

科學技術用書

化學熱力學

CHEMICAL THERMODYNAMICS Basic Theory and Methods

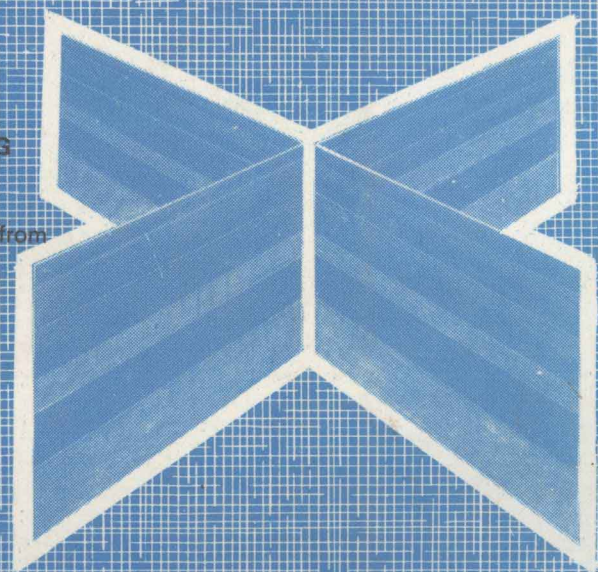
THIRD EDITION

IRVING M. KLOTZ
Northwestern University

ROBERT M. ROSENBERG
Lawrence University

With advice and suggestions from
Thomas Fraser Young
University of Chicago

吳國增譯著

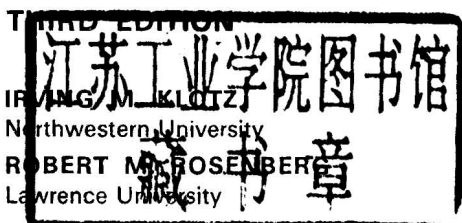


復漢出版社印行

科學技術用書

化學熱力學

CHEMICAL THERMODYNAMICS Basic Theory and Methods



With advice and suggestions from
Thomas Fraser Young
University of Chicago

吳國增譯著

復漢出版社印行

中華民國七十三年八月一日出版

化學熱力學

原著者：Irving M. Rosenberg

譯著者：吳國增

出版者：復漢出版社

地址：台南市法華街一一三號
郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

版權所有
翻印必究

平裝 B
精裝
一元二角五分
一元

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

譯者序

在這個知識爆炸的時代裏，簡潔的基本原理敘述需要極為迫切。本書包括兩大部份：第一部份，作者以深入淺出的方法，介紹了化學熱力學的三大定律，特着重於化學位能的描述，為反應自發和平衡的標準，最適合一般大學部低年級和工業界對熱力學有興趣者的參考。第二部份，討論可變組成的化學溶液，由理想溶液為出發點，經由亨利定律、勞特定律導出真實溶液的性質，適合大學部高年級、研究生或想進一步了解溶液熱力學者的參考。

本書有一特點最為不尋常，即作者能在適當時機，提出近年來生化界和地質界所遭遇到的熱力學問題，教導讀者用最簡單的方法來解決實際問題，此即譯者遂譯本書的動機。本書付梓之前，雖經修正，但遺漏之處仍或難免，尚祈斯界彥碩惠賜教言。

最後要感謝復漢出版社發行人沈岳林先生的幫忙，Miss Amy 的鼓勵，翁木蘭小姐的悉心校對，使本書得以順利完成，希望為國內科學界貢獻微薄力量。

吳國增

謹識於旗山

1975年7月20日

作者簡介

(一) 歐文·柯羅之：芝加哥大學博士、西北大學的馬禮遜教授，國際科學會和美國文理學會的會員。1949年曾得生物化學界的伊萊莉莉獎（Eli Lilly Award），1970年得化學界的中西獎（Midwest Award）。目前是生物物理雜誌（Biophysical Journal）和生物化學（Biochemistry）編輯委員之一，也是分析生物化學雜誌（Analytical Biochemistry）的顧問。

柯教授曾在國際科學基金會的分子生物組服務四年，任國際健康學院的生物物理和生物物理化學會會員三年，1967年為戈登研究會的聯合會長，曾為下列各大學的演講會講演：鹿特丹大學的雷里演講會、奧克拉荷馬大學的巴頓演講會、俄亥俄州立大學的馬克演講會、貝勒大學的哥徐史蒂芬演講會等。也是布法羅大學的客座教授，專門從事於生物化學反應能量變化的研究，特別是熱力學、生物能和蛋白質的構造等。

