

化 工 計 算

下 冊

Q. A. 別斯科夫著

商 務 印 書 館

化 工 計 算

下 冊

C. Д. 別斯科夫著
張 漢 良 等 譯

商 務 印 書 館

本書系根据苏联化学出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的別斯科夫(С. Д. Бесков) 所著“化工計算”(Техно-химические расчеты) 1950年修正本譯出。原書經苏联高等教育部审定为化工学院及化工系教学参考書。

譯本分上下兩册出版：第一册包括原書前四章及附录 I 与附录 II；第二册为原書后四章。譯本于 1953 年 9 月初版，1956 年經原譯者等作了修訂。

参加本書翻譯和校訂工作的为北京工業学院化工系張汉良、熊楚才、梁嘉玉、蕭天鈞、張国熊、丁徽等同志。参加修訂工作的有朱鶴孙同志。

各習題的答数，或因原書排版的錯誤，以致有时与实际算出的数字不相符合，尚希讀者注意。

化 工 計 算

下 册

С. Д. 別斯科夫著 張汉良等譯

商 務 印 書 館 出 版

北京東總布胡同 10 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 107 號)

新 華 書 店 總 經 售

商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷

統一書號 15917·101

1953 年 11 月初版

開本 850×1168 1/32

1958 年 8 月 2 版

字數 297,000

1958 年 8 月上海第 2 次印刷

印數 8,501—9,500

印張 10 15/16

定價(10) ¥ 1.60

下 冊 目 錄

第五章 平衡定律及化學反應動力學	277
熱力學第二定律	277
自由能	287
物質作用定律及化學反應速度	273
平衡常數	299
平衡常數與溫度之關係	312
等容與等壓反應方程式	312
涅恩斯特近似方程式	318
等溫反應	320
爐法計算平衡常數	324
反應速度與反應級	328
計算例題	338
習題	373
第六章 相平衡定律	379
相則	379
單元系統	379
二元及多元系統	333
亨利定律	335
烏拉爾定律	336
分配定律	333
溫度對蒸汽成份的影響	339
沸點、冰點與溶液的蒸汽壓	391
相平衡圖解	393
計算例題	406
習題	417
第七章 電化學及電熱學定律	421
法拉第定律	421
二電子遷移	425
溶液的導電度	427
電動勢	432
電熱學定律	440
計算例題	441

習題.....	447
第八章 生產過程的計算.....	450
煤及其燃燒與化學處理.....	451
計算例題.....	451
習題.....	500
硫酸.....	516
計算例題.....	516
習題.....	550
紙、合成紙、硝酸.....	558
計算例題.....	558
習題.....	590
電化生產與電熱生產.....	592
計算例題.....	592
習題.....	612
參考文獻.....	615
名詞索引.....	618

第五章 平衡定律及化學反應動力學

熱力學第二定律

熱力學第一定律確定了熱能與功互相轉變的當量性，並給出這轉變過程的數量表示。而這個過程的方向，也即是實現這過程的實際可能性，則是由熱力學第二定律所揭示的。

這定律的基本原理羅蒙諾索夫在 1747 年就曾說明過；它有各種不同的說法，但是一切說法的要點都可歸納如後：熱不能自動地，即在沒有外面的作用下，從較冷物體轉到較熱物體上。換言之，任何物體的熱能祇有在降低這物體溫度的條件下才能完成功。

在個別特殊的具體情況下，也可用某些其他形式來說明熱力學第二定律。例如應用於熱機方面，這定律可以這樣說：任何一個週期動作機是不可能從一個沒有熱能補充的同一熱源上取得熱來不斷地完成功。

應用到化學過程中，熱力學第二定律就可說成這樣：在孤立系統中，任何物質之間的化學作用，祇能向着系統完成（產生）功，或者使系統中發生自由能（ F ）減小的方向進行；自由能即是能作功的那部份能。

