



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



北京高等教育精品教材

BEIJING GAODENG JIAOYU JINGPIN JIAOCAI

流体与过程热力学

LIUTI YU GUOCHENG RELIXUE

第二版

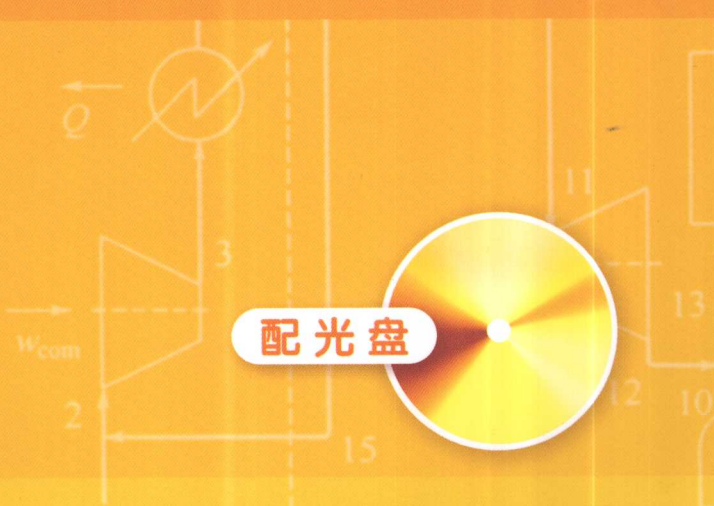
郑丹星 编著

43
.02



化学工业出版社

配光盘



TK12-43
Z428.02

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
北京高等教育精品教材

流体与过程热力学

第二版

郑丹星 编著

TK12-43

Z428.02



化学工业出版社

·北京·

本书基本构架分作两部分：第2章至第5章介绍基础物性与工程热力学知识部分，第6章至第8章介绍化学热力学知识部分。在第1章“绪论”里，主要介绍热力学的学科范畴与沿革发展；本课程的内容、应用与学习目的。第2章“流体的 pVT 关系”讨论单组分流体和气体混合物的状态方程，这是热力学物性模型的基础。第3章“流体的热力学性质：焓与熵”以剩余性质和偏摩尔性质的概念为基础，解决计算流体状态性质的方法。第4章“能量利用过程与循环”结合流动体系的热力学第一定律，介绍流体压缩与膨胀等热力过程，以及动力循环、制冷与热泵和流体的液化。第5章“过程热力学分析”则是从热力学第二定律，引出焓函数的概念，并讨论过程与系统在能量转化与利用中的焓分析问题。以第6章“流体热力学性质：逸度与活度”中建立起来的逸度与活度的热力学模型为基础，在第7章“流体相平衡”中介绍汽液相平衡分析方法与数据检验方法，在第8章“化学平衡”中则讨论均相与非均相流体的化学平衡分析方法。

本书附有思考题与习题供师生参考，附录给出了常用的热力学物性数据和图表，而且在附属的光盘中给出了计算热力学物性软件 Therm 6.0。

本书可作为高等院校过程技术专业（如化工、石油与天然气、动力、建材、冶金、轻纺、食品等专业）的本科课程和硕士课程的选用教材，亦可作为相关专业（如热能工程类专业、能源或环境工程类专业）的本科生、研究生、科研与技术人员的教材或参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

流体与过程热力学/郑丹星编著. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2010.3

普通高等教育“十一五”国家级规划教材. 北京高等教育精品教材

ISBN 978-7-122-07633-5

I. 流… II. 郑… III. ①流体-热力学-高等学校-教材
化学热力学-高等学校-教材 IV. ①TK12②0642.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 010592 号

责任编辑: 于 卉

文字编辑: 林 媛

责任校对: 蒋 宇

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 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张19 1/4 字数489千字 2010年5月北京第2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: 38.00元 (配光盘)

版权所有 违者必究

前 言

化工热力学是化学工程专业理论中相对成熟的部分，因而也就成了化学工程与技术学科的基础。所以我们总是强调，学好它无论是对继续深造还是对做专业工作，都会受用一辈子。比如，念化学工程的硕士、博士都要考这门课程的知识。现在，就连工程热物理专业的学生都对这门课的知识很感兴趣。本书名为“流体与过程热力学”，却是化工热力学的内容，似乎名不副实。有人提出要改书名，我想不必了。理由在前一版的前言中已有说明。简而言之，这是一个应能源与环境技术发展而展现学术交叉的领域，希望有更多的读者、学生关注和学习这方面的知识。这本书不仅可以作为化工类专业学生的教材，也可以作为相关专业学生和科技人员的参考书。另外，如果双语课用英文版 Smith J M 等人的“Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”，则可选用本书作为中文参考书。

