序

此編者在北京大学之化学热力学講义也。虽此課程之內容已几成定型，但材料之取舍安排仍反映編者之見解，故对各章节略作說明。

叙述第一定律时采用 Born 之观点，因其更能反映此定律之实驗基础。第二定律之叙述采用 Lewis-Randall 說法，因其較传統之 Carnot 循环易于領会，且更易与化学現象結合。Carathéodory 說法虽号称謹严，但大有事后預見意味。苟非已知結果，孰能自干巴巴冷冰冰之几何概念导出变化万端之熵？与 Boltzmann 界說比較，此說法不特对于熵之理解无所启发，更不能預示自然对于第二定律之限制。充其至不过如商盘周鼎，古意盎然，可資欣賞，不切实用，故略之。第三定律列于平衡之后，因自化学观点，此定律之功用主要在解决平衡問題。用 "$\Delta S_{T\to 0}=0$" 而不用"0°K 不能达到"以表达此定律之內容，只因前者易于考驗，对于化学反应可直接应用，而非对二种說法有所軒輊。平衡为經典化学热力学之中心問題。为处理方便故先討論自由能、自由焓、化学势等函数；为具体用此数函数处理实际問題，故又討論逸度与活度。为減少讀者对此二工具函数之神秘感，故兼及理想气体及理想溶液。因此以化学平衡标題者虽只一章，实际自第八章起皆是平衡，占全书篇幅过半。相律及一組分体系相平衡皆系补課性质，故篇幅甚少，初非对其重要性認識不足。讀者若不感其需要，略之可也。溶液虽有四章，但电解質部分仍嫌簡略，所以不扩充之者因一般电化学課程中热力学比重頗大，故此处叙及者虽不足以滿足电化学需要，尚无大碍，而对一般化学工作者似已足用。在眞溶液章中略及高分子，因学生多非高分子专业者，不在此处介紹，可能对近代溶液理論之最重要发展将一无所知，叙述所以簡略不特为篇幅所限，更

因欲引起讀者之不滿. 課本編者任务之一为激起讀者深入鉆研之愿望. 若无不滿之感,何必鉆研,更何必深入鉆研? 因此若一书只述成就而略問題,使青年讀后有大局已定,从此英雄用武无地之錯覚,則卽使邏輯謹严,条理清楚,編者似尙未尽責也. 表面热力学篇幅較多,不特反映編者兴趣,尙因此是北京大学胶体化学专业学生之必修課程. 因不影响一般热力学学习,不修胶体者略去此章可也. 总观全书,最显著之缺欠厥为統計力学,因此若干項目,如第三定律,吸附等等之討論未能深入. 所以略去此重要內容者,一因限于时数,二因北京大学学生于修毕此課程后多将选修統計力学. 既不叙述統計力学,Onsager 关系失其依据,故不可逆过程热力学亦只能割爱矣.

此书篇幅似嫌过多. 除其中含补課部分外尙有其他原因. 編写課本异于艺术創作,匪特不宜穷极想像,尙須与讀者之背景及思想习慣密切結合. 热力学中不少結果皆須經过簡单但冗长之数学处理始能获得. 多数化学家皆不习慣于自前提以最經济之蛙跃方式达到最后結果. 此种习慣之形成初非化学家思路迟鈍,而是因化学現象复杂,若不步步为营,卽易发生錯誤. 学生修化学热力学时此种按步就班之习慣已經养成,故书中之公式皆逐步导出,以免讀者将有限光阴消耗于无关宏旨之数学填空. 此种写法无疑将增加篇幅而且降低风格,但权衡利弊,尙似可取. 另有一种写法既可节省篇幅,又能使风格簡洁,卽自公設(postulate)出发. 例如不用任何序曲而单刀直入以 $dS = dQ_R/T$ 为熵之定义,卽可省大量篇幅. 为学有根底者,此方式不无可取,但对于初学者則害多利少,不可为訓. 一种重要概念之形成皆經过大量实验及曲折推理. 不澄其源,卽成神秘,不特有碍理解,且可培植盲从,甚至可使讀者生自卑之感. 有一于此卽得不償失. 正如削足适履,美化之愿望未償而足已殘矣.

欲用热力学解决实际問題,必須能以数字表示結果,故习題之演算乃不可缺少部分. 常有学生忽視习題,或以不正确态度对待学习. 例如根本不作习題,或只导出算式而不屑算出数目. 因此

化学系毕业生中竟有不知 $T = t + 273$，或不能运用 $PV = RT$ 者．虽为数甚少，究非应有．欲消灭此种現象，舍多解习題外别无他法．此书习題約有五类：問答，推导，直代，深思，估計．最后一类虽无精确答案，并无損于热力学之尊严，因有时只能估計数量級，甚或差二、三数量級之答案可能較准至五位小数者更有启发意义．所可惜者，因囿于編者見聞，此种习題数目太少耳．

在編者班中习題之演算及討論乃主要部分，講授每期不过三、四次耳．每次上課皆指定下次习題，屆时学生将事先求得之結果抄出以供全班討論．討論范围可自引用原則，所作假設，演算步驟及其采用原因，以至結果之涵义及推广．換言之，注重如何入手及为何如此入手．此种教学方式非編者創举，在北京大学数年結果亦証明其可行．因学生不习慣于独立工作．故在最初阶段恆导致超学时，但持續行之，月余即合理化矣．季終之时勤奋学生不特养成独立工作习慣，且能初步掌握原理及处理問題之門径，稍差者所得亦不下于靜候教师填充，唯費时稍多耳．

編写課本既非創作，自不得不借助于前人，編者只在安排取舍之間略抒己見而已．編此书时曾参考 Altenburg, Butler, Denbigh, Dodge, Glasstone, Guggenheim, Haase, Hinshelwood, Klotz, Kortüm, Ландау-Лифшиц, Lewis-Randall, Macdougall, Planck, Prigogine-Defay, Reid, Rossini, Schottky, Ulich, Wall, Zemansky 諸家著作．移植仿效在在皆是．但編书如造园，一池一閣在拙政园恰到好处，移至獅子林可能即只堪刺目；一节一例在甲书可引人入胜，移至乙书可能即味同嚼蜡．若此书中偶有可取，主要应归功于上列諸家；若有錯誤，点金成鉄之咎責在編者．倘蒙高明指其紕謬，俾得修改，則拜賜者将不只編者已也．

傅　鷹

• ▼ •

目　　錄

序……iii

第一章　緒　論

§1. 热力学能解决什么化学問題 …… 1
§2. 热力学的基础、特点及限制 …… 2
§3. 热力学体系 …… 3
§4. 状态与性质 …… 4
§5. 热力学变数 …… 4
§6. 热力学第零定律 …… 6
§7. 溫度是体系的性质 …… 8
§8. 溫度的測定 …… 9
习題 ……12
附录 ……13
1. 偏微分的物理意义……14
2. 几种特殊情况……15
3. 全微分……17
4. 齐次函数……17
5. 函数行列式……19

第二章　第一定律

§1. 工 ……21
§2. 內能 ……24
§3. 热 ……26
§4. 第一定律 ……27
习題 ……29

第三章　第一定律的一些应用

§1. 热容 ……32
§2. 焓 ……33
§3. C_p 与 C_v 的关系 ……35

§4. 理想气体的内能和焓 ……37
§5. Joule-Thomson 效应 ……38
§6. 絕热过程 ……40
习題 ……41

第四章 热化学

§1. 緒論 ……45
§2. 热化学方法 ……46
§3. 热化学定律 ……49
§4. 生成热 ……51
§5. 溶解热与冲淡热 ……52
§6. 溶液中的反应热 ……52
§7. 溶液中离子的生成热 ……53
§8. 自鍵焓估計反应热 ……55
习題 ……57

第五章 可逆过程与不可逆过程

§1. 平衡状态 ……60
§2. 不可逆过程 ……60
§3. 一些不可逆过程的实例 ……61
§4. 可逆过程 ……62
习題 ……66

第六章 第二定律

§1. 第二定律解决什么問題 ……68
§2. 第二定律的一些經典提法 ……68
§3. 不可逆的程度；熵的概念 ……70
§4. 熵是体系的性质 ……72
§5. 一些实例 ……73
§6. 可逆过程的一个标志 ……75
§7. 第二定律 ……76
§8. 关閉体系的基本公式 ……77
§9. 熵与溫度、体积及压力的关系 ……78

§10. 絕对溫度……79
习題……80
附录……83

第七章　第二定律的統計基础

§1. 热力学几率……88
§2. Boltzmann 定理……90
§3. 第二定律的本质……91
§4. Maxwell-Boltzmann 分配定律……92
§5. 熵的新旧定义之比較……93
§6. 可逆过程之熵变……96

第八章　自由能,自由焓,化学势

§1. 最大工与自由能……99
§2. 最大有用工及自由焓……100
§3. 自由能与自由焓应用实例……101
§4. 关閉体系的基本公式……103
§5. Gibbs-Helmholtz 公式……105
§6. 化学势……106
§7. 基本公式之积分——Gibbs-Duhem 公式……109
§8. 平衡标志(一)……111
§9. 平衡标志(二)……113
§10. 偏微克分子数量……116
习題……121
附录……124

第九章　气体热力学

§1. 理想气体的化学势……125
§2. 理想混合气体之化学势……127
§3. 式(2)的后果……129
§4. 逸度……130
§5. 单純气体的逸度計算……132
§6. 眞实混合气体的化学势及其逸度……139

§7. Lewis-Randall 規則 …… 140
§8. 逸度与溫度及压力的关系 …… 141
§9. 关于标准状态 …… 142
习題 …… 145
附录 关于分压 …… 147

第十章 气相化学反应平衡

§1. 平衡与反应速度 …… 151
§2. 化学平衡 …… 152
§3. 平衡常数 …… 155
§4. 溫度对平衡的影响 …… 156
§5. 压力对平衡的影响 …… 159
§6. 标准組合自由焓 ΔG_T° …… 161
§7. 多相反应 …… 163
§8. 独立反应数 …… 166
§9. 同时平衡 …… 168
§10. 絕热反应 …… 170
§11. 增产常識 …… 171
习題 …… 173

第十一章 相 律

§1. 組分数 …… 178
§2. 相律 …… 182
§3. 相律应用范例 …… 184
习題 …… 187

第十二章 一組分体系之相平衡

§1. 一般原則 …… 189
§2. Clapeyron 方程 …… 190
§3. Clapeyron 方程之应用 …… 191
§4. 蒸气压力与 Gibbs-Helmholtz 公式 …… 197
§5. 不同压力下的平衡 …… 198
§6. 惰性气体对于液(固)相蒸气压力的影响 …… 199

* * *

§7. 稳定条件 …… 200
习题 …… 205

第十三章 第三定律

§1. 此定律解决什么問題 …… 208
§2. 第三定律或 Nernst 热定理 …… 209
§3. 热定理之实驗考驗 …… 211
§4. 規定熵值 …… 213
§5. 規定熵值之測定 …… 214
§6. 应用实例 …… 221
§7. 近似計算 …… 223
习题 …… 224

第十四章 溶液 (一)通性

§1. Gibbs-Duhem 方程 …… 226
§2. 一些 *P-T* 关系 …… 227
§3. 分压与組成的关系 …… 232
§4. 分压間的关系 …… 235
§5. 总压力与組成的关系 …… 236
§6. Henry 定律与 Raoult 定律 …… 237
§7. 渗透压力 …… 238
§8. 溶液稳定性 …… 240
习题 …… 242

第十五章 溶液 (二)理想溶液

§1. 理想溶液中各組分的化学势 …… 245
§2. 理想溶液的性质 …… 247
§3. Henry 定律 …… 249
§4. 溫度及压力对溶度的影响 …… 251
§5. 理想溶液的依数性 …… 252
§6. Nernst 分配定律 …… 256
§7. 理想溶液的混合熵 …… 257
习题 …… 259

第十六章　溶液　(三)非理想溶液

§1. 活度与逸度 …… 263
§2. 关于标准状态的規定 …… 264
§3. 活度系数間的关系 …… 268
§4. 溫度、压力对活度的影响 …… 269
§5. 活度的測定 …… 270
§6. 渗透系数 …… 273
§7. 超额函数与溶液的分类 …… 276
§8. 正規溶液 …… 279
§9. 大小悬殊的分子之混合熵 …… 283
§10. 高分子溶液 …… 287
§11. 溶液中的化学平衡 …… 293
§12. 溶液中之标准組合自由焓 …… 294
§13. 溫度、压力对平衡常数的影响 …… 296
§14. K_m 和 K_c …… 297
习題 …… 298

第十七章　溶液　(四)电解質溶液

§1. 电中性及其后果；平均活度 …… 303
§2. 活度之測定 …… 306
§3. Galvani 电池 …… 309
§4. 用电动势測定活度 …… 313
§5. 离子反应的平衡 …… 316
§6. 氢离子規定及离子的标准自由焓，焓和熵 …… 319
§7. 电极的标准电势 …… 321
§8. 有接头电势的电池 …… 324
§9. 膜平衡 …… 327
习題 …… 330

第十八章　表面热力学

§1. 表面张力 …… 333
§2. 溫度及压力对表面张力的影响 …… 334

§3. 表面张力对于純液体的影响 …… 336
§4. 表面浓度——Gibbs 規定 …… 338
§5. 表面热力学数量及特性函数 …… 339
§6. 对表面热力学数量的另一种处理 …… 343
§7. 不变量 …… 345
§8. 温度及組成对于溶液表面张力的影响 …… 346
§9. 吸附定义种种 …… 350
§10. 表面张力与吸附 …… 354
§11. 在液面上的吸附 …… 356
§12. 不溶物薄膜 …… 359
§13. 表面体系的相律 …… 361
§14. 排除現象与表面相律 …… 364
§15. 固体的表面张力与表面自由能(焓) …… 366
§16. 一些热力学关系 …… 369
§17. 吸附热 …… 371
§18. 量热結果与吸附等溫綫 …… 375
§19. 潤湿 …… 377
§20. 固体自溶液中吸附 …… 380
§21. 吸附层中組分的活度系数 …… 383
附录(一) …… 385
附录(二) …… 390

第一章　緒　論

§1. 热力学能解决什么化学問題

科学及工业之进步皆表現在問題之解决. 一个化学家在生产中所遇到的科学問題，大致可分为两类. 第一类不常遇見但极其重要的問題是事先判断一种新建議有无前途. 例如制造 $C_6H_5NH_2$ 可否用 $C_6H_6 + NH_3 \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2$；制 NH_4NO_2 可否用 $N_2 + 2H_2O \rightarrow NH_4NO_2$；炼鋁可否用 $Al_2O_3 + 1.5C \rightarrow 2Al + 1.5CO_2$；制氫和氧可否用催化剂加水？对于这些新方法能否成功，以及成功时必須滿足的条件，若能于事先作出正确的判断，就可以避免人力、物力的浪費而更快地得到結果. 第二类更常遇見的問題是如何使一种經驗已經証明可用的方法更好地为我們服务. 例如已知用 $CaCl_2$ 可自 $BaSO_4$ 矿石中取得 $BaCl_2$，我們要知道如何处理的效率最高；烷烃与硝酸化合可得硝基烃，我們当然愿意知道在什么条件下的产品量多質好；鋅矿石中常含 FeS_2, PbS, CdS, S 等杂質，在什么条件下可以最經济地将其分离而得到最好的矿以为炼鋅之用；如何設計最好的反应器；如何最經济地利用燃料等等. 显而易見，这些全是有現实意义的問題.

在上二类的問題中我們所要的答案是反应能否发生和发生多少. 在化学研究中，我們的要求有时不仅如此，而是还要知道某一反应有无副反应及如何控制此种反应. 例如在某浓度的酸性溶液中，NO_2^- 能否为固体的碘所氧化；有多少 NO_2^- 能成 NO_3^-；在何种情形下才能用 $I^- + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow 1/2\, I_2$(固) $+ NO$(气) $+ H_2O$ 的反应作定量分析？

化学热力学所解决的就是这类的問題. 这几个信手拈来的实例当然远远不足以包括化学热力学的內容，但是作为其重要性的

說明已經够了.

§2. 热力学的基础、特点及限制

热力学的根据是三件事实:

1. 不能制出永动机器;
2. 不能使一个自然发生的过程完全复原;
3. 不能得到絕对零度.

这也就是第一、第二和第三定律,乃无数实驗結果的总結. 根据这三个定律可以导出許多結果以解决一大部分化学問題. 本书之目的就是闡明此种成就. 但是因为有些初学之人对于热力学有些誤解,故在开始之前对于热力学方法的特点及限制有些認識不是沒有意义的.

热力学方法的两个特点是不管物質的結构和不管过程的細情. 这两个特点就决定了它的优缺点. 在严格导出的热力学結論中沒有任何假想的成分,因此結論絕对可靠. 例如自液体的蒸发热及液气二相的密度,就可以导出該液体的蒸气压与温度的正确关系;自克分子体积及压縮和热膨胀系数,即知 C_p 与 C_v 相差多少. 这些結論皆完全与事实相符. 但是正因为不管結构,故此热力学不能使我們对于現象有更深刻的理解. 例如在求水蒸气压力与温度的关系时,我們只将蒸发热当作液体的性質,而沒有进一步自物質結构出发追問一下为何这种液体的蒸发热是这个数值. 联系物質結构与性質的学問是統計力学,乃热力学的繼續. 但是在現阶段統計力学只能处理最簡单的問題,此外其結果即远不如热力学那样可靠. 热力学的功用是預示和指出途径而不是解释. 因其不依賴物质結构的知識,故此在量子力学震撼許多科学的时代热力学的基础仍然穩如泰山.

因其不管过程的机理,故此热力学只能处理平衡問題而不問这种平衡状态是怎样达到的. 只須知道体系的最初与最后状态即能得到可靠的結果. 但是正因为它不問过程的細情,故此热力学不能解决过程的速度問題. 解决这类問題需要动力学. 在化学或

工业中首先应知道問題是属于平衡还是属于速度的. 今以一种重要工业为例以說明此点. 合成氨时所用的条件与平衡的很接近，因此可以用热力学的方法預知温度、压力和成分对于产量的影响. 在氧化氨以制硝酸时，决定产量的是成 N_2 与成 NO 两个独立反应的相对速度，故此这是速度問題而不是平衡問題.

近年来有些科学家企图将热力学推广以处理非平衡的問題. 此即是所謂之不可逆过程热力学. 虽然对于某些簡单的物理过程如热电、导热、扩散等得到頗有意思的結果，但对于化学的应用則还不成熟，只能处理已将达到平衡的速度問題.

§3. 热力学体系

为明确討論的对象，我們将所注意的一部分物質或空間与其余的物質或空間分开（可以是实际的，也可以是想象的）. 这部分叫作体系，其余的叫作环境. 根据它們与环境的关系，热力学体系可分为三种：

1. 隔絕体系或孤立体系. 此种体系与环境之間沒有任何物質或能量的交換. 它們不受环境改变的影响.

2. 关閉体系. 此种体系与环境之間只有能而无物質的交換. 但是这并不意味着体系不能因有化学反应发生而改变其成分.

3. 敞开体系. 此种体系与环境之間可以有能及物質的交換.

应当注意，这种分类是人为的，其目的是为了便于处理，而不是体系本身有什么本質上的不同. 例如将一杯飽和的糖水放在一个恆容、絕热、不透光、不导电的箱子內，这就是一个隔絕体系；若将此糖水放在一个盖紧的玻瓶中，再将瓶子放在一个恆温槽（环境）內，就成了关閉体系；若将瓶盖揭开，任凭水蒸气自由出入，就是敞开体系. 倘若将固体的糖当作体系，将溶液当作环境，則虽将瓶盖塞紧，也是敞开体系.

在上例中体系是由固体的糖、溶液和水蒸气所組成的. 这些性質均匀的物体叫作相. 在通常情况下，相的性質不因其块头大小而不同. 因此，溶液中虽有几块糖却只有一个固相.

在热力学討論中我們常略去一些次要的因子以使問題簡化，例如在討論气液平衡时，我們将体系当作只含两个均匀相的体系，虽然气液界面层的性質与液相或气相的全不一样．这种办法是可以的，因为扩张液面所需的能量比改变体积所需要者小得多了．若有必要，如研究乳状液，我們可以計算或測定此种效应．应注意者是此种簡化与理想化不同．簡化不影响基本原則，而理想化則可能影响基本理論之正确性，从而改变問題的性質．上面提到的隔絕体系就属于后一类．我們永远不能将体系与环境完全隔絕，因为用以隔絕体系的材料沒有絕对不传热、不导电、不透宇宙綫的．对于一个眞正隔絕了的体系，我們根本无法观察，更不必說做实驗了．

§4. 状态与性質

倘若我們知道了一个体系内所有組成分子的詳細情况，如它們的内部組織、运动的类型及分布、相互間的影响等等，我們就知道了这个体系的微观状态．体系的一切性質皆为其微观状态所决定．然而我們沒有这种知識．因此在热力学中我們采用相反的办法：用体系的性質来規定其状态．一个体系若具有某些性質，如一气体在某一温度和某一压力之下，它就处于某种状态；倘若性質变了，如温度压力改变了，体系的状态也变了．体系的性質只决定它当时的状态，而与其历史无关．例如将一根鉄絲拉长了，决定鉄絲状态的是硬度、体积、抗张强度等等性質，而不是怎样拉长的．拉长之时所作的工不是体系的性質．

上述定义的一个重要的自然結果是状态也决定性質．若是一个体系前后处于两种状态，則其性質，如体积等等，当然不同．在此二种状态的不同性質只为状态本身所决定，而与体系如何自甲态过渡到乙态的历程无关．

§5. 热力学变数

在規定体系的热力学状态时，我們不用微观性質，如晶体中各

原子間的距离等等，而用宏观性质，如体积、压力、温度、粘度、表面张力、折射率等等. 这些全叫作热力学变数. 它們可以分为两类：

1. 广度性质：如体积、重量、熵、内能等等. 此种性质在一定条件之下有加和性，即整个体系的性质乃其組成分子的此种性质之和. 例如一瓶氢氧混合气的重量乃二气重量之和. 欲确定此种性质須指明体系之量.

2. 強度性质：如密度、压力、粘度等等. 此种性质无加和性，故不必指定体系之量即可以确定之.

設有一关閉体系，其中只有一种化合物，而且只有一相，也沒有化学反应. 經驗証明，对于此种体系通常只須指定两种強度性质則其余的強度性质即是一定的. 換言之，此体系的状态是两个強度变数的函数. 設以 $I_1, I_2, \cdots I_n$ 代表強度性质. 若我們任选两个，如 I_2, I_5，則上述的經驗可用下类方程式表示之*：

$$I_1 = f_1(I_2, I_5), I_3 = f_3(I_2, I_5), I_n = f_n(I_2, I_5), \cdots.$$

例如指定水的粘度是 0.506 厘泊，折射率是 1.3289，則其密度是 0.9881，温度是 50℃，表面张力是 67.9 达因/厘米等等. 这只是一个例子. 通常我們不用粘度和折射率为独立变数，而用比較方便的温度，压力，密度等.

对于混合物上面所說的需要补充. 例如指定了温度和压力，則某一个酒精水溶液的表面张力、折射率、导热系数、密度、粘度……皆是一定的；但是若用另一浓度的溶液，則在指定的温度和压力上述各种性质虽仍是一定的，却与前一溶液的各种性质的数值不同. 这个事实指示在联系性质的方程式中应当有表示浓度的变数. 在許多表示浓度的方式中，最方便的一种是用克分子分数，$x_i = n_i / \Sigma n_i$. 此处 n_i 是体系中第 i 种化合物的克分子数. 因为 $\Sigma x_i = 1$，故此若有 n 种化合物，用 $n-1$ 个浓度变数就够了. 采用了此种方式，則表示性质的方程式成了

$$I_j = f(I_2, I_5, x_1, x_2, \cdots x_{n-1}).$$

---

* 可能有些函数不能用数学公式表示.

对于广度性质情形就不同了. 即使是純物质，指定了两个广度性質并不能决定体系的状态. 例如指定了氫气的重量和体积，我們仍然不能断定它的温度或压力. 通常决定一个純相的广度性质需要三个变数，其中之一是質量，其余的两个是強度性質. 以 E_i 代表某一广度性質，以 M 代表質量，則

$$E_i = M \times f(I_1, I_2).$$

这个方程式表示 E 与 M 成正比，与广度性质的定义相符. 倘若体系中有 n 种物質，則

$$E_i = M \times f(I_1, I_2, x_1, x_2 \cdots x_{n-1}).$$

自上二式知道 E 和 M 虽然全是广度性質，但 E/M，如比容 (V/M)，比热 (C/M)，比焓 (H/M) 等等却是強度性質.

只凭热力学有时不能断定至少需要几个变数才能决定一个体系的状态，因此在上面屢次用"通常"来提醒讀者. 上文所說的"純体系的状态是两个強度变数的函数"虽然在許多場合下是正确的，但有时却与事实不符. 例如水的温度-密度曲綫有一个最高点，故此在完全相同的密度及压力下，水的表面张力、粘度、热膨胀系数等等可以是不同的. 在有些場合需要增加变数的数目才能决定体系的状态. 例如研究磁性时，除了温度及压力外还須指明磁場的強度；在研究乳状液时，除了温度、压力及浓度之外，还須考慮比面积和顆粒大小的分布. 由此可見，欲知至少需要几个变数才能决定一个体系的状态，常常須借助于經驗. 因此若是有时热力学的結論与事实不符，一項应当考慮的是方程中变数的数目是否足够. 自然，数据的可靠性更应当严格检查，因为若沒有可靠的实验結果，就不可能有可靠的結論. 閱讀文献时最使人废书长叹的事是有时一个不可靠的理論公式却得到不可靠的实验数据之支持. 遇見此种情形时应当先問一問，所举的"事实"是否事实. 热力学有时能够解决这个問題.

§ 6. 热力学第零定律

在热力学討論中最重要的一个概念就是温度. 这是力学及电

学中所沒有的新基本概念，其起源是我們对于冷热的感覚。但是精确的討論这个概念当然不能根据感覚，因其不但粗糙，而且易生錯誤。为严格討論的根据我們需要一个新的原則。

前已提过，指定了質量和成分之外再指定一对变数之数值，就可以决定一个簡单体系的宏观状态。为了易于体会，今以一气体为体系，以压力和体积为变数。（将結論推广到其他体系和变数，并无困难。）外界的条件不变时气体的体积和压力若皆不随时間改变，此种状态就叫作平衡状态。經驗証明，平衡状态之存在与盛器的材料及附近有无其他体系皆有关系。

設二体系皆是气体。在图 1-1 中左右二气之 P，V 皆可以是任何数值，彼此間沒有关系；在图 1-2 中就不同了，二气之 P，V 只能是某些数值，而且彼此有关系。倘若数值不合适，則二气的状

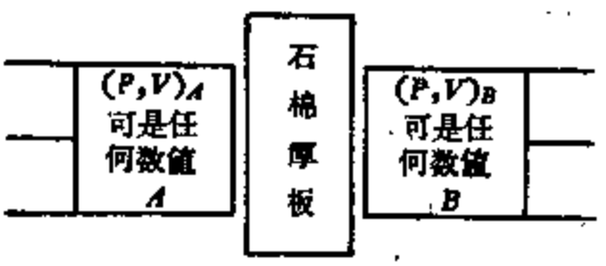


图 1-1

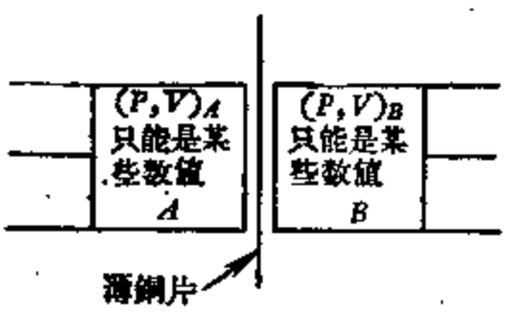


图 1-2

态皆将不断改变，直至各自达到其应有的数值才停止，即达到平衡。在此种情形下的平衡叫作热平衡。經驗还証明，倘若固定了 A 的 P，V，有两个体系 B 和 C 皆与之成热平衡，則 B 和 C 也成热平衡。这个重要事实乃一切测定温度方法之根据。因为极其重要，故将它叫作热力学第零定律。

才看之时可能覚得这个結果太明显了，将其提高到定律的最崇高地位似乎不相称。其实并不如此明显。今以一实例說明之。我們全知道銅能与某浓度的稀硫酸成电平衡，鋅也能与同一硫酸成电平衡。但是若用一根金屬絲将此銅和鋅联上，立即就打破了电平衡而产生电流。

上图的两个体系皆是气体，其实这不是必要的。一个体系可

以是装在具有一根毛細管的玻璃球內之液体，其状态可用液体在毛細管中的长度表示之（普通的水銀溫度計就属于此类），也可以是一根金屬絲，其状态可用其电阻表示之（这就是电阻溫度計）。但是无論用什么体系，其根据皆是第零定律。

§7. 溫度是体系的性質

設仍以二气体为体系。經驗証明，虽然不是任何状态的 A 皆能与任何状态的 B 成热平衡，但是指定 B 的状态后仍可有一系列的 A 状态能与之成平衡。設以 (P, V) 表示状态。与压力为 P_B 和体积为 V_B 的 B 状态成热平衡之 A 的状态可以是 (P_{A_1}, V_{A_1})，也可以是 $(P_{A_2}, V_{A_2})\cdots$ 以至 (P_{A_n}, V_{A_n})。将这些点联起即得所謂之等溫綫。实验証明，对于簡单体系，等溫綫至少有一段是連續的，如图 1-3 中之 I(A)。若选定另一个 B 状态，$(P_B, V_B)'$，則另有一系列的 A 状态，$(P_{A_1}, V_{A_1})'$，$(P_{A_2}, V_{A_2})'\cdots$ 与之成热平衡。由此就得到图 1-3 中之 II(A) 等溫綫。这样下去可以得到一系列的等溫綫，I(A)，II(A)，III$(A)\cdots$。这一組曲綫的方程式是

$$\theta'_A = f(P'_A, V_A),$$

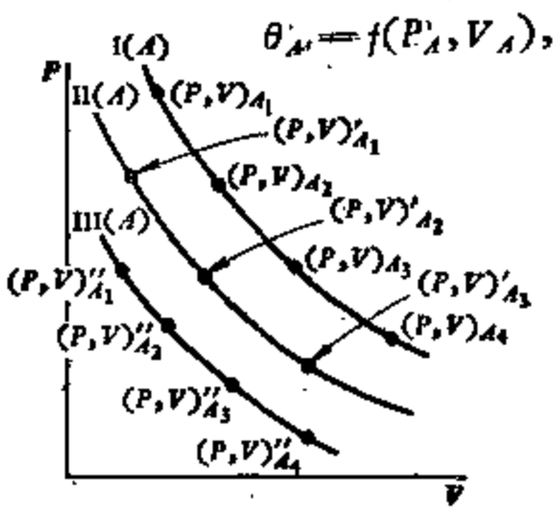


图 1-3

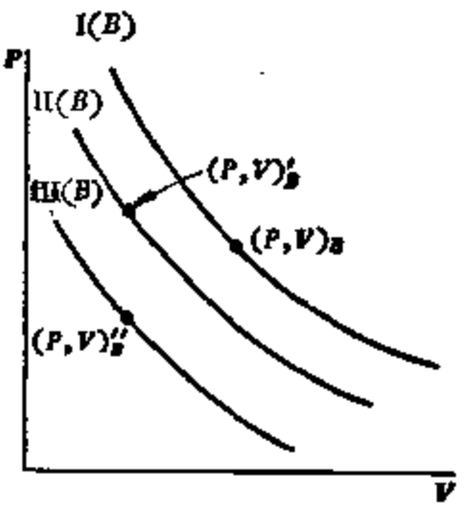


图 1-4

θ_A 是一个参变数，其数值要看指的是那一根曲綫。用完全相同的办法当然还可以得到 B 的一系列曲綫：I(B)，II(B)，III$(B)\cdots$（图 1-4），它們的方程是

$$\theta_B = f(P_B, V_B),$$

I(B) 中任何一点所代表的状态皆与 I(A) 中的任何一点所代表的状态成热平衡，II(B) 的各点与 II(A) 的任何一点皆成平衡，其余各曲綫也是如此. I(A) 和 I(B)，II(A) 和 II(B)$\cdots$ 叫作对应曲綫. 这些对应曲綫之存在表示有对应的参变数存在：(θ'_A, θ'_B)，$(\theta''_A, \theta''_B)\cdots(\theta^n_A, \theta^n_B)$. 换言之，若指定了 θ_A 之值，则 θ_B 也是一定的. 这也就指示 θ_A 与 θ_B 之間有函数关系. 因为一个 θ_A 只决定一个 θ_B，故此函数必是单值的. 我們能不能用一个数学公式表示这个函数沒有什么关系，重要的是有这种函数存在. 設以 $F_A(\theta_A) = F_B(\theta_B)$ 代表这个函数关系. 若以 $\varphi(P, V)$ 代表 $F\{f(PV)\}$，則

$$\varphi_A(P_A, V_A) = \theta = \varphi_B(P_B, V_B),$$

θ 代表 $F_A(\theta_A)$ 和 $F_B(\theta_B)$ 的共同值. 这个結果的物理意义可以这样理解. 两个对应等温綫所有的状态皆有一共同点，即它們皆成热平衡. 我們可以說，这些体系具有这样一种性質 θ，其数值若相同，則这些体系成热平衡. 这个决定热平衡的性質就叫作温度. 因其来自从經驗得来的 $\varphi(P, V)$，故叫作經驗温度.

自以上的討論可見温度是体系的性質. 自此定义即导出一重要的結果：

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta = \theta_2 - \theta_1, \text{ 或 } \oint d\theta = 0. \qquad (1)$$

以数学的言語表达，$d\theta$ 是全微分，其物理意义是：温度只为体系的当时状态所决定，而与体系的历程无关. 无論經过多少变化，只要体系恢复原状，則其温度也恢复原值. 凡是具有此种性質的函数就叫作状态函数.

[在上討論中我們沒有引用热的概念. 虽然用了热平衡这个名詞，但此"热"乃是形容詞，如冷热感覺中之热字. 为强調沒有引用热的概念，我們可以另用一个名詞以避免热字，但是热平衡是久已公認的名詞，此处給它一个新名詞，将来再将这个不通用的新名詞废止，只是造成混乱而已.]

§8. 温度的測定

为測量温度我們可以选择一种測温物質，它的某种性質单調

的随着温度改变. 此种性质必须是可以复现的，即无論使用多少次，只要温度是某值，它永远表現同一数值. 常用的性質有长度、体积、压力、电阻、电势等等. 选定了物質和性質，尚須决定表示性質与温度关系的数学式. 此种公式可以是最簡单綫型的，也可以是很复杂的. 精确測定温度之所以困难是因为无論采用不同物質的同一性質，还是同一物質的不同性質，这两个温标皆不完全相同. 这就是說，甲温度計的 1° 未必等于乙温度計的 1°. 此种情形自表 1-1 即可了然. 表中之 $t(x)$ 表示用性質 x 測得的温度. (将氫温度計的結果当作标准，故皆是整数.)

表 1-1 几种温度計的比較

氫（恒 容）	空气(恒容)	鉑（电 阻）	鉑-銖热电偶	汞
$t(P)$	$t(P)$	$t(R)$	$t(E)$	$t(V)$
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

表中結果所以不同是因为各种性質的温度变化率不同. 即使是用同一物質的同一性質，如汞之膨胀，也可以因为盛器(玻璃)不同而得到不同的結果. 此种偏差不难校正，但因其膨胀不和温度成精确的綫型关系，故不能用汞为标准.

显然，对于一个最基本的数量，此种紊乱情形是不能允許的，因此求得一种不受物質或性質影响的温标是一件最重要的任务. 实验結果指出，在不很高的压力下(1 气压或更小些)，自各种气体的压力(恒容)或体积(恒压)所得的温度差不多；压力越低，此种差异越小. 压力降至零时，則无論何种气体所表示的温度皆是一样的. 作实验时当然不能将压力降至零，但实验指出，若压力不大，温度固定，則气体的 PV 与 P 成綫型关系. 因此只要測定定量气体的 P 和 V，即可以用 PV 和 P 作图，很容易外推至 $P=0$ 以

求得 $(PV)_T^{p=0}$. 这个数值与气体的种类无关,而只为温度所决定:

$$(PV)_T^{p=0} = AT. \tag{2}$$

A 是一个与气体之量有关系的常数. 测定温标就等于测定 A 的数值.

测定 A 值可用两种方法:

1. 指定两个不同温度的度数;

2. 指定一个温度的絕对值(对零压温度計而言).

1. 是最常用的办法. 在此法中二固定点温差的数值是規定不变的数值,但固定点本身的温度則可因实驗准确度之增加而变值;2. 是近来提出的,有它的优点[参看 Nature, 143, 623, (1939)],将来可能代替 1. 在此法中我們規定一个固定点的絕对值,此值不再更动,但其他各点的絕对值則可因实驗技术的进步而改变. 1. 中采用的两个固定点是水的冰点与其沸点,其温差規定为 100°. 所謂沸点是在一气压下水蒸气与其液体成平衡的温度,冰点是在一气压的空气下固相水与液相水成平衡的温度*. 根据此种規定即得

$$T_{汽} - T_{冰} = 100 \qquad \text{(規定)}$$

$$T_x = 100\,\frac{(PV)_{T_x}^{p=0}}{(PV)_{T_{汽}}^{p=0} - (PV)_{T_{冰}}^{p=0}}. \tag{3}$$

关于 2. 的規定是

$$T_{冰} = 273.16^\circ \qquad \text{(規定)}$$

由此即得

$$T_x = 273.16\,\frac{(PV)_{T_x}^{p=0}}{(PV)_{T_{冰}}^{p=0}}, \tag{4}$$

式中之 273.16 是 $100\dfrac{(PV)_{T_{冰}}^{p=0}}{(PV)_{T_{汽}}^{p=0} - (PV)_{T_{冰}}^{p=0}}$ 的实驗值.

讀者皆知此种温标叫作絕对温标(将来再說明絕对的意义),它和攝氏温标的关系是

---

* 倘若成平衡的是 H_2O(固), H_2O(液), H_2O(气)三相而无空气,此平衡点即叫作三相点,其温度是 0.0100℃. 水的三相点与其沸点的温差是 99.9900℃.

$$T^{\circ}K = t℃ + 273.16,$$

在一般計算中用 $t + 273$ 就够了.

虽然零压温度計是最基本的，但使用不便，而且要想正确使用,需要很貴的設备，故实际使用之时还有其他温标，其經过零压温度計校正过的固定点如下:

表 1-2

物　　质	平　　衡	温　度 °K
O_2	气-液，1气压	90.19
H_2O	固-液，1气压(在空气中)	273.16
S	液-气，1气压	717.76
Sb	固-液，1气压	904.06
Ag	固-液，1气压	1233.96
Au	固-液，1气压	1336.16

自 −183℃ 至 0℃，标准是鉑电阻温度計. 鉑絲的半径必須在規定范围之內(0.05—0.20 毫米)，其电阻 r 与温度 t 的关系是

$$r_t = r_0(1 + at + bt^2 + ct^3),$$

r_0 是在 0℃ 时的电阻，a, b, c 是該温度計的常数,其数值是自 O_2, H_2O, S 点的結果求得的. 自 0℃ 至 660℃，标准也是鉑电阻温度計,但計算公式是

$$r_t = r_0(1 + at + bt^2).$$

自 630℃ 至 1063℃ 的标准是鉑铱热电偶,其电势与温度的关系是

$$e = a + bt + ct^2,$$

其常数 a, b, c 是根据 Sb, Ag, Au 点求得的. 在金点之上則以光学温度計为标准. 总之,精确測定温度并非一件随随便便的操作，需要很复杂的設备及很严格的規程，不能在此书中詳細叙述. 有兴趣的讀者可参考

Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry.

习　　題

1. (1) 在 1 气压下 1 升液体的水膨胀了 1 厘米^3,計算体系所作之工.

(2) 設使水的面积扩大 1 厘米^2，我們須作多少工？（設水的表面张力是 72 尔格/厘米^2）此二結果說明什么？

2. 在 § 5 中我們指出，决定一个純相的状态需要两个强度变数．但在理想气体的状态方程式 $P = RT/V$，或 $P = f(T, V)$ 中只有一个强度变数．这和 § 5 是否矛盾？

3. 在一瓶中水的蒸气压力只为溫度所决定（此是相律所指示的）．但知道溫度并不能知道为多孔固体所吸附的水之蒸气压力．如何解释此現象？

4. 对于定量的某一气体，得到下列結果：

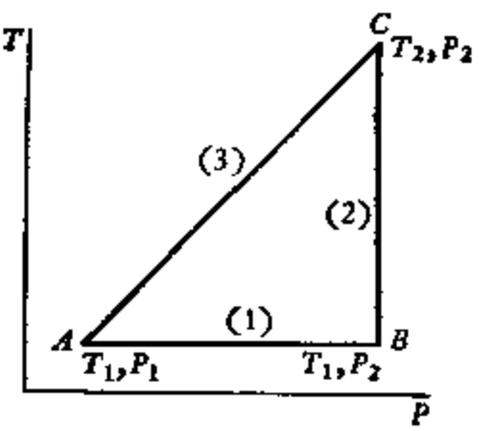
压力（气压）	1.0000	0.5000	0.2000	0℃
体积（厘米^3）	19.979	40.078	100.375	
压力（气压）	1.0000	0.5000	0.2000	100℃
体积（厘米^3）	27.447	54.904	137.275	

自这些結果求冰点的絕对溫度（摄氏的及华氏的）．

[用五位对数表]

5. 关于状态函数

有 1 克分子理想气体自 T_1, P_1 变成 T_2, P_2．設第一次的过程是沿着(1)，(2)，即自 $A \to B \to C$；第二次是沿着(3)，即 $A \to C$．計算此二过程的 ΔV 及所作之工 W．



[理想气的状态方程是 $PV = RT$．膨胀工 $W = \int P\,dV$．注意此处的独立变数是 T 和 P．AC 綫的斜率是 $\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} = \frac{T - T_1}{P - P_1}$．]

附　　录

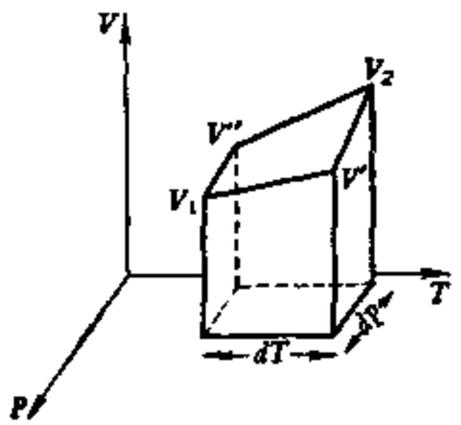
热力学中所用的数学虽然不多，但是最重要的部分却是我們学习数学时常常忽略的那些部分，因此常将其忘了，故运用之时往往会出錯誤．此附录之目的就是帮助讀者回忆一下．

对于化学工作者，数学只是一种工具，而且永远是工具．我們当然应知如何运用某些符号的規則，如 $d\ln x = dx/x$ 之类，但是更重要的是知道这些符号的物理意义．在这个附录中我們所注意的也就是各符号的內容，即将实

驗数据变成数学符号，至于各种結果的証明也是以实驗結果为根据而未考虑数学的严謹性．讀者欲知严格的数学証明，須参考数学专书．

1．偏微分的物理意义

热力学中所遇到的数量大多数全是不止一个变数的函数．例如最簡单的气体体积 V 就是溫度、压力和克分子数的函数：$V=V(T,P,n)$．即使指定了克分子数，仍然須知道 T 和 P 才知道 V 的数值．一过程发生之时，可能所有的独立变数全改变了，也可能只有一部分变数改变，而其余的則維持原状．因此我們常用偏微分．所謂偏微分者就是只有一部分变数发生了变化所产生的結果．今以我們所熟悉的气体体积为例．



設有一桶气体，其溫度及压力自原始的 T_1P_1 变成了最后的 T_2P_2，体积也就随着自 V_1 变到 V_2．自实驗結果，我們知道这个过程的結果和下面的两个过程的总結果一样：

(1) 維持原压力（或原溫度），使溫度（或压力）自 T_1（或 P_1）变至 T_2（或 P_2）．此时体积即自 V_1 变到 V'（或 V''）．

(2) 将溫度（或压力）維持在 T_2（或 P_2），使压力（或溫度）自 P_1（或 T_1）变到 P_2（或 T_2），体积即自 V'（或 V''）变成 V_2．此种情形自上图即可了然．

設 V_2 与 V_1 相差极少，我們可用 dV 代表之：$dV=V_2-V_1$．自圖知

$$V_2-V_1=(V'-V_1)+(V_2-V')=(V''-V_1)+(V_2-V'').$$

但

$$V'-V_1=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT,$$

而

$$V_2-V'=\left[\frac{\partial}{\partial P}\left\{V_1+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right\}\right]_T dP=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP,$$

因第二級的小数值可以略去，故

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP, \qquad (1)$$

上式中右方第一項即是过程(1)的結果，第二項即是过程(2)的結果．$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 是在恒压下将溫度增加一单位时，体积增加的数值，故 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$ 代表在恒

压下温度升了 dT 时体积之增加. $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$ 的物理意义也是如此，不过将温度和压力对换而已. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 等叫作偏微商或局部微商，因 V 不仅是 T 的函数，它和 P 也有关系，而在此处则只有 T 在改变. 遇見偏微商时务必注意它脚下踩的是什么，因为 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_g$. 在热力学中有許多錯誤就是由于此种疏忽所造成的.

自 $V_2 - V_1 = (V'' - V_1) + (V_2 - V'')$ 也可得与式(1)相同的結果，不过上面所选保持不变的是 P_1 和 T_2，而在此处則是 T_1 和 P_2. 这个殊途同归的結果表示 V 之改变只为最初和最后的状态所决定，而与过程的路径无关. 这种数量叫作状态函数，其微分叫作全微分. 对于一个非无限小的过程，$\Delta V = \int_{始态}^{終态} dV = V_2 - V_1$；对于一个循环过程，$\Delta V = \oint dV = 0$. 与此相对，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$ 叫作偏微分. 关于全微分下面还要提到. 在此处只要指出，一个数量是否状态函数，即其微分是否全微分，只能用实驗結果来判断，而不是数学的結果. 数学的功用是使我們用一个方便的形式来表达此种結果. 倘若所选的形式正确，它可使我們更簡便地得到某些結論，因此是一种很有用的工具. 但是我們不可因其有用就将其当作万能的东西，甚至于用它代替实驗. 那样一来，不特阻碍我們发現化学的眞理，而且将数学的地位也大大降低了.

2. 几种特殊情况

倘若某一数量 Y 是 x, y, z…等独立变数的函数，而 x, y…等等又皆是另一个独立变数 t 的函数，則 t 改变时，Y 一定也改变. 已知

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_{y,z\cdots} dx + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{x,z\cdots} dy + \cdots. \tag{1}$$

以 dt 除之，即得

$$\frac{dY}{dt} = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_{y,z\cdots} \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{x,z\cdots} \frac{dy}{dt} + \cdots, \tag{2}$$

$\frac{dY}{dt}$ 是 Y 对 t 的全微商. 上式的物理意义是：每个变数之改变对于总变化率皆有貢献；总变化率是这些部分变化率之和. 各項貢献皆是独立的，即由于 x 之改变所引起的变化率 $\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_{y,z\cdots} \frac{dx}{dt}$ 与其他各变数是否随着 t 改变沒

有关系.

上結果的一个重要特例是 t 本身也是变数之一，如 $t=x$. 这也就是說，$y, z\cdots$是 x 的函数. 在此种情形下，

$$\frac{dY}{dx}=\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_{y,z\cdots}+\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_{x,z\cdots}\frac{dy}{dx}+\left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right)_{x,y\cdots}\frac{dz}{dx}+\cdots \quad (3)$$

左方的$\frac{dY}{dx}$是Y的总变化率，即 x, y, $z\cdots$皆改变时的总結果，$\frac{\partial Y}{\partial x}$ 是只有 x 改变而 y, $z\cdots$皆維持原值时的結果，$\frac{\partial Y}{\partial y}\frac{dy}{dx}$ 是 y 之改变对于总变化率的貢献，而 y 之改变是由 x 改变所引起的. 其余各項当然也是如此理解.

例 (1)　設 $P=P(V,T)$. 若V和T皆随着时間 t 改变，則

$$\frac{dP}{dt}=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\frac{dV}{dt}+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\frac{dT}{dt}.$$

例 (2)　設 $V=V(T,P)$. 若温度升高时压力也升高，則体积随着温度的变化率是

$$\frac{dV}{dT}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}. \quad (4)$$

在热力学中常常遇到这种情形：两个数量同是某几个变数的函数. 例如体积 V 是 T, P 的函数，同时內能 U和 T, P 也有关系. 設我們要想知道在內能不变的条件下，T 改变时，V 如何改变. 在恆 U 条件下以 dT 除 $dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$，

即得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_U. \quad (5)$$

此式的形式虽与(4)相似，但物理意义却不相同. 它告訴我們說，在恆 U 时因温度升高 dT 所引起的体积改变是由两部分所組成的. 一部分是只由 T 改变所引起的，另一部分是为了維持內能不变所需之压力改变所引起的.

各偏微商之間也有关系. 知道了这些关系对我們也有些便利. 仍以 $V=V(P,T)$为例. 自 $dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$ 知道倘若体积是固定的，則

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=0.$$

但 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=1\Big/\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$，故

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P=-1. \quad (6)$$

自此式只須知道[illegible]个偏微商即能将第[illegible]个偏微商写出来．此結果很容易記，只須将三个变数按照[illegible]外的次序循环进行了．例如上式即是$(PTV)(VPT)(TVP)$。

3. 全 微 分

前已提过，热力学中有許多函数的微分是全微分．虽然决定一种数量能否成全微分是事物的本质，但是若能自方程式的形式判断之，对我們就增加了很多的便利．因此我們要略述全微分的标志．

仍以 $V=V(T,P)$ 为例．設 T 增至 $T+dT$，P 增至 $P+dP$，則 V 增至 $V+dV$．前已說过，此过程的結果和(1)，(2)二过程的結果一样：

(1) 維持原压力，将温度增至 $T+dT$，然后維持新温度，将压力增至 $P+dP$。T 增加时，体积增至 $V+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$；$P$ 增加时，体积增至

$$V+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(V+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right)\right]_T dP.$$

(2) 維持原温度，将压力增至 $P+dP$，然后維持新压力，将温度增至 $T+dT$．在此过程中 V 先增至 $V+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$，然后又增至 $V+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP+\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(V+\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right)\right]_P dT$．比較此二式，消去共同項，即得

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P dT\,dP=\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T dT dP.$$

或

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P=\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T. \tag{7}$$

这就是我們所求的标志．数学家曾証明这不但是全微分的必要条件，而且也是充分条件．因为我們的目的不在乎此，故不去証明此点．

有了这个标志可以省我們很多的事．不但由此可以知道一个微分是不是全微分，而且可以反过来用它以很快地求得許多有用的关系．例如已知 $dG=-S\,dT+V\,dP$ 是全微分，立即可以得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

4. 齐 次 函 数

設在固定的温度及压力，体积 V 中有 n_1 克分子的 A，n_2 克分子的 B，n_3 克分子的 C 气体．这个事实可这样表示：

$$T,\ P\ \text{固定}\qquad V=V(n_1,n_2,n_3).$$

若仍維持原溫度及压力，但将各气体的克分子数目皆加 k 倍，則体积也膨胀了 k 倍：

$$V = V(kn_1, kn_2, kn_3) = kV(n_1, n_2, n_3).$$

此例的結果极其明显，似无討論的必要，但有些类似的其他函数并不如此簡单，有些关系并非一下子就可以看出来．最显著的例子就是将来时常遇到的 Gibbs-Duhem 定理．因此对于齐次函数略作介紹不是沒有意义的．

設一函数中各独立变数的因次皆相同，即謂之齐次函数．若将各变数皆扩大 k 倍，函数比原来大了 k^n 倍，即

$$f(kx, ky, kz\cdots) \equiv k^n f(x, y, z),$$

这个函数就是 n 級的齐次函数．例如

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{x - y + z} \qquad (n = 1),$$

$$e^{(x+y)/z} \qquad (n = 0),$$

$$\sqrt{x} + \sqrt{y} \qquad \left(n = \frac{1}{2}\right),$$

$$\frac{1}{x^3 + 2y^3 + 3z^3} \qquad \left(n = -3\right).$$

对于我們，此种函数的最重要性质是 Euler 定理：設 $f(x, y, z)$ 是 n 級的齐次函数，則

$$x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} = nf. \tag{8}$$

此定理可証明如下．暫时将 x, y, z 固定起来，則 $f(kx, ky, kz)$ 只是 k 的函数．以 ξ 代替 kx，以 η 代替 ky，以 ζ 代替 kz．对 k 微分之．根据式 (2)

$$\begin{aligned}\frac{df}{dk} &\equiv \frac{\partial f(\xi, \eta, \zeta)}{\partial \xi}\frac{d\xi}{dk} + \frac{\partial f(\xi, \eta, \zeta)}{\partial \eta}\frac{d\eta}{dk} \\ &\quad + \frac{\partial f(\xi, \eta, \zeta)}{\partial \zeta}\frac{d\zeta}{dk} \\ &\equiv \frac{\partial f}{\partial \xi}x + \frac{\partial f}{\partial \eta}y + \frac{\partial f}{\partial \zeta}z .\end{aligned}$$

根据定义：$f(kx, ky, kz) \equiv k^n f(x, y, z)$，故上式可写成

$$\begin{aligned}&\frac{\partial f(\xi, \eta, \zeta)}{\partial kx}x + \frac{\partial f(\xi, \eta, \zeta)}{\partial ky}y + \frac{\partial f(\xi, \eta, \zeta)}{\partial kz}z \\ &\quad \equiv nk^{n-1}f(x, y, z).\end{aligned}$$

$k = 1$ 时，上式仍然成立，故

$$\begin{aligned}&x\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} + y\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} + z\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \\ &\quad = nf(x, y, z).\end{aligned}$$

此即所要得的結果。自此还可以得到一个有用的关系：若 $f(x, y\cdots)$ 是 n 級的齐次函数，則 $\frac{\partial f}{\partial x}$，$\frac{\partial f}{\partial y}\cdots$ 是 $(n-1)$ 級的齐次函数。这是很容易証明的。对 x 偏微分式(8)即得

$$\frac{\partial f}{\partial x}+x\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+y\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}+z\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z}=\frac{\partial f}{\partial x}+x\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)$$
$$+y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)+z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)=n\frac{\partial f}{\partial x},$$

或

$$x\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)+y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)+z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)=(n-1)\frac{\partial f}{\partial x}. \quad (9)$$

在热力学中最重要的齐次函数是第一級和第零級的。今再以气体体积为例。設气体是理想的，則

$$V=(n_1+n_2+n_3+\cdots)\frac{RT}{P}.$$

在恒溫恒压，$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P}=\frac{RT}{P}$ $(i=1,2,3,\cdots)$，

$$\sum_i n_i\frac{\partial V}{\partial n_i}=\sum_i n_i\cdot\frac{RT}{P}=V.$$

此結果表示 V 是 n_i 的一級齐次函数。这个結論与事实相符。$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P}$ 叫作第 i 种气体的偏微克分子体积，以 $\bar{V}_i$ 代表之即可将上式写成

$$n_1\frac{\partial V}{\partial n_1}+n_2\frac{\partial V}{\partial n_2}+\cdots=\sum_i n_i\bar{V}_i=V.$$

对 n_j 微分之（j 可是 1，2，… 中的任何一个），即得

$$\sum_i n_i\frac{\partial\bar{V}_i}{\partial n_j}+\bar{V}_j=\bar{V}_j$$

或

$$\sum_i n_i\frac{\partial\bar{V}_i}{\partial n_j}=0.$$

与式(9)相符。此种結果将来时常要引用。

5. 函数行列式（Jacobians）

我們将来常要推导热力学数量間的关系。推导此种关系有許多方法，其中很方便的一个是用函数行列式。我們沒有篇幅来敘述这种函数的理論。在此处只列举几种将来要用的結果。

定义：

$$J \equiv \frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \end{vmatrix}$$

$$\equiv \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta . \tag{10}$$

自行列式符号的规则，知道

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(\alpha, \beta)} . \tag{11}$$

自行列式相乘的规则，知

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \cdot \frac{\partial(u, v)}{\partial(\alpha, \beta)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} . \tag{12}$$

自式(10) 知 $\left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta = \frac{\partial(x, \beta)}{\partial(\alpha, \beta)} = -\frac{\partial(\beta, x)}{\partial(\alpha, \beta)}$,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha = \frac{\partial(\alpha, y)}{\partial(\alpha, \beta)} = -\frac{\partial(y, \alpha)}{\partial(\alpha, \beta)} . \tag{13}$$

自此二式及(12)即得

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, y)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} \Big/ \frac{\partial(z, y)}{\partial(\alpha, \beta)} . \tag{14}$$

在热力学中通常最方便的独立变数是 T 和 P.

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(T, P)} = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P .$$

我們可以将 $\frac{\partial(x, y)}{\partial(T, P)}$ 簡化成 $J(x, y)$. 用此种簡化符号，$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P$ 成了 $J(x, P)$，$\left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T$ 就成了 $J(x, T)$，式(14)即变为

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{J(x, y)}{J(z, y)} . \tag{15}$$

例: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = ?$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \frac{J(V, S)}{J(T, S)} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T} ,$$

因 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，故

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \frac{(\partial V/\partial T)_P^2 + c_P(\partial V/\partial P)T/T}{(\partial V/\partial T)_P} ,$$

第二章　第一定律

第一定律的主要內容就是众所周知的能量守恆定律. 在1693年 Leibnitz 就已經証明，在一隔絕的机械体系中动能与势能之和是固定的. 此卽是力学的能量守恆定理. (Leibnitz 并未用动能和势能的名詞，也未将此結果叫作能量守恆定理，但这只是名詞之不同，并不影响內容.) 如何将这个力学原則扩充成为一个精确而且普遍的定律——热力学第一定律，不是一个簡单过程. 二原則之成立相隔一个半世紀卽可說明此点. 在科学中一个定律之成立或推翻不是只凭几个人的好恶或意見，而需要有充分的实驗或观察为証. 一个精确定律必須有精确的实驗为根据，而精确实驗需要高水平的技术；一个有普遍性的定律之产生必是在多种科学成立之后. 因此只有到了十九世紀中叶历史条件才成熟. 虽然前此曾有不少人表示过与第一定律某方面类似的意見，但为历史所限，那些意見虽有价值，只能是意見而不能成为定律. 在此章中我們所注重的是第一定律的实驗基础，以說明科学家如何認識自然規律，而不是它的历史. 欲知其历史者可参考 Epstein 的 Thermodynamics, pp. 27—34.

§1. 工

欲了解第一定律必須先对于工的概念有明确的理解. 工的概念来自力学，其定义是力乘位移. 例如一个物体受了 F 的力，順着 F 的方向移动了 dl，則該力作了 $F\,dl$ 之工；又如将一块質量为 m 的石头举了 dh 高，我們就作了 $mg\,dh$ 的工 (g 是地心吸力常数). 这全是所謂之机械工. 在热力学中我們将工的范围大大推广了. 因为作工的方式不同，故此有各式各样的工. 例如一桶气体对抗外压 P 而膨胀了 dV 时，它就作了 $P\,dV$ 的膨胀工；将一个表面张

力为 γ 的液膜面积扩大了 da 时，我們就作了 $\gamma\,da$ 的表面工；将一根橡皮带拉长了 dl 时，我們作了 $k(l-l_0)\,dl$ 的伸长工［$k(l-l_0)$ 是将橡皮带拉长时所需之力］；一个电池在外电势 E 下輸送了 dz 电荷，它就作了 $E\,dz$ 的电工．这些过程有一个共同之处．通过适当的装置，可以利用一个重物的位移以使这些过程发生，或是利用这些过程以将一个重物举起．不但此也，在合适的情况下这些过程发生的多少与重物起落的多少还有定量的关系．因此将它們全叫作工是完全正确的．在化学热力学中我們当然注意化学反应．利用反应伴生的气体膨胀、电流或其他效应可作机械工，例如用氢氧二气組成电池，利用 $H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$ 反应所生的电流以开动电机，也可以利用机械工以生反应．例如用机械工开动电机，再用所生的电流以分解水．因此我們还有化学工．

在上述各例中体系的状态皆改变了，即表示宏观性质的热力学变数改变了．例如气体膨胀后，其体积和压力皆与前不同；电池放电后，其化学成分即变了等等．凡是为改变宏观状态所作之工皆叫作外工．有时体系的一部分对另一部分作工．例如气体膨胀后，分子間的距离即增加．分子間有吸引，今将其分开当然需要作工．因为此种工只影响微观状态，故叫作內工．除了特别指明者外，热力学中所討論者皆是外工．

关于工有两点必須时刻注意：

1．符号

設以一桶气体为体系，則大气是环境．气体膨胀时，体系对环境作工；压縮时环境对体系作工．此二效应是相反的．若将一种叫作正的，則另一种即是負的．为避免 200% 的錯誤，对于工之正負必須明白規定．如何規定沒有关系，重要的是一經規定之后必須严格遵守．在此书中我們以体系为主，即以体系所得之工为正的，以体系所失（即所作）之工为負的．例如气体与外压 P 对抗而膨胀了 dV 时，它作了 $P\,dV$ 的工．根据上面的規定，体系所得的工是

$$\delta W_{\text{体}}=-P\,dV, \tag{1}$$

关于工的正負号現时沒有一致的規定．許多化学书中所采用的符号与我們的恰恰相反．此种以环境为主的規定自无不可，因其并不影响結果，但是等到后面討論热时又一致地以体系为主了．这种以相反的符号处理同类数量的态度，除了借口习慣之外就沒有多大的理由了．

2．工不是体系的性質

在上面我們屢次用 $x\,dy$ 的形式表示微量之工．首先必需明确的是 x 的意义．今以 $P\,dV$ 为例．膨胀之时体系須克服环境的压力，故式中之 P 必是外压力．但我們所注重的是体系本身之状态，而它的状态为它的 P，V 所决定，故此最好能用气体本身之 P．在一般情况下，自气体作工之多少并不能知道它的压力是何数值．但是倘若在整个膨胀过程中，外压力皆与內压力只相差 dP，則

$$d(\text{膨胀工}) = P_{外}\,dV = (P_{內} - dP)\,dV = P_{內}\,dV.$$

此結果的意义是：若內外压力只差 dP，即可以 $P_{內}$ 代替 $P_{外}$．因为內压才比外压大了 dP，故过程是无限慢的，慢到无法观察（例如需要一百世紀才胀了 0.0001 毫升）．此种过程叫作似靜过程，乃用热力学处理問題时的一种重要手段．因为只須将压力改变 dP 即可以改变过程的方向，故又叫作可逆过程．关于此种过程在第五章中还要詳細討論．

欲得非微量之膨胀工須积分 $P\,dV$．在一般情形下 P 皆不是固定的，故积分时須知 P，V 的关系．此种关系并非固定的，因为倘須考慮其他条件，故积分的結果是多式多样的．今以数例为說明．設有定量气体經过一似靜过程自 P_1V_1 的始态变到 P_2V_2 的終态．体系所作之工可用图 2-1，2，3 代表之．若膨胀时气体温度是固定的，則 $\int P\,dV$ = *abfi*(I) 的面积（图 2-1）；若先降温后升温（图 2-2），則积分等于 *abfi*(II) 的面积；若先升温后降温（图 2-3），則积分是 *abfi*(III) 的面积．倘若气体复归原状，即所謂之循环过程（图 2-4），則膨胀工 $= \oint P\,dV$ = 图中圈的面积．除此之外，当然还可以有許多其他形式．由此可見，作工之多少不但和体系的始終态有关系，与作工的方式，即与过程所經的路径也有关系．既

然工不为体系的状态所决定，则根据(1 § 4)所說的，工不是体系的性質. 因此，“体系有若干工”是沒有意义的. 但是这并不排斥我們用“环境对体系作了多少工”或“体系得了多少工”之类的說法，因为既得之后就不再以工的形式存在于体系之內了. (看下几节)

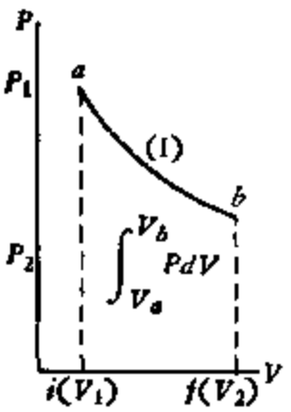


图 2-1

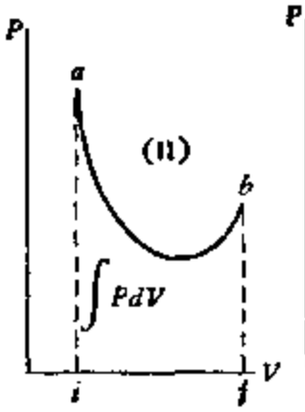


图 2-2

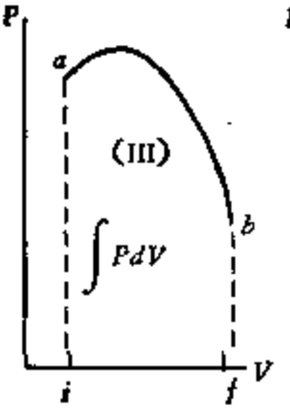


图 2-3

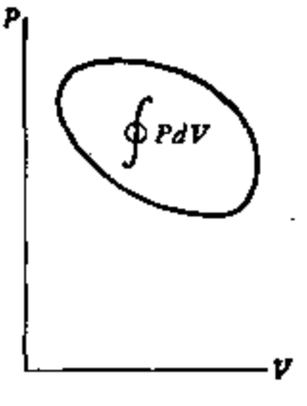


图 2-4

在式(1)中我們用 δW 而不用 dW 以強調它不是全微分. 这就表示，只凭始終态不能断定体系作了多少工，也就是用数学来表示“工不是体系的性質”这一客观事实的方式.

§ 2. 內　　能

利用机械工可以生热是久已証明的事实，但将此現象定量化則主要是 Joule 的功績. 在 1840—1848 年 Joule 作了一系列的經典实驗. 經过多人对这些結果的引伸补充，一个定性的概念就漸漸的轉化成一个精确而且具有普遍意义的热力学第一定律. 这些实驗的原則皆是一样的，即对一个在絕热箱中的*体系作定量之工，然后观測体系状态之改变. 他将定量的水放在一个絕热箱中，使箱外的一个重物下墜(机械工)，通过适当的装置以攪动水(图 2-5)、开动电机(图 2-6)、压縮气体(图 2-7)或摩擦两个鉄块而使水的温度升高. 結果指出，对于同量之水，温度升高之多少与 W 下墜之多少成正比，而且通过各种方式所得的比例常数皆是一样的.

* 所謂絕热箱者就是无論环境的溫度如何改变，也不影响体系状态的装置. 通常的暖水瓶(Dewar 氏瓶)就是很好的絕热瓶.

(Joule 的結果是 4.16，現时公認的是 4.184 焦耳/卡.)自这些实驗結果可得一重要結論：无論以何种方式使一个絕热体系自一定的始态变到一定的終态，所需之工皆一般多. 換言之，絕热工之多少只为体系的状态所决定，而与路径（作工方式）无关. 这个結論可以算是第一定律的一种特殊形式.

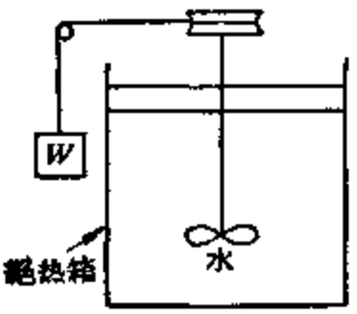


图 2-5

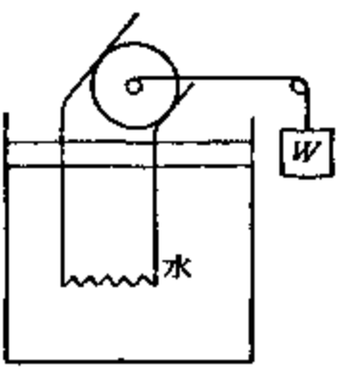


图 2-6

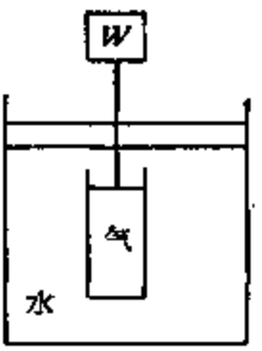


图 2-7

此种情况在其他科学中也存在. 例如在重力場中将一物体自原始位置移至最后的位置，在靜电場中将一个电荷自一点移至另一点，所需之工皆决定于最初和最后的位置而与路径无关. 在力学和电学中我們用一个特殊函数 φ，即所謂之引力势或电势，表示这个事实. 此函数的意义是：将物体或电荷自 A 点移至 B 点所需之工等于 $\varphi_B - \varphi_A$，φ_i 等是在 i 处的 φ，其值只靠 i 的位置，与如何自 A 达 B 的路径无关. 这个函数为我們增加了极大的便利，在力学和电学的发展史中起了极大的作用. Joule 实驗的重要性在于指出可以用同样的函数处理热現象. 我們将此函数叫作内能，以 U 代表之. 它的特点是其数值只为体系当时的状态，如温度、压力、成分等所决定而与体系的历程无关. 这也就是說，内能是体系的性質. 根据这个概念，我們可以这样表达 Joule 的結果：使絕热体系自 A 状态变到 B 状态所需之工是

$$W_{絕热} = U_B - U_A. \tag{2}$$

$U_B - U_A$ 代表体系内能之增加. 此增加等于环境对体系所作之絕热工，就是能量守恆定律对热現象之推广. 此式之重要性在于它不但指出有内能函数存在，而且还指出测定内能变化的原則. 它

还指出，我們只能測定內能之改变而不能測定其絕对值，因为 U 既是体系的性質，我們沒有任何理由說，在对它作絕热工之前，体系沒有內能。因此 $W_{絕热}$ 只代表在原有的內能 U_A（一个未知数）之基础上体系又增加了多少內能。

在繼續討論之前应当回答一个可能发生的疑問。U 既是状态函数，則 dU 是全微分。今 $\delta W_{絕热} = dU$，$dW_{絕热}$ 是否全微分？$\delta W_{絕热}$ 仍不是全微分。全微分之积分不但只为始終态所决定，而且与路径无关。$\delta W_{絕热}$ 虽能滿足第一条件，但不能滿足第二条件，故不是全微分。此节与上节的結論亦不矛盾。通常自某始态至某終态有无数路径可以遵循，而沿每个路径的积分皆有其自己的結果。在此处我們指定了絕热路径，故积分只为始終态所决定。

§3. 热

自上节我們知道可以利用作工以改变体系的状态，但改变状态是否非作工不可？只有实驗才能回答这个問題。設在一絕热箱中有一杯冷水，通过电流可使此水之温度升高（图 2-8），但若在其旁边放一杯热水，也可得同样的效果，但热水的温度則降低。这个事实指出，不作工同样的也可以改变体系的状态。

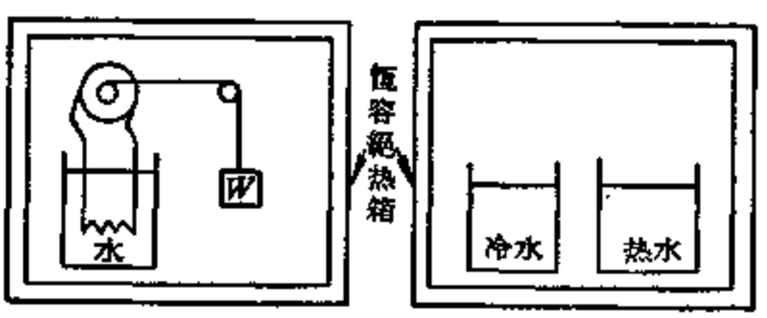


图 2-8

图 2-9

此二实驗有一个重要不同之处，即图 2-9 中两杯水的温度不同。实驗結果指示，冷水的能量增加，热水的能量減少。因体系是隔絕的，故二能量必相等，即有定量的能自环境（热水）流入体系（冷水）。此种能的传递只有在温度不同的情况下才能发生。我們将因为温度不同而在体系与环境之間传递之能叫作热。若以 Q 代

表体系所吸之热，则上实验結果可用下式表示：

$$Q_{无工} = U_{終} - U_{始} = \Delta U. \tag{3}$$

若将热水当作体系，以 U' 代表其内能，則

$$-(U'_{終} - U'_{始}) = -Q_{无工} \tag{3'}$$

和温度不同，我們不能从感覚或仪器直接得到热的知識. 欲知有多少热流入一个体系，只能用发生同样效应时所需之机械工衡量之. 例如已知使一克水在 1 气压自 14.5℃ 变到 15.5℃，需要 4.184 焦耳的絕热工，則在不作工的情形下同量水发生同样的状态改变时所吸收之热也是 4.184 焦耳. 通常将此热量叫作 1 卡.

要想确定一个体系的状态是因为得到工还是因为吸(放)热而改变，必須知道何者为体系，何者为环境. 今以图 2-8 中的过程为例. 若将电阻絲当作体系，将水当作环境，則有热自体系流入环境；若体系包括电阻絲及其附近之水，而将其余的水当作环境，則仍有热流入环境；若将电阻及整杯之水当作体系，則环境中沒有任何东西的温度和体系的不同，因此也就不能說有热的传递.

§4. 第一定律

上面两节所說的一是絕热，二是无工过程. 但一般的过程皆不是絕热或无工的，U，W，Q 的关系应当如何？ 設有裝置如图 2-10. 将一杯水(体系)放在一个蓄热器中(此是环境. 所謂蓄热器者只与水有热的交換，但不作工). 再将蓄热器放在一个絕热箱中. 对此体系 W 下墜时所作之工仍是絕热的，故

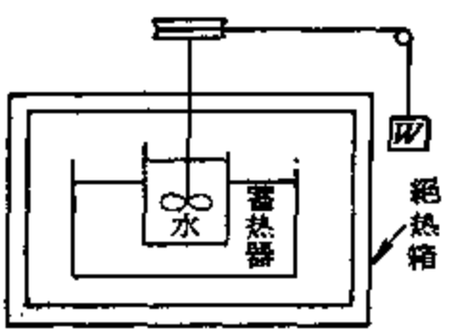


图 2-10

$$W = \{(U_{終} - U_{始})_{水} + (U_{終} - U_{始})_{蓄}\}.$$

自上节知 $(U_{終} - U_{始})_{蓄} = -Q$，水所放出之热，故

$$\boxed{W + Q = \Delta U} \tag{4}$$

此即是热力学第一定律的方程式，其意义是：

若环境对体系作了W量之工，又給了它Q量之热，則体系的內能增加了ΔU.

設过程是无限小的，可用其微分式：

$$dU = \delta W + \delta Q. \tag{5}$$

实驗結果指示，将体系自其始态变到終态所需之热量与加热的方式有关. 例如在恆容将气体自θ_1热到θ_2所需之热量就和恆压过程中的不一样. 因此热不是体系的性質，δQ不是全微分. 此結果自式(5)也可以看出来. dU是全微分，δW不是全微分，故δQ也不可能是全微分. 这就是說，W和Q的数值皆为路径所决定，但其和則只决定于始态与終态，而与路径无关*. 今以一实例为說明. 設有H_2, Cl_2各1克分子(皆为20℃及1气压)和100升的HCl溶液(1 N). 在溫度、压力皆不变的条件下将它們变成100升的HCl溶液(1.02 N). 求ΔU.

我們可以采用下列的两个途径：

1. 将二气在一个具有理想活塞的桶中混合，利用光化作用使其化合. 此时体积不变. 以HCl溶液溶解HCl气，体积当然減少，活塞卽为空气所推进. 此时环境对体系作了W_2之工. ΔU之值如下：

$$H_2(气) + Cl_2(气) = 2HCl(气)$$

$$W_1 = 0, Q_1 = -43.8 千卡$$

$$2HCl(气) + 溶液 = 2H_3O^+ + 2Cl^-$$

$$W_2 = +1.2 千卡, Q_2 = -34.4 千卡$$

$$\Delta U = \Sigma (W + Q) = 1.2 - 43.8 - 34.4 = -77.0 千卡$$

2. 使反应在电池中进行. 电解質溶液若是1N的HCl，电池的电势是1.36伏. 实驗結果如下：

$$H_2(气) + Cl_2(气) = 2H_3O^+ + 2Cl^-$$

$$Q = -15.7 千卡$$

$$电工 = -1.36 \times 2 \times 96500 焦耳 = -62.5 千卡$$

---

* 此种情形不足为奇. 我們知道$x\,dy$和$y\,dx$皆非全微分，但二者之和$x\,dy + y\,dx = d(xy)$却是全微分.

膨胀工 = +1.2 千卡

$\Delta U = \Sigma (Q + W) = -15.7 - 62.5 + 1.2 = -77.0$ 千卡

虽然二法之 Q 和 W 很不相同，但 ΔU 却完全一样.

式 (4) 和 (5) 包括三个概念：1)内能函数之存在，2)能量守恒，3)热是流动的能. 根据 3)，流动停止时就沒有用"热"字的必要. 因其不是体系的性质，故不能說"体系中有多少热". 作工和輸热全是改变内能的方法. 加入之后我們不能再将内能分为机械部分和热部分. 式 (4) 也是如此指示的. 无論以作工还是以热的方式将能加入体系，它們皆变为内能，也就是說，其分别不复存在. 既然如此，将内能区分为热与工的部分是沒有意义的.

习　　题

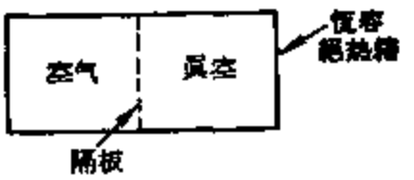
1. 根据以体系为主的規定，将下列过程之工 (δW) 写出：
   (1) 液膜縮小了 da 厘米^2，(2) 橡皮带拉长了 dl，
   (3) 气体縮了 dV 厘米^2.
2. 今有一桶理想气体*，其克分子数为 10，压力为 10 气压，温度为 27℃. 在空气中膨胀了 1 升，它作了多少工？ 設膨胀到气体的压力也是 1 气压，它作了多少工？ 設膨胀时外压总是只比内压少了 dp，問在恆温膨胀到桶内压力降至 1 气压，气体作了多少工？
3. 今有一桶气体，吸了 δQ 之热，膨胀了 dV，将第一定律的方程式写出.
4. 若計算工时以环境为主，在上題情形下，dU = ？
   此二題的答案說明什么？
5. 在下列各例中用重点标明者是体系. 将各过程之 Q 和 W 写出：
   (1) 用一根橡皮管将打气筒与自行車輪胎連上，按下柱塞以将空气打入輪胎. (假設气筒，輪胎，橡皮管皆不导热.)
   (2) 将水和水蒸气貯于一恆容的金属箱中，将箱放在炉火上，箱中的溫度及压力皆增加.
   (3) 上題的箱子破了.
   (4) 一恆容絕热箱中有 H_2, O_2 混合气. 通一电火花使其化合. (电火花的能可以不計).

---

* 即 $PV = nRT$ 可以代表状态的气体.

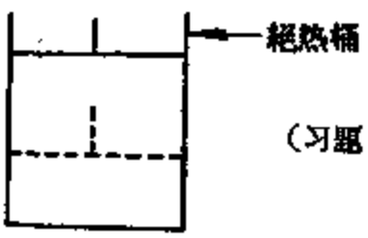
(5) H_2, O_2 混合气在大量水中成一气泡。通一电火花使其化合。

6. 設有体系如图。求将隔板抽去后的 ΔU, Q, W。



7. 設上图中右方也有空气，但压力比左方小。求将隔板抽去后之 ΔU, Q, W。

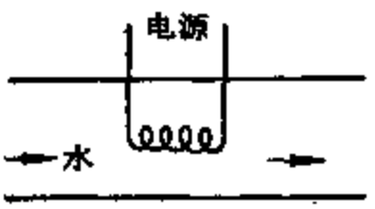
8. 有体系如图。将活塞推下至虛綫处，$\Delta U = ?$



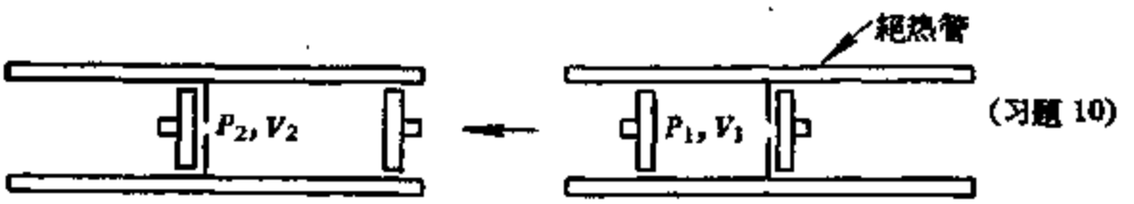
(习題 8)

9. 以电阻絲为体系。(1)有无热流入体系？(2)有无热流入环境(水)？(3)我們曾否对体系作工？(4)曾否对水作工？(5)設电阻絲的状态不变，第一定律对此过程如何应用？

10. 絕热管中有一隔板，板上有一小孔，板的左方有气体 (P_1, V_1)。板的右方有一活塞将孔盖住，故气体不能流入。今将左方活塞推进，同时将右方活塞抽出。調节进出的速度使左方压力永远維持在 P_1，右方压力永远維持在



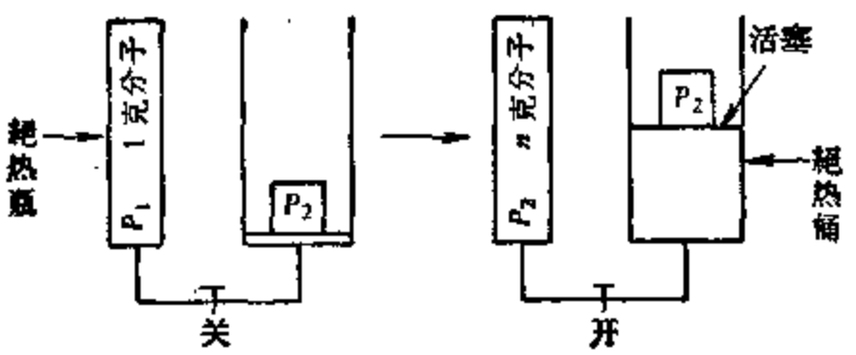
(习題 9)



(习題 10)

P_2($P_1 > P_2$)，直到气体完全被挤至右方。将第一定律应用于此过程，得何結果？

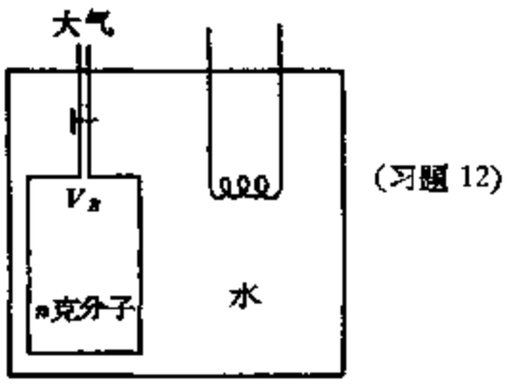
11. 一絕热瓶中有 1 克分子气体，其压力为 P_1，此瓶通过一具有开关的絕热管与一絕热桶連上。桶底有一活塞，塞上有一法碼。法碼对塞的压力等



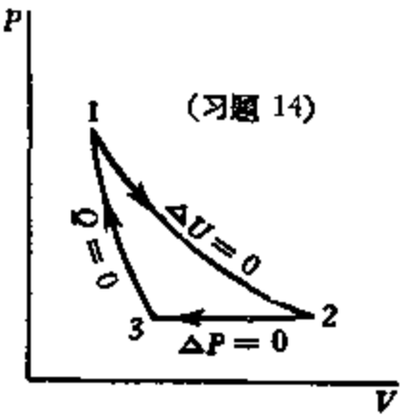
(习題 11)

于 P_2 ($P_1 > P_2$)。将开关拧开，有 n 克分子气体流入桶内，活塞即上升，直到双方压力皆等于 P_2。将第一定律应用于此过程。[注意：因为温度改变，故最后 1 克分子气体在瓶内时与在桶内时的内能不同。]

12. 一体积为 V_B 的銅瓶中有 n 克分子气体，其压力为 P (P 大于大气压力 P_0)。瓶上有一带开关的毛細管 (为的是使气体慢慢流入空气)。将瓶浸



(习题 12)



(习题 14)

于水中。水中有一电热絲，其电阻为 R。将瓶上开关拧开，使气体徐徐流入大气，同时使 I 电流通过电热絲以維持整个体系的溫度，使其永远等于大气的溫度。經过 t 时后，瓶内压力降至 P_0，过程就完了。求 ΔU。

13. 設有 1 克分子理想气体在恆压下膨胀，直到其溫度自 T_1 降至 T_2。証气体所作之工与压力无关。

14. 設一气体經过下图的过程。(1)如何在图上表示体系淨作之工？(2)2→3过程之 ΔU？(3)2→3 之 Q？

15. 将一蓄电池与一电扇联上。电扇开动时需要 0.697 安培的电流及 6 伏的电势，設将电池及电扇皆放在一个恆容絕热的箱中，开动电扇。問一分鈡后体系的内能改变多少？

16. 一理想气的状态方程是 $PV = RT$，其热容只是 T 的函数。証此气之 U 只是 T 的函数。

17. 一个鉛电池的电势是 2 伏。今用之生热，問消耗 2 克鉛时，电池的 ΔU = (1) 多少卡？(2)多少焦耳？(3)多少升·气压？

18. 在 100℃ 及 1 气压蒸发 1 克分子水时需要 9730 卡的热。此时 1 克水的体积是 1.043 厘米^3，其蒸气的体积是 1677 厘米^3。求 1 克分子水蒸发后之 ΔU：(1)以卡計，(2)以升·气压計。

第三章　第一定律的一些应用

虽然将第一和第二定律联合使用才能充分显示出热力学的威力，但有些比較簡单的問題只用第一定律即可解决. 此章所說的就是此种問題.

§1. 热　　容

自經驗知在一般情形下加热可使体系的溫度升高，而且升高之多少与加入热量之多少成正比. 这个比例

$$\bar{C} = Q/\Delta T$$

叫作平均热容，即是在 $\Delta T \equiv T_2 - T_1$ 溫度間隔之間使体系的溫度升高 1 度所需之热. 因为 Q 与加热的路径有关，故 $\bar{C}$ 也是如此. 即使以相同的方式加热，$\bar{C}$ 之值还要看溫度的絕对值. 例如自 90→100℃ 与自 0°→10℃ 的溫度間隔虽同，但 $\bar{C}$ 却不同. 因此欲知在某溫度热容之确值，須将溫度間隔縮至极小，即

$$C = \delta Q/dT. \tag{1}$$

在此处应注意分子 δQ 不是全微分，而分母 dT 則是全微分.

設体系是一純相而且无化学反应. 对此种体系第一定律是

$$\delta Q = dU + P\,dV.$$

若加热时維持体系的体积，則

$$\delta Q = dQ_V = dU.$$

根据式(1)，

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \tag{2}$$

C_v 叫作恆容热容，其物理意义不但是在恆容使体系溫度升高 1 度所需之热 $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \times 1\right)$，也是在同情形下将溫度升高 1 度时内能之

增加 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\times 1\right)$. 在此处我們用偏微分，因为除了体积之外，$U$ 可能和其他变数也有关系.

C 与 C_v 不同. 前者不是而后者則是体系的性質，而且是与 T, P 有关的广度性質. 倘若指定了体系之量，如 1 克或 1 克分子，則恆容热容成了強度性質. 在化学中我們总是以克分子为单位. 凡是以克分子計的数量皆叫作克分子数量，此书中皆以小拉丁字母表示之，如 c_v.

无論是在实驗室还是在工业中恆压过程总比恆容过程方便. 設加热之时压力不变，則

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P+P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left[\frac{\partial}{\partial T}(U+PV)\right]_P, \quad (3)$$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$ 叫作恆压热容，以 C_p 或 c_p 代表之. 实驗指示，和 C_v 一样它也是体系的性質，而且也是 T, P 的函数. 式(3)指示，恆压热容，亦卽在恆压下使体系的温度增加 1 度所需之热，不仅包括在同情形下增加內能所需者，还包括增加体积，卽对环境作工所需要的. 一般說来，C_p 总比 C_v 大一些.

在化学中最常用的热容是 C_p 与 C_v，但这并不意味着物質的热容只有此二种. 如所周知，液体达到沸点后再吸热只能使更多的液体蒸发，但温度則不变；又如在凝固点減热，只能使更多液体凝結，也不改变温度. 根据热容定义，此时 $C\to\infty$. 因为历史的原因，我們将此种热叫作潛热. (更現代的名字叫作蒸发热和凝固热). 因为加热的方式是无穷无尽的，故热容的数值也是如此. 将来还要提到，有时物質的热容是負的，卽加热可使温度降低! 此处只要提一下，此种現象的原因現时已經搞清楚了，与热力学毫无矛盾.

§2. 焓

自上节知恆压热容是

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}(U + PV)\right]_P.$$

式中之 P 当然代表环境之压力，故这个 $(U + PV)$ 不是体系的状态函数. 倘若膨胀之时环境与体系之压力只差 dP，则可以体系之压力代替此恆定之外压力. 如此则 $U + PV$ 中各符号皆指体系. PV 当然只为体系状态所决定，因此 $U + PV$ 是体系的状态函数. 它有許多名称：焓，热焓，热容量，热函数……. 后两个易引起誤解，热焓中之热字不但沒有必要而且有时还不正确，故此书中只将其叫作焓，以 H 代表之：

$$焓 \equiv H \equiv U + PV. \qquad (定义) \quad (4)$$

对一极小的恆压过程，第一定律是

$$dQ_P = dU + P\,dV = d(U + PV) = dH;$$

对一非极小的恆压过程，

$$Q_P = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

自此結果可得一結論：H 之增加，ΔH，代表在恆压过程中体系所吸之热. 这虽是一般的說法，但不完全正确. 自其定义，

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV)$$
$$= \Delta U + P_2V_2 - P_1V_1.$$

对于一关閉体系，第一定律之普遍式是

$$\Delta U = Q + W,$$

故

$$\Delta H = Q + W + P_2V_2 - P_1V_1.$$

在此处 W 包括一切之工. 若压力不改变，則

$$\Delta H = Q + W + P(V_2 - V_1).$$

若体系只能作可逆膨胀工，則

$$W = -\int P\,dV = -P(V_2 - V_1).$$

代入上式即得

$$\Delta H = Q.$$

自此討論可見对于一关閉体系，只有能滿足下二条件时，ΔH 才等

于体系所吸之热：

1. 过程中压力不变；

2. 体系只能作膨胀工.

一个电池放电之时，体积一般皆改变. 除了膨胀工之外，电池还作电工. 因为W不能与$P\Delta V$抵消，故此即使压力不改变，体系所吸之热也不等于ΔH.

关于焓还有几点也应注意：(1)因为我們不知U之絕对值，故亦不知H之絕对值. (2)虽然引出H函数时假設过程是可逆的，但这只是一种方法以表示此函数并不神秘，不是自天上忽然落下来的. 因其是状态函数，故H之应用并不限于可逆过程. 实际上数据表中絕大多数之ΔH皆不是自可逆过程得来的. (3)导出此函数时我們用一个恆压过程. 但是这并不意味着它只能用于恆压过程，不过在有些特殊的恆压过程中ΔH等于体系所吸(放)之热；在其他条件下ΔH仍然存在，但不是Q_P. (4)H和U有一点不同，即在一隔絕体系中它仍有改变的可能. 例如在一恆容絕热的反应器中有化学反应发生. 因$U_2 = U_1$, $V_2 = V_1$, 故

$$\Delta H = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 = V(P_2 - P_1).$$

§3. C_p与C_v的关系

热力学的一个重要用途是使我們能以一种易作的实驗代替一种难作的实驗. C_p远比C_v易于测定，而在許多場合我們需要C_v之值，因此若知C_p与C_v的关系，对我們有很大的方便. 求此种关系的方法很多，但多数皆牵涉到第二定律，故不在此处叙述. 本节的結果并不簡便，因此不能收以易代难之效，但可以說明热力学的方法及限制.

对于理想气体，讀者皆知$C_p - C_v = nR$. 但此只是一个特殊結果，对于一般气体已不准确，对于固或液体根本无用. 根据U和H的关系及热容的定义，我們可以求得有普遍意义的关系. 設一簡单体系只能作膨胀工，第一定律指示

$$dU = \delta Q - P\,dV,$$

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP = \delta Q + V\,dP.$$

前已指出，对于簡单体系只須指定两个变数卽可决定体系的状态. 这就是說，可用两个变数表示 dU 或 dH. 上面方程式的形式指示，将 U 当作 T, V 的函数，将 H 当作 T, P 的函数是很自然的. 根据此种选择，卽得

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \qquad (a)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP. \qquad (b)$$

利用式(a)，卽得

$$\delta Q = dU + P\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV.$$

自 C_P 及 C_V 的定义，卽得

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad (5)$$

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (5')$$

这就是所要的一种結果. 用此方法不但能导出一个有普遍性的公式(5′)，而且可使我們对热容的了解更进一步. 式(5)表示 C_P 是由三項所組成的. 第一項是 C_v 的貢献，其意义不必再提. $P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 是体系对抗外界压力作膨胀工时的貢献. 为了維持压力不变，体积必須增加. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 卽代表由于体积改变所引起之内能增加. 分子間有吸引. 膨胀之时必須与此种力对抗. 因此 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 也可以說是对抗内聚力所作的膨胀工. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 叫作内压力 (internal pressure)，乃溶度理論中的一个重要数量.

理想气体的内能只是 T 的函数，与体积无关，卽 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ (看下节)，故式(5′)簡化成 $C_P - C_v = nR$. 在此处应指出，此式只是一个特殊的、近似的公式，而(5′)則是普遍的、准确的而且对

任何状态的体系皆可用. 但是此式只列出 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 等数量的关系, 却沒有說这些数量的数值是什么. 故引用之时还需要实驗的結果.

利用式 (b), 可用完全相同的方法得到

$$C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{6}$$

式(5′)和(6)之应用需要 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ 等数量, 故在下面我們討論这类問題.

§4. 理想气体的內能和焓

在 1843 年 Joule 作了这样一个实驗. 用一个活塞将一个盛滿气体的大瓶子与一个抽空了的瓶子連上, 将其放在水中, 撐开活塞, 气体自然流入空瓶, 他未发現水的温度有何改变. 在此处第一定律的形式只能是

$$dU = \delta Q - PdV.$$

因未对外作工, 故 $PdV = 0$. 若曾吸热或放热, 水的温度应改变. 今温度不变, 故 $\delta Q = 0$. 由此得 $dU = 0$. 設以 T, V 为独立变数, 則

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

温度不变, $dT = 0$, 故 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = dU = 0$. 因 $dV \neq 0$, 故

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{7}$$

此結果表示在恆温气体的內能与其体积无关. 換言之, U 只是 T 的函数:

$$U = f(T). \tag{8}$$

若 C_v 是常数 (此假設并不严格正确), 則自 C_v 的定义得到

$$U = C_vT + C, \tag{9}$$

C 是积分常数. 精确实验証明一般气体之 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 皆不等于零，但气体的压力越低，則式(7)与事实越接近，因此式(7)，(8)，(9)只对于理想气体才是严格正确的. 通常将式(7)当作理想气体条件之一，虽然此結果可自 $PV = RT$ 导出.

自焓的定义得

$$dH = C_p\,dT = dU + R\,dT = (C_v + R)\,dT.$$

若 C_v 是常数(也就是說，C_p 是常数)，則

$$H = C_pT + \text{积分常数}. \tag{10}$$

此結果也是对于理想气体才严格正确.

自式(8)还可以得到一个有意思的結果：理想气体恆温膨胀时所吸之热是

$$Q = \int_1^2 P\,dV.$$

若膨胀是可逆的，則

$$Q = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln\frac{P_1}{P_2}. \tag{11}$$

以上結果皆只适用于理想气体. 对于眞实气体，第一定律可得什么結論？下节所解决的就是这个問題.

§5. Joule-Thomson 效应

因为量热器(水)的热容远大于气体的，故 Joule 实验不够灵敏. 既然如此，最明显的糾正办法是取消量热器，直接測定气体的温度. 但是原来的装置不适于此种办法，因为撑开活塞后气体以很大的速度自高压区流入低压区，卽造成湍流状态，体系中的压力和温度皆极不均匀，因而失去意义. 若等候到湍流状态消失，則气体与环境发生热交換，实验的目的自然也就达不到了. 为了克服此种困难，Joule 和 Thomson (1852—1862) 采用了一个很巧妙的方法，卽是現在著名的多孔塞实验. 此实验之所以重要是因为它不但解决了一个重要的理論問題，而且是最早的一个有工业价值的液化气体方法.

此实驗的装置略如圖 3-1. 用一个多孔塞子将絕热筒中的气体分为两部分. 此塞之功用是使气体流过之后立即达到平衡状态，这就避免了湍流現象. 因此这类的过程叫作节流过程. 左方

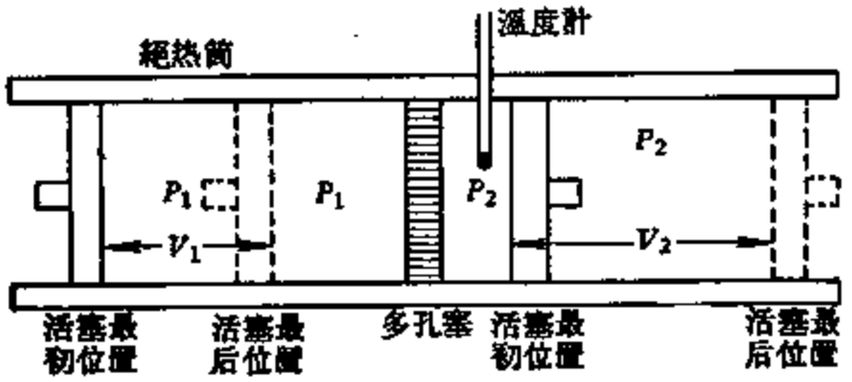


圖 3-1

压力 P_1 大于右方压力 P_2. 将左方活塞徐徐推进，使 V_1 体积的气体在恆压下流入右方，同时将右方活塞拔出以維持原来的压力. 实驗結果表示，气体流过多孔塞之后，其温度变了.

要領会此实驗之意义应先了解此过程之性質. 环境对体系作了 P_1V_1 的工，体系对环境作了 P_2V_2 的工，故 $W = -(P_2V_2 - P_1V_1)$. 因为絕热，故 $Q = 0$. 由此即得

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -(P_2V_2 - P_1V_1),$$

或

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1.$$

自 H 的定义，上式又成了 $H_2 = H_1$，或 $\Delta H = 0$. 这就是說，Joule-Thomson 实驗是一个恆焓过程. 在此处应注意，此过程之所以是恆焓的，并非因为 $Q = 0$，而是因为除此之外体系的压力也沒有改变. 換言之，是一个絕热恆压过程.

实驗結果表示，眞实气体之內能不但和温度有关，也是压力的函数. 既然如此，T 和 P 当然也有关系. 我們将

$$\mu_{J-T} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \qquad \text{(定义)}$$

叫作 Joule-Thomson 系数. 它是气体的特殊性質. 若是正的，則气体膨胀之后温度降低，若是負的，則正相反. 温度若是足够高的，任何气体的 μ_{J-T} 皆是負的；若足够低，則皆变为正的. 在二者

之間必有一个 $\mu_{J-T}=0$ 的温度. 这个温度叫作轉換点，也是气体的特殊常数. 虽然此种实驗在理論及工业中皆有用处，但因限于篇幅，只好从略而回到上节末尾所提出的問題.

自

$$dH=0=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

卽得

$$\mu_{J-T}\equiv\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\Big/C_p. \tag{12}$$

μ_{J-T} 和 C_p 皆可测定，故 $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ 的問題解决了. 自 H 和 U 的关系，又可得

$$\mu_{J-T}=-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\Big/C_p=-\left[\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{C_p}+\frac{\left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_T}{C_p}\right]. \tag{13}$$

因 μ_{J-T}，C_p，$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 及 $\left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_T$ 皆可以测定，故 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 的問題也解决了.

§6. 絕 热 过 程

絕热过程和恆温过程相似，也是一种常見的过程，但和恆温过程不同，它可以是可逆的，也可以是不可逆的，而恆温过程則只能是可逆的. 在第二章已經提过，对于絕热过程

$$W=\Delta U \quad 或 \quad -W=-\Delta U,$$

后式的意义是体系所作的絕热工等于其內能之減少. 若体系是理想气体，而且其 C_v 是个常数，則 $-W=C_v(T_1-T_2)$；若 C_v 不是常数，則

$$-W=-\int_1^2 C_v\,dT \tag{14}$$

为一个可逆的絕热膨胀过程，体系的状态方程很容易自 $dU - dW = 0$ 求得之. 利用式(2)即得

$$c_v dT + PdV = c_v dT + \frac{RT}{v} dV = 0.$$

以 $c_v T$ 除之，并以 γ 代表 c_p/c_v，即成

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{v} = 0,$$

因 $\gamma - 1 = R/c_v$. 无論 c_v 是否与 T 有关，此式皆成立. 若 c_v 是常数，积分之即得

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1)\ln \frac{v_2}{v_1} = 0$$

或

$$T_1 v_1^{(\gamma-1)} = T_2 v_2^{(\gamma-1)} = 常数. \tag{15}$$

将 $T = \frac{Pv}{R}$ 代入，即得

$$P_1 v_1^{\gamma} = P_2 v_2^{\gamma} = 常数. \tag{16}$$

若引用 $P_1 v_1 = RT_1$ 及 $P_2 v_2 = RT_2$，即得

$$T_1/T_2 = (P_1/P_2)^{(\gamma-1)/\gamma}. \tag{17}$$

习　　题

1. 何以 $\Delta H = Q_p$ 只适用于关閉体系?
2. $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$ 是否永远等于 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$?
3. 何以知 C_v 是体系的性质?
4. 何以恆溫膨胀必是可逆过程?
5. 等溫綫与絕热綫会交于一点. 在交点哪个綫的斜率大些?
6. 一气体的状态方程是 $PV = RT + \alpha P$，α 只是 T 的函数. (1) 設在恆压下将气体自 T_1 热至 T_2，求 W (可逆). (2)設膨胀时溫度不变，求 W.
7. 与上題相同，但状态方程是 $PV(1 - \beta P) = RT$，β 只与 T 有关. β 与 α 有何关系?
8. 設一礼堂的体积是 1000 米^3，室溫是 10℃，气压是 760 毫米汞柱. 今欲将溫度升至 20℃，需热若干千卡? (設空气的 $C_p = 7$)

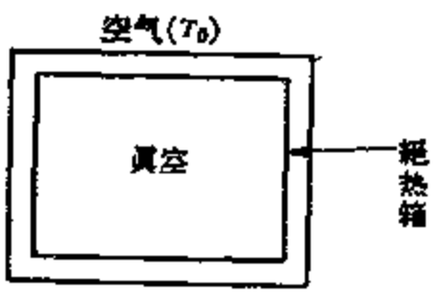
9. 設欲将上題中机箱的溫度自 20℃ 降至 10℃，而当时室外溫度是 0℃，問須抽出多少热?

10. 一桶中有 1 克分子理想气体. 因有阻力此桶的活塞不能自由上下. 欲使之移动，須額外用一恆定之力以克服此阻力. 以活塞面积除此力即得克服阻力所需之恆定压力 p_f. 設已求得 $p_f = 0.1$ 气压.

(1) 在 25℃ 气体恆溫膨胀至其压力自 10 气压降到 5 气压. 求 ΔU, Q, W.

(2) 設膨胀时气体的压力是自 1 降至 0.5 气压，求 ΔU, Q, W.

11. 与上題相同，只是活塞乃理想的，即 $p_f = 0$. 比較此二題的結果.



12. 設 μ_{J-T} 和 c_p 皆是常数，証 $H = c_pT - \mu c_pP$ + 常数.

若 μ 和 c_p 皆是 T 的函数，但与 P 无关，証 μc_p 必是常数.

13. 有体系如左图. 設将箱上刺一极小之孔，空气(可当作理想气体)当然就流入箱內. 求箱內外压力相等时箱內空气的溫度.

[注意: $c_v = R/\gamma - 1$, $\gamma \equiv c_p/c_v$] 答: $T = \gamma T_0$.

14. 設用一理想气作下列实驗:

(1) Joule-Thomson 实驗:

$$-W = P_2v_2 - P_1v_1 = c_v(T_1 - T_2) = \frac{R}{\gamma - 1}[T_1 - T_2],$$

$$\gamma \equiv c_p/c_v;$$

(2) 可逆絕热膨胀:

$$-W = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = \frac{1}{\gamma - 1}[P_1v_1 - P_2v_2] = \frac{R}{\gamma - 1}[T_1 - T_2]$$

設两次实驗时溫度皆自 T_1 降至 T_2，則

$$[P_2v_2 - P_1v_1]_{(1)} = \frac{1}{\gamma - 1}[P_1v_1 - P_2v_2]_{(2)}, \text{ 或}$$

$\gamma[P_2v_2 - P_1v_1]_{(1)} - [P_2v_2 - P_1v_1]_{(1)} = [P_1v_1 - P_2v_2]_{(2)}$. 因溫度皆自 $T_1 \to T_2$, 故 $-[P_2v_2 - P_1v_1]_{(1)} = [P_2v_2 - P_1v_1]_{(2)}$, 或 $\gamma[P_2v_2 - P_1v_1] = 0$. 因 $\gamma \neq 0$, 故 $P_2v_2 = P_1v_1$. 气体是理想的，故 $RT_2 = RT_1$, 或 $T_1 = T_2$. 这就是說，絕热膨胀时溫度不变. 此結論显然与事实不符. 錯誤在何处?

15. 設体系只能作膨胀工. 自第一定律及 U 与 H 的关系,可得

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV,$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP.$$

由此即得热容公式如下:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}, \tag{a}$$

$$C = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \frac{dP}{dT}. \tag{b}$$

証 (a) 和 (b) 相同.

[此题的目的是使讀者領会独立变数之重要性, 亦即明了 $\frac{\partial Y}{\partial X}$ 与 $\frac{dY}{dX}$ 之别.]

16. 为一个理想气体,可将 δQ 写成下式:

$$\delta Q = C_v\, dT + \frac{RT}{V}\, dV,$$

C_v 只是 T 的函数. 証 δQ 不是全微分, 而 dQ/T 是全微分. [参看第一章附录.]

17. 为一个理想气体的可逆过程,証

$$\delta Q = \frac{C_p P\, dV}{R} + \frac{C_v V\, dP}{R},$$

C_p 和 C_v 皆是 (PV) 的函数. 証 δQ 不是而 $\frac{dQ}{PV}$ 是全微分. 設 C_p 和 C_v 皆是常数, $C_p/C_v = \gamma$, 証

$$\int_1^2 \frac{dQ}{PV} = \frac{C_v}{R} \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}.$$

18. 对一种单原子的理想气体沿着某一路径加热(这就是指加热时的条件), 其热容 $C = R$. 求此路径的性质. 答: $V =$ 常数$/\sqrt{T}$.

[注意: 单原子理想气体的$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$. 此題是 §1 的注脚.]

19. 将一根橡皮带拉长,它即产生一对抗力 f. f 是 T 及长度 l 的函数. 設橡皮带之内能是 T 及 l 之函数,証其热容是

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - f\right] \frac{dl}{dT}.$$

設以G代表$U-H$，則

$$C=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_f+\left[\left(\frac{\partial G}{\partial f}\right)_T+l\right]\frac{df}{dT}.$$

20. C_p是否永远大于C_v？若不是，举例說明之。

第四章　热化学

§1. 緒　論

无論是自理論还是自实用的观点，伴随着状态改变，如燃燒、蒸发、溶解、化学反应等等所生之热效应皆是极重要的数据．不但在解决传統的化学热力学問題，如溶度、平衡等时，需要这种数据，解决物质結构問題，如船式或椅式的同素异构体或共振能等等，此种結果也可以給我們很大的启发．此外在生理学、热机及其他工程中，反应热效应也全是重要的数据．

前已屢次指出，热效应一般皆随着状态改变时的条件而改变，但在特殊情况下却只为状态所决定．自第一定律知

$$\Delta U = Q + W + Y.$$

式中之W是环境对体系所作的膨胀工，Y是其他形式的工．設状态改变时，体系的体积是固定的，同时也沒有其他的工，則

$$\Delta U = Q_V. \tag{1}$$

此式的意义是：在沒有任何工的情况下，恆容过程的热效应等于体系內能之增加．

倘若过程不是恆容而是恆压的，則$W = -P\Delta V$．若$Y = 0$，則

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta H, \tag{2}$$

此式的物理意义是：在只有膨胀工的条件下，过程的恆压热效应等于体系的焓之增加．在此二式中，应注意$Y = 0$的条件，否則結果可能是不正确的．

表示化学反应与热效应关系的方程式叫作热化学方程．因U和H皆为体系的状态所决定，故在方程式中須明白地标明状态，如形态、温度、压力、成分等等．例如

H_2O（液，25℃，飽和压力）= H_2O（气，25℃，飽和压力），

$\Delta H = X$；

H_2（气，50℃，2 气压）$+ \frac{1}{2} O_2$（气，100℃，3 气压）

$= H_2O$（液，25℃，1 气压），$\Delta H = X'$；

HCl（水溶液，$m = 2$，）$+$ Ag（固）$=$ AgCl（固）

$+ \frac{1}{2} H_2$（气，2 气压），$\Delta H_{298} = X''$.

式中 m 表示克分子重量浓度，ΔH_{298} 代表在 25℃ 时的恆压热效应.

前曾指出，我們不知 U 和 H 的絕对值，而只能測定过程前后的差别. 例如第一例中之 X 表示在指明的条件下 1 克分子的气态水之焓比 1 克分子的液态水之焓多了若干卡. （一般皆用卡来表示热效应，虽然也有用焦耳的.）既然是比較值，則根据体系的状态可有无数的 ΔU 或 ΔH 值. 此种情况当然极不方便，而且引起混乱. 倘若我們規定以某种状态为标准，就可以避免此种缺点. 現时所采用的标准如下：以在普通温度和压力下最稳定的状态为标准状态，如 H_2（气）、H_2O（液）、C（石墨）等等. 对于气体則还須指明其压力，因压力对于有气体参加的反应热效应之影响比对凝聚相的大. 現时通用的是以 1 气压为标准.

§2. 热化学方法

近代的热化学趋势是用最直接的方法測定单位反应的热效应. 所謂单位反应可用下例說明之：

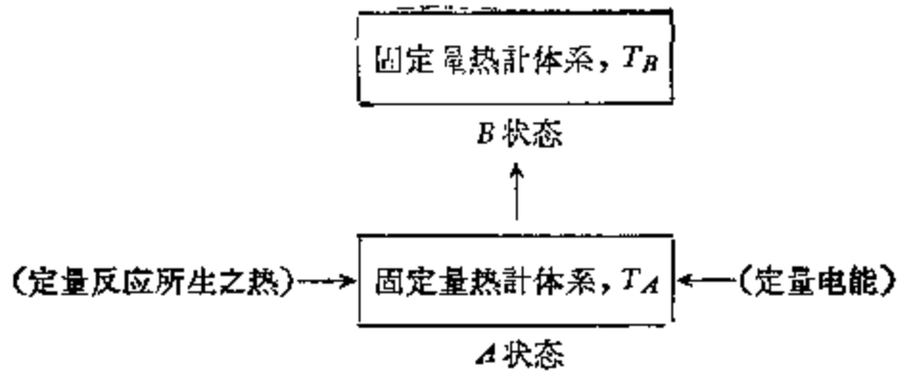
$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O, \qquad \text{一单位},$$

$$H_2 + I_2 = 2HI, \qquad \text{二单位},$$

实验主要分为两部分：量热部分，即測定体系所吸（放）的能量；化学部分，即測定反应发生了多少. 今分别討論之.

