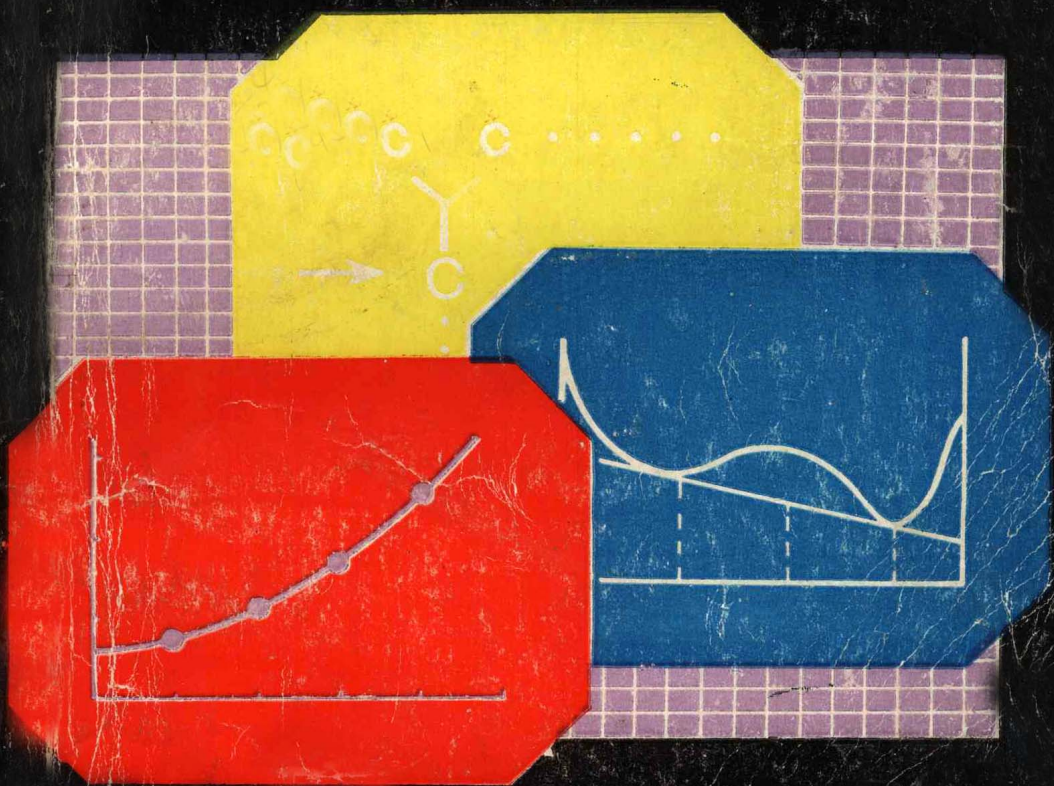


# 化学热力学



吴鼎泉 屈松生 谢昌礼 编著

武汉大学出版社

# 化学热力学



王强 编 郭松生 李国斌 编委

清华大学出版社

# 化 学 热 力 学

吴鼎泉 屈松生 谢昌礼 编著

武汉大学出版社

**(鄂)新登字 09 号**

**图书在版编目 (CIP) 数据**

**化学热力学/吴鼎泉等编著—修订本**

**——武汉:武汉大学出版社,1994.12**

**ISBN 7-307-01893-4**

**I. 化...**

**I. 吴...**

**Ⅱ. 化学热力学**

**N. O 642.1**

**武汉大学出版社出版发行**

**(430072 武昌 珞珈山)**

**湖北省罗田县印刷厂印刷**

**1994年12月第1版 1994年12月第1次印刷**

**开本:850×1168毫米 1/32 印张:13.125**

**字数:326千字 印数:1—2000**

**ISBN 7-307-01893-4/O·80 定价:10.90元**

## 内 容 提 要

本书是在作者多年教学实践的基础上写成,阐述经典热力学在化学方面的重要应用。可作为理科大学物理化学专业本科生选修课和研究生的教学用书,亦可供工科院校、师范大学有关的教学人员参考。

