



国外优秀科技著作出版专项基金资助

国外名校名著

流体相平衡的 分子热力学

Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria

(原著第三版)

Third Edition

[美] 约翰 M. 普劳斯尼茨 (John M. Prausnitz)

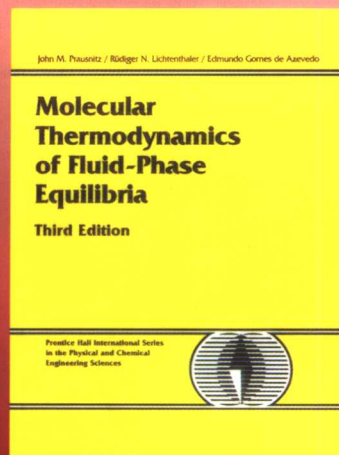
[德] 吕迪格 N. 利希滕特勒 (Rüdiger N. Lichtenthaler)

著

[葡] 埃德蒙多·戈梅斯·德阿泽维多 (Edmundo Gomes de Azevedo)

陆小华 刘洪来 译

王延儒 冯 新 审校





国外优秀科技著作出版专项基金资助

国外名校名著

流体相平衡的分子热力学

Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria

(原著第三版)

Third Edition

[美] 约翰 M. 普劳斯尼茨

John M. Prausnitz

[德] 吕迪格 N. 利希滕特勒

Rüdiger N. Lichtenthaler

著

[葡] 埃德蒙多·戈梅斯·德阿泽维多

Edmundo Gomes de Azevedo

陆小华 刘洪来 译

王延儒 冯新 审校



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

流体相平衡的分子热力学:第3版/[美]普劳斯尼茨(Prausnitz, J. M.),[德]利希滕特勒(Lichtenthaler, R.N.),[葡]德阿泽维多(De Azevedo, E. G.)著;陆小华,刘洪来译. —北京:化学工业出版社,2006.3

(国外名校名著)

书名原文:Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Third Edition

ISBN 7-5025-8016-6

I. 流… II. ①普… ②利… ③德… ④陆… ⑤刘… III. 化工热力学 IV. TQ013.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第014766号

Authorized translation from the English language edition, entitled Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3rd Edition, ISBN 0-13-977745-8 by Prausnitz, John M.; Lichtenthaler, Rüdiger N.; De Azevedo, Edmundo Gomes, published by Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall PTR, Copyright© 1999 Prentice Hall PTR.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc. CHINESE SIMPLIFIED language edition published by Chemical Industry Press, Copyright © 2006.

本书中文简体字版由 Prentice Hall, Inc. 授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2005-2464

国外名校名著 流体相平衡的分子热力学 (原著第三版)

[美] 约翰 M. 普劳斯尼茨

John M. Prausnitz

[德] 吕迪格 N. 利希滕特勒 著

Rüdiger N. Lichtenthaler

[葡] 埃德蒙多·戈梅斯·德阿泽维多

Edmundo Gomes de Azevedo

陆小华 刘洪来 译

王延儒 冯新 审校

责任编辑:徐雅妮

文字编辑:丁建华

责任校对:宋 玮

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010) 64982530

(010) 64918013

购书传真:(010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延凤装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 34¼ 字数 818 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8016-6

定 价: 66.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF
EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY
(FFBEST)

管理委员会名单

名誉主任：成思危 全国人大常委会副委员长
主任委员：谭竹洲 中国石油和化学工业协会名誉会长
副主任委员：李学勇 王心芳 阎三忠 曹湘洪
潘德润 朱静华 王印海 龚七一
俸培宗 魏 然

委 员（按姓氏笔画顺序排列）：

王子镐	王心芳	王印海	王光建	王行愚
申长雨	冯 霄	冯孝庭	朱家骅	朱静华
刘振武	杨晋庆	李 彬	李伯耿	李学勇
李静海	吴剑华	辛华基	汪世宏	欧阳平凯
赵学明	洪定一	俸培宗	徐 宇	徐静安
黄少烈	曹 光	曹湘洪	龚七一	盛连喜
阎三忠	葛 雄	焦 奎	曾宝强	谭竹洲
潘德润	戴猷元	魏 然		

秘 书 长：魏 然

副秘书长：徐 宇

国外名校名著 (化工专业)

翻译版系列

动量、热量和质量传递原理 (原著第四版)

Charles E. Wicks 编著

马紫峰等译

传递现象 (原著第二版)

R. Byron Bird 著

戴干策等译

流体相平衡的分子热力学 (原著第三版)

John M. Prausnitz 著

陆小华等译

化工过程优化 (原著第二版)

Thomas F. Edgar 著

张卫东等译

化工过程设计

R. Smith 著

王保国等译

绿色工程: 环境友好的化工过程设计

David T. Allen 著

李 锦等译

化工过程安全理论及应用 (原著第二版)

Daniel A. Crowl 著

蒋军成等译

影印版系列

Transport Phenomena (2nd Ed.)