本书新版保持了老版本的结构，因为原书的结构是合理的。即，一个流体 pVT 关系的基础，两个状态函数的物性学“台阶”（焓和熵、逸度与活度），以及两个应用（热力过程与循环、过程热力学分析）。其合理性首先是简明，使读者不至“望而生畏”。其中，又有对课程知识层层阶进，逐步深入的拓延。

在这次修订中，对第 2 章的立方型状态方程介绍做了较大调整和改进，包括求解过程中对方型方程根的分析，以及同时考虑温度和压力影响的液体密度模型等。第 3 章和第 4 章中的一些英制单位图、表以及后面的习题都改成了 SI 单位，虽然感到接触些英制单位对学生依然有好处。另外，第 4 章中完善了联合循环引出。文字增加不多，但可以改善同学们对这一先进动力转换原理的理解。从第 3 章的剩余性质和混合性质，到第 6 章的超额性质，介绍流体热力学性质非理想性的模型化方法，表达逐步深入，词语更为仔细。第 7 章的章节也做了比较大的调整，使得汽液相平衡的计算方法更为集中和突出。在第 8 章中，增加了平衡常数的温度影响精确计算以及均相气相多个反应的数值解法的分析。当然，各章的文字做了大量的订正和完善工作。习题重新整理以后，还尽可能给出了参考答案。附录的数据表和热力学图也更完善。

谨此，对许许多多曾为本书提出了宝贵意见的读者以及我的学生们表示诚挚的感谢，也对与我长期合作并为本书的修订做出贡献的武向红老师深表谢意；同时，衷心感谢国家自然科学基金项目（No. 50890184）的经费资助。

编著者

2009 年 12 月 26 日

第一版前言

可以简明地将“化工热力学”理解为是一门探讨物质平衡态的物理化学性质与能量转换原理的学问。人类利用能源与资源的技术水平，在漫长的文明史上曾经维持在相当低的水平，直至产业革命才发生了巨大转变。大约在 19 世纪 20 年代，欧美学者们以化学热力学和工程热力学为基础，逐步形成了化工热力学这门学科，把与物质的物理化学性质相关的知识与各种能量转换过程、循环和系统更紧密地联系起来，使人们有可能更好地认识和把握物质与能量转换的规律，有力地推动了当时的科学与技术发展。

人们广义地理解化学工程技术为“过程技术”——认为它是改变原料的状态、微观结构或化学组成的各种物理化学的分离和化学反应（包括催化、电化与生化反应）、化学加工技术。而所谓过程科学，则是其科学基础，主要研究涉及物质和能量转化与传递过程的共性规律。以过程技术为基础而建立的产业部门包括化学品制造、石油炼制、冶金、建筑材料、合成材料、食品、医药、制浆造纸以及军用化学品等工业。然而这是传统的认识，今天看来，面对更为广泛的需求与背景，特别是能源问题日趋严峻的形势下，需要调整对“化工热力学”的传统学科领域的界定。本书以“流体与过程热力学”冠名即基于这样一种认识，希望本书不仅适应传统意义上的过程工业类专业的需要，亦适应更宽领域（如热能工程类专业、能源或环境工程类专业）的需要。

化工热力学本身的内容庞杂，所以无论是教材还是授课内容，体系结构的整合与简并，章节构成的合理化都很重要。本书基本构成分成上下两部分或两个阶段的学习内容：基础物性与工程热力学知识部分（第 2 章至第 4 章）与化学热力学知识部分（第 5 章至第 8 章）。总体上，力图理论部分与应用部分紧密结合，前后内容衔接融通，由简到繁，使知识体系的主线能简明、清晰地表现出来。

学科前沿的发展与学习者专业的广泛化，要求教材内容要反映近年来学科交叉与渗透所产生出的许多新发展，对过时的内容则要摒弃。本书充实了近年来国外同类新版教材的许多新颖内容。例如，多组分流体的 pVT 关系突出了便于计算机求解的立方型方程与普遍化关联模型的讨论；着眼于学习工程热力学知识（第 3 章和第 4 章），以焓与熵为代表，展开状态函数的讨论，而且是落实到多组分流体焓与熵计算；讨论逸度与活度，则以提出相平衡与化学平衡计算所需的逸度模型与活度模型为目的；区别混合物与溶液，以明确热力学标准态对多组分流体热力学性质数值的影响；以体系 Gibbs 函数与组分的偏摩尔 Gibbs 函数为中心，展开逸度模型与活度模型，以及相平衡与化学平衡计算的讨论；从热力过程到热力循环，直至参照国家节能标准，围绕焓函数的讨论展开过程热力学分析。

