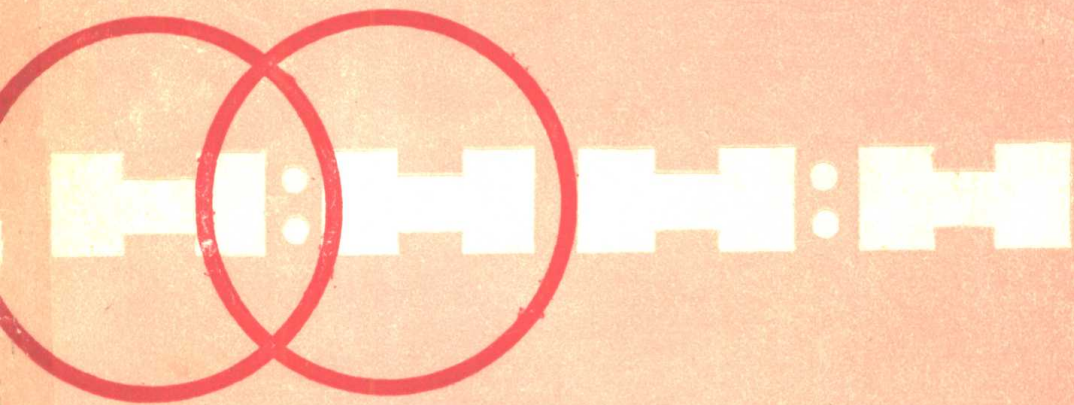




化学热力学计算

● 兰正学 编

● 孙聚昌 审

化学热力学计算

学

孙聚昌 审

陕西科学技术出版社

化学热力学计算

兰正学 编

孙秉昌 审

陕西科学技术出版社出版

(西安北大街131号)

陕西省新华书店发行 汉中地区印刷厂印刷

787×1092毫米 1/32 印张18.625 字数387,000

1986年6月第1版 1986年6月第1次印刷

印数1—4,000

统一书号: 13202·65 定价: 3.90元

编者的话

编者在从事物理化学教学过程中，将化学热力学的基础知识、基本原理和它在化学中的应用做了简要归纳，并收集757题，整理编成《化学热力学计算》。

全书分为十一章，包括气体，热力学第一定律，热化学，热力学第二定律和第三定律，功函、自由能与平衡，溶液的热力学，相平衡，化学平衡，统计热力学初步，可逆电池热力学，表面化学。每章均有：基本要求、基本概念和原理、例题、习题和思考题。

本书选题类型较多，面比较全，由浅入深，适应性强，而且在每一章中对化学热力学的重要原理和公式都作了简要说明和摘要，这为读者阅读例题和习题提供了方便。书中所举的例题都有详细的计算步骤和答案，力求在解题的思路和方法上给读者一些有益的启示。但必须指出：读者应当在理解原理的基础上，自己动手解题，然后和答案对照，这样才有利于提高独立思考和解决问题的能力。

书中有关化学热力学量的符号及其单位，基本上采用SI制，某些计算过程中虽沿用了惯例，但结果换算为SI制的单位。书中涉及的公式较多，对重要者都加了框。

在编写过程中，承蒙西北大学樊北平副教授、王绉副教授、黄道亮讲师，延安大学巩福占副教授和物理化学教研室的老老师多方关心和指导，并提出了很多宝贵意见。后由陕

西省科学技术出版社委托西北大学孙聚昌教授进行了审定。
在修改中，出版社有关同志给了很大支持和帮助。柳林、闵
销田、何云华等同志协助参加了部分习题验证工作。在此一
并致谢。

