

相平衡、 化学平衡和 热力学

唐有祺



科学出版社

相平衡、化学平衡和热力学

唐 有 祺

科 学 出 版 社

1984

内 容 简 介

本书主要介绍相变和化学反应原理，通过它们涉及的热功转化规律逐步展示热力学的基本内容，并进而阐述相平衡和化学平衡的原理及其在生产实践和科学实验中的应用。前三章应用动态平衡观点分析相变过程，并总结平衡规律。四、五两章是从分析热功转化规律发展到掌握热力学函数，集中交待热力学中最为基本的内容。六、七两章分别为上述热力学基础的应用和提高。

对于广大化学和化工工作者，本书可以用作学习相平衡、化学平衡和热力学的入门书。

相平衡、化学平衡和热力学

唐 有 祺

责任编辑 王丽云

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 3 月 第 一 版 开本：850×1168 1/32

1984 年 3 月 第一次印刷 印张：8 1/2

插页：1—4,700 插页：精 2

印数：平 1—6,000 字数：222,000

统一书号：13031·2475

本社书号：3401·13—4

定 价：布脊精装 2.30 元
压膜平装 1.85 元

绪 论

在化学的生产实践和科学实验中,我们经常要参加的一种实践,就是变革物料中分子之间和分子内部原子之间的结合状态。前者称为相变过程,后者称为化学反应。

关于相变过程和化学反应在一定条件下进行的趋向和限度的理论,称为相平衡和化学平衡理论。这个理论的源泉是生产实践和科学实验中变革分子和原子结合状态的实践,它又转过来为新的实践服务,不断克服实践中的盲目性,并充分发挥认识的能动作用。

相平衡和化学平衡实际上都涉及热功转化的规律性以及由此发展起来的热力学,从而既有可能、也有必要把它们往热力学高处提。

本书的内容大体上可以分成三个较大的部分:

前三章应用动态平衡观点分析一些典型的相变过程,总结出一系列有关相平衡的规律,并指明了相平衡理论联系实际的主要渠道。

四、五两章是从分析热功转化规律发展到掌握热力学函数,比较集中地交待了热力学中最基本的内容。

六、七两章是上述热力学基础的应用和提高。第六章结合石油化学的实际,交待了怎样应用热力学函数表来分析化学反应的平衡问题。第七章中的化学热力学概论是对前面热力学基础的扩大和提高。

这三个部分内容的安排既是从认识论出发来考虑的,也反映了它们在学习和应用中轻重缓急的不同情况。

目 录

绪论	v
第一章 液体的蒸气压	1
§ 1. 相平衡和分压定律	1
1-1. 组分、相和相平衡	1
1-2. 气体组分的分压和分压定律	3
思考题和习题	4
§ 2. 液体的蒸气压及其指数定律	5
2-1. 蒸气压数据	6
2-2. 蒸气压的指数定律	8
2-3. 蒸气压的 $\log p - \frac{1}{T}$ 图	9
2-4. 正常液体克分子蒸发热公式	11
思考题和习题	13
第二章 二元溶液的相平衡	19
§ 3. 二元溶液的相图	19
3-1. 溶液的平衡温度和蒸气组成	20
3-2. 溶液的相平衡数据	21
3-3. 相图	22
3-4. 部分蒸发和部分凝结	24
3-5. 二元溶液的 $y-x$ 图	25
思考题和习题	26
§ 4. 溶液的蒸气分压定律	32
4-1. 蒸气分压定律公式	32
4-2. 溶液相平衡数据的推算	33
4-3. 多元溶液的蒸气分压定律公式	34
4-4. 理想溶液模型	35
4-5. 溶剂蒸气压降低定律和气体溶度定律	36

