

WUZHI DE YINGYONG RELIXUE HANSHU JIQI SHUJU SHOUC

物质的应用热力学函数 及其数据手册

——最简便而又准确的创新热力学计算方法体系

王中平 王琛琛 姜乃迁 田秀莲 编著

$$\begin{aligned}\Delta H^{\ominus}(T)_{\text{反应}} &= \sum H_a(T)_{\text{生成物}} - \sum H_a(T)_{\text{反应物}} \\ \Delta S^{\ominus}(T)_{\text{反应}} &= \sum S_a(T)_{\text{生成物}} - \sum S_a(T)_{\text{反应物}} \\ \Delta G^{\ominus}(T)_{\text{反应}} &= \sum G_a(T)_{\text{生成物}} - \sum G_a(T)_{\text{反应物}} \\ \Delta G^{\ominus}(l)_{\text{反应}} &= \sum G_a(l)_{\text{生成物}} - \sum G_a(l)_{\text{反应物}}\end{aligned}$$

物质的应用热力学函数 及其数据手册

—最简便而又准确的创新热力学计算方法体系

王中平 王琛琛 姜乃迁 田秀莲 编著

黄河水利出版社

· 郑州 ·

内 容 提 要

本书定义了物质的应用焓、应用熵和应用吉布斯自由能,利用非线性函数的逼近线性函数计算公式求得物质的应用吉布斯自由能的逼近线性函数。书中按不同的恒压热容适用温度范围列出了 2700 多种物质的应用热力学函数的常数项和其余各项系数。这些数据与书中得出的一系列重要结论及其计算公式形成了一套创新的热力学计算方法体系。借助于该体系,就像计算反应恒压热容变化那样,只使用多项式的加法和减法即可计算反应标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化的温度关系,其结果与采用积分法和吉布斯-亥姆霍兹公式所得结果相同;计算反应标准吉布斯自由能变化温度关系的逼近线性函数,其结果优于线性回归方法所得结果。

本书可供从事物理化学、物理、化学、化工、冶金、环境监测与环境工程、能源、材料、医药卫生、陶瓷、地质矿产以及其他有关领域的科学工作者、工程技术人员和大专院校师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

物质的应用热力学函数及其数据手册:最简便而又准确的创新热力学计算方法体系/王中平等编著. —郑州:黄河水利出版社,2016.9

ISBN 978-7-5509-1558-9

I. ①物… II. ①王… III. ①热力学函数-手册
IV. ①O414.12-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 233582 号

出 版 社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940、66020550、66028024、66022620(传真)

E-mail:hhslebs@126.com

承印单位:河南省瑞光印务股份有限公司

开本:880mm×1230mm 1/16

印张:56.75

字数:1758 千字

版次:2016 年 9 月第 1 版

印数:1—1000

印次:2016 年 9 月第 1 次印刷

定价:298.00 元

HANDBOOK OF APPLIED THERMODYNAMIC FUNCTIONS FOR SUBSTANCES AND THEIR DATA

**——Easiest and Accurate Innovative System of
Thermodynamic Calculation Method**

Zhongping WANG, Chenchen WANG, Naiqian JIANG, Xiulian TIAN

前 言

当您看到本书的书名时可能会产生这样的疑问:什么是“物质的应用热力学函数”?它有什么作用?这也正是我想要说明的问题。

我们知道,计算一个过程(化学反应过程或物质的温度变化过程)的标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化是热力学计算的基础。从本性上说,物质的焓、熵和吉布斯自由能等热力学函数均为状态函数。计算化学反应或温度变化过程的焓变化、熵变化和吉布斯自由能变化,只须用其在末态的值减去其在始态的值(简称“末态减去始态的方法”)。这被公认为是最便捷的方法。但是,由于物质的焓和吉布斯自由能的绝对值不能测得,所以便无法采用。计算过程标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化的传统方法须通过基尔霍夫定律进行积分,计算过程的烦琐,业内人士皆有深感。为了简化热力学计算过程,人们一直在探索,但成效有限。这在一定程度上制约了热力学计算的普及和应用。因此,采用“末态减去始态的方法”便成为人们长期以来的梦想。

