

859876

高等学校教学参考书

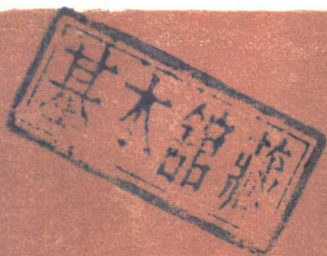
郭润生 编

高等教育出版社

3436

0732: I

化学热力学



高等学校教学参考书

化学热力学

郭润生 编

高等教育出版社

本书系作者根据多年的教学经验而编写的化学热力学教材,取材广泛,论述清楚,深入浅出,不仅对基本概念、基础理论及有关计算作了比较系统的探讨,并注意反映了近些年来的新成就。

本书可供高等学校化学、化工、冶金、地质等有关专业高年级课程或选修课、研究生课用作教材或教学参考书。

本书承工科化学课程教学指导委员会物理化学课程教学指导小组委托胡英教授、钟心泰教授审阅。

高等学校教学参考书

化 学 热 力 学

郭润生 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 11.87 插页 358 000

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数 0001—2,710

ISBN7-04-000871-8/O·335

定价 5.85 元

序 言

化学热力学有两个显著的特点，即论证的严密性和应用的普遍性。化学热力学不仅在物理化学教学中居于主要地位，而且对于化学、化工、冶金、地质等许多专业的大学本科生和研究生也是一门重要课程。为了适应教学需要，一本化学热力学教材应当有助于建立比较现代的、正确的基本概念，并使之与化学内容相结合，这是作者在编写本书时经常考虑到的；另外化学热力学在化学平衡、相平衡等方面的研究和计算是卓有成效而最为化学家所称道的，本书对此作了比较系统的探讨，并注意反映近年来新的成就，这是本书的主要部分。

作为物理化学教学参考书和化学热力学教材，本书主要包括化学热力学的基本内容，对于化学热力学的特殊部分如界面热力学、橡胶弹性热力学、高分子热力学等则未涉及，此外本书也没有讨论热力学的统计理论、二级相变化、热力学性质的某些经验规律、非平衡态热力学等问题。总之，内容的选择仅限于经典化学热力学的范围。

电解质溶液的 Debye-Hückel 理论对于电解质溶液性质的理解和计算十分重要，国外的物理化学教材对此颇为重视，本书对此作了较详细的介绍，便于读者进一步了解。

本书对于电介质的热力学作了一些讨论，这不仅有利于对化学热力学基本概念的理解而且有助于将热力学方法推广到其他科学、技术领域。

唯象化学热力学的基础理论近年来也在发展中，不仅出现了

非平衡态的热力学,而且还出现了与 Gibbs 理论不同的数学框架,这些进展是有可能进入到化学热力学的教学中来的,我们不能不充分注意到这一点,因此我们在本书中介绍了可逆微热量的积分乘子理论和对于压力场、静电场、温度场中平衡态能函数和可逆功的解释,对后一问题,在 ЛЕОНТОВИЧ 和 САМОИЛОВИЧ 的著作中,已就压力场和静电场的情况作了讨论,作者推广这种思想,顺理成章地解释了相应于温度场(即与一定热源成热平衡的物系)的有关问题。这些都与常规习俗有所不同,希望读者批评指正。

平衡态的稳定性和临界状态是化学热力学中一个很重要的问题,也是当代研究领域中的一个活跃部分,但是在一般化学热力学教材中很少触及,本书在第十章中,在唯象热力学范围内作了适当的介绍。

限于水平,漏误之处希望读者批评指正。华东化工学院胡英教授、华南工学院钟心泰教授对本书提了宝贵的意见,作者对他们表示衷心感谢。

郭润生

1986 年 10 月于成都科技大学

一般参考书

王竹溪, 热力学(1962)。

傅 鹰, 化学热力学导论(1963)。

胡 英, 溶液的分子热力学(1982)。

K. G. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium* (1961).

I. Prigogine. and R. Defay, *Chemical Thermodynamics* (1954).

H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions* (1958).

E. A. Guggenheim, *Thermodynamics* (1957).

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (1957).

O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles* (1959).

