

实用 无机物热力学 数据手册

(第2版)

叶大伦 胡建华 编著

*Shiyong
Wujiwu Rehexue
Shuju Shouce*

冶金工业出版社

实用无机物热力学数据手册

(第2版)

叶大伦 胡建华 编著

北 京

冶金工业出版社

2002

内 容 提 要

本书集 1957 种纯物质热力学数据和热力学简化计算方法(物质吉布斯自由能函数法)于一体,将繁杂的化学平衡和能量平衡积分计算简化为四则运算,给手算者带来极大便利,并为电算及建立热力学数据库提供了必备条件。与第 1 版相比,本书增补纯物质 724 种,修订 352 种纯物质的热力学数据,增补和修订量达 87.27%。

图书在版编目(CIP)数据

实用无机物热力学数据手册/叶大伦等编著.—2 版.
北京:冶金工业出版社,2002.9
ISBN 7-5024-3055-5

I. 实… II. 叶… III. 无机物—热力计算—数据—技术手册 IV. 0611-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 046681 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)
责任编辑 肖 放 美术编辑 熊晓梅 责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波
北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销
1981 年 2 月第 1 版,2002 年 9 月第 2 版,2002 年 9 月第 2 次印刷
787mm×1092mm 1/16;76.5 印张;1856 千字;1210 页;6101~8100 册
178.00 元
冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893
冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081
(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

(第 2 版)

平衡态热力学主要研究化学平衡和能量平衡的宏观规律,因而可以说是现象理论。它有别于其他研究方法的特征是在研究此两个平衡时,仅依据物质热化学数据按一定的规律进行计算,以计算所得数据来表征平衡。分析所得数据,一方面,对已完成的科研项目可判定是否正确,对已投产的生产过程则可提供正确的解释;另一方面,又能事前判定人们设想的某过程能否达到预想的目的。对平衡计算所得数据及据此的分析结果的正确性是毋庸置疑的,因为它既是基于实验测定(纯物质热化学测定),又是基于全人类经验的总结(热力学第一、第二定律)。由此可见,平衡态热力学的应用领域是非常广泛的,但其应用受限于有否众多纯物质热化学和热力学数据以及经典计算的繁杂。

1981 年出版的《实用无机物热力学数据手册》(第 1 版)是我国第一部集纯物质热力学数据和简化计算方法于一体的系统的热力学手册。不论是求购还是讨论问题的读者来信都无一例外赞赏该书的出版给他们研究有关过程的热力学原理提供了方便,这给编著者以极大的鼓舞,成为继续编写《实用无机物热力学数据手册》(第 2 版)即本手册的动因。

与第 1 版相比较,第 2 版新增纯物质数 724 种,占第 1 版纯物质数的 58.72%;修订 352 种纯物质的热力学数据,占 28.55%。增补与修订量达 87.27%。为节约版面,删去了第 1 版数据表中 $H_T^\circ - H_{298}^\circ = f(T)$ 、 $S_T^\circ = f(T)$ 两项方程。

这样,《实用无机物热力学数据手册》(第 2 版)就做到了集 1957 种纯物质热化学和热力学数据与化学平衡和热能平衡简化计算方法(物质吉布斯自由能函数法或称 Φ 函数法)于一体,解决了前述的受限问题,给手算者带来极大便利,对电算以至建立热力学数据库亦极为必要。由于我国幅员辽阔,社会经济发展很不平衡,手算面还相当大,不论从那个角度讲,手册的存在与电脑的逐渐普及是并行不悖的。

通用性与实用性使本手册具有较广的使用范围。凡所从事专业与化学平衡及能量平衡有关的人员,例如冶金、铸造、材料、能源、无机化工、地质科学、航空航天等部门的科研院所及生产单位的科研、工程技术人员,以及高等学校相应专业的教师和高年级本科生、硕士生、博士生,都可从本手册中获得所需的基本热力学数据资料。

本手册因为是工具书,编著者以对读者负责的心态,对每个物质的数据都反复校核,对文字说明亦再三推敲,以保证无误。但囿于编著者见闻有限,对热力学知识仍认识不足,因此,诚挚期盼读者诸君赐函指出不足和谬误之处,编著者预致诚恳的谢意。

叶大伦

2001 年仲秋于昆明理工大学

序

(第 1 版)

