

无机热化学数据库

许志宏 王乐珊 编著

2.3

科学出版社

无机热化学数据库

许志宏 王乐珊 编著

科学出版社

1987

内 容 简 介

无机热化学数据库的建立是一项与生产实践紧密相关的应用基础科研工作。本书主要介绍我国第一个无机热化学数据库(ITDB)的结构、14种功能、具体计算方程、程序使用说明及应用实例。该项工作荣获1982年中国科学院科研成果二等奖。该库是作者及其所在化工冶金研究所的同事们于国产TQ-16计算机上建成的,现也能在VAX-11/780机和IBM-PC/XT机上运行。同时可用人机对话方式进行,用户无需自编主调程序。为使本书成为有关专业更为实用的工具书,首先简述了热化学和化学热力学的基本概念,并扼要叙述了与该数据库紧密相关的水溶液体系热力学、状态方程、多相多组分体系化学平衡、优势区相图、无机物热物性推算等内容,以及工业上经常遇到的和最新发展起来的基本定量理论概念。读者参照本书,即可使用该数据库及有关程序系统和数据,以快速而准确的运算代替手工的粗略计算。每章附有直至最近的文献目录。书末附有1800个以上无机物的热物性方程系数及用户指南。可供化学、化工、冶金、材料科学、原子能、半导体、地球化学等专业的科研、生产、设计工作者和高等院校师生参考。

无机热化学数据库

许志宏 王乐珊 编著
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

*

1987年9月第一版 开本:787×1092 1/16
1987年9月第一次印刷 印张:20 1/2
邮发:0001—3.100 字数:474,000

统一书号:13031·3660

本社书号:4754·13—4

定价:5.30元

序 言

无机热化学数据库 (ITDB) 是中国科学院化学数据库建库计划的一个组成部分。它经历了三个阶段: 准备阶段 (1978)、建库阶段 (1978~1980) 和试运转考核阶段 (1980~1982)。于 1982 年 5 月提交化学部召开的全国第二次化学数据库会议审查, 经同行评议后作出了鉴定*。至此, 初步具备了对国内进行服务的可能。

化学数据库是涉及化学各学科领域中数据的广义集合的概念, 是一项与实践紧密联系着的基础科研工作。它的基本功能都是针对从实践需要出发提出来的课题的。通过数据库中的数据和程序可以满足各行各业对化学数据以及数据加工的要求, 减轻大量重复的科学计算的劳动, 使过去许多不可能做到的事情, 可以在短时间内 (几秒) 由机器来完成。虽然它的出现还不过十年的历史, 但是其已经显示的作用及发展的趋势却是不可估量的。

化学数据库是一种科学类型的数据库。它与目前应用最广的管理型数据库有很大差别。科学类型数据库最主要的特征是不仅存贮有大量数据, 更重要的是它备有针对各门学科领域的程序系统。通过它, 可以将存贮的大量科学数据进行各种类型的加工计算, 达到充分说明实际问题的目的。

科学类型的数据库, 其中包括本书介绍的无机热化学数据库, 都具有各自的特点, 不会是规格完全一致的统一体, 也不会是一个无所不包的总库。通过一段实践, 我们认为今后科学类型数据库的发展, 必定是各行业根据自己专业需要采取不同形式的联合, 逐步发展建立起各个分支学科的专用数据库, 这些库的集合将是分布式的相互联系又相互独立的信息系统。认识这种必然性, 加以组织引导, 尽可能互相配合, 避免重复, 可以加快发展的速度。

无机热化学数据库是刚诞生的新生事物, 作为科学类型数据库中的一个组成部分, 类似于微小的液滴, 并且还不够完备, 而有待努力扩展其功能。我们相信, 不需很久, 各种不同化学类型的数据库的这种微小液滴将会汇集成浩瀚的化学科学信息的海洋, 形成一门新兴的应用计算技术的化学学科和广泛的化学数据库系统。因此可以说, 今天建立的无机热化学数据库, 将是我们向化学数据库全面进军的前奏。

本书介绍的内容略宽于 ITDB 的范围, 还包括一些密切相关的部分, 如: 水溶液体系热力学、状态方程、物性推算等, 但这些部分的程序系统将在成熟后另行发表。

ITDB 数据库是在国产 TQ-16 机上实现的, 1984 年已移植到 IBM-4341、VAX-11/780 以及 IBM-PC/XT 机器上, 功能扩展为 17 个, 整个系统可采用人机对话方式, 部分介绍请参见附录 IV。

