

[美] I. M. 克洛兹 R. M. 罗森伯格 著

化学热力学

鲍银堂 苏企华 译

人民教育出版社

化 学 热 力 学

[美] I. M. 克 洛 兹 著
R. M. 罗森伯格
鲍银堂 苏企华 译

人 民 教 育 出 版 社

CHEMICAL THERMODYNAMICS

Basic Theory and Methods

THIRD EDITION

Irving M. Klotz Robert M. Rosenberg

W. A. Benjamin, Inc., 1972

化学热力学

I. M. 克洛兹 著
[美] R. M. 罗森伯格

鲍银堂 苏企华 译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 15.625 字数 374,000

1981年8月第1版 1982年9月第1次印刷

印数 00,001—12,000

书号 13012·0642 定价 2.05 元

第三版序言

本教科书的初版在二十二年之前问世，这是它的第三次修订本。二十多年来，学习化学的学生在其前期循序进行的各学习阶段中已经获得了能学(energetics)方面的概念，而学习近代生物学及地质学的学生们在其学习领域中也日益面临着热力学的运用。因此对化学热力学这本书进行修订，使之在原理方面能作出基本上严格的介绍，并且不仅在化学的各个领域而且在生物化学以及地质学中的邻近领域内也能提供一些应用实例，看来是很必要的。对前版的许多章节已作了实质性的改写或重新编排以改进教学上的表达方式，并且还插入了新的材料和习题以适应更广泛的读者。我们希望这些变动会使此新版更有效地向广大范围内的学生去介绍热力学及其应用。

伊里诺斯州，伊万斯顿

威斯康星州，阿普尔顿

1972年1月

I. M. 克洛兹

R. M. 罗森伯格

第一版序言

按本书名称的含意，本书主要是为化学家写的一本热力学教科书。此外，它还是一本热力学的导论性著作。因而，它有两个主要的目的：第一，向学生介绍热力学理论的逻辑基础及相互联系；第二，教给学生将理论原理应用于实际问题的方法。

在对理论原理的处理方面，作者采用了经典热力学或者现象热力学的方法，而完全摒弃了统计学观点。这样作，在教学上具有几点便利。首先，能保持全书的逻辑单一性。其次，有机会对抽象概念着重于“运算”上的探讨。另外，能使学生在一定程度上摆脱老是留恋用机械类比来考虑他所遇到的各个新概念。最后，也许是最重要的，是避免将能够方便摆进热力学之中的很普通的观点输入到统计力学中成为附属物，统计学方法的逻辑发展，多半应该以在先介绍的基本量子力学的能级概念为基础，并且着重点应放在它所能处理的更加宽广范围内的现象上。因此，统计学理论的有力表述对于现象热力学来说应该是独立的与补充的。

在本教科书中，还将很大的注意力放在训练学生使其将热力学的理论应用到化学家常遇到的问题。为此目的所需的数学工具，在书中作了比通常较为详细的论述。此外，对包括图解和分析两方面的计算技术也作了充分的叙述，并且在例题与拟定的习题中经常运用，而且，所拟定的习题较之多数教科书更为接近于实践化学家实际可能遇到的那类问题。因此，将一些简单的不相关的习题保留在最低限度，而阐明具有普遍适用性的技术与原理所需的系统计算或推导则得到了加强。

我们还作了一定的努力将本书篇幅保持在一定限度，以使之能包含在一门十二到十五周的讲授课程中。一本试图包罗无遗的教科书，往往只能起压垮学生的作用。反之，如果能引导学生彻底掌握基本原理并指导如何将其应用于几个典型的实际问题，则他就会靠自己或借助于一本现成的优秀综合性论著去研究其它的专题。

本书的另一特色，也许是稍微独特之处，就是以提纲形式大量使用小标题以指明某个讲题在全书序列中的位置。之所以运用这一安排方法，是由于作者强烈地受到普安卡雷(Poincaré)如此合适地陈述的下列观点的影响：“各单元安排的次序比单元内容的重要性大得多。如果我领会了…这个次序，以致一眼就能从总体上领悟推理的内容，那么我就不需再担心会忘记单元中的某一个，因为每个单元在排列(或序列)中都有它的规定位置，因此在我这方面就不用记忆上下任何工夫了。”^① 教师都有一个共同的经验，即如果学生知道了各部分在整体中所处的地位，他们就会更加有效地记住资料的主体。

