

高等学校教学用书

化学热力学

下 册

M. X. 卡拉别捷扬茨著

高等教育出版社

高等学校教学用书



化 学 热 力 学

下 册

M. X. 卡拉别捷扬茨著
余国琮 陈洪鈞译

高 等 教 育 出 版 社

本書系根据苏联國立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的卡拉別捷揚茨 (М. X. Карапетьянц) 著“化学热力学” (Химическая термодинамика) 1953 年补充修訂第二版譯出。原書經苏联文化部審定为高等学校化学类各專業用教学参考書。

本書是按照苏联高等学校化工專業的化学热力学教学大綱編寫而成。內容主要包括：热力学第一定律，热效应和热容；热力学第二定律；热力学位和平衡；單組分的均相和多相物系；溶液的性質；二元，三元及四元物系的多相平衡；化学平衡；根据光譜分析而計算化学热力学函数和化学平衡的量子統計計算基礎。此外，書中並收有為計算所必須的圖表和數據。

本書除作为教学参考書外，亦可供在化学工業各部門中，特別是在基本化学工業和燃料化学加工工業中工作的工程師，科学研究人員和設計人員的参考。

全書共十五章，中譯本分上下兩册出版。上册包括第一章至第八章以及附錄及参考書刊索引，下册包括第九章至第十五章。

本書由余國琮、陈洪鈞合譯。

化 学 热 力 学

下 册

M. X. 卡拉別捷揚茨著

余國琮 陈洪鈞譯

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)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 15010·296 開本 850×1168 1/32 印張 96/16 插頁 2 字數 279,000

一九五七年二月上海第一版

一九五七年二月上海第一次印刷

印數 1—9,000

定價 (10) ¥ 1.40

目 錄

第 九 章 二元溶液—純組分平衡	5
1. 溫度與濃度間的相互關係	5
2. 壓力與濃度間的相互關係	24
3. 氣體混合物—純組分平衡	36
4. 分散度對溶解度的影響	37
第 十 章 二元混合物中的溶液—溶液平衡	38
1. 完全互溶的液體在低壓下的液體—蒸氣平衡	38
2. 溶液組分的分離	49
3. 完全互溶的液體在高壓下的液體—蒸氣平衡	52
4. 具有有限溶解度的液體物系中的平衡	67
5. 氣體—氣體平衡	70
6. 不互溶液體的液體—蒸氣平衡	72
第十一章 三元系及四元系的平衡	76
1. 三元系及四元系組成的表示方法	76
2. 三元系中的液相—固相平衡	80
3. 三種液體的相互溶解度	103
4. 三元系中的液體—蒸氣平衡	108
5. 溶質在二種不互溶液體間的分配	112
6. 四元系	115
第十二章 活度	126
1. 基本概念及定義	126
2. 活度的計算方法	130
第十三章 化學平衡常數及等壓位變化	149
1. 緒論	149
2. 利用在原電池中進行反應的方法來測定等壓位的變化	152
3. 等壓位變化與平衡常數之間的關係	158
4. 溫度對平衡常數的影響	161
5. 平衡的間接計算	173
6. 熱定理與化學平衡	178

7. 从绝对熵计算平衡.....	198
第十四章 平衡的转变	227
1. 过程的方向.....	227
2. 平衡转变的计算.....	235
3. 各种因素对反应完全度的影响.....	247
4. 复杂化学物系的平衡.....	258
5. 计算平衡时误差的根源.....	265
6. 反应的理論完全度与实际完全度.....	268
第十五章 按照分光数据进行热力学函数和化学平衡的量子统计 计算的基础	270
1. 緒論.....	270
2. 为移动运动所确定的气体热力学性質.....	274
3. 为分子内的自由度所确定的气体热力学性質.....	277
4. 平衡的计算.....	294

54.23
112
高等学校教学用书



化 学 热 力 学

下 册

M. X. 卡拉别捷扬茨著
余国琮 陈洪鈞译

高等教育出版社



本書系根据苏联國立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的卡拉別捷揚茨 (М. X. Карапетянц) 著“化学热力学” (Химическая термодинамика) 1953 年补充修訂第二版譯出。原書經苏联文化部審定为高等学校化学类各專業用教学参考書。

本書是按照苏联高等学校化工專業的化学热力学教学大綱編寫而成。內容主要包括：热力学第一定律，热效应和热容；热力学第二定律；热力学位和平衡；單組分的均相和多相物系；溶液的性質；二元，三元及四元物系的多相平衡；化学平衡；根据光譜分析而計算化学热力学函数和化学平衡的量子統計計算基礎。此外，書中並收有為計算所必須的圖表和數據。