参加本书初稿整理工作的有苗延秀、王沛明同志。王沛明同志还参加了第六章和第八章的部分编写工作。书中多处引用了潘忠孝、徐元源、严新建、龚山陵、王沛明同志提供的资料, 谨致谢意。

* 1982 年 5 月在中国科学院化学部召开的全国第二次化学数据库会议上的鉴定的部分原文摘录如下: “ITDB 数据库在热化学计算许多功能方面和国际上同类型库已达到相近水平, 很有推广应用的价值。…无机热化学数据库在化学、化工、冶金、材料科学、原子能、地球化学等方面科研、生产、设计上有广泛的用途”。

目 录

第一章 概论	1
一、无机热化学与数据库的连接.....	1
二、多学科知识的汇集.....	1
三、化学数据库及计算化学学科的兴起.....	2
参考文献.....	5
第二章 一些常用的基本概念简述	6
一、基本热力学函数的数学模型.....	6
二、参考态和常用表达式.....	7
三、超额函数 (Excess Function).....	9
四、偏摩尔概念及 Gibbs-Duhem 方程.....	9
五、状态方程.....	10
六、逸度、活度、活度系数及标准态.....	11
七、水溶液体系的热力学.....	13
八、相律及计算相图.....	15
九、复杂体系化学平衡.....	18
十、流通体系的焓、熵、焓平衡概念的发展.....	19
十一、不可逆过程热力学.....	22
十二、无机热化学中常用的几种数学方法.....	23
参考文献.....	26
第三章 无机热化学数据库的结构和功能	27
一、数据库软件 (DBMS).....	27
二、化学数据库的功能与结构.....	27
三、无机热化学数据库的基本部分.....	29
参考文献.....	49
第四章 多相多组分体系的化学平衡	50
一、概述.....	50
二、平衡常数法.....	53
三、最小自由能法.....	62
四、用部分氧化法脱除 Lurgi 炉出口气体中的甲烷和焦油.....	74
参考文献.....	76
第五章 优势区相图	77
一、概述.....	77
二、 $\log P_i \sim \log P_j$ 图的构成.....	77
三、已知反应组分自动组合化学反应.....	80

四、优势区裁决原理	81
五、计算机绘图	83
六、坐标参数的选择	86
参考文献	93
第六章 水溶液热力学与 $E \sim pH$ 图	95
一、概述	95
二、水溶液中反应的 ΔG_i° 的求法	96
三、离子熵对应原理	97
四、水的热力学稳定区	101
五、自动配平电化学反应式	102
六、通用性计算机程序	104
七、络合物体系的 $E \sim pH$ 关系	109
八、广义化程序系统的发展	112
参考文献	117
第七章 汽-液相的 $P-V-T$ 关系程序	118
一、发展概述	118
二、一些通用的热力学函数关系式	118
三、解析型的状态方程简介	121
四、数字型状态方程的发展	126
五、维里方程	129
六、其它一些重要方程	131
七、从状态方程推算热力学性质	132
八、化学数据库的作用	132
参考文献	134
第八章 无机物热物性的推算	136
一、共性规律的存在及其重要性	136
二、热容 C_p 和 C_v 的推算	136
三、生成热的估算方法	139
四、相变热及相变熵	144
五、标准熵的推算法	145
六、今后热物性推算工作的深入	148
参考文献	149
第九章 应用实例	151
[例题 1] 含钒钛铁矿石高炉冶炼过程中的化学反应剖析	151
[例题 2] 含钒钛铁精矿直接还原后金属化球团脱硫途径的探讨	156
[例题 3] 对于低碳锰铁生产工艺热力学研究的讨论	157
[例题 4] 连续铸钢时废钢加入量的计算	159
[例题 5] 钨精矿氧化焙烧适宜温度的选择	163
[例题 6] 硬质合金刀具化学气相沉积涂层研究中的热力学计算	165

[例题 7] Nb-Mn-C-O 体系碳热还原热力学分析	168
[例题 8] 处理含铜高冰镍工艺中的 $E \sim pH$ 图	173
[例题 9] 应用 Lee-Kesler 方程计算含氢极性物质的汽-液平衡	174
[例题 10] 通用单位换算程序的原理及使用	175
参考文献	178
附录 I 无机热化学数据库的若干说明	179
附录 II 无机热化学数据	193
附录 III 无机物编号	286
附录 IV 用户指南	308

