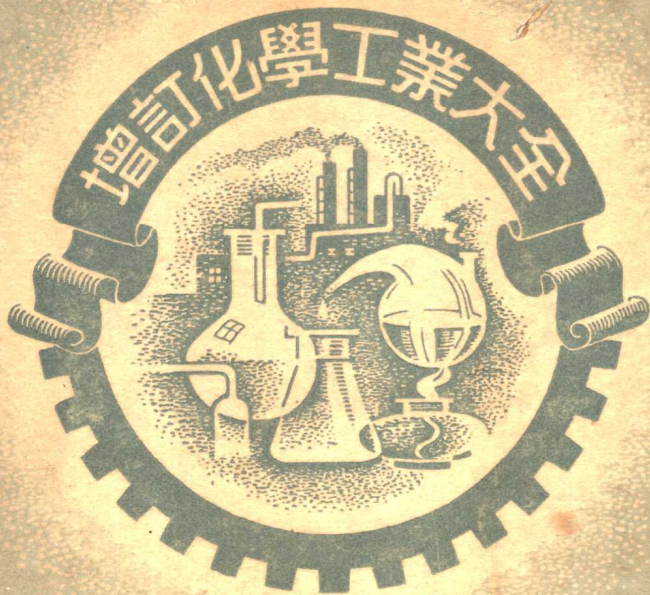




31

化學熱力學

增訂化學工業大全

(31)

化 學 熱 力 學

箕作新六原著

陸志鴻原譯

呂克明補譯修訂

商務印書館出版

(364022 E·1)

增訂化學工業大全

(31)

化 學 熱 力 學

★ 版權所有 ★

原主編者	周	昌	壽
增訂主編者	鄒	尙	熊
原著者	箕	作	新
原譯者	陸	志	鴻
補譯訂者	呂	克	明
出版者	商	務	印

上海河南中路二一六號
三聯中書商務印書館聯合組織

發行者	中國圖書發行公司
印刷者	商務印書館印刷廠

1952年2月第1版

定價¥17,000

(滬)1-5,000

增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間澈底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951年12月

目 次

第一章 熱力學	1
1. 化學熱力學	1
2. 能量不滅定律	1
3. 熱之功當量	3
4. 熱力學第一定律	4
5. 比熱及分子熱	7
6. 總熱量爲一定之定律	11
7. 噶爾諾熱機	12
8. 熱力學第二定律	16
9. 熵	20
10. 熱力學上諸關係式	22
第二章 平衡	25
11. 自然變化時熵之增加	25
12. 一般平衡條件	26
13. 恆溫系之平衡條件	27
14. 恆溫恆壓系之平衡條件	30
15. 化學位	33
16. 化學位與分子率	36
17. 一般異相系之平衡條件及相律	38
第三章 純粹物質	42
18. 固體之比熱	42
19. 德拜氏之固體比熱式	46
20. 氣體及液體之比熱	51
21. 比熱之恆溫變化	52

22. 焦耳湯姆孫效應	56
23. 純粹物質之異相平衡	60
24. 二相間之平衡	61
25. 氣液兩相間之平衡及汽壓	62
26. 汽壓曲線	64
27. 汽壓曲線(前節之續)	65
28. 化學常數	72
29. 涅恩斯特汽壓式	74
30. 液相與固相之平衡	76
31. 氣體液體及固體三相間之平衡與三重點	70
第四章 熱力學第三定律	82
32. 熱力學第三定律	82
33. 吉勃赫爾姆霍茲式之積分	83
34. 熱力學第三定律之圖上意義	91
35. 低溫度時固體之比熱	92
36. 固體間之變移	95
37. 固體間之化學反應	100
第五章 均質系之平衡	103
38. 活動率	103
39. 均質系之一般化學平衡	104
40. 平衡常數對於溫度及壓力間之關係	106
41. 均質氣體反應系之平衡	107
42. 均質氣體反應系之平衡(續前節)	110
43. 對於均質氣體反應時熱力學第三定律之適用	112
44. 常用化學常數	115
45. $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	118
46. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	122
47. $\text{I}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HI}$	126

