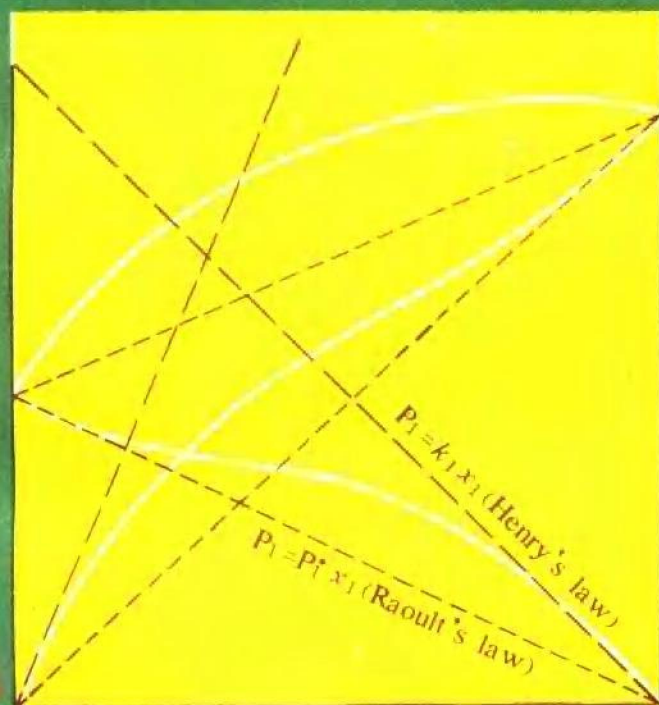


[英] E. BRIAN SMITH

马德孚 译

牛津化学丛书

基础化学热力学



同济大学出版社

牛津化学丛书

基础化学热力学

(第三版)

[英] E. BRIAN SMITH 著

马德孚 译

同济大学出版社

内 容 提 要

本书为牛津化学丛书之一，简扼讨论了化学热力学的基本概念、自由能和关于化学平衡、化学热力学量的计算；对理想和非理想溶液、气体热力学作了讨论，最后将热力学思想与潜在的分子性质相关联，进一步加深对化学热力学概念的理解。本书强调实际应用，叙述深入浅出，便于记忆和理解。

本书适宜全日制或成人高校师生和中等专业学校教师教学参考，对从事科研和化工实践的人员也有参考价值。

Oxford Chemistry Series
E. Brian Smith
Basic Chemical Thermodynamics
(Third Edition 1982)

牛津化学丛书
基础化学热力学
(第三版)

〔英〕 E. BRIAN SMITH 著
马德孚 译

同济大学出版社出版
(上海四平路1239号)

新华书店上海发行所发行
丹阳第二彩印厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：4.875 字数：140.4千字

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

印数：1—4500 科技新书目：155—315

定价：0.95元

ISBN 7-5608-0018-1/O·14

第 三 版 序

这一版主要的改动是新增加了一章，对热力学的分子基础作了简单的论述。这一章虽放在本书的最后，但在编写时考虑到作为化学热力学的基本课程，如将这一章放在前面也同样是适当的。其实，及时介绍一些基础的统计热力学对加深经典热力学基本概念的理解是有益的。

再版增加了计算例题，并作了一些局部的修订。但是，作为基本论述，作者认为，不要因追求书的严密性和逻辑性而使初次接触本课程的学生难以适应。

在此我要向 G. P. Matthews 博士，M. Rigby 博士，A. R. Tindell 博士，C. D. Eley 先生和 B. H. Wells 先生表示感谢，感谢他们的意见和建议。感谢 Anne Buckley 小姐提供了图 6.4。还要向物理化学实验室中我的同事们致谢，特别要感谢 P. W. Atkins 博士作为本书的编辑所给予的帮助。

