



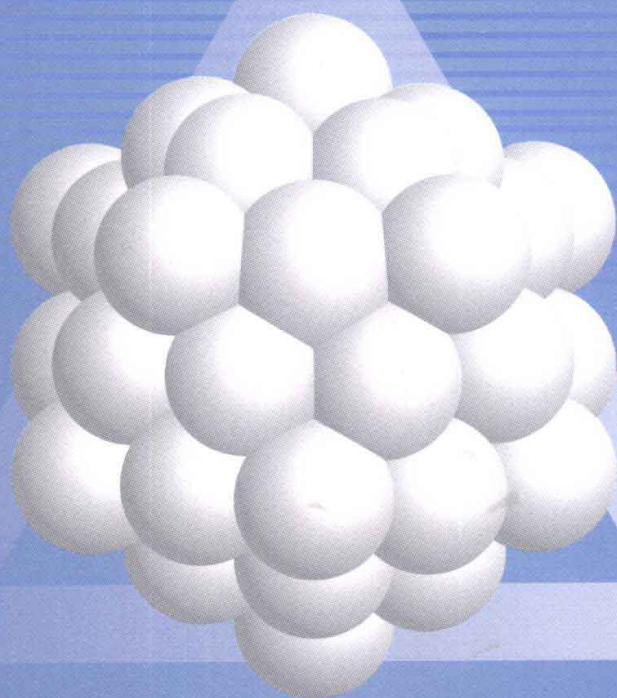
面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

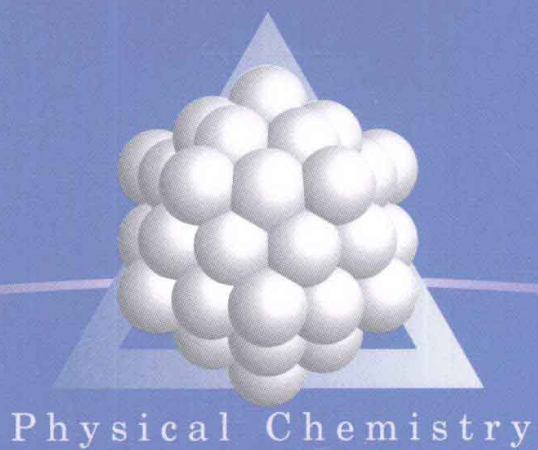
Physical Chemistry

第五版 | 上册

天津大学物理化学教研室 编
刘俊吉 周亚平 李松林 修订



高等教育出版社



Physical Chemistry

ISBN 978-7-04-026279-7



9 787040 262797 >

定价 23.50元



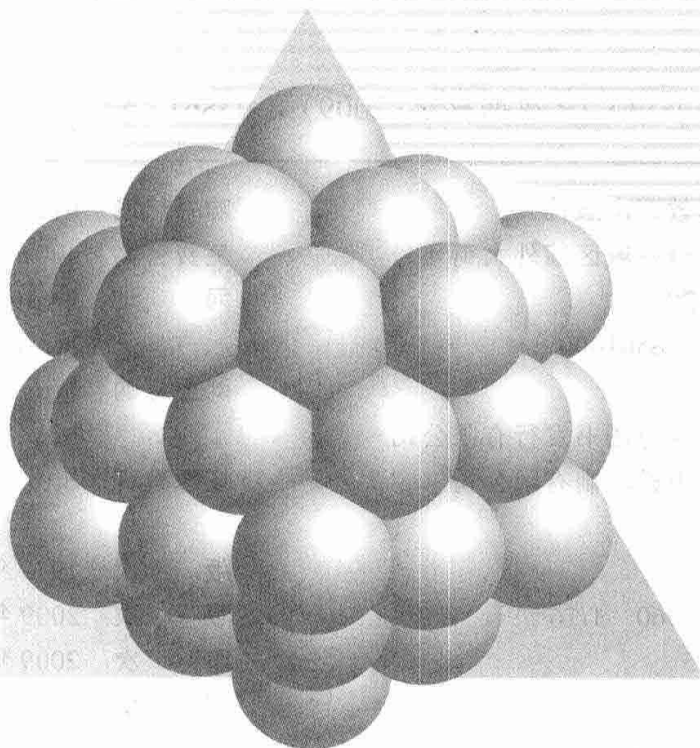
面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

物 理 化 学

Physical Chemistry

第五版 | 上 册

天津大学物理化学教研室 编
刘俊吉 周亚平 李松林 修订



高等教育出版社

内容提要

本书是面向 21 世纪课程教材,也是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书是在天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》前四版的基础上进行修订的,修订时参考了教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会 2007 年提出的化工类、材料类及化学类等专业的“化学教学基本内容(征求意见稿)”。本书基本保持了前几版的原有框架,修改了部分内容和结构,更加注重理论阐述的系统性和严谨性,注意与实际应用的结合,并保持与时代发展的与时俱进。

全书分上、下两册出版,上册包括气体的 pVT 关系、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡和相平衡六章;下册包括电化学、量子力学基础、统计热力学初步、界面现象、化学动力学和胶体化学六章。与本书配套的含全部习题的解题指南和课程多媒体教学光盘与本书同步出版。

本书可作为高等院校化工类、制药类、环境类、材料类、化学类等有关专业的教学用书,也可供其他相关专业使用,并可作为科研和工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学.上册/天津大学物理化学教研室编.—5 版.

北京:高等教育出版社,2009.5

ISBN 978-7-04-026279-7

I. 物… II. 天… III. 物理化学-高等学校-教材

IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 038617 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	400-810-0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京中科印刷有限公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	1979 年 11 月第 1 版
印 张	19.75	版 次	2009 年 5 月第 5 版
字 数	360 000	印 次	2009 年 5 月第 1 次印刷
		定 价	23.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 26279-00

第五版序

物理化学是化学的最重要的基础学科之一,物理化学课程是化学、化工、材料、生化、制药、食品,环境等诸多专业学生必修的重要基础课,历来受到广大师生的高度重视。由天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》自 1979 年 1 月出版发行以来,几经修订,得到了广大兄弟院校的长期大力支持。本次第五版《物理化学》的修订,注重继承与发展,并力争做到:一、与时俱进,使本书与物理化学学科的前沿相衔接,使学生在学物理化学基本理论的同时能够感受到物理化学的不断发展,了解它在许多学科领域所起的重要作用;二、力图在前几版的基础上,对物理化学的基本原理和概念进行更加准确明了的诠释,在注重理论阐述的系统性和严谨性的同时,力求语言叙述及公式推导的简单易懂性,使之更利于教师教学和学生学。

本次修订参考了教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会 2007 年提出的化工类、材料类及化学类专业“化学教学基本内容(征求意见稿)”,在内容的广度及深度上按多学时的教学要求编写;中等学时或少学时的教学可酌情减少“量子力学基础”及“统计热力学初步”两章。本书不仅可作为化工类、制药类、环境类、材料类、化学类等本科生的教学用书,也可作为相关专业研究生及科研和工程技术人员的参考用书。

本书严格贯彻执行我国国家标准及 ISO 国际标准关于物理量的表示及运算规则的规定,采用国际单位制及我国规定的法定计量单位。同时书中许多名词和术语的解释及定义参考了 IUPAC 的相关规定。书中部分数据根据《CRC 物理化学手册第 87 版》(2007 年)进行了更新。

本书也编有少量“化学教学基本内容”要求以外的选学内容,用小字或加“*”标出。

第五版仍为上、下两册,共十二章。参加修订工作的有周亚平(第一、五、七、十章),刘俊吉(第二、三、六、十二章),李松林(第四、八、九、十一章)。全书插图全部由李松林绘制。冯霞、高正虹、陈丽参加了习题的选编工作。

本书承蒙大连理工大学傅玉普教授审阅,提出许多宝贵的修改意见,在此深表感谢。同时对关心本书修订、提出修订建议和意见的老师及学生表示感谢。

本书配有多媒体教学光盘,并同时出版包括该书全部习题解答的配套解题

指南,以方便教师的教学和学生自学。

欢迎广大读者使用、关注本书,并提出宝贵意见。

编 者

2008 年 12 月 8 日

第四版序

21 世纪将是科学技术更加高速发展的新世纪。我国在经济上也将高速发展。因此,需要培养大量高素质,具有坚实理论基础、广博的学识及发明创新能力的人才。

物理化学是化工、材料、轻工、纺织、制药等专业学生必修的基础课,历来受到广大师生的重视。由天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》第三版自 1992 年出版至今,作为工科化工类等专业的教材在教学中起到了积极的作用。

近年来,我国高等教育取得了较大的发展,教学体系、教学内容的改革对物理化学课程提出了更高的要求。因此在第三版的基础上,根据教育部 1995 年审订的高等工科院校“物理化学课程教学基本要求”,参照近年来广大兄弟院校教师提出的建议及教学研究成果,考虑广大学生的接受能力,进行了修订工作。

这次修订仍以工科本科有关专业,特别是化工类专业的学生为主要对象。本书重点是教学基本要求所规定的内容,力图保持原书逻辑性强、内容精练、简明易懂、便于自学等特点。特别是针对学生初学物理化学可能遇到的难点及易于产生的问题加以深入介绍,以便学生尽快了解和掌握,使本书成为教师便于教、学生便于学的教材。

本书全部十二章的内容适合多学时教学之用,对于中等学时可以不学量子力学基础一章,而对于少学时还可以不学统计热力学初步一章。这两章的内容均有相对的独立性,便于不同学校选择。

本书也编有少量“物理化学课程教学基本要求”外的选学内容,用小字或加“*”标出。

这次修订工作主要有:

1. 重写了“热力学第一定律”、“热力学第二定律”两章。将化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数移至“热力学第二定律”一章中,使 pVT 变化、相变化和化学变化的吉布斯函数变集中在一起讨论,突出了热力学基本方程。

2. 国家标准规定以溶质 B 的质量摩尔浓度 b_B 作为溶液的组成标度,故将稀溶液中溶剂 A 在常压下化学势的表达式由原来的 $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A$ 改为 $\mu_A = \mu_A^\ominus - RT M_A \sum_B b_B$,即溶液的组成变量对溶质、溶剂均为溶质的质量摩尔浓度。并且对真实溶液引入溶剂的渗透因子 ϕ_A 。这样在应用溶剂的化学势推导

稀溶液的依数性公式时较简明。同时溶液中溶剂参与的化学反应的平衡常数表达式也作相应的改动。

3. 增加了“量子力学基础”一章。结构化学是物理化学中的重要组成部分。这部分内容按基本要求,编写了包括薛定谔方程,平动、转动、振动能级公式,原子结构,分子轨道理论,分子光谱等最基本的内容,供多学时学生学习之用。

4. 将第三版的“化学动力学基础”和“各类特殊反应的动力学”两章合并为“化学动力学”一章。合并后在保留了原有的基本内容的基础上适当作了删减。

5. 其他改动有:简单介绍了绝对活度;杠杆规则单独成节;精减了原电池的设计;增加了表面相的吉布斯模型。

6. 进一步贯彻 GB3100~3102—93《量和单位》;更改了一些例题及习题等。

第四版由王正烈主编。参加修订的有:王正烈(第二、三、四、五、六、十一章),周亚平(第一、十、十二章),李松林(第八、九章)及刘俊吉(第七章)。

本书第一至第三版主编宋世谟教授仔细阅读了本书稿,提出了很多具体修改意见;本书承蒙大连理工大学傅玉普教授审阅,提出很多修改建议;在此一并表示衷心感谢。并对关心本书修订、提出修订建议和意见的老师 and 学生们表示深深谢意。

为了配合本书的学习,高等教育出版社将出版与本书配套的教学参考书供学习时选用。

由于编者水平所限,书中错误和不当之处在所难免,希望并欢迎读者提出宝贵意见。

编 者

2001年8月8日

第三版序

本书是在天津大学物理化学教研室编《物理化学》第二版的基础上,根据国家教委工科化学课程教学指导委员会制订的高等工业学校《物理化学课程教学基本要求》修订的。

本版按照我国的量和单位的国家标准和 ISO 国际标准,作了较为认真的修订。贯彻国家标准不仅涉及国际单位制(SI)的使用,而且涉及到术语、学科体系以及物理量的表示及运算。物理化学是一门严格定量的学科,物理量的正确表示及运算与本学科的严密性息息相关。因此,本版严格地执行了国家标准及 ISO 国际标准关于物理量表示法及其运算规则的规定。

旧的国家标准及国际标准皆将标准态压力 $p^\ominus$ 定为 101.325 kPa,然而,将 $p^\ominus$ 由 101.325 kPa 改至 100 kPa 已为大势所趋,故本书选用新的规定。同时,鉴于旧的文献、手册无法更改,所以本书将不同单位及不同标准态压力间的换算列为基本内容。

本版的另一个重要变动是热力学第二定律的讲授体系。书中引入了“作功能力”的概念,并利用隔离系统作功能力损失导出过程可能性判据。我们认为从作功能力的角度来理解热力学第二定律,并判断过程可能性,是因其与人们的日常经验相吻合,将使该定律由抽象难懂变得直观具体,因而可能易为初学者所接受。同时,作功能力的概念,又是能源合理利用及节能理论中较难掌握但又不可缺少的基本概念。因此,这一讲授体系对工科学生尤为适宜。由于人们对这一新的讲授体系可能不太熟悉,为便于过渡,书中也保留了传统讲法,同时又以小字形式编入了稍为详细的补充内容,以供参考。

这次修订由宋世谟任主编,各章执笔人分别是庄公惠(第一、二章),王正烈(第四、六、七、八章),李文斌(第九、十二章),宋世谟(绪论、第三、五、十、十一章)。全书承蒙大连理工大学李吕辉教授、靳长德副教授和傅玉普副教授详细审阅并提出宝贵的修改意见;全国量和单位标准化技术委员会第五分委员会刘天和主任委员,对本书贯彻国家标准给予了热情帮助,并对书中关于“物理量的正确表示及运算”部分作了详细修改;许多读者曾对本书第二版提出过中肯意见;在此一并表示衷心的感谢。

为方便本书的学习,我们编写了《物理化学解题指南》一书^①,其中包括本书少量典型习题的选解供读者参考。

由于编者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者
1991 年 7 月

^① 该书将由天津大学出版社出版。

目 录

绪论	1
§ 0.1 物理化学——一门无处不在的学科	1
§ 0.2 学习物理化学的要求及方法	3
§ 0.3 物理量的表示及运算	4
1. 物理量的表示	4
2. 对数中的物理量	5
3. 量值计算	5
第一章 气体的 pVT 关系	7
§ 1.1 理想气体状态方程	8
1. 理想气体状态方程	8
2. 理想气体模型	9
3. 摩尔气体常数	10
*4. 气体分子运动论与理想气体的压力和温度	11
§ 1.2 理想气体混合物	13
1. 混合物的组成	13
2. 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用	14
3. 道尔顿定律	15
4. 阿马加定律	16
§ 1.3 真实气体的液化及临界参数	17
1. 液体的饱和蒸气压	17
2. 临界参数	18
3. 真实气体的 $p - V_m$ 图及气体的液化	19
§ 1.4 真实气体状态方程	21
1. 真实气体的 $pV_m - p$ 图及波义尔温度	21
2. 范德华方程	22
3. 维里方程	25
4. 其他重要方程举例	25
§ 1.5 对应状态原理及普遍化压缩因子图	26
1. 压缩因子	26

2. 对应状态原理	28
3. 普遍化压缩因子图	29
本章小结	31
习题	31
第二章 热力学第一定律	35
§ 2.1 基本概念及术语	35
1. 系统与环境	35
2. 状态与状态函数	37
3. 过程与途径	38
4. 功和热	38
5. 热力学能	40
§ 2.2 热力学第一定律	41
1. 热力学第一定律	41
2. 封闭系统热力学第一定律的数学形式	42
3. 焦耳实验	42
§ 2.3 恒容热、恒压热及焓	43
1. 恒容热(Q_V)	43
2. 恒压热(Q_p)及焓	44
3. $Q_V = \Delta U$ 与 $Q_p = \Delta H$ 关系式的意义	45
§ 2.4 摩尔热容	46
1. 摩尔定容热容($C_{V,m}$)	46
2. 摩尔定压热容($C_{p,m}$)	47
3. $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系	49
4. $C_{p,m}$ ($C_{V,m}$) 随 T 的变化	51
5. 平均摩尔热容	52
§ 2.5 相变焓	53
1. 摩尔相变焓	54
2. 摩尔相变焓随温度的变化	56
* § 2.6 溶解焓与稀释焓	59
1. 摩尔溶解焓	59
2. 摩尔稀释焓	61
§ 2.7 化学反应焓	61
1. 反应进度	61
2. 摩尔反应焓	62
3. 标准摩尔反应焓	63

4. $Q_{p,m}$ 与 $Q_{v,m}$ 的关系	65
§ 2.8 标准摩尔反应焓的计算	66
1. 标准摩尔生成焓	66
2. 标准摩尔燃烧焓	68
3. $\Delta_f H_m^\ominus$ 随 T 的变化——基希霍夫公式	69
4. 非恒温反应过程热的计算举例	72
* § 2.9 离子的标准摩尔生成焓	74
§ 2.10 可逆过程与可逆体积功	76
1. 可逆过程	76
2. 可逆体积功的计算	80
§ 2.11 节流膨胀与焦耳 - 汤姆逊实验	82
1. 焦耳 - 汤姆逊实验	82
2. 节流膨胀的热力学特征	83
* 3. μ_{J-T} 正负号的热力学分析	84
* § 2.12 稳流过程热力学第一定律及其应用	86
1. 稳流过程	86
2. 稳流过程热力学第一定律的数学式	87
3. 热力学第一定律对稳流过程应用举例	89
本章小结	90
习题	90
第三章 热力学第二定律	97
§ 3.1 热力学第二定律	97
1. 自发过程	97
2. 热、功转换	98
3. 热力学第二定律	100
§ 3.2 卡诺循环与卡诺定理	100
1. 卡诺循环	100
2. 卡诺定理	103
§ 3.3 熵与克劳修斯不等式	104
1. 熵的导出	104
2. 克劳修斯不等式	107
3. 熵增原理	108
§ 3.4 熵变的计算	109
1. 单纯 pVT 变化过程熵变计算	109
2. 相变过程熵变计算	114

3. 环境熵变计算	116
§ 3.5 热力学第三定律及化学变化过程熵变的计算	117
1. 热力学第三定律	118
2. 规定熵与标准熵	118
3. 标准摩尔反应熵	120
§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	122
1. 亥姆霍兹函数	122
2. 吉布斯函数	124
3. ΔA 及 ΔG 的计算	125
§ 3.7 热力学基本方程及麦克斯韦关系式	127
1. 热力学基本方程	127
2. U, H, A, G 的一阶偏导数关系式	129
3. 麦克斯韦关系式	130
4. 其他重要的热力学关系式	131
§ 3.8 热力学第二定律在单组分系统相平衡中的应用	136
1. 克拉佩龙方程	136
2. 克劳修斯 - 克拉佩龙方程	138
* 3. 外压对液体饱和蒸气压的影响	140
本章小结	142
习题	143
第四章 多组分系统热力学	151
§ 4.1 偏摩尔量	152
1. 问题的提出	152
2. 偏摩尔量	152
3. 偏摩尔量的测定法举例	154
4. 偏摩尔量与摩尔量的差别	155
5. 吉布斯 - 杜亥姆方程	155
6. 偏摩尔量之间的函数关系	156
§ 4.2 化学势	157
1. 化学势的定义	157
2. 多相多组分系统的热力学基本方程	157
3. 化学势判据及应用举例	159
§ 4.3 气体组分的化学势	160
1. 纯理想气体的化学势	161
2. 理想气体混合物中任一组分的化学势	161

3. 纯真实气体的化学势	162
4. 真实气体混合物中任一组分的化学势	163
§ 4.4 逸度及逸度因子	164
1. 逸度及逸度因子	164
2. 逸度因子的计算及普遍化逸度因子图	166
3. 路易斯 - 兰德尔逸度规则	168
§ 4.5 拉乌尔定律和亨利定律	168
1. 拉乌尔定律	169
2. 亨利定律	169
* 3. 拉乌尔定律和亨利定律的微观解释	170
4. 拉乌尔定律与亨利定律的对比	171
§ 4.6 理想液态混合物	172
1. 理想液态混合物	172
2. 理想液态混合物中任一组分的化学势	173
3. 理想液态混合物的混合性质	174
§ 4.7 理想稀溶液	175
1. 溶剂的化学势	176
2. 溶质的化学势	177
3. 其他组成标度表示的溶质的化学势	178
4. 溶质化学势表示式的应用举例——分配定律	178
§ 4.8 活度及活度因子	179
1. 真实液态混合物	180
2. 真实溶液	181
* 3. 绝对活度	183
§ 4.9 稀溶液的依数性	184
1. 溶剂蒸气压下降	184
2. 凝固点降低(析出固态纯溶剂)	185
3. 沸点升高(溶质不挥发)	187
4. 渗透压	188
本章小结	190
习题	192
第五章 化学平衡	196
§ 5.1 化学反应的方向及平衡条件	196
§ 5.2 理想气体反应的等温方程及标准平衡常数	198
1. 理想气体反应的等温方程	198

2. 理想气体反应的标准平衡常数	199
3. 相关化学反应标准平衡常数之间的关系	200
4. 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应	201
5. 理想气体反应平衡常数的不同表示法	201
§ 5.3 平衡常数及平衡组成的计算	202
1. $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 的计算	203
2. $K^\ominus$ 的实验测定及平衡组成的计算	203
§ 5.4 温度对标准平衡常数的影响	207
1. 范特霍夫方程	207
2. $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化时 $K^\ominus$ 的计算	208
3. $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化时 $K^\ominus$ 的计算	209
§ 5.5 其他因素对理想气体反应平衡移动的影响	211
1. 压力对理想气体反应平衡移动的影响	211
2. 惰性组分对平衡移动的影响	212
3. 增加反应物的量对平衡移动的影响	213
* § 5.6 同时反应平衡组成的计算	215
§ 5.7 真实气体反应的化学平衡	216
§ 5.8 混合物和溶液中的化学平衡	219
1. 常压下液态混合物中的化学平衡	219
2. 常压下液态溶液中的化学平衡	219
* 3. 高压下液态混合物中的化学平衡	221
* 4. 高压下液态溶液中的化学平衡	221
本章小结	222
习题	223
第六章 相平衡	228
§ 6.1 相律	228
1. 基本概念	228
2. 相律	229
3. 几点说明	230
§ 6.2 单组分系统相图	231
1. 水的相图	232
* 2. 硫的相图	235
§ 6.3 二组分系统理想液态混合物的气-液平衡相图	235
1. 压力-组成图	236
2. 杠杆规则	238

3. 温度 - 组成图	239
§ 6.4 二组分真实液态混合物的气 - 液平衡相图	241
1. 压力 - 组成图	241
2. 温度 - 组成图	244
3. 小结	245
* § 6.5 精馏原理	247
§ 6.6 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气 - 液平衡相图 ...	248
1. 部分互溶液体的相互溶解度	248
2. 共轭溶液的饱和蒸气压	250
3. 部分互溶系统的温度 - 组成图	250
4. 完全不互溶系统的温度 - 组成图	252
§ 6.7 二组分固态不互溶系统液 - 固平衡相图	254
1. 相图的分析	254
2. 热分析法	256
3. 溶解度法	258
§ 6.8 生成化合物的二组分凝聚系统相图	259
1. 生成稳定化合物系统	260
2. 生成不稳定化合物系统	260
§ 6.9 二组分固态互溶系统液 - 固平衡相图	263
1. 固态完全互溶系统	263
2. 固态部分互溶系统	265
§ 6.10 三组分系统液 - 液平衡相图	267
1. 三组分系统的图解表示法	267
2. 三组分系统一对液体部分互溶的恒温液 - 液相图	269
3. 温度对相平衡影响的表示法	270
* § 6.11 二级相变简介	271
1. 二级相变的热力学特征	271
2. 二级相变相平衡关系	272
本章小结	273
习题	273
附录一 国际单位制	281
附录二 希腊字母表	284
附录三 基本常数	285
附录四 换算因子	286
附录五 元素的相对原子质量表 (2005)	287

附录六	某些物质的临界参数	289
附录七	某些气体的范德华常数	290
附录八	某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	291
附录九	某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准 摩尔熵及摩尔定压热容	292
附录十	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	296

绪 论

§ 0.1 物理化学——一门无处不在的学科

化学是自然科学中的一门重要学科,是研究物质的组成、性质与变化的科学。化学与人们的衣食住行、工业生产、军事技术、能源开发、太空探索等都密切相关,其范围和内容近几十年来一直在不断地发展和扩大,已从传统的化工、冶金、纺织、印染、石油、煤炭等领域深入到生物科学、医药科学、材料科学、环境科学、食品科学、计算科学、纳米技术和过程系统控制等许多学科领域之中。由于化学研究的内容几乎涉及物质科学和分子科学的所有方面,因而近年来开始被人们称之为“中心科学”。物理化学是化学的理论基础,概括地说是用物理的原理和方法来研究化学中最基本的规律和理论,它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题,所以物理化学曾被称为理论化学。

物理化学形成于 19 世纪下半叶。那时的资本主义社会在蒸汽机的带动下驶入了快速行进的轨道,科学与技术都在这一时期得到了高度发展,自然科学的许多学科,包括物理化学,都是在这一时期发展建立起来的。当时的人们已对许多化学反应和过程积累了大量的实验经验,原子-分子学说、气体分子运动论、元素周期律也已经确立,而蒸汽机的出现和广泛应用,使人们对热功转化有了更深入的认识,这些都为物理化学的形成和发展铺平了道路。1887 年德国科学家奥斯特瓦尔德(Ostwald W)和荷兰科学家范特霍夫(van't Hoff J H)联合创办了德文的《物理化学杂志》,标志着物理化学这一名词和这一学科的诞生和开始。

化学从一开始就不仅仅是化学家实验室中的象牙塔,而是和工业生产、国民经济紧密相联。钢铁等金属的冶炼、煤炭燃烧产生能量带动蒸汽机的运转,这些推动人类历史发展的重要动力都是通过化学反应来实现的。因此人们从一开始最关心的化学问题就是怎样通过化学反应来经济合理地生产产品和获取能量。而这正是物理化学所研究的基本问题。经典物理化学的核心是化学热力学和化学动力学。热力学第一定律是关于能量转化的定律,通过它可以计算出一个化学反应在特定条件下进行时能够放出或需要吸收多少能量;热力学第二定律是

关于过程进行方向和限度的判据,将它用于化学过程可以得知一个化学反应是否能够按照所希望的方向进行,进行到什么程度停止,反应的最终转化率可达到多少;而动力学则是研究化学反应速率的科学,它揭示出一个化学反应进行的快慢,使人们可以决定是否可利用这个反应来经济合理地生产产品或获取能量。物理化学从它被建立起就被广泛地用于工业生产和科学研究,发挥了巨大的理论指导作用。特别是第二次世界大战以后石油工业的兴起,更加促进了物理化学在催化、表面化学和电化学等领域的发展和应用。而工业技术和其他学科的发展,特别是电子技术及各种物理测试手段的出现,反过来都极大地促进了物理化学的发展。

人类对自然界的好奇与探索是永无止境的,人们从未满足过在宏观上对化学反应规律的认识,一直在努力探索和揭示化学变化在微观上的内在原因,探知分子、原子的结构及运动与化学反应的关系,这促成了物理化学的又一个分支——结构化学与量子力学的发展。有人说 20 世纪最为深刻地影响了人类社会的事件,既不是两次世界大战,也不是联合国的成立,或者人类探索太空……而是量子力学及其相关理论的创立和发展。量子力学的发展不仅使人们对微观世界的认识更加深入,而且它彻底改变了世界的面貌,它比历史上任何一种理论都引发了更多的技术革命。核能、计算机技术、新材料、新能源技术、信息技术……这些都在根本上和量子论密切相关。特别要提到的是,在化学、物理学、材料学、生物学、医药学等几乎所有学科领域中被广泛使用的现代光谱、能谱等尖端分析技术,其理论基础都是建立在量子力学之上的。人们在赞美仪器的精密和技术的先进时,往往忘记了它来源于物理化学的巨大贡献。难怪有人惊呼物理化学已经成为“消失于无处不在的学科”。

量子力学研究的是单个原子、分子的结构与性质,而热力学关注的是大量子($\sim 10^{23}$ 数量级)组成的宏观系统的宏观性质。原子、分子无时无刻不处于无尽的运动之中,宏观系统的性质并不是微观粒子性质的简单加和,如何将宏观与微观世界联系起来是人们面临的又一挑战,而统计力学在它们之间架起了一座桥梁。统计力学从量子力学的结果出发,通过对大量子进行统计平均,最后得到宏观系统的热力学性质。统计热力学从微观层次阐明了热力学、动力学的基本定律和热力学函数的本质以及化学系统的性质和行为,不仅使人们对物质本质及化学过程的认识大大深化,并使计算化学有了飞跃的发展,为人们实现通过计算代替实验来研究化学的梦想打下了基础、打开了大门。

化学热力学、化学动力学、量子力学、统计力学是物理化学的四大基础。本书将着重介绍热力学的基本原理及其在化学反应、相变、电化学以及表面胶体化学中的应用;介绍动力学的基本原理及其在一般化学反应和特殊化学反应中的应用;简单介绍量子力学的基本思想;介绍统计力学处理化学问题时的思路和方

法的初步。

在化学已渗透到几乎所有物质学科领域的今天,人们几乎无时无刻不在使用着物理化学的基本原理和强有力的实验方法,物理化学已成为一门无处不在的学科,成为所有与化学有关的人们的共同语言。当你走进五彩斑斓的化学世界时,物理化学将借给你一双慧眼,让你把与化学相关的学科领域内部最深奥的秘密看得清清楚楚、明明白白,将给你插上一双翅膀,让你自由地翱翔在化学的昨天、今天和明天,领略到化学和物质科学无边的魅力。在你享受化学和科学带来的每一天的美好和便捷时,请不要忘记参与创造这一切的、几乎无处不在的物理化学。

§ 0.2 学习物理化学的要求及方法

物理化学是一门逻辑性很强的学科,要想学好物理化学,不但要有学习热情,而且要有学习方法。当然学习方法可能因人而异,所以大家可以根据自己的经验总结摸索出一套适合于自身特点的学习方法。下面所提的要求和方法仅供大家参考。

(1) 要站在整个学科的高度纵观物理化学的主要线条。前面介绍了物理化学由四大部分组成,每一部分都有自己要解决的问题,要抓住这一主要问题,就如同要看清一片叶子的脉络。例如,本书第二章主要介绍热力学第一定律,其核心思想是如何利用能量转化守恒的规律来计算化学中的能量转化问题,例如,一个化学反应在一定温度、压力条件下进行时能产生多少热,物质发生相态变化时需要多少能量,等等。又例如,第三章主要介绍热力学第二定律,其核心思想是如何判断一个过程进行的方向和限度,全章围绕这一主题展开,从如何得到过程方向的判据开始,到如何通过计算来实施判据,最后进一步导出如何在特殊条件下简化判据。虽然引出了很多公式,但目的只有一个,就是得到过程方向和限度的判据。所以当大家徜徉在公式的海洋中时,请随时记住最终的航向。本书在每一章后面都新增了一章的小结,旨在帮助大家更好地领会每一章的核心思想,希望大家能够利用它,随时做到胸中有全局。

(2) 要认真对待每一个具体的基本概念和公式定理。物理化学在解决主要问题的过程中,应用和引出了很多物理概念,使用了很多数学推导,初学者对此可能会感到一定的困难。这就需要大家在课上认真听讲、课下认真看书,同时认真做好书后的练习题。本书在每一章后面都给出了一定量的习题。通过解题,不仅可以掌握重要公式的应用,而且能够更深刻地、融会贯通地理解公式、概念、定理的本质以及它们之间的相互联系。自己解题是一个必不可少的环节,只有

勤于思考,通过自己动手动脑,才会产生自己的思想火花,才会使知识变为自己的。切记在攀登科学高峰的道路上是没有捷径可循的。

(3) 要领会物理化学解决实际问题的科学方法。学习物理化学,不仅要学习前人留下的璀璨科学知识,也要学习前人如何解决实际问题的科学方法。例如,如何将一个复杂的实际问题,经过适当的简化、假设后建立物理模型,并利用数学方法导出简捷的结果。如果能够从物理化学的学习中感悟到科学方法的奥秘,那么我们就不仅收获了鱼,也学到了渔,可以使我们在未来的科学道路上走得更远,不断创新和发展,让科学的火炬世代传承下去。

有难度才会有挑战,有挑战更会激发拼搏的斗志。让我们享受学习知识的过程,体会不断探索科学奥秘的喜悦。当你将本书学完以后,你会站在一个新的高度来看待化学,看待科学,乃至看待整个世界。会当凌绝顶,一览众山小。

§ 0.3 物理量的表示及运算

物理化学是一门严格定量的科学,它通常用定量的公式来描述物理量间的关系,于是物理量的正确表示及运算就构成了本课程的重要组成部分。正确地掌握物理量的严格表示法及其运算规则是学好物理化学课程的必要条件,也是培养严谨科学作风的基本要求。本书严格执行国家标准及国际标准(ISO)关于物理量的表示方法及运算规则的规定;采用我国规定的法定计量单位,包括7个国际单位制的基本单位、22个SI导出单位、16个我国补充规定的法定计量单位,以及由以上单位构成的组合形式和以上单位的倍数单位。

1. 物理量的表示

物理量 A 是由其单位 $[A]$ 和以单位 $[A]$ 表示的量 A 的数值 $\{A\}$ 来表示的,即 $A = \{A\} \cdot [A]$,也就是:物理量 = 数值 $\times$ 单位。

物理量的符号通常用拉丁字母或希腊字母表示,有时用上、下标加以说明。量的符号用斜体印刷^①,上、下标记如果为物理量也用斜体,但其他说明性标记则用正体,如压力符号 p ,密度符号 ρ ,质量定容热容的符号 c_v ,相对原子质量的符号 A_r ,摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 等。

单位的符号一般用小写字母,如果单位的名称来源于人名,则其第一个字母用大写,并且都用正体印刷,如 $m, s, S, Pa, mol \cdot m^{-3}, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 等。

例如,某压力 $p = 101\,325\,Pa$, p 是物理量的符号, Pa 是压力的 SI 单位,

^① pH 是个例外,用正体。

101 325是以 Pa 为单位时压力的数值。这一压力也可表示为 $p = 101.325 \text{ kPa}$, kPa 是压力的 SI 单位的倍数单位,101.325 则是以 kPa 为单位时压力的数值。

为了区别量本身和用特定单位表示的量的数值,尤其是在图、表中用特定单位表示量的数值,可用量与单位的比值 $A/[A] = \{A\}$ 表示。例如, $p/\text{Pa} = 101\,325$ 或 $p/\text{kPa} = 101.325$ 。

作图时,如果是用具体数据作量 y 与量 x 的 $y-x$ 图,纵、横坐标应分别为 $y/[y]$ 和 $x/[x]$ 。但如果只是示意表示 $y-x$ 的函数关系,为简便起见,本书中对纵、横坐标只标注 y 及 x 。

2. 对数中的物理量

公式中若有物理量 A 的对数项 $\ln A$,因

$$\ln A = \int d\ln A + C$$

$$\text{而} \quad d\ln A = \frac{dA}{A} = \frac{d(A/[A])}{A/[A]} = d\ln(A/[A])$$

可见 $\ln A$ 中的 A 实际上是 $A/[A]$ 的简化表示。因此对数中的物理量应先除以其单位后,才能进行运算。为了简便起见,本书中 A 的对数不记作 $\ln(A/[A])$,只记作 $\ln A$ 。

例如,第三章中的克劳修斯-克拉佩龙方程:

$$d\ln p/dT = \Delta_{\text{vap}} H_m / (RT^2)$$

及其不定积分式

$$\ln p = -\Delta_{\text{vap}} H_m / (RT) + C$$

式中的 $\ln p$ 即为 $\ln(p/[p])$ 。

3. 量值计算

科学技术中的方程式可分为量方程式和数值方程式,本书中采用的是量方程式。在计算时,需先列出量方程式,再将数值和单位代入后进行运算。例如,计算在 25°C , 100 kPa 下理想气体的摩尔体积 V_m 时,用量方程式运算为

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 2.479 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于复杂运算为简便起见,也可不列出每一个物理量的单位,而直接给出最后单位,如

$$V_m = \frac{RT}{p} = \left(\frac{8.314 \times 298.15}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 2.479 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

注意在用量方程式进行计算时,代入的数值一定要与前一步方程式中的物理量相对应。

由于作图时坐标上的标注均为量纲为一的数值,所以由图中读取或获得的数也是量纲为一的数值。例如,应用上面的克-克方程不定积分式,以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图所得斜率 m 即为一数值,在由 m 求 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 时,要将相关的物理量化为数值后计算,即

$$m = - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m / [\Delta H]}{R / [R]}$$

由此可得

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}H_m &= -m \cdot (R/[R]) [\Delta H] = -m \cdot \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -8.314m \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

更多的关于物理量的表示及运算规则可参考专门的书籍,这里不再详述。下面就让我们一起开始物理化学的探索之旅,走进物理化学的精彩世界。

第一章 气体的 pVT 关系

自然界中物质的聚集状态一般可分为三种：气体、液体和固体。气体与液体均可流动，统称为流体；液体和固体又统称为凝聚态。三种状态中，固体虽然结构较复杂，但粒子排布的规律性强，对它的研究已比较深入；液体由于其中的分子在不停地运动，且分子间的相互作用很复杂，人们对其认识还很不充分；气体则最为简单，最容易用分子模型进行研究，故对它的研究最多，也最为透彻。

无论物质处于哪一种状态，都有许多宏观性质，如压力 p ，体积 V ，温度 T ，密度 ρ ，热力学能 U 等等。众多宏观性质中， p, V, T 三者是物理意义非常明确、又易于直接测量的基本性质。对于由一定量纯物质组成的均相流体（如气体、液体）， p, V, T 中任意两个量确定后，第三个量即随之确定，此时就说物质处于一定的状态。处于一定状态的物质，各种宏观性质都有确定的值和确定的关系^①。联系 p, V, T 之间关系的方程称为状态方程。状态方程的建立常成为研究物质其他性质的基础。

液体和固体这两种凝聚态，其体积随压力和温度变化很小，即等温压缩率 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 和体膨胀系数 $\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 都很小，故在通常的物理化学计算中常忽略其体积随压力和温度的变化。与凝聚态相比，气体在改变 p, T 时， V 变化较大，具有较大的 κ_T 和 α_V 值。因此通常物理化学中只讨论气体的状态方程，并将气体分为理想气体和真实气体分别加以讨论。

人们在工业生产和科学研究中经常使用到气体，研究它的性质和变化规律，具有重要的理论与实际意义。其中对理想气体的研究及理想气体状态方程的确立，不仅为计算低压气体的性质提供了直接的近似方法，还为处理真实气体提供了参照标准，同时为许多物理化学理论问题的研究提供了重要基础。

^① 关于状态与性质的详细讨论见第二章。

§ 1.1 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程

对理想气体的研究,可追溯到 17 世纪中叶。当时人们在测量低压气体性质时,发现了三个对各种纯气体在低压时都适用的经验规律:

(1) 波义尔(Boyle R)定律 1662 年波义尔发现,在物质的量和温度恒定的条件下,气体的体积与压力成反比,即

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 一定})$$

(2) 盖 - 吕萨克(Gay J - Lussac J)定律 100 多年以后,盖 - 吕萨克在 1808 年提出,当物质的量和压力恒定时,气体的体积与热力学温度成正比,即

$$V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 一定})$$

(3) 阿伏加德罗(Avogadro A)定律 1869 年阿伏加德罗提出,在相同的温度、压力下,1 mol 任何气体占有相同体积,即

$$V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定})$$

在以上三个定律的基础上,人们归纳出一个对各种纯低压气体都适用的气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (1.1.1a)$$

并将其称为理想气体状态方程。式中 p 的单位为 Pa, V 的单位为 m^3 , n 的单位为 mol, T 的单位为 K。 R 是一个对各种气体都适用的比例常数,称为摩尔气体常数,经精确实验测定得到

$$R = 8.314\,472 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$, 所以又有

$$R = 8.314\,472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在一般计算中,可取 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。因为摩尔体积 $V_m = V/n$, n 又等于气体的质量 m 与摩尔质量 M 之比 m/M , 所以理想气体状态方程还可变换为以下两种形式:

$$pV_m = RT \quad (1.1.1b)$$

$$pV_m = (m/M)RT \quad (1.1.1c)$$

而密度 $\rho = m/V$, 故通过式(1.1.1a, b, c)可进行气体 p, V, T, n, m, M, ρ 各种性质之间的相关计算。

例 1.1.1 用管道输送天然气,当输送压力为 200 kPa,温度为 25 °C 时,管道内天然气的密度为多少? 假设天然气可看作是纯甲烷。

解:因甲烷的摩尔质量 $M = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由式 (1.1.1c) 可得

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273.15) \text{ K}} = 1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2. 理想气体模型

(1) 分子间力 物质无论以何种状态存在,其内部的分子之间都存在着相互作用。分子间的相互作用力 F 、相互作用势能 E 都是分子间距离 r 的函数,其关系为

$$F = -\frac{dE(r)}{dr} \quad (1.1.2)$$

负号代表吸引,例如,随 r 的减小,如果分子间势能 E 降低,则 F 为负值,此时分子间表现为吸引力。

分子间的相互作用势能包含了分子间的两种相互作用:相互吸引和相互排斥。按照兰纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 的势能理论,两个分子间的相互吸引势能与距离 r 的 6 次方成反比,相互排斥势能与距离 r 的 12 次方成反比,而总作用势能 E 为两者之和:

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.1.3)$$

式中 A, B 分别为吸引和排斥常数,其值与物质的分子结构有关。将式 (1.1.3) 以图的形式表示,即为著名的兰纳德-琼斯势能曲线,如图 1.1.1 所示。由图可知,当两个分子相距较远时,它们之间的相互作用几乎为零。随着 r 的逐渐减小,分子间开始表现出相互吸引作用,且随着 r 的减小,势能 E 逐渐降低,当 $r = r_0$ 时,势能降到最低,此时分子间作用力为零。分子进一步靠近时,分子间的相互作用转变为排斥力,并随 r 的减小迅速上升。

气体分子之间的距离较大,所以分子间的相互作用较弱;液体和固体的存在,正是分子间有相互吸引作用的结果,而它们的难以压缩,又证明了分子间在近距离时表现出的排斥作用。

(2) 理想气体模型 理想气体状态方程是在研究低压气体性质时导出的,在用到实际情况时,会由于使用压力的不同而出现偏差,压力越低,偏差越小,在极低压力下,理想气体状态方程可较准确地描述气体的行为。极低的压力意味着分子间的距离非常大,由图 1.1.1 可知,此时

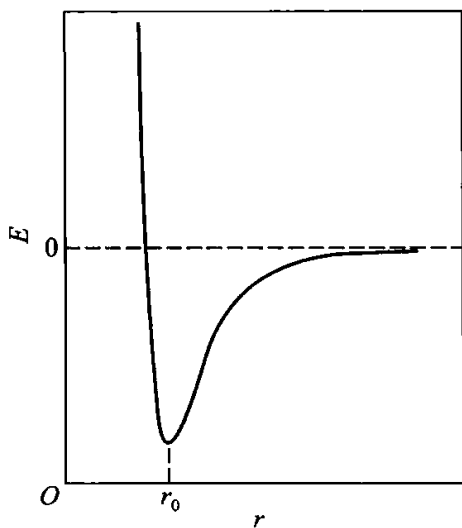


图 1.1.1 兰纳德-琼斯势能曲线示意图

分子间的相互作用非常小,而分子本身线度与分子间的距离相比可忽略不计,因此可将分子看作是没有体积的质点。于是人们由此提出抽象的理想气体模型。

理想气体在微观上具有以下两个特征:

- ① 分子间无相互作用力;
- ② 分子本身不占有体积。

理想气体可看作是真实气体在压力趋于零时的极限情况。严格说来,只有符合理想气体模型的气体才能在任何温度和压力下均服从理想气体状态方程,因此人们把在任何温度、压力下均符合理想气体模型,或服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。

然而,绝对的理想气体实际上是不存在的,它只是一种假想气体。但是把较低压力下的气体作为理想气体处理,把理想气体状态方程用作低压气体近似服从的、最简单的 pVT 关系,却具有重要的实际意义。至于在多大压力范围内可以使用 $pV = nRT$ 来计算真实气体的 pVT 关系,尚无明确的界限,因为这不仅与气体的种类和性质有关,还取决于对计算结果的精度要求。通常,在几百个千帕的压力下,理想气体状态方程往往能满足一般的工程计算需要。此外,易液化的气体(即临界温度较高的气体)如水蒸气、氨气、二氧化碳气等适用的压力范围要窄些;而难液化的气体(即临界温度较低的气体)如氦气、氢气、氧气等所适用的压力范围较宽。

3. 摩尔气体常数

理想气体状态方程中的摩尔气体常数 R 的准确数值,是通过实验测定得到的。由于真实气体只有在压力趋于零时才严格服从理想气体状态方程,所以原则上应测量一定量的气体在压力趋于零时的 p, V, T 数据,代入理想气体状态方程,算出 R 的数值。但在压力趋于零时,数据不易测准,所以 R 值的确定,实际是采用外推法来进行的。首先测量某些真实气体在一定温度 T 下于不同压力 p 时的摩尔体积 V_m ,然后将 pV_m 对 p 作图,外推到 $p \rightarrow 0$ 处,求出所对应的 pV_m 值,进而计算 R 值。图 1.1.2 给出了一些气体在 300K 下的 $pV_m - p$ 曲线。按照波义尔定律,理想气体的 pV_m 应不随 p 变化,如图中虚线所

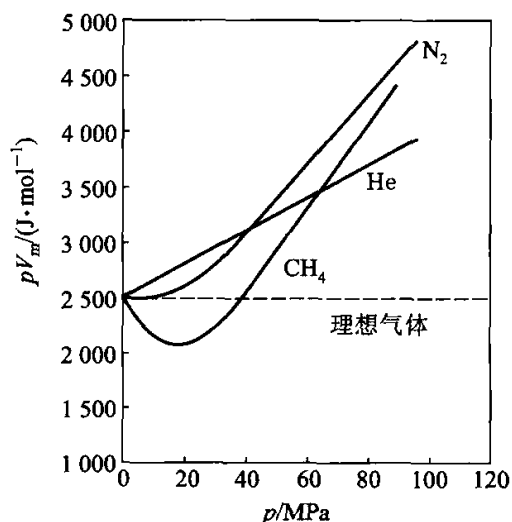


图 1.1.2 300 K 下 N_2, He, CH_4 的 $pV_m - p$ 等温线

示。而真实气体在不同 p 下,却有着不同的 pV_m 值。不过不同的真实气体尽管 $pV_m - p$ 等温线的形状不同,但在 $p \rightarrow 0$ 时, pV_m 却趋于一共同极限: $2494.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以由此可得

$$\begin{aligned} R &= \lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)_T / T = 2494.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 300 \text{ K} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

在其他温度下进行类似的测定,所得 R 值完全相同。这一事实表明:在压力趋于零的极限条件下,各种气体的 pVT 行为均服从 $pV_m = RT$ 的定量关系, R 是一个对各种气体都适用的常数。因为理想气体是分子间没有相互作用力、分子本身又没有体积的气体,所以将一种气体分子换成另一种气体分子将不影响气体的 pVT 关系,故理想气体状态方程及摩尔气体常数 R 可适用于压力趋于零时的各种气体是必然的结论。

* 4. 气体分子运动论与理想气体的压力和温度

气体分子运动论的思想最早是在 1738 年由伯努利 (Daniel Bernoulli) 提出的,他将牛顿运动定律用于气体分子,并由此推导了波义尔定律。但他的工作当时并没有引起人们的注意,直到 100 多年以后,在 1845—1898 年间,由焦耳、克劳修斯、麦克斯韦及玻耳兹曼等人不断发展并完善了该理论。他们从分子的热运动出发,结合麦克斯韦速率分布,并用统计平均的思想来处理由大量运动分子组成的宏观气体,从而阐明了气体的压力、温度等宏观性质的微观实质,使人们对物质世界的认识得到进一步的深化。

气体分子运动论假设:

- ① 气体是由大量分子组成的,气体分子可看作是没有体积的质点或硬球;
- ② 气体分子处于永不停息的无规则热运动中;
- ③ 除了相互碰撞的瞬间外,气体分子间没有相互作用;
- ④ 气体分子之间以及气体分子对器壁的碰撞均为弹性碰撞。

(1) 理想气体的压力 人们常说的压力 p 实际是指物体单位面积上所受的力。根据气体分子运动论,气体的压力是由气体分子对器壁的弹性碰撞而产生的,它在各个方向上是相同的。

设一个质量为 m 的气体分子以速度 v 在边长为 l 的箱子中从左向右运动,它的动量为 mv 。它碰撞到右侧器壁后将被弹回,由于假设碰撞为弹性碰撞,故速度变为 $-v$,动量变为 $-mv$,而动量的改变量为 $-mv - mv = -2mv$,对器壁造成的冲量为 $2mv$ 。

单位时间内一个分子碰撞器壁的次数为 v/l ,它对器壁造成的冲量之和为 $(v/l) \cdot 2mv = 2mv^2/l$ 。虽然一个分子在运动中可能会与另一个分子相撞而改变方向和速度,但大量分子中总会有另一分子接替它,所以其总结果是一样的。

气体分子在容器内不断相互碰撞,每个分子的运动速度在随时改变。虽然每一个分子在某一瞬时的速度是随机的,但总体来看分子的运动速度却有一定的统计规律,速度的大小即速率符合麦克斯韦-玻耳兹曼(Maxwell-Boltzmann)速率分布。在一定温度下,每种气体的速率分布是一定的。除少数分子的速率很大或很小以外,多数分子的速率都接近于方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 。

设容器中有 N 个气体分子,其中 n_1 个分子的速率为 v_1 , n_2 个分子的速率为 v_2 ……则方均根速率为

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + \cdots}{N}} \quad (1.1.4)$$

单位时间内 N 个气体分子对器壁造成的总作用力 F 为

$$F = N \cdot 2m \overline{v^2} / l$$

由于分子在容器内的运动是在 x, y, z 三个方向上的三维平动,对各个方向上所施加的力是相同的,边长为 l 的立方容器的面积为 $6l^2$,故容器单位面积上所受的力,也就是容器的压力为

$$p = \frac{F}{6l^2} = \frac{N \cdot 2m \overline{v^2} / l}{6l^2} = \frac{1Nm \overline{v^2}}{3l^3}$$

容器的体积 $V = l^3$,代入上式有

$$pV = \frac{1}{3}Nm \overline{v^2} \quad (1.1.5)$$

对于一定量的气体来说, N 和 m 是定值,一定温度下的 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 也是定值,所以体积确定之后,压力就是定值。也就是说,气体的压力是由单位体积中分子的数量、分子的质量和分子的运动速率所决定的。上式中的左侧是可测定的宏观量,右侧是微观量,该式将两者联系了起来。

进一步,由于分子的平均平动能 $\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2}m \overline{v^2}$, $N = nL$, $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (L 为阿伏加德罗常数),代入式(1.1.5),可得

$$pV = \frac{2}{3}nL \overline{\varepsilon_t} \quad (1.1.6)$$

式(1.1.6)即是由气体分子运动论导出的理想气体状态方程,该式说明理想气体的压力取决于单位体积内的分子数 n/V 和分子平均平动能 $\overline{\varepsilon_t}$, n 和 $\overline{\varepsilon_t}$ 越大, p 就越大。由于 $\overline{v^2}$ 具有统计平均的意义,所以 $\overline{\varepsilon_t}$ 也含有统计平均的意义,进而压力 p 也含有统计平均的意义。

(2) 理想气体的温度 温度是用来表示物体冷热程度的,在热力学中,温度有严格的定义。温度的定义与热平衡有关。例如让两个温度不同的物体相接

触,热量将从高温物体传导到低温物体,最后两个物体达到热平衡,传热停止。达到热平衡的物体具有一个共同的特征,即温度相等。因此可以说,温度是决定一个系统是否与其他系统处于热平衡的宏观性质,其特征在于互为热平衡的系统具有相同的温度^①。

根据理想气体状态方程和上面的式(1.1.6),可推导出温度的微观解释,根据

$$pV = \frac{2}{3}nL\overline{\varepsilon_i} = nRT$$

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{L} T = \frac{3}{2} kT \quad (1.1.7)$$

式(1.1.7)中 $k = R/L = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 称为玻耳兹曼(Boltzmann)常数。 T 一定时, $\overline{\varepsilon_i}$ 一定,式(1.1.6)中 $pV = \text{常数}$,由此可证明波义尔定律。

式(1.1.7)将分子的平均动能 $\overline{\varepsilon_i}$ 这一微观量与宏观量温度 T 联系在一起,揭示了理想气体平均动能与温度的关系,即温度越高,分子的平均动能越大,气体分子的热运动越剧烈。所以说温度代表了分子热运动的剧烈程度,温度是分子热运动动能的量度。具有相同温度的不同理想气体,具有相同的分子平均动能。应当指出的是,温度是大量分子热运动的集体表现,它含有统计意义,谈论某一个分子的温度是没有意义的。

§ 1.2 理想气体混合物

前面讨论了对纯理想气体适用的状态方程,在实际的生活和生产、科研中,还经常会遇到由多种气体组成的气体混合物,例如空气、煤层气等。本节讨论理想气体混合物的 pVT 关系。

1. 混合物的组成

混合物系统含有两种或两种以上的组分,需要知道每个组分的含量即组成。组成有多种表示方法,下面介绍其中的三种。

(1) 摩尔分数 x 或 y 物质B的摩尔分数定义为

$$x_B (\text{或 } y_B) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{\sum_A n_A} \quad (1.2.1)$$

^① 如果物体A与物体B处于热平衡,物体B与物体C处于热平衡,则一定有物体A与物体C也处于热平衡。这称之为热力学第零定律。第零定律表明,一切互为热平衡的系统具有一个共同的数值上相等的宏观性质——温度,温度计之所以能够测量物体温度,正是依据这一原理。

即物质 B 的摩尔分数等于 B 的物质的量与混合物总的物质的量之比,其量纲为一。显然 $\sum_B x_B = 1$ 或 $\sum_B y_B = 1$ 。本书一般用 y_B 表示气体混合物的摩尔分数,用 x_B 表示液体混合物的摩尔分数,以便区分。

(2) 质量分数 w_B 物质 B 的质量分数定义为

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / \sum_A m_A \quad (1.2.2)$$

即物质 B 的质量分数等于 B 的质量与混合物的总质量之比,其量纲为一。显然 $\sum_B w_B = 1$ 。

(3) 体积分数 φ_B 物质 B 的体积分数定义为

$$\varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} x_B V_{m,B}^* / \left(\sum_A x_A V_{m,A}^* \right) = V_B^* / \sum_A V_A^* \quad (1.2.3)$$

式中 $V_{m,B}^*$ 表示在一定温度、压力下纯物质 B 的摩尔体积。物质 B 的体积分数等于混合前纯 B 的体积与混合前各纯组分体积总和之比,其量纲为一, $\sum_B \varphi_B = 1$ 。

2. 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用

如前所述,由于理想气体的分子之间没有相互作用,分子本身又不占体积,故理想气体的 pVT 性质与气体的种类无关,一种理想气体的部分分子被另一种理想气体的分子所置换,形成理想气体混合物后,理想气体的 pVT 性质并不改变,只是此时 $pV = nRT$ 中的 n 代表混合物中总的物质的量,所以理想气体混合物的状态方程为

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B \right) RT \quad (1.2.4a)$$

及
$$pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT \quad (1.2.4b)$$

式中 $m = \sum_B m_B$, 为混合物的总质量; $\overline{M}_{\text{mix}}$ 为混合物的平均摩尔质量。注意式中 p, V 为混合物的总压力及总体积。

混合物的平均摩尔质量定义为

$$\overline{M}_{\text{mix}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sum_B m_B}{\sum_B n_B} = \frac{m}{n} \quad (1.2.5)$$

根据 $m_B = n_B M_B$, 亦可导出下面的计算式:

$$\overline{M}_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B \quad (1.2.6)$$

即混合物的平均摩尔质量等于混合物中各物质的摩尔质量与其摩尔分数的乘积之和。

3. 道尔顿定律

对于混合气体,无论是理想的还是非理想的,都可用分压力的概念来描述其中某一种气体的压力。根据 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际纯粹与应用化学联合会的缩写) 的定义,每种气体对总压力的贡献即为该气体的分压力

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B p \quad (1.2.7)$$

式中 y_B 为组分 B 的摩尔分数; p 为总压力。 p_B 也称为 B 的分压。

因为混合气体中各种气体的摩尔分数之和 $\sum_B y_B = 1$, 所以各种气体的分压力之和即等于总压力:

$$p = \sum_B p_B \quad (1.2.8)$$

式(1.2.7)及式(1.2.8)对所有混合气体都适用,即使是高压下远离理想状态的真实气体混合物。

对于理想气体混合物,将 $y_B = n_B / \sum_B n_B$ 以及分压定义式(1.2.7)代入式(1.2.4a),可得

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1.2.9)$$

即理想气体混合物中某一组分的分压等于该组分在相同温度 T 下单独占有总体积 V 时所具有的压力。显而易见,混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下所产生压力的总和,此即为**道尔顿定律**。它是道尔顿(Dalton)于 1810 年在研究低压气体性质时提出的,亦称为道尔顿分压定律或简称分压定律。

道尔顿定律严格讲只适用于理想气体混合物,不过对于低压下的真实气体混合物也可近似适用。压力较高时,分子间的相互作用不可忽略,且混合气体中分子间的相互作用不同于同种分子,情况会更复杂,所以道尔顿分压定律和式(1.2.9)都不再适用。

例 1.2.1 今有 300K, 104.365 kPa 的湿烃类混合气体(含水蒸气的烃类混合气体),其中水蒸气的分压为 3.167 kPa。现欲得到除去水蒸气的 1 kmol 干烃类混合气体,试求:

- (1) 应从湿烃混合气中除去水蒸气的物质的量;
- (2) 所需湿烃类混合气体的初始体积。

解: (1) 设湿烃类混合气体中烃类混合气(A)和水蒸气(B)的分压分别为 p_A 和 p_B , $p_B = 3.167 \text{ kPa}$, $p_A = p - p_B = 101.198 \text{ kPa}$ 。由公式 $p_B = y_B p = \frac{n_B}{\sum n_B} p$, 可得

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{p_B}{p_A}$$

其中 n_A, n_B 分别为同样温度、体积中烃类混合气体和水蒸气的物质的量。现 $n_A = 1 \text{ kmol}$, 故得

$$n_B = \frac{p_B}{p_A} n_A = \frac{3.167}{101.198} \times 1\,000 \text{ mol} = 31.30 \text{ mol}$$

(2) 所求初始体积为 V

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{n_A RT}{p_A} = \frac{n_B RT}{p_B} \\ &= \frac{31.30 \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{3.167 \times 10^3 \text{ Pa}} = 24.65 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

4. 阿马加定律

对于低压气体混合物,除道尔顿分压定律外,还有与之相应的阿马加(Amagat)分体积定律。1880年阿马加在研究低压气体性质时发现,低压气体混合物的总体积 V 等于各组分 B 在相同温度 T 及总压 p 条件下占有的体积 V_B^* 之和。其数学表达式为

$$V = \sum_B V_B^* \quad (1.2.10)$$

阿马加定律是理想气体 pVT 性质的必然结果,由理想气体混合物状态方程(1.2.4.a)很容易证明阿马加定律:

$$V = nRT/p = \left(\sum_B n_B \right) RT/p = \sum_B \left(\frac{n_B RT}{p} \right) = \sum_B V_B^*$$

其中

$$V_B^* = \frac{n_B RT}{p} \quad (1.2.11)$$

V_B^* 亦称为 B 的分体积。阿马加定律表明理想气体混合物的体积具有加和性,在相同温度、压力下,混合后的总体积等于混合前各纯组分的体积之和。

将式(1.2.9)及式(1.2.11)与式(1.2.4a)和式(1.2.1)相结合,可有

$$y_B = \frac{n_B}{n} = \frac{p_B}{p} = \frac{V_B^*}{V} \quad (1.2.12)$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分压与总压之比,或分体积与总体积之比等于该组分的摩尔分数 y_B 。

同样,阿马加定律严格讲也只适用于理想气体混合物,但对于低压下的真实气体混合物可近似适用。压力升高后,混合前后气体的体积大多会发生变化,阿马加定律不再适用,这时需引入偏摩尔量的概念,有关内容将在第四章详细介绍。

§ 1.3 真实气体的液化及临界参数

1. 液体的饱和蒸气压

理想气体分子间没有相互作用,所以在任何温度、压力下都不可能液化。而真实气体则不同,其分子间相互作用势能随分子间距离的变化情况如前面图1.1.1中兰纳德-琼斯曲线所示。降低温度与增加压力可使气体的摩尔体积减小,即分子间距离减小,这可使分子间相互吸引作用增加,导致气体变成液体。

如图1.3.1所示,在一个抽空的密闭容器中装有部分某种纯物质的液体,在某一适当温度下,液体与其蒸气可达成一种动态平衡,即单位时间内由液体分子变为气体分子的数目与由气体分子变为液体分子的数目相同,宏观上说即液体的蒸发速度与气体的凝结速度相同。人们把这种状态称为气-液平衡,将处于气-液平衡时的气体称为饱和蒸气,液体称为饱和液体,饱和蒸气所具有的压力称为饱和蒸气压,以 p^* 表示。上标*表示纯物质。

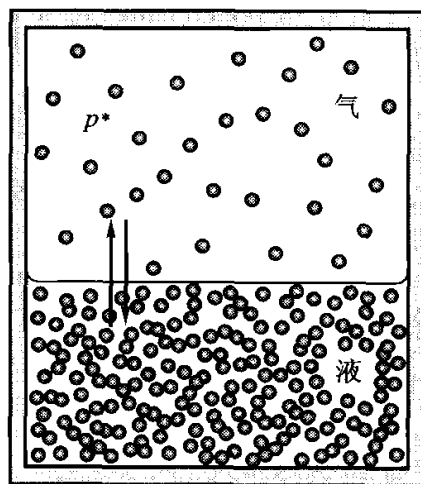


图 1.3.1 气-液平衡示意图

表1.3.1列出了水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压。从表中数据可以看到,不同物质在同一温度下可具有不同的饱和蒸气压,所以饱和蒸气压首先是由物质的本性决定的。而对于同一种物质来说,不同温度下具有不同的饱和蒸气压,所以饱和蒸气压又是温度的函数。表1.3.1显示,饱和蒸气压随温度的升高而迅速增加。当饱和蒸气压与外界压力相等时,液体沸腾,此时相应的温度称为液体的沸点。通常将101.325 kPa外压下的沸点称为正常沸点。如水的正常沸点为100℃,乙醇的正常沸点为78.4℃,苯的正常沸点为80.1℃。在101.325 kPa的压力下,如果把水从20℃加热,随温度的上升,水的饱和蒸气压会不断上升。当加热到100℃时,水的饱和蒸气压达到101.325 kPa,这时不仅液体表面的水分子会发生汽化,液体内部的水分子也会发生汽化,在液体内部产生气泡,使液体沸腾。在高原地带,大气压力较低,故水的沸点较低。而在压力高于101.325 kPa下加热水(如在高压容器中),水的沸点又会相应升高。

表 1.3.1 水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压

水		乙醇		苯	
$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa
20	2.338	20	5.671	20	9.9712
40	7.376	40	17.395	40	24.411
60	19.916	60	46.008	60	51.993
80	47.343	78.4	101.325	80.1	101.325
100	101.325	100	222.48	100	181.44
120	198.54	120	422.35	120	308.11

一般情况下,当外压不是很高时,纯物质的饱和蒸气压不受其他气体存在的影响,只要这些气体不溶于该液体。例如,液体水在大气中的饱和蒸气压与它单独存在于容器中时基本是一样的。

在一定温度下,某一物质的蒸气压力如果小于其饱和蒸气压,液体将蒸发变为气体,直至蒸气压力增至该温度下的饱和蒸气压,达到气-液平衡为止。反之,如果某物质的蒸气压力大于其饱和蒸气压,则蒸气将部分凝结为液体,直至蒸气的压力降至该温度下的饱和蒸气压,达到气液平衡为止。水在 20°C 时的饱和蒸气压为 2.338 kPa ,在大气环境中尽管有其他气体存在,只要大气中水的分压小于 2.338 kPa ,液体水就会蒸发成水蒸气。反之,如果大气中水蒸气的分压大于该温度下的饱和蒸气压,水蒸气就会凝结成液体水。秋夜温度降低,使大气中水蒸气的分压大于其饱和蒸气压,于是结出露珠。人们将大气中水蒸气的分压与同温度下水的饱和蒸气压之比称为相对湿度,当大气中水蒸气的压力达到其饱和蒸气压时,相对湿度为 100% 。北方冬季的相对湿度一般在 30% 左右,液体水很容易蒸发为水蒸气;而夏季的相对湿度最高时可达到约 90% ,几近于饱和蒸气压,这时液体水不再容易变为水蒸气。这就是为什么人们在冬季感觉气候干燥,夏季感觉天气闷热的原因。

和液体类似,固体也存在饱和蒸气压。固体升华成蒸气、蒸气凝华成固体的现象,与液气之间的蒸发、凝结现象是类似的,这里就不再介绍了。

2. 临界参数

液体的饱和蒸气压随温度的升高而增大,从另一个角度来说,即温度越高,使气体液化所需的压力也越大。实验证明,每种液体都存在一个特殊的温度,在该温度以上,无论加多大压力,都不再能使气体液化。这个温度称为临界温度,以 T_c 或 t_c 表示。临界温度是使气体能够液化所允许的最高温度。

在临界温度以上不再有液体存在,所以饱和蒸气压与温度的关系曲线将终止于临界温度。临界温度 T_c 时的饱和蒸气压称为临界压力,以 p_c 表示。临界

压力是临界温度下使气体液化所需要的最低压力。在临界温度和临界压力下,物质的摩尔体积称为**临界摩尔体积**,以 $V_{m,c}$ 表示。物质处于临界温度、临界压力下的状态称为**临界状态**。 $T_c, p_c, V_{m,c}$ 统称为物质的**临界参数**,是物质的特性参数,某些物质的临界参数列于附录六中。

3. 真实气体的 $p - V_m$ 图及气体的液化

一定条件下真实气体的液化过程以及存在着临界点的情况,可以从根据实验数据绘制的 $p - V_m$ 图上清楚地看出来。图 1.3.2 是纯气体 $p - V_m$ 一般规律的示意图。图上每条曲线都是等温线,反映了真实气体在一定温度下压力与摩尔体积之间的相互关系,以及临界温度以下时气体发生液化的情况。不同物质因性质不同, $p - V_m$ 图会有所差异,但图 1.3.2 所示的基本规律对各种真实气体都是适用的,即 $p - V_m$ 等温线可以区分为 $T < T_c$, $T = T_c$ 及 $T > T_c$ 三种类型。

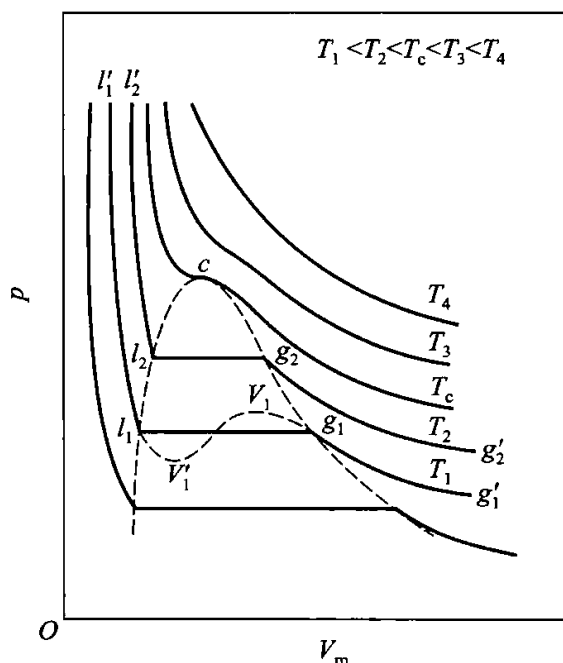


图 1.3.2 真实气体 $p - V_m$ 等温线示意图

(1) $T < T_c$ 时,以 T_1 等温线为例,其中 $g'_1 g_1$ 曲线表示气体的摩尔体积随压力的增加而减小的情况。当压力增加到状态点 g_1 时,气体为饱和蒸气,压力为饱和蒸气压,体积为饱和蒸气的摩尔体积 $V_m(g)$ 。恒温继续缓慢压缩,气体开始不断液化,产生的液体为饱和液体,具有 l_1 点所对应的摩尔体积 $V_m(l)$ 。由于温度一定时,液体的饱和蒸气压一定,故只要有气相存在,压力将维持在饱和蒸气压不变。 $l_1 g_1$ 水平线段表示气-液两相共存时的情况,这时系统的摩尔体积是气、液两相的体积之和。若气、液两相的物质的量分别为 $n(g)$ 和 $n(l)$,系统总

的物质的量为 $n = n(g) + n(l) = 1 \text{ mol}$, 则系统的摩尔体积 V_m 为

$$V_m = n(g)V_m(g) + n(l)V_m(l) \quad (1.3.1)$$

随着气体不断变为液体, 系统的摩尔体积沿 l_1g_1 水平线段不断减小, 当达到状态点 l_1 时, 气体全部液化变为饱和液体, 此时系统的摩尔体积 V_m 等于饱和液体的摩尔体积 $V_m(l)$ 。再继续加压则为液体的恒温压缩, 由于液体的可压缩性很小, 所以液体的压缩曲线 $l_1l'_1$ 很陡。

温度升高, 例如 T_2 等温线, 形状与 T_1 等温线相似, 只是气-液共存的水平线段较 T_1 线段缩短。这是由于温度升高, 饱和蒸气压增大, 饱和气体的摩尔体积减小, 而饱和液体的摩尔体积增大, 造成气、液两相的摩尔体积之差减小。不过注意这种变化一般是不对称的, 液体的摩尔体积改变很小, 而气体的摩尔体积改变较大。

(2) $T = T_c$ 时的情况。随温度继续升高, 气-液共存水平线段会越来越短, 到 $T = T_c$ 时, 水平线段缩为一点 c , 此点即是**临界点**, 它所对应的温度、压力、摩尔体积就是 $T_c, p_c, V_{m,c}$ 。此时气、液两相的摩尔体积及其他性质完全相同, 因而相界面消失, 气态和液态合为一相, 这就是**临界状态**。数学上临界点为拐点, 具有性质

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1.3.2)$$

这个特征在以后讨论真实气体状态方程时将会用到。

(3) $T > T_c$ 时, 以 T_4 曲线为例, 此时气体无论加多大压力也不能变为液体, 等温线为一条光滑的曲线。

由以上讨论可知, 图 1.3.2 中 lcg 虚线所包含的区域为气-液两相共存区^①, lcg 虚线称为饱和曲线, 物质的状态若位于饱和曲线内, 它们呈气-液两相平衡共存的状态。 lcg 曲线以外为单相区, 物质以气态或液态的单一形式存在 (压力较高或温度较低出现固体的情况不在本章讨论范围内)。

当物质处在稍高于临界温度和压力的状态时, 既不是一般意义上的气体, 也不是液体, 而称为**超临界流体** (Supercritical Fluid, 简称 SF 或 SCF)。超临界流体是一种高密度流体, 具有气体和液体的双重特性, 其黏度与气体相似, 但密度却和液体相近, 而扩散系数比液体大得多。超临界流体的介电常数、极化率和分子行为与气、液两相均有显著的差别。

超临界流体能通过分子间的相互作用和扩散作用将许多物质溶解, 因此是一种优良的溶剂。而且在稍高于临界点的区域内, 很小的压力变化, 可引起密度的很大变化, 从而引起溶解度的很大变化。人们利用超临界流体的这种性质提取和分

① lcg 共存区以内的 S 形虚线所代表的意义将在下节叙述。

离某些物质,这种技术称为超临界萃取。超临界萃取由于具有无毒、无污染、操作简单及能耗低等优点,正在得到越来越广泛的应用。例如,从咖啡豆和茶叶中脱除咖啡因,从啤酒花中脱除蛇麻酮,从植物中萃取香精、色素或中药有效活性物质等高附加值产品,以及从高分子材料中萃取杂质等。除此之外,近年来超临界流体与许多学科和工程领域交叉,不断扩展着其应用范围:例如,利用超临界流体成核技术在材料及医药领域中制备超细粉粒;超临界条件下的生物酶催化反应;超临界流体干燥;超临界煤的反应萃取;超临界水处理等等。随着人们对超临界流体技术研究的不断深入,它的应用范围还会不断拓展,向更广、更深的领域延伸。

§ 1.4 真实气体状态方程

在压力较高时,将理想气体状态方程用于真实气体将产生偏差。为了描述真实气体的 pVT 性质,人们曾经提出过上百种状态方程。这里主要介绍有代表性的范德华方程和维里方程,并简单介绍几个其他方程。真实气体的状态方程通常有一个共同的特点,就是它们大多是在理想气体状态方程的基础上,经过修正得出的,在压力趋于零时,可还原为理想气体状态方程。

1. 真实气体的 $pV_m - p$ 图及波义尔温度

如前面图 1.1.2 所示,一定温度下理想气体的 pV_m 值应是不随压力而改变的,而真实气体的 pV_m 却是随压力而变化的。在某一温度下,不同气体 $pV_m - p$ 曲线随压力的变化可分为三种类型:(1) pV_m 随 p 的增加而单调增加;(2) 随 p 的增加, pV_m 开始不变,然后增加;(3) 随 p 的增加, pV_m 开始先下降,然后再上升。而同一种气体在不同温度时, $pV_m - p$ 曲线也会出现这三种类型,曲线的类型取决于气体所处的温度。图 1.4.1 为气体这三种曲线的示意图。如图所示,任何气体都有一个特殊的温度 T_B ,称为波义尔温度。在波义尔温度下, $pV_m - p$ 等温线的斜率在压力趋于零时为零,故波义尔温度的定义为

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0 \quad (1.4.1)$$

每一种气体都有自己的波义尔温度,在

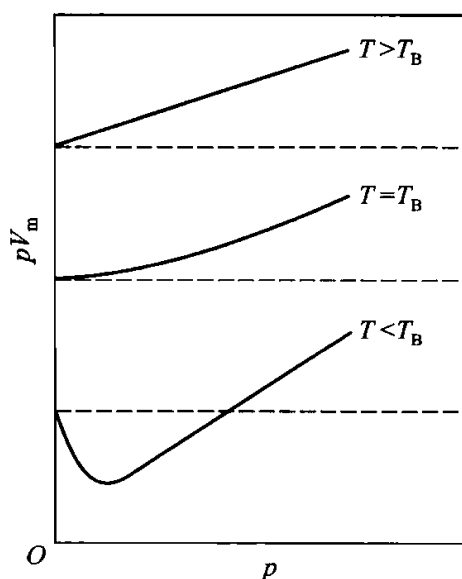


图 1.4.1 气体在不同温度下的 $pV_m - p$ 示意图

该温度下,气体在几百千帕的压力范围内可较好地符合理想气体状态方程或说符合波义尔定律。波义尔温度一般为气体临界温度的 $2 \sim 2.5$ 倍。

图 1.1.2 及图 1.4.1 中 $pV_m - p$ 曲线的三种类型可用高于、等于、低于波义尔温度来划分,其形状可从真实气体分子间具有相互作用和分子本身占有体积两方面来解释。

如前所述,压力是由于气体分子运动时碰撞器壁所产生的结果。理想气体的压力是气体分子间无相互作用条件下的压力。对于真实气体,由 § 1.1 可知,分子间一般存在相互吸引作用。处于容器内部的气体分子由于受到来自四面八方的吸引,总的结果使引力的作用相互抵消,合力为零。而靠近器壁的气体分子,因只受到内部分子的吸引,故合力不为零,总的结果使分子受到一个将其拉向内部的引力。这种向内的引力减弱了气体分子对器壁碰撞的冲量,使得真实气体的 pV_m 与理想气体相比趋向于减小。另一方面,由于真实气体分子本身占有体积,气体的 V_m 不再是 1 mol 分子自由活动的空间,而是自由活动空间加上分子本身所占的不可压缩空间。压力越高,分子本身所占体积引起的不可压缩性越大,使得真实气体与理想气体相比 pV_m 趋于增大。由此可知,真实气体的 pV_m 随 p 的变化是受两个相反因素制约的。由于温度对这两种因素的影响不一样,所以有三种类型的 $pV_m - p$ 曲线出现。在 $T < T_B$ 时,随着压力由小到大,开始是分子间引力起主要作用,而后是体积效应起主导作用,故 pV_m 随 p 的变化在经历一最小值后,随 p 的增加而增加;在 $T = T_B$ 时,开始时两种作用相等,故相互抵消,而后体积效应起主导作用,故 $pV_m - p$ 曲线开始有一水平过渡,然后随压力上升而上升;在 $T > T_B$ 时,始终是体积效应起主导作用,因此 pV_m 随 p 的增加从一开始就呈上升趋势。

不同气体具有不同的波义尔温度,所以在某一相同温度下,不同气体会表现出不同的 $pV_m - p$ 曲线,如前面图 1.1.2 所示。

2. 范德华方程

真实气体的状态方程一般可分为两类:一类是有一定物理模型的半经验方程,其中最具有代表性的是范德华方程;另一类是纯经验公式,其中最具有代表性的是维里方程。下面先介绍范德华方程。

(1) 范德华方程 1873 年荷兰科学家范德华(van der Waals)从理想气体与真实气体的差别出发,用硬球模型来处理真实气体,提出了用压力修正项 (a/V_m^2) 、体积修正项 b 来修正压力和体积的思想,导出了适于中低压力下的真实气体状态方程。范德华认为理想气体的压力是指分子间无相互作用力时的压力,摩尔体积是每摩尔气体分子自由活动的空间;而真实气体处在实际的 p, V_m, T 条件时,由于分子间有相互作用,压力 p 实际上是理想气体在同等 T, V_m 时所

应有的压力减去由于内部吸引力造成的压力减小后的结果,即 $p = (p_{\text{理}} - a/V_m^2)$; 而体积在考虑了分子本身占有的体积 b 后,自由活动的空间 $V_{m,\text{自由}}$ 应是 $(V_m - b)$ 。他将修正后的压力、体积项代入理想气体状态方程 $p_{\text{理}} V_{m,\text{自由}} = RT$, 得到

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.4.2a)$$

这即是著名的范德华方程。将 $V_m = V/n$ 代入上式,经整理可得到适用于气体物质的量为 n 的范德华方程:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.4.2b)$$

式中 a, b 称为范德华常数。某些元体的范德华常数见附录七。

压力修正项 (a/V_m^2) 又称作内压力,说明分子间相互吸引力对压力的影响反比于 V_m^2 , 也就是反比于分子间距离 r 的 6 次方。 a 是与气体种类有关的一种特性常数。一般说来,分子间引力越大,则 a 值越大。 a 的单位是 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。范德华还认为,常数 a 只与气体种类有关,与温度条件无关。

体积修正项 b 表示每摩尔真实气体因分子本身占有体积而使分子自由活动空间减小的数值。显然,常数 b 应与气体的性质有关,也是物质的一种特性常数。 b 的单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。范德华还曾按照硬球模型,进一步导出 b 是 1 mol 硬球气体分子本身体积的 4 倍,范德华认为常数 b 也应与气体的温度无关。

真实气体当压力 $p \rightarrow 0$ 时, $V_m \rightarrow \infty$, 此时范德华方程中 $(p + a/V_m^2)$ 及 $(V_m - b)$ 两项分别化为 p 及 V_m , 范德华方程还原为理想气体状态方程。

从现代观点来看,范德华提出的内压力反比于 V_m^2 , 以及 b 的导出等观点都不尽完善,所以范德华方程是一种被简化了的真实气体的数学模型。人们常常把任何温度、压力条件下均服从范德华方程的气体称作范德华气体。各种真实气体的范德华常数 a 与 b , 可由实验测定的 p, V_m, T 数据拟合得出,也可以通过气体的临界参数求取。精确测定表明 a, b 除了与气体种类有关以外,还与气体的温度有关,甚至不同的拟合方法也会得出不同的数值。

(2) 范德华常数与临界参数的关系 前面曾叙述了临界温度 T_c 下 $p - V_m$ 等温线在临界点处的一阶、二阶导数均为零,即 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0$ 。将范德华方程(1.4.2a)写成 T_c 下的 $p - V_m$ 的函数关系:

$$p = \frac{RT_c}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.4.2c)$$

对其求一阶、二阶导数,并令其为零,有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

联立求解,解得的 V_m 和 p 值即为临界摩尔体积 $V_{m,c}$ 和临界压力 p_c :

$$V_{m,c} = 3b, \quad T_c = 8a/(27Rb), \quad p_c = a/(27b^2) \quad (1.4.3)$$

式(1.4.3)表明了范德华常数与临界参数的关系。更多时候人们用临界参数来求范德华常数,由于 $V_{m,c}$ 值较难测准,故多用 p_c, T_c 求算 a, b :

$$a = 27R^2 T_c^2 / (64p_c) \quad b = RT_c / (8p_c) \quad (1.4.4)$$

(3) 范德华方程的应用 如果用范德华方程来计算 $p - V_m$ 等温线,可发现在临界温度以上时,计算结果与实际符合较好,但在临界温度以下的气-液两相共存区有较大差别。由范德华方程算出的 $p - V_m$ 等温线在该区域内出现一个极大值和一个极小值,如图 1.3.2 中 $g_1 V_1 V'_1 l_1$ 的 S 形虚线所示,这是与实际的水平线段不相符的。随温度升高,算出的极大值与极小值逐渐靠近,最后至临界温度 T_c 时,两点汇聚成 T_c 曲线上的拐点 c ,即临界点。不过 S 形曲线中 $g_1 V_1$ 线和 $l_1 V'_1$ 线分别有着过饱和蒸气和过热液体的含义。

用范德华方程求解真实气体的 pVT 关系时,首先要查出该气体的范德华常数 a 与 b 。当已知气体的摩尔体积 V_m 和温度 T 来求压力 p 时,可很简单地直接用式(1.4.2c)计算。但如果已知条件是温度 T 和压力 p 而求摩尔体积 V_m 时,会遇到一个解一元三次方程的问题。当 $T > T_c$ 时,在任何压力 p 下,均得到一个实根和两个虚根,虚根无意义。当 $T = T_c$,且 $p = p_c$ 时,得到三个相等的实根即临界摩尔体积 $V_{m,c}$,其他压力下得到一个实根及两个虚根。当 $T < T_c$ 时, p 为该温度的饱和蒸气压 p^* 时,可得到三个不等的实根,其中最大的为饱和蒸气的摩尔体积 $V_m(g)$,最小的为饱和液体的摩尔体积 $V_m(l)$; p 小于该温度的饱和蒸气压 p^* 时,或得三个实根,其中最大的即为所求的解,或得一个实根及两个虚根。

范德华方程提供了一种真实气体的简化模型,从理论上分析了真实气体与理想气体的区别,是被人们公认的处理真实气体的经典方程。实践表明,许多气体在几个兆帕的中压范围内,其 pVT 性质能较好地服从范德华方程,计算精度要高于理想气体状态方程。但由于范德华方程没有考虑温度对 a, b 值的影响,故在压力较高时,还不能满足工程计算上的需要。值得指出的是,范德华提出的从分子间相互作用力与分子本身所占体积两方面来修正理想气体状态方程的思想和方法,为以后建立一些更准确的真实气体状态方程奠定了很好的基础。

例 1.4.1 若甲烷在 203 K, 2 533.1 kPa 条件下服从范德华方程,试求其摩尔体积。

解: 式(1.4.2a)所示范德华方程可整理成

$$V_m^3 - (b + RT/p)V_m^2 + (a/p)V_m - ab/p = 0$$

由题可知, CH_4 的 $T = 203 \text{ K}$, $p = 2533.1 \text{ kPa}$, 其范德华常数可由附录查出:

$$a = 2.303 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \quad b = 0.431 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将这些数据代入上式, 整理可得

$$V_m^3 - 7.094 \times 10^{-4} V_m^2 + 9.092 \times 10^{-8} V_m - 3.918 \times 10^{-12} = 0$$

因该题中 $T > T_c$, 故解此三次方程可得一实根:

$$V_m = 5.5937 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 维里方程

维里一词来源于拉丁文 virial, 是“力”的意思。维里方程是卡莫林·昂尼斯 (Kammerlingh Onnes) 于 20 世纪初作为纯经验方程提出的, 一般有两种形式:

$$pV_m = RT(1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \cdots) \quad (1.4.5)$$

$$pV_m = \left(1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \frac{D'}{V_m^3} + \cdots \right) \quad (1.4.6)$$

式中 $B, C, D, \cdots$ 与 $B', C', D', \cdots$ 分别称为第二、第三、第四……维里系数, 它们都是温度 T 的函数, 并与气体的本性有关。两式中的维里系数有不同的数值和单位, 其值通常由实验的 pVT 数据拟合得出。当压力 $p \rightarrow 0$, 体积 $V_m \rightarrow \infty$ 时, 维里方程还原为理想气体状态方程。虽然维里方程表示成无穷级数的形式, 但实际上通常只用最前面的几项进行计算。在计算精度要求不高时, 有时只用到第二项即可, 所以第二维里系数较其他维里系数更为重要。

维里方程最初虽然完全是一个经验方程, 但后来从统计力学的角度得到了证明, 所以维里方程已由原来的纯经验式发展为具有一定理论意义的方程。第二维里系数反映了两个气体分子间的相互作用对气体 pVT 关系的影响, 第三维里系数则反映了三分子相互作用引起的偏差。因此, 通过由宏观 pVT 性质测定拟合出的维里系数, 可建立起宏观 pVT 性质与微观领域势能函数之间的联系。

4. 其他重要方程举例

除范德华方程和维里方程外, 还有许多其他计算真实气体性质的状态方程。它们大多是从范德华方程或维里方程的基础出发, 引入更多的参数来修正真实气体与理想气体的偏差, 以提高计算精度。下面再简单介绍其中几个较为重要的状态方程。

(1) R - K (Redlich - Kwong) 方程

$$\left[p + \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT \quad (1.4.7)$$

式中 a, b 为常数, 但不同于范德华方程中的常数。该方程适用于烃类等非极性

气体,且适用的 T, p 范围较宽。对极性气体精度较差。

(2) B - W - R (Benedict - Webb - Rubin) 方程

$$p = \frac{RT}{V_m} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T} \right) \frac{1}{V_m^2} + (bRT - a) \frac{1}{V_m^3} + a\alpha \frac{1}{V_m^6} + \frac{c}{T^2 V_m^3} \left(1 + \frac{\gamma}{V_m^2} \right) e^{-\gamma/V_m^2} \quad (1.4.8)$$

式中 $A_0, B_0, C_0, \alpha, \gamma, a, b, c$ 均为常数,该方程为 8 参数方程。一般说来,方程中的参数越多,方程的计算精度越高,但计算越麻烦。但在计算机非常普及的今天,计算多参数方程已并非难事。B - W - R 方程较适用于碳氢化合物及其混合物的计算,不仅适用于气相,且适用于液相。

(3) 贝塞罗 (Berthelot) 方程

$$\left(p + \frac{a}{TV_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1.4.9)$$

很显然,该方程是在范德华方程的基础上,考虑了温度对分子间相互吸引力的影响而提出的。

§ 1.5 对应状态原理及普遍化压缩因子图

理想气体状态方程是一个不涉及各种气体各自特性的普遍化方程。真实气体状态方程中常含有与气体种类有关的特性常数,如范德华常数、维里系数等等。能否导出一个普遍适用的真实气体状态方程,这一直是从事工程计算的人们颇感兴趣的课题,而对应状态原理在这方面给了人们很大的启示。

1. 压缩因子

描述真实气体 pVT 关系的状态方程中,最直接、最准确、形式最简单、适用的压力范围也最广泛的,是将理想气体状态方程用压缩因子 Z 来加以修正,即

$$pV = ZnRT \quad (1.5.1a)$$

$$\text{或} \quad pV_m = ZRT \quad (1.5.1b)$$

由此可知,压缩因子的定义为

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.5.1c)$$

压缩因子的量纲为一。压缩因子 Z 并不是一个常数,而是 T, p 的函数。测量真实气体在不同温度、压力下的 pVT 数据,可由式(1.5.1c)算得压缩因子。许多气体在不同条件下的压缩因子或 pVT 数据可由手册或文献查到。由于压缩因子是由实验测量得到的,没有引入任何假设,所以往往具有较高的准确性。

式(1.5.1c)中的 V_m 为真实气体在 p, T 条件下的摩尔体积,而理想气体在同样 p, T 下具有的摩尔体积 $V_m(\text{理想}) = RT/p$,代入式(1.5.1c)可有

$$Z = \frac{V_m(\text{真实})}{V_m(\text{理想})} \quad (1.5.2)$$

式(1.5.2)表明,当 $Z < 1$ 时,真实气体的摩尔体积比相同条件下理想气体的要小,说明真实气体比理想气体易于压缩;反之, $Z > 1$ 时,真实气体的摩尔体积比相同条件下理想气体的要大,说明真实气体比理想气体难于压缩;而对于理想气体, $Z = 1$ 。由于 Z 的大小反映出真实气体比理想气体压缩的难易程度,所以将它称为压缩因子。

根据压缩因子定义式(1.5.1c),对比维里方程的式(1.4.5)和式(1.4.6)可知,维里方程实际上是将压缩因子 Z 表示成 p 或 V_m 的级数关系,即

$$Z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

$$Z = 1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \frac{D'}{V_m^3} + \dots$$

由上式可知当温度一定时压缩因子 Z 可表示为压力 p 的函数,人们有时也用 $Z-p$ 图来表示真实气体对理想气体的偏差随压力变化的情况。而任何气体在 $p \rightarrow 0$ 时, $Z \rightarrow 1$ 。显而易见 $Z-p$ 图的形状与前面 pV_m-p 图的形状是对应的,这里就不再详细叙述。

真实气体的压缩因子在计算精度要求不太高时可用下面将要介绍的压缩因子图的方法来求。在精确计算时,则需通过实测的真实气体的 pVT 数据,然后由定义式(1.5.1c)来求算。值得一提的是,以前受技术条件的制约,气体的 pVT 数据多是中低压范围的。随着科学技术的进步,测量几十甚至几百兆帕下气体的 pVT 数据已不是难事。所以现在有许多气体在高压下的 pVT 数据可以从手册或文献中查到。实际工作中,可根据需要查出某气体的 pVT 数据,算出某一温度下的 $Z-p$ 关系,画图或用计算机关联,然后求出工作压力下 Z 的数值,代入式(1.5.1a)来计算真实气体的 pVT 数值。在压力变化较大的情况下,计算机关联可采用分段进行的方法,以提高关联精度。

将气体的临界参数代入 Z 的定义式,可得出临界压缩因子 Z_c :

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \quad (1.5.3)$$

将实际各气体的 $p_c, V_{m,c}, T_c$ 代入上式计算得到的 Z_c 值大多在 0.26 ~ 0.29 的范围内,见附录六。若将气体的临界参数与范德华常数之间的关系式(1.4.3)代入上式,可得

$$Z_c = 3/8 = 0.375 \quad (\text{范德华气体})$$

以上结果暗示了气体的临界压缩因子 Z_c 大体上是一个与气体性质无关的常数,这说明各种气体在临界状态下的性质具有一定的普遍规律,这为以后在工程计算中建立一些普遍化的 pVT 经验关系奠定了一定的基础。不过由范德华常数计算的 Z_c 值与实验值有一定的差距,说明将范德华方程用于临界点附近的计算会有较大误差,同时也说明范德华气体只是一个近似的模型,与气体的真实情况还有一定的距离。

2. 对应状态原理

真实气体种类不同时,分子之间相互作用不同,因此 pVT 关系中的修正项不同,临界参数也不同。但各种气体却有一个共同的性质,即在各自临界点处的饱和蒸气与饱和液体无区别。以临界参数为基准,将气体的 p, V_m, T 除以各自的临界参数,则有

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1.5.4)$$

p_r, V_r, T_r 分别称为对比压力、对比体积和对比温度^①,又统称为气体的对比参数。对比参数反映了气体所处状态偏离临界点的倍数。三个量的量纲均为一。注意对比温度必须使用热力学温度。

范德华指出,当不同气体有两个对比参数相等时,第三个对比参数也将(大致)相等。这即是对应状态原理。人们把具有相同对比参数的气体称为处于相同的对应状态。对应状态原理对球形分子组成的气体最为适用,对非球形或极性分子组成的气体有时会有较大偏差。

范德华将式(1.5.4)所示的对比参数代入范德华方程(1.4.2a),得到

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{(V_r V_{m,c} - b)} - \frac{a}{V_r^2 V_{m,c}^2}$$

然后将式(1.4.4)所示范德华常数 a, b 与临界参数的关系代入上式,整理后得

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (1.5.5)$$

^① 对于氢(H_2)、氦(He)、氖(Ne)三种气体,对比压力、对比温度应分别采用下式计算:

$$p_r = \frac{p}{p_c + 800 \text{ kPa}} \quad T_r = \frac{T}{T_c + 8 \text{ K}}$$

该式中已不再出现与物性有关的常数 a, b , 因而具有普遍性, 称为**普遍化范德华方程**。在普遍化方程中, 不同气体的特性实际上隐含在对比参数中, 方程的准确性也绝不会超出范德华方程的水平, 它应当是对应状态原理的一种具体函数形式。这种推导揭示了一种把实际气体的 pVT 关系进行普遍化的方法, 对其他普遍化关系的建立有一定的启发。

3. 普遍化压缩因子图

把对比参数的表达式(1.5.4)引入压缩因子的定义式(1.5.1c), 并结合式(1.5.3)可得

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} = Z_c \frac{p_r V_r}{T_r} \quad (1.5.6)$$

因实验表明, 大多数气体的临界压缩因子 Z_c 在 0.26 ~ 0.29 的范围内, 可近似作为常数处理, 所以上式说明无论气体各自的性质如何, 处在相同的对应状态时, 不同气体将具有相同的压缩因子。换句话说, 也就是当不同气体处在偏离临界状态相同倍数的状态时, 它们偏离理想气体的程度也相同。对于一定量的气体来说, 因 pVT 三个变量中只有两个是独立变量, 所以对比参数 p_r, V_r, T_r 中也只有两个是独立变量, 因此可以将 Z 表示成为两个对比参数的函数。通常选 p_r, T_r 为变量:

$$Z = f(p_r, T_r) \quad (1.5.7)$$

荷根(Hongen O A)及华德生(Watson K M)在 20 世纪 40 年代用若干种无机、有机气体实验数据的平均值, 描绘出图 1.5.1 的等 T_r 线, 表达了式(1.5.7)的普遍化关系, 称为**双参数普遍化压缩因子图**。由于不同气体的 Z_c 有一定的差别, 尤其是像水蒸气、氨气这类强极性分子组成的气体, 所以将普遍化压缩因子图用于各种气体时, 由图中查到的压缩因子有时准确性并不高, 不过通常可满足工业上的应用, 具有一定的方便性。但在需要精确计算气体 pVT 关系时, 还是应该使用各自气体的压缩因子。

由图 1.5.1 可知, 在任何 T_r 下, 当 $p_r \rightarrow 0$ 时, $Z \rightarrow 1$; 而在 p_r 相同时, T_r 越大, Z 偏离 1 的程度越小, 这说明低压高温气体更接近理想气体。 $T_r < 1$ 时, $Z - p_r$ 曲线均中断于某一 p_r 点, 这是因为 $T_r < 1$ 的真实气体在升压到饱和蒸气压时会发生液化。在 $T_r \geq 1$ 但不太高时, 大多数 $Z - p_r$ 曲线随 p_r 的增加先下降后上升, 经历一个最低点。这反映出真实气体在加压过程中从开始的较易压缩转变到后来的较难压缩的情况, 其原因如 § 1.4 中所述。

普遍化压缩因子图具有一定的实用价值, 因为只要知道了真实气体所处的状态及临界参数, 即可从图上查出 Z 值, 然后通过式(1.5.1b) $pV_m = ZRT$ 对真实气体进行计算。在应用时会遇到下面三种情况。

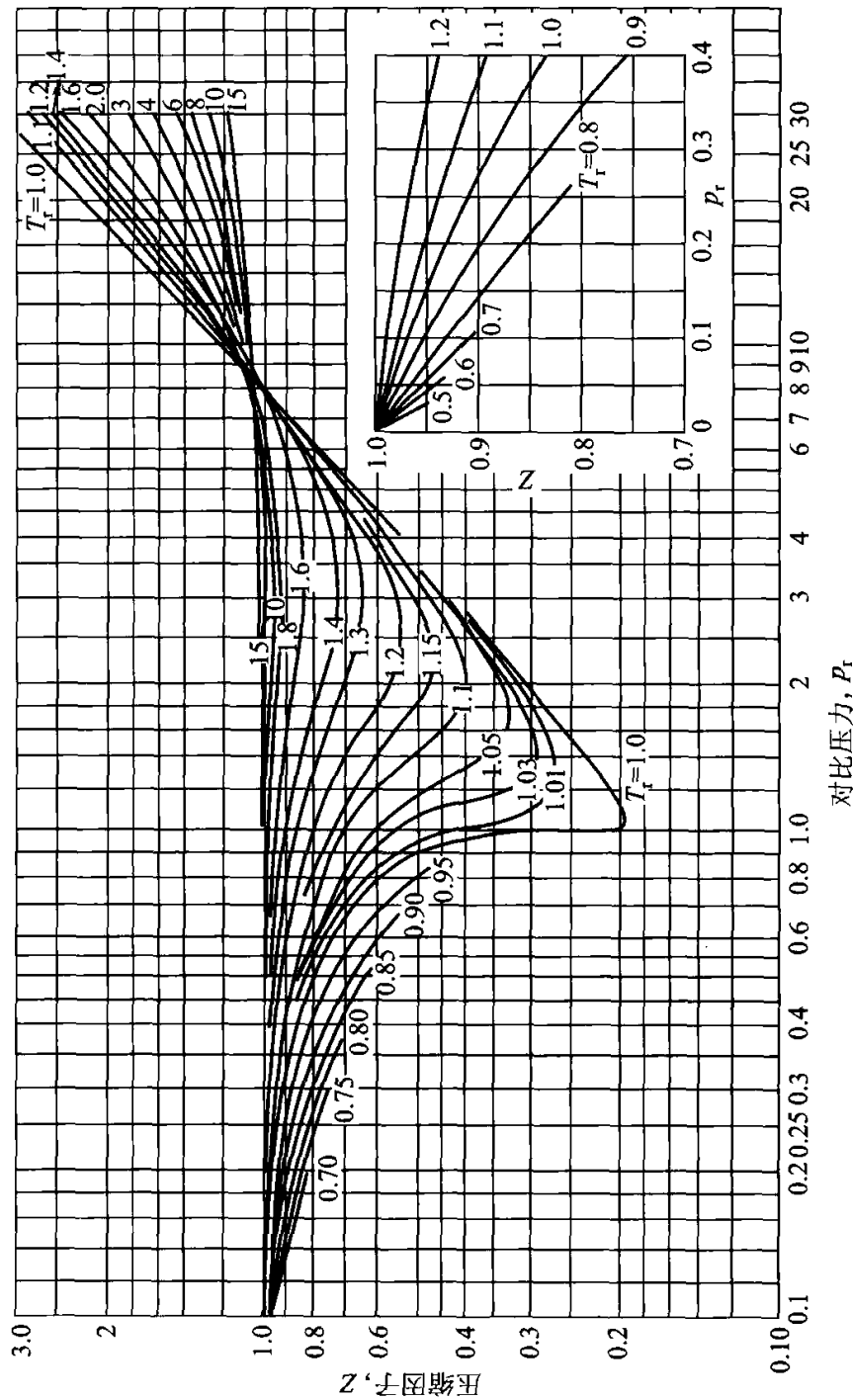


图 1.5.1 双参数普遍化压缩因子图

(1) 已知 p, T 求 V_m 这是最常用也是最简单的一类情况, 可直接使用普遍化压缩因子图。先算出待求温度、压力下的 T_r, p_r , 在压缩因子图上找出该 T_r 的等温线, 然后在 T_r 等温线上找出 p_r 所对应的 Z 值, 代入式(1.5.1b), 即可算出 V_m 。

(2) 已知 T, V_m 求 p 这种情况需通过在压缩因子图上作辅助线来求解。因 T, V_m 已知, 故有

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_m}{RT_c} \cdot p_r$$

式中 $\frac{p_c V_m}{RT_c}$ 为常数, 故 Z 与 p_r 为直线关系, 将该关系绘在图 1.5.1 上, 该线与 T_r 等温线的交点所对应的 Z 和 p_r 即为所求。

(3) 已知 p, V_m 求 Z 和 T 这种情况需作辅助图。因 p, V_m 已知, 故有

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV_m}{RT_c} \cdot \frac{1}{T_r}$$

式中 $\frac{pV_m}{RT_c}$ 为常数。先绘出 $Z - T_r$ 曲线, 再由普遍化压缩因子图找出给定 p 下的 Z 与 T_r 关系并将其绘于同一图上, 两线交点处所对应的 Z 和 T 即为所求。

本章小结

本章主要介绍了描述理想气体和真实气体 pVT 性质的状态方程。

理想气体是用于理论研究时的抽象气体, 它假定气体分子间没有相互作用、气体分子本身不占有体积。理想气体状态方程具有最简单的形式, 可以作为研究真实气体 pVT 性质的一个比较基准, 压力极低下的真实气体可近似作为理想气体处理。理想气体混合物符合道尔顿分压定律和阿马加分体积定律。

真实气体由于分子之间具有相互作用, 分子本身占有体积, 故真实气体会发生液化, 并具有临界性质, 真实气体 pVT 之间的关系往往偏离理想气体的行为。描述真实气体 pVT 关系的状态方程多是在理想气体状态方程的基础上修正得到的, 例如范德华方程、维里方程, 以及引入压缩因子来修正理想气体状态方程等。在对应状态原理的基础上, 人们得出了普遍化的压缩因子图, 使得在精度要求不高时的计算得以简化。真实气体的状态方程在压力趋于零时一般均可还原为理想气体状态方程。

习 题

1.1 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩率 κ_T 的定义如下:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试导出理想气体的 α_V, κ_T 与压力、温度的关系。

答: $\alpha_V = T^{-1}; \kappa_T = p^{-1}$

1.2 气柜内贮存有 121.6 kPa, 27 °C 的氯乙烯 (C_2H_3Cl) 气体 300 m³, 若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间, 试问贮存的气体能用多少小时?

