编目（CIP）数据

化工热力学/冯新，宣爱国，周彩荣主编. —2 版.—北京：化学工业出版社，2018.8
教育部高等学校化工类专业教学指导委员会推荐教材
ISBN 978-7-122-32252-4

I. ①化… II. ①冯…②宣…③周… 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（2018）第 110547 号

责任编辑：徐雅妮 丁建华	装帧设计：关 飞
责任校对：王素芹	

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：北京京华铭诚工贸有限公司
880mm×1230mm 1/16 印张 22½ 字数 668 千字 2019 年 3 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888	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：58.00 元	版权所有 违者必究
-------------	-----------

教育部高等学校化工类专业教学指导委员会 推荐教材编审委员会

主任委员 张凤宝 冯亚青

副主任委员 陈建峰 山红红 刘有智 彭孝军 辛 忠

李伯耿 梁 斌 郝长江 华 炜 夏淑倩

其他委员 (按姓氏笔画排序)

于建国	王延吉	王海彦	王源升	韦一良	艾 宁
叶 皓	付 峰	代 斌	邢华斌	邢颖春	曲景平
任保增	庄志军	刘 铮	刘清雅	汤吉彦	汤吉海
李小年	李文秀	李清彪	李翠清	杨亚江	杨运泉
杨朝合	余立新	沈一丁	张玉苍	张正国	张青山
陈 砺	陈 淳	陈 群	陈大胜	陈明清	陈波水
林 倩	赵双良	赵志平	赵劲松	赵新强	胡仰栋
胡迁林	钟 秦	夏树伟	徐春明	高金森	黄 婕
梅 毅	崔 鹏	梁 红	梁志武	董晋湘	韩晓军
喻发全	傅忠君	童张法	谢在库	解孝林	管国锋
潘艳秋	魏进家				

作者简介



冯新博士，南京工业大学教授，博士生导师，多年来潜心于化工热力学和材料研究，主持的“化工热力学”课程被评选为国家精品课程。冯新教授主持了多项国家自然科学基金项目，曾获国家技术发明二等奖，并先后5次获国家和省部级科技奖励，在国内外知名期刊上发表论文170多篇，获国家发明专利20多项。她具有宽广的国际视野，连续参加5届国际化工热力学顶级会议PPEPPD，她的教学与科研理念受到美国三院院士J. M. Prausnitz教授、美国工程院院士Keith Gubbins和Carol Hall教授的赞许。参与翻译了化工热力学名著《Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria》(3rd ed.)及化工热力学经典教材《Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics》(7th ed.)；并组织了高水平的国际化工热力学课程。

冯新教授有着非常独特的教育理念，她主张“用学生听得懂的语言来讲授化工热力学”，并认为教书的同时育人，是一种“四两拨千斤”的方法！她希望学生们是“胸怀大志、志存高远的人”，而不是“精致的利己主义者”；是有“大智慧的人”，而不是“小聪明的人”。在她的精心“雕琢”下，很多“璞玉”成长为优秀的人才！冯新教授曾获“感动江苏教育人物——2018最美高校教师”、江苏省高校“优秀共产党员”、南京工业大学“师德十佳”等荣誉称号。



宣爱国博士，武汉工程大学教授，曾担任化学化工实验中心主任，研究方向为化工过程模拟与优化，长期从事本科生和研究生化工热力学的教学工作。2015年指导学生研究开发的“化工热力学计算软件”获得计算机软件著作权。她先后承担科研课题20多项，发表论文60多篇，其中SCI收录10余篇，获得发明专利2项。有代表性的科研成果有“羰基氧化法合成碳酸二苯酯相关体系的相平衡研究”“甲苯二异氰酸酯相关体系的相平衡研究”“石油化工关键装置的在线监测与安全评价”等。代表论文曾发表在《Fluid Phase Equilibria》《Chemical Engineering Science》等知名期刊。宣爱国教授坚持以教育为本，言传身教、教学相长，将社会主义核心价值观融入教学全过程，在化工热力学教学岗位上塑造了有理想信仰、责任担当、创新探索、潜心育人的新时代优秀教师形象。