E. Brian Smith

1982 年 1 月于牛津

第 二 版 序

本版作了许多修改，有些是重大的修改，但只有一节是完全新的。在此，我要向对本书提了大量意见的 G. J. Sheridan 先生，M. L. Kahn 博士，G. D. Meakins 博士，M. Spiro 博士，J. S. Rowlinson 教授和许多提出过建议的人表示感谢。

E. Brian Smith

1976 年于牛津

第 一 版 序

当我还是大学一年级学生的时候，从二年级学生那里第一次听到对有关化学热力学的议论。他们讲了一个耸人听闻的故事，说化学热力学是没完没了的讲课，几乎有三百个编号的公式，这些公式都必须记住，而且在考试中要一点不差地把它默出来。这些公式不但包含所有常见的代数符号，还要加上许多星号、剑形号和圆形号，即使是记忆最好的人也会因此而感到十分紧张。

人们不会否认本课程具有增进记忆和培养性格这一特点。要知道许多青年化学家的时间是相当紧迫的。然而化学热力学并不需要特别深奥的代数学，对于刚开始接触该课程的学生，只有少数几个热力学关系是重要的。化学热力学基本上是一门应用性的学科，相关的热力学量可在实验室中测定(有些还比较容易)。

本书并不打算成为正规的热力学教科书。仅希望使初学者能熟悉热力学的基本概念，并对实验中要用到的热力学关系有所了解。在最近的热力学教学讨论会上一致认为“对刚入门的学生不要作出公理化的讲授”。* 本书的介绍当然不是公理化的，有时甚至是不太严谨的。在介绍基础热力学时，严密性和通俗性之间经常是直接有矛盾的，本书与多数同类书相比是力求讲述通俗而偏远严密。为此有利于“理解”，有时所采用的比拟(象所有比拟一样)也许会使人产生误解。然而，对本课程多年的教学经验使我确信，比拟总是有利于理解的。

本书假定读者已学过基础物理课程，并对位能、动能、功、热、温度、理想气体状态等概念有所了解(或通过考试)，同时具有基础的微积分知识。

1~3 章概述了化学热力学的基本概念：能量，熵和平衡。第

* 见 H. A. Skinner (1971) *Chemistry in Britain*, 7, 438.

4 章介绍了自由能,并进而用热力学的方法理解化学体系的平衡。与多数教材所编写的次序不同,本书将热力学量的计算放在第五章。在这里化学反应的自由能变化和熵变与焓变放在一起讨论,而焓变经常是放在前面先讨论的。这五章组成了相应的化学热力学导论课程的基础。第 6 章发展了理想溶液的概念,并应用于溶液的依数性。这一章的许多内容也可以放在课程的一开始进行讨论。第 7 章和第 8 章的大部分,基本上作为连接前几章论述的基础热力学及其后更完整的论述之间的桥梁。

本书采用国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)在 1969 年推荐的符号,并用 SI 单位。SI 单位的热力学数据并不太多,所以有一定数量的热力学数据用 SI 单位,列于附录 I 和 II。本书的重点完全放在作为本课程范围内的物理学原理上,公式力避过多的数学变换,为了强调化学热力学不是基础代数的练习,所以每一公式均未标号。对比较重要的公式已作出标记。凡需要注明公式出处的,均注明该公式在本书第几节引出。

在此要向我的老师和同事们表示感谢,尤要感谢的是已九十高龄仍对我们物理化学教学作出帮助的 J. H. Hildebrand 教授。希望本学科的其他作者对于我从他们著作中所吸取的想法和比拟看作是我对他们的敬意。感谢 G. C. Maitland 博士, R. P. H. Gasser 博士, P. Scott 先生和 L. A. K. Staveley 博士为改进原稿提出的许多意见,感谢 P. W. Atkins 博士在编辑和学术方面的意见。

