

G u i s u a n y a n W u l i H u a x u e

高等学校试用教材

硅酸盐物理化学

贺可音 ◆ 主编

武汉理工大学出版社

高等学校试用教材

硅酸盐物理化学

贺可音 主编

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 提 要

本书包括“物理化学”与“硅酸盐物理化学”两门课程的内容。全书共分：热力学基础、化学平衡、相平衡、硅酸盐晶体结构、晶体结构缺陷、熔体与玻璃体、表面现象、胶体、化学动力学、扩散与固相反应、相变过程、烧结共十二章。

本书为高等工程专科学校无机非金属材料与工程专业试用教材，也适用于从事无机非金属材料研制与生产的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

硅酸盐物理化学/贺可音主编. —武汉:武汉理工大学出版社,1997.5 重印

ISBN 7-5629-1039-1

I. 硅… I. 贺… III. 硅酸盐-物理化学 N. TQ170.1

武汉理工大学出版社出版发行

(武昌珞珈路14号 邮编:430070)

各地新华书店经销

荆州市鸿盛印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张:23.25 字数:562千字

1995年11月第1版 2006年6月第5次印刷

印数:11511—13510册 定价:28.00元

(本书如有印装质量问题,可向承印厂调换)

前 言

本教材是根据全国建材高等专科学校教学指导委员会 1993 年、1994 年两次会议关于加强建材专科教育改革,加快建材专科教材建设的精神,并经国家建筑材料工业局教材办公室于 1994 年 12 月下达的高等专科教材编写任务而编写的。根据高等工程专科教育的培养目标和基础理论的要求,将“物理化学”与“硅酸盐物理化学”合为一体。对于基本理论力求叙述确切严谨,避免复杂的数学推证。内容力求少而精且注意知识面的宽度,密切结合硅酸盐专业。各章附有一定数量的习题以供读者加深对基本理论的理解和提高解决实际问题的能力。

本书由洛阳工业高等专科学校贺可音、韩俱材和山东建筑材料工业学院侯文萍三位教师编写。贺可音主编。编写分工为:韩俱材第一、二、七、九章。侯文萍第三、四、五章。贺可音第六、八、十、十一、十二章。

全书由陆佩文教授(南京化工学院)、奚正楷教授(山东建筑材料工业学院)主审。上海建筑材料工业学院、盐城工业专科学校、长沙轻工业专科学校代表参加了审稿会议。编者根据审稿会议提出的意见对书稿进行了修改。由于编者水平所限,书中错误和不妥之处在所难免,诚请读者批评指正。

编者

1995. 5. 20

目 录

第一章 热力学基础	1
第一节 基本概念	1
第二节 热力学第一定律及其应用	4
第三节 热容与显热计算	5
第四节 可逆过程与可逆体积功	7
第五节 化学反应热效应	10
第六节 热力学第二定律及熵	17
第七节 热力学第三定律	25
第八节 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	26
第九节 热力学函数关系式	30
第十节 偏摩尔量与化学势	35
第十一节 硅酸盐热力学计算	40
习 题	43
第二章 化学平衡	47
第一节 化学反应的方向和限度	47
第二节 标准平衡常数及平衡组成的计算	51
第三节 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变	56
第四节 影响化学平衡的因素	58
习 题	64
第三章 相平衡	66
第一节 基本概念	66
第二节 相律	69
第三节 单元系统	70
第四节 二元系统	77
第五节 三元系统	97
第六节 四元系统	133
习 题	144
第四章 硅酸盐晶体结构	150
第一节 晶体结构基础	150
第二节 简单无机化合物的晶体结构	164
第三节 硅酸盐晶体结构	175
习 题	193
第五章 晶体结构缺陷	195
第一节 点缺陷	195
第二节 固溶体	202

