

977351

0642.1

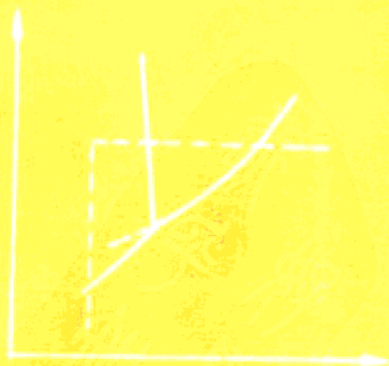
4041E2

高等学校教学用书

化学热力学基础

(第二版)

李大珍 编著



北京师范大学出版社

第一版前言

本书是以编者的物理化学课热力学部分的讲稿为基础改写而成的。初学物理化学的人往往感到其中的化学热力学的一些内容较难理解,不易学懂。编者在1980年写讲稿时,力求反映所讲内容的来龙去脉和内在的逻辑性、力求讲明公式、定律的物理意义。后来在用此讲稿讲课时,学生反映较易听懂。一些旁听的同事及学生要求将讲稿整理成正式教材。现在编者只将化学热力学这一部分讲稿进行了整理,写成了《化学热力学基础》一书,内容包括热力学第一定律、热化学、热力学第二定律、多组分体系中物质的化学位、化学平衡、相平衡等共六章。本书可以作为物理化学课程热力学部分的教科书和学习参考书,也可供自学物理化学的初学者读用。

由于编者经验不多,学识有限,书中定然存在错误与不当之处,诚恳希望读者指正。

承胡志彬教授在百忙之中抽出时间对本书稿作了详细审阅,并提出了许多宝贵意见,编者对此深表谢意。

编者 1981.11.22.

第二版前言

本书第一版是1983年问世的。1987年，北师大出版社曾建议我修订本书，但我当时病已转沉，未能动笔。1988年我在阜外医院接受了第三次心脏手术，幸得成功，重获新生。怀着康复的喜悦心情，我对本书进行了修订工作。本次修订的侧重点有二：一是按照1986-05-19国家标准局发布的《中华人民共和国国家标准》重新确定有关物理量的名称、定义及单位；二是力求使新版的内容比初版在科学性、逻辑性及严谨性等方面有所提高，同时保持并发扬通俗易懂的特点。为此，除相平衡一章改动较少之外，其它各章都有许多内容是重新撰写的。

物理化学中的化学热力学，一向被学生视为最难学懂的课程。愚意以为这种局面是应该扭转的，我很愿为此尽微薄之力。从我的主观愿望来说，希冀本书能使学生感到化学热力学并不难学。要达到这样的客观效果，还有待读者的帮助。欢迎读者将情况反馈给我，并恳请提出批评、指正意见，以利今后再加改进。

谨向关心本书修订工作的老师、同学们致以诚挚的敬礼。

编者 1991.6.29

目 录

引言.....	(1)
第一章 热力学第一定律.....	(6)
§ 1-1 热力学第一定律	(7)
1. 内能是状态函数	(7)
2. 热和功的概念	(8)
3. 热力学第一定律的数学表达式	(9)
§ 1-2 功的几种形式及膨胀功的计算	(9)
1. 功的几种形式	(9)
2. 膨胀功	(10)
3. 可逆过程与不可逆过程	(13)
§ 1-3 热及其计算	(17)
1. 单纯变温过程中热的计算	(17)
2. 相变过程中的热	(20)
3. 恒容热	(21)
4. 等压热及焓	(21)
§ 1-4 热力学第一定律在理想气体中的几点应用	(23)
1. 理想气体的内能及焓只是温度的函数	(23)
2. 理想气体的绝热可逆过程方程式	(27)
3. 理想气体在卡诺循环中功和热的计算	(32)
§ 1-5 热力学第一定律在实际气体中的应用	(36)
1. 节流膨胀	(36)
2. 气体的液化	(39)
习题	(41)
第二章 热化学.....	(45)