本书的编写曾得力于一些同事和学生的帮助，特别是承马尔科姆·多尔、拉尔夫·皮尔逊教授以及罗伯特·多布雷斯、A. C. 伊格里斯博士评阅了大部分底稿，对 T. F. 杨教授要特别致谢，他化费了大量时间和精力通阅了全部底稿，并提出了许多建议以增进本书的清晰性与严密性。书中许多习题也是从杨教授原拟定的习题中取来的。我也很感谢我的妻子塞米斯·阿斯科妮斯·克洛兹，她作了许多份外工作。对吉恩·厄克特·邓海姆夫人帮助绘图也表示感谢。

伊利诺斯州，伊万斯顿

I. M. 克洛兹

① H. Poincaré, *The Foundations of Science*, translated by G. B. Halsted, Science Press, 1913.

目 录

第 1 章 绪论	1
1-1 化学热力学的目的	1
1-2 经典热力学的局限性	3
第 2 章 数学方法	7
2-1 热力学变量	7
2-2 理论方法	8
2-3 实用技术	18
第 3 章 热力学第一定律	35
3-1 定义	35
3-2 热力学第一定律	42
第 4 章 焓与热容	46
4-1 焓	47
4-2 热容	50
第 5 章 反应热	61
5-1 定义和惯例	61
5-2 反应热的加和性	65
5-3 键能	67
5-4 反应热为温度的函数	72
第 6 章 第一定律对气体的应用	79
6-1 理想气体	79
6-2 实际气体	91
第 7 章 热力学第二定律	103
7-1 第二定律的需要	103
7-2 第二定律的本性	104
7-3 卡诺循环	106

7-4	热力学温标	112
7-5	体系的熵 S 的定义	117
7-6	熵是热力学性质的证明	118
7-7	可逆过程中熵的变化	122
7-8	不可逆过程中熵的变化	125
7-9	熵是枯竭的指标	134
7-10	气体的熵的一般方程式	136
7-11	温熵图	138
第 8 章	自由能函数	147
8-1	可逆性、自发性和平衡	147
8-2	自由能函数的特性	151
8-3	自由能和平衡常数	154
8-4	有用功和自由能	165
第 9 章	自由能函数对一些相变化的应用	182
9-1	两相在一定温度和压力下的平衡	182
9-2	惰性气体对蒸气压力的效应	185
9-3	相变热与温度的关系	188
9-4	自发相变化中 ΔG 的计算	189
第 10 章	自由能函数对化学变化的应用	196
10-1	将各合适化学方程式的已知 ΔG° 相加以得出要求的方程式	196
10-2	从平衡的测定求 ΔG°	197
10-3	从电动势的测定求 ΔG°	200
10-4	从热数据及热力学第三定律进行计算	200
10-5	从光谱数据及统计力学进行计算	201
第 11 章	热力学第三定律	204
11-1	第三定律的目的	204
11-2	第三定律的表述	204
11-3	绝对零度时的热力学性质	211
11-4	298K 时的熵	213
第 12 章	从标准熵和标准焓求标准自由能	235
12-1	精确方法	235

12-2	近似方法	239
第 13 章	变组成体系的热力学	252
13-1	变组成体系的状态变量	252
13-2	变组成体系的平衡和自发性的判据	254
13-3	单一组分的各偏摩尔性质间的关系	255
13-4	不同组分的偏摩尔量间的关系	256
13-5	逃逸倾向	258
13-6	变组成体系的化学平衡	260
第 14 章	气体混合物	265
14-1	理想气体混合物	265
14-2	逸度函数	269
14-3	实际气体逸度的计算	274
14-4	范德华气体的焦耳-汤姆逊效应	281
14-5	实际气体混合物	284
第 15 章	相律	291
15-1	相律的推导	291
15-2	单组分体系	293
15-3	二组分体系	294
第 16 章	从实验数据计算偏摩尔量	301
16-1	作为组成的函数的 J 的图解微分	301
16-2	用数值积分法从一组分求另一组分的偏摩尔体积	313
16-3	分析法	314
16-4	从表观摩尔量求偏摩尔量	317
16-5	一些涉及溶液的过程中 J 的变化	325
第 17 章	理想溶液	333
17-1	定义	333
17-2	此定义的一些推论	334
17-3	组分从一溶液转移到另一溶液时的热力学	336
17-4	混合过程的热力学	338
17-5	纯固体与理想液体溶液间的平衡	340
17-6	理想固体溶液与理想液体溶液间的平衡	345

