

气化和气体合成反应 的热力学

H·B·拉弗洛夫
〔苏联〕B·B·科洛布夫 著
B·H·费列波娃
吳 越 譯

中国工业出版社

本书概要地介绍用近代统计热力学法计算热力学函数的方法，蒐集了与气化和气体合成反应有关的一系列化合物的最新的热力学数据，并对煤的气化、水煤气合成和天然气转化等反应作了完整的热力学计算。

本书可供有关科学研究人员和生产技术人员，尤其是接触燃料加工问题的科技人员参考。

Н. В. Лавров, В. В. Коробов,

В. И. Филиппова

ТЕРМОДИНАМИКА

РЕАКЦИЙ ГАЗИФИКАЦИИ

И СИНТЕЗА ИЗ ГАЗОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1960

* * *

气化和气体合成反应的热力学

吳 越 譯

*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平里七区八号楼）

中国工业出版社出版（北京修明阁路10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

北京东单印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $3 \frac{1}{8}$ · 字数 73,000

1965年4月北京第一版·1965年4月北京第一次印刷

印数 0001—3,350 · 定价(科六) 0.50 元

*

统一书号: 15165 · 3487(化工-308)

目 录

第一章 用统计热力学法计算热力学量	1
1. 以状态总和表示的热力学量表示式	1
2. 基本方程式	3
3. 分子具有内转动的气体和蒸气的热力学性质的计算	10
第二章 化学反应平衡的基本原理和计算方法, 热力学量的 数表	18
1. 平衡和质量作用定律	19
2. 根据生成热和熵来计算平衡常数的基本公式	20
3. 计算平衡常数的乌利赫公式	22
4. 根据以统计热力学法算得的热力学量的数表来计算平衡常数	42
第三章 气化反应的热力学	64
1. 引言	64
2. 各种气化反应及可能的温度范围	65
3. 计算结果	66
4. 各种气化反应的平衡转化率以及气体的平衡组成的计算	76
第四章 工业气体合成反应的平衡	81
1. 引言	81
2. 原始数据和计算方法的选择	81
3. 合成烃类和醇类反应的平衡常数的计算	82
4. 合成烷烃、烯烃以及醇类反应的平衡转化率和平衡收率的计算	85
第五章 天然气和石油气的合成反应的热力学	90
甲烷不完全氧化的反应平衡	90

第一章

用統計热力学法計算热力学量

近 30 年来,利用統計热力学方程式借分子数据来計算气体的热力学量的方法,得到了迅速的发展。在第二章中列举的气体和蒸气的热力学量的值,絕大部分都是用这个方法算出的。然而,这仅是目前已积累的结果中的一小部分。

这里,我們既不打算对計算热力学量的方法作詳細的說明,更不准备涉及这个問題的理論,因为这一問題的理論和实际的計算方法,已有許多俄文与其他外文专著^[1,2,3,4,5,6]作詳細的論述。所以,我們也就只以列出一般公式和說明計算有机化合物热力学量的方法为限。

1. 以状态总和表示的热力学量表示式

状态总和^①是統計热力学的基本量,所有热力学量都可以通过这个量和它的溫度导数来表示。現在我們就来簡略地推导确定这个物理量的方程式。

茲先探討一克分子理想气体所包含的分子数 $N = 6.02535 \times 10^{23}$, 同时引入一个概念——能阶的統計重量^②,即实际上具有相等能量的状态数 g_i 。那末,位于能量等于 ε_i 的能阶 i 的分子数目将由麦克斯韦——玻耳茲曼分配定律所确定

$$n_i = n_0 e^{\frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)hc}{kT}} \quad (\text{I.1})$$

式中 n_0 ——每一状态中处于能量等于 ε_0 的低能阶的分子数目;
 h ——普朗克常数;

① 或分配函数——譯注。

② 或退化度——譯注。

c ——光速；

k ——玻耳茲曼常数。

常数 $\frac{hc}{k} = 1.4385$ ，而一克分子气体中的分子数目可以写成下面总和的形式：

$$N = \sum_{i=0} g_i n_i$$

或

$$N = \sum_{i=0} n_0 g_i e^{-\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_0)hc}{kT}}$$

在给定温度下， n_0 是常量，因此，把 n_0 移到总和符号的外边，就可以得到方程式

$$n_0 = \frac{N}{\sum_{i=0} g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)hc/kT}}$$

这个方程式非常重要，因为从这个方程式即可根据物理常数 (N , h , c , k)、温度和分子数据 (ε_i , ε_0 , g_i) 计算出位于各能阶的分子的数目。

利用分配定律 (I.1)，就可以写出类似的计算 n_i 的表示式：

$$n_i = \frac{N e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)hc/kT}}{\sum_{i=0} g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)hc/kT}}$$