熱力學第二定律具有下面的數學表示式：

$$\frac{\Delta A}{\Delta T} = \frac{Q}{T} = \Delta S, \quad (79)$$

或在無限小的熱增量時，對於可逆過程為：

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (79 a)$$

對於不可逆過程爲：

$$\frac{dQ}{T} < dS, \quad (79.6)$$

上式中 S ——系統的熵；

Q ——傳給系統的熱；

A ——系統所作的功。

由方程式(79)——(79.6)及(53)得出：

(1) $\Delta S = \frac{c\Delta A}{Q}$ ——熵增量，它確定熱變功的程度；

(2) $\frac{dQ}{T} < dS$ ——對不可逆過程而言，熵的變化指示過程不可逆性的程度；

(3) $A = \frac{Q}{T} \cdot \Delta T$ ——如果沒有溫差 ($\Delta T=0$)，則就不可能藉週期動作機將熱變成功；

(4) $\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta A}{Q} = \eta$ ——系統的溫差愈大，熱變功的係數也愈大，或者說，在這溫度範圍 ΔT 內，工作的熱機效率 η 也愈大；

(5) $\eta = \frac{dA}{Q}$ ——係對可逆過程，及 $\eta < \frac{dA}{Q}$ 係對不可逆過程；這就是說，在可逆過程中(例如進行不到底的反應)消耗在系統上的熱，或爲系統所放出的熱，將要產生最大功 $A_{\text{最大}}$ 。因之，在可逆過程中，自由的變化 ΔF ，爲能夠產生功的能，在數值上，它等於符號相反的最大功值，即是：

$$A_{\text{最大}} = -\Delta F. \quad (80)$$

在定容時進行的過程， F_v 稱爲定容時的熱力位，或爲等容位或簡稱爲自由能。如在定壓時進行的過程，則 F_p 稱爲定壓時的熱力位，或爲等壓位； F_p 也常稱爲自由能，由於任何被研究的過程，常是由外界條件所決定 ($P=\text{常數}$ 或 $V=\text{常數}$) 的，故在實際的計算中，就不需要標誌 F_v 及 F_p 。因此，我們採用 ΔF 爲標誌系統自由能變化的統一符

號；惟這時應注意，如果所研究的過程是在定容下進行的，則 ΔF 值當然應了解為 $(\Delta F)_v$ ；如果在這過程中 $P = \text{常數}$ ，在這種情況下則 ΔF 表示 $(\Delta F)_p$ 。

根據所確定的 $(\Delta F)_v$ 與 $(\Delta F)_p$ 的概念，可以樹立它們數值之間的關係如下：

$$(\Delta F)_v = (\Delta F)_p - P\Delta V。 \quad (81)$$

熱力學定律的研究指出，如果所謂的氣體定律，包括門德雷也夫—克萊普朗方程式在內，僅根據氣體的外在因素 (P , V 及 T) 來表明氣體系統的狀態特性，則熱力學第一及第二定律是以系統內在因素的變化 (ΔU , A , ΔI , ΔS , ΔF) 來表明任何系統的狀態特性的。這些因素，不僅給出在系統中進行的過程的熱力學規律數量關係，並指出過程進行的方向（見以下“自由能”）。按照熱力學第一及第二定律，對於任何系統的可逆過程，在各種形式的能量之間以及能轉變為功時都存在着以下的關係。

熱力學第一定律（見上冊 88 頁）：

$$Q = \Delta U + A;$$

在化學反應的情況中（熱效應等於 q ），這式子可採取為：

$$q = \Delta U + A_{\text{最大}}。 \quad (81 a)$$

熱力學第二定律可用以下方程式來表達：

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T} = \Delta S,$$

而對化學反應，相應的為：

$$\frac{dA_{\text{最大}}}{dT} = \frac{q}{T} = \Delta S。 \quad (81 b)$$

結合這些式子，得出了吉卜斯—海姆荷茨 (Гиббс-Гельмгольц) 方程式，它確定了系統的功與它內能變化之間的關係：

$$\Delta U + A_{\text{最大}} = T \frac{dA_{\text{最大}}}{dT}。 \quad (82)$$

除此之外,由方程式(79), (81), (81 a), (53) 及(65), 還得出:

$$Q = \bar{C} dT, \quad (83)$$

$$Q_p = -\Delta I, \quad \text{或} \quad q = -\Delta I^{\ominus}, \quad (84)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{或} \quad \Delta S = \bar{C} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta I - \Delta F}{T}, \quad (85)$$