第一章 概 论

一、无机热化学与数据库的联接

无机热化学是一门古老的学科,它与许多工业生产部门直接相联系,成为它们重要的理论基础。

科学数据库涉及到各个学科领域,是一种广义的集合,是近十年来才高速度发展起来的一个新生事物,其准确的定义还来不及形成,但是它对实践的影响却已愈来愈明显和深刻。

近来,在世界范围内,带有战略性的节能任务已经提到日程上来,大量耗能的冶金工业、无机化学工业中节能尤为重要。实际工业所面临的巨大压力,要求运用无机热化学的理论,去定量地研究节能的潜力究竟在哪里。各种尖端技术对无机物精细材料的品种与质量要求日益提高。因此,寻找无机物的化学组成与性能间的定量规律是一项重要的研究任务。开发复杂矿综合利用新流程时,也需要研究所设想的化学反应是否可能进行、能达到的程度以及可操作域等。这些实际问题的数量增长速度很快,形成了一个巨大的推动力^[1]。

要运用无机热化学来解决各工业领域中的问题,常常遇到两个主要障碍^[2,3],即:(1)难于找到针对不同体系的各种各样的热化学数据;(2)精确的计算过于烦琐。夸大地讲,有时会耗去科技人员半生宝贵的年华。

在无机热化学数据库诞生之前,科技人员对这类问题主要采取以下几种办法:(1)对复杂的问题,根据其实际经验作一些大胆的简化的假定,略去各种稍次要的因素;(2)对于一系列变量,在一个范围内基本上取平均值;(3)固定各方面参数,然后用少数几个变量来作图,供手算使用。这些处理必然导致数据不精确,可信度差,有时甚至导致一些实际生产者怀疑科学理论对实际的指导作用。

七十年代以来,计算技术开始向各个学科渗透,在无机热化学领域内首先得到热烈的响应。在计算机软件人员的帮助下,一些无机化学工作者开始从事这种开拓性的工作,使无机热化学与数据库发生了联系。在初期,这种类型的工作是不会得到所有从事经典学科工作者的了解的。但是不久,经过一些具有献身精神的先驱者的努力,尤其是通过从各种角度对实际工作的服务,现在科学技术界已逐渐认识、了解和发现了它的重要性和无限的生命力而加以积极扶植和支持。我国目前不少单位已相继开展了工作,不久定会有较大的发展。

二、多学科知识的汇集

随着计算机的发展,无机热化学本身的许多规律有了很大发展,例如多元多组分化学平衡、相平衡、水溶液体系热力学、描述汽液体系状态方程的发展,熵、焓(exergy)概念的

