

化學熱力學初步

著者：Bruce H. Mahan

譯者：丁 陳 漢 蓀



臺灣中華書局印行

化學熱力學初步

Elementary Chemical
Thermodynamics

著者：Bruce H. Mahan

譯者：丁 陳 漢 蓀

臺灣中華書局印行

中華民國六十年十一月二版



化學熱力學初步(全一冊)

基本定價壹元陸角正

(郵運滙費另加)

Bruce H. Mahan

丁 陳 漢 蓀

臺灣中華書局股份有限公司代表
劉 克 襄

臺北市重慶南路一段九十四號

臺灣中華書局印刷廠

臺北市雙園街六〇巷九〇號

臺灣中華書局

臺北市重慶南路一段九十四號

郵政劃撥帳戶：三九四二號

Chung Hwa Book Company, Ltd.

94, Section 1, South Chungking Road,
Taipei, Taiwan, Republic of China

◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆
著 者 序
◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆

在這本書裏我用最簡捷的方式來講述熱力學，強調熱力學在化學裏的應用和其物理意義，同時儘量簡化所用的數學。我寫這本書的原因是我覺得在普通化學課程裏可以也實在應該包括了熱力學。普通化學中最成功的教法是用分子的原理來解釋所有的化學現象，我在教學的經驗中發覺如果學生能够用熱力學的方法來分析化學變化，那末用分子原理的教法會更為有效。先用能量和熵來討論化學性質，再用原子的性質來解釋能量和熵變化的原因，會使得普通化學變得十分有興趣而且很有系統的一門課程。

書中的材料曾在一個為時五週的課程裏，教一些已經稍稍知道一些有關立體結構，聚合效應，化學平衡，電化學及分子結構的學生。這些學生同時在修微積分，但學生必須用到的數學却是很少的。這本書並不是用來代替在物理化學中比較嚴格的講述，而只是普通化學的補充材料。有些問題我是完全省略掉了，例如 Helmholtz 自由能，因為這在化學中的用處實在很少，所以我只在一個習題中討論它。至於 Carnot 熱機我只將它當做一個應用熱力學的例子來討論，因為一般熱力學中以之為第二定律的基礎的處理方式，往往是很無趣味而常使人

12540-02

厭煩的。在另一方面，我特別強調熵的觀念並用分子的性質來解釋熵的變化。若讀者能先把熵弄清楚，那末對以後學習正式的熱力學時會有極大的幫助。

Bruce H. Mahan

布克蘭加州大學

一九六二年十二月

譯者序

這本小書是 Russell Johnsen 主編的“普通化學叢書”(General Chemistry Monograph Series)中的一冊，作者 Bruce H. Mahan 是布克蘭加州大學化學系的教授，這本書寫得非常簡單明瞭，爲了學普通化學同學的方便，他省略了所有不必要的數學和冗長無味的物理學討論，用最容易了解的方式導出了在化學平衡最基本的條件。書中所有的例子和習題，也都是針對着這個問題而設計的，所以對學習化學及化工者有很大的幫助。

這本書的翻譯，承五十七年度臺大化學系和化工系一年級同學幫忙。他們在五十八年利用寒假的時間完成了初稿，再經過我修改潤色成爲定稿的。

丁 陳 漢 蓀
臺 大 化 學 系
民國五十八年三月

物理常數

N Avogadro 常數	6.0229×10^{23} 分子/mole
F Faraday 常數	96486 coulombs
	23060 cal/volt-equivalent
0°C 冰點	273.15°K
R 氣體常數	0.08205 l-atm/mole-deg
	1.9872 cal/mole-deg
1 cal	4.184 Joules
	4.184×10^7 ergs
	0.04129 l-atm

[illegible]

著 者 序	1
譯 者 序	1
物 理 常 數	2
第一章 引 言	1
1-1 熱力學系統	2
1-2 狀態及狀態函數	3
1-3 平衡狀態	5
1-4 溫度	7
第二章 熱力學第一定律	11
2-1 功和熱	11
2-2 P - V 功	15
2-3 熱含量	19
2-4 熱化學	24
2-5 生成熱	27
2-6 化學鍵能	36
2-7 熱容量	38
2-8 ΔH 與溫度的關係	41
2-9 爆炸和火燭	44