§ 2-1 化学反应热效应	(45)
1. 化学反应热效应的定义	(45)
2. 反应进度	(46)
3. 热化学方程式的写法	(46)
4. 恒容热效应与等压热效应的关系	(48)
§ 2-2 盖斯定律	(49)
1. 图解法	(52)
2. 代数运算法	(52)
§ 2-3 生成热与燃烧热	(54)
1. 生成热	(54)
2. 燃烧热	(57)
§ 2-4 反应热与温度的关系——基尔霍夫公式	(59)
习题	(64)
第三章 热力学第二定律	(68)
§ 3-1 自发过程的方向和限度	(70)
1. 自发过程都具有确定的方向和限度	(70)
2. 自发过程的不可逆性	(71)
3. 各种自发过程不可逆性的相关性	(73)
§ 3-2 熵	(76)
1. 热力学第二定律的经典叙述	(76)
2. 卡诺热机的效率与卡诺定理	(78)
3. 可逆过程的热温商及熵函数的引出	(81)
4. 不可逆过程的热温商与熵变的关系	(83)
5. 克劳休斯不等式——热力学第二定律的数学表达式	(85)
6. 熵增原理	(86)
7. 熵变的计算	(87)
8. 克劳休斯不等式及熵增原理运用简例	(91)
9. 熵的物理意义及熵增原理的微观本质	(94)
10. 热力学第三定律及规定熵	(98)
§ 3-3 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	(101)

1. 热力学第一、第二定律联合表示式	(101)
2. 亥姆霍兹自由能	(101)
3. 吉布斯自由能	(103)
4. 吉氏自由能判据与亥氏自由能判据	(104)
5. 其它条件下的一些判据	(107)
§ 3-4 几个热力学函数间的关系	(108)
1. 五个热力学函数之间的关系	(108)
2. 热力学函数的基本数学关系式	(109)
3. 麦克斯威尔关系式	(111)
§ 3-5 吉氏自由能改变量的计算	(113)
1. 等温单纯状态变化的 ΔG	(113)
2. 相变过程的 ΔG	(114)
3. 化学反应的 $\Delta_r G$	(117)
4. ΔG 随温度的变化——吉布斯-亥姆霍兹方程	(120)
习题	(122)
第四章 多组分系统中物质的化学势	(126)
§ 4-1 多组分系统中物质的偏摩尔量	(126)
1. 偏摩尔量的定义	(126)
2. 偏摩尔量的集合公式	(130)
3. 吉布斯-杜亥姆公式	(131)
§ 4-2 化学势及其作为判据的功用	(133)
1. 化学势的定义	(133)
2. 化学势作为判据的功用	(134)
§ 4-3 各种形态物质的化学势表示式	(137)
1. 理想气体的化学势表示式	(137)
2. 实际气体的化学势表示式	(138)
3. 理想溶液中物质的化学势表示式	(141)
4. 稀溶液中物质的化学势表示式	(145)
5. 非理想溶液中物质的化学势表示式	(150)
§ 4-4 化学势的应用例——稀溶液的依数性	(156)

1.凝固点降低	(157)
2.沸点升高	(160)
3.渗透压	(161)
习题	(164)
第五章 化学平衡	(168)
§ 5-1 化学反应的方向及限度	(168)
1.为什么普遍有化学平衡存在	(168)
2.化学反应的方向及平衡的条件	(171)
3.标准平衡常数	(174)
4.化学反应等温式——判断反应方向及限度的公式	(176)
§ 5-2 标准平衡常数与经验平衡常数	(180)
1.气相反应的平衡常数	(181)
2.液相反应的平衡常数	(184)
3.气固相反应的平衡常数	(185)
§ 5-3 平衡常数及 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的得来	(188)
1.实验测定法	(188)
2.利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及平衡常数	(190)
3.利用标准生成吉氏自由能计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$	(192)
§ 5-4 平衡常数的应用例	(193)
1.了解反应限度、估计反应可能性	(194)
2.判断指定活度商情况下反应进行的方向	(195)
3.计算反应物的理论转化率及系统平衡组成	(197)
4.其它	(203)
§ 5-5 人为可控制的条件对平衡的影响	(205)
1.浓度或分压对平衡的影响	(206)
2.总压对平衡的影响	(207)
3.惰性气体对平衡的影响	(209)
4.温度对平衡常数的影响	(210)
习题	(217)
第六章 相平衡	(224)