М. А. ЛЕОНТОВИЧ, 热力学概论(1955, 中译本) 高等教育出版社。

А. Г. САМОЙЛОВИЧ, 热力学及统计物理。

P. T. Landsberg, *Thermodynamics* (1961).

目 录

序言

一般参考书

第一章 绪论	1
§ 1-1 物系、性质、状态和热动平衡态.....	1
§ 1-2 关于热动平衡态的基本定律——热力学第零定律；温度的概念.....	5
§ 1-3 定压、定容气体温标，理想气体温标和状态方程式.....	11
§ 1-4 准静态过程和非静态过程.....	20
§ 1-5 功，膨胀功.....	24
§ 1-6 电介质的极化功.....	30
第二章 热力学第一定律	34
§ 2-1 什么是热力学第一定律.....	34
§ 2-2 内能.....	36
§ 2-3 热量.....	39
§ 2-4 焓.....	42
§ 2-5 热容.....	46
§ 2-6 Joule 实验和 Joule-Thomson 实验.....	50
§ 2-7 热化学(一)——化学反应热.....	58
§ 2-8 热化学(二)——反应热的计算.....	63
第三章 热力学第二定律	72
§ 3-1 什么是热力学第二定律.....	72
§ 3-2 可逆热机定理，热力学绝对温标.....	74
§ 3-3 物系平衡态的一个状态函数——熵存在的证明.....	79
§ 3-4 隔离物系任意一个给定状态变化的性质之热力学判断.....	81
§ 3-5 Clausius 不等式.....	85
§ 3-6 熵之计算.....	89
§ 3-7 自由能与自由焓.....	92

§ 3-8	熵、自由能、自由焓与物系做功的关系	95
§ 3-9	热力学第二定律的 Carathéodory 说法	108
§ 3-10	热均匀物系可逆微热量的积分乘子理论	110
§ 3-11	非静态过程的熵增原理	117
第四章	热力学第三定律	121
§ 4-1	Nernst 热定理	122
§ 4-2	热力学第三定律的 Planck 说法——熵的绝对值	125
§ 4-3	熵的数值——统计熵与量热熵的计算	128
§ 4-4	热力学第三定律的应用和验证	131
§ 4-5	热力学第三定律与 0K 状态不可到达原理	135
第五章	热力学微分式及平衡态准则	142
§ 5-1	封闭物系的基本方程式	142
§ 5-2	热力学微分关系式及热力学公式的系统推导	143
§ 5-3	敞开物系的基本方程式	151
§ 5-4	敞开物系基本微分式之积分	156
§ 5-5	化学势	157
§ 5-6	偏摩尔量	159
§ 5-7	物系完全平衡的普遍判据——用容量性质表示的平衡判据	163
§ 5-8	物系内部各种平衡的特殊判据——用强度性质表示的平衡判据	166
§ 5-9	相律	168
§ 5-10	热力学基本微分式的物理意义(一)——力场及附加能(势能)	170
§ 5-11	热力学基本微分式的物理意义(二)——温度场及附加热(可逆)	173
第六章	气体的热力学性质	181
§ 6-1	混合理想气体的性质	181
§ 6-2	实际混合气体的物态方程式	188
§ 6-3	由物态方程式计算混合气体的热力学性质	191
§ 6-4	逸度	201
§ 6-5	逸度与温度和压力的关系, Lewis-Randall 规则	208

§ 6-6 逸度的计算·····	212
§ 6-7 对应状态定律及其在热力学函数计算中之应用·····	218
第七章 溶液 ·····	227
§ 7-1 凝聚相中各组分之逸度·····	227
§ 7-2 Raoult 定律, Henry 定律与理想稀溶液的化学势·····	231
§ 7-3 理想溶液·····	235
§ 7-4 实际溶液与活度·····	238
§ 7-5 活度之间的关系和温度、压力对活度的影响·····	240
§ 7-6 活度与浓度的表示法·····	254
§ 7-7 确定活度的方法·····	256
§ 7-8 理想稀溶液的某些热力学定律·····	263
§ 7-9 完全溶液之热力学性质·····	267
§ 7-10 实际溶液之超额函数·····	270
§ 7-11 正规溶液·····	274
§ 7-12 无热溶液·····	280
§ 7-12-附录 由 G_m^E 导出 $\ln \gamma_1$ 和 $\ln \gamma_2$ 之步骤·····	283
第八章 电解质溶液 ·····	284
§ 8-1 电解质溶液的特性·····	284
§ 8-2 电解质溶液的化学势及活度·····	285
§ 8-3 确定电解质活度的方法·····	291
§ 8-4 稀释电解质溶液与非电解质溶液的溶质活度系数之比较·····	299
§ 8-5 离子的活度系数·····	307
§ 8-6 水溶液中电解质及其离子之标准生成自由焓·····	311
§ 8-7 水溶液中电解质及其离子之标准生成焓·····	313
§ 8-8 难溶盐的溶解度·····	316
§ 8-9 离子强度对离子反应速率的影响·····	319
§ 8-10 电解质溶液的 Debye-Hückel 理论·····	321
第九章 化学平衡 ·····	331
§ 9-1 气相化学反应的平衡条件·····	331
§ 9-2 混合理想气体的化学反应及其平衡·····	334
§ 9-3 温度、压力、惰性气体和初始组成对混合理想气体化学平衡的影响·····	367