现在，我们再来计算将一克分子气体自 0°K 加热至 $T^\circ\text{K}$ 所需消耗的能量。由于任意 i 种状态的能量总要较位于低能阶上的状态的能量多 $(\varepsilon_i - \varepsilon_0)hc$ ，因此，所求的能量就等于：

$$E_T^0 - E_0^0 = \sum_{i=0} g_i n_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0) hc$$

将 n_i 式代入上式，即得：

$$E_T^0 - E_0^0 = \frac{N \sum_{i=0} g_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0) h c e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)hc/kT}}{\sum_{i=0} g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)hc/kT}} \quad (\text{I.2})$$

这样，我们就得到了可以从物理常数和分子常数计算热力学量——内能的方程式。在方程式(I.2)中，分数分母的总和叫做状态总和 Q ，其定义如下式所示：

$$Q = \sum_{i=0} g_i e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)hc/kT}$$

这个定义使我们不仅可以把方程式(I.2)写成：

$$E_T^0 - E_0^0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT}$$

而且，借助于一般的热力学关系式，还可以得到

$$dS = \frac{dU}{dT} d \ln T;$$

$$S_T^0 - S_0^0 = -R \int_0^T \frac{d}{dT} \left[\frac{d \ln Q}{d(1/T)} \right] d \ln T$$

由此

$$S_T^0 - S_0^0 = R \left(\ln Q - \ln Q_0 + T \frac{d \ln Q}{dT} \right)$$

同时，因为 $S_0^0 = R \ln Q_0 = 0$ ，所以

$$S^0 = R \left(\ln Q + T \frac{d \ln Q}{dT} \right)$$

由关系式

$$\Phi^* = S^0 - \frac{H^0 - H_0^0}{T}$$

即可得

$$\Phi^* = R \ln Q$$

以上所得方程式只涉及由分子内的自由度所决定的热力学量，由分子平动所确定的量，可参阅物理学或物理化学教科书，这里就不再介绍。

现在，就来研究一下计算热力学量的基本计算方程式。

2. 基本方程式

对多原子气体的热力学量进行计算时，假定其分子中原子间

的距离(即键长——譯注)保持不变,同时,原子的振动又都是諧振动^①。这时,如果以 M 表示气体的分子量; I_1, I_2, I_3 表示以克·厘米²为单位的分子的主要轉动慣量,那末,根据下列简单的計算式即可进行計算。

1. 由分子平动所确定的热力学量

$$(H_T^0 - H_0^0)_{\text{平}} = 4.9680 T$$

$$\Phi^*_{\text{平}} = -\frac{Z^0 - H_0^0}{T} = 6.8635 \lg M - 7.2820 + 11.4391 \lg T$$

$$S^0_{\text{平}} = 6.8635 \lg M - 2.3141 + 11.4391 \lg T$$

2. 由轉动所确定的热力学量,对綫型分子而言

$$(H_T^0 - H_0^0)_{\text{轉}} = 1.98714 T$$

a) 对称数 $\sigma = 1$

$$\Phi^*_{\text{轉}} = 4.5756 \lg(I \cdot 10^{39}) - 2.7676 + 4.5756 \lg T$$

$$S^0_{\text{轉}} = 4.5756 \lg(I \cdot 10^{39}) - 0.7804 + 4.5756 \lg T$$

b) 对称数 $\sigma = 2$

$$\Phi^*_{\text{轉}} = 4.5756 \lg(I \cdot 10^{39}) - 4.1450 + 4.5756 \lg T$$

$$S^0_{\text{轉}} = 4.5756 \lg(I \cdot 10^{39}) - 2.1578 + 4.5756 \lg T$$

对非綫型分子:

$$(H_T^0 - H_0^0)_{\text{轉}} = 2.9808 T$$

$$\Phi^*_{\text{轉}} = 2.2878 \lg(I_1 \cdot I_2 \cdot I_3 \cdot 10^{117}) - 4.5756 \lg \sigma -$$

$$- 3.0140 + 6.8635 \lg T$$

$$S^0_{\text{轉}} = 2.2878 \lg(I_1 \cdot I_2 \cdot I_3 \cdot 10^{117}) - 4.5756 \lg \sigma -$$

$$- 0.0332 + 6.8635 \lg T \quad (\text{I.3})$$

3. 由振动所确定的热力学量

由振动所确定的热力学量可以根据表 1 中的热力学函数 C_p^0 , Φ^* , 以及 $(H_T^0 - H_0^0)/T$ 的值来計算。表 1 所列上述各函数的值是以宗量 $\frac{\omega}{T}$ 为函数的。先計算正常振动下每种頻率的振动所确定的

