

化学热力学

平衡中的几个问题

张索林 魏 雨 刘晓地

河北教育出版社

化学热力学

平衡中的几个问题

李俊承 编 李 俊 李俊承 校

高等教育出版社

0142
Z/34

362225

化学热力学

——平衡中的几个问题

张索林

魏 雨 刘晓地



河北教育出版社

冀新登字006号

9246/06



化学热力学

——平衡中的几个问题

张棠林

魏·隔 刘晓地

河北教育出版社出版（石家庄市城乡街44号）

河北新华印刷一厂印刷 河北省新华书店发行

850×1168毫米 1/32 12.25印张 313,000字 1992年10月第1版
1992年10月第1次印刷 印数：1—540 定价：4.50元

ISBN 7-5434-1185-7/O·26

序

本书是张索林教授根据自己多年来的教学实践心得和科学研究成果与魏雨、刘晓地共同撰写而成，内容包括热力学第零定律与温标，热力学基础，物质热力学函数的规定值系统，相平衡热力学，化学平衡及其移动规律， $M-H_2O$ 体系的多化学平衡描述，多种因素对 $E-pH$ 图的影响，多种形式的化学平衡图解，热力学状态图与 Gibbs 相律等九章，三十万字。

书的特点之一是作者在第 1—4 章对化学热力学基本知识进行了系统整理，概念、定义和关系交代清楚，并注意到从多方面启示读者从繁杂的公式中领悟热力学的实质精华。对读者容易发生困惑的问题则进行了细致的分析，然后作出适当的拓宽与加深。特点之二是在第 5 章以后的理论应用上较多地使用了图解方法进行讲解，并尽可能地作出相应的数学论证。其中介绍了近十年来国内外有关平衡问题研究的新近进展和成就。提出了对 Prigogine 的物质间制约关系式的改进形式。采用集合论将 Pourbaix 图、Kellogg 图等统一描述为 M -介质体系的稳定物质分布方程，从而为电算绘制多因素热力学状态图和计算有关平衡数据提供了最佳方案。还系统地分析了热力学状态图类型与 Gibbs 相律的根据及其适宜使用范围。

综上所述，可以看出本书在取材与撰写风格上与常见的《化学热力学》教本有许多不同之处，表明作者教学经验丰富，学术思想活跃，治学态度严谨。深信这本专著的问世会引起广大青年同学学习热力学的兴趣并从中受益，同时也会受到社会的关注。

傅崇说

一九八〇年八月卅一日于长沙

前 言

本书原是为化学专业高年级《化学热力学》选修课编写的讲义；经过几次的修订与补充成了现在这个样子。显然，它与常见的《化学热力学》教本的选材重点和陈述方法都有很多的不同。我们认为，化学专业的《化学热力学》教材应该更着重于专业特点的某些具体内容，为同学们在基础理论与应用领域之间架起一些必要的桥梁，和接触到最新文献。由于上述考虑和处理，我们给本书一个副题——“平衡中的几个问题”，不求涉及面宽，但求能对几个问题，尤其是化学平衡中的几个问题阐述清楚。

我们在前四章中是把《物理化学》中热力学内容给出系统的整理，“削枝去蔓”，突出主线，解惑同学们学习中的几个难点。在第五章“化学平衡及其移动规律”中，我们引进了 $T-x$ 图， $x_1-x_2-x_3$ 图来表述二物质、三物质的均相化学反应进程和化学平衡状态的解规律；于是，自然地把化学平衡常数与化学平衡状态这两个相关的事物区分开了。随后详细介绍了物质浓度(数量)对化学平衡状态影响的数学描述及其修正式；讨论了Le Chatelier原理的使用限制。第六章“ $M-H_2O$ 体系中多化学平衡的描述”，可以说是对近年来 $E-pH$ 图发展的一种理论总结。 $E-pH$ 图的使用可遍及许多应用化学领域；但阐述 $E-pH$ 图的热力学结构应该是理论工作者的责任。我们从 $M-H_2O$ 体系中物质 M_i 的稳定性曲面连续函数出发，然后寻找不同物质(或相态)稳定性的过渡和连接方式，明确给出了 $M-H_2O$ 体系中稳定物质分布方程(SSDE)。SSDE的求解可给出我们更多的有用信息。在第七章中除了扩充上一章的内容之外，主要介绍了我国有色冶金专家傅崇说教授及其同事