§ 9-4	非理想气体的化学平衡	342
§ 9-5	平衡常数的确定	349
§ 9-6	多相化学平衡	359
§ 9-7	溶液中之化学平衡	363
§ 9-8	弱电解质的电离平衡	368
§ 9-9	复杂化学反应物系的化学平衡(一)——计量法	372
§ 9-10	复杂化学反应物系的化学平衡(二)——非计量法	381
第十章	热力学稳定性及相平衡	388
§ 10-1	相的稳定性	388
§ 10-2	热稳定性和机械稳定性条件	390
§ 10-3	稳定性条件对纯物质气液平衡的应用	394
§ 10-4	二组分均匀物系的扩散稳定性及液-液相平衡	399
§ 10-5	二组分物系气液相平衡的基本微分式	408
§ 10-6	二组分气液相平衡极大或极小恒沸点的解析条件和二组分液液平衡的上(或下)临界完溶温度的判定	414
§ 10-7	二组分气液平衡物系的临界相	422
§ 10-8	正规溶液与恒沸现象	424
§ 10-9	气液相平衡之计算	431
§ 10-10	二组分物系的固液相平衡	441
§ 10-11	三组分均匀物系的扩散稳定性及临界相	447
§ 10-12	三组分正规溶液相平衡理论的应用——第三组分的加入对临界温度的影响	459

第一章 绪 论

§ 1-1 物系、性质、状态和热动平衡态

热力学研究的对象是物系的状态，特别是热动平衡态。物系具有宏观的特点，它包含着极大数目的运动着的粒子，如1摩尔 H_2 的物系包含着 6.02×10^{23} 个氢分子。与物系作用着的外物称为环境。在每一次研究时都必须明确物系与环境为何，也必须明确物系与环境作用的方式。当物系与环境以间壁分开而不允许交换物质时，这种物系就是封闭物系。如不特别说明，我们所指的物系都是封闭的。

热力学物系的性质是指可观测的宏观性质如温度、压力、内能（相对值）、折射率等等。物系的宏观性质取决于在一定外界条件下，物系各分子的运动状态。但热力学并不详细研究各分子的运动状态，也不研究物系在一定外界条件下各量子态的概率分布，而是根据物系的各种宏观性质去说明它的现状即热力学状态。这就叫做性质决定状态，或者说状态的宏观（性质）描述。当然，在一定的外界条件下，物系的各宏观性质之间存在着一定的联系，所以只要确定外界条件和少数的宏观性质的数值，则其余的一切宏观性质也就随之而定了。所以热力学的宏观状态可以用表示外界条件的变数（称为外参量）和若干个独立变化的宏观性质的数值（称为内参量）去描述，其余的宏观性质就是这些独立状态变数的函数，简称为状态函数。

但是，在描述物系宏观状态的状态变数中，我们应当区别外参

量和内参量。外参量的定义是：

“描写与物系相互作用的外物位置有关的变数”。

换言之，外参量是仅与外物的位置，因而与外物的位置相联系的外物的能量有关的变数，所以外参量又称为广义坐标，是宏观变数。

当我们研究物系的状态时，我们必须明确与物系相互作用的外物即环境的物理状态和相互作用的性质。我们可以假定物系与外物的相互作用是物理学的其他部门如力学、电学、磁学等等已充分研究和了解了的。物系与外物的相互作用可以是多种的，仔细分析不外乎两类：

(1) 物系与外物之间的相互作用是分子之间的近程力的作用，可以用压力表示；

(2) 物系与外物之间的作用是远程力的作用，如重力、静电力或磁力的作用。

这些作用总可以归结为各种“力”即“广义力”。如果这些力的作用结果引起外物的位置(以及与位置有关的外物能量)的变化，则这种方式叫做物系对外作了功，所以功是物系与外界传递能量的方式。作功总是对应外参量的变化。比如说充有气体的容器就是外物，气体与容器的相互作用可以用广义力(如压力)去表示，容器的体积就是外参量，当容器在气体作用下体积发生了变化时，物系就对外作了膨胀功。在物系以广义力作用于外物使外参量变化一个微小量时，物系对外作的元功为广义力与外参量的微分之积，所以广义力也就是外参量变化单位数值时物系对外传递的能量。