1. 量热部分：这部分的原理甚为簡单. 設反应是放热的，此

原理可用下图說明之：



所謂固定量热計者是实驗之时器中物质的量不改变之装置，如通常所用的弹式量热計．将此种量热計浸于具有合适絕热套的水或其他液体中卽成固定量热計体系．如此測得的結果是 ΔU．欲知 ΔH，尙需加上 $P\Delta V$．实驗时所測定的是能当量和反应当量．所謂能当量者卽是所加电能与温度升高 Δt_c 的比例：

$$\text{能当量} = \text{电能}/\Delta t_c.$$

所謂反应当量者卽是一单位的反应能使温度上升多少：

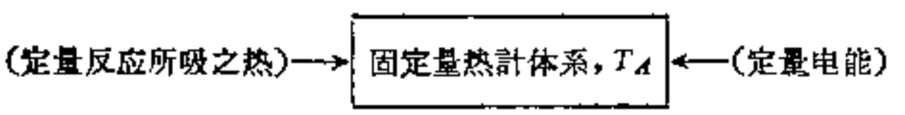
$$\text{反应当量} = \Delta t_r/n,$$

n 是反应单位数．反应热等于二者的乘积：

$$-Q = \frac{\text{电能}}{n}\frac{\Delta t_r}{\Delta t_c}$$

为了減少实驗誤差，不但要使 Δt_c 和 Δt_r 尽量接近，而且使升温速度尽量相同．

若反应是吸热的，則量热原理可用下图表示．



使过程发生，同时通电流以維持体系的原来温度．自所用的电能及 n 卽可直接得到反应热．

2. 化学部分：这是最难的部分．我們必須(1)能証明在量热計中发生的反应的确是我們所指定的反应，(2)必須能測定反应发生了多少．倘若除了所指定者之外还有其他副反应，我們必須能够測定此种副反应的多少及其热效应．无論是(1)还是(2)，我們

皆必須分析反应物及产物以确定有无杂質. 至于可以允許有多少杂質或多少副反应，就要看測定反应量时所用的方法及副反应的热效应. 选择測定反应量的方法乃是热化学研究中的一个关鍵課題. 除了用最精确的分析方法之外，还須注意对象. 例如研究己烷燃燒时，設反应是

$$C_6H_{14}(液) + 9\frac{1}{2}O_2(气) = 6CO_2(气) + 7H_2O(液),$$

我們可自 C_6H_{14} 或 CO_2 或 H_2O 之量以計算反应单位数. 自反应式知道 1 克分子己烷燃燒时，各物之量是：

C_6H_{14}, − 86.172; CO_2, + 264.060; H_2O, + 126.112 克,

故最合适的对象是 CO_2. 若以 C_6H_{14} 为对象，必須校正其中所含微量的水及所溶的空气. 又如測定 C_2H_5OH 的燃燒热时，

$$C_2H_5OH(液) + 3O_2(气) = 2CO_2(气) + 3H_2O(液),$$

若用 C_2H_5OH 或 H_2O 的量，就必須先准确知道样品中含多少水，这就增加了麻煩；倘若以 CO_2 量为根据，則 C_2H_5OH 中虽有不少的水，誤差也不至于太大，但是应校正水在醇中的溶解热.

3. 为了便于比較，我們还須将結果校正到标准状态，因为实驗一般皆不是在标准状态发生的. 例如，己烷燃燒时量热計中 O_2 的压力約为 30 气压，弹中还有少許水. 因此实际的过程是

$$\begin{aligned} &C_6H_{14}(液, P_A) + [(a-y)O_2 + xH_2O](气, P_A) \\ &\quad + [(b-x)H_2O + yO_2](液, P_A) \\ &= [(6-w)CO_2 + (a-9.5-z)O_2 + vH_2O](气, P_B) \\ &\quad + [(7+b-v)H_2O + zO_2 + wCO_2](液, P_B).* \end{aligned}$$

但是我們所要的是

$$\begin{aligned} &C_6H_{14}(液, 1\text{ 气压}) + 9.5\,O_2(气, 1\text{ 气压}) \\ &\quad = 6CO_2(气, 1\text{气压}) + 7\,H_2O(液, 1\text{ 气压}) \end{aligned}$$

---

* a 和 b 分别代表 O_2 和 H_2O 的原始量，y 是在 P_A 压力下溶于水中的 O_2 量，x 是在 P_A 压力下挥发成气体的水量，z 是在 P_B 压力下溶于水中的 O_2 量，v 是在 P_B 压力下挥发之水量，w 是溶于水中的 CO_2 量.

之 ΔU，因此須将每一种物质皆自其实际状态校正至其标准状态．作此种校正时，我們需要各物之 U 与 P 的关系，O_2 及 CO_2 溶于水时之 ΔU 及水的蒸发热．

以上所說的只限于原則，在作实驗时須注意許多細节，如电热絲所导走的热，攪拌所生之热，鉑温度計之校正等等，才能得到可靠的結果．近代最好的热化学結果可以准确到 0.01%，但一般只准确到 0.1%，远低于测定热量可能达到的准确度．所以如此主要是因有副反应．这一节的目的是欲使讀者体会，欲得到可靠数据并不簡单，需要很多的劳动和很高的技术及理論水平．道路虽不平坦，但是只有这一条艰难的道路才能使化学眞正进步．欲知詳情的讀者可参考 Rossini 所編的 Experimental Thermochemistry．

§3. 热化学定律

关于这些定律在物理化学书中已討論过不少，故在此处只略为提到而不作詳細叙述．

1. Q_P 与 Q_V 的关系　自其定义知 $\Delta H=\Delta U+P\Delta V$．若反应中只有气体，而这些气体又可以当作理想气体，則 $P\Delta V=\Delta nRT$，故

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT \qquad (3)$$

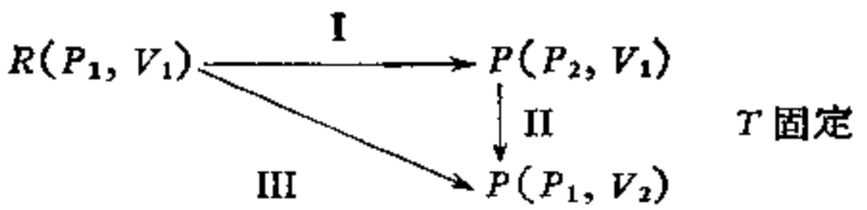
此处之 Δn 代表反应后气体克分子数之增加．若有固或液体参加，它們的克分子数皆应略去．例如在

$$CO(气) + \frac{1}{2}O_2(气) = CO_2(气)中，\Delta n = -\frac{1}{2},$$

在

$$C(固) + \frac{1}{2}O_2(气) = CO(气)中，\Delta n = +\frac{1}{2}.$$

式(3)是一个近似公式，但很方便．它之所以是近似的是因为我們假設气体皆是理想的．这就意味着略去压力对 ΔU 的影响．此种情形不难理解．設以 R 代表反应物，以 P 代表产物．我們可以用两个方式使一个恆温恆压过程实現：



I 是在恆容、III 是在恆压將反应物变成产物的过程，

$$Q_V = \Delta U_{\mathrm{I}}, \quad Q_p = \Delta H_{\mathrm{III}}.$$

若以 ΔU_{II} 代表 $P(P_2, V_1) \rightarrow P(P_1, V_2)$ 之 ΔU，則自第一定律知

$$\Delta H_{\mathrm{III}} = \Delta U_{\mathrm{I}} + \Delta U_{\mathrm{II}} + P_1 \Delta V.$$

因为 ΔU_{II} 一般皆相当小，故略去之而得到式(3).

2. Гecc 定律　因为 U 和 H 皆是状态函数，故 ΔU 和 ΔH 皆只为反应物之最初状态与产物的最后状态所决定，而与中間过程无关. 例如，$C + O_2 = CO_2$ 之 ΔH 与

$$(1)\ C + \frac{1}{2} O_2 = CO,$$

$$(2)\ CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

二反应之 ΔH 之和一般大，即 $\Delta H = \Delta H_{(1)} + \Delta H_{(2)}$. 此即是 Гecc 的热总量不变定律，乃是第一定律的早期实验基础之一. 利用此定律可以使我們自易于測定的 ΔU 或 ΔH 以計算难于測定的 ΔU 或 ΔH. 例如上例中的 $\Delta H_{(1)}$ 难于直接測定，因为无法避免 $C + O_2 = CO_2$ 的副反应，但是可用 $\Delta H - \Delta H_{(2)}$ 以求得之. 自生成热以計算反应热，或自反应热以計算生成热，皆以此定律为根据.

3. Kirchhoff 定律　自热容的定义知

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v, \qquad (4)$$

式中之 ΔC_p 或 ΔC_v 代表产物的总热容減去反应物的总热容. 此式即是 Kirchhoff 定律. 积分此式可自一个溫度的反应热求得在另一溫度的反应热. 积分之时当然須知各物的 C_p 或 C_v 与溫度的关系. 此种关系虽能自理論导出，但因其过于复杂，故一般皆用

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (a, b, c \text{ 皆是特殊常数})$$

型的經驗公式表示之，如，

$$C_{p(CO_2)} = 6.214 + 10.40 \times 10^{-3}T - 3.55 \times 10^{-6}T^2.$$

此种公式皆有一定的温度范围，用时必须注意：引用此定律时应注意温度改变之时有些物质的状态会改变，如自液态变成气态. 遇到此种情形，务必将变态热效应算进去，而且所用之热容必须与該物的状态相对应. 例如自 298°K 的$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$（液）之 ΔH 求其在 500°K 之 ΔH 时，式(4)的积分式是

$$\Delta H_{500} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{373} C_p^{\prime} \, dT + \Delta H\text{（蒸发）}$$

$$+ \int_{373}^{500} C_p^{\prime\prime} \, dT - \int_{298}^{500} \Sigma C_p^{R} \, dT.$$

其中第一个 $C_p^{\prime}$ 是 H_2O(液) 之 c_p，第二个 $C_p^{\prime\prime}$ 是 H_2O(气) 之 c_p，$\Sigma C_p^R = c_{p(H_2)} + \frac{1}{2}c_{p(O_2)}$，$\Delta H$（蒸发）是在 373°K 时 H_2O(液)之蒸发热.

§4. 生 成 热

所謂生成热就是自标准状态的原质合成在标准状态的化合物之过程的热效应. 在一般数据表中皆用 ΔH_f 表示之. 例如，H_2O 的 $\Delta H_{f(298)} = -68.32$ 千卡就代表在 25℃ 时

$$H_2(\text{气, 1 气压}) + \frac{1}{2}O_2(\text{气, 1 气压}) = H_2O(\text{液, 1 气压})$$

之反应热. 有些数据，如上例中所举的，是直接得来的，但多数化合物之 ΔH_f 却是間接得来的，因为那些东西，例如蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$，不能自其原质直接合成. 利用 Гесс 定律，我們可自其燃烧热及有关物质的生成热以求得其 ΔH_f.

无論是自生成热求 ΔH_f，还是求一般的 ΔH，現时通用的規定是将在标准状态的原质之 ΔH_f 指定为零. 例如 O_2（气）之 $\Delta H_f = 0$，但是氧原子 O（气）之 ΔH_f 却不等于零，因为这不是氧的标准状态.

§5. 溶解热与冲淡热

在討論溶液时溶解热是一項重要数据，故在此处略述之。所謂溶解热者卽是将定量溶質溶于定量溶剂时的热效应。例如 1HCl 在 10 H_2O 中之溶解热是 −16.61 千卡。以公式表示之卽是

HCl(气) + 10 Aq = HCl · 10Aq　ΔH = −16.61 千卡。

在此处我們用 Aq 代表水而不用 H_2O，并将其生成热規定为零（因为如此可以避免很不方便的大数目）。将来只要 H_2O 是溶剂，我們就采用这个符号及規定。

若于定量溶液中再加入定量的溶剂，此过程之热效应叫作冲淡热。若是溶液稀到再加入溶剂时沒有热效应，这种溶液就叫作无限稀的*。例如，

HCl(气) + ∞ Aq = HCl · ∞ Aq　ΔH = −17.96 千卡。

自此例可見将 Aq 之生成热指定为零是完全有道理的。

§6. 溶液中的反应热

我們先討論在无限稀溶液中的反应。設在 25℃ 将 1HCl · · ∞Aq 与 1NaOH · ∞ Aq 混合，

(1) HCl · ∞ Aq + NaOH · ∞ Aq = NaCl · ∞ Aq + H_2O(液)，ΔH_1 = − 13.36 千卡。在此处我們必須将生成的 H_2O(液)写在方程式中，因为虽然作为冲淡剂它不生热效应（因为溶液已經是无限稀的），但它对于整个过程的 ΔH 之貢献却是不可忽略的。

倘若溶液不是无限稀的，則情形較为复杂。設将 HCl · x Aq 与 NaOH · y Aq 混合，此过程不能用

(2) HCl · x Aq + NaOH · y Aq = NaCl · $(x+y)$Aq + H_2O (液)　ΔH_2 = 某值表示，因为此式意味着最后結果乃是 1NaCl 溶于 $x + y$ 克分子的水中，而生出的 1 H_2O 却无溶剂作用。这显然是与事实不符的。既然此 H_2O 能起冲淡作用，故此倘須有

---

* 这只是对热效应而言，对于其他效应，它可能不是无限稀的。

(3) $NaCl \cdot (x+y)Aq + Aq = NaCl \cdot (x+y+1)Aq$, ΔH_3=某值. 整个过程自然是二者之和:

(4) $HCl \cdot x\,Aq + NaOH \cdot y\,Aq + Aq = NaCl \cdot (x+y+1)Aq + H_2O$(液), $\Delta H_4 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. 倘若溶液是无限稀的, 则 $\Delta H_3 = 0$, $\Delta H_4 = \Delta H_2 = \Delta H_1$.

自經驗我們知道在无限稀的溶液中,

(1) $NaCl \cdot \infty\,Aq + KNO_3 \cdot \infty\,Aq$, $KCl \cdot \infty\,Aq + NaNO_3 \cdot \cdot \infty\,Aq$

等过程之热效应皆等于零;

(2) $NaOH \cdot \infty\,Aq + HCl \cdot \infty\,Aq$, $KOH \cdot \infty\,Aq + HNO_3 \cdot \cdot \infty Aq$, $NaOH \cdot \infty\,Aq + \frac{1}{2}H_2SO_4 \cdot \infty\,Aq$

等过程之 ΔH 皆是 −13.36 千卡;

(3) $AgNO_3 \cdot \infty\,Aq + HCl \cdot \infty\,Aq$, $\frac{1}{2}Ag_2SO_4 \cdot \infty\,Aq + NaCl \cdot \cdot \infty\,Aq$

等过程之 ΔH 皆是 −15.65 千卡. 这些現象的最合理解释是假設:

(1) 中根本沒有化学反应, 亦卽 $Na^+ \cdot \infty\,Aq + Cl^- \cdot \infty\,Aq + K^+ \cdot \infty\,Aq + NO_3^- \cdot \infty\,Aq = K^+ \cdot \infty\,Aq + Cl^- \cdot \infty\,Aq + Na^+ \cdot \infty\,Aq + NO_3^- \cdot \infty\,Aq$;

(2) 中的反应皆是 $H^+ \cdot \infty\,Aq + OH^- \cdot \infty\,Aq = H_2O$(液) $+\infty\,Aq$;

(3) 中的反应皆是 $Ag^+ \cdot \infty\,Aq + Cl^- \cdot \infty\,Aq = AgCl$(固) $+ \infty\,Aq$. 許多其他事实皆指示此种解释是正确的.

§7. 溶液中离子的生成热

自上节所述知 $NaCl \cdot \infty\,Aq$ 实际是 $Na^+ \cdot \infty\,Aq$ 和 $Cl^- \infty\,Aq$. 溶液是电中性的, 卽正負电荷永远是一般多, 故此不能仅靠热力学方法以得到单独离子之生成热. 但是我們若选定一种离子并指定其生成热, 卽可由此得各种离子在无限稀溶液中之生成热比較值. 这些数值虽然非絕对的, 但是我們仍然可用它們来解决溶液中反

应热效应問題，就象利用生成热求反应热一样，因为我們所要的皆是比較值，而水长船高，在同一基础上的比較值不受絕对值的影响。現时公訊的規定是以 $H^+ \cdot \infty$ Aq 为基础而指定其生成热为零。* 由此即可以利用热化学的結果以求得其他离子的生成热。例如自

$$H^+ \cdot \infty \text{ Aq} + OH^- \cdot \infty \text{ Aq} = H_2O\text{(液)} + \infty \text{ Aq},$$
$$\Delta H = -13.36 \text{ 千卡},$$

及

$$H_2O\text{(液)} \text{ 之 } \Delta H_f = -68.32 \text{ 千卡},$$

即得

$$OH^- \cdot \infty \text{Aq} \text{ 之 } \Delta H_f = -54.96 \text{ 千卡};$$

自

$$HCl\text{(气)} + \infty \text{ Aq} = H^+ \cdot \infty \text{ Aq} + Cl^- \cdot \infty \text{ Aq},$$
$$\Delta H = -17.96$$

及

$$HCl\text{(气)} \text{ 之 } \Delta H_f = -22.06,$$

即得

$$Cl^- \cdot \infty \text{ Aq} \text{ 之 } \Delta H_f = -40.02 \text{ 千卡}.$$

繼續推广之，即得表 4-1：

表 4-1　在无限稀溶液中一些离子的生成热，（千卡/克分子，25℃）

H^+	0.000	Ba^{++}	−128.67	HSO_3^-	−150.1
NH_4^+	−31.74	Zn^{++}	−36.43	HSO_4^-	−211.7
Li^+	−66.55	OH^-	−54.96	NO_3^-	−49.37
Na^+	−57.28	F^-	−78,66	$PO_4^{\equiv}$	−306.9
K^+	−60.04	Cl^-	−40.02	$HPO_4^=$	−310.4
Ag^+	+25.31	Br^-	−28.90	$H_2PO_4^-$	−311.3
Fe^{++}	−21.0	I^-	−13.37	$CO_3^=$	−161.63
Fe^{+++}	−11.4	$S^=$	+10.0	HCO_3^-	−165.18
Mg^{++}	−110.41	$SO_3^=$	−149.2	CH_3COO^-	−116.84
Ca^{++}	−129.77	$SO_4^=$	−216.9		
Sr^{++}	−130.38	HS^-	−4.22		

利用这些結果我們还可以估計弱电解質的电离热。将当量的

* 这并不意味着 H^+(气) + ∞ Aq = $H^+ \cdot \infty$ Aq 之 $\Delta H = 0$。

0.01 N HCl 与 0.01 N NaOH 混合，

$$H^+ \cdot \infty\ Aq + OH^- \cdot \infty\ Aq = H_2O(液) + \infty\ Aq,$$

$$\Delta H = -13.36 \text{ 千卡/克分子}$$

(在此浓度各离子可以当作是无限稀的)。若用同浓度的乙酸，

$$CH_3COOH + OH^- = H_2O(液) + CH_3COO^-,$$

$$\Delta H = -13.46 \text{ 千卡/克分子}.$$

若假設各离子浓度皆可当作无限稀的，則与上式相減，即得

$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^- \quad \Delta H = -100 \text{ 卡/克分子}$$

此式的意义是：乙酸的电离热約为 100 卡。这只是一个約值，因为我們将乙酸当作完全不电离的东西，而实际它只是电离得很少；此外溶液也不是无限稀的。欲作精确計算，这些因子皆須考虑。

§ 8. 自鍵焓估計反应热

在缺乏数据的情况下有时可用鍵焓来估計反应热的約值。此是不得已的办法，不能代替精确的实验值。

1. 鍵焓的意义：热化学中所用的鍵焓与自分子光譜所得的分解能不同。后者是指拆散一化合物中某一个鍵所需的能量，而前者則是一个平均值。今以 OH 为例以說明二者之不同。自分析光譜的結果，知

$$H_2O(气) = H(气) + OH(气)$$

$$\Delta H_{298} = 119.95 \text{ 千卡/克分子},$$

$$OH(气) = H(气) + O(气)$$

$$\Delta H_{298} = 101.19 \text{ 千卡/克分子}.$$

鍵焓的定义是

$$\varepsilon_{O-H} = \frac{119.95 + 101.19}{2} = 110.57 \text{ 千卡/克分子}.$$

分解能之数值要看这个鍵是从哪个分子中拆散的。在上例中，119.95 及 101.19 全是分解能，不过前值是指拆散 HOH 中一个 O—H 所需之能，而后值是指拆散 OH 所需之能。由此可見鍵焓只是一种作为計算工具的假設数据，而不是直接实验的結果。

Pauling 假設一个分子的总鍵焓是其中各个单独鍵焓之和. 这些单独鍵焓只为鍵的类型所决定. 根据热化学及其他結果, Pauling 得到表 4-2 (Nature of Chemical Bond, 3rd Ed., p 85).

表 4-2 单鍵的鍵焓 (25℃, 千卡/克分子)

H—H	104.2	C—S	62.0	As—I	41.6
C—C	83.1	C—F	105.4	O—H	110.6
O—O	33.2	C—Cl	78.5	O—F	44.2
N—N	38.4	C—Br	65.9	O—Cl	48.5
Si—Si	42.2	C—I	57.4	S—H	81.1
Ge—Ge	37.6	Si—H	70.4	S—Cl	59.7
Sn—Sn	34.2	Si—O	88.2	S—Br	50.7
P—P	51.3	Si—S	54.2	Se—H	66.1
As—As	32.1	Si—F	129.3	Te—H	57.5
Sb—Sb	30.2	Si—Cl	85.7	Cl—F	60.6
Bi—Bi	25.0	Si—Br	69.1	Br—Cl	52.3
S—S	50.9	Si—I	50.9	I—Cl	50.3
Se—Se	44.0	Ge—Cl	97.5	I—Br	42.5
Te—Te	33.0	N—F	64.5	H—F	134.6
F—F	36.6	N—Cl	47.7	H—Cl	103.2
Cl—Cl	58.0	P—Cl	79.1	H—Br	87.5
Br—Br	46.1	P—Br	65.4	H—I	71.4
I—I	36.1	P—I	51.4	H—P	76.4
C—H	98.8	As—F	111.3	H—As	58.6
C—N	69.7	As—Cl	68.9	H—N	93.4
C—O	84.0	As—Br	56.5	C—Si	69.3

利用此表可得自原子合成化合物的气相反应之 ΔH. 欲自此 ΔH 得 ΔH_f, 則尚需要各元素的单原子气体对其标准状态之 ΔH.

表 4-3 几种元素的单原子气体对其标准状态之 ΔH_{298} (千卡/克分子)

H	52.09	C	171.70	P	75.18	Se	48.37
Li	37.07	Si	88.04	As	60.64	Te	47.6
Na	25.98	Ge	78.44	Sb	60.8	F	18.3
K	21.51	Sn	72	Bi	49.7	Cl	29.01
Rb	20.51	Pb	46.34	O	59.16	Br	26.71
Cs	18.83	N	113.0	S	53.25	I	25.48

例：計算 CH_2FCH_2OH 之 $\Delta H_{f(298)}$

此化合物中有 4 C—H 鍵，1 C—F 鍵，1 C—C 鍵，1 C—O 鍵，1 O—H 鍵.

自表 4-2 即得 2 C (气) + 5 H + F + O = CH_2FCH_2OH 之 ΔH 是

$$-(4 \times 98.8 + 105.4 + 83.1 + 84.0 + 110.6) =$$

$$= -778.3 \text{ 千卡.}$$

但反应式左方各物皆不是标准状态，故尙須求得

$$2\,C(\text{固}) = 2\,C(\text{气}),\ 2\frac{1}{2}H_2 = 5H,\ \frac{1}{2}F_2 = F,$$

$$\frac{1}{2}O_2 = O \text{ 各反应之 } \Delta H.$$

自表 4-3 即得此 $\Delta H = 2 \times 171.7 + 5 \times 52.09 + 18.3 + 59.16 = 681.3$.

由此即得 CH_2FCH_2OH 之 $\Delta H_{f(298)} = -778.3 + 681.3 =$ $= -97$ 千卡.

实驗值是 − 95.7 千卡.

习　　題

1. 在 25℃ 苯甲酸 [C_6H_5COOH (固)] 之克分子燃燒热是 −771.4 千卡. 在此溫度 CO_2 (气) 及 H_2O (液) 之生成热是 −94.05 及 −68.32千卡.
   (1) 求苯甲酸的生成热.
   (2) 設 1 克分子苯甲酸在弹式量热計中燃燒，放热若干卡?
2. 已知在 25℃ 下列各物的生成热是:
   $OH^- \cdot \infty Aq$, − 55.0; $SO_3^= \cdot \infty$ Aq, − 149.2; SO_2 (气), − 71.0; H_2O (液), − 68.3 千卡.
   今将 1 克分子 SO_2 (气) 通入 2 克分子无限稀的 NaOH，求过程的 ΔH.
3. 制备水煤气时將水蒸气自热煤中通过，即有下反应发生:
   $C + H_2O = CO + H_2$ (主要的), $CO + H_2O = CO_2 + H_2$(少).
   將此混合气冷至室溫即得水煤气，其中含 CO, H_2 及少量的 CO_2 (水气可以不計).

(1) 若只有第一反应发生，将 1 升水煤气燃烧能放热若干卡？（假設产物皆是气体的）

(2) 若有 95% 的 C 成 CO，5% 的 C 成 CO_2，求 1 升此种水煤气的燃烧热。[H_2O (气) 之 $\Delta H_f = -57.80$，CO 的是 −26.42 千卡]

4. 某地烧天然气 (設为純 CH_4) 取煖。設所用的空气 (20% O_2 和 80% N_2) 为需要量的 2 倍，天然气及空气的原始溫度皆为 20℃。

(1) 設自烟囱放出气体的溫度是 100℃，問燃烧 1 克分子的天然气可得热若干卡？

(2) 若放出气体的溫度是 50℃，問可得热若干卡？ 若溫度是 40℃，可得热若干卡？

[在 20℃ 燃烧热 = −210.8 千卡，H_2O(液)的蒸发热为 10.5 千卡，各气的平均热容是：O_2, 7.02; N_2, 6.96; CO_2, 8.81; H_2O(气), 8.03 卡/度。在 50℃ 时 H_2O (液) 的蒸气压力是 92.3 毫米汞柱，在 40℃，p_{H_2O} = 55.3 毫米汞柱]

5. 在 18℃ 用 0.5 N 的 HCl，HF 和 HCN 中和 NaOH，中和热分别是 −13.75，−16.27 和 −2.85 千卡/克分子。 設 HF 和 HCN 皆不电离，其盐 100% 电离，求 HF 和 HCN 的电离热。

6. 根据下給数据求在 1200°K

$$2CH_4(气) + \frac{3}{2}O_2 = C_2H_2 + 3H_2O(气) \text{ 之 } \Delta H .$$

在 25℃，$\Delta H_{f(CH_4)} = -17.87$，$\Delta H_{f(H_2O)(液)} = -68.31$，$\Delta H_{f(C_2H_2)} = +53.9$ 千卡/克分子。

H_2O (液) 之蒸发热 = + 10.51 千卡，

$C_{p(CH_4)} = 5.34 + 1.15 \times 10^{-2}T$，

$C_{p(O_2)} = 7.0 + 0.105 \times 10^{-2}T$

$C_{p(H_2O)(气)} = 7.42 + 0.24 \times 10^{2}T$.

$C_{p(C_2H_2)}$ 如下：

°K	$C_{p(C_2H_2)}$，卡/度	°K	$C_{p(C_2H_2)}$，卡/度
273	10.25	873	15.55
373	11.81	973	16.04
473	12.88	1073	16.49
573	13.72	1173	16.90
673	14.39	1273	17.26
773	15.01	1400	17.63

7．自鍵焓估計 CH_4 (气) + Cl_2 (气) = CH_3Cl (气) + HCl (气) 之 $\triangle H_{298}$

8．在 25℃ 計算將 2 HCl·50 Aq 与 1 HCl·200 Aq混合时之 $\triangle H$。

若將 3 HCl (气) 溶于上面所得的溶液，求其 $\triangle H$。

$\triangle H$ 值如下：HCl (气)，　　－22.06；千卡

HCl · 50Aq，　　－39.58 千卡

HCl · 100Aq，　　－39.71 千卡

HCl · 200Aq，　　－39.80 千卡

第五章　可逆过程与不可逆过程

欲了解第二定律必須明了何为可逆过程，何为不可逆过程；同时在前几章还有些沒有交待清楚的概念，故在此处加入一段插曲.

§1. 平衡状态

任何体系，只要不受外界影响(即与环境隔絕)，皆一定漸漸地达到一种靜止状态，而且整个体系的温度是均匀的. 只須观察一个旋轉的液体，或正在爆炸的气体，或浓度不均匀的溶液，或一块两端温度不同的金属等等体系的命运，就可以理会上一句話的普遍性. 倘若这些体系已达到靜止均温状态，則不用外力它們就不能恢复其原来状态. 在此处应指出，所謂靜止状态只是表面的，宏观的. 自研究 Brown 运动、固体热容等等現象，我們知道任何体系的內部全是非常热鬧的. 前已提过，在热力学中我們不管体系內部的細情而只注意宏观性質. 在此范围之內，可以說"自然变化总是单向地趋向靜止"是絕对正确的. 这种最后的靜止状态叫作平衡状态. 以另一个方式来总結上述的經驗，便是：

任何体系，若是不受外界影响，总是单向地趋向平衡状态.

§2. 不可逆过程

上文所說"单向地"之含义是非常重要的，可以說是了解热力学第二定律的关鍵. 单向之含义是无論如何也不能使体系完全复原. 利用外界的干涉当然可以使体系恢复原状. 例如，利用一个重物之下墮以开动攪拌器而使已經靜止的液体再行旋轉，或利用热源以使已达均温之体系再呈温差. 但是同时重物下墮了若干尺，热源失去了若干卡. 要想完全复原，須使重物升至原处，热源得回其所失之热. 要想达到此目的就必須使另一个重物下墮，或

另一个热源失热. 只能李代桃僵，却永远不能干干淨淨地不留下任何痕迹. 自这些事实就总結出一个結論：一个单向过程发生之后一定留下一些痕迹；无論用何方法也不能将此痕迹完全消灭. 在热力学中我們将这类过程叫作不可逆过程. 若討論只限于宏观現象，我們就可以說：凡是自然发生的过程皆是不可逆的.

§3. 一些不可逆过程的实例

因为不可逆性是非常重要的概念，故再比較詳細地叙述一些实例.

1. 外部的机械的不可逆过程：

此种过程可分为两类. 一类是在恆温使工通过一个体系而变成蓄热器的內能，例如：

(1) 将一杯液体放在一个蓄热器中而攪动之；

(2) 通电流經过一个浸于蓄热器中之电阻絲；

(3) 与蓄热器接触的旋轉液体之停止旋轉.

在这些过程中，若想使体系与环境皆恢复原状，就必須自蓄热器中抽出所吸之熱，将其变成等量之工，而同时不在任何地方留下痕迹. 例如在(3)中，蓄热器放出它所得的热，将其变为机械工以攪动已經停止了的液体；除此之外并无任何其他后果. 經驗証明这是不可能的. 因此这些过程皆是不可逆的.

此种过程的另一类是在絕热情形下将工变为体系的內能. 例如：

(4) 将一种液体放在一个絕热箱中而攪动之；

(5) 将一电阻絲浸于在絕热箱中之液体，通过电流；

(6) 在絕热箱中的旋轉液体之停止.

在这些过程中体系的溫度皆升高. 想完全恢复原状，例如：(6)中的液体自行降低溫度，将放出之能变为机械工以攪动自己，同时不在环境中留下任何痕迹，是不可能的.

在此种过程中所以能够将工变为蓄热器或体系之內能皆因有粘度、电阻、摩擦等等消耗作用. 凡是有消耗作用的过程皆是不可

逆的.

2. 内部的机械的不可逆过程

在此种过程中体系的内能变为机械能,再变成内能. 例如:

(1) 理想气体之自由膨胀;

(2) 节流过程,如, Joule-Thomson 实验;

(3) 将一个肥皂膜刺破.

以(1)为例. 将膨胀后的气桶放在蓄热器中,用重物将其压縮到原体积. 此时有 Q 量之热流入蓄热器. 此种后果之不能消灭上文已經提过了.

3. 在非无限小的温差下,内部的及外部的热传导. 例如:

(1) 热自体系流入冷的蓄热器;

(2) 热自高温的流入低温的蓄热器;

(3) 在同一物体中因各部分温度不同而产生的内部热传导.

在这些实例中,若想使体系完全复原,必須使热自低温流入高温区域而不留下任何痕迹. 經驗証明,这是不可能的.

4. 化学的不可逆过程. 例如:

(1) 一切自发的化学反应,如, $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$;

(2) 不同物質之混合,如, $N_2 + A \rightarrow$ 混合气体;

(3) 相变,如过冷液体之凝固,过飽和蒸气之液化.

我們当然可以使这些体系复原, 如, 电解水以复得 H_2 和 O_2, 但是所用的电池却和从前不同了.

§4. 可逆过程

当我們說某些过程是不可逆的时候, 我們心目中必定另有一种与之对立的过程,即可逆过程. 于是一系列的問題就发生了,如什么是可逆过程? 我們如何判断它們是否可逆(亦即何为它們的标志)? 我們能否使其实現? 若能使其实現,对我們有何用处? 在上节已經提过,不可逆过程发生之后, 宇宙* 間必留下些痕迹. 根

*这是体系与其附近环境的簡称,不是天文学家的宇宙.

据这个标志，可逆过程就是发生之后在宇宙間不留后果的过程。严格地說，可逆过程的条件永远不能完全满足，因为我們虽能減少消耗作用，却不能将其完全消除，因此严格的可逆过程并不存在。它只是一种极限过程。实际过程可以趋近可逆过程，但永不能达到，至于趋近的程度如何就要看我們的实验技术和耐性了。虽然实际过程皆是或多或少不可逆的，但可逆的概念却是非常重要，因为在应用热力学以解决实际問題时，离了这个概念就沒有办法了。为了使讀者对于这个基本概念有一个清楚的了解，我們在下面討論几个与化学有密切关系的实例。

1. 可逆工

(1) 膨胀工：設有一桶理想气体*。此桶有一个无重量无摩擦的理想活塞。将桶放在一个大蓄热器中以維持气体的溫度。設气体的原始压力为 2 气压，膨胀后降至 1 气压。倘若桶上是眞空，則

$$\text{气体所作的膨胀工} = \int_{v_1}^{v_2} P_{外}\,dv = 0.$$

此过程是不可逆的，因为欲使气体复原，須有一重物的位置与前不同，同时蓄热器的內能增加了若干卡。設桶上的压力是 1 气压，則

$$\text{膨胀工} = 1 \times (v_2 - v_1) \text{升} \cdot \text{气压}.$$

这也不是可逆过程，因为复原之时仍有与上述类似的后果，不过蓄热器淨得之內能与前不同。設桶上除了大气之外还有一堆极細的粉末，二者的总压力恰等于 2 气压。令取下一粒粉末，桶上的压力即降至 $2-dp$，气体即膨胀了 dv，同时自蓄热器吸了 δQ 的热。再取下一粒粉末，外压即降至 $2-2\,dp$，气体又膨胀了 dv，又吸了 δQ 之热。繼續进行直到桶上的粉末皆被取出，气体自蓄热器吸了 Q 量的热，压力降至 1 气压，作了

$$(2 - dp)\,dv + (2 - 2\,dp)dv + \cdots = \int_{v_1}^{v_2} p_{外}\,dv$$

的膨胀工。因为在任何时間，桶內外的压力皆只差了 dp，故可以

* 所以用理想气体者是使計算簡化，而不是非用它不可。

$p_{气}$ 代 $p_{外}$，而得到

$$膨胀工 = \int_{v_1}^{v_2} p_{气}\, dv \qquad (1)$$

的結果．欲积分此式当然須知道气体的状态方程式．今将粉末再一粒一粒地搬回来（所需之工卽是刚才气体所作之工），气体卽慢慢地被压縮到原来的体积，蓄热器也恰好得回它所失之热．此时一切的一切皆与未膨胀时一样，故这个过程是可逆的．在此过程中的任何阶段，桶内外的压力皆几乎相等，故此可以說过程是在平衡状态下发生的．只須将外压改变 dp，卽能使气体膨胀或将其压縮．此种过程当然是非常之慢的，慢到看不出动靜，因此叫作似靜过程．外压越大則膨胀时气体所作之工越多．但是外压不能无限地增加，最多只能增至 $p_{内} - dp$，故式（1）代表最大的膨胀工．这是极限值，实际能得到的皆比它小．倘若要将气体自 v_2 压縮至 v_1，式（1）代表我們所作的最少工，其他任何方式所需之工皆比它大．

（2）表面工：图 5-1 是一个液膜．悬在下面的砝碼恰好抵銷了表面向上拉的引力．若在恆温将重量減少 dm，液膜卽縮小．若膜的表面张力是 γ，則体系面积縮了 da 时，它所作的表面工是 $-\gamma\, da$*，同时放出 δQ 的热．若将砝碼增了 dm，則我們作了 $\gamma\, da$ 的工，膜吸收了 δQ 之热．这个过程是可逆的，因为在任何阶段过程皆是在平衡状态下发生的．$\gamma\, da$ 是液膜縮小 da 时所能作的最大工，也代表将膜扩大 da 时我們所作的最少工．除了数量級不同之外，表面工还有一点与膨胀工不同，卽只要温度不变，γ 不随面积改变．

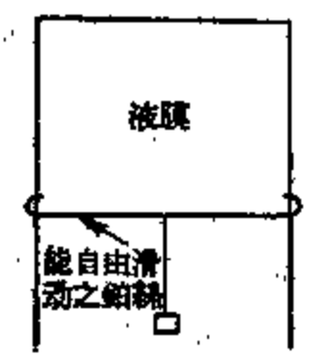


图 5-1

（3）电工：这也是一个很重要的项目．图 5-2 代表一个电势为 ε 的电池与外电源成平衡的装置．稍微移动 c 可使外电势比电池的大或小 $d\varepsilon$ 伏．在此种情形下电池若輸送了 dz 庫仑的电荷，它就作了 $\varepsilon\, dz$ 的电工；吸收或放出 δQ 的热．无論是充电还是

* 因为一般皆以 da 代表 a 之增加．今 a 縮小，故 da 是負的．

放电，只须将外电势改变 ds，即可改变过程的方向。这个过程是可逆的，因其是在平衡状态下发生的。

2. 热传导

将一个 100℃ 的鉄球与一个一般大，但温度为 50℃ 的鉄球放在一起，则热的漸漸变冷，冷的漸漸变热，直到二球皆是 75℃ 为止（見图 5-3）。这是一个标准的不可逆过程，但是我們可以用一个方式使热球将热可逆地传給冷球。

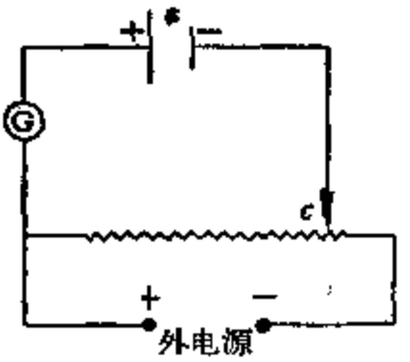


图 5-2

設有无数个热容无限大的蓄热器，第一个是 100℃，第二个是 $100-dT$，$\cdots$ 最后一个是 50℃。使热球自左而右，挨个地与蓄热器接触。它每次皆失去微量之热，至与 75℃ 的蓄热器接触时，此球即共失去 Q 量之热，其温度也降至 75℃。使冷球自右而左，至与 75℃ 蓄热器接触时，它就得了 Q 量之热，其温度也升至 75℃。此时二球接触了。虽然热球沒有直接将热传給冷球，但結果与直

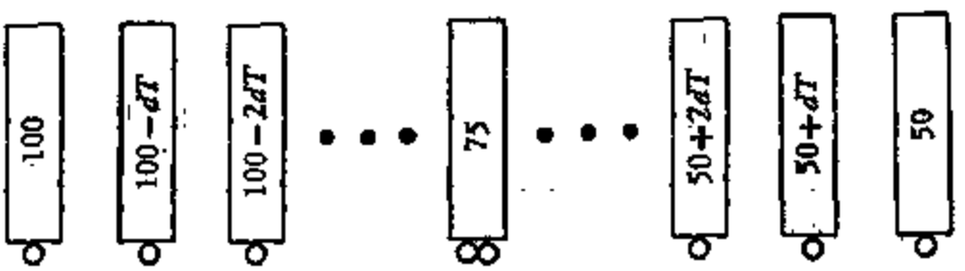


图 5-3

接传热是一样的，皆是热球失去若干卡，冷球得了同量之热。但是上述过程却是可逆的，因为若将二球倒滾回去，原二球及蓄热器皆恢复了原状，而这正是可逆过程的标志。在此过程的任何阶段，球与蓄热器的温差皆只有 dT。換言之，几乎成了热平衡。由此可得一結論：可逆的热传导是在热平衡的状态下发生的。在此种情形下，导热的速度当然是无限慢的。

3. 化学反应

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$（气）是非常激烈的不可逆反应。利用

Van't Hoff 反应箱，我們可使此反应变为可逆的. 这种理想箱子的使用可用图 5-4 說明之. 此箱有三个半透膜，每个半透膜只能允許一种气体出入. 膜上皆有一桶气体. 在箱內三种气体成化学平衡，其分压是 P_{H_2}, P_{O_2}, P_{H_2O}. 将 a, b, c 关閉，調节桶中气体之压力，使其与箱內各气之分压相等. 打开 a, b, c 口，将 H_2 桶的活塞徐徐地自 1 下推至 2，将 O_2 桶之塞自 3 下推至 4，同时将 H_2O 桶之塞自 5 上移至 6. 因为加入 $1H_2$ 及 $\frac{1}{2}$ O_2，取出 1 H_2O，故箱中的成分不变. 氫，氧化合时所放出之热为蓄热器所吸收，故箱之温度不变. 反应进行之时，箱內外的气体皆成平衡. 若于反应完毕后，将 H_2 塞自 2 上移至 1，将 O_2 塞自 4 上移至 3，将 H_2O 塞自 6 下移至 5，反应即自右而左，蓄热器将第一次所吸之热如数退回，一切皆恢复原状. 根据可逆的标志，如此发生的过程是可逆的. （此种半透膜是否存在与此討論沒有关系，因为它在反应中并不出現. 热力学只管体系的状态，不管过程的細情.）

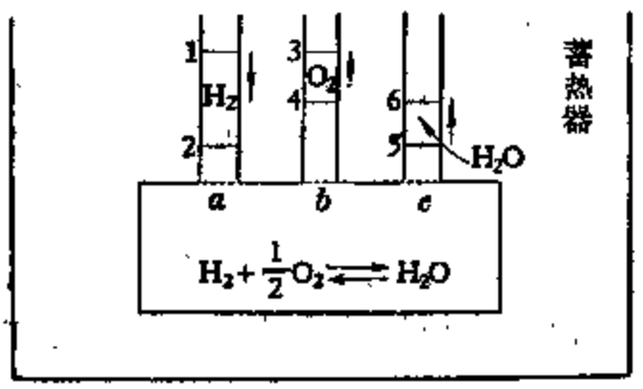


图 5-4

自这些实例及前面的討論，可得下面的結論：可逆过程是在几乎平衡的状态发生的过程. 只須将条件稍微改变，即能改变过程的方向. 这些过程当然是无限慢的，但是自消耗及获得能的观点（不是自时間的观点），它們是效率最高的过程.

习　　題

1. 在恒温 (27℃) 使 1 克分子的理想气体自 1 升可逆地膨胀至 10 升，体系作了多少工？若是自 10 升膨胀至 100 升，体系作了多少工？此二結果說明什么？是否合理？
2. 一理想气体的原始状态是 1 升，10 气压，在絕热情形下可逆膨胀至2.92

升. 求气体所作之工. (此气之 $c_p/c_v = 1.5$)

3. 在 0℃ 有 10 克銅. 在此溫度將压力自 1 增至 1000 气压,問我們須作多少工? 銅的密度是 8.93 克/毫升,其体积系数 $\left[B \equiv -V\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]$ 是 1.3×10^{12}达因/厘米^2.

   [提示: 先証 $W = +\frac{V}{2B}(P_{終}^2 - P_{始}^2)$. 指出得此式时用了什么假設.]

4. 有 van der Waals 气体一种,其 $a = 1.4 \times 10^{12}$ 达因·厘米^4/克分子^2, $b = 32$ 厘米^3/克分子. 在 0℃ 此气自 10 升可逆膨胀至 22.4 升. 問气体作了多少工?

5. 在某溫度 $Zn + Cu^{++} \rightarrow Cu + Zn^{++}$ 电池的电势是 1.108 伏. 在恆溫將此电池与一电位計相联,后者的电势比前者稍高一点点. 問欲使 0.5 克分子的 Zn^{++} 鍍出来,我們(即电位計的电池)須作多少工?

6. 在 100℃ 使 1000 克水蒸发,体系作了多少工? [提示: 水蒸气不是理想气体!]

7. 一桶中有 1 克分子理想气体. 因有阻力,此桶的活塞不能自由上下. 欲使之移动,須額外加一恆定的压力以克服阻力. 設此恆定压力 $p_f = 0.1$ 气压.

   (1) 在 25℃ 气体膨胀到其压力自 10 气压降至 5 气压. 求 $\Delta U, Q, W$.

   (2) 設气体的压力是自 1 气压降至 0.5 气压, 求 $\Delta U, Q, W$.

8. 在恆溫將定量的水倾入一溶有不揮发的溶質之水溶液中,当然是一个不可逆过程. 能否將此过程变为可逆的? 并导出 W 的公式. [提示: 溶液的蒸气压小于純水的.]

9. 过冷液体之自行凝固是否可逆过程? 若不是,有无可能將其变为可逆过程?

10. 如何能將已經混合的 N_2-A 气体可逆地分开? 如何能將此二气体可逆地混合?

第六章　第二定律

§1. 第二定律解决什么問題

第一定律虽是普遍定理，但仍有其限制．此种限制的性質自前章所举的那些实际过程即可看出．自表面看来，那些过程虽然很不相似，但有一个共同的性質，即皆是一去不复返．自第一定律，我們得不出这个結論，例如，$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ 反应发生之后，体系的內能減少了許多，只要 $H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2$ 时体系內能之增加等于化合时內能之減少，即与第一定律不矛盾．至于分解反应能否自发，第一定律完全不能回答．換言之，第一定律不能解决过程的方向問題．因为許多自发过程发生之后体系的內能皆減少，于是就可能产生了这样的見解：凡是內能減少的过程就可能自发．此种主张曾风行过，即所謂之 Thomsen-Berthelot 原則．实驗証明，此种看法是不正确的，因为有些过程发生之后体系的內能不但不減少，反而增加了．自前章所举的 N_2-A 混合的例子，也可以看出內能不能决定方向，因为在此处內能未改变．第二定律所解决的就是过程的方向問題．

§2. 第二定律的一些經典提法

虽然一去不复返是实际过程的共同性質，但根据不同的具体对象，我們可以用很不同的方式来表达这个特点．因此自表面看来，各种第二定律的陈述是五花八門，各不相干．然而所表达的既是同一特点，則这些似乎不同的說法必有共同性，自其导出的結論应有普遍性．这就是說，各种不同的說法实际是相等的．我們采用哪一种說法主要看何者对我們最方便，最直截了当，而不意味着

这种說法比其他說法优越. 此种普遍性带来了极严格的要求. 因为不限于具体对象,故此只要能証明某一个实际宏观过程,无論其如何瑣碎或特殊,是可逆的,則一切实际宏观过程也全是可逆的,根据不可逆性所导出的結論,无論在应用时有多大的成就,皆是錯誤的. 換言之,第二定律被推翻了. 百余年的經驗証明,第二定律完全滿足了这个最严格的要求. 在此节我們叙述两个經典的說法,即 Clausius (1850) 的說法和 Kelvin (1851) 所提出而后来經过 Planck 补充的說法,不但因为它們是最早提出的,还因为自其推出的結論最易与經驗比較.

1. Clausius 說法: 热不能自己自低温物体流入高温物体.

在此处应特别注意"自己"二字. 所謂自己就是无代价的意思,否則这句話就沒有意义了. 我們可以用一个致冷机(如制造冰棍的机器)將热自低温物体抽出来送給高温物体,但是致冷机及其环境的状态皆改变了*. 这就是我們所付的代价. 只有在完成任务之后致冷机及其环境皆恢复原状而不留下任何后果,才能算是无代价. Clausius 的說法否定了此种可能.

2. Kelvin-Planck 說法: 不能制出一种循环操作的机器,其作用只是自一蓄热器吸取热并將一重物举起.

在此处应特别注意"循环操作"及"只是"二条件,否則这种說法显然就与經驗不符,因为我們可以使一理想气体吸热膨胀以將一重物举起. 此种循环操作的机器之存在与第一定律并不矛盾,因为它并不是无中生有自己制造能量;但是若能实現,則其妙处与无中生有的机器也差不多,因为它可以自蘊藏无限能量的环境,如空气或海洋之中吸取能量以替我們作工,一下子就解决了全世界的动力問題. 此种机器叫作第二种永动机器以别于无中生有的第一种永动机. Kelvin 的說法否定此种机器的可能性.

3. 二种說法的关系: 才看之时此二种說法似乎完全不同,其实是相等的,不过是以不同的現象来說明不可逆过程的后果是不

---

* 討論热力学問題时千万不可忘了环境. 許多錯誤皆是由此而来的.

能消灭的这一自然規律而已. 二种說法相等不难証明.

(1) 設 Clausius 說法不对，則 Kelvin 的也錯了. 設有一热机自 R_1 吸了 Q_1 之热，将一部分 $(Q_1 - Q_2)$ 变为工，将所余的 (Q_2) 传給 R_2. (这是正常的热机操作.) 倘若 Clausius 錯了，我們就可以用这种反 Clausius 致热机将此 Q_2 自 R_2 无代价地传回給 R_1. 联合使用此二机器 (图 6-1)就等于将 $Q_1 - Q_2$ 的热完全变为工而不留下痕迹. 此結論与 Kelvin 說法矛盾.

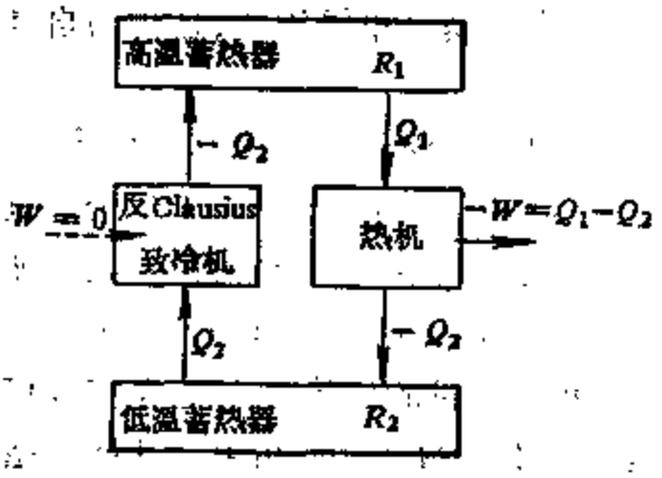


图 6-1

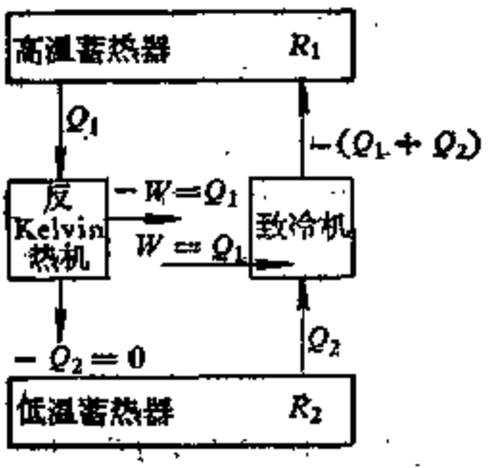


图 6-2

(2) 設 Kelvin 的說法不对，則 Clausius 也錯了. Kelvin 說法不对就等于承認有一种能够将所吸之热完全变为工而不留痕迹的热机. 将此种热机与一致冷机合用 (图 6-2)，即可以将热无代价地自低温物体传給高温物体. 此結論与 Clausius 說法矛盾.

自此証明可見表面上很不同的說法在骨子里可以是一致的，因此无論采用哪种說法皆无不可. 但是在化学中我們很少和热机打交道，故此采用另一个說法可以更直截了当一些，因此在下面我們采用 Lewis-Randall 的說法*：实际能发生的过程皆是不可逆的.

§ 3. 不可逆的程度；熵的概念

在前一章已經提过，可逆过程是一种极限，实在的过程可以或多或少地趋近这个极限 (在有些过程中可以无限制地趋近这个极

* 其实也是 Clausius 的說法.

限). 这就意味着各种过程的不可逆程度不一样. 既以不可逆性为基础，显然如何衡量不可逆程度是一个基本問題. 和衡量任何数量一样，要想衡量一个过程的不可逆程度，必須有一个标准的不可逆过程，并規定比較的方法. 自上节我們知道选择任何过程皆无不可. 在化学中我們总是和工与热打交道，故此最簡便的办法是以工轉变成热为标准过程. 作为具体的作工和吸（放）热的工具，我們用一个理想弹簧(A)和一个理想蓄热器(R). 弹簧作工时不吸(放)热，其温度不变；蓄热器只吸或供热，不作任何工. 一个繃紧的A松弛之时，它能經过摩擦将势能变成R的內能，即传了Q量之热給R. 开始之时，A若越紧，即距平衡越远，則传給R的热越多. 我們可以用这个标准不可逆过程中A松弛的多少，或R所得的热量来衡量其不可逆程度. 才一看，这种办法似乎可行，但仔細考察就发現其不够，因为我們不但須知R得了多少热，还須知道它的温度. 設有两个蓄热器，R_1和R_2，其温度是T_1和T_2，$T_1 > T_2$. A松弛之后R_1得了Q量之热. 这当然是一个不可逆过程. 若是R_1再将此热传給R_2，这又是一个不可逆过程. 这两个过程的总結果当然和自A将Q直接传給R_2一样. 两个連串的不可逆过程之不可逆程度一定大于任何单独一个的，否則我們的标准根本就沒有意义了. 因此我們不得不承認，将Q传給R_1的不可逆程度一定小于将Q传給R_2的不可逆程度. R_1与R_2之区别只在于前者的溫度高于后者，故不应用Q，而应用Q/θ为我們的标准过程之不可逆程度. θ是一个性質上能滿足温度定义的函数. Kelvin 証明θ与用理想气体所規定的温度（第一章）一样. 为了避免过多的符号，我們簡直就用Q/T表示此标准A-R經过一个不可逆过程后的不可逆程度，而名之为熵之增加. 以S_1代表体系最初之熵，以S_2代表最后之熵，即得

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = Q/T. \qquad (1)$$

明确了标准过程及ΔS之意义，現在可以看看如何将任何一个不可逆过程与标准不可逆过程比較. 一个不可逆过程在任何体系中发生之后，我們总可以，实在地或想象地，設計一种过程，利用

A-R 作工及吸（放）热以使原体系复原．这就是說，以 A-R 为环境将原体系之熵移交給 A-R．例如，在 R 的温度定量的氫和氧化合成水，我們可以这样来衡量此不可逆过程之熵增加 ΔS：将体系放在 R 中，利用 A 开动一个理想电机以分解 H_2O，同时利用 R 以使气体回到原来之温度．結果是体系复原了，而 A-R 中却发生了变化．使用 A-R 使体系复原时，可以有无数方式．在这无数方式之中必有一种方式使 A-R 的熵增加最少．这就是說，一定有一种方式的效率最高．在前章已指出，可逆过程的效率最高．因此可以断定，使 A-R 之熵增加最少的过程一定是一个可逆过程．因为此种过程的效率最高，故以此方式使用 A-R 时，它不至于受到更多的（即額外的）熵变．体系和 A-R 組成一个隔絕体系．在一个隔絕体系的可逆过程中熵的总量（即 A-R 的加上体系的）不变．一个体系中若有任何过程发生，无論是可逆还是不可逆的，我們規定其熵之增加等于使此体系复原时 A-R 的最小 ΔS 值．換言之，体系之 ΔS 就是以可逆方式使之复原时我們的标准 A-R 之 ΔS，也就是环境之 ΔS．

§4. 熵是体系的性質

在将这个概念具体应用于一些实例之前；我們应当先認識熵的基本性質．在式（1）中我們自体系的最后之熵減去其最初之熵以得 ΔS．此种办法指示熵是体系的性質，因其只为体系的始态与終态所决定．这是我們的界說之自然結果，因为无論体系原来循着什么路径自始态变到終态，使之复原时 A-R 所受的最小損失，即其 ΔS，只有一个，否則就不成其为最小了．熵不但是体系的性質，而且是广度性質．这也是很自然的．設有两个完全相同的体系中发生了完全相同的变化．使两个体系复原时 A-R 之 ΔS 当然比只使一个体系复原时要多一倍．

在此处我們只提到熵量之差而未說明如何測定熵的絕对值．关于此問題在討論第三定律时再提；現在只将 S 当作和 U 或 H 一样，是不知其絕对值的数量．它的因次和热容一样，皆是卡/度，但

是讀者千万不可将其混为一談. 熵的概念是 Clausius 所提出的. 它的单位尚无特殊的名称,現时的趋势是将其叫作 Clausius. 文献中則多将其叫作熵单位(entropy unit), 以 *e. u.* 代表之.

§5. 一 些 实 例

为了使讀者对于熵的概念了解得更清楚、具体一些,茲将上两节的討論应用于前章所举的某些实例. 在計算 ΔS 之时, 我們总是用一个或几个可逆过程来代替所討論的不可逆过程, 倘若原来的过程是不可逆的話. 此种办法是合理的, 也是必要的. 所以合理是因为熵乃是体系的性质,故无論过程是否可逆,只要是自 A 状态变到 B 状态, ΔS 总等于 $S_B - S_A$. 所以必要是因为計算之时要用体系的状态变数,而只有对于可逆过程才可以如此作(参看前章膨胀工节).

1. 外部的机械的不可逆过程: 在恆温通过体系将工变成蓄热器的內能即是此种过程. 設使电流通过一个浸于蓄热器中的电阻絲. 我們可以将电阻絲当作体系, 将蓄热器当作环境. 通电之后,电阻絲的状态并未改变, 故其熵增加 $\Delta S_{体} = 0$. 热量 Q 流入蓄热器. 根据式(1), 蓄热器的熵增加 $\Delta S_{环} = Q/T$. 此乃正数量. 这就是說,体系加附近环境之熵增加了.

在絕热情形下将工变为体系的內能也属于此种过程. 設过程是在恆压通电流經过一个在絕热箱中之电阻,它的温度自 T_1 升至 T_2. 因环境(即箱外空气)未曾吸热或供热或經过任何变化, 故 $\Delta S_{环} = 0$. 計算 $\Delta S_{体}$ 时可在想象中用一系列的蓄热器, 其温度是 T_1, $T_1 + dT$, $\cdots T_2 - dT$, T_2, 使电阻絲挨个地与之接触, 直到絲的温度升至 T_2. 因为在任何阶段体系与蓄热器的温差皆只有 dT, 故每个过程皆是可逆的. 整个过程之 ΔS 当然是 $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \cdots$, 亦即

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_R}{T} ,$$

dQ_R 是在可逆情况下所传的微量热. 若过程是恆压的, 自热容定

又，$C_p = \frac{\partial Q}{\partial T}$，即得

$$\Delta S_{体} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}.$$

若 C_p 是固定的，則

$$\Delta S_{体} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

因 $\Delta S_{环} = 0$，$T_2 > T_1$，故 $\Delta S_{总} = \Delta S_{体} + \Delta S_{环}$，又增加了.

2. 內部的机械的不可逆过程：在此种过程中体系的內能变为机械能，然后又变为內能. 今以理想气体的自由膨胀为例. 在此过程中环境未参加，故 $\Delta S_{环} = 0$. 計算 $\Delta S_{体}$ 时，可用一想象的可逆过程代替实际过程. 最簡单的是恆温可逆膨胀. 因 $dU = 0$，故 $dQ_R = P\,dV = nRT\frac{dV}{V}$，故

$$\Delta S_{体} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dQ_R}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

因 $V_2 > V_1$，故 $\Delta S_{总}$ 又是正的.

3. 不可逆的热传导：在溫差非无限小时，热传导卽屬于此类. 物体吸或放热之时并无消耗作用，故其状态之改变只决定于所吸或所放之热量，換言之，无論过程是否可逆的，其熵之增加皆是 Q/T. 設一个高溫蓄热器 (T_1) 通过一物体将 Q 量之热传給一个低溫蓄热器 (T_2)，則

$$\Delta S_{蓄} = -\frac{Q}{T_1}, \quad \Delta S_{物} = +\frac{Q}{T_2}, \quad \Delta S_{体} = 0, \text{故}$$

$$\Delta S_{总} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}.$$

因 $T_1 > T_2$，故 $\Delta S_{总}$ 又增加了.

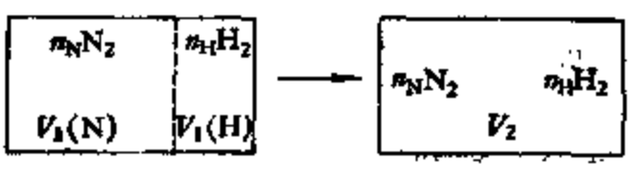


图 6-3

4. 化学的不可逆过程：今以二种气体之混合为例. 我們可将此过程当作两个自

由膨胀过程. 自 2. 知道对于任何一种气体，ΔS 皆是 $nR\ln\frac{V_2}{V_1}$ 故

$$\Delta S_{体} = n_N R\ln\frac{V_2}{V_{1(N)}} + n_H R\ln\frac{V_2}{V_{1(H)}}$$

$$= -n_N R\ln x_N - n_H R\ln x_H,\ 因为\ \frac{V_{1(i)}}{V_2} = x_i,\ i\ 的$$

克分子分数.

因 $\Delta S_{环}=0$，故上結果也表示 $\Delta S_{总}$，又是正的.

今将上述結果列表如下以为参考：

不可逆过程类型	例	$\Delta S_{体}$	$\Delta S_{环}$	$\Delta S_{总}$
外部的，机械的	(恒溫)工通过体系变成 R 的内能	0	$\frac{Q}{T}$	$\frac{Q}{T}$
	絕热工变成体系的内能	$C\ln\frac{T_2}{T_1}$	0	$C\ln\frac{T_2}{T_1}$
内部的，机械的	自由膨胀	$nR\ln\frac{V_2}{V_1}$	0	$nR\ln\frac{V_2}{V_1}$
热的	热传导	0	$\frac{Q}{T_2}-\frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2}-\frac{Q}{T_1}$
化学的	气体混合	$-R\Sigma n_i\ln x_i$	0	$-R\Sigma n_i\ln x_i$

自上面結果可得一个重要結論：

任何不可逆过程发生之后，总熵量（即体系的＋环境的）皆增加.

这个結論叫作熵增加定理，乃一有普遍性的結果. 虽然在此处我們只从几个特殊实例导出此結論，但这并不意味着它的应用范围仅限于此.（参看附录）

§ 6. 可逆过程的一个标志

在 § 3 已經說过，在隔絕体系的可逆过程中熵的总量不变. 这就是說，体系的熵变等于环境的熵变，但二者的符号相反：

$$\Delta S_{总(可逆)} = \Delta S_{体(可逆)} + \Delta S_{环(可逆)} = 0,$$

或 $\Delta S_{体(可逆)} = -\Delta S_{环(可逆)}$.

設以 § 3 中的标准体系，弹簧＋蓄热器，为环境，我們可以使体系

与弹簧之間只有机械能的交換，体系与蓄热器之間只有热的交換．不但此也，根据可逆条件，体系与弹簧互施之力必須几乎完全相等，体系与蓄热器間的温差也是无限小的．在此种情形之下，体系所获得(或失去)的总能量必等于 $A-R$ 所失(或得)的总能量；弹簧所作(或得)之工必等于体系所得(或所作)之工．根据第一定律，体系所失(或得)之热必等于蓄热器所得(或失)之热，即 $-\delta Q_{体} = +\delta Q_{A-R}$．因温度相同，故 $\frac{\delta Q_{体}}{T} = -\frac{\delta Q_{A-R}}{T}$．根据定义，

$$dS_{A-R} = \frac{\delta Q_{A-R}}{T},$$

故

$$dS_{体} = -dS_{A-R} = \frac{-\delta Q_{A-R}}{T} = \frac{\delta Q_{体}}{T}, \text{ 或 } \Delta S_{体} = \frac{Q_{体}}{T}. \quad (2)$$

用言語来表达，即在任何可逆过程中体系的熵增加等于它所吸之热被其絕对温度除之商．为了強調式(2)只适用于可逆过程，可将其写得更清楚一些：

$$dS_{体} = \frac{\delta Q_R}{T}. \quad (3)$$

§7. 第二定律

根据以上几节的討論，我們可以这样总結熵的基本性質：它是体系的性質（这就等于說，它是状态函数），而且是广度性質，其定义是 $(Q/T)_{可逆}$．在絕热体系中它永不減少；在不可逆过程中熵的总量增加；在可逆过程中总量不变．这就是說，

$$\Delta S \geqslant 0.$$

对于一极小过程，此式可写成

$$dS \geqslant 0.$$

因其是广度性質，故总熵量等于其各部分之和：

$$\boxed{\sum_i dS_i \geqslant 0,} \quad \text{或} \quad \boxed{\sum_i \Delta S_i \geqslant 0.} \quad (4)$$

这就是第二定律的一种最有普遍性的提法，式中之 $>$ 是指不可逆

过程，= 是指可逆过程.

有时可将式(4)更方便地写成

$$\sum_i dS_i = d\sigma, \tag{4'}$$

此处之 $d\sigma$ 代表在过程之中所創造出来的熵. 它永不是負的:在不可逆过程中，$d\sigma$ 是正的;在可逆过程中,它等于零.

設体系是在一个大蓄热器 R 之中. 此二者共同組成一个絕热体系. 体系中若有不可逆过程发生,我們假設它是极慢的,不影响 R 的温度 T_R. 自式(4')知

$$dS_{体} + dS_R = d\sigma .$$

設体系吸了 dQ 之热,則 R 失了同量的热,其熵变是 $dS_R = -\frac{dQ}{T_R}$.

代入上式即得

$$dS_{体} - \frac{dQ}{T_R} = d\sigma, \quad 即 \quad dS_{体} = \frac{dQ}{T_R} + d\sigma. \tag{5}$$

此式的物理意义是: 体系之熵变是由两部分所組成的. 一部分是由于和环境有热交換而产生的，一部分是由于体系內部发生了不可逆变化而产生的. 上式亦可写成

$$dS_{体} \geqslant \frac{dQ}{T_R}. \tag{5'}$$

熵是状态函数,只要指定了始終态,則无論过程是否可逆，dS 皆是一定的. 因此自式(5')即知道，过程之可逆与否,只影响热效应:在不可逆过程中，体系所吸之热比可逆的小; 若是放热过程,則不可逆过程所放出之热比可逆的多.

在此处应指出，$dS \geqslant 0$ 的結論只对于关閉的絕热体系才适用. 若是体系与环境之間有物質或热的交換，則体系之熵可能減少.

§ 8. 关閉体系的基本公式

第一定律的公式是 $dU = \delta Q + \delta W$，其中之 δW 包括一切的工. 对于只能作膨胀工的可逆过程，$\delta Q = T\,dS$, $\delta W = -P\,dV$,

故

$$\boxed{dU = T\,dS - P\,dV.} \tag{6}$$

这是关閉体系的基本公式. 只对于內部平衡的关閉体系，即体系中沒有扩散、爆炸或其他不可逆变化，它才是正确的，因为否則 $\delta Q/T$ 就不等于 dS 了. 但是体系若因有化学反应而改变其成分，只要反应是可逆的，而且只有膨胀工，則此式仍然适用.

对于不可逆过程，此式能否应用？导出此式时，我們假設过程是可逆的，因为只有如此，dS 才等于 $\delta Q/T$. 此式指示，在指定的温度 T 及压力 P，如何用熵和体积的改变来表示內能的改变. 这些数量全是状态函数. 倘若体系的成分不因有不可逆化学反应而改变，則只須任意指定两个变数即可决定体系的状态，因而也就决定了其他三个的数值. 因此无論自 A 状态至 B 状态的路径是否可逆，上式的积分皆存在. 这就是說，无論体系自始态 (P_1, T_1) 变到終态 (P_2, T_2) 的过程是如何发生的，U, S, V 的改变皆有一定的数值，只为始終态所决定. 虽然如此，只有在可逆过程中 $T\,dS$ 才是体系所吸之热，$P\,dV$ 才是体系所作之工. 我們可以这样写：

$$\delta Q + \delta W = dU = T\,dS - P\,dV,$$

但是在不可逆过程中，$\delta Q < T\,dS$, $\delta W > -P\,dV$.

自式(6)还可以得到另一个有意思的結果. 因为 $\oint dU = 0$，故

$$\oint T\,dS = \oint P\,dV.$$

此式的意义是：在一个循环过程中体系所作的膨胀工等于 $\oint T\,dS$. 这就是在研究热机时常用 T-S 图来表示工的根据.

§9. 熵与温度、体积及压力的关系

在前面我們証明熵是状态函数，但未提到它和状态变数成何关系. 在将来的討論中时常要用到此种关系. 下面所提到的是几个最簡单的，也是最重要的.

1. 熵与温度的关系

前已提过，体系与蓄热器間的温差若是无限小，則热传导是可逆的. 設一热容为 C 的体系自一温度为 T 的蓄热器可逆地吸了 δQ 之热. 自熵和热容的定义，根据过程是恆容还是恆压，我們就得到

$$dS = C_v\,dT/T, \quad 或 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_v/T. \tag{7}$$

$$dS = C_p\,dT/T, \quad 或 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_p/T. \tag{8}$$

2. 熵与体积的关系

对于一个恆温可逆过程，基本公式可写成

$$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.$$

在恆容温度升了 dT，即得下結果：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V - \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V.$$

但 $\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right]_T = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T$，故上式中末二項互消而得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{9}$$

3. 熵与压力的关系

若不用 U 而用 H，則基本公式可写成 $dH = T\,dS + V\,dP$. 由此即得

$$V = -T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T.$$

在恆压对 T 微分，并引用式(8)即得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{10}$$

§10. 絕 对 溫 度

在 §3 中为了避免符号之重复，我們以理想气体温标之 T 代

替热力学温标之 θ，但未証明此种办法之正确性。此节之目的即是补此缺点。

倘若未曾以 T 代 θ，则本章的一切热力学公式中的温度皆应是 θ 而不是 T。例如：引用式(9)基本公式就成了

$$P=\theta\left(\frac{\partial P}{\partial\theta}\right)_V-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta,$$

因为 θ 是一个性质上能满足温度定义的函数，故 θ 不变就意味着 T 也不变。换言之，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$。自理想气体的标志，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$，故 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta=0$，上式即成

$$P=\theta\left(\frac{\partial P}{\partial\theta}\right)_V.$$

由此可見在恆容压力与 θ 成正比。但理想气体的压力与 T 成正比，故 θ 与 T 成正比，即

$$\theta=aT.$$

这就是說，热力学温标的一度与理想气体温标的一度成比例。度的大小可由我們任意选定。因此可以选定一个大小以使比例常数 $a=1$，即

$$\theta\equiv T.$$

习　　题

1. 将 10 克水（液，50℃）与 5 克水（液，10℃）混合，求 ΔS。

1 克分子 O_2	1 克分子 H_2
10℃	20℃

2. 有体系如右图。設二气体之 C_p 皆是 6.7 卡/度·克分子，求达到平衡后之 ΔS。設将隔板抽去，求 ΔS。
3. 已知 H_2O（液）之克分子热容是 18，H_2O（固）的是 9 卡/度·克分子。H_2O（固）之熔解热是 80 卡/克。設各值皆是常数，求

$$H_2O\text{（液，}-10℃\text{）}=H_2O\text{（固，}-10℃\text{）之 }\Delta S.$$

4. 1 克分子理想气体自 $T_1\to T_2$，$V_1\to V_2$，求 ΔS。

同气体自 $T_1\to T_2$，$P_1\to P_2$，求 ΔS。

5. 設 O_2 是理想气体，其 $C_p/C_v \equiv \gamma = 1.4$。求下列各过程之 ΔS：

(1) 絕热自由膨胀至 $V \to 2V$；（$p_{外} = 0$）

(2) 絕热可逆膨胀至 $V \to 2V$；

(3) 恒溫自由膨胀至 $V \to 2V$；

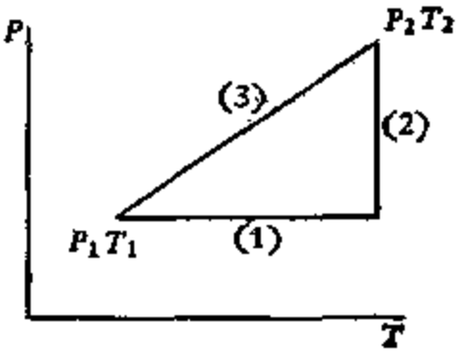
(4) 恒溫可逆膨胀至 $V \to 2V$。

6. 通 10 安培电流經过一个 20 欧姆的电阻 1 秒鈡，同时使水流經电阻以維持其原来溫度（10℃）。求电阻的 ΔS，环境的 ΔS。設用絕热鑲将电阻包住，求 $\Delta S_{电阻}$ 及 $\Delta S_{环}$。（电阻重 5 克，热容 0.20 卡/克度）

7. 有 1 克分子理想气体，其始态是 P_1T_1，終态是 P_2T_2。証

$$Q_{(1)} + Q_{(2)} \neq Q_{(3)}$$

$$\Delta S_{(1)} + \Delta S_{(2)} = \Delta S_{(3)}$$



8. 自基本公式 $dS = \dfrac{dU + PdV}{T}$ 及 dS 是全微分，导出：

(1) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$，(2) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V$，(3) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T$，(4) $\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P$。

[提示：用 $S = S(T, V)$ 及 $S = S(T, P)$；$\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$；$\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P$。此題的結果皆見 § 9。此題的目的是指出热力学公式的推导可以是多方式的。此处所用的方法之根据是：熵乃状态函数。]

熵的簡单应用

9. 証明倘若一物之 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，則其状态方程式的形式是

$$P = Tf(V),$$

$f(V)$ 是一个 V 的任意函数。証此物之 C_v 与 V 无关系。

若 $\left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$，則 $V = Tf(P)$，$f(P)$ 是 P 的任意函数。

若 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，$\left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$，則状态方程式是

$$PV/T = C,\quad C \text{ 是一个常数。}$$

10. 証 $C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

11. 証 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{1}{\gamma - 1}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，并由此証一个理想气体的可逆絕热过程之方程式是

$$VT^{1/(\gamma-1)} = C, \quad C \text{ 是一个常数.}$$

12. 証 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$，并求在絕热过程中理想气体之 PV 关系是

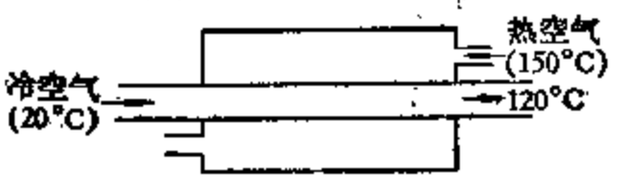
$$PV^\gamma = C.$$

13. 設有 1 克分子 van der Waals 气体自 T_1V_1 絕热自由膨胀至 $V_2(P_外 = 0)$. 求气体的溫度.

14. 求 $(\partial C_p/\partial P)_T$ 及 $(\partial C_v/\partial V)_T$ 的公式. 在 25℃ 将压力增至 100 气压，求 N_2 之 C_p:

(1) 設气体是 van der Waals 气体，(2) 設 N_2 是 Berthelot 气体. (实驗值約是 1 卡/度克分子.)

15.



在一热交換器中有空气对流. 冷气进入时的溫度是 20℃，流出时是 120℃；热气流入时的溫度是 150℃. 它們的流速 (以克分子計) 相同. 設空气的 $C_p = 7$ 卡/度·克分子. 求二气之 ΔS 及 $\Delta S_{总}$. 若不用对流，能否得此結果? 对流的优点何在?

16. 証 $C_p - C_v = TV\alpha^2/\beta$，并問在何情形下水的 $C_p = C_v$?

$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 叫作膨胀系数，$\beta \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 叫作压縮系数.

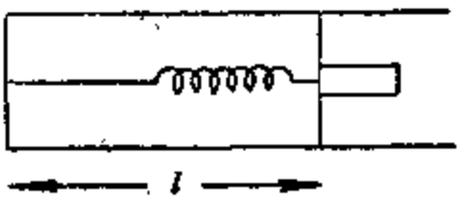
[提示: 可分三步进行:

(1) 自第一定律証 $C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$;

(2) 自第二定律証 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$;

(3) 証 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.]

17．一具有理想活塞之桶中有 1 克分子理想气体．桶中还有一弹簧，其性質可用 Hooke 定律 $f=-K(l-l_0)$ 表示之．(l 是长度，l_0 是平衡时，即对活塞不推不拉时之长度，K 是 Hooke 常数) 設有人研究此气体的 P-V-T 关系，但不知桶中有此弹簧，他所得的状态方程式将是何形式?



答：$U=C_vT+\dfrac{K(V-V_0)^2}{2A^2}$　　A 是活塞面积。

18．計算下列各恒溫过程之 ΔS：

(1) $\underset{V}{\boxed{1N_2}}+\underset{V}{\boxed{1A}}\rightarrow\underset{2V}{\boxed{1N_2,\ 1A}}$

(2) $\underset{V}{\boxed{1N_2}}+\underset{V}{\boxed{1A}}\rightarrow\underset{V}{\boxed{N_2,\ A}}$

(3) 同 (1)，但将 A 变成 N_2

(4) 同 (2)，但将 A 变成 N_2

如何解释所得的結果?

附　　录

此附录之目的是証明我們叙述第二定律的方式，$dS\geqslant 0$，与經典說法是一致的．

前已証明 Clausius 的与 Kelvin-Planck 的說法是相等的，在此处我們以后者为出发点：

不能制造一种循环工作的机器，其作用只是自热源吸取若干卡的热，作等量之工，而无其他后果．自此出发我們要証明：

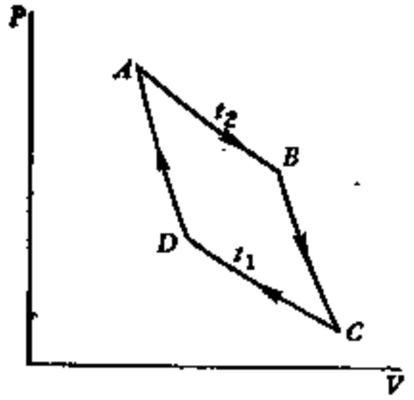
1．在可逆循环过程中若一物体在 t_1 吸了 Q_1，在 t_2 吸了 Q_2 之热，則 $Q_1/Q_2=f(t_1,\ t_2)$．[t 是用任意选定的某种測溫物質所得的經驗溫度．]

2．上述比例可用 $\dfrac{Q_1}{Q_2}=\dfrac{T_1}{T_2}$ 表示之．[T 是絕对溫度．]

3．熵是体系的状态函数，其定义是 $dS\equiv\left(\dfrac{\delta Q}{T}\right)_{可逆}$．

4．在絕热体系中，$dS \geqslant 0$.

1．在第一定律尚未成立之时，Carnot (1824) 研究热机效率，提出了一个著名的循环过程．如所周知，这个循环是由四个可逆过程所組成的．設以理想气体为体系，此循环可用左图表示之．AB 代表在 t_2，CD 代表在 t_1 的等溫过程，BC 和 DA 代表絕热过程，$t_2 > t_1$．設 Q_1 和 Q_2 分别代表在 t_1 和 t_2 所吸之热． 完成循环之后，$dU = 0$，$-W = Q_2 + Q_1$．Q_2 必是正的，Q_1 必是負的．这就是說，物体作工之时自汽鍋（高溫）吸热，向冷凝器（低溫）輸热． 所以如此，可以証明如下：設 Q_2 是負的而 Q_1 是正的，或二者皆是正的． 完成循环之后使高溫蓄热器与低溫的直接接触，直到后者自前者吸回它給予物体之热以恢复原状．总結果是物体只自汽鍋吸了若干热，作了等量的工，而无其他后果．此結論与第二定律不符．因此 $-W = Q_2 - Q_1$．为了証明 $Q_1/Q_2 = f(t_1, t_2)$， 我們可假設有两个热机，X 和 Y，共同使用汽鍋 t_2 及冷凝器 t_1．設 X 运行的方向是順时針的，Y 的是反时針的． 以 q_1 和 q_2 分别代表 X 机在 t_1 所放及在 t_2 所吸之热，以 Q_1 和 Q_2 分别代表 Y 机在 t_1 所吸及在 t_2 所放之热．选择二机的大小使 $nq_1 = NQ_1$，n 和 N 代表它們的循环次数． 此式的意义是使 X 放給 t_1 的热恰等于 Y 自 t_1 所吸的．这就是說，X 完成 n，Y 完成 N 循环之后，冷凝器的状态复原．由此即知 $nq_2 = NQ_2$，因否則我們可以选择机器运行的方向以使总結果只是自汽鍋吸了若干热，作了等量工，而无其他后果．这又与第二定律矛盾． 自 $nq_1 = NQ_1$ 及 $nq_2 = NQ_2$，即得



Carnot 循环

$$q_1/q_2 = Q_1/Q_2.$$

只要是同一对等溫綫間的可逆循环，則无論任何物体的 q_1/q_2 皆相同，而与过程发生时的压力和体积或物体的种类无关． 因此，这个比例只能是 t_1 和 t_2 的函数：

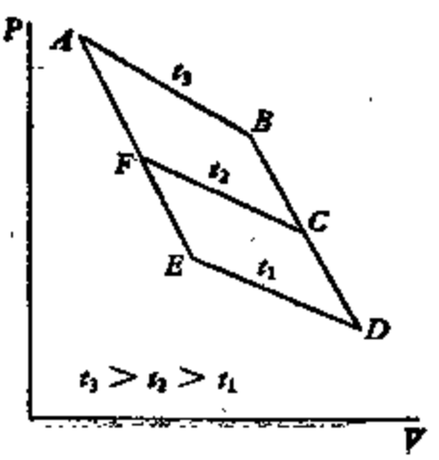
$$q_1/q_2 = f(t_1, t_2).$$

2．右图中有三个等溫綫，t_3，t_2，t_1，和两个絕热綫．自上段結果知道：

循环 $FCDE$，$q_1/q_2 = f(t_1, t_2)$； (a)

循环 $ABCF$，$q_2/q_3 = f(t_2, t_3)$； (b)

循环 $ABDE$，$q_1/q_3 = f(t_1, t_3)$． (c)



用 (b) 除 (c) 以消去 q_3，即得

$$q_1/q_2 = f(t_1, t_3)/f(t_2, t_3). \qquad \text{(d)}$$

比較 (a) 和 (d)，得

$$f(t_1, t_2) = f(t_1, t_3)/f(t_2, t_3).$$

无論 t_3 是何数值，上結果皆成立，故 t_3 必自上式中消去．这就要求 $f(t_1, t_3)$ 等等的形式是 $f(t_1)/f(t_3)$ 等等*．由此即得

$$q_1/q_2 = f(t_1)/f(t_2), \quad q_2/q_3 = f(t_2)/f(t_3),$$
$$q_1/q_3 = f(t_1)/f(t_3).$$

显然，$q_3 > q_2 > q_1$，因此各循环若沿着时針方向进行，則体系对环境作工，它在高溫所吸之热必多于在低溫所放出的；若循环的方向是反时針的，則环境对体系作工，它放給高溫蓄热器的热量必多于自低溫所吸的．因此知道 $f(t_3) > f(t_2) > f(t_1)$．因为 t_3，t_2 等皆只是經驗溫度(第一章)，故用 $f(t_3)$ 等来衡量溫度亦无不可．我們对于任何溫度衡量的要求是：(1)对于在热平衡的物体它們表示同一数值，(2)单調地随着溫度改变．$f(t)$ 能滿足(1)，因为二物体之 t 若相同，則 $f(t)$ 亦必相同；它能滿足 (2)，因为 $f(t)$ 的次序和 t 的一样．因此，我們可以用 $f(t)$ 表示溫度，以 T 代表之．由此即得

$$Q_1/Q_2 = T_1/T_2.$$

T_1 和 T_2 皆是正值，Q_2 是体系所吸，Q_1 是所放之热．根据我們的規定，Q_1 应是負的，故上式应写成

$$\frac{-Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

此种溫标叫作絕对溫标，因与所用的測溫物质无关．用此溫标时，度之大小仍可由我們决定．若以水的沸点与冰点之溫差 $T_B - T_f$ 为 100，則 $-\frac{Q_B}{Q_f} = 1.366$，故 $T_B/T_f = 1.366$．由此即得 $T_f = 273.2$ (更精确的数目是 273.16)．

---

* 这是可以証明的．对 t_3 微分上式：$f(t_2, t_3)\frac{\partial f(t_3, t_3)}{\partial t_3} = \frac{\partial f(t_1, t_3)}{\partial t_3}$．用原式除之以消去 $f(t_1, t_3)$，即得 $\frac{\partial \ln f(t_2, t_3)}{\partial t_3} = \frac{\partial \ln f(t_1, t_3)}{\partial t_3}$．显然双方皆只能是 t_3 的函数，即 $\frac{\partial \ln f(\ )}{\partial t_3} = \varphi'(t_3)$．积分之，得 $\ln f(t_2, t_3) = \varphi(t_3) + \ln f(t_2)$，$\ln f(t_1, t_3) = \varphi(t_3) + \ln f(t_1)$，其中之 $\ln f(t_2)$ 及 $\ln f(t_1)$ 乃积分常数．二式当然可写成：$f(t_2, t_3) = f(t_2)\, e^{\varphi(t_3)}$ 及 $f(t_1, t_3) = f(t_1)\, e^{\varphi(t_3)}$．相除，即得 $\frac{f(t_2, t_3)}{f(t_1, t_3)} = \frac{f(t_2)}{f(t_1)}$．

3．对于簡单 Carnot 循环中的恆溫部分，$\int \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2}$，$\int \frac{dQ_1}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$．（$Q$ 是物体所吸或放之热．）对于絕热部分，积分等于零．对于整个循环，$\oint dS = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1}$．自上段結果，知 $\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1}$，故 $\oint dS = 0$．任何可逆循环皆可化为許多 Carnot 循环．对于每个 Carnot 循环，$\oint dS$ 皆等于零，故对于任何可逆循环

$$\oint dS_{体} = 0.$$

"体"表示 $dS_{体}$ 是体系的熵变，而不包括蓄热器的熵变．此結果指示熵是体系的状态函数．这就意味着，只要始态和終态是固定的，則无論过程采用什么路径，ΔS 皆相同．例如体系沿着 α 径自 A 状态变到 B 状态，再沿着 β 径自 B 状态变到 A 状态，其熵变是

$$\int_A^B dS_\alpha + \int_B^A dS_\beta = 0,$$

或

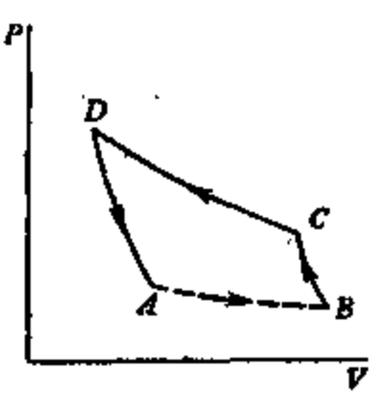
$$\int_A^B dS_\alpha = \int_A^B dS_\beta.$$

倘若过程不是可逆的，上面結論仍然适用．体系的熵变仍和可逆过程的一样，但是根据 §7，

$$dS_{体} > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{不可逆}.$$

換言之，对于某一状态改变，体系的熵变是固定的，但不可逆过程所吸之热比可逆的少．这就意味着此二类过程在环境中所引起的状态改变不同．

4．設在一絕热包圍层中体系自 A 状态变至 B 状态我們想知其熵变．此过程可以是化学反应，热传导，扩散等等．为了我們的目的，暫时假設不知此过程是否可逆．原来定义 $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{可逆}$，只适用于可逆过程．設 $A \to B$ 过程发生之后，我們設計一种过程使体系循着一个已知的可逆途径恢复原状．用一可逆絕热过程使体系的状态自 $B \to C$．使体系与一蓄热器接触，用一可逆恆溫过程使之自 $C \to D$．最后沿着絕热綫使体系回到 A 状态．自第一定律，知



$$-(W_{A\to B} + W_{B\to A}) = Q_{B\to A},$$

其中 $W_{A\to B}$ 是原来过程中体系所作之工，$W_{B\to A}$ 是体系沿着可逆过程回至 A 点时所作之工。 $Q_{B\to A}$ 只能是負的或是零，因为倘若是正的，这就意味着体系自蓄热器吸了若干热，作了若干工，而无其他后果。自其定义，体系沿着可逆路径复原时的熵变是

$$S_A - S_B = Q_{B\to A}/T,$$

因此它必是負的或等于零。自 3. 的結果，原过程之熵变与复原时的熵变数目相同，符号相反，故原来熵变必是正的或等于零。倘若等于零，則原来 $A\to B$ 的过程是可逆的，因为可逆絕热过程之 $\Delta S = 0$。因此只剩下一种可能，卽絕热不可逆过程之

$$\Delta S > 0.$$

第七章　第二定律的統計基础

第二定律的基础是 $dS \geqslant 0$. 虽然这个結果的根据是人类的无数經驗，但是熵的概念总有点虛无飘渺，不易捉摸，因此 Clausius 提出这个概念之时曾受过許多物理学家的反对. 今日情况可能开明多了，但神秘之感却未必完全消除. 自然，我們可将这个結果当作一种客观事实，而不追究其所以然，不过此种办法固然省事，却未解决問題. 此章之目的就是探討熵的本質，也就是說我們想了解为何自发过程是不可逆的.

§1. 热力学几率

自牛頓力学，倘若我們知道在某一时間一个質点的位置及动量，再知道此質点与其他質点間的相互作用，就可以断定其命运. 这就是說，若知此質点在 t_1 时之状态，就知其在 t_2 时之状态. 对于其他質点自然也是如此. 将体系中各質点的状态全知道了，則整个体系的状态自然也就沒有問題了. 原則虽然如此簡单，实行之时却遇到不可克服的困难. 第一，我們不能知道在 t_1 时各質点的状态；第二，即使知道也无用处，因为質点的数目太多. 在 10^{-7} 毫米汞柱的微小压力 1 厘米^{3}气体中就約有 10^9 个分子. 要想解这許多的二級微分方程，即使寿如彭祖似乎还少了一些.

因为質点太多，經典力学无能为力，但也正因为数目大問題才得到解决. 解决的途径是利用統計学，一門专門应付大数目的科学. 統計学中最基本的概念是几率. 为說明这个概念，我們先用一个可以看見的体系作个实驗. 在一个試管中放 1 厘米^3 的白粉，在其上面再放 1 厘米^3 的炭粉. 将試管塞好，用力摇几下，即成一个灰色的混合物. 无論再摇多少次，原来黑白分明的两层也不易再出現. 我們并不絕对否認完全复原的可能性，不过此种可能性

非常之小. 我們說，灰粉出現的几率大于黑白分明的几率. 現在将这个經驗推广到化学体系. 設一桶中有 N_2, H_2 及 He 三种气体. 最初用隔板将其分开. 将隔板抽去之后，在极短时間之內，三气体卽互相混合，达到一种全体均匀的平衡状态. 无論再等多久，体系也不会复原. 因此平衡状态是混合程度最大的状态，同时也是几率最大的状态. 因为任何不可逆过程全是使体系趋向平衡，而平衡状态又是几率最大的状态，故此一切不可逆过程皆是使体系自一种几率小的状态变成几率大的状态，直到几率增至最大. 这就是第二定律的最有普遍性之提法. 在此处应注意，上面所說的几率皆是热力学几率，而不是数学中的几率. 二者之别可用下例說明之. 設有四个小球，a, b, c, d. 今欲将其分装在两个盒子之內，可有下列的分配方式：

分配方式	盒 I	盒 II	分配的性质
1)	*abcd*	0	四球皆在 I，只有 1 种方式
2)	*abc*	*d*	三球在 I，一球在 II，共有 4 种方式
	abd	*c*	
	acd	*b*	
	bcd	*a*	
3)	*ab*	*cd*	二球在 I，二球在 II，共有 6 种方式
	ac	*bd*	
	ad	*bc*	
	bc	*ad*	
	bd	*ac*	
	cd	*ab*	
4)	*a*	*bcd*	一球在 I，三球在 II，共有 4 种方式
	b	*acd*	
	c	*abd*	
	d	*abc*	
5)	0	*abcd*	四球皆在 II，只有一种方式

自上表可以看出，使 3)实现的方式最多，共有 6 个，其数学几率是 6/16；同理 2) 的数学几率是 4/16. 所謂热力学几率者就是使一种状态实现的方式数目，也可以将其叫作实现数，以 W 代表之. 3) 的热力学几率是 6，2) 的是 4，W 3) : W 2) = 6 : 4 与 $\frac{6}{16} : \frac{4}{16}$ —

样.

此表还可以告訴我們一件事实. 3)的分配,(2)(2),是混合最均匀,也就是混合最彻底的分配方式. 在 N_2, H_2, He 的例子中的平衡状态也是混合最均匀,同时也是最混乱的状态. 因此平衡状态,最混乱状态,实現数最多的状态和几率最大的状态几个名詞是相等的. 在此处有一点应注意:(2)(2)的实現数有六个,而(4)(0)的只有一个,但是我們若比較 $(abcd)$,(0) 和 $(ab)(cd)$ 的实現数,則皆是一个. 3) 的几率最大是因为我們将其中的 6 个等量齐观,而不是 $(ab)(cd)$ 的实現数大.

§2. Boltzmann 定理

在一切不可逆过程中体系的热力学几率皆趋向最大,同时体系的熵也趋向最大. 因此一种状态之熵与其几率之間必有关系. 用数学方式表示之,即是

$$S = f(W). \tag{1}$$

現在的問題是决定此函数的性質. 設有两个独立体系,其熵及几率是 S_1, W_1 和 S_2, W_2, 即

$$S_1 = f(W_1), \quad S_2 = f(W_2).$$

因熵是广度性質,故整个体系(即将二体系当作一个大体系)之熵是 $S = S_1 + S_2$. 設此大体系之几率是 W,則

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2) = f(W).$$

自几率的定理知两种状态同时出現的几率是单独状态几率之乘积: $W = W_1 \times W_2$, 故

$$f(W) = f(W_1 \times W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

唯一能滿足这个条件的函数是对数函数,故 $S \propto \ln W$, 或

$$\boxed{S = k \ln W} \tag{2}$$

这就是著名的 Boltzmann 定理,乃是統計力学的基础,其中之比

例常数 k 是 R/N (N 是 Avogadro 常数，R 是气体常数)，叫作 Boltzmann 常数.

上式表示，一种状态的实現数越大，其熵就越大. 实現数越大，混乱程度也越大，因此熵是表示混乱程度的数量. 自 §1 中的实例知道一切不可逆过程皆是使体系自整齐趋向混乱，因此熵值只增加而不減少. 从这个观点，熵的只增不減之特点就得到很自然的解释.

§3. 第二定律的本質

自上面的討論我們可以对于第二定律有进一步的了解. 第二定律表示，凡是自发过程皆是不可逆的. 在力学中我們总是和可逆过程打交道. 从力学观点，我們期望热可以完全变为工，就同工可以完全变为热一样. 但事实并不如此. 自現代研究我們知道热是分子混乱运动的一种表現. 因为互撞的結果，混乱程度只会增加，到了最大程度为止. 工是有秩序的运动. 有秩序的运动会自动地变成无秩序的运动，而无秩序的运动却不会自动地变成有秩序的. 这就是不可逆性的本質，也就是第二定律的基础.

在前面我們提过，第二定律的最有普遍性之提法是：一切不可逆过程皆是使体系自一种几率小的状态变到一种几率大的状态. 这种提法不但說明第二定律的內容，而且也指出其限制. 只有对于由很多分子組成的体系几率才有意义，倘若体系中只有几个分子，則这个概念不能应用. 例如一瓶中只有几个分子，則在某一时間，这几个分子可能全到了瓶底，使瓶的上面成了眞空. 在此种情况下，熵就減少了. 自研究 Brown 运动，我們知道这种現象是可以发生的. 一个自发过程使熵減少是和第二定律矛盾的. 我們所以能得到此种結果是因为作此实驗时我們只用几个質点. 由此可知，只有对于由很多很多分子所組成的体系，第二定律才是正确的. 在日常經驗中，我們总是和分子数目极多的体系打交道. 对于此种体系，几率大到成为必然性的程度，因此第二定律也就成为一个最可靠的自然規律.

§ 4. Maxwell-Boltzmann 分配定律

熵的新定义：$S = k \ln W$ 与前章的 $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$ 显然很不相同，二者是否一样？倘若相同，則前章的結果皆应当完全可自式(2)导出．为了比較这两个熵的定义，我們应当对于W有进一步的認識，也就是說，应知道分子在一个体系之中是如何分配的．

一个体系达到平衡后其宏观状态即不再改变．决定状态的是体系中各分子之能量．自分子理論知各分子的能量不尽相同，因此須知道总能量在分子之間如何分配，也就是說；有多少个的能量是 ε_1，有多少个的是 $\varepsilon_2\cdots$．一个分子的能量是由移动、轉动、振动及电子能……所組成的．在此处我們不必管这种細节．設总分子数是 N．在平衡时有 N_1 个的能量皆是 ε_1，有 N_2 个的是 $\varepsilon_2\cdots$．很据几率的定理，此种分配的实現数是

$$W = \frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3!\cdots}. \tag{3}$$

为計算方便，我們引用一个数学結果，Stirling 公式：

$$\ln N! = N \ln N - N,$$

倘若N是一个大数目．引用这个結果，式(3)即成

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i,$$

因为 $N = \sum N_i$，互相抵銷了．平衡是实現数最大的状态；但是欲得最大的W值，

$$\delta \ln W = -\sum \delta(N_i \ln N_i) = -\sum \ln N_i \delta N_i = 0, \tag{4}$$

一个条件不够，因为体系本身的性質又給我們添了两个条件：1)分子总数不变，2)体系的总能量不变．因此除了式(4)之外，尚須滿足

$$N = \sum N_i, \quad \sum \delta N_i = 0, \tag{5}$$

$$U = \sum N_i \varepsilon_i, \quad \delta \sum N_i \varepsilon_i = \sum \varepsilon_i \delta N_i = 0, \tag{6}$$

两个条件. 这是一个有条件的最大最小問題，标准的解法是 Lagrange 的不定乘数法. 以 α 乘式(5)，以 β 乘式(6)然后与式(4)相加，即得

$$(\ln N_1 + \alpha + \beta\varepsilon_1)\delta N_1 + (\ln N_2 + \alpha + \beta\varepsilon_2)\delta N_2 + (\ln N_3 + \alpha + \beta\varepsilon_3)\delta N_3 \cdots = 0$$

因須满足式(5)和式(6)，故各 δN_i 并非全是独立的. 我們可以选择 α 和 β 使 $\ln N_1 + \alpha + \beta\varepsilon_1 = 0$，$\ln N_2 + \alpha + \beta\varepsilon_2 = 0$. 如此則

$$(\ln N_3 + \alpha + \beta\varepsilon_3)\delta N_3 + (\ln N_4 + \alpha + \beta\varepsilon_4)\delta N_4 + \cdots = 0$$

中之 δN_3, δN_4, $\delta N_5 \cdots$ 皆是独立的，可以是任何数值. 只有它們的系数皆等于零，上式才能成立. 由此即得

$$\ln N_i + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0 \tag{7}$$

或

$$\boxed{N_i = Ae^{-\beta\varepsilon_i}}, \quad A \equiv e^{-\alpha}. \tag{7'}$$

此即著名的 Maxwell-Boltzmann 分配定律. 用普通的言語表达，即是：在平衡时能量为 ε_i 的分子数目与 $e^{-\beta\varepsilon_i}$ 成正比. 由此即知 ε_i 越大，則具有此能量的分子数越少.

式(7′)可以写成另一个形式. 因 $N = N_1 + N_2 + N_3 + \cdots$，故

$$N = A(e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} + e^{-\beta\varepsilon_3} + \cdots) = A\Sigma e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

代入式(7′)即得

$$N_i = Ne^{-\beta\varepsilon_i}/\Sigma e^{-\beta\varepsilon_i}, \tag{8}$$

式中之 $\Sigma e^{-\beta\varepsilon_i}$ 叫作状态合 (Zustandssumme) 或配分函数 (Partition function)，乃是統計力学中的关鍵函数，我們以 Z 代表之. α 的物理意义将来再交代，現时只将其当作一个常数；$\beta \equiv \frac{1}{kT}$，証法見任何統計力学課本，如 Rushbrooke, Statistical Mechanics, p23. W 的問題至此就解决了：式(3)中之 N_i 皆須满足式(7′).

§ 5. 熵的新旧定义之比較

現在我們要証明熵的新旧定义是一样的.

1. 設体系的体积是固定的. 为标明这个条件我們以 S_v 代表熵. 自式(2),(3)及(7)得

$$S_v = k \ln W_v = k[N \ln N - \Sigma N_i(-\alpha - \beta\varepsilon_i)]$$
$$= k[N \ln N + \alpha N + \beta U].$$

在此处引用了式(5)及(6). 因 $\ln N = -\alpha + \ln Z$, 故上式成了

$$S_v = k[N \ln Z + \beta U] = R \ln Z + \frac{U}{T}. \qquad (9)$$

在恆容对 T 微分之,即得

$$\left(\frac{\partial S_v}{\partial T}\right)_v = R\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - \frac{U}{T^2}$$

但因 $U = \Sigma N_i\varepsilon_i = \Sigma \frac{N}{Z}\varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}$, 而 $\Sigma \frac{\varepsilon_i}{Z} e^{-\varepsilon_i/kT} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$, 故 $\frac{U}{T^2} = R\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v$, 上式即成

$$\left(\frac{\partial S_v}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}, \qquad (10)$$

与第六章式(7)相同. 积分之即得 $\Delta S_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v\, d\ln T$, 表示熵随着温度增加.

我們可从几率的观点看看对于上面的結果如何理解. 自 $N_i = Ae^{-\varepsilon_i/kT}$ 知 ε_i 越大則合乎这个标准的分子数目越少. 因此在低温时大多数分子皆是属于小能級的. T 升高后, 大能級的分子数增加. 因为分子总数是固定的, 故小能級的分子数就少了一些. 这就是說,因 T 之升高各能級間之分子数就比前接近了一些, 即式(3)中各 N_i 的差异比前小了. $N_1, N_2, N_3, \cdots$ 的数值越接近, 則 W 值越大,亦即 S 也变大了.

2. 現在討論熵与体积的关系. 設在恆温有 V 体积的理想气体,其中有 N 个分子. 在此体积中气体分子的空間分布是均匀的. (我們可以用与上段类似的方法以求得此結果,但这是人所共知的事实,大可不必如此費事.) 設将 V 分为許多小体积 v*. 达到平衡

* 此处所謂之小是对 V 說的, 但每个 v 中仍有很多分子, 故統計方法可以正确应用.

后，每个 v 中皆有 Nv/V 个分子. 将 N 个分子均匀分配于 V/v 个小体积中的实现数是

$$W_v = N! \Big/ \left[\frac{Nv}{V}!\right]^{V/v}. \tag{11}$$

引用 Stirling 公式即得

$$\ln W_v = N \ln N - N - \frac{V}{v}\left[\frac{Nv}{V}\ln\frac{Nv}{V} - \frac{Nv}{V}\right]$$

$$= N \ln V - N \ln v,$$

或

$$S_v = k \ln W_v = R \ln V - R \ln v. \tag{12}$$

由此知 V 增加后体系的熵也增加了. 因 v 是任意选定的常数，故

$$\left(\frac{\partial S_v}{\partial V}\right)_T = R/V \tag{13}$$

又与前章的結果一样[第六章式(9)].

3. 設温度及体积皆变了，則可将上两节的結果合并. 能量分配的实現数是 W_ε，空間分配的实現数是 W_v. 自几率定理知同时滿足此二条件的实現数是

$$W = W_\varepsilon \times W_v,$$

因此

$$k \ln W = C_v \ln T + R \ln V + 常数 = S. \tag{14}$$

关于此常数之意义，在第三定律章中再提. 自上式立得

$$dS = C_v d \ln T + R d \ln V, \tag{15}$$

又和从前的結果一样.

4. 以上結果皆是用理想气体得来的. 对于眞的物質結果如何？分子互相影响，故 Z 是分子間距离的函数. 此种函数非常复杂. 以严格的統計力学方法处理眞实气体或液体的問題极其困难，現尙未达成熟地步. 但无論 Z 复杂到什么程度，甚至于不知其形式，$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}$ 的結果仍是正确的，因为 S_ε 总是 $R \ln Z + \frac{U}{T}$. 无論 Z 如何复杂，U 与 Z 的关系及 S_ε 与 Z 的关系仍然不变，因此 S_ε 与 U 的关系也不变.

§6. 可逆过程之熵变

在前章我們得了許多关于 S 的結果，如 $\Delta S = \frac{Q_r}{T}$，絕热可逆过程之 $\Delta S = 0$ 等等. 現在看看这些結果与几率的概念如何联系. 引用几率时的基本原則是：体系永远趋向几率最大的状态. 体系若自非平衡状态变到平衡状态，其几率增加；若一个隔絕体系自一个平衡状态变到另一个邻近的平衡状态，其几率不变. 通常一个体系不是与外界隔絕而是与其他体系（即环境）相接触，故体系与环境之間可以有热的交換. 倘若体系膨胀之时遇到阻挡，它还可以将其推开，因而作工. 現在先討論理想气体的絕热膨胀. 設外压总是比內压小了 dp，則体系不是自发地自一种几率小的状态跳到一种几率大的状态，而是經过一連串的平衡状态. 在此种情形下，W 并未改变，因此 $dS = 0$. 因 T, V 皆变了，故

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = 0,$$

在此处 dS 之所以等于零是因为有两个对几率有相反影响的过程同时发生，而互相抵消了. 設体系自 V_1 胀到 V_2，則原来的 V_1 只是 V_2 的一部分. 一个分子进入 V_1 的几率与在 V_2 中的几率之比当然就是这两个体积之比：$W_2/W_1 = V_2/V_1$. 若有 N 个分子（1 克分子），則它們在 V_2 与在 V_1 的几率之比是 $W_2/W_1 = (V_2/V_1)^N$. 由此即得

$$k(\ln W_2 - \ln W_1) = Nk(\ln V_2 - \ln V_1),$$

或

$$d(k \ln W) = Nk\, d \ln V,$$

亦即

$$dS = R\, dV/V,$$

与式(13)一样. 此結果对于任何过程，可逆的及不可逆的，皆可应用. 絕热膨胀之时气体的温度降低，故能量的分配就沒有膨胀前那样均匀，因此 W 降低，S 也就減少了. 一增一減，恰好抵銷，故 $dS = 0$. （讀者应能証明之）

現在討論恆温可逆膨胀. 我們可将此过程分为两步:(1)絕热膨胀，自上段知 $dS=0$，但温度降了 dT. (2)恆容加热以使温度复原，此时几率增加. 根据热容定义，所吸热量是 $\delta Q=C_v dT$. 自上节知此过程之熵变是 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT=\frac{C_v dT}{T}$. 但这也就是整个过程之熵变，故

$$dS=\frac{dQ}{T},$$

与前章結果一样.

設体积与温度同时改变，我們可将过程分为三步：(1)絕热膨胀，$dS_{(1)}=0$，但温度降了 dT_1. (2)在恆容加入 $\delta Q_1=C_v dT_1$ 以抵消 dT_1，$dS_{(2)}=\delta Q_1/T$. (3) 加入 $\delta Q_2=C_v dT$ 以使温度上升 dT，$dS_{(3)}=\delta Q_2/T$. 总的熵变是各步之和：

$$dS=\frac{\delta Q_1}{T}+\frac{\delta Q_2}{T}=\frac{\delta Q}{T},$$

dQ 是体系所吸的总热量.

这类結果很容易推广. 設有一极其复杂的体系，其中含多种物質，而且它們可以生化学反应. 因为温度、压力、化学成分等等因子之改变，体系自一个平衡状态变到另一个平衡状态. 我們仍然将过程分为若干阶段. 第一步仍是絕热可逆过程：

$$dS=\frac{\partial S}{\partial T}dT+\frac{\partial S}{\partial X_1}dX_1+\frac{\partial S}{\partial X_2}dX_2+\cdots\frac{\partial S}{\partial X_i}dX_i=0,$$

X_1，X_2 等等代表压力、化学成分等等有关因子. 加入 $\delta Q=\Sigma C_v dT$ 的热以使温度复原，相应的 $\frac{\delta Q}{T}$ 就是

$$\frac{\partial S}{\partial X_1}dX_1+\frac{\partial S}{\partial X_2}dX_2+\cdots\frac{\partial S}{\partial X_i}dX_i$$

所表示的熵变. 由此即得到一个有基本意义的結論：无論体系多么复杂，无論其熵与体积及其他因子的关系是什么，它自一个平衡状态变到另一个平衡状态时之熵变皆是

$$dS=\frac{\delta Q}{T},$$

δQ 是体系自外界所吸之热. 在此处应指出,所以如此是因为无論 $\frac{\partial S}{\partial X_i}$ 等等如何复杂, $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$ 总是 C_v/T 或 $\Sigma\, C_v/T$; 无論 C_v 与其他变数的关系如何复杂, 它总代表体系在恆容升高 1° 时所需之热.

第八章　自由能，自由焓，化学势

在叙述第零、第一和第二定律时，我們介紹了温度、内能及熵三个状态函数．在原則上用此三个函数就可以解决一切热力学問題．但是若于此三者之外再有几个輔助函数，即可以增加許多便利．前面討論过的焓就属于此类函数，用它来处理恆压过程比用内能方便．現在再介紹两个重要的輔助函数：自由能和自由焓．

§1. 最大工与自由能

設有一体系自 A 状态变到 B 状态．第一定律指示

$$U_B - U_A = Q + W.$$

前已指出，Q 和 W 皆与过程的路径有关，但其代数和則是一定的．第二定律限制了所可能得到的最大工量．

設体系自温度为 T_R 的蓄热器吸收了 δQ 之热，則其熵变是

$$dS_{体} = \frac{\delta Q}{T_R} + d\sigma = \frac{dU_{体} - \delta W}{T_R} + d\sigma$$

或

$$-\delta W = T_R dS_{体} - dU_{体} - T_R d\sigma.$$

此結果亦可写成

$$-\delta W \leqslant T_R dS_{体} - dU_{体}. \tag{1}$$

設蓄热器很大，其温度不变，即可积分上式而得到

$$-W \leqslant T_R(S_B - S_A) - (U_B - U_A). \tag{1'}$$

U 和 S 皆是体系的状态函数，故自 A 状态变到 B 状态时 ΔS 和 ΔU 皆有定值，因此上式表示在此过程中体系所作之工不能大于某值．此最大值与式中之等号相应，亦即在可逆过程中体系所作之工．在不可逆过程中，所作之工較少；自 $dS_{体} = \frac{\delta Q}{T_R} + d\sigma$ 知所吸收之热也比可逆过程的少．倘若我們作工以将体系自 A 状态变到 B 状

态，则可逆过程所需之工最少；不可逆过程所需之工較多，所放出之热亦較多.

設体系的最初与最后温度，T_1 和 T_2，皆与 T_R 相同，則

$$-\delta W \leqslant T\,dS - dU = -d(U - TS) = -dF, \qquad (2)$$

$$-W \leqslant -\Delta(U - TS) = -\Delta F. \qquad (2')$$

右方各項皆是体系的变数，故无特别标明的必要. F 代表 $U - TS$，叫作自由能或 Helmholtz 自由能，也是体系的状态函数. 此式的意义是：在恆温过程中一个关閉体系所作的最大工等于其自由能之減少；若过程不是可逆的，則所作之工小于自由能之減少. 在此处恆温并不意味着自始至終温度皆是固定的. 即使在过程的某一阶段体系的温度不是 T_1，只要唯一受影响的蓄热器之温度是 T_1，則上式仍然适用. 还应注意：自由能是体系的状态函数，故 ΔF 之值只为体系的始終态所决定，而不在乎过程是否可逆或恆温，但是只有在恆温可逆过程中 $-\Delta F$ 才等于体系所作的最大工.

自式(2)还可得一重要結論：設 $\delta W = 0$，則

$$dF \leqslant 0. \qquad (3)$$

此式指出，若听其自然，在一过程中关閉体系的自由能只能減少或不改变，而不增加.

§2. 最大有用工及自由焓

式(2)中之 W 包括一切的工. 在恆压过程中总有膨胀工. 設将工分为膨胀工与非膨胀工 W'，則

$$-\delta W = +P\,dV - \delta W' \leqslant T\,dS - dU.$$

設 (*a*) 体系所得之热皆来自一个温度为 T_R 的蓄热器，(*b*) 此温度与体系的始終温度，T_1 和 T_2，皆相同，(*c*) 过程終了之时除了体系之外只有在恆压 P 下的物体改变了体积，(*d*) 体系的始終压力，P_1 和 P_2，相同且等于 P，則

$$-\delta W' \leqslant T\,dS - dU - P\,dV$$

$$= -d(U - TS + PV) = -dG, \qquad (4)$$

$$-W' \leqslant -\Delta(U - TS + PV) = -\Delta G. \qquad (4')$$

G 代表 $U - TS + PV$ 叫作自由焓（或热力势，或 Gibbs 自由能，或自由能）也是体系的状态函数. 此式的意义是：在恆温 T 和恆压 P 下一个关閉体系所能作的最大非膨胀工等于其自由焓之減少；若过程不是可逆的，則所作的非膨胀工小于体系的自由焓之減少. 在此处恆温恆压并不意味着温度和压力始終不变. 即使在过程的某一阶段，体系的温度不是 T，压力不是 P，只要唯一与热传导有关的蓄热器之温度是 T，而且在过程終了之时，除了体系之外唯一改变体积的物体是压力为 P 的环境，則上面的結論仍然适用. 还应注意自由焓是体系的状态函数，其改变只为体系的始态和終态所决定，而不在乎过程是否恆温恆压或是否可逆，但是只有在恆温恆压的可逆过程中，$-\Delta G$ 才等于膨胀以外的最大工. 此最大工 $-W'$ 常被称为最大有用工. 这个称呼不很妥当，因为它意味着膨胀工是无用的，但在許多場合如爆炸等等，膨胀工是唯一的有用工.