答: 10.15 h

1.3 0 °C, 101.325 kPa 的条件常称为气体的标准状况, 试求甲烷在标准状况下的密度。

答: 0.716 kg·m⁻³

1.4 一抽成真空的球形容器, 质量为 25.000 0 g。充以 4 °C 的水之后, 总质量为 125.000 0 g。若改充以 25 °C, 13.33 kPa 的某碳氢化合物气体, 则总质量为 25.016 3 g。试估算该气体的摩尔质量。水的密度按 1 g·cm⁻³ 计算。

答: 30.30 g·mol⁻¹

1.5 两个容积均为 V 的玻璃球泡之间用细管连接, 泡内密封着标准状况下的空气。若将其中的一个球加热到 100 °C, 另一个球维持 0 °C, 忽略连接细管中气体体积, 试求该容器内空气的压力。

答: 117.0 kPa

1.6 0 °C 时氯甲烷 (CH_3Cl) 气体的密度 ρ 随压力的变化如下:

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g}\cdot\text{dm}^{-3})$	2.3074	1.5263	1.140 1	0.757 13	0.566 60

试作 $\frac{\rho}{p} - p$ 图, 用外推法求 CH_3Cl 的相对分子质量。

答: 50.50

1.7 今有 20 °C 的乙烷-丁烷混合气体, 充入一抽成真空的 200 cm³ 容器中, 直至压力达到 101.325 kPa, 测得容器中混合气体的质量为 0.3897 g。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

答: $y_Z = 0.401; y_T = 0.599; p_Z = 40.63 \text{ kPa}; p_T = 60.70 \text{ kPa}$

1.8 如图所示, 一带隔板的容器中, 两侧分别有同温度、不同压力的 H_2 与 N_2 , $p(H_2) = 20 \text{ kPa}, p(N_2) = 10 \text{ kPa}$, 二者均可视为理想气体。

H_2 3 dm ³	N_2 1 dm ³
$p(H_2)$ T	$p(N_2)$ T

(1) 保持容器内温度恒定, 抽去隔板, 且隔板本身的体积可忽略不计, 试计算两种气体混合后的压力;

(2) 计算混合气体中 H_2 和 N_2 的分压力;

(3) 计算混合气体中 H_2 和 N_2 的分体积。

答: (1) 17.5 kPa; (2) 15.0 kPa, 2.5 kPa; (3) 3.43 dm³; 0.57 dm³

1.9 氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体中,各组分的摩尔分数分别为 0.89, 0.09 及 0.02。在恒定压力 101.325 kPa 下,用水吸收掉其中的氯化氢气体后所得的混合气体中增加了分压为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后混合气体中氯乙烯和乙烯的分压力。

答: 96.487 kPa; 2.168 kPa

1.10 室温下一高压釜内有常压的空气,为确保实验安全进行需采用同样温度的纯氮进行置换,步骤如下:向釜内通氮气直到 4 倍于空气的压力,然后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至常压时,该空气中氧的摩尔分数。设空气中氧、氮摩尔分数之比为 1:4。

答: 3.13×10^{-3}

1.11 25 °C 时饱和了水蒸气的湿乙炔气体(即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压)总压力为 138.7 kPa,于恒定总压下冷却到 10 °C,使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25 °C 及 10 °C 时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。

答: 0.014 44 mol

1.12 有某温度下的 2 dm³ 湿空气,其压力为 101.325 kPa,相对湿度为 60%。设空气中 O₂ 与 N₂ 的体积分数分别为 0.21 与 0.79,求水蒸气、O₂ 与 N₂ 的分体积。已知该温度下水的饱和蒸气压为 20.55 kPa(相对湿度即该温度下水蒸气的分压与水的饱和蒸气压之比)。

答: $V(\text{H}_2\text{O}) = 0.243 4 \text{ dm}^3$; $V(\text{O}_2) = 0.368 8 \text{ dm}^3$; $V(\text{N}_2) = 1.387 8 \text{ dm}^3$

1.13 一密闭刚性容器中充满了空气,并有少量的水存在。当容器在 300 K 条件下达平衡时,容器内压力为 101.325 kPa。若把该容器移至 373.15 K 的沸水中,试求容器中达到新的平衡时应有的压力。设容器中始终有水存在,且可忽略水的体积的任何变化。已知 300 K 时水的饱和蒸气压为 3.567 kPa。

答: 222.92 kPa

1.14 CO₂ 气体在 40 °C 时的摩尔体积为 0.381 dm³·mol⁻¹。设 CO₂ 为范德华气体,试求其压力,并比较与实验值 5 066.3 kPa 的相对误差。

答: 5 187.7 kPa; 2.4%

1.15 今有 0 °C, 40 530 kPa 的 N₂ 气体,分别用理想气体状态方程及范德华方程计算其摩尔体积。实验值为 0.070 3 dm³·mol⁻¹。

答: 0.056 0 dm³·mol⁻¹; 0.073 1 dm³·mol⁻¹

1.16 函数 $1/(1-x)$ 在 $-1 < x < 1$ 区间里可用下述幂级数表示:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots$$

将范德华方程整理成

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{1}{1 - b/V_m} \right) - \frac{a}{V_m^2}$$

试用上述幂级数展开式来求证范德华气体的第二、第三维里系数分别为

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad C(T) = b^2$$

1.17 试由波义尔温度 T_b 的定义式,证明范德华气体的 T_b 可表示为

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

式中 a, b 为范德华常数。

1.18 把 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氧气充入 40 dm^3 的氧气钢瓶中, 压力达 $202.7 \times 10^2\text{ kPa}$ 。试用普遍化压缩因子图求钢瓶中氧气的质量。

答: 11.02 kg

***1.19** 已知 298.15 K 时, 乙烷的第二、第三维里系数分别为 $B = -186 \times 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $C = 1.06 \times 10^{-8}\text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试分别用维里方程和普遍化压缩因子图计算 28.8 g 乙烷气体在 298.15 K , $1 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ 容器中的压力值, 并与用理想气体状态方程计算的的压力值进行比较。

答: $p_{\text{维里}} = 1.974 \times 10^3\text{ kPa}$; $p_{\text{压缩因子}} = 1.949 \times 10^3\text{ kPa}$; $p_{\text{理想}} = 2.374 \times 10^3\text{ kPa}$

***1.20** 已知甲烷在 $p = 14.186\text{ MPa}$ 下 $c = 6.02\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试用普遍化压缩因子图求其温度。

答: 318.5 K

***1.21** 在 300 K 时 40 dm^3 钢瓶中贮存的乙烯压力为 $146.9 \times 10^2\text{ kPa}$ 。欲从中提用 300 K , 101.325 kPa 的乙烯气体 12 m^3 , 试用压缩因子图求钢瓶中剩余乙烯气体的压力。

答: $1.977 \times 10^3\text{ kPa}$

第二章 热力学第一定律

热力学是自然科学中建立最早的学科之一。19 世纪中叶,焦耳(Joule)在热功当量实验基础上建立了热力学第一定律;开尔文(Kelvin)和克劳修斯(Clausius)分别在卡诺(Carnot)工作的基础上建立了热力学第二定律。这两个定律的建立标志着热力学体系的形成。之后,能斯特(Nernst)于 1912 年建立了热力学第三定律,丰富、完善了热力学理论的内容。

热力学第一定律即能量守恒定律,利用它可解决各种变化过程中的能量衡算问题;利用热力学第二定律可解决变化的方向、限度问题;而热力学第三定律的确立,可以由热性质计算物质在一定状态下的规定熵,实现了完全由热性质判断化学变化的方向。

热力学基本定律是人类在长期生产经验和科学实验的基础上总结出来的,它们虽不能用其他理论方法加以证明,但由它们出发得出的热力学关系及结论都与事实或经验相符,这有力地说明了热力学基本定律的正确性。

需要指出的是,(1) 这里的热力学即经典热力学,其研究对象是含有大量质点的宏观系统,经典热力学的原理、结论不能用于描述单个的微观粒子;(2) 经典热力学中,人们利用热力学原理,根据系统状态变化前后某些宏观性质的改变来解决诸如过程能量衡算、过程的方向、限度的判断等热力学问题,即经典热力学只考虑平衡问题,只考虑系统由始态到末态的净结果,至于由始态到末态的过程是如何发生与进行的、沿什么途径、变化的快慢等等一些问题,经典热力学往往不予考虑。

本章主要介绍热力学第一定律及其在化学、化工领域的应用。下一章介绍热力学第二定律。

§ 2.1 基本概念及术语

热力学的基本概念非常重要,对其准确理解、掌握将是正确、灵活地解决实际问题的基础。

1. 系统与环境

热力学把作为研究对象的那部分物质称为系统。例如,要研究一台运行着

的热机气缸内气体的性质时,气缸内的气体即为系统。又如,研究一高压气体钢瓶喷射至某一时刻钢瓶内剩余气体的性质时,钢瓶内剩余的那部分气体就是系统,如图 2.1.1 所示。

系统的环境是系统以外与之相联系的那部分物质。环境又称外界。隔开系统与环境的界面可以是实际存在的,如上述热机的气缸壁及活塞;也可以是假想的虚拟界面。如图 2.1.1 中的虚线,此虚线是喷射气体钢瓶中剩余的气体(系统)与喷射出去的那部分气体(环境的一部分)之间的假想界面。

系统与环境的联系包括两者之间的物质交换和能量交换。根据两者之间联系情况的不同,可把系统可分为以下三类:

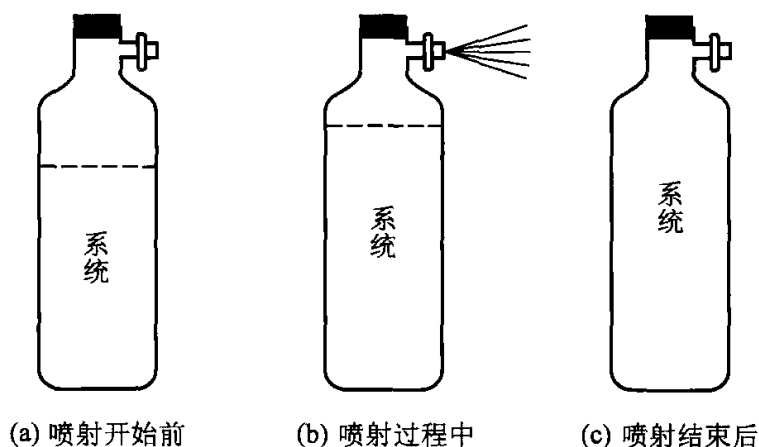


图 2.1.1 喷射气体钢瓶中的系统

虚线表示系统与环境间的假想界面

(1) **隔离系统** 隔离系统也称为孤立系统,是指与环境既没有物质交换,也没有能量交换的系统。环境对隔离系统中发生的一切变化不会有任何影响。在热力学中,有时将所研究的系统与其环境作为一个整体来对待,这个整体就是隔离系统。

(2) **封闭系统** 封闭系统是指与环境间没有物质交换,但可以有能量交换的系统。如在前面提及的热机气缸内的气体及钢瓶内的剩余气体,它们因被封闭于实有的气缸壁或假想的界面内,与环境无物质的交换,器壁非绝热可以有热交换,热机气缸的活塞和喷射气体钢瓶内假想的界面均可移动而与环境有体积功的交换,故均属于封闭系统。

封闭系统是热力学研究的基础,在本书的内容中,除有特别注明者外,均以封闭系统作为研究对象,且忽略地心引力等外力场的作用,也不涉及系统本身的宏观运动,对于这些限制,今后将不再一一赘述。

(3) **敞开系统** 敞开系统又称开放系统,是指与环境既有物质交换又有能量交换的系统。实验及生产中常遇到一些连续进料、出料的装置,若把处于装置

中的物质确定为系统,则系统与环境间的进、出料就构成了二者之间的物质交换,这种系统就是敞开系统。

2. 状态与状态函数

(1) 状态与状态函数 如果一定量的空气是我们要研究的系统,那么,空气的 T, p, V_m 等就是系统的性质。热力学用系统所有的性质来描述它所处的状态,即系统所有性质确定后,系统就处于确定的状态。反之,系统状态确定后,系统的所有性质均有各自确定的值。换言之,系统的各种性质均随状态的确定而确定,与达到此状态的经历无关。鉴于状态与性质之间的这种对应关系,所以系统的热力学性质又称作**状态函数**。温度 T , 压力 p , 体积 V , 热力学能 U , 焓 H , 熵 S , 亥姆霍兹函数 A , 吉布斯函数 G 等都是热力学里很重要且经常用到的状态函数。

状态函数有如下两个重要的特征:

- ① 系统状态的微小变化所引起的状态函数 X 的变化用全微分 dX 表示;
- ② 系统由始态 1 变化到末态 2 所引起状态函数的变化 $\Delta_1^2 X$ 应为末态与始态对应状态函数的差值,即 $\Delta_1^2 X = X_2 - X_1$, 它只与始态、末态有关,而与变化的具体途径或经历无关,状态函数变化的这一特征,是热力学研究中采用的一种极为重要的**状态函数法**的基础。热力学解决各种实际问题,正是以状态函数的这些特征为基础的。

因系统的许多性质间有一定的联系,例如 $pV = nRT$ 就是描述理想气体的 p, V, T, n 四个变量之间的关系,故描述系统的状态并不需要罗列出它所有的性质。一般说来,在没有外场作用的情况下,当均相流体系统中物质的量及组成确定后,只需要再指定两个可以独立变化的性质,系统的状态就随之确定。例如,某混合气体的 n 及组成确定后, pVT 三种性质中只有两个可独立变化,当确定其中任意两个,第三个就随之确定,例如,密度 ρ , 热力学能 U 等其他性质亦都有定值,即该系统有确定的状态。

(2) 状态函数的分类——广度和强度量 按热力学系统宏观性质(即状态函数)的数值是否与物质的数量有关,将其分为**广度量**(或称**广度性质**)和**强度量**(或称**强度性质**)。

广度量是指与物质的数量成正比的性质,如系统物质的量、体积、热力学能、熵等。广度量具有加和性,在数学上是一次齐函数(其性质将在多组分一章中应用);而**强度量**是指与物质的数量无关的性质,如温度、压力等。强度量不具有加和性。

需要注意的是,由任何两种广度性质之比得出的物理量则为强度量,如摩尔体积、密度等。

(3) 平衡态 上面所讨论的状态,指的是平衡状态,简称平衡态。所谓平衡态是指在一定条件下,系统中各个相的热力学性质不随时间变化,且将系统与环境隔离后,系统的性质仍不改变的状态。例如,有一根金属棒的两端分别与 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的两恒温热源相接触,传热稳定后,金属棒的温度沿轴向可达一稳定的分布,而且不随时间而变化。但是,这种不随时间而变化的状态并非一种平衡态,它只是靠两个恒温热源维持的一种稳态。一旦把金属棒与两热源之间的联系隔绝,金属棒轴向温度分布随即发生变化,直至整个温度均匀为止。上述最终达到的温度均匀一致的状态才是该金属棒的一种平衡状态。这情况也说明,仅当系统处于平衡态时,每个相的各种性质才有确定不变的值。

系统若处在平衡态,一般应满足如下的条件:

- ① 系统内部处于热平衡,即系统有单一的温度;
- ② 系统内部处于力平衡,即系统有单一的压力;
- ③ 系统内部处于相平衡,即系统内宏观上没有任何一种物质从一个相到另一个相;
- ④ 系统内部处于化学平衡,即宏观上系统内的化学反应已经停止。

总之,当系统的温度、压力及各个相中各个组分的物质的量均不随时间变化时的状态,即为平衡态。

需要说明的是,在系统内若有绝热壁将其隔开成两部分时,则绝热壁两侧温度的不同不再是确定系统是否处于热平衡的条件。同样,系统内若有固定耐压的刚性壁隔开时,刚性壁两侧压力的不同也不再是确定系统是否处于力平衡的条件。也就是说,若系统内有绝热壁或刚性壁隔开时,只要壁的两侧各自处在热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡时,壁的两侧各自处在平衡态,则系统也处在平衡态。

3. 过程与途径

当系统从一个状态变化至另一个状态时,系统即进行了一个过程。系统可以从同一始态出发,经不同的途径变化至同一末态。

物理化学中,按照系统内部物质变化的类型,将过程分为单纯 pVT 变化、相变化和化学变化三类。

根据过程进行的特定条件,将其分为恒温过程($T = T_{\text{环境}} = \text{定值}$)、恒压过程($p = p_{\text{环境}} = \text{定值}$)、恒容过程($V = \text{定值}$)、绝热过程(系统与环境间无热交换的过程)、循环过程(系统从始态出发经一系列变化又回到始态的过程)等。

4. 功和热

功和热是系统状态发生变化过程中,系统与环境交换能量的两种形式,其

SI 单位为焦耳(J)。

(1) 功 功用符号 W 表示。并规定:系统得到环境所作的功时, $W > 0$; 系统对环境作功时, $W < 0$ 。

在物理化学中,功分为体积功和非体积功。**体积功**是指系统因其体积发生变化反抗环境压力(记作 p_{amb})而与环境交换的能量。除了体积功以外的一切其他形式的功,如电功、表面功等统称为**非体积功**(又称其他功)。非体积功以符号 W' 表示。本书上册主要涉及体积功,而非体积功如表面功、电功等将在下册有关章节中介绍。

体积功的定义式

体积功本质上就是机械功,可用力与在力作用方向上的位移的乘积计算。如图 2.1.2 所示,一气缸内的气体(系统)体积为 V ,受热后膨胀了 dV ,相应使活塞产生位移 dl 。若活塞的面积即气缸的内截面积为 A_s ,则位移 $dl = \frac{dV}{A_s}$;又假设活塞无质量、与气缸壁无摩擦^①,则气体膨胀 dV 时反抗的外力 F 只来源于作用在活塞上的环境压力 p_{amb} ,这里 $F = p_{\text{amb}} \cdot A_s$ 。根据功的定义有

$$\begin{aligned}\delta W &= -F \cdot dl \\ &= -p_{\text{amb}} dV\end{aligned}\quad (2.1.1)$$

此式即为体积功的定义式。

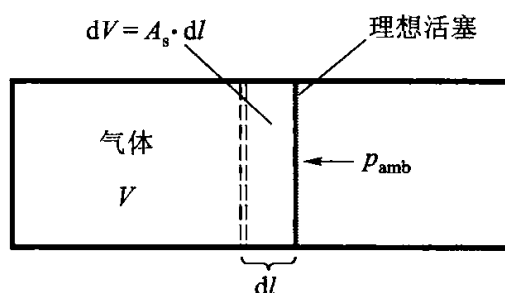


图 2.1.2 体积功示意图

可见,当 $p < p_{\text{amb}}$ 时,系统体积缩小, $dV < 0$,该过程的 $\delta W > 0$,系统得到环境所作的功;当 $p > p_{\text{amb}}$ 时,系统体积增大, $dV > 0$,该过程的 $\delta W < 0$,系统对环境作功。

当气体向真空自由膨胀时, $p_{\text{amb}} = 0$, $\delta W = 0$,系统与环境没有体积功的交换。

对于有限过程,当体积由 V_1 变化到 V_2 时,系统与环境交换的体积功为

^① 本书中以后遇到的活塞均作此假设。

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV \quad (2.1.2)$$

对于恒外压过程(p_{amb} 恒定的过程),有

$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{amb}}\Delta V \quad (\text{恒外压}) \quad (2.1.3)$$

功是途径函数

由体积功的定义式(2.1.2)知,计算体积功必须用环境压力 p_{amb} ,而非系统压力 p ,而环境压力 p_{amb} 不是描述系统状态的变量,或说不是系统的性质,它与途径密切相关,如图 2.1.3 所示气缸中,1 mol 理想气体在恒定温度 0°C 下,沿不同途径(a. 向真空膨胀;b. 反抗恒外压 $p_{\text{amb}} = 50.663 \text{ kPa}$)膨胀至相同末态(末态压力 $p_2 = 50.663 \text{ kPa}$),则由功的定义式可计算求得 $W_a = 0, W_b = -1135 \text{ J}$ 。

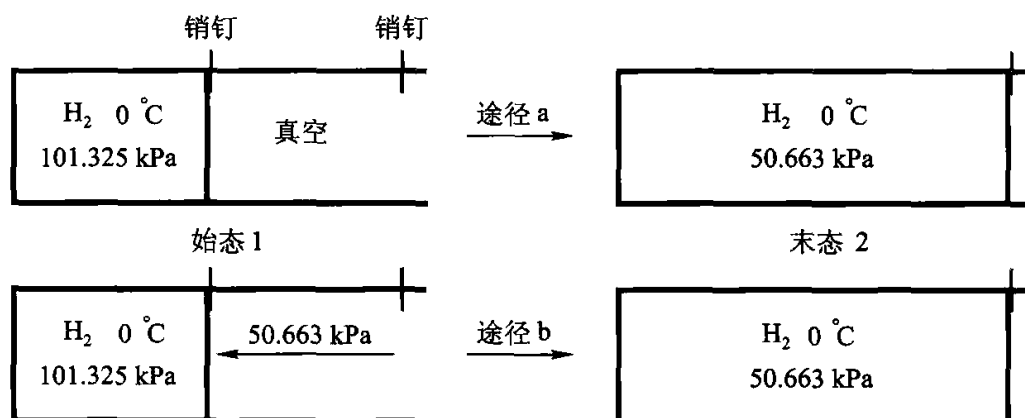


图 2.1.3 不同途径的功

可见,过程的功不是状态函数或状态函数的增量,它与过程的具体途径有关,故称其为途径函数。后面的热也是途径函数。

因为功不是状态函数,所以不能说系统的某一状态有多少功;只有当系统进行一过程时才能说过程的功等于多少。在表示时,因为功不是状态函数,故微量功记作 δW (而非 dW),以与状态函数的全微分加以区别。

(2) 热 系统与环境因温度不同而交换的能量称为热,以符号 Q 表示,且规定:若系统从环境吸热, $Q > 0$;若系统向环境放热,则 $Q < 0$ 。

和功一样,热也不是状态函数,而是途径函数。只有系统进行一过程时,才与环境有热交换。微小过程的微量热记作 δQ ,有限过程的热记作 Q 。

系统进行的不同过程所伴随的热,常冠以不同的名称,如混合热、溶解热、熔化热、蒸发热、反应热等。

5. 热力学能

一个系统在某状态下的总能量包含系统作为整体的动能、外场中的势能及

系统内部的能量。系统内部的能量即热力学能,以前称之为内能。

热力学系统是由大量微观粒子组成,系统的热力学能是指系统内部所有粒子全部能量的总和。它包括系统内分子的平动、转动、分子内部各原子间的振动、电子的运动、核运动的能量以及分子之间相互作用的势能等。热力学能以 U 表示,为广度量,单位为 J。

热力学能概念的引入有着科学的实验基础。焦耳从 1840 年起做了各种实验,证明了使一定量的物质(即系统)从同样始态升高同样的温度达到同样的末态,在绝热情况下所需要的各种形式的功(如机械功、电功等),在数量上是完全相同的。这些实验表明,系统具有一个反映其内部能量的函数,这一函数值只取决于始末状态,故是一个状态函数。这个函数就是热力学能 U 。若始态时系统的热力学能值为 U_1 ,末态时热力学能值为 U_2 ,则在绝热条件下

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}} \quad (2.1.4)$$

式中 $W_{\text{绝热}}$ 为绝热过程中的功。

前边已经提到,对物质的量及组成确定的系统,确定其状态只需两个独立变量,如选 T, V ,则对热力学能 U 有

$$U = f(T, V) \quad (2.1.5)$$

由式(2.1.5)可得出

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.1.6)$$

热力学能 U 的量值虽然无法确定,但这并不影响热力学能概念的实际应用,热力学所关心的是系统状态变化时热力学能的增量 ΔU 。

§ 2.2 热力学第一定律

1. 热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒原理,即隔离系统无论经历何种变化,其能量守恒。这一原则早在 17 世纪就被提出,经大量的科学实践后直到 19 世纪中叶才成为一条公认的定律。

在热力学第一定律确定之前,有人幻想制造一种不消耗能量而能不断对外作功的机器,这就是第一类永动机。第一类永动机显然违背能量守恒原理。故热力学第一定律也可以表述为“第一类永动机是不可能造成的”。历史上曾有人付出许多艰辛的努力试图制造这样的机器,实践证明一切努力都是徒劳的。

2. 封闭系统热力学第一定律的数学形式

对封闭系统,若由始态变到末态的过程中系统从环境吸的热为 Q ,环境对系统作的功为 W ,则由能量守恒原理,有

$$\begin{array}{ccc} \boxed{\text{始态}} & \xrightarrow[\text{得功 } W]{\text{吸热 } Q} & \boxed{\text{末态}} \\ U_1 & & U_2 \\ U_2 = U_1 + Q + W \end{array}$$

$$\text{即} \quad \Delta U = Q + W \quad (\text{封闭系统}) \quad (2.2.1a)$$

对于无限小的过程,则有

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{封闭系统}) \quad (2.2.1b)$$

以上两式即为封闭系统热力学第一定律的数学表示式。这两个公式表明,虽然系统在某状态下热力学能的量值不能确定,但封闭系统状态变化时的热力学能变化 ΔU ,可由过程中的热与功之和 $Q + W$ 来衡量。两式也说明,尽管 Q, W 均为途径函数,而它们的和 $Q + W$ 却与状态函数的增量 ΔU 相等。这表明,沿不同途径所交换的功与热之和 $Q + W$,只取决于封闭系统的始、末态,而与具体途径无关。

3. 焦耳实验

焦耳于 1843 年设计了如下实验(图 2.2.1):在一水浴槽中放有一容器,其左侧充以低压气体(看成系统),右侧抽成真空,中间以旋塞连接。

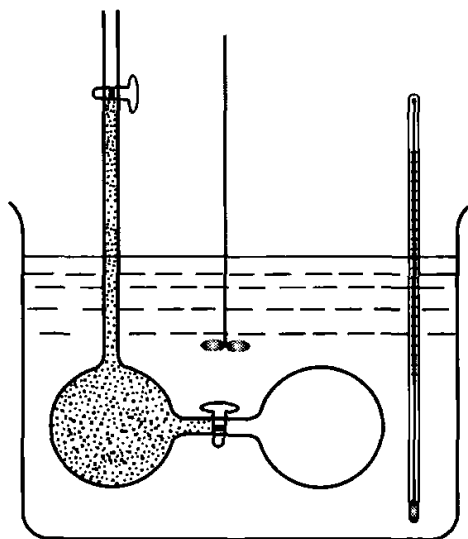


图 2.2.1 焦耳实验示意图

实验中打开旋塞,使气体向真空膨胀,直至平衡,然后通过水浴中的温度计

观测水温的变化。实验中发现水温维持不变。

现用热力学第一定律对此过程进行分析：

在向真空膨胀过程中，因 $p_{\text{amb}} = 0$ ，则 $W = 0$ ；而过程中水温没变，说明气体温度在膨胀过程中也没有变，系统与环境没有热交换，即 $Q = 0$ 。

根据热力学第一定律，即式(2.2.1a)，该过程的 $\Delta U = Q + W = 0$ ，即热力学能保持不变。将式(2.1.6)应用于此过程(代入 $dU = 0, dT = 0$)，则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.2.2)$$

实验中采用的由于是低压气体，因而可看成理想气体。上式表明，只要温度 T 恒定，理想气体的热力学能 U 就恒定，它不随体积 V 而变化。换句话说，理想气体的热力学能 U 只是温度 T 的函数，即

$$U = f(T) \quad (\text{理想气体})$$

这一由实验得出的结果也可以用理想气体模型解释：理想气体分子间没有相互作用力，因而不存在分子间相互作用的势能，其热力学能只是分子的平动、转动、分子内部各原子间的振动、电子的运动、核的运动的能量等，而这些能量均只取决于温度。

需要说明的是，焦耳实验的设计是不精确的，因为焦耳实验时气体的压力较低，气体自由膨胀后即使与环境水交换了少量的热，但因水槽中的水量相对较大，尚不足以使水的温度改变而由温度计观测出来。尽管如此，原始焦耳实验的不精确性并不影响“理想气体的热力学能仅仅是温度的函数”这一结论的正确性。

§ 2.3 恒容热、恒压热及焓

化学化工实验及生产中，常常遇到恒容过程(如在体积固定的密闭反应器或设备中进行的各种过程)和恒压过程(如敞开的容器中大在大气压力下进行的过程等)，下面对这两类典型过程中的热进行讨论。

1. 恒容热(Q_V)

因恒容过程 $dV = 0$ ，则过程的体积功为零。若过程中没有非体积功交换，即 $W' = 0$ ，则过程的总功 $W = 0$ 。

由式(2.2.1a)可得

$$Q_V = \Delta U \quad (dV = 0, \quad W' = 0) \quad (2.3.1a)$$

可见，这里的恒容热 Q_V 是指系统进行恒容且无非体积功的过程中与环境

交换的热,它与过程的 ΔU 在量值上相等。而 ΔU 只取决于始、末态,故恒容热 Q_V 也只取决于系统的始、末态。

对一个微小的恒容且无非体积功的过程,有

$$\delta Q_V = dU \quad (dV=0, \quad W'=0) \quad (2.3.1b)$$

2. 恒压热(Q_p)及焓

恒压热 Q_p 是系统进行恒压且非体积功为零的过程中与环境交换的热。

恒压过程是指系统的压力与环境的压力相等且恒定不变的过程,即

$$p = p_{\text{amb}} = \text{常数}$$

由式(2.1.3)可得恒压过程的体积功为

$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1) = -p(V_2 - V_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (2.3.2)$$

在非体积功为零的情况下,将上式代入式(2.2.1a)可得系统的恒压热 Q_p 为

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \quad (dp=0, \quad W'=0) \quad (2.3.3)$$

定义:

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad (2.3.4)$$

将 H 称为焓。它具有能量单位(J);由于 U, p, V 均为状态函数,故 H 也一定是状态函数;另外, U, V 的广度性质也决定了 H 是广度量。

将 H 的定义式代入式(2.3.3)可得

$$Q_p = \Delta H \quad (dp=0, \quad W'=0) \quad (2.3.5a)$$

即过程的恒压热 Q_p 与系统的焓变 ΔH 在量值上相等,故恒压热 Q_p 只取决于系统的始末态,与过程的具体途径无关。

对微小的恒压且非体积功为零的过程,有

$$\delta Q_p = dH \quad (dp=0, \quad W'=0) \quad (2.3.5b)$$

焓是热力学中很重要的热力学函数,虽然它没有明确的物理意义,也没有绝对值(因 U 没有绝对值),但由于其增量与 Q_p 相关联,为热力学的研究带来了很大的方便。

需要说明的是,若一个过程 $p_1 = p_2 = p_{\text{amb}} = \text{常数}$,即仅仅始末态压力相等且等于恒定的环境压力,而由始态 p_1 变到末态 p_2 过程中系统的压力却不一定恒定,这样的过程称为等压过程。因为对等压过程,环境压力始终保持不变,所以计算体积功 W 的公式(2.3.2)同样成立,故式(2.3.5a)和式(2.3.5b)对等压且非体积功为零的过程同样成立。即上述两式适用于恒压或等压且非体积功为零的过程。

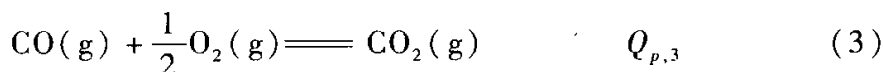
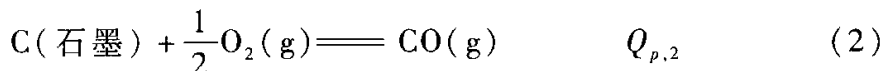
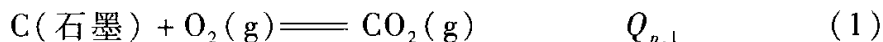
3. $Q_V = \Delta U$ 与 $Q_p = \Delta H$ 关系式的意义

以上两式的重要意义体现在以下两个方面:

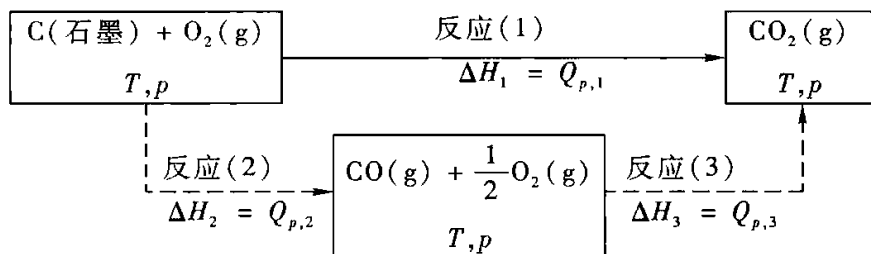
(1) $Q_V = \Delta U$ 与 $Q_p = \Delta H$ 两式中,左侧均为过程的热,而过程的热是可测量的,或说具有可测性,而右侧是不可直接测量、但在热力学里又极为重要的两个状态函数的增量(ΔU 和 ΔH),上述两个等式的成立,为 $\Delta U, \Delta H$ 在热力学中的计算及应用等奠定了基础:通过在恒容或恒压下对热的测量,可获得一系列重要的基础热数据(热容、相变焓等),有了这些热数据,才能计算过程的 $\Delta U, \Delta H$,并应用其解决热力学问题。

(2) 两式的右侧是状态函数的增量,而状态函数的增量只取决于系统的始末态,与途径无关,这个特性恰恰是公式左侧原本为途径函数的热所不具备的。但有了以上两个公式作为桥梁,使得有关热(Q_V 或 Q_p)的计算也可使用“仅与始末态有关,而与途径无关”这一特性。现举例说明如下:

下列三个反应在恒定温度 T 、恒定压力 p 及非体积功 $W' = 0$ 的条件下,分别按计量式进行 1 mol 反应进度时,若其摩尔恒压热分别为 $Q_{p,1}, Q_{p,2}$ 及 $Q_{p,3}$:



上述三个摩尔恒压热中, $Q_{p,1}$ 及 $Q_{p,3}$ 能够直接由实验测定,而 $Q_{p,2}$ 的实验测定却难以实现,因为 C(石墨) 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应只停留在第(2)步而不产生 $\text{CO}_2(\text{g})$ 几乎是不可能的。但是,在同样条件下进行的这三个反应的始态与末态间,存在着下列框图所示的联系,即从始态 $\text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g})$ 经实线表示的途径 a 直接反应生成末态 $\text{CO}_2(\text{g})$ (对应第一个反应);还可以假设经虚线表示的途径 b,先生成 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$,尔后再反应到达末态 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。



由状态函数法,途径 a, b 的焓变应相等,即

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

又因恒压热与焓变相等,即 $\Delta H_1 = Q_{p,1}$, $\Delta H_2 = Q_{p,2}$ 及 $\Delta H_3 = Q_{p,3}$, 可得

$$Q_{p,1} = Q_{p,2} + Q_{p,3}$$

所以

$$Q_{p,2} = Q_{p,1} - Q_{p,3}$$

该结果表明,由于 $Q_p = \Delta H$ 而使相同始末态间的恒压热不随具体途径而变化,就可以从实验测定的 $Q_{p,1}$ 及 $Q_{p,3}$ 通过计算得出实验难以测定的 $Q_{p,2}$ 。上述三个反应若在恒温、恒容且非体积功为零的条件下进行时,它们的恒容热之间也存在着类似的关系。

针对上述实例导出的有关结论,早在 19 世纪中叶已由俄国化学家盖斯 (Hess G H) 在实验中发现,即一确定的化学反应的恒容热或恒压热只取决于过程的始态与末态,该实验结论称为盖斯定律。依据盖斯定律,在恒容或恒压下,如果某一化学反应可通过其他化学反应线性组合得到,则在非体积功为零时,该反应的反应热遵循同样的代数关系。

概括起来,以上 $Q_v = \Delta U$, $Q_p = \Delta H$ 两式第一方面的重要意义是利用公式左侧过程热的可测性解决了 ΔU , ΔH 的测定、计算及应用问题;而第二方面的重要意义是利用公式右侧状态函数增量仅与始末态有关、与途径无关的特性为过程热的计算提供了方便。

§ 2.4 摩尔热容

摩尔热容是热力学中很重要的一种基础热数据,用来计算系统发生单纯 pVT 变化(无相变化、无化学反应)时过程的恒容热 Q_v 、恒压热 Q_p 及这类变化中系统的 ΔU , ΔH 。这里主要介绍物理化学中常用到的摩尔定容热容和摩尔定压热容。

1. 摩尔定容热容 ($C_{v,m}$)

(1) 定义 在某温度 T 时,物质的量为 n 的物质在恒容且非体积功为零的条件下,若温度升高无限小量 dT 所需要的热量为 δQ_v , 则 $\frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT}$ 就定义为该物质在该温度 T 下的摩尔定容热容,以 $C_{v,m}$ 表示,即

$$C_{v,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT}$$

由于 $\delta Q_v = dV_v = n dV_{m,v}$, 代入上式并写成偏导数形式,得

$$C_{v,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v \quad (2.4.1)$$

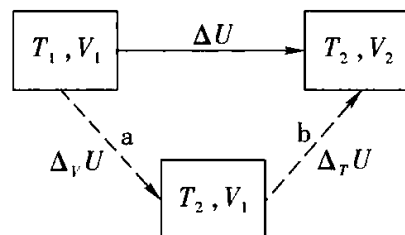
此式即为 $C_{v,m}$ 的定义式。 $C_{v,m}$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(2) 应用——单纯 pVT 变化过程 ΔU 的计算 利用摩尔定容热容 $C_{V,m}$, 可由下式计算物质的量为 n 的系统发生恒容的单纯 pVT 变化过程的 Q_V 及该过程中系统的 ΔU :

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \quad (2.4.2)$$

若过程不恒容, 理想气体单纯 pVT 变化过程的 ΔU 也可利用 $C_{V,m}$ 进行计算, 现讨论如下。

设物质的量为 n 的某理想气体由始态 (T_1, V_1) 变化到末态 (T_2, V_2) , 为求此非恒容过程中系统的 ΔU , 可将过程分两步实现, 即先沿途径 a 恒容变温至 T_2 , 然后再沿途径 b 恒温变容至 V_2 。



利用状态函数法, 有

$$\Delta U = \Delta_V U + \Delta_T U$$

其中

$$\Delta_V U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

$\Delta_T U = 0$ (理想气体的 U 仅仅是 T 的函数, T 定则 U 定)

将以上两式代入 $\Delta U = \Delta_V U + \Delta_T U$ 中, 则有

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \quad (2.4.3)$$

此结果也可由式(2.1.6)从数学角度得出:

因对理想气体有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ (理想气体的 } U \text{ 仅仅是 } T \text{ 的函数)}$$

则由式(2.1.6)可得 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = n C_{V,m} dT$

对上式两边进行积分也得到式(2.4.3)。

可见, 理想气体的单纯 pVT 变化过程中, 不论过程恒容与否, 系统的热力学能增量 ΔU 均可由 $C_{V,m}$ 借助式(2.4.3)来进行计算。恒容与否的区别仅在于: 恒容时过程的热与系统的热力学能变的量值相等, 即 $Q_V = \Delta U$, 而不恒容时过程的热 $Q \neq \Delta U$ 。

2. 摩尔定压热容 ($C_{p,m}$)

(1) 定义 在某温度 T 时, 物质的量为 n 的物质在恒压且非体积功为零的条件下, 若温度升高无限小量 dT 所需要的热量为 δQ_p , 则 $\frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT}$ 就定义为该物质在该温度 T 下的摩尔定压热容, 以 $C_{p,m}$ 表示, 即

$$C_{p,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT}$$

因对恒压且非体积功为零的过程, $\delta Q_p = dH_p = n dH_{m,p}$, 代入上式有

$$C_{p,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.4.4)$$

此式即为 $C_{p,m}$ 的定义式。 $C_{p,m}$ 的单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(2) 应用——单纯 pVT 变化过程 ΔH 的计算 由 $C_{p,m}$ 的定义可知, 利用 $C_{p,m}$ 可计算物质的量为 n 的系统发生恒压的单纯 pVT 变化过程的 Q_p 及该过程中系统的 ΔH :

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (2.4.5)$$

若系统发生不恒压的单纯 pVT 变化过程, 该过程中系统 ΔH 的计算也要用到 $C_{p,m}$, 现分理想气体、凝聚态物质(液体、固体)两种情况予以讨论。

a. 理想气体

由焓的定义及理想气体状态方程有

$$H = U + pV = U + nRT$$

因理想气体的热力学能 U 仅仅是 T 的函数, 故理想气体的 $H = U + nRT$ 也仅仅是 T 的函数, 可写作

$$H = f(T) \text{ 或 } \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ 或 } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

基于此结论, 则可得出计算理想气体单纯 pVT 变化时的 ΔH 的通式, 即

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (2.4.6)$$

所谓通式, 是指理想气体发生单纯 pVT 变化时, 不论过程恒压与否, 均可用来计算理想气体单纯 pVT 变化过程的焓变 ΔH 。可采用类似推导式(2.4.3)的方法得出式(2.4.6)。

但应注意的是, 若过程不恒压, 则过程的热与过程中系统的焓变不等, 即 $Q \neq \Delta H$ 。

例 2.4.1 某压缩机气缸吸入 101.325 kPa, 25 °C 的空气, 经压缩后压力提高至 192.5 kPa, 相应使温度上升到 79 °C。假设空气可看作理想气体, 且已知该温度范围内的 $C_{v,m}$, $C_{p,m}$ 分别为 $25.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $33.60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 试求 2 mol 空气压缩过程的 Q , W , ΔU 及 ΔH 。

解: 低压下空气可看作理想气体, 故可利用式(2.4.3)和式(2.4.6)计算过程的 ΔU 及 ΔH :

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{v,m}(T_2 - T_1) \\ &= 2 \text{ mol} \times 25.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (352.15 - 298.15) \text{ K} \\ &= 2731 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\
 &= 2 \text{ mol} \times 33.60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (352.15 - 298.15) \text{ K} \\
 &= 3629 \text{ J}
 \end{aligned}$$

又因压缩机压缩空气的过程速率很快,过程可按绝热过程处理,即

$$Q = 0$$

代入热力学第一定律表示式(2.2.1a),可得到该过程的功

$$W = \Delta U = 2731 \text{ J}$$

可见,理想气体发生既不恒容,也不恒压的单纯 pVT 变化过程时,可直接利用式(2.4.3)及式(2.4.6)计算过程的 $\Delta U, \Delta H$,这是由理想气体的 U 及 H 仅仅是温度 T 的函数所决定的。但过程因既不恒容,也不恒压,故其过程的热($Q=0$)与过程的 $\Delta U=2731 \text{ J}$ 及 $\Delta H=3629 \text{ J}$ 均不相等。

b. 凝聚态物质

所谓凝聚态物质,是指处于液态或固态的物质,如液态水、固态金属铜等。对这类物质,在 T 一定时,只要压力变化不大,压力 p 对 ΔH 的影响往往可忽略不计,故凝聚态物质发生单纯 pVT 变化时系统的焓变,仅取决于始末态的温度,即有如下计算式:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

至于过程的 ΔU ,因 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$,而对凝聚态系统 $\Delta(pV) \approx 0$,故有

$$\Delta U \approx \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (\text{凝聚态物质}) \quad (2.4.7)$$

需要注意的是,尽管凝聚态物质变温过程中系统体积改变很小,也不能认为是恒容过程,更不能按 $Q = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT$ 计算过程的热和系统的热力学能变,此式只有在真正恒容时才能使用。

3. $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的关系

由 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的定义,可导出两者之间的关系:

$$\begin{aligned}
 C_{p,m} - C_{v,m} &= \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v \\
 &= \left[\frac{\partial (U_m + pV_m)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v \\
 &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v
 \end{aligned}$$

式中 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p$ 与 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v$ 之间的关系可由式(2.1.6)出发得出:

因
$$dU_m = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T dV_m$$

则对上式两边恒压下除以 dT 后,得

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$

将此结果代入 $C_{p,m} - C_{V,m}$ 的推导式中,得

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.4.8)$$

式中 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$ 为恒压下 1 mol 物质温度升高 1 K 时的体积增量。从此式可以看出

$C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的差别来自两个方面。前一项 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$ 相当于 1 mol 物质恒压升温单位热力学温度时,由于体积膨胀,要克服分子间的吸引力,使得热力学能增加而从环境吸收的热量;后一项 $p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$ 相当于由于体积膨胀对环境作功而从环境吸收的热量。

现从式(2.4.8)出发讨论理想气体及凝聚态物质的 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 之间的关系。

对理想气体:

由理想气体的状态方程有 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$, 又因对理想气体 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = 0$, 代入式(2.4.8)可得

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (2.4.9)$$

若没有给出理想气体的摩尔热容时,在常温下,对单原子理想气体(He 等), $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 其 $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$; 对双原子理想气体(N_2 等), $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, 其 $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ 。理想气体的摩尔热容可利用统计热力学知识得出,将在第九章中予以介绍。

对凝聚态物质:

虽然一般情况下,与气体相比其 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$ 很小,但有时 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T$ 却很大,即恒温下改变体积时,因要克服较大的分子间引力而使热力学能有较大的变化,故不能笼统地认为凝聚态物质的 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 近似相等^①。一般凝聚态物质的 $C_{p,m}$ 很容易测定、获得,要准确计算 $C_{V,m}$ 可按关系式 $C_{p,m} - C_{V,m} = T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ [此关

^① 如液态物质 $CCl_4(l)$, $CS_2(l)$, $Hg(l)$ 等的 $(C_{p,m} - C_{V,m})$ 分别为 $5.09R$, $3.43R$, $0.51R$; 固态物质如 $Ag(s)$, $Cu(s)$, $NaCl(s)$ 的 $(C_{p,m} - C_{V,m})/C_{p,m}$ 分别为 3.9% , 2.8% , 5.6% 。

系式在学习完热力学基本方程及麦克斯韦关系式后很容易由式(2.4.8)导出] 利用 pVT 数据求出。

例 2.4.2 容积为 0.1 m^3 的恒容容器中有 4 mol Ar(g) 及 2 mol Cu(s) , 始态温度为 0°C 。现将系统加热至 100°C , 求过程的 $Q, W, \Delta U$ 及 ΔH 。

已知 Ar(g) 和 Cu(s) 在 25°C 的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 分别为 $20.786 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $24.435 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 并假设其不随温度变化。

解: Ar(g) 可看成理想气体, 故其 $C_{V,m} = C_{p,m} - R = 12.472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则

$$\Delta U = \Delta U(\text{Ar, g}) + \Delta U(\text{Cu, s})$$

而

$$\Delta U(\text{Ar, g}) = n(\text{Ar, g}) C_{V,m}(\text{Ar, g})(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U(\text{Cu, s}) \approx \Delta H(\text{Cu, s}) = n(\text{Cu, s}) C_{p,m}(\text{Cu, s})(T_2 - T_1)$$

则

$$\begin{aligned} \Delta U &= [n(\text{Ar, g}) C_{V,m}(\text{Ar, g}) + n(\text{Cu, s}) C_{p,m}(\text{Cu, s})](T_2 - T_1) \\ &= (4 \text{ mol} \times 12.472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + 2 \text{ mol} \times 24.435 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (373.15 - 273.15) \text{ K} \\ &= 9.876 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= [n(\text{Ar, g}) C_{p,m}(\text{Ar, g}) + n(\text{Cu, s}) C_{p,m}(\text{Cu, s})](T_2 - T_1) \\ &= [(4 \times 20.786 + 2 \times 24.435) \times (373.15 - 273.15)] \text{ J} \\ &= 13.201 \text{ kJ} \end{aligned}$$

又因过程恒容, 故

$$W = 0$$

$$Q_V = \Delta U = 9.876 \text{ kJ}$$

4. $C_{p,m}(C_{V,m})$ 随 T 的变化

$C_{p,m}, C_{V,m}$ 作为重要的基础热数据, 是通过量热实验获得的。实验结果表明: 它们往往随温度而变化。由于 $C_{p,m}, C_{V,m}$ 存在着一定的关系, 故只要测定其中一种热数据即可。目前通过各种手册能获得的是许多纯物质及空气等组成恒定的混合物的 $C_{p,m}$ 数据。表达 $C_{p,m}$ 随 T 的变化常有如下三种方法:

(1) 数据列表 即将实测的不同温度 T 下的 $C_{p,m}$ 数据列表, 这样可直接读出所给温度 T 下的 $C_{p,m}$ 数值。

(2) $C_{p,m} - T$ 曲线 依据不同温度下实测的 $C_{p,m}$ 绘制出曲线, 其优点是可直接地看出 $C_{p,m}$ 随 T 变化的趋势, 但不便进行数学积分计算过程的 $Q_p, \Delta H$ 等。

(3) 函数关系式 实测的 $C_{p,m}$ 与 T 的数据通常用温度的二次或三次多项式来拟合, 如 $C_{p,m} = a + bT + cT^2$, $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$ 等, 拟合参数 a, b, c, d 等为与物质有关的特性系数, 可从各种手册中查到, 部分摘抄于本书附录八。

用函数关系式表达 $C_{p,m} - T$ 关系的优点是便于应用。需要注意的是, 应用时要注意手册中注明的拟合经验式的适用范围, 不要盲目外推。

这里要特别指明, 作为系统或物质性质的 $C_{p,m}$ 不仅与 T 有关, 还与 p 有关,

即 $C_{p,m}$ 是 T, p 的函数。在第三章例 3.7.4 即将证明, 恒温下 $C_{p,m}$ 随 p 的变化关系如下:

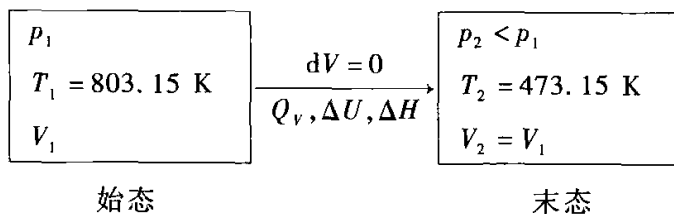
$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.4.10)$$

对理想气体, 将状态方程 $V_m = \frac{RT}{p}$ 代入上式右边并整理, 得 $\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_T = 0$, 即理想气体的 $C_{p,m}$ 与 p 无关。低压下的实际气体可按理想气体处理, 也可认为 $C_{p,m}$ 与 p 无关。至于凝聚态物质, 上式右边也近似为零, 故也可忽略 p 的影响。

例 2.4.3 常压下 530 °C 的 1 000 kg 甲烷气体恒容降温至 200 °C, 试求过程的 $Q_V, \Delta U$ 及 ΔH 。

解: 甲烷的物质的量 $n = \frac{1\,000}{0.016} \text{ mol} = 6.25 \times 10^4 \text{ mol}$, 始末态温度分别为 $T_1 = (273.15 + 530) \text{ K} = 803.15 \text{ K}$, $T_2 = (273.15 + 200) \text{ K} = 473.15 \text{ K}$ 。

系统的状态变化如框图所示:



本题中系统压力低于常压, 故可视为理想气体。由附录八可得, 298 ~ 1 500 K 范围内 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的 $C_{p,m}$ 可表示为

$$C_{p,m} = [14.15 + 75.496 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 17.99 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

按式(2.4.9)所示理想气体的关系式, 可得

$$C_{V,m} = [5.84 + 75.496 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 17.99 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

故上述恒容过程的

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \\ &= \left\{ 6.25 \times 10^4 \int_{T_1}^{T_2} [5.84 + 75.496 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 17.99 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] dT \right\} \text{ J} \\ &= -8.395 \times 10^8 \text{ J} \end{aligned}$$

同理可得

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = -9.840 \times 10^8 \text{ J}$$

5. 平均摩尔热容

工程上引入平均摩尔热容 $\bar{C}_{p,m}$ 或 $\bar{C}_{V,m}$, 可以避免利用 $C_{p,m} - T$ 函数关系计算 Q_p, Q_V 及 $\Delta U, \Delta H$ 等需要积分的麻烦。

现以 $\bar{C}_{p,m}$ 为例, 介绍其定义及应用。

物质的量为 n 的物质,在恒压且非体积功为零的条件下,若温度由 T_1 升至 T_2 时吸热 Q_p ,则该温度范围内的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$ 定义式为

$$\bar{C}_{p,m} = \frac{Q_p}{n(T_2 - T_1)} \quad (2.4.11a)$$

即 $\bar{C}_{p,m}$ 为单位物质的量的物质在恒压且非体积功为零的条件下,在 T_1 到 T_2 温度范围内,温度平均升高单位温度所需要的热量。

整理上式,得到恒压热的计算公式

$$Q_p = n \bar{C}_{p,m} (T_2 - T_1) \quad (2.4.11b)$$

可见,平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$ 的引入使得 Q_p 的计算变得简单。

式(2.4.11a)中的 Q_p 如果用物质各温度下的热容 $C_{p,m}$ 计算,即由式(2.4.5)得

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

将上式代入式(2.4.11a)中,有

$$\bar{C}_{p,m} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT}{T_2 - T_1} \quad (2.4.12)$$

此式给出了 T_1 至 T_2 范围内平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$ 与热容 $C_{p,m}$ 之间的关系。

由于热容 $C_{p,m}$ 是温度的函数,上式表明,同一种物质,不同的温度起止范围, $\bar{C}_{p,m}$ 可能不同($C_{p,m} - T$ 线性关系除外)。如常压下 CO 气体在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围内的 $\bar{C}_{p,m}$ 为 $29.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,而在 $0 \sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内的 $\bar{C}_{p,m}$ 为 $31.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

以上介绍了摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 及摩尔定容热容 $C_{v,m}$,读者在阅读其他参考书时可能会遇到定压热容 C_p 及定容热容 C_v (单位均为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)、质量定压热容 c_p 及质量定容热容 c_v (单位均为 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),它们与 $C_{p,m}$, $C_{v,m}$ 间具有如下简单定量关系: $C_p = nC_{p,m}$, $C_v = nC_{v,m}$, $c_p = \frac{C_{p,m}}{M}$, $c_v = \frac{C_{v,m}}{M}$ 。遇到时进行相应换算即可。

§ 2.5 相 变 焓

系统中物理性质及化学性质完全相同的均匀部分称为相,如图 2.5.1 中 0°C , 101.325 kPa 下水与冰平衡共存的系统,尽管水与冰化学组成相同,但其物理性质(如密度等)不同。水和冰各自为性质完全相同的均匀部分,故水是一个

相,冰是另外一个相。

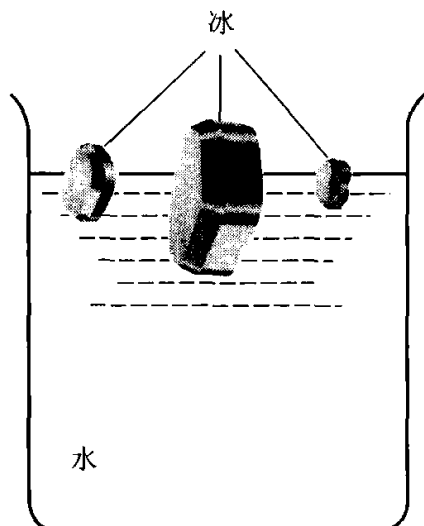


图 2.5.1 水和冰相示意图

系统中的同一种物质在不同相之间的转变即相变化。对纯物质,常遇到的相变化过程如图 2.5.2(a)所示,有液体的蒸发(vap)、凝固,固体的熔化(fus)、升华(sub),气体的凝结、凝华等;图 2.5.2(b)所示的固体的晶型转变(trs)也是相变化过程。

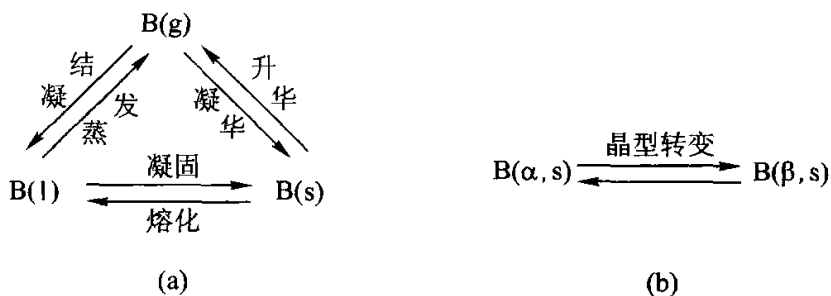


图 2.5.2 相变化过程

1. 摩尔相变焓

为了计算含有相变化的各类过程的热及系统的 ΔU , ΔH 等状态函数的增量,需要用到另一类基础热数据,即摩尔相变焓。

摩尔相变焓是指单位物质的量的物质在恒定温度 T 及该温度平衡压力下发生相变时对应的焓变,记作 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$ (α ——相变的始态, β ——相变的末态)或 $\Delta_{\text{相变}} H_m$, 其 SI 单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

若物质的量为 n 的物质在温度 T 及该温度平衡压力下发生相变,则其相变

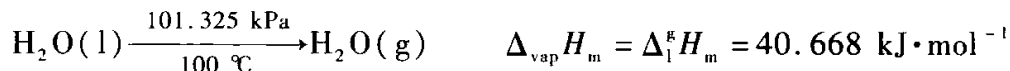
焓为

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H = n \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m \quad (2.5.1)$$

有关摩尔相变焓需要说明几点:

(1) 因为定义中的相变过程是恒压且无非体积功, 所以摩尔相变焓与 $Q_{p,m}$ 相等, 即 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m = Q_{p,m}$, 因而这里的摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$, 在量值上也就是摩尔相变热。

(2) 对纯物质两相平衡系统, 温度 T 一旦确定, 则该温度下的平衡压力也就确定, 故摩尔相变焓仅仅是 T 的函数, 即 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$ 。对一种物质手册上往往给出常压 (大气压力 101.325 kPa) 及其平衡温度下的摩尔相变焓, 如



其他任意温度及其平衡压力下的摩尔相变焓可利用状态函数法计算 (见本节后边内容)。

(3) 由焓的状态函数性质可知, 同一种物质、相同条件下互为相反的两种相变过程, 其摩尔相变焓量值相等, 符号相反, 即

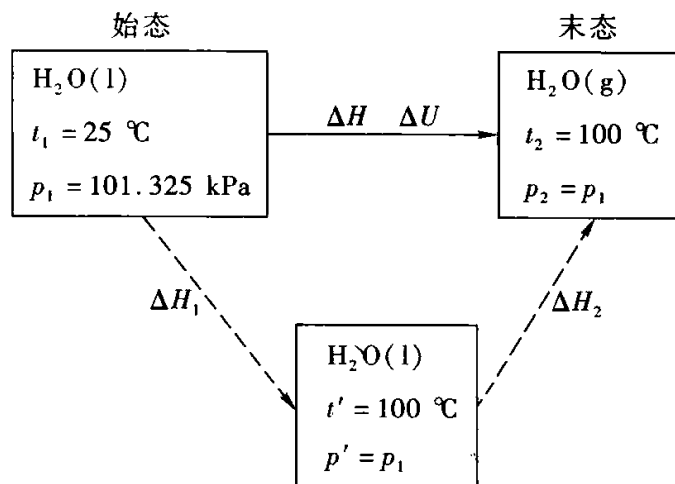
$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m = -\Delta_{\beta}^{\alpha} H_m$$

如水在同样条件下的摩尔蒸发焓与摩尔凝结焓、摩尔升华焓与摩尔凝华焓、摩尔熔化焓与摩尔凝固焓等均有上述关系。

例 2.5.1 3.5 mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ 于恒定 101.325 kPa 下由 $t_1 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温并全部蒸发成为 $t_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 。求过程的热 Q 及系统的 ΔU 。

已知 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的 $\Delta_{\text{vap}} H_m(100\text{ }^{\circ}\text{C}) = 40.668\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $25 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内水的 $\bar{C}_{p,m} = 75.6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

解: 系统的状态变化如框图所示:



由状态函数法, 有

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

其中 ΔH_1 为凝聚态的水恒压变温过程的焓变,有

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= n \bar{C}_{p,m} (T_2 - T_1) \\ &= [3.5 \times 75.6 \times (373.15 - 298.15)] \text{ J} \\ &= 19.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ΔH_2 为恒温恒压相变过程的焓变,由式(2.5.1)有

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= n \Delta_{\text{vap}} H_m (100^\circ \text{C}) \\ &= (3.5 \times 40.668) \text{ kJ} \\ &= 142.3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

所以

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 162.1 \text{ kJ}$$

又因过程始终恒压,故过程的热

$$Q = \Delta H = 162.0 \text{ kJ}$$

现假设气体为理想气体,则有

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) \\ &= \Delta H - [p_2 V_2(\text{g}) - p_1 V_1(\text{l})]\end{aligned}$$

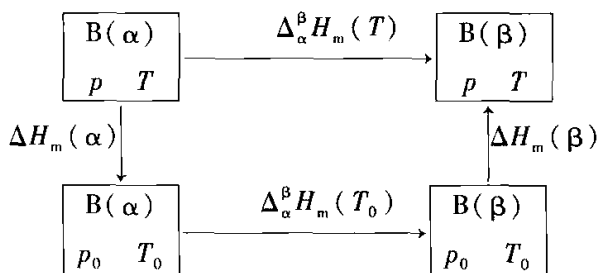
与气体的体积相比,液体的体积可忽略,故有

$$\begin{aligned}\Delta U &\approx \Delta H - p_2 V_2(\text{g}) \\ &= \Delta H - nRT_2 \\ &= (162.1 - 3.5 \times 8.314 \times 373.15 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \\ &= 151.2 \text{ kJ}\end{aligned}$$

2. 摩尔相变焓随温度的变化

前已提及,通常由文献中给出的是大气压力 101.325 kPa 及其平衡温度下的相变数据。但有时需要其他温度下的相变数据,这可以利用某已知温度下的相变焓及相变前后两种相的热容数据,通过设计途径利用状态函数法求出。

以物质 B 从 α 相变至 β 相的摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$ 为例。已知温度 T_0 及其平衡压力 p_0 下的摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0)$, 求温度 T 及其平衡压力 p 下的摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$ 。两相的摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\alpha)$ 及 $C_{p,m}(\beta)$ 。设计途径如下:



根据上面的框图,有

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T) = \Delta H_m(\alpha) + \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0) + \Delta H_m(\beta)$$

计算 $\Delta H_m(\alpha)$, $\Delta H_m(\beta)$ 时, 不论 α, β 是气态、液态还是固态, 只要气相可视为理想气体, 凝聚态物质(l 或 s) 的焓随 p 变化可忽略, 均有

$$\begin{aligned}\Delta H_m(\alpha) &= \int_T^{T_0} C_{p,m}(\alpha) dT \\ &= - \int_{T_0}^T C_{p,m}(\alpha) dT \\ \Delta H_m(\beta) &= \int_{T_0}^T C_{p,m}(\beta) dT\end{aligned}$$

代入前式并整理, 得

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T) = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0) + \int_{T_0}^T [C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)] dT$$

若令 $\Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m}$ 为相变末态、始态摩尔定压热容之差, 即

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m} = C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha) \quad (2.5.2)$$

则

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T) = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m} dT \quad (2.5.3a)$$

此式给出了两个不同温度下摩尔相变焓之间的关系。

上式的微分式为

$$\frac{d\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)}{dT} = \Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m} \quad (2.5.3b)$$

由以上两式可知, 若 $\Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m} = 0$, 则表明摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$ 不随温度变化。

例 2.5.2 已知 100 °C, 101.325 kPa 下 $H_2O(l)$ 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m(100\text{ °C}) = 40.67\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 100 °C 至 142.9 °C 之间水蒸气的摩尔定压热容 $C_{p,m}(g, T) = [29.16 + 14.49 \times 10^{-3} (T/K) - 2.022 \times 10^{-6} (T/K)^2]\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 水的平均摩尔热容 $\bar{C}_{p,m}(l) = 76.56\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 试求 $H_2O(l)$ 在 142.9 °C 平衡条件下的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m(142.9\text{ °C})$ 。实验测定值为 $38.43\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 假设水蒸气为理想气体, 并忽略 $H_2O(l)$ 的摩尔蒸发焓随蒸气压力的变化, 则按式 (2.5.3a) 可得

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(142.9\text{ °C}) = \Delta_{\text{vap}} H_m(100\text{ °C}) + \int_{373.15\text{ K}}^{416.05\text{ K}} \Delta_{\text{vap}} C_{p,m} dT$$

又

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}} C_{p,m} &= C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l) \\ &= [29.16 + 14.49 \times 10^{-3} (T/K) - 2.022 \times 10^{-6} (T/K)^2 - 76.56]\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= [-47.40 + 14.49 \times 10^{-3} (T/K) - 2.022 \times 10^{-6} (T/K)^2]\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

代入并积分得

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(142.9\text{ }^{\circ}\text{C}) =$$

$$\left\{ 40.67 + \int_{373.15\text{ K}}^{416.05\text{ K}} \left[-47.40 + 14.49 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 2.022 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 \right] d(T/\text{K}) \times 10^{-3} \right\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

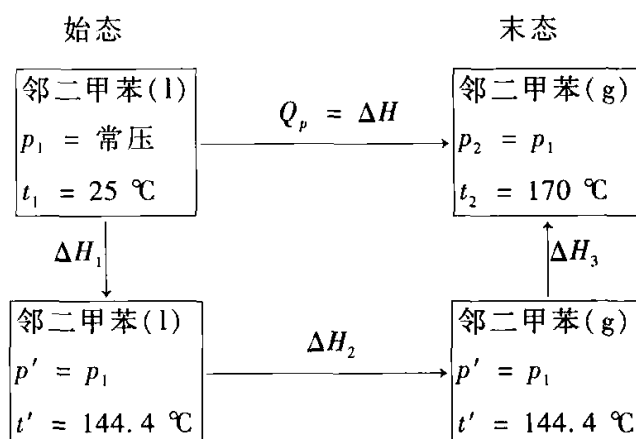
$$= (40.67 - 1.80) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 38.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算结果与实测值相比,相对误差 $(38.87 - 38.43)/38.43 = 1.14\%$ 。

例 2.5.3 200 mol 25 °C 的液体邻二甲苯恒定于常压下在蒸发器中蒸发,成为 170 °C 的邻二甲苯蒸气。已知邻二甲苯在常压下正常沸点 144.4 °C 时的摩尔蒸发焓为 36.6 kJ·mol⁻¹,液相及气相邻二甲苯的摩尔定压热容近似为常数,分别是 $C_{p,m}(l) = 0.203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 与 $C_{p,m}(g) = 0.160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试求上述蒸发过程的恒压热 Q_p 。

解: 系统中邻二甲苯恒压蒸发的始态及末态如框图所示。



由状态函数法,有

$$Q_p = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

其中 $\Delta H_1, \Delta H_3$ 分别为液相及气相单纯 pVT 变化过程对应的焓变:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= nC_{p,m}(l)(t' - t_1) \\ &= [200 \times 0.203 \times (144.4 - 25)] \text{ kJ} \\ &= 4.85 \times 10^3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= nC_{p,m}(g)(t_2 - t') \\ &= [200 \times 0.160 \times (170 - 144.4)] \text{ kJ} \\ &= 0.82 \times 10^3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

而 ΔH_2 为正常沸点 144.4 °C, 101.325 kPa 时的蒸发焓,由题给数据,有

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= n\Delta_{\text{vap}} H_m(144.4\text{ }^{\circ}\text{C}) \\ &= (200 \times 36.6) \text{ kJ} \\ &= 7.32 \times 10^3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

上述三个过程的焓变相加即得蒸发过程的恒压热

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta H &= (4.85 + 7.32 + 0.82) \times 10^3 \text{ kJ} \\ &= 12.99 \times 10^3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

* § 2.6 溶解焓与稀释焓

将溶质溶于溶剂形成溶液的溶解过程,常常伴有热交换,如 NaBr(s) 溶于水要吸热, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ 溶于水要放热,这种热称为溶解热。而将溶剂加入某一浓度溶液形成更低浓度溶液的稀释过程所交换的热称为稀释热。若溶解过程和稀释过程均在恒压条件下进行,因热与焓变相等,两种热也分别称为溶解焓与稀释焓。

为了计算溶解过程的溶解热(焓)及稀释过程的稀释热(焓),现介绍两个基础热数据:摩尔溶解焓与摩尔稀释焓。

1. 摩尔溶解焓

在恒定 T, p 下,将单位物质的量的溶质 B 溶解于物质的量为 n_A 的溶剂 A 中形成摩尔分数为 x_B 的溶液时,此过程的焓变即称为该组成溶液的**摩尔溶解焓**,以 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{B}, x_B)$ 表示,单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

有关摩尔溶解焓的两点说明如下:

(1) 在溶质、溶剂种类指定的前提下,摩尔溶解焓是 T, p 及溶液组成的函数,换言之,它不仅与 T, p 有关,还与溶剂 A 的量(它决定了溶液组成)有关。图 2.6.1 是 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 101.325 kPa 下 HCl(g) 及 LiCl(s) 溶于水中时,摩尔溶解焓随溶剂水的物质的量 n_A 变化的情况。当溶剂量 $n(\text{H}_2\text{O})$ 增至无限大时, $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$ 趋于一定值,此时称为**无限稀释摩尔溶解焓**。

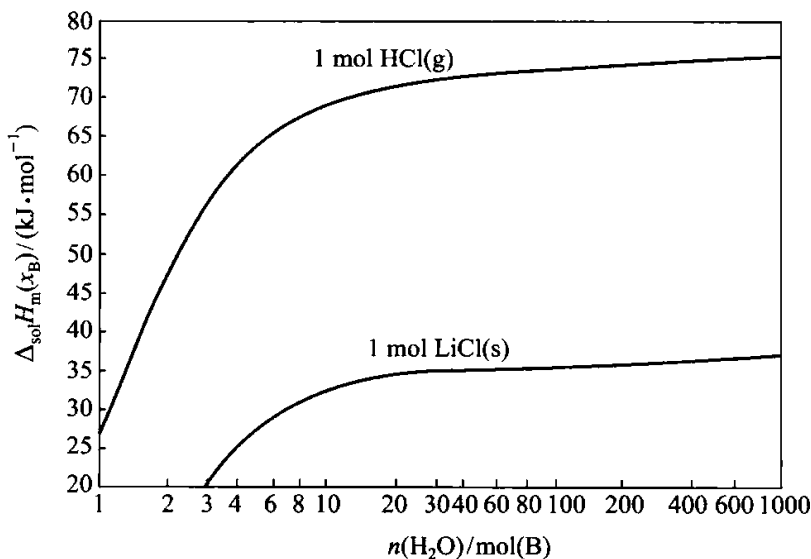


图 2.6.1 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 101.325 kPa 条件下 HCl(g) 及 LiCl(s) 溶于水的摩尔溶解焓

(2) 定义 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}(\text{B}, x_{\text{B}})$ 的溶解过程中, 溶液的组成从零逐渐变化至 $x_{\text{B}} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol} + n_{\text{A}}}$, 这一恒压、变浓过程总的热(或焓变)即摩尔溶解焓, 因而又称它为摩尔积分溶解热(焓)。

此外, 还有摩尔微分溶解焓, 其物理意义为: 恒定 T, p 下, 将无限小量溶质 dn_{B} 溶于一定组成的溶液中, 若产生的热为 $\delta Q(dH)$, 则 $\frac{\delta Q}{dn_{\text{B}}}$ (即 $\frac{dH}{dn_{\text{B}}}$) 即为折合成加入单位物质的量的溶质产生的热, 这就是摩尔微分溶解热(焓)。因加入的溶质量 dn_{B} 为无限小量, 故可以认为溶液的组成不变。为了保证溶液组成不变, 摩尔微分溶解热(焓)也可理解为, 在恒定 T, p 下, 将单位物质的量的溶质溶于无限大量溶液中产生的热。

通常在化学、化工手册上能查到的是常压、25 °C 下各种物质溶于水中形成不同组成溶液时的摩尔积分溶解焓。

例 2.6.1 25 °C、标准大气压力下 H_2SO_4 溶于 H_2O 中的摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}} [x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol}/(1 \text{ mol} + n)] = [-74.73n/(n + 1.789 \text{ mol})] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该条件下 200 g H_2SO_4 溶于 H_2O 形成质量分数为 40% 的溶液时, 所需水的质量及过程的热 Q_p 。

解: 设 200 g H_2SO_4 配制成质量分数为 40% 的水溶液需水的质量为 m , 则

$$\frac{200 \text{ g}}{200 \text{ g} + m} = 40\%$$

$$m = 300 \text{ g}$$

所配制溶液中 H_2SO_4 的物质的量为 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, 则

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.200 \text{ kg}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.200 \text{ kg}}{0.098 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.04 \text{ mol}$$

配制溶液中 H_2O 的物质的量为 $n(\text{H}_2\text{O})$, 则

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.300 \text{ kg}}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.300 \text{ kg}}{0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 16.67 \text{ mol}$$

配制该溶液时 1 mol H_2SO_4 所需水的物质的量 n 为

$$n = \frac{1 \text{ mol} \times n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{16.67}{2.04} \text{ mol} = 8.17 \text{ mol}$$

则

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}} [x(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol}/(1 \text{ mol} + n)] \\ &= [-74.73n/(n + 1.789 \text{ mol})] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= [-74.73 \times 8.17/(8.17 + 1.789)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -61.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

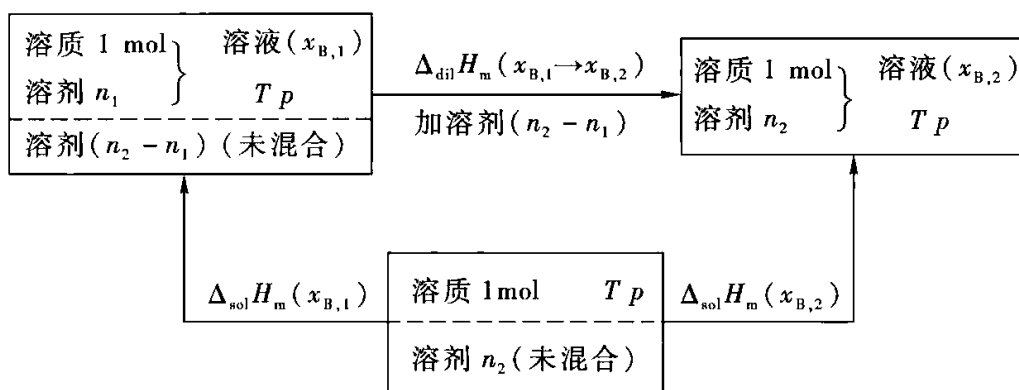
所以, 200 g H_2SO_4 配制上述溶液时过程的恒压热 Q_p 为

$$\begin{aligned} Q_p &= n(\text{H}_2\text{SO}_4) \times \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}} [x(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol}/(1 \text{ mol} + n)] \\ &= 2.04 \times (-61.3) \text{ kJ} \\ &= -125.1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2. 摩尔稀释焓

在恒定 T, p 下, 向含有单位物质的量的溶质 B、摩尔分数为 $x_{B,1}$ 的溶液中添加溶剂 A 稀释至 $x_{B,2}$, 此稀释过程的焓变 $\Delta_{\text{dil}} H_{\text{m}}(x_{B,1} \rightarrow x_{B,2})$ 即为指定条件下溶质 B 自 $x_{B,1}$ 稀释为 $x_{B,2}$ 的摩尔稀释焓, 其单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

要说明的是, 上述定义的摩尔稀释焓实际是摩尔积分稀释焓, 它可以利用状态函数法由稀释末态、始态的摩尔积分溶解焓求得:



由状态函数法, 有

$$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}(x_{B,1}) + \Delta_{\text{dil}} H_{\text{m}}(x_{B,1} \rightarrow x_{B,2}) = \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}(x_{B,2})$$

移项得

$$\Delta_{\text{dil}} H_{\text{m}}(x_{B,1} \rightarrow x_{B,2}) = \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}(x_{B,2}) - \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}(x_{B,1})$$

即摩尔稀释焓等于末态与始态溶液的摩尔溶解焓之差。

§ 2.7 化学反应焓

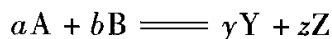
化学化工生产中离不开化学反应, 而化学反应常常伴随有热的交换。确定(测定或计算)一个反应的热对于实际生产是极为重要的。考虑到实际生产常常是在恒压或恒容条件下进行的, 故对这两种情况下的热 Q_p 和 Q_v 进行讨论是必要的。又因 Q_p, Q_v 间存在定量关系, 故这里只需讨论 Q_p 。在非体积功为零的前提下, Q_p 与反应的焓变 ΔH 量值相等, 故恒压反应热也称反应焓。

计算化学反应焓需要基础热数据——标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓。在引出这两个基础热数据之前, 先介绍一些预备知识。

1. 反应进度

反应进度是描述反应进行程度的物理量, 以 ξ 表示。

设有某反应



移项有

$$0 = yY + zZ - aA - bB$$

上式可写成如下通式形式:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

式中 B 表示任一反应组分, ν_B 表示其化学计量数, 对产物 ν_B 规定为正值, 而对反应物 ν_B 规定为负值。 ν_B 为量纲为一的量, 其单位为 1。

对于反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 反应进度的定义式如下:

$$d\xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (2.7.1a)$$

式中 n_B 为反应方程式中任一物质 B 的物质的量; ν_B 为该物质在方程式中的化学计量数。

将式(2.7.1a)积分, 若规定反应开始时 $\xi = 0$, 则有

$$\begin{aligned} \int_0^\xi d\xi &= \int_{n_{B,0}}^{n_B(\xi)} \frac{dn_B}{\nu_B} \\ \xi &= \frac{n_B(\xi) - n_{B,0}}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \end{aligned} \quad (2.7.1b)$$

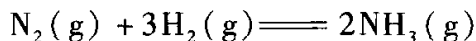
式中 $n_{B,0}$ 为反应前 B 物质的量; $n_B(\xi)$ 为反应进度 ξ 时 B 物质的量。对产物 $\Delta n_B, \nu_B$ 均为正值, 而对反应物 $\Delta n_B, \nu_B$ 均为负值, 故反应进度 ξ 总是正值。反应进度的单位为 mol。

又因各反应组分物质的量的变化量正比于各自计量数 ν_B , 则有

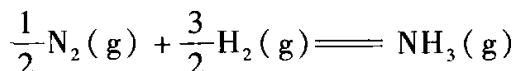
$$\xi = \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_Y}{\nu_Y} = \frac{\Delta n_Z}{\nu_Z}$$

即对同一化学反应计量式, 用各个组分表示的反应进度都是相同的。

同一反应, 当物质 B 的实际反应量 Δn_B 一定时, 因化学反应方程式写法不同, ν_B 不同, 故反应进度也不同。如合成氨反应, 当 $\Delta n(N_2) = -1 \text{ mol}$ 时, 若化学方程式写作



则 $\xi = \frac{\Delta n(N_2)}{\nu(N_2)} = \frac{-1 \text{ mol}}{-1} = 1 \text{ mol}$ 。若化学方程式写作



则 $\xi = \frac{\Delta n(N_2)}{\nu(N_2)} = \frac{-1 \text{ mol}}{-0.5} = 2 \text{ mol}$ 。所以, 应用反应进度时须指明化学方程式。

2. 摩尔反应焓

反应热的大小可用摩尔反应焓来衡量。

设有一气相化学反应 $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$, 在温度 T 、压力 p 及各组分摩尔分数 y_A, y_B, y_Y, y_Z 均确定的条件下, 参与反应的各物质的摩尔焓^①均有定值, 分别记作 H_A, H_B, H_Y, H_Z 。反应在恒定 T, p 下进行微量反应进度 $d\xi$, 无限小的变化不致引起任何物质 B 的 y_B 发生有意义的变化, 此时可认为 H_B 仍保持不变。反应进度变 $d\xi$ 引起系统广度量 H 的微变为

$$dH = (yH_Y + zH_Z - aH_A - bH_B) d\xi$$

即

$$dH = (\sum \nu_B H_B) d\xi$$

移项可得

$$\frac{dH}{d\xi} = \sum \nu_B H_B$$

式中左端为变化率, 表示在恒定 T 、恒定 p 及反应各组分组成不变的情况下, 若进行微量反应进度变 $d\xi$ 引起反应焓的变化为 dH , 则折合为进行单位反应进度引起的焓变 $\frac{dH}{d\xi}$ 即为该条件下的摩尔反应焓, 记作 $\Delta_r H_m$, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta_r H_m = \sum \nu_B H_B \quad (2.7.2)$$

对于物质的量为无限大量的反应系统, 恒定 T 、恒定 p 条件下进行单位反应进度时, 可以认为反应前后各组分的组成不变, 其对应的焓变即为摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ 。

$\Delta_r H_m$ 是 T, p 及反应系统组成的函数, 待学习了第四章偏摩尔量的概念后会加深对摩尔反应焓物理意义的理解。

3. 标准摩尔反应焓

(1) 标准态 化学反应系统多为混合物, 其中任一组分 B 的 H_B 不仅与混合物中 B 的状态参数 T, p, y_B 有关, 还应与存在的其他组分的种类有关, 因不同种类、组成的分子间相互作用, 有所差别。然而理想气体除外, 因理想气体分子间无相互作用力, 分子本身也没有体积, 在 T, p, y_B 确定后, B 的性质不受其他物种存在的影响。客观世界中并无理想气体, 为了使同一种物种在不同的化学反应中能够有一个公共的参考状态, 以此作为建立基础数据的严格的基准, 热力学规定了物质的标准状态:

气体: 任意温度 T , 标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ ^② 下表现出理想气体性质的纯气体状态。

液体或固体: 任意温度 T , 压力为标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 的纯液体或纯固体

① 这里的摩尔焓实质上是各组分的偏摩尔焓, 它是 T, p 及系统组成的函数。有关偏摩尔焓的知识将在第四章中予以介绍。

② 我国在 1993 年以前规定标准压力 $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$, 之后依据 GB 3102.8—93 采用了目前 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 的规定, 故读者在参考以前版本教材时要注意。

状态。

溶液中各组分的标准态,不同的组成表达方式下各有规定,将在以后章节中介绍。

标准态对温度没有作出规定,即物质每一个温度 T 下都有各自的标准态。

(2) 标准摩尔反应焓 反应中的各个组分均处在温度 T 的标准态下,其摩尔反应焓就称为该温度下的标准摩尔反应焓,以 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示。由式(2.7.2)可知

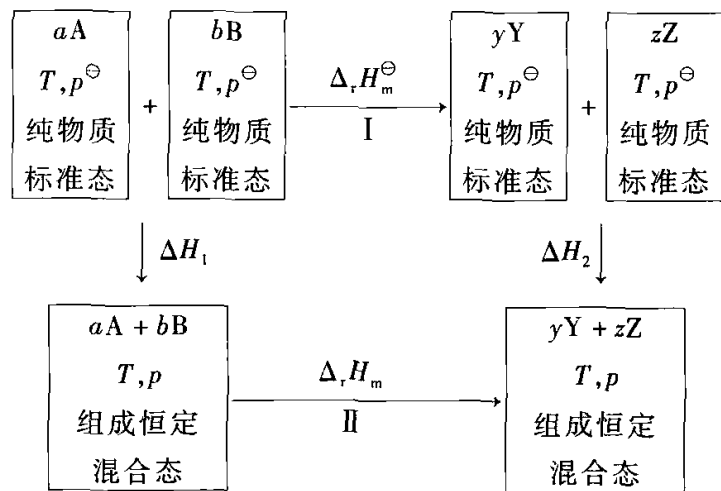
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B H_B^\ominus$$

由标准态的规定可知,各种物质的 $H_B^\ominus$ 只是温度的函数,即

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B H_B^\ominus(T) = f(T) \quad (2.7.3)$$

各反应组分均处于温度 T 的标准态下,它们均为纯态,这与我们理解一个反应系统至少应当反应物混合是有差别的。

现以反应 $aA + bB \longrightarrow yY + zZ$ 为例示意说明同样温度 T 下 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r H_m$ 的差别: $\Delta_r H_m^\ominus$ 的定义中,由于要求各个反应组分均处在标准态下,即处在各自纯态、压力为 $p^\ominus$ 的状态,因而其对应的过程如框图中 I 过程所示;而 $\Delta_r H_m$ 则对应实际反应过程如框图中 II 过程所示:



由状态函数法,有

$$\Delta_r H_m^\ominus + \Delta H_2 = \Delta_r H_m + \Delta H_1$$

即

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m + \Delta H_1 - \Delta H_2$$

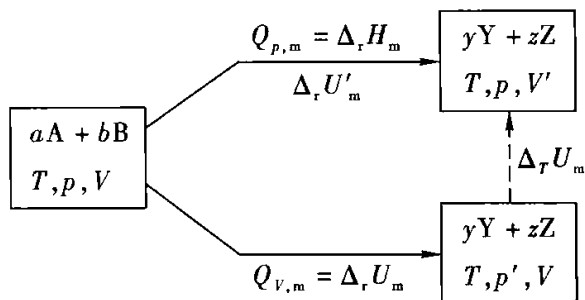
式中 $\Delta H_1, \Delta H_2$ 分别为反应物与产物恒温混合、变压过程的焓变。对理想气体反应,因 $\Delta H_1 = 0, \Delta H_2 = 0$,故 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m$;若系统不是理想气体,则要具体情况具体分析。

由此可看出,尽管 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为一个假想反应(即反应前各反应物组分单独存在,生成的产物组分也单独存在)过程的焓变,但它与相同温度 T 下的 $\Delta_r H_m$ (实际反应的焓变)有定量关系,且多数情况下 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m$ (理想气体)或 $\Delta_r H_m^\ominus \approx$

$\Delta_r H_m$ 。因而后边讨论 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的计算是有意义的。

4. $Q_{p,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 的关系

设有一恒温反应,分别在恒压且非体积功为零、恒容且非体积功为零条件下进行 1 mol 反应进度,如下图所示:



若在恒压条件下反应引起的热力学能变为 $\Delta_r U'_m$,则由状态函数法,有

$$\Delta_r U_m = \Delta_r U'_m - \Delta_r U_m$$

其中 $\Delta_r U_m$ 为如图所示的产物的恒温过程热力学能变。

又因为恒压过程的反应焓变与其热力学能变有如下关系:

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U'_m + p\Delta V$$

其中 ΔV 为恒压下进行 1 mol 反应进度时产物与反应物体积之差。将上述两式相减得

$$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = p\Delta V + \Delta_r U_m \quad (2.7.4a)$$

即

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = p\Delta V + \Delta_r U_m \quad (2.7.4b)$$

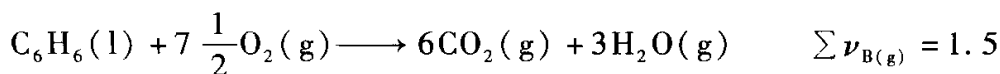
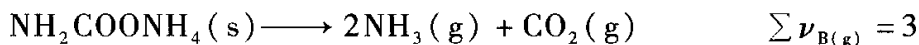
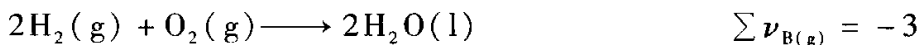
对理想气体, $\Delta_r U_m = 0$; 对液体、固体等凝聚态物质, 恒容与恒压过程末态压力变化不大时, 可忽略压力对热力学能的影响, 即有 $\Delta_r U_m = 0$, 则式 (2.7.4b) 变为

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = p\Delta V \quad (2.7.4c)$$

又因液体、固体等凝聚态物质与气体相比所引起的体积变化可忽略, 故恒压条件下进行 1 mol 反应进度的 ΔV 只考虑进行 1 mol 反应进度前后气态物质引起的体积变化。按理想气体处理时, 有 $p\Delta V = \sum \nu_{B(g)} RT$, 代入式 (2.7.4c) 有

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \sum \nu_{B(g)} RT \quad (2.7.5)$$

上式中 $\sum \nu_{B(g)}$ 仅为参与反应的气态物质计量数代数和, 如



§ 2.8 标准摩尔反应焓的计算

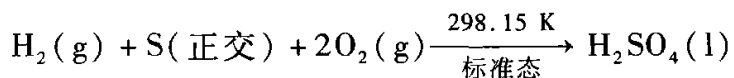
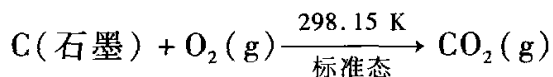
标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓是计算标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的基础热数据。通过 $\Delta_r H_m^\ominus$, 就可以计算化学反应过程的 Q_p, Q_v 及系统的 $\Delta_r H, \Delta_r U$ 等。现对这两个基础热数据分别予以介绍。

1. 标准摩尔生成焓

(1) 定义 在温度为 T 的标准态下, 由稳定相态的单质生成化学计量数 $\nu_B = 1$ 的 β 相态的化合物 $B(\beta)$, 该生成反应的焓变即为该化合物 $B(\beta)$ 在温度 T 时的标准摩尔生成焓, 以 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

上述定义中, 没有指明具体的温度, 但各种手册中能查到的通常是 298.15 K 即 25 °C 下的数据。本书附录九中收录的也是 298.15 K 下部分物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据。

在标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的定义中, 强调生成反应的单质必须是相应条件下稳定的相态。如 298.15 K, $p^\ominus$ 下碳有石墨、金刚石、无定形碳等几种相态, 其中石墨从热力学上是最稳定的, 因而在定义含碳元素化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 时以 C(石墨) 为准。同理, 因 298.15 K, $p^\ominus$ 下硫的热力学稳定态为正交硫而非单斜硫, 故定义含硫元素化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 时以 S(正交) 为准。据此, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ 在 298.15 K 的标准摩尔生成焓分别对应如下生成反应的焓变:

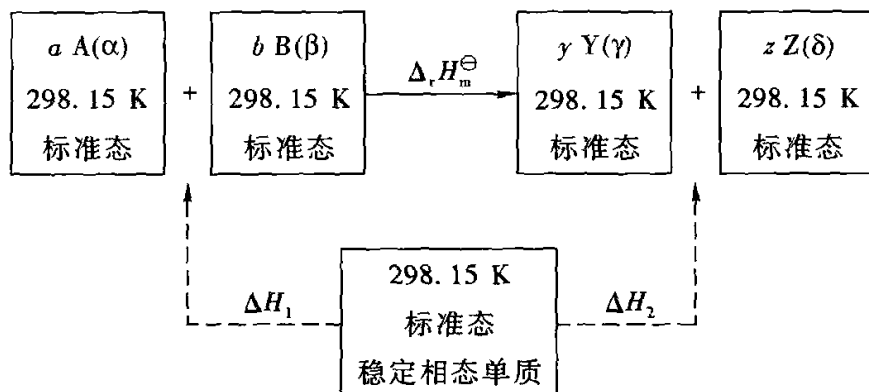


对稳定相态的单质, 其 $\Delta_f H_m^\ominus$ 应为零; 而不稳定相态单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 则不为零, 如 298.15 K 时 C(金刚石) 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 1.985 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它实际是 298.15 K, $p^\ominus$ 下 $\text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{C}(\text{金刚石})$ 的晶型转变焓。

另外, 同一种物质相态不同, $\Delta_f H_m^\ominus$ 也不同, 如 298.15 K 下 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。基于此, 以后在写化学反应计量式时, 一定要注明物质的相态, 对固态物质有不同晶型的也一定要注明, 否则无法进行焓变的计算。

(2) 由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 除了核反应外, 化学反应都有一共同的特性, 即始态反应物与末态产物含有相同种类和相同物质的量的单质。换言之, 任何反应的始态和末态, 均可由同样物质的量的相同种类的单质来生成。

现以 298.15 K 下反应 $a A(\alpha) + b B(\beta) \longrightarrow y Y(\gamma) + z Z(\delta)$ 为例予以说明(见框图):



由状态函数法,有

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

而

$$\Delta H_2 = y \Delta_f H_m^{\ominus}(Y) + z \Delta_f H_m^{\ominus}(Z)$$

——即末态各产物总的标准摩尔生成焓之和;

$$\Delta H_1 = a \Delta_f H_m^{\ominus}(A) + b \Delta_f H_m^{\ominus}(B)$$

——即始态各反应物总的标准摩尔生成焓之和;

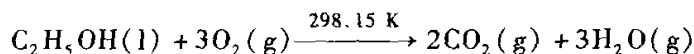
将 $\Delta H_1, \Delta H_2$ 代入前式并整理得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^{\ominus} &= [y \Delta_f H_m^{\ominus}(Y) + z \Delta_f H_m^{\ominus}(Z)] - [a \Delta_f H_m^{\ominus}(A) + b \Delta_f H_m^{\ominus}(B)] \\ &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B) \end{aligned}$$

(2.8.1)

即 298.15 K 下的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 等于同样温度下参与反应的各组分标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}(B)$ 与其计量数乘积的代数和。考虑到 ν_B 的符号,其实质是:末态各产物总的标准摩尔生成焓之和减去始态各反应物总的标准摩尔生成焓之和即为反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 。

例 2.8.1 试计算如下反应在 298.15 K 下的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$:



解:由式(2.8.1)有

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = [2\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2, g) + 3\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, g)] - [\Delta_f H_m^{\ominus}(C_2H_5OH, l) + 3\Delta_f H_m^{\ominus}(O_2, g)]$$

由附录九得

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2, g) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, g) = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(C_2H_5OH, l) = -277.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又由标准摩尔生成焓的定义知 $\Delta_f H_m^{\ominus}(O_2, g) = 0$

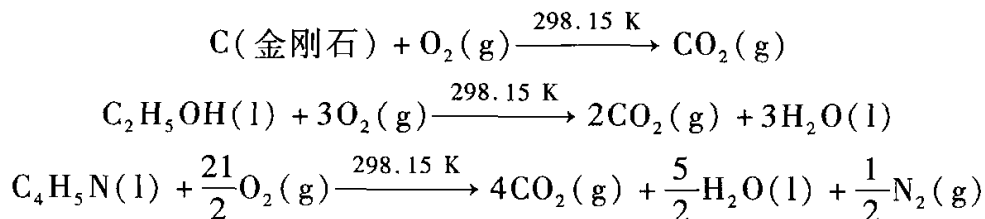
将以上数据代入前式,得

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \{ [2(-393.51) + 3(-241.82)] - [(-277.69) + 0] \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2. 标准摩尔燃烧焓

(1) 定义 在温度为 T 的标准态下, 由化学计量数 $\nu_B = -1$ 的 β 相态的物质 $B(\beta)$ 与氧进行完全氧化反应时, 该反应的焓变即为该物质在温度 T 时的标准摩尔燃烧焓, 以 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

上述定义中, “完全氧化”是指在没有催化剂作用下的自然燃烧。如物质中含 C 元素, 完全氧化后的最终产物为 $\text{CO}_2(\text{g})$, 而不是 $\text{CO}(\text{g})$; 若含 H 元素, 其完全氧化物规定为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 而非 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; 若含 S 元素, 其完全氧化物规定为 $\text{SO}_2(\text{g})$, 不是 $\text{SO}_3(\text{g})$; 若含 N 元素, 完全氧化后规定生成 $\text{N}_2(\text{g})$ 。如 298.15 K、各反应组分均处在标准态下如下反应:

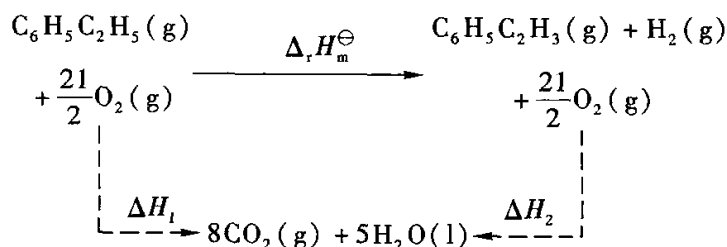


的标准摩尔反应焓分别为 298.15 K 下 C(金刚石), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{l})$ (液态吡啶) 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

由 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 的定义可知, 上述各元素完全氧化物如 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ 等的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 为零。

部分有机化合物 298.15 K 下的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 见附录十。

(2) 由 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 在化学反应中, 若令其反应物、产物分别进行完全氧化反应, 会生成种类、物质的量完全相同的完全氧化产物, 如乙苯脱氢制苯乙烯的反应, 其完全氧化物均为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 且物质的量相同, 见框图:



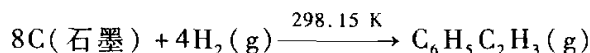
由状态函数法, 可推导获得

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta H_1 - \Delta H_2 \\ &= -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)\end{aligned}\tag{2.8.2}$$

即利用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 时, 其值等于参与反应各反应组分的标准摩尔燃烧焓与其化学计量数乘积的代数和的负值。

例 2.8.2 许多有机化合物与氧进行完全氧化反应很容易,而要由单质直接合成却难以在实验中进行。因此,有些化合物的标准摩尔生成焓是可以由标准摩尔燃烧焓推算得出的。已知 298.15 K 时苯乙烯(g)的 $\Delta_c H_m^\ominus = -4\,437 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求其同温度下 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

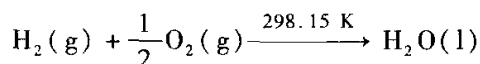
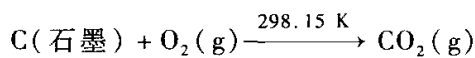
解: 298.15 K、各组分均处于标准态时, 苯乙烯(g)的生成反应为



若由 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算, 其标准摩尔反应焓为

$$\Delta_r H_m^\ominus = -[\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3, \text{g}) - 8\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨}) - 4\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})]$$

式中 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3, \text{g})$ 是已知的。又由于



故 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨})$, $\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$ 分别与 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 相等。由附录九知:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

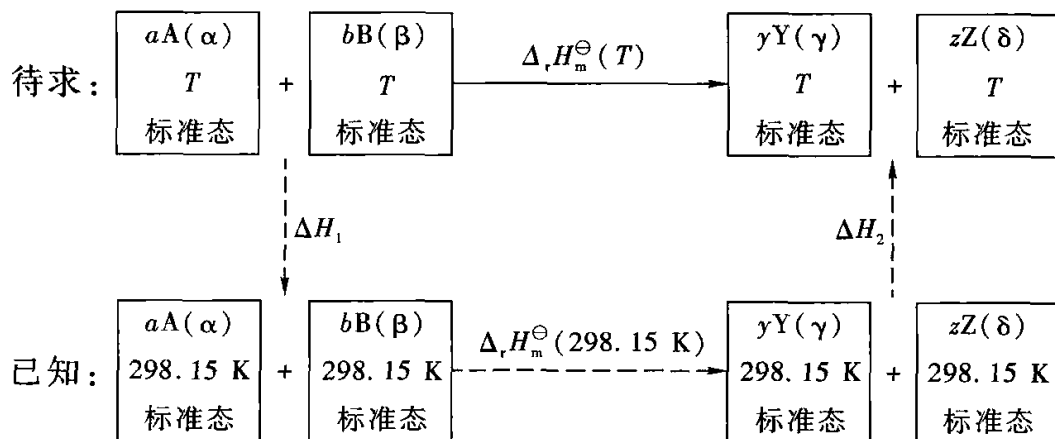
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以对苯乙烯有

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus = -[-4\,437 - 8 \times (-393.51) - 4 \times (-285.83)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 145.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3. $\Delta_r H_m^\ominus$ 随 T 的变化——基希霍夫公式

利用 298.15 K 下物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 或 $\Delta_c H_m^\ominus$ 等基础热数据可以计算反应在 298.15 K 下的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。以此为基础, 可以利用状态函数法计算反应温度 T 下的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 。设 298.15 K 至温度 T 范围内各物质不发生相变化, 则两个温度的标准态下, 反应的始末态之间可以设计如框图中虚线所示的单纯 pVT 途径:



由状态函数法, 有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \int_T^{298.15 \text{ K}} [aC_{p,m}(A, \alpha) + bC_{p,m}(B, \beta)] dT \\ \Delta H_2 &= \int_{298.15 \text{ K}}^T [\gamma C_{p,m}(Y, \gamma) + zC_{p,m}(Z, \delta)] dT\end{aligned}$$

代入上式并整理,得

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \Delta_r C_{p,m} dT \quad (2.8.3)$$

式中

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,m} &= [\gamma C_{p,m}(Y, \gamma) + zC_{p,m}(Z, \delta)] - [aC_{p,m}(A, \alpha) + bC_{p,m}(B, \beta)] \\ &= \sum \nu_B C_{p,m}(B, \beta)\end{aligned} \quad (2.8.4)$$

式(2.8.3)即为描述 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随 T 变化的基希霍夫(Kirchhoff)公式,其微分形式通过将式(2.8.3)两边对 T 求导,有

$$\frac{d\Delta_r H_m^\ominus(T)}{dT} = \Delta_r C_{p,m} \quad (2.8.5)$$

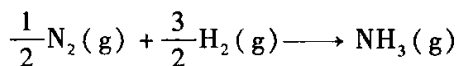
若 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 即 $\frac{d\Delta_r H_m^\ominus(T)}{dT} = 0$, 表示标准摩尔反应焓不随温度变化。

若 $\Delta_r C_{p,m} = \text{常数} \neq 0$, 则由式(2.8.3)有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,m}(T - 298.15 \text{ K})$$

若 $\Delta_r C_{p,m} = f(T)$, 只要将 $\Delta_r C_{p,m}$ 关于 T 的具体函数关系表达式代入式(2.8.3)并积分即可(见例2.8.4)。

例 2.8.3 已知如下合成氨反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



试计算常压、500 K 的始态下于恒温恒容过程中生成 1 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 Q_V 。298.15 ~ 500 K 温度范围内各物质的平均摩尔热容分别为: $\bar{C}_{p,m}(\text{N}_2, \text{g}) = 29.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) = 28.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\bar{C}_{p,m}(\text{NH}_3, \text{g}) = 40.12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解: 298.15 ~ 500 K 范围内, 始态压力为常压且随恒温恒容反应的进行还会逐步下降, 且参加反应的三种气体不会发生相变, 故可视为反应为理想气体反应。

对理想气体反应, 因混合过程焓变为零, 故有

$$\Delta_r H_m(500 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(500 \text{ K})$$

由基希霍夫公式(2.8.3)有

$$\Delta_r H_m^\ominus(500 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^{500 \text{ K}} \Delta_r \bar{C}_{p,m} dT$$

这里

$$\Delta_r \bar{C}_{p,m} = \bar{C}_{p,m}(\text{NH}_3) - \frac{1}{2}\bar{C}_{p,m}(\text{N}_2) - \frac{3}{2}\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2)$$

$$\begin{aligned}
 &= (40.12 - \frac{1}{2} \times 29.65 - \frac{3}{2} \times 28.56) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= -17.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

代入前式并计算得

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m(500 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(500 \text{ K}) \\
 &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta_r \bar{C}_{p,m}(500 - 298.15) \text{ K} \\
 &= [-46.11 - 17.55 \times (500 - 298.15) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -49.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

又由式(2.7.5)有

$$\Delta_r H_m(500 \text{ K}) = \Delta_r U_m(500 \text{ K}) + \sum \nu_{B(g)} RT$$

故

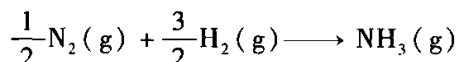
$$\begin{aligned}
 \Delta_r U_m(500 \text{ K}) &= \Delta_r H_m(500 \text{ K}) - \sum \nu_{B(g)} RT \\
 &= \left[-49.65 - \left(1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \right) \times 8.314 \times 500 \times 10^{-3} \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= (-49.65 + 4.157) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -45.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

即

$$Q_V = \Delta_r U_m(500 \text{ K}) = -45.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 2.8.4 已知 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试利用附录八中所给气体 $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $C_{p,m} = f(T)$ 关系, 导出 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = f(T)$ 的具体函数关系。

解: $\text{NH}_3(\text{g})$ 的生成反应如下:



298.15 K、标准态下上述反应的反应焓即为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$, 即

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

同理, 温度 T 时, 有

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T)$$

为利用基希霍夫公式计算 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$, 所需热容数据由附录查得 $C_{p,m} = a + bT + cT^2$ 中各有关组分特性常数如下:

