

HUAXUE RELIXUE YU TONGJI RELIXUE JICHU

化学热力学 与统计热力学基础

伏义路 许澍谦 邱联雄 编

上海科学技术出版社

54.23

2

化学热力学与 统计热力学基础

伏羲路 许澍谦 邱联雄 编

(KG03/23)



KG03/06

上海科学技术出版社

化学热力学与
统计热力学基础

伏义路 许澍谦 邱联雄 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 17.125 字数 452,000

1984 年 6 月第 1 版 1984 年 3 月第 1 次印刷

印数 1--11,600

统一书号: 13119·1110 定价: (科五) 2.30 元

序 言

对于初次接触化学热力学和统计热力学的读者,掌握某些抽象的概念往往感到困难。所以,本书对一些重要概念,诸如状态函数、可逆途径、化学位、化学亲和势、统计分布、相空间等等,在引入时尽量采取由具体到抽象的方法,充分利用直观而有启发性的实例加以剖析,以期在建立概念时,达到水到渠成的效果。

热力学中熵函数的导出历来是个难点,传统上由卡诺循环引入熵的方法虽然符合历史发展的过程,但在教学中总感到有不足之处。事实上,卡诺循环并不是热力学理论中的一个必要因素。许多人学完第二定律后仍不能对于熵的存在和性质构成完整的逻辑概念,往往为了熵函数而“伤脑筋”。国内外教材为用其它方法导出熵作了不少努力。我们在多年教学实践中也作过一些尝试,最后形成了本书现在的论述方法。这种论述使熵的导出成为第二定律的经验表述和状态函数性质之合乎逻辑的必然结果,这也许会有助于读者对熵函数的理解。

在本书编写过程中,我们注意补充了一些内容。例如,超额热力学函数,二级相变的理论,反应进度和化学亲和势的概念,不可逆过程热力学简介等。希望本书能适应不同专业读者的需要。

化学热力学是一门唯象的科学,它不能给出热力学结果的微观原因,因而学后往往不满足,要进一步问一个为什么。事实上,不懂得统计热力学便不能真正深刻理解热力学的基本原理。本书在化学热力学之后,写了一个篇幅适中的统计热力学基础内容。我们期望,通过这部分内容使读者能够了解统计热力学的基本原理和方法,加深对热力学规律的理解,提高运算能力,并为阅读物理化学和化学物理领域的文献提供必要的统计力学知识。因此,

在叙述方法上注意尽量突出概念和应用，而不过分追求有关结论的严密论证。限于篇幅，没有写入与化学热力学结果没有直接联系的统计力学的某些重要内容。

本书的顺利完成是与中国科学技术大学近代化学系的领导，以及物化教研室的同志们的大力支持和帮助分不开的；钱人元教授和刘叔仪教授在我校教学中，曾给了我们不少教益；肖玉洁同志统一选编充实了化学热力学各章的习题，并参加了书稿的讨论；胡照林同志对统计热力学的部分内容提出了一些有益的意见。本书初稿完成后，蒙北京大学化学系韩德刚教授详细审阅，提了修改意见，并进行了文字校阅，何善玲同志负责绘图工作。编者谨此，一并致以深切的谢意！

由于我们水平所限，内容疏漏乃至错误恐仍存在，希望读者批评指正。

编者

1983年1月

目 录

序言

第一章 气 体

1.1 低压气体的 P, V, T 关系	1
1.2 理想气体定律的应用	3
1.3 混合气体	7
1.4 较高压气体的 P, V, T 关系	10
1.5 临界状态和对比状态原理	14
本章小结	20
习题	20

第二章 热力学第一定律

2.1 体系和环境	23
2.2 状态和状态函数	24
2.3 状态函数 P, V, T 的微分式	28
2.4 能量、功和热	31
2.5 理想气体的膨胀功	34
2.6 可逆途径和守恒途径	37
2.7 热容	40
2.8 第一类永动机的幻灭	42
2.9 第一定律	43
2.10 内能的全微分	44
2.11 理想气体的内能	46
2.12 热焓	49
本章小结	51
习题	52