R. Byron Bird

Transport Phenomena (2nd Ed.)

W. J. Beek

Elements of Chemical Reaction Engineering (4th Ed.)

H. Scott Fogler

Chemical Reaction Engineering (3rd Ed.)

Octave Levenspiel

Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (6th Ed.)

J. M. Smith

Chemical and Engineering Thermodynamics (3rd Ed.)

Stanley I. Sandler

Separation Process Principles

J. D. Seader

Unit Operations of Chemical Engineering (6th Ed.)

Warren L. McCabe

Process Design Principles

—— Synthesis, Analysis, and Evaluation

Warren D. Seider

前言

本书的第一版于 1969 年发行；第二版于 1986 年发行。出版本书的目的始终不变：对化学工程及相关学科的高年级和一年级研究生在化工产品和工艺的设计中，尤其是分离操作中遇到的典型相平衡热力学给予广泛的介绍。掌握热力学这一工具主要是为了对传统的分离工艺以及那些有利于环保的新分离工艺进行高效的设计和改进。

本书适合于那些已经学习过化工热力学基础课程的学生作为教科书使用。尽管本书的绝大部分内容都是基于经典热力学，但还是介绍了分子性质，以推动将其应用到实际体系中。本书没有提供专门讲授统计热力学的內容，但还是包含了一些统计热力学的有用结果，从而将热力学和分子性质联系起来。

新版对描述和解释有关溶液性质理论的概念进行了扩充讨论，重点放在那些有实际应用前景的概念上。新版对包括晶格流体理论和统计缔合流体理论 (SAFT) 在内的各种模型给予了关注。

新增加的第 8 章是高分子溶液，包括常压和高压下的气体-高分子平衡、高分子共混物、高分子膜和高分子凝胶。第三版的其他新增的章节包括渗透压和 Donnan 平衡的讨论。

新版本补充了以前版本中一个重要疏漏，即提供了全新的关于电解质溶液的内容（第 9 章）。这一章首先给出了用于描述电解质溶液中各组分活度的热力学基础，然后又给出了一些含盐或含挥发性电解质溶液的半经验模型。此外还讨论了利用这些模型进行有关化学工程、环境工程和生化工程的相平衡计算。

所有章节都进行了更新，主要是给出了一些新的例子和新的习题。

本书的主要作者很高兴在这里对另两位合作作者所做出的重要贡献表示感谢。如果没有他们对本书众多细节的关注，本书的第三版就无法完成。

本书的作者还十分感谢许多同行，尤其是 Allan Harvey、Dan Kuehner、Huen Lee、Gerd Maurer、Van Nguyen、John O'Connell 和 Jianzhong Wu 给予的有益建议和注释。

1986 年后，关于流体相平衡热力学的文献又有了巨大增长。受到篇幅的限制，本书不得不略去了许多很好的工作内容。作者在此对那些重要工作内容没有被列入本书的同行们表示深深的歉意。

化工热力学现在正处于一个转型的阶段。经典热力学已经逐渐被来自应用统计热力学和分子模拟的新工具所取代。然而，许多——实际上是绝大多数新工具对于实际应用来说还没有发展得很充分。对于当前以及不久的将来，仍然有必要通过分子物理和物理化学对经典热力学进行补充和拓展。本书介绍分子热力学，其特征就在于它是一种被分子科学扩展并由基础实验数据支撑的各种经典方法的组合。

正如以前的版本那样，本书是作者在对解释和拓展热力学知识，使之在化工中得到有益应用的热情驱动下完成的。如果这份热情能够感染给学生和在一线工作的工程师，那么这本

书的目的也就达到了。正如以前的版本那样，第三版的座右铭仍然是：

Felix qui potuit rerum cognoscere causas.（了解到事物的本质是令人愉快的）。

J. M. Prausnitz
Berkeley, California

没有留下任何遗憾的有效的团队工作就是我们在 Berkeley 完成本书第三版的基石。我们对 John 所做的相应基础工作、作为主要作者的领导能力和他的支持表示衷心的感谢。

