

实用无机物热力学数据手册

叶大伦·编著

冶金工业出版社

实用无机物热力学数据手册

叶大伦 编著

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店 北京发行所发行

太原印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 35 3/8 字数 946 千字

1981年2月第一版 1981年2月第一次印刷

印数00,001~6,100册

统一书号: 15062·3562 定价 4.30 元

序 言

目前，由于缺乏我国自编的冶金热力学数据手册，我国冶金工作者在研究冶金过程时，为了查找冶金热力学数据仍不得不引用外文版有关图书，如 O. Kubaschewski 的《Metallurgical Thermochemistry》，I. Barin、O. Knacke 的《Thermochemical Properties of Inorganic Substances》，Я.И. Герасимов 等人的《Химическая термодинамика в цветной металлургии》等。近年来，即使是冶金工厂的技术人员，在研究冶金过程时也不满足于一般的条件试验，而力求应用化学热力学和动力学，以节省研究时间和提高研究质量。叶大伦同志基于这种需要，经过几年努力，利用电子计算机，算出了1233种无机物的热化学数据表，并推荐热力学势函数的应用（本书中称为自由焓函数 ϕ_f ）。这无疑将受到广大冶金工作者热烈欢迎，对加速我国四个现代化必将有所助益。

我和叶大伦同志并非素识，仅在本书的编写过程中，数通信件，讨论了一些问题。在本书行将出版之际，编者嘱我写几句以为序言，由于我的冶金热力学知识远不如国内诸前辈，此项任务本不敢当。但在工作中经常应用热力学数据作些计算，每恨计算繁杂费时，今此书出，将给我不少便利。想从事冶金工作的同志类我者甚多，故乐于为之序如上。

曹 荃 江

一九七九·一·十五。

前 言

经典化学热力学在冶金、化学化工以及其他工业部门中的主要应用,是用来研究化学反应的平衡和能量平衡。应用化学热力学的根本特点是用计算所得数值来表征化学平衡的移动方向和能量平衡。除了对某些反应可以用测定原电池电动势的方法来计算自由焓^①外,一般用实验方法直接测定化学平衡以得到平衡常数或自由焓是十分困难的。

物质热化学基本数据 $C_p=f(T)$ 、 ΔH_{298}° 、 S_{298}° 、相变点和相变热等是进行化学热力学计算的主要根据。有了这些由精确的实验研究所测定的数据,虽然能用经典方法整理出反应自由焓、平衡常数和作能量平衡,但因其计算的繁杂费时,仍易使人敬而远之,达不到普遍使用的目的。按某种经过简化而正确的方法整理出便于计算的热力学函数的基本数据,以达到既节省时间,又得到正确结果的目的,这实为推广化学热力学应用的关键所在。

能否找到一种既能正确而简捷地算出某反应在某一温度下的自由焓数值,而又能在一定温度范围内获得自由焓近似计算方程 $\Delta G_T^\circ = A + BT$,还要有利于能量平衡计算的方法呢?经过多年的努力,发现物质自由焓函数法能达到上述目的。

1955年Margrave提出了自由能函数(本书称为自由焓函数)概念^[7];1956年出版了Stull和Sinke计算的92种元素的自由焓函数^[6];再后,在一些热力学专著上出现了若干物质的不完全的 Φ 函数,相对热焓 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ 的数据表,并被称为 Φ 函数法^[5]。本书则称为物质自由焓函数法。

物质自由焓函数法是在经典化学热力学的基础上导出的,在它的导出过程中未作任何近似假设。因此,从理论上来说它是正

① 即吉布斯自由能,吉布斯函数,本书称自由焓,其符号记为 G 。

确的，计算结果也是准确和可靠的。由于积分计算已包括在数据表的算出过程中，应用此法就能把繁杂的经典计算化为四则运算，从而使计算过程简捷化。此外，物质自由焓函数法还能在与准确结果更为接近的情形下导出反应的自由焓近似计算方程中的常数 A 和 B 的数值。在数据表中列有相对热函 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ 一项有利于能量平衡计算。

物质自由焓函数法既有如此多的优点，但是为什么长期以来没有得到实际应用呢？主要的原因是没有与之相配合的众多物质的热力学性质数据表，仅有元素数据表^[6]是不能满足该法需要的。其次，阐明用法也是同样重要的。可以说，任何一种简化计算方法如无相应的数据表与之配合，都不可能具有实用价值。

