

化学热力学入门

冶金工业出版社

化学热力学入门

[日]山口 喬 著

邢文彬 董洪哲 译

邢文彬 校

冶金

0642.1 9



化学热力学入门

〔日〕山口 喬 著

邢文彬 董洪哲 译

邢文彬 校

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 6 1/2 字数 167 千字

1985年12月第一版 1985年12月第一次印刷

印数00,001~5,820册

统一书号: 15062·4228 定价1.65元

译 者 序

本书是根据日本1981年出版的山口 喬著的《入門化学熱力学》一书翻译的。全书共分十三章，介绍了化学热力学的主要内容。

作者山口 喬是日本庆应义塾大学工学部教授、工学博士，他根据自己多年的教学经验，从人们常见的现象出发，举出具体例子，结合热力学理论，对一向被认为是抽象难懂的化学热力学问题作了深入浅出、通俗易懂的讲解。为了使读者加深印象，还辅以图解。书中对公式未做繁琐推导，而是把平衡和自由能作为主干，总括了化学热力学的内容，从而使读者不感到枯燥，提高了学习化学热力学的兴趣。

为了帮助读者掌握热力学的主要内容，每章后都列有习题，书后还附有习题答案及主要名词解释等。

本书可作为理工科大学化学专业学生的教学参考书，也可供有关研究人员和生产技术人员参考。

本书一、二、四、五、六、八、九、十、十一、十三章由邢文彬翻译，三、七、十二章由董洪哲翻译，全书由邢文彬校阅。限于译者水平，译文难免有欠妥之处，衷心希望读者予以批评指正。

前 言

化学热力学之所以既难懂又难以入门，一方面是由于它本身的内容抽象，公式频繁出现，同时我认为在教的方面(教师、教科书)多少也是有责任的。初学者对有些专业术语的定义和各种公式的推导往往不容易闹清楚。例如：对“绝热可逆膨胀”，“内能”，“卡诺循环”，“熵”等等都不太熟悉，对内容要点往往掌握不住，甚至完全造成混乱。用它来解决化学反应问题时，许多学生不但没有兴趣，反而感觉很厌烦，这就是目前的现状。

这本书的第一个目的就是让学习者不太费劲地把化学热力学的主要内容学到手。达到这一目的，对专家们来说是重要的，对于初学者或外行人来说就更加必要了。书中没作公式的繁琐推导，而是把平衡和自由能作为主干总括了化学热力学的内容。在叙述的时候，首先是从身边的一些现象出发，再从理论上给以解释，并且为了加深印象，尽可能多通过图解去说明问题。本书没有严密的逻辑推理并省略了公式的推导，虽然这不是作者的本意，但为了使学习者不感枯燥无味以及因为篇幅的限制，我想也只好这样作了。

本书计划每周学习一次，半年学完，共计2个学分。学习过程中还要用相同的学时作课外练习，这样才能加深理解。在安排上虽然与以前多少有点不同，但还是注意了能够充分体现出现有教科书、参考书的要求。例如：在学习本课程时把内容按1,5~8,3,4,2,9~13章去安排，可能对学习更为有利。为了帮助自学者弄懂所学的内容，还准备了许多例题和习题，同时为了避免学生容易产生的概念混乱、理解错误，书中还不厌其烦地加了一些“注意”和“补充”，对内容进行了重复说明。后半部的几章和一部分练习题超出了入门书的范围，这对于专门从事热力学工作的专家来说是微不足道的，但对于这本书来说我认为已经是足够了。

在编写这本书的过程中，曾经参考了许多前辈们的研究成果，尤其是刘易斯-兰德尔的名著对我帮助很大，另外，艾弗莱特的著作也给予了很大启发，在这里表示感谢。

G.N.Lewis, M.Randall, "Thermodynamics", McGraw-Hill (1923)。

(1961年, Pitzer-Brewer修订后, 三宅彰, 田所佑士翻译, 书名为《热力学》, 岩波书店出版)