## 重 版 前 言

本书是在 1985 年版,屈松生、谢昌礼编著的化学热力学基础一书的基础上,参照近年来国内外化学热力学教材的基本内容和作为物理化学专业本科生选修课和研究生的化学热力学教学要求,经修改、删节和补充由吴鼎泉编写而成。全书主要内容着重阐明热力学原理及其在化学反应、相平衡和溶液化学等方面的应用。考虑到基础热力学在物理化学教材中已有充分叙述,本书对此只在深度上有所提高并作了进一步的讨论。

为了便于读者巩固所学知识和提高解题能力,本书的每一章均编有习题及其答案。书中计量单位按《中华人民共和国法定计量单位》的规定,符号依国家标准。但个别符号在标准中暂未规定的,则根据惯例使用。

全书共十二章,1—4 章属基础热力学。在这几章里,除作了少量的删节和补充外,其内容基本上保留了 1985 版本的原貌。

平衡与稳定这一章,重点讨论了稳定性条件。平衡与稳定是既有联系又完全不同的两种概念,在处理平衡热力学性质的问题上,如新相的出现或原相的消失,相在某条件下是否可能存在等,稳定性条件有着许多方面的实际运用。但在常用的化学热力学教材中,对于这一问题的讨论较少。编者认为,为了能对平衡理论有较深入的理解,学习平衡态稳定性条件是不可缺少的。

为了更有条理性,编者将 1985 年版本中分散在两章里的活度内容合并成一章。同时将逸度放在新版本中增加的气体热力学一章中讨论。

在重版时,增添了非电解质溶液热力学理论一章。介绍了目前非电解质溶液理论较为通用的理论模型。但由于涉及到数学推导较繁杂,建议不作为本科生的教学内容,但可在研究生的教学中使用。

统计热力学,不可逆过程热力学和生物化学平衡在新版中未再收入。原因是在物理化学教材中,对统计热力学部分已有较充分的讨论,同时在综合性大学物化专业本科生中,统计热力学已作为一门选修课开出,所以在化学热力学中包括此部分内容就显得多余了。至于不可逆过程热力学和生物化学平衡,是考虑到此两部分内容,若收入到新版书中,占的分量少了,难于让初学者了解该领域的全貌,占的分量多了,又不符合重编此书的目的。

在新版中,为了便于自学,公式的推导来龙去脉尽可能给出。有些地方,表面看来似乎多此一举,然而对于初学者来说是有好处的。所以编者还是不烦其繁地把公式的推导作得详尽些。但由于编著者水平有限,难免在论述上有所不清或错误,希望读者随时指出,不胜感谢。

(陈宝联、王莉娟两同志参与了本书的部分制图工作,在此表示感谢)。

编 者

1994 年 10 月于珞珈山

# 目 录

|     |                       |      |
|-----|-----------------------|------|
| 第一章 | 热力学第一定律               | (1)  |
| § 1 | 功、内能、热                | (1)  |
|     | (一) 功                 | (1)  |
|     | (二) 可逆功与不可逆功          | (2)  |
|     | (三) 内能                | (5)  |
|     | (四) 热                 | (7)  |
| § 2 | 热力学第一定律               | (8)  |
|     | (一) 热力学第一定律           | (8)  |
|     | (二) 焓                 | (9)  |
| § 3 | 开放体系第一定律              | (10) |
| § 4 | 热容                    | (16) |
|     | (一) 热容定义              | (16) |
|     | (二) $C_p$ 与 $C_v$ 的关系 | (18) |
|     | (三) $C_p$ 与 $C_v$ 的测定 | (19) |
| § 5 | 热力学典型过程的初步分析          | (21) |
|     | (一) 等容过程              | (21) |
|     | (二) 等压过程              | (22) |
|     | (三) 等温过程              | (22) |
|     | (四) 绝热过程              | (23) |
|     | (五) 绝热过程的 $T - V$ 关系  | (25) |
| 习题  |                       | (26) |
| 第二章 | 热力学第二定律               | (29) |
| § 1 | 自发变化的共同特性             | (29) |
| § 2 | 热力学第二定律, 自由能和熵的引出     | (31) |
|     | (一) 自由能函数的引出          | (31) |
|     | (二) 熵函数的引出            | (35) |