第三节	非化学计量化合物	207
第四节	线缺陷(位错)	210
第五节	面缺陷(晶界)	212
习 题	215
第六章	熔体与玻璃体	216
第一节	硅酸盐熔体的结构	216
第二节	玻璃的通性	221
第三节	玻璃的形成	222
第四节	玻璃的结构	226
习 题	228
第七章	表面现象	230
第一节	比表面吉布斯自由能与表面张力	230
第二节	弯曲表面的附加压力和蒸气压	232
第三节	吸附作用	235
第四节	润湿与粘附	242
第五节	表面活性剂	244
习 题	246
第八章	胶体	248
第一节	胶体的基本概念	248
第二节	胶体的基本性质	249
第三节	胶体的稳定和聚沉	255
第四节	悬浮液	258
第五节	气溶胶	270
习 题	272
第九章	化学动力学	273
第一节	化学反应的速率	273
第二节	化学反应的速率方程式	275
第三节	几种简单级数反应的速率方程式	277
第四节	温度对反应速率的影响	283
第五节	复合反应	285
习 题	288
第十章	扩散与固相反应	290
第一节	扩散的宏观动力学方程	290
第二节	扩散机理和扩散系数	293
第三节	影响扩散系数的因素	301
第四节	固相反应的过程及机理	305
第五节	固相反应动力学	309
第六节	影响固相反应的因素	315
习 题	317
第十一章	相变过程	318

第一节	相变的热力学分类	318
第二节	相变过程的热力学条件	320
第三节	液-固相变过程	322
第四节	液-液分相的相变过程	330
习 题	334
第十二章	烧结	336
第一节	基本概念	336
第二节	固相烧结传质机理	338
第三节	液相烧结传质机理	344
第四节	晶粒长大与二次再结晶	347
第五节	影响烧结的因素	350
习 题	352
附录一	哥希密德及鲍林的离子半径值(配位数 6)	354
附录二	肖纳和泼莱威脱的离子半径值(R)	355
附录三	换算系数	357
附录四	某些气体的恒压摩尔热容与温度的关系	358
附录五	某些物质在 298.15K 的标准生成焓、标准生成吉布斯自由能、 标准摩尔熵及恒压摩尔热容	359
附录六	某些有机化合物在 298.15K 的标准燃烧焓	362
附录七	常用基本常数的值(国际单位制)	363
参考文献	364

第一章 热力学基础

热力学研究不同形式的能量相互转化过程中所遵循的规律以及各种因素对能量转化的影响。热力学主要建立在两个经验定律的基础上,即热力学第一定律和热力学第二定律,前者确定了各种形式能量相互转化的定量关系,后者描述了判断物理变化和化学变化在指定条件下进行的可能性,即方向和限度的普遍原则。

热力学的研究对象是大量微观粒子所构成的宏观物系,热力学的研究方法是严格的逻辑推理方法。热力学的应用十分广泛,在硅酸盐材料的生产和使用中,常常涉及热力学基本原理的应用。

第一节 基本概念

一、物系和环境

在热力学中为了明确讨论的对象,设想将物质世界的一部分从其它部分划分出来作为研究的对象,这部分作为研究对象的物质称为物系。而物系之外与物系密切相关的其余部分物质和空间称为环境。物系和环境是根据研究需要人为划分的,二者是共存的,是相互影响的。

物系与环境是整体事物的两个部分,依它们之间的能量传递和物质交换的关系,可把物系分为三种类型:

(一)孤立物系

物系与环境之间既不可能有能量交换,又不可能有物质交换的物系称为孤立物系。环境对这类物系无任何影响。绝对的孤立物系是不存在的,只有在适当的条件下可近似地把某些物系看作孤立物系。

(二)封闭物系

物系与环境之间可以有能量交换而不可能有物质交换的物系称为封闭物系。封闭物系是化学热力学中最常见的物系。

(三)敞开物系

物系与环境之间既可以有能量交换又可以有物质交换的物系称为敞开物系。生产中的流动物系,如硅酸盐工业方面水泥和玻璃的生产过程,因为不断地有物质的流入和流出,同时伴随有能量传递,故属于敞开物系。

物系中物理状态和化学组成均匀一致的部分称为相。只含有一个相的物系称为均相物系或单相物系,含有不只一个相的物系称为多相物系。

二、状态和状态函数

物系有许多性质,如压力、温度、体积、比热、内能、焓、熵等,这些性质都称为物系的宏观热力学性质,简称为性质。物系的性质按其与物系中物质数量的关系可分为两类:一类如温度、压力、粘度等,它们与物系中物质的量无关,称为强度性质;另一类如体积、质量、内能等,它们与