自式(4)还可以得到一个重要結論：設 $\delta W' = 0$，則

$$dG \leqslant 0. \qquad (5)$$

此式指出，若听其自然，在一过程中关閉体系的自由焓只能減少或不改变，但不能增加.

§3. 自由能与自由焓应用实例

在繼續討論之前我們用一个实例以說明 F，G 二函数之应用.

設用两个压力不同（P_1 及 P_2）的氫电极浸于稀硫酸中以組成一个电池：

$$Pt|H_2(P_1)|H_2SO_4 \cdot X\ Aq|H_2(P_2)|Pt.$$

对于电池电动势 E 的正負我們采用下列規定：若是在电池里面正电荷自动地自左流入右方，此电池的电动势即是正的. 若有 π 法拉第*的电量自电池通过，

---

* 1 法拉第 = 96496 庫仑，相当于 23063 卡/伏-当量.

$$电工 = z\mathscr{F}E.$$

我們現在要計算在恆溫可逆条件下，1 克分子 H_2 在 P_1 压力下消失，1 克分子 H_2 在 P_2 压力下出現时之总工量。 在左电极的化学反应是

$$H_2(P_1) = 2H^+ + 2e^-;$$

在右极的反应是

$$2H^+ + 2e^- = H_2(P_2).$$

总結果是

$$H_2(P_1) = H_2(P_2).$$

在左极的膨胀工是

$$-P_1V_1(V_1 是 H_2 在 P_1 压力下的克分子体积),$$

在右极的是

$$+P_2V_2.$$

体系所作的总工量是

$$-W = z\mathscr{F}E + P_2V_2 - P_1V_1.$$

在此处 $z = 2$。自式 (2′) 知道在恆温可逆过程中体系所作的总工等于其自由能之減少，故

$$-\Delta F = z\mathscr{F}E + P_2V_2 - P_1V_1.$$

比較式(2′)与(4′)，即得

$$-\Delta G = (F_1 + P_1V_1) - (F_2 + P_2V_2) = z\mathscr{F}E.$$

此二結果不但說明自由能与自由焓二函数的意义，而且指出一种測定的方法。

二个法拉第电量通过电池所生之状态改变是将 1 H_2 (气，P_1) 变为 1 H_2(气，P_2)。 此种变化当然可以直接用恆温膨胀或压縮使之实現。 此二方式之可逆工必相同，因为否則可用此二过程以构成一个第二种永动机以推翻第二定律。 恆温可逆膨胀工是 $\int_{V_1}^{V_2} P\,dV$，

故

$$\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = z\mathscr{F}E + P_2V_2 - P_1V_1.$$

因为 $\int_{V_1}^{V_2} P\,dV + \int_{P_1}^{P_2} V\,dP = \Delta(PV)$,

故

$$-\int_{P_1}^{P_2} V\,dP = z\mathscr{F}E.$$

若假設 H_2 是理想气体,即可得电动势与压力的关系:

$$E = \frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

在可以将氫当作理想气体时,此結論与事实相符.

§4. 关閉体系的基本公式

对于关閉体系,最基本的公式自然是

$$\boxed{dU = T\,dS - P\,dV,} \tag{6}$$

倘若体系只作膨胀工. 在原則上它包括了第零、第一、第二定律的最主要知識: U 决定热及工效应的代数和; T 决定热平衡; S 决定过程的方向. 用 H, F 或 G 重新表示此式的內容实际并沒有給我們什么新知識,但是增加了許多便利. 例如处理恆压过程时用焓,处理恆温过程时用自由能,处理恆温恆压过程时用自由焓,以及处理下面要討論的平衡标志时用这些函数,特别是 F 和 G,皆比用 U 或 S 方便. 在运用这些函数以处理实际問題之前,我們应当知道它們的基本性質.

自其定义 $H = U + PV$, 立得

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP.$$

将式(6)代入上式,即得

$$\boxed{dH = T\,dS + V\,dP.} \tag{7}$$

用式(6)及 F 和 G 的定义,即得

$$\boxed{dF = -S\,dT - P\,dV} \tag{8}$$

和

$$\boxed{dG = -S\,dT + V\,dP.} \tag{9}$$

我們將此四式皆叫作基本公式，因自它們可导出許多重要关系. 因为 U, H, F, G 全是状态函数，故其微分皆是全微分. 由此即得

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \tag{10}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \tag{11}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \tag{12}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \tag{13}$$

在这些关系中务必注意括号外的变数.

因为 dU 等等皆是全微分，

自 dU 即得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \tag{14}$$

自 dH 即得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \tag{15}$$

自 dF 即得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{16}$$

自 dG 即得

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{17}$$

式(14—17)就是著名的 Maxwell 关系. 它們的一种用处是使我們能以易于測定的代替难于測定的数量. 例如自式(6)知

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P.$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 不易直接測定. 若引用式(16)，上式即变成易于直接考驗的

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

§5. Gibbs-Helmholtz 公式

自其来源知 $-\Delta F \geqslant -W$ 及 $-\Delta G \geqslant -W'$ 皆只适用于关閉体系的恆温过程. 但是这并不意味着 ΔF 或 ΔG 与温度无关. 在应用这些函数以解决化学問題时(参看化学平衡章), 我們常須自一个温度的 ΔF 或 ΔG 以求其在另一个温度的数值. 解决此种及其他問題最方便的途径是用 Gibbs-Helmholtz 公式. 今以自由焓为例. 自式(13)知

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_P = -S_2 + S_1 = -\Delta S.$$

自其定义 $G = U - TS + PV = H - TS$, 得在恆温时

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{18}$$

将上面結果代入,即得

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \text{ 或 } \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}. \tag{19}$$

这全叫作 Gibbs-Helmholtz 公式. 为便于使用,可将此式写成其他形式. 設只有一个压力. 我們可将式(19)化为

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

式中左方是 $\frac{\Delta G}{T}$ 对 T 的微商,故

$$\left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}. \tag{19'}$$

应用之时須积分之, 这就需要 ΔH 与 T 的关系. 关于这个問題到将来討論化学平衡时再提. 在此处只要指出, 这些公式也只适用于关閉体系. 至于过程是否可逆則无关系, 因为 ΔG 和 ΔH 皆只为体系状态所决定.

今以一例說明 Gibbs-Helmholtz 公式的一种应用. 設欲知一电池反应的焓变 ΔH. 自 $-\Delta G = z\mathscr{F}E$ 及式(19)即得

$$T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = E + \frac{\Delta H}{z\mathscr{F}}.$$

因 E 及 $\frac{\partial E}{\partial T}$ 皆易精确测定，故这是测定 ΔH 的一种最好方法.

§6. 化 学 势

在前面屡次指出，所得的結果只适用于关閉体系. 注意这个限制是十分必要的. 今以数例說明此种必要性. 在

$$dU = \delta Q + \delta W$$

及

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}$$

二式中 δQ 皆代表体系与环境交換之热量. 此二式的基本假設皆是体系与环境間无物質的交換. 若有物質交換，則上二式就不对了，至少是意义含糊的，因为物質本身皆有能量，故在此种情形下"热交換"的意义不清楚. 对于 §4 中的几个基本公式，上面所說的也适用，即对于敞开体系或其中发生不可逆变化的关閉体系它們皆不能应用. 今以

$$dU = T\,dS - P\,dV$$

为例. 在一隔絕体系中，$dU = 0$, $dV = 0$，这就意味着 $dS = 0$. 但是因为化学反应之发生，或原本分开的物質互相混合，熵无疑地可以增加. 再以

$$dG = -S\,dT + V\,dP$$

为例. 自此式可得这样的結論：在恆温恆压自由焓不变. 这个結論显然是不对的. G 是广度性質，在恆温恆压时只須增加体系中的物質，自由焓卽增加. 例如增加电池中的反应物，电池卽能多为我們作工，而此种現象必是其自由焓增加的結果.

以上所提的困难皆来自我們的基本假設：体系的性質可为两个变数所决定. 对于成分不改变的体系，这是正确的，但对于成分能改变的体系，它就与事实不符了. 例如糖水的性質除与温度压力有关外，还要看它的浓度. 因此在 U, H, F 或 G 等公式中还須有表示体系大小或成分的变数才行.

U, G 等等皆是广度性質，其值与体系的总量有关，而总量是

各組分的量之总和. 在化学中表示量的最方便方法是用克分子数 $n_1, n_2\cdots$. 設一个均匀相中有 k 个組分,則

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \cdots n_k),$$

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \cdots n_k),$$

等等. 今以 U 为例. 它的微分当然是

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\Sigma n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\Sigma n_i} dV + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\Sigma n_j} dn_i. \tag{20}$$

此式的意义是: U 的改变可視为由两部分所組成的:一部分是由外变数 (S, V) 的改变所引起的,另一部分是由内变数$(n_1, n_2\cdots)$的改变所引起的. 在前两項中( )外的 Σn_i 表示所有組分的克分子数皆未改变, 在后面的 k 項中( )外的 Σn_i 表示除了第 i 組分外其余各組分的克分子数皆未改变. 对于成分固定的体系, 以前所得的結果仍然适用,故

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\Sigma n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\Sigma n_i} = -P,$$

与式(10)及(11)相同. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\Sigma n_j} dn_i$ 是在恆容恆熵的情况下只加了 dn_i 克分子的 i 組分后, U 增加之量,故 $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\Sigma n_j}$ 可当作在这个体系中 1 克分子 i 組分之 U. 关于这个数量有几点应当注意: (1)根据微分系数的定义: $\frac{dU}{dn_i} = \lim_{\Delta n_i \to 0} \frac{\Delta U}{\Delta n_i}$. $n_i + \Delta n_i \approx n_i$; 这就是說, 加了 Δn_i 后, 体系的組成几乎完全沒有改变. 因此, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\Sigma n_j}$ 是在固定組成的体系中 U 随 n_i 改变的速度,也可以說是在这个体系中 1 克分子 i 組分之 U. 我們必須強調"这个体系", 即体系中各組分之量分别是 $n_1, n_2, \cdots, n_k$, 而不是其他任何数值, 因为根据实驗 $\frac{\partial U}{\partial n_i}$ 之值是随着組成改变的. (2) 因其只随着組成改变(其他情形固定), 而与体系的总量无关,故是強度性質(参看

第一章附录 4). (3)恆容恆熵的条件可能引起我們的不安. 維持恆容只須改变压力卽能实現; 但物質皆有熵, dn_i 克分子进入体系时当然带着它們的熵,如何維持原值? 其实这是不难实現的,只須自体系中抽出适量之热就行了.

为簡便起見,我們用一个符号代表此数量:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\Sigma n_j}, \tag{21}$$

而名之为化学势. 这个函数及其名字是 Gibbs 所倡用的. 所以如此命名下文自有交代. 用此符号,式(20)卽成

$$dU = T\,dS - P\,dV + \Sigma\,\mu_i\,dn_i. \tag{20'}$$

在沒有电、磁、表面、伸长等等工的情况下,此式是化学热力学的基本公式. 虽然对于关閉和非关閉的体系皆可应用,但对各項之理解却不相同. 設在一关閉体系中,組成因有可逆化学反应而发生了变化. 式(20′)代表内能的改变. 在此处 $T\,dS$ 代表体系所吸之热. 根据第一定律,右方其余各項代表环境对体系所作之总工量. 自此观点, $-\Sigma\,\mu_i\,dn_i$ 代表在恆容时体系因組成改变所能作的工,亦卽所謂之化学工. 在此处应注意,体积不变时,体系仍能作工. 倘若組成之改变是因有物質自外界传入体系,这就是說,体系是敞开的,上面的說法就不正确,因为若是除了能之外还同时有物質的交換,則热的概念就含糊不清了. 虽然此时式(20′)仍是正确的,却不能将 $T\,dS$ 理解为体系所吸之热,因此也就不能将其余各項理解为工.

因为化学势是化学热力学中最重要的一个数量,我們再从另一个角度考察它一下. 自 $G = G(T, P, n_1, n_2, \cdots, n_k)$ 卽得

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\Sigma n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\Sigma n_j} dP + \Sigma \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,\Sigma n_j} dn_i.$$

对于組成不变的体系,式(12)及(13)仍然适用,故上式可写成

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,\Sigma n_j} dn_i. \tag{22}$$

自 $G = U - TS + PV$，得 $dG = dU - T\,dS - S\,dT + P\,dV + V\,dP$. 将式(20′)代入，即得

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma\mu_i\,dn_i. \tag{23}$$

与(22)比較，即得

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,\Sigma n_j}. \tag{24}$$

此結果指示，μ_i 是在恆温恆压下，在这个体系中1克分子 i 組分的自由焓. 說得更清楚些，可能也更囉嗦些，μ_i 代表在恆温恆压下于无限大的体系中加入1克分子 i 組分后，体系作"有用工"的本領增加之量. 所以須用无限大的体系者是因为加1克分子于此大体系实际等于加 dn 克分子于通常体系，可将組成当作沒有改变.

若有必要，我們也可以用 H 或 F 来表示 μ. 这两种表示的方法与前二种也是相等的：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\Sigma n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,\Sigma n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,\Sigma n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,\Sigma n_j}. \tag{25}$$

根据上面所述，今将化学热力学的基本公式补充如下：

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= T\,dS - P\,dV + \Sigma X\,dY + \Sigma\mu_i\,dn_i, && \text{(a)}\\ dH &= T\,dS + V\,dP + \Sigma X\,dY + \Sigma\mu_i\,dn_i, && \text{(b)}\\ dF &= -S\,dT - P\,dV + \Sigma X\,dY + \Sigma\mu_i\,dn_i, && \text{(c)}\\ dG &= -S\,dT + V\,dP + \Sigma X\,dY + \Sigma\mu_i\,dn_i. && \text{(d)} \end{aligned}} \tag{26}$$

式中之 $\Sigma X\,dY$ 代表膨胀及化学工之外的其他一切工，如电、磁、表面、伸长等等的工.

§7. 基本公式之积分——Gibbs-Duhem 公式

虽然化学热力学的一切結果皆可自式(26)导出，在此处只推导一种簡单关系. 我們所以选这种关系，不但因其可以說明各式之应用，而且因为将来常要引用此結果.

在恆温恆压及恆組成的条件下将体系扩大，就等于在此种情形下积分式(26a)：

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V + \Sigma \mu_i \Delta n_i.$$

設原来的內能、熵、体积和克分子数是 U, S, V 及 n_i. 因其皆是广度性質，故扩大 l 倍后，它們即是 lU, lS, lV 和 ln_i，由此即知 $\Delta U = lU - U = (l-1)U$, $\Delta S = (l-1)S$ 等等. 将它們代入上式，即得

$$(l-1)U = T(l-1)S - P(l-1)V + \Sigma \mu_i (l-1)n_i$$

或

$$U = TS - PV + \Sigma \mu_i n_i. \tag{27}$$

由此及 H, F, G 的定义，立得

$$H = TS + \Sigma \mu_i n_i, \tag{28}$$

$$F = -PV + \Sigma \mu_i n_i, \tag{29}$$

$$G = \Sigma \mu_i n_i. \tag{30}$$

以上結果可用更簡捷的方法得之. U 是广度性質而且是独立变数的一級齐次函数. 自 Euler 的齐次函数定理(参看第一章附录 4)，即得

$$U = U(S, V, \Sigma n_i) = S\frac{\partial U}{\partial S} + V\frac{\partial U}{\partial V} + \Sigma n_i \frac{\partial U}{\partial n_i}$$

$$= TS - PV + \Sigma \mu_i n_i.$$

应当指出，无論用哪一种方法，以上結果皆不是純自数学得来的，而需要物理知識：強度性質不受体系大小的影响，而广度性質則与体系大小成正比. 这种知識还意味着強度变数之間也有某种关系存在. 这种关系可自式(27—30)中任何一个的完全微分与原式的比較得之. 例如自式(30)得：

$$dG = \Sigma n_i \, d\mu_i + \Sigma \mu_i \, dn_i.$$

与原来的

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \Sigma \mu_i \, dn_i$$

比較，即得

$$\Sigma n_i \, d\mu_i + S\,dT - V\,dP = 0. \tag{31}$$

这就是著名的 Gibbs-Duhem 公式. 它指示同时改变温度、压力及化学势时必须满足的条件,例如一相中若有 k 組分,則在 $k+2$ 个強度变数中只有 $k+1$ 个是独立的.

式(30)还可以使我們对于 μ 的理解更具体一些. 若以各物的克分子数与其化学势相乘,則乘积之和卽是該相的自由焓. 若該相中只有一个組分,則 $\mu_i = G/n_i$. 換言之,純組分的化学势卽是 1 克分子物質的自由焓. 和 U, H, F 一样,我們也不知道 G 的絕对值,因此也就不知 μ_i 的絕对值. 在热力学中我們只管此种数量的改变或其对于某种标准状态的比較值,因此这种缺点并无妨碍.

§8. 平衡标志(一)

平衡是一个最重要的概念,解决化学热力学中的重要問題皆非它不可. 后面各章皆是此概念的具体应用. 在此处我們只利用已經討論过的函数来解决平衡标志的問題. 此問題可自广度性質或自強度性質观点討論. 在本节我們用前类性質为标志.

1. 以熵或内能为标志

所有的过程总不外乎(1)自然的,(2)不自然的,(3)可逆的三种. 所謂自然者就是不可逆的过程,方向与自然过程相反者卽是不自然过程,介乎二者之間的极限是可逆过程. 一个体系若是处于平衡状态,則其中任何过程皆一定是可逆的. 此种說法的理由极为明显. 一个自然过程发生,体系卽趋向平衡. 今体系已經达到平衡,故过程不可能是自然的. 同时它也不可能是不自然的,因为倘若如此,則相反的过程就是自然的了. 这也与处于平衡状态的大前提不符. 既然二者皆不可能,則所余者只有可逆的了. 此三种过程可用其熵变区别之. 前已指出,自然过程的熵变总是增加,可逆过程的总熵变不变,卽 $dS_{总} = 0$. 熵变只有增加,不变和減少三种可能,故 $dS_{总} < 0$ 是不自然过程的标志.

在隔絕体系中可逆过程的标志是 $dS_{总} = 0$. 自 $dU = T\,dS + dW$ 卽得

$$dU = 0,$$

因为在隔絕体系中，dW 当然等于零. 既然可逆过程是在平衡状态发生的，故 $dS = 0$ 和 $dU = 0$ 皆可为隔絕体系的平衡标志. 倘若对于某一状态一切过程皆是不自然的，則此种状态必是平衡状态，而且是最稳定的平衡状态. 自上所述，此种状态的标志是 $dS < 0$. 为了表示得更全面一些，同时也強調体系是隔絕的，我們将平衡标志写成

$$(dS)_{U,V} \leqslant 0 \tag{32}$$

自熵增加定理，知上式表示在平衡时隔絕体系之熵是最大值. 若是愿意的話，我們可以将(32)中的等式当作平衡条件，将不等式当作稳定条件.

在平衡时内能是最大还是最小的問題可以如此解决. 設体系是在某一状态 A(不一定是平衡状态). 設另一状态的 S 与前一状态的一般多，但 U 則較少. 对之加热可使其 U 增至与第一状态的相同，但其 S 則比第一状态的增加了. 这就是說，若有一个能量較少而熵量相同的状态，就有一个能量相同而熵量較多的状态. 但是这就意味着原来的 A 态不是平衡状态. 因此平衡状态的一个特征是在恆熵时的能量最小. 为表示此点，我們用

$$\boxed{(dU)_{S,V} \geqslant 0.} \tag{33}$$

和上面一样我們可将不等式当作稳定条件*.

以上二式虽是平衡的必需而且充分的条件，但是用起来却不方便，因其只对于隔絕体系，亦卽体系＋环境，才适用，而我們所注意的却常常不是隔絕体系. 为弥补此种缺点，我們再提出两种标志.

---

* 虽然形式不同，其实 $(dS)_{U,V} < 0$ 和 $(dU)_{S,V} > 0$ 这两个标志是一样的. 这是不难証明的. 加热或減熱可以同时增減体系的 S 和 U. 倘若式(32)不成立，則状态改变时必有些过程之 $dS > 0$，$dU = 0$. 在此状态降低 S 和 U，卽可得到 $dS = 0$，$dU < 0$ 的状态. 这就是說，(33)不成立. 同理，$(dU)_{S,V} > 0$ 的条件若不成立，$(dS)_{U,V} < 0$ 的条件也不成立.

2. 以自由能或自由焓为标志

自式(3)我們知道，在恆温恆容时若听其自然，則在一过程中体系的自由能只能減少或不改变. 只有已經降到最低值才不能再減少，亦卽再沒有过程发生，故平衡标志是

$$(dF)_{T,V} \geqslant 0. \tag{34}$$

自式(5)以同样的理由可得平衡标志是

$$(dG)_{T,P} \geqslant 0 \tag{35}$$

的結論. 和前面一样，我們可将二式中的不等式当作稳定条件. F 和 G 皆是体系本身的性質，与环境无关，同时因为体系与环境之間有热交換，故不是絕热的. 因此这两个标志比前两个方便. 多数化学反应是在恆温恆压下发生的，故式（35）是最常用的标志.

dS, dU, dG 等等皆只包括第一級而不包括高級的小数量. 若以Δ表示不忽略后者之变化，則平衡标志是

$$(\Delta S)_{U,V} \leqslant 0,\ (\Delta U)_{S,V} \geqslant 0,\ (\Delta H)_{S,P} \geqslant 0,$$
$$(\Delta F)_{T,V} \geqslant 0,\ (\Delta G)_{T,P} \geqslant 0. \tag{36}$$

引用上列各标志时，最重要的是注意条件，卽括号外面的变数.

§9. 平衡标志(二)

在本节中我們用强度性質为平衡标志.

1. 热平衡及机械平衡

关于α相和β相的热平衡条件：$T^\alpha = T^\beta$，在第一章中已經提过，茲不重复(看习題).

在一恆温恆容的箱中有α和β二流体成机械平衡. 自式(34)知此时 $dF = dF^\alpha + dF^\beta = 0$. 設二相的成分皆不变，則自式(8)可将上結果写成 $P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta = 0$. 因总体积是固定的，故 $dV = dV^\alpha + dV^\beta = 0$. 将此結果代入上式，卽得

$$(P^\alpha - P^\beta)dV^\alpha = 0.$$

因 $dV^\alpha \neq 0$，故机械平衡的条件是

$$P^{\alpha} = P^{\beta}. \tag{37}$$

此結果只在一般情况下适用. 倘若二流体的接触面不是平的而是弯曲的,如一个液体圓球(α)悬于空气(β)之中,上式卽須修改. 在此处我們不能用式(8)而应用式(26c):

$$dF = -(P^{\alpha} - P^{\beta})\,dV^{\alpha} + \gamma\,dA^{\alpha} = 0,$$

其中之 γ 是液体的表面张力, A 是其面积. 自球的面积与其体积之关系知 $\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r}$, r 是球的半径,故

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\gamma}{r}. \tag{37'}$$

此式指示液体里面的压力大于外面的.

2. 异相間的传質平衡

在恆温有 α 和 β 二相成平衡. 这是一个典型的敞开体系,因为在二相之間可有物質传递. 設有 dn_i 克分子的 i 物自 α 相入 β 相. 若整个体系的温度及各相的压力皆不改变,則自式(35)知此时 $dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = 0$. 自式(26d)知 $dG^{\alpha} = -\mu_i^{\alpha}\,dn_i$, $dG^{\beta} = +\mu_i^{\beta}\,dn_i$, 故相平衡的条件是

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}. \tag{38}$$

若 $\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}$, 則 i 将自动地自 α 相进入 β 相, 直到二 μ 相等为止. 若有 α, β, γ 三相, 則平衡时 $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\gamma}$. 相数目再多些, 可以类推.

以上結果只对于二相直接接触的体系才适用. 倘若二相之間有一个半透膜,它只允許第 i 物而不允許第 i 物透过,則在平衡时 μ_i^{α} 仍等于 μ_i^{β}, 但一般 $P^{\alpha} \neq P^{\beta}$, $\mu_j^{\alpha} \neq \mu_j^{\beta}$. 此种平衡叫作膜平衡,在胶体化学中起很大的作用.

3. 化学平衡

設在恆温恆压有 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ 的反应. 根据此式,立知若消耗了 dn 克分子的 N_2, 必同时消耗 $3\,dn$ 之 H_2, 产生 $2\,dn$ 之 NH_3. 自 $G = \Sigma n_i\mu_i$ 卽得

$$dG = \Sigma\,\mu_i\,dn_i + \Sigma\,n_i\,d\mu_i = \Sigma\,\mu_i\,dn_i.$$

因为根据 Gibbs-Duhem 公式(31)，$\Sigma n_i d\mu_i = 0$. 引用式(35)及各 dn 之值，即得

$$dG = (-\mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} + 2\mu_{NH_3})\,dn = 0.$$

因 $dn \neq 0$，故平衡条件是

$$\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} = 2\mu_{NH_3} \text{ 或 } \boxed{\Sigma \nu_i \mu_i = 0.} \tag{39}$$

ν_i 代表反应式中第 i 物的計算系数，将产物的系数规定为正的，将反应物的系数当作負的. 此結果与式(36)相符，因 ΔG 代表(产物之 G − 反应物之 G)，正是式(39)所表示的. 設在此混合物中，$(\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}) > 2\mu_{NH_3}$，则 $dG < 0$. 根据式(5)，这就指示 N_2 和 H_2 能自动地化合成 NH_3.

我們知道一个物体有自动地自势能高的地区移至势能低的地区之趋势，正电荷有自动地自电势高处流至电势低处的趋势. 自上节及此节的例子，我們知道物质有自高 μ 状态变到低 μ 状态的趋势. 根据此种性質，Gibbs 将 μ 叫作化学势以表示可以将它当作化学反应的推动力.

为了介紹两个引用日趋广泛的概念，我們換一个方式討論化学平衡. 設有 $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$ 的反应. 若反应向右进行，各化合物的克分子数之改变必滿足下条件：

$$-\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B} = +\frac{dn_C}{\nu_C} = +\frac{dn_D}{\nu_D} = d\lambda,$$

或

$$dn_A = -\nu_A\,d\lambda,\ dn_B = -\nu_B\,d\lambda,\ dn_C = +\nu_C d\lambda,\ dn_D = +\nu_D\,d\lambda.$$

λ 是表示反应进展程度的参数(簡名之为反应进度). 若反应向右进行了一点点，

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A\,dn_A + \mu_B\,dn_B + \mu_C\,dn_C + \mu_D\,dn_D \\ &= (-\nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B + \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D)\,d\lambda. \end{aligned}$$

由此即得

$$A \equiv -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = -\Sigma \nu_i \mu_i. \tag{40}$$

A 叫作亲和能，其物理意义是在恒温恒压发生一单位反应时自由

焓降低的多少. 所謂一单位反应者就是反应按照反应式自左向右进行了一次. 根据前述的自发及平衡标志，即得过程性质与A的关系如下：

$A = +$，(自然)；$A = 0$，(可逆)；$A = -$，(不自然).

自 U, H, F 的定义，还可得

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{s,v} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{s,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,v}. \qquad (40')$$

亲和能也是状态函数，乃 De Donder 所倡用的. 对于处理平衡問題，它沒有多大好处，但是处理不可逆过程时，它有很大优点.

§10. 偏微克分子数量*

在化学中我們所处理的体系主要是混合物，而混合物的性质与其成分有密切的关系. 在§6及§7中虽曾指出此种特点，但叙述簡略，不足以应付实际問題，故在此处再作补充.

1. 一个实例

为了使讀者对实际情况了解得更具体一些，我們举一个实例. 在 20℃ 1 克純乙醇的体积是 1.267 厘米^3，純水的是 1.004 厘米^3. 将二者混合成 100 克溶液，即得表 8-1 結果：

表 8-1

酒精浓度 (%重量)	V (乙醇) 厘米^3	V (水) 厘米^3	V(溶液)厘米^3 (相加值)	V(溶液)厘米^3 (实驗值)	$-\Delta V$ 厘米^3
10	12.67	90.36	103.03	101.84	1.19
20	25.34	80.32	105.66	103.24	2.42
30	38.01	70.28	108.29	104.84	3.45
40	50.68	60.24	110.92	106.93	3.99
50	63.35	50.20	113.55	109.43	4.12
60	76.02	40.16	116.18	112.22	3.96
70	88.69	30.12	118.81	115.25	3.56
80	101.36	20.08	121.44	118.56	2.88
90	114.03	10.04	124.07	122.25	1.82

* 簡称为偏模 (≡ molar) 数量.

自上表可見物質在溶液中的体积与单独存在时不同，而且随着成分改变. 不但体积如此，其他数量也是如此；不但在液相中如此，在气或固相中也是如此.

2. 什么是偏微克分子数量

根据实验，在恆温恆压一个体系的广度性質如 U, S, H, F, G, V, M 等等皆与其中克分子数目成正比. 換言之，它們是克分子数 $n_1, n_2 \cdots$ 的一級齐次函数(第一章附录，4)，今以体积为例. 已知 $V = V(T, P, n_1, n_2 \cdots)$. 根据 Euler 定理，在恆温恆压

$$V = n_1\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,n_3\cdots} + n_2\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1,n_3\cdots} + \cdots$$

$$= \sum n_i\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,\Sigma n_j} = \Sigma n_i \bar{V}_i. \tag{41}$$

在恆温恆压对克分子数的偏微商叫作偏模数量，在該数量的符号上面加一小横以表示之，如上式. 同样可得

$$U = \Sigma n_i \bar{U}_i,\ H = \Sigma n_i \bar{H}_i,\ S = \Sigma n_i \bar{S}_i,\ F = \Sigma n_i \bar{F}_i,$$

$$G = \Sigma n_i \bar{G}_i = \Sigma n_i \mu_i.$$

有一点必須严格注意，即恆温恆压的条件. 許多錯誤就是由于对此注意不够所引起的. 例如在：

$$F = V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\Sigma n_i} + \sum n_i\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

中，$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \neq \bar{F}_i$，因括号外面的变数不是 T, P，而是 T, V.

$\bar{V}_i$ 的意义是于无限多的溶液中加入 1 克分子 i 后体积之改变. 我們也可以将其当作在这个成分的混合物中 1 克分子第 i 物的体积. 在此处应当指出，它是一个为計算用的数量，并非眞正的体积，因为 $\bar{V}_i$ 有时是負的! 对于其他偏模数量之理解也是如此.

3. 偏模数量的一般性質

V 既是 n_i 的一級齐次函数，則 $\bar{V}_i$ 是 n_i 的零級齐次函数，即*

---

* 我們将括号外的独立变数略去. 讀者务必注意略去的是什么变数. 我們所以如此作，不但是为了省事，而是因为文献中常有如此写的. 讀者应养成注意独立变数的习慣.

$$\sum n_i \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial n_j} = 0. \tag{42}$$

因

$$\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial n_j} = \frac{\partial}{\partial n_j}\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial V}{\partial n_j}\right) = \frac{\partial \bar{V}_j}{\partial n_i},$$

故上式亦可写成

$$\sum n_i \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial n_i} = 0. \tag{42'}$$

此二式指示偏模数量不是完全独立而是彼此有关系的. 例如对于二組分体系,式(42)成了

$$n_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial n_1} = 0.$$

只須知道成分及 $\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial n_1}$, 即可計算 $\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial n_1}$. 自 $V = \Sigma n_i \bar{V}_i$ 即得 $dV = \Sigma n_i d\bar{V}_i + \Sigma \bar{V}_i dn_i$. 但在恆温恆压时, $dV = \Sigma \bar{V}_i dn_i$,

故

$$\Sigma n_i d\bar{V}_i = 0. \tag{43}$$

式(42), (42') 及 (43) 等不但对 $\bar{V}_i$ 适用,对其他偏模数量如 $\bar{C}_{pi}$, $\bar{S}_i$, μ_i 等等也全适用. 它們全是 Gibbs-Duhem 公式的实例.

4. 以克分子分数为独立变数

我們可以将偏模数量当作温度、压力及克分子分数的函数. 改用此新变数后,各式之形式不变,如

$$\Sigma x_i \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial x_j} = 0, \ \Sigma x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = 0, \tag{44}$$

$$\Sigma x_i dV_i = 0, \ \Sigma x_i d\mu_i = 0. \tag{45}$$

用克分子分数时应注意,因有 $\sum_1^k x_i = 1$ 的关系,故在 k 个 x 之中只有 $k-1$ 个是独立的. 例如 μ_i 的全微分应是

$$d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_i}{\partial P} dP + \sum_{j=1}^{j=k-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j.$$

測定二組分体系的偏模数量时以 x 为独立变数有方便之处. 今以体积为例. 以总克分子数除总体积即得平均克分子体积 V_m:

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} = x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2. \tag{46}$$

对 x_1 微分此式，引用式(44)，即得

$$\frac{\partial V_m}{\partial x_1} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2 + x_1\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1} + x_2\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2.$$

由此及式(46)即得

$$\bar{V}_1 = V_m + x_2\frac{\partial V_m}{\partial x_1},\ \bar{V}_2 = V_m - x_1\frac{\partial V_m}{\partial x_1}. \tag{47}$$

在后面我們将討論此結果之应用.

5. 各偏模数量間的关系

对于一个 k 組分的体系，独立变数的数目虽然自 2 增至 $k+2$，許多結果的形式却未曾大改变，只是广度性質戴上一个小扁帽而已. 例如：

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \qquad \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i}\frac{\partial G}{\partial T} = -\bar{S}_i,$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V, \qquad \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i}\frac{\partial G}{\partial P} = \bar{V}_i,$$

$$G = H - TS, \qquad \mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial H}{\partial n_i} - T\frac{\partial S}{\partial n_i} = \bar{H}_i - T\bar{S}_i,$$

$$G = H + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)T,\ \mu_i = \bar{H}_i + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)T,$$

$$\frac{\partial (G/T)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2},\ \frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T} = -\bar{H}_i/T^2.$$

在上面各式中务必注意偏微分时什么变数是固定的!

为了說明偏模数量与其他偏微商不同，我們从另一个角度看看他們的关系. 以 F 及 S 为例：自 $F = F(T, V, n)$，得

$$\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i,n_j}\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}.$$

因

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i,n_j} = -P,\ \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{V}_i,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \mu_i = \bar{G}_i,$$

故

$$\bar{F}_i = \bar{G}_i - P\bar{V}_i.$$

自 $S = S(U, V, n)$ 即得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n_i,n_j} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n_i n_j} dV + \sum \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_j} dn_i.$$

由此得

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n_i,n_j}\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n_i,n_j}\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_j}.$$

但

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_j} = -\frac{\mu_i}{T},$$

故上式可写成

$$\bar{S}_i = \frac{\bar{U}_i}{T} + \frac{P\bar{V}_i}{T} - \frac{\mu_i}{T} \text{ 或 } \mu_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i + P\bar{V}_i.$$

6. 偏模数量的测定

以 $\bar{V}$ 为例，若能用一公式表示 V 与成分的关系，则直接微分之即得所要的結果。例如在 0 与 0.5 m 之間，NaCl 水溶液的体积可用

$$V = 55.51V_1^0 + 16.4n + 2.5n^2 - 1.2n^3$$

表示之。式中之 V_1^0 是純水的体积，n 是 NaCl 的克分子数。自其定义：$\bar{V}_2 = \dfrac{\partial V}{\partial n} = 16.4 + 5.0n - 3.6n^2$。此种方程式不多。

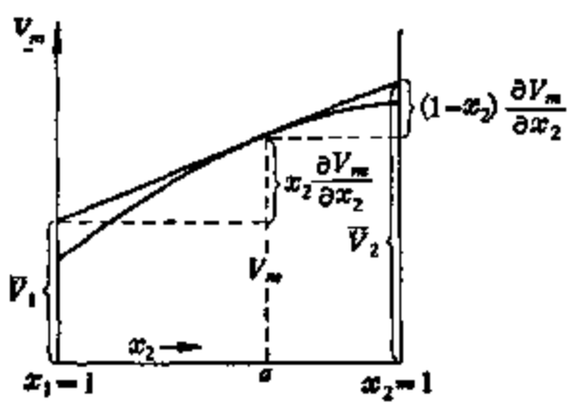


图 8-1

固定第一組分之量，如 1000 克水，加入不同克分子数的第二組分，然后測定总体积 V。以 V 与 n 作图，切綫即是 $\bar{V}_2$。此法不如上法，因不易将切綫画准。

对二組分体系最方便的是截距法。此法的根据是式(47)。

以 V_m 与 x_2 作图，得图 8-1 切綫的二截距卽是浓度为 α 时的 $\bar{V}_1$ 和 $\bar{V}_2$。

偏模焓也是常常要用的数量。計算的原則虽然一样，但因不知 H 的絕对值，故有时使讀者生无从下手之感。我們所得的皆是相对值，卽选定一种状态为参考，而将其他状态与之比較。換言之，我們測定 $\Delta\bar{H}_i$。要測定此值，需要一系列的混合热，卽将定量的純組分混合时之热效应。設以 H_1^0 及 H_2^0 代表 1 克分子純 (I) 和純 (II) 之焓，以 $\bar{H}_1$ 及 $\bar{H}_2$ 代表在含 n_1 (I) 及 n_2 (II) 的体系中之偏模焓。在恆压将 n_1 (I) 与 n_2 (II) 混合，热效应是

$$(n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2) - (n_1H_1^0 + n_2H_2^0) = n_1(\bar{H}_1 - H_1^0) + n_2(\bar{H}_2 - H_2^0) = \Delta H.$$

以 $n_1 + n_2$ 除之，卽得

$$(1 - x_2)(\bar{H}_1 - H_1^0) + x_2(\bar{H}_2 - H_2^0) = \frac{\Delta H}{n} = \Delta H_m.$$

以 ΔH_m 与 x_2 作图，切綫的截距卽是 $(\bar{H}_1 - H_1^0)$ 和 $(\bar{H}_2 - H_2^0)$。

习　　題

1. $dU = T\,dS - P\,dV$。設体系是理想气体，溫度不变，$P_{外} = 0$，体系自 P_1 膨胀至 P_2。$dU = 0$，$P\,dV = 0$，$dS = 0$。此結論正确否？
2. 为何 $-dW_{最大} = -\Delta F$ 只适用于关閉体系？
3. 何以見得 F 是状态函数？
4. 导出 ΔF 的 Gibbs-Helmholtz 公式。
5. 証热平衡的标志是 $T^\alpha = T^\beta$。
6. i 物自 α 相扩散入 β 相。在扩散过程中是否总是自浓溶液入稀溶液？
7. i 組分在 α，β，τ 三相中成平衡。証 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\tau$。
8. 以 M 代表体系的質量。$\left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ 的物理意义是什么？
9. 証 $\Sigma x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = 0$
10. 对二組分体系，$x_1\left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1}\right)_{T,P,x_2} + x_2\left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1}\right)_{T,P,x_2} = 0$ 对不对？
11. 何以知道 U 增加时 S 也增加？

12. 在什么条件下 $\Delta G = \Delta H + T\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$ 才是正确的?

13. $-\Delta G$ 代表在恒温恒压体系所能作的最大有用工. 自 $dG = -S\,dT + V\,dP$, T, P 不变时, $dG = 0$. 二者有无矛盾?

14. 一电池的反应是 $Pb + Hg_2Cl_2 = PbCl_2 + 2Hg$. 在 25℃, 此电池的电动势是 0.5357 伏. 温度升 1℃, 电动势增 1.45×10^{-4} 伏.

(1) 求 1 克原子 Pb 溶解时我們最多能自此电池得到多少工.

(2) 求在 25℃ 时之 ΔH.

(3) 求在 25℃ 时反应之 ΔS.

(4) 問 1 克原子 Pb 可逆溶解时, 电池吸多少热?

15. 在拉力 f 之下, 一根橡皮带之长为 l. 設拉长时此带之体积不变,

(1) 証 $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l$;

(2) 証在一个很慢的絕热拉长过程中, 溫度之微量升高 ΔT 与原溫度 T 之比值是 $\frac{\Delta T}{T} = \int_{l_0}^{l}\frac{1}{C_l}\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l dl$. l_0 及 l 代表最初及最后长度, C_l 是恆长热容.

16. 1 克分子理想气体自 V_1 恆溫膨胀至 V_2. 引用 Gibbs-Helmholtz 公式, 証 $\Delta U = 0$. 設該气体不是理想的而是 van der Waals 气体, 求 ΔU. 設气体的状态方程式是 $PV = RT + \alpha P$, 其中之 α 只是溫度的函数, 求 ΔU.

17. 假設空气是理想气体, 其分子量是 M, 求高度与压力的关系. (假設溫度是均匀的.) 答: $P = P_0e^{-Mgh/RT}$.

18. 設 H_2 的状态方程式是 $PV = RT + \alpha P$. 求

$$Pt,\ H_2(P_1),\ H_2SO_4\cdot xAq,\ H_2(P_2),\ Pt$$

之电动势及 1 法拉第电量通过时电池所作的最大工.

19. 对于任何物体, 恆溫压縮或膨胀时, $\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP$.

証 $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

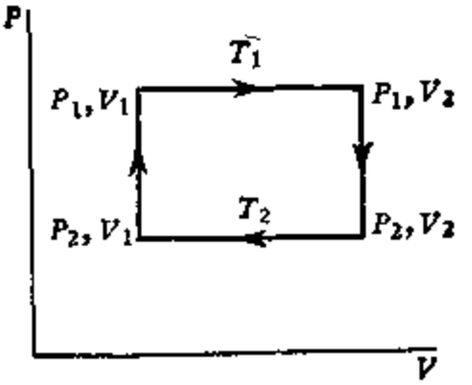
(提示: 引用 G-H 公式并利用微分与积分可以互換的原則)

20. 用两种方法求 $\partial^2 S/\partial T\partial P$, 由此証 $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$.

21. 在恆溫将 1 克分子 A 气与 1 克分子 B 气混合. 求 ΔF 及 ΔG.

(1) $V_A + V_B = V_{AB}$, (2) $V_A = V_B = V_{AB}$, (3) $V_{AB} = \frac{3}{2}(V_A + V_B)$.

22. 設有 1 克分子理想蒸气經过右图的可逆循环过程，复归原状。求体系所作之工及 ΔF。此結果說明什么問題？



23. 求 H_2O(液，110℃) $\rightarrow H_2O$(气，110℃) 之 ΔS，ΔH，ΔF，ΔG。若溫度是 100℃，求 ΔF 与 ΔG。此二結果說明什么？

[自己去找所需数据。假設水蒸气是理想气体。]

24. 下表的数据是 HCl 之生成热，即 $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$ 之 ΔH。根据这些数据求 $10m$ HCl (即 1000 克水中有 10 克分子 HCl) 的 $(\bar{H}_2 - H_2^0)$ 及 $(\bar{H}_1 - H_1^0)$。在此处 H_2^0 及 H_1^0 代表什么？

(2指 HCl，1指 H_2O)

气 体	−22.063 千卡
在 1 H_2O 中	−28.33
2 H_2O 中	−33.73
3 H_2O 中	−35.65
4 H_2O 中	−36.69
5 H_2O 中	−37.37
6 H_2O 中	−37.81
8 H_2O 中	−38.37
10 H_2O 中	−38.67
50 H_2O 中	−39.58

答：$\Delta\bar{H}_2 = -35.25$ 千卡，$\Delta\bar{H}_1 = -0.43$ 千卡。

25. 用 §10 表 8-1 中的数据求在各浓度的 $\bar{V}_{溶}$ 及 $\bar{V}_{水}$。用所得結果繪图。此图說明什么？当溶液是无限稀时 $\bar{V}_{溶质}$ 等于什么？$\bar{V}_{溶质}$ 是否也是如此？若不相同，試說明之。

26. 証 $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \bar{H}_i - T\bar{V}_i\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n}$

27. 証 $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \bar{S}_i - \bar{V}_i\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n}$

28. 証 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{\mu_i - \bar{H}_i}{T} + \bar{V}_i\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n}$

29. 証对于溶液 $\Sigma n_i\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \frac{1}{\beta}$，$\beta \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$。

以上四題之目的是帮助讀者正确理解偏模数量，也說明括号外的变数之重要性，

附　　录

四个热力势（亦叫作特性函数）U, H, F, G 的符号殊不一致．今将几种常見的列表于下，以为参考。

Бродский	物理化学(1948)	$UHF\Phi$
Denbigh	平衡原理(1955)	$UHFG$
Fowler	統計力学(1936)	$EHFG$
Gibbs	多相平衡(1876)	$\varepsilon\chi\psi\zeta$*
Guggenheim	热力学(1949)	$UHFG$
Карапетьянц	化学热力学(1953)	$UHFZ$
Леонтович	热力学(1952)	$UHFG$
Lewis-Randall	热力学(1923)	$EHAF$**
Partington	化学热力学(1924)	$UHFZ$
Partington	物理化学(1949)	$EHFG$
Planck	热力学(1926，英譯本)	$UHF(T\psi)$
Prigogine-Defay	化学热力学(1944)	$EHFG$
	英譯本(1954)	$UHFG$
Schottky	热力学(1929)	$UWFG$
本书		$UHFG$

* 荷兰学派大师 Lorentz, van der Waals 等人皆用 Gibbs 的符号，

** 美国化学家几乎皆用 Lewis-Randall 的符号，

第九章　气体热力学

作为討論与气体有关的化学及物理平衡之序曲，我們在此章討論一些簡单的气体热力学性質．欲正确处理眞实气体，須先了解理想气体的性質，因此我們先討論理想气体．

§1. 理想气体的化学势

为处理化学問題，最重要的性質是化学势．自前章知道 n 克分子单純理想气体的自由焓是 $G = n\mu$．由此即得

$$\mu = G/n.$$

因不知 G 的絕对值，又不知它和其他变数的关系，故上式不能直接引用．自 $G = H - TS$ 的关系，若能求得 H 和 S，即可利用上式以求 μ．以 T，P 为独立变数，n 克分子理想气体之熵如下：

$$自\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_p/T,\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{nR}{P},$$

知

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{nc_p\,dT}{T} - \frac{nR}{P}dP.$$

积分之即得

$$S = n\int\frac{c_p\,dT}{T} - nR\ln P + n\Phi,$$

Φ 是与温度有关的积分常数．积分时压力的下限是 1 气压．自 c_p 的定义，知

$$H = n\int c_p\,dT + n\theta,$$

θ 又是一个与温度有关的积分常数．将上二結果代入 $G = H - TS$，即得

$$G = n\left[\int c_p\,dT + \theta - T\int\frac{c_p\,dT}{T} - T\Phi\right] + nRT\ln P,$$

或

$$G/n = \boxed{\mu = \mu^\circ(T) + RT\ln P.} \tag{1}$$

μ° 叫作标准化学势，代表上式方括号中的数量，其物理意义是在 T° 及 $P = 1$ 气压时 1 克分子理想气体之自由焓. 因其只与 T 有关，故以 $\mu^\circ(T)$ 表示之. 理想气的标准状态是 1 气压，因此 $\mu^\circ(T)$ 也就是 1 克分子理想气体在标准状态的自由焓，故在右上角加一个°. 式(1)指示，若知温度及压力，即在原则上知道了理想气体的化学势. 所以說"在原则上"者是因为我們不知道 μ° 之值. 这是只靠热力学不能解决的問題，但是影响不大，因为我們总是用在同温度时二种状态的 μ 值之差. 換言之，我們只要 $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1$，$\mu^\circ(T)$ 消去了.

式(1)既然是理想气体的化学势，应当可自它导出理想气体的其他性質. 在繼續討論之前，先看看它能否滿足这个要求. 因式(1)是个恆等式，故其左右两方的偏微商是相等的*. 对 T 偏微分之，即得

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -s = \frac{d\mu^\circ}{dT} + R\ln P,$$

s 是 1 克分子純組分之熵. 以 n 除 $H = G - TS$，即成 $h = \mu - Ts$，h 是 1 克分子純組分之焓. 將 μ 和 s 代入此式，即得

$$h = \mu^\circ + RT\ln P + T\left(-\frac{d\mu^\circ}{dT} - R\ln P\right)$$

$$= \mu^\circ - T\frac{d\mu^\circ}{dT} = -T^2\frac{d(\mu^\circ/T)}{dT}.$$

此結果指示，h 只是 T 的函数. 同样地，$u = h - P_V = h - RT$，故 1 克分子純組分的內能 u 也只是 T 的函数. 这就是說：

---

* 只对于恆等式才是如此. 有許多等式是有条件的，如 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ 就屬于此类. 此式只在指定的温度及压力才成立，故

$$\frac{\partial\mu_i^\alpha}{\partial T} = \frac{\partial\mu_i^\beta}{\partial T}. \text{ 但是 } \frac{\partial\mu_i^\alpha}{\partial T}dT + \frac{\partial\mu_i^\alpha}{\partial P}dP = \frac{\partial\mu_i^\beta}{\partial T}dT + \frac{\partial\mu_i^\beta}{\partial P}dP.$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0.$$

这些結果皆与理想气体的性質相符. 有一点可以附带提一下. 一般皆以 $P_V = RT$ 及 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 为理想气体的条件. 但自上面的討論,知道若承認第一条件,則第二个乃是自然的結果,故不是独立的.

§2. 理想混合气体之化学势

自实驗結果知道有些混合气体具有这些性質: 1) 它們能滿足 $PV = nRT$ 的状态方程,其中之 n 是总克分子数; 2) 混合之时沒有热效应;3)若用一个半透膜将两个混合气体隔开,則在平衡时能透过薄膜的那个組分在膜两边的分压相等. 此种体系叫作理想混合气体. 現在我們的目的是导出一个与这些性質相符的化学势. 上述第二种現象意味着 $H = \Sigma n_i h_i$. 倘若 $S = \Sigma n_i s_i$, 即可用上节的方法以求得各組分之 μ. 于是問題是能否指定混合气体中每个組分之体积或压力与混合气体的体积或压力的关系,以使混合物的熵等于各純組分的熵之和. 唯一解决这个問題的方法是用一个可逆过程将純組分混合或将混合物分离成純組分,然后計算其熵变.为达到此目的,可用下面的假想实驗. 图 9-1 中的 $ABCD$ 和 $EFGH$ 是两个同长套筒. 它們滑动之时既无摩擦,也不漏气. CD 是一个半透膜,只允許(2)透过,EF 則只让(1)出入. 为簡单起見,假設筒壁不透热,筒外无压力. AB 所受之力是 $p_{(1)}$/面积, GH 所受者是 $p_{(2)}$/面积. 根据实驗,若气体能透过一个膜,則在平衡时膜的两面所受的压力相同,但方向相反,故此抵消了. 因此 CD 所受的压力只是 (1) 的,与

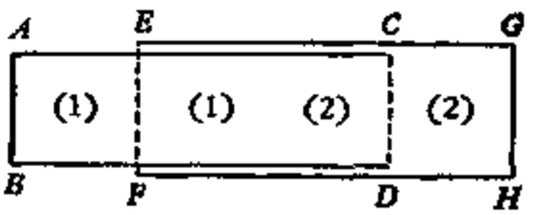


图 9-1

AB 所受的一般大，不过方向相反。 AB 和 CD 固定地联在一起，二面所受之力皆是 $p_{(1)}$/面积，但方向正相反，故整个筒淨受之力等于零。另外一筒当然也是如此。 今以一极小之力将左筒右移，至 CD 与 GH 接触时，二气卽完全混合；将右筒向左移动，至 CD 与 EF 接触时二气卽完全分开。因无摩擦，又是无限慢，故过程是可逆的；筒壁不透热，故 $Q=0$；沒有外压，故 $W=0$。因此 $\Delta U=0$。因过程是可逆的，故 $\Delta S=\dfrac{\Delta U-W}{T}=0$。混合物之熵是 S，混合前之熵是 $n_1s_1+n_2s_2$，故此这个結果指示在此情形下 $S=n_1s_1+n_2s_2$。此結果当然不受气体数目的限制，故 $S=\Sigma n_is_i$。我們可将上面結果总結如下：在恆温若是各单独气体在混合前的压力等于其在混合物中的压力(这就是所謂之 Dalton 分压)，则 $\Delta S=0$，或 $S=\Sigma n_is_i$。这就等于說，$\bar{s}_i=s_i$。

根据以上的結果卽得

$$G=\Sigma n_i\left[\int c_{pi}\,dT+\theta_i-T\int\frac{c_{pi}\,dT}{T}-T\Phi_i+RT\ln p_i\right],$$

或

$$\boxed{\mu_i=\mu_i^\circ(T)+RT\ln p_i.} \tag{2}$$

式中之 p_i 是該气体独占总体积时之压力，亦卽是它的分压。μ_i° 是 i 气体的标准化学勢，其值等于在 T° 及分压为 1 气压时的 μ_i。因其只是 T 的函数，与組成无关，故也就是式(1)中之 μ°。

理想气体的分压 $p_i=Px_i=RTc_i$，故式(2)可写成

$$\mu_i=\mu_i^\circ(T)+RT\ln RT+RT\ln c_i$$

或

$$\boxed{\mu_i=\mu_{i(c)}^\circ(T)+RT\ln c_i.} \tag{2a}$$

$\mu_{i(c)}^\circ(T)=\mu_i^\circ(T)+RT\ln RT$，是以浓度表示 i 气体多少时之标准化学勢，其值等于在 T° 及 $c_i=1$ 时之 μ_i。如何表示 c_i 完全由我們决定，一般多用克分子/升。

将 $p_i=Px_i$ 代入式(1)卽得

$$\mu_i=\mu_i^\circ(T)+RT\ln P+RT\ln x_i,$$

或

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i .} \tag{2b}$$

切須注意者是以 x 表示 μ 时，μ° 是 T，P 的函数.

§3. 式(2)的后果

現在看看式(2)能否代表理想混合气的性质.

1. 状态方程　自式(2b)知在恆温恆組成，

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i, n_j} = RT/P = \bar{V}_i,$$

但 $V = \Sigma n_i \bar{V}_i$，故

$$V = \Sigma n_i \frac{RT}{P} = n \frac{RT}{P}.$$

这就是 §2 中所提的状态方程. 将此式与 $p_i = Px_i$ 合用，即得另一个分压定义：

$$p_i = nx_i \frac{RT}{V} = n_i \frac{RT}{V}. \tag{3}$$

在此处应指出，前一个是定义，而后一个是导出的結果，只对于理想混合气体才适用. 虽然对于理想气体此二定义是一样的，但对于非理想气体，后果却不相同.

2. 混合热效应　在导出式(2)时我們引用了 $H = \Sigma n_i h_i$ 的条件. 这就等于承認了混合热等于零. 当然，我們可以不用这个条件而得到同样的結果（参看习題），然后再証 $\Delta H_{混合} = 0$ 乃是自然的結果. 将式(2)写成 $\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^\circ}{T} + R \ln P + R \ln x_i$，在恆压下对 T 微分之，即得

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu i}{T}\right)\right]_P = \frac{d\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \tag{4}$$

因 μ_i° 只是 T 的函数，与压力及成分皆无关系，故自式(4)知道理想混合气之 $\bar{H}_i$ 也是如此，即将 x_i 增至 1，$\bar{H}_i$ 之值不变. 但 $x_i = 1$ 时，体系之克分子焓即是 h_i，故 $\bar{H}_i = h_i$. 这就是說，各組分混合

前后之焓相同，故 $\Delta H_{混合}=0$.

3. 膜平衡　設用一个只允許 i 組分透过的薄膜將两个同温的理想混合气体，α 和 β 分开. 此二气体的成分及压力皆可不同. 达到平衡时

$$\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}.$$

引用式(2)，

$$RT\ln p_i^{\alpha}=RT\ln p_i^{\beta},$$

故

$$p_i^{\alpha}=p_i^{\beta}. \tag{5}$$

导出式(2)时我們曾用此結果，不过將其当作实驗結果. 其实因为半透膜难得，此式只經过很少数的实驗証明.

自上面的討論可見§2中所举的事实在理論上是互为因果，而不是独立的.

4. 混合过程的 ΔG 和 ΔS　以 p_i° 代表純 i 气体之压力，以 p_i 代表其在混合气体中之压力. 自式(2)知未混合时总自由焓是 $G_1=\Sigma n_i\mu_i^{\circ}+RT\Sigma n_i\ln p_i^{\circ}$，混合后的是 $G_2=\Sigma n_i\mu_i^{\circ}+RT\Sigma n_i\ln p_i$，故

$$\Delta G_{混合}=RT\Sigma n_i\ln\frac{p_i}{p_i^{\circ}}.$$

因 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-T\Delta S$，故

$$\Delta S_{混合}=-R\Sigma n_i\ln\frac{p_i}{p_i^{\circ}}.$$

若 $p_i=p_i^{\circ}$，則 $\Delta S=0$，此即上节所得的結果. 若各气之原始压力皆等于混合气的总压力，$p_1^{\circ}=p_2^{\circ}=\cdots P$（即 $V=\Sigma V_i$），則 $p_i/p_i^{\circ}=p_i/P=x_i$. 代入上式即得

$$\Delta S=-R\Sigma n_i\ln x_i, \tag{6}$$

$$\Delta G=+RT\Sigma n_i\ln x_i. \tag{7}$$

此二結果指示，只指定 T 不能决定 ΔS 和 ΔG.

§4. 逸　　度

自热力学的基本定律我們可以导出无数关系. 这些关系皆是正确的. 但是为了使这些关系与其他变数联系起来以便于应用，

我們須引用状态方程. 例如: 在恆温 $\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP$ 是一个严格正确的关系,但不方便. 引用 $PV=nRT$ 后,即得 $\Delta G=nRT\ln\frac{P_2}{P_1}$ 一个近似的結果,只在压力不很大时才与事实相符. 在近代的工业及研究中,时常遇見高压,因此欲使所得的結果合乎事实,积分时就須用实在的状态方程. 直到現在我們还沒有一个既簡单又正确的状态公式. 为了使热力学公式严格正确,同时又不使其变成极复杂的形式, Lewis 提出了逸度的概念.

我們先討論单純气体的逸度. 在恆温 1 克分子气体之化学势是

$$\mu = \mu^\circ + \int_1^P V\,dP \xrightarrow{\text{理想气体}} \mu^\circ + RT\ln P. \qquad (1)$$

但一般气体皆不是理想的,故此式的应用范围不大. 一个最精确的状态公式是 Onnes 的:

$$PV = RT(1 + BP + CP^2 + DP^3 + \cdots),$$

式中之 B, C, $D\cdots$ 皆是特殊的經驗常数,也叫作第二,三,四,…維利系数. 引用此式即得

$$\mu = \mu^\circ + RT\left[\ln P + BP + \frac{1}{2}CP^2 + \frac{1}{3}DP^3 + \cdots\right],$$

与前式比較,此式的尾巴太长了,而且不方便,因为对于許多气体我們不知其 B, C, $D\cdots$ 的数值. 为了保存式(1)的簡洁形式,同时还要使公式与事实相符, Lewis 以逸度 f 代替压力:

$$\mu = \mu^\circ + RT\ln f. \qquad (8)$$

与上式比較, $\ln f$ 即是那根大尾巴,但是比上式方便,因为計算 f 时可以不需要 B, C, $D\cdots$ 数值. 它与式(1)的形式一样,而且与事实相符.

作为逸度的界說,式(8)并不完全,因为自此式只能得 f 的比例,而不能得絕对值. 此种說法自

$$\mu_2 - \mu_1 = RT\ln\frac{f_2}{f_1}$$

即可了然. 为弥补此缺点,在式(8)之外还须有附加条件. 压力很低时任何气体皆是理想气体,其逸度等于压力. 逸度的定义必须与此相符. 因此,可用

$$P \to 0,\ \frac{f}{P} \to 1,\ 或\ P \to 0,\ \frac{fV}{RT} \to 1 \tag{9}$$

为附加条件. 对于眞实气体,

$$\frac{f}{P} = \gamma,\quad \frac{fV}{PT} = \gamma'. \tag{10}$$

γ 叫作逸度系数,乃是 T, P 的函数. 若知 γ, 即知逸度,因为

$$f = \gamma P. \tag{11}$$

我們可以用 $1-\gamma$, 或 $1-\gamma'$ 衡量气体的不理想程度, 因为对于理想气体二者皆等于零.

自式(9)知道理想气体的逸度就是它的压力,因此其单位与压力的一样. 我們可将逸度看作校正过的压力, 或"理想"压力, 或"有效"压力. 所謂校正者就象理想气体温度計与实在气体的温度計一样,因为我們用实在气体的温度計时,须将其校正至理想气体状态才能得正确的温度. 所謂理想者就是說以 f 代用理想气体导出的方程式中之 P 可得正确結果. 所謂有效者就是說无論气体的实在压力是多么大,其效应只是 f 那么大.

§5. 单純气体的逸度計算

我們叙述四种計算方法.

1. 利用状态方程

若有精确的状态方程, 直接积分 $\int V\,dP$, 并引用式(9), 即可得 f.

例: 在 0℃ Holborn 和 Otto 得到 N_2 的 PV 公式如下:

$$PV_A = 1.00046 - 0.46144 \times 10^{-3}P + 3.1225 \times 10^{-6}P^2.$$

此处的体积 V_A 是用 Amagat 单位表示的. 所謂 Amagat 单位者即是以在 0℃ 及 1 气压的实在克分子体积为 1. 此种单位是在高压研究中常用的. 欲利用上方程式最好先将其化为普通的体积. 在

0℃ 及 1 气压 N_2 的克分子体积是 22.405 升，故 $V = 22.405V_A$. 代入即得

$$PV = RT - 22.405[0.46144 \times 10^{-3}P - 3.1225 \times 10^{-6}P^2],$$

因为 $22.405 \times 1.00046 = 22.415 = RT$. 自其定义得

$$\Delta\mu = RT\int_{f^*}^{f} d\ln f = \int_{P^*}^{P} V\,dP, \qquad (12)$$

f^* 是在极低压力 P^* 之逸度. 引用上面的方程即得

$$RT\ln f + RT\ln\frac{P^*}{f^*} = RT\ln P - 22.405\left[0.46144 \times 10^{-3}P - \frac{3.1225}{2} \times 10^{-6}P^2\right],$$

因 $P - P^* \approx P$. 自(9)知 $\frac{P^*}{f^*} = 1$, 故

$$RT\ln\frac{f}{P} = -22.405[0.46144 \times 10^{-3}P - 1.5613 \times 10^{-6}P^2].$$

自此式得在 100 气压时 N_2 的逸度是 97 气压. 此結果指示,在100气压下 N_2 还和理想气体很接近. 許多其他气体, 如 CO_2, C_2H_4 等等的 f 就和 P 相差很多了. 有时因为方程的形式,$\int P\,dV$ 比 $\int V\,dP$ 易于計算. 遇此种情形时可利用部分积分規則,将式(12)变为

$$RT\ln\frac{f}{f^*} = PV - P^*V^* - \int_{V^*}^{V} P\,dV = PV - RT - \int_{V^*}^{V} P\,dV.$$

式中之 V^* 是在极低压力 P^* 时的极大体积.

2. 图解法

此法的原則与 1. 相同，不过状态变数是用表而不是用方程式表示的. 眞实气体的体积与理想气体的不同. 以 α 代表二者之差:

$$\alpha = V_{理想} - V_{眞实} = \frac{RT}{P} - V, \qquad (13)$$

由此即得

$$RT\,d\ln f = VdP - RT\,d\ln P - \alpha\,dP.$$

因 $P \to 0$, $f \to P$, 故

$$\ln\frac{f}{P}=\frac{1}{RT}\int_0^P \alpha\,dP. \tag{14}$$

α 是 T, P 的函数. 在恆温它随着 P 改变. 在一般情形下此种关系不能用方程式表示,故积分时只能用作图法.

例: 在 0℃ N_2 的 P, V, T 数据是:

P	50	100	200	400	800	1000 气压
$\frac{PV}{RT}$	0.9846	0.9846	1.0365	1.2557	1.7959	2.0641

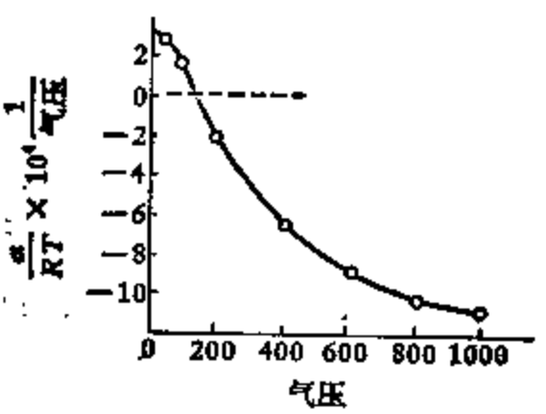
求在 0℃ N_2 在上列压力下的逸度.

自上列数据得到在各压力下 $\frac{\alpha}{RT}$ 之值如下:

P	50	100	200	400	800	1000
$\frac{\alpha}{RT}$	3.08×10^{-4}	1.54×10^{-4}	-1.82×10^{-4}	-6.39×10^{-4}	-9.95×10^{-4}	-10.64×10^{-4} $\frac{1}{\text{气压}}$

用这些数据作图以得 $\int_0^P \frac{\alpha}{RT}dP$, 代入(14),即得下結果:

P	50	100	200	400	800	1000
$\int_0^P \frac{\alpha}{RT}dP$	0.0206	0.0320	0.0288	−0.0596	−0.3980	−0.6060
f/P	0.979	0.967	0.971	1.061	1.489	1.834
f	48.95	96.7	149.2	424.4	1191	1834



作此种計算时务必注意面积的正負号. 在 0 綫以上的是正的,下面的是負的. 曲綫經过 0 綫,面积的符号就改变. 因此总結果不是累积而是代数和. 上表中 200 气压的积分反比 100 气压的小,即因此故.

另一点应当注意的是 $P\to 0$ 时, α 并不等于零. 才看之时似乎很奇怪,因为 $P\to 0$ 时任何气体皆是理想气体,即 $PV=RT$. 倘

若 $\alpha \neq 0$，PV 何以能等于 RT？其实此結果不足为奇．以 P 乘式(13)即得

$$\alpha P = RT - PV.$$

自此式可見 $P \to 0$ 时，即使 α 不等于零，PV 仍等于 RT．

3. 近似法

自实验結果知压力不太大时，PV 是 P 的綫型函数：$PV = RT + BP$．这就等于說，α 是一个常数．因此式(14)即簡化成

$$\ln \frac{f}{P} = -\frac{\alpha P}{RT} \text{ 或 } \frac{f}{P} = \exp(-\alpha P/RT).$$

在此种情形下，$\alpha P/RT$ 是一个小数目，故

$$\frac{f}{P} \doteq 1 - \frac{\alpha P}{RT} = \frac{PV}{RT},$$

或

$$f = P^2V/RT.$$

理想气体之压力是 $P_{\text{理想}} = \dfrac{RT}{V}$，故上式又可写成

$$\frac{f}{P} = \frac{P}{P_{\text{理想}}}. \tag{15}$$

此式很方便，只須知道一个温度的 P 和 V，即可計算逸度．可惜的是不很准确，只在压力不很大时(約几十个气压)才可以用．

4. 对比状态法

状态方程中若有三个常数，如 van der Waals, Dieterici 等公式，即可利用在临界状态时 $\dfrac{dp}{dV} = 0$，$\dfrac{d^2p}{dV^2} = 0$ 二条件及原式以消去常数而得到对比状态方程．在此式中只有对比温度 $T_R\left(\equiv\dfrac{T}{T_C}\right)$，对比压力 $P_R\left(\equiv\dfrac{P}{P_C}\right)$ 及对比体积 $V_R\left(\equiv\dfrac{V}{V_C}\right)$，而沒有物質的特殊常数，因此这类方程式应有普遍性．这就是說，在对比状态时各物質的性質是一样的．此即所謂对比定律．虽然对比方程式并不很精确，但是对比定律却相当准确．例如：以許多物質的某一性質，如第二維利系数，压縮因子 $\kappa(\equiv PV/RT)$ 等等与 T_R 或 P_R 作图，

各点皆約略落在同一根曲綫上(图 9-2).

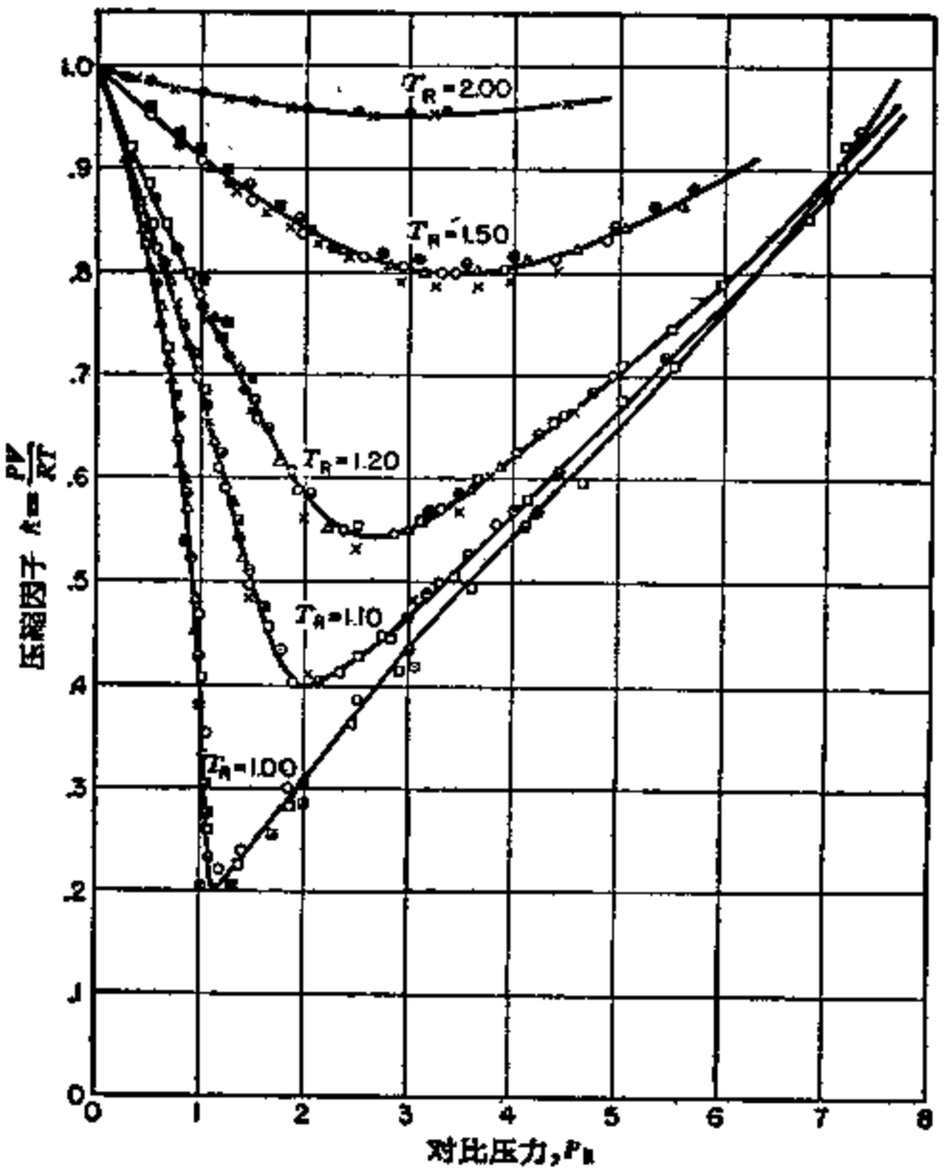


图 9-2

● 氮	□ 正丁烷
× 甲烷	◪ 异戊烷
△ 乙烷	◎ 正庚烷
○ 乙烘	▲ 二氧化碳
◒ 丁烷	■ 水

自其定义知 $a=\frac{RT}{P}-V=\frac{RT}{P}\left(1-\frac{PV}{RT}\right)=\frac{RT}{P}(1-\kappa)$.

将此結果代入式(14),即得

$$\ln\gamma=\ln\frac{f}{P}=\int_0^P\frac{\kappa-1}{P}dP=\int_0^{P_R}\frac{\kappa-1}{P_R}dP_R$$

自图 9-2 知在同 T_R 各气之 κ 与 P_R 的关系約略相同,故在一定的

T_R 上积分的結果代表 γ 与 P_R 的普遍关系. 換言之，在同对比状态各气的逸度系数相同. R. H. Newton 曾根据当时(1935)的 P, V, T 数据用上法繪出 $\gamma - P_R$ 图(图 9-3a). 自此图可以很快地知道一个气体的約值.

例：利用 R. H. Newton 图求在 0℃ 及 50, 100, 200, 400 气压 N_2 的逸度.

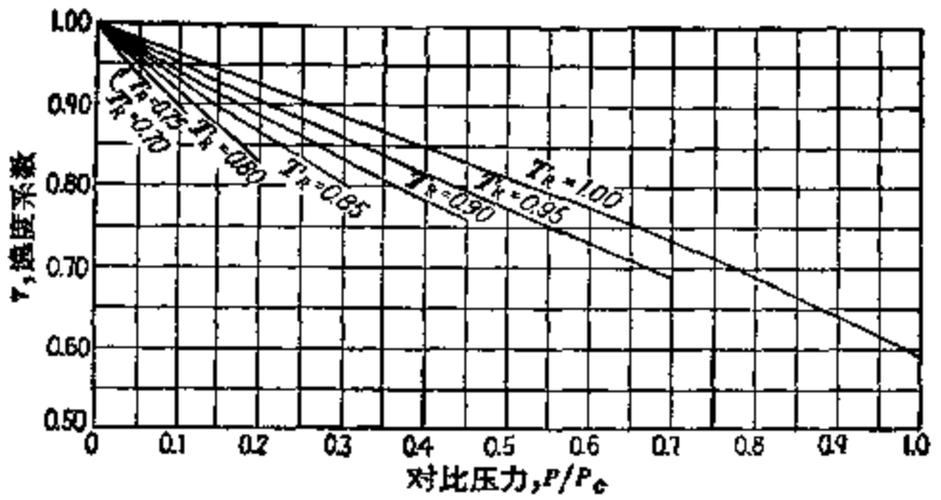


图 9-3a

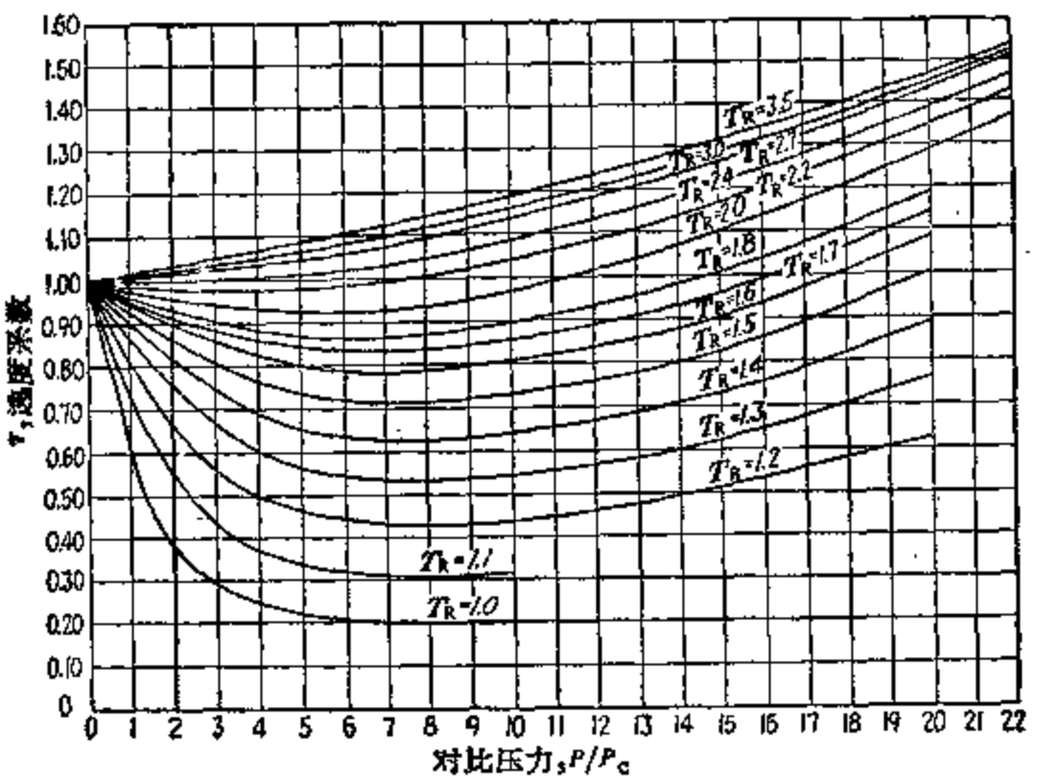


图 9-3b

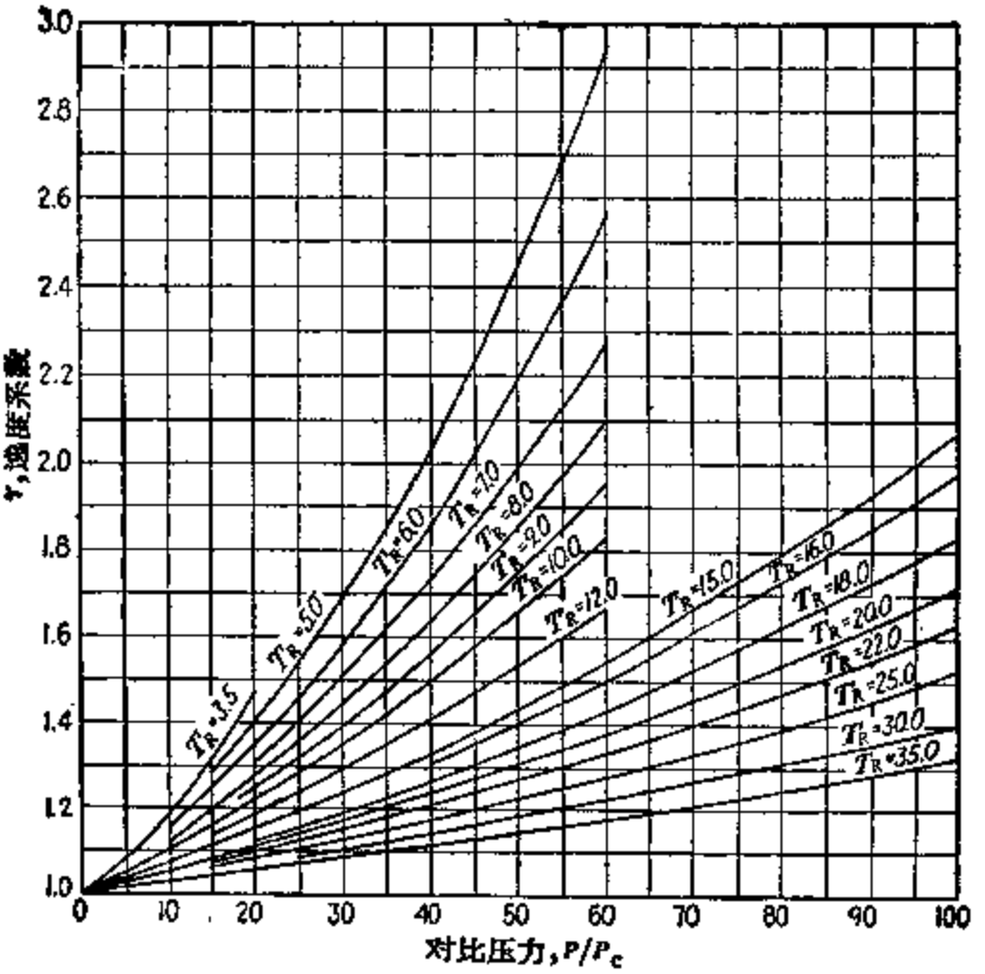


图 9-3c

N_2 的 T_C 是 126°K，故 $T_R = \frac{273}{126} = 2.17$；$P_C$=33.5 气压。自图即得下結果：

P	P_R	f/P	f（气 压）
50	1.5	0.98	49
100	3.0	0.97	97
200	6.0	0.97	194
400	12.0	1.07	428

此例的結果与 2. 中的精确結果很相近。这只是偶然如此。一般地說，此法的結果不如 1. 或 2. 准确，但簡便多了，因为不需要很多的 P，V，T 数据。所需者只是临界数据，而此种数据現时是很多的。

总結起来，1. 和 2. 是最准确的方法，但需要的 P，V，T 数据

較多，故有时无法应用；3. 最不准确，应用的范围也最小，但最簡便，因其只需要在給定的温度压力下之克分子体积；4. 很方便，但应注意可能的誤差，因为 κ-P_R 一类的曲綫对于各种气体皆只是大致不差，而对于某一气体，图与事实的出入可能是可观的。

§6. 眞实混合气体的化学勢及其逸度

在形式上眞实混合气体的化学勢并不引起困难，它与理想体系之区别只是以逸度代分压，如

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\circ(T) + RT\ln f_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln p_i + RT\ln\gamma_i \\ &= \mu_i^\circ(T) + RT\ln P + RT\ln x_i + RT\ln\gamma_i \\ &= \mu_i^\circ(T, P) + RT\ln x_i + RT\ln\gamma_i. \end{aligned} \tag{16}$$

式中之 γ_i 是 i 气体的逸度系数。与式（2）或（2b）比較，即知 $RT\ln\gamma_i$ 是为照顾非理想体系所加的修正項。正确运用热力学以处理眞实混合气体之困难就是如何計算 γ_i。

欲得 f_i 的絕对值，除了式(16)之外还另外需要附加条件

$$P \to 0, \quad \frac{f_i}{p_i} \to 1. \tag{17}$$

在此处应注意附加条件不是 $p_i \to 0$，而是总压力 $P \to 0$。这是因为 μ_i 和 f_i 与体系中其他組分的性質及多少全有关系。換言之，它們是所有分压的函数。計算 f_i 时我們可用与前类似的方法。自定义：$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i, n_j} = \bar{V}_i$，知在恆温恆組成

$$d\mu_i = \bar{V}_i\, dP = RT\, d\ln f_i.$$

自左右两方各減去 $RT\, d\ln p_i$，即得

$$\begin{aligned} RT\, d\ln\frac{f_i}{p_i} &= \bar{V}_i\, dP - RT\, d\ln p_i = \bar{V}_i\, dP - RT\, d\ln P \\ &- RT\, d\ln x_i = \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P}\right) dP, \end{aligned}$$

因 x_i 是固定的。积分之即得

$$\ln\frac{f_i}{p_i} = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP. \tag{18}$$

因在极低总压 P 时 $\frac{f_i^*}{p_i^*}=1$。此式还可以写成其他形式。以 α 代表 $V^*-V=\frac{RT}{P}-V$，V^* 是 1 克分子理想混合气体之体积。对 n_i 偏微分之，$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}=\bar{V}_i^*-\bar{V}_i$。理想混合气体之 $\bar{V}_i^*=V^*=\frac{RT}{P}$，故 $\bar{\alpha}=\frac{RT}{P}-\bar{V}_i$，式(18)即成

$$RT\ln\frac{f_i}{p_i}=-\int_0^P\bar{\alpha}\,dP. \tag{19}$$

欲积分此二式，当然须知 $\bar{V}_i$ 或 $\bar{\alpha}$ 与 P 的关系。此种关系可自混合气体的组成及其 P，V，T 数据用前节方法求得之。在原则上二式皆是正确的，但应用之时却有困难，因所需的 P，V，T 数据极多，而除了有限的几种体系外，此种数据并不存在。

§7. Lewis-Randall 规则

用理論处理混合气体逸度問題时所遇到的最大困难是不同分子間的相互作用。直到現在我們还沒有一种簡单可用的模型使我們可以自純組分的性質导出混合体系的性質。有时一种混合气体虽不能滿足理想混合气体的一切条件，但能滿足某些条件。例如：理想混合气体的性質是 $PV=nRT$，$\Delta V=0$，$\Delta H=0$ 等等。这些性質可总結为

$$\mu_i=\mu_i^\circ(T,P)+RT\ln x_i.$$

有些混合体系的化学势可用

$$\mu_i=\mu_i^*(T,P)+RT\ln x_i \tag{20}$$

代表之。式中之 μ_i^* 虽也是 T，P 的函数，却不等于 $\mu_i^\circ+RT\ln P$。換言之，$PV=nRT$ 对这种体系不适用。此式表示在一定的温度和总压力 i 組分的化学势只为它自己的克分子分数所决定，与其他組分的克分子分数无关。在恆温恆組成对 P 微分上式，即得

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial\mu_i^*}{\partial P}\right)_T.$$

右方是与組成无关的数量，左方是 $\bar{V}_i$，故上式表示 $\bar{V}_i$ 也与組成无关. 因此，$\bar{V}_i$ 等于純 i 在同温度同压力的克分子体积：$\bar{V}_i = V_i$. 此种气体叫作 Amagat 气体，即在恆温恆压下混合，气体的总体积不变. 同法可証 $\bar{H}_i = h_i$. 这就是說，此种混合气体的状态方程虽不是 $pV=nRT$，但 ΔV 及 ΔH 仍皆是零. 自式(16)減去式(20)，即得

$$RT \ln \frac{f_i}{x_i} = \mu_i^* - \mu_i^\circ(T).$$

式中右方与組成无关，故 $\frac{f_i}{x_i}$ 也不受成分的影响. $x_i = 1$ 时此比例的数值仍不变. 設以 $f_i^\square$ 代表在 T° 及压力等于混合气的总压力时純 i 之逸度，則

$$f_i/x_i = f_i^\square/1, \text{ 或 } \boxed{f_i = f_i^\square x_i.} \tag{21}$$

这就是 Lewis-Randall 規則. 自其来源，知此式只对于能符合式(20)的体系才是正确的，因此不是普遍的規則. 我們常常用它計算 f_i，主要是因其簡便，而且比它精确的关系却常常因为数据不足，无法应用. 将此法应用于 N_2–H_2 体系，結果相当好，压力大至 1000 气压，誤差不超过 20%；用于 A–C_2H_4 体系，結果就不好：在 50 气压时，根据成分誤差可大于 20%；某些成分的混合物在 100 气压之誤差可超过 100%.

对此公式应注意它与 Dalton 的分压公式 $p_i = Px_i$ 大不相同. 后者表示分压与总压的关系，但式(21)中之 $f_i^\square$ 却不是总逸度. 总逸度这个概念的用处不大，而且欲用它来計算 f_i 时所需之数据太多，現时多不存在，故在此书中不討論之.

§8. 逸度与温度及压力的关系

自逸度的定义知

$$\frac{\mu_i^\circ}{T} = \frac{\mu_i}{T} - R \ln f_i.$$

在极低压力，$\frac{f_i}{p_i} = 1$，故上式可写成 $\frac{\mu_i^\circ}{T} = \frac{\mu_i'}{T} - R \ln p_i$，$\mu_i'$ 代表

在此低压力下 i 的化学势. 此处的两个 μ_i° 是相同的,因此只是 T 的函数. 上二式皆是恒等式,故

$$\frac{d\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)}{dT}=\left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n}-R\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,n},$$

$$\frac{d\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)}{dT}=\left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i'}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n}-R\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial T}\right)_{P,n}.$$

因 $p_i=Px_i$, $\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial T}\right)_{P,n}=0$, 故 $\frac{d\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)}{dT}=\left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i'}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n}$. 比較上二式,并引用 $\partial(\mu_i/T)/\partial T=-\bar{H}_i/T^2$, $\frac{\partial(\mu_i'/T)}{\partial T}=-h_i^\circ/T^2$, 即得

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,n}=\frac{h_i^\circ-\bar{H}_i}{RT^2}. \tag{22}$$

h_i° 是在极低压力下混合气中 i 的偏模焓, 亦即在 T° 及极低压力下 1 克分子純 i 之焓. $h_i^\circ-\bar{H}_i$ 是在 T° 混合气自 P 膨胀至 $P=0$ 时 1 克分子 i 所吸之热.

自 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n}=\bar{V}_i$ 即得

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,n}=\frac{\bar{V}_i}{RT}. \tag{23}$$

§ 9. 关于标准状态

虽然自理想气体的化学势公式 $\mu=\mu^\circ(T)+RT\ln P$, 立得 $P=1$ 时,标准化学势 $\mu^\circ=\mu$, 但不可将二者等同起来,因为 μ 是 T, P 的函数, 而 $\mu^\circ(T)$ 則只是 T 的函数. 例如 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T=v$, 而 $\left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial P}\right)_T=0$. 这就意味着在 $p=1$ 时, μ° 只具有 μ 的一部分而非全部性質. 对于理想气体可得以下結果;

在恆压下对 T 微分式(1),即得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \frac{d\mu^\circ}{dT} + R\ln P = \frac{d\mu^\circ}{dT} + \frac{\mu - \mu^\circ}{T}.$$

但

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s = \frac{\mu - h}{T}.$$

比較此二結果,即得

$$\frac{d\mu^\circ}{dT} = \frac{\mu^\circ - h}{T}.$$

在 $P = 1$ 时, $\mu = \mu^\circ$, 故

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \frac{d\mu^\circ}{dT}. \tag{24}$$

此結果亦可用

$$\left[\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{h}{T^2} = \frac{d(\mu^\circ/T)}{dT} \text{ 表示之.} \tag{24'}$$

对于眞实气体情况就不同了. 在 $\mu = \mu^\circ + RT\ln f$ 中虽然 $f = 1$ 时, $\mu = \mu^\circ$, 但其相同之处即止于此. 自式(8)知

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \frac{d\mu^\circ}{dT} + R\ln f + RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P$$

$$= \frac{d\mu^\circ}{dT} + \frac{\mu - \mu^\circ}{T} + \frac{h^\circ - h}{T}.$$

但

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s = \frac{\mu - h}{T}.$$

比較此二結果,即得

$$\frac{d\mu^\circ}{dT} = \frac{\mu^\circ - h^\circ}{T}, \qquad \frac{d(\mu^\circ/T)}{dT} = -\frac{h^\circ}{T^2} \tag{25}$$

此結果指示,决定眞实气体的 $\frac{d\mu^\circ}{dT}$ 者是极低压力下之克分子焓 h°, 而不是 $f = 1$ 时之焓. 因此,在 $f = 1$ 时 μ 虽等于 μ°, 但它們的温度系数却不相同.

自上面的結果可見眞实气体的标准状态是化学势为 μ°, 焓为 h° 的状态. 但前者是 $f = 1$ 时的, 后者是 $f = 0$ 时的数值. f 降至零时, 气体即成理想气体, 故 h° 即是 1 克分子理想气体之焓.

理想气体之焓不随压力改变，故此可以說标准状态是在 $f=1$ 时气体仍具有理想气体性質之状态。换言之，气体的标准状态是 $f=1$ 时的理想气体。这就表示眞实气体的标准状态是一种假想的、不可能实現的状态。我們所以要这个概念只是为了将来作計算时的便利。

自标准熵也可以得同样的結論。自 $\frac{d(\mu^\circ/T)}{dT}=-\frac{h^\circ}{T^2}$，我們可将 h° 当作标准焓。自 $\mu^\circ=h^\circ-Ts^\circ$，立得标准熵是

$$s^\circ=\frac{h^\circ-\mu^\circ}{T}. \tag{26}$$

此式表示标准熵不是 $f=1$ 或 $f=0$ 时之熵，因 h° 是 $f=0$ 时的，μ° 是 $f=1$ 时的数值。于此可見眞实气体的标准熵不是任何可以实現的状态之熵，其用处也是为了計算便利及使数据表中的数据有一个共同的参考状态。

手册中所列的热力学数据多半皆是标准状态的。讀者应知这类数据是如何自实驗結果計算出来的。今以眞实气体的标准熵为例。实驗所測者是在一气压下的数据。根据上段标准熵的定义，須将其改正至1气压下的理想气体之数值。自 Maxwell 关系 $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$，即得

$$s_{1\text{气压}}-s_{p^*}=-\int_{p^*}^{1}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP.\quad(p^*\text{是极低压力})$$

若气体是理想的，則 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{P}$，故

$$s^{\text{理想}}_{1\text{气压}}-s^{\text{理想}}_{p^*}=-\int_{p^*}^{1}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp=-\int_{p^*}^{1}\frac{R}{P}dP.$$

因在极低压力下气体皆是理想的，故 $s_{p^*}=s^{\text{理想}}_{p^*}$。由此即得

$$s^{\text{理想}}_{1\text{气压}}=s_{1\text{气压}}-\int_{p^*}^{1}\left[\frac{R}{P}-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]dP. \tag{27}$$

欲积分此式須知 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$，即須知状态方程。因为压力不大，一般多用 Berthelot 公式（习題 18）。

习　　题

1. 何以知道 $\mu^\circ(T)$ 与压力无关?
2. 若不用 T, P 而用 T, V 为变数,在什么条件下 $\Delta S = 0$?
3. 不用 $H = \Sigma n_i h_i$, 导出式(2).
4. $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T, V}$, 导出 μ 与 V 的关系. 如何理解式中之常数?
5. 以 T, V 为变数,恒温混合熵=?
6. 自式(1)証理想气体的状态方程是 $PV = nRT$.
7. 自式(1)証理想气体的 $c_p - c_v = R$.
8. 今拟建厂以自空气中制取 N_2 和 O_2. 設要求是每小时生产 790 米^{3}的 N_2 和 210 米^{3}的 O_2 (皆按 1 气压, 20℃ 計算), 估計所需的最低功率. (惰性气体可以不計.)
9. N_2 在 −100℃ 的 P, V, T 數据如下:

P(气压)	0	14	22	30	44	58	68
$\frac{PV}{RT}$	1.00	0.95	0.92	0.89	0.84	0.79	0.76

(1) 計算 N_2 在 −100℃ 之逸度.

(2) 今欲以每小时 56 磅的速度将N_2自10压至 50 气压,計算在 −100℃ 之恒溫压縮工率: (a) 假設气体是理想气体; (b) 不作此假設. 为何(b)所需之工較少? 对于眞实气体是否永远如此?

10. 設气体之状态方程是 $PV(1 - \beta P) = RT$, 求其逸度.
11. 設状态方程是 $PV = RT + \alpha P$, 求其逸度. 問在何条件下此題与上題中之逸度相同?
12. 导出 van der Waals 气体逸度的公式.
13. 在 0℃ C_2H_2 的密度是 1.173 克/升. 在 25℃ 时之 P, V, T 數据如下:

P (气 压)	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
$PV/(PV)_{0°C,\ 1气压}$	1.0989	1.0937	1.0841	1.0684	1.0531	1.0386	1.0255	1.0139

求在各压力之逸度.

14. 下表是 0.6 克分子% H_2, 0.4 克分子% N_2 混合气体在 0℃ 及 P 气压的數据:

P	V_{H_2}	V_{N_2}	$\bar{V}_{H_2}$	$\bar{V}_{N_2}$
50	464.1	441.1	466.4	447.5 厘米³/克分子
100	239.4	220.6	241.3	226.3 ,,
200	127.8	116.4	129.1	120.3 ,,
300	90.5	85.0	91.1	86.9 ,,
400	72.0	70.5	72.5	71.8 ,,

計算在各压力 N_2 及 H_2 的逸度，并与 Lewis-Randall 規則的結果比較。

15. 下表是 1 克分子 CH_4-C_2H_6 在 50℃ 的 PV/RT

P（气 压）	100%CH_4	80%CH_4	60%CH_4	40%CH_4	20%CH_4	0%CH_4
0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
10	0.9871	0.9801	0.9717	—	—	0.9381
20	0.9746	0.9606	0.9433	0.9226	0.9002	0.8707
30	0.9625	0.9416	0.9151	0.8829	0.8456	0.7963
40	0.9510	0.9229	0.8870	0.8421	0.7882	0.7108
50	0.9398	0.9051	0.8591	0.8006	0.7242	0.6067
60	0.9295	0.8876	0.8318	0.7586	0.6571	0.4662

(1) 計算 6:4 甲烷-乙烷混合气体中 CH_4 的 $\bar{\alpha}$。

(2) 計算在 20，30，40，50 气压 60% CH_4 混合气中 CH_4 的逸度。（假設 α 是压力的綫型函数。）

(3) 在同压力計算純 CH_4 的逸度，并与上結果比較。

16. 导出逸度系数 γ 与温度的关系。

17. 某气体的逸度可用 $f = P + \alpha P^2$ 代表之。α 是 T 的函数。証

(1) $\dfrac{PV}{RT} = 1 + \dfrac{\alpha P}{1+\alpha P}$，(2) $\left(\dfrac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_t = -\dfrac{RT^2}{(1+\alpha P)^2}\dfrac{d\alpha}{dT}$。

18. 一个时常引用的状态方程是 Berthelot 公式：

$$PV = RT\left[1 + \frac{9}{128}\frac{P}{P_C}\frac{T_C}{T}\left(1 - 6\left(\frac{T_C}{T}\right)^2\right]\right.$$

氮气的 T_C 是 126°K，P_C 是 33.5 气压。設以 S 代表在 77.32°K 及 1 气压时 1 克分子 N_2 的熵，求 $S_{\text{理想}}^{\text{1气压}} - S_{\text{1气压}}$。

19. 在 25℃，水的蒸气压力是 23.76 毫米汞柱。假設水蒸气是理想气体，求

$$H_2O\ (液，1\ 气压，25℃) = H_2O\ (气，1\ 气压，25℃)$$

之 ΔG。若不作此假設，即将水蒸气当作眞实气体，求上过程之 ΔG。

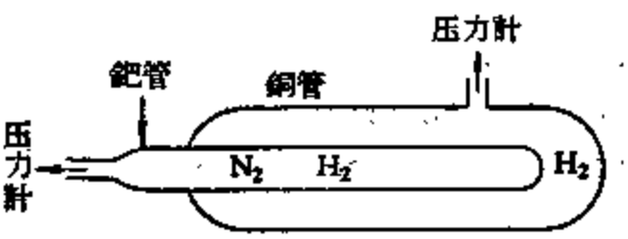
(在 25℃ 及压力为 23.76 毫米汞柱水蒸气的体积是 43400 厘米³/克.)

20. 一气体的状态方程是 $PV(1-\beta P)=RT$，β 是 T 的函数，其值甚小。証此气体的逸度約等于 $2P-P_{\text{理想}}$.

附录 关于分压

分压有几个定义。对于理想体系，这些定义是一样的，但对于真实气体，特别是在高压，此数种定义却不相同，因而常引起混乱，故在此处討論之。

1. 首先应考虑能否用实驗測定分压。若有一种半透膜，它只允許一种而不允許其他气体透过，我們就可用之測定此气体在混合气中之压力。例如在 300° H_2 能透过鈀，而 N_2 則不能。将 N_2-H_2 混合气貯于鈀管之內，管外是純 H_2。在平衡时 $P_{H内}=P_{H外}$。此 $P_{H内}$ 可以叫作平衡分压。再測定管內的总压力，自其減去 $P_{H内}$ 即是 P_N。用此法 Ramsay 証实在低压下(約 2 气压) Dalton 定律对 N_2-H_2，和 H_2–CO 的混合气体可以应用。这就意味着在此压力下第二气之存在对第一气的压力不生影响。但是在高压下理想气体公式与事实不符，而且因为实驗上的困难，不能直接測定各气体的压力，故此无条件地承認 Dalton 定律是很危险的。



2. Dalton 分压 Dalton 定律說：在混合气中一种气体的压力等于它在同溫度独占总体积时的压力。这就等于假定各气体不互相影响。只有在压力不大时，此假設才近乎事实。因为不能直接測定各气体的压力，在下面我們討論一个間接的考驗方法。設在一定的溫度及压力，V 体积中各气体之克分子数是 $n_1, n_2 \cdots n_c$，則 1 克分子混合气体的体积是

$$V_m = V/(n_1 + n_2 + \cdots n_c).$$

此时 i 气体的 Dalton 分压是 p_i。以 x_i (i 气之克分子分数) 除 V_m，即得 1 克分子 i 气体之体积 $\frac{V_m}{x_i}$。这也就是在 T 溫度及 p_i 压力下 i 单独存在时之克分子体积。显然的

$$p_i\left(\frac{V_m}{x_i}\right) = p_iV_i,$$

V_i 是在 T 及 p_i 时純 i 的克分子体积。将此式写成 $p_i = x_ip_iV_i/V_m$，再以总压力 P 乘右方的分子及分母，即得

$$p_i = x_i P \frac{p_i V_i}{P V_m}.$$

自压縮因子的定义：$\kappa = PV/RT$，可将上式变为

$$p_i = x_i P \frac{\kappa_i(T, p_i)}{\kappa(T, P)}, \qquad (a)$$

κ_i 是在 T 及 p_i 純 i 气的压縮因子，κ 是在 T 及 P 时混合气的压縮因子。若在 T° 自实驗得到 κ（或 PV_m）及 κ_i（或 p_iV）与压力的关系，即可用逐次漸近法計算 p_i。考驗的程序是自式 (a) 求得各气之分压，用 $P = \Sigma p_i$ 以計算总压力 P，再与实际測定的 P 比較。（参看表 9-1）

3．Amagat 分压　Amagat 的体积相加定律說：混合气体的体积等于各气体在总压力 P 下的体积之和：

$$V_m = \sum_1^c x_i V_{i(A)},$$

$V_{i(A)}$ 是 i 气体在总压力 P 下的克分子体积。此定律意味着在混合气体中各气体之压力等于該气体独占总体积时的压力，但它們的压縮因子却是在总压力 P 下而不是在 p_i 下的数值。上式可写成

$$PV_m = x_1V_1P + x_2V_2P + \cdots x_cV_cP,$$

或

$$P = x_1P \frac{PV_1}{PV_m} + x_2P \frac{PV_2}{PV_m} + \cdots x_cP \frac{PV_c}{PV_m}.$$

由此即得 Amagat 分压的定义：

$$P_{i(A)} = x_iP \frac{\kappa_i(T, P)}{\kappa(T, P)}. \qquad (b)$$

此式与 (a) 之别是它的两个压縮因子皆是在总压力 P 的数值，而 (a) 式中之 κ_i 是在分压 p_i 的数值。

比較 (a)，(b) 二式，即知对于理想混合气体，Dalton 和 Amagat 分压是一样的，因为理想气体的 $\kappa = 1$。

4．二定律的比較　自表中的数据知对于 H_2-N_2 及 H_2-CO 二体系，Amagat 定律与事实接近，而 Dalton 定律則很不好，但对于 A-C_2H_4 却正相反。虽然热力学討論不必牽涉現象的原因，但在此处我們仍可从分子理論看看此二定律的含义。Dalton 定律假設不同分子之間沒有影响，但同类分子則可能有影响；Amagat 定律的假設是无論分子种类是否相同，其相互影响皆是一样的。用表 1 中数据作图，即可发現在 H_2-N_2 及 H_2-CO 混合气体中，若压力超过 100 气压，則純組分的 κ 皆随着压力增加。（这就意味着 van der Waals 式中 b 的影响大于 a 的。）例如压力自 250 增到 1000 气压，κ(N) 自

表 9-1 混合气体的分压

A. H_2–V_2 在 0℃ (Bartlett, Cupples and Tremearne, *J. A. C. S.*, **50**, 1275 (1928))

P	实验结果			计算结果					
	$3H_2:1N_2$	H_2	N_2	Dalton 定律			Amagat 定律		
	PV	PV	PV	P_{H_2}	P_{N_2}	总压	P_{H_2}	P_{N_2}	总压
0气压	0.9995	0.9994	1.0005						
1	(1.0000)	(1.0000)	(1.0000)	0.7500	0.2503	1.0003	0.7500	0.2503	1.0003
50	1.0269	1.0330	0.9846	37.4	12.1	49.5	37.8	12.0	49.8
100	1.0583	1.0639	0.9846	74.3	23.4	97.7	75.5	23.3	98.8
200	1.1278	1.1336	1.0365	146.4	43.6	190.0	151.2	46.1	197.3
400	1.2890	1.2775	1.2557	278	76	345	297.8	97.8	395.6
800	1.6342	1.5665	1.7959	434	121	555	575.2	220.0	795.2
1000	1.8029	1.7107	2.0641	591	139	730	713.3	287.2	1000.2

B. H_2–CO 在 25℃ (Townend and Bhatt, *Proc, Roy. Soc.*, *A*134, 502 (1931))

P	$2H_2:CO$	H_2	CO						
	PV	PV	PV	P_{H_2}	P_{CO}	总压	P_{H_2}	P_{CO}	总压
0气压	1.0909	1.0909	1.0918						
1	1.0915	1.0915	1.0915	0.6667	0.3336	1.0003	0.6667	0.3336	1.0003
100	1.1480	1.1556	1.0838	65.7	31.4	97.1	67.0	31.4	98.4
200	1.2176	1.2245	1.1382	129.0	59.5	188.5	134.5	62.4	196.9
300	1.2968	1.2960	1.2344	187.1	83.5	270.6	199.9	95.2	295.1
400	1.3820	1.3686	1.3565	241	105	346	263.9	130.8	394.7
500	1.4694	1.4411	1.4908	293	124	417	326.8	169.4	496.2

C. C_2H_4–A 在 24.95℃ (Masson and Dolley, *Proc. Roy. Soc.*, *A*103, 524 (1923))

P	50.05 克分子% A	A	C_2H_4						
	PV	PV	PV	P_A	$P_{C_2H_4}$	总压	P_A	$P_{C_2H_4}$	总压
50	0.8773	0.9714	0.6467	28.0	24.1	52.1	27.7	18.4	46.1
75	0.8229	0.9619	0.3666	44.4	35.2	79.6	43.9	16.7	60.6
100	0.7758	0.9551	0.3596	62.3	44.8	107.1	61.5	23.2	84.7
125	0.7436	0.9513	0.4081	81.0	52.4	133.4	80.0	34.3	114.3

1.086 增至 2.064，π(H) 自 1.176 增至 1.715。因此若于 250 气压的純 N_2 中加入 H_2 以增加总压力，則 N_2 的压力也增加，同时 H_2 的压力也比它独占总体积时大。H_2-CO 体系的性質也是如此。对此二体系 Amagat 定律优于 Dalton 定律。C_2H_4 的 Boyle 溫度远在 25℃ 之上，故在 80 气压以下，van der Waals 式中 a 的影响大于 b 的。A 的 a 項影响一定很小。因此 A 的存在对 C_2H_2 的影响不很显著，故 Dalton 定律比 Amagat 的好。应指出者是表 1 中最高压力才有 125 气压。若压力再大，Amagat 定律可能比 Dalton 定律更近于事实。

总結起来，对于理想体系，平衡、Dalton 和 Amagat 三种分压皆是一样的。对于眞实气体，特别在高压下，此三种分压不同，而且总压未必等于分压之和。在热力学中分压本身并不重要，其主要用途是作为計算各热力学函数，如 ΔG，ΔS 等等的工具，因此一般皆采用 $p_i = Px_i$ 为分压的界說。对理想体系，此分压与前三种相同，对于非理想体系，此式不能代表体系的实在性質，而只是一种表示成分的方便方式。

第十章　气相化学反应平衡

在此章中我們着重討論气相化学反应的平衡. 这个重要題目的內容并不象才看时那样窄，因为自热力学的观点，有許多液相或固相的反应可以当作它們的蒸气反应，这就可以使問題簡化.

§1. 平衡与反应速度

在第一章就曾指出，我們首先应能区别这两类的問題. 現在以几个实例来說明此点之重要性. 我們用以控制化学过程的方法主要是改变：(1) 温度，(2) 压力，(3)反应物的比例，(4)催化剂. 若不知这些因子对平衡及速度的影响，就不但不能使其充分发揮作用，有时还可以引起混乱. 但是用实驗来判断一个体系所以不生变化是因为已达平衡，故此失去推动力，还是因为速度太小，无法察覚，并不十分容易. 例如增加温度可生影响，但是很难判断有多少影响是因为平衡变了，有多少影响是因为速度变了. 热力学能定量地預示温度对平衡的影响，这就省了我們許多事. 在上述的因子中前三个与平衡及速度皆有关系，多相催化剂則只影响速度. 在此处所以強調"多相"者是因为均相催化剂能改变反应物的逸度或活度，因而影响平衡.

我們可用几个实例說明这个問題. 温度升高能使反应速度增加（有少数例外，其原因尚不十分明了），但对于推动力則根据体系，可增可減. 一般地說，升温使合成反应的推动力下降，分解反应的上升. 今以 $CO + 2H_2 = CH_3OH$ 为例. 温度降低虽对向右反应有利，但因速度降低过多，故在很低温度时可以經过很长时間还得不到产物. 温度升高，速度增加的好影响超过推动力下降的坏影响，故生产速度可以很快地随着温度上升. 温度再高些，速度

虽增，但推动力下降的影响更大，故生产速度开始下降．因此这个反应的生产速度-温度曲綫有一个最高峯．再以合成氨为例．这个重要反应的特点如下：(1) 在常温常压将 1:3 的 N_2 与 H_2 混合，无論有无催化剂皆看不出有 NH_3 生成；(2) 在 450℃ 及 1 气压，在催化剂的影响下，有微量的 NH_3 生成；(3) 在 450℃ 及 100 气压，若无催化剂，不生 NH_3；(4) 情形同 (3)，但有催化剂，若时間够长，可得約 16% NH_3．根据对平衡及速度的知識，这些事实可以这样理解：(1) 速度是决定因子，虽然根据平衡計算应得很多的 NH_3；(2) 平衡是决定因子．速度很高，但最大产量只应有 0.2%；(3) 速度是决定因子，因为 (4) 表示在此温度及压力能有相当多的反应发生；(4) 平衡及速度皆重要．平衡将产量限制在 16%，但与催化剂接触的时間若太短，产量即小于此值．若缺少平衡与速度的知識，这些現象就显得神秘了．

§2. 化学平衡

在第八章 § 8 曾証明，平衡标志是 U, H, F, G 等热力势降至最低．一个化学反应若能自发，这就表示产物的热力势，例如自由焓，低于反应物的．既然如此，产物越多，自由焓越低，至反应物完全变成了产物时，体系的自由焓即降至最低值．但是实验結果指示，絕大多数反应皆很不完全．达到平衡后反应物与产物不但可以长期共存，而且体系的成分不变．这种現象是否与"平衡时体系的自由焓最低"原則矛盾？在下面我們要証明，此事实不但与这个原則不矛盾，而且是其自然的結果．

为說明原則，我們用一个最簡单的实例：丁烷=异丁烷．設原来只有 n_0 克分子的丁烷，达到平衡时体系中有 n_2 克分子的异丁烷和 $n_1 = n_0 - n_2$ 克分子的丁烷．体系的总自由焓是

$$\begin{aligned} G = \Sigma n_i\mu_i &= (n_0 - n_2)[\mu_1^\circ(T, P) + RT \ln x_1] \\ &\quad + n_2[\mu_2^\circ(T, P) + RT \ln x_2] \\ &= (n_0 - n_2)\left[\mu_1^\circ(T, P) + RT \ln \frac{n_0 - n_2}{n_0}\right] \end{aligned}$$

$$+ n_2\left[\mu_2^\circ(T, P) + RT\ln\frac{n_2}{n_0}\right].$$

以 ϵ 代表轉化了的丁烷克分子分数：$\epsilon = \frac{n_2}{n_0}$，上式即成

$$\begin{aligned} G_m \equiv \frac{G}{n_0} &= (1-\epsilon)[\mu_1^\circ(T, P) + RT\ln(1-\epsilon)] \\ &\quad + \epsilon[\mu_1^\circ(T, P) + RT\ln\epsilon] \\ &= \mu_1^\circ(T, P) + \epsilon[\mu_2^\circ(T, P) - \mu_1^\circ(T, P)] \\ &\quad + RT[(1-\epsilon)\ln(1-\epsilon) + \epsilon\ln\epsilon]. \end{aligned} \tag{1}$$

G_m 与 ϵ 的关系可用图 10-1 表示之.

此图明白指示，自由焓的最低值出現在 $\epsilon = m$ 处，而不在 $\epsilon = 1$ 处. 这个結果与我們最初的天眞想法不符. 其实这并不足为奇. 整个过程可以分为丁→异的化学反应过程与丁＋异＝混合气体的混合过程. 二气体混合是一个不可逆过程，发生之后体系自由焓自然降低. 式(1)中末項所代表的即是此数量. 倘若丁烷完全轉化成异丁烷，就无所謂混合，混合自由焓当然也就不存在了. 在此种情形下，自由焓只能自 μ_1° 降至 μ_2°，即图中 I 所表示的那样多. 若轉化克分子分数 ϵ 是 m 而不是 1，则自由焓可以多降一些，如图中之 II. 在我們的天眞的想法中混合自由焓被忘記了. 由此即得結論如下：因有混合熵存在，化学反应不能完全. 轉化克分子分数 ϵ 的数值为各 μ_i° 所决定，可自 $\frac{\partial G}{\partial \epsilon}=0$ 求得之. 但对于复杂的反应，下述方法更易于应用.