物质	$\frac{a}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{b \times 10^3}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}}$	$\frac{c \times 10^6}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}}$
$\text{N}_2(\text{g})$	27.32	6.226	-0.950 2
$\text{H}_2(\text{g})$	26.88	4.347	-0.326 5
$\text{NH}_3(\text{g})$	27.43	33.00	-3.046

则

$$\begin{aligned}
 \Delta_r C_{p,m} &= C_{p,m}(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} C_{p,m}(\text{N}_2) - \frac{3}{2} C_{p,m}(\text{H}_2) \\
 &= \sum \nu_B a_B + \sum \nu_B b_B T + \sum \nu_B c_B T^2 \\
 &= [-26.55 + 23.37 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 2.081 2 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

代入基希霍夫公式(2.8.3),有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) + \int_{298.15\text{ K}}^T \Delta_r C_{p,m} dT \\ &= \left\{ -46.11 + \int_{298.15\text{ K}}^T [-26.55 + 23.37 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.0812 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] dT \right\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \left\{ -39.21 - 26.55 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 11.69 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2 - 0.6937 \times 10^{-9}(T/\text{K})^3 \right\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

4. 非恒温反应过程热的计算举例

以上介绍的均是恒温、标准态下反应过程的热。实际化学化工生产中,情况往往复杂得多,反应不在标准态下进行,且反应前后系统的温度可能有变化(非恒温反应);系统中还可能有不参与反应的惰性组分等等。但不管情况如何复杂,均可通过利用状态函数法,设计合理途径(往往包含 298.15 K、标准态下的反应),充分利用物质的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 或 $\Delta_c H_m^\ominus$ 等基础热数据使问题得以解决。

现以最常见的非恒温反应——绝热反应为例予以介绍。

(1) 如计算物质恒压燃烧所能达到的最高火焰温度时,“最高”意味着没有热损失,即绝热,此时计算依据为

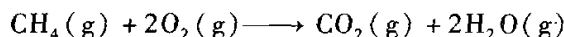
$$Q_p = \Delta H \approx 0 \quad (\text{恒压、绝热})$$

(2) 如计算某恒容燃烧爆炸反应的最高温度、最高压力时,也完全可作为绝热过程处理。因燃烧爆炸反应往往瞬间完成,不会有热损失;而要使爆炸反应产生最高的压力,反应只有在恒容容器中进行才能达到,故这类反应的计算依据为

$$Q_v = \Delta U \approx 0 \quad (\text{恒容、绝热})$$

例 2.8.5 甲烷与过量 100% 的空气混合,于始态 25 °C, 101.325 kPa 条件下燃烧,求燃烧产物能达到的最高温度。假设空气中仅有 $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, 且两者物质的量之比为 21/79, 所需热容及燃烧焓数据见附录。

解: 甲烷于空气中燃烧反应为



以 1 mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 作计算基准,过程始态各物质的量为

甲烷: 1 mol

理论需 $\text{O}_2(\text{g})$ 量: $2 \times 1 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$

过量 $\text{O}_2(\text{g})$ 量: $2 \times 1 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$

始态中 $\text{O}_2(\text{g})$ 总量: 4 mol

始态中 $\text{N}_2(\text{g})$ 量: $4 \text{ mol} \times \frac{0.79}{0.21} = 15.05 \text{ mol}$

过程末态各物质的量为

生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 量: 1 mol

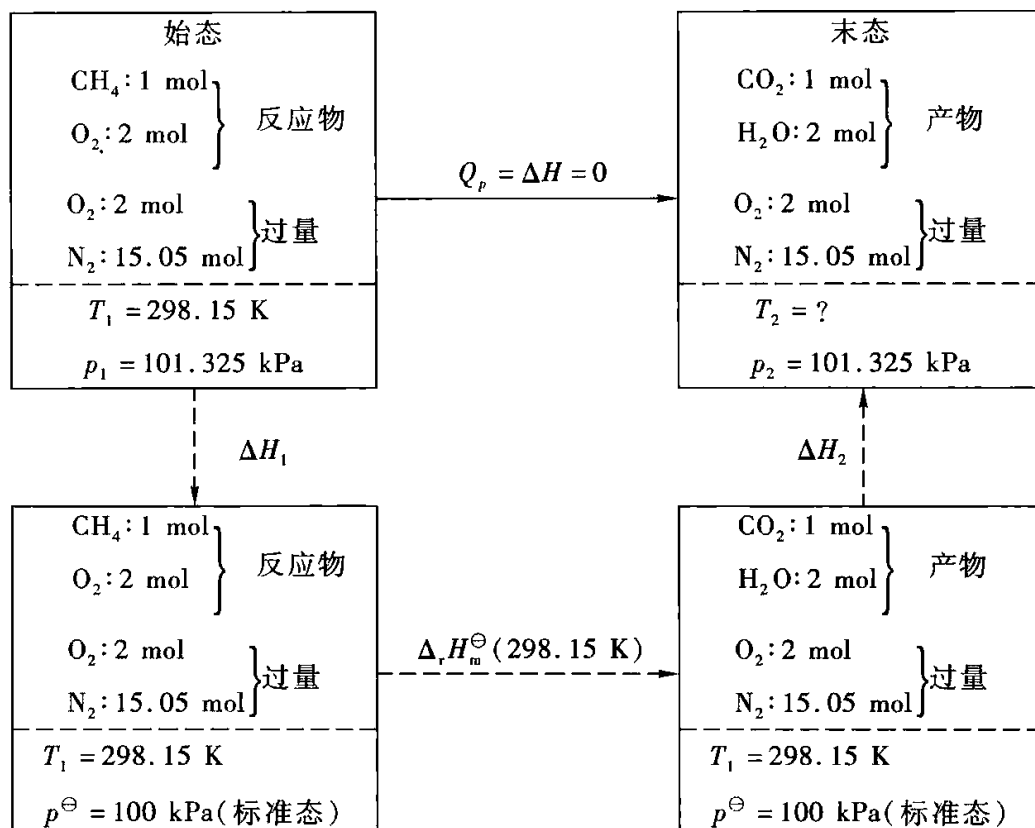
生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 量: 2 mol

过量 $\text{O}_2(\text{g})$ 量: 2 mol

$\text{N}_2(\text{g})$ 量: 15.05 mol

由于要计算恒压燃烧的最高温度, 故整个过程应为恒压、绝热过程, 即 $Q_p = \Delta H = 0$ 。

为了计算方便, 现设计如框图所示的途径:



由状态函数法, 有

$$\Delta H = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

其中 298.15 K 下的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 可由式 (2.8.1) 利用附录中的标准摩尔生成焓数据求得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= [\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] - [\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= [-393.51 + 2(-241.82) - (-74.81) - 2 \times 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -802.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

若假设系统中的气体均为理想气体, 则因恒温下理想气体混合及压力变化过程中焓不变, 故

$$\Delta H_1 = 0$$

而

$$\Delta H_2 = \int_{298.15 \text{ K}}^{T_2} [C_{p,m}(\text{CO}_2) + 2C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 2C_{p,m}(\text{O}_2) + 15.05C_{p,m}(\text{N}_2)] dT$$

各热容数据可由附录查出, 经代入、整理可得

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \left\{ \int_{298.15 \text{ K}}^{T_2} [552.576 + 177.533 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 34.0933 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] d(T/\text{K}) \right\} \text{ J} \\ &= \left\{ 552.576 [(T_2/\text{K}) - 298.15] + 88.767 \times 10^{-3} [(T_2/\text{K})^2 - 298.15^2] - 11.364 \times 10^{-6} \right. \\ &\quad \left. [(T_2/\text{K})^3 - 298.15^3] \right\} \text{ J} \end{aligned}$$

将上述 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})$, ΔH_1 , ΔH_2 代入式 $\Delta H = \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ 中并求解, 可解得末态最高温度

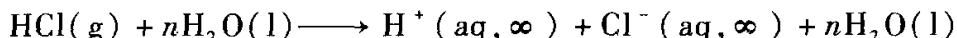
$$T_2 = 1\,497\text{ K}, \text{ 即 } t_2 = 1\,181\text{ }^\circ\text{C}$$

此计算结果说明前边假设燃烧反应生成的水为气态 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是正确的。

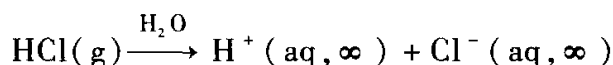
* § 2.9 离子的标准摩尔生成焓

水溶液中进行离子反应时, 也会伴有热的交换, 为了计算这种热, 还需要另外一种基础热数据——离子的标准摩尔生成焓。现以水溶液中 H^+ 和 Cl^- 为例, 对该基础热数据予以介绍。

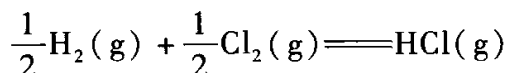
如果在 298.15 K、标准态下将 1 mol $\text{HCl}(\text{g})$ 溶于大量水中, 则形成含 $\text{H}^+(\text{aq}, \infty)$ 和 $\text{Cl}^-(\text{aq}, \infty)$ 的无限稀释溶液, 此过程为恒 T , 恒 p 条件下的溶解解离过程, 可用如下计量式表示:



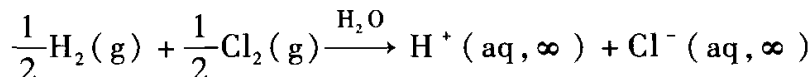
由于溶剂水的量无限大 ($n \rightarrow \infty$), 溶液无限稀, 溶剂水可仅仅看成一种介质, 它在反应前后可认为完全相同, 即对上述溶解过程的焓没有贡献。因而上式可简化为



由实验知, 298.15 K、标准态下 $\text{HCl}(\text{g})$ 的标准摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus = -74.77\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 又知同样温度下, $\text{HCl}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -92.31\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其对应的反应如下:



将上述两个化学计量式相加, 有



其焓变为 $-167.08\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这个焓变可理解为: 在 298.15 K、标准态下, 由稳定相态的单质, 生成单位物质的量的无限稀释的 H^+ 和单位物质的量的无限稀释的 Cl^- 过程的焓变, 即 $\text{H}^+(\text{aq}, \infty)$ 和 $\text{Cl}^-(\text{aq}, \infty)$ 的标准摩尔生成焓之和。

溶液中正、负离子总是同时存在的, 因而不可能获得单一离子的标准摩尔生成焓。但如果人为选定一种离子, 并令其 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为一定值, 则可以此为基准获得其他各种离子在无限稀释时 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的相对值。有了此相对值, 就可以解决有关水溶液中离子反应热的计算问题。热力学公认的标准是规定 $\text{H}^+(\text{aq}, \infty)$ 的标准摩尔生成焓为零, 即

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, \infty) = 0$$

则基于此规定, 298.15 K 下对无限稀释的 $\text{Cl}^-(\text{aq}, \infty)$, 有

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}, \infty) = -167.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

依此类推, 利用 298.15 K、标准态下 $\text{KCl}(\text{s})$ 溶于大量水的 $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus = 17.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $\text{KCl}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -436.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 数据, 采用前边类似的方法, 可求得

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{K}^+, \text{aq}, \infty) = -252.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其他离子无限稀释时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 均可类似求出。

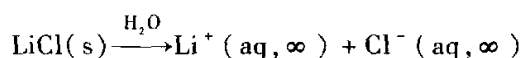
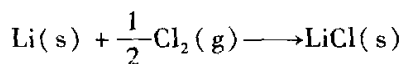
表 2.9.1 列出了部分离子 298.15 K 下的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

表 2.9.1 298.15 K 条件下离子的 $\Delta_f H_m^\ominus$

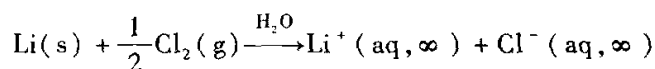
正离子	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	负离子	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
H^+	0	OH^-	-230.015
Li^+	-278.47	F^-	-335.35
Na^+	-240.34	Cl^-	-167.08
K^+	-252.14	Br^-	-121.41
Ag^+	105.79	I^-	-56.78
Ca^{2+}	-543.0	NO_3^-	-206.85
Mg^{2+}	-467.0	CO_3^{2-}	-675.23
Cu^{2+}	64.9	SO_4^{2-}	-909.34
Zn^{2+}	-153.39	ClO_4^-	-128.10
Pb^{2+}	0.92	PO_4^{3-}	-1 277.4

例 2.9.1 已知 $\text{LiCl}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -408.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 同温度下 $\text{LiCl}(\text{s})$ 溶于水形成无限稀溶液的标准摩尔溶解焓 $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(\text{LiCl}, \text{aq}, \infty, 298.15\text{K}) = -37.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求 Li^+ 在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓。

解: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{LiCl}, \text{s}, 298.15\text{K})$ 及 $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(\text{LiCl}, \text{aq}, \infty, 298.15\text{K})$ 对应的过程分别为



两式相加, 有



故

$$\begin{aligned} & \Delta_f H_m^\ominus(\text{Li}^+, \text{aq}, \infty) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}, \infty) \\ &= (-408.6 - 37.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -445.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因
故

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}, \infty) = -167.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{Li}^+, \text{aq}, \infty) &= [-445.6 - (-167.08)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -278.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

§ 2.10 可逆过程与可逆体积功

过程的进行需要有推动力。传热过程的推动力是环境与系统间的温差, 气体膨胀压缩过程的推动力是环境与系统间的压力差。本节主要讨论一类推动力无限小的理想化的过程, 即可逆过程。可逆过程在热力学里是非常重要的。

1. 可逆过程

将推动力无限小、系统内部及系统与环境之间在无限接近平衡条件下进行的过程, 称为可逆过程。

下边以一定量理想气体在气缸内恒温膨胀和恒温压缩过程为例讨论可逆过程的特点。

设 1 mol 理想气体, 置于一带有理想活塞的气缸内, 活塞为单位面积, 整个气缸置于温度为 T 的恒温热源中, 活塞上放置有两堆极细的砂粒 (每堆砂粒产生的压力与大气压力 p_0 相同)。现将理想气体在恒 T 下由始态 $(T, 3p_0, V_0)$ 膨胀至末态 $(T, p_0, 3V_0)$, 见图 2.10.1。

假设此膨胀过程沿如下 3 条途径实现:

a. 将两堆细砂一次拿掉: 即系统在反抗大气压力 p_0 下由 V_0 直接膨胀至 $3V_0$, 此时系统对环境作功

$$W_a = -p_0(3V_0 - V_0) = -2p_0V_0$$

因气缸内气体满足理想气体状态方程:

$$3p_0V_0 = RT, \text{ 即 } p_0V_0 = \frac{1}{3}RT$$

代入上式, 有

$$W_a = -\frac{2}{3}RT$$

即图 2.10.2(a) 中阴影部分面积。

b. 将两堆细砂分两次拿掉: 即如图 2.10.2(b) 所示, 系统先反抗外压 $2p_0$ 膨

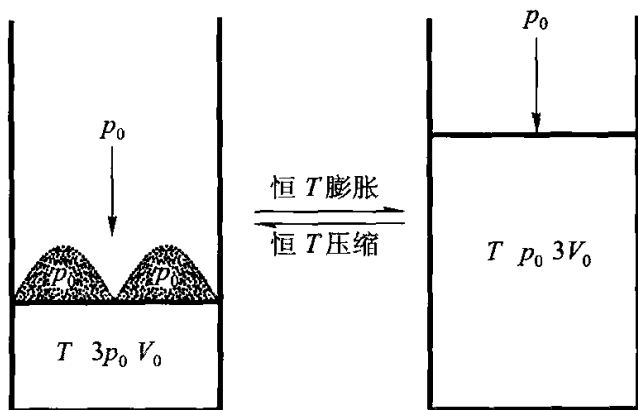


图 2.10.1 可逆过程示意图

胀至气缸内外压力相等时体积为 $1.5V_0$, 然后再反抗 p_0 压力膨胀至 $3V_0$ 。此时系统对环境作功

$$W_b = -[2p_0(1.5V_0 - V_0) + p_0(3V_0 - 1.5V_0)] = -2.5p_0V_0 = -\frac{2.5}{3}RT$$

即图 2.10.2(b) 中阴影部分面积。

c. 每次拿掉一无限小的细砂, 体积有无限小膨胀后重新达到平衡, 以此类推, 直至将细砂全部拿完, 体积膨胀至 $3V_0$ 。此过程中, 每拿掉一粒细砂, 环境压力减小无限小量 dp , 系统在反抗 $(p - dp)$ 压力下体积有无限小的膨胀 dV , 使系统达到平衡。此微小过程的功

$$\delta W_c = -(p - dp)dV = -pdV + dpdV$$

忽略二阶无穷小量 $dpdV$, 有

$$\delta W_c = -pdV$$

将所有细砂全部拿掉后, 整个膨胀过程的功为

$$W_c = -\int_{V_0}^{3V_0} pdV = -\int_{V_0}^{3V_0} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln 3$$

即图 2.10.2(c) 中阴影部分面积。

与过程 a, b 相比, 过程 c 中, 无论是系统内部, 还是系统与环境之间, 均是在无限接近平衡条件下进行的, 变化过程的任何瞬间均无限接近平衡, 因而过程可认为是可逆过程, 而过程 a, b 则是不可逆过程。

比较过程的功, 有 $|W_a| < |W_b| < |W_c|$, 即恒温膨胀中可逆功最大, 或说恒温可逆膨胀时, 系统对环境作最大功。

为了理解“可逆”两字的含义, 现将系统由末态再压缩回去至始态, 途径如下:

a'. 将两堆细砂一次加上, 使系统在反抗 $3p_0$ 外压下体积由 $3V_0$ 变至 V_0 , 则

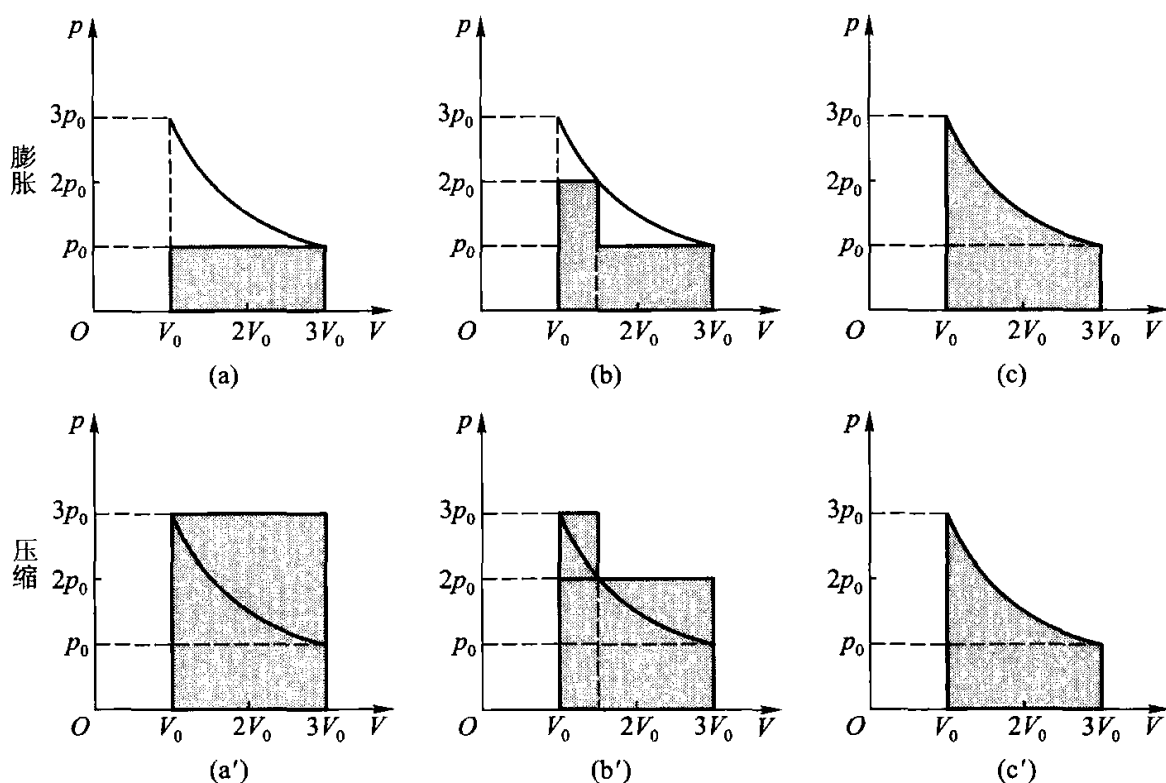


图 2.10.2 可逆与不可逆体积功

环境对系统做功

$$W_{a'} = -3p_0(V_0 - 3V_0) = 6p_0V_0 = 2RT$$

即图 2.10.2(a') 中阴影部分面积。

b'. 分两次将两堆细砂加上,即加上一堆细砂后,系统在外压 $2p_0$ 下其体积由 $3V_0$ 减小至 $1.5V_0$,然后加上另一堆细砂,系统在外压 $3p_0$ 下被压缩,体积由 $1.5V_0$ 变为 V_0 ,此时环境对系统做功

$$W_{b'} = -2p_0(1.5V_0 - 3V_0) - 3p_0(V_0 - 1.5V_0) = 4.5p_0V_0 = 1.5RT$$

即图 2.10.2(b') 中阴影部分面积。

c'. 将细砂一粒粒加到活塞上直至加完,系统体积逐渐变至 V_0 ,此过程中环境对系统做功

$$W_{c'} = - \int_{3V_0}^{V_0} p dV = RT \ln 3$$

即图 2.10.2(c') 中阴影部分面积。与过程 c 类似,该压缩过程也可视为可逆过程。

比较三个被压缩过程功的大小,有 $W_{a'} > W_{b'} > W_{c'}$,说明在恒温可逆压缩过程中,环境对系统作最小功。

现将上述各途径的膨胀与压缩过程的功相加,即得各途径进行一循环后的

总功,有:

$$a + a' \text{ 途径的总功: } W = \frac{4}{3}RT$$

$$b + b' \text{ 途径的总功: } W = \frac{2}{3}RT$$

$$c + c' \text{ 途径的总功: } W = 0$$

可见,只有可逆循环过程的 $W = 0$,又因循环过程的 $\Delta U = 0$,由热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 可知,可逆循环过程的 $Q = 0$,这表明系统经可逆膨胀及沿原途径的可逆压缩这一循环过程后,总的结果是:系统与环境既没有得功,也没有失功;既没有吸热,也没有放热。系统与环境完全复原,没有留下任何“能量痕迹”,这正是“可逆”二字含义所在。而不可逆过程 $a + a'$ 及 $b + b'$,经循环过程后,系统复原,环境的功转化为等量的热,留下了“痕迹”,所不同的是 $a + a'$ 的功损失更大,即不可逆程度更大。

以上着重从能量角度解释了“可逆”的含义,是比较容易理解的。下面换一个角度,将着眼点放在过程的每一个瞬间来对可逆与不可逆过程予以分析。

过程发生前,状态是处于平衡的,即平衡态,可用 p, V, T 等状态函数来描述。一旦状态变化了,平衡马上被破坏,此时,系统内部的性质一般是不均匀的,且在不断变化,系统不具有一个确定的、能加以描述的状态,这种情况直至重新达到平衡为止。换言之,所谓不可逆过程,其实质就是由一个平衡态(始态)出发,经历一系列无法描述的非平衡的瞬间“状态”而最终达到另一平衡状态(末态)的过程。

而可逆过程中,因系统状态对平衡的偏离始终是无限小,可认为任何瞬间系统内部的性质各处是均匀的,即任何瞬间都处于平衡,所以,可逆过程实质可看成:从平衡的始态出发,经历一系列平衡状态,沿固定路径(如恒温可逆膨胀时 $p - V$ 图上的等温线)到达平衡末态的过程。

有了以上的分析后,若令过程逆向进行,逆向可逆过程(如上述的压缩过程)一定经历原可逆过程(即可逆膨胀)所经历的所有平衡状态点而沿原路径回到始态,充分体现了过程“可逆”的含义。而逆向不可逆过程中,因不存在明确的中间状态,可逆过程所体现的含义在这里根本无从谈起。

需要指明的是,可逆过程是从实际过程趋近极限而抽象出来的理想化过程,它在客观世界中是不存在的。因为过程要想在无限接近平衡条件下进行,过程的推动力应无限小,过程进行应无限缓慢,而实际过程往往都是在有限时间内以一定速度进行的,故实际存在的过程严格意义上讲均是不可逆过程。但这不影响以后将一些过程按可逆过程处理,如恒定 T 及其平衡压力下的相变、平衡态下的化学反应等,因经典热力学没有考虑时间因素,这点特予以说明。

2. 可逆体积功的计算

由前边可逆过程的定义及其分析可知,在可逆过程中, $p_{\text{amb}} = p$, 在计算体积功时就可以用系统压力 p 代替环境压力 p_{amb} , 则可逆体积功

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.10.1)$$

应用此式计算气体的可逆体积功时,只要将相应气体的状态方程 $p = f(T, V)$ 代入上式并积分即可。

现针对理想气体的恒温可逆及绝热可逆情况予以讨论。

(1) 理想气体的恒温可逆体积功 $W_{T,r}$ 对物质的量为 n 的理想气体在温度 T 下由始态 (p_1, V_1, T) 恒温可逆变化到末态 (p_2, V_2, T) 时过程的体积功为

$$W_{T,r} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

积分上式得

$$W_{T,r} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.10.2)$$

(2) 理想气体绝热可逆体积功 $W_{a,r}$

① 理想气体绝热可逆过程方程式 对绝热、非体积功为零的过程,由热力学第一定律表达式(2.2.1b)有

$$dU = \delta W$$

当理想气体进行可逆变化时,因 $dU = nC_{V,m} dT$, 体积功 $\delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$, 故有

$$nC_{V,m} dT = -\frac{nRT}{V} dV, \text{ 即 } \frac{C_{V,m}}{T} dT = -\frac{R}{V} dV$$

当理想气体由始态 (p_1, V_1, T_1) 绝热可逆变化到末态 (p_2, V_2, T_2) 时,积分上式得

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V,m}}{T} dT = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV$$

对理想气体,若其 $C_{V,m}$ 为常数,则有

$$C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

即

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}}$$

将 $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{p_2}{p_1}$ 代入上式,并利用理想气体摩尔热容间的关系 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$,

可得

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_{p,m}}$$

$$\text{以上两式即} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_{p,m}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}} \quad (2.10.3a)$$

此式即为理想气体绝热可逆过程方程式。之所以称为过程方程式,是因为该方程描述了理想气体绝热可逆过程始末态状态变量 p, V, T 间的关系。

将上述绝热可逆过程方程式进行整理还会得到其他形式,如:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{或} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (2.10.3b)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \text{或} \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数} \quad (2.10.3c)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} \quad \text{或} \quad pV^{\gamma} = \text{常数} \quad (2.10.3d)$$

式中 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$ 称为理想气体热容比。以上三式也称为理想气体绝热可逆过程方程式。

② 理想气体绝热可逆体积功 $W_{a,r}$ 理想气体绝热可逆体积功可由可逆功计算通式(2.10.1)结合过程方程式(2.10.3d)求得:将理想气体绝热可逆过程方程式 $p = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{\gamma}$ 代入式(2.10.1)并积分,有

$$\begin{aligned} W_{a,r} &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= - p_1 V_1^{\gamma} \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^{\gamma}} dV \\ &= \frac{p_1 V_1^{\gamma}}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \end{aligned} \quad (2.10.4)$$

此式在以后的相关课程中常常出现、用到,但利用该式计算 $W_{a,r}$ 比较繁琐。简便的方法如下:因绝热过程 $W_{a,r} = \Delta U$,故可通过计算过程的 ΔU 计算 $W_{a,r}$,即有

$$W_{a,r} = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad (2.10.5)$$

例 2.10.1 某双原子理想气体 4 mol,从始态 $p_1 = 50 \text{ kPa}$, $V_1 = 160 \text{ dm}^3$ 经绝热可逆压缩到末态压力 $p_2 = 200 \text{ kPa}$ 。求末态温度 T_2 及过程的 $W, \Delta U$ 及 ΔH 。

解:方法一:先求出始态温度

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left(\frac{50 \times 10^3 \times 160 \times 10^{-3}}{4 \times 8.314} \right) \text{K} = 240.56 \text{ K}$$

对双原子理想气体,其 $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ 。再利用式(2.10.3a)求出末态温度

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_{p,m}} = \left[240.56 \times \left(\frac{200}{50} \right)^{2/7} \right] \text{ K} = 357.47 \text{ K}$$

因理想气体热力学能和焓仅仅是温度的函数,故

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= [4 \times 2.5 \times 8.314 \times (357.47 - 240.56)] \text{ J} \\ &= 9\,720 \text{ J} \\ \Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= [4 \times 3.5 \times 8.314 \times (357.47 - 240.56)] \text{ J} \\ &= 13\,608 \text{ J} \end{aligned}$$

又因过程绝热 $Q=0$, 故 $W = \Delta U = 9\,720 \text{ J}$

方法二: 已知热容比 $\gamma = \left(\frac{7}{2} \right) / \left(\frac{5}{2} \right) = 1.4$, 由式(2.10.3d)求得末态体积为

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma} = 160 \times \left(\frac{50}{200} \right)^{1/1.4} \text{ dm}^3 = 59.44 \text{ dm}^3$$

由式(2.10.5)得过程的体积功

$$\begin{aligned} W_{a,r} &= \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= \left[\frac{50 \times 160^{1.4}}{1.4 - 1} \left(\frac{1}{59.44^{1.4-1}} - \frac{1}{160^{1.4-1}} \right) \right] \text{ J} \\ &= 9\,720 \text{ J} \end{aligned}$$

对绝热过程 $Q=0$, 则

$$\Delta U = W = 9\,720 \text{ J}$$

又因

$$\Delta H = \frac{\Delta U}{C_{V,m}} \cdot C_{p,m} = \Delta U \cdot \gamma = 9\,720 \times 1.4 \text{ J} = 13\,608 \text{ J}$$

§ 2.11 节流膨胀与焦耳-汤姆逊实验

在前面的焦耳实验中曾提到, 实验设计不够精确, 如用它来研究真实气体的膨胀, 因水浴(环境)热容很大, 会使实验因温度测量困难而影响得出正确的结论。针对这种问题, 焦耳和汤姆逊(Thomson)于1825年设计了另一实验, 即焦耳-汤姆逊实验, 并以此对真实气体进行了研究, 得出 U, H 不仅仅是 T 的函数, 还与 p 或 V 有关。

1. 焦耳-汤姆逊实验

如图 2.11.1 所示, 在一绝热圆筒中有两个绝热活塞, 其中间置有一刚性多孔塞。实验前, 作为研究对象的气体(T_1, p_1, V_1)全在多孔塞左侧[图(a)], 在维

持左、右两侧压力分别保持 p_1, p_2 ($p_1 > p_2$) 不变的前提下, 将左侧气体通过多孔塞逐渐压入其右侧[图(b)], 直至气体全部通过多孔塞[图(c)]。现考察此过程系统温度的变化情况。

这种在绝热条件下, 气体的始末态压力分别保持恒定不变情况下的膨胀过程, 称为**节流膨胀**。

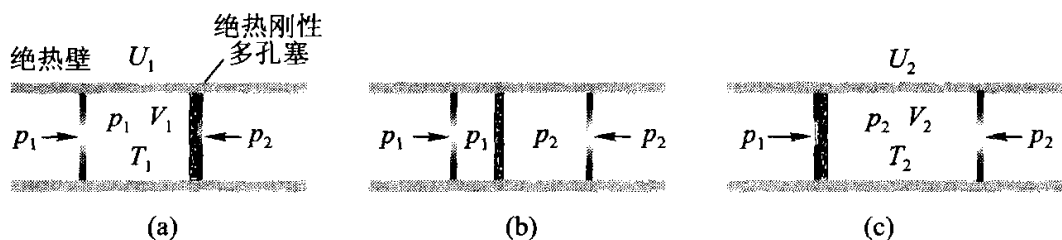


图 2.11.1 焦耳 - 汤姆逊实验示意图

实际工业生产中, 当稳定流动的气体在流动时突然受阻而使压力下降的情况, 即可认为是节流膨胀。

上述焦耳 - 汤姆逊实验结果发现: 当始态为室温、常压时, 多数气体经节流膨胀后温度下降, 产生**致冷效应**; 而氢、氦等少数气体经节流膨胀后温度却升高, 产生**致热效应**。实验还发现, 各种气体在压力足够低时, 经节流膨胀后温度基本不变。

2. 节流膨胀的热力学特征

现用热力学第一定律对上述节流膨胀过程进行分析。

节流膨胀过程因绝热, 有

$$Q = 0$$

过程的功由两部分组成: 因左侧活塞运动至多孔塞处的过程中, 环境对系统作功 $W_1 = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1$; 同时, 右侧活塞由多孔塞处移动至末态位置时, 系统对环境也作了功 $W_2 = -p_2(V_2 - 0) = -p_2 V_2$, 故整个节流膨胀过程的功为

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

将 Q, W 表达式代入热力学第一定律表达式, 有

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

整理得

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

即

$$H_2 = H_1$$

由上式可知, 节流膨胀为恒焓过程。

考虑到焦耳 - 汤姆逊实验结果, 足够低压的气体(可看作理想气体)经节流

膨胀(恒焓过程)后温度基本不变,这一结果再次反映出理想气体的焓仅仅是 T 的函数,即 $H=f(T)$;而对真实气体,节流膨胀(恒焓过程)后,实验发现温度变化了,这从实验上证明了对真实气体 $H=f(T,p)$,即焓是 T,p 的函数。真实气体经节流膨胀后产生致冷(T 降低)或致热效应(T 升高)是 $H=f(T,p)$ 这一关系的必然结果。

为了描述气体节流膨胀致冷或致热能力的大小,引入如下的焦耳-汤姆逊系数又称节流膨胀系数:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (2.11.1)$$

显然,理想气体的 $\mu_{J-T} = 0$;对真实气体,若节流膨胀后产生致冷效应,其 $\mu_{J-T} > 0$ (因 $dp < 0, dT < 0$, 同号),若节流膨胀后产生致热效应,其 $\mu_{J-T} < 0$ (因 $dp < 0, dT > 0$, 异号)。 $|\mu_{J-T}|$ 越大,表明其致冷或致热效应能力越强。

表 2.11.1 列出几种气体在 0°C , 100 kPa 下的 μ_{J-T} 值。

表 2.11.1 几种气体在 0°C , 100 kPa 下的 μ_{J-T} 值

气体	He	Ar	N ₂	CO	CO ₂	空气
$10^6 \mu_{J-T} / (\text{K} \cdot \text{Pa}^{-1})$	-0.62	4.31	2.67	2.95	12.90	2.75

* 3. μ_{J-T} 正负号的热力学分析

对 1 mol 某气体,

$$H_m = f(T, p)$$

对其取全微分,得

$$\begin{aligned} dH_m &= \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T dp \\ &= C_{p,m} dT + \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned}$$

因节流膨胀过程 $dH_m = 0$, 对上式整理得

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T}{C_{p,m}}$$

又 $H_m = U_m + pV_m$, 代入, 得

$$\mu_{J-T} = - \frac{\left(\frac{\partial U_m}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial (pV_m)}{\partial p} \right]_T}{C_{p,m}} \quad (2.11.2)$$

上式右边 $C_{p,m}$ 总为正值, 故 μ_{J-T} 的正负完全由分子项决定。

对理想气体,热力学能 U 仅仅是 T 的函数,则 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial p}\right)_T = 0$; 又 $pV_m = RT$, 则

$$\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p}\right]_T = 0, \text{ 故 } \mu_{J-T} = 0, \text{ 与前边分析一致。}$$

对真实气体,在一般温度、压力下,因气体分子间表现为引力,在恒温下减压(增大体积)时,要克服分子间的引力作用,故其摩尔热力学能要增大,即 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial p}\right)_T < 0$, 至于

$$\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p}\right]_T, \text{ 可由各种气体的 } pV_m - p \text{ 等温线}$$

得出。如图 2.11.2, 对 0°C 的 H_2 , $\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p}\right]_T$

> 0 , 代入式(2.11.2)可得 $\mu_{J-T} < 0$, 即 0°C 的 H_2 经节流膨胀后温度升高,产生致热效应。

而对 0°C 的 CH_4 气体,随着 p 的增加, $\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p}\right]_T$ 由较大的负值逐渐增大,经过零值后变为正值,相应地,式(2.11.2)的分子项(两项之和)也会随着 p 增大由负值经零后变为正值,因而 μ_{J-T} 会随 p 的增加而由大于零(致冷)到等于零,再到小于零(致热)。

真实气体的 $pV_m - p$ 恒温线随 T 的变化趋势一般如图 2.11.3 所示,所以各气体在不同温度时 $\mu_{J-T} = 0$ 所对应的压力也有所不同,且节流膨胀始态温度升高到一定程度以上总会出现任何压力下节流膨胀只产生致热效应($\mu_{J-T} < 0$)的现象。

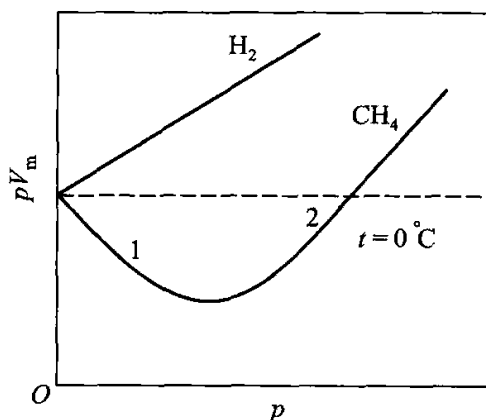


图 2.11.2 $pV_m - p$ 等温线

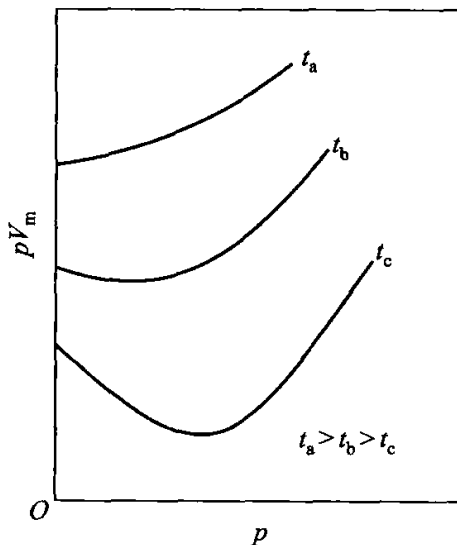


图 2.11.3 $pV_m - p$ 等温线随温度的变化

由以上分析知,不同真实气体,在不同 T, p 下,其 μ_{J-T} 不同;同一真实气体在不同 T, p 下其 μ_{J-T} 也不同,故为使真实气体经节流膨胀后达到致冷的目的,应根据各真实气体的性质选择合适的温度、压力条件。

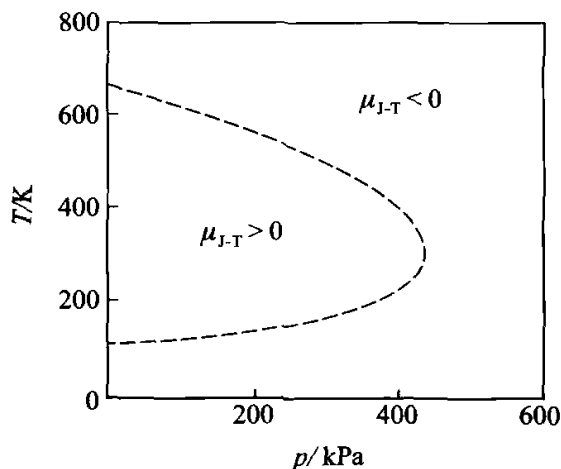


图 2.11.4 空气的转换曲线

把真实气体 $\mu_{J-T} = 0$ 时对应的温度、压力分别称为该气体的转换温度及转换压力,若将各转换温度及其对应的转换压力代表的点在 $T-p$ 图上标出并连线,将得到一条 $\mu_{J-T} = 0$ 的曲线,称为转换曲线。图 2.11.4 给出了空气的致冷区 ($\mu_{J-T} > 0$)、致热区 ($\mu_{J-T} < 0$) 及其分界线——即转换曲线。

* § 2.12 稳流过程热力学第一定律及其应用

许多化工生产是连续进行的,物质连续流入设备,也从设备连续流出,在流动过程中物质的性质连续变化。以图 2.12.1 中的一段流程为例,选取与物质流动方向垂直的两截面 1 和 2,研究物质于始态条件下进入截面 1,改变性质后在末态条件下由截面 2 流出。

以截面 1 和 2 间截取的那段管道及设备的边界为界,把其中的物质作为系统,与系统直接联系的其他客观世界作环境,则环境应包括截面 1 以前的物质、截面 2 以后的物质、与系统换热的热介质、与系统交换功的外力等。显然,这类系统应当是热力学中的敞开系统,它与环境之间不仅有热、功等能量交换,而且有物质交换。

1. 稳流过程

在上述物质流动的系统中,在流动方向的不同截面上系统的状态可以不同。

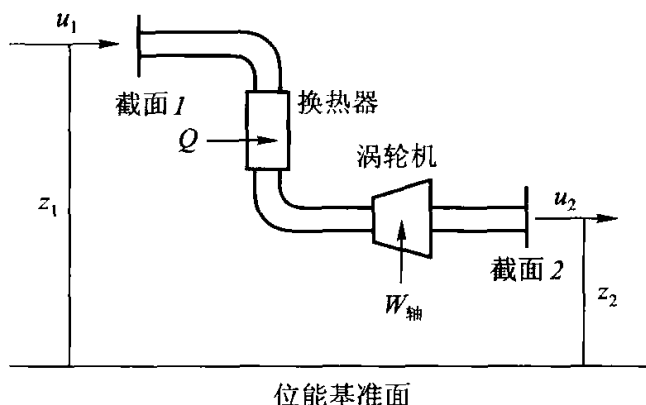
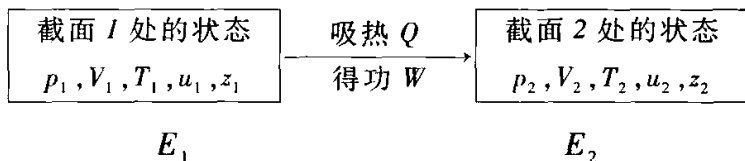


图 2.12.1 稳流过程示意图

当达到稳定状况时,各截面上物质的性质应有完全确定的值,它们不再随时间而改变。满足上述条件的流动过程称为**稳流过程**。系统处于稳流过程时不会有物质或能量的积累或亏损。

2. 稳流过程热力学第一定律的数学式

现假设质量为 m 的物质,其在截面 1 处的状态可用 p_1, V_1, T_1, u_1, z_1 来表示,在截面 2 处的状态可用 p_2, V_2, T_2, u_2, z_2 表示。这里 u, z 分别代表系统的流速、位高。若系统由截面 1 处的状态变化到截面 2 处的状态这一过程中,系统从环境吸收的总热量为 Q ,得到的总功为 W ,



则由能量守恒原理,有

$$E_2 = E_1 + Q + W$$

即

$$\Delta E = Q + W \quad (2.12.1)$$

这里 E 为系统状态的总能量(含整体动能、整体势能和热力学能)。

(1) 系统状态总能量的增量 ΔE 系统中质量为 m 的物质在截面 1, 2 处的总的状态能量变化应当由三部分所组成:

物质性质由 p_1, V_1, T_1 变化为 p_2, V_2, T_2 引起的热力学能变化:

$$U_2 - U_1$$

物质因流速从 u_1 变化为 u_2 时整体动能的变化:

$$\frac{1}{2}mu_2^2 - \frac{1}{2}mu_1^2 = \frac{1}{2}m(u_2^2 - u_1^2)$$

物质因位高从 z_1 变化为 z_2 时整体势能的变化:

$$mgz_2 - mgz_1 = mg(z_2 - z_1)$$

所以,质量为 m 的物质总能量增量为

$$\Delta E = (U_2 - U_1) + \frac{1}{2}m(u_2^2 - u_1^2) + mg(z_2 - z_1) \quad (2.12.2)$$

式中流速 u 可用下式进行计算:

$$u = \frac{\text{某截面处物质的体积流量}}{\text{该截面处的流道截面积}}$$

SI 单位制中,体积流量的单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,截面积的单位为 m^2 ,故流速的单位为 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(2) 系统与环境交换的功 当系统中不发生电化学反应的情况下,流动过程中系统与环境交换的总功一般包括轴功及流动功。

轴功是系统通过图 2.12.1 中的涡轮机,或者如泵、压缩机等的轴与环境交换的机械功,以 $W_{\text{轴}}$ 表示。

流动功是质量为 m 的物质受截面 1 以外的物质(环境)推送进入系统的功与系统推动截面 2 以外的物料(环境)流出系统的功之和,它本质上仍是机械功,可以用力与力作用下位移的乘积结合热力学中功正负号的规定进行计算。以截面 1 处的流动功为例,该处系统以外的物料(环境)推动质量为 m 的物质由截面外进入系统,系统得到功,故功为正值。截面 1 的面积为 $A_{s,1}$,截面内外压差无限小,故推动物料进入截面 1 的外力为 $p_1 A_{s,1}$ 。质量为 m 的物质的体积为 V_1 ,在外力推动下进入截面 1 时的位移为 $V_1/A_{s,1}$,故该截面处推动质量为 m 的物料进入系统的流动功为

$$p_1 A_{s,1} \times \frac{V_1}{A_{s,1}} = p_1 V_1$$

同理,截面 2 处物料流出的流动功为

$$-p_2 V_2$$

故流动功的总值为

$$p_1 V_1 - p_2 V_2$$

因此,在截面 1,2 间质量为 m 的物质与环境交换的总功为

$$W = W_{\text{轴}} + (p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (2.12.3)$$

(3) 稳流过程热力学第一定律数学表达式 将以上 $\Delta E, W$ 的表达式 (2.12.2) 及式 (2.12.3) 代入式 (2.12.1), 有

$$(U_2 - U_1) + \frac{1}{2}m(u_2^2 - u_1^2) + mg(z_2 - z_1) = Q + W_{\text{轴}} + (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

经整理,得

$$\Delta H + \frac{1}{2}m\Delta u^2 + mg\Delta z = Q + W_{\text{轴}} \quad (2.12.4)$$

此式即为稳流过程热力学第一定律数学表达式。

3. 热力学第一定律对稳流过程应用举例

(1) 图 2.12.2 是一催化反应器, 反应气体于 T_1, p_1 状态下由截面 1 进入, 发生一放热反应后于 p_2 压力下从反应器的截面 2 流出。若要求出口温度为 T_2 , 相应需载热体在反应管外流过, 导出一部分反应热。设质量为 m 的反应物料需交换的热为 Q , 由式(2.12.4)可知

$$\Delta H + \frac{1}{2}m\Delta u^2 + mg\Delta z = Q + W_{\text{轴}}$$

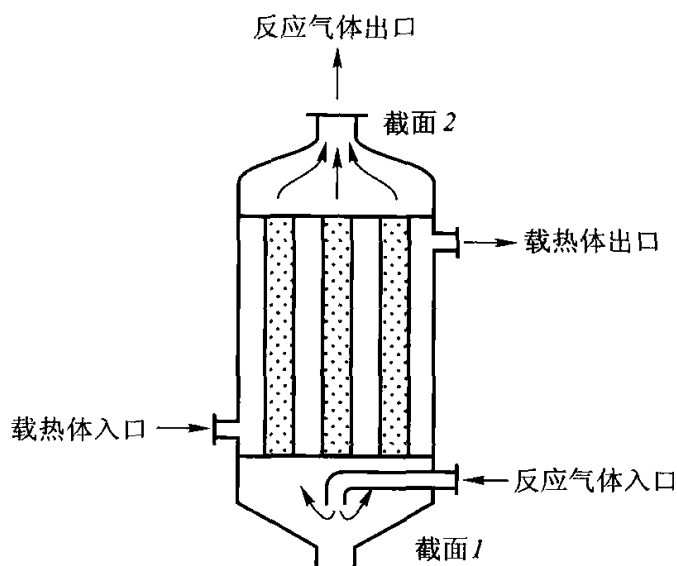


图 2.12.2 催化反应器示意图

因 $W_{\text{轴}} = 0$, u_2 与 u_1 的差别一般不很大, 即 $\Delta u^2 = 0$, 则在反应器不特别高, $mg\Delta z$ 相对 ΔH 可以忽略的情况下, 得

$$\Delta H = Q$$

由推导过程可知, 在稳流过程中系统的焓变 ΔH 与过程热 Q 相等已不再需要恒压的条件, 只要求轴功为零以及物料的整体动能、整体势能变化可以忽略不计即可。由于 ΔH 是系统在 T_2, p_2 与 T_1, p_1 状态下的状态函数变化, 故可用封闭系统中介绍的有关方法进行计算。

(2) 稳流过程绝热轴功的计算 作为封闭系统, 绝热过程的功与系统的 ΔU 相等。在稳流情况下, 若 $Q = 0$ 以及 $m\Delta u^2, mg\Delta z$ 可以忽略时, 由式(2.12.4)可得

$$\Delta H = W_{\text{轴}}$$

使稳流绝热功计算式与封闭系统产生差别的原因,是由于稳流情况下物质进、出系统还存在着流动功之故。

回顾图 2.11.1 所示的节流膨胀过程,其中的 $W_{\text{轴}}$, Q , 位高差 Δz 及流速平方差 Δu^2 均为 0, 由式(2.12.4)可知 $\Delta H = 0$ 。因此,节流膨胀过程可认为是稳流过程的一个特例。

本章小结

热力学第一定律即能量转化与守恒定律,利用它可解决过程的能量衡算问题。

在本章中,热力学能 U 、焓 H 、热 Q 、功 W 等物理量被引入,其中 U 和 H 为状态函数, Q 和 W 为途径函数,它们均具有能量单位。

为了计算过程的热 Q 、热力学能变 ΔU 及焓变 ΔH 等,本章重点介绍了三类基础热数据,即物质的摩尔定容热容及摩尔定压热容 $C_{V,m}$ 及 $C_{p,m}$ 、摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m$ 、物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 及标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}$, 它们分别是单纯 pVT 变化、相变化及化学变化过程热力学计算的基础。

在热力学计算过程中,常常用到状态函数法,即“系统状态函数的增量仅仅与始态、末态有关,而与变化的具体途径无关”。利用这一方法,可通过设计途径(原则是每一步对应的状态函数变都已知或能直接计算出来,然后相加),解决待求过程相应状态函数变的计算问题。状态函数法在热力学中是极为重要的。

可逆过程是本章中引出的一个重要模型。在可逆变化过程中,系统内部及系统与环境间在任何瞬间均无限接近平衡(例如,膨胀过程中系统内外压差为无限小,传热过程中系统内外温差为无限小),当系统沿可逆途径逆转复原时,系统及环境均能完全复原,不留任何“痕迹”。可逆过程在热力学中是极为重要的过程,如下一章中熵函数 S 就是通过可逆过程定义的。

习 题

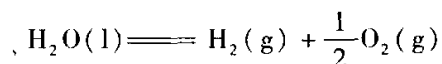
2.1 1 mol 理想气体在恒定压力下温度升高 1 °C, 求过程中系统与环境交换的功。

答: -8.314 J

2.2 1 mol 水蒸气(H_2O, g) 在 100 °C, 101.325 kPa 下全部凝结成液态水, 求过程的功。假设:相对于水蒸气的体积, 液态水的体积可以忽略不计。

答: 3.102 kJ

2.3 25 °C 时在恒定压力下电解 1 mol 水 ($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$), 求过程的体积功。



答: -3.718 kJ

2.4 系统由相同的始态经过不同的途径达到相同的末态。若途径 a 的 $Q_a = 2.078 \text{ kJ}$, $W_a = -4.157 \text{ kJ}$, 而途径 b 的 $Q_b = -0.692 \text{ kJ}$ 。求 W_b 。

答: -1.387 kJ

2.5 始态为 25 °C, 200 kPa 的 5 mol 某理想气体, 经 a, b 两不同途径到达相同的末态。途经 a 先经绝热膨胀到 -28.57 °C, 100 kPa, 步骤的功 $W_a = -5.57 \text{ kJ}$; 再恒容加热到压力 200 kPa 的末态, 步骤的热 $Q_a = 25.42 \text{ kJ}$ 。途径 b 为恒压加热过程。求途径 b 的 W_b 及 Q_b 。

答: $W_b = -7.940 \text{ kJ}$; $Q_b = 27.79 \text{ kJ}$

2.6 4 mol 的某理想气体, 温度升高 20 °C, 求 $\Delta H - \Delta U$ 的值。

答: 665.1 J

2.7 已知水在 25 °C 的密度 $\rho = 997.04 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 求 1 mol 水 ($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$) 在 25 °C 下:

(1) 压力从 100 kPa 增加至 200 kPa 时的 ΔH 。

(2) 压力从 100 kPa 增加至 1 MPa 时的 ΔH 。

假设水的密度不随压力改变, 在此压力范围内水的摩尔热力学能近似认为与压力无关。

答: (1) 1.8 J; (2) 16.2 J

2.8 某理想气体 $C_{V,m} = 1.5 R$, 今有 5 mol 该气体恒容升温 50 °C。求过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。

答: $W = 0$; $Q = \Delta U = 3.118 \text{ kJ}$; $\Delta H = 5.196 \text{ kJ}$

2.9 某理想气体 $C_{V,m} = 2.5 R$ 。今有 5 mol 该气体恒压降温 50 °C。求过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。

答: $W = 2.079 \text{ kJ}$; $Q = \Delta H = -7.275 \text{ kJ}$; $\Delta U = -5.196 \text{ kJ}$

2.10 2 mol 某理想气体的 $C_{p,m} = 3.5 R$ 。由始态 100 kPa, 50 dm³, 先恒容加热使压力升高到 200 kPa, 再恒压冷却使体积缩小至 25 dm³。求整个过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。

答: $W = 5.00 \text{ kJ}$; $Q = -5.00 \text{ kJ}$; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$

2.11 1 mol 某理想气体于 27 °C, 101.325 kPa 的始态下, 先受某恒定外压恒温压缩至平衡态, 再恒容升温至 97.0 °C, 250.00 kPa。求过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。已知气体的 $C_{V,m} = 20.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

答: $W = 2.497 \text{ kJ}$; $Q = -1.033 \text{ kJ}$; $\Delta U = 1.464 \text{ kJ}$; $\Delta H = 2.046 \text{ kJ}$

2.12 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的摩尔定压热容

$$C_{p,m} = [26.75 + 42.258 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 14.25 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(1) 求 300 K 至 800 K 间 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$;

(2) 求 1 kg 常压下的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 从 300 K 恒压加热至 800 K 时所需要的热 Q 。

答: (1) $45.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; (2) 515.6 kJ

2.13 已知 20 °C 液态乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}$) 的体膨胀系数 $\alpha_V = 1.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 等温压缩率 $\kappa_T = 1.11 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$, 摩尔定压热容 $C_{p,m} = 114.30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 密度 $\rho = 0.7893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。求

20 °C 时液态乙醇的 $C_{V,m}$ 。注: $C_{p,m} - C_{V,m} = TV_m\alpha_V^2/\kappa_T$

答: $94.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

*2.14 容积为 27 m^3 的绝热容器中有一小加热器件,器壁上有一小孔与 100 kPa 的大气相通,以维持容器内空气的压力恒定。今利用加热器件使容器内空气的温度由 0 °C 升至 20 °C ,问需供给容器内的空气多少热量。已知空气的 $C_{V,m} = 20.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。假设空气为理想气体,加热过程中容器内空气的温度均匀。

答: $Q = 659 \text{ kJ}$

2.15 容积为 0.1 m^3 的绝热密闭容器中有一绝热隔板,其两侧分别为 0 °C , 4 mol 的 Ar(g) 及 150 °C , 2 mol 的 Cu(s) 。现将隔板撤掉,整个系统达到热平衡,求末态温度 t 及过程的 ΔH 。已知: Ar(g) 和 Cu(s) 的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 分别为 $20.786 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $24.435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,且假设均不随温度而变。

答: $t = 74.23 \text{ °C}$; $\Delta H = 2.47 \text{ kJ}$

2.16 水煤气发生炉出口的水煤气的温度是 1100 °C ,其中 CO(g) 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔分数均为 0.5 。若每小时有 300 kg 的水煤气由 1100 °C 冷却到 100 °C ,并用所收回的热来加热水,使水温由 25 °C 升高到 75 °C 。求每小时生产热水的质量。 CO(g) 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与温度的函数关系查本书附录,水($\text{H}_2\text{O, l}$)的比定压热容 $c_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

答: $m(\text{H}_2\text{O, l}) = 2992.4 \text{ kg}$

2.17 单原子理想气体 A 与双原子理想气体 B 的混合物共 5 mol ,摩尔分数 $y_B = 0.4$,始态温度 $T_1 = 400 \text{ K}$,压力 $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 。今该混合气体绝热反抗恒外压 100 kPa 膨胀到平衡态。求末态温度 T_2 及过程的 $W, \Delta U, \Delta H$ 。

答: $T_2 = 331.03 \text{ K}$; $W = \Delta U = -5.448 \text{ kJ}$; $\Delta H = -8.315 \text{ kJ}$

2.18 在一带活塞的绝热容器中有一绝热隔板,隔板的两侧分别为 2 mol , 0 °C 的单原子理想气体 A 及 5 mol , 100 °C 的双原子理想气体 B,两气体的压力均为 100 kPa 。活塞外的压力维持在 100 kPa 不变。今将容器内的隔板撤去,使两种气体混合达到平衡态。求末态的温度 T 及过程的 $W, \Delta U$ 。

答: $T_2 = 350.93 \text{ K}$; $W = \Delta U = -369.5 \text{ J}$

*2.19 在一带活塞的绝热容器中有一固定的绝热隔板。隔板靠活塞一侧为 2 mol , 0 °C 的单原子理想气体 A,压力与恒定的环境压力相等;隔板的另一侧为 6 mol , 100 °C 的双原子理想气体 B,其体积恒定。今将绝热隔板的绝热层去掉使之变成导热板,求系统达平衡时的 T 及过程的 $W, \Delta U, \Delta H$ 。

答: $T_2 = 348.15 \text{ K}$; $W = \Delta U = -1.247 \text{ kJ}$; $\Delta H = -1.247 \text{ kJ}$

2.20 已知水($\text{H}_2\text{O, l}$)在 100 °C 的饱和蒸气压 $p^* = 101.325 \text{ kPa}$,在此温度、压力下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在 100 °C , 101.325 kPa 下使 1 kg 水蒸气全部凝结成液体水时的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。设水蒸气适用理想气体状态方程式。

答: $Q_p = \Delta H = -2257 \text{ kJ}$; $W = 172.2 \text{ kJ}$; $\Delta U = -2085 \text{ kJ}$

2.21 已知水在 100 °C , 101.325 kPa 下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,试分别计算下列两过程的 $Q, W, \Delta U$ 及 ΔH 。(水蒸气可按理想气体处理)

(1) 在 100 °C, 101.325 kPa 条件下, 1 kg 水蒸发为水蒸气;

(2) 在恒定 100 °C 的真空容器中, 1 kg 水全部蒸发为水蒸气, 并且水蒸气压力恰好为 101.325 kPa。

答: (1) $Q_p = \Delta H = 2\,257\text{ kJ}$; $W = -172.2\text{ kJ}$; $\Delta U = 2\,085\text{ kJ}$

(2) $W = 0$; $\Delta H = 2\,257\text{ kJ}$; $Q_v = \Delta U = 2\,085\text{ kJ}$

2.22 在一绝热良好放有 15 °C, 212 g 金属块的量热计中, 于 101.325 kPa 下通过一定量 100 °C 的水蒸气, 最后金属块温度达到 97.6 °C, 并有 3.91 g 水凝结在其表面上。求该金属块的平均质量定压热容 $\bar{c}_p$ 。已知水在 100 °C, 101.325 kPa 下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m} = 75.32\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

答: $506.3\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

2.23 已知 100 kPa 下冰的熔点为 0 °C, 此时冰的比熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。水和冰的平均质量定压热容分别为 $c_p(l) = 4.184\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $c_p(s) = 2.000\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。今在绝热容器内向 1 kg 50 °C 的水中投入 0.8 kg 温度 -20 °C 的冰。求:

(1) 末态的温度;

(2) 末态水和冰的质量。

答: (1) 0 °C; (2) $m(\text{水}) = 1.532\text{ kg}$; $m(\text{冰}) = 0.268\text{ kg}$

2.24 蒸汽锅炉中连续不断地注入 20 °C 的水, 将其加热并蒸发成 180 °C, 饱和蒸气压为 1.003 MPa 的水蒸气。求生产 1 kg 水蒸气所需要的热量。

已知: 水($\text{H}_2\text{O}, l$) 在 100 °C 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m} = 75.32\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 水蒸气($\text{H}_2\text{O}, g$) 的摩尔定压热容与温度的函数关系见附录。

答: 2.741 MJ

2.25 冰($\text{H}_2\text{O}, s$) 在 100 kPa 下的熔点为 0 °C, 此条件下的摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_m = 6.012\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。已知在 -10 ~ 0 °C 范围内过冷水($\text{H}_2\text{O}, l$) 和冰的摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 76.28\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, s) = 37.20\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。求在常压及 -10 °C 下过冷水结冰的摩尔凝固焓。

答: $-5.621\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.26 已知水($\text{H}_2\text{O}, l$) 在 100 °C 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水和水蒸气在 25 ~ 100 °C 间的平均摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.75\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) = 33.76\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。求在 25 °C 时水的摩尔蒸发焓。

答: $43.82\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.27 25 °C 下, 密闭恒容的容器中有 10 g 固体萘 $\text{C}_{10}\text{H}_8(s)$ 在过量的 $\text{O}_2(g)$ 中完全燃烧成 $\text{CO}_2(g)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 。过程放热 401.727 kJ。求:

(1) $\text{C}_{10}\text{H}_8(s) + 12\text{O}_2(g) = 10\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$ 的反应进度;

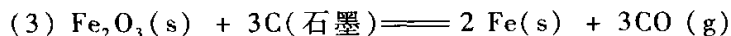
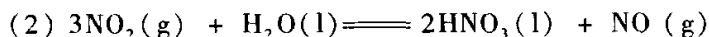
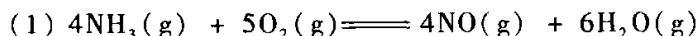
(2) $\text{C}_{10}\text{H}_8(s)$ 的 $\Delta_c U_m^\ominus$;

(3) $\text{C}_{10}\text{H}_8(s)$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$;

答: (1) $0.078\,02\text{ mol}$; (2) $-5\,149.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (3) $-5\,153.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.28 应用附录中有关物质在 25 °C 的标准摩尔生成焓的数据, 计算下列反应在 25 °C 时

的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r U_m^\ominus$ 。

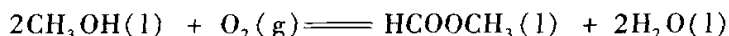


答: (1) $\Delta_r H_m^\ominus = -905.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r U_m^\ominus = -907.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

(2) $\Delta_r H_m^\ominus = -71.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r U_m^\ominus = -66.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

(3) $\Delta_r H_m^\ominus = 492.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r U_m^\ominus = 485.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.29 应用附录中有关物质的热化学数据, 计算 25 °C 时反应



的标准摩尔反应焓, 要求:

(1) 应用 25 °C 的标准摩尔生成焓数据; $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l}) = -379.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

(2) 应用 25 °C 的标准摩尔燃烧焓数据。

答: (1) $-473.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (2) $-473.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.30 (1) 写出同一温度下, 一定聚集状态分子式为 C_nH_{2n} 的物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与其 $\Delta_c H_m^\ominus$ 之间的关系式;

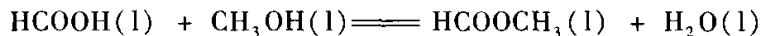
(2) 若 25 °C 下, 环丙烷 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} (\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus = -2091.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求该温度下气态

环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

答: (1) $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = n[\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$;

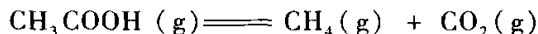
(2) $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) = 53.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.31 已知 25 °C 甲酸甲酯的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l})$ 为 $-979.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 甲酸(HCOOH, l)、甲醇($\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}$)、水($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$)及二氧化碳(CO_2, g)的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-424.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-238.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 及 $-393.509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。应用这些数据求 25 °C 时下列反应的标准摩尔反应焓。



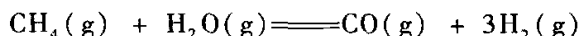
答: $-1.628 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.32 已知 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$ 分别为 $52.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $37.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $31.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。试由附录中三化合物的标准摩尔生成焓计算 1000 K 时下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



答: $-24.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.33 对于化学反应



应用附录中四种物质在 25 °C 时的标准摩尔生成焓数据及摩尔定压热容与温度的函数关系式:

(1) 将 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示成温度的函数关系式;

(2) 求该反应在 1000 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus(1000 \text{ K})$ 。

答: (1) $\Delta_r H_m^\ominus(T) = [189.937 \times 10^3 + 63.867(T/K) - 34.6309 \times 10^{-3}(T/K)^2 + 5.9535 \times 10^{-6}(T/K)^3] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(2) $225.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.34 甲烷与过量 50 % 的空气混合, 为使恒压燃烧的最高温度能达到 2000°C , 求燃烧前混合气体应预热到多少摄氏度。物质的标准摩尔生成焓数据见附录。空气组成按 $y(\text{O}_2, \text{g}) = 0.21, y(\text{N}_2, \text{g}) = 0.79$ 计算。各物质的平均摩尔定压热容分别为:

$$\bar{C}_{p,m}(\text{CH}_4, \text{g}) = 75.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \bar{C}_{p,m}(\text{O}_2) = \bar{C}_{p,m}(\text{N}_2) = 33.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) = 54.39 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 41.84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}。$$

答: 535.4°C

2.35 氢气与过量 50 % 的空气混合物置于密闭恒容的容器中, 始态温度为 25°C , 压力为 100 kPa 。将氢气点燃, 反应瞬间完成后, 求系统所能达到的最高温度和最大压力。空气组成按 $y(\text{O}_2, \text{g}) = 0.21, y(\text{N}_2, \text{g}) = 0.79$ 计算。水蒸气的标准摩尔生成焓见教材附录。各气体的平均摩尔定容热容分别为 $C_{V,m}(\text{O}_2) = C_{V,m}(\text{N}_2) = 25.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, C_{V,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 37.66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 假设气体适用理想气体状态方程。

答: $t = 2121.5^\circ\text{C}; p = 715.3 \text{ kPa}$

2.36 已知某气体燃料的组成为 30 % $\text{H}_2(\text{g})$, 20 % $\text{CO}(\text{g})$, 40 % $\text{CH}_4(\text{g})$, 10 % $\text{N}_2(\text{g})$, 试计算在 298.15 K 、常压条件下, 燃烧 1 m^3 的该燃料所放出的热量。

答: -20380 kJ

2.37 在 300 K 的恒温条件下, 将 $1 \text{ mol N}_2(\text{g})$ 从 40 dm^3 压缩到 10 dm^3 , 试问进行此过程所需要消耗的最小功。

(1) 假设 $\text{N}_2(\text{g})$ 为理想气体;

(2) 假设 $\text{N}_2(\text{g})$ 为范德华气体, 其范德华常数见附录。

答: (1) $W_r = 3.458 \text{ kJ}$; (2) $W_r = 3.447 \text{ kJ}$

2.38 某双原子理想气体 1 mol 从始态 $350 \text{ K}, 200 \text{ kPa}$ 经过如下五个不同过程达到各自的平衡态, 求各过程的功 W 。

(1) 恒温可逆膨胀到 50 kPa ;

(2) 恒温反抗 50 kPa 恒外压不可逆膨胀;

(3) 恒温向真空膨胀到 50 kPa ;

(4) 绝热可逆膨胀到 50 kPa ;

(5) 绝热反抗 50 kPa 恒外压不可逆膨胀。

答: (1) -4.034 kJ ; (2) -2.183 kJ ; (3) 0 ; (4) -2.379 kJ ; (5) -1.559 kJ

2.39 5 mol 双原子气体从始态 $300 \text{ K}, 200 \text{ kPa}$, 先恒温可逆膨胀到压力为 50 kPa , 再绝热可逆压缩到末态压力 200 kPa 。求末态温度 T 及整个过程的 $W, Q, \Delta U$ 及 ΔH 。

答: $T = 445.80 \text{ K}$; $Q = 17.29 \text{ kJ}$; $W = -2.14 \text{ kJ}$; $\Delta U = 15.15 \text{ kJ}$; $\Delta H = 21.21 \text{ kJ}$

2.40 求证在理想气体 $p-V$ 图上任一点处, 绝热可逆线的斜率的绝对值大于恒温可逆线的斜率的绝对值。

2.41 某容器中含有一种未知气体, 可能是氮气或氩气。在 25°C 时取出一些样品气体, 经绝热可逆膨胀后体积从 5 cm^3 变为 6 cm^3 , 气体温度降低至 21°C 。试问能否判断容器中是

何种气体? 假定单原子分子气体的 $C_{V,m} = 1.5R$, 双原子分子气体的 $C_{V,m} = 2.5R$ 。

答: 氮气

2.42 一水平放置的绝热恒容的圆筒中装有无摩擦的绝热理想活塞, 活塞左、右两侧分别为 50 dm^3 的单原子理想气体 A 和 50 dm^3 的双原子理想气体 B。两气体均为 0°C , 100 kPa 。A 气体内部有一体积和热容均可忽略的电热丝。现在经过通电缓慢加热左侧气体 A, 使推动活塞压缩右侧气体 B 到最终压力增至 200 kPa 。求:

- (1) 气体 B 的末态温度 T_B ;
- (2) 气体 B 得到的功 W_B ;
- (3) 气体 A 的末态温度 T_A ;
- (4) 气体 A 从电热丝得到的热 Q_A 。

答: (1) 332.97 K ; (2) 2.738 kJ ; (3) 759.69 K ; (4) 16.095 kJ

***2.43** 在带活塞的绝热容器中有 4.25 mol 的某固态物质 A 及 5 mol 某单原子理想气体 B, 由温度 $T_1 = 400 \text{ K}$, 压力 $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 的始态经可逆膨胀到末态 $p_2 = 50 \text{ kPa}$ 。试求:

- (1) 系统的末态温度 T_2 ;
- (2) 以 B 为系统时, 过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。

答: $T = 303.14 \text{ K}$; $Q = 10.07 \text{ kJ}$; $W = -16.11 \text{ kJ}$; $\Delta U = -6.04 \text{ kJ}$; $\Delta H = -10.07 \text{ kJ}$

***2.44** 将带有两通活塞的真空刚性容器置于压力恒定、温度为 T_0 的大气中。现将活塞打开, 使大气迅速流入并充满容器, 达到容器内外压力相等。求证进入容器后的气体温度 $T = \gamma T_0$ 。式中 γ 为大气的热容比。推导时不考虑容器的热容, 且大气按一种气体对待。提示: 全部进入容器的气体为系统, 系统得到流动功。

第三章 热力学第二定律

热力学第一定律即能量转化与守恒原理,作为自然界的普遍规律之一,已经被证明是完全正确的。违背热力学第一定律的变化与过程是一定不能发生的,第一类永动机是不可能造成的。但不违背热力学第一定律的变化与过程却未必能自动发生。例如温度不同的两个物体相接触,最后达到平衡态,两物体具有相同的温度。但其逆过程是不可能的,即具有相同温度的两个物体,不会自动回到温度不同的状态,尽管该逆过程不违背热力学第一定律。可见,利用热力学第一定律并不能判断一定条件下什么过程不可能进行,什么过程可能进行,进行的最大限度是什么。要解决此类过程方向与限度的判断问题,就需要用到自然界的另一普遍规律——热力学第二定律。

热力学第二定律是随着蒸汽机的发明、应用及热机效率等理论研究逐步发展、完善并建立起来的。卡诺(Carnot)、克劳修斯(Clausius)、开尔文(Kelvin)等人在热力学第二定律的建立过程中做出了重要贡献。

热力学第二定律是人类长期生产、生活实践经验的总结。反过来,它对于指导工业生产、开发新的工艺路线等具有重要的意义。如开发一新的工艺路线时,首先应对其热力学可能性进行判断,若通过热力学计算证明其从热力学上根本是不可能的,则就没有必要去研究与开发了。

最后须指出,热力学第二定律关于某过程不能发生的断言是十分肯定的。而关于某过程可能发生的断言则仅指有发生的可能性。例如,热力学第二定律断言常温下不加入功(如不电解、不光照等)水分解为氢和氧是不可能的,此断言是不能违背的。然而,热力学第二定律关于氢氧混合物可能生成水的断言,则不能肯定某时间内一定发生。虽说一个火花就足以引起适当比例的氢氧混合物爆炸,但事实上如无明火或催化剂等因素的存在,氢氧混合物仍能在常温下长时间不发生可觉察到的反应。原因是某种动力学因素在起作用,而经典热力学却不涉及速率问题。

§ 3.1 热力学第二定律

1. 自发过程

在自然条件下,能够发生的过程,称为自发过程。自发过程的逆过程称为非

自发过程。所谓自然条件,是指不需要人为加入功的条件。需要说明的是,若在大气环境的恒压条件下,系统的体积缩小时,它自然得到恒压体积功,但这是维持恒压条件的自然结果,而并非人为加入的功,故仍属自发过程。所谓人为地加入功,是指人为地加入压缩功或电功等非体积功。

自发过程的实例很多,现举几例加以说明。(1)前面提到温度不同的两个物体的传热过程,自动进行的方向是热量由高温物体流向低温物体,直到两物体的温度相等。而其相反的过程,即热量从低温物体流向高温物体,使高温物体的温度更高,低温物体的温度更低的过程,不可能自动发生。(2)钢瓶内有高压空气时,一旦打开阀门,钢瓶内的空气会自动流出,直至钢瓶内气体压力与大气压力相等,该过程即为自发过程,而其逆过程不可能自动发生,大气中的空气不可能自动流入钢瓶而使钢瓶内的压力升高。(3)一定温度下,将 Zn 放入 CuSO_4 溶液中, Zn 可以自动地将 CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 还原成 Cu,而 Zn 变成 Zn^{2+} 。在同样条件下,相反的过程,即 Cu 与 Zn^{2+} 变成 Cu^{2+} 和 Zn 的过程,却不可能自动进行。

从上面三个例子可以看出,自发过程都有一定的变化方向,其逆过程都是不可能自动进行的。换言之,自发过程是热力学中的不可逆过程。这是自发过程的共同特征,也是热力学第二定律的基础。

虽然在自然条件下自发过程的逆过程不能自动进行,但并不能说,在其他条件下逆过程也不能进行。如果对系统作功,就可以使自发过程的逆过程能够进行。如上述三个实例中,通过冷冻机作功就可以把热从低温物体转移到高温物体;通过压缩机作功就可以把空气压入钢瓶内;而将铜和硫酸铜溶液作为正极、锌和硫酸锌溶液作为负极,通过电解作功就可以实现 $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$ 这一反应(有关电解的内容见第七章)。

可见要使自发过程的逆过程能够进行,环境必须对系统作功。

2. 热、功转换

热力学第二定律是人们在研究热机效率的基础上建立起来的,所以早期的研究都与热、功转换有关。

人们很早就发现,热功转换是有方向性的,即功可以全部转化为热,钻木取火就是通过摩擦作功生热的典型实例,而热转化为功却是有限度的。

假设有一带活塞的气缸,其内的气体通过吸热导致气缸内的气体温度、压力升高,进而气体膨胀推动活塞而对外作了功,吸收的热转换成了功,但上述热转换为功的同时,气体膨胀了,如要使气体恢复到原来的状态,必须把活塞压回来,而这需要环境对系统作功,这使得在膨胀过程中环境得到的功要被消耗一部分,所以一个总的循环结果是热没有完全转换为功。上面的实例说明,要想利用热对外作功必须借助一种能够循环操作的机器——热机来实现。最早的热机是

18 世纪发明的蒸汽机,其工作原理是:利用燃料煤燃烧产生的热,使水(工作介质)在高压锅炉内变为高温、高压水蒸气,然后进入绝热的气缸膨胀(绝热膨胀过程)从而对外做功,而膨胀后的水蒸气进入冷凝器降温并凝结为水(向冷凝器散热过程),然后水又被泵入高压锅炉循环使用。将上述蒸汽热机能量转化抽象出来总的结果是:从高温热源吸收的热(Q_1),一部分对外作了功($-W$),另一部分(Q_2)传给了低温热源(冷凝器),如图 3.1.1 所示。

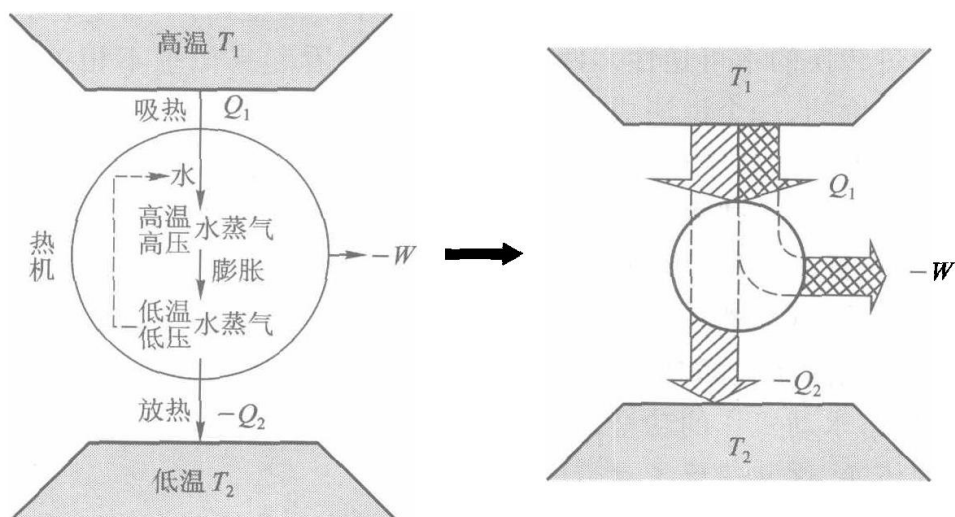


图 3.1.1 热机能量流向示意图

蒸汽机的发明及其后来在各生产领域的广泛应用,不仅对当时欧洲的产业革命,而且对后来人类社会的进步与文明具有划时代的意义。但是当时的热机效率太低,还不足 5%。如何提高热机效率,以提高能源利用率,进而降低成本,是当时人们关心的一个重要问题,这也直接导致了热力学第二定律的最终确立。

所谓**热机效率**是指热机对外作的功与从高温热源吸收的热量之比,用 η 表示,即

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} \quad (3.1.1)$$

若热机不向低温热源散热, $Q_2 = 0$, 即吸收的热全部用来对外做功,此时热机效率可达到 100%,实践证明,这样的热机是根本不能实现的。人们将这种从单一热源吸热全部用来对外做功的机器,或说热机效率为 100% 的机器称为**第二类永动机**。假设如果能够制得第二类永动机,则可从大气、大地、海洋这类巨大的热源吸热而对外做功,那样人们目前所面临的矿产能源危机就能从根本上予以解决。很遗憾,这样的永动机是不可能的。第二类永动机的不可能性说明热转化为功是有限度的。既然第二类永动机不可能,热机效率不可能无限制提高到 100%,那么它是否有一个理论极限呢? 答案是肯定的,而这个极限是由法国工程师卡诺于 1824 年研究可逆热机时发现的。下节将予以详细推导、介绍。

3. 热力学第二定律

在卡诺理论工作的基础上,克劳修斯和开尔文(Kelvin L 即 Thomson W)先后对热力学第二定律的内容进行了明确的表述,并被后人广泛采用:

克劳修斯说法:“热不能自动从低温物体传给高温物体而不产生其他变化”。

开尔文说法:“不可能从单一热源吸热使之全部对外做功而不产生其他变化”。

克劳修斯说法指明了高温物体向低温物体传热过程的不可逆性,开尔文说法指明了功热转换的不可逆性。两种说法表面上看起来似乎不相关,但实质上两者是完全等价的,一个说法成立,另一说法也成立;违反其中一个说法,则必然会违反另一个说法。如果违反克劳修斯说法,假设热能自动由低温物体流向高温物体,则工作于两个热源间的热机,其向低温热源散的热可自动流回到高温热源,这样就会使低温热源得以复原,而总的结果相当于热机从单一高温热源吸热而全部对外做功,这显然违反了开尔文说法。反之,若违反了开尔文说法,即存在从单一热源吸热而全部对外做功的永动机,则可通过这种永动机从低温热源吸热做功,再将永动机作的功全部转化为高温热源的热,总结果是实现了热由低温向高温的传递,这又违反了克劳修斯说法。

热力学第二定律与热力学第一定律一样,也是人类长期实践经验的总结,它虽不能通过数学逻辑来证明,但由它出发推演出的无数结论,无一与事实相违背。热力学第二定律的正确性已经被长期的实践所检验。

§ 3.2 卡诺循环与卡诺定理

1. 卡诺循环

1824年,卡诺在《论火的动力》论文中,首次明确提出,热机效率是有理论极限的,即使在最理想的情况下,热也不能全部转化为功,而存在一个限度。为此,他提出了由如下四个可逆步骤组成的循环过程作为可逆热机的模型,即:恒温可逆膨胀、绝热可逆膨胀、恒温可逆压缩、绝热可逆压缩,后来人们将这种循环称为卡诺循环(如图 3.2.1),将按卡诺循环工作的热机称为卡诺热机。

现推导以理想气体为工作介质、工作于 T_1 和 T_2 两个热源之间的卡诺热机的热机效率。

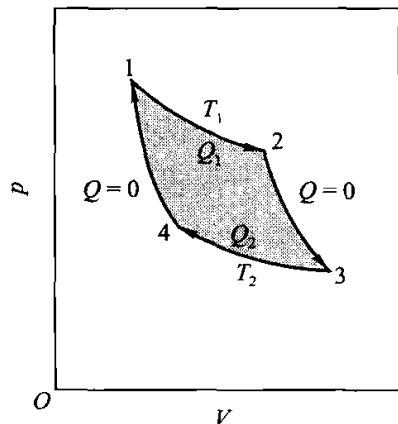


图 3.2.1 卡诺循环示意图

(1) 恒温可逆膨胀(1→2) 气缸中物质的量为 n 的理想气体由状态点 1 (p_1, V_1, T_1) 经恒温可逆膨胀至状态点 2 (p_2, V_2, T_1), 此过程中, 系统从高温热源 T_1 吸收热量 Q_1 , 对外做功 $-W_1$ 。

因 $\Delta U_1 = 0$ (理想气体、恒温过程)

故
$$Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.2.1)$$

(2) 绝热可逆膨胀(2→3) 上述理想气体由状态点 2 (p_2, V_2, T_1) 经绝热可逆膨胀至状态点 3 (p_3, V_3, T_2), 因过程绝热, $Q = 0$, 故有

$$W_2 = \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad (3.2.2)$$

即系统消耗了自身的热力学能而膨胀对外做功。

(3) 恒温可逆压缩(3→4) 将温度降为 T_2 的理想气体与恒定温度为 T_2 的低温热源接触, 使系统从状态点 3 (p_3, V_3, T_2) 经恒温可逆压缩至状态点 4 (p_4, V_4, T_2), 系统做功, 同时向温度为 T_2 的低温热源放热。

因 $\Delta U_3 = 0$

故
$$Q_2 = -W_3 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (3.2.3)$$

(4) 绝热可逆压缩(4→1) 将系统从状态点 4 (p_4, V_4, T_2) 经绝热可逆压缩回到状态点 1 (p_1, V_1, T_1), 完成一个循环操作。系统做功而不放热, 功全部转化为系统的热力学能。因过程绝热, $Q = 0$, 则

$$W_4 = \Delta U_4 = nC_{V,m}(T_1 - T_2) \quad (3.2.4)$$

整个循环过程能量转换如图 3.1.1 所示, 即从高温热源 T_1 吸热 Q_1 , 一部分对外做功 $-W$ (图 3.2.1 中阴影部分面积), 另一部分 $-Q_2$ 传给了低温热源 T_2 。

整个过程系统对外作的功

$$-W = -(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (3.2.5)$$

因 2→3 过程和 4→1 过程为绝热可逆过程, 应用理想气体绝热可逆过程方程式(2.10.3a), 分别有

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\frac{R}{C_{V,m}}}$$

和

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_{V,m}}}$$

以上两式联立, 有

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2}$$

即

$$\frac{V_4}{V_3} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-1}$$

代入式(3.2.5)有

$$-W = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.2.6)$$

现将 $-W$ 表达式(3.2.6)及 Q_1 表达式(3.2.1)代入热机效率定义式(3.1.1),有

$$\begin{aligned} \eta = \frac{-W}{Q_1} &= \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} \\ &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

由上式可知:

① 卡诺热机的热机效率仅与两个热源的温度有关。要提高热机效率,应尽可能提高高温热源温度 T_1 ,降低低温热源温度 T_2 。实际上,低温热源通常是大气或冷却水,通过降低它来提高 η 往往不经济,故提高 η 应设法提高热机高温热源(燃烧室)的温度 T_1 。现有热机中,最好的喷气发动机的热机效率在比较理想的情况下也只有 60% 左右,而应用广泛的内燃机,其效率最多只有 40%,大部分能量被浪费了。

② 在低温热源温度 T_2 相同的条件下,则高温热源的温度 T_1 越高,热机效率越大。这意味着从高温热源传出同样的热量时, T_1 越高,热机对环境所作的功越大。例如同样是 100 kJ 的热量,由 1000 °C 热源传出与由 100 °C 热源传出,当经卡诺热机对外作功时(假设低温热源温度相同),前者能对外作更多的功,其“作功能力”更大。这告诉我们,能量除了有量的多少外,还有“品位”或“质量”的高低,而热的“品位”或“质量”与温度 T 有关,温度 T 越高,热的“品位”或“质量”越高。

③ 将式(3.2.7)进行整理,将得出一个重要结果:在卡诺循环中,因 $\Delta U = 0$, 故

$$-W = Q = Q_1 + Q_2$$

将其代入式(3.2.7)有

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

即

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{-T_2}{T_1}$$

整理得

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.2.8)$$

式中 Q 为可逆热; T 为热源温度; 因过程可逆, 故 T 亦为系统的温度; Q/T 称为热温商。上式表明, 在卡诺循环中, 可逆热温商之和等于零, 这一重要结果将被用于后边熵函数的导出。

④ 由于卡诺循环为可逆循环, 故当所有四步都逆向进行时, W 和 Q 仅改变符号, 绝对值不变, 故 η 不变。因此, 若环境对系统做功, 则可把热从低温物体转移到高温物体, 这就是冷冻机的工作原理。例如利用电能可使冷冻机运转, 使冰箱制冷, 空调降温。

2. 卡诺定理

前边推导了以理想气体为工作介质的卡诺热机效率。由推导过程可知: 在卡诺循环中, 两个绝热可逆过程的功数值相等, 符号相反[见式(3.2.2)和式(3.2.4)], 而两个恒温可逆过程的功则不同: 气体恒温可逆膨胀时因过程可逆使得热机对外作的功最大[式(3.2.1)], 而恒温可逆压缩时因过程可逆使系统从外界得的功最小, 故一个循环过程(气缸复原)的总结果是热机以极限的作功能力向外界提供了最大功, 因而其效率是最大的。对此卡诺以定理形式给出了如下表述:

“在两个不同温度的热源之间工作的所有热机, 以可逆热机效率最大”, 这就是卡诺定理。

现基于热力学第二定律利用反证法予以证明。

设在两个不同热源 T_1 和 T_2 之间有一任意热机 i 和可逆热机 r (这里是卡诺热机), 如图 3.2.2(a) 所示。

假设任意热机的热机效率大于可逆热机效率, 即

$$\eta_i > \eta_r$$

则当两个热机从高温热源吸收相同的热 Q_1 时, 任意热机会对环境作较大的功, 即

$$|W_i| > |W_r|$$

相应地, 任意热机向低温 T_2 热源传递的热就少于可逆热机, 即

$$Q_1 - |W_i| < Q_1 - |W_r|$$

令可逆热机逆向运行, 如图 3.2.2(b) 所示, 即从低温 T_2 热源吸热 $Q_1 - |W_r|$, 从环境得功 $|W_r|$, 然后向高温 T_1 热源散热 Q_1 。当该逆向可逆热机与任意热机 i 联合工作进行一循环后, 总的结果是: 高温 T_1 热源复原了, 低温 T_2 热源有热的损失(得少、失多), 并全部转化成了环境所得的功 $|W_i| - |W_r|$ [如图

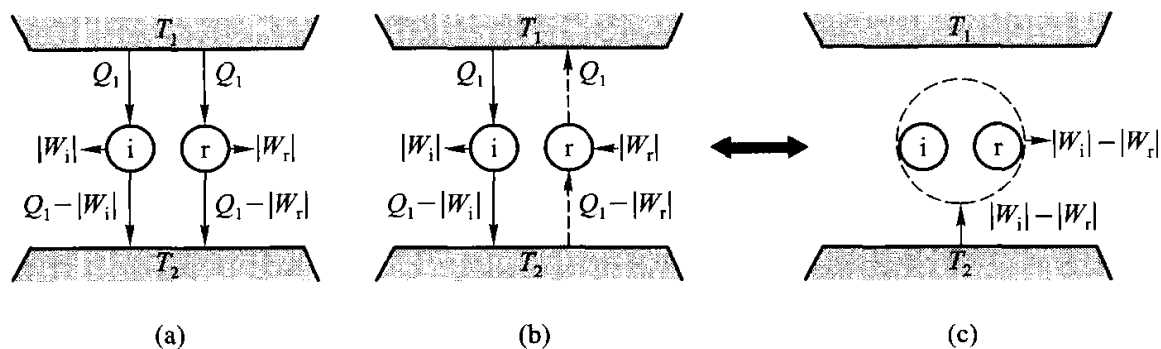


图 3.2.2 卡诺定理证明

3.2.2(c)], 这样, 从单一热源 T_2 吸热全部用来对外作功的第二类永动机实现了, 这显然违背了热力学第二定律。说明前边的假设 $\eta_i > \eta_r$ 是不能成立的, 只能有

$$\eta_i \leq \eta_r$$

这就证明了卡诺定理。

卡诺定理的推论:“在两个不同热源之间工作的所有可逆热机中, 其效率都相等, 且与工作介质、变化的种类无关”。也就是说, 不论工质是理想气体还是其他物质(例如真实气体或液体), 也不论进行的是可逆的 pVT 变化, 还是可逆的相变化或化学变化, 只要两个热源温度确定, 则所有可逆热机的效率均相同。假若不相同, 其效率必为一大一小, 则当两热机联合操作并令热机效率小的热机逆向循环时, 其结果必然违反热力学第二定律。

卡诺定理及其推论告诉我们: (1) 工作于两个热源之间的热机, 热机效率存在理论极限, 即热转化为功是有最高限度的, 且这个最高限度仅与两个热源温度有关。(2) 可逆循环过程的可逆热温商之和为零, 即式(3.2.8), 不限于理想气体的 pVT 变化, 而具有普遍意义。

§ 3.3 熵与克劳修斯不等式

卡诺循环在热力学的研究中占有极为重要的地位, 不仅因为它给出了热功转化的极限, 更重要的是, 在此基础上克劳修斯推导出一个在热力学中应用很广的状态函数——熵, 进而建立了热力学第二定律的数学表达式, 使得人们可以定量地对过程的方向与限度进行判断。

1. 熵的导出

在前面的卡诺循环中, 我们推导得出一个重要结果, 即式(3.2.8)

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

对一个无限小的卡诺循环,工质只从热源吸收或放出微量的热 δQ ,故有

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

即任何卡诺循环的可逆热温商之和为零。

现利用此结果对任意可逆循环进行讨论。

假设有一任意可逆循环,如图 3.3.1 中 $ABCD$ 所示。若在此 $p-V$ 图上引入许多绝热可逆线(虚线)和恒温可逆线(实线),则可将这个任意的可逆循环分割成许多由两条绝热可逆线和两条恒温可逆线所构成的小卡诺循环。如图中阴影部分即为其中一个。虚线所示的绝热可逆线实际是不存在的,但因为每一条绝热可逆线实际都是前一个小可逆循环的绝热可逆膨胀线和后一个小可逆循环的绝热可逆压缩线部分地重叠着,由于重叠部分能相互抵消,所以这些小卡诺循环的总和就形成了一个沿着曲线 $ABCD$ 的封闭折线。当卡诺循环无限多时,封闭折线就和曲线 $ABCD$ 完全重叠,这样任意的可逆循环 $ABCD$ 完全可用无限多个小卡诺循环之和来代替。

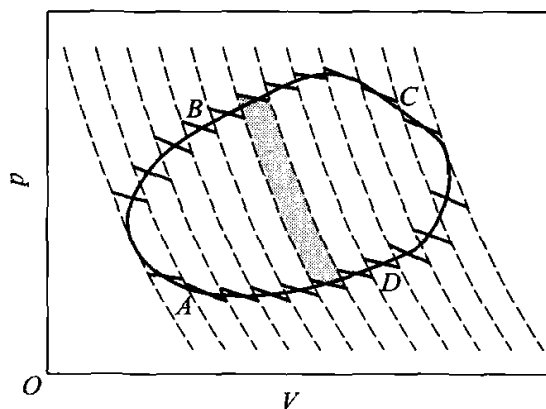


图 3.3.1 任意可逆循环的分割

由于每个小卡诺循环的可逆热温商之和均为 0,即

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{\delta Q'_1}{T'_1} + \frac{\delta Q'_2}{T'_2} = 0$$

.....