48. 水煤氣反應.....	131
49. 二氧化碳之解離.....	136
50. 水蒸汽之解離.....	140
51. 氨之生成上之平衡.....	143
52. 硫酐生成上之平衡.....	146
53. 溶液內之均質平衡.....	148
54. 過氧化氮之會合.....	150
55. 苯溶液中酯之分解.....	151
第六章 異相系之平衡	153
56. 異相系之化學平衡.....	153
57. 一變數系之固體解離.....	154
58. 含水鹽之熱分解.....	159
59. 由氣相與固相所成其他之一變數系化學平衡.....	161
60. 二變數系中固體之解離.....	162
61. 二變數系中固體與氣體間之反應.....	164
62. $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	166
63. $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{Fe} + \text{CH}_4$	170
64. $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$	175
65. 氣體與固體間一般異相系之化學平衡.....	177
66. 氣體與溶液間之平衡, 譚姆定律	178
67. 苯與乙酸系之平衡.....	181
68. 水與苯及乙酸三者所成之系.....	185
69. 溶液與其成分固體間之平衡.....	187
70. 共熔點.....	192
第七章 電解質之平衡	194
71. 電解質.....	194
72. 奧斯德華之稀釋定律.....	195
73. 水之電離.....	197

74. 含有共同離子之二種電解質溶液間之平衡	198
75. 水解作用	203
76. 酸及鹼之分奪度	206
77. 離子之活動率及離子之活動係數	208
78. 混合溶液中離子之活動係數	209
79. 固體鹽類與其水溶液間之平衡	210
80. 電解質溶液與其蒸汽間之平衡	211
81. 溶液之凝固點下降	213
82. 電池	219
83. 電池之電動勢與反應熱間之關係	220
84. 金屬與含有金屬離子之溶液間所有界面上之電位差	221
85. 標準電極	222
86. 規定電位差	225
87. 液體界面電位差	226
88. 永齊電池	228
89. 電池之電動勢與化學平衡常數	229

化學熱力學

第一章 熱力學

1. 化學熱力學 化學熱力學 (chemical thermodynamics) 者以熱力學說明化學上諸現象，對於繁雜現象加以統一之說明，藉此演繹之，以推知未知之現象。因熱力學僅適用於靜止狀態之事象，而不適用於變動之事象，故化學熱力學亦僅能討論靜止中之平衡狀態系，而不能討論變動之現象。因之化學熱力學亦得謂之化學平衡論。

例如，化學熱力學可討論化學平衡，而不能討論化學反應之速度。可討論電解質溶液內之滲透壓，而不能討論該溶液內之導電性等是也。

化學熱力學所涉及之範圍甚廣，決不能盡納於此短冊中。茲僅就對於化學工業上關係較重之化學平衡問題記述之。至於理論化學之初步知識當為讀者所明曉，茲不贅焉。

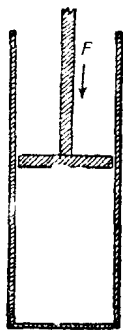
2. 能量不滅定律 1847 年赫爾姆霍茲 (Helmholtz) 始發表一論文，謂能量決不消失亦決不創生。能之形態有種種，例如在高處之物體有位能 (potential energy)，運動中之物體有動能 (kinetic energy)，高溫度之物體有熱能，將起反應之物質有化學能，其他尚有電能，光能等等。此種種形態之能雖可相互轉變，但各皆不能消失或創生者也。外觀上雖若有某種形態之能消失而不得見之者，但此乃轉變為他種形態之

能。反之，雖若有新形態之能自無中創生者，但此乃自他種形態之能所轉變而來者也。

今設有某系與外界全無能之交換者，該系稱曰獨立系。而系內所有能量，一定不變。例如將氫與氧各依其當量比，盛於器中。設該器與其周圍全無熱之出入，且其容積亦全不變化，則該器與兩氣體成一獨立系。若該器內氫與氧起爆發而化合為水，則兩氣體原有之化學能全消失，因此化合而發生熱，增高水與容器之溫度，即消失之化學能全部轉變為熱能。自該系全體視之，其含能總量固絲毫無變化者也。

