

高等学校教材

# 应用物理化学

(第二分册)

## 应用化学热力学

鲍景旦 编

高等教育出版社

高等学校教材

# 应用物理化学

第二分册

应用化学热力学

鲍景旦 编

高等教育出版社

(京)112号

## 内 容 提 要

国家教育委员会全国高等学校应用化学专业教材编审委员会根据应用化学专业教学的需要,邀请部分有教学经验的教师编写了《应用物理化学》作为教学用书。此书以分册形式出版,每分册按不同的专题形式写出,其深浅程度适合于在学习《物理化学》基础上的高年级学生使用。

本书为《应用物理化学》(第二分册)“应用化学热力学”。全书共五章,包括导论、能量及其测定、热力学关系式、气体和气体混合物、溶液与相平衡等。

本书除供应用化学专业学生作教学用书外,还可供化学、化工类各专业的大学生、研究生、科技人员作参考书。

高等学校教材

应用物理化学

第二分册

应用化学热力学

鲍景旦 编

\*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 6.125 字数 140 000

1994 年10月第1版 1994 年10月第1次印刷

印数0001—966

ISBN7-04-004862-0/O·1340

定价 3.55 元

## 《应用物理化学》前言

1978年以来,大部分高等工业院校相继设立了应用化学系或应用化学专业,同时许多综合性大学也办了应用化学专业。在这样的形势下,国家教育委员会于1985年建立了全国高等工业学校应用化学专业教材委员会。该委员会明确了应用化学专业的培养目标和教材建设的原则,拟订了教材建设的五年规划和每本教材的编写大纲。本书就是其中之一。

《物理化学》是一门理论性强而又联系实际的重要课程,化学、化工、冶金、材料和环保等系的各专业都很重视此课程。但是,由于其理论性强、内容广泛,因此,在规定的教学课时内把众多的问题都讨论得十分清楚、完整是有一定困难的。目前已出版高等院校用的《物理化学》教材有十多种(其中许多是公认的优秀教材),但限于此课程以学习基础理论为主,对理论在实际问题上的应用讨论较少。

编写本书正是试图增添这一层次的教学用书。它与《物理化学》教材的不同之处在于它侧重讲述物理化学的基本原理在实际问题中的应用。希望它对学好后续的涉及物理化学原理的专业课能起到承上启下的作用。目前本书准备先出版四册。

第一分册是《界面化学与胶体化学》。这部分内容在目前的物理化学教材中写得最为简单,然而在实际生活和生产实践中处处会遇到界面和胶体问题。例如,吸附、粘结、洗涤、乳化、润湿等都与界面和胶体有关。本分册从讲述界面化学的热力学开始,讨论各种界面性质与应用的关系、胶体化学原理、阐明在应用中遇到的有关问题,特别是各类表面活性剂及其在各种实际问题中的应用。

第二分册是《应用化学热力学》。化学热力学是目前各种物理化学教材中篇幅最大、讨论最多的内容。但是，为了在有限学时内使学生领会和学懂化学热力学的基本原理和方法，物理化学教材不得不以讨论理想体系为主，讨论实际体系为辅，甚至很少介绍实际体系。为此，本分册着重讨论实际体系、逸度、活度等，使之能联系实际研究解决真实气体和真实溶液的各种性质。

第三分册是《催化作用及其反应动力学》。这是在化学动力学基础上着重讨论在生产中应用的最为广泛的催化反应动力学的各种问题，同时也对这一领域中近年来的发展作了简单介绍。

第四分册是《应用电化学》。在物理化学课程中，电化学的内容重点放在可逆电池，它属于化学热力学范畴。在此分册中基本原理的重点则放在电极过程动力学，着重讨论电化学在各方面的应用。例如，化学电源、电解、电镀、阴极和阳极保护、金属的腐蚀与防护等。这样就把电化学基本原理与各种实际应用紧密地结合起来。