第 18 章 非电解质的稀溶液	349
18-1 亨利定律	349
18-2 纳恩斯特的分配定律	352
18-3 拉乌尔定律	353
18-4 范特霍夫的渗透压力定律	355
18-5 范特霍夫的冰点降低和沸点升高定律	360
第 19 章 非电解质的活度和标准状态	364
19-1 定义	364
19-2 标准状态的选择	366
19-3 平衡常数与自由能之间的一般关系	375
19-4 活度与压力的关系	377
19-5 活度与温度的关系	378
19-6 标准熵	380
19-7 以超额热力学量表示对理想行为的偏离	384
第 20 章 非电解质活度的测定	388
20-1 蒸气压力的测定	388
20-2 溶质在两种不溶混溶剂间的分配	391
20-3 电动势的测定	393
20-4 从一组分的已知活度值求另一组分的活度	397
20-5 冰点的测定	400
第 21 章 强电解质的活度和活度系数	405
21-1 溶解了的电解质的定义及标准状态	406
21-2 强电解质活度的测定	416
21-3 一些强电解质的活度系数	433
第 22 章 涉及溶液的过程中自由能的变化	446
22-1 弱电解质的活度系数	446
22-2 弱电解质离解平衡常数的测定	447
22-3 一些典型计算	456
22-4 离子的熵	464
第 23 章 结束语	474
附录 部分习题答案	477

第 1 章 绪论

1-1 化学热力学的目的

一个仅具初等基础知识而活跃的年轻科学家，对于一门名叫“热力学”的学科而却与化学变化或生物学及地质学的体系有关，也许会感到惊异。热力学一词，意思是涉及由热所产生的力学作用的一个领域。的确，形成了概念的统一体以及得到了重要成果的热力学，就是起源于 1824 年卡诺对于热机性能的分析。卡诺研究这一课题所写的著名论文^{[1]*}，题目是“热的动力之考究”，卡诺在其论文中所指的“动力”与我们所说的“功”意义相同。

虽然卡诺的主要目的在于评价蒸汽机的机械效率，但他的分析却引进了一些意义远远超出了工程学范围的确凿而宽广的概念。这些概念之一是可逆过程，它在热力学中所具的意义与力学中的“无摩擦运动”这一理想化情况相对应。“可逆性”观念的应用，大大超出了理想热机的范围。此外，它还把连续性概念引入所考虑的想象化过程；因而导致了微分的引用。克拉佩龙^[2]居然用微积分标记法阐述了卡诺的观点，并由此不但导出了理想机的效能特性，也导出了与他的名字相联系的蒸气压力方程式。

卡诺所引进的第二个概念，起因于他所提出的热机与水轮机二者动力间的相似性。对于热机来说，需要两个温度级（分别为锅炉与冷凝器），相当于一瀑布的上下两个水平面的高度。对于瀑布

* 括号中的数字指章末的参考资料。

来说，位于底平面的机轮放出的水之量与原来从顶平面进入之量相同，因此，卡诺假定有一相应的“热量”在被热机从高温带入低温时是守恒的。他利用这个假定证明了任何其它物质在理想机中的作功效率都是相同的，因而得以用普遍方式回答一个长期以来的老问题，即热机是否只能使用水蒸汽。因为卡诺写他的论文是在“熵”这个名词创立之前约三十年，并且也在能的广义概念建立之前，所以我们不能确定他所构想的在理想机循环中守恒的热量究竟指的是什么。但是从对他小心地用“卡洛奎 (Calorique)”与“乔利尔 (Chaleur)”两个术语的考察以及对他身后出版物的研究，看来很可能，他所指的“卡洛奎”就是今天所称的熵^[3]。

特别是在亥姆霍兹、梅耶以及焦耳澄清了能的概念并归纳出了热力学第一定律之后不久，克劳修斯就把卡诺的“热量”重新阐述成为熵的概念。然后这个概念又成为另一普遍原理即热力学第二定律宣告成立的基础，此定律能应用于一切类型的宏观自然现象而不只是热机。