毫无疑问,还有许多错误和不足之处有待于读者去发现,我将非常感谢大家的指正。

E. Brian Smith

1972 年于牛津物理化学实验室

符 号 说 明

本书中热力学量的符号采用国际纯粹与应用化学协会在“IUPAC 物理化学量和单位的符号与术语手册”(1969)一书中所推荐的符号。

符号

a	活度	P	压力
A	赫尔姆霍兹自由能	q	热量
c	浓度	Q	电荷
C	热容	S	熵
E	电动势	T	温度
f	逸度	U	内能
G	吉布斯自由能	v	速度
H	焓	V	体积
K	平衡常数	w	功
m	重量摩尔浓度, 分子 质量	W	微观状态数
M	质量, 相对分子质量 (分子量)	x	摩尔分数
n	物质的量	z	配分函数
p	几率	ϵ	分子能量
		μ	化学势
		ξ	反应程度

有时用这些符号来表示其他物理量, 会另外加以说明。

为了简化方程式, 整个体系的性质和每摩尔的性质没有用不同的符号加以区别。根据上下文可以清楚地知道是指体系性质还是指摩尔性质。在大多数情况下, 热力学性质是指 1 摩尔物质的性质, 而热力学性质的变化则是指摩尔反应中的变化。

物质的物理状态用跟在相应性质的符号之后圆括号内的符号

表示. 如 $H_i(l)$ 表示液态 i 物质的焓. 热力学过程用下标表示, 如 ΔH_{vap} 表示汽化过程的焓变. 物质的熔点用 T_{fus} 表示.

状态

气 体	(g)
液 体	(l)
固 体	(s)
溶 液	(soln)
水溶液	(aq)

过程

汽化, 沸腾	vap
凝固, 熔解	fus
混合	mix
变换	trans
由元素生成	f

标准态: 为便于建立化学热力学方程, 需定义一系列标准态. 通用的物质热力学函数的标准态用上标 $\ominus$ 表示, 如 $\mu^{\ominus}$. 另一个始终要用到的标准态是纯物质在 1 个大气压下的规定状态, 用符号 0 表示, 如 μ^0 . 符号 * 用来表示纯物质在任意压力下的状态. 现概括为:

- 0 1 atm 下纯物质的状态,
- * 任意压力下纯物质的状态,
- $\ominus$ 通用的标准态(常是虚拟的).

体系的化学组份用下标表示, 如 $\Delta U = U_B - U_A$. 在可以普遍适用的方程式中, 下标 i 用来表示任意化合物.

下标 A 和 B 也可用来表示体系的不同状态. 很少使用的下标符号将在出现的相应章节中说明, 如 7.2 节提到的 X_{id} 是指固体在液体中的理想溶解度. 还有其他一些下标说明如下*:

* 这些下标说明是为读者阅读方便——译者注

<i>additional</i>	附加
<i>comb</i>	燃烧
<i>eq</i>	平衡
<i>ex</i>	内部
<i>id</i>	理想
<i>obs</i>	测定
<i>overall</i>	总计
<i>rev</i>	可逆
<i>rot</i>	转动
<i>total</i>	总
<i>trans</i>	平动
<i>vib</i>	振动

目 录

符号说明

1. 绪论..... (1)
 1. 化学热力学的范畴和性质. 2. 机械体系的平衡.
 3. 可逆性和平衡. 4. 为什么需要热力学. 5. 理想气体.
2. 能量..... (9)
 1. 功. 2. 热和温度. 3. 温度的测量. 4. 热和分子运动.
 5. 能量守恒. 6. 状态函数. 7. 焓.
 8. 热容. 习题.
3. 熵和平衡..... (19)
 1. 可逆性和平衡: 提要. 2. 平衡状态. 3. 熵.
 4. 熵是状态函数. 5. 气体膨胀时的熵变. 6. 热传递伴随的熵变.
 7. 熵和平衡. 8. 有关宇宙论的离题的话. 9. 熵是温度和压力的函数.
 10. 熵的分子论基础. 11. 第二定律的统计基础. 12. 熵变的数值.
 13. 热机. 习题.
4. 化学体系的平衡..... (32)
 1. 自由能. 2. 吉布斯自由能. 3. 自由能与压力的关系.
 4. 温度对自由能的影响. 5. 相平衡.
 6. 克拉贝龙方程. 7. 克劳修斯-克拉贝龙方程.
 8. 液体的蒸汽压. 9. 化学势. 10. 化学势和自由

能. 11. 气相反应的平衡. 12. 温度与平衡常数的关系. 13. 压力对平衡常数的影响. 14. 化学热力学的基本结论. 15. 吕查德里原理. 习题.