不同于先期课程“物理化学”，化工热力学更强调如何描述“非理想”的实际情况。把握其基本概念、基本原理和基本方法的有效途径是“在运用这些知识中学习”。对于提高学习者建立热力学模型与获取热力学数据的能力，借助计算机辅助软件，演算例题与习题是重要的。附录给出与课程内容相关的热力学物性数据、表和图，可用于阅读和解题，也是常用的热力学物性资源，进一步的需求可从书后的参考文献中获得信息。

在部分重要概念与原理的介绍上，本书采用了作者多年从事化工热力学教学工作的一些体会。例如，一些通常以公式和文字给出的定义，是以图形等易于学习的方式来表述；不是

机械地内容陈述和罗列，而是有机地联系各部分知识内容，借助类比和排比的方式逐步推进、深化学习；许多晦涩的概念，不是追求理论推理的完整，而是着意于从应用的角度介绍，以使初学者更容易掌握。

本书的编著是许多人合作和许多支持所获得的结果。首先，要感谢与作者多年合作教学的武向红老师，书中许多内容与其共同切磋，她还承担了本书的许多文字修改与例题、习题的整理工作；感谢罗北辰教授承担了本书的审阅工作。诚挚感谢国家重点基础研究项目(G2000026307)以及北京化工大学化新教材建设基金的资助。

北京大学傅鹰先生曾经在其编著的《化学热力学》中写到：“编书如造园，一池一阁在拙政园恰到好处，移到狮子林可能即只堪刺目；一节一例在甲书可引人入胜，移至乙书可能即味同嚼蜡。”从教多年，凡涉及编著教材，此言必萦绕耳际。可以想见，本书还会有一些内容不太合适，深了或过于具体化，少了或过于简单。限于水平和经验，书中不免多有疏漏，诚挚地希望能得到指正。尽管如此，仍然希望此书能有益于更多读者的学习与工作。

编著者

2005年1月1日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 范畴	1
1.2 沿革与发展	2
1.3 课程内容	3
1.4 应用与教学目的	4
1.4.1 学科位置与应用	4
1.4.2 教学目的	4
1.5 学习辅助资料	5
第 2 章 流体的 pVT 关系	7
2.1 单组分流体的 pVT 行为	7
2.2 均相流体 pVT 行为的模型化	11
2.2.1 状态方程与不可压缩流体	11
2.2.2 气体的非理想性及其修正	13
2.3 单组分的汽液相平衡的模型: 蒸气压方程	16
2.4 virial 方程	18
2.4.1 方程基本形式	18
2.4.2 舍项方程	18
2.4.3 virial 系数的获取	18
2.5 立方型状态方程	20
2.5.1 van der Waals 方程	20
2.5.2 几种常用的立方型状态方程及其普适形式	21
2.5.3 立方型方程参数的决定	21
2.5.4 立方型方程根的特征	23
2.5.5 汽相及类似汽相体积的根	24
2.5.6 液相及类似液相体积的根	24
2.6 状态方程的普遍化关联	26
2.6.1 Pitzer 的三参数普遍化关联式与 Edmister 的压缩因子图	26
2.6.2 Lee-Kesler 方程	27
2.6.3 普遍化的第二 virial 系数	28
2.7 状态方程的选用	31
2.8 饱和液体的体积关联式	34
2.9 气体混合物的 pVT 关系	37
2.9.1 虚拟临界性质与 Kay 规则	37
2.9.2 状态方程的混合规则与相互作用参数	39
2.9.3 泡点下的液体混合物密度	42
第 3 章 流体的热力学性质: 焓与熵	44

