



面向21世纪课程教材

化工热力学

第二版

陈新志 蔡振云 胡望明 编著

21世纪

1
02



化学工业出版社
教材出版中心

面向 21 世纪课程教材

化工热力学

第二版

陈新志 蔡振云 胡望明 编著



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/陈新志, 蔡振云, 胡望明编著. —北京:
化学工业出版社, 2005.6
面向 21 世纪课程教材
ISBN 7-5025-7391-7

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 070806 号

面向 21 世纪课程教材

化工热力学

第二版

陈新志 蔡振云 胡望明 编著

责任编辑: 骆文敏

责任校对: 王素芹

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(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

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 17¼ 字数 421 千字

2005 年 8 月第 2 版 2005 年 8 月北京第 5 次印刷

ISBN 7-5025-7391-7

定 价: 29.00 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

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

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

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

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	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 (EOS)	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	15
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	18
2.5.3 Martin-Hou (MH) 方程	18
2.6 对应态原理 (CSP)	20
2.6.1 三参数对应态原理	20
* 2.6.2 形状因子对应态原理	21
2.7 流体的饱和热力学性质	23
2.7.1 饱和蒸气压、气化焓和气化熵	23
2.7.2 饱和液体摩尔体积	24
2.8 混合法则	27
2.8.1 virial 方程的混合法则	27
2.8.2 立方型方程	28
2.8.3 BWR 方程	28
2.8.4 MH-81 方程	28
2.8.5 修正的 Rackett 方程	29
* 2.8.6 对应态原理	29

* 2.9 状态方程体积根的求解	30
2.9.1 状态方程体积根在 p - V 图上的几何形态	30
2.9.2 状态方程体积根的求解	31
习题	33
参考文献	35
第 3 章 均相封闭系统热力学原理及其应用	36
3.1 引言	36
3.2 热力学定律与热力学基本关系式	36
3.3 Maxwell 关系式	39
3.4 偏离函数	41
3.5 以 T, p 为独立变量的偏离函数	43
3.6 以 T, V 为独立变量的偏离函数	46
3.7 逸度和逸度系数	48
3.7.1 逸度和逸度系数的定义	48
3.7.2 逸度系数与 p - V - T 的关系	50
3.7.3 逸度和逸度系数随 T, p 的变化	50
3.8 用对应态原理计算偏离函数和逸度系数	54
3.9 均相热力学性质计算	55
3.9.1 纯物质	55
3.9.2 定组成混合物	58
3.10 纯物质的饱和热力学性质计算	59
3.10.1 纯物质的汽-液平衡原理	60
3.10.2 饱和热力学性质计算	61
3.11 热力学性质图、表	64
3.11.1 T - S 图和 $\ln p$ - H 图的一般形式	65
3.11.2 热力学性质图、表的制作原理	66
习题	68
参考文献	70
第 4 章 均相敞开系统热力学及相平衡准则	71
4.1 引言	71
4.2 均相敞开系统的热力学关系	72
4.3 相平衡准则	73
4.4 非均相平衡系统的相律	74
4.5 偏摩尔性质	75
4.6 摩尔性质和偏摩尔性质之间的关系	75
4.6.1 用偏摩尔性质表达摩尔性质	76
4.6.2 用摩尔性质表达偏摩尔性质	77
4.6.3 偏摩尔性质之间的依赖关系——Gibbs-Duhem 方程	77
4.7 混合过程性质变化	79
4.8 混合物中组分的逸度	81

4.8.1	定义	81
4.8.2	由组分逸度表示的相平衡准则	82
4.8.3	逸度的性质	83
4.9	组分逸度系数的计算	83
4.10	理想溶液和理想稀溶液	87
4.11	活度系数定义及其归一化	89
4.11.1	活度系数的对称归一化	89
4.11.2	活度系数的不对称归一化	90
4.12	超额性质	92
4.12.1	超额吉氏函数	92
4.12.2	混合焓	95
4.12.3	其他超额性质	96
4.13	活度系数模型	96
4.13.1	二元 Margules 方程	96
4.13.2	二元 van Laar 方程	96
4.13.3	Wilson 方程 ^[1]	97
4.13.4	NRTL 方程 ^[2]	97
* 4.13.5	基团贡献法预测液体混合物的活度系数简介	98
	习题	103
	参考文献	105
第 5 章	非均相系统的热力学性质计算	106
5.1	引言	106
5.2	混合物的汽-液平衡	106
5.2.1	混合物的汽-液相图	107
5.2.2	汽-液平衡的准则和计算方法	110
5.2.3	汽-液平衡计算类型	111
5.2.4	状态方程法 (EOS 法) 计算混合物的汽-液平衡	113
5.2.5	关于相互作用参数	115
5.2.6	状态方程+活度系数法 (EOS+ γ 法) 计算混合物的汽-液平衡	119
5.2.7	低压气体在液体中的溶解度	122
5.2.8	固体在流体中的溶解度	124
5.2.9	活度系数模型参数的估算	124
* 5.2.10	无模型法 (NM 法) 简介	128
5.2.11	汽-液平衡数据的一致性检验	129
5.3	其他类型的相平衡计算	132
5.3.1	液-液平衡	133
5.3.2	汽-液-液平衡	137
* 5.3.3	固-液平衡	138
5.4	混合物热力学性质的相互推算	140
5.4.1	EOS 法	140