物系中物质的量成正比,称为容量性质。而两个容量性质的比值为强度性质,例如密度($\rho=m/V$)、摩尔体积($V_m=V/n$)等。

热力学用物系所有的宏观性质来描述物系的状态,故物系的状态是物系所有物理性质和化学性质的综合表现。当各种性质确定后,物系就处于确定的状态;反之,当物系状态确定后,各性质为完全确定的数值。物系的性质是彼此相关的,仅需要确定几个性质,其它性质也就随之确定。经验和理论分析均表明:对一定物质的量组成的纯物质均相封闭物系,在不考虑外力场影响的条件下,只需要确定两个性质就可以描述物系的状态。如一定量的理想气体,确定了物系的温度 T 、压力 p ,其它性质也就随之确定,如体积,

$$V=V(T, p)=\frac{nRT}{p}$$

在热力学研究中,通常选最易于测定的典型性质作为独立变量,而把其它性质表示成独立变量的函数。由于物系的各热力学性质均为状态的函数,故称为状态函数。状态函数是状态的单值函数。状态一定,状态函数也就确定;状态变化,状态函数也随之变化。物系状态函数的变化只取决于物系的初始状态(简称初态)和最终状态(简称终态),而与物系变化的途径无关。

在数学上,状态函数的微分为全微分。例如,封闭物系中,一定物质的量的气体的体积是温度、压力的函数,即

$$V=f(T, p)$$

体积的微分可以写为

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

dV 为全微分。

三、过程与途径

物系状态发生的任何变化称为过程。完整地描述一个过程应指明物系的初态、终态及变化的具体步骤。变化的具体步骤即途径。有些过程的具体途径存在一些特定条件。如整个途径或温度恒定,或压力恒定,或体积不变,或与环境没有热的交换……,则分别称为恒温过程、恒压过程、恒容过程、绝热过程……。若物系由初态出发经历一些具体途径又回到原始状态,即初、终态相同,则该过程为循环过程。经历循环过程后,物系所有状态函数的增量均为零。

对于物系,只要它的初、终态确定,状态函数的改变量就一定,而与实际经历的途径无关。

四、热和功

当物系的状态发生变化时,通常与环境有能量交换。在热力学中,将物系与环境交换能量的方式分为两种:一种称为功,一种称为热。

(一)热

物系与环境之间因温度差别而交换的能量称为热。热以符号 Q 表示。习惯上规定,物系若吸热, $Q>0$;物系放热, $Q<0$ 。

热力学认为热是物系与环境交换能量的一种形式,故 Q 必须以实际交换的数值来衡量。例如人们常说硫酸溶于水是一个放热过程,但是,若该过程在绝热容器中进行,环境并不会以热的形式从物系得到或失去能量,故 Q 应为零。此外,当物系的初、终态确定后, Q 值并不确定, Q 值的大小根据过程的具体途径而定。因此,热不是物系的状态函数,它与物系变化过程的

具体途径有关,可称为途径函数。微量的热不应以符号 dQ 表示,而用符号 δQ 表示,以示与状态函数的全微分有所区别。

(二)功

在物系与环境之间除热之外一切其它方式传递的能量称为功。功用符号 W 表示。本书中规定,若物系对环境作功, $W > 0$;环境对物系作功, $W < 0$ 。

热力学中常遇到反抗外压作用下因物系体积变化(增加或缩小)而与环境交换的功,这种功称为体积功,习惯以 W 表示。除体积功之外的其它功,如电功、表面功等,因不涉及物系的体积变化,则称为非体积功,非体积功一般用 W' 表示。

在热力学中,体积功具有重要地位,是常需要计算的量。计算体积功的基本公式为:

$$\delta W = p_0 dV \quad (1-1)$$

式中 p_0 ——环境的压力。

对各具体过程,在式(1-1)的基础上还可得出计算功的其它形式的算式。下面讨论当气体物系经过不同的方式,使体积由 V_1 变化到 V_2 时,体积功的计算。

1. 恒外压膨胀过程:

因为

$$p_0 = \text{常数}$$

所以

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_0 dV = p_0 \Delta V \quad (1-2)$$