§ 6-1 相律	(225)
几个重要概念	(225)
2. 相律的推导	(230)
§ 6-2 单组分系统	(234)
1. 克拉贝龙方程	(234)
2. 单组分系统相图一例——水的相图	(239)
§ 6-3 二组分气-液系统	(242)
1. 完全互溶系统	(243)
2. 部分互溶系统	(257)
3. 完全不互溶系统及水蒸气蒸馏	(260)
§ 6-4 二组分固-液系统	(263)
1. 固相完全不互溶系统——简单低共熔系统	(264)
2. 固相部分互溶系统及固相完全互溶系统	(273)
3. 生成新化合物的系统	(280)
§ 6-5 三组分系统	(284)
1. 三角坐标图的组成表示法	(285)
2. 二盐一水的三组分系统	(286)
3. 部分互溶液体的三组分系统	(290)
习题	(292)

附录

I. 某些单质、化合物的热容、标准生成热、标准生成吉氏自由能及标准熵	(299)
II. 某些有机化合物在标准状态下的燃烧热 (298K)	(311)
III. 常用物理常数	(313)
IV. 常用数学公式	(313)
习题答案	(316)

引 言

化学及化工工作者常常会遇到并需要解决一些问题。其中有一类问题是：某个指定的化学反应是放热的还是吸热的？消耗一定量反应物的同时，要放出或吸入多少热？要使反应顺利进行，需要用冷却剂移走多少热或用加热的方法补给多少热？另一类问题是：在采用易得原料制备人类需要的化学产品时，所设计出来的某合成方法、路线是不是合理的？有无实现的可能性？如果可能实现，预料反应物的转化率最高能达到百分之多少？怎样选择最合适的温度、压力、浓度等反应条件，来达到更多得到所需产品的目的？

以上这两类问题，前者可以归纳为化学及物理变化中的能量转换及转移问题；后者可归纳为变化的可能性、方向性及进行限度问题。解决这两类问题的重要理论工具之一是热力学。热力学所研究的系统是大量物质微粒构成的宏观系统，所探讨的问题是这类宏观系统的平衡性质以及条件变化对平衡性质的影响规律。热力学的研究方法不依赖也不涉及对物质微观结构的认识，而只考虑系统发生变化的始末其宏观性质的改变，并以此作为得出结论的依据。热力学学科以热力学第一定律及热力学第二定律为基础。这两个定律都是人类在总结大量经验的基础上建立起来的。虽然两个定律的内容不能用数学的方法加以证明，但它们有广泛的、牢靠的实验基础，其结果是绝对可信的。

把热力学的定律、原理、方法用来研究化学过程及伴随这些化学过程而发生的物理变化，就形成了化学热力学。本书所要介绍的，就是化学热力学最基础的知识，它的主要内容是利用热力学第

一定律来解决化学变化中的热效应问题；利用热力学第二定律来解决指定的化学及物理变化实现的可能性、方向性及进行限度问题。

为了学好化学热力学，要首先学习几个重要的热力学概念，作为我们讨论问题时规定的共同语言。

1. 系统和环境

当用热力学方法研究问题时，首先要确定着眼研究的具体对象。把着眼研究的一部分物质从其余的物质中划分出来，这种划定了的研究对象叫作系统。热力学的系统都是由大量的物质微粒所组成的、宏观的、有限的系统。在系统以外而与系统有密切关系的部分，叫做环境。

