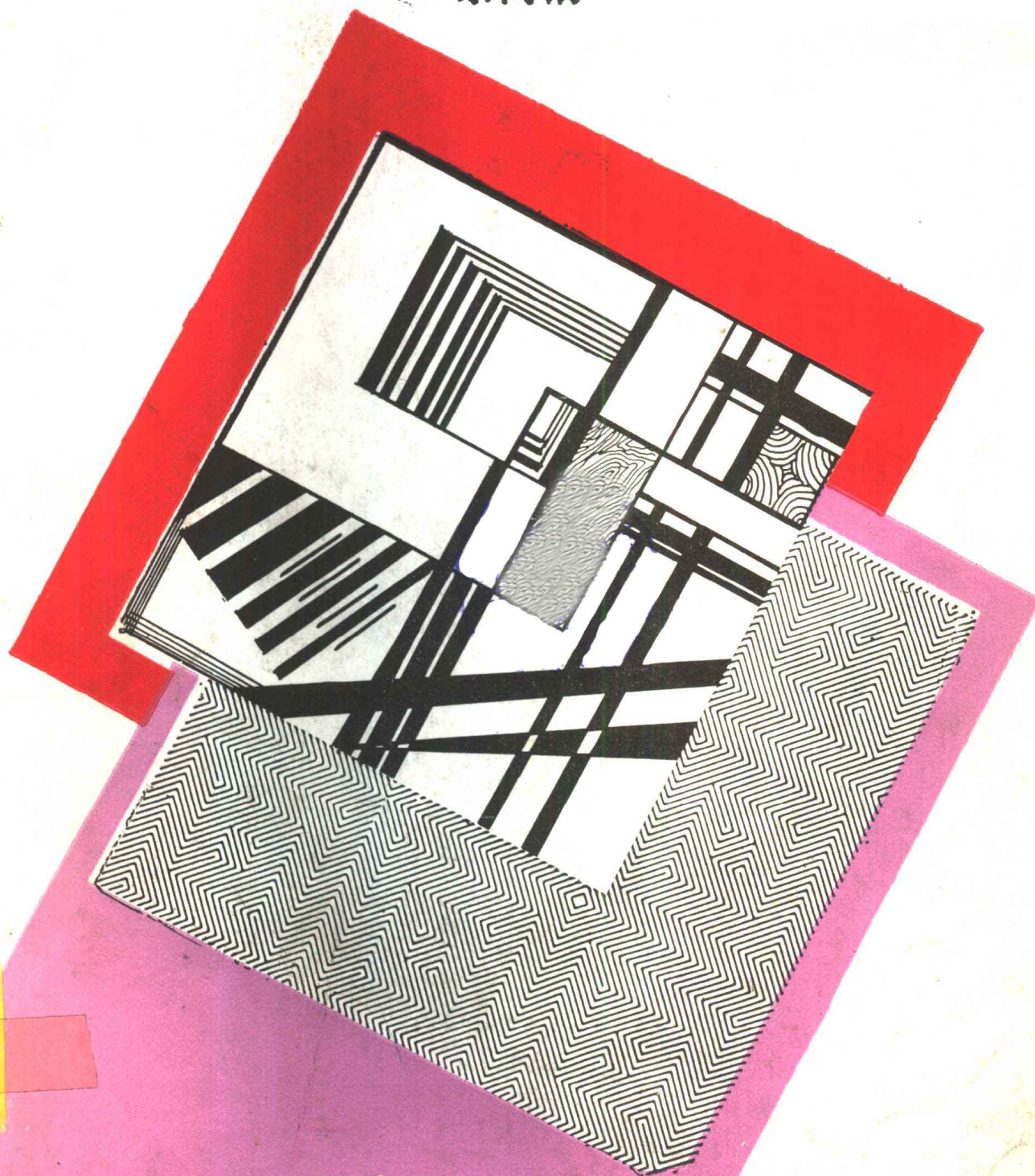


980556

材料物理化学

余尚银



西安交通大学出版社

材料物理化学

余尚银

西安交通大学出版社

BI

内容简介

本书共分六章,内容包括:经典热力学基础、相图、溶液和固溶体、电化学、表面和界面、胶体等。书中既注重物理化学基本理论,力求做到简明、扼要、物理图象和基本概念清楚,应用条件明确,又显示出理论紧密联系实际材料与元器件等专业实际,并反映了材料学科的近代发展和实用性较强等特点。各章均附有本章要求、习题和参考文献。

本书系高等学校电子材料与元器件等专业教学用书,也可供有关专业本科生和研究生作为选修教材或从事电子元件与材料生产以及科研单位的技术人员参考。

(陕)新登字 007 号

材料物理化学

余尚银

责任编辑 黄德琇

西安交通大学出版社出版

(西安市咸宁西路 28 号 邮政编码 710049)

西安交通大学轻版印刷厂印装

陕西省新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 14.625 字数:351 千字

1994 年 11 月第 1 版 1995 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—700

ISBN7-5605-0635-6/TN·38 定价:15.00 元

前 言

本书根据目前我国高等院校电子类专业需要一本合适的“材料物理化学”教材的现实,结合作者多年来在西安交通大学电子工程系对高年级学生讲授“无机材料与陶瓷工艺”、“材料物理化学”两门课程的经验,在原有“材料物理化学”和为研究生编写的“固体化学”讲义的基础上,进行探索加工,编写而成。