由于编者水平有限，错误和缺点在所难免，敬请各位读
者批评指正。

本书主要物理量和符号

A	表面积		体积
	频率因子	v	速率
A_0	比表面积	$\bar{v}$	平均速率
a	活度	$\sqrt{\bar{v}^2}$	根均方速率
a_0	范德华常数	v_p	最可几速率
$a_{\pm}$	平均离子活度	W	功
b_0	范德华常数		重量
C	体积摩尔浓度	x	摩尔分数
	比热	C_v	恒容热容
	常数	$\tilde{C}_v$	摩尔恒容热容
C	光速	D	扩散系数
	在角标中表示临界状态	d	比重
$\tilde{C}_p$	摩尔恒压热容		直径
C_p	恒压热容	E	能量
S	熵函数		活化能
S°	标准熵		电动势
T	热力学温度	e	电子或电子电荷
t	时间	F	功函 (即赫姆霍兹函数)
	迁移数		法拉第常数
	摄氏温度 $t/^\circ\text{C}$	ΔF	功函的变化
U	内能	f	自由度
V	电压		逸度

	在角标中表示“生成”		转动惯量
Z	碰撞频率	i	在角标中表示第 i 种
	压缩因子		物质
$\bar{Z}$	物理量 Z 的偏摩尔量	η	热机效率
α	解离度		粘度
	膨胀系数	λ	波长
γ	热容商		离子电导
	活度系数	ν	频率
$\gamma_{\pm}$	平均活度系数		计量系数
Λ	当量电导	π	渗透压
μ	化学势	ρ	密度
$\mu_{J.T}$	焦耳-汤姆逊系数	Φ	相数
ϵ	分子能量		量子效率
φ	电极电位	Ω	热力学几率
Γ	表面超量		微观状态数
G	自由能 (即吉布斯函数)	σ	表面张力
ΔG	自由能变化		上标
ΔG°	标准生成自由能	o	标准状态
g	简并度	*	纯物质
g	气态	K	组分数
H	焓		平衡常数
ΔH	焓变	k	玻兹曼常数
ΔH°	标准生成热	K_{sp}	溶度积
h	普朗克常数	L	电导
I	电流强度	$\bar{L}$	比电导
		$\bar{I}$	平均自由程

l	液态	T_b	沸点
M	分子量	n	摩尔数
m	质量	P	压力
	质量摩尔浓度	Q	热
N	当量浓度		电量
	分子数		配分函数
N_0	阿佛加德罗数	R	通用气体常数
K_p	用活度表示的平衡常数		电阻
K_p	用压力表示的平衡常数	r	半径
K_c	用体积浓度表示的平衡常数		曲率半径
K_x	用摩尔分数表示的平衡常数		在角标中表示对比状态
K_f	摩尔凝固点降低常数	s	固态
	用逸度表示的平衡常数	T_f	凝固点
K_b	摩尔沸点升高常数	Q_r	可逆过程吸的热
		Q_p	恒压热效应
		Q_v	恒容热效应

* * * * *

atm	大气压	J	焦耳
mmHg	毫米汞柱	KJ	千焦耳
bar	巴	Cal	卡
l	升	Kcal	千卡
mol	摩尔	N	牛顿

dyn	达因	kg	公斤
erg	尔格	m	米
TK	热力学温度	cm	厘米
t°C	摄氏温度	V	伏特
g	克	mv	毫伏

目 录

第一章 气 体

基本要求.....	(1)
基本概念和原理.....	(1)
1 理想气体和真实气体.....	(1)
2 气体实验定律.....	(2)
3 理想气体状态方程式.....	(3)
4 道尔顿 (Dalton) 分压定律.....	(5)
5 阿玛盖特 (Amagat) 分体积定律.....	(5)
6 格拉亥姆 (Graham) 气体扩散定律.....	(5)
7 极限密度法 (外推法) 求分子量.....	(6)
8 气体的压力和平均动能.....	(6)
9 麦克斯威 (Maxwell) 速率分布定律.....	(7)
10 气体分子能量分布定律.....	(8)
11 速率的平均值.....	(9)
12 气体分子的碰撞频率.....	(10)
13 平均自由路程.....	(10)
14 气体的粘滞性.....	(11)
15 气体的扩散.....	(11)
16 临界状态和临界常数.....	(11)
17 范德瓦耳 (Van der waals) 方程.....	(12)