本書除作为教学参考書外，亦可供在化学工業各部門中，特別是在基本化学工業和燃料化学加工工業中工作的工程師，科学研究人員和設計人員的参考。

全書共十五章，中譯本分上下兩册出版。上册包括第一章至第八章以及附錄及参考書刊索引，下册包括第九章至第十五章。

本書由余國琮、陈洪鈞合譯。

化 学 热 力 学

下 册

M. X. 卡拉別捷揚茨著

余國琮 陈洪鈞譯

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)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 15010·296 開本 850×1168 1/32 印張 96/16 插頁 2 字數 279,000

一九五七年二月上海第一版

一九五七年二月上海第一次印刷

印數 1—9,000

定價 (10) ¥ 1.40

目 錄

第 九 章 二元溶液—純組分平衡	5
1. 溫度與濃度間的相互關係	5
2. 壓力與濃度間的相互關係	24
3. 氣體混合物—純組分平衡	36
4. 分散度對溶解度的影響	37
第 十 章 二元混合物中的溶液—溶液平衡	38
1. 完全互溶的液體在低壓下的液體—蒸氣平衡	38
2. 溶液組分的分離	49
3. 完全互溶的液體在高壓下的液體—蒸氣平衡	52
4. 具有有限溶解度的液體物系中的平衡	67
5. 氣體—氣體平衡	70
6. 不互溶液體的液體—蒸氣平衡	72
第十一章 三元系及四元系的平衡	76
1. 三元系及四元系組成的表示方法	76
2. 三元系中的液相—固相平衡	80
3. 三種液體的相互溶解度	103
4. 三元系中的液體—蒸氣平衡	108
5. 溶質在二種不互溶液體間的分配	112
6. 四元系	115
第十二章 活度	126
1. 基本概念及定義	126
2. 活度的計算方法	130
第十三章 化學平衡常數及等壓位變化	149
1. 緒論	149
2. 利用在原電池中進行反應的方法來測定等壓位的變化	152
3. 等壓位變化與平衡常數之間的關係	158
4. 溫度對平衡常數的影響	161
5. 平衡的間接計算	173
6. 熱定理與化學平衡	178

7. 从绝对熵计算平衡.....	196
第十四章 平衡的转变	227
1. 过程的方向.....	227
2. 平衡转变的计算.....	235
3. 各种因素对反应完全度的影响.....	247
4. 复杂化学物系的平衡.....	258
5. 计算平衡时误差的根源.....	265
6. 反应的理論完全度与实际完全度.....	268
第十五章 按照分光数据进行热力学函数和化学平衡的量子统计 计算的基礎	270
1. 緒論.....	270
2. 为移动运动所确定的气体热力学性質.....	274
3. 为分子内的自由度所确定的气体热力学性質.....	277
4. 平衡的计算.....	294

第九章 二元溶液—純組分平衡

在研究二元溶液—純組分平衡时,会遇到各种物系,这些物系是以溶液或組分的聚集状态的不同而区分的。

在本章中只研究这些物系中的某几个。它們都具有类似的性質,因此是可以用共同的方程式統一起来的。具有最大实际意义的是液体溶液与純固体或純气体处于平衡的那些物系,以及一部分由气态溶液与液体所組成的物系。而特別予以注意的是温度与溶液濃度之間,以及压力与溶液濃度之間的相互关系。在上述的每一个情况中,都有一个参变数是被固定的(在第一种情况是固定压力,在第二种情况則是固定温度),因此在分析物系时,若沒有特別的說明,則相律採用方程式 $f_{\text{条件}} = k - \varphi + 1$ (V, 49) 的形式,即由該方程式來決定条件变数;而实际的变数則要比它多一个。

在本章中以及在以后的兩章中,廣泛地利用了 H. C. 庫尔納可夫所研究出來的,以各种物系的“性質—組成”圖的研究为基础的物理-化学分析方法。

在所研究的各种物系中,都有一个相是純物質,为了簡便起見就省略了上标。因为与溶液成平衡的可以是第一个組分,也可以是第二个組分,所以在推導普遍的关系式时,純組分的各种性質均以下标“*i*”标明之。