一般说来，系统可分为三类：

(1) 孤立系统 完全不受环境影响的、即与环境之间既没有能量交换也没有物质交换的系统，叫做孤立系统。

(2) 封闭系统 与环境有能量交换但没有物质交换的系统，叫作封闭系统。

(3) 敞开系统 与环境既有能量交换又有物质交换的系统称为敞开系统。

举例来说，一个具有隔热盖子的保温瓶，内装热水。现以瓶内的热水为系统。瓶加盖使水不能蒸发，保温性能良好使热不致散失，则形成孤立系统；瓶加盖使水不能蒸发，但保温性能不好，热可以传出而散失，是封闭系统。打开盖子瓶中热水可以蒸发掉，保温性能也不好，热可传出散失，则是敞开系统。

2. 状态和状态函数

热力学系统状态是系统的物理性质与化学性质的综合表现。对于有确定的化学组成和聚积态的系统状态是由许多宏观的物理量如质量、温度、压力、体积、密度……来描写和规定的。这些用来描写和规定状态的性质，叫作状态性质，人们更常把它们称

为状态函数。当系统的所有的状态函数都不随时间发生变化而处于定值时，就称系统处于一定的状态。对于状态性质即状态函数，需着重说明如下三点。

第一，状态函数分为两类，它们是：

(1) 容量性质——其量值大小与系统中所含物质的量成正比、具有加和性的性质，叫做容量性质。例如，质量是容量性质，因为系统的质量与系统所含物质的量成正比，系统各部分的质量之和就是系统的总质量。又如，体积是容量性质，因为体积大小与所含物质的量成正比，系统各部分的体积之和就是系统的总体积。

(2) 强度性质——其量值大小与系统中所含物质的量无关、不具有加和性的性质，叫作强度性质。例如温度是强度性质，因为温度高低与系统所含物质的量没有关系。一杯 25°C 的水倒掉半杯，还是 25°C 。而且不能说“系统各部分的温度之和就是系统的总温度”。同理，压力、密度、粘度……等，也是强度性质。

第二，同一个热力学系统的许多状态函数之间，并不是相互独立、彼此无关的，如果系统的某一个状态函数发生了变化，至少会影响另外的一个甚至好几个状态函数也会发生变化。举例说，一定量的某气体，温度一定时，若压力增加，体积就跟着减小、密度加大、粘度加大，折光率也发生变化……。正因为状态函数之间有着这样的关联，因此，要规定一个系统的状态，并不需要确定所有一切状态函数，只要确定其中少数几个，其它的也就随之而定了。由经验得知，一般来说一个已知质量的单组分、单聚积态的系统，只需要指定两个状态函数，就能确定它的状态。例如，已知质量的一杯水，或一瓶氧气，指定了温度和压力之后，就确定了它的状态。

第三，状态函数有下述两个特征：

(1) 系统的状态确定之后，它的每一个状态函数都具有单一确定值，而不会具有多个不等的值。例如温度是状态函数，系统的状态确定之后，温度一定具有单一的确定值，是 50°C 就是

50℃，绝不可能又是50℃又是80℃。

(2) 系统发生一个过程的前后，状态函数的值可能发生变化，但其改变量的大小，即其在过程终态时的值与在过程始态时的值之差，只与过程的始、终两个状态有关，而与状态发生变化时所经历的具体途径无关。