5. 热力学量的计算..... (55)

1. 盖斯定律. 2. 标准生成焓. 3. 平均键能.
4. 温度对焓变的影响. 5. 标准生成自由能. 6. 自由能变化的计算. 7. 熵的计算. 8. 热力学量的计算实例. 9. 298K 外热力学量的计算. 10. 自由能函数. 习题.

6. 理想溶液..... (71)

1. 理想溶液. 2. 真理想溶液的性质. 3. 液体混合物. 4. 固体在液体中的理想溶液. 5. 理想稀溶液. 6. 依数性. 7. 冰点下降. 8. 沸点升高. 9. 渗透压. 10. 稀溶液中溶质的性质. 11. 固体的溶解度. 习题.

7. 非理想溶液..... (87)

1. 活度的概念. 2. 固体在液体中的活度. 3. 水溶液中的活度. 4. 溶液中的化学平衡. 5. 电化学电池. 6. 标准电极电位. 习题.

8. 气体热力学..... (101)

1. 理想气体的膨胀. 2. 不可逆膨胀. 3. 气体的状态方程. 4. 焦耳-汤姆逊实验. 5. 非理想气体: 逸度. 6. 逸度的计算. 习题.

9. 热力学的分子基础..... (109)

1. 能级. 2. 微观状态. 3. 波尔兹曼因子. 4. 热

- 容的性质. 5. 配分函数. 6. 熵和配分函数.
7. 平动配分函数的计算. 8. 转动配分函数.
9. 振动配分函数. 10. 气态氮热力学性质的计算.
11. 化学平衡. 习题.

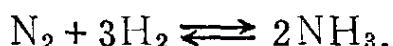
习题答案	(132)
附录 I: 298.15K 时的热力学数据	(133)
附录 II: 298.15K 时水溶液中离子的热力学数据	(137)
建议读者进一步阅读的读物	(138)
国际制(SI)单位	(139)

1. 绪 论

1.1 化学热力学的范畴和性质

热力学是研究自然现象最有力的手段之一，尽管热力学与体系动态无关，而是指体系的平衡状态，在平衡状态下，体系没有发生进一步变化的倾向。热力学不需要了解组成体系的分子有关性质，甚至不必认为这些分子的存在，然而它的结论恰是普遍适用的。热力学为科学家提供了一系列诸如温度、平衡常数、体积和溶解度等可在实验室测定的宏观性质之间的关联。这些关联都能通过热力学定律的几个基本原理的推导而获得。

现以一个重要的化学平衡为例：



这是哈伯(Haber)制氨法的基本反应* 作为化学家，希望能回答有关这种平衡的一系列问题。

(i) 是 N_2 、 H_2 以及 NH_3 的什么性质，决定了在一定温度和压力下的平衡状态？换言之，我们怎样才能知道或发现这些气体的有关性质，以预期在一定条件下 N_2 和 H_2 的合成可生成多少 NH_3 。

(ii) 如果改变温度和压力，平衡状态将会变化到什么程度？

这些(还有很多)都是热力学所能回答的问题。然而热力学所预期的平衡状态并非都是实际上可以达到的。其实，上述的合成氨例子，为有利于达到平衡，催化剂是必不可少的。

1.2 机械体系的平衡

物理领域的实验使我们能透彻地理解机械体系的平衡状态。

* 该方法是用热力学理论发明的，据说由于该发明为制造炸药所需的硝酸盐——有关本课程的一个恰当的例子——提供了充分的原料，而在第一次世界大战中挽救了几乎即将失败的德国。

