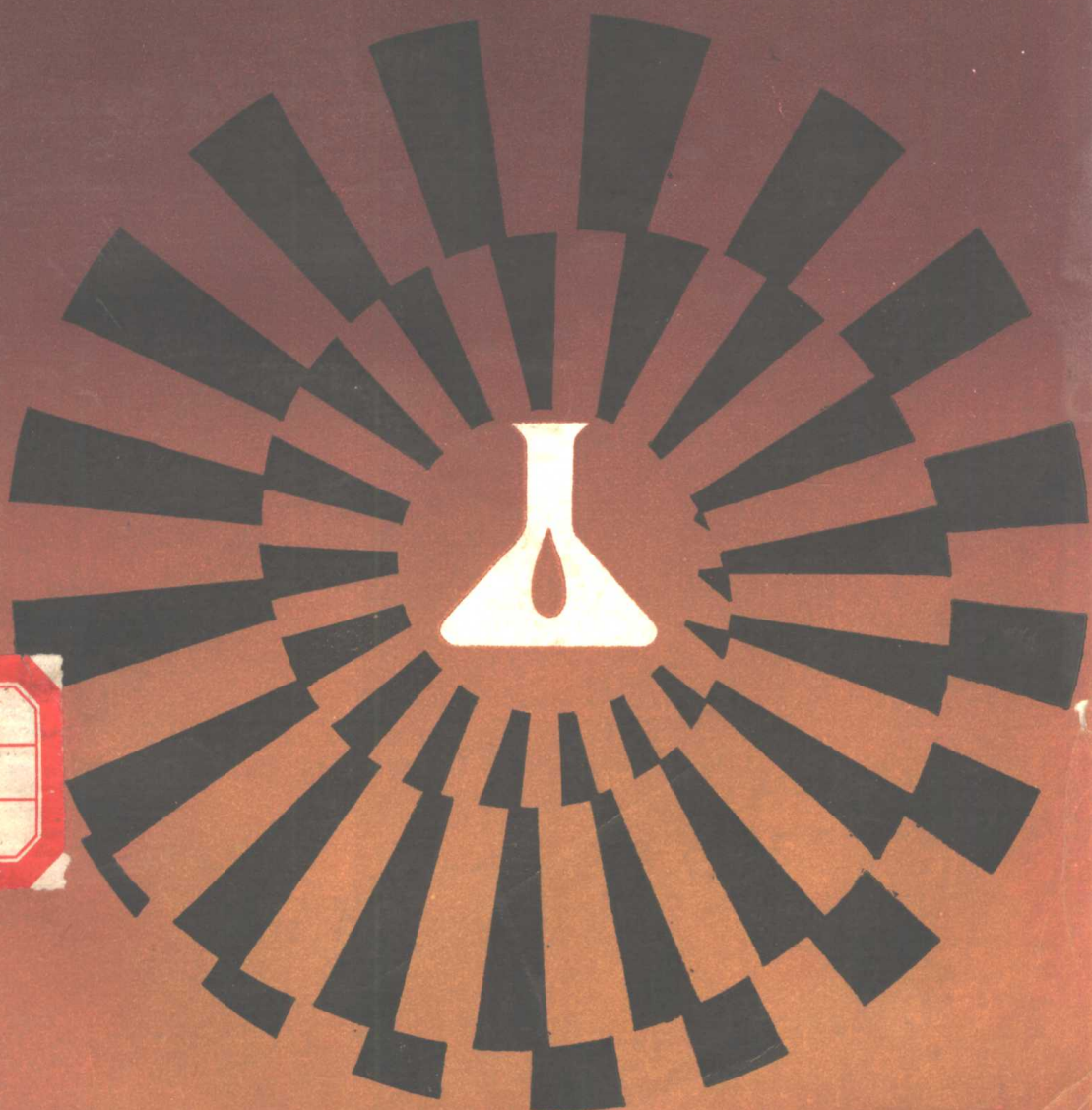


化学热力学基础

屈松生 谢昌礼 编著



化学热力学基础

屈松生 谢昌礼 编著

*

武汉大学出版社出版

(武昌珞珈山)

新华书店湖北发行所发行

武汉大学出版社印刷总厂印刷

*

850×1168毫米 1/32 11.875印张 300千字

1985年7月第一版 1985年7月第一次印刷

印数: 1—3,000

统一书号: 13279·4 定价: 2.70元

内 容 提 要

本书扼要综述了化学热力学各主要部分的内容，对基础热力学、统计热力学和不可逆过程热力学也作了简要的介绍。

本书可作为综合大学、高等师范院校化学系以及工、农、医等院校有关专业师生的教学用书，亦可供有关科技人员参考。

前 言

化学热力学不仅仅是化学和化工各专业的理论基础，它还与多种学科及其分支有关，这是由于热力学的基本定律在化学过程中得到广泛应用的缘故。许多从事生物化学、地质学、冶炼、材料科学等方面的工作者，都知道化学热力学对他们是一种有用的知识。