式中 $T_1, T_2, T'_1, T'_2, \dots$ 均为各小卡诺循环中热源的温度。上述各式相加,有

$$\left(\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \right) + \left(\frac{\delta Q'_1}{T'_1} + \frac{\delta Q'_2}{T'_2} \right) + \dots = 0$$

即

$$\sum \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (3.3.1)$$

式中 δQ_r 代表各小卡诺循环中系统与温度为 T 的热源交换的微量可逆热。因过程是可逆的,故 T 也是系统的温度。在极限情况下,上式可写成

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (3.3.2)$$

即任意可逆循环的可逆热温商 $\frac{\delta Q_r}{T}$ 沿封闭曲线的环积分为 0。

根据高等数学中的积分定理,若沿封闭曲线的环积分为零,则所积变量应当是某函数的全微分。该变量的积分值就应当只取决于系统的始、末态,而与过程的具体途径无关。即该变量为状态函数。

熵的定义

克劳修斯将此状态函数定义为熵,以 S 表示,即

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_r}{T} \quad (3.3.3a)$$

此式即为熵的定义式。熵 S 的单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

对于一个由状态 1 到状态 2 的宏观变化过程,其熵变为

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \quad (3.3.3b)$$

对于无非体积功的微小可逆过程,应用热力学第一定律,有 $\delta Q_r = dU + pdV$, 代入熵的定义式(3.3.3a)得

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

右边出现的变量 U, p, V, T 均为系统的状态函数,状态确定后,它们就有确定的值,故熵 S 必然也是状态函数;又因 U, V 为广度量,则 S 也是广度量。

显然,任何绝热可逆过程熵变均为 0,即绝热可逆过程为等熵过程。

熵的物理意义

在熵的定义式 $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$ 中,温度 T 总是为正值,对于可逆吸热过程,有 $\delta Q_r > 0$,故 $dS > 0$,即系统在可逆吸热后熵增加。以一定量的纯物质由固态变为液态再变为气态($s \rightarrow l \rightarrow g$)的可逆相变为例,系统在整个过程中不断地吸热,致使系统的熵不断增加,结果使得 $S_g > S_l > S_s$,而物质的固、液、气三种聚集状态中,气态的无序度最大,因为气体分子可在整个空间自由运动;而固态的无序度最小,分子只能在其平衡位置附近振动;液体的无序度介于气态、固态之间。由此可

见,熵是与系统的无序度有关的,系统的无序度增加时,熵即增加。分析其他过程也会得出同样的结果,因而熵可以看成是系统无序度的量度。

对于熵的微观物理意义,将在后面的统计热力学(第九章)中详细介绍,这里只简单说明一下。统计热力学中玻耳兹曼熵定理给出:

$$S = k \ln \Omega$$

式中 k 为玻耳兹曼常数; Ω 为系统总的微观状态数。上式说明系统总的微观状态数 Ω 越大,系统越混乱,系统的熵越大。

2. 克劳修斯不等式

卡诺定理指出,工作于 T_1, T_2 两个热源间的任意热机 i 与可逆热机 r , 其热机效率有如下关系:

$$\eta_i \leq \eta_r \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

即

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

整理得

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

对于微小循环,有

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

即任意热机完成一微小循环后,其热温商之和小于或等于零,不可逆时小于零,可逆时等于零。

可采用与推导式(3.3.2)类似的办法,将任意的一个循环用无限多个微小的循环代替,则有

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

设有一如图 3.3.2 所示的不可逆循环,由不可逆途径 a 和可逆途径 b 组成,应用上式并拆成两项,有

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{ir}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T} < 0$$

对于可逆途径 b , 则

$$\int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T} = - \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$$

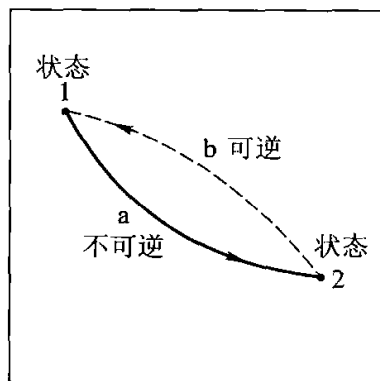


图 3.3.2 不可逆循环过程示意图

故有
$$\int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{ir}}{T}$$

式中下标 ir 表示不可逆过程; $\delta Q_r, \delta Q_{ir}$ 分别为 1→2 过程对应的可逆热、不可逆热(途径 a)。

利用熵的定义式,并结合上式,可得

$$\Delta_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad (3.3.4a)$$

对微小过程:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad (3.3.4b)$$

以上两式即为**克劳修斯不等式**。利用它,可由过程的热温商与熵差(可逆热温商)的比较来判断过程的方向与限度:若过程的热温商小于熵差,则过程不可逆;若过程的热温商等于熵差,则过程可逆。而热力学第二定律的核心问题是解决过程的方向与限度,故克劳修斯不等式也称为热力学第二定律的数学表达式。由它出发,可得到后边的 S 判据、A(亥姆霍兹函数)判据、G(吉布斯函数)判据。

3. 熵增原理

由克劳修斯不等式,即式(3.3.4)知,若过程绝热, $\delta Q = 0$, 则有

$$\Delta S \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad (\text{绝热过程})$$

即在绝热过程中熵不可能减小,这就是**熵增原理**。

大多数情况下,系统与环境间往往并不绝热,这时可将系统(sys)与环境(amb)组成的隔离系统作为一个整体,它显然满足绝热的条件,因此有

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad (3.3.5)$$

即隔离系统的熵不可能减小,这也是**熵增原理**的一种说法。

不可逆过程可以是前面提到的自发过程,也可以是靠环境作功进行的非自发过程。而隔离系统与环境间没有任何能量交换,若其内部发生不可逆过程,那一定是自发过程,不可逆过程的方向也就是自发过程的方向。而可逆过程则是始终处于平衡状态的过程。所以,式(3.3.5)即

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array} \quad (3.3.6a)$$

$$dS_{iso} = dS_{sys} + dS_{amb} \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array} \quad (3.3.6b)$$

上式是利用隔离系统的熵差来判断过程的方向与限度,故又称**熵判据**。

§ 3.4 熵变的计算

至此,经严格的推导演绎,引入了熵函数,获得了克劳修斯不等式,通过将其应用于隔离系统,得出了隔离系统熵判据。通过定量计算系统及环境的熵变,可利用熵判据判断一个过程的方向与限度。下面将分别介绍如何计算系统的熵变 ΔS_{sys} 及环境的熵变 ΔS_{amb} 。

系统熵变 ΔS_{sys} 的计算,可分为单纯 pVT 变化、相变及化学变化三种情况。本节介绍单纯 pVT 变化、相变过程熵变计算,下一节讨论化学变化过程熵变计算。

1. 单纯 pVT 变化过程熵变计算

单纯 pVT 变化过程熵变的计算,主要根据熵的定义式并结合热力学第一定律导出的关系式。

联立熵的定义式与可逆、无非体积功过程热力学第一定律表达式,即

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

$$\delta Q_r = dU + pdV$$

则有

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (3.4.1a)$$

又 $dU = dH - d(pV) = dH - pdV - Vdp$,代入上式得

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T} \quad (3.4.1b)$$

现从以上两式出发讨论理想气体、凝聚态物质单纯 pVT 变化过程熵变的计算。

(1) 理想气体单纯 pVT 变化过程 对理想气体,假设其 $C_{V,m}$, $C_{p,m}$ 均为常数,又因 U, H 仅仅是温度的函数,将 $dU = nC_{V,m}dT$ 及 $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$ 代入式(3.4.1a)并积分,得

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (\text{理想气体}) \quad (3.4.2a)$$

同理,将 $dH = nC_{p,m}dT$ 及 $\frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$ 代入式(3.4.1b)并积分,有

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \quad (\text{理想气体}) \quad (3.4.2b)$$

将理想气体状态方程的关系 $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{V_2}{V_1}$ 代入上式, 并利用 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$, 整理则有

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{v,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (\text{理想气体}) \quad (3.4.2c)$$

以上三式是计算理想气体单纯 pVT 变化过程熵变的通式。

理想气体绝热可逆过程为等熵过程, 即 $\Delta S = 0$, 由上述三式移项、整理, 可得出

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{C_{p,m}}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_{v,m}}}$$

或

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

即前面的理想气体绝热可逆过程方程式(2.10.3)。

需要说明的是, 上述计算熵变的公式尽管是由式(3.4.1)推导而来, 而它们又是熵定义式与可逆过程热力学第一定律的结合式, 但由于熵是状态函数, 其熵变只与始末态有关, 而与途径无关, 故由式(3.4.1)得出的式(3.4.2)对不可逆过程同样适用。

例 3.4.1 2 mol 双原子理想气体, 由始态 $T_1 = 400 \text{ K}$, $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 经绝热、反抗恒定的环境压力 $p_2 = 150 \text{ kPa}$ 膨胀到平衡态, 求该膨胀过程系统的熵变 ΔS 。

解: 双原子理想气体的 $C_{v,m} = \frac{5R}{2}$, $C_{p,m} = \frac{7R}{2}$, 题给过程如下:

$n = 2 \text{ mol}$ $p_1 = 200 \text{ kPa}$ $T_1 = 400 \text{ K}$	$\xrightarrow[\substack{Q=0 \\ p_{\text{amb}} = 150 \text{ kPa}}]{}$	$n = 2 \text{ mol}$ $p_2 = p_{\text{amb}} = 150 \text{ kPa}$ T_2

因为过程绝热, $Q = 0$, 由热力学第一定律, 有

$$\Delta U = W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1)$$

对理想气体, 上式变为

$$nC_{v,m}(T_2 - T_1) = -p_2 V_2 + p_2 V_1 = -nRT_2 + \frac{nRT_1}{p_1} p_2$$

代入已知数值, 并化简, 可求得末态温度

$$T_2 = 371.4 \text{ K}$$

由式(3.4.2b), 有

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \\ &= \left(2 \times 3.5 \times 8.314 \times \ln \frac{371.4}{400} + 2 \times 8.314 \times \ln \frac{200}{150}\right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$= 0.466 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

该过程绝热,但因为过程不可逆,其熵变不为零。

(2) 凝聚态物质单纯 pVT 变化过程

① 对恒容过程:式(3.4.1a)中,因 $dV=0$, $dU=nC_{V,m}dT$,则代入式(3.4.1a)并积分,有

$$\Delta_V S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V,m}}{T} dT \stackrel{\text{恒定}}{=} nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{恒容过程}) \quad (3.4.3a)$$

② 对恒压过程:式(3.4.1b)中,因 $dp=0$, $dH=nC_{p,m}dT$,则代入式(3.4.1b)并积分,有

$$\Delta_p S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \stackrel{\text{恒定}}{=} nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{恒压过程})$$

③ 对非恒容、非恒压过程: p 对液体、固体等凝聚态物质的熵 S 的影响一般很小,这结合熵的物理意义很容易理解。例如,假设有一铜块,在其他条件不变时,仅仅改变其压力,如由标准压力 $p^\ominus$ 加压至 $2p^\ominus$,其内部质点的无序度(混乱程度)改变是极小的,完全可忽略不计。又由前面学过的知识,对凝聚态物质仍有 $dH=nC_{p,m}dT$,则代入式(3.4.1b)并积分,有

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad (3.4.3b)$$

当 $C_{p,m}$ 为常数时,由上式得

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

当 $C_{p,m}=f(T)$ 时,将其代入式(3.4.3b)并积分即可。

待本章学习完热力学基本方程及热力学关系式(§3.7)后,很容易从 $S=S(T,p)$ 经推导得出如下关系式(见例3.7.3):

$$dS = \frac{nC_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

其中 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 为恒压下 V 随 T 的变化率,可由实测恒压下 $V-T$ 关系曲线斜率求得。

由此关系式,既可得出前面的所有结果,又可用于真实气体单纯 pVT 变化过程熵变的计算:

① 对凝聚态物质, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \approx 0$,故由上式积分即得式(3.4.3b)——进一步理解 p 对凝聚态物质熵的影响可忽略。

② 将理想气体 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$ 代入上式,积分即得式(3.4.2b)。

③ 对真实气体,只要将其相应状态方程 $V = (p, T)$ 代入上式,然后积分即可计算真实气体单纯 pVT 变化过程的熵变。

(3) 理想气体、凝聚态物质的混合或传热过程 这里的混合仅限两种或两种以上不同理想气体的混合,或不同温度的两部分或多部分同一种液态物质的混合,而不涉及不同液体物质之间的混合。

对于上述混合过程熵变,总的计算原则是分别计算各组成部分的熵变,然后求和。

例 3.4.2 一绝热容器中有一隔板,将 3 mol 的 $N_2(g)$ 和 2 mol 的 $O_2(g)$ 隔开,两边皆为 300 K, 1 dm³。 $N_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 可视为理想气体。

绝 热	3 mol $N_2(g)$	2 mol $O_2(g)$
	300 K	300 K
	1 dm ³	1 dm ³

(1) 求抽掉隔板后混合过程的熵变 $\Delta_{\text{mix}}S$, 并判断过程的可逆性;

(2) 将混合气体恒温压缩至 1 dm³, 求熵变;

(3) 求上述两步熵变之和。

解: (1) 因容器绝热,故 $Q = 0$; 又因容器体积不变,则 $W = 0$ 。故由热力学第一定律 $\Delta U = Q + W = 0$, 说明该理想气体混合过程 $\Delta T = 0$ 。

理想气体分子间无相互作用,其他气体存在与否可认为不影响其状态,故可分别单独计算 $N_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 的熵变,然后求和:

$$\begin{aligned}
 \Delta S(N_2) &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= \left(3 \times 8.314 \times \ln \frac{2}{1} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 17.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 \Delta S(O_2) &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= \left(2 \times 8.314 \times \ln \frac{2}{1} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 11.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

两者相加,有 $\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S(N_2) + \Delta S(O_2) = 28.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

因该过程的 $Q = 0, W = 0$, 故该系统为隔离系统,由熵判据知, $\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S_{\text{iso}} > 0$ 时,该混合过程不可逆。

(2) 混合气体压缩过程的熵变为

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= \left(5 \times 8.314 \times \ln \frac{1}{2} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$= -28.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 上述两步(混合和压缩)熵变之和为0。此过程实质为: $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 由各自的纯态(T, V)到 $\text{N}_2(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 的混合态(T, V)的过程, 由理想气体的性质, 分子间无相互作用, 可认为彼此互相独立, 没有影响, 其各自的状态未变, 故 p, U, H, S 等状态函数均不变。但应注意, 这里气体单独存在时的压力等于混合气体中的分压。

由此可知: 利用式(3.4.2a)计算理想气体混合过程熵变时, 公式中的 V 指气体实际占用的体积(即混合气体的总体积); 而若用式(3.4.2b)计算理想气体混合过程熵变时, 公式中的压力要用各气体的分压, 见下一例题。

例 3.4.3 始态为 0°C , 100 kPa 的 2 mol 单原子理想气体 B 与 150°C , 100 kPa 的 5 mol 双原子理想气体 C, 在恒压 100 kPa 下绝热混合达到平衡态, 求过程的 $W, \Delta U$ 及 ΔS 。

解: 单原子理想气体 B 的 $C_{p,m}(\text{B}) = 2.5R, C_{v,m}(\text{B}) = 1.5R$

双原子理想气体 C 的 $C_{p,m}(\text{C}) = 3.5R, C_{v,m}(\text{C}) = 2.5R$

2 mol B	5 mol C	恒压 → 绝热	2 mol B + 5 mol C
0°C	150°C		T
100 kPa	100 kPa		100 kPa

因混合过程绝热、恒压, 即 $Q_p = \Delta H = 0$, 则有

$$\begin{aligned} \Delta H &= n_B C_{p,m,B} (T - T_{B0}) + n_C C_{p,m,C} (T - T_{C0}) \\ &= n_B C_{p,m,B} (T - 273.15 \text{ K}) + n_C C_{p,m,C} (T - 423.15 \text{ K}) = 0 \end{aligned}$$

代入数值, 解得末态温度

$$T = 389.82 \text{ K}$$

混合气体中各组分的分压:

$$p_B = p y_B = \frac{2}{7} \times 100 \text{ kPa} = 28.57 \text{ kPa}$$

$$p_C = p y_C = \frac{5}{7} \times 100 \text{ kPa} = 71.43 \text{ kPa}$$

则过程的熵变

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_B + \Delta S_C \\ &= \left(n_B C_{p,m,B} \ln \frac{T}{T_{B0}} + n_B R \ln \frac{p_0}{p_B} \right) + \left(n_C C_{p,m,C} \ln \frac{T}{T_{C0}} + n_C R \ln \frac{p_0}{p_C} \right) \\ &= \left(2 \times 2.5 \times 8.314 \times \ln \frac{389.82}{273.15} + 2 \times 8.314 \times \ln \frac{100}{28.57} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &\quad + \left(5 \times 3.5 \times 8.314 \times \ln \frac{389.82}{423.15} + 5 \times 8.314 \times \ln \frac{100}{71.43} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= (35.62 + 2.05) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 37.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

而因 $Q = 0$, 故有

$$\begin{aligned} W &= \Delta U = \Delta U_B + \Delta U_C \\ &= n_B C_{v,m,B} (T - T_{B0}) + n_C C_{v,m,C} (T - T_{C0}) \\ &= [2 \times 1.5 \times 8.314 \times (389.82 - 273.15) + 5 \times 2.5 \times 8.314 \times (389.82 - 423.15)] \text{ J} \end{aligned}$$

$$= -554 \text{ J}$$

过程绝热, $\Delta S_{\text{绝热}} > 0$, 故过程自发。

例 3.4.4 1 mol, 300 K 的 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 与 2 mol, 350 K 的 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 在 100 kPa 下绝热混合, 求熵变。已知 $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)] = 75.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解: 先求混合后的末态温度 T : 恒压绝热混合过程的 $\Delta H = 0$, 即

$$\begin{aligned} \Delta H &= n_1 C_{p,m} (T - T_1) + n_2 C_{p,m} (T - T_2) \\ &= \{1 \times 75.29 \times [(T/\text{K}) - 300] + 2 \times 75.29 \times [(T/\text{K}) - 350]\} \text{ J} = 0 \end{aligned}$$

解得

$$T_2 = 333.3 \text{ K}$$

则

$$\begin{aligned} \Delta S &= n_1 C_{p,m} \ln \frac{T}{T_1} + n_2 C_{p,m} \ln \frac{T}{T_2} \\ &= \left(1 \times 75.29 \times \ln \frac{333.3}{300} + 2 \times 75.29 \times \ln \frac{333.3}{350} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.563 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

过程绝热, 液态水可视为隔离系统, 因 $\Delta S_{\text{iso}} > 0$, 故过程自发。

2. 相变过程熵变计算

计算相变过程的熵变, 需要区分可逆相变与不可逆相变。对于可逆相变过程熵变的计算, 可直接利用熵的定义式(3.3.3)。而对于不可逆相变过程, 则需设计可逆过程来计算熵变。

(1) 恒温恒压可逆相变 由前面可逆过程的定义可知, 可逆相变是无限接近平衡条件下进行的相变。如果一个相变过程中始终保持在某一温度及其平衡压力下进行时, 则该相变即为可逆相变, 也称平衡相变。如水在恒定 100 °C 及饱和蒸气压 101.325 kPa 的条件下汽化为水蒸气的过程就是可逆相变。

上一章介绍了相变过程的基础热数据摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$, 由其定义可知, 它即为摩尔可逆相变焓。有了这个基础热数据, 则可由熵的定义式来计算恒温恒压下的可逆相变过程的熵变:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = \frac{n \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T} \quad (3.4.4)$$

式中 T 为可逆相变温度; n 为发生相变物质的物质的量。

例 3.4.5 10 mol 水在 373.15 K, 101.325 kPa 下汽化为水蒸气, 已知该条件下的汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 4.06 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求过程的 $\Delta_{\text{vap}} S$ 。

解: 因该相变过程为可逆相变, 故由式(3.4.4)有

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{n \Delta_{\text{vap}} H_m}{T} = \frac{10 \times 4.06 \times 10^4}{373.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1088 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

若温度 T 下的可逆摩尔相变焓未知, 但另一温度 T_0 下的可逆摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0)$ 已知, 则可先利用式(2.5.3a)求出温度 T 下的 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$, 然后代入式

(3.4.4)中,即有

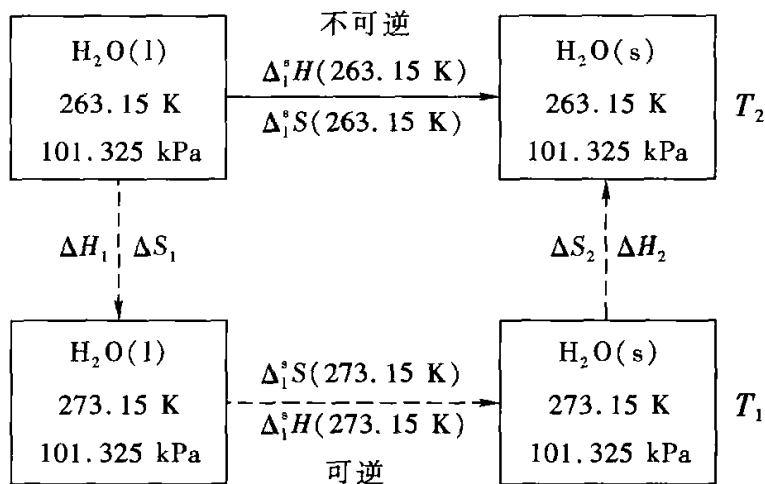
$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S(T) = \frac{n \left[\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m} dT \right]}{T} \quad (3.4.5)$$

例如已知 100 °C, 101.325 kPa 下水的摩尔蒸发焓, 现要计算 80 °C 及其饱和蒸汽压下的摩尔相变熵 $\Delta_1^g S_m$, 即可利用上式。

(2) 不可逆相变 凡不在无限接近平衡条件下进行的相变均为不可逆相变。例如在 101.325 kPa, -5 °C 条件下的过冷水结冰即为不可逆相变。要计算不可逆相变过程的熵变, 需要借助状态函数法, 在不可逆相变过程的始末态间, 设计一包含可逆相变及单纯 pVT 变化的途径, 利用基础热数据可逆摩尔相变焓及摩尔热容来进行计算。具体过程通过下例予以介绍。

例 3.4.6 1 mol, 263.15 K 的过冷水于恒定的 101.325 kPa 下凝固为 263.15 K 下的冰, 求系统的熵变 ΔS 。已知水的凝固焓 $\Delta_1^s H_m(273.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa}) = -6020 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 冰的 $C_{p,m}(\text{冰}) = 37.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 水的 $C_{p,m}(\text{水}) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解: 水在 273.15 K, 101.325 kPa 下的结冰过程为可逆相变, 而过冷水在 263.15 K, 101.325 kPa 下的凝固过程为不可逆相变。现利用题给条件设计如下途径:



由状态函数法, 有

$$\Delta_1^s S(263.15 \text{ K}) = \Delta_1^s S(273.15 \text{ K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta_1^s S(273.15 \text{ K}) &= n \frac{\Delta_1^s H_m}{T} = \left(1 \times \frac{-6020}{273.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -22.039 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_1 &= n C_{p,m}(\text{水}) \ln \frac{T_1}{T_2} \\ &= \left(1 \times 75.3 \times \ln \frac{273.15}{263.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 2.808 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= nC_{p,m}(\text{冰}) \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left(1 \times 37.6 \times \ln \frac{263.15}{273.15} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -1.402 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

故 $\Delta_1^{\circ}S(263.15 \text{ K}) = (-22.039 + 2.808 - 1.402) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -20.633 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

熵变为负值说明系统的有序度增加了,不过此时不能将此熵变结果作为熵判据,因为它只是系统的熵变。而要判断过程是否自发还要计算环境的熵变。对非绝热过程,必须用隔离系统的熵变作为判据。

3. 环境熵变计算

一般所指的环境往往是大气或很大的热源,当系统与环境间发生有限量的热量交换时,仅引起环境温度、压力无限小的变化,环境可认为时刻处于无限接近平衡的状态。这样,整个热交换过程对环境而言可看成是在恒温下的可逆过程,则由熵的定义,有

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}}$$

式中 T_{amb} 为环境温度。

又因 $Q_{\text{amb}} = -Q_{\text{sys}}$, 代入上式,得

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}} \quad (3.4.6)$$

此式即为环境熵变计算公式。上式表明,系统与环境交换热量的负值与环境温度的商即为环境的熵变。

计算了 ΔS_{amb} 及前面介绍的系统的 ΔS_{sys} , 则可由 $\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}}$ 来判断过程的方向与限度。

例 3.4.7 在例 3.4.6 中,已求出 1 mol, 263.15 K 的过冷水在大气压力下凝固为 263.15 K 下的冰的系统熵变 ΔS_{sys} , 试求环境的熵变 ΔS_{amb} 及隔离系统的熵变 ΔS_{iso} 。

解: 在例 3.4.6 中过冷水的凝固因是恒温恒压过程,故与环境交换的热为该过程的焓变,即

$$Q_{\text{sys}} = \Delta_1^{\circ}H(263.15 \text{ K})$$

由例 3.4.6 中的框图,得

$$\begin{aligned}\Delta_1^{\circ}H(263.15 \text{ K}) &= \Delta_1^{\circ}H(273.15 \text{ K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ &= -6020 \text{ J} + nC_{p,m}(\text{水})(T_2 - T_1) + nC_{p,m}(\text{冰})(T_2 - T_1) \\ &= [-6020 + 1 \times 75.3 \times 10 + 1 \times 37.6 \times (-10)] \text{ J} \\ &= -5643 \text{ J}\end{aligned}$$

将 $Q_{\text{sys}} = \Delta_1^{\circ}H(263.15 \text{ K}) = -5643 \text{ J}$ 代入式(3.4.6)得

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{5643}{263.15} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \approx 21.44 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

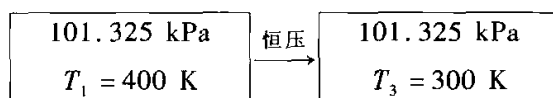
则

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \\ &= (-20.63 + 21.44) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0\end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{iso}} > 0$ 说明过冷水凝固是一自发的不可逆过程。

例 3.4.8 气缸中有 3 mol, 400 K 的氢气, 在 101.325 kPa 下向 300 K 的大气中散热直至平衡。已知 $C_{p,m}(\text{H}_2) = 29.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求氢气的熵变 ΔS_{sys} 、大气的熵变 ΔS_{amb} 及整个隔离系统的熵变 ΔS_{iso} 。

解: 3 mol 氢气始末态如下:



氢气可看成理想气体, 则由式(3.4.2b)有

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= nC_{p,m}(\text{H}_2) \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left(3 \times 29.1 \times \ln \frac{300}{400} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -25.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

又因过程恒压, 故

$$\begin{aligned}Q_{\text{sys}} = \Delta H &= nC_{p,m}(\text{H}_2)(T_2 - T_1) \\ &= [3 \times 29.1 \times (300 - 400)] \text{ J} \\ &= -8730 \text{ J}\end{aligned}$$

代入式(3.4.6)得

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{8730}{300} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 29.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

两部分熵变相加即

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \\ &= (-25.1 + 29.1) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 4.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0\end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{iso}} > 0$ 表明 400 K 的氢气向 300 K 的大气中散热是自发过程。

§ 3.5 热力学第三定律及化学变化过程熵变的计算

一定条件下化学变化通常是不可逆的, 化学反应热也不是可逆热, 因而化学反应热与反应温度之比并不等于化学反应的熵变。要想由熵变的定义式(3.3.3a)计算化学反应的熵变, 必须设计一条含有可逆化学变化在内的可逆途径。这就需要该可逆化学变化的有关数据。

然而, 由于能斯特热定理的发现, 热力学第三定律的提出, 物质标准摩尔熵

的确立,使得化学变化熵变的计算变得简单。

1. 热力学第三定律

(1) 热力学第三定律的实验基础 在 20 世纪初,人们通过对低温下凝聚系统电池反应的测量发现,随着温度的降低,凝聚系统恒温反应对应的熵变 $\Delta_r S$ 在下降,当温度趋于 0 K 时, $\Delta_r S$ 趋于最小。在此基础上,能斯特(Nernst W H) 1906 年提出如下假定:

凝聚系统在恒温过程中的熵变,随温度趋于 0 K 而趋于零,即

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \Delta_r S = 0 \quad (3.5.1)$$

此假定被称为能斯特热定理,它奠定了热力学第三定律的基础。

在不违背能斯特热定理的前提下,为了应用方便,1911 年普朗克(Planck P M)进一步做了如下假定:0 K 下凝聚态、纯物质的熵为零,即

$$S^*(0 \text{ K}, \text{凝聚态}) = 0$$

这就是普朗克有关热力学第三定律最初的说法。在这里,0 K 下的凝聚态没有特别明确,而玻璃体、晶体等又都是凝聚态,故为了更严格起见,路易斯(Lewis G N)和吉布森(Gibson G E)在 1920 年对此进行了严格界定,提出了完美晶体的概念,这才使得热力学第三定律的表述更加科学、严谨。

(2) 热力学第三定律 纯物质、完美晶体、0 K 时的熵为零,即

$$S^*(0 \text{ K}, \text{完美晶体}) = 0 \quad (3.5.2)$$

这就是热力学第三定律最普遍的表述。它是由普朗克提出、经路易斯和吉布森等人修正后完成的。这里的完美晶体是指没有任何缺陷的晶体,即所有质点均处于最低能级、且规则地排列在完全有规律的点阵结构中,以形成具有唯一排布方式的晶体。例如,NO 分子晶体中若所有分子均按规则排列顺序 NO NO NO ... 排列,它就是完美晶体;若有的分子反向排列成 NO NO ON ..., 则它就不是完美晶体,同样条件下其熵比完美晶体的熵要大。

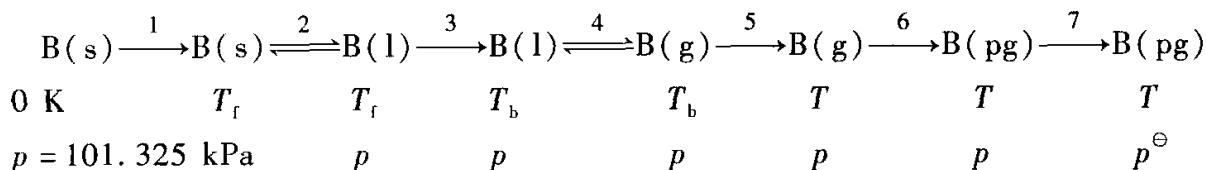
上述表述与熵的物理意义是一致的。0 K 下,纯物质、完美晶体的有序度是最大的,其熵是最小的,热力学第三定律将其规定为零也就顺理成章了。另外,从统计角度看,上述最理想情况下,其微观状态数 $\Omega = 1$,由玻耳兹曼熵定理 $S = k \ln \Omega$ 知,此时熵也应为零。

2. 规定熵与标准熵

热力学第三定律实际是对熵的基准进行了规定。有了这个基准,就可以计算出一定量的 B 物质在某一状态(T, p)下的熵,称为该物质在该状态下的规定熵,亦称为第三定律熵。1 mol 物质在标准态下、温度 T 时的规定熵即为温度 T 时的标准摩尔熵,记作 $S_m^\ominus(T)$ 。

现以气态 B 物质为例说明如何通过计算获得物质的标准摩尔熵。

设有 1 mol 的 B 物质,从 0 K, 101.325 kPa 下的固态(完美晶体)经历如下过程变至温度为 T 、标准状态下的气体(设固体不发生晶型转变,即只有一种晶型):



这里温度的下标 f 代表熔化, b 代表沸腾; pg 代表理想气体。

根据前面介绍的熵变计算方法,有

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(\text{g}, T) &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7 \\ &= \int_{0\text{ K}}^{T_f} \frac{C_{p,m}(\text{s})}{T} dT + \frac{\Delta_f H_m}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}(\text{l})}{T} dT + \frac{\Delta_b H_m}{T_b} \\ &\quad + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(\text{g})}{T} dT + \Delta_g S_m + R \ln \frac{p}{p^\ominus} \end{aligned} \quad (3.5.3)$$

这里需要说明的是 ΔS_1 及 ΔS_6 :

① 计算 ΔS_1 时需要固体的热容 $C_{p,m}$, 而极低温度下实际测定 $C_{p,m}$ 是极为困难的, 故一般缺乏 15 K 以下的热容数据。此时人们常常通过德拜(Debye)公式计算 0 ~ 15 K 间的热容, 即

$$C_{p,m} \approx C_{v,m} = aT^3 \quad (3.5.4)$$

式中 a 为与物质有关的特性常数。

这样, 就有

$$\Delta S_1 = \int_{0\text{ K}}^{15\text{ K}} aT^2 dT + \int_{15\text{ K}}^{T_f} \frac{C_{p,m}(\text{s})}{T} dT$$

② ΔS_6 指的是由实际气体变为理想气体过程的熵变, 其计算方法参见例 3.7.5。

物质的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ 是热力学中另一重要的基础热数据, 各种化学化工手册往往给出了 298.15 K 下的数据, 本书附录九摘录了部分物质的 $S_m^\ominus(298\text{ K})$ ①。

① 我国 GB 3102.8—93 规定标准态压力 $p^\ominus = 100\text{ kPa}$, 故本书所列标准摩尔熵 $S_m^\ominus(298\text{ K})$ 是与此规定相对应的数据。在此之前, 标准态压力规定为 101.325 kPa。标准态压力的不同规定, 对凝聚态物质的标准摩尔熵影响很小, 可忽略; 但对气态物质的标准摩尔熵影响较大。若以 $S_m^\ominus(\text{g}, 100\text{ kPa})$ 及 $S_m^\ominus(\text{g}, 101.325\text{ kPa})$ 分别代表在 100 kPa 及 101.325 kPa 下气态物质的新旧两种标准摩尔熵, 则在同样温度下

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(\text{g}, 100\text{ kPa}) &= S_m^\ominus(\text{g}, 101.325\text{ kPa}) + R \ln \frac{101.325}{100} \\ &= S_m^\ominus(\text{g}, 101.325\text{ kPa}) + 0.1094\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

故读者在应用气态物质标准摩尔熵数据时, 应当注意其标准态压力。

例 3.5.1 计算 240.30 K 时气态环丙烷 C_3H_6 (以 A 表示) 的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(240.30\text{ K})$ 。已知 101.325 kPa 下 A(s) 的熔点 $T_f = 145.54\text{ K}$, 其摩尔熔化焓 $\Delta_f^l H_m = 5.436\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; A(l) 的沸点 $T_b = 240.30\text{ K}$, 其摩尔蒸发焓 $\Delta_l^g H_m = 20.065\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

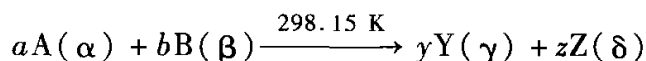
解: 根据前面的分析, 该计算过程可分为如下 7 步, 现列表如下:

	温度范围	变化过程	计算式	计算值 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	0 ~ 15 K	单纯 pVT	$\Delta S_1 = \int_{0\text{ K}}^{15\text{ K}} \frac{C_{p,m}(s)}{T} dT$ 及德拜公式	1.018
2	15 ~ 145.54 K	单纯 pVT	$\Delta S_2 = \int_{15\text{ K}}^{145.54\text{ K}} \frac{C_{p,m}(s)}{T} dT$	65.80
3	145.54 K	可逆熔化	$\Delta S_3 = \frac{\Delta_f^l H_m}{T_f}$	37.35
4	145.54 ~ 240.30 K	单纯 pVT	$\Delta S_4 = \int_{145.54\text{ K}}^{240.30\text{ K}} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT$	38.35
5	240.30 K	可逆汽化	$\Delta S_5 = \frac{\Delta_l^g H_m}{T_b}$	83.50
6	240.30 K	$g \rightarrow pg$ 的理想化	ΔS_6 参见例 3.7.5	0.54
7	240.30 K	pg 变压过程	$\Delta S_7 = R \ln \frac{101.325}{100}$	0.11
$S_m^\ominus(240.30\text{ K}) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7$				226.67

3. 标准摩尔反应熵

通过物质的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$, 可以很方便地计算化学变化过程的熵变。

(1) 298.15 K 下标准摩尔反应熵 若反应是在恒定温度为 298.15 K 下进行, 且各反应组分均处于标准态时, 则反应



进行了 1 mol 反应进度时, 对应的熵变即为标准摩尔反应熵, 它可直接利用 298.15 K 下各物质的 $S_m^\ominus$ 通过下式进行计算:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= [\gamma S_m^\ominus(Y) + z S_m^\ominus(Z)] - [a S_m^\ominus(A) + b S_m^\ominus(B)] \\ &= \sum \nu_B S_m^\ominus(B) \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

即 298.15 K 下标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 等于末态各产物标准摩尔熵之和减去始态各反应物标准摩尔熵之和。

需要注意的是,由于物质在恒温、恒压下混合时存在熵变,故利用上式计算的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 并非物质 A 与物质 B 混合后发生反应,生成混合的产物 Y 与产物 Z 时的熵变,而是假定反应物和产物均处于各自标准态时,进行 1 mol 反应进度这一假想过程所对应的熵变(见图 3.5.1)。

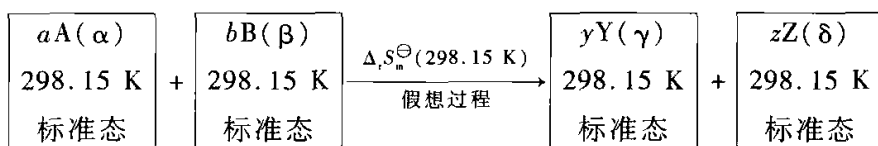
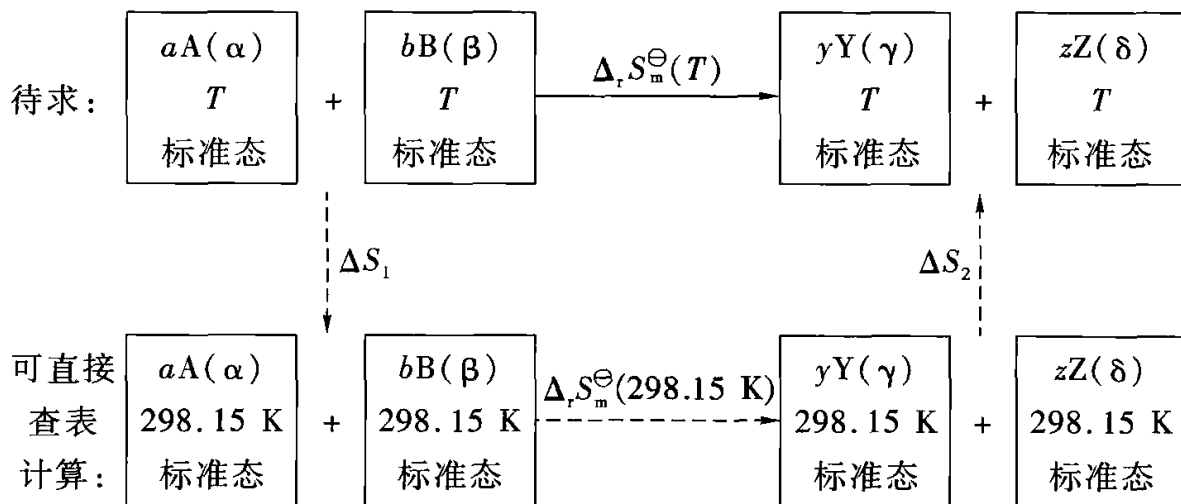


图 3.5.1 标准摩尔反应熵变

(2) 任意温度 T 下的 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 多数情况下,反应并非在 298.15 K 下进行,此时要利用 298.15 K 下各物质的 $S_m^\ominus$ 计算任意温度下的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$,就需要借助如下的状态函数法。



$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus(T) &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2 \\
 &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)}{T} dT \\
 &\quad + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{yC_{p,m}(Y) + zC_{p,m}(Z)}{T} dT
 \end{aligned}$$

整理得

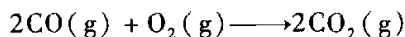
$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \quad (3.5.6)$$

式中

$$\begin{aligned}
 \Delta_r C_{p,m} &= \sum \nu_B C_{p,m}(B) \\
 &= [yC_{p,m}(Y) + zC_{p,m}(Z)] - [aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)]
 \end{aligned}$$

由式(3.5.6)可知,如果反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$,则反应的熵变 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 不随温度变化。

例 3.5.2 试用附录九中的数据, 计算 500.15 K 时如下反应的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ (500.15 K)



已知 $C_{p,m}(\text{CO})$, $C_{p,m}(\text{O}_2)$ 及 $C_{p,m}(\text{CO}_2)$ 分别为 29.29, 32.22 及 49.96 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解: 上述反应的

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,m} &= \nu(\text{CO}_2) C_{p,m}(\text{CO}_2) - \nu(\text{CO}) C_{p,m}(\text{CO}) - \nu(\text{O}_2) C_{p,m}(\text{O}_2) \\ &= (2 \times 49.96 - 2 \times 29.29 - 32.22) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 9.12 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \nu(\text{CO}_2) S_m^\ominus(\text{CO}_2, 298.15 \text{ K}) - \nu(\text{CO}) S_m^\ominus(\text{CO}, 298.15 \text{ K}) \\ &\quad - \nu(\text{O}_2) S_m^\ominus(\text{O}_2, 298.15 \text{ K}) \\ &= (2 \times 213.6 - 2 \times 197.56 - 205.03) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -172.95 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

代入式(3.5.6)有

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(500.15 \text{ K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^{500.15 \text{ K}} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \\ &= \left(-172.95 + 9.12 \times \ln \frac{500.15}{298.15} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -168.23 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

前边将克劳修斯不等式应用于隔离系统, 得出了熵判据(熵增原理), 但应用熵判据时, 不仅需要计算系统的熵变, 还要计算环境的熵变, 方可判断过程的可能性。

在化学化工生产中, 常遇到的是恒温恒容或恒温恒压且非体积功为零的过程。从克劳修斯不等式出发, 可分别引出两个新的状态函数, 即亥姆霍兹函数和吉布斯函数以及相应的判据。这样在判断这两类常见过程的方向与限度时, 只需计算系统的变化, 从而避免了计算环境熵变的麻烦。

1. 亥姆霍兹函数

根据克劳修斯不等式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

对恒温恒容且 $W' = 0$ 的过程, 有

$$\delta Q_v = dU$$

将上式代入克劳修斯不等式中, 有

$$dS \geq \frac{dU}{T} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

两边乘以 T , 并移项, 得

$$dU - TdS \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

因 T 恒定, 故有

$$d(U - TS) \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad (3.6.1)$$

(1) 定义 定义

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS \quad (3.6.2)$$

这里 A 称为亥姆霍兹 (Helmholtz) 函数。显然, 因为 U, T, S 均为状态函数, 故 A 亦为状态函数, 它是一个广度量, 其单位为 J 或 kJ。

(2) 判据 将定义式 (3.6.2) 代入式 (3.6.1), 有

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array} \quad (W' = 0) \quad (3.6.3a)$$

对宏观过程, 则有

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array} \quad (W' = 0) \quad (3.6.3b)$$

以上两式即亥姆霍兹函数判据, 该判据表明: 恒温恒容且 $W' = 0$ 条件下, 一切可能自动进行的过程, 其亥姆霍兹函数减小, 而对平衡过程, 其亥姆霍兹函数不变。

与熵判据相比, 此判据不需考虑环境的变化, 仅由系统状态函数的增量 ΔA 即可实现对恒温恒容、 $W' = 0$ 的过程的方向和限度的判断, 应用起来十分方便。

(3) 物理意义 由 A 的定义有

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$

恒温时

$$\begin{aligned} \Delta A_T &= \Delta U - T\Delta S \\ &= \Delta U - Q_r \end{aligned}$$

将热力学第一定律应用于可逆过程, 即 $\Delta U = Q_r + W_r$, 代入上式, 得

$$\Delta A_T = W_r \quad (3.6.4)$$

即恒温过程系统亥姆霍兹函数的增量等于过程的可逆功。而过程恒温可逆进行时, 系统对环境作的功最大, 可逆功 W_r 表示系统所具有的对外作功的能力, 故 ΔA_T 反映了系统进行恒温状态变化时所具有的对外作功能力的大小。

式 (3.6.4) 右边可逆功 W_r 应为可逆体积功 $-\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 与可逆非体积功 W'_r 之

和,代入式(3.6.4)有

$$\Delta A_T = - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W'_r$$

若过程除恒温以外,且恒容,即 $dV=0$,则有

$$\Delta A_{T,V} = W'_r \quad (3.6.5)$$

此式表明,恒温恒容过程系统亥姆霍兹函数的增量表示系统所具有的对外作非体积功的能力。

2. 吉布斯函数

对恒温恒压且 $W'=0$ 的过程,有

$$\delta Q_p = dH$$

将其代入克劳修斯不等式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ 中,有

$$dS \geq \frac{dH}{T} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

两边乘以 T ,并移项,得

$$dH - TdS \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

因 T 恒定,故有

$$d(H - TS) \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad (3.6.6)$$

(1) 定义 现定义

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \quad (3.6.7)$$

这里新定义的函数 G 称为吉布斯(Gibbs)函数。它同 A 一样,也是一个具有广度性质的状态函数,其单位为 J 或 kJ。

(2) 判据 定义了吉布斯函数,则式(3.6.6)即为

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array} \quad (W'=0) \quad (3.6.8a)$$

对宏观过程,则有

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array} \quad (W'=0) \quad (3.6.8b)$$

以上两式即吉布斯函数判据,该判据应用非常广泛,因为许多相变、化学变化均是在恒温、恒压、 $W'=0$ 下进行的,且它与亥姆霍兹函数判据一样,也不需考虑环境,仅由系统状态函数的增量 ΔG 即可对过程的可能性进行判断:在恒温、恒压且 $W'=0$ 的条件下,系统吉布斯函数减小的过程能够自动进行,吉布斯函数不变时处于平衡状态,不可能发生吉布斯函数增大的过程。

(3) 物理意义 由 G 的定义有

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) \\ &= \Delta U + \Delta(pV) - \Delta(TS)\end{aligned}$$

在恒温恒压条件下

$$\Delta G_{T,p} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \quad (3.6.9)$$

这里 $T\Delta S$ 即为恒温可逆热 Q_r , 即

$$T\Delta S = Q_r$$

又由可逆、恒压过程热力学第一定律, 有

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_r + W_r \\ &= Q_r - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W'_r \\ &= Q_r - p\Delta V + W'_r\end{aligned}$$

将以上各式代入式(3.6.9), 得

$$\Delta G_{T,p} = W'_r \quad (3.6.10)$$

由此式可知, 在恒温恒压过程中, 系统吉布斯函数的改变 ΔG 等于系统对外所作的可逆非体积功。例如第七章中的可逆电池在恒温恒压条件下所作的可逆电功即等于系统吉布斯函数的改变 ΔG 。

利用此式可推导原电池反应的 ΔG 与原电池电动势 E 之间的关系, 相关内容将在第七章予以介绍。

3. ΔA 及 ΔG 的计算

计算一个过程的 ΔA 和 ΔG , 最基本的是从其定义式出发, 即

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) \quad (3.6.11)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \quad (3.6.12)$$

现举两例予以说明。

例 3.6.1 1 mol 过冷水于 263.15 K 及 101.325 kPa 下凝固为冰, 求过程的 ΔG 。已知条件见例 3.4.6。

解: 因过程恒温、恒压, 故有

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S$$

由例 3.4.7 得

$$\Delta H = \Delta H(263.15 \text{ K}) = -5643 \text{ J}$$

由例 3.4.6 得

$$\Delta S = \Delta S(263.15 \text{ K}) = -20.63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

代入得

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= [-5643 - 263.15 \times (-20.63)] \text{ J} \\ &= -214.2 \text{ J}\end{aligned}$$

计算所得 $\Delta G_{T,p} = -214.2 \text{ J} < 0$, 由吉布斯函数判据知, 过冷水于 263.15 K 及

101.325 kPa下凝固为冰的过程是能够自发进行的。

例 3.6.2 2 mol 氮在标准压力下从 200 °C 加热到 400 °C, 求该过程的 ΔH , ΔS 及 ΔG 。已知氮的 $S_m^\ominus(200\text{ °C}) = 135.7\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

解: 氮可看成单原子理想气体, 其 $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ 。

对理想气体, 焓仅仅是温度的函数, 故有

$$\begin{aligned}\Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= [2 \times 2.5 \times 8.314 \times (400 - 200)]\text{ J} \\ &= 8314\text{ J}\end{aligned}$$

又由理想气体熵的计算式(3.4.2b)得

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left(2 \times 2.5 \times 8.314 \times \ln \frac{673.15}{473.15} \right) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 14.7\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

由 G 定义式, 有

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) \\ &= \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)\end{aligned}$$

这里

$$\begin{aligned}S_1 &= 2\text{ mol} \times S_m^\ominus(200\text{ °C}) = 2\text{ mol} \times 135.7\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 271.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ S_2 &= S_1 + \Delta S \\ &= (271.4 + 14.7)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 286.1\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

代入并计算得

$$\begin{aligned}\Delta G &= [8314 - (673.15 \times 286.1 - 473.15 \times 271.4)]\text{ J} \\ &= -56041\text{ J}\end{aligned}$$

式(3.6.12)也适用于化学反应过程 ΔG 的计算。对恒温、标准态下的反应, 有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (3.6.13)$$

其中化学反应过程的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的计算前面已经介绍。

此外, 化学反应过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 还可通过参与反应的各物质的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 来直接计算。

在温度为 T 的标准态下, 由稳定相态的单质生成化学计量数 $\nu_B = 1$ 的 β 相态的化合物 $B(\beta)$, 该生成反应的吉布斯函数变即为该化合物 $B(\beta)$ 在温度 T 时的标准摩尔生成吉布斯函数, 以 $\Delta_f G_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示, 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

显然, 对热力学稳定相态的单质, 其 $\Delta_f G_m^\ominus = 0$ 。

由各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$, 可直接利用下式计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B) \quad (3.6.14)$$

即一定温度下化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$, 等于同样温度下参与反应的各组分标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus(B)$ 与其化学计量数的乘积之和。

式(3.6.14)的推导过程与式(2.8.1)的推导过程类似, 这里不再赘述。

附录九给出了一些物质的标准摩尔生成吉布斯函数^①。

§ 3.7 热力学基本方程及麦克斯韦关系式

前面已学到的热力学状态函数可分为两大类: 一类是可直接测定的, 如 p , V , T , $C_{V,m}$ 及 $C_{p,m}$ 等; 另一类是不能直接测定的, 如 U , H , S , A , G 等。后面不可测定的五个状态函数中, U 和 S 是最基本的状态函数, 这两个函数分别为热力学第一定律和热力学第二定律的自然结果。 H , A , G 是由 U , S 及 p , V , T 组合得出的状态函数。人为地引出这三个状态函数是为了应用的方便。 U , H 主要用于解决能量衡算问题, 而 S , A , G 主要用于讨论过程方向和限度的问题。

为了解决上述实际问题, 还必须找出各函数间的关系, 尤其是要找出可测变量与不可直接测定的函数间的关系。下面就从热力学第一定律和热力学第二定律出发, 导出状态函数间的各种关系。

1. 热力学基本方程

将封闭系统热力学第一定律应用于可逆、 $W' = 0$ 的过程, 有

$$dU = \delta Q_r - p dV$$

① 标准态压力 $p^\ominus$ 规定的不同会影响物质的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的数值。本书附录所给数值是基于 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 的数据。

标准压力基于 100 kPa (新标准) 和 101.325 kPa (旧标准) 的标准摩尔生成吉布斯函数数据 $\Delta_f G_m^\ominus(100 \text{ kPa})$ 与 $\Delta_f G_m^\ominus(101.325 \text{ kPa})$ 之间具有如下关系:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\ominus(100 \text{ kPa}) &= \Delta_f G_m^\ominus(101.325 \text{ kPa}) + \sum_B \nu_{B,g} RT \ln \frac{100}{101.325} \\ &= \Delta_f G_m^\ominus(101.325 \text{ kPa}) - [0.1094(T/K) \sum_B \nu_{B,g}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

当 $T = 298.15 \text{ K}$ 时,

$$\Delta_f G_m^\ominus(100 \text{ kPa}) = \Delta_f G_m^\ominus(101.325 \text{ kPa}) - (32.63 \sum_B \nu_{B,g}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其中 $\sum_B \nu_{B,g}$ 为该物质生成反应中所有气态物质的化学计量数之和。

又由熵的定义式有

$$\delta Q_r = TdS$$

两式联立,得

$$dU = TdS - pdV \quad (3.7.1)$$

由焓的定义式 $H = U + pV$, 因 $dH = dU + pdV + Vdp$, 将式(3.7.1)代入得

$$dH = TdS + Vdp \quad (3.7.2)$$

由亥姆霍兹函数的定义式 $A = U - TS$, 因 $dA = dU - TdS - SdT$, 将式(3.7.1)代入得

$$dA = -SdT - pdV \quad (3.7.3)$$

由吉布斯函数的定义式 $G = H - TS$, 因 $dG = dH - TdS - SdT$, 将式(3.7.2)代入得

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3.7.4)$$

以上四式即称为**热力学基本方程**。之所以称为基本方程, 不仅仅因为这些方程是热力学第一、第二定律的结合式, 更主要的是后边的许多热力学关系式都是由这四个微分形式的方程出发导出的。

由推导过程可知, 热力学基本方程的适用条件为封闭系统、 $W' = 0$ 的可逆过程。它不仅适用于无相变、无化学变化的平衡系统(纯物质或多组分、单相或多相)发生的单纯 pVT 变化的可逆过程, 也适用于相平衡和化学平衡系统同时发生 pVT 变化及相变和化学变化的可逆过程。

由于热力学基本方程中所有物理量均为状态函数, 而由状态函数的性质, 状态函数的变化仅仅取决于始末态, 故系统从同一始态到同一末态间不论过程可逆与否, 状态函数的变化均可由热力学基本方程计算, 但积分时要找出可逆途径时 $V-p$ 及 $T-S$ 间的函数关系。

热力学基本方程是热力学中重要的公式, 有着广泛的应用。现通过式(3.7.4)说明一下其在热力学计算中的直接应用。

封闭系统发生 pVT 变化时, 若过程恒温、 $W' = 0$, 由式(3.7.4)有

$$dG = Vdp$$

则当系统在恒温下压力由 p_1 变到 p_2 时, 有

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \quad (3.7.5)$$

对理想气体, 将 $V = \frac{nRT}{p}$ 代入并积分, 得

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

与由定义式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 计算相比, 有些情况下利用热力学基本方程进行计

算更为简单。

对非理想气体、凝聚态物质,只要有相应的状态方程 $V = f(T, p)$, 代入式 (3.7.5) 积分即可精确计算恒温变压过程的 ΔG 。不过与气体相比,凝聚态物质的 V 随压力变化很小,通常可将 V 看作常数,故 $\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = V\Delta p$, 又由于凝聚态物质的 V 较小,在压力变化不大时,可忽略 p 对 G 的影响,即 $\Delta G \approx 0$ 。但在压力改变较大时,则不可忽略 p 对 G 的影响。

另外前面计算单纯 pVT 变化过程 ΔS 的两个原始公式,即式 (3.4.1a) 和式 (3.4.1b), 实际与热力学基本方程 (3.7.1) 和式 (3.7.2) 是一致的,换言之,热力学基本方程是计算单纯 pVT 变化过程 ΔS 的基础。

2. U, H, A, G 的一阶偏导数关系式

从 $U = U(S, V)$ 出发,可写出如下的全微分表达式:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

将上式与热力学基本方程式 (3.7.1) 进行比较,对应项相等,有

$$\begin{cases} (\partial U / \partial S)_V = T \\ (\partial U / \partial V)_S = -p \end{cases} \quad (3.7.6)$$

同理,由另外三个基本方程可分别得出

$$\begin{cases} (\partial H / \partial S)_p = T \\ (\partial H / \partial p)_S = V \end{cases} \quad (3.7.7)$$

$$\begin{cases} (\partial A / \partial T)_V = -S \\ (\partial A / \partial V)_T = -p \end{cases} \quad (3.7.8)$$

$$\begin{cases} (\partial G / \partial T)_p = -S \\ (\partial G / \partial p)_T = V \end{cases} \quad (3.7.9)$$

以上各式左边是 U, H, A, G 等四个具有能量单位的状态函数的一阶偏导数,即状态函数 U, H, A, G 等在一个独立变量不变的情况下随另一独立变量的变化率。其中 $(\partial G / \partial p)_T = V$ 及 $(\partial A / \partial V)_T = -p$ 可用来计算恒 T 下 G 随 p 以及 A 随 V 的变化。另外,通过右边变量的符号,还可判断变化率的符号,如在 $(\partial G / \partial T)_p = -S$ 中,因规定熵 S 一定大于 0,则恒压下 G 随 T 的变化率小于 0,即随着温度 T 的升高,系统的 G 一定减小。大家可对其他几个关系式进行类似的分析。

在上述一阶偏导数关系式基础上,很容易得出如下的两个关系式:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2} \\ &= -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} \end{aligned}$$

$$= -\frac{TS + G}{T^2}$$

$$= -\frac{H}{T^2}$$

即

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (3.7.10)$$

同理有

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_v = -\frac{U}{T^2} \quad (3.7.11)$$

这两个关系式被称为吉布斯-亥姆霍兹方程,它们是后边讨论温度对化学反应平衡影响的基础。

3. 麦克斯韦(Maxwell)关系式

现从 $U = U(S, V)$ 出发,利用二阶偏导数与求导顺序无关这一性质,举例推导麦克斯韦关系式如下:

$$U = U(S, V)$$

U 对 S, V 的一阶偏导数结果见式(3.7.6),现在在此基础上求其二阶偏导数:

U 先对 S 后对 V 的二阶偏导数:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v \right]_s = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s$$

U 先对 V 后对 S 的二阶偏导数:

$$\left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s \right]_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v$$

上述两式左边均为 U 对 S, V 的二阶偏导数,区别只是求导顺序的不同。由已学过的数学知识知,二阶偏导数与求导顺序无关,即左边相等,则右边必然相等。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_v \quad (3.7.12)$$

同理,通过求 H, A, G 分别对各自两个独立变量的二阶偏导数,可得出如下三式:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (3.7.13)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (3.7.14)$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.7.15)$$

式(3.7.12)至式(3.7.15)称为麦克斯韦(Maxwell)关系式。

这四个关系式中,仅出现三个可测变量 p, V, T 和一个不可测变量 S , 其意义在于将不可直接测量的量用易于直接测量的量表示出来。例如最后两个关系式,公式左侧分别为恒温下 S 随 V, p 的变化率,它们均不可直接测量,但公式右侧 p 或 V 随 T 的变化率却很容易直接测定。正因为如此,麦克斯韦关系式在热力学中占有极其重要的地位。

4. 其他重要的热力学关系式

除了前边介绍的热力学基本方程、麦克斯韦关系式外,以下三个关系式在热力学中也非常重要,它们在热力学计算及公式的推导中常常被用到。

(1) 在恒容条件下,将热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ 两边同除以 dT ,有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

将 $C_{V,m}$ 的定义式(2.4.1),即 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nC_{V,m}$ 代入上式得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{V,m}}{T} \quad (3.7.16)$$

同理,在恒压条件下将 $dH = TdS + Vdp$ 两边同除以 dT ,并结合 $C_{p,m}$ 的定义式(2.4.4)有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T} \quad (3.7.17)$$

利用以上两式,可借助热容计算熵 S 随 T 的变化。

(2) 循环公式 对纯物质和组成不变的单相系统,状态函数 z 是两个独立变量 x, y 的函数,即 $z = z(x, y)$,其全微分

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

当 z 恒定时, $dz = 0$,整理上式得

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \quad (3.7.18)$$

上式称为循环公式,即 z, x, y 三个变量顺序求偏导的积为 -1 。

具体到 $U = U(S, V)$ 关系,其循环公式形式为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S = -1$$

例 3.7.1 已知 25 °C 时液体汞 $\text{Hg}(l)$ 的体膨胀系数 $\alpha_V = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 密度 $\rho = 13.534 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。设外压改变时液体汞的体积不变。求在 25 °C, 压力从 100 kPa 增至 1 MPa 时, $\text{Hg}(l)$ 的 $\Delta U_m, \Delta H_m, \Delta S_m, \Delta A_m$ 和 ΔG_m 。

解: Hg 的摩尔质量 $M = 200.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Hg}(l)$ 的密度 $\rho = 13.534 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 故其摩尔

体积为

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{200.59 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{13.534 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 14.82 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Hg(1) 在 25 °C 时的 $\alpha_V = (\partial V / \partial T)_p / V = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。根据麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ 即式(3.7.15), 有

$$dS_m = - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp = - V_m \cdot \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp = - V_m \alpha_V dp$$

设在 100 kPa 至 1 MPa 范围内, Hg(1) 的摩尔体积和体膨胀系数均不随压力变化, 积分上式, 得

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= - \int_{p_1}^{p_2} V_m \alpha_V dp = - V_m \alpha_V \Delta p \\ &= - [14.82 \times 10^{-6} \times 1.82 \times 10^{-4} \times (1 - 0.1) \times 10^6] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= - 2.43 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

又由热力学基本方程, 有

$$\Delta A_m = - \int_{V_1}^{V_2} p dV_m = 0 \quad (\text{恒温时 } dV_m \approx 0)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = V_m \Delta p \\ &= [14.82 \times 10^{-6} \times (1 - 0.1) \times 10^6] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 13.34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_m &= \int_{S_1}^{S_2} T dS_m = T \Delta S_m \\ &= [298.15 \times (-2.43 \times 10^{-3})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -0.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \int_{S_1}^{S_2} T dS_m + \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = T \Delta S_m + V_m \Delta p \\ &= [298.15 \times (-2.43 \times 10^{-3}) + 14.82 \times 10^{-6} \times (1 - 0.1) \times 10^6] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 12.62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta U_m, \Delta H_m$ 也可以通过 $\Delta A_m = \Delta U_m - T \Delta S_m$ 和 $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$ 求得。

可见, 利用热力学基本方程及麦克斯韦关系式可实现对凝聚态物质恒温变压过程热力学状态函数增量的计算。

例 3.7.2 求证:

$$(1) \quad dU = nC_{V,m} dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$(2) \quad \text{理想气体} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$(3) \quad \text{范德华气体} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{n^2 a}{V^2}$$

证明:

(1) 设 U 是 T, V 的函数, 即 $U = U(T, V)$, 则其全微分

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ &= nC_{V,m} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned}$$

又由热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ 及麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, 有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

代入上式得

$$dU = nC_{V,m} dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

(2) 对理想气体, 因 $p = \frac{nRT}{V}$, 有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

代入 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$ 中, 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{nRT}{V} - p = 0$$

(3) 对范德华气体, $p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

则

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{nRT}{V - nb} - p = \frac{n^2 a}{V^2}$$

因范德华常数 $a > 0$, 故 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T > 0$, 即范德华气体恒温膨胀时, 其热力学能 U 增大, 这表明范德华气体分子间存在引力。

例 3.7.3 求证: $dS = \frac{nC_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$

证明: 设 S 是 T, p 的函数, 即 $S = S(T, p)$, 求其全微分得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

又由式 (3.7.17) $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T}$

由麦克斯韦关系式 (3.7.15) $-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

代入即得

$$dS = \frac{nC_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

上述两个例题所证明的结果以及习题 3.42 的结果,即

$$dU = nC_{V,m}dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \quad (3.7.19)$$

$$dS = \frac{nC_{p,m}}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (3.7.20)$$

$$dH = nC_{p,m}dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \quad (3.7.21)$$

其共同特点是:左侧均为不可测变量的全微分 dU, dS, dH , 而右侧均为可通过测量能得到的系统的 pVT 性质及热容。上述公式的成立,为利用 $C_{V,m}, C_{p,m}$ 及 p, V, T 等可测变量计算单纯 pVT 变化过程的 $\Delta U, \Delta S, \Delta H$ 提供了基础。这三个公式可作为计算单纯 pVT 变化过程 $\Delta U, \Delta S, \Delta H$ 的通式,它不仅适用于理想气体,而且适用于真实气体和凝聚态系统。

例 3.7.4 求证:

$$(1) \left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p$$

$$(2) \text{理想气体} \left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = 0$$

证明:

(1) 由式(3.7.17)有 $C_{p,m} = T\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p$, 在恒温下对 p 求偏导数,得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T &= T\left[\frac{\partial(\partial S_m/\partial T)_p}{\partial p}\right]_T \\ &= T\left[\frac{\partial(\partial S_m/\partial p)_T}{\partial T}\right]_p \end{aligned}$$

由麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$, 故代入有

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = -T\left[\frac{\partial(\partial V_m/\partial T)_p}{\partial T}\right]_p = -T\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p$$

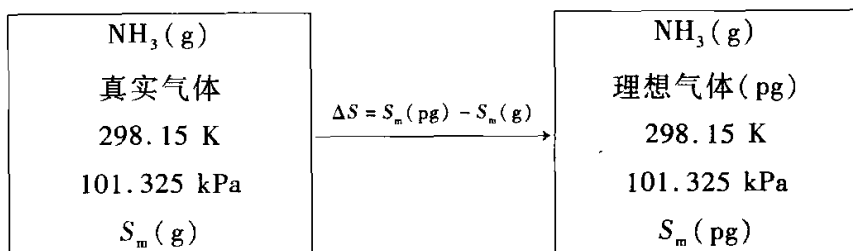
(2) 对理想气体, $V_m = \frac{RT}{p}$, $\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p = 0$, 则

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = 0$$

即理想气体的热容仅仅是温度的函数。

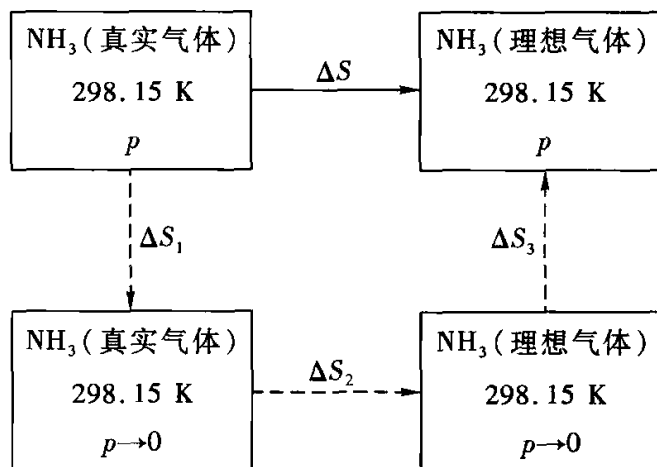
例 3.7.5 试求氨在 298.15 K, 101.325 kPa 下的按理想气体处理时的规定熵 $S_m(pg)$ 与该条件下按真实气体处理时规定熵 $S_m(g)$ 之差 ΔS 。真实氨气的 pVT 关系假设服从如下所示的贝特洛(Berthelot)方程:

$$pV_m = RT\left[1 + \frac{9}{128} \frac{pT_c}{p_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$$



解: 所求 $\Delta S = S_m(\text{pg}) - S_m(\text{g})$ 。与之相对应的始末态如上框图所示。

因任何真实气体在 $p \rightarrow 0$ 时可认为是理想气体, 故上述始末态间可假设为下框图虚线所示的过程。



由状态函数法, 有

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

其中 $\Delta S_1, \Delta S_3$ 分别为氨作为真实气体与理想气体处理时恒温、变压过程引起的摩尔熵变, 故

$$\Delta S_1 = \int_p^0 \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{真实气体})$$

$$\Delta S_3 = \int_0^p \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{理想气体})$$

又利用麦克斯韦关系式(3.7.15), 则上述两式变为

$$\Delta S_1 = - \int_p^0 \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp \quad (\text{真实气体})$$

$$\Delta S_3 = - \int_0^p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp \quad (\text{理想气体})$$

按真实气体处理时, 由其 pVT 状态方程, 有

$$V_m = \frac{RT}{p} \left[1 + \frac{9}{128} \frac{p T_c}{p_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right]$$

则

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p &= \frac{R}{p} + \frac{9RT_c}{128p_c} \left(12 \frac{T_c^2}{T^3} \right) \\ &= \frac{R}{p} \left(1 + \frac{27}{32} \frac{p}{p_c} \frac{T_c^3}{T^3} \right) \end{aligned}$$

代入 ΔS_1 计算公式得

$$\Delta S_1 = \int_0^p \frac{R}{p} \left(1 + \frac{27}{32} \frac{p}{p_c} \frac{T_c^3}{T^3} \right) dp$$

按理想气体处理时, 因 $V_m = \frac{RT}{p}$, 故有 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$, 代入 ΔS_3 计算公式得

$$\Delta S_3 = - \int_0^p \frac{R}{p} dp$$

上面框图中, ΔS_2 所对应的始末态实际上并无区别, 故 $\Delta S_2 = 0$ 。将上述 $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_3$ 相加, 得

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= \int_0^p \left(\frac{27}{32} \frac{R}{p_c} \frac{T_c^3}{T^3} \right) dp \end{aligned}$$

对恒温过程, 有

$$\Delta S = \frac{27}{32} \frac{R}{p_c} \frac{T_c^3}{T^3} p$$

由附录六查得氨的临界参数为

$$T_c = 405.5 \text{ K}$$

$$p_c = 1.1313 \times 10^7 \text{ Pa}$$

代入上式, 得

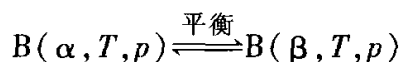
$$\begin{aligned} \Delta S &= \left[\frac{27}{32} \times \frac{8.314}{1.1313 \times 10^7} \times \left(\frac{405.5}{298.15} \right)^3 \times 1.01325 \times 10^5 \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.158 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

§ 3.8 热力学第二定律在单组分系统相平衡中的应用

热力学基本方程揭示了热力学状态函数间的普遍关系。现以纯物质的两相平衡为例, 推导两相平衡时系统的温度与压力之间的函数关系。

1. 克拉佩龙方程

设纯物质 B 的 α 相与 β 相在恒定温度 T 、压力 p 下处于平衡:



这里 α 和 β 分别代表两个不同的相, 可以是气、液、固或不同的晶型。

由吉布斯函数判据(3.6.8)知, 恒温恒压下 α 和 β 两相平衡时, 两相的摩尔吉布斯函数相等[见图 3.8.1(a)], 即

$$G_m(\alpha) = G_m(\beta)$$

现将上述两相平衡的温度 T 变为 $T + dT$, 要使系统仍维持两相平衡, 则压力

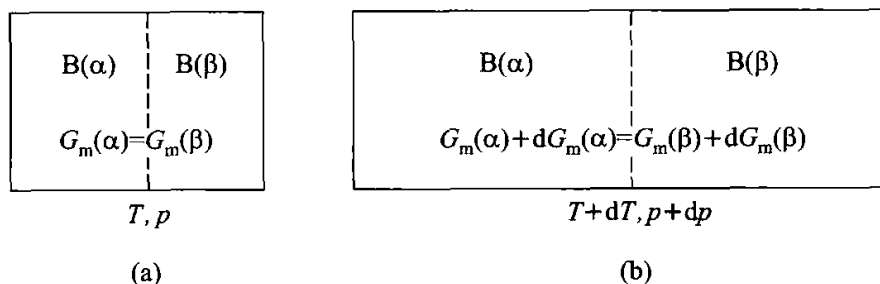
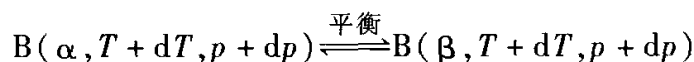


图 3.8.1 纯物质两相平衡关系

p 必须相应地随之变化, 设变为了 $p + dp$ 。两相在新的温度 ($T + dT$)、压力 ($p + dp$) 下处于新的平衡:



新平衡下两相的摩尔吉布斯函数仍应相等[见图 3.8.1(b)], 即

$$G_m(\alpha) + dG_m(\alpha) = G_m(\beta) + dG_m(\beta)$$

这里 $dG_m(\alpha)$, $dG_m(\beta)$ 分别为新、旧平衡间两相摩尔吉布斯函数的增量。

上述两式相减, 有

$$dG_m(\alpha) = dG_m(\beta)$$

将热力学基本方程应用于每一相, 有

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

移项整理得

$$[V_m(\beta) - V_m(\alpha)]dp = [S_m(\beta) - S_m(\alpha)]dT$$

令 $\Delta_\alpha^\beta V_m = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$, $\Delta_\alpha^\beta S_m = S_m(\beta) - S_m(\alpha)$

则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m}$$

又因 $\Delta_\alpha^\beta S_m = \Delta_\alpha^\beta H_m / T$, 代入上式得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m} \quad (3.8.1a)$$

此式称为**克拉佩龙 (Clapeyron) 方程**。它描述的是纯物质两相平衡时, 平衡压力 p 与平衡温度 T 之间应满足的关系。上述关系适用于纯物质任何两相平衡, 如蒸发、熔化、升华、晶型转变等。在蒸发、升华过程中, 平衡压力 p 即为温度为 T 时的饱和蒸气压, dp/dT 即为气-液、气-固平衡时, 饱和蒸气压随 T 的变化率。而对于熔化、晶型转变过程, 通常关注熔点、晶型转变温度 T 随 p 的变化情况, 此时, 克拉佩龙方程(3.8.1a)常改写为如下形式:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m} \quad (3.8.1b)$$

两者是完全等价的。

在单组分 $p-T$ 相图中, 气-液、气-固、液-固等两相平衡线的变化趋势可通过克拉佩龙方程(3.8.1a)分析。

例 3.8.1 已知 100 kPa 下冰的熔点为 0°C , 此条件下冰的熔化焓 $\Delta_s^l H_m = 6\,008\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 冰和水的密度分别为 $\rho_s = 0.916\,8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\rho_l = 0.999\,8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。试求将外压增至 15 MPa 时, 冰的熔点为多少?

解: 由克拉佩龙方程(3.8.1b)

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m}$$

有

$$\frac{dT}{T} = \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m} dp$$

两边积分, 得

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m} (p_2 - p_1)$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta_s^l V_m &= \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) M \\ &= \left[\left(\frac{1}{0.999\,8} - \frac{1}{0.916\,8} \right) \times 18.015 \times 10^{-6} \right] \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1.631 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

代入积分式:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m} (p_2 - p_1) = \frac{-1.631 \times 10^{-6}}{6\,008} \times (15 \times 10^6 - 10^5) = -4.045 \times 10^{-3}$$

解得

$$\frac{T_2}{T_1} = 0.995\,96$$

即

$$T_2 = 272.046\text{ K}$$

$$t_2 = -1.104^{\circ}\text{C}$$

冰融化时, 因 $\Delta_s^l V_m < 0$, $\Delta_s^l H_m > 0$, 则 $\frac{dT}{dp} < 0$, 即加压后熔点降低。

2. 克劳修斯 - 克拉佩龙方程

克拉佩龙方程适用于纯物质任何两相平衡, 且是严格成立的, 因推导过程中没有做任何假设与近似处理。将其用于气-液、气-固平衡, 并做合理的近似, 可导出描述气-液、气-固平衡时饱和蒸气压 p 与温度 T 关系的克劳修斯 - 克拉佩龙方程。

以液体蒸发过程为例, 其克拉佩龙方程形式为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_1^s H_m}{T \Delta_1^s V_m} \quad (3.8.2)$$

在远低于临界温度的条件下,与蒸气的摩尔体积 $V_m(g)$ 相比,液体的摩尔体积 $V_m(l)$ 很小,可以近似认为 $\Delta_1^s V_m = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g)$ 。假设蒸气为理想气体,由理想气体状态方程,有 $V_m(g) = RT/p$ 。将其代入克拉佩龙方程(3.8.2)中,有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_1^s H_m}{RT^2} p$$

即

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_1^s H_m}{RT^2} \quad (3.8.3)$$

此式即为克劳修斯-克拉佩龙方程(简称克-克方程)的微分式。

当温度变化不大时,假设摩尔蒸发焓 $\Delta_1^s H_m$ 不随温度 T 变化,将上式积分,可得克-克方程的积分形式如下:

$$\text{不定积分式:} \quad \ln p = -\frac{\Delta_1^s H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (3.8.4)$$

$$\text{定积分式:} \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_1^s H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.8.5)$$

若实验测得某液体或固体一系列不同 T 下的饱和蒸气压数据时,可利用不定积分式(3.8.4),将 $\ln p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,可得一直线,由直线斜率及截距可求得液体的摩尔蒸发焓 $\Delta_1^s H_m$ 和积分常数 C 。

若已知两个不同温度下的饱和蒸气压,可利用定积分式(3.8.5)计算摩尔蒸发焓 $\Delta_1^s H_m$;若已知摩尔蒸发焓 $\Delta_1^s H_m^{(1)}$ 及一个温度 T_1 的饱和蒸气压 p_1 ,则可计算另一温度 T_2 下的饱和蒸气压 p_2 。

应当指出,式(3.8.4)及式(3.8.5)导出时假设摩尔蒸发焓 $\Delta_1^s H_m$ 不随 T 变化,这种假设只在温度间隔不太大时近似成立,因此欲导出一个不受温度限制的普遍的蒸气压与温度的关系,必须考虑摩尔蒸发焓 $\Delta_1^s H_m$ 与温度的关系,即需有 $\Delta_1^s H_m = f(T)$ 的关系式代入式(3.8.2)积分。但这样得出的方程比较复杂,计算麻烦,很少直接使用。目前工程上最常用的是安托万(Antoine)方程:

$$\lg p = A - \frac{B}{t + C} \quad (3.8.6)$$

① 在缺乏摩尔蒸发焓数据时,可用经验规则估算。对非极性液体在正常沸点 T_b 时,有

$$\Delta_1^s H_m / T_b = \Delta_1^s S_m \approx 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

此近似规则称为特鲁顿(Trouton F T)规则。

式中 A, B, C 都是与物质有关的特性常数,称为安托万常数。各种物质的安托万常数可在有关手册中查到。需要注意的是,应用该经验方程时,要注意压力的单位及适用的温度范围。安托万常数都是一定温度范围内由实测蒸气压与温度数据拟合而来的,其精度受温度范围限制。

例 3.8.2 已知 101.325 kPa 下水的沸点为 100 °C, 摩尔蒸发焓 $\Delta_1^{\text{e}} H_{\text{m}} = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假设其不随温度变化。试计算西藏某地区大气压力为 78.50 kPa 下水的沸点。

解:将已知条件代入克-克方程定积分式(3.8.5)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_1^{\text{e}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

有

$$\ln \frac{78.50}{101.325} = -\frac{40.668 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{T_2/\text{K}} - \frac{1}{373.15} \right)$$

解得

$$T_2 = 366.02 \text{ K}$$

$$t_2 = 92.87 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

即在大气压为 78.50 kPa 的高原地区,水沸腾时的温度为 92.87 °C。

* 3. 外压对液体饱和蒸气压的影响

严格地讲,纯液体的饱和蒸气压 p_s^* 是温度 T 及所受外压 p 的函数,即 $p_s^* = f(T, p)$ 。前面的克-克方程描述的只是 T 对 p_s^* 的影响,因为外压 p 对 p_s^* 的影响通常很小,在大多数情况下可不考虑,但在接近临界温度时,其影响则不可忽略。现从热力学原理出发导出外压对蒸气压影响的关系式。

如图 3.8.2 所示,在耐压容器中有一刚性半透膜,膜的两侧分别为某纯液体及其蒸气。半透膜的作用是只允许蒸气分子透过而不允许液体分子透过。液体一侧有一活塞用以改变液体承受的压力。外压即为液体的压力。整个系统维持温度 T 恒定。

若在外压 $p(l)$ 下液体的饱和蒸气压为 $p(g)$, 根据纯物质气-液平衡条件,两相的摩尔吉布斯函数应相等,即

$$G_{\text{m}}(g) = G_{\text{m}}(l)$$

当外压改变了 $dp(l)$ 引起液体摩尔吉布斯函数改变了 $dG_{\text{m}}(l)$ 变至 $G_{\text{m}}(l) + dG_{\text{m}}(l)$, 同时饱和蒸气压必然改变了 $dp(g)$, 使气体摩尔吉布斯函数改变 $dG_{\text{m}}(g)$

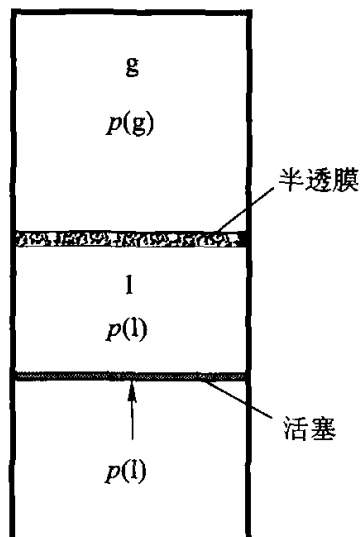


图 3.8.2 外压对液体饱和蒸气压的影响

变至 $G_m(g) + dG_m(g)$, 并且两相的摩尔吉布斯函数仍然相等:

$$G_m(g) + dG_m(g) = G_m(l) + dG_m(l)$$

上述两式相减, 有

$$dG_m(g) = dG_m(l)$$

由热力学基本方程 $dG_m = -S_m dT + V_m dp$ 知, 在恒温下 $dG_m = V_m dp$, 故

$$V_m(g) dp(g) = V_m(l) dp(l)$$

整理有

$$\frac{dp(g)}{dp(l)} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} \quad (3.8.7)$$

上式即液体的饱和蒸气压 $p(g)$ 与液体所受外压 $p(l)$ 的关系。此式表明, 若对液体加压, 则其饱和蒸气压 $p(g)$ 要增加, 但增加得很小, 因 $V_m(l) \ll V_m(g)$, 故一般情况下, 可忽略外压对液体饱和蒸气压的影响。但在接近临界点时, $V_m(l)$ 逐渐接近 $V_m(g)$, 外压对液体饱和蒸气压的影响按式(3.8.7)应有显著增加。

若蒸气按理想气体处理, 即有

$$V_m(g) = \frac{RT}{p(g)}$$

代入式(3.8.7), 并整理, 得

$$\frac{d \ln p(g)}{dp(l)} = \frac{V_m(l)}{RT} \quad (3.8.8)$$

由于液体的压缩性很小, 故 $V_m(l)$ 可认为不随压力改变, 按常数处理, 积分上式, 有

$$\int_{p_1(g)}^{p_2(g)} d \ln p(g) = \int_{p_1(l)}^{p_2(l)} \frac{V_m(l)}{RT} dp(l)$$

即

$$\ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} = \frac{V_m(l)}{RT} [p_2(l) - p_1(l)] \quad (3.8.9)$$

除利用半透膜来单独加压液体外, 还可利用一种不溶解于液体的惰性气体充于液面上以增加液体的外压, 也可得到同样的效果。严格地说没有不溶于液体的气体, 所以惰性气体的条件不易满足。实际上只透过蒸气的半透膜也不易得到。下册界面现象一章中要讲到的弯曲液面, 如小液滴上的凸液面、毛细管中的凹液面等处的液体, 其饱和蒸气压不同于平液面, 实质上也是由于液体所受压力的改变造成的。

例 3.8.3 已知 Hg 在 100 °C 时的饱和蒸气压为 36.40 Pa, 其密度为 13.352 g·cm⁻³。求温度为 100 °C、外压分别为 1 MPa 和 10 MPa 时 Hg 的饱和蒸气压。

解: Hg 的摩尔质量 $M = 200.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 又其密度 $\rho = 13.352 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则 Hg 的摩尔体积为

$$V_m(l) = \frac{M}{\rho} = \frac{200.59}{13.352} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 15.023 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

现将 $T = 373.15 \text{ K}$, $p_1(l) = 36.40 \text{ Pa}$, $p_1(g) = 36.40 \text{ Pa}$, $p_2(l) = 1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$ 及题给数据代入式(3.8.9)

$$\ln \frac{p_2(g)}{p_1(g)} = \frac{V_m(l)}{RT} [p_2(l) - p_1(l)]$$

有

$$\ln \frac{p_2(g)}{36.40 \text{ Pa}} = \frac{15.023 \times 10^{-6}}{8.314 \times 373.15} (10^6 - 36.40)$$

解得

$$p_2(g) = 36.58 \text{ Pa}$$

同理, 当将 $p_3(l) = 10 \text{ MPa} = 10^7 \text{ Pa}$ 代入式(3.8.9)时, 即

$$\ln \frac{p_3(g)}{36.40 \text{ Pa}} = \frac{15.023 \times 10^{-6}}{8.314 \times 373.15} (10^7 - 36.40)$$

可解得

$$p_3(g) = 38.21 \text{ Pa}$$

本章小结

利用热力学第二定律, 可判断热力学过程的方向和限度。

在本章中, 熵 S 、亥姆霍兹函数 A 、吉布斯函数 G 等热力学函数被引入, 其中熵 S 是热力学第二定律中最基本的状态函数, 而 A 和 G 是由 U, S 及 p, V, T 组合得出的, 它们均为状态函数。

熵函数 S 是通过可逆过程的热温商定义的, 即 $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$ 。定义了 S 以后, 在卡诺定理的基础上, 得出了热力学第二定律的数学表达式, 即克劳修斯不等式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, 将其应用于不同的过程、系统分别得出了熵判据(即熵增原理)、亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \begin{cases} \xrightarrow[\text{绝热 } Q=0]{\Delta S \geq 0} \xrightarrow[\text{隔离系统}]{\Delta S_{iso} \geq 0} \\ \xrightarrow[\text{恒 } T, \text{ 恒 } V]{W'=0} \Delta A_{T,V} \leq 0 \\ \xrightarrow[\text{恒 } T, \text{ 恒 } p]{W'=0} \Delta G_{T,p} \leq 0 \end{cases}$$

S, A, G 三个热力学函数的引入, 使得人们可通过热力学的定量计算来判断过程的方向和限度。

计算过程中系统的 $\Delta S, \Delta A, \Delta G$ 也常常要用到状态函数法, 所用到的基础热

数据除了上一章介绍的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 与摩尔定压热容 $C_{p,m}$ (单纯 pVT 变化)、摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m$ (相变化)、标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 与标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}$ (化学反应变化过程) 外, 还有标准摩尔熵 $S_m^{\ominus}$ 及标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^{\ominus}$, 其中 $S_m^{\ominus}$ 是基于热力学第三定律得出的, 它是计算化学变化过程熵变 ΔS 的基础数据, 而 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 在计算化学变化过程的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 中常常用到。

热力学基本方程及麦克斯韦关系式等热力学关系式是本章另一重要内容。这些关系式将 U, H, S, A, G 等不可测量的量与 p, V, T 等可测量的量联系起来。利用这些关系式, 在单纯 pVT 变化中, 热力学状态函数的增量 ($\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G$) 均可通过基础热数据 $C_{V,m}, C_{p,m}$ 及 pVT 关系求出 [见式 (3.7.19) ~ 式 (3.7.21)]。它们具有普遍性, 适用于理想气体、真实气体、凝聚态物质等系统发生单纯 pVT 变化过程的计算。在相平衡系统中, 描述纯物质任何两相平衡时 $T-p$ 间的关系式即克拉佩龙方程, 也是热力学基本关系式的必然结果。在化学平衡系统中, 标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 随 T 的变化也是通过利用吉布斯-亥姆霍兹方程这一热力学关系式得出的。热力学关系式在整个热力学中是极为重要的。

习 题

3.1 卡诺热机在 $T_1 = 600 \text{ K}$ 的高温热源和 $T_2 = 300 \text{ K}$ 的低温热源间工作。求:

(1) 热机效率 η ;

(2) 当向环境作功 $-W = 1000 \text{ kJ}$ 时, 系统从高温热源吸收的热 Q_1 及向低温热源放出的热 $-Q_2$ 。

答: (1) 0.5; (2) $Q_1 = 200 \text{ kJ}$, $-Q_2 = 100 \text{ kJ}$

3.2 某地热水的温度为 $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 大气温度为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。若分别利用一可逆热机和一不可逆热机从地热水中取出 1000 J 的热量。

(1) 分别计算两热机对外所作功。已知不可逆热机效率是可逆热机效率的 80%;

(2) 分别计算两热机向大气中放出的热。

答: (1) $W_r = -133 \text{ J}$, $W = -106.5 \text{ J}$; (2) $Q_{r,2} = -867 \text{ J}$; $Q_2 = -893.5 \text{ J}$

3.3 卡诺热机在 $T_1 = 900 \text{ K}$ 的高温热源和 $T_2 = 300 \text{ K}$ 的低温热源间工作。求:

(1) 热机效率 η ;

(2) 当向低温热源放热 $-Q_2 = 100 \text{ kJ}$ 时, 系统从高温热源吸热 Q_1 及对环境所作的功 $-W$ 。

答: (1) 0.6667; (2) $Q_1 = 300 \text{ kJ}$; $-W = 200 \text{ kJ}$

3.4 冬季利用热泵从室外 $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境吸热, 向室内 $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的房间供热。若每分钟用 100 kJ 的功开动热泵, 试估算热泵每分钟最多能向室内供热多少?

答: -1617.5 kJ

3.5 高温热源温度 $T_1 = 600 \text{ K}$, 低温热源温度 $T_2 = 300 \text{ K}$ 。今有 120 kJ 的热直接从高温

热源传给低温热源,求此过程两热源的总熵变 ΔS 。

答: $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.6 不同的热机工作于 $T_1 = 600 \text{ K}$ 的高温热源及 $T_2 = 300 \text{ K}$ 的低温热源之间。求下列三种情况下,当热机从高温热源吸热 $Q_1 = 300 \text{ kJ}$ 时,两热源的总熵变 ΔS 。

- (1) 可逆热机效率 $\eta = 0.5$;
- (2) 不可逆热机效率 $\eta = 0.45$;
- (3) 不可逆热机效率 $\eta = 0.4$ 。

答:(1) 0; (2) $50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; (3) $100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.7 已知水的比定压热容 $c_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有 1 kg , 10°C 的水经下列三种不同过程加热成 100°C 的水。求各过程的 ΔS_{sys} , ΔS_{amb} , ΔS_{iso} 。

- (1) 系统与 100°C 的热源接触;
- (2) 系统先与 55°C 的热源接触至热平衡,再与 100°C 的热源接触;
- (3) 系统依次与 40°C , 70°C 的热源接触至热平衡,再与 100°C 的热源接触。

答:(1) $\Delta S_{\text{sys}} = 1155 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{amb}} = -1009 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iso}} = 146 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

(2) $\Delta S_{\text{sys}} = 1155 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{amb}} = -1078 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iso}} = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

(3) $\Delta S_{\text{sys}} = 1155 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{amb}} = -1103 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iso}} = 52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.8 已知氮(N_2, g)的摩尔定压热容与温度的函数关系为

$$C_{p,m} = [27.32 + 6.226 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 0.9502 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

将始态为 300 K , 100 kPa 下的 $1 \text{ mol N}_2(\text{g})$ 置于 1000 K 的热源中,求系统分别经(1) 恒压过程; (2) 恒容过程达到平衡态时的 Q , ΔS 及 ΔS_{iso} 。

答:(1) $Q = 21.65 \text{ kJ}$, $\Delta S = 36.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iso}} = 15.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

(2) $Q = 15.83 \text{ kJ}$, $\Delta S = 26.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iso}} = 10.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.9 始态为 $T_1 = 300 \text{ K}$, $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 的某双原子理想气体 1 mol , 经下列不同途径变化到 $T_2 = 300 \text{ K}$, $p_2 = 100 \text{ kPa}$ 的末态。求各不同途径各步骤的 Q , ΔS 。

- (1) 恒温可逆膨胀;
- (2) 先恒容冷却至使压力降至 100 kPa , 再恒压加热至 T_2 ;
- (3) 先绝热可逆膨胀到使压力降至 100 kPa , 再恒压加热至 T_2 。

答:(1) $Q = 1.729 \text{ kJ}$, $\Delta S = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

(2) $Q_1 = -3.118 \text{ kJ}$, $\Delta S_1 = -14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $Q_2 = 4.365 \text{ kJ}$, $\Delta S_2 = 20.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$Q = 1.247 \text{ kJ}$, $\Delta S = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

(3) $Q_1 = 0$, $\Delta S_1 = 0$, $Q = Q_2 = 1.568 \text{ kJ}$, $\Delta S = \Delta S_2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.10 1 mol 理想气体在 $T = 300 \text{ K}$ 下, 从始态 100 kPa 经历下列各过程达到各自的平衡态。求各过程的 Q , ΔS , ΔS_{iso} 。

- (1) 可逆膨胀至末态压力 50 kPa ;
- (2) 反抗恒定外压 50 kPa 不可逆膨胀至平衡态;
- (3) 向真空自由膨胀至原体积的 2 倍。

答:(1) $Q = 1.729 \text{ kJ}$, $\Delta S = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iso}} = 0$;

(2) $Q = 1.247 \text{ kJ}$, $\Delta S = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{iso}} = 1.606 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$(3) Q=0, \Delta S=5.763 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}, \Delta S_{\text{iso}}=5.763 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.11 2 mol 双原子理想气体从始态 300 K, 50 dm³, 先恒容加热至 400 K, 再恒压加热使体积增大到 100 dm³。求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 。

$$\text{答: } Q=27.44 \text{ kJ}; W=-6.652 \text{ kJ}; \Delta U=20.79 \text{ kJ}; \Delta H=29.10 \text{ kJ}; \Delta S=52.30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.12 2 mol 某双原子理想气体的 $S_{\text{m}}^{\ominus}(298 \text{ K})=205.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。从 298 K, 100 kPa 的始态, 沿 $pT=\text{常数}$ 的途径可逆压缩到 200 kPa 的终态, 求该过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 和 ΔG 。

$$\text{答: } Q_r=-11.150 \text{ kJ}; W_r=4.955 \text{ kJ}; \Delta U=-6.194 \text{ kJ};$$

$$\Delta H=-8.672 \text{ kJ}; \Delta S=-51.87 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}; \Delta G=60.176 \text{ kJ}$$

3.13 4 mol 单原子理想气体从始态 750 K, 150 kPa, 先恒容冷却使压力下降至 50 kPa, 再恒温可逆压缩至 100 kPa。求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

$$\text{答: } Q=-30.71 \text{ kJ}; W=5.763 \text{ kJ}; \Delta U=-24.94 \text{ kJ};$$

$$\Delta H=-41.57 \text{ kJ}; \Delta S=-77.86 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.14 3 mol 双原子理想气体从始态 100 kPa, 75 dm³, 先恒温可逆压缩使体积缩小至 50 dm³, 再恒压加热至 100 dm³。求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

$$\text{答: } Q=23.21 \text{ kJ}; W=-4.46 \text{ kJ}; \Delta U=18.75 \text{ kJ};$$

$$\Delta H=26.25 \text{ kJ}; \Delta S=50.40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.15 5 mol 单原子理想气体从始态 300 K, 50 kPa, 先绝热可逆压缩至 100 kPa, 再恒压冷却使体积缩小至 85 dm³。求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

$$\text{答: } Q=-19.890 \text{ kJ}; W=13.932 \text{ kJ}; \Delta U=-5.958 \text{ kJ};$$

$$\Delta H=-9.930 \text{ kJ}; \Delta S=-68.66 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.16 始态 300 K, 1 MPa 的单原子理想气体 2 mol, 反抗 0.2 MPa 的恒定外压绝热不可逆膨胀至平衡态。求过程的 $W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

$$\text{答: } W=\Delta U=-2.395 \text{ kJ}; \Delta H=-3.991 \text{ kJ}; \Delta S=10.73 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

***3.17** 组成为 $y_{\text{B}}=0.6$ 的单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 10 mol, 从始态 $T_1=300 \text{ K}, p_1=50 \text{ kPa}$, 绝热可逆压缩至 $p_2=200 \text{ kPa}$ 的平衡态。求过程的 $W, \Delta U, \Delta H, \Delta S(\text{A}), \Delta S(\text{B})$ 。

$$\text{答: } W=\Delta U=29.54 \text{ kJ}; \Delta H=43.60 \text{ kJ}; \Delta S(\text{A})=-8.924 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}; \Delta S(\text{B})=8.924 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

***3.18** 单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 8 mol, 组成为 $y_{\text{B}}=0.25$, 始态 $T_1=400 \text{ K}, V_1=50 \text{ dm}^3$ 。今绝热反抗某恒定外压不可逆膨胀至末态体积 $V_2=250 \text{ dm}^3$ 的平衡态。求过程的 $W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 。

$$\text{答: } W=\Delta U=-14.61 \text{ kJ}; \Delta H=-22.95 \text{ kJ}; \Delta S=63.23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.19 常压下将 100 g, 27 °C 的水与 200 g, 72 °C 的水在绝热容器中混合, 求最终水温 t 及过程的熵变 ΔS 。已知水的比定压热容 $c_p=4.184 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

$$\text{答: } t=57 \text{ }^{\circ}\text{C}; \Delta S=2.68 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.20 将温度均为 300 K, 压力均为 100 kPa 的 100 dm³ 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 50 dm³ 的 $\text{CH}_4(\text{g})$ 恒温恒压下混合, 求过程的 ΔS 。假设 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{CH}_4(\text{g})$ 均可认为是理想气体。

$$\text{答: } \Delta S=31.83 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3.21 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板,隔板一侧为 2 mol 的 200 K, 50 dm³ 的单原子理想气体 A,另一侧为 3 mol 的 400 K, 100 dm³ 的双原子理想气体 B。今将容器中的绝热隔板撤去,气体 A 与气体 B 混合达到平衡。求过程的 ΔS 。

答: $\Delta S = 32.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.22 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板,隔板两侧均为 $\text{N}_2(\text{g})$ 。一侧容积 50 dm³, 内有 200 K 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 2 mol;另一侧容积为 75 dm³, 内有 500 K 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 4 mol; $\text{N}_2(\text{g})$ 可认为理想气体。今将容器中的绝热隔板撤去,使系统达到平衡态。求过程的 ΔS 。

答: $\Delta S = 10.735 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.23 甲醇(CH_3OH) 在 101.325 kPa 下的沸点(正常沸点)为 64.65 °C,在此条件下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 35.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在上述温度、压力条件下,1 kg 液态甲醇全部成为甲醇蒸气时的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

答: $Q = \Delta H = 102.30 \text{ kJ}$; $W = -87.65 \text{ kJ}$; $\Delta U = 1014.65 \text{ kJ}$; $\Delta S = 3.263 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

3.24 298.15 K, 101.325 kPa 下,1 mol 过饱和水蒸气变为同温同压下的液态水。求此过程的 ΔS 及 ΔG 。并判断此过程能否自动进行? 已知 298.15 K 时水的饱和蒸气压为 3.166 kPa,质量蒸发焓为 $2217 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

答: $\Delta S = -105.15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G = -8.590 \text{ kJ}$

3.25 常压下冰的熔点为 273.15 K,比熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,水的比定压热容 $c_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。系统的始态为一绝热容器中 1 kg, 353.15 K 的水及 0.5 kg, 273.15 K 的冰。求系统达到平衡后,过程的 ΔS 。

答: $\Delta S = 122.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.26 常压下冰的熔点为 0 °C,比熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,水和冰的比定压热容分别为 $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 2.000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。系统的始态为一绝热容器中的 1 kg, 25 °C 的水及 0.5 kg, -10 °C 的冰。求系统达到平衡态后,过程的 ΔS 。

答: $\Delta S = 17.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.27 已知常压下冰的熔点为 0 °C,摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = 6.004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,苯的熔点为 5.51 °C,摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 9.832 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液态水和固态苯的摩尔定压热容分别为 $C_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $C_{p,\text{m}}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s}) = 122.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有两个用绝热层包围的容器,一容器中为 0 °C 的 8 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 与 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 成平衡,另一容器中为 5.51 °C 的 5 mol $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 与 5 mol $\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})$ 成平衡。现将两容器接触,去掉两容器间的绝热层,使两容器达到新的平衡态。求过程的 ΔS 。

答: $\Delta S = 3.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.28 将装有 0.1 mol 乙醚($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{l})$ 的小玻璃瓶放入容积为 10 dm³ 的恒容密闭真空容器中,并在 35.51 °C 的恒温槽中恒温。已知乙醚的正常沸点为 35.51 °C,此条件下乙醚的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 25.104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。今将小玻璃瓶打破,乙醚蒸发至平衡态。求:

(1) 乙醚蒸气的压力;

(2) 过程的 $Q, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

答: $p = 25.664 \text{ kPa}$; $Q = \Delta U = 2.2538 \text{ kJ}$; $\Delta H = 2.5104 \text{ kJ}$; $\Delta S = 9.275 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.29 已知苯(C_6H_6) 的正常沸点为 80.1 °C, $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 30.878 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液体苯的摩尔

定压热容为 $C_{p,m} = 142.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今将 40.53 kPa, 80.1 °C 的苯蒸气 1 mol, 先恒温可逆压缩至 101.325 kPa, 并凝结成液态苯, 再在恒压下将其冷却至 60 °C。求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

答: $Q = -36.437 \text{ kJ}; W = 5.628 \text{ kJ}; \Delta U = -30.809 \text{ kJ};$

$\Delta H = -33.746 \text{ kJ}; \Delta S = -103.39 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

* 3.30 容积为 20 dm^3 的密闭容器中共有 2 mol H_2O 成气-液平衡。已知 80 °C, 100 °C 下水的饱和蒸气压分别为 $p_1 = 47.343 \text{ kPa}$ 及 $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$, 25 °C 水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 44.016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 水和水蒸气在 25 ~ 100 °C 间的平均摩尔定压热容分别为 $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今将系统从 80 °C 的平衡态恒容加热到 100 °C。求过程的 $Q, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

答: $Q = \Delta U = 15.20 \text{ kJ}; \Delta H = 16.28 \text{ kJ}; \Delta S = -41.80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

3.31 已知 $\text{O}_2(\text{g})$ 的摩尔定压热容与温度的函数关系为

$$C_{p,m} = [28.17 + 6.297 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 0.7494 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

且 25 °C 时 $\text{O}_2(\text{g})$ 的标准摩尔熵 $S_m^\ominus = 205.138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求 $\text{O}_2(\text{g})$ 在 100 °C, 50 kPa 下的摩尔规定熵 S_m 。

答: $217.675 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3.32 若参加化学反应的各物质的摩尔定压热容可表示为

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

试推导化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 与温度 T 的函数关系式, 并说明积分常数 $\Delta_r S_{m,0}^\ominus$ 如何确定。

$$\text{答: } \Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_{m,0}^\ominus + \Delta a \ln T + \Delta b T + \frac{\Delta c}{2} T^2$$

3.33 已知 25 °C 时, 液态水的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 饱和蒸气压 $p^* = 3.1663 \text{ kPa}$ 。求 25 °C 时水蒸气的标准摩尔生成吉布斯函数。

答: $-228.570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.34 100 °C 的恒温槽中有一带活塞的导热圆筒, 筒中为 2 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 及装于小玻璃瓶中的 3 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。环境的压力即系统的压力维持 120 kPa 不变。今将小玻璃瓶打碎, 液态水蒸发至平衡态。求过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 及 ΔG 。

已知 100 °C 水的饱和蒸气压为 101.325 kPa, 此条件下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答: $Q = \Delta H = 122.004 \text{ kJ}; W = -9.308 \text{ kJ}; \Delta U = 112.697 \text{ kJ};$

$\Delta S = 350.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; \Delta A = -18.170 \text{ kJ}; \Delta G = -8.864 \text{ kJ}$

3.35 已知 100 °C 水的饱和蒸气压为 101.325 kPa, 此条件下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在置于 100 °C 恒温槽中的容积为 100 dm^3 的密闭容器中, 有压力 120 kPa 的过饱和水蒸气。此状态为亚稳态。今过饱和蒸气失稳, 部分凝结成液态水达到热力学稳定的平衡态。求过程的 $Q, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 及 ΔG 。

答: $Q = \Delta U = -22.612 \text{ kJ}$; $\Delta H = -24.479 \text{ kJ}$; $\Delta S = -60.161 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

$$\Delta A = -0.1625 \text{ kJ}; \Delta G = -2.030 \text{ kJ}$$

3.36 已知水的正常沸点为 100°C , 其比蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} h = 2257.4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。液态水和水蒸气在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 范围内的平均比定压热容分别为 $\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.224 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 2.033 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有 101.325 kPa 下 120°C 的 1 kg 过热水变成同样温度、压力下的水蒸气。设计可逆途径, 并按可逆途径分别求过程的 ΔS 及 ΔG 。

答: $\Delta S = 5.935 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G = -119.84 \text{ kJ}$

3.37 已知在 100 kPa 下水的凝固点为 0°C , 在 -5°C 时, 过冷水的比凝固焓 $\Delta_f^* h = -322.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 过冷水和冰的饱和蒸气压分别为 $p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0.422 \text{ kPa}$ 及 $p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 0.414 \text{ kPa}$ 。今在 100 kPa 下, 有 -5°C 1 kg 的过冷水变为同样温度、压力下的冰, 设计可逆途径, 分别按可逆途径计算过程的 ΔS 及 ΔG 。

答: $\Delta S = -1.194 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G = -2.369 \text{ kJ}$

3.38 已知在 -5°C , 水和冰的密度分别为 $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 999.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 916.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在 -5°C , 水和冰的相平衡压力为 59.8 MPa 。今有 -5°C 的 1 kg 水在 100 kPa 下凝固成同样温度下的冰, 求过程的 ΔG 。假设, 水和冰的密度不随压力改变。

答: $\Delta G = -5.386 \text{ kJ}$

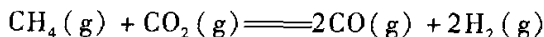
3.39 若在某温度范围内, 一液体及其蒸气的摩尔定压热容均可表示成 $C_{p,m} = a + bT + cT^2$ 的形式, 则液体的摩尔蒸发焓为

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(T) = \Delta H_0 + (\Delta a)T + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3$$

其中 $\Delta a = a(\text{g}) - a(\text{l})$, $\Delta b = b(\text{g}) - b(\text{l})$, $\Delta c = c(\text{g}) - c(\text{l})$, ΔH_0 为积分常数。试应用克劳修斯-克拉佩龙方程的微分式, 推导出该温度范围内液体的饱和蒸气压 p 的对数 $\ln p$ 与热力学温度 T 的函数关系式, 积分常数为 I 。

$$\text{答: } \ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I$$

3.40 化学反应如下:



(1) 利用附录中各物质的 $S_m^\ominus$, $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据, 求上述反应在 25°C 时的 $\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 利用附录中各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数据, 计算上述反应在 25°C 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(3) 25°C , 若始态 $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的分压均为 150 kPa , 末态 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的分压均为 50 kPa , 求反应的 $\Delta_r S_m$, $\Delta_r G_m$ 。

答: (1) $\Delta_r S_m^\ominus = 256.712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = 170.730 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = 170.743 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(3) $\Delta_r S_m = 286.507 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta_r G_m = 161.847 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.41 已知化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 中各物质的摩尔定压热容与温度间的函数关系为

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

则该反应的标准摩尔反应熵与温度的关系为

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_{m,0}^\ominus + \Delta a \ln T + \Delta b T + \frac{1}{2} \Delta c T^2$$

试用热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 推导出该反应的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 与温度 T 的函数关系式。说明积分常数 $\Delta_r G_{m,0}^\ominus$ 如何确定。

$$\text{答: } \Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r G_{m,0}^\ominus - \left[\Delta a T \ln T + (\Delta_r S_{m,0}^\ominus - \Delta a) T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{6} T^3 \right]$$

3.42 求证:

$$(1) dH = nC_{p,m}dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$(2) \text{对理想气体} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

3.43 求证:

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = (\kappa_T p - \alpha_V T) V$$

$$(2) \text{对理想气体} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$$

式中 $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 为体膨胀系数, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 为等温压缩率。

提示:从 $U = H - pV$ 出发,可应用习题 3.42 中(1)的结果。

3.44 证明:

$$(1) dS = \frac{nC_{V,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

$$(2) \text{对理想气体} dS = nC_{V,m} d \ln p + nC_{p,m} d \ln V$$

3.45 求证:

$$(1) dS = \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

(2) 对范德华气体,且 $C_{V,m}$ 为定值时,绝热可逆过程方程式为

$$T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R = \text{常数}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right)^{C_{V,m}} (V_m - b)^{C_{V,m} + R} = \text{常数}$$

提示:绝热可逆过程 $\Delta S = 0$

3.46 证明:

(1) 焦耳-汤姆逊系数

$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left[T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right]$$

(2) 对理想气体 $\mu_{J-T} = 0$

3.47 汞(Hg)在 100 kPa 下的熔点为 -38.87°C ,此时比熔化焓 $\Delta_{fus}h = 9.75 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;液态汞和固态汞的密度分别为 $\rho(l) = 13.690 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $\rho(s) = 14.193 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。求:

(1) 压力为 10 MPa 下汞的熔点;

(2) 若要汞的熔点为 -35°C ,压力需增大至多少?