因为我们负责电子排版、布局、图形和图表（许多部分来自前一个版本）工作，所以对我们边学边用的能力而言要想对每个细节都考虑周到确实是个挑战。我们尽最大努力来准备这本书以达到专业水准。

回到 Berkeley 并且与 John 再次合作对我们来说是一个增加经验的好机会。为此我们让家庭做出了比平常科研工作时更大的牺牲。

我（R. N. L）要对我的妻子 Brigitte，我的孩子 Ulrike、Heike、Felix、Philipp 和 Martin 表达最真诚的感谢，他们为我在 Berkeley 全身心地投入到这本书的修订工作中提供了必要的支持。我也对 Heidelberg 大学物理化学研究所的同事们替我在 Berkeley 这段期间完成的教学任务表示感谢。此外，我还要感谢 Heidelberg 大学的校长 Siegfried Kraft，他的理解和建议使得我此次 Berkeley 之行成为可能。

我（E. G. A）要向我的家庭，Cristina、Miguel 和 Marta 对我们分开的这段漫长而且困难的岁月所给予的鼓励、理解和支持表示感谢。我还要对高技术研究所以给予的假期，对 Fulbright Program、Programa de Bolsas de Estudos da OTAN 和 Fundação LusoAmericana para o Desenvolvimento 等为我在 Berkeley 期间，即 1992/1993 学年（开始第三版的准备工作）以及 1998 年第一学期所提供的经济资助表示感谢。

R. N. Lichtenthaler
Heidelberg, Germany
R. Lichtenthaler@urz.uni-heidelberg.de

E. Gomes de Azevedo
Lisbon, Portugal
Egazevedo@ist.utl.pt
<http://alfa.ist.utl.pt/~ejsga>

第一版前言

热力学的普适性决定了它与分子的研究无关，因此，对“分子热力学”的提法需要作些解释。

经典热力学提供了宏观性质间的广泛联系，但是它并不涉及这些性质的定量预测。另一方面，统计热力学则试图通过配分函数建立宏观性质与分子间力之间的联系，它和整体性质的定量预测紧密相关。然而，仅对近乎理想的场合，才建立了实用的位形配分函数，因此统计热力学目前对许多实际问题是不能胜任的。

分子热力学企图克服经典热力学和统计热力学的一些局限性。分子热力学应用分子物理学和化学来阐述、关联和预测用于相平衡计算的热力学性质。它是一门以经典热力学为基础、并运用分子物理学和统计热力学来洞察物质性质的工程科学。所以，分子热力学在应用时很少是十分严格的，它不可避免地带有经验的色彩。

本书主要着眼于气体和液体混合物。关注的基本问题是：如何更好地计算上述混合物中组分的逸度，因而这种研究对从事分离过程设备设计的工程师应该是有用的。本书的第1章、第2章、第3章讨论基础热力学，为了有利于从分子角度阐述热力学性质，第4章对分子间力作了简短的介绍。第5章研究了气体混合物中逸度的计算，第6章涉及液体混合物的过量函数。第7章作为液体溶液理论的导论，对“物理”和“化学”理论都作了阐述。第8章讨论的是溶解在液体中的气体逸度，第9章则为溶解在液体中的固体逸度。最后，第10章研究高压下流体的相平衡。

虽然本书主要是为化学工程师撰写的，但对其他关心流体相平衡的读者也是有用的。对于那些修完一年物理化学课程，和那些在经典热力学方面初具经验的化学或化工系的高年级本科生或一年级研究生来说，本书应该是一本重要的参考书。

毋庸赘言，本书讨论的内容正是作者本人的业务领域。相平衡热力学是一个庞大的课题，我不打算使本书讨论的内容包罗万象。本书的选材是本人熟悉的内容，我不熟悉的内容则予以略去，例如金属溶液或电解质溶液。实际上，本书所写的都是本人关注的、在课堂上讲授过的以及我所研究的大部分论题。因此，本书将重点介绍我个人的研究成果，这并不是因为这些成果具有任何意义的优越之处，而是因为它们是最熟悉的。