我们将用**体系**这个词表示在宇宙中在某一特定时刻，我们需进行研究的那一部分。体系与宇宙中剩余部分(环境)的分隔有时存在着有形的界线，如容器的壁，但有时并不存在有形的界线，如下例所示。

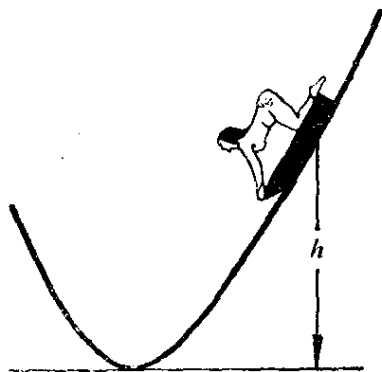


图 1.1 不做功达到平衡的机械体系

不做功体系

让我们首先考察一个不做功的体系。后面将会详细说明功的涵义，现在先将功看作是举起重物。不做功体系的例子是一个位于山坡底部装有滚球的盘或平底雪橇(图 1.1)。大家知道，如果该物体可自由运动，则可运动到位能最低的位置。^{*}我们还注意到，当物体作下坡运动时，可用它来作功，比如通过绳索和滑轮可将另一个较轻的物体拉上坡。当雪橇运动到坡底时，它就失去了做功的能力，在这个简单的机械体系中雪橇的作功能力即为它的位能 $U = Mgh$ ，此处 M 是它的质量， g 为重力加速度， h 是离平衡位置的高度。在其平衡位置位能为最小，所以 $dU = 0$ 。而且，雪橇在山坡上的任何自发运动都将使其位能减小，也就是使其作功能力减小——雪橇从来不会自动作上坡滑动。

做功的体系

现在再来考察一个可对外做功的体系。我们将再次考察位于山坡上的雪橇。将它作为我们的体系，但现在还联着另一个物体，

^{*} 这种叙述意味着有摩擦力存在，如果没有摩擦力，则雪橇将永远在位能最低位置附近振荡。

当雪撬滑下山坡时，同时能升举重物（图 1.2）。如果将该模型简化为挂于无摩擦滑轮上的两个重物（图 1.3），则在这种情况下影响平衡的因素，也许会更容易理解些。当 $M_1 = M_2$ 时，这两个力达到平衡，体系处于静止状态。