答: (1) $-38.25\text{ }^{\circ}\text{C}$; (2) 61.8 MPa

3.48 已知水在 $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的饱和蒸气压为 41.891 kPa 。水在 101.325 kPa 下的正常沸点为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。求:

(1) 下面表示水的蒸气压与温度关系的方程式中的 A 和 B 值:

$$\lg(p/\text{Pa}) = -A/T + B$$

(2) 在此温度范围内水的摩尔蒸发焓;

(3) 在多大压力下水的沸点为 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

答: (1) $A = 2179.133\text{ K}$, $B = 10.84555$; (2) $41.719\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (3) 121.042 kPa

3.49 水 (H_2O) 和氯仿 (CHCl_3) 在 101.325 kPa 下的正常沸点分别为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $61.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 摩尔蒸发焓分别为 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = 40.668\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{CHCl}_3) = 29.50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。求两液体具有相同饱和蒸气压时的温度。

答: $262.9\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.50 因同一温度下液体及其饱和蒸气压的摩尔定压热容 $C_{p,m}(l)$, $C_{p,m}(g)$ 不同, 故液体的摩尔蒸发焓是温度的函数:

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = \Delta H_0 + [C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l)]T$$

试推导液体饱和蒸气压与温度关系的克劳修斯 - 克拉佩龙方程的不定积分式。

$$\text{答: } \ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l)}{R} \ln T + C$$

第四章 多组分系统热力学

前两章为热力学基础部分,主要讲解了热力学第一定律、第二定律,引入了热力学能、焓、熵、亥姆霍兹函数和吉布斯函数五个热力学状态函数,介绍了简单系统发生单纯 pVT 变化、相变和化学变化对功、热及五个状态函数变化的计算。

这里所说的简单系统是指由一个或几个纯物质相和组成不变的相形成的平衡系统。组成不变的相在处理时可以按一种物质对待。

但是常见的系统绝大多数为多组分系统和相组成发生变化的系统。多组分封闭系统内相的组成发生变化的原因是由于发生了相变或化学变化。因此,继上两章之后,本章介绍多组分系统热力学。

多组分系统可以是单相的或多相的。对多相系统,可以把它分成几个多组分单相系统。因此,从多组分单相系统热力学出发加以研究。

多组分单相系统是由两种或两种以上物质分子水平上混合而成的均匀系统。为了热力学上讨论问题时的方便,按处理方法的不同,把它区分为混合物和溶液。对混合物中每种组分选用同样的标准态加以研究;而对溶液将组分区分为溶剂和溶质,且对二者选用不同的标准态加以研究。

按聚集状态的不同,混合物分为气态混合物、液态混合物和固态混合物;溶液则分为液态溶液和固态溶液。今后,除非特别指明,混合物即指液态混合物,溶液即指液态溶液。

液体与液体以任意比例相互混合成均相即形成混合物,气体、液体或固体溶于液体溶剂中即形成溶液。按溶质的导电性能,又把溶液分为电解质溶液和非电解质溶液。本章只讨论混合物及非电解质溶液,电解质溶液将在第七章中讨论,固态混合物和固态溶液将在第六章述及。

按照规律性来划分,混合物可分成理想混合物及真实混合物,溶液可分成理想稀溶液及真实溶液。理想混合物在全部浓度范围内,理想稀溶液在适当小的范围内,均有着简单的规律性;真实混合物和真实溶液则与理想情况有一定程度的偏差。因此,掌握理想混合物与理想稀溶液的性质对于了解真实混合物与真实溶液的性质有很大的帮助。

§ 4.1 偏摩尔量

多组分单相热力学中一个非常重要的概念是偏摩尔量。各广度量 V, U, H, S, A 和 G 均有偏摩尔量。

1. 问题的提出

在一定温度、压力下纯液体 B 和纯液体 C 的摩尔体积分别为 $V_{m,B}^*$ 和 $V_{m,C}^*$, 两液体的物质的量分别为 n_B 和 n_C , 则混合前系统的体积为 $n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^*$ 。将两液体相互混合形成均相液态混合物, 根据两纯液体性质的不同, 混合物的体积 V 可以等于或不等于混合前的体积。

混合前后体积不变的系统属于将在 § 4.5 中详细讨论的理想液态混合物, 即

$$V = n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^* \quad (\text{理想混合物}) \quad (4.1.1)$$

可见, 理想液态混合物的体积等于形成混合物各组分的摩尔体积与其物质的量的乘积之和。

一般说来, 真实液态混合物在混合前后体积发生变化, 即

$$V \neq n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^* \quad (\text{真实混合物}) \quad (4.1.2)$$

平时遇到的系统几乎都是真实液态混合物。最著名的例子为水 (H_2O, l) 和乙醇 (C_2H_5OH, l) 的混合物。用 B, C 分别代表 $H_2O(l)$ 和 $C_2H_5OH(l)$ 。在 $25^\circ C$ 及常压下, 两纯液体的摩尔体积分别为 $V_{m,B}^* = 18.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_{m,C}^* = 58.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验表明, 这两种液体以任意比例相互混合时体积均缩小。例如, $n_B = n_C = 0.5 \text{ mol}$ 的水和乙醇混合后的体积 $V \neq (0.5 \times 18.09 + 0.5 \times 58.35) \text{ cm}^3 = 38.22 \text{ cm}^3$ 而是 $V = 37.2 \text{ cm}^3$ 。

这说明, 真实多组分系统的体积与系统中各组分物质的量及该纯组分的摩尔体积的乘积不再具有线性关系。系统其他广度量存在同样的结论。这显然给混合物的研究带来不便。

2. 偏摩尔量

对于一个由 B, C, D, ... 组成的单相多组分系统, 设各组分物质的量分别为 $n_B, n_C, n_D, \dots$ 。系统任一广度量 X 为温度、压力及各组分的物质的量的函数, 即 $X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$ 。如果在恒温、恒压下将系统中各组分的物质的量均增加 λ 倍, 由于系统的组成没有发生变化, 由系统广度量的性质可知, 此时量 X 将为

原来的 λ 倍。即, $X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$ 具有以下性质:

$$X\{T, p, (\lambda n_B), (\lambda n_C), (\lambda n_D), \dots\} = \lambda X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots) \quad (4.1.3)$$

式(4.1.3)左端对 λ 求导数,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} X\{T, p, (\lambda n_B), (\lambda n_C), (\lambda n_D), \dots\} \\ = \left[\frac{\partial X}{\partial (\lambda n_B)} \right]_{T, p, n_C, n_D, \dots} \cdot \frac{d(\lambda n_B)}{d\lambda} + \left[\frac{\partial X}{\partial (\lambda n_C)} \right]_{T, p, n_B, n_D, \dots} \cdot \frac{d(\lambda n_C)}{d\lambda} + \dots \\ = n_B \left[\frac{\partial X}{\partial (\lambda n_B)} \right]_{T, p, n_C, n_D, \dots} + n_C \left[\frac{\partial X}{\partial (\lambda n_C)} \right]_{T, p, n_B, n_D, \dots} + \dots \end{aligned}$$

式(4.1.3)右端对 λ 求导数,

$$\frac{d}{d\lambda} [\lambda X(T, p, n_B, n_C, \dots)] = X(T, p, n_B, n_C, \dots)$$

令 $\lambda = 1$, 得到

$$n_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C, n_D, \dots} + n_C \left(\frac{\partial X}{\partial n_C} \right)_{T, p, n_B, n_D, \dots} + \dots = X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

写成更紧凑的形式:

$$X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots) = \sum_B n_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \quad (4.1.4)$$

式中偏导数的下标 n_C 表示除 B 组分外, 其他各组分物质的量保持不变^①。

事实上, 热力学系统的广度量为各组分物质的量的一次齐次函数^②, 式(4.1.4)为一次齐次函数的重要性质。

将式(4.1.4)右端加和项中的 $(\partial X / \partial n_B)_{T, p, n_C}$ 用 X_B 表示, 并定义为系统 B 组分的偏摩尔量 X_B :

$$X_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \quad (4.1.5)$$

① 也有的用 $n_{C \neq B}$ 表示。如果所有组分的物质的量均不变则用下标 n_B 表示。

② 函数 $f(x, y, z, \dots)$ 称为 n 次齐次函数, 如果对任意的数 λ , 有 $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots) = \lambda^n f(x, y, z, \dots)$ 。例如函数 $f(x, y, z) = \frac{x^2 + y^2}{z}$ 为一次齐次函数。因为 $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \frac{(\lambda x)^2 + (\lambda y)^2}{(\lambda z)} = \lambda \frac{x^2 + y^2}{z} = \lambda f(x, y, z)$ 。

对于 n 次齐次函数 $f(x, y, z, \dots)$, 有下列重要性质 (欧拉公式):

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, z, \dots} + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x, z, \dots} + z \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x, y, \dots} = n f(x, y, z)$$

对一次齐次函数 $f(x, y, z) = \frac{x^2 + y^2}{z}$, 有 $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, z} = \frac{2x}{z}$, $\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x, z} = \frac{2y}{z}$, $\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x, y} = -\frac{x^2 + y^2}{z^2}$,

故 $x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, z} + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x, z} + z \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x, y} = x \left(\frac{2x}{z} \right) + y \left(\frac{2y}{z} \right) + z \left(-\frac{x^2 + y^2}{z^2} \right) = \frac{x^2 + y^2}{z} = f(x, y)$

根据定义,偏摩尔量 X_B 为在恒温、恒压及除组分 B 以外其余各组分的量均保持不变的条件下,系统广度量 X 随组分 B 的物质的量的变化率。

利用 X_B , 式(4.1.4)可简写作

$$X = \sum_B n_B X_B \quad (4.1.6)$$

即系统广度量 X 为系统各组分的物质的量 n_B 与其偏摩尔量 X_B 乘积的加和,故式(4.1.6)称为偏摩尔量的加和公式。该式与式(4.1.1)的形式相同,只是这里的 X_B 为组分 B 的偏摩尔 X 量,而非纯组分的摩尔 X^* 量。

根据式(4.1.6), $n_B X_B$ 似乎可解释为系统中 B 组分对系统广度量 X 的贡献,但这种解释太过简单。事实上, X_B 是系统总体的性质,它与系统的组成有关,而不仅仅只是组分 B 的性质。

按定义式(4.1.5),对多组分系统中组分 B,有

$$\text{偏摩尔体积} \quad V_B = (\partial V / \partial n_B)_{T, p, n_C}$$

$$\text{偏摩尔热力学能} \quad U_B = (\partial U / \partial n_B)_{T, p, n_C}$$

$$\text{偏摩尔焓} \quad H_B = (\partial H / \partial n_B)_{T, p, n_C}$$

$$\text{偏摩尔熵} \quad S_B = (\partial S / \partial n_B)_{T, p, n_C}$$

$$\text{偏摩尔亥姆霍兹函数} \quad A_B = (\partial A / \partial n_B)_{T, p, n_C}$$

$$\text{偏摩尔吉布斯函数} \quad G_B = (\partial G / \partial n_B)_{T, p, n_C}$$

必须强调的是,只有广度量才有偏摩尔量,强度量是不存在偏摩尔量的;只有恒温、恒压下系统的广度量随某一组分的物质的量的变化率才能称为偏摩尔量,任何其他条件(如恒温、恒容,恒熵、恒压等)下的变化率均不能称为偏摩尔量;偏摩尔量和摩尔量一样,也是强度量。

上面虽然讨论的是液态混合物中任一组分的偏摩尔量,然而这些概念及公式对于溶液中的溶剂和溶质也是适用的。

3. 偏摩尔量的测定法举例

以二组分系统的偏摩尔体积为例,在一定温度、压力下,向物质的量为 n_C 一定的液体组分 C 中,不断地加入组分 B 形成混合物,测量出加入 B 物质的量 n_B 不同时,混合物的体积 V ,作 $V-n_B$ 图,如图 4.1.1 所示。过 $V-n_B$ 曲线上任一点作曲线的切线,此切线的斜率即为 $(\partial V / \partial n_B)_{T, p, n_C}$ 。根据定义这就是组成为 $x_B = n_B / (n_B + n_C)$ 的混合物中组分 B 的偏摩尔体积 V_B 。由式(4.1.6)可知,组分 C 在此组成下的偏摩尔体积 $V_C = (V - n_B V_B) / n_C$ 。显然,此法亦适用于溶液。

如果能将 V 表示成 n_B 的函数式 $V = f(n_B)$,则其对 n_B 的导数即为 B 的偏摩尔体积,并且仍为 n_B 的函数, $V_B = f'(n_B)$ 。将 n_B 值代入,便可求得相应组成下

B 的偏摩尔体积,然后再求 C 的偏摩尔体积。

4. 偏摩尔量与摩尔量的差别

偏摩尔量与摩尔量的差别如图 4.1.2 所示。此图表示在一定温度、压力下, B, C 两种液体混合物的摩尔体积 V_m 随组成 x_C 变化的情形。 $V_{m,B}^*$ 和 $V_{m,C}^*$ 为两纯液体的摩尔体积。若 B, C 形成理想混合物,则

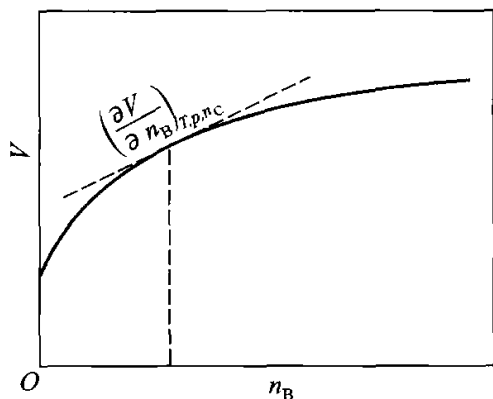


图 4.1.1 偏摩尔体积求取示意图

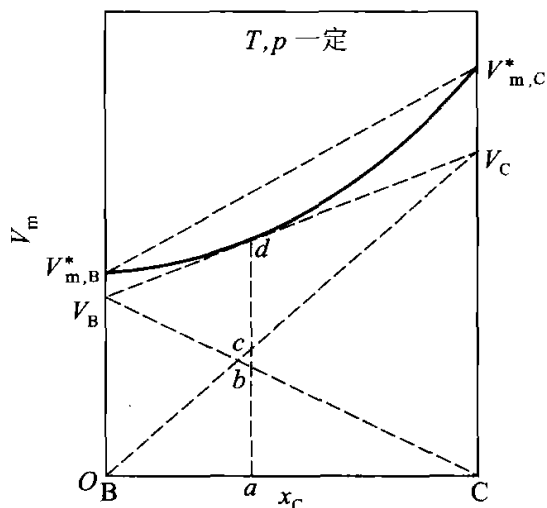


图 4.1.2 二组分液态混合物的偏摩尔体积示意图

$$V_m = x_B V_{m,B}^* + x_C V_{m,C}^* = V_{m,B}^* + (V_{m,C}^* - V_{m,B}^*) x_C$$

即 V_m 与 x_C 的关系为由 $V_{m,B}^*$ 至 $V_{m,C}^*$ 的一条直线,见图中虚线。然而现在 B, C 形成了真实混合物,其体积为图中由 $V_{m,B}^*$ 至 $V_{m,C}^*$ 的曲线。任一组成 a 时两组分的偏摩尔体积可用下法表示。过组成点 a 所对应的系统的体积点 d 作 $V_m - x_C$ 曲线的切线,此切线在左右两纵坐标轴上的截距即分别为该组成下两组分的偏摩尔体积 V_B, V_C 。从图上看, $\overline{ab} = x_B V_B, \overline{ac} = x_C V_C$, 故组成 a 的系统的体积为

$$\begin{aligned} V_m &= \overline{ad} = \overline{ab} + \overline{bd} = \overline{ab} + \overline{ac} \\ &= x_B V_B + x_C V_C \end{aligned}$$

从图中还可以看出:混合物的组成改变时,两组分的偏摩尔体积也在改变,组成越接近某一纯组分时,该组分的偏摩尔体积也就越接近于该纯组分的摩尔体积;并且两组分偏摩尔体积的变化是有联系的。

5. 吉布斯 - 杜亥姆方程

对广度量 $X(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$ 求全微分,得

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} dn_B \quad (4.1.7)$$

恒温、恒压条件下,并注意到式(4.1.5),则上式化简为

$$dX = \sum_B X_B dn_B$$

另一方面,由于 $X = \sum_B n_B X_B$, 恒温、恒压条件下

$$dX = \sum_B n_B dX_B + \sum_B X_B dn_B$$

比较上两式,温度、压力恒定下,一定有

$$\sum_B n_B dX_B = 0 \quad (4.1.8a)$$

将此式除以 $n = \sum_B n_B$, 可得

$$\sum_B x_B dX_B = 0 \quad (4.1.8b)$$

式(4.1.8a)和式(4.1.8b)均称为吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)方程。这个方程给出了在恒定的温度、压力下,混合物的组成发生变化时,各组分偏摩尔量变化的相互依赖关系。

若为二组分混合物,则有

$$x_B dX_B = -x_C dX_C$$

可见在恒温、恒压下,当混合物的组成发生微小变化时,如果一组分的偏摩尔量增大,则另一组分的偏摩尔量必然减小,且增大与减小的比例与混合物中两组分的摩尔分数(或物质的量)成反比。这点可对照图4.1.2来思考。

6. 偏摩尔量之间的函数关系

前两章曾介绍了热力学函数之间存在着一定的函数关系,如 $H = U + pV$, $A = U - TS$, $G = H - TS = A + pV$, 以及 $(\partial G / \partial p)_T = V$, $(\partial G / \partial T)_p = -S$ 等。这些公式均适用于纯物质或组成不变的系统。将这些公式对于混合物中任一组分B的物质的量求偏导数,可知各偏摩尔量之间也有着同样的关系,即

$$H_B = U_B + pV_B$$

$$A_B = U_B - TS_B$$

$$G_B = H_B - TS_B = U_B - TS_B + pK_B = A_B + pV_B$$

$$(\partial G_B / \partial p)_T = V_B$$

$$(\partial G_B / \partial T)_p = -S_B$$

这里举例加以证明。

例4.1.1 求证 $(\partial G_B / \partial p)_{T, n_B} = V_B$ 。

证明:公式 $(\partial G / \partial p)_T = V$ 适用于纯组分或组成不变的系统, G, V 均为系统的值。此式的

限制条件除了 T 恒定外,对混合物还包含有组成不变在内,即要求 $T, n_B, n_C, \dots$ 均恒定。为了明确起见,这里写作 $(\partial G / \partial p)_{T, n_B} = V$ 。于是

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_{T, n_B} &= \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \right]_{T, n_B} = \left[\frac{\partial}{\partial n_B} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} \right]_{T, p, n_C} \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} = V_B \end{aligned}$$

§ 4.2 化 学 势

1. 化学势的定义

混合物(或溶液)中组分 B 的偏摩尔吉布斯函数 G_B 定义为 B 的化学势,并用符号 μ_B 表示:

$$\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \quad (4.2.1)$$

对于纯物质,其化学势就等于它的摩尔吉布斯函数。

化学势是最重要的热力学函数之一,系统中其他偏摩尔量均可通过化学势、化学势的偏导数或它们的组合表示:

$$\begin{aligned} S_B &= - \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p, & V_B &= \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T \\ A_B &= \mu_B - pV_B = \mu_B - p \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T \\ H_B &= \mu_B + TS_B = \mu_B - T \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p \\ U_B &= A_B + TS_B = \mu_B - p \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T - T \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

而系统的各热力学函数则由加和公式(4.1.6)得到。

2. 多相多组分系统的热力学基本方程

(1) 单相多组分系统 若将混合物的吉布斯函数 G 表示成 T, p 及构成此混合物各组分 B, C, D, $\dots$ 的物质的量 $n_B, n_C, n_D, \dots$ 的函数,即

$$G = G(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

根据式(4.1.7)有

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} dn_B \quad (4.2.2a)$$

由于 G 对 T 和 p 的偏导数是在系统组成不变的条件下进行的, 因此

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_B} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_B} = V$$

结合定义式(4.2.1), 可得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (4.2.2b)$$

此即为单相系统的更为普遍的热力学基本方程, 其适用条件为系统处于热平衡(系统各处温度 T 相同)、力平衡(系统各处压力 p 相同)及非体积功为零的情况。由于其考虑了系统中各组分物质的量的变化对热力学状态函数的影响^①, 因此该方程不仅能应用于变组成的封闭系统, 也适用于开放系统。

将式(4.2.2b)代入 $dU = d(G - pV + TS)$, $dH = d(G - TS)$, $dA = d(G - pV)$ 的展开式, 可得其他三个热力学基本方程:

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (4.2.3)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad (4.2.4)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (4.2.5)$$

这三个公式的适用条件与式(4.2.2)完全相同。

将式(4.2.3)的两端除以 dn_B , 并保持 S, V 及除 B 组分之外其他组分的物质的量 n_C 不变, 可得 $\mu_B = (\partial U / \partial n_B)_{S, V, n_C}$ 。对式(4.2.4)及式(4.2.5)做类似的处理, 分别有 $\mu_B = (\partial H / \partial n_B)_{S, p, n_C}$ 及 $\mu_B = (\partial U / \partial n_B)_{T, V, n_C}$, 因此

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C} \quad (4.2.6)$$

只不过这四个偏导数中只有 $(\partial G / \partial n_B)_{T, p, n_C}$ 是偏摩尔量, 其余三个则不是。

(2) 多相多组分系统 多相、多组分系统由若干个单相多组分系统组成, 用希腊字母表示相。对于系统中的每一个相, 式(4.2.2)~式(4.2.5)均成立。比如对于任意相 α 有

$$dG(\alpha) = -S(\alpha)dT + V(\alpha)dp + \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)$$

式中 $G(\alpha), S(\alpha), V(\alpha), \mu_B(\alpha)$ 和 $n_B(\alpha)$ 分别表示 α 相的吉布斯函数、熵、体积、 α 相中 B 组分的化学势及 α 相中 B 组分的物质的量。如果忽略相与相之间的界面现象, 则系统的热力学函数为各相热力学函数之和^②:

① 封闭系统内的任一均匀部分(纯物质、混合物或溶液)中组分 B, C 等的物质的量的变化, 是由于系统内部的相变或化学变化而引起的。

② 如果界面现象不能忽略, 则式(4.2.7)~式(4.2.10)还要加上界面相的贡献。详见第十一章界面现象。

$$\sum_{\alpha} dG(\alpha) = - \sum_{\alpha} S(\alpha) dT + \sum_{\alpha} V(\alpha) dp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha)$$

由于系统处于热平衡及力平衡,系统中各相的温度 T 和压力 p 相同。此外,有

$$\sum_{\alpha} dG(\alpha) = d \sum_{\alpha} G(\alpha) = dG, \sum_{\alpha} S(\alpha) = S, \sum_{\alpha} V(\alpha) = V, \text{故}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \quad (4.2.7)$$

G, S, V 分别为系统的吉布斯函数、熵和体积。基于同样的推导,可得

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \quad (4.2.8)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \quad (4.2.9)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \quad (4.2.10)$$

式(4.2.7)至式(4.2.10)这四个公式适用于封闭的多组分多相系统发生 pVT 变化、相变和化学变化过程。当然也适用于开放系统。

3. 化学势判据及应用举例

对于一个封闭系统,如果非体积功为零,则系统任意的恒温、恒容过程有 $dA_{T,V} \leq 0$ (亥姆霍兹函数判据),式(4.2.10)给出 $\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0$;而对于系统任意的恒温、恒压过程 $dG_{T,p} \leq 0$ (吉布斯函数判据),将之应用于式(4.2.7),同样得到 $\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0$ 。也就是说,在非体积功为零的情况下,无论是在恒温、恒容或是恒温、恒压下,当系统达到平衡时均有

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) = 0 \quad (4.2.11)$$

事实上,可以证明,式(4.2.11)为一个系统是否达到平衡的判据(化学势判据),即系统物质平衡条件,它与系统达到平衡的方式(任意过程)无关。但是,系统的热力学函数在平衡时的极值性质却与系统达到平衡的方式有关。例如,平衡若在恒温、恒容下达到,平衡时系统的亥姆霍兹函数为极小;若在恒温、恒压下达达到,则系统的吉布斯函数取极小值。

下面讨论化学势在物质平衡方面的应用。所谓物质平衡是指系统各相的组成不随时间变化。物质平衡包括相平衡和化学平衡。首先考虑物质在系统不同相之间发生迁移的情况。

设在恒温、恒压下有物质的量为 $dn_B(\beta)$ 的 B 组分由 β 相迁移至 α 相,其他组分在各相中物质的量不变,则 $dn_B(\alpha) = -dn_B(\beta)$ 。化学势判据给出

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) &= \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) + \mu_B(\beta) dn_B(\beta) \\ &= [\mu_B(\beta) - \mu_B(\alpha)] dn_B(\beta) \leq 0\end{aligned}$$

由于 $dn_B(\beta) < 0$, 故

$$\mu_B(\beta) \geq \mu_B(\alpha) \quad (4.2.12)$$

式(4.2.12)说明, 物质总是从其化学势高的相向化学势低的相迁移, 这一过程将持续至物质迁移达平衡时为止, 此时系统中每个组分在其所处的相中化学势相等, 即

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta) = \mu_B(\delta) = \cdots \quad (4.2.13)$$

例如, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 101.325 kPa 条件下, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) > \mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{l})$ 。因为在此条件下, 水蒸气将完全变为液体水。又如, 固体蔗糖的化学势大于相同条件下不饱和水溶液中蔗糖的化学势, 而过饱和蔗糖水溶液中蔗糖的化学势则大于相同条件下固体蔗糖的化学势。

在有化学反应发生的情况下, 假定系统已处于相平衡, 由于系统任一组分 B 在其存在的每个相中的化学势相等, 可用 μ_B 表示 B 组分的化学势, 故

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) = \sum_B \mu_B \left[\sum_{\alpha} dn_B(\alpha) \right] = 0$$

式中 $\sum_{\alpha} dn_B(\alpha)$ 为系统中 B 组分在每个相中物质的量的变化量之和, 即为系统 B 组分物质的量的改变量, 用 dn_B 表示。因此, 化学平衡条件表示为

$$\sum_B \mu_B dn_B = 0 \quad (4.2.14)$$

该平衡条件与化学反应达到平衡的方式无关。

从上面的讨论看出, 化学势决定了系统的物质平衡。在这一点上它与温度和压力具有同等的重要性: 后两者分别决定系统的热平衡及力平衡, 化学势与它们一起共同决定了系统的热力学平衡。

§ 4.3 气体组分的化学势

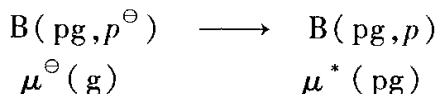
由于化学势在热力学中的重要性, 如果能给出化学势的解析表达式, 则无论对于理论研究或是实际应用都具有极其重要的意义。

同吉布斯函数一样, 化学势没有绝对值, 所以在化学热力学中选择一个标准状态作为计算的基准, 同时这也是建立化学势的解析表达式所必需的。对于气体, 其标准态规定为在标准压力 $p^{\ominus} = 100\text{ kPa}$ 下具有理想气体性质的纯气体。对温度则没有作限制。将该状态下的化学势称为标准化学势, 以符号

$\mu_B^\ominus(g)$ ①表示。对于纯气体则省略下标 B。显然,气体的标准化学势只是温度的函数。

1. 纯理想气体的化学势

今使某纯理想气体 B 在温度 T 下由标准压力 $p^\ominus$ 变至某一压力 p , 其化学势由 $\mu^\ominus(g)$ 变至 $\mu^*(pg)$ ②。



将 $dT=0, V_m = RT/p$ 代入公式 $d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dp$, 有

$$d\mu^* = dG_m^* = V_m^* dp = \frac{RT}{p} dp = RT d\ln p \quad (4.3.1)$$

积分

$$\int_{\mu^\ominus(g)}^{\mu^*(pg)} d\mu^* = RT \int_{p^\ominus}^p d\ln p$$

得到

$$\mu^*(pg) = \mu^\ominus(g) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (4.3.2)$$

2. 理想气体混合物中任一组分的化学势

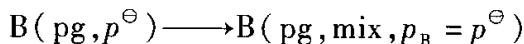
对混合理想气体中的 B 组分, $dT=0$ 的条件下

$$d\mu_{B(pg)} = V_B dp$$

由于理想气体的分子间不存在相互作用, 而且分子本身的体积为零, 因此理想气体混合物中 B 组分的偏摩尔体积就等于它的摩尔体积 $V_B = RT/p$, 故

$$d\mu_{B(pg)} = RT d\ln p$$

此式与式(4.3.1)相同。对上式积分即可得到 B 组分的化学势表达式。问题是积分限的确定。一定温度下理想气体混合物中任一组分 B 的标准态定义为该气体单独存在于该混合物的温度及标准压力下的状态, 即



在此状态下, 系统的压力为 $p = p^\ominus / y_B$ (y_B 为混合物中 B 组分的摩尔分数)。因此,

$$\int_{\mu_{B(g)}^\ominus}^{\mu_{B(pg)}} d\mu_{B(pg)} = RT \int_{p^\ominus/y_B}^p d\ln p$$

① 本节中用 pg 代表理想气体, 用 g 代表真实气体。因无论是理想气体还是真实气体的标准态均规定为标准压力下的纯理想气体状态, 故在标准化学势中只记为 g。

② 纯气体的化学势 $\mu(T, p)$ 为温度和压力的函数, 它是 (T, p, μ) 空间上的一个曲面。该曲面可以用一系列平行于 T 轴的平面与该曲面的交线来描述, 正如在此所做的处理一样。

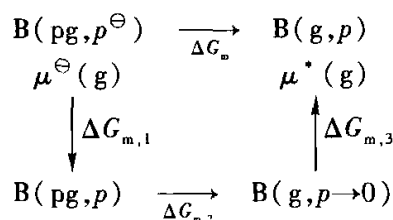
$$\text{即} \quad \mu_{B(\text{pg})} = \mu_{B(\text{g})}^{\ominus} + RT \ln \frac{y_B p}{p^{\ominus}} = \mu_{B(\text{g})}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B}{p^{\ominus}} \quad (4.3.3)$$

式中 $p_B = y_B p$ 为理想气体混合物中 B 组分的分压。

3. 纯真实气体的化学势

一定温度下, 真实气体的标准态规定为该温度及标准压力 $p^{\ominus}$ 下的假想的纯态理想气体。

为了推导纯真实气体在压力 p 下的化学势 $\mu^*(\text{g})$ 与标准态下该气体化学势 $\mu^{\ominus}(\text{g})$ 的差值, 设立下列途径:



此途径分三步, 每步均在温度 T 下进行。先让标准态下的假想的理想气体变至压力 p 下的理想气体, 再让此气体变至 $p \rightarrow 0$ 的气体(真实气体, 在 $p \rightarrow 0$ 时可看成理想气体), 最后将此 $p \rightarrow 0$ 的真实气体变至压力 p 下的真实气体。

根据上述途径, 有

$$\Delta G_m = \mu^*(\text{g}) - \mu^{\ominus}(\text{g}) = \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3}$$

$$\text{而} \quad \Delta G_{m,1} = RT \ln \frac{p}{p^{\ominus}}, \Delta G_{m,2} = \int_p^0 \frac{RT}{p} dp, \Delta G_{m,3} = \int_0^p V_m^*(\text{g}) dp$$

因此,

$$\begin{aligned} \mu^*(\text{g}) - \mu^{\ominus}(\text{g}) &= \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3} \\ &= RT \ln \frac{p}{p^{\ominus}} - \int_0^p \frac{RT}{p} dp + \int_0^p V_m^*(\text{g}) dp \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad \mu^*(\text{g}) = \mu^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln \frac{p}{p^{\ominus}} + \int_0^p \left[V_m^*(\text{g}) - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (4.3.4)$$

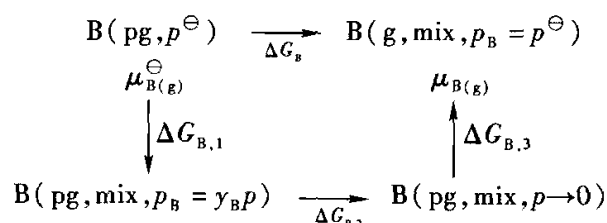
比较式(4.3.4)和式(4.3.2), 两者只相差积分项 $\int_0^p [V_m^*(\text{g}) - RT/p] dp$ ①, 而 $V_m^*(\text{g}) - RT/p$ 为相同温度和压力下真实气体与理想气体摩尔体积之差。可见纯真实气体与理想气体化学势的差别是由于两者在同样温度、压力下摩尔体积不同造成的。

① 虽然 RT/p 和 $V_m^*(\text{g})$ 当 $p \rightarrow 0$ 时均为 $+\infty$, 即积分 $\int_p^0 (RT/p) dp$ 和 $\int_0^p V_m^*(\text{g}) dp$ 为奇异的, 但由于

$\lim_{p \rightarrow 0} V_m^*(\text{g}) = RT/p$, 即 $\lim_{p \rightarrow 0} [V_m^*(\text{g}) - RT/p] = 0$, 积分 $\int_0^p [V_m^*(\text{g}) - RT/p] dp$ 是存在的。

4. 真实气体混合物中任一组分的化学势

某一温度 T 下, 真实气体混合物中任一组分 B 的化学势 $\mu_{B(g)}$ 与其标准化学势 $\mu_{B(g)}^\ominus$ 之间关系的推导与上述方法类似。设立如下途径:



显然, $B(\text{pg}, p^\ominus)$ 等同于 $B(\text{pg, mix}, \gamma_B, p_B = p^\ominus)$, $B(\text{g, mix}, p_B \rightarrow 0)$ 等同于 $B(\text{pg, mix}, p_B \rightarrow 0)$ 。

始态即标准态, 为纯 B 在 $T, p^\ominus$ 下的理想气体, 这等同于组成与真实气体混合物相同的理想气体混合物中分压 $p_B = p^\ominus$ 的气体 B 。上面所设立三个步骤分别为: 将理想气体混合物改变压力至总压与真实气体混合物压力 p 相等; 总压为 p 的理想气体混合物减压至 $p \rightarrow 0$, 这时的状态与 $p \rightarrow 0$ 的真实气体混合物的状态相同; 再将 $p \rightarrow 0$ 的真实气体混合物压缩至总压为 p 的末态。

类似于 3 中的推导:

$$\Delta G_B = \mu_{B(g)} - \mu_{B(g)}^\ominus = \Delta G_{B,1} + \Delta G_{B,2} + \Delta G_{B,3}$$

$$\text{其中} \quad \Delta G_{B,1} = RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}, \Delta G_{B,2} = \int_p^0 \frac{RT}{p} dp, \Delta G_{B,3} = \int_0^p V_{B(g)} dp$$

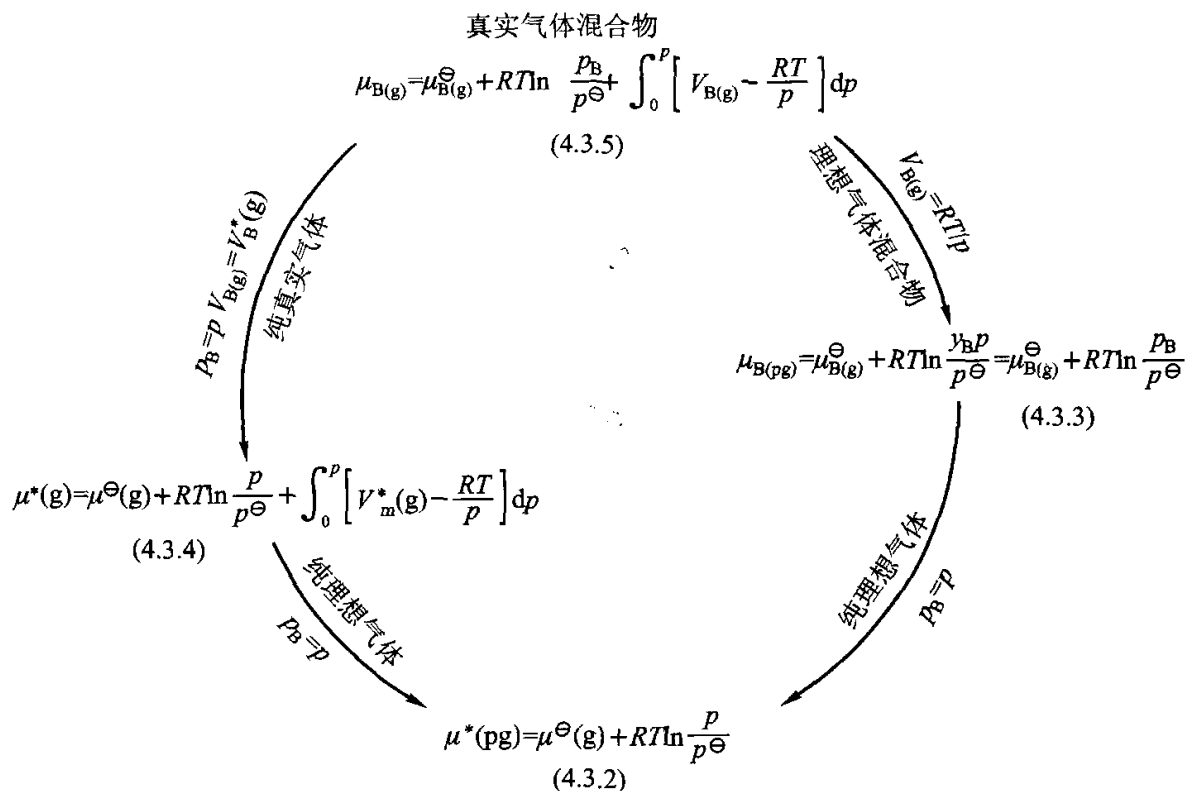
注意, $V_{B(g)}$ 为 B 组分在混合气体中的偏摩尔体积。因此, 真实气体中任意组分 B 的化学势表达式为

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} + \int_0^p \left[V_{B(g)} - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (4.3.5)$$

式中 $[V_{B(g)} - RT/p]$ 为真实气体混合物中组分 B 偏摩尔体积与在同样温度 T 及总压 p 下的理想气体摩尔体积之差。

因为这一关系式具有普遍意义, 它对于真实气体、理想气体及它们的混合物中的任一组分 B 均适用, 故作为气体 B 在温度 T 及总压 p 下的化学势的定义式。

对于纯真实气体, 式(4.3.5)中的 $V(g)$ 等于纯真实气体摩尔体积 $V_m^*(g)$, 于是该式成为式(4.3.4); 对于理想气体混合物, 式(4.3.5)中组分 B 在总压 p 下的偏摩尔体积 $V_{B(g)}$ 即等于在同样温度及总压下的摩尔体积 RT/p , 于是该式中的积分项等于零, 即成为式(4.3.3); 对于纯理想气体 $V_{B(g)} = RT/p, p_B = p$, 于是式(4.3.5)即成为式(4.3.2)。这些关系用下图表示:



§ 4.4 逸度及逸度因子

式(4.3.5)给出了气体化学势表达式的一般形式,由于在该式中包含积分项 $\int_0^p [V_{B(g)} - RT/p] dp$, 使得其难于处理。在气体 pVT 性质的研究中,以理想气体模型为基础,通过引入压缩因子 Z 来修正真实气体对理想气体的偏差,从而得到气体的普适状态方程 $pV_m = ZRT$ 。同样,在式(4.3.3)中引入一个修正因子可使其成为普适的气体化学势表达式。

1. 逸度及逸度因子

为使真实气体及真实气体混合物中任一组分 B 的化学势表达式具有理想气体化学势表达式同样简单的形式,1908 年路易斯(Lewis G N)提出了逸度及逸度因子的概念。混合气体中 B 组分的逸度 $\bar{p}_B$ 是在温度 T , 总压力 p 下满足如下方程:

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{\bar{p}_B}{p^{\ominus}} \right) \quad (4.4.1a)$$

的物理量,它具有压力的量纲。进一步,定义 B 组分的逸度因子为

$$\varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\bar{p}_B}{p_B} \quad (4.4.2)$$

其量纲为一。代入逸度因子,式(4.4.1a)成为

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \left(\frac{\varphi_B p_B}{p^\ominus} \right) \quad (4.4.1b)$$

此即为气体的普适化学势表达式,逸度因子 φ_B 起到修正真实气体对理想气体偏差的作用。

比较式(4.4.1a)与式(4.3.5)得到

$$\bar{p}_B = p_B \exp \int_0^p \left[\frac{V_{B(g)}}{RT} - \frac{1}{p} \right] dp \quad (4.4.3a)$$

$$\varphi_B = \exp \int_0^p \left[\frac{V_{B(g)}}{RT} - \frac{1}{p} \right] dp \quad (4.4.3b)$$

对理想气体混合物而言,式(4.4.3)中的积分为零,从而有 $\bar{p}_B = p_B$, $\varphi_B = 1$ 。即,理想气体混合物中任一组分的逸度等于其分压,而逸度因子恒等于1。

真实气体和理想气体的 $\bar{p}-p$ 关系图及气体的标准态见图 4.4.1。从图中可以看出:理想气体的 $\bar{p}-p$ 线为通过原点且斜率为1的直线,在任意压力下均有 $\bar{p}_B = p_B$;真实气体的 $\bar{p}-p$ 曲线在原点处与理想气体的 $\bar{p}-p$ 直线重合,随着压力增大,曲线偏离理想气体的直线,图中绘出在常压下 $\bar{p}_B < p_B$ 的真实气体的示意曲线。气体的标准态按规定为在温度 T 下、压力为 $p^\ominus$ 的理想气体,即图中的 a 点。真实气体 $\bar{p} = p^\ominus$ 的 b 点,虽然其化学势在数值上等于 $\mu^\ominus(g)$,但不是标准态。因为标准态的规定涉及摩尔焓、摩尔熵、摩尔吉布斯函数等一系列热力学数值的规定,因此要注意标准态与 $\bar{p} = p^\ominus$ 状态的区别。例如,标准态时气体的摩尔

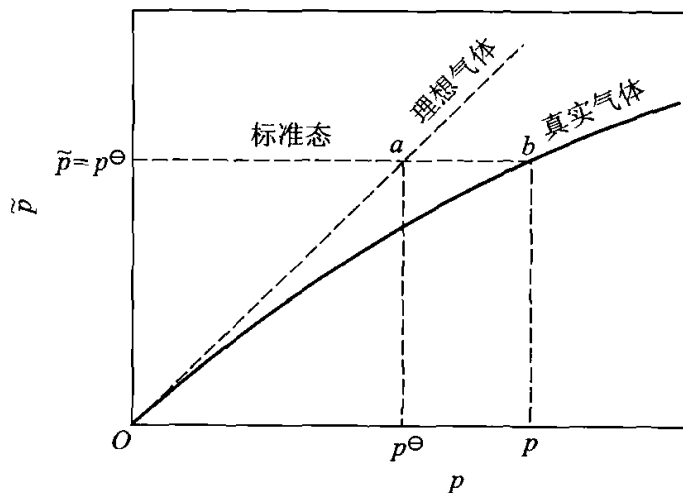


图 4.4.1 真实气体和理想气体的 $\bar{p}-p$ 关系及标准态

焓等于相同温度、零压力下真实气体的摩尔焓^①,标准摩尔熵为相同温度 $p = p^\ominus$ 下具有理想气体性质的摩尔熵。但图 4.4.1 中 b 点的摩尔焓不同于零压下的摩尔焓,摩尔熵也不等于标准摩尔熵,显然 b 点不是气体的标准态。

2. 逸度因子的计算及普遍化逸度因子图

逸度的计算归根结底是逸度因子的计算,因为知道了逸度因子后,即可按定义式(4.4.2)计算出逸度 $\bar{p}_B = \varphi_B p_B$ 。

对式(4.4.3b)取对数可得

$$\ln \varphi_B = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[V_{B(g)} - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (4.4.4)$$

对于纯气体,式中 $V_{B(g)}$ 等于摩尔体积 $V_m^*(g)$ 。将真实气体的 $V_m^*(g)$ 表示成压力 p 的函数关系代入上式积分,或在测得不同压力下的 $V_m^*(g)$ 后作 $[V_m^*(g) - RT/p]$ 对 p 图,进行图解积分,即得该气体在所需压力下的 φ 。氨气(NH_3, g) 在 200°C 时的 $[V_m^*(g) - RT/p] - p$ 关系图 4.4.2 可以作为图解积分法求 φ 的例子。

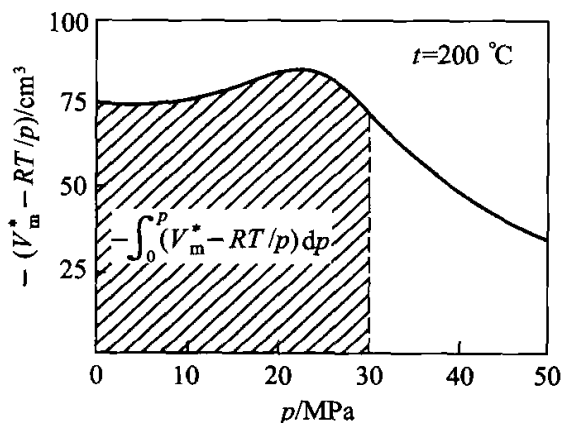


图 4.4.2 200°C $\text{NH}_3(g)$ 的 $\{V_m^* - RT/p\} - p$ 图

但是在求 φ 时更多的是应用普遍化的逸度因子图。将式(4.4.4)中纯真实气体的摩尔体积,用 $V_m = ZRT/p$ 代入,得

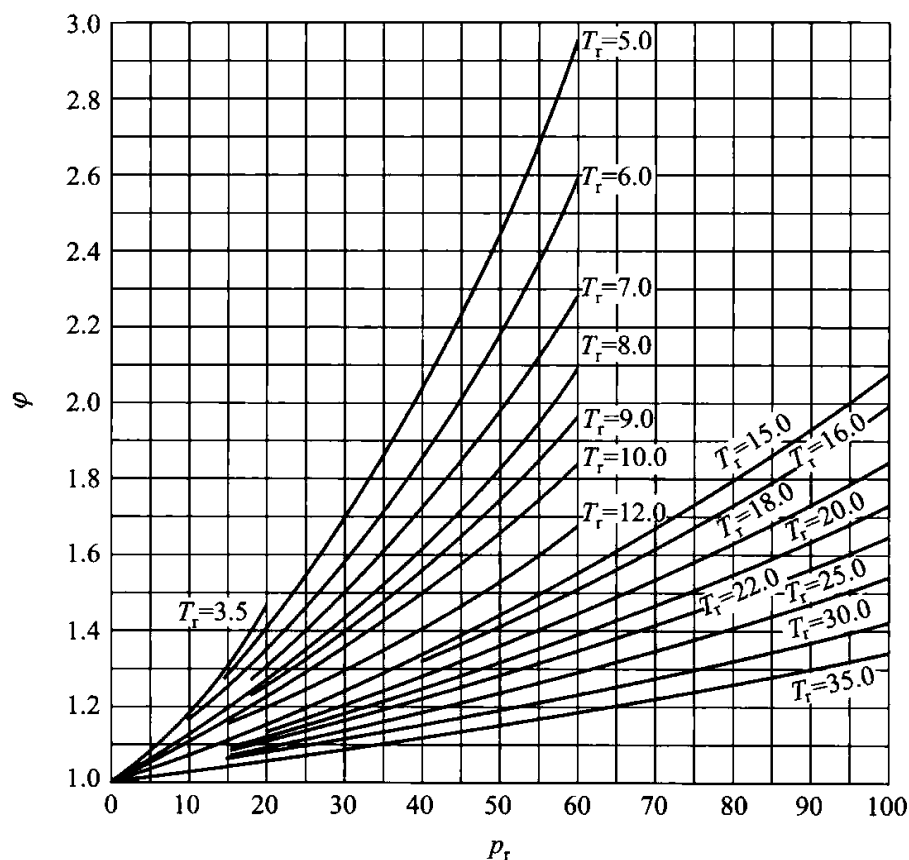
$$\ln \varphi_B = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\frac{ZRT}{p} - \frac{RT}{p} \right) dp = \int_0^p \frac{(Z - 1)}{p} dp$$

因 $p = p_r p_c$, 有 $dp/p = dp_r/p_r$, 于是得到

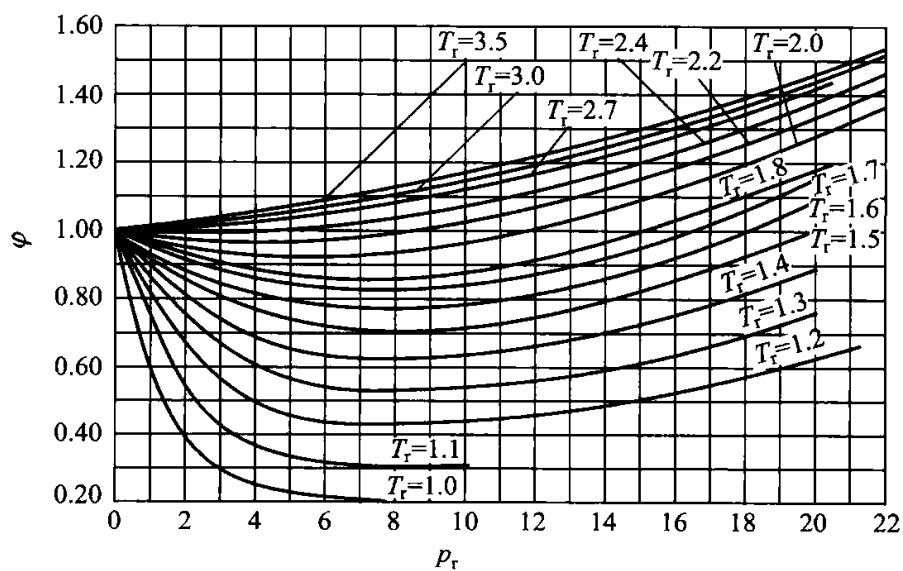
$$\ln \varphi_B = \int_0^p \frac{(Z - 1)}{p_r} dp_r \quad (4.4.5)$$

^① 零压力下的真实气体具有理想气体的性质。同样温度下,理想气体的摩尔焓与压力无关。故 $p^\ominus$ 下的假想具有理想气体性质的真实气体的摩尔焓即等于其零压力下的摩尔焓。

在第一章对应状态原理中曾经指出,不同气体在同样的对比温度 T_r 对比压力 p_r 下,有大致相同的压缩因子,因而亦有大致相同的逸度因子。根据式 (4.4.5) 即可求得一定 T_r , 不同 p_r 下纯气体的 φ 值。图 4.4.3 绘出了不同 T_r 下



(a)



(b)

图 4.4.3 普遍化的逸度因子图

的 $\varphi - p_r$ 曲线。因此图对任何真实气体均适用,故称为普遍化逸度因子图。

从图可以看出, $T_r > 2.4$ 时, φ 随 p_r 增大而增大; $T_r < 2.4$ 时, φ 先随 p_r 增大而减小, 然后增大; 在任何 T_r 下, 因 $p \rightarrow 0$ 时, $Z \rightarrow 1$, 这时 $\varphi \rightarrow 1$, 即 $\lim_{p \rightarrow 0} \varphi = \lim_{p \rightarrow 0} (\tilde{p}/p) = 1$ 。

3. 路易斯 - 兰德尔逸度规则

式(4.4.3b)对纯真实气体及真实气体混合物中任一组分 B 均适用。由此式可知, 若 $V_{B(g)} = V_{m,B(g)}^*$, 即混合物中组分 B 在温度 T , 总压力 p 下的偏摩尔体积, 等于组分 B 在混合气体温度 T 及总压 p 下单独存在时的摩尔体积, 也就是说在恒定温度 T , 恒定压力 p 下由几种纯真实气体形成真实气体混合物时, 系统的总体积不变, $V(g) = \sum_B n_B V_{B(g)}$, 这时 $\varphi_B = \varphi_B^*$ 。这说明, 真实气体混合物的体积具有加和性时, 混合气体中组分 B 的逸度因子等于该组分 B 在混合气体温度及总压下单独存在时的逸度因子, 于是

$$\tilde{p}_B = \varphi_B p_B = \varphi_B y_B p = \varphi_B^* p y_B = \tilde{p}_B^* y_B \quad (4.4.6)$$

此式说明: 真实气体混合物中组分 B 的逸度等于该组分处在混合气体的温度和总压下单独存在时的逸度与该组分在混合物中摩尔分数的乘积。这就是路易斯 - 兰德尔 (Lewis - Randall) 逸度规则。它可被用于计算气体混合物中各组分的逸度。但这一规则是近似的, 因为在压力增大时, 体积的加和性往往有较大的偏差, 尤其在含有极性组分或含有临界温度相差较大的组分时, 偏差就更为显著。

§ 4.5 拉乌尔定律和亨利定律

通过概括一类事物的共性建立模型, 然后在此基础上研究个别事物对模型的偏离是一种重要的科学方法。在气体 pVT 性质研究中, 发现对于所有的气体, 都存在相同的极限性质 $\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = RT$, 从而提出了理想气体模型。该模型反映了低压气体分子间距离很大, 导致分子间相互作用及分子本身的体积可以忽略这一共性, 在气体的研究中起着关键的作用。但理想气体模型却不可能应用于凝聚态系统。这是因为处于凝聚态的分子, 其分子间的距离很小, 分子间的相互作用和分子的体积均不能忽略。要建立液体的模型, 必须研究液态多组分系统所遵循的一般规律, 而拉乌尔定律及亨利定律即给出了这种一般规律, 从而成为液态多组分系统研究的基础。

1. 拉乌尔定律

在一定温度下于纯溶剂 A 中加入溶质 B, 无论溶质挥发与否, 溶剂 A 在气相中的蒸气分压 p_A 就要下降。1886 年拉乌尔 (Raoult F M) 根据实验得出结论: 稀溶液中溶剂的蒸气压等于同一温度下纯溶剂的饱和蒸气压与溶液中溶剂的摩尔分数的乘积。此即拉乌尔定律。用公式表示, 即

$$p_A = p_A^* x_A \quad (4.5.1)$$

式中 p_A^* 为在同样温度下纯溶剂的饱和蒸气压; x_A 为溶液中溶剂的摩尔分数。

2. 亨利定律

1803 年亨利 (Henry W) 在研究中发现, 一定温度下气体在液态溶剂中的溶解度与该气体的压力成正比。这一规律对于稀溶液中挥发性溶质也同样适用。

一般来说, 气体在溶剂中的溶解度很小, 所形成的溶液属于稀溶液范围。气体 B 在溶剂 A 中溶液的组成无论是由 B 的摩尔分数 x_B , 质量摩尔浓度 b_B , 浓度 c_B 等表示时, 均与气体溶质 B 的压力近似成正比。

混合物的组成标度以摩尔分数最为方便, 因为这种组成的表示对混合物中各个组分均是等价的。溶液的组成标度主要用溶质 B 的质量摩尔浓度 b_B :

① 质量摩尔浓度 (molality) b_B

$$b_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / m_A$$

单位 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, m_A 为溶剂的质量。根据定义, b_B 为一与温度无关的量。

② 物质的量浓度 (molarity) c_B

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / V$$

单位 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, V 为混合物的体积 (如果文献中用 molarity, 则指单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。由于 V 与温度有关, 因此 c_B 也与温度有关 (压力对凝聚相的影响甚小, 故可认为 c_B 与压力无关)。

x_B , b_B 和 c_B 可相互转换, 对于二组分系统:

$$x_B = \frac{M_A b_B}{1 + M_A b_B}$$

$$x_B = \frac{M_A c_B}{\rho + (M_A - M_B) c_B}$$

式中 ρ 为溶液的密度, 若以 ρ_A 表示纯溶剂 A 的密度, 对稀溶液, b_B , c_B 均很小, 故有

$$x_B \approx M_A b_B \approx M_A c_B / \rho_A$$

用公式表示时亨利定律可以有下列形式。如:

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad (4.5.2a)$$

$$p_B = k_{b,B} b_B \quad (4.5.2b)$$

因此, 亨利定律可表述为: 在一定温度下, 稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压与其在溶液中的摩尔分数 (或质量摩尔浓度) 成正比。比例系数称为

亨利系数。

同一系统,当使用不同的组成标度时,亨利系数的单位不同,其数值也不一样。 $k_{x,B}$ 和 $k_{b,B}$ 的单位分别为 Pa, Pa·mol⁻¹·kg。

应当注意:尽管亨利定律式(4.5.2a)与拉乌尔定律式(4.5.1)形式类似,组成均用摩尔分数表示,但式(4.5.1)中的 p_A^* 为纯溶剂 A 在同样温度下的饱和蒸气压,而式(4.5.2a)中的 $k_{x,B}$ 并不具有纯溶质 B 在同样温度下液体饱和蒸气压的意义,后面还要介绍。

此外,当涉及气体在溶剂中的溶解度时,还常用单位体积溶剂中溶解的标准状况下气体的体积来表示。

温度不同,亨利系数不同,温度升高,挥发性溶质的挥发能力增强,亨利系数增大。换言之,同样分压下温度升高,气体的溶解度减小。

若有几种气体同时溶于同一溶剂中形成稀溶液时,每种气体的平衡分压与其溶解度关系均分别适用亨利定律。空气中的 N₂ 和 O₂ 在水中的溶解就是这样的例子。

表 4.5.1 给出了 25℃ 下几种气体在水中和在苯中的亨利系数。

表 4.5.1 几种气体在水和苯中的亨利系数 k_x (25℃)

气 体		H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
k_x GPa*	水为溶剂	7.2	8.68	4.40	5.79	0.166	4.18	0.135	1.16	3.07
	苯为溶剂	0.367	0.239		0.163	0.114	0.0569			

* 1 GPa = 10⁹ Pa。

* 3. 拉乌尔定律和亨利定律的微观解释

当纯溶剂 A 溶解了少量溶质 B 后,虽然 A - B 分子间受力情况与 A - A 分子间受力情况不同,但由于 B 的含量很少,对于每个 A 分子来说,其周围绝大多数的相邻分子还是同种分子 A,实质上可认为其总的受力情况与同温度下在纯液体 A 中的受力情况相同,因而液面上每个 A 分子逸出液面进入气相的概率与纯液体中的相同。但因溶液中有一定量的溶质 B,使单位液面上 A 分子数占液面总分子数的分数从纯溶剂时的 1 下降至溶液的 x_A ,致使单位液面上溶剂 A 的蒸发速率按比例下降,因之 A 在气相中的平衡分压也相应地按比例下降,即有 $p_A \propto x_A$ 。从 $x_A = 1$ (纯溶剂) 时, $p_A = p_A^*$ 可知,比例系数等于纯溶剂在同温度下的饱和蒸气压。

当挥发性溶质 B 溶于溶剂 A 中形成稀溶液时,B 分子周围几乎完全由 A 分子所包围,其受力情况由 A - B 间作用力所决定。这种受力情况在稀溶液范围内并不因溶液组成变化而有多大的改变。因此,溶质 B 由单位溶液表面上的蒸

发速率正比于溶液表面 B 分子的数目。在溶解平衡时,气相中 B 在单位表面上的凝结速率又与蒸发速率相等,故气相中 B 的平衡分压正比于溶液中 B 的摩尔分数。由于 A-B 间的作用力一般不同于纯液体 B (如果存在液态的话) 中 B-B 间的作用力,使得亨利定律中的比例系数 $k_{x,B}$ 不同于纯 B 的饱和蒸气压 p_B^* ^①。

拉乌尔定律对于溶剂和亨利定律对于溶质,均只有对无限稀的溶液即理想稀溶液才是准确的,但在溶质的摩尔分数接近于 0 (即稀溶液) 的很小范围内两个定律还是近似成立的。如果 A 和 B 的性质较接近,适用的范围也随之增大。

4. 拉乌尔定律与亨利定律的对比

两个定律的差别可由图 4.5.1 形象地表示出来。系统由 A, B 两种液体在一定温度下混合而成,纵坐标为压力 p ,横坐标为组成 x_B 。图中左、右两侧各有一稀溶液区, p_A^* 和 p_B^* 分别代表纯液体 A 和 B 的饱和蒸气压; $k_{x,A}$ 和 $k_{x,B}$ 分别代表 A 溶于 B 的溶液和 B 溶于 A 的溶液中溶质的亨利系数。图中两条实线分别为 A 和 B 在气相中的蒸气分压 p_A 和 p_B 随组成的关系;实线下面的两条虚线分别代表按拉乌尔定律计算的 A 和 B 的蒸气压。

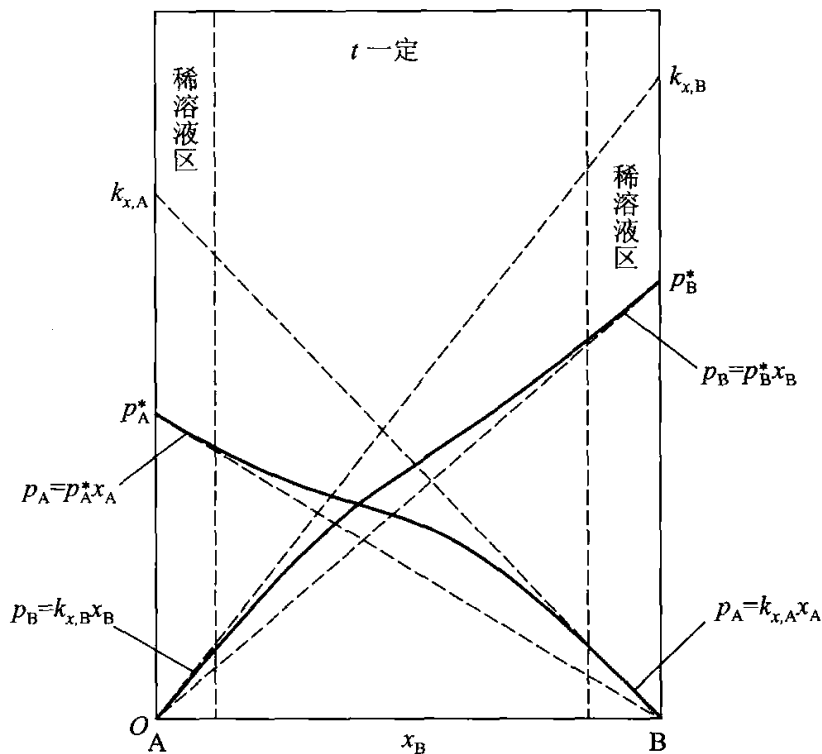


图 4.5.1 二组分液态完全互溶系统中组分的蒸气压与组成的关系

① 这是指在讨论的温度下,物质 B 能够呈现液态而言。若温度高于 B 的临界温度,它将不能以液态存在,更谈不上饱和蒸气压了。

从图 4.5.1 可以看出,对于组分 A,在左侧稀溶液区它作为溶剂, p_A 与 x_A 成正比,比例系数为 p_A^* ,符合拉乌尔定律;在稀溶液区以外, p_A 的实际值与按拉乌尔定律的计算值有明显的偏差;到了右侧稀溶液区,A 作为溶质,虽然 p_A 与 x_A 并不符合拉乌尔定律,但 p_A 与 x_A 还是成正比的,比例系数为 $k_{x,A}$,符合亨利定律。显然 $k_{x,A} \neq p_A^*$ 。对于组分 B 的分析和 A 类似,请读者自己练习。

例 4.5.1 97.11 °C 时,纯水 (H_2O) 的饱和蒸气压为 91.3 kPa。在此温度下,乙醇 (C_2H_5OH) 的质量分数为 3% 的乙醇水溶液上,蒸气总压为 101.325 kPa。

今有另一乙醇的摩尔分数为 0.02 的乙醇水溶液,求此水溶液在 97.11 °C 下的蒸气总压。

解:两溶液均按乙醇在水中的稀溶液考虑。水 H_2O (A) 适用于拉乌尔定律,乙醇 C_2H_5OH (B) 适用于亨利定律。

在 97.11 °C 下纯水的饱和蒸气压 p_A^* 已知,乙醇在水中的亨利系数需要由题给 $w_B = 3\%$ 乙醇水溶液蒸气总压求出。所求溶液的组成以乙醇的摩尔分数表示,故要将题给质量分数换算成摩尔分数,求出 $k_{x,B}$ 。

以 m_A, m_B 分别代表溶液中水和乙醇的质量, M_A, M_B 分别代表水和乙醇的摩尔质量, $M_A = 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_B = 46.069 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由质量分数换算成摩尔分数的公式为

$$x_B = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A + m_B/M_B} = \frac{w_B/M_B}{w_A/M_A + w_B/M_B}$$

将 $w_B = 3\%$, $w_A = 97\%$ 代入求得

$$x_B = \frac{3/(46.069 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{97/(18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3/(46.069 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 0.01195$$

稀溶液蒸气总压与溶液中各组分摩尔分数的关系为

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + k_{x,B} x_B$$

对题给 $w_B = 3\%$ 的溶液,将 $p = 101.325 \text{ kPa}$, $p_A^* = 91.3 \text{ kPa}$, $x_B = 0.01195$, $x_A = 1 - x_B = 0.98805$ 代入,求得

$$\begin{aligned} k_{x,B} &= (101.325 - 91.3 \times 0.98805) \text{ kPa} / 0.01195 \\ &= 930 \text{ kPa} \end{aligned}$$

再按上述由摩尔分数求总压公式,将 $x_A = 0.98$, $x_B = 0.02$ 及 p_A^* , $k_{x,B}$ 值代入,得所求溶液的总压为

$$p = (91.3 \times 0.98 + 930 \times 0.02) \text{ kPa} = 108.1 \text{ kPa}$$

§ 4.6 理想液态混合物

本节将讨论理想液态混合物中任一组分化学势的表达式,及理想液态混合物的混合性质。这里,拉乌尔定律起关键性作用。

1. 理想液态混合物

从上节对拉乌尔定律的微观解释可以看出,该定律之所以成立,在于溶剂分

子 A 在溶液中所处的环境与其在纯溶剂 A 中所处的环境相同。因此,对于液态混合物,若 ① 同一组分分子之间与不同组分分子之间(二组分系统时即 B-B, C-C 及 B-C)的相互作用相同;② 各组分分子具有相似的形状和体积,则可以预料,液态混合物中的每个组分均符合拉乌尔定律。故定义:

理想液态混合物 任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物称为理想液态混合物,简称为理想混合物。显然,在该定义中,混合物中每个组分的地位是相同的。

如同理想气体模型之于气体,理想液态混合物为液态混合物的研究提供了一种简化的理论模型。

严格的理想混合物在客观上是不存在的,即使是由对映体所形成的外消旋混合物。但是,某些物质的混合物,如前述的外消旋混合物,结构异构体的混合物如 *o*-二甲苯和 *p*-二甲苯, *o*-二甲苯和 *m*-二甲苯,可以近似认为是理想混合物;紧邻同系物的混合物,苯和甲苯,甲醇和乙醇,也可近似认为是理想混合物。

2. 理想液态混合物中任一组分的化学势

利用气、液两相平衡时任一组分在两相的化学势相等的原理,结合气体化学势表达式及理想液态混合物的定义式,可推导出理想液态混合物中任一组分的化学势与混合物组成的关系式。

设在温度 T 下,组分 B, C, D, ... 形成理想液态混合物。各组分的摩尔分数分别为 $x_B, x_C, x_D, \dots$ 。

气、液两相平衡时,理想液态混合物中任一组分 B 在液相中的化学势 $\mu_{B(l)}$ 等于它在气相中的化学势 $\mu_{B(g)}$, 即

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

当与理想液态混合物成平衡的蒸气压力 p 不大时,气相可以近似认为是理想气体混合物,则按照式(4.3.3)

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B}{p^{\ominus}}$$

根据理想液态混合物的定义,有 $p_B = p_B^* x_B$, 将其代入上式,得

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_B^*}{p^{\ominus}} + RT \ln x_B \quad (4.6.1)$$

显然,上式右端前两项之和等于相同温度 T 、压力 p 下纯液体 B 的化学势^①, 即

① 纯液体的饱和蒸气压 p_B^* 与外压有关(见第三章)。在系统压力变化不很大及温度不是接近临界温度时, p_B^* 可看作常数。

$$\mu_{B(l)}^* = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} \quad (4.6.2)$$

因此,

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B \quad (4.6.3)$$

上式即理想液态混合物中任一组分 B 的化学势表达式。因液态混合物中组分 B 的标准态规定为同样温度 T , 压力为标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液体, 其标准化学势为 $\mu_{B(l)}^\ominus$, 故要由热力学基本方程求出 $\mu_{B(l)}^*$ 与 $\mu_{B(l)}^\ominus$ 的关系。对纯液体 B 应用 $dG_m = -S_m dT + V_m dp$, 因 $dT = 0$, 故当压力从 $p^\ominus$ 变至 p 时, 纯液体 B 的化学势 $\mu_{B(l)}^\ominus$ 变至 $\mu_{B(l)}^*$, 于是

$$\mu_{B(l)}^* = \mu_{B(l)}^\ominus + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B(l)}^* dp \quad (4.6.4)$$

式中 $V_{m,B(l)}^*$ 为纯液态 B 在温度 T 下的摩尔体积。

将式(4.6.4)代入式(4.6.3), 最后得到一定温度下理想液态混合物中任一组分 B 的化学势与混合物组成的关系式:

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\ominus + RT \ln x_B + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B(l)}^* dp \quad (4.6.5)$$

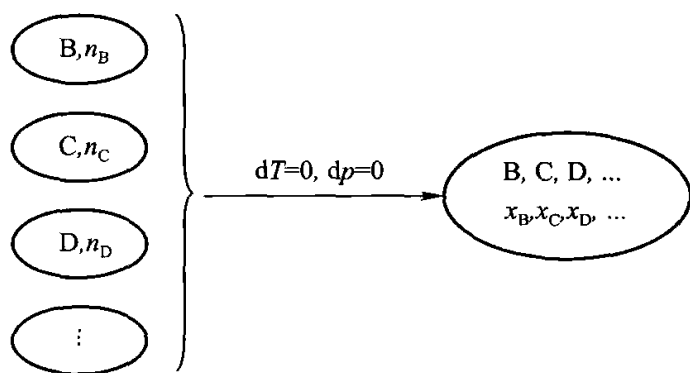
通常情况下, p 与 $p^\ominus$ 相差不大, 式(4.6.5)中的积分项可以忽略, 故该式可近似写作

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\ominus + RT \ln x_B \quad (4.6.6)$$

此式为常用公式。

3. 理想液态混合物的混合性质

理想液态混合物的混合性质指的是在恒温、恒压下由物质的量分别为 $n_B, n_C, n_D, \dots$ 的纯液体 B, C, D, $\dots$ 相互混合形成组成为 $x_B, x_C, x_D, \dots$ 的理想液态混合物这一过程中, 系统的广度性质如 V, H, S, G 等的变化。



分别用 1 和 2 表示上述混合过程的始态和末态, 则

$$G_1 = \sum_B n_B G_{m,B}^* = \sum_B n_B \mu_{B(l)}^*$$

即系统始态的吉布斯函数为各纯组分吉布斯函数的代数和。

而对于末态,由于是理想液态混合物,根据式(4.6.3),有

$$G_2 = \sum_B n_B \mu_{B(1)} = \sum_B n_B (\mu_{B(1)}^* + RT \ln x_B)$$

故混合过程的吉布斯函数变化

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_2 - G_1 = \sum_B n_B (\mu_{B(1)}^* + RT \ln x_B) - \sum_B n_B \mu_{B(1)}^*$$

即

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B \quad (4.6.7)$$

将 $0 < x_B < 1$ 代入上式,得 $\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B < 0$ 。因为混合过程是在恒温、恒压下进行的,这表明该过程是一个自发过程。

由于 $S = -(\partial G / \partial T)_p$, $V = (\partial G / \partial p)_T$, 故有

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_p = - R \sum_B n_B \ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial p} \right)_T = 0$$

根据定义:

$$\Delta_{\text{mix}} A = \Delta_{\text{mix}} G - p \Delta_{\text{mix}} V = \Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} A + T \Delta_{\text{mix}} S = 0$$

上述结果列于表 4.6.1 中。

表 4.6.1 理想液态混合物的混合性质

$\Delta_{\text{mix}} G$	$\Delta_{\text{mix}} S$	$\Delta_{\text{mix}} A$	$\Delta_{\text{mix}} V$	$\Delta_{\text{mix}} H$	$\Delta_{\text{mix}} U$
$RT \sum_B n_B \ln x_B$	$- R \sum_B n_B \ln x_B$	$RT \sum_B n_B \ln x_B$	0	0	0

由于上述混合过程是在恒温、恒压下进行的,有 $Q = \Delta_{\text{mix}} H = 0$, 表明该过程没有吸(或放)热现象。此外, $\Delta_{\text{mix}} U = 0$ 及 $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ 分别说明了混合过程没有能量及体积变化,这正是理想液态混合物的定义所要求的。

表 4.6.1 所列结果对于理想气体的恒温、恒压混合过程完全适用。这是因为理想气体混合物所满足的条件(分子间无相互作用,分子本身无体积)为理想液态混合物所满足条件的特例。

§ 4.7 理想稀溶液

本章一开始曾提到液态混合物与溶液的区别。对于理想液态混合物中各个

组分,基于拉乌尔定律,用同样的标准态,推导出了任一组分的化学势与混合物组成的关系式。对于溶液的理想化模型——理想稀溶液,将对溶剂 A 和溶质 B 分别利用拉乌尔定律和亨利定律选择不同标准态,推导 A 和 B 的化学势与溶液组成关系的不同表示式。

理想稀溶液,即无限稀薄溶液,指的是溶质的相对含量趋于零的溶液。在这种溶液中,溶质分子之间的距离非常远,每一个溶剂分子或溶质分子周围几乎没有溶质分子而完全是溶剂分子。从图 4.5.1 可以看出,对理想稀溶液,溶剂符合拉乌尔定律,而溶质则符合亨利定律。

下面仍从一组分在气、液两相达到平衡时化学势相等的原理出发,分别推导理想稀溶液中溶剂和溶质的化学势与组成关系的表示式。为简洁起见,只考虑与溶液成平衡的气相可看作理想气体混合物,且系统的压力与标准压力 $p^\ominus$ 相差不大,因而由 $p \neq p^\ominus$ 引起的积分项可忽略的情况,在以下讨论中不再一一说明。

1. 溶剂的化学势

由于理想稀溶液的溶剂遵循拉乌尔定律,可知其化学势表达式与理想液态混合物中任一组分 B 的化学势表达式形式相同,只需将式(4.6.3)和式(4.6.6)中的下角标 B 换成表示溶剂 A 的下角标,即可得到 A 的化学势表达式:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A \quad (4.7.1a)$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus + RT \ln x_A \quad (4.7.1b)$$

与液态混合物中任一组分 B 一样,溶液中溶剂 A 的标准态为温度 T 、标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液态 A。

但是对于溶液,组成用质量摩尔浓度 b_A 表示,它与摩尔分数 x_A 间的关系为

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + \sum_B n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + \sum_B n_B} = \frac{1}{1 + M_A \sum_B n_B/m_A}$$

因 $b_B = n_B/m_A$,故得

$$x_A = \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B} \quad (4.7.2)$$

式中 M_A 为溶剂 A 的摩尔质量, $\sum_B b_B$ 为溶液中各溶质质量摩尔浓度之和。将上式取对数:

$$\ln x_A = \ln \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B} = -\ln(1 + M_A \sum_B b_B)$$

并将之代入式(4.7.1),得

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RT \ln(1 + M_A \sum_B b_B) \quad (4.7.3)$$

对于理想稀溶液, $M_A \sum_B b_B \rightarrow 0$, 数学上有

$$\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \approx M_A \sum_B b_B \quad (4.7.4)$$

将式(4.7.4)代入式(4.7.3), 于是得到溶剂 A 在 T, p 下稀溶液组成 $\sum_B b_B$ 时的化学势表达式

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^\ominus - RTM_A \sum_B b_B \quad (4.7.5)$$

2. 溶质的化学势

以挥发性溶质 B 为例, 导出溶质的化学势 $\mu_{B(\text{溶质})}$ 与溶液组成 b_B 的关系式, 然后将其推广到非挥发性溶质。

在一定温度 T 、一定压力 p 下溶液中溶质 B 的化学势 $\mu_{B(\text{溶质})}$ 和与之成平衡的气相中 B 的化学势 $\mu_{B(g)}$ 相等, 按亨利定律式(4.5.2b), 气相中 B 的分压 $p_B = k_{b,B} b_B$, 结合式(4.3.3), 可得

$$\begin{aligned} \mu_{B(\text{溶质})} &= \mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{k_{b,B} b_B}{p^\ominus} \\ &= \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{k_{b,B} b^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln \frac{b_B}{b^\ominus} \end{aligned} \quad (4.7.6)$$

$b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 称为溶质的标准质量摩尔浓度。

上式中令 $b_B = b^\ominus$, 则 $RT \ln(b_B/b^\ominus) = 0$, 因此 $\mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln(k_{b,B} b^\ominus/p^\ominus)$ 为温度 T 、压力 p 下, $b_B = b^\ominus$ 时溶质 B 符合亨利定律的状态下的化学势。

规定溶质 B 的标准态为在标准压力 $p^\ominus$, 标准质量摩尔浓度 $b^\ominus$ 下具有理想稀溶液性质(即 B 符合亨利定律)的状态, 并将标准态的化学势记为 $\mu_{B(\text{溶质})}^\ominus$, 则

$$\mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln(k_{b,B} b^\ominus/p^\ominus) = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + \int_{p^\ominus}^p V_{B(\text{溶质})}^\infty dp$$

$V_{B(\text{溶质})}^\infty$ 为温度 T 下无限稀的溶液中溶质 B 的偏摩尔体积, 在一定温度下它是压力的函数。忽略积分项, 并将之代入式(4.7.6), 即得到理想稀溶液中溶质 B 的化学势表达式:

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln \frac{b_B}{b^\ominus} \quad (4.7.7)$$

这是常用的公式。

因为在 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的溶液上挥发性溶质 B 的蒸气压已不符合亨利定律, 即 $p_B \neq k_{b,B} b_B$, 此时溶液并非理想稀溶液, 所以溶质 B 的标准态是一种假想

状态。

3. 其他组成标度表示的溶质的化学势

溶液的组成标度选择溶质 B 的质量摩尔浓度 b_B , 是因为它与温度压力无关。至于组成标度 c_B , 虽然应用上有某些方便, 但即使在压力不变的情况下, c_B 还是温度的函数, 如选择以 c_B 为组成变量标度, 在热力学处理上将带来不便。因此, 现在一些著名的热力学性质表、数据手册、热力学杂志及专著均是用 b_B 而不是用 c_B 为基础, 报导标准热力学性质的数值。

现对以组成标度 c_B, x_B 表示的化学势表达式做一简单介绍。

根据式(4.5.1), 对理想稀溶液用不同的组成标度 b_B, c_B 和 x_B 时, 亨利定律具有完全相同的形式(c_B 标度下亨利定律可写作 $p_B = k_{c,B} c_B$)。类似于组成标度为 b_B 时溶质 B 的化学势表达式的推导, 容易得到组成标度为 c_B 和 x_B 时理想稀溶液中溶质 B 的化学势表达式:

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{c,B(\text{溶质})}^{\ominus} + RT \ln \frac{c_B}{c^{\ominus}} \quad (4.7.8)$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{x,B(\text{溶质})}^{\ominus} + RT \ln x_B \quad (4.7.9)$$

$c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 称为标准浓度。在式(4.7.8)和式(4.7.9)中分别令 $c_B = c^{\ominus}$ 和 $x_B = 1$ 即可推知用 c_B 和 x_B 组成标度时各自标准态的含义。

组成标度以 c_B 表示时, 规定溶质的标准态为在标准压力 $p^{\ominus}$ 及标准浓度 $c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 下具有理想稀溶液性质($p_B = k_{c,B} c_B$)的状态, 其标准化学势记作 $\mu_{c,B(\text{溶质})}^{\ominus}$ 。

若溶质的组成标度以 x_B 表示时, 标准态规定为在标准压力 $p^{\ominus}$ 及 $x_B = 1$ 且具有理想稀溶液性质($p_B = k_{x,B} x_B$)的状态。这种状态是指在温度 T 、标准压力 $p^{\ominus}$ 下的一种假想的纯液体 B, 它在同一温度 T 及系统压力 p 下的“饱和蒸气压”应等于 $k_{x,B}$, 即在 T, p 下亨利定律在 $x_B = 1$ 仍适用的液体状态的纯 B。这种标准化学势记作 $\mu_{x,B(\text{溶质})}^{\ominus}$ 。

注意, 在使用组成的不同标度时, 溶质 B 的标准态、标准化学势及化学势表达式不同, 但对于同一溶液, 在相同条件下其化学势的值是唯一的。

4. 溶质化学势表示式的应用举例——分配定律

实验表明: 在一定的温度、压力下, 当溶质在共存的两不互溶液体间成平衡时, 若形成理想稀溶液, 则溶质在两液相中的质量摩尔浓度之比为一常数。这就是能斯特(Nernst W H)分配定律。

醋酸在水与乙醚间的分配, 碘在水与四氯化碳间的分配均是这样的例子。

这一经验定律可由溶质 B 在 α, β 两不互溶的液相间达平衡时的化学势相等推导得出。

溶质 B 在 α, β 两相中具有相同的分子形式, 在一定温度、压力下, B 在 α, β 两相中的质量摩尔浓度分别为 $b_B(\alpha)$ 和 $b_B(\beta)$ 。当 B 在两相中均成理想稀溶液时, 根据式(4.7.7), 并省略式中标注的“(溶质)”, 有

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B^\ominus(\alpha) + RT \ln \frac{b_B(\alpha)}{b^\ominus}$$

$$\mu_B(\beta) = \mu_B^\ominus(\beta) + RT \ln \frac{b_B(\beta)}{b^\ominus}$$

因 B 在 α, β 两相间达相平衡时 $\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$, 故有

$$\mu_B^\ominus(\alpha) + RT \ln \frac{b_B(\alpha)}{b^\ominus} = \mu_B^\ominus(\beta) + RT \ln \frac{b_B(\beta)}{b^\ominus}$$

整理得到

$$\ln \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} = \frac{\mu_B^\ominus(\beta) - \mu_B^\ominus(\alpha)}{RT}$$

因在一定温度下, $\mu_B^\ominus(\alpha)$ 和 $\mu_B^\ominus(\beta)$ 均有确定的值, 故上式 $[\mu_B^\ominus(\beta) - \mu_B^\ominus(\alpha)]/(RT)$ 为常数, 与溶质 B 在两液相中的质量摩尔浓度大小无关。即尽管稀溶液中 $b_B(\alpha)$ 和 $b_B(\beta)$ 已改变, 但比值 $b_B(\alpha)/b_B(\beta)$ 为常数, 即

$$K = \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)} \quad (4.7.10)$$

$K = \exp\{[\mu_B^\ominus(\beta) - \mu_B^\ominus(\alpha)]/(RT)\}$ 称为分配系数。

若溶液组成用溶质的浓度 c_B 表示, 利用式(4.7.8), 做同样的推导, 可得

$$K_c = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} \quad (4.7.11)$$

式中 $K_c = \exp\{[\mu_{c,B}^\ominus(\beta) - \mu_{c,B}^\ominus(\alpha)]/(RT)\}$ 。

表 4.7.1 列出了 25 °C 时 I_2 在 $H_2O(\alpha)$ 和 $CCl_4(\beta)$ 之间的分配。

表 4.7.1 I_2 在 $H_2O(\alpha)$ 和 $CCl_4(\beta)$ 之间的分配(25 °C)

$\frac{c(\alpha)}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	0.000 32	0.000 503	0.000 763	0.001 15	0.001 34
$\frac{c(\beta)}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	0.027 45	0.042 9	0.065 4	0.101 0	0.119 6
$K_c = \frac{c(\alpha)}{c(\beta)}$	0.011 7	0.011 7	0.011 7	0.011 4	0.011 2

若溶质 B 在 α 相中完全以 B 的形式存在, 而在 β 相中可以有 B 及 B_2 两种分子形式存在, 则在达到平衡时, 应是 B 在 α, β 两相中的化学势相等 $\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$, 同时在 β 相中 B 与 B_2 达到化学平衡 $2\mu_B(\beta) = \mu_{B_2}(\beta)$ 。

§ 4.8 活度及活度因子

上两节讨论了理想液态混合物中任一组分、理想稀溶液中溶剂和溶质的化

学势与组成关系的表达式,它们都具有简单的形式。如同在真实气体中引入逸度、逸度因子来修正其对理想气体的偏差,对于真实液态混合物、真实溶液,通过引入活度及活度因子来修正其对真实液态混合物、真实溶液的偏差。

同逸度的概念一样,活度的概念也是路易斯(Lewis G N)首先提出的。

1. 真实液态混合物

按下式定义真实液态混合物中组分 B 的活度 a_B 及活度因子 f_B :

$$\mu_{B(l)} \stackrel{\text{def}}{=} \mu_{B(l)}^* + RT \ln a_B \quad (4.8.1)$$

$$\mu_{B(l)} \stackrel{\text{def}}{=} \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B f_B \quad (4.8.2)$$

$$\text{式中} \quad f_B = a_B / x_B \quad (4.8.3)$$

因 $\mu_{B(l)}^*$ 为纯液态 B 在一定温度 T 、压力 p 下的化学势,当 $x_B \rightarrow 1$ 时,必然 $a_B \rightarrow 1$,于是有

$$\lim_{x_B \rightarrow 1} f_B = \lim_{x_B \rightarrow 1} (a_B / x_B) = 1 \quad (4.8.4)$$

由于标准态压力定为 $p^\ominus$,故压力 p 下的化学势:

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\ominus + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B(l)}^* dp \quad (4.8.5)$$

在常压下,积分项近似为零,故近似有

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^\ominus + RT \ln a_B \quad (4.8.6)$$

真实液态混合物中组分 B 的标准态为标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液体 B, $\mu_{B(l)}^\ominus$ 为温度 T 下标准态时 B 的化学势,即标准化学势。活度 a_B 相当于“有效的摩尔分数”。活度因子 f_B 则相当于真实液态混合物中组分 B 偏离理想情况的程度。

组分 B 的活度可由测定与液相成平衡的气相中 B 的分压力 p_B 及同温度下纯液态 B 的蒸气压 p_B^* 得出。

气、液两相平衡时,组分 B 在气、液两相的化学势相等: $\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$ 。若将气相看作是理想气体混合物,则气相的化学势为

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*}$$

由于 $\mu_{B(l)}^* = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B^*}{p^\ominus} \right)$,故有

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*}$$

液相的化学势由(4.8.1)给出,从而

$$\mu_{B(l)}^* + RT \ln a_B = \mu_{B(l)}^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*}$$

上式中消去相同的项,并取指数得到

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} \quad (4.8.7)$$

$$f_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{p_B^* x_B} \quad (4.8.8)$$

即液态混合物中 B 组分的活度因子,为与之平衡的气相中 B 组分的分压与拉乌尔定律所计算得到的分压之比。

这一关系可由图 4.8.1 看出。图中实曲线为混合物中组分 B 的蒸气压 - 组成线,虚斜线为假设 B 符合拉乌尔定律时的蒸气压 - 组成线。

设有某真实混合物组成为图中的 a 点,组分 B 的蒸气压为 p_B 。根据式 (4.8.7),液态混合物中组分 B 的活度 $a_B = p_B/p_B^* = \overline{ae}/p_B^* = \overline{bd}/p_B^* = \overline{Ab}/1$,即组成为 a 的真实混合物中的 B 与组成为 b 的理想混合物中的 B 具有相同的蒸气压,即具有相同的化学势,也具有相同的活度。活度系数 $f_B = a_B/x_B = p_B/(p_B^* x_B) = \overline{Ab}/\overline{Aa} = \overline{ae}/\overline{ac}$,比值 $\overline{ae}/\overline{ac}$ 说明真实混合物中组分 B 偏离理想混合物的程度。

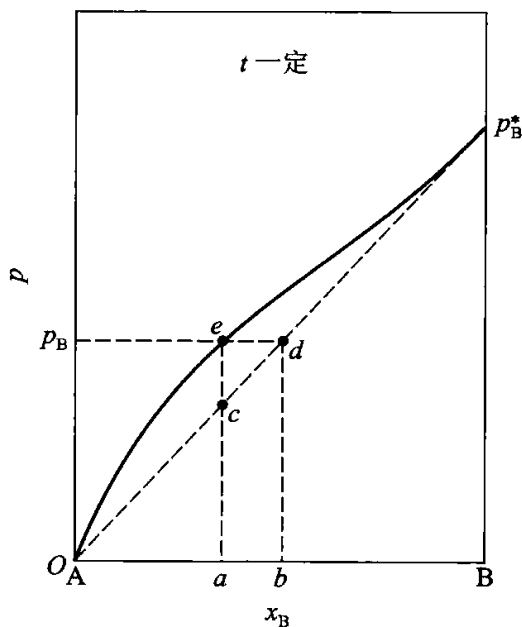


图 4.8.1 真实混合物中组分 B 的活度与活度因子

2. 真实溶液

为了使真实溶液中溶剂和溶质的化学势表达式分别与理想稀溶液中的形式相同,也是以溶剂的活度 a_A 代替 x_A ,以溶质的活度 a_B 代替 $b_B/b^\ominus$ 。

对于溶剂 A,在温度 T 、压力 p 下

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus + RT \ln a_A \quad (4.8.9)$$

过去对溶剂 A 也与液态混合物中任一组分一样,规定 A 的活度因子 f_A 为

$$a_A = f_A x_A \quad (4.8.10)$$

但是,因为在稀溶液中溶剂的活度接近于 1,用活度因子 f_A 不能准确地反映溶液(特别是电解质溶液)的非理想性。

为了准确地表示溶液中溶剂对于理想稀溶液的偏差,引入了渗透因子(也称为渗透系数)的概念。

合理的渗透因子 g 定义为

$$g = \frac{\ln a_A}{\ln x_A} \quad (4.8.11a)$$

$$a_A = x_A^g \quad (4.8.11b)$$

g 的量纲为一。

将式(4.8.11a)代入式(4.8.9),则溶液中溶剂化学势的表达式为

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus + RTg \ln x_A \quad (4.8.12)$$

将式 $\ln x_A = -\ln(1 + M_A \sum_B b_B)$ 代入上式,得出用溶液中溶质的质量摩尔浓度为变量表示的溶剂的化学势为

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RTg \ln(1 + M_A \sum_B b_B) \quad (4.8.13)$$

对于稀溶液, $\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \approx M_A \sum_B b_B$, 定义溶剂 A 的渗透因子 φ 为

$$\varphi \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{\ln a_A}{M_A \sum_B b_B} \quad (4.8.14a)$$

$$\text{即} \quad \ln a_A = -\varphi M_A \sum_B b_B \quad (4.8.14b)$$

φ 的量纲为一。

将式(4.8.14b)代入式(4.8.9),得到用质量摩尔浓度作为溶液组成变量表示的稀溶液中溶剂的化学势:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RT\varphi M_A \sum_B b_B \quad (4.8.15)$$

渗透因子的一个重要规律是当溶质的质量摩尔浓度 $\sum_B b_B \rightarrow 0$ 时, $\varphi \rightarrow 1$ 。在 $\sum_B b_B$ 比较小时 $\varphi \approx g$ 。

对于溶质 B,在温度 T 、压力 p 下真实溶液中化学势的表达式规定为

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p V_{B(\text{溶质})}^\infty dp \quad (4.8.16)$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln(\gamma_B b_B / b^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p V_{B(\text{溶质})}^\infty dp \quad (4.8.17)$$

式中

$$\gamma_B = a_B / (b_B / b^\ominus) \quad (4.8.18)$$

称为溶质 B 的活度因子(或称为活度系数)。并且

$$\lim_{\sum b \rightarrow 0} \gamma_B = \lim_{\sum b \rightarrow 0} [a_B / (b_B / b^\ominus)] = 1 \quad (4.8.19)$$

式中极限条件 $\sum_B b_B \rightarrow 0$, 不仅所要讨论的那种溶质 B 的 b_B 趋于零,还要求溶液中其他溶质的 b 也同时趋于零。

在 p 与 $p^\ominus$ 相差不大时, 式(4.8.16)及式(4.8.17)可分别表示成

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln a_B \quad (4.8.20)$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln \left(\frac{\gamma_B b_B}{b^\ominus} \right) \quad (4.8.21)$$

最后, 像理想稀溶液一样, 介绍用溶质的浓度 c_B 作为溶液组成变量来表示的真实溶液中溶质 B 的化学势。同上类似, 有

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{c,B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln a_{c,B} + \int_{p^\ominus}^p V_{B(\text{溶质})}^\infty dp \quad (4.8.22)$$

及

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{c,B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln \left(\frac{\gamma_B c_B}{c^\ominus} \right) + \int_{p^\ominus}^p V_{B(\text{溶质})}^\infty dp \quad (4.8.23)$$

式中

$$\gamma_B = a_{c,B} / (c_B / c^\ominus) \quad (4.8.24)$$

也称为溶质 B 的活度因子(或称活度系数)。并且

$$\lim_{\sum c \rightarrow 0} \gamma_B = \lim_{\sum c \rightarrow 0} [a_{c,B} / (c_B / c^\ominus)] = 1 \quad (4.8.25)$$

式中极限条件是 $\sum_B c_B \rightarrow 0$, 即不仅所要讨论的那种溶质 B 的 c_B 趋于零, 还要求溶液中其他溶质的 c 也同时趋于零。

在 p 与 $p^\ominus$ 相差不大时, 式(4.8.22)及式(4.8.23)可分别表示为

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{c,B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln a_{c,B} \quad (4.8.26)$$

及

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{c,B(\text{溶质})}^\ominus + RT \ln (\gamma_B c_B / c^\ominus) \quad (4.8.27)$$

* 3. 绝对活度

物质 B 的绝对活度 λ_B 定义为

$$\lambda_B \stackrel{\text{def}}{=} \exp[\mu_B / (RT)] \quad (4.8.28a)$$

即

$$\mu_B = RT \ln \lambda_B \quad (4.8.28b)$$

绝对活度的量纲为一。

同样, 纯液体 B 的绝对活度为

$$\lambda_B^* = \exp[\mu_B^* / (RT)] \quad (4.8.29a)$$

即

$$\mu_B^* = RT \ln \lambda_B^* \quad (4.8.29b)$$

以及物质 B 的标准绝对活度为

$$\lambda_B^\ominus = \exp[\mu_B^\ominus / (RT)] \quad (4.8.30a)$$

即

$$\mu_B^\ominus = RT \ln \lambda_B^\ominus \quad (4.8.30b)$$

液态混合物中任一组分 B 的标准绝对活度 λ_B 即为同样温度 T 及标准压力 $p^\ominus$ 下, 纯液体 B 的绝对活度 $\lambda_B^\ominus = \lambda_B^*(p^\ominus)$ 。

溶液中的溶剂 A 与此相同, $\lambda_A^\ominus = \lambda_A^*(p^\ominus)$ 。

溶液中的溶质 B 的标准绝对活度 $\lambda_B^\ominus$ 是同样温度 T 及标准压力 $p^\ominus$ 下, 溶液组成 $b_B = b^\ominus$ 且具有理想稀溶液性质的假想状态下 B 的绝对活度。

定义了绝对活度以后,就可以用绝对活度定义活度、活度因子等物理量。

由液态混合物中任一组分 B 的化学势的表达式 $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a$, 结合式 (4.8.28b) 及式 (4.8.29b), 可得

$$a_B = \lambda_B / \lambda_B^* \quad (4.8.31)$$

故 B 的活度 a_B 又称为 B 的相对活度。

因 $a_B = f_B x_B$, 故液态混合物中物质 B 的活度因子为

$$f_B = \lambda_B / (\lambda_B^* x_B) \quad (4.8.32)$$

对于液态溶液中的溶剂 A, 其活度为

$$a_A = \lambda_A / \lambda_A^* \quad (4.8.33)$$

溶液中的溶质 B, 其活度为

$$a_B = \lambda_B / \lim_{\Sigma b \rightarrow 0} [\lambda_B / (b_B / b^\ominus)] \quad (4.8.34)$$

最后, 对于气体混合物中的任一组分 B, 其标准绝对活度 $\lambda_B^\ominus$ 是同样温度下, 气体 B 的分压等于 $p^\ominus$ 且具有理想气体性质的假想状态下 B 的绝对活度。

气体混合物中任一组分 B 的逸度为

$$\tilde{p}_B = \lambda_B / \lim_{p \rightarrow 0} [\lambda_B / (y_B p)] \quad (4.8.35)$$

式中 y_B 为混合气体中组分 B 的摩尔分数, p 为总压, $y_B p = p_B$ 为 B 的分压。

§ 4.9 稀溶液的依数性

所谓稀溶液的依数性 (colligative properties), 是指只依赖溶液中溶质分子的数量, 而与溶质分子本性无关的性质。依数性包括溶液中溶剂的蒸气压下降、凝固点降低 (析出固态纯溶剂)、沸点升高 (溶质不挥发) 和渗透压的数值。由于溶液中 $x_A < 1$, 由理想稀溶液中溶剂的化学势表达式 $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A$ 可知, 溶液中溶剂的化学势必然小于同样温度、压力下纯溶剂的化学势, 这正是造成上述稀溶液依数性的原因。严格来讲, 本节依数性的公式只适用于理想稀溶液, 对稀溶液只是近似适用。

1. 溶剂蒸气压下降

溶液中溶剂的蒸气压 p_A 低于同温度下纯溶剂的饱和蒸气压 p_A^* , 这一现象称为溶剂的蒸气压下降。溶剂的蒸气压下降值 $\Delta p_A = p_A^* - p_A$ 。对稀溶液, 将拉乌尔定律 $p_A = p_A^* x_A$ 代入, 得

$$\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_A)$$

故

$$\Delta p_A = p_A^* x_B \quad (4.9.1a)$$

即稀溶液溶剂的蒸气压下降值与溶液中溶质的摩尔分数成正比,比例系数即同温度下纯溶剂的饱和蒸气压。

式(4.9.1a)还可表示为

$$\Delta p_A / p_A^* = x_B \quad (4.9.1b)$$

即稀溶液中溶剂蒸气压的相对下降值等于溶液中溶质的摩尔分数,与溶质的种类无关。

2. 凝固点降低(析出固态纯溶剂)

在一定外压下,液体逐渐冷却开始析出固体时的平衡温度称为液体的凝固点,固体逐渐加热开始出现液体时的温度称为固体的熔点。对于纯物质在同样的外压下,凝固点和熔点是相同的。外压对于物质熔点的影响即第三章中介绍的克拉佩龙方程。从该式可知在外压改变不大时,熔点的变化极小,故在大气压力下可以不必考虑压力对物质熔点的影响。

对于溶液及混合物,一般说来,凝固点和熔点并不相同^①。前者高于后者。溶液的凝固点不仅与溶液的组成有关,还与析出固相的组成有关。在 B 与 A 不形成固态溶液的条件下,当溶剂 A 中溶有少量溶质 B 形成稀溶液,则从溶液中析出固态纯溶剂 A 的温度,即溶液的凝固点就会低于纯溶剂在同样外压下的凝固点,并且遵循一定的公式,这就是凝固点降低现象^②。如图 4.9.1 所示为稀溶液的凝固点降低。

下面应用相平衡关系式推导凝固点降低值与溶液组成间的定量关系。

在恒定外压(通常为大气压)下,溶质 B 在溶剂 A 中的组成为 b_B ,溶液的凝固点为 T_f 。

溶液中溶剂的化学势表达式为 $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* - RTM_A \sum_B b_B$ 。当溶剂 A 以纯固体的形式析出时,其在溶液中的化学势将下降,此时须降低系统的温度,才可能维

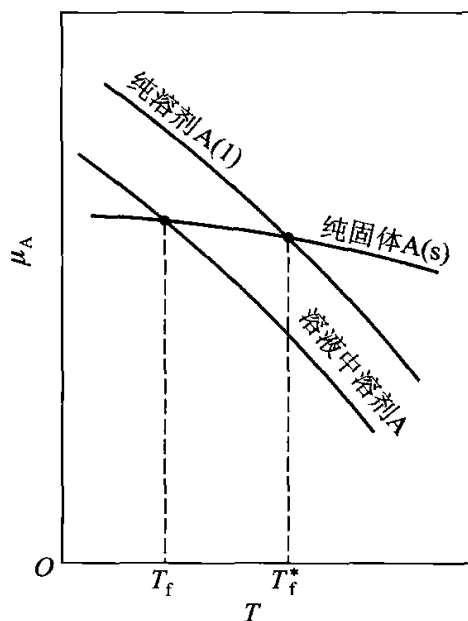


图 4.9.1 稀溶液的凝固点降低

① 详见第六章相平衡。固体混合物从开始熔化到完全变为液体的温度间隔称为熔程,在有机化学中常用于检验产品的纯度。

② 当 B 与 A 形成固态溶液时,溶液的凝固点可能降低,也可能升高,详见第六章。

持 A 的不断析出。由相平衡关系知,固、液两相共存时,有 $\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}$, 即

$$\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^* - RTM_A b_B \quad (4.9.2)$$

在整个冷凝过程中,只要保持固相和液相的平衡,则上式恒成立,必然有 $d\mu_{A(s)}^* = d\mu_{A(l)}^*$ 。

由于对纯物质而言,其化学势只为温度 T 和压力 p 的函数,故在恒外压条件下,对式(4.9.2)微分,得

$$\left[\frac{\partial \mu_{A(s)}^*}{\partial T} \right]_p dT = \left[\frac{\partial \mu_{A(l)}^*}{\partial T} \right]_p dT - RM_A b_B dT - RTM_A db_B$$

由于 $[\partial \mu_{A(s)}^* / \partial T]_p = -S_{m,A(s)}^*$, $[\partial \mu_{A(l)}^* / \partial T]_p = -S_{m,A(l)}^*$, 并注意到对于理想稀溶液 b_B 可忽略,代入上式并整理,得

$$db_B = -\frac{S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^*}{RM_A T} dT$$

式中 $S_{m,A(l)}^*$, $S_{m,A(s)}^*$ 分别为纯液体 A 和纯固体 A 的摩尔熵。由于上述熔化过程为可逆过程,因此,

$$S_{m,A(l)}^* - S_{m,A(s)}^* = \frac{H_{m,A(l)}^* - H_{m,A(s)}^*}{T} = \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{T}$$

式中, $\Delta_{fus} H_{m,A}^*$ 为纯固体 A 的摩尔熔化焓。于是,

$$db_B = -\frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{RM_A T^2} dT \quad (4.9.3)$$

将上式积分得

$$\int_0^{b_B} db_B = - \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{RM_A T^2} dT$$

式中 T_f^* 和 T_f 分别为纯溶剂 A 和溶液中溶剂 A 的凝固点。

通常凝固点降低值 $\Delta T_f = T_f^* - T_f$ 很小, $\Delta_{fus} H_{m,A}^*$ 在温度范围 $T_f \sim T_f^*$ 内可看作常数,因此

$$M_A b_B = \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^*}{RT} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) \quad (4.9.4a)$$

或

$$M_A b_B = \frac{\Delta_{fus} H_{m,A}^* \Delta T_f}{RT_f T_f^*} \quad (4.9.4b)$$

在常压下 $\Delta_{fus} H_{m,A}^* \approx \Delta_{fus} H_{m,A}^\ominus$, 并认为 $T_f T_f^* \approx (T_f^*)^2$, 最后得

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}^\ominus} b_B \quad (4.9.5a)$$

令

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}^\ominus} \quad (4.9.6)$$

称为凝固点降低系数,则

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (4.9.5b)$$

此即为稀溶液的凝固点降低公式。式中 K_f 的量值仅与溶剂的性质有关。表 4.9.1 列出一些溶剂的 K_f 值。

表 4.9.1 几种常见溶剂的 K_f 值

溶剂	水	醋酸	苯	萘	环己烷	樟脑
$K_f / (\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})$	1.86	3.63	5.07	7.45	20.8	37.8

若已知 K_f 值,通过实验测定一定组成溶液的 ΔT_f 后,就可计算出溶质的摩尔质量。

例 4.9.1 在 25.00 g 苯中溶入 0.245 g 苯甲酸,测得凝固点降低 $\Delta T_f = 0.2048 \text{ K}$ 。试求苯甲酸在苯中的分子式。

解:由表 4.9.1 查得苯的 $K_f = 5.07 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$,根据式(4.9.5b)

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$\Delta T_f = K_f m_B / (M_B m_A)$$

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{5.07 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \times 0.245 \text{ g}}{0.2048 \text{ K} \times 25 \text{ g}} = 0.243 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 摩尔质量为 $0.122 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,故苯甲酸在苯中以二聚体的形式 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ 存在。

3. 沸点升高(溶质不挥发)

沸点是液体饱和蒸气压等于外压时的温度。若纯溶剂 A 中加入不挥发的溶质 B,溶液的蒸气压即溶液中溶剂 A 的蒸气压要小于同样温度下纯溶剂 A 的蒸气压。因此,溶液中 A 的蒸气压曲线位于纯 A 的蒸气压曲线的下方。图 4.9.2 绘出了在恒定外压(通常是在大气压力)下纯液体 A 和溶液中 A 的蒸气压曲线 o^*c^* 和 oc 。溶液的组成为 b_B 。从图可以看出,在纯溶剂 A 的沸点 T_b^* 下,A 的蒸气压等于外压时,溶液的蒸气压低于外压,故溶液不沸腾。要使溶液在同一外压下沸腾,必须使温度升高到 T_b ,溶液的蒸气压等于外压时方可。显然 $T_b > T_b^*$ 。这种现象称为沸点升高。 $\Delta T = T_b - T_b^*$ 称为沸点升高值。

非挥发性溶质的稀溶液的沸点升高值

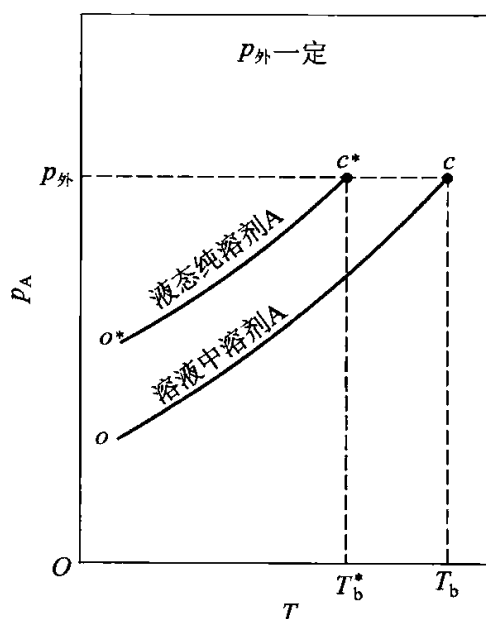


图 4.9.2 稀溶液的沸点升高

ΔT 与溶液的组成 b_B 的关系式,可用与推导凝固点降低的相同方法得出:

$$M_A b_b = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^*}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right) \quad (4.9.7a)$$

或
$$M_A b_b = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^* \Delta T_b}{RT_b T_b^*} \quad (4.9.7b)$$

因在大气压力下 $\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^* \approx \Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\ominus$ ($\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\ominus$ 为 A 的标准摩尔蒸发焓),且由于 ΔT 相对于 T_b^* 很小,可认为 $T_b T_b^* \approx (T_b^*)^2$,最后得到

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\ominus} b_B \quad (4.9.8a)$$