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、Q. Knacke 的《Thermochemical Properties of Inorganic Substances》, Я. Н. 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_T)。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,数通函件,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。

曹蓉江

1979.1.15

前言

(第 1 版)

经典化学热力学在冶金、化学化工以及其他工业部门中主要是用来研究化学反应平衡和能量平衡。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基本数据,以达到既节省时间,又得到正确结果的目的,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,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,相对热函 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ 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

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 。

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° 、 $-\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}(\Phi_T')$ 。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 7 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、昆明工学院院长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库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

1979 年春于昆明工学院

致 谢

在《实用无机物热力学数据手册》(第2版)行将出版之际,深感个人力量之有限,领导及众多师友的支持、帮助是促成此书有机会出版的决定性力量。编著者以感佩的心情,衷心向领导和师友致谢:

昆明理工大学及其材料与冶金工程学院领导

中国工程院院士、博士生导师戴永年教授

周 荣工学硕士、教授

彭金辉工学博士、教授

郭忠诚工学博士、教授

王 华工学博士、教授

何 屏工学硕士、副教授

谨向一切鼓励、支持、帮助本书出版的同志致意。

叶大伦 胡建华

2001年仲秋于昆明理工大学

本书使用符号及单位

热力学温标: T, K

热量单位: J

物质的量: mol

摩尔定压热容: C_p

$$C_p = A_1 + A_2 \times 10^{-3} T + A_3 \times 10^5 T^{-2} + A_4 \times 10^{-6} T^2 + A_5 \times 10^8 T^{-3}, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

标准摩尔熵: $S_T^\circ, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

标准反应熵差: $\Delta S_T^\circ, J \cdot K^{-1}$

标准摩尔生成热(焓): $\Delta H_{f,298}^\circ, J \cdot mol^{-1}$

标准反应热效应: $\Delta H_T^\circ, J$

标准摩尔相对焓: $H_T^\circ - H_{298}^\circ, J \cdot mol^{-1}$

物质吉布斯自由能函数: $\Phi'_T, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

反应吉布斯自由能函数: $\Delta \Phi'_T, J \cdot K^{-1}$

标准反应吉布斯自由能: $\Delta G_T^\circ, J$

物质晶型转变点: T_{tr}, K

物质升华点: T_{sb}, K

物质熔点: T_M, K

物质沸点: T_B, K

物质热分解点: T_{DP}, K

物质晶型转变热: $\Delta H_{tr}, J \cdot mol^{-1}$

物质升华热: $\Delta H_{sb}, J \cdot mol^{-1}$

物质熔化热: $\Delta H_M, J \cdot mol^{-1}$

物质蒸发热: $\Delta H_B, J \cdot mol^{-1}$

目 录

概 论	(1)
1 热力学计算的经典方法	(1)
1.1 应用标准反应热效应计算	(1)
1.2 应用标准反应熵差和标准反应热效应计算	(3)
2 物质吉布斯自由能函数法的导出	(6)
3 物质吉布斯自由能函数计算方程	(9)
4 物质吉布斯自由能函数法应用举例	(11)
4.1 化学平衡计算	(11)
4.1.1 标准反应吉布斯自由能计算	(12)
4.1.2 反应平衡常数计算	(16)
4.1.3 反应热力学产量计算	(17)
4.1.4 反应平衡成分计算	(18)
4.2 理论热平衡计算	(20)
4.2.1 标准反应热效应计算	(20)
4.2.2 反应热力学温度计算	(22)
4.2.3 反应热平衡计算	(24)
表目	(26)
1957 种纯物质热力学数据表	(48)
引用资料	(1210)

概 论

物质吉布斯自由能函数法是当今国际通用的简化计算方法之一(另一为 β 函数法^[1])。该法以经典计算为基础导出,且未作任何假设,故所得结果与经典计算完全相同。所谓简化,不过是预先完成积分计算并将其结果纳入数据表,从而把化学平衡和能量平衡的繁杂计算化为四则运算而已。因此有必要在概括经典计算的基础上,详细介绍物质吉布斯自由能函数法的导出过程,计算数据表的原则以及如何运用所得数据表于化学平衡和能量平衡的计算。