4-6. 相对挥发度	37
思考题和习题	39
§ 5. 二元溶液的各种类型及其特点	43
5-1. 溶液相图的四种类型	43
5-2. 共沸和分层现象的实质	46
思考题和习题	48
第三章 相平衡概论	53
§ 6. 关于相平衡规律的总结	53
6-1. 相平衡定律	53
6-2. 相律	54
6-3. 相平衡的质量作用定律	55
6-4. 达成相平衡的速度和传质过程	56
思考题和习题	57
§ 7. 相平衡理论联系实际的主要渠道	64
7-1. 组分的分离和提纯	64
7-2. 相组成的分析和控制	66
思考题和习题	72
第四章 热功转化规律	76
§ 8. 热功当量和热力学第一定律公式	76
8-1. 热功当量	77
8-2. 气体的等温膨胀过程及其可逆性	78
8-3. 气体的绝热膨胀过程	82
8-4. 热力学第一定律公式	83
8-5. 液体的等温蒸发过程	86
8-6. 热化学定律	87
思考题和习题	89
§ 9. 循环过程和热力学第二定律公式	94
9-1. 等温循环和有关的规律性	95
9-2. 非等温循环和第二定律公式	98
9-3. 卡诺 (Carnot) 循环和克劳修斯 (Clausius) 不等式	103
思考题和习题	106

第五章 热力学函数	110
§ 10. 熵	110
10-1. 熵的定义	111
10-2. 熵是状态函数的论证	114
10-3. 熵增加原理	117
思考题和习题	120
§ 11. 自由能和自由焓	125
11-1. 自由能和自由焓减少原理及其与熵增加原理的关系	126
11-2. 热力学函数的微分式	129
11-3. 气体的部分克分子自由焓定律和克分子自由焓等温公式	134
11-4. 化学平衡的等温公式	136
11-5. 温度和压力对化学平衡的影响	138
11-6. 非体积膨胀功	141
思考题和习题	144
第六章 气相反应的化学平衡	152
§ 12. 反应热和平衡常数的计算	152
12-1. 石油化学组分及其生成反应	152
12-2. 标准生成焓和生成自由焓函数	153
12-3. 非生成反应及其反应热和平衡常数公式	155
12-4. 反应热的计算实例	156
12-5. 平衡常数的计算实例	158
思考题和习题	163
§ 13. 石油化学反应的热力学分析实例	165
13-1. 苯加氢制环己烷	166
13-2. 乙苯脱氢制取苯乙烯	169
13-3. 从甲醇制取甲醛	171
思考题和习题	179
第七章 化学热力学概论	182
§ 14. 热力学第三定律	182

14-1. 热力学第一和第二定律的回顾	182
14-2. 热力学第三定律	184
思考题和习题	189
§ 15. 化学势和偏克分子数量	191
15-1. 偏克分子数量的定义和三个重要公式	192
15-2. 化学势及其重要意义	194
15-3. 化学势等式和相律	195
15-4. 化学平衡的化学势等式	197
15-5. 化学势与热力学函数的全微分公式	198
15-6. 其他热力学函数的偏克分子数量	199
15-7. 气体中组分的化学势等温公式	200
15-8. 溶液中组分的化学势等温公式	201
思考题和习题	202
§ 16. 气体的热力学	205
16-1. 热力学状态方程	205
16-2. 多孔塞实验和焦耳-汤姆孙效应	206
16-3. 等压和等体热容之间的关系	208
16-4. 气体不完全性的修正	209
16-5. 逸度	211
思考题和习题	213
§ 17. 溶液的热力学	221
17-1. 理想溶液	222
17-2. 稀溶液的依数性	225
17-3. 吉布斯-杜亥姆方程及其应用	228
17-4. 活度和活度系数	235
思考题和习题	239
附录一 常数表	249
附录二 石油化学组分的热力学函数表	250

第一章 液体的蒸气压

相平衡的原理可以从液体的蒸气压谈起。

为了说明什么叫相平衡，首先要弄清楚什么是相和组分。而且还一定会涉及气体组分的分压和分压定律。

然后，我们将交待几种有代表性的液体的蒸气压数据，并揭示其中的规律性。

§ 1. 相平衡和分压定律

不懂得什么是组分和相，就不可能弄清楚什么叫相平衡，因为只有当组分跨越不同的相时才有所谓相平衡。

1-1. 组分、相和相平衡

“组分”代表一种分子。例如水是一种组分，苯也是一种组分，等等。

“相”指的是另外一回事。例如水和水蒸气，要说组分，都是由同一种水分子组成的，但水和水蒸气相互之间存在着截然可分的界面，而且确实也不是同一种东西，这样就形成了两个“相”，其中水是液相，水蒸气是气相，而它们一起构成了一个单组分的二相物系，也称为单元二相物系。