$$\Delta U = Q - \Delta(PV) = q - A_{\text{最大}}, \quad (86)$$

$$(\Delta F)_c = \Delta U - T \Delta S, \quad (87)$$

$$(\Delta F)_n = \Delta I - T \Delta S, \quad (87 a)$$

$$\Delta F = -q + T \Delta S, \quad (87 b)$$

$$-A_{\text{最大}} = -q + T \Delta S. \quad (87 B)$$

從方程式(87)及(87 b)可見,內能(ΔU)轉變時不能完全轉變為自由能 ΔF , 而它的一部份,其量等於 $T \Delta S = \bar{C} \Delta T$ 的內能以熱能的形式失去了;在該條件下它消失,而不能產生功。由方程式(87 a)可見在系統熱含量的變化(ΔI)關係中也有同樣的情形。

除此之外,從方程式(85)可見,在絕熱過程中,即與外界沒有熱交換情況下所進行的過程中($Q = \text{常數}$),系統的 ΔS 等於零,即是它的熵保持不變。這就能很容易藉熵圖表來計算需要的絕熱過程(見下例 5)。現時引用的一切熱力學函數值都是統一的,稱為系統狀態在標準情況時的值($t = 25^\circ\text{C}$ 及 $P = 1$ [大氣壓]);列在標準表(見附錄 I, 表 22)內的熱力學函數值,用起來很方便,作出的計算也很準確。這些表包括: (a) 熱含量的變化 $\Delta I^{\ominus}$ (或為生成熱 q); (b) 在標準情況 (25°C 與 1 [氣壓])^① 化合物與生成它們的元素相比的自由能改變 $\Delta F^{\ominus}$ 。此外表中還列有以 [卡]/[克·分子]·[度] 表示的元素及化合物的絕對熵值。

任何反應的任一熱力學函數變化都可按赫斯定律計算反應熱那樣來計算。在標準情況下,方程式(84)——(87B)中熱力學函數關係可取為

① 我們用字母 q 表示反應熱,即由物系中的化學過程所生的熱。

② 以前曾指出,很多作者以 $t = 20^\circ\text{C}$ 及 $P = 1$ [大氣壓] 時的狀態作為物系的正常狀態(見 21 頁)。

下面的形式：

$$\Delta I^0 = -q \quad \text{或} \quad \Delta I^0 = \Delta F^0 + 298 \Delta S^0, \quad (88)$$

$$\Delta F^0 = -A_{\text{最大}}^0 \quad \text{或} \quad \Delta F^0 = \Delta I^0 - 298 \Delta S^0, \quad (89)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta I^0 - \Delta F^0}{298}. \quad (90)$$

這樣很容易藉兩個熱力學函數來計算第三個。例如在煤燒成 CO_2 ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$) 時，這系統的熵變化可由下式確定：

$$\Delta S^0 = \Delta S_{\text{CO}_2}^0 - S_{\text{O}_2}^0 - S_{\text{C}}^0.$$

將表 22 (見附錄 I) 的 S^0 值代入，就得：

$$\Delta S^0 = 51.09 - 49.02 - 1.36 = +0.71 \text{ [卡]/[克-分子]}.$$

應用(90)式也可以得到同樣的數值：

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta I^0 - \Delta F^0}{298} = \frac{-94030 + 94242}{298} = \frac{212}{298} = 0.71 \text{ [卡]/[克-分子]}.$$

系統狀態在其他溫度時的 ΔI 值，如前所知，是根據這時反應物在該溫度的熱容變化來確定的：

$$\Delta I_T = \Delta I^0 + \int_{298}^T \sum C_p dT.$$

在溫度 T 的 ΔS 值也是這樣確定的：

$$\Delta S_T = \Delta S^0 + \int_{298}^T \frac{\sum C_p}{T} dT,$$

此處 $\sum C_p$ 是最初反應物 (取為+號) 與最終生成物 (取為-號) 的真正分子熱容之代數和。

我們舉幾個以熱力學函數表示的氣體系統狀態的計算例子。

例 1. 計算當 1 [克-分子] 汞在 1 [大氣壓] 的沸點下從液態變為氣態時，其內能 ΔU ，熱含量 (熱函) ΔI ，熵 ΔS 及自由能 ΔF 的改變。

解 根據表 15 (見附錄 I) 找到，汞的沸點為 357°C ($T = 630^\circ\text{K}$)，比汽化熱為 68.7 [卡]/[克] ；所以在汞的沸點，蒸發 1 [克-分子] 汞所需的熱為 (汞底分子量為 200.6)：

$$Q = 68.7 \times 200.6 = 13780 \text{ [卡] / [克-分子]}。$$

因之，汞的熱含量 ΔI 變化也是這個數值，即：

$$\Delta I = -Q = -13780 \text{ [卡] / [克-分子]} \textcircled{1}。$$

因爲汞在蒸發時溫度不變，所以根據方程式(79)，它的熵變化爲：

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{13780}{630} = 21.88 \text{ [卡] / [克-分子] \cdot [度]}。$$

