
化学平衡原理

第 四 版

[英] K.G. 登比 编著



化学工业出版社

化学平衡原理

第四版

〔英〕 K. G. 登比 编著
戴冈夫 谭曾振 韩德刚 译

化学工业出版社

本书分三大部分共十五章。第一部分两章是按传统方式讲述热力学基础,第二部分八章主要介绍化学平衡领域中的主要发展,第三部分五章主要讲述热力学与分子存在的关系。每章末都附有习题,对于较难的题有提示有答案。

本书是化学热力学的一本名著,概念清晰明确,论证深入,又密切联系化学化工实际。自1955年第一次出版以来,先后再版、重印共九次,深受广大读者欢迎。

本书可作为化学系、化工系高年级学生的主要参考书,也可供教学人员、工程技术人员和科研人员阅读。

K. G. Denbigh
The Principles of Chemical Equilibrium
with Applications in Chemistry and
Chemical Engineering
Fourth Edition
Cambridge University Press 1981

化学平衡原理

第四版

戴冈夫 谭曾振 韩德刚 译

责任编辑:苗延秀

封面设计:任辉

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $16^{2/3}$ 字数459千字印数1—9,370

1985年8月北京第1版1985年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3662定价4.30元

第一版序言

我的目的是编写一本有关化学平衡一般理论的书，其中包括它的统计学发展，并且通过习题显示它在实验室和工业方面的许多实际应用。我希望这样一本书能够对化学系或化工系高年级的学生同样地有益处。

热力学是这样的一门学科，它需要学生不只学习一遍，而是在逐步提高的水平上反复学习若干遍。通常在大学第一或第二学年进行第一轮学习的时候，学习第二定律以前大部分注意力都集中在量热学方面。在第二或第三轮学习的时候（就像作者在本书中所涉及的内容），假定学生对温度和热这两个概念已经很熟悉，而这次以更合乎逻辑的顺序再一次复习第一和第二两个定律的基础是有益的。

如果学生求解了相当数量的理论性和计算性的习题，则他在新的场合下应用热力学的信心和能力就会大大地提高。热力学是一门定量的学科，只有通过特定问题的详细和定量的应用才能掌握它，仅仅记忆一些证明是不行的。所以我劝告学生不要指望对任何东西都靠记忆。体现几大“定律”的三、四个基本方程以及少数定义关系式是很快就能熟悉的。至于其余一切在需要时都能从这些基本方程推导出来。

每章末所附习题是按难易编排的，从很容易的到学生可能需要反复思考才能想出解答方法的那些问题。书末对较难习题都给予一些提示，并附有数字答案。

注有C. U. C. E.的习题是取材于剑桥大学化学工程学位的资格考试和结业考试的试题。这些试题的发表都已得到允许。其中所用符号与本书所用者不尽相同，但是它们的意义都已解释清楚。

本书由于篇幅所限，界面热力学未包括在内。自发电池和电解

质活度系数的讨论也很简略。

本书的第一部分是按照传统方式讲述的热力学基础，其中包括卡诺 (Carnot) 循环。第二部分包括化学平衡领域中的主要发展，这里所采用的方法深受古根海姆 (Guggenheim) 著作的影响，对此作者非常感激。第三部分对统计力学作了简短的介绍。这一部分是依据吉布斯 (Gibbs) 统计系综和 R. C. 托尔曼 (Tolman) 在他的“统计力学原理”一书中所采用的方法讲述的。

我以极其愉快的心情对许多朋友表示感谢。彼得格雷 (Peter Gray) 博士、N. R. 阿蒙逊 (Amundson) 教授、J. F. 戴维森 (Davidson) 博士和 R. G. H. 沃森 (Watson) 博士对本书都提出了有益的批评和建议，还有 T. R. C. 福克斯 (Fox) 教授和我多年来在热力学方面进行了多次鼓励和友好的讨论，作者特别向他们致以衷心的感谢。最后，我希望对剑桥大学出版社的良好工作表示谢意，并且感谢乔纳森 (Jonathan) 和菲利普丹拜 (Philip Denbigh) 两位先生帮助校对本书，另外也感谢我的妻子在其他许多方面的协助。

