

高等学校教学用书

化学热力学 例题及习题

M. X. 卡拉别捷扬茨著

高等教育出版社

統一書號 15010·157

定 价 ￥ 1.70

高等學校教學用書



化学热力学例題及習題

M. X. 卡拉别捷揚茨著
刘若庄 馬維驤 傅孝愿譯

高等教育出版社

本書原係根據蘇聯國立化學出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的卡拉別捷揚茨(М. Х. Карапетьянц)著“化學熱力學例題及習題”(Примеры и задачи по химической термодинамике) 1950年版譯出。後經原譯者根據1953年原書第二版作了修訂。原書經蘇聯文化部高等教育署審定為化工高等學校及化學系教學參考書。

化學熱力學例題及習題

М. Х. 卡拉別捷揚茨著

劉若莊 馬維驥 傅學恩譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

上海華文印刷廠印刷 新華書店總經售

統一書號 15010·157 開本 850×1168 1/32 印張 11 8/16 字數 304,000

一九五四年二月商務初版(共印 5,000)

一九五六年七月新一版

一九五七年四月新二版

一九五七年四月上海第三次印刷

印數 2,001—9,500

定價(10) ¥ 1.70

目 录

第一版序

第二版序

实验数据及表中数据的基本来源

最重要符号表

第一章 热力学第一定律.....11

第二章 热效应、热容及热函数.....20

第一节 盖斯定律.....20

第二节 热化学规则.....29

第三节 热容及热函数.....35

第四节 燃烧的理论温度.....52

第五节 温度对反应热效应的影响.....57

第三章 热力学第二定律.....67

第一节 熵.....67

第二节 热力学位.....87

第四章 实在气体.....95

第一节 压力—体积—温度—组成的相互关系.....95

第二节 逸度.....112

第三节 热容.....119

第四节 热函数.....124

第五节 节流效应.....130

第五章 单组分多相系统.....137

第一节 克萊普朗-克勞齊烏斯方程式.....137

第二节 温度和饱和蒸汽压的关系的比较算法.....154

第三节 临界参数.....160

第四节 共存相的热容及相的转化热.....166

第六章 一般化的算法.....176

第一节 气体.....176

第二节 液体-蒸汽的平衡.....190

第七章 溶解度	195
第一节 温度的影响	195
第二节 压力的影响	212
第三节 液体的相互溶解度	225
第八章 溶液的蒸气压力	236
第一节 无限互溶液体	236
第二节 有限混合及不混合的液体	249
第九章 平衡常数与标准等压位的改变	259
第一节 从平衡数据计算 K 及 ΔZ^0	259
第二节 从热学数据计算 K 及 ΔZ^0	280
第十章 平衡的转变	301
第一节 平衡转变的计算	301
第二节 各种因素对于反应完全程度的影响	311
第三节 复杂过程平衡的计算	320
习题答案	330
第一章	330
第二章(第一、二、三、四、五节)	330
第三章(第一、二节)	333
第四章(第一、二、三、四、五节)	335
第五章(第一、二、三、四节)	336
第六章(第一、二节)	340
第七章(第一、二、三节)	341
第八章(第一、二节)	344
第九章(第一、二节)	345
第十章(第一、二、三节)	348
附 录	350
I. 一些元素的原子量(1952年)	350
II. 为近似计算标准生成热、热容及熵的校正(在理想化的气体状态)	351
A. 基本化合物的性质	351
B. 以 CH_3 族第一次取代氢的校正值	351
B. 以 CH_3 族第二次取代氢的校正值	352
I. 以复杂键取代单键的校正值	352
II. 取代 CH_3 族的各族的校正值	353
III. 一度的谐振子的热力学数量	354
IV. 特性频率[为按方程式(II, 16)计算气体热容]	355

V. 塔拉索夫函数(C_1, C_2)及第拜函数(C_3) 表	355
VI. 在 0 和 $t^{\circ}\text{C}$ 間某些气体的平均热容	356
VII. 某些气体在范德华方程式中的常数 a 及 b 值	358
VIII. 某些液体的临界温度和临界压力	358
IX. τ 从 1 到 35 时的 γ 值	359
X. 方程式 (IX, 21) 的常数	361
XI. 石墨及某些气体的 $-\frac{Z^0-H_0^0}{T}$ 和 ΔH_0^0 的值	362
XII. 各种能量單位之間的关系	363
XIII. 四位对数表	364
中俄人名对照表	366

第一版序

本書是化学热力学課程的教学参考書。其中刊载的例題和習題包括課程的最重要和可作为特征的各节, 这些例題和習題可以帮助学生掌握一般以及特殊的与化学工業个别过程有关的热力学計算基本方法。

