

Chapter 10 化學熱力學

10.1 化學熱力學的名詞解釋

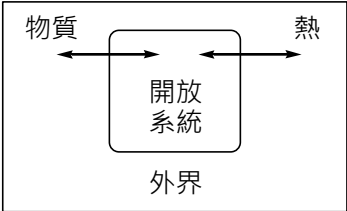
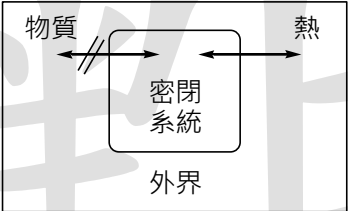
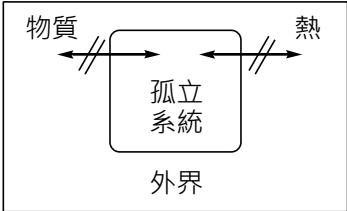
熱力學是研究能量轉換的科學，為了方便起見，我們刻意將整個宇宙劃分成系統(system)與外界(surroundings)。系統是宇宙中我們所關心的部分，而外界則是宇宙中除了系統以外的其他部分。熱力學(thermodynamics)就是探討系統中的純物質進行物理或化學變化時，連帶造成系統能量變化的問題。

10.1A 系統與外界

化學家針對想分析或研究的程序選定主題，主題為何由研究者自行決定：

系統	外界
系統可以是固體、液體、氣體或其相互之間的任意組合。系統是而系統之研究可能著重於包含許多個別單元之 <u>巨觀系統</u> 或僅針對個別原子及分子的 <u>微觀系統</u> 。	系統是我們欲關注的焦點，但是系統以外，即未被選取之部份我們稱為外界(surroundings)，而 <u>宇宙(universe)就是系統加上外界之聯集</u> 。

(1) 系統的分類方式(1)：依照能量和物質是否可以進出來分類

開放系統	密閉系統	隔離系統或孤立系統
系統與外界能有能量和質量的交換	系統和外界之間只有能量交換而沒有質量交換	系統與外界沒有任何質量和能量的交換現象發生
 允許物質和熱通過邊界	 不允許物質通過邊界 允許熱通過邊界	 不允許物質通過邊界 不允許熱通過邊界

(2) 系統的分類方式(2)：依照相數來分類

均勻物系	非均勻物系
單一相	兩相或兩相以上

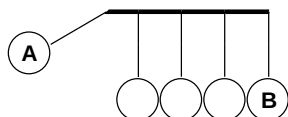
10.1B 能量(energy)

雖然能量這個名詞大家都耳熟能詳，但還是必須對能量做一個清楚的定義。人類對能量的定義為：做功(to do work)或發熱(produce heat)的能力。化學家們特別關心的是發生化學反應時所伴隨的能量變化，也就是可能伴隨著功(work)或熱(heat)的轉移。

範例一：位能和動能之間的轉換

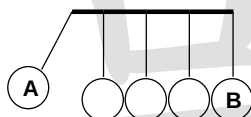
以下有個簡單的物理現象可以看到位能和動能之間的轉換

Stage 01：



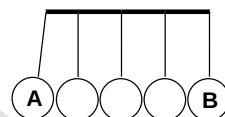
A 和 B 動能皆為 0
A 有較高位能

Stage 02：



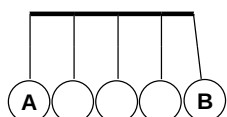
A 的位能下降
A 的動能上升

Stage 03：



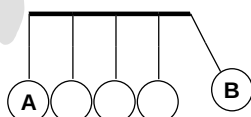
A 位能降到幾乎與 B 相同
產生碰撞，並把動能傳給 B

Stage 04：



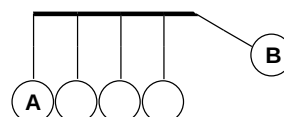
B 得到來自 A 的動能
開始往較高位能方向運動

Stage 05：



B 的動能下降
B 的動能上升

Stage 06：



A 和 B 的動能皆為 0
B 有較高位能

- **注意(1)：**能量又可以分成兩種不同型式，並且可以輕易地互相轉換

位能(potential energy)	動能(kinetic energy)
組成方式(composition)或位置的排列方式(position)不同可能產生能量的差異，這種能量的差異稱為位能	具有不同質量(mass)和速度(velocity)的物質也會有能量的差異，這種能量的差異稱為動能