总之本书的特点是：为初学者提供了一座从物理化学原理通向实际应用的桥梁，领会运用基础理论解决实际问题的方法。

鉴于目前各校应用化学专业都各有特色和着重点，因此，本书分册编写。四个分册总的篇幅不大，除第三分册约15万字外，其余各分册均在10万字左右。本丛书对于综合性大学化学系、高等工业院校化工系等各专业可作为教学参考书或学生的自学用书，对于有关的科技人员亦是相当有益的。

我们虽然在反复讨论的基础上组织力量编写了本书，在主观上尽了很大努力，但是，对我们来说，应用化学仍是新事物，是介于理科与工科之间的学科，这只是初次尝试，不可能相当成熟，再加上作者和编委的水平有限、经验不足，错误和缺点在所难免。希望广大读者和各兄弟院校的师生给予支持和关怀，提出批评和

建议,使之不断改进和提高。愿本书在为培养国家有用人才、为祖国的“四化”建设起到点滴的作用。

韩世钧

1988年于浙江大学

## 编者的话

本书是《应用物理化学》的第二分册“应用化学热力学”编写的目的是力求使读者明了如何应用化学热力学的一些基本原理去解决实际化学、化工问题，以及如何通过实验的方法去获得一些有用的热力学数据。

本书共分导论、能量及其测定、热力学关系式、气体和气体混合物以及溶液与相平衡等五章。在编写本书的过程中，主要参考了 M. Modell and R. C. Reid, “Thermodynamics and its Applications”; Joseph de Heer, “Phenomenological Thermodynamics With Applications to Chemistry”; M. L. McGlashan, “Chemical Thermodynamics”等专著，并从中获取了不少有益的材料。书中所用的符号除个别(例如饱和蒸气压、活度系数的符号)外，均采用 IUPAC 推荐的符号。

浙江大学韩世钧教授、清华大学宋心琦教授先后详细审阅了本书，提出了许多修改意见和建议，并给予了热情的帮助和鼓励，对此我深表感谢。同时也很感谢北京大学的有关专家在审阅本书稿时所提出的许多非常中肯的意见。还要感谢胡英教授在本书初稿形成过程中所给予的支持。

在这本篇幅有限的书中，要阐明化学热力学的应用是相当困难的，加上编者水平所限，书中的错误和不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

编者

一九九〇年春

# 目 录

## 第一章 导 论

§ 1-1 引言	1
§ 1-2 热力学的基本概念及定义	3
§ 1-3 热平衡、热力学第零定律	8
§ 1-4 温度的测量	11
§ 1-5 理想气体温度与热力学温度	12
§ 1-6 国际实用温标	15
§ 1-7 温度计	17

## 第二章 能量及其测定

§ 2-1 功	20
§ 2-2 热力学第一定律	21
§ 2-3 化学反应的内能变化 $\Delta_r U$ 和焓变 $\Delta_r H$ 的测定	24
§ 2-4 热容及其测定	25
§ 2-5 $C_p$ 与 $C_v$ 的关系	29
§ 2-6 绝热流动量热计	31
§ 2-7 化合物的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓	34
§ 2-8 燃料	38
§ 2-9 化学反应的焓变与温度的关系	39
§ 2-10 热化学数据的经验估算	40

## 第三章 热力学关系式

§ 3-1 熵	50
§ 3-2 热力学基本方程	54
§ 3-3 固定组成的简单单相系统的热力学关系式	58
§ 3-4 偏摩尔量	62



§ 3-5	偏摩尔量的测定	66
§ 3-6	热力学温度与理想气体温度的关系	71
§ 3-7	平衡准则	73
§ 3-8	稳定准则	78
§ 3-9	多相系统的热力学关系式	86
§ 3-10	相律	87
§ 3-11	热力学第三定律	89

## 第四章 气体和气体混合物

§ 4-1	气体的状态方程	98
§ 4-2	研究气体状态方程的实验方法	104
§ 4-3	气体混合物 $p-V_m-T$ 的关系	107
§ 4-4	理想气体混合物	110
§ 4-5	偏离函数	113
§ 4-6	逸度和逸度系数	120
§ 4-7	普遍化方法计算逸度	125
§ 4-8	气体混合物中的化学反应	129