以上所述者稱曰**能量不滅定律**。與十八世紀終拉伐席(Lavoisier)所發見之質量不滅定律相對峙，同為物理學及化學上之二大根本原理也。

今設能量不滅定律有不成立之情形。例如第 1 圖示一圓筒，其內具有一活塞(piston)。圓筒中活塞下方盛以氣體，此氣體壓力設與加於活塞上之外力 F 相平衡。今假定無任何來源，此圓筒突然生熱，則其內氣



第 1 圖

體受熱而增加其壓力。此壓力即勝過 F 力而將活塞推上，氣體容積即起膨脹。因此容積膨脹，即減小其壓力，而得再與 F 力相平衡；活塞復歸於靜止。此時圓筒內之氣體對於 F 力已做若干量之功。但氣體自身溫度較前升高。設初時氣體溫度與周圍之溫度相等，則變化後之氣體溫度當較高於其周圍之溫度。因熱之傳導與輻射，此氣體漸失其熱而降下其溫度。因之該氣體之壓力又減低而小於

F 力。故即被活塞所推下而復歸於原有之狀態。此第二段之現象，全屬自然起生，不必自外方加以能。此時若再無任何來源而突然生熱，則更反覆上述變化。苟熱之發生不斷，則圓筒中之氣體將永久繼續其變化，而對於 F 力可繼續做功。由上所論，苟熱自無中創生，則永久運動之機械可得存在。一般若假定無中生能，則其結果即不得不承認永久運動為可能。但此顯然為不合理。故能量不滅定律亦可謂之為「永久運動為不可能」之定律也。

3. 熱之功當量 1842 年梅安 (J. R. Mayer) 曾發表謂功若全部變為熱，或熱若全部變為功時，熱量 q 與功量 w 間有次之關係。即

$$(1) \quad w = Jq$$

但 J 為常數，有一定之值，與狀態全無關係。其數值因功量與熱量所取單位而定。此稱曰熱之功當量。若功量單位為焦耳 (joule)，熱量單位為卡 (calorie)，則

$$(2) \quad J = 4.182$$

焦耳 (Joule) 氏曾由種種實驗，亦歸納而得上之關係。且經晚近種種改良方法之測定，知 (2) 式所示之值最可信賴。

熱之功當量有一定之值，此定律不過前節所述能量不滅定律之一特殊條項耳。即若假定熱之功當量無一定，其值因情形之不同而相異。例如循 A 之變化徑路，熱變為功時，熱之功當量設有 J_A 之值，又若循 B 之變化徑路，功變為熱時，熱之功當量設有 J_B 之值，且假定 J_B 小於 J_A ，如是則最初熱量苟為 1 時，循 A 之徑路此熱量全部消費之為功，此功量當為 J_A ，更循 B 之徑路再復成為熱，此熱量當為 $\frac{J_A}{J_B}$ ，因 $J_A > J_B$ ，

故此復原後之熱量當大於 1，即大於原有熱量。換言之，用單位熱量經 A 與 B 之變化後，可得較大之熱量，此前後二熱量之差，即 $\frac{J_A}{J_B} - 1$ 之增加熱量乃自無中創生。此結果顯然違背於能量不滅定律，故 $J_A > J_B$ 之假定為不合理。次若假定 $J_A < J_B$ ，則經 B 之徑路，熱變為功，更經 A 之徑路，功復變為熱時，仍與前同樣有增加熱量自無中創生。此仍違背於能量不滅定律，故此假定亦屬不合理。因之 $J_A \geq J_B$ 之假定皆屬不可能，故不得不為 $J_A = J_B$ ，即熱之功當量有一定不變之值。由上推論，即可證明熱之功當量為一定之定律，實為能量不滅定律之一特殊條項耳。