为物质自由焓函数法编制一套实用数据表是本书的主要内容。所采用的计算编制数据表的方法是根据常温下物质的 $C_p = f(T)$ 、 S_{298}° 、 ΔH_{298}° 以及相变点、相变热，从298K起，每隔100K直至克分子热容方程的最高适用温度或相变点以至相变点以后的最高适用温度为止的区间内计算如下的一组数据： T 、 C_p 、 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ 、 S_T° 、 $-\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}(\Phi_T^\circ)$ 。此项数据表的计算在概论中有

详尽的叙述。有了此项数据表，再配合以用法的阐明，就能使物质自由焓函数法具有实用价值。

如何使用由电子计算机算出的上述数据表是将物质自由焓函数法投入实用所必须加以阐明的另一重要问题。本书以举例方式，根据方法特点以及化学热力学基本原则，就应用计算编制的数据库以解决七个方面的计算提出了方程和步骤，这在概论中也已作了阐述。在概论中还以一个具体反应为例比较了经典计算和物质自由焓函数法计算的结果，两者之间是如此的一致，这就从实用的角度证明物质自由焓函数法是一项准确而简捷的方法。

在继承前人工作的基础上，本书首次使物质自由焓函数法具有了实用价值。然而，由于缺乏经验以及对化学热力学知识缺乏全面而深刻的探讨，书中不足之处，在所难免。诚挚希望读者提出批

评指正意见，以使更臻完善。

在冶金部教育办、昆明工学院院领导的关怀和支持下，本书得以最后完成。在编写过程中，昆明冶金设计院计算站在数据表的电算方面给予了大力协助。院内外很多同志，特别是一些素不相识的同志也给予十分有益的帮助。在本书出版之际，仅表示诚挚的谢意。

编 著 者

一九七九年春，于昆明工学院

本书所用符号

C_p : 物质恒压克分子热容, 卡/开·克分子。

$$C_p = A_1 + A_2 10^{-3} T + A_3 10^5 T^{-2} + A_4 10^{-6} T^2 + A_5 10^8 T^{-3}$$

$H_T^\circ - H_{298}^\circ$: 物质克分子相对热焓, 卡/克分子。

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = B_1 T + B_2 10^{-3} T^2 + B_3 10^5 T^{-1} + B_4 10^{-6} T^3 \\ + B_5 10^8 T^{-2} + B_6$$

S_T° : 物质克分子绝对熵, 卡/开·克分子。

$$S_T^\circ = C_1 \ln T + C_2 10^{-3} T + C_3 10^5 T^{-2} \\ + C_4 10^{-6} T^2 + C_5 10^8 T^{-3} + C_6$$

Φ_T' : 物质克分子自由焓函数, 卡/开·克分子。

$$\Phi_T' = -\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} = -\frac{H_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} + S_T^\circ$$

ΔH_{298}° : 物质在常温下的克分子标准生成热 (千卡/克分子) 或反应在常温下的热效应。数据表中物质标准生成热均以千卡/克分子为单位。

S_{298}° : 物质的克分子标准熵, 卡/开·克分子。

$\Delta \Phi_T'$: 反应自由焓函数。

ΔG_T° : 反应自由焓, 卡或千卡。

T : 热力学温度, K(开)。

T_{tr} 、 T_{sb} 、 T_M 、 T_B : 物质的相变点。顺序为固相转变点、升华点、熔点、沸点 [K(开)]。

ΔH_{tr} 、 ΔH_{sb} 、 ΔH_M 、 ΔH_B : 物质的相变热。顺序为固相转化热, 升华热, 熔化热, 蒸发热, 在数据表中均以卡/克分子为单位, 以便与 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ 的单位相一致。

ΔS_{tr} 、 ΔS_{sb} 、 ΔS_M 、 ΔS_B : 物质的相变熵。顺序为固相转化熵, 升华熵, 熔化熵, 蒸发熵(卡/开·

克分子)。

T_{dp} : 物质的热分解点[K(开)]。

固[固(α), 固(β), ...], 液、气: 在数据表中用以表示物质的相态, 即固相、液相、气相。

A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 : 除 A_1 为常数项外, 余均为物质恒压克分子热容计算公式中各温度项系数。

B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 、 B_5 、 B_6 : 除 B_6 为常数项外, 余均为物质克分子相对热函计算公式中各温度项系数。

C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 : 除 C_6 为常数项外, 余均为物质克分子绝对熵计算公式中各温度项系数。