1. 温度与濃度間的相互关系

在固体組分—液体組分平衡物系中加入另一物質,則这个平衡就

会被破坏,且在压力不变时,温度将会这样地改变,使得被破坏了平衡得到恢复,也就是说,要阻止溶解。

按照方程式(V, 49),在 $P = \text{常数}$ 时,所研究的物系是条件单变系,即 $N_i = \varphi(T)$, 式中 N_i 是第 i 个组分的饱和溶液底浓度。现在来寻求溶液浓度与温度的关系。若等压地将温度改变 dT , 则由于溶液的浓度改变了 dN_i , 平衡又重新建立。这意思是说, $dZ_i = d\bar{Z}_i$, 即

$$\left(\frac{\partial Z_i}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial T}\right)_{P, N_i} dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T} dN_i$$

或由于方程式 $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = -S$ (V, 24) 及 $\left(\frac{\partial \bar{Z}}{\partial T}\right)_{P, N} = -\bar{S}_i$ (VIII, 5), 故

$$-S_i dT = -\bar{S}_i dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T} dN_i$$

从这个方程式可以看出 S_i 与 $\bar{S}_i$ 之差为浓度的改变所补偿。

因为无论是在温度改变之前或改变之后,物系都是处于平衡的,并且物系在最初状态下的温度和浓度是与物系在最终状态下的温度和浓度只相差一个无限小的数量,因此所研究的过程是一个可逆过程。

方程式 $\Delta S = \frac{Q}{T}$ (IV, 8) 在目前的条件下应是

$$\bar{S}_i - S_i = \frac{\bar{H}_i - H_i}{T},$$

故根据此式最后得出

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_{P, \text{平衡}} = \frac{\bar{H}_i - H_i}{T \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T}}, \quad (\text{IX}, 1)$$

式中 $\bar{H}_i - H_i$ 是在第 i 个组分的饱和溶液中底微分溶解热(用外推法确定)。这个数值与不饱和溶液中的微分溶解热不仅可以在数值上不同,并且在符号上也可以有所不同。因此根据实验数据来判断 $\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)$ 的符号时应加以注意^①。如所周知,许多在纯溶剂中溶解时放热的

① 变量 $\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}$ 是正的(例如,见[A-2])。

物質(如某些鹽之溶解於水可以作為例子),其溶解度是隨溫度而昇高的。這只是在外表上與平衡移動原則有了矛盾:平衡移動原則限於應用在飽和溶液(平衡物系!),而飽和溶液的溶解熱數值則是正的。

方程式(IX, 1)相當於溶液—純組分的平衡曲線(在 $P = \text{常數}$, 以溫度—組成作為坐標的圖上), 這個方程式是絕對準確的, 但是不能直接應用, 因為在一般情況下 $\bar{Z}_i$ 與 N_i 的關係是不知道的。

方程式(IX, 1)可以直接由方程式(VIII, 21)求得。因為在給定的條件下 ($P = \text{常數}$, $N_i^* = 1$) 方程式(VIII, 21)成為

$$\left. \begin{aligned} (\bar{S}_1 - S_1) dT + N_2 \frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2} dN_2 &= 0, \\ (\bar{S}_2 - S_2) dT - N_1 \frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2} dN_2 &= 0, \end{aligned} \right\}$$

由此, 以方程式(VIII, 20)代入並注意該過程是可逆的, 就得到方程式(IX, 1)。

溶液—固體組分的平衡

因為 $\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i} > 0$, 故 $\frac{\partial N_i}{\partial T}$ 的符號決定於 $\bar{H}_i - H_i$ 的符號。假若將 $\bar{H}_i - H_i$ 分為純組分的熔化熱與微分稀釋熱這樣二項, 即

$$\bar{H}_i - H_i = [(H_i^{\text{液}}) - (H_i^{\text{固}})] + [\bar{H}_i - (H_i^{\text{液}})],$$

則得出結論; 微分溶解熱也可以是正的, 也可以是負的。事實上, 第一項是說明固體組分轉變成處於溶液中的那種聚集狀態, 其值是正的; 而第二項是說明在溶液中的相互作用, 是負的。因此若第二項很大(例如, 在很多形成結晶溶劑化物的物質進行溶解的情況中), 則溶解熱就是負值, 而按照方程式(IX, 1), 溶解度將隨溫度的升高而減小, ——換句話說, 隨着濃度的增加而固化點將下降。

理想溶液 對於理想溶液來說, 由於方程式 $\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i} = \frac{RT}{N_i}$ (VIII, 44) 的原故, 故普遍方程式(IX, 1)便變成許列捷方程式(1890):

$$\left(\frac{\partial \ln N_i}{\partial T} \right)_{P, \text{平衡}} = \frac{H_i - H_i^{\text{固}}}{RT^2}. \quad (\text{IX, 2})$$