4. 熱力學第一定律 以上所述能量不滅定律有時稱曰熱力學第一定律。又或將狹義的定律即熱之功當量為一定之定律，稱曰熱力學第一定律者亦有之。

某系若在於二相異狀態 I 及 II 時，其於各該狀態內所有能量之差，僅因決定該狀態之數個變數而定，與其變化徑路之如何無關係。此事實亦可由能量不滅定律導得之。蓋設該系在 I 及 II 二狀態中所有能量之差因其徑路而相異時，則最初循相差較大之徑路由 I 變為 II ，次再循相差較小之徑路由 II 復歸於 I 時，能量可自無中創生，而違背於能量不滅定律。故此假設為不可能。以上所論，若用數學方法述之，則某系所有能量乃為決定其狀態之變數之單值函數。

今設某系之能量為 u ，決定其狀態之變數為 $x, y, z, \dots$ 等，則以上所述可以式表示之如下。

$$(3) \quad u = f(x, y, z, \dots) + u_0$$

但 u_0 爲一常數，因所取該系能量之基準而定。

今設變數 $x, y, z, \dots$ 等各生 $dx, dy, dz, \dots$ 等變化時， u 之變化設爲 du ，則由微分學知

$$(4) \quad du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial u}{\partial z} dz + \dots$$

但 $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial u}{\partial z}, \dots$ 等各爲 u 對於 $x, y, z, \dots$ 等之偏微分係數。

變數 $x, y, z, \dots$ 等乃表示該系所取狀態之變數。其所指之意義首推溫度，壓力及容積三者爲先。例如 25°C 之物體變爲 50°C 時，或一氣壓下之物體變爲 100 氣壓時，又或某物質之容積自 1 c.c. 變成 100 c.c. 時，其前後所取狀態迥相異也。其次如物質之組成亦爲狀態變數中之一者。例如 1% 之食鹽水與 10% 之食鹽水，其狀態相異。此外如物體在地面上所受重力之強度，在電磁場內所受電場或磁場之強度，又討論物體表面時所有表面張力之大小等，均可取之爲狀態變數也。

今設有某系，其組成爲一定，且略去重力，表面張力等關係，則狀態變數僅爲該系之溫度，壓力及容積三者。但此三者間又常有一定之關係，即三者中任何一者爲他二者之函數。例如以 v, p, T 各表示容積，壓力及溫度時，則下之關係常可成立。

$$(5) \quad v = f(p, T)$$

因之此三變數中僅二者可爲獨立變數。故 (4) 式變成下形。

$$(6) \quad du = \frac{\partial u}{\partial p} dp + \frac{\partial u}{\partial T} dT$$

或以 v 與 T 視爲獨立變數時，則

$$(6') \quad du = \frac{\partial u}{\partial v} dv + \frac{\partial u}{\partial T} dT$$

又或以 p 與 v 視為獨立變數時，則

$$(6'') \quad du = \frac{\partial u}{\partial p} dp + \frac{\partial u}{\partial v} dv$$

一般設任意之系經某種變化而吸收 δq (表示微量時於文字前附以 δ 之記號者示該量之極小變化，附以 d 之記號時，示該量之微分，故該量為變數之單值函數時，方可用 d) 之熱量，其能量增加為 du ，同時對於外界做 dw 之功，則由熱力學第一定律，知式之關係必可成立。

