

第五章 化学热力学

化学热力学是物理化学中最早发展起来的一个分支学科，是物理化学的三大理论支柱之一。化学热力学应用热力学原理研究物质体系中的化学现象和规律，依据体系的宏观可测性质和热力学函数关系判断体系的稳定性、变化的方向和变化的程度。

化学热力学的主要理论基础是经典热力学。19世纪中叶，在研究热与功转换的基础上总结出热力学第一定律和第二定律，解决了热能和机械能（及其他形式的能）转换中在量上的守恒和质上的差异。1870—1878年吉布斯（J.W.Gibbs）进一步总结出描述物质体系平衡的热力学函数和函数间的关系，并提出了相律。20世纪初能斯特（H.W.Nernst）发现了热定理，并进一步完善，发展为热力学第三定律，使得“绝对熵”的测定成为可能。为了运用热力学函数处理实际非理想体系，路易斯（G.N.Lewis）提出逸度和活度的概念。至此，经典热力学建立起完整的理论体系。

经典热力学主要研究平衡态或准平衡（可逆）过程的性质，因此又称平衡态或可逆过程热力学。但自然界实际体系常是开放的、非平衡的，所涉及的物理化学过程通常是不可逆的。因此，研究包括非平衡态（或不可逆过程）的完整的热力学理论体系是热力学发展的一个重要方向。昂萨格（L.Onsager）因研究不可逆过程热力学理论和普里戈金（I.Prigogine）因创立热力学耗散结构理论而分别于1968年和1977年获诺贝尔化学奖，标志着非平衡态热力学研究所取得的突破性进展和辉煌成就，其重大意义已超越了物理学、化学、生物学而进入社会生活领域。

一、能斯特和热力学第三定律

化学热力学，主要是吉布斯和范特霍夫（J.H.vant Hoff）在19世纪后半期建立起来的；这一领域后来由德国化学家W·能斯特于1906年提出的热力学第三定律而得到发展。

能斯特（Nerst/Walther Hermann，1864—1941）1864年6月25日生于布里森，1941年11月18日卒于齐贝勒（Zibelle）。德国物理化学家。

能斯特是一位法官的儿子。他诞生地点离哥白尼诞生地仅20英里。1887年获维尔茨堡大学博士学位，后来当了奥斯特瓦尔德的助手。1889年他作为一个25岁的青年在物理化学上初露头角，他将热力学原理应用到了电池上。这是自伏打在将近一个世纪以前发明电池以来，第一次有人能对电池产生电势作出合理解释。他推导出一个简单公式，通常称之为能斯特方程。这个方程将电池的电势同电池的各个性质联系起来。能斯特的解释已为其他更好的解释所代替，但他的方程沿用至今。

能斯特自1890年起成为格廷根大学的化学教授，1904年任柏林大学物理化学教授，后来被任命为那里的实验物理研究所所长（1924—1933）。1933年他因不受纳粹的欢迎退休回到乡间别墅庄园，并死在那里。

能斯特的早期工作是电化学，在这个领域里他作出了很多贡献。1889年他引入溶度积概念，1903年，提出了缓冲溶液概念。

1906年，他的主要工作是在热力学方面，企图从测定比热和反应热来预测化学反应过程的结果。如果反应是吸热的，那么所吸热量将随温度下降而

下降，达到绝对零度时吸热量将变为零。能斯特假定在绝对零度时这种减少发生的速度也变为零。作为其结果引出了能斯特热定理，它表明如果反应在绝对零度时在纯粹的结晶固体之间发生，那么熵就没有变化。

若以稍许不同的形式加以叙述，这个定理现在通称为热力学第三定律。它和“绝对零度不可能通过有限的步骤达到”这一说法是等价的。这时候可以计算熵的绝对值（和平衡常数的值），而不能计算熵的变化。现在大家知道这是粒子的量子统计力学的结果。由于他在热力学方面的工作，能斯特获得了 1920 年诺贝尔化学奖。

第三定律的提出是试图由热力学数据寻求计算化学平衡常数 K 的值。化学反应的驱动力，即各种物质的亲和力，总是调节着初始产物与最终产物间的平衡。大家已经知道，亲和力不等于反应热，而等于可逆反应中得到的最大有效功。这个量也叫热力势，吉布斯用 G 表示，它是随温度而变的，如果知道了反应体系的焓， H 的变化，便可计算出热力势。从热力学第一定律和第二定律就可以看出这种联系。热力学第一定律是著名的能量守恒定律，它挫败了建立永动机的企图。热力学第二定律指出了封闭系统中能量转变发生的方向并给出了热机效率的极限值。但是这两个定律还不足以计算热力势的绝对值。为了计算热力势的绝对值，就必须了解在任何给定温度下的 G 与 H 的关系。能斯特原理仅给出了温度高于绝对零度时的关系式。

