

The NBS tables of chemical thermodynamic properties

Selected values for inorganic
and C_1 and C_2 organic substances
in SI units

NBS 化学热力学性质表

SI 的单位表示的无机物质和
 C_1 与 C_2 有机物质选择值

制 定

Donald D. Wagman, William H. Evans,
Vivian B. Parker, Richard H. Schumm,
Iva Halow, Sylvia M. Bailey,
Kenneth L. Churney, Ralph L. Nuttall

翻 译

刘 天 和

赵 梦 月

中国标准出版社

**The NBS tables of chemical
thermodynamic properties**

Selected values for inorganic
and C₁ and C₂ organic substances in SI units

Copyright ©1982 by the U. S. Secretary of Commerce on behalf of the United States.
This copyright will be assigned to the American Institute of Physics and the American
Chemical Society, to whom all requests regarding reproduction should be addressed.
Library of Congress Catalog Card Number 83-070427

**International Standard Book Number
0-88318-417-6**

**American Institute of Physics, Inc.
335 East 45th Street
New York, New York 10017**

Printed in the United States of America

*

NBS 化学热力学性质表

SI 的单位表示的无机物质和

C₁ 与 C₂ 有机物质选择值

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 25¼ 字数 804 千字

1998年6月第一版 1998年6月第一次印刷

*

ISBN7-5066-1414-6 / TQ·046

印数 1—1 500 定价 63.00 元

*

标目 326—01

ISBN 7-5066-1414-6



9 787506 614146 >

前 言

“物理和化学参考数据杂志(Journal of Physical and Chemical Reference Data)”是美国物理学会(American Institute of Physics)和美国化学学会(American Chemical Society)联合为[美国]国家标准局(National Bureau of Standards)出版的刊物,其任务是提供严格评估的物理和化学性质数据,用作评估依据的全部资料。杂志的材料主要来源之一是国家标准参考数据系统(National Standard Reference Data System(NSRDS):一个由 NBS 所协调的、为促进编辑和性质数据严格评估的程序。

物理和化学参考数据杂志按季度定期出版,刊载中等长度的汇编和精密数据的述评。较长的专题单行本,表集本,以及其他不适合于以定期版式出版的精密材料,作为杂志的增刊出版。本汇编,即 NBS 化学热力学性质表,作为物理和化学参考数据杂志第 11 卷第 2 号增刊发表。

物理和化学参考数据杂志主编

David R. Lide, Jr.

译者前言

为了适应我国改革开放和四化建设的发展,促进市场经济与国际接轨,国家技术监督局于1993年12月27日批准、发布了由全国量和单位标准化技术委员会制定的国家标准 GB 3100~3102-93《量和单位》(第三版)。这套标准是以国际标准 ISO 1000:1992(E), ISO 31-0~13:1992(E)为蓝本,参考其他国际和其他国家(和地区)标准,结合我国情况制定的,与1986年版(第二版)相比,在内容、量制体系、量和单位的名称(特别是量的名称)和符号(特别是量的符号)上都有较大的变化。特别是其中 GB 3102.8-93 物理化学和分子物理学的量和单位,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐,标准压力 $p^\ominus$ 采用了 100 kPa(1986年版采用 101.325 kPa),这要引起标准热力学性质特别是气体 B 的标准摩尔熵 $S_B^\ominus$ 和标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的变化。当代的权威热力学性质表,标准压力几乎都采用了 100 kPa。为了适应新版国家标准的宣贯,经允许我们将美国 Journal of Physical and Chemical Data 1982,11,Supplement 2 的“NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties; Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units”译成中文出版。

美国 NBS Technical Note 270-1~270-8 和它的前身 NBS Circular 500,是国际上著名的权威热力学性质表。现在的“NBS 化学热力学性质表:SI 的单位表示的无机物质和 C₁ 与 C₂ 有机物质选择值”,是 NBS Technical Note 270-1~270-8 的修订版、合订本和代替本。这套热力学性质表,不仅选择值很准确,内部协调一致,能很好地复制测量结果,而且采用了国际单位制(SI)和 IUPAC 推荐。它已为国际科学、技术、工程、教育等领域广泛采用。现将它译成中文出版,对我们了解国际上数据评估的科学技术研究,深入地宣贯量和单位国家标准,应用合理的、可靠的选择值计算过程的热力学性质,并从而根据热力学基本原理具体研究和解决科学、技术和工程中的实际问题,对我们各级学校有关热力学内容的教学和教材建设,都会有积极的促进作用。

原文的化学热力学性质选择值表的“物质,化学式和说明”栏中,一般给出了半结构形式的化学式,在必要时给出了物质的名称,但是有些名称并未给全。为了便于应用,译文的名词按中国化学会《化合物命名原则》(北京:科学出版社,1984)或惯用名称译出。例如,将“(Co(NH₃)₄C₂O₄)⁺,ao,oxalate”译成“(Co(NH₃)₄C₂O₄)⁺,ao,四氨·草酸根合钴(III)离子”(这里的状态符号 ao 代表物质 B(此时 B=(Co(NH₃)₄C₂O₄)⁺)在水溶液中质量摩尔浓度 $b_B=1 \text{ mol kg}^{-1}$,且不再解离时物质 B 的状态(见第 2-29 页表 I))。原文中的化学式,不管其中括号有几层,特别是配合物的配离子,均用圆括号,这与 IUPAC 和中国化学会的表示法不同。为了便于读者必要时查阅原文,译文保持了原文的化学式表示法。

在量和单位的名称和符号以及相关术语方面,为了与国际标准 ISO 31-8:1992(E) Quantities and Unit—Part 8:Physical Chemistry and Molecular Physics 和 IUPAC 最近推荐——Standard Quantities in Chemical Thermodynamics(Pure Appl. Chem., 1994,66(3):

