

普通高等教育材料科学与工程专业教材

Cailiao Huaxue

材料化学

西北工业大学 朱光明 秦华宇 合编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



普通高等教育材料科学与工程专业教材

材 料 化 学

朱光明 秦华宇 合编
张国鼎 高胜利 审



机械工业出版社

材料化学是一门研究材料的制备、组成、结构、性质及其应用的科学。它既是材料科学的一个重要分支，也是材料科学的核心内容，同时又是化学学科的一个组成部分。因此，材料化学具有明显的交叉学科、边缘学科的性质。材料化学的主要内容包括材料的化学组成及结构方面的基础知识、材料相变的化学热力学理论，以及金属材料、非金属材料、高分子材料、复合材料的制备过程、结构特性与使用性能之间的关系。材料化学对于从事材料研究与制备的学生和工程技术人员来说是一门重要的课程，对于培养该类人员从化学角度提出问题、分析问题、解决问题的能力具有重要的意义。因此，这本材料化学教材可供材料学相关专业的本科高年级学生、研究生作为教材使用，也可供从事材料研究与生产的工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料化学/朱光明, 秦华宇合编. —北京: 机械工业出版社, 2003.3

普通高等教育材料科学与工程专业教材

ISBN 7-111-11146-X

I. 材... II. ①朱...②秦... III. 材料科学: 应用化学 高等学校—教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 086289 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑: 董连仁 张祖凤 版式设计: 冉晓华 责任校对: 韩 晶

封面设计: 张 静 责任印制: 石 冉

北京中兴印刷有限公司印刷·新华书店北京发行所发行

2005 年 6 月第 1 版第 2 次印刷

1000mm×1400mm B5 8.875 印张·344 千字

定价: 23.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

本社购书热线电话 (010) 68326294

封面无防伪标均为盗版

前 言

材料是人类赖以生存的重要物质基础之一，材料的有效性总体上取决于三个层次的结构因素：

分子结构：属于原始基础结构，决定材料所具有的潜在功能；

分子聚集态结构：决定材料所具有的可表现的实际功能；

构筑成材料的外形结构：决定材料具有某种特定的有效功能。

例如，贝壳的基本性质由构成它的碳酸钙和多糖基质的结构决定，但是二者通过有序组装构成的复合材料决定了它的基本材料性质。而且只有当这种材料构成一定形状的壳状结构时，它才能起贝壳的作用。同样是碳酸钙和多糖基质构成的蛋壳，就因为有不同的组装方式和不同外形而有不同的功能。

在分子结构层次上研究材料的合成、制备、理论，以及分子结构和聚集态结构、材料性能之间关系的科学，属于材料化学的研究范畴。

在分子聚集态结构的基础上研究分子的聚集态结构和材料工艺、材料性能之间关系的规律性，以及材料宏观性能的结构物理学基础的科学，属于材料物理。

研究材料的外形结构与使用性能之间关系的科学，属于材料工程的研究范畴。

这三个层次综合起来都属于材料科学的研究领域，并构成材料学的核心内容。材料学本身就是在物理、化学、数学、工程等学科的基础上发展和成长起来的一个交叉学科。材料化学也不例外，也是一个交叉性很强的边缘学科。近年来，许多院校为材料相关专业的学生开设了材料化学课程，但有关材料化学的定义及内容的设置分歧很大，我们认为其间有许多是不规范的，也不符合科学的规律，鉴于此并基于我们对材料化学的上述认识，编写了这本《材料化学》。这本书的内容主要由两部分内容组成，第一部分主要讨论材料的制备、结构、性能方面所涉及的基础化学理论和方法，包括热力学基础、相图、表面现象、胶体等内容。这部分内容与《物理化学》的内容虽有所重复，但作为材料化学中指导材料制备和结构研究的基础知识，我们认为还是必要的。当然，也不是简单的重复，而是从材料的角度出发，对有关的内容进行了新的编排和论述。第二部分，主要讨论金属材料、非金属材料、高分子材料、复合材料在合成、制备、使用过程中所涉及的化学问题，并对分子结构、聚集态结构以及结构和性能之间的关系进行了适当的分析和介绍。

