

化学热力学

经典化学热力学的统计探讨

[美] L·K·纳希 著

谢高阳 蓝建青 谢向方 谢小复 译

复旦大学出版社



CHEMTHERMO:

**A Statistical Approach to Classical
Chemical Thermodynamics**

LEONARD K. NASH Harvard University

ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY

Reading, Massachusetts

化 学 热 力 学

——经典化学热力学的统计探讨

谢高阳 蓝建青 译

谢向方 谢小复

复旦大学出版社出版

(上海国权路579号)

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

开本850×1168 1/32 印张6.375 字数179,000

1989年5月第1版 1989年5月第1次印刷

印数1-2,100

ISBN7-309-00119-2/O·033

定价: 1.55元

内 容 提 要

本书共四章,第一章用波尔茨曼统计方法对熵概念定义,并通过热测量法使熵概念定量化,章末引出主关系式,对变化的自发性和平衡位置作判断。第二、三章两章对热力学定律作了详细深入的讨论,第四章对主关系式作了进一步的发展,并联系实际加以应用。本书以创新的方法论述化学热力学,不仅易学而且很富启发性,具有独特风格。

本书可供综合性大学和师范院校化学系、生化系和物理系的学生,以及其他与本学科有关的学生、教师和科技工作者参考。

译 序

一九八一年秋,美国哈佛大学化学教授 Leonard K. Nash 应邀来复旦大学讲学,内容之一是统计方法对经典化学热力学的探讨,当时使用的教材是他的著作,书名叫 CHEM-THERMO: A STATISTICAL APPROACH TO CLASSICAL THERMO-DYNAMICS。Nash 教授专长物理化学和热力学,有丰富的教育经验,素以讲课生动活泼,富有幽默感著称,在美国享有杰出化学教育家的荣誉。本书是他为哈佛大学一年级学生学习基础化学而编写的。该书出版后被赞誉为第一流教材,并被选进 ADDISON-WESLEY 化学丛书,算得上是一本经典的著作。

作者撰写本书时,从一个完全新的角度,运用统计的观点阐述化学热力学,回避了使学生望而生畏的卡诺分析,在传统的热力学教法中打开了一条新路。在本书第一章中,作者用简单而重要的波尔茨曼统计方法定义熵的概念,从而消除了学生常常对熵产生的神秘感,进一步通过热测量的方法,使熵概念定量化,最后提出一个主关系式,对一切变化的自发方向和平衡位置作判断,层次分明,概念清楚,逻辑严密;第二、三章对热力学定律作了详细的讨论,在第四章中又反过来对主关系式发展开拓,交代热力学在实际中的应用,充分体现理论与实际的联系。后三章里还对严格的经典热力学的使用和局限,作了充分而清晰的论述。本书取材严谨,论述方法创新,自成一家的风格,表现了作者的科学素养、教学水平与编写本书时的独运匠心。

本书在复旦大学使用时,受到很多教师和学生的欢迎,取得很好的教学效果。复旦大学出版社支持和鼓励我们把它翻译出来以供我校一年级学生在学习大学一年级化学时参读,也希望能为高年级学生自学

参考。尽管本书的写作文笔流畅,引人入胜,但限于我们的水平和经验,译文不妥之处会使本书减色,错误的地方,希望读者指正。

译 者

一九八五年十二月

于复旦大学

序 言

为了从一个新的角度去解决一个老的教学问题，本书提出了一个统计分析方法，在这之前它从未作为探讨初级化学热力学的基本方法。统计分析法完全代替了学生望而生畏的卡诺分析。虽然从表面上看统计分析法需要更多的知识，但事实证明它会使学生更加易懂。

不用卡诺分析开辟了另一个重要的简化途径。因为这样人们完全能够绕过计算这个巨大沼泽地。对每一代初涉足于经典热力学的学生来说，计算索取的代价是很大的。除了卡诺分析的需要，这些无价值的传统计算对于绝大多数化学家来说，实际上是没有任何用处的。去掉了所有这样的计算，就可以把讨论集中到对化学关系最密切的那些热力学概念方面上，特别是集中在根据纯热力学数据对化学反应中或许还未达到的平衡点的计算能力上。

本书是这样安排的。第一章先简单地但从本质上阐述波尔茨曼统计规律，从中自然地引出重要的参数 W 。我们不想讨论 W 本身，而是讨论由 $S \equiv k \ln W$ 定义的“熵”。这样的处理完全消除了通常与熵概念联系在一起的神秘枯燥感。众所周知，在化学上许多地方，我们不能求 W 的值，由此得不到 S 的值。但我们又发现， S 的定义立即引出了一个能应用于所有纯粹热变化的衍生关系。用 W 所表示的定义使熵的概念有直观的意义，表明熵是可以通过纯粹热力学测量来定量计算的。将这种统计分析稍微推广一下，我们立即得到一个可普遍用于判断自发变化的方向和任何这样的变化最终所达到的平衡位置的主关系式。