本课程为电子材料与元器件专业的必修课,课程的参考学时数为 63 学时。

本书内容有三点特色:第一,将物理化学理论紧密联系电子材料与元器件等专业实际。书中既注重物理化学基本理论,力求做到简明、扼要、物理图像和基本概念清楚,应用条件明确,又密切联系专业实际;各章节的内容、习题和例题等各种数据皆从专业文献中精选,不拘泥于原有物理化学传统内容,在适当的位置上引进固体热力学函数、电子材料固溶体和晶界偏析等内容,使物理化学、固体材料和固体化学三门学科相互贯通、渗透而形成一门崭新的材料物理化学。第二,本书反映了材料学科的近代发展和本单位(包括作者)的研究成果。第三,适用性较强,本书不仅在各个章节中讨论物理化学的应用,而且把物理化学理论、固体材料和生产工艺结合起来,将各种界面统一起来进行分析,对电解质溶液、胶体溶液和离子晶体溶液进行对比,力图应用物理化学理论阐明固体材料形成的本质。

本书是在普通化学、统计物理与热力学以及固体物理等先修课程的基础上进行论述的,因此,要求学生在学本课程时应具备上述课程的知识。

本书严格地执行了物理量符号和单位的国家标准及国际标准,关于物理量表示法及其运算规则的规定。

鉴于将标准态压力 P^\ominus 由 101.325kPa 改至 100kPa,已为大势所趋,故本书选用 100kPa 为标准态压力。

承蒙西安电子科技大学徐毓龙教授认真审阅了全书,提供了许多宝贵的意见和建议,本书在编定过程中曾得到电子材料与器件编审小组恽正中教授、李标荣教授等编委们的支持,他们为本书提出了许多宝贵意见。本书能与读者见面,还得力于西安交通大学出版社、校教务处、电子工程系和电子材料与元器件教研室领导的大力支持。本书还得到责任编辑黄德 教授的积极支持,对书稿提出了不少宝贵意见,并进行了大量细致的工作。在此一并向他们表示衷心的感谢。

本书稿虽经多次修改、使用,限于作者水平和实际经验,书中疏漏和错误之处在所难免,殷切希望广大读者提出批评指正。

作 者

1994 年 2 月 15 日于西安交通大学

AC44/15

目 录

第一章 经典热力学基础

§ 1-1 热力学函数的性质和用途	(1)
1. 热力学函数的定义	(1)
2. 热力学函数的性质和用途	(3)
3. 热力学函数之间的关系	(4)
§ 1-2 反应热与标准热力学函数	(5)
1. 反应热与盖斯(Гесс)定律	(5)
2. 等压反应热和等容反应热	(6)
3. 反应进度	(7)
4. 标准摩尔生成焓和标准摩尔反应热	(8)
5. 反应热和温度的关系——基尔霍夫(Kirchhoff)定律	(10)
6. 标准摩尔熵——热力学第三定律	(11)
§ 1-3 热力学函数改变量的计算	(12)
1. ΔS 的计算	(12)
2. ΔG 的计算	(14)
§ 1-4 敞开体系的热力学关系式	(16)
1. 化学势	(16)
2. 偏摩尔量	(17)
3. 偏摩尔量的集合公式	(18)
4. 吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhlm)公式	(18)
5. 多相敞开体系的基本方程及其应用	(19)
6. 气态物质的化学势	(20)
§ 1-5 固体热力学函数	(23)
本章要求	(26)
复习题	(26)
习题	(26)
参考文献	(29)

第二章 相图

§ 2-1 相律和相图的绘制	(30)
1. 相律	(30)
2. 相图的绘制	(33)
§ 2-2 单组分体系相图	(35)
1. 单组分体系相图的特点	(35)
2. TiO_2 系相图	(38)

§ 2-3 二组分体系相图	(39)
1. 二组分体系的典型相图	(39)
2. 二元系相图实例	(46)
§ 2-4 三组分体系相图	(50)
1. 组成表示法	(50)
2. 三元系相图的特征	(50)
3. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系相图	(52)
本章要求	(55)
复习题	(56)
习题	(56)
参考文献	(58)
第三章 溶液和固溶体	
§ 3-1 拉乌尔(Raoult)定律和亨利(Henry)定律	(59)
§ 3-2 理想溶液和稀溶液	(61)
1. 理想溶液	(61)
2. 稀溶液	(64)
§ 3-3 实际溶液	(69)
1. 实际溶液的化学势表达式和活度	(70)
2. 超额函数	(72)
3. 溶液中化学反应的平衡常数	(73)
4. 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和标准平衡常数的计算	(74)
§ 3-4 固溶体及其生成的热力学条件	(75)
1. 固溶体	(75)
2. 固溶体生成的热力学条件	(76)
§ 3-5 电子材料的固溶体的经验规律与其结构	(78)
1. 经验规律	(78)
2. 研究固溶体的实验方法	(80)
3. 固溶体的类型	(82)
本章要求	(87)
复习题	(87)
习题	(87)
参考文献	(89)
第四章 电化学	
§ 4-1 电解质的导电机理	(90)
1. 两类导体及法拉第(Faradar)电解定律	(90)
2. 离子的电迁移和迁移数	(92)
3. 电解质溶液的电导	(94)
4. 强电解质的平均活度和平均活度系数	(98)
5. 强电解质溶液的德拜-休克尔(Debye-Hückel)理论	(101)

§ 4-2 可逆电池	(103)
1. 可逆电池	(103)
2. 电池电动势	(107)
3. 电极电势	(109)
4. 可逆电池热力学	(110)
5. 电极电势和电池电动势的计算及应用	(112)
6. 电势-pH 图	(118)
§ 4-3 不可逆电极过程和电极现象	(121)
1. 电极的极化现象	(121)
2. 大容量电容器	(124)
3. 化学电源简介	(126)
4. 电镀和化学镀	(129)
本章要求	(130)
复习题	(131)
习题	(131)
参考文献	(133)