例題及習題的題目主要地反映出無机生产工業及燃料的加工制造問題, 因此基本的研討放在气态系統上。

本書的每节中有簡短的理論引言, 其中包含計算所必需的方程式及公式, 后面接着便是一些例題(帶有詳細的解答)及習題。例題包括所有为計算必需的数据, 可用来作独立的解答。在編輯本書时, 作者極力設法避免同样的例題和習題(用同一公式, 同一些数量但物質不同)。

为了更接近实际, 本書介紹給学生各种近似計算方法, 各种圖解計算法, 各种半經驗的以及經驗的規則。計算結果尽可能与實驗数据或与按其他方法所作的計算比較, 这样才有可能估計各种方法的精确度及他們应用的範圍。

例題及習題中相当大的一部份是按照本国研究者出版的著作編成的; 實驗数据也是取自本国的手册及專門論文。个別的習題是从不同的習題課本及教科書中取来的。

由於化学热力学課程的完备習題課本的缺乏, 便促使作者編輯本書; 作者希望本書对学生及教师能夠有所裨益。

讀者對於本書的一切批評及缺点的指示, 作者將極為感謝。

第二版序

本教学参考书的第二版,修正了在例题、习题及其答案中所发现的错误。此外,在书中某些章节做了一些小的改变和补充。

K. II. 米献科教授及以 B. M. 莫洛托夫命名的列宁格勒工业学院物理及胶体化学教研组的同事们对本书的第一版提出了批评性的意见,作者特在此致以诚恳的谢意。

实验数据及表中数据的基本来源^①

- [B] A. A. 符委坚斯基: 燃料工业操作的热力学计算, 苏联燃料工业出版社, 1949。
- [Bye] M. II. 符卡洛维奇: 水蒸汽的热力学性质, 苏联动力出版社, 1946。
- [IK] Я. II. 盖拉西莫夫、A. H. 克列斯托夫尼柯夫: 有色金属冶金学中的化学热力学, 科学技术联合出版社, 1933—1934, 1—3 期。
- [K] B. Я. 庫尔巴托夫: 液体的性质及结构, 工业研究所研究报告 1. 1, 列宁格勒, 1927。
- [Kap] M. X. 卡拉别捷扬茨: 化学热力学, 苏联化学出版社, 1949。
- [C] Л. P. 斯太尔: 各种物质的蒸气压, 外文书籍出版社, 1949。
- [TK] 无机物质的热力学常数, 编辑人: Э. B. 勃里茨凯、A. Ф. 卡布斯金斯基、B. K. 維塞洛夫斯基、Л. M. 夏谟夫斯基、Л. Г. 陈操娃、B. II. 安华耶尔, 苏联科学院出版社, 1949。
- [TЭC] 工业百科全书, 物理、化学及工业数值手册, I—X, 1927—1933。
- [ΦXK] 个别碳氢化合物的物理-化学性质, M. Л. 季里切叶夫主编, 苏联燃料工业出版社, I、II 及 III 期, 1945—1951。

杂 誌

- [ЖОХ] 普通化学杂志。
- [ЖПХ] 应用化学杂志。
- [ЖРФХО] 俄罗斯理化协会会刊, 化学部份。
- [ЖФХ] 物理化学杂志。
- [ЖХИ] 化学工业杂志(自 1944 年, 更名“化学工业”)。

^① 本書正文中所採用文獻來源的習慣縮寫示在方括號內。在例題中書名後面指明卷數(如果該書卷數在兩卷以上時)及頁數;在習題題設條件中省略頁數。雜誌名稱後面都標出卷數(或期數)、頁數及年代。

最重要符号表^①

[取一克分子作为扩度性质的量度单位;但省略(/克分子)的符号]。

A —功(卡)。

$C(C_P, C_V, \bar{C}_P, C_{平衡}^g, C_{平衡}^l)$ —热容(卡/度)。

F —等容位, $-\Delta F_T$ —最大功(卡)。

f —逸度(大气压)。

H —热函数, ΔH_P —等压热效应(卡)^②。

K —平衡常数, 分配常数。

N_i — i —组份的克分子分数。

P —压力(大气压)。

Q —热量(卡)。

R —通用气体常数 $[1.98719 \pm 0.00013(\text{卡/度})]$ ^③。

S —熵(卡/度)。

T —绝对温度($^{\circ}\text{K}$)。

t —温度($^{\circ}\text{C}$)。

U —内能, ΔU_V —等容热效应(卡)。

V —体积(毫升)。

Z —等压位, $-\Delta Z_{P,T}$ —最大可用功(卡)。

Δ —性质的有限改变(正的数值表示增加)。

μ —微分节流效应(度/大气压)。

① 在本书的正文中省略量度的单位, 只有当与所采用的单位不相符合时才标出; 若在给定数量的数值前面没有用字母表示的符号, 则指明量度单位。

② 在第二章第一及二节中, 採用仟卡。

③ 以后取 R 值等於 $1.987 \text{ 卡/度} = 82.06 \text{ 毫升} \cdot \text{大气压/度}$ 。

π —压力与临界压力的比值(对比压力)。

ρ —密度(克分子/毫升)。

τ —绝对温度与绝对临界温度的比值(对比温度)。

上标(通常表示相):