周彩荣博士，郑州大学教授，河南省教学名师，主要从事化工热力学、精细有机合成和制药工程的教学与科研。作为郑州大学“化工热力学”课程负责人，开展了教学内容、教学方法、教学模式等改革，在教学工作中注重融入工程实践，不断将研究成果引入教学过程中。开发的化工热力学网络虚拟实验室可以完整展现实验过程，达到仿真效果，加深学生对实验过程及理论的了解。她先后主持完成了河南省优秀课程、精品课程、精品视频共享课等项目，领衔的教学团队曾获得河南省教学示范团队、河南省双语教学示范课程、中国石油和化学工业联合会优秀教学团队等称号。周彩荣教授作为主持及主要研究者承担完成了国家自然科学基金、省（部）科技攻关等项目，获国家发明专利6项，在国内外学术刊物上发表学术论文167篇，获省部级以上科技进步奖5项。

前言

《化工热力学》自 2009 年出版以来得到了读者的好评，其起点高、眼界阔、理念和形式新、有时代感、脉络清晰、生动、易于理解的风格受到了师生们的喜爱，被全国 50 多所兄弟院校使用。本教材 2010 年荣获中国石油和化学工业优秀教材奖，2011 年荣获江苏省精品教材。本书编者冯新教授 2018 年荣获“感动江苏教育人物——2018 最美高校教师”的称号，所主持的南京工业大学化工热力学课程 2009 年荣获国家精品课程；周彩荣教授 2016 年荣获河南省高等教育教学名师称号。为了这些进步能与读者分享，编者花了整整三年时间对教材进行了修改。这期间，编者多方听取了使用者的意见；同时，不断汲取国内外及工业界最新养分，希望把自己的所思所想和点滴进步反映到新版教材中。希望这本凝聚了编者心血的教材能不负大家的期望和厚爱。

《化工热力学》(第二版)在继承原有风格的基础上，更加注重逻辑性和扩展知识，强调模型选择的重要性：

1. 第 2~7 章章首设置了“本章框架”“导言”和“本章基本要求”，让学生一开始就对每一章的重要作用和主要内容、章与章之间的关系、需要重点掌握的知识点了然于心。

2. 为了让学生能真正认识到化工热力学最重要的是“概念”而不是“算算算”，第 5 章新增了“5.5 热力学模型选择与 Aspen Plus”，采用南京英斯派工程技术有限公司的工程案例作为例题，真题真做，考察了不同热力学模型对精馏塔的分离能力、设备和能耗、投资和操作费用及开车情况的影响。该工程案例充分说明，如果没有准确地选择热力学模型，Aspen Plus 给出的答案可能是非常荒谬的。可以说：没有热力学模型，就没有化工设计。

3. 主要的内容变化：①第 2 章“混合规则”的描述更清晰；② $G = H - TS$ 始终是热力学的主线，为此，第 3 章新增“3.3.2 Gibbs 自由能随 T 、 p 的变化关系式”；③第 5 章新增“5.5 热力学模型选择与 Aspen Plus”；④第 6 章“6.2 热力学第二定律及其应用”部分改动较大，“敞开体系的熵平衡”表述得更清晰，新增了学生喜闻乐见的“工业生产节能实例”；⑤第 7 章在结构和内容上改动较大，以提高学习效果；⑥新增了较多的例题与习题，以体现各章之间千丝万缕的联系；⑦为了让学生们了解更多化工热力学的历史、感受到时代的脉搏，增加了“知识拓展”内容。

4. 开发了与本教材配套的计算软件，可登录 www.cipedu.com.cn 注册会员（网页首行），搜索“化工热力学”或“作者姓名”查找下载。

本书第 1 章、第 2 章由南京工业大学冯新教授编写，第 3 章、第 7 章由郑州大学周彩荣教授编写，第 4 章、第 5 章由武汉工程大学宣爱国教授编写，第 6 章由华北理工大学侯彩霞副教授编写，全书由冯新教授、宣爱国教授统稿。

各章的参考学时为第 1 章 2 学时、第 2 章 6 学时、第 3 章 6 学时、第 4 章 10~12 学时、第 5 章 8~12 学时、第 6 章 6~8 学时、第 7 章 6~8 学时。带*号的内容可作为选讲内容，便于教师根据不同专业、不同学时要求进行取舍。

在《化工热力学》(第二版)编写过程中,不仅编者们竭尽了全力,也得到了很多专家、同行、学生的支持和帮助:华东理工大学刘洪来教授、南京工业大学陆小华教授、瑞典吕勒奥工业大学吉晓燕教授给予了高水平的指点;南京英斯派信息技术有限公司谢佳华总经理花费了大量时间和精力为本书撰写案例,并把很多宝贵的设计案例无私奉献了出来;南京工业大学化工学院刘畅教授、杨祝红副教授、吕玲红教授、朱育丹副教授提出了很多有益的建议,刘畅教授提供了许多有价值的教改成果;武汉工程大学化工与制药学院杨犁副教授、武汉工程大学邮电与信息工程学院向丽副教授为本书再版的校正和教材的配套计算软件开发提供了很多支持;武汉工程大学化工与制药学院硕士研究生宋子林为本书开发了配套的计算软件;南京工业大学化工学院樊凡同学对配套的计算软件进行了测试;许多使用本教材的师生也对再版提出了宝贵意见。再版工作还得到江苏省精品教材、江苏省品牌专业建设经费的支持,在此一并深表谢意!