发展及其广泛的应用,不可逆过程热力学的发展等。但是无机热化学数据库的形成还必须依靠各门学科知识的互相渗透和结合。图 1-1 示意地说明这个关系。

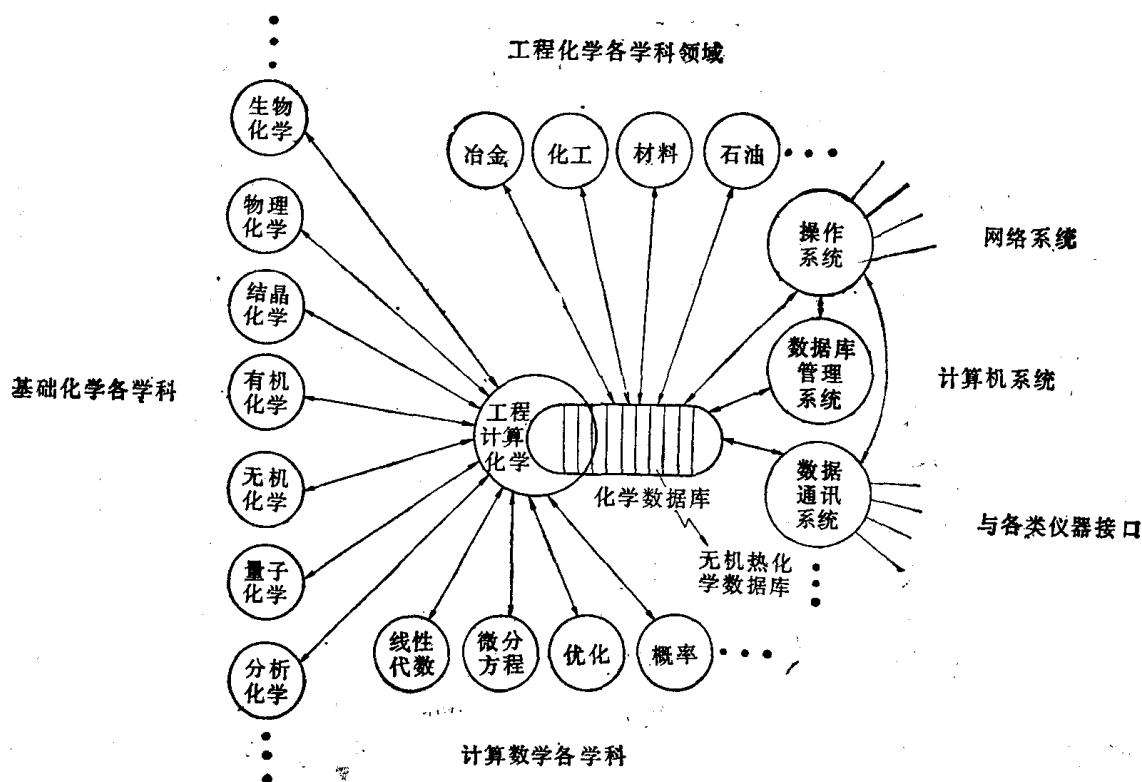


图 1-1 化学数据库与各门学科间关系示意图

由上图不但可以看出无机热化学数据库的联系,还可以见到各化学学科分支与化学数据库及计算化学的联系。应当指出,将计算化学与化学数据库放在图的中部,并不表示它比别的学科重要,而只是为了从目前我们所论述问题的侧面看起来比较方便。下面拟透过无机热化学数据库来略为环视一下整个化学学科中化学数据库及计算化学发展的背景。这将会有助于我们开阔一下视野。

三、化学数据库及计算化学学科的兴起

1.3.1 数学进入化学

数学起源于实践的需要,例如商品交换促进了数字简单运算的产生;大地测量促进了几何学的产生;力学的精确运算促进了微积分的发展;现代的各种尖端技术的发展,是构成物质微观世界以及构成天体的宏观世界的研究的原动力,是现代数学发展的一个重要背景。

计算机的产生加强和巩固了数学的地位,使原来只能用数学方程来作一般描述的问题,现在可以实实在在地得到了解答,于是数学开始对技术科学产生愈来愈直接的影响。与之同时计算数学作为数学中一个新兴分支学科也相应产生了。

一般地讲,低级的运动形式,如力学的、机械的运动形式用数学来描述,相对地讲是较为容易的;较高级的运动形式,如化学的运动用数学来描述就困难得多,至于生物学,那就更要困难了。所以在早些时候,在人们的头脑中有时就会产生一种模糊的印象,似乎一谈到化学、生物学,那就是实验,实验就是一切。

实践发展表明,在近代,尤其是二十世纪五十年代以后,数学开始在更深入、更广泛的范围内进入化学中与实验工作相结合,正发挥着愈来愈重要的作用,主要有以下三个方面:

(1) 生产实践对化学研究的要求日益提高,现代的工业生产,不单是获得产品,而且要求成本低、质量高、能耗低、品种全、投资低。为此,必须进行大规模生产,因之模拟放大问题,就成为化学家的研究成果能否对人类起作用的问题。为了实现模拟放大,一方面要求用数学模型来描述化学过程规律,另一方面需要化学家提供更多的数据,其中包括热力学、热物理及动力学数据以及传递性质。

(2) 化学本身研究工作的深入,日益需要数学,尤其是物理仪器分析方法作为研究的重要手段。对化学的研究,可以认为,已从定性进到定量,从简单分离某种化合物进到根据需要进行定向合成,从常规化学分析进到使用物理仪器分析,进而对各种图谱进行解析,即已从各种不同侧面引进了数学工具。

(3) 化学科学的基本理论(从宏观到微观的研究)随着现代数学的发展和进入,正在稳步地、迅速地取得进展。量子化学的长足进展,除了强有力的现代物理仪器的帮助外,与计算数学的大量引用也是分不开的。场论、概率论的成果促进了人们在量子化学领域内不断取得新成就。

1.3.2 计算机进入化学——化学数据库的产生以及计算化学的发展

至今世界上已发现 600~700 万种化合物。有关化合物的各种物理的或化学的性质更多得不可胜数。描述化学和物理性质的方程、数学模型方面的文章也是成千上万,如果再加上二元、三元及多元系化合物就构成了一个化学数据信息的汪洋大海。