为了最大限度地简化热力学计算过程,本书在对传统热力学计算方法进行严密分析和推导的基础上(详细的推导过程附于书后),定义了物质的应用焓、应用熵和应用吉布斯自由能。同时,本书将非线性函数的逼近线性函数计算公式用于计算物质的应用吉布斯自由能的逼近线性函数。进而,我们得出了一系列重要结论和热力学计算公式。我们将物质的应用焓、应用熵和应用吉布斯自由能以及应用吉布斯自由能的逼近线性函数统称为物质的应用热力学函数。它们是专为应用于热力学计算而定义的。这些函数只是温度的函数,因而均为状态函数。其中,物质的应用熵与物质的标准熵等价,它在某一温度时的值就等于物质在该温度时的标准熵。而物质的应用焓和应用吉布斯自由能在某一温度下的值并非物质在该温度时的标准焓和标准吉布斯自由能,而是一个相对值,但这丝毫不影响借助它们来计算过程的标准焓变化和标准吉布斯自由能变化。这些函数可以利用现有的热力学基础数据计算出来而不需要专门的测定。本书按不同的恒压热容适用温度范围计算了 2700 多种物质的应用焓、应用熵、应用吉布斯自由能和应用吉布斯自由能的逼近线性函数的常数项和其余各项系数(当然,书中也保留了物质的热力学基础数据)。这些应用热力学数据与本书得出的一系列重要结论及其热力学计算公式形成了一套创新的热力学计算方法体系。

借助于该体系,在不知道物质的焓和吉布斯自由能绝对值的情况下,实现了人们用“末态减去始态的方法”进行热力学计算的梦想:就像计算化学反应恒压热容变化那样,只使用多项式的加法和减法,就能够求出化学反应的标准焓变化温度关系、标准熵变化温度关系和标准吉布斯自由能变化温度关系,计算的结果与采用不定积分法、定积分法和吉布斯-亥姆霍兹公式所得结果完全相同;只使用线性函数的加法和减法,就能够求出化学反应标准吉布斯自由能变化温度关系的逼近线性函数,其计算结果优于线性回归分析法所得结果,使绘制复杂化学反应体系的埃林汉图成为非常简单的事情;对于物质在恒压下仅发生温度变化而不伴随化学变化的过程,其标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化分别等于相应应用热力学函数在其终了温度时的值减去其在初始温度时的值。

我们认为,物质的应用焓、应用熵和应用吉布斯自由能等函数还有重要的应用有待进一步开发。

与同类书籍相比,本书所列物质种类更加齐全,适用温度范围尽可能宽,使用的计算方法最简便,而计算结果完全准确可靠。我相信,本书一定能成为相关领域的科学工作者、工程技术人员、教师和学生的得力工具。

编著数据手册是一件严谨而艰巨的工作,因此我们力求数据来源可靠、录入正确无误、计算准确。对于本书尚存的不足之处,我们诚恳希望和衷心感谢读者给予指正或提出宝贵建议(电子邮箱:wangzhongping89@163.com)。

从该方法的发现到本书的出版,历经十多年时间。这其中的曲折和艰辛恐怕只有亲历者才能知道。

在本书付梓之际,我们由衷地感谢黄河水利委员会和黄河水利出版社的鼎力支持,由衷地感谢出版社的李洪良、高军彦等同志的辛勤工作,由衷地感谢清华大学尉志武教授,北京科技大学邢献然教授、项长祥教授、熊楚强教授、张家芸教授,安徽科技大学陈二保教授,北京大学蔡生民教授,宁夏回族自治区科技厅崔志泓处长等给予的关心和帮助。

王中平

2015 年 12 月于郑州

本书符号表

符号	名称	单位	备注
T	热力学温度	K	
298		K	热力学温度 298. 15 K(25 ℃)的缩写
C_p	恒压热容	J/(mol · K)	
$Ha(T)$	物质的应用焓	J/mol	本书定义[注 1]
$Sa(T)$	物质的应用熵	J/(mol · K)	本书定义[注 1]
$Ga(T)$	物质的应用吉布斯自由能	J/mol	本书定义[注 1]
$Ga(\bar{l})$	物质的应用吉布斯自由能的逼近线性函数	J/mol	本书定义[注 1]
$r_0, r_1, r_2, r_3, r_4, r_5$	函数的系数(其中, r_0 为常数项)		
$\Delta H_{f, 298}^\ominus$	物质在温度 298. 15 K 时的标准摩尔生成焓	J/mol	
$S_{298}^\ominus$	物质在温度 298. 15 K 时的标准摩尔熵	J/(mol · K)	
T_{tr}	物质的相变温度	K	
$\Delta H_{tr}^\ominus$	物质的标准摩尔相变焓	J/mol	
$\Delta S_{tr}^\ominus$	物质的标准摩尔相变熵	J/(mol · K)	
$\Delta H^\ominus(T)$	过程标准焓变化	J	[注 2]
$\Delta S^\ominus(T)$	过程标准熵变化	J/K	[注 2]
$\Delta G^\ominus(T)$	过程标准吉布斯自由能变化	J	[注 2]
$\Delta G^\ominus(l)$	过程标准吉布斯自由能变化的逼近线性函数	J	[注 2]
K_p	反应平衡常数		
R	通用气体常数	J/(mol · K)	$R=8.3144$ J/(mol · K)