令
$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\ominus} \quad (4.9.9)$$

称为沸点升高系数,则

$$\Delta T_b = K_b b_B \quad (4.9.8b)$$

这就是稀溶液的沸点升高公式。式中 K_b 的量值仅与溶剂的性质有关。表4.9.2 列出一些溶剂的 K_b 值。

表 4.9.2 几种常见溶剂的 K_b 值

溶剂	水	甲醇	乙醇	乙醚	丙酮	苯	氯仿	四氯化碳
$K_b / (\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})$	0.513	0.86	1.23	2.20	1.80	2.64	3.80	5.26

4. 渗透压

有许多人造的或天然的膜对于物质的透过有选择性。例如亚铁氰化铜膜只允许水而不允许水中的糖透过;有些动物膜如膀胱等,可以使水透过,却不能使摩尔质量高的溶质或胶体粒子透过。这类膜称为半透膜。在一定温度下用一个只能使溶剂透过而不能使溶质透过的半透膜把纯溶剂与溶液隔开,溶剂就会通过半透膜渗透到溶液中使溶液液面上升,直到溶液液面升到一定高度达到平衡状态,渗透才停止,如图 4.9.3(a) 所示。这种对于溶剂的膜平衡,叫作渗透平衡。^①渗透平衡时,溶剂液面和同一水平的溶液截面上所受的压力分别为 p 及 $p + \rho gh$ (ρ 是平衡时溶液的密度, g 是重力加速度, h 是溶液液面与纯溶剂液面的高度差),后者与前者之差称作渗透压,以 Π 表示。任何溶液都有渗透压,但是如果没有半透膜将溶液与纯溶剂隔开,渗透压即无法体现。测定渗透压的一种方法,是在溶液一侧施加一额外压力使达到渗透平衡,此额外压力即为渗透压 Π ,如图 4.9.3(b) 所示。

① 还有一种对于溶液中某种离子的膜平衡,唐南(Donnan)平衡,见第十二章。

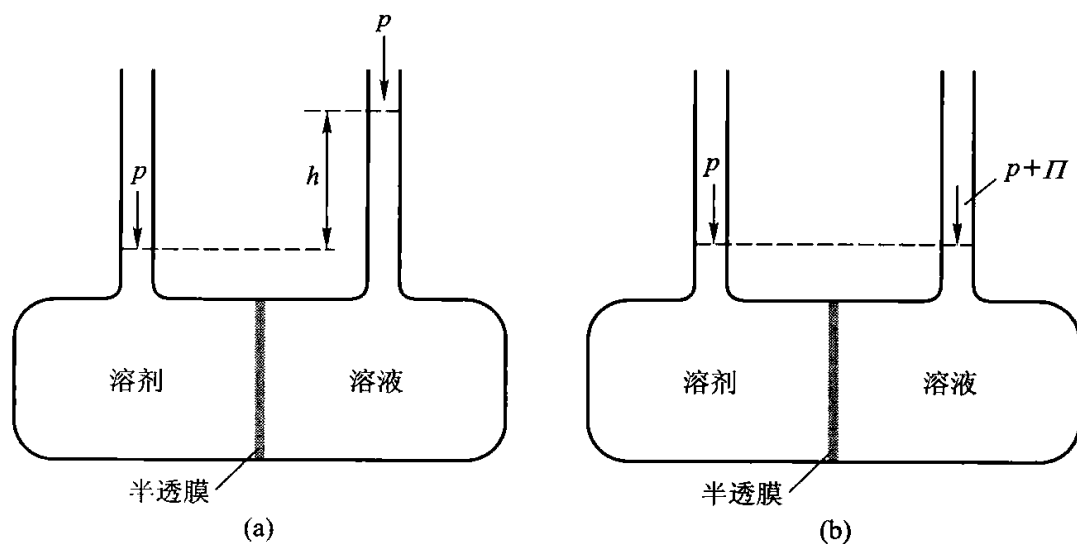


图 4.9.3 渗透平衡示意图

渗透压的大小与溶液的浓度有关,应用渗透平衡时半透膜两侧溶剂的化学势相等即可推导出这一关系。

温度 T 下,系统达到渗透平衡时,有

$$\mu_{A(l)}^*(T, p) = \mu_{A(l)}(T, p + \Pi)$$

式中 $\mu_{A(l)}^*(T, p)$ 为纯溶剂 A 在温度 T 、压力 p 下的化学势, $\mu_{A(l)}(T, p + \Pi)$ 为溶液中溶剂 A 在温度 T 、压力 $p + \Pi$ 下的化学势。根据式(4.7.1a):

$$\mu_{A(l)}(T, p + \Pi) = \mu_{A(l)}^*(T, p + \Pi) + RT \ln x_A$$

故有

$$\mu_{A(l)}^*(T, p) = \mu_{A(l)}^*(T, p + \Pi) + RT \ln x_A \quad (4.9.10)$$

对于稀溶液

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B = -n_B/(n_A + n_B) \approx -n_B/n_A$$

因为 $[\partial \mu_{A(l)}^*/\partial p]_T = V_{m,A}^*$, 恒定温度下该式对 p 作定积分(积分限 $p \rightarrow p + \Pi$), 得

$$\mu_{A(l)}^*(T, p + \Pi) - \mu_{A(l)}^*(T, p) = \int_p^{p+\Pi} V_{m,A}^* dp$$

由于液体的难于压缩性,当压力范围 $p \sim p + \Pi$ 不是很大时,液体的摩尔体积可看作常数,因此,

$$\mu_{A(l)}^*(T, p + \Pi) - \mu_{A(l)}^*(T, p) \approx V_{m,A}^*(p + \Pi - p) = V_{m,A}^* \Pi$$

将此结果及 $\ln x_A \approx -n_B/n_A$ 代入式(4.9.10),并整理,得

$$n_B RT = n_A V_{m,A(l)}^* \Pi$$

在稀溶液的情况下, $V \approx n_A V_{m,A(l)}^*$ 为溶液的体积,故得

$$\Pi V = n_B RT \quad (4.9.11a)$$

或

$$\Pi = c_B RT \quad (4.9.11b)$$

式中 c_B 是溶液中溶质的浓度。此式就是稀溶液的范特霍夫渗透压公式。由此式可以看出,溶液渗透压的大小只由溶液中溶质的浓度决定,而与溶质的本性无关,故渗透压也是溶液的依数性质。从形式上看,渗透压公式与理想气体状态方程式是相似的。

通过渗透压的测定,可以求出大分子溶质的摩尔质量。

根据以上的讨论可以知道,在如图 4.9.3(b) 所示的装置中,当施加在溶液与纯溶剂上的压力差大于溶液的渗透压时,则将是溶液中的溶剂通过半透膜渗透到纯溶剂中,这种现象称为反渗透。反渗透最初用于海水的淡化,后来又用于工业废水的处理。

例 4.9.2 测得 30 °C 某蔗糖水溶液的渗透压为 252 kPa。试求:

- (1) 该溶液中蔗糖的质量摩尔浓度;
- (2) 该溶液的凝固点降低值;
- (3) 在大气压力下,该溶液的沸点升高值。

解: 以 A 代表水 H_2O , B 代表蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。

- (1) 由式(4.9.11b) $\Pi = c_B RT$, 故

$$\begin{aligned} c_B &= \Pi / RT = 252.0 \times 10^3 \text{ Pa} / (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 303.15 \text{ K}) \\ &= 100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

由溶质的质量摩尔浓度 b_B 与溶质的浓度 c_B 之间的关系式 $b_B = c_B / (\rho - c_B M_B)$, 在 c_B 不大的稀溶液中 $\rho - c_B M_B \approx \rho \approx \rho_A$, ρ_A 为纯溶剂 A 的密度, 故得 $b_B \approx c_B / \rho_A$ 。水的密度近似取 $\rho_A \approx 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 得

$$b_B = c_B / \rho_A = \frac{100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- (2) 由表 4.9.1 查得水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, 故

$$\Delta T_f = K_f b_B = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.186 \text{ K}$$

- (3) 由表 4.9.2 查得水的 $K_b = 0.513 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, 得

$$\Delta T_b = K_b b_B = 0.513 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0513 \text{ K}$$

本章小结

除理想气体外,多组分系统的广度性质 X 对各组分纯组分的广度性质 X_B^* 不具有加和性,这对多组分系统的热力学处理带来困难。

由于系统的广度性质 X 在恒温、恒压下是各组分物质的量 n_B 的一次齐次函数,根据欧拉公式,有

$$X = \sum_B n_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$

定义 $X_B = (\partial X / \partial n_B)_{T, p, n_C}$, 并将之称为组分 B 的偏摩尔 X 量。从而

$$X = \sum_B n_B X_B$$

即多组分系统的广度量是系统中各组分的物质的量与其偏摩尔量乘积的加和。故上式称为偏摩尔量的加和公式,它是多组分系统热力学研究的起点。

偏摩尔量中最重要的是偏摩尔吉布斯函数 G_B ,将之称为化学势并用特殊符号 μ_B 来表示。化学势的重要性体现在以下几方面:

(1) 系统所有其他偏摩尔量均可用化学势、化学势对温度或压力的偏导数来表示,再利用偏摩尔量的加和公式就可得到系统所有的广度性质。换言之,系统所有的广度性质可用化学势、化学势对温度或压力的偏导数表示;

(2) 利用化学势可得到处理开放系统的热力学基本方程;

(3) 化学势决定系统的物质平衡(相平衡,化学平衡)。在这个意义上,化学势与温度和压力具有同等的重要性,前两者分别决定系统的热平衡及力平衡,它们共同决定系统的热力学平衡。

鉴于化学势的重要性,给出多组分系统化学势的解析表达式是必要的。但由于真实的系统千差万别,要达到前述目的很困难。解决的方法是:首先从各类系统的共性出发建立模型,推导模型的化学势表达式;然后对真实系统引入因子来修正真实系统对模型的偏差。这也是科学研究的一般方法。

对于多组分系统建立了三个模型,它们分别是:① 理想气体模型,以理想气体状态方程为基础,研究气态混合物系统;② 理想液态混合物模型,以拉乌尔定律为基础,研究液态混合物中各组分可同等看待的系统;③ 理想稀溶液模型,以亨利定律为基础,研究溶质和溶剂须分别对待的系统。

由于不能确定化学势的确切数值,故规定了各个模型的标准态:

① 气态混合物中 B 组分 温度 T ,分压为标准压力 $p^\ominus$,行为如理想气体的状态;该标准态为假想状态。

② 液态混合物中的 B 组分 温度 T ,系统压力为标准压力 $p^\ominus$ 的纯液态 B;

③ 溶液中的溶剂 A 的标准态 温度 T ,系统压力为标准压力 $p^\ominus$ 的纯液态 A;

④ 溶液中的溶质 B 的标准态 溶液中溶质 B 的标准态与溶液组成的标度有关:组成标度为 b_B 时,标准态为温度 T ,标准质量摩尔浓度 $b^\ominus$,标准压力 $p^\ominus$ 下 B 符合理想稀溶液性质的状态;组成标度为 c_B 时,标准态为温度 T ,标准摩尔浓度 $c^\ominus$,标准压力 $p^\ominus$ 下 B 符合理想稀溶液性质的状态;组成标度为 x_B 时,标准态为温度 T ,标准压力 $p^\ominus$ 下的纯液态 B,且符合理想稀溶液性质的状态;这些标准态也都是假想状态。

首先推导了理想气态混合物中任一组分的化学势表达式。理想液态混合物及理想稀溶液中任一组分的化学势则利用气-液平衡时各组分在气、液两相的

化学势相等这一原理,以气相中该组分的化学势表达式为桥梁来建立的。对于真实系统,则分别引入逸度、逸度因子(纯真实气体,真实气态混合物),活度、活度因子(真实液态混合物,真实溶液)来修正真实系统对模型的偏差。

稀溶液的依数性,即溶剂蒸气压下降、凝固点降低(析出固态纯溶剂)、沸点升高(溶质不挥发)及渗透压,在早期对物理化学的发展起过重要的作用。它们均可用系统平衡时任一组分在其存在的相中化学势相等这一原理,并结合化学势表达式来加以推导。

习 题

4.1 由溶剂 A 与溶质 B 形成一定组成的溶液。此溶液浓度为 c_B , 质量摩尔浓度为 b_B , 密度为 ρ 。以 M_A, M_B 分别代表溶剂和溶质的摩尔质量,若溶液的组成用摩尔分数 x_B 表示时,试导出 x_B 与 c_B, x_B 与 b_B 之间的关系。

$$\text{答: } c_B = \frac{\rho x_B}{M_A + x_B(M_B - M_A)}; b_B = \frac{x_B}{(1 - x_B)M_A}$$

4.2 D-果糖 $C_6H_{12}O_6$ (B) 溶于水 (A) 中形成的某溶液,质量分数 $w_B = 0.095$, 此溶液在 20°C 时的密度 $\rho = 1.0365 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求此溶液中 D-果糖的摩尔分数、浓度、质量摩尔浓度。

$$\text{答: } x_B = 0.0104; c_B = 0.547 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; b_B = 0.583 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

4.3 在 25°C , 1 kg 水 (A) 中溶有醋酸 (B), 当醋酸的质量摩尔浓度 b_B 介于 $0.16 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间时,溶液的总体积

$$V/\text{cm}^3 = 1002.935 + 51.832[b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})] + 0.1394[b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]^2$$

求:(1) 把水 (A) 和醋酸 (B) 的偏摩尔体积分别表示成 b_B 的函数关系;

(2) $b_B = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时水和醋酸的偏摩尔体积。

$$\text{答: (1) } V_A = \{18.0681 - 0.0025[b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]\} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$V_B = \{51.832 + 0.2788[b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]\} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$(2) V_A = 18.0625 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}; V_B = 52.250 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.4 60°C 时甲醇 (A) 的饱和蒸气压是 83.4 kPa , 乙醇 (B) 的饱和蒸气压是 47.0 kPa 。二者可形成理想液态混合物。若混合物中二者的质量分数各为 0.5 , 求 60°C 时此混合物的平衡蒸气组成,以摩尔分数表示。

$$\text{答: } y_A = 0.7184; y_B = 0.2816$$

4.5 80°C 时纯苯的蒸气压为 100 kPa , 纯甲苯的蒸气压为 38.7 kPa 。两液体可形成理想液态混合物。若有苯-甲苯的气-液平衡混合物, 80°C 时气相中苯的摩尔分数 $y(\text{苯}) = 0.300$, 求液相的组成。

$$\text{答: } x(\text{苯}) = 0.1423; x(\text{甲苯}) = 0.8577$$

4.6 在 18°C , 氧气和氢气压力均为 101.325 kPa 时, 1 dm^3 的水中能溶解 O_2 0.045 g , N_2 0.02 g 。现将 1 dm^3 被 202.65 kPa 空气所饱和了的水溶液加热至沸腾, 赶出所溶解的 O_2 和

N_2 , 并干燥之, 求此干燥气体在 101.325 kPa, 18℃ 下的体积及其组成。设空气为理想气体混合物, 其组成的体积分数为: $\varphi(O_2) = 0.21$, $\varphi(N_2) = 0.79$ 。

答: $V = 41.1 \text{ cm}^3$; $y(O_2) = 0.3437$; $y(N_2) = 0.6563$

4.7 20℃ 下 HCl 溶于苯中达平衡, 当气相中 HCl 的分压为 101.325 kPa 时, 溶液中 HCl 的摩尔分数为 0.0425。已知 20℃ 时苯的饱和蒸气压为 10.0 kPa, 若 20℃ 时 HCl 和苯蒸气总压为 101.325 kPa, 求 100 g 苯中溶解多少克 HCl。

答: 1.867 g

4.8 H_2, N_2 与 100 g 水在 40℃ 时处于平衡, 平衡总压为 105.4 kPa。平衡气体经干燥后的体积分数 $\varphi(H_2) = 0.40$ 。假设溶液的水蒸气压等于纯水的饱和蒸气压, 即 40℃ 时的 7.33 kPa。已知 40℃ 时 H_2, N_2 在水中的亨利系数分别为 7.61 GPa 及 10.5 GPa, 求 40℃ 时水中能溶解 H_2 和 N_2 的质量。

答: $m(H_2) = 57.68 \mu\text{g}$; $m(N_2) = 871.4 \mu\text{g}$

4.9 已知 20℃ 时, 压力为 101.325 kPa 的 $CO_2(g)$ 在 1 kg 水中可溶解 1.7 g, 40℃ 时同样压力的 $CO_2(g)$ 在 1 kg 水中可溶解 1.0 g。如果用只能承受 202.65 kPa 的瓶子充装溶有 $CO_2(g)$ 的饮料, 则在 20℃ 条件下充装时, CO_2 的最大压力为多少才能保证此瓶装饮料可以在 40℃ 条件下安全存放。设 CO_2 溶质服从亨利定律。

答: 119.2 kPa

4.10 试用吉布斯-杜亥姆方程证明在稀溶液中若溶质服从亨利定律, 则溶剂必服从拉乌尔定律。

4.11 A, B 两液体能形成理想液态混合物。已知在温度 t 时纯 A 的饱和蒸气压 $p_A^* = 40 \text{ kPa}$, 纯 B 的饱和蒸气压 $p_B^* = 120 \text{ kPa}$ 。

(1) 在温度 t 下, 于气缸中将组成为 $y(A) = 0.4$ 的 A, B 混合气体恒温缓慢压缩, 求凝结出第一滴微小液滴时系统的总压及该液滴的组成(以摩尔分数表示)为多少?

(2) 若将 A, B 两液体混合, 并使此混合物在 100 kPa, 温度 t 下开始沸腾, 求该液态混合物的组成及沸腾时饱和蒸气的组成(摩尔分数)。

答: (1) $p = 66.7 \text{ kPa}$, $x(A) = 0.667$, $x(B) = 0.333$;

(2) $x(A) = 0.25$, $x(B) = 0.75$; $y(A) = 0.1$, $y(B) = 0.9$

4.12 25℃ 下, 由各为 0.5 mol 的 A 和 B 混合形成理想液态混合物, 试求混合过程的 $\Delta_{\text{mix}}V$, $\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}S$ 及 $\Delta_{\text{mix}}G$ 。

答: $\Delta_{\text{mix}}V = 0$; $\Delta_{\text{mix}}H = 0$; $\Delta_{\text{mix}}S = 5.764 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta_{\text{mix}}G = -1.719 \text{ kJ}$

4.13 液体 B 与液体 C 可形成理想液态混合物。在常压及 25℃ 下, 向总量 $n = 10 \text{ mol}$, 组成 $x_C = 0.4$ 的 B, C 液态混合物中加入 14 mol 的纯液体 C, 形成新的混合物。求过程的 ΔG , ΔS 。

答: $\Delta G = -16.77 \text{ kJ}$; $\Delta S = 56.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

4.14 液体 B 和液体 C 可形成理想液态混合物。在 25℃ 下, 向无限大量组成 $x_C = 0.4$ 的混合物中加入 5 mol 的纯液体 C。求过程的 ΔG , ΔS 。

答: $\Delta G = -11.36 \text{ kJ}$, $\Delta S = 38.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

4.15 在 25℃ 向 1 kg 溶剂 A(H_2O) 和 0.4 mol 溶质 B 形成的稀溶液中又加入 1 kg 的纯

溶剂,若溶液可视为理想稀溶液,求过程的 ΔG 。

答: $\Delta G = -685.7 \text{ J}$

4.16 (1) 25°C 时将 0.568 g 碘溶于 $50 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$ 中,所形成的溶液与 500 cm^3 水一起摇动,平衡后测得水层中含有 0.233 mmol 的碘。计算碘在两溶剂中的分配系数 K , $K = c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O 相})/c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{ 相})$ 。设碘在两种溶剂中均以 I_2 分子形式存在;

(2) 若 25°C I_2 在水中的浓度是 $1.33 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$,求碘在 CCl_4 中的浓度。

答:(1) 0.0116 ; (2) $114.66 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

4.17 25°C 时 0.1 mol NH_3 溶于 1 dm^3 三氯甲烷中,此溶液 NH_3 的蒸气分压为 4.433 kPa ,同温度下当 0.1 mol NH_3 溶于 1 dm^3 水中时, NH_3 的蒸气分压为 0.887 kPa 。求 NH_3 在水与三氯甲烷中的分配系数。

$$K = c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O 相})/c(\text{I}_2, \text{CHCl}_3 \text{ 相})$$

答:5

4.18 20°C 某有机酸在水和乙醚中的分配系数为 0.4 。今该有机酸 5 g 溶于 100 cm^3 水中形成溶液。

(1) 若用 40 cm^3 乙醚一次萃取(所用乙醚已事先被水饱和,因此萃取时不会有水溶于乙醚),求水中还剩下多少有机酸?

(2) 将 40 cm^3 乙醚分为两份,每次用 20 cm^3 乙醚萃取,连续萃取两次,问水中还剩下多少有机酸?

答:(1) 2.5 g ; (2) 2.22 g

4.19 25°C 的 CCl_4 中溶有 0.5455 g 某溶质,与此溶液成平衡的 CCl_4 的蒸气分压为 11.1888 kPa ,而在同一温度时纯 CCl_4 的饱和蒸气压为 11.4008 kPa 。

(1) 求此溶质的相对分子质量;

(2) 根据元素分析结果,溶质中含 C 为 94.34% ,含 H 为 5.66% (质量分数),确定溶质的化学式。

答:(1) 117.14 ; (2) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$

4.20 10 g 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)溶于 400 g 乙醇中,溶液的沸点较纯乙醇的上升 0.1428°C 。另外有 2 g 有机物质溶于 100 g 乙醇中,此溶液的沸点则上升 0.1250°C 。求此有机物质的相对分子质量。

答:164.65

4.21 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$),所形成溶液的沸点为 82.4°C 。已知纯苯的沸点为 80.1°C 。求:

(1) 苯的沸点升高系数;

(2) 苯的摩尔蒸发焓。

答:(1) $K_b = 2.578 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$; (2) $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m},\text{A}}^* = 31.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

4.22 已知 0°C , 101.325 kPa 时, O_2 在水中的溶解度为 $4.49 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$; N_2 在水中的溶解度为 $2.35 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 。试计算被 101.325 kPa 的空气所饱和了的水的凝固点较纯水的凝固点降低了多少?

已知空气的体积分数 $\varphi(\text{N}_2) = 0.79$, $\varphi(\text{O}_2) = 0.21$ 。

答: $2.323 \times 10^{-3} \text{ K}$

4.23 已知樟脑($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)的凝固点降低系数为 $40 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

(1) 某一溶质相对分子质量为 210, 溶于樟脑形成质量分数为 5% 的溶液, 求凝固点降低多少?

(2) 另一溶质相对分子质量为 9 000, 溶于樟脑形成质量分数为 5% 的溶液, 求凝固点降低多少?

答: (1) 10.03 K ; (2) 0.234 K

4.24 现有蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶于水形成某一浓度的稀溶液, 其凝固点为 $-0.200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 计算此溶液在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的蒸气压。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, 纯水在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的蒸气压为 $p^* = 3.167 \text{ kPa}$ 。

答: 3.161 kPa

4.25 在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 10 g 某溶质溶于 1 dm^3 溶剂中, 测出该溶液的渗透压为 $\Pi = 0.400 0 \text{ kPa}$, 试确定该溶质的相对分子质量。

答: 6.198×10^4

4.26 在 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下将 68.4 g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶于 1 kg 的水中。求:

(1) 此溶液的蒸气压;

(2) 此溶液的渗透压。

已知 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下此溶液的密度为 $1.024 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。纯水的饱和蒸气压 $p^* = 2.339 \text{ kPa}$ 。

答: (1) 2.33 kPa ; (2) 466.8 kPa

4.27 人的血液(可视为水溶液)在 101.325 kPa 下于 $-0.56 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 凝固。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。求:

(1) 血液在 $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的渗透压;

(2) 在同温度下, 1 dm^3 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)水溶液中需含有多少克蔗糖才能与血液有相同的渗透压。

答: (1) 776.4 kPa ; (2) 103.1 g

4.28 在某一温度下, 将碘溶解于 CCl_4 中。当碘的摩尔分数 $x(\text{I}_2)$ 在 $0.01 \sim 0.04$ 范围内时, 此溶液符合稀溶液规律。今测得平衡时气相中碘的蒸气压与液相中碘的摩尔分数的两组数据如下:

$p(\text{I}_2, \text{g})/\text{kPa}$	1.638	16.72
$x(\text{I}_2)$	0.03	0.5

求 $x(\text{I}_2) = 0.5$ 时溶液中碘的活度及活度因子。

答: $0.306 2$; $0.612 4$

4.29 实验测得 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时乙醇(A) - 水(B)液态混合物的液相组成 $x(\text{B}) = 0.556 1$ 时, 平衡气相组成 $y(\text{B}) = 0.428 9$ 及气相总压 $p = 24.832 \text{ kPa}$, 试计算水的活度及活度因子。假设水的摩尔蒸发焓在 $50 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内可按常数处理。已知 $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 42.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答: $0.863 7$; 1.553

第五章 化学平衡

化工生产及与应用有关的化学研究中,人们最关心的问题莫过于化学反应的方向及反应平衡时的转化率,因为它关系到在一定条件下,反应能否按所希望的方向进行,最终能得到多少产物,反应的经济效益如何。在化学发展史上,这一问题曾经长期困扰着人们,而从理论上彻底阐明这一原理的是美国化学家吉布斯。在 19 世纪的五六十年代,热力学仅处于热机效率的研究阶段,而化学还基本上是一门经验科学,是吉布斯在 1874 年提出了化学势的概念,并用它来处理多组分多相系统的物质平衡——化学平衡和相平衡问题,进而从理论上根本解决了这一难题,并因此打破了物理与化学两大学科的界限,为物理化学这一理论化学学科的建立奠定了基础。吉布斯在热力学发展史和化学发展史上做出了巨大贡献,可以说是他将热力学引入了化学,使热力学在化学中焕发了强有力的生命力,同时使化学成为一门有理论指导的科学。

§ 5.1 化学反应的方向及平衡条件

化学反应通常都发生在多相多组分系统中,因此在使用热力学判据来判断反应过程的方向和限度时,需要用偏摩尔量来进行有关计算,而吉布斯函数的偏摩尔量即是化学势。

对于一任意化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 随着反应的进行,各组分物质的量均发生变化,系统的吉布斯函数亦会随之变化。根据式(4.2.7) 在恒定 $T, p, W' = 0$ ^① 时有

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B \quad (5.1.1a)$$

式中 $\sum_B$ 代表对各相中各反应物及产物求和,见式(4.2.14) 的推导。将反应进度 $d\xi = dn_B/\nu_B$ 代入上式,得

^① 本章中经常用到恒定 $T, p, W' = 0$ 这一条件,由于本章不涉及非体积功,故在以后的叙述中将这一条件简化为恒定 T, p 。即除非特别说明,凡提到恒定 T, p 时,就含有 $W' = 0$ 的条件。

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \quad (5.1.1b)$$

将上式两侧同除以 $d\xi$, 得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m \quad (5.1.2)$$

式中 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ 表示在一定温度、压力和组成的条件下, 反应进行了 $d\xi$ 的微量进度折合成每摩尔进度时所引起系统吉布斯函数的变化; 也可以说是在反应系统为无限大量时进行了 1 mol 进度化学反应时所引起系统吉布斯函数的改变, 简称为摩尔反应吉布斯函数, 通常以 $\Delta_r G_m$ 表示。

根据恒温恒压条件下的吉布斯函数判据可有:

若 $\Delta_r G_m < 0$, 即 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} < 0$, 反应将正向进行, 反应物自发生成产物;

若 $\Delta_r G_m > 0$, 即 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} > 0$, 反应不能自发正向进行(但逆反应可自发进行);

若 $\Delta_r G_m = 0$, 即 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = 0$, 反应达到平衡。

值得注意的是, 式(5.1.2)中 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$, 若 μ_B 不随浓度而改变, 即不随反应进度而变化, 则 $\sum_B \nu_B \mu_B$ 恒等于一常数, 那么 $\Delta_r G_m$ 也将不随反应进度而改变。这样如果一个反应开始时的 $\Delta_r G_m < 0$, 那么在反应进行中, $\Delta_r G_m$ 将始终小于 0, 反应将一直进行到底, 不存在化学平衡。但由第四章所学知识可知, 偏摩尔量不仅是 T, p 的函数, 也是系统组成的函数。随着反应进度 ξ 的增加, 反应物的化学势将逐渐减小, 产物的化学势将逐渐增加, 因而 G 随 ξ 的变化不是一条直线, 而是一条出现最小值的曲线。

图 5.1.1 为在恒定 T, p 时实际反应 G 随 ξ 变化的示意图。由图可见, 随着反应的进行, 即随着 ξ 从小变大, 系统的吉布斯函数 G 逐渐降低, 降至最低时反应达到平衡。最低点左侧曲线的斜率 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} < 0$, 表明反应可以自发进行; 最低点处 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = 0$, 系统达到化学平衡; 最低点右侧曲线的斜率 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} > 0$, 表明若 ξ 进一步增加, G 将增大, 这在恒定 T, p 下是不可能自动发生的。不过要说明的是如果系统开始时处于最低点右侧, 那么反应将逆向进

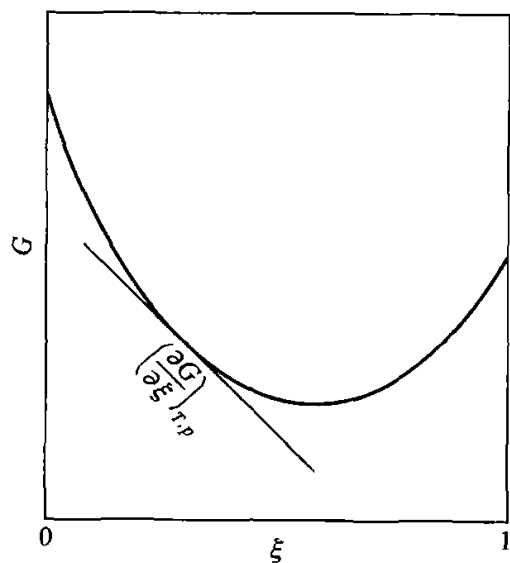


图 5.1.1 恒温、恒压下 G 随 ξ 变化示意图

行,系统将从右侧向最低点趋近,至最低点时达到平衡,这也是一个吉布斯函数减小的自发过程。总之,反应系统在恒温、恒压条件下总是趋于向吉布斯函数极小的方向进行,反应可以从两侧向最低点靠拢,趋向平衡。如果是恒定 T, V 的系统,可用亥姆霍兹函数 A 代替吉布斯函数 G 做类似的讨论。

由图 5.1.1 还可以看出, $G-\xi$ 曲线斜率的绝对值 $|(\partial G/\partial \xi)_{T,p}|$ 随着向平衡点靠近而逐渐减小,这反映了反应自动进行趋势的逐渐减小,到达 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}=0$ 时,反应达到平衡。所以又有人将 $-\Delta_r G_m$ 称为化学反应的净推动力,或化学反应亲和势,以 A 表示,即

$$A = -\Delta_r G_m = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (5.1.3)$$

以上我们讨论了通过化学势判断反应方向和限度的基本思想。反应判据之所以重要,是因为可以从中推导出反应达到平衡时的组成,即反应可能达到的最大转化率,以及反应条件如温度、压力等对平衡组成的影响。这些问题直接关系到化工生产的效率,所以一直受到人们的高度重视。

本章首先以理想气体为例介绍如何用热力学方法推导反应平衡的条件,如何计算平衡组成,以及它们与温度、压力及其他热力学函数间的关系,然后将其推广到真实系统。

§ 5.2 理想气体反应的等温方程及标准平衡常数

1. 理想气体反应的等温方程

对于恒温、恒压下的理想气体化学反应,根据第四章所学内容可知,其中任一反应组分的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(p_B/p^\ominus)$$

代入式(5.1.2),可得

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus + \sum_B \nu_B RT \ln(p_B/p^\ominus) \quad (5.2.1)$$

式中 $\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$ 为各反应组分均处于标准态($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 的纯理想气体)时每摩尔反应进度的吉布斯函数变,常以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示,称为标准摩尔反应吉布斯函数,即

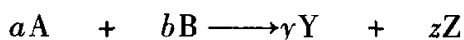
$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus \quad (5.2.2)$$

$\Delta_r G_m^\ominus$ 只是温度的函数,可通过热力学基础数据计算得到。式(5.2.1)中后一项的加和可用乘积的形式表示:

$$\sum_B \nu_B RT \ln(p_B/p^\ominus) = RT \sum_B \ln(p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = RT \ln \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$$

式中 $\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 为各反应物及产物 $(p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 的连乘积, 又称为压力商 J_p 。

因反应物的化学计量系数为负, 产物为正, 所以对于反应



$$J_p = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = \frac{(p_Y/p^\ominus)^y (p_Z/p^\ominus)^z}{(p_A/p^\ominus)^a (p_B/p^\ominus)^b} \quad (5.2.3)$$

将式(5.2.2)及式(5.2.3)代入式(5.2.1), 可得

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p \quad (5.2.4)$$

此式即为理想气体反应的等温方程。

已知反应温度 T 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及各气体的分压 p_B , 即可求得该温度下反应的 $\Delta_r G_m$ 。

2. 理想气体反应的标准平衡常数

随着反应的进行, 反应系统中各组分气体分压将不断发生变化, 使得式(5.2.4)中的 J_p 不断改变, 进而使反应的 $\Delta_r G_m$ 不断改变。当反应达到平衡时有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p^{\text{eq}} = 0 \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln J_p^{\text{eq}} \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

式中 J_p^{eq} 为反应的平衡压力商。

对确定的化学反应, 由于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 只是温度的函数, 故平衡压力商 J_p^{eq} 也只是温度的函数, 当温度确定后, $\Delta_r G_m^\ominus$ 为一确定值, J_p^{eq} 也为一确定值, 与系统的压力和组成无关。以 $K^\ominus$ 表示 J_p^{eq} , 并称之为标准平衡常数, 即

$$K^\ominus = \prod_B (p_B^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_B} \quad (\text{理想气体}) \quad (5.2.6)$$

$K^\ominus$ 的量纲为一。将 $K^\ominus$ 代替 J_p^{eq} 代入式(5.2.5), 可得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (5.2.7a)$$

由此可得标准平衡常数 $K^\ominus$ 的定义式:

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp[-\Delta_r G_m^\ominus / (RT)] \quad (5.2.7b)$$

式(5.2.7a)和式(5.2.7b)都可称为 $K^\ominus$ 的定义式, 它表示了 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间的关系, 是一个普遍的公式, 不仅适用于理想气体化学反应, 也适用于真实气体、液态混合物及溶液中的化学反应。只不过在其他三种情况下 $K^\ominus$ 不再是平衡压力商, 其所代表的意义将在本章最后两节叙述。

将式(5.2.7a)代入等温方程式(5.2.4), 可得

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J_p = RT \ln (J_p / K^\ominus) \quad (5.2.8)$$

由此, $\Delta_r G_m$ 判据可转化为比较可测量 J_p 与 $K^\ominus$ 的大小来实现。在恒温恒压下:

当 $J_p < K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m < 0$, 反应自发进行;

当 $J_p > K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m > 0$, 反应不能自发进行(逆向反应可自发进行);

当 $J_p = K^\ominus$ 时, $\Delta_r G_m = 0$, 反应达到平衡。

显然 J_p 与 $K^\ominus$ 的相对大小决定了反应的方向和限度。 $K^\ominus$ 在一定温度下为常数, 而 J_p 则可通过人为改变反应物与产物的配比进行调节。在化工生产中, 人们常通过改变 J_p 来提高反应产率。例如一碳化工中甲烷转化制氢的反应为



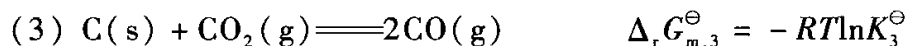
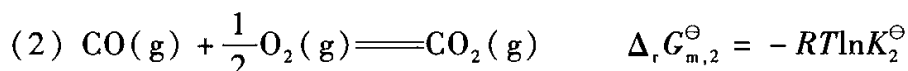
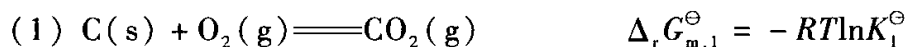
为了节约原料气 CH_4 , 可通过加入过量廉价水蒸气的办法, 减小 J_p 使反应向右移动, 以提高 CH_4 的转化率。另外也可采用在反应进行过程中把反应产物从反应系统中移走的办法, 减小 J_p 以提高产率。

J_p 的可调性给了人们控制、甚至改变反应方向的可能性。但实际上对于 $\Delta_r G_m^\ominus \ll 0$ 的反应, $K^\ominus \gg 1$, 平衡时反应物的分压几乎为 0, 可认为反应能进行到底; 而 $\Delta_r G_m^\ominus \gg 0$ 的反应, $K^\ominus \ll 1$, 平衡时产物的分压几乎为 0, 可认为反应不能发生; 只有 $\Delta_r G_m^\ominus$ 接近于 0 的反应, $K^\ominus$ 与 1 相差不太大时, 才有可能通过调节 J_p 来改变化学反应的方向和影响反应的产率。

3. 相关化学反应标准平衡常数之间的关系

当几个化学反应之间有线性加和关系时称它们为相关反应。

因为吉布斯函数 G 是状态函数, 若同一温度下, 几个不同化学反应具有加和性时, 这些反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也具有加和性。根据各反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 可得出相关反应 $K^\ominus$ 之间的关系。例如以下三个反应:

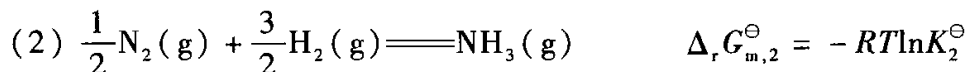
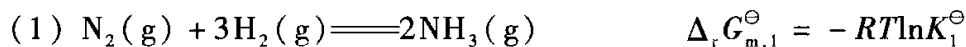


由于, 反应(3) = 反应(1) - 2 × 反应(2)

可有 $\Delta_r G_{m,3}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus - 2\Delta_r G_{m,2}^\ominus$

因此可得 $K_3^\ominus = K_1^\ominus / (K_2^\ominus)^2$

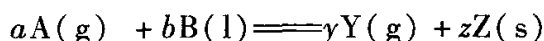
值得注意的是, 即使是对于同一化学反应, 若书写化学反应式时的计量系数不同, 则摩尔反应进度的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 不同, $K^\ominus$ 也将不同。例如, 合成氨反应的反应式可以下面两种方法书写:



因反应(1) = 2 × 反应(2), 故 $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = 2\Delta_r G_{m,2}^\ominus$, $K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$ 。可见对于一个化学反应来说, $K^\ominus$ 是与反应计量式有关的, 如果不写出反应计量式, 标准平衡常数是没有任何意义的。

4. 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应

对于有纯固态或纯液态物质参加的理想气体化学反应, 如:



在常压下, 压力对凝聚态的影响可忽略不计, 可认为纯凝聚态物质的化学势就等于其标准化学势, 即 $\mu_{B(cd)} = \mu_{B(cd)}^\ominus$ (cd 表示凝聚态), 因此,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= (y\mu_Y + z\mu_Z) - (a\mu_A + b\mu_B) \\ &= y[\mu_Y^\ominus + RT\ln(p_Y/p^\ominus)] + z\mu_Z^\ominus - a[\mu_A^\ominus + RT\ln(p_A/p^\ominus)] - b\mu_B^\ominus \\ &= (y\mu_Y^\ominus + z\mu_Z^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus) + RT\ln \frac{(p_Y/p^\ominus)^y}{(p_A/p^\ominus)^a} \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p(g)\end{aligned}$$

平衡时 $\Delta_r G_m = 0$, 有

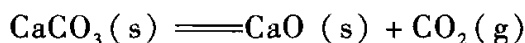
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln J_p^{\text{eq}}(g) = -RT\ln K^\ominus$$

因此,

$$K^\ominus = J_p^{\text{eq}}(g) \quad (5.2.9)$$

由以上推导可知, 对于有凝聚相参加的化学反应, $\Delta_r G_m^\ominus$ 中包含了所有参加反应的物质的 $\mu_B^\ominus$, 但 J_p 中只包括了气体的分压, $K^\ominus$ 中亦只包括了气体的平衡分压。

例如碳酸钙的分解反应:



$$K^\ominus = p(\text{CO}_2)/p^\ominus$$

式中 $p(\text{CO}_2)$ 为 CO_2 的平衡压力, 亦称为 $\text{CaCO}_3(s)$ 的分解压力。温度一定时, $K^\ominus$ 一定, 因此平衡时 $p(\text{CO}_2)$ 一定, 与固体 $\text{CaCO}_3(s)$ 的量的多少无关。通常以分解压力的大小来衡量固体化合物的稳定性, 分解压力越小, 稳定性越高。例如在 600K 下, $\text{CaCO}_3(s)$ 的分解压力是 $45.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, $\text{MgCO}_3(s)$ 的分解压力是 28.4 Pa, 故 CaCO_3 要比 MgCO_3 稳定。升高温度会使分解压力升高, 当分解压力等于环境压力时 (通常指 101.325 kPa), 所对应的温度称为分解温度。

5. 理想气体反应平衡常数的不同表示法

气体混合物中某一组分的量可用分压 p_B 、浓度 c_B 、摩尔分数 y_B 或物质的量 n_B 等来表示, 为计算方便, 人们也经常用这些量来表示化学反应的平衡常数, 如:

$$K_p = \prod_B p_B^{\nu_B} \quad (5.2.10)$$

$$K_c = \prod_B (c_B/c^\ominus)^{\nu_B} \quad (5.2.11)$$

$$K_y = \prod_B \gamma_B^{\nu_B} \quad (5.2.12)$$

$$K_n = \prod_B n_B^{\nu_B} \quad (5.2.13)$$

以上四个平衡常数与 $K^\ominus$ 的关系如下:

$$(1) K^\ominus \text{ 与 } K_p \quad K^\ominus = K_p^\ominus = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} \quad (5.2.14)$$

$$(2) K^\ominus \text{ 与 } K_c \quad \text{由于理想气体 } p_B = \frac{n_B}{V} RT = c_B RT = (c_B/c^\ominus) c^\ominus RT, \text{ 所以,}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = \prod_B (c_B/c^\ominus)^{\nu_B} \cdot \prod_B (c^\ominus RT/p^\ominus)^{\nu_B} \\ &= K_c^\ominus (c^\ominus RT/p^\ominus)^{\sum \nu_B} \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

$$(3) K^\ominus \text{ 与 } K_y \quad \text{根据分压定律 } p_B = y_B p, \text{ 所以,}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = \prod_B (y_B p/p^\ominus)^{\nu_B} \\ &= \prod_B y_B^{\nu_B} \cdot \prod_B (p/p^\ominus)^{\nu_B} = K_y (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B} \end{aligned} \quad (5.2.16)$$

$$(4) K^\ominus \text{ 与 } K_n \quad \text{根据 } p_B = y_B p = n_B p / \sum_B n_B, \text{ 有}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = \prod_B [n_B p / (p^\ominus \sum n_B)]^{\nu_B} \\ &= \prod_B n_B^{\nu_B} \cdot \prod_B [p / (p^\ominus \sum n_B)]^{\nu_B} = K_n [p / (p^\ominus \sum n_B)]^{\sum \nu_B} \end{aligned} \quad (5.2.17)$$

需要说明的是,在上述平衡常数中,只有 $K^\ominus$ 是国标规定的标准平衡常数,是由热力学公式(5.2.7)定义的,可通过 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算得到。其他平衡常数不能直接由热力学函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算,但由于它们在分析讨论某些外界条件对平衡移动影响时比较方便,所以也经常被人们使用。

上述平衡常数中, $K^\ominus$, K_p 和 $K_c^\ominus$ 都只是温度的函数,在一定温度下为一常数; K_y 和 K_n 除了是温度的函数外,还是总压 p 的函数,即温度一定时,它们会随总压的变化而改变;而 K_n 还与系统中总的物质的量 $\sum n_B$ 有关。不过当反应方程式中气体的计量系数之和 $\sum \nu_B = 0$ 时,

$$K^\ominus = K_p = K_c^\ominus = K_y = K_n \quad (5.2.18)$$

§ 5.3 平衡常数及平衡组成的计算

由平衡常数的热力学定义式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 可知,平衡常数 $K^\ominus$ 一方面与

热力学函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 相联系,另一方面与反应系统中的平衡组成相联系。所以既可以通过 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来计算 $K^\ominus$,进而计算平衡组成;也可以反过来,通过测定平衡时各反应组分的压力或浓度来计算 $K^\ominus$,进而计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。下面先介绍如何利用热力学方法通过 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算 $K^\ominus$,再介绍 $K^\ominus$ 与平衡组成之间的计算方法。

1. $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 的计算

如何用热力学方法计算 $K^\ominus$ 的问题,实际上是如何用热力学方法计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的问题。而关于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算方法,在前面已经做过介绍,这里我们再把它归纳总结一下。计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法有三种:

(1) 通过化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 来计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 根据第三章中式 (3.6.13),有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

式中

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$$

(2) 通过 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 根据第三章中的式 (3.6.14), $\Delta_r G_m^\ominus$ 可直接由 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算得到

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

(3) 通过相关反应计算 如本章第 §5.2 节第 3 小节中所述,如果一个反应可由其他反应线性组合得到,那么该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也可由相应反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 线性组合得到。

2. $K^\ominus$ 的实验测定及平衡组成的计算

$K^\ominus$ 一方面可由热力学计算得到,另一方面也可由实验测定得到。实验测定 $K^\ominus$ 实际上是通过测定系统平衡时的组成来计算 $K^\ominus$ 。

实验测定平衡组成,就是测定平衡时各组分的浓度,或测定总压换算成分压。其方法可分为物理法和化学法两类。常用的物理法有:折射率、电导、气体压力、气体体积、光吸收等方法。物理法一般不会影响反应与平衡,所以应用较广泛。化学法一般需通过加入试剂来测定某组分的浓度,如化学滴定法。加入试剂有时可能会造成平衡的移动而产生误差,这时可采用降温、移走催化剂、加入溶剂冲淡等各种方法以使影响减小到可忽略的程度。

测定平衡组成的前提是必须确保反应是处于平衡状态。平衡组成应有如下特点:① 在反应条件不变的情况下,平衡组成不随时间变化;② 一定温度下,由正向或逆向反应的平衡组成所算得的 $K^\ominus$ 应一致;③ 改变原料配比所得的 $K^\ominus$ 应

相同。

平衡计算中常遇到“转化率”、“产率”等术语。转化率为某反应物反应掉的量占该反应物初始量的分数；产率为某反应物转化为指定产物的量占该反应物初始量的分数。例如对于反应 $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$, A 的起始浓度为 $c_{A,0}$, 平衡浓度为 c_A , 则 A 的转化率为

$$\text{转化率}(\alpha) = \frac{\text{A 反应物消耗掉的数量}}{\text{A 反应物的原始数量}} = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$$

对于由一种反应物分解生成两种以上产物的反应, 有时也将 A 的转化率称为 A 的解离度。而产率的表达式则为

$$\text{产率} = \frac{\text{转化为指定产物的 A 反应物的消耗数量}}{\text{A 反应物的原始数量}} \leq \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$$

若无副反应, 则产率等于转化率, 如有副反应, 则产率小于转化率。

下面我们通过一些具体的例题, 介绍 $K^\ominus$ 与平衡组成之间的计算。

例 5.3.1 NO_2 气体溶于水可生成硝酸。但 NO_2 气体也很容易发生双聚, 生成 N_2O_4 , N_2O_4 亦可解离, 生成 NO_2 , 二者之间存在如下平衡:



已知 25 °C 下的热力学数据如下表所示

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
NO_2	33.18	240.06
N_2O_4	9.16	304.29

现设在 25 °C 下, 恒压反应开始时只有 N_2O_4 , 分别求 100 kPa 下和 50 kPa 下反应达到平衡时, N_2O_4 的解离度 α_1 和 α_2 , 以及 NO_2 的摩尔分数 y_1 和 y_2 。

解: 首先根据热力学数据计算反应的平衡常数:

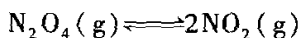
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4) = (2 \times 33.18 - 9.16) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 57.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= 2S_m^\ominus(\text{NO}_2) - S_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4) = (2 \times 240.06 - 304.29) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 175.83 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = (57.20 - 298.15 \times 175.83 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 4.776 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \exp[-\Delta_r G_m^\ominus / (RT)] = \exp[-4.776 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15)] \\ &= 0.1456 \end{aligned}$$

根据反应式进行物料衡算, 设 N_2O_4 的起始量为 1 mol,



开始时 n/mol 1 0

平衡时 n/mol $1 - \alpha$ 2α $\sum n_B = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha, \sum \nu_B = 1$

$$K^{\ominus} = K_n \left(\frac{p}{p^{\ominus} \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)} \left[\frac{p}{p^{\ominus}(1+\alpha)} \right]^1 = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}}$$

$$\alpha = [K^{\ominus} / (K^{\ominus} + 4p/p^{\ominus})]^{1/2}$$

当 $p_1 = 100 \text{ kPa}$ 时, 解得 $\alpha_1 = 0.1874$, $y_1 = \frac{n(\text{NO}_2)}{\sum n_B} = \frac{2\alpha_1}{1+\alpha_1} = 0.3156$

当 $p_2 = 50 \text{ kPa}$ 时, 解得 $\alpha_2 = 0.2605$, $y_2 = \frac{2\alpha_2}{1+\alpha_2} = 0.4133$

此题还可以用另一种方法进行平衡组成计算:

因平衡时总压 $p = p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2)$ (1)

$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\ominus}} \quad (2)$$

将(1)代入(2)可得 $[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}]^2 + K^{\ominus}[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}] - K^{\ominus}(p/p^{\ominus}) = 0$

解此一元二次方程可得

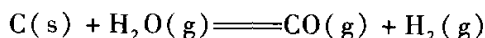
$$p_1 = 100 \text{ kPa 时}, p(\text{NO}_2)/p^{\ominus} = 0.3156, y_1 = p(\text{NO}_2)/p = 0.3156$$

$$p_2 = 50 \text{ kPa 时}, p(\text{NO}_2)/p^{\ominus} = 0.2066, y_2 = p(\text{NO}_2)/p = 0.4133$$

利用 $y = \frac{n(\text{NO}_2)}{\sum n_B} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$, 解得 $\alpha_1 = 0.1874$, $\alpha_2 = 0.2605$

由该题可知: ① 降低压力有利于体积增加的反应, 故 α 变大, 这与平衡移动原理是一致的①; ② 对于 $K^{\ominus}$ 与平衡组成之间的计算, 有多种方法可采用, 一般尽量采用比较简单的方法。对于恒压反应, 多数情况下采用第一种方法, 即通过 n_B 的变化进行物料衡算较简单; 第二种方法即用压力进行物料衡算, 对于像该题这样只有两种气体的反应也比较简单, 但对于有三种以上气体的反应, 计算较繁琐(见下例)。

例 5.3.2 煤炭化工中, 为了将煤转化成有用的化工原料, 常将煤在高温下与气化剂(如氧气、水蒸气、 CO_2 等)反应, 生产合成原料气($\text{CO} + \text{H}_2$), 例如:



已知在 1000K , 101.325 kPa 的条件下, 反应的平衡转化率 $\alpha = 0.844$, 求:

(1) 标准平衡常数;

(2) 111.458 kPa 时的平衡转化率 α 。

解: (1) 求 $K^{\ominus}$

该反应可视为有凝聚相参加的理想气体化学反应, 凝聚相不出现在 $K^{\ominus}$ 中, 故只考虑气体组分的变化。首先进行物料衡算, 设 H_2O 的初始量为 1 mol , 则

$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{CO}(\text{g}) & + & \text{H}_2(\text{g}) & & \\ \text{开始时 } n_B/\text{mol} & & 1 & & 0 & & 0 \\ \text{平衡时 } n_B/\text{mol} & & 1-\alpha & & \alpha & & \alpha \end{array}$$

$$\sum n_B = (1-\alpha) + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

$$\sum \nu_B = 1 + 1 - 1 = 1$$

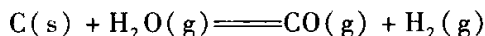
① 1884 年勒·夏特利(Le Chatelier)提出: 如果改变影响平衡的一个条件(如压力、温度、浓度等), 平衡就向能够减弱这种改变的方向移动。后被称之为平衡移动原理。例如在有气体参加的反应中, 增加压力, 平衡将向体积减小的方向移动, 因为这可使总压降低。

$$\begin{aligned}
 K^{\ominus} &= K_n \left(\frac{p}{p^{\ominus} \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{p}{p^{\ominus} (1+\alpha)} \\
 &= \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}} \\
 &= \frac{0.844^2}{1-0.844^2} \cdot \frac{101.325}{100} = 2.51
 \end{aligned}$$

(2) 求 111.458 kPa 下的 α

$$\begin{aligned}
 K^{\ominus} &= \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{111.458}{100} = 2.51 \\
 \alpha &= 0.832
 \end{aligned}$$

由该题可知:① 增加压力不利于体积增大的反应,故 α 减小;② 对于恒压反应,在进行 α 与 $K^{\ominus}$ 之间的计算时,利用 α 进行物料衡算,并利用 K_n 与 $K^{\ominus}$ 的关系解题一般比较简单。恒压反应由于各组分分压之间的变化没有简单的定量关系,所以用分压来进行物料衡算实际要借助各组分的摩尔分数 y_B ,即 $p_B = y_B p$,计算比较麻烦。例如该题如用分压进行物料衡算,步骤如下:



$$\text{平衡时 } n_B \quad 1-\alpha \quad \alpha \quad \alpha \quad \sum n_B = (1-\alpha) + \alpha + \alpha = 1+\alpha$$

$$\text{平衡时 } y_B \quad \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad \frac{\alpha}{1+\alpha} \quad \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

$$\text{平衡时 } p_B \quad \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p \quad \frac{\alpha}{1+\alpha} p \quad \frac{\alpha}{1+\alpha} p$$

将各组分分压代入平衡常数表达式

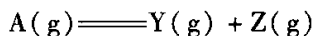
$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{CO})/p^{\ominus}][p(\text{H}_2)/p^{\ominus}]}{p(\text{H}_2\text{O})/p^{\ominus}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}}\right)}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}}}$$

化简后可得

$$K^{\ominus} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{p}{p^{\ominus} (1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}}$$

与前面所得结果一致。

例 5.3.3 在体积为 2 dm³ 的恒容密闭容器中,于 25 ℃ 下通入气体 A,使 $p_A = 53.33$ kPa,此温度下 A 不发生反应,容器内无其他气体。现将系统加热至 300 ℃,A 发生分解反应:



(1) 平衡时,测得总压 $p = 186.7$ kPa,求 $K^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 各为多少?

(2) 在 300 ℃ 下向上述容器中又加入 0.02 mol 的 Y(g),求原通入 A 的 α 为多少?

解:(1) 因系统恒容,在 300 ℃ 若 A 不分解,此时系统的初始压力 $p_{A,0}$ 为

$$p_{A,0} = p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 = \frac{573.15}{298.15} \times 53.33 \text{ kPa} = 102.5 \text{ kPa}$$

进行物料衡算: $\text{A(g)} \rightleftharpoons \text{Y(g)} + \text{Z(g)}$

开始时 $p_{A,0} \quad 0 \quad 0$

平衡时 $p_A \quad p_{A,0} - p_A \quad p_{A,0} - p_A \quad \text{总压 } p = 2p_{A,0} - p_A$

根据平衡时的总压和 A 的起始压力,可算得平衡时:

$$p_A = 2p_{A,0} - p = (2 \times 102.5 - 186.7) \text{ kPa} = 18.3 \text{ kPa}$$

$$p_Y = p_Z = p_{A,0} - p_A = (102.5 - 18.3) \text{ kPa} = 84.2 \text{ kPa}$$

$$K^\ominus = \frac{p_Y p_Z}{p_A p^\ominus} = \frac{(84.2)^2}{18.3 \times 100} = 3.874$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = (-8.314 \times 573.15 \ln 3.874) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.454 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 向上述容器中又加入 0.02 mol 的 Y(g),可将其考虑为 Y 的初始压力 $p_{Y,0}$,

$$p_{Y,0} = \frac{n_Y RT}{V} = \frac{0.02 \times 8.314 \times 573.15}{2 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 47.65 \text{ kPa}$$

根据新的初始压力,重新进行物料衡算:

	A(g)	$\rightleftharpoons$	Y(g)	$+$	Z(g)
开始时 p_B/kPa	102.5		47.65		0
平衡时 p_B/kPa	$102.5(1-\alpha)$		$47.65 + 102.6\alpha$		102.5α

$$K^\ominus = \frac{p_Y p_Z}{p_A p^\ominus} = \frac{(47.65 + 102.5\alpha)(102.5\alpha)}{102.5(1-\alpha) \times 100} = 3.874$$

$$\text{解得 } \alpha = 0.756$$

由该题可知,对于恒容反应,由于各组分分压 p_B 的变化直接反映了各组分物质的量的变化,故利用分压及其与总压之间的关系进行物料衡算,进而用分压来计算 $K^\ominus$,解题步骤较简单。

§ 5.4 温度对标准平衡常数的影响

通常由标准热力学数据求得的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 多是 25 °C 下的值,再由此计算的 $K^\ominus$ 也是 25 °C 下的值。如果要求其他温度下的 $K^\ominus(T)$,就要知道温度对标准平衡常数的影响,实际上要了解温度对吉布斯函数的影响。下面就用热力学的方法来推导温度对吉布斯函数、进而对标准平衡常数的影响。

1. 范特霍夫方程

恒压下温度对吉布斯函数的影响,已在 § 3.7 中由热力学基本方程导出,即式(3.7.10)吉布斯-亥姆霍兹方程:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

将其用于标准压力下的化学反应,可得到下式:

$$\frac{d(\Delta_r G_m^\ominus/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

将 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 代入,有

$$\frac{d \ln K^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2} \quad (5.4.1)$$

上式称为范特霍夫 (van't Hoff) 方程,它是计算不同温度下 $K^{\ominus}$ 的基本方程。该式表明温度对标准平衡常数的影响与反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 有关:

$\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$ 时,为放热反应, $K^{\ominus}$ 随 T 的升高而减小,升温对正反应不利;

$\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$ 时,为吸热反应, $K^{\ominus}$ 随 T 的升高而增大,升温对正反应有利。

式(5.4.1)为 $K^{\ominus} - T$ 关系的微分式,利用它可进行 $K^{\ominus}$ 随 T 变化趋势的定性分析。但对于定量计算某一温度下的 $K^{\ominus}$,还须对该式进行积分。根据 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 是否随温度变化,积分分为两种情况。

2. $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随温度变化时 $K^{\ominus}$ 的计算

按基希霍夫方程式(2.8.5), $d\Delta_r H_m^{\ominus}(T)/dT = \Delta_r C_{p,m}^{\ominus}$ 。当 $\Delta_r C_{p,m}^{\ominus} \approx 0$ 时,可认为 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为常数,不随温度变化;另一种情况,当温度变化不大时,可近似将 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 看作常数。在此两种情况下,将式(5.4.1)积分:

$$\int_{K_1^{\ominus}}^{K_2^{\ominus}} d \ln K^{\ominus} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2} dT$$

得定积分式:

$$\ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.4.2)$$

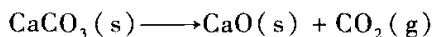
在已知 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 T_1 下的 $K_1^{\ominus}$ 时,可由此式计算 T_2 下的 $K_2^{\ominus}$;或已知两个温度下的 $K_1^{\ominus}$ 和 $K_2^{\ominus}$ 时,计算反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 。

式(5.4.1)的不定积分结果为

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT} + C \quad (5.4.3)$$

上式在处理实际问题时很有用,人们可以通过实验测定多个温度下的 $K^{\ominus}$,将 $\ln K^{\ominus}$ 对 $1/T$ 作图(或通过线性回归),由直线斜率求得反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 。这样求得的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 比仅从两个温度的数据计算所得要准确。

例 5.4.1 由石灰石 CaCO_3 烧制生石灰 CaO 的反应如下:



在环境压力为 101.325 kPa 下要使 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 发生显著分解,需将 CaCO_3 加热至分解温度。在此温度下,产生的 CO_2 的压力才可达到环境压力,使石灰石快速分解。根据热力学数据计算,已知 25 °C 下上述反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为 $178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为 $130.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,试计算 CaCO_3 的分解温度。(分解反应按 $\Delta_r C_{p,m}^{\ominus} \approx 0$ 处理)

解: 根据题给数据,已知 25 °C 时 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 130.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以 25 °C 下,

$$\begin{aligned} K_1^{\ominus} &= \exp \left[-\Delta_r G_m^{\ominus} / (RT) \right] = \exp \left[-130.40 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15) \right] \\ &= 1.424 \times 10^{-23} \end{aligned}$$

室温下平衡常数非常小,说明 CaCO_3 基本不分解。升温可使 CO_2 气体压力上升,在分解温度下, CO_2 气体的压力将达到环境的压力 101.325 kPa,此时,

$$K_2^\ominus = p(\text{CO}_2)/p^\ominus = 101.325/100 = 1.013\ 25$$

所以求 CaCO_3 的分解温度实际上是求 $K^\ominus = 1.01325$ 时的温度。根据题意可按 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus \approx 0$ 处理,即把 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视为常数,这时可利用范特霍夫定积分公式:

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

代入具体数据
$$\ln \frac{1.013\ 25}{1.424 \times 10^{-23}} = -\frac{178.32 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15} \right)$$

解出
$$T_2 = 1\ 110\ \text{K} (837\ ^\circ\text{C})$$

即 101.325 kPa 下石灰石的分解温度为 837 $^\circ\text{C}$ 。

此题说明,温度对 $K^\ominus$ 有显著的影响,它不仅能改变反应的平衡转化率,有时还可改变反应的方向。题中 25 $^\circ\text{C}$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, $K^\ominus \ll 1$, CaCO_3 的分解反应不能正向进行;而当温度上升到 837 $^\circ\text{C}$ 时, $K^\ominus = 1.013\ 25$,这时的 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -91.84\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$,反应可正向进行。

3. $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化时 $K^\ominus$ 的计算

若反应前后热容有明显变化,即 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus \neq 0$,则反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不能按常数处理;尤其当温度变化较大时,更应该考虑 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度的变化。这时在已知 T_1 温度(通常是 25 $^\circ\text{C}$)下的热力学数据的基础上,可以通过求 T_2 温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T_2)$,进而计算 $K_2^\ominus$;也可以将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度的关系直接代入范特霍夫方程积分。这两种解法其实在本质上是一样的。下面我们先以一个例题来说明第一种解法。

例 5.4.2 对于反应 $\text{ZnS}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$,其 25 $^\circ\text{C}$ 的下的热力学数据见下表。($\bar{C}_{p,m}$ 为物质在温度 298 ~ 1 000 K 的平均摩尔定压热容)

	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\bar{C}_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-22.18	205.6	45.7
$\text{Zn}(\text{s})$		41.6	29.3
$\text{ZnS}(\text{s})$	-184.10	57.7	56.3
$\text{H}_2(\text{g})$		130.5	29.0

(1) 计算反应在 1 000 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 当压力为 101.325 kPa 的 H_2 通过加热至 1 000 K 的 ZnS 上时, H_2S 的分压为多少?

解:(1) 首先根据 25 $^\circ\text{C}$ 的热力学数据计算 1 000 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(25\ ^\circ\text{C}) &= \Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{S}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{ZnS}) \\ &= [-22.18 - (-184.10)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 161.92\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = C_{p,m}(\text{H}_2\text{S}) + C_{p,m}(\text{Zn}) - C_{p,m}(\text{ZnS}) - C_{p,m}(\text{H}_2)$$

$$= (45.7 + 29.3 - 56.3 - 29.0) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -10.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT = \Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \Delta_r C_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= [161.92 + (-10.3)(1000 - 298) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 154.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(25^\circ\text{C}) &= S_m^\ominus(\text{H}_2\text{S}) + S_m^\ominus(\text{Zn}) - S_m^\ominus(\text{ZnS}) - S_m^\ominus(\text{H}_2) \\ &= (205.6 + 41.6 - 57.7 - 130.5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 59.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(1000\text{K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT = \Delta_r S_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \Delta_r C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left[59.0 + (-10.3) \ln \frac{1000}{298.15} \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 46.54 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(1000\text{K}) \\ &= (154.69 \times 10^3 - 1000 \times 46.54) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 108.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 由 1000 K 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算 $K^\ominus$

$$K^\ominus(1000\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{108.15 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1000\text{K}}\right) = 2.242 \times 10^{-6}$$

因 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为很大的正值, $K^\ominus$ 很小, 可认为正反应几乎不进行, $p(\text{H}_2) \approx 101.325 \text{ kPa}$

$$\text{由} \quad K^\ominus = \frac{p(\text{H}_2\text{S})/p^\ominus}{p(\text{H}_2)/p^\ominus}$$

可得 $p(\text{H}_2\text{S}) = K^\ominus \cdot p(\text{H}_2) = 2.242 \times 10^{-6} \times 101.325 \times 10^3 \text{ Pa} = 0.227 \text{ Pa}$

通过计算可知, ZnS(s) 是很稳定的化合物, 即使是在 1000K 的高温下也很难被氢气还原。

上面的例子中, 各组分的 $C_{p,m}$ 是按平均摩尔热容 $\bar{C}_{p,m}$ 计算的, 在精确计算时, 需要考虑热容与温度的关系。若参加化学反应的任意种物质均有

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

则

$$\Delta_r C_{p,m} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

上式既可直接代入上例中 $\Delta_r H_m^\ominus(T_2)$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(T_2)$ 的计算式中积分求解, 也可代入基希霍夫公式(2.8.3), 导出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 T 的关系式。此即第二种求解 $K^\ominus(T)$ 的方法:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3 \quad (5.4.4)$$

ΔH_0 为积分常数, 代入某一温度(通常为 25°C)下的 $\Delta_r H_m^\ominus(T_1)$, 即可求得 T_2 温度下的 $\Delta_r H_m^\ominus(T_2)$ 。将上式代入范特霍夫方程的微分式(5.4.1), 积分有

$$\int d \ln K^\ominus = \int \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT$$

得不定积分式:

$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{1}{2R} \Delta bT + \frac{1}{6R} \Delta cT^2 + I \quad (5.4.5)$$

此式即为 $K^\ominus$ 与 T 的函数关系式。代入已知 T 时的 $K^\ominus$, 可求得积分常数 I , 进而求得任意温度下的 $K^\ominus(T)$ 。

又因 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 故将上式两边同乘以 $-RT$, 得

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 - IRT \quad (5.4.6)$$

式中积分常数 I 也可由一定温度(通常为 25°C)下已知 $\Delta_r G_m^\ominus$ 代入求得。

在实际生产和科研中,经常会遇到要从理论上精确计算某一反应在某特定温度下的平衡转化率的问题,这时可先查表并计算 25°C 下的热力学数据,再利用式(5.4.4)和式(5.4.5),或式(5.4.6),计算所需温度下的平衡常数,进而计算反应的理论平衡转化率。

§ 5.5 其他因素对理想气体反应平衡移动的影响

如前所述,平衡常数 $K^\ominus$ 只是温度的函数,只有改变温度,才会改变 $K^\ominus$ 。在温度不变的情况下,改变其他反应条件,例如改变压力或通入惰性气体等,虽不能改变 $K^\ominus$,但对于 $\sum \nu_B \neq 0$ 的反应,却可以通过改变反应物与产物的比例使平衡发生移动,进而影响反应的平衡转化率。这对于化工生产中降低成本、提高产率有着重要的意义。

1. 压力对理想气体反应平衡移动的影响

压力对于化学平衡的影响,可以很容易从 K_y 与 $K^\ominus$ 的关系中看出。前面我们曾导出式(5.2.16):

$$K^\ominus = K_y (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

由该式可知,由于一定温度下 $K^\ominus$ 一定,所以恒温下:

对于气体分子数增加的反应, $\sum \nu_B > 0$, 增加系统的总压, K_y 将减小,平衡向左移动,不利于正反应进行,这时减压将有利于正反应;

对于气体分子数减小的反应, $\sum \nu_B < 0$, 增加系统的总压, K_y 将变大,平衡向右移动,有利于正反应进行;

对于气体分子数不变的反应, $\sum \nu_B = 0$, 改变压力 K_y 不变,所以压力变化不引起平衡移动。

为什么利用 K_y 的变化可以判断压力对反应平衡移动的影响,可从下面的推导中得知。如前所述对于恒温、恒压理想气体反应,判断一个反应的平衡移动可利用吉布斯等温方程式(5.2.8),即

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J_p = RT \ln (J_p / K^\ominus)$$

通过比较 J_p 与 $K^\ominus$ 的大小,可得知平衡移动的方向。现将上面 K_y 与 $K^\ominus$ 的关系式代入上式,有

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m &= -RT \ln K^\ominus + RT \ln J_p \\
 &= -RT \ln [K_y (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}] + RT \ln [J_y (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}] \\
 &= RT \ln (J_y / K_y)
 \end{aligned}$$

对于一个已处于平衡的反应,如果加压会使 K_y 减小,则瞬间的 J_p 将大于 K_y ,使 $\Delta_r G_m > 0$,所以平衡将向左移动。同理可分析压力使 K_y 改变的其他情况。

2. 惰性组分对平衡移动的影响

惰性组分是指不参加化学反应的组分。其对反应平衡的影响,可以通过 K_n 与 $K^\ominus$ 的关系来分析。前面曾导出式(5.2.17):

$$K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B}$$

由该式可知,对于恒温、恒压下的反应, $K^\ominus$ 恒定、总压 p 保持不变,加入惰性气体,将使系统中总的物质的量 $\sum n_B$ 变大,其对反应平衡的影响根据 $\sum \nu_B$ 的不同而不同:

对于 $\sum \nu_B > 0$ 的反应,加入惰性气体, $\sum n_B$ 变大, K_n 将变大,平衡向右移动,有利于正反应;

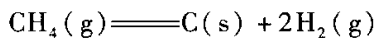
对于 $\sum \nu_B < 0$ 的反应,加入惰性气体, $\sum n_B$ 变大,而 K_n 将变小,平衡向左移动,不利于正反应;

对于 $\sum \nu_B = 0$ 的反应,加入惰性气体对反应平衡无影响。

为什么利用 K_n 的变化可以判断惰性气体对反应平衡移动的影响,分析推导类似于上面关于压力影响的推导,这里从略,有兴趣的同学可自行推导练习一下。

下面我们通过具体例子来计算一下压力和惰性气体对反应平衡的影响。

例 5.5.1 氢气是可再生的绿色清洁能源,又是重要的化工原料,氢气的生产对于氢能的利用至关重要。制备氢气有多种方法,其中一种方法是将天然气在催化剂作用下热解制得氢气:



已知 500 °C 下该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 5.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 500 °C 下:

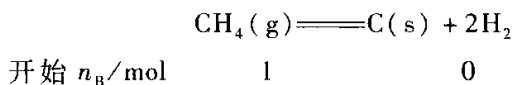
(1) 总压 p 分别恒定为 101.325 kPa 和 50.663 kPa 时 CH_4 的转化率 α ;

(2) 总压 p 恒定为 101.325 kPa 的条件下,通入与 CH_4 等物质的量的惰性气体时 CH_4 的转化率 α 。

解: (1) 首先根据 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算 500 °C 下反应的平衡常数 $K^\ominus$

$$K^\ominus = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-5560}{8.314 \times 773.15}\right) = 0.421$$

再根据反应式对气体组分进行物料衡算:



$$\begin{array}{llll} \text{平衡 } n_B/\text{mol} & 1-\alpha & 2\alpha & \sum n_B = 1-\alpha+2\alpha = 1+\alpha \\ & & & \sum \nu_B = 1 \end{array}$$

$$K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)} \cdot \frac{p}{(1+\alpha)p^\ominus} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K^\ominus}{4(p/p^\ominus) + K^\ominus}}$$

当 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 时, 解得 $\alpha = 0.307$

当 $p = 50.663 \text{ kPa}$ 时, 解得 $\alpha = 0.415$

压力下降有利于分子数增加的反应。

(2) 加入与 CH_4 等物质的量的惰性气体时, 惰性气体虽不参加反应, 但却会影响物料衡算:

$$\begin{array}{llll} & \text{CH}_4(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2 \quad \text{惰性组分} \\ \text{开始 } n_B/\text{mol} & 1 & & 0 \quad 1 \\ \text{平衡 } n_B/\text{mol} & 1-\alpha & & 2\alpha \quad 1 \end{array} \quad \sum n_B = 2-\alpha+2\alpha = 2+\alpha$$

$$K^\ominus = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot \frac{p}{(2+\alpha)p^\ominus}$$

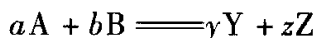
当 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 时, 解得 $\alpha = 0.391$

加入惰性气体, 有利于气体分子数增加的反应, 其效果相当于减压的作用。

要注意的是, 对于恒容反应, 加入惰性气体后, 不会改变系统中各组分的分压, 所以对反应平衡无影响。这一点从式(5.2.17) $K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B}$ 也可以看出: 如果反应恒温、恒容进行, 加入惰性气体, 不仅使 $\sum n_B$ 增加, 也会使总压 p 增加, 而 $p/(RT \sum n_B) = V = \text{常数}$, 所以加入惰性气体后 $\left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)$ 一项将保持不变, 故 K_n 不变, 因此对反应平衡无影响。

3. 增加反应物的量对平衡移动的影响

对于有不止一种反应物参加的反应, 如:



恒温、恒容条件下增加反应物的量和恒温、恒压条件下增加反应物的量, 对平衡移动的影响是不同的。

在恒温、恒容的条件下, 向已达到平衡的系统中再加入一些反应物 A, 这在瞬间将使 A 的分压 p_A 增加, 而其他组分分压保持不变, 结果使 J_p 减小, 使平衡向右移动。加入反应物 B 亦有同样效果。这也就是说在恒温、恒容条件下, 增加反应物的量, 无论是单独增加一种还是同时增加两种, 都是会使平衡向右移动, 对产物的生成有利。

如果一个反应的两种原料气中, A 气体较 B 气体便宜很多, 而 A 气体又很容易从混合气中分离, 那么为了充分利用 B 气体, 可使 A 气体大大过量, 以尽量提高 B 的转化率, 以提高经济效益。

但在恒温、恒压条件下, 加入反应物却不一定总使平衡向右移动, 反应物 A 与 B 的起始物质的量的配比会对平衡移动产生影响。设反应物的起始摩尔比 $r = \frac{n_B}{n_A}$, 其变化范围为 $0 < r < \infty$ 。在维持总压不变的情况下, 随着 r 的增加, 产物在混合气中的平衡含量 $y_{\text{产物}}$ 会出现一个极大值。可以证明, 当起始原料气中 A 与 B 的摩尔比等于反应式中反应物的计量系数之比, 即 $r = \frac{n_B}{n_A} = \frac{b}{a}$ 时, 产物在混

合气中的平衡含量(摩尔分数)最大。在最大值以后, 再增加反应物 B 的量, 使 r 继续增加, 不但不会使平衡向右移动, 反而会向左移动, 减小产物的含量。同样在最大值以前增加反应物 A 的量, 会使 r 减小, 也将使平衡向左移动, 而不是向右移动。平衡移动原理在通常情况下是普遍适用的, 但在这里是一个例外。

工业生产合成氨时, 根据反应式 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 总是使原料气中 H_2 与 N_2 的摩尔比 $r = n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2) = 3:1$, 以使氨的含量最高。表 5.5.1 和图 5.5.1 是实验所测 500°C , 30.4 MPa 下, 平衡混合气中产物氨的体积分数 $\varphi(\text{NH}_3)$ (相当于摩尔分数) 与原料气中反应物摩尔比 r 的关系。

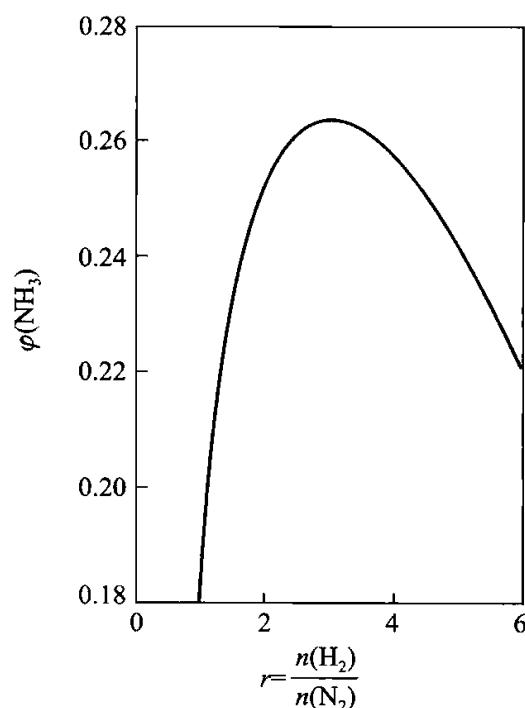


图 5.5.1 合成氨反应中氨的体积分数 $\varphi(\text{NH}_3)$ 随 r 的变化 (500°C , 30.4 MPa)

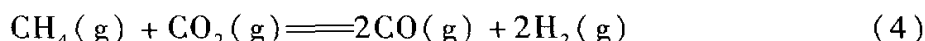
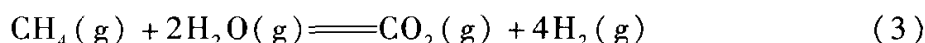
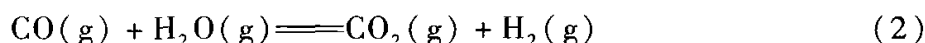
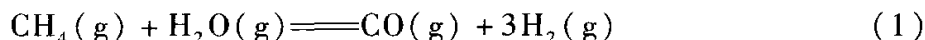
表 5.5.1 500°C , 30.4 MPa 下, 合成氨反应中氨的体积分数 $\varphi(\text{NH}_3)$ 随 r 的变化

$r = n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2)$	1	2	3	4	5	6
$\varphi(\text{NH}_3)$	0.188	0.250	0.264	0.258	0.242	0.222

由表和图可知, 随着 r 的由小变大, 产物氨的体积分数 $\varphi(\text{NH}_3)$ 先增加后减少, 在 $r = 3$ 时达到最大。这说明增加 H_2 的比例, 并不总对反应有利。在最大值以后, 再增加 H_2 的量, 不但不会使 NH_3 的收率提高, 反而会降低, 因为这时平衡在向左移动。

*§ 5.6 同时反应平衡组成的计算

如果系统中有几个反应同时进行,而反应式之间没有线性组合关系,那么这几个反应就是**独立反应**。系统中所具有的独立反应的数目称为**独立反应数**。例如下面四个反应:

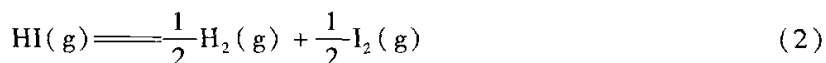
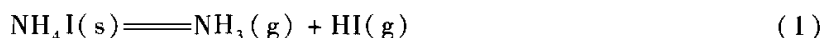


反应(1),(2)是独立反应;反应(3)可由反应(1) + 反应(2)组合而成;反应(4)可由反应(1) - 反应(2)组合而成,所以反应(3),(4)不是独立反应。系统中独立反应数为2。

若某个反应组分同时参加两个以上的独立反应,平衡时其组成同时满足这几个反应的平衡关系,则称为同时反应和同时平衡。例如一个系统中同时进行上面两个反应(1)和(2),反应组分 H_2O , CO 和 H_2 同时参加这两个反应,平衡时其组成将同时满足这两个反应的平衡关系。

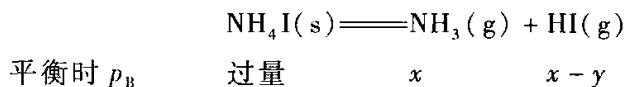
同时反应中每一个独立反应有自己的反应进度,而且可列出一个独立的平衡常数表达式,通过物料衡算关系,未知数的个数将与方程式个数相等。因此若原始组成已知,则能算出达到平衡时各个独立反应的进度,进而能算出平衡组成。值得注意的是,一个组分,无论同时参加几个独立反应,平衡时其分压或组成只有一个。

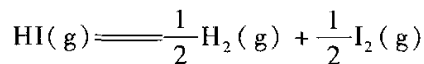
例 5.6.1 在一个抽空的密闭容器中,放入过量的 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$,加热到 675.65K, $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ 分解生成 NH_3 与 HI ,后 HI 进一步分解生成 H_2 和 I_2 。一定时间后系统中两个反应均达到平衡:



已知反应(1)的 $K_1^\ominus$ 为 0.220 86,反应(2)的 $K_2^\ominus$ 为 0.136 94。求平衡时系统的总压及各组分的分压。

解: 因反应恒容,故直接利用各组分的分压进行物料衡算较简单。设平衡时 $p(\text{NH}_3)$ 为 x , HI 因分解而下降的分压为 y ,有物料衡算关系如下:





$$\text{平衡时 } p_{\text{B}} \quad x-y \quad 0.5y \quad 0.5y$$

平衡时有

$$K_1^{\ominus} = \frac{p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{HI})}{(p^{\ominus})^2} = \frac{x(x-y)}{(p^{\ominus})^2} = 0.22086$$

$$K_2^{\ominus} = \frac{[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}]^{1/2} \cdot [p(\text{I}_2)/p^{\ominus}]^{1/2}}{p(\text{HI})/p^{\ominus}}$$

$$= \frac{(0.5y/p^{\ominus})}{(x-y)/p^{\ominus}} = \frac{0.5y}{x-y} = 0.13694$$

将二方程联立, 可解得 $x = 53.042 \text{ kPa}$, $y = 11.404 \text{ kPa}$

由此可得 $p(\text{NH}_3) = x = 53.042 \text{ kPa}$

$$p(\text{HI}) = x - y = (53.042 - 11.404) \text{ kPa} = 41.638 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 0.5y = (0.5 \times 11.404) \text{ kPa} = 5.702 \text{ kPa}$$

$$p = p(\text{NH}_3) + p(\text{HI}) + p(\text{H}_2) + p(\text{I}_2) = x + (x - y) + 0.5y + 0.5y = 2x \\ = 106.084 \text{ kPa}$$

§ 5.7 真实气体反应的化学平衡

推导理想气体化学平衡时是将理想气体化学势 $\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln(p_{\text{B}}/p^{\ominus})$ 代入 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = \sum \nu_{\text{B}}\mu_{\text{B}}$, 导出了等温方程, 并结合平衡条件 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = 0$, 得出了在一定温度 T 下的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 。

对于真实气体化学反应可用相同的原理进行推导。

将真实气体 B 的化学势表达式 $\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT \ln(\bar{p}_{\text{B}}/p^{\ominus})$ 代入 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = \sum \nu_{\text{B}}\mu_{\text{B}}$, 可得真实气体化学反应的等温方程式:

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \prod_{\text{B}} (\bar{p}_{\text{B}}/p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}} \quad (5.7.1)$$

式中 $\bar{p}_{\text{B}}$ 为组分 B 在某指定条件下的逸度。

在达到化学平衡时, $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}} = 0$, 有

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln \prod_{\text{B}} (\bar{p}_{\text{B}}/p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}}$$

对于确定的化学反应, $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}$ 只取决于温度和标准态的选取。因为对气体, 无论是理想气体还是真实气体, 均选取 $p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$ 的纯理想气体作为标准态, 故由上式可知, 当温度一定时, $\prod_{\text{B}} (\bar{p}_{\text{B}}/p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}}$ 为定值, 即为标准平衡常数

$$K^{\ominus} = \prod_{\text{B}} (\bar{p}_{\text{B}}^{\text{eq}}/p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}} \quad (5.7.2a)$$

式中 $\bar{p}_{\text{B}}^{\text{eq}}$ 为组分 B 平衡时的逸度。因此有

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (5.7.3)$$

因 $\bar{p}_B = \varphi_B p_B$, 故有

$$K^\ominus = \prod_B \varphi_B^{\nu_B} \cdot \prod_B (p_B^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_B} \quad (5.7.2b)$$

φ_B 为 B 的逸度因子, 它是温度和总压的函数, 故 $\prod_B \varphi_B^{\nu_B}$ 也取决于温度和压力。

若令 $K_\varphi = \prod_B \varphi_B^{\nu_B}$, $K_p^\ominus = \prod_B (p_B^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_B}$, 式(5.7.2b) 可简写为

$$K^\ominus = K_\varphi \cdot K_p^\ominus \quad (5.7.2c)$$

对于理想气体 $K_\varphi = 1$, 对于低压下的真实气体 $K_\varphi \approx 1$, 故

$$K^\ominus = K_p^\ominus = \prod_B (p_B^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_B}$$

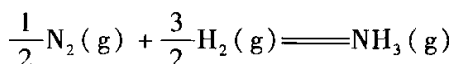
而对于高压下的真实气体, 一般说来 $K_\varphi \neq 1$, 故 $K_p^\ominus \neq K^\ominus$ 。

表 5.7.1 中列出了气相反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ 在不同温度及总压下的 K_φ 值。可以看出, 当压力大于 10 MPa 以后, K_φ 大大偏离 1, 而且随压力的增大而偏离显著。因此压力增高以后必须由 $K^\ominus$ 先算出高压下的 $K_p^\ominus$, 然后才能较准确地计算真实气体的平衡组成。

表 5.7.1 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ 的 K_φ 值

K_φ $t/^\circ\text{C}$	p/MPa	1.01	3.04	5.07	10.13	30.4	50.67	101.13
450		0.992	0.978	0.965	0.929	0.757	0.512	0.285
475		0.993	0.982	0.970	0.941	0.765	0.538	0.334
500		0.994	0.985	0.978	0.953	0.773	0.578	0.387

例 5.7.1 已知合成氨反应



在 500 °C, 30.4 MPa 下进行。原料气中氮氢摩尔比为 1:3。

(1) 用普遍化逸度因子图求 K_φ ;

(2) 分别按理想气体和真实气体计算反应达平衡时氨的含量, 并与实际值 26.4% 对比。

已知 500 °C 时 $K^\ominus = 3.75 \times 10^{-3}$, 计算时取 $K_\varphi = 0.773$ 。

解: (1) 由附录中三种气体的临界数据, 计算出各气体在 500 °C, 30.4 MPa 下的 T_r, p_r 值^①, 再由普遍化逸度因子图查得各气体在该 T_r, p_r 下的 φ 值。结果列表如下:

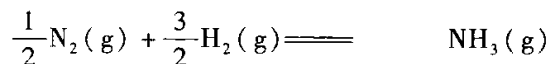
① 注意: 对于 H_2 , 计算 T_r, p_r 时采用 $T_r = \frac{T}{T_c + 8\text{K}}$ 及 $p_r = \frac{p}{p_c + 0.8\text{MPa}}$ 。

气体	T_c/K	p_c/MPa	T_r/K	p_r/MPa	φ
N_2	126.15	3.39	6.13	8.97	1.08
H_2	33.25	1.297	18.74	14.5	1.09
NH_3	405.48	11.313	1.91	2.67	0.94

$$K_\varphi = \varphi(\text{NH}_3) / (\varphi^{1/2}(\text{N}_2) \cdot \varphi^{3/2}(\text{H}_2)) = 0.94 / (1.08^{1/2} \times 1.09^{3/2}) = 0.795$$

对比表 5.7.1 中 $K_\varphi = 0.773$, 相对误差为 3%。

(2) 氮氢摩尔比为 1:3 时, 设 N_2 的起始量为 1 mol, 首先进行物料衡算:



$$\text{平衡时 } n_{\text{B}}/\text{mol} \quad 1-\alpha \quad 3(1-\alpha) \quad 2\alpha \quad \sum n_{\text{B}} = 4-2\alpha$$

$$\text{平衡时 } y_{\text{B}} \quad (1-\alpha)/(4-2\alpha) \quad 3(1-\alpha)/(4-2\alpha) \quad 2\alpha/(4-2\alpha)$$

按理想气体计算时:

$$\begin{aligned} K^\ominus &= K_n \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_{\text{B}}} = \frac{2\alpha}{(1-\alpha)^{1/2}(3-3\alpha)^{3/2}} \left[\frac{p}{(4-2\alpha)p^\ominus} \right]^{-1} \\ &= \frac{4\alpha(2-\alpha)}{3^{3/2}(1-\alpha)^2 p/p^\ominus} \\ \alpha &= 1 - \frac{1}{[1 + 1.299 K^\ominus (p/p^\ominus)]^{1/2}} \end{aligned}$$

将 $K^\ominus = 3.75 \times 10^{-3}$, $p = 30.4 \text{ MPa}$ 代入可得

$$\alpha = 1 - \frac{1}{[1 + 1.299 \times 3.75 \times 10^{-3} (30400/100)]^{1/2}} = 0.365$$

$$\text{平衡时产物氨的摩尔分数为 } y(\text{NH}_3) = \frac{2\alpha}{4-2\alpha} = \frac{0.365}{2-0.365} = 0.223 = 22.3\%$$

与实际值 $y(\text{NH}_3) = 26.4\%$ 相比, 按理想气体计算相对误差为 16%。

现按真实气体考虑, 因 $K^\ominus = K_\varphi \cdot K_p^\ominus$, 故

$$K_p^\ominus = K^\ominus / K_\varphi = 3.75 \times 10^{-3} / 0.773 = 4.85 \times 10^{-3}$$

上面由理想气体导出的 α 表达式中的 $K^\ominus$, 其含义是平衡压力商, 对于实际气体应代入 $K_p^\ominus$, 将其代入有

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 - \frac{1}{[1 + 1.299 K_p^\ominus (p/p^\ominus)]^{1/2}} \\ &= 1 - \frac{1}{1 + 1.299 \times 4.85 \times 10^{-3} \times 304^{1/2}} = 0.414 \end{aligned}$$

平衡时混合气中氨的摩尔分数为

$$y(\text{NH}_3) = \frac{\alpha}{2-\alpha} = \frac{0.414}{2-0.414} = 0.261 = 26.1\%$$

与实际值 26.4% 相比, 相对误差只为 1%。可见考虑了 K_φ 后, 计算结果准确得多。

§ 5.8 混合物和溶液中的化学平衡

上面我们讨论了气态混合物的化学平衡,下面讨论液态混合物和液态溶液中的化学平衡,固态混合物和固态溶液中的化学平衡也可以用同样原理讨论。

1. 常压下液态混合物中的化学平衡

对于液态混合物中的化学反应,因常压下任一组分 B 的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

故可推出恒温、恒压下,化学反应的等温方程式为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \quad (5.8.1)$$

式中 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$ 为标准摩尔反应吉布斯函数。各组分的标准态均为同样温度及标准压力下的纯液体。

反应达平衡时 $\Delta_r G_m = 0$, 故

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \quad (5.8.2)$$

在不引起误会的前提下,以下将 a_B^{eq} 简写为 a_B , 其他平衡组成的表示类似。

因一定温度下 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为确定值,根据 $K^\ominus$ 的定义式 $K^\ominus = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus/(RT)]$, 得 $K^\ominus$ 的表达式为

$$K^\ominus = \prod_B a_B^{\nu_B} \quad (5.8.3)$$

因 $a_B = f_B x_B$, 故常压下

$$K^\ominus = \prod_B f_B^{\nu_B} \cdot \prod_B x_B^{\nu_B} \quad (5.8.4a)$$

令 $K_f = \prod_B f_B^{\nu_B}$, $K_x = \prod_B x_B^{\nu_B}$, 上式可简写为

$$K^\ominus = K_f K_x \quad (5.8.4b)$$

若反应系统能形成理想液态混合物,因各组分 $f_B = 1$, 得 $K_f = 1$, 有

$$K^\ominus = K_x \quad (5.8.5)$$

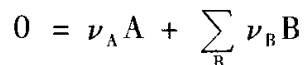
不过液态混合物中的化学反应很少是理想的,因此如按式(5.8.5)计算 $K^\ominus$, 准确度很低。但乙酸乙酯的水解反应是个例外。

2. 常压下液态溶液中的化学平衡

这里只讨论非电解质溶液,电解质溶液将在电化学一章中讨论。非电解质

溶液中的化学反应又可分为有溶剂参与和只在溶质间反应两种情况。

若溶液中的化学反应可表示为



式中 A 代表溶剂, B 代表任一种溶质。当 $\nu_A < 0$, 表明溶剂为反应物; $\nu_A > 0$, 表明溶剂为产物; $\nu_A = 0$, 则溶剂不参与反应, 这时化学反应只在溶质之间进行。

常压下溶剂 A 和溶质 B 的化学势分别为式(4.8.9)和式(4.8.20):

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

将其代入 $\Delta_r G_m = \nu_A \mu_A + \sum_B \nu_B \mu_B$, 得溶液中化学反应的等温方程为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln (a_A^{\nu_A} \cdot \prod_B a_B^{\nu_B}) \quad (5.8.6)$$

其中
$$\Delta_r G_m^\ominus = \nu_A \mu_A^\ominus + \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus \quad (5.8.7)$$

为标准摩尔反应吉布斯函数。注意这里溶剂 A 和溶质 B 的标准态是不同的。溶剂 A 的标准态是同样温度在标准压力下的纯液体 A, 任一溶质 B 的标准态则是在同样温度及标准压力下, 质量摩尔浓度 $b_B = b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且具有理想稀溶液性质的溶质。

反应平衡时 $\Delta_r G_m = 0$, 根据 $K^\ominus$ 的定义式 $K^\ominus = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus/(RT)]$, 可得

$$K^\ominus = a_A^{\nu_A} \cdot \prod_B a_B^{\nu_B} \quad (5.8.8)$$

将溶剂的活度 $a_A = f_A x_A$ 、溶质的活度 $a_B = \gamma_B b_B / b^\ominus$ 代入, 有

$$K^\ominus = (f_A x_A)^{\nu_A} \prod_B (\gamma_B b_B / b^\ominus)^{\nu_B} \quad (5.8.9)$$

对于理想稀溶液, $x_A \approx 1$, $f_A \approx 1$, $\gamma_B \approx 1$, 上式可化为

$$K^\ominus = \prod_B (b_B / b^\ominus)^{\nu_B} = K_b^\ominus \quad (5.8.10)$$

第四章中曾介绍过溶质的化学势也可以浓度 c_B 的形式表示, 见式(4.7.8), 类似的方法也可导出以 c_B 表示的平衡常数:

$$K_c^\ominus = \prod_B (c_B / c^\ominus)^{\nu_B}$$

不过要注意这时的 $K_c^\ominus$ 与以 b_B 作浓度时的 $K_b^\ominus$ 是不同的, 因为与之对应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 由于 $\mu_B^\ominus$ 所选的标准态不同而不同。

以前人们还常使用 $K_c = \prod_B c_B^{\nu_B}$ 作为平衡常数, K_c 与 $K_c^\ominus$ 的关系为

$$K_c^\ominus = K_c / (c^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

由于现在所有标准热力学数据均是选某温度及标准压力下、 $b_B = b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且具有理想稀溶液性质的状态(而不是 $c_B = c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 下的状

态)作为标准态所得的相应值,故今后将不再继续使用以浓度表示的平衡常数 $K_c^\ominus$ 和 K_c 。不过因稀水溶液中 $c_B/c^\ominus \approx b_B/b^\ominus$, 所以浓度表示的平衡常数还是有一定的参考价值的。

* 3. 高压下液态混合物中的化学平衡

高压下,液态混合物中组分 B 的化学势表达式(4.8.5)中,压力的影响项(即积分项)不可忽略,将化学势式(4.8.5):

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B}^* dp$$

代入 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$, 得

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} + \int_{p^\ominus}^p \sum_B (\nu_B V_{m,B}^*) dp \quad (5.8.11)$$

平衡时 $\Delta_r G_m = 0$, 并根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 可得

$$RT \ln K^\ominus = RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B} + \int_{p^\ominus}^p \sum_B (\nu_B V_{m,B}^*) dp$$

$$\text{即} \quad K^\ominus = \prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp \left\{ \int_{p^\ominus}^p \sum_B [\nu_B V_{m,B}^* / (RT)] dp \right\} \quad (5.8.12a)$$

将 $a_B = f_B x_B$ 代入, 得

$$K^\ominus = \prod_B (f_B x_B)^{\nu_B} \cdot \exp \left\{ \int_{p^\ominus}^p \sum_B [\nu_B V_{m,B}^* / (RT)] dp \right\} \quad (5.8.12b)$$

常压下 $\int_{p^\ominus}^p \sum_B [\nu_B V_{m,B}^* / (RT)] dp \approx 0$, $\exp \left\{ \int_{p^\ominus}^p \sum_B [\nu_B V_{m,B}^* / (RT)] dp \right\} \approx 1$, 上两式可还原为式(5.8.3)和式(5.8.4a), 即

$$K^\ominus = \prod_B a_B^{\nu_B} = \prod_B (f_B x_B)^{\nu_B}$$

* 4. 高压下液态溶液中的化学平衡

与上节类似, 高压下溶剂、溶质的化学势表达式(4.8.5)和式(4.8.16)中的压力影响部分也不能忽略, 即

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A + \int_{p^\ominus}^p V_{m,A}^* dp$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B + \int_{p^\ominus}^p V_B^\infty dp$$

将其代入 $\Delta_r G_m = \nu_A \mu_A + \sum_B \nu_B \mu_B$, 得

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT a_A^{\nu_A} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} + \int_{p^\ominus}^p (\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty) dp \quad (5.8.13)$$

注意: 溶液中溶剂和溶质的标准态不同, $V_{m,A}^*$ 与 V_B^∞ 不同, 见第四章。

平衡时 $\Delta_r G_m = 0$, 根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 可得

$$RT \ln K^\ominus = RT a_A^{\nu_A} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} + \int_{p^\ominus}^p (\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty) dp \quad (5.8.14)$$

即
$$K^\ominus = a_A^{\nu_A} \prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp \left\{ \int_{p^\ominus}^p [(\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty) / (RT)] dp \right\} \quad (5.8.15a)$$

将 $a_A = f_A x_A$, $a_B = \gamma_B b_B / b^\ominus$ 代入, 得

$$K^\ominus = (f_A x_A)^{\nu_A} \prod_B (\gamma_B b_B / b^\ominus)^{\nu_B} \cdot \exp \left\{ \int_{p^\ominus}^p [(\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty) / (RT)] dp \right\} \quad (5.8.15b)$$

在溶剂不参与反应时, $\nu_A = 0$, 式(5.8.15a)和式(5.8.15b)变为

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp \left\{ \int_{p^\ominus}^p [(\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty) / (RT)] dp \right\} \\ &= \prod_B (\gamma_B b_B / b^\ominus)^{\nu_B} \cdot \exp \left\{ \int_{p^\ominus}^p [(\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty) / (RT)] dp \right\} \end{aligned} \quad (5.8.16)$$

常压下可忽略积分项, 于是上式可简化为

$$K^\ominus = \prod_B a_B^{\nu_B} = \prod_B (\gamma_B b_B / b^\ominus)^{\nu_B} \quad (5.8.17)$$

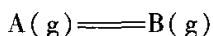
本章小结

本章主要介绍热力学在化学中的最重要应用——用热力学的方法来处理化学平衡问题。基本思路是将相应的化学势表达式代入化学反应吉布斯函数的计算式 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$, 由此导出吉布斯等温方程。根据吉布斯函数判据, 在恒温、恒压下反应达到平衡时 $\Delta_r G_m = 0$, 由等温方程可得到 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 。 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可由热力学数据计算得到, 借助 $K^\ominus$ 可从理论上计算反应平衡时系统的平衡组成。

由于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 只是温度的函数, 所以 $K^\ominus$ 也只是温度的函数。温度不仅能通过改变 $K^\ominus$ 而改变平衡组成, 有时甚至可改变反应的方向。对于 $\sum \nu_B \neq 0$ 的反应, 除温度的影响外, 其他一些因素, 如压力、惰性气体、反应物的配比等, 虽不能改变 $K^\ominus$, 但却能使反应平衡发生移动, 进而影响反应的最终转化率。这对于在某些情况下更经济合理地利用资源、设计反应、提高转化率提供了更多的思路。

习 题

5.1 在某恒定的温度和压力下,取 $n_0 = 1 \text{ mol}$ 的 $A(g)$ 进行如下化学反应:



若 $\mu_B^\ominus = \mu_A^\ominus$, 试证明, 当反应进度 $\xi = 0.5 \text{ mol}$ 时, 系统的吉布斯函数 G 值为最小, 这时 A , B 间达到化学平衡。

5.2 已知四氧化二氮的分解反应:



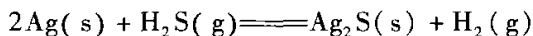
在 298.15 K 时, $\Delta_r G_m^\ominus = 4.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试判断在此温度及下列条件下, 反应进行的方向。

(1) $N_2O_4(100 \text{ kPa})$, $NO_2(1000 \text{ kPa})$;

(2) $N_2O_4(1000 \text{ kPa})$, $NO_2(100 \text{ kPa})$;

(3) $N_2O_4(300 \text{ kPa})$, $NO_2(200 \text{ kPa})$ 。

5.3 一定条件下, Ag 与 H_2S 可能发生下列反应:



25°C , 100 kPa 下, 将 Ag 置于体积比为 $10:1$ 的 $H_2(g)$ 与 $H_2S(g)$ 混合气体中。

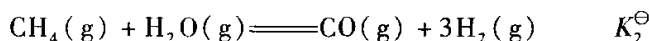
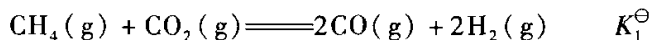
(1) Ag 是否会发生腐蚀而生成 Ag_2S ?

(2) 混合气体中 H_2S 气体的体积分数为多少时, Ag 不会腐蚀生成 Ag_2S ?

已知 25°C 时, $H_2S(g)$ 和 $Ag_2S(s)$ 的标准生成吉布斯函数分别为 $-33.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-40.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

答: (1) 会腐蚀成 Ag_2S ; (2) $y(H_2S) \leq 0.0628$

5.4 已知同一温度, 两反应方程及其标准平衡常数如下:

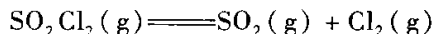


求下列反应的 $K^\ominus$:



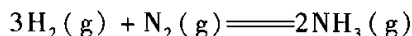
答: $K^\ominus = (K_2^\ominus)^2 / K_1^\ominus$

5.5 在一个抽空的恒容容器中引入氯和二氧化硫, 若它们之间没有发生反应, 则在 375.3 K 时的分压分别为 47.836 kPa 和 44.786 kPa 。将容器保持在 375.3 K , 经一定时间后, 总压力减少至 86.096 kPa , 且维持不变。求下列反应的 $K^\ominus$ 。



答: 2.42

5.6 900°C , $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ 下, 使一定量摩尔比为 $3:1$ 的氢、氮混合气体通过铁催化剂来合成氨。反应达到平衡时, 测得混合气体的体积相当于 273.15 K , 101.325 kPa 的干燥气体 (不含水蒸气) 2.024 dm^3 , 其中氨气所占的体积分数为 2.056×10^{-3} 。求此温度下反应的 $K^\ominus$ 。



答: 4.49×10^{-8}

5.7 PCl_5 分解反应:



在 200 °C 时的 $K^\ominus = 0.312$, 计算:

(1) 200 °C, 200 kPa 下 PCl_5 的解离度;

(2) 摩尔比为 1:5 的 PCl_5 与 Cl_2 的混合物, 在 200 °C, 100 kPa 下达到平衡时 PCl_5 的解离度。

答: (1) 36.7 %; (2) 26.8 %

5.8 在 994 K, 使纯氢气慢慢地通过过量的 $\text{CoO}(\text{s})$, 则氧化物部分地被还原为 $\text{Co}(\text{s})$ 。出来的平衡气体中氢的体积分数 $\varphi(\text{H}_2) = 0.025$ 。在同一温度, 若用 CO 还原 $\text{CoO}(\text{s})$, 平衡后气体中一氧化碳的体积分数 $\varphi(\text{CO}) = 0.0192$ 。求等物质的量的 CO 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的混合物, 在 994 K 下通过适当催化剂进行反应, 其平衡转化率为多少?

