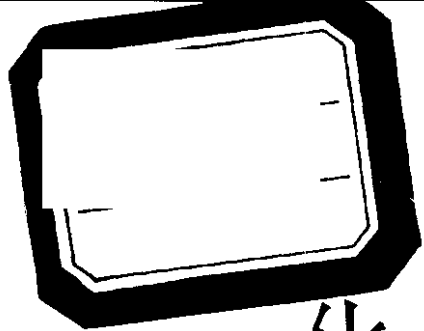


化学热力学

韩德刚 高执棣 编著

高等教育出版社



化学热力学

韩德刚 高执棣 编著

高等教育出版社

(京) 112 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学热力学/韩德刚, 高执棣编著. —北京: 高等教育出版社, 1998

高等学校教材

ISBN 7-04-005808-1

I. 化… II. ①韩… ②高… III. 化学热力学-高等学校-教材 IV. 0642.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 02220 号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码: 100009 传真: 64014048 电话: 64054588

新华书店总店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 17 字数 440 000

1997 年 10 月第 1 版 1997 年 10 月第 1 次印刷

印数 0 001—3 207

定价 16.10 元

凡购买高等教育出版社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题者, 请与当地图书销售部门联系调换

版权所有, 不得翻印

内 容 提 要

本书是作者在多年使用的讲义基础上经过多次修改完成的。全书共 15 章,包括基本概念及热力学第零定律、热力学第一定律、热力学第二定律、自由能及热力学基本方程、质点数目改变体系的热力学、平衡态的稳定性、热力学第三定律、理想气体的热力学、溶液、化学反应的热力学量变、相变热力学与相图、化学反应的热力学、逸度与活度、相变与临界现象、平衡态唯象热力学的方法论。

本书供综合大学化学专业化学热力学课程教学使用,也可供其他高等院校化学、化工专业使用。

序

长期以来，人们对物质的研究形成了一种观念，认为物质是分层次的。化学热力学的研究对象是由大量分子层次的粒子组成的宏观物体。它所讨论的内容是这种宏观物体及其与外界在热相互作用、力学相互作用和化学相互作用下的宏观性质与规律性。由于研究的出发点和方法上的不同，化学热力学形成了唯象理论与统计理论。此外，研究表明平衡态与非平衡态的宏观物质在性质与规律上有质的差异。因此，我们认为化学热力学是个很广的领域，它可划分为四个大的分支，即平衡态唯象热力学（通常称为经典热力学或平衡态热力学）、平衡态统计热力学（又称统计热力学或分子热力学）、非平衡态唯象热力学（即不可逆过程热力学或非平衡态热力学），以及非平衡态统计热力学。

热力学的唯象理论是将宏观物体作为整体看待，直接以宏观实验与观察为基础，从物体表现出的整体宏观现象上总结抽象出共同的规律作为自然法则，然后进行逻辑推演进而解释与解决各种有关问题。这类理论并不触及组成宏观物体的分子行为，与分子的任何理论及知识无关。它对宏观现象的解释与推算只限于“从宏观到宏观”的同一层次内进行，也就是从宏观上找原因或依据。这是唯象理论的基本特征，当然也就决定了它的局限性。统计理论则是依据组成宏观物体的大量粒子的知识，应用概率统计的方法解释与推算宏观物体的宏观性质与规律性。它是“从微观到宏观”的理论。显然，在某种意义上讲它要比唯象理论更为深刻。这里需要指出，两类理论各有优点，实际上两者是互相渗透、相辅相成、缺一不可的。目前，平衡态与近平衡态的唯象理论及统计理论较为完善，它们所讨论的是属于平衡结构范畴的宏观体