## 第五章 溶液与相平衡

§ 5-1	理想溶液	139
§ 5-2	过量函数	142
§ 5-3	活度和活度系数	144
§ 5-4	微分法建立相平衡关系	154
§ 5-5	相平衡计算的状态方程法	162
§ 5-6	相平衡计算的凝聚态活度系数法	164
§ 5-7	超临界萃取中的相平衡计算	170
§ 5-8	活度系数关联式	174
§ 5-9	平衡数据的热力学一致性校验	176
§ 5-10	液体混合物中的化学反应	180
	参考文献	183
	符号说明	184

# 第一章 导 论

## §1-1 引言

化学热力学是以决定宏观系统行为的热力学基本定律为基础，研究化学反应中能量变换规律以及化学反应的方向和限度的一门学科。它是解决化学反应实际问题的一种非常有效的重要工具。就化学工程而言，几乎所有的热力学问题可分为三类：

(1) 在一定的条件下，进行一个给定的过程，系统的性质如何改变？

(2) 要引起系统性质的一定变化，与环境相互作用的热和功必须为多少？

(3) 如果有好几个过程可以使系统产生特定的状态变化，则每一过程的效率如何？

解决第一和第二类问题需要应用热力学第一定律，即

$$\Delta U = Q + W \quad (1-1)$$

这里的  $\Delta U$  为系统的内能变化， $Q$  和  $W$  分别为系统与环境中热和功的相互作用。解决第三类问题除应用热力学第一定律外还需要热力学第二定律，即需要理想化的可逆过程作为比较的标准。

然而，当我们应用热力学原理去解决实际问题时常常会遇到不少困难。这是因为实际过程很少是等温的或者绝热的，而且还都是远离可逆的，碰到的工业混合物也很少是属于理想的混合物。为了把热力学用于实际系统，首先必须根据热力学原理对实际问题建立实用化的模型。例如，当用热力学处理实际的化学反应问题时，由于热力学所能处理的状态都是指稳定的平衡状态，所以必

须对真实系统的状态规定某种内部限制，通常化学反应的内部限制是指化学反应的能垒(化学反应的活化能)。又如工业上的节流过程，我们必须假定流体流过节流阀时速度很快，节流处的表面积很小，因此节流时系统与外界(环境)来不及热交换，即使有热交换也因换热面很小而可以不计，因而可以看作一个绝热的等焓过程，于是可以用热力学进行处理。此外，由于热力学所研究的是系统的宏观性质，不涉及系统的微观结构，因此热力学所得的结果都是普遍适用的结论。例如一个系统的等压摩尔热容与等容摩尔热容之差由热力学导得为  $C_{p,m} - C_{v,m} = T\alpha^2 V_m / \kappa_T$ 。这个式子是严格的热力学关系式，只要知道系统的摩尔体积  $V_m$ 、等压膨胀率  $\alpha$  和等温压缩系数  $\kappa_T$ ，就可知道  $C_{p,m}$  与  $C_{v,m}$  之差。但是热力学不能得出一个系统的  $V_m$ 、 $\alpha$  和  $\kappa_T$  的值为多少，所以应用热力学解决实际问题还必须设法确定这些系统的特定性质，要计算这些性质(已超出了经典热力学的范围)常常要建立一定的模型或经验关联式。模型对我们并不陌生，不过在化学热力学中碰到的大多是理想系统的模型。因此为求得真实系统性质之间的关系要建立某种合适的模型。作为模型要尽可能简单，过于复杂就不易数学处理，同时又要尽可能与实际符合。例如范德华气体模型，只有两个模型参数，在压力不高时又能与实际相符。

根据以上分析，用热力学解决一个实际问题，必须经过如下三步工作。

第一，实际问题模型化。就是把真实的问题用规定的系统内部限制和边界条件使之模型化。例如边界可以规定是可透的、半透的或不可透的；在研究的时间间隔内热交换是快的或慢的；在所研究的条件下所发生的将是哪一个化学反应等等，从而使热力学能够应用于这些实际系统。