3.1 纯流体的热力学关系	44
3.1.1 基本关系式	44
3.1.2 焓和熵表示为 T 及 p 的函数	46
3.1.3 Gibbs 函数作为基本运算的函数	48
3.2 热容、蒸发焓与蒸发熵	49
3.2.1 理想气体的热容	49
3.2.2 液体的热容	49
3.2.3 蒸发焓与蒸发熵	49
3.3 剩余性质	51
3.4 以状态方程计算剩余性质	54
3.4.1 利用 virial 方程求 M^R	54
3.4.2 利用立方型方程求 M^R	56
3.4.3 利用 Lee-Kesler 关联式求 M^R	58
3.5 纯流体的焓变与熵变的计算	62
3.6 热力学性质图和表	65
3.6.1 类型与构成	65
3.6.2 热力学性质图绘制原理	66
3.6.3 水蒸气表	67
3.7 多组分流体的热力学关系	68
3.8 偏摩尔性质及其与流体性质关系	71
3.8.1 偏摩尔性质的加成关系	71
3.8.2 偏摩尔性质间的关系	72
3.8.3 偏摩尔性质的计算	73
3.8.4 Gibbs-Duhem 方程	76
3.9 混合性质与多组分流体性质	78
3.9.1 理想混合物	78
3.9.2 混合性质	79
3.10 多组分流体焓变与熵变的计算	82
3.10.1 焓变与熵变的计算基本公式	82
3.10.2 焓浓图	84
第 4 章 能量利用过程与循环	87
4.1 热力学第一定律与能量平衡方程	87
4.1.1 开放体系的质量平衡	87
4.1.2 能量平衡的一般式	88
4.1.3 稳流体系的能量平衡	90
4.1.4 测量焓的流动卡计	91
4.1.5 焓变的应用	92
4.2 流体压缩与膨胀	96
4.2.1 气体压缩	96
4.2.2 流体膨胀	99
4.3 动力循环	100

4.3.1	蒸汽动力循环	101
4.3.2	燃气动力循环	105
4.3.3	联合动力循环	108
4.4	制冷与热泵	109
4.4.1	Carnot 制冷循环	109
4.4.2	蒸气压缩制冷循环	110
4.4.3	制冷剂的选择	112
4.4.4	吸收式制冷	113
4.4.5	热泵	115
4.5	液化过程	116
第5章	过程热力学分析	120
5.1	热力学第二定律与熵平衡方程	120
5.1.1	熵产生与熵平衡方程	120
5.1.2	能量质量的差异	122
5.2	焓函数	123
5.2.1	焓的概念	123
5.2.2	环境参考态	125
5.2.3	功和热的焓	127
5.2.4	物质的标准焓	127
5.2.5	稳定流动体系的焓	129
5.3	焓平衡方程	132
5.3.1	焓损失与稳流系的焓平衡方程	132
5.3.2	焓效率	134
5.4	过程与系统的焓分析	136
5.4.1	“过程-体系”的焓分析方法	136
5.4.2	“状态-体系”的焓分析方法	139
第6章	流体热力学性质:逸度与活度	142
6.1	逸度	142
6.1.1	纯组分的逸度	142
6.1.2	纯组分汽液相平衡时的逸度	143
6.1.3	多组分体系中组分的逸度	144
6.1.4	Lewis-Randall 规则	145
6.1.5	剩余性质的基本关系	145
6.2	逸度的计算	146
6.2.1	气体纯组分逸度的计算	146
6.2.2	液体纯组分逸度的计算	149
6.2.3	多组分体系逸度的计算	151
6.3	活度	156
6.3.1	纯液体与固体组分的活度	156
6.3.2	液态多组分体系中的组分的活度	157
6.3.3	活度与混合性质	160

6.4	超额性质	161
6.4.1	超额 Gibbs 函数	161
6.4.2	超额 Gibbs 函数与活度系数	163
6.4.3	超额性质的本质	164
6.5	活度系数模型	166
6.5.1	Scatchard Hildebrand 方程与溶解度参数	166
6.5.2	Redlich-Kister 经验式	167
6.5.3	Margules 模型	168
6.5.4	van Laar 模型	169
6.5.5	局部组成模型	169
6.5.6	活度系数模型的选择	171
第 7 章	流体相平衡	177
7.1	稳定性准则	177
7.2	汽液相平衡的相图	180
7.3	汽液相平衡模型化	186
7.3.1	平衡判据	186
7.3.2	汽液相平衡基本关系式	186
7.3.3	De Priester 列线图与 K 值关联汽液相平衡	188
7.3.4	溶液体系的汽液相平衡关系	189
7.4	汽液相平衡的基本计算	192
7.4.1	露点和泡点的计算	192
7.4.2	闪蒸的计算	199
7.5	互溶系的共沸现象	204
7.6	热力学一致性检验	206
7.7	液液相平衡	209
7.7.1	液液相平衡相图	209
7.7.2	液液相平衡的模型化	212
第 8 章	化学平衡	214
8.1	化学平衡模型化方法	214
8.1.1	反应进度	214
8.1.2	反应体系的独立反应数	217
8.1.3	化学平衡判据	219
8.1.4	平衡常数	220
8.2	气相单一反应平衡	225
8.3	气相多个反应平衡	230
8.4	液相反应平衡	234
8.4.1	液体混合物反应平衡	234
8.4.2	溶液反应平衡	235
8.5	非均相反应平衡	237
8.5.1	气固相反应平衡	237
8.5.2	气液相反应平衡	240