物系与环境除了通过广义力的作用和对外的外参量变化即作功方式传递能量外，还可以通过另一种方式引起外界的变化而传递能量，这一点在后面再去讨论。

至于物系的各种宏观性质如压力、温度、内能等等，不仅与外

物位置而且还与物系内部的运动状况有关,我们称之为内参量。

如前所述,我们常把物系同外物用一定的间壁分开。间壁的性质在热力学研究中起着很重要的作用。

有两种间壁即绝热的和透热的。绝热间壁的最重要性质(也是绝热间壁的定义)是:

“当容器的间壁是绝热的时,物系除了通过外参量的变化即作功的方式之外就不可能引起外界的任何变化”。

绝热间壁当然是理想的,如杜瓦瓶就可看作是绝热间壁的容器。绝热间壁是热力学的基本概念,今后还要用来定义内能(§2-1),所以十分重要。

另一方面,如间壁不是绝热的,我们就称之为透热间壁(Diathermic)。

在一定的外界条件下,物系总是自动地趋于一个不再发生任何变化的状态,即热动平衡态。已达热动平衡态的物系,其一切宏观性质都不再发生变化。只有当外界条件改变时,物系的状态才发生变化,并趋于在新的外界条件下的热动平衡态,但当外界条件恢复原有的情况时,物系又恢复到原有的平衡态。

所谓“一定的外界条件”我们现在应该理解为物系与外界用绝热间壁分开而且外参量固定,物系与外界完全隔离,因而不受外界的任何影响,这种物系称为隔离物系^①。在没有重力场、电场、磁场等远程力作用下的物系,当放于杜瓦瓶中时,可以看成隔离物系。

上述的绝热壁和透热壁的性质是间壁本身的性质,与间壁两边的物系和环境的种类无关。此处我们定义的热动平衡态是隔离物系内部的平衡态。

① 在§1-4, 我们可推广到封闭物系的热动平衡态。

热动平衡态要求物系的一切宏观性质都不发生变化，这就要求物系内部的一切可能变化都要达到动态的平衡，但由于物系内部往往有对于各种变化的“阻力”存在，因此就有各种不同的热动平衡态。比如说物系内部如有固定的透热间壁存在，这时在物系的热动平衡态间壁两边的压力可以不同，在这种情况下应把物系两部分的体积和压力作为两个独立的外参量和与此两个外参量对应的广义力去对待，而且间壁两边物质的相互扩散或化学反应这些都不包含在“可能发生的变化”之内。此外，物系内部即使没有固定的透热间壁，物系内部的某些化学反应由于活化能很大或者“阻化剂”存在，实际上也应视为不可能进行的变化。这里“阻化剂”的存在对于化学反应也起着类似固定透热间壁对于两部分物质之间转移的“阻力”作用。所以“一切可能的变化”也是经验上的实际问题，并不包括在观测的有限时间内(比如说几天、几月或若干年)不可能觉察出实际的变化。因此一切可能的变化也是根据经验和实际情况的一种约定。这个“一切”并不是真正的“一切”。比如说并不包括物系内部的原子核反应，甚至也不是真正的一切可能的化学反应，比如说要几万年之后才能明显地觉察出的化学反应。

但是研究隔离物系内部的热动平衡态有一个基本的要求，就是物系内部不能有绝热间壁的存在，否则就不能定义一个独立的内能、温度或熵函数。这时应视为两物系或一物系的两部分而分别研究其内部的热动平衡态。

因此，各种不同的热动平衡态都有一点是共同的，即内部不能有绝热间壁的存在。换言之，物系的一切热动平衡态都必须包含内部的“热平衡”在内。这是本章讨论的核心问题。

§ 1-2 关于热动平衡态的基本定律——热力学

第零定律 温度的概念

如前所述,物系的热动平衡态应由物系的宏观性质描述,但是决定物系热动平衡态的独立变数有多少,这是一个经验性的问题,经验表明:

“当外参量的数值一定时,物系的所有内参量中只有一个是独立的,换句话说,在热动平衡时物系的各内参量都是外参量和一个内参量的函数。”

应用此经验性的结论时,要特别小心,在一般情况下我们选择外参量和内能这个内参量作为状态变数,因为它们可以单值地确定物系的热动平衡态。在没有电、磁、重力场等远程力作用的物系,外参量仅为体积。我们如果选择压力和体积作为独立状态变数,则对于水就不能单值地确定其热动平衡态,因为在 101325 Pa 下,水在 4°C 时有极小体积,因此在一定压力和体积的水就可能对应两个不同的热动平衡态,此二不同的平衡态对应着不同的其他宏观性质的数值。