D.H.Everett著, 玉虫伶太, 佐藤弦翻译, 书名为《化学热力学入门》, 东京化学同人出版 (1974)。

通过这本书若能使讨厌热力学的学生减少一个, 对热力学感兴趣的学生增加一个, 那也是一种幸福。今后期望根据本书的内容编写出版更为详细的新书。

本书在编写出版过程中, 曾经得到了许多人的帮助, 本学科的仙名保曾认真地阅读了原稿, 并提出了许多宝贵意见; 出版时, 培风馆的野原刚, 本間喜一郎曾尽了最大的努力; 百田裕子先生参与了编写本书文稿; 在研究室里工作的大学研究院的诸位完成了习题解答; 还有片岡昭彦帮助完成了图解说明。这里一并致以深厚的谢意。

昭和56年2月

山口 喬

目 录

第一章 热力学	1
第一节 这是为什么?	1
第二节 热力学的用途	2
第三节 热力学的界限	3
第四节 热力学的观点	4
习题	5
第二章 平衡和可逆过程	6
第一节 平衡	6
第二节 热力学平衡	8
第三节 判断平衡	11
第四节 热力学势 G 的使用方法	14
第五节 可逆过程	16
第六节 系统和外界的平衡	19
习题	21
第三章 自由能的性质 (1)	22
第一节 决定自由能的因素	22
第二节 压力对自由能的影响	23
第三节 温度对自由能的影响	26
习题	30
第四章 纯物质的平衡	31
第一节 固体间的转变	31
第二节 液体和气体的平衡	34
第三节 克拉贝龙方程式	39
习题	41
第五章 能、功、热——热力学第一定律	44
第一节 状态变化时系统的能量变化	44
第二节 热和功的符号	45
第三节 状态函数	47
第四节 作为状态函数的热和功	49

第五节	恒容变化和恒压变化时的热效应——比热	50
第六节	内能的本质	53
第七节	理想气体的性质	54
第八节	理想气体的状态变化	55
习题		57
第六章	反应热——能量的代数运算	60
第一节	恒容反应热和恒压反应热	60
第二节	盖斯定律	62
第三节	标准生成热	63
第四节	反应热随温度的变化	65
第五节	燃烧热和火焰的温度	68
习题		69
第七章	变化的方向——熵	71
第一节	熵的定义	71
第二节	可逆变化和不可逆变化	73
第三节	熵变的计算方法	75
第四节	孤立系统的熵变	80
第五节	熵值——热力学第三定律	81
第六节	熵是判断系统混乱程度的标准	83
习题		85
第八章	自由能的性质 (2)	87
第一节	引入自由能	87
第二节	表现热力学势的自由能的性质	89
第三节	焓和熵的作用 (1) ——相变中的自由能变化	94
第四节	焓和熵的作用 (2) ——化学反应中的自由能变化	97
第五节	自由能的值	99
第六节	反应时 ΔH , ΔS 和 ΔG 的计算	101
第七节	用自由能变化判断反应时的注意事项	104
习题		105
第九章	化学平衡	107
第一节	正丁烷和异丁烷的平衡——单相系统的化学平衡	107

第二节	平衡常数	111
第三节	反应速率的计算	111
第四节	包含凝聚相系统的化学平衡——多相系统化学平衡	114
第五节	平衡常数随温度的变化	116
习题		118
第十章	溶液的热力学	121
第一节	溶液组成的表示方法	121
第二节	溶解反应的自由能变化	123
第三节	溶液的自由能	125
第四节	理想溶液的性质	127
第五节	偏摩尔量	129
第六节	溶解热	134
习题		137
第十一章	稀溶液的平衡	140
第一节	冰点下降和沸点上升	140
第二节	亨利定律	143
第三节	分配平衡	145
第四节	溶液的平衡	148
习题		149
第十二章	非理想状态	151
第一节	气体的非理想状态——逸度	151
第二节	逸度与压力的关系	154
第三节	非理想溶液	157
第四节	化学位的标准状态	159
第五节	平衡常数	163
习题		167
第十三章	应用	170
第一节	预测反应	170
第二节	判断平衡	176
第三节	为什么	181
综合习题		183
附录		186

名词解释	186
参考书	188
单位换算	188
附表	189
习题答案	192

第一章 热 力 学

化学热力学、物质结构及化学反应速度等方面的基础理论，对于我们了解物质的各种现象很有用处。应该首先从哪儿说起呢？对于这个问题，前辈们已毫不犹豫地作了正确的回答：先从热力学开始。

热力学是一门适用性很强而且带有普遍性的基础科学。在这一章里，首先我们来研究一下身边经常碰到的一些现象，看看究竟它们与化学热力学有什么关系。然后，再看看化学热力学所适用的范围和界限等问题。