爲了計算內能 ΔU 及自由能 ΔF 變化的值，必須計算 $\Delta(PV)$ 值，由於 1 [克-分子] 液體汞的體積與同量的氣體比起來是非常之小，所以這個體積可以忽略不計；此外把汞蒸汽當作理想氣體，按門德雷也夫-克萊普朗方程式來計算 $\Delta(PV) = P\Delta V$ 值。

$$P\Delta V = RT,$$

此處 $R = 1.985 \text{ [卡] / [克-分子] \cdot [度]}$ 及 $T = 630^\circ \text{K}$ ，因此得到

$$P\Delta V = 1.985 \times 630 = 1250 \text{ [卡] / [克-分子]}。$$

根據這個就可以從方程式(86)及(87 a)來確定 ΔU ， ΔF 及 $A_{\text{最大}}$ ：

$$\Delta U = 13780 - 1250 = 12530 \text{ [卡] / (克-分子)},$$

$$\Delta F = 13780 - 630 \times 21.88 = 0,$$

$$A_{\text{最大}} = P\Delta V = 1250 \text{ [卡] / [克-分子]}。$$

例 2. 在大氣壓力下，將 1 [公斤-分子] 二氧化碳氣從 0°C 加熱到 1000°C ，計算其熱力學函數的變化。

解 利用 CO_2 的定壓熱容的溫度函數式（見附錄 I，表 6）來計算將 1 [克-分子] CO_2 從 0°C (273°K) 加熱到 1000°C (1273°K) 所需的熱量：

$$C_p^{\text{CO}_2} = 7.70 + 0.0053T - 0.83 \times 10^{-6}T^2,$$

$$Q = \int_{273}^{1273} (7.70 + 0.0053T - 0.83 \times 10^{-6}T^2) dT。$$

將上式積分並將 $(T_2 - T_1)$ 提出括號，就得到：

① 譯者註：此處的 ΔI 值應爲正的，理由見 283 頁註①；而且汽化熱的符號，在熱化學中應爲正的。

$$Q = \Delta I = (1273 - 273) [7.70 + 0.00265(1273 + 273) - 0.28 \times 10^{-6}(1273^2 + 1273 \times 273 + 273^2)] = 11800 \text{ [仟卡]/[公斤-分子]} \textcircled{1}.$$

按(85)式來計算熵的變化：

$$\Delta S = \int_{273}^{1273} \frac{C_p dT}{T} = \int_{273}^{1273} \left(\frac{7.70}{T} + 0.0053 - 0.83 \times 10^{-6} T \right) dT.$$

因此得：

$$\Delta S = 7.70 \ln \frac{1273}{273} + 0.0053(1273 - 273) - 0.415 \times 10^{-6}(1273^2 - 273^2) = 15.7 \text{ [卡]/[克-分子]·[度]}.$$

計算在 $0^\circ - 1000^\circ\text{C}$ 界限內的 $\Delta(PV)$ 值(P =常數)：

$$\Delta(PV) = PV_2 - PV_1 = RT_2 - RT_1.$$

將例題條件所給的數值代入這裏，就得：

$$A = \Delta(PV) = 1.985(1273 - 273) = 1985 \text{ [仟卡]/[公斤-分子]}.$$

因此內能(ΔU)及自由能(ΔF)的變化，將等於[見方程式(86)及(87a)]：

$$\Delta U = Q - \Delta(PV) = 11800 - 1985 = 9815 \text{ [仟卡]/[公斤-分子]},$$

$$\Delta F = \Delta I - T\Delta S = 11800 - 1273 \times 15.7 = -8200 \text{ [仟卡]/[公斤-分子]}.$$