又如苯和甲苯的溶液是一个二组分的液相。从这个溶液中也蒸发出苯蒸气和甲苯蒸气，它们组成一个二组分的气相。这样，苯和甲苯组成的液相和气相形成一个二组分的二相物系或二元二相物系。在精馏实践中我们遇到的一般就是二组分或多组分的气相和液相形成的二元或多元二相物系。

那么，什么叫“相平衡”呢？

在一个气相和液相形成的二相物系中，每一个组分或每一种分子总有一部分在不断从液相转入气相，而还有一部分则在不断从气相转入液相。蒸发和凝结是两种相反的过程，也代表两种相反的趋向。在一定条件下往往只有一种趋向占优势，但当过程按照这一种趋向进行到一定程度后，这两种趋向就会显得势均力敌，这时在每个时刻从液相转入气相的分子数，正好等于从气相转入液相的分子数，我们就说在这个物系中达成了气-液相平衡。

我们说一个液体在蒸发，一般是指在每个时刻从液相转入气相的分子数超过了从气相转入液相的分子数，从而蒸发的趋向占了优势。说一个蒸气在凝结，也要这样从分子运动的观点来认识。

我们可以举水和水蒸气的二相物系为例。水会蒸发为水蒸气，水蒸气也会凝结为水，但究竟在什么情况下前一个趋向会占优势，即水会蒸发成水蒸气，而又在什么情况下水蒸气又会凝结成水？

对这样的问题，首先要看这个物系是在什么温度下。现在不妨以 20°C 的情况为例，说明水的气-液相平衡问题。事实证明，在 20°C ，当水面上的空间中水蒸气的压力还不到 17.54 毫米汞柱时，水就会蒸发成水蒸气，一直到水面上空间中的水蒸气压力达到 17.54 毫米汞柱后为止。这样的水蒸气压力称为水在 20°C 的饱和蒸气压或平衡蒸气压。反过来，如果在 20°C 水蒸气的压力超过 17.54 毫米汞柱时，水蒸气就会凝结成水，一直到水的蒸气压降到饱和蒸气压而后止。因此，在 20°C 水和压力为 17.54 毫米汞柱的水蒸气达成了气-液相平衡。这个平衡蒸气压是衡量水和水蒸气在 20°C 能不能和有没有达成气-液相平衡的标志性参量。水的平衡蒸气压 p 决定于温度 $t^{\circ}\text{C}$ ，从而是温度的函数，即 $p = p(t)$ 。只要掌握了这样的参量，我们就可以判断在某一情况下究竟是水会蒸发呢，还是水蒸气会凝结，而且还可以推测，如果给予这样的过程以充分的时间和机会的话，水的蒸发过程或水蒸气的凝结过程究竟又会进行到怎样的限度。

1-2. 气体组分的分压和分压定律

一般水面上的空间中是空气。这样，水的蒸气压是水蒸气在气相中的所谓“分压”。分压的概念很重要。在二元气-液相平衡问题中，我们更难离开分压这个概念了。

现在我们要在复习气体状态方程的基础上交待一下分压和有关的定律。

气体的状态方程为

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT = \frac{N}{\tilde{N}} RT$$

式中 R 为气体通用常数，

$$R = 0.08205 \text{ 大气压} \cdot \text{升} \cdot \text{克分子}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}$$

如果我们仔细考查一下这个方程，就会发现两个值得注意的问题。第一，气体的压力、体积和温度之间存在着一个普遍适用的关系，它只取决于分子的数目，而与分子的种类无关。其次，在这个方程中温度 T 必须采用绝对温标，而在生产实践中常用的摄氏温标 $t^{\circ}\text{C}$ 在这里必须转换成绝对温标。这两个问题实际上是联系在一起的。为了回答这些问题，我们需要用分子运动理论来阐述气体状态方程的实质。

气体中分子的运动所取的主要形式是平动。平动是分子整体所进行的直线运动。这种运动形式代表气态分子的运动特征。在平动分子所组成的气体中，分子间的距离很大，凝聚力并不起什么作用，分子之间几乎是完全独立的。气体对容器的壁所表现的压力是平动分子撞击器壁的结果。当容器的体积一定时，气体中分子越多和它们的平均平动能越大，它们撞击器壁所表现的压力也就越大。一克分子气体的总平动能为 $\frac{3}{2} RT$ ，显然与绝对温度 T 成正比，而与分子的种类无关。当气体的绝对温度一定时，气体的体积越大，单位时间内平动分子撞击器壁的次数就相应地减少，从而压力也就随着减小。这就是气体状态方程的实质。

现在可以交待气体中各个组分的分压问题了。

现在考虑气体中含有组分 A, B, ..., 它们的分子都在撞击器壁, 从而对气体总压力 p 都有贡献, 这些贡献称为它们的分压 $p_A, p_B, \dots$ 。那么, 怎样才能得出每个组分的分压呢?