1954年10月 K. G. D. 序于剑桥

第四版序言

在这一版里，我的主要工作是根据近代学术发展对本学科的贡献修改课文。加进去许多新的参考资料，并且重点有某些改动。

芒斯特 (Munster) 在他的经典热力学 (1970) 里已经重新叙述了以十分严格的方式建立化学热力学的困难，正如他所说，‘定律’特别是在体系具有可变组成的情况下，不能成为一套完整的公理。

关于熵，处理熵的困难的一个方法是简单地假设它存在，而不去证明它的存在。然而我感觉这种方法似乎不能充分满足学生的要求。依我看，最好在推进经典论点，以及应用的同时还发展第二定律的统计解释，以便建立热力学与物理学和化学其它分支的联系。

由于上述原因，我原来计划对第一章基本上不作改动。但是，特别是通过波珀 (Popper)，我比以前更清楚地认识到，甚至象在本书这样的初等水平上，应用统计论据也有一定的冒险。如果论据是建立在“缺乏微观状态信息”的基础上，这就可能产生一种热力学包括主观成份的印象，虽然这种印象是十分不正确的。在我重写的内容中有一些是希望纠正这种印象的。

“信息理论的探讨”，特别是在有启发性的意义方面来看是很有帮助的，但是我相信它多少模糊了第二定律的中心思想，即不可逆现象何以总是能够发生。热力学体系未完全确定的这件事只是事情的一个方面，虽然这是一个重要的方面。人们也会不得不提出关于事实上的初始条件和它们如何能出现这样一些问题。以我之见，这些问题只能借助于总环境之内普遍的不可逆性来回答。

除有关第一章和第十一章中这几点外，全书增加了许多脚注并对第十四章和第六章中讨论 λ 转变部分作了一些改进。

在先前的版本中我表示对古根海姆 (Guggenheim) 彼德格雷

(Peter Gray)、和约翰罗林森 (John Rowlinson) 等教授的感谢，他们对本书的内容提出许多修改意见。现在我希望表示对坎贝尔 (Campbell)，韦伯 (Weber) 和艾格蒙 (Agmon) 等教授的感谢，他们指出许多重要错误和印刷疏漏。许多读者寄来很有帮助评论我也致以衷心的感谢。

1980年4月K. G. D.

符 号 表

		定义	
		方程	页
a_i	物种 i 的活度	—	298
A	体系的赫姆霍兹自由能	2.1	62
C_i	物种 i 的摩尔浓度	9.11	285
C	体系的独立组分数	—	177, 190
c_p	摩尔恒压热容	2.87	97
C_p	体系的恒压热容	2.86	97
c_v	摩尔恒容热容	2.87	97
C_v	体系的恒容热容	2.86	97
e	电子的符号	—	
E	体系的任何广度性质	—	6
E	电动势	—	75, 168
E	体系的总能	—	16
E_i	宏观体系第 i 量子状态的能	—	353
f	逸度	3.45和3.56	123, 126
f	分子配分函数	12.9	376
F	法拉第常数	—	75
F	体系的自由度	—	192
G	体系的吉布斯自由能	2.3	62
$\Delta_f G_T^0$	在温度 T 时由元素所得的标准生成自由能	—	152
ΔG_T^0	在温度 T 时反应的标准自由能变化	4.17	144
G^E	过量自由能	—	296
h	普朗克常数	—	
h	纯物质的摩尔焓	—	102
H	体系的焓	2.1	62