- **注意(2)：**位能和動能之間的轉換在真實世界中不可能永遠不終止

雖然從Stage 01到Stage 06的過程中，A把位能傳遞到B，但是B卻無法達到與A完全相同的高度，反而會比A原本的高度低一點：

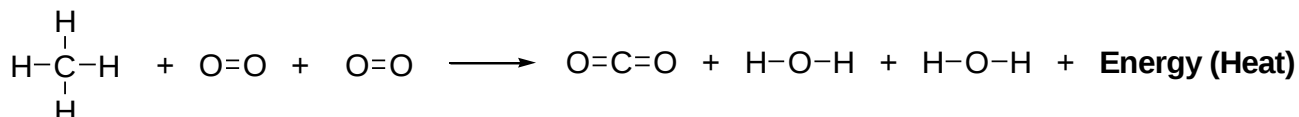
B比A的高度低的原因：

當球體之間產生碰撞而傳遞能量時，會因為表面摩擦而有溫度升高的現象，這是由於系統把某些能量轉換成熱(heat)，此時傳遞到B的能量會稍微少一點點。

影響球體能量之間傳遞的因素：

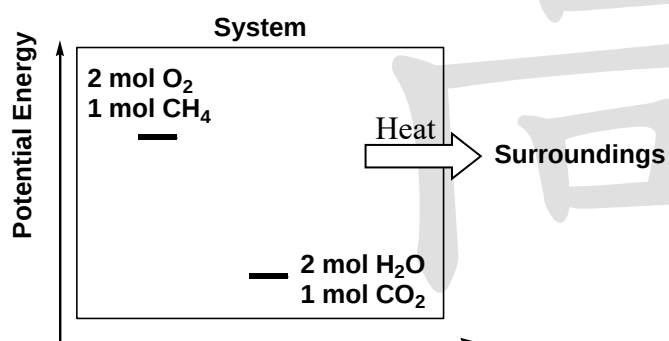
球體的材質或表面粗糙程度不同時，系統把能量轉換成熱的大小就會不同。也就是說：能量傳遞到另一個物件時，產生功和產生熱的分配會依照路徑不同而不同。

範例二：化學系統能量變化(1) – 放熱反應



系統	外界
起始物：CH ₄ 和 O ₂	反應容器、反應所在的房間、反應所在的實驗室，其他除了
產物：CO ₂ 和 H ₂ O	起始物或產物之外的一切

反應過程描述：



(a) 甲烷與氧氣化合(燃燒反應)會使原子重新排列

(b) 產物CO₂和H₂O的位能比原本CH₄和O₂的位能低，多餘的能量以熱的方式釋放到外界

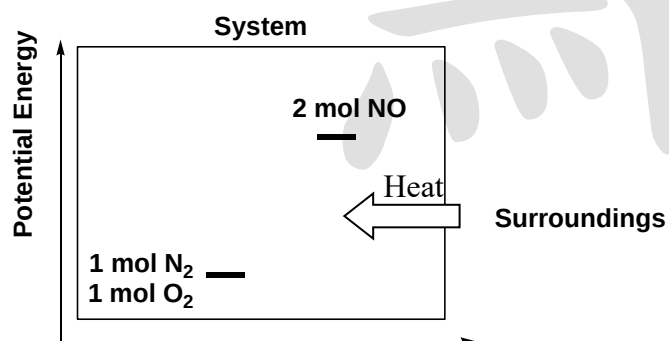
(c) 此反應為放熱反應
(exothermic reaction)

範例三：化學系統能量變化(2) – 吸熱反應



系統	外界
起始物：N ₂ 和 O ₂	反應容器、反應所在的房間、反應所在的實驗室，其他除了
產物：NO	起始物或產物之外的一切

反應過程描述：



(a) 氮氣與氧氣化合會使N和O原子重新排列

(b) 產物NO的位能比原本N₂和O₂的位能高，短少的能量由外界以熱的形式提供

(c) 此反應為吸熱反應
(endothermic reaction)

- 注意：化學熱力學的正負符號

化學家通常都站在系統的角度看待化學反應：

當系統總能量增加時，能量的變化量視為正值，表示得到額外的能量。

當系統總能量減少時，則能量變化量視為負值，表示失去能量。