第五章 表面和界面

§ 5-1 表面和界面结构	(134)
1. 自由焓与表面现象热力学	(134)
2. 晶界(相界)结构	(137)
§ 5-2 毛细现象和分散度对体系物性的影响	(139)
§ 5-3 表面的吸附	(146)
1. 吉布斯(Gibbs)吸附公式	(146)
2. 固体表面的吸附	(149)
3. 固体表面的吸附在材料科学中的应用	(153)
§ 5-4 晶界电势及相关的空间电荷层	(155)
1. 晶界电势	(155)
2. 空间电荷区	(159)
§ 5-5 晶界的偏析	(160)
1. 单推动力的偏析	(160)
2. 多推动力的偏析	(164)
3. 相偏析	(168)
4. 晶界偏析现象的应用	(168)
5. 晶界偏析的总结	(170)
本章要求	(171)
复习题	(171)
习题	(172)
参考文献	(174)

第六章 胶体

§ 6-1 胶体概述	(175)
1. 分散体系	(175)
2. 胶体的分类和基本特性	(176)
§ 6-2 溶胶的动力性质	(178)
1. 布朗运动和扩散	(178)
2. 沉降和沉降平衡	(181)
§ 6-3 溶胶的光学性质	(183)
§ 6-4 溶胶的电学性质	(184)
1. 电动现象	(184)
2. 溶胶粒子的表面电荷	(185)
3. 溶胶粒子的双电层	(186)
4. 胶团结构	(192)
§ 6-5 溶胶的稳定性与聚沉作用	(194)
1. DLVO 理论	(194)
2. 胶体的聚沉	(196)
§ 6-6 胶体的制备和胶凝过程	(199)
1. 溶胶-凝胶的制备	(199)
2. 胶凝过程	(200)
3. 溶胶-凝胶工艺的优越性	(202)
4. 新材料对溶胶-凝胶技术的要求	(202)
§ 6-7 溶胶-凝胶技术在材料科学中的应用——超细粉技术	(203)
1. 超细粉的基本性质	(203)
2. 超细粉的制备技术	(203)
本章要求	(205)
复习题	(206)
习题	(206)
参考文献	(208)
附录一 国际单位制	(209)
附录二 元素的相对原子质量表(1985)和电负性	(210)
附录三 基本物理常数	(212)
附录四 常用的换算因数	(213)
附录五 298.15K 时标准电极电势(水溶液)	(213)
附录六 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成自由焓、标准摩尔焓及标准摩尔恒压热容	(215)
附录七 某些有机物的标准摩尔燃烧焓(298.15K)	(219)
附录八 水溶液中某些物质的标准热力学函数值(298.15K)	(219)
附录九 某些物质的标准恒压摩尔热容与温度关系	(221)

习题答案

第一章 经典热力学基础

经典热力学是从能量的观点出发,研究宏观平衡体系性质间的关系,从而建立有关平衡态的各种规律的学科。其全部内容是建立在热力学三个定律的基础之上,是严密的逻辑推理和数学演绎的结果。热力学理论研究的对象是宏观体系大量粒子的集合体,其研究方法是根据观测和实验,因而所得的结论具有普适性。但它不涉及物质的微观结构,性质和反应历程。热力学处理问题是非常严谨的,因而具有高度的可靠性。它认为热是能量传递的一种形式,自然界中的能量可以由一种形式转换为另一种形式,而其总量不变,但由于过程的不可逆因素存在,因此能量转换存在着方向性和限度,这些结论是人类长期与大自然斗争所得经验的总结。热力学可以帮助材料科学工作者了解在理想情况下,实验所能达到的预期结果和限度,以及得到高产率的最佳工艺条件,但不能告诉人们变化所需要的时间。在它所用的各种变数中不含时间,凡遇到与时间有关的问题,如扩散、化学反应速率等,经典热力学就无能为力了。

把热力学中的三个定律用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象的学科称为化学热力学。具体来说,利用第一定律来计算变化中的过程热,利用第二定律来解决变化的方向和限度以及相平衡、化学平衡中的有关问题。热力学第三定律主要是阐明了标准熵的数值。在原则上只要有了这些定律就可以从热化学的数据中解决有关化学平衡的计算问题;联合第一、第二定律可计算有效(可利用)能量的利用问题,为改进工艺、节能提供了理论依据。

§ 1-1 热力学函数的性质和用途

1. 热力学函数的定义

(1) 内能(U)

热力学第一定律实质上是能量守恒与转换定律应用于热现象领域内的一个定律,可采用态函数内能来表述如下:对于一个宏观上静止又不考虑外力场(如重力场、电磁场等)作用的封闭体系(或系统),当体系的状态发生变化时,有如下关系

$$\Delta U = Q + W \quad (1-1)$$

式中 ΔU 为体系内能的增量, Q 为体系从环境吸收的热量, W 为体系从环境获得的功。

在热力学中,由于温度差而在体系与环境间交换的能量称为热,若体系吸热,则 $Q > 0$,若体系放热,则 $Q < 0$ 。除热以外,其它各种形式被传递的能量都叫做功,并且此能量总是可以通过适当装置等当量地转变成环境中某一重物的升降。功的类型很多,通常把气体膨胀或压缩所做的功称为 P - V 功或体积功,除体积功以外所有其它形式的功,简称为非体积功或非膨胀功,以符号 W' 表示。功的取号类似于热的规定,体系对环境做功, W 为负值;环境对体系做功, W 为正值。上述正、负号的规定为国家法定表示方法。由此看来功和热都是代数量。