由于编者的学术水平有限,书中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

编者
2019年1月

第一版前言

化工热力学是国内外化学工程与工艺专业的主干课程，是化工过程研究、开发和设计的理论基础。

化工热力学概念严谨、理论性强，使众多学子在枯燥的数学公式和抽象的概念面前望而生畏。课时缩短后，问题更加突出。

为解决应用型人才培养中对课程“为什么学-学什么-如何学-如何用”的困惑，2007年7月，教育部化学工程与工艺专业教学指导分委员会在北京召开了“化学工程与工艺专业应用型本科教学研讨会”，对应用型本科教材提出了新的要求，并确定以南京工业大学冯新、武汉工程大学宣爱国为牵头人来负责组织应用型《化工热力学》教材的编写工作。之后，同年8月在天津大学召开“全国化工类专业教学成果推广暨人才培养方案与核心课程教学研讨会”以及11月在郑州大学召开“第二届全国化工热力学教学与学科发展研讨会”上，经过广泛交流、充分讨论，新教材确定了“从生活中来，到生产中去”的主旨。教材编写内容始终围绕“为什么要学-学什么-如何学-如何用”展开。为了使學生能真正体会到化工热力学的美丽和智慧所带来的快乐，本教材无论从内容上还是形式上均有推陈出新之举，令人耳目一新。

(1) 以学生为中心，注重列举生活和生产实例

改革传统教育观念，强调以学生为中心。“理解是走向真知必不可少的阶段”，本教材精心设计例题和习题——考虑到学生对生产没有感性认识，本教材从生活入手，用学生熟悉的生活例子设疑，再用化工热力学原理解疑，最后上升到生产中去。如“液化气成分的选择”“以压缩天然气为燃料的出租车的里程问题”等；此外，各章适时穿插一些与热力学原理密切相关的科学前沿成果，如“低温热管降服青藏铁路冻土‘多动症’”“化工热力学与遏制全球变暖的关系”。人所共知，全球气候变暖是一个关系到人类存亡的大问题，而 CO_2 等温室气体的捕集、埋存与热力学的溶解度紧密相关。这些看似简单的生活问题，实则隐藏着深深的热力学原理，希望通过这些例子让学生们领悟到化工热力学的重要。

(2) 注重科学层面上培养学生的节能减排意识

化工热力学最根本任务就是给出物质和能量的最大利用极限，因此本教材希望从科学层面上培养学生的节能减排意识。我们深信，与只会翻开书本套公式的学生相比，能在头脑中有清晰、正确合理利用能源与资源概念的学生对全球可持续发展的贡献更大。因此，本教材中无论是引言还是例题经常将热力学原理与国计民生相联系，以培养学生对能源资源的忧患意识。

(3) 注重化工热力学巧妙思想方法的传输

化工热力学的数学公式纷繁复杂，理论概念严谨、抽象，但其实是“似至晦，实至明；似至繁，实至简；似至难，实至易”。它时时处处将“复杂事物变成简单事物加校正”的解决问题的方法，非常巧妙与独特，值得同学们学习与借鉴。

(4) 注重绪论、引言和结论

本教材非常重视绪论、引言和结论。

绪论中详细地交代了化工热力学的用途、研究内容和特点、研究方法以及各章之间的关系，这样可以使学生一开始就对该课程的总体框架有一个较为清晰的认识。

每一章引言从学生已有知识入手，以国家和社会需求为大背景，生动、有时代气息，亲

切如同课堂开场白；每一章以设问为出发点，围绕提出问题和解决问题，循环往复，以问题带动知识的学习和掌握，使教学活动诱人深入，不断激发学生的求知欲望。

各章之间内容与公式的前后呼应，更体现了不同章节热力学原理之间千丝万缕的联系和丝丝入扣的特征。

每一章的小结，都是从全局来理解该章内容的重要性以及最重要的概念和结论回顾，让学生一目了然。

(5) 图文并茂、计算手段新颖

本教材最大的创新和特点是，留出 1/4 版面，插入大量图片和重点提示图板，使得教材生动活泼、重点突出、易于理解。而应用 Excel “单变量求解”工具和状态方程计算软件的图解说明，将纷繁复杂的计算演绎得清楚明了、易于掌握，从而诠释了计算机、网络与化工热力学的联系和应用，极具时代气息。