18 对比状态方程.....	(12)
19 压缩因子图表法.....	(13)
20 其它气体状态方程式.....	(13)
例题.....	(14)
习题.....	(35)
思考题.....	(39)

第二章 热力学第一定律

基本要求.....	(41)
基本概念和原理.....	(41)
1 热力学体系.....	(41)
2 体系的性质、状态及状态函数.....	(41)
3 过程和途径.....	(42)
4 能量传递的基本形式——热和功.....	(42)
5 热的计算.....	(43)
6 可逆过程与最大功.....	(45)
7 内能和热力学第一定律.....	(45)
8 焓.....	(46)
9 特定条件下体系所做的功.....	(46)
10 C_p 与 C_v 的关系.....	(47)
11 $\tilde{C}_p$ 与 $\tilde{C}_v$ 的比值.....	(48)
12 理想气体绝热过程 $P \cdot V \cdot T$ 的关系——绝热过程方程.....	(48)
13 绝热膨胀功.....	(49)
14 热力学第一定律对理想气体的应用.....	(49)
15 焦耳—汤姆逊(Joule—Thomson)效应.....	(49)

例题.....	(50)
习题.....	(78)
思考题.....	(82)

第三章 热 化 学

基本要求.....	(87)
基本概念和原理.....	(87)
1 热化学和热效应.....	(87)
2 热化学反应方程式.....	(87)
3 恒压反应热与恒容反应热的关系.....	(88)
4 盖斯 (Hess) 定律.....	(89)
5 生成热.....	(90)
6 燃烧热.....	(91)
7 分解热.....	(91)
8 中和热.....	(92)
9 溶解热和稀释热.....	(92)
10 混合热.....	(92)
11 离子生成热.....	(93)
12 自键焓估计反应热.....	(93)
13 反应热与温度的关系——基尔霍夫 (Kirchhoff) 定律.....	(94)
14 绝热反应——非等温反应.....	(94)
例题.....	(95)
习题.....	(120)
思考题.....	(127)

第四章 热力学第二定律和第三定律

基本要求	(129)
基本概念和原理	(129)
1 自发过程和自发过程的共同特征	(129)
2 热力学第二定律	(130)
3 理想气体的卡诺 (Carnot) 循环	(130)
4 热机效率	(131)
5 熵函数	(132)
6 熵增原理和用熵函数判断过程的方向	(133)
7 简单状态变化 (没有相变化和化学变化过程) 的熵变	(133)
8 变温过程中 [当 $C_p = f(T)$] 的熵变	(135)
9 熵与物态的关系——相变过程的熵变	(135)
10 理想气体的混合熵变	(136)
11 恒温可逆条件下, 熵、焓和内能与有关变量的关系	(137)
12 化学变化的熵变	(138)
13 热力学第三定律	(138)
14 标准熵的计算	(138)
15 ΔS 与温度的关系	(140)
16 熵和热力学几率——玻兹曼 (Boltzmann) 公式	(140)
例题	(141)
习题	(166)
思考题	(172)

第五章 功函、自由能与平衡

基本要求.....	(175)
基本概念和原理.....	(175)
1 功函及其物理意义.....	(175)
2 自由能及其物理意义.....	(176)
3 用F和G判断过程的方向.....	(177)
4 U、H、S、F、G的关系.....	(178)
5 ΔG 的特征.....	(178)
6 热力学基本数学关系式.....	(178)
7 对应系数关系和麦克斯威关系式.....	(179)
8 麦克斯威关系式的应用.....	(180)
9 理想气体等温变化中的 ΔF 和 ΔG	(182)
10 相变过程中的 ΔF 和 ΔG	(182)
11 范特荷夫 (Van't Hoff) 等温方程.....	(183)
12 化学反应中的 ΔG	(184)
13 化合物的标准生成自由能.....	(184)
14 ΔG 与温度的关系.....	(185)
15 自由能与压力的关系.....	(187)
16 克拉贝龙 (Clapeyron) 方程.....	(187)
17 克拉贝龙——克劳修斯 (Clapeyron- Clausius) 方程.....	(188)
18 楚卢顿 (Tröuton) 规则和开斯夏柯斯基 (Kistiakowsky) 规则.....	(189)
例题.....	(190)
习题.....	(217)