$$(7) \quad \delta q = \delta u + \delta w$$

今設某系無容積變化，即為恆容變化時，則得 $\delta w = 0$ (除容積變化外雖尚可做功，但若僅考慮機械的功時，苟無容積變化，當不做功)。故(7)式為

$$(8) \quad \delta q = \delta u$$

但由上述， u 為狀態變數之單值函數，故得微分子。因之 q 亦得微分之，即

$$(9) \quad dq = du$$

換言之，當恆容變化時，該系所吸收之熱量等於該系之能量增加。即該熱量不因變化徑路而異，僅因變化前後之狀態而定。將(9)式就 I 與 II 間積分之，得

$$(10) \quad \Delta q = u_{II} - u_I$$

但 u_I 及 u_{II} 各為狀態 I 與 II 時該系所有之能量。 Δq 為該系自狀態

I 變為狀態 II 時所吸收之熱量。

次設該系壓力為一定，即為恆壓變化時，因

$$(11) \quad \delta w = p dv$$

故(7)式可書為

$$\delta q = du + p dv$$

此式右邊皆為狀態變數之單值函數。故左邊之函數亦為單值函數。因之 δq 可以 dq 代之。即

$$(12) \quad dq = du + p dv$$

或因 p 為一定，上式可改書為

$$(12') \quad dq = d(u + pv)$$

式中 $u + pv$ 亦為狀態變數之單值函數，故可以下式代之。

$$(13) \quad h = u + pv$$

此稱為熱函數〔魯伊思(Lewis)氏稱此函數為含熱量(heat content)]。

由此則(12')式可改書為

$$(12'') \quad dq = dh$$

此(12'')式可與(9)式相對應。恆壓變化時之 h 乃相當於恆容變化時之 u 。今將(12'')式與(9)式同樣積分之，得

$$\Delta q = h_{II} - h_I$$

但 h_I 及 h_{II} 各為該系在 I 及 II 狀態時熱函數之值，而 Δq 為該系自 I 之狀態變為 II 之狀態時所吸收之熱量。

5. 比熱及分子熱 設有某系吸收 δq 之熱，其溫度增高 δt ，且以下式示其關係，

$$(14) \quad \delta q = k \delta t$$

式中之 k 稱曰該系之熱容量，因物質種類，質量及溫度，壓力等而變化。今設該系自第一物質 m_1 克，第二物質 m_2 克，……等而成時，則於一定狀態內可以下式表示 k 值。

$$(15) \quad k = c_1 m_1 + c_2 m_2 + \dots$$

但 $c_1, c_2, \dots$ 等稱曰第一，第二，……等物質之比熱。若該系屬於純粹物質時，則(15)式可書之如下。

$$k = cm$$

因之(14)式可改爲

$$\delta q = cm \delta t$$

或

$$(16) \quad c = \frac{1}{m} \frac{\delta q}{\delta t}$$

今就恆容變化時考察之，則此時之比熱 c_v （此稱曰恆容比熱）可由(9)與(16)兩式得

$$(17) \quad c_v = \frac{1}{m} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{m} \left(\frac{du}{dt} \right)_v$$

即此時之比熱爲該系所有能量之溫度係數，以其質量除得者。

若爲恆壓變化時，則此時之比熱 c_p （此稱曰恆壓比熱）可由(12'')與(16)兩式得

$$(18) \quad c_p = \frac{1}{m} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{m} \left(\frac{dh}{dt} \right)_p$$

即此時之比熱爲該系所有熱函數之溫度係數以其質量除得者。

今設純粹物質之分子量爲 M 時, 且設

$$(19) \quad \begin{cases} C_v = Mc_v \\ C_p = Mc_p \end{cases}$$

則 C_v 與 C_p 各稱爲該物質之恆容分子熱及恆壓分子熱。將 (17) 式與 (18) 式各代入於 (19) 式得

$$C_v = \frac{M}{m} \left(\frac{du}{dt} \right)_v$$

$$C_p = \frac{M}{m} \left(\frac{dh}{dt} \right)_p$$

今就一克分子所有能量及熱函數, 各稱爲分子能及分子熱函數, 且各以 U 及 H 表示時 (此後關於一分子所有諸量, 概以大體字表之, 關於任意之量, 以小體字表之), 則得

$$(20) \quad \begin{cases} C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{cases}$$

但 T 表示絕對溫度。

今於一定壓力時將 (13) 式對於 T 微分之, 得

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

或取純粹物質之一克分子論之, 則上式成爲

$$(21) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

以 (21) 式代入於 (20) 式之第二式, 得