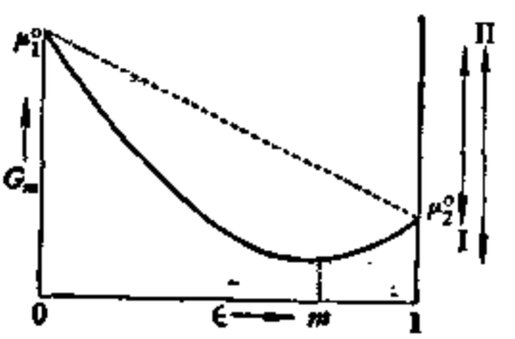


图 10-1

化学方程式最簡便的写法是

$$0 = \Sigma\nu_i M_i,$$

ν_i 是化合物 M_i 的計算系数. 用此种写法我們将反应物的 ν 当作負的，将产物的当作正的. 例如在 $N_2+3H_2=2NH_3$ 中 $\nu_{N_2} = -1$，$\nu_{H_2} = -3$，$\nu_{NH_3} = +2$. 发生反应时各克分子数之改变当然有一

定的关系：$\frac{dn_1}{\nu_1}=\frac{dn_2}{\nu_2}=\cdots\frac{dn_i}{\nu_i}=\cdots=d\lambda$，$\lambda$ 叫作反应进度（第八章）. 自其定义，在恆温恆压，$(dG)_{T,P}=\Sigma\mu_i dn_i=\Sigma\mu_i\nu_i d\lambda$，在平衡时

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial\lambda}\right)_{T,P}=0=\Sigma\nu_i\mu_i=\Delta G.} \tag{2}$$

这就是在恆温恆压最方便的平衡条件. 在此处我們未作任何假設，故上式是严格而且有普遍性的. 若将气体当作理想气体，則式(2)与 $\frac{\partial G_m}{\partial e}=0$ 的結果一样. 在此处应注意，在恆温恆压时 ΔG 总等于 $\Sigma\nu_i\mu_i$，只有在平衡时它們才等于零.

我們可以从另一个角度来討論平衡. 自第六章 § 7 知在一微小过程中体系的熵变是

$$dS=\frac{\delta Q}{T}+d\sigma.$$

$\frac{\delta Q}{T}$ 是与外界发生热交換所引起的熵变，$d\sigma$ 是由于体系內部的变化，如扩散、化学反应等等所引起的熵变. 若体系只作膨胀工，則

$$dU=\delta Q+\delta W=TdS-PdV-Td\sigma,$$

与

$$dU=TdS-PdV+\Sigma\mu_i dn_i$$

比較，即得

$$-Td\sigma=\Sigma\mu_i dn_i=\Sigma[\nu_i\mu_i]d\lambda. \tag{3}$$

在平衡时任何微小变化皆是可逆过程，而可逆过程的內部熵变 $d\sigma$ 等于零，故

$$-Td\sigma=0=\Sigma[\nu_i\mu_i]d\lambda$$

或

$$\Sigma\nu_i\mu_i=0.$$

此結果与式(2)一样. 倘若反应是自发的，則自式(3)得

$$T\frac{d\sigma}{d\lambda}=-\Sigma\nu_i\mu_i. \tag{4}$$

我們可以用 $\frac{d\sigma}{d\lambda}$，单位反应所創造之熵，来衡量反应之不可逆程度，

以A代表$T\frac{d\sigma}{d\lambda}$而名之为反应的亲和能，式(4)即成

$$A \equiv T\frac{d\sigma}{d\lambda} = -\Sigma v_i\mu_i, \tag{5}$$

在平衡$A=0$；若反应可以自发，A是正的. 引用这个数量，可将基本公式写成

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \Sigma XdY - Ad\lambda, \\ dH &= TdS + VdP + \Sigma XdY - Ad\lambda, \\ dF &= -SdT - PdV + \Sigma XdY - Ad\lambda, \\ dG &= -SdT + VdP + \Sigma XdY - Ad\lambda. \end{aligned}}$$

§3. 平衡常数

設在恆温恆压有理想气体反应$0 = \Sigma v_iM_i$. 在平衡时

$$\Sigma v_i\mu_i = \Sigma v_i\mu_i^\circ(T) + RT\Sigma v_i \ln p_i = 0$$

或

$$RT\Sigma v_i \ln p_i = -\Sigma v_i\mu_i^\circ(T)$$

在固定温度$\Sigma v_i\mu_i^\circ(T)$是固定的，故$\Sigma v_i \ln p_i$是一个常数. 以$\ln K_p$代表之，即得

$$RT\ln K_p = -\Sigma v_i\mu_i^\circ(T) = -\Delta G_{(T)}^\circ, \tag{6}$$

若不用分压而用克分子分数来表示化学势，则

$$\Sigma v_i\mu_i = \Sigma v_i\mu_i^\circ(T, P) + RT\Sigma v_i \ln x_i,$$

由此即得

$$RT\ln K_x = -\Sigma v_i\mu_i^\circ(T, P) = -\Delta G_{(T,P)}^\circ, \tag{6'}$$

若用浓度表示化学势，即得

$$RT\ln K_C = -\Sigma v_i\mu_{i(C)}^\circ(T) = -\Delta G_{(T)}^{\circ\prime}. \tag{6''}$$

此三个平衡常数的关系是

$$K_p = K_xP^{\Sigma v_i} = K_C(RT)^{\Sigma v_i}. \tag{7}$$

若各气体皆非理想气体，则应以逸度f_i代分压p_i：

$$RT\ln K_f = -\Sigma v_i\mu_i^\circ(T) = -\Delta G_{(T)}^\circ, \tag{8}$$

因$f_i = \gamma_ip_i$，γ_i是i的逸度系数，故

$$K_f = K_pK_\gamma, \tag{9}$$

$$RT\ln K_f = RT\ln K_p + RT\ln K_\gamma = -\Sigma\nu_i\mu_i^\circ(T). \quad (9')$$

我們也可以从熵出发以討論平衡常数的問題. 在平衡时 $0 = \Sigma M_i\mu_i$的反应是可逆的,故

$$\Delta S = \Sigma\nu_i\bar{S}_i = \Delta H/T.$$

因

$$\bar{S}_i = \int c_{p_i} d\ln T - R\ln p_i + S_i^\circ,$$

S_i° 是积分常数,故

$$\Sigma\nu_i\left(\int c_{p_i} d\ln T - R\ln p_i + S_i^\circ\right) = \Delta H/T.$$

$\Sigma\nu_i \ln p_i = \ln K_p$, 故

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\nu_i\int c_{p_i} d\ln T + \Sigma\nu_i S_i^\circ/R. \quad (10)$$

固定溫度时,右方是固定的,故 $\ln K_p$ 是一个与 T 有关的常数. 在討論溫度影响时,此式很方便.

§4. 溫度对平衡的影响

这是一个极重要的問題,因为若知此种关系,可以省許多事. 自式 (6) $\ln K_p = -\Sigma\nu_i\mu_i^\circ/RT$, 即得

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d}{dT}\Sigma\nu_i\mu_i^\circ/T.$$

自第九章式 (4) 知 $\frac{d(\mu_i^\circ/T)}{dT} = -h_i/T^2$. h_i 是純 i 气体在 $T°$ 之克分子焓,故 $\Sigma\nu_i h_i = \Delta H$. 代入上式即得

$$\boxed{\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}} \quad (11)$$

对于非理想气体混合物, $\frac{d(\mu_i^\circ/T)}{dT} = -h_i^\circ/T^2$ [第九章式 (25)],故

$$\boxed{\frac{d\ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}} \quad (11')$$

h_i° 是压力低至可将气体当作理想气体时 i 气体的克分子焓, ΔH°

是相应的反应热. 用式(11′)时可引用在1气压下的数值，因为誤差不大. 此二結果皆指示，温度升高对吸热反应有利.

自式(10)也可以很容易得到 K_p 的温度系数. 对 T 微分之即得

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = +\frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Sigma\nu_i c_{p_i}}{RT} + \frac{\Sigma\nu_i c_{p_i}}{RT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

虽然式(10)明白表示 $\ln K_p$ 与 T 的关系，但用起来却不大方便，因为除了常数 $\Sigma\nu_i S_i^\circ$ 之外，其中之 ΔH 是指在 T° 的数值，故不能自一个温度的 K_p 預知在另一温度的 K_p. 欲解决这个問題，須积分式(11). 积分此式可分为两种情况：

(1) 倘若温度間隔不大，ΔH 的改变不多，可将其当作常数. 由此即得

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \tag{12}$$

或

$$R\ln K_p = -\frac{\Delta H}{T} + I, \tag{12'}$$

I 是积分常数. 在其可用的范围內此种近似計算的結果常常很好；若温度間隔太大，則結果不可靠，但仍不失为一重要方法，因为我們常常缺乏作精确計算的数据(下段). 此法可以使我們得到近似結果以判断一个反应有无研究的价值.

(2) 若温度間隔很大，即須考慮 ΔH 与 T 的关系. 自 Kirchhoff 定律[第四章式(4)]知* $\Delta H = \Delta H_0 + \int \nu_i c_{p_i} dT$. 代入(11)而积分之，即得

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \Sigma\int\frac{dT}{RT^2}\int \nu_i c_{p_i} dT + \frac{I}{R},$$

I 是积分常数. 若 $c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \cdots$，上式即成

---

* ΔH_0 是积分常数. 自其形式可将 ΔH_0 当作 $T = 0°\mathrm{K}$ 时之 ΔH_0，但是远在 T 接近这个数值之前，級数型的热容公式即已不能应用，故若引用級数型的热容公式，則将 ΔH_0 如此理解是不恰当的.

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu_i}{R}\left[a_i \ln T + \frac{b_i T}{2} + \frac{c_i T^2}{6} + \cdots\right] + \frac{I}{R}. \tag{13}$$

由此即得

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0 - \Sigma \nu_i \left[a_i T \ln T + \frac{b_i T^2}{2} + \frac{c_i T^3}{6} + \cdots\right] - IT. \tag{14}$$

自此二式可求任何温度的 K_p 或 ΔG°.

例：在250℃及足够低的压力，$CO + 2H_2 = CH_3OH$ 之 K_p 是 2.32×10^{-3}. 求在 500℃ 之 ΔG° 及 K_p. (在此处 $K_p = K_f$)

解：解决此問題可分为下列几个步驟：

(1) 先求 ΔH_0. 欲求此值需要一个温度的 ΔH 及各物之 c_p.

自各物之生成热，知在 25℃ 时 $\Delta H = -21660$ 卡.

$c_{p(H)} = 6.947 - 0.200 \times 10^{-3}T + 0.481 \times 10^{-6}T^2$;

$c_{p(CO)} = 6.420 + 1.665 \times 10^{-3}T - 0.196 \times 10^{-6}T^2$;

$c_{p(CH_3OH)} = 4.398 + 24.274 \times 10^{-3}T - 6.855 \times 10^{-6}T^2$;

$\Sigma \nu_i c_{pi} = -15.916 + 23.009 \times 10^{-3}T - 6.089 \times 10^{-6}T^2$

$-21660 = \Delta H_0 - 15.916 \times 298 + 23.009 \times 10^{-3} \times (298)^2/2 - 6.089 \times 10^{-6} \times (298)^3/3.$

$$\Delta H_0 = -17880 \text{ 卡}.$$

(2) 求 I/R. 需要一个温度的平衡常数.

在 523°K, $K_p = 2.32 \times 10^{-3}$, $\log K_p = -2.635$. 代入式(13)即得

$$-2.635 = \frac{17880}{4.57 \times 523} - \frac{15.92}{1.987}\log 523 + \frac{23 \times 10^{-3}}{4.57 \times 2} 523 - \frac{6.09 \times 10^{-6}}{4.57 \times 6}(523)^2 + I/R,$$

$$I/R = 10.405.$$

(3) 求 $K_{p(773)}$. 将 I/R 及 $T = 773$ 代入式(13)，即得

$$\log K_{p(773)} = \frac{17880}{4.57 \times 773} - \frac{15.92}{1.987}\log 773$$
$$+ \frac{23 \times 10^{-3}}{4.57 \times 2}773 - \frac{6.09 \times 10^{-6}}{4.57 \times 6}(773)^2 + 10.405,$$
$$K_{p(773)} = 1.37 \times 10^{-6},$$

由此得

$$\Delta G^{\circ}_{(773)} = +20710 \text{ 卡}.$$

此种計算有一特点，即 K_p 对 ΔG° 的影响不大，而 ΔG° 对 K_p 的影响却很大. 例如：$K_p = 1.23 \times 10^{-6}$，則 $\Delta G^\circ = 20880$ 卡，若 $K_p = 1.51 \times 10^{-6}$，則 $\Delta G^\circ = 20560$ 卡. K_p 改变 10%，ΔG° 的改变还不到 1%. 因此欲用 ΔG° 計算 K_p，前者必須极其准确. 所以如此者是因为 K_p 与 ΔG 的对数关系. K_p 改变几个%，其对数改变很少；相反地，ΔG° 若改变一点点，$e^{-\Delta G^\circ/RT}$ 的改变就可观了.

§5. 压力对平衡的影响

这是一个重要的也是常引起混乱的題目. 所以重要是因为近代研究及工业中常用高压；所以引起混乱是因为讀者常将平衡常数与平衡成分混为一談. 常数变了，成分一定改变，但成分变了，常数却不一定改变. 上面提过 K_p, K_c, K_x, K_f, K_γ 五种平衡常数. 对于不同的常数及不同的体系，压力的效应亦不同. 今先以理想气体体系为例.

自 $\ln K_p = -\frac{\Sigma \nu_i \mu_i^\circ(T)}{RT}$ 及 $K_p = K_c(RT)^{\Sigma \nu_i}$ 知 K_p 和 K_c 皆只是 T 的函数，故

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial P}\right)_T = 0. \tag{15}$$

上面結果指出 K_p 和 K_c 皆不随压力改变，倘若气体是理想的. 对于 K_x 就不然了. 自 $RT \ln K_x = -\Sigma \nu_i \mu_i^\circ(T, P)$ 及 $\left(\frac{\partial \mu_i^\circ(T, P)}{\partial P}\right)_T = V_i = \frac{RT}{P}$，即得

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Sigma \nu_i}{P}. \tag{16}$$

例：在某温度及1气压，N_2O_4 有50.2% 分解成 NO_2，在10气压下有多少%分解？

解：在此处 $\Sigma \nu_i = +1$，故式(16)的积分是

$$\log \frac{K_{x(10)}}{K_{x(1)}} = \log \frac{1}{10}, \quad 或 \quad \frac{K_{x(10)}}{K_{x(1)}} = \frac{1}{10}.$$

自所給数据知 $K_{x(1)} = 1.34$，故 $K_{x(10)} = 0.134 = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$，$\alpha = 18\%$.

以上所說的皆是理想体系，故只在低压下适用．对于眞实体系，情形就不如此簡单了．下表前二列是在450℃ Larson 和 Dodge 所得 $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$ 的实驗結果：

压力(气压)	K_p	$K_{\gamma(计)}$	$K_{f(计)}$
1	—		
10	0.00669	0.988	0.00661
30	0.00676	0.969	0.00655
50	0.00690	0.953	0.00658
100	0.00725	0.905	0.00656
300	0.00884	0.750	0.00663
600	0.01294	0.497	0.00642
1000	0.02328	0.443	0.01031

压力自10增至1000气压，K_p 約增4倍．这显然与式(15)不符．但是这并不意味着我們的基本出发点"$\mu^\circ(T)$ 只是 T 的函数"錯了．正确的关系是

$$RT \ln K_f = RT \ln K_p + RT \ln K_\gamma = -\Sigma \nu_i \mu_i^\circ(T) \tag{9'}$$

故

$$\left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial P}\right)_T = 0. \tag{17}$$

自实驗結果知气体的逸度系数随着压力改变，因此式(17)的实驗

意义不是 K_p 不随压力改变，而是 $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T$ 与 $\left(\frac{\partial \ln K_\gamma}{\partial P}\right)_T$ 抵銷.

这也就是說，对于非理想气体，K_p 应随着压力改变. 要考驗式(17)是否正确，須先求得 K_γ，然后看它和 K_p 的乘积是否不随压力改变. 欲得 K_γ，須知各气体之 γ. 因为沒有足够的 P，V，T 数据，故 R. H. Newton 和 Dodge 采用 Lewis-Randall 規則(第九章 § 7)以求得近似的 γ_i 值. 此規則可写成

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{p_i} = \frac{f_i^\square}{P}. \quad (P \text{ 是混合气的总压力})$$

这就是說，i 在混合气中之 γ 等于純 i 在同溫度及总压力 P 下的 γ. 此值可自純 i 的 P，V，T 数据或自 R. H. Newton 图求得之. 用此方法他們得到 $K_{\gamma(計)}$. 以此与 K_p 相乘，即得表中之 K_f.

无論什么气体，$P = 0$ 时总是理想的. 将 K_p 与 P 作图，外延至 $P = 0$，即得 $K_f = 0.00664$. 将此值与表中之 K_f 比較，即知压力大至 600 气压，偏差才約 3%. 这个数量級的偏差是在此法的准确度之內的. 在 1000 气压下，偏差很大. 这无疑是因为在此压力下 L-R 規則已不适用了.

自上結果我們可以断定式(17)是正确的. 虽然考驗式(17)已不是重要的理論研究，但是以实驗求得在高压下的 P，V，T 数据仍是很有价值的，因为若有足够的此种数据，就可以准确地知道某过程的产量是否已达理論值，由此也就知道这个方法是否还有改善的余地.

§ 6. 标准組合自由焓 ΔG_f°

一个最重要的热力学数量是 ΔG°，因为自它可計算平衡. 此数量可用許多方法測定. 最常用者有 (1) 电势法，(2) 量热法，(3) 光譜法，(4) 标准組合自由焓法. (1) 将在电解質溶液章中討論，(2) 将在第三定律章中討論，(3) 屬于統計力学范围，不在此书中敘述，本节所述者只限于 (4). 所謂标准組合自由焓者就是用标准状态的原質合成标准状态的化合物时之 ΔG. 若知各

物之ΔG_f°，即可用与Гecc定律完全相似的方法以得反应之ΔG°，因为和H一样G也是状态函数．我們先討論反应物及产物皆是气体的体系．

1. 反应物及产物皆是气体　以NO为例．我們选这个例子因其能說明化学的进步，也說明在缺乏数据的情况下化学家如何作合理的假設以解决問題．　在1915年Lewis和Adams首次系統地研究氮化合物的自由焓时，$\frac{1}{2}N_2+\frac{1}{2}O_2=NO$的平衡常数及反应热皆不准确，表示NO的热容与温度关系的方程式根本不存在．因为NO的物理性質与N_2和O_2的很相近，又皆是双原子分子，它們的克分子热容可能很相近，因此他們假設$\Sigma\nu_i c_{p_i}=0$．　这就是說，假設ΔH不随温度改变，即不用准确的式(13)，而用近似的式(12′)．他們的結果是

$$\Delta G_T^\circ = 21600 - 2.50T, \quad \Delta G_{298}^\circ = 20850 \text{ 卡}.$$

后来Briner, Boner和Rothen又研究这个反应．　他們将空气热至1873°K．經过长时間后，很快地将其冷却以"冻結"平衡，用浓KOH吸收之，测定所得的NO_3^-及NO_2^-，即可算出在1873°K所成NO之量．　他們的結果不算很准确，NO量在0.73—0.85%之間，多次实验的平均值是0.79%．　空气中原有78.03% N_2及20.99% O_2，由此即得$\frac{1}{2}N_2+\frac{1}{2}O_2=NO$之$K_{p(1873)}=1.98\times10^{-2}$．在此温度之$\Delta H$是21600卡．根据Kelley，

$$C_{p(NO)} = 8.05-0.233\times10^{-3}T-\frac{1.563\times10^5}{T^2},$$

$$C_{p(O_2)} = C_{p(N_2)} = 8.27+0.258\times10^{-3}T-\frac{1.877\times10^5}{T^2}.$$

由此得

$$\Delta H_0 = 22070, \quad I = 5.68,$$

$$R\ln K_{p(T)} = 5.68-\frac{22070}{T}-0.22\ln T - 0.125\times10^{-3}T+\frac{0.314\times10^5}{2T^2},$$

$$\Delta G^{\circ}_{f\,(298)} = -RT\ln K_{p\,(298)} = 20710 \text{ 卡}.$$

虽然这是現时公訊的数值，但仍不是很准确的，因为所用的 $\Delta H_{18^{\circ}}$ =21600 卡是前世紀 Thomsen 及 Berthelot（分别）的結果. Giauque 和 Clayton (1953) 自光譜所得的 $\Delta G^{\circ}_{f\,(298)}$ 是 20650 卡.

2. 反应物或产物不是气态　以 H_2O(液) 为例. 在高温

$$H_2(\text{气}) + \frac{1}{2}O_2(\text{气}) = H_2O(\text{气})$$

的反应曾經多人研究过. 自平衡常数、反应热及各物之热容，可用与上段类似的方法［但用精确的式 (13)及(14)］以得 $\Delta G^{\circ}_{f\,(298)}$，現时公訊的結果是

$$\Delta G^{\circ}_{f\,(298)} = -54636 \text{ 卡}.$$

这是在 25℃ 时 $\mu^{\circ}_{H_2O(气)} - \mu^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2}\mu^{\circ}_{O_2}$ 的数值.　在 1 气压及 100℃ 以下，H_2O 的稳定状态是液体，因此上面的 $\mu^{\circ}_{H_2O}$ 是在介安状态之 μ. 欲自此結果求得 H_2O(液) 之 ΔG°_f 并不費事. 在 25℃ H_2O(液) 之蒸气压力是 23.8 毫米汞柱，若 (1) 将介安状态的水蒸气自 1 气压恆温膨胀至 23.8 毫米汞柱，(2) 在此压力下使其凝成液体，(3) 将压力恢复到 1 气压，則此三步的結果与气相反应的 ΔG°_{298} 之和卽是 H_2O(液)之 $\Delta G^{\circ}_{f\,(298)}$. 在 1 气压与 23.8 毫米汞柱之間可将水蒸气当作理想气体，故

$$\Delta G_{(1)} = \int_{760}^{23.8} V dP = -2053 \text{ 卡}.$$

在 23.8 毫米汞柱气液二相成平衡，故 $\Delta G_{(2)} = 0$，在 23.8 毫米汞柱与 1 气压之間，可假設 H_2O(液) 之体积不变，故

$$\Delta G_{(3)} = \int_{23.8}^{760} V_{(液)} dP = 18(760 - 23.8)/760$$
$$= 17 \text{ 厘米}^3 \cdot \text{气压} = 0.43 \text{ 卡}.$$

自这些数据卽得 H_2O(液) 之

$$\Delta G^{\circ}_f = -56.69 \text{ 千卡}.$$

§7. 多相反应

有一类重要反应，如 $CaCO_3$(固) = CaO(固) + CO_2(气)，

$$PbS(固) + \frac{3}{2}O_2(气) = PbO(固) + SO_2(气)$$

等等，其反应物和产物不完全在一相之中．只要各固相是純的，即不溶气体也不互溶，則此种反应之处理不但可用上节的方法，而且更为簡单．今以 $PbS + \frac{3}{2}O_2 = PbO + SO_2$ 为例．和均相反应一样，此类反应的平衡条件也是

$$\Sigma \nu_i \mu_i = 0,$$

亦即

$$\mu_{PbS} + \frac{3}{2}\mu_{O_2} = \mu_{PbO} + \mu_{SO_2}. \qquad (a)$$

实驗証明，固体皆有蒸气压力（可能极小）．在此体系中不但有上述的平衡，而且还必有固体与其蒸气的平衡．在平衡时

$$\mu_i^{(固)} = \mu_i^{(气)}$$

必成立，因此用固体的化学势 $\mu^{(固)}$ 或气体的 $\mu^{(气)}$ 皆无不可．若用后者，則 (a) 可写为

$$\mu^{\circ}_{PbS} + RT\ln P_{PbS} + \frac{3}{2}(\mu^{\circ}_{O_2} + RT\ln p_{O_2})$$
$$= \mu^{\circ}_{PbO} + RT\ln p_{PbO} + \mu^{\circ}_{SO_2} + RT\ln p_{SO_2}.$$

由此即得

$$RT\ln K_p \equiv RT\ln\frac{p_{PbO}p_{SO_2}}{p_{PbS}p_{O_2}^{3/2}}$$
$$= -\left(\mu^{\circ}_{PbO} + \mu^{\circ}_{SO_2} - \mu^{\circ}_{PbS} - \frac{3}{2}\mu^{\circ}_{O_2}\right). \qquad (b)$$

在此式中 μ°_{PbS} 及 μ°_{PbO} 皆指在 1 气压下的气相，故是极不稳定的状态．此外在此种平衡常数中可能有几个蒸气压力太小，不易测定，因此也就难于应用．这种缺点不难补救，因为 p_{PbO} 等皆是飽和蒸气压力．自实驗結果知道在一定温度純固体之飽和蒸气压力是固定的，因此可将这些固定数量并入 K_p 而得到另一个常数：

$$K'_p = \frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}^{3/2}} = K_p\frac{p_{PbS}}{p_{PbO}},$$

K'_p 也叫作平衡常数，而且也是温度的函数. 現在我們的問題是如何将这个新常数与标准自由焓联系起来.

前已說过，用固相或气相的化学势是一样的. 設用固相的，則式 (a) 和 (b) 成了

$$\mu_{PbS} + \frac{3}{2}(\mu^\circ_{O_2} + RT\ln p_{O_2}) = \mu_{PbO} + \mu^\circ_{SO_2} + RT\ln p_{SO_2},$$

$$RT\ln K'_p \equiv RT\ln\frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}^{3/2}} = -\left(\mu_{PbO} + \mu^\circ_{SO_2} - \mu_{PbS} - \frac{3}{2}\mu^\circ_{O_2}\right).$$

在此处 μ_{PbS} 及 μ_{PbO} 皆是指在反应压力 p 下之化学势，而不一定是在 1 气压下的数值，因此也就不是 μ_i°. 自上节 2. 的結果，知对于純凝聚相，$\mu_i \approx \mu_i^\circ$. 例如在 100 气压下，PbO 的 $\mu-\mu^\circ$ 不过才約 56 卡. 和反应的 ΔG 比起来，这是不足輕重的数量. 因此可用 μ_i° 代 μ_i 而得到

$$RT\ln K'_p = -\Sigma\nu_i\mu_i^\circ. \qquad (18)$$

与式 (b) 比較，此式右方各項皆是指在 1 气压下的稳定状态，而且平衡常数 K'_p 中无不易測定的数量.

如此处理这类反应时必須注意各固相必須是純的. 倘若气体溶于固体，或固相互溶成固态溶液，則它們的化学势不但与压力有关，还要受混合熵的影响 (§ 2). 混合熵决定于固相中各組分的克分子分数，而气体之溶解与压力大有关系. 因此，我們就不能忽略 μ 与 μ° 之别，式(18)也就不能成立了.

例：自下給数据計算 $PbS + \frac{3}{2}O_2 = PbO + SO_2$ 在 800°K 之平衡常数.

	$\Delta G^\circ_{f(298)}$	$\Delta H^\circ_{f(291)}$
SO_2(气)	−69660 卡	−70920 卡
PbO(固)	−44900	−52060
PbS(固)	−18000	−22300

$c_{p(O_2)}$: $6.148 + 3.102\times10^{-3}T - 9.23\times10^{-7}T^2$

$c_{p(SO_2)}$: $11.895 + 1.089\times10^{-3}T - 2.642\times10^{5}/T^2$

解：$-R\ln K'_{p(298)}=-R\ln p_{SO_2}/p_{O_2}^{3/2}=\Sigma\nu_i\mu_i^\circ/T=-96560/298=-324$。

欲得 ΔH_0，須知二固体之 c_p 与 T 的关系。因无此种数据，可利用Kopp规則：分子热容＝Σ原子热容。根据此假設，$c_{p(PbO)}=c_{p(PbS)}$，故可自計算中略去。引用上給 c_p 公式，即得

$$\Delta H=\Delta H_0+2.673T-1.782\times10^{-3}T^2+$$
$$+4.61\times10^{-7}T^3+2.642\times10^5/T.$$

在 291°K，

$$\Delta H=-100680,\text{ 故 }\Delta H_0=-102230\text{ 卡/克分子.}$$

$$\frac{Rd\ln K'_p}{dT}=\frac{\Delta H}{T^2}=-\frac{102230}{T^2}+\frac{2.673}{T}$$
$$-1.782\times10^{-3}+\frac{2.642\times10^5}{T^3}+4.61\times10^{-7}T.$$

以 800°K 及 298°K 为上下限而积分之，并引用 $R\ln K'_{p(298)}=324$，即得 $K'_{p(800)}=10^{24}$。此結果指示，在此温度这个反应极其完全。若 O_2 与过剩的 PbS 一同加热，O_2 的分压将降至 $(p_{SO_2}/10^{24})^{2/3}$。若 O_2 过剩，則在 p_{O_2} 及 p_{SO_2} 达到它們的平衡值之前，PbS 即完全轉化成 PbO 了。若使 SO_2 气流不断地自 PbO 上通过，在原則上应能将 PbO 完全变成 PbS；但是若用 1 气压的 SO_2，則欲达到此目的須使气流中的 O_2（杂質）低于 $1/(10^{24})^{2/3}$ 才行。

§8. 独立反应数

以上各节所說的，无論是均相还是多相的体系，皆限于一个反应。但在实际情况下，特别是在大規模生产中，常常有几个反应同时存在。这些反应虽各有其平衡，但又互相影响。处理此种体系之时既須考虑个体，又須考虑整体，因为整体并非个体的簡单总和，各組分之間有很复杂的关系。例如在工业中大規模地自 CO 和 H_2 以制甲醇时可能有多种产物，其中有一些的产量可能比甲醇的还多；但是价值却不大。我們的任务是事先判断在什么条件下可得最多的甲醇及在同条件下其他各物的产量。自热力学原則的观点，这类問題并沒有很多新內容，但自計算的角度，比单一反应的

体系要麻煩多了．为便于处理，我們先討論一个新概念：独立反应数．

所謂独立反应者就是不能以綫型組合自其他反应导出来的反应．例如在 (a) $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$，(b) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$，(c) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 三反应中，无論选择任何两个，第三个反应卽可导出，如 (a) − (b) = (c) 等等，故只有两个是独立的．这是一个很簡单的例子，可以一目了然．但是遇到复杂的体系就不会如此明显，而需要有一个系統的方法．在許多方法之中我們介紹一个比較易用但不見得是最好的．此法的根据如下：一个化学方程式其实就是原子数目守恆的一种表达方式．这个守恆的事实也可以用代数方程来表示．用代数的术語，独立反应就是这些方程中独立变数的数目．設体系中有 C，CO，CO_2，H_2，O_2，H_2O 六种东西．此六物中只有三种原子：C，H，O．以 Δx 代表 x 克分子数的改变，則此三种原子数目不变的事实可用下方程表示之：

$$\mathrm{C}:\ \Delta C + \Delta CO + \Delta CO_2 + 0\Delta H_2 + 0\Delta O_2 + 0\Delta H_2O = 0,$$

$$\mathrm{H}:\ 0\Delta C + 0\Delta CO + 0\Delta CO_2 + 2\Delta H_2 + 0\Delta O_2 + 2\Delta H_2O = 0,$$

$$\mathrm{O}:\ 0\Delta C + \Delta CO + 2\Delta CO_2 + 0\Delta H_2 + 2\Delta O_2 + \Delta H_2O = 0.$$

自此三式可得

$$\Delta C = -\Delta CO - \Delta CO_2,$$

$$\Delta H_2 = -\Delta H_2O,$$

$$\Delta O_2 = -\frac{1}{2}\Delta H_2O - \frac{1}{2}\Delta CO - \Delta CO_2.$$

此結果指出只須选定 3 个 Δ，卽能决定其他 3 个．至于选定那 3 个 Δ，沒有关系（讀者应証明之）．換言之，只有 3 个独立变数；也就是說，独立反应数是 3．在此处我們有 6 个 Δ，而只有 3 个方程式，因此讀者可能得到这样的結論：独立反应的数目卽是 Δ 与方程式数目之差．这个結論虽在許多場合适用，却不是普遍的．例如在 NH_3，HCl，NH_4Cl 的体系中，原子数目守恆的方程式是

$$\text{N:}\ \Delta NH_3 + \Delta NH_4Cl + 0\Delta HCl = 0,$$
$$\text{H:}\ 3\Delta NH_3 + 4\Delta NH_4Cl + \Delta HCl = 0,$$
$$\text{Cl:}\ 0\Delta NH_3 + \Delta NH_4Cl + \Delta HCl = 0.$$

由此可得

$$\Delta NH_3 = -\Delta NH_4Cl,$$
$$\Delta HCl = -\Delta NH_4Cl.$$

3 个 Δ，3 个方程式，但独立反应数却是 1.

§9. 同 时 平 衡

在

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2(I),\ H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(II),$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2(III)$$

三反应中只有两个是独立的. 設以 (I) 和 (II) 为独立的. 根据基本公式，

$$dG = -SdT + VdP - A_I d\lambda_I - A_{II} d\lambda_{II}, \tag{19}$$

在平衡时，

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda_{(I)}}\right)_{T,P,\lambda_{II}} = -A_I = \Sigma_I \nu_i \mu_i = \mu_{CO_2} - \mu_{CO} - \frac{1}{2}\mu_{O_2} = 0,$$

$$RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} p_{O_2}^{1/2}} = RT \ln K_{pI} = -\Sigma_I \nu_i \mu_i^\circ. \tag{20}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda_{II}}\right)_{T,P,\lambda_{II}} = -A_{II} = \Sigma_{II} \nu_i \mu_i = \mu_{H_2O} - \mu_{H_2} - \frac{1}{2}\mu_{O_2} = 0,$$

$$RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} = RT \ln K_{p_{II}} = -\Sigma_{II} \nu_i \mu_i^\circ. \tag{20'}$$

与从前的結果完全一样. 反应(III) = (I) − (II). 因为 G 和 A 皆是广度数量，故

$$\Delta G_{III}^\circ = \Delta G_I^\circ - \Delta G_{II}^\circ, \tag{21}$$
$$-A_{III} = -A_I - (-A_{II}), \tag{21'}$$

$$RT\ln K_{p_{III}} = RT\ln\frac{K_{p_I}}{K_{p_{II}}} = RT\ln\frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{H_2O}p_{CO}}. \qquad (21'')$$

总之，若有R个独立反应，就有R个独立的平衡常数，其余的平衡常数皆可自独立的常数导出.

以上的結果与单独反应的并无多大分别，現在討論它們的异点. 因dG是全微分，故在恆温恆压，无論有几个独立反应，下結果皆成立[第一章附录式(7)]：

$$\frac{\partial A_{(j)}}{\partial\lambda_{(j)}} = \frac{\partial A_{(j)}}{\partial\lambda_{(i)}}. \qquad (22)$$

此式指示一个反应的亲和能与另一反应的进度有关系. 同时反应与单独反应之别就在乎此. 用实验室的語言表达，即是：在有同时反应的体系中，各反应的平衡常数虽然仍旧，但其平衡浓度(分压)則与只有一个反应时不同，甚至于反应方向有时全会改变. 关于后一点从另一个角度考虑可能更清楚一些. 在恆温恆压，最普遍的自发条件是

$$\Sigma A_i d\lambda_i > 0,$$

这就是說，反应自发与否为亲和能的总賬所决定. 只有各亲和能$A_i(i = I, II, III\cdots)$皆为零时体系才处于完全的平衡状态；若只有一个$A$等于零，則只成局部平衡. 但是除非式(22)中各项皆等于零，此种平衡状态即因有另反应存在而被打破. 只要总的亲和能是正的，則一个亲和能特别大的反应就能携带着亲和能小的反应多进行一些，甚至于可以使亲和能值为負的反应向与其自然趋势相反的方向进行. 例如：

$$H_2O(液) + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_2(水溶液),$$

$$A = +31.5 - 56.7 = -25.2\text{千卡}.$$

指示这个反应向右进行的非常之少，H_2O_2之量少到无法观察，但是湿鋅氧化时却能生H_2O_2：$Zn + H_2O + O_2 = ZnO + H_2O_2$，$-\Delta G^\circ = A = 76.05 + 31.5 - 56.7 = +50.9$千卡. 这个数值是$Zn + \frac{1}{2}O_2 = ZnO$和$H_2O + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_2$二反应亲和能的总結

果，但是这并不意味着此二反应就一定代表真正的反应机构，因为热力学結果是与机构无关的. 此例只說明对于机构不明的反应，热力学可以預示結果，也指示考虑同时反应时必須全面，但是不应将热力学結果外延到它所不能处理的領域.

§10. 絕 热 反 应

以上所討論的皆是恆温反应. 欲使体系的温度不变，必須能及时地加入或取出适量之热. 在实驗室中体系总是不很大的，維持恆温并不很难，但在大規模操作中，特别是使用大型催化反应器时，热传导就成了很严重的問題，因此有时实际情况更接近絕热而非恆温. 絕热与恆温皆是极限情况，一般大規模的反应多介乎二者之間，故此欲作精确的計算是很困难的. 現在我們略述絕热过程的产量計算. 此种計算比恆温的麻煩，主要原因是成分与温度皆是未知数. 原則虽然簡单，却需要两个方程，而这些方程的形式常常相当复杂，故有时須用連續漸近法去凑. 今以甲醇的合成为例.

使 1:2 的 CO–H_2 混合气在 200 气压下进入原为 275℃ 的接触反应器. 設只有 $CO + 2H_2 = CH_3OH$ 一个反应，并且气体自反应器中出来时已达平衡，我們要知道在絕热情况下 CO 轉化的%.

以 y 代表 CO 轉化的克分子数，則总克分子数是 $3-2y$. 假設气体是理想溶液，但各气体并非理想气体. 这就是說，Lewis-Randall 規則可以应用. 在平衡时下关系成立：

$$\frac{y(3-2y)^2}{4(1-y)^3} = P^2K_f/K_T. \qquad (a)$$

自式 (13) 即知 K_f 与 T 的关系，在 $T°$ 的 K_T 可自 Newton 图得之，故上式可以代表 y 与 T 的关系. 若知道 T，即可以計算 y. 但是体系的温度与反应进度有关，而在此处所不知者正是 y，故上式中 y 和 T 皆是未知数，必須另外再有一个联系 y 和 T 的方程才行. 这个方程可自絕热条件及各物之热容导出. 設各反应物进入反应器时已达 548°K，絕热条件是

$$\Sigma\Delta H_P + y\Delta H_{548} = 0, \qquad (b)$$

$\Sigma\Delta H_P$代表各气体自 548°K 升至 T 时所需之热，ΔH_{548} 代表 1 克分子 CO 在 548°K 完全轉化成 CH_3OH 之反应热.

$$\Sigma\Delta H_P = \int_{548}^{T}[(1-y)c_{P(CO)}+2(1-y)c_{P(H_2)}+yc_{P(CH_3OH)}]dT.$$

积分后將有 y 之項与无 y 的分开，即得

$$\Sigma\Delta H_P = yf_1(T) + f_2(T).$$

自各物之組合热 ΔH_f 及热容，可計算 ΔH_{548}. 將这些結果代入式(b)，即得

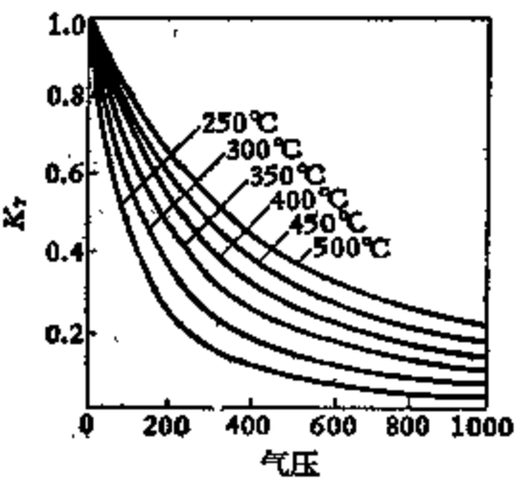
$$y = -\frac{f_2(T)}{f_1(T)+\Delta H_{548}}. \qquad (c)$$

自式(a)和(c)即可求得 y 和 T. 解此联立方程最方便的程序是假設一个 T 值以自式(c)求 y，然后看此 y 和 T 能否滿足式(a). 此法的結果是

$$T = 702°K = 429°C,$$

$$y = 0.14.$$

在恆温时，$K_f = 7.25\times10^{-4}$，$K_Y = 0.32$(看图 10-2)，$y = 0.84$.



$CO + 2H_2 = CH_3OH$ 之 K_Y 值

图 10-2

此二結果显著不同，表示只須將温度降低一些，对甲醇之合成有很大好处. 另一办法是將反应分段进行，在每段之間皆將体系冷却. 接触法制硫酸时就用此办法.

§11. 增产常識

本章的主要內容是如何計算平衡，其目的是为了增产. 今將上面所討論过与产量有关的加以总結和补充，以为結束.

自 $\Delta G_T^\circ = -RT\ln K$ 知 ΔG_T° 越大則在此溫度的产量越小，因此我們可用 ΔG° 事先判断产量. ΔG° 若是負的，当然对反应有利，但 $\Delta G^\circ > 0$ 的反应也不見得就不能作制备之用. 自 $\frac{d\ln K_f}{dT} = \Delta H/RT^2$ 知道对于吸热反应，升温可能使正的 ΔG° 減

少，或变成負的，因而增加产量．自 $\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} = -\frac{\sum \nu_i}{RT}$ 知道对于分子数減少的反应，增压可增加产量．例如 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ 的反应就是在高压下进行的．因为安全或設备的原因，有时不用极大的压力，因而反应是不够完全的；但是将剩余气体循环使用仍可得很好的結果．对于分子数增加的反应，压力有坏影响，可以降低压力或用惰性气体冲淡之以增产量．有时一种原料 A 特别昂貴，又因操作上的原因不便于将剩余气体循环使用，可以多用其他便宜的原料以尽量使 A 多轉化一些．无論是用惰性气冲淡或多用便宜气体，皆应注意反应速度可能下降很多，或增加吸收、凝聚等等过程的困难，因而使这些方法沒有經济价值．

为便于吸收或凝聚，应使平衡气体中产物的分压达到最高值．达到此目的的方法甚为簡单，即使反应物的比例等于它們在化学方程式中計算系数的比例．例如：合成氨时总是用 1:3 的 N_2-H_2 混合气．这个結論不难导出．設用 1 克分子 N_2 及 γ 克分子 H_2，在平衡时有 $2y$ 克分子的 NH_3．自 $x^2_{NH_3} = K_x x_{N_2} x^3_{H_2}$ 即得

$$x^2_{NH_3} = K_x \frac{(1-y)(\gamma-3y)^3}{(1+\gamma-2y)^4}.$$

p_{NH_3} 最大就意味着 x_{NH_3} 最大．欲得此最大值，只須利用 $\frac{d(x^2_{NH_3})}{d\gamma} = 0$ 及开始之时 $y = 0$ 二条件即可．結果得 $\gamma = 3$．我們应注意，这个結果只对于理想气体才是严格正确的，因为否則 K_x 未必是常数．

多数反应皆是放热的．对于这类反应低温有利，但是我們应考虑一个矛盾，即温度越低，反应越慢．虽然低温对合成氨有利，但生产时总不用室温即因此故．欲圓滿解决这类問題，必須能够善于处理这个矛盾．常用的一种办法是自高温出发，逐漸降温以求得最适宜的温度．若有化学动力学的数据，可自理論推出这个温度．因为不完全属于热力学范围，我們不討論这个重要而且有意思的問題．有兴趣的讀者可参考 Denbigh 的文章：*Trans. Faraday Soc.*, **44**, 352 (1944).

习　　题

1. 在 500°K $\frac{1}{2}A_2+\frac{1}{2}B_2=AB$ 之 $\Delta G^\circ=-1000$ 卡。今有一体系，其中含 $\frac{1}{2}A_2$ 及 $\frac{1}{2}B_2$，总压力＝1 气压。設以 A_2 及 B_2 之标准状态为参考状态，計算 0，10，20，…100% 轉化时之自由焓。以 G 与 λ 作图以求在平衡时轉化的%，并与自 $\Delta G^\circ_T=-RT\ln K_p$ 的結果比較。

2. 一体系中有 n_A 克分子的 A，n_B 克分子的 $B\cdots$，n_E 克分子之 E，n_F 克分子之 $F\cdots$，它們的分压是 p_A，$p_B\cdots p_E$，$p_F\cdots$。这些东西能发生 $aA+bB+\cdots=eE+fF+\cdots$的反应。設反应发生了 λ 单位时，各分压变成了 $p_{A'}$，$p_{B'}\cdots p_{E'}$，$p_{F'}\cdots$。这些分压并不一定是平衡时的数值。証

$$\Delta G=n_ART\ln\frac{p_{A'}}{p_A}+n_BRT\ln\frac{p_{B'}}{p_B}\cdots+n_ERT\ln\frac{p_{E'}}{p_E}+n_FRT\ln\frac{p_{F'}}{p_F}+\cdots-\lambda A'.$$

A' 是在 $'$ 态时的亲和能。若最后状态也是平衡状态，求 ΔG。

3. 設上題体系中原来只有 a 克分子的 A，b 克分子之 B，而无 E，F，求 ΔG。

4. 在 700℃ 将 CO (10 气压)及 H_2O (5 气压)通入反应器，問能否抽出分压为 1.5 气压之 CO_2 及 H_2？反应是 $CO+H_2O=CO_2+H_2$，在此溫度时 $K_p=0.71$。

5. 体系中有 $n_{N_2O_4}$ 克分子的 N_2O_4 及 n_{NO_2} 克分子的 NO_2。在 T° 及 P 压力下，$N_2O_4=2NO$ 的反应发生了 λ 单位，二物的克分子数成了 $n'_{N_2O_4}=n_{N_2O_4}-\lambda$，$n'_{NO_2}=n_{NO_2}+2\lambda$。

(1) 求 A；(2) 証明 (1) 的結果与第 2 題的結果一致。

6. 将恰好 1 克分子的 N_2O_4 貯于一具有理想活塞的桶中。此气体当然有一部分分解成 NO_2：$N_2O_4=2NO_2$。在恒溫将总压力自 P_1 降至 P_2。設在此过程中平衡永远成立，

(1) 用 $\Delta G=\int_{P_1}^{P_2}VdP$ 以求 ΔG，

(2) 自 $G_2=\Sigma\nu'_i\mu'_i$，$G_1=\Sigma\nu_i\mu_i$ 以求 ΔG。

[此数題說明 ΔG，ΔG°，A 的意义及其关系。]

7. 二理想气体成下平衡：$A=B$，平衡常数 $=K$。

設一桶中有此二气体，其总克分子数是 n。桶中还有催化剂以保証徐徐加热时二气体間的平衡。求此混合气的热容(表观的)。

答：$c_p=\frac{nc_{p(A)}}{K+1}+\frac{nKc_{p(B)}}{K+1}+\frac{nK\Delta H^2}{RT^2(K+1)^2}$。

8. 自蒸气密度的测定知$NO + \frac{1}{2}O_2 = NO_2$之 $\Delta G^\circ_{298} = -8.33$ 千卡. 已知 NO 之 $\Delta G^\circ_{f(298)} = 20.70$, NO_2 之 $\Delta H_{f\,298} = 8.09$ 千卡, N_2O_4 之 $\Delta H_{f(298)} = 2.346$ 千卡.

$2NO_2 = N_2O_4$ 之 K_p 与温度的关系如下:

$T°K$	273	291	323	347	373
K_p	65	13.8	1.25	0.296	0.075

求 NO_2 及 N_2O_4 之 ΔG°_{298}.

9. 某君找到一种催化剂,可使

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

在 500℃ 很快地达到平衡. 假設上反应若能产生 0.1 克分子的甲醇,此法即有經济意义. 根据下給数据,估計所需压力的数量級.

CO	$\Delta G_{f(298)} = -32810$ 卡,	$\Delta H_{f(298)} = -26420$ 卡
$CH_3OH_{(气)}$	$\Delta G_{f(298)} = -38690$ 卡,	$\Delta H_{f(298)} = -48080$ 卡

10. 将 1:2 的 CO-H_2 混合气在 250 气压下与一种触媒热至 500℃. 假設产物中只有 CH_3OH, C_2H_5OH 及 H_2O, 估計在平衡时此三物之比例.

CO	$\Delta G_{f(298)} = -32810$ 卡	$\Delta H_{f(298)} = -26420$ 卡
CH_3OH	−38700	−48100
C_2H_5OH	−40300	−56240
H_2O	−54640	−57800

11. 已知 $CH_3OH_{(气)}$ 之 $\Delta G_{f(298)} = -38700$ 卡, $P_{CH_3OH(298)} = 122$ 毫米汞柱. 求 $CH_3OH_{(液)}$ 之 $\Delta G_{f(298)}$.

12. 一种制备甲醛 (HCHO) 的工业方法是使 CH_3OH 与空气的混合气自一种銀催化剂上通过. 此銀漸漸失其光泽,并有一部分成粉状. 利用下列数据判断此現象是否因有 Ag_2O 生成所致.

Ag_2O 之 $\Delta G_{f(298)} = -2590$ 卡, $\Delta H_{f(298)} = -7310$ 卡,

平均热容: $c_{p(Ag)} = 6.4$, $c_{p(Ag_2O)} = 15.7$, $c_{p(O_2)} = 7.5$ 卡/克分子,

总压力: 1 气压, 温度: 500℃.

13. 在 1200°K

$$C_{(固)} + CO_2 = 2CO \qquad K_p = 63$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \qquad K_p = 1.3$$

在 25℃ $H_2O_{(气)}$ 的 $\Delta G_f = -54640$卡, $\Delta H_f = -57800$ 卡. 热容是:

$$c_{p(H_2)} = 6.947 - 0.2\times10^{-3}T + 4.8\times10^{-7}T^2$$

$$c_{p(O_2)} = 6.148 + 3.1\times10^{-3}T - 9.2\times10^{-7}T^2$$

$$c_{p(H_2O)} = 7.256 + 2.3\times10^{-3}T + 2.8\times10^{-7}T^2$$

根据这些数据求在 1200°K $C_{(固)} + \frac{1}{2}O_2 = CO$ 之 ΔG_f。

14. 烧石灰的反应是 $CaCO_{3(固)} = CaO_{(固)} + CO_{2(气)}$。

自手册中查出所需数据以估計烧石灰时所需的最低溫度。

15. 大規模制备 HNO_3 的一个标准方法是在特殊情况下氧化 NH_3，然后将处理过的气体通入对流吸收器。設此气体的成分是 10% NO_2，1% NO，其余的是 N_2，水蒸气，O_2。主要反应是

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

利用下給数据估計在 20℃ 及 1 气压(总压)硝酸可能达到的最高浓度。

	NO_2	NO	$HNO_{3(气)}$	$H_2O_{(气)}$
$\Delta G_{f(298)}$	12275	20650	−17900	−54640
$\Delta H_{f(298)}$	8030	21600	−32000	−57800

硝酸溶液的数据是

HNO_3 之%(重量)	49.94	53.83	60.12	69.62	76.50
P_{HNO_3}(毫米汞柱)	0.183	0.345	0.93	2.86	6.89
P_{H_2O}(毫米汞柱)	7.9	6.77	4.83	2.65	1.33

答：66.2%

16. 炼鋅的第一步是将鋅矿 (ZnS) 在干空气流中焙烧。利用下列数据判断在 1700°K 所得的固体是 ZnO 还是 $ZnSO_4$？設此时自炉中放出的气体中有 7 体积%的 SO_2。若此气体中的 SO_3 与 SO_2 成平衡，求 SO_3 的%。倘若 SO_3 的浓度超过計算的平衡值，从反应机构的观点什么是可能的解释？

$$\Delta G_{f(1700)}:\ ZnO,\ -43300;\ ZnSO_4,\ -94300;$$
$$SO_2,\ -69700;\ SO_3,\ -55900\ 卡.$$

17. 今欲用 $A = B + C$ 的气相反应以制备 B。因为技术的原因，此反应須在 500℃ 及 1 气压下在一气流中进行，而且不能将剩余气体循环使用。所用的催化剂活性甚佳，能使气体在一次經过反应器后即达平衡，离开催化剂后反应即停止。离开反应器后冷却之，B 可以很容易地凝成液体。此液体并不溶解 A 或 C。此反应之 $\Delta G_{500} = +3530$ 卡。在凝聚时 B 的蒸气压力是 0.01 气压。如何能使气体一次通过反应器后得到最高产量的 B？估計此最高值。

18. 自各物之 ΔG°_{298}，$\Delta H_{f(298)}$ 及 c_p 可得

$$C_2H_{4(气)} + H_2O_{(气)} = C_2H_5OH_{(气)}$$

的 K_f 与 T 的关系如下：

$$\ln K_f = \frac{8950}{RT} - \frac{6.018}{R}\ln T + \frac{0.00878}{R}T - \frac{12.6\times10^{-7}}{R}T^2 + 3.09$$

求在下条件下乙醇的最高产量：温度，250℃；压力，34 气压；$H_2:C_2H_4 = 5:1$．[提示：用 R. H. Newton 图]

19．在什么情形下 K 值最大或最小？

20．在敞口炉中将 $BaCO_3$ 热至适当温度可得 BaO．根据下列数据，估計所需的最低溫度。

	ΔG°_{298}	$\Delta H_{f(298)}$	c_p
CO_2	−94 千卡	−94 千卡	9
BaO	−126	−133	10.4
$BaCO_3$	−272	−291	21.7

21．因为高分子工业的发展，Cl_2 的需要量超过 NaOH，故近来 Deacon 老法 $2HCl + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_{(气)} + Cl_2$ 又有卷土重来之势．根据下列数据导出此法的 $\log K$ 与 T 的关系。

$\Delta G_{f(298)}$	$HCl_{(气)}$，−22.77；$H_2O_{(气)}$，−54.64 千卡，
$\Delta H_{f(298)}$	$HCl_{(气)}$，−22.06；$H_2O_{(气)}$，−57.80 千卡，
c_p	$HCl, 6.732 + 0.433\times10^{-3}T + 3.7\times10^{-7}T^2$，
O_2	$6.148 + 3.102\times10^{-3}T - 9.23\times10^{-7}T^2$，
H_2O	$7.256 + 2.300\times10^{-3}T + 2.83\times10^{-7}T^2$，
Cl_2	$7.576 + 2.424\times10^{-3}T - 9.65\times10^{-7}T^2$．

22．我們可将 G 当作 $n_1, n_2, \cdots, \lambda$ 的一級齐次函数，也可以将 G 当作 $n_1', n_2', \cdots\lambda$ 的一級齐次函数（′ 表示終态，但不一定是平衡状态！）．根据这两种不同的选择，导出 ΔG 的方程式，并指明亲和能 A 是指何状态。（参考习题 2 及第一章附录）

23．在 450℃ $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$ 之 $K_f = 6.56\times10^{-3}$ 时用Lewis-Randall 規則及 R. H. Newton 图，求在 200 气压下用 1:3 的氮氢混合气所生成之 NH_3 之产量。

[注意：对于 H_2，$T_R = T/(T_c + 8)$，$P_R = P/(P_c + 8)$]

24．一个可能的大規模制 H_2 方法是使 $CH_4 + H_2O$ 的混合气体通过热的催化床．設用 5:1 的 H_2O-CH_4 混合气，$T = 600°C$，$P = 1$ 气压．設只有 (1) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ 及 (2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 二反应．在此溫度 $\Delta G^\circ_{(1)} = 1060$，$\Delta G^\circ_{(2)} = -1585$．求放出干的平衡气体（即除去 H_2O 气后的气体）之組成。

[提示：以 x_1 代表 CH_4 发生了反应的克分子数，以 x_2 代表 CO 发生了反应的克分子数。 以此二变数表示 $K_{p(1)}$ 及 $K_{p(2)}$，然后用作图法以求 x_1 及 x_2]

答：

H_2	77.2%
CO_2	14.9%
CO	5.9%
CH_4	2.0%

第十一章 相 律

相律是一个最簡单也是最重要的規律. 利用它可以不很費事地、几乎是机械地解决許多重要問題.今举几个簡单实例以为說明. 在恆温改变一桶气体的体积，压力就变了，桶中的若是水和水蒸气,則其压力不受体积的影响;但是水中若溶解一些白糖,蒸气压力又和体积发生了关系. 冰、水、水蒸气同在一起时其温度和压力皆是一定的. 对之加热,温度和压力則皆不改变,直到冰熔化完了才看得見效果. 对飽和糖溶液加热,固体虽也溶解,温度和压力則皆改变. 固体 NH_4Cl 遇热分解成 NH_3 和 HCl, 其压力只为温度所决定. $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$ 的体系也是如此. 于前者中加些 HCl, 則压力不只为温度所决定,于后者中加些 CO_2, 其压力仍只是 T 的函数. 这些虽皆是常見的例子, 初看之时可能有些奇怪. 但是自相律的观点就簡单到可以一目了然的程度. 倘若相律只能解决这类的小問題,它就只能算是一个頗有意思但不很重要的規律,可以不必去討論,但是若考虑到解决許多大問題,如自海水中提取 KCl, 或自盐湖中提取硼砂时什么是最好的条件，炼鋅之时液态的鋅在什么情况下才会出現,怎样才能炼出优質的鋼……,它的重要性就不言而喻了. 在此章中我們只注重相律的热力学基础，因为要詳細討論这个大題目不是时間和本书的篇幅所能允許的.

§1. 組 分 数

如所周知,相律所表示者是組分和相的数目与自由度的关系. 三者之中比較麻煩的是組分数.

化学家应当知道如何表示一个化学体系的組成. 才看之时这似乎是不成問題的問題,但仔細考察就会发現,它并不象我們所想象的那样簡单. 例如一种水溶液中若有 H_2O, Na^+, K^+, Br^-, Cl^-,

其組成应如何表示？自然，我們可以用此五物之量来表示，但是如此作有无必要？又如将固体 NH_4Cl 加热卽分解成

$$NH_4Cl(固) = NH_3(气) + HCl(气).$$

为表示此混合物的組成是否須完全知道三物之量？又如 Na_2SO_4 与 $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液的組成是否可用同法表示？

为解决这类問題，Gibbs 首用組分数的概念．所謂組分者就是我們可以任意改变其数量的物質．为說明这个概念，我們先用一个最簡单的例子．水中有下列反应存在：

$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-,$$
$$2H_2O = (H_2O)_2,$$
$$\vdots$$
$$_nH_2O = (H_2O)_n.$$

虽有这許多化合物，但在一定的温度和压力，H_3O^+，OH^-，$(H_2O)_2$ 等等之量皆不能由我們任意增減．我們所能任意增減者只有 H_2O 一种．只要知道 H_2O 之量，其他一切的多少就全是一定的．这就是說，体系的組分数是 1．

自此例似乎組分数是一个很容易决定的数目，其实不然．所以如此者是因为它可以随着情况改变．再以 H_2O 为例．在高温它能分解：$H_2O(气) = H_2(气) + \frac{1}{2}O_2(气)$．在一定的温度和压力，知道 H_2O 之量卽知 H_2 和 O_2 之量．因此这是一組分体系．若于混合气中加入一些 H_2 或 O_2，卽不能只凭 H_2O 量以断定体系的組成．虽然我們可以任意加入 H_2，O_2 或 H_2O，但只須知道任何二种之量，卽知第三者的多少，因为三者之間有一个平衡关系．因此这是一个二組分体系．倘若我們所研究的是氫、氧二气体同时在水中的溶解度，則組分数是 3，因为我們不但可以任意增減三者之量，而且須将三者之量全知道了才能决定体系的状态．

上面所說的 Na^+，K^+，Br^-，Cl^- 水溶液可以是由 H_2O，NaCl，KCl，NaBr，KBr 所組成的，因此似乎可以将其当作五組分体系．其实它的組分数是 4，因为其中之一可自其他三种之化学反应产

生出来．例如 KBr 可自

$$NaBr + KCl = NaCl + KBr$$

的反应得出．倘若以一定比例的 NaCl 和 KBr 制成水溶液，即可将其当作三組分体系，因为指定了 NaCl:KBr 的比例，就决定了 NaBr:KCl．但是这样一来我們所能制备的溶液就受了限制．若我們要保留制备任何組成的溶液之自由，就必須用 H_2O 和任何另外三种盐．因为 H_2O 和三种盐的量皆可由我們任意更改，故体系是四組分的．

以上各例可以說明决定組分数并不象我們最初所想的那么直截了当．但是这个問題也不是非常难于解决．自其定义組分数是我們可以任意增減的化学物質的数目．若是各物之間有平衡反应存在（反应不必包括所有的化合物），我們的自由就受了限制．限制的多少当然要看独立的平衡反应数目之多少．若是除了平衡反应之外还須滿足其他条件，我們的自由又受了限制．条件越多，自由就越少．根据这些理由，可得組分数的界說如下：

組分数＝化学物質的数目－独立的平衡反应数目

－独立的限制条件数目．

在此处务必注意"独立"二字．例如在

$$(1)\ CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

$$(2)\ CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2,$$

$$(3)\ H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$

三反应中只有两个是独立的．今将此界說应用于上述各例．純水在高温有

$$H_2O(气) = H_2(气) + \frac{1}{2}O_2(气)$$

平衡反应．此体系有三种化学物質，一个平衡反应，一个限制条件；$[H_2] = 2[O_2]$，故組分数 C 是

$$C = 3 - 1 - 1 = 1,$$

加入 H_2 或 O_2 后，$[H_2] = 2[O_2]$ 的条件即不存在，故 $C = 2$. 在盐类的水溶液中有 H_2O, Na^+, K^+, Cl^-, Br^- 五种化学物质和一个限制条件，即正负电荷必相等：$[Na^+] + [K^+] = [Cl^-] + [Br^-]$. 因此 $C = 5 - 1 = 4$. 若指定了 NaCl 和 KBr 的比例，就又多了一个限制条件，即 $[Na^+]:[K^+] =$ 某值，故 $C = 5 - 1 - 1 = 3$. 应注意此时 $[Cl^-]:[Br^-]$ 虽也是指定的数值，但这个条件不是独立的，因为我們不能于指定 $[Na^+]:[K^+]$ 之后再任意指定 $[Cl^-]:[Br^-]$.

Na_2SO_4 水溶液中有 H_2O, Na_2SO_4, Na^+, $SO_4^=$, H^+, OH^-, NaOH, H_2SO_4 8 种物质，同时有 5 个平衡反应：

(1) $2H_2O + Na_2SO_4 = 2NaOH + H_2SO_4$,

(2) $Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^=$.

(3) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$,

(4) $NaOH = Na^+ + OH^-$,

(5) $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^=$,

和 1 个正负电荷相等的限制条件，故 $C = 8 - 5 - 1 = 2$. 这并不是唯一的計数方法. 因为溶液中沒有不电离的 Na_2SO_4, NaOH 和 H_2SO_4，故不应将它們算上. 这样一来就剩下 H_2O, Na^+, $SO_4^=$, H^+ 和 OH^- 5 种物质. 但此时只有 1 个平衡反应：$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ 和两个限制条件：$[Na^+] = 2[SO_4^=]$, $[H^+] = [OH^-]$，故 C 仍等于 2. 在此处沒有将电中性当作一个限制条件，因为它被包括于上二条件之中，不是独立的.

溶 $Al_2(SO_4)_3$ 于水，情形与上例不同. Al^{+3} 能水解成不溶解之 $Al(OH)_3$，故体系中有 H_2O, Al^{+3}, $SO_4^=$, H^+, OH^-, $Al(OH)_3$ 6 物；2 个平衡反应：

$$Al^{+3} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_{3(\blacksquare)} + 3H^+,$$

$$Al(OH)_{3(\blacksquare)} \rightleftharpoons Al^{+3} + 3OH^-.$$

因有此二反应，故沒有与上例中类似的两条件：$3[Al^{+3}] = 2[SO_4^=]$，及 $[H^+] = [OH^-]$. 此外还有正负电荷相等的一个限制条件，故 $C = 6 - 2 - 1 = 3$. 用 H_2O 和 $Al_2(SO_4)_3$ 两种东西，組分数却

是 3!

再举一例. 一体系中有下列各相: I, $H_2O_{(固)}$; II, $H_3BO_{3(固)}$; III, 溶液, 其中有 H_2O, BF_4^-, H_3BO_3, H^+. F^-, HBF_3OH, HBF_4, BO_2^-, IV, 气相, 其中有 H_2O 及 HF. 在此处有 9 种物质*, 5 个独立平衡反应: (1) $H_3BO_3 = H^+ + BO_3^- + H_2O$, (2) $HBF_4 = H^+ + BF_4^-$, (3) $H_3BO_3 + 4HF = H^+ + BF_4^- + 3H_2O$, (4) $H_2O + BF_4^- = F^- + HBF_3OH$, (5) $HF = H^+ + F^-$, 和 1 个电中性的限制条件, 故 $C = 9 - 6 = 3$. 在此例中有几点可以注意: (1) 水溶液中必有 OH^-, 但在上面沒有将其算上. 这对于結果并无影响, 因为若加上 OH^- 一个化学品种, 就多了一个平衡: $[H^+][OH^-]$ = 常数, 故結果不变. (2) 为求組分数, 上面所說的实在是不必要的詳尽, 我們可以将其簡化. 显然地, 离子不成为組分, 故簡化的第一步是将它們联合成一切可能的化合物. 如是就得到 H_2O, HF, HBO_2, H_3BO_3, HBF_4, HBF_3OH. 經过如此处理法, 可将体系重新描述如下: I, $H_2O_{(固)}$; II, $H_3BO_{3(固)}$; III, 溶液, 其中有上述 6 种化合物; IV, 气相, 其中有 $H_2O_{(气)}$, $HF_{(气)}$. 利用第十章 § 8 的方法, 知在液相中有 3 个独立的平衡反应. 既然不用离子, 自然不必考虑电中性, 因此只有 3 个平衡限制, 組分数是 $C = 6 - 3 = 3$. 此例說明計算組分数时可以根据不同的出发点自不同的途径得到相同的結果.

§ 2. 相 律

相律所解决的是: 对于一个 C 組分的体系須知道多少条件才能决定其状态. 其实这就是一个众所周知的代数定理在化学中的具体应用. 这个定理是: 須有 n 个方程才能决定 n 个变数的数值. 今用此定理以导出相律. 在推导中我們将其分为无化学反应及有化学反应两部分.

1. 无化学反应的体系

---

* 无論它在几相中出現, 一种东西只算一次.

設有 C 組分分布于 Φ 个相*之中. 欲断定一相的状态,須知其温度,压力,及 $C-1$ 个浓度的数值. 因此欲知整个体系的状态,須知道

$$P^{\mathrm{I}},\ T^{\mathrm{I}},\ (C-1)^{\mathrm{I}}\text{ 浓度},$$
$$P^{\mathrm{II}},\ T^{\mathrm{II}},\ (C-1)^{\mathrm{II}}\text{ 浓度},\quad (\mathrm{I},\ \mathrm{II}\cdots\Phi\text{ 标明相})$$
$$\vdots$$
$$P^{\Phi},\ T^{\Phi},\ (C-1)^{\Phi}\text{ 浓度}$$

的数值. 但在平衡时 $P^{\mathrm{I}}=P^{\mathrm{II}}=\cdots=P^{\Phi}$, $T^{\mathrm{I}}=T^{\mathrm{II}}=\cdots=T^{\Phi}$, 故只須知道 $\Phi(C-1)+2$ 个变数的数值就够了.

在平衡时
$$\mu_1^{\mathrm{I}}=\mu_1^{\mathrm{II}}=\cdots=\mu_1^{\Phi},$$
$$\mu_2^{\mathrm{I}}=\mu_2^{\mathrm{II}}=\cdots=\mu_2^{\Phi},$$
$$\vdots$$
$$\mu_C^{\mathrm{I}}=\mu_C^{\mathrm{II}}=\cdots=\mu_C^{\Phi},$$

共有 $C(\Phi-1)$ 个方程式. 所需要的变数数目与已有的方程数目之差是

$$\Phi(C-1)+2-C(\Phi-1)=C+2-\Phi.$$

此結果的物理意义是:欲知此 Φ 相之状态,还須知道 $C+2-\Phi$ 个状态变数的数值. 換言之,若是指定了 $C+2-\Phi$ 个变数的数值,就可以决定体系的性質. 用化学术語来表达,我們有 $C+2-\Phi$ 个自由度. 以 F 代表之,即是

$$C+2-\Phi=F. \qquad (1)$$

这就是著名的 Gibbs 相律,乃冶金、海水、盐湖等等大工业的热力学基础.

关于相律有几点应注意. 1)式(1)是平衡条件,因此只适用于在平衡的体系. 2)式(1)中之 2 表示通体之温度压力皆相同. 倘若遇到与此条件不符的体系,如渗透体系,即需补充. 3)只以 T, P 为外变数就意味着电、磁、表面、重力等等效应皆可以不考虑. 虽然在很多場合此种限制与实际情形相符,但不可忘記此假設有与

---

* 性質均匀而且其量可由我們任意改变的物体就叫作相.

事实不符的可能. 4)虽然在推导中我們假設在每一相中皆有这C个組分,但此限制并无影响. 即使有些相中的組分数小于 C,相律的形式仍然不变, 因为这一个的变数虽然是 $C-2$, 比其他相少了一个,但平衡反应的数目也少了一个. 例如 III 相中若无第二組分,則

$$\mu_2^{\mathrm{III}} > \mu_2^{\mathrm{I}} = \mu_2^{\mathrm{II}} = \mu_2^{\mathrm{IV}} = \cdots = \mu_2^{\Phi},$$

只有 $\Phi-2$ 个方程. 少一变数,同时也少一条件,故結果仍旧.

2. 有化学反应的体系

設体系中共有Φ相和N种化学物質. 除了能在各相中分配之外,这些物質还能发生 r 个独立反应. (当然每个反应不必和这N种物質全有关系.) 根据实际情况还可以有 n 个限制条件,如正負电荷相同,某二种物質或离子成一定的比例等等. 若欲决定此体系的状态, 須知 T, P, 和 $\Phi(N-1)$ 个浓度. 已有的方程式数目是:

分配:
$$\mu_1^{\mathrm{I}} = \mu_1^{\mathrm{II}} = \cdots = \mu_1^{\Phi},$$
$$\vdots \qquad \text{共 } N(\Phi-1)\text{个}$$
$$\mu_N^{\mathrm{I}} = \mu_N^{\mathrm{II}} = \cdots = \mu_N^{\Phi}.$$

反应: $0 = \Sigma \nu_i \mu_i$, 共 r 个

限制条件: 共 n 个

总共有 $N(\Phi-1)+r+n$ 个. 变数与方程式数目之差是

$$2+\Phi(N-1)-[N(\Phi-1)+r+n]$$
$$= N-r-n+2-\Phi.$$

但 $N-r-n$ 正是組分数 C,故相律仍是

$$C+2-\Phi = F.$$

在此处应注意算反应数时我們用 r 而不用 Φr. 这是因为倘若几种物質在某一相中有 $\Sigma \nu_i \mu_i = 0$ 的反应, 則在其余各相中也有同一反应,故只有 r 个独立反应.

§3. 相律应用范例

自其推导可見相律是一个定性的而非定量的規律. 我們不能

自此規律得出数据. 但是它却有普遍的指导作用；就是对于理論关系尚未搞清楚的体系，它也能正确地描述平衡性質. 它的应用范围比物理化学中的任何部分皆更广泛，故远非一章，更非一节所能包括. 兹举二例以見一斑. 有意深造者可参考 Zernike, Chemical Phase Theory 或 Vogel, Heterogene Gleichgewichte (Handbuch der Metallphysik, Bd. II.)

1. 氧化鋅之还原

炼鋅的一般程序是先将硫化鋅矿石灼燒成氧化鋅，再用炭还原之. 平衡体系中有 ZnO, Zn, C, CO 及 CO_2，其中之 Zn 可以是气体，也可以有一部分气体凝成液体. 現在先討論鋅为气相的情形. 过程的化学反应是

$$ZnO + C = CO + Zn,$$
$$2CO = CO_2 + C.$$

5 个化学品种之間有 2 个反应，組分数似乎是 3，但是 CO 和 CO_2 中之 O 皆来自 ZnO，故气相中若有一个 Zn，就一定有一个 O 以 CO 或 CO_2 的形式存在. 此三者之关系是

$$p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}.$$

因此，組分数是 5—2—1=2. 体系中有两个固相（ZnO 和 C）和一个气相（Zn, CO, CO_2），故

$$F = 2 + 2 - 3 = 1,$$

只有一个自由度. 这就是說，在一定的温度总压力及气相的成分皆是一定的. 若炼鋅炉是与大气相通的，則温度升至 $T°$ 使 $p_{Zn} + p_{CO} + p_{CO_2} = 1$ 气压时，ZnO 才能稳定地繼續被还原成 Zn. 这种情形与将 $CaCO_3$ 燒成 CaO 类似，不过在那里是 $p_{CO_2} = 1$ 气压而已.

我們也可以从另一个角度来考虑这个問題. 体系的状态与 T, P, p_{Zn}, p_{CO}, p_{CO_2} 皆有关系. 在此 5 个变数中存在着

$$p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2},$$
$$p_{Zn} + p_{CO} + p_{CO_2} = P,$$
$$p_{Zn}p_{CO} = K_{p(1)} = f_1(T),$$
$$p_{CO}/p_{CO}^2 = K_{p(2)} = f_2(T)$$

4个关系，故我們只能选择一个变数的数值，与前面所得的一样．結果虽同，但是却代表两个很不同的方法．用相律时我們不必具体地知道化学平衡的方程式，但相律也不能定量地告訴我們平衡时各气之分压；在第二法中我們可以知道平衡气体的組成，但事先所需要的知識也多些．相律的最大用处之一就是在具体知識不够的情况下可以告訴我們定性的結果，因而指出定量的解决問題之綫索．

現在考慮在什么情形下才有液相鋅存在．設温度超过 $T°$，总压力即大于 1 气压．随着温度之上升，氧化鋅的还原反应进行得更快，使气相中 Zn 的分压比液体鋅的蒸气压力增加得更快．因此温度及总压力超过某值时，气体即达飽和，液态鋅即开始出現．此时体系中多了一相，但 $p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$ 的关系即不复存在，故仍然有一个自由度．

我們可以从另一角度来看这个問題．此时 Zn 原子的总数目当然仍等于 CO 及 CO_2 中 O 原子的总数目，但因有一部分 Zn 凝成液体，气相中只余下一部分 θ，故三种压力的关系与前不同，而成了

$$p_{Zn} = [p_{CO} + 2p_{CO_2}]\theta.$$

这样一来我們引进了一个新变数 θ．但此时鋅蒸气是飽和的，故又多出了一个

$$p_{Zn} = f(T, P)$$

的限制条件．算起总賬来，仍是 6 个变数，5 个方程，自由度仍是1．

2. 硫化鋅之被空气氧化

煉鋅的第一步是将硫化鋅矿石在空气中焙燒成 ZnO．可能生成的化合物有 ZnO，$ZnSO_4$，SO_2 和 SO_3．我們可以証明只有 3 个独立反应：

$$ZnS + \frac{3}{2}O_2 = ZnO + SO_2,$$

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4,$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_3 = SO_3.$$

自各物之 ΔG_f° 再根据 SO_2 的分压，知温度若超过某值即不能得到 $ZnSO_4$（参看第十章习题）。因此在生产情况下，即使空气通过紅热的硫化物，可以避免 $ZnSO_4$ 之生成。但是为了說明相律之应用，我們假設在操作的情况下上列方程中的各物在平衡体系中皆能存在。

我們先假設所用的气体是純氧而非空气。6个品种，3个方程，故 $C = 3$；設 ZnS，ZnO，$ZnSO_4$ 三固体不互相溶解，$\Phi = 4$；$F = 3 + 2 - 4 = 1$。此例与前例不同之点是 p_{O_2}，p_{SO_2}，p_{SO_3} 之間沒有象前例中 $p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}$ 那样的限制。这是因为O和S非来自同一物質，而且硫化物、硫酸盐及氧化物又不是一相。

倘若焙燒之时不用純氧而用空气，則組分数增至4，自由度自1变成2。这就是說，須指定温度及总压力或氮的分压才能确定体系的状态。至于我們是用空气还是用其他比例的氮氧混合气体当然对于这个結論不生影响；原来气相中之 O_2 有一部分成了固相化合物，故在 p_{N_2} 与 p_{O_2}，p_{SO_2}，p_{SO_3} 之間沒有一定的关系。空气中当然还有其他惰性气体，如A，Kr 等等，但算不算它們沒有影响，因为若将它們算作組分，就同时增加了 $p_A : p_{N_2}$ = 定值，$p_{Kr} : p_{N_2}$ = 定值等等同数的限制条件，故自由度不变。

习　　題

1. 化合物 A 能分解成 B 和 C：$A = B + C$。自純 A 出发，設(1)皆是气体；(2)成气（A，B，C）液（A）二相；(3)液相及气相中皆有 A，B，C；(4)液相中无 C，气相中有 A，B，C。如何用相律描述此四种情况？
2. 指出下列体系中的組分数及自由度：
   (1) N_2，H_2，NH_3（室溫）；(2) 同前，但在450°；(3) 将 NH_3 热到有一部分分解；(4) 将 NH_3 及 N_2 的混合气热到一部分 NH_3 分解。
3. 一水溶液中有 n 种溶質。其克分子数是 x_1，$x_2 \cdots x_n$。用一只允許水出入的半透膜将此溶液与純水分开。在平衡时水上面的压力是 P_W，溶液上面的压力是 P_S。求此体系的自由度。
4. 一液、气二相体系中含 H_2O，NO_2，N_2O_4，NO，N_2O_3，HNO_3，HNO_2。求其自由度。

5. 將一金屬亚硝酸盐 MNO_2 热至某溫度，其平衡体系中有 MNO_2, MNO_3, M_2O, N_2, O_2, NO, NO_2. (1) 設最前面的三化合物不互溶，(2) 它們完全互溶，求它們的自由度. 各气在凝聚相中之溶解可以不計.

6. 求 (Fe, FeO, Fe_3O_4, CO, CO_2) 体系的自由度. 自下給数据 (皆在 25℃) 求此 5 物在 1 气压下的平衡溫度.

	ΔH_f (卡/克分子)	ΔG_f (卡/克分子)	c_P
Fe (固)	0	0	6.0
FeO (固)	−63700	−58400	10.4(估計)
Fe_3O_4 (固)	−267000	−242000	36.4
CO	−26400	−32800	7.0
CO_2	−94100	−94300	8.9

答：約 1120°K.

实驗值約为 840°K. 試討論誤差之来源.

第十二章　一組分体系之相平衡

在研究及大工业中相轉变皆是一种重要过程．虽然根据組分数目此种平衡的处理大有繁簡之别，但原則却是一样的．在此章中只討論一組分的相平衡．关于溶液的相平衡将在另章叙述；至于复杂相平衡的詳細討論，不在本书范围之內．

§1. 一 般 原 則

前已屢次提过，两相平衡的条件是 $T^\alpha = T^\beta$, $P^\alpha = P^\beta$, $\mu^\alpha = \mu^\beta$, α 和 β 表示不同的相．因为 T, P 相同，而 μ 是 T, P 的函数，故可并为一式

$$\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P), \qquad (1)$$

在此处有两个变数 T 和 P，而只有一个方程，故此二变数中只有一个是独立的．我們不能任意选定一温度，再任意选一个压力，而仍旧保持平衡．在某一温度(压力)只能有一个压力(温度)，除非是只有一相．因此，在二相平衡可以存在的条件下以平衡压力与温度作图，即得图 12-1 所示曲綫．在綫的任何一边皆只有一相，在綫上則有二相；自綫的一边到另一边代表体系自 α 相变成 β 相．根据体系的性質，有时越綫之后并无新相出現．过冷的蒸气，过热或过冷液体，皆屬此类．此种状态是介安的，只須加入微量的稳定相，相变立即发生．例如投針尖大的冰于 -10℃ 的水中，水即完全成冰．(冰上当然还有水气．)



图 12-1

若三相成平衡，則 $\mu^\alpha(T, P) = \mu^\beta(T, P) = \mu^\gamma(T, P)$．在此处有两个变数，同时也有两个方程，故这两个变数的数值皆是

一定的，沒有我們选擇的余地．此特殊的 T，P 即是所謂之三相点．

若四相成平衡，則 $\mu^\alpha = \mu^\beta = \mu^\gamma = \mu^\delta$．此处有两个变数，$T$ 和 P，但却有三个方程．这个結果的物理意义是：一組分体系不可能有四相平衡．这些結果当然全可以很容易地自相律推得．对于这种簡单体系，我們一般皆有很詳尽的知識，故此以相律处理并无好处，因此在这章中不借重相律．

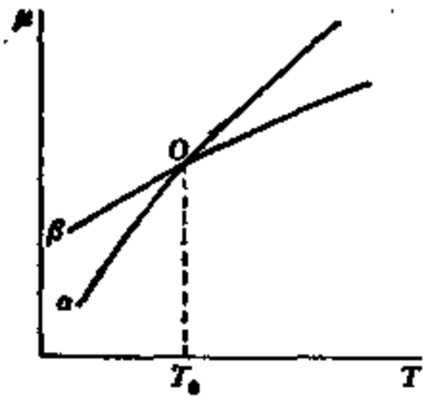


图 12-2

在恆压 μ 与 T 的关系可用图12-2表示之，二綫交于 O 点．这就表示在 T_0 时二相之 μ 相等．T_0 即是在这个压力下的相轉变温度．只在此溫度二相才能共存．温度低于 T_0，α 相是稳定的；高于 T_0 則相反．在 T_0 $\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} > \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T}$．这就表示 $s^\beta > s^\alpha$，或 $s^\beta - s^\alpha = +$．$s^\beta - s^\alpha$ 代表 $\alpha \to \beta$ 过程之熵变．因为过程是可逆的，故 $\Delta s = \frac{\Delta h}{T}$，$\Delta h \equiv h^\beta - h^\alpha$ 是 $\alpha \to \beta$ 时体系所吸之热．由此即得一結論：若升温能使 $\alpha \to \beta$，則此过程是吸热的．

§ 2. Clapeyron 方程

設一純組分能成 α 相及 β 相，其化学势是 μ^α 及 μ^β．虽然全是 T，P 的函数，但是这两个 μ 却不是相同的，只有在二相成平衡时它們才相等．这就是說，$\mu^\alpha = \mu^\beta$ 是有条件的而非恆等的．自相律知此体系只有一个自由度，故 T 改变了而还要維持平衡，則 P 只能按照一定的途径，即图 12-1 中的曲綫，随着改变．对 T 微分式(1)，并考虑到 P 不是独立的，而是 T 的函数，即得

$$\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} + \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P}\frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} + \frac{\partial \mu^\beta}{\partial P}\frac{dP}{dT}.$$

自恆等式 $d\mu = -sdT + vdP$ 立即得到

$$-s^{\alpha}+v^{\alpha}\frac{dP}{dT}=-s^{\beta}+v^{\beta}\frac{dP}{dT},$$

或

$$\frac{dP}{dT}=\frac{s^{\beta}-s^{\alpha}}{v^{\beta}-v^{\alpha}}. \tag{2}$$

在上节已經指出，此 $\Delta s=\frac{\Delta h}{T}$，$\Delta h$ 是一单位 $\alpha\rightarrow\beta$ 过程的热效应，故式(2)可写成更常見的形式：

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta h}{T\Delta V}. \tag{2'}$$

这就是著名的 Clapeyron 方程，乃处理許多問題时的基本公式，也是热力学的最早結果之一。今日看来，平淡无奇，但 Clapeyron 导得此式时(1832)热力学尚未成立，这就值得我們景仰了。

用此公式能解决下类的問題：液或固体的蒸气压力与温度的关系，压力对沸点或熔点的影响，同素异形体的轉变等等。引用之时有一点必須注意，即只对于平衡的体系此式才适用。

式(2')尚可簡化。設 β 相是气体，α 相是固或液体。設蒸气可当作理想气体，則

$$\frac{dP}{dT}=\Delta h/T\left(\frac{RT}{P}-v_c\right),$$

v_c 是凝聚相的克分子体积。因 $v_c\ll RT/P$，故可将其略去而得到

$$\frac{d\ln P}{dT}=\frac{\Delta h}{RT^2},\quad 或\quad \frac{d\ln P}{d(1/T)}=-\frac{\Delta h}{R}, \tag{3}$$

此結果叫作 Clapeyron-Clausius 方程。它比原式方便，因其不需要 $v^{\beta}-v^{\alpha}$，但因将 v_c 略去，又假設蒸气是理想的，故不如原式精确。

§ 3. Clapeyron 方程之应用

1. 压力对熔点、轉变点及沸点的影响

将式(2)倒过来即得

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T\Delta v}{\Delta h}. \tag{4}$$

此式表示，对于吸热过程若是体系的体积因过程之发生而減少，

則增加压力能使平衡温度降低；对 Δv 为正的过程則相反。以冰化为水为例：$T = 273.1$，$\Delta h = 1436$ 卡 $= 59310$ 厘米^3·气压，$\Delta v = -1.636$ 厘米^3。代入即得

$$\frac{dT}{dP} = -0.0075^\circ/\text{气压}.\quad (\text{实驗值：} -0.00748^\circ/\text{气压}).$$

結果表示，压力越大則冰的熔点越低。在此处可以附带提一下，式(4)是常被誤解的。例如对于滑冰或滑雪的解释常常是：冰或雪被压成水，阻力大大降低，人才能滑动。此种解释是不正确的。事实証明，在 -20℃ 仍可滑雪。設人的重量是 100 公斤，滑雪板的面积是 5000 厘米^2。即使板与雪接触的面积才有板面积的万分之一，冰点也不过才降低約1°，而实际的雪板接触面积要比上所假設的大得多，熔点之降低当然更少了。冰之熔化实际是磨擦热所致。

在实驗室中压力对沸点的影响远比上述者重要，因为蒸餾是每天皆用的操作。我們可将式(3)近似地写成

$$\Delta T = \frac{RT_b^2}{P\Delta h}\Delta P,$$

此式可以簡化。Trouton 曾发現蒸发热 Δh 与正常沸点 T_b 的近似关系：$\Delta h/T_b \approx 21$。此即是所謂之 Trouton 規則，对于許多不締合的液体可以应用。将此值及 $P = 760$，$R = 1.987$ 代入上式，即得

$$\Delta T \approx 0.00012T_b\Delta P; \qquad (5)$$

若用气压計算压力，則上式更易应用：

$$\Delta T \approx T_b\Delta P/10. \qquad (5')$$

2. 飽和相的热容

設 α，β 二相成平衡，我們想知道各相之热容。此种热容与 C_p 或 C_v 皆不相同，因其既非恆压，又非恆容，而是在加热的任何阶段二相皆保持平衡。只有压力和体积皆繼續改变时才能如此。自熵与热容的关系，知飽和热容

$$c_s = T\frac{dS}{dT}.$$

此 $\frac{dS}{dT}$ 是在平衡曲綫上的. 在平衡时 P 是 T 的函数,故

$$\frac{dS}{dT}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\frac{dP}{dT}.$$

将其代入上式并引用 Clapeyron 公式,即得

$$c_s=c_p-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{dT}=c_p-\frac{\Delta h}{\Delta v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{6}$$

若所注意的是蒸气,并假設此蒸气可当作理想气体,其体积远大于凝聚相的,即得

$$c_{s(v)}=c_p-\frac{\Delta h}{T}. \tag{7}$$

(v) 表示蒸气. 此結果表示,根据 $\frac{\Delta h}{T}$ 之大小, c_s 可正可負, 也可等于零. 例如在 100℃,水蒸气的 $c_p=8.7$, $\Delta h=9720$ 卡, $c_s=-17.3$ 卡/度/克分子. 首次遇見負热容时也許会覚得奇怪, 其实这是不难解释的. 蒸气遇热若还能維持飽和, 它必被压縮, 因其 $\partial v/\partial T$ 是負的*. 蒸气被压縮时即放出热来. 倘若放出之热很多,它将飽和蒸气变成过热气体,即成了不飽和的蒸气. 若欲使此蒸气維持其飽和状态, 就必須自其中抽出热来, 因此热容成了負的. 若放出之热不足以过热蒸气,則 c_s 仍是正的,但小于 c_p.

因为液体的 $\partial v/\partial T$ 很小,故可由式(6)中将末項略去,即

$$c_{s(液)}=c_p.$$

3. 蒸发热及熔化热与温度的关系

和其他問題一样,要解决此問題,須了解过程的具体情况. 通常的蒸发或熔化皆是在恆压(如 1 气压)下发生的. 自 Kirchhoff 定律, $\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right)_P=\Sigma v_ic_{v_i}$, 只須知 c_p 与 T 的关系, 即可积分之以得答案. 但有时蒸发或熔化是在飽和压力下发生的. 飽和压力与温度有关, 故在此情况下过程不是恆压的, 因而 Kirchhoff 定律就不能应用了.

---

* 此 v 是克分子体积,不是一般的体积.

过程是可逆的,故 $\Delta h = T\Delta s$. 对 T 微分之,得

$$\frac{d\Delta h}{dT} = \Delta s + T\frac{d\Delta s}{dT} = \frac{\Delta h}{T} + \Delta c_p.$$

引用式(6),即得

$$\frac{d\Delta h}{dT} = \frac{\Delta h}{T} + \Delta c_p - \frac{\Delta h}{\Delta v}\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_p$$

$$= \Delta c_p + \frac{\Delta h}{T}\left[1 - \left(\frac{\partial \ln \Delta v}{\partial \ln T}\right)_p\right], \qquad (8)$$

此式是 Planck 首先导出的. 对于蒸发及熔化它的結果并不一样.

(一)蒸发及升华　設蒸气可当作理想气体,則

$$\Delta v = v_{(气)} - v_{(液)} \approx v_{(气)},$$

$\left(\frac{\partial \ln \Delta v}{\partial \ln T}\right)_p = 1$,式(8)中之末項等于零,

$$\frac{d\Delta h(蒸发)}{dT} \approx \Delta c_p = c_{p(气)} - c_{p(液)}, \qquad (8')$$

对于升华过程,結果相同,只是以 $c_{p(固)}$ 代 $c_{p(液)}$ 而已. 此式的形式与 Kirchhoff 定律的一样,但其物理意义不同. Kirchhoff 定律是精确的,但只对于恆压过程适用;此式对于变压过程适用,但在任何阶段外压皆須等于飽和压力. 自其推导知道它不是精确的.

(二)熔化及固相轉变　对于沒有气相的相轉变,

$$\frac{\partial \ln \Delta v}{\partial \ln T} \approx 0,$$

故

$$\frac{d\Delta h_{(熔)}}{dT} \approx \Delta c_p + \frac{\Delta h_{(熔)}}{T}. \qquad (8'')$$

4. 蒸气压力与温度的关系

欲解决这个問題須积分 Clapeyron-Clausius 方程. 我們可将其分为三个类型来討論.

(1) 假設 Δh 不随温度改变. 这就等于假設二相的克分子热容是相同的. 在此前提下得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (9)$$

p_2 和 p_1 是指在 T_2 和 T_1 的蒸气压力，Δh 代表自凝聚态变成气态时体系所吸之热．此式也可写成

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B, \qquad (9')$$

A 显然就是 $\Delta h/R$．无論是何形式，皆需要两次实驗的結果才能使此二式有用．虽然只有在温度間隔不大时假設才与实际情况相近，但此二式的結果却不坏，故常用之以計算变态热．

（2）承認 Δh 与温度有关系，但假設此关系是綫型的，即假設 $c_{p(气)} - c_{p(液)}$ 或 $c_{p(气)} - c_{p(固)}$ 是常数．由此即得

$$\ln p = -\frac{\Delta h_0}{RT} + \frac{\Delta c_p}{R}\ln T + 常数 \qquad (10)$$

或

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C\ln T, \qquad (10')$$

在此处 Δh_0 只是一个經驗常数而不是 $T = 0°K$ 时之变态热．此式比式(9)准确，其应用范圍可达 100°，但比前式麻煩．

（3）上法所以只在温度間隔不很大时才适用，是因为我們忽略了 c_p 与 T 的关系．因此欲导出一个不受温度間隔限制的方程，就必須改正此种缺点．自 Kirchhoff 定律知道

$$\Delta h = \Delta h_{(T=0)} + \int_0^T (c_{p(气)} - c_{p(c)})dT,$$

$c_{p(c)}$ 是凝聚相之 c_p．实驗結果指示，气相的热容可分为二項：$c_{p(气)} = c_{p(0)} + c_{p(i)}$．$c_{p(0)}$ 不随温度改变，其数值与分子的結构有关：单原子分子的 $c_{p(0)} = \frac{5}{2}R$；双原子及线型分子的 $c_{p(0)} = \frac{7}{2}R$；非綫型亦无内旋轉的分子之 $c_{p(0)} = 4R$．$c_{p(i)}$ 是与温度有关的部分．引用此結果，变态焓就成了

$$\Delta h = \Delta h_{(T=0)} + c_{p(0)}T + \int_0^T (c_{p(i)} - c_{p(c)})dT.$$

将此 Δh 代入 Clapeyron-Clausius 公式而积分之，即得

$$\ln p = \frac{-\Delta h_{(T=0)}}{RT} + \frac{c_{p(0)}}{R}\ln T +$$

$$+\int\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_{p(i)}-c_{p(c)})dT+i.$$

此式中之积分常数 i 可用下法消去之. 在沸点 $p=1$, $\ln p=0$, 故以 T 和 T_b 为上下限而积分之,即得

$$\ln p=-\frac{\Delta h_{(T=0)}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_b}\right)+\frac{c_{p(0)}}{R}(\ln T-\ln T_b)$$
$$+\frac{1}{R}\int_{T_b}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_0^T(c_{p(i)}-c_{p(c)})dT.$$

利用定积分的规律: $\int_{T_b}^{T}=\int_0^T-\int_0^{T_b}$, 可将上式写成

$$\ln p=-\frac{\Delta h_{(T=0)}}{RT}+\frac{c_{p(0)}}{R}\ln T+\frac{1}{R}\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T(c_{p(i)}-c_{p(c)})dT$$
$$-\left[-\frac{\Delta h_{(T=0)}}{RT_b}+\frac{c_{p(0)}}{R}\ln T_b+\frac{1}{R}\int_0^{T_b}\frac{dT}{T^2}\int_0^T(c_{p(i)}-c_{p(c)})dT\right].$$

表 12-1

体系: H_2O; $\Delta h_{(T=0)}=11325$ 卡; $i_p=-1.935$

T°K	$\log p_{实验}$(气压)	$\log p_{计算}$(气压)
187.10	$\bar{7}.273$	$\bar{7}.281$
193.32	$\bar{7}.736$	$\bar{7}.740$
199.55	$\bar{6}.170$	$\bar{6}.171$
205.36	$\bar{6}.550$	$\bar{6}.550$
217.12	$\bar{5}.259$	$\bar{5}.255$
222.54	$\bar{5}.558$	$\bar{5}.557$
223.0	$\bar{5}.581$	$\bar{5}.581$
233.1	$\bar{4}.087$	$\bar{4}.100$
243.1	$\bar{4}.566$	$\bar{4}.573$
253.1	$\bar{3}.008$	$\bar{3}.007$
263.1	$\bar{3}.408$	$\bar{3}.408$
273.1	$\bar{3}.780$	$\bar{3}.780$
283.1	$\bar{2}.083$	$\bar{2}.083$
293.1	$\bar{2}.363$	$\bar{2}.363$
303.1	$\bar{2}.622$	$\bar{2}.622$
313.1	$\bar{2}.862$	$\bar{2}.862$
323.1	$\bar{1}.085$	$\bar{1}.085$

$T \to 0$ 时，$c_{p(l)}$ 及 $c_{p(c)}$ 皆等于零，故在其下限 $T = 0$ 时方括号中之积分等于零。对于指定的化合物，[　]是一个特殊常数，叫作蒸气压力常数。以 j_p 代表之，上式即成了

$$\ln p = -\frac{\Delta h_{(T=0)}}{RT} + \frac{c_{p(0)}}{R}\ln T + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (c_{p(l)} - c_{p(c)})dT + j_p. \qquad (11)$$

这是最普遍的蒸气压力-温度关系，其精确度可自表 12-1 判断之。压力相差 10^6 倍，結果仍如此之好，式（10）可以說是非常成功的。

§4. 蒸气压力与 Gibbs-Helmholtz 公式

式(3) 虽是自严格的 Clapeyron 公式导出的，但这并不是它的唯一来源。引用相同的假設，此式也可自 Gibbs-Helmholtz 公式导出。

設有 C_6H_6(液，T，P) = C_6H_6(气，T，P) 的过程，其中之 P 并不一定是平衡压力。既非平衡，則 T，P 皆是独立变数，但在总的过程中它們的数值不变。这个过程的 ΔG 可用处理不可逆过程的通法求得之。具体地說，将整个过程分为下列的可逆过程：

C_6H_6(液，T，P) = C_6H_6(液，T，$P_{平}$)，$\Delta G = \int_p^{p_{平}} V_{(液)}dP$；

C_6H_6(液，T，$P_{平}$) = C_6H_6(气，T，$P_{平}$)，$\Delta G = 0$；

C_6H_6(气，T，$P_{平}$) = C_6H_6(气，T，P)，$\Delta G = \int_{p_{平}}^{p} V_{(气)}dP$。

总結果是

$$\Delta G = \int_{p_{平}}^{p} (V_{(气)} - V_{(液)})dP = \int_{p_{平}}^{p} \Delta V dP.$$

因 $V_{(气)} \gg V_{(液)}$，故 $\Delta V \approx V_{(气)}$，再假設蒸气是理想气体，上式即成

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p_{平}}. \qquad (12)$$

此式表示，若 $P < p_{平}$，(液) → (气) 的过程是自发的，反是則

(气)→(液)。假設外压对液体蒸气压力之影响(参看§5)可以不計，則 $p_{平}$ 只是 T 的函数。以 T 除两方，在恆压力下对 T 微分之，上式即成

$$\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} = -R\frac{d\ln p_{平}}{dT} = -\frac{\Delta h}{T^2},$$

即

$$\frac{d\ln p_{平}}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}, \tag{13}$$

与式(3)相同。

以上推导的目的是使讀者領会热力学中有許多表面上不同的結果，骨子里却是息息相通的。所以有許多不同的形式者主要是为我們处理問題时的方便。此外我們上面所用的方法还可以很自然地推广到蒸发、升华等轉換过程范围之外，例如：Ag_2O(固) $= 2Ag$(固) $+ \frac{1}{2}O_2$(气) 等等，A(固，T，P) $= B$(固，T，P) $+ nM$(气，T，P) 型只放出一种气体的化学反应，其結果也是

$$\Delta G = nRT\ln\frac{p}{p_{平}},\quad \frac{d\ln p_{平}}{dT} = \frac{\Delta H}{nRT^2}.$$

§5. 不同压力下的平衡

在上面的討論中，二相皆在同一压力之下；但这并非平衡存在的必要条件。因有毛細管現象，图 12-3 中之 Hg(液) 不能透过瓦片，而 Hg(气) 則能自由透过。若对 Hg(液) 加压力，其蒸气压力即改变。自基本条件 $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$ 即得

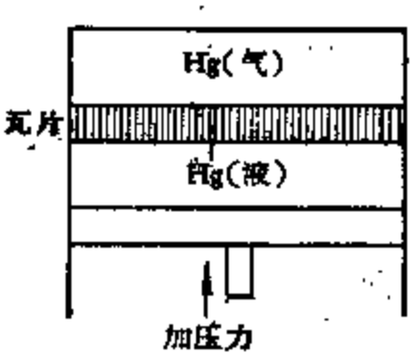


图 12-3

$$-s_{(气)}dT + v_{(气)}dp_{(气)} = -s_{(液)}dT + v_{(液)}dP_{(液)}.$$

在恆温，

$$\left(\frac{\partial p_{(气)}}{\partial P_{(液)}}\right)_T = \frac{v_{(液)}}{v_{(气)}}. \tag{14}$$

此式指出，对一液体增加压力，则其蒸气压力也增加，但增加得很少，因 $v_{(气)} \gg v_{(液)}$. 若蒸气可当作理想气体，上式即成

$$RT\left(\frac{\partial \ln p_{(气)}}{\partial P_{(液)}}\right)_T = v_{(液)}. \tag{14'}$$

若 $P_{(液)}$ 是固定的，则 $v_{(气)}dp_{(气)} = \frac{\Delta h}{T}dT$，因 $s_{(气)} - s_{(液)} = \frac{\Delta h}{T}$. 此式指示，若液体所受之压力是固定的，则温度对饱和蒸气压力的影响是

$$\left(\frac{\partial p_{(气)}}{\partial T}\right)_{P_{(液)}} = \frac{\Delta h}{TV_{(气)}}. \tag{15}$$

若蒸气可当作理想气体，则上式变成

$$\left(\frac{\partial \ln p_{(气)}}{\partial T}\right)_{P_{(液)}} = \frac{\Delta h}{RT^2}. \tag{15'}$$

此式的形式与 Clapeyron-Clausius 公式一样. 在导出式(3)时液体所受的压力和蒸气的压力一样. 我們不但假設蒸气是理想的，而且将 $v_{(液)}$ 略去了. 在此处液体所受的压力是固定的，但和蒸气的压力不同. 虽然也假設蒸气是理想的，但未将 $v_{(液)}$ 略去，因此推导的过程比前稍微严格. 在一般情况下，式(3)与式(15)的差别不足輕重，因为欲使压力对蒸气压力发生影响，这个压力必须比蒸气压力大得很多很多才行.

§6. 惰性气体对于液(固)相蒸气压力的影响

在上节的实例里气相中只有蒸气. 倘若用加压的方法不是象上节的那样，而是利用一种不溶解的气体*为传递压力的介質，气相中就不止一个組分了. 在此种情形下又当如何？

自 $\mu^\alpha = \mu^\beta$ 的条件即得

$$-\bar{s}_{(气)}dT + \bar{v}_{(气)}dP + \frac{\partial \mu_{(气)}}{\partial x}dx = -s_{(液)}dT + v_{(液)}dP.$$

---

* 严格地說，沒有不溶于液体的气体，但可选擇气体的种类使液体的克分子分数仍极近于 1.

若可将气相当作理想混合气体，则

$$\bar{v} = \frac{RT}{P}, \quad \left(\frac{\partial \mu_{(气)}}{\partial x}\right)_{T,P} dx = RT d\ln x.$$

引入上式即得

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x = \frac{\Delta h}{RT^2}, \tag{16}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial P}\right)_T = \frac{v_{(液)}}{RT}, \tag{17}$$

$p = Px$ 是蒸气的压力。此二結果与式(14)及(15′)相同，但应注意在那里体系是一組分的，而此处则是二組分的；在那里沒有 $P^\alpha = P^\beta$ 的条件，故 1 + 3 − 2 和 2 + 2 − 2 皆等于 2。

倘若蒸气不能当作理想气体，(3),(14′),(15′),(16),(17)各式之形式不变，只是以 f 代 p，但 Δh 的意义則稍微不同。今以与(16),(17)相当的公式为例。自平衡条件 $\mu^\alpha = \mu^\beta$ 知

$$\mu^\circ_{(气)} + RT\ln f = \mu_{(液)},$$

故

$$Rd\ln f = d\left(\frac{\mu_{(液)}}{T}\right) - d\left(\frac{\mu^\circ_{(气)}}{T}\right).$$

因 $\mu_{(液)}$ 是 T，P 的函数，而 $\mu^\circ_{(气)}$ 則只与 T 有关，故上式可写成

$$Rd\ln f = \frac{v_{(液)}}{T}dP - \frac{h_{(液)}}{T^2}dT + \frac{h^*_{(气)}}{T^2}dT,$$

$h^*_{(气)}$ 是在极低压力下蒸气之 h。由此即得

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{h^*_{(气)} - h_{(液)}}{RT^2}, \tag{18}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{v_{(液)}}{RT}. \tag{19}$$

$h^* - h$ 是 1 克分子液或固体蒸发入"真空"时所吸之热，亦叫作理想蒸发热。

§7. 稳 定 条 件

以上所說的皆是关于相与相間的平衡，但未提到在何条件下新相出現或原相消失。換言之，未提到稳定性問題。这是一个重

要而且有意思的問題，与合金、高分子、溶液等等皆有密切关系．在此节我們只叙述一組分体系的稳定条件，关于二組分的問題将在溶液章中討論之．

我們先用一个机械的实例来說明稳定性的基本性質．将一个长方木块以三种形式放在一平面上（图 12-4）．虽然三图皆表示

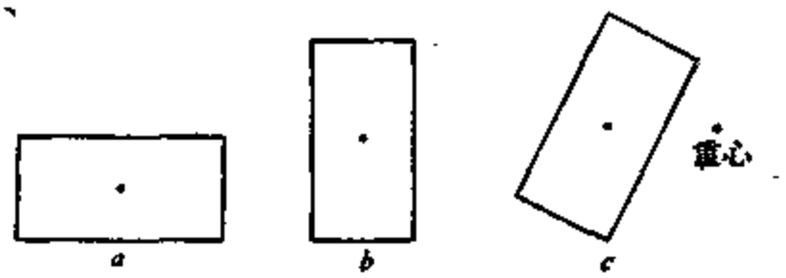


图 12-4

平衡状态，但三者之稳定性却大不相同．将 a 或 b 的一端稍微抬起，放手之后木块即回到原处；但 c 却經不起任何移动．a 和 b 虽全是稳定的，但其程度却不同．显然的，a 更稳定．我們将 a 叫作絕对稳定，将 b 叫作介安稳定，将 c 叫作不稳定．在化学中我們只注意前二种状态，因为后者不能实現．此三种情况的主要区别是其重心的位置：重心越低就越稳定．稍抬一下，a 或 b 的重心皆升高，即移动使体系的位能增加．由此我們得到上述体系的稳定条件：凡是任何变动皆使其位能增加的体系就是稳定体系．

自第八章知道 U, H, F, G 可相当于力学中的位能，故化学体系的稳定条件是*

$$(\delta U)_{S,V} > 0, \quad 或 \quad (\delta H)_{S,P} > 0,$$
$$或 \quad (\delta F)_{T,V} > 0, \quad 或 \quad (\delta G)_{T,P} > 0, \qquad (20)$$

或

---

* δU 等与 dU 等不同，dU 是指实在过程中 U 之微量变化．两个邻近的平衡状态的 U, $H\cdots$ 之差是 dU, $dH\cdots$．δU 等代表两个邻近的任何状态的 $U\cdots$ 之差．此二状态可以全是平衡的，或只有一个是平衡的，或全不是平衡的．倘若体系自一个平衡状态变到一个非平衡状态，其 U, H, $\cdots$ 的改变是 δU, $\delta H\cdots$，而不是 dU, $dH\cdots$．$\delta U\cdots$ 的范围比 $dU\cdots$ 大，因为前者是对任何过程說的．$\delta U\cdots$ 可包括 $dU\cdots$，式(20′)中之 Δ 也是指任意的改变．

$$(\Delta U)_{s,v} > 0, \quad \text{或} \quad (\Delta H)_{s,p} > 0,$$
$$\text{或} \quad (\Delta F)_{T,v} > 0, \quad \text{或} \quad (\Delta G)_{T,p} > 0. \tag{20'}$$

因 S 变化的趋势与 U, $H\cdots$相反,故另一个稳定标志是

$$(\delta S)_{U,v} < 0, \quad \text{或} \quad (\Delta S)_{U,v} < 0. \tag{20''}$$

为了具体地說明上述各条件的应用,我們利用热力学不等式. 所以要用不等式者是因 $dS = 0$, $dG = 0\cdots$ 等等皆只是平衡的必需条件,并不能断定 S 是否最大, 或 $G\cdots$ 是否最小. 要回答此問題須用第二微商.

自第六章式 (5) 知稳定标志 $\delta S < 0$ 意味着 $\delta Q > T\delta S$. 将此結果引入 $\delta U = \delta Q + \delta W$, 即得

$$\delta U - T\delta S + P\delta V > 0. \tag{21}$$

因 U 是 S, V 的函数,利用 Taylor 定理将 δU 展开即得

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial S}\delta S + \frac{\partial U}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2\right]$$

(二級以上各項皆可略去, 因其是高級的小数量.) 因 $\frac{\partial U}{\partial S} = T$, $\frac{\partial U}{\partial V} = -P$,将其代入,式 (21) 即成

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}(\delta S\delta V) + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2 > 0. \tag{22}$$

欲使此式对任何 δS 及 δV 皆成立,下列二条件必須滿足*:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \tag{23}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 > 0. \tag{24}$$

---

* 此点容易看出. 式(22)可写成 $ax^2 + by^2 + 2cxy = \frac{1}{a}(a^2x^2 + aby^2 + 2caxy)$
$= \frac{1}{a}(a^2x^2 + 2caxy + c^2y^2 + aby^2 - c^2y^2) = \frac{1}{a}[(ax + cy)^2 + (ab - c^2)y^2]$
> 0. 只有 $a > 0$, $ab - c^2 > 0$ 时, 此結果才是正确的. 欲知严格地証明, 可参考任何高等代数教本, 如 Ferrar: Algebra.

因 $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = T/C_v$，而 T 总是正的，故式(23)等于

$$C_v > 0. \tag{25}$$

解式(24)的最简便方法是用函数行列式(参看第一章附录5)。

式(24)可写成

$$\partial\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right] \Big/ \partial(S, V) > 0$$

或

$$\partial(T, P)/\partial(S, V) < 0,$$

因 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$. 由此即得

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \Big/ \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} =$$

$$= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

已知 C_v 是正的，故式(24)就相当于

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{26}$$

式(25)及(26)皆是热力学不等式. 在一般情况下，凡是不能满足此二条件的体系皆不能存在.

图 12-5 中 AB 和 FG 分别代表液相和气相体积与压力的关系（BF 的高度代表液相的饱和蒸气压力). BC 代表过热液体的介安状态，EF 代表过冷气体的介安状态. 这些全是可以实现的

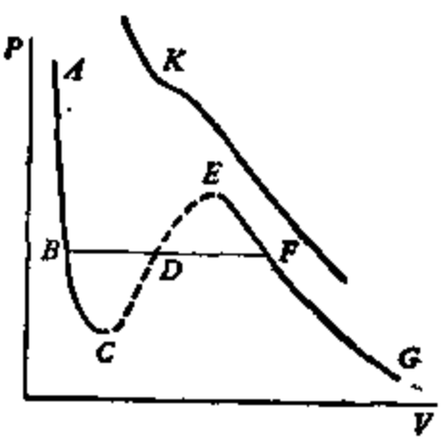


图 12-5

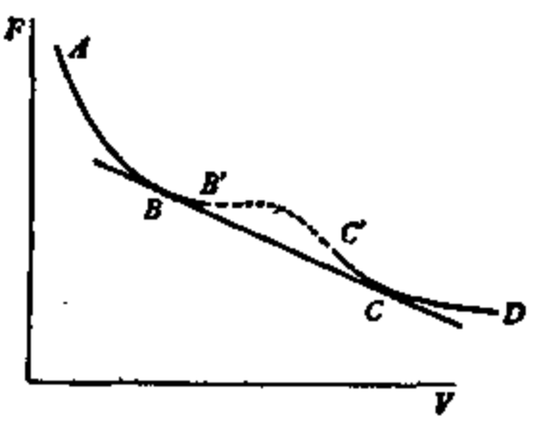


图 12-6

状态，皆与式(26)相符．但是 CE 段的斜度却是正的，与式(26)相反．这一段所代表的状态不能实现．

我們也可以自另一个角度考虑稳定性問題．因 $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$，故式(26)相当于

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0. \tag{26'}$$

以 F 与 V 作图，若曲綫对 V 軸是凹的，則其 $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0$，体系是稳定的；若曲綫凸起，則与式(26′)矛盾，体系不能存在．图 12-6 中的 AB 和 CD 分别代表两个独自存在的稳定相，BB' 和 CC' 代表它們的介安状态．这些全与式(26′)相符，皆能实现；但 $B'C'$ 段的 $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T < 0$．表示这种状态不能实现．$BC$ 是 AB 和 CD 的共同切綫，代表二相共存的情况．

有时式(23)虽成立，式(24)却等于零：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = 0. \tag{24'}$$

在此种情形下，式(22)可以大于或等于零，因此 $G\cdots$ 是否最小尚待研究．探討符合于式(24′)的平衡就等于探討在什么情形下

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\delta V)^2 = 0 \tag{22'}$$

才成立．自式(24′)我們可将式(22′)写成

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta V\right)^2 \Big/ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = 0.$$

( )中的結果 $= \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\delta S + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\delta V = \delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)$，故上式等于

$$\left[\delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\right]^2 \Big/ \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = 0,$$

亦即

$$\delta T = 0.$$

此結果的意义是：当 δS 和 δV 能满足式(22′)及(24′)时，体系在恆温情形下成平衡，即全体系的温度是一样的。

在恆温情况下可将式(21)写成

$$\delta F + P\delta V > 0. \tag{27}$$

将 δF 展开成 δV 的級数(沒有 δT，因其等于零)，即得

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial V}(\delta V) + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}(\delta V)^2 + \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}(\delta V)^3 + \frac{1}{4!}\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}(\delta V)^4 + \cdots,$$

因 $\frac{\partial F}{\partial V} = -P$，而此处之 $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$，故式(27)成了

$$\frac{1}{3!}\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}(\delta V)^3 + \frac{1}{4!}\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}(\delta V)^4 + \cdots > 0. \tag{28}$$

因 δV 是任意的(即可正可負)，故只有 $(\delta V)^3$ 的系数等于零，$(\delta V)^4$ 的系数是正的时，式(28)才成立。換言之，我們所求的条件是

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \tag{29}$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \tag{30}$$

这就是在临界点，即式(22′)成立时的平衡条件。临界平衡为 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$，$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ 及 $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right) < 0$ 所决定。在此处我們有两个等式和两个未知数(因为 P，V，T 三个变数中只有两个是独立的)，因此这两个未知数的数值全是一定的。換言之，临界点是一个孤立的点，临界状态是不連續的。

习　　題

1. 冰和水的密度分别是 0.917 和 1.000 克/厘米^3。冰的熔化热是 1436 卡/克分子。求在 17.8 气压下冰的熔点。
2. 水的蒸气压力如下：

t℃	0°	1°	100°	101°
p(毫米汞柱)	4.579	4.926	760	787.57

用 0—1°, 100—101° 及 0—100° 的数值計算蒸发热.