2. 向真空膨胀过程:

因为

$$p_0 = 0$$

所以 $W = 0$ 。即向真空膨胀不作体积功。

3. 外压与物系压力相差无限小的膨胀过程:

因为

$$p - p_0 = dp$$

$$p_0 = p - dp$$

$$\delta W = p_0 dV = (p - dp) dV$$

略去二级无限小量,则

$$\delta W = p dV$$

所以

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-3)$$

以上表明同样的初、终态之间,经历过程不同,功的数值不同,所以功与过程有关,不是物系的状态函数。

五、内能

物系内部各种能量的总和称为物系的内能,内能以符号 U 表示。内能包括物系中物质分子的平动能、转动能、振动能、电子运动能及核能等等。

内能是物系自身的性质,只取决于物系的状态。在确定状态下内能值一定。它的变化量由物系的初、终态决定。内能是容量性质,具有加和性。至今,内能的绝对值人们还无法确定,但物系状态改变引起的内能变化量是可确定的。热力学中正是通过状态函数的变化量来解决实际问题的。

第二节 热力学第一定律及其应用

一、热力学第一定律的表述

物理学中曾介绍过能量守恒原理,即能量既不能凭空创造,也不会自行消灭,它可以以一种形式转化为另一种形式。该原理是人类长期生产实践的经验总结。

对宏观物系而言的能量守恒原理是热力学第一定律。第一定律的原则早在1693年就被提出,但直到19世纪中叶方成为公认的一条定律。热力学第一定律内容的说法很多,其中最常见的说法是:第一类永动机是不能创造的。所谓第一类永动机就是不需要供给任何能量可使其连续做功的机器。显然,这类机器是违背能量守恒原理的,所以是不能实现的。

二、热力学第一定律的数学表达式

在具体应用中,必须将热力学第一定律用数学形式表示出来。设有一封闭物系发生了某一过程,物系从环境吸收热 Q 并对环境作功 W ,使物系的初态内能 U_1 变到终态的内能 U_2 ,根据能量守恒与转化定律应得到:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1-4)$$

若物系发生极微小的变化,则内能的变化 dU 可表示为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-5)$$

式(1-4)和(1-5)就是热力学第一定律的数学表达式。即过程中内能的增量等于物系所吸入的热与物系对环境所作功的差值。式中的 W 是总功,即体积功和非体积功之和。

对于在确定的初态和终态间物系所进行的变化, Q 与 W 可以因途径不同而不同,但 U 是状态函数,因而 ΔU 的值与途径无关为定值。

三、恒容热、恒压热及焓

(一)恒容热

所谓恒容热是指物系进行一个恒容而且无非体积功的过程中与环境交换的热。恒容热以 Q_v 表示。

如果物系在一个变化过程中不作非体积功,那么在式(1-4)中 W 就仅指体积功,而体积功的计算原则是环境压力乘物系变化过程中体积的增量。对于恒容过程, $\Delta V = 0$,若又无非体积功存在,则物系与环境交换的总功 W 必为零。按式(1-4)得

$$Q_v = \Delta U \quad (1-6)$$

式中下标“ v ”表示过程中恒容而且无非体积功。式(1-6)说明恒容热等于物系内能的差值($U_2 - U_1$)。对于微小的恒容而且无非体积功交换的过程,则有

$$\delta Q_v = dU \quad (1-7)$$

(二)恒压热与焓

恒压热是物系进行一个恒压而且无非体积功的过程中与环境交换的热,以 Q_p 表示。这里的“恒压”是指环境压力与物系压力相等而且保持恒定的过程。即有

$$p = p_0 = \text{常数}$$

对物系经历这样一个不作非体积功的恒压过程,联合式(1-2)和式(1-4)得:

$$\Delta U = Q_p - p_0 \Delta V$$

因为 $\Delta U = U_2 - U_1, \Delta V = V_2 - V_1,$

$$p_0 = p_1 = p_2$$

所以 $U_2 - U_1 = Q_p - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$

即 $Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$ (1-8)