在本书撰写过程中，受到了许多朋友和以前的学生的大力协助，对此我深表感谢。J. C. Berg、R. F. Blanks、P. L. Chueh、C. A. Eckert、M. L. McGlashan、A. L. Myers、J. P. O'Connell、Otto Redlich、Henri Renon、F. B. Sprow 和 H. C. Van Ness 提供了有价值的意见。R. W. Missen 和参加索引编写的 C. Tsonopoulos 对原稿的修改给予了大量的帮助。本书原稿的大量打印工作是 Irene Blowers 夫人和 Mary Ann Williams 小姐承担的。尤其值得一提的是我12年的忠实助手 Edith Taylor 夫人，她的友好而认真的工作应受到特别的感谢。

本书呈现的许多思想都得益于我的热力学和相平衡老师 G. J. Su、R. K. Toner、R. L. Von

Berg 和已故的 R. H. Wilhelm; 也得益于在 Berkeley 的同事 B. J. Alder、Leo Brewer、K. S. Pitzer, 尤其是 J. H. Hildebrand, 从书中的许多地方都可以看到他对我的思想的巨大影响。

我力图向读者表达: 在从事研究和撰写本书的过程中, 我体验到的相平衡热力学的魅力。思考和描述自然现象, 进行科学和工程研究, 这一切不仅是有益的, 而且是人们乐于从事的。在撰写本书的过程中, 我开始意识到相平衡热力学对我既是一种专业, 也是一种乐趣。如果准备使用这本书的大学生和同事们能有相同的感受, 将是本书的成就。Felix qui potuit rerum cognoscere causas (了解到事物的本质是令人愉快的)。

最后, 我必须承认那常被人遗忘的事实——单独地生活和工作的人是不存在的, 人无不受到那些与他共同生活的以及帮助他把握自己命运的人们的影响。因此, 我将本书奉献给使本书的出版成为可能的 Susie, 奉献给筹备这一切的 Susie 和 Toni。

J. M. Prausnitz
Berkeley, California

第二版前言

分子热力学的目的在于：为化工过程设计提供所需混合物平衡性质的定量估算。在这个意义上可以认为分子热力学是一门工程科学。为了提供这种估算，分子热力学不仅运用了经典热力学，同时还运用了统计热力学和化学物理的概念。它的工作步骤可概括如下：

- ① 在一切可能的场合利用统计热力学，最低限度也要以它为起点；
- ② 运用分子科学的适当概念；
- ③ 构筑有牢固物理基础的模型，以便用实际的可测性质表达抽象的热力学函数；
- ④ 由少量有代表性的实验数据求得模型参数；
- ⑤ 通过能满足工程设计需要的计算程序，将模型付诸实用。

与第一版相同，第二版拟就开发分子热力学方法提供指导。本书的主要对象是化学工程的高年级学生或一年级研究生，但对工厂的工程师们也同样是有益的。

在撰写第二版时，我在两个方面采取了折衷方案：一方面作为一本“科学”著作，应着重于分子理论；另一方面作为一本“工程”著作，应为具体的设计方法提供实用的建议。与第一版相同，本书着重介绍基本概念，并探讨如何把它用于实际，以获得有用的结果。

与第一版一样，第二版共包括 10 章和几个附录。各章节都进行了部分的修订和更新：主要的变化在第 4 章、第 6 章、第 7 章和第 8 章，第 10 章的不少内容是全新的；附录 II 对统计力学作了简要的介绍，作为第 7 章的附录；在附录 VIII 和附录 IX 中就溶液理论中一些专门的论题作了概述。

此外，还增补了许多新的习题，对认真的学生来说，解题是一种不可缺少的训练。在最后一个附录中，还给出了许多习题的数值解。

自 1968 年本书第一版的工作结束以来，分子热力学的许多领域取得了惊人的进展。因此，要在适当的篇幅内正确地评价全部、即使是主要的进展也是不可能的。为了避免使本书的篇幅过于庞大，我不得不略去不少本应包括的内容。为了节约篇幅，如果我的同事们的某些贡献在书中未能提到，只能请求他们谅解。

在过去的 15 年中，流体和流体混合物统计热力学的进展，尤其是通过微扰理论和计算机模拟而取得的进展，也许是最有前途的。这些进展无疑将继续，并最终在工程设计中获得应用。但是这种应用在不远的将来，多半还不会实现。因此，在相当长的时间内，本书所论述的半经验方法还将得到应用。尽管如此，化学工程的学生现在至少要掌握一些流体统计热力学的基本知识，这不仅是未来的需要，而且由于现代统计热力学的理论化结果，已有不少用于指导半经验热力学性质关联模型的开发。因此，在第 4 章、第 7 章和第 10 章，还对应用统计热力学作一定的论述。