|     |                                                                      |      |
|-----|----------------------------------------------------------------------|------|
| § 3 | 熵变的计算 .....                                                          | (37) |
|     | (一) 等温过程的熵变 .....                                                    | (37) |
|     | (二) 非等温过程的熵变 .....                                                   | (38) |
|     | (三) 化学反应的熵变 .....                                                    | (39) |
| § 4 | 热力学温标 .....                                                          | (39) |
|     | (一) 热力学温标基点的确定 .....                                                 | (40) |
|     | (二) 热力学温标的实现 .....                                                   | (40) |
| § 5 | 喀喇塞特瑞原理 .....                                                        | (41) |
| 习题  | .....                                                                | (46) |
| 第三章 | 热力学关系式 .....                                                         | (49) |
| § 1 | 偏导数基础 .....                                                          | (49) |
|     | (一) 全微分和偏导数 .....                                                    | (50) |
|     | (二) 偏导数的变数变换 .....                                                   | (50) |
|     | (三) 循环关系式 .....                                                      | (52) |
|     | (四) 其它 .....                                                         | (52) |
| § 2 | 热力学基本关系式 .....                                                       | (53) |
|     | (一) 热力学基本关系式 .....                                                   | (53) |
|     | (二) $U$ 、 $H$ 、 $F$ 、 $G$ 对 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $S$ 的偏微系数 .....        | (54) |
| § 3 | 麦克斯韦关系式 .....                                                        | (56) |
| § 4 | 应用 .....                                                             | (57) |
|     | (一) 吉布斯-亥姆霍兹方程 .....                                                 | (57) |
|     | (二) 克拉贝龙方程 .....                                                     | (58) |
|     | (三) 求体系的熵和温度、压力的关系 .....                                             | (58) |
|     | (四) 压力对 $C_p$ 的影响 .....                                              | (59) |
|     | (五) 用易测的热力学量来表示 $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V$ ..... | (60) |
| 习题  | .....                                                                | (60) |
| 第四章 | 热力学第三定律 .....                                                        | (64) |
| § 1 | 能斯特热定理 .....                                                         | (65) |
| § 2 | 热力学第三定律的表述 .....                                                     | (66) |
| § 3 | 由第三定律得出的一些参数性质 .....                                                 | (67) |

|                          |                            |       |
|--------------------------|----------------------------|-------|
| § 4                      | 规定熵及其值的测定 .....            | (70)  |
| § 5                      | 物质的标准熵 .....               | (73)  |
| § 6                      | 绝对零度不可能达到的说明 .....         | (75)  |
| § 7                      | 负热力学温度 .....               | (78)  |
| 习题 .....                 |                            | (81)  |
| <b>第五章 热化学</b> .....     |                            | (84)  |
| § 1                      | 热化学方法 .....                | (85)  |
|                          | (一) 量热部分 .....             | (85)  |
|                          | (二) 化学部分 .....             | (86)  |
| § 2                      | 化学反应热效应表示的惯例 .....         | (86)  |
|                          | (一) 化学反应的热效应 .....         | (87)  |
|                          | (二) 热化学方程式 .....           | (88)  |
| § 3                      | 热化学的基本定律 .....             | (89)  |
|                          | (一) 盖斯定律 .....             | (89)  |
|                          | (二) 反应热和温度的关系—基尔霍夫定律 ..... | (90)  |
|                          | (三) 反应热的相加性 .....          | (91)  |
| § 4                      | 键焓与热化学数据 .....             | (93)  |
|                          | (一) 键焓的意义 .....            | (93)  |
|                          | (二) 键焓的计算与应用 .....         | (94)  |
| § 5                      | 热化学的扩展 .....               | (97)  |
| 习题 .....                 |                            | (98)  |
| <b>第六章 平衡与稳定条件</b> ..... |                            | (101) |
| § 1                      | 平衡准则(一) .....              | (101) |
| § 2                      | 平衡准则(二) .....              | (103) |
|                          | (一) 热平衡 .....              | (103) |
|                          | (二) 力学平衡 .....             | (104) |
|                          | (三) 扩散平衡 .....             | (105) |
|                          | (四) 化学平衡 .....             | (106) |
| § 3                      | 稳定性准则 .....                | (107) |
| § 4                      | 稳定的条件: 热稳定、机械稳定和扩散稳定 ..... | (108) |
|                          | (一) 内能准则的应用 .....          | (108) |