根据前面对气体状态方程实质的分析, 压力是气体中平动分子撞击器壁的结果, 而气体中的各个分子又几乎是完全独立的, 从而各个组分的分压完全可以认为每个组分单独存在于容器中所表现的压力。

根据这个道理, 我们可以利用气体状态方程将组分 A, B, ... 的分压 $p_A, p_B, \dots$ 得出如下:

$$p_A = n_A RT/V, \quad p_B = n_B RT/V, \quad \dots$$

式中 V 为整个气体所占的体积, 而 $n_A, n_B, \dots$ 为组分 A, B, ... 在气体中的克分子数。气体的总压力显然应该等于各个组分的分压的总和, 即

$$p = p_A + p_B + \dots = (n_A + n_B + \dots) RT/V$$

这样, 我们可以得出表述分压定律的公式如下:

$$p_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} \right) p = y_A p$$

$$p_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B + \dots} \right) p = y_B p$$

.....

式中 $y_A, y_B, \dots$ 称为组分 A, B, ... 在气体中的分子分数。从这个公式可以看到, 气体的压力是按照其中各个组分的分子数摊给它们, 成为它们的分压的。这个规律称为气体的分压定律。

思考题和习题

1.1. 请举例说明相、组分和物系等概念。一个物系中为什么只能有一个气相? 液相和固相有没有这样的限制? 请举例说明。

1.2. 物系中每一种物理性质相同的均匀的组成部分称为相。请用这个定义检验上面关于相所举的实例。

1.3. 什么叫相平衡? 请举气-液相平衡的实例来说明。为什么说, 只当有组分跨越不同的相时才有可能所谓相平衡? 蒸气和液体达成相平衡后, 蒸气和液体中分子是不是就不进行凝结和蒸发过程了? 那么, 达成平衡后这两种相反的过程又是在什么情况下进行的?

1.4. 什么叫液体的饱和蒸气压或平衡蒸气压? 请以水在 20°C 的饱和蒸气压为 17.54 毫米汞柱为例说明这个问题。

1.5. 请验证, 一克分子气体在标准状况下的体积为 22.4 升。

1.6. 为什么当气体的温度较高和压力较低时, 其状态方程 $pV = nRT$ 特别适用? 怎样的气体叫理想气体?

1.7. 气体的压力是怎样产生的? 什么叫气体中各个组分的分压和分子分数? 什么叫气体的分压定律?

1.8. 请说明气体组分的体积百分数和分子百分数是一回事。现在若将 2 升 O_2 和 8 升 N_2 在同一温度和压力下混合在一起, 请问这个气体中 O_2 和 N_2 的体积百分数和分子百分数各为多少? 再问在这样的气体中每 $\tilde{N}$ 个分子 ($\tilde{N} = 6.023 \times 10^{23}$) 的质量为多少克? 这样的气体中分子的平均分子量有多大? 一克这样的气体在标准状况下占多少体积?

提示: 平均分子量 $\bar{M} = 32 \times 0.2 + 28 \times 0.8 = 28.8$, 即气体中每 $\tilde{N}$ 个分子的质量为 28.8 克。一克气体在标准状况下所占体积为 $22.4/\bar{M}$ 升。

1.9. 在 20°C 将空气 1 升徐徐通入水中, 务使空气泡和水有充分机会达成气-液相平衡, 然后让它逸出水面到大气, 请计算空气带走的水蒸气有多少克。

$$\text{提示: 空气的克分子数 } n_B = \frac{1}{22.4} \times \frac{273}{293} = 0.042$$

$$\text{带走的水蒸气的克分子数 } n_A = n_B \times \frac{17.54}{760 - 17.54} = 0.00098$$

$$\text{带走的水蒸气的质量 } m_A = n_A M_A = 0.00099 \times 18 \Rightarrow 0.0177 \text{ 克。}$$