编写本书的想法源于多年来我们从事这方面的教学和科研工作。实践中，我们深感有关的入门参考书十分缺乏，这给从事这方面教学和研究的的工作者特别是初学者带来较大困难。早几年，我们曾对武汉大学化学系物理化学专业的学生讲过几次化学热力学课。先后写过讲稿、编过讲义，这本书就是整理和修订这些讲稿和讲义的结果。

本书的重点在于综述化学热力学各主要部分的内容，它包括热化学、相平衡、化学平衡和生物化学平衡等。但作为一本入门书籍，本书还对热力学的基础——经典热力学作了必要的阐述，它包括热力学三个基本定律以及关系式和平衡判据等。同时对其近代的发展——不可逆过程热力学，也作了些介绍，但只限于线性非平衡热力学的简要内容。众所周知，研究物质运动及能量转换形式是物理学的中心问题之一，它有两种研究方法：热力学的宏观方法和统计物理的微观方法。因此统计热力学也列入部分章节，但仅限于玻尔兹曼统计。

为了培养读者用化学热力学原理来初步解决一些实际问题的能力，书中编选了部分例题和习题。读者如欲在本书的基础上进一步钻研时，可参看书中所列的参考书目和有关文献。考虑到便于读者查找有关常用数据，书后编有附录。

本书能顺利与读者见面，我们得衷心感谢对本书给予过帮

助、支持和鼓励的许多同志。

限于编者水平，书中一定存在许多错误和欠妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

1983年10月于珞珈山

目 录

第一篇 基础热力学

引言.....	(1)
第一章 热力学第一定律.....	(3)
§ 1. 功、内能、热	(3)
1. 功 (W)	(3)
2. 内能 (U)	(4)
3. 热 (Q)	(5)
§ 2. 热力学第一定律	(6)
1. 热力学第一定律	(6)
2. 焓	(7)
§ 3. 热容	(8)
1. 热容定义	(8)
2. C_P 与 C_V 的关系	(9)
3. C_P 与 C_V 的测定	(10)
§ 4. 热力学典型过程的初步分析	(12)
1. 等容过程	(13)
2. 等压过程	(13)
3. 自由膨胀过程	(13)
4. 等温过程	(14)
5. 绝热过程	(14)
6. 过程方程式与状态方程式的联系	(16)
7. 焦耳—汤姆逊效应	(18)
习题	(21)
第二章 热力学第二定律.....	(23)
§ 1. 自发变化的共同特征	(23)
§ 2. 热力学第二定律、自由能和熵的引出	(25)
1. 自由能函数的引出	(25)

2. 熵函数的引出	(29)
§ 3. 熵变的计算	(31)
1. 等温过程中的焓变	(31)
2. 非等温过程中的焓变	(32)
3. 化学反应的焓变	(34)
§ 4. 热力学温标	(34)
1. 热力学温标基点的确定	(35)
2. 热力学温标的实现	(35)
§ 5. 喀喇塞特瑞原理	(36)
习题	(41)
第三章 热力学关系式	(43)
§ 1. 偏导数基础	(43)
1. 全微分和偏导数	(43)
2. 偏导数的变数变换	(44)
3. 循环关系式	(46)
4. 其它	(46)
§ 2. 热力学基本关系式	(47)
1. 热力学基本关系式	(47)
2. U, H, F, G 对 P, V, T, S 的偏微系数	(48)
§ 3. 麦克斯韦关系式	(50)
§ 4. 应用	(51)
1. 吉布斯—赫姆霍兹方程	(51)
2. 克拉贝龙方程	(52)
3. 求体系的熵和温度、压力的关系	(52)
4. 压力对 C_p 的影响	(53)
5. 用易测定的热力学量来表示 $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V$	(54)
习题	(54)
第四章 平衡判据	(56)
§ 1. 熵判据与能判据	(56)
§ 2. 自由能判据与自由焓判据	(57)
§ 3. 化学势	(59)