答: 53.4 %

5.9 在真空容器中放入 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$, 于 25 °C 下分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 平衡时容器内的压力为 66.66 kPa。

(1) 当放入 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 时容器内已有 39.99 kPa 的 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 求平衡时容器中的压力。

(2) 容器内原有 6.666 kPa 的 $\text{NH}_3(\text{g})$, 问 H_2S 压力为多大时才能形成 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$?

答: (1) 77.7 kPa; (2) $p(\text{H}_2\text{S}) > 166.67 \text{ kPa}$

5.10 25 °C, 200 kPa 下, 将 4 mol 的纯 $\text{A}(\text{g})$ 放入带活塞的密闭容器中, 达到如下化学平衡: $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{g})$ 。已知平衡时 $n_{\text{A}} = 1.697 \text{ mol}$, $n_{\text{B}} = 4.606 \text{ mol}$ 。

(1) 求该温度下反应的 $K^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$;

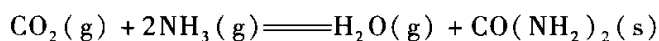
(2) 若总压为 50 kPa, 求平衡时 A, B 的物质的量。

答: (1) 3.976; $-3.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) $n_{\text{A}}' = 0.739 \text{ mol}$, $n_{\text{B}}' = 6.523 \text{ mol}$

5.11 已知下列数据 (298.15 K):

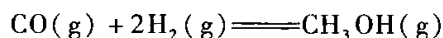
物质	C(石墨)	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	5.740	130.68	191.6	205.14	104.6
$\Delta_c H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-393.51	-285.83	0	0	-631.66
物质	$\text{NH}_3(\text{g})$		$\text{CO}_2(\text{g})$		$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-16.5		-394.36		-228.57

求 298.15 K 下 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ 的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$, 以及下列反应的 $K^\ominus$ 。



答: $-197.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 0.575

5.12 已知 298.15 K, $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-110.525 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $-200.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 的 $S_m^\ominus$ 分别为 $197.674 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $130.684 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $126.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。又知 298.15 K 甲醇的饱和蒸气压为 16.59 kPa, $\Delta_{\text{vap}} H_m = 38.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 蒸气可视为理想气体。求 298.15 K 时, 下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 。



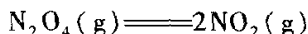
答: $-24.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 2.13×10^4

5.13 已知 25 °C 时 $\text{AgCl}(\text{s})$, 水溶液中 Ag^+ , Cl^- 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-109.789 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

77. $107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-131.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 25°C 下 $\text{AgCl}(\text{s})$ 在水溶液中的标准溶度积 $K^\ominus$ 及溶解度 s 。

答: 1.765×10^{-10} ; $0.19 \text{ mg} / 100 \text{ g}$

5.14 体积为 1 dm^3 的抽空密闭容器中放有 $0.03458 \text{ mol N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 发生如下分解反应:



50°C 时分解反应的平衡总压为 130.0 kPa 。已知 25°C 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 和 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $9.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $33.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设反应的 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus \approx 0$ 。

(1) 计算 50°C 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的解离度及分解反应的 $K^\ominus$;

(2) 计算 100°C 时反应的 $K^\ominus$ 。

答: (1) 0.3992 , 0.9864 ; (2) 17.10

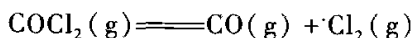
5.15 已知 25°C 时的下列数据:

物质	$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-31.05	-393.509	-505.8
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	121.3	213.74	167.4

求 110°C 时 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 的分解压。设 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus \approx 0$ 。

答: 0.480 kPa

5.16 100°C 时下列反应的 $K^\ominus = 8.1 \times 10^{-9}$, $\Delta_r S_m^\ominus = 125.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算:



(1) 100°C , 总压为 200 kPa 时 COCl_2 的解离度;

(2) 100°C 下上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$;

(3) 总压为 200 kPa , COCl_2 的解离度为 0.1% 时的温度。设 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus \approx 0$ 。

答: (1) 6.36×10^5 ; (2) $104.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (3) 446 K

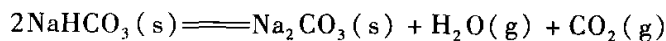
5.17 在 $500 \sim 1000 \text{ K}$ 温度范围内, 反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus$ 与温度 T 的关系为 $\ln K^\ominus = -\frac{7100}{T/\text{K}} + 6.875$ 。已知原料中只有反应物 $\text{A}(\text{g})$ 和过量的 $\text{B}(\text{s})$ 。

(1) 计算 800 K 时反应的 $K^\ominus$; 若反应系统的平衡压力为 200 kPa , 计算产物 $\text{C}(\text{g})$ 的平衡分压;

(2) 计算 800 K 时反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

答: (1) 0.1353 , 45.7 kPa ; (2) $59.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $57.16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

5.18 反应



在不同温度时的平衡总压如下:

$t/^\circ\text{C}$	30	50	70	90	100	110
p/kPa	0.827	3.999	15.90	55.23	97.47	167.0

设反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关。求:

(1) 上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$;

(2) $\lg(p/\text{kPa})$ 与 T 的函数关系式;

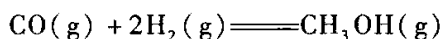
(3) NaHCO_3 的分解温度。

$$\text{答: (1) } 128.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{ (2) } \lg(p/\text{kPa}) = -\frac{3\,347}{T/\text{K}} + 10.958; \text{ (3) } 374 \text{ K}$$

5.19 已知下列数据:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(25^\circ\text{C})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(25^\circ\text{C})$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{p,m} = a + bT + cT^2$		
			a $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	b $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	c $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$
$\text{CO}(\text{g})$	-110.52	197.67	26.537	7.683 1	-1.172
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.68	26.88	4.347	-0.326 5
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-200.7	239.8	18.40	101.56	-28.68

求下列反应的 $\lg K^\ominus$ 与 T 的函数关系式及 300°C 时的 $K^\ominus$ 。



$$\text{答: } \lg K^\ominus(T) = \frac{3\,932}{T/\text{K}} - 7.445 \lg(T/\text{K}) + 2.225 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 0.233\,8 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2 + 8.939$$

$$K^\ominus(573.15\text{K}) = 2.9 \times 10^{-4}$$

5.20 工业上用乙苯脱氢制苯乙烯:



如反应在 900 K 下进行, 其 $K^\ominus = 1.51$ 。试分别计算在下述情况下, 乙苯的平衡转化率。

(1) 反应压力为 100 kPa ;

(2) 反应压力为 10 kPa ;

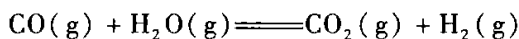
(3) 反应压力为 100 kPa , 且加入水蒸气使原料气中水蒸气与乙苯的摩尔比为 $10:1$ 。

$$\text{答: (1) } 75.6\%; \text{ (2) } 96.8\%; \text{ (3) } 95.0\%$$

5.21 在一个抽空的容器中放入很多的 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 当加热到 340°C 时, 容器中仍有过量的 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 存在, 此时系统的平衡压力为 104.67 kPa 。在同样的条件下, 若放入的是 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$, 则测得的平衡压力为 18.864 kPa , 试求当 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 和 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ 同时存在时, 反应系统在 340°C 下达平衡时的总压力。设 $\text{HI}(\text{g})$ 不分解, 且此两种盐类不形成固溶体。

$$\text{答: } 106.4 \text{ kPa}$$

5.22 在 600°C , 100 kPa 时下列反应达到平衡:



现在把压力提高到 $5 \times 10^4 \text{ kPa}$, 问:

(1) 若各气体均视为理想气体, 平衡是否移动?

(2) 若各气体的逸度因子分别为 $\varphi(\text{CO}_2) = 1.09$, $\varphi(\text{H}_2) = 1.10$, $\varphi(\text{CO}) = 1.20$, $\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 0.75$, 与理想气体反应相比, 平衡向哪个方向移动?

$$\text{答: (1) 不移动; (2) 向反应物方向移动}$$

*5.23 已知 25°C 水溶液中甲酸 HCOOH 和乙酸 HOAc 的标准解离常数 $K^\ominus$ 分别为 1.82×10^{-4} 和 1.74×10^{-5} 。求下列溶液中氢离子的质量摩尔浓度 $b(\text{H}^+)$ 。

(1) $b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的甲酸水溶液;

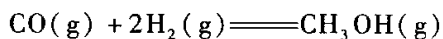
(2) $b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的乙酸水溶液;

(3) 质量摩尔浓度均为 $b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的甲酸和乙酸的混合溶液。计算结果说明什么?

答: (1) $1.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; (2) $4.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(3) $1.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

5.24 (1) 应用路易斯 - 兰德尔规则及逸度因子图, 求 250°C , 20.265 MPa 下, 合成甲醇反应的 K_φ :



(2) 已知 250°C 时上述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 25.899 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求此反应的 $K^\ominus$;

(3) 化学计量比的原料气, 在上述条件下达平衡时, 求混合物中甲醇的摩尔分数。

答: (1) 0.299; (2) 2.595×10^{-3} ; (3) 0.757 1

第六章 相 平 衡

化学化工生产中对产品进行分离、提纯时离不开蒸馏、结晶、萃取等各种单元操作,而这些单元操作过程的理论基础就是相平衡原理。此外,在冶金、材料、采矿、地质等行业的生产过程中,也需要相平衡的知识,因而相平衡的研究有着重要的实际意义。

相平衡研究的一项主要内容是表达一个相平衡系统的状态如何随其组成、温度、压力等变量而变化,而要描述这种相平衡系统状态的变化,主要有两种方法:一是从热力学的基本原理、公式出发,推导系统的温度、压力与各相组成间的关系,并用数学公式予以表示,如前面学过的克拉佩龙方程、拉乌尔定律等;另一种方法是用图形表示相平衡系统温度、压力、组成间的关系,这种图形称为相图。相图的特点是直观,从图中能直接了解各量间的关系,对较复杂系统的相图,这一特点表现得更为突出。

本章主要介绍相律和一些基本的相图,以及如何由实验数据绘制相图、如何应用相图等。

§ 6.1 相 律

相律作为物理化学中最具普遍性的规律之一,是吉布斯根据热力学原理得出的,它用于确定相平衡系统中能够独立改变的变量个数。

在推导相律之前,先介绍几个基本概念。

1. 基本概念

(1) 相和相数 前已述及,相就是系统中物理性质和化学性质完全相同的均匀部分,相与相之间有相界面。系统内相的数目为相数,用 P 表示。当有不同固体时,有几种固体则有几个相;而当有不同气体时,因气体能完全混合,故只对应一个气相。如反应系统 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中,有两个固相,一个气相,总相数 $P = 3$ 。

(2) 自由度和自由度数 自由度是指维持系统相数不变情况下,可以独立改变的变量(如温度、压力、组成等),其个数为自由度数,用 F 表示。

如纯水在气、液两相平衡共存时,若改变温度,同时要维持气液两相共存,则系统的压力必须等于该温度下的饱和蒸气压而不能任意选择,否则会有一个相消失。同样,若改变压力,温度也不能任意选择。即水与水蒸气两相平衡系统中,能独立改变的变量只有一个,即自由度数 $F = 1$ 。

又如任意组成的二组分盐水溶液与水蒸气两相平衡系统,可以改变的变量有三个:温度、压力(水蒸气压力)和盐水溶液的组成。但水蒸气压力是温度和溶液组成的函数,故这个系统的自由度数 $F = 2$ 。若盐是过量的,系统中为固体盐、盐的饱和水溶液与水蒸气三相平衡。当温度一定时,盐的溶解度一定,因而水蒸气压力也一定,能够独立改变的变量只有一个,故系统的自由度数 $F = 1$ 。

要确定一个相平衡系统的自由度数,对简单的系统可凭经验加以判断,但对复杂系统,如多相、多组分相平衡系统,则需要借助相律加以确定。

2. 相律

相律的主要目的是确定系统的自由度数,即独立变量个数,其基本思路为:

$$\text{自由度数} = \text{总变量数} - \text{非独立变量数}$$

任何一个非独立变量,它总可以通过一个与独立变量关联的方程式来表示,且有多少非独立变量,一定对应多少关联变量的方程式,故有

$$\text{自由度数} = \text{总变量数} - \text{方程式数}$$

现分别对总变量数及方程式数予以表述。

总变量数:包括温度、压力及组成。

设一平衡系统中,有 S 种物质分布于 P 个相中的每一相中,且任一物质在各相中具有相同的分子存在形式。此时,每一相中有 S 个组成变量, P 个相中共有 PS 个组成变量。又因平衡系统中,所有各相的温度、压力都相等,即只需 1 个温度、1 个压力变量即可,故整个系统总的变量数为 $PS + 2$ 。

方程式数:在每一相中,因 S 个组成变量间存在 $\sum x_B = 1$, 故系统中 P 个相就有 P 个关联组成的方程。

又由相平衡条件,平衡时每种物质在各相中的化学势相等,即

$$\mu_1(\text{I}) = \mu_1(\text{II}) = \cdots = \mu_1(P)$$

$$\mu_2(\text{I}) = \mu_2(\text{II}) = \cdots = \mu_2(P)$$

.....

$$\mu_S(\text{I}) = \mu_S(\text{II}) = \cdots = \mu_S(P)$$

括号中的 I, II, ..., P 表示系统中的每个相。由于化学势是温度、压力和组成的函数,因此,化学势的等式就是关联变量的方程式。对一种物质来说,有 $P - 1$ 个化学势相等的方程式,根据假设 S 种物质皆分布于 P 个相中,故 S 种物质共有 $S(P - 1)$ 个这样的方程式。

此外,若系统中还有 R 个独立的化学平衡反应存在,根据化学平衡条件,平衡时 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$,即每个独立的平衡反应就对应一个关联变量的方程式,则 R 个独立反应对应 R 个方程式。

若根据实际情况还有 R' 个独立的限制条件,如系统中某两种物质的量成恒定的比例等,则又有 R' 个方程式。

综合以上各项,则系统中关联变量的方程式个数为

$$P + S(P - 1) + R + R'$$

将总变量数 $PS + 2$ 减方程式个数 $P + S(P - 1) + R + R'$,即得自由度数:

$$\begin{aligned} F &= (PS + 2) - [P + S(P - 1) + R + R'] \\ &= (S - R - R') - P + 2 \end{aligned}$$

令 $C = (S - R - R')$,则

$$F = C - P + 2$$

这就是相律表达式,它是 1875 年由吉布斯推导出来的。其中 C 为组分数,它等于系统中物种数 S 减去独立的化学平衡反应数 R ,再减去独立的限制条件数 R' 。

计算组分数 C 时所涉及的平衡反应,必须是在所讨论的条件下,系统中实际存在的反应。例如, N_2, H_2 和 NH_3 系统,在常温下三者之间并不发生反应,故 $C = 3 - 0 - 0 = 3$,是三组分系统。该系统若在高温、高压且有催化剂存在下,就有下面的化学反应 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 达到平衡,此时 $C = 3 - 1 - 0 = 2$,为二组分系统。若再加以限制,使 N_2 和 H_2 的摩尔比为 1:3,则 $C = 3 - 1 - 1 = 1$,是单组分系统。

3. 几点说明

(1) 在推导相律时,曾假设在每一相中 S 种物质均存在,但是不论实际情况是否符合此假设,都不影响相律的形式,这是因为如果某一相中不含某种物质,则在这一相中该物质的组成变量就少了一个,同时,相平衡条件中该物质在各相化学势相等的方程式也相应地减少了一个,故相律 $F = C - P + 2$ 仍然成立。

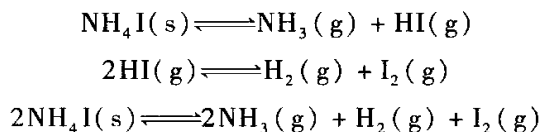
(2) 相律 $F = C - P + 2$ 中的 2 表示系统整体的温度、压力皆相同。与此条件不符的系统,如渗透系统,则需修正补充。

(3) 相律 $F = C - P + 2$ 中的 2 表示只考虑温度、压力对系统相平衡的影响,通常情况下确是如此。但当需要考虑其他因素(如电场、磁场、重力场等)对系统相平衡的影响时,若 n 是包含所有外界影响因素(含温度、压力)的数目,则相律的形式应为 $F = C - P + n$ 。

(4) 对于没有气相存在,只由液相和固相形成的凝聚系统来说,由于压力对相平衡的影响很小,且通常在大气压力下研究,即不考虑压力对相平衡的影响,

故常压下凝聚系统相律的形式为 $F = C - P + 1$ 。

例 6.1.1 在一抽成真空的容器中放入过量的 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ 后,系统达到平衡时存在如下平衡:



试求该系统的自由度。

解:该系统三个平衡反应中,只有两个是独立的,故 $R = 2$ 。

又因四种气体的分压力间存在如下定量关系:

$$\begin{aligned}p(\text{NH}_3) &= p(\text{HI}) + 2p(\text{H}_2) \\ p(\text{H}_2) &= p(\text{I}_2)\end{aligned}$$

故 $R' = 2$

将 $P = 2, S = 5, R = 2, R' = 2$ 代入相律表达式有

$$\begin{aligned}F &= C - P + 2 \\ &= (S - R - R') - P + 2 \\ &= (5 - 2 - 2) - 2 + 2 \\ &= 1\end{aligned}$$

即自由度数为 1,说明该平衡系统中, T 及四种气体的分压力(也可以说是 T 、气体总压及任意三种气体的气相摩尔分数)五个变量中,只要有一个确定,其余四个皆为定值。

§ 6.2 单组分系统相图

对单组分系统,因不涉及组成,故要描述其状态只需 T, p 两个变量。单组分系统的状态随 T, p 这两个变量的变化即为相图,即常用的 $p - T$ 图。

现利用相律对单组分系统相图予以说明。将相律应用于单组分系统,有

$$\begin{aligned}F &= C - P + 2 \\ &= 3 - P\end{aligned}$$

若 $P = 1$,则 $F = 2$,即单组分单相系统有两个自由度,称为双变量系统。温度和压力是两个独立变量,可以在一定范围内同时任意选定。若以 p 和 T 为坐标作图,在 $p - T$ 图上可用面来表示这类系统。

若 $P = 2$,则 $F = 1$,即单组分两相平衡系统只有一个自由度,称为单变量系统。温度和压力两个变量中只有一个是独立的。不能任意选定一个温度,同时又任意选定一个压力,而仍旧保持两相平衡。在一定温度下,只有一个确定的平衡压力,反之亦然;也就是说,平衡压力和平衡温度之间有一定的依赖关系。因此,在 $p - T$ 图上可用线来表示这类系统。

若 $P = 3$,则 $F = 0$,即单组分三相平衡系统的自由度数为零,称为无变量系

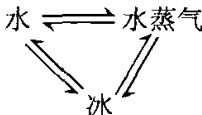
统。温度和压力两个量的数值都是一定的,不能作任何选择。在 $p-T$ 图上可用点来表示这类系统。这个点就称为三相点。

因为自由度最小为零,故单组分系统不可能有四个相平衡共存。

下面分别介绍水、硫的单组分系统相图。

1. 水的相图

在中常压力下,水可以以汽(水蒸气)、液(水)、固(冰)三种相态存在。按照相律,其自由度 F 可分别为 2, 1 和 0, 分别对应如下相态:

双变量系统 ($F=2$)	单变量系统 ($F=1$)	无变量系统 ($F=0$)
冰 水 水蒸气	冰 $\rightleftharpoons$ 水 冰 $\rightleftharpoons$ 水蒸气 水 $\rightleftharpoons$ 水蒸气	

如上所述,在单变量系统中,温度和压力间有一定的依赖关系,因此,应该有三种函数关系分别代表上述三种两相平衡: $p=f(T)$, $p=\phi(T)$ 和 $p=\varphi(T)$ 。这三个函数关系即第三章讲的克拉佩龙方程。通过实验测出这三种两相平衡的温度和压力数据,如表 6.2.1 所示:

表 6.2.1 水的相平衡数据

$t/^{\circ}\text{C}$	系统的饱和蒸气压 p/kPa		平衡压力 p/kPa 冰 $\rightleftharpoons$ 水
	水 $\rightleftharpoons$ 水蒸气	冰 $\rightleftharpoons$ 水蒸气	
-20	0.126	0.103	193.5×10^3
-15	0.191	0.165	156.0×10^3
-10	0.287	0.260	110.4×10^3
-5	0.422	0.414	59.8×10^3
0.01	0.610	0.610	0.610
20	2.338		
40	7.376		
60	19.916		
80	47.343		
100	101.325		
150	476.02		
200	1 554.2		
250	3 975.4		
300	8 590.3		
350	16 532		
374	22 060		

根据表 6.2.1 的数据,可画出水的 $p-T$ 图。图 6.2.1 是其示意图。

图 6.2.1 中, OC 线表示水和水蒸气的平衡,称为水的饱和蒸气压曲线或蒸发曲线。在 $p-T$ 图上其斜率为正,即处于气、液两相平衡时,水蒸气的压力 p 随着温度 T 的升高而增加,这是实验结果,也是克拉佩龙方程的必然结果:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_l^\circ V_m}$$

式中,水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$, 且

$\Delta_l^\circ V_m > 0$, 则 $\frac{dp}{dT} > 0$ 。

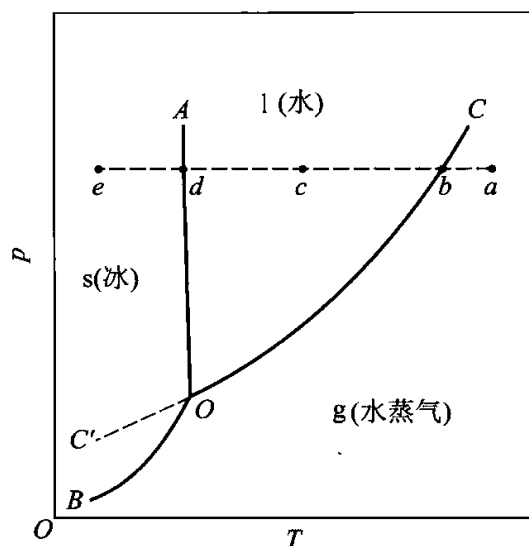


图 6.2.1 水的相图(示意图)

若在恒温下对此两相平衡系统加压,或在恒压下令其降温,都可使水蒸气凝结为水;反之,恒温下减压或恒压下降温,则可使水蒸发为水蒸气。故 OC 线以上的区域为水的相区,以下为水蒸气的相区。 OC 线的上端止于临界点 C ,因为在临界点时水与水蒸气不可区分。

根据表 6.2.1 中不同温度下冰的饱和蒸气压数据,可画出 OB 线,称为冰的饱和蒸气压曲线或升华曲线,这条线表示冰和水蒸气的平衡。在 $p-T$ 图上, OB 线的斜率也是正值。且比 OC 线的斜率还要大,这是因为在克拉佩龙方程中,冰的摩尔升华焓 $\Delta_{\text{sub}} H_m$ 要比水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 大,因而气-固平衡时蒸气压随温度 T 的增加而有更为显著的增加。同理, OB 线以上的区域为冰的相区, OB 线以下的区域为水蒸气相区。

根据表 6.2.1 中不同压力下水和冰平衡共存的温度数据,可画出 OA 线,称为冰的熔点曲线,这条线表示冰和水的平衡。从图中可以看出, OA 线的斜率为负值,说明压力增大,冰的熔点降低。这是因为当冰融化成水时,体积缩小,按照勒·夏特列平衡移动原理,增加压力,有利于体积减小的过程进行,即有利于融化,因而冰的熔点降低。这也可以由克拉佩龙方程看出:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_s^l H_m}{T \Delta_s^l V_m}$$

式中冰的摩尔熔化焓 $\Delta_s^l H_m > 0$, 而 $\Delta_s^l V_m < 0$, 即 $\frac{dp}{dT} < 0$ 。冰、水平衡时,温度升高,冰融化为水,降低温度,水凝固为冰,故 OA 线左侧为冰,右侧为水。

图中 OA, OB, OC 三条线将图面分成三个区域,这是三个不同的单相区。每个单相区表示一个双变量系统,温度和压力可以同时在一定范围内独立改变而无新相出现。

三条两相平衡线表示三个单变量系统。这类系统的温度压力中只有一个是能独立改变的。例如,水和水蒸气两相平衡系统,可用图 6.2.1 中 OC 线上任一点来表示。指定了两相平衡的温度,两相平衡的压力即确定了。若降低系统的温度,并使其仍然保持两相平衡,则水蒸气压力必然沿 OC 线向下移动。温度降至 0.01°C ,系统的状态点到达 O 点,应有冰出现。但是我们常常可以使水冷到 0.01°C 以下而仍无冰产生,这就是水的过冷现象。这种状态下的水称为过冷水。

根据表 6.2.1 中 -20°C 至 0.01°C 间各温度下过冷水的饱和蒸气压数据,可画出 OC' 线,这条线表示过冷水的饱和蒸气压曲线。过冷水的饱和蒸气压曲线和前面讲的水的饱和蒸气压曲线实际上是一条曲线。 OC' 线落在冰的相区,说明在相应的温度、压力下冰是稳定的。从同样温度下过冷水的饱和蒸气压大于冰的饱和蒸气压可知,过冷水的化学势大于冰的化学势,故过冷水能自发地转变成冰。过冷水与其饱和蒸气的平衡不是稳定平衡,但它又可以在一定时间内存在,故称之为亚稳平衡,并将 OC' 线以虚线表示。

O 点表示系统内冰、水、水蒸气三相平衡,是个无变量系统。系统的温度、压力 ($0.01^{\circ}\text{C}, 0.610\text{ kPa}$) 均不能改变。我们称 O 点为三相点。水的三相点和通常所说的冰点 (0°C) 是不同的。水的三相点是水在它自己的蒸气压下的凝固点,而冰点则是在 101.325 kPa 压力下被空气饱和了的水的凝固点。由于空气的溶解,使凝固点降低 0.0023°C ;又由于压力从 0.610 kPa 增加到 101.325 kPa ,又使凝固点降低 0.0075°C 。这两种效应的总结果使得水的三相点比冰点高 0.0098°C 。国际上规定,将水的三相点定为 273.16 K (即 0.01°C)。

应用相图可以说明系统在外界条件改变时发生相变化的情况。例如,在一个带活塞的气缸内盛有 $120^{\circ}\text{C}, 101.325\text{ kPa}$ 的水蒸气,此系统的状态相当于图 6.2.1 中的 a 点。在相图中这种表示整个系统状态的点称为系统点。在恒定 101.325 kPa 压力下,将系统冷却,最后达到 -10°C ,即图中的 e 点。在冷却过程中,系统点将沿 ae 线移动。由于压力恒定, ae 线为水平线。由图可知,当缓慢冷却至水的正常沸点 100°C ,系统点到达 b 点时,水蒸气开始凝结。此时两相平衡,因压力已固定,故温度保持不变,直到水蒸气全部凝结成水。继续冷却,系统点进入水的相区,如到达 c 点时,表示为水。冷却到达 d 点时,温度为 0.0025°C ,水开始凝固,在凝固过程中,系统的温度不变,直到水全部凝固成冰。再冷却,系统点进入冰的相区,最后到达 -10°C 的 e 点。

有关水的相图有以下两点需要说明:

(1) 在高压下除普通的冰外,尚有几种不同晶型的冰。与普通的冰相反,这些冰的密度都比水的密度大,因此在 $p-T$ 图上,其熔点曲线的斜率为正值。高压下水的相图可参阅其他参考书。

(2) 对多数物质来说,在熔化过程中体积增大,故熔点曲线的斜率为正值,如图 6.2.2 所示。例如 CO_2 的相图即是如此。

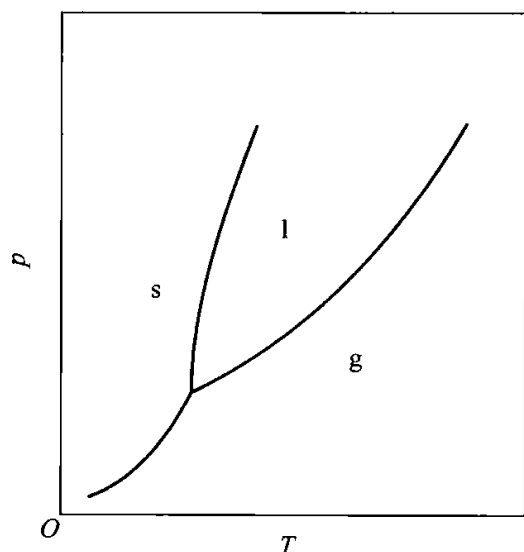


图 6.2.2 单组分系统相图

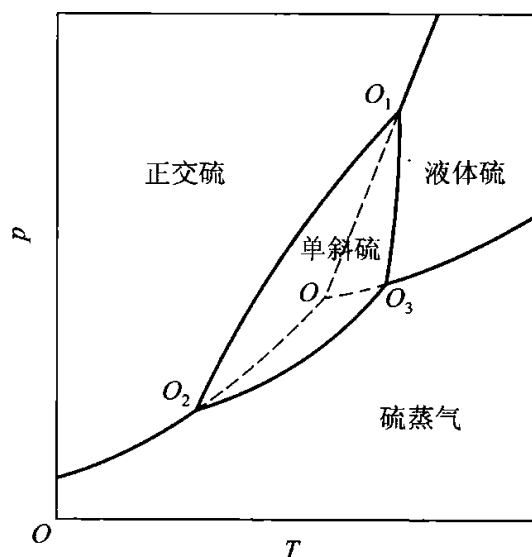


图 6.2.3 硫的相图(示意图)

* 2. 硫的相图

固态的硫在常温、常压下有二种晶型:单斜硫和正交硫。加上液态硫和气态硫,共有四种相态。但由单组分系统相律 $F = 3 - P$ 知,系统的最大相数只能为 3,即系统最多只能有三相共存。

图 6.2.3 是硫的相图。相图中有四个相区,分别对应四种相态。任意两个相区通过两相平衡线(共 6 条)接界。三相的交汇点即为三相点,图中共有 3 个三相点: O_1, O_2, O_3 点。相图中的虚线为亚稳平衡线,可看成两相平衡线的延长线,三条虚线的交汇点 O 点也是一个三相点,它对应的是处于亚稳态的正交硫、液态硫、气态硫的三相共存点。

§ 6.3 二组分系统理想液态混合物的气-液平衡相图

与单组分系统相比,描述二组分系统的状态除了常用的 T, p 变量外,还需加

上组成变量 x 。为了将二组分气-液平衡系统的状态在二维平面图上予以表示,常将一个变量固定。最常用到的是 T 恒定下的压力-组成图(即 $p-x$ 图)及 p 恒定下的温度-组成图(即 $T-x$ 图),本书主要讨论这两种相图。

二组分气-液平衡相图,按二组分液相之间相互溶解度的不同,可分为液态完全互溶、液态部分互溶及液体完全不互溶三类。液态完全互溶系统又可分为理想液态混合物和真实液态混合物,本节讨论二组分理想液态混合物的气-液平衡相图。

1. 压力-组成图

设组分 A 和组分 B 形成理想液态混合物,因 A, B 在全部组成范围内均符合拉乌尔定律,所以其分压及气相总压可计算如下:

A 组分分压:

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) \quad (6.3.1)$$

B 组分分压:

$$p_B = p_B^* x_B \quad (6.3.2)$$

气相总压:

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B \\ &= p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B \\ &= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B \end{aligned} \quad (6.3.3)$$

以上三式中 p_A^* 和 p_B^* 分别为纯 A 和纯 B 组分的饱和蒸气压, T 一定时,它们均有定值; x_A 和 x_B 分别为液相中组分 A 和 B 的摩尔分数。根据以上三式,若在 T 恒定下以组成为横坐标、压力为纵坐标作图,分压 p_A , p_B 及总压 p 与 x_B 均呈直线关系,这是理想液态混合物的特点。

甲苯(A)和苯(B)组成的系统可看作理想液态混合物,在 100°C 时, $p_A^* = 74.17 \text{ kPa}$, $p_B^* = 180.1 \text{ kPa}$,代入以上三式,作蒸气压-液相组成图,可得三条直线,见图 6.3.1。

图中,气相总压 p 与液相 x_B 之间的关系曲线称为**液相线**($p-x_B$)。由液相线可以找出不同液相组成时的蒸气总压,或不同气相总压对应的液相组成。

根据在温度恒定下两相平衡时的自由度 $F = 2 - 2 + 1 = 1$,若选液相组成为独立变量,则不仅系统的压力为液相组成的函数,而且气相组成也应为液相组成的函数。若以 y_A , y_B 表示气相中组分 A 和 B 的摩尔分数(见图 6.3.2),且蒸

气为理想气体混合物,根据道尔顿分压定律,有

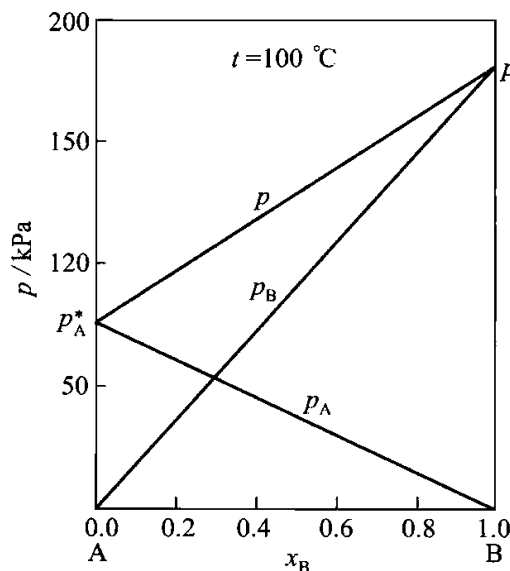


图 6.3.1 理想液态混合物甲苯(A) - 苯(B) 系统的蒸气压与液相组成关系

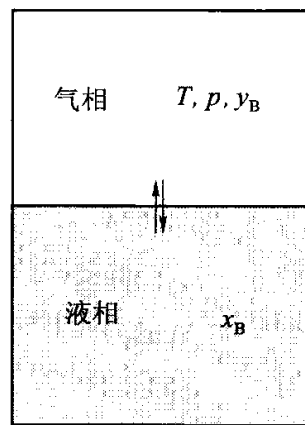


图 6.3.2 气液平衡示意图

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* (1 - x_B)}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B} \quad (6.3.4a)$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B} \quad (6.3.4b)$$

即在 T 一定时,每有一个液相组成 x_B ,一定有一个与之平衡的气相组成 y_B 。此时,若将气相组成也表示在同一张压力-组成图上,得到的 $p - y_B$ 关系曲线称为气相线。如图 6.3.3 所示。

对于甲苯(A) - 苯(B)系统,因 $p_A^* < p < p_B^*$,即 $\frac{p_B^*}{p} > 1$,故对易挥发组分苯(B),有

$$y_B > x_B$$

即易挥发组分在气相中的组成 y_B 大于它在液相中的组成 x_B ,而难挥发组分恰恰相反。此结论具有普遍性。

图 6.3.3 左上方的直线是液相线,右下方的曲线是气相线。因同一压力下,对易挥发组分 $y_B > x_B$,故气相组成要比液相组成接近纯 B。液相线以上的区域是液相区,气相线以下的区域是气相区,液相线与气相线之间的区域是气-液两相平衡共存区。由温度恒定下, $F = C - P + 1$ 可知,在单相区内有两个自由度,压力和组成可以在一定范围内独立改变,也就是说,欲描述一个单相系统,需同时指定系统的压力和组成。在气-液平衡两相区只有一个自由度,压力和气相

组成、液相组成之间都有着依赖关系,如果指定了压力,平衡时的气相组成和液相组成也就随之而定了。

应用相图可以了解指定系统在外界条件改变时的相变情况。例如,我们讨论 A, B 两组分液态混合物恒温、减压过程的变化。在一带活塞的导热气缸中盛有总组成为 $x_B(M)$ (为简化起见写作 x'_M) 的 A, B 二组分系统,将气缸置于 100°C 恒温槽中保持系统恒温。起始时系统压力为 p_a ,系统的状态点相当于图 6.3.3 中液相区内的 a 点。当压力缓慢降低时,系统点沿恒组成线垂直向下移动,在到达 L_1 点之前一直是单一的液相。到达 L_1 点后,

液相开始蒸发,最初形成的蒸气相的状态为图中的 G_1 点所示,系统进入气-液平衡两相区。在两相区内,随着压力继续降低,液相不断蒸发为蒸气,液相状态沿液相线向左下方移动,与之平衡的气相状态则相应地沿气相线向左下方移动。当系统点为 M 点时,两相平衡的液相状态点为 L_2 点,气相状态点为 G_2 点, L_2 点和 G_2 点都称为相点。两个平衡相点的连接线称为结线,例如 L_2G_2 线。由图可知,当系统点由 L_1 点移到 M 点时,液相点由 L_1 点沿液相线变到 L_2 点,同时气相点则由 G_1 点沿气相线变到 G_2 点。当压力继续降低,系统点到达 G_3 点时,液相全部蒸发为蒸气,最后消失的一滴液相的状态点为图中的 L_3 点。此后系统进入气相区,自 G_3 点至 b 点的过程为气相减压过程。

应当指出,当系统点由 L_1 点变化到 G_3 点的整个过程中,系统内部始终是气、液两相共存,但平衡两相的组成和两相的相对数量均随压力而改变。平衡两相相对数量的计算,可依据杠杆规则。

2. 杠杆规则

以上述系统为例。当系统点在两相区中的 M 点(总组成为 x_M)时,若平衡的气相物质的量为 n_G , B 组分在气相的组成为 x_G ;液相物质的量为 n_L , B 组分在液相的组成为 x_L ,则对 B 组分作物料衡算,有

$$x_M(n_L + n_G) = n_G x_G + n_L x_L$$

整理有

$$n_L(x_M - x_L) = n_G(x_G - x_M)$$

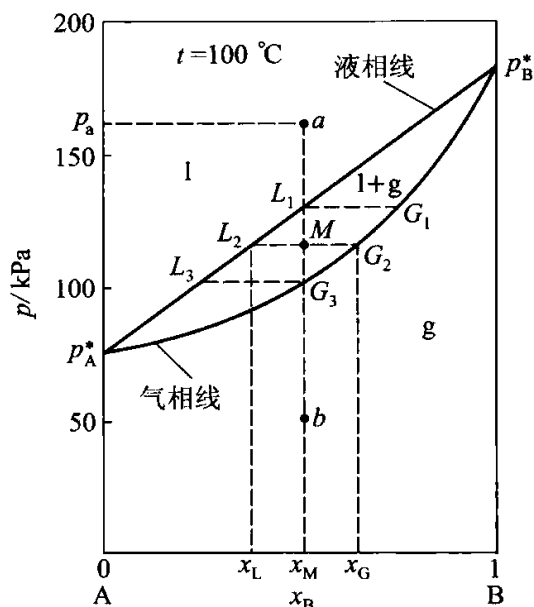


图 6.3.3 理想液态混合物甲苯(A) - 苯(B)系统的压力 - 组成图

$$n_L \overline{L_2 M} = n_G \overline{M G_2} \quad (6.3.5)$$

以上关系即为杠杆规则。结线 $L_2 G_2$ 好似一个以系统点 M 为支点的杠杆。两相点 L_2 和 G_2 为力点, 分别悬挂着 n_L 和 n_G 的重物。

杠杆规则是根据物质守恒原理得出的, 它具有普遍性。对于以质量分数代替摩尔分数的相图, 则相应的线段之比等于质量之比。

结合杠杆规则, 现将图 6.3.3 中两相区内两相的组成、量的变化情况以列表形式予以小结:

变量		两相区内恒温降压过程($L_1 \rightarrow G_3$)	备注
组成	系统总组成	恒定不变, 为 x_M	$x_M = \frac{n_B}{n_A + n_B}$
	液相组成 x_L	沿液相线由 $L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow L_3$ 减小	
	气相组成 x_G	沿气相线由 $G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3$ 减小	
物质的量	系统总的物质的量	恒定不变	$n = n_L + n_G = n_A + n_B$
	液相物质的量 n_L	逐渐减少, 直至全部消失	可根据杠杆规则 计算 n_L 和 n_G
	气相物质的量 n_G	逐渐增多, 直至全部为气相	

3. 温度 - 组成图

在恒定压力下, 表示二组分系统气 - 液平衡时温度 T 与组成 x_B 关系的相图, 称为温度 - 组成图($T - x_B$ 图)。

$T - x_B$ 图可通过实验测定气 - 液平衡时的 T 及气、液两相组成直接绘制。对理想液态混合物, 若已知两个纯液体在不同温度下蒸气压的数据, 也可通过计算获得其温度 - 组成图。下面以甲苯(A) - 苯(B)系统为例予以介绍。

已知 101.325 kPa 下, 纯甲苯和纯苯的沸点分别为 110.6℃ 和 80.11℃。将这两个值画在图 6.3.4 上, 即 t_A^* 和 t_B^* 两点, 甲苯 - 苯液态混合物的沸腾温度应介于两纯组分的沸点之间。若 101.325 kPa 下某一组成的混合物在温度 T' 下沸腾, 为了求得此温度下气 - 液平衡时的气相组成 y'_B 及液相组成 x'_B , 可计算如下:

由拉乌尔定律有

$$\begin{aligned} 101.325 \text{ kPa} &= p_A^* (1 - x'_B) + p_B^* x'_B \\ &= p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x'_B \end{aligned}$$

整理得

$$x'_B = \frac{101.325 \text{ kPa} - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} \quad (6.3.6)$$

又由道尔顿分压定律,有

$$y'_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x'_B}{101.325 \text{ kPa}} \quad (6.3.7)$$

可见,只要知道温度 T' 下两个纯组分的饱和蒸气压 p_A^* 和 p_B^* ,则可利用式 (6.3.6) 求得平衡时的液相组成 x'_B ,有了 x'_B 可由式 (6.3.7) 进而求得与之平衡的气相组成 y'_B ,这样就获得了一组 (T', x'_B, y'_B) 数据。依此类推,可获得一系列不同温度下的气、液两相组成,然后将不同温度下的气相点和液相点画在图 6.3.4 上。连接各液相点构成液相线,连接各气相点构成气相线。气相线在液相线的右上方。这是因为易挥发组分苯在气相中的相对含量大于它在液相中的相对含量。两条线相交于 t_A^* 和 t_B^* 两点。液相线以下的区域为液相区,气相线以上的区域为气相区。液相线与气相线之间的区域为气-液两相平衡共存区。

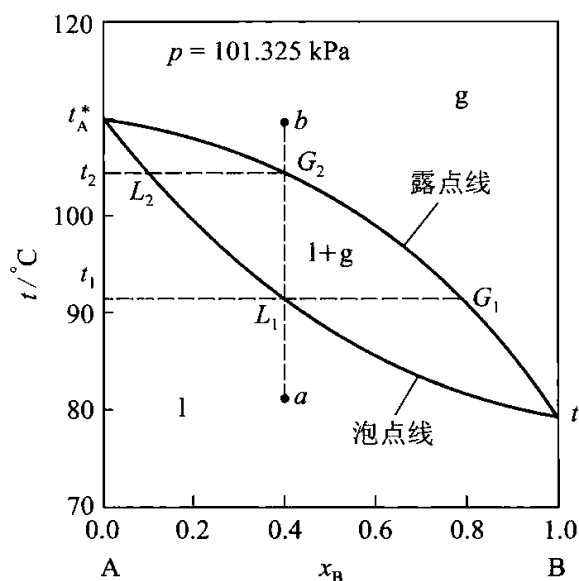


图 6.3.4 理想液态混合物甲苯(A) - 苯(B)系统的温度 - 组成图

若将状态为 a 的液态混合物恒压升温,达到液相线上的 L_1 点(对应的温度为 t_1)时,液相开始起泡沸腾, t_1 称为该液相的**泡点**。液相线表示了液相组成与泡点的关系,所以也叫**泡点线**。若将状态为 b 的蒸气恒压降温,到达气相线上的 G_2 点(对应的温度为 t_2)时,气相开始凝结出露珠似的液滴, t_2 称为该气相的**露点**。气相线表示了气相组成与露点的关系,所以也叫**露点线**。液相 a 加热到泡点 t_1 产生的气泡的状态点为 G_1 点,气相 b 冷却至露点 t_2 析出的液滴的状态点为 L_2 点。

请读者自行分析,图 6.3.4 中状态为 a 的系统在恒压下逐渐加热到 b 点时的变化。

§ 6.4 二组分真实液态混合物的气-液平衡相图

可以看作是理想液态混合物的系统是极少的,绝大多数二组分液态完全互溶系统是非理想的,称为真实液态混合物。所谓非理想或真实液态混合物,是指其组分的蒸气压对拉乌尔定律产生偏差的系统。

若组分的蒸气压大于按拉乌尔定律计算的值,则称为正偏差,反之,则称为负偏差。通常真实液态混合物中两种组分或均为正偏差,或均为负偏差。但在某些情况下也可能一个(或两个)组分在某一组成范围内为正偏差,而在另一范围内为负偏差。

下面分别介绍压力-组成图(即 $p-x$ 图)及温度-组成图(即 $T-x$ 图)。

1. 压力-组成图

根据实际蒸气总压对理想蒸气总压(即拉乌尔定律计算值)偏差的情况,真实液态混合物可分为一般正偏差、一般负偏差、最大正偏差及最大负偏差四种类型。

(1) 一般正偏差系统 若在全组成范围内,实际蒸气总压 $p_{\text{实际}}$ 比拉乌尔定律计算的蒸气总压 $p_{\text{理想}}$ 大,且均介于两个纯组分的饱和蒸气压之间,这样的系统即为一般正偏差系统。用公式描述,一般正偏差系统应同时满足如下两个条件:

$$\begin{cases} p_{\text{实际}} > p_{\text{理想}} \\ p_{\text{难挥发}}^* < p_{\text{实际}} < p_{\text{易挥发}}^* \end{cases} \quad (0 < x < 1)$$

如苯-丙酮系统,见图 6.4.1。图中下面两条虚线为按拉乌尔定律计算的两个组分的蒸气分压值,最上面一条虚线为按拉乌尔定律计算的蒸气总压值;图中三条实线各为相应的实验值(下面三个图中的虚线、实线意义与此相同)。

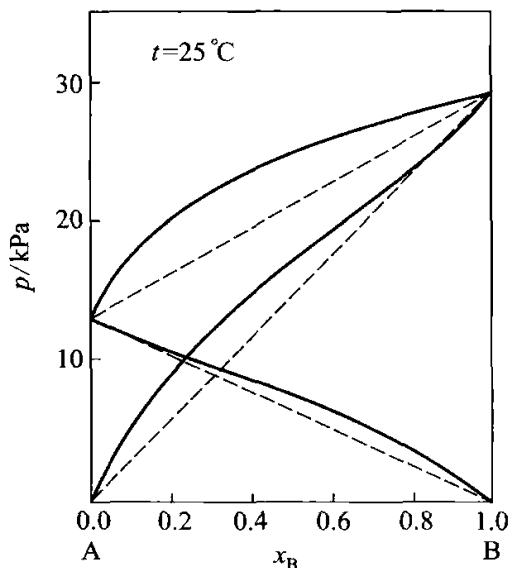


图 6.4.1 苯(A) - 丙酮(B)系统的蒸气压与液相组成的关系(一般正偏差)

(2) 一般负偏差系统 若在全组成

组成范围内,实际蒸气总压 $p_{\text{实际}}$ 比拉乌尔定律计算的蒸气总压 $p_{\text{理想}}$ 小,且均介于两个纯组分的饱和蒸气压之间,这样的系统即为一般负偏差系统。一般负偏差系统应同时满足如下两个条件:

$$\begin{cases} p_{\text{实际}} < p_{\text{理想}} \\ p_{\text{难挥发}}^* < p_{\text{实际}} < p_{\text{易挥发}}^* \end{cases} \quad (0 < x < 1)$$

氯仿-乙醚系统即为一般负偏差系统,见图 6.4.2。

(3) 最大正偏差系统 若实际蒸气总压 $p_{\text{实际}}$ 比拉乌尔定律计算的蒸气总压 $p_{\text{理想}}$ 大,且在某一组成范围内比易挥发组分的饱和蒸气压还大,即实际蒸气总压出现最大值,这样的系统称为最大正偏差系统。

甲醇-氯仿系统即为最大正偏差系统,见图 6.4.3。

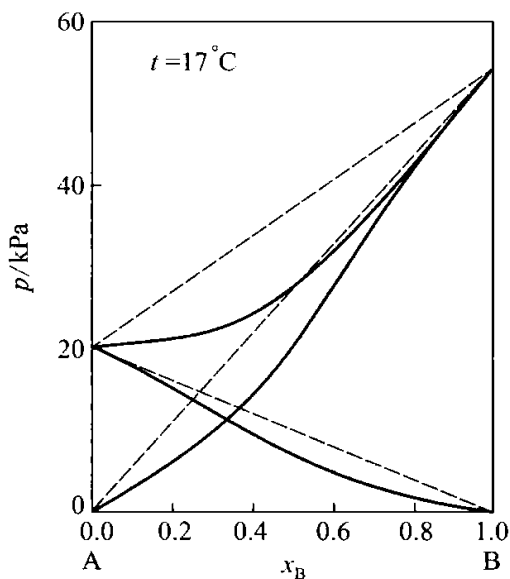


图 6.4.2 氯仿(A)-乙醚(B)系统的蒸气
压与液相组成的关系(一般负偏差)

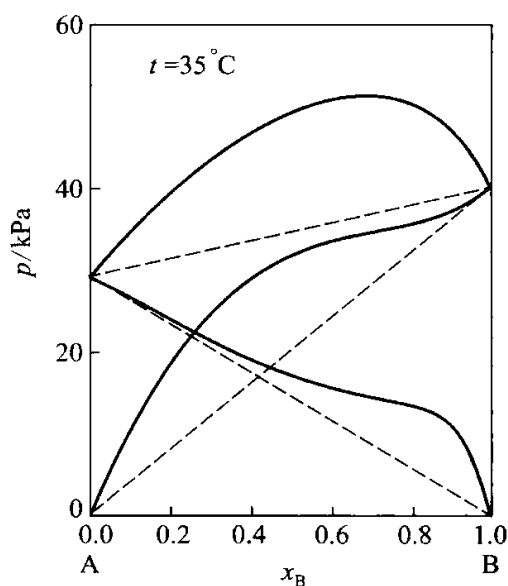


图 6.4.3 甲醇(A)-氯仿(B)系统的蒸
气压与液相组成的关系(最大正偏差)

(4) 最大负偏差系统 若实际蒸气总压 $p_{\text{实际}}$ 比拉乌尔定律计算的蒸气总压 $p_{\text{理想}}$ 小,且在某一组成范围内比难挥发组分的饱和蒸气压还小,即实际蒸气总压出现最小值,这样的系统称为最大负偏差系统。

氯仿-丙酮系统即出现最大负偏差,见图 6.4.4。

根据分子运动论,液体分子要有足够的动能,使它能克服液体分子间相互吸引的势能,才会逸出液体表面而变成蒸气。这种分子占总分子数的分数决定了蒸气压的大小。因此,若两种不同组分分子间的吸引力小于各纯组分分子间的吸引力,形成液态混合物后,分子就容易逸出液面而产生正偏差。若纯组分有缔合作用,在形成混合物时发生解离,则因分子数增多而产生正偏差。具有正偏差系统的两纯液体在形成液态混合物时,常有吸热现象($\Delta_{\text{mix}} H > 0$)

及体积增大($\Delta_{\text{mix}} V > 0$)。

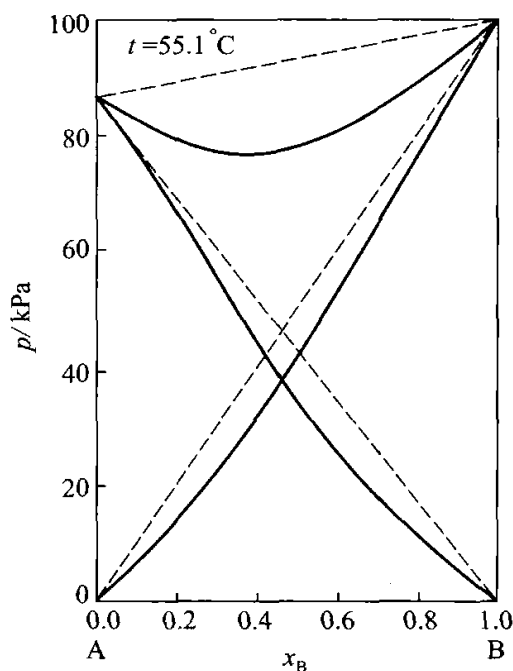
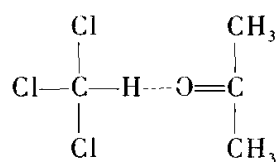


图 6.4.4 氯仿(A) - 丙酮(B)系统的
蒸气压与液相组成的关系(最大负偏差)

若两种不同组分分子间的吸引力大于各纯组分分子间的吸引力,形成液态混合物后,就产生负偏差。若形成混合物后,两种不同组分分子间能结合成缔合物,则因分子数减少而产生负偏差。具有负偏差的两纯液体在形成液态混合物时,常有放热现象($\Delta_{\text{mix}} H < 0$)及体积缩小($\Delta_{\text{mix}} V < 0$)。氯仿和丙酮分子间借氢键形成:



就是产生负偏差的例子。

前面介绍的二组分真实液态混合物的压力-组成图中只画出了液相线(实际蒸气总压与液相组成关系线),而完整的气-液平衡压力-组成图还应有气相线(实际蒸气总压与气相组成关系线),且在压力-组成图中气相线总是位于液相线的下方。

一般正偏差和一般负偏差系统的压力-组成图与理想系统的(图 6.3.3)相似。主要的差别是液相线不是直线,而是略向上凸或下凹的曲线。

甲醇-氯仿系统具有最大正偏差,其压力-组成图如图 6.4.5 所示。此类系统的气相线也具有最高点,此点也就是液相线的最高点,液相线和气相线在最高点处相切。最高点将气-液两相区分成左、右两部分。甲醇-氯仿系统中甲

醇是不易挥发的,氯仿是易挥发的。在最高点左侧,易挥发组分在气相中的含量(指相对含量,下同)大于它在液相中的含量;在右侧,易挥发组分在气相中的含量小于它在液相中的含量。

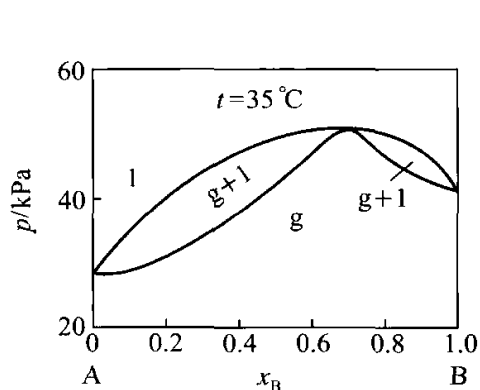


图 6.4.5 甲醇(A) - 氯仿(B)系统的压力 - 组成图(最大正偏差)

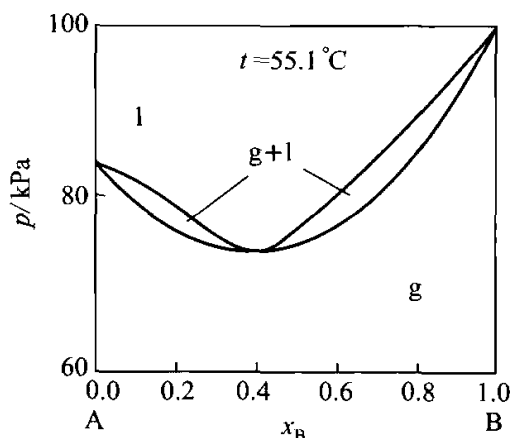


图 6.4.6 氯仿(A) - 丙酮(B)系统的压力 - 组成图(最大负偏差)

氯仿 - 丙酮系统具有最大负偏差,其压力 - 组成图如图 6.4.6 所示。这类系统液相线和气相线在最低点处相切。氯仿 - 丙酮系统中氯仿是不易挥发的,丙酮是易挥发的。最低点右侧,两相平衡时易挥发组分在气相中的含量大于它在液相中的含量;在左侧,易挥发组分在气相中的含量却小于它在液相中的含量。

以上两类系统的这些现象可以用柯诺瓦洛夫 - 吉布斯 (Kononov - Gibbs) 定律说明:“假如在液态混合物中增加某组分后,蒸气总压增加(或在一定压力下液体的沸点下降),则该组分在气相中的含量大于它在平衡液相中的含量。”“在压力 - 组成图(或温度 - 组成图)中的最高点或最低点上,液相和气相的组成相同”。这是柯诺瓦洛夫在大量实验的基础上总结出来的,并且,吉布斯也从理论上证明得出,故称柯诺瓦洛夫 - 吉布斯定律。

2. 温度 - 组成图

在恒定压力下,实验测定一系列不同组成液体的沸腾温度及平衡时气、液两相的组成,即可作出该压力下的温度 - 组成图。

一般正偏差和一般负偏差系统的温度 - 组成图与理想系统的(图 6.3.4)类似。

甲醇 - 氯仿系统和氯仿 - 丙酮系统的温度 - 组成图分别见图 6.4.7 和图 6.4.8。

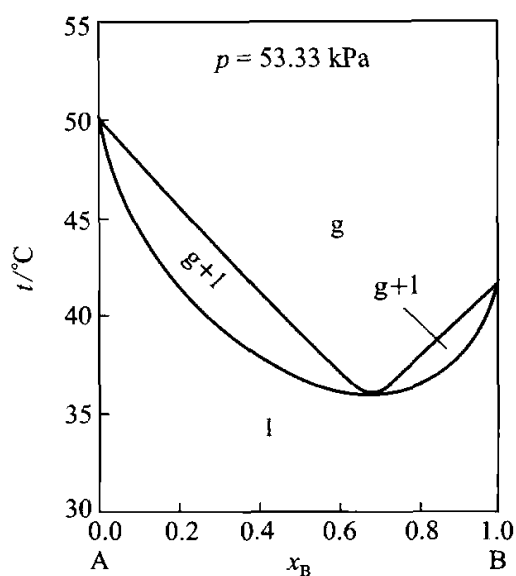


图 6.4.7 甲醇(A) - 氯仿(B)系统的
温度 - 组成图(最大正偏差)

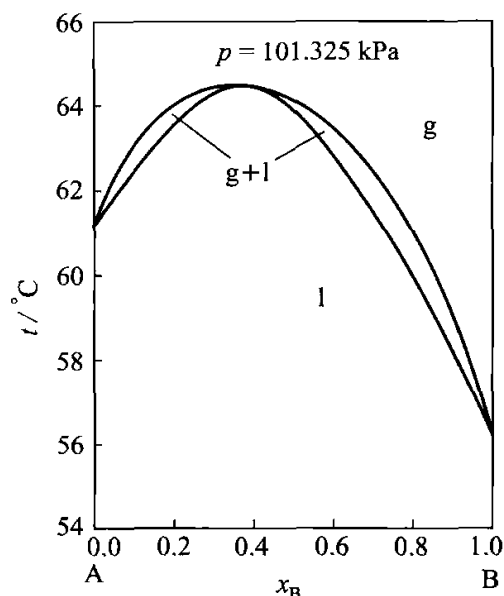


图 6.4.8 氯仿(A) - 丙酮(B)系统的
温度 - 组成图(最大负偏差)

最大正偏差系统的温度 - 组成图上出现最低点,在此点气相线和液相线相切。由于对应于此点组成的液相在该指定压力下沸腾时产生的气相与液相组成相同,故沸腾时温度恒定,且这一温度又是液态混合物沸腾的最低温度,故称之为**最低恒沸点**,该组成的混合物称为**恒沸混合物**。与此类似,最大负偏差系统的温度 - 组成图上出现最高点,该点所对应的温度称为**最高恒沸点**,具有该点组成的混合物亦称为**恒沸混合物**。

恒沸混合物的组成取决于压力,压力一定,恒沸混合物的组成一定,压力改变,恒沸混合物的组成改变,甚至恒沸点可以消失。这证明恒沸混合物不是一种化合物。

3. 小结

将二组分完全互溶系统的各种类型气 - 液平衡相图示意地绘于图 6.4.9,以资比较。图中第 I 行为理想系统,第 II, III, IV 及 V 行分别为具有一般正偏差、一般负偏差、最大正偏差及最大负偏差的真实系统。左边一列为压力 - 组成图,中间一列为温度 - 组成图,右边一列为温度恒定下的气相组成 - 液相组成图。后一种图的纵坐标为气相组成 y_B ,横坐标为液相组成 x_B ,均从 0 到 1。图中左下至右上的对角线上的点表示气相和液相具有相同的组成。如果 $y-x$ 线位于对角线上方,表示组分 B 在气相中的含量大于它在液相中的含量,如果 $y-x$ 线位于对角线下方,表明组分 B 在气相中的含量小于它在液相中的含量。最大正偏差和最大负偏差系统的最高点和最低点,因气相组成与液相组成相同而位于对

角线上,致使这两类系统的 $y-x$ 线一部分位于对角线上方,一部分位于对角线下方。

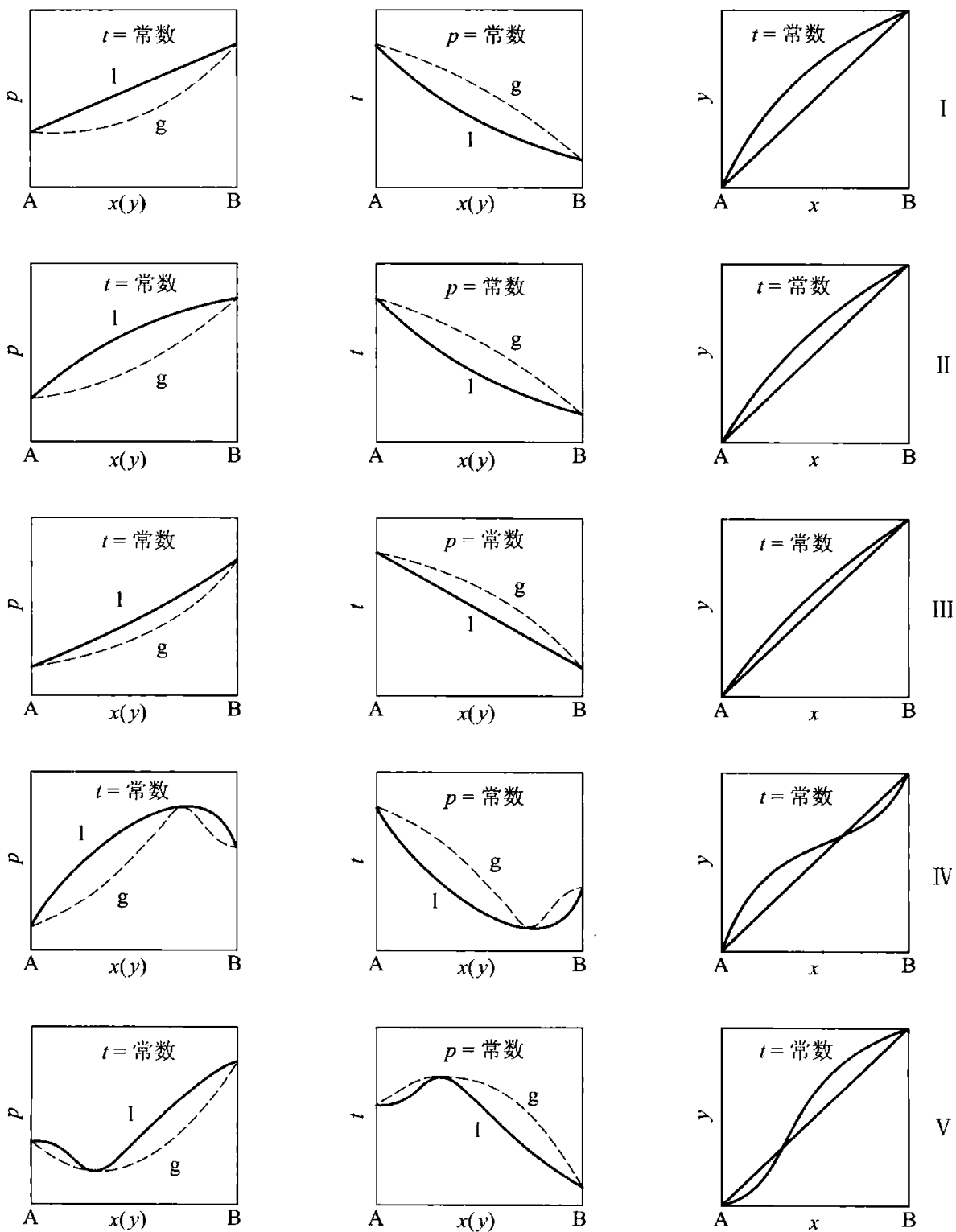


图 6.4.9 二组分完全互溶系统各种类型的 $p-x(y)$ 图, $t-x(y)$ 图, $y-x$ 图

* § 6.5 精 馏 原 理

将液态混合物同时经多次部分汽化和部分冷凝而使之分离的操作称为精馏。

精馏多在恒压下进行,下面以混合物的泡点介于两纯组分沸点之间的某 A - B 系统为例,其温度 - 组成图如图 6.5.1 所示。

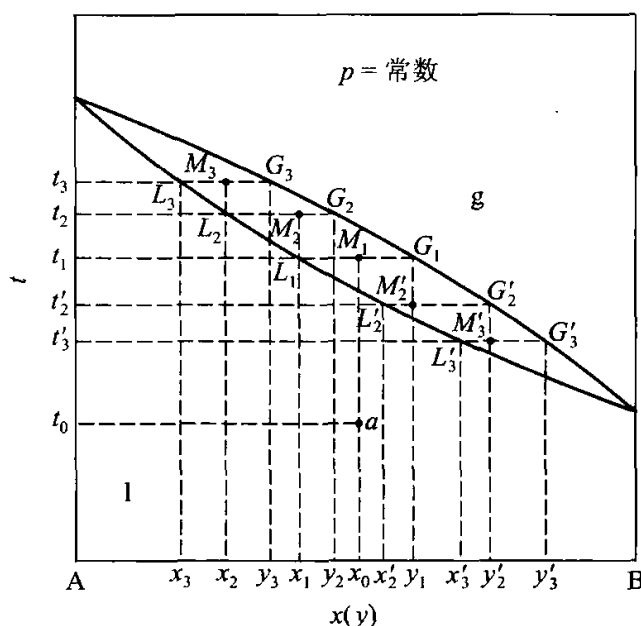


图 6.5.1 说明精馏原理的二组分系统的温度 - 组成图

设液态混合物的原始组成为 x_0 , 温度为 t_0 , 相当于图中的 a 点。在恒压下, 将系统的温度升到 t_1 时, 系统点为 M_1 点, 混合物部分汽化, 平衡时气、液两相的相点分别为 G_1 和 L_1 , 其组成分别为 y_1 和 x_1 。分开气、液两相后, 将液相 L_1 加热到 t_2 即 M_2 点, 液体又部分汽化, 气相点和液相点分别为 G_2 和 L_2 , 组成分别为 y_2 和 x_2 。再使气、液两相分开, 将液相 L_2 加热到 t_3 即 M_3 点, 液体又部分汽化成气相 G_3 和液相 L_3 , 其组成分别为 y_3 和 x_3 。由于 $x_3 < x_2 < x_1 < x_0$, 可见液相每部分汽化一次, A 在液相中的相对含量就增大一些, 这种操作多次重复下去, 可得到 x_B 很小的液相, 最后即可获得纯 A。

将 t_1 温度下分离出的气相 G_1 冷却到 t'_2 即 M'_2 点, 气体部分冷凝, 气相点和液相点分别为 G'_2 和 L'_2 , 组成分别为 y'_2 和 x'_2 。使气、液两相分开, 将气相 G'_2 冷却到 t'_3 即 M'_3 点, 气体部分冷凝, 相点为 G'_3 和 L'_3 , 其组成分别为 y'_3 和 x'_3 。由于 $y_1 < y'_2 < y_3$, 可见气相每部分冷凝一次, B 在气相中的相对含量就增大一些, 这种

操作多次重复下去,就可得到 y_B 很大的气相,最后即可获得纯 B。

实际上,精馏过程是在精馏塔中使部分汽化和部分冷凝同时连续进行来实现的。

具有最低恒沸点和最高恒沸点的二组分系统相图,可以看作是以恒沸混合物为分界的左、右两个相图的组合。由于恒沸混合物沸腾时气相组成与液相组成相同,部分汽化或部分液化均不能改变混合物的组成,故在指定压力下具有恒沸点的二组分液态混合物经过精馏后只能得到一个纯组分和恒沸混合物,而不能同时得到两个纯组分。

§ 6.6 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图

1. 部分互溶液体的相互溶解度

两液体间相互溶解多少与它们的性质有关。当两液体性质相差较大时,它们只能相互部分溶解。如常温下,将少量苯酚加到水中,苯酚可完全溶解。继续加入苯酚,可以得到苯酚在水中的饱和溶液。此后,如果再加入苯酚,系统就会出现两个液层:一层是苯酚在水中的饱和溶液(简称水层),另一层是水在苯酚中的饱和溶液(简称苯酚层)。这两个平衡共存的液层,称为共轭溶液。

根据相律,在恒定压力下,液-液两相平衡时,自由度数 $F = 2 - 2 + 1 = 1$ 。可见两个饱和溶液的组成均只是温度的函数。将测得的实验数据绘制在温度-组成图上,即得到两条溶解度曲线。如果此外压足够大^①,使得在所讨论的温度范围内并不产生气相,则水-苯酚系统的温度-组成图如图 6.6.1 所示。

图中 MC 为苯酚在水中的溶解度曲线, NC 为水在苯酚中的溶解度曲线。溶解度曲线以外为单液相区,曲线以内为液-液平衡两相区。当系统点为图中的 a 点时,两个液相(饱和水层和饱和苯酚层)平衡共存,其组成分别为 L_1 和 L_2 两个相点对应的组成,而两相的相对量可根据杠杆规则计算。

当系统点由 a 点到 b 点的过程中,随着温度的升高,两液体的相互溶解度增加,共轭溶液的两个相点分别沿各自的溶解度曲线改变,同时,两个液层的相对量也在改变。苯酚层的量逐渐增多,水层的量逐渐减少。系统点为 L'_2 点时水层消失,最后消失的水层组成如 L'_1 点所示。温度再升高,直至 b 点成为均匀的一

^① 压力对两种液体的相互溶解度影响不大,通常不予考虑。

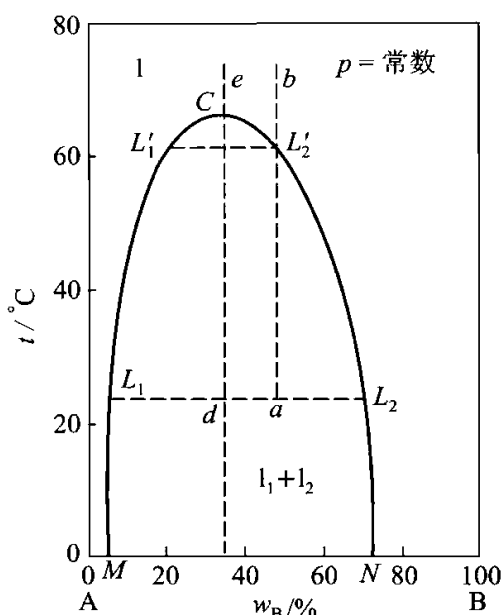


图 6.6.1 水(A) - 苯酚(B)系统的溶解度图

个液相。

当系统点为 d 点时,共轭溶液的两个相点为 L_1 点和 L_2 点。在加热过程中,共轭溶液的组成逐渐接近。到 C 点时,两相的组成完全相同,因此两液层间的界面消失而成均匀的一个液相。 C 点是溶解度曲线 MCN 的极大点, C 点称为高临界会溶点或高会溶点。相应于 C 点的温度 t_c 称为高临界会溶温度或高会溶温度。当温度高于 t_c 时,苯酚和水可以按任意比例完全互溶,成均匀液相。

系统点在两相区内 de 线右侧(如 a 点)时,在加热过程中,水层先消失;在 de 线左侧时,在加热过程中,苯酚层先消失。

具有高会溶点的系统除水 - 苯酚外,常见的还有水 - 苯胺,正己烷 - 硝基苯,水 - 正丁醇等系统。

有时温度增加反使两液体相互溶解度降低。例如,水 - 三乙基胺系统,在 18°C 以下能以任意比例完全互溶,但在 18°C 以上却只能部分互溶,成为两个共轭溶液。 18°C 是这两个液体的会溶温度,这样的系统具有低临界会溶点或低会溶点。

有时两液体具有两个会溶温度。例如水 - 烟碱系统,在 60.8°C 以下完全互溶,在 208°C 以上也完全互溶,但在这两个温度之间却部分互溶。这样的系统具有封闭式的溶解度曲线,有两个会溶点:高会溶点和低会溶点。

苯 - 硫系统,在 163°C 以下部分互溶,在 226°C 以上也部分互溶,但在这两个温度之间却完全互溶。此类系统的低会溶点位于高会溶点的上方。

2. 共轭溶液的饱和蒸气压

在某恒定温度下,将适量的共轭溶液置于一真空容器中,溶液蒸发的结果,使系统内成气、液、液三相平衡。根据相律,二组分三相平衡时自由度数 $F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$,表明系统的温度一定时,两液相组成、气相组成和系统的压力均为定值。系统的压力,既为这一液层的饱和蒸气压,又为另一液层的饱和蒸气压。换句话说,气相既与这一液相成平衡,又与另一液相成平衡,因为这两个液层也是平衡的。

按气、液、液三相组成的关系,可将部分互溶系统分为两类:一类是气相组成介于两液相组成之间;另一类是一个液相组成介于气相组成和另一个液相组成之间。

如果在共轭溶液的饱和蒸气压下,对气-液-液三相平衡系统加热,则将有液体蒸发。由于压力恒定时 $F = 2 - 3 + 1 = 0$,可见这时系统的温度及三个相的组成均不改变。因此,由杠杆规则可知,蒸发过程对前一类系统是两共轭溶液按一定比例转化为气相;后一类系统是组成居中间的液相按一定比例一部分蒸发为气相而其余部分转化为另一液相。这一区别导致存在着两类不同的温度-组成图。

3. 部分互溶系统的温度-组成图

(1) 气相组成介于两液相组成之间的系统 在适当压力下水-正丁醇系统的相互溶解度曲线具有高会溶点。在 101.325 kPa 下将共轭溶液加热到 92 °C 时,溶液的饱和蒸气压即等于外压,于是出现气相,此气相组成介于两液相组成之间,系统的温度-组成图如图 6.6.2 所示。

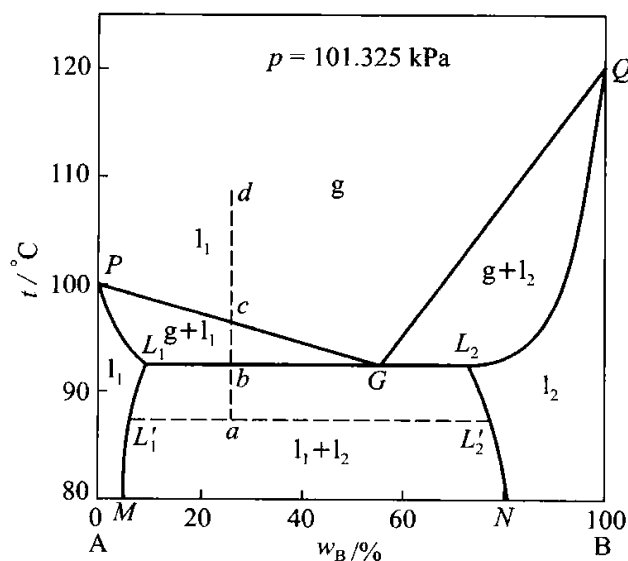
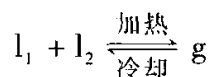


图 6.6.2 水(A) - 正丁醇(B)系统的温度-组成图

图中 P, Q 两点分别为水和正丁醇的沸点, L_1, L_2 和 G 点分别为三相平衡时正丁醇在水中的饱和溶液、水在正丁醇中的饱和溶液和饱和蒸气三个相点。 L_1M 线和 L_2N 线为两液体的相互溶解度曲线。 PL_1 线和 QL_2 线均是气-液平衡的液相线。 PL_1 线表示正丁醇溶于水所形成溶液的沸点与其组成的关系, PG 线为与 PL_1 线相对应的气相线; QL_2 线表示水溶于正丁醇所形成溶液的沸点与其组成的关系, QG 线为与 QL_2 线相对应的气相线。

PGQ 以上为气相区, PL_1M 以左为正丁醇在水中的溶液(l_1)单相区, QL_2N 以右为水在正丁醇中的溶液(l_2)单相区, PL_1GP 内为气-液(l_1)两相区, QL_2GQ 内为气-液(l_2)两相区, ML_1L_2N 以下为液(l_1)-液(l_2)两相区。

下面讨论系统的总组成在 L_1 点与 L_2 点所对应的组成之间、温度低于该两点所对应温度的样品在加热过程的相变。 a 点表示两个共轭溶液 L'_1 和 L'_2 平衡共存。将样品加热, 系统点由 a 移向 b 时, 两个共轭溶液的相点由 L'_1 点、 L'_2 点分别沿 ML_1 线、 NL_2 线移向 L_1 点、 L_2 点。系统到达 b 点所对应的温度时, 两个液相(相点分别是 L_1 及 L_2)同时沸腾产生与之成平衡的气相(相点为 G), 即发生



的相变而成三相共存, 该温度称为**共沸温度**。根据相律, $F = 2 - 3 + 1 = 0$, 即恒定压力下共沸温度及三个平衡相的组成均不能任意变动, 故在图上是三个确定的点 L_1, G 及 L_2 。连接这三个相点的直线称为**三相平衡线**(简称**三相线**), 系统点位于三相线上时, 即出现三相平衡共存^①。加热时只要三相平衡共存, 温度及三个相的组成都不会改变, 但三个相的数量却在改变: 状态 L_1 和 L_2 的两个液相量按线段长度 GL_2 与 L_1G 的比例蒸发成状态 G 的气相。因系统点 b 位于 G 点左侧 L_1G 线段上, 故蒸发的结果是组成为 L_2 的液相先消失而使系统成为组成为 L_1 的液相及气相 G 。液相 L_2 的消失使系统成为两相共存, 故再加热时, 系统的温度升高而进入气-液(l_1)两相区。系统点在 b 与 c 之间时, 皆为气、液两相共存。至 c 点液相全部蒸发为气相。 c 点至 d 点为单一气相的升温过程。

若系统的总组成在 G 点与 L_2 点所对应的组成之间, 在加热至共沸温度时, 因系统点位于 GL_2 线段上, 故蒸发的结果是组成为 L_1 的液相先消失, 进入气-液(l_2)两相区, 最后进入气相区。

若系统的总组成恰好等于 G 点所对应的组成, 在加热过程中, 刚到达共沸温度尚未产生气相时, 系统内两共轭液相 L_1 的量、 L_2 的量之比等于线段长度

^① 通常将 L_1GL_2 线称为三相线, 表明三相平衡时三个相的状态点分别为 L_1, G 及 L_2 。但只有系统点位于 L_1 和 L_2 点时系统内才成三相平衡。若系统点正好位于 L_1 点(或 L_2 点), 系统内只存在着单一的 L_1 相(或单一的 L_2 相), 并不存在着 L_2 相和 G 相(或 L_1 相和 G 相)。

GL_2 与 L_1G 之比,共沸时,两液相也正是按这一比例转变为气相 G ,因此,系统点离开三相线时是两液相同时消失而成为单一的气相。

若压力增大,两液体的沸点及共沸温度均升高,相当于图 6.6.2 的上半部向上适当移动。若压力足够大,则不论系统的组成如何,其泡点均高于会溶温度,这时系统相图的下半部分为液体的相互溶解度图,上半部分为具有最低恒沸点的气-液平衡相图,相当于两个图的组合,见图 6.6.3。由于压力对液-液平衡的影响很小,故在压力改变时,液体的相互溶解度曲线改变不大。

(2) 气相组成位于两液相组成的同一侧的系统 部分互溶系统的另一类温度-组成图是气、液、液三相平衡时气相点位于三相平衡线的一端,如图 6.6.4 所示。

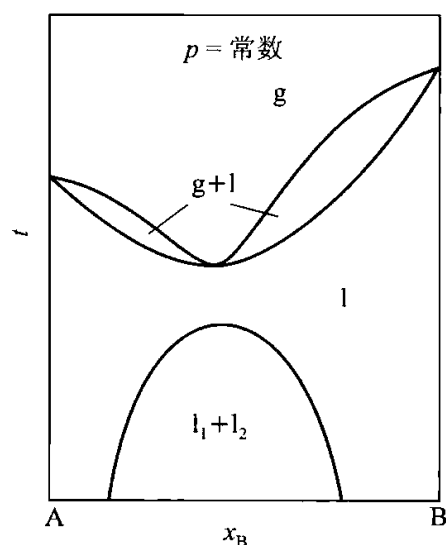


图 6.6.3 水(A)-正丁醇(B)类型系统的泡点高于会溶温度时的温度-组成图

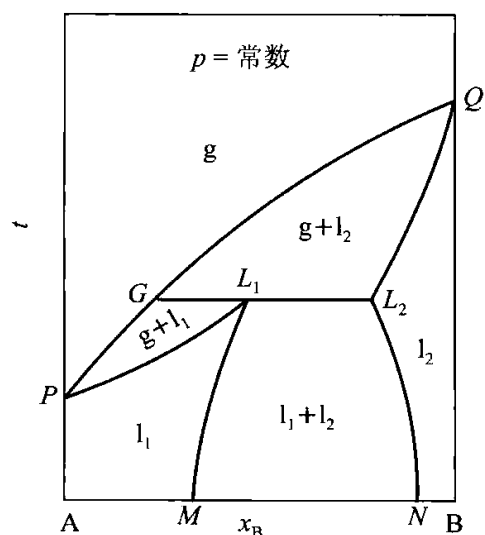
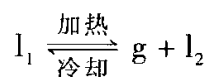


图 6.6.4 另一类部分互溶系统的温度-组成图

六个相区的相平衡关系已于图中注明,七条线所代表的物理意义与水-正丁醇系统的相类似,所不同的是在三相平衡共存下加热时,是状态为 L_1 的液相按线段 L_1L_2 和线段 GL_1 的比例转变为状态为 G 的气相和状态为 L_2 的另一液相,即发生



的相变化。

4. 完全不互溶系统的温度-组成图

当两种液体的性质相差极大时,它们之间的相互溶解度非常之小,甚至测量不出来,此时可说这两种液体完全不互溶。水和一些有机液体形成的系统就属

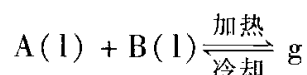
于这一类。

在一定温度下纯液体 A、B 各有自己确定的饱和蒸气压 p_A^* , p_B^* , 两不互溶液体共存时系统的蒸气压应为这两种纯液体饱和蒸气压之和, 即 $p = p_A^* + p_B^*$ 。若某一温度下 p 等于外压, 则两液体同时沸腾, 这一温度被称为共沸点。可见, 在同样外压下, 两液体的共沸点低于两纯液体各自的沸点。例如, 在 101.325 kPa 外压下, 水的沸点为 100 °C, 氯苯的沸点为 130 °C, 水和氯苯的共沸点则为 91 °C。

完全不互溶系统的温度-组成图如图 6.6.5 所示。四个区域的相平衡关系已于图中注明。根据恒定压力下, 液体 A、液体 B 及气相成三相平衡时 $F = 2 - 3 + 1 = 0$, 可知共沸点为定值。不论系统总组成如何, 只要这三相共存, 平衡时的温度及三相的组成即不变。由分压定律可知气相组成为 $y_B = \frac{p_B^*}{p} = \frac{p_B^*}{p_A^* + p_B^*}$ 。 $L_1 L_2$

线为三相线, L_1 点、 L_2 点为平衡时两液相点, G 点为气相点。

在共沸点, 两液相受热转变为气相时,



液体 A 和液体 B 的物质的量是按线段 GL_2 和线段 $L_1 G$ 之比转变的。如果系统中两液体的量正好是这一比例(相当于图 6.6.5 中 G 点所对应的组成), 系统受热离开三相线时是两液相同时消失而进入气相区。如果系统中两液体的量大于这一比例(系统组成相当于图中 G 点所对应组成的左侧), 在系统受热离开三相线时, 由于液体 A 的量较多、液体 B 的量较少, 故是液体 B 先行消失而成液体 A 与气相两相平衡, 因 $F = 2 - 2 + 1 = 1$, 故两相平衡温度可以改变, 气相组成是温度的函数。在 $g + A(l)$ 两相区内, 气相中 A 的蒸气是饱和的, B 的蒸气是不饱和的。

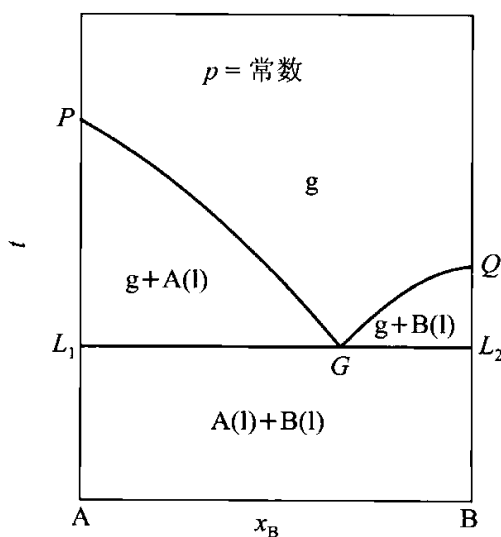


图 6.6.5 完全不互溶系统的温度-组成图

如果把图 6.6.2 和图 6.6.5 对比来看,对两者的理解均是有帮助的。当部分互溶液体的相互溶解度减小时,图 6.6.2 中的 L_1M 线向左靠、 L_2N 线向右靠,同时 PL_1 线、 QL_2 线也分别向左、右靠。当两液体完全不互溶时,图 6.6.2 即成为图 6.6.5。

利用共沸点低于每一种纯液体沸点这个原理,可以把不溶于水的高沸点的液体和水一起蒸馏,使两液体在略低于水的沸点下共沸,以保证高沸点液体不致因温度过高而分解,达到提纯的目的。馏出物经冷却成为该液体和水,由于两者不互溶,所以很容易分开。这种方法称为水蒸气蒸馏。

§ 6.7 二组分固态不互溶系统液-固平衡相图

如前所述,压力对仅由液相和固相构成的凝聚系统的相平衡关系影响很小,通常不予考虑,因此,在常压下测定的凝聚系统的温度-组成图均不注明压力。讨论这类相图时使用的相律形式为 $F = C - P + 1$ 。

和二组分气-液相图相比,二组分凝聚系统相图,除了几种最简单的类型以外,一般均较复杂,有的甚至非常复杂。这是因为两组分不仅液态时可能部分互溶、固态时可能有晶型转变,而且它们之间还可以生成一种或多种化合物。

本书中只介绍几种最典型的二组分凝聚系统相图。即液态完全互溶、固态完全不互溶或完全互溶或部分互溶系统相图,以及生成化合物系统相图。习题中给出一些稍复杂的相图。在掌握了这些相图的基础上,原则上即可看懂一般的相图。至于更复杂的相图可参考有关相图的专著。

本节只介绍液态完全互溶、固态完全不互溶系统的相图,以及绘制凝聚系统相图的方法——热分析法和溶解度法。

1. 相图的分析

液态完全互溶而固态完全不互溶的二组分液-固平衡相图是二组分凝聚系统相图最简单的。这类相图如图 6.7.1 所示。

图中 P 点为组分 A 的凝固点, Q 点为组分 B 的凝固点。 PL 线表示析出固体 A 的温度(凝固点)与液相组成的关系,由于 B 的加入使 A 的凝固点降低,且凝固点是液相组成的函数,故称

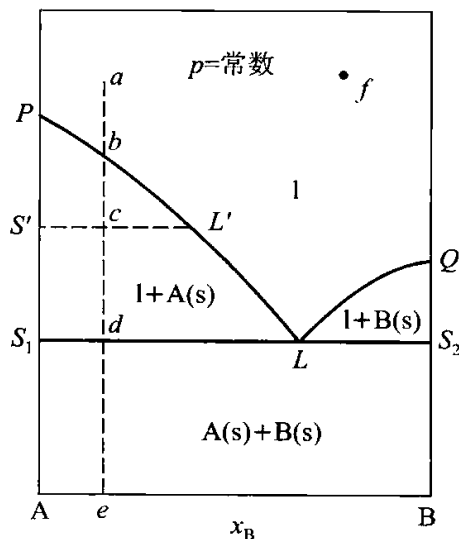
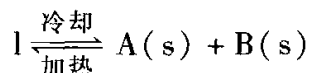


图 6.7.1 固态不互溶系统相图

PL 线为 A 的凝固点降低曲线。 PL 线表示的是固体 A 与液相两相平衡时系统的温度与液相组成的关系。所以也可以将 PL 线理解为固体 A 的溶解度曲线。同理, QL 线为 B 的凝固点降低曲线, 或固体 B 的溶解度曲线。 PL 线和 QL 线以上的区域是单一液相区, $F = 2$ 。

L 点是 PL 线和 QL 线的交点, 故状态为 L 的液相对固体 A 和固体 B 均达到饱和, 因此该液相在冷却时即按一定比例同时析出状态为 S_1 的固体 A 和状态为 S_2 的固体 B:



这时三相共存, S_1S_2 线称为三相线。根据相律 $F = 2 - 3 + 1 = 0$, 是个无变量系统, 温度和三个相的组成都保持不变, 只有冷却到液相 L 完全凝固后, 温度才下降。液相 L 完全凝结后形成的固体 A 和固体 B 的两种固相的机械混合物(其总组成即液相 L 的组成)在加热到该温度时可以熔化。因此, 该温度是液相能够存在的最低温度, 亦是固相 A 和固相 B 能够同时熔化的最低温度。此温度称为低共熔点, 该两相固体混合物称为低共熔混合物。

PL 线和 S_1L 线之间的区域是固体 A 和液相的两相区, QL 线和 LS_2 线之间的区域是固体 B 和液相的两相区, S_1S_2 线以下的区域是固体 A 和固体 B 的两相区。根据相律, 在这三个两相区内 $F = 2 - 2 + 1 = 1$, 可选温度作为独立变量。

看一下在系统的总组成不变的情况下, 系统点为 a 的液相不断冷却时的相变化。冷却过程系统点沿垂直线 ae 移动。在 ab 段是液相降温过程。到达 b 点, 纯固体 A 开始由液相中析出。在 bd 段, 是温度不断降低、固体 A 不断析出的过程, 由于固体 A 的析出, 与之成平衡的液相中 A 的含量逐渐减少, 液相中 B 的相对量不断增高, 因而液相点相应地沿 bL 改变, 固体 A 的量逐渐增多, 液相量逐渐减少, 两相的量可以用杠杆规则计算。例如系统点为 c 时, 固相点为 S' , 液相点为 L' , 固相 S' 的量与液相 L' 的量之比为线段 cL' 与线段 $S'c$ 之比。刚刚冷却到低共熔点时, 系统点为 d , 此时液相点刚好到达 L 点。继续冷却, 液相 L 不断凝固成低共熔混合物, 即固体 A 和固体 B 同时析出, 系统内三相共存, 温度不降低, 系统点仍为 d 点。冷却到液相 L 刚好消失时, 系统点仍为 d 点, 两个固相点分别为 S_1 及 S_2 。再继续冷却, 系统点离开 d 点, de 段是固体 A 和固体 B 的降温过程。此固体混合物是由原先(即在 bd 段)析出的固体 A 与低共熔混合物所构成, 低共熔混合物中的固体 A 与原析出的固体 A 是一个相, 低共熔混合物中的固体 B 是另一个相。

应当指出, 固态低共熔混合物虽为 A 和 B 两种固体构成, 但因它是由液态低共熔混合物 L 同时析出的两种小晶体, 与以前析出的固体 A 相比, 十分细小, 以至于在普通显微镜下, 其晶相显得十分均匀, 因而固态低共熔混合物加热到低

共熔点时,其中的 A 和 B 两种小晶体才能够同时熔化。按杠杆规则,如图 6.7.1 所示,系统点冷却至 d 点,液相消失后,所有固态混合物中,低共熔混合物与此前析出的固体 A 的量之比等于线段 S_1d 比 dL 。这一比值也就是在 d 点时未凝固的液态低共熔混合物 L 与固体 A 的量之比。

系统点为 f 的液相,在总组成不变的情况下冷却时的相变,和上述情况类似,读者自行分析。

系统的低共熔性质常常被利用。如在冶金工业中,一些常见的氧化物熔点远高于炼钢温度(如纯 CaO 熔点为 2570°C),但当加入助熔剂 CaF_2 (萤石)后,由于两者能形成低共熔混合物,而低共熔温度(低于 1400°C)远低于各自纯组分的熔点,因而可使高熔点氧化物在炼钢温度下熔化,且能改善炉渣流动性能。另外,用作焊接、保险丝等的易熔合金等,也都是利用了合金的低共熔性质。

固态完全不互溶的系统有:铋和镉,锗和锑,水和氯化铵,水和硫酸铵等。

凝聚系统相图是由实验数据绘制的,根据实验方法的不同可分为热分析法和溶解度法等。

2. 热分析法

热分析法是绘制相图常用的基本方法。其原理是根据系统在冷却过程中,温度随时间的变化情况来判断系统中是否发生了相变。通常的做法是先将样品加热成液态,然后令其缓慢而均匀地冷却,记录冷却过程中系统在不同时刻的温度数据,再以温度为纵坐标,时间为横坐标,绘制成温度-时间曲线,即冷却曲线(或称为步冷曲线)。由若干条组成不同的系统的冷却曲线就可以绘制出相图。

以 $\text{Bi}-\text{Cd}$ 系统为例,根据实验数据绘出的冷却曲线如图 6.7.2(a)所示。

图 6.7.2(a)中的 a 线是纯 Bi [$w(\text{Cd}) = 0$] 的冷却曲线。 aa_1 段相当于液体 Bi 的冷却,温度均匀下降。冷却到 Bi 的凝固点(熔点) 273°C 时,有固体 Bi 开始从液相中析出,这时相当于 a_1 点。因冷却速度缓慢,故可认为系统中液-固两相平衡。根据相律 $F = 1 - 2 + 1 = 0$,故在液体凝固的过程中,温度保持不变,因而冷却曲线在 273°C 时出现水平段 $a_1a'_1$ 。从热平衡角度看,这是因为冷却散热等于液体凝固时所放出的热,故系统的温度保持不变。到达 a'_1 点,液体 Bi 消失,系统成为单一固相,此后随着冷却,温度不断下降。

e 线是纯 Cd [$w(\text{Cd}) = 1$] 的冷却曲线,其形状与 a 线相似,水平段 $e_1e'_1$ 所对应的温度 323°C 是 Cd 的凝固点(熔点)。

b 线是 $w(\text{Cd}) = 0.2$ 的 $\text{Bi}-\text{Cd}$ 混合物的冷却曲线。液相混合物冷却时温度均匀下降,相当于 bb_1 段。到达 b_1 点时,固体纯 Bi 开始从液相中析出。根据相律,两相共存时, $F = 2 - 2 + 1 = 1$,说明随着固体 Bi 的析出,温度仍不断下降,同时与固体 Bi 成平衡的液相的组成也随温度而变。但由于固体 Bi 的析出,放

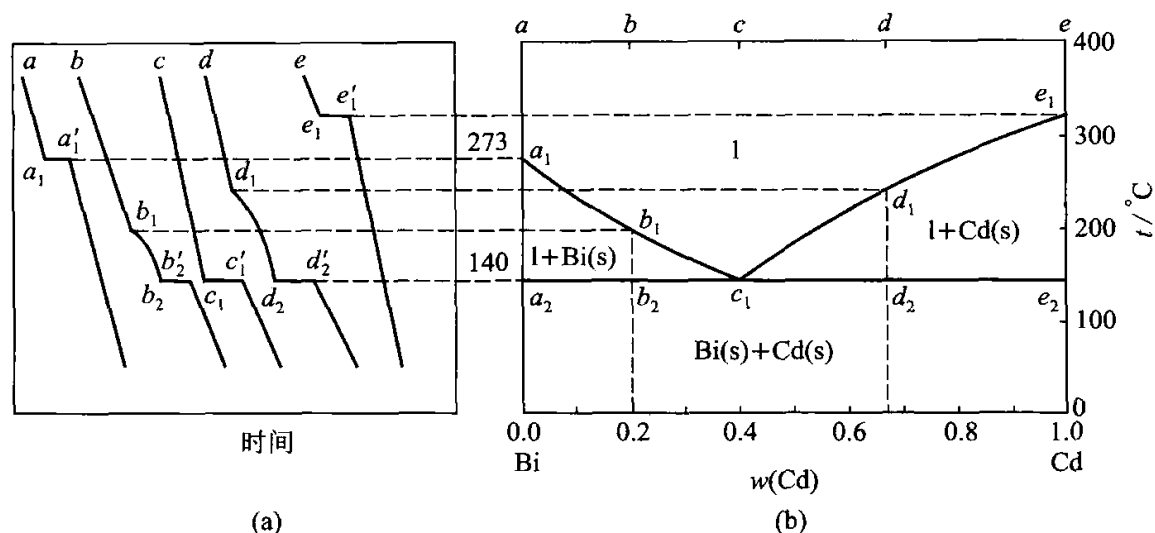


图 6.7.2 (a) Bi - Cd 系统的冷却曲线

(b) Bi - Cd 系统的相图

出了凝固热,使降温速率变慢,因而冷却曲线的斜率变小,于是在 b_1 点出现转折。继续冷却,固体 Bi 不断析出,与之平衡的液相中 Cd 的含量不断增加,温度不断下降。到达 b_2 点时,液相不仅对固体 Bi,而且对固体 Cd 也达到饱和,故在冷却时固相 Cd 也同时析出,使系统成三相平衡。根据相律, $F = 2 - 3 + 1 = 0$,说明此后在冷却时,只要有液相存在,温度不再改变,出现水平线段 $b_1b'_2$,同时液相组成也不变。只有当液相全部凝固而消失后, $F = 2 - 2 + 1 = 1$,温度才又继续下降,这相当于 b'_2 点, b'_2 点以后是固体 Bi 和固体 Cd 的降温过程。 $b_2b'_2$ 段析出的固体 Bi 和固体 Cd 的混合物是低共熔混合物,此时的温度即是低共熔温度。

d 线是 $w(\text{Cd}) = 0.68$ 的 Bi - Cd 混合物的冷却曲线。与 b 线类似, d 线上有一个转折点 d_1 和一个水平线段 $d_2d'_2$, d_1 点开始析出固体 Cd, d_2 点开始析出低共熔混合物, d'_2 点液相消失。 $d_2d'_2$ 段所对应的温度是低共熔温度。

c 线是 $w(\text{Cd}) = 0.4$ 的 Bi - Cd 混合物的冷却曲线, cc_1 段相当于液相混合物的冷却。由于这一混合物的组成正好是低共熔混合物的组成,所以液相开始凝固时即同时析出固体 Cd 和固体 Bi。这时相当于曲线上的 c_1 点。只要液相没有完全凝固,在三相共存时 $F = 0$,温度不降低,而出现 $c_1c'_1$ 水平线段。到 c'_1 点液相消失,以后系统的温度又可以改变,这就是固体 Bi 和固体 Cd 的低共熔混合物的降温。这条冷却曲线的形状和纯物质的相似,没有转折点,只有水平段。

将上述五条冷却曲线中转折点、水平段的温度及相应的系统组成描绘在温度-组成图上,得出图 6.7.2(b) 中的 $a_1, b_1, b_2, c_1, d_1, d_2$ 及 e_1 点。连接 a_1, b_1, c_1 三点所构成的 a_1c_1 线是 Bi 的凝固点降低曲线;连接 e_1, d_1, c_1 三点所构成的 e_1c_1 线是 Cd 的凝固点降低曲线;通过 b_2, c_1, d_2 三点的 a_2e_2 水平线是三相平衡线。

图中注明各相区的稳定相,于是绘得 Bi - Cd 系统的相图。

3. 溶解度法

在温度不很高时常采用溶解度法绘制相图。水 - 盐类系统的相图常采用这种方法。以不生成水合物的 $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统为例加以说明。

若冷却一个 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量分数小于 39.75% 的水溶液,则将在低于 0°C 的某温度下开始有冰析出。溶液中盐的浓度较大时,开始析出冰的温度就较低。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量分数大于 39.75% 的水溶液,在冷却到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 达到饱和的温度时,将有固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 析出,这是因为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在水中的溶解度随温度的降低而减小。溶液中盐的浓度越大,开始析出固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的温度也越高。溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量分数若等于 39.75%,在冷却到 -18.50°C 时,冰和固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 同时析出。 -18.50°C 是 $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统中液相能够存在的最低温度。

理论上,测出不同温度下与固相成平衡的溶液的组成,即可绘出相图。 $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统的有关数据见表 6.7.1。

表 6.7.1 不同温度下 $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统的液 - 固平衡数据

$t/^\circ\text{C}$	平衡时液相组成 $w[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/\%$	平衡时的固相
-1.99	6.52	冰
-5.28	17.10	冰
-10.15	28.97	冰
-13.99	34.47	冰
-18.50	39.75	冰 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
0	41.22	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
10	42.11	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
20	43.00	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
30	43.87	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
40	44.80	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
50	45.75	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
60	46.64	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
70	47.54	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
80	48.47	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
90	49.44	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
100	50.42	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
108.5	51.53	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

根据此表的数据绘出 $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统的相图如图 6.7.3 所示。图

中 P 点是水的凝固点, PL 线是水的凝固点降低曲线。 LQ 线是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的溶解度曲线, Q 点是在压力 101.325 kPa 下 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 饱和溶液可能存在的最高温度, 如温度再高, 液相就要消失而成为水蒸气和固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 但如增大外压, LQ 线还可向上延长。状态为 L 点的溶液在冷却时析出的低共熔混合物冰和固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 又称为低熔冰盐合晶。 L 点所对应的温度即低共熔点, 通过 L 点的 S_1S_2 水平线是三相线。各个相区的稳定相已于图中注明。