本教材另一创新是通过“创新的轨迹”讲述原理和公式背后的故事，让学生理解基础研究的重要性和科学技术的继承性。

全书分为 7 章。第 1 章为绪论、第 2 章为流体的 p - V - T 关系和状态方程，由南京工业大学冯新教授编写；第 3 章为纯流体的热力学性质计算，由郑州大学周彩荣教授编写；第 4 章为溶液热力学性质的计算、第 5 章为相平衡，由武汉工程大学宣爱国教授编写；第 6 章是化工过程能量分析，由河北理工大学田永淑教授编写；第 7 章是压缩、膨胀、动力循环与制冷循环，由沈阳化工大学龙小柱教授编写。冯新教授、宣爱国教授对全书进行了通读和统稿。全书由天津大学马沛生教授主审。

各章的参考学时为第 1 章和第 2 章 6 学时、第 3 章 6 学时、第 4 章 12 学时、第 5 章 8~12 学时、第 6 章 6~8 学时、第 7 章 6~8 学时。带 * 号的内容可作为选讲内容，便于教师根据不同专业、不同学时要求进行取舍。

本书作为化学工程与工艺及有关专业的应用型本科教材，也可作为化学化工教师、化学工程师、研究生和从事相关工作的科研和工程技术人员的参考书。

在本教材的写作过程中，得到南京工业大学陆小华教授、武汉工程大学王存文教授、郑州大学蒋登高教授的热情关怀和指导；也得到了南京工业大学材料化学工程国家重点实验室钱红亮硕士生、云志教授、张雅明教授、杨祝红副教授、吕玲红副教授、刘畅副教授和武汉工程大学“绿色化工过程”教育部和湖北省共建实验室邹正、王丁，南京工业大学化学化工学院孙超、谢文龙、吕家威的帮助；本教材还得到南京工业大学“化学工程与工艺国家特色专业”以及“化学工程与工艺专业国家优秀教学团队”建设经费的支持，在此向他们表示深深的感谢！

由于我们的学术水平有限，书中不足之处，敬请读者批评指正。

编者

2008 年 12 月

目录

第 1 章 绪论 / 1

- 1.1 化工热力学的范畴 / 1
- 1.2 化工热力学在化工中的重要性 / 2
- 1.3 化工热力学的任务和主要研究内容 / 3
- 1.4 化工热力学处理问题的方法 / 5
- 1.5 如何学好本课程——写给同学们 / 6
- 习题 / 7

第 2 章 流体的 p - V - T 关系和状态方程 / 8

- 2.1 纯流体的 p - V - T 关系 / 9
 - 2.1.1 T - V 图 / 9
 - 2.1.2 p - V 图 / 10
 - 2.1.3 p - T 图 / 12
 - 2.1.4 p - V - T 图 / 12
 - 2.1.5 流体 p - V - T 关系的应用及思考 / 14
 - 知识拓展——气体液化的历史 / 14
- 2.2 流体的状态方程 / 17
 - 2.2.1 理想气体状态方程 / 18
 - 2.2.2 气体的非理想性 / 18
 - 2.2.3 立方型状态方程 / 19
 - 2.2.4 virial (维里) 方程 / 27
 - 2.2.5 多参数状态方程 / 28
- 2.3 对应态原理和普遍化关联式 / 28
 - 2.3.1 对应态原理 / 29
 - 2.3.2 两参数对应态原理 / 29
 - 2.3.3 三参数对应态原理 / 29
 - 2.3.4 普遍化压缩因子图法 / 30
 - 2.3.5 普遍化第二 virial 系数法 / 32
- 2.4 液体 p - V - T 关系 / 35
 - 2.4.1 饱和液体摩尔体积 V^{sl} / 36
 - 2.4.2 液体摩尔体积 / 37
- 2.5 真实气体混合物的 p - V - T 关系 / 37
 - 2.5.1 混合规则 / 37
 - 2.5.2 虚拟临界参数法和 Kay 规则 / 38
 - 2.5.3 气体混合物的第二 virial 系数 / 39
 - 2.5.4 气体混合物的立方型状态方程 / 40
- 2.6 状态方程的比较、选用和应用 / 45
 - 2.6.1 状态方程的比较和选用 / 45