从微观角度讲,功是大量粒子以有序运动的方式传递的能量;而热量是大量粒子以无序运动的方式传递的能量。

热和功的共同特点是

- (i) 功和热只出现在体系状态变化过程中,只存在于体系与环境之间的界面上;
- (ii) 功和热都不是体系的性质,不是状态函数,而是途径函数;
- (iii) 功和热的单位是能量的单位,本书采用我国法定计量单位,因此,功和热的单位为焦耳(J)。

内能是体系内部能量的总和,它包括三部分能量

- (i) 组成体系粒子(分子、原子、离子)的动能;
- (ii) 组成体系粒子间相互作用的位能;
- (iii) 粒子内部的能量。

显然,体系的整体的动能和位能不包括在内。

对绝热过程,按式(1-1)有

$$\Delta U = W \quad (1-2)$$

在无功交换的封闭体系中,按式(1-1)有

$$\Delta U = Q \quad (1-3)$$

孤立体系中,按式(1-1)有

$$\Delta U = 0 \quad \text{或} \quad \Sigma U = \text{常数} \quad (1-4)$$

在封闭体系中,热力学第一定律微分表达式为

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

(2) 熵(S)

由卡诺(Carnot)定理导出熵的定义为

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{可逆}} \quad (1-6)$$

式(1-6)表明,体系的微分熵变,等于体系在可逆过程中所吸收的热量与传热时绝对温度的比值。因为在始、终态确定之后,可逆过程吸收的热量大于不可逆过程吸收的热量,故 $dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{不可逆}}$,即微分熵变大于不可逆过程的热温商。总之,在封闭体系中, $dS \geq \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$,这是热力学第二定律在封闭体系中的表达式。

从微观角度讲,熵具有统计意义,它是体系微观状态数(或无序程度)的一种量度。在孤立体系中,总能量、总粒子数以及体系体积守恒,若要发生一个过程,只能是微观状态数目小的状态向微观状态数目大的状态变化。如粒子的运动、排列所具有的能量分布,是由有序到无序,从概率小的状态到概率大的状态变化。因此,熵是描述体系混乱度的,即热力学概率的物理量。在热力学过程中,体系混乱度的增减与体系熵的增减是同步的,二者的函数关系为

$$S = k \ln \Omega \quad (1-7)$$

式中 $k = \frac{R}{L}$,称为玻尔兹曼(Boltzmann)常数, R 为标准气体常数, L 为阿伏加德罗(Avogadro)常数, Ω 为热力学概率。

从宏观上讲,熵是能量品格退降的指标,熵值增大表示可利用的有效能量减少。在孤立体系中,当熵值为最大时,一切能量都失去了做功的能力。

(3) 辅助函数

通常在生产和实验室中进行的物理化学过程,多数是在恒温恒压或恒温恒容条件下进行的,为了便于处理热化学中的问题,人为地引进热焓(简称为焓)的概念,其定义为

$$H = U + PV \quad (1-8)$$

式中 P 为体系的压力, V 为体系的体积。

当我们用熵增加原理来判别自发变化的方向以及平衡条件时,体系必需是孤立(隔离)的。这就是说,对封闭体系必需同时考虑环境的熵变,应用起来就很不方便。为此,又引进下面两种状态函数,其定义分别为

$$F = U - TS \quad (1-9)$$

$$G = H - TS \quad (1-10)$$

式中 F 称为亥姆霍兹(Helmholz)自由能,简称自由能, G 称为吉布斯(Gibbs)自由焓,简称自由焓。

2. 热力学函数的性质和用途

上述 U, S, H, F 和 G 五个热力学函数的共同性质和用途归纳为

- (i) 都是体系的容量性质;
- (ii) 都是体系的状态函数,其增量只与始、终态有关,而与变化过程的途径无关;
- (iii) 除规定熵外,其它函数的绝对值均不可知;
- (iv) 当体系状态改变时,其改变量可以计算,即它们的相对值是可行的;
- (v) 除熵(S)以外,其余四个热力学函数的单位为能量的单位,都为焦耳(J),熵的单位为焦耳·开⁻¹(J·K⁻¹);
- (vi) 理想气体的内能(U)和焓(H)都仅是温度的函数,在等温过程中,自由能(F)的改变量与自由焓(G)的改变量相等;
- (vii) 它们的改变量在一定限制条件下,表示体系可能做的最大非体积功,以及度量体系与环境交换的热量,其情况如下:

$$(dU)_{S,V} = \delta w'_{\max} \quad (\Delta U)_{S,V} = w'_{\max} \quad (1-11)$$

$$(dH)_{S,P} = \delta w'_{\max} \quad (\Delta H)_{S,P} = w'_{\max} \quad (1-12)$$

$$(dF)_{T,V} = \delta w'_{\max} \quad (\Delta F)_{T,V} = w'_{\max} \quad (1-13)$$

$$(dG)_{T,P} = \delta w'_{\max} \quad (\Delta G)_{T,P} = w'_{\max} \quad (1-14)$$