目 录

序 言

前 言

本书所用符号

概 论	I
一、热力学计算的经典方法	1
1. 应用反应热效应计算	1
2. 应用反应熵和热效应计算	4
二、应用物质自由焓函数计算化学平衡	7
三、物质自由焓函数计算方程的导出	10
四、物质自由焓函数法应用举例	13
1. 反应的可能方向与自由焓近似方程的建立	15
2. 最大产量计算与平衡常数近似方程的建立	23
3. 气相分压计算	25
4. 冶金反应理论温度的计算	26
5. 热平衡计算	27
6. 计算反应热效应	29
7. 熔盐电解理论分解电压的计算	29
无机物热力学性质数据表目	33
无机物热力学性质数据表	45
附录 无机物热力学性质数据表($T, C_p, H_T^\circ - H_{298}^\circ$, S_T°, ϕ_T°)的电算程序〔441B III型机, FORTRAN 语言〕	1118
引用资料	1120

概 论

为了将物质自由焓函数法与经典计算作比较,同时也为了阐明物质自由焓函数法是如何由经典方法导出以及与之相配合的数据表遵循什么途径算出,有必要先从化学热力学的经典计算开始讨论。

一、热力学计算的经典方法

热力学简化计算的方法均由经典方法演变而来。经典计算方法大体上可分为两类:一是应用反应热效应,二是应用反应熵和热效应。其实不论用何种方法,其本质和结果完全相同。

1. 应用反应热效应计算

应用反应热效应计算化学平衡基本上都是使用吉布斯·亥姆荷茨方程或范特·荷甫方程

$$d\left(\frac{\Delta G_r^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta H_r^\circ}{T^2}dT \quad (1)$$

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \quad (2)$$

如果将方程

$$\Delta G_r^\circ = -RT\ln K_p \quad (3)$$

代入(1),就可得到方程(2)。这两个方程实际上是一个方程。以直接计算自由焓为目的,常应用(1);如需直接计算反应平衡常数,则应用(2)。根据方程(3),由 ΔG_r° 可算出 K_p ,反之亦然。选用哪一个方程,并无原则区别。

为了使吉布斯·亥姆荷茨方程(1)成为可以积分的形式,应先求取反应热效应 ΔH_r° 与温度的关系,这就要用基尔戈夫方程

$$d\Delta H_r^\circ = \Delta C_p dT \quad (4)$$

上式中的 ΔC_p 为反应前后的热容差。

物质克分子恒压热容 C_p 随温度变化的规律可近似地用如下
的方程

$$C_p = A_1 + A_2 10^{-3}T + A_3 10^5 T^{-2} + A_4 10^{-6}T^2 + A_5 10^8 T^{-3} \quad (5)$$

来表示。如此，则 ΔC_p 即可写成如下的形式：

$$\begin{aligned} \Delta C_p = & \Delta A_1 + \Delta A_2 10^{-3}T + \Delta A_3 10^5 T^{-2} \\ & + \Delta A_4 10^{-6}T^2 + \Delta A_5 10^8 T^{-3} \end{aligned} \quad (6)$$

以此代入方程(4)，积分，就得到：

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ = & \Delta A_1 T + \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T^2 - \Delta A_3 10^5 T^{-1} \\ & + \frac{1}{3} \Delta A_4 10^{-6} T^3 - \frac{1}{2} \Delta A_5 10^8 T^{-2} + A_6 \end{aligned} \quad (7)$$

若已知反应在25°C的热效应 ΔH_{298}° ，即可移项方程(7)求取积分常数 A_6 ：

$$\begin{aligned} A_6 = & \Delta H_{298}^\circ - \Delta A_1 T - \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T^2 + \Delta A_3 10^5 T^{-1} \\ & - \frac{1}{3} \Delta A_4 10^{-6} T^3 + \frac{1}{2} \Delta A_5 10^8 T^{-2} \end{aligned} \quad (8)$$

以 $T=298\text{K}$ 代入方程(8)，就求出了 A_6 的数值。

以方程(7)代入(1)，积分。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_T^\circ}{T} = & - \int \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2} dT \\ \Delta G_T^\circ = & - \Delta A_1 T \ln T - \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T^2 - \frac{1}{2} \Delta A_3 10^5 T^{-1} \\ & - \frac{1}{6} \Delta A_4 10^{-6} T^3 - \frac{1}{6} \Delta A_5 10^8 T^{-2} + A'_6 T + A_6 \end{aligned} \quad (9)$$