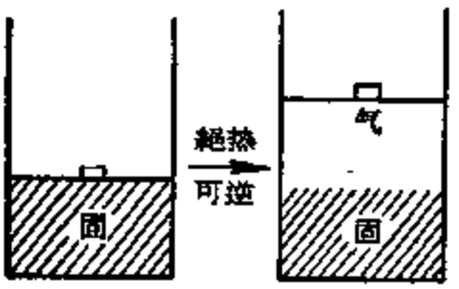
3. 自下給数据計算在平衡压力下冰的熔化热之溫度系数

$\alpha\left(\equiv \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\right)$　　水$=-6\times10^{-5}$　　冰$=+11\times10^{-5}$

比热　　水$=1.0$　　冰$=0.5$

比容$\left(\frac{1}{d}\right)$　　水$=1.0$　　冰$=1.093$

熔化热：1436 卡/克分子



4. 設有体系如左图. 在 $T°$ 固体之蒸气压力是 p_0. 絕热可逆膨胀至其溫度降到 T'. 証固体揮发的分数是

$$X=\frac{C_pT'}{\Delta H_{升华}}\ln\frac{T°}{T'}.$$

[注意：絕热可逆过程之 $\Delta S=0$.]

5. 在 0℃ H_2O(固) $=$ H_2O(液) 之 $\Delta H=79.7$ 卡/克. $c_{p(固)}=0.48$, $c_{p(液)}=1.00$ 卡/度. 設比热不随溫度改变，求在 −3℃ H_2O(液) $=$ H_2O(固) 之 ΔH, ΔG, ΔS.

6. 証明 § 4 末句的結論.

7. 在 25℃ 下列三反应达到平衡时之 p_{H_2O} 是:

(1) $CuSO_4$(固)$+H_2O$(气) $=$ $CuSO_4\cdot H_2O$(固)　　$p_{H_2O}=0.8$ 毫米汞柱

(2) $CuSO_4\cdot H_2O$(固) $+\ 2H_2O$(气) $=$ $CuSO_4\cdot 3H_2O$(固)

$p_{H_2O}=5.6$ 毫米汞柱

(3) $CuSO_4\cdot 3H_2O$(固) $+\ 2H_2O$(气) $=$ $CuSO_4\cdot 5H_2O$(固)

$p_{H_2O}=7.8$ 毫米汞柱

在此溫度水的蒸气压力是 23.8 毫米汞柱. 求

$$CuSO_4(固)+5H_2O(气)=CuSO_4\cdot 5H_2O(固)$$

之 ΔG. 在什么 p_{H_2O} 此反应恰好成平衡? 若 p_{H_2O} 小于 7.8，但大于 5.6 毫米汞柱,有何結果?

8. 今有 H_2O(液, T, p) $=$ H_2O(气, T, p) 反应，p 不一定是平衡时的蒸气压力. 略去 $V_{(c)}$ 并假設蒸气可当作理想气体，导出 ΔF 的公式，并証 $d\ln p_{(平)}/dT=\Delta H/RT^2$.

9. 一恆容桶中有 $n_{(液)}$ 克分子 C_6H_6(液) 及 $n_{(气)}$ 克分子 C_6H_6(气) 成平衡. 求此体系的热容.

答: $C=n_{(液)}C_{V(液)}+n_{(气)}C_{V(气)}+\frac{n_{(气)}\Delta U^2}{RT^2}$.

10. 証飽和蒸气的体积与溫度的关系是

$$\frac{d\ln V}{d\ln T}\approx 1-\frac{\Delta H}{RT},\quad \Delta H \text{ 是蒸发热.}$$

11. 在 20℃ 及1气压有空气自一种油中通过.我們只知道油的分子量是120，其沸点是 200℃，估計最多有多少油被气流带走。 答：7.5 克/米^3。

[提示：用 Trouton 規則]

12. 液体与其蒸气成平衡时，$\mu_{(液)}=\mu_{(气)}$，或

$$\mu^\circ_{(液)}+RT\ln f_{(液)}=\mu^\circ_{(气)}+RT\ln f_{(气)}.$$

若采用气体的标准状态为液体的标准状态，即 $\mu^\circ_{(液)}\equiv\mu^\circ_{(气)}$，則气液平衡的标志是 $f_{(气)}=f_{(液)}$。 在 0° 及低压力下 $H_2O_{(液)}$ 之 f 是 4.58 毫米汞柱. 設 H_2O(液) 不能压縮，求在 100 气压下水的 f.

13. 采用上題关于标准状态的規定，液体逃度系数的定义即是 $\gamma_{(液)}=\frac{f_{(液)}}{p_{(气)}}$. 設液体所受的压力 $p_{(液)}$ 不是它的蒸气压力 $p_{(气)}$，証

$$\left(\frac{\partial\ln\gamma_{(液)}}{\partial P}\right)_T=\frac{v_{(液)}}{RT}\left(1-\frac{RT}{p_{(气)}v_{(气)}}\right).$$

[提示：自上題結果知 $\frac{\partial\ln f_{(液)}}{\partial P}$ 与蒸气之状态方程无关，但 $\partial\ln\gamma_{(液)}/\partial P$ 却与蒸气的性質有密切关系.]

14. 設一液体的体积不随压力改变，而且其蒸气可当作理想气体，証 $\ln p_{(气)}=p_{(液)}v_{(液)}/RT+C$.($C$ 是一常数)

若对液体所加的压力就是它的蒸气之压力，則此时液体的蒸气压力是 p_0. 若 $\Delta p_{(液)}$ 是額外所加的压力，証

$$\ln\frac{p_{(气)}}{p_0}=\Delta p_{(液)}v_{(液)}/RT.$$

若一液珠的半径是 r，其表面张力是 σ，則液珠所受之額外压力是 $\frac{2\sigma}{r}$. 在 25℃，水的表面张力是 72 达因/厘米，p° 是23.7 毫米汞柱。 求 $r=0.01$ 毫米的水珠之蒸气压力.

15. 合成氨的过程是使 1:3 的氮氢混合气在适当溫度及大压力下自催化剂床通过，在同压力下将平衡气体导入冷凝器以使 NH_3 部分液化，然后将所余气体重复循环。 設在 250 气压下进入冷凝器(30℃)之气体中有 12 克分子%的 NH_3. 根据下給数据，估計有多少%的 NH_3 凝成液体.

$NH_{3(液)}$ 之密度是 0.595 克/厘米，其蒸气压力(30℃)是 11.5 气压.

答：52.3%.

16. 用 $\delta F>0$ 求稳定条件.

第十三章　第三定律

§1. 此定律解决什么問題

化学热力学中的一个最重要方程是 Gibbs-Helmholtz 公式:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

自此式的积分可得 ΔG 或 K_p 与 T 的关系. 积分之时遇到积分常数 I [第十章式(13), (14)]. 求 I 值时須知道一个温度的 ΔG 或 K_p, 故此种計算不能說是絕对的. 上世紀末許多化学家皆注意能否不用任何 ΔG 或 K_p 而只用热化学的結果以計算 ΔG. 这个問題有很大的現实意义. 一般求 ΔG 的方法是測定电动势或平衡. 前者有很大的局限性, 因为只有少数物質能組成电池. 后者也有很多困难, 如不能有副反应, 反应速度不能太小, 平衡不能过分地傾向一方等等. 对于很多体系这些条件皆是不易滿足的.

自

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

知道若能測定 ΔS, 即可以自比較易于測定的 ΔH 以求 ΔG. 但自

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},$$

或

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT + S_0$$

即可看出, 自 C_p 与 T 的关系求 S 时, 又遇到一个新的积分常数 S_0. 只有知道此值时問題才能解决. 自第一和第二定律不能知道 S_0 之值, 因此需要一个新的原則. 这个原則就是第三定律.

在十九世紀后期 Thomsen 和 Berthelot 自研究热化学的結果, 独立提出下"原則": 在几个可以发生的反应中, 放热最多的那

个反应发生得最多．換言之，他們将$-\Delta H$当作反应的推动力．吸热反应之存在显然与此結論不符，故此"原則"为当时的化学家所否定．但是 Nernst 的見解却与众不同．在他的名著"Theoretische Chemie (1904)"中他說"若一个原則对于大多数的反应适用，而对于少数反应失敗，則其中必有眞理存在．……此原則中蘊藏着一个自然規律，其进一步的探討是非常重要的"．不久之后(1906)这个自然規律——第三定律——卽为 Nernst 本人所发現．

§2. 第三定律或 Nernst 热定理

1902 Richards 研究了几种电池的电动势与温度的关系，发現温度越低，則ΔG与ΔH之値越接近，但是他并未訊識此結果之重要性．后来 Nernst 根据电池及其他研究的結果提出一个假定：对在凝聚相中发生的过程，

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_P = 0. \tag{1}$$

倘若仅仅将此式当作 Thomsen-Berthelot 原則的注脚而不进一步探討其含义，就不能体会其深远的意义．首先，自$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$，承訊 Nernst 的假定，就等于承訊

$$\boxed{\lim_{T\to 0}\Delta S_{(c)} = 0} \tag{2}$$

c表示凝聚相．接受了这个假定，就可得一系列的結果．例如将压力增加了dP，体系之熵就自S_1增至$S_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$．自$\lim_{T\to 0}\Delta S = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = 0$，卽得

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T(c)} = 0, \quad 或 \quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P(c)} = 0;$$

同样地可得

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T(c)} = 0, \quad 或 \quad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V(c)} = 0.$$

实验結果与这些推論相符.

式(2)还意味着在任何温度，包括 0°K 在內，熵值皆是有限的. 因此在

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_v\, dT}{T} + f(v) \text{ 及 } S(T, P) = \int_0^T \frac{C_p\, dT}{T} + f(p)$$

二式之中，可以 0°K 为积分的下限. 只有

$$C_{v(T\to 0)} = 0, \quad C_{p(T\to 0)} = 0$$

才能如此. 自第二定律，$f(v)$ 和 $f(P)$ 可以是任何函数. 但自上段結果，知 $\frac{\partial f(v)}{\partial V} = 0$, $\frac{\partial f(p)}{\partial P} = 0$，表示这两个函数皆是常数，故

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_v dT}{T} + S_0,$$

$$S(T, P) = \int_0^T \frac{C_v dT}{T} + S_0,$$

S_0 是 $T \to 0°$ 时熵的极限值，其值是一定的，与如何达到 0°K 的过程性質无关. 換言之，$T \to 0$°K 的状态是一种恆熵状态.

接受了 $C_{v(T\to 0)} = 0$, $C_{p(T\to 0)} = 0$ 就等于說固相反应公式中之积分常数 I 等于零，因为自

$$\Delta G_{T(c)} = \Delta H_{T\to 0} - T\int \frac{dT}{T^2}\int_0^T \frac{\sum v_i c_{pi}}{T} dT + IT$$

$$= \Delta H_{T\to 0} + \int_0^T \sum v_i c_{pi}\, dT - T\int_0^T \frac{\sum v_i c_{pi}}{T} dT + IT$$

即得

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\int_0^T \frac{\sum v_i c_{pi}}{T} dT + I,$$

今 $\lim_{T\to 0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$, $c_{pi(T\to 0)} = 0$, 故 $I = 0$. 最初提出的完全自热化学結果計算平衡的問題，至少对于凝聚相的反应，至此就解决了.

式(2)的含义还不止于此. 自

$$S_{(c)} = \int_0^T \frac{c_p dT}{T} + S_0 \qquad (3)$$

知任何純凝聚态物质之熵公式中皆有一特殊常数 S_0. 根据式(2), 不論在什么压力下任何反应之 $\Delta S_{(c)}$ 皆等于零. 只有在 $T \to 0°K$ 时任何純凝聚态物质之熵皆是同一数值 S_0 才能如此:

$$\underset{T\to 0}{S_{i(c)}} = S_0. \tag{4}$$

这就是 Planck 对于 Nernst 假定之补充. 既然各物之零点熵皆是同一数值, 則作为比較之用我們可以任意指定一个数为 S_0 之值. Planck 选择了一个最自然也是最方便的数值:

$$\text{純凝聚相之 } S_0 = 0, \tag{5}$$

我們应当注意, 式(5)并不等于說各物之零点熵皆的确是零. 有人将式(2)叫做热定理, 将式(5)叫做第三定律. 这个区别实在是沒有必要的.

§ 3. 热定理之实驗考驗

1. 利用固体反应

我們可根据热定理計算一固相反应之 ΔG 以与实驗值比較. 以 $Pb + 2AgCl = PbCl_2 + 2Ag$ 为例. 在 290°K, 此反应之 ΔH 是 −24880 卡. 自 Kirchhoff 定律

$$\Delta H_{T=0} = \Delta H - \int_0^{290} \Sigma \nu_i c_{pi}\, dT.$$

式中积分一般皆作两步計算. (1) 自 0°K 至一很低温度, 例如 20°K, 用 Debye 的 T^3 定律*; (2) 自 20°K 至 290°K 用实驗的 C_p–T 关系, 作图积分之. 如此得来的积分值是: Pb, 1584; Ag, 1322; $PbCl_2$, 4068; AgCl, 2792 卡/克分子. 由此即得 $\Delta H_{T=0}$ = −24420 卡. 自 Gibbs-Helmholtz 方程

$$\Delta G = -24420 - 290 \int_0^{290} \frac{dT}{T^2} \int_0^{290} \Sigma \nu_i c_{pi}\, dT.$$

用同前的作图法得各物之重积分值如下: Pb, 9.86; Ag, 5.39; $PbCl_2$, 19.38; AgCl, 13.34 卡/度. 由此即得 ΔG = −22570 卡. 自测定 $Pb\,|\,PbCl_{2(\text{飽和})},\ KCl,\ AgCl_{(\text{飽和})}\,|\,Ag$ 电池的电动势, 得到

* 这是量子論的早期成就之一, 不在此书中討論.

$$\Delta G = -22670 \text{ 卡}.$$

2. 利用液体氦与固体氦之轉变

Simon 和 Swenson 在 1°K左右研究氦的液固相平衡. 根据 Clapeyron 方程，二相共存的压力与温度之关系是

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

他們发现这个系数可用 $\frac{dp}{dT} = 0.425T^7$ 表示. 在 1°K 之下此系数很快地趋近于零，表示 $T \to 0$ 时熔化熵 $\to 0$，正如 Nernst 定理所預示的. 这个結果很重要，因其表示此定理对于液相也适用.

3. 利用純固态的同素异形体之轉化

設一物能呈 α 和 β 二形. 在轉变点 T_u 以上 α 是稳定的，以下則 β 是稳定的. 經驗証明我們常常能很快地将 α 冷至很低温度 T_x，例如 20°K，仍未变形. 我們可用两种方法测定 α 相在 T_u 的熵：

$$S_{\alpha(T_u)} = S_{\alpha(0)} + \int_0^{T_x} \frac{c_{p\alpha}}{T} dT + \int_{T_x}^{T_u} \frac{c_{p\alpha}}{T} dT \equiv S_{\alpha(0)} + S_\alpha,$$

$$S_{\alpha(T_u)} = S_{\beta(0)} + \int_0^{T_x} \frac{c_{p\beta}}{T} dT + \int_{T_x}^{T_u} \frac{c_{p\beta}}{T} dT + \frac{\Delta H}{T_u}$$

$$\equiv S_{\beta(0)} + S_\beta + \frac{\Delta H}{T_u},$$

ΔH 是轉化热.

求 $\int_0^{T_x}$ 时用 T^3 定律，求 $\int_{T_x}^{T_u}$ 时用作图法. 由此即得

$$S_{\alpha(0)} - S_{\beta(0)} = S_\beta - S_\alpha + \frac{\Delta H}{T_u}.$$

右方各項皆可直接测定. 若 Nernst 定理正确，則 $\Delta S_0 = 0$.

下列数据表示，在实验誤差范围之內这个預示与事实相符.

表 13-1

体 系	β	α	T_u	S_β	S_α	$\frac{\Delta H}{T_u}$	$S_{\alpha(0)} - S_{\beta(0)}$
S	菱	单斜	386.6	8.69	8.91	0.24	0.02
Sn	灰	白	286.4	9.23	11.17	1.87	−0.07
PH_3	β	α	49.4	4.38	8.13	3.76	0.01
环己醇	β	α	263.5	33.5	41.2	7.4	−0.3

§4. 規定熵值

自上述各例知第三定律的預示与事实相符. 在用此定律解决化学問題之前，应当进一步地理解式(5)的內容及其限制，否則对于某些例外不能正确地認識.

Boltzmann 定理（第七章§2）

$$S = k \ln W \qquad [第七章式(2)]$$

中之W代表体系状态的实現数. 这个数值是由內外兩部分所組成的. (1)对于定数的分子，若体积越大，則这些分子在空間分配的方式越多. 因此气体恆温膨胀或气体及液体的恆温混合，熵皆增加. (2)能量越大，則能級越多，其分配方式也越多，因此温度升高，体系的熵也增加. 对于固体，(2)是主要的，因为它的体积几乎是固定的. 純晶体中各原（分）子皆是一样的. 在0°K 时倘若它們皆在最低能級，則只有一个分配方式，即 $W = 1$，因此 $S_0 = 0$. 这就是 Planck 假定的統計根据. 但是一般地說，这个假定并不完全正确. 因有同位素，故晶体中所有的原(分)子并不完全相同；即使沒有同位素，因为原子核的自轉方向不同，我們也不能将原子当作完全一样的. 关于核內粒子的 W，我們所知的还很少，因此不能自式(3)測定"絕对"熵.

但是自应用观点，这种限制并不重要. 若将核反应除外，在一般化学反应中同位素的比例及核的自轉皆不改变，故計算 W 时只考虑空間及各种能量，如移动、轉动、振动及电子能等的分配就够了. 在0°K 晶体中各原子皆在最低能級，其位置又为晶格所决定，我們可将此种晶体的零点熵規定为零. 若晶体是由原子或单原子离子所組成的，此种情形不难实現；但分子晶体則有时不能滿足这种要求. 欲得此种完善晶体，各分子的取向必須是完全一致的，但欲使在高温的混乱状态变成整整齐齐的，需要活化能，而温度越低，就越不易得到足够的能量以使整齐的状态实現. 換言之，晶体可以被冻結在其高能状态. CO 的晶体就属于此类. 我們可将 CO 看成一个偶极子，在晶格中它們可有兩个取向，即整齐的

COCOCOCOCO···和无序的COCOOCCOOC···。倘若在0°K，分子的取向仍完全是无序的，則

$$S_0 = k \ln W = k \ln 2^{N*} = 1.38 \text{ 卡/度·克分子}.$$

NO，N_2O 等也是如此。实验結果表示，它們的 S_0 約为 1.1卡/度/克分子。这类晶体的能量皆高于其可能达到的最低值，故皆未达到內部平衡。凝聚混合相也有此种情况。在0°K混合晶体分解成两个純相或成一个整齐的混合相（如 CuZn 合金所成的超格子組織），才达到內部平衡的状态。但在降温过程中，当高能状态还未完全轉变成这种最低能态时，体系就已經被冻結，故 $S_0 > 0$。至于被冻結的液体**，如玻璃或玻璃状的高聚物等等，此种情形更为严重。它們参加化学反应时可因"解冻"而使 $\lim_{T \to 0} \Delta S < 0$。

为了照顾到这些情况，我們可将 Planck 公式写得更严格一些

$$S_{0(平)} = 0 \tag{6}$$

以为第三定律的公式，其中之"平"表示体系是处于內部平衡的状态。根据此种規定所得的熵叫作規定熵值，就是作計算时所用的数量。

§5. 規定熵值之測定

采用式(6)的規定，我們可純自量热的結果以得反应熵值。知道了这个数量即可利用 Gibbs-Helmholtz 公式以求 ΔG。这就克服了§1中所提的許多困难。在下面我們将純凝聚相的及气体的規定熵值之測定分开叙述。

1. 純凝聚相

对于在內部平衡状态的純固体，

$$S = \int_0^T \frac{c_p dT}{T} - \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \tag{7}$$

---

* N 是 Avogadro 常数。

** 应当指出，对于此种体系有时实驗結果与理論所預示的不符，是因为沒有用足够的时間使体系达到平衡状态，不能归咎于理論。例如将甘油在低溫貯存的时間越长，則实驗与理論的偏差越少。

对于凝聚相，第二个积分很小，可以不計，故測定純固体的熵即根据

$$S = \int_0^T \frac{c_p dT}{T}. \qquad (7')$$

对于不知实驗困难之人，这个問題似乎很簡单，只須測定各温度的 c_p，就解决了。实际情况却不是如此，因为在极低温度作实驗并不容易，只确定温标一項就是一个很复杂的課題，更不必說如何降温了。

因为 0°K 不能达到*，故 c_p 的測定只能自某一低温度开始(例如 10°K)。在此温度以上，利用实驗結果以作图法积分式(7')；自 0°K 至开始温度的 c_p 則只能計算。最常用的方法是 Debye 的 T^3 公式：

$$c_v = \frac{12\pi^4 R}{5}\frac{T^3}{\theta^3} = 464.5\frac{T^3}{\theta^3} = aT^3,$$

其中之 $\theta \equiv \frac{h\nu_m}{k}$ 叫作特性温度，乃物質之特殊常数(h 是 Planck 常数，6.624×10^{-27} 尔格·秒，k 是 Boltzmann 常数，1.380×10^{-16} 尔格/度，ν_m 是晶体中原子的最高振动頻率，可用多种方法測定之。) 在很低温度固体的 c_p 与 c_v 无别，故可将 c_v 代入式 (7')。若在 0° 至 T°K 之間还有相变过程，当然应該将此相变熵算上。今以 CH_3NH_3Cl (以 A 代表之) 的 $S_{298.16}$ 为例。此物有三种晶型 (α, β, γ)，其 $\theta = 200.5$。实驗是自 12.04°K 开始的。

(1) A(固, 0°K, β) → A(固, 12.04°K, β),

$$\Delta S_1 = \int_0^{12.04} \frac{c_v dT}{T} = 0.67.$$

(2) A(固, 12.04°K, β) → A(固, 220.4°K, β),

$$\Delta S_2 = \int_{12.04}^{220.4} \frac{c_p dT}{T} = 22.326 \text{ (作图)}.$$

---

* 这是 Nernst 定理的另一个說法，也有人只將它叫作第三定律。因其与化学的关系不大，故不叙述之。有兴趣的讀者可参考 Epstein: Thermodynamics, Chap. 15.

(3) A(固, 220.4°K, β) → A(固, 220.4°K, γ),

$$\Delta S_3 = \frac{425.2}{220.4} = 1.929.$$

(4) A(固, 220.4°K, γ) → A(固, 264.5°K, γ),

$$\Delta S_4 = \int_{220.4}^{264.5} \frac{c_p dT}{T} = 3.690 \text{ (作图)}.$$

(5) A(固, 264.5°K, γ) → A(固, 264.5°K, α),

$$\Delta S_5 = \frac{673.6}{264.5} = 2.547.$$

(6) A(固, 264.5°K, α) → A(固, 298.16°K, α),

$$\Delta S_6 = \int_{264.5}^{298.16} \frac{c_p dT}{T} = 2.555 \text{ (作图)}.$$

总结果: $\Delta S = \Sigma \Delta S_i = 33.114$ 卡/度·克分子. 此即是 CH_3NH_3Cl(固)之标准熵 $S^\circ_{298.16}$, 因压力是 1 气压.

对于液态物体,方法相同,不过须将熔化熵算进去.

2. 气体

(1) 可用与前相同的方法, 不过须加上蒸发熵及对气体之不理想加以修正(第九章 § 9):

$$S = \int_0^{T_x} \frac{c_p dT}{T} + \int_{T_x}^{T_m} \frac{c_p dT}{T} + \frac{\Delta H_{熔}}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{c_p dT}{T} + \\ + \frac{\Delta H_{蒸}}{T_b} + \int_{T_b}^{T} \frac{c_p dT}{T} + \text{修正}.$$

例如环丙烷 C_3H_6 之 $S^\circ_{240.30°K}$ 如下:

① A(固, 0°K) → A(固, 15°K),

$\Delta S_1 = 0.243$ (Debye).

② A(固, 15°K) → A(固, 145.54°K),

$\Delta S_2 = 15.733$ (作图).

③ A(固, 145.54°K) → A(液, 145.54°K),

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H_{熔}}{T} = 8.939.$$

④ A(液, 145.54°K) → A(液, 240.3°K),

$\Delta S_4 = 9.176$ (作图).

⑤ A(液, 240.3°K) → A(气, 240.3°K),

$$\Delta S_5 = \frac{\Delta H_{蒸}}{T} = 19.946.$$

⑥ A(气, 240.30°K) → A(理想气体, 240.30°K),

$\Delta S_6 = 0.13$.

$S^{\circ}_{240.30°K} = 54.17$ 卡/度·克分子.

在此例中沒有相变. 若有, 即应将 $\Delta S_{相变}$ 算上. 对于气体不理想之修正項一般皆很小. 但应注意此項虽小, 以 T 乘之就可观了.

在此法中我們要有 T_b 至 T 的 c_p 数据才能积分 $\int_{T_b}^{T} \frac{c_p}{T} dT$. 这种数据常常不存在, 而且因为气体的分子热一般皆小, 故存在的数据也常常不够准确.

(2) 上面所說的并非唯一的方法. 以 1 及 T 为温度的始終值, 以 1 及 P 为压力的始終值, 积分式(7), 并将 c_p 分为与温度无关的 $c_{p(0)}$ 及有关的 $c_{p(i)}$ 两部分(第十二章 § 3, 4.), 即得†

$$S_{气} = S^{*}_{气} + c_{p(0)} \ln T + \int_0^T \frac{c_{p(i)} dT}{T} - R \ln P. \qquad (8)^*$$

式中之 $S^{*}_{气}$ 叫作熵常数, 乃气体在 1°K 及 1 气压之熵. 象处理固体一样, 我們可以任意指定一个数值为 $S^{*}_{气}$; 但是若假設在 $T = 0$°K 时同物在凝聚相的 $S_{0(凝)} = 0$, 則 $S^{*}_{气}$ 必須是某一定数值才能使 $S_{0(凝)}$ 对气体也可应用. 我們可用两个方法測定 $S^{*}_{气} - S_{0(凝)}$ (根据 Nernst-Planck 假定, 这也就是測定 $S^{*}_{气}$), 即蒸气压力法和統計法. 在此节中我們只叙述前者.

設将蒸气当作理想气体, 升华过程的自由焓增加是

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln p,$$

p 是在 T° 的飽和蒸气压力. 根据 Gibbs-Helmholtz 公式

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}.$$

---

† 因在 0°K 附近 $c_{p(i)}$ 很快降至 0, 故可以用 $\int_0^T$ 代 $\int_1^T$.

自 Kirchhoff 定律，

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{(T=0)} + \int_0^T [c_{p(i)} - c_{p(\text{固})}]\, dT + c_{p(0)}T,$$

自式(8)，

$$\Delta S^\circ = S_{\text{气}}{}^\circ - S_{\text{固}}{}^\circ = (S_{\text{气}}{}^* - S_{\text{固}}{}^\circ) + c_{p(0)} \ln T + \int_0^T (c_{p(i)} - c_{p(\text{固})})\, d \ln T - R \ln p,$$

故

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{(T=0)} + c_{p(0)}T(1 - \ln T) + \int_0^T \Delta c_p\, dT - T\int_0^T \Delta c_p\, d \ln T - T(S_{\text{气}}{}^* - S_{0(\text{固})}).$$

由此即得

$$\ln p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_{(T=0)}}{RT} + \frac{c_{p(0)} \ln T}{R} - \frac{1}{RT}\int_0^T \Delta c_p\, dT + \frac{1}{R}\int_0^T \Delta c_p d \ln T + \frac{S_{\text{气}}^* - S_{0(\text{固})} - c_{p(0)}}{R}.$$

利用部分积分规则将式中二积分合并，即成

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{(T=0)}}{RT} + \frac{c_{p(0)} \ln T}{R} + \frac{1}{R}\cdot\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (c_{p(i)} - c_{p(\text{固})})\, dT + \frac{S^* - S_{0\text{固}} - c_{p(0)}}{R}. \tag{10}$$

将此式与第十二章式(11)

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{(T=0)}}{RT} + \frac{c_{p(0)} \ln T}{R} + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (c_{p(i)} - c_{p(\text{固})})\, dT + j_p$$

比较，再引用 $S_{0\text{固}} = 0$，即得

$$j_p = \frac{S_{\text{气}}{}^* - c_{p(0)}}{R}, \tag{11}$$

表示气体的熵常数可自蒸气压力的結果得之，因为理想气体的 $c_{p(0)}$ 是已知的(第十二章 § 3)。$c_{p(0)}$ 是移动和轉动部分的热容，与温度无关；与温度有关的 $c_{p(i)}$ 是振动部分的热容。对于簡单分子

这部分可用統計力学处理光譜数据以得之. 自式(8)及(11)可得气体的标准熵($p = 1$)及在其他压力下之規定熵值. 現时承認的許多气体規定熵值卽是如此得来的. 今将几种蒸气压力常数 j_p 列于表 13-2, 以为参考:

表 13-2

气体	$j_p/2.303$		气体	$j_p/2.303$		气体	$j_p/2.303$	
	計算	实　驗		計算	实　驗		計算	实　驗
He	−0.684	−0.68±0.01	Mg	0.492	0.47±0.24	N_2	−0.175	−0.16±0.03
Ne	+0.370	0.39±0.04	Zn	1.136	1.21±0.15	O_2	0.53	0.55±0.02
A	0.814	0.81±0.02	Cd	1.488	1.51±0.06	CO	−0.16	−0.07±0.05
Kr	1.297	1.29±0.02	Hg	1.866	1.95±0.06	HCl	−0.42	−0.40±0.03
Xe	1.590	1.60±0.02	Tl	2.180	2.37±0.3	HI	0.62	0.65±0.06

(3) 另一个求气体熵的方法是用統計力学处理带光譜的数据以直接得到 $c_{p(0)}$, $c_{p(i)}$ 及 S_{eq}^* 而不需要量热的結果. 此法的根据是将能量分成几个独立部分: 移动,轉动,振动,电子及核自轉(一般常将此項略去). 自它們的状态合函数(第七章 § 4)卽可計算这些部分的熵. 将其中与温度无关的部分加起卽是 S_{eq}^*. 在此处应指出,用此法时压力必須低于凝聚相的飽和压力,并且假設气体是理想的.

在下面我們只引用統計力学的結果,而不追究其来源. 对单原子气体, Sackur 和 Tetrode 曾独立地导出下式

$$S^* = \frac{5}{2}R + R\ln\left[\frac{(2\pi M/N)^{3/2}}{h^3}k^{5/2}\right] + \frac{5}{2}R\ln T - R\ln P,$$

其中 M 是分子量, N 是 Avogadro 常数, h 是 Planck 常数. 因此种气体只有移动能,故 $c_{p(0)} = \frac{5}{2}R$, $c_{p(i)} = 0$, 故其标准熵($p = 1$)是

$$S^\circ = \frac{5}{2}R + R\ln\left[\frac{(2\pi M/N)^{3/2}(kT)^{5/2}}{h^3}\right].$$

将各常数之值代入,卽得

$$S^\circ = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M - 2.314 \text{ 卡/度·克分子}$$

下表所列是此法与量热法所得熵值之比較

	He	A	Na	Zn	Cd	Hg	Pb
量热	30.4	36.9	37.2	38.4	40.0	42.2	41.8
統計	30.1	37.0	36.7	38.5	40.1	41.8	41.9

对于多原子分子，計算 S^* 时尚須考虑轉动、振动及电子部分之熵.（在一般情形下，$S_{电}$ 及 $S_{核}$ 皆极小，可以略去.）这些数据皆可用統計力学自光譜結果得之. 茲将一些蒸气在其沸点之熵值抄录于下，以資比較，至于詳細計算不在此处叙述.

表 13-3

气　体	S(量热)	S(統計)	气　体	S(量热)	S(統計)
O_2	40.70	40.68	COS	52.56	52.66
N_2	36.53	36.42	CS_2	57.48	57.60
Cl_2	51.56	51.55	CCl_4(25℃)	74.35	74.05
F_2	37.29	—	SO_2	58.07	58.23
HCl	41.3	41.45	AsF_3	72.09	72.12
HBr	44.9	44.92	CH_3Cl	54.27	54.31
HI	47.8	47.8	CH_3Br	57.86	57.99
NH_3	44.13	44.10	C_2H_6(25℃)	54.85	54.62
H_2S	46.38	46.44	C_2H_4	59.93	61.0
C_2N_2	55.43	55.67	CH_4(25℃)	44.3	44.4
HCN	47.94	48.25			

二法的結果非常接近，差异皆在实驗誤差范围之內. 下列几种气体在 25℃ 的結果却不如此理想：

H_2	29.7	31.2	H_2O	44.3	45.1
CO	46.2	47.3	C_2H_5Cl	65.91	67.77
N_2O	51.4	52.6	CH_3OH	56.63	58.38

关于 CO 和 N_2O 的偏差，在 § 4 中已經提过. 因为能成氢鍵，在低温冰中的水分子也被冻結在高能状态，而不是处于內部平衡状态，故 S_0 大于 $S_{0(平)}$. H_2 实际是正氢和仲氢的混合物. 二者之核自轉方向不同，因而其能級也不同. 在低温固体的正氢分子仍然旋轉，但仲氢則不轉. 根据这个事实所作的計算指示固体氢应額外还有

1.63 单位之熵. 这就解决了二熵值的差异. 甲醇和乙基氯的偏差则是因为 CH_3 之内旋轉受了阻碍,因而不能达到内部平衡.

总之二法的結果一般皆相符,偏差不大,而且皆是可以解释和預見的个别例子. 这就使我們对于引用現有数据表中的熵值有很大的信心. 在下面我們举几个实例以說明第三定律之应用.

§6. 应 用 实 例

自第三定律可得各原質及許多化合物之 S°. 若再知 ΔH_f° 即可自

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

以求 ΔG°. 一般表中的数据皆是在一个温度的結果,故为了普遍应用尙需要热容与温度的关系. 許多原質及重要化合物的此种关系現时皆已經測定,故引用上式时并不十分困难.

1. 利用热化学数据求

$$CO + 2H_2 = CH_3OH\,(气,\ 1\ 气压)$$

之 ΔG°_{298}. 已知在 25℃

$$CH_3OH\,(液) + \frac{3}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O\,(液),\qquad \Delta H = -173630\ 卡.$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(液),\qquad \Delta H = -68317,$$

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO_2,\qquad \Delta H = -67623,$$

$$CH_3OH(液) = CH_3OH(气,\ 0.163\ 气压),\qquad \Delta H = 8930,$$

$$CH_3OH(气,\ 0.163\ 气压) = CH_3OH\,(气,\ 1\ 气压),\qquad \Delta H \simeq 0,$$

$CH_3OH\,(液)$ 之标准熵 $S^\circ = 30.3\ \ e.u.,$

CO $S^\circ = 47.3\ \ e.u.,$

$H_2\,(气,\ 1\ 气压)$ $S^\circ = 31.25\ e.u.$

解：自上給数据可得 $\Delta H^\circ_{(298.1)} = -21690$ 卡. 但所給甲醇熵值是液相的而非气相的，故尙須求得气相之熵：

$$CH_3OH(液, 1\ 气压) = CH_3OH(气, 0.163\ 气压)$$

$$\Delta S = \frac{8930}{298.1} = 30.0,$$

$$CH_3OH(气, 0.163\ 气压) = CH_3OH(气, 1\ 气压)$$

$$\Delta S = R \ln \frac{0.163}{1} = -3.6,$$

故 CH_3OH（气，1 气压）之熵 $= 30.3 + 30.0 - 3.6 = 56.7$ *e. u.*。由此卽得

$$\Delta S^\circ = 56.7 - 47.3 - 2 \times 31.25 = -53.1\ e.\ u.,$$

$$\Delta G^\circ_{298.1} = -21690 - 298.1(-53.1) = -5860\ 卡.$$

欲得 ΔG°_T 可用第十章 § 4 的方法. 此例之目的是說明在所給 S° 不符合要求时应如何处理. 若已知气态甲醇之 S° 当然就可以直接引用，而不必如此費事.

2. 自下給数据計算

$$C_2H_4 + C_6H_6(气) = C_6H_5C_2H_5(气)$$

之 K_p 以判断在不很費事的条件下此反应有无实用价值.

	C_2H_4	C_6H_6(气)	$C_6H_5C_2H_5$(气)
$\Delta H^\circ_{f(298)}$	12496	19820	4540
S°_{298}	52.45	64.34	84.31。

解：自 ΔH_f 之值得 $\Delta H^\circ = -27780$ 卡，

$$\Delta S^\circ = -32.48\ e.\ u.,$$

$$-R \ln K_p = \frac{\Delta G^\circ}{T} = -\frac{27780}{298} + 32.48,$$

$$K_p = 1.89 \times 10^{13}.$$

此結果表示在 25℃ 时反应极其完全. 但在此低温，反应速度可能太慢. 設 ΔH 不随温度改变，則在 250℃ 时

$$K_{p(523)} \simeq 2.9 \times 10^4.$$

此結果表示在 250℃ 时反应仍很完全. 虽然假設 ΔH 不随 T 变化无疑地使結果不准确，但因反应极其完全，卽使差一个数量級也无

大妨碍，故不必作精确計算.

3. 自下給数据求

$$CO + H_2O_{(气)} = CO_2 + H_2$$

之 ΔG°_T.

	CO_2	H_2	CO	H_2O(气)
$\Delta H^\circ_{f(298)}$	−93.97	0	−26.42	−57.80 千卡
S°_{298}	51.06	31.21	47.30	45.11 卡/度·克分子

c_p H_2: $6.947 - 0.200 \times 10^{-3}T - 9.681 \times 10^{-6}T^2$,

CO_2: $5.152 + 15.224 \times 10^{-3}T - 9.681 \times 10^{-6}T^2$,

CO: $6.420 + 1.665 \times 10^{-3}T - 0.196 \times 10^{-6}T^2$,

H_2O(气): $7.256 + 2.298 \times 10^{-3}T + 0.283 \times 10^{-6}T^2$.

解: $\Delta H^\circ_{298} = -93.97 + 0 + 26.42 + 57.80 = -9750$ 卡,

$\Delta S^\circ_{298} = 51.06 + 31.21 - 47.30 - 45.11 = -10.14$ *e. u.*,

$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} = -9750 + 298.16 \times 10.14 = -6727$ 卡,

$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$.

但

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT,$$

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT,$$

故

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT.$$

$$\Delta C_p = -1.577 + 11.061 \times 10^{-3}T - 9.113 \times 10^{-6}T^2.$$

代入上式而积分之，即得

$$\Delta G^\circ_T = -9690 + 3.63T \log T + 2.47T - 5.53 \times 10^{-3}T^2 + 1.52 \times 10^{-6}T^3.$$

§7. 近似計算

欲得精确結果常常需要很多的实驗数据，而这些数据又常常不存在，对于許多問題我們只需要約略的数字即可解决，因此能

作正当的估計是很有价值的．在許多近似公式中，我們介紹一个．

倘若 ΔS° 是个常数，則

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - \int_{298}^{T} \Delta S^\circ \, dT = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ .$$

若不作此假設，則 $\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \frac{\Sigma v_i c_{pi}}{T} \, dT$．若 c_p 不随温度改变，則代入前式而积分之，卽得

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T\Sigma v_i c_{p_i}\left(\ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1\right).$$

在 300—1600°K 之間以 $0.0007T - 0.20$ 代 $\ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$，誤差不过几个%，故上式可写成

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T\Sigma v_i c_{p_i}(0.0007T - 0.20).$$

此卽 Ulich 的近似公式．引用此式或前面的其他結果时有一点必須留意：若自 298°（或其他温度）至 $T°$ 之間有相变发生，則計算 ΔH 及 ΔS 时皆須将 $\Delta H_{相变}^\circ$ 及 $\Delta S_{相变}^\circ$ 算上．因此为了避免此种忽略，可将上式写成

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + [\Delta H_{相变}^\circ] - T\Delta S_{298}^\circ - [T\Delta S_{相变}^\circ] - T\Sigma v_i c_{p_i}(0.0007T - 0.20).$$

若自 298° 至 T°K 热容改变很多，則最好用其平均值．自 300° 至 600°K，可用此二温度的热容平均值 $(\overline{300-600})$．在 300° 至 1200°K 之間，可用 $\frac{1}{2}[(\overline{300-600}) + (\overline{600-1200})]$；在 300—2400°K 之間，可用 $\frac{1}{3}[(\overline{300-600}) + (\overline{600-1200}) + (\overline{1200-2400})]$．

习　　題

1．自下給数据計算在 190℃

$$Mg(OH)_2(固) = MgO(固) + H_2O(气)$$

之 K_p．

$Mg(OH)_2(固) = MgO(固) + H_2O(液)$　　$\Delta H_{298} = 9739$ 卡

在此溫度，H_2O(液)之蒸发热=10500卡.

$S_{Mg(OH)_2} = 15.09$ e. u., $S_{MgO} = 6.66$ e. u. S_{H_2O}(气) $= 45.10$ e. u.,

$c_{p[Mg(OH)_2]} = 13.04 + 15.8\times10^{-3}T$,

$c_{pMgO} = 8.64 + 0.20\times10^{-3}T - 7.5\times10^{-6}T^2$,

$c_{pH_2O(气)} = 7.22 + 2.37\times10^{-3}T - 0.267\times10^{-6}T^2$.

[实驗值：2.0厘米]

2. 在25℃ $S_{N_2} = 45.767$, $S_{H_2} = 31.211$, $S_{NH_3} = 46.01$ e. u.,

$\Delta H_{f(NH_3)} = -11040$ 卡/克分子,

$c_{p(H_2)} = 6.62 + 0.81\times10^{-3}T$,

$c_{p(N_2)} = 6.76 + 0.606\times10^{-3}T + 0.13\times10^{-6}T^2$,

$c_{p(NH_3)} = 6.70 + 6.30\times10^{-3}T$.

根据这些数据判断在450℃及1气压用N_2和H_2合成NH_3有无經济价值.

3. 自下列数据估計欲在1000℃将石墨变成金刚石約需多大压力．指明所用的假設及作精确計算时尚需什么数据.

	$\Delta H_{f(298)}$	S_{298}	c_p	密度(克/厘米³)
金刚石	453	0.583	1.449	3.51
石　墨	0	1.361	2.066	2.25

4. 自下列数据用量热法及統計法計算Hg(气)在343.9°K之熵.

T°K	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120	150	200	234.3
$c_{p(固)}$	1.11	2.51	3.69	4.45	4.94	5.26	5.48	5.63	5.86	6.01	6.20	6.47	6.65

T°K	234.3	240	250	270	300	323.2	353.2
$c_{p(液)}$	7.00	6.95	6.90	6.76	6.65	6.63	6.60

在熔点(234.3°K)之熔化热 = 555卡；在343.9°K之蒸发热 = 14460卡；在此溫度之蒸气压力$=5.15\times10^{-2}$毫米汞柱．Hg之$\theta = 97$，原子量=200.6.

5. $FeO = Fe$(固)$+\frac{1}{2}O_2$(气)之$\Delta H_{298} = 64300$卡，$\Delta S_{298} = 18$，$\Delta C_p = 1.5$．求在1000℃时之p_{O_2}.

第十四章 溶 液

(一) 通 性

和气体体系比起来，討論溶液时所遇到的主要困难是不能单純自热力学导出化学势与組成的关系. 但是有些重要关系可以不需要此种知識即能导出. 在此章中我們注重此种关系，而将其余的归入下面几章.

§ 1. Gibbs-Duhem 方程

这是討論溶液性質时所用的一个主导方程. 自第八章式(31)知溶液中若只有二組分，此方程是

$$SdT - VdP + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0, \qquad (1)$$

其中之 S 及 V 皆是指整个体系的，此式指示，在 T, P, μ_1 和 μ_2 4 个变数之中，只有 3 个是可由我們任意改变的. 为了引进組成，我們可用 T, P 及克分子分数 x 为变数. 用 x 的优点是因为有 $x_1 + x_2 = 1$ 的关系，故只用 T, P 和一个 x 即可决定体系的状态. 用此三变数，式(1)即成

$$SdT - VdP + n_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}dT + \frac{\partial\mu_1}{\partial P}dP + \frac{\partial\mu_1}{\partial x}dx\right)$$

$$+ n_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}dT + \frac{\partial\mu_2}{\partial P}dP + \frac{\partial\mu_2}{\partial x}dx\right) = 0,$$

或

$$SdT - VdP - (n_1\bar{S}_1 + n_2\bar{S}_2)\,dT + (n_1\bar{V}_1 + n_2\bar{V}_2)\,dP$$

$$+ \left(n_1\frac{\partial\mu_1}{\partial x} + n_2\frac{\partial\mu_2}{\partial x}\right)dx = 0.$$

自偏模数量的定义，第一与第三项，第二与第四项抵銷，

故

$$n_1\frac{\partial\mu_1}{\partial x}+n_2\frac{\partial\mu_2}{\partial x}=0. \tag{2}$$

以 n_1+n_2 除之，即得

$$x_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}+x_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,P}=x_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,P}+(1-x_1)\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,P}=0. \tag{2'}$$

这就是 Gibbs-Duhem 方程。自此式可导出温度或压力对体系的影响，共沸条件等等。

§2. 一些 *P-T* 关系

在此节中我們专討論二組分的溶液。

1. 溶液与二純相成平衡

这是时常遇見的体系，如在普通温度下白糖的飽和水溶液（溶液-白糖-水蒸气），或在-21.1℃及压力大于溶液的蒸气压力时之 NaCl 飽和溶液（溶液-NaCl-H_2O(固)）。根据相律，这种体系和一組分的二相平衡体系一样，皆只有一个自由度，故其温度和压力的关系可用与 Clapeyron-Clausius 类似的公式表示之。設溶液中只有 A, B 二組分，其克分子数是 n_A 和 n_B。以′表示純相，无特殊标志者表示溶液。在平衡时

$$\mu_A=\mu_A',\quad \mu_B=\mu_B'.$$

因为 $\mu=\mu(T,P,x)$，而 $\mu'=\mu'(T,P)$ 故温度，压力及成分皆改变时的平衡条件是

$$\frac{\partial\mu_A}{\partial T}dT+\frac{\partial\mu_A}{\partial P}dP+\frac{\partial\mu_A}{\partial x}dx=\frac{\partial\mu_A'}{\partial T}dT+\frac{\partial\mu_A'}{\partial P}dP$$

或

$$-\bar{S}_A\,dT+\bar{V}_A\,dP+\frac{\partial\mu_A}{\partial x}dx=-s_A'\,dT+v_A'\,dP \tag{3}$$

及

$$-\bar{S}_B\,dT+\bar{V}_B\,dP+\frac{\partial\mu_B}{\partial x}dx=-s_B'\,dT+v_B'\,dP. \tag{3'}$$

以 x 乘式(3)，以 $(1-x)$ 乘式(3′)，相加，再引用式(2′)，即得

$$\frac{dP}{dT}=\frac{(s_A'-\bar{S}_A)+r(s_B'-\bar{S}_B)}{(v_A'-\bar{V}_A)+r(v_B'-\bar{V}_B)},\tag{4}$$

$r\equiv(1-x)/x=n_B/n_A$. 因为是在平衡，故 $\Delta S=\Delta H/T$. 代入上式即得

$$\frac{dP}{dT}=\frac{(h_A'-\bar{H}_A)+r(h_B'-\bar{H}_B)}{T[(v_A'-\bar{V}_A)+r(v_B'-\bar{V}_B)]},\tag{4'}$$

此式表示沿着三相平衡曲线压力和温度的关系，我們可将此式变成更簡单的形式. 設在恆温恆压有 1 克分子 H_2O 自飽和糖溶液蒸发，同时必有 $n_糖/n_水$ 克分子的糖結晶出来. 在此种情形下，体系所吸之热是 $(h_A'-\bar{H}_A)+r(h_B'-\bar{H}_B)\equiv\Delta H$，其体积之改变是 $(v_A'-\bar{V}_A)+r(v_B'-\bar{V}_B)\equiv\Delta V$. 将其代入式(4')即得

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V},\tag{5}$$

此式的形式与 Clapeyron 公式完全一样，但应注意，此处之 ΔH 是溶剂的蒸发热＋r 克分子溶質的沉淀热. 因为 $v_A'\gg r(v_B'-\bar{V}_B)-\bar{V}_A$，再假設蒸气可当作理想气体，即可以 $\frac{RT}{P}$ 代 ΔV 而将上式变成

$$\frac{d\ln P}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2}.\tag{5'}$$

此二公式可以解决低共溶点与压力的关系等等問題.

2. 二溶液成平衡

这也是常遇見的体系，如酒精水溶液与其蒸气，乙醚水溶液与共軛的水乙醚溶液，C_6H_5Br 和 C_6H_5I 的液态溶液与同物的固态溶液等等. 此种体系与 1. 不同之处是它們皆有 2 个自由度，因此只能得到 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x$ 而不是 $\frac{dP}{dT}$. 設以有′与无′为标志以区别二相，用与上节相同的方法得到平衡条件：

$$\frac{\partial\mu_A}{\partial x}dx-\frac{\partial\mu_A'}{\partial x'}dx'=-(\bar{S}_A'-\overline{S_A})dT+(\bar{V}_A'-\overline{V_A})dP,\tag{6}$$

$$\frac{\partial\mu_B}{\partial x}dx-\frac{\partial\mu_B'}{\partial x'}dx'=-(\bar{S}_B'-\overline{S_B})dT+(\bar{V}_B'-\overline{V_B})dP.\tag{6'}$$

此二方程中各变数并非完全独立的，因为尚须满足 Gibbs-Duhem 方程

$$x\frac{\partial \mu_A}{\partial x}+(1-x)\frac{\partial \mu_B}{\partial x}=0, \tag{7}$$

$$x'\frac{\partial \mu_A'}{\partial x'}+(1-x')\frac{\partial \mu_B'}{\partial x'}=0. \tag{7'}$$

以 x' 乘式(6)，以 $(1-x')$ 乘式(6')，相加，再利用式(7')，即可消去 μ_A' 和 μ_B'. 再引用式(7)，即得

$$\left(\frac{x'-x}{1-x}\right)\frac{\partial \mu_A}{\partial x}dx$$
$$=-[x'(\bar{S}_A'-\bar{S}_A)+(1-x')(\bar{S}_B'-\bar{S}_A)]\,dT$$
$$+[x'(\bar{V}_A'-\bar{V}_A)+(1-x')(\bar{V}_B'-\bar{V}_B)]dP. \tag{8}$$

此式指示，在 x, T, P 三变数之中，只有两个是可以任意改变的. 这个結果与相律所指示者一样. x 所表示的是一相的組成. 倘若我們将此相的組成保持在一定的数值，則上式可写成

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x=\frac{x'(\bar{S}_A'-\bar{S}_A)+(1-x')(\bar{S}_B'-\bar{S}_B)}{x'(\bar{V}_A'-\bar{V}_A)+(1-x')(\bar{V}_B'-\bar{V}_B)}, \tag{9}$$

或

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x=\frac{x'(\bar{H}_A'-\bar{H}_A)+(1-x')(\bar{H}_B'-\bar{H}_B)}{T[x'(\bar{V}_A'-\bar{V}_A)+(1-x')(\bar{V}_B'-\bar{V}_B)}, \tag{9'}$$

因在此种情形下，$\Delta S_i=\Delta\bar{H}_i/T$. 在此处应留意，虽然 T 改变时二相的組成皆将改变，但是保持某相的成分使之不变，却是可以办到的，例如于液相中加入酒精或水以补充蒸发所失的. 和上节一样，式(9')也可写成

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x=\frac{\Delta H}{T\Delta V}, \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_x=\frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{10'}$$

二式中之 ΔH 当然就是式(9')之分子，其物理意义是自无限多的溶液中在恆温恆压蒸发 x' 克分子的 A 和 $1-x'$ 克分子的 B 时体系所吸之热. 所以用无限多的原溶液者是因为否則不能維持成分不变也. 此种蒸发热叫作微分蒸发热. 倘若二組分中 B 几乎完全不蒸

发，则 ΔH 代表 A 自成分为 x 的溶液蒸发时的微分热. 此热一般与純 A 的蒸发热不同.

若二組分皆能揮发，則此数式中之 P 皆是指二組分的总压力. 对于二液相或固相溶液的平衡，則 P 必須大于体系的蒸气压力.

除了一般的相平衡之外，式(8)还能解决另一类的問題. 实驗結果指示，有許多体系的蒸气压-組成、沸点-組成、或凝固点-組成曲綫有最高或最低点，即 $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T$ 或 $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = 0$. 自式(8)知

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = f(S)\frac{(x' - x)}{1 - x}\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right). \tag{11}$$

因为 $f(S)$及 $\frac{\partial \mu_A}{\partial x}$ 皆 $\neq 0$，故曲綫的最高或最低点在 $x = x'$ 处即二相組成相等处出現. 此种体系叫作共沸或恆比混合物，是实驗室及工厂中常用的体系.

我們还可以自另一个角度探討这个問題. 对于气、液二相，Gibbs-Duhem 方程是

$$S_{(气)}\,dT - V_{(气)}\,dP + \Sigma\, n_{i(气)}\,d\mu_{i(气)} = 0,$$
$$S_{(液)}\,dT - V_{(液)}\,dP + \Sigma\, n_{i(液)}\,d\mu_{i(液)} = 0.$$

在平衡之时 $\mu_{i(气)} = \mu_{i(液)}$. 若除此之外，还有 $n_{i(气)} = n_{i(液)}$，則将其代入上二式，然后相減，即得

$$[S_{(气)} - S_{(液)}]\,dT = [V_{(气)} - V_{(液)}]\,dP.$$

若温度是固定的，$dT = 0$，則 $(V_{(气)} - V_{(液)})\,dP = 0$；但 $V_{(气)} \neq V_{(液)}$，故 $dP = 0$. 若压力是固定的，$dP = 0$，則 $(S_{(气)} - S_{(液)})\,dT = 0$；但 $S_{(气)} \neq S_{(液)}$，故 $dT = 0$. 此二結果的意义是：若气液二相的平衡組成是一样的，則在給定温度体系的总蒸气压力必是最大或最小；在給定压力，平衡温度（沸点）必是最低或最高，这就是 Коновалов 第一規則.

3. 能分解的溶質之溶度曲綫

以上所提的皆是簡单的相平衡. 倘若除了相平衡之外还有化学平衡，Lewis 指出，这就需要更仔細的考慮. 以 $CaCl_2$ 在水中的

溶度为例. 此物能与水化合成$CaCl_2 \cdot 6H_2O$. 在飽和溶液中有

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O(固) = CaCl_2(液) + 6H_2O(液)$$

的平衡. 在一般情况下,于一溶液中加入任何組分,体系的自由焓皆将改变,但对于此种能分解的物质,是否也是如此? 例如于飽和溶液中加入微量的 H_2O 或 $CaCl_2$, 体系的自由焓是否改变?

設原来溶液中有 x_2 克分子的 H_2O,其温度和压力是 T, P. 在恆压加入 dx_2 克分子的 H_2O 后, 温度变至 $T + dT$. 因为压力是固定的,故 $\Delta G = f(T, x_2)$. 由此即得

$$d\Delta G = \frac{\partial \Delta G}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} dx_2$$
$$= \frac{\Delta G - \Delta H}{T} dT + \frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} dx_2.$$

現在我們的問題是要知道在什么情况下, $\Delta G = 0$, $d\Delta G = 0$. 以 1, 2, 3 分别表示 $CaCl_2$(液), H_2O(液) 及 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$(固), 即

$$\Delta G = \nu_1 \mu_{1(液)} + \nu_2 \mu_{2(液)} - \mu_{3(固)}.$$

在恆温对 x_2 微分之, 即得 $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_2}\right)_T = \nu_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_T + \nu_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_T$, 因 μ_3 与 x_2 无关. 自 Gibbs-Duhem 方程

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = 0,$$

知

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1} \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}.$$

将其代入前式, 即得 $\frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} = \nu_1 \left[\frac{\nu_2}{\nu_1} - \frac{x_2}{x_1}\right] \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}$. 若 ΔG 及 $d\Delta G$ 皆等于零,则

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2}\right)_P = \frac{T\nu_1 \left[\frac{\nu_2}{\nu_1} - \frac{x_2}{x_1}\right] \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}}{\Delta H}. \tag{12}$$

此即所求的条件. 若溶液的組成恰是 $\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{x_2}{x_1}$, 则

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = 0 \tag{13}$$

在 $\frac{x_2}{x_1} = \frac{y_2}{y_1}$ 时，可将液相当作固体的熔体，故上式的实验意义是：于能分解的物质之熔体中加入微量之分解产物，对于熔点沒有影响。

§3. 分压与組成的关系

这是一个最重要的关系，因为有許多实践和推論皆以此为根据。现在先以一实例說明此种关系之重要及存在的問題，設溶液中的 i 組分与其蒸气成平衡。自 $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ 的基本条件，知溶液中 i 的化学势 μ_i 是

$$\mu_i = \mu_{i(气)} = \mu_{i(气)}^{\circ} + RT \ln f_i, \tag{14}$$

f_i 是 i 蒸气的逸度。若此蒸气可当作理想气体，則

$$\mu_i = \mu_{i(气)}^{\circ} + RT \ln p_i, \tag{14'}$$

p_i 是 i 蒸气的平衡分压。我們必須注意，在此二式中，左方是液相中的化学势，而右方各項則皆指蒸气。它們皆表示我們可以用气相的分压表示該組分在溶液中的化学势。既然如此，我們就可以用各組分的飽和分压来討論溶液中的各种平衡。例如討論制硝酸过程中的 NO_2 与 H_2O 的反应时，可用气相的

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

的反应。自各物的組合自由焓可得此反应之 K_f 或 K_p。若再知 NO，NO_2 及 H_2O 之分压，即可得最大的 $p_{(HNO_3)}$。但是这些結果并不能使我們知道溶液中的硝酸能达到什么浓度。这也就是在本章开头时所提的困难：如何将气相的平衡組成与其液相的平衡組成联系起来。在作进一步的討論之前先看看实验結果对我們有何启发。

Zawidski 曾研究过多种二元溶液的分压与組成之关系。图 14-1，2，3，4 是他所得的一些結果。自这几类曲綫可以得到这些苗头。自图 1 知道有些溶液的分压 p_i 不但和溶液中組分的克分子分数 x_i 成正比，而且比例常数就是純組分的蒸气压力 p_i°：

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1, \quad p_2 = p_2^{\circ} x_2, \tag{15}$$

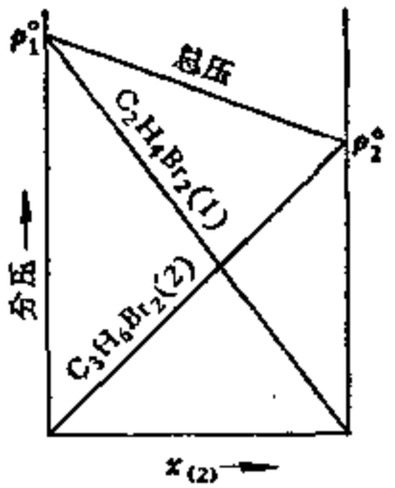


图 14-1

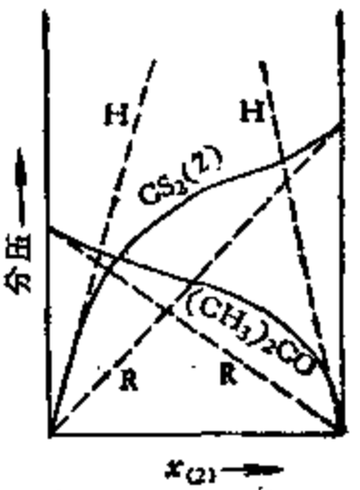


图 14-2

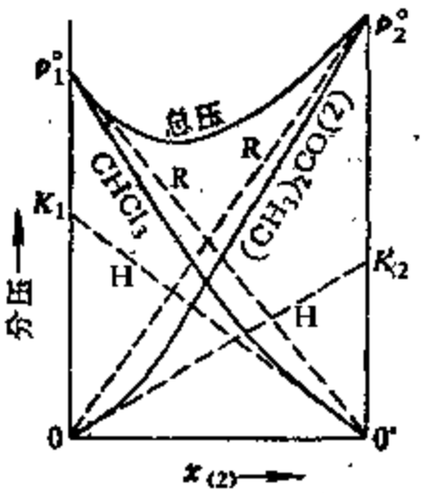


图 14-3

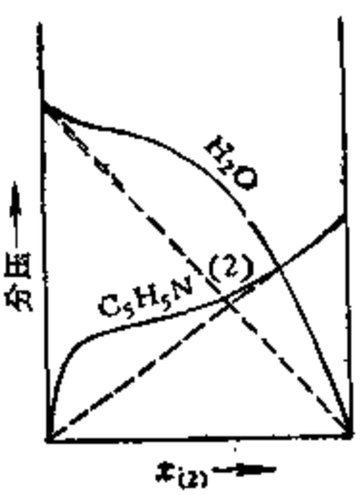


图 14-4

这种关系叫作 Raoult 定律. 凡是在全部浓度之内分压皆与 Raoult 定律相符的溶液,就叫作完美溶液. 此种体系虽然很少,但是却极重要,因为它是其他溶液的极限状态(见下文). 完美溶液的另一特点,当然也是其定义的自然结果,是总蒸气压力也与成分成正比:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^\circ x_1 + p_2^\circ(1 - x_1) = (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1 + p_2^\circ.$$

图 14-2—4 显然与图 14-1 大不相同,也各自不同,但是也可以看出一些规律性. 当 $x_i \to 1$ 时,$p_i \to p_i^\circ x_i$. 这就是說,溶液若是很稀,即 x_i 很小,溶液的性质就部分地趋近完美溶液. 所以說"部分的"是因为只有 $p_i \to p_i^\circ x_i$,而在此浓度范围内 $p_i \approx p_i^\circ x_i$. 因为只在很小的浓度范围内 Raoult 定律才成立,而且只限于溶剂,

故将此种溶液叫作理想溶液以区别于完美溶液. 自图 2—4 还可看出另一事实. 若一个組分的量很少，它的分压也与其克分子分数成正比，不过其比例常数却不是純組分的蒸气压力. 換言之，

$$p_i = K_i x_i \quad (K_i \neq p_i^\circ, \text{参看图 14-3}) \tag{16}$$

这个結果叫作 Henry 定律. 在下面将要証明，若 Raoult 定律成立，則在同浓度范圍內，Henry 定律也成立，因此也可以用 Henry 定律为理想溶液的定义，不过前者是指溶剂，而 Henry 定律是指溶質.

总結起来，理想溶液的标志是

$$p_i = p_i^\circ x_i, \quad p_i = K_i x_i \quad (x_i \to 1, x_i \to 0)$$

$$p_i = K_i x_i, \quad p_i = p_i^\circ x_j \quad (x_i \to 0, x_i \to 1)$$

在这些图中之 x 皆是根据气体的分子量所算得的. 这就意味着各物在液相中未发生締合、分解等等化学反应. 如所周知，此假設有时与事实不符. 图 14-5 是 HCl 水溶液的蒸气压力—組成曲

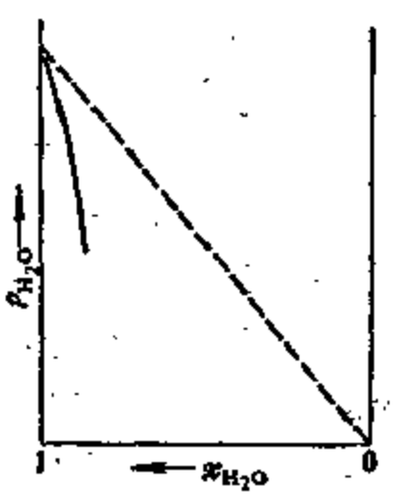


图 14-5a

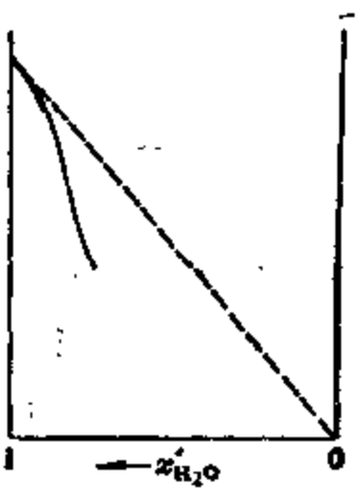


图 14-5b

綫. 图 14-5a 是以 $n_{H_2O}/(n_{H_2O} + n_{HCl})$ 为 x_{H_2O}，图 14-5b 是以 $n_{H_2O}/(n_{H_2O} + 2n_{HCl})$ 为 x'_{H_2O}. (这就等于假設 HCl 完全分解成离子.) 倘若我們假設上节所說的是溶液的通性，則图 14-5b 才是正确的作图法. 但是应指出，純自热力学我們不能断定哪种作图法是正确的. 欲解决此問題，須借重非热力学的理論.

§4. 分压间的关系

在恆温 Gibbs-Duhem 方程簡化成

$$\Sigma\, n_i\, d\mu_i = V\, dP.$$

此式当然对于任何相皆可应用. 現在我們专注意溶液相. 自式(14′)知 $d\mu_i = RT\, d\ln p_i$, 由此即得

$$RT\, \Sigma\, n_i\, d\ln p_i = V\, dP. \tag{17}$$

注意: p_i 虽是蒸气在气相中的分压, 但左方各項却代表溶液中各組分的化学势之改变; V 代表溶液的体积, P 是溶液所受的总压力,即蒸气的总压力*. 式(17)是在恆温分压由于液相組成改变而改变时必須滿足的条件. 此式还可以写成其他形式. 以总克分子数 $\Sigma\, n_i$ 除之,即得

$$\Sigma\, x_i\, d\ln p_i = \frac{V\, dP}{RT\, \Sigma\, n_i} = \frac{v_{(液)}}{v_{(气)}}\, d\ln P. \tag{18}$$

(假設气相可当作理想混合气)此处之 $v_{(液)}$ 和 $v_{(气)}$ 分别代表 1 克分子溶液和 1 克分子混合气体的体积. 除非温度接近临界温度, $v_{(液)}/v_{(气)} \ll 1$, 故式中右方远小于左方的任何一項. 近似地可将右方略去而得到

$$\Sigma\, x_i\, d\ln p_i = 0. \tag{19}$$

倘若不用 p_i 而用逸度 f_i, 再以不溶于液相的惰性气体維持液面的压力使之不变, 則式(19)是严格正确的公式. 設溶液中只有二組分,并且不計較 p_i 与 f_i 之差(在 1 气压这是可以的),則

$$x_1\, d\ln p_1 + x_2\, d\ln p_2 = 0.$$

在恆温时分压只能因为組成改变而改变,即 $d\ln p = \dfrac{\partial \ln p}{\partial x}\, dx$,

故

$$x_1\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_1}\right)_T + x_2\left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_1}\right)_T = 0. \tag{20}$$

---

* 若除了蒸气之外还有其他惰性气体, 如在空气中的酒水溶液, 則 P 等于蒸气的压力加空气的压力.

因 $dx_1 = -dx_2$, 故上式又可写成

$$x_1\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_1}\right)_T = x_2\left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2}\right)_T, \qquad (20')$$

或

$$\frac{x_1}{p_1}\left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1}\right)_T = \frac{x_2}{p_2}\left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2}\right)_T. \qquad (20'')$$

这些公式皆叫作 Duhem-Margules 公式. 他們定性地和定量地指出分压如何随着組成改变. 例如自式(20″)立即知道,倘若增加組分 1 的浓度能使它的分压上升,則同时組分 2 的分压必下降,因为 x_1/p_1, x_2/p_2 皆是正的, $\frac{\partial p_1}{\partial x_1}$ 又是正的,故 $\frac{\partial p_2}{\partial x_2}$ 必也是正的;但 $dx_2 = -dx_1$, 故 dp_2 必是負的. 这些公式在实驗室的最大用途是检驗实驗結果是否正确. 設图 14-6 中的 p_1 和 p_2 曲綫代表实驗結果,則

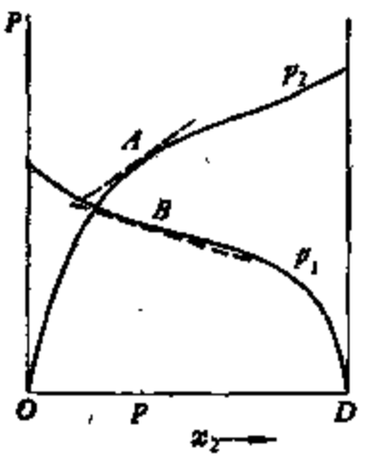


图 14-6

$$\frac{x_1}{p_1} = \frac{DP}{PB},\ \frac{\partial p_1}{\partial x_1} = B \text{ 点的斜率},$$

$$\frac{x_2}{p_2} = \frac{OP}{PA},\ \frac{\partial p_2}{\partial x_2} = A \text{ 点的斜率}.$$

倘若实驗准确,这些数值必满足式(20″). 在其他組成的結果当然也必須如此. 用此法检驗結果时,应注意以 f_i 代 p_i 各式才是严格正确的,因此用分压时可能有几个%的誤差.

§5. 总压力与組成的关系

对于二元体系我們可以很容易地自 Gibbs-Duhem 或 Duhem-Margules 公式求得总蒸气压力与組成的关系. 以 x 代表液相中、以 y 代表气相中 A 組分的克分子分数,并假設沒有惰性气体,則

$$p_A = yP, \quad p_B = (1-y)P.$$

将其代入式(18)即得

$$x\,d\ln yP + (1-x)\,d\ln(1-y)P = \frac{v_{(液)}}{v_{(气)}}\,d\ln P.$$

調整之后此式即成

$$\frac{x}{y}dy-\frac{(1-x)}{(1-y)}dy=\left(\frac{v_{(液)}}{v_{(气)}}-1\right)d\ln P$$

或

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial y}\right)_T=\frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_{(液)}}{v_{(气)}}\right)}\approx\frac{y-x}{y(1-y)},\qquad(21)$$

因 $1\gg\frac{v_{(液)}}{v_{(气)}}$. 自此式知 $\frac{\partial \ln P}{\partial y}$ 的正負与$(y-x)$的正負是一致的. 气相中 A 組分的克分子分数增加了 dy 可使总蒸气压力上升或下降. 若是前者,則 $y>x$, 即气相中 A 組分的浓度大于液相中的; 若气相中 A 組分的浓度增加了 dy 反而使总压力下降, 則 $y<x$, 即气相中 A 的浓度比液相中的小. 这就是 Коновалов 第二規則. 若总蒸气压力不随組成改变,即总压-組成曲綫有最高或最低点,則 $y=x$. 此結論与 § 2, 2. 的結論相符.

§ 6. Henry 定律与 Raoult 定律

虽然我們不能純自热力学导出分压与液相組成的关系, 但是自常情揣测, 可以假設分压与溫度及液相中一切組分的浓度皆有关系,即

$$p_i=f(T,x_1,x_2,\cdots x_i,\cdots x_{c-1}).$$

在恆溫这类的最簡单关系是

$$p_i=f(x_i)=K_ix_i^n,$$

即 p_i 只为 x_i 所决定,而与其他組分无关. 上式中之 n 可自 $\frac{dp_i}{dx_i}$ 的极限值决定之. 自 $\frac{dp_i}{dx_i}=K_inx_i^{n-1}$, 知 $x_i\to 0$ 时

$$n>1,\ \frac{dp_i}{dx_i}\to 0;\quad n<1,\ \frac{dp_i}{dx_i}\to\infty;$$

$$n=1,\ \frac{dp_i}{dx_i}=K_i,\ \text{一个有限值.}$$

自图 14-1—4 知 $n = 1$，即 $x_i \to 0$ 时

$$p_i = K_i x_i \quad \text{(Henry 定律)} \tag{22}$$

在此处只将 K_i 当作一个比例常数，而不一定将其当作 p_i°.

Henry 定律只是 $p_i = f(x_i)$ 的一个可能的形式，而未必是唯一可能的形式. 任何联系分压与液相組成的公式皆必須与式(18)或(19)不矛盾，因此可将这类公式当作式(18)或(19)的解. 現在看看式(22)能否滿足这个条件. 为簡单起見，我們假設有不溶于液相的惰性气体以維持总压力 P 之值不变，即

$$\Sigma x_i \, d \ln p_i = 0. \tag{19}$$

自式(22)即得

$$d \ln p_i = d \ln x_i = dx_i / x_i. \tag{23}$$

倘若式(22)对所有的組分皆适用，即可以 x_i 乘式(23)，然后相加以得

$$\Sigma x_i \, d \ln p_i = 0,$$

因 $\Sigma x_i = 1$，$\Sigma dx_i = 0$. 这个結果表示式(22)能滿足 Gibbs-Duhem 公式，故可能代表正确的关系.

設組分 A 的克分子分数远大于其余各組分的克分子分数. 为方便起見，我們将 A 叫作溶剂，将其余的叫作溶質. 根据假設，Henry 定律对所有的組分皆适用，故

$$x_i \to 0, \quad p_i = K_i x_i. \qquad (i = 2, 3, 4, \cdots)$$

但 $x_i \to 0$ 时，$x_1 \to 1$，而純 A 之压力即是 p_1°，故

$$x_i \to 0, \text{ 或 } x_1 \to 1, \quad p_1 = p_1^\circ x_1, \quad \text{(Raoult 定律)}$$

上二結果的意义是：若是各溶質的分压皆与 Henry 定律相符，則溶剂的分压与 Raoult 定律相符.

§7. 渗 透 压 力

溶液的另一个通性是渗透压力. 設在恆温用一个半透膜将两个溶液分开. 所謂半透膜者是一种只允許溶剂而不允許溶質透过的膜. 对于溶剂来說，二液相平衡的条件是

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta,$$

亦即 $$f_1^{\alpha} = f_1^{\beta}.$$

这种对于溶剂的膜平衡叫作渗透平衡.

設在图 14-7 中維持 α 相的压力及組成之原值而变更 β 相的压力及組成，但仍保持二相的渗透平衡，則必須滿足的条件是：

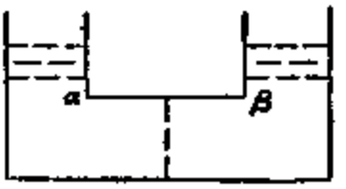


图 14-7

$$d\mu_1^{\beta} = 0, \text{ 亦即 } d\ln f_1^{\beta} = 0.$$

將后式完全写出，即是

$$\left(\frac{\partial \ln f_1^{\beta}}{\partial P}\right)_{T,x} dP^{\beta} + \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \ln f_1^{\beta}\right)_{T,P} dx_1$$

$$= \frac{\bar{V}^{\beta}}{RT} dP^{\beta} + \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} dx_1 = 0. \qquad (24)$$

$\bar{V}_1$ 代表溶剂的偏模体积. 此式表示若改变 β 相的組成而仍然要保持它和 α 相的渗透平衡，則必須同时变更 β 相所受之压力. 这也就是說，在一般情况下欲維持二相間的渗透平衡，此二相所受的压力必不一样. 倘若 α 相是純溶剂，則此压力差叫作渗透压力：

$$\pi = P^{\beta} - P^{\alpha}. \quad \text{(定义)} \qquad (25)$$

設將溶剂所受之压力 P^{α} 固定在 P°，例如 1 气压，在維持渗透平衡的条件下同时改变 β 相的組成及压力，則

$$d\pi = dP^{\beta}.$$

將其代入式(24)，即得

$$\frac{\bar{V}_1}{RT} d\pi = -\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} dx_1.$$

积分此式即可得渗透压与逸度的关系. 因为若是 $P^{\beta} = P^{\alpha} = P^{\circ}$，則 $\pi = 0$，故

$$\int_{P^{\circ}}^{P^{\circ}+\pi} \bar{V}_1 dP = -RT \int_{x_1=1}^{x_1} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} dx_1 = RT \ln \frac{f_1^{\circ}}{f_1}, \qquad (26)$$

f_1° 是純溶剂之逸度，f_1 是浓度为 x_1 时溶剂之逸度. 倘若 $\bar{V}_1$ 可当作常数，蒸气又可当作理想气体，則上式可写成

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{p_1^\circ}{p_1}. \tag{26'}$$

式中之 p_1° 和 p_1 是在 P° 压力下純液体和溶液中溶剂的蒸气压力. 式(26)表示 π 与純溶剂所受的压力 P° 有关. 但是只要 P° 不是太大, 則其数值沒有多大关系, 因为压力对渗透压力的影响也不大. 这个結論很容易証明. 将溶液的浓度固定, 改变二相所受的压力 P^α 和 P^β 以維持渗透平衡. 这种平衡的条件是

$$\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial P} dP^\alpha = \frac{\partial \mu^\beta}{\partial P} dP^\beta,$$

亦即

$$\bar{V}_1^\alpha dP^\alpha = \bar{V}_1^\beta dP^\beta.$$

但自式(25), $dP^\beta = d\pi + dP^\alpha$. 代入上式即得

$$(\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) dP^\alpha = \bar{V}_1^\beta d\pi,$$

或

$$\frac{d\pi}{dP^\alpha} = \frac{\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta}{\bar{V}_1^\beta}.$$

但 $(\bar{V}_1^\alpha - \bar{V}_1^\beta) \ll \bar{V}_1^\beta$, 故 P^α 对 π 的影响甚微.

§8. 溶液稳定性 (参看第十二章 §7)

为簡单起見, 我們只討論二組分溶液. 对此种溶液, 必須考虑一个浓度变数. 将結論推广到多組分体系, 并无困难. 在第十二章 §7 中已經提过, 稳定体系的一个标志是 $\delta S < 0$. 由此即知对于定量的二组分溶液,

$$\delta U - T\delta S + P\delta V - \mu\delta n > 0 \tag{27}$$

必成立. 此处之 μ 及 n 皆指溶質的. 用 Taylor 定理将 $U = U(S, V, n)$ 展开, 略去二級以上各項, 即得

$$\begin{aligned}\delta U = {} & \frac{\partial U}{\partial S}\delta S + \frac{\partial U}{\partial V}\delta V + \frac{\partial U}{\partial n}\delta n \\ & + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\delta V^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial n^2}\delta n^2\right. \\ & \left. + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S\delta V + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n}\delta S\delta n + 2\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n}\delta V\delta n\right).\end{aligned} \tag{28}$$

将 $\frac{\partial U}{\partial S}=T$, $\frac{\partial U}{\partial V}=-P$, $\frac{\partial U}{\partial n}=\mu$ 代入,并引用式(27)即得

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S^2+\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\delta V^2+\frac{\partial^2 U}{\partial n^2}\delta n^2+2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\delta S\delta V$$
$$+2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial n}\delta S\delta n+2\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial n}\delta V\delta n>0. \qquad (29)$$

自二次式(quadratic form)理論,知对于一个三变数的函数,上式成立的条件是

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial n\partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial n\partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} \end{vmatrix}>0,\quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \end{vmatrix}>0,$$
$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}>0. \qquad (30a, b, c)$$

将 $\frac{\partial U}{\partial S}$ 等之值代入,并利用函数行列式的形式,上条件即成

$$\frac{\partial(P,T,\mu)}{\partial(V,S,n)}<0,\quad \left(\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,S)}\right)_n<0,\quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n}>0. \qquad (31a, b, c)$$

自第十二章§7,知后二条件即是

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n}<0 \text{ 及 } c_V>0, \qquad (32b, c)$$

不必再討論. 第一条件之意义如下:此式可写成

$$\frac{\partial(P,T,\mu)}{\partial(V,S,n)}=\frac{\partial(P,T,\mu)}{\partial(P,T,n)}\Big/\frac{\partial(V,S,n)}{\partial(P,T,n)}$$
$$=\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{P,T}\Big/\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)}<0.$$

已知 $\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)}$ 是負的,故

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{P,T}>0. \qquad (32a)$$

克分子分数 x 及浓度 c 皆和 n 是同号的，故上式也可写成

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{P,T}>0,\quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{P,T}>0. \tag{32a'}$$

有时

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{P,T}=0. \tag{33}$$

这就意味着式 (30a) = 0. 对于此种体系，δS, δV, δn 为某值时，式(29)可以等于零，故式(27)成立与否当需探討. 式 (29) 可写成

$$\delta S\delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}+\delta V\delta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}+\delta n\delta\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$
$$=\delta S\delta T-\delta V\delta P+\delta n\delta\mu>0. \tag{34}$$

若 $\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_{P,T}=0$，则 $\delta\mu=\frac{\partial\mu}{\partial P}\delta P+\frac{\partial\mu}{\partial T}\delta T$，因此若 δT 和 δP 皆等于零，则 $\delta\mu$ 也等于零，式(34)即不存在. 因此探討式(27)的成立条件时必须考虑恆温恆压的情况. 在此种情况下，式 (27) 可写成

$$\delta G-\mu\delta n>0.$$

因 $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}=\mu$，故将 δG 展开成 δn 的级数即得

$$\frac{1}{2}\frac{\partial\mu}{\partial n}\delta n^2+\frac{1}{6}\frac{\partial^2\mu}{\partial n^2}\delta n^3+\frac{1}{24}\frac{\partial^3\mu}{\partial n^3}\delta n^4+\cdots>0.$$

倘若 $\frac{\partial\mu}{\partial n}=0$，则只有 δn^3 的系数等于零，δn^4 的系数是正的时，才能使无論 δn 如何改变（即可正可負），上式皆成立. 这就是說，对于此体系稳定条件是

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial n^2}\right)_{P,T}=0,\quad \left(\frac{\partial^3\mu}{\partial n^3}\right)_{P,T}>0. \tag{35}$$

此种状态叫作临界状态.

习　　題

1. 不用 Gibbs-Duhem 公式而用 $d\mu_i=d\mu_i'$ 导出式 (5').
2. 在恆压下一 A, B 溶液与固体之純 B 成平衡. 导出溶度与温度的关系.

3. 設 $V_B > \bar{V}_B$，压力对溶度有何影响？

4. 一体系之 G 是各相之 G 的总合，$G = G' + G'' + G''' + \cdots$。

加 dn_2 克分子的組分 2 于此体系，此組分即分配于各相：$dn_2 = dn_2' + dn_2'' + \cdots$。

証

$$\frac{\partial G}{\partial n_2} = \mu_2' = \mu_2'' = \cdots.$$

5. 改变溫度对飽和 NaCl 水溶液中的逸度有何影响？导出所要的公式。

6. 下列是在 20℃ 硝酸水溶液的分压。

HNO_3，重量%	50	60	70	80	90	100
p_{H_2O}，毫米汞柱	7.53	4.93	2.83	1.35	0.46	0.00
p_{HNO_3}，毫米汞柱	0.49	0.89	3.08	10.49	26.03	48.0

这些数目是否一致？

7. A，B 二物能成液体及固体溶液。在此二种溶液中，二組分皆无限混合。在 0℃ 固溶体（組成为 C）的熔点曲綫有一最低点。在冬天用泵使此液体通过管、槽…时，有一部分溶液会結晶出来。若此液体的組成不是 C，有何結果？

8. 某盐 S 能溶于水。能与此溶液成平衡的固相有冰，S 及 $S\cdot 2H_2O$。它們之間不成固体溶液。这个体系在恒压下的相图（即凝固点与組成的曲綫）有两个低共熔点。在此二最低点之間有一个最高点。証在此最高点溶液的組成与其平衡固相（即 $S\cdot 2H_2O_{(固)}$）的相同。

9. 有一个二組分的溶液。以 g 代表 $G/(n_a + n_b)$。証

$$\mu_a = g - x_b\left(\frac{\partial g}{\partial x_b}\right)$$

10. 一个三組分（A, B, C）的溶液与气相的 A, B 及純固相的 C 成平衡。A, B 可当作理想混合气。証在恒溫时气相的总压力与其組成的关系是

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial y_1}\right)_T = \frac{y_1 - y_1x_3 - x_1}{y_1(1 - y_1)} \cdot \frac{v_{气}}{(v_{气} - v_{液}) - x_3(v_{气} - v_{固})},$$

其中之 x_i 及 y_i 分别代表液相及气相中 i 組分的克分子分数，$v_{气}$, $v_{液}$ 和 $v_{固}$ 分别代表气、液和固体的克分子体积。

11. 今有 NaCl 的飽和溶液，以 f_1, f_2, f_2' 分别代表溶液中水、NaCl 及固体 NaCl 的逸度，証

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial T}\right)_P = \frac{H_1^* - \bar{H}_1}{RT^2} + \frac{x_2}{x_1}\frac{H_2' - \bar{H}_2}{RT^2}.$$

$\bar{H}_1 - H_1^*$ 代表极稀水蒸气的微分溶解热，$\bar{H}_2 - H_2'$ 代表 NaCl 的微分溶解热.

12. 某水溶液之 p_{H_2O} 只有純水的蒸气压力之 95%，假設水的偏模克分子体积与純溶剂的一样，求此溶液在 25℃ 的渗透压力.

第十五章　溶　液

(二) 理想溶液

在前章曾指出研究溶液时的主要困难是只凭热力学不能預知各組分的化学势与浓度的关系. 現在我們要解决这个問題. 討論气体的热力学时我們将理想气体当作模型以与眞实气体比較，在此处我們也采用这个程序，因其是最方便的办法. 因为限于篇幅，我們只討論液态溶液，虽然自实用及发展的观点固态溶液的重要性并不亚于液态溶液.

§1. 理想溶液中各組分的化学势

因为体系的許多性質皆为化学势所决定，故我們自此函数入手. 自平衡的基本条件知气、液二相平衡之时

$$\mu_{i(液)} = \mu_{i(气)}.$$

若 i 組分在气相中的逸度是 f_i，則

$$\mu_{i(气)} = \mu_i^{\circ}{}_{(气)} + RT \ln f_i.$$

式中之 $\mu_i^{\circ}{}_{(气)}$ 是在 T° 及 $f = 1$ 气压时純 i 气的化学势. 設在同温度此純液体之蒸气逸度是 f_i°，則其化学势是

$$\mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ}{}_{(气)} + RT \ln f_i^{\circ}.$$

将此結果引入上式，即得

$$\mu_{i(液)} = \mu_{i(气)} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \approx \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p_i^{\circ}}, \quad (1)$$

p_i 是 i 的分压，p_i° 是純 i 的蒸气压力. 在此处应注意，这个 μ 是根据 i 在气相中的分子量得来的，与 i 在液相中的分子量无关.

純粹自热力学所能得到的結果至此为止. 要想进一步討論必須借助于实驗. 在 1886 Raoult 自实驗得到，倘若 x_i 很大，

$$p_i = p_i^\circ x_i \tag{2}$$

的結果. 此即是著名的 Raoult 定律, 式中之 p_i° 是純 i 的蒸气压力, x_i 是 i 在液相中的克分子分数. 将此实验結果代入式(1), 即得

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i.} \tag{3}$$

凡是性質与此式相符的溶液(参看下节)就叫作理想溶液;若是自 $x_i = 0$ 至 $x_i = 1$ 此式皆可应用, 那种溶液就叫作完美溶液. 关于此式有几点应注意: 1. μ_i° 是純 i 液体之 μ, 換言之, 我們将純液体当作标准状态; 2. μ_i° 是 T, P 的函数; 3. x_i 是 i 在溶液中的克分子分数. 虽然在此式中我們引用了 Raoult 定律, 即利用蒸气压力, 但这并不意味着此式只对于能揮发的物質才适用. 化学勢是物質的性質. 蒸气的逸度(或压力)只是表示 μ 的一种工具, 但并非唯一的工具. 用不用蒸气压力完全决定于是否对我們方便. 倘若一个物質根本不揮发, 或其蒸气压力小到几乎无法测定, 如溶液中的白糖、KCl、$BaSO_4$ 等等, 我們就用其他数量来表示它的化学勢*.

为說明式(3)中之 μ_i° 是 T, P 的函数, 我們用另一个方式来表示 μ. 压縮系数的定义是

$$\beta = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

自經驗知对于純液体或固体, 若压力不是非常之大, 可将 β 当作不随压力改变的数量. 因此在普通压力下

$$V = V_{(0)}(1 - \beta p),$$

$V_{(0)}$ 是外延到 $p = 0$ 时之体积. 在理想溶液中 i 組分的 β 是

$$\beta_i^* = -\frac{1}{\bar{V}_i}\left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial P}\right)_T.$$

---

* 导出式(3)时我們引用了 Raoult 公式, 但是我們也可以将式(3)当作出发点而导出 Raoult 公式, 即假定式(3)为理想溶液的定义, 然后导出其他結果. 那样作也許更簡便一些. 我們不采用那个程序并非因其不科学, 而是因为 1)要強調式(1)中之 μ 是根据气相的分子量算得的; 2)要强調溶液热力学的实验基础; 3)此种程序与发展的历史相符.

因理想溶液之 $\bar{V}_i$ 与成分无关(参看下节),故此象单純液体一样

$$\bar{V}_i = V_{i(0)}(1 - \beta_i^* P).$$

自 μ_i 与 P 的关系,得

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \bar{V}_i = V_{i(0)}(1 - \beta_i^* P) = \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P}\right)_T,$$

在恆温积分之,即得

$$\mu_i^\circ(P, T) = \mu_i^\circ(0, T) + V_{i(0)}P(1 - \beta_i^* P/2).$$

設 $\mu_i^\circ(T) = \mu_i^\circ(0, T)$, 式(3)即成

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + V_{i(0)}P(1 - \beta_i^* P/2) + RT \ln x_i. \qquad (4)$$

此結果明白表示 P 对于 μ 的影响.将式(4)与理想混合气体的公式

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P + RT \ln x_i \quad \text{第九章式(26)}$$

比較,即知 x 对于 μ 的影响虽然相同,但 P 的效应却不一样. 在討論渗透压力时,式(4)很方便.

§2. 理想溶液的性質

自式(3)可推得理想溶液的許多性質.

1. 自 $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P}\right)_T = v_i^\circ$,

(v_i° 是純 i 的克分子体积)即得 $\bar{V}_1 = v_1^\circ$, $\bar{V}_2 = v_2^\circ$ 等等,

或
$$\Delta V = 0. \qquad (5)$$

此結果的物理意义是:各組分混合之时若成理想溶液,則总体积不变.

2. 自 $-\bar{H}_i = T^2\left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right]_{P,x} = T^2\left[\frac{\partial(\mu_i^\circ/T)}{\partial T}\right]_P = -h_i^\circ$

(h_i° 是純 i 的克分子焓). 即得

$$\Delta H = 0. \qquad (6)$$

此結果的物理意义是:各組分混合之时若成理想溶液,則溶解热等于零.

3. 由上段結果即得

$$\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} = \bar{C}_{pi} = \frac{\partial h_i^\circ}{\partial T} = c_p^\circ. \tag{7}$$

此結果之物理意义是:各組分之热容不因混合而改变.

4. 自 $\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\bar{S}_i = \frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T} + R\ln x_i = -s_i^\circ + R\ln x_i$, 即得

$$\bar{S}_i - s_i^\circ = -R\ln x_i.$$

以 s_m 代表 1 克分子溶液之熵,即得

$$s_m = \Sigma\, x_i\bar{S}_i = \Sigma\, x_i s_i^\circ - R\,\Sigma\, x_i \ln x_i.$$

混合之前, $s_m^\circ = \Sigma\, x_i s_i^\circ$, 故

$$\Delta s_m = -R\,\Sigma\, x_i \ln x_i. \tag{8}$$

此式的物理意义是: 制成 1 克分子液态理想溶液时之熵变等于制 1 克分子理想混合气体之熵变.

5. 以 g_m 代表 1 克分子溶液之自由焓,則

$$g_m = \Sigma\, x_i\mu_i = \Sigma\, x_i\mu_i^\circ + RT\,\Sigma\, x_i \ln x_i.$$

混合前之自由焓是 $g_m^\circ = \Sigma\, x_i\mu_i^\circ$, 故

$$\Delta g_m = +RT\,\Sigma\, x_i \ln x_i. \tag{9}$$

此式之物理意义是: 制成 1 克分子理想溶液时之 ΔG 只为 T 及熵变所决定.

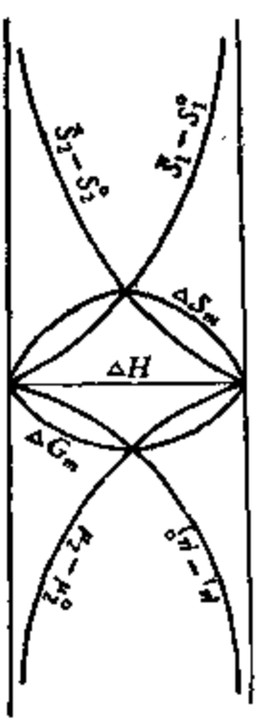


图 15-1

今将二元理想溶液的几种热力学性質繪于图 15-1 以为参考.

从前常以式(5)及(6)为理想溶液的标志. 因为将来要討論的一种溶液,我們再加上一項,即式(8). 在引用式(5)及(6)时,应当注意这全是指同相体系說的,例如气-气、液-液或固-固溶液. 倘若一种是液体,另一种是固体,則此二标志皆不能应用. 要想引用,須将固体熔化,然后将此过冷熔体与液体混合.

現时我們所知的理想溶液可分为下列几类:

I 同位素化合物的混合物，

II 光学异构体的混合物，

III 立体异构体的混合物，

IV 結构异构体的混合物，

V 紧邻同系物的混合物，

VI 只有一个替代基团不同之化合物的混合物.

今举数例以为說明：

类	体系	ΔH	ΔV
I	H_2O—D_2O	0	$0 > \Delta V > -0.3\%$
I	CH_3COCH_3—CD_3COCD_3	0	0
II	d 樟脑-l 樟脑	0	0
II	d 溴化樟脑-l 溴化樟脑	0	0
III	順-反 HOOC—CH=CH—COOH	0	0
III	$Cl_2C=CH_2$—ClHC=CHCl	0	0
IV	o-$C_6H_4(CH_3)_2$—p-$C_6H_4(CH_3)_2$	0	0
IV	o-$C_6H_4(CH_3)_2$—m-$C_6H_4(CH_3)_2$	0	0
V	C_6H_6—$C_6H_5CH_3$	20卡$> \Delta H > 0$	0
V	CH_3OH—C_2H_5OH	10卡$> \Delta H > 0$	0
VI	C_6H_5Cl—$C_6H_5CH_3$	10卡$> \Delta H > 0$	0
VI	C_6H_5Cl—C_6H_5Br	10卡$> \Delta H > 0$	0

§ 3. Henry 定律

在前章§3曾提到 Henry 定律

$$p_i = Kx_i, \tag{10}$$

并指出它和 Raoult 定律的关系（前章§6）. 因其在溶液理論中的重要性，我們在此处再討論这个定律.

我們先探討常数K的热力学意义. 自式(3)知对于理想溶液

$$\mu_2 = \mu_2^\circ(T, P) + RT \ln x_2$$

(2 表示溶質). 此式中之 $\mu^\circ(T, P)$ 与溶液的成分无关，但与溶剂有密切关系. 自 $\mu_2 = \mu_{2(c)}$ 我們又知道

$$\mu_2 = \mu_2^\circ(T) + RT \ln p_2.$$

在此二式中我們采用不同的标准状态！ 但是无論采用什么标准，

μ_2 总是 μ_2，故在恆温

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \frac{\mu_2^\circ(T,P) - \mu_2^\circ(T)}{RT}.$$

末項是一常数，可用 $\ln K$ 代表之，故

$$p_2 = Kx_2 \text{ 或 } f_2 = Kx_2.$$

导出此式时我們引用了式(3)。这就意味着 Henry 定律也是理想溶液定律。它和 Raoult 定律不同之处是它对于溶質适用，而 Raoult 定律則适用于溶剂。

現在用一个与前章§6稍微不同的方法求此二定律的关系。在恆温恆压 Gibbs-Duhem 方程指示

$$x_1 d\ln f_1 + x_2 d\ln f_2 = 0.$$

自式(10)知 $x_2 d\ln f_2 = x_2 d\ln x_2 = dx_2$。但 $dx_2 = -dx_1$，故

$$d\ln f_1 = \frac{dx_1}{x_1} = d\ln x_1.$$

积分之即得

$$\ln f_1 = \ln x_1 + \ln C.$$

$\ln x_1 = 0$ 时，$f_1 = f_1^\circ$，故 $C = f_1^\circ$，

$$f_1 = f_1^\circ x_1,$$

或

$$p_1 = p_1^\circ x_1.$$

由此即得一結論：Raoult 与 Henry 二定律的应用范围是一样的。

自其定义知 Henry 定律中之 K 只是一个近似的常数，因其与温度和压力皆有关系。現在看看这些关系是何形式。对于 i 組分平衡条件是

$$\frac{\mu_{i(液)}}{T} = \frac{\mu_{i(气)}}{T}.$$

在維持平衡的情况下改变温度和压力，則

$$d\left(\frac{\mu_{i(液)}}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_{i(气)}}{T}\right).$$

溶液若是理想的，則 $\mu_{i(液)}$ 是 T，P，x_i 的函数；气相若也是理想的，則 $\mu_{i(气)}$ 是 T 和 p_i 的函数，因为 $Px_{i(气)} = p_i$。对此种体系上式即

成

$$\frac{-\overline{H}_i}{T^2}dT + \frac{\overline{V}_i}{T}dP + R\,d\ln x_i = \frac{-h_{i(气)}}{T^2}dT + R\,d\ln p_i.$$

此式可写成

$$d\ln\left(\frac{p_i}{x_i}\right) \equiv d\ln K = \frac{h_{i(气)} - \overline{H}_i}{RT^2}dT + \frac{\overline{V}_i}{RT}dP.$$

由此即得

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{h_{i(气)} - \overline{H}_i}{RT^2}, \tag{11}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_i}{RT}. \tag{11'}$$

式中之 $h_{i(气)} - \overline{H}_i$ 是在 T° 及恆压下将 1 克分子的 i 自无限多的溶液中蒸出时体系所吸之热. 二式中(11)远比(11′)重要，因为除非在很大的压力下，$\int \overline{V}_i\,dP$ 一般皆很小.

§4. 温度及压力对溶度的影响

除气-气体系之外，溶度一般皆不是无限的. 例如将萘的苯溶液蒸发至一定浓度（揮发者主要是苯），萘即結晶出来. 因为溶度是溶液的一个重要性質，故应知 T，P 对它的影响. 解决这类以及下几节所要討論的問題皆用同一原則，即

$$d\mu_i^{\alpha} = d\mu_i^{\beta},$$

所不同者只在于 $\mu = f$（变数）的形式而已.

1. 压力的影响　萘(固)与萘(溶液)成平衡时

$$d\mu_{2(固)} = d\mu_{2(液)}.$$

萘的晶体是純物質，故 $d\mu_{2(固)} = \frac{\partial \mu_{2(固)}}{\partial P}dP = v_2\,dP$，而

$$d\mu_{2(液)} = \frac{\partial \mu_2}{\partial P}dP + \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}dx_2 = \overline{V}_2\,dP + RT\,d\ln x_2.$$

代入基本公式即得

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial p}\right)_T = \frac{v_2 - \bar{V}_2}{RT} = -\frac{\Delta V_2}{RT}; \qquad (12)$$

ΔV_2 代表溶解后体积之增加. 此結果的物理意义是：若溶質溶解后其体积減少，則增加压力可使溶度增大. 萘的 v 是 115 厘米^3，$\bar{V}$ 是 128 厘米^3(自高温数据外延得来的)，故在 50℃ 时 $\frac{\partial \ln x}{\partial P} = -0.0004$，即压力增加 1 气压，溶度降低 0.04%. 这是一个很小的数值，故在普通压力下可将压力对于固体或液体溶度之影响略去不計.

2. 温度的影响　用与上段完全相同的方法，只以 $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s$ 代 $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v$，即得

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{H}_2 - h_2}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad (13)$$

ΔH 是固体的熔化热，亦即它的微分溶解热. 此式的物理意义是：若固体溶解时吸热，則升温可使溶度增加.

此式中并无表示溶剂性質的数量. 由此即得到一个似乎很奇怪的結論：理想溶液的溶度与溶剂的性質无关. 此結論虽然出乎我們預料之外，却有事实根据. Schroeder 曾用式 (13) 計算萘的熔化热，証明它和直接測定的結果相符. 他測定萘在 C_6H_5Cl 及 CCl_4 中的溶度，也得到大致相同的結果. 他又測定在不同温度时 $C_6H_4Br_2$ 在 CS_2，C_6H_6 及 C_6H_5Br 中的溶度，发現它們皆落在同一根曲綫上；但在乙醇中的溶度却与上述結果相差很远. 这并不能証明式(13)不正确，因为 $C_6H_4Br_2$ 在乙醇中不成理想溶液.

§ 5. 理想溶液的依数性

理想溶液的蒸气压力、渗透压力、沸点升高（若溶質不揮发）、凝固点降低四种性質互有关連，只須知其一即能用热力学方法将其余三种計算出来. 在此处应当指出，仅仅用热力学方法我們不

能将此四种性质完全推导出来，而必须以实验得到一种性质与浓度的关系以为推导的基础。至于以何种性质为基础则沒有关系。这些性质皆与溶质的浓度（最方便是以克分子分数計）成正比，因此叫作依数性。

1. 蒸气压力　設溶质不揮发，則平衡时

$$\mu_{1(液)} = \mu_{1(气)},$$

或

$$\mu_1^{\circ}{}_{(液)} + RT \ln x_1 = \mu_1^{\circ}{}_{(气)} + RT \ln p_1.$$

重新排列即得

$$\ln \frac{p_1}{x_1} = \frac{\mu_1^{\circ}{}_{(液)} - \mu_1^{\circ}{}_{(气)}}{RT}.$$

$x_1 = 1$ 时，$p_1 = p_1^{\circ}$，故 $\frac{\mu_1^{\circ}{}_{(液)} - \mu_1^{\circ}{}_{(气)}}{RT} = \ln p_1^{\circ}$。代入即得 Raoult 定律

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1.$$

应当注意，这一段的目的只是說明 $\mu_1^{\circ}{}_{(液)}$ 与 $\mu_1^{\circ}{}_{(气)}$ 的关系，而不是导出 Raoult 定律，因为以 $\mu_1^{\circ}{}_{(液)} + RT \ln x_1$ 为 $\mu_{1(液)}$ 时已經引用了 Raoult 定律。

2. 凝固点降低及沸点升高　固体溶剂与溶液成平衡的温度叫作溶液的凝固点。我們現在所要的是这个温度与浓度的关系。設溶剂的晶体是純的，則自相平衡的基本条件知

$$\frac{\partial \mu_{1(固)}}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu_{1(液)}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{1(液)}}{\partial x_1} dx_1,$$

或

$$-s_1 dT = -\bar{S}_1 dT + RT d \ln x_1.$$

因在平衡，故 $\bar{S}_1 - s_1 = \frac{\Delta H_F}{T}$，$\Delta H_F$ 是固体溶剂在凝固点之熔化热，亦即其微分溶解热。由此即得

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_p = \Delta H_F / RT^2. \tag{14}$$

应用之时須积分此式。因过程是恆压的，故自 Kirchhoff 定律

得

$$\Delta H_F = \Delta H_F^\circ + (c_{p(液)} - c_{p(固)})(T - T^\circ),$$

ΔH_F° 是純溶剂在其凝固点 T°（不是溶液的凝固点！）之克分子熔化热，$c_{p(液)}$ 及 $c_{p(固)}$ 分别代表液态及固体純溶剂的克分子热容．得此式时，我們假設在 T 与 T° 之間热容不变．因温度間隔甚小，故此假設与事实相符．将 ΔH_F 代入前式而积分之，

即得

$$\ln\frac{1}{x_1} = \int_T^{T^\circ}\left[\frac{\Delta H_F^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta c_p(T - T^\circ)}{RT^2}\right]dT$$

$$= \frac{\Delta H_F^\circ}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right] + \frac{\Delta c_p}{R}\left[\ln\frac{T^\circ}{T} + 1 - \frac{T^\circ}{T}\right].$$

以 $\theta \equiv T^\circ - T$，代入上式，将其展开成 $\frac{\theta}{T^\circ}$ 的級数*而将 $\left(\frac{\theta}{T^\circ}\right)^3$ 等項略去，即得

$$\ln\frac{1}{x_1} = \frac{\Delta H_F^\circ}{RT^\circ}\frac{\theta}{T^\circ} + \left[\frac{\Delta H_F^\circ}{RT^\circ} - \frac{1}{2}\frac{\Delta c_p}{R}\right]\left(\frac{\theta}{T^\circ}\right)^2 + \cdots \quad (15)$$

若溶液很稀，則 $(\theta/T^\circ)^2$ 极小，可以略去，即得

$$\ln\frac{1}{x_1} = \Delta H_F^\circ\theta/R(T^\circ)^2. \quad (16)$$

此即是 van't Hoff 的凝固点降低公式．

用完全相同的方法可得沸点升高公式．

$$\ln\frac{1}{x_1} = \Delta H_B^\circ\theta/R(T^\circ)^2, \quad (17)$$

ΔH_B° 是純溶剂在其沸点 T° 之克分子蒸发热，$\theta \equiv T - T^\circ$ 是沸点之升高．用此式时溶質必須是不揮发的．

式(15)是精确的，而式(16)和(17)則是經过簡化的，只能用于极稀的溶液．我們所以用比較麻煩的方法以导出式(15)，不但是想使讀者知道常用的式(16)及(17)为何不很准确，而且知道在一定的情形下不准确到何程度．至于式(16)和(17)的应用在一般物

---

* $T = T^\circ - \theta = T^\circ\left(1 - \frac{\theta}{T^\circ}\right)$.

理化学书中已經講得很多，故不再叙述.

3. 渗透压力　我們可以用与上节相同的方法以求得渗透压力与浓度的关系(参看前章 §7). 为了避免过于单調，我們以式 (4) 表达 μ_1. 自基本条件知溶剂之 μ 必須滿足

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}.$$

自式(4)知

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\circ}(T) + P^{\alpha}\bar{V}_{1(0)}\left(1-\frac{1}{2}\beta_1^{*}P^{\alpha}\right) + RT\ln x_1,$$

$$\mu_1^{\beta} = \mu_1^{\circ}(T) + P^{\beta}V_{1(0)}\left(1-\frac{1}{2}\beta_1^{*}P^{\beta}\right).$$

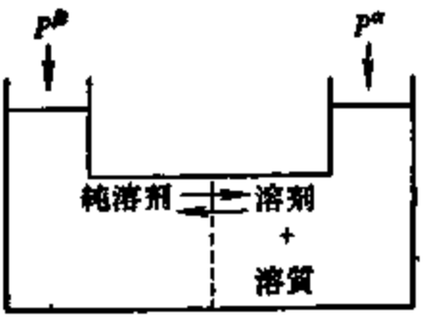


图 15-2

代入基本公式即得

$$RT\ln\frac{1}{x_1} = (P^{\alpha}-P^{\beta})\bar{V}_{1(0)}\left[1-\frac{1}{2}\beta_1^{*}(P^{\alpha}+P^{\beta})\right].$$

以 $[v_1]$ 代表在 P^{α} 及 P^{β} 的平均压力下溶剂的偏模体积，这就是說，$[v_1] \equiv \bar{V}_{1(0)}\left[1-\frac{1}{2}\beta_1^{*}(P^{\alpha}+P^{\beta})\right]$，上式即成

$$\pi = P^{\alpha}-P^{\beta} = \frac{RT}{[v_1]}\ln\frac{1}{x_1}. \tag{18}$$

此是精确公式. 除非 P^{α} 极大 ($P^{\beta} \simeq 1$ 气压)，我們可将 $[v_1]$ 当作普通压力下純溶剂的克分子体积而得到

$$\pi = \frac{RT}{v_1}\ln\frac{1}{x_1}.$$

自 Raoult 定律，此式又变成

$$\pi = \frac{RT}{v_1}\ln\frac{p_1^{\circ}}{p_1}, \tag{18'}$$

与前章式 (26′) 相同. 今将蔗糖水溶液在 0 ℃之 π 抄录于表 15-1，以資印証：

浓　度 (克/100克水)	$\ln\frac{1}{x_1}$	$[v_1]$/克 (厘米³)	π(18) (气压)	π(实驗) (气压)
56.50	0.03516	0.99515	43.91	43.84
81.20	0.05380	0.99157	67.43	67.68
112.00	0.07983	0.98690	100.53	100.43
141.00	0.10669	0.98321	134.86	134.71

§ 6. Nernst 分配定律

将少量醋酸与水及乙醚同摇之，則水及醚相中皆有醋酸，但浓度不同。若二浓度皆很小，則其浓度的比例是一常数。这就是 Nernst 的分配定律，其推导极其簡单：

$$\mu^{\circ\alpha} + RT\ln x^{\alpha} = \mu^{\alpha} = \mu^{\beta} = \mu^{\circ\beta} + RT\ln x^{\beta},$$

$$\frac{x^{\alpha}}{x^{\beta}} = \exp\left(\frac{\mu^{\circ\beta} - \mu^{\circ\alpha}}{RT}\right) = K = \frac{k^{\beta}}{k^{\alpha}}, \tag{19}$$

k^{β} 及 k^{α} 是醋酸在此二相中的 Henry 常数。

自其来源知道此关系也只在稀溶液中才是正确的。此定律不但在分析化学中可以应用，也是化学工业中萃取方法的基础。因限于篇幅，我們不討論那些应用，而只用它对凝固点下降定律作一个补充。

在討論凝固点下降时，我們假定析出之晶体是純溶剂。倘若有些溶質溶于此固相之中成了固态溶液（在高温这是常見的現象），則对上节 2. 中的結果須加以修正。因此时有液态溶液与固态溶液成平衡，故

$$\frac{\partial \mu_{1(\text{固})}}{\partial T}dT + RT\,d\ln x_{1(\text{固})} = \frac{\partial \mu_{1(\text{固})}}{\partial T}dT + RT\,d\ln x_{1(\text{液})}.$$

設此二溶液皆很稀，則 $d\ln x_1 = d\ln(1 - x_2) = -dx_2$。代入上式即得

$$\frac{\overline{H}_{1(\text{液})} - \overline{H}_{1(\text{固})}}{RT^2}dT = -(dx_{2(\text{液})} - dx_{2(\text{固})}),$$

或

$$\frac{dT}{dx_{2(\text{液})}} = \frac{RT^2}{\overline{H}_{1(\text{液})} - \overline{H}_{1(\text{固})}}\left[\frac{dx_{2(\text{固})}}{dx_{2(\text{液})}} - 1\right].$$

但 $\frac{dx_{2(\text{固})}}{dx_{2(\text{液})}} = K$（溶質在固液二相間的分配常数），故

$$\frac{dT}{dx_{2(\text{液})}} = \frac{RT^2}{\overline{H}_{1(\text{液})} - \overline{H}_{1(\text{固})}}(K - 1). \tag{20}$$

此式与式(14)

$$\frac{dT}{dx_2} = -\frac{RT^2}{\Delta H}$$

的形式相同，但右方的系数不一样.

§ 7. 理想溶液的混合熵

在繼續討論之前我們可看一看理想溶液的模型. 自热力学观点这是不必要的，但是此种理解，即使是很粗糙的，对我們也有益处，因为不但使我們了解为何有些体系能成理想溶液，而且对于将来討論非理想溶液也有帮助.

将 N_A 个 A 分子与 N_B 个 B 分子混合成一液体溶液. 假設 $A-A$ 間的相互作用和 $B-B$ 或 $B-A$ 間的相同. (这个假設其实就是混合热效应等于零的解释.)为了使模型簡化，再假設二种分子的体积相同. 此外我們还假想液体的結构仿佛象一块晶体*. 这就是說，将液体当作一个晶体点陣，每个陣点上皆有一个分子. 这种点陣当然沒有眞正晶体那样完善，但是邻近分子間的秩序仍然比較齐整. 現在我們的問題是如何在这些假設的基础上計算混合熵.