1 热力学计算的经典方法

热力学简化计算方法均由经典方法演变而来。经典计算方法可分为两类:一是应用标准反应热效应,二是应用标准反应熵差和标准反应热效应。其实不论用何种方法,其本质和结果完全相同。

1.1 应用标准反应热效应计算

应用标准反应热效应计算化学平衡基本上都是使用吉布斯·亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程或范特·霍夫(Van't Hoff)方程

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

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

如果将方程

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

代入方程(1),就可得到方程(2)。这两个方程实际上是一个方程。以直接计算标准反应吉布斯自由能为目的,常应用方程(1);如需直接计算反应平衡常数,则应用方程(2)。根据方程(3),由 ΔG_T° 可算出 K_p ,反之亦然。选用那一个方程,并无原则区别。

为了应用方程(1),应先求取标准反应热效应 ΔH_T° 与温度的关系式,这就要用基尔霍夫(Kirchhoff)方程

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

式中 ΔC_p 为生成物摩尔定压热容之和与反应物摩尔定压热容之和的差值,即反应热容差,简称热容差

$$\Delta C_p = \sum (n_i C_{p,i})_{\text{生成物}} - \sum (n_i C_{p,i})_{\text{反应物}} \quad (5)$$

式中 n_i 为参与反应各物质中 i 物质的量(系数)。至于物质摩尔定压热容 C_p 随温度变化的

规律可近似地用如下的方程来表示:

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

如此,由方程(5),则 ΔC_p 可写成如下的形式:

$$\Delta C_p = \Delta A_1 + \Delta A_2 \times 10^{-3} T + \Delta A_3 \times 10^5 T^{-2} + \Delta A_4 \times 10^{-6} T^2 + \Delta A_5 \times 10^8 T^{-3} \quad (7)$$

以此代入方程(4),积分,就得到

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

若已知参与反应各物质 i 在常温下的标准摩尔生成热 $\Delta H_{i,f,298}^\circ$, 则易得常温下标准反应热效应

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum (n_i \Delta H_{i,f,298}^\circ)(\text{生成物}) - \sum (n_i \Delta H_{i,f,298}^\circ)(\text{反应物}) \quad (8a)$$

把按式(8a)计算得到的 ΔH_{298}° 以及 $T = 298\text{K}$, 代入(8)式,就可得到该式中的积分常数

$$\begin{aligned} A_6 = & \Delta H_{298}^\circ - \Delta A_1 T - \frac{1}{2} \Delta A_2 \times 10^{-3} T^2 + \Delta A_3 \times 10^5 T^{-1} \\ & - \frac{1}{3} \Delta A_4 \times 10^{-6} T^3 + \frac{1}{2} \Delta A_5 \times 10^8 T^{-2} \end{aligned} \quad (9)$$

以方程(8)代入方程(1)积分

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

上式中 A'_6 为吉布斯·亥姆霍兹方程的积分常数,若已知常温下标准反应热效应 ΔH_{298}° 和标准反应熵差 ΔS_{298}° , 则按

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298 \Delta S_{298}^\circ \quad (10a)$$

可得到常温下该反应的标准吉布斯自由能 ΔG_{298}° , 以此值和 $T = 298\text{K}$ 代入式(10),即得到积分常数 A'_6 的值:

$$\begin{aligned} A'_6 = & \frac{\Delta G_{298}^\circ}{T} + \Delta A_1 \ln T + \frac{1}{2} \Delta A_2 \times 10^{-3} T + \frac{1}{2} \Delta A_3 \times 10^5 T^{-2} \\ & + \frac{1}{6} \Delta A_4 \times 10^{-6} T^2 + \frac{1}{6} \Delta A_5 \times 10^8 T^{-3} - A_6 T^{-1} \end{aligned} \quad (11)$$

方程(10)就是应用标准反应热效应求取标准反应吉布斯自由能的结论式。

如果用吉布斯·亥姆霍兹方程作近似计算,可有两种情况:

(1) 第一近似计算。假定生成物和反应物摩尔定压热容之和相等,则反应热容差为 0, 即 $\Delta C_p = 0$, 由方程(4)