[注1] 在本书数据表中,物质的应用焓、应用熵、应用吉布斯自由能和应用吉布斯自由能的逼近线性函数的一般形式分别为

$$Ha(T) = r_0 + r_1 T + r_2 \times 10^{-3} T^2 + r_3 \times 10^6 T^{-1} + r_4 \times 10^{-6} T^3 \quad \text{J/mol}$$

$$Sa(T) = r_0 + r_1 \ln T + r_2 \times 10^{-3} T + r_3 \times 10^6 T^{-2} + r_4 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$Ga(T) = r_0 + r_1 T + r_2 T \ln T + r_3 \times 10^{-3} T^2 + r_4 \times 10^6 T^{-1} + r_5 \times 10^{-6} T^3 \quad \text{J/mol}$$

$$Ga(l) = r_0 + r_1 T \quad \text{J/mol}$$

[注2] 根据本书推导,化学反应的标准焓变化、标准熵变化、标准吉布斯自由能变化和标准吉布斯自由能变化的线性逼近函数的温度关系分别为

$$\Delta H^\ominus(T)_{\text{反应}} = \sum Ha(T)_{\text{生成物}} - \sum Ha(T)_{\text{反应物}} \quad \text{J}$$

$$\Delta S^\ominus(T)_{\text{反应}} = \sum Sa(T)_{\text{生成物}} - \sum Sa(T)_{\text{反应物}} \quad \text{J/K}$$

$$\Delta G^\ominus(T)_{\text{反应}} = \sum Ga(T)_{\text{生成物}} - \sum Ga(T)_{\text{反应物}} \quad \text{J}$$

$$\Delta G^\ominus(l)_{\text{反应}} = \sum Ga(l)_{\text{生成物}} - \sum Ga(l)_{\text{反应物}} \quad \text{J}$$

或者

$$\Delta H^\ominus(T)_{\text{反应}} = \Delta r_0 + \Delta r_1 T + \Delta r_2 \times 10^{-3} T^2 + \Delta r_3 \times 10^6 T^{-1} + \Delta r_4 \times 10^{-6} T^3 \quad \text{J}$$

$$\Delta S^\ominus(T)_{\text{反应}} = \Delta r_0 + \Delta r_1 \ln T + \Delta r_2 \times 10^{-3} T + \Delta r_3 \times 10^6 T^{-2} + \Delta r_4 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{J/K}$$

$$\Delta G^\ominus(T)_{\text{反应}} = \Delta r_0 + \Delta r_1 T + \Delta r_2 T \ln T + \Delta r_3 \times 10^{-3} T^2 + \Delta r_4 \times 10^6 T^{-1} + \Delta r_5 \times 10^{-6} T^3 \quad \text{J}$$

$$\Delta G^\ominus(l)_{\text{反应}} = \Delta r_0 + \Delta r_1 T \quad \text{J}$$

几点说明

1. 对于物质恒压热容表达式的第 3 项系数,参考文献[1]须乘以 10^6 ,参考文献[2]则乘以 10^5 ,而本书采用参考文献[1]的表达形式。因此,在引用参考文献[2]的恒压热容时对其第 3 项的系数进行了相应的处理,请读者注意。

2. 部分物质名称后面有(1)、(2)之分,其区别仅在于该物质在相同温度范围内使用的恒压热容表达式不同。本书将其一并录入,请读者根据个人习惯选用。

3. 考虑到本手册数据对读者来说毕竟是中间结果,因而除了某些常数项,所有计算所得数据(包括物质的标准相变熵)均保留 3 位小数。

4. 对于 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 、物质应用焓的常数项和物质的应用吉布斯自由能的逼近线性函数的常数项的有效数字位数,本书采用了如下取舍方法。

- (1) 绝对值小于 10^4 的数值不修约。
- (2) 绝对值等于大于 10^4 但小于 10^6 的数值,修约间隔为 10。
- (3) 绝对值等于大于 10^6 但小于 10^7 的数值,修约间隔为 100。
- (4) 绝对值大于 10^7 的数值,修约间隔为 1000。

5. 对于包含估算数据的物质,在其名称后加注符号“*”,具体的估算数据在表中用加粗斜体标注出来。

6. 参考文献[1]第 82 页 As_4O_6 (Arsenolithe) 的俗名 Arsenolithe 疑为 Arsenolite (砷华) 之误,本书译为砷华。

7. 参考文献[2]第 526 页 LiCl 的熔点 833 K 疑为笔误,根据参考文献[1]第 321 ~ 322 页订正为 883 K。

8. 参考文献[2]第 346 页 Cu_5FeS_4 的俗名“斑铜矿”,系根据参考文献[1]第 450 页的俗名“ α , Bornite”标注的。

9. 参考文献[2]第 1112 页 VOCl_3 在温度范围 298 ~ 400 K 内的相,根据参考文献[1]第 369 页和参考文献[19]第 1125 页订正为液体。