定义

		方程	页
H_i	物种 i 的偏摩尔焓	2.104	102
$\Delta_f H_T$	在温度 T 时的标准生成焓	—	102
ΔH°	在参与反应的物质遵守理想气体定律或理想溶液定律的情况下反应过程中的焓变	4.22	152 146
ΔH_0	具有焓变因次的积分常数	4.26	147
k	反应速率常数	—	462
k	玻耳兹曼常数	—	356
K	平衡常数	4.12, 10.4 和 10.7	142, 304
K_f	以逸度表示的平衡常数	4.16	144
K_p	以分压表示的平衡常数	4.12	142
K_p'	部分平衡常数	4.50	163
K_i	物种 i 的亨利定律系数	8.17 和 9.5	259, 282
L	相变焓 (‘潜热’)	2.94 和 6.7	99, 205
L	阿佛伽德罗常数	—	390
m_i	物种 i 的重量摩尔浓度	9.7	285
M_i	物种 i 的化学符号	—	
n_i	体系中物种 i 的量 (摩尔)	—	
N_i	体系中物种 i 的分子数	—	
N	体系中物种数目	—	193
p_i	物种 i 的分压	3.20	116
p_i^*	纯物种 i 的蒸气压	—	231
P	体系的总压	—	
P	体系的相数	—	190
P_i	几率	—	351

定义

		方程	页
q	体系吸收的热	—	18
Q	在恒温恒容条件下封闭体系的配分函数	11.12	355
R	体系中的独立反应数目	—	176
R	气体常数	—	111
s	纯物质的摩尔熵	2.99	101
S	体系的熵	1.13	32
S _i	物种 i 的偏摩尔熵	2.109	104
S'	$S' \equiv -k \sum P_i \ln P_i$	11.14	356
S''	$S'' \equiv k \ln \Omega$	11.15	356
T	热力学温标的温度	1.12	30
u	纯物质的摩尔内能	2.99	101
U	体系的内能	—	16
U _i	物种 i 的偏摩尔内能	2.118	106
v	纯物质的摩尔体积	2.99	101
V	体系的体积	—	
V _i	物种 i 偏摩尔体积	2.104	102
w	对体系做的功	—	13
w'	对体系做的功, 但不包括由于体积变化所做的 做的那一部分功	—	67 254
w _{ij}	i 和 j 型分子对的势能	—	
x _i	物种 i 在凝聚相中的摩尔分数	—	
y _i	物种 i 在气相中的摩尔分数	—	
z ₊ , z ₋	以质子电荷为单位的正离子和负离子的 电荷	—	75, 170, 313
Z	气体的压缩系数 (因子)	3.51	125
α	热膨胀系数	2.88	97
β	统计参数	11.10	355

定义

		方程	页
γ_i	物种 i 的活度系数	9.2, 9.3 和 9.16	281, 286
γ	表面张力	—	
Δ	终值超过初值的量的符号	—	
ϵ_i	分子的第 i 量子状态的能量	—	
θ	任意温标的温度	—	10
k	压缩系数	2.89	97
μ_i	物种 i 的化学势	2.39 和 2.41	78, 80
μ_i^0	在单位压力下并与所讨论的混合物处于相同温度时纯物质的摩尔吉布斯自由能	—	第三章
μ_i^*	与所讨论的混合物处于同温同压下纯物质的摩尔吉布斯自由能	—	第八章和第九章
$\mu_i^\square$	与所讨论的溶液处于同温同压下物质 i 在单位摩尔浓度的假想的理想溶液中的化学势	—	286
μ	焦耳-汤姆逊系数	3.42	121
ν_i	反应中物种 i 的化学计量系数	—	136
ν_+, ν_-	由一个分子电解质电离形成的正和负离子的数目	—	313
ν	$\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$	10.34	317
ξ	反应度	4.2	136
Π	连续乘积算符	—	142
Π	渗透压	8.54	273
ρ	密度	—	
σ	创造的熵	1.15	38
Σ	加和算符	—	
ϕ	势能	—	16, 88
χ_i	物种 i 的逸度系数	3.54	126
ω_i	分子能级 i 的简并度	—	373, 379
Ω	一个恒能恒容的宏观体系的可及的量子状态数	—	345, 349