0—純物質的性質或在标准状态下物質的性質。

*—当系統位於相當於無限小压力的理想化状态时,物質的性質。

气(Γ)—表示气体的(或蒸气的)状态。

液(κ)—表示液体的状态。

固(Γ)—表示固体的状态。

下标(通常表示組份;数目字的下标表示绝对温度^①;若温度取别的数量,則附有相应的符号):

i —系統的第 i 种組份的性質。

0—系統在 $T=0$ 时的性質。

1 及 2—溶剂及溶質的性質;系統在起始状态及終結状态的性質。

平衡—平衡的相。

正沸(Н. Т. К.)—正常沸点。

临界(кр.)—表示临界状态。

混合指标:

G_K^Φ — K 組份在 Φ 相的 G 性質。

① 温度数值的精确度表示到度(對於积分極限也是一样)。

第一章 热力学第一定律

热力学第一定律是导源於 M. B. 罗蒙諾索夫定律的, 它是能量守恒和能的轉变原理在有热量放出、吸收及傳遞的过程方面的应用。

我們認為傳到系統中的热 Q 及系統所作的功 A 是正的。那么對於完成非循环过程的系統的無限小状态变化

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV + \delta A', \quad (\text{I}, 1)$$

式中 dU 为內能的改变;

$\delta A' = \delta A - PdV$ — 是除去抵抗外压的功以外、克服所有的力作的元功 (элементарная работа) (通常 $\delta A' = 0$)。

引入一由以下方程式所确定的函数 H (热函数)

$$H = U + PV, \quad (\text{I}, 2)$$

得到

$$\delta Q = dH - VdP + \delta A'. \quad (\text{I}, 3)$$

對於有限循环过程:

$$Q = A. \quad (\text{I}, 4)$$

在所有方程式中 Q, A, U 及 H 是用同一种單位表示的 (通常用卡)。

例 題

1. 理想气体的能量只与温度有关, 而其压力、体积、温度間的关系可用門捷列叶夫-克萊普朗方程式表示:

$$PV = RT,$$

証明：對於 1 摩尔^①理想气体的有限状态变化，方程式(I, 1)具有以下形式：

$$\delta Q = C_v dT + RT d \ln V。$$

解：因为理想气体的内能只与温度有关，故

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT = C_v dT。$$

將 dU 的值代入方程式(I, 1)且取 $P = \frac{RT}{V}$ 及 $\delta A' = 0$,

得

$$\delta Q = C_v dT + RT d \ln V。$$

2. 100 克氮在 $t=0$, $P=1$ 的状态下，利用在例 1 解答中所得的方程式，求出 Q , ΔU 及 A , 当：

- (1) 等温膨胀到体积 200 升；
- (2) 等容增压到压力 $P=1.5$ ；
- (3) 等压膨胀到兩倍的体积。

取 $C_p = 6.960$ [Kap, 513] 及 $C_p - C_v = R$ 。

解：(1) 對於等温过程，題示的方程式具有以下形式：

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}，$$

式中 n 是氮的克分子数。

由門捷列叶夫-克萊普朗方程式确定的 V_1 是：

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{100 \times 82.06 \times 273.2}{28.02} = 80.01 \text{ 升}。$$

所以

$$Q = \frac{100}{28.02} \times 1.987 \times 273.2 \times 2.303 \log \frac{200}{80.01} = 1775，$$

$$\Delta U = 0, \quad A = 1775。$$

(2) 對於等容过程：

$$\delta Q = C_v dT。$$

^① 以后皆指 1 克分子。

在 $C_V = \text{常数}$ 条件下對於 n 克分子

$$Q = nC_V(T_2 - T_1)。$$

我們由門捷列叶夫-克萊普朗方程式确定壓縮后的温度。因为当 $V = \text{常数}$ 时

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1},$$

則

$$T_2 = 273.2 \frac{1.5}{1} = 409.8。$$

故

$$Q = \frac{100}{28.02} \times (6.960 - 1.987)(409.8 - 273.2) = 2424,$$

$$\Delta U = 2424, \quad A = 0。$$

(3) 對於等压过程:

$$\delta Q = C_P dT。$$

在 $C_P = \text{常数}$ 的条件下, 對於 n 克分子

$$Q = nC_P(T_2 - T_1)。$$

我們由門捷列叶夫-克萊普朗方程式确定膨脹后的温度, 因为在 $P = \text{常数}$ 时

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1},$$

則

$$T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 273.2 \times 2 = 546.4。$$