第三章 热 化 学

3.1 量热及其意义	55
------------------	----

3.2 量热结果的表示法	57
3.3 热效应的计算规则	59
3.4 热效应对温度的依赖性	63
3.5 高压下的反应热效应	66
3.6 火焰最高温度的计算	69
3.7 生成热与键能	71
3.8 合成氨反应器的热量衡算	74
本章小结	78
习题	78

第四章 热力学第二定律

4.1 第二定律的经验表述	81
4.2 绝热可逆途径的守恒性	84
4.3 熵	85
4.4 熵增加原理	90
4.5 熵变与热流的关系	92
4.6 热力学第三定律和标准熵	93
4.7 熵与温度和压力的关系	95
4.8 熵的物理意义	99
本章小结	102
习题	103

第五章 自由能

5.1 平衡判据	106
5.2 恒温恒压体系	109
5.3 温度对自由能的影响	111
5.4 压力对自由能的影响	115
5.5 相变过程中的自由能	117
5.6 热力学关系	120
本章小结	124
习题	125

第六章 化学位

6.1 偏摩尔数量	127
6.2 化学位	131

6.3	相平衡和化学平衡条件	137
6.4	实际气体化学位表达式	139
6.5	稀溶液的实验定律	145
6.6	溶液化学位表达式	147
6.7	实际溶液中的活度系数	151
6.8	各种因素对化学位的影响	154
6.9	理想溶液的热力学	157
	本章小结	159
	习题	160

第七章 相平衡(一)

7.1	纯物质的两相平衡	163
7.2	蒸气压和温度、压力的关系	167
7.3	水的相图	170
7.4	二级相变	173
7.5	稀溶液的依数性公式	178
7.6	理想二组份溶液的气液平衡	181
7.7	完全互溶二组份溶液的气液平衡	189
7.8	分馏原理	193
7.9	分配定律和萃取	197
7.10	超额热力学函数	199
	本章小结	208
	习题	209

第八章 相平衡(二)

8.1	相律	213
8.2	部分互溶和完全不溶的二组份体系	219
8.3	生成最低共溶混合物的凝聚体系	224
8.4	生成化合物的体系	231
8.5	生成固熔体的体系	234
8.6	铁碳相图	238
8.7	三组份体系	240
	本章小结	247
	习题	247

第九章 化学平衡

9.1	化学反应程度的计量	251
9.2	化学反应亲和势	254
9.3	化学反应等温式	258
9.4	气相反应的平衡常数	261
9.5	温度对平衡常数的影响	265
9.6	标准反应自由能降低 $-\Delta G^{\ominus}$	268
9.7	有固体、液体参加的反应	273
9.8	溶液中的化学平衡	276
9.9	多种化学反应同时平衡	279
9.10	应用举例	281
	本章小结	287
	习题	283

第十章 电化学平衡

10.1	强电解质溶液的活度与活度系数	292
10.2	强电解质活度系数理论简介	297
10.3	电化学体系	301
10.4	可逆电池电动势	305
10.5	电极势	309
10.6	电极势的测量	313
10.7	标准电极势	315
10.8	电动势的热力学关系	321
10.9	离子的标准生成自由能	323
10.10	应用举例	325
	本章小结	329
	习题	330

第十一章 表面的热力学性质

11.1	表面自由能	332
11.2	润湿现象	334
11.3	表面自由能对于液体的影响	336

11.4 溶液表面的吸附	341
11.5 表面活性物质	345
11.6 表面单分子层的物态方程	347
11.7 固体表面的吸附	351
11.8 气固吸附等温方程式	354
11.9 固体吸附剂的应用	358
本章小结	360
习题	361

附 不可逆过程热力学简介

一、不可逆过程的一个例子——体系内部热传导过程	363
二、不可逆过程热力学的中心假设	364
三、线性规律——力和流的关系	365
四、熵产生的表达式——力和流的恰当选择	366
五、吉布斯公式	367
六、昂色格倒易关系——不可逆过程之间的干涉	367
七、化学反应的耦合	368
八、弛豫过程	369
九、动电现象	370