§ 4. 特性函数	(62)
§ 5. 平衡条件	(63)
1. 热平衡条件	(63)
2. 力学平衡条件	(64)
3. 相平衡及化学平衡条件	(64)
习题	(65)
第五章 热力学第三定律	(68)
§ 1. 能斯特热定理	(69)
§ 2. 热力学第三定律的表述	(70)
§ 3. 规定熵及其值的测定	(71)
§ 4. 第三定律在化学方面的应用	(76)
§ 5. 关于绝对零度不可达到的说明	(78)
§ 6. 负热力学温度	(80)
习题	(83)
参考读物	(85)

第二篇 化学热力学

引言

第六章 热化学	(88)
§ 1. 热化学方法	(89)
1. 量热部分	(89)
2. 化学部分	(90)
§ 2. 化学反应热效应表示的惯例	(91)
1. 化学反应的热效应	(91)
2. 热化学方程式	(92)
§ 3. 热化学的基本定律	(93)
1. 盖斯定律 (Hess)	(93)
2. 反应热和温度的关系——基尔霍夫定律	(94)
3. 反应热的相加性	(96)
§ 4. 键焓与热化学数据	(97)
1. 键焓的意义	(97)

2. 键焓的计算与应用	(98)
§ 5. 热化学的扩展	(101)
习题	(103)
第七章 偏摩数量	(105)
§ 1. 讨论偏摩数量的目的	(105)
§ 2. 偏摩数量的定义	(106)
§ 3. 偏摩数量的物理意义	(107)
§ 4. 偏摩数量的基本关系	(108)
§ 5. 偏摩数量的计算方法	(109)
§ 6. 表观摩尔量	(112)
1. 表观摩尔量的定义	(112)
2. $\bar{G}_2$ 与 ϕG_2 的关系	(113)
§ 7. 偏摩焓	(113)
1. 偏摩焓和相对偏摩焓	(113)
2. 溶解热 (积分溶解热与微分溶解热)	(115)
3. 稀释热 (微分稀释热和积分稀释热)	(116)
4. 相对表观摩尔焓	(116)
5. 积分稀释热与相对表观摩尔焓的关系	(117)
6. 相对偏摩焓的测定	(119)
§ 8. 偏摩热容	(121)
1. 定义	(121)
2. 与相对偏摩焓的关系	(121)
3. 测定方法	(122)
习题	(123)
第八章 相平衡	(125)
§ 1. 相律	(125)
1. 相、自由度和组份数	(125)
2. 相律	(126)
3. 有化学反应存在时体系的独立组份数	(129)
4. 独立反应数 R 的确定	(130)
§ 2. 单组份体系	(132)

1. 单组份体系的相平衡	(132)
2. 克拉贝龙 (Clapeyron) 方程	(134)
3. 克拉贝龙-克劳修斯方程	(136)
4. 相变热与温度的关系	(137)
5. 平衡热容与饱和热容	(138)
§ 3. 二组份体系	(140)
1. 理想的完全互溶双液系	(141)
2. 非理想的完全互溶双液体系	(144)
3. 部分互溶的双液体系	(147)
4. 不互溶的双液体系及水蒸气蒸馏	(150)
5. 二组份固液体系	(151)
§ 4. 三组份体系	(158)
1. 三组份体系的组成表示法	(158)
2. 二盐一水的三组份体系	(160)
3. 三组份盐-水体系相图的绘制	(164)
4. 部份互溶的三液体体系	(169)
5. 三元低共熔混合物的相图	(171)
习题	(173)
第九章 逸度与活度	(176)
§ 1. 纯物质的逸度	(176)
1. 逸度的概念	(176)
2. 逸度的求法	(178)
3. 液体和固体的逸度	(182)
4. 逸度与温度和压强的关系	(182)
§ 2. 混合气体	(184)
1. 理想气的混合物	(184)
2. 真实气的混合物	(184)
3. 混合气中 <i>i</i> 组份逸度的求法	(185)
4. 总压对混合气中各组份逸度之影响	(187)
§ 3. 混合液体与活度	(188)
1. 混合液体中各组份的逸度	(188)

2.活度的概念	(188)
3.混合液体(溶液)中各组份的活度	(189)
4.温度、压强对混合液体各组份活度的影响	(190)
§ 4.固体在液体中的溶液	(190)
1.标准态	(190)
2.溶质活度系数 r_m 、 r_c 、 r_{x_i} 之间的关系	(192)
3.活度的求法	(193)
4. a_1 与 a_2 的关系	(196)
习题	(198)
第十章 化学平衡	(199)
§ 1.化学反应的第二定律分析	(201)
1.化学平衡条件	(201)
2.平衡常数的表示	(202)
3.化学反应等温式	(205)
4.温度、压力对平衡常数的影响	(205)
§ 2.平衡常数的测定和计算方法	(209)
1.直接测定	(209)
2.间接计算	(211)
3.统计热力学方法	(213)
4.标准生成自由焓法	(213)
§ 3.用化学平衡原理讨论几个化学问题	(214)
1.化学反应不能进行到底的原因	(214)
2.反应物的最适宜比例	(217)
3.平衡体系组成的计算	(219)
4.同期平衡	(220)
5.绝热反应	(223)
习题	(226)
第十一章 电解质溶液	(228)
§ 1.电解质溶液的活度	(228)
1.电解质的平均活度	(228)
2.活度的测定	(229)