由于 U, p, V 都是物系的状态函数, 则在同一状态下 $(U + pV)$ 也应是状态函数。把物系的 $(U + pV)$ 定义为焓, 用符号 H 表示, 即

$$H = U + pV \quad (1-9)$$

式中 H ——焓, 焓具有与能量相同的单位。

由于引入焓这一新的状态函数, 式(1-8)可简化为:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-10)$$

对一微小的恒压过程可得:

$$\delta Q_p = dH \quad (1-11)$$

在恒压过程中, 若物系只作体积功, 则物系吸入或放出的热 Q_p 等于物系焓的改变量。

焓是物系的状态函数, 由物系的状态所确定。因为内能和体积都是物系的容量性质, 所以焓也是物系的容量性质。如同内能一样, 焓的绝对值目前仍无法确定。作为内能与压力和体积的组合, 焓并没有明确的物理意义, 只是在封闭物系只作体积功的恒压过程中, 它的特性才显露出来, 即 $Q_p = \Delta H$ 。若不是恒压过程, 焓变仍然存在, 但此时的热 Q 不等于焓变 ΔH 。

第三节 热容与显热计算

一、热容定义

热容是计算显热的基础热数据。所谓显热是指在一定条件下, 物系的状态只发生温度变化而不发生相变化和化学变化的过程中的热。

在不发生相变化与化学变化条件下, 一定量的均相物质温度升高 1K 所需的热量称为该物质的热容, 通常以符号 C 表示。如果取 1mol 物质为单位, 其热容就称为摩尔热容, 以符号 C_m 表示, 单位为 $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由热容定义可得其数学表达式为

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-12)$$

而摩尔热容可表示为

$$C_m = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-13)$$

式中 n ——物质的摩尔数。

二、恒容热容与恒压热容

热力学过程不同, 物系与环境交换的热量不等, 其热容也不同。在恒容条件下, 物系升温 1K 所吸收的显热称为恒容热容, 以 C_v 表示; 在恒压条件下, 物系升温 1K 所吸收的显热为恒压热容, 以 C_p 表示。即有:

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \quad (1-14)$$

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (1-15)$$

又由于

$$\delta Q_v = dU; \quad \delta Q_p = \Delta H$$

所以可得:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1-16)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-17)$$

对理想气体物系,二者有如下关系:

$$C_p - C_v = nR \quad (1-18)$$

或

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad (1-19)$$

式中 $C_{p,m}$ 、 $C_{v,m}$ ——分别表示恒压摩尔热容和恒容摩尔热容。

三、热容与温度的关系

物质的热容数值往往与温度有关,热容是随温度的变化而变化的,这种变化关系常用恒压摩尔热容 $C_{p,m}$ 与 T 的经验公式表示。常见为

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \quad (1-20a)$$

$$C_{p,m} = a' + b'T + c'T^{-2} \quad (1-20b)$$

式中的 a 、 b 、 c 、 a' 、 b' 、 c' 均为经验常数,其值可从教材附录或化学手册中查找。

四、显热的计算

显热必定引起物系温度的变化,因此可应用式(1-14)或式(1-15)的积分,来计算恒容或恒压过程中的显热。若物系物质的量为 n 摩尔,温度由 T_1 变化到 T_2 时

$$Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT$$

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

当物系初、终态体积相同时又有

$$\Delta U = Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT \quad (1-21)$$

当物系初、终态压力相同时有

$$\Delta H = Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (1-22)$$

式(1-21)和式(1-22)说明,无论物系是气体、液体还是固体,在一定条件下,内能与焓的变化同显热一样可以计算。

例 1-1 1mol 氧气在 101325Pa 下,从 300K 加热到 1000K,求该变化过程的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。(已知氧气的 $C_{p,m} = 31.46 + 3.39 \times 10^{-3}T - 3.77 \times 10^{-5}T^{-2}$)

解: 氧气在 101325Pa 下可视为理想气体。

$$W = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

$$= 1 \times 8.314 \times (1000 - 300) = 5.82 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}
 Q = \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT \\
 &= \int_{300}^{1000} 1 \times [31.46 + 3.39 \times 10^{-3}T - 3.77 \times 10^5 T^{-2}]dT \\
 &= 31.46 \times (1000 - 300) + \frac{3.39 \times 10^{-3}}{2} \times (1000^2 - 300^2) \\
 &\quad + 3.77 \times 10^5 \times \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{300} \right) \\
 &= 22.7 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q - W = 22.7 - 5.82 = 16.9 \text{ kJ}$$