第一节 这是为什么：

水在大气中加热，达到 100°C 时，就要沸腾，直到最后全部变成水蒸气；把水冷却到 0°C ，它就要结冰。虽然这都是一些司空见惯的现象，但是，为什么会发生这样的变化呢？我们只要了解了温度界限这个概念，水分子聚集状态突然变化的问题大概就可以理解了。现在，我们要问水温到达 0°C ，若不再继续冷却也可以有少量的水开始结冰吗？或者，从冰箱中取出来的冰在 0°C 以上也可以永远不发生溶化吗？对于这样的问题，如果有足够的时间，认真地作一下这个实验的话，可以证明上述那样的情况绝对不会发生。冰在 0°C 以上，哪怕是仅仅超过万分之一度，它也是不稳定的，全部都要变成水；水的温度不到 0°C 以下，绝不会结冰。

众所周知，在山上水于 100°C 以下就可以沸腾，这是因为山上的大气压较低使水与水蒸气之间的转变温度降低了。另外，当水质不纯时，沸点上升，熔点下降的现象也是我们都知道的。基于上述的分析，所谓 H_2O 分子的聚集状态—固体、液体和水蒸气中，哪一种状态稳定呢？显然可知，它决定于温度和压力等外界

条件。进一步讲，由于水中溶解了其他物质，液体稳定存在的温度范围比纯水变得更宽了。换句话说，水溶液和纯水比较，液体状态比冰和水蒸气都要显得稳定。对于这些事实，如何解释更为恰当呢？

碳在空气中加热时会产生大量的热，同时生成了 CO_2 和 CO 。一旦 CO_2 和 CO 生成，温度即便降低甚至低到室温， C 和 O_2 也不会分开。如果要求仅仅生成 CO_2 ，过程应该如何控制呢？或者说，如果要求仅仅生成 CO ，过程应该如何控制呢？而且，如果要求生成等量的 CO_2 和 CO ，过程是否可能实现呢？进一步来说，如果把 CO_2 在高温下加热会发生什么现象呢？ C 和 O_2 是否会分开？或者说， CO 和 O_2 是否会分开呢？诸如此类的问题，一句话， C 和 O_2 ， CO_2 或 CO 它们稳定存在的温度范围不可能像水一样区分清楚的界限，那是为什么呢？

如果你将威士忌缓慢地倒进装着水的杯子，稍过一会，你将会发现杯中的液体均匀地改变了颜色，生成了加水的威士忌。混合后就不能再分开了。另外，水和酚酞在室温下虽然不能很好混合，但一经加热就完全混合了，如果温度下降，还可以重新完全分开。相反，对于加水的威士忌不管是加热还是冷却，只要呈液体状态存在，它就不会分开，为什么会产生这样的差别呢？

第二节 热力学的用途

热力学用来理解物质的不同状态在各种外界条件下产生的种种现象，确实是一个强有力的工具。例如在上一节中提出的各种问题，热力学都给我们作了回答。因此，对于我们所希望得到的物质（化合物）来说，创造一个什么样的条件有利呢？在给定的条件下，所研究的化学反应能否发生呢？热力学都可以告诉我们。热力学的主要用途是研究以下几方面的问题：

1) 一种或几种物质的聚集状态，在给定的条件下，什么样的状态是稳定状态？

2) 为使所研究的物质或该物质的某一状态稳定存在, 需要什么样的外界条件?

3) 在给定的条件下, 所研究的化学变化和物理变化是否能发生? 而且, 为使那种变化发生, 需要什么样的条件?

4) 当所研究的变化发生的时候, 和外界之间都有什么样的相互作用?