① 关于分子可能有內轉动的气体和蒸气的热力学量的計算可參閱下节。

表 1 諧振子的热力学量

$\frac{\omega}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	ϕ^*	$\frac{\omega}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	ϕ^*
0.10	1.9835	1.8480	4.0016	0.45	1.9195	1.4149	1.4786
0.11	1.9828	1.8345	3.8261	0.46	1.9166	1.4037	1.4476
0.12	1.9820	1.8210	3.6671	0.47	1.9135	1.3926	1.4176
0.13	1.9811	1.8076	3.5219	0.48	1.9105	1.3815	1.3884
0.14	1.9802	1.7943	3.3884	0.49	1.9074	1.3705	1.3600
0.15	1.9792	1.7810	3.2650	0.50	1.9041	1.3596	1.3324
0.16	1.9782	1.7679	3.1505	0.51	1.9009	1.3487	1.3056
0.17	1.9770	1.7547	3.0437	0.52	1.8975	1.3379	1.2796
0.18	1.9758	1.7417	2.9438	0.53	1.8942	1.3272	1.2542
0.19	1.9746	1.7287	2.8499	0.54	1.8907	1.3165	1.2295
0.20	1.9733	1.7158	2.7616	0.55	1.8872	1.3059	1.2054
0.21	1.9719	1.7030	2.6783	0.56	1.8836	1.2954	1.1820
0.22	1.9705	1.6902	2.5993	0.57	1.8801	1.2849	1.1592
0.23	1.9690	1.6775	2.5244	0.58	1.8764	1.2745	1.1369
0.24	1.9674	1.6649	2.4533	0.59	1.8728	1.2642	1.1151
0.25	1.9658	1.6523	2.3856	0.60	1.8690	1.2539	1.0940
0.26	1.9638	1.6398	2.3210	0.61	1.8652	1.2437	1.0734
0.27	1.9620	1.6274	2.2594	0.62	1.8613	1.2335	1.0533
0.28	1.9601	1.6150	2.2004	0.63	1.8573	1.2234	1.0336
0.29	1.9586	1.6027	2.1439	0.64	1.8534	1.2134	1.0144
0.30	1.9566	1.5905	2.0898	0.65	1.8493	1.2034	0.9956
0.31	1.9546	1.5783	2.0378	0.66	1.8453	1.1935	0.9773
0.32	1.9525	1.5662	1.9879	0.67	1.8411	1.1837	0.9595
0.33	1.9504	1.5542	1.9399	0.68	1.8370	1.1739	0.9420
0.34	1.9482	1.5422	1.8937	0.69	1.8328	1.1542	0.9248
0.35	1.9458	1.5303	1.8492	0.70	1.8285	1.1545	0.9082
0.36	1.9435	1.5185	1.8062	0.71	1.8241	1.1449	0.8919
0.37	1.9411	1.5067	1.7648	0.72	1.8197	1.1354	0.8760
0.38	1.9386	1.4950	1.7248	0.73	1.8153	1.1259	0.8604
0.39	1.9361	1.4834	1.6861	0.74	1.8108	1.1165	0.8451
0.40	1.9335	1.4718	1.6487	0.75	1.8063	1.1071	0.8302
0.41	1.9309	1.4603	1.6125	0.76	1.8017	1.0978	0.8156
0.42	1.9281	1.4488	1.5774	0.77	1.7971	1.0886	0.8013
0.43	1.9253	1.4375	1.5435	0.78	1.7924	1.0794	0.7873
0.44	1.9224	1.4261	1.5105	0.79	1.7877	1.0704	0.7736

表 1 (續)

$\frac{u}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	ϕ^*	$\frac{u}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	ϕ^*
0.80	1.7830	1.0613	0.7602	1.15	1.5926	0.7807	0.4250
0.81	1.7782	1.0523	0.7471	1.16	1.5866	0.7736	0.4183
0.82	0.7733	1.0434	0.7343	1.17	1.5805	0.7667	0.4117
0.83	1.7685	1.0345	0.7217	1.18	1.5745	0.7597	0.4052
0.84	1.7636	1.0257	0.7094	1.19	1.5684	0.7528	0.3988
0.85	1.7586	1.0169	0.6973	1.20	1.5623	0.7460	0.3925
0.86	1.7536	1.0082	0.6854	1.21	1.5562	0.7392	0.3863
0.87	1.7485	0.9996	0.6738	1.22	1.5500	0.7325	0.3803
0.88	1.7435	0.9910	0.6624	1.23	1.5438	0.7258	0.3743
0.89	1.7384	0.9825	0.6513	1.24	1.5376	0.7192	0.3685
0.90	1.7332	0.9740	0.6403	1.25	1.5314	0.7126	0.3627
0.91	1.7279	0.9656	0.6296	1.26	1.5251	0.7060	0.3571
0.92	1.7227	0.9573	0.6191	1.27	1.5189	0.6996	0.3515
0.93	1.7174	0.9490	0.6088	1.28	1.5126	0.6931	0.3460
0.94	1.7121	0.9407	0.5987	1.29	1.5064	0.6867	0.3407
0.95	1.7067	0.9326	0.5887	1.30	1.5001	0.6804	0.3354
0.96	1.7013	0.9244	0.5790	1.31	1.4937	0.6741	0.3302
0.97	1.6958	0.9164	0.5695	1.32	1.4874	0.6679	0.3252
0.98	1.6905	0.9084	0.5601	1.33	1.4810	0.6618	0.3202
0.99	1.6849	0.9004	0.5509	1.34	1.4747	0.6556	0.3152
1.00	1.6794	0.8925	0.5419	1.35	1.4683	0.6495	0.3104
1.01	1.6738	0.8847	0.5331	1.36	1.4619	0.6435	0.3056
1.02	1.6682	0.8769	0.5244	1.37	1.4555	0.6375	0.3009
1.03	1.6626	0.8692	0.5159	1.38	1.4491	0.6316	0.2963
1.04	1.6569	0.8615	0.5076	1.39	1.4426	0.6257	0.2918
1.05	1.6512	0.8539	0.4994	1.40	1.4362	0.6198	0.2873
1.06	1.6454	0.8463	0.4913	1.41	1.4297	0.6140	0.2829
1.07	1.6397	0.8388	0.4834	1.42	1.4233	0.6082	0.2786
1.08	1.6339	0.8314	0.4756	1.43	1.4168	0.5998	0.2743
1.09	1.6281	0.8240	0.4680	1.44	1.4104	0.5968	0.2701
1.10	1.6223	0.8166	0.4605	1.45	1.4038	0.5912	0.2660
1.11	1.6164	0.8093	0.4532	1.46	1.3973	0.5856	0.2619
1.12	1.6105	0.8021	0.4459	1.47	1.3908	0.5801	0.2580
1.13	1.6045	0.7949	0.4380	1.48	1.3843	0.5746	0.2541
1.14	1.5986	0.7878	0.4319	1.49	1.3777	0.5691	0.2502