2.6.2 状态方程的应用 / 46

知识拓展——SAFT 状态方程 / 47

创新的轨迹——状态方程—低温技术—超导—磁悬浮列车之间的关系 / 47

本章小结 / 48

本章符号说明 / 49

习题 / 49

第3章 纯流体的热力学性质计算 / 52

3.1 预备知识——点函数间的数学关系 / 53

3.1.1 基本关系式 / 53

3.1.2 变量关系式 / 54

3.2 热力学性质间的关系 / 54

3.2.1 热力学基本方程 / 54

3.2.2 Maxwell 关系式 / 55

3.2.3 热力学基本关系式、偏导数关系式和 Maxwell 方程的意义 / 56

3.2.4 热容 / 56

3.3 热力学性质 H 、 S 、 G 的计算关系式 / 56

3.3.1 H 、 S 随 T 、 p 的变化关系式 / 57

3.3.2 G 随 T 、 p 的变化关系式 / 58

3.3.3 理想气体的 H 、 S 计算关系式 / 60

3.3.4 真实气体的 H 、 S 计算关系式 / 61

3.4 剩余性质 / 62

3.4.1 剩余焓 H^R 和剩余熵 S^R / 62

3.4.2 剩余焓 H^R 和剩余熵 S^R 的计算方法 / 63

3.5 真实气体的焓变和熵变的计算 / 70

3.6 真实气体热容的普遍式 / 72

3.7 流体的饱和热力学性质 / 75

3.8 纯流体的热力学性质图和表 / 76

3.8.1 水蒸气表 / 76

3.8.2 热力学性质图的类型 / 78

3.8.3 热力学性质图的应用 / 80

本章小结 / 82

本章符号说明 / 84

习题 / 85

第4章 溶液热力学性质的计算 / 87

4.1 均相敞开系统的热力学基本关系与化学位 / 88

4.1.1 均相敞开系统的热力学基本关系 / 88

4.1.2 化学位 / 89

4.2 偏摩尔性质 / 90

4.2.1 偏摩尔性质的引入及定义 / 90

4.2.2 偏摩尔性质与溶液性质的关系 / 92

4.2.3 偏摩尔性质之间的关系 / 93

4.2.4 偏摩尔性质的计算 / 93

4.2.5 偏摩尔性质间的依赖关系 Gibbs-Duhem 方程 / 98

4.3 混合变量 / 100

4.3.1	混合变量的定义	/ 100
4.3.2	混合体积变化	/ 101
4.3.3	混合焓变	/ 102
4.3.4	焓浓图及其应用	/ 103
4.4	逸度和逸度系数	/ 104
4.4.1	纯物质逸度和逸度系数的定义	/ 105
4.4.2	纯物质逸度系数的计算	/ 105
4.4.3	混合物的逸度 f_m 及其逸度系数 φ_m 的定义	/ 110
4.4.4	混合物逸度系数 φ_m 的计算	/ 110
4.4.5	混合物中组分 i 的逸度 $\hat{f}_i$ 及其逸度系数 $\hat{\varphi}_i$ 的定义	/ 111
4.4.6	混合物中组分 i 的逸度 $\hat{f}_i$ 及其逸度系数 $\hat{\varphi}_i$ 的计算	/ 112
4.4.7	液体的逸度	/ 116
4.4.8	压力和温度对逸度的影响	/ 118
4.5	理想溶液	/ 119
4.5.1	理想溶液的定义与标准态	/ 119
4.5.2	理想溶液的特征及其关系式	/ 121
4.5.3	理想溶液模型的用途	/ 121
4.6	活度及活度系数	/ 122
4.6.1	活度和活度系数的定义	/ 122
4.6.2	活度系数标准态的选择	/ 124
4.6.3	超额性质	/ 125
4.7	活度系数模型	/ 131
4.7.1	Redlich-Kister 经验式	/ 131
4.7.2	对称性方程	/ 132
4.7.3	两参数 Margules 方程	/ 132
4.7.4	van Laar 方程	/ 133
4.7.5	局部组成概念与 Wilson 方程	/ 133
4.7.6	NRTL (Non-Random Two Liquids) 方程	/ 135
* 4.7.7	UNIQUAC 方程	/ 136
* 4.7.8	基团溶液模型与 UNIFAC 方程	/ 137
	科学史话——吉布斯的热力学“三部曲”	/ 141
	本章小结	/ 143
	本章符号说明	/ 146
	习题	/ 146