例 1-2 钾长石(KAS_6)在 101325Pa 下由 20°C 加热到 1000°C, 求 1mol 钾长石在此过程中所吸的热及焓变化。已知在此温度范围内钾长石的平均比热为 $1.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解 $M_{\text{KAS}_6} = 556.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 Q = \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} M\bar{C}_p dT = M\bar{C}_p(T_2 - T_1) \\
 &= 556.8 \times 1.09 \times 980 = 594.8 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

例 1-3 若钾长石的 $C_{p,m}$ 与 T 的关系为:

$$C_{p,m} = 534.3 + 107.9 \times 10^{-3}T - 142.7 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

计算例 1-2 过程中的 Q 和 ΔH 。

$$\begin{aligned}
 \text{解 } Q_p = \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}dT \\
 &= \int_{T_1}^{T_2} (534.3 + 107.9 \times 10^{-3}T - 142.7 \times 10^5 T^{-2})dT \\
 &= 534.3(T_2 - T_1) + \frac{107.9 \times 10^{-3}}{2}(T_2^2 - T_1^2) + 142.7 \times 10^5 \left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{293} \right) \\
 &= 569 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

第四节 可逆过程与可逆体积功

前面已经介绍了物系变化的几个常见过程。在热力学中还有一个很重要的过程, 这就是可逆过程, 下面对这一过程及其与之有关功的计算予以分析说明。

一、可逆过程

所谓可逆过程是物系内部与环境之间在无限接近热力学平衡态时所进行的过程, 又称热力学可逆过程。可逆过程有以下特点:

1. 可逆过程是以无限小的变化进行的, 整个过程是由一联串无限接近平衡的状态所构成。

2. 只要沿着原来过程的反方向, 按同样的条件和方式进行, 可使物系和环境都完全恢复到原来状态。

3. 在可逆过程中, 物系对环境做最大功, 环境对物系做最小功。

可逆过程是一种理想过程, 客观世界中并不存在真正的可逆过程, 但有些实际过程接近于可逆过程。例如, 液体在其沸点时的蒸发, 固体在其熔点时的熔化等等。可逆过程是实际过程

的理论极限。通过比较可逆过程和实际过程,可以确定提高实际过程效率的可能性。此外,对某些重要状态函数变化值,可通过可逆过程求算。

二、恒温可逆功的计算

气体进行恒温可逆膨胀时,环境压力与物系压力的关系为:

$$p_0 = p - dp$$

对无限小膨胀过程,体积功为:

$$\delta W = p_0 dV = (p - dp) dV$$

上式中略去二阶无限小量,于是

$$\delta W = p dV$$

当气体经历可逆膨胀体积自 V_1 变化至 V_2 时,所做体积功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-23)$$

一般情况,可视气体为理想气体,故有

$$p = \frac{nRT}{V}$$

将上式代入式(1-23)中,得:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-24)$$

因为对恒温下的气体其体积与压力成反比,故上式可改写为:

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-25)$$

式(1-24)和式(1-25)是计算理想气体恒温可逆过程功的最常用的公式。

三、绝热可逆功

绝热可逆过程可视为由一系列微小的绝热可逆过程组成。因绝热, $Q=0$ 。结合热力学第一定律,有:

$$dU = -\delta W = -p dV$$

若物系为理想气体,则 $dU = nC_{v,m}dT$,且在任何状态下压力 p 均可以 nRT/V 代替。将此两式代入上式,可得:

$$nC_{v,m}dT = nRT \frac{dV}{V}$$

即

$$C_{v,m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

设理想气体的 $C_{v,m}$ 为常数,且 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ 。代入上式并由过程的初态 p_1, V_1, T_1 积分到绝热可逆过程中的任一状态 p, V, T , 得:

$$C_{v,m} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} = -(C_{p,m} - C_{v,m}) \int_{V_1}^V \frac{dV}{V}$$

则

$$\ln \frac{T}{T_1} = \frac{(C_{v,m} - C_{p,m})}{C_{v,m}} \ln \frac{V}{V_1} = \left(1 - \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \right) \ln \frac{V}{V_1}$$