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| (二) 亥姆霍兹自由能准则的应用 .....            | (113) |
| (三) 吉布斯自由能准则的应用 .....             | (115) |
| § 5 二组分体系机械稳定与扩散稳定的关系 .....       | (119) |
| § 6 稳定性条件应用的讨论 .....              | (121) |
| 习题 .....                          | (125) |
| <b>第七章 偏摩尔数量和超额函数</b> .....       | (128) |
| § 1 偏摩尔数量定义 .....                 | (128) |
| § 2 吉布斯-杜亥姆方程 .....               | (129) |
| § 3 偏摩尔数量的计算 .....                | (130) |
| (一) 由总体摩尔量计算偏摩量 .....             | (130) |
| (二) 由混合摩尔量计算偏摩量 .....             | (131) |
| (三) 由表观摩尔量计算偏摩量 .....             | (133) |
| § 4 偏摩尔焓 .....                    | (135) |
| (一) 相对偏摩尔焓 .....                  | (135) |
| (二) 从微分溶解热求溶质的相对偏摩尔焓 $L_2$ .....  | (136) |
| (三) 从微分稀释热计算溶剂的相对偏摩尔焓 $L_1$ ..... | (138) |
| § 5 表观摩尔焓 .....                   | (138) |
| (一) 相对表观摩尔焓的定义 .....              | (138) |
| (二) 从积分稀释热计算相对表观摩尔焓 .....         | (139) |
| (三) 从相对表观摩尔焓计算相对偏摩尔焓 .....        | (140) |
| § 6 偏摩尔热容 .....                   | (141) |
| (一) 偏摩尔热容的定义 .....                | (141) |
| (二) 偏摩尔热容与相对偏摩尔焓的关系 .....         | (142) |
| (三) 测量方法 .....                    | (142) |
| § 7 超额函数 .....                    | (144) |
| § 8 超额焓、超额熵、超额体积和超额能 .....        | (145) |
| § 9 超额吉布斯自由能 .....                | (147) |
| § 10 超额函数的实验测量 .....              | (151) |
| (一) 用膨胀计测量超额体积 .....              | (151) |
| (二) 用量热方法测量超额焓 .....              | (153) |
| (三) 超额吉布斯自由能 $G^E$ 的测量 .....      | (154) |

|                                                             |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|
| 习题.....                                                     | (155) |
| <b>第八章 气体热力学</b> .....                                      | (158) |
| § 1 单组分气体的化学势 .....                                         | (158) |
| (一) 理想气体化学势 .....                                           | (158) |
| (二) 非理想气体化学势 .....                                          | (159) |
| § 2 气体的混合 .....                                             | (160) |
| § 3 气体混合物中组分的化学势 .....                                      | (163) |
| § 4 实际气体的状态方程及其应用举例 .....                                   | (165) |
| § 5 气体化学反应的吉布斯自由能变化 .....                                   | (169) |
| § 6 逸度 .....                                                | (171) |
| (一) 逸度概念 .....                                              | (171) |
| (二) 混合气体的逸度 .....                                           | (173) |
| (三) 液体和固体的逸度 .....                                          | (174) |
| (四) 逸度与温度和压力的关系 .....                                       | (175) |
| (五) 路易斯-朗道尔规则 .....                                         | (176) |
| (六) 纯物质逸度的测量 .....                                          | (178) |
| (七) 混合气体中组分的逸度计算 .....                                      | (184) |
| 习题.....                                                     | (186) |
| <b>第九章 活度</b> .....                                         | (189) |
| § 1 相对活度与绝对活度 .....                                         | (189) |
| § 2 标准态的选择 .....                                            | (191) |
| § 3 溶质活度系数 $\gamma_m$ 、 $\gamma_c$ 、 $\gamma_x$ 之间的关系 ..... | (192) |
| § 4 活度与温度和压力的关系 .....                                       | (193) |
| § 5 强电解质的平均活度 .....                                         | (195) |
| § 6 强电解质的平均活度系数 .....                                       | (196) |
| § 7 渗透系数及其与活度系数的关系 .....                                    | (197) |
| § 8 非电解质活度的测量 .....                                         | (200) |
| (一) 蒸气压力法 .....                                             | (200) |
| (二) 冰点降低法 .....                                             | (201) |
| (三) 沸点升高法 .....                                             | (202) |
| (四) 从溶质活度求溶剂的活度 .....                                       | (204) |