化学数据库的发生和发展是近十年来的事情^[4-7],人们在实践中逐步认识到,对迄今为止浩如烟海的化学信息和描述这些规律的模型,如果不能找到一种科学的检索、运算的方法,事实上人们,尤其是直接从事工程技术的科技人员是难以有效地加以利用的。因此,随着计算机硬件、软件的发展,终于导致了化学数据库的产生和发展。

表 1-1 西欧有关化学的文献库与数据库

类 别	个 数	类 别	个 数
生物化学	8	食 品 科 学	6
化学工程	6	食 品 处 理	2
化 学	12	数 学	7
计算技术	4	一 般 医 药 学	14
结 晶 学	2	金 属 与 冶 金	4
药 物 学	8	塑 料、橡 胶、纤 维	2
能 源	8	热 力 学	2
环境科学	14		

表 1-2 美国 NBS 统计的世界上著名的化学数据库 (1980)

类别	谱图	纯物质或混合物性质	冶金	特殊单质的热化学及热力学性质	塑料性质	化工模拟和设计系统
个数	17	14	5	4	2	11

表 1-3 国内开发的化学数据库¹⁾ (1982)

名称	内容	单位
无机热化学数据库 (ITDB)	约 1800 个以上无机物, 35000 个热化学数据, 具有 14 种功能	中国科学院化工冶金研究所
非电解质汽液相平衡数据库 (NEDB)	约 750 个基本有机化合物, 20 多万汽液相平衡数据, 具有 18 种功能	中国科学院化工冶金研究所
OCIRS 红外光谱检索系统	5000 个化合物, 具有 4 种功能, 86 个子程序	中国科学院上海有机化学研究所
计算机辅助解释质谱图	约 33394 张低分辨, 电子轰击源有机化合物质谱图	中国科学院化学研究所
X 射线衍射谱图的计算机全检索	近 40000 个标准 X 射线衍射谱图的数据, 19 个子程序	南开大学
X 射线粉末衍射数据库	约 10700 张标准衍射谱	复旦大学

1) 最近国家长远规划拟加强应用软件开发, 现已有更多单位开展了工作。

在表 1-1、1-2、1-3 中分别列举了近十年来国内外一些有关化学方面数据库的情况^[8-10]。

1.3.3 迈向化学数据库的第一步

通过一段实践, 我们已可看出, 今后化学数据库必定是由各行各业根据自己专业的需要逐步建立起来, 它将是一系列专业化学数据库的集合, 是分布式的, 互相联系又互相独立的一个化学信息系统, 具有进行各种数据深度加工的人工智能。

化学数据库和化学信息系统是社会高度发展的结果, 在建立和应用过程中必须有一套社会化的组织办法, 即有效的、跨越部门的社会协作办法, 一方面可以充分调动起各方面力量, 从各个不同侧面、不同层次开展工作, 如数据采集、评选, 各种智能开发, 服务系统网络的逐步建立; 一方面又要防止大家都拥在几个“热门点”上从事简单而互相重复的劳动。无机热化学数据库是我们在化学数据库建设中迈出的第一步, 通过这种实践, 至少为我们认识问题、提出问题、解决问题奠定一个基础。

1.3.4 化学数据库发展高级阶段的设想

展望未来的发展是为了树立目标, 端正航向, 长期开展有益的积累活动。化学数据库作为科学数据库的一个分支, 在发展的高级阶段, 必将成为化学知识库和数据库的一个统一体, 从我们的实践出发, 综观国外近年的发展, 设想化学知识库可能具备下述多种功能:

- (1) 合成路线途径选择;
- (2) 按需要性能设计分子结构;

- (3) 从动力学数据出发自动推断反应机理,找出最佳方程;
- (4) 从各种谱图数据综合判断结构及组成;
- (5) 各种物质性能的共性规律及数据的产生;
- (6) 工程化学模化系统的发展;
- (7) 计算机辅助科研 (Computer Aided Research, 即 CAR)、辅助教学 (Computer Aided Teaching, 即 CAT)、辅助设计 (Computer Aided Design, 即 CAD) 等;
- (8) 物质微观结构研究与宏观性能规律的联接。