第5章 相平衡 / 150

5.1	相平衡基础	/ 151
5.1.1	相平衡判据	/ 151
5.1.2	相律	/ 152
5.2	互溶系统的汽液平衡计算通式	/ 152
5.2.1	状态方程法 (EOS 法)	/ 153
5.2.2	活度系数 (γ_i 法)	/ 153
5.2.3	方法比较	/ 155
5.3	汽液平衡	/ 155
5.3.1	二元汽液平衡相图	/ 156
5.3.2	低压下泡点、露点计算	/ 160
5.3.3	中压下泡点、露点计算	/ 167

5.3.4	烃类系统的 K 值法和闪蒸计算	/ 171
5.4	汽液平衡数据的热力学一致性检验	/ 177
5.4.1	Gibbs-Duhem 方程的活度系数形式	/ 178
5.4.2	积分检验法 (面积检验法)	/ 178
5.4.3	等压汽液平衡数据的热力学一致性检验	/ 179
5.4.4	微分检验法 (点检验法)	/ 180
5.5	热力学模型选择与 Aspen Plus	/ 183
5.5.1	Aspen Plus 在化工过程模拟中的主要功能	/ 183
5.5.2	相平衡计算中的物性方法与模型选择	/ 183
5.5.3	热力学模型选择对精馏塔设计的影响案例	/ 185
* 5.6	其他类型的相平衡	/ 193
5.6.1	液液平衡	/ 193
5.6.2	汽液液平衡	/ 194
5.6.3	气液平衡	/ 194
5.6.4	固液平衡	/ 196
5.6.5	气固平衡和固体 (或液体) 在超临界流体中的溶解度	/ 196
	本章小结	/ 197
	本章符号说明	/ 198
	习题	/ 199

第 6 章 化工过程能量分析 / 203

6.1	热力学第一定律及其应用	/ 204
6.1.1	稳流系统的热力学第一定律	/ 205
6.1.2	稳流系统热力学第一定律的简化及应用	/ 207
6.2	热力学第二定律及其应用	/ 211
6.2.1	封闭系统的熵平衡式	/ 212
6.2.2	孤立系统的熵平衡式	/ 213
6.2.3	敞开体系的熵平衡式	/ 213
6.3	理想功、损失功和热力学效率	/ 216
6.3.1	理想功	/ 216
6.3.2	损失功	/ 218
6.3.3	热力学效率	/ 220
6.4	损耗功分析	/ 221
6.4.1	流体流动过程	/ 221
6.4.2	传热过程的热力学分析	/ 222
6.4.3	传质过程的热力学分析	/ 225
6.5	有效能	/ 227
6.5.1	能量的级别与有效能	/ 228
6.5.2	稳流过程有效能计算	/ 229
6.5.3	有效能与理想功的异同	/ 232
6.5.4	不可逆过程的有效能损失与无效能	/ 233
6.5.5	有效能平衡方程式与有效能效率	/ 234
6.6	化工过程能量分析及合理用能	/ 237
6.6.1	化工过程的能量分析	/ 237
6.6.2	合理用能基本原则	/ 243
	知识拓展——能源的梯级利用	/ 243
	工程案例——化工热力学为节能减排而生	/ 244

本章小结	/ 246
本章符号说明	/ 247
习题	/ 248

第 7 章 蒸汽动力循环与制冷循环 / 251

7.1 气体的压缩	/ 252
7.1.1 气体的压缩过程	/ 252
7.1.2 等温压缩过程	/ 253
7.1.3 绝热压缩过程	/ 253
7.1.4 多变压缩过程	/ 254
7.2 气体的膨胀	/ 259
7.2.1 节流膨胀过程	/ 259
7.2.2 对外做功的绝热膨胀过程	/ 261
7.3 蒸汽动力循环	/ 264
知识拓展——发电厂介绍	/ 265
7.3.1 卡诺 (Carnot) 蒸汽循环	/ 266
7.3.2 Rankine 循环及其热效率	/ 267
7.3.3 蒸汽参数对 Rankine 循环热效率的影响	/ 271
7.3.4 Rankine 循环的改进	/ 272
知识拓展——超临界和超超临界火电机组	/ 277
7.4 制冷循环	/ 279
7.4.1 制冷原理与逆 Carnot 循环	/ 279
7.4.2 蒸汽压缩制冷循环	/ 281
知识拓展——各种实际因素对蒸汽压缩制冷循环的影响	286
7.4.3 制冷剂和载冷剂的选择	/ 292
知识拓展——制冷工质的发展历程	294
7.4.4 吸收式制冷循环	/ 295
7.5 热泵	/ 297
7.5.1 热泵原理及性能指标	/ 297
* 7.5.2 热泵精馏	/ 299
* 7.6 深冷循环与气体液化过程	/ 301
7.6.1 气体液化最小功	/ 302
7.6.2 林德 (Linde) 循环	/ 302
7.6.3 克劳德 (Claude) 循环	/ 303
* 7.7 热管	/ 304
7.7.1 热管的工作原理	/ 304
7.7.2 热管的传热极限	/ 305
7.7.3 热管的应用	/ 305
创新的轨迹——热力学第一定律改变了我们的生活	/ 306
本章小结	/ 307
本章符号说明	/ 309
习题	/ 309