基于少量实验数据，正如能斯特所说的“好像由于侥幸所致”，他便提出了大胆的理论，即 $[H - G] / T$ 的极限值，在 $T=0$ 的情况保 率 $\ast 0$ ；式中 T 是绝对温度。分数是表示熵的变化，即利用这种关系的某一化学体系的性能。能斯特原理还意味着所有过程的发生，在绝对零度下并不引起熵的变化。这并不排除在 $T=0$ 的情况下熵本身也许是负无穷大的可能性，如果在稍高的温度下得到一极限值的话。普朗克 (M. Planck) 于 1911 年补充了这一定律。他假设情况不是这样并作了如下论断：对于每一化学组成为均相的固体或液体来说，它在绝对零度下的熵为零。

要检验这一定律的有效性是不容易的。能斯特不得不亲自收集大部分必需的数据，他提出的热定理使人们有可能全面地测定比热、转变点和平衡。遗憾的是，在相当长的时间内他使用了某种程度的不合理方法，因而虽然事实上支持他的理论数据逐渐积累起来了，但是他花了很长的时间才证明他的理论。量子理论的应用，对他的理论的最后验证起了决定性的作用。后来情况很清楚，通过形成能斯特原理和能斯特全面地测定了低温下的比热，他对化学的发展作出了具有根本性重要意义的贡献。因而 1921 年授予他 1920 年的诺贝尔化学奖金，以“承认他在热化学方面的成就。”

普朗克曾经谈到，一种溶液在绝对零度不可能具有零熵；但是 $G \cdot N \cdot$ 路易斯 (Lewis, 1875—1946) 于 1927 年指出，普朗克对能斯特定理的修改是不够的。只有纯粹的完美的晶体在绝对零度才具有零熵。这已由加州伯克利路易斯研究所的吉布森 (Gibson) 和吉奥克 (W. F. Giauque, 1895—) 在实验上所证明，他们发现无定形甘油有很清楚的零点能量，而结晶甘油不具有。

约在 1920 年前后的数年内，路易斯和他的助手们为了验证第三定律的有效性曾进行了一系列很细致的研究。这一工作后来由他的学生吉奥克（朱起鹤的老师）继续，并使其达到了高的精确度。为了获得很低的温度，路易斯采取绝热去磁的方法。通过液氮的蒸发，有可能达到绝对零度以上不到一度，而吉奥克的方法能够达到的温度为绝对零度以上的千分之几。熵是衡量某一

物质分子或原子不规则的尺度。如果是一顺磁性盐类，例如硫酸钆或硫酸钾铬，用液氮尽可能深度地给予冷却，这时受到强磁场的作用，盐中的金属原子便趋于以某种样式排列，这便引起熵的减低。这时热量向周围环境中发散。然后将这种盐予以绝热去磁，亦即与环境隔绝并切断通往电磁体的电流，则磁化作用引起的原子排列即行消失，从而引起温度下降。

吉奥克用这种方法已能在原子的热运动实际上已经停止的低温区域进行实验，并测量与原子本身状态转变有关的能量变化。他除作热力学测定外，还曾研究分子光谱和用分子光谱来测定和计算熵值。他的测量十分精确，能将他测量热熵值与光谱测定熵值之间的差别研究，归纳成为一种严正的科学。他还曾提出一些用于统计热力学和量子力学方面的方法，来对他的实验结果进行理论分析。吉奥克的工作大大加深了我们对物质结构的认识。“由于他在化学热力学领域，特别是有关极低温度下物质行为研究的贡献”，而授予他 1949 年的诺贝尔化学奖。

在发展化学热力学使之实用化方面，美国化学家 G·N·路易斯起了重大作用。1901 年，G·N·路易斯证实，质量作用定律只适用于理想气体和理想溶液，电解质的均相平衡不遵守这一定律。为了计算实际气体和实际溶液的平衡，他引用了逸度 (f) 和活度 () 两个概念 (1907 年)，两者互

相联系。逸度系数或活度系数 $\nu = \frac{f}{p}$ ，其中 p 为气体压力 (或者为浓度 c)。

这样，活度系数就成为表示溶液性质偏离同样浓度理想溶液的度量。对于理想溶液以及无限稀释的溶液来说，活度系数等于 1。逸度与活度的提出既是实际体系对理想体系偏差的修正，又从形式上使实际体系具有了与理想体系完全相同的热力学关系式。对于用物理化学方法来解释电解质溶液的各种反应是非常重要的。仅此一项成果足以获得诺贝尔奖金，很遗憾，对于 G·N·路易斯来说，他终其一生从未获得此项奖金。