|      |                                   |       |
|------|-----------------------------------|-------|
|      | (五) 从溶剂活度求溶质的活度 .....             | (205) |
| § 9  | 电解质活度的测量 .....                    | (206) |
|      | (一) 冰点下降法 .....                   | (206) |
|      | (二) 电动势法 .....                    | (208) |
|      | (三) 等压法 .....                     | (209) |
| § 10 | 不完全离解电解质的活度 .....                 | (211) |
| § 11 | 强电解质溶液活度系数理论 .....                | (214) |
| § 12 | 强电解质溶液的 渗透系数理论 .....              | (217) |
| § 13 | 强电解质溶液的相对偏摩尔焓和相对偏摩尔热容<br>理论 ..... | (220) |
| 习题   | .....                             | (222) |
| 第十章  | 化学平衡 .....                        | (228) |
| § 1  | 平衡常数的表示式 .....                    | (231) |
|      | (一) 理想气体的化学平衡 .....               | (231) |
|      | (二) 真实气体的化学平衡 .....               | (232) |
|      | (三) 溶液中的化学平衡 .....                | (234) |
|      | (四) 复相反应的化学平衡 .....               | (235) |
| § 2  | 化学反应等温式 .....                     | (236) |
| § 3  | 温度、压力和浓度对平衡常数的影响 .....            | (237) |
|      | (一) 温度对平衡常数的影响 .....              | (237) |
|      | (二) 压力对平衡常数的影响 .....              | (240) |
|      | (三) 浓度对平衡常数的影响 .....              | (242) |
| § 4  | 平衡常数与离解度的关系 .....                 | (243) |
| § 5  | 平衡常数的测定和计算方法 .....                | (246) |
|      | (一) 直接测定 .....                    | (246) |
|      | (二) 间接计算 .....                    | (247) |
|      | (三) 标准生成吉布斯自由能法 .....             | (249) |
|      | (四) 统计热力学方法 .....                 | (249) |
| § 6  | 用化学平衡原理讨论几个化学问题 .....             | (250) |
|      | (一) 化学反应不能进行到底的原因 .....           | (250) |
|      | (二) 反应物的最适宜比例 .....               | (252) |

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| (三) 平衡体系组成的计算 .....             | (253) |
| (四) 同期平衡 .....                  | (254) |
| (五) 绝热反应 .....                  | (257) |
| 习题 .....                        | (261) |
| <b>第十一章 相平衡</b> .....           | (265) |
| § 1 相律 .....                    | (266) |
| (一) 相、自由度和组分数 .....             | (266) |
| (二) 相律 .....                    | (267) |
| (三) 独立反应数和独立组分数的确定 .....        | (271) |
| § 2 纯组分体系的克拉贝龙方程 .....          | (272) |
| § 3 克拉贝龙-克劳修斯方程 .....           | (274) |
| § 4 相变热与温度的关系 .....             | (275) |
| § 5 平衡热容与饱和热容 .....             | (277) |
| § 6 二组分气-液平衡中温度、压力和组成的关系 .....  | (278) |
| § 7 理想溶液的气-液平衡 .....            | (284) |
| (一) 液相和气相的 Gibbs 自由能 .....      | (285) |
| (二) 平衡体系中压力与组成的关系 .....         | (285) |
| (三) 分压与组成的关系 .....              | (286) |
| § 8 理想稀溶液的气-液平衡 .....           | (288) |
| § 9 等温二组分非理想溶液中的气-液平衡 .....     | (292) |
| § 10 杜亥姆-马居耳方程及其在恒沸溶液中的应用 ..... | (297) |
| § 11 恒沸体系压力与温度的微分式 .....        | (298) |
| § 12 二组分体系等压条件下的气-液平衡 .....     | (303) |
| § 13 二组分部分互溶溶液的液-液平衡 .....      | (307) |
| § 14 二组分体系的固-液平衡 .....          | (311) |
| § 15 低共熔温度与组成的关系 .....          | (316) |
| § 16 压力对低共熔温度和组成的影响 .....       | (317) |
| 习题 .....                        | (318) |
| <b>第十二章 非电解质溶液热力学理论</b> .....   | (322) |
| § 1 范拉(Van Laar) 理论 .....       | (323) |