用数学方法来表示这两个特征，则可以说，状态函数的微小改变量是全微分，即偏微分之和。例如，理想气体的体积是状态函数，可以表示成温度 T 和压力 p 的函数：

$$V = f(T, p)$$

体积的微小改变量 dV 是全微分，它是两项偏微分之和：

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

凡是状态函数，必然具有上述两个特征。反过来说，系统的某一个物理量如果具有上述两个特征，那么它一定是一个状态函数。这一知识，在以后的学习中要用到。

现在同学们只知道了像温度、压力、体积这些早已熟悉了的物理量是状态函数，今后会逐渐学到一些新的热力学函数，像内能、焓、熵……等，它们也是状态函数。

3. 过程及途径

系统的性质只要有一个在随着时间而发生变化，就叫作发生着“过程”，简单地说，状态的变化就是过程。常见的过程可分为这样几类：

(1) 单纯状态参量变化：是化学组成、聚积态不变，只有温度 T 、压力 p 、体积 V 等参变量发生变化的过程。

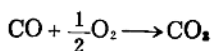
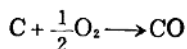
(2) 相变化：例如化学组成不变而聚积态发生变化的过程就是相变化中的一种。液体蒸发成气体、固体升华成气体、气体冷凝成液体等都是例子。

(3) 化学变化：是系统的化学组成发生变化的过程。

完成一个过程，可以经过不同的具体路线、具体步骤。这些所经历的具体路线、具体步骤就叫作不同的途径。例如，碳在氧中燃烧生成二氧化碳，可以一步完成：



也可分两步完成：



这就是同一过程的两种不同的途径。

第一章 热力学第一定律

能量可以在一物体与他物体之间传递，可以从一种形式转化成另一种形式，但是，“能量不能无中生有，也不能无形消失”。这就是著名的能量守恒原理。人们是在自己的实践中经历了许多失败的教训、总结了经验之后才认识了这一原理的。一百多年以前，正是西方的工业革命时期，人们对于蒸汽机的改进大感兴趣，总想造出需要供给能量少而作出的功多的机器来。在改进蒸汽机的过程中，曾兴起过制造“第一类永动机”的热潮。所谓第一类永动机就是不需供给热量、不需消耗燃料而能不断循环做功的机器。设计方案非常之多，但是，成千上万份的设计中，最后没有一个是真正能实现的。人们从这类经验中逐渐认识到，能量是不能无中生有、自生自灭的，第一类永动机是不可能制成的。

首先提出能量守恒原理的是迈耶尔 (Mayer)。到了1840年左右，焦耳(Joule) 进行了大量有关热与功相互转换的实验。当时以不同的单位焦耳(J)和卡(cal)分别度量功和热。焦耳的实验结果表明，热与功可以相互转换，而且存在着严格的、不变的当量关系：得到1J功，必定消耗0.239cal热；得到1cal热，必定消耗4.184J功。

$$1.000\text{J} = 0.239\text{cal}; 1.000\text{cal} = 4.184\text{J}$$

这就是著名的热功当量。作为科学实验的结果，它证实了能量不能自生自灭，给能量守恒原理提供了科学依据，使这一原理得到了更为普遍的承认，牢牢地确立了起来。至今，无论是微观世界中物质的运动，还是宏观世界中物质的变化，都无一例外地符合能量守恒原理。把该原理运用于宏观的热力学系统，就形成了热

力学第一定律。

§ 1-1 热力学第一定律

1. 内能是状态函数

一个热力系统的内能 U ，是包含在系统内的物质所具有的各种能量的总和，它包括分子的平动、转动、振动能、电子运动能、原子核能、分子间位能……等等，但不包括系统整体动能与势能。

把能量守恒原理运用到热力学系统中来，可以得到下述两点结论：

(1) 任意系统处于确定状态时，系统的内能具有单一确定值；

(2) 系统可以沿不同的途径由始态变到终态，但内能的变化值均相同。

为什么一定可以得出这样的结论呢？因为如果没有这两点结论存在，能量守恒的规律就不复存在，就会有“制成了第一类永动机”这类怪事发生。

例如，见图(1-1)，有一理想气体系统，状态 A 的内能是 U_A ，状态 B 的内能是 U_B 。假定由 A 出发，沿途径①和②都可到达 B ，则由能量守恒原理出发，可作出这样的论断：系统无论是沿途径①，还是沿途径②，或沿其它途径由 A 变到 B ，