在理想溶液中 $\bar{H}_i = H_i^0$ (VIII, 39), 但是这並不是說溶解度与温度(固化点与濃度)没有关系, 因为純組分与溶液是处于不同的聚集状态之下的。由此也可得出結論, 方程式 (IX, 2) 右边的分子等於熔化热(变为过冷液体)的数值。假如溶質在該温度下是液体, 則它在理想溶液中的溶解度是与温度無关的。因此, 在理想溶液中只有在 $t < (t_{\text{融}})_i$ 时, 即在純組分的另一聚集状态下, 才是有限的溶解度。因为 $\Delta H_{\text{融}} > 0$, 故溶解度永远随温度而增大。

將方程式 (IX, 2) 積分, 即左边从 1 積分到 N_i , 而右边从 $(T_{\text{融}})_i$ 積分到 T 。並假定在 $(T_{\text{融}})_i$ 到 T 这一温度范围内熔化热是一个常数, 則得

$$\log(N_i)_T = -\frac{(\Delta H_{\text{融}})_i}{4.575} \left[\frac{1}{(T_{\text{融}})_i} - \frac{1}{T} \right] = -\frac{(\Delta H_{\text{融}})_i}{4.575} \times \frac{(T_{\text{融}})_i - T}{(T_{\text{融}})_i T} \quad (\text{IX}, 3)$$

这一方程式的正确性是很容易从圖解來驗證的(圖 68): 若溶液是理想

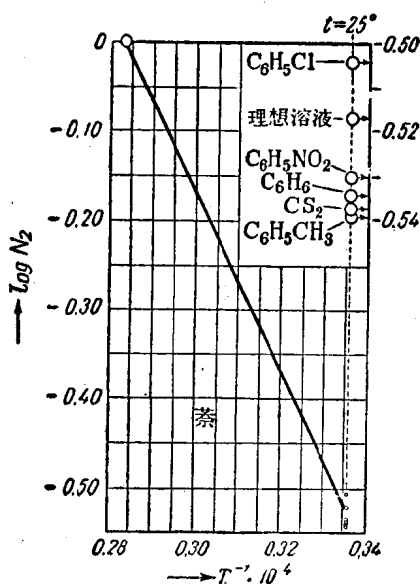


圖 68. 氮在某些溶剂中的溶解度与温度的关系。
方程式 (IX, 3) 的驗證, (見例 1)。

溶液, 則关系式 $\log N_i = \varphi(T^{-1})$ 是一条直線, 並且在延長到高温区时, 該直線落在坐标为 $\log N_i = 0$, $T^{-1} = (T_{\text{融}})^{-1}$ 的这一点, 直線的斜率相当於 $(\Delta H_{\text{融}})_i$ 的数值。在这些情况下, 方程式 (IX, 3) 或与其相当的圖形對於用外推法以決定溶解度(或固化点)來說是很方便的。

因为 $\Delta H_{\text{融}}$ 随温度的变化不大, 可能的温度降也不大, 故假定 $\Delta H_{\text{融}} = \text{常数}$ 所得出的結果是足夠滿意的。为了准确起見, 應該考慮 T 对 $(\Delta H_{\text{融}})$ 的影响(第七章第 4 節), 同时物質的固态与液态

底热容之差数可以近似地假定为一常数。

由方程式(IX, 3)可見,某一物質在与其形成理想溶液的一切溶剂中的溶解度(或固化点的改变)均与溶剂的性質無關,而只決定於温度(濃度)的大小(見圖 68)。从这个方程式还可以很明顯地看出熔点高的物質比熔点低的物質有較小的溶解度;所比較的物質的熔化热愈相接近,这一結論就愈正确。

若研究从 $N_1=1$ 到 $N_2=1$ 这一濃度范围中的溶液,則必須注意到在前一个濃度下溶液是被第一个組分所饱和,而在后一个濃度下則是被第二个組分所饱和。要作出这二个物質的溶液—純組分平衡曲線(熔度圖)(圖 69),就應該將方程式(IX, 3)用於每一个物質:

$$\left. \begin{aligned} \log(N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{\text{融}})_1}{4.575} \left[\frac{1}{(T_{\text{融}})_1} - \frac{1}{T} \right] \\ \log(N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{\text{融}})_2}{4.575} \left[\frac{1}{(T_{\text{融}})_2} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX}, 4)$$