附录 / 312

附录 1 常用单位换算表	/ 312
附录 2 一些物质的基本物性数据表	/ 313

附录 3 一些物质的理想气体摩尔热容与温度的关联式系数表 / 315

附录 4 一些物质的 Antoine 方程系数表 / 318

附录 5 水的性质表 / 321

 附录 5.1 饱和水与饱和蒸汽表 (按温度排列) / 321

 附录 5.2 饱和水与饱和蒸汽表 (按压力排列) / 322

 附录 5.3 未饱和水与过热蒸汽表 / 324

附录 6 R134a 的性质表 / 330

 附录 6.1 R134a 饱和液体与蒸气的热力学性质表 / 330

 附录 6.2 R134a 过热蒸气热力学性质表 / 331

附录 7 氨 (NH_3) 饱和液态与饱和蒸气的热力学性质表 / 331

附录 8 氨的 T - S 图 / 334

附录 9 氨的 $\ln p$ - H 图 / 335

附录 10 R12 (CCl_2F_2) 的 $\ln p$ - H 图 / 336

附录 11 R22 (CHClF_2) 的 $\ln p$ - H 图 / 337

附录 12 水蒸气的 H - S 图 / 338

附录 13 空气的 T - S 图 / 339

附录 14 主要公式的推导 / 340

 附录 14.1 由 RK 方程计算组分逸度公式的推导 / 340

 附录 14.2 开系非稳态过程能量平衡方程式的推导 / 341

附录 15 基团贡献法 / 343

参考文献 / 346

第1章

绪论

随着气候变化、环境污染和能源紧缺等问题日益加重，节能减排已成为全球的共识。怎样才能降低能耗、减少污染排放？作为化学工程师，我们能为之做些什么？什么样的“节能减排”意识才是正确的？在生产过程中是否只要使各环节的能量达到平衡就达到了节能的最高境界？“污染排放”既污染了环境，又浪费了资源，怎样才能在源头达到零排放？

从本质上看，节能减排是一个抑制熵增的过程。因为人类的一切生产消费活动都伴随着能源的耗费和熵的增加。经济系统是一个开放系统，它不断与自然界进行物质、能量、熵的交换，在物质交换中输入物料资源，排出废物和输出产品；在能量交换中，输入可利用能、排出废热，这些过程都是一个个彻头彻尾的熵增过程。因此，节能减排要抑制熵增任重而道远。尽管人类无法逆转熵增的方向，就像无法逆转时间一样，但通过全人类的努力可以减缓熵增的速度。

化工热力学是化学工程的一个重要分支，它的最根本任务就是利用热力学第一、第二定律给出物质和能量的最大利用极限，有效地降低生产能耗，减少污染，从而在本质上指导如何减缓熵增的速度。因此毫不夸张地说：化工热力学就是为节能减排而生的！所以，学好化工热力学可以帮助我们培养正确的“节能减排”意识，从科学的层面节能减排，以减缓有效资源和有效能量的耗散速度。让能源开发利用效率与文明的进步提高同步！为人类更美好的明天贡献自己的力量！

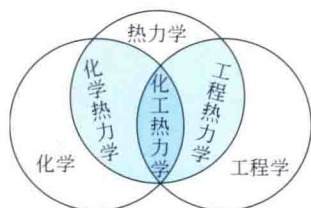
1.1 化工热力学的范畴

化学工业是国民经济的支柱产业，而化学工程是研究其生产过程中共同规律，并应用这些规律来解决生产中工程问题的学科。化学工程的主要目标就是把化学家实验室的成果进行规模化生产，它为人们的衣、食、住、行作出了杰出的贡献。如果没有青霉素大规模生产，最普通的感染都可能夺去我们的生命；如果没有化肥，我们可能食不果腹。化学工程的研究方法甚至已应用到其他的领域，如药物在人体中的扩散、含有高胆固醇的血液在血管中的流动状态（类似高黏度的流体在管道中的流动）等。