533~552)保持一致,特别是便于在宣贯国家标准GB 3102.8—93中参照使用,译文作了一些调整和改变。例如:将B代表泛指的一般物质;将一般化学反应方程式简写成 $0=\sum_B \nu_B B$;将Gibbs energy of formation和符号 $\Delta_f G^\circ$ 译成标准摩尔生成吉布斯函数(对应于standard molar Gibbs function of formation)和符号 $\Delta_f G_m^\ominus$;将standard state pressure译成标准压力(对应于standard pressure);将表示标准状态的右上标符号 $^\circ$ 译成为 $^\ominus$ (将 $^\ominus$ 表示标准压力100 kPa时的标准热力学性质,将 $^\circ$ 表示标准压力101.325 kPa时的标准热力学性质,而将*留作表示“纯净物质”的性质); $\Delta_f H_m^\ominus, \Delta_f G_m^\ominus, S_B^\ominus$ 等的右下标m或B,永不省略;将溶质B的质量摩尔浓度(molality of solute B)的符号 m_B 译成 b_B 和 m_B ,并在正文和表中都只用 b_B ,而将m留作为质量的符号;将equilibrium constant和符号K译成标准平衡常数(对应于standard equilibrium constant)和符号 $K^\ominus$ 。为了保持语文逻辑上的一致,将表中和一些叙述中的molar heat capacity at constant pressure和符号 C_p 译成为B(或溶质B)的标准摩尔热容(对应于standard heat capacity of B(or solute B))和符号 $C_{p,B}^\ominus$ 。

在这里,我们要感谢American Institute of Physics允许将本书英文版译成为中文出版,感谢本书原文出版单位Journal of Physical and Chemical Data。本书的翻译,一直得到美国物理学会(AIP)编辑业务经理John J. Scott先生的大力支持,特向他表示我们的衷心谢意。

本书译稿的绪论和附录承安绪武研究员(中国科学院化学研究所)审阅,表中物质名称的中文译名承王宝瑄编审(全国科学技术名词审定委员会)、朱仁编审(高等教育出版社)、刘庄教授(清华大学)、刘敬镛教授(北京理工大学)审阅,他们均提出了一些很好的意见。有部分物质特别是配合物的译名承郭炳南教授(北京理工大学)审阅和讨论,并最后经徐光宪教授(北京大学)和曹庭礼教授(北京理工大学)审定。在翻译过程中得到许多同志的帮助和讨论,特别是清华大学刘芸教授,北京理工大学王正刚教授、朱鹤孙教授,对一些术语和概念进行了讨论。本书的翻译出版工作,从选题开始就一直得到国家技术监督局单位制办公室和全国量和单位标准化技术委员会秘书处的支持,得到中国标准出版社领导的大力帮助。张巧华编审为本书的出版付出了十分辛勤的劳动。我们在这里向他们,向所有关心和帮助本书翻译出版的同志,表示我们的衷心感谢。

由于译者水平有限,译文中不妥或错误之处在所难免,欢迎读者随时提出批评、意见或建议。

译者
1997年8月9日

The NBS tables of chemical thermodynamic properties

Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units

NBS 化学热力学性质表

SI 的单位表示的无机物质和 C₁ 与 C₂ 有机物质选择值

制定

Donald D. Wagman, William H. Evans, Vivian B. Parker,

Richard H. Schumm, Iva Halow, Sylvia M. Bailey,

Kenneth L. Churney, Ralph L. Nuttall

[美国]国家标准局, 华盛顿 DC 20234

翻译

刘天和

北京理工大学, 北京 100081

赵梦月

郑州工业大学, 郑州 450002

对无机物质和一般只含一两个碳原子的有机物质, 提供了化学热力学性质推荐值。书中给出了 298.15 K 时的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵、摩尔热容、298.15 K 与 0 K 之间的标准摩尔焓差和 0 K 时的标准摩尔生成焓。全部值均以 SI 的单位给出, 并采用 100 kPa 的标准压力。本书是以[美国]国家标准局技术资料(National Bureau of Standards Technical Notes) 270-1 (1965) ~ 270-8 (1981) 形式连续出版的“化学热力学性质选择值(Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties)”新的合订本。所给出的值是对气体、液体、晶体物质, 水溶液以及有机溶液和混合溶液的。不含合金或其他固体溶液、熔盐或组成不确定物质的值, 也不涉及铀后元素化合物。

关键词 化学热力学; 焓; 熵; 吉布斯自由能或吉布斯函数; 无机化学; 热化学; 评估数据。

目 录

1 引言	2-1
2 化学热力学性质表的发展	2-1
2.1 NBS 的热化学表	2-2
2.2 其他表	2-2
3 化学热力学数据的评估	2-3
3.1 数据评估的目的	2-3
3.2 评估中所用数据的类型	2-3
3.3 数据评估的过程	2-4
3.4 用于计算热容、熵和焓的方法	2-4
3.5 用于计算标准摩尔生成吉布斯函数和标准摩尔生成焓的方法	2-5
3.6 化学热力学网络的结构	2-8
3.7 化学热力学数据超定网络的解	2-9
4 列表数据的准确度	2-10
4.1 表的内部一致性	2-10
4.2 不确定度	2-11
4.3 与本表数据一起使用的其他数据	2-12
5 符号,单位,定义	2-14
5.1 物理状态	2-14
5.2 符号的定义	2-14
5.3 能量单位和基本物理常数	2-14
5.4 原子质量	2-15
5.5 标准状态:列表值适用的条件	2-16
5.6 元素的参考相	2-16
5.7 关于纯物质性质的约定	2-16
5.8 关于溶液的约定	2-17
6 性质值由 101.325 kPa 时的卡单位换算成 100 kPa 时的焦耳单位	2-19
6.1 压力变化的换算	2-19
6.2 以卡表示的值换算成以焦耳表示的值	2-21
6.3 有效数字和修约	2-21
7 表中材料的编排	2-22
7.1 表中每行数据的内容	2-22
7.2 一物质在表中的位置	2-22
7.3 表中安置化合物的规则	2-22