此种計算的出发点是 Boltzmann 公式

$$S = k \ln W \qquad \text{第七章式(2)}$$

我們先处理純液体. 在純 A 液体中有 N_A 个位置，每个位置上皆有一个 A 分子. 因为分子是不能辨别的，故此热力学几率 $W_A = 1$. 对于純 B 当然也是如此. 若将二液体混合，情形就大不相同了. 現在总位置数是 $N_A + N_B$. 我們要知道有多少方式可将 N_A 个不能辨别的 A 分子分配在这些位置上，其余的位置則属于 B 分子. 第一个 A 分子有 $N_A + N_B$ 个位置可以任意选择，第二个有 $(N_A + N_B - 1)$ 个位置可选，第三个有 $(N_A + N_B - 2)\cdots$. 若分子是可以辨别的，則实現方式的总数目是

---

* 这个假設其实不是必要的. 此处用之只是帮助掌想.

$$(N_A + N_B)(N_A + N_B - 1)(N_A + N_B - 2)\cdots(N_B + 1)$$
$$= \frac{(N_A + N_B)!}{N_B!}.$$

但分子是不能辨别的，故须以 $N_A!$ 除上式才能得到实际不同分配方式的实现数. 安置了 A 分子之后，只有 1 个方式可将 N_B 个 B 分子分配在所余的 N_B 空位上. 因此混合的热力学几率及熵变是

$$W_{混} = (N_A + N_B)!/N_A!N_B!$$

$$\Delta S_{混} = k \ln W/W_A W_B = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\, N_B!}.$$

引用 Stirling 公式：$\ln N! = N \ln N - N$ 以简化上式，即得

$$\Delta S_{混} = -N_A k \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - N_B k \ln \frac{N_B}{N_A + N_B}$$
$$= -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B, \qquad (8)$$

式中之 n_i 是 i 的克分子数. 此結果与式(8)相同.

接受了这个結果，可以很容易地导出第一、二节的結果. 自 Gibbs-Helmholtz 公式知

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = RT\left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B}\right). \qquad (9)$$

以 μ_A° 及 μ_A 代表純 A 及溶液中 A 的化学势. 自 μ 的定义，得

$$\mu_A - \mu_A^\circ = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} = RT \ln x_A. \qquad (3)$$

自 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ 知

$$\mu_{A(液)} = \mu_{A(气)} = \mu_{A(气)}^\circ + RT \ln p_A,\ \mu_{A(液)}^\circ = \mu_{A(气)}^\circ + RT \ln p_A^\circ.$$

由此即得

$$\mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ}. \qquad (1)$$

与前式比較，即得 Raoult 定律：

$$x_A = p_A/p_A^\circ \qquad (2)$$

自上述結果可見只須作一些簡单假設即可导出理想溶液的基

本公式. 也可以看出，若实际情形与我們的假設不符，即 1) 分子体积不同；2) 分子間的相互作用各不相同，溶液就可能不理想. 对于一般溶液，2) 是不理想的主要原因. 若 A-B 間的吸引力大于 A-A 和 B-B 間吸引力的平均值，則 ΔH 为負值，$\Delta G <$ 式(9)所指出者，$\mu_i - \mu_i^\circ$ 也小于式(1)，亦即 $p_i < p_i^\circ x_i$. 換言之，实驗与 Raoult 定律的偏差是負的. 相反則 ΔH 为正值，$\Delta G >$ 式(9)所指出者，$\mu_i - \mu_i^\circ >$ 式(1)，$p_i > p_i^\circ x_i$. 对于普通溶液，1) 的效应不重要，但对于高分子溶液，它却是一个重要因子.

习　　題

1. 萘与苯成理想溶液. 萘在其熔点 (80℃) 的熔化热是 4540 卡/克分子. 求在 25℃ 时萘在苯中的理想溶度.
2. 关于滲透压力的問題可以这样看，加入溶質后溶剂之 μ_1 即降低，但对溶液加压力，則 μ_1 升高，故可以一面加溶質，一面加压力，以使 μ_1 (溶液) $= \mu_1$ (純溶剂). 根据此种措施，导出滲透压力与浓度的关系.
3. C_6H_6 与 $C_6H_5CH_3$ 成理想溶液. 在 25℃ 将 1 克分子的 C_6H_6 与 1 克分子的 $C_6H_5CH_3$ 混合，求过程之 ΔG, ΔG_m 与 ΔS.
4. 液体 A 之蒸气压力是 p_1°. 在其克分子分数为 x_1 的溶液中其蒸气压力为 p_1. 它的溶解热是 ΔH_1. 設 $\Delta \bar{S}_1$ 是理想值，証 $\frac{p_1}{p_1^\circ} = x_1 e^{\Delta \bar{H}_1/RT}$. 在什么情形下 Raoult 定律才成立?
5. 在 20℃ 时 CO_2 在水中的溶度是 0.878 厘米^{3}气/厘米^{3}水；在 30℃ 的溶度是 0.665 厘米^{3}气/厘米^{3}水. (气体的体积皆是按 0℃，1 气压計算的.)求 CO_2 在水中之溶解热.
6. 一难溶于水的气体中有 10% (体积) 的 CO_2. 今欲用水在对流塔中将 CO_2 除去. 操作的条件是 10℃ 及 20 气压. 問欲純化 1000 米^{3}气体 (按 0℃，1 气压計算)，至少須用多少水? (参考上題.)

答：42.5 米^3 水.

7. Raoult 定律对 C_6H_6-$C_2H_4Cl_2$ 的混合物可以应用. 在 50℃ $p^\circ_{C_6H_6} = 268$ 毫米汞柱，$p^\circ_{C_2H_4Cl_2} = 236.2$ 毫米汞柱. 求在此温度 $x_{C_6H_6} = 0.25$, 0.50, 0.75 的溶液之总蒸气压力，并繪出气相組成与压力关系之图.

8. C_6H_5COOH 在 H_2O 及苯中的分配如下

C_{H_2O}	0.289	0.195	0.150	0.098	0.079	(克/100 厘米^3)
$C_{C_6H_6}$	9.7	4.12	2.52	1.05	0.737	(克/100 厘米^3)

如何解释此結果?

9. 設 Raoult 定律 $f_A = f_A^\circ x_A$ 对 A 組分可以应用. 設 A 的蒸气不是理想气体, 其状态方程是 $p\overline{V}(1-\beta p) = RT$. 証在平衡时溶液上面 A 蒸气的分压是

$$p_A = p_A^\circ x_A/(1-\beta p_A^\circ x_B).$$

10. 將数种液体混合成一理想溶液. 設总克分子数不变, 即 $n = n_1 + n_2 + \cdots + n_s$ = 常数, 証 $n_1 = n_2 = \cdots = n_s$ 时之混合熵最大. (参考第七章 §4)

11. 將一固体溶于一液体中成飽和溶液. 同时改变温度及压力使溶液的組成不变, 并且保持其平衡状态. 若 Raoult 定律可以应用, 証

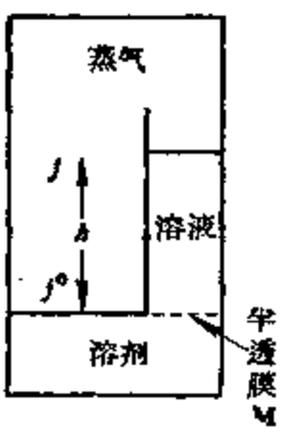
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x = \Delta H_F/T\Delta v. \quad (\Delta H_F \text{ 是固体的熔化热})$$

12. 某气体在液体中的溶度与 Henry 定律相符. 設 K 值很大(即在相当大的压力下, 溶液仍然很稀). 証明若以其在平衡压力下的体积計算, 溶解气体的体积与压力无关. (假設气体是理想气体.)

13. 在 0℃ 时 CO_2 在水中的溶度系数 (即在单位体积液体中所溶解气体之平衡体积. 参考上題.) 是 1.7 升. 設在一个 2 升的瓶中原有 1 升的純水及 1 升的純 CO_2 (0°C, 1 气压). 倘若不計較水的蒸气压力及水相体积之改变, 求 CO_2 溶解后的平衡压力. 答: 0.371 气压.

14. 今有 B 溶于 A 的稀溶液. 設在其凝固点結晶出来的固体是 B 在 A 中的固态溶液. 若 Raoult 定律对固液二相皆适用, 求凝固点与二溶液組成的关系. 答: $\ln\frac{x_{A(液)}}{x_{A(固)}} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)$.

(ΔH 是 A 的熔化热, T_0 是純 A 的凝固点.)



15. 若在上題的体系中 $x_{B(液)}$ 及 $x_{B(固)}$ 皆 $\ll 1$, 証

$$x_{B(液)} - x_{B(固)} = \frac{\Delta H}{RT_0^2}\Delta T_0 \quad (\Delta T \equiv T_0 - T)$$

16. 設有装置如左图, 不用理想溶液的假設导出渗透压力的公式: $\pi = \frac{RT}{v_1}\ln\frac{f^\circ}{f}$. ($f^\circ$ 是 $h=0$ 处蒸气的逸度, f 是在高度为 h 处之逸度.)

17. 一极稀溶液之渗透升高是 h (看左图), 凝固点

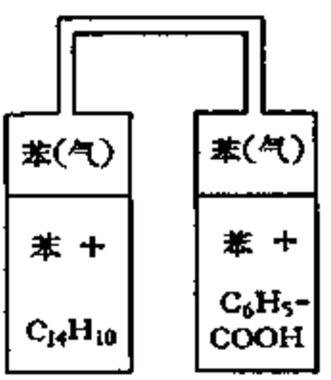
降低是 $\theta = T^\circ - T$，相对的蒸气压降低是 $(p^\circ - p)/p^\circ$．求它們之間的关系．将一高聚物溶于 C_6H_6 中．在 25℃ 时的渗透压力是 1.15 厘米苯．已知 C_6H_6 的 K_f（凝固点降低常数）是 5.12，其在 25℃ 时之 p° 是 94 毫米汞柱．求 θ 及 Δp．自計算的結果可得什么結論?

18．設上題中高聚物的浓度是 3.15 克/升．将其冲淡一倍，$\pi = 0.51$ 厘米苯．求此高聚物的分子量．

答：$M = 9.2 \times 10^7$ [注意：稀溶液的 $\frac{\pi}{c}$ 是 c 的綫型函数]．

19．在 25℃ 正交硫在 CCl_4 中的溶度是 0.84 克/100 克．在同溫度，正交硫→单斜硫之 ΔG 是 23 卡/克分子．求在 25℃ 单斜硫在 CCl_4 中的溶度．　　答：0.872 克/100 克．

20．有体系如右图．($C_{14}H_{10}$及C_6H_5COOH 的蒸气压力皆极小，可将其当作不揮发的东西.)若二溶液的蒸气压力不同，則苯将自一溶液蒸餾入另一溶液，直到它們的蒸气压力相等．在 32.68℃时，$\frac{0.3845\text{ 克}}{18.20\text{ 厘米}^3}$ 的 $C_{14}H_{10}$ 溶液之蒸气压力与 $\frac{0.4515\text{ 克}}{18.24\text{ 厘米}^3}$ C_6H_5COOH 溶液的相等．假設 Raoult 定律对溶剂可以应用，求 C_6H_5COOH 的分子量．此結果指示在苯中此酸的大部分是以双分子的形式存在的．計算



$$(C_6H_5COOH)_2 = 2C_6H_5COOH$$

之 K．在此溫度溶液的密度可用下公式表示：

C_6H_5COOH 溶液：　$d = 0.8653 + 0.001735\,W$，

$C_{14}H_{10}$ 溶液：　$d = 0.8653 + 0.001920\,W$，

W 是溶质的重量．　　答：$K = 2.3 \times 10^{-3}$．

21．在 25℃ I_2 在 CCl_4 与水間之分配是 $\frac{C_t}{C_w} = 85$．今在 1 升水中有 0.25 克 I_2，以 1 升的 CCl_4 萃取之．設(1)将 CCl_4 一次用完，(2)分为二次，每次用 500 厘米^3，(3) 分为 s 次，每次用 $\frac{1}{s}$ 升，(4) $s \to \infty$．求此 4 种处理后水中所余之 I_2．

答：$x_1 = 0.0029$ 克；$x_2 = 0.00013$ 克；$x_\infty = 0.25e^{-K}$．

22．一种液体 X 是 $2A \rightleftharpoons B$ 的混合物，其平衡常数是 K（以克分子分数計）．設 B 不揮发．在某溫度此液体的蒸气压力是 p°．将 N 克分子的 X（按

单分子計算）溶于 N_c 克分子的溶剂中。 設溶液是理想的，証溶液上面单体的蒸气压力是

$$p_A = \frac{2N_A}{N_A + 2N_c + N} p^\circ \frac{2K}{\sqrt{4K+1}-1},$$

N_A 是液相中 A 的实在克分子数。

[此例說明有时 $p_i = p_i^\circ x_i$ 对于理想溶液不能直接应用。关鍵是 p_i° 是否眞正純 i 的蒸气压力。]

第十六章 溶 液

(三) 非理想溶液

§1. 活度与逸度

在前一章我們根据

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \qquad (1)$$

得到一系列的結果. 遺憾的是除了一些特殊或极稀的溶液之外，一般溶液的性質，如渗透压力、分配、凝固点降低等等，皆与上式的結果不符. 我們处理这些眞实溶液的原則与处理眞实气体一样，即对于理想溶液的种种公式加以修正，以 Lewis 倡用的活度代浓度. 經过如此处理之后，原来理想溶液公式的形式不变，或几乎不变，但内容不同了.

上式中 x_i 的来源是 Raoult 定律: $f_i/f_i^\circ = x_i$. 但眞实溶液一般不遵守 Raoult 定律，此逸度比例是

$$f_i/f_i^\circ = \gamma_i x_i,$$

故式(1)应当写成

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad a_i \equiv \gamma_i x_i. \qquad (2)$$

γ_i 叫作活度系数; a_i 叫作活度，也可以說是有效浓度. μ_i° 叫作标准化学势，亦即 $a_i = 1$ 时 1 克分子 i 組分的自由焓. 它只是 T, P 的函数，与浓度无关. γ_i 与 T, P 及浓度皆有关系. 它是衡量眞实溶液与理想溶液的差异之数量. 根据体系的性質及所采用的参考状态(見 § 2)，它可以大于或小于 1. 对于理想溶液，$\gamma_i = 1$.

介紹活度概念时，我們引用了 f/f°，但是这只是一种手段，而并不意味着式(2)只能应用于能揮发的物質. 活度的范围比逸度大，包括逸度，因为它对于任何状态的物質皆可应用，而逸度則只

限于气体. 对于能揮发的物質，$a = \frac{f}{f^\circ}$;对于不揮发者，a 就是其他形式. 說得更具体一些，活度与逸度之别是前者不一定以无限稀的气体为参考状态，也不一定以压力表示浓度.

§2. 关于标准状态的規定

自式(2)只能得到活度的比例，而不能得其絕对值，因为 μ° 也是未知数. 欲解决这个問題，須决定标准状态，即 $a = 1$ 的状态. 欲决定标准状态又須規定参考状态，即 $\gamma = 1$ 的状态. 在入正文之前应指出，我們所以要标准状态是要給活度一个数值以資比較，至于选择什么状态为标准，关系不大，因为在計算 $\Delta\mu$ 时，μ° 抵消了. 最重要的是訊清所用的是什么状态，否則会将不同的 μ° 誤消了.

現时通用的規定有 4 种. 它們所根据的事实皆是：当溶剂的浓度 $x_1 \to 1$，或溶質的浓度 $x_2, x_3 \cdots \to 0$ 时，眞实溶液的性質即趋近理想（第十四章 §3). 所以有不同的規定者是因为計算溶質的浓度时有不同的习慣.

若在溶液的温度及压力，所有的純組分皆是液体，而且可以无限混合，則采用

規定 I:

$$\left.\begin{aligned} &\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln\gamma_i x_i, \\ &x_i \to 1 \text{ 时}, \ \gamma_i \to 1. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

采用此規定时，参考状态就是标准状态. 按照此种規定，无論是溶剂还是溶質，μ_i° 皆是在溶液的温度和压力下1克分子純 i 的自由焓. 它只是 T, P 的函数*.

若溶質是气或固体，或虽是液体但与溶剂（液体）不能无限制混合（这不是必要的），則上規定不方便，故常采用

---

* 多数美国书中皆将 μ_i° 当作在溶液的温度及1气压下純 i 的化学勢. 它不是压力的函数，故用这种規定时，式(14)中沒有 v 而只有 $\bar{v}_1$. 若是压力不太大，則此书中所采用者与那种規定的差别不大. 但自理論观点，那种規定有一缺点，即 γ 所衡量的不仅是溶液的不理想程度，还包括了压力的影响.

规定 II:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{对于溶剂:} & \mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln\gamma_1 x_1, \\ & x_1 \to 1 \text{ 时}, \ \gamma_1 \to 1.\end{array}\right\} \quad (4)$$

$$\left.\begin{array}{ll}\text{对于溶质:} & \mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln\gamma_i x_i, \\ & x_i \to 0 \text{ 时}, \ \gamma_i \to 1.\end{array}\right\} \quad (5)$$

按照此种规定，μ_1° 的意义与规定 I 的一样，但 μ_i° 则不同(看下面).

若以重量克分子浓度 m (即 1000 克溶剂中有多少克分子溶质) 表示浓度，则采用

规定 III:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{对于溶剂:} & \mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln\gamma_1 x_1, \\ & x_1 \to 1 \text{ 时}, \ \gamma_1 \to 1.\end{array}\right\} \quad (6)$$

$$\left.\begin{array}{ll}\text{对于溶质:} & \mu_i = \mu_i^\square + RT\ln\gamma_i m_i, \\ & m_i \to 0 \text{ 时}, \ \gamma_i \to 1.\end{array}\right\} \quad (7)$$

μ_1° 的意义与前相同，$\mu_i^\square$ 则不然(看下面).

若以体积克分子浓度 c (即 1 升溶液中有多少克分子溶质)表示浓度，则用

规定 IV:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{对于溶剂:} & \mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln\gamma_1 x_1, \\ & x_1 \to 1 \text{ 时}, \ \gamma_1 \to 1.\end{array}\right\} \quad (8)$$

$$\left.\begin{array}{ll}\text{对于溶质:} & \mu_i = \mu_i^\square + RT\ln\gamma_i c_i, \\ & c_i \to 0 \text{ 时}, \ \gamma_i \to 1.\end{array}\right\} \quad (9)$$

对于溶剂，在此四种规定中皆以純液体为标准状态，而指定其活度为 1；对于溶质，则除了规定 I 之外，其标准状态皆是不能实现的假想状态. 这些关系可用 f-浓度图(或 p-浓度图)說明之.

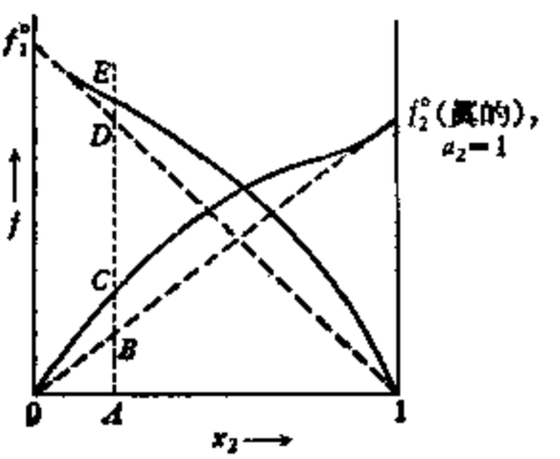


图 16-1

关于规定 I:

在图 16-1 中以眞的純溶質为其标准状态，f_2° 是它的眞正逸度。在与 A 点相符的浓度，$AB = f_2^\circ x_2$，$AC = f_2$。自其定义得

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{f_2}{f_2^\circ x_2} = \frac{AC}{AB}.$$

同样地，

$$\gamma_1 = \frac{AE}{AD}.$$

应当指出，这样規定并不等于說 $a_i = x_i$，因为对于一般溶液 $x_i \neq f_i/f_i^\circ$.

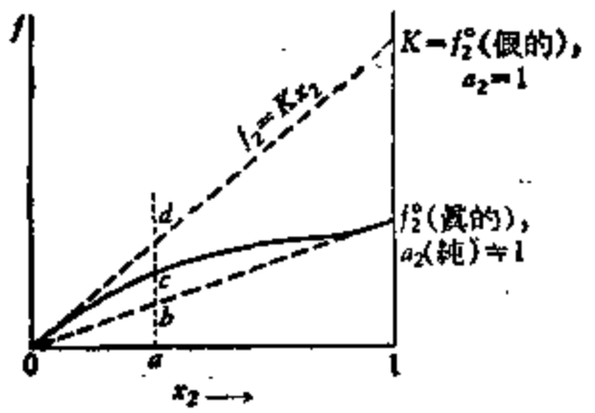


图 16-2　无限混合

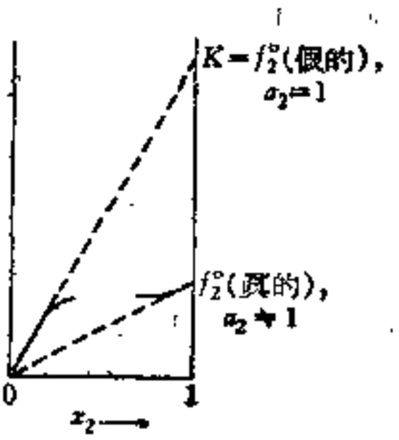


图 16-3　有限混合

关于規定 II：在此規定中以极稀溶液为参考状态，即 $x_2 \to 0$ 时，$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} \to 1$。所以选这个状态是因为要保持极稀溶液中浓度等于活度的簡单而方便的关系。对极稀的溶液，Henry 定律 $f_2 = Kx_2$ 可以应用。在此浓度范围內，溶液是理想的，即 $a_2 = x_2$。出了这个范围，則 $f_2 = Ka_2$，亦即 $a_2 = f_2/K$。在与图 16-2 中 a 点相符的浓度，$f_2 = ac$，$Kx_2 = ad$。自其定义，

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{f_2}{Kx_2} = \frac{ac}{ad},$$

若是愿意的話，我們也可以将純溶質当作参考及标准状态（規定 I）。这样一来，$\gamma_2 = ac/ab$，但是在稀溶液中 a_2 就不等于 x_2 了。

現在看看按照这种規定如何决定标准状态。設以 f_2° 代表标准状态之 f_2。按照規定 II，

$$\lim_{x_2\to 0}(a_2/x_2)=\lim_{x_2\to 0}(f_2/f_2^{\circ}x_2)=1.$$

自 Henry 定律,

$$\lim_{x_2\to 0}(f_2/Kx_2)=1.$$

比較此二結果,即得

$$f_2^{\circ}=K,$$

亦即將 Henry 綫外延至 $x_2=1$ 处之 f_2. 于此可見,此种标准状态是浓至 $x_2\to 1$, 性質仍然与 Henry 定律相符的溶液. 这显然是假想的状态. 既然承認此假想状态为标准,則根据

$$\mu_i=\mu_i^{\circ}+RT\ln a_i,$$

将其活度指定为 1. 自图 16-2 可看出, 这个假想純液体的活度 $a_i^{\circ}\neq a_i$(眞純).

关于規定 III: 以 m 表示浓度时,理想溶質的化学势是

$$\mu_i=\mu_i^{\square}+RT\ln m_2,$$

眞溶液的是

$$\mu_i=\mu_i^{\square}+RT\ln\gamma_m m_2,$$

$\gamma_m=\dfrac{a_2}{m_2}$ 是活度系数. 溶液很稀时 m_2 与 x_2 成正比, 故 Henry 定律是 $f_2=k'm_2$. 在此式可以代表事实的浓度范围内, $m_2=a_2$, $\gamma_m=1$; 出了这个范围,則 $\gamma_m=f_2/k'm_2$. 設以 f_2°代表标准状态之 f_2, 則按照此規定

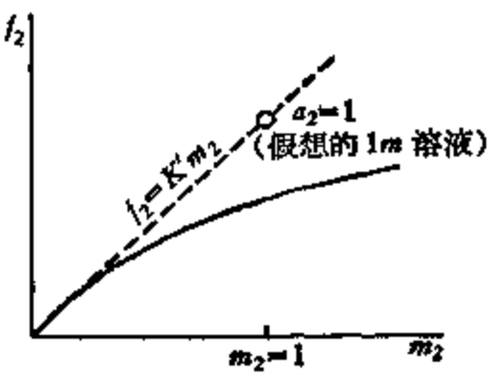


图 16-4

$$\lim_{m_2\to 0}\left(\frac{a_2}{m_2}\right)=\lim_{m_2\to 0}\left(\frac{f_2}{f_2^{\circ}m_2}\right)=1.$$

与 Henry 定律

$$\lim_{m_2\to 0}(f_2/k'm_2)=1$$

比較,即得

$$f_2^{\circ}=k'. \tag{10}$$

即是将 Henry 綫外延至 $m_2=1$ 处之 f_2. 显然地,这个标准状态是

假想的(图 4). 和从前一样,我們也指定其活度为 1.

关于規定 IV: 与 III 比較, 此种規定只是以 c_2 代 m_2 而已, 故不再討論.

§ 3. 活度系数間的关系

因为表示浓度有不同的习慣, 故对于溶质有不同的标准化学势及活度系数. 为了避免錯誤我們必須搞清楚它們之間的关系. 自第十五章 § 7, 知道分压与克分子分数成正比的結論不但有实驗而且有理論根据. 因此在理論討論中最好以 x 表示浓度. 即使在理想溶液中, 分压也不与 m_2 或 c_2 成正比, 除非溶液非常之稀. 此三种活度系数的关系可以导出如下:

自 $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_{\mathrm{II}} x_i = \mu_i^\square + RT \ln \gamma_{\mathrm{III}} m_i$, 即得

$$RT \ln \frac{\gamma_{\mathrm{III}} m_i}{\gamma_{\mathrm{II}} x_i} = \mu_i^\circ - \mu_i^\square.$$

若溶液极稀, $\gamma \to 1$, $\frac{m_i}{x_i} \to \frac{1000}{M_1}$, M_1 是溶剂的分子量,故

$$RT \ln \frac{1000}{M_1} = \mu_i^\circ - \mu_i^\square.$$

但 μ_i° 及 $\mu_i^\square$ 皆与溶液的組成无关,故

$$RT \ln \frac{\gamma_{\mathrm{III}} m_i}{\gamma_{\mathrm{II}} x_i} = RT \ln \frac{1000}{M_1},$$

或

$$\frac{\gamma_{\mathrm{III}}}{\gamma_{\mathrm{II}}} = \frac{1000 x_i}{M_1 m_i}. \tag{11}$$

此关系并不限于极稀的溶液.

用同法可証

$$RT \ln \frac{\gamma_{\mathrm{IV}} c_i}{\gamma_{\mathrm{II}} x_i} = \mu_i^\circ - \mu_i^\boxplus,$$

$$\frac{\gamma_{\mathrm{IV}}}{\gamma_{\mathrm{II}}} = \frac{1000\rho}{M_1} \frac{x_i}{c_i}, \tag{12}$$

ρ 是溶剂的密度.

自式(11)及(12)知道除非溶液是极稀的，$\gamma_{III} \fallingdotseq \gamma_{II}$，$\gamma_{IV} \fallingdotseq \gamma_{II}$. 虽然一个相当浓的溶液仍可是理想的，即 $\gamma_{II}=1$，但 γ_{III} 及 γ_{IV} 却皆不等于 1. 这就是說，除非对于极稀的溶液，γ_{III} 或 γ_{IV} 不适宜于作衡量不理想程度的数量.

§4. 温度、压力对活度的影响

自 $\frac{\mu_i}{T}=\frac{\mu_i^\circ}{T}+R\ln x_i+R\ln\gamma_i$ 可以很容易地得到 γ_i 与 T，P 的关系. 显然无論采用那一种規定，$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)_{P,x}$ 总是 $\frac{-\bar{H}_i}{T^2}$，$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)_{T,x}$ 总是 $\frac{\bar{V}_i}{T}$，但是 μ_i°/T 的微分系数却因参考状态不同而有不同的意义，故必須注意.

溶剂：$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)_{P,x}=\frac{-h_i}{T^2}$，$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)_{T,x}=\frac{v_i}{T}$，任何規定；

溶質：$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)_{P,x}=\frac{-\bar{H}_i^\circ}{T^2}$，$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)_{T,x}=\frac{\bar{V}_i^\circ}{T}$ 規定 II；

$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^\square}{T}\right)_{P,x}=\frac{-\bar{H}_i^\circ}{T^2}$，$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\mu_i^\square}{T}\right)_{T,x}=\frac{\bar{V}_i^\circ}{T}$ 規定III；

$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)_{P,x}=\frac{-h_i}{T^2}$，$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right)_{T,x}=\frac{v_i}{T}$ 规定 I.

h_i 和 v_i 是純 i 的克分子焓和体积，$\bar{H}_i^\circ$ 和 $\bar{V}_i^\circ$ 是 $x_i\to 0$ 或 $m_i\to 0$ 时 i 的偏模数量. 自上結果即得

$$\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}=\frac{h_i-\bar{H}_i}{RT^2}\text{(規定 I)},$$

$$\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}=\frac{\bar{H}_i^\circ-\bar{H}_i}{RT^2}\text{(規定 II, III)},\qquad(13)$$

$$\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial P}=\frac{\bar{V}_i-v_i}{RT}\text{(規定 I)},$$

$$\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial P}=\frac{\bar{V}_i-\bar{V}_i^\circ}{RT}\text{(規定 II, III)}.\qquad(14)$$

在此处应指出，对于某些体系 $\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T}$ 及 $\frac{\partial \ln \gamma}{\partial P}$ 虽皆等于零，但 γ 并不等于 1，溶液也不是理想的.（参看 § 8）

§ 5. 活度的测定

在此节我們叙述 6 种常用的方法.

1. 蒸气压力法

(1) 溶剂　根据定义，

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{f_1}{f_1^\circ x_1} \approx \frac{p_1}{p_1^\circ x_1}. \tag{15}$$

只須知道 f_1 或 p_1，即可測定 a_1.

(2) 溶質　若用規定 I，則求 a_2 的方法与上段的一样. 若用規定 II，則

$$\gamma_2 = \frac{f_2}{Kx_2} \approx \frac{p_2}{Kx_2}. \tag{16}$$

若用規定 III，則

$$\gamma_2 = \frac{f_2}{k'm_2} \approx \frac{p_2}{k'm_2}. \tag{16'}$$

2. 分配系数法

此法对于溶質适用. 若将一种溶質分配于二种不相混合的溶剂中，則在平衡时

$$f_2^\alpha = f_2^\beta.$$

这是基本公式，但是还不够，因为在不同的溶剂中标准状态不是一样的. 关于此点参看图 16-5 即可了然.

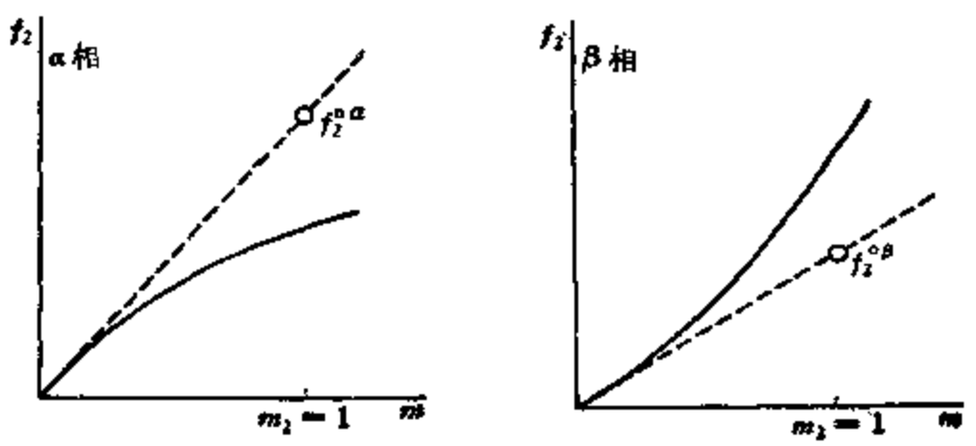


图 16-5

自 $a_2 = f_2/f_2^\circ$ 即得

$$a_2^\beta = a_2^\alpha \frac{f_2^{\circ\alpha}}{f_2^{\circ\beta}}.$$

自規定 III 知 f_2° 即是 Henry 常数 k'. 应用上式时不必分别測定 $f_2^{\circ\alpha}$ 和 $f_2^{\circ\beta}$, 因所要的只是它們的比例. 在极稀溶液中, $k^\alpha m^\alpha = k^\beta m^\beta$, 故

$$\lim_{m\to 0}\left(\frac{m^\beta}{m^\alpha}\right) = \frac{k^\alpha}{k^\beta} = \frac{f_2^{\circ\alpha}}{f_2^{\circ\beta}}.$$

代入即得

$$a_2^\beta = a_2^\alpha \left(\frac{m^\beta}{m^\alpha}\right)_{m\to 0}. \qquad (17)$$

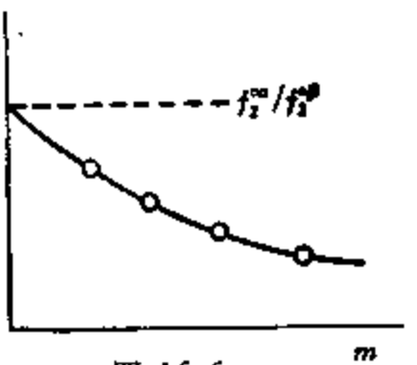


图 16-6

用极稀溶液作实验,誤差太大,故求 m 的比例时不用极稀溶液, 而是将在不同浓度所得的比例与 m 作图, 再将曲綫外延至 $m = 0$. 用此法时須知道溶質在一个溶剂中的活度.

3. 凝固点降低法

此法对于溶剂适用. 在前章曾导出理想溶液的結果:

$$\ln\frac{1}{x_1} = \frac{\Delta H_1^\circ}{R(T^\circ)^2}\theta + \frac{\theta^2}{R(T^\circ)^2}\left[\frac{\Delta H_1^\circ}{T^\circ} - \frac{1}{2}\frac{c_{p(液)} - c_{p(固)}}{R}\right].$$

对于眞溶液只須以 a_1 代 x_1, 其他仍旧, 故只須測定 θ 即知溶剂在該浓度之活度. 有一点应注意, 即此法所得的結果是在溶液的凝固点之活度. 欲得在另一温度的結果,例如室温,須引用式(14)

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} = -\Delta\bar{H}_1/RT^2,$$

其中之 $\Delta\bar{H}_1$ 是溶剂之微分溶解热. 积分之即得

$$\ln\frac{a_{1(T_2)}}{a_{1(T_1)}} = -\frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta\bar{H}_1}{T^2}dT. \qquad (18)$$

积分之时須知 $\Delta\bar{H}$ 与 T 的关系,而此种数据是很缺乏的. 但因 ΔT 不大,故将 $\Delta\bar{H}_1$ 当作常数誤差不大.

4. 溶度法

此法对溶質适用. 自热力学观点，溶度与温度的关系和浓度与凝固点的关系一样，不过前者指溶質，而后者指溶剂而已. 若以純溶質为标准状态，即 $a_1^\circ = 1$，則积分式(18)的結果是

$$\ln a_2 = \ln x_2 + \ln \gamma_2 = \frac{\Delta \bar{H}_2}{R}\left[\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T}\right],$$

$\Delta \bar{H}_2$ 是溶質之熔化热，亦即其微分溶解热，T°是純溶質的熔点，T是溶液的温度. 若溶液是理想的，則

$$\ln x_{2(\text{理想})} = \frac{\Delta \bar{H}_2}{R}\left[\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T}\right].$$

比較此二結果，即得

$$\gamma_2 = \frac{x_{2(\text{理想})}}{x_{2(\text{实际})}}, \tag{19}$$

5. 渗透压力法

此法对溶剂适用. 眞溶液的渗透压力可用

$$\pi = \frac{RT}{v_1^\circ}\ln\frac{1}{a_1} = \frac{RT}{v_1^\circ}\ln\frac{1}{\gamma_1 x_1} \tag{20}$$

表示之. 因此測定 π 即可得溶剂的 γ_1.

6. Gibbs-Duhem 公式法

此法对于溶剂和溶質皆适用，其优点是自溶剂(質)的結果可以計算溶質(剂)的活度，而不必分别作两次实验. 自Gibbs-Duhem公式知

$$x_1 d\ln a_1 + x_2 d\ln a_2 = 0, \tag{21}$$

或

$$x_1 d\ln \gamma_1 + x_2 d\ln \gamma_2 = 0, \tag{21'}$$

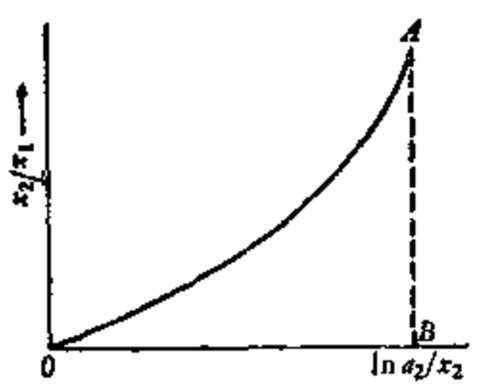


图 16-7

因此若知道一个組分的活度与其浓度的关系，即可用作图积分法以計算在同一浓度范围内另一組分的活度. 虽然原則相同，因为数学的关系却也应分为二类处理.

(1) 自溶質的結果計算溶剂的活度　为了避免 $a_2 = 0$ 时 $\ln a_2 = -\infty$ 的困难，可用式(21')：

$$\ln \gamma_1 = -\int_0^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \frac{a_2}{x_2}. \qquad (22)$$

以 $\frac{x_2}{x_1}$ 与 $\ln \frac{a_2}{x_2}$ 作图，曲綫下面的总面积卽是 $\ln \gamma_1$. 此种計算并无困难.

(2) 自溶剂的結果計算溶質的活度　在此处我們遇到一个数学上的困难，卽在 $x_2 \to 0$ 时，$x_1/x_2 \to \infty$. 虽然这并不意味着此时 $\int \frac{x_1}{x_2} d \ln \frac{a_1}{x_1}$ 不存在，但是却使我們难于得到准确的数值. Lewis 和 Randall (Thermodynamics, *pp*273—275) 曾提出一个避免此种困难的方法，但是相当麻煩. 現时一种常用的方法是对于极稀的溶液不用作图法而用代数法. 对于非电解質，一个常用的公式是

$$\ln \gamma_2 = 常数 \times (溶剂的克分子分数)^2. \qquad (23)$$

这就等于将积分分为两部分：自 $x_2 = 0$ 至一个很小的浓度，用上式，自此浓度往上，用作图法.

用此法自蒸气压力計算活度时有一点必須注意，卽所用的蒸气压力必須是同温度的. 严格說来，只有在恆温恆压时 Gibbs-Duhem 公式才是正确的，而通常測定蒸气压力时多与此条件不符. 例如我們可以变更溶液的組成，然后測定其在大气压力下之沸点，或是在固定的温度使溶液在不同的压力下沸騰. 此二法皆能使我們能得到蒸气压力与組成的关系，但皆不是恆温恆压下的数据. 前者是在恆压下但在不同温度的蒸气压力，后者是在恆温度但在不同压力下的蒸气压力. 因为压力对蒸气压力的影响不大，故后法較佳. 但因作此种实驗的手續比前者麻煩，故多数的蒸气压力数据皆是用前法得来的，不合乎作活度計算之用.

§6. 渗透系数

因理想溶液的 $\gamma_i = 1$，故可用 $1-\gamma$ 或 $\ln \gamma$ 来衡量眞溶液与理想溶液之差别. 但有时这个数量不很方便. 例如在 1-1 強电解質的水溶液中，x_i 可在 10^{-3} 与 10^{-6} 之間. 此种溶液的 γ_i 与 1 之差可在 1—15%. 显然这不是理想溶液，但水的活度系数 γ_1 却几乎

等于1，故以 γ_1 衡量溶液的不理想程度殊嫌不准．因此，Bjerrum 提倡以渗透系数 Φ 代替活度系数 γ_1．这个数量的定义如下：

$$\left.\begin{aligned}&\mu_1 = \mu_1^\circ + \Phi RT \ln x_1,\\ &x_1 \to 1,\ \Phi \to 1.\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

所以将它叫作渗透系数可自下关系知之．一般溶液的渗透压力是

$$\pi_{(实)} = -\frac{RT}{V_1}\ln a_1 = -\frac{RT}{V_1}\Phi \ln x_1,$$

理想溶液的是

$$\pi_{(理)} = -\frac{RT}{V_1}\ln x_1.$$

相除即得

$$\Phi = \pi_{(实)}/\pi_{(理)}. \tag{25}$$

作为衡量不理想的数量，Φ 比 γ_1 优越之处可自下表看出来：

蔗糖溶液之 x_2	π	γ_1	Φ
0.01	14.2 气压	0.999	1.064
0.07	134.8	0.964	1.508

Φ 比 γ_1 灵敏多了。

比较

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1$$

及

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + \Phi RT \ln x_1,$$

即得

$$\Phi = 1 + \frac{\ln \gamma_1}{\ln x_1}$$

或

$$\ln \gamma_1 = (1 - \Phi)\ln \frac{1}{x_1}. \tag{26}$$

自此式很容易自 Φ 得到 γ_1.

将式(26)代入式(21′)即得

$$x_1 d\left[(1-\Phi)\ln\frac{1}{x_1}\right] + \Sigma x_i d\ln\gamma_i = 0$$

或

$$-x_1 \ln\frac{1}{x_1} d\Phi - (1-\Phi)dx_1 + \Sigma x_i d\ln\gamma_i = 0. \tag{27}$$

若溶液中只有二組分，則

$$\ln \gamma_2 = \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} \ln \frac{1}{x_1} d\Phi - \int_{x_2=0}^{x_2} (1-\Phi)\, d \ln x_2 \qquad (27')$$

（因 $dx_1 = -dx_2$）。此式的用处是在恆温恆压可自 Φ 計算 γ_2。

在討論滲透压力、凝固降低、蒸气压力等等性質时，滲透系数很方便，虽然在討論化学平衡时不如活度系数。

1. 滲透压力　用一半透膜将溶液 (α) 与純溶剂(β)分开。在此二相之中溶剂的化学势是

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\circ} + P^{\alpha}\bar{V}_{1(0)}\left[1 - \frac{1}{2}\beta_1 P^{\alpha}\right] + \Phi RT \ln x_1,$$

$$\mu_1^{\beta} = \mu_1^{\circ} + P^{\beta}\bar{V}_{1(0)}\left[1 - \frac{1}{2}\beta_1 P^{\beta}\right].$$

滲透平衡的条件是 $\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}$，故以 π 代 $P^{\alpha} - P^{\beta}$，以 $[V_1]$ 代 $\bar{V}_{1(0)}\left[1 - \frac{1}{2}\beta_1(P^{\alpha} + P^{\beta})\right]$，即得

$$\pi = P^{\alpha} - P^{\beta} = \Phi \frac{RT}{[V_1]} \ln \frac{1}{x_1}. \qquad (28)$$

[其实此結果即是式(25)。]

2. 凝固点降低　在平衡时

$$\frac{\partial \mu_{1(固)}}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu_{1(液)}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{1(液)}}{\partial x_1} dx_1.$$

因

$$\mu_{1(液)} = \mu_1^{\circ} + \Phi RT \ln x_1,$$

故上式可写成

$$-S_1\, dT = -\bar{S}_1\, dT + RT\, d(\Phi \ln x_1)$$

或

$$\frac{\Delta \bar{H}_1}{RT^2} dT = d(\Phi \ln x_1),$$

$\Delta \bar{H}_1$ 是純溶剂之熔化热。用与前章完全相同的方法(第十五章§5，2.)即得

$$\Phi \ln \frac{1}{x_1} = \frac{\Delta \bar{H}_1^{\circ}}{RT^2}\theta, \qquad (29)$$

.与理想溶液的結果相差Φ倍.

3. 蒸气压力　理想溶液，$p_1 = p_1^\circ x_1$；

眞溶液，　$p_1 = p_1^\circ a_1 = p_1^\circ \gamma_1 x_1$.

因 $a_1 = x_1^\Phi$，故

$$p_1 = p_1^\circ x_1^\Phi. \tag{30}$$

§7. 超額函数与溶液的分类*

在前几节我們提出两个函数——活度系数与渗透系数——以衡量溶液的不理想程度. 活度系数是指溶液中某个組分，渗透系数是指溶剂. 若想衡量整个溶液的不理想程度，用超額函数更方便. 为了簡单起見，我們只討論二組分的溶液.

在恆温将 x_1 克分子的甲与 x_2 克分子的乙混合以得 1 克分子的溶液. 若溶液是理想的，則过程的自由焓增加是

$$\Delta g^{\text{理想}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

溶液若不是理想的，則混合自由焓是 Δg. 二者之差叫作超額自由焓

$$g^E = \Delta g - \Delta g^{\text{理想}} = \Delta g - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \tag{31}$$

其他超額函数以此类推，如 $s^E = \Delta s - \Delta s^{\text{理想}}$ 等等. 这些函数間的关系与其正常函数的一样. 例如：

$$s^E = -\frac{\partial g^E}{\partial T},$$

$$h^E = g^E - T\frac{\partial g^E}{\partial T} = -T^2\frac{\partial (g^E/T)}{\partial T},$$

$$u^E = g^E - T\frac{\partial g^E}{\partial T} - P\frac{\partial g^E}{\partial P}.$$

在进一步討論之前，先看看此种函数与什么实验結果有关.

h^E 卽是 1 克分子溶液的恆压混合热，因 $\Delta h^{\text{理想}} = 0$；

$u^E = h^E - Pv^E$；

---

* 略去此节不伤大体.

v^E 即是制成 1 克分子溶液时体积之改变，$= v - x_1v_1^\circ - x_2v_2^\circ$，因 $\Delta v^{理想} = 0$；

g^E 与溶液的蒸气压力有关；

$s^E = (h^E - g^E)/T$.

除了 g^E 之外，其他結果皆很明显，无需討論. 因

$$\Delta g = \Sigma x_i\mu_i - \Sigma x_i\mu_i^\circ = RT\left[x_1 \ln \frac{f_1}{f_1^\circ} + x_2 \ln \frac{f_2}{f_2^\circ}\right]$$

$$\approx RT\left[x_1 \ln \frac{p_1}{p_1^\circ} + x_2 \ln \frac{p_2}{p_2^\circ}\right],$$

故

$$g^E = RT\left[x_1 \ln \frac{p_1}{p_1^\circ x_1} + x_2 \ln \frac{p_2}{p_2^\circ x_2}\right]. \tag{32}$$

在恆温对 x_2 微分之，即得

$$\frac{\partial g^E}{\partial x_2} = RT \ln \frac{p_1^\circ p_2 x_1}{p_1 p_2^\circ x_2},$$

因自 Gibbs-Duhem 公式，$x_1 \dfrac{\partial \ln p_1}{\partial x_2} + x_2 \dfrac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} = 0$. 設以 y_1 及 y_2 代表气相中的克分子分数，則 $\dfrac{p_2}{p_1} = \dfrac{y_2}{y_1}$. 代入上式，即得

$$\frac{\partial g^E}{\partial x_2} = RT \ln \frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} + RT \ln \frac{x_1y_2}{x_2y_1} = RT \ln \frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} + RT \ln \theta,$$

$\theta \equiv \dfrac{x_1y_2}{x_2y_1}$ 叫作揮发比例或相对揮发度. 因 $x_2 = 0$ 及 $x_2 = 1$ 时，g^E 皆等于零，故积分上式即得

$$g^E = RTx_2 \ln \frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} + RT \int_0^{x_2} \ln \theta \, dx. \tag{33}$$

此結果表示，若知純組分的蒸气压力，則只用揮发比就可以計算超額自由焓.

我們可以从另一个角度討論超額函数. 已知

$$\Delta g = RT[x_1 \ln \gamma_1x_1 + x_2 \ln \gamma_2x_2],$$

故

$$g^E = \Delta g - \Delta g^{理想} = x_1RT \ln \gamma_1 + x_2RT \ln \gamma_2. \tag{34}$$

由此可以直截了当地得到其他超額函数：

$$s^E = -\frac{\partial g^E}{\partial T} = -RT\left[x_1\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right] - R[x_1 \ln \gamma_1 + x_1 \ln \gamma_2],$$

$$h^E = -T^2\frac{\partial(g^E/T)}{\partial T} = -RT^2\left[x_1\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right],$$

$$v^E = \frac{\partial g^E}{\partial P} = RT\left[x_1\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} + x_2\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial P}\right],$$

等等. 这些結果不但表示超額函数与活度系数的关系，而且說明为何此种函数所衡量的是整个溶液的不理想程度。

对于非电解質的溶質現时最引起注意的非理想溶液有两种：

1. 若 $|h^E| \gg |Ts^E|$，或 $G^E \approx H^E$

此种溶液就叫作正規溶液，其所以不理想主要是因为 $H^E \neq 0$。此处之 $G^E = ng^E$, $H^E = nh^E$, n 是总克分子数。

2. 若 $|h^E| \ll |Ts^E|$，或 $G^E \approx -TS^E$

此种溶液就叫作无热溶液，其所以不理想主要是因为 $S^E \neq 0$。最重要的此种溶液是高分子溶液。

在討論此二种溶液之前，先看看此二标志有何含义. $S^E = 0$ 意味着

$$\ln \gamma_1 \propto \frac{1}{T},\ \ln \gamma_2 \propto \frac{1}{T}.$$

此結論可証明如下：自 $\frac{\partial S^E}{\partial n_1} = 0$, $\frac{\partial S^E}{\partial n_2} = 0$，即知

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial n_1 \partial T} = 0,\ \frac{\partial^2 G^E}{\partial n_2 \partial T} = 0.$$ 因 $\frac{\partial G^E}{\partial n_1} = RT \ln \gamma_1$, $\frac{\partial G^E}{\partial n_2} = RT \ln \gamma_2$,

故

$$\frac{\partial(RT \ln \gamma_1)}{\partial T} = 0,\ \frac{\partial(RT \ln \gamma_2)}{\partial T} = 0,$$

即

$$RT \ln \gamma_i = 常数.$$

$H^E \neq 0$ 意味着 $\ln \gamma_1$ 和 $\ln \gamma_2$ 皆不是 T 的函数. 因为 $\frac{\partial H^E}{\partial n_1} = 0$ 就等于 $\frac{\partial^2 (G^E/T)}{\partial n_1 \partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial G^E}{\partial n_1}\right) = \frac{\partial}{\partial T}(R \ln \gamma_1) = 0$.

§8. 正 规 溶 液*

将无极性或极性很小的溶质，如碘、硫、磷、萘等，溶于 CS_2, CCl_4, C_6H_{14}, C_6H_6 等等不含 OH 的溶剂中虽不成理想溶液，但其偏差则比較簡单. 自其溶度所得的活度系数(式 19)皆大于 1，表示它們的 Raoult 偏差皆是正的. 在下面的討論中只以二組分体系为限，并且假設 $\Delta S^E (\equiv n\Delta s^E) = 0$. 这就等于假設溶液之所以不理想完全是混合热所致. 严格地說，此种假設与事实不完全相符，但是却可以用之說明正規溶液的主要性質. 体系之性質决定于化学势，化学势决定于活度，而活度之大小又决定于活度系数 γ_i，因此我們先看看自这个假設可以导出什么与 γ 有关的結果.

在討論理想溶液的混合熵时，我們曾采用了一个似晶格的模型(这个假設并非必要的). 利用这个模型，再假設各种分子之間的相互作用皆是一样的(这个假設是必要的)，即可导出

$$\Delta s^{理想} = -R \sum x_i \ln x_i.$$

現在我們取消了第二个假設，看看有何后果. 設体系中共有 N_a 个 A 和 N_b 个 B 分子，它們的大小形状皆約略相同. 这就等于指定此似晶格中有 $N_a + N_b$ 个陣点 (其实成不成晶格无关紧要). 以 w_{aa}, w_{bb}, w_{ab} 代表将一对相同或不同的分子自无限远处拉到一起时势能之增加. 倘若只有紧邻才互有作用，而每个分子平均說来皆有 z 个紧邻，即其配位数等于 z，則将一个 A 分子自純 A 中移入純 B，将一个 B 分子自純 B 中移入純 A 时，

$$\Delta u = z(2w_{ab} - w_{aa} - w_{bb}).$$

一般地說，$\Delta u \neq 0$. 这就是說，分子在混合物中之排列不是完全无序的，即实际的混合熵与理想值不同. 但是倘若 $z(2w_{ab} - w_{aa} -$

* 略去此节无大关系.

$\omega_{bb}) \gg kT$，则实际的排列虽不完全无序，却也差不很多，故近似地說，

$$\Delta S = k \ln W = k \ln \frac{(N_a + N_b)!}{N_a! N_b!}$$

$$= -k \left[N_a \ln \frac{N_a}{N_a + N_b} + N_b \ln \frac{N_b}{N_a + N_b} \right]$$

$$= \Delta S^{\text{混乱}}.$$

第二步是求混合后的 Δu. 将注意力集中于液相中的两个邻近位置 1, 2. 因为分子的分布是无序的，故一个 A 在 1，一个 B 在 2 的几率分别是 $\frac{N_a}{N_a + N_b}$ 和 $\frac{N_b}{N_a + N_b}$. 二种情况同时存在的几率是 $\frac{N_a N_b}{(N_a + N_b)^2}$. 但 A 在 1，B 在 2 与 A 在 2，B 在 1 的几率是一样的，故此某一对 1,2 被一个 A, B 对所占据的几率是 $\frac{2N_a N_b}{(N_a+N_b)^2}$. 今每个分子皆有 z 个紧邻，故共有 $\frac{1}{2} z(N_a + N_b)$ 个邻近位置. $\left($所以有 $\frac{1}{2}$ 者是避免将一对位置算两次. $\right)$ 因此，混合体系中 A, B 对的总数目是

$$N_{ab} = \frac{1}{2} z(N_a + N_b) \times \frac{2N_a N_b}{(N_a + N_b)^2} = z \frac{N_a N_b}{N_a + N_b}.$$

同样地，A, A 和 B, B 对的数目是

$$N_{aa} = \frac{1}{2} z(N_a + N_b) \times \frac{N_a^2}{(N_a + N_b)^2} = \frac{1}{2} z \frac{N_a^2}{N_a + N_b},$$

$$N_{bb} = \frac{1}{2} z \frac{N_b^2}{N_a + N_b}.$$

在混合之前，这两种的数目却是 $\frac{1}{2} zN_a$ 和 $\frac{1}{2} zN_b$. 混合后内能之增加是

$$\Delta u = z \frac{N_a N_b}{N_a + N_b} \omega_{ab} + \frac{1}{2} z \frac{N_a^2}{N_a + N_b} \omega_{aa} +$$

$$+\frac{1}{2}z\frac{N_b^2}{N_a+N_b}w_{bb}-\frac{1}{2}zN_aw_{aa}-\frac{1}{2}zN_bw_{bb}$$

$$=\frac{z}{2}\frac{N_aN_b}{N_a+N_b}(2w_{ab}-w_{aa}-w_{bb})$$

$$=zw\frac{N_aN_b}{N_a+N_b}\approx\Delta H,$$

因液体混合之时 $\Delta V\approx 0$. $\left[w\text{ 代表 }\frac{1}{2}(2w_{ab}-w_{aa}-w_{bb})\right]$ 自 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 即得

$$\Delta G=zw\frac{N_aN_b}{N_a+N_b}+kT\left[N_a\ln\frac{N_a}{N_a+N_b}+N_b\ln\frac{N_b}{N_a+N_b}\right].$$

自其定义

$$G^E=\Delta G-\Delta G^{理想}=zw\frac{N_aN_b}{N_a+N_b}=zN\frac{n_an_b}{n_a+n_b}w,$$

N 是 Avogadro 常数，n_i 是 i 的克分子数. 但

$$G^E=ng^E=n_aRT\ln\gamma_a+n_bRT\ln\gamma_b,$$

故 $\frac{\partial G^E}{\partial n_i}=RT\ln\gamma_i$. 由此即得

$$RT\ln\gamma_a=zNwx_b^2,\quad RT\ln\gamma_b=zNwx_a^2,$$

或

$$RT\ln\gamma_a=\alpha x_b^2,\quad RT\ln\gamma_b=\alpha x_a^2,\qquad(35)$$

$\alpha\equiv zNw$ 是一个只与二组分的性质有关，但与温度无关的常数. 这个很方便的结果是很久以前 van Laar 所得到的，但久未引起注意. 我們用此式为正規溶液的标志，其正确性可自下表結果得到印証.

体系	温度	$\alpha/2.3R$	体系	温度	$\alpha/2.3R$
S–CCl_4	0°	529	S–$C_6H_5CH_3$	0	474
	25	529		25	478
	35	528		35	483
	45	527		45	483
	54	528		54	480

现在看看根据这个标志可得什么結果.

1. 蒸气压力

自 $a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \approx \frac{p_i}{p_i^\circ}$ 及式(35)即得

$$p_1 = p_1^\circ x_1 e^{\alpha x_2^2/RT}, \quad p_2 = p_2^\circ x_2 e^{\alpha x_1^2/RT}. \tag{36}$$

$\alpha>0$ 时，分压大于理論值. 溶液很稀时 (x_2 极小)，p_1 趋近于 $p_1^\circ x_1$，这就是 Raoult 定律；同时 $p_2 \approx x_2(p_2^\circ e^{\alpha/RT}) = x_2 K$，即是 Henry 定律. 这全与实驗結果相符.

2. 渗透压力

自式(20)知

$$\frac{\pi v_1^\circ}{RT} = -\ln x_1 - \ln \gamma_1 = -\ln(1-x_2) - \frac{\alpha}{RT} x_2^2.$$

若 $x_2 \ll 1$，則

$$\frac{\pi v_1^\circ}{RT} = x_2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{\alpha}{RT}\right) x_2^2. \tag{37}$$

3. 混合过程之超額函数

$$g^E = x_1 RT \ln \gamma_1 + x_2 RT \ln \gamma_2 = x_1 \alpha x_2^2 + x_2 \alpha x_1^2 = \alpha x_1 x_2; \tag{38}$$

$$h^E = g^E - T\frac{\partial g^E}{\partial T} = g^E, \quad 因 \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0; \tag{39}$$

$$s^E = 0; \tag{40}$$

图 16-8 是 C_6H_6-CCl_4 (2) 的結果，与上面的結論相符. 但图 16-9，CS_2-C_6H_6 (2) 的結果，却与 $g^E = h^E$ 的結果不符. 表示 $s^E > 0$.

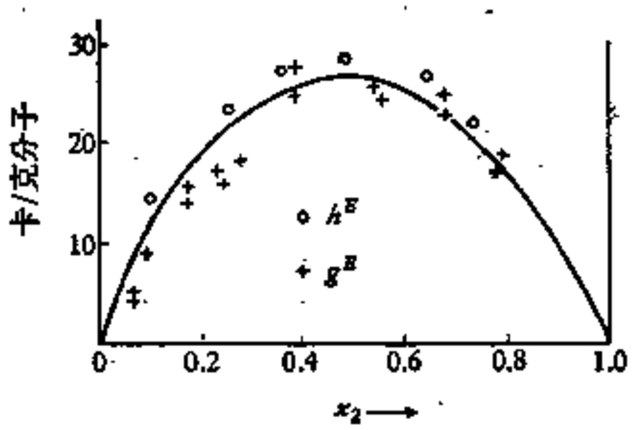


图 16-8

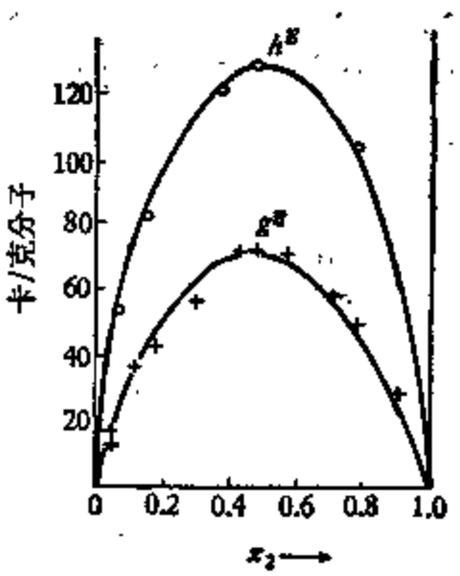


图 16-9

此种結果是常遇見的，現时还不能自正規溶液的模型定量地得到解释．定性地說，这是不足为奇的．实际的混合热不等于零就意味着分子間的作用不同．既然如此，分子的排列就不是完全无序的，即 $\Delta S \neq \Delta S_{理想}$，$S^E \neq 0$．因此 $G^E \neq H^E$．

§9. 大小悬殊的分子之混合熵*

为了解无热溶液，特别是高分子溶液的性質，我們先略論溶剂和溶質的分子大小悬殊时之混合熵．所以要計算混合熵是因为假定此种溶液之所以不理想乃 $\Delta S \neq -R\sum x_i \ln x_i$ 所致．計算的原則与第十五章 §7 相同，即引用 Boltzmann 公式

$$S = K \ln W,$$

不过略为麻煩而已．此种处理高分子溶液的方法是 K. H. Meyer 首先提出而經过 Flory，Huggins 等人改善的．

設溶液中有 N_1 个溶剂分子，N_2 个聚合度为 P 的鏈形高分子．所謂聚合度者就是說每个高分子中有 P 个单体或鏈段．若假設每个鏈段的大小皆与溶剂的相仿，則問題就成了計算溶剂和溶質的分子有多少个不同的方式可以在这 $N = N_1 + PN_2$ 个位置中分布．我們可以先排列高分子，然后再将溶剂分子塞在所余的位置上．第一个高分子的第一段可放在 N 个中的任何位置上，故其实現数是 N．若此段的配位数（即其紧邻数目）是 z，則第二鏈段有 z 个位置可以选择，1，2 两段的实現数是 Nz．此时第二段的周围虽然有 $(z-1)$ 个空位，但因受了鏈的柔順性限制，第三段选择位置的自由可能小于 $(z-1)$．以 $y(\leqslant z-1)$ 代表此段的自由度，則 1，2，3 段的实現数是 Nzy．第四，五…P 段也皆是如此，故整个第一高分子排列方式的实現数是 Nzy^{P-2}．此时 N 个位置中已有 P 个被占据，故第二个高分子的第一段只有 $N-P$ 个位置可以利用．虽然这段的配位数是 z，但其中可能有些已被第一分子的鏈段所占据．以 f_2 代表此种情况的几率，則第二分子的第二段只有

---

* 略去无伤大体．

$x(1-f_2)$ 个位置可用，第三段只有 $y(1-f_2)$ 个位置可用…。整个高分子的实现数是 $(N-P)x(1-f_2)y^{P-2}(1-f_2)^{P-2}=(N-P)xy^{P-2}(1-f_2)^{P-1}$。以此类推，第三个高分子的实现数是 $(N-2P)xy^{P-2}(1-f_3)^{P-1}$，第 N_2 个的实現数是 $[N-P(N_2-1)]xy^{P-2}(1-f_{N_2})^{P-1}$。至于溶剂则第一个分子有 $(N-PN_2)$ 个位置，第二个有 $(N-PN_2-1)$ 个，…到了末一个就只有一个位置可用了。根据独立几率的定理，这 N_1+N_2 个大小分子的排列方式共有

$$\begin{aligned}\psi &= Nxy^{P-2}(1-f_1)^{P-1}(N-P)xy^{P-2}(1-f_2)^{P-1}\cdots\\ &\quad (N-(N_2-1)P)xy^{P-2}(1-f_{N_2})^{P-1}(N-PN_2)\\ &\quad (N-PN_2-1)(N-PN_2-2)\cdots 1^{*}\\ &= (xy^{P-2})^{N_2}\{N(N-P)(N-2P)\cdots\\ &\quad [N-(N_2-1)P]\}[(N-PN_2)(N-PN_2-1)\cdots 1]\\ &\quad [(1-f_1)(1-f_2)(1-f_3)\cdots(1-f_{N_2})]^{P-1}\end{aligned}$$

个方式。因

$$\begin{aligned}&N(N-P)(N-2P)\cdots[N-(N_2-1)P]\\ &= P^{N_2}\left\{\frac{N}{P}\left(\frac{N}{P}-1\right)\left(\frac{N}{P}-2\right)\cdots\left[\frac{N}{P}-(N_2-1)\right]\right\}\\ &= P^{N_2}\left(\frac{N}{P}\right)!\ \Big/\left(\frac{N}{P}-N_2\right)!,\end{aligned}$$

故

$$\psi=(xy^{P-2})^{N_2}P^{N_2}\left(\frac{N}{P}\right)!(N-PN_2)!F_{N_2}^{P-1}\Big/\left(\frac{N}{P}-N_2\right)!,$$

$$F_{N_2}\equiv(1-f_1)(1-f_2)\cdots(1-f_{N_2}).$$

为了計算 F_{N_2}，我們假設分子在空間的分布是均匀的。根据此說法，一个分子占据了另一个分子的鏈段紧邻位置之几率約是

$$f_i\simeq(i-1)P/N.$$

显然，只有在高浓度时此式才与事实接近，因为沒有考虑溶剂分子。这就意味着，溶液越稀，偏差越大。根据上式，即得

---

* $1-f_1=1$，見后。

$$F_{N_2} = 1\left(1-\frac{P}{N}\right)\left(1-\frac{2P}{N}\right)\cdots\left[1-\frac{(N_2-1)P}{N}\right]$$

$$= \left(\frac{P}{N}\right)^{N_2}\left(\frac{N}{P}\right)! \;/\; \left(\frac{N_1}{P}\right)!$$

代入前式,即得

$$\psi = (Pzy^{P-2})^{N_2} N_1! \left(\frac{P}{N}\right)^{N_2(P-1)}\left(\frac{N}{P}\right)^P ! \;/\; \left(\frac{N_1}{P}\right)^P !$$

在此处,我們将大小分子及大分子的两端皆当作可以区别的,但事实却非如此,故尚須以 $N_1!\ N_2!\ 2^{N_2}$ 除之才能得到不同排列方式之实現数:

$$W = (Pzy^{P-2})^{N_2}\left(\frac{P}{N}\right)^{N_2(P-1)}\left(\frac{N}{P}\right)^P ! \;/\; \left(\frac{N_1}{P}\right)^P ! \; N_2!\; 2^{N_2}.$$

引用 Boltzmann 及 Stirling 二公式,即得混合熵

$$\begin{aligned} S_M = k \ln W = k[&(N_1 + N_2)\ln(N_1 + PN_2) \\ &- N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 - (P-1)N_2 \\ &+ N_2 \ln z + N_2(P-2)\ln y - N_2 \ln 2]. \end{aligned}$$

欲得 ΔS,还需要純組分之熵: S_1° 及 S_2°. 此二值不难求得,只須将 S_M 式中之 N_1 或 N_2 当作零,即得 S_2° 及 S_1°:

$$\begin{aligned} S_2^\circ = k[&N_2 \ln PN_2 - N_2 \ln N_2 - (P-1)N_2 \\ &+ N_2 \ln z + N_2(P-2)\ln y - N_2 \ln 2], \end{aligned}$$

$$S_1^\circ = k[N_1 \ln N_1 - N_1 \ln N_1] = 0.$$

由此即得

$$\Delta S = S_M - S_1^\circ - S_2^\circ = -k\left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + PN_2} + N_2 \ln \frac{PN_2}{N_1 + PN_2}\right].$$

但 $N_1/(N_1 + PN_2)$ 及 $PN_2/(N_1 + PN_2)$ 正是溶剂和溶質的体积分数 φ_1 和 φ_2,故混合过程的熵变是

$$\Delta S = -k[N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2],$$

亦即

$$\Delta S = -R[n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2]. \tag{41}$$

此式的形式与理想溶液的混合熵公式（第十五章式(8)）相同，只是以 φ_i 代 x_i. 若分子的大小相同，则二式完全一样，因假設 $\Delta H = 0$, 故

$$\Delta G = -T\Delta S.$$

若以純液体为标准状态，则溶液的自由焓增加是

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2).$$

由此即得

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} = \mu_1 - \mu_1^\circ = RT\left(\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{P}\right)\varphi_2\right).$$

与 $\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \ln a_1$ 比較，即得

$$\ln \frac{a_1}{\varphi_1} = \left(1 - \frac{1}{P}\right)\varphi_2.$$

利用 $\varphi_1 = \dfrac{n_1}{n_1 + Pn_2} = \dfrac{x_1}{1 + (P-1)x_2}$, $\qquad \varphi_2 = \dfrac{Pn_2}{n_1 + Pn_2}$

$= \dfrac{Px_2}{1 + (P-1)x_2}$, 可将上式变为

$$\frac{a_1}{x_1} = \gamma_1 = \frac{1}{1 + (P-1)x_2} \exp\left[\frac{(P-1)x_2}{1 + (P-1)x_2}\right]$$

$$= 1 - \frac{(P-1)^2 x_2^2}{2} + \frac{2(P-1)^3 x_2^3}{3} - \cdots.$$

此結果指示，$\gamma_1 < 1$，亦即 Raoult 定律的偏差是負的(此是与正規溶液异点之一)，而且高聚物之分子量越大，偏差也越大. 此結論与实验結果相符. 图 16-10 是橡胶的甲苯溶液之結果. (注意橡胶浓度 x_2 之标度!)

另一个結論是 g^E 必是負的，因为 $g^E = h^E - Ts^E$, 而 s^E 必是正的. 自分子的結构知道溶剂与溶質分子的长短相差越多，s^E 就越大. 图 16-11 是四种溶液的結果，与此推論相符. (I 是 $C_3H_7Br + C_4H_9COOC_4H_9$, II 是 $C_6H_6 + C_4H_9COOC_4H_9$, III 是 $C_3H_7Br + C_4H_9(Ci\text{-}I_2)_6COOC_4H_9$, IV 是 $C_6H_6 + C_4H_9(CH_2)_8COOC_4H_9$.) 此四个曲綫并不完全对称. 主要的原因是 h^E 并不完全等于零.

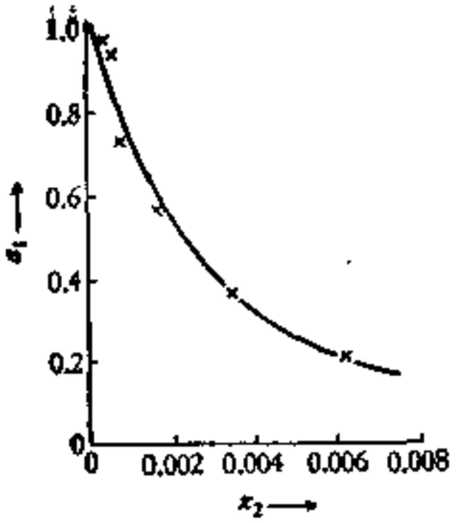


图 16–10

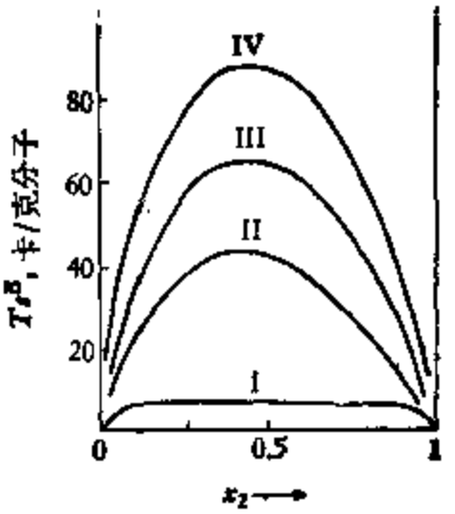


图 16–11

§10. 高分子溶液*

1. 无热溶液

高分子溶液皆是极不理想的. 暫时我們假設它們之所以不理想只是因其混合熵与理想值不同,而不是因其有热效应. 換言之,我們将其当作无热溶液.

設溶液中有 n_1 克分子的溶剂, n_2 克分子高聚物, 它們的克分子体积是 v_1 和 v_2, 則其体积分数是

$$\varphi_1 = \frac{n_1 v_1}{n_1 v_1 + n_2 v_2}, \quad \varphi_2 = \frac{n_2 v_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2}.$$

自前节知此种溶液之混合熵是

$$\Delta S = -R[n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2],$$

故其混合自由焓是

$$\Delta G = \Delta H(=0) - T\Delta S = RT[n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2].$$

对 n_1 和 n_2 偏微分之,即得

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT\left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi_2\right], \tag{42}$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT\,[\ln \varphi_2 - (r-1)\varphi_1], \tag{43}$$

式中之 r 代表 v_2/v_1. 与

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

* 略去不伤大体.

比較，即得

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi_2, \tag{44}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} - (r-1)\varphi_1. \tag{45}$$

此二式皆能滿足 Gibbs-Duhem 公式，故符合热力学要求。若 $r = 1$，則 $\varphi_i = x_i$，混合熵又还原成了理想溶液的結果：

$$\Delta S = -R \sum n_i \ln x_i.$$

同样的，自

$$\frac{f_1}{f_1^\circ} = a_1 = \varphi_1 \exp\left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi_2, \tag{46}$$

$$\frac{f_2}{f_2^\circ} = a_2 = \varphi_2 \exp(1-r)\varphi_1, \tag{47}$$

若 $r = 1$，我們又得到 Raoult 公式。因此我們可以說式(43)及(42)是基本正确的。

現在看看以上結果能否經得起考驗。图 16-12 的曲綫 *1* 和 *2* 是聚苯乙烯在丁酮和在苯中的結果，*3* 是橡胶苯溶液，*4* 是聚二甲基硅氧烷之苯溶液的結果，*5* 是根据式(41)的計算結果。自該图可看出虽然理論可以表示此种溶液不理想程度的数量級，但实验与理論値的偏差，特别是在稀溶液中，是很大的。

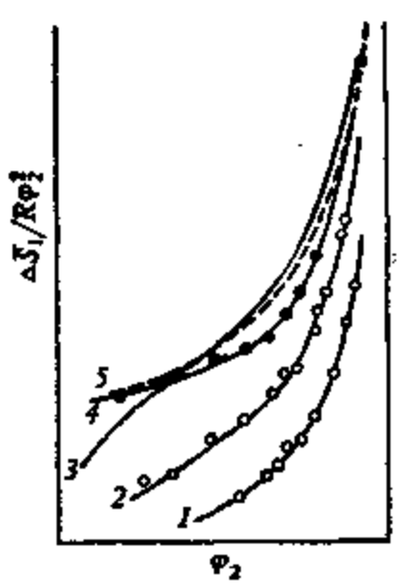


图 16-12

我們还可以自另一个角度来考驗这个理論。自式(46)知道倘若 r 很大，則

$$p_1 = p_1^\circ \varphi_1 e^{\varphi_2}. \tag{48}$$

若 Raoult 定律适用，則

$$p_1 = p_1^\circ \varphi_1 \Big/ \left[1 - \frac{r-1}{r}\varphi_2\right]. \tag{49}$$

图 16-13 中之 *a* 是假定 $r = 3000$ 时式(49)的曲綫，*c* 代表式(48)，*b* 是聚苯乙烯在甲苯中的实验結果。显然，式(48)比式(49)优越。*b* 綫是在三个不同温度的結果。这些数据落在同一根綫上表

示 $\ln \gamma_1$ 不随温度改变.此事实指示这些体系是无热溶液(参看§7).

以上結果皆根据式(41). 前已指出，此理論的一个假設是将液相当作晶格. 这个假設虽不完全符合事实,但不是主要的,因为不用它也可以. 另一个假設是对于溶剂和溶質分子用同一晶格. 自分子的几何形状及結构的观点，这种办法是不合理的. 这是該理論的一个严重缺点. 曾有不少人企图改善这个理論. 例如 Huggins 得到

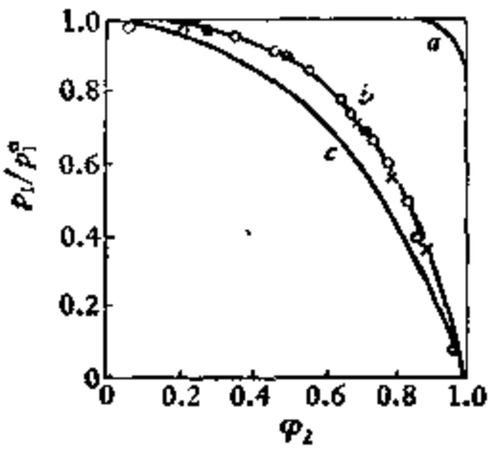


图 16-13

$$\Delta\bar{S}_1 = -R\left[\ln \varphi_1 - \left(1 - \frac{1}{r}\right)\frac{z'}{2}\ln\left(1 - \frac{2\varphi_2}{z'}\right)\right],$$

(z' 是修正过的 z, 二值相差极少) Miller 得到

$$\Delta\bar{S}_1 = -R\left\{\ln \varphi_1 - \frac{z}{2}\ln\left[1 - \frac{2\varphi_2}{z}\left(1 - \frac{1}{r}\right)\right]\right\}.$$

这些修改只是关于数学处理,如配位数 z 的修正,几率 f_i 的計算等等,并未解决基本困难,故效果并不显著.

2. 溶液不是无热的

以上結論皆是假設 $\Delta H=0$ 得来的. 但是許多高分子溶液之 ΔH 皆不等于 0, 故最自然也是最簡单的假設是: 此种溶液之所以不理想是 $\Delta H^E \neq 0$, $\Delta S^E \neq 0$ 两个独立效应之总結果. 現在看看自此出发点能得何結果.

在討論正規溶液时,我們假設二种分子的大小相仿,从而得到了 ΔH^E 的公式. 今欲討論高分子溶液,显然就必須考虑分子大小的影响. 若仍用 § 8 的符号，則一个溶剂分子与一个鏈段接触之时,体系势能之增加是 $w_{ab} - \frac{1}{2}(w_{aa} + w_{bb}) = \Delta W$. 若体系中共有 p 个溶剂-鏈段接触,則

$$\Delta U = \Delta W p \simeq \Delta H.$$

一个鏈段位置被一个溶剂分子所占据的几率約等于体系中溶剂的

体积分数 φ_1. 若一个鏈形高分子中有 P 段，每段的配位数是 z，則一个高分子与溶剂的接触数是 $(z-2)P-2$，因为每段皆与另两个鏈段相联，此外还有鏈两端的两个. 若很粗略地以 zP 代替此值，則 N_2 个高分子共成

$$zPN_2\varphi_1 \equiv zN_1\varphi_2$$

个溶剂-鏈段接触. 由此即得

$$\Delta H^E = \Delta H = \Delta W z N_1\varphi_2 = kT\chi N_1\varphi_2, \tag{50}$$

其中 $kT\chi \equiv \Delta W z$. 自

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

即得

$$\Delta G = kT(\chi N_1\varphi_2 + N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2). \tag{51}$$

对 N_1 或 N_2 偏微分之，乘以 Avogadro 常数，并注意此处之 P 即是从前之 r，即得

$$\Delta\mu_1 = RT\left[\chi\varphi_2^2 + \ln(1-\varphi_2) + \left(1-\frac{1}{r}\right)\varphi_2\right], \tag{52a}$$

$$\Delta\mu_2 = RT[r\chi\varphi_1^2 + \ln(1-\varphi_1) - (r-1)\varphi_1]. \tag{52b}$$

自以上推导可見式(50)及(51)皆是很粗略的結果，故只能是定性的或至多是半定量的. 虽然如此，仍不宜将其一笔抹煞. 經过屢次补充和修改之后此种公式的形状复杂了許多，但在事实的面前也不过尔尔. 今以数例說明上結果之应用.

(1) 溶剂良否的判断： 研究高分子时，事先能判断溶剂的良否显然是很有用的知識. 和低分子化合物一样，若是混合物的自由焓小于純組分的，即溶解. 自式(52a)

$$\Delta\mu_1/RT = \ln(1-\varphi_2) + \left(1-\frac{1}{r}\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2,$$

知道若无末項，則高聚物將无限溶解，因为混合熵总是正的. 这就是說，溶剂与高分子混合到什么程度要看 χ 的符号和大小. 若 $\chi < 0$，則末項加強熵变的作用，此液体即是該高聚物的良溶剂，二者无限混合. 若 $\chi > 0$，則末項削弱了熵变的作用，高聚物的溶度是有限的，甚至完全不溶. 这就意味着：根据高聚物的聚合度，

一个溶剂的 χ 值若超过某值，溶液即分成两层.

（2）临界 χ 值及溶度的估計： 考虑溶液何时分离成两相是一个重要課題，因其与高分子的分級有密切关系 自第十四章 § 8，知道溶液的稳定条件是

$$\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_1} > 0, \text{亦即} \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_2} < 0.$$

在此处以 φ 代 x，故上条件可写成

$$\partial \Delta\mu_1 / \partial \varphi_2 < 0.$$

与此不符者即不稳定. 在临界点时

$$\partial \Delta\mu_1 / \partial \varphi_2 = 0, \quad \partial^2 \Delta\mu_1 / \partial \varphi_2^2 = 0$$

（参看第十二章 § 7）. 将此二式应用于式 (52)，即得

$$\partial(\Delta\mu_1/RT)/\partial\varphi_2 = -\frac{1}{1-\varphi_2} + 1 - \frac{1}{P} + 2\chi\varphi_2 = 0,$$

$$\partial^2(\Delta\mu_1/RT)/\partial\varphi_2^2 = -\frac{1}{(1-\varphi_2)^2} + 2\chi = 0.$$

解此二式即得

$$\chi_c = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{1/P})^2,$$

$$\varphi_{2c} = 1/(1 + \sqrt{P}).$$

上結果表示， φ_{2c} 約在 0.1—0.01 之間.

为了与小分子的溶液比較，我們可以估計它們的 x_{2c} 約为何值. 設溶液是正規的，則用同法处理，

$$\Delta\mu_1 = RT \ln a_1 = RT \ln (1 - x_2) + ax_2^2, \qquad (52)$$

即得

$$x_{2c} = 0.5,$$

与图 16-8，9 所示者相近.

（3）分子量的估計： 式(52)可改写成

$$\frac{\ln a_1 - \ln \phi_1}{\varphi_2} - 1 = \chi\varphi_2 - \frac{1}{r}, \qquad (52c)$$

用左方与 φ_2 作图应得直綫，其斜率是 χ，截距是 $-\frac{1}{r}$. 鏈形高分子是由若干"段"所組成的. 若"段"的大小与溶剂分子相仿，則 r 可代表单体的数目，由此即可計算高聚物的分子量. 图 16-14 是几种橡胶在甲苯溶液中的結果，与自他法所得者相符.

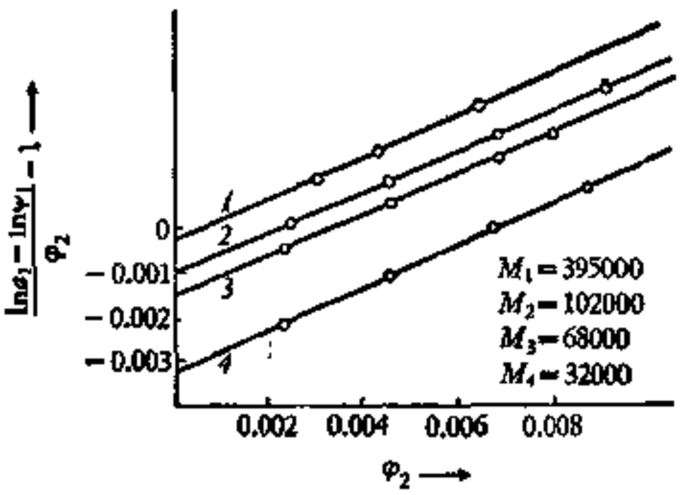


图 16-14

上述結果表示此理論确有可取之处. 但是我們不可忽視其缺点. 例如根据 χ 的定义，它不应随着 φ_2 改变，但实驗結果指示除了橡胶-苯之外(因此图 16-14 中的好結果可能是偶然的.)，其他体系之 χ 皆随着 φ_2 之增加而增加或減少；又如欲使实驗結果与式 (52a) 相符，就必須将 χ 当作一个經驗常数，而不能用它的理論值；又如 ΔS 或 ΔH 的公式单独地皆与实驗不符，但合用的結果却常常不坏；又如計算 ΔS 及 ΔH 时假設它們互不影响，这显然是有問題的；又如前所提过的溶剂、溶質分子用同一晶格的缺点也未解决. 有此种种原因，我們应当将上面所述者当作半經驗的零級近似理論. 在詳尽地自各方面考虑之后，Guggenheim 的結論是：理論模型誠然有待改善，但是远比这个更需要的是更多的更准确的实驗数据.

非理想溶液，特别是高分子溶液，是个大題目，在三节的篇幅至多只能描出一个极粗糙的輪廓. 总起来說，現在的理論不能說是非常成功的. 有些名家甚至認为这些浓溶液理論既不能令人信服，实用价值也不大 (Ландау и Лифшиц, 統計物理学, 1958). 此种估計未免过苛. 因为这些問題不屬于經典热力学范围，故不再叙述. 有兴趣的讀者可参考 Guggenheim, Mixtures; Prigogine, Molecular Theory of Solutions; Tompa, Polymer Solutions; Haase, Thermodynamik der Mischphasen 等专著.

§11. 溶液中的化学平衡

无論体系是气相,液相或几个相,平衡的条件皆是 $\Sigma v_i\mu_i = 0$,但根据所采用的 μ 公式之形式,平衡常数的形式及数值可以不同.若对于溶剂及溶質的成分皆用克分子分数表示,即是用規定 I 或 II,則

$$\Sigma v_i\mu_i = \Sigma v_i\mu_i^\circ + RT\Sigma v_i \ln \gamma_i x_i = 0.$$

由此即得

$$-RT\ln \Pi(\gamma_i x_i)^{v_i} = \Sigma v_i\mu_i^\circ$$

或

$$-RT\ln K = \Sigma v_i\mu_i^\circ \equiv \Delta G^\circ. \tag{53}$$

若采用規定 III,則得

$$-RT\ln K = \Delta G^\square \equiv \Sigma v_i\mu_i^\square + v_1\mu_1^\circ \tag{54}$$

前已指出,μ_i° 及 $\mu_i^\square$ 皆是指在溶液的温度、压力及某种成分状态时 i 組分之克分子自由焓.若用規定 I,則成分状态是指純液体;若用規定 III,則是指假想的 1 m 理想溶液.例如在水溶液尿素 ($CO(NH_2)_2$) 之 $\Delta G_T^\square$ 是在 T 度及理想的 1 m 溶液中自 1C, $1N_2$, $\frac{1}{2}O_2$, $2H_2$(皆在 1 气压)成 1 克分子 $CO(NH_2)_2$ 时自由焓之增加,亦即 $CO(NH_2)_2$(Aq) 之标准組合自由焓.作計算时不必用同一方式,如皆用 x 或皆用 m,来表示各組分之成分.最好的办法是根据情况将各物之 μ 以对我們最方便的形式写出,然后代入合式的公式.

例:自各物之 ΔG_f° 求

$$CO_2(气) + 2NH_3(气) = H_2O(液) + CO(NH_2)_2(液)$$

之 K_{298}.各物之 ΔG_f° 是:$CO_{2(气)} = -94260$, $NH_{3(气)} = -3976$, $H_2O_{(液)} = -56690$, $CO(NH_2)_2$ (理想的 1m 溶液) $= -48720$ 卡/克分子.

解:

$$\mu_{CO_2} = \mu_{CO_2}^\circ + RT\ln f_{CO_2},$$

$$\mu_{NH_3} = \mu_{NH_3}^\circ + RT\ln f_{NH_3},$$

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^\circ(T, P) + RT\ln \gamma_{H_2O}x_{H_2O},$$

$$\mu_u = \mu_u^{\square}(T, P) + RT \ln \gamma_u m_u.$$

将这些代入式(54)即得

$$-RT \ln \frac{\gamma_u m_u \gamma_{H_2O} x_{H_2O}}{f_{CO_2} f_{NH_3}^2} = \mu_u^{\square} + \mu_{H_2O}^{\circ} - \mu_{CO_2}^{\circ} - 2\mu_{NH_3}^{\circ}$$

$$= -3200.$$

若压力不大，溶液又稀，则 $f_i \sim p_i$, $x_{H_2O} \sim 1$, $\gamma_{H_2O} \sim 1$, $\gamma_m \sim 1$,

$$-1364 \log \frac{m_u}{p_{CO_2} p_{NH_3}^2} = -3200, \quad \log K = 2.346.$$

此种常数可以叫作"杂"平衡常数，因为表示組成的方式不是一律的. 这是最方便的办法，因各 μ° 所指的組成状态正是組合自由焓表中所用的状态. 現时文献中关于水溶液中的 ΔG_f° 絕大多数皆是用規定 III. 对于

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

型的反应，則应該用規定 I，因为各物皆能成純液体.

§12. 溶液中之标准組合自由焓

設有 A 气与其水溶液成平衡. 对于水中之 A 我們用 m 来表示浓度. 自基本公式知

$$\mu_A^{\circ} + RT \ln f_A = \mu_A^{\square} + RT \ln a_A = \mu_A^{\square} + RT \ln \gamma m.$$

由此即得

$$\mu_A^{\square} - \mu_A^{\circ} = RT \ln \frac{f}{\gamma m}.$$

$\mu^{\square} - \mu^{\circ}$ 与浓度无关，故 $\frac{f}{\gamma m}$ 必也是如此，因此这个比例可以这样測定：以 $\frac{p}{m}$ 与 m 作图，外延至 $m = 0$. 此时 $\gamma \to 1$; $f \to p$, 故 $\frac{f}{\gamma m} = \left(\frac{p}{m}\right)_{m \to 0} \equiv \left(\frac{p}{m}\right)^{\circ}$, 上式即成

$$\mu_A^{\square} - \mu_A^{\circ} = RT \ln \left(\frac{p}{m}\right)^{\circ} \tag{55}$$

(参看图 16-6).

$\mu_A^{\square} - \mu_A^{\circ}$ 是在理想的 1 m 溶液中 A 的标准組合自由焓与其在逸度为 1 气压的气体中之标准組合自由焓之差. 因此测定了 $\left(\frac{p}{m}\right)^{\circ}$ 之后，若再知道 A 气的 ΔG_f°，即可得 A 在溶液中的标准組合自由焓 $\Delta G_f^{\square}$.

溶質常常能与水成水合物. 此种体系的成分有时能引起麻煩. $NH_{3(溶)} + H_2O = NH_4OH_{(液)}$ 即是一例，因为我們不知道有多少 NH_3 与水化合. 对于此种体系現时規定以总重量克分子浓度（即 $m_{NH_3} + m_{NH_4OH}$）为 1 的理想溶液为标准状态，即在极稀溶液中 $NH_{3(溶)}$ 及 $NH_4OH_{(液)}$ 之活度皆等于总浓度. 今仍用上例为說明. 在此处有两个平衡*:

$$NH_{3(气)} = NH_{3(溶)}, \qquad (a)$$

$$NH_{3(溶)} + H_2O = NH_4OH_{(液)}. \qquad (b)$$

先討論 (b). 設溶液中二物的浓度是 m_{NH_3} 和 m_{NH_4OH}. 若溶液是足够稀的，則 $x_{H_2O} \approx 1$，并可将各物的活度系数皆当作 1；由此即得

$$\frac{m_{NH_4OH}}{m_{NH_3}} = K.$$

以 m 代表总浓度，則

$$m = m_{NH_4OH} + m_{NH_3} = (K+1)m_{NH_3}.$$

此式表示 m 与 m_{NH_3} 成正比. 这就意味着 (p_{NH_3}/m_{NH_3}) 成了常数时，(p_{NH_3}/m) 也成了一个常数. 采用此种規定，在溶液中

$$\mu_{NH_3} = \mu_{NH_3}^{\square} + RT \ln \gamma m.$$

注意此处之 $\mu_{NH_3}^{\square}$ 是在总 m 为 1 的理想溶液中 NH_3 之化学势. $\mu_{NH_4OH}^{\square}$ 的意义也是如此. 此种規定之优点是将 ΔG° 規定为 0，因而使問題簡化.

在气液平衡中（反应 a），

$$\mu_{NH_3}^{\square} - \mu_{NH_3}^{\circ} = RT \ln \frac{f_{NH_3}}{\gamma m} = RT \ln \left(\frac{p_{NH_3}}{m}\right)^{\circ}.$$

自实驗知在 25℃ 时 $(p_{NH_3}/m)^{\circ} = \frac{1}{56.7}$ 故在此温度

---

* 未考虑 $NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$，

$$\mu^{\square}_{NH_3} - \mu^{\circ}_{NH_3} = -2384 \text{ 卡/克分子}.$$

在上面已指出，标准化学势之差就是在这两种标准状态的組合自由焓之差. 已知 $NH_{3(气)}$ 之 ΔG°_f 是 −3976 卡/克分子，故

$$\frac{1}{2}N_2(气, 1\text{ 气压}) + \frac{3}{2}H_2(气, 1\text{ 气压}) = NH_{3(Aq)},\ \Delta G^{\square}_{f(298)} = -6360 \text{ 卡/克分子}.$$

此处之 (Aq) 表示溶液是总 $m = 1$ 的理想溶液. 自此值及 H_2O 之 ΔG°_f 即可得 NH_4OH 之标准組合自由焓.

我們所以采用此种規定是因为不易用实驗区别溶液中的各种組分. 若是可以，当然就不必如此. 例如：区别 NH_4OH 与 NH_4^+ 及 OH^- 并无困难，$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-$ 的平衡常数可用許多方法測定. 由此种結果可得电离过程之 ΔG 及 NH_4^+ 和 OH^- 之 ΔG_f. (参看下章)

§ 13. 溫度、压力对平衡常数的影响

式(53)当然可写成

$$R \ln K = -\Sigma \nu_i \frac{\mu_i^{\circ}}{T}.$$

因 μ° 只是 T, P 的函数，故

$$R\, d\ln K = -\Sigma \nu_i \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{\circ}}{T}\right)dT + \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\mu_i^{\circ}}{T}\right)dP\right].$$

自 § 4 知道根据所采用的参考状态是 $x_i \to 1$, $\gamma_i \to 1$，还是 $x_i \to 0$, $\gamma_i \to 1$，$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{\circ}}{T}\right) = -\frac{h_i}{T^2}$ 或 $\frac{-\bar{H}_i^{\circ}}{T^2}$. 因此 $-T^2 \Sigma \nu_i \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{\circ}}{T}\right)$ 是反应物和产物皆在理想状态(即 $\gamma = 1$ 的状态)时之反应热 ΔH°. 同样地，$T \Sigma \nu_i \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\mu_i^{\circ}}{T}\right)$ 是理想反应的体积增加，ΔV°. 由此即可将上式写成

$$R\, d\ln K = \frac{\Delta H^{\circ}}{T^2}dT - \frac{\Delta V^{\circ}}{T}dP$$

或

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}. \tag{56}$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\circ}{RT}. \tag{57}$$

因 ΔV° 一般皆很小，故除非压力的改变非常之大，可以不管压力的影响.

对于"杂"平衡常数，ΔH° 和 ΔV° 的意义仍如上述. 例如：在

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

的反应中，$\Delta H^\circ = \bar{H}_u^\circ + h_{H_2O} - h_{CO_2} - 2h_{NH_3}$，其中之 $\bar{H}_u^\circ$ 是尿素在极稀溶液中之偏模焓.

§14. K_m 和 K_c

設溶液是理想的. 自其定义，在整个浓度范围之内

$$K = \Pi x_i^{\nu_i}$$

是个常数. 但是若以 m_i 或 c_i 表示浓度，是否仍然如此？欲回答此問題，須知此数种浓标間的关系. 設溶液中有 n_1 克分子的溶剂，n_2, n_3 $\cdots$ 克分子的溶質. 对于第 i 組分，它的克分子分数是

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + \Sigma n_i}, \quad i = 2, 3, 4\cdots.$$

自其定义，重量克分子浓度是 1000 克溶剂中溶質 i 的克分子数. 以 M_1 代表溶剂的分子量，則

$$m_i = \frac{1000 n_i}{M_1 n_1}.$$

比較此二式即得

$$\frac{m_i}{x_i} = \frac{1000(n_1 + \Sigma n_i)}{M_1 n_1}.$$

$\Sigma n_i \to 0$ 时，$\frac{m_i}{x_i} \to 1000/M_1$，故在极稀溶液中

$$m_i \approx \frac{1000 x_i}{M_1},$$

m_i 与 x_i 成正比.

c_i 的定义是

$$c_i = n_i/V,$$

其体积 V 是用升表示的. 若溶液的密度是 ρ, 則

$$1000\rho V = M_1 n_1 + \Sigma M_i n_i.$$

由此即得

$$c_i = \frac{1000\rho n_i}{M_1 n_1 + \Sigma M_i n_i},$$

$$c_i/x_i = 1000\rho(n_1 + \Sigma n_i)/[M_1 n_1 + \Sigma M_i n_i].$$

$\Sigma n_i \to 0$ 时, $c_i/x_i \to 1000\rho/M_1$, 故在极稀溶液中

$$c_i \approx \frac{1000\rho x_i}{M_1},$$

c_i 也与 x_i 成正比,但比例常数却与 m_i 的不同.

自上面的結果可見,即使溶液是理想的,也只有在极稀的溶液中 K_m 和 K_C 才是常数. 以在 $CHCl_3$ 溶液中 $N_2O_4 = 2NO_2$ 的平衡为例. 倘若溶液是理想的,則

$$K_x = x^2_{NO_2}/x_{N_2O_4}, \quad K_m = m^2_{NO_2}/m_{N_2O_4}.$$

二者之关系是 $K_m = \frac{1000}{M_1 x_1} K_x$, M_1 和 x_1 皆指 $CHCl_3$. 下表是 Lewis 和 Randall 根据 Cundall 的实驗数据算得的結果. 它可以証实上面的結論.

x_1	$x_{N_2O_4}$	x_{NO_2}	$K_x \times 10^5$	$K_m \times 10^5$
0.00	1.00	0.00094	88	∞
0.27	0.73	0.00080	87	2700
0.46	0.54	0.00067	83	1500
0.70	0.30	0.00045	67	800
0.875	0.125	0.00029	66	630
0.934	0.066	0.00019	52	470
0.950	0.050	0.00015	43	380
0.963	0.037	0.00012	35	310
0.982	0.018	0.00010	49	420

习　　題

1. 各种活度間的关系:

有水溶液一种,其溶质逸度与 x_2 的关系如图所示. 以 $a_{2(I)}$, $a_{2(II)}$, $a_{2(III)}$ 代表根据規定 I, II, III 所得的活度.

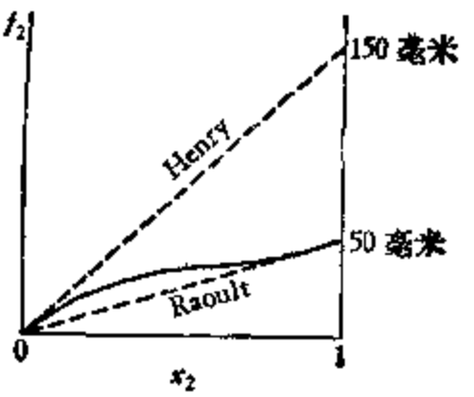
(1) 求此三种活度的关系;

(2) 求 $x_2 = 0$ 及 $x_2 = 1$ 时之 $a_{2(\mathrm{I})}$, $a_{2(\mathrm{II})}$, $a_{2(\mathrm{III})}$;

(3) 求 $x_2 = 0$ 及 $x_2 = 1$ 时之 $\gamma_{2(\mathrm{I})}$, $\gamma_{2(\mathrm{II})}$, $\gamma_{2(\mathrm{III})}$。

2. 參考函数的重要。

在計算活度时我們利用 $\lim\limits_{x_i \to 1} \frac{a_i}{x_i} \to 1$, $\lim\limits_{x_i \to 0} \frac{a_i}{x_i} \to 1$, $\lim\limits_{m_i \to 0} \frac{a_i}{m_i} \to 1$, $\lim\limits_{c_i \to 0} \frac{a_i}{c_i} \to 1$ 等等規定。x, m, c 等等可以叫作參考函数。若以 $F(\xi)$ 代表此函数，則以上各式皆可写成 $\lim\limits_{\xi \to \xi^* F(\xi)} \frac{a_i}{F(\xi)} \to 1$。設 $f_i = f_i^0 x_i$ 对溶液适用。若以純液体为參考状态，但以 x^2 为參考函数，求 γ_2。



3. 在一个二元溶液中 $a_2 = x_2(1 + x)^2$。設以純液体为标准状态，求 a_1。若 $RT \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2$，求 γ_2。

4. 根据 x, m, c 的定义导出 γ_x, γ_m, γ_c 的关系。在 25℃ $C_{14}H_{10}$ 苯溶液之密度可用下式表示：

$$d = 0.8736 + 0.001876w$$

w 是 $C_{14}H_{10}$ 的重量%。求 $w = 2$ 及 4 时之 $\frac{\gamma_x}{\gamma_m}$ 及 $\frac{\gamma_m}{\gamma_c}$。

5. 下表是在 35.17℃ 丙酮-氯仿溶液的結果：

x_{CHCl_3}	p_{CHCl_3}	$p_{(CH_3)_2CO}$
0.0000	0 毫米汞柱	344.5 毫米汞柱
0.0588	9.2	323.2
0.1232	20.4	299.3
0.1853	31.9	275.4
0.2910	55.4	230.3
0.4232	88.9	174.3
0.5143	117.8	135.0
0.5812	139.9	108.5
0.6635	170.2	79.0
0.7997	224.4	37.5
0.9175	267.1	13.0
1.0000	293.1	0

(1) 以純液体为标准状态，計算丙酮的活度及活度系数。

(2) 以极稀溶液为参考状态，計算氯仿的活度及活度系数。

6. 在 35℃ $C_2H_5OH(1)$ 与 $CHCl_3(2)$ 溶液的結果如下：

x_2(液)	x_2(气)	总蒸气压力
0.0000	0.0000	102.78 毫米汞柱
0.0100	0.0414	106.20
0.0200	0.0832	109.83
0.0500	0.2000	121.58
0.1000	0.3588	143.23
0.2000	0.5754	190.19
0.3000	0.6844	228.88
0.4000	0.7446	257.17
0.5000	0.7858	276.98

假設蒸气是理想的，計算 a_1 及 a_2。

7. 設以 $f_i = \gamma_i c_i$ 为 i 气的逸度，$c_i \approx \frac{n_i}{V}$，并用 $\lim\limits_{p\to 0} \frac{f_i}{c_i} \to 1$ 来决定参考状态。証 (1) $\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_p \approx \frac{\bar{U}_i^* - \bar{H}_i}{RT^2}$，(2) $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{U}_i^* - \bar{H}_i}{RT^2} + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，(3) $\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_V \approx \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_V = \frac{\bar{U}_i^* - \bar{U}_i}{RT^2}$，$\bar{U}_i^*$ 是在极低压力下 i 的 $\bar{U}_i$。

8. 以 $a_2 = \gamma_2 c_2$ 及 $\lim\limits_{c_2\to 0} \frac{a_2}{c_2} \to 1$ 为溶质活度的界說。($c_i \approx n_i/V$)

証 (1) $\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T}\right)_p \approx \frac{\bar{H}_2^* - \bar{H}_2}{RT^2} - \alpha_{(溶剂)}$，(2) $\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{H}_2^* - \bar{H}_2}{RT^2} + \Delta\alpha$。

$\left[\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,\ \Delta\alpha = \alpha_{溶液} - \alpha_{溶剂}。\right]$

9. 苯-环已烷溶液的活度系数可用下式表示：

$$RT \ln \gamma_1 \approx bx_2^2, \qquad RT \ln \gamma_2 \approx bx_1^2.$$

在 40℃ 此二物成一共沸混合物，其中有 49.4 克分子%的苯，总蒸气压力是 206.2 毫米汞柱。在此溫度純苯的蒸气压力是 182.6 毫米汞柱，环已烷的是 184.5 毫米汞柱。若溶液中有 12.8 克分子% 的苯，求在 40℃ 时的总蒸气压力。[实驗值是 194.9 毫米汞柱。]

10. 在 325℃，x_{Hg} 为 0.497 的 Hg-Tl 汞齐的汞蒸气压力只为純 Hg 的 43.3%。求 Hg 的活度。若在同溫度及压力自无限多的此种汞齐中将 1 克分子的汞移入純汞，計算过程之 ΔG。

11. 有些反应可在气相及液相中发生，例如：

酯＋水⇌酸＋醇。

設液相中的水很多，可将其他三种当作稀溶液。 Henry 定律对它們适用，Raoult 定律則对水适用。（1）求气相的平衡常数 $K_{(气)}$ 与液相的平衡常数 $K_{(液)}$ 之关系（平衡常数皆用逸度和活度表示）。（2）求气相及液相的标准反应热 $\Delta\bar{H}^{\circ}_{(气)}$ 及 $\Delta\bar{H}^{\circ}_{(液)}$ 之关系。

12. 純 δ 鉄的熔点是 1808°K，熔化热是 3670 卡/克原子。液体的克原子热容比固体的多 0.3 卡。在 1673°K，$x_{Fe}=0.870$ 的鉄-硫化鉄液体混合物与固体 δ 鉄平衡。求液相中鉄的活度系数。（說明所用的参考状态。）

13. 一个二元溶液的活度系数是 $RT\ln\gamma_1=\alpha x_2^2$，$RT\ln\gamma_2=\alpha x_1^2$，$\alpha$ 只是 P 的函数。在恆溫恆压将二純組分混合，导出 ΔG 及 ΔH 的公式。

14. $Na_2SO_4\cdot10H_2O$ 能分解成 $Na_2SO_4+10H_2O$。在 25℃ 时平衡的 $p_{H_2O}=19.2$ 毫米汞柱。今将 C_6H_5Cl 与 $Na_2SO_4\cdot10H_2O$ 及 Na_2SO_4 同搖，达到平衡时有机层中之 $x_{H_2O}=0.02$。求 C_6H_5Cl 中 H_2O 的活度系数。純水的蒸气压力是 23.8 毫米汞柱。

15. 在 20℃，CCl_4 在水中的溶度是 0.080 克/100 克水。設 CCl_4 不溶解水。以純 CCl_4 的活度系数为 1，求水中 CCl_4 的活度系数。

16. 将两种不完全混合的液体在一起同搖之，即得两个飽和溶液。以 γ_a^{α}，γ_a^{β}，γ_b^{α}，γ_b^{β} 代表此二組分在二相中的活度系数，以 x_a^{α} 代表 a 組分在 α 相中的克分子分数，証

$$x_a^{\alpha}(\gamma_a^{\alpha}\gamma_b^{\beta}-\gamma_a^{\beta}\gamma_b^{\alpha})=\gamma_a^{\beta}(\gamma_b^{\beta}-\gamma_b^{\alpha}).$$

17. 在 25℃ 气体 A 的 ΔG_f° 是 −25000 卡/克分子。若在此溫度凝成液体，其蒸气压力是 76 毫米汞柱。在此压力下它在水中的溶度是 $m=0.001$。根据下列規定計算此物在水溶液中的 ΔG_f°。（1）以 m 計，$m_A\to0$，$\gamma_A\to1$；（2）以 x_A 計，$x_A\to0$，$\gamma_A\to1$；（3）以 x_A 計，$x_A\to1$，$\gamma_A\to1$。

18. 根据下列数据估計在 25℃ 将乙醇与乙酸各 1 克分子混合后能得多少乙酯和水。若在足够大的压力下使这些东西在 200℃ 仍是液体，估計乙酯的产量。作計算时作何假設？

	乙醇(液)	乙酸(液)	乙酸乙酯(液)	H_2O (液)
$\Delta G_{f(298)}$	−40200卡	−94500	−77600	−56700
$\Delta H_{f(298)}$	−64710卡	−117200	−111800	−68320

19. 在 25℃及 1 气压下，Cl_2 在水中的溶度是 $m=0.0618$。假設溶液是理想的，計算 Cl_2 的水溶液之标准組合焓。若溶液是 $0.01m$，再計算同数量。

20. 若以 X 代 $1-\frac{\pi\overline{V^{\circ}}}{x_1RT}$，证

$$\ln\gamma_1=\ln\left(\frac{a_1}{x_1}\right)=-(1-x_1)X-x_1-\int_0^{x_1}X\,d\ln x_1.$$

（假設 $\overline{V^{\circ}}$ 不随压力改变。）（γ_1,x_1,a_1 皆指溶质。）

第十七章 溶 液

（四）电解質溶液

和非电解質溶液比起来，电解質溶液虽然在处理上比較麻煩，却是个已經定型的部門，近年来的发展沒有非电解質溶液那样旺盛．尽管如此，在某些研究中，特别是在生理化学的研究中，电化学仍是一种重要工具．

§1. 电中性及其后果；平均活度

如所周知，电解質在某些溶剂中分解成离子．它的特点是正负电荷总是一般多．为何如此，自下例即可明了．設在一相中一价正离子比負离子多了 10^{-10} 克离子．此过剩电荷之絕大部分必聚于此相的表面．設此相是一个在眞空中的圓球，其半径为 1 厘米．自靜电学知此球的电勢是

$$\Psi = \frac{Q}{\varepsilon_0 r} = 0.86 \times 10^7 \text{ 伏．}$$

[$Q = 10^{-10} \times 96500 = 0.96 \times 10^{-5}$ 庫仑，ε_0 是眞空的电容率 $= 1.11 \times 10^{-10}$ 庫仑/伏·克离子，$r = 10^{-2}M$] 此例說明，只須与电中性的要求差了很小很小的一点点，小到用化学方法不能检查出来，体系电勢就高到使体系在一般情形下不能存在的程度．这就是說，两相的化学成分虽然"完全一样"，但它們之間仍可有电勢差存在．因有此特点，前章的結果就有許多需要修正．

設有 NaCl 的水溶液．若用前章的結果，則

$$\mu_{Na^+} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{Na^+}}\right)_{T,P,n_{H_2O},n_{Cl^-}}, \quad \mu_{Cl^-} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{Cl^-}}\right)_{T,P,n_{H_2O},n_{Na^+}}$$

但是因为电中性的条件必須滿足，故不能任意改变 Na^+ 的量而不

同时改变 Cl^- 之量. 換言之，上二式皆不存在. 虽然如此，我們仍可在形式上用此种化学势以討論电解質溶液的热力学而得到有意义的結果.

設溶液的浓度是 m. 以 m_u 代表未电离部分之浓度，以 n_1 代表水的克分子数，則

$$dG = \mu_u\, dm_u + \mu_+(dm - dm_u) + \mu_-(dm - dm_u) + \mu_1 dn_1$$
$$= (\mu_u - \mu_+ - \mu_-)\, dm_u + (\mu_+ + \mu_-)\, dm + \mu_1\, dn_1. \quad (1)$$

在此式中，n_1 和 m 当然是可以任意改变的数量. 在溶質趋向电离平衡时，m_u 也会改变. 因此 n_1, m, m_u 皆是独立变数. 由此可得两个結果. (1) 在一关閉体系中，n_1 和 m 皆是固定的. 达到平衡时，$\left(\frac{\partial G}{\partial m_u}\right)_{T,P,m,n_1} = 0$，故

$$\mu_u = \mu_+ + \mu_-. \quad (2)$$

(2) 設 n_1 及 m 皆改变，但变得极慢，不至于影响平衡. 这就是說，式(2)仍然成立，則

$$dG = (\mu_+ + \mu_-)\, dm + \mu_1\, dn_1.$$

以 $\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{T,P,n_1}$ 为整体电解質之化学势 μ，則

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{T,P,n_1} = \mu_+ + \mu_-. \quad (3)$$

与式(2)比較，即得

$$\mu = \mu_u.$$

若不用 NaCl，而用 $CaCl_2$，則用同法得

$$\mu = \mu_+ + 2\mu_-; \quad (3')$$

若用 $Al_2(SO_4)_3$，則

$$\mu = 2\mu_+ + 3\mu_-; \quad (3'')$$

若电解質是 $M_{\nu+}A_{\nu-}$，則

$$\mu = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-, \quad (3''')$$

ν_+ 和 ν_- 分別代表分子中正負离子数. 上面的結果表示，虽然 μ_+ 和 μ_- 皆无独立的意义，但其某种綫型組合則是有意义的数量，因

为 $\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{T,P,n_1}$ 是可用实验测定的.