§ 2. 液体的蒸气压及其指数定律

只要哪里有液体, 哪里就有蒸气压的问题。液体的蒸气压一般都有随温度急剧上升的特点。因此, 我们若与液体打交道, 蒸气压数据以及有关的指数定律都会很有指导意义。

其实,气体在温度较低和压力较大时一般都能成为液体,反过来,液体也都能变成气体。我们将着重探讨这些变化的本质以及有关的规律。

2-1. 蒸气压数据

任何液体在一定温度下都有一个平衡蒸气压或饱和蒸气压。

如果在与这个液体接触的蒸气或气体中,它的蒸气压或分压还没有达到这样的平衡蒸气压时,它就会继续蒸发出蒸气来提高它的蒸气压或分压,直到达到平衡蒸气压为止。反过来如果这个液体的蒸气压或分压已经超过了平衡蒸气压时,它的蒸气就会凝结,从而来降低蒸气压或分压,直至达到气-液相平衡为止。

液体的平衡蒸气压是由温度决定的,一般与液体的量和容器的大小无关。

表 2.1 中给出几种有代表性的液体的平衡蒸气压数据。

表 2.1 几种液体的平衡蒸气压数据

(单位为毫米汞柱)

温度 $t(^{\circ}\text{C})$	水	乙醇	正庚烷	苯	甲苯
0	4.58	12.2	11.45	...	6.9
10	9.21	23.6	20.5	44.75	13.0
20	17.54	43.9	35.5	74.8	22.3
30	31.82	78.8	58.35	118.4	36.7
40	55.32	135.3	92.05	181.5	59.1
50	92.51	222.2	140.9	268.7	92.6
60	149.4	352.7	208.9	388.0	139.5
70	233.7	542.5	302.3	542.0	202.4
80	355.1	812.6	426.6	748	289.7
90	525.8	1187	588.8	1013	404.6
100	760	1690	795.2	1335	557.2

我们都知道,水的沸点为 100°C ,这时它的平衡蒸气压正好为 760 毫米汞柱,即 1 个大气压。

液体的沸点一般都指它的平衡蒸气压达到 1 个大气压时的温度,因为在这个温度下,液体就可以在大气压下沸腾。

我们也可以从上面的数据中得出苯和乙醇等的沸点。

当一个气体中所含水蒸气的分压为 17.54 毫米汞柱时,如再把这个气体的温度降到 20°C 以下,就会有水滴凝结出来,我们就说,这个气体的露点为 20°C 。难凝气体中水蒸气的分压越低,即含水量越小,露点也越低。

图 2.1 中示出一个测定液体蒸气压的装置。

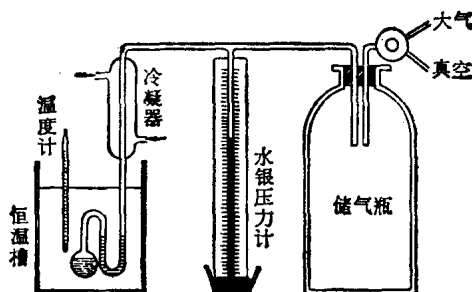


图 2.1 一个测定液体蒸气压的装置

测定时先将液体装在恒温槽中的圆底瓶和与它相连的 U 形管中, U 形管的出口先通过一个冷凝器, 并再同一个压力计和储气瓶连通。储气瓶中的压力可以用一个与大气和真空相连的三通开关来调节, 并在压力计上读出其中的压力。

如果我们要测定这个液体在温度 $t^{\circ}\text{C}$ 的平衡蒸气压, 可将恒温槽的温度调节到 $t^{\circ}\text{C}$ 。经过一定时间后, 比较一下 U 形管两边液面的高度, 然后调节储气瓶中的压力, 务使 U 形管两边液面拉平, 而且经过较长时间后两边液面高度如能仍然一致, 这时压力计上指出的压力, 亦即储气瓶中的压力, 就是这个液体在 $t^{\circ}\text{C}$ 下的平衡蒸气压。