所以热力学的范围在十九世纪后期大大地得到了扩充。于此显然可见，用以预示热机最大效率的概念，同样也适用于任何其它能的转变；其中包括能的变化不显著的化学、生物学以及地质学体系。例如，利用热力学的原理能够计算在各种温度和压力条件下由氮和氢合成氨时的最高产量，在化肥工业上产生了重要影响。同样，钠和钾的离子在红血球细胞与血浆之间的平衡分配之偏差，引导人们对这些碱金属离子通过细胞膜的活性迁移机理进行研究。石墨与金刚石二者间转变时的温度与压力效应的热力学计算，不但预示了人工制造金刚石所需的条件，并且导出了关于自然界金刚石形成的地质条件的假说。

对于上述的以及其它的现象来说，热与功两个量虽属控制因素，但仅具间接的重要性。因此，J. 威拉德·吉布斯^[6] 特别建立

了热力学原理的更为完善的表达形式，即强调了几个特殊能函数的性质与应用来描述体系的状态。业已证明，这些函数用来规定控制化学转变和物理转变的法则，是很方便的和得力的。因此，就对化学上的应用而论，在某种意义上说，“能学”这个名称较之“热力学”更具有描述性。人们通常在热力学之前冠以形容词“化学的”以着重指出变化并修改了热力学的字面的与原来的意义。以用吉布斯能函数所表示的热力学第一定律及第二定律为基础而发展起来的另外几个理论概念及数学函数是解决许许多多问题的得力方法。

1-2 经典热力学的局限性

虽然在化学变化的描述中，渗透着(或充满着)分子学说方面的名词和语言，但我们应当知道，经典热力学的概念是不依赖于分子学说的；因此当人们的分子结构知识有了改变时，这些概念无需加以修改，这一特征在表面意义上是一个优点，但是也是一个显著的限制，因为我们不能从经典热力学获得分子级的知识。同分子学说相比，经典热力学所处理的仅为大量物质的可测性质(例如压力、温度、体积、电动势、磁化率以及热容)。它是一门经验的及现象学的科学，在这种意义上说，它与经典力学相类似。后者所考虑的也是宏观体系的行为，即物体的位置及速度与时间的函数关系，而不考虑物体的分子性。

统计力学(或统计热力学)是把单独分子的性质以及分子的相互作用与经典热力学的经验结果相联系所成的科学。其内容是将经典力学与量子力学的定律应用于分子，然后用适当的统计平均方法综合出根据巨大数目的此种分子的集合体所应预期到的宏观行为的法则。因为经典热力学的结果好比是对很大数目的分子的

统计平均结果,所以象布朗运动、“散粒效应”或者某些混浊现象等涨落现象之不能用经典热力学来处理,也就不足为奇了。现在我们清楚地认识到,所有这些现象都是数目相当少的分子偶然偏离整个集体的平均行为时所具有的局部微观涨落行为的表现。这种偶然的涨落使得此亚微观领域内的性质如温度和压力等不可能具有定值。但是,经典热力学中的论断则以对这些性质总是能测定出一定的和能复现的值这个假设为基础的。

除前边论述的形式上的局限性以外,还有更起作用的局限性。虽然以热力学的理论作为基础可以解答许多化学问题,但得到的答案一般并非都是确定的,应用数学家的语言,可以说,经典热力学能够给出的是必要条件而不是充分条件。例如热力学的分析指出了某一变化在任何一组可采用的条件下都不能自发进行时,则借此种反应以合成某种物质的企图就可以打消。就这样的方面而言,所得到的答案是确定的。但是,如果分析结果指出一反应可以自发进行,单由经典热力学却不能确定此反应将会在多长时间内完成。

例如,利用经典热力学方法预知氮与氢合成氨时在低温下具有最大平衡产量。但在此最适宜的热力学条件下,反应速度是如此之慢,以致不能在工业上实际应用。因此就必须接受高温下所具的较小平衡产量以获得合适的反应速度。虽然热力学的计算并不保证在有限时间内会获得平衡产量,但是对氨的合成来说,人们之能积极寻找催化剂以使反应达到可能的平衡,就是这种计算的效果。