目 录

前 言

本书符号表

几点说明

本书用法指南 (1)

物质的应用热力学数据表 (6)

附录 1 物质的应用热力学函数..... (798)

附录 2 非线性函数的逼近线性函数及其在热力学计算中的应用..... (847)

索 引 (856)

参考文献 (893)

本书用法指南

一、计算方法提要

本书在对传统热力学计算方法进行推导和分析的基础上定义了物质的应用焓 $Ha(T)$ 、应用熵 $Sa(T)$ 和应用吉布斯自由能 $Ga(T)$ 。本书还推导了非线性函数的逼近线性函数的计算公式,并成功地将它应用于化学反应标准吉布斯自由能变化的线性函数计算,由此定义了物质的应用吉布斯自由能的逼近线性函数 $Ga(l)$ 。这些新定义的函数统称为应用热力学函数。我们采用的物质的恒压热容温度关系的形式(本节“计算方法提要”的公式编号见本书附录1和附录2)为

$$C_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^6 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2 \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (1-8)$$

在这种情况下,本书数据表中应用热力学函数的形式分别为

$$C_p = r_0 + r_1 \times 10^{-3} T + r_2 \times 10^6 T^{-2} + r_3 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$Ha(T) = r_0 + r_1 T + r_2 \times 10^{-3} T^2 + r_3 \times 10^6 T^{-1} + r_4 \times 10^{-6} T^3 \quad \text{J/mol} \quad (3-81)$$

$$Sa(T) = r_0 + r_1 \ln T + r_2 \times 10^{-3} T + r_3 \times 10^6 T^{-2} + r_4 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (3-86)$$

$$Ga(T) = r_0 + r_1 T + r_2 T \ln T + r_3 \times 10^{-3} T^2 + r_4 \times 10^6 T^{-1} + r_5 \times 10^{-6} T^3 \quad \text{J/mol} \quad (3-89)$$

$$Ga(l) = r_0 + r_1 T \quad \text{J/mol} \quad (9-8)$$

式中 T ——热力学温度, K;

r_0 ——常数项;

r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 ——上述函数的各项系数。

以上函数均仅为温度函数,因而均为状态函数,也是物质的容量性质。本书按不同的相计算了2700多种物质的应用焓 $Ha(T)$ 、应用熵 $Sa(T)$ 、应用吉布斯自由能 $Ga(T)$ 和应用吉布斯自由能的逼近线性函数 $Ga(l)$ 的常数项及其余各项系数。

特别地,本书证明了如下重要结论。

结论1:在标准状态下,参加反应各物质对化学反应标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化的贡献相互独立、互不影响。

结论2:在标准状态下,化学反应的标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化的温度关系分别等于其生成物的应用焓、应用熵和应用吉布斯自由能的和与其反应物的应用焓、应用熵和应用吉布斯自由能的和之差。

结论3:化学反应的标准吉布斯自由能变化温度关系的逼近线性函数等于其生成物应用吉布斯自由能的逼近线性函数的和与反应物应用吉布斯自由能的逼近线性函数的和之差。

结论4:对物质在恒压下只经历温度变化而不伴随化学变化的过程,其标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化值分别等于其终了温度时的应用焓、应用熵和应用吉布斯自由能的值与初始温度时的应用焓、应用熵和应用吉布斯自由能的值之差。

设有一般化学反应



式中 M, N, U, V 等——参加反应的物质;

m, n, u, v 等——参加反应的物质的化学计量系数。

1.1 根据结论2,有

1.1.1 化学反应标准焓变化的温度关系(非线性)为

$$\Delta H^\ominus(T)_{\text{反应}} = [uHa_U(T) + vHa_V(T) + \cdots] - [mHa_M(T) + nHa_N(T) + \cdots]$$

$$= \sum Ha(T)_{\text{生成物}} - \sum Ha(T)_{\text{反应物}} \quad (4-5)$$

或者

$$\Delta H^{\ominus}(T)_{\text{反应}} = \Delta r_0 + \Delta r_1 T + \Delta r_2 \times 10^{-3} T^2 + \Delta r_3 \times 10^6 T^{-1} + \Delta r_4 \times 10^{-6} T^3 \quad (4-6)$$

1.1.2 化学反应标准熵变化的温度关系(非线性)为

$$\begin{aligned} \Delta S^{\ominus}(T)_{\text{反应}} &= [uSa_U(T) + vSa_V(T) + \cdots] - [mSa_M(T) + nSa_N(T) + \cdots] \\ &= \sum Sa(T)_{\text{生成物}} - \sum Sa(T)_{\text{反应物}} \end{aligned} \quad (4-11)$$