思考题与习题	245
附录	258
A1 单位换算表	258
A2 气体常数表	258
B1 纯物质的热力学性质	258
B2 Lee-Kesler 方程的压缩因子的分项值 Z^0 和 Z^1	264
B3 Lee-Kesler 方程的剩余性质焓的分项值 $(H^R)^0/RT_c$ 和 $(H^R)^1/RT_c$	268
B4 Lee-Kesler 方程的剩余性质熵的分项值 $(S^R)^0/R$ 和 $(S^R)^1/R$	272
B5 Lee-Kesler 方程的逸度系数的分项值 ϕ^0 和 ϕ^1	276
B6 热力学性质关系表(Brigeman 表)	280
B7 水蒸气表	281
B7-1 水蒸气表: 饱和水及其饱和蒸汽 (以温度为序)	283
B7-2 水蒸气表: 饱和水及其饱和蒸汽 (以压力为序)	284
B7-3 水蒸气表: 过热水蒸气	285
B7-4 水蒸气表: 过冷水	288
B8 HFC-134a 的饱和液体与饱和蒸气的热力学性质	289
B9 化学元素的基准物和标准焓	290
B10 部分物质的相互作用参数	291
C1 空气的温熵图	292
C2 水蒸气的温熵图	293
C3 氨的压焓图	294
C4 HFC-134a 的压焓图	295
C5 水蒸气的焓熵图	296
C6 $H_2SO_4-H_2O$ 的焓浓图	297
参考文献	298

第 1 章 绪 论

1.1 范畴

热力学 (Thermodynamics) 是研究热现象中物质的状态转变和能量转换规律的学科。它着重研究物质的平衡状态的物理、化学过程。所以又称为“**平衡热力学**” (**Equilibrium Thermodynamics**)。关于对非平衡态过程的研究则涉及了时间因素作用下状态参数的变化, 被称为非平衡热力学或不可逆热力学。热力学从大量经验中总结了自然界有关热现象的一些共同规律, 特别是热力学第一定律表述了能量的“量守恒”关系, 热力学第二定律则从能量转换的特点——能量的“质不守恒”论证了过程进行的方向和限度。热力学以这两个定律作为其理论的基础。所以它的方法和结论在几乎所有自然与工程领域得到了广泛应用。但它不考虑物质内部的具体结构, 不涉及变化的速度和过程的机理, 因而只能说明宏观热现象; 至于深入到热现象的本质, 则需要分子运动论 (例如“**分子物理学**”和“**统计物理学**”) 予以补充、说明, 并加以发展。

将热力学基本定律应用于化学领域, 形成了**化学热力学 (Chemical Thermodynamics)**。其主要任务是解决化学和物理变化进行的方向和限度, 特别是对化学反应的可能性和平衡条件作出预测。其内容包括普通热力学、混合物理论、相平衡、化学平衡等部分。**热化学 (Thermochemistry)** 是研究物理和化学过程中热效应规律的学科, 是化学热力学的一部分。基于热力学第一定律, 在“卡计”中直接测量变化过程的热效应, 是热化学的重要实验方法。热化学数据 (例如相变热、燃烧热、生成热等) 在热力学计算中和工程设计方面具有广泛应用。

将热力学基本定律应用于热动力装置, 如蒸汽动力装置、内燃机、燃气轮机、冷冻机等, 又形成了**工程热力学 (Engineering Thermodynamics)**。其主要内容是研究工质的物理性质变化以及各种装置的工作过程, 探讨提高能量转换效率的途径。

根据化学工程研究和应用的需要, 以化学热力学和工程热力学为基础, 又逐步形成了**化工热力学 (Chemical Engineering Thermodynamics)**。图 1/1-1 给出了化工热力学与相关学科之间的包容关系示意, 从中可以了解它们之间的区别与联系。

物理化学作为整个化学科学和化学工艺学的理论基础, 有时亦称其为“理论化学”, 是应用物理学原理和方法, 研究有关化学现象和化学过程的一门学科。内容一般包括物质结构、化学热力学、电化学、化学动力学、光化学和胶体化学等部分, 主要从理论上探讨物质结构与其性能间的关系, 研究化学反应的可能性和速度, 反应机理和反应的控制条件等。

热能工程学 (Thermal Engineering) 是研究热能与机械能相互转换, 以及如何将热能合理地应用到生产和生活的一门综合性学科。它以工程热力学和传热学为理论基础, 研究对象涉及各种动力循环设备, 以及太阳能、地热和核能等新能源利用技术等。