谨对那些曾经帮助我理解分子热力学及其应用，从而也为本书做出贡献的许多同事表示深切的谢意，其中使我得益最多的是 B. J. Alder。除在第一版前言中提到的以外，在此还对 R. A. Heidemann、E. U. Franck、K. E. Gubbins、R. C. Reid 以及 T. K. Sherwood、

H. Knapp、F. Kohler、C. Tsonopoulos、L. C. Claitor、H. C. van Ness、F. Selleck 和 C. J. King 致以谢意。并感谢我的许多合作者（研究生和博士后访问学者）为我带来了新的信息、启示性问题和友谊。

另外，我要特别感谢两位共同作者 R. N. Lichtenthaler 和 E. G. Azevedo，他们出色地协助我对原稿进行修改和补充，为本书的出版做出了重要的贡献。他们应由本书可能取得的任何成就而备受赞誉。三位作者都要特别感谢 P. Rasmussen 的严格审阅，S. F. Barreiros 编写索引和 R. Spontak 的校对。

第二版中所有新增和修订的章节几乎都是在 1978~1980 年期间撰写的，遗憾的是由于种种原因，出版拖得这样迟，最终的手稿是在 1983 年 2 月送到出版社的。

第二版仍保持第一版具有的注重实效的工程科学特色：利用适当的理论概念固然是有效而且经济的，但始终牢记其最终的应用目标也是重要的。为了达到这个目标，单凭理论是不够的，无论如何，某些实验数据是必不可少的。我们要始终保持理论和实践之间的正常平衡，以免失之偏颇。

早在许多年前，应用科学的前辈 Francis Bacon（弗朗西斯·培根）爵士就已认识到保持平衡的必要。他把科学事业和昆虫世界作了类比。在《Novum Organum》（《新工具》，1620）一书中，关于蚂蚁、蜘蛛和蜜蜂，Bacon 写道：

掌握了科学的人们不是实践家就是理论家。实践家像蚂蚁，它们只收集和使用；理论家像蜘蛛，它们用自己的物质来结网。但是蜜蜂则兼有二者的长处：它从花园和田野中收集原料，依靠自己的力量转化和吸收它。所以，通过实验能力和理论研究能力的更密切、更完美的结合，人们可以期望得到更多的收获。

最后，就像在第一版前言中曾提到的，我要再次强调：研究、应用和发展分子热力学不仅是有益的事业，而且可以从中得到乐趣和满足，如果读者受到感染，而能像我一样从分子热力学获得巨大收益，我将为此而高兴。

J. M. Prausnitz
Berkeley, California

我第一次遇到 J. M. Prausnitz，大约在 14 年前。他立即激起了我对令人兴奋的相平衡热力学的兴趣。从此以后，他对我在这一领域的工作给予了极大的支持。年复一年，我们经常就如何研究和解决问题很快地取得一致。而当我们有分歧时，公开、诚恳、有时是激烈的讨论，也总会使我们相互一致。长期以来，我们为把分子热力学建设成一个实用而有效的工程科学而共同努力，这次我作为本书的共同作者之一，就是这种努力的顶点。感谢你，John！

一个科学工作者要求与他共同生活的人们做出许多牺牲。所以，我要深切地感谢我的妻子 Brigitte，和我的子女 Ulrike、Heike、Felix 和 Philipp，在我从事科学工作前进的道路上，始终不渝地给我有力的支持。

R. N. Lichtenthaler
Heidelberg, Federal Republic of Germany

译者前言

J. M. Prausnitz 是美国国家科学院、美国国家工程院和美国艺术与科学院院士，加州大学伯克利分校化工系教授，是享誉世界的著名化工热力学专家。他的著作《Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria》自 1969 年问世至今，已被翻译成多国文字，在世界范围内成为热力学和化学工程的经典参考书。该书第二版的中译本《流体相平衡的分子热力学》在 1990 年由华东理工大学胡英院士组织翻译。鉴于第二版出版后分子热力学研究又取得重要进展，相关文献层出不穷，J. M. Prausnitz 在总结最新分子热力学研究方向和研究进展的基础上，推出了《Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria》的第三版，新版本主要增加了高分子溶液和电解质溶液两章，并对所有章节进行了更新，给出了一些新的例子和新的习题。