表 1 (續)

$\frac{\omega}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	ϕ^*	$\frac{\omega}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	ϕ^*
1.50	1.3712	0.5637	0.2464	1.85	1.1414	0.4003	0.1456
1.51	1.3646	0.5583	0.2427	1.86	1.1349	0.3963	0.1434
1.52	1.3580	0.5530	0.2390	1.87	1.1284	0.3924	0.1413
1.53	1.3515	0.5478	0.2354	1.88	1.1219	0.3885	0.1392
1.54	1.3449	0.5425	0.2319	1.89	1.1155	0.3846	0.1371
1.55	1.3383	0.5373	0.2284	1.90	1.1090	0.3807	0.1351
1.56	1.3317	0.5321	0.2249	1.91	1.1025	0.3769	0.1331
1.57	1.3251	0.5271	0.2215	1.92	1.0961	0.3731	0.1312
1.58	1.3186	0.5220	0.2182	1.93	1.0897	0.3694	0.1293
1.59	1.3120	0.5170	0.2150	1.94	1.0833	0.3656	0.1274
1.60	1.3054	0.5120	0.2117	1.95	1.0768	0.3620	0.1255
1.61	1.2988	0.5071	0.2086	1.96	1.0705	0.3583	0.1237
1.62	1.2922	0.5021	0.2054	1.97	1.0642	0.3547	0.1219
1.63	1.2857	0.4974	0.2024	1.98	1.0578	0.3511	0.1201
1.64	1.2791	0.4925	0.1993	1.99	1.0514	0.3475	0.1183
1.65	1.2725	0.4878	0.1964	2.00	1.0451	0.3440	0.1166
1.66	1.2659	0.4830	0.1934	2.02	1.0325	0.3371	0.1132
1.67	1.2593	0.4784	0.1905	2.04	1.0199	0.3303	0.1099
1.68	1.2528	0.4737	0.1877	2.06	1.0074	0.3236	0.1067
1.69	1.2462	0.4691	0.1849	2.08	0.9950	0.3170	0.1036
1.70	1.2396	0.4645	0.1821	2.10	0.9826	0.3105	0.1006
1.71	1.2330	0.4600	0.1794	2.12	0.9703	0.3042	0.09771
1.72	1.2265	0.4555	0.1768	2.14	0.9580	0.2979	0.09489
1.73	1.2151	0.4510	0.1741	2.16	0.9459	0.2918	0.09215
1.74	1.2133	0.4466	0.1716	2.18	0.9338	0.2868	0.08949
1.75	1.2067	0.4442	0.1690	2.20	0.9217	0.2799	0.08690
1.76	1.2001	0.4379	0.1665	2.22	0.9097	0.2741	0.08441
1.77	1.1936	0.4335	0.1640	2.24	0.8977	0.2684	0.08197
1.78	1.1872	0.4293	0.1616	2.26	0.8859	0.2629	0.07961
1.79	1.1806	0.4250	0.1592	2.28	0.8742	0.2575	0.07731
1.80	1.1740	0.4208	0.1568	2.30	0.8625	0.2521	0.07508
1.81	1.1675	0.4166	0.1545	2.32	0.8509	0.2469	0.07293
1.82	1.1609	0.4125	0.1522	2.34	0.8394	0.2417	0.07084
1.83	1.1544	0.4084	0.1500	2.36	0.8280	0.2367	0.06880
1.84	1.1479	0.4044	0.1477	2.38	0.8167	0.2317	0.06683