5.4.2 活度系数法	141
习题	142
参考文献	145
第6章 流动系统的热力学原理及应用	146
6.1 引言	146
6.2 热力学第一定律	146
6.2.1 封闭系统的热力学第一定律	146
6.2.2 稳定流动系统的热力学第一定律	147
6.3 热力学第二定律和熵平衡	148
6.3.1 热力学第二定律	148
6.3.2 熵及熵增原理	149
6.3.3 封闭系统的熵平衡	150
6.3.4 稳定流动系统的熵平衡	150
6.4 有效能与过程的热力学分析	150
6.4.1 理想功	150
6.4.2 损失功	151
6.4.3 有效能	152
6.4.4 有效能效率和有效能分析	154
6.5 气体的压缩与膨胀过程	156
6.5.1 气体的压缩	156
6.5.2 气体的膨胀	157
6.6 动力循环	160
6.6.1 朗肯循环 (Rankine Cycle)	160
6.6.2 朗肯循环的改进	163
6.7 制冷循环	164
6.7.1 蒸汽压缩制冷循环	164
6.7.2 吸收制冷循环原理介绍	168
6.7.3 气体的液化	169
6.8 热泵	170
习题	171
* 第7章 热力学在其他领域的应用	174
7.1 界面热力学基础	174
7.1.1 引言	174
7.1.2 界面吸附和界面张力	174
7.1.3 界面张力对于液体的影响	181
7.1.4 溶液界面吸附	183
7.1.5 气-固界面吸附	186
7.2 电解质溶液热力学基础	190
7.2.1 引言	190
7.2.2 电解质溶液热力学	190

7.2.3	电解质溶液模型简介	196
7.2.4	挥发性电解质水溶液的相平衡	204
7.2.5	蛋白质的双水相分离	207
7.3	聚合物系统热力学简介	209
7.3.1	引言	209
7.3.2	聚合物溶液理论	210
7.3.3	聚合物溶液的渗透压	218
7.3.4	聚合物溶液的相平衡	220
7.3.5	聚合物凝胶	224
7.4	非平衡态热力学初步	225
7.4.1	引言	225
7.4.2	局部平衡假设	227
7.4.3	不可逆过程的熵产	227
7.4.4	非平衡态的线性区域	229
7.4.5	最小熵产原理	231
7.4.6	非平衡态的非线性区域	233
7.4.7	应用	233
	本章主要参考文献	236
附录	237
附录 A	纯物质的物理性质表	237
A-1	正常沸点、临界参数和偏心因子	237
A-2	Antoine 方程常数	237
A-3	修正的 Rackett 方程	238
A-4	理想气体摩尔热容	239
附录 B	三参数对应态普遍化热力学性质表	239
B-1	压缩因子	240
B-2	焓	242
B-3	熵	244
B-4	逸度	246
B-5	比定压热容	248
附录 C	水的性质表	250
C-1	饱和水	250
C-2	过热水蒸气	251
C-3	过冷液体水	254
附录 D	热力学性质图	255
附录 E	若干公式的推导	258
E-1	式 (4-69) 的推导	258
E-2	式 (4-70) 的推导	259
E-3	证明	260
附录 F	热力学性质计算软件	260

F-1 项目	260
F-2 子菜单	261
参考文献.....	261
主要符号表	262

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。

特别是流体的性质随着温度、压力、相态、组成等的变化。因为, 热力学性质计算在解决以上的三类实际问题中都具有重要的作用, 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如此。

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用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。

热力学研究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惟一地表达成压力、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 和组成常被视作均相性质的自变量。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 [如式 (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, 所有这些都为我们节省大量的人力、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, 从而对实验数据作出评价和筛选。

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, 经典热力学解决实际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 , 原则可以是任何两个强度性质, 但是取 T, p 和 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。

在本教材的许多场合, 自变量与独立变量, 函数与从属变量是有所区别的。自变量和函数用于表达方程式的形式, 而独立变量和从属变量则分别是确定系统的强度性质和需要求取的强度性质。以式 (1-1) 为例, V 是自变量 T, p 的函数, 若取 T, p 作为系统的独立变量, 计算从属变量 V , 那么, 独立变量与自变量、从属变量与函数是一致的; 若取 T, V 为独立变量, 原则上也能从式 (1-1) 计算从属变量 p , 此时, 独立变量与自变量、从属变量与函数就不一致了。

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和预测、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。封闭系统是我们最有兴趣的系统之一, 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, 它代表了实际中的纯物质^①及均相定组成混合物。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。

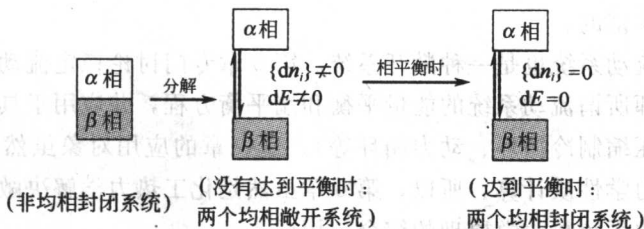


图 1-2 均相封闭系统与非均相封闭系统

在本课程的学习中, 我们应该注意, 热力学原理上的均相封闭系统对应于实际中的均相纯物质和均相定组成混合物; 热力学原理上的非均相封闭系统对应于多相平衡。

^① 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)。

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关系来解决。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。

“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、气化焓、气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、