本书的第二、三、四章由秦华宇教授编写，前言，第一、五、六、七、八、

九章由朱光明教授编写。西北工业大学张国鼎、高胜利教授审阅了全书，并提出了许多中肯的意见；西北工业大学教材科的李辉老师为该书的出版给予了大力支持并付出了许多辛勤的劳动，对此编者一并表示衷心感谢。

由于成书时间仓促，书中难免会有错误之处，请批评指正。

编 者

2002.6

目 录

前言

第一章 绪论..... 1

第一节 材料的发展历史及在现代 社会中的重要地位 1

第二节 材料的分类及基本 概况 2

一、金属材料 2

二、非金属材料 2

三、高分子材料 3

四、复合材料 4

第三节 材料化学的任务..... 5

第二章 化学热力学基础 6

第一节 热力学函数的性质及其 重要关系式 6

一、热力学函数的定义 6

二、热力学函数的性质 10

三、热力学函数间的关系 10

第二节 化学反应热效应与标准 热力学函数 14

一、化学反应热效应 14

二、反应进度 15

三、盖斯定律 16

四、生成热与反应热 17

五、反应热与温度的关系 19

六、标准摩尔熵及熵变的计算 22

七、标准摩尔吉布斯函数及其 改变量的计算 27

第三节 敞开体系的热力学 关系式 31

一、化学势 31

二、偏摩尔量 33

三、偏摩尔量的集合公式 34

四、吉布斯-杜亥姆公式 35

五、多相敞开体系的基本 关系式 36

六、气态物质的化学势表 达式 38

第四节 固体热力学理论 简介 41

一、状态参量 42

二、状态方程及热力学势函数 43

三、线性状态方程物性参数 45

第三章 相图 47

第一节 相律 47

一、几个重要概念 47

二、相律的推导及应用 50

第二节 相变 53

一、一级相变和二级相变 54

二、“ λ ”型与混合型相变 58

第三节 相图分析 58

一、单组分体系相图 59

二、双组分体系相图 60

三、三组分体系相图 74

第四章 溶液与固溶体 79

第一节 拉乌尔定律和亨利 定律 79

一、拉乌尔定律 79

二、亨利定律 79

第二节 理想液体混合物和稀

溶液	81	第三节 介稳状态和新相的 生成	124
一、理想液体混合物	81	一、介稳状态	124
二、稀溶液	84	二、新相的生成	125
三、稀溶液的依数性	86	第四节 润湿现象	130
第三节 实际溶液	92	一、润湿程度的度量标准——接 触角	131
一、实际溶液对理想液体混合物的 偏差	92	二、润湿类型和润湿功	132
二、实际溶液中各组分的化学势及 活度概念	93	第五节 液体界面的性质	134
三、渗透系数	96	一、吉布斯吸附公式	134
四、超额函数	97	二、液体的表面张力与浓度的 关系	135
第四节 溶液中化学反应的平衡 常数	99	三、表面活性物质在溶液表面上的 排列与单分子层膜	136
第五节 固溶体	102	第六节 固体表面的吸附	137
一、固溶体的分类	102	一、固体表面吸附的本质	137
二、置换型固溶体	104	二、吸附平衡与吸附曲线	138
三、间隙型固溶体	107	三、兰格缪尔单分子层吸附 理论	140
四、固体的混合熵与吉布斯 自由能	108	四、BET 多分子层吸附理论	141
五、固溶体的性质	109	五、弗伦德利希吸附等温式	142
六、固溶体的研究方法	111	第七节 表面现象在材料科学中 的应用	143
第五章 表面现象与胶体分散 体系	115	一、气-固吸附在陶瓷工艺中的 应用	143
第一节 表面现象热力学	115	二、气-固吸附在真空镀膜工艺中的 应用	144
一、比表面吉布斯自由能	115	三、气体的除杂净化	145
二、表面张力	116	四、晶界电势与晶界偏析	145
三、影响表面张力的因素	117	第八节 分散体系	145
四、表面现象基本规律	118	一、分散体系概念	145
第二节 分散度对体系物性的 影响	119	二、胶体分散体系及分类	146
一、分散度对体系热力学函数的 影响	119	第九节 溶胶的性质	147
二、分散度对蒸气压的影响	120	一、光学性质	147
三、分散度对体系凝固点的影响和 过冷现象	122	二、动力性质	149
四、分散度对固体在液体中的溶解度 的影响和溶液过饱和现象	123	三、溶胶的电学性质	155
		四、溶胶的稳定性和聚沉作用	161