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

代入方程(1),就得到

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + IT \quad (12)$$

式中 I 为积分常数, 如已知 ΔG_{298}° , $T = 298\text{K}$, 则可得到

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

这样, 便得到第一近似计算方程

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} \quad (13)$$

标准反应熵差 ΔS_{298}° 由参与反应各物质 i 在常温下的标准摩尔熵 $S_{i,298}^{\circ}$ 按下式计算得到

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum (n_i S_{i,298}^{\circ})_{\text{生成物}} - \sum (n_i S_{i,298}^{\circ})_{\text{反应物}} \quad (13a)$$

若在指定温度范围内参与反应各物质发生相变, 则改写式(13)如下:

$$\Delta G_T^{\circ} = (\Delta H_{298}^{\circ} \pm \sum \Delta H_{\text{相}}) - T(\Delta S_{298}^{\circ} \pm \sum \frac{\Delta H_{\text{相}}}{T_{\text{相}}}) \quad (14)$$

式中 $\Delta H_{\text{相}}$ 和 $\frac{\Delta H_{\text{相}}}{T_{\text{相}}}$ 为物质发生相变的相变热和相变熵。若发生相变的物质在反应中是生成物则用正号, 是反应物则用负号。

(2) 第二近似计算。假定反应热容差为一常数, 由方程(4)

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

或

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_p T - 298\Delta C_p$$

代入方程(1), 并在 298K 到 T 间积分:

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

整理并注意到式(10a), 得到

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} + \Delta C_p T - 298\Delta C_p - \Delta C_p T \ln T + \Delta C_p T \ln 298$$

或

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} + \Delta C_p T \left(\ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \quad (15)$$

此即为第二近似计算方程。第二近似计算的准确性取决于 ΔC_p 的数值。若 ΔC_p 随温度有很大的变化时, 其结果比第一近似计算要差。若已知 298K 和 T 时参与反应各物质的摩尔定压热容值, 则 ΔC_p 最好采用 298K 和 T 时两个热容差的平均值。这样, 在 298K~ T 间任一温度下的计算结果较为可信。

应该指出, 上述两种近似计算在高温时均不够准确。

1.2 应用标准反应熵差和标准反应热效应计算

应用标准反应熵差和标准反应热效应计算也就是用方程(8)和方程

$$d\Delta S_T^{\circ} = \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (16)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ} \quad (17)$$

进行计算。

将方程(7)代入方程(16), 积分, 得到

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta A_1 \ln T + \Delta A_2 \times 10^{-3} T - \frac{1}{2} \Delta A_3 \times 10^5 T^{-2} + \frac{1}{2} \Delta A_4 \times 10^{-6} T^2$$

$$-\frac{1}{3}\Delta A_5 \times 10^8 T^{-3} + A_6'' \quad (18)$$

在已知 ΔS_{298}° 时, 用 $T = 298\text{K}$ 代入上式, 可得

$$\begin{aligned} \Delta A_6'' &= \Delta S_{298}^\circ - \Delta A_1 \ln T - \Delta A_2 \times 10^{-3} T + \frac{1}{2} \Delta A_3 \times 10^5 T^{-2} \\ &\quad - \frac{1}{2} \Delta A_4 \times 10^{-6} T^2 + \frac{1}{3} \Delta A_5 \times 10^8 T^{-3} \end{aligned} \quad (19)$$

将方程(8)和方程(18)代入(17)式, 整理, 便得到

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= -\Delta A_1 T \ln T - \frac{1}{2} \Delta A_2 \times 10^{-3} T^2 - \frac{1}{2} \Delta A_3 \times 10^5 T^{-1} - \frac{1}{6} \Delta A_4 \times 10^{-6} T^3 \\ &\quad - \frac{1}{6} \Delta A_5 \times 10^8 T^{-2} + (\Delta A_1 - A_6'') T + A_6 \end{aligned} \quad (20)$$

方程(20)与方程(10)完全相同。关键是要证明

$$\Delta A_1 - A_6'' = A_6'$$

要证明上式, 只须将(9)式代入(11)式可得 A_6' , 然后再将所得 A_6' 与式(19)一起代入上式, 整理, 便得到

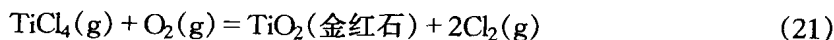
$$\frac{\Delta G_{298}^\circ}{T} - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} = -\Delta S_{298}^\circ$$