例 3. 在 1[大氣壓]的恆壓下，將 1[公斤] 25°C 的水變成 200°C 的過熱蒸汽；計算它的熵變化。此時取：(a) 水的熱容為 1.0[仟卡]/[公斤]並不隨溫度而變。(b) 水蒸汽由 100°C 過熱至 200°C 的平均分子熱容為 8.05[仟卡]/[公斤-分子](見附錄 I, 表 8)，水的蒸發熱為 540[仟卡]/[公斤]。

解 在這個例子中 ΔS 係由三個值之和來確定：

- (1) ΔS_1 ——將水從 25°C 加熱到 100°C 的熵變化；
- (2) ΔS_2 ——將水從液態變成氣態時的熵變化；
- (3) ΔS_3 ——將水蒸汽過熱到 200°C 的熵變化。

將這些數值個別地加以計算：

① 因為此處的熱是消耗在系統中，所以 ΔI 值是正的，即是系統的熱含量增加了。

$$\Delta S_1 = \int_{298}^{373} \frac{C_p dT}{T} = \bar{C}_p 2.3 \lg \frac{373}{298} = 1.0 \times 2.3 \lg \frac{373}{298} = 0.224 \text{ [仟卡]/[公斤]},$$

$$\Delta S_2 = \frac{r_{\text{蒸發}}}{T} = \frac{540}{373} = 1.448 \text{ [仟卡]/[公斤]},$$

$$\Delta S_3 = \int_{373}^{473} \frac{C_p dT}{T} = \bar{C}_p 2.3 \lg \frac{473}{373} = 8.05 \times 2.3 \lg \frac{473}{373} = 1.91 \text{ [仟卡]/[公斤-分子]},$$

或 $\Delta S_3 = \frac{1.91}{18.0} = 0.106 \text{ [仟卡]/[公斤]}. \quad \text{23}$

因此,

$$\Delta S = 0.224 + 1.448 + 0.106 = 1.778 \text{ [仟卡]/[公斤]}.$$

註: ΔS 值可用熱力學數值的正常表來計算(見附錄 I, 表 22)。由此確定液態水變成氣態時的 ΔS :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}} - \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} = 45.10 - 16.71 = 28.39 \text{ [仟卡]/[公斤-分子]},$$

或 $\frac{28.39}{18.0} = 1.572 \text{ [仟卡]/[公斤]}.$

加上 H_2O 過熱時的熵變化, 就得:

$$\Delta S = 1.572 + 0.106 = 1.678 \text{ [仟卡]/[公斤]}.$$

這個 ΔS 值與從熱容算出的值相差約為 6.0%; 這是由於水的熱數據 (ΔS^0 及 $r_{\text{蒸發}}$) 的不一致。

例 4. 一氣體在 227°C ($T = 500^\circ\text{K}$) 的溫度下從 0.1 [大氣壓] 等溫地膨脹至 0.01 [大氣壓]。計算此時氣體狀態的熱力學函數變化。

解 消耗在 1 [克-分子] 氣體膨脹時所需的熱量為:

$$Q = \Delta(PV) = RT \int_{0.01}^{0.1} \frac{dP}{P},$$

因此

$$Q = 1.985 \times 500 \times 2.3 \lg \frac{0.1}{0.01} = 2275 \text{ [卡]/[克-分子]}.$$

這時熵的變化可由 (79) 式來確定:

$$\Delta S = \frac{2275}{500} = 4.55 \text{ [卡]/[克-分子] \cdot [度]}.$$

因為過程是等溫進行的，所以物系的內能及熱含量的變化等於零（係對理想氣體），即：

$$\Delta U = 0, \quad \Delta I = 0。$$

因此，

$$\Delta F = \Delta I - T\Delta S = 0 - 500 \times 4.55 = -2275 \text{ [卡]/[克-分子]}。$$

$$A_{\text{最大}} = \Delta U - T\Delta S = -2275 \text{ [卡]/[克-分子]}。$$

例 5. 在 30 [大氣壓] 下與 32°C ($T=305^\circ\text{K}$) 的空氣膨脹到常壓 (1 [大氣壓])。如果進行的膨脹過程係：(a) 等溫的 ($T=\text{常數}$)；(b) 絕熱的而向外作功 ($S=\text{常數}$)；(c) 絕熱的而未向外作功 (減壓作用； $I=\text{常數}$)；(r) 設空氣在 30 [大氣壓] 下，冷卻到 -100°C ($T=173^\circ\text{K}$)；利用熵圖表 16 (見附錄 II)，計算空氣的狀態及其熱力學函數的變化。