目 录

第一版序言

第四版序言

符号表

物理常数值

第一部分 热力学原理

第一章 第一和第二定律	1
1.1 绪论	1
1.2 热力学体系	3
1.3 热力学变数	5
1.4 温度和第零定律	7
1.5 功	13
1.6 内能和第一定律	14
1.7 热	17
1.8 无限小过程的第一定律表达式	18
1.9 不可能的绝热过程	20
1.10 自然过程和可逆过程	22
1.11 第二定律的系统处理	24
1.12 第二定律的最后说法	38
1.13 平衡的判据 可逆过程	40
1.14 最大功	42
1.15 封闭体系的基本方程	44
1.16 基本定律的总结	46
1.17 作为混合过程的自然过程	47
1.18 第二定律的分子解释	55
习题	59
第二章 辅助函数和平衡条件	62

2.1 函数 H , A 和 G	62
2.2 焓的性质	62
2.3 赫姆霍兹自由能的性质	65
2.4 吉布斯函数的性质	66
2.5 a 可利用性	69
2.5 b 关于化学反应的有用功	72
2.6 用 H , A 和 G 表示的封闭体系的基本方程	76
2.7 化学势	77
2.8 用广度性质表示的平衡判据	82
2.9 用强度性质表示的平衡判据	85
2.10 各种状态函数间的数学关系式	90
2.11 热力学中可测的量	96
2.12 在温度和压力的范围内, 计算热力学函数的变化	99
2.13 摩尔数量和偏摩尔数量	101
2.14 从实验数据计算偏摩尔数量	106
习题	108

第二部分 反应平衡和相平衡

第三章 气体热力学	111
3.1 模型	111
3.2 单一理想气体	111
3.3 理想气体混合物	115
3.4 非理想气体	119
3.5 焦耳-汤姆逊效应	121
3.6 单一非理想气体的逸度	123
3.7 非理想气体混合物中的逸度	126
3.8 逸度和标准化学势的温度系数	128
3.9 理想气态溶液和路易斯-兰德尔规则	129
习题	131
第四章 包括气体的反应平衡	134
4.1 引言	134
4.2 化学反应计量学	134
4.3 关于反应平衡的初步讨论	137

4.4 关于反应平衡的简要讨论	141
4.5 气体反应的平衡常数	142
4.6 平衡常数对温度的依赖关系	145
4.7 关于理想气体混合物的平衡常数的其它形式	149
4.8 以元素为基准的生成自由能和生成焓	151
4.9 一些实例	152
4.10 非气体物质的生成自由能或从非气体元素的生成自由能	157
4.11 关于包括气体以及不能混溶的液体和固体 的反应平衡的初步讨论	159
4.12 气体包括不能混溶的液体和固体的反应平衡的简要讨论	162
4.13 方铅矿煅烧的例子	165
4.14 利用自发电池测定反应的自由能	168
4.15 关于自发电池的另一讨论	172
4.16 独立反应的数目	174
4.17 几个独立反应的平衡条件	178
4.18 关于同时反应的一般说明	179
4.19 关于最大产率的一般说明	180
习题	183
第五章 相律	188
5.1 引言	188
5.2 关于无反应组分的相律	190
5.3 关于有反应组分的相律	193
5.4 附加的限制	194
5.5 相律应用的举例	195
5.6 另一种方法	197
5.7 取自锌冶炼工业的两个实例	198
习题	201
第六章 单组分体系中的相平衡	203
6.1 引言	203
6.2 克劳修斯-克兰贝龙方程	204
6.3 气化焓及其温度系数	207
6.4 克劳修斯-克兰贝龙方程的积分	209
6.5 第二个气体对液体或固体的蒸气压的影响	211