§ 2. 强电解质溶液理论	(233)
§ 3. 离子的热力学性质	(235)
1. 离子生成热	(235)
2. 离子的生成自由焓	(236)
3. 离子熵	(237)
§ 4. 弱电解质	(239)
1. 用电导法测定弱电解质的离解常数	(239)
2. 用电动势法测定弱电解质的离解常数	(240)
3. 水的离解常数	(241)
习题	(242)
第十二章 生物化学平衡	(243)
§ 1. 离子平衡	(243)
1. 酸碱平衡	(243)
2. 氨基酸	(249)
3. 配离子平衡	(252)
§ 2. 膜平衡	(254)
1. 跨膜平衡和渗透压	(254)
2. 透析平衡	(257)
3. 唐南平衡 (溶质的电荷效应)	(258)
4. 主动运输	(260)
§ 3. 生化反应热力学	(262)
1. 生化反应常用的平衡常数 K'_e	(262)
2. 多级平衡	(263)
3. ATP 水解热力学	(266)
习题	(270)
参考读物	(272)

第三篇 统计热力学

第十三章 统计热力学入门	(274)
§ 1. 绪言	(274)
§ 2. 微观状态	(275)

§ 3. 数学准备	(278)
§ 4. 玻尔兹曼分布	(282)
§ 5. 内能和熵	(284)
§ 6. 配分函数与热力学性质	(287)
§ 7. 配分函数的分离	(288)
§ 8. 理想气体的平动配分函数	(289)
§ 9. 平动对理想气体热力学性质的贡献	(291)
§ 10. 原子的电子配分函数	(294)
§ 11. 双原子分子的转动配分函数	(295)
§ 12. 双原子分子的振动配分函数	(296)
§ 13. 双原子分子的电子配分函数	(298)
§ 14. 理想双原子分子气体的热力学性质	(299)
§ 15. 化学平衡常数的计算	(301)
习题	(304)
参考读物	(305)

第四篇 不可逆过程热力学

第十四章 不可逆过程热力学简介	(306)
§ 1. 绪言	(306)
§ 2. 翁萨格理论	(307)
1. 流与力之间的线性关系	(307)
2. 翁萨格定律的证明	(309)
§ 3. 开放体系的质量守恒——质量不灭定律	(314)
§ 4. 开放体系的能量守恒——热力学第一定律	(316)
§ 5. 熵的产生——热力学第二定律	(318)
§ 6. 非平衡定态	(319)
1. 非平衡定态的热力学意义	(319)
2. 最小熵产生的态	(320)
3. 非平衡定态中的熵流	(322)
§ 7. 化学中的应用	(323)
参考读物	(323)

附 录.....	(329)
I. 国际单位制 (SI) 和基本物理常数.....	(329)
表1. 国际制基本单位及定义	(329)
表2. 国际制辅助单位	(330)
表3. 有专门名称的导出单位和一些常用的导出单位	(331)
表4. 表示倍数或分数的词冠	(332)
表5. 一些物理化学常数	(333)
表6. 一些非国际制单位与国际单位间的换算因子	(333)
II. 一些物质的热力学函数.....	(334)
表1. 1大气压、298.2K时一些单质和化合物的热力学函数.....	(334)
表2. 298.2K在水溶液中某些物质的标准热力学数据.....	(340)
表3. 一些物质在 1 大气压时的摩尔热容	(343)
表4. 一些物质的自由能函数 - ($G^\circ - H_0^\circ$) / T 和 ΔH_0°	(347)
表5. 在298.K有机化合物的燃烧热	(351)
III. 常用的数学公式.....	(351)
IV. 国际原子量表 (以 $^{12}\text{C}=12$ 为基准)	(356)
V. 习题答案	(361)