結晶曲線在低共熔点相交,低共熔点相当於兩個組分同时饱和。低共熔点的坐标是由方程式(IX, 4)的联解來決定,或用圖解外推法來決定。

由圖 69 可以看出,比較溶剂与溶質在冷却时的結晶次序是有条件性的。因为任何一个溶液,若它的組成是处於通过 e 点的垂直線的左方,在冷却时首先結晶的是鄰二甲苯,若这組成是处於垂直線的右方,則首先結晶的便是間二甲苯。

对非理想溶液來說,結晶

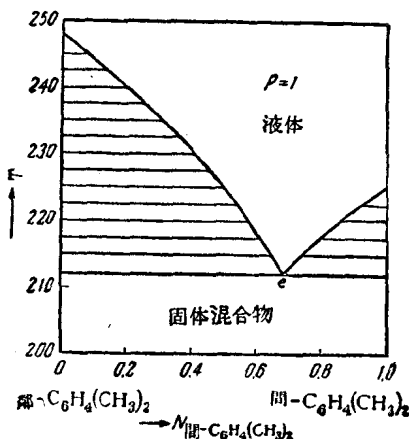


圖 69. 具有簡單低共熔点的非同晶型物系的熔度(状态)圖(鄰二甲苯—間二甲苯系)。結晶曲線是按方程式(IX, 4)作出的。

曲線就不是嚴格的遵守对数关系,但它們的性質則是一样的,即曲線向橫坐标凸出;不过已經知道也有这样的物系,它与方程式(IX, 2)相違反(按照方程式(IX, 2),應該 $\frac{\partial^2 T}{\partial N_1^2} < 0$),結晶曲線是向橫坐标凹進的。

例 1. 試求在 $t=50$ 时萘 ($t_{\text{融}}=80$) 在硝基苯中的溶解度及萘的溶解热,若在 $t=25$ 时萘的溶解度是 $N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}=0.295$ 。假定萘在硝基苯中的溶液是理想溶液。

解: 按照二个点 [$N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}=1$, $T=(T_{\text{融}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8}=353.2$ 及 $N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}=0.295$, $T=298.2$] 在 $\log N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}=\varphi(T^{-1})$ 坐标上作圖 (圖 68)。由內插法求得 $N_{\text{C}_{10}\text{H}_8}=0.54$ 。按照方程式 (IX, 3), 萘的溶解热決定於直線的斜率; 其值等於 4650 卡/克分子, 与萘的熔化热 (4560; [I-6], 7, 325) 相差 2%。这个数值也決定該溶液与理想溶液的差異程度, 这也可以从圖 68 看出來。在圖 68 的右上角以放大的比例尺表出了当 $t=25$ 时萘在不同溶剂中的溶解度(溶剂的量与硝基苯一样)。

無限稀釋溶液 微溶(更准确些說是溶解得無限小的)物質的濃度与溫度的相互关系, 可用方程式 (IX, 2) 來表示, 因为对溶剂來說無限稀釋溶液是理想的(上册 264 頁)。

將方程式 (IX, 2) 用於第一組分 (溶剂), 並以 $\ln(1-N_2)$ 代替 $\ln N_1$ 。

將 $\ln(1-N_2)$ 分解成为級数, 略去其高次項, 並假定在 $N_2 \rightarrow 0$ 时 $T(T_{\text{融}})_1 \approx (T_{\text{融}})_1^2$, 則得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_2}\right)_{P, \text{平衡}} = \frac{-R(T_{\text{融}})_1^2}{(\Delta H_{\text{融}})_1} \quad (\text{IX, 5})$$

要把方程式 (IX, 5) 应用到第一組分濃度無限小的溶液时, 那末將方程式左边和右边的下标 1 及 2 予以改变就可以了。

从方程式 (IX, 5) 得出結論, 在無限稀釋溶液中濃度与溫度之間的关系是直線关系。这就是說, 在任何物系的熔度圖上, 每一个組分的結晶曲線的頂部在某一段距离之內永远是直線的。从这些直線的斜率就很容易按照方程式 (IX, 5) 來求得相应組分的熔化热。

溶液固化点的下降 (因为方程式的右边是負值) 与濃度成比例, 而

比例常数(冻点下降常数)並不依溶質的性質而轉移。因此若第一个組分是水,則將重量克分子数代替方程式 (IX, 5) 的克分子分数,並以 $d[(T_{\text{融}})_{\text{H}_2\text{O}} - T] = d\vartheta$ 代替 dT , (ϑ 是固化点的下降)就求得水的冻点下降常数为:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial m}\right)_{P, \text{平衡}} = \frac{R \cdot (T_{\text{融}})_{\text{H}_2\text{O}}^2}{55.51(\Delta H_{\text{融}})_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1.987 \times 273.2^2}{55.51 \times 1438} = 1.858。$$