这四个等式表示在封闭体系可逆过程中,四个相应函数的物理意义,这里限制条件恒定显得特别重要,没有限制条件的热力学函数无明确的物理意义,随着限制条件的变化,一个热力学函数的物理意义可以不同,例如,在封闭体系恒压过程中,只做体积功,焓的物理意义有

$$\Delta H = Q_p \quad (1-15)$$

在恒容过程中,内能的物理意义也可以是

$$\Delta U = Q_v \quad (1-16)$$

(viii) 在做非体积功的条件下,它们可用于判断变化方向和限度,其情况如下:

$$A. S \text{ 判据} \quad (dS)_{U,V} \geq 0 \quad (\Delta S)_{U,V} \geq 0 \quad (1-17)$$

$$B. U \text{ 判据} \quad (dU)_{S,V} \leq 0 \quad (\Delta U)_{S,V} \leq 0 \quad (1-18)$$

$$C. H \text{ 判据} \quad (dH)_{S,P} \leq 0 \quad (\Delta H)_{S,P} \leq 0 \quad (1-19)$$

$$D. F \text{ 判据} \quad (dF)_{T,V} \leq 0 \quad (\Delta F)_{T,V} \leq 0 \quad (1-20)$$

$$E. G \text{ 判据} \quad (dG)_{T,P} \leq 0 \quad (\Delta G)_{T,P} \leq 0 \quad (1-21)$$

这五个式子都是在相应下标变量恒定条件下的封闭体系中使用。当然封闭体系只做体积功时,内能、体积不变条件下,该体系就是孤立体系。这些公式中的不等号标志自发过程,等号标志平

衡态。其物理含意是：在孤立体系中，自发过程朝着熵值的增大方向进行，当熵值最大时，体系达到平衡态，这就是熵增原理，也是热力学第二定律的另一种表示法，余类推，相应地有自由能、自由焓最小原理。判据中最常用的是 $(\Delta G)_{T,P}$ ，其次是 $(\Delta F)_{T,V}$ ，再次是 $(\Delta S)_{U,V}$ ，由于恒熵恒容，恒熵恒压的情况很少碰到，因此焓判据和内能判据很少使用。使用判据时要特别注意限制条件，若过程做了非体积功或与下标要求不符，就不能使用该判据。

3. 热力学函数之间的关系

根据 U, S, H, F 和 G 五个热力学函数的定义，以线段长度表示的它们之间的关系如图 1-1 所示。在封闭体系可逆过程中，当只做体积功时，联合第一定律和第二定律定义式得

$$dU = TdS - PdV \quad (1-22)$$

此式是热力学中最基本的公式。将上式代入 H, F, G 的定义微分表达式中，得

$$dH = TdS + VdP \quad (1-23)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (1-24)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1-25)$$

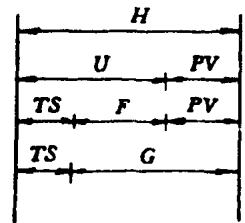


图 1-1 热力学函数之间的关系

式(1-22)~(1-25)四个公式是基本公式，统称为封闭体系热力学基本方程或吉布斯方程。由它们的导出可以看出，它们适用于体系总量恒定，只作体积功，恒定组成聚集状态不变的可逆过程。由于 S, P, V, T 均是体系的性质，又是状态函数，因此，它们还适用于没有相变化和化学反应的简单 P, V, T 变化的不可逆过程，但对相变化和化学变化，一定要强调在可逆过程中才能运用。

上述四个基本公式都由两项构成，每项有两个函数，首项的函数与热有关，末项函数与体积功有关。正好在这些公式中，各热力学函数的独立变量都是其特征变量，相应的热力学函数为热力学特性函数。当相应的特征变量固定不变时，特性函数的变化值可以用来判断变化过程的方向和限度，如式(1-18)~(1-21)所示，特征变量与判据下标吻合。

由于体系状态确定时，各热力学性质之间存在有一定的关系，例如对于理想气体，就有 $PV = nRT$ 的关系， n 为物质的量，单位为摩尔。描述状态、状态函数所需的独立变量数目并不太多，一般地说，对组成恒定、聚集状态不变的一定量物质，与环境只有热和体积功的交换时，独立变量数通常是 2，其中热包含一个变量，体积功包含一个变量。若增加交换功的种类，则相应地增加变量数目；若体系组成变化，再增加组成变量数目；对于高度分散的体系，还要考虑表面积的大小。对于复相体系，每一相都有自己的状态方程。

由于体系状态确定时，各热力学性质之间存在有一定的关系，例如对于理想气体，就有 $PV = nRT$ 的关系， n 为物质的量，单位为摩尔。描述状态、状态函数所需的独立变量数目并不太多，一般地说，对组成恒定、聚集状态不变的一定量物质，与环境只有热和体积功的交换时，独立变量数通常是 2，其中热包含一个变量，体积功包含一个变量。若增加交换功的种类，则相应地增加变量数目；若体系组成变化，再增加组成变量数目；对于高度分散的体系，还要考虑表面积的大小。对于复相体系，每一相都有自己的状态方程。

在化学组成、聚集状态不变，只作体积功的封闭体系中，状态仅作 P, V, T 变化时，状态函数的微小改变量是全微分，为两个偏微分之和，其两个变量若选各自作为判据所需恒定的两个变量，与上述四个基本公式(1-22)~(1-25)进行比较，可得八个等式，这些等式统称为对应系数关系式，即

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (1-26)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (1-27)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (1-28)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1-29)$$

把全微分的欧拉(Euler)倒易关系式应用于基本方程式(1-22)~(1-25),可得麦克斯韦(Maxwell)关系式,即

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \right\} \quad (1-30)$$

提问:试从式(1-22)~(1-25)导出对应系数关系式和麦克斯韦关系式。这些关系式有什么用处?