8	数据的制定时间,数据源,论证文件	2-23
8.1	数据制定的时间	2-23
8.2	数据源	2-23
8.3	论证文件	2-23
9	使用本表计算的例子	2-24
9.1	在 298.15 K 时的化学反应性质	2-24
9.2	作为温度函数的化学反应性质	2-24
9.3	溶解焓	2-25
9.4	稀释焓	2-26
9.5	反应的标准摩尔吉布斯函数,标准平衡常数,蒸气压力	2-26
9.6	电池反应的标准摩尔吉布斯函数和电池反应的标准电势	2-26
9.7	其他过程	2-27
10	致谢	2-27
11	参考文献	2-34
12	选择值表	2-36
13	附录 修订值和补充	2-381
1	凝聚相和中性气态物种	2-382
2	气态原子离子	2-386
3	气态双原子离子和多原子离子	2-390
14	表索引	2-392

表 目 录

表 I	表和正文中使用的符号	2-29
表 II	用于计算摩尔质量的相对原子质量	2-30
表 III	约定、参考相、标准状态摘要	2-31
表 IV	标准摩尔熵和标准摩尔生成吉布斯函数在不同标准状态之间的换算因数(换算因子)	2-32
表 V	分子能量单位换算因数(换算因子)	2-33

图 目 录

图 1	根据元素周期分类的元素和化合物的标准排列次序	2-8
图 2	热化学数据网络	2-9

选择值表目录

1	氧 oxygen, O	2-37
2	氢 hydrogen, H	2-38
3	氦 helium, He	2-39
4	氖 neon, Ne	2-40
5	氩 argon, Ar	2-41
6	氪 krypton, Kr	2-42
7	氙 xenon, Xe	2-43
8	氡 radon, Rn	2-44
9	氟 fluorine, F	2-45
10	氯 chlorine, Cl	2-47
11	溴 bromine, Br	2-50
12	碘 iodine, I	2-52
13	砷 astatine, At	2-55
14	硫 sulfur, S	2-56
15	硒 selenium, Se	2-61
16	碲 tellurium, Te	2-62
17	钋 polonium, Po	2-63
18	氮 nitrogen, N	2-64
19	磷 phosphorus, P	2-73
20	砷 arsenic, As	2-77
21	锑 antimony, Sb	2-79
22	铋 bismuth, Bi	2-81
23	碳 carbon, C	2-83
24	硅 silicon, Si	2-111
25	锗 germanium, Ge	2-114
26	锡 tin, Sn	2-116
27	铅 lead, Pb	2-119
28	硼 boron, B	2-123
29	铝 aluminium, Al	2-127
30	镓 gallium, Ga	2-131
31	铟 indium, In	2-133
32	铊 thallium, Tl	2-135
33	锌 zinc, Zn	2-138
34	镉 cadmium, Cd	2-144
35	汞 mercury, Hg	2-150
36	铜 copper, Cu	2-154
37	银 silver, Ag	2-160
38	金 gold, Au	2-164
39	镍 nickel, Ni	2-166
40	钴 cobalt, Co	2-170
41	铁 iron, Fe	2-177
42	钯 palladium, Pd	2-183
43	铑 rhodium, Rh	2-184
44	钌 ruthenium, Ru	2-185
45	铂 platinum, Pt	2-186
46	铱 iridium, Ir	2-189
47	锇 osmium, Os	2-190
48	锰 manganese, Mn	2-191
49	锝 technetium, Tc	2-195
50	铼 rhenium, Re	2-196
51	铬 chromium, Cr	2-197
52	钼 molybdenum, Mo	2-201

53	钨 tungsten, W	2-203
54	钒 vanadium, V	2-205
55	铌 niobium, Nb	2-207
56	钽 tantalum, Ta	2-208
57	钛 titanium, Ti	2-209
58	锆 zirconium, Zr	2-211
59	铪 hafnium, Hf	2-213
60	钪 scandium, Sc	2-214
61	钇 yttrium, Y	2-216
62	镱 lutetium, Lu	2-218
63	镱 ytterbium, Yb	2-219
64	铥 thulium, Tm	2-221
65	铒 erbium, Er	2-222
66	钬 holmium, Ho	2-224
67	镝 dysprosium, Dy	2-226
68	铽 terbium, Tb	2-228
69	钆 gadolinium, Gd	2-230
70	铕 europium, Eu	2-232
71	钐 samarium, Sm	2-234
72	钷 promethium, Pm	2-236
73	钕 neodymium, Nd	2-237
74	镨 praseodymium, Pr	2-240
75	铈 cerium, Ce	2-241
76	镧 lanthanum, La	2-243
77	镅 lawrencium, Lr ¹	
78	镎 nobelium, No ¹	
79	镄 mendelevium, Md ¹	
80	镅 fermium Fm ¹	
81	镅 einsteinium, Es ¹	
82	镆 californium, Cf ¹	
83	锿 berkelium, Bk ¹	
84	镅 curium, Cm ¹	
85	镅 americium, Am ¹	
86	钚 plutonium, Pu ¹	
87	镎 neptunium, Np ¹	
88	铀 uranium, U	2-246
89	钷 protactinium, Pa	2-252
90	钍 thorium, Th	2-253
91	锕 actinium, Ac	2-256
92	铍 beryllium, Be	2-257
93	镁 magnesium, Mg	2-260
94	钙 calcium, Ca	2-267
95	锶 strontium, Sr	2-276
96	钡 barium, Ba	2-282
97	镭 Radium, Ra	2-289
98	锂 lithium, Li	2-290
99	钠 sodium, Na	2-299
100	钾 potassium, K	2-328
101	铷 rubidium, Rb	2-356
102	铯 caesium, Cs	2-367
103	钫 francium, Fr	2-380

1 表中未包含此元素。

1 引言

出版本评估数据表(tables of evaluated data)的目的,在于给科学家和工程师提供元素及其化合物的可靠化学热力学性质,他们可以根据这些性质计算过程的标准平衡常数、标准摩尔焓变、标准摩尔熵变和标准摩尔热容变。表中包含无机物质和含一两个碳原子的有机物质在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵、标准摩尔热容、298.15 K 与 0 K 之间的标准摩尔焓差和 0 K 时的标准摩尔生成焓。在某些情况下,表中也给出只含一两个碳原子的配体的有机配合物和有机金属化合物那样一些物质的数据。