式中 $\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ 是个无因次量,以符号 γ 表示,称为绝热指数。以 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ 代入上式并脱去两边自然对

数,得:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{V}{V_1}\right)^{1-\gamma} \quad (1-26a)$$

式(1-26a)结合理想气体状态方程,还可得出:

$$p_1 V_1^\gamma = p V^\gamma \quad (1-26b)$$

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (1-26c)$$

式(1-26a)、(1-26b)及(1-26c)是等效的,均为理想气体绝热可逆过程方程式。它们揭示了在绝热可逆过程中 p, V, T 之间的关系。

为计算理想气体进行绝热可逆过程时的体积功,可将式(1-26b)所示的 $p-V$ 关系代入式(1-23)中,得:

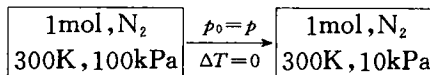
$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV \\ &= p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right] \end{aligned} \quad (1-27)$$

例 1-4 1mol N_2 (理想气体)在 300K 时,自 100kPa 膨胀到 10kPa,已知 N_2 的 $C_{p,m} = 29.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,计算下列过程的 $\Delta U, \Delta H, Q$ 和 W 。

(1) 恒温可逆膨胀。

(2) 绝热可逆膨胀。

解 (1) 初态 终态



对理想气体恒温过程

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

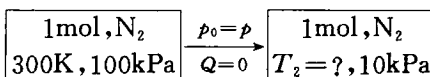
所以

$$Q = W$$

而该过程

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 1 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{100}{10} \\ &= 5743 \text{ J} \\ Q &= 5743 \text{ J} \end{aligned}$$

(2) 初态 终态



对绝热可逆膨胀

$$W = -\Delta U = -nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

首先确定终态温度 T_2 。已知 $C_{p,m}$, 故 $C_{v,m}$ 可知。

$$C_{v,m} = C_{p,m} - R$$

$$= 29.1 - 8.314 = 20.786 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{29.1}{20.786} = 1.4$$

按式(1-26c)确定 T_2

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 300 \times \left(\frac{10}{100} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 155.4 \text{ K}$$

$$W = -\Delta U = -1 \times 20.786 \times (155.4 - 300) \\ = 3006 \text{ J}$$

$$\Delta U = -3006 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 29.1 \times (155.4 - 300) \\ = -4208 \text{ J}$$

第五节 化学反应热效应

在化学反应进行的同时常伴随着吸热或放热的现象。通常把研究化学反应热效应的科学称为热化学。在热力学形成之前,热化学在实验的基础上已有了很大发展,现在讨论的热化学实际是热力学第一定律在化学反应中的应用。

一、恒压反应热与恒容反应热

化学反应的热效应通常是指恒温恒压或恒温恒容、且不做非体积功的条件下,反应放出或吸收的热量。

如果反应是在恒压条件下进行的,其热效应称为恒压热效应(恒压反应热),以 Q_p 表示;若反应在恒容条件下进行,其热效应称为恒容热效应(恒容反应热),以 Q_v 表示。物系的恒压热效应就是反应物系的焓变,用 $\Delta_r H$ 表示;恒容热效应就是反应物系的内能变,用 $\Delta_r U$ 表示。所以必有:

$$\Delta_r H = Q_p \quad \Delta_r U = Q_v$$

根据焓的定义并结合恒压过程的条件对恒压过程反应则有:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p\Delta V$$

进行等量代换即得到:

$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

因为热效应的计量是以等温反应为准,所以式中的 ΔV 是恒温恒压反应的体积变化,即

$$\Delta V = V(\text{产物}) - V(\text{反应物})$$

由于凝聚物质的摩尔体积远远小于气体,所以体积 V 中一般近似地只考虑气态物质,即

$$\Delta V \approx \Delta V_g = V_g(\text{产物}) - V_g(\text{反应物})$$

若将气体视为理想气体,则对恒压反应有

$$p\Delta V = pV_g(\text{产物}) - pV_g(\text{反应物}) \\ = n_g(\text{产物})RT - n_g(\text{反应物})RT$$