们的创造性工作。他们根据同时平衡原理计算并绘制了更适于提取冶金条件分析的新型 E — pH 图,使得传统的 E — pH 图向应用专一方向发展,形成了一个新的学派。第八章“多种形式的化学平衡图解”,主要是把在第六章中提出的原则方法应用于 M —气体(X_2 , Y_2)体系、化合物-介质体系、以及熔盐体系的热力学状态图。把热力学状态图这一表达形式概括为 M (元素或化合物)—介质体系中不同 D_{M_i} (M_i 的稳定性指数)函数沿 D —轴的优劣分布问题。第九章是“热力学状态图与Gibbs相律”,在认真分析了各种不同的热力学状态图的实质异同之后,指出了 E — pH 图、各种逸度图不宜用Gibbs相律来分析它们的自由度关系;对热力学状态图进行了新的分类。

在本书中较多地使用图解方法,并为绘制图形配置了简要的电算框图;为愿意作些论证工作和进一步研究的同行提供方便。这样的选材和陈述方法只是一种尝试,难免有不当之处;敬请海内外学者不吝赐教,以便将来改正。

我们的工作曾受到傅崇说教授、曹蓉江教授、杨文治教授等的关怀与支持,表示诚挚的谢意。魏雨、刘晓地老师是我的同事,几年来一直是我的合作者,做了许多具体工作;尤其是在计算机的编程方面。本讲义在使用中,同学们的意见是促进我们逐步修改书稿的强大动力。还应感谢我的妻子宁瑞娟高工,她经常是我的学术想法的第一位评论者,提供了不少有益帮助。最后感谢学校领导的支持与关心。

张索林

1990年8月5日·石家庄市

本书所采用主要符号

英文字母及字串

A	化学亲和势；原子数。
a	活度。
$a(m)$	以质量摩尔浓度为标度的活度。
$a(x)$	以摩尔分数为标度的活度。
$a(c)$	以体积摩尔浓度为标度的活度。
C	热容；独立组元数。
C_p	定压摩尔热容。
C_v	定容摩尔热容。
D	微分溶解热的右下标。
D_{M_i}	物质 M_i 的热力学相对稳定性指数。
E	电极电势；超额函数的上标。
e	电子；水化电子。
exp	以 e 为底的幂函数。
F	自由能函数；Faraday 常数。
f	逸度；相律中的自由度；“生成”的右下标。
G	自由焓函数。
g	气态。
H	焓函数。
I	积分溶解热的右下标。
J	任意容量性质，能量单位焦耳。
K	热力学温标单位。
K	平衡常数。

K_p	以分压为物质变量的平衡常数。
K_x	以摩尔分数为物质变量的平衡常数。
K_c	以体积摩尔浓度为物质变量的平衡常数。
K_a	以活度为物质变量的平衡常数。
K_f	以逸度为物质变量的平衡常数。
K_m	以质量摩尔浓度为物质变量的平衡常数。
k	Henry 常数。
L	配位体；相变潜热。
L	相对偏摩尔焓。
l	液体。
$\lim$	极限符。
M	混和物的上标。
Max	极大。
m	质量摩尔浓度；摩尔量的右下标。
n	物质的量。
n_T	物质的总量。
Ord	顺序符。
P	总压力。
p	分压力；相律公式中的相数。
Q	热量；超额自由焓函数。
Q_p	以分压表示的化学反应的分压商。
Q_x	以摩尔分数表示的化学反应的浓度商。
Q	超额自由焓函数。
R	气体常数。
r	化学反应。
S	焓函数；溶解度。
s	固体。
T	绝对温标。
t	摄氏温标，时间。

U	内能函数。
V	体积。
W	功。
x	摩尔分数。
Z	压缩因子。
Z_+	阳离子电价数。
Z_-	阴离子电价数。

希腊字母

α	体膨胀系数。
β	压缩系数。
γ	活度系数；逸度系数。
δ	微小变量前标。
Δ	差值量的前标。
μ	化学位。
ν	化学计量系数。
Σ	连加号。
η	热机效率。
Π	连乘号。
θ	任意温标。
Ω	任意相态；粒子运动的微观状态数。
ξ	反应进度。