在更广泛的涵义上, **热学 (Calorifics)** 作为物理学的一个分支, 是研究热现象的规律及其应用的学科。既包括量热学、测温学、热膨胀、热传递等内容, 也包括其他有关热现象研究的热力学、分子物理学和热工学等分科。

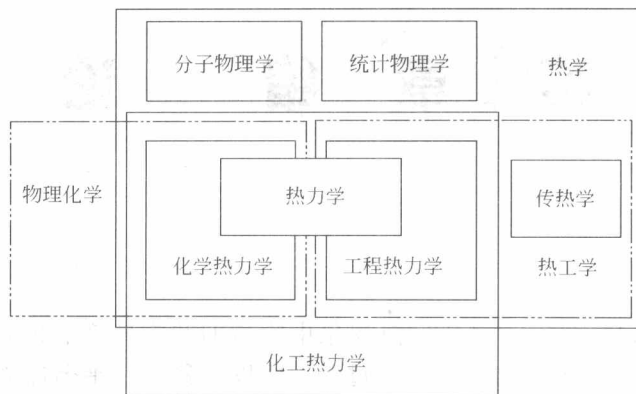


图 1/1-1 化工热力学与相关学科间的关系

从上述介绍中可以了解化工热力学的学科范畴。同时还可以看到，即使是相邻学科，也都有各自的理论基础与研究目的，学科之间存在相对的范畴，不可取代。人们只能通过相邻学科间的相互联系与渗透去促进它们各自的发展。

1.2 沿革与发展

19 世纪初期，在蒸汽机发展的推动下，基于探索热能与机械能之间的转换原理，开始形成热力学的学科体系。以后逐渐扩展到研究与热现象有关的各种状态变化和能量转换的规律。与此同时，化学工业生产规模的不断扩大、生产技术的不断发展，提出了一系列的研究课题。例如：

① 许多化工过程中都会遇到的高温、高压下气体混合物的 pVT 关系的计算，然而经典热力学中则较少涉及多组分体系。

② 在能量的利用方面，化工生产所涉及的介质、过程以及系统比机械动力过程要复杂得多。人们往往更多关注产品的获取，不够重视产品转化过程往往伴随着大量的能量消耗，更需要研究能量的合理利用方法等。

随着化工生产的发展，出现了蒸馏、吸收、萃取、结晶、蒸发、干燥等许多技术特征独立的局部过程，以及各种不同类型的化学反应过程。19 世纪二三十年代，在美国麻省理工学院的化学及相关工程教育改革中，产生了化工单元操作的概念。任何过程加工，无论其规模大小都可以用一系列称为单元操作的技术来解决。将纷杂众多的生产过程分解为构成它们的单元操作进行研究与设计，是解决过程工业（**process industry**）技术问题的普适方法，扩大了化学工程理论的应用。

在阐述单元操作的原理时，W. H. Walker 等曾利用了热力学的成果（《化工原理》，1922 年）。麻省理工学院的 H. C. Weber 教授等人提出了利用气体临界性质的流体 pVT 性质的计算方法。虽然这种方法十分粗糙，但对工程应用已够准确。这是化工热力学最早的研究成果。1939 年 Weber 写出了第一本化工热力学教科书《化学工程师用热力学》。1944 年耶鲁大学的 B. F. Dodge 教授写的第一本取名为《化工热力学》的著作随后出版。由此诞生了一个新的学科——化工热力学。

在第二次世界大战后，相关研究提出动量传递、热量传递、质量传递和反应工程（即所谓“三传一反”）的概念。

20世纪50年代中期,随着电子计算机开始进入化工领域,化工过程的数学模拟迅速发展,形成了又一个新领域——化工系统工程。至此,化学工程形成了比较完整的学科体系。计算机的应用同时给化学工程各学科都带来了新的活力。其中,高压过程的普遍采用和传质分离过程设计计算方法的改进,推动了化工热力学关于状态方程和多组分汽液相平衡、液液相平衡等关联方法的研究,提出了一批至今仍获得广泛应用的状态方程(如RK方程, Lee-Kesler方程等)和活度系数模型(如Margules模型、Wilson模型、UNIQUAC模型以及NRTL模型等)。