2-10 理想氣體的計算	46
習 題	55
第三章 熱力學第二定律	58
3-1 熵的計算	62
3-2 獨立系統的平衡	69
3-3 熵與分子運動	70
3-4 熵絕對值的計算	75
3-5 自由能	82
3-6 自由能與平衡常數	86
3-7 自由能變化的計算	93
3-8 電化學電池	96
3-9 平衡與溫度的關係	100
習 題	104
第四章 熱力學原理的應用	107
4-1 相的平衡	107
4-2 理想溶液的性質	114
4-3 化學應用	127
4-4 熱機	137
4-5 結論	143
補充讀物	143
習 題	144
索 引	146

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

第一章 引言

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

熱力學是研究及了解物理現象最普通而有效的方法，因此對化學及物理科學有興趣的學生來說，它是第一必修科目。用精密儀器所能測到的原子性質並不是物質最明顯的特徵，而最明顯的是人類用五官或簡單儀器所能測到的性質，如壓力、體積、溫度及成份——物質總體的性質而非個別原子分子的性質。

物質最明顯的性質稱為巨視 (Macroscopic) 性質，熱力學祇是研究這些巨視現象，而在這裏並不需要分子的概念。

對初級學生來說，熱力學不應用分子概念似乎是一個缺點，但熱力學的長處就是在不必引用分子結構理論。熱力學祇談到實驗所測到的巨視性質，作系統化的討論。因此它是了解物理現象最重要的課程。

熱力學是一個有用的科學理論，因為它集中討論物質的二種特性，那就是能量及熵。所有物理變化的程序可用二句話總括：

宇宙的能量不變；宇宙的熵增加。

上述兩句話就是熱力學第一及第二定律。加上能量及熵與物質其他特性的關係，我們便能夠預測化學反應在一定條件下的進展程度。就是說我們祇要測定反應物

及生成物的個別性質，就能計算反應的平衡常數。此外它告訴我們反應常數是因溫度而改變。應用熱力學的分析，我們從簡便的實驗中能得到最多的資料，避免了實際上不可能做的實驗。

祇討論物質的巨視性質，並不能完全滿足熟悉分子結構及性質的人。一個科學家通常希望將物質的巨視性質的觀察，以其分子結構來解釋。熱力學雖然不是分子理論，但它簡化以分子性質來了解物理現象的困難工作。熱力學很明白地表示出能量及熵是控制物質性質的原因。那麼能量及熵怎樣受個別分子結構及性質所影響，就是分子結構理論要探討及解答的問題了。下列各章說明利用熱力學概念以解釋化學問題，但在可能情況下，亦會討論它和分子結構的關係。

1-1 熱力學的系統

進行控制好外在條件的實驗，是研究物質性質最有效的方法。自然，在任何時間內我們祇能測量宇宙很少的一部份，所以要小心地定義這一部份的極限。我們所研究的宇宙部份叫做一個系統 (System)，而可能對此系統有作用的宇宙其他部份，均稱為環境 (Surrounding)。

在實驗中，如果系統及環境有清楚的分界，那麼就定義出界面 (Boundary)。如水溶液在玻璃杯內發生反應，玻璃杯並非反應系統的一部份，而祇是環境的一部份。如我們祇討論鹽在水中的溶解度，用不同的容器 (玻璃、石英或磁器) 實驗的結果顯示溶液的濃度，並不受容器的影響。因此所測定的溶解度，祇是鹽及水系統

的性質，並非鹽、水及容器三者的性質。

假如我們看氣體壓力及體積的關係，便能明白系統極限的重要性了。做實驗時，如果用堅硬無磨擦的活塞，則在一定溫度下對氣體增加壓力，體積的變化祇是由氣體的性質來決定，在這情況之下，系統中壓力與體積的關係，就是氣體的性質。

另一方面，如果將同體積的氣體，放在一個橡膠的氣球中，改變對氣球的壓力，那麼觀察到的體積變化，不但由氣體的性質而且亦由氣球的彈性來決定。在這情況之下，整個系統要包括氣體及容器。

因此如果我們祇是研究氣體本身特質，則實驗時就要應用鋼筒及活塞。

1-2 狀態及狀態函數

當我們對系統的界面下了定義以後，我們可以討論系統的性質。而這樣的討論，可以使其他人在相同的實驗條件下，做出相同的實驗結果。因此系統的敘述一定要完全，但同時亦要精簡，那就是說它必須包括能影響系統特性的有關資料。