在南京工业大学、中国科学院资深院士时钧先生和华东理工大学胡英院士推荐下，第三版的翻译工作得到了化学工业出版社国外优秀科技著作出版专项基金的支持，J. M. Prausnitz 专门为第三版中译本撰写了序言。新增的第 8 章高分子溶液和第 9 章电解质溶液分别由华东理工大学刘洪来教授和南京工业大学陆小华教授完成翻译，其余各章在参考第二版中译本的基础上，对原著进行翻译，在此要对该书第二版的参译人员表示感谢。

本书图文并茂，公式细致详尽，给读者的阅读、理解和领会带来极大的方便，但也正因如此，翻译和校对的工作量巨大。在此要特别感谢参与了本书翻译和校对工作的合作者，他们是王艳、黄亮亮、邵庆、柏扬、陈玉平、吉远辉、吕玲红、孙蕾、吉晓燕、王俊。

全文由南京工业大学陆小华教授、王延儒教授和冯新教授审校定稿。

陆小华
2005 年 9 月于南京

第三版中译本前言

阿尔伯特·爱因斯坦在他的自传中曾说到虽然物理学的大部分都会随时间而改变，但热力学是普适而永恒的；他说许多理论在科学的长河中只是昙花一现，但他坚信热力学会永远存在。

本书着眼于热力学的应用，以加强我们对相平衡的定量理解，特别关注化工中经常遇到的流体相平衡。自从1969年第一版发行以来，此书已被包括中国在内的全世界工业化学家和化学工程师所广泛使用。我和我的同事对此书能被翻译成中文感到由衷的高兴，这可以让尊敬的中国同行更便利地使用此书，你们和我一样被热力学的美妙及其在新化工过程和产品的合理设计中的用途所吸引。

在第一版的前言中，我引用了拉丁谚语：“Felix qui potuit rerum cognoscere causas”（了解事物的本质是令人愉快的）。希望第三版的中译本不但能给中国读者提供一个有用的工程工具，而且可以让你们享受到由热力学的美丽和充满智慧所带来的快乐。

约翰 M.普劳斯尼茨
加利福尼亚，伯克利
2005年9月

Preface to the Chinese translation of the third edition

In his autobiographical writings, Albert Einstein remarked that while much of physics changes with time, thermodynamics is both universal and timeless; Einstein said that while many theories come and go, he is convinced that the validity of thermodynamics will permanently remain.

This book concerns application of thermodynamics toward increasing our quantitative understanding of phase equilibria with particular attention to fluid-phase equilibria as encountered in chemical technology. Since publication of the first edition in 1969, this book has been used by industrial chemists and chemical engineers all over the world, including China. My coworkers and I are very glad that our book has now been translated into Chinese, thereby making it more readily available to our esteemed Chinese colleagues who, like me, are attracted by the intellectual beauty of thermodynamics in addition to its usefulness for rational design of new chemical processes and products.

In the preface to the first edition, I quote the Latin proverb “Felix qui potuit rerum cognoscere causas” (Happy is he who understands the roots of phenomena). I hope that this Chinese translation of the third edition will help to give Chinese readers not only a useful engineering tool but, in addition, a sense of joy in the aesthetic and intellectual pleasures that are provided by thermodynamics.