|     |                                 |       |
|-----|---------------------------------|-------|
| § 2 | 斯格恰德—希尔勃兰德(Scatchard—Hidebrand) |       |
|     | 理论.....                         | (328) |
| § 3 | 弗洛雷—哈金斯(Flory—Huggius) 晶格模型     |       |
|     | 理论.....                         | (333) |
| § 4 | 非无热溶液的超额函数—非无热溶液理论 .....        | (337) |
| § 5 | 非无热溶液理论的进一步发展 .....             | (346) |
|     | (一) 威尔逊(Wilson) 模型 .....        | (346) |
|     | (二) NRTL 模型 .....               | (353) |
| § 6 | 基团法 .....                       | (357) |
|     | 习题.....                         | (365) |
|     | 附录.....                         | (368) |
|     | 习题答案.....                       | (395) |
|     | 参考文献.....                       | (406) |

## 第一章 热力学第一定律

热力学第一定律在本质上是能量守恒定律在热力学体系<sup>①</sup>中的应用。焦耳(Joule)在1843年通过他的著名实验提出这样的假设:热和功之间有严格一定的转换关系。这个假设一般称为热力学第一定律。虽然热力学的文献上对第一定律的表述有着许多不同形式的说法,但它们或者是对能量守恒原则加以补充或者对这一原则的说法采用其它的形式。

讨论热力学第一定律时必须引进热、功、能的概念,在这一章里,我们将要讨论热、功、能的热力学概念以及它们之间的关系。

### §1 功、内能、热

#### (一)功( $W$ )

功的概念来自力学,功的数值是力与位移的乘积。例如:一个物体受了 $F$ 的力,沿着力的方向移动了 $dl$ ,则该力作了 $F \cdot dl$ 的功。而在热力学中我们将功的范围推广了。由于做功的方式不同,故有各式各样的功,但是在每一种情况下,功都等于广义力(或称强度因素)和广义坐标(或称容量因素)二者的乘积。例如:热力学中一般所讨论的皆是外功,是由于改变体系宏观状态所作的功(以区别由于体系内部分子间的作用力而作的内功,它只是影响体系

---

<sup>①</sup> (化学名词),system 系统,又称“体系”。

的微观状态)。

功不是体系的性质,只有在体系发生热力学过程时才有意义,作功的多少不但和体系的始终态有关,且与作功的方式,即与过程所经的途径也有关系,既然功不为体系的状态所决定,所以功不是体系的性质。因此“体系有多少功”这样的提法是没有意义的。但这并不排斥我们用“环境对体系作了多少功”或“体系得到了多少功”之类的说法,因为既得之后就不再以功的形式存在于体系之内,而转变为体系的内能了。

| 功的类型  | 广义力           | 广义坐标     | 功的表示式                  |
|-------|---------------|----------|------------------------|
| 机械功   | 力 $F$         | 位移 $l$   | $\delta W = Fdl$       |
| 膨胀功   | 压强 $p$        | 容积 $V$   | $\delta W = pdV$       |
| 表面功   | 表面张力 $\sigma$ | 膜面积 $A$  | $\delta W = \sigma dA$ |
| 电功    | 电动势 $E$       | 电量 $q$   | $\delta W = Edq$       |
| 化学功   | 化学势 $\mu$     | 物质的量 $n$ | $\delta W = \mu dn$    |
| ..... | .....         | .....    | .....                  |

需要着重指出,由于功与过程进行的途径有关,所以它不具有全微分的性质,其变化符号应写成  $\delta W$ ,而不是  $dW$ ,它的积分是:

$$\int_1^2 \delta W = W$$

而不是  $W_2 - W_1$ 。

一些在热力学中较常接触到的功的类型在表中给出。如果被研究的体系包括多种功,则在计及功项时必须把所有的功包括进去,如固定组分的可逆电池包含有二种功(膨胀功和电化学功),因此电池的总功是:

$$\delta W = \delta W_{\text{膨}} + \delta W_{\text{电}} = pdV + Edq$$

## (二)可逆功与不可逆功

为了方便,我们来考虑气体在气缸中的膨胀过程。当气体是可