(二) 羅伯·魯森堡：西北大學博士、勞倫斯大學化學系的麥克米倫教授、勞倫斯和道爾學院副院長、也是美國化學會化學教育部門的客座科學家。

魯教授在勞倫斯大學之前，曾在韋斯里大學任教，為中西聯合學院阿岡計劃的駐任理事，牛津大學國際科學基金會的一員，亦曾在美國化學會、美國科學促進聯合會、美國大學教授聯合會、法拉第會社會服務。與布拉肯瑞合著有物理化學原理（Principles of Physics and Chemistry）一書，其真正興趣在物理生物化學方面。

第一版序

本書主要作為學化學者的教科書，因為它是化學熱力學的新論。書中有兩個主題：一為供給學生熱力學理論的邏輯基礎和關係，另一為教導學生利用理論原理，解決實際問題。

熱力學理論之處理，作者採用古典的或現象論的方法，而摒除統計觀點。此法在教學上有許多好處，第一使本書有邏輯上的完整性，另外有機會加強抽象觀念的實際運用，使學生無形中接受新觀念，最後或許為最重要的，避免對統計力學直述，僅附於參考目錄裏。一個具有邏輯發展的統計理論，應該先介紹基本能階的量子觀念，並且要強調其所處理現象的範圍。因此，有力的統計理論是獨立的，為現象論熱力學的一支。

本書亦特別注意訓練學生，將熱力學理論應用於化學家常遇到的問題。數學工具更是詳盡，除了圖解法和分析法的計算技巧外，還有範例及特別問題。再者，練習題儘量與課文相關，問題的型態也以化學家常遇者為主，儘量避免短而無關的，而強調技巧的計算或原理的推演。

我們儘量濃縮本書成為十二至十五週一學期的課程。常有些教科書為含括所有內容而徒使學生增加負擔。其實一個學生若能瞭解基本原理與典型的應用問題，則他本身或者借助於參考書可解決其他特殊問題。

本書另一特點最為不尋常，即廣泛應用附屬主題點出一系列內容。此種安排，作者受朋加萊 (poincare) 影響很大“元素的次序，遠比其存在重要，若我下意識覺得它們的次序，就知道整體的理論，勿庸擔憂會忘記某元素，因各元素必在它們排列的地方，位置一定，不必強記” [註1] 這是諸位老師的經驗，學生若能領略整體概念，比部分了解來得更有效。

本書出版得利於許多同事及學生的幫忙，特別是 Malcolm Dole 和 Ralph Pearson 兩位教授，Robert Dobres 和 A.C. English 博士，尤其 T.F. Young 教授不惜騰出時間，校訂原稿，提出許多改進意見，另有許多練習題也都是他提供的。同時我也要感謝夫人 Themis Askounis Klotz 許多額外的幫忙，Mrs. Jean Vrqhart Dunham 助理的繕寫原稿在此一併致謝。

艾凡斯頓，伊利諾州

I. M. K

[註1]：朋加萊，科學的基礎 (The Foundations of Science) 由 G. B. Haldane 翻譯，科學出版社，1913

第三版序

本教科書出版二十二年以來，此為第三次修訂。早期間，學生祇有在研習化學時才被介紹能量觀念，現在修生物學、地質學的學生也應用熱力學了。因此，修訂化學熱力學作為原理介紹及應用於化學各部門、生物化學、地質學等等極為迫切。前版中有許多章內容被重寫或重排成更適當的教材，並加入新知識、新問題以饜讀者。我們希望這新版的改變，能使學生對熱力學有更深一層的認識。

艾凡斯頓，伊利諾州

I.M.K

阿波敦，威斯康辛州

R.M.R

1972年1月

“一種理論愈是深入淺出，關聯的事情就愈多，應用的範圍也愈廣泛。古典熱力學就具有此種性質，它是宇宙間我所相信的物理理論之一，其基本觀念的應用，永遠不會被推翻。”

阿伯特 愛因斯坦，

見哲學家列傳第七冊，三十三頁，自傳註釋；

阿伯特 愛因斯坦：哲學家兼科學家

由 P. A. Schilpp 編纂，艾凡斯頓，伊利諾，1949。

化學熱力學/目次

譯者序
作者簡介
第一版序
第三版序

第一章 緒 論 Introduction	1
1-1 化學熱力學的內容.....	1
1-2 古典熱力學的限制.....	2
第二章 數學工具 Mathematical Techniques	5
2-1 熱力學變數.....	5
2-2 理論方法.....	6
2-3 實用技巧.....	14
第三章 熱力學第一定律 The First Law of Thermodynamics.....	28
3-1 定義.....	28
3-2 熱力學第一定律.....	31
第四章 焓和熱容 Enthalpy and Heat Capacity	35
4-1 焓.....	35
4-2 熱容.....	38
第五章 反應熱 Heat of Reaction	47
5-1 定義和慣用法.....	47
5-2 反應熱的加成性.....	50
5-3 鍵能.....	51
5-4 反應熱為溫度的函數.....	55
第六章 第一定律：氣體的應用 Application of the First Law to Gases	62
6-1 理想氣體.....	62