第二，应用热力学定律。例如流体的节流过程，如果假定是等

焓的绝热过程，于是就应用热力学定律求焦耳-汤姆逊系数  $\mu_{J-T}$ 。因为由热力学知道焓  $H$  是状态函数，所以在数学上  $dH$  是全微分。若流体的节流过程为等焓过程，则

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

于是可得焦耳-汤姆逊系数为

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -(\partial H / \partial p)_T / C_p \quad (1-2)$$

为便于计算，把式(1-2)化为

$$\mu_{J-T} = \frac{[T(\partial V / \partial T)_p - V]}{C_p} \quad (1-3)$$

这里的  $C_p$  为系统的等压热容，式(1-3)是热力学得到普遍化的结论，任何流体经绝热等焓膨胀以后都服从式(1-3)。如果某气体从  $p_1 T_1$  经节流膨胀后压力为  $p_2$  时，问此气体的温度是降低还是升高，就必须知道该气体的  $p-V-T$  之间的关系和  $C_p$  的值。热力学不能得出一个系统的  $C_p$  为多少及  $p-V-T$  之间的关系。因此为使热力学能解决实际问题还必须确定系统的特性参数。

第三，特性数据的确定。系统(物质)的每一特定的性质都有它自己特定的关系式，如式(1-3)中所需的  $C_{p,m} = f(T, p)$  和  $V_m = g(T, p)$  等关系式。要计算这些性质的值已超出了经典热力学的范围，但这些数据是热力学解决问题所必须的。确定这些数据的方法包括文献数据、实验测定、简单的模型关联式、经验关联式以及统计理论方法等，本书将作适当的介绍。

## §1-2 热力学的基本概念及定义

### 一、系统及其环境

为明确所讨论的对象，把真实世界中我们要对其进行研究的那一部分称为系统，与其有联系的其余部分称为环境。系统与环

境之间有一界面,这个界面可以是真实的,也可以是想象的;可以是刚性的,也可以是可移动的;可以传递能量,也可以是隔绝能量传递的;可以透过物质或半透的或不可透的。根据系统边界的这些不同性质可以把系统分为隔离系统、封闭系统和敞开系统等等。

在研究热力学问题时如何选择系统,完全取决于我们研究问题的方便。例如在一个密闭的容器中包含有水和水蒸气,我们可以选液态水为系统,也可以选气态水为系统,还可以取液态水和气态水为系统,在这三种选择中都不包括容器,但在量热学中为了方便常常把容器也包括在系统之中。

在化学热力学中常常把系统分为简单系统和组合系统。当一个系统内部不存在任何绝热、刚性或不透性的壁,也不受到外力场作用的系统称为简单系统。一个单相系统是最简单的简单系统。对于多相系统,如果没有一个相对其他相起着绝热或刚性或不透性壁的作用也是简单系统。所谓组合系统是指由两个或两个以上的简单系统组合而成,对于分开这些子系统界面的类型没有限制。

例如,在室温下,一个密闭的容器内装有水、油及空气。显然容器内是不存在绝热或刚性的壁,要问这个系统是简单系统还是组合系统,只要看系统内是否存在不透性的壁。倘若我们先在容器中装入水,然后在水的上面加入油,这样水蒸发进入空气以前必须经扩散通过油层。这个扩散过程是很慢的,在我们研究的时间间隔内扩散几乎没有发生,因此油层对水而言可以看作是一个不透性的壁。这样的系统为两个简单系统组合而成的组合系统。如果把这个容器强烈摇动,水滴将与空气直接接触,则不透性的壁就不存在,整个系统就变为简单系统。在本书中将要研究的都是简单系统。

## 二、系统的状态

为了完整地描述一个系统,不仅要规定是由什么物质组成以

及分开系统和环境的边界特性,而且还必须规定系统的状态。

系统的状态是由系统性质的值所确定。那末是否系统所有性质的值都确定了系统的状态才能算确定呢?经验告诉我们这是没有必要的,一般只要几个性质确定则系统的其余性质也就确定了。我们把确定系统状态的性质称为系统的独立参变数,其余性质称为应变参变数。应该注意,这里所指的状态是指稳定的平衡状态。对于不稳定的状态也可以用一定数目的性质来决定,但是确定不稳定状态性质的数目不能从经典热力学原理中得到。