第一章里我以非正式的方式论述了热力学。在第二章和第三章里较正式地阐述了热力学定律。随后在第四章里我们就可能回过头来全面研究主关系式。后面的三章特别集中注意宏观参数，并对严格的经典

热力学的使用与限制条件提出了明确的观点。如果想要更全面地研究第一章的统计观点，可把本书与我的《统计热力学原理》(艾迪生-韦斯利化学丛书，1968年)的第二部分相参照。在那本书中配分函数的直接推导打开了根据光谱数据来确定热力学参数的道路。

撰写本书时，我考虑到大学一年级学生的需要，通过系列的课堂讲解就能得到有效的帮助。但我打算本书主要是给高年级的学生自学使用。不管读者原有的基础如何，只要熟悉传统的大学开头的化学课程的主要数量概念，以及牢固的中学物理和数学的基础，就能看懂本书。先熟悉一下微积分学基础会有很大帮助。不过附录中已把本书所用的最基本的微积分运算作了全面叙述。为了不妨碍学生掌握位于热力学中心的基本物理概念(常常是妨碍的)，这个纯数学方法在本书中是最低限度地被使用。尽管要求读者作有限的准备，本书在附录中仍为读者准备了解决足以引起争论的整套综合习题。这里争论也是基于物理概念，而不是数学方法。实际上大多数习题需要的不过是代数，除了书中演示的少数运算外，不需要更多其他的计算方法。

“功”在这儿是非本质的问题，这使得作者在习惯于用老的符号三十年后，对采用现在正式推荐的相反符号惯例没有感到任何困难。在本书大量的公式中，有一部分用了字母与数字标明。字母是为了便于表明该公式与后面紧接的内容或习题的相互关系，而数字则是为了系统地区别最重要的关系式。建议读者通过将65个标数字的公式列表，并将每个公式附上使用所受限制的特殊条件来组织学习。

对本书构思的形成有贡献的众多书中，最有影响的两本书毫无疑问是已故的 Ronald Gurney 的《统计力学概要》(McGraw-Hill, 1949) 和 Frederick Reif 的《统计物理学》(McGraw-Hill, 1965)。热机效应的处理是按照 Herbert Callen 手稿中所建议的那条思路。一些从其他书中引来的，带着那些作者名字的习题，我对他们表示感谢。三个出版者很友好地允许我引用部分带有版权的材料。例如表(2)和表(3)取之于 E. F. Caldin 的《化学热力学概要》(牛津大学出版社, 1958年); 图 35 取之于 Hildebrand 和 Scott 的《非电解质的溶解性》(Reinhold,

1950);图7取之于J.D.Fast的《碱》(Philip技术图书馆,Eindhoven,Holland,1962)。

对 Jerry A. Bell, James N. Bulter, J. Arthur Campbell 和 Melvyn P. Melrose 我非常感激,他们热情地为本书的草案作了部分和全部的注释。我深深地感谢 George A. Fisk 和丛书的编辑 Francis T. Bonner,他们对本书提了大量的建设性的建议。我还得谢谢我的妻子和 Gary Horowitz 在校对工作方面给予我的帮助。如果本书还有错误和不妥之处,那应该是作者的责任了。

Leonard K. Nash

序于坎布里奇,马萨诸塞州

1971年12月

目 录

第一章 统计的观点	1
微观态和分布.....	3
波尔茨曼分布定律.....	13
重要分布的特性.....	18
分布定律的物理意义.....	21
W 随 E 的变化.....	24
趋向热平衡.....	27
β 的物理意义.....	30
熵的概念.....	31
趋向化学平衡.....	35
熵的确定.....	39
方向的启示.....	40
保留.....	41
第二章 热力学第一定律和q	43
热和功.....	44
压力-体积功.....	48
功和热与途径的关系.....	50
能量.....	52
状态函数的性质.....	53
焓.....	55
标准态.....	59
热化学和盖斯定律.....	60