或者

$$\Delta S^{\ominus}(T)_{\text{反应}} = \Delta r_0 + \Delta r_1 \ln T + \Delta r_2 \times 10^{-3} T + \Delta r_3 \times 10^6 T^{-2} + \Delta r_4 \times 10^{-6} T^2 \quad (4-12)$$

1.1.3 化学反应标准吉布斯自由能变化的温度关系(非线性)为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\ominus}(T)_{\text{反应}} &= [uGa_U(T) + vGa_V(T) + \cdots] - [mGa_M(T) + nGa_N(T) + \cdots] \\ &= \sum Ga(T)_{\text{生成物}} - \sum Ga(T)_{\text{反应物}} \end{aligned} \quad (4-17)$$

或者

$$\begin{aligned} \Delta G^{\ominus}(T)_{\text{反应}} &= \Delta r_0 + \Delta r_1 T + \Delta r_2 T \ln T + \Delta r_3 \times 10^{-3} T^2 + \\ &\quad \Delta r_4 \times 10^6 T^{-1} + \Delta r_5 \times 10^{-6} T^3 \end{aligned} \quad (4-18)$$

显然,根据这些关系我们可以很容易计算出化学反应平衡常数的自然对数的温度关系(非线性)。

这意味着,正如计算化学反应恒压热容变化那样,我们只使用多项式的加法和减法就可以计算化学反应的标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化,而无须知道物质的焓和吉布斯自由能的绝对值。其计算结果与采用不定积分法、定积分法或吉布斯—亥姆霍兹公式法所得结果完全相同,不存在任何系统误差。

1.2 根据结论3,化学反应的标准吉布斯自由能变化温度关系的逼近线性函数为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\ominus}(l)_{\text{反应}} &= [uGa(l)_U + vGa(l)_V + \cdots] - [mGa(l)_M + nGa(l)_N + \cdots] \\ &= \sum Ga(l)_{\text{生成物}} - \sum Ga(l)_{\text{反应物}} \end{aligned} \quad (9-28)$$

或者

$$\Delta G^{\ominus}(l)_{\text{反应}} = \Delta r_0 + \Delta r_1 T \quad (9-29)$$

该计算方法极其简单,无须重新进行线性回归分析,其计算结果优于线性回归分析方法。这使绘制一个复杂化学反应系统的 Ellingham 图(氧势图)等成为十分容易的事情。

1.3 对于纯净物质在恒压下只经历温度变化而不伴随化学变化的过程

若 1 mol 纯净物质 M 从初始温度 T_0 K 变化到终了温度 T_1 K 而没有伴随化学变化,那么,根据结论4,有

1.3.1 过程的标准焓变化值为

$$\Delta H_M^{\ominus} = Ha_M(T_1) - Ha_M(T_0) \quad (5-43)$$

1.3.2 过程的标准熵变化值为

$$\Delta S_M^{\ominus} = Sa_M(T_1) - Sa_M(T_0) \quad (5-44)$$

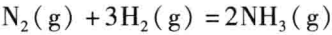
1.3.3 过程的标准吉布斯自由能变化值为

$$\Delta G_M^{\ominus} = Ga_M(T_1) - Ga_M(T_0) \quad (5-45)$$

从以上计算公式可以看到,本书建立了一个创新的热力学数据及其计算方法体系。按该方法体系进行的热力学计算最为简单、方便、准确。其详细推导和证明,见本书“物质的应用热力学函数”和“非线性函数的逼近线性函数及其在热力学计算中的应用”。

二、热力学计算举例

【例1】对化学反应



- (1)求其在温度范围 800 ~ 2000 K 内的标准焓变化温度关系;
- (2)求其在温度范围 800 ~ 2000 K 内的标准熵变化温度关系;
- (3)求其在温度范围 800 ~ 2000 K 内的标准吉布斯自由能变化温度关系;
- (4)求其在温度范围 800 ~ 2000 K 内的标准吉布斯自由能变化温度关系的逼近线性函数;
- (5)求其在温度范围 800 ~ 2000 K 内的平衡常数自然对数的温度关系及其在温度 1000 K 时的化学反应平衡常数。

解:在本书中气体 NH₃ 有两个应用热力学数据表,来自不同的参考文献,都可以采用。在这里,我们采用数据表 NH₃(1)。注意,本问题中 NH₃(1)的恒压热容适用温度范围为 800 ~ 2000 K。