符号说明

a	立方状态方程的参数; 活度	m	组分数; 摩尔质量; 质量摩尔浓度
A	自由能; Margules 公式常数; 德拜-休克尔常数	m_M	分子(非缔合)的质量摩尔浓度
b	立方状态方程的参数	M	摩尔质量
B	第二维里系数	$\bar{M}$	平均摩尔质量
B^*	反渗透第二维里系数	n	物质的量, mol; 折射率
c	质量摩尔浓度	n_T	总物质的量, mol
c_p	比定压摩尔热容	N_A	Avogadro 常数
c_V	比定容摩尔热容	N_{12}	真实流体(非随机)1-2 连接的数目
C	第三维里系数	N_{12}^*	非随机混合物中 1-2 连接的数目
C^*	反渗透第三维里系数	p_i	组分 i 的偏压力
D	第四维里系数; 扩散系数	p	压力
e	电荷	p_i^s	纯组分 i 的饱和压力
E	增强因子; 电场强度	q_i	分子 i 的有效体积
f	逸度	Q	热; 四极子矩; 配分常数
F	力; 自由度; 法拉第常数	r	链段数
g_{ij}, g_{ji}	NRTL 的二元参数	r_{ij}	分子 i 和 j 的距离
g	摩尔自由焓	R	气体常数
g^E	摩尔过量自由焓	$\mathcal{R}$	比例常数, 剩余量
$\bar{g}_i^E$	组分 i 的偏摩尔过量自由焓	s	摩尔焓
G	自由焓	s^E	摩尔过量焓
$\Delta_r G$	反应自由焓变	$\bar{s}_i$	组分 i 的偏摩尔焓
h	摩尔焓; Planck 常数	S	熵; 溶解度系数
h^E	摩尔过量焓	T	热力学温度
$\bar{h}$	偏摩尔焓	u	摩尔内能
H	焓	u^E	摩尔过量内能
$H_{i,j}$	溶质 i 在溶剂 j 中的亨利常数	$\Delta u_{ij}, \Delta u_{ji}$	UNIQUAC 中的能量参数
I	离子位; 离子强度	U	内能
J	通量	v	摩尔体积; 比体积
k	Boltzmann 常数	v^E	摩尔过量体积
k_{ij}	$i-j$ 对的相互作用参数	$\bar{v}$	偏摩尔体积
K	平衡常数; 溶度积常数; K 因子	V	总体积
l_{ij}	$i-j$ 对相互作用参数	x	液相摩尔分数
		X_{12}	相互作用参数

y	汽相摩尔分数
w	交换能
W	功
z	压缩因子; 配位数; 有效体积分数; 离子价
z	总 (“真实”) 摩尔分数
Z_N	位形积分
Z_M	总晶格配位数

希腊符号

α	极化率; 分子分数; 分离因子
α_p	热扩散系数
χ	Flory-Huggins 相互作用参数
δ	溶解度参数
δ_M	膜厚
$\bar{\delta}$	溶解度参数的体积分数平均
ε	能量参数; 介电常数
ε_{ij}	Lennard-Jones 相互作用
ϕ	反渗透系数; 电势
γ	活度系数; 恒温压力系数
γ^*	非对称归一化活度系数
η	对比密度
φ	逸度系数
Φ	体积分数
Φ^*	链段分数
κ	德拜长度的反转
κ_T	恒温压缩率
$\lambda_{ij}, \lambda_{ji}$	Wilson 方程的能量参数
λ	de Broglie 波长
$\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$	Wilson 模型的二元参数
μ	化学位; 偶极矩
ν	频率; 离子电荷
π	独立变量数目; 反渗透压力
θ	表面分数; theta 温度
θ_i	组分 i 的面积分数
ρ	摩尔密度
σ	距离参数
τ_{ij}, τ_{ji}	NRTL 的二元参数
Γ_{ij}	i - j 对的位能
Γ	分子间位能
ω	偏心因子

ω_{ij}	对相互交换能
---------------	--------

下标

a	阴离子
c	临界性质; 阳离子
cp	致密堆积 (填充)
i	组分 i
F	流入
hs	硬链
M	分子
M	膜
m	摩尔性质
mix	混合性质
mixt	混合物的性质
P	渗透
r	反应
R	对比性质
s	溶剂
sp	溶度积
sub	升华
T	总
vap	蒸发
w	水

上标

$\ominus$	参考态; 标准态
conf	位形性质
E	过量性质
fv	自由体积
id	理想气体
L	液相
m	组分数
R	剩余性质
s	固相
s	饱和和性质
V	气相
α	α 相
β	β 相
*	平衡或归一化性质; 完全随机; 硬核性质
∞	无限稀释
$\sim$	对比性质