当然以上这些设想仅是部分的、目前能够见到的一些端倪。随着科学发展的深入还会有很多新鲜知识出现,知识库的功能将会有更大的发展。

可以说,计算机在数据存贮、运算方面的功能是在化学中应用计算机的初期课题,随之而来的将是多种逻辑推理、模仿人类大脑并且帮助人类进行思维的工具,我们权且将其命名为化学知识库。在计算机中,知识和数据的结合还将反转回来对化学学科的发展起着重大的促进作用。

参 考 文 献

- [1] 王乐珊等,化工冶金, 1980 (1), 88.
- [2] 赵晶,化工冶金, 1981 (1), 57.
- [3] 耐田董,《关于热传递性质数据库报告》,神户大学, 1981, 9, 26.
- [4] "Thermochemisches Datenbanksystem Anorganischer Stoffe", 1980 (Federal Republic of Germany).
- [5] Turnbull, A. G., "The CSIRO-NPL Thermodata System", Institute of Earth Resources, Melbourne, 1980 (Australia).
- [6] "Thermodata Data Bank", Biliotheque Universitaire des Sciences, 1980 (France).
- [7] Joseph Hilsenrath, "Summary of ON-line or Interactive Physico-Chemical Numerical Data System", NBS, 1980.
- [8] "Data Bases in Europe", Euronet Diane, 1982.
- [9] 刘世伟、李大年,《在法国热化学数据库 (Thermodata) 的进修报告》,中国科学技术情报研究所, 1981, 6.
- [10] 王乐珊、许志宏等,《无机热化学数据库 (I1DB)》,中国科学院化工冶金研究所, 1981.

第二章 一些常用的基本概念简述

一、基本热力学函数的数学模型

从宏观上来看,基本热力学函数均为状态函数,在许多文献中都有叙述^[1-4,21,23,27],其相互关系可以简要示意如下:

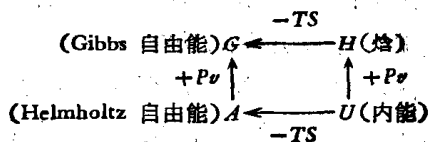


图 2-1

即:

$$\left. \begin{aligned} H &= U + Pv \\ G &= H - TS \\ A &= U - TS \\ G &= A + Pv \end{aligned} \right\} \quad (2-1)$$

写成微分形式,并引入热力学第一定律:

$$dU = \delta q_{\text{rev}} - \delta W_{\text{max}} = TdS - PdV \quad (2-2)$$

得

$$\left. \begin{aligned} dH &= TdS + v dP \\ dA &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + v dP \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

引入恰当微分方程 (exact differential equation) 概念,即:

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_Y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_X dy \\ &= Mdx + Ndy \end{aligned} \quad (2-4)$$

如为恰当微分方程,则有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y \quad (2-5)$$

由(2-3)及(2-5)式可导出 Maxwell 关系

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \right\} \quad (2-6)$$

从(2-3)式可得:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s &= \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = -P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = v \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S \end{aligned} \right\} \quad (2-7)$$

比热的关系式定义为:

$$\left. \begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\delta q_{rev}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\ C_v &= \left(\frac{\delta q_{rev}}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \end{aligned} \right\} \quad (2-8)$$

进一步进行各种热力学宏观函数之间的变换时,可以参考文献[1, 2, 21].

二、参考态和常用表达式

热力学函数是状态函数,在研究正在进行的实际过程,如分离过程、反应过程时,大多是研究其热力学函数的变化值,所以有必要定义参考态(或称参比态、基准态)。图2-2是参考态的示意表示。

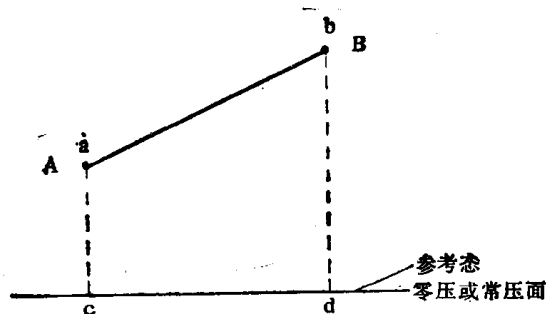


图 2-2 某过程热力学函数变化示意图

以焓变为例来说明

$$\Delta H_{BA} = H_B - H_A \quad (\text{相当于 } ba)$$

$$= (H_B - H_B^\circ) + (H_B^\circ - H_A^\circ) - (H_A - H_A^\circ) \quad (\text{相当于 } bd + dc + ca)$$