此后,随着石油和天然气的开发利用,化学工业的规模不断扩大,化工热力学学科继续生气勃勃地向前发展。例如,关于状态方程和相平衡的研究,已有足够精确度且应用范围较广的新状态方程提出(PR方程、SRK方程以及UNIFAC方程等);20世纪70年代的全球石油危机引发的节能迫切要求,使过程热力学分析获得了很大的发展;热力学数据的支撑性作用,使化工系统工程在换热器网络和分离流程的合成方面取得有实用价值的成果。尤其是20世纪80年代以来以Aspen Plus、Process以及Pro-II等为代表的,许多功能更强的计算机模拟系统陆续提出,为化学工业及其相关技术的现代化发挥了巨大的作用。

目前,由化工热力学、传递过程、单元操作、化学反应工程和化工系统工程等构成的化学工程学科体系,无论在深度和广度上都已覆盖了化学工程传统的各个领域。近几十年来,更引人注目的发展是其与邻近学科的交叉渗透。例如,在环境、生物、能源等方面,正在形成的一些充满活力的新方向:

① 除了继续进行基础数据的测定外,建立具有可靠理论基础的状态方程是相当活跃的领域,要求方程适用于涉及新材料、新工质的极性物质、含氢键物质和高分子化合物,并能同时用于气相、液相和临界和超临界区域;

② 非常见物质和极端条件下的相平衡,以及与超临界流体萃取新技术有关的汽液平衡和气固平衡,与气体吸收、湿法冶金和海洋能源开发有关的电解质溶液的研究,吸引了许多人的兴趣;

③ 以分子热力学与统计热力学为基础的分子模拟,不仅涉及物质的平衡热力学性质,还涉及物质的传递性质的确定,以及热力学过程的微观机制与规律的研究;

④ 由于非平衡态热力学理论的发展,开始打破经典热力学不涉及过程速率的局限性;

⑤ 化工热力学在生物化学工程中的应用引人注目;化工生产与资源、能源以及环境和生态问题的密切关联,为化工过程的热力学分析理论提出了一系列新的研究和应用课题。

可以预见,这些发展都将对人类社会的进步产生十分积极的影响。

1.3 课程内容

本课程主要介绍基于稳定流动体系的平衡热力学理论,主要构成如下。

第1章为“绪论”,介绍化工热力学的学科范畴、沿革与发展、课程内容、应用与教学目的等。

第2章为“流体的 pVT 关系”,讲授单组分流体的 pVT 行为;均相流体 pVT 行为的模型化;单组分的汽液相平衡的模型:蒸气压方程;virial方程;立方型状态方程;状态方程的普遍化关联;状态方程的选用;饱和液体的体积关联式;气体混合物的 pVT 关系。

第3章为“流体的热力学性质:焓与熵”,讲授纯流体的热力学关系;热容、蒸发焓与蒸发熵;剩余性质;以状态方程计算剩余性质;纯流体的焓变与熵变的计算;热力学性质图

和表；多组分流体的热力学关系；偏摩尔性质及其与流体性质关系；混合性质与多组分流体性质；多组分流体焓变与熵变的计算。

第4章为“能量利用过程与循环”，讲授热力学第一定律与能量平衡方程；流体的压缩与膨胀；动力循环；制冷与热泵；液化过程。

第5章为“过程热力学分析”，讲授热力学第二定律与熵平衡方程；焓函数；焓平衡方程；过程与系统的焓分析等。

第6章为“流体的热力学性质：逸度与活度”，讲授逸度；逸度的计算；活度；超额性质；活度系数模型等。

第7章为“流体相平衡”，讲授稳定性准则；汽液相平衡的相图；汽液相平衡模型化；互溶系的共沸现象；汽液相平衡的基本的计算；热力学一致性检验；液液相平衡。

第8章为“化学平衡”，讲授化学平衡模型化方法；气相单一反应平衡；气相多个反应平衡；液相反应平衡；非均相反应平衡。

整体上，本书将内容分成了两个部分。第2章至第5章为流体热力学性质及其在过程热力学分析中的应用。第6章至第8章为流体热力学性质及其在流体相平衡与化学平衡的应用。

1.4 应用与教学目的

1.4.1 学科位置与应用

化工热力学的原理和应用知识是从事有关化学工程的研究、开发以及设计等方面工作必不可少的重要理论基础。过程开发中的关键步骤是如何把实验室成果进行放大，实现工业化。这不仅需要运用化学工程的原理和方法，还需大量的基础数据，包括流体热力学数据及模型。