同样,一类名叫酶的特效催化剂,是决定生物体系内哪些反应具有明显速度的重要因素。例如,三磷酸腺甙在水溶液中有水解成二磷酸腺甙与无机磷酸盐的热力学不稳定性,但此反应在无三磷酸腺甙酶这一特效酶存在时进行得非常之慢,这种在方向上的热

力学控制与速度上的酶控制的结合，使得这个精细地平衡的体系也就是一个活的细胞成为可能。

就石墨到金刚石的转变来说，根据热力学的结果预断，在转变温度以下的所有温度，金刚石是稳定同素异形体，而在转变温度以上的所有温度，则石墨是稳定同素异形体。但从石墨制取金刚石的实际生产速度，只有在恰好低于转变温度的狭窄温度范围之内才能获得。

正象热力学方法对化学反应的产量只能提供极限值一样，对从化学变化或物理变化所获得的功也只能提供极限值。热力学函数预示所获得的功是假定反应进行得无限慢时，即在所谓“可逆”方式进行时的功。但是，要指出在有限时间内所进行的实际的或天然的过程所获得的真正功之大小则是不可能的，不过我们能够说，真正功总是小于可逆情况中所获的功。

例如，由热力学计算出的蓄电池的电压总是最大值，也就是无电流输出时所得到的电压。有电流输出时的电压可以预计要比此最大值为小，但不能预计出小多少。

假若离子在细胞膜的两侧具有不平衡的分配，则可计算出维持这一分配所需的最小功。但是，在细胞中发生的实际过程所需的功要比计算的值大得多，因为此过程是不可逆的。

即使经典热力学所能处理的仅限于极限情况，这个限制还远不象乍一对它所看到的那样严格。在许多情况中，过程可以十分接近于平衡，故热力学量与实际值在实验误差范围内相符合。在另外一些情况中，由热力学的分析可以排除某些反应在任何条件下会发生的可能性，因而节省了大量的时间和精力。热力学方法即使在其最受限制的应用方面，也能把解答限制在一定的边界值之内，从而大大地缩减对确定问题给出确定答案所需的实验工作量。

参 考 资 料

- [1] S. Carnot, *Reflexions sur la puissance motrice du feu*, Bachelier, Paris, 1824.
- [2] E. Clapeyron, *J. Ecole Polytech. (Paris)* **14**, 153 (1834).
- [3] H. L. Callendar, *Proc. Phys. Soc. (London)* **23**, 153 (1911), and V. K. LaMer, *Am. J. Phys.* **23**, 95 (1955).
- [4] R. Clausius, *Pogg. Ann., Series III* **79**, 368, 500 (1850); *Series V* **5**, 353 (1865); *Ann. Phys.* **125**, 353 (1865).
- [5] J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad. Sci.* **3**, 228 (1876). See also *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, Yale Univ. Press, New Haven, 1928; reprinted 1957.

第2章 数学方法

用普通的语言去表述科学上的概念与研究成果在不同程度上是有欠缺的。一门精密的科学必定是根据难以用语言描述的精确定义建立起来的。而数学则提供了一种精确的表达方式。数学也为用简明的形式来表达冗长而且往往是复杂的论证提供了一套严密的逻辑程序和手段。一长列的抽象思维能够在完全保持其连续性的情况下精炼成简洁的数学符号，因此在我们的头脑里没有依次带来所有以前各步带来的其它占优势的负担，而能很容易地进行下一步的推论。

理论科学的大多数分支，都可以用不同程度的诡辩来阐述。根据卡雷西奥多里(Caratheodory)^[1]的意见，学习热力学最精致而正规的方法，有赖于通晓一种专门的微分方程(帕夫方程, Pfaff equation)，学习化学的一般学生对这门数学是不熟悉的。热力学入门性的介绍，最好按历史发展的顺序进行，这样只需要微积分的基本原理。但这本书还要讨论恰当微分及欧拉定理，因为利用此二者能够满意地、更精确地来描述许多概念和推导。

2-1 热力学变量

广延量与强度量

在热力学的学习中，我们可以把变量区分为两类，一类与体系内物质量的多寡无关，即强度变量，而另一类则取决于物质的量，此后一类之值与物质的量成正比，它们特别有趣，并且数学处理上