第三节 热力学的界限

热力学虽然用途很广, 可是也应该看到, 它本身也存在着弱点, 即所谓热力学只能处理平衡状态。因此, 单从热力学出发, 有一些问题可能根本得不出什么研究结果。

第一, 热力学根本提供不了关于化学反应过程中的任何情况。化学反应以什么样的速度进行及反应时生成了什么样的中间产物等问题, 都不是热力学所研究的范围。例如: H_2 和 O_2 的混合物在室温下, 好像永远也不会发生变化, 总是保持着 H_2 和 O_2 混合物的原始状态。然而 H_2O 在室温下并不会自然地分解为 H_2 和 O_2 。上面的哪一个状态都可以看作是稳定状态。但是, 有时由于 H_2 和 O_2 的反应速度很慢, 与水比较起来, H_2 和 O_2 的混合物应该说是稳定的。由此可知, 对于热力学来说反应尽管是可能的, 但由于反应速度很小, 有时实际的反应情况很可能根本看不到。如何理解 H_2 和 O_2 的混合物比水不稳定呢? 我们可以作一个小小的实验, 让火花瞬间飞过 H_2 和 O_2 的混合物时, 立即发生了爆炸性的反应, 并且得到了水, 通过这个事实, 可以很容易地理解 H_2O 是比较稳定的物质。另外, 以前认为不可能合成的东西, 由于发现了效能良好的催化剂, 现在实际上已经有很多物质开始合成了。从上述事实出发, 可以综述如下: 用热力学观点判断能够发生的反应和变化, 实际上不见得一定会发生; 用热力学观点判断不能发生的变化, 则无论如何绝对不会发生。

第二, 热力学不能处理亚稳定状态的问题。例如: 由于玻璃是

一种过冷的液体，不是平衡状态^①，因此它不能作为热力学讨论的对象。另外，将纯水放在干净的容器内静静地冷却时，虽然可以过冷到0℃以下使它还不结冰，但关于可以过冷到几度的问题，热力学并不能回答。另外，从苏打水和啤酒中虽然可以自由地冒出CO₂气泡，但将CO₂以过饱和状态通入水中时，能通入多少？关于这些问题，热力学都是完全无能为力的。

这就说明，热力学的确有其本身的适用界限，对这一点必须有个足够的认识。

第四节 热力学的观点

在运用热力学研究问题时，完全没有考虑分子结构和物质的化学性质。关于原子和原子的结合方法及原子的排列状态等也可均不予考虑，也可开展问题的讨论。而且，单个分子表现出的行为怎么样呢？也可以完全不予注意。例如以1摩尔的气体为例，只要知道在一定的温度和压力下占有多大的体积就够了，至于分子处于什么样的结合状态，速度的分布怎么样等等，则无多大关系。在这本书中讲到的热力学就是这样的一门科学。所注意的只是所谓物质的宏观性质。与此相反，以单个分子运动的微观性质作基础所研究的热力学叫作统计热力学。

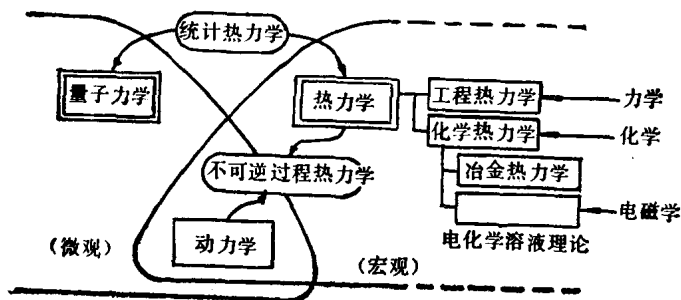


图 1-1 热力学体系

① 玻璃制成后，经过长时间的保存，便会发生结晶作用，从而失去了透明度，降低了强度。由此可知，玻璃并不是一个平衡状态的物质。

然而，在这里请注意一下，关于分子结构及结合强度等方面的情况，从热力学资料还是可以得到的。由于热力学的许多数据都是在实际测定值的基础上推导出来的，所以，认为它基本反映了物质的化学性质是理所当然的。因此，以分子结构、原子间或离子间的结合强度为基础研究各种物质的热力学数据在某种程度上也是可能的。