至此,介绍了热力学函数之间的一些基本关系式,由它们出发还可以得到热力学函数(U 、 H 、 S 、 F 、 G)随变量(T 、 P 、 V)变化的所有关系式,基本方法就是在其它变量恒定下,分别求函数对某一变量的偏导数,即解析出热力学函数(U 、 H 、 S 、 F 、 G)的 $\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T$ 、 $\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T$ 、 $\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P$ 各等于什么。具体推导请复习先修课程。按照上述所给方法易于导出下面吉布斯-亥姆霍兹方程

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad \text{或} \quad \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

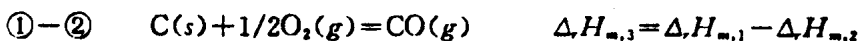
§ 1-2 反应热与标准热力学函数

1. 反应热与盖斯(Гесс)定律

化学反应热是指在不作非体积功的封闭体系中,等温等压、或等温等容条件下,发生化学反应(也可以是相变化、物质的溶解、溶液的冲淡等)时,体系吸收或放出的热。

1840年盖斯通过实验总结出一条定律:“一个化学反应无论是一步完成还是多步完成,其热效应总值一定”,或者说“反应热仅决定于反应的始态和终态,而与反应的路线无关”,这为热力学第一定律奠定了实践基础。

盖斯定律的实用价值在于,它把热化学方程式看成为代数方程式,可以相加、相减,在方程式的两端乘一常数、或除以常数,其值不变,为从一些已知的反应热去计算难以直接测量或实际上不发生的化学反应热提供了途径。例如碳和氧化合生成一氧化碳的反应热,由于反应本身难以控制到这一步骤而不能直接测量,但碳和一氧化碳完全燃烧生成二氧化碳的反应热,可以直接测量。这样,利用盖斯定律,就可以计算碳和氧化合生成一氧化碳的反应热。上述化学反应和计算方法为



反应①和②应在相同的条件(如温度、压力等)下进行。本书在反应式中用“g”代表气态,

用“l”代表液态,用“s”代表固态。同一温度是指当体系发生了变化之后,使产物的温度回到反应前始态的温度。 H 和 U 都是容量性质,反应热的数值 ΔH 、 ΔU 是和形成生成物的数量成正比的。在热化学方程式中, ΔH_m 的数值是对完成一个单位的反应而言的,也就是说按照给定化学反应计量方程式,完成1摩尔反应的热效应。同一化学反应,当化学反应方程式计量系数变化时,反应的热效应相应变化。

热化学的实验数据,在计算平衡常数和其他热力学量时都有用处;另一方面,实际生产中的机械设备、热量交换以及经济价值等问题都与反应热的多少有关。因此,热化学具有理论和实用上的价值。

2. 等压反应热和等容反应热

反应热与反应条件有关, ΔH 表示等压反应热(Q_p),通常所谓反应热,如不特别注明,都是指等温等压下的热效应; ΔU 表示等温等容反应热。同一反应在相同温度,参加反应的各物质在相同聚集状态下,等压反应热与等容反应热不同,其间关系可通过对某等温化学反应,经由等温等压和等温等容两个不同途径而得到,如图1-2所示。

$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = [\Delta U_1 + \Delta(PV)_1] + \Delta H_3$,该式随着参加反应各物质的聚集状态不同,还可进一步简化。

(1) 理想气体化学反应

理想气体的状态方程为 $PV = nRT$,由于理想气体的 H 和 U 仅是温度的函数,故 $\Delta H_3 = 0$,上述反应式简化为

$$Q_p = \Delta_r H = \Delta U + \Delta n RT$$

当完成一个单位的化学反应,则

$$Q_p = \Delta H_m = \Delta U_m + \sum_B \nu_B(g) RT \quad (1-31)$$

式中 ν_B 是化学反应式中各物质前的计量系数,对生成物取正,对反应物取负。 $\sum_B \nu_B(g)$ 是生成物中气体计量系数之和减去反应物中气体计量系数之和。对按化学计量方程完成一个单位的化学反应而言, Δn 就是 $\sum_B \nu_B(g)$,因此 $\sum_B \nu_B(g) RT = \Delta n RT$ 。

(2) 凝聚态的化学反应

液态或固态称为凝聚态,在凝聚态的化学反应中,反应前后的 PV 值相差不大,且物质的焓随压力变化很小,可以略去不计,故 $Q_p = Q_v$ 。

(3) 多相化学反应

参加反应的组分既有理想气体,也有液态、固态物质,此种反应称为多相化学反应。上述反应式可简化为

$$Q_p = Q_v + \sum_B \nu_B(g) RT$$

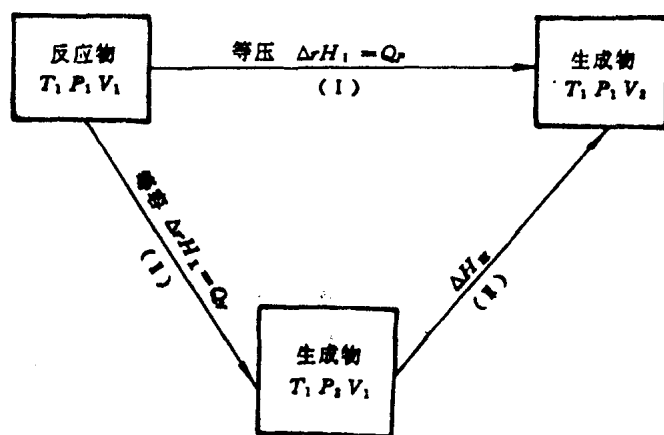


图1-2 Q_p 与 Q_v 的关系

或

$$\Delta_r H = \Delta U + \sum_B \nu_B(g)RT \quad (1-32)$$

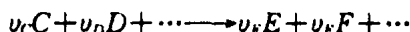
即当反应进度(见 3.) $\xi=1\text{mol}$ 时

$$\Delta_r H_m = \Delta U_m + \sum_B \nu_B(g)RT$$

3. 反应进度

在讨论热化学时,需要引进一个重要的物理量——反应进度,以符号 ξ 表示。此量是由德唐德(T. de Donder)首先引入的,后经 IUPAC(International Union of pure and Applied chemistry 一词字首的缩写,译为国际纯粹和应用化学联合会)推荐进而在热化学、化学平衡和反应速率的表示式中被普遍采用。