6.6 拉姆达转变	215
习题	220
第七章 溶液的一般性质和吉布斯-杜亥姆方程	223
7.1 吉布斯-杜亥姆方程	223
7.2 压力-温度关系	224
7.3 分压-组成关系	230
7.4 二元溶液经验分压曲线	231
7.5 吉布斯-杜亥姆方程对分压曲线的应用	239
7.6 吉布斯-杜亥姆方程对总压曲线的应用	243
7.7 吉布斯-杜亥姆方程与拉乌尔定律和亨利定律的关系	244
7.8 吉布斯-杜亥姆方程与马古斯和范拉尔方程的关系	248
习题	251
第八章 理想溶液	253
8.1 溶液的分子解释	253
8.2 理想溶液的定义	258
8.3 拉乌尔定律和亨利定律	259
8.4 非理想气相	261
8.5 理想溶液的混合性质	262
8.6 汽-液平衡与温度和压力的关系	264
8.7 能斯特定律	266
8.8 理想溶液和纯晶体组分之间的平衡	267
8.9 凝固点降低	269
8.10 沸点升高	271
8.11 理想溶液的渗透压	272
8.12 气体在液体中的理想溶解度	274
8.13 固体在液体中的理想溶解度	276
习题	277
第九章 非理想溶液	280
9.1 以摩尔分数为标度的活度系数的规定	280
9.2 活度系数与拉乌尔定律和亨利定律的关系	281
9.3 重量摩尔浓度和体积摩尔浓度的使用	284
9.4 以重量摩尔为浓度的活度系数的规定	286
9.5 温度和压力的影响	289

9.6 活度系数的测定	291
9.7 应用于活度系数的吉布斯-杜亥姆方程	294
9.8 溶质活度系数的计算	295
9.9 非理想溶液的过剩函数	296
9.10 活度	298
9.11 渗透系数	299
习题	299
第十章 溶液中的反应平衡 电解质	303
10.1 溶液中的反应平衡	303
10.2 溶液中的生成自由能 关于水合物的规定	306
10.3 用重量摩尔浓度和体积浓度表示的平衡常数	309
10.4 平衡常数与温度和压力的关系	310
10.5 在气相中与在溶液中的平衡常数之比	312
10.6 关于电解质的表示法	313
10.7 某些缺乏意义的量	314
10.8 离解平衡与电解质的化学势	315
10.9 活度系数	316
10.10 电解质的相平衡 溶度积	319
10.11 离子反应的平衡常数	320
10.12 带电和不带电物种的活度系数的大小	322
10.13 离解自由能	324
10.14 氢离子的规定以及单个离子的生成自由能和生成焓	326
10.15 用自发电池测定活度系数和自由能	327
10.16 用吉布斯-杜亥姆方程计算活度系数	334
10.17 挥发性电解质的分压	336
10.18 在极稀情况下的极限行为	337
习题	339

第三部分 热力学与分子存在的关系

第十一章 熵和自由能的统计类量	343
11.1 热力学和分子的真实性和	343
11.2 宏观体系的量子状态	343
11.3 量子状态、能态和热力学状态	344

11.4 涨落	345
11.5 求平均和统计公设	346
11.6 可及性	347
11.7 平衡态	348
11.8 统计方法	349
11.9 系综和求平均过程	351
11.10 熵和亥姆霍兹自由能的统计类量	356
11.11 统计类量与热力学函数的比较	361
11.12 热熵与构型熵	364
11.13 附录1 正则分布的起源	367
11.14 附录2 熵类量	371
习题	372
第十二章 理想气体的配分函数	373
12.1 气体的可区别状态和分子配分函数	373
12.2 薛丁谔方程	377
12.3 波函数的可分性	379
12.4 分子配分函数的因式分解	383
12.5 平动配分函数	384
12.6 内部的配分函数	389
12.7 理想气体的热力学性质	390
12.8 麦克斯威-玻耳兹曼分布	396
12.9 平动状态和内部状态的分布	399
12.10 一个已知能量的平动状态数	400
12.11 麦克斯威速度分布	404
12.12 均分原理	407
12.13 附录. 一些定积分	411
习题	411
第十三章 理想晶体和第三定律	413
13.1 简正坐标	413
13.2 晶体的薛丁谔方程	416
13.3 谐振子的能级	417
13.4 配分函数	418
13.5 麦克斯威-玻耳兹曼分布	421