其它标志符号

{ }	热力学生成活度；活度符号。
—	偏摩尔量的顶标。
°	标准态的右上标。
•	纯物质的右上标。
=	溶解态物质 (aq), 绝对熵的顶标。

目 录

前言.....	(1)
本书所采用的主要符号	(1)
第一章 热力学第零定律 温标	(1)
§ 1-1 热力学第零定律	(1)
§ 1-2 温标 经验温标	(3)
§ 1-3 理想气体温度计 国际绝对温标	(7)
§ 1-4 热力学温标	(10)
§ 1-5 国际实用温标(IPTS)简介	(15)
第二章 热力学基础.....	(18)
§ 2-1 热力学第一定律 热力学第二定律	(19)
§ 2-2 几个规定的热力学函数	(23)
§ 2-3 函数变换在热力学研究中的重要性	(24)
§ 2-4 热力学过程自发性判据的等效性	(31)
§ 2-5 逸度概念及其求算方法.....	(35)
§ 2-6 多组分体系的热力学.....	(41)
§ 2-7 活度概念与溶液组分标准状态的选择 (规定 I、II)	(48)
§ 2-8 热力学第三定律 规定熵.....	(55)
第三章 物质热力学函数的规定值系统	(59)
§ 3-1 标准状态.....	(59)
§ 3-2 纯粹物质的规定焓.....	(61)
§ 3-3 纯粹物质的规定熵.....	(66)
§ 3-4 纯粹物质的规定自由焓.....	(70)
§ 3-5 溶液中组分标准态的选择 (规定 III、IV)	(71)
§ 3-6 在标准状态时,溶质的其它偏摩尔数量.....	(75)
§ 3-7 物质(水)溶解过程的热现象.....	(76)

§ 3-8	溶质的积分溶解热与标准生成热 ΔH_f° , 298, $i(aq)$	(80)
§ 3-9	水溶液中组分的热力学函数规定值.....	(82)
§ 3-10	物质的热容和任意温度下化学反应的 ΔJ_T°	(86)
§ 3-11	标准状态下的化学反应是一个理想化的化学反应.....	(90)
第四章	相平衡热力学.....	(93)
§ 4-1	相平衡和相图.....	(93)
§ 4-2	相平衡体系各热力学函数值及变化.....	(97)
§ 4-3	简单相图的热力学分析.....	(101)
§ 4-4	多组分体系的相平衡.....	(111)
§ 4-5	相平衡图的计算.....	(116)
第五章	化学平衡及其移动规律.....	(125)
§ 5-1	化学反应进程的热力学描述.....	(126)
§ 5-2	化学平衡常数及其性质.....	(133)
§ 5-3	化学反应体系的平衡状态与平衡常数.....	(141)
§ 5-4	各种因素对平衡常数 K 的影响.....	(147)
§ 5-5	反应物浓度对化学平衡状态的影响.....	(160)
§ 5-6	关于吕·查德里原理.....	(168)
§ 5-7	多化学反应体系的平衡计算.....	(169)
	参考文献 (15篇).....	(178)
第六章	$M-H_2O$ 体系的多化学平衡描述.....	(179)
§ 6-1	波拜学派构制 $E-pH$ 图的方法.....	(180)
§ 6-2	构制 $E-pH$ 图时, 平衡线条的取舍派生原则.....	(187)
§ 6-3	$M-H_2O$ 体系的物质稳定分布方程式.....	(196)
§ 6-4	几个计算实例.....	(204)
§ 6-5	k 个 D_{M_i} 曲面在 $D-E-pH$ 空间相交给出的信息.....	(215)
§ 6-6	热力学标准酸度 pH° 系列及其应用.....	(224)
	参考文献 (16篇).....	(230)
第七章	各种因素对 $E-pH$ 图的影响.....	(232)
§ 7-1	浓度因素对 $M-H_2O$ 体系中物质 M_i 的 D_{M_i} 值的影响.....	(232)
§ 7-2	$E-p[电偶]$ 平衡图及其应用.....	(238)
§ 7-3	温度因素对 $E-pH$ 图的影响.....	(245)