解 (a) 等溫膨脹 ($T=\text{常數}$ ； $\Delta U=0$)。

空氣的初態為：

$$P_1 = 30 \text{ [大氣壓]}； \quad T_1 = 305^\circ\text{K}；$$

$$S_1 = 0.678 \text{ [仟卡]/[公斤]·[度]}；$$

$$I_1 = 122 \text{ [仟卡]/[公斤]}。$$

空氣的終態為：

$$T_2 = 305^\circ\text{K}； \quad P_2 = 1 \text{ [大氣壓]}；$$

$$S_2 = 0.910 \text{ [仟卡]/[公斤]·[度]}；$$

$$I_2 = 123.6 \text{ [仟卡]/[公斤]}。$$

因此，

$$\Delta S = 0.910 - 0.678 = 0.232 \text{ [仟卡]/[公斤]·[度]}，$$

或

$$\Delta S = 0.232 \times 28.96 = 6.75 \text{ [仟卡]/[公斤-分子]·[度]}；$$

$$\Delta I = 123.6 - 122.0 = 1.6 \text{ [仟卡]/[公斤]·[度]}；$$

$$\Delta F = 1.6 - 305 \times 0.232 = -69.2 \text{ [仟卡]/[公斤]}。$$

① 對理想氣體等溫膨脹時 $\Delta I=0$ 。

消耗在 1 [公斤] 空氣膨脹功上的熱量, 根據方程式 (80) 等於:

$$Q = -\Delta A_{\text{最大}} = T\Delta S,$$

或

$$Q = 305 \times 0.232 = 70.8 \text{ [仟卡]/[公斤];}$$

$$\Delta A_{\text{最大}} = -70.8 \text{ [仟卡]/[公斤].}$$

(6) 絕熱膨脹向外作功 ($S = \text{常數}$).

初態: $S_1 = 0.678 \text{ [仟卡]; } P_1 = 30 \text{ [大氣壓];}$

$$T_1 = 305^\circ \text{K; } I_1 = 122 \text{ [仟卡];}$$

終態: $S_2 = 0.678 \text{ [仟卡]; } P_2 = 1 \text{ [大氣壓];}$

$$T_2 = 118^\circ \text{K; } I_2 = 77.8 \text{ [仟卡].}$$

因此根據上面得到:

$$\Delta S = 0; \quad Q = 0;$$

$$\Delta I = 77.8 - 122 = -44.2 \text{ [仟卡]/[公斤],}$$

$$\Delta F = -44.2 - 0 = -44.2 \text{ [仟卡]/[公斤],}$$

$$\Delta U = -\Delta F = 44.2 \text{ [仟卡]/[公斤].}$$

(B) 絕熱膨脹不向外作功 ($I = \text{常數}$).

初態: $I_1 = 122 \text{ [仟卡]; } P_1 = 30 \text{ [大氣壓];}$

$$T_1 = 305^\circ \text{K; } S_1 = 0.678 \text{ [仟卡];}$$

終態: $I_2 = 122 \text{ [仟卡]; } P_2 = 1 \text{ [大氣壓];}$

$$T_2 = 298^\circ \text{K; } S_2 = 0.905 \text{ [仟卡].}$$

因此根據上面得到:

$$Q = \Delta I = 0; \quad A = 0;$$

$$\Delta S = 0.905 - 0.678 = 0.227 \text{ [仟卡]/[公斤];}$$

$$\Delta T (\text{減壓效應}) = 305 - 298 = 7^\circ;$$

$$-\Delta F = 0 + 298 \times 0.227 = 67.6 \text{ [仟卡]/[公斤].}$$

(Γ) 等壓膨脹 ($P = \text{常數}$) 到 173°K :