目 录

第 1 章 相平衡问题	1	4.7 特殊力 (化学力)	48
1.1 问题的本质	2	4.8 氢键	50
1.2 热力学对相平衡问题的应用	2	4.9 电子给体-受体配位化合物	53
第 2 章 相平衡的经典热力学	5	4.10 憎水作用	56
2.1 均相封闭系统	5	4.11 致密流体介质中的分子相互作用力	58
2.2 均相敞开系统	9	渗透压	59
2.3 多相封闭系统中的平衡	10	Donnan 平衡	61
2.4 Gibbs-Duhem 方程	10	4.12 对应状态的分子理论	63
2.5 相律	11	4.13 对应状态理论推广到更复杂的分子	67
2.6 化学位	11	4.14 小结	69
2.7 逸度和活度	12	习题	70
2.8 一个简单的应用: 拉乌尔定律	14	参考文献	73
习题	15	第 5 章 气体混合物中的逸度	75
参考文献	17	5.1 Lewis 逸度规则	76
第 3 章 由体积数据求得的热力学性质	18	5.2 维里状态方程	77
3.1 以 p 和 T 为独立变量的热力学性质	18	5.3 维里状态方程推广至混合物	81
3.2 中压下混合物中组分的逸度	22	5.4 由维里状态方程求逸度	83
3.3 纯液体或纯固体的逸度	24	5.5 由位能函数计算维里系数	84
3.4 以 V 和 T 为独立变量的热力学性质	25	5.6 第三维里系数	92
3.5 根据范德华方程求混合物中组分的逸度	28	5.7 由对应状态关联求维里系数	96
3.6 由体积性质确定相平衡	31	5.8 气相偏离理想性的“化学”解释	105
习题	32	5.9 强二聚作用: 羧酸	105
参考文献	34	5.10 弱二聚作用与第二维里系数	108
第 4 章 分子间力、对应状态和渗透体系	35	5.11 高密度下的逸度	114
4.1 位能函数	36	5.12 固体和液体在压缩气体中的溶解度	115
4.2 静电力	36	5.13 小结	120
4.3 极化率和诱导偶极	40	习题	122
4.4 非极性分子之间的分子间力	41	参考文献	125
4.5 非极性分子间的 Mie 位能函数	44	第 6 章 液体混合物的逸度: 过量函数	128
4.6 结构的影响	47	6.1 理想溶液	128
		6.2 过量函数的基本关系式	129
		6.3 活度和活度系数	131

6.4	活度系数的归一化	134
6.5	由二元混合物的过量函数求 活度系数	135
6.6	由其他组分的活度系数求某一 组分的活度系数	139
6.7	由恒温下的总压数据求分压 Barker 的数值方法	142
6.8	由恒压下的沸点数据求分压	147
6.9	平衡数据的热力学一致性校验	148
6.10	过量自由焓的 Wohl 展开式 van Laar 方程 Margules 方程 Scatchard-Hamer 方程	151 152 154 156
6.11	Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 方程 Wilson 方程 NRTL 方程 UNIQUAC 方程	156 157 159 160
6.12	过量函数与部分互溶	164
6.13	上部和下部会溶温度	168
6.14	多组分混合物的过量函数 Wohl 方程 二尾标 Margules 方程 van Laar 方程 三尾标 Margules 方程 Kohler 方程	170 170 171 171 172 174
6.15	多组分混合物的 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 方程 Wilson 方程 NRTL 方程式 UNIQUAC 方程式	175 175 177 178
6.16	小结	181
	习题	183
	参考文献	186

第 7 章 液体混合物的逸度:

	模型和溶液理论	188
7.1	van Laar 理论	189
7.2	Scatchard-Hildebrand 理论	192
7.3	由状态方程求过量函数	200
7.4	晶格理论	201
7.5	由分子特性计算交换能	205
7.6	简单分子的非随机混合物	206

7.7	双液体理论	210
7.8	由基团贡献法求活度系数	215
7.9	化学理论	216
7.10	缔合溶液的活度系数	217
7.11	有物理作用的缔合溶液	222
7.12	溶剂化溶液的活度系数	226
7.13	含两种或更多种配位化合物的 溶液	229
7.14	两种不互溶溶剂之间溶质的分配	231
7.15	普遍化 van der Waals 配分函数	234
7.16	微扰硬链理论	237
7.17	硬球链模型 统计缔合流体理论 微扰硬球链理论	238 239 245
7.18	小结	247
	习题	249
	参考文献	251

第 8 章 高分子: 溶液、共混物、

	膜和凝胶	256
8.1	高分子的性质	256
8.2	晶格模型: Flory-Huggins 理论	258
8.3	高分子溶液的状态方程 Prigogine-Flory-Patterson 理论 微扰硬链理论 晶格流体理论 统计缔合流体理论 微扰硬球链理论	269 270 282 282 288 289
8.4	无孔高分子膜和高分子凝胶 无孔膜 高分子凝胶	291 291 299
8.5	小结	303
	习题	305
	参考文献	307

第 9 章 电解质溶液

9.1	溶液中非挥发性溶质的活度系数和 溶剂的渗透系数	312
9.2	电解质溶液的电中性	315
9.3	电解质溶液的渗透系数	318
9.4	渗透系数与离子平均活度系数 的关系	320