第一篇 基础热力学

引 言

热力学是研究热和力（功）有关的学科。

古代人类发明钻木取火是征服自然界的一个伟大胜利。火使人类开始摆脱原始的野蛮时期，结束了茹毛饮血的生活，同时大大增强了人类抗衡自然界的能力。又经过一段漫长的进化，当人类掌握了把热转化为机械能的技术后，人类在历史上又取得了一次伟大的飞跃，进入了工业革命后的文明时代。热力学就是研究热和功相互转换规律的一门科学。热和功的关系人们研究了几百年，对于什么是力、功和功转化为热的关系，人们在经典力学中较早就清楚了。但什么是热和热转化为功的规律，则是较迟的后来才弄清楚的。只有在此时（19世纪）才形成了热力学。

热力学的基础主要是依据几个基本定律，它们被称为热力学第一、第二和第三定律。根据这些基本定律再运用一些数学工具来处理，可以导致对物理、化学、工程和生物等方面极为重要的应用。用热力学的规律来处理有关物理化学过程中的热平衡、相平衡和化学平衡的问题就是化学热力学的任务。

在学习化学热力学的具体内容之前，应对热力学方法在处理实际问题中的特点有所认识。它的最大优点是其结果的高度可靠性，这种特点的基础是建立在热力学方法的严谨上，在严格的热力学推论中，没有任何假设的成分掺杂在内，因而其结果总是可靠的，在人们实践的经验中还没有发现其正确推论的结果与客观事实有矛盾的地方；但在实际应用热力学结论时，对“对象”常作了种种的假设，这样所带入最后结论的近似性和偏差不能归究

于热力学方法本身，不应因此而怀疑其可靠性，热力学方法对一切物质都适用，体现了它的普遍性。另一方面，热力学方法的缺点在于它给出的答案不完整，例如：热力学方法的功用只能预示人们所设想的反应在给定的条件下能否发生，但实际上是否发生还涉及到反应速度的问题，而经典热力学是不考虑时间因素的。热力学方法也只能告诉我们那些在给定条件下可以发生的反应在此条件下的最高平衡产量，但实际上究竟获得多少产量，确要看许多其它具体的因素，若基本条件不变，任何企图超过此产量都是不可能的，但不限制人们无限制的接近它。

众所周知，物理化学主要解决有关化学平衡、反应机理和物质结构等方面的问题，而分别采用化学热力学、化学动力学和结构化学的方法来研究。这种分类完全是为了人们在处理问题时的方便，但在实际化学反应中平衡、速度和结构的问题，总是相互联系而不是彼此独立无关的，经典热力学作为物理化学过程宏观描述的一个普遍工具，它是以由实验归纳而确定的原理出发，研究平衡时体系的一般性质以建立平衡的一般规律，而不去探讨这些体系宏观性质与构成这个体系的物质微观结构之间的关系，可是统计热力学正好弥补了这个缺陷，而把化学热力学与结构化学联系起来了。因此用统计热力学将对问题、现象的理解更深化一层，虽然统计热力学考虑了经典热力学不用考虑的物体内部结构，但它仍属于平衡态的统计理论。在许多重要的研究领域，一个真的平衡状态唯有在例外的情况下才能达到。为此如何把热力学方法推广到非平衡态问题的研究，逐渐发展而成为新兴的“不可逆过程热力学”。1978年的诺贝尔化学奖正是授予在研究非线性非平衡态热力学方面取得卓越成就的比利时化学家普里高京（Prigogine）的。热力学的这一扩展使它在生物化学、生命过程等的研究中取得实际的应用，这样一来又把化学热力学和化学动力学联系起来了。

第一章 热力学第一定律

热力学第一定律在本质上是能量守恒定律在热力学体系中的应用。焦耳 (Joule) 在1843年通过他的著名实验提出这样的假设：热和功之间有严格一定的转换关系。这个假设一般称为热力学第一定律。虽然热力学的文献上对第一定律的表述有着许多不同形式的说法，但它们或者是对能量守恒原则加以补充或者对这一原则的说法采用其它的形式。

讨论热力学第一定律时必须引进热、功、能的概念，在这一章里，我们将要讨论热、功、能的热力学概念以及它们之间的关系。

§ 1 功、内能、热

1. 功 (W)

功的概念来自力学，功的数值是力与位移的乘积。例如：一个物体受了 F 的力，沿着力的方向移动了 dl ，则该力作了 $F \cdot dl$ 的功。而在热力学中我们将功的范围推广了。由于做功的方式不同，故有各式各样的功，但是在每一种情况下，功都等于广义力（或称强度因素）和广义坐标（或称容量因素）二者的乘积。例如：热力学中一般所讨论的皆是外功，是由于改变体系宏观状态所作的功（以区别由于体系内部分子间的作用力而作的内功，它只是影响体系的微观状态）。

功不是体系的性质，只有在体系发生热力学过程时才有意义，做功的多少不但和体系的始终态有关，且与做功的方式，即