上式中的 A'_6 为吉布斯·亥姆荷茨方程的积分常数，在已知 ΔG_{298}° 时，以 $T=298$ 代入方程(9)，可求得积分常数 A'_6 的值：

$$A'_6 = \frac{\Delta G_{298}^\circ}{T} + \Delta A_1 \ln T + \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T + \frac{1}{2} \Delta A_3 10^5 T^{-1}$$

$$+ \frac{1}{6} \Delta A_4 10^{-6} T^2 + \frac{1}{6} \Delta A_5 10^8 T^{-3} - A_6 T^{-1} \quad (10)$$

方程 (9) 就是应用反应热效应求取反应自由焓的结论式。

如果用吉布斯·亥姆荷茨方程作近似计算，可有两种情况。

A. 假定反应前后，物质的克分子恒压热容差为0，即 $\Delta C_p = 0$ ，由方程 (4)

$$\int_{298}^T d\Delta H_r^\circ = 0, \text{ 即 } \Delta H_r^\circ = \Delta H_{298}^\circ$$

以此代入方程 (1)，就得到

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_{298}^\circ + IT \quad (11)$$

上式中 I 为积分常数，如已知 ΔG_{298}° ， $T = 298$ ，则可得：

$$I = \frac{\Delta G_{298}^\circ - \Delta H_{298}^\circ}{298} = -\Delta S_{298}^\circ$$

这样，就得到第一近似计算方程如下：

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (12)$$

B. 假定反应前后物质的克分子热容差为一常数，则有：

$$\int_{298}^T d\Delta H_r^\circ = \Delta C_p \int_{298}^T dT$$

$$\text{即 } \Delta H_r^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p T - 298 \Delta C_p$$

以此代入方程 (1)，并在 298K 到 TK 间积分，可得到：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_r^\circ}{T} - \frac{\Delta C_{298}^\circ}{298} &= \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{298} - \Delta C_p \ln T + \Delta C_p \ln 298 \\ &\quad - \frac{298 \Delta C_p}{T} + \frac{298 \Delta C_p}{298} \end{aligned}$$

以 $\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298 \Delta S_{298}^\circ$ 代入上式，整理，得到：

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p T - 298 \Delta C_p \\ &\quad - \Delta C_p T \ln T + \Delta C_p T \ln 298 \end{aligned}$$

或

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p T \left(\ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \quad (13)$$

此即为第二近似计算方程。

2. 应用反应熵和热效应计算

用反应熵和热效应计算也就是用方程 (7) 和方程

$$d\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (14)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (15)$$

进行计算。

将方程 (6) 代入方程 (14), 积分, 得到:

$$\begin{aligned} \Delta S_T^\circ = & \Delta A_1 \ln T + \Delta A_2 10^{-3} T - \frac{1}{2} \Delta A_3 10^5 T^{-2} \\ & + \frac{1}{2} \Delta A_4 10^{-6} T^2 - \frac{1}{3} \Delta A_5 10^8 T^{-3} + A_6^\circ \end{aligned} \quad (16)$$

在已知 ΔS_{298}° 时, 用 $T=298$ 代入上式, 可求得 A_6° :

$$\begin{aligned} A_6^\circ = & \Delta S_{298}^\circ - \Delta A_1 \ln T - \Delta A_2 10^{-3} T + \frac{1}{2} \Delta A_3 10^5 T^{-2} \\ & - \frac{1}{2} \Delta A_4 10^{-6} T^2 + \frac{1}{3} \Delta A_5 10^8 T^{-3} \end{aligned} \quad (17)$$

将方程 (7) 和 (16) 代入方程 (15), 整理, 可得到:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ = & -\Delta A_1 T \ln T - \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T^2 - \frac{1}{2} \Delta A_3 10^5 T^{-1} \\ & - \frac{1}{6} \Delta A_4 10^{-6} T^3 - \frac{1}{6} \Delta A_5 10^8 T^{-2} \\ & + (\Delta A_1 - A_6^\circ) T + A_6^\circ \end{aligned} \quad (18)$$

方程 (18) 与方程 (9) 完全相符。可以证明

$$A_6^\circ = \Delta A_1 - A_6^\circ$$

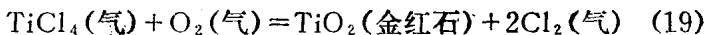
将方程 (10)、(8) 和 (17) 代入上式, 整理, 便得到

$$\frac{\Delta G_{298}^\circ}{T} - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} = -\Delta S_{298}^\circ$$