本表不包含金属合金或其他固体溶液、熔盐,或化学组成不确定的物质的性质,也不包含(由 Np 到 Lr)铀后元素化合物的性质。铀后元素的值,在国家标准局协作下,一个小组正在为国际原子能机构制定。在此小组工作的基础上并与本表协调的值,将在以后出版。

本表是 NBS Technical Note(NBS 技术资料)270“化学热力学性质选择值(Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties)”[1]² 的新版。NBS Technical Note 270,从 1965 年开始分八个分册出版。那些数据的值,以热化学卡 cal_m 为单位(1 cal_m = 4.184 J),标准压力为 101.325 kPa(1 atm)。本表的数据以 SI 的单位给出,标准压力为 100 kPa,后者是国际纯粹与应用化学联合会最近的推荐。NBS Technical Note 270 的最后部分出版后,也有了一些变化和补充,这些都列于附录,并已编入本表。

本表(和 NBS Technical Note 270)代替 NBS Circular 500(NBS 通报 500)[2]。本表的值,是各个表中表头上所示时间为止所有合用数据的综合评估的结果。本表刊载的是一套完全协调一致的性质值。计算一过程的某种性质的变化值时,为了避免不协调一致,所有数据都应优先取自本表。NBS Circular 500 Series I [2]中所报告的值,不应与本表数据一起混合使用,因为前者的某些关键化合物(key compounds)有显著的差异。这些差异,主要是由于新数据和对先前工作的重新解释所产生的。像 CODATA Key Values for Thermodynamics(科学技术数据委员会热力学关键值)[3],JANAF Thermochemical Tables([美国]陆海空三军联合热化学表)[4],或 Thermal Constants of Substances(物质的热常数)[5]那样的其他流行表,不应在未仔细审查修改的情况下就与本表数据一起混合使用。如何能将其他表与本表一起使用,在下面第 4 节中讨论。

本工作的论证文件(documentation),目前正在制定,以后单独出版。在此过渡期间,个别选择值的资料,可写信到下处索取:Director, Chemical Thermodynamic Data Center, National Bureau of Standards, Washington, DC 20234。

本绪论性的资料中,扼要叙述一下历史背景(见第 2 节)以后,讲一些用户和数据评估的学生可能感兴趣的问题,这些问题包括:(a)讨论本工作中所用的一般原理和重要技术(见第 3 节);(b)讨论化学热力学数据,包括由本表计算的数据所期望的准确度(见第 4 节);(c)定义,符号,约定,重要的辅助数据(见第 5 节);(d)讨论数据由 101.325 kPa 时的单位卡换算到 SI 的单位(或反向换算)的问题,标准压力 $p^\ominus$ 的改变对物质 B 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 的影响(见第 6 节);(e)表的使用指南(见第 7 节和第 8 节)。本绪论的表 I 到表 V 中,汇总了所用的符号、约定和换算因数(换算因子)。查阅所需要的选择值表,可以借目录表、标准排列次序图(图 1)或元素的符号索引获得。

2 化学热力学性质表的发展

在今天看来,有一本综合性的热力学表是件很自然的事,可是这些表却是测量和数据评估一百年发展的结果。在本节,要叙述 NBS 在化学热力学领域数据评估活动的发展过程,重点是在无机化学方面。

当物理化学发展成为一门公认的学科时,它的专业工作者开始积累大量的有关热力学重要性质的资料。

2 方括号中的数字指文献出处。

需要一个采集和关联这些合用数据的逻辑系统,就成了很重要的问题。在早期的尝试中,值得一提的是 Berthelot 的工作[6]和 Lewis 和 Randall 对各类化合物组的汇总[7]。

第一套自洽表,包括 18 °C 时的生成焓和溶解焓,转变焓,是美国海军研究所(U. S. Naval Research Laboratory)F. Russell Bichowsky 为 Edward W. Washburn 主编的 International Critical Tables(我国习惯称为国际中肯表)制定的。Bichowsky 表列出的约 3700 个无机物质和少量有机物质,是依据 1113 篇论文中抽出的约 12000 个测量。将每一个测量摘录于 7.6 cm×12.7 cm(3 in×5 in)的卡片上;这套资料是 NBS 热化学测量主资料的核心。International Critical Tables 中也包括标准摩尔生成吉布斯函数及其有关量的表[9],但是其值不一定都与 Bichowsky 选择值一致。

2.1 NBS 的热化学表

Bichowsky 数据库系统地作了修订,并为 Bichowsky 和 Frederick D. Rossini 用于制定 The Thermochemistry of Chemical Substances(化学物质的热化学)[10]。这套数据提供了约 6000 个无机化合物和 $C_1 \sim C_2$ 的有机化合物在 18 °C 时的标准摩尔生成焓,以及相转变焓。选择值总数为 6600 个;在正文中对测量作了叙述和比较。数据库是根据 3750 份文献约 22000 个测量构成的。

1940 年以前,表的制定和数据库的运转都是间断的。其后在 Rossini 领导下,在 NBS 建立了正式的程序。当时作出一个重要的决定:以后的表应包含物质 B 的标准摩尔焓差 $\{H_B^\circ(T) - H_B^\circ(0)\}$, 298.15 K 时的标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和摩尔热容。只限于标准摩尔生成焓和转变焓的表,就排除了重要的有用数据。当 NBS Circular 500 “Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties(化学热力学性质选择值)”在 1952 年出版时,热化学分册中每排性质的表值,不仅包含 $\Delta_f H_m^\circ$,而且包含 $\Delta_f G_m^\circ$ 、 $\lg K_f^\circ$ 、 S_B° 和 $C_{p,B}^\circ$ (均在 298.15 K),如果有合用数据,还包含 $\Delta_f H_m^\circ(0)$ 。相转变性质(在第 II 辑),是蒸发、熔化和固态转变的 T 、 p 、 ΔH_m 、 ΔS_m 和 $\Delta C_{p,m}$ 。当时包含在第 I 辑的物质有 7000 个,包含在第 II 辑(相转变)的物质有 3850 个。根据 8500 份文献,报告了 15000 个性质。数据库项目扩充到了 50000 条。这些表,只根据文献引述作证。