思考题.....(223)

物理化学讲义 下册 康天祥

第六章 溶液的热力学

基本要求.....(226)

基本概念和原理.....(226)

(1) 1 偏摩尔数量及其物理意义.....(226)

(2) 2 偏摩尔数量的集合公式.....(228)

(3) 3 吉布斯——杜亥姆 (Gibbs-Duhem)

.....公式(229)

(4) 4 偏摩尔数量的求法.....(229)

(5) 5 化学势.....(230)

(6) 6 化学势与相变过程.....(231)

(7) 7 化学势与化学变化.....(231)

(8) 8 化学势与压力的关系.....(232)

(9) 9 化学势与温度的关系.....(232)

(10) 10 理想气体的化学势公式.....(233)

(11) 11 实际气体的化学势公式.....(233)

(12) 12 逸度系数 (γ) 的求法.....(234)

(13) 13 拉乌尔 (Raoult) 定律.....(236)

(14) 14 亨利 (Henry) 定律.....(236)

15 理想溶液及其通性.....(236)

(16) 16 理想溶液中各组分的化学势.....(237)

17 稀溶液的化学势.....(237)

18 非理想溶液的化学势.....(238)

19 稀溶液的依数性质.....(238)

(20) 20 活度的测定方法.....(240)

21 溶质在两互不相溶液相中的分配——分配定律.....	(241)
22 多相体系平衡的一般条件.....	(241)
例题.....	(242)
习题.....	(269)
思考题.....	(274)

第七章 相 平 衡

基本要求.....	(276)
基本概念和原理.....	(276)
1 相.....	(276)
2 相变过程和相平衡.....	(277)
3 组分数.....	(277)
4 自由度.....	(277)
5 相律的推导.....	(277)
6 单组分体系.....	(279)
7 二组分体系.....	(279)
8 完全互溶的二组分体系——理想溶液的	
9 P—x图及 T—x图.....	(279)
10 柯诺华洛夫——吉布斯 (Конвалов- Gibbs) 法则.....	(280)
11 非理想二组分体系的P—x图	(281)
12 杜亥姆——马居尔 (Duhem-Margules) 公式.....	(282)
具有最高点和最低点及无高低沸点的二 组分体系T—x图的分析	(283)

13	部分互溶双液体体系杠杆规则	(284)
14	完全不溶双液体体系	(284)
15	热分析法和具有低共熔混合物相图	(285)
16	形成化合物的二组分固液体体系	(286)
17	三组分体系	(286)
	例题	(287)
	习题	(318)
	思考题	(327)

第八章 化学平衡

	基本要求	(329)
	基本概念和原理	(329)
1	化学平衡	(329)
2	平衡常数的定义	(330)
3	气体反应的平衡常数	(330)
4	K_p 、 K_c 、 K_x 与 K_n 及其相互间的关系	(331)
5	液相反应的平衡常数	(333)
6	气体与纯液体或纯固体之间反应的平衡常数	(333)
7	气体与凝聚相溶液之间反应的平衡常数	(333)
8	范特荷夫等温方程式	(334)
9	最大产率和平衡转化率的计算	(335)
10	由化学反应的 ΔG° 计算平衡常数	(335)
11	各类反应平衡常数计算的具体步骤	(336)
12	平衡常数与温度的关系	(337)
13	勒夏脱列(Le Chatelier)原理	(338)