討論电解質溶液时最常用重量克分子 m 表示浓度. 按照規定III, 可以形式地写出正、負离子的化学势:

$$\mu_+ = \mu_+^{\square} + RT\ln\gamma_+ m_+, \quad \mu_- = \mu_-^{\square} + RT\ln\gamma_- m_-.$$

利用它們可将式(3)写成

$$\mu = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = \nu_+\mu_+^{\square} + \nu_-\mu_-^{\square} + RT\ln\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}. \tag{4}$$

虽然 $\mu_+^{\square}$ 和 $\mu_-^{\square}$ 也全沒有独立意义, 但 $\nu_+\mu_+^{\square} + \nu_-\mu_-^{\square}$ 却是有意义的数量, 代表在标准状态时电解質整体的化学势. 此式太麻煩了, 故現时习慣是用下列符号以簡化之:

$$\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-} \equiv \gamma_\pm^{\nu}, \; m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-} \equiv m_\pm^{\nu}, \; a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-} \equiv a_\pm^{\nu}, \; \nu \equiv \nu_+ + \nu_-,$$

或

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \; m_\pm = (m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \; a_\pm = (a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \tag{5}$$

$\gamma_\pm$ 等叫作平均* 活度系数, 平均重量克分子浓度, 平均活度. 它們的关系和普通活度的一样, 也是

$$a_\pm = \gamma_\pm m_\pm, \; m \to 0 \text{ 时}, \; \gamma_\pm \to 1. \tag{6}$$

引用这些符号, 卽可将式(4)写成与前章相同的形式:

$$\mu = \mu^{\square} + \nu RT\ln\gamma_\pm m_\pm = \mu^{\square} + \nu RT\ln a_\pm.$$

$$(\mu^{\square} = \nu_+\mu_+^{\square} + \nu_-\mu_-^{\square}) \tag{7}$$

許多电解質基本上是完全电离的, 故 $m_+ = \nu_+ m$, $m_- = \nu_- m$. 对于这类电解質, 只須知道 m 卽可得 $m_\pm$. 但是有些电解質的电离并不完全. 对于此种化合物, 現时的規定仍然如上. 如此得来的 $\gamma_\pm$ 叫作計量活度系数, 因其根据电解質的总量. 自热力学观点, 这样作并无不严格之处, 但 $\gamma_\pm$ 所表示的就不仅是不理想程度, 还包括电离不完全的影响.

这种办法虽然能簡化式(4), 但用时必須小心. 今以 NaCl 和 $CaCl_2$ 为例. 設溶液中只有一种溶質. 对于 NaCl.

* 实际是几何平均数.

$$m_+ = m,\quad m_- = m,\quad m_\pm = (m\cdot m)^{\frac{1}{2}} = m;$$

对于 $CaCl_2$,

$$m_+ = m,\quad m_- = 2m,\quad m_\pm = [m\cdot(2m)^2]^{\frac{1}{3}} = 4^{\frac{1}{3}}m.$$

一般地說,

$$m_\pm = (\nu_+^{\nu_+}\cdot\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}m. \tag{8}$$

若溶液中有数种溶質,犯錯誤的机会就更多了. 設一溶液中 NaCl 的浓度是 $0.1m$, $CaCl_2$ 的是 $0.2m$, 則

$$m_{\pm(NaCl)} = [m_{Na^+}\cdot m_{Cl^-}]^{\frac{1}{2}} = [0.1\times 0.5]^{\frac{1}{2}}m = 0.224m,$$

$$m_{\pm(CaCl_2)} = [m_{Ca^+}\cdot m_{Cl^-}]^{\frac{1}{3}} = [0.2\times 0.5^2]^{\frac{1}{3}}m = 0.368m.$$

§2. 活度之測定

在原則上前章所提的方法对于电解質皆可应用, 但实行之时却常遇到困难, 因为計算之时需要 $m\to 0$ 的結果, 这就需要极稀溶液的数据,而有些方法不能滿足这种要求.

最常用的有电势法,溶度法及 Gibbs-Duhem 公式法. 在此节中只討論后二种,最好的电势法将在 § 4 中叙述.

1. 溶度法

研究一种电解質对另一电解質的活度影响时, 这是最方便的方法. 在飽和溶液中

$$\mu_{(固)} = \mu_{(液)} = \mu_i^{\square} + \nu RT\ln a_\pm.$$

加入其他电解質对 $\mu_{(固)}$ 无影响;根据定义, $\mu_i^{\square}$ 也不受影响,因此在恆温飽和溶液中之 $a_\pm$ 是固定的, 亦卽

$$\gamma_\pm m_\pm = K^{1/\nu}. \tag{9}$$

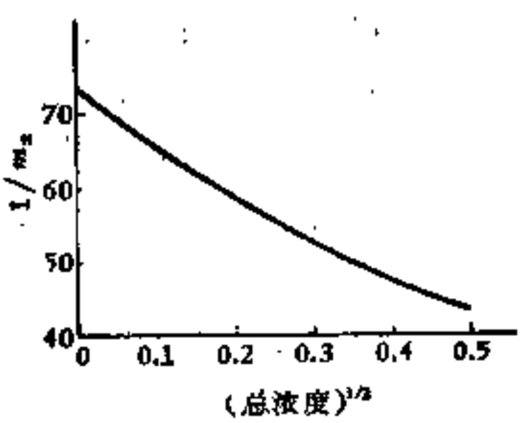


图 17-1

K 叫作溶度积. 此式表示, 若知 K 卽能自 $m_\pm$ 計算 $\gamma_\pm$, 亦卽可得 $a_\pm$. 問題是一个方程中有 $\gamma_\pm$ 和 K 两个未知数. $\gamma_\pm=1$ 时, $K^{1/\nu}=m_\pm$, 因此得到 $\gamma_\pm=1$ 时之 $m_\pm$, 問題就解决了. 因 $m\to 0$ 时 $\gamma_\pm\to 1$,

故此若于体系中加入不同量之盐，测定溶度，然后用作图或其他方法将結果外延至 $m = 0$，即得所要之結果．今以 TlCl 为例．下表所列是在 25℃ TlCl 在不同浓度 HCl 中的溶度：

HCl(N)	TlCl 溶度
0	0.01607
0.025	0.00866
0.050	0.00583
0.100	0.00383
0.200	0.00253

自此結果即知 m_+(Tl^+ 的浓度)，自 HCl 及 Tl^+ 的浓度即知 m_-，由此即知 $m_\pm(=\sqrt{m_+ \cdot m_-})$．虽然在純水中 TlCl 的溶度是 0.01607 当量/升，我們却不能将此溶液的 $\gamma_\pm$ 当作 1．若以 $1/m_\pm$ 与 $\sqrt{\text{总浓度}}$作图，得 $m \to 0$ 时之 $1/m_\pm$ 为 70.3，此即 $1/K^{1/\nu}$．由此即得在其他浓度时之 $\gamma_\pm$ 是

$$\gamma_\pm = \frac{1}{70.3 m_\pm}.$$

例如在 0.050 N HCl 中 TlCl 之溶度是 0.00583，$m_+ = 0.00583$，$m_- = 0.05583$，$m_\pm = 0.0180$，$\gamma_\pm = 1/70.3 \times 0.018 = 0.788$*．

2. Gibbs-Duhem 公式法

自依数性质与浓度的关系可得溶剂的活度，自此种数据可利用 Gibbs-Duhem 公式以求溶质的活度．以冰点降低为例．在恆温恆压，Gibbs-Duhem 公式是

$$\frac{\partial \ln a}{\partial n} = -\frac{n_0}{n}\frac{\partial \ln a_0}{\partial n}.$$

("$_0$" 指溶剂，无符号者指溶质)．若用 m 表示浓度，上式即成

$$\frac{\partial \ln a}{\partial m} = -\frac{1000}{M_0 m}\frac{\partial \ln a_0}{\partial m}. \tag{10}$$

自第十五章式(15)知

$$\frac{\partial \ln a_0}{\partial m} = -\frac{\Delta H_F^\circ}{R(T^\circ)^2}\left[1 + \left(\frac{2}{T^\circ} - \frac{\Delta C_p}{\Delta H_F^\circ}\right)\theta + \cdots\right]\frac{\partial \theta}{\partial m}$$

$$= -\frac{\Delta H_F^2}{R(T^\circ)^2}[1 + a\theta + \cdots]\frac{\partial \theta}{\partial m}.$$

* 因此处之浓度是用当量/升表示的，故活度也应以此单位表示，而不是 m．

将此结果代入式(10)并以 K_F^* 代 $\frac{M_0R(T^\circ)^2}{1000\Delta H_F^\circ}$，即得

$$\frac{\partial \ln a}{\partial m} = \frac{1}{K_F m}[1 + a\theta + \cdots]\frac{\partial \theta}{\partial m}.$$

因 $a = a_\pm^\nu = \gamma_\pm^\nu \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} m^\nu$，故

$$\frac{\partial \ln a}{\partial m} = \nu \frac{\partial \ln a_\pm}{\partial m} = \nu\left(\frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial m} + \frac{1}{m}\right).$$

将此结果引入，即得

$$\frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial m} = \frac{1}{\nu K_F m}[1 + \alpha\theta + \cdots]\frac{\partial \theta}{\partial m} - \frac{1}{m}.$$

因 $\frac{1}{\nu K_F m}\frac{\partial \theta}{\partial m} - \frac{1}{m} = -\frac{\partial}{\partial m}\left(1 - \frac{\theta}{\nu K_F m}\right) - \frac{1}{m}\left(1 - \frac{\theta}{\nu K_F m}\right)$，故上式可写成

$$\frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial m} = -\frac{\partial}{\partial m}\left(1 - \frac{\theta}{\nu K_F m}\right) - \frac{1}{m}\left(1 - \frac{\theta}{\nu K_F m}\right) + \left(\frac{\alpha\theta + \cdots}{\nu K_F m}\right)\frac{\partial \theta}{\partial m}.$$

因 $m \to 0$ 时，$\gamma_\pm \to 1$，$\theta \to \nu K_F m$，故 $m \to 0$ 时 $\left(1 - \frac{\theta}{\nu K_F m}\right) \to 0$.

这就表示积分之时可以 0 为 m 和 θ 的下限：

$$\ln \gamma_\pm = -\left(1 - \frac{\theta}{\nu K_F m}\right) - \int_0^m \left(1 - \frac{\theta}{\nu K_F m}\right)\frac{dm}{m} + \int_0^\theta \frac{\alpha\theta + \cdots}{\nu K_F m} d\theta. \tag{11}$$

右方第一项是直接测定的；两个积分最好用作图法求之. 对于浓度小于 0.1 m 的溶液，第二积分可以略去.

现在看看如此算得的 $\gamma_\pm$ 是在什么温度的数值. 只在溶液的凝固点 $T^\circ - \theta$，第十五章式(15)才是正确的. 积分时溶液的浓度自 0 增至 m，故温度不是恒定的，而我们所用的 Gibbs-Duhem 公式只在恒温才是正确的. 显然上法不够严格，因所用之 $\ln a_0$ 是自 T°

---

* 此即是克分子冰点降低常数.

至 $T^\circ - \theta$ 之数值，所得之 $\gamma_\pm$ 自然也是介乎 T° 与 $T^\circ - \theta$ 之間的数值．若在第十五章式(15)中不用純溶剂的而用其在溶液中的偏模熔化热，則所得的是在 T° 之 $\gamma_\pm$．但是如此計算須知溶解热与温度的关系．我們可以利用 $\frac{\partial \ln a_0}{\partial T} = \frac{\Delta \overline{H}^\circ}{RT_2}$ 先求得在指定温度之 $\ln a_0$，然后再用 G-D 公式以求在此温度之 $\gamma_\pm$．显然这是严格的办法，但所需的实驗数据很多，計算手續也相当麻煩，不在此处叙述．有兴趣的讀者可参考 Lewis-Randall, Thermodynamics (*2nd Ed.*, Chap.. 26)．

对于許多体系，測定活度的最好方法是利用电动势．顾名思义，此法意味着有一个电池．因为电池的应用并不限于活度測定，故在下节先討論 Galvani 电池．

§3. Galvani 电池

在此节中我們从热力学观点討論几个項目．

1. 电池及其必須滿足的条件

凡是利用化学反应以直接产生电流的装置就叫做 Galvani 电池．电池中必須有电极和电解質．虽然电解質可是任何形态的，在此处我們只討論液态溶液．为了严格的热力学处理，电极必須滿足下列条件．(1)电流方向与反应方向的关系是一定的，即电流方向倒轉了，反应方向也随着倒轉；电流停止，反应也停止．(2)在短时間內通过一微小电流，溶液中离子浓度的改变少到不足以影响电极的电势．将一根不与溶剂生反应的金属插在其盐溶液中，或将一根惰性金属插在氧化剂-还原剂溶液中，皆能滿足此要求．总而言之，电极必須是可逆的．

2. 电化学势　在真空中一相可因吸附了分子或离子，或放出电子而产生靜电势 ϕ．根据定义，将一单位正电荷自无限远移至体系附近* 所需之工即是 ϕ．这个电势也叫作外电势或 Volta 电势，乃一可以測定的数量．欲将此正电荷移入相內，当然要穿过界

* 約 10^{-4} 厘米．这是鏡力的有效距离．

面. 因为界面上有一层电荷或取向的偶极子，故需要电工以克服此层的庫仑力. 这个电工即是所謂之界面电势 χ. 此二电势之和叫作 Galvani 或內电势 φ:

$$\varphi = \psi + \chi.$$

因不能测定 χ，故亦不能测定 φ，虽然后者是表示体系特点的数量.

一个中性組分的化学势，亦即其性質为温度、压力及化学組成所决定；但带电組分的性質則除这些因素外，尚与其电状态有关. 例如一种金屬的負电荷越多，則自金屬取出电子时所需之工越少. 为了表示带电組分的此种特点，Guggenheim 用了一个新状态函数，电化学势 μ^*:

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F\varphi.$$

μ_i 是沒有电荷时 i 組分的化学势，亦即只由組成改变所引起的偏模自由焓，可当作化学部分；z_iF 是 1 克离子 i 組分的电荷，故 $z_iF\varphi$ 是由于电势 φ 所引起的，可当作电部分. 在此处应指出，将电化学势分为化学部分和电部分虽有助于理解，却是有些武断的，因为将电荷与物質截然分开是沒有物理意义的. 我們所以給带电組分的化学势以一个新名詞和新符号只是为了強調其与中性組分有本質的不同.

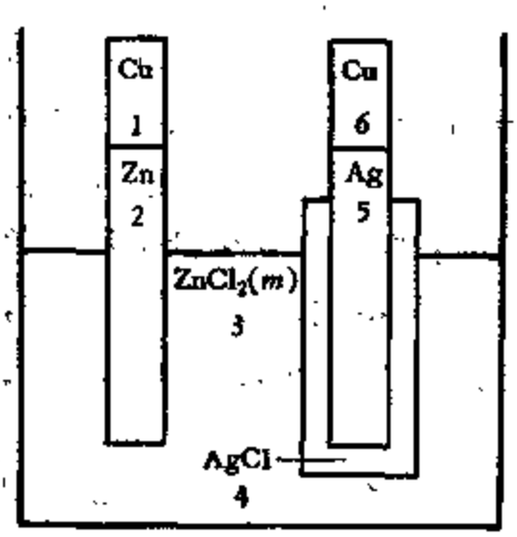


图 17-2

对于中性組分，决定 i 在 α 与 β 二相間如何分配的是 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$；对于带电組分，則决定平衡的是

$$\mu_i^{*\alpha} = \mu_i^{*\beta}.$$

此时

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_iF(\varphi^\beta - \varphi^\alpha). \quad (13)$$

此式只是形式的，因为我們不能测定 φ. 但是倘若 α 相与 β 相的化学成分完全一样，則

$$\chi = 0,\ \varphi = \psi,\ \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_iF\ (\psi^\beta - \psi^\alpha). \quad (13')$$

这是电池的基本公式. 今将其应用于一个电池以为具体說明.

3. 电池的电动势与組分的化学势

将一根 Zn 与一根鍍上一层 AgCl 的 Ag 插于 $ZnCl_2$ 溶液中即成一电池. 欲测此电池的电动势，可用两根銅絲将二电极与一电位計联上（图 17-2）. 此种装置可用下式表示之：

$$\underset{1}{Cu}\,\Big|\,\underset{2}{Zn}\,\Big|\,\underset{3}{ZnCl_2(m)}\,\Big|\,\underset{4}{AgCl}\,\Big|\,\underset{5}{Ag}\,\Big|\,\underset{6}{Cu}$$

"|" 表示界面，1，2 等表示相. 現在先看 Cu，Zn 接头处的情况. 因为各种金属的电子亲和能不同，故二金属接触处有类似 Cu ⁻|⁺ Zn 的双电层結构，亦即有 $e(2) \rightleftharpoons e(1)$ 的平衡（e 代表电子），因而产生了靜电势差 $\varphi_{1,2} = \varphi^{(1)} - \varphi^{(2)}$，$\varphi^{(1)}$ 和 $\varphi^{(2)}$ 代表此二相以上图形式分别存在时之靜电势. 这个电势差无法测定，因为无論以何种方式将此与电位計联上，皆必产生新界面（如 Cu ⁻|⁺ Zn ⁺|⁻ Cu），而此新界面的电势差之方向与原来的相反，故可抵消 $\varphi_{1,2}$ 或改变了电子分布状态，因而改变了 $\varphi_{1,2}$ 的数值. 在 Zn 与 $ZnCl_2$ 的界面有 $Zn(2) \rightleftharpoons Zn^{++}(3) + 2e(2)$ 的平衡，故形成 $\overset{+\,+\,+}{\underset{+\,+\,+}{\boxed{\ominus\,\ominus\,\ominus}}}$ 式的双电层，而产生 $\varphi_{2,3} = \varphi^{(2)} - \varphi^{(3)}$ 的靜电势差. 在 $ZnCl_2$ 溶液与 AgCl 的界面，有 $AgCl(4) \rightleftharpoons Cl^-(3) + Ag^+(4)$ 的平衡及 $\varphi_{3,4} = \varphi^{(3)} - \varphi^{(4)}$；在 AgCl 与 Ag 的界面，有 $Ag^+(4) + e(5) = Ag(5)$ 的平衡及 $\varphi_{4,5} = \varphi^{(4)} - \varphi^{(5)}$；在 Ag 与 Cu 的界面，有 $e(6) = e(5)$ 的平衡及 $\varphi_{5,6} = \varphi^{(5)} - \varphi^{(6)}$. 将这些电势差加在一起，即得 $(\varphi^{(1)} - \varphi^{(2)}) + (\varphi^{(2)} - \varphi^{(3)}) + (\varphi^{(3)} - \varphi^{(4)}) + (\varphi^{(4)} - \varphi^{(5)}) + (\varphi^{(5)} - \varphi^{(6)}) = \varphi^{(1)} - \varphi^{(6)} = \varphi_{1,6}$. 1 与 6 的化学成分完全一样，用一根銅絲将它們联起，并不产生新界面，故 $\varphi^{(1)} - \varphi^{(6)} = \psi^{(1)} - \psi^{(6)}$. 这是可以测定的数量. 早在1899年 Gibbs 就已指出，只有二相的化学組成完全相同时，我們才能测定其电势差，如此例中之 $\psi_{1,6}$；至于 $\varphi_{1,2} \cdots \varphi_{5,6}$ 等等則是不能以实驗测定的. 因为 Cu(6) 是正电极（見后），故将 $\psi^{(6)} - \psi^{(1)}$ 叫作这个电池的电动势（emf），以 E 代表之.

现在看看电池的电动势与溶质活度的关系. 在此电池中有下列平衡: 1) $2\varepsilon(2) = 2\varepsilon(1)$; 2) $Zn(2) = Zn^{++}(3) + 2\varepsilon(2)$; 3) $2AgCl(4) = 2Cl^-(3) + 2Ag^+(4)$; 4) $2Ag^+(4) + 2\varepsilon(5) = 2Ag(5)$, 5) $2\varepsilon(6) = 2\varepsilon(5)$. 由此可得

$$\mu_{Zn} + 2\mu_{AgCl} + 2\mu_{\varepsilon(6)} = \mu_{Zn^{++}} + 2\mu_{Cl^-} + 2\mu_{Ag} + 2\mu_{\varepsilon(1)}$$

或

$$\mu_{Zn^{++}} + 2\mu_{Cl^-} + 2\mu_{Ag} - \mu_{Zn} - 2\mu_{AgCl} = 2(\mu_{\varepsilon(6)} - \mu_{\varepsilon(1)}).$$

在电势为 ψ 的电場中,电荷为 $-\varepsilon$ 的电子之化学势可用

$$\mu_\varepsilon = \mu_\varepsilon^\circ - \varepsilon\psi$$

表示之, μ_ε° 是在参考状态之 μ_ε. 因此

$$\mu_{\varepsilon(6)} - \mu_{\varepsilon(1)} = -\varepsilon(\psi^{(6)} - \psi^{(1)}) = -\varepsilon E.$$

对于此电池,

$$\Sigma\nu_i\mu_i = -2\varepsilon E,$$

对一般电池,

$$\Sigma\nu_i\mu_i = -z\varepsilon E.$$

采用克离子为单位,上式即化为

$$\Delta G \equiv \Sigma\nu_i\mu_i = -zFE. \tag{14}$$

因为 Ag, AgCl, Zn 皆是純固体,照規定将其活度指定为 1,故这个电池反应的 ΔG 是

$$-\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln a_{Zn^{++}}a_{Cl^-}^2 = \Delta G^\circ + 3RT\ln a_{\pm(ZnCl_2)},$$

电动势是

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{++}}a_{Cl^-}^2 = E^\circ - \frac{3RT}{2F}\ln a_\pm$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{2F}\ln a_{ZnCl_2}.$$

$E^\circ \equiv -\dfrac{\Delta G^\circ}{zF}$ 叫作标准电动势,亦即 $a_{ZnCl_2} = 1$ 时之 E.

4. 电池反应

为了避免誤会,对于电池反应方向一般采用如下規定:反应发生时正电在池內自左流向右方,电子在池外自左向右,亦即所謂之电流自右极流向左极. 例如在

$$(\text{I})\ \ Zn|ZnCl_2|AgCl|Ag. \qquad (\text{Cu 被略去})$$

电池之外，欲使电子沿着导线自 Zn 极流向 Ag 极，Zn 极的电子必须过剩，Ag 极电子必须不足。这就是說，在放电之时以 Ag 为正电极，以 Zn 为負电极。只有

$$Zn = Zn^{++} + 2e, \qquad (\text{放出电子})$$

$$2AgCl + 2e = 2Cl^- + 2Ag. \qquad (\text{接受电子})$$

二反应发生时才能如此。因此(I)电池的反应是

$$Zn + 2AgCl = Zn^{++} + 2Cl^- + 2Ag.$$

如电池是

$$(\text{II})\ \ Ag|AgCl|ZnCl_2|Zn,$$

即以 Zn 为放电时之正电极，則反应是

$$ZnCl_2 + 2Ag = Zn + 2AgCl,$$

恰恰与(I)电池相反。根据实验，(I)电池的电动势是正的，(II)电池的是負的。自式(14)知(I)电池反应能自发，(II)电池反应不能自发。

§4. 用电动势測定活度

若能組成合适的电池，这是最好的方法。最重要的条件是电极必須是可逆的，而且是必須能够重复的。前者是原則性的，后者是技术性的。文献中不乏四位，甚至六位小数的电动势結果，但是眞正这样准的却不多。主要原因就是未能滿足这两种要求，特别是后者。

今以数例說明此法之运用。

1. 設有

$$Cu|Pt|H_{2(1\text{气压})}|HCl_{(m)}|AgCl|Ag|Cu^*$$

电池。这是为測定活度最好的电池，叫作无迁移电池，因为其中只有一种溶液，沒有由两种种类或浓度不同的溶液所形成的界面。两个电极周围虽然是二种飽和溶液，但它們的組成基本上是一样

---

* 两端之 Cu 可以不写出来。

的(这就是說,它們的差別用普通最精确的方法几乎检查不出来). 左溶液中的 H_2 自然会向右扩散, 右溶液中的 Ag^+ 自然也向左扩散;但是扩散速度极小, 在測定电动势所需的短时間內, 可以不計較. 左极对于 H^+ 是可逆的, 右极对 Cl^- 是可逆的. 电池的反应及 ΔG 是

$$\frac{1}{2}H_2(1气压) + AgCl_{(固)} = HCl_{(m)} + Ag_{(固)},$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{HCl} \cdot a_{Ag}/a_{AgCl} \cdot f_{H_2}^{1/2}.$$

自式(14)即得

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} \cdot a_{Ag}/f_{H_2}^{1/2} \cdot a_{AgCl}.$$

Ag 和 AgCl 皆是固体, 照例指定其活度为 1; 在 1 气压的 H_2 可以当作理想气体,即以其压力为逸度,故上式簡化为

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm m_\pm, \qquad (15)$$

因 $a_{HCl} = a_{H^+}a_{Cl^-} = (m_{H^+}\gamma_{H^+})\ (m_{Cl^-}\gamma_{Cl^-})$. 此式尚不能直接引用,因为不知 E°. 可将此式写成

$$E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm - \frac{2RT}{F} \ln m_\pm$$

或

$$E' = E + \frac{2RT}{F} \ln m_\pm = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm, \qquad (16)$$

E' 是可以直接測定的. 若改变溶液之浓度 m, 測定电动势, 然后

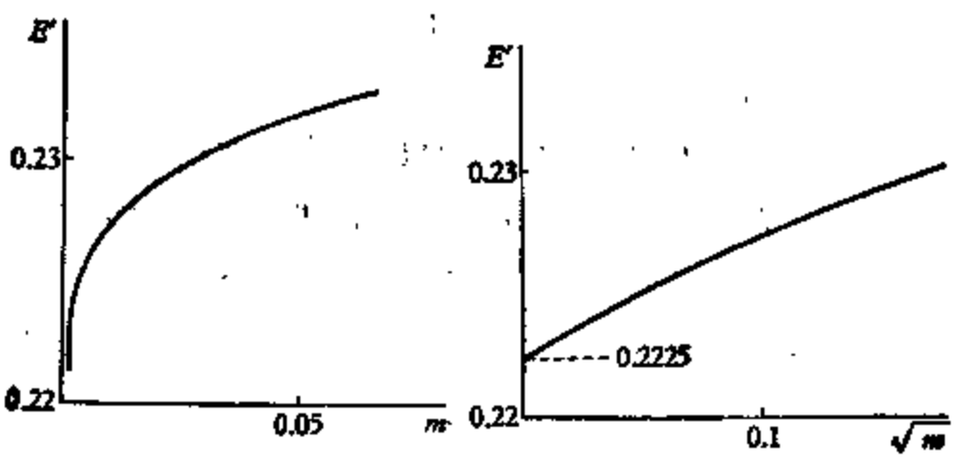


图 17-3

将結果外延至 $m = 0$ 以得极限之 E'，即可得 E°，因为此时 $\gamma_\pm = 1$. 以 E' 直接与 m 作图时，斜度甚陡，不能得到准确結果. 經驗及理論皆指示，若以 E' 与 $\sqrt{m}$ 作图，則外延无困难（图 17-3）. 得了 E° 值之后，即可利用式 (15) 或(16)自直接測定之 E 或 E' 以計算 $a_\pm$ 或 $\gamma_\pm$*.

2. 設用

$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(1\ 气压)|\mathrm{H_2SO_4}(m)|\mathrm{PbSO_4}|\mathrm{PbO_2}|\mathrm{Pt}$$

电池測定 $H_2SO_4(m)$的活度. 此电池的反应及电动势是

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{PbO_{2(固)}} + 2\mathrm{H^+} + \mathrm{SO_4^{=}} = \mathrm{PbSO_{4(固)}} + 2\mathrm{H_2O},$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F}(3\ln m_\pm + 3\ln\gamma_\pm - 2\ln a_{\mathrm{H_2O}}), \qquad (17)$$

自 $m_\pm = 4^{\frac{1}{3}}m$ 及在无限稀的溶液中 $\ln\gamma_\pm$ 和 $\ln a_{\mathrm{H_2O}}$ 皆等于零，即得

$$E^\circ = \lim_{m\to 0}\left(E - \frac{3RT}{2F}\ln m\right) - \frac{RT}{2F}\ln 4.$$

得了 E° 之后仍不能計算 $\gamma_\pm$，因式(17)中有 $\ln a_{\mathrm{H_2O}}$. 这个数量可用前章所举的或其他方法測定之.

有一点应当注意. 若是写电池反应时不用 $2H^+$ 而用 $2H_3O^+$，則式(17)中与 $a_{\mathrm{H_2O}}$ 有关的那項应是 $4\ln a_{\mathrm{H_2O}}$ 而不是 $2\ln a_{\mathrm{H_2O}}$. 虽然 E° 值不受影响，但 $a_\pm$ 值却不同了.

3. 設将两个 1. 中的电池"背对背地"联在一起

---

* 根据 Debye-Hückel 理論，对极稀溶液 $\log\gamma_\pm = -0.509\,z_+z_-\sqrt{m} = -B\sqrt{m}$（在 25℃1-1 电解质的 $B = 0.509$），但一般实驗中的浓度皆超出此理論的范围，故以 E' 与 $\sqrt{m}$ 作图，常不得直綫. 一个較好的方法是利用 $\log\gamma_\pm = -B\sqrt{m} + B'm$ 的經驗式，B' 是另一常数. 引用此式(16)即成 $E + 0.1183\log m - 0.0602\sqrt{m} = E^\circ - 0.1183B'm$. 左方对 m 图的綫性較好，易于外延至 $m = 0$ 以得 E°. 式中之 0.1183 是 $\frac{2.3026\times 2\times 8.31\times 298.16}{96500}$，0.0602 是 0.1183 $\times$0.509. 用 Debye-Hückel 极限公式时，注意正負离子的价数 z_+ 和 z_- 皆是絕对值.

$Pt|H_2(p)|HCl(m_1)|AgCl|Ag|Pt\text{–}Pt|Ag|AgCl|HCl(m_2)|H_2(p)|Pt$.

$1F$ 的正电自动地自左而右通过电池时，左方即生出 1 克分子，右方则失去 1 克分子 HCl. 总变化是

$$HCl(2) = HCl(1),$$

电动势是

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} = \frac{2RT}{F}\ln\frac{m_2\gamma_{\pm(2)}}{m_1\gamma_{\pm(1)}}$$

$$= \frac{2RT}{F}[\ln m_2 + \ln\gamma_{\pm(2)} - \ln a_{\pm(1)}].$$

若固定 m_2 而改变 m_1，则 $m_1 \to 0$ 时

$$\ln\gamma_{\pm(2)} = \lim_{m_1\to 0}\left[\frac{FE}{2RT} + \ln m_1\right] - \ln m_2. \tag{18}$$

用此法时不需要 E°，因为左右两方的 E° 抵消了。此处电动势之产生是由于 HCl 浓度不同，故此种电池叫作浓差电池。

§5. 离子反应的平衡

离子反应的平衡与一般反应的并无原则上的区别，但因电中性的条件故在数据的处理上与一般溶液有些不同。测定各組分的活度时可用前几节提到的方法，在本节中只以电动势法为限。

設一化合物的分解反应是

$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} = \nu_+M^{z+} + \nu_-A^{z-}.$$

自

$$\mu_u = \mu = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$$

即得

$$\Delta G^\square = -RT\ln\frac{\gamma_\pm^{\nu}m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}}{\gamma_u m_u} \equiv -RT\ln K, \tag{19}$$

其中之 $\Delta G^\square = \nu_+\mu_+^\square + \nu_-\mu_-^\square - \mu_u^\square$. 自上式知只有 $\gamma = 1$ 时，$\frac{m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}}{m_u}$ 才是常数。今以数例說明計算的步驟。

1. $H_2O = H^+ + OH^-$ 的平衡常数

此平衡常数

$$K_W = \frac{a_{H^+}a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

表示欲得 K_W 須知 a_{H^+}，a_{OH^-} 和 a_{H_2O}，但利用电动势可以不需要测定这些活度即能得 K_W. 此法需要两个电池：

(I) $\quad Pt|H_2|HCl(m)|AgCl|Ag|Pt,$

(II) $\quad Pt|H_2|KOH(m_1)KCl(m_2)|AgCl|Ag|Pt.$

电池 (I) 已在上节叙述过，兹不重复. 电池(II)的电极与(I)的相同，其中决定电动势的离子也是 H^+ 和 Cl^-，故 $E^\circ_{II} = E^\circ_I$，电动势也是

$$E_{II} = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}a_{Cl^-}.$$

因 $a_{H^+} = K_W\frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}}$，故上式可写成

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{K_W a_{H_2O}a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{F}\left[\ln K_W + \ln\frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} + \ln\frac{a_{H_2O}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}\right].$$

因 $m_{OH^-} = m_1$，$m_{Cl^-} = m_2$，而且在无限稀的水溶液中，a_{H_2O}，γ_{Cl^-} 及 γ_{OH^-} 皆等于 1，故

$$\ln K_W = \lim_{\substack{m_1\to 0\\ m_2\to 0}}\left[\frac{F}{RT}(E^\circ - E) - \ln\frac{m_2}{m_1}\right]. \qquad (20)$$

实验时若使 $m_1 = m_2$ 以将上式中的末项消去，則計算更簡便一些.

2. 测定弱酸的电离常数

虽然这个常数和上面所說的性質一样，但数据的处理却比較麻煩. 今以乙酸为例. 在此处我們也用两个电池. 第一个与上面的 (I) 一样，另一个可以是

(III) $\quad Pt|H_2|HAc(m_1)NaAc(m_2)NaCl(m_3)|AgCl|Ag|Pt.$

虽然溶液中有三种电解質，但电极和决定电动势的离子皆与电池(I)相同，故 $E^\circ_{III} = E^\circ_I$，

$$E_{III} = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln a_{HCl} = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln(m_{H^+}m_{Cl^-}\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}).$$

因 m_{H^+} 与乙酸的平衡有关*，我們可利用 m_{H^+} 以將乙酸引入上式而測定其平衡常数：

$$E_{III} = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{Ka_{HAc}a_{Cl^-}}{a_{Ac^-}}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{F}\left[\ln K + \ln\frac{m_{HAc}m_{Cl^-}}{m_{Ac^-}} + \ln\frac{\gamma_{HAc}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{Ac^-}}\right]. \quad (21)$$

測定不同浓度时之 E，将 $\left(E_{III} - E^\circ + \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{HAc}m_{Cl^-}}{m_{Ac^-}}\right)$ 外延至 $m_1 = m_2 = m_3 = 0$，即得 $-\frac{RT}{F}\ln K$。 虽然原則与前例相同，但 m_{H^+} 却引起麻煩。因 $m_{Cl^-} = m_3$，$m_{HAc} = m_1 - m_{H^+}$，$m_{Ac^-} = m_2 + m_{H^+}$，故 $\frac{m_{HAc}m_{Cl^-}}{m_{Ac^-}} = \frac{(m_1 - m_{H^+})m_3}{m_2 + m_{H^+}}$。欲知 m_{HAc} 和 m_{Ac^-}，須知 m_{H^+}，欲知 m_{H^+} 須知 K，而 K 正是我們所求的。 此矛盾可以这样解决。 因 $m_{H^+} \ll m_1$ 或 m_2，在第一步計算时可略去 m_{H^+}，即以 $\frac{m_1m_3}{m_2}$ 代 $\frac{m_{HAc}m_{Cl^-}}{m_{Ac^-}}$ 然后外延。 以 K' 代表此約值之 K，用它計算 m_{H^+}，用此 m_{H^+} 計算 $\frac{m_{HAc}m_{Cl^-}}{m_{Ac^-}}$，再外延以求 K''。 自 K'' 得 m_{H^+}，再一次外延以求 $K'''\cdots$。如此得到的 K 值之差逐次減少，至它們的数值不再改变时，即得到正确的平衡常数 K，此法虽似笨些，但結果却很准，只須近逼两三次即可得最后結果。 现时作图一般皆

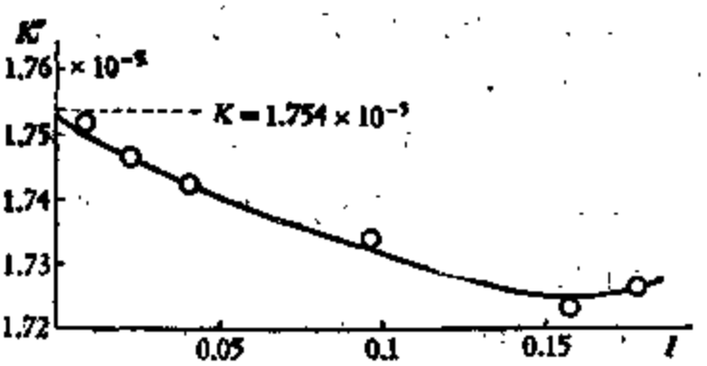


图 17-4

* $HAc = H^+ + Ac^-$，$K = \frac{a_{H^+}a_{Ac^-}}{a_{HAc}} = \frac{m_{H^+}m_{Ac^-}\gamma_{H^+}\gamma_{Ac^-}}{m_{HAc}\gamma_{HAc}}$

用离子强度* I 为浓度坐标. 图 17-4 是 Harned 和 Ehlers 在 25℃ 用此法所得的乙酸結果.

§6. 氫离子規定及离子的标准自由焓,焓和熵

今以二实例說明上节結果之应用. 用上节 1. 或其他方法得 H_2O 在 25℃ 的电离常数是

$$K_W = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = 10^{-14}.$$

自 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, 即自上給数值得

$$\mu^{\square}_{H^+} + \mu^{\square}_{OH^-} - \mu^{\circ}_{H_2O} = +19096 \text{ 卡}.$$

前已提过 (第十六章 § 12), 标准化学势之差就是标准組合自由焓之差. 已知 $\Delta G^\circ_{f(H_2O)} = -56690$ 卡, 故

$H^+ + OH^-$ 之 $\Delta G^\circ_{f(298)} = +19096 - 56690 = -37594$ 卡.

这个数值代表自标准状态的氫和氧組成 1 克离子的 H^+ 及 1 克离子的 OH^- 时之 ΔG°_f, 二种离子皆在 $1m$ 的理想溶液之标准状态. 对于 $NH_3(Aq) + H_2O = NH_4^+ + OH^-$ 过程, 用同法可得在 25℃

$$\mu^{\square}_{NH_4^+} + \mu^{\square}_{OH^-} - \mu^{\square}_{NH_3} - \mu^{\circ}_{H_2O} = 6465 \text{ 卡}.$$

自前章 § 12 知 $NH_3(Aq)$ 之 ΔG°_f 是 -6360 卡, 故

$NH_4^+(Aq) + OH^-(Aq)$ 之 ΔG°_f

$$= 6465 - 6360 - 56690 = -56585 \text{ 卡}.$$

自上面的实例知道测定平衡常数能够解决某些离子組的标准組合自由焓的問題. 这自然是很有用的知識, 但是有无更簡便的方法? 处理非电解質的反应时, 可自各物的組合自由焓以求反应之 ΔG, 处理离子反应时是否可采用同一方法?

自 § 1. 我們知道不可能得到单独离子的組合自由焓. 例如上面的結果是等量 $[NH_4^+ + OH^-]$ 或 $[H^+ + OH^-]$ 之总的組合自由焓, 由它們不能得到各离子的絕对 ΔG°_f 值. 但是計算广度数量

---

* 离子强度的定义是: $I = \frac{1}{2}\Sigma m_i z_i^2$. 对于 NaCl, $I = \frac{1}{2}(m \times 1^2 + m \times 1^2) = m$; 对于 $BaCl_2$, $I = \frac{1}{2}(m \times 2^2 + 2m \times 1^2) = 3m$.

时总是互相加減，这就意味着所需要的只是比較值，因此只須規定某离子之 ΔG_f° 为某一数值，即可将其他离子的 ΔG_f° 列表使用(参考第四章§7)。现时普遍承認的規定是以 H^+ 为参考，指定在任何温度 $\frac{1}{2}H_2$(气，1 气压) $= H^+$(1m 理想溶液)之

$$\Delta G_f^\circ = 0,\ \frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} = 0,\ \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} = -\Delta S^\circ = 0. \tag{22}$$

根据此种規定，我們可以計算任何其他离子之 ΔG_f°；例如自 $H^+ + OH^-$ 之 $\Delta G^\circ = -37595$，即得 $\Delta G^\circ_{f(OH^-_{Aq})} = -37595$ 卡/克分子；自 $NH_4^+ + OH^-$ 之 $\Delta G^\circ = -56585$，即得 $\Delta G^\circ_{f(NH_4^+{}_{Aq})} = -56585 + 37595 = -18990$ 卡/克分子。此种数据累积多了，不必通过平衡的測定即能計算許多离子反应的 ΔG°。

自化合物的組合热及溶解热即可根据此規定以計算离子的組合热。例如 HCl(气) 之 $\Delta H_{f(298)} = -22060$ 卡/克离子，在同温度在无限稀溶液中之溶解热是 -17960，故

$$\frac{1}{2}H_2\text{(气，1 气压)} + \frac{1}{2}Cl_2\text{(气，1气压)} = H^+(Aq) + Cl^-(Aq),\quad \Delta H_{298} = -40020.$$

这也就是 Cl^- 之 $\Delta H_{f(298)}$。虽然此值是指无限稀的溶液，但也是在 1 m 理想溶液中之 ΔH_f(参看第十六章§4)，因为理想溶液的 ΔH 不受浓度的影响。比这个更好的求 ΔH 方法是測定电池电动势的温度系数，因为自 Gibbs-Helmholtz 公式知

$$\Delta H^\circ = zF\left(\frac{\partial(E^\circ/T)}{\partial T}\right)_P T^2. \tag{23}$$

已知 ΔG° 和 ΔH°，則根据 Gibbs-Helmholtz 公式，$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$，应能立即得到 ΔS°。但是这个問題却有些討厌，因为关于 $\frac{1}{2}H_2$(气，1 气压) $= H^+$(Aq)过程之熵变現时却有两种規定，今以

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = H^+(Aq) + Cl^-(Aq)$$

为例以当說明. 此反应之 $\Delta G^\circ = -31350$, $\Delta H^\circ = -40020$ 卡. 由此即得 $Cl^-(Aq)$ 之 $\Delta G^\circ = -31350$, $\Delta H^\circ = -40020$ 卡. 但此离子之熵却不是 $\frac{-40020 + 31350}{298} = -29.09$ 卡/度·克离子, 因为我們可以規定在标准状态的原質之 ΔG° 和 ΔH° 皆等于零, 但对于熵却不能如此規定. 上面的数值代表反应之 ΔS°, 亦即 $\bar{s}_{H^+} + \bar{s}_{Cl^-} - \frac{1}{2}s_{H_2} - \frac{1}{2}s_{Cl_2}$. 按照規定, 式(22), $\frac{1}{2}H_2 = H^+(Aq)$ 之 ΔS 应是零, 即 $\bar{s}_{H^+} = \frac{1}{2}s_{H_2}$. 因此 $s_{Cl^-} = -29.09 + 26.64^* = -2.45$ e. u., 但是很久以前 (1926) Latimer 和 Buffington 主张将 $\bar{s}_{H^+}$ 指定为零. 这个主张等于指定 $\frac{1}{2}H_2 = H^+(Aq)$ 之 ΔS 为 -15.61. 这显然与式(22)的規定不符, 但是却得到許多化学家的支持. 現时数据表中的記載多半根据此种規定. 若采用此規定, 則前面之 ΔS 代表 $\bar{s}_{Cl^-} - \frac{1}{2}s_{Cl_2} - \frac{1}{2}s_{H_2}$, 或 $\bar{s}_{Cl^-} = -29.09 + 26.64 + 15.61 = +13.16$ e. u. 虽然从表面看来这两个熵值很不相同, 其实只要計算之时訂定一种規定, 則无論采用那一种, 总結果皆是一样的. 例如根据 $\bar{S}_{H^+} = 15.61$ e. u. 的規定,

$$\bar{S}_{Ca^{++}} = 18.0 \text{ e. u.}, \quad \bar{S}_{Cl^-} = -2.45 \text{ e. u.};$$

根据 $\bar{S}_{H^+} = 0$ 的規定,

$\bar{S}_{Ca^{++}} = 18 - 15.61 \times 2 = -13.2$ e. u., $\bar{S}_{Cl^-} = -2.45 + 15.61 = 13.16$ e. u.. 已知 $S_{Ca(固)} = 9.95$ e. u., 故无論采用那种規定,

$Ca(固) + Cl_2(气) = Ca^{++}_{(Aq)} + 2Cl^-_{(Aq)}$ 之 ΔS 皆是 -50.1 e. u..

§7. 电极的标准电势

自上节知道測量电池电动势可以解决許多問題. 为了更方便

---

* $s_{H_2(298)} = 31.211$ e. u., $s_{Cl_2(298)} = 53.286$ e. u..

地利用电化学結果，我們略述单电极的电势. 在上节我們在形式上将整个电池的反应分为两个电极反应，总的 ΔG 是此二部分之和. 电势与 ΔG 成正比，因此在形式上我們也可以将电池的电动势当作两个电极电势之代数和. 前已提过，只有两相的化学組成完全一样时，电势差才有明确的意义. 这就意味着我們只能測定整个电池之电动势，而不能測定单独电极的絕对电势. 虽然如此，我們仍可根据規定得出数值以資比較. 只要認清这些結果不过是計算工具，則运用之时即不至于犯錯誤.

自实驗知

$$\mathrm{Pt|H_2|HCl|AgCl|Ag|Pt},\quad E^\circ = 0.2225\ \text{伏}.$$

我們将整个电池分为 $\mathrm{Pt|H_2|H^+}$ 和 $\mathrm{Cl^-|AgCl|Ag|Pt}$ 两个“半池”，其反应分别是 $\frac{1}{2}\mathrm{H_2} = \mathrm{H^+} + \varepsilon$ 和 $\mathrm{AgCl} + \varepsilon = \mathrm{Cl^-} + \mathrm{Ag}$. 第一个半池叫作氫电极，第二个叫作銀-氯化銀电极. 整个电池的反应就是两个电极反应之和. 自电极反应我們可将它們的电势及电池的电动势写成

$$E_{\mathrm{H_2|H^+}} = E^\circ_{\mathrm{H_2|H^+}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}}{p^{1/2}}, \tag{24}$$

$$E_{\mathrm{Cl^-|AgCl|Ag}} = E^\circ_{\mathrm{Cl^-|AgCl|Ag}} - \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{Cl^-}}, \tag{25}$$

$$E_{\text{电池}} = E^\circ_{\mathrm{H_2|H^+}} + E^\circ_{\mathrm{Cl^-|AgCl|Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Cl^-}}}{p^{1/2}_{\mathrm{H_2}}} =$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Cl^-}}}{p^{1/2}_{\mathrm{H_2}}}. \tag{26}$$

单独离子的活度是无法測定的数量. 这也可以說明单独电极的电势，即式(24)和(25)，只是計算工具. 自規定，式(22)，知 $E^\circ_{\mathrm{H_2|H^+}} = 0$，故銀-氯化銀电极的标准电势是：

$$E^\circ_{\mathrm{Cl^-|AgCl|Ag}} = 0.2225\ \text{伏}.$$

有两点应当注意. (1) 虽然将 0.2225 伏当作此电极的标准电势，这只表示它比标准氫电极的电势高了这么多，而不表示我們可以測定这个电极的絕对电势. (2) 电势之正負为电极反应所决定，

将电极写成$Cl^-|AgCl|Ag$表示反应是 $AgCl + e = Ag + Cl^-$；若将其写成 $Ag|AgCl|Cl^-$，就代表相反的反应：$Ag + Cl^- = AgCl + e$。将前者当作正的，则后者必是负的*。例如 $Pt|Ag|AgCl|HCl|H_2|Pt$ 之 $E^\circ = -0.2225$ 伏，这也就是 $Ag|AgCl|Cl^-$ 电极的标准电势。

与氢电极直接比較，或与曾經用氢电极校正过的电极，如 $Ag|AgCl|Cl^-$，比較，可得其他电极的电势。例如自

$Pt|Ag|AgCl|HCl|Hg_2Cl_2|Hg|Pt$ 之 $E^\circ = 0.0456$ 伏，及 $Ag|AgCl|Cl^-$ 之 $E^\circ = -0.2225$，即得

$Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg$ 之 $E^\circ = 0.0456 + 0.2225 = +0.2681$ 伏。

知道了单独电极的标准电势，就可以将它們联成一个新电池，以得其标准电动势。自这类数据即可得反应之 ΔG° 或平衡常数。

有时将两个半池反应相加（減）不得一个完全反应，即电子沒有完全抵消。求此种电极的电势时不能直接用原来半池的电势，而須先計算 ΔG°。例如：

(1) $Fe = Fe^{++} + 2e$, $E^\circ_{(1)} = a$, $\Delta G^\circ_{(1)} = -2Fa$,

(2) $Fe^{++} = Fe^{+++} + e$, $E^\circ_{(2)} = b$, $\Delta G^\circ_{(2)} = -Fb$,

(3) $Fe = Fe^{+++} + 3e$, $E^\circ_{(3)} = -\frac{\Delta G^\circ_{(3)}}{3F} = +\frac{F(2a+b)}{3F} = \frac{2a+b}{3}$.

---

* 关于电极电势之正負現时存在着一种令人討厌的情况，因有两种不同的規定。(1)电极电势的符号是不变的。只要电极的还原性大于氢极，它的电势即是負的。例如 Na 的还原性大于 H_2，无論将电极写成 $Na|Na^+$ 还是 $Na^+|Na$，其电势皆是負的。将两个电极联成一个整电池时，负电势较大的是电池的负极。(2) $M|M^{z+}$ 的与 $M^{z+}|M$ 的电势符号相反。若 $M|M^{z+}$ 氢极的反应能自发，則 $M|M^{z+}$ 之 E 是正的。例如 $Na|Na^+$ 的 E 是正的，$Ag|Ag^+$ 的是負的。从事电鍍、冶金等电化学工业者多采用(1)，物理化学家則皆采用(2)。虽然正确使用时两种規定的結果是一样的，但查表之时务必注意表中的正負号是根据哪一种規定。为了避免誤会，国际化学协会建議将根据 (1) 者叫作电极电势，将根据 (2) 者叫作半池电动势。此种建議能否得到公認，尚需时日証明。現时最安全的办法还是先弄清楚电池的反应，再按照一定的規定以确定电动势的正負号。(1)也叫作欧洲系統，(2)也叫作美洲系統。此二名目皆无意义，因为采用者的国籍与地区的标签无关，而且所謂之美洲系統实际上是德国化学家 Nernst 所倡用的，不过在美国特别普遍而已。

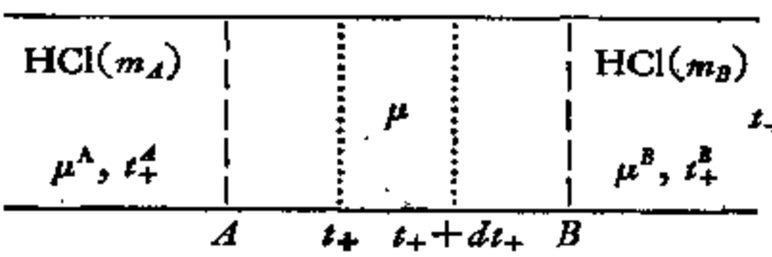
§8. 有接头电势的电池

自上节結果可得这样的結論：若知二电极的电势，即可計算电池的电动势。对于前面所提过的电池，这个結論是正确的，但对于

(A) $\mathrm{Ag|AgCl|HCl}(m_1)\mathrm{|HCl}(m_2)\mathrm{|AgCl|Ag}$

型的电池，上結論就不适用。此类电池与从前提过的主要不同之处是有一个 $\mathrm{HCl}(m_1)|\mathrm{HCl}(m_2)$ 界面，亦叫作液体接头。因为正負离子的扩散速度不同，故在接头处有所謂之接头电势 E_L。整个电池的电动势是 $E_1 + E_2$ 与 E_L 之代数和。

接头之处不可避免地有扩散发生，即界面不是完全分明的。用适当的装置，可将这段不分明的区域縮到极小，虽不能将其完全消灭，却可以将其固定下来。我們不必管具体的实验細情，只将电池看成下式：



t_+ 是 H^+ 的迁移数.

左右两边的 HCl 溶液皆是无限多的。在 A 的左方和 B 的右方，溶液的浓度是均匀的，AB 段是有浓度梯度的区域。設有 1 F 电流在池內自左而右。各部分之 ΔG 如下：

左极（即 A 的左方）		右极（即 B 的右方）	
有 $Cl^- + Ag = AgCl + \varepsilon$，失 1 Cl^-		有 $AgCl + \varepsilon = Ag + Cl^-$，得 1$Cl^-$	
有 $t_+^A H^+$ 右行，	失 $t_+^A H^+$	有 $t_+^B Cl^-$ 左行	失 $t_+^B Cl^-$
有 $t_+^A Cl^-$ 自右流入	得 $t_+^A Cl^-$	有 $t_+^B H^+$ 自左来到	得 $t_+^B H^+$
得失 t_+^A 克分子 HCl，$\Delta G^A = -t_+^A \mu_{HCl}^A$		得得 $t_+^B HCl$，$\Delta G^B = +t_+^B \mu_{HCl}^B$	

在 AB 区域間浓度不均匀，因而影响迁移数。若二虛綫之間迁移数相差 dt_+，則自此区域失去 dt_+ 克分子的 HCl，故 AB 段之 ΔG_L 是 $-\int_A^B \mu\, dt_+$。总 ΔG 是

$$\Delta G = t_+^B \mu^B - t_+^A \mu^A - \int_A^B \mu \, dt_+ = \int_A^B t_+ \, d\mu = RT \int_A^B t_+ \, d\ln a_{HCl}$$

由此即得

$$E = -\frac{RT}{F} \int_A^B t_+ d\ln a = -\frac{2RT}{F} \int_A^B t_+ \, d\ln \gamma_\pm m. \qquad (27)$$

若二溶液的浓度相差很少，可将 t_+ 当作常数，则

$$E = -\frac{2t_+RT}{F} \ln \frac{(\gamma_\pm m)_B}{(\gamma_\pm m)_A}. \qquad (27')$$

上式是整个电池的电动势. 现在看看接头电势 E_L 应如何处理. 設将电池的电动势分为三部分：

$$\mathrm{Ag|AgCl} \underset{E_A}{|} \mathrm{HCl}(m_A) \underset{E_L}{|} \mathrm{HCl}(m_B) \underset{E_B}{|} \mathrm{AgCl|Ag}$$

通电之时 t_+ 克离子正离子自左向右，t_- 克离子负离子自右向左移动. 若在虚綫左右离子化学势之差是 $d\mu_i (= \mu_{i(右)} - \mu_{i(左)})$，则

$$dG_{L(+)} = t_+ \, d\mu_+, \; dG_{L(-)} = -t_- \, d\mu_-.$$

离子經过 AB 段时，$\Delta G_L = \Delta G_{L_+} + \Delta G_{L_-} = \int_A^B t_+ \, d\mu_+ - \int_A^B t_- \, d\mu_-$.

由此即得

$$E_L = \frac{-RT}{F} \int_A^B t_+ \, d\ln a_+ + \frac{RT}{F} \int_A^B t_- \, d\ln a_-. \qquad (28)$$

已知 $E_A = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-(A)}$，$E_B = -E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-(B)}$，与式(28)合并，即得 $E = E_A + E_B + E_L = -\frac{RT}{F} \int_A^B t_+ \, d\ln a_{H^+} a_{Cl^-} = -\frac{2RT}{F} \int_A^B t_+ \, d\ln (\gamma_\pm m)$，与式(27)相同.

式(28)只适用于 1-1 型电解质. 若离子价数是 z_+ 和 z_-，则

$$E_L = -\frac{RT}{F} \int_A^B \frac{t_+}{z_+} d\ln a_+ + \frac{RT}{F} \int_A^B \frac{t_-}{z_-} d\ln a_-$$

$$= -\frac{RT}{F} \Sigma \int_A^B \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i. \qquad (28')$$

这是普遍的公式，无論有几种电解質皆可应用，但須注意負离子的

* 是負的.

自式 (28′) 可得两个重要結論: (1)若在多种溶質中有一种的浓度特别大,則 E_L 主要为此种溶質所决定. (2)对 1-1 型的溶質,若假設 $a_+ = a_- = a_\pm$*, 則 $E_L = -\frac{RT}{F}\int (2t_+ - 1)\, d\ln a_\pm$. 根据此二結果, 我們可以用一种 $t_+ = t_-$ 的盐之浓溶液为盐桥以消除 E_L, 或将其降低到无足輕重的程度. 所謂盐桥者卽是不使两个浓度不同的溶液直接接触,而是用一个浓盐溶液将它們联上,如

$$\mathrm{Ag|AgCl|HCl(1)|KCl(浓)|HCl(2)|AgCl|Ag}$$

中之 KCl 溶液. 对于此种电池,一般的写法是以 ‖ 代表盐桥,如

$$\mathrm{Ag|AgCl|HCl(1)\|HCl(2)|AgCl|Ag}.$$

現在略述有接头的电池之用途. (A)电池的电动势是

$$E = \frac{2t_+RT}{F}\ln\frac{(\gamma_\pm m)_A}{(\gamma_\pm m)_B}. \qquad (27')$$

若固定 m_A, 測定在不同的 m_B 时之 E, 将結果外延至 $m_B \to 0$, 卽可得 HCl 浓度为 m_A 时之 $\gamma_\pm$:

$$\ln\gamma_{\pm(A)} = -\ln m_A + \lim_{m_B\to 0}\left[\frac{FE}{2t_+RT} + \ln m_B\right].$$

倘若 t_+ 不是常数,就应用与各 m_B 相应的数值.

有些化学反应如中和、沉淀、氧化还原等等, 用此种电池研究甚为方便. 例如用 $\mathrm{Pt|H_2|KOH\|HCl|H_2|Pt}$ 可測定 $H^+ + OH^- = H_2O$ 之 ΔG, 用 $\mathrm{Ag|AgCl|HCl\|AgNO_3|Ag}$, 可測定 $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ 之 ΔG. 因 KOH 不能与 HCl, HCl 不能与 $AgNO_3$ 接触, 故必須用盐桥. 为前者可用 KCl, 为后者不能用 KCl, 因其也可使 AgCl 沉淀, 故以 KNO_3 代之. 应当指出, 用盐桥消除接头电势并不完全成功,因为很少盐的 $t_+ = t_-$. 例如常用的 KCl 之精确 t_+ 值是 0.490 而不是前人所用的 0.498. 虽然能降低 E_L, 但是否降到无足輕重的地步, 則无十分把握, 故用此法时应当謹慎,最好不用有

* 这不是熱力学的結果.

接头的而用无接头的电池．附带可以指出，所謂之无接头电池，如

$$Pt|H_2|HCl|AgCl|Ag|Pt$$

实际也是有接头的，因为氫电极附近的是 H_2 在 HCl 中的飽和溶液，右电极附近的是 AgCl 在 HCl 中的飽和溶液，不过因溶度极小，影响甚微而已．

除上述者外，此种电池的最大缺点是过程非可逆的．可逆电极的标志是电流的方向若倒轉，則电池內的一切过程也随着倒轉；电流停止，过程也停止．有接头电池不符合这个标志，因为溶質之扩散并不随着电流改变方向，也不因电流停止而停止．严格說来，經典热力学不能处理此种过程．在此处我們的基本假設是承認在可逆过程之外还另有一个不可逆的扩散过程，不过扩散过程很慢，在測定电动势的短时間內可以不必考慮．

§9. 膜 平 衡

虽然电解質溶液的平衡与一般非理想溶液的平衡在原則上并无不同，只是多了一个电中性的条件，但是此条件却引起特殊效果，其中最重要的是膜平衡．这是电解質化学中第一重要的原則，因其关系我們的生死．所謂膜平衡者就是用一个有选择透过性的膜（天然的或人造的），将两个电解質溶液分开时之平衡．現将此种平衡分为两类来討論．

1. 膜只允許一种物質透过

最簡单的情况是将两个浓度不同的溶液，如 0.01 N 和 0.1 N 的 HCl 水溶液，用膜分开，而此膜却只允許 H^+，但不允許 Cl^- 或 H_2O 透过．（玻璃电极即屬于此类）自平衡条件：$\mu_i^{*\alpha} = \mu_i^{*\beta}$ 及 $\mu_i^* = \mu_i + z_i F\Psi$，即得

$$\Psi^\beta - \Psi^\alpha = \frac{RT}{F} \ln a^\alpha_{H^+}/a^\beta_{H^+}. \tag{28}$$

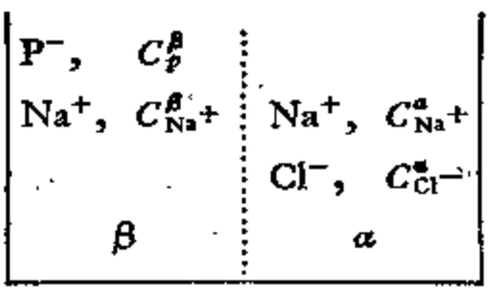
此式表示，决定膜內外的电势差者是具有透过本領的离子活度．此式虽然簡单，但用处不大，因不知单独离子的活度．只有对于理想溶液，

$$\psi^{\beta} - \psi^{\alpha} = \frac{RT}{F} \ln \frac{x_i^{\alpha}}{x_i^{\beta}}$$

才成立. 因其不很重要,故不繼續討論.

2. 除一种物質外,膜允許其他离子及分子透过

这是远比上例重要,但亦更为复杂的情况. 在人体及胶体体系中我們常遇到不能透过膜的大分子或胶体質点. 例如将蛋白質水溶液 (中含 P^- 和 Na^+) 与 NaCl 水溶液用膜分开, H_2O, Na^+ 和 Cl^- 皆能透过, P^- 則不能. Donnan 指出,在此种体系中离子在膜两边的分配是不均匀的. 此种分配又引起压力差及电势差. 这种平衡叫作 Donnan 平衡,其电势差叫作 Donnan 或膜电势. 現在先看看离子在两相間如何分配.



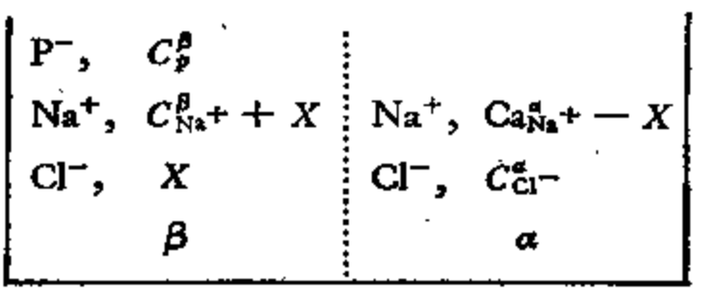


图 17-5

設有体系如图 17-5. 对于离子,平衡条件是 (1) $\mu_i^{*\alpha} = \mu_i^{*\beta}$; 对于溶剂 (水), 条件是 (2) $\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}$. 因为必須維持电中性, 故 Cl^- 自 α 相入 β 相时,同时必有等量的 Na^+ 随着过来. 在此种情形下, $F\psi$ 与 $-F\psi$ 抵銷, 故平衡条件成了 $a^{\alpha}_{NaCl} = a^{\beta}_{NaCl}$. 自式(2), 此条件可写成

$$\mu^{\alpha}_{Na^+} + \mu^{\alpha}_{Cl^-} = \mu^{\beta}_{Na^+} + \mu^{\beta}_{Cl^-}.$$

若假設 NaCl 的偏模体积是固定的,即得

$$RT\ln a_+^\alpha a_-^\alpha = RT\ln a_+^\beta a_-^\beta, \text{ 或 } a_+^\alpha a_-^\alpha = a_+^\beta a_-^\beta, \text{ 或 } \frac{a_+^\alpha}{a_+^\beta} = \frac{a_-^\beta}{a_-^\alpha}. \tag{29}$$

若离子不是 1 价的，则平衡条件是

$$\left(\frac{a_+^\alpha}{a_+^\beta}\right)^{\frac{1}{z_+}} = \left(\frac{a_-^\beta}{a_-^\alpha}\right)^{\frac{1}{z_-}}. \tag{29'}$$

在很稀的溶液中可以浓度代活度。对上图的体系，

$$(C^\beta + X)X = (C^\alpha - X)^2 \text{ 或 } X = \frac{(C^\alpha)^2}{C^\beta + 2C^\alpha},$$

由此即得

$$\frac{[\mathrm{NaCl}]_{外}}{[\mathrm{NaCl}]_{内}} = \frac{C^\alpha - X}{X} = 1 + \frac{C^\beta}{C^\alpha}. \tag{30}$$

此结果指出，除非 $[\mathrm{NaCl}]_{外} = [\mathrm{NaCl}]_{内}$，则除了胶体本身之渗透压力 π_p 外，还有因透过离子分配不均匀所引起的渗透压力 π_i。在用渗透压测定胶体分子量时，必须考虑此额外压力。为此目的，通常采用者有两个途径。(1)自式(30)知膜外 NaCl 的原始浓度 C^α 越高，或膜内胶体的浓度 C^β 越低，则膜内外 NaCl 的浓度越接近，π_i 越小。(2)蛋白质及其他胶体在等电点时电离最少，故对于稀溶液若将 pH 調节到它們的等电点，则 π_i 降至最低。不过用此种办法时，须注意胶体有沉淀的危险。

现在看看离子的不均匀分配与膜电势有何关系。虽然膜内外的离子浓度不同，但将两个对某离子（如 Cl^-）可逆的电极（如 Ag|AgCl）分别插于膜的两边，其电势差却等于零。这是很自然的結果，因为体系是处于平衡状态。实验結果还意味着电极电势与膜电势的方向相反但数值相同。现在看看此种預期是否正确。离子自 α 相移入 β 相，体积一般皆改变。設其偏模体积不随压力改变，則

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha\circ} + P^\alpha\bar{V}_i + RT\ln a_i^\alpha, \ \mu_i^\beta = \mu_i^{\beta\circ} + P^\beta\bar{V}_i + RT\ln a_i^\beta,$$

μ_i° 代表压力 $\to 0$ 时之化学势。自平衡条件，得

$$z_iF(\phi^\alpha - \phi^\beta) = \bar{V}_i(P^\beta - P^\alpha) + RT\ln\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha}. \tag{31}$$

若考虑到溶剂的平衡，上式中之压力差可以消去. 溶剂的化学势是

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^{\alpha\circ} + P^\alpha \bar{V}_1 - RT\Phi^\alpha r_i^\alpha, \quad \mu_1^\beta = \mu_1^{\beta\circ} + P^\beta \bar{V}_1 - RT\Phi^\beta r_i^\beta,$$

r_i 代表 $\frac{n_i}{n_1}$，Φ 是渗透系数. 自平衡条件(2)得

$$P^\beta - P^\alpha = \frac{RT}{\bar{V}_1}[\Phi^\beta r_i^\beta - \Phi^\alpha r_i^\alpha] = RT[\Phi^\beta C_i^\beta - \Phi^\alpha C_i^\alpha], \quad (32)$$

代入上式，即得

$$\psi^\alpha - \psi^\beta = \frac{RT}{z_i F}\ln\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} + \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_1}\frac{RT}{z_i F}[\Phi^\beta r_i^\beta - \Phi^\alpha r_i^\alpha]. \quad (33)$$

若知溶质的活度系数及溶剂的渗透系数，即可以計算膜电势. 若溶液很稀，可略去末项而得到膜电势

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a^\alpha_{Cl^-}}{a^\beta_{Cl^-}}. \quad (34)$$

电极电势是

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a^\beta_{Cl^-}}{a^\alpha_{Cl^-}}, \quad (35)$$

二者恰恰相反. 式(35)相当于有盐桥时这个浓差电池的电动势. 前已指出，以盐桥消除接头电势是有問題的，因此用此法計算膜电势也是不精确的.

Donnan 平衡的最重要功用是控制体系的渗透压力. 我們的存在当然和細胞內外的渗透平衡有莫大的关系. 和其他生命現象一样，这种关系也是极其复杂的，显然非一章更非几节所能概括. 有兴趣的讀者可参考 Overbeek, Progress in Biophysics, 6, 58 (1956).

习　　題

1. 导出 (1) 压力，(2) 溫度与电动势的关系.

2. 1F 电量通过

Tl (汞齐) |TlCNS(固)|KCNS|KCl|TlCl(固)|Tl (汞齐)

电池时，体积改变是 -2.666 厘米^3. 計算此电池电动势的压力系数. (实驗值：2.84×10^{-6} 伏/气压)

3. 研究 $\Delta\mu$ 的一个好方法是利用电池的电动势. 用

$$Pt|H_2(1\text{气压})|HCl(c)|Hg_2Cl_2(固)|Hg(液)\ \overset{\frown}{\quad}\ Hg(液)|Hg_2Cl_2(固)|HCl(c)|H_2(X_{H_2}),N_2(1-X_{H_2})(共1\text{气压})|Pt$$

可以测定 H_2 之 $\Delta\mu$[以 $H_2(P=1$ 气压) 为标准]. 設 X_{H_2} 之值是 1.000, 0.496, 0.0944, 0.00983, 0.00517, 計算电池的 E 及 $\Delta\mu_{H_2}$. (实验 E 值是 0, 0.0090, 0.0303, 0.0594, 0.0686 伏). 溫度是 25℃.

4. 在 25℃, 4 m HCl 水溶液之 $\gamma_{\pm}=1.762$, 分压 $p_{HCl}=0.2395\times10^{-4}$ 气压. HCl (气) 的 $\Delta G^{\circ}_{f(298)}$ 是 −22770 卡/克分子, Hg|HgCl (固) |Cl^- 之 E° 是 −0.2680 伏. 求 HgCl (固) 之 $\Delta G^{\circ}_{f(298)}$.

5. 在 25℃ Pt|H_2 (1 气压)|HCl(Aq)|AgCl (固)|Ag|Pt 之 $E^{\circ}=0.2224$ 伏. HCl 浓度为 3 m, $E=0.1521$. HCl(气, 1 气压)之 $\Delta G^{\circ}_{f(298)}=-22740$ 卡, AgCl (固) 的是 −26220 卡. 求 25℃ 时 3 m HCl 溶液上面的 p_{HCl}. 今有飽和 HCl 水溶液, 其 $p_{HCl}=0.1$ 气压. 求此溶液中 HCl 之平均活度 $\gamma_{\pm}m$. [在平衡时 μ_i (气)$=\mu_i$ (溶液)]

答: 7.51×10^{-6} 气压; 452.

6. 已知 Hg (液) $+\frac{1}{2}O_2=HgO$(固) $\quad\Delta G^{\circ}_{298}=-13990$

$H_2|KOH(aq)|HgO|Hg$(液) $\quad E^{\circ}_{298}=0.9268$ 伏

$K_W=1.002\times10^{-14}$

自这些数据求 $\Delta G^{\circ}_{f(OH^-)}$.

7. 在无限稀溶液中

$$Na(固)+\frac{1}{2}F_2(气)=Na^+(aq)+F^-(aq)\quad \Delta H^{\circ}_{298}=-136000\text{卡}$$

各物之标准熵是: Na, 12.2; Na^+, 14.4; F_2(气), 48.6; F^-, −2.3, 自上給結果求 F 电极的标准电势. ($\Delta G_{f(Na^+)}=-62590$ 卡)

8. 自下給数据求 $SO_4^{=}$ 之 ΔG°_f

在 25℃ $BaSO_4$ (固) 之溶解热 $=+5970$ 卡, 其飽和溶液的浓度 $=9.57\times10^{-6}$ m ($\gamma_{\pm}=0.977$), H_2SO_4 之生成热 $=-194000$ 卡, 溶解热 (无限稀) $=-20900$ 卡.

熵值: Ba^{++}, 2.3; $BaSO_4$, 31.6; S(固), 7.62; H_2, 31.2; O_2, 49.0 e. u.

9. 在 25℃ 使分压 $\frac{1}{2}$ 气压的 Cl_2 自水中通过, 求飽和溶液中 Cl_2, HClO, Cl^-, ClO^- 的浓度. 按 m 計算, 各物之組合自由焓如下:

Cl_2（溶）	+ 1650 卡/克分子
$H^+ + Cl^-$	− 31370
HClO	− 19020
$H^+ + ClO^-$	− 6500
$H_2O(l)$	− 56560

明白指出計算时所用的假設.

10. 在 25℃ 及 1 气压使含微量 CO_2 之 N_2 自石灰浆中通过，利用下給数据，計算达到平衡后 N_2 中尙余 CO_2 若干%. 指出所用的假設.

$Ca(OH)_2$ 的溶度：0.0211 克分子/升，$CaCO_3$ 的溶度积 8.7×10^{-9}；$K_W = 10^{-14}$；ΔG_f°：CO_2(气)，−94260；H_2O(液)，−56700；$CO_3^=$（理想，1m），− 126400 卡/克分子.

11. 某工业过程中的废液是 0.5 m 的 $CaCl_2$ 水溶液（常溫常压）. 今拟将其分开成无水 $CaCl_2$ 及純水. 估計得 1 克分子 $CaCl_2$ 时所需要的最低能量及热量.

	$\Delta G_{f(298)}$	$\Delta H_{f(298)}$
$CaCl_2$(固)	− 179300	− 190000
Ca^{++}(Aq)	− 132180	
Cl^-(Aq)	− 31350	
$CaCl_2$(0.5m)		− 209100

0.5$m$$CaCl_2$之$\gamma_\pm = 0.448$

12. 自手册中查出需要的数据以求

$$CaCO_3(固) = Ca^{++}(Aq) + CO_3^=(Aq)$$

之 K_{298}.

13. 空气中若有 CO_2，$CaCO_3$ 能溶于水. 自手册查出所需的数据以計算 $p_{CO_2} = 3\times10^{-4}$ 气压时溶液的成分.

[有关的平衡是：(1) $CaCO_3(固) = Ca^{++}(Aq) + CO_3^=(Aq)$；(2) $H_2O = H^+ + OH^-$；(3) $H_2CO_3(Aq) = H^+ + HCO_3^-$；(4) $H_2CO_3(Aq) = H_2O + CO_2$，(5) $HCO_3^- = H^+ + CO_3^=$. 考虑电中性的条件.]

14. 在 1 气压及 18℃，白錫与灰錫成平衡. 白錫→灰錫之 $\Delta H = -0.48$ 千卡估計在 0℃ 及 25℃ $Sn_{白}\,|SnCl_2(Aq)|\,Sn_{灰}$ 之电动势.

第十八章　表面热力学

直到現在我們在討論中皆未考虑表面．这是因为普通体系表面上的物質及能量皆比体相的少得多，故可略去．例如在一个半径为 1 厘米的水球中約有 1.4×10^{23} 个水分子，而在表面上的才約为 1.3×10^{16} 个，比里面的少了一千万倍．但是对于面积/体积比例比較大的体系，如乳状液、云雾等等，表面性質却起了重要作用．在工农业、生理現象及化学研究中，此种体系常是最重要的体系，故其热力学是不可忽略的．

§1. 表 面 张 力

設有一液体．欲将其表面扩大，我們必須作工．在一定的情况下工之多少当然和扩大的多少成正比：

$$\delta W = \gamma\, dA, \tag{1}$$

这个比例常数 γ 叫作表面张力，乃物質的特性，与表面的温度、压力及組成皆有关系．对于純液体，γ 的意义很簡单．在一可逆过程中

$$dU = \delta Q + \delta W = T\, dS - P\, dV + \gamma\, dA. \tag{2a}$$

由此即得

$$dH = T\, dS + V\, dP + \gamma\, dA, \tag{2b}$$

$$dF = -S\, dT - P\, dV + \gamma\, dA, \tag{2c}$$

$$dG = -S\, dT + V\, dP + \gamma\, dA. \tag{2d}$$

自这些定义，立得

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P}. \tag{3}$$

上結果表示 γ 是在某指定情形下单位面积的内能、焓、自由能或自由焓．由此可見将 γ 叫作表面张力是不很恰当的．但因其由来已

久，另用新名可能引起混乱，故仍从俗。

我們可自另一角度体会 γ 的意义。設将整个体系的內能分为体相的与表面的两个独立部分：$U = U^b + U^\sigma$。以 u^σ 代表在指定情形下单位表面的內能，則整个表面的內能是 $U^\sigma = u^\sigma A$。对 A 微分之，即得

$$\frac{\partial U^\sigma}{\partial A} = u^\sigma + A\frac{\partial u^\sigma}{\partial A}.$$

在一定情形下純液体之 u^σ 只决定于分子在表面上的排列方式，而与面积的大小无关，即 $\frac{\partial u^\sigma}{\partial A} = 0$；改变面积时体积不变，故 $\frac{\partial U^b}{\partial A} = 0$。由此即得

$$u^\sigma = \left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial A}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} = \gamma. \tag{4}$$

对于 h^σ，f^σ，g^σ 当然也是如此。虽然这些結果的形式与式(3)相同，但自其来源知道只有单位表面的內能……不受面积大小的影响时，$u^\sigma\cdots$ 才等于 γ。只有液体才能滿足此条件。处理固体时須注意此点。

§2. 温度及压力对表面张力的影响

温度升高时一般液体的表面张力皆降低。

因 dF 和 dG 皆是全微分，故

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P}. \tag{5a,b}$$

代入式(3)即得

$$\begin{aligned}\gamma &= \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V}\\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V},\\ \gamma &= \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,P} - T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P}\\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,P} + T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{P,A},\end{aligned}$$

或

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V}=\gamma-T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V}, \tag{6a}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,P}=\gamma-T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P}. \tag{6b}$$

式(6)皆是 Gibbs-Helmholtz 公式的变形，表示在指定情形下将液面扩大 1 厘米^2 时体系的内能或焓增加的数值. 自式(5)知 $-T\frac{\partial \gamma}{\partial T}$ 是在扩大表面的过程中，为了維持原来温度体系所吸之热. 此值是正的，这就意味着在絕热过程中体系的温度将降低. 此推論与事实相符.

在繼續討論之前，我們应知正确引用式(5)的条件. 式(5a)沒有問題，不必討論. 式(5b)是在恆压下表面张力的温度系数. 一个一組分的二相体系只有一个自由度，故不能在指定压力之后再任意改变温度而仍能維持二相之平衡. 測定表面张力时液面所受之压力可以是(1)其本身蒸气的压力，也可以是(2)蒸气与空气的总压力. 若采用(1)的方式，則 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P$ 不存在，这就是說，不能測定；若采用(2)的方式，則体系是二組分的，我們当然可以在恆压下測定 γ 的温度系数. 換言之，只有在空气或其他惰性气体中才能測定 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P$.

現在看看压力的影响. 自 $dG=-S\,dT+V\,dP+\gamma\,dA$ 立得

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_{T,A}=\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,P}. \tag{7}$$

此是一个严格正确的公式，但用处不大，因为 $\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,P}$ 不易測定，故很难用此式計算 $\frac{\partial \gamma}{\partial P}$；若欲利用此式自 $\frac{\partial \gamma}{\partial P}$ 以求 $\frac{\partial V}{\partial A}$ 也不合适，因为在保存气液界面的条件下对一液体施加压力一般皆用一种惰性气体为传递压力的介質，而在大压力下任何惰性气体皆溶于液

体，并为液面所吸附。此二結果，特别是后者，皆能影响γ，故用通常测定γ的方法，如毛細管法、滴重法等等，皆不能得到正确的$\frac{\partial\gamma}{\partial P}$。现时文献中此种数据极少，而且皆不可靠，因为未考虑上述效应，而此种效应很可能远大于压力的影响。

自式(2)，(5)，(7)即可得下結果：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,P}=\gamma-T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{A,P}-P\left(\frac{\partial\gamma}{\partial P}\right)_{A,T},$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,P}=\gamma-P\left(\frac{\partial\gamma}{\partial P}\right)_{A,T}.$$

此二式的使用价值虽然不大，但可說明在偏微商中固定变数之重要性。

§3. 表面张力对于純液体的影响

在表面效应不能忽略的情形下，液体即具有特殊性质。在此处只举两个实例以为說明。

1. 曲率与液体压力的关系

設用一玻璃管吹一个肥皂泡，将管口堵住，泡可以长期存在；若不堵住管口，泡就不断縮小，很快地聚成一个液滴。这个人所共知的現象是一个自然規律的特例。此規律是：只要液体表面不是平的，則其內外压力不同。現在要求此压力差与曲率的关系。

設在一个固定体积的箱中有一个半径为r的液体小球。为簡单起見，假設此球是圓的。因为分子間有吸引，故球面上的分子皆受到內向的压力。以P^a代表此压力。若大气压力是P'，則液球所受的压力是P^a+P'。因在平衡，故球內之压力必是

$$P=P^a+P'.$$

自平衡条件知在恆温

$$dF=-P\,dV_{液}-P'\,dV_{空气}+\gamma\,dA_{液}=0.$$

因总体积是固定的，故$dV_{液}=-dV_{空气}$，上式即成

$$(P-P')\,dV_{液}=\gamma\,dA_{液},$$

对于圆球 $\frac{dA}{dV} \simeq \frac{2}{r}$*，故

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}. \tag{8}$$

若液球不是圆的，则 $\frac{dA}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$，$r_1$ 和 r_2 是主要半径，式(8)即成

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right). \tag{8'}$$

这就是著名的 Laplace 公式. 倘若不是液球而是液泡，如肥皂泡，则

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{r}. \tag{8''}$$

因为泡有两个表面，而这两个表面的半径又几乎完全相同. 这些結果表示半径越小则压力差越大.平面的半径无穷大,故 $\Delta P = 0$.

2. 曲率与蒸气压力的关系

自上节的結果知道若将大块液体分散成許多小液珠，后者的化学势必与原来的不同. 仍以 r 代表液珠的半径. 若假設液体的克分子体积 v 不随压力改变（除了在很大的压力下，这个假設与事实极其接近),则积分 $d\mu = v\,dP$ 立得

$$\Delta\mu = v(P^{大} - P^{大}) = v\frac{2\gamma}{r}, \tag{9}$$

因大块之 $\frac{1}{r}$ 趋近于零,可以不計.

我們可以用蒸气压力来表示化学势. 以 p_r 和 p 分别代表小珠与大块的蒸气压,则 $\Delta\mu = RT\ln\frac{p_r}{p}$. 此二 $\Delta\mu$ 必相同,故

$$RT\ln\frac{p_r}{p} = v\frac{2\gamma}{r} \quad 或 \quad RT\ln\frac{p_r}{p} = \frac{M}{d}\frac{2\gamma}{r}, \tag{9'}$$

---

* 讀者应知此处之 dA/dV 与式(7)的完全不同.

M 是液体的分子量，d 是其密度. 这就是著名的 Kelvin 公式，表示液珠的半径越小則其蒸气压力越大. 它还表示液面若是凹的，即 r 是負的，p_r 即小于 p.

式(9′)的定性証据不少，可用之解释很多現象，但定量的証据却不易得. 直到近来对于液珠才得到精确的証实. LaMer 和 Gruen 証明液珠半径小到 0.1 微米，式(9′)仍然适用. 对于在毛細管中的液体，結果則不能令人滿意. 例如 Thoma (1930) 曾用异戊酸証实式 (9′)，但 Shereshefsky (1955) 的結果則比預期者大了 10—80 倍. 这可能是受了管壁的影响，但眞正的原因何在現时尚无定論. 导得式 (9′) 时我們假設 γ 不随半径大小改变，对于大块或粗管中的液体，此假設与实驗相符，但是液珠或毛細管半径极小时，例如分子的数量級，表面张力是否仍有物理意义？ Tolman 曾导得 $\gamma/\gamma_0 = 1/(1 + 2\delta/r)$ 的結果，其中之 γ_0 是普通的表面张力，δ 的数量級是 10^{-8} 厘米. 此式表示顆粒很小时 γ 会降低，但这个效应不足以解释上述的偏差.

§4. 表面浓度——Gibbs 規定

对于多組分体系，表面热力学数量的計算規則与体相的不同. 作为序曲我們先討論表面浓度，因其比較易于体会而且可以說明此种数量的特点.

实驗証明，α 和 β 两种不完全混合的液体接触之时，交界之处并非一个界限分明的几何表面，而是一个界限不很清楚的薄层. 此层只有两三分子厚，其成分和性質皆不均匀，而且与 α 或 β 相的也不相同. 为簡单起見，将此薄层当作平的. 在此薄层 σ 的附近，但在体相之中，画两个平行面 A 和 B. 自 A 至 B，σ 层的組成及性質皆連續地改变. 因为 α 相和 β 相皆是均匀的，故在 σ 中与 A，B 平行的表面 S 上之成分及性質皆是均匀的. 換言之，前面所說 σ 的組成及性質不均匀只是指纵向的組成及性

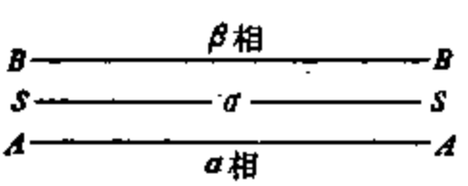


图 18-1

质. 为了方便,将 σ 层叫作表面相.

以 V^α 和 V^β 代表自体相内部直到 S 面时二相之体积. 若在 V^α 及 V^β 中浓度皆是均匀的, 则整个体系中 i 组分的克分子数将是 $n_i = C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta$. 但因 σ 相中的浓度是不均匀的,故此式与实际的克分子数目不同. 以 n_i^σ 代表此差别:

$$n_i^\sigma = n_i - (C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta). \quad \text{(定义)} \tag{10}$$

这个差别叫作表面过剩,单位面积上的过剩

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad \text{(定义)} \tag{11}$$

叫作 i 组分的表面浓度(A 是 S 的面积). 根据 S 面的位置, n_i^σ 及 Γ_i 皆可有不同的数值. 例如在图 18-2 中将 S 放在 S_1 或 S_2 处, V^α 和 V^β 就不同, $C_i^\alpha V^\alpha$ 和 $C_i^\beta V^\beta$ 自然也就改变了. 作为定义这显然是不能允許的. Gibbs 用了一个很巧妙的方法以规定 S 面的位

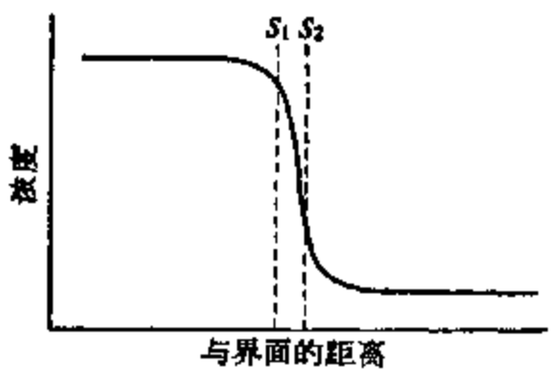


图 18-2

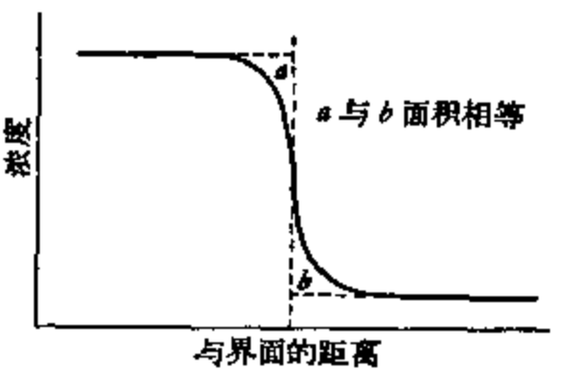


图 18-3

置,从而解决了这个問題. 无論体系中有多少組分, S 总有一个位置,而且只有这一个位置,可使某一組分的过剩等于零(图 18-3). 若指定一个組分, 例如組分 1, 为参考組分, 选定 S 的位置以使其过剩即表面浓度等于零, 則其他組分的过剩即表面浓度全是一定的. 为了标明表面浓度是按照上述規定用第一組分为参考而得来的, 我們用 $\Gamma_i^{(1)}$ 的符号, 并名之为 i 組分在单位面积上的吸附量. 应当注意,吸附量可以是負的.

§ 5. 表面热力学数量及特性函数

体系中若有 b 个体相和 σ 个表面相,則式(10)成了

$$n_i = \sum_b n_i^b + \sum_\sigma n_i^\sigma .$$

热力学数量 U, S, G ···皆是广度性质,其計算規則当然須与克分子数的一致,因此 U, S···也皆可写成

$$\begin{aligned} U &= \sum_b U^b + \sum_\sigma U^\sigma, \quad \text{或 } dU = \sum_b dU^b + \sum_\sigma dU^\sigma, \\ S &= \sum_b S^b + \sum_\sigma S^\sigma, \quad \text{或 } dS = \sum_b dS^b + \sum_\sigma dS^\sigma, \end{aligned} \tag{12}$$

等等,其中 U^σ, S^σ 等等也全是按照上节所規定的过剩数量.

根据基本公式 [第八章式(26)], 在只有一个体相及一个表面相的体系中若发生了一个可逆过程,內能之增加是

$$dU = T\,dS - P\,dV + \gamma\,dA + \sum_i \mu_i\,dn_i ,$$

此处之 S, n_i 皆是整个体系的,即体相的+表面相的. 按照上节規定,可将一般体系的內能增加写成

$$\begin{aligned} dU = &\sum_b T\,dS^b - \sum_b P^b\,dV^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b\,dn_i^b \\ &+ \sum_\sigma T\,dS^\sigma + \sum \gamma^\sigma\,dA^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma\,dn_i^\sigma . \end{aligned} \tag{13a}$$

自 H, F, G 的定义及式(13a), 即得

$$\begin{aligned} dH = &\sum_b T\,dS^b + \sum_b V^b\,dP^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b\,dn_i^b \\ &+ \sum_\sigma T\,dS^\sigma + \sum_\sigma \gamma^\sigma\,dA^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma\,dn_i^\sigma , \end{aligned} \tag{13b}$$

$$\begin{aligned} dF = &-\sum_b S^b\,dT - \sum_b P^b\,dV^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b\,dn_i^b \\ &-\sum_\sigma S^\sigma\,dT + \sum_\sigma \gamma^\sigma\,dA^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma\,dn_i^\sigma , \end{aligned} \tag{13c}$$

$$\begin{aligned} dG = &-\sum_b S^b\,dT + \sum_b V^b\,dP^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b\,dn_i^b \\ &-\sum_\sigma S^\sigma\,dT + \sum_\sigma \gamma^\sigma\,dA^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma\,dn_i^\sigma . \end{aligned} \tag{13d}$$

显然，

$$\sum_\sigma dU^\sigma = \sum_\sigma T\,dS^\sigma + \sum_\sigma \gamma^\sigma dA^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma , \quad (14a)$$

$$\sum_\sigma dH^\sigma = \sum_\sigma T\,dS^\sigma + \sum_\sigma \gamma^\sigma dA^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma , \quad (14b)$$

$$\sum_\sigma dF^\sigma = -\sum_\sigma S^\sigma dT + \sum_\sigma \gamma^\sigma dA^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma , \quad (14c)$$

$$\sum_\sigma dG^\sigma = -\sum_\sigma S^\sigma dT + \sum_\sigma \gamma^\sigma dA^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma . \quad (14d)$$

若只有一个表面相，则略去 $\sum_\sigma$ 而得到

$$dU^\sigma = T\,dS^\sigma + \gamma\,dA + \sum_i \mu_i^\sigma\,dn_i^\sigma \quad (15)$$

等等. 虽然 $dU \neq dH$, $dF \neq dG$, $dU^b \neq dH^b$, $dF^b \neq dG^b$, 但按照 Gibbs 规定, $dU^\sigma = dH^\sigma$, $dF^\sigma = dG^\sigma$, 因为在此模型中 $V^\sigma = dV^\sigma = 0$.

式(14)皆是齐次的，而且对于广度变数皆是一级的，故在恆温恆压恆组成的条件下积分之(第八章 §7)，即得

$$\sum U^\sigma = \sum H^\sigma = \sum_\sigma TS^\sigma + \sum_\sigma \gamma^\sigma A^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma n_i^\sigma , \quad (16a)$$

$$\sum F^\sigma = \sum G^\sigma = \sum_\sigma \gamma^\sigma A^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma n_i^\sigma , \quad (16b)$$

或

$$U^\sigma = H^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i \text{ 等等.} \quad (16c)$$

微分上結果再与式(14)或(15)等比較，即得

$$\sum_\sigma S^\sigma dT + \sum_\sigma A\,d\gamma + \sum_\sigma \sum_i n_i^\sigma\,d\mu_i^\sigma = 0, \quad (17a)$$

或

$$S^\sigma dT + A\,d\gamma + \sum_i n_i^\sigma\,d\mu_i^\sigma = 0. \quad (17b)$$

这就是表面相的 Gibbs-Duhem 公式，乃討論吸附的基础.

在特性函数 dU 等公式中皆以 A 为独立变数. 此种选择有时不方便. 例如对于固体我們就不能任意改变其面积，但可以改变 γ. 因此以 γ 为独立变数有时更方便. 这是容易办到的. 能量皆是由广度与強度二因子所組成的，故每項中皆有二变数. 这种同在一項中出現的变数叫作共軛变数，如 P 和 V，T 和 S 等等. 自 dU，$dG\cdots$ 的形式，知道若 x 是某一函数中的独立变数，則于方程式的双方皆加(減) $d(xy)$(y 是 x 的共軛变数)，就得到一个以 y 为独立变数的新函数，其中 $x\,dy$ 的符号与 $y\,dx$ 的相反. 此种变換在数学中叫作 Legendre 变換. 用此方法即得

$$d\mathscr{U} \equiv d(U - \sum \gamma A) = \sum_b T\,dS^b - \sum_b P^b dV^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b\,dn_i^b + \sum_a T\,dS^a - \sum_a A^a d\gamma^a + \sum_a \sum_i \mu_i^a\,dn_i^a, \tag{18a}$$

$$d\mathscr{H} \equiv d(H - \sum \gamma A) = \sum_b T\,dS^b + \sum_b V^b dP^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b\,dn_i^b + \sum_a T\,dS^a - \sum_a A^a d\gamma^a + \sum_a \sum_i \mu_i^a\,dn_i^a, \tag{18b}$$

$$d\mathscr{F} \equiv d(F - \sum \gamma A) = -\sum_b S^b dT - \sum_b P^b dV^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b\,dn_i^b - \sum_a S^a dT - \sum_a A^a d\gamma^a + \sum_a \sum_i \mu_i^a\,dn_i^a, \tag{18c}$$

$$d\mathscr{G} \equiv d(G - \sum \gamma A) = -\sum_b S^b dT + \sum_b V^b dP^b + \sum_b \sum_i \mu_i^b\,dn_i^b - \sum_a S^a dT - \sum_a A^a d\gamma^a + \sum_a \sum_i \mu_i^a\,dn_i^a. \tag{18d}$$

四个新函数. 由此即得

$$\sum d\mathscr{U}^\sigma = \sum_\sigma T\,dS^\sigma - \sum_\sigma A^\sigma\,d\gamma^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma\,dn_i^\sigma$$

$$= \sum d\mathscr{H}^\sigma, \tag{19a}$$

$$\sum d\mathscr{F}^\sigma = -\sum_\sigma S^\sigma\,dT - \sum_\sigma A^\sigma\,d\gamma^\sigma + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma\,dn_i^\sigma$$

$$= \sum d\mathscr{G}^\sigma. \tag{19b}$$

用与前完全相同的步驟即得

$$\mathscr{G} = \sum_b \sum_i \mu_i^b\,n_i^b + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma\,n_i^\sigma, \tag{20}$$

$$\sum_\sigma S^\sigma\,dT + \sum_\sigma A^\sigma\,d\gamma^\sigma + \sum_\sigma \sum_i n_i^\sigma\,d\mu_i^\sigma = 0, \tag{17a}$$

或

$$S^\sigma\,dT + A\,d\gamma + \sum_i n_i^\sigma\,d\mu_i^\sigma = 0. \tag{17b}$$

$\mathscr{U}$, $\mathscr{H}$, $\mathscr{F}$, $\mathscr{G}$ 四个新函数虽无公訊的名字,但其物理意义則不难体会. 在一过程中若所有体相之 V^b 及各表面相之 γ^σ 皆不改变,則 $W=\Delta\sum\gamma^\sigma A^\sigma$. 体系所吸之热是 $Q=\Delta U-\Delta\sum\gamma^\sigma A^\sigma=\Delta\mathscr{U}$. 若 P^b 及 γ^σ 皆是固定的，則 $W=-\sum P^bV^b+\sum\gamma^\sigma A^\sigma$, $Q=\Delta U+\sum P^bV^b-\sum\gamma^\sigma A^\sigma=\Delta\mathscr{H}$. 若将工分为表面工与非表面工: $W=\sum\gamma^\sigma A^\sigma+W'$, 則 $-W'=-\Delta(U-TS-\sum\gamma^\sigma A^\sigma)=-\Delta\mathscr{F}$ 代表在恆温恆 γ^σ 体系所作的最大非表面工. 自同样理由知道 $-\Delta\mathscr{G}$ 代表在恆温恆压恆 γ^σ 时体系所作的最大非膨胀及非表面工.

在討論吸附热时我們将遇見这些新函数.

§ 6. 对表面热力学数量的另一种处理

上两节中的表面热力学数量皆是过剩，而計算过剩之时皆以 Gibbs 表面为根据. 此种处理是严格的，但有些抽象，因为一个只有面积而无厚度的物质体系不易想象. 为了易于体会，有些学者将 Gibbs 处理稍加修改. 此种处理与 Gibbs 的主要不同之点是

将表面相当作一个有一定体积和一定内容的体系. 这就是說,表面相与一般体系之别只是厚度极小而已. 既然如此, 它的 U, S, F 等等就和一般体系的类似,不必特别討論,需要說明的只有压力一項. 下面的討論主要是根据 Guggenheim 的工作.

为了簡单起見,假設表面相是一个扁方形体积 V(图18-4),在它的上下两方皆是均匀的体相. 自流体靜力学知道在一个均匀相中,无論一个平面的取向是什么,其单位面积所受之力皆是一样的. 这就是压力的定义. 但在表面相中却不是如此. 一个平面所受之力随其取向而异. 例如图 18-4 中 ab 面上 1 厘米^2 所受之力就和 $b\tau$ 面上 1 厘米^2 所受之力不同. 以 A 代表表面相之面积, τ 代表其厚度,則 $V = A\tau$. 体积自 V 增至 $V + dV$, 厚度及面积卽同时增至 $\tau + d\tau$ 和 $A + dA$. 体积增加 $A\,d\tau$ 时所需之工是 $-PA\,d\tau$, 因 A 面所受之力是均匀的. A 面切向扩大时須与表面张力对抗(注意此处之 γ 是 1 厘米所受之力,其单位是达因/厘米),故 $b\tau$ 面所受之力不是 $Pb\tau$ 而是 $Pb\tau - b\gamma$ (在此处假設 τ 极小,可将 $Pb\tau$ 当作常数). 設 b 是固定的,則在恆温恆組成的条件下將 $b\tau$ 向右移动 da 时所需之工是 $-(Pb\tau - b\gamma)\,da = -(P\tau - \gamma)\,dA$. 因此体积增加 dV 时总共所需之工是

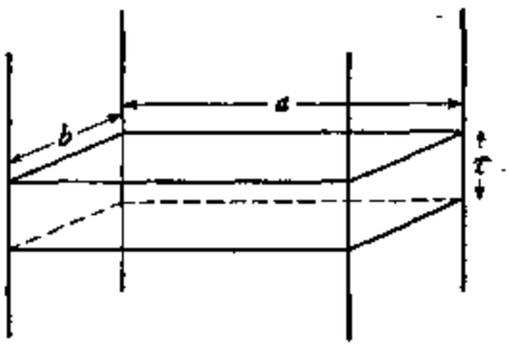


图 18-4

$$\delta W = -PA\,d\tau - (P\tau - \gamma)\,dA = -P(A\,d\tau + \tau\,dA) + \gamma\,dA = -P\,dV + \gamma\,dA.$$

根据 F 的定义,可将上結果写成

$$(dF)_{T,n} = -P\,dV + \gamma\,dA.$$

倘若过程不受恆温恆組成的限制,則

$$dF_\sigma = -S_\sigma dT - P\,dV_\sigma + \gamma\,dA + \sum_i \mu_i\,dn_{i\sigma}. \qquad (21)$$

此处之 F_σ, S_σ, V_σ, $n_{i\sigma}$ 等虽指表面相,但皆是普通热力学数量,而不是根据 Gibbs 規定之过剩. 在恆温积分之,卽得

$$F_\sigma = -PV_\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_{i\sigma} n_{i\sigma}. \tag{22}$$

既然此时表面相与体相只有薄厚之别,故

$$G_\sigma = F_\sigma + PV_\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_{i\sigma} n_{i\sigma}. \tag{23}$$

无論自 G_σ 或自 F_σ 出发,皆能得到 Gibbs-Duhem 公式:

$$S_\sigma dT - V_\sigma dP + A\,d\gamma + \sum n_{i\sigma} d\mu_{i\sigma} = 0, \tag{24}$$

以 A 除之,即得

$$s_\sigma dT - \tau\, dP + d\gamma + \sum_i \Gamma_{i\sigma} d\mu_{i\sigma} = 0, \tag{24'}$$

s_σ 是 1 厘米^{2}之熵. $\Gamma_{i\sigma} \equiv \dfrac{n_{i\sigma}}{A}$ 与式(11)中之 $\Gamma_i^{(1)}$ 不同,因此处之 $n_{i\sigma}$ 是表面相中 i 組分之克分子数,而(11)中之 n_i 是过剩.

§7. 不 变 量

前已指出 U^σ, S^σ, n_i^σ 等等皆随分界面 S(图 18-1)的位置改变;上节之 $n_{i\sigma}$, F_σ, S_σ 等等显然与表面相的厚度 τ (亦即图 18-1 中 AA 与 BB 之距离)有关. 对于液体我們只能测定 γ, 而分界面的位置及表面相的厚度則皆是不能测定的.这就引起我們的不安,因为自 γ 算得的各种数量可能也是不一定的. 若計算的結果具有物理意义,它們必不为这些几何面的位置所影响. 因此在繼續討論之前須解决这个問題.

設表面是平的,其面积是 1 厘米^2. 以 u_v^α, s_v^β, $c_i^\alpha \cdots$代表 $\dfrac{U^\alpha}{V^\alpha}$, $\dfrac{S^\beta}{V^\beta}$, $\dfrac{n_i^\alpha}{V^\alpha}\cdots$. 将 S 面向 β 相(图 18-1)移动 $\delta\lambda$ 厘米后,各表面数量之改变如下: $\Delta U^\sigma = (u_v^\beta - u_v^\alpha)\delta\lambda$, $\Delta S^\sigma = (s_v^\beta - s_v^\alpha)\delta\lambda$, $\Delta n_i^\sigma = (c_i^\beta - c_i^\alpha)\delta\lambda$. 自 $\mathscr{G}^\sigma$ 的定义知

$$\Delta\mathscr{G}^\sigma = \sum \mu_i(c_i^\beta - c_i^\alpha)\delta\lambda = \delta\lambda\,[(u_v^\beta - u_v^\alpha) - T(s_v^\beta - s_v^\alpha)] - \Delta\gamma$$

或

$$\Delta\gamma = \delta\lambda[(u_v^\beta - u_v^\alpha) - T(s_v^\beta - s_v^\alpha) - \sum \mu_i(c_i^\beta - c_i^\alpha)].$$

因 $u = Ts - Pv + \sum \mu_i n_i$，故上結果可变成

$$\Delta\gamma = \delta\lambda(P^\alpha - P^\beta).$$

因表面是平的，故 $P^\alpha = P^\beta$，由此即得

$$\Delta\gamma = 0,$$

γ 不受分界面位置的影响.

将来我們要遇到 $\sum \Gamma_i d\mu_i$，$\Gamma_i \equiv \frac{n_i^\sigma}{A}$ 是单位面积上 i 組分的过剩克分子数，亦即 i 的吸附量.Γ_i 值随分界面的位置改变，$\sum \Gamma_i d\mu_i$ 是否改变？将 S 面向 β 相移了 $\delta\lambda$，Γ_i 即比前多了 $\delta\lambda(c_i^\beta - c_i^\alpha)$，亦即 $\sum \Gamma_i d\mu_i$ 比前多了 $\delta\lambda \sum (c_i^\beta - c_i^\alpha) d\mu_i$. 根据 GibbsDuhem 公式：$\sum c_i^\alpha d\mu_i = 0$，$\sum c_i^\beta d\mu_i = 0$，故

$$\delta\lambda \sum (c_i^\beta - c_i^\alpha) d\mu_i = 0,$$

即 $\sum \Gamma_i du_i$ 之值仍旧.

若将表面相当作极薄的普通体系（§ 6），在下面将遇到 $(\tau - \Gamma_\sigma v)$，$\left(\Gamma_{2\sigma} - \Gamma_{1\sigma}\frac{x_2}{x_1}\right)$，$(s_\sigma - \Gamma_{1\sigma}\bar{s}_1 - \Gamma_{2\sigma}\bar{s}_2)$ 等項. s_σ，$\Gamma_{i\sigma}(\equiv n_{i\sigma}/A)$ 等皆随 τ 变，上述各項有无明确的物理意义？对于純液体，将 AA 面（图 18-1）下移 $\delta\tau$，Γ_σ 即增加了 δn，$\delta\tau$ 厘米^{3}中之克分子数. 若 1 克分子之体积是 v，則 $\delta n = \delta\tau/v$. 在此种情形下，τ 成了 $\tau + \delta\tau$，Γ_σ 成了 $\Gamma_\sigma + \frac{\delta\tau}{v}$，原来之 $\tau - \Gamma_\sigma v$ 成了 $(\tau + \delta\tau) - \left(\Gamma_\sigma + \frac{\delta\tau}{v}\right)v$，仍是 $\tau - \Gamma_\sigma v$. 若是溶液，以 x_i 代表 i 組分之克分子分数，v 代表溶液的克分子体积. 将 AA 面上移或将 BB 面下移 $\delta\tau$，原来之 $\left(\Gamma_{2\sigma} - \Gamma_{1\sigma}\frac{x_2}{x_1}\right)$ 即成 $\left(\Gamma_{2\sigma} - \frac{x_2\delta\tau}{v}\right) - \frac{x_2}{x_1}\left(\Gamma_{1\sigma} - \frac{x_1\delta\tau}{v}\right)$，仍是 $\Gamma_{2\sigma} - \frac{x_2}{x_1}\Gamma_{1\sigma}$，不受 τ 的影响. 用同法可証 $(s_\sigma - \Gamma_{1\sigma}\bar{s}_1 - \Gamma_{2\sigma}\bar{s}_2)$ 也是一个不随 τ 变的数量.

§ 8. 温度及組成对于溶液表面张力的影响

我們假設体系中只有二組分而且只有气（β）、液（α）二相. 将結果推广到多組分并无多大困难. 我們先采用 Gibbs 的概念，即

将各种表面数量皆当作过剩，但不将分界面放在使某一组分之过剩等于零之处．以A除式(17b)即得

$$-d\gamma = s^\sigma\,dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \tag{25}$$

$s^\sigma \equiv S^\sigma/A$是单位面积上过剩之熵．因在平衡时$\mu_i^\sigma = \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$，与$i$所处之相无关，故不必标明之．此体系只有2个自由度，而式(25)中有三个独立变数，故尚需整理才能应用．将

$$d\mu_1 = -\bar{s}_1\,dT + \bar{v}_1\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_T dx$$

及

$$d\mu_2 = -\bar{s}_2\,dT + \bar{v}_2\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_T dx$$

代入上式即得

$$-d\gamma = \left[s^\sigma - \Gamma_1\bar{s}_1^\alpha - \Gamma_2\bar{s}_2^\alpha + (\Gamma_1\bar{v}_1^\alpha + \Gamma_2\bar{v}_2^\alpha)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x\right]dT + \left[\Gamma_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_T + \Gamma_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)\right]dx. \tag{26}$$

由此即得

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_x = s^\sigma - \Gamma_1\bar{s}_1^\alpha - \Gamma_2\bar{s}_2^\alpha + (\Gamma_1\bar{v}_1^\alpha + \Gamma_2\bar{v}_2^\alpha)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x. \tag{27}$$

此结果之意义如下：s^σ是单位面积之熵，$\Gamma_1\bar{s}_1^\alpha + \Gamma_2\bar{s}_2^\alpha$是$\Gamma_1$克分子的组分1和$\Gamma_2$克分子的组分2在溶液中之熵．$\Gamma_1 + \Gamma_2$克分子自液相到了表面，液相的体积就比前少了$\Gamma_1\bar{v}_1^\alpha + \Gamma_2\bar{v}_2^\alpha$，而此体积必为蒸气所占．自第十四章式(9)知$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x$是此蒸发过程之$\Delta S/\Delta V$，故$(\Gamma_1\bar{v}_1^\alpha + \Gamma_2\bar{v}_2^\alpha)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x$代表将$(\Gamma_1\bar{v}_1^\alpha + \Gamma_2\bar{v}_2^\alpha)$体积充满蒸气时之熵变．因此$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_x$代表将液面可逆地扩大1厘米^{2}时之$\Delta S$．和一组分体系一样，$-T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_x$也代表在$T$度将液面扩大1厘米^{2}时体系所吸之热．若体系中有c组分，则

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_x = s^\sigma - \sum_{i=1}^{c}\Gamma_i\bar{s}_i^\alpha + \sum_{i=1}^{c}\Gamma_i\bar{v}_i^\alpha\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x. \tag{27'}$$

此二結果尚可簡化．因

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x = \frac{\sum x_i^\beta (\bar{s}_i^\beta - \bar{s}_i^\alpha)}{\sum x_i^\beta (\bar{v}_i^\beta - \bar{v}_i^\alpha)}, \qquad \text{第 14 章式 (9)}$$

而在 $T \ll T_c$ 时，$\bar{v}_i^\beta \gg \bar{v}_i^\alpha$，$\Gamma_i \bar{v}_i^\alpha$ 又是一个很小的数目，故式(27)及(27′)中之末项可以略去而成

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_x = s^\alpha - \sum \Gamma_i \bar{s}_i^\alpha . \qquad (27'')$$

現在看看在恆温改变 x_1 时对 γ 的影响．自式(26)即得

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1}\right)_T = \Gamma_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_T + \Gamma_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_T .$$

但自第十四章式(7)知

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} = \frac{x_1}{1 - x_1} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1},$$

故

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1}\right)_T = \left[\Gamma_1 - \frac{x_1}{1 - x_1}\Gamma_2\right] \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}\right)_T . \qquad (28)$$

但 $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^0 + RT \ln f_1$，故上式亦可写成

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1}\right)_T = RT \left[\Gamma_1 - \frac{x_1}{1 - x_1}\Gamma_2\right] \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1}\right)_T \qquad (28')$$

若体系中有 c 个組分，則

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1}\right)_{T, x_j} = \sum_{i=1}^{c} \Gamma_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_1}\right)_{T, P, x_j},$$

此处之 x_j 表示 $x_2, x_3, \cdots, x_{c-1}$ 皆是固定的．若溶液是理想的，則

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i,$$

故

$$\sum_{i=1}^{c} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_1}\right)_{T, x_j} = \frac{RT}{x_1} \delta_{i1} - \frac{RT}{x_c} \delta_{ic} .$$

式中之 δ_{ic} 等是 Kronecker δ，其意义是：$i = c$ 时，$\delta_{ic} = 1$；$i \neq c$ 时，$\delta_{ic} = 0$．代入前式即得

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1}\right)_{T, x_j} = RT \left[\frac{\Gamma_1}{x_1} - \frac{\Gamma_c}{x_c}\right]. \qquad (28'')$$

現在自式(24′)的观点討論温度及組成对溶液的表面张力之影响. 在討論溶液之前，我們先处理純液体，因其更簡单，易于体会. 对于純液体式(24′)是

$$-d\gamma = s_\sigma dT - \tau dP + \Gamma d\mu,$$

此体系只有一个自由度，而上式有三个独立变数，故尚需整理一番. 自

$$d\mu = -s_{(液)} dT + v_{(液)} dP = -s_{(气)} dT + v_{(气)} dP$$

可消去上式中之 dP 与 $d\mu$ 而得到

$$-\frac{d\gamma}{dT} = (s_\sigma - \Gamma s_{(液)}) - (\tau - \Gamma v_{(液)}) \frac{s_{(气)} - s_{(液)}}{v_{(气)} - v_{(液)}}. \quad (29)$$

若 $T \ll T_c$，则 $v_{(气)} \gg v_{(液)}$，而且 $\tau - \Gamma v_{(液)} \approx 0$ (若表面相的密度与体相的一样，則恰等于零)，故上式之末項可以略去：

$$-\frac{d\gamma}{dT} = s_\sigma - \Gamma s_{(液)}. \quad (29')$$

利用 $\mu_{(液)} = u_{(液)} - Ts_{(液)} + Pv_{(液)}$ 及 $\Gamma\mu_\sigma = u_\sigma - Ts_\sigma + P\tau - \gamma$ (23)，可自上式消去 s_σ 及 $s_{(液)}$ 而得到

$$\gamma - T\frac{d\gamma}{dT} = (u_\sigma - \Gamma u_{(液)}) + P(\tau - \Gamma v_{(液)}) + \Gamma(\mu_{(液)} - \mu_\sigma)$$

因 $\mu_{(液)} = \mu_\sigma$，$(\tau - \Gamma v_{(液)}) \simeq 0$，故上式簡化成

$$\gamma - T\frac{d\gamma}{dT} = u_\sigma - \Gamma u_{(液)}. \quad (30)$$

右方显然是将表面扩大 1 厘米^2 时体系内能之增加，故上結果与式(6)相同.