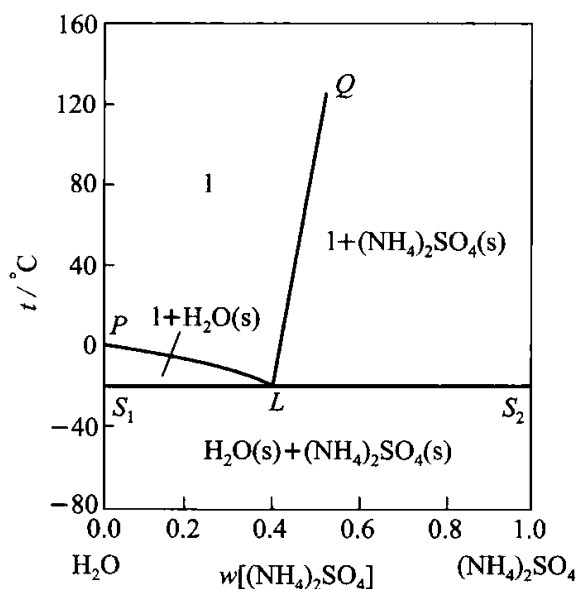


图 6.7.3 $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统相图

水 - 盐系统相图可应用于结晶法分离盐类。例如, 欲自 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量分数为 30% 的水溶液中获得纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体, 由图可知, 单凭冷却是不可能的, 因为冷却过程中将首先析出冰, 冷却到 -18.50°C 时, 固体盐与冰同时析出。故应先将溶液蒸发浓缩, 使溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量分数大于 39.75% (图中 L 点所对应的组成) 再将浓缩后的溶液冷却, 并控制温度使略高于 -18.50°C , 则可获得纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶体。

§ 6.8 生成化合物的二组分凝聚系统相图

若两种物质之间能发生化学反应而生成化合物(第三种物质), 根据组分数的概念 $C = S - R - R' = 3 - 1 = 2$, 仍为二组分系统。当系统中这两种物质的数量之比正好使之全部形成化合物, 则除了有一化学反应外, 还有一浓度限制条件, 于是 $C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$, 而成为单组分系统。

下面根据所生成化合物的稳定性,分两类情况加以讨论。

1. 生成稳定化合物系统

将熔化后液相组成与固相组成相同的固体化合物称为稳定化合物。稳定化合物具有相合熔点。生成稳定化合物系统中最简单的是两物质之间只能生成一种化合物,且这种化合物与两物质在固态时完全不互溶。

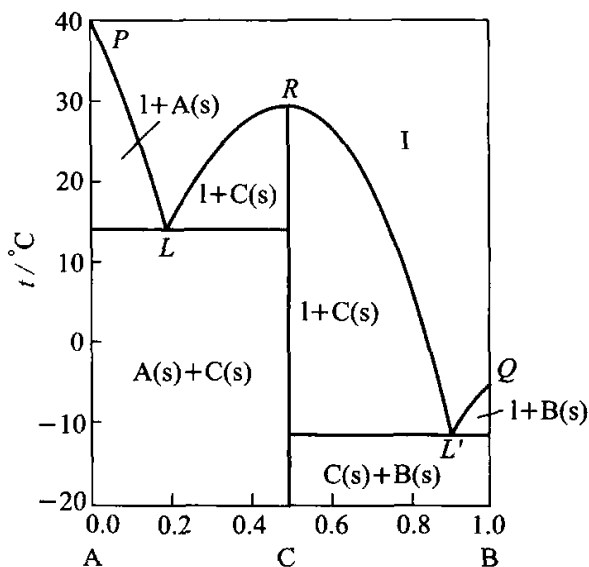


图 6.8.1 苯酚(A) - 苯胺(B)系统相图

以苯酚(A) - 苯胺(B)系统为例。苯酚的熔点为 40°C , 苯胺的熔点为 -6°C , 两者生成分子比为 1:1 的化合物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (C), 其熔点为 31°C 。此系统的液 - 固平衡相图如图 6.8.1 所示。

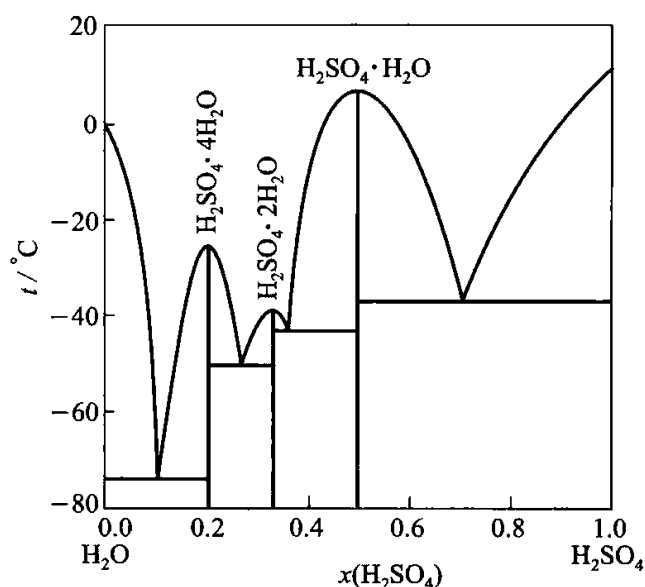
此相图可以看成是由两个相图组合而成, 一个是 A - C 系统相图, 另一个是 C - B 系统相图。两个相图均是具有低共熔点的固态不互溶系统相图。

Mg - Si 系统也属于这种类型。Mg 与 Si 可形成组成为 Mg_2Si 的稳定化合物。且与 Mg 和 Si 在固态时完全不互溶。

有时两个物质还有可能生成两种或两种以上的稳定化合物。如水和硫酸生成三个化合物, 见图 6.8.2。此图可看成由四个简单低共熔混合物相图组合而成。

2. 生成不稳定化合物系统

有时两个组分 A 与 B 所生成的化合物只能在固态中存在, 而不能在液态中存在。将这种化合物加热到某一温度熔化时, 它分解成一液体及另一种固体物质, 这种化合物称为不稳定化合物。显然, 生成的液体的组成不同于原不稳定化

图 6.8.2 $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 系统相图

化合物的组成。不稳定化合物具有不相合熔点。

生成不稳定化合物系统中最简单的系统是两种物质 A 和 B 只生成一种不稳定化合物 C, 且 C 与 A, C 与 B 均在固态时完全不互溶, 其相图如图 6.8.3 所示。

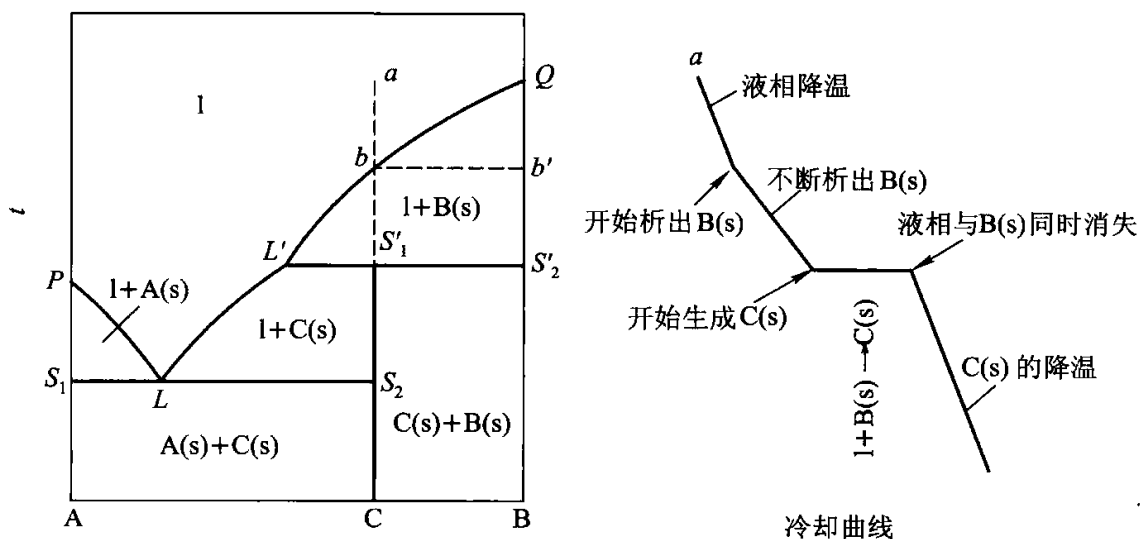
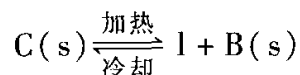


图 6.8.3 生成不稳定化合物系统相图及冷却曲线

将固体化合物 C 加热, 系统点由 C 垂直向上移动, 达到相应于 S'_1 点对应的温度时, 化合物分解成固体 B 和溶液, 即



固相点为 S'_2 , 液相点为 L' 。化合物 C 分解生成的固相 B 的量与液相量之比符合杠杆规则, 即等于 $L'S'_1$ 线段长度与 $S'_1S'_2$ 线段长度之比。分解所对应的温度称为不相合熔点或转熔温度。在此温度下, 三相平衡, 自由度为零, 系统的温度和各个相的组成都不改变。加热到固体化合物全部分解后, 温度才开始上升。再继续加热, 不断有固体 B 熔化进入溶液, 使溶液中 B 的含量增加, 液相点沿 $L'b$ 线移动, 固相点相应地沿 S'_2b' 线移动。系统点到达 b 点时, 固相 B 全部熔化而消失, b 点也即是液相点, 此液相的组成与原来化合物 C 的组成相同。以后是液相的升温过程。

图中系统点为 a 的样品的冷却曲线见图 6.8.3。此样品在冷却过程中的相变与前面分析的化合物 C 在加热过程中的相变正好相反。

这一类系统的实例有: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (生成不稳定化合物 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), $\text{AgNO}_3 - \text{AgCl}$ (生成不稳定化合物 $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgCl}$), $\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$ (生成不稳定化合物 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$) 等。

水-盐系统中的 $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 也属于这一类。不稳定化合物二水合氯化钠 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (C)$ 在熔化时分解, 系统相图如图 6.8.4 所示。相图是在加压下绘制的, 由于 NaCl 的熔点很高, 盐的溶解度曲线不可能与右侧纵坐标轴相交。

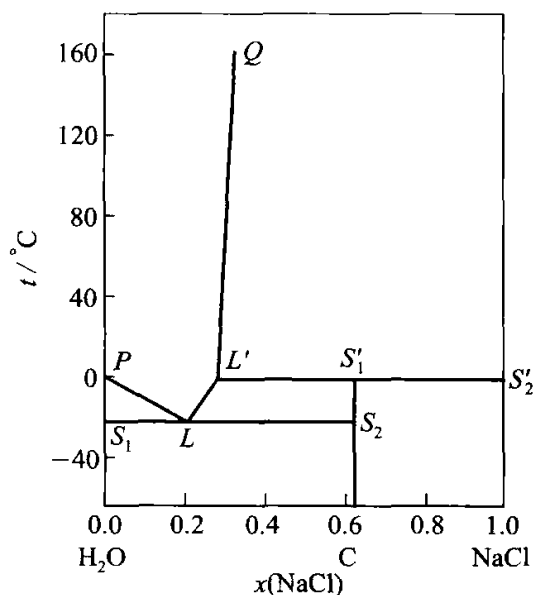


图 6.8.4 $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ 系统相图

有些盐与水可以生成几种不同的水合晶体, 这些水-盐系统相图中就有几种不稳定化合物。

§ 6.9 二组分固态互溶系统液-固平衡相图

两种物质形成的液态混合物冷却凝固后,若两物质形成以分子、原子或离子大小相互均匀混合的一种固相,则称此固相为**固态混合物(固溶体)**或**固态溶液**。

当两种物质具有同种晶型,分子、原子或离子大小相近,一种物质晶体中的这些粒子可以被另一种物质的相应粒子以任何比例取代时,即能形成固态完全互溶系统。

若两种物质 A 和 B 在液态时完全互溶,固态时 A 在 B 中溶解形成一种固态溶液,在一定温度下有一定的溶解度;B 在 A 中溶解形成另一种固态溶液,在同一温度下另有一定的溶解度。两固态饱和溶液即共轭溶液平衡共存时为两种固相,这样的系统属于固态部分互溶系统。固态溶液中溶质的粒子若是填入溶剂晶体结构的空隙中形成填隙型固态溶液;若是代替了溶剂晶体的相应粒子,则形成取代型固态溶液。

1. 固态完全互溶系统

以 Sb - Bi 系统为例。Sb 和 Bi 两个组分在液态和固态都能完全互溶。此系统的液-固平衡相图如图 6.9.1 所示。此图与二组分液态混合物在恒压下的气-液平衡相图(图 6.3.4)具有相似的形状。

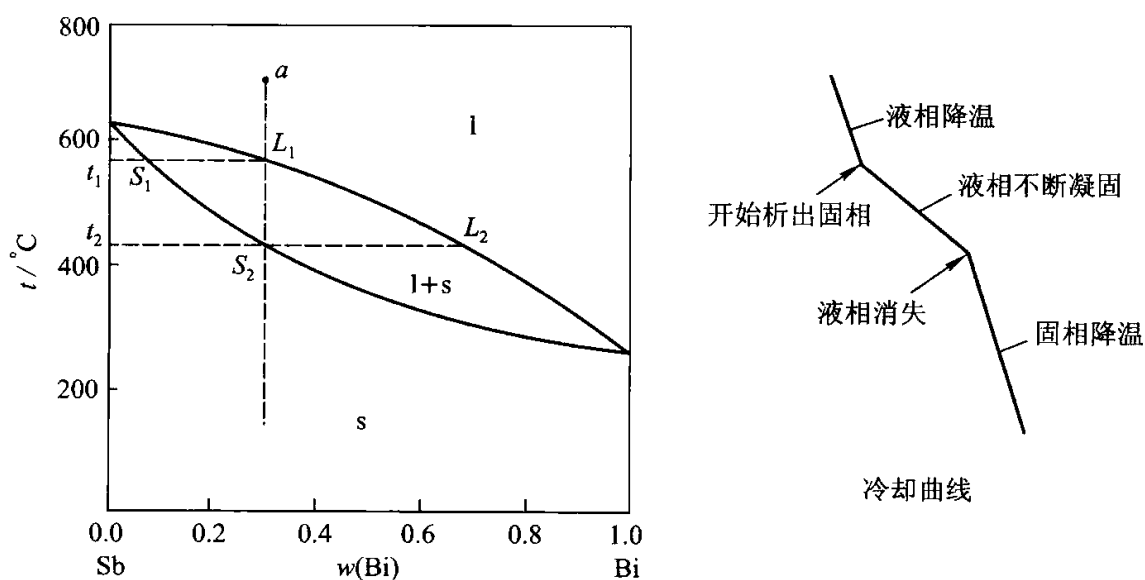


图 6.9.1 Sb - Bi 系统相图及冷却曲线

图 6.9.1 中上面的一条线表示液态混合物的凝固点与其组成的关系曲线,称为**液相线或凝固点曲线**;下面的一条线表示固态混合物的熔点与其组成的关系曲线,称为**固相线或熔点曲线**。液相线以上的区域为液相区,固相线以下的区域为固相区,液相线和固相线之间的区域为液相与固相两相平衡共存区。

将状态点为 a 的液态混合物冷却降温到温度 t_1 时,系统点到达液相线上的 L_1 点,便有固相析出,此固相不是纯物质,而是固态混合物(固溶体),其相点为 S_1 。继续冷却,温度从 t_1 降到 t_2 的过程中,不断有固相析出,液相点沿液相线自 L_1 点变至 L_2 点,固相点相应地沿固相线由 S_1 点变至 S_2 点。在 t_2 温度下系统点与固相点重合为 S_2 ,液相消失,系统完全凝固,最后消失的一滴液相组成为 L_2 。此样品的冷却曲线绘于图 6.9.1 的右侧。

上述过程要求冷却速度很慢,以保证在凝固过程中整个固相在任何时候都能和液相尽量达到平衡。如果冷却过快,则仅固相表面和液相平衡,固相内部来不及变化,在液相点由 L_1 变到 L_2 的过程中,将析出一连串不同组成的固相层,而出现固相变化滞后的现象,可以在 t_2 以下的某温度范围内仍存在液相不完全凝固的现象。

属于这种类型的系统还有 $\text{Ag} - \text{Au}$, $\text{Cu} - \text{Pd}$ 等。

这类相图的特点是固态混合物的熔点介于两纯组分的熔点之间。

此外,二组分固态完全互溶系统液-固相图还有具有最低熔点和具有最高熔点两种类型,见图 6.9.2 和图 6.9.3。这两类相图分别与具有最低恒沸点和具有最高恒沸点的二组分系统气-液平衡的温度-组成图有着类似的形状。

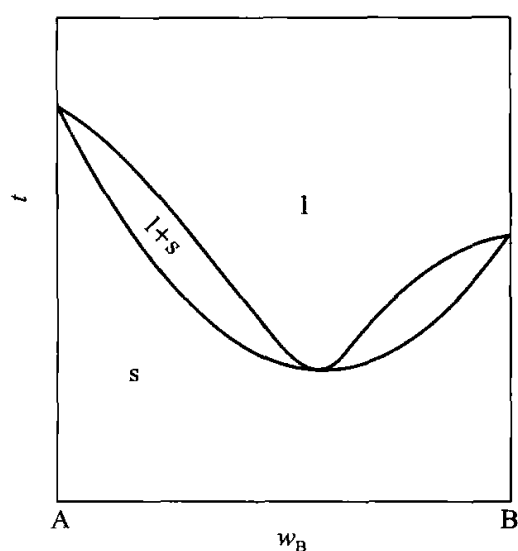


图 6.9.2 具有最低熔点的二组分固态完全互溶系统的液-固相图

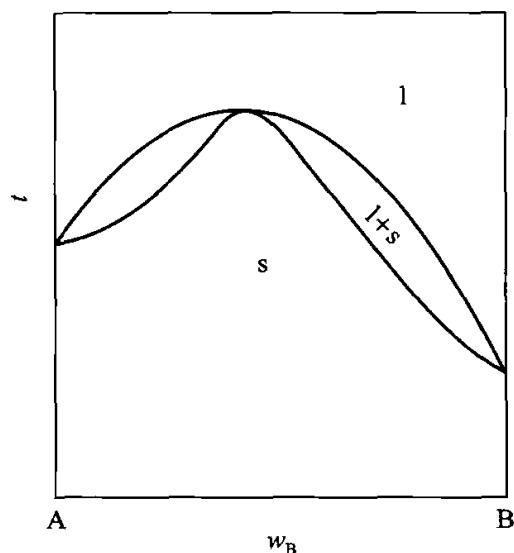


图 6.9.3 具有最高熔点的二组分固态完全互溶系统的液-固相图

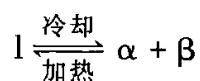
具有最低熔点的系统稍多,如 Cs - K, K - Rb 等。具有最高熔点的系统较少。

2. 固态部分互溶系统

二组分液态完全互溶、固态部分互溶系统的相图可分为两类。

(1) 系统有一低共熔点 这类相图如图 6.9.4 所示。它与二组分液态部分互溶系统的气-液平衡的相图(图 6.6.2)相似。六个相区的平衡相已于图中注明,其中 α 代表 B 溶于 A 中的固态溶液, β 代表 A 溶于 B 中的固态溶液。 S_1S_2 为三相线,液、固(α)、固(β)三相共存,三个相点分别为 L, S_1 和 S_2 。其所对应的温度为低共熔点。

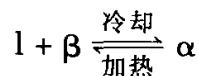
系统总组成介于 S_1 和 S_2 点所对应的组成之间,样品冷却时通过三相线。状态点为 a 的样品冷却到 b 点时,开始析出固态溶液 α , bc 段不断析出 α 相。刚刚冷却到低共熔点时,固相点为 S_1 ,液相点为 L ,再冷却,温度不变,液相 L 即按比例同时析出 α 相及 β 相而呈三相平衡:



两个固相点分别为 S_1 及 S_2 ,系统点为 c 。待液相全部凝固成 α 及 β 后,系统点离开 c 点。 cd 段是两共轭固态溶液的降温过程,由于固体 A 和 B 的相互溶解度与温度有关,在降温过程中两固态溶液的浓度及两相的量均要发生相应的变化。状态点为 e 的样品冷却到低共熔点时,系统由一个液相变成液、固 α 、固 β 三相共存,液相消失后,也是两共轭固态溶液的降温。这两个样品的冷却曲线见图 6.9.4^①。

属于这类系统的实例有:Sn - Pb, Ag - Cu, Cd - Zn 等。

(2) 系统有一转变温度 这类相图如图 6.9.5 所示。以系统点 a 的冷却过程为例。 ab 段为液态混合物的降温过程。到达 b 点开始析出固态溶液 β 。 bc 段不断析出 β 相,温度不断降低,液相组成及 β 相组成随温度降低相应地改变。到 c 点,液相点为 L , β 相点为 S_2 。再冷却,即发生相变:



状态点为 L 的液相与状态点为 S_2 的 β 相的量按 S_1S_2 与 LS_1 线段长度的比例转变为状态点为 S_1 的固态溶液 α 。这时系统呈三相平衡, $F = 0$, 温度不再改变,此

^① 前曾说明,如图 6.9.4 中 S_1 点、 S_2 点,均只代表一个相,故当样品冷却,系统点通过 S_1 点或通过 S_2 点时,因不出现三相平衡,这时冷却曲线不会出现水平线段。这点请读者注意。

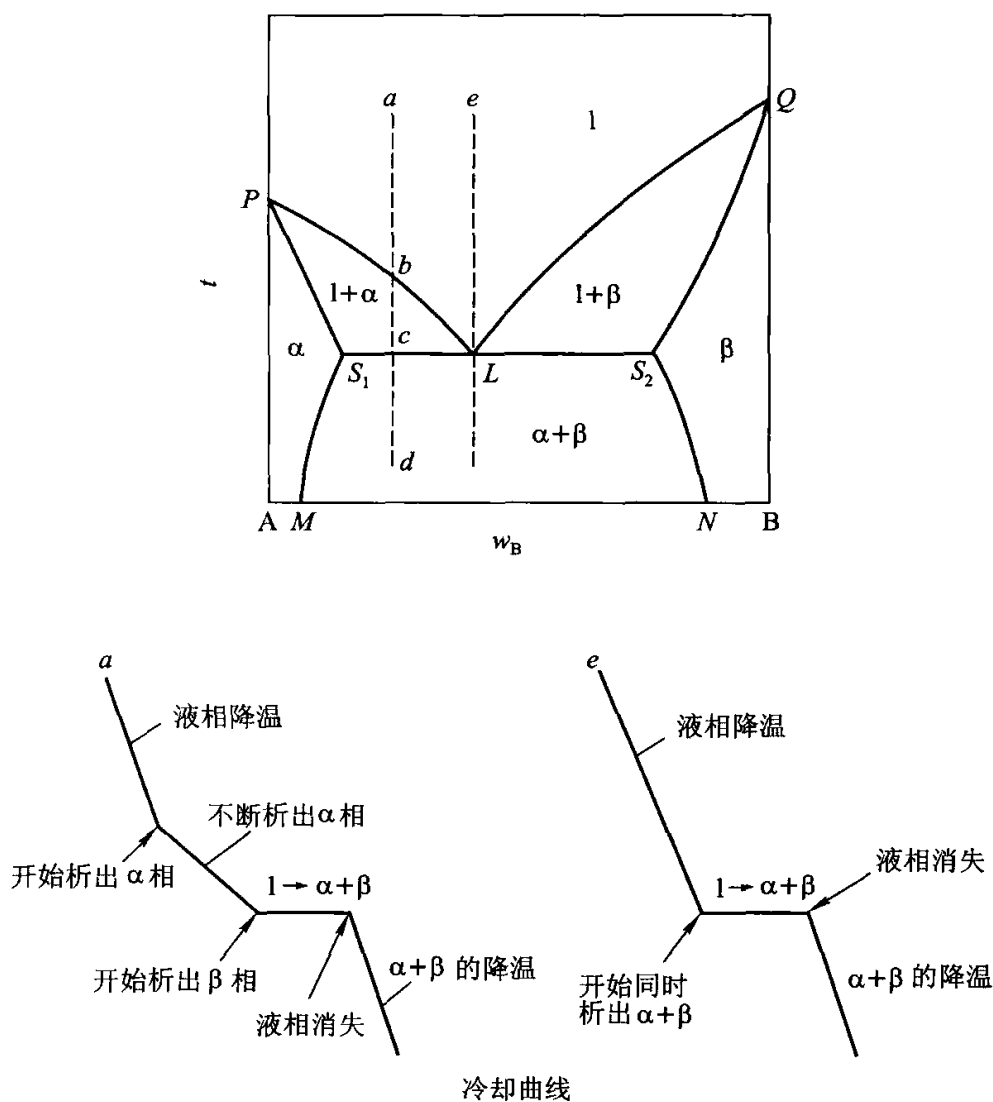


图 6.9.4 具有低共熔点的二组分固态部分互溶系统相图及冷却曲线

温度称为**转变温度**。液相消失后,剩余的 β 相与转变成的 α 相成两相平衡。 cd 段为两共轭固态溶液的降温过程,两相的组成随温度变化。冷却曲线见图 6.9.5。

若样品的组成介于 L 与 S_1 点所对应的组成之间,在转变温度时也成三相平衡,但温度低于转变温度时,将是状态点为 S_2 的 β 相消失,而系统进入液相与 α 相两相区。

这类相图中, $w_B < w_B(S_1)$ 的 α 相的熔点低于转变温度, $w_B > w_B(S_2)$ 的 β 相的熔点高于转变温度。

属于这类系统的实例有:Pt - W, AgCl - LiCl 等。

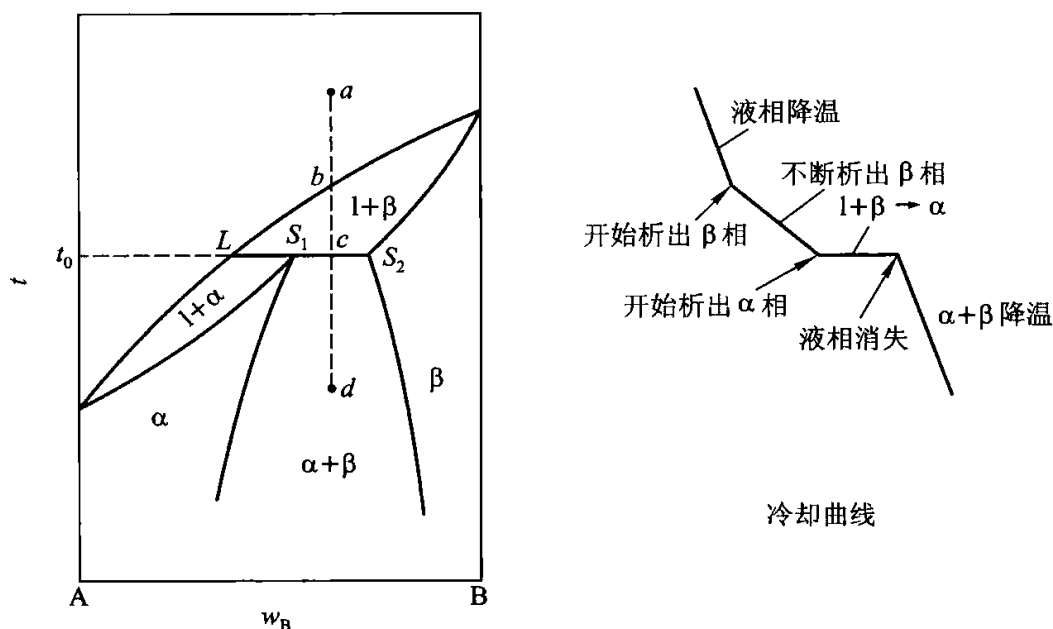


图 6.9.5 具有转变温度的二组分固态部分互溶系统相图及冷却曲线

§ 6.10 三组分系统液-液平衡相图

一般来说三组分系统相图比二组分系统相图要复杂得多。按聚集状态不同,可分为气-液平衡、液-液平衡和液-固平衡等。本书中只介绍三组分系统液-液平衡相图最简单的一类,即只有一对液体部分互溶、其余两对液体完全互溶的相图。

1. 三组分系统的图解表示法

根据相律,三组分系统单相存在时 $F = C - P + 2 = 4$ 。这四个变量是温度、压力及该相中两个组分的相对含量。若维持压力不变,或对凝聚系统不考虑压力的影响,则变量只有三个,即温度和两个组分的相对含量。这需要用三维空间的相图来表示。若再固定温度,就只剩下两个组分的相对含量为变量,于是可以方便地用平面图形表示。

组成变量可以用质量分数 w 或摩尔分数 x 表示。以质量分数为例。如果在 A, B, C 三个组分中选 w_A, w_B 为独立变量,因 $w_C = 1 - w_A - w_B$,以 w_A 为横坐标, w_B 为纵坐标,则等腰直角三角形中的一个点即表示一个三组分系统,如图 6.10.1 所示。图中与纵坐标平行的直线均为等 w_A 线,与横坐标平行的直线均为等 w_B 线,与斜边平行的直线均为等 w_C 线。三角形的三个顶点分别代表三个

纯组分,三角形的三个边上一个点分别代表一个二组分系统。

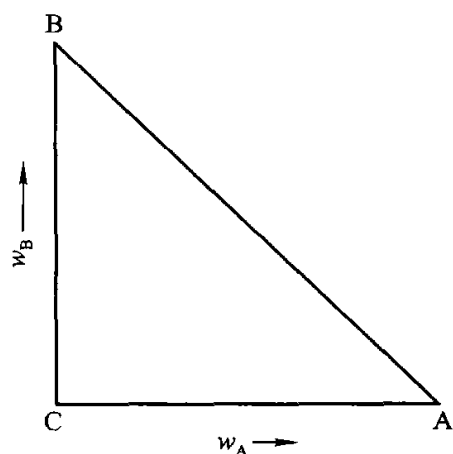


图 6.10.1 表示三组分系统的
直角三角形图

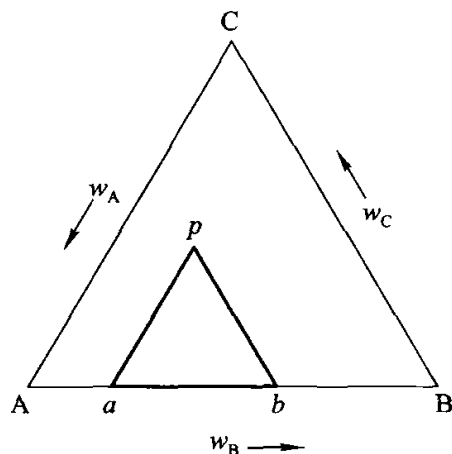


图 6.10.2 表示三组分系统的
等边三角形图

但是人们更常用到的是等边三角形坐标,如图 6.10.2 所示。等边三角形坐标实际上是 60° 角的斜坐标。其中一个状态点 p 的组成可用下述方法读出:过 p 点向三角形的底边 AB 作平行于其他两边的直线与底边分别交于 a, b 两点,此两点将底边分为三个线段,左边线段 Aa 的长度代表系统中右下角组分 B 的相对含量,中间线段 ab 的长度代表系统中顶角组分 C 的相对含量,右边线段 bB 的长度代表系统中左下角组分 A 的相对含量。

反之,若已知系统的组成,要在三角形内确定系统的坐标点时,可在 AB 边上取 Aa 线段长度等于组分 B 的相对含量, ab 线段长度等于组分 C 的相对含量, bB 线段长度等于组分 A 的相对含量,通过 a 点作平行于 AC 的直线,通过 b 点作平行于 BC 的直线,这两条直线的交点即为该系统的组成坐标点。

根据几何原理可以证明,三角形内某一顶点(如 C)与对边上任一点的连接线上所代表的一切系统中其他两组分(相应地为 A 和 B)的相对含量之比均维持不变。因此,如向一系统中连续地加入某一组分时,系统点将沿着原系统点与代表该组分的顶点的连接线向着顶点方向移动。

若系统内部呈两相平衡,则按杠杆规则,系统点与两个相点,三个点必在同一直线上,且系统点在两个相点之间,两个相的量反比于两个相点到系统点的

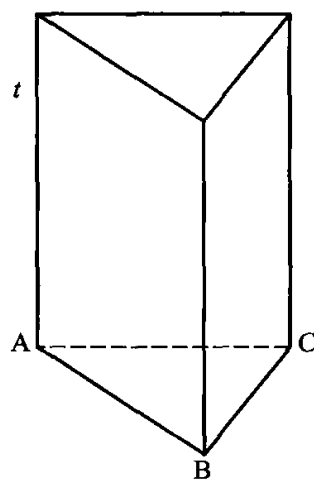


图 6.10.3 表示三组分系统温度 -
组成关系的三角棱柱图

长度。

如果要表示温度的变化,可以在等边三角形的顶点作三角形平面的垂直轴,即成等边三角棱柱,垂直轴即表示温度的轴线。见图 6.10.3。

2. 三组分系统一对液体部分互溶的恒温液-液相图

现在讨论三个液体组分中只有一对液体是部分互溶的,而其他两对液体则是完全互溶的系统。以氯仿(A)-水(B)-醋酸(C)系统为例,氯仿和醋酸、水和醋酸均可以任意比例互溶,而氯仿和水在一定温度下部分互溶。此三组分系统恒温下的液-液平衡相图如图 6.10.4 所示。

底边 AB 代表氯仿-水二组分系统。 AL_1 范围表示水在氯仿中的不饱和溶液。 L_2B 范围表示氯仿在水中的不饱和溶液, L_1L_2 范围表示液-液两相平衡,两共轭溶液的状态点分别为 L_1 和 L_2 , L_1 为水在氯仿中的饱和溶液(氯仿层), L_2 为氯仿在水中的饱和溶液(水层)。

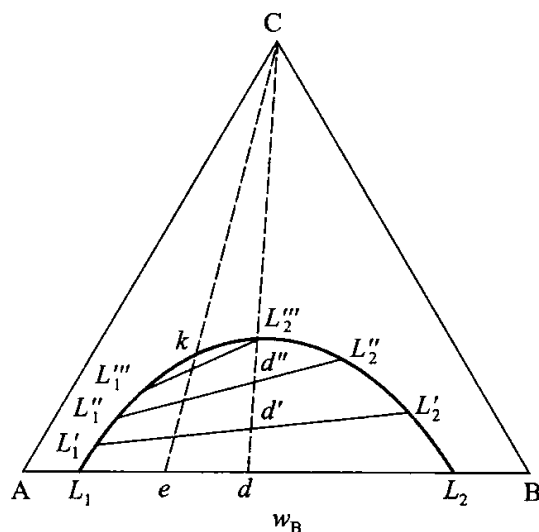


图 6.10.4 氯仿(A)-水(B)-醋酸(C)
系统液-液平衡相图

若取系统点为 d 的样品,恒温下向其中不断地加入醋酸,则系统点将沿 dC 线向 C 点移动。系统点为 d 时,系统内部为两共轭液相 L_1 和 L_2 。系统点变至 d' 时,平衡两液相点分别变至 L_1' 和 L_2' 。根据相律,压力对于凝聚系统相平衡影响不大,不予考虑,温度不变时,三组分系统两相平衡的自由度数 $F = 3 - 2 = 1$ 。说明只有一个液相中的一个组分的相对含量可以独立改变。而这一相中另一组分的相对含量及与之平衡的另一液相中的组成均不能独立改变。为了表示平衡时两个液相的关系,将两个相点 L_1' 和 L_2' 用直线连接起来,连接线称为结线。因为两液相中醋酸的相对含量不同,结线并不与底边 AB 平行。加入醋酸至系统

点为 d'' 时,平衡时两液相点分别为 L_1' 和 L_2'' 。可见系统点由 d 变至接近 L_2'' 时,平衡时两液相点分别沿着 $L_1L_1'L_1''L_1'''$ 线及 $L_2L_2'L_2''L_2'''$ 线移动。由杠杆规则可以看出两液相的相对数量也在发生变化,水层的量与氯仿层的量之比越来越大。至系统点达到 L_2''' 时,氯仿层消失而变成单一的液相,如继续加入醋酸,系统点在单一液相区内沿 $L_2'''C$ 线向 C 点方向移动。

从图 6.10.4 可以看出,随着系统中醋酸含量的增大,结线越来越短。这说明两液相的组成越来越接近。实验表明,最后结线可以缩小至一个点 k ,在 k 点时两液相组成相同而成为一个液相,我们把 k 点称为会溶点或临界点。曲线 L_1kL_2 以内为液-液两相区,曲线以外为单液相区。

在系统点为 e (eC 线正好通过 k 点) 的样品中加入醋酸,系统点将沿 eC 线向 C 点方向移动。在 L_1kL_2 区域内,系统为两个共轭的三组分溶液。继续加入醋酸,平衡时两液相分别沿 L_1k 及 L_2k 曲线移动,两液相的相对数量之比只有少量的变化。当系统点达到 k 点时,不是哪一个液相先消失,而是两液相间的界面消失,成为均匀的一相。再加入醋酸,则此单一液相的组成沿 kC 变化。

3. 温度对相平衡影响的表示法

我们以三组分中, A, B 间的相互溶解度随温度升高而增加以致完全互溶的系统为例,其立体相图如图 6.10.5(a) 所示。图中 $AA''B''B$ 平面上的 L_1KL_2 曲线代表 $A-B$ 二组分部分互溶的相对溶解度曲线(参见图 6.6.1)。 L_1kL_2 线、 $L_1'k'L_2'$

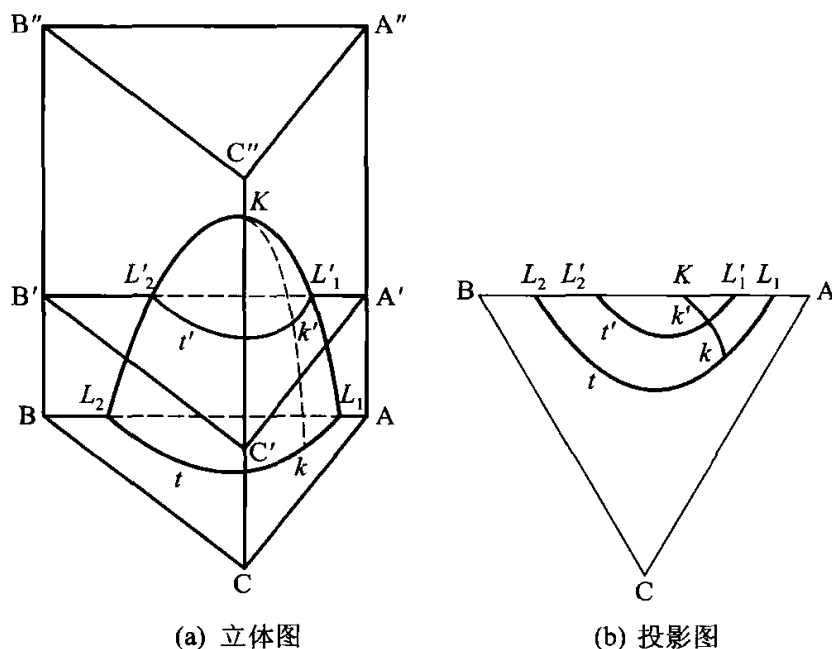


图 6.10.5 三组分系统一对液体部分互溶的液-液平衡随温度的变化图

线分别代表从低温到高温 t, t' 两个不同温度下的三组分溶解曲线; k, k' 分别代表在两个温度下的会溶点, $kk'K$ 线是这些会溶点的连线。可见随着温度升高, 溶解曲线越来越短, 最后缩成一个点 K 。曲面以内为两相区, 以外为单相区。三组分凝聚系统两相平衡时, 自由度 $F = 3 - 2 + 1 = 2$, 可以是温度和一个液相中一个组分的相对含量。单相区内, 自由度 $F = 3$, 温度及该液相中两个组分的相对含量为独立变量。

温度对相平衡的影响用立体图形表示很直观, 但应用起来不很方便, 因此常将立体图投影在平面上, 用一个平面上不同温度下的等温线表示, 每一条线代表一个等温截面, 所代表的温度于线上注明, 如图 6.10.5(b) 所示。

* § 6.11 二级相变简介

一提到相变, 人们自然而然地会想到蒸发(冷凝)、熔化(凝固)、升华(凝华)、晶型转变等, 在这些相变过程中, 均伴随着相变热及体积的改变。这类相变称为一级相变。

但人们在研究诸如 Fe - Ni(或 Fe - Cr) 等系统的相图时发现: 一定组成的合金固熔体在一定温度下, 由铁磁体转变为顺磁体, 且这种磁性转变过程中没有相变热, 也没有体积变化, 但有摩尔热容 $C_{p,m}$ 、膨胀系数 α 及压缩系数 κ 的改变。显然, 这种转变也是一种相变。人们将这类相变称为二级相变。

此外, 某些金属在特定低温下变为超导金属(电阻为零)、某些合金(如 Cu - Zn 合金)在特定温度下结构由有序变为无序等都属于二级相变。

1. 二级相变的热力学特征

无论是一级相变还是二级相变, 平衡时化学势应相等, 即

$$\begin{aligned} B(\beta) &\xrightleftharpoons{T, p} B(\gamma) \\ \mu_B(\beta) &= \mu_B(\gamma) \end{aligned}$$

又因一级相变中有相变潜热及体积变化, 即 $\Delta_\beta^\gamma H_m \neq 0$, $\Delta_\beta^\gamma V_m \neq 0$, 则由 $\Delta_\beta^\gamma S_m = \frac{\Delta_\beta^\gamma H_m}{T}$ 知, $\Delta_\beta^\gamma S_m \neq 0$ 。

$$\text{再利用关系式} \begin{cases} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T = V_m \\ \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p = -S_m \end{cases}, \text{有}$$

$$\begin{cases} V_m(\beta) \neq V_m(\gamma) \text{ 即 } \left[\frac{\partial \mu_B(\beta)}{\partial p} \right]_T \neq \left[\frac{\partial \mu_B(\gamma)}{\partial p} \right]_T \\ S_m(\beta) \neq S_m(\gamma) \text{ 即 } \left[\frac{\partial \mu_B(\beta)}{\partial T} \right]_p \neq \left[\frac{\partial \mu_B(\gamma)}{\partial T} \right]_p \end{cases}$$

即对一级相变,两相化学势对 T, p 的一阶偏导不等。

而对二级相变,因无相变热及体积变化,但摩尔热容 $C_{p,m}$ 、膨胀系数 α 及压缩系数 κ 均有变化,结合如下热力学关系式:

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= T \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial T^2} \right)_p \\ \alpha &= \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V_m} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T \right]_p \\ \kappa &= -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial p^2} \right)_T \end{aligned}$$

可得出二级相变的如下热力学特征:

$$\begin{aligned} V_m(\beta) &= V_m(\gamma) \text{ 即 } \left[\frac{\partial \mu_B(\beta)}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial \mu_B(\gamma)}{\partial p} \right]_T \\ S_m(\beta) &= S_m(\gamma) \text{ 即 } \left[\frac{\partial \mu_B(\beta)}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial \mu_B(\gamma)}{\partial T} \right]_p \\ C_{p,m}(\beta) &\neq C_{p,m}(\gamma) \text{ 即 } \left[\frac{\partial^2 \mu_B(\beta)}{\partial T^2} \right]_p \neq \left[\frac{\partial^2 \mu_B(\gamma)}{\partial T^2} \right]_p \\ \alpha(\beta) &\neq \alpha(\gamma) \text{ 即 } \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \mu_B(\beta)}{\partial p} \right]_T \right\}_p \neq \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \mu_B(\gamma)}{\partial p} \right]_T \right\}_p \\ \kappa(\beta) &\neq \kappa(\gamma) \text{ 即 } \left[\frac{\partial^2 \mu_B(\beta)}{\partial p^2} \right]_T \neq \left[\frac{\partial^2 \mu_B(\gamma)}{\partial p^2} \right]_T \end{aligned}$$

即二级相变中,两相化学势对 T, p 的一阶偏导相等,而二阶偏导不等。

2. 二级相变相平衡关系

二级相变中因 $\Delta_\beta^\gamma H_m = 0, \Delta_\beta^\gamma V_m = 0$, 故描述一级相变相平衡关系的克拉佩龙方程不再适用。现推导适用于二级相变的相平衡关系式。

对二级相变,在一定 T, p 下有

$$S_m(\beta) = S_m(\gamma)$$

现 T, p 分别变为 $T + dT, p + dp$ 后重新达到平衡,有

$$S_m(\beta) + dS_m(\beta) = S_m(\gamma) + dS_m(\gamma)$$

显然有

$$dS_m(\beta) = dS_m(\gamma) \quad (6.11.1)$$

因摩尔熵 S_m 是 T, p 的函数, 即 $S_m = f(T, p)$, 则其全微分为

$$\begin{aligned} dS_m &= \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \frac{C_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp \\ &= \frac{C_{p,m}}{T} dT - \alpha V_m dp \end{aligned}$$

将上式应用于式(6.11.1), 且整理有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,m}(\gamma) - C_{p,m}(\beta)}{TV_m[\alpha(\gamma) - \alpha(\beta)]} \quad (6.11.2a)$$

同理, 从 $V_m(\beta) = V_m(\gamma)$ 出发, 可推导出

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha(\gamma) - \alpha(\beta)}{\kappa(\gamma) - \kappa(\beta)} \quad (6.11.2b)$$

以上两式即为描述二级相变平衡关系的埃伦菲斯(Ehrenfest)方程。

本章小结

相平衡是化工生产中精馏、结晶、萃取等单元操作的理论基础。本章主要内容是介绍相律、单组分系统、二组分系统(气-液、液-固)及三组分系统相图。

单组分系统中, 本章主要介绍了水、硫单组分系统的 $p-T$ 相图, 用克拉佩龙方程分析了两相平衡线的变化规律, 分析了水的三相点与冰点的差别及其原因。

二组分系统相图是本章重点, 主要介绍了气-液平衡相图和液-固平衡相图。气-液平衡相图依据液态互溶情况分成了液态完全互溶(理想液态混合物、真实液态混合物)、液态部分互溶及液态完全不互溶系统三种情况, 分别给出了其典型的 $p-x$ 图、 $T-x$ 图。液-固平衡系统相图只讨论了 $T-x$ 相图, 其形状与气-液平衡的 $T-x$ 相图类似。此外还介绍了液-固相图的绘制方法: 热分析法(适用于金属相图)及溶解度法(适用于水-盐系统)。利用相图可分析不同 T, p, x 下的相变情况。在分析两相区内的相变情况时, 可用杠杆规则确定两相的量。

有关三组分系统相图, 本书只简单介绍了其表示方法及含水的三组分系统液-液平衡相图。

此外, 本章还对二级相变进行了简要介绍。

习 题

6.1 指出下列平衡系统中的组分数 C , 相数 P 及自由度 F 。

- (1) $\text{I}_2(\text{s})$ 与其蒸气成平衡;
- (2) $\text{MgCO}_3(\text{s})$ 与其分解产物 $\text{MgO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 成平衡;
- (3) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 放入一抽空的容器中, 与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ 成平衡;
- (4) 任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 与 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 成平衡;
- (5) 过量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 与其分解产物 $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 成平衡;
- (6) I_2 作为溶质在两不互溶液体 H_2O 和 CCl_4 中达到分配平衡(凝聚系统)。

答: (1) 1, 2, 1; (2) 2, 3, 1; (3) 1, 2, 1;

(4) 2, 2, 2; (5) 1, 2, 1; (6) 3, 2, 2

6.2 常见的 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 水合物有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。

- (1) 101.325 kPa 下, 与 Na_2CO_3 水溶液及冰平衡共存的水合物最多能有几种?
- (2) 20℃ 时, 与水蒸气平衡共存的水合物最多可能有几种?

答: (1) 1; (2) 2

6.3 已知液体甲苯(A)和液体苯(B)在 90℃ 时的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 54.22 \text{ kPa}$ 和 $p_B^* = 136.12 \text{ kPa}$ 。两者可形成理想液态混合物。今有系统组成为 $x_{B,0} = 0.3$ 的甲苯-苯混合物 5 mol, 在 90℃ 下成气-液两相平衡, 若气相组成为 $y_B = 0.4556$, 求:

- (1) 平衡时液相组成 x_B 及系统的压力 p ;
- (2) 平衡时气、液两相的物质的量 $n(\text{g})$, $n(\text{l})$ 。

答: (1) 0.250; 74.70 kPa; (2) 1.216 mol; 3.784 mol

6.4 单组分系统碳的相图(示意图)如附图所示。

图所示。

(1) 分析图中各点、线、面的相平衡关系及自由度数;

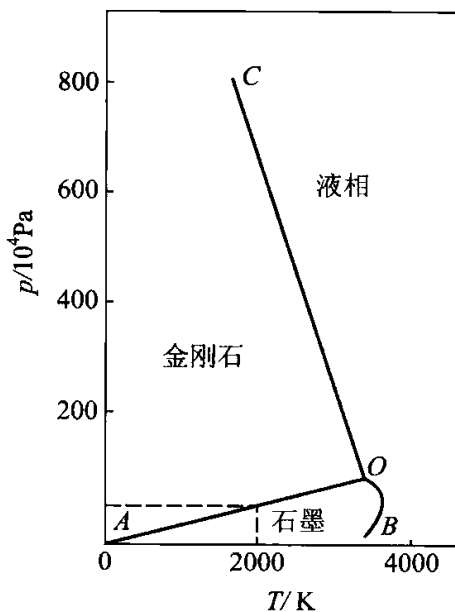
(2) 25℃, 101.325 kPa 下, 碳以什么状态稳定存在?

(3) 增加压力可以使石墨转变为金刚石。已知石墨的摩尔体积大于金刚石的摩尔体积, 那么加压使石墨转变为金刚石的过程吸热还是放热?

答: (2) 石墨; (3) 放热

6.5 已知甲苯、苯在 90℃ 下纯液体的饱和蒸气压分别为 54.22 kPa 和 136.12 kPa。两者可形成理想液态混合物。取 200.0 g 甲苯和 200.0 g 苯置于带活塞的导热容器中, 始态为一定压力下 90℃ 的液态混合物。在恒温 90℃ 下逐渐降低压力, 问:

- (1) 压力降到多少时, 开始产生气相, 此气相的组成如何?
- (2) 压力降到多少时, 液相开始消失, 最后一滴液相的组成如何?
- (3) 压力为 92.00 kPa 时, 系统内气-液两相平衡, 两相的组成如何? 两相的物质的量



题 6.4 附图

各为多少?

答:(1) 98.54 kPa; 0.7476; (2) 80.40 kPa; 0.3197;

(3) $y_{\text{水}} = 0.6825$, $x_{\text{水}} = 0.4613$, $n(\text{g}) = 1.709 \text{ mol}$, $n(\text{l}) = 3.022 \text{ mol}$

6.6 101.325 kPa 下水(A) - 醋酸(B)系统的气 - 液平衡数据如下:

$t/^\circ\text{C}$	100	102.1	104.4	107.5	113.8	118.1
x_{B}	0	0.300	0.500	0.700	0.900	1.000
y_{B}	0	0.185	0.374	0.575	0.833	1.000

- (1) 画出气 - 液平衡时的温度 - 组成图;
- (2) 从图上找出组成为 $x_{\text{B}} = 0.800$ 的液相的泡点;
- (3) 从图上找出组成为 $y_{\text{B}} = 0.800$ 的气相的露点;
- (4) 105.0 $^\circ\text{C}$ 时气 - 液平衡两相的组成是多少?

(5) 9 kg 水与 30 kg 醋酸组成的系统在 105.0 $^\circ\text{C}$ 达到平衡时, 气、液两相的质量各为多少?

答:(2) 110.3 $^\circ\text{C}$; (3) 112.7 $^\circ\text{C}$; (4) $x_{\text{B}} = 0.550$, $y_{\text{B}} = 0.414$;

(5) $m(\text{g}) = 13.0 \text{ kg}$ $m(\text{l}) = 26.0 \text{ kg}$

6.7 已知水 - 苯酚系统在 30 $^\circ\text{C}$ 液 - 液平衡时共轭溶液的组成 $w(\text{苯酚})$ 为: L_1 (苯酚溶于水), 8.75 %; L_2 (水溶于苯酚), 69.9 %。

- (1) 在 30 $^\circ\text{C}$, 100 g 苯酚和 200 g 水形成的系统达液 - 液平衡时, 两液相的质量各为多少?
- (2) 在上述系统中若再加入 100 g 苯酚, 又达到相平衡时, 两液相的质量各变到多少?

答:(1) $m_1 = 179.6 \text{ g}$, $m_2 = 120.4 \text{ g}$;

(2) $m_1 = 130.2 \text{ g}$, $m_2 = 269.8 \text{ g}$

6.8 水 - 异丁醇系统液相部分互溶。在 101.325 kPa 下, 系统的共沸点为 89.7 $^\circ\text{C}$ 。气(G)、液(L_1)、液(L_2)三相平衡时的组成 $w(\text{异丁醇})$ 依次为: 70.0 %, 8.7 %, 85.0 %。今由 350 g 水和 150 g 异丁醇形成的系统在 101.325 kPa 压力下由室温加热, 问:

- (1) 温度刚要达到共沸点时, 系统处于相平衡时存在哪些相? 其质量各为多少?
- (2) 当温度由共沸点刚有上升趋势时, 系统处于相平衡时存在哪些相? 其质量各为多少?

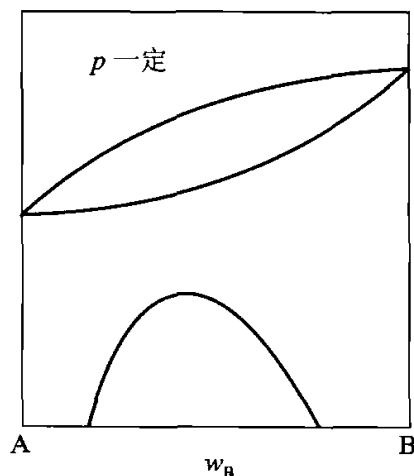
答:(1) $m_1 = 360.4 \text{ g}$, $m_2 = 139.6 \text{ g}$;

(2) $m(\text{G}) = 173.5 \text{ g}$, $m(\text{L}_1) = 326.25 \text{ g}$

6.9 恒压下二组分液态部分互溶系统气 - 液平衡的温度 - 组成图如附图, 指出四个区域内平衡的相及自由度数。

6.10 为了将含非挥发性杂质的甲苯提纯, 在 86.0 kPa 压力下用水蒸气蒸馏。已知: 在此压力下该系统的共沸点为 80 $^\circ\text{C}$, 80 $^\circ\text{C}$ 时水的饱和蒸气压为 47.3 kPa。试求:

- (1) 气相的组成(含甲苯的摩尔分数);



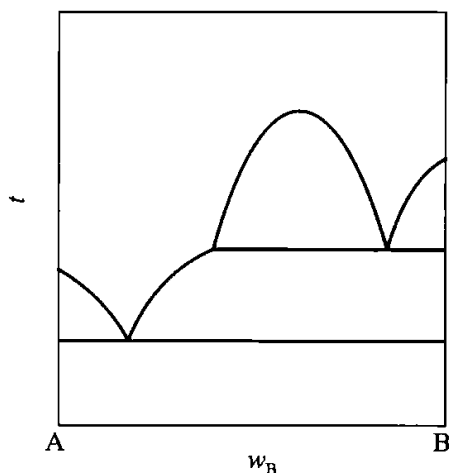
题 6.9 附图

(2) 欲蒸出 100 kg 纯甲苯, 需要消耗水蒸气多少千克?

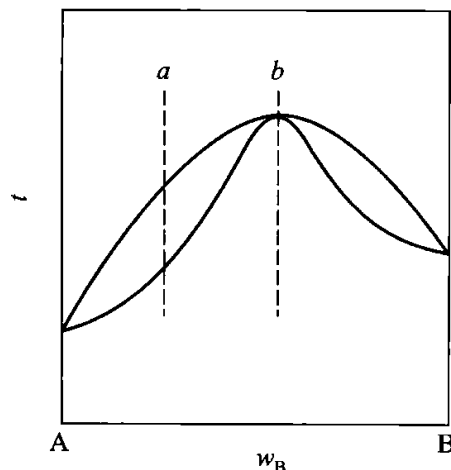
答: (1) 0.45; (2) 23.9 kg

6.11 A-B 二组分液态部分互溶系统的液-固平衡相图如附图所示, 试指出各个相区的相平衡关系, 各条线所代表的意义, 以及三相线所代表的相平衡关系。

6.12 固态完全互溶、具有最高熔点的 A-B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的相平衡关系、各条线的意义并绘出状态点为 a, b 的样品的冷却曲线。

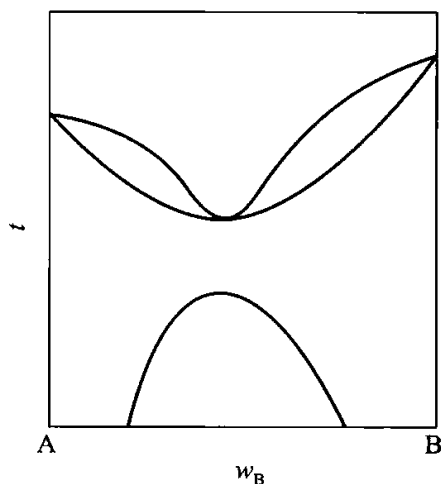


题 6.11 附图

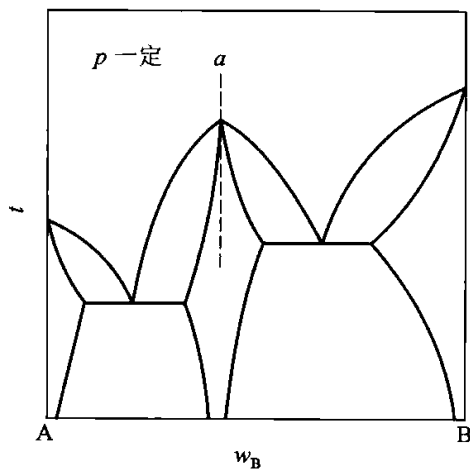


题 6.12 附图

6.13 低温时固态部分互溶、高温时固态完全互溶且具有最低熔点的 A-B 二组分凝聚系统相图如附图所示。指出各相区的稳定相及各条线所代表的意义。



题 6.13 附图



题 6.14 附图

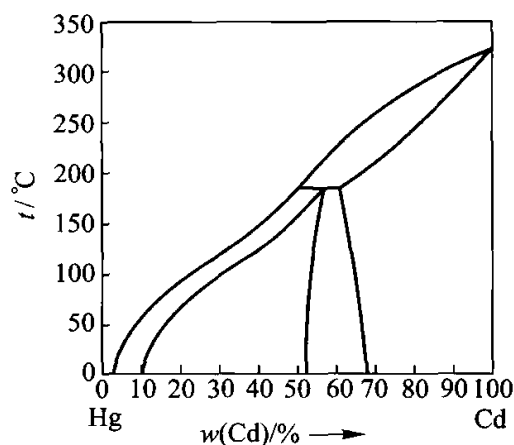
6.14 某二组分凝聚系统相图如附图所示。

(1) 指出图中各相区的稳定相;

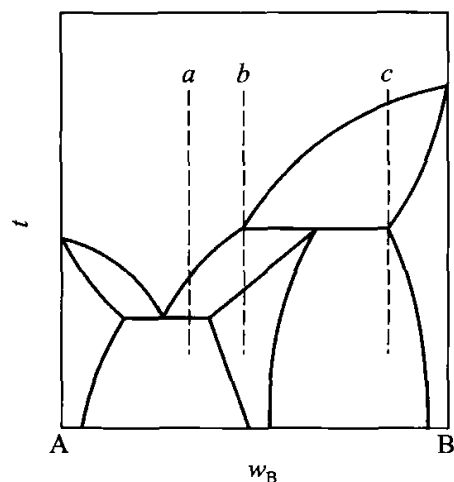
(2) 绘出图中状态点为 a 的样品的冷却曲线, 并指明冷却过程相变化情况。

6.15 二组分凝聚系统 Hg-Cd 相图示意如附图所示。指出各相区的稳定相, 三相线上

的相平衡关系。



题 6.15 附图



题 6.16 附图

6.16 某 A - B 二组分凝聚系统相图如附图所示。

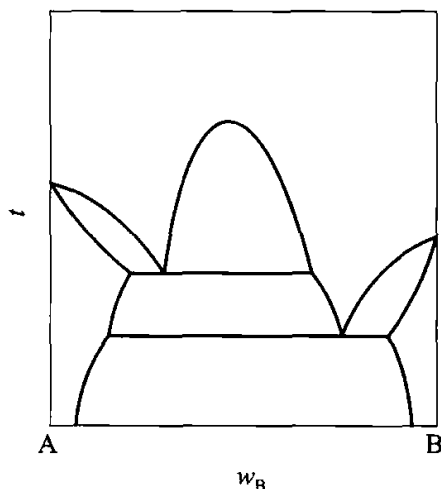
- (1) 指出各相区的稳定相,三相线上的相平衡关系;
- (2) 绘出图中状态点为 a, b, c 的样品的冷却曲线,并注明各阶段的相变化。

6.17 某 A - B 二组分凝聚系统相图如附图所示。指出各相区的稳定相和三相线上的相平衡关系。

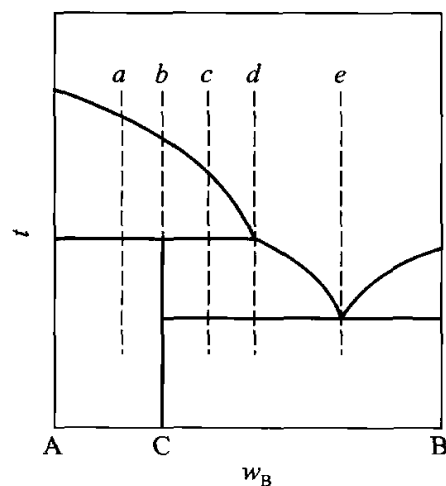
6.18 利用下列数据,粗略地绘制出 Mg - Cu 二组分凝聚系统相图,并标出各区的稳定相。

Mg 与 Cu 的熔点分别为 $648\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1085\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。两者可形成两种稳定化合物 Mg_2Cu , MgCu_2 , 其熔点依次为 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物。低共熔混合物的组成 $w(\text{Cu})$ 及低共熔点对应分别为: 35% , $380\text{ }^{\circ}\text{C}$; 66% , $560\text{ }^{\circ}\text{C}$; 90.6% , $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.19 某生成不稳定化合物系统的液 - 固系统相图如附图所示,绘出图中状态点为 a, b, c, d, e 的样品的冷却曲线。



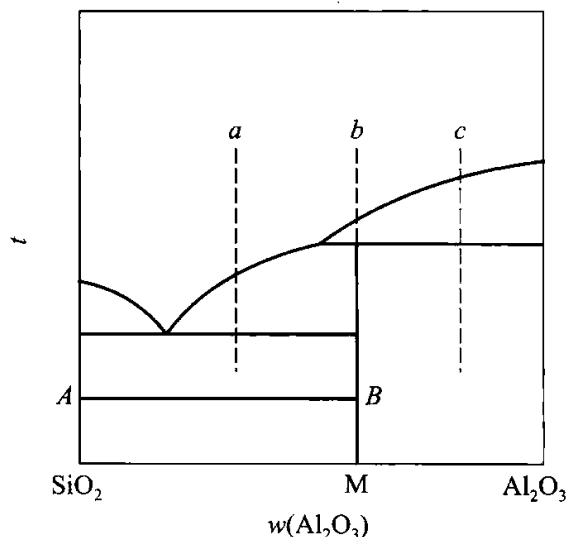
题 6.17 附图



题 6.19 附图

6.20 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系统高温区间的相图示意图如附图所示。高温下, SiO_2 有白硅石和

鳞石英两种晶型, AB 是其转晶线, AB 线之上为白硅石, 之下为鳞石英。化合物 M 组成为 $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。



题 6.20 附图

(1) 指出各相区的稳定相以及三相线的相平衡关系;

(2) 绘出图中状态点为 a, b, c 的样品的冷却曲线。

6.21 某 $A-B$ 二组分凝聚系统相图如附图所示, 其中 C 为不稳定化合物。

(1) 标出图中各相区的稳定相和自由度数;

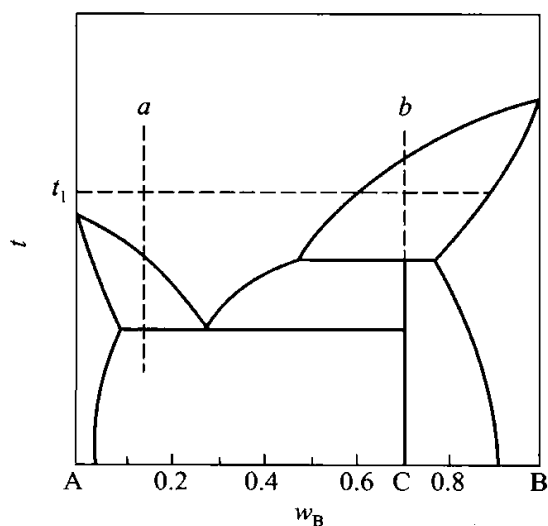
(2) 指出图中的三相线及相平衡关系;

(3) 绘出图中状态点为 a, b 的样品的冷却曲线, 注明冷却过程相变化情况;

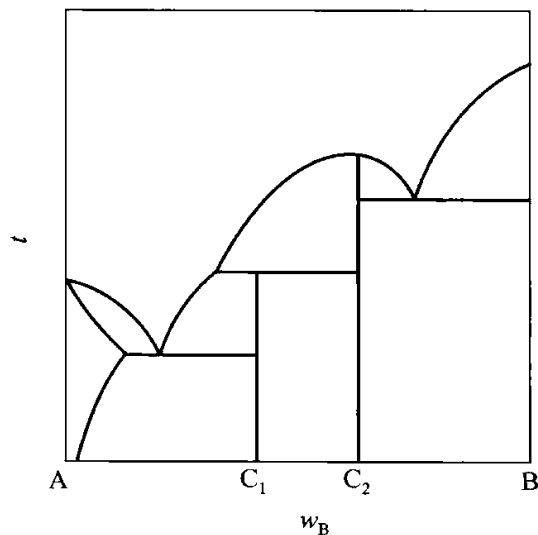
(4) 将 5 kg 处于 b 点的样品冷却至 t_1 , 系统中液态物质与析出固态物质的质量各为多少?

答: (4) $m(l) = 3.33 \text{ kg}$, $m(s) = 1.67 \text{ kg}$

6.22 某 $A-B$ 二组分凝聚系统相图如附图。标出各相区的稳定相, 三相线上的相平衡关系。

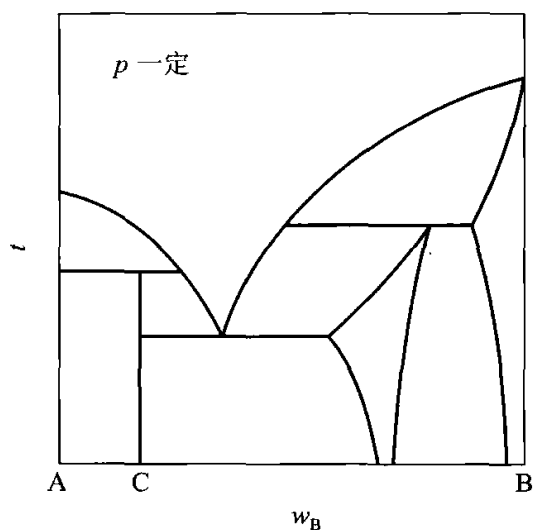


题 6.21 附图

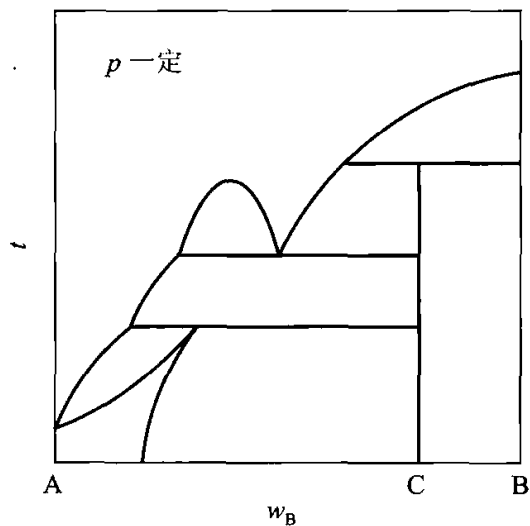


题 6.22 附图

6.23 某 A-B 二组分凝聚系统相图如附图所示。指出各相区的稳定相,三相线上的相平衡关系。



题 6.23 附图

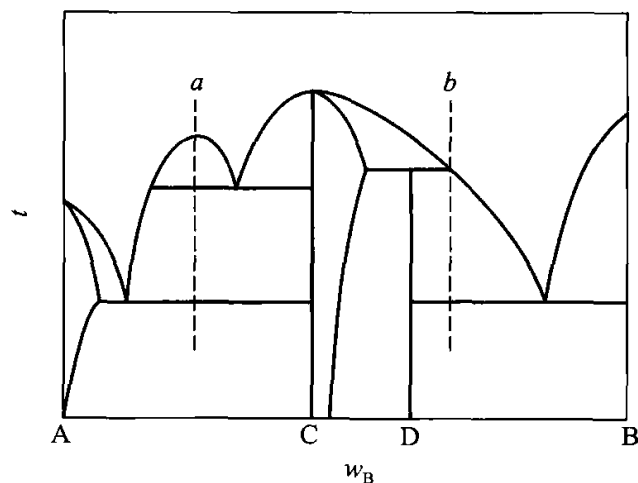


题 6.24 附图

6.24 指出附图中二组分凝聚系统相图内各相区的稳定相,指出三相线上的相平衡关系。

6.25 A, B 两组分凝聚系统相图如附图所示。

- (1) 标出各相区的稳定相;指出各三相平衡线的相平衡关系;
- (2) 指出图中的化合物 C, D 是稳定化合物还是不稳定化合物;
- (3) 绘出图中状态点为 a, b 的样品的冷却曲线,并指明冷却过程相变化情况。

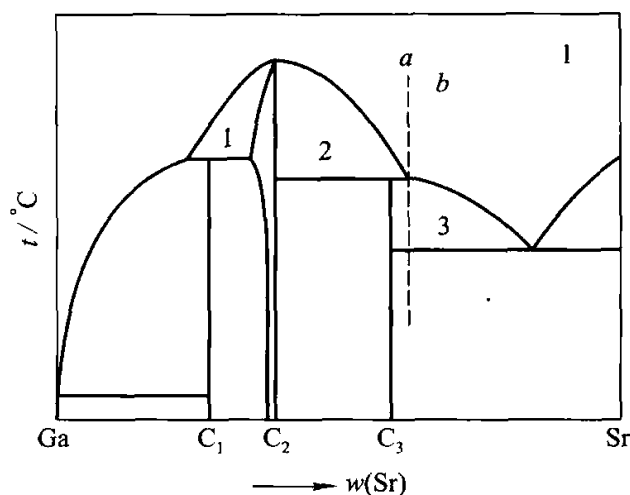


题 6.25 附图

6.26 二元凝聚系统 Ga-Sr 在 101.325 kPa 下的相图示意图如附图所示。

- (1) 标明 C_1, C_2, C_3 是稳定化合物还是不稳定化合物;

- (2) 标出各相区的稳定相, 写出三相线的相平衡关系;
 (3) 绘出图中状态点为 a 的样品的冷却曲线, 并指明冷却过程相变化情况。



题 6.26 附图

* 6.27 25℃时, 苯 - 水 - 乙醇系统的相互溶解度数据 $w / \%$ 如下。

苯	0.1	0.4	1.3	4.4	9.2	12.8	17.5	20.0	30.0
水	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	35.0	30.0	27.7	20.5
乙醇	19.9	29.6	38.7	45.6	50.8	52.2	52.5	52.3	49.5
苯	40.0	50.0	53.0	60.0	70.0	80.0	90.0	95.0	
水	15.2	11.0	9.8	7.5	4.6	2.3	0.8	0.2	
乙醇	44.8	39.0	37.2	32.5	25.4	17.7	9.2	4.8	

- (1) 绘出三组分液 - 液平衡相图;
 (2) 在 1 kg 质量比为 42:58 的苯与水的混合液 (两相) 中, 加入多少克的纯乙醇才能使系统成为单一的液相, 此时溶液的组成如何?
 (3) 为了萃取乙醇, 往 1 kg $w(\text{苯}) = 60\%$, $w(\text{乙醇}) = 40\%$ 的溶液中加入 1 kg 水, 此时系统分成两层。苯层的组成为: $w(\text{苯}) = 95.7\%$, $w(\text{水}) = 0.2\%$, $w(\text{乙醇}) = 4.1\%$ 。问水层中能萃取出乙醇多少克? 萃取效率 (已萃取出的乙醇占乙醇总量的分数) 多大?

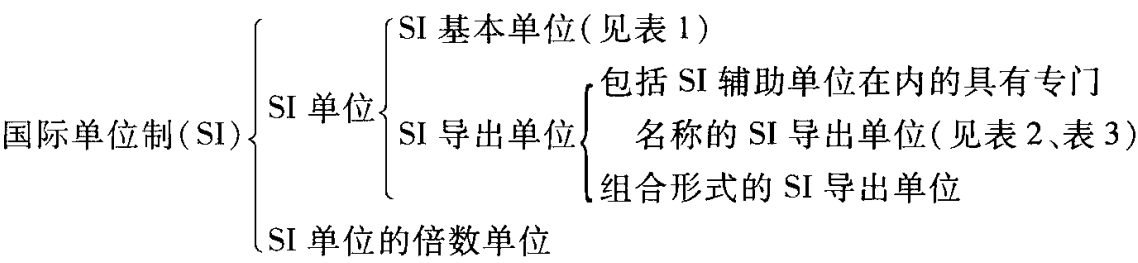
答: (2) $m(\text{乙醇}) = 1.101 \text{ kg}$, $w(\text{苯}) = 19.6\%$, $w(\text{水}) = 28.0\%$, $w(\text{乙醇}) = 52.4\%$;

(3) $m(\text{乙醇}) = 0.375 \text{ g}$, 萃取效率为 93.8 %

附录一 国际单位制

国际单位制 (Le Système International d'Unités) 是我国法定计量单位的基础,一切属于国际单位制的单位都是我国的法定计量单位。国际单位制的国际简称为 SI。

国际单位制的构成



国际单位制以表 1 中的七个基本单位为基础。

表 1 SI 基本单位

量的单位	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克(公斤)	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

注:

1. 圆括号中的名称,是它前面的名称的同义词,下同。
2. 无方括号的量的名称与单位名称为全称。方括号中的字,在不致引起混淆、误解的情况下,可以省略。去掉方括号中的字即为其名称的简称。下同。

导出单位是用基本单位以代数形式表示的单位。

表 2 包括 SI 辅助单位在内的具有专门名称的 SI 导出单位

量的名称	SI 导出单位		
	名称	符号	用 SI 基本单位和 SI 导出单位表示
[平面]角	弧度	rad	$1 \text{ rad} = 1 \text{ m/m} = 1$
立体角	球面度	sr	$1 \text{ sr} = 1 \text{ m}^2/\text{m}^2 = 1$
频率	赫[兹]	Hz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
力	牛[顿]	N	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$
压力,压强,应力	帕[斯卡]	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$
能[量],功,热量	焦[耳]	J	$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$
功率,辐[射能]通量	瓦[特]	W	$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$
电荷[量]	库[仑]	C	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$
电压,电动势,电位,(电势)	伏[特]	V	$1 \text{ V} = 1 \text{ W/A}$
电容	法[拉]	F	$1 \text{ F} = 1 \text{ C/V}$
电阻	欧[姆]	Ω	$1 \Omega = 1 \text{ V/A}$
电导	西[门子]	S	$1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$
磁通[量]	韦[伯]	Wb	$1 \text{ Wb} = 1 \text{ V} \cdot \text{s}$
磁通[量]密度,磁感应强度	特[斯拉]	T	$1 \text{ T} = 1 \text{ Wb/m}^2$
电感	亨[利]	H	$1 \text{ H} = 1 \text{ Wb/A}$
摄氏温度	摄氏度	$^{\circ}\text{C}$	$1 \text{ }^{\circ}\text{C} = 1 \text{ K}$
光通量	流[明]	lm	$1 \text{ lm} = 1 \text{ cd} \cdot \text{sr}$
[光]照度	勒[克斯]	lx	$1 \text{ lx} = 1 \text{ lm/m}^2$

表 3 由于人类健康安全防护上的需要而确定的具有专门名称的 SI 导出单位

量的名称	SI 导出单位		
	名称	符号	用 SI 基本单位和 SI 导出单位表示
[放射性]活度	贝可[勒尔]	Bq	$1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$
吸收剂量 比授[予]能 比释动能	戈[瑞]	Gy	$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$
剂量当量	希[沃特]	Sv	$1 \text{ Sv} = 1 \text{ J/kg}$

用 SI 基本单位和具有专门名称的 SI 导出单位或(和)SI 辅助单位以代数形式表示的单位称为组合形式的 SI 导出单位。

词头符号与所紧接的单位符号^①应作为一个整体对待,它们共同组成一个新单位(十进倍数或分数单位),并具有相同的幂次,而且还可以和其他单位构成组合单位。

表 4 SI 词头

因 数	词头名称		符号
	英 文	中 文	
10^{24}	yotta	尧[它]	Y
10^{21}	zetta	泽[它]	Z
10^{18}	exa	艾[可萨]	E
10^{15}	peta	拍[它]	P
10^{12}	tera	太[拉]	T
10^9	giga	吉[咖]	G
10^6	mega	兆	M
10^3	kilo	千	k
10^2	hecto	百	h
10^1	deca	十	da
10^{-1}	deci	分	d
10^{-2}	centi	厘	c
10^{-3}	milli	毫	m
10^{-6}	micro	微	μ
10^{-9}	nano	纳[诺]	n
10^{-12}	pico	皮[可]	p
10^{-15}	femto	飞[母托]	f
10^{-18}	atto	阿[托]	a
10^{-21}	zepto	仄[普托]	z
10^{-24}	yocto	幺[科托]	y

① 这里的单位符号一词仅指 SI 基本单位和 SI 导出单位,而不是组合单位整体。

附录二 希腊字母表

名 称	正 体		斜 体	
	大写	小写	大写	小写
alpha	A	α	<i>A</i>	α
bata	B	β	<i>B</i>	β
gamma	Γ	γ	<i>\Gamma</i>	γ
delta	Δ	δ	<i>\Delta</i>	δ
epsilon	E	ε	<i>E</i>	ε
zeta	Z	ζ	<i>Z</i>	ζ
eta	H	η	<i>H</i>	η
theta	Θ	ϑ, θ	<i>\Theta</i>	ϑ, θ
iota	I	ι	<i>I</i>	ι
kappa	K	κ	<i>K</i>	κ
lambda	Λ	λ	<i>\Lambda</i>	λ
mu	M	μ	<i>M</i>	μ
nu	N	ν	<i>N</i>	ν
xi	Ξ	ξ	<i>\Xi</i>	ξ
omicron	O	o	<i>O</i>	o
pi	Π	π	<i>\Pi</i>	π
rho	P	ϱ, ρ	<i>P</i>	ϱ, ρ
sigma	Σ	σ	<i>\Sigma</i>	σ
tau	T	τ	<i>T</i>	τ
upsilon	Υ	υ	<i>\Upsilon</i>	υ
phi	Φ	φ, ϕ	<i>\Phi</i>	φ, ϕ
chi	X	χ	<i>X</i>	χ
psi	Ψ	ψ	<i>\Psi</i>	ψ
omega	Ω	ω	<i>\Omega</i>	ω

附录三 基本常数

量的名称	符号	数值	单位
自由落体加速度 重力加速度	g	9.806 65(准确值)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
真空介电常数 (真空电容率)	ϵ_0	$8.854\,187\,817 \times 10^{-12}$ (准确值)	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
电磁波在真空中的速率	c, c_0	299 792 458(准确值)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
阿伏加德罗常数	L, N_A	$6.022\,141\,79(30) \times 10^{23}$	mol^{-1}
摩尔气体常数	R	8.314 472(15)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
玻耳兹曼常数	k, k_B	$1.380\,650\,4(24) \times 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
元电荷	e	$1.602\,176\,487(40) \times 10^{-19}$	C
电子质量	m_e	$9.109\,382\,15(45) \times 10^{-31}$	kg
质子质量	m_p	$1.672\,621\,637(83) \times 10^{-27}$	kg
法拉第常数	F	96 485.339 9(24)	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
普朗克常数	h	$6.626\,068\,96(33) \times 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$

附录四 换算因子

1. 压力

非 SI 制单位名称	符 号	换 算 因 子
磅力每平方英寸	$\text{bf} \cdot \text{in}^{-2}$	$1 \text{ bf} \cdot \text{in}^{-2} = 6\,894.757 \text{ Pa}$
标准大气压	atm	$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ (准确值)
千克力每平方米	$\text{kgf} \cdot \text{m}^{-2}$	$1 \text{ kgf} \cdot \text{m}^{-2} = 9.806\,65 \text{ Pa}$ (准确值)
托	torr	$1 \text{ torr} = 133.322\,4 \text{ Pa}$
工程大气压	at	$1 \text{ at} = 98\,066.5 \text{ Pa}$ (准确值)
约定毫米汞柱	mmHg	$1 \text{ mmHg} = 133.322\,4 \text{ Pa}$

2. 能量

非 SI 制单位名称	符 号	换 算 因 子
英制热单位	Btu	$1 \text{ Btu} = 1\,055.056 \text{ J}$
15℃ 卡	cal_{15}	$1 \text{ cal}_{15} = 4.185\,5 \text{ J}$
国际蒸汽表卡	cal_{IT}	$1 \text{ cal}_{\text{IT}} = 4.186\,8 \text{ J}$ (准确值)
热化学卡	cal_{th}	$1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4.184 \text{ J}$ (准确值)
标准大气压升	$\text{atm} \cdot \text{l}$	$1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 101.325 \text{ J}$ (准确值)

附录五 元素的相对原子质量表(2005)

$$A_r(^{12}\text{C}) = 12$$

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
Ac	锕		Fr	钫	
Ag	银	107.868 2(2)	Ga	镓	69.723(1)
Al	铝	26.981 538 6(8)	Gd	钆	157.25(3)
Am	镅		Ge	锗	72.64(1)
Ar	氩	39.948(1)	H	氢	1.007 94(7)
As	砷	74.921 60(2)	He	氦	4.002 602(2)
At	砹		Hf	铪	178.49(2)
Au	金	196.966 569(4)	Hg	汞	200.59(2)
B	硼	10.811(7)	Ho	钬	164.930 32(2)
Ba	钡	137.327(7)	Hs	𨧑	
Be	铍	9.012 182(3)	I	碘	126.904 47(3)
Bh	𨭆		In	铟	114.818(3)
Bi	铋	208.980 40(1)	Ir	铱	192.217(3)
Bk	锫		K	钾	39.098 3(1)
Br	溴	79.904(1)	Kr	氪	83.798(2)
C	碳	12.010 7(8)	La	镧	138.905 47(7)
Ca	钙	40.078(4)	Li	锂	6.941(2)
Cd	镉	112.411(8)	Lr	𨭌	
Ce	铈	140.116(1)	Lu	镥	174.967(1)
Cf	锎		Md	钔	
Cl	氯	35.453(2)	Mg	镁	24.305 0(6)
Cm	锔		Mn	锰	54.938 045(5)
Co	钴	58.933 195(5)	Mo	钼	95.94(2)
Cr	铬	51.996 1(6)	Mt	𨭎	
Cs	铯	132.905 451 9(2)	N	氮	14.006 7(2)
Cu	铜	63.546(3)	Na	钠	22.989 769 28(2)
Db	𨭄		Nb	铌	92.906 38(2)
Ds	𨭅		Nd	钕	144.242(3)
Dy	镝	162.500(1)	Ne	氖	20.179 7(6)
Er	铒	167.259(3)	Ni	镍	58.693 4(2)
Es	𨭆		No	𨭉	
Eu	铕	151.964(1)	Np	镎	
F	氟	18.998 403 2(5)	O	氧	15.999 4(3)
Fe	铁	55.845(2)	Os	锇	190.23(3)
Fm	𨭈		P	磷	30.973 762(2)

续表

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
Pa	镤	231.035 88(2)	Si	硅	28.085 5(3)
Pb	铅	207.2(1)	Sm	钐	150.36(2)
Pd	钯	106.42(1)	Sn	锡	118.710(7)
Pm	钷		Sr	锶	87.62(1)
Po	钋		Ta	钽	180.947 88(2)
Pr	镨	140.907 65(2)	Tb	铽	158.925 35(2)
Pt	铂	195.084(9)	Tc	锝	
Pu	钷		Te	碲	127.60(3)
Ra	镭		Th	钍	232.038 06(2)
Rb	铷	85.467 8(3)	Ti	钛	47.867(1)
Re	铼	186.207(1)	Tl	铊	204.383 3(2)
Rf	钚		Tm	铥	168.934 21(2)
Rg	钅		U	铀	238.028 91(3)
Rh	铑	102.905 50(2)	V	钒	50.941 5(1)
Rn	氡		W	钨	183.84(1)
Ru	钌	101.07(2)	Xe	氙	131.293(6)
S	硫	32.065(5)	Y	钇	88.905 85(2)
Sb	锑	121.760(1)	Yb	镱	173.04(3)
Sc	钪	44.955 912(6)	Zn	锌	65.409(4)
Se	硒	78.96(3)	Zr	锆	91.224(2)
Sg	𬬻				

注:相对原子质量后面括号中的数字表示末位数的误差范围。数据摘自 IUPAC periodic table of the elements, 22, 6, 2007.

附录六 某些物质的临界参数

物 质		临界温度 T_c/K	临界压力 p_c/MPa	临界体积 $\frac{V_c}{10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}}$	临界密度 $\rho_c/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	临界压缩因子 Z_c
He	氦	5.19	0.227	57	70.2	0.300
Ar	氩	150.87	4.898	75	532	0.293
H ₂	氢	32.97	1.293	65	31.0	0.307
N ₂	氮	126.21	3.39	90	311	0.291
O ₂	氧	154.59	5.043	73	438	0.286
F ₂	氟	144.13	5.172	66	576	0.285
Cl ₂	氯	416.9	7.991	123	576	0.284
Br ₂	溴	588	10.34	127	1258	0.269
H ₂ O	水	647.14	22.06	56	322	0.230
NH ₃	氨	405.5	11.35	72	236	0.242
HCl	氯化氢	324.7	8.31	81	450	0.249
H ₂ S	硫化氢	373.2	8.94	99	344	0.285
CO	一氧化碳	132.91	3.499	93	301	0.295
CO ₂	二氧化碳	304.13	7.375	94	468	0.274
SO ₂	二氧化硫	430.8	7.884	122	525	0.269
CH ₄	甲烷	190.56	4.599	98.60	163	0.286
C ₂ H ₆	乙烷	305.32	4.872	145.5	207	0.279
C ₃ H ₈	丙烷	369.83	4.248	200	220	0.276
C ₂ H ₄	乙烯	282.34	5.041	131	214	0.281
C ₃ H ₆	丙烯	364.9	4.60	185	227	0.281
C ₂ H ₂	乙炔	308.3	6.138	122.2	213	0.293
CHCl ₃	氯仿	536.4	5.47	239	499	0.293
CCl ₄	四氯化碳	556.6	4.516	276	557	0.269
CH ₃ OH	甲醇	512.5	8.084	117	274	0.222
C ₂ H ₅ OH	乙醇	514.0	6.137	168	234	0.241
C ₆ H ₆	苯	562.05	4.895	256	305	0.268
C ₆ H ₅ CH ₃	甲苯	591.80	4.110	316	292	0.264

附录七 某些气体的范德华常数

气 体		$10^3 a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$10^6 b / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
Ar	氩	135.5	32.0
H ₂	氢	24.52	26.5
N ₂	氮	137.0	38.7
O ₂	氧	138.2	31.9
Cl ₂	氯	634.3	54.2
H ₂ O	水	553.7	30.5
NH ₃	氨	422.5	37.1
HCl	氯化氢	370.0	40.6
H ₂ S	硫化氢	454.4	43.4
CO	一氧化碳	147.2	39.5
CO ₂	二氧化碳	365.8	42.9
SO ₂	二氧化硫	686.5	56.8
CH ₄	甲烷	230.3	43.1
C ₂ H ₆	乙烷	558.0	65.1
C ₃ H ₈	丙烷	939	90.5
C ₂ H ₄	乙烯	461.2	58.2
C ₃ H ₆	丙烯	842.2	82.4
C ₂ H ₂	乙炔	451.6	52.2
CHCl ₃	氯仿	1 534	101.9
CCl ₄	四氯化碳	2 001	128.1
CH ₃ OH	甲醇	947.6	65.9
C ₂ H ₅ OH	乙醇	1 256	87.1
(C ₂ H ₅) ₂ O	乙醚	1 746	133.3
(CH ₃) ₂ CO	丙酮	1 602	112.4
C ₆ H ₆	苯	1 882	119.3

数据摘自 CRC hand book of physical chemistry 87th, 2007.

附录八 某些气体的摩尔 定压热容与温度的关系

$$(C_{p,m} = a + bT + cT^2)$$

物 质		$\frac{a}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{10^3 b}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}}$	$\frac{10^6 c}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}}$	温度范围 K
H ₂	氢气	26.88	4.347	-0.326 5	273 ~ 3 800
Cl ₂	氯气	31.696	10.144	-4.038	300 ~ 1 500
Br ₂	溴气	35.241	4.075	-1.487	300 ~ 1 500
O ₂	氧气	28.17	6.297	-0.749 4	273 ~ 3 800
N ₂	氮气	27.32	6.226	-0.950 2	273 ~ 3 800
HCl	氯化氢	28.17	1.810	1.547	300 ~ 1 500
H ₂ O	水蒸气	29.16	14.49	-2.022	273 ~ 3 800
CO	一氧化碳	26.537	7.683 1	-1.172	300 ~ 1 500
CO ₂	二氧化碳	26.75	42.258	-14.25	300 ~ 1 500
CH ₄	甲烷	14.15	75.496	-17.99	298 ~ 1 500
C ₂ H ₆	乙烷	9.401	159.83	-46.229	298 ~ 1 500
C ₂ H ₄	乙烯	11.84	119.67	-36.51	298 ~ 1 500
C ₃ H ₆	丙烯	9.427	188.77	-57.488	298 ~ 1 500
C ₂ H ₂	乙炔	30.67	52.810	-16.27	298 ~ 1 500
C ₃ H ₄	丙炔	26.50	120.66	-39.57	298 ~ 1 500
C ₆ H ₆	苯	-1.71	324.77	-110.58	298 ~ 1 500
C ₆ H ₅ CH ₃	甲苯	2.41	391.17	-130.65	298 ~ 1 500
CH ₃ OH	甲醇	18.40	101.56	-28.68	273 ~ 1 000
C ₂ H ₅ OH	乙醇	29.25	166.28	-48.898	298 ~ 1 500
(C ₂ H ₅) ₂ O	二乙醚	-103.9	1 417	-248	300 ~ 400
HCHO	甲醛	18.82	58.379	-15.61	291 ~ 1 500
CH ₃ CHO	乙醛	31.05	121.46	-36.58	298 ~ 1 500
(CH ₃) ₂ CO	丙酮	22.47	205.97	-63.521	298 ~ 1 500
HCOOH	甲酸	30.7	89.20	-34.54	300 ~ 700
CHCl ₃	氯仿	29.51	148.94	-90.734	273 ~ 773

附录九 某些物质的标准摩尔生成焓、 标准摩尔生成吉布斯函数、 标准摩尔熵及摩尔定压热容

($p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}, 25^{\circ}\text{C}$)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^{\ominus}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^{\ominus}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
Ag(g)	0	0	42.55	25.351
AgCl(s)	-127.068	-109.789	96.2	50.79
Ag ₂ O(s)	-31.05	-11.20	121.3	65.86
Al(s)	0	0	28.33	24.35
Al ₂ O ₃ (α , 刚玉)	-1 675.7	-1 582.3	50.92	79.04
Br ₂ (l)	0	0	152.231	75.689
Br ₂ (g)	30.907	3.110	245.463	36.02
HBr(g)	-36.40	-53.45	198.695	29.142
Ca(s)	0	0	41.42	25.31
CaC ₂ (s)	-59.8	-64.9	69.96	62.72
CaCO ₃ (方解石)	-1 206.92	-1 128.79	92.9	81.88
CaO(s)	-635.09	-604.03	39.75	42.80
Ca(OH) ₂ (s)	-986.09	-898.49	83.39	87.49
C(石墨)	0	0	5.740	8.527
C(金刚石)	1.895	2.900	2.377	6.113
CO(g)	-110.525	-137.168	197.674	29.142
CO ₂ (g)	-393.509	-394.359	213.74	37.11
CS ₂ (l)	89.70	65.27	151.34	75.7
CS ₂ (g)	117.36	67.12	237.84	45.40
CCl ₄ (l)	-135.44	-65.21	216.40	131.75
CCl ₄ (g)	-102.9	-60.59	309.85	83.30
HCN(l)	108.87	124.97	112.84	70.63
HCN(g)	135.1	124.7	201.78	35.86
Cl ₂ (g)	0	0	223.066	33.907
Cl(g)	121.679	105.680	165.198	21.840
HCl(g)	-92.307	-95.299	186.908	29.12
Cu(s)	0	0	33.150	24.435

续表

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
CuO(s)	-157.3	-129.7	42.63	42.30
Cu ₂ O(s)	-168.6	-146.0	93.14	63.64
F ₂ (g)	0	0	202.78	31.30
HF(g)	-271.1	-273.2	173.779	29.133
Fe(s)	0	0	27.28	25.10
FeCl ₂ (s)	-341.79	-302.30	117.95	76.65
FeCl ₃ (s)	-399.49	-334.00	142.3	96.65
Fe ₂ O ₃ (赤铁矿)	-824.2	-742.2	87.40	103.85
Fe ₃ O ₄ (磁铁矿)	-1 118.4	-1 015.4	146.4	143.43
FeSO ₄ (s)	-928.4	-820.8	107.5	100.58
H ₂ (g)	0	0	130.684	28.824
H(g)	217.965	203.247	114.713	20.784
H ₂ O(l)	-285.830	-237.129	69.91	75.291
H ₂ O(g)	-241.818	-228.572	188.825	33.577
I ₂ (s)	0	0	116.135	54.438
I ₂ (g)	62.438	19.327	260.69	36.90
I(g)	106.838	70.250	180.791	20.786
HI(g)	26.48	1.70	206.594	29.158
Mg(s)	0	0	32.68	24.89
MgCl ₂ (s)	-641.32	-591.79	89.62	71.38
MgO(s)	-601.70	-569.43	26.94	37.15
Mg(OH) ₂ (s)	-924.54	-833.51	63.18	77.03
Na(s)	0	0	51.21	28.24
Na ₂ CO ₃ (s)	-1 130.68	-1 044.44	134.98	112.30
NaHCO ₃ (s)	-950.81	-851.0	101.7	87.61
NaCl(s)	-411.153	-384.138	72.13	50.50
NaNO ₃ (s)	-467.85	-367.00	116.52	92.88
NaOH(s)	-425.609	-379.494	64.455	59.54
Na ₂ SO ₄ (s)	-1 387.08	-1 270.16	149.58	128.20
N ₂ (g)	0	0	191.61	29.125
NH ₃ (g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06
NO(g)	90.25	86.55	210.761	29.844
NO ₂ (g)	33.18	51.31	240.06	37.20
N ₂ O(g)	82.05	104.20	219.85	38.45
N ₂ O ₃ (g)	83.72	139.46	312.28	65.61
N ₂ O ₄ (g)	9.16	97.89	304.29	77.28

续表

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	11.3	115.1	355.7	84.5
$\text{HNO}_3(\text{l})$	-174.10	-80.71	155.60	109.87
$\text{HNO}_3(\text{g})$	-135.06	-74.72	266.38	53.35
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	-365.56	-183.87	151.08	139.3
$\text{O}_2(\text{g})$	0	0	205.138	29.355
$\text{O}(\text{g})$	249.170	231.731	161.055	21.912
$\text{O}_3(\text{g})$	142.7	163.2	238.93	39.20
$\text{P}(\alpha - \text{白磷})$	0	0	41.09	23.840
$\text{P}(\text{红磷, 三斜晶系})$	-17.6	-12.1	22.80	21.21
$\text{P}_4(\text{g})$	58.91	24.44	279.98	67.15
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-287.0	-267.8	311.78	71.84
$\text{PCl}_5(\text{g})$	-374.9	-305.0	364.58	112.80
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$	-1 279.0	-1 119.1	110.50	106.06
$\text{S}(\text{正交晶系})$	0	0	31.80	22.64
$\text{S}(\text{g})$	278.805	238.250	167.821	23.673
$\text{S}_8(\text{g})$	102.30	49.63	430.98	156.44
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20.63	-33.56	205.79	34.23
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.830	-300.194	248.22	39.87
$\text{SO}_3(\text{g})$	-395.72	-371.06	256.76	50.67
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-813.989	-690.003	156.904	138.91
$\text{Si}(\text{s})$	0	0	18.83	20.00
$\text{SiCl}_4(\text{l})$	-687.0	-619.84	239.7	145.30
$\text{SiCl}_4(\text{g})$	-657.01	-616.98	330.73	90.25
$\text{SiH}_4(\text{g})$	34.3	56.9	204.62	42.84
$\text{SiO}_2(\alpha \text{ 石英})$	-910.94	-856.64	41.84	44.43
$\text{SiO}_2(\text{s, 无定形})$	-903.49	-850.70	46.9	44.4
$\text{Zn}(\text{s})$	0	0	41.63	25.40
$\text{ZnCO}_3(\text{s})$	-812.78	-731.52	82.4	79.71
$\text{ZnCl}_2(\text{s})$	-415.05	-369.398	111.46	71.34
$\text{ZnO}(\text{s})$	-348.28	-318.30	43.64	40.25
$\text{CH}_4(\text{g})$ 甲烷	-74.81	-50.72	186.264	35.309
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 乙烷	-84.68	-32.82	229.60	52.63
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 乙烯	52.26	68.15	219.56	43.56
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 乙炔	226.73	209.20	200.94	43.93
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 甲醇	-238.66	-166.27	126.8	81.6
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 甲醇	-200.66	-161.96	239.81	43.89

续表

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\ominus$ kJ·mol ⁻¹	$S_m^\ominus$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$C_{p,m}$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
C ₂ H ₅ OH(l) 乙醇	-277.69	-174.78	160.7	111.46
C ₂ H ₅ OH(g) 乙醇	-235.10	-168.49	282.70	65.44
(CH ₂ OH) ₂ (l) 乙二醇	-454.80	-323.08	166.9	149.8
(CH ₃) ₂ O(g) 二甲醚	-184.05	-112.59	266.38	64.39
HCHO(g) 甲醛	-108.57	-102.53	218.77	35.40
CH ₃ CHO(g) 乙醛	-166.19	-128.86	250.3	57.3
HCOOH(l) 甲酸	-424.72	-361.35	128.95	99.04
CH ₃ COOH(l) 乙酸	-484.5	-389.9	159.8	124.3
CH ₃ COOH(g) 乙酸	-432.25	-374.0	282.5	66.5
(CH ₂) ₂ O(l) 环氧乙烷	-77.82	-11.76	153.85	87.95
(CH ₂) ₂ O(g) 环氧乙烷	-52.63	-13.01	242.53	47.91
CHCl ₃ (l) 氯仿	-134.47	-73.66	201.7	113.8
CHCl ₃ (g) 氯仿	-103.14	-70.34	295.71	65.69
C ₂ H ₅ Cl(l) 氯乙烷	-136.52	-59.31	190.79	104.35
C ₂ H ₅ Cl(g) 氯乙烷	-112.17	-60.39	276.00	62.8
C ₂ H ₅ Br(l) 溴乙烷	-92.01	-27.70	198.7	100.8
C ₂ H ₅ Br(g) 溴乙烷	-64.52	-26.48	286.71	64.52
CH ₂ CHCl(l) 氯乙烯	35.6	51.9	263.99	53.72
CH ₃ COCl(g) 氯乙酰	-273.80	-207.99	200.8	117
CH ₃ COCl(g) 氯乙酰	-243.51	-205.80	295.1	67.8
CH ₃ NH ₂ (g) 甲胺	-22.97	32.16	243.41	53.1
(NH ₃) ₂ CO(s) 尿素	-333.51	-197.33	104.60	93.14

附录十 某些有机化合物的 标准摩尔燃烧焓

($p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}, 25^{\circ}\text{C}$)

物 质		$-\Delta_c H_m^{\ominus}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	物 质		$-\Delta_c H_m^{\ominus}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	甲烷	890.31	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}(\text{l})$	丙醛	1 816.3
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	乙烷	1 559.8	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{l})$	丙酮	1 790.4
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	丙烷	2 219.9	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5(\text{l})$	甲乙酮	2 444.2
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})$	正戊烷	3 509.5	$\text{HCOOH}(\text{l})$	甲酸	254.6
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})$	正戊烷	3 536.1	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	乙酸	874.54
$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})$	正己烷	4 163.1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}(\text{l})$	丙酸	1 527.3
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	乙烯	1 411.0	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{l})$	正丁酸	2 183.5
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	乙炔	1 299.6	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2(\text{s})$	丙二酸	861.15
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$	环丙烷	2 091.5	$(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{s})$	丁二酸	1 491.0
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{l})$	环丁烷	2 720.5	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}(\text{l})$	乙酸酐	1 806.2
$\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{l})$	环戊烷	3 290.9	$\text{HCOOCH}_3(\text{l})$	甲酸甲酯	979.5
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$	环己烷	3 919.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$	苯酚	3 053.5
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	苯	3 267.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}(\text{l})$	苯甲醛	3 527.9
$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$	萘	5 153.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3(\text{l})$	苯乙酮	4 148.9
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	甲醇	726.51	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$	苯甲酸	3 226.9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	乙醇	1 366.8	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{s})$	邻苯二甲酸	3 223.5
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{l})$	正丙醇	2 019.8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3(\text{l})$	苯甲酸甲酯	3 957.6
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}(\text{l})$	正丁醇	2 675.8	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	蔗糖	5 640.9
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5(\text{g})$	甲乙醚	2 107.4	$\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{l})$	甲胺	1 060.6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{l})$	二乙醚	2 751.1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l})$	乙胺	1 713.3
$\text{HCHO}(\text{g})$	甲醛	570.78	$(\text{NH}_3)_2\text{CO}(\text{s})$	尿素	631.66
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})$	乙醛	1 166.4	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{l})$	吡啶	2 782.4

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

```
{
  "filename": "44CK54mp55CG5YyW5a2mICDkulrjglTfMTIzMDM0MTguemlw",
  "filename_decoded": "\u300a\u7269\u7406\u5316\u5b66 \u4e0a\u300b_12303418.zip",
  "filesize": 19989836,
  "md5": "df4977984c0fca65d6e6f50624d6dc22",
  "header_md5": "14a999a9cdadadea5176368de4912ea6",
  "sha1": "5a3f754a74425e67c421819c42f3f7586fc77499",
  "sha256": "2d4038969fcb0210e0232335020e8579f34174acaed80a871af7f68aceb8a46a",
  "crc32": 893978738,
  "zip_password": "12345678",
  "uncompressed_size": 20421749,
  "pdg_dir_name": "\u00ed\u2562\u256c\u2229\u2514\u03c6\u2557\u00bb\u2564\u00ba \u2554\u2567\u00ed\u2556_12303418",
  "pdg_main_pages_found": 296,
  "pdg_main_pages_max": 296,
  "total_pages": 314,
  "total_pixels": 1602179240,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}
```