第十节 胶体的制备和净化	165	第八节 金属的腐蚀与防护	196
一、分散法	165	一、金属的腐蚀	196
二、凝聚法	166	二、金属的防护	197
三、溶胶的净化	168	三、电镀	199
第十一节 溶胶—凝胶技术	169	第九节 钢铁的冶炼原理	199
一、溶胶—凝胶的制备	169	一、铁的冶炼原理	200
二、胶凝过程	170	二、钢的冶炼原理	201
第十二节 溶胶—凝胶技术在 纳米材料制备中的 应用	173	三、钢铁的结构	202
一、纳米材料的基本性质	173	第七章 非金属材料	204
二、纳米材料的制备方法	174	第一节 非金属材料的物质 结构	204
第六章 金属与合金	177	一、陶瓷材料的相组成	204
第一节 金属材料概论	177	二、非金属材料的化学键	205
第二节 金属的结构与物性	178	三、离子晶体中正负离子的堆积 方式	206
一、金属键	178	四、简单氧化物的晶体结构	208
二、金属的晶体结构	178	五、比较复杂氧化物的晶体 结构	210
三、金属的物理性质	180	六、共价晶体的晶体结构	210
第三节 金属的化学性质	183	第二节 陶瓷的化学组成	211
一、金属的氧化反应	184	第三节 陶瓷制造(烧结)过程 的化学变化	212
二、金属与水、酸的反应	184	第四节 水泥	213
三、金属与碱的反应	185	第五节 特种陶瓷的工艺 过程	215
第四节 金属的提炼	185	第六节 半导体材料	216
一、热分解法	186	一、超纯锗的制备	217
二、热还原法	186	二、超纯硅的制备	218
三、电解法	187	三、砷化镓的制备	221
第五节 金属还原过程热 力学	189	第八章 高分子材料	222
第六节 金属的精炼	191	第一节 高分子材料概论	222
一、电解精炼法	191	第二节 高分子材料的合成 方法	223
二、气相精炼法	192	一、缩合聚合——缩聚	223
三、区域熔炼法	192	二、加成聚合	226
第七节 合金	193		
一、低共熔混合物	193		
二、金属固溶体	194		
三、金属化合物	195		

第三节 高分子材料的结构与性能	229
一、高分子链的化学结构与构型	230
二、高分子链的构象与柔顺性	234
三、高分子的聚集态(晶态)结构	235
四、高聚物的结构因素对其性能的影响	242
五、高聚物的物理状态及其与结构的关系	245
第四节 高分子材料的化学转变及老化	247
一、聚合物侧链的反应及应用	247
二、聚合物的交联与降解	251
三、聚合物的老化与防老化	254

第九章 复合材料界面的化学问题	256
第一节 概述	256
第二节 复合材料的界面	258
一、聚合物基复合材料的界面	258
二、金属基复合材料的界面	261
三、陶瓷基复合材料的界面	264
第三节 增强材料的表面处理	265
一、玻璃纤维	265
二、碳纤维	270
三、Kevlar 纤维	272
四、超高相对分子质量聚乙烯纤维	273
五、金属纤维	273
参考文献	275

第一章 绪 论

第一节 材料的发展历史及在现代社会中的重要地位

人类社会发展的历史证明,材料是人类生存和发展、征服自然和改造自然的物质基础,也是人类社会现代文明的重要支柱。纵观人类利用材料的历史可以清楚地看到,每一种重要的新材料的发现和运用,都把人类支配自然的能力提高到一个新的水平。材料科学技术的每一次重大突破,都会引起生产技术的革命,大大加速社会发展的进程,并给社会生产和人们生活带来巨大的变化。因此,材料也成为人类历史发展过程的重要标志。

在遥远的古代,人类的祖先是石器为主要工具的,他们在寻找石器的过程中认识了矿石,并在烧陶生产中发展了冶铜术,开创了冶金技术。公元前 5000 年,人类进入青铜器时代。公元前 1200 年左右,人类进入铁器时代,开始使用的是铸铁,后来炼钢工业迅速发展,成为产业革命的重要内容和物质基础。人类社会进入 20 世纪中叶以来,科学技术突飞猛进、日新月异,迎来了以硅材料的应用为基础的信息技术革命时代。可以预见,在 21 世纪,作为“发明之母”和“产业粮食”的新材料研制将会更加活跃,新的材料的发展和利用仍将会成为新时代的标志。