对于二組分体系，自式(24′)及 Gibbs-Duhem 公式即得

$$-d\gamma = \left[(s_\sigma - \Gamma_{1\sigma}\bar{s}_1 - \Gamma_{2\sigma}\bar{s}_2) - (\tau - \Gamma_{1\sigma}\bar{v}_1 - \Gamma_{2\sigma}\bar{v}_2)\frac{s_{(气)} - s_{(液)}}{v_{(气)} - v_{(液)}}\right]dT + \left(\Gamma_{2\sigma} - \frac{x_2}{1-x_2}\Gamma_{1\sigma}\right)\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}dx_2.$$

由此即得

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_x = (s_\sigma - \Gamma_{1\sigma}\bar{s}_1 - \Gamma_{2\sigma}\bar{s}_2) - (\tau - \Gamma_{1\sigma}\bar{v}_1 - \Gamma_{2\sigma}\bar{v}_2)\frac{\Delta s}{\Delta v}$$
$$\simeq s_\sigma - \Gamma_{1\sigma}\bar{s}_1 - \Gamma_{2\sigma}\bar{s}_2, \quad (31)$$

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x_2}\right)_T=\left(\Gamma_{2\sigma}-\frac{x_2}{1-x_2}\Gamma_{1\sigma}\right)\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}. \tag{32}$$

比較式(27),(28),(31),(32)即知无論是自过剩还是自薄层的概念出发,結果是一样的. 这当然是应該的.

§9. 吸附定义种种

溶液成分与其表面张力关系之重要性在于它是液面吸附数据之根据. 但在入正題之前应对于吸附定义有明确的理解,否則可能自精确的实驗得出不正确的結論. 在下面我們介紹三种吸附定义以备用. 为了方便,假設体系中只有两个体相和一个表面相.

1. 式(17)

$$-d\gamma=s^\sigma\,dT+\Gamma_1\,d\mu_1+\Gamma_2\,d\mu_2+\cdots+\Gamma_c\,d\mu_c$$

是基本公式,其中之 Γ_i 皆是在单位面积上之过剩. 因为 Γ 的数值与分界面之位置有关,故 Gibbs 規定将此面放在 $\Gamma_1=0$ 之处以决定其余吸附量. 照此規定,上式即成

$$-d\gamma=s^\sigma\,dT+\sum_{i=2}^{c}\Gamma_i^{(1)}\,d\mu_i, \tag{33}$$

由此即得

$$\Gamma_i^{(1)}=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_i}\right)_{T,\mu_j},\ (\mu_j\text{ 代表 }\mu_2,\cdots\mu_{i-1},\mu_{i+1},\cdots,\mu_c) \tag{34}$$

$\Gamma_i^{(1)}$ 的物理意义如下: 設有一溶液,其表面为 1 厘米^2. 若自上面(即包括表面的部分)及内部各取出一部分,其中溶剂分子数目一般多,則前者中 i 組分的克分子数比后者中的多了 $\Gamma_i^{(1)}$.*

2. 上定义是严格的,但因如此規定的表面相有些抽象,故 Guggenheim 又提出一个定义. 为了說明范围,兹将其一般公式导出如下:

基本公式是(24′)

$$s_\sigma\,dT-\tau\,dP+d\gamma+\sum_{i=1}^{c}\Gamma_{i\sigma}\,d\mu_i=0,$$

---

* 应注意 $\Gamma_i^{(1)}$ 可能是負的!

$\Gamma_{i\sigma}$ 与上段之 Γ_i 不同之处是前者乃一般的浓度而非过剩，故永不能是负的。在恒温恒压

$$-d\gamma = \sum_{i=1}^{c} \Gamma_{i\sigma}\, d\mu_i. \tag{35}$$

但是我們不能用与式(34)类似之

$$\Gamma_{i\sigma} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right)_{T,P,\mu_j}$$

以得 $\Gamma_{i\sigma}$，因为指定了温度、压力之后此体系只余 $C-2$ 个自由度，而上式意味着除了 T，P 之外它还有 C 个自由度，故此尚須取消两个 $d\mu$。引用 Gibbs-Duhem 公式：

$$\sum x_i^{\alpha}\, d\mu_i = 0, \quad \sum x_i^{\beta}\, d\mu_i = 0 \quad 及 \quad \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta},$$

即可达到此目的而得到*

$$-d\gamma = \sum_{i=3}^{c} \left[\Gamma_{i\sigma} - \frac{\Gamma_{1\sigma}(x_i^{\alpha}x_2^{\beta} - x_i^{\beta}x_2^{\alpha}) + \Gamma_{2\sigma}(x_i^{\beta}x_1^{\alpha} - x_i^{\alpha}x_1^{\beta})}{x_1^{\alpha}x_2^{\beta} - x_1^{\beta}x_2^{\alpha}}\right] d\mu_i. \tag{36}$$

用与 §7 相同的方法可証方括号中的数量不随 τ 改变。此式虽然严格，但不方便。Guggenheim 指出，只要符合下列的任何条件，此式即可簡化。

(1) 体系中有惰性組分：为說明此概念可用一个实例。設 β 相的 i 个組分中有一个不溶于 α 相(如 CCl_4 对于水)，則在表面相

---

* 自 $-d\mu_1 = \frac{x_2^{\alpha}}{x_1^{\alpha}} d\mu_2 + \sum_{i=3}^{c} \frac{x_i^{\alpha}}{x_1^{\alpha}} d\mu_i$ 即得

$$-d\gamma = \left[\Gamma_{2\sigma} - \frac{x_2^{\alpha}}{x_1^{\alpha}}\Gamma_{1\sigma}\right] d\mu_2 + \sum_{i=3}^{c}\left[\Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i^{\alpha}}{x_1^{\alpha}}\Gamma_{1\sigma}\right] d\mu_i. \tag{a}$$

自 $d\mu_1^{\alpha} = d\mu_1^{\beta}$ 即得

$$\frac{x_2^{\alpha}}{x_1^{\alpha}} d\mu_2 + \sum \frac{x_i^{\alpha}}{x_1^{\alpha}} d\mu_i = \frac{x_2^{\beta}}{x_1^{\beta}} d\mu_2 + \sum \frac{x_i^{\beta}}{x_1^{\beta}} d\mu_i,$$

或

$$d\mu_2 = \left[\sum_{i=3}^{c} (x_1^{\alpha}x_i^{\beta} - x_1^{\beta}x_i^{\alpha})/(x_1^{\beta}x_2^{\alpha} - x_1^{\alpha}x_2^{\beta})\right] d\mu_i.$$

代入(a)即得(36)。

某处其浓度将降至零. 若将图 1 中之 BB 面放在此处，则 $\Gamma_{2\sigma}$ 及 x_2^α 皆等于零，式(36)即簡化成

$$-d\gamma = \sum_{i=3}^{c}\left[\Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i^\alpha}{x_1^\alpha}\Gamma_{1\sigma}\right]d\mu_i . \tag{37}$$

由此即得

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_i}\right)_{T,P,\mu_2\cdots\mu_{i-1},\mu_{i+1}\cdots} = \Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i^\alpha}{x_1^\alpha}\Gamma_{1\sigma}. \tag{37'}$$

(2) 体系中有非表面活性的組分；若組分 2 对于溶剂不具有表面活性，即自 α 相内部至表面其浓度是一样的，則将 BB 面放在实际界面；$\left(\Gamma_{2\sigma} - \frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha}\Gamma_{1\sigma}\right)d\mu_2 = 0$，式(a)即成(37).

(3) 若 α 相为某物所飽和，而 β 相中只有此一組分，則 μ_2 是固定的，$d\mu_2 = 0$. 将 BB 放在实际界面. 自

$$-d\gamma_{T,P} = \Gamma_{1\sigma}\,d\mu_1 + \sum_{i=3}^{c}\Gamma_{i\sigma}\,d\mu_i$$

及

$$x_1^\alpha\,d\mu_1 + \sum_{i=3}^{c}x_i^\alpha\,d\mu_i = 0$$

立即又得到式(37).

在上例中虽皆将 BB 面放在实际界面，但对 AA 面則无任何限制. 在 §7 已經証明 $\Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i}{x_1}\Gamma_{1\sigma}$ 不随 AA 或 BB 的位置改变，故将 AA 放在使 $\Gamma_1 = 0$ 之处，式(37)仍是正确的. $\Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i}{x_1}\Gamma_{1\sigma}$ 是 i 組分的相对吸附. 它的形式虽与 $\Gamma_i^{(1)}$ 不同，其实是同一数量. 若无吸附則表面层的浓度应与液相内部的一样，即 $\Gamma_{i\sigma} = \frac{x_i}{x_1}\Gamma_{1\sigma}$. 因此 $\Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i}{x_1}\Gamma_{1\sigma}$ 是表面相中以組分 1 为参考时組分 i 之过剩. 換言之，它就是 $\Gamma_i^{(1)}$.

在上举各例中我們将吸附看成是完全从某一相中来的. 然而在有些重要体系中此种假設却与实际情况不符. 例如在一乳状液

中乳化剂一般在 α, β 二相中皆溶解，因此吸附是从两相中来的，在界面的两方皆有浓梯，故不能将 α–σ 及 β–σ 的边界放在实际分界面上，而须与之稍有距离。对于此种体系，式(34)及(37′)皆不能应用。现在我們討論两种情况。1) α, β 二相基本上不互溶，如水(1)和油(2)。在此体系中 x_1^β 及 x_2^α 皆 ≈ 0，故式(36)簡化成

$$-d\gamma = \sum_{i=3}^{c}\left[\Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i^\alpha}{x_1^\alpha}\Gamma_{1\sigma} - \frac{x_i^\beta}{x_2^\beta}\Gamma_{2\sigma}\right]d\mu_i. \qquad (38)$$

$\Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i^\alpha}{x_1^\alpha}\Gamma_{1\sigma} - \frac{x_i^\beta}{x_2^\beta}\Gamma_{2\sigma}$ 代表 i 組分之相对吸附，即对于水及油二組分之过剩。2) α, β 二相有限互溶。对于此种体系只能用一般公式(36)。这个結果的物理意义可以这样理解。假設沒有吸附，則自內部到实际分界面 α 和 β 二相之浓度皆是均匀的。設 σ 相中有 A 克分子的 α 相及 B 克分子的 β 相，則 $\Gamma_{i\sigma}^{(H)} = Ax_i^\alpha + Bx_i^\beta$, $\Gamma_{1\sigma} = Ax_1^\alpha + Bx_1^\beta$, $\Gamma_{2\sigma} = Ax_2^\alpha + Bx_2^\beta$, $\Gamma_{i\sigma}^{(H)}$ 是此假想的 σ 相中 i 組分之克分子数。自此三式即得

$$\Gamma_{i\sigma}^{(H)} = \frac{\Gamma_{1\sigma}(x_i^\alpha x_2^\beta - x_2^\alpha x_i^\beta) + \Gamma_{2\sigma}(x_i^\beta x_1^\alpha - x_1^\beta x_i^\alpha)}{(x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha)},$$

代入式(36)即成

$$-d\gamma = \sum_{i=3}^{c}[\Gamma_{i\sigma} - \Gamma_{i\sigma}^{(H)}]\,d\mu_i. \qquad (39)$$

$\Gamma_{i\sigma} - \Gamma_{i\sigma}^{(H)}$ 代表以无吸附的假想 σ 相为参考时 i 組分之相对吸附。

3. 虽然 $\Gamma_i^{(1)}$ 就是 $\Gamma_{i\sigma} - \frac{x_i}{x_1}\Gamma_{1\sigma}$，但 $\Gamma_{i\sigma}$ 及 $\Gamma_{1\sigma}$ 皆是不能測定的数量，我們可以問一問，Gibbs 規定有无实驗意义？为回答此問題，我們再举一个吸附定义。以 V 代表整个体系的体积，可将式(10)写成

$$n_i^\sigma = n_i - Vc_i^\alpha + V^\beta(c_i^\alpha - c_i^\beta), \quad n_1^\sigma = n_1 - Vc_1^\alpha + V^\beta(c_1^\alpha - c_1^\beta).$$

用此二式以消去 V^β，即得

$$n_i^\sigma - n_1^\sigma\frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_1^\alpha - c_1^\beta)} = (n_i - Vc_i^\alpha) - (n_1 - Vc_1^\alpha)\frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_1^\alpha - c_1^\beta)}.$$

以 A 除之即得

$$\Gamma_{i1} \equiv \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_1^\alpha - c_1^\beta)} = \frac{1}{A}\left[(n_i - Vc_i^\alpha) - (n_1 - Vc_1^\alpha)\frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_1^\alpha - c_1^\beta)}\right]. \tag{40}$$

Γ_{i1} 也叫作相对吸附，其值也与 Gibbs 表面的位置无关．现在看看它和 γ 的关系．对于气液二相（或二液相），Gibbs-Duhem 公式是

$$V^\alpha dP^\alpha - S^\alpha dT - \sum n_i^\alpha d\mu_i = 0,$$
$$V^\beta dP^\beta - S^\beta dT - \sum n_i^\beta d\mu_i = 0.$$

分别以 V^α 及 V^β 除之，即得

$$dP^\alpha = s^\alpha dT + \sum c_i^\alpha d\mu_i, \quad dP^\beta = s^\beta dT + \sum c_i^\beta d\mu_i.$$

对于平面的体系，$P^\alpha = P^\beta$，$dP^\alpha = dP^\beta$，故

$$-(c_1^\alpha - c_1^\beta)\, d\mu_1 = (s^\alpha - s^\beta)\, dT + \sum_{i=2}^{c} (c_i^\alpha - c_i^\beta)\, d\mu_i$$

或

$$-d\mu_1 = \frac{(s^\alpha - s^\beta)}{(c_1^\alpha - c_1^\beta)} dT + \sum_{i=2}^{c} \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_1^\alpha - c_1^\beta)} d\mu_i.$$

代入式(17)即得

$$-d\gamma = \left[s^\sigma - \Gamma_1 \frac{(s^\alpha - s^\beta)}{(c_1^\alpha - c_1^\beta)}\right] dT + \sum_{i=2}^{c} \left[\Gamma_i - \Gamma_1 \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_1^\alpha - c^\beta)}\right] d\mu_i. \tag{41}$$

由此即得

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right)_{T,\mu_2 \cdots \mu_{i-1},\mu_{i+1} \cdots \mu_c} = \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_1^\alpha - c_1^\beta)} \equiv \Gamma_{i1}. \tag{42}$$

此結果表示 Γ_{i1} 就是 $\Gamma_i^{(1)}$．式(40)的右方各項皆是可以直接測定的，故此这个結果說明 Gibbs 規定有实驗意义．

§ 10. 表面张力与吸附

因为 Γ 是由 γ 的数据得来的，故测定 γ 时的实驗条件应与公式所指定的相符；若是不符，应当估計誤差．对一个三組分体系，

$\Gamma_{31}=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_3}\right)_{T,\mu_2}$。但是表面张力的测定一般皆是在恒温恒压下在空气中进行的，即所测者是$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_3}\right)_{T,P}$，故此严格說来所得的不是$\Gamma_{31}$。欲估計誤差可用下列步驟。因$P^\alpha=P^\beta=P$，体系的压力，故可将 Gibbs-Duhem 公式写成

$$c_1^\alpha\,d\mu_1+c_2^\alpha\,d\mu_2=-s^\alpha\,dT+dP-\sum_{i=3}^{c}c_i^\alpha\,d\mu_i,$$

$$c_1^\beta\,d\mu_1+c_2^\beta\,d\mu_2=-s^\beta\,dT+dP-\sum_{i=3}^{c}c_i^\beta\,d\mu_i.$$

自此二式可得$d\mu_1$及$d\mu_2$。例如

$$d\mu_2=-\frac{c_1^\alpha s^\beta-c_1^\beta s^\alpha}{c_1^\alpha c_2^\beta-c_1^\beta c_2^\alpha}\,dT+\frac{c_1^\alpha-c_1^\beta}{c_1^\alpha c_2^\beta-c_1^\beta c_2^\alpha}\,dP$$
$$-\sum_{i=3}^{c}\frac{c_1^\alpha c_i^\beta-c_1^\beta c_i^\alpha}{c_1^\alpha c_2^\beta-c_1^\beta c_2^\alpha}\,d\mu_i.$$

代入式(41)即得

$$-d\gamma=\left[s^\sigma-\Gamma_1\frac{s^\alpha-s^\beta}{c_1^\alpha-c_1^\beta}-\Gamma_{21}\frac{c_1^\alpha s^\beta-c_1^\beta s^\alpha}{c_1^\alpha c_2^\beta-c_1^\beta c_2^\alpha}\right]dT$$
$$+\Gamma_{21}\frac{c_1^\alpha-c_1^\beta}{c_1^\alpha c_2^\beta-c_1^\beta c_2^\alpha}\,dP$$
$$+\sum_{i=3}^{c}\left[\Gamma_{i1}-\Gamma_{21}\frac{c_1^\alpha c_i^\beta-c_1^\beta c_i^\alpha}{c_1^\alpha c_2^\beta-c_1^\beta c_2^\alpha}\right]d\mu_i. \qquad (43)$$

若实驗时以T,P为独立变数，上式才是正确公式，而不是式(17)。对于一个三組分体系，

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_3}\right)_{T,P}=\Gamma_{31}-\Gamma_{21}\frac{c_1^\alpha c_3^\beta-c_1^\beta c_3^\alpha}{c_1^\alpha c_2^\beta-c_1^\beta c_2^\alpha}.$$

但自式(43)知

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial P}\right)_{T,\mu_2}=\Gamma_{21}\frac{c_1^\alpha-c_1^\beta}{c_1^\alpha c_2^\beta-c_1^\beta c_2^\alpha},$$

故上式可写成

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_3}\right)_{T,P}=\Gamma_{31}+\frac{c_1^{\alpha}c_3^{\beta}-c_1^{\beta}c_3^{\alpha}}{c_1^{\alpha}-c_1^{\beta}}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial P}\right)_{T,\mu_3}. \tag{44}$$

若知 $\frac{\partial\gamma}{\partial P}$，即可以計算严格的 $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_3}\right)_{T,\mu_2}$ 与不严格的 $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_3}\right)_{T,P}$ 相差多少. 前已指出 (§2)，$\frac{\partial\gamma}{\partial P}$ 不易測定，現时尚无可靠的数据，故只能估計其数量級. 今以水 (1)- 乙醇 (3)- 氮 (2) 为例. 因为 $c_1^{\alpha}\gg c_1^{\beta}$，故可将式(44)中之校正項写成

$$\frac{c_1^{\alpha}c_3^{\beta}-c_1^{\beta}c_3^{\alpha}}{c_1^{\alpha}-c_1^{\beta}}\frac{\partial\gamma}{\partial P}\simeq\left(c_3^{\beta}-c_1^{\beta}\frac{c_3^{\alpha}}{c_1^{\alpha}}\right)\frac{\partial\gamma}{\partial P}=\left(c_3^{\beta}-c_1^{\beta}\frac{x_3^{\alpha}}{x_1^{\alpha}}\right)\frac{\partial\gamma}{\partial P}.$$

若假設一液体在其蒸气中与在空气中的表面张力之差完全是由于压力不同所致，則根据現有数据，可以 -10^{-6} 至 -10^{-7} 厘米为 $\frac{\partial\gamma}{\partial P}$ 之数量級*. 一个 $x_3=0.9$，$x_1=0.1$ 的溶液**之分压是 $p_3=53.3$，$p_1=5.5$ 毫米汞柱. 以 -10^{-6} 为 $\frac{\partial\gamma}{\partial P}$，則校正項 $\approx 2.0\times10^{-13}$ 克分子/厘米^2. $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_3}\right)_{T,P}$ 的实驗結果是 2.2×10^{-10} 克分子/厘米^2，故誤差約为 0.1%.

§11. 在液面上的吸附

对于非电解質的溶液，吸附計算很簡单，只須直接引用式(34)即可：

$$\Gamma_i^{(1)}=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_i}\right)_{T,\mu_j}=-\frac{\partial\gamma}{RT\partial\ln a_i}\simeq-\frac{\partial\gamma}{RT\partial\ln c_i}. \tag{45}$$

此結果指出，倘若一溶質能降低溶剂的表面张力，它就被吸附，即浓聚于液面. 在此处应指出，在表面相中溶質一般皆是不理想的，因此即使在上式中可以用 c 代 a，也只表示体相是理想溶液，而不

---

* 設压力自 760 降至 60 毫米汞柱 (液体的蒸气压力)，γ 升高 0.5 达因/厘米，則 $\frac{\partial\gamma}{\partial p}\simeq-5\times10^{-7}$ 厘米. 此值无疑是太大.

** N_2 之溶度极小，可以不計.

意味着表面相也是理想溶液.

在很长时間我們只能用式(45)計算$\Gamma_1^{(1)}$. 換言之,我們沒有直接測定Γ. 虽然得到許多重要而且有意义的結果,却不能說式(45)已經得到証实. 直到三十年代 McBain 等用刮水皮法,五十年代 Sally 等用示踪原子法才証明实验的Γ与自式(45)算得的結果相符.

因能电离故电解質溶液的处理稍为复杂. 在討論各种例子之前,应指出表面溶液与普通溶液有一点很不相同. 以RA代表一电解質. 在其水溶液中有水平衡: $a_{H^+}a_{OH^-}=K_W$及电中性: $C_{R^+}=C_{A^-}$, $C_{H^+}=C_{OH^-}$三个条件,故虽有五个化学品种: R^+, A^-, H^+, OH^-, H_2O,却只有二組分. 在表面上虽然也有水平衡和电中性的限制,但因各种离子在表面上的吸附难易不同,故体相中的$C_{H^+}=C_{OH^-}$及$C_{R^+}=C_{A^-}$并不意味着$\Gamma_{R^+}=\Gamma_{A^-}$, $\Gamma_{H^+}=\Gamma_{OH^-}$. 我們只有一个电中性条件: $\Gamma_{R^+}+\Gamma_{H^+}=\Gamma_{A^-}+\Gamma_{OH^-}$. 因此表面相是三組分的. 此种說法自 Deutsch 的实验可得到証实. 他于水-苯混合物中加入指示剂,水相的顏色与界面的显然不同. 此結果表示界面的 pH 与体相的不同. 这就意味着$\Gamma_{H^+}\neq\Gamma_{OH^-}$. 在一般情况下,$\Gamma_{H^+}$和$\Gamma_{OH^-}$皆极小,可以略去.

有不少表面活性剂是电解質,故在下面以它們为例.

1. 設溶液中只有 NaA, 它基本完全电离:

$$NaA = Na^+ + A^-.$$

先假設 H_2O 之电离可以不計,則在恆温*

$$-d\gamma = \Gamma^{(1)}_{Na^+}d\mu_{Na^+} + \Gamma^{(1)}_{A^-}d\mu_{A^-}.$$

因受电中性限制,故$\Gamma_{Na^+}=\Gamma_{A^-}$, 上式即成**

$$-d\gamma = \Gamma^{(1)}_{A^-}RT(d\ln a_+ + d\ln a_-) = 2RT\Gamma^{(1)}_{A^-}d\ln a_{\pm}$$

或

---

* 对于离子应当用电化学势(第十七章§3). 但因α及σ相皆是电中性的,自一相輸入另一相的淨电荷=0,故电化学势就是普通化学势.

** 在此处假設只有 A^- 有表面活性.

$$-\frac{\partial\gamma}{\partial \ln a_{\pm}} = 2RT\Gamma^{(1)}_{A^-}. \tag{46}$$

若溶液稀到 $\gamma_{\pm}$ 基本不变，上式就成了

$$-\frac{\partial\gamma}{\partial \ln C_{NaA}} = 2RT\Gamma^{(1)}_{A^-}. \tag{46'}$$

注意：对于純 NaA 溶液，Gibbs 公式中有"2".

2. 設溶液中还有一种与 NaA 有共同离子的非表面活性电解質，如 NaCl. 在此溶液中 a_{Na^+} 基本上是常数，故

$$-d\gamma = \Gamma^{(1)}_{A} d\mu_{A^-} = RT\Gamma^{(1)}_{A^-} d\ln a_{A^-} \simeq RT\Gamma^{(1)}_{A^-} d\ln C_{NaA}, \tag{47}$$

"2" 消失了. 实驗証明，并不需要很多的 NaCl (或其他盐) 就可以使"2"消失.

3. 在上二例中我們假設水的电离可以不計. 若是溶質，特别是在表面相中，能生水解反应：

$$A^- + H^+ = HA,$$

則

$$-d\gamma = \Gamma^{(1)}_{Na^+} d\mu_{Na^+} + \Gamma^{(1)}_{A^-} d\mu_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{H^+} d\mu_{H^+} + \Gamma^{(1)}_{HA} d\mu_{HA}.$$

利用平衡：$d\mu_{HA} = d\mu_{H^+} + d\mu_{A^-}$及电中性：$\Gamma_{Na^+} + \Gamma_{H^+} = \Gamma_{A^-}$二条件以消去 Γ_{H^+} 及 $d\mu_{HA}$，即得*

$$-d\gamma = \Gamma^{(1)}_{Na^+} d\mu_{Na^+} + (\Gamma^{(1)}_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{HA}) d\mu_{A^-} + (\Gamma^{(1)}_{A^-} - \Gamma_{Na^+} + \Gamma_{HA}) d\mu_{H^+}. \tag{48}$$

4. 若于上溶液中加入一种有共同离子但无緩冲作用之电解質，則式(48)右方第一項即消失. 但是这并不意味着 $\Gamma^{(1)}_{Na^+}$ 也不存在. 原来表面相中之 Na^+ 与 A^- 一般多. 今有一些 A^- 与 H^+ 化合成中性之 HA；必有等量之 Na^+ 脫离 σ 相以維持电中性. 这就意味着 $(\Gamma_{A^-} + \Gamma_{HA} - \Gamma_{Na^+})$ 中之 $\Gamma_{A^-} = \Gamma_{Na^+}$. 因此式 (48) 就簡

---

* 讀者应能証明自 $-d\gamma = \Gamma^{(1)}_{Na^+} d\mu_{Na^+} + \Gamma^{(1)}_{A^-} d\mu_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{H^+} d\mu_{H^+} + \Gamma^{(1)}_{OH^-} d\mu_{OH^-} + \Gamma^{(1)}_{HA} d\mu_{HA}$ 亦得式(48).

化成

$$-d\gamma = (\Gamma^{(1)}_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{HA})\,d\mu_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{HA}\,d\mu_{H^+}. \tag{49}$$

5. 若加入的电解质还有緩冲作用，即 pH 基本不变，式(49)就成了更簡单的

$$-d\gamma = (\Gamma^{(1)}_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{HA})\,d\mu_{A^-}. \tag{50}$$

6. 在既无緩冲剂，又无其他电解质的情况下，水解又少到不足以改变 pH，式(48)就成了

$$-d\gamma = \Gamma^{(1)}_{Na^+}\,d\mu_{Na^+} + (\Gamma^{(1)}_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{HA})\,d\mu_{A^-}.$$

式中之 $\Gamma^{(1)}_{A^-}$ 是水解后表面相中 A^- 的过剩. 溶液之 pH 不变意味着 $A^- + H_2O = HA + OH^-$ 发生之后，OH^- 停留在表面相中，故 Γ_{Na^+} 之量与沒有水解时一样. 若无水解则原来之 Γ_{A^-} 是 $\Gamma_{A^-(\text{体})} + \Gamma_{HA}$，故 $\Gamma_{Na^+} = \Gamma_{A^-(\text{体})} + \Gamma_{HA}$. 因此可将上式变成

$$\begin{aligned} -d\gamma &= (\Gamma^{(1)}_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{HA})(d\mu_{Na^+} + d\mu_{A^-}) \\ &= 2RT(\Gamma^{(1)}_{A^-} + \Gamma^{(1)}_{HA})\,d\ln a_{\pm}. \end{aligned} \tag{51}$$

注意“2”又出现了.

7. 若在表面相中水解极其完全，$\Gamma^{(1)}_{Na^+}$ 和 $\Gamma^{(1)}_{A^-}$ 皆可以不計，pH 又不改变，則式(48)成了最簡单的形式：

$$-d\gamma = \Gamma_{HA}\,d\mu_{A^-}. \tag{52}$$

§12. 不溶物薄膜

根据相律一个 c 組分的二相体系有 c 个自由度. 在前面几节中我們常引用这个結論. 但是对于有表面相的体系，这个結論有无例外？換言之，我們想知道相律的形式有无改变之时？为了导出更有普遍性的相律，我們需要一些知識，故在此处来一段插曲.

将一个浅盘装滿淨水，用一个可以自由移动的薄云母片将水面分为两部分. 将定量的不与水混合的有机液体，如高級醇、酚、酯等等，溶于純苯. 将定量的溶液滴在右方水面上，即展开成一单分子膜. 此膜

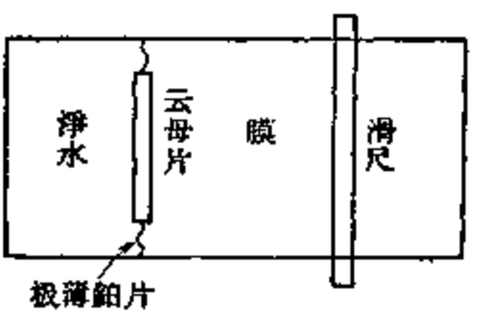


图 18-5

将云母片推向左方. 設膜对单位长度的片所施之力是 ϕ，片向左移了 dx，則膜所作之工是 $\phi l\,dx$（l 是片的长度）. ϕ 叫作表面压力或二維滲透压力. 在进一步討論之前应了解 ϕ 的性質. 設以左图



图 18-6

18-6 中的虛綫代表片的原始位置，实綫代表膜展开后片之位置. 以 γ_0 和 γ 分别代表淨水及膜的表面张力，則膜展开后液面自由能之降低是 $(\gamma_0-\gamma)l\,dx$. 这当然也就是膜所作之工：$\phi l\,dx=(\gamma_0-\gamma)l\,dx$，故

$$\phi=\gamma_0-\gamma. \quad \text{（定义）} \tag{53}$$

此种研究的一个重要結果是使我們对于物态的了解前进了一大步. 移动滑尺可以改变膜的面积，亦即改变每个分子所占之面积 a. ϕ 与 a 的关系可用下示意图 18-7 表示之.

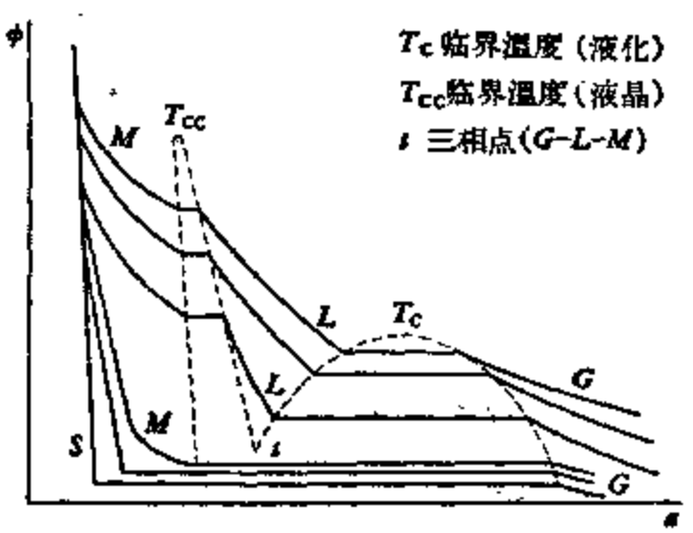


图 18-7

图中之 G，L，S 是气态，液态及固态膜. a 很大时，它和 ϕ 的关系可用

$$\phi a=kT, \quad \text{或} \quad \phi A=RT,$$

或二維的 van der Waals 公式，或二維的 Amagat 公式表示之，故叫作气态膜. 根据温度的高低，将 a 压縮至某程度，即可有液态、固态或普通三維体系所沒有的扩张态膜 M 出現*. 这些膜的主要

* 图中 L 与 M 的平衡綫是大大夸张了的.

不同之处是它們的压縮系数，但皆是单分子膜。若将固态膜再压縮，能呈皺纹，最后有普通晶体出現。此数种膜以及还未提到的膜之詳細敘述不在本书范围之內。在此处所要指出者只是两种膜成平衡时

$$\phi^{(i)} = \phi^{(j)} \quad 或 \quad \gamma^{(i)} = \gamma^{(j)} \tag{54}$$

的条件必成立。

§ 13. 表面体系的相律

在入正題之前先介紹一个名詞：界面品种。二体相接触之处必有界面，在界面必有表面相。二体相可以是相同的物質，如水-水蒸气，也可以是不同的物質，如水-空气或水-苯。表面相可以是由与体相相同的分子所組成的，如水面上或多或少取向的水分子，也可以是不同的分子，如在上节所講的有机膜。无論表面相是何物質，只要二体相相同，界面就是同品种的，界面品种若不同，則表面相虽是同物質所組成的，也是不同的。例如同是水膜，在水-气界面的与在 CCl_4-气界面的就不是相同的表面相。換言之，决定界面品种的是体相，而决定表面相的則除了成分及形态之外还要看界面的品种。

討論表面体系的自由度时，我們将表面分为弯曲的与平的。

1. 表面是弯曲的

設体系中有 C' 个化学品种，s 个界面品种，b 个体相，σ 个表面相，R 个独立化学反应。欲决定此体系的性質，須知道*

$$T,\ c_1^{(1)},\ c_2^{(1)}\cdots,\ c_1^{(b)}\cdots c_{C'}^{(b)},\ \Gamma_1^{(1)},\ \Gamma_2^{(1)},\cdots\Gamma_1^{(\sigma)},\cdots\Gamma_{C'}^{(\sigma)},r^{(1)},\cdots r^{(\sigma)}$$

一共 $1 + bC' + \sigma C' + \sigma$ 个強度变数之值，其中 $r'\cdots r^{\sigma}$ 是此 σ 个表面相的曲率半径。但在平衡时这些变数不全是独立的，它們之間有下列关系：

(1) 表面相与体相間的机械平衡：对每个表面相皆有

$$\Delta P = 2\gamma^{(i)}/r^{(i)}$$

---

* 此处之 $\Gamma_1^{(1)}$ 等是第一表面相中組分 2 之浓度，不是 2 的相对吸附量。

型的关系，共有 σ 个关系.

(2) 表面相間的机械平衡：对于每一对表面相，

$$\phi^{(i)} = \phi^{(j)}$$

皆成立，共有 $(\sigma - s)$ 个关系.

(3) 各化学品种在各相間的分配平衡：对每一个品种皆有

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \cdots \mu_i^{(b)} = \cdots \mu_i^{(\sigma)}$$

型的关系，共有 $C'(b + \sigma - 1)$ 个.

(4) R 个化学平衡：共有 R 个关系.

需要 $1 + bC' + \sigma C' + \sigma$ 个变数之值，但只有 $\sigma + (\sigma - s) + C'(b + \sigma - 1) + R$ 种关系，故尚缺

$$(C' - R) - (\sigma - s) + 1 = F,$$

或

$$C - (\sigma - s) + 1 = F, \quad C \equiv (C' - R) \qquad (55)$$

个关系，即尚須指定 F 个变数之值才能决定体系的性質. 換言之，此体系有 F 个自由度. 式 (55) 就是具有曲面的表面体系之相律. 在此处应注意：1) 若是除了 R 个化学反应之外还有 n 个其他限制，則根据定义(第十一章 § 1) 組分数是 $C' - R - n$. 2) 对于只有曲面的体系，体相的数目不影响自由度. 为了說明式 (55) 之应用，可用下例.

一个純液体的小珠悬于其蒸气中. 在此处 $C' = 1$, $R = 0$, $\sigma = s = 1$, 故 $F = 2$. 按照普通的相律，一組分二相的体系只有一个自由度. $F = 2$ 的意义是：須知道两个变数，如溫度和半径的数值，才知道小珠的性質，如蒸气压力的大小等等. 应注意者是只对于很小的液珠这个結論才是正确的，因为液珠若大，半径就沒有影响了；同时液珠若是太小，例如其中才有几个分子，式(55)也不能应用，因为对于那样小的液珠，相的概念根本沒有意义.

2. 表面是平的

此种体系与上节的主要不同之处是 $\Delta P = 2\gamma/r$ 型的关系不成立，而代之者是

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \cdots P^{(b)},$$

一共 $(b - 1)$ 个方程，其余的条件仍旧，总共有 $(b - 1) + (\sigma -$

$s) + C'(b + \sigma - 1) + R$ 个方程. 所需要的强度变数有 $T, c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, \cdots, c_1^{(b)}, \cdots, c_{c'}^{(b)}, \Gamma_1^{(1)}, \Gamma_2^{(1)}, \cdots, \Gamma_{c'}^{(\sigma)}$ 等,共 $1 + C'(b + \sigma)$ 个. 由此即得

$$(C' - R) + 2 - b - (\sigma - s) = C + 2 - b - (\sigma - s) = F. \tag{56}$$

这就是平面表面体系之相律. 若每个品种的界面上皆只有一个表面相,即 $\sigma = s = 1$, 则上式还原成普通的相律.

例: (1)十六醇在水面上 为簡单起見, 設水上的气体是純氮. 在此处 $C = 3$, $b = 2$, $\sigma = s = 1$, 故 $F = 3$. 此結果的实驗意义是除了温度、压力之外,还須知道每个十六醇分子所占的面积,才能断定此醇膜的性質.

(2) 若在上体系中有两个表面相, 如一个气态膜和一个液态膜,則 $F = 2$. 此結果的意义是:在一定的温度和压力体系的性質是一定的,例如 $\phi^{(1)} = \phi^{(2)}$. 这也就是說 $a^{(1)}$ 和 $a^{(2)}$ 皆是一定的.

3. 体系中有曲面也有平面

一个有机液体的稜鏡浮于水面上就是此种体系. 在此处有三个体相(油, 水, 气), 三个界面品种(油-气, 油-水, 水-水蒸气), 每个界面上只有一个表面相. 若三个界面皆是弯的, 則 $F = C + 1$. 因水面是平的,其曲率半径等于∞,不必考虑,故少了一个变数. 但是三个表面相与体相的机械平衡条件:



图 18-8

$$\text{水-气}, \Delta P = 0; \quad \text{油-气}, \Delta P = \frac{2\gamma_{(\text{油})}}{r_{(\text{油})}}; \quad \text{油-水}, \Delta P = \frac{2\gamma_{(\text{油-水})}}{r_{(\text{油-水})}}$$

仍各不相同. 虽然需要的变数少了一个,但平衡条件并未減少,故自由度減了一个: $F = C = 3$. 这就是說,若指定 T, P 及一个半径, 例如 $r_{(\text{油})}$, 則体系的性質, 如 $r_{(\text{油-水})}$, 有机物在水面的吸附量, 水面的表面张力,稜鏡的大小等等, 皆有定值. 应当指出, 只对于很小的稜鏡(約 10^{-4} 厘米), 曲率半径的效应才显著. 若稜鏡大到可以目睹, 則不必考虑曲率的影响, 体系的自由度又少了一个:

$F = 2$. 这就是說，在指定的 T, P, ϕ 值是一定的。

§14. 排除現象与表面相律

表面相已成固态，若繼續增加表面压力［即将滑尺（图 18-5）繼續推进以压縮膜］，到了一定程度就有些分子自表面相排出而形成体相。根据实驗条件及成膜物的性質，此新体相可以是液态的或是微細晶体的。現在我們要討論此种排除現象以說明表面相律之应用。因被挤出的体相可以目睹，不必考慮曲率半径的影响，故引用式 (56)：$C + 2 - b - (\sigma - s) = F$。由一种物質所成之膜比較簡单，不必特别討論，在下面只討論混合膜*，即膜中不止有一种化合物。为了明确，假設实驗是在恆溫恆压下进行的。膜下的体相是水，膜上的是純氮。

若成膜的两个組分在表面上可以无限混合**，就只有一个表面相；若在表面上不混合，就有两个表面相；若在表面上有限混合，則根据組成可以有一个或两个表面相。我們要討論的有下列四种情况：

(a) 一个表面溶液，　$b = 2, s = 1, \sigma = 1, F = 4$,

(b) 两个表面溶液，　$b = 2, s = 1, \sigma = 2, F = 3$,

(c) 一个表面溶液及稜鏡，　$b = 3, s = 3, \sigma = 3, F = 3$,

(d) 二个表面溶液及稜鏡，　$b = 3, s = 3, \sigma = 4, F = 2$.

(a) 中的四个自由度可以是 T, P, Γ_1, Γ_2 或 T, P, $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$, ϕ. (b)中的三个自由度可以是 T, P, $\Gamma_1^{(1)}$, 或 T, P, ϕ, 或 T, P, $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$. (c) 也是如此。(d)中的两个自由度只可能是 T, P.

研究表面相的压縮性質，可以判断二組分在表面上能否混合。設它們不混合，則在稜鏡出現之前，$F = 3$［(b) 型］，即除了 T, P

---

* 在某些重要过程中，如乳状液之制备等等，我們常常須用混合膜。过程之成敗当然和此种膜的性質有密切关系。因此这种討論并非学院式的而有其現实意义。

** 这并不意味着在体相也无限混合，反之亦然。

之外还可以任选一个强度变数，例如 ϕ. 选定了 ϕ 之后其他强度变数，如 $\Gamma_1^{(1)} = \frac{n_1}{A_1}, \Gamma_2^{(2)} = \frac{n_2}{A_2}$ 等等 (A_i 是 i 膜的面积)，皆有定值. 在压缩过程中，n_1 和 n_2 皆不变，故在指定的 ϕ，A_1，A_2 及表面相的总面积 $A(=A_1+A_2)$ 皆是固定的. 换言之，A 是 ϕ 的函数. 以 ϕ 与 A 作图即得图 18-9 中之 AB 线. 因二表面相独立存在，故 ϕ 达到组分 2 之排出压力 ϕ_2 时*，即有 2 之棱镜出现. 此时体系成了(d)型，只余 2 个自由度，故在恆温恆压，一切其他变数皆是固定的. 将滑尺继续推进，过程即沿 BC 线进行，直到组分 2 之膜完全消失.

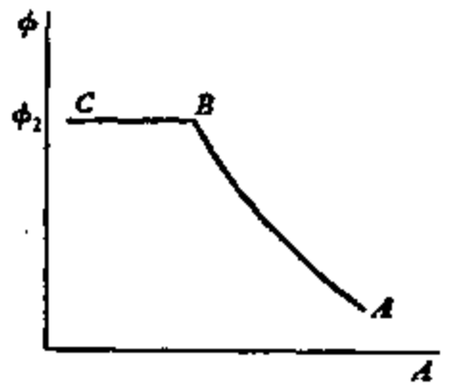


图 18-9

設二組分在表面上可以无限混合. 仍用 n_1 和 n_2 克分子形成表面相而重复压缩实验. 棱镜出现之前，体系是(a)型的. 在此种情形下，T，P，$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$ 皆是一定的，故指定 ϕ 后其他变数皆有定值. 以 ϕ 与 A/n_1 作图，即得图 18-10 中之 AB 线. 棱镜出现后，体系即成(c)型，$F=3$. 在恆温恆压下，排除压力将随着表面相的組成改变. 无論排出者是純的还是 1-2 的混合物，表面相的組成皆将改变，因为排出相的組成一般皆与原表面相的不同，故过程如 BC 所示.

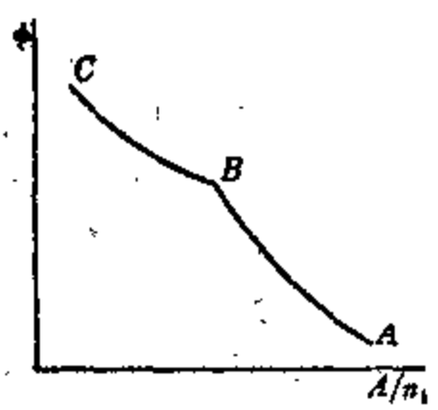


图 18-10

若二組分在表面上有限混合，則棱镜出現后体系成(d)型，$F=2$. 排出曲线是平的，与图 18-9 相似，但排出压力却非 ϕ_1 或 ϕ_2.

自上所述，可見表面相律对于表面膜的研究，亦即对于与表面膜有关的科学及工业，能起很大的作用.

---

* 假定 $\phi_2 < \phi_1$.

§15. 固体的表面张力与表面自由能(焓)

固体表面上的吸附与在液面上的不同：在后者一般不能直接测定 Γ 而只能自 γ 值計算之；在前者則正相反，我們能直接測定 Γ，但不能測定 γ。这就意味着固体表面与液体表面有根本不同之处．现在我們要考察它們的主要异点．

在 §1 我們以

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P}$$

等等为純液体的表面张力定义．若是体系中有多种組分和几个表面，則上式应写成

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial G}{\partial A_i}\right)_{T,P,\Sigma n,A_j}. \tag{57}$$

此式的物理含义是：在固定的温度及压力下，将某一表面的面积可逆地改变 dA，而此表面的組成并不随着这个面积的大小而改变，其余的表面亦皆維持原状．此定义对于液体适用．現在看看它对于固体是否适用．一般的固体皆有边和角．改变面积时必同时改变边和角．例如将一个立方形切成两块，就增加了 8 个边和角*．此外，改变一个表面的面积时很少能不改变其他界面的大小．例如用一种液体頂替固面上的另一种液体时，$S-L_2$ 的面积增加，同时 $S-L_1$ 的面积減少．由此可見式(57)只是形式的，而不代表实际的过程．但是不可因此就認为界面自由能这个概念对于固体沒有价值，因为在恆温恆压恆組成的条件下若有几个表面积同时改变，决定体系命运的仍是自由焓的改变：

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_1}\right) dA_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial A_2}\right) dA_2 + \cdots$$

$$= \gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 + \cdots.$$

虽然各 γ_i 皆不能直接測定，各 A_i 也不能单独改变，但是 dG 之符

---

* 此点不很重要，因为面上的原子数比边角的多得多，而每个原子的能量是同数量級的．

号与大小仍为它們所决定. 例如决定溶度、潤湿、吸附等等的仍是 γ (見下文).

固液表面的另一个不同之点是: 对于液面,表(界)面张力与单位面积的自由焓(能)相同,而对于固面,二者却不一样. 根据定义, γ 是形成单位面积时所加之工,而不是将表面伸长一单位时所需之工. 后者才是表面张力,以 $\tilde{\gamma}$ 代表之. 二者之别自下示意图即可了然.

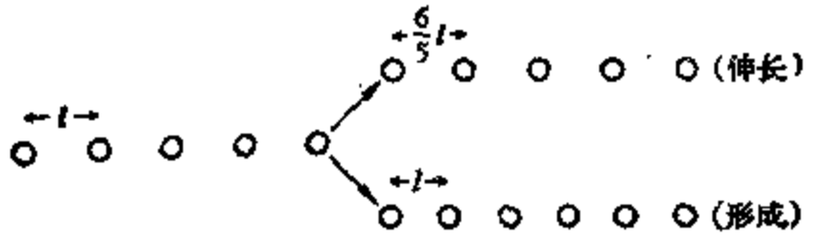


图 18-11

大多数固体的力学、热学、电学、光学等性質,如压縮或伸长、传热、电导、透光等等,皆与方向有关. 表面张力是个向量,也应是如此. Shuttleworth 指出,对于各向异性的固体,两个不同方向的表面张力 $\tilde{\gamma}_1$ 和 $\tilde{\gamma}_2$ 与 γ 的关系是

$$\tilde{\gamma}_1\, dA_1 + \tilde{\gamma}_2\, dA_2 = d(A\gamma) = \gamma\, dA + A\, d\gamma.$$

dA_1 和 dA_2 是面积在 1, 2 两个方向的增加. 对于各向同性的固体,上式即成

$$\tilde{\gamma} = \gamma + A\frac{d\gamma}{dA}. \tag{58}$$

将液面扩大,表面上分子重新排列所需之时間比体相中切应力张弛所需的时間短得多,即在可逆过程中 $d\gamma/dA = 0$,故可将 $\tilde{\gamma}$ 与 γ 等同起来. 对于固体这显然是办不到的,故 $\tilde{\gamma}$ 与 γ 不同.

既然不同,我們应知道何种性質与 $\tilde{\gamma}$,何种与 γ 有关. Shuttleworth 指出,对于机械性質应当用 $\tilde{\gamma}$,对于热力学性質应当用 γ. 自原則講,这是显而易見的,因为机械性質,如弯曲表面两方的压力差 ΔP,是向量,而 $\tilde{\gamma}$ 也是向量;热力学性質,如自由能等,是无向量,而 γ 也是无向量. 茲以二例为具体的說明:

(1) 曲率半径与压力　在一弯曲表面上有一小方块,其边长为 δ. 根据表面张力的定义,每边所受之力是 $\tilde{\gamma}\delta$, 它們的与表面法綫 ON 平行的分力是 $\tilde{\gamma}\delta^2/R_1$ 和 $\tilde{\gamma}\delta^2/R_2$, R_1 和 R_2 是曲面的主要曲率半径. 若曲面上下的压力差是 ΔP, 则小方块所受之力是 $\Delta P\delta^2$. 在平衡时此力与表面张力的法向分力必相等,故



图 18-12

$$\Delta P = \tilde{\gamma}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \tag{59}$$

与式(8′)相同.

(2) 小块晶体的蒸气压力　在固定体积中有一晶体与其蒸气成平衡. 若各晶面的表面张力皆为外力所抵消,则晶体内部不遭受胁变,整个体系的自由能是 $n_{晶}f^{晶}+n_{气}f^{气}+\sum Af^{\sigma}$, $n_{晶}$ 和 $n_{气}$ 分别代表固体及气体的克分子数, $f^{晶}$ 和 $f^{气}$ 是二相的克分子自由能, f^{σ} 是单位面积的自由能. 若将外力逐渐減至零,则与表面张力对抗者是晶体的弹性胁变,即体系作工. 只对于各向同性的球形固体,才能准确地計算这个工:

$$-W=\int_{\Delta P=2\tilde{\gamma}/R}^{\Delta P=0}\Delta P\,dV=-\frac{4}{3}\pi\beta R_1^3\int_{2\tilde{\gamma}/R_1}^{0}\Delta P\,d(\Delta P)$$

$$=\frac{8}{3}\pi\beta\tilde{\gamma}^2R_1.$$

其中之 $\beta=-\frac{1}{V}\frac{dV}{dP}$ 是固体的压縮系数. 此时体系的自由能是 $n_{晶}f^{晶}+n_{气}f^{气}+Af^{\sigma}-\frac{8}{3}\pi\beta\tilde{\gamma}^2R_1$. 若有 dn 克分子自固相蒸发入气相,固体的体积、面积及半径皆将減少. 在平衡时此过程之

$$dF=-f^{晶}dn+f^{气}dn-f^{\sigma}dA+\frac{8}{3}\pi\beta\tilde{\gamma}^2dR_1=0.$$

以 ρ 代表固体的密度, 再将 $dn=\frac{\rho}{M}dV$, $dA=\frac{2\,dV}{R_1}$, $dR_1=\frac{dV}{4\pi R_1^2}$ 各关系代入上式,即得

$$\frac{\rho}{M}(\mu^0+RT\ln p)=\frac{\rho}{M}f^{晶}+\frac{2f^{\sigma}}{R_1}-\frac{2\beta\tilde{\gamma}^2}{3R_1^2}.$$

若固体是大块的，就不必考虑 f^σ 和 $\tilde{\gamma}$ 的效应：

$$\frac{\rho}{M}(\mu^0 + RT\ln p_\infty) = \frac{\rho}{M} f^{\text{III}}.$$

相减即得

$$RT\ln\frac{p}{p_\infty} = \frac{2M}{\rho R_1}\left(1 - \frac{\beta\tilde{\gamma}}{3R_1}\frac{\tilde{\gamma}}{f^\sigma}\right) f^\sigma.$$

因 β 值极小，故 $1 \gg \frac{\beta\tilde{\gamma}^2}{3R_1 f^\sigma}$，上式即简化成

$$RT\ln\frac{p}{p_\infty} = \frac{2M\gamma}{\rho R_1} \quad (f^\sigma = \gamma). \tag{60}$$

此即是 Kelvin 公式. 和式(9′)一样，只对于极小的固体，此式才有实验意义. 自其来源知道此式只能定性地正确.

§ 16. 一些热力学关系

在 § 5 曾指出，因为多了 γ 和 A 两个因子，表面体系的特性函数比一般体系的多了一倍，式 (13a, b, c, d) 及式 (18a, b, c, d). 在下面我們将这些公式的形式稍微变更一下. 为簡单起見，設一理想气体与一种不揮发的惰性固体成吸附平衡，但不溶于固体之中. 所謂惰性者即固体的热力学及几何性質皆不因吸附了气体而改变. 因其是惰性的，故在下面各方程中不必考虑它的体相. 若将 Gibbs 表面放在使 $\Gamma_{\text{III}} = 0$ 之处*，則

$$dU = d(U^\sigma + U^\sigma) = T\,dS^\sigma - P\,dV^\sigma + \mu^\sigma\,dn^\sigma + T\,dS^\sigma - \phi\,dA + \mu^\sigma\,dn^\sigma, \tag{61}$$**

$$dH = d(H^\sigma + H^\sigma) = T\,dS^\sigma + V^\sigma\,dP + \mu^\sigma\,dn^\sigma + T\,dS^\sigma - \phi\,dA + \mu^\sigma\,dn^\sigma, \tag{62}$$

$$d\mathscr{U} = d(\mathscr{U}^\sigma + \mathscr{U}^\sigma) = T\,dS^\sigma - P\,dV^\sigma + \mu^\sigma\,dn + T\,dS^\sigma + A\,d\phi + \mu^\sigma\,dn^\sigma, \tag{63}$$

---

* 对于固-气体系，这就二将固体表面当作 Gibbs 表面.

** 若将表面相当作极薄的普通体系，則各式中倘有 $P\,dV^\sigma$ 或 $V^\sigma\,dP$ 項. 但因 $V^\sigma \ll V^\sigma$，故最后結果，如式 (68), (69) 等仍不变.

$$d\mathscr{H} = d(\mathscr{H}^{\gamma} + \mathscr{H}^{\sigma}) = T\,dS^{\gamma} + V^{\gamma}\,dP + \mu^{\gamma}\,dn^{\gamma} + T\,dS^{\sigma} + A\,d\phi + \mu^{\sigma}\,dn^{\sigma}, \tag{64}$$

$$dG = d(G^{\gamma} + G^{\sigma}) = -S^{\gamma}\,dT + V^{\gamma}\,dP + \mu^{\gamma}\,dn^{\gamma} - S^{\sigma}\,dT - \phi\,dA + \mu^{\sigma}\,dn^{\sigma}, \tag{65}$$

$$d\mathscr{G} = d(\mathscr{G}^{\gamma} + \mathscr{G}^{\sigma}) = -S^{\gamma}\,dT + V^{\gamma}\,dP + \mu^{\gamma}\,dn^{\gamma} - S^{\sigma}\,dT + A\,d\phi + \mu^{\sigma}\,dn^{\sigma}. \tag{66}$$

式中之 $\phi \equiv -\left(\frac{\partial U^{\sigma}}{\partial A}\right)_{S^{\sigma},n^{\sigma}} = -\left(\frac{\partial H^{\sigma}}{\partial A}\right)_{S^{\sigma},n^{\sigma}} = -\left(\frac{\partial G^{\sigma}}{\partial A}\right)_{T,n^{\sigma}}$，亦即表面压力.

在下面討論中我們需要 $\phi, S^{\sigma}, s^{\sigma}$ 与实验数据的关系. 前已指出，在強度因子皆是固定的条件下，以上各式皆积分成

$$\mathscr{G} = \mathscr{G}^{\gamma} + \mathscr{G}^{\sigma} = \mu^{\gamma}n^{\gamma} + \mu^{\sigma}n^{\sigma}.$$

微分 $\mathscr{G}^{\sigma}$ 再与式(66)中之相应部分比較，即得在恆温时

$$\phi = RT\int_{f=0}^{f}\Gamma\,d\ln f \simeq RT\int_{p=0}^{p}\Gamma\,d\ln p, \tag{67}$$

这是表面化学中一个最重要公式，因为 ϕ 是决定吸附的主要因子. 虽然 $p \to 0$ 时 $\ln p \to -\infty$，但因在低压 Γ 与 p 成正比，故上积分存在.

表面热力学中一个常引起混乱的数量是表面熵. 所以如此者是有时将克分子数量与偏模数量混为一談. 其实若将此二数量的物理意义回忆一下，即可避免此种情况. 若克分子数改变之时，所有的強度因子皆是固定的，則 $\frac{\partial Y}{\partial n} = Y/n = y$，克分子 Y；若不能滿足此条件，但 T, P 是固定的，則 $\left(\frac{\partial Y}{\partial n}\right)_{T,P} = \bar{Y}$，偏模 Y；对于表面相，$\left(\frac{\partial Y}{\partial n}\right)_{T} = \bar{Y}$，因为 1)与 P 无关，故压力是否固定沒有关系，2)因为強度因子 ϕ 未曾固定，故不是 y 而是 $\bar{Y}$；若将表面相当作极薄的普通体系，則 $\left(\frac{\partial Y}{\partial n}\right)_{T,P} = \bar{Y}$；对于一組分的理想气体，$\left(\frac{\partial Y}{\partial n}\right)_{T} = y$，因 T 是唯一起作用的強度因子.

設表面上状态为 (Γ, T) 的气体与状态为 (P, T) 的自由气体

成平衡: $\mu^\sigma(\Gamma, T) = \mu^\gamma(P, T)$. 由此即得

$$\left(\frac{\partial \mu^\sigma}{\partial \Gamma}\right)_T d\Gamma - \overline{S^\sigma}\, dT = v\, dP - s^\gamma\, dT,$$

$$\overline{S^\sigma} - s^\gamma = -v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\Gamma = -RT\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma. \tag{68}$$

欲得 $s^\sigma - s^\gamma$ 可利用 Gibbs-Duhem 公式:

$$d\mu^\gamma = -s^\gamma dT + v\, dP, \quad d\mu^\sigma = -s^\sigma dT + \frac{1}{\Gamma} d\phi.$$

由此即得

$$s^\sigma - s^\gamma = -v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\phi = -RT\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\phi, \tag{69}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_T = v\Gamma = RT\Gamma/p. \tag{70}$$

积分式(70)即得式(67).

§17. 吸 附 热

吸附热又是一个能引起混乱的名詞. 主要的原因是有影响的因子很多,而現时流行的名詞常常未能将这些因子表示出来,故此頗名思义混乱就产生了. 最好的办法是在名詞統一之前尽量用符号而不用名詞. 在下面我們仍采用热力学的規定,将体系所吸之热当作正的. 現时从事此种研究之人常常用热化学的古老規定,将放出之热当作正的. 参考文献时务必留意.

根据式 (61)—(64), 在恆温时有四种过程可以改变体系的能量:

$$V^\gamma, A \text{ 固定}, \quad Q = \Delta U, \quad q = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial n^\sigma}\right)_{T, V^\gamma, A} = \left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T, A} - u^\gamma, \tag{71}$$

$$P, A \text{ 固定}, \quad Q = \Delta H, \quad q = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n^\sigma}\right)_{T, P, A} = \overline{H^\sigma} - h^\gamma, \tag{72}$$

V^α, ϕ 固定, $Q = \Delta\mathscr{U}$, $q = \left(\frac{\partial \Delta\mathscr{U}}{\partial n^\sigma}\right)_{T, V^\alpha, \phi} = u^\sigma - u^\alpha$,

(73)

P, ϕ 固定, $Q = \Delta\mathscr{H}$, $q = \left(\frac{\partial \Delta\mathscr{H}}{\partial n^\sigma}\right)_{T, P, \phi} = h^\sigma - h^\alpha$,

(74)

因为 $dn^\alpha = -dn^\sigma$. 一般将式(71)叫作微分吸附热, 将式(72)叫作恆量吸附热, 将式(74)叫作平衡吸附热. Everett 主张将它們叫作微分吸附能, 微分吸附热, 平衡吸附能和平衡吸附热. 其实最安全最簡便的名詞是 TVA 吸附热. $TP\phi$ 吸附热等等.

我們先討論式(72), 因其是最常遇見的数量. 自式(62)知在指定条件下, $\bar{H}^\sigma = T\bar{S}^\sigma + \mu^\sigma$, $h^\alpha = Ts^\alpha + \mu^\alpha$. 在平衡时 $\mu^\sigma = \mu^\alpha$, 故式(72)成了

$$\bar{H}^\sigma - h^\alpha = T(\bar{S}^\sigma - s^\alpha). \tag{75}$$

自式(68), 上結果可写成更常見的形式:

$$q_{st} \equiv \bar{H}^\sigma - h^\alpha = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_\Gamma. \tag{75'}$$

此結果說明为何将 q_{st} 叫作恆量吸附热.

自 q_{st} 很容易导出与式(71)相应的結果. 因 $\left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T, A} = T\bar{S}^\sigma + \mu^\sigma$, $u^\alpha = h^\alpha - Pv = h^\alpha - RT$, 故(71)成了

$$q_d \equiv \left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T, A} - u^\alpha = T(\bar{S}^\sigma - s^\alpha) + RT = q_{st} + RT \tag{76}$$

$$= -RT^2\left[\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_\Gamma - \frac{1}{T}\right] = -RT^2\left(\frac{\partial \ln n^\alpha}{\partial T}\right)_{V^\alpha, \Gamma}. \tag{76'}$$

因为强度因子 T, ϕ 皆是固定的, 故

$$\left(\frac{\partial \mathscr{H}^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T, \phi} = \frac{\mathscr{H}^\sigma}{n^\sigma} = h^\sigma = Ts^\sigma + \mu^\sigma,$$

而 $\left(\frac{\partial \mathscr{H}^\alpha}{\partial n^\alpha}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial H^\alpha}{\partial n^\alpha}\right)_{T, P} = h^\alpha = Ts^\alpha + \mu^\alpha$, 因此(74)成了

$$h^\sigma - h^{\sigma\prime} = T(s^\sigma - s^{\sigma\prime}) = -RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\phi. \tag{77}$$

用相同步骤可得

$$u^\sigma - u^{\sigma\prime} = T(s^\sigma - s^{\sigma\prime}) + RT \tag{78}$$

$$= -RT^2\left(\frac{\partial \ln n^{\sigma\prime}}{\partial T}\right)_{V^{\sigma\prime},\phi}. \tag{78'}$$

式(71)及(72)皆可写成另外形式. 自 $U^\sigma = n^\sigma u^\sigma$ 及 $H^\sigma = n^\sigma h^\sigma$ 立得

$$\left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A} = u^\sigma + n^\sigma\left(\frac{\partial u^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A} = u^\sigma + \Gamma\left(\frac{\partial u^\sigma}{\partial \Gamma}\right)_{T,A},$$

$$\left(\frac{\partial H^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A} = h^\sigma + n^\sigma\left(\frac{\partial h^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A} = h^\sigma + \Gamma\left(\frac{\partial h^\sigma}{\partial \Gamma}\right)_{T,A}.$$

由此即得

$$q_d = u^\sigma - u^{\sigma\prime} + \Gamma\left(\frac{\partial u^\sigma}{\partial \Gamma}\right)_{T,A}, \tag{71'}$$

$$q_{st} = h^\sigma - h^{\sigma\prime} + \Gamma\left(\frac{\partial h^\sigma}{\partial \Gamma}\right)_{T,A}. \tag{72'}$$

现在略述各种吸附热間的关系. 除了前已提过的

$$q_{TVA} - q_{TPA} = RT \tag{76}$$

和

$$q_{TV\phi} - q_{TP\phi} = RT \tag{78}$$

之外,还可以有

$$q_{TVA} - q_{TV\phi} = T(\bar{S}^\sigma - s^\sigma), \tag{79}$$

$$q_{TPA} - q_{TP\phi} = T(\bar{S}^\sigma - s^\sigma), \tag{80}$$

$$q_{TVA} - q_{TP\phi} = T(\bar{S}^\sigma - s^\sigma) + RT, \tag{81}$$

$$q_{TPA} - q_{TV\phi} = T(\bar{S}^\sigma - s^\sigma) - RT. \tag{82}$$

四种关系. 自 $d\mu^\sigma = -\bar{S}^\sigma dT + \frac{\partial \mu^\sigma}{\partial \Gamma} d\Gamma$ 及 $d\mu^\sigma = -s^\sigma dT + \frac{1}{\Gamma} d\phi$ 知

$$\bar{S}^\sigma - s^\sigma = -\frac{1}{\Gamma}\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_\Gamma. \tag{83}$$

由此即得

$$q_{TVA} - q_{TV\phi} = -\frac{T}{\Gamma}\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{\Gamma}, \tag{79'}$$

$$q_{TPA} - q_{TP\phi} = -\frac{T}{\Gamma}\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{\Gamma}, \tag{80'}$$

$$q_{TVA} - q_{TP\phi} = -\frac{T}{\Gamma}\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{\Gamma} + RT, \tag{81'}$$

$$q_{TPA} - q_{TV\phi} = -\frac{T}{\Gamma}\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{\Gamma} - RT. \tag{82'}$$

以上所說的皆是恆溫吸附热，測定之时須用恆温量热計. Aston 指出，恆温量热計，如 Bunsen 冰量热計等，只能在一定的温度使用，很不方便，但絕热量热計却不受此种限制，故此这种实驗值得注意. 在絕热情形下，若由于吸附而放出能或焓，体系的温度卽升高，能或焓量之改变是 $(C_c + C^{\pi} + C^{\sigma})\,dT$，$C_c$ 是量热計之热容. 根据我們对于符号的規定，

$$-q_a = (C_c + C_p^{\pi} + C_p^{\sigma})\left(\frac{\partial T}{\partial n^{\sigma}}\right)_{i}$$

或

$$-q_a = (C_c + C_v^{\pi} + C_v^{\sigma})\left(\frac{\partial T}{\partial n^{\sigma}}\right)_{i}. \tag{83}$$

現在我們欲求 q_a 与其他吸附热的关系. 对于恆熵恆压恆面积的体积，平衡标志是

$$(dH)_{S,P,A} = 0.$$

自式(62)知在指定条件下

$$C_c\,dT + T\,dS^{\pi} + T\,dS^{\sigma} = 0.$$

以 T，P，n 为独立变数，

$$dS^{\pi} = \left(\frac{\partial S^{\pi}}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial S^{\pi}}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial S^{\pi}}{\partial n^{\pi}}\right)_{T,P} dn^{\pi}$$

$$= \frac{C_p^{\pi}}{T}\,dT - \frac{V}{T}\,dP + s^{\pi}\,dn^{\pi}$$

$$dS^{\sigma} = \frac{C_p^{\sigma}}{T}\,dT + \bar{S}^{\sigma}\,dn^{\sigma}, \text{ 因 } \frac{V^{\sigma}}{T} \simeq 0.$$

代入上式卽得

$$(C_c + C_p^{\alpha} + C_p^{\sigma})\left(\frac{\partial T}{\partial n^{\sigma}}\right)_s - v\left(\frac{\partial P}{\partial n^{\sigma}}\right)_t + T(\bar{S}^{\sigma} - s^{\alpha}) = 0$$

或

$$q_d - q_{st} = -v\left(\frac{\partial P}{\partial n^{\sigma}}\right)_T. \tag{84}$$

§18. 量热結果与吸附等温綫

上节所提到的吸附热和熵中有的可以直接在量热計中測定，或自等温綫計算，有的則必須自等温綫計算. 我們先討論恆量吸附热. 自式(75′)

$$q_{st} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma} = R\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\Gamma}$$

知以 $(\ln p)_\Gamma$ 与 $\frac{1}{T}$ 作图卽可得 q_{st}. 求 $(\ln p)_\Gamma$ 的方法自图 18-13 卽可了然. 計算之时常常不用 $(\ln p)_\Gamma$ 对 $\frac{1}{T}$ 曲綫的斜率，因为需要的数据太多，而用

$$\frac{q_{st}}{R} = \frac{\Delta(\ln p)_\Gamma}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \tag{85}$$

如此得到的不是在 T_1 或 T_2 而是在 $\frac{1}{T} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)$ 的結果. 实行之时不宜仅用两个等温綫，因为在所用的温度間隔中可能有表面相变，若只用两个等温綫就不易看出. 而将相变热也算在吸附热的賬上. 得到 q_{st} 就可以利用式(75)以得 $\bar{S}^{\sigma} - s^{\alpha}$，用式(76)以得 q_d.

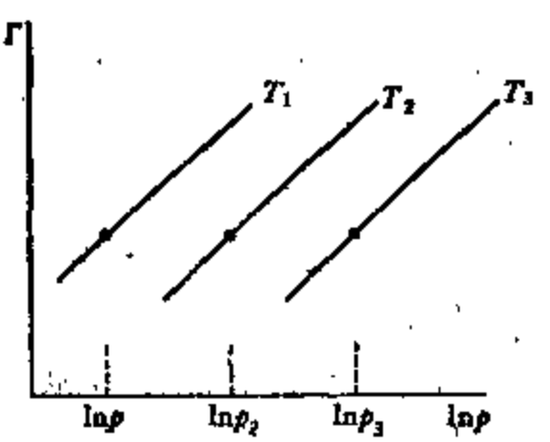


图 18-13

q_{st} 可以直接測定，但 $q_{T\rho\phi}$ 則只能靠等温綫，因为沒有一种二維活塞以将表面压力維持在指定的数目. 求 $q_{T\rho\phi}$ 的方法是引用

式(77)：

$$q_{T\Gamma\phi} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\phi = R\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}}\right)_\phi .$$

和上段一样，欲用此式须先求得 ϕ–p 等温綫（参考图 18-13）然后摘取所要的 $(\ln p)_\phi$，用

$$\frac{q_{T\Gamma\phi}}{R} = \frac{\Delta(\ln p)_\phi}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{86}$$

以求 $q_{T\Gamma\phi}$ 及 $T(s^\sigma - s^{\sigma'})$.

用式 (67) 求 ϕ 时需要单位面积上的过剩 Γ（对于固-气体系，过剩和吸附量相差极少，可視为同一数量）. 因为表面积常常是个未知数，故有时不用 Γ 而用一克固体所吸附的气体 x/m 表示吸附量（x 是被 m 克固体所吸附的气体克分子数）. 因为 x/m 与 Γ 成正比，故此倘若我們只要比值，如同一固体吸附了不同气体时之 $\Delta S_{(1)}/\Delta S_{(2)}$ 或 $q_{(1)}/q_{(2)}$ 等等，以 x/m 代 Γ 的結果仍是正确的，但是若想得絕对值，如 s^σ 等，当然就不行了. 在此处可以指出，这个問題并不象我們最初所想的那样簡单，認为用任何求面积的方法皆可以解决問題. 一般測定表面积的方法皆是根据某种吸附模型. 例如現时最流行的 BET 法就是将第一吸附层看作固定的*. 要想利用热力学数量，特别是 s^σ，来判断吸附层的性質，自然不应用一个根据某种模型得来的表面积以考驗这个模型的正确性.

和用式(85)时一样，用式(86)时也不宜仅用两个 ϕ–P 曲綫.

以上所說皆是自等温綫数据計算吸附热及熵. 此法虽然方便，但准确度不高，因为所需要的低压吸附数据很难精确測定. 用量热法不但可以避免此种缺点，而且可以更直接地得到积分数据. 今以 Morrison 学派的工作为例. 固体吸附了 ΔV 体积气体后，体

* 此处所謂的固定 (localized) 并不意味着被吸附的分子不能动. 它們仍有移动、振动、轉动动能，亦可因吸附-解吸或扩散而自一个吸附点移至另一点. 自統計力学观点，"固定"只表示这些被吸附的分子中絕大多数皆停留在吸附点或其附近，而只有极少数在空隙位置.

系温度升高了 ΔT. 自此种結果可用

$$(C_c + C_p^{\neg} + C_p^{\sigma}) \frac{\Delta T}{\Delta n^{\sigma}} - V^{\neg} \frac{\Delta P}{\Delta n^{\sigma}} = -q_{st}$$

以得 q_{st}. 式中之 ΔP 是由于吸附而产生之压力降低，C_c, $C_p^{\neg}$ 及 C_p^{σ} 也皆是直接测得的. 他們还算得克分子积分恆量吸附热

$$Q = \frac{\sum q_{st}\Delta n^{\sigma}}{\sum \Delta n^{\sigma}} = \frac{\sum q_{st}\Delta V}{\sum \Delta V}, \tag{87}$$

因其是計算 s^{σ} 时所需要的. 自式(75)得

$$\bar{S}^{\sigma} = s^{\neg} + \frac{q_{st}}{T} - \alpha p, \tag{88}$$

其中之 αp 将气体校正至理想状态. 这是必要的，因为 $s^{\neg}$ 是理想气体的克分子熵. 自其定义，

$$s^{\sigma} = \frac{1}{V}\int_0^V \bar{S}^{\sigma}\, dV,$$

将式(88)代入，即得

$$s^{\sigma} = \frac{Q}{T} + \frac{1}{V}\int_0^V (s^{\neg} - \alpha p)\, dV$$

在恆温，$ds^{\neg} = -R\, d\ln p$，故部分积分上式即得

$$s^{\sigma} = s^{\neg} + \frac{Q}{T} + \frac{R}{V}\int_0^V V\, d\ln p - \frac{\alpha}{V}\int_0^V p\, dV. \tag{89}$$

自实验数据可以积分上式以得 s^{σ}.

測定及計算热力学函数的目的是希望能利用这些数据对于表面及表面相的性質，如表面是否均匀，吸附层是固定的还是二維气态的，分子在表面上有多少自由度，吸附层的厚度等等进一步了解. 近年来在这些方面的进展很大，但詳細討論牵涉許多統計力学，不在本书范围之內. 有兴趣的讀者可参考 Everett, Morrison, Hill, DeBoer 等人的文章.

§19. 潤　　湿

作为討論固体自溶液吸附的前奏，我們略論潤濕，主要是潤濕过程的自由焓变化.

首先我們給潤湿一个热力学定义：若固体与液体接触后体系(固体＋液体)之自由焓(能)降低，就叫潤湿．自由焓(能)降低之多少謂之潤湿度，以 ϕ_{12} 代表之．潤湿可分为三类：(1)附着潤湿，(2)扩展潤湿，(3)浸湿．三者之别可自图 18-14 見之．

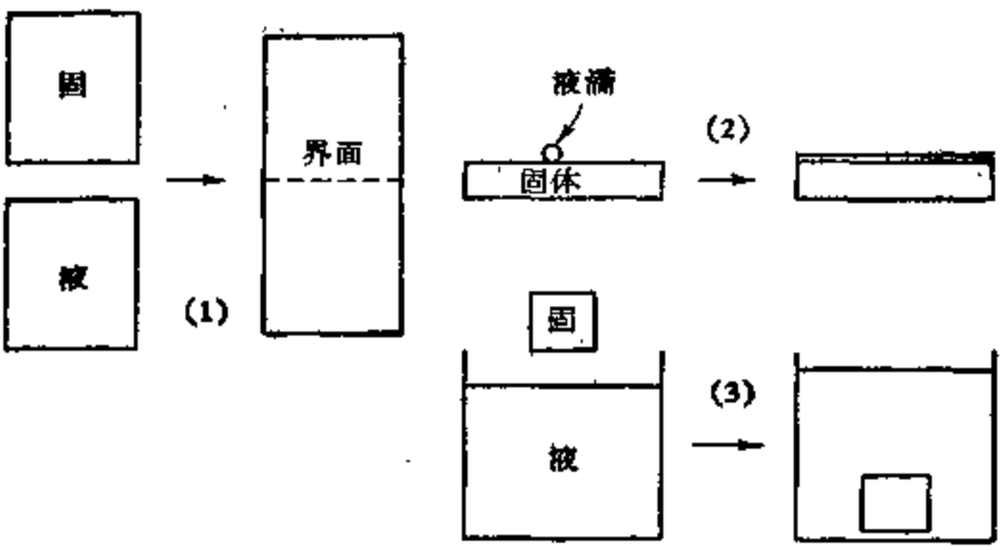


图 18-14 (1), (2), (3)

在(1)中原有固、液二表面，后来皆消失而代之者是一个固-液界面．若三面皆是 1 厘米^2，其自由焓是 $\gamma_{固}$，$\gamma_{液}$ 和 $\gamma_{固-液}$，則此过程之

$$\phi_{12} = \gamma_{固} + \gamma_{液} - \gamma_{固-液}. \tag{90}$$

(2)中原有 1 厘米^2 的固面及一极小液滴(其面积甚小，可以不計)，后来固面消失而代之者是同面积的固-液界面及液体表面．过程之

$$\phi_{12} = \gamma_{固} - \gamma_{固-液} - \gamma_{液}. \tag{91}$$

(3)中原有之固面为固-液界面所代替，

$$\phi_{12} = \gamma_{固} - \gamma_{固-液}. \tag{92}$$

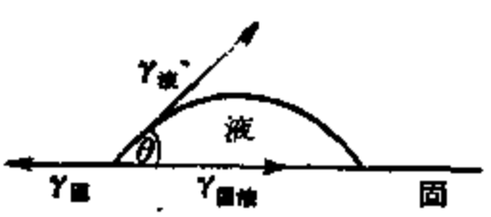


图 18-15

在这些表面自由焓中，$\gamma_{固}$ 及 $\gamma_{固-液}$ 皆是現时无法測定的数量，我們有无方法測定 ϕ_{12}？茲分别討論之．

(1) 設此液体在固面上不展

开而成图 18-15 形状. 平衡之时

$$\gamma_{固} = \gamma_{固-液} + \gamma_{液}\cos\theta^{*}, \tag{93}$$

将其代入式 (90) 即得

$$\phi_{12} = \gamma_{液}(1 + \cos\theta). \tag{94}$$

因 $\gamma_{液}$ 是已知的,故只须测定 θ 即知 ϕ_{12}. 原则虽然如此简单,但 θ 之精确测定是一个尚未圆满解决的问题,因为有滞后现象,即液体前进时与退后时之 θ 不同. 原因何在现时尚不很明了. 此外固面只须被极微量的杂质,如活塞油的蒸气,所沾染,θ 即可改变很多. 应注意液体若在固面上不是图 18-15 的形状而展成一片,式 (94) 即不适用(看下段).

(2) 将式 (93) 引入式 (91) 即得 $\phi_{12} = \gamma_{液}(\cos\theta - 1)$. 因 $\cos\theta \leqslant 1$,故此处之 ϕ_{12} 等于零或是负的. 式 (91) 的 ϕ_{12} 在表面化学中一般叫作展开系数,它决定了一种液体能否在一种固体的表面上展开. 若 ϕ_{12} 为正,则液体能完全展开;若 ϕ_{12} 为负,则液体将在固体表面上形成滴,并成 θ 角. 近年来,接触角的测定已发展成为一种研究固体表面性质的重要手段了. 在此处可以附带提一下一个常见的对 θ 之误解. 如图 18-14(2) 所示,有人认为此处固液接触角 θ 是 0°. 这是不对的. $\theta = 0°$ 之正确理解是有一个角,它恰好是零度,而在此处根本没有接触角. 无角≒0°!

设将固体悬于压力不断徐徐增加之蒸气中以吸附蒸气,直到压力达到饱和值. 此时表面上即有一层极薄的液体. 自 Gibbs 吸附定理知表面自由焓之降低 $= -RT\int_{f=0}^{f=\text{饱和值}} \Gamma d\ln f \simeq RT\int_{0}^{p=\text{饱和值}} \Gamma d\ln p$. 此积分前已提过,兹不重复,而此处表面自由焓之降低是 $\gamma_{固} - \gamma_{液} - \gamma_{固-液}$:

$$\phi_{12(2)} = \gamma_{固} - \gamma_{液} - \gamma_{固-液} = RT\int_{0}^{\text{饱和}} \Gamma d\ln f. \tag{95}$$

(3) 自 $\phi_{12(2)}$ 中去掉 $\gamma_{液}$ 即得 $\phi_{12(3)}$.

---

* Shuttleworth 曾证明,对于接触角应当用 γ 而不用 $\bar{\gamma}$.

§ 20. 固体自溶液中吸附

自溶液吸附与自气相吸附有一重要不同之处，即溶液永远是多組分的. 各組分之吸附互为消长，有些組分的吸附量可能出現負值，同时液相的浓度也必改变. 若不将体相、表面相及各組分同时考虑，有些事实就不能理解，例如将浓度范围扩大，吸附等温綫就出現最高峯，有时还成～形. 为了簡单起見在下面只討論二組分的稀溶液. 将結果推广到多組分的浓溶液，在原則上并无困难，但作实驗就又当别論了.

将干淨固体加入溶液，体相及表面相的浓度皆将改变，同时固面的自由能也与前不同. 要在討論中将这些因子皆照顾到，最方便是用

$$d\mathcal{G} = -S^b\,dT + V^b\,dP + \sum^b \mu_i\,dn_i - S^\sigma\,dT - A\,d\gamma + \sum^\sigma \mu_i\,dn_i.$$

在恆溫恆压恆面积的情形下，此式簡化成

$$(d\mathcal{G})_{T,P} = \sum^b \mu_i\,dn_i + \sum^\sigma \mu_i\,dn_i - A\,d\gamma. \qquad (96)$$

我們首先討論浓度与 $\mathcal{G}$ 的关系. 固体才与稀溶液接触时，界面几乎完全为溶剂分子所占. 随着时間的延长，这些溶剂分子漸漸为溶質分子所頂替，直到各达其平衡值为止. 因为实驗时一般皆测定溶質浓度之改变，故先討論溶質在二相間之迁移对 $\mathcal{G}$ 的影响. 以 $\Delta\mathcal{G}_{(2)}$ 代表此結果：

$$\Delta\mathcal{G}_{(2)} = \int \mu_2^b\,dn_2^b + \int \mu_2^\sigma\,dn_2^\sigma$$

因 $dn_2^\sigma = -dn_2^b$，故上式可写成

$$\Delta\mathcal{G}_{(2)} = \int (\mu_2^\sigma - \mu_2^b)\,dn_2^\sigma,$$

积分之，得

$$\Delta\mathcal{G}_{(2)} = (\mu_2^\sigma - \mu_2^b)n_2^\sigma \Big|_{\text{終}}^{\text{始}} - \int n_2^\sigma\,d(\mu_2^\sigma - \mu_2^b)$$

$$= -\int_{n_2^\sigma=0}^{n_2^\sigma} n_2^\sigma\,d(\mu_2^\sigma - \mu_2^b).$$

因最初 $n_2^a \simeq 0$，最后 $\mu_2^a = \mu_2^b$. 我們可分为两种情况来討論：(a)溶液无限多，(b)非无限多.

(a) 在此种体系中可将 μ_2^b 当作固定的，即

$$\Delta\mathscr{G}_{(2)} = -\int n_2^a \, d\mu_2^a .$$

我們可以想象这样一个可逆过程：使固体連串地与无数无限多的溶液接触，这些溶液的浓度皆只相差 dc. 浓度自极小增至最后的平衡值，n_2^a 即自 0 增至 n_2^a. 因永远在平衡，故可以溶液之 μ 代 μ^a，上式即成

$$\Delta\mathscr{G}_{(2)} = -\int n_2^a \, d\mu^b = -RT\int_0^a n_2^a \, d\ln a_2 . \qquad (97)$$

a 是体相中溶質的活度. 在此处我們并未犯先将 $d\mu_2^b$ 当作 0，后又用它代替 $d\mu_2^a$ 之前后矛盾的錯誤，因为这两次的 $d\mu_2^b$ 不是同一数量. 在此假想过程中 $d\mu$ 代表两个相邻溶液，亦即不同溶液的 μ 之差异.

(b) 若用 V 厘米^3 溶液，則吸附的結果是体相浓度自 C_i 降至 C_f，表面相的浓度自 0 增至 n_2^a. 我們可用下列的几个过程代替这个实际过程. 1 用一半透膜将 V 厘米^3 溶液（中含 n_2° 克分子溶質）冲淡至其最后平衡浓度 C_f，$\Delta\mathscr{G}_1 = n_2^\circ RT\ln\frac{a_f}{a_i}$. 2 将此冲淡的溶液与无限多的同浓度溶液混合，$\Delta\mathscr{G}_2 = 0$. 3 加入固体，听凭吸附在此无限多溶液中进行，$\Delta\mathscr{G}_3 = -RT\int_0^a n_2^a \, d\ln a_2$. 4 达到平衡后自此体系取出 V 厘米^3（連固体），$\Delta\mathscr{G}_4 = 0$. 自 V 厘米^3 吸附的

$$\Delta\mathscr{G}_{(2)} = n_2^\circ RT\ln\frac{a_f}{a_i} - RT\int_0^a n_2^a \, d\ln a_2 . \qquad (98)$$

以上皆是指溶質說的，現在討論溶剂的影响. 先假設溶液是无限多的. 和前一样

$$\Delta\mathscr{G}_{(1)} = \int \mu_1^b \, dn_1^b + \int \mu_1^\circ \, dn_1^\circ = \int (\mu_1^a - \mu_1^b) \, dn_1^a .$$

表面相中多了 dn_2^a 的溶質，就必有同体积的溶剂被頂走。二者体积之比是 $\bar{V}_2/\bar{V}_1$，故 $dn_1^a = -\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} dn_2^a$。代入上式即得

$$\Delta\mathscr{G}_{(1)} = -\int (\mu_1^a - \mu_1^b) \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} dn_2^a = -(\mu_1^a - \mu_1^b) \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} n_2^a \Big|_{\text{始}}^{\text{終}}$$

$$+ \int \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} n_2^a d(\mu_1^a - \mu_1^b) = \int \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} n_2^a \, d\mu_1^a ,$$

因为最初 n_2^a 等于零，平衡时 $\mu_1^a = \mu_1^b$，而且在无限多的溶液中 $d\mu_1^b = 0$。自 Gibbs-Duhem 公式

$$d\mu_1^a = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2^a ,$$

即得

$$\Delta\mathscr{G}_{(1)} = -RT \int_0^a \frac{x_2\bar{V}_2}{x_1\bar{V}_1} n_2^a \, d\ln a_2 . \tag{99}$$

这是对于无限多溶液的結果。若溶液是有限的，則尙須加上

$$n_1^\circ RT \ln \frac{(a_1)_f}{(a_1)_i} .$$

对于有限溶液的总結果是

$$\Delta\mathscr{G}_{(1)+(2)} = n_1^\circ RT \ln \frac{(a_1)_f}{(a_1)_i} + n_2^\circ RT \ln \frac{(a_2)_f}{(a_2)_i}$$

$$- RT \int_0^a n_2^a \left(1 + \frac{x_2\bar{V}_2}{x_1\bar{V}_1}\right) d\ln a_2 \tag{100}$$

式中右方前二項代表体相浓度改变所引起的 $\Delta\mathscr{G}$，末項則是表面相浓度改变的結果。

現在看看表面自由焓如何改变。自

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \text{ 及 } d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2$$

即得

$$-\Delta\gamma = RT \int_0^a \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1}\Gamma_1\right) d\ln a_2 .$$

$a_2 = 0$ 时液相是純溶剂，故 $\Delta\gamma$ 代表以固-溶液界面代替固-純溶剂界面时 1 厘米^2 界面的自由焓之增加(負的!)。若界面的面积为

A，則此时

$$\Delta\mathscr{G} = -A\Delta\gamma = RT\int_0^{a_2}\left(n_2^\sigma - \frac{x_2}{x_1}n_1^\sigma\right)d\ln a_2 \qquad (101)$$

但是实驗开始时，我們用的是干淨的固体，而不是固-純溶剂界面，故欲得 $\Delta\mathscr{G}_{界}$，还需要自固-眞空界面变成固-純溶剂界面的数据，即上节之 $\phi_{12(3)}$：

$$\Delta\mathscr{G}_{界} = RT\int_0^{p_1} n_1^\sigma d\ln p_1 + A\gamma_1 + RT\int_0^{a}\left(n_2^\sigma - \frac{x_2}{x_1}n_1^\sigma\right)d\ln a_2. \qquad (102)$$

算起总賬来，固体自溶液吸附之

$$\begin{aligned}\Delta\mathscr{G}_{全} &= (100) + (102)\\ &= RT\int_0^{p_1} n_1^\sigma d\ln p_1 + A\gamma_1 + RT\sum n_i^\circ \ln\frac{(a_i)_{液}}{(a_i)_{蒸}}\\ &\quad - RT\int_0^{a_2}\frac{x_2}{x_1}\left(\frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}n_2^\sigma + n_1^\sigma\right)d\ln a_2\\ &= RT\int_0^{p_1} n_1^\sigma d\ln p_1 + A\gamma_1 + RT\sum n_i^\circ \ln\frac{(a_i)_{液}}{(a_i)_{蒸}}\\ &\quad - RT\int_0^{a_2}\frac{x_2}{x_1}\frac{V^\sigma}{\overline{V}_1}d\ln a_2, \qquad (103)\end{aligned}$$

$V^\sigma \equiv n_1^\sigma\overline{V}_1 + n_2^\sigma\overline{V}_2$ 是表面相之体积。

§21. 吸附层中組分的活度系数

研究表面体系的热力学不但对于表面化学有很大用处，对于普通体系有时也可以提出新概念，研究表面相中組分的活度即是一例。在平衡时* $\mu^\sigma = \mu^b$，或 $\mu^{\sigma\circ} + RT\ln a^\sigma = \mu^{b\circ} + RT\ln a^b$，由此即得

$$\ln\frac{a^\sigma}{a^b} = \ln\frac{m^\sigma f^\sigma}{a^b} = \Delta\mu^\circ/RT. \qquad (104)$$

m 代表重量克分子浓度。体相中活度之测定見第十六章，不再叙述。若能测定（或計算）m^σ 及 $\Delta\mu^\circ/RT$，即可以計算 f^σ。

* 所有数量皆指溶质。为簡单起見将"1，2"等符号略去。

1. 关于 m^σ

首先需要表面积的数据. 現时最流行的 BET 法之准确度不見得超过 95%. 其次需要在溶液中吸附层的厚度. 这是現时尚无法測定而只能根据假設計算的数量. 設将 BET 面积当作正确的,再假設分子在表面上是立着的,則在水溶液中

$$m^\sigma = \frac{tc_2 + \Gamma_2}{tc_1 - \frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}\Gamma_2} \times 55.51, \tag{105}$$

式中之 t 是最长分子的长度, c 是平衡浓度, Γ_2 是单位面积上之溶質过剩, $tc_2 + \Gamma_2$ 代表溶質克分子数, $tc_1 - \frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}\Gamma_2$ 代表溶剂克分子数, 55.51 是 1000 克水之克分子数. 在此式中 t 的問題最大,但經驗証明它和 m^σ 的关系密切,但对 f^σ 則影响甚微.

2. $\Delta\mu^\circ/RT$ 之測定

实验証明, 溶液很稀时吸附与浓度成正比. 这就意味着可将吸附层当作二維的理想溶液, 其活度系数为1*, 故式(104)可写成

$$\lim \frac{m^\sigma}{a^b} = \exp(\Delta\mu^\circ/RT). \tag{104'}$$

以 m^σ 与 a^b 作图,其极限斜率卽是 $\exp(\Delta\mu^\circ/RT)$.

3. 活度系数

求得 m^σ 及 $\Delta\mu^\circ/RT$ 后卽可用

$$\log f^\sigma = \Delta\mu^\circ/2.303RT + \log a^b - \log m^\sigma \tag{106}$$

以得 f^σ. 此种計算的結果表示在第一吸附层中 f^σ 随着 m^σ 增加. 这与一般溶液的性質不同; 在第二层中却和普通溶液一样, f^σ 因 m^σ 增加而下降. 最出人意料的是自理想溶液所得的結果. 現以苯-甲苯溶液为例. 这是典型的理想溶液,但其 f^σ 却不是 1. 这个結果的眞正意义現时还不清楚, 但无疑地将給溶液理論一个有意思的新課題.

---

* 証: 自 Gibbs 定理: $Ad\phi = n^\sigma d\mu = RTn^\sigma d\ln c$. 二維理想溶液的状态方程是 $\phi A = n^\sigma RT$. 在恒温恒面积, $Ad\phi = RT\,dn^\sigma$. 与第一式比較,得 $d\ln n^\sigma = d\ln c$, 或 $n^\sigma = Kc$.

附　录　(一)

一些化合物的 $\Delta H^{\circ}_{f(298)}$，$\Delta G^{\circ}_{f(298)}$，$S^{\circ}_{(298)}$

物　质	ΔH°_{f} 千卡/克分子	ΔG°_{f} 千卡/克分子	S° 卡/克分子·度
Al (固)	0	0	6.769
Al^{+++} (Aq)	−125.4	−115.0	−74.9
$AlCl_3$ (固)	−166.2	−152.2	40
$Al(H_2O)_6Cl_3$ (固)	−641.1	−542.4	90
Al_2O_3 (固)	−399.09	−376.77	12.186
NH_3 (气)	−11.04	−3.976	46.01
NH_3 (Aq)	−19.32		
NH_4^+ (Aq)	−31.74	−19.00	26.97
NH_4Cl (固)	−75.38	−48.73	22.6
NH_4NO_3 (固)	−87.27		
$(NH_4)_2SO_4$ (固)	−281.86	−215.19	52.65
Ba (固)	0	0	16
Ba^{++} (Aq)	−128.67	−134.0	3
$BaCl_2$ (固)	−205.56	−193.8	30
$BaCO_3$ (固)	−201.3	−272.2	26.8
$BaSO_4$ (固)	−350.2	−323.4	31.6
Br^-(Aq)	−28.90	−24.574	19.29
Br_2 (气)	7.34	0.751	58.639
Br_2 (液)	0	0	36.4
HBr (气)	−8.66	−12.72	47.437
Cd (固)	0	0	18.5
Cd^{++} (Aq)	−17.30	−18.58	−14.6
$CdCl_2$ (固)	−93.00	−81.88	28.3
$CdSO_4$ (固)	−221.36	−195.99	32.8
Ca (固)	0	0	9.95
Ca^{++} (Aq)	−129.77	−132.18	−13.2
CaO (固)	−141.9	−144.4	9.5
$Ca(OH)_2$ (固)	−235.80	−214.33	18.2

$CaCl_2$ (固)	−190.0	−179.3	27.2
$CaSO_4$ (固)	−342.42	−315.56	25.5
C (金鋼石)	0.4532	0.6850	0.5829
C (石墨)	0	0	1.3609
CO (气)	−26.4157	−32.8079	47.301
CO_2 (气)	−94.0518	−94.2598	51.061
CO_2 (Aq)	−98.69	−92.31	29.0
$CO_3^{=}$ (Aq)	−161.63	−126.22	−12.7
CH_4 (气)	−17.889	−12.140	44.50
HCO_3^- (Aq)	−165.18	−140.31	22.7
CH_3OH (液)	−57.02	−39.73	30.3
CCl_4 (液)	−33.3	−16.4	51.25
$COCl_2$ (气)	−53.30	−50.31	69.13
$CHCl_3$ (液)	−31.5	−17.1	48.5
CS_2 (液)	21.0	15.2	36.10
CN^- (Aq)	36.1	39.6	28.2
HCN (气)	31.2	28.7	48.23
C_2H_2 (气)	54.194	50.0	47.997
C_2H_4 (气)	12.496	16.282	52.45
C_2H_6 (气)	−20.236	−7.860	54.85
CH_3COOH (液)	−116.4	−93.8	38.2
C_2H_5OH (液)	−66.356	−41.77	38.4
C_6H_6 (液)	11.718	29.756	41.30
Cl^- (Aq)	−40.023	−31.350	13.17
Cl_2 (气)	0	0	53.286
HCl (气)	−22.063	−22.769	44.617
ClO_2 (气)	24.7	29.5	59.6
ClO_2^- (Aq)	−23.50	−0.62	39.0
ClO_4^- (Aq)	−31.41	−2.57	43.5
Cr (固)	0	0	5.68
$CrO_4^{=}$ (Aq)	−206.3	−168.8	9.2
Cr_2O_3 (固)	−269.7	−250.2	19.4
$Cr_2O_7^{=}$ (Aq)	−349.1	−300.5	51.1
Co (固)	0	0	6.8
Co^{++} (Aq)	−16.1	−12.3	−37.1
CoO (固)	−57.2	−51.0	10.5
Cu (固)	0	0	7.96
Cu^{++} (Aq)	15.39	15.53	−23.6
CuO (固)	−37.1	−30.4	10.4

Cu_2O (固)	−39.84	−34.98	24.1
$CuSO_4$ (固)	−184.00	−158.2	27.1
$CuSO_4 \cdot H_2O$ (固)	−259.00	−219.2	35.8
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ (固)	−402.27	−334.6	53.8
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (固)	−544.45	−499.3	73.0
F^- (Aq)	−78.66	−66.08	−2.3
F_2 (气)	0	0	48.6
HF (气)	−64.2	−64.7	41.47
H^+ (Aq)	0	0	0
H_2 (气)	0	0	31.211
OH^- (Aq)	−54.957	−37.595	−2.519
H_2O (气)	−57.7979	−54.6357	45.106
H_2O (液)	−68.3174	−56.6902	16.716
I^- (Aq)	−13.37	−12.35	26.14
I_2 (固)	0	0	27.9
HI (气)	6.20	0.31	49.314
Fe (固)	0	0	6.49
Fe^{++} (Aq)	−21.0	−20.30	−27.1
Fe^{+++} (Aq)	−11.4	−2.52	−70.1
Fe_2O_3 (固)	−196.5	−177.1	21.5
Fe_3O_4 (固)	−267.0	−242.4	35.0
Pb (固)	0	0	15.51
Pb^{++} (Aq)	0.39	−5.81	5.1
PbO (固,黄色)	−52.07	−45.05	16.6
PbO_2 (固)	−66.12	−52.34	18.3
$PbCl_2$ (固)	−85.85	−75.04	32.6
$PbSO_4$ (固)	−219.50	−193.89	35.2
Mg (固)	0	0	7.77
Mg^{++} (Aq)	−110.41	−108.99	−28.2
MgO (固)	−143.84	−136.13	6.4
$Mg(OH)_2$ (固)	−221.00	−199.27	15.09
$MgCl_2$ (固)	−153.40	−141.57	21.4
$MgSO_4$ (固)	−305.5	−280.5	21.9
$MgCO_3$ (固)	−266	−246	15.7
Mn (固)	0	0	7.59
Mn^{++} (Aq)	−52.3	−53.4	−20
MnO (固)	−92.0	−86.8	14.4

MnO_2 (固)	−124.5	−111.4	12.7
MnO^-_4 (Aq)	−123.9	−101.6	45.4
Hg (液)	0	0	18.5
Hg^{++} (Aq)	—	39.38	—
Hg_2^{++} (Aq)	—	36.79	—
HgO (固,紅色)	−21.68	−13.990	17.2
$HgCl_2$ (固)	−63.32	−50.350	46.8
Hg_2SO_4 (固)	−177.34	−149.12	47.98
Ni (固)	0	0	7.20
Ni^{++} (Aq)	−15.3	−11.1	−38.1
NiO (固)	−58.4	−51.7	9.22
N_2 (气)	0	0	45.767
NO (气)	21.600	20.719	50.339
NO_2 (气)	8.091	12.390	57.47
NO_3^- (Aq)	−49.372	−26.41	35.0
N_2O_4 (气)	2.309	23.491	72.73
HNO_3 (液)	−41.404	−19.100	37.19
O_2 (气)	0	0	49.003
O_3 (气)	34.0	39.06	56.8
P (固,白色)	0	0	10.6
P (固,紅色)	−4.4	—	—
$PO_4^{\equiv}$ (Aq)	−306.9	−245.1	−52
P_4O_{10} (固)	−720.0	—	—
$HPO_4^{=}$ (Aq)	−310.4	−261.5	−8.6
$H_2PO_4^-$ (Aq)	−271.3	21.3	
H_3PO_4 (固)	−306.2	—	—
PCl_3 (气)	−73.22	−68.42	74.49
PCl_5 (气)	−95.35	−77.59	84.3
$POCl_3$ (气)	−141.5	−130.3	77.59
K (固)	0	0	15.2
K^+ (Aq)	−60.04	−67.466	24.5
KCl (固)	−104.175	−97.592	19.67
$KClO_3$ (固)	−93.50	−69.29	34.17
KNO_3 (固)	−117.76	−93.96	31.77
$KMnO_4$ (固)	−194.4	−170.6	41.04
Si (固)	0	0	4.47
SiO_2 (固,石英)	−205.4	−192.4	10.00

SiF_4 (气)	−370	−360	68.0
Ag (固)	0	0	10.206
Ag^+ (Aq)	25.31	18.430	17.67
AgCl (固)	−30.362	−26.224	22.97
AgBr (固)	−23.78	−22.930	25.60
AgI (固)	−14.91	−15.85	27.3
$AgNO_3$ (固)	−29.43	−7.69	33.68
Na (固)	0	0	12.2
Na^+ (Aq)	−57.279	−62.589	14.4
NaCl (固)	−98.232	−91.785	17.30
Na_2SO_4 (固)	−330.90	−302.78	35.73
Na_2CO_3 (固)	−270.3	−250.4	32.5
$NaNO_3$ (固)	−111.54	−87.45	27.8
S (固,斜方)	0	0	7.62
S (固,单斜)	0.071	0.023	7.78
SO_2 (气)	−70.96	−71.79	59.40
SO_3 (气)	−94.45	−88.52	61.24
$SO_4^{=}$ (Aq)	−216.90	−177.34	4.1
H_2S (气)	−4.185	−7.892	49.15
H_2SO_4 (液)	−193.91	—	—
$SOCl_2$ (液)	−49.2	—	—
Sn (固,灰色)	−0.49	0.02	10.7
Sn (固,白色)	0	0	12.3
SnO (固)	−68.4	−61.5	13.5
SnO_2 (固)	−138.8	−124.2	12.5
$SnCl_4$ (液)	−130.3	−113.3	61.8
Zn (固)	0	0	9.95
Zn^{++} (Aq)	−36.43	−35.184	−25.45
ZnO (固)	−83.17	−76.05	10.5
$ZnCl_2$ (固)	−99.40	−88.255	25.9
$ZnSO_4$ (固)	−233.88	−208.31	29.8

附　录　(二)

在理想气体状态下气体的克分子热容 $C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3$，$T$ 为絕对溫度

化合物	分子式	a	$b\times10^3$	$c\times10^6$	$d\times10^9$	范围，°K
溴	Br_2	8.4228	0.9739	−0.3555	—	300—1500
氯	Cl_2	7.5755	2.4244	−0.9650	—	300—1500
氟	F_2	6.115	5.864	−4.186	0.9797	273—2000
氢	H_2	6.9469	−0.1999	0.4808	—	300—1500
碘	I_2	8.504	1.3135	−1.0684	0.3125	273—1773
氮	N_2	6.4492	1.4125	−0.0807	—	300—1500
氧	O_2	6.0954	3.2533	−1.0171	—	300—1500
硫	S_2	6.499	5.298	−3.888	0.9520	273—1773
空气		6.557	1.477	−0.2148	—	273—3773
氨	NH_3	6.189	7.887	−0.728	—	273—1000
二氧化碳	CO_2	6.393	10.100	−3.405	—	300—1500
一氧化碳	CO	6.3424	1.8363	−0.2801	—	300—1500
氰	$(CN)_2$	9.892	14.484	−6.207	—	291—1000
溴化氢	HBr	5.5776	0.9549	0.1581	—	300—1500
氯化氢	HCl	6.732	0.4325	0.3697	—	300—1500
氰化氢	HCN	5.974	10.208	−4.317	—	300—1000
碘化氢	HI	6.707	0.4546	1.216	−0.4813	273—1873
硫化氢	H_2S	6.385	5.704	−1.210	—	298—1500
氧化氮	NO	7.020	−0.370	2.546	−1.087	298—1500
氧化亚氮	N_2O	6.529	10.515	−3.571	—	298—1500
光气，碳酰氯	$COCl_2$	10.35	1.653	−8.408	—	273—973
磷化氢	PH_3	4.496	14.372	−4.072	—	298—1500
五氯化磷	PCl_5	4.739	107.329	−119.2	—	298—500
二氧化硫	SO_2	6.147	13.844	−9.103	2.057	273—1773
三氧化硫	SO_3	6.077	23.537	−0.687	—	298—1200
氯化锡	$SnCl_4$	21.72	6.33	—	—	273—573
水	H_2O	7.219	2.374	0.267	—	298—1500
甲烷	CH_4	3.381	18.044	−4.300	—	298—1500
乙烷	C_2H_6	2.247	38.201	−11.049	—	298—1500
丙烷	C_3H_8	2.410	57.195	−17.533	—	298—1500
正丁烷	C_4H_{10}	4.453	72.270	−22.214	—	298—1500
异丁烷	C_4H_{10}	3.332	75.214	−23.734	—	298—1500

正戊烷	C_5H_{12}	5.910	88.449	−27.388	—	298—1500
正己烷	C_6H_{14}	7.477	104.422	−32.471	—	298—1500
2,2-二甲基丁烷	C_6H_{14}	0.593	133.001	−52.878	—	298—1500
正庚烷	C_7H_{16}	9.055	120.352	−37.528	—	298—1500
正辛烷	C_8H_{18}	10.626	136.298	−42.592	—	298—1500
2,2,4-三甲基戊烷	C_8H_{18}	−3.2	152.5	—	—	400—500
乙烯	C_2H_4	2.830	28.601	−8.726	—	298—1500
丙烯	C_3H_6	2.253	45.116	−13.740	—	298—1500
1-丁烯	C_4H_8	5.132	61.760	−19.322	—	298—1500
顺-2-丁烯	C_4H_8	1.625	64.836	−20.047	—	298—1500
反-2-丁烯	C_4H_8	4.967	59.961	−18.147	—	298—1500
乙炔	C_2H_2	7.331	12.622	−3.889	—	298—1500
丙炔	C_3H_4	6.334	30.990	−9.457	—	298—1500
2-丁炔	C_4H_6	5.700	48.207	−14.479	—	298—1500
苯	C_6H_6	−0.409	77.621	−26.429	—	298—1500
甲苯	$C_6H_5CH_3$	0.576	93.493	−31.227	—	298—1500
环丙烷	C_3H_6	−6.481	82.06	−55.77	15.61	273—973
环戊烷	C_5H_{10}	−5.763	97.377	−31.328	—	298—1500
环己烷	C_6H_{12}	−7.701	125.675	−41.584	—	298—1500
甲基环己烷	$C_6H_{11}CH_3$	−4.624	140.877	−46.698	—	298—1500
甲醛	$HCHO$	4.498	13.953	−3.730	—	291—1500
乙醛	CH_3CHO	7.422	29.029	−8.742	—	298—1500
丙酮	$(CH_3)_2CO$	5.371	49.227	−15.182	—	298—1500
甲醇	CH_3OH	4.398	24.274	−6.855	—	273—1000
乙醇	C_2H_5OH	6.990	39.741	−11.926	—	298—1500
2-丙醇	$(CH_3)_2CHOH$	0.7936	85.02	−50.16	11.56	273—1473
正丙醇	$C_2H_5CH_2OH$	−1.307	92.35	−58.00	14.14	273—1473
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	−24.83	338.7	−593	—	300—400
环氧乙烷	$(CH_2)_2O$	−1.12	4.925	−23.89	3.149	273—973
溴代甲烷	CH_3Br	4.184	22.445	−7.496	—	300—1200
氯代甲烷	CH_3Cl	3.563	22.998	7.571	—	273—773
氟代甲烷	CH_3F	3.616	18.239	−2.035	—	298—600
碘代甲烷	CH_3I	4.105	24.487	−9.733	—	300—600
二氯代甲烷	CH_2Cl_2	4.309	31.67	−16.35	—	250—600
氟氯甲烷	CH_2FCl	4.292	27.025	−10.605	—	250—600
三溴甲烷,溴仿	$CHBr_3$	9.356	32.319	−21.272	—	300—600
三氯甲烷,氯仿	$CHCl_3$	7.052	35.598	−21.686	—	273—773
甲基氰,乙腈	CH_3CN	5.018	27.935	−9.302	—	291—1200

[General Information]
书名=化学热力学导论
作者=傅鹰编著
页数=391
SS号=10310685
出版日期=1963年12月第1版

前言
目录
第一章　绪论
１．热力学能解决什么化学问题
２．热力学的基础、特点及限制
３．热力学体系
４．状态与性质
５．热力学变数
６．热力学第零定律
７．温度是体系的性质
８．温度的测定
习题
附录
１．偏微分的物理意义
２．几种特殊情况
３．全微分
４．齐次函数
５．函数行列式
第二章　第一定律
１．工
２．内能
３．热
４．第一定律
习题
第三章　第一定律的一些应用
１．热容
２．焓
３．Ｃｐ与Ｃｖ的关系
４．理想气体的内能和焓
５．Ｊｏｕｌｅ－Ｔｈｏｍｓｏｎ效应
６．绝热过程
习题
第四章　热化学
１．绪论
２．热化学方法
３．热化学定律
４．生成热
５．溶解热与冲淡热
６．溶液中的反应热
７．溶液中离子的生成热
８．自键焓估计反应热
习题
第五章　可逆过程与不可逆过程
１．平衡状态

２．不可逆过程
３．一些不可逆过程的实例
４．可逆过程
习题
第六章　第二定律
１．第二定律解决什么问题
２．第二定律的一些经典提法
３．不可逆的程序；熵的概念
４．熵是体系的性质
５．一些实例
６．可逆过程的一个标志
７．第二定律
８．关闭体系的基本公式
９．熵与温度、体积及压力的关系
１０．绝对温度
习题
附录
第七章　第二定律的统计基础
１．热力学几率
２．Ｂｏｌｔｚｍａｎｎ定理
３．第二定律的本质
４．Ｍａｘｗｅｌｌ－Ｂｏｌｃｚｍａｎｎ分配定律
５．熵的新旧定义之比较
６．可逆过程之熵变
第八章　自由能，自由焓，化学势
１．最大工与自由能
２．最大有用工及自由焓
３．自由能与自由焓应用实例
４．关闭体系的基本公式
５．Ｇｉｂｂｓ－Ｈｅｌｍｂｏｌｔｚ公式
６．化学势
７．基本公式之积分－－Ｇｉｂｂｓ－Ｄｕｈｅｍ公式
８．平衡标志（一）
９．平衡标志（二）
１０．偏微克分子数量
习题
附录
第九章　气体热力学
１．理想气体的化学势
２．理想混合气体之化学势
３．式（２）的后果
４．逸度
５．单纯气体的逸度计算
６．真实混合气体的化学势及其逸度

７．Ｌｅｗｉｓ－Ｒａｎｄａｌｌ规则
８．逸度与温度及压力的关系
９．关于标准状态
习题
附录　关于分压
第十章　气相化学反应平衡
１．平衡与反应速度
２．化学平衡
３．平衡常数
４．温度对平衡的影响
５．压力对平衡的影响
６．标准组合自由焓ΔＧ？
７．多相反应
８．独立反应数
９．同时平衡
１０．绝热反应
１１．增产常识
习题
第十一章　相律
１．组分数
２．相律
３．相律应用范例
习题
第十二章　一组分体系之相平衡
１．一般原则
２．Ｃｌａｐｅｙｒｏｎ方程
３．Ｃｌａｐｅｙｒｏｎ方程之应用
４．蒸气压力与Ｇｉｂｂ？Ｈｅｌｍｈｏｌｔｚ公式
５．不同压力下的平衡
６．惰性气体对于液（固）相蒸气压力的影响
７．稳定条件
习题
第十三章　第三定律
１．此定律解决什么问题
２．第三定律或Ｎｅｒｎｓｔ热定理
３．热定理之实验考验
４．规定熵值
５．规定熵值之测定
６．应用实例
７．近似计算
习题
第十四章　溶液（一）通性
１．Ｇｉｂｂｓ－Ｄｕｈｅｍ方程
２．一些Ｐ－Ｔ关系

３．分压与组成的关系
４．分压间的关系
５．总压力与组成的关系
６．Ｈｅｎｒｙ定律与Ｒａｏｕｌｔ定律
７．渗透压力
８．溶液稳定性
习题
第十五章　溶液（二）理想溶液
１．理想溶液中各组分的化学势
２．理想溶液的性质
３．Ｈｅｎｒｙ定律
４．温度及压力对溶度的影响
５．理想溶液的依数性
６．Ｎｅｒｎｓｔ分配定律
７．理想溶液的混合熵
习题
第十六章　溶液（三）非理想溶液
１．活度与逸度
２．关于标准状态的规定
３．活度系数间的关系
４．温度、压力的活度的影响
５．活度的测定
６．渗透系数
７．超额函数与溶液的分类
８．正规溶液
９．大小悬殊的分子之混合熵
１０．高分子溶液
１１．溶液中的化学平衡
１２．溶液中之标准组合自由焓
１３．温度、压力对平衡常数的影响
１４．Ｋm和Ｋ
习题
第十七章　溶液（四）电解质溶液
１．电中性及其后果；平均活度
２．活度之测定
３．Ｇａｌｖａｎｉ电池
４．用电动势测定活度
５．离子反应的平衡
６．氢离子规定及离子的标准自由焓、焓和熵
７．电极的标准电势
８．有接头电势的电池
９．膜平衡
习题
第十八章　表面热力学

１．表面张力
２．温度及压力对表面张力的影响
３．表面张力对于纯液体的影响
４．表面浓度－－Ｇｉｂｂｓ规定
５．表面热力学数量及特性函数
６．对表面热力学数量的另一种处理
７．不变量
８．温度及组成对于溶液表面张力的影响
９．吸附定义种种
１０．表面张力与吸附
１１．在液面上的吸附
１２．在溶物薄膜
１３．表面体系的相律
１４．排除现象与表面相律
１５．固体的表面张力与表面自由能（焓）
１６．一些热力学关系
１７．吸附热
１８．量热结果与吸附等温线
１９．润湿
２０．固体自溶液中吸附
２１．吸附层中组分的活度系数
附录（一）
附录（二）