由方程 $0 = \sum_B \nu_B B$ 指定的化学反应,例如,对下面一般的化学反应式来说



$$\text{当 } t=0 \text{ 时, } \xi=0 \quad n_C^0 \quad n_D^0 \quad n_E^0 \quad n_F^0$$

$$\text{当 } t=t \text{ 时, } \xi=\xi \quad n_C \quad n_D \quad n_E \quad n_F$$

式中 $\nu_C, \nu_D, \nu_E, \nu_F$ 等为所给化学反应式中各物质的计量系数,是无量纲的量,对生成物, ν 取正值;对反应物, ν 取负值。反应进度 ξ 的定义为

$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{\nu_B} \quad (1-33)$$

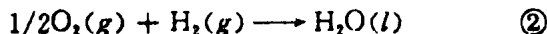
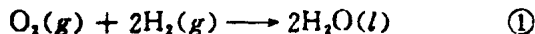
式中下标 B 为化学反应方程式中任一组分, n_B^0 是任一组分 B 在反应开始时的物质的量, n_B 是 B 组分在反应进度为 ξ 时的物质的量。 ξ 与物质的量 n 具有相同的量纲,其单位为摩尔。

引入反应进度 ξ 的优点在于对任一时刻的反应,既可以用任一反应物的量,也可以用任一生成物的量来表示反应进行的程度,其值不变,即

$$\xi = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E} = \frac{\Delta n_F}{\nu_F} = \dots$$

$$d\xi = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = \frac{dn_E}{\nu_E} = \frac{dn_F}{\nu_F} = \dots$$

例 1-1 当 0.5mol O_2 气和 1.5mol H_2 气进行反应,最后有 $0.7\text{mol H}_2\text{O}$ 生成,试分别以下面两个反应方程式为基础,计算反应的进度。



解:

$$n_{\text{O}_2}/\text{mol} \quad n_{\text{H}_2}/\text{mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}$$

$$\text{当 } t=0 \text{ 时, } \xi=0 \quad 0.5 \quad 1.5 \quad 0$$

$$\text{当 } t=t \text{ 时, } \xi=\xi \quad 0.15 \quad 0.8 \quad 0.7$$

根据①式,分别用 H_2O 、 H_2 和 O_2 的物质的量的变化来计算 ξ

$$\xi = \frac{(0.7 - 0)\text{mol}}{2} = \frac{(0.8 - 1.5)\text{mol}}{-2} = \frac{(0.15 - 0.5)\text{mol}}{-1} = 0.35\text{mol}$$

再根据②式,分别用 H_2O 、 H_2 和 O_2 的物质的量的变化来计算 ξ

$$\xi = \frac{(0.7 - 0)\text{mol}}{1} = \frac{(0.8 - 1.5)\text{mol}}{-1} = \frac{(0.15 - 0.5)\text{mol}}{-0.5} = 0.7\text{mol}$$

由以上计算可见,对于同一个化学反应方程式,不论用反应物还是生成物的物质的量变化来计算反应进度,所得 ξ 值都一样,但是对于同一化学反应, ξ 的数值与方程式的书写有关。另

外,当反应按所列化学反应方程式的系数进行一个单位的化学反应时,则 ξ 的值就等于 1mol。

一个化学反应的焓变 ΔH 与参加反应物质的量的变化有关,是反应进度 ξ 的函数。等压热效应应该用反应摩尔焓变 ΔH_m 来表示。 ΔH 与 ΔH_m 的关系为

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{\xi} = \frac{\nu_B \Delta_r H}{\Delta n_B} \quad (1-34)$$

ΔH 是经历化学反应前后体系的焓变, $\Delta H/\xi$ 称为反应的摩尔焓变。

ΔH_m 实际上是按所给化学反应方程式,进行 ξ 为了 1mol 的反应时的焓变,即表示每一基本单位反应的等压热效应,其量纲为 $J \cdot mol^{-1}$,其中 mol^{-1} 是由反应进度 ξ 引进的。在化学反应体系中,各物质的物质的量都取决于反应进度,因此 ξ 也就成为描述物质所处状态的变量。

4. 标准摩尔生成焓和标准摩尔反应热

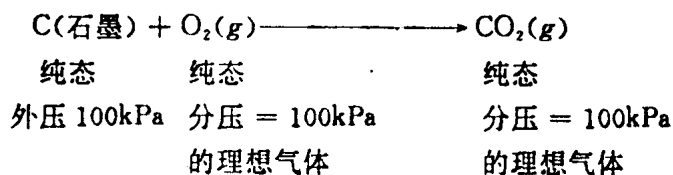
(1) 热力学标准态

在热力学中,人们只能通过实验获得两个不同状态的热力学函数 U 和 S 的改变值,而无法知道它们的绝对值。于是人们为物质的状态选择一个基准,热力学标准态就是这样一种基准。在热力学中对物质在不同相中的热力学标准态的选取是互不相同的。按照 GB3102,8-82 的规定,将物质分为三大类:①气体,②液态、固态混合物,③液态和固态溶液。气体的标准态的选取,不管是纯气体还是混合气体中的气态物质,都是温度为 T 和标准压力 $P^\ominus = 100kPa$ 下具有理想气体特性的假想状态的纯气体物质。对于凝聚相,外压为 100kPa,温度为 T 的纯凝聚相状态。对于溶液中组分的热力学标准态的选取,我们将在第三章中叙述。热力学标准态的选取也就是对物质 B 的标准化学势 $\mu_B^\ominus(T)$ 下的定义(见 § 1.4 节),它只是温度的函数,与压力和组成均无关。一旦 $\mu_B^\ominus(T)$ 被定义后,其它标准热力学函数的定义,均可由其相应的热力学关系式导出。