由于表的这些扩充,给用户提供了可以用于预测 298.15 K 或其附近温度的标准平衡常数数据。另外,对于未进行过焓测量的物质,它们的未研究过的性质值,可以用表数据进行计算,因此也可以将它们包含进去。

这些扩充,也将数据评估推到了更坚实的基础上。可以将平衡数据与量热学实验进行比较。性质与结构之间更进一步的关联,可能得到发展。数据评估变得更复杂了,也更可靠了。

在制定所有这些数据时,对每一化合物的每一次选择,所用的评估过程为非自动化的序贯法(连续逼近法)(sequential approach),以便每一次对某一化合物的性质作出选择。建立各化合物各性质之间的关系,检验数据网络,并调整这些值,直至得到一组最优值。本手册中,序贯法是热化学数据评估的基本方法,并且目前仍在使用的。利用计算机的联解法(computer-based simultaneous solution approach),只是在最近十年里才成为重要方法。

1961 年重印了 NBS Circular 500。它仍然在作为化学热力学数据源引用。但是从 1965 年开始,它已逐渐被 NBS Technical Note 270[1]所代替,后者与 NBS Circular 500 的热化学部分(第 I 辑)有相同的范围。Technical Note 270 以八个分册出版,历时 16 年。如果将同一化合物在不同相和不同组成时分开考虑,它(和本表)为 14300 个物质列出了 26000 个化学热力学性质。298.15 K 时的标准摩尔生成焓有 12800 多个值,标准摩尔生成吉布斯函数有 4400 多个值,标准摩尔熵有 3600 多个值。制定这些表时,估计用了 60000 份文献,我们的热力学测量索引,估计作了 180000 张卡片。本书收集了 NBS Technical Note 270 中发表的所有选择值,并采用了 SI 的单位。

2.2 其他表

上述活动,只是全世界共同努力为科学技术提供可靠热力学数据的发展的一部分。许多作者已制定了通用的和专门的表。Herington[11]列出了这种表以及此领域的许多教科书。“废物焚化燃烧基础(Combustion Fundamentals for Waste Incineration)”手册[12]、Armstrong 与 Goldberg[13],都提供了有注释的文献目录。Gurvich 等[14]对最流行表作了严格的评论。我们在这里只举几部与我们表相似或互补的大表。

JANAF Thermochemical Tables[4]创始于1958年,是为了支持火箭推进剂的研究。1971年以前,它以活页形式出版。1971年第2版是作为国家标准参考数据系统(National Standard Reference Data System)的一部分出版。后来三个补编相继刊于Journal of Physical and Chemical Reference Data(见文献目录4),而第四个补编正在印刷中。表中列出了约1500个物种,在0 K到6000 K(在可能的场合)范围对每个物种B给出了 $C_{p,B}^\ominus$ 、 $S_B^\ominus$ 、 $\{G_B^\ominus - H_B^\ominus(298.15\text{ K})\}/T$ 、 $\{H_B^\ominus - H_B^\ominus(298.15\text{ K})\}$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\lg K_f^\ominus$ 。对每一个表,以一页的说明性文字、数据和文献作证。我们的工作中,常常使用了它们的热函数。

一本类似的矿物热函数表,由Robie、Hemingway和Fisher编辑出版[15],而且目前正在进行扩充。

在莫斯科的苏联科学院高温研究所(Institute of High Temperature(IHT))制定出版了两套综合性评估数据表。第一套是《物质的热常数(Thermal Constants of Substances)》[5],类似于NBS Technical Note 270,但是它也包含相转变性质。1965年以来,出版了十卷。这些表中,与NBS Technical Note 270一样,保持了内部一致性。虽然NBS与IHT两个制表组之间进行了广泛的讨论,但是不同的解释,不同的数据选择,使许多化合物有不同的值。由于这个原因,在同一个计算中使用两种表的值是不合适的。第二套是《单一物质的热力学性质(Thermodynamic Properties of Individual Substances)》,类似于JANAF表,是一套不同温度时的评估热力学性质汇编,它最初于1958年以“燃烧产物的热力学性质(Thermodynamic Properties of the Products of Combustion)”的标题出版,1962年在现在这个标题下出了修订版[17]。这套数据的第3版,正在制定中。已出版了三卷,预计还会出版一卷。

过去的二十年间,评估数据的方法已有变化。用数字计算机解化学热力学中出现的大线性方程式组,已成为切实可行。在实验测量中的数据处理和不断收集补充本表的工作中,计算机已成为基本的工具。在计算机的影响下,评估过程本身如何变化,在下节讨论。

3 化学热力学数据的评估

3.1 数据评估的目的

一物质的性质,往往可以从几种不同的测量组来确定。但是不同测量组的值不仅很少一致,而且这种不一致还可能很大。在制定所使用的最“佳”值时,必须作选择,这样的选择往往可以通过对现有数据的仔细复查来作。但是这种办法,有时还需要作进一步的实验才能办到。

按约定,化学热力学性质数据的值,是表列标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数和标准摩尔熵。采用此约定的目的,在于可能并且容易计算不管是研究过的还是未研究过的任何过程的性质变化,只要表中有此过程的反应物和产物的性质。

列表值是这样选择的:如果适当地组合,列表值会复制出更可靠的测量,所计算的其他过程的性质变化值,也会是可靠的,并且在理论上不依赖于评估中所用的方法。

3.2 评估中所用数据的类型

化学热力学数据评估中,使用了许多类型的实验数据和理论模型。主要的类型是:

a. 对于标准摩尔生成焓的确定

- (1) 用量热法测量反应焓、熔化焓、蒸发焓、升华焓、转变焓、溶解焓和稀释焓;
- (2) 测量标准平衡常数随温度的变化;
- (3) 用光谱法确定解离能;
- (4) 根据吉布斯函数和熵计算。

b. 对于标准摩尔生成吉布斯函数的确定

- (1) 蒸气压力、溶解度、标准平衡常数和电动势数据;
- (2) 根据焓和熵计算。

c. 对于标准摩尔熵的确定

- (1) 热容和焓作为温度的函数;
- (2) 应用分子结构和能级的统计力学计算;