① 此處不考慮氣體膨脹時反抗分子引力所作的功。

$$\begin{array}{ll}
 \text{初態:} & P_1 = 30 [\text{大氣壓}]; \quad T_1 = 305^\circ \text{K}; \\
 & S_1 = 0.678 [\text{仟卡}]; \quad I_1 = 122 [\text{仟卡}]; \\
 \text{終態:} & P_2 = 30 [\text{大氣壓}]; \quad T_2 = 173^\circ \text{K}; \\
 & S_2 = 0.525 [\text{仟卡}]; \quad I_2 = 86.2 [\text{仟卡}].
 \end{array}$$

因此得:

$$\Delta S = -0.153 [\text{仟卡}]/[\text{公斤}],$$

$$Q = \Delta I = -35.8 [\text{仟卡}]/[\text{公斤}],$$

$$A = -\Delta F = 1.985(173 - 305) = -261.4 [\text{仟卡}]/[\text{公斤-分子}].$$

或
$$A = -\frac{261.4}{28.96} = -9.0 [\text{仟卡}]/[\text{公斤}],$$

$$\Delta U = -35.8 + 9.0 = -26.8 [\text{仟卡}]/[\text{公斤}].$$

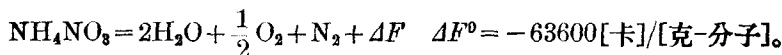
自由能

在化學過程中，熱力位，即系統自由能的變化(ΔF)，是有重大意義的。它表示系統的那部份能轉變為有用的功的內能。某一化學過程的 ΔF 值就是反應物“化學親和力”的量度^①，即是它們的反應可能性的量度。某一化學過程自由能變化的絕對值愈大，或者說，某一化學過程最大功的值愈大，則反應物的“化學親和力”也愈大，即是反應物之間進行化學作用更完全。假如我們說，某些物質間作用速度不大，這就是說，在所觀察的相作用的化學過程中，反應物的自由能改變不大，或者，可以說，消耗在這過程上所需最大功是很大^②。

因此，所有那些在進行時損失很多自由能的反應，都是進行得很劇烈並進行到底的，有時甚至具有爆炸性。例如由元素生成水，碳的燃燒，硝酸銨的分解等反應，在進行時都損失相當大的自由能：

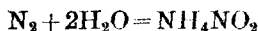
① 某些作者不正確地按照舊的傳統簡稱自由能為化學親和力。

② 不要忘記， $\Delta F = -A_{\text{最大}}$ 。



由於這個原因，上述反應都是自動進行的。在平常的情況下，它們的速度極小，但是由於某些原因（接觸劑的存在，溫度的升高，等等），使反應以顯著的速度開始了，它就會進行得幾乎到底，並且進行得很劇烈，以致有時變成爆炸。因此，所有爆炸的反應自然都是損失很多的自由能。

讓我們來研究從元素生成 NO 或 $(\text{CN})_2$ 的反應；它們自由能的正常值為：一氧化氮的 $\Delta F^0 = +20850$ [卡] ($A_{\text{最大}} = -20850$ [卡]) 而雙氰的 $\Delta F^0 = +92000$ [卡] ($A_{\text{最大}} = -92000$ [卡])。在這種情況下，為了使反應進行，必須消耗功在系統上，即是系統本身增加了很多的自由能。這就說明，從元素生成 NO 或 C_2N_2 的反應不是自動進行的。除此之外，正號的 ΔF 指出 NO 或 C_2N_2 是熱力學不穩定的，如果因某種原因它們重新分解為元素的反應一經開始，則它將進行到底的。這樣，物系的自由能值指出“化學親和力”的量度，更正確的說，是指出反應物的反應能力，而自由能的符號就是該過程的方向。例如：



乍然看來，這個反應似乎很簡單，並且很有用，因為按照所舉的等式，將氮氣通入水後，就可得到一個很重要的工業產品——亞硝酸銨。但是這個過程的自由能變化 ΔF^0 等於 $+85690$ [卡]/[克-分子]。因之，在平常情況下，氮的水解生成亞硝酸銨是完全不可能的。

① ΔF^0 稱為正常自由能，即在 25°C 與常壓（1 [大氣壓]）下，系統自由能的變化。我們規定，如果某一化學過程進行時損失了（放出）自由能，即系統由於化學作用的結果完成了功時則認定 ΔF 為負（ $A_{\text{最大}}$ 為正），反之亦然。但應注意，有些教科書的作者採用相反的符號來表示 ΔF 及 $A_{\text{最大}}$ 。