据统计，在已有的10万种以上的无机物和600万种以上的有机物中，热力学性质研究比较透彻的纯物质只有一二百种左右，更不要说人们还在不断发明和合成许许多多的新物质。进一步的数据研究工作十分浩大。获取必要的热力学实验数据是重要的，但又不可能依赖实验方法来解决应用中所要求的全部数据，因为实验工作毕竟投入太大。某些测定条件甚至难以建立，这就需要借助热力学原理普适和严谨的特点，建立基础数据模型，从易测数据来推算难以测定的数据、用最少量的实验数据获得所需要的信息。

表1/4-1以层次关系描述了化工热力学在学科中的位置。化工热力学是化学工程学科的基础，是表中6个层次中的第1级和第2级的主要构成，像高层建筑的基石。显然，缺少基础数据和平衡计算，高层次的学科大厦是无法构建的。

例如，物料平衡和能量平衡的计算是化学工艺设计的基本工作，是决定过程设备设计的依据。又如，在操作条件分析、技术挖潜和各种可行性分析时也都要进行决策判断（判断过程的方向与限度）。热力学数据和原理的指导将会使结论更为可靠。当今的化学工业离不开计算机。在计算机流程模拟系统中，有关物性计算的运行通常要占去机时的80%左右，其中热力学物性数据的计算量达到50%~80%。

1.4.2 教学目的

作为化学工程及相关专业的基础理论课，本课程特别强调基本概念、基本原理和基本方法的掌握。教学目标可具体地概括如下：

表 1/4-1 化工热力学与其他分支学科间的关系

层次	学科	内容举例				
第1级: 物化性质与 基础模型	物性学与 化工热力学	热化学性质: 热容、相变热、 标准反应焓、标准 生成 Gibbs 函数等	pVT 性质:正常 沸点、蒸气压、临界 温度、临界压力、 临界摩尔体积等	传递性质:黏度、 表面张力、 热导率等	热力学状态函数 与性质:焓、熵、 Gibbs 函数、逸度 系数、活度系数等	
第2级: 平衡计算	化工热力学	化学平衡	相平衡	能量平衡	焓平衡	物料平衡
第3级: “三传一反”	传递过程与 反应工程	反应速率计算	传质计算	传热计算	流体力学计算	
第4级: 设备设计与选型	过程模拟与 化工机械	反应器设计	分离设备设计	换热器设计	动力与流体输送 设备选型	
第5级: 流程配置	系统工程学	反应系统模拟	分离系统模拟	换热系统模拟	能量转换 系统模拟	
第6级: 过程开发	工艺学与 系统工程学	全流程的最优化设计与控制				

- ① 掌握热力学基本定律，培养正确的认识论和辩证唯物论观点；
- ② 掌握热力学的研究方法，提倡实事求是、科学严谨，提倡理论联系实际；
- ③ 掌握热力学性质数据的获取方法（查阅文献、建立数学模型、利用实验数据等）与评价方法（基于热力学平衡理论和热力学一致性检验等）；
- ④ 掌握热力学原理的应用方法（针对化工生产中的相平衡和化学平衡问题、能量转换与利用问题，进行过程条件或系统特性的分析与计算）；
- ⑤ 培养节约能源、合理利用能源的观点。

1.5 学习辅助资料

(1) 附录：热力学性质资源

在附录里汇集了四个内容：A，单位换算与气体常数；B，常用热力学数据表；C，常用热力学性质图。作为练习，查阅这些内容，可以提高数据获取能力。

(2) 思考题与习题

思考题虽然不需要笔头完成，但是课后认真分析和讨论思考题可以更为全面地消化学习内容。习题都是经过挑选的，应尽量完成绝大部分，而且尽量独立地完成。当然，也可以根据需要，从其他参考书选择些题目进行练习。

(3) 程序资源

练习借助计算机程序解题，对于这门课程学习极为重要。本书教学中将可以使用专门的热力学性质计算程序 Therm 6.0 和焓函数计算程序 Execal。根据具体问题要求，灵活地使用这些程序，几乎可以解决本课程的所有练习，以至达到更广泛的应用。当然，还可以从网络上找到一些程序，也可以自行借助 Mathcad[®]、Excel[®]等软件编程，以及利用 Origin[®]等软件进行分析。

(4) 学习参考资料

本书列出了编著时的主要参考文献，延伸到更广阔的知识与信息领域。其中一部分可以作为学习本书热力学原理的拓展材料，例如如下几本：

- ① 陈钟秀, 顾飞燕. 化工热力学. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- ② 陈钟秀, 顾飞燕. 化工热力学例题与习题. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- ③ Smith J M, Van Ness H C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 7th Ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 2005.
- ④ Sandler S I. Chemical and Engineering Engineering. 3rd Ed, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999.

有些手册和数据集则可以作为查找各类热力学性质的数据资源。