总之,对于外参量数为 n 的物系,其热动平衡态可以由适当选择的 $(n+1)$ 个独立宏观状态变数去描述。每一组 $(n+1)$ 个独立变数的值可对应 $(n+1)$ 维欧几里德空间的一点。用这样的方法表示的热力学状态空间常称为热力学相空间。设此 $(n+1)$ 个变数在一定范围内可以独立地连续变化,它们所描述的热动平衡态的变化也是连续的,在 $(n+1)$ 维空间上定义的热力学函数在此范围内是解析的。这就是说在此独立状态变数变化的范围内物系不发生不连续的相变化。因此当 $(n+1)$ 个状态变数选定后,我们就可以说对此物系的热动平衡态确定了一个局部坐标系。

当两物系以绝热间壁分开分别处于热动平衡态，取去绝热间壁而代之以透热间壁时，可能有两种情况：它们之间通过固定的透热间壁相互影响，各自的状态都发生变化，最后到达一个共同的热动平衡态；或者各自的状态仍保持不变。对于后一情况，我们说两物系的状态能相互成热平衡。关于两物系之间的热平衡我们有以下的经验性定律：

“当二物系分别可与第三物系成热平衡时，此二物系之间也能成热平衡。”

这就是说物系之间的热平衡关系具有传递性。这个经验性的定律称为热力学第零定律。因为它是一切物系的热动平衡态的普遍性规律，利用它我们可以建立温度的概念。

温度，或者叫做温度函数是我们对物系的热动平衡态所定义的第一个热力学函数。这个函数之所以必要和可能是热力学第零定律的结果。对于各物系，温度函数的定义（也就是确定的方法）是：①

（1）对于一特定物系，凡能相互成热平衡的状态，温度函数都应给以相同的数值，而不能成热平衡的状态，温度函数则具有不同的数值，以示区别。

（2）对于任意两个物系的两个热动平衡态之间，只要有相互成热平衡的关系，则此两物系各自的温度函数对此相互成热平衡的热动平衡态都应给以相同的数值，否则应给以不同的数值。

对于温度函数的定义，我们可以得出以下的结论：

（i）根据热力学第零定律，即物系之间热平衡关系的“传递性”，各物系满足上述二条件的温度函数是可以定义的。

（ii）要定义各物系的温度函数，我们仅需任意选定一标准物

① 这也是确定温度函数的基本方法或要求，即温度函数所必须满足的条件。

系,按上述(1)的要求确定了温度函数,则按上述(2)的要求,其他任何物系的温度函数也应相应地完全确定了。

(iii) 满足(1)、(2)条件所确定的温度函数并不是唯一的,事实上对于标准物系按上述(1)定义的温度函数 τ_1 经过任何单值连续变换而得的 $\tau_2 = \tau_2(\tau_1)$ 也是温度函数,当然对于标准物系的温度函数施以任意单值连续单调的变换后,其他各物系的温度函数也要施以相同的变换。

(iv) 根据“物系的热动平衡态可由物系的外参量和一个内参量而确定”以及“物系热动平衡态之间热平衡关系的传递性”的经验事实可以得出各物系热力学相空间的一种簇层结构和任意二物系热力学相空间的簇层之间的一一对应关系。各物系相空间的这种簇层就是相空间中的等温面簇。

为了简明起见,我们假设所讨论的物系的热动平衡态可以用两个变数 p, V 描述。现有两个子系所组成的物系,二子系各自的熱动平衡态分别用 p_1, V_1 和 p_2, V_2 描述。现研究此两子系组成的复合物系的热动平衡态(此时二子系之间用透热间壁分开)。复合物系的外参量各为 V_1, V_2 , 而内参量为 p_1, p_2 , 所以复合物系的共同热动平衡态由外参量 V_1, V_2 和任意一个内参量(p_1 或 p_2)确定,因此 $p_1, V_1; p_2, V_2$ 对于二子系相互成热平衡的复合物系来说存在着一定的函数相关:

$$f(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0 \quad (1-2-1)$$

上式给出二子系的各自热动平衡态(p_1, V_1)和(p_2, V_2)能相互成热平衡的解析条件(隐函数关系)。二子系的热力学相空间中的任意两点所对应的二子系的各自热动平衡态并不都能相互成热平衡,但当它们的坐标满足式(1-2-1)时就能相互成热平衡。

(I) 二子系热力学相空间的等温线和等温线之间的一一对应。