6-2	真實氣體	72
第七章 熱力學第二定律		
	The Second Law of Thermodynamics	83
7-1	第二定律的需要性	83
7-2	第二定律的本質	84
7-3	卡諾循環	85
7-4	熱力學溫標〔註2〕	89
7-5	系統熵 S 的定義	93
7-6	熵為熱力特性的證明	94
7-7	可逆過程熵的變化	97
7-8	不可逆過程熵的變化	100
7-9	熵是消耗的指標	106
7-10	氣體熵的一般式	108
7-11	溫度 - 熵圖	110

第八章 自由能函數		
	The Free Energy Functions	116
8-1	可逆性、自發性與平衡	116
8-2	自由能函數的性質	119
8-3	自由能與平衡常數	124
8-4	有效功與自由能	132

第九章 自由能對相變化之應用		
	Application of the Free Energy Function to Some Phase Changes	146
9-1	在所予壓力和溫度下兩相的平衡	146
9-2	鈍氣對蒸氣壓的影響	149
9-3	相變化熱與溫度的關係	151
9-4	自發相變化的 ΔG 計算	152

第十章 自由能對化學變化之應用		
	Application of the Free Energy Function to Chemical Changes	158
10-1	利用已知化學方程式的 ΔG° 值求欲知化學方程式的 ΔG° 值	158

10-2	由平衡常數計算 ΔG°	159
10-3	由電動勢計算	161
10-4	由熱數據和第三定律計算	161
10-5	由光譜數據和統計力學計算	161

第十一章 熱力學第三定律

The Third Law of Thermodynamics 165

11-1	第三定律的目的	165
11-2	第三定律的公式化	165
11-3	絕對零度的熱力特性	169
11-4	在 298K 時之熵值	172

第十二章 由標準熵和標準焓計算標準自由能

Standard Free Energies from Standard

Entropies and Standard Enthalpies 188

12-1	精確法	188
12-2	近似法	192

第十三章 可變組成物系之熱力學

Thermodynamics of Systems of Variable

Composition 202

13-1	變化組成物系的狀態變數	202
13-2	可變組成物系的平衡與自發性標準	204
13-3	單成份系的偏克分子性質關係	205
13-4	不同組成的偏克分子量關係	206
13-5	逃逸趨勢	208
13-6	可變組成物系的化學平衡	210

第十四章 混合氣體 Mixtures of Gases 214

14-1	理想氣體的混合	214
14-2	逸性函數	217
14-3	真空氣體逸壓的計算	221
14-4	凡德瓦爾氣體的焦耳-湯姆生效應	228

14-5	真實氣體的混合.....	231
第十五章 相律 The phase Rule237		
15-1	相律的導出.....	237
15-2	一成份系.....	238
15-3	二成份系.....	239
第十六章 由實驗數據計算偏克分子量		
	Calculation of Partial Molar Quantities	
	from Experimental Data	244
16-1	J 組成函數的圖解微分法.....	244
16-2	由數字積分法從他種成份求某成份的偏克分子量.....	253
16-3	分析法.....	254
16-4	由表克分子量求偏克分子量.....	256
16-5	含溶液反應的 J 值變化.....	264
第十七章 理想溶液 The Ideal Solution 271		
17-1	定義.....	271
17-2	定義的一些結論.....	272
17-3	某成份從一溶液轉移至另一溶液的熱力學.....	274
17-4	混合的熱力學.....	275
17-5	純固體和理想溶液間的平衡.....	277
17-6	理想固體溶液和理想液體溶液間的平衡.....	281
第十八章 非電解質的稀釋溶液		
	Dilute Solutions of Nonelectrolytes	286
18-1	亨利定律.....	286
18-2	能斯脫分佈定律.....	288
18-3	勞特定律.....	289
18-4	范托夫滲透壓定律.....	291
18-5	范托夫之凝固點下降和沸點上升定律.....	295
第十九章 非電解質的活性和標準態		
	Activities and Standard States for	
	Nonelectrolytes	299

19-1	定義	299
19-2	標準態的選擇	300
19-3	平衡常數和自由能的一般關係	307
19-4	活性與壓力的關係	309
19-5	活性與溫度的關係	310
19-6	標準熵	312
19-7	以熱力量之差值來表示與理想態的誤差	313