由于在化学热力学中处理的是平衡状态,所以我们讨论的都是带有一定内部限制的状态。所谓内部限制是用来防止在我们研究的时间内发生状态变化。在简单系统中内部限制是化学反应的壁垒和相变化的壁垒。例如,在室温当有合适的催化剂存在时,氢与氧在几毫秒之内就可反应生成水。如果不加催化剂则几个月或几年也不能看到有水生成。这后一种情况有一内部限制(即化学反应活化能壁垒)存在,因而阻碍了反应发生。在组合系统中内部的边界或壁也可看作是系统的限制。

对于决定一个平衡状态所需独立变数的数目到底应为多少?这个问题必须由实验来回答。但是这个数目的多少与系统的特性有关。至于选哪几个性质作为独立变数,可以有许多不同的选法,但对于给定的系统,这个数目总是相同的。有时选这组性质作为独立变数,有时则选另外一组性质作为独立变数,这只是为了方便而已,并不涉及哪种选法的正确或错误。以后将会看到一个称为相律的普遍规律可以告诉我们系统处于平衡状态时独立变数的数目为多少。

### 三、容量性质和强度性质

系统的性质分为容量性质和强度性质两大类。如果设想把系统分为两个或更多个部分,整个系统容量性质的值是各部分值的

总和。显然质量、体积、物质的量、内能、焓、熵等函数都是容量性质。而系统的强度性质则不同，总系统的强度性质的值与各个部分的值相同，压力、温度等是强度性质。两个容量性质的商是强度性质，如密度(质量除以体积)、摩尔体积(体积除以物质的量)等等。从数学上看，容量性质是物质量的一阶齐次函数，强度性质则是物质量的零阶齐次函数。

#### 四、绝热系统

根据经验，如果在一个封闭系统中，除了对其做功之外，系统的状态保持不变，则此系统处于绝热壁的包围之中，并称此系统为绝热系统。如果系统不是被绝热壁所包围，则称为透热系统。

带塞的杜瓦瓶可以近似地当作一个好的绝热壁。

#### 五、化学反应的进度和反应的摩尔容量性质的变化

化学反应的进度及化学反应摩尔容量性质的变化这两个概念并非属于热力学的基本定义，但在热力学计算中要经常碰到，而且常常容易产生错误，因此有必要加以说明。

对于一个化学反应的通式可以写成

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1-4)$$

这里  $B$  代表参加反应的物质(包括反应物和产物)， $\nu_B$  是反应物质  $B$  的计量数。由式(1-4)可知反应物的  $\nu$  为负，产物的  $\nu$  为正。一个化学反应的进度用符号  $\xi$  表示，其定义如下：

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \quad (1-5)$$

$n_B(0)$  和  $n_B(\xi)$  分别指反应进度为 0 和  $\xi$  时  $B$  的物质的量。也就是说当反应从反应进度为 0 进行到反应进度为  $\xi$  时，反应系统中任一参加反应的物质的量的变化可以由式(1-5)表示。由于反应式中的计量数  $\nu$  为一纯数，因此反应进度的单位与物质的量的单位相

同,即以摩尔(mole)为单位,用符号 mol 表示。对式(1-5)微分得:

$$dn_B = \nu_B d\xi \quad (1-6)$$

对一个有限的变化

$$\Delta n_B = \nu_B \Delta \xi \quad (1-7)$$

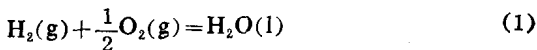
对于一个化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$ , 从反应进度  $\xi_1$  到反应进度  $\xi_2$ , 如

果实验测得某一容量性质  $X$  的变化为  $\Delta_r X$  时, 这时一个反应的摩尔性质的变化为

$$\Delta_r X_m = \Delta_r X / \Delta \xi = \nu_B \Delta_r X / \Delta n_B \quad (1-8)$$