(1)由数据表 NH₃(1)、N₂ 和 H₂ 知,在温度范围 800 ~ 2000 K 内参加反应各物质的应用焓 $Ha(T)$ 的各项系数如表 0-1 所示。

表 0-1 物质 NH₃、N₂ 和 H₂ 的应用焓的系数

物质	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
NH ₃ (g)	-77700	52.723	5.230	6.373		
N ₂ (g)	-9988	30.420	1.270	0.240		
H ₂ (g)	-8111	27.280	1.632	-0.050		
反应的系数变化	-121079	-6.814	4.294	12.656		

因此,在温度范围 800 ~ 2000 K 内化学反应标准焓变化的温度关系为

$$\Delta H^\ominus(T)_{\text{反应}} = 2Ha(T)_{\text{NH}_3(g)} - [Ha(T)_{\text{N}_2(g)} + 3Ha(T)_{\text{H}_2(g)}]$$
$$= -121079 - 6.814T + 4.294 \times 10^{-3}T^2 + 12.656 \times 10^6T^{-1} \text{ J}$$

(2)由数据表 NH₃(1)、N₂ 和 H₂ 知,在温度范围 800 ~ 2000 K 内参加反应各物质的应用熵 $Sa(T)$ 的各项系数如表 0-2 所示。

表 0-2 物质 NH₃、N₂ 和 H₂ 的应用熵的系数

物质	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
NH ₃ (g)	-131.612	52.723	10.460	3.187		
N ₂ (g)	16.172	30.420	2.540	0.120		
H ₂ (g)	-25.539	27.280	3.264	-0.025		
反应的系数变化	-202.779	-6.814	8.588	6.329		

由此得出,在温度范围 800 ~ 2000 K 内化学反应标准熵变化的温度关系为

$$\Delta S^\ominus(T)_{\text{反应}} = 2Sa(T)_{\text{NH}_3(g)} - [Sa(T)_{\text{N}_2(g)} + 3Sa(T)_{\text{H}_2(g)}]$$
$$= -202.779 - 6.814\ln T + 8.588 \times 10^{-3}T + 6.329 \times 10^6T^{-2} \text{ J/K}$$

(3)由数据表 NH₃(1)、N₂ 和 H₂ 知,在温度范围 800 ~ 2000 K 内参加反应各物质的应用吉布斯自由能 $Ga(T)$ 的各项系数如表 0-3 所示。

表 0-3 物质 NH₃、N₂ 和 H₂ 的应用吉布斯自由能的系数

物质	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
NH ₃ (g)	-77700	184.335	-52.723	-5.230	3.187	
N ₂ (g)	-9988	14.248	-30.420	-1.270	0.120	
H ₂ (g)	-8111	52.819	-27.280	-1.632	-0.025	
反应的系数变化	-121079	195.965	6.814	-4.294	6.329	

通过上述运算得出在温度范围 800 ~ 2000 K 内化学反应标准吉布斯自由能变化的温度关系为

$$\Delta G^{\ominus}(T)_{\text{反应}} = 2Ga(T)_{\text{NH}_3(\text{g})} - [Ga(T)_{\text{N}_2(\text{g})} + 3Ga(T)_{\text{H}_2(\text{g})}]$$
$$= -121079 + 195.965T + 6.814T\ln T - 4.294 \times 10^{-3}T^2 + 6.329 \times 10^6T^{-1} \quad \text{J}$$

(4)由数据表 NH₃(1)、N₂ 和 H₂ 知,在温度范围 800 ~ 2000 K 内参加反应各物质的应用吉布斯自由能的逼近线性函数 Ga(l)的系数如表 0-4 所示。

表 0-4 物质 NH₃、N₂ 和 H₂ 的应用吉布斯自由能的逼近线性函数的系数

物质	r ₀	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄	r ₅
NH ₃ (g)	7018	-265.793				
N ₂ (g)	32970	-243.345				
H ₂ (g)	31190	-179.722				
反应的系数变化	-112504	250.925				

通过系数运算得出在温度范围 800 ~ 2000 K 内化学反应标准吉布斯自由能变化温度关系的逼近线性函数为

$$\Delta G^{\ominus}(l)_{\text{反应}} = 3Ga(l)_{\text{NH}_3(\text{g})} - [Ga(l)_{\text{N}_2(\text{g})} + 3Ga(l)_{\text{H}_2(\text{g})}]$$
$$= -112504 + 250.925T \quad \text{J}$$

(5)由于

$$\Delta G^{\ominus}(T) = -RT\ln K_p$$

所以

$$\ln K_p = -\frac{1}{RT}\Delta G^{\ominus}(T)$$

取 R = 8.3144 J/(mol · K)得

$$\ln K_p = -23.569 + 14562.566T^{-1} - 0.820\ln T + 0.516 \times 10^{-3}T - 0.761 \times 10^6T^{-2}$$