(3) 标准平衡常数与温度的关系;

(4) 根据焓和吉布斯函数计算。

不同类型的实验数据分析中,可能需要下列其他类型的数据: (p, V_m, T) 数据,混合性质,相图,转变温度,晶体结构,体积质量或密度和临界参数。另外,热力学性质与结构,各种性质之间的关系,在评估孤立的数据点的合理性时是很有用的。

3.3 数据评估的过程

评估化学热力学数据的过程中,有重要的两步。第一步是,审查每一篇论文,确定测量的是什么,得到了哪个值或哪些值(换算成一贯单位),每一个值可靠性怎样。第二步是,用手算或机器解数据网络。这包括审查不同的研究所得结果的一致性,选择那些明显是最可靠的值,计算那些要列表的性质。要始终特别注意实验方法的可靠性,化学药品的充分表征,了解发生的过程,以及结果的一致性。

在下面的第 3.4 节和第 3.5 节中,我们讨论确定列表值的一些重要方法。为此可将内容分成确定 B 的 $S_B^\ominus$ 、 $C_{p,B}^\ominus$ 和 $\{H_B^\ominus(T) - H_B^\ominus(0)\}$ 的方法与确定生成性质 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的方法。这些讨论着重于如何处理单独的测量。然后在第 3.6 节和第 3.7 节中,讨论化学热力学测量相互联系的本质——数据网络。叙述并比较解网络的两种主要方法,即非自动的序贯法和联立方程式的计算机辅助解法。

3.4 用于计算热容、熵和焓的方法

a. 凝聚相

(a) 热容。这由三种类型的实验得到。低温热容,(用量热法)直接测量。高于 400 K, C_p 可以直接测量,或者根据焓差测量(接收或“落入式”量热法(receiving or “drop” calorimetry)导出。偶尔, C_p 根据化学反应或物理过程作为温度函数的测量导出。

(b) 298.15 K 时凝聚相的熵和焓。这些量的值由 C_p 在实验温度范围进行数值积分得到。

$$S_B^\ominus(298.15\text{ K}) - S_B^\ominus(T_1) = \int_{T_1}^{298.15\text{ K}} C_{p,B}^\ominus d \ln T + \sum_B \Delta_{\text{trs}} H_B^\ominus / T_{\text{trs}}$$

和

$$H_B^\ominus(298.15\text{ K}) - H_B^\ominus(T_1) = \int_{T_1}^{298.15\text{ K}} C_{p,B}^\ominus dT + \sum_B \Delta_{\text{trs}} H_B^\ominus$$

与外推到 $T=0$ 那部分相结合(T_1 为所作实验的最低温度;每一式中最右的项,用于有相转变的情况)³。这些问题和方法在许多教科书中,例如[18],已进行了讨论。在需要关联数据时,我们一般应用三次样条拟合(cubic spline fit),应用 T^3 关系式或 Debye 和 Einstein 函数外推。

有下列情况时,就有可能出现困难:如果在低温时,有像磁致有序无序转变(magnetic order-disorder transition)那样的例外热效应(heat effects)出现,而且还未认识到,或者如果在温度趋近于 0 K 时,像水化物中的 H_2O 那样的某些基团的无规则取向继续存在,那么未知的“剩余”或“零点”熵可能遗留于晶体中。如果有获得熵的其他途径,例如根据气体或平衡的研究,可以(而且常常)对其进行校正。就是在这种情况下,结果仍有可能需要新的测量。

这些计算中,忽略了核自旋和同位素混合所贡献的熵。

b. 气体物种

对于理想气体状态的大多数物种 B, $S_B^\ominus(T)$ 、 $\{H_B^\ominus(T) - H_B^\ominus(0)\}$ 和 $C_{p,B}^\ominus(T)$, 如[19]所讨论的,已用统计力学方法进行计算(在少数情况下,气体 B 的 $S_B^\ominus(T)$ 已根据凝聚相的熵和气化数据得到)。统计力学方法,在下面讨论。

对于单原子物种,对电子能级求和可以得到电子对配分函数的贡献。

对于双原子分子,将转动常数和振动常数用于基于 Mayer 和 mayer[20]处理的非刚性转子-非谐振子公式。

3 符号表示法的约定,总结于表 I。

对于多原子分子,一般只按刚性转子-谐振子进行近似计算。对于少数分子,如果有非谐的、拉伸和振转相互作用数据可用时,可以将计算推广到涉及这些效应的场合。

内旋转贡献,根据 Pitzer 和 Gwinn 方法进行近似计算[21]。

计算是对通常同位素组成作的,而在此种场合现有数据却只是特殊同位素物种的,所以要将它们校正到公认的同位素混合物[22]。这个问题起源于分子物种的光谱常数。如果报告了像 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 和 $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ 那样的特殊物种的数据,可以将它们校正到像 $^1\text{H}^{35.45}\text{Cl}$ 那样表示的假想物种,并用于统计计算中。在少数情况下,计算也是针对每个同位素物种的,最后的热函数按物种的摩尔分数组合;这样计算所得的结果与根据平均计算所得的结果相同。同位素混合的贡献,已从熵中除去。核自旋效应,除 H_2 和 D_2 的计算而外,也已除去。对于 H_2 和 D_2 ,校正适用于除去标准核自旋贡献的正氢和仲氢平衡混合物所计算的值。这样确定的含氢和氘物种的值与表中其他物种的值是协调一致的。

近几年来大型计算机的出现,使可能应用极为有效的直接求和法和比较有效的能级表示。这些方法,我们已用于有像下列特征的少数化合物:多重基态,低解离能,或大旋转效应。对于没有这些特点分子,这些方法和比较简单的近似方法,给出的 298.15 K 时的各结果,相差未超过分子数据的不确定度。