第二十章 非電解質活性的測定

Determination of Nonelectrolyte Activities 314

20-1	蒸氣壓的量度	318
20-2	兩不互溶溶劑間溶質的分佈	320
20-3	電動勢的量度	322
20-4	由已知活性求另一成份的活性	326
20-5	凝固點的量度	329

第二十一章 強電解質的活性和活性係數

Activity and Activity Coefficients of Strong Electrolytes 333

21-1	可溶電解質的定義和標準態	333
21-2	強電解質活性的測定	342
21-3	一些強電解質的活性係數	356

第二十二章 溶液反應的自由能變化

Free Energy Changes for Processes Involving Solutions 369

22-1	弱電解質的活性係數	369
22-2	弱電解質解離平衡常數的測定	370
22-3	一些典型的計算	377
22-4	離子熵	383

第二十三章 結 論 Concluding Remarks 394-396

第一章 緒 論

Introduction

1 — 1 化學熱力學的內容

(Objectives of Chemical Thermodynamics)

一位具有科學基本知識的年青化學家，對於熱力學或許會感驚奇，它與化學變化或生物和地質系統有關嗎？熱力學由字面上知道，它是由熱產生力學作用的園地。事實上，熱力學是一個整體觀念，其結果在 1824 年由卡諾熱機分析而得。卡諾有名的研究報告題目〔註 1〕就是“熱動力之評論”其中熱動力與現在功的意義完全一樣。

雖然卡諾當時主要目的是在求蒸汽機的功率，但是由於他的分析，卻引發了一個超越機械問題的廣大觀念。其中之一是可逆過程 (reversible process)，它使得熱力學理想化，如同力學中之“無摩擦力作用”。可逆性 (reversibility) 的觀念比理想熱機更具實用性，因為它在真實過程中引入連續性概念，可用微積分來表示。真正用微積分符號來解釋卡諾觀念的要算克列匹龍 (Clapeyron)〔註 2〕他藉以導出以其名稱之的蒸汽壓方程式和理想熱機特性。

卡諾所提的第二個觀念，是由於熱機和水輪動力的相似性而引起。熱機須有兩種溫度（一為鍋爐，另一為冷凝器）如同瀑布的兩層高度，其底層的水量與上層注入者相同；因此卡諾假設熱機有熱量從高溫流向低溫。基於此，他可解釋一個長久待解決的問題，是否祇有水蒸氣適用於熱機呢？實際上，理想熱機可用任何物質，效率都一樣。因為卡諾在熵的發明與能的一般性概念建立前三十年，即提出他的回憶錄，我們難以確定他所說的儲藏於理想熱機循環中的熱量。但是從他死後出版報告的研究，知道它對卡 (calorique) 與熱 (chaleur) 非常小心使用，似乎他所用的卡就是現在所謂的熵 (entropy)〔註 3〕。

能量觀念被亥姆霍茲，梅爾，焦耳澄清後即推廣出熱力學第一定律。後來由克勞秀斯〔註 4〕轉換成熵的觀念，應用於熱力學第二定律，此定律適用於所有巨觀的自然現象，而不祇是熱機。

十九世紀末期，熱力學大為發展，預測熱機最大的效率也適用於其他能的轉換，包括化學變化，生物以及地質上能量變化不顯著的轉換。例如，熱力學原理適用於化學農藥工廠，在不同壓力、溫度下計算氫與氮製氨的產量

。同樣的，紅血球和血漿之間鈉、鉀離子的平衡分佈，也可由熱力學導出；由平衡分佈誤差的觀察，可以研究鹼金屬離子在細胞膜進出活性的反應機構；熱力學上計算石墨與鑽石溫度與壓力的影響，可以推測天然鑽石形成的地質情況以及如何製造人工鑽石等。

這些及其他現象的熱和功並不是我們直接有興趣者。後來吉布斯(J. Willard Gibbs [註5])更建立較完善的熱力學原理，利用能量函數來描述系統的狀態。這些比化學或物理規則更具實用性，也就是說用能學(energetics)來敘述化學比用熱力學容易，所以在熱力學前面加一個形容詞化學的(chemical)以強調其意義。基於熱力學第一和第二定律，以吉布斯函數表示，再加上一些理論觀念與數學函數，成為解答各種不同問題的工具。

1—2 古典熱力學的限制

(Limitations of Classical Thermodynamics)

雖然化學變化有用分子理論術語描述，但我們知道古典熱力學與分子理論毫無關係。因此這些觀念不需分子構造變化的知識，表面上雖為好處，但實際上我們就不能由古典熱力學得知分子狀態的消息。