例如我們有一已知質量的質點系統，受一已知力所影響，如地心吸力，經驗告訴我們，祇要敘述質點的位置及速度就可以了。換句話說，所有 m 質量的質點，在地球上的 x, y, z 位置及有 V_x, V_y, V_z 的分速度的運動都相同。因此，我們可以總括地說，質點的位置及分速度是必需及完全的條件。所有其他單質點系統的性質如動能及位能，都是由這六個數值所決定。

敘述系統的性質，就是表示它的狀態(Specifying its state) 正如剛才所討論的單質點系統，可以祇用六個數值來表示其運動。而我們要研究的熱力學系統更加複雜。例如一克分子量的氣體為一典型的熱力單位，一個獨立的分子需要六個數值來表示其運動，則我們需要 $6 \times 6 \times 10^{23}$ 個數值才能正確表示出這氣體的狀態，而事實上，熱力學只要兩個數值如壓力、體積或溫度的巨視性質就够了。

這極度簡化的原因和普通熱力學實驗室所做的實驗有關。這些實驗裏，我們用尺、溫度計、氣壓計或更精細的儀器來研究系統的性質。但無一樣儀器能靈敏到測定單一個原子的性質。這些儀器不能記錄每一個分子或原子的位置及速度，實際上它們祇能記錄系統中所有分子的平均性質。而它們祇能反映整個系統的巨視的特性。

當我們用祇能對物質的巨視性質有效的儀器時，敘述實驗的條件及結果並不需要顧及個別原子詳細的位置及速度。它祇是討論有關物質的巨視性質，因此一個系統的熱力學的狀態可以用幾個巨視的數量來完全表示。

表示一個熱力學系統狀態的巨視數量稱為狀態變數或狀態函數(State variable or state function)，因為它們的值祇是受熱力學系統的條件或狀態所影響。而熱力學系統的狀態函數間有代數上的關係。例如定量物質的壓力體積及溫度並不都是自變數，而是由所謂的狀態方程式(Equation of state) 相連。理想氣體的狀態方程式 $PV=nRT$ 就是最簡單的例子。液體、固體及非理想氣體有比較複雜的狀態方程式。狀態方程式的代數形式由

分子的性質所決定。這方程式就是系統特性之一。

明白狀態函數的意義是非常重要的。除了壓力、體積及溫度外，能量也是狀態函數，同時還有很多其他的狀態函數。它們有下列特點：當我們決定一個系統狀態中的一些狀態函數時，其他所有狀態函數都確定了。我們可以用理想氣體的方程式來說明：當一克分子量理想氣體的壓力、溫度已經決定，其體積可以由 $V = RT/P$ 求出，所有其他狀態函數如能量都自動由 P 及 T 所決定。

狀態函數亦有另一個重要特性：當一個系統的狀態改變，每一狀態函數的改變，祇由其開始及最後狀態所決定，並不決定於改變的途徑。例如氣體被壓縮：由開始壓力 P_1 到最後壓力 P_2 。壓力的改變可以由 $\Delta P = P_2 - P_1$ 表示， ΔP 祇要由開始及最後壓力所決定，而它由 P_1 到 P_2 的過程無關。

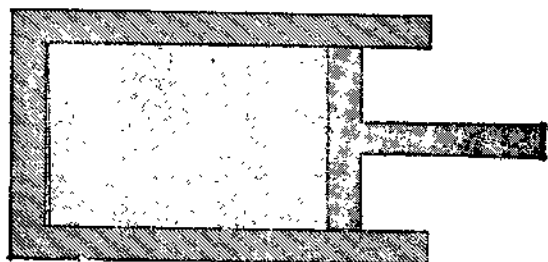
這特點是十分重要的，這特點祇是狀態函數所獨有。同理我們可以說任何人由臺北到高雄時，是從開始狀態（在臺北）改變到最後狀態（高雄）。然而，他所旅行的距離，不僅與兩城市的位置，而且與他所行的路徑有關。因此，位置是狀態函數，而所行的距離不是。這些是狀態函數的重要性質，由於這些性質，我們會看到，狀態方程式的用途是很大的。

1-3 平衡狀態

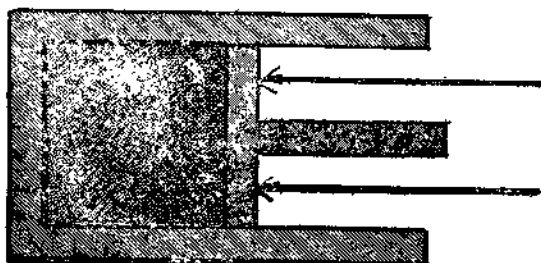
有些熱力系統不能用狀態函數來敘述。例如，假定我們的系統是限制於圓筒與活塞中的氣體。當活塞不動