上式左右两端相等, 即已完成 $\Delta A_1 - A_6'' = A_6'$ 的证明。

可见, 在经典算法中, 不论用标准反应热效应还是用标准反应熵差和标准反应热效应计算, 所得结果完全相同。

应该着重指出, 上述经典计算是在 $298\text{K} \sim T$ 间参与反应各物质都没有相变时的情况, 若有相变, 则计算是非常繁杂的。关于这一点, 请参阅文献[8]。

现以气相法生产金红石型二氧化钛的反应为例进行计算。



根据本书所列参与反应各物质热力学数据表 398、1183、1672、1695, 可得:

$$\Delta H_{298}^\circ = -944747 + 763162 = -181585\text{J}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = (2 \times 223.007 + 50.334) - (354.803 + 205.016) = -63.471\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -181585 - 298(-63.471) = -162671\text{J}$$

$$\Delta A_1 = (2 \times 36.903 + 62.844) - (29.957 + 107.152) = -0.459$$

$$\Delta A_2 = (2 \times 0.251 + 11.339) - (4.184 + 0.46) = 7.197$$

$$\Delta A_3 = [2(-2.845) - 9.958] - (-1.674 - 10.544) = -3.43$$

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

根据方程(7), 可写出该反应的热容差 ΔC_p 方程如下:

$$\Delta C_p = -0.459 + 7.197 \times 10^{-3} T - 3.43 \times 10^5 T^{-2}, \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (22)$$

由此方程, 以 $T = 298\text{K}$ 代入, 可得到

$$\Delta C_{p, 298} = -2.176, \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

从以上已知数据, 可根据方程(9)、方程(11)、方程(19)算出积分常数 A_6, A_6', A_6''

$$A_6 = -181585 - 298(-0.459) - \frac{1}{2} 7.197 \times 10^{-3} (298)^2 + (-3.43) \times 10^5 \left(\frac{1}{298} \right)$$

$$= -182918$$

$$A'_6 = \frac{-162671}{298} + (-0.459)2.303\lg 298 + \frac{1}{2} \times 7.197 \times 10^{-3}(298)$$

$$+ \frac{1}{2}(-3.43) \times 10^5 \left(\frac{1}{298^2} \right) - (-182918) \frac{1}{298}$$

$$= 64.469$$

$$A''_6 = -63.471 - (-0.459)2.303\lg 298 - 7.197 \times 10^{-3}(298)$$

$$+ \frac{1}{2}(-3.43) \times 10^5 \left(\frac{1}{298^2} \right)$$

$$= -64.931$$

把 ΔC_p 中各项系数和 A_6 、 A'_6 、 A''_6 分别代入方程(10)、方程(8)、方程(18), 可得 ΔG_T° 、 ΔH_T° 、 ΔS_T° 方程如下:

$$\Delta G_T^\circ = 1.057 T \lg T - 3.599 \times 10^{-3} T^2 + 1.715 \times 10^5 T^{-1} + 64.469 T - 182918, \text{J} \quad (23)$$

$$\Delta H_T^\circ = -0.459 T + 3.599 \times 10^{-3} T^2 + 3.43 \times 10^5 T^{-1} - 182918, \text{J} \quad (24)$$

$$\Delta S_T^\circ = -1.057 \lg T + 7.197 \times 10^{-3} T + 1.715 \times 10^5 T^{-2} - 64.931, \text{J} \quad (25)$$

若按第一近似方程(13)求反应(21)的标准吉布斯自由能, 就有

$$\Delta G_T^\circ = -181585 + 63.471 T \quad (26)$$

若第二近似方程(15)中的 ΔC_p 用反应(21)在 298K 的热容差 $\Delta C_{p,298} = -2.176$ 代入, 可以得到

$$\Delta G_T^\circ = -181585 + 63.471 T - 2.176 T(2.303 \lg \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T}), \text{J} \quad (27)$$

考虑到反应(21)中气态 TiCl_4 的摩尔定压热容仅适用到 2000K, 为参与反应各物质中适用温度最低者, 故由此反应得到的 ΔG_T° 、 ΔH_T° 、 ΔS_T° 计算方程(23)、方程(24)、方程(25)亦仅适用于 298~2000K 间。反应 ΔG_T° 的适用温度由参与反应各物质中摩尔定压热容适用温度最低者所界定, 这是一项普遍规则。