焓的温度参考态最常见的有三种: 1) 绝对零度元素焓为零; 2) 绝对零度化合物焓为零; 3) 298.15K 时元素焓为零。有人把第一种情况的焓称为绝对焓,其优点是有化学反应过程时,仅需计算进出口焓之差即可,但此法并未广泛应用。第二种参考态在基本有机物分离和工业气体的计算方面有不少应用。目前应用最多的是第三种。尚有其它参考态,如以-129、0、18、20℃的化合物的焓为零,但日渐减少。在计算焓时必须注意焓值的参考态。本数据库中采用 I. Barin 和 O. Knack 的 "Thermochemical Properties of

Inorganic Substances (1973)²⁰ 一书中的参考态,属第三种。

熵的温度参考态一般都采用 Nernst 热力学第三定律的建议,以绝对零度时纯物质晶体为参考态。用这个参考态计算的熵常称之为绝对熵。其它参考态在水溶液体系部分(第七章第三部分)再介绍。

焓,热容的压力参考态常为压力 $P \rightarrow 0$, 此时写为 H° , C_p° 。而熵 S° 的压力参考态常为 $P = 1$ 大气压。

在本数据库中采用较多的表达式为:

$$C_p^\circ = A + B \cdot 10^{-3} + C \cdot 10^{-5} T^{-2} + D \cdot 10^{-6} T^2 \quad (2-9)$$

焓、熵表达式分别为:

$$H^\circ = \Delta H_i^{298} + \int_{298}^{t_1} C_p^\circ(T) dT + \int_{t_1}^{t_2} C_p^l(T) dT + \dots + \int_{t_n}^t C_p^\circ(T) dT + \sum_{i=1}^n \Delta H_{t_i} \quad (2-10)$$

$$S^\circ = S^{298} + \int_{298}^{t_1} \frac{C_p^\circ(T)}{T} dT + \int_{t_1}^{t_2} \frac{C_p^l(T)}{T} dT + \dots + \int_{t_n}^t \frac{C_p^\circ(T)}{T} dT + \sum_{i=1}^n \Delta H_{t_i}/t_i \quad (2-11)$$

式中上标 0, 1, 2, ..., n 表示相。

其 Gibbs 自由能为:

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ \quad (2-12)$$

化学反应的物料平衡通式可写成

$$\sum \nu_i M_i = 0 \quad (2-13)$$

上式中 ν_i 是第 i 个化合物的化学计量系数, M_i 是其分子量。在上述化学反应中各原子物料平衡通式为

$$\sum_{i=1}^C a_{ki} n_i = b_k, \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (2-14)$$

式中 M 是原子种类数, C 为化合物数, b_k 为 k 种原子克原子数, a_{ki} 为原子系数 $M \times C$ 矩阵的一个元素, n_i 为 i 种化合物摩尔数。

对非理想体系,质量作用定律有

$$K(T) = \prod_{i=1}^C a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^C x_i^{\nu_i} \cdot \gamma_i^{\nu_i} \quad (2-15)$$

式中 γ_i 为活度系数,对理想溶液 $\gamma_i \rightarrow 1$, 质量作用定律的通式为

$$K(T) = \prod_{i=1}^C x_i^{\nu_i} \quad (2-16)$$

式中 ν_i 同 (2-13) 式, x_i 为第 i 个化合物的摩尔分数。

在这里应指出活度为对比量,读者一定要弄清单位,然后再计算。

三、超额函数 (Excess Function)

引入超额函数的概念可以衡量体系偏离理想混合物的程度。通常可以写成

$$m^E = \Delta m - \Delta m' \quad (2-17)$$

式中 m^E 为超额函数通用写法, Δm 为实际的函数值, $\Delta m'$ 为理想混合时的函数值。

按定义,超额自由能可以写成:

$$\begin{aligned} g^E &= \Delta g - \Delta g' = (RT \sum x_i \ln a_i) - (RT \sum x_i \ln x_i) \\ &= RT \sum x_i \ln \gamma_i \end{aligned} \quad (2-18)$$