化工热力学则是化学工程的一个重要分支，是热力学基本定律应用于化学工程而形成的一门分支学科。

热力学基本定律应用于化学领域，形成了化学热力学，其主要内容有热化学、相平衡和化学平衡的理论；热力学基本定律应用于热能动力装置，如燃气轮机、冷冻机等，形成了工程热力学，其主要内容是研究工质的基本热力学性质以及各种装置的工作过程，探讨提高能量转换效率的途径。

化工热力学是以化学热力学和工程热力学为基础，伴随着化学工业的发展而逐步形成的，它集两



化工热力学集化学热力学、
工程热力学之大成

者之大成，但比两者要复杂得多。一方面，这是由于随着化学工程的蒸馏、吸收、萃取、结晶、吸附等单元操作以及各种类型反应装置的出现，多组分系统的温度、压力、各相组成和各种热力学性质间相互关系成为研究开发和设计中必不可少的数据，它的获取不仅需要热力学原理，还需要适用于从低压到高压包括临界区，从非极性到极性以至形成氢键，从小分子、离子到高分子和生物大分子的热力学理论模型，还需要解决相应复杂的计算问题，这些都远远超出了传统化学热力学的内容。另一方面，化工生产中能量消耗在生产费用中占有很高的比例，涉及的工质比一般热力工程的要复杂得多，因此更需要研究能量包括低品位能量的有效利用，建立适合化工过程的热力学分析方法。

1.2 化工热力学在化工中的重要性

化工热力学是化工过程研究、开发和设计的理论基础。一个化工过程主要包括化学反应过程和产品的分离纯化过程。反应是龙头，分离则是体积庞大的龙身。而化工热力学在解决化工过程中反应和分离两大问题上有着非常重要的作用。

(1) 反应问题

在化工生产和工艺设计中，常常需要预测某一化学反应能否进行。如图 1-1 所示，当原料 A 和 B 作用时，是生成目标产物 C 还是副产品 D 或 E？要得到目标产物 C，工艺条件是什么？当在一定条件下 $A+B$ 能得到 C 时，那么需要知道这个反应的最大产率为多少，这样才能预测产品的成本，这是一个化学平衡问题。以上两个问题都涉及化工热力学的原理，见图 1-1。

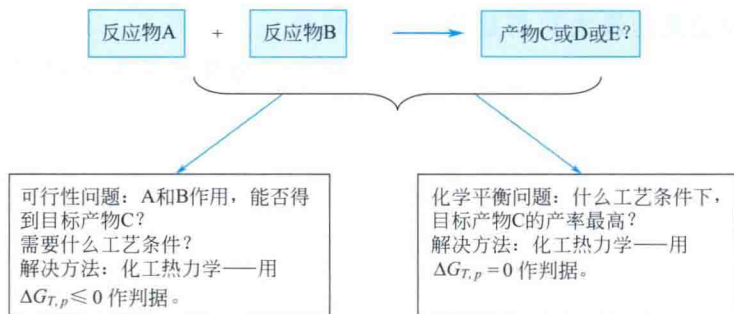


图 1-1 化学产品制备中的反应问题与化工热力学的关系

(2) 分离问题

在反应过程中伴随着目标产物 C 往往有副产品 D 或 E 产生，又因为反应很少是完全的，所以未反应的反应物 A 或 B 还需分离出来使之再次循环，见图 1-2。再者，由于原料 A 或 B 含有各种杂质，需要提纯才能进入反应器，而得到的产

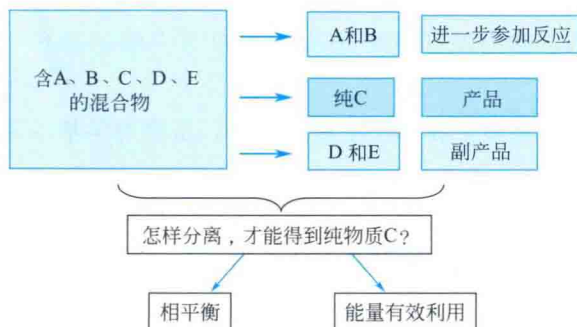


图 1-2 化学产品制备中的分离问题与化工热力学的关系