当今国际社会公认,材料、能源和信息技术是现代文明的三大支柱。而且,从现代科学技术发展的过程可以看到,每一项重大的新技术发现,都有赖于新材料的发展。例如,半导体材料的出现促进了电子工业的迅速发展,基于硅、锗等半导体材料的大型集成电路的问世,使计算机的运算速率大大加快,而体积和质量却大大减少。目前,在大型集成电路中,生产上使用的单晶硅其直径已达到几十毫米,几乎无晶体缺陷(位错)和不含氧杂质。再比如,自 1986 年超导材料的研究有了重大的突破,使超导温度升高到 $95\sim 100\text{K}$,达到液氮温度以上,这样,超导的实际应用已指日可待。现在,世界各国都在致力于超导的生产应用,人类不仅可以实现可控的核聚变反应,生产更加丰富的能源,而且可以大大减少电力运输上的消耗。例如按美国的计算,若用超导电缆输电,全美每年就可节约电能 750 亿 kW,价值 50 亿美元。用超导线圈制造的磁悬浮列车也已试验成功,时速可达 500km/h 以上。可以说,没有钢铁材料的发展就没有现代汽车工业;没有有色金属材料和先进复合材料(一般指比强度大于 $4\times 10^6\text{m}^2/\text{s}^2$,比模量大

于 $4 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{s}^2$ 的结构复合材料)的发展,就没有现代航空、航天事业。新材料使新技术得以产生和应用,而新技术又促进新工业的出现与发展,从而促进人类社会文明的进步。

第二节 材料的分类及基本概况

材料的分类方法有多种,若按照材料的使用性能来看,可分为结构材料与功能材料两类。结构材料的使用性能主要是力学性能;功能材料的使用性能主要是光、电、磁、热、声等功能性能。从材料的应用对象来看,它又可分为建筑材料、信息材料、能源材料、航空航天材料等。在通常情况下,我们是以材料所含的化学物质的不同将材料分为四类:金属材料、非金属材料、高分子材料及由此三类材料相互组合而成的复合材料。

一、金属材料

金属材料包括两大类,钢铁材料和有色金属材料。有色金属主要包括铝合金、钛合金、铜合金、镍合金等。金属材料的使用历史是非常悠久的,我国在殷商时期就有青铜器,汉时就开始冶炼铁。而更大规模的金属材料的开发和使用则是19世纪,在工业革命的推动下,钢铁材料的大规模生产。到20世纪30~50年代,就世界范围来说,钢铁材料达到了最鼎盛时期。那时,钢铁也是整个材料科学的中心。虽然钢铁材料现在有所衰退,但仍是目前用量最大、使用最广的材料。在汽车制造业中,钢铁占72%,铝合金占5.3%。在其他机械制造业中(如农业机械、化工设备、电力机械、纺织机械等),钢铁材料占90%,有色金属约占5%。由于其他材料的兴起,钢铁材料虽已走过了它最辉煌的年代,但还不能说是“夕阳工业”。

在有色金属中,铝及铝合金用得最多。虽然铝合金的力学性能远不如钢,但如果设计者把减轻质量放在性能要求的首位,最合适的就是铝合金,因为铝合金的密度小,质量轻,仅有钢的 $1/3$,因此在现代飞机工业中具有重要的地位。例如,波音767飞机所用材料的81%都是铝合金。此外,铝合金耐大气腐蚀,因此,在美国25%的铝用来制作容器和包装品,20%的铝用作建筑结构,如门窗、框架、滑轨等,还有10%的铝用作导电材料。钛合金的高温强度比铝合金好,但钛的价格比铝的价格高将近五倍。在美国,钛合金也主要用于航空、航天领域。

二、非金属材料

非金属材料的主要品种是无机非金属陶瓷材料,是由粘土、长石、石英等成分组成,主要作为建筑材料使用。而新型的结构陶瓷材料,其主要成分是 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 等,具有耐高温、硬度大,质量轻,耐化学腐蚀等特性,因

此,在现代高新技术领域具有重要的应用价值。例如航天飞机在进入太空和返回大气层时,要经受剧烈的温度变化,在几分钟内温度由室温改变到 1260°C , 所以用陶瓷作为热绝缘材料,保护机体不受损伤。图 1-1 为航天飞机上所用的先进结构陶瓷。