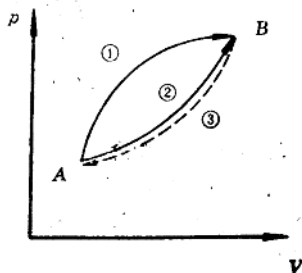


图 1-1

内能的改变量其值都相等，即有下式成立：

$$(U_B - U_A)_{①} = (U_B - U_A)_{②} = \dots\dots$$

或 $\Delta U_{①} = \Delta U_{②} = \dots\dots$

如果同始、终态间不同途径上内能的改变量其值不相等，假定是

$$\Delta U_{①} > \Delta U_{②}$$

则有下式成立:

$$\Delta U_{①} - \Delta U_{②} > 0$$

该式的意义是: 系统由A出发沿途径①的正向变化到B, 又沿途径②的反向③逆转回来。系统循环变化了一周又回到了原始状态A, 但却多余出了能量交给环境了。如果不断地如此循环变化, 不就可以利用这个系统制成使能量无中生有的第一类永动机了吗! 由此可知, $\Delta U_{①} > \Delta U_{②}$ 或 $\Delta U_{①} < \Delta U_{②}$ 都是不可能的, 只有 $\Delta U_{①} = \Delta U_{②}$ 才是正确的。

由于内能的改变量只由始、终态决定而与过程的途径无关, 所以我们可以肯定, 内能是状态函数。

状态函数的微变量具有全微分的性质, 如前所述, 如果是已知质量的单组分、单聚积态系统, 则指定两个参数就可确定状态。所以, 可把系统的内能看作是任意其它两个状态性质的函数, 例如 $U = f(T, p)$ 或 $U = f(T, V)$ 此时有下式成立

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

2. 热和功的概念

当系统的状态发生变化时, 内能之值有可能改变。这种改变的能量不能自行消灭, 也不能自行生出, 而是必然形成对环境进行的能量传递。

在不考虑辐射能的情况下, 系统与环境之间的能量传递形式可分为两类, 一类是热; 一类是功。

(1) 热 由于系统与环境的温度差而造成的系统与环境间的能量传递叫作热。热以符号Q表示。习惯上把体系从环境吸热时的Q定为正值, 而把系统放热给环境时的Q定为负值。

(2) 功 除了热以外,在系统与环境之间其它的能量传递形式统称为功。功以符号 W 表示。习惯上把系统对环境作功即系统向环境输出功时的 W 定为正值,而把系统从环境得到功时的 W 定为负值。

由热及功的定义可以看出,热及功总是与状态的变化、即与过程联系着的。因为如果没有过程,系统处于定态,则不存在系统与环境之间的能量交换,也就没有热及功。系统处于指定状态时是谈不上有什么热及功的。因此,热和功与内能不一样,它们不是状态的属性,不是状态函数,而是过程的属性,是过程的产物。

3. 热力学第一定律的数学表达式

根据能量守恒原理,在系统的状态发生变化时,内能的改变量 ΔU 一定与热 Q 及功 W 的代数和相等:

$$\Delta U = Q - W \quad (1-1)$$

上式就是热力学第一定律的数学表达式,其含义是能量守恒,不能自生自灭。

如果系统发生的是一个无限小的变化,第一定律的数学表达式可以写成

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-1)'$$

此处 Q 及 W 前不用“ d ”而用“ δ ”,是为了表示热 Q 和功 W 不是状态函数,其微小改变量不具有全微分的性质。

§ 1-2 功的几种形式及膨胀功的计算

本节介绍在热力学中常常遇到的功的几种形式,以及这些形式中的一种——膨胀功的计算方法,并且要在介绍膨胀功的过程中引出一个相当重要的概念——热力学可逆过程。

1. 功的几种形式