键能.....	63
热容.....	64
理想气体.....	66
基尔霍夫方程.....	68
绝热燃烧和爆炸.....	71
第三章 热力学第二定律和 ΔS	74
可逆性.....	74
第二定律的本质.....	79
熵变的计算.....	81
相变.....	83
温度变化.....	85
标准熵和能斯脱热定理.....	86
热机效率.....	92
第四章 热力学定律的推论	96
自由能.....	96
吉布斯自由能.....	98
自由能变化的计算.....	102
克拉贝龙方程.....	108
绝对热力学温标.....	111
克劳修斯-克拉贝龙方程.....	113
理想溶液和依数性.....	114
沸点升高.....	118
凝固点下降.....	121
溶解度; 一个依数性?.....	123
渗透压.....	126
平衡态和平衡常数.....	129
平衡常数和温度的关系.....	135
自由能和有用功.....	142

原电池	141
附录 I 习题	151
附录 II 在 298.15K 时的热力学数据	184

注：略去原著附录中的一些数学运算公式。

第一章 统计的观点

人们猜测,在一切变化中,不管变化多么剧烈,总有某个东西是不变的。近代之初有人如笛卡儿就相信这个东西多少同我们所叫做的能量有关。我们当然相信能量——或者更确切说质能——就是在所有变化中某种不变的东西。能量的概念使我们对深信无疑的“万变不离其宗”有了定量的表示。我们同样深信:未来不会是过去的重复,时间是单向进展的,世界在前进。第二个信念由熵的概念来定量表示,自发变化的熵总是在增加,熵指明了所有这些变化的“转向”,即方向。在一个多世纪前,从熵和能量概念的结合中,一门相当抽象又有无数具体应用的科学——热力学诞生了,它所具有的普遍性与可靠性是人们所知的其他任何科学所无法比拟的。

热力学研究体系,体系在概念上(在实际中通常有很好的近似)是指同世界其他部分隔离开的有确定边界的一个部分。只要为数不多的几个可测量参数的值确定了,一个体系的条件或状态在热力学上就被认为是确定了。参数这样选择:当描述某个状态的这些参数值一旦确定,体系的这个状态就能完全地精确地重复。化学家们最常用的参数是温度、压力、体积和浓度(例如摩尔分数)。尤其是温度,在一般热力学分析中很重要。但是,不是每个体系的每个状态都可由单一的完全确定了的温度(和压力)所决定,由此产生了在经典热力学上适用性的两个主要的限制。第一,给定了(麦克斯韦)分子速率分布,单个分子或者甚至是一小群分子,并没有确定的温度。对宏观体系才可以讲温度,只有对这样的体系,热力学才适用。第二,在快速变化时甚至一个宏观体系也会出现温度(和压力)的局部不均一。只有当体系处于不变的平衡状态或者处于同真实平衡态只相差无限小的准静态时,整个宏

观体系才可以由确定的温度(和压力)所决定,对于这样的状态,经典热力学才有意义。

热力学实际上是研究宏观平衡体系的科学。它是从对组成所有宏观体系的亚微观组分(原子、分子等)的分析中发展起来的。在体系中,这些组分的最重要的性质是它们的能量是“量子化”的。就是说对宏观体系的能量来说实际可能连续,而对其任何亚微观组分的能量就只能是一组不连续的、相应于某些“量子数”的特定值。

能表明量子化含义的最熟悉的例子大概要算玻尔对氢的发射光谱的解释了。光谱由一系列的锐“线”组成,这些线用特定的波长描述。每条线都是由氢原子发射的特定大小的能量束所产生。当原子从较高的能态到达较低的能态时,就发射这样的能量束。人们研究了这些发射的能量束的大小,推断原子只能存在于某一组特定的量子状态。相应于这些允许状态的能量(e_H)由下列公式表示:

$$e_H = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

这里 h 是普朗克普适常数, m 和 e 各为氢原子中“轨道”电子的质量和电荷,量子数 n 可以是 1 到 ∞ 的任何整数。这样用量子数 n 的某个整数描述的氢原子的可能状态就与上式给出的一套不连续的能量允许值联系起来。这表达了氢原子能量量子化条件。更加复杂的、涉及另外的量子数的关系式,则表达了适用于其他种类气体原子的类似的能量量子化条件。

同原子一样,分子也只能以一些特定的、由不同电子组态表征的状态存在。相应于电子组态的是一系列限定的能量允许状态。但和原子不同的是,除了电子激发,分子表现出蓄能的完全量子化方式。例如,一个分子处于一个特定的电子态时,还可以作各种振动运动。对分子光谱的研究表明,当振动近于谐振时,振动能(e_v)的允许值只能由下式给定:

$$e_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu.$$

这里 ν 是振动的特征频率, v 是量子数,是0到 ∞ 范围内的任何整数值。振动量子数 v 的一些整数值决定了可能的振动态。上式把这些振动态与一组均匀间隔的量子化振动能联系在一起。分子的转动、原子和分子的平动也类似地同一系列分立的量子状态相联系,这些量子态也类似地相应于一系列不连续的允许的转动能和平动能。