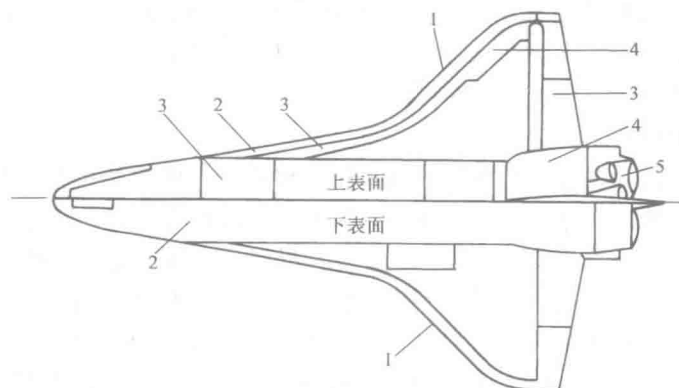


图 1-1 航天飞机上所用的先进结构陶瓷

- 1—增强的碳-碳 (RCC) 2—高温再用的表面绝缘材料 (HRSI)
3—Nomex 涂层 4—低温再用的表面绝缘材料 5—金属或玻璃

非金属材料在现代电子工业领域也具有非常突出的重要地位。例如,半导体、光纤、电子陶瓷、敏感元件、磁性材料、超导材料等,都是由无机非金属材料制成的功能材料。可以说,没有这些无机非金属功能材料的成功,就没有现代电子工业及计算机信息产业。

三、高分子材料

人类活动与高分子或称聚合物有着密切的关系,在漫长的岁月里,无论是人类用于充饥的淀粉或蛋白质,还是御寒用的皮、毛、丝、麻、棉,都是天然的高分子材料。但在相当长的历史长河中,人类对高分子材料的科学认识远远落后于实践。直到 20 世纪 30 年代前后,随着科学技术的发展,科学家才可能用物理化学和胶体化学的方法去研究天然的和实验室合成的高分子物质的结构与特性。其中德国化学家斯陶丁格 (Staudinger) 首先提出了聚合物 (Polymer) 的概念,即高分子物质是由具有相同化学结构的单体 (Monimer) 经过化学反应 (聚合) 靠化学键连接在一起的大分子化合物,由此奠定了现代高分子材料科学的基础。

高分子材料一般是由碳、氢、氧、氮、硅、硫等元素组成的相对分子质量足够高的有机化合物。之所以称为高分子,就是因为它的相对分子质量高,常用高分子材料的相对分子质量在几千到几百万之间。高相对分子质量对化合物性质的影响,就是使它具有了一定的强度,从而可以作为材料使用。因为高分子化合物

具有长链结构,许多线型分子纠缠在一起就构成了具有无规线团结构的聚集状态,这就是高分子化合物具有较高强度,可以作为结构材料使用的根本原因。另一方面,人们还可以通过各种手段,用物理的或化学的方法使高分子化合物成为具有某种特殊性能的功能高分子材料,例如导电高分子、磁性高分子、高分子催化剂、高分子药物等。通用高分子材料包括塑料、橡胶、纤维、涂料、黏合剂等。其中被称为现代高分子三大合成材料的塑料、橡胶、合成纤维已成为国防建设和人民生活中必不可少的重要材料。

四、复合材料

金属、陶瓷、聚合物自身都各有其优点和缺点,如把两种材料结合在一起,发挥各自的长处,又可在一定程度上克服了它们固有的弱点,这就产生了复合材料。复合材料的种类主要有:聚合物基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料及碳-碳复合材料等。工业上用得最多的是聚合物基复合材料。因为玻璃纤维有高的弹性模量和强度,并且成本低,而聚合物容易加工成型,所以,早在20世纪40年代末就产生了用玻璃纤维增强树脂的材料,俗称玻璃钢,这是第一代复合材料。在日本有42%的玻璃钢用于建筑,25%用于造船,日本有一半以上的渔船用玻璃钢制造;1981年美国通用汽车公司用玻璃纤维增强环氧基体的材料制作后桥的叶片弹簧,只用了一片质量为3.6kg的复合材料代替了10片总质量为18.6kg的钢板弹簧。到20世纪70年代碳纤维增强聚合物的第二代复合材料开始应用,这类材料在战斗机和直升飞机上使用量较多,此外在体育娱乐方面,如高尔夫球棒、网球拍、划船桨、自行车等也多用此类材料制造。