式中 g^E 表示一摩尔混合物超额自由能, x_i 为摩尔分数。

超额函数同样可用于焓及熵,如

$$S_t^E = \Delta S_t - \Delta S_t' = \Delta S_t - R \sum n_i \ln x_i \quad (2-19)$$

$$G_t^E = RT \sum n_i \ln \gamma_i \quad (2-20)$$

$$H_t^E = G_t^E + TS_t^E \quad (2-21)$$

式中下标 t 表示总和。

目前超额函数的求取,大多数依据经验的模型或半经验、半理论的模型来解决。但是不少学者正在不断地从更深入的理论角度来探求更为完善的、有理论依据的新模型。

四、偏摩尔概念及 Gibbs-Duhem 方程

在溶液中组分 i 的偏摩尔性质的量是指在给定 P, T 和组成的条件下,向大量 (理论上应是无限大) 溶液中加入 1 mol 组分 i 所引起的热力学量的变化。通式为

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M_t}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i} \quad (2-22)$$

对二元系可以形象地表示如图 2-3。在此二元系中,在 G 点条件下,其 \bar{M}_1 为 AB, \bar{M}_2 为 HC。对于多元系,其原理亦同,此时其通式可以写成。

$$\left. \begin{aligned} M_m &= \sum x_i \bar{M}_i \\ M_t &= \sum n_i \bar{M}_i \end{aligned} \right\} \quad (2-23)$$

式中下标 t 为总量,下标 m 为混合物值, n 为摩尔数。

下面介绍微分形式:

$$M_t = M(P, T, n_1, \dots, n_i, \dots) \quad (2-24-a)$$

在等 P, T 情况下

$$dM_t = \sum \bar{M}_i dn_i \quad (2-24-b)$$

式中

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i} \quad (2-24-c)$$

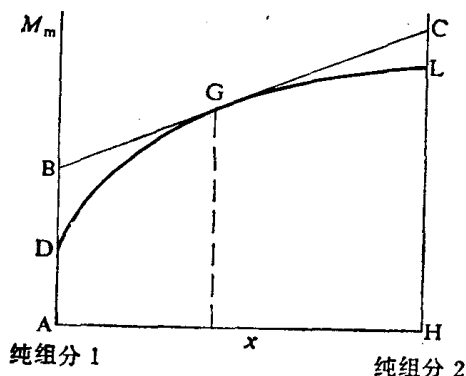


图 2-3 偏摩尔概念示意图

微分式(2-23)得:

$$dM_i = \sum \bar{M}_i dn_i + \sum n_i d\bar{M}_i \quad (2-24-d)$$

由(2-24-b)、(2-24-d)两式得:

$$\sum n_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2-24-e)$$

在上面各式中, M 可以是 v, U, H, S, G 等各种量. 当 M 为 G 时, 有 Gibbs Duhem 方程

$$\sum n_i d\bar{G}_i = 0 \quad (2-24-f)$$

其类似的不同形式为:

$$\left. \begin{aligned} \sum x_i d\bar{G}_i &= 0 \\ RT \sum x_i d \ln a_i &= 0 \\ RT(\sum x_i d \ln x_i + \sum x_i d \ln \gamma_i) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-24-g)$$

又有

$$\left. \begin{aligned} \sum x_i &= 1 \\ \sum dx_i &= 0 \\ \sum x_i dx_i / x_i &= 0 \\ \sum x_i d \ln x_i &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-24-h)$$

将(2-24-h)代入(2-24-g)中可得:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2-24-i)$$

上面(2-24-e)至(2-24-i)都是 Gibbs-Duhem 方程常用的形式.

在热力学计算中, $\bar{S}_i, \bar{H}_i, \bar{G}_i, \bar{v}_i$ 等量均经常会遇到, 一般可由状态方程或活度系数方程推出, 也可由准确的实验来测定.

五、状态方程

状态方程通式可写作 $f(P, T, V) = 0$ 的型式, 始见于上世纪末. 早年发展不快, 直到本世纪五十年代, 电子计算机发展后才开始找到广泛用途. 近二十年来发展速度十分惊人.

理想气体状态方程为

$$PV = nRT \quad (2-25)$$

1873年 van der Waals 提出了第一个有实用意义的状态方程:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-26)$$

真实气体状态方程起初仅能用来修正真实气体对理想气体的偏离. 近二十年来开始向下述几个方向发展, 并相继取得一个又一个的突破:

- 1) 同时处理汽-液共存的两相.
- 2) 从容易测量的 $P-V-T$ 关系推算各种热力学量, 如焓、熵、汽-液平衡、自由能等.
- 3) 从处理一般的不含量子气体和非极性物系向含量子气体和极性化合物的汽液相发展.

状态方程归纳起来可以分为三大类: 一类是以 van der Waals 方程为基础发展起来