在此必須注意:

(1) 方程式 (IX, 5) 以及由它而推導出的方程式均不能推廣到電解質溶液;

(2) 冻点下降常数並不等於当溶液濃度等於 1 时所观察到的固化点下降值,而是一个外推性質的常数,即等於根据無限稀釋溶液的濃度等於 1 时所算出的固化点下降值(示於圖 70);

(3) 若在固相中有兩個組分,即形成一个固体溶液时,則溶液的固化点不僅可以小於溶剂的固化点,而且也可以等於或甚至大於它。

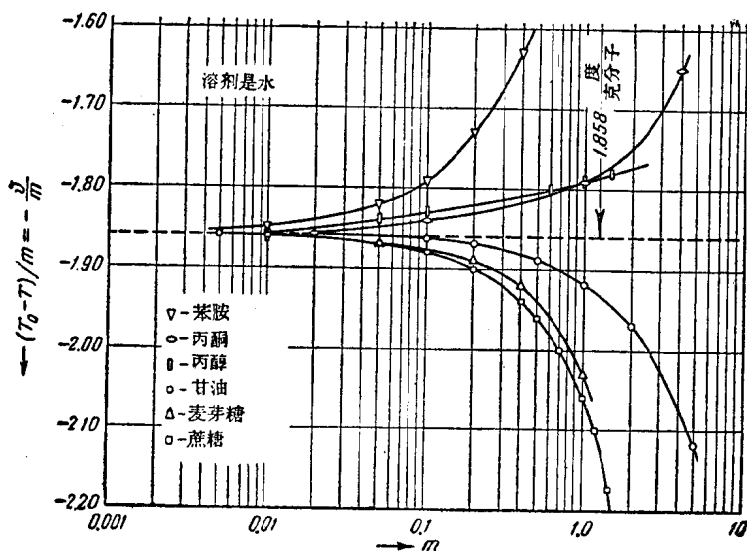
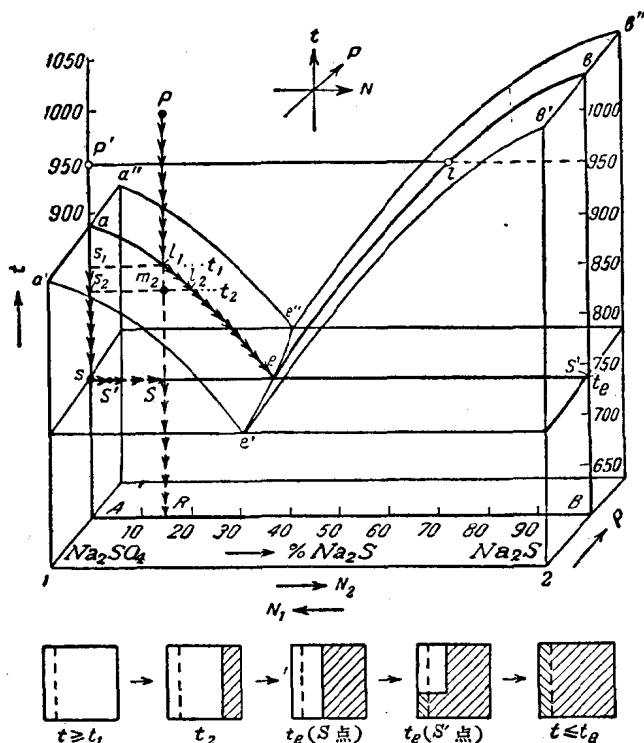


圖 70. 溶液濃度与固化溫度的关系。方程式 (IX, 5) 的驗證。

溶解度曲线分析

不形成化合物的非同晶型混合物 在所讨论的物系中,变量一般是:溶液的浓度,温度以及液相上的蒸气压。因此必须采用立体图示法。图 71 便是这一类的图。 $a'aa''e''ee'$ 曲面及 $e'ee''b''bb'$ 曲面是第一个物质及第二个物质的结晶区域。因为 $\Delta H_{\text{熔}}$ 及 $T_{\text{熔}}$ 只有在压力改变



----- 就明物质之间比例关系的假定界限

液相

—— 相的界限

固相

图 71. 二组分混合物的 $N-t-P$ 关系 ($\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{S}$ 系)。(见例 2)。