在统计热力学的全面处理中,必须仔细分析所有不同的蓄能方式。但针对我们有限的目标来说,可以简单得多。对于“谐振子”,我们只需知道其量子态是等能间隔的。更一般地说,我们只要确立在原子和分子中每个蓄能方式都是量子化的*。因此,我们把一个宏观热力学体系,看作是无数个不停变化的量子状态中的无数个亚微观实体的一个系集。初看这似乎是完全没有指望的要求。我们怎么能指望对一个系集——就算只有一摩尔物质,至少也包含 6×10^{23} 个不同的粒子——作出任何描述呢?甚至一个三粒子体系的问题也得不到完全的解析形式,更不用说一个 6×10^{23} 粒子体系问题了。实际上,正是因为涉及到了巨大的数量,才使我们能非常容易地用统计方法阐述这个问题。下面一节,我们从考虑量子化粒子的系集出发推导三个对我们的统计分析有用的定理。考虑到我们所关心的纯粹是数学问题,所以可以用考察一些球在一组盒子中有多少不同的放法来得到所需要的定理。

微观态和分布

为了简化起见,首先我们考虑一个由相同的在空间定域的粒子组成的体系,粒子的允许量子态对应于一组等间隔的能量。符合这样条件的系集可以是一组相同的一维谐振子,这些谐振子在一个图示晶格中占据着不同的固定位置。我们规定振子的位置,以便能在原则上根据各

* 虽然这大大简化了随后的分析,但这个量子化假定并不绝对必要,在繁琐的经典处理中可完全回避。

振子特有的几何位置把它们区分开, 尽管振子是一样的。我们规定振子的等同性, 以便使能量量子化定律 $\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$ 中的特征频率 ν

对上述所有振子中任何一个都是同等的。任何振子的量子状态可由图 1 描述。由于我们关心的只是这些能级的间距, 因此为了方便, 我们选择最低可能量子态的能量为能量的参考零点。就是说, 对所谓的“基态” $v=0$, 我们写作 $\epsilon_0 = 0$ 。能量量子 $h\nu$ 代表一个常量间隔, 每个较高的 (“激发”) 状态按照 $h\nu$ 的大小在能量上超过紧接在它下面的一个状态。要使任何振子从它的基态激发到某个由整数 v 表征的激发态, 我们只要增加 v 个能量为 $h\nu$ 的能量量子。

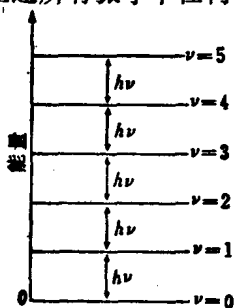


图 1

我们从一个很简单的系集开始, 这个系集有三个定域振子共具有三个能量量子。这三个相同的能量量子分配给三个可辨粒子的方式多少呢? 图 2 列出了十种可能的分法。图中点由横线下面的字母标记, 表示特定

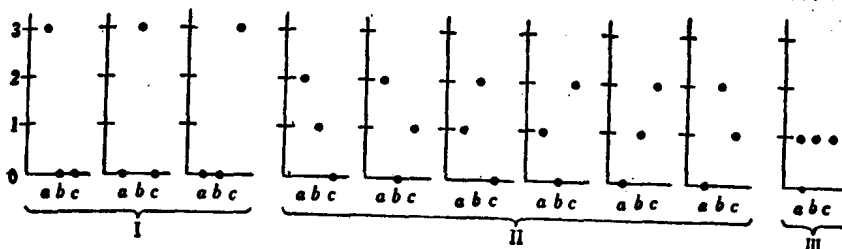


图 2

的有关振子, 分派给它的能量量子数可从纵坐标上示出。我们把十个详细分配中的每一个叫做微观态。容易看出, 这十个微观态分成三组, 由罗马数字标出。就是说, 所有这十个分配只是图 3 表示的三种基本分布的不同形式。分布 I 中所有三个能量量子都分派给一个振子, 其余两个振子没有。三个微观态在这种分布中的不同, 是在于这三个能量量子的能量

究竟是给 a 振子还是给 b 或 c 。在分布 II 中,两个能量子分派给某一个振子,一个能量子给第二个,第三个振子没有能量子。如图 2 所示,这样的分配可以有六个可区分的方法。在分布 III 中,三个振子每个都有一个能量子。显然对应于这种分布的只有一种微观态。