系。远离平衡态的宏观体系可产生不同于平衡结构的各种奇特的新型结构（时空有序结构或自组织现象）。这是近 20 年来研究活跃的一个领域，正在不断的发展。

本书的主要任务是论述平衡态唯象热力学的理论与方法。在整个热力学中，它是历史悠久、结构严谨、成果显赫、应用广泛的部分。而且，它也是发展非平衡态唯象热力学的必要基础。平衡态唯象热力学能够用少数的宏观参量描写宏观体系的平衡态，其理论支柱是四条热力学基本定律。它们是在漫长的岁月中，总结大量正反两方面的实践经验抽象出来的宏观法则。迄今为止，在实践检验中从未发现与它们相违背的任何客观事实。这种理论对于处理宏观体系的平衡性质已形成了一整套行之有效的方案。应用这部“热力学机器”，我们能从少数的宏观性质或规律得出体系的更多宏观信息。因此，它具有高度的普遍性、完备性、可靠性与实用性。

热力学已渗透到许多学科领域，它早已成为化学的基础理论之一。在化学的科学研究与生产实践中，诸如指导和解决能量的合理利用、物质的有效分离与提纯、制备与控制具有一定性能的材料、物质变化的方向性与限度以及如何提高产率等问题，热力学是必不可少的有力工具。本书是为高等院校化学专业的学生与研究生以及有关科技人员提供平衡态唯象热力学的必要基础。前七章论述了有关的基本原理，后八章讨论了在化学上的一些主要应用及方法论。本书所涉及的主要是 pVT 系统，对表面、电化学及弹性体等的热力学没有展开讨论。我们认为，只要通过 pVT 系统能领会了热力学的基本原理及处理问题的方法，在此基础上扩展到其他系统将不会有大的困难。因为思路与方法是类似的，无非是需要考虑体积功之外的其他形式功而已。本书在很大程度上是从教学观点写的，可作为教材使用。

著书不是知识的简单堆积，而是一次再创作。将热力学如此庞大的成就经精选并综合成一个有机的整体，制成一部富有成效

的“热力学机器”并非一件易事。尽管有许多优秀著作可供借鉴，我们也力图融合各家的精华，但由于水平所限，书中不仅可能变器成墟，而且错误与不妥之处也恐所不免，读者一旦觉察，欢迎批评指正，以便改进。

唯象热力学是一门优美且实用的宏观科学，仍在不断发展并具有强大的生命力。愿读者喜欢它、应用它、发展它。

本书是我们为北京大学化学系编写的讲义基础上修改而成的。初稿曾得到邓景发院士（复旦大学）、印永嘉教授（山东大学）、屈松生教授（武汉大学）、苏文煅教授（厦门大学）、李树家教授（吉林大学）、姚天扬教授（南京大学）、金世勋教授（河北师范大学）、李大珍教授（北京师范大学）、蒋栋成教授（高等教育出版社）等的审阅。南京大学傅献彩教授对本书的出版给予了热情支持并提出许多宝贵意见。与我们长期共事的高盘良教授、郑克祥教授在多年的教学实践中经常交换有关意见，高等教育出版社对本书的出版曾长期督促鼓励，另外也得到了许多同志与朋友的热情鼓励与支持。谨此我们一并表示深切的谢意。我们还要感谢多年来读本书的学生们，他们的意见与评论对本书的完善起了很大的作用。

编著者深感学识有限，诚恳希望读者评论指正，以便在有再版机会时改正。

编著者

1996年12月6日

责任编辑	夏鲁惠
封面设计	王 睢
责任绘图	李维平
版式设计	焦东立
责任校对	李 陶
责任印制	王 彦

目 录

第一章 基本概念及热力学第零定律	1
1.1 热力学体系与环境	1
1.2 平衡态与宏观量	4
1.3 平衡态的宏观描写法及状态变量与状态函数	9
1.4 热力学过程	13
1.5 热力学第零定律与温度	19
1.6 物态方程	26
1.7 膨胀系数和压缩系数	39
第二章 热力学第一定律	43
2.1 功	43
2.2 体积功计算实例	51
2.3 热	54
2.4 封闭体系的热力学第一定律和内能	59
2.5 热力学第一定律的几种特殊形式和焓	62
2.6 热容	66
2.7 热力学量之间的关系	68
2.8 理想气体及热力学第一定律对它的应用	73
第三章 热力学第二定律	82
3.1 热力学第二定律的经典表述	83
3.2 可逆过程与不可逆过程	88
3.3 热力学第二定律的熵表述	94
3.4 熵变的求算及熵增加原理的应用	99
3.5 熵增加原理在循环过程中的应用	108
3.6 热力学第二定律的统计表述	118
3.7 无序向有序的转变问题, 熵补偿原理	123
第四章 自由能及热力学基本方程	129