为改变陶瓷的脆性,将石墨、碳化硅或聚合物纤维等包埋在陶瓷中,制成的陶瓷基复合材料韧性好,不易碎裂,且可在极高的温度下使用。这类复合材料可作为汽车、飞机、火箭发动机的新型结构材料和宇宙飞行器的蒙皮材料。由碳纤维增强SiC陶瓷作成的陶瓷瓦片,用粘合剂贴在航天飞机身上,使航天飞机能安全地穿越大气层回到地球上。

金属基复合材料目前也应用在航天部门中,如使用了碳纤维增强铝基体的复合材料。美国的航天飞机整个机身桁架支柱均用B-Al复合材料管材,与原设计的铝合金桁架支柱相比,质量减轻44%。值得注意的是,在民用汽车工业上,80年代初,日本丰田汽车公司用SiC短纤维和 Al_2O_3 颗粒增强的铝基材料制造发动机的活塞,大大提高了寿命并降低了成本。总的来说,复合材料可实现材料性能的最佳结合或者具有显著的各向异性,且作为先进的结构材料来说,在航空、航天等高新技术领域具有重要的用途,因此,这是个重点开发的领域。

近年来也将生物医学材料单独列为一类。生物分子构成生物材料,再由生物材料构成生物部件。生物体内各种材料和部件有各自的生物功能。它们是活的,也是被整体生物控制的。生物材料中有的是结构材料,包括骨、牙等硬组织材料

和肌腱、皮肤等软组织；还有许多功能材料所构成的功能部件，如眼球晶状体是由晶状体蛋白包在上皮细胞组织的薄膜内形成的无散射、无吸收、可连续变焦的广角透镜。生物材料可以通过生物工程如克隆技术或组织工程（由细胞培养组织）来制得，也可以由材料学的方法模拟生物材料制造人工材料。这些人工材料除具备各种生物功能之外，还必须具有生物相容性，可以作为各种生物部件的代替物。如人工瓣膜、活性人工骨骼、人工关节、人造血浆、人造皮肤、人造血管等。生物材料的人工模拟制造是材料化学的重要发展方向之一。

第三节 材料化学的任务

材料是人类赖以生存的物质基础，每种材料的实际功能和用途取决于由分子构成的宏观物体的状态和结构，但其原始基础在于构成它们的功能分子的种类及其结构。材料化学在研究开发新材料中的作用，就是用化学理论和方法来研究功能分子以及由功能分子构筑的材料的结构与功能关系，使人们能够设计新型材料。另外，材料化学提供的各种化学合成反应和方法使人们可以获得具有所设计结构的材料。总结 20 世纪材料化学所取得的巨大进展，可以证明化学是新型材料的源泉，也是材料科学发展的推动力。从硝酸纤维到尼龙、涤纶，直到现在的各种各样的合成纤维，从硅、锗到砷化镓、磷化铟，…，每一步进步都有一个相同的经过：先是针对已有的问题谋求改进，总结已知材料的结构，设计新的结构，研究新的化学反应，又经过不同原料的选择，找出可行的工艺。在 21 世纪，人类对各种特殊功能的先进材料的需求会越来越大，尽管利用的是材料的物理性质，但性质都是由材料的化学组成和结构决定的，不仅功能分子要用化学方法合成，高级结构也必须通过化学过程来构筑。分子结构-分子聚集体高级结构-材料结构-理化性质-功能之间的关系，合成功能分子与构筑高级结构的理论与方法、生物材料形成过程及结构的模拟仍是材料化学所面临的极大挑战。所以，在新的世纪里，材料化学在指导新材料的研究与开发工作中仍将发挥不可替代的重要作用。

材料化学是研究材料的制备、组成、结构、性质及其应用的一门科学。它既是材料科学的一个重要分支，也是材料科学的核心内容。同时又是化学学科的一个组成部分，因此材料化学具有明显的交叉学科、边缘学科的性质。材料化学的主要内容包括材料的化学组成及结构方面的基础知识、材料相变的化学热力学理论，以及金属材料、非金属材料、高分子材料、复合材料的合成过程、结构特性与使用性能之间的相互关系。材料化学对于材料专业的学生及从事材料研究与制备的工程技术人员来说是一门重要的基础知识，学习材料化学对于培养材料专业的技术人员从化学角度提出问题、分析问题、解决问题的能力具有重要的意义。