表 1 (續)

$\frac{\omega}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	ϕ^*	$\frac{\omega}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	ϕ^*
2.40	0.8055	0.2268	0.06490	3.25	0.4174	0.0888	0.01899
2.42	0.7944	0.2220	0.06304	3.30	0.4001	0.0839	0.01767
2.44	0.7834	0.2173	0.06123	3.35	0.3833	0.0792	0.01644
2.46	0.7724	0.2127	0.05948	3.40	0.3672	0.0748	0.01530
2.48	0.7615	0.2062	0.05777	3.45	0.3515	0.0707	0.01423
2.50	0.7508	0.2038	0.05611	3.50	0.3365	0.0667	0.01325
2.52	0.7401	0.1995	0.05451	3.55	0.3219	0.0630	0.01233
2.54	0.7295	0.1953	0.05296	3.60	0.3079	0.0594	0.01148
2.56	0.7190	0.1911	0.05144	3.65	0.2944	0.0560	0.01068
2.58	0.7086	0.1870	0.04997	3.70	0.2814	0.0528	0.00994
2.60	0.6983	0.1830	0.04853	3.75	0.2689	0.0498	0.00925
2.62	0.6881	0.1791	0.04715	3.80	0.2569	0.0470	0.00861
2.64	0.6780	0.1752	0.04580	3.85	0.2453	0.0443	0.00801
2.66	0.6680	0.1714	0.04450	3.90	0.2342	0.0418	0.00746
2.68	0.6081	1.1677	0.04323	3.95	0.2235	0.0394	0.00694
2.70	0.6483	0.1641	0.04199	4.00	0.2133	0.0371	0.00646
2.72	0.6386	0.1606	0.04080	4.10	0.1940	0.0330	0.00560
2.74	0.6290	0.1571	0.03964	4.2	0.1763	0.0292	0.00485
2.76	0.6194	0.1537	0.03850	4.3	0.1600	0.0259	0.00420
2.78	0.6100	0.1504	0.0370	4.4	0.1451	0.0230	0.00364
2.80	0.6007	0.1471	0.03633	4.5	0.1314	0.0204	0.00315
2.82	0.5915	0.1439	0.03530	4.6	0.1190	0.0180	0.00273
2.84	0.5824	0.1408	0.03429	4.7	0.1076	0.0160	0.00237
2.86	0.5733	0.1377	0.03332	4.8	0.0972	0.0141	0.00205
2.88	0.5644	0.1347	0.03237	4.9	0.0877	0.0125	0.00178
2.90	0.5556	0.1317	0.03144	5.0	0.0792	0.01104	0.00154
2.92	0.5469	0.1288	0.03056	5.1	0.0713	0.00976	0.001335
2.94	0.5383	0.1260	0.02969	5.2	0.0643	0.00862	0.001157
2.96	0.5298	0.1232	0.02885	5.3	0.0578	0.00762	0.001002
2.98	0.5214	0.1205	0.02802	5.4	0.0520	0.00672	0.000869
3.00	0.5131	0.1178	0.02722	5.5	0.0468	0.00593	0.000753
3.05	0.4927	0.1114	0.02533	5.6	0.0420	0.00524	0.000652
3.10	0.4730	0.1053	0.02356	5.7	0.0377	0.00462	0.000565
3.15	0.4538	0.0995	0.02193	5.8	0.0339	0.00407	0.000490
3.20	0.4353	0.0940	0.02041	5.9	0.0303	0.00359	0.000425

表 1 (續)

$\frac{\omega}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	Φ^*	$\frac{\omega}{T}$	C_p^0	$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$	Φ^*
6.0	0.0272	0.00316	0.000367	8.1	0.00245	0.0002108	0.0000182
6.1	0.0243	0.00279	0.000318	8.2	0.00217	0.0001849	0.0000157
6.2	0.0218	0.00245	0.000276	8.3	0.00193	0.0001622	0.0000136
6.3	0.0195	0.00216	0.000239	8.4	0.00171	0.0001422	0.0000118
6.4	0.0174	0.00190	0.000207	8.5	0.00152	0.0001247	0.0000102
6.5	0.0156	0.00167	0.000180	8.6	0.00135	0.0001093	0.0000089
6.6	0.0139	0.00147	0.000156	8.7	0.00119	0.0000958	0.0000077
6.7	0.0124	0.00130	0.000135	8.8	0.00106	0.0000840	0.0000067
6.8	0.0111	0.00110	0.000117	8.9	0.000939	0.0000736	0.0000058
6.9	0.00990	0.001002	0.0001013	9.0	0.000832	0.0000645	0.0000050
7.0	0.00883	0.000880	0.0000877	9.1	0.000737	0.0000565	0.0000043
7.1	0.00787	0.000774	0.0000760	9.2	0.000653	0.0000495	0.0000037
7.2	0.00701	0.000680	0.0000659	9.3	0.000578	0.0000434	0.0000032
7.3	0.00625	0.000597	0.0000571	9.4	0.000512	0.0000380	0.0000028
7.4	0.00556	0.000525	0.0000495	9.5	0.000454	0.0000332	0.0000024
7.5	0.00495	0.000461	0.0000429	9.6	0.000401	0.0000291	0.0000021
7.6	0.00441	0.000408	0.0000371	9.7	0.000354	0.0000255	0.0000018
7.7	0.00392	0.0003553	0.0000322	9.8	0.000314	0.0000223	0.0000016
7.8	0.00346	0.0003119	0.0000279	9.9	0.000277	0.0000196	0.0000014
7.9	0.00310	0.0002738	0.0000242	10.0	0.000245	0.0000171	0.0000012
8.0	0.00275	0.0002402	0.0000210				