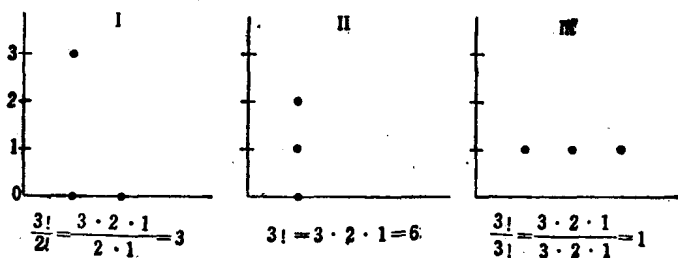


图 3

我们如何系统地解释所有这些对应于任何给定分布的微观态呢?为得到所需公式,再回到分布 II。我们看到,能把第一个(两量子)的能量包分派给三个振子中的任何一个;接着可把第二个(一量子)给剩下两个振子中的随便哪个;还有一个振子分派到第三个(零)能量包。这样的分派方法的总数可有 $3 \cdot 2 \cdot 1 = 3!$ (即“三阶乘”),这实际上代表了对应于分布 II 的 6 种微观态。再看分布 I,分派第一个(三量子)能量包时我们有三种选择,分派第二个(零)能量包有两种选择,分派第三个(零)能量包有一种选择。但是注意,最后两个能量包是相同的。最终的分布同我们分派的顺序无关。我们把第二个能量包分派给 b 振子,第三个给 c 振子,或是反过来,这两种看来是可区分的顺序最终却是完全一样的微观态。即 $2 \cdot 1 = 2!$ 个看起来可区分的分派并成了一个微观态,因为在同一个($v=0$)量子能级中两个振子混在一起。因此分布 I 对应的微观态总数不是 $3!$ 而是 $3!/2! = 3$ 。同样,这种可分性数目的减少在分布 III 中更加极端,这儿,同一个($v=1$)量子能级占据了三个振子, $3!$ 个看起来可区分的分派并成了一个,最终只有一个微观态。这样相应于分布 III 的微观态只是 $3!/3! = 1$ 。

推广一下这种分布,我们可以很容易得出在更复杂情况下有用的

普遍公式。考虑一个由大量(N)定域谐振子组成的系集,在这些谐振子中把某一分布所具有的能量包(包括无量子能量包)进行分配的方式有多少种呢?分派第一个能量包时,我们可在 N 个振子中选择,分派第二个有 $(N-1)$ 种选择,……如果没有能量包是相同的,可区别的可能性总数就是 $(N)(N-1)(N-2)\cdots(1)=N!$ 另一方面,如果某些(η_a 个)能量包是相同的,我们只有 $N!/\eta_a!$ 个不同的微观态;如果 η_a 个能量包属于同一种, η_b 个属于另外一种,我们只能得到 $N!/(\eta_a!)(\eta_b!)$ 个微观态。如此类推。普遍的结论现在已很清楚了。用 W 来表示相应于任何含有 N 个可辨粒子的分布的微观态总数,我们有:

$$W = \frac{N!}{(\eta_a!)(\eta_b!)\cdots},$$

这里 η_a 表示分派到相同能量量子数(因此占据相同的量子能级)的粒子数目, η_b 表示另一个量子能级上的粒子数,……*

上述方程式可以更紧凑地写作

$$W = \frac{N!}{\prod \eta_n!}, \quad (1)$$

\prod 表示跟在符号后的所有项要连乘(正如 Σ 表示要连加一样)。各个 η_n 项代表了各量子能级上的粒子数。注意,尽管我们是通过考虑具有均匀能量间隔的量子能级上的谐振子系集得到了方程(1),实际上,论证跟均匀性这个假定完全无关。方程(1)是个普遍关系式,同样可用于任何种类的、在任何能量间距的量子能级上的可辨粒子。如下所示, N 小(<10)的分布,直接把展开的阶乘相乘就足以得到与此相应的微观态数。 N 中等大小(10到1000),人们可用 $N!$ 的列表值来计算 W 。 N 值很大时这两种方法都不行了。但是正是当 N 达到很大的极限时,对于 $N!$ ——更确切地说是 $N!$ 的自然对数,我们记为 $\ln N!$ ——斯

* 我们考虑一组棋子在同样数量(N)个可区别棋盘间有多少种不同的摆法,可得到同样的方程式。如果棋子都是一个个可辨的,共有 $N!$ 个不同的分配;但如果有的 η_a 个棋子是同样的, η_b 个是另一种相同的,分配数就减少到 $N!/(\eta_a!)(\eta_b!)$ 。