第二章 化学热力学基础

热力学是自然科学中的一个重要分支学科。它是人类长期经验的总结，是从能量的观点出发去研究宏观平衡体系性质间的关系，从而建立起有关平衡态的各种规律的学科。热力学研究的对象是宏观体系中大量粒子的集合体，其研究方法的特点是：不考虑物质的内部结构，不涉及化学反应的速率和机理，只研究大量分子或原子表现的集体行为。它的全部内容是在建立在热力学的三个定律的基础之上，是经过严密的逻辑推理和数学演绎得出的推论和原理，已形成了较完善的理论体系，具有高度的可靠性。

化学热力学是用热力学的三个定律来研究化学现象以及和化学现象有关的物理现象的学科。利用热力学第一定律可以研究变化过程中各种能量相互转化的关系；利用热力学第二定律可以研究在一定条件下过程自动进行的方向和限度，以及相平衡和化学平衡中的有关问题；利用热力学第三定律可以研究低温下物质的运动状态，并阐明了标准熵的数值，为各种物质的热力学函数的计算提供了科学方法。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，可以帮助人们预测在理想情况下实验所能达到的预期结果和限度，并可设计出高生产率的最佳工艺条件。

化学热力学虽然能解决许多化学问题，但它也有一定的局限性。首先，在化学热力学研究的变量中不包括时间，所以它不确定化学反应的快慢（这是化学动力学研究的主要问题）。其次，化学热力学研究的对象是足够大量微粒的体系，即物质的宏观性质。对于物质的微观性质，即个别或少数原子、分子的行为，热力学无能为力（这是在原子及分子结构中将阐述的问题）。

第一节 热力学函数的性质及其重要关系式

一、热力学函数的定义

1. 热力学能

我们将体系的内部能量总称为热力学能，用符号 U 表示。热力学能包括了体系中一切形式的能量，如分子的移动能、转动能、振动能、分子内电子运动的能量以及原子核能等。热力学能的绝对值是无法测量的。对热力学来说，重要的不是热力学能的绝对值，而是热力学能的变化值。对于孤立体系的热力学能变化值，可用热力学第一定律表示为

$$\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}} = 0 \quad \text{或} \quad \Sigma U = \text{常数} \quad (2-1)$$

热力学能是体系的性质，是状态函数，如果用 U_1 代表体系在始态时的热力学能， U_2 代表体系在终态时的热力学能，则体系由始态变到终态，其热力学能的变化可表示为

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

对于一个宏观静止而又不考虑外力场（电磁场、重力场等）作用的封闭体系，体系与环境之间有能量交换，其热力学能变化值可用热力学第一定律表示为：

$$\Delta U = Q - W = Q - (W_{\text{体}} + W') \quad (2-2a)$$

式中 $W_{\text{体}}$ 为体积功； W' 为非体积功； Q 为热能。可见，热力学第一定律不仅说明了热力学能、热和功可以互相转化，又表述了它们转化时的定量关系。

若体系在某过程中，只作体积功而不作其他功，热力学第一定律表示为

$$\Delta U = Q - W_{\text{体}} \quad (2-2b)$$

对于恒容条件下发生的过程，由于 $\Delta V = 0$ ，上式又表示为

$$\Delta U = Q_V \quad (2-2c)$$

若体系状态仅发生一无限小量的变化，则其热力学能变化在数学上可用全微分 dU 表示为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2-3)$$

式中功和热的无限小量变化用 δ 表示，因为它们与热力学能不同，都不是状态函数。

由上述可知，热力学第一定律实质上就是将能量的守恒和转换定律应用于热现象领域中的一个定律。在热力学中，体系与环境之间由于温度差而交换的能量被称为热。热的取值规定为体系吸热 Q 取正值，放热则取负值。除热以外，其他各种形式传递的能量都称做功，功的类型很多，如体积功、电功和机械功等。通常把气体膨胀或压缩所做的功称为体积功（ $W_{\text{体}}$ ）。体积功以外的其他形式的功均称为非体积功（ W' ）。体积功的计算公式为： $\delta W = p_{\text{外}} dV$ ，膨