值，而后再把它們相加即可。例如

$$\Phi^*_{\text{振}} = \sum_i \Phi^*_{\omega_i}$$

由振动所确定的熵則可按公式

$$S^0_{\text{振}} = \Phi^*_{\text{振}} + \frac{(H_T^0 - H_0^0)_{\text{振}}}{T}$$

計算之。

3. 分子具有內轉动的气体和蒸气的热力学性质的計算

利用上节的公式和表 1, 可以算出分子被当作具有諧振动的刚体的气体和蒸气的热力学量。然而, 分子只有当其中原子的振幅远較键长为小, 而且任何离心力都不大时, 才能被当作刚体。因此, 事实上只有最簡單物质的分子, 例如甲烷、光气、乙烯等才能符合这个要求; 大部分有机物质的分子都不能认为是刚性的, 因为在这些分子中, 除了原子的振动和整个分子的轉动之外, 还有一种內运动。这种內运动乃是分子中的某个原子团繞单键 $G-C$ 、 $C-O$ 等等的轉动。一般說来, 这种轉动并不是自由的, 它一方面受能量高至每克分子几千卡的能峰 (或位垒——譯注) 的阻滯, 另一方面还必須随着轉动角的大小而变化。如果阻滯內轉动的能峰很高, 那末, 这种轉动就变成旋轉振动 (закручивающее колебание), 例如烯烴就是这样, 由于能峰很高, 就不可能发生繞 $G=C$ 键的轉动。根据統計热力学, 旋轉振动是被包括在振动的状态总和內的, 而自由轉动則是包括在旋轉的状态总和內的。具有內轉动的分子的基本振动頻率数不是 $3n-6$ 而是 $3n-6-p$, 其中 p 为內轉动的原子团的数目。带有轉动原子团的分子的对称数 σ 与无內轉动的分子的对称数不同, 前者等于刚体分子的对称数和每个轉动原子团的对称数的乘积。例如, 順丁烯-[2] ($CH_3CH=CHCH_3$) 刚体分子的对称数等于 2, 而每个轉动原子团 CH_3 繞刚性分子骨架 $H_2C=CH$ 轉动时的对称数为 3, 因此, 順丁烯-[2] 的对称数 $\sigma = 2 \cdot 3 \cdot 3 = 18$; 同样, 对对二甲苯可算得 $\sigma = 4 \cdot 3 \cdot 3 = 36$ 等等。

气体和蒸气的为阻滯內轉动所确定的热力学量的計算方法, 是由毕芝尔 (Pitzer) 提出来的^[7]。以后, 在毕芝尔和葛汶 (Gwinn) 的論文中^[8]又对这一方法作了改进, 他們发表了新的、更为可靠的用来計算为內轉动所确定的热力学量的数据 (表 2 及表 3)。为了在給定溫度下計算为阻滯內轉动所确定的热力学量——气体的熵和

Φ^* ——热力学位，我們應該知道两个物理量： V_0 ——阻滯位和 $Q_{\text{自由內轉動}}$ ——自由內轉动的状态总和。后者可按下列关系式計算：

$$Q_{\text{自由內轉動}} = \frac{2.815}{n} (10^{38} IT)^{\frac{1}{2}}$$

式中 I ——內轉动的簡化轉动慣量，而 n ——在轉动一周中能峰曲綫上最小值的数目，由表 2 及表 3 查出的热力学量是由下列总和和中减去的：

$$\Phi^*_{\text{平}} + \Phi^*_{\text{轉}} + \Phi^*_{\text{振}} + \Phi^*_{\text{自由內轉動}} \text{ 和 } S_{\text{平}} + S_{\text{轉}} + S_{\text{振}} + S_{\text{自由內轉動}}$$