(6)由上式知,当温度 T = 1000 K 时,化学反应的化学反应平衡常数自然对数值为

$$\ln K_p(1000) = -23.569 + 14562.566 \times 1000^{-1} - 0.820\ln 1000 +$$
$$0.516 \times 10^{-3} \times 1000 - 0.761 \times 10^6 \times 1000^{-2}$$
$$= -14.916$$

所以,该化学反应在温度 T = 1000 K 时的反应平衡常数为

$$K_p(1000) = 3.327 \times 10^{-7}$$

【例 2】 恒压下将 5 mol Al₂O₃(α)从温度 298.15 K(25 ℃)加热到温度 1000 K,求其标准焓变化、标准熵变化和标准吉布斯自由能变化。

解:物质 Al₂O₃(α)从温度 298.15 K(25 ℃)加热到温度 1000 K,虽然没有相态的变化,但其初始温度和终了温度却不在同一恒压热容适用温度范围之内。

(1)由 Al₂O₃(α)的数据表知,其在温度范围 298 ~ 800 K 内的应用焓为

$$Ha_1(T) = -1717200 + 103.851T + 13.134 \times 10^{-3}T^2 + 2.909 \times 10^6T^{-1}$$

则 1 mol Al₂O₃(α)在温度 298.15 K 时应用焓的值为

$$Ha_1(298.15) = -1717200 + 103.851 \times 298.15 +$$
$$13.134 \times 10^{-3} \times 298.15^2 + 2.909 \times 10^6 \times 298.15^{-1}$$
$$= -1675312 \quad \text{J/mol}$$

由 Al₂O₃(α)的数据表知,其在温度范围 800 ~ 2327 K 内的应用焓为

$$Ha_2(T) = -1727500 + 120.516T + 4.596 \times 10^{-3}T^2 + 4.837 \times 10^6T^{-1}$$

则 1 mol Al₂O₃(α)在温度 1000 K 时应用焓的值为

$$Ha_2(1000) = -1727500 + 120.516 \times 1000 + 4.596 \times 10^{-3} \times 1000^2 + 4.837 \times 10^6 \times 1000^{-1}$$
$$= -1597551 \quad \text{J/mol}$$

因此,5 mol Al₂O₃(α)从温度 298.15 K(25 ℃)加热到温度 1000 K,其标准焓变化为

$$\begin{aligned}\Delta H^\ominus &= [Ha_2(1000) - Ha_1(298.15)] \times 5 \\ &= 388805 \text{ J}\end{aligned}$$

(2) 由 $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 的数据表知, 其在温度范围 298 ~ 800 K 内的应用熵为

$$Sa_1(T) = -564.959 + 103.851\ln T + 26.267 \times 10^{-3}T + 1.455 \times 10^6 T^{-2}$$

则 1 mol $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 在温度 298.15 K 时应用熵的值为

$$\begin{aligned}Sa_1(298.15) &= -564.959 + 103.851\ln 298.15 + \\ &\quad 26.267 \times 10^{-3} \times 298.15 + 1.455 \times 10^6 \times 298.15^{-2} \\ &= 50.9415 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}$$

由 $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 的数据表知, $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 在温度范围 800 ~ 2327 K 内的应用熵为

$$Sa_2(T) = -664.204 + 120.516\ln T + 9.192 \times 10^{-3}T + 2.419 \times 10^6 T^{-2}$$

则 1 mol $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 在温度 1000 K 时应用熵的值为

$$\begin{aligned}Sa_2(1000) &= -664.204 + 120.516\ln 1000 + 9.192 \times 10^{-3} \times 1000 + 2.419 \times 10^6 \times 1000^{-2} \\ &= 179.9020 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}$$

因此, 5 mol $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 从温度 298.15 K (25 °C) 加热到温度 1000 K, 其标准熵变化为

$$\begin{aligned}\Delta S^\ominus &= [Sa_2(1000) - Sa_1(298.15)] \times 5 \\ &= 644.803 \text{ J/K}\end{aligned}$$

(3) 由 $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 的数据表知, $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 在温度范围 298 ~ 800 K 内的应用吉布斯自由能为

$$Ga_1(T) = -1717200 + 668.810T - 103.851T\ln T - 13.134 \times 10^{-3}T^2 + 1.455 \times 10^6 T^{-1}$$

则 1 mol $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 在温度 298.15 K 时应用吉布斯自由能的值为

$$\begin{aligned}Ga_1(298.15) &= -1717200 + 668.810 \times 298.15 - 103.851 \times 298.15\ln 298.15 - \\ &\quad 13.134 \times 10^{-3} \times 298.15^2 + 1.455 \times 10^6 \times 298.15^{-1} \\ &= -1690497 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