與分子理論相反，古典熱力學僅與物質的巨觀性質有關。(例如，壓力，溫度，體積，電動勢，磁化率，熱容)。它是一種經驗現象的科學與古典動力學相似，談到巨觀系統的性質，如物體的位置、速度等是時間的函數，而與物體本身性質無關。

統計力學(或稱統計熱力學)(statistical mechanics 或 statistical thermodynamics)是一門與個別分子性質和古典熱力學分子間反應結果有關的科學。古典與量子力學都應用於分子現象，然後以適當的統計平均法，經由無數種同類分子的推述，以預測巨觀下的性質。古典熱力學與多數分子統計平均值比較後，我們對於布朗運動(Browian motion)閃變效應(shot effect)的變化現象或混濁現象也就不足為奇了。現在我們認為這些與整體平均系統有點偏差所造成的波動現象，僅是少數分子的性質，而它們隨著波動的微小區間，不能定下溫度、壓力的性質。相反地，古典熱力學常可由量度的可靠定值假設作推測。

除了上述限制以外，還有一些函數上的限制。雖然熱力學理論提供很多解決化學問題的路徑，但答案並不確定。以數學語言來說，古典熱力學可以提出必要條件而非充分條件，由熱力學分析可以知道某些合成反應在任何情況下，皆不可能自然發生，這是一個確定的答案，但若分析反應可自然發生，我們卻不能由古典熱力學知道它在什麼時間內進行反應。

例如由古典熱力學預測，氫和氮在低溫時合成氨產量最高，但是反應速

率太慢了，以致不能用於實際工業上。所以為求得一合適的反應速率，只好取某一高溫的平衡點。雖然熱力學計算不保證在一定時間內可得平衡產量，但是我們可由計算結果進一步了解氨的合成，需要催化劑來達成平衡。

同樣地，生物系統特殊的催化劑——酶，在決定反應的發生佔很重要的角色。例如，三磷酸苷和磷酸塩反應，在缺乏三磷酸腺苷酶情況下速率較慢，熱力學控制了反應方向，酶控制了反應速率，兩者合而為一，使得生物細胞內建立一平衡系統。

熱力學預測石墨—鑽石的轉換，在轉換溫度下鑽石是穩定的同素異形體；轉換溫度上，石墨是穩定的同素異形體。但是實際上石墨製鑽石的速率，祇有在低於轉換溫度的某一小範圍內可以得知。

正如熱力學對於化學反應產量提供有限資料，化學或物理轉換所作功也知道有限。它所提出有關功的資料僅在無限慢的過程，即一般所謂可逆的情況下。然而在真正自然過程中它也不能確定在一定時間內作功量多少，我們僅知實際狀態下功必少於可逆狀態下的功。

例如由熱力學計算可知蓄電池的最大伏特數，即無電流時的電位；但當無電流時預測的電位自然比最大值要小，因此不知確實為多少。

由細胞膜離子的不平均分佈我們可以計算維持此分佈的最低功，然而實際過程中，因為是不可逆所以所需的功較計算值高。

雖然古典熱力學祇能處理有限事件，但並不難。很多情況下，它非常接近平衡，在實驗誤差範圍內與真實值相似。另一方面，熱力分析可以歸納反應，省去不必要的時間與精力；即使有許多限制，由熱力學知識也可簡化實驗步驟，以求特殊問題的答案。

參 考 資 料

- [註 1] : S. Carnot, *Reflexions sur la puissance motrice du feu*, Bachelier, Paris, 1824。卡諾所用的動力 (motive power) 名詞，相當於我們所用的功 (work)。
- [註 2] : E. Clapeyron, *J. Ecole Polytech (paris)*, 14, 153 (1834)
- [註 3] : 因為卡諾寫他的研究報告在熵名詞和能量觀念普遍化之前三十年，所以我們不能確定他假設理想熱機的圓筒運轉為能量守恒。但是由他用過的名詞 *Calorique* 和 *Chaleur* 及遺著中探討知道，他所用的 *Calorique* 就是現在所謂的熵。其討論見 H. L. Callendar, *Proc. Phys. Soc (London)* 23, 153 (1911) 和 V. K. LaMer, *Am. J. Phys.*, 23, 95 (1955)。

- [註 4] : R. Calausius , Pogg. Ann. , Series VII 79 , 368 , 500
(1850); Series V5 , 353 (1865); Ann. Phys. 125 , 353
(1865)°
- [註 5] : J. W. Gibbs , Trans. Conn. Acad. Sci , 3 , 228 (1876);
See also The Collected Works of J. Willard Gibbs ,
Yale Univ. Press , New Haven , 1928 ; reprinted 1957