故

$$Q = \frac{100}{28.02} \times 6.960(546.4 - 273.2) = 6786,$$

$$A = nP(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) =$$

及

$$= \frac{100}{28.02} \times 1.987(546.4 - 273.2) = 1937$$

$$\Delta U = Q - A = 4849。$$

3. 压力为 30 仟克/厘米² 的饱和水蒸汽位於容积为 1 升的容器中, 为了使容器中所含蒸气的一半凝結, 須导出多少热量? 利用符卡洛

維奇[Byk]表作計算,忽略液体的体积。

解: 在[Byk]表上找到干燥的饱和蒸气在 $P=30$ 仟克/厘米² 时的比容为[Byk, 24]:

$$V=0.06802 \text{ 米}^3/\text{仟克}。$$

因此,在容器中有

$$\frac{0.001}{0.06802}=0.0147 \text{ 仟克蒸气}。$$

按条件,忽略液体体积,找出凝結后尚余

$$0.50 \times 0.0147 = 0.00735 \text{ 仟克蒸气},$$

因此它的比容等於

$$\frac{0.001}{0.00735}=0.1361 \text{ 米}^3/\text{仟克}。$$

与此比容相当的饱和蒸气压等於:

$$14.8 \text{ 仟克/厘米}^2 \text{ [Byk, 24 (由內推法得來)]}。$$

因为凝結作用在等容下进行,放出的热等於內能的减少。按照方程式(I, 2)且因1仟卡相当於426.9仟克·米,並取 $H_1=669.7$ [Byk, 24]即可找出

$$U_1 = H_1 - P_1 V_1 = 669.7 - \frac{30 \times 10^4 \times 0.06802}{426.9} = 621.9 \text{ 仟卡/仟克}。$$

因

$$U_2 = U^{\text{sat}} + 0.50 \Delta U_{\text{H}},$$

且假設

$$U^{\text{sat}} \approx H^{\text{sat}} = 199.9 \text{ [Byk, 24 (由內推法得來)]},$$

得

$$\begin{aligned} U_2 &= H^{\text{sat}} + 0.50(U^{\text{g}} - U^{\text{sat}}) = 199.9 + 0.50(621.9 - 199.9) = \\ &= 410.9 \text{ 仟卡/仟克}; \end{aligned}$$

因此

$$-\Delta U = 621.9 - 410.9 = 211.0 \text{ 仟卡/仟克},$$

必須导出

$$0.0147 \times 211.0 = 3.102 \text{ 仟卡}。$$

4. 1仟克水蒸汽自 $P_1=10$ 仟克/厘米² 压缩到 $P_2=50$ 仟克/厘

米²的过程中,若 $t=350$, 必须导出多少热量才能保证过程是等温的, 计算时利用 [Byк] 表。

解: 按照方程式(I, 3)

$$Q = \Delta H - \int_{P=10}^{P=50} V dP.$$

在 Byк 表中 [Byк, 46, 51, 53, 56, 58], 找到必须的数据:

P , 仟克/厘米 ² ...	10	20	30	40	50
V , 米 ³ /仟克.....	0.2879	0.1412	0.09239	0.06782	0.05310
H^g , 仟卡/仟克...	753.6				732.0

故
$$Q = (732.0 - 753.6) - \int_{P=10}^{P=50} V dP.$$

用图解法作积分(圖 1), 即求被曲线 $V = \varphi(P)$ 、铅直线 $P_1 = 10$, $P_2 = 50$ 仟克/厘米² 及横坐标轴所包围的面积。将画图的比例考虑在内; 找出

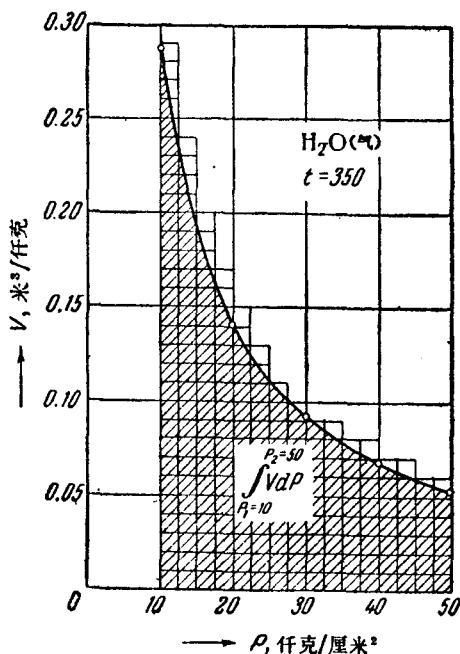


圖 1.