4.1	热力学第一、二定律的联合公式	129
4.2	Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能以及它们的减少原理	131
4.3	封闭体系的热力学基本方程	135
4.4	特性函数	137
4.5	Gibbs 自由能随温度和压力变化的规律	141
4.6	ΔG 的求算及 Gibbs 自由能减少原理的应用	144
4.7	均相系热力学量之间的关系	151
4.8	热响应函数与力学响应函数之间的关系	157
4.9	焦耳-汤姆逊效应	159
4.10	内能、熵、焓等方程	164
4.11	气体热力学函数非理想性的修正	166
4.12	磁介质的热力学	168
第五章	质点数目改变体系的热力学	171
5.1	质点数目改变体系的热力学基本方程及化学势	171
5.2	偏摩尔量及其加和定理	178
5.3	偏摩尔量微商的相关性	182
5.4	偏摩尔量的测定法	184
5.5	Gibbs-Duhem 方程	188
5.6	Maxwell 关系式和特性函数	192
5.7	化学势随温度和压力的变化	196
第六章	平衡态的稳定性	198
6.1	平衡态稳定性的热力学判据	198
6.2	平衡条件	202
6.3	平衡稳定条件	205
6.4	单相封闭体系平衡稳定条件的另一推导法	211
6.5	稳定性对热力学势函数的限制	213
6.6	Le Chatelier 原理	214
第七章	热力学第三定律	218
7.1	Richards 实验	218
7.2	Nernst 定理	219
7.3	Nernst 定理的重要推论	220

7.4 热力学第三定律的 Planck 表述及标准摩尔熵	222
第八章 理想气体的热力学	226
8.1 纯理想气体的化学势等温式及热力学性质	226
8.2 理想混合气体的物态方程	228
8.3 理想混合气体中各物质的化学势等温式	230
8.4 理想混合气体的热力学性质	232
8.5 理想气体等温等压混合的规律性	234
第九章 溶液	237
9.1 溶液概述及溶液成分表示法	237
9.2 Raoult 定律	239
9.3 Henry 定律	241
9.4 Raoult 定律的图形表示	244
9.5 溶液组成与其平衡蒸气组成的关系	245
9.6 理想溶液	246
9.7 理想稀溶液	249
9.8 溶液的相平衡规律概述	252
9.9 凝固点降低定律	253
9.10 固体物质在液体中的溶解度定律	259
9.11 沸点升高定律	261
9.12 渗透压定律	263
9.13 稀溶液四种依数性之间的关系	267
9.14 分配定律	268
9.15 非理想溶液的蒸气压-组成图	272
9.16 Duhem-Margules 方程	274
9.17 二元溶液中两组分规律相关性的热力学证明	276
第十章 化学反应的热力学量变	279
10.1 化学反应方程式	279
10.2 反应进度	280
10.3 化学反应体系的状态描述	281
10.4 化学反应体系的摩尔热力学量变	284
10.5 $\Delta_r H_m$ 与 T 的关系——Kirchhoff 公式	288