U 形管出口的冷凝器是防止蒸气逸失的。

液体的饱和蒸气压也可以用所谓动态法测定。

这个方法的原理是在一定温度和压力下, 将一定体积的干空

气作为载气，徐徐通过一个要测定其平衡气压的液体，然后再从这样被空气通过后的液体所失的重量，推算它在这个温度下的平衡蒸气压。

例如我们可以在 15°C 和一大气压下将 200 毫升干空气徐徐通入二硫化碳液体中，通气前后称量二硫化碳液体，得出失重为 3.011 克。根据这个实验和所得数据可以算出二硫化碳在 15°C 的饱和蒸气压为 242 毫米汞柱。

液体饱和蒸气压数据应用极广。

2.2. 蒸气压的指数定律

现在我们已经明确，任何液体在一定温度下都有一个确定的平衡蒸气压，而且这个平衡蒸气压取决于温度，它是温度的函数，即

$$p = p(t)$$

下面我们要进一步揭示，液体的平衡蒸气压是怎样随着温度递变的，这里面有没有什么规律性。

为了简便，以后可以把饱和蒸气压或平衡蒸气压简称为蒸气压。

从前面给出的蒸气压数据可见，水的蒸气压是随温度的上升而急剧上升的。在室温下，温度每升高 10°C ，水的蒸气压几乎是成倍地递增的。其它液体的蒸气压也是随温度急剧上升的。在沸点附近，普通有机物液体的蒸气压，在温度升高 10°C 时上升 30—50%。因此，归纳起来，各种液体的蒸气压是按照指数规律随温度的上升而激增的。

不论在蒸馏或其他生产实践中，液体的蒸气压随温度递变的规律很重要。我们应该在这里把这样的规律归纳和总结出来。但在归纳之前，先要分析一下气-液二相之间进行的蒸发和凝结过程的实质。

分子所以能在液相和气相之间互相转化，并在一定条件下达成平衡，根据在于组成这两个相的分子都是相同的，而且它们还同

时兼具两种矛盾着的趋向。一方面是分子之间互相吸引和凝聚的趋向，而与此对立的是分子进行热运动的趋向。前一种趋向是分子从气相转入液相，亦即蒸气凝结的推动力，而后一种趋向是分子从液相转入气相，亦即液体蒸发的动力。这两种趋向的消长都要受到一系列因素的影响。

一个液体，其中分子之间的凝聚力越强，克分子蒸发热 $\tilde{H}_{\text{蒸发}}$ 也就越大。因此，液体的克分子蒸发热 $\tilde{H}_{\text{蒸发}}$ 是能影响这两种趋向消长的一个重要因素。一方面，当蒸气压 p 上升，即单位体积蒸气中的分子数增多时，蒸气凝结的势头就会增大。而从另一方面来说，温度直接代表分子进行热运动的趋向。液体中分子要能逸出液面，需要具备很大的动能，而在液态分子中能具备这个能量的只是很小一部分，而更进一步的分析指明，这部分分子的数目当与指数因子 $e^{-\tilde{H}_{\text{蒸发}}/RT}$ 成正比。这样，当温度升高时，液体中能逸出液面的那一部分分子就按这个指数因子急剧增多，从而就可以与一个蒸气压高得多或单位体积中分子多得多的蒸气所表现的凝结趋向相抗衡。因此，当液体与它的蒸气达成气-液相平衡时，蒸气压所代表的蒸气凝结的倾向，应与指数因子

$$e^{-\tilde{H}_{\text{蒸发}}/RT}$$

所代表的液体蒸发的倾向势均力敌。

这说明，液体的蒸气压当与指数因子 $e^{-\tilde{H}_{\text{蒸发}}/RT}$ 成正比。

实际上，如果对各种液体的平衡蒸气压随温度递变的情况进行分析和总结时，我们可以归纳出下列关系式：

$$p(T) = Z e^{-\tilde{H}_{\text{蒸发}}/RT}$$

式中 p , T 和 $\tilde{H}_{\text{蒸发}}$ 的意义已经明确， Z 为比例因子，又称指数前因子，而在这里通用气体常数 $R = 1.987 \text{ 卡} \cdot \text{克分子}^{-1} \cdot \text{度}^{-1}$ ，因为液体的克分子蒸发热 $\tilde{H}_{\text{蒸发}}$ 一般采用卡·克分子⁻¹为单位。这个关系式代表的规律称为液体蒸气压的指数定律。

2-3. 蒸气压的 $\log p - \frac{1}{T}$ 图

现在我们要利用水的蒸气压数据来例证上述关系式。