第十二章 独立粒子体系的统计规律性

12.1 引言	373
12.2 粒子体系的分布及其微观状态数	375
12.3 玻耳兹曼分布定律	381
12.4 最可几分布和平衡分布	388
12.5 量子统计的基本公式	391
12.6 熵的统计意义	396
12.7 独立粒子体系的统计热力学关系式	398
12.8 热力学第三定律的统计解释	402
12.9 体系配分函数及热力学函数的另一表达式	405
本章小结	408
习题	409

第十三章 粒子的配分函数

13.1 平动配分函数和平动热力学性质	411
---------------------	-----

13.2	振动配分函数和原子晶体热容	414
13.3	配分函数在相空间的表达和计算	417
13.4	几个经典公式	423
13.5	平均值	426
13.6	配分函数的因子分解	429
13.7	单原子分子配分函数	431
13.8	双原子分子的转动配分函数	433
13.9	双原子分子的配分函数	436
13.10	正氢和仲氢的配分函数	439
13.11	多原子分子的配分函数	443
13.12	内旋转	446
	本章小结	449
	习题	450

第十四章 化学平衡体系的统计表达

14.1	化学平衡体系的公共能量标度	453
14.2	化学反应平衡条件的统计推导	456
14.3	平衡常数的统计表达式	459
14.4	ΔU° 的计算	461
14.5	由手册数据计算平衡常数 K_p	465
14.6	核自旋效应	466
14.7	分子数不变的反应	467
14.8	离解反应	471
14.9	比速常数	474
14.10	理想的气固相平衡体系	477
14.11	理想的单分子吸附层	480
14.12	多层吸附	484
	本章小结	489
	习题	490

第十五章 相依粒子体系

15.1	引言	492
15.2	相依粒子体系的配分函数	493
15.3	低压实际气体的位形积分	498

15.4 压力和逸度	502
15.5 范德华气体	505
15.6 非理想气体的普遍化模型	508
15.7 正规溶体的相互作用位能	511
15.8 正规溶体的热力学函数	514
15.9 正规溶体的热力学性质	517
本章小结	523
习题	524

附 录

I 国际单位制(SI)和单位的换算	526
II 重要物理常数	527
III 几个常用定积分公式	528
IV 一些化合物的 $\Delta H_f^\ominus(298)$, $\Delta G_f^\ominus(298)$, S_{298}^\ominus	523
V 一些化合物的摩尔热容	533
主要参考书	536

第一章 气 体

1.1 低压气体的 P, V, T 关系

温度和压力对气体的体积有很大的影响。前人注意到这种现象，在温度固定的条件下做实验，发现在1到6个大气压的范围内，空气的压力与体积的乘积是一个不变的数，虽有百分之一的变化，但这是在当时的实验误差范围以内的。因此得到结论说：在恒温下，一定量气体的体积与压力的乘积是常数，即

$$PV = \text{常数} \quad (\text{温度固定})$$

到今天，气体的 P, V, T 数据不仅在数量上积累到非常之多，而且测量技术所达到的精确度也远非十七世纪可比。在丰富的实验数据基础上，已经总结到两个基本规律：理想气体定律和对比状态定律。

表 1.1 的数据就是现代的实验结果之一。实验是在水的冰点温度下做的。结果表明氧气、氮气和二氧化碳气的压力与体积的乘积 $P\bar{V}$ 都不是常数。用表 1.1 的数据画出图 1.1, $P\bar{V}$ 积随压力的变化是很明显的。图 1.1 所揭示的意义有四点：

1. $P\bar{V}$ 随 P 而变；
2. $P\bar{V}$ 随 P 的变化是线性的；
3. 气体不同，直线的斜率不同。例如，氧气的 $P\bar{V}-P$ 直线方程是

$$P\bar{V} = 22.4140 - 0.0211 P \quad (\text{升} \cdot \text{大气压} / \text{摩尔})$$

4. 不同气体的直线在 $P=0$ 轴上的截距是相同的，它的数值是

$$A = 22.4140$$

表 1.1 气体压力与摩尔体积的关系 (0°C)