以 $T=298$ 代入, 上式左右两端相等, 即已证明 $A_6^\circ = \Delta A_1 - A_6^\circ$ 。

可见, 不论用反应热效应还是用反应熵和热效应计算, 结果完全相同。

今以反应



为例进行计算。

根据本书所列物质热力学性质表1042, 734, 1065, 257, 可得:

$$\Delta H_{298}^\circ = -225.80 + 182.40 = -43.40 \text{ 千卡}^\bullet$$

$$\Delta S_{298}^\circ = (2 \times 53.30 + 12.03) - (84.80 + 49.00)$$

$$= -15.17 \text{ 卡/开} \cdot \text{克分子}^\bullet$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -43400 - 298(-15.17) = -38880 \text{ 卡}$$

$$\Delta A_1 = (2 \times 8.82 + 15.02) - (7.16 + 25.61)$$

$$= -0.11$$

$$\Delta A_2 = (2 \times 0.06 + 2.71) - (1.00 + 0.11) = 1.72$$

$$\Delta A_3 = [2(-0.68) - 2.38] - (-0.40 - 2.52)$$

$$= -0.82$$

$$\Delta A_4 = \Delta A_5 = 0$$

$$\Delta C_{p,298} = (2 \times 8.07 + 13.14) - (7.00 + 22.80)$$

$$= -0.52$$

由以上已知数据, 即可根据方程 (8), (10), (17) 算出积分常数 A_6 , A'_6 , A''_6 :

$$A_6 = -43400 - 298(-0.11) - \frac{1}{2} 1.72 \times 10^{-3} (298)^2$$

$$+ (-0.82) \times 10^5 \left(\frac{1}{298} \right) = -43718$$

$$A'_6 = -\frac{38880}{298} + (-0.11) \times 2.303 \lg 298 + \frac{1}{2} 1.72$$

① 根据我国国家标准计量局办公室1977年印发的《国际单位制及使用方法》中表3及表12, 建议热量单位使用焦耳, 不用卡。本书仍沿用卡单位, 换算时按1卡 = 4.1868焦耳 (略值4.18) 进行。

② 根据上述同一文件表1, 本书称热力学温度 T (国际代号为“K”) 为“开尔文”, 中文代号简称“开”, 不再称“度”。同表中称物质数量单位为“摩尔”, 本书仍称“克分子”。

$$\times 10^{-3}(298) + \frac{1}{2}(-0.82) \times 10^5 \left(\frac{1}{298^2} \right)$$

$$-(-43718) \frac{1}{298} = 15.41$$

$$A'_6 = -15.17 - (-0.11) \times 2.303 \lg 298 - 1.72$$

$$\times 10^{-3}(298) + \frac{1}{2}(-0.82) \times 10^5 \left(\frac{1}{298^2} \right) = -15.52$$

在此三个积分常数中，存在着：

$$A'_6 = \Delta A_1 - A'_6$$

$$15.41 = -0.11 - (-15.52)$$

$$15.41 = 15.41$$

把温度项系数和 A_6 ， A'_6 ， A''_6 分别代入方程 (18) 或方程 (9)，方程 (7) 以及方程 (16)，就可以得到反应 (19) 的 ΔG°_T ， ΔH°_T 以及 ΔS°_T 的计算方程：

$$\Delta G^\circ_T = 0.25T \lg T - 0.86 \times 10^{-3}T^2 + 0.41 \times 10^5 T^{-1} + 15.41T - 43718 \quad (20)$$

$$\Delta H^\circ_T = -0.11T + 0.86 \times 10^{-3}T^2 + 0.82 \times 10^5 T^{-1} - 43718 \quad (21)$$

$$\Delta S^\circ_T = -0.25 \lg T + 1.72 \times 10^{-3}T + 0.41 \times 10^5 T^{-2} - 15.52 \quad (22)$$

若按第一近似方程求反应 (19) 的自由焓，就有

$$\Delta G^\circ_T = -43400 + 15.17T \quad (23)$$

方程 (13) 中的反应热容差 ΔC_p ，若用 298K 时反应 (19) 各物质的热容计算，即用 ΔC_{p298} ，则按第二近似方程 (13)，可以得到该反应的

$$\Delta G^\circ_T = -43400 + 15.17T - 0.52T \left(2.30 \lg \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \quad (24)$$