为自由內轉动所确定的热力学量則可按下列方程式进行計算。

$$S^0_{\text{自由內轉動}} = 2.2878 \lg T + 2.2878 \lg (I \cdot 10^{40}) - 4.5757 \lg \sigma - 1.54 \quad (\text{I.4})$$

$$\Phi^*_{\text{自由內轉動}} = S^0_{\text{自由內轉動}} - 0.994$$

对由热焓变化所确定的热力学量則保持一般的关系式：

$$(H_T^0 - H_0^0) = (S^0 - \Phi^*)T$$

用綫性內插法按表 2 及表 3 計算热力学量时，准确度可达 0.01。整个說来这是大大超出这个方法的准确度的，因为，目前我們只能把能峰描述成余弦曲綫形状，求出有效的能峰^①，但往往沒有足够的根据。

根据理論計算阻滯內轉动位的所有嘗試，迄今未获得成效。只有把 S 、 C_p 、 K_p 的实驗值和計算值比較之后才能計算出能峰的高度。然而，当分子中可轉动的原子团的数目等于 2 或超过 2 时，对这些热力学量的估計就不可避免地带有任意性。同时，即使对簡單分子——刚体骨架所带的原子团系对称的旋轉体——能峰高度和轉动角度 Φ 的关系式

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos n \Phi)$$

① 对許多碳氢化合物，例如丁二烯-[1,3]蒸气的热力学量的計算，表 2 及表 3 一般是不适用的。在这种情况下就不得不增加另外一些假定。

表 2 在有阻滯位 V 时自由内轉动位—— ϕ^* 的减小值

$\frac{V}{R^2}$	$\frac{1}{Q}$										
	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.2	0.1937	0.154	0.117	0.085	0.061	0.044	0.033	0.025	0.018	0.013	0.009
0.4	0.3776	0.326	0.274	0.225	0.176	0.131	0.096	0.072	0.056	0.044	0.035
0.6	0.5516	0.489	0.424	0.361	0.298	0.236	0.184	0.142	0.133	0.089	0.068
0.8	0.7161	0.640	0.566	0.493	0.420	0.348	0.286	0.230	0.185	0.145	0.111
1.0	0.8711	0.784	0.699	0.617	0.537	0.461	0.389	0.322	0.262	0.208	0.163
1.5	1.2200	1.114	1.010	0.909	0.809	0.714	0.622	0.538	0.451	0.375	0.308
2.0	1.5182	1.395	1.276	1.159	1.045	0.935	0.829	0.726	0.628	0.535	0.450
2.5	1.7724	1.635	1.501	1.371	1.246	1.124	1.004	0.889	0.778	0.675	0.575
3.0	1.9893	1.839	1.693	1.552	1.415	1.282	1.152	1.027	0.907	0.794	0.682
3.5	2.1756	2.013	1.856	1.704	1.557	1.414	1.275	1.143	1.019	0.893	0.774
4.0	2.3366	2.163	1.996	1.833	1.676	1.525	1.379	1.239	1.108	0.974	0.850
4.5	2.4772	2.293	2.117	1.945	1.780	1.621	1.467	1.322	1.184	1.044	0.914
5.0	2.6012	2.408	2.221	2.042	1.868	1.703	1.543	1.392	1.244	1.104	0.969
6.0	2.8108	2.599	2.396	2.202	2.015	1.836	1.664	1.500	1.344	1.194	1.052
7.0	2.9833	2.755	2.537	2.328	2.129	1.936	1.757	1.583	1.418	1.262	1.111
8.0	3.1294	2.886	2.653	2.432	2.220	2.020	1.818	1.646	1.474	1.312	1.157
9.0	3.2563	2.998	2.753	2.520	2.298	2.087	1.888	1.698	1.520	1.351	1.192
10.0	3.3636	3.097	2.839	2.594	2.362	2.144	1.936	1.741	1.557	1.383	1.219
12.0	3.5602	3.263	2.982	2.718	2.468	2.233	2.013	1.806	1.612	1.429	1.258
14.0	3.7205	3.400	3.099	2.816	2.551	2.303	2.071	1.854	1.651	1.462	1.285
16.0	3.8584	3.517	3.197	2.897	2.618	2.368	2.116	1.891	1.682	1.486	1.305
18.0	3.9793	3.618	3.280	2.965	2.674	2.403	2.152	1.920	1.704	1.505	1.319
20.0	4.0872	3.707	3.353	3.024	2.720	2.440	2.181	1.942	1.722	1.519	1.331