P (大气压)	\bar{V} (升)	$P\bar{V}$
O ₂ : 1.00000	22.3939	22.3939
0.75000	29.8694	22.3987
0.50000	44.8090	22.4035
0.25000	98.6384	22.4096
Ne: 1.00000	22.4280	22.4280
0.66667	33.6360	22.4241
0.33333	67.2567	22.4189
CO ₂ : 1.00000	22.2643	22.2643
0.66667	33.4732	22.3148
0.50000	44.8794	22.3397
0.33333	67.0962	22.3654
0.25000	89.5100	22.3775
0.16667	134.3382	22.3897

这第四点最重要, 它的物理意义是说: 不管那种气体, 当压力极低时, $P\bar{V}$ 都有相同的数值, 即

$$\lim_{P \rightarrow 0} P\bar{V} = A$$

在图 1.1 中

$$A = 22.4140$$

实验表明, 当温度改变时, A 的数值也跟着变。例如, 在水的沸点温度下做实验, 发现这三条直线的截距是 30.6194。继续在不同温度下做实验, 知道截距 A 与温度的关系也是线性的, 即

$$A = j + Rt$$

式中, t 是摄氏温度, j 和 R 是两个常数。在摄氏温标中, 水的冰点是零度, 水的沸点是一百度。故知

$$t=0 \quad j = A_0 = 22.4140 \quad (\text{升} \cdot \text{大气压} / \text{摩尔})$$

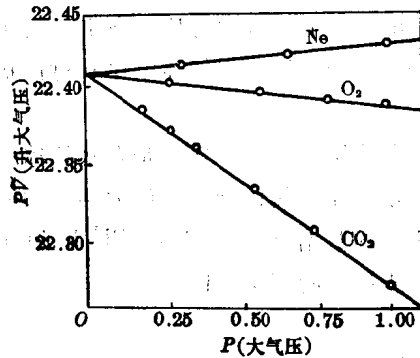


图 1.1 低压气体的 $P\bar{V}$ - P 关系

$$t=100 \quad R = \frac{A-j}{100} = \frac{30.6194 - 22.4140}{100} = 0.082054$$

$$= 0.082054 \quad (\text{升} \cdot \text{大气压} / \text{摩尔} \cdot \text{K})$$

常数 A 与气体的种类无关, 但与温度有关。而常数 R 既适用于任何种类的气体, 且与温度无关。 R 是一个普适常数, 简称气体常数。

在采用摄氏温标的情况下有

$$\lim_{P \rightarrow 0} P\bar{V} = 22.4140 + 0.082054 t$$

我们知道 $P\bar{V}$ 的数值不可能是负的, 所以上式告诉我们, 摄氏温标存在一个极限, 即

$$22.4140 + 0.082054 t > 0$$

或

$$t > -273.16 (^{\circ}\text{C})$$

如果采用一种新的温标 T , 规定 $T = t + 273.16$, 那么这个温标 T 就总是正的, 因此叫它为绝对温标用 K 表示。采用绝对温标后, 气体的 P, V, T 就有如下的关系:

$$P\bar{V} = RT \quad (1.1)$$

这就是理想气体定律。注意, 理想气体定律只适用于低压气体, 压力愈低, 它就愈准确。

以上从低压气体的性质推断存在着一个绝对零度 $T = 0\text{K}$ 。根据热力学原理可以进一步推断, 这个绝对零度的极限对任何物质都是同样存在的。随着实验准确性的提高, 具体数值可能会有修正, 但这个极限的存在则是肯定无疑的。

如果用稀薄气体做温度计, 在欲测温度下测量此稀薄气体的压力和摩尔体积, 相乘得 $P\bar{V}$ 积, 再被 0.082054 除, 便得到绝对温度。这种温度计的特点是它的刻度与体积有直线关系。实用温度计的刻度都要用气体温度计标定。