有了标准热力学函数定义后,在化学热力学中,为了进行具体的计算,还必须规定其数值。由于热力学标准态的定义没有指明温度,所以规定标准摩尔生成焓和焓值必须确定温度。

(2) 标准摩尔生成焓和标准摩尔反应热

由单质化合形成化合物的反应称为该化合物的生成反应。由稳定的单质生成 1mol 化合物的焓变称为该化合物的生成热(焓),因为焓变还与始、终态的温度、压力和聚集状态有关,所以,通常又规定了在标准状态下,化合物的生成焓称为该化合物的标准摩尔生成焓,以符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示,上标“ \ominus ”表示标准态,下标“ f ”是 formation 的第 1 个字母,表示生成反应。习惯上,如果不注明压力和温度,则都是指压力为 100kPa(以符号 P^\ominus 表示),温度为 298.15K,这个温度数值经常要用到,为书写简便起见,今后有时用符号“ Φ ”表示 298.15K。例如,298.15K 时 $CO_2(g)$ 的标准生成热(焓) $\Delta_f H_m^\ominus(\Phi)$ 即下面反应的热焓改变量



$$\Delta_f H_m^\ominus(\Phi) = -393.51 kJ \cdot mol^{-1}$$

某种纯单质的固体若有两种以上的晶态,例如,碳单质有石墨和金刚石两种晶态,则人们选择具有最小焓值的石墨作为参考物质,并规定其 $\Delta_f H_m^\ominus(T) \equiv 0$,而金刚石的 $\Delta_f H_m^\ominus(\Phi) =$

1.897kJ·mol⁻¹;硫单质有正交和单斜两种晶态,S(正交)是硫的稳定状态,其 $\Delta_f H_m^\ominus(\Phi) \equiv 0$,而硫 S(单斜)的 $\Delta_f H_m^\ominus(\Phi) = 0.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

附录六列出一些单质和化合物在 298.15K 的标准摩尔生成焓值。

对任一化学反应,若虚构将反应物分解为组成该反应物的稳定单质,然后再组合这些单值反应形成生成物,根据盖斯定律可求得标准反应热(焓) $\Delta_r H_m^\ominus(\Phi)$ 。其公式为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(\Phi) &= \sum_B (\nu_B \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum_H (|\nu_H| \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}} \\ &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)\end{aligned}\quad (1-35)$$

例 1-2 试求 1mol 液态乙醇在 298.15K, 100kPa 下,与理想量的氧进行下列反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3\text{O}_2(g) = 2\text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$ 的反应热。

解: 查表得

$$\Delta_f H_m^\ominus(\Phi)\text{CO}_2(g) = -393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\Phi)\text{H}_2\text{O}(l) = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

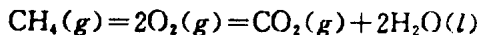
$$\Delta_f H_m^\ominus(\Phi)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) = 277.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$\begin{aligned}\text{由 } \Delta_r H_m^\ominus(\Phi) &= \sum_B [\nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\Phi)]_{\text{生成物}} - \sum_H [|\nu_H| \Delta_f H_m^\ominus(\Phi)]_{\text{反应物}} \\ &= [2 \times (-393.51) + 3 \times (-285.83)] - 1 \times (-277.7) \\ &= -1366.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

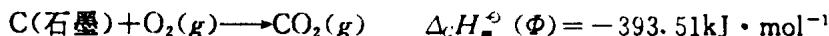
(3) 标准摩尔燃烧热(焓)和标准摩尔反应热

实际上,很多化合物不能由单质直接反应形成,或者有的虽然能形成,但常伴随着副反应,通常有机化合物极易燃烧,而且燃烧反应进行的比较完全,因此,通过燃烧热的数据也可以计算反应热。

把参加燃烧反应的各物质处于温度为 T 的标准状态时,完全燃烧 1 摩尔物质引起的焓变称为该物质的标准摩尔燃烧热(焓),以 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示。应该说明,完全燃烧是燃烧后的产物规定为 C 变 $\text{CO}_2(g)$, H 变 $\text{H}_2\text{O}(l)$, N 变 $\text{N}_2(g)$ (也有规定为 NH_3 的), Cl 变为 $\text{HCl}(aq)$, S 变为 $\text{SO}_2(g)$, 金属如银等都成为游离状态(对燃烧的最终产物,各种书上可能有不同的规定,应该注意数据表中的说明)。例如,298.15k, $\text{CH}_4(g)$ 、C(石墨)的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 是分别对照下列反应的标准反应热



$$\Delta_c H_m^\ominus(\Phi) = -890.31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



根据燃烧热(焓)的定义,燃烧产物 $\text{CO}_2(g)$ 、 $\text{N}_2(g)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 等的燃烧热(焓)为零,即 $\Delta_c H_m^\ominus(\Phi) = 0$ 。

如果把任意一个有机等温反应,拟定反应物和生成物完全燃烧作为它们的归宿,则从燃烧焓也可以计算反应热,即标准摩尔反应热为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(\Phi) &= \sum_H (|\nu_H| \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反应物}} - \sum_B (\nu_B \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{生成物}} \\ &= - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)\end{aligned}\quad (1-36)$$