10.6	$\Delta_r H_m$ 与 p 的关系	289
10.7	Гесс 定律	290
10.8	纯物质的标准摩尔生成热力学量	292
10.9	标准摩尔燃烧焓	295
10.10	$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 与 $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$ 的关系	296
第十一章 相变热力学与相图		300
11.1	相律	301
11.2	Duhem 定理	310
11.3	单组分体系的相图	312
11.4	单组分体系相平衡的热力学	317
11.5	相变的类型	338
11.6	二组分体系相图概述	341
11.7	二组分体系的气-液平衡相图	342
11.8	Конваллов-Gibbs 定律	348
11.9	二组分体系的液-液平衡相图	349
11.10	二组分体系的液-固平衡相图	352
11.11	二组分体系相图的演变与组合	361
11.12	三组分体系的相图	364
11.13	相图概论	370
11.14	二组分体系相平衡的热力学	371
第十二章 化学反应的热力学		376
12.1	化学反应体系的热力学基本方程及化学反应亲和势	377
12.2	偏摩尔反应量	381
12.3	Maxwell 关系式和特性函数	382
12.4	化学亲和势与温度及压力的关系	384
12.5	化学反应的方向判据及平衡稳定条件	386
12.6	标准平衡常数及化学平衡等温式	391
12.7	标准摩尔焓函数及标准摩尔 Gibbs 自由能函数	399
12.8	平衡常数计算实例	400
12.9	化学反应的 $\Delta_r G_m$ 求算式	403
12.10	平衡常数与温度的关系	405

12.11	平衡常数与压力的关系	410
12.12	物料比对产物平衡浓度的影响	412
12.13	惰性气体对化学平衡的影响	413
12.14	化学反应的耦合	416
12.15	化学反应体系的热容	417
12.16	理想体系化学平衡的热力学总结(平衡法)	419
第十三章	逸度与活度	422
13.1	气体物质的逸度及化学势等温式	422
13.2	求算逸度的普遍公式	424
13.3	气体纯物质逸度的求算法	425
13.4	气体混合物中各物质逸度的求算法	431
13.5	气体混合物中的化学平衡	433
13.6	非电解质溶液中各物质的活度及化学势等温式	434
13.7	绝对活度	440
13.8	活度与温度及压力的关系	441
13.9	活度与逸度的关系	443
13.10	实际体系的相平衡及化学平衡	445
13.11	活度的测定及求算	447
13.12	超额函数	453
13.13	超额函数与活度系数的关系	455
13.14	几种特殊的混合物	457
13.15	溶剂的渗透系数	461
13.16	溶剂的偏摩尔量与渗透系数的关系	463
13.17	溶剂的渗透系数与溶质的活度系数之间的关系	465
13.18	溶液的相平衡规律	466
第十四章	相变和临界现象	469
14.1	一级相变的热力学解释	469
14.2	临界点的热力学理论	481
14.3	临界现象	485
14.4	临界指数	487
14.5	临界指数不等式	495
14.6	序参量	500

14.7	对称破缺	502
14.8	连续相变理论概述	505
14.9	气液临界现象的 van der Waals 理论	507
14.10	连续相变的 Landau 理论	511
14.11	Landau 理论在铁磁体相变上的应用	516
14.12	标度理论	520
第十五章 平衡态唯象热力学的方法论		525

第一章 基本概念及热力学第零定律

1.1 热力学体系与环境

任何科学都是研究自然界特定客体的性质及规律的。因此,首先应当明确热力学的研究对象是什么意义下的客体。热力学所研究的是处在一定已知宏观约束下,由大量粒子组成的客体,我们将它称为热力学体系。宏观约束是指体系满足的宏观条件或说对体系施加的限制,它可用宏观参量描述。粒子被限制在特定宏观几何界面的空间内是常见的一类宏观约束,几何界面内的空间可以是体也可以是曲面(如表面相)和线(如金属丝),它们分别用宏观参量体积 V 、面积 A 和长度 l 来描述。如果体系处在温度为 T 的热源中,而且边界是透热的,其宏观约束可用温度 T 描述。对于全同粒子体系,若边界是不允许粒子透过的壁,这一宏观约束可用粒子数 N 为常数描述。体系的边界是各式各样的,有刚性壁、活动壁、透热壁、绝热壁、只允许一种或几种物质透过的半透膜,以及粒子全部都能透过的界面等等。体系的边界可以是实际的也可以是想像的。我们必须明确体系的宏观约束,热力学的并不是泛指一个事先什么也都不知道的客体。组成热力学体系的粒子可以是原子、分子、离子、电子、光子以及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。少数粒子的系统不能称为热力学体系。那末,构成热力学体系的粒子数及线度(空间大小)究竟应为多大呢?一般没有严格确定的数值界线。但是,对于平衡态系统,其界线可用系统中各个均匀部分达到热力学极限作为标志。例如,由 N 个全同粒子组成而