表 A 反应(21)的标准吉布斯自由能/J

T/K	298	400	600	800	1000
按式(23)	-162671	-156177	-143484	-130976	-118705
按式(26)	-162671	-156196	-143502	-130808	-118114
差 值	0	19	18	-168	-591
按式(27)	-162671	-156161	-143245	-130180	-117007
差 值	0	-16	-239	-796	-1698
T/K	1200	1400	1600	1800	2000
按式(23)	-106689	-94937	-83455	-72245	-61311
按式(26)	-105420	-92726	-80032	-67337	-54643
差 值	-1269	-2211	-3423	-4908	-6668
按式(27)	-103744	-90410	-77012	-63560	-50060
差 值	-2954	-4527	-6443	-8685	-11251

表 A 列出了反应(21)的标准吉布斯自由能。由此表可见,在较低温度时,例如直到 1000K,与按方程(23)计算的准确值比较,其误差仅为 0.5% (第一近似)或 1.4% (第二近似)。所以,在反应温度较低而又缺准确计算所需的热力学数据时,近似计算是基本可信的。但若温度较高时,例如 2000K,按第一近似,误差达 10.87%;按第二近似,误差更高达 18.35%。所以,在反应温度较高时,使用近似方程所得 ΔG_T° 是不可靠的。最后还要强调,如无可靠的 ΔC_p 值,宁肯使用第一近似方程(13),而不用第二近似方程(15)。

应该指出,对反应(21)的上述经典计算使用的是系数代入法,它与用 $\Delta C_p = f(T)$ 代入方程(4)、方程(16),求得 $\Delta H^\circ = f(T)$, $\Delta S^\circ = f(T)$,再代入式(1)或式(17)所得 $\Delta G_T^\circ = f(T)$ 的多项式相比较方便多了,但若有相变,仍很繁杂。

2 物质吉布斯自由能函数法的导出

1955 年 Margrave 提出了物质吉布斯自由能函数概念^[7],1956 年出版了 Stull、Sinke 计算的 92 种元素物质吉布斯自由能函数^[6],再后,在一些热力学专著上出现了若干物质的 Φ 函数以及标准摩尔相对焓或简称相对焓($H_T^\circ - H_{298}^\circ$)数据表^[5],但都很不完全,远未形成可供实用的独立的简化计算体系,可以说尚处于某种探讨阶段。

众所周知,化学平衡和能量(热量)平衡的热力学计算,最必需的热化学数据之一是摩尔定压热容 C_p 。人们发现,对某些原子数不多的简单气体物质,可由光谱数据计算吉布斯自由能函数,而由该函数可直接计算标准反应吉布斯自由能。这就表明,即使查不到 C_p ,标准反应吉布斯自由能的求算仍是可能的,这无疑给热力学计算带来极大方便。但遗憾的是,对液态和固态物质尚未解决物质吉布斯自由能函数的理论计算问题,因而此一方法未获实际应用。

随着科学实验技术的进展,品类繁多的纯物质热化学数据不断被测定和发表。还应注意到,即使是原子数不多的简单气体的吉布斯自由能函数理论计算值,还必须与实验值相比较,才能确定其正确与否,何况液态和固态纯物质的理论计算问题尚未解决。这样,抛弃理论计算,改由实验测定的纯物质热化学数据计算物质吉布斯自由能函数的条件就已具备,从而使物质吉布斯自由能函数法有了实用价值^[9]。

物质吉布斯自由能函数法的导出很简单。

由方程(3)和方程(17),可以得到

$$\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -RT\ln K_p \quad (28)$$

或
$$R\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T} + \Delta S_T^\circ$$

作恒等变换

$$R\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ - \Delta H_{T_0}^\circ}{T} + \Delta S_T^\circ - \frac{\Delta H_{T_0}^\circ}{T} \quad (29)$$

式中右脚码 T_0 代表参考温度, ΔH_T° 和 $\Delta H_{T_0}^\circ$ 分别是反应在 T 和 T_0 时的标准反应热效应, ΔS_T° 为反应在 T 时的标准反应熵差。

反应是在一定条件下使若干物质相混合而发生的,反应的数量无穷,而组成反应的物质却是有限的。因此,若能把式(29)右端前两项转换为各纯物质热力学函数就不但方便而且