§ 7-4	配位体(L)对E—pH图的影响	(251)
§ 7-5	封闭的M—L—H ₂ O体系的E—pH图	(259)
	参考文献 (18篇)	(268)
第八章	多种形式的化学平衡图解	(270)
§ 8-1	M—气体体系的逸度图	(270)
§ 8-2	M—气体体系的物质稳定分布方程	(274)
§ 8-3	均相体系的逸度图	(284)
§ 8-4	高温MgCl ₂ —H ₂ O—HCl体系的热力学状态图	(288)
§ 8-5	M—熔盐体系E— γ O ²⁻ 图及其应用	(292)
	参考文献 (11篇)	(299)
第九章	热力学状态图与Gibbs相律	(300)
§ 9-1	异相平衡图——相图	(300)
§ 9-2	化学平衡图——化学图	(302)
§ 9-3	Gibbs相律使用范围的讨论	(304)
§ 9-4	热力学状态图的分类	(307)
§ 9-5	单元系T—P相图的数学模型	(307)
§ 9-6	一个计算实例	(312)
	参考文献 (9篇)	(322)
附录		(323)
I	一些物理和化学常数	(323)
II	能量单位换算表	(323)
III	数学知识复习	(324)
IV	一些物质的热力学函数的规定值表	(344)
V	某些物质在水中的溶解度表	(355)
VI	国际原子量表	(370)
VII	法定计量单位简介	(371)

第一章 热力学第零定律 温标

§ 1-1 热力学第零定律

“温度”一词是人们在日常生活中经常使用的，用它来描述物体的冷热程度。但要给它下一个确切的定义却又不那么容易。追溯科技发展史，最初的“温度”和“热”这两个不同的概念曾经是混淆不清的。明确区分这两个概念的第一位科学家是英国物理学家布赖克 (J. Black)，他发现给不同的物质以同样的热量而升高温度不同；“温度”高低与“热”的多少是没有必然联系的。

在日常生活中人们凭感觉判断其它物体的温度自然是不准确的；有时还会发生严重的误会。例如液态氧（沸点 -182.96°C ）滴落在人皮肤上给人以灼烧的感觉。再如，同一个温度（如 20°C ）的铜块与木块，我们会感觉它们冷暖不一，觉得铜块更冷些。接触感觉是一个复杂的过程，它涉及到了物体的热传导因素，又与人的敏感程度有关。

现代科学中，人们是根据热力学第零定律来规定“温度”这一物理量的。假定有两个体系A和B，原来各自处在一定的平衡状态。现在使它们互相接触，且发生热传导。实验证明，接触后两个体系状态参量都将发生变化；在足够长的时间接触后，两个物体的状态参量便不再变化。这种现象反映出两个体系已达到一个共同的平衡状态。由于这种平衡是在热传导条件下完成的，故称为热平衡。热平衡状态时，两个体系有着共同的温度参量(θ)数值。

现在进一步取三个物体（体系）A、B、C 做实验，将体系 A 与体系 B、C 进行热接触，而体系 B 和 C 是分隔开的。在经过足够长的时间后，B 与 A、C 与 A 体系间都将达到热平衡。这时如果再使体系 B 和 C 进行热接触，发现体系 B 和 C 的状态不再发生变化。以上实验说明，此时体系 B 与 C 之间也是处于热平衡的。由此得出结论：如果两个体系中的每一个都与第三个体系处于热平衡，则它们彼此之间也必定是处于热平衡的。该结论被称为热力学第零定律。

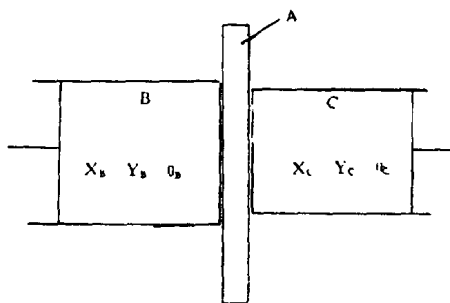


图 1-1 体系 B, C 分别与体系 A 进行热接触

如果把上述实验结果用数学形式表示出来，则有

$$\theta_B(X_B, Y_B, \dots) = \theta_A = \theta_C(X_C, Y_C, \dots) \quad (1-1)$$

一切互为热平衡的物体都具有相同的温度 (θ) 参量；但其它的状态参量 $X, Y, \dots$ 则不一定相同。

由于热平衡现象的系统阐述是在热力学第一、第二定律之后；又由于温度参量具有着更为为基础的特性，在逻辑上应该放在热力学第一、第二定律之前；故此科学家们称它为热力学第零定律。热力学第零定律不但确定了温度参量的科学含义，它还是我们使用温度计来测量物体温度的理论根据。