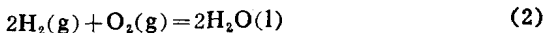
如果  $X$  代表  $H$ , 则  $\Delta_r H_m$  为反应的摩尔焓变, 当  $X$  代表  $G$  时, 则  $\Delta_r G_m$  为反应的摩尔吉布斯函数的变化。从式(1-8)可以看出, 当要求一个反应的  $\Delta_r X_m$  时, 只要测定反应系统中任一物质  $B$  的物质的量  $n_B$  的变化, 根据反应式中  $B$  的计量数  $\nu_B$  就可由实验测得的  $\Delta_r X$  算得。应该指出, 当我们谈到一个反应的  $\Delta_r X_m$  时, 必须同时写出反应的方程式, 否则意义是不明确的。

**【例1-1】** 当 0.2 mol 的  $H_2(g)$  和 0.1 mol 的  $O_2(g)$  在火焰量热计中燃烧生成水时, 测得  $\Delta_r H$  为  $-57.16$  kJ。反应按下式进行



(1) 求此反应的  $\Delta_r H_m$ ;

(2) 如反应按下式进行



则这时反应的  $\Delta_r H_m$  又应为多少。

解:

$$(1) \Delta_r H_m = \Delta_r H / \Delta \xi = \nu_B \Delta_r H / \Delta n_B$$

$$\Delta n_{H_2} = -0.2 \text{ mol}, \nu_{H_2} = -1$$

所以

$$\Delta \xi = -0.2 / -1 = 0.2 \text{ mol}$$

或

$$\Delta n_{O_2} = -0.1 \text{ mol}, \nu_{O_2} = -\frac{1}{2}$$



$$\Delta\xi = -0.1 / -1/2 = 0.2 \text{ mol}$$

$$\Delta_r H_m = \frac{-57.16 \text{ kJ}}{0.2 \text{ mol}} = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 如果反应式(2)计算, 则

$$\Delta n_{\text{H}_2} = -0.2 \text{ mol}, \nu_{\text{H}_2} = -2$$

所以

$$\Delta\xi = \frac{-0.2}{-2} = 0.1 \text{ mol}$$

或

$$\Delta n_{\text{O}_2} = -0.1 \text{ mol}, \nu_{\text{O}_2} = -1$$

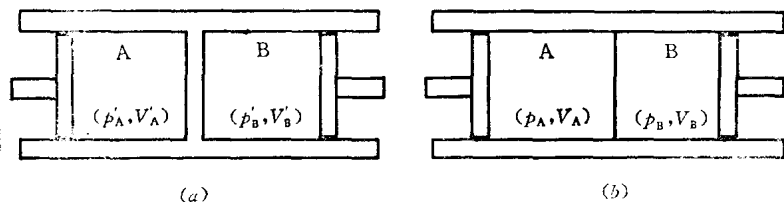
$$\Delta\xi = \frac{-0.1}{-1} = 0.1 \text{ mol}$$

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\Delta\xi} = \frac{-57.16 \text{ kJ}}{0.1 \text{ mol}} = -571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从上述这个例子可以看出, 当要计算一个化学反应的摩尔性质变化时必须把化学反应方程式同时写出来, 否则  $\Delta_r X_m$  的意义就含糊不清了。当从  $\Delta_r X$  计算  $\Delta_r X_m$  时, 只要知道任何一个反应物质的  $\Delta n_B$ , 按反应方程式就可知  $\Delta\xi$ , 代入式(1-8)就可得  $\Delta_r X_m$ 。

### §1-3 热平衡、热力学第零定律

设有两个分别被绝热壁所包围的气体系统 A 和系统 B, 并互相以绝热壁连在一起, 如图 1-1(a) 所示。这时系统 A 和系统 B 的状态分别各由一组状态参变数  $(p'_A, V'_A)$  和  $(p'_B, V'_B)$  决定。若改用透热壁连接这两个系统, 如图 1-1(b) 所示, 在一般情况下系统 A 和



双线: 代表绝热

单线: 代表透热

图 1-1 热平衡示意图