B 的摩尔热容、摩尔熵和摩尔焓差的值,常常比反应的摩尔焓和反应的摩尔吉布斯函数准确得多。在解包含 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 两者测量的网络中(见后),常常是将 B 的 $S_B^\ominus$ 和 $\{H_B^\ominus(T) - H_B^\ominus(0)\}$ 看作固定量,即不属于修正(调整)量。

3.5 用于计算标准摩尔生成吉布斯函数 和标准摩尔生成焓的方法

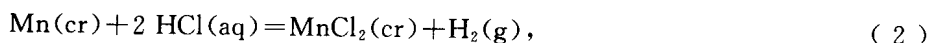
a. 焓变

(a) 焓变的直接确定。大多数 B 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$,是根据所测量的反应的标准摩尔焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 由下式导出的:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_j \nu_j \Delta_f H_{m,j}^\ominus + \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus, \\ \Delta_r H_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 $\Delta_f H_m^\ominus$ 是将反应的摩尔焓校正到标准状态时的值;i 和 j 分别代表反应物和产物,而 B 既代表反应物又代表产物; ν 代表化学计量数,对于反应物其为负,对于产物其为正。

如果,例如过程为



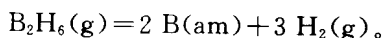
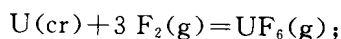
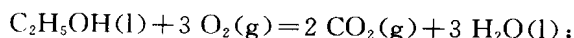
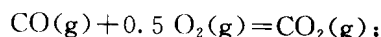
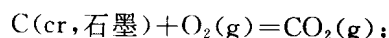
按序贯评估法(sequential evaluation procedure)(稍后叙述),那么式(1)的表示式成为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{MnCl}_2, \text{cr}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{aq}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Mn}, \text{cr}).$$

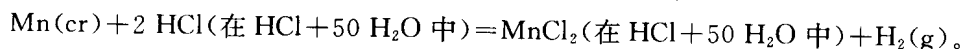
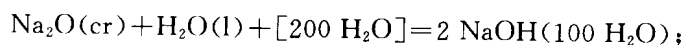
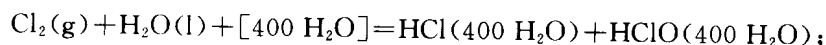
由于按定义 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Mn}, \text{cr})$ 为零, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{aq})$ 在先前的评估中已作了选择,因此可以将 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{MnCl}_2, \text{cr})$ 计算出。

用于获得标准摩尔生成焓的大多数量热法测量,属于下列几种类型:

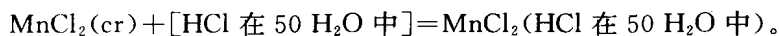
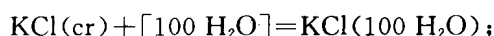
i 直接的化学反应



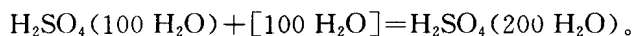
ii 伴随化学反应的溶解



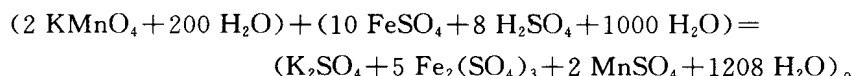
iii 物质的单纯溶解



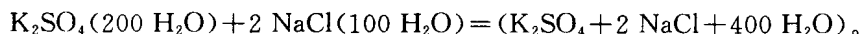
iv 稀释



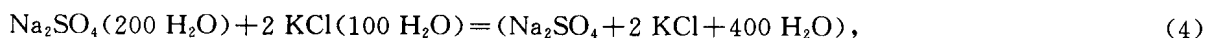
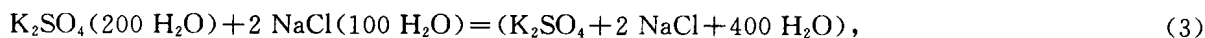
v 溶液中的化学反应



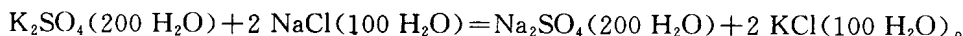
vi 溶液的混合



在数据评估中,可以将几个化学反应按代数进行组合,消去状态组成不易确定的混合物。因此,将类型 vi 的两个化学反应进行组合,可以消去产物混合物。



式(3)一式(4),得



于是

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m(3) - \Delta_r H_m(4).$$

这里是假设,在(3)和(4)两系统中由 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 所组成的生成混合物是相同的(在溶液中,由动力学控制新生物种时就不能作这种假设)。

评估也使用其他类型的量热法测量,但是不常见。这些测量包括相变焓——熔化焓、转变焓以及蒸发焓的测量和溶液中的聚合焓、水解焓以及电离焓的测量。

实际上所测量的反应,一般并不符合标准条件。必须对温度、与严格化学计量的偏离、不纯物、稀释以及反应的不完全等等进行校正。这些校正,有的可能作者做了,有的可能作者未做。另外,必须校正作者所用的相对原子质量、物理常数、能量单位、修订的化学计量,以及改正有时出现的明显错误。

(b) 焓变的间接确定。 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值可以根据标准平衡常数随温度的变化导出。所测量的平衡性质,可以是反应的标准平衡常数、电池的电势或蒸气压力。所用的方法有两个。第一个是“第二定律法”,它不需要涉及熵的热函数;第二个是“第三定律法”,它则需要涉及熵的热函数。

第二定律法:在温度 T 时的平衡测量,可以得到对应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 。在几个温度时的几个平衡测量,可以得到 $\Delta_r H_m^\ominus$ 或 $\Delta_r S_m^\ominus$,例如根据下式可以得到 $\Delta_r H_m^\ominus$:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_1) = -RT \, d \ln K^\ominus / d(1/T),$$

式中 T_1 为算出导数时的温度[23]。如果 $\sum_B \nu_B C_{p,B}^\ominus$ 或 $\sum_B \nu_B \{H_B^\ominus(T) - H_B^\ominus(298.15 \text{ K})\}$ 已知或可以估算,那么 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 就可以计算出。对于这种方法,为了可靠,需要在较宽的温度范围内作许多次测量。对于像蒸发那样的简单过程,此法的主要优点是:无须压力的绝对测量。但是同时,此法的校准误差(calibration errors)的灵敏性,要比下面所述的方法低。