习 题

1-1 1公斤的物体从50米的高空落入1升的水中，试求水的温度上升了多少？并求出物体作了多少功？

1-2 150克重的炮弹（比热 = 0.7 焦耳/度·克）以200米/秒的速度飞出去，打到导热率非常低的物体上，炮弹能发出多少热呢？

1-3 500瓦的加热器开动1分钟蒸发了27.2克的甲醇，试求1摩尔甲醇的蒸发热是多少？

1-4 试比较金属弹簧以拉伸状态溶解于HCl时和以原始状态溶解于HCl时所发生的热量有什么不同？

1-5 请举出一些进行各种能量交换装置的例子。

第二章 平衡和可逆过程

热力学的研究对象仅仅是平衡状态。对于非平衡状态和达到平衡状态所经历的中间过程，热力学是不适用的。

那么，所谓平衡状态是什么样的状态呢？在学习热力学时，有必要先弄清楚平衡状态这个概念。只有这样，才可能掌握好热力学最重要的基本原理——可逆过程的观点。

首先来了解一下各种各样的平衡现象，并且将它们推广到热力学平衡中去，引入热力学势的概念。

第一节 平 衡

在力学系中的平衡是力的平衡。在图2-1a中，滑轮左边和右边的重物质量相等时，它就保持平衡，静止不动；在图2-1b中，重物向下的力和其反方向（弹簧向上）的力相等时，即保持平衡；而图2-1c则是左右液面所受的压力相等时，才能达到平衡。为了打破这种平衡，图2-1a需要将左边或右边重物的质量增加或减少；图2-1b需要重物的质量变化或将弹簧加热；而图2-1c则只

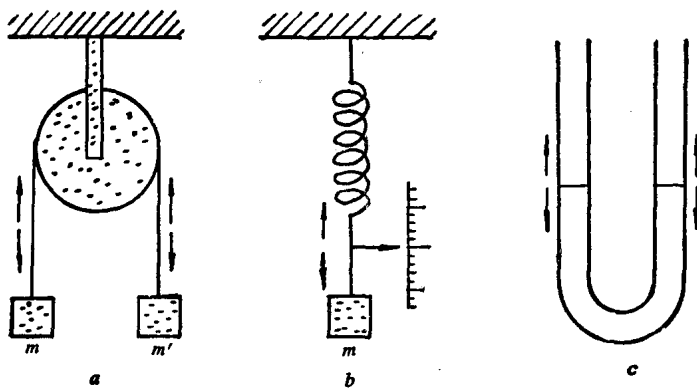


图 2-1 力的平衡

要让左边或右边任何一边的液面所受的压力变化就可以了。这里重要的是滑轮能够在左右两个方向上自由转动，重物 and 液面也能够上下两个方向上自由移动。

下面再研究一下热平衡问题。如图2-2所示，在室温保持不变的情况下，加热金属棒的一端 a ，金属棒另一端 b 的温度，随着时间的延长而上升，直到温度不变为止（图2-2b）。只要是在相同条件下进行加热，温度计的读数就不会发生变化，这种状态是不是平衡状态呢？我们可以来分析一下，若使加热条件变化，

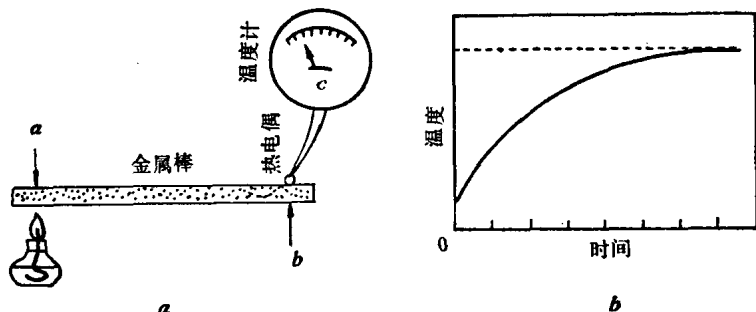


图 2-2 热传导

温度就会发生上升或下降的现象。也就是说 b 点的温度，当加热灯靠近时就上升，离远时就下降。这样一来，由于 b 点的温度在上下两个方向上都可能发生变化，虽然可以想像温度不变的状态就算是平衡状态，而实际上它并不是一个平衡状态。为什么呢？这是因为在图2-2a中，热总是由左向右传递的缘故。在这里，我们可以与前面讲过的弹簧和滑轮的例子作一比较，显然，在这些例子中，重物可以在上下任何一个方向上移动。前例假若是平衡状态，加热条件变化后，热就必须在左右两个方向上传递。

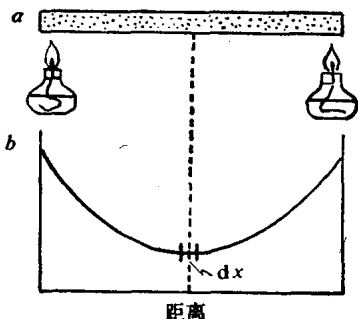


图 2-3 热传导