1.2 理想气体定律的应用

理想气体公式中不包括与气体个性有关的参数。实际每种气

体有它的特性,分子的大小不同,作用力也不同,为什么没有反映在理想气体公式中?这是因为分子间作用力随分子间距离加大而迅速减小。低压下分子间距离大,作用力与动能比较可以忽略。同时,分子本身所占的体积也可忽略。例如,一摩尔氧气分子本身所占的体积约为0.03升,这与摩尔体积22.4升相比,仅占千分之一强。

按照分子运动论的概念,理想气体只是一种模型。它假设分子是没有结构的刚性质点,除了弹性碰撞外没有其它相互作用。用这种模型可以从理论上导出理想气体公式。理想气体模型很好地抓住了低压气体的共同特点,深刻地反映了气体行为的普遍规律。

只有压力无限低的气体才接近于理想气体,随便测定一套 P, V, T 数据是得不出气体常数 R 的数值的。因为,气体压力不同, $\frac{P\bar{V}}{T}$ 的数值也不同。必须采取图 1.1 那样把直线外推到压力等于零的方法。这种把实验结果,按照它本身的逻辑,外推到实验条件所不能达到的某种极限情况的方法,叫外推法。

理想气体公式有两方面的用处。在理论上常借助于理想气体处理问题,它的优点是概念简单,演算方便。在实际问题中,虽然理想气体公式严格讲只适用于低压气体,但是在处理实际问题时,也常用它来作计算。当计算误差大到不能允许时另作校正。在生产中,往往由于其它一些捉摸不定的因素使得用理想气体公式计算所产生的那点误差退居其次。

应用理想气体公式作计算时要注意两点,一要用绝对温度,二要注意气体常数的单位必须与 $P\bar{V}$ 的单位一致。通常有以下几种变化:

$$\begin{aligned}
 R &= 0.082054 \quad (\text{升} \cdot \text{大气压} / \text{K} \cdot \text{摩尔}) \\
 &= 82.054 \quad (\text{毫升} \cdot \text{大气压} / \text{K} \cdot \text{摩尔}) \\
 &= 8.3144 \times 10^7 \quad (\text{尔格} / \text{K} \cdot \text{摩尔}) \\
 &= 62361 \quad (\text{毫升, 毫米汞柱} / \text{K} \cdot \text{摩尔})
 \end{aligned}$$

$$= 8.3144 \quad (\text{焦耳/K} \cdot \text{摩尔})$$

$$= 1.9872 \quad (\text{卡/K} \cdot \text{摩尔})$$

下面是应用理想气体公式的几个例子。

例 1.1 把气球挂在天平上可称出它受的浮力。当两个装有不同气体的气球受的浮力相等时，气球内气体的密度必相等。有人在温度和密度相等的条件下测定 O_2 和 N_2O 两种气体的压力，实验结果如下，由此计算 N_2O 的分子量。

P_{O_2} (毫米汞柱)	P_{O_2}/P_{N_2O}
418.612	1.37794
229.139	1.37680

解 令 W 为重量， M 是分子量， ρ 为密度，故有 $n = \frac{W}{M} = \frac{V\rho}{M}$ ，代入理想气体公式 $PV = nRT$ 得到

对氧气有

$$M_{O_2} = \frac{\rho_{O_2}}{P_{O_2}} RT$$

对氧化亚氮有

$$M_{N_2O} = \frac{\rho_{N_2O}}{P_{N_2O}} RT$$

在温度和密度相同的条件下有

$$\frac{M_{N_2O}}{M_{O_2}} = \frac{P_{O_2}}{P_{N_2O}}$$

欲求准确的分子量，必须采用压力趋于零时 $\frac{P_{O_2}}{P_{N_2O}}$ 的比值。实验中考虑到这种需要测了两个比值，用外推法得

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P_{O_2}}{P_{N_2O}} = 1.37542$$

氧的分子量是 31.9988，所以氧化亚氮的分子量

$$M_{N_2O} = 1.37542 \times 31.9988 = 44.0118$$

例 1.2 煅烧 150 吨石灰石，在 15°C 和 710 毫米汞柱下可得二氧化碳多少升？