第三定律法:如果已知反应中每个物质 B 的函数 $\{G_B^\ominus(T) - H_B^\ominus(298.15 \text{ K})\}/T$,那么 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可以按下式由单独的每一个 $K^\ominus$ 导出:

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus - T \sum_B \nu_B [\{G_B^\ominus(T) - H_B^\ominus(298.15 \text{ K})\}/T].$$

导出的各 $\Delta_r H_m^\ominus$ 之间的一致性,是实验可靠性组合和方括号中单独计算的每项的正确性的指标。应用此法(第二定律法也一样)的各种样式,隐含着对数据点加不同的权[24]。

第三定律法,往往较好。当数据太少,不允许准确地确定斜率时(在第二定律法中则是必须的),可以用此法,并且当数据点多时可以给出准确的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值。然而,那需要对压力标(以及对浓度的任何其他测量)作绝对的校正。

两种方法之间的一致性,往往作为没有严重系统误差的指标。

b. 吉布斯函数变

$\Delta_r G_m^\ominus$ 的大多数值,是由标准摩尔生成焓和标准摩尔熵得到的:

$$\Delta_f G_m^\ominus(T) = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta S_m^\ominus.$$

$\Delta_f G_m^\ominus$ 的某些值,是根据类似由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 得到 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的方法由 $\Delta_f G_m^\ominus$ 得到:

$$\Delta_f G_m^\ominus = \sum_j \nu_j \Delta_f G_{m,j}^\ominus + \sum_i \nu_i \Delta_f G_{m,i}^\ominus$$

或

$$\Delta_f G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus.$$

$\Delta_f G_m^\ominus$ 的最通常的来源是像蒸气压力、溶解度、反应的标准平衡常数那样的平衡测量。基本关系式是:对于平衡时的化学(或物理)系统,

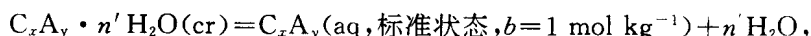
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus;$$

对于零电流时的可逆电化学电池,

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus,$$

式中 F 为法拉第常数, $E^\ominus$ 为电池反应的标准电势, n 为电池反应的电荷数, $K^\ominus$ 为标准平衡常数。

盐在水中的溶解度,往往用于获得下列过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$:



对于此式,有

$$K^\ominus(\text{溶解度}) = f(\text{活度})$$

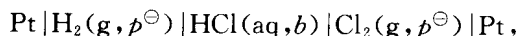
$$-\Delta_r G_m^\ominus / RT = \ln K^\ominus \approx \ln \{a(C_x A_y) a^{n'}(H_2 O)\} = \ln [x^x y^y \{b(C_x A_y) \gamma_{\pm} / b^\ominus\}^{(x+y)}] + n' \ln a(H_2 O),$$

而

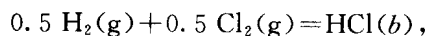
$$-\ln a(H_2 O) = (x+y)n(C_x A_y)\phi / n(H_2 O) = (x+y)b(C_x A_y)\phi M(H_2 O),$$

式中的活度 a 为饱和溶液中的活度,而 $C_x A_y$ 假设完全解离成为阳离子和阴离子。其他量为: $n(C_x A_y)$, 饱和溶液中溶质 $C_x A_y$ 的物质的量; $n(H_2 O) = m(H_2 O) / M(H_2 O)$, 溶质 $C_x A_y$ 的质量摩尔浓度 $b(C_x A_y)$ 时, 伴随 $n(C_x A_y)$ 的 $H_2 O$ 的物质的量; $M(H_2 O)$, $H_2 O$ 的摩尔质量; $\gamma_{\pm}$, 在饱和时溶质 $C_x A_y$ 的平均离子活度因子; ϕ , 在饱和溶液中水的(实用)渗透因子。这样所导出的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是离子积为标准状态时的过程的, 即假设在理想稀薄溶液中, 在单位平均离子质量摩尔浓度和标准压力时的过程的。

由无液接电池中的标准电极电势 $E^\ominus$, 可以获得电池反应的标准摩尔吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。例如, 在下列电池中,



发生反应



而它的电动势与电池反应的摩尔吉布斯函数之间的关系为

$$\Delta_r G_m = -nFE.$$

此例中反应生成的 HCl , 是由标准(参考)状态的元素生成的并处在 HCl 的质量摩尔浓度 b 的溶液中。因此反应的摩尔吉布斯函数 $\Delta_r G_m$ 为 $HCl(b)$ 的偏摩尔生成吉布斯函数。 $\Delta_r G_m$ 也是化学势差 $[\mu(HCl, b) - 0.5\{\mu(H_2, g) + \mu(Cl_2, g)\}]$, 因为反应发生在等温定压下。

然而标准电势并不能直接测量。它必须借很低的质量摩尔浓度时的一系列测量, 外推到无限稀薄(此时活度比例于质量摩尔浓度)时来获得,

$$E^\ominus = \lim_{b \rightarrow 0} (E - RT \ln \alpha),$$

式中 α 代表质量摩尔浓度商 $\Pi_B(b_B/b^\ominus)^{\nu_B}$ 。外推可以借助于计算非常稀薄溶液中活度的 Debye-Hückel 理论。另一种方法是, 如果知道所有组元的活度因子, $E^\ominus$ 可以根据较高质量摩尔浓度时的测量得到。

至于对液接电池的处理, 有关电解质溶液专著中已有叙述[25, 26]。凡涉及电池电势的著作, 必须仔细确定作者所用的约定[27]。

由相图也可以得到 ΔG_m 和 ΔH_m 两个热化学数据。有时这些数据与其他类型的测量相比, 往往只适用于表示趋势。我们已广泛使用一组元相图, 偶尔使用两组元和三组元相图。

c. 相互关系

对于一物质 B 来说, 上面扼要叙述的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_B^\ominus$ 的计算结果, 彼此之间并非是独立的。它们之间的关系, 可以用下式表示:

$$\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta_f S_m^\ominus.$$