体积为 V 的均匀平衡态系统,当 $N \rightarrow \infty$ 时(即 N, V 都充分大),若体系内任一局域的数密度 n 都趋于 N/V ,我们就说该系统达到了热力学极限。在平衡态热力学中所讨论的大都是达到热力学极限的体系。对于通常的体系,其粒子数的数量级为 10^{23} ,体积的单位为 cm^3 或 m^3 (比原子、分子本身的尺度大很多)。这时,热力学极限的条件是满足的。

热力学体系多种多样。气、液、固等态的纯物质,混合气体,溶液,合金,化学反应体系,气、液、固等状态彼此平衡共存的体系,液体或固体的表面层、吸附层,金属丝,电池以及生物体等都是重要的热力学体系。

热力学体系可由一个均匀的物质部分组成,也可由多个均匀的物质部分组成。每一个均匀的物质部分在热力学上称为一个相。现在对均匀的含义作一说明。对于被限制在特定几何空间内的物质,若物质的分散度达到分子数量级,而且在其内部任选一相等的局域部分,其所有的宏观性质都彼此相等,则说此部分物质是均匀的。实际上,在地球重力场中,任何看起来是均匀的物体,严格而论都不均匀,它们内部的宏观性质随高度连续变化,实质上是连续体。但是,如果物体本身的线度不大时,重力场导致的不均匀性是微不足道的。对于通常所研究的热力学性质来说,重力场的影响可忽略不计。我们都是在这个意义上讲均匀的。当然,如果专门研究重力场的热力学,就必须作为连续体进行处理。热力学中有各式各样的气相、液相及固相等。

体系之外的客体称为该体系的环境。不同体系,可有不同的环境,体系与它的环境可以相互作用。有各式各样的环境,但地球、大气、海洋往往是环境的重要组成部分。热力学中经常运用热源这一概念,所谓热源就是物质的量为无限大的客体,其热容也是无限大,当流出或流入有限的能量时,它的温度不会引起改变。热源是以地球、大气、海洋等客观实际物体为背景科学抽象出来的理想化物体。对实际事物作科学抽象形成的概念都是实际事物的近似代

表。科学的抽象对任何科学都是离不开的,热力学也不例外。

体系可按它所处的宏观约束条件或者按它本身的某些特征进行分类。根据体系与环境之间能否交换能量与物质,热力学体系可分为:

1. 孤立体系——体系与环境之间既不能交换物质也不能交换能量。即体系与环境之间不能进行任何相互作用。显然,这在实际上是不可能的。在地球上,目前还找不到一种材料能够隔离重力场的作用。因此,对于不考虑重力场的体系,只能认为我们所研究的问题与重力场无关。由此可知,我们是在近似(或极限)意义下应用孤立体系这一概念的。

2. 封闭体系——通过体系与环境的边界可交换能量,但不能交换物质。

3. 开放体系——通过体系与环境的边界能够交换物质。
这样的分类具有重要意义,因为热力学定律在这三种体系上的具体形式是不相同的。

此外,有时根据体系所包含的相态数目可分为单相系和复相系;按所包含的组分数目而分为一(或单)组分体系和多组分体系;按描写体系状态的独立变量数又可分为单变量体系及多变量体系等。

体系与环境的划分并不是绝对的,而带有一定的人为性。原则上讲,对于同一问题,不论选哪个部分作为体系都可解决,只是在处理上有简便与繁琐之分。显然,要尽量选便于处理的部分作为体系。一般情况下,选什么部分作为体系是明显的,但在某些特殊场合下,选择便于问题处理的体系并非一目了然。确定体系是热力学解决问题程序中的第一步。

练习 1 请对 r 种物质的均相体系阐述热力学极限的概念。

练习 2 请分别举出孤立、封闭、开放体系各一实例,并阐述所举体系的边界应具备的特性。