由 $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 的数据表知, $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 在温度范围 800 ~ 2327 K 内的应用吉布斯自由能为

$$Ga_2(T) = -1727500 + 784.720T - 120.516T\ln T - 4.596 \times 10^{-3}T^2 + 2.419 \times 10^6 T^{-1}$$

则 1 mol $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 在温度 1000 K 时应用吉布斯自由能的值为

$$\begin{aligned}Ga_2(1000) &= -1727500 + 784.720 \times 1000 - 120.516 \times 1000\ln 1000 - \\ &\quad 4.596 \times 10^{-3} \times 1000^2 + 2.419 \times 10^6 \times 1000^{-1} \\ &= -1777452 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

因此, 5 mol $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 从温度 298.15 K (25 °C) 加热到温度 1000 K, 其标准吉布斯自由能变化为

$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus &= [Ga_2(1000) - Ga_1(298.15)] \times 5 \\ &= -434775 \text{ J}\end{aligned}$$

物质的应用热力学数据表

Ag

温度范围:298 ~ 600

相:固

$\Delta H_{f,298}^{\ominus} : 0$

$S_{298}^{\ominus} : 42.677$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	23.820	5.117				
$Ha(T)$	-7329	23.820	2.559			
$Sa(T)$	-94.565	23.820	5.117			
$Ga(T)$	-7329	118.385	-23.820	-2.559		
$Ga(l)$	3537	-52.930				

温度范围:600 ~ 1234

相:固

$\Delta H_{tr}^{\ominus} : -$

$\Delta S_{tr}^{\ominus} : -$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	19.732	9.598	0.533			
$Ha(T)$	-4795	19.732	4.799	-0.533		
$Sa(T)$	-70.363	19.732	9.598	-0.267		
$Ga(T)$	-4795	90.095	-19.732	-4.799	-0.267	
$Ga(l)$	15970	-72.449				

温度范围:1234 ~ 2436

相:液

$\Delta H_{tr}^{\ominus} : 11300$

$\Delta S_{tr}^{\ominus} : 9.157$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	33.472					
$Ha(T)$	-3574	33.472				
$Sa(T)$	-147.338	33.472				
$Ga(T)$	-3574	180.810	-33.472			
$Ga(l)$	56060	-103.829				

温度范围:2436 ~ 2800

相:气

$\Delta H_{tr}^{\ominus} : 250620$

$\Delta S_{tr}^{\ominus} : 102.882$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	20.786					
$Ha(T)$	277950	20.786				
$Sa(T)$	54.470	20.786				
$Ga(T)$	277950	-33.684	-20.786			
$Ga(l)$	332290	-218.047				

AgF

温度范围:298 ~ 708

相:固

$\Delta H_{f,298}^{\ominus}:-202920$

$S_{298}^{\ominus}:83.680$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	45.522	21.464				
$Ha(T)$	-217450	45.522	10.732			
$Sa(T)$	-182.085	45.522	21.464			
$Ga(T)$	-217450	227.607	-45.522	-10.732		
$Ga(l)$	-193020	-111.109				

AgCl

温度范围:298 ~ 730

相:固

$\Delta H_{f,298}^{\ominus}:-127100$

$S_{298}^{\ominus}:96.2$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	30.1	52.96	0.63			
$Ha(T)$	-136320	30.100	26.480	-0.630		
$Sa(T)$	-87.544	30.100	52.960	-0.315		
$Ga(T)$	-136320	117.644	-30.100	-26.480	-0.315	
$Ga(l)$	-116340	-125.687				

温度范围:730 ~ 1835

相:液

$\Delta H_{tr}^{\ominus}:13200$

$\Delta S_{tr}^{\ominus}:18.082$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	67.66	-8.87				
$Ha(T)$	-134920	67.660	-4.435			
$Sa(T)$	-272.552	67.660	-8.870			
$Ga(T)$	-134920	340.212	-67.660	4.435		
$Ga(l)$	-59410	-198.976				

AgBr

温度范围:298 ~ 700

相:固

$\Delta H_{f,298}^{\ominus}:-100600$

$S_{298}^{\ominus}:107.1$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	33.18	64.43				
$Ha(T)$	-113360	33.180	32.215			
$Sa(T)$	-101.156	33.180	64.430			
$Ga(T)$	-113360	134.336	-33.180	-32.215		
$Ga(l)$	-89940	-136.580				

温度范围:700 ~ 1831

相:液

$\Delta H_{tr}^{\ominus}:9200$

$\Delta S_{tr}^{\ominus}:13.143$

函数	r_0	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
C_p	62.34					
$Ha(T)$	-147790	62.340				
$Sa(T)$	-496.408	62.340				
$Ga(T)$	-147790	558.748	-62.340			
$Ga(l)$	-73230	52.401				