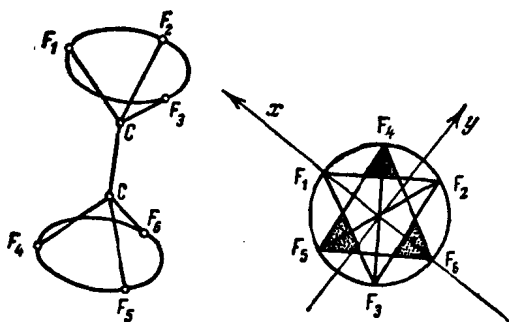
表 3 在有阻滯位 V 时自由内轉動慣的減小值

$\frac{V}{RT}$	$\frac{1}{Q}$											
	0.0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55
0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.2	0.0049	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002
0.4	0.0198	0.0020	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0016	0.0014	0.0013	0.0012	0.0012	0.0010
0.6	0.0440	0.0044	0.0043	0.0043	0.0040	0.0039	0.0039	0.0036	0.0034	0.0033	0.0031	0.0028
0.8	0.0771	0.0077	0.0077	0.0075	0.0072	0.0069	0.0068	0.0066	0.0064	0.0061	0.0056	0.0053
1.0	0.1185	0.0118	0.0117	0.0115	0.0112	0.0110	0.0107	0.0105	0.0100	0.0095	0.0092	0.0086
1.5	0.2527	0.0252	0.0250	0.0248	0.0242	0.0236	0.0230	0.0225	0.0214	0.0204	0.0198	0.0189
2.0	0.4182	0.0417	0.0415	0.0410	0.0402	0.0393	0.0382	0.0370	0.0356	0.0339	0.0323	0.0308
2.5	0.6001	0.0599	0.0594	0.0585	0.0577	0.0568	0.0550	0.0531	0.0511	0.0489	0.0464	0.0440
3.0	0.7856	0.0783	0.0777	0.0769	0.0757	0.0740	0.0719	0.0699	0.0676	0.0647	0.0615	0.0581
3.5	0.9660	0.0964	0.0957	0.0944	0.0929	0.0886	0.0861	0.0861	0.0836	0.0798	0.0761	0.0722
4.0	1.1356	1.1333	1.126	1.111	1.094	1.070	1.043	1.011	0.980	0.937	0.896	0.855
4.5	1.2918	1.289	1.280	1.265	1.244	1.220	1.187	1.153	1.116	1.069	1.023	0.977
5.0	1.4339	1.431	1.421	1.404	1.380	1.352	1.318	1.281	1.235	1.188	1.138	1.086
6.0	1.6781	1.674	1.662	1.643	1.616	1.582	1.542	1.494	1.444	1.388	1.331	1.268
7.0	1.8783	1.874	1.860	1.837	1.807	1.765	1.721	1.668	1.610	1.547	1.480	1.411
8.0	2.0447	2.040	2.024	1.998	1.962	1.918	1.867	1.807	1.743	1.674	1.601	1.525
9.0	2.1864	2.180	2.163	2.134	2.095	2.045	1.989	1.923	1.852	1.776	1.697	1.612
10.0	2.3095	2.303	2.284	2.252	2.208	2.155	2.091	2.019	1.942	1.861	1.775	1.686
12.0	2.5155	2.508	2.485	2.447	2.394	2.331	2.261	2.175	2.086	1.992	1.895	1.793
14.0	2.6847	2.676	2.650	2.607	2.547	2.473	2.392	2.296	2.194	2.088	1.983	1.872
16.0	2.8289	2.819	2.788	2.740	2.674	2.591	2.496	2.391	2.281	2.166	2.049	1.930
18.0	2.9545	2.943	2.910	2.855	2.781	2.690	2.585	2.470	2.350	2.227	2.101	1.976
20.0	3.0659	3.054	3.017	2.956	2.872	2.773	2.659	2.537	2.409	2.277	2.143	2.011

也同样是任意的。对复杂的情况,这种方法的弱点也就格外明显,而且不同作者对同一种分子所得的结果也往往不同。

例. 计算在 298.16°K 时六氟乙烷的熵值。

为了说明依据分子数据计算在理想气体状态下有机化合物蒸气的热力学性质的方法,兹计算 C_2F_6 在 $T=298.16^\circ\text{K}$ 时的熵。 C_2F_6 的分子是由两个四面体结构的原子团 CF_3 借 $\text{C}-\text{C}$ 单键连结而组成,前者在常温下即能绕 $\text{C}-\text{C}$ 键转动。所谓分子的构型处于平衡,那就是说,如果沿联结碳原子的轴线观察,下层 CF_3 原子团中的氟原子处于上层 CF_3 原子团的氟原子之间。下图清楚地表明了这种关系。



从阿侖 (Allen) 和薩东 (Sutton)^[9] 根据电子衍射资料而编制的分子中键长和分子几何构型的表,求得分子 C_2F_6 中各原子间的键长为 $\text{C}-\text{C}=1.45\text{Å}$, $\text{C}-\text{F}=1.35\text{Å}$, 键角 $\angle\text{F}-\text{C}-\text{F}=108^\circ$ 。

根据这些数据,即可按汉尔斯费尔特 (Hirschfelder) 法^[10]算出公式 (I.3) 中三个主要转动惯量的乘积 $I_1 \cdot I_2 \cdot I_3$ 。计算按下列方程式进行:

$$I_1 \cdot I_2 \cdot I_3 = \begin{vmatrix} A & -D & -E \\ -D & B & -F \\ -E & -F & C \end{vmatrix}$$