§ 1-2 温标 经验温标

以上关于温度的叙述是定性的，是不完全的。完善的温度定义还应该包括温度的数值表达方法，即温标。

温度的数值与物体的其它性质（如长度、质量、电阻等）不同，不能直接测量。人们是借助于物质的某种物理性质随温度的变化规律来标度温度数值的；并同时为固定温度点之间温度值作出规定。这种根据人们（或经验）需要制定的温度规定，统称为经验温标。

建立经验温标的三个要素：第一，选择某种物质的一种随温度变化的物理性质来标志温度，前者为计温物质，后者为计温参量。第二，人为地指定温度固定点，如指定在 1.013×10^5 帕压强下水的冰点为 0°C ，正常沸点为 100°C 等等。第三，对计温性质随温度的变化关系作出规定，如线性关系、对数关系等：

$$\theta = \beta X + \alpha \quad (1-2)$$

和
$$\theta = \beta' \ln X + \alpha' \quad (1-3)$$

式中 θ 代表泛指温度， X 为计温参量的数值，如长度、体积、高度、电阻值等。

原则上说，任何一种物质都可以作为计温物质，任何一种物理性质都可以作为计温参量。但是为了提高温度的测量精度和使用方便，还要考虑：①应该选择那些随温度变化幅度更大些的物理性质为计温性质。②温度固定点应该有着高度复现性。③计温性质 (X) 与温度的实际关系式越简单越好。根据温标规定可以制成各种形式的温度计；温度计要制作得使其热容量很小，以尽量减小它对被测体系的热平衡状态的影响；且温度指示迅速。

经验温标方程 历史上把测温装置用于实验工作的要数伽利略 (Galilei) 为最早，约在 1592 年。但是制作液体温度计并提出两个温度固定点的是德国人华伦海特 (Fahrenheit) 在 1715

表 1-1 常见温度计的计温物质和计温参量

名 称	计 温 物 质	计 温 参 量
气体温度计 (定容式 或定压式)	He、Ar、H ₂ 、N ₂ ...	气体的压强 (或体 积)
电阻温度计	Pt 丝	电阻
光学温度计		辐射光谱
电偶温度计	Pt - Pt(Rh10%)	电势
顺磁晶体温度计	顺磁性盐	磁化率
玻璃毛细管温度计	Hg、H ₂ O、酒精	体积

年。华氏最初规定下固定点为水的冰点，数值为 $7\frac{1}{2}^{\circ}$ ；上固定点为“人血热度”，数值为 $22\frac{1}{2}^{\circ}$ ；在两个固定点间等分刻度。但也有人考证认为，双固定点温标开创功绩应归功于丹麦人罗默 (Römer)，由于罗氏的实验资料毁于火灾，是华氏继承了罗氏的成果。测量技术在发展，温标规定亦在发展演化之中；修订者的姓名和事绩细节是难以弄清的。目前科技界普遍承认华氏温标规定：在 1.013×10^5 帕压强下为空气所饱和的水的冰点为 32°F ，在 1.013×10^5 帕压强下，水的沸点为 212°F ；两固定点之间等分 180 等份，每份为 1°F 。华氏温标在温标发展中占有重要的位置。

1742 年，瑞典人摄修斯 (Celsius) 制作了玻璃毛细管温度计。规定：在 1.013×10^5 帕压强下被空气饱和的水的冰点为 100°C ，在 1.013×10^5 帕压强下水的沸点为 0°C ；两固定温度点之间等分 100 等份，每份为 1°C 。后来又把上下固定点温度值颠倒过来，即目前的摄氏温标规定。摄氏温标为十进位制、度值适中，称为百度温标；由于它的种种优点，获得了迅速推广。历史上曾出现的温标规定多种多样，不胜枚举。

如上所述，一切经验温标都是规定温度 θ 与计温参量 X 之间