按方程 (20)，(23)，(24) 计算反应 (19) 的自由焓值列于表 I。

表 I 反应(19)的自由焓值

K	298	400	600	800	1000
按 (20)	-38881	-37329	-34297	-31309	-28377
按 (23)	-38880	-37332	-34298	-31264	-28230
差值, 卡	-1	3	1	-45	-147
按 (24)	-38880	-37324	-34237	-31115	-27967
差值, 卡	-1	-5	-60	-194	-410

K	1200	1400	1600	1800	2000
按 (20)	-25507	-22689	-19957	-17280	-14668
按 (23)	-25196	-22162	-19128	-16074	-13060
差值, 卡	-311	-527	-829	-1206	-1608
按 (24)	-24794	-21610	-18405	-15194	-11968
差值, 卡	-713	-1079	-1552	-2086	-2700

由表 I 可见, 第一近似方程 (23) 与准确方程 (20) 所得值的误差最大为 $1608/14668 = 10.96\%$; 第二近似方程 (24) 与准确值的最大误差为 $\frac{2700}{14668} = 18.40\%$ 。在使用近似方程时, 如无

较可靠的常数 ΔC_p 值, 宁肯用第一近似方程 (12)。

二、应用物质自由焓函数计算化学平衡

在前言中已指出, 应用物质自由焓函数法除能准确计算化学平衡和能量平衡外, 还能在远比第一和第二近似计算准确得多的情况下导出反应的自由焓近似计算方程 $\Delta G_T^\circ = A + BT$ 。本书提供了使物质自由焓函数法这一正确而简化的计算方法有投入实际应用的条件, 这就是本书列出的 1233 种物质 (包括元素和化合物) 的热力学性质数据表 (包括物质自由焓函数)。

物质自由焓函数法是在经典计算方法的基础上导出的。作为一种方法需要明确和了解它的导出过程。

由方程 (3) 和 (15) 得到

$$\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -RT \ln K_p \quad (25)$$

或

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta H_r^\circ}{T} + \Delta S_r^\circ$$

作恒等变换, 在上方程右边加减一项 $\frac{\Delta H_{r0}^\circ}{T}$

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta H_r^\circ - \Delta H_{r0}^\circ}{T} + \Delta S_r^\circ - \frac{\Delta H_{r0}^\circ}{T} \quad (26)$$

T_0 代表参考温度, 取出右端前两项

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H_r^\circ - \Delta H_{r0}^\circ}{T} + \Delta S_r^\circ &= \Delta \left(-\frac{H_r^\circ - H_{r0}^\circ}{T} + S_r^\circ \right) \\ &= \Delta \left(-\frac{G_r^\circ - H_{r0}^\circ}{T} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

定义 $\Delta \left(-\frac{G_r^\circ - H_{r0}^\circ}{T} \right)$ 为反应自由焐函数, 标以符号 $\Delta \Phi_r$:

$$\Delta \Phi_r = \Delta \left(-\frac{G_r^\circ - H_{r0}^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta H_r^\circ - \Delta H_{r0}^\circ}{T} + \Delta S_r^\circ \quad (28)$$

对于参与化学反应的任一物质来说, 物质自由焐函数定义为:

$$\Phi_r = -\frac{G_r^\circ - H_{r0}^\circ}{T} = -\frac{H_r^\circ - H_{r0}^\circ}{T} + S_r^\circ \quad (29)$$

上列诸式中参考温度 T_0 可为 0K, 亦可为 298K。诚如 Margrave 所指出的那样⁽⁷⁾, T_0 取为 0K, 气态物质的自由焐函数可由

光谱数据计算, 以 $-\frac{G_r^\circ - H_{r0}^\circ}{T}$ 列表。对于固体和液体, 尚无完整

的理论依据来计算它们的自由焐函数, 若要计算, 还得依靠实验测定结果。因为在绝大多数情况下, 量热测定给出物质在 298K 时的热化学常数, 例如 ΔH_{r298}° , S_{r298}° 等, 所以 T_0 取 298K 更为合

适, 通过计算就可以算出 $-\frac{G_r^\circ - H_{r298}^\circ}{T}$ 值。既然如此, 气体物质

的自由焐函数亦同样由实验测知的 $C_p = f(T)$ 计算, 故参考温度

亦取 298K, 也不应用 $\frac{H_{r298}^\circ - H_{r0}^\circ}{T}$ 把某些气体物质的 $-\frac{G_r^\circ - H_{r0}^\circ}{T}$ 转