時，如圖 1-1a，可以用壓力及溫度來決定這氣體的狀態。但是，如果氣體忽然被壓縮，如圖 1-1b，則此情況不能以溫度及壓力來描述。當活塞移動時，靠近活塞的氣體被壓縮而加熱，而在圓筒另一端的氣體並不如此，因此，這時整個系統沒有一定的溫度或壓力可言。熱力學並不考慮狀態函數隨時間和空間而變的不平衡狀態，祇討論當整個系統的狀態函數為定值的平衡狀態。

讓我們更仔細地觀察平衡狀態的性質。首先，這個系統的力學性質必須均勻而且固定，這表示不能有不平



(a)



(b)

圖 1-1 (a) 以靜止活塞限制的氣體，可由溫度及壓力之值來決定的狀態。(b) 壓縮過程中的氣體沒有均勻的性質，因此它的狀態不能由壓力和溫度來決定。

衡的力作用於此系統，因為不平衡力會引起體積的連續改變以致無法決定這系統的狀態。

其次，平衡系統的化學組成必須均勻，而沒有化學反應發生。任何化學變化會改變系統的密度或溫度，以致無法決定它的狀態。

第三，平衡系統的溫度必須均勻，而且須與它周圍環境的溫度相同。當溫度差一出現，便會發生熱的流動，直到溫度差消失。任何有熱流動的系統，其巨視性質不均勻，且隨時間而變，因此，這個系統不可能是平衡的。

1-4 溫 度

我們已經強調，狀態函數在熱力學中的重要性。一些狀態函數，例如壓力、體積和化學組成等，是我們所熟悉的，不需要解釋。另一方面，溫度雖然也是一個很普通的量，但它有比較抽象的觀念。我們必須詳細說明正確的溫度概念，因為許多實驗的結果都須由正確的溫度來決定。

決定一個溫度標，第一步是找出物質隨溫度而變的簡單性質。例如，溫度可由液態汞的密度來決定，將液態汞置於細玻璃管中，由它上升的高度即可指示溫度。溫度標的分度方法是將溫度計置於冰水中時的水銀柱高度定為 0，而將溫度計置於正常沸點的水中時水銀柱的高度定為 100 度，在 0 和 100 二點之間作 99 個刻度。顯然，這個溫度計所指示的溫度，決定於溫度計所使用的物質的性質。進一步說，將 0° 到 100° 間的長度分成 100 個等分，實際上是說溫度與汞的體積有線性關係。

如果溫度計使用別的流體，所得的溫度標將不相同。例如，我們用水代替汞，以同樣的方法定出溫度計的冰點和沸點，將中間分成 100 個等分。現在我們將汞溫度計和水溫度計置於 0°C 的冰水中，緩慢升高溫度。當汞溫度計的讀數是 4° 時，水溫度計是 -0.36° 。這是因為當汞溫度計的溫度由 0° 升到 4° 時，水收縮而非膨脹。如果我們利用水的性質來定義溫度，我們必須說熱量增加時，溫度有時上升，有時下降。

以水為基礎的溫度標也可以使用，但是非常複雜。實際上，許多物質的數種不同性質都可用來量溫度。從我們的討論中可以知道，當這些不同的溫度計和同一物體接觸時，它們的讀數不同。表 1-1 是五種溫度計的比較。即使對水的沸點和凝固點的讀數相同，中間溫度也有偏差。

表 1-1 溫度計的比較^a

定體積氫 溫度計 $t(P)$	定體積空 氣溫度計 $t(P)$	鉑電阻 溫度計 $t(R)$	熱電偶 溫度計 $t(emf)$	水銀 溫度計 $t(I)$
0	0	0	0	0
20	20.008	20.240	20.150	20.091
40	40.001	40.360	40.297	40.111
60	59.990	60.360	60.293	60.086
80	79.987	80.240	80.147	80.041
100	100	100	100	100

^a 取自吉曼斯基所著“熱和熱力學”。

為了使研究者易於從事實驗，我們需要一個以物質的顯明性質為基礎的標準溫度標。實驗顯示，在密度很