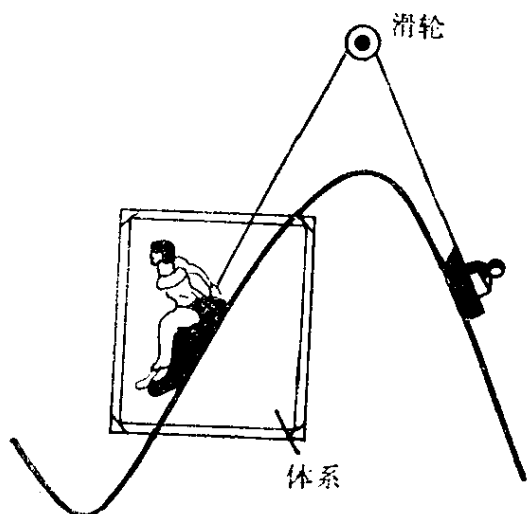


图 1.2 做功机械体系的平衡

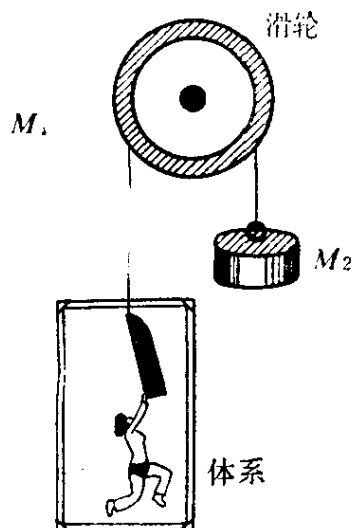


图 1.3 做功的机械体系

可用另一种方法确定体系的平衡状态，这种方法对于学习热力学将是有益的。如使质量为 M_1 的物体下降的距离为 dh ，它将通过升举 M_2 做功 $M_2 g dh$ ，（此处 $M_2 < M_1$ ）。若 M_2 与 M_1 在数量上十分接近，则可相应地得到更多的功，直到 $M_1 = M_2$ 。这时无限小的位移将作出功 $M_1 g dh$ ，这是 M_1 在升举相同质量物体时所能作出的最大功。当 $M_1 = M_2$ 时体系当然处于平衡，所以可将微小的位移会导致体系做出可能的最大功，作为确定体系平衡的条件。

体系所作的功等于体系位能的减少 $-dU$ 。如上所确立的那样，当体系变成不能对外做功时，就达到了平衡，由于体系所作的功等于 $-dU$ ，所以平衡时 $dU = 0$ ，这时的位能为最小。

1.3 可逆性和平衡

我们从自然界观察到的过程都是不可逆的。雪撬滑下坡时其位能消耗变为摩擦热。要将雪撬回复到坡顶必需对它做功——

它不会自动回去.而且我们也不可能将雪撬所产生的热收集起来,并用它(通过一种发动机)来产生足够的功,使雪撬回复到原来的位置.其理由将在以后解释.

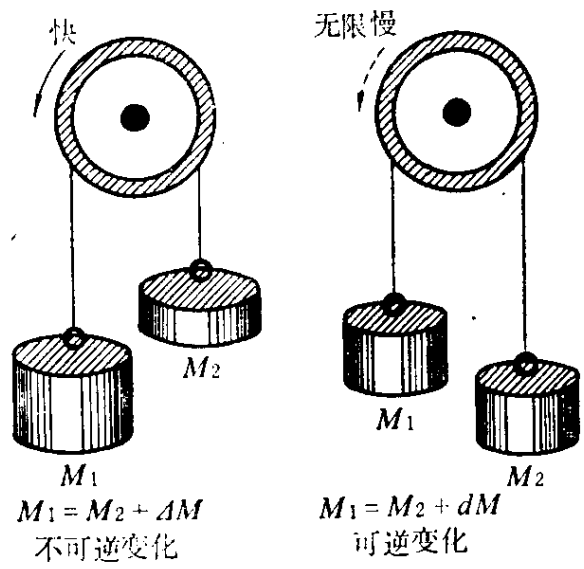


图 1.4 机械体系的不可逆变化和可逆变化

然而可以设想一个**可逆过程**.如图 1.4 所示,若 $M_1 = M_2 + \Delta M$,则较重的物体将以加速度下降.当它下降 h 距离时,要将它回复到原来位置所需的最小功为 ΔMgh .但当 $M_1 = M_2 + dM$ 时,重量差为无限小, M_1 的下降速度为无限慢,並作出最大功.这时仅需要无限小的功 $dMgh$ 就可将体系回复,即将重物 M_1 回到其起始点.在可逆过程中

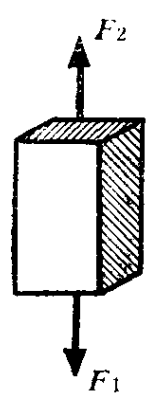


图 1.5 两个相反的力作用于同一物体

$$M_1 = M_2 + dM$$

该条件实际上与体系的平衡条件 $M_1 = M_2$ 是难以区分的.所以可逆变化必然是当体系始终处于平衡的情况下无限慢地进行,而不同于自然界可观察到的过程.

综上所述:如图 1.5 所示,当两个相反的力作用于同一物体时,在不同条件下可发生自发的不可逆变化或可逆变化.当 $F_1 = F_2 + dF$ 时发生可逆变化,这种变化无限慢,但可作最大功.而自发的并可观察到的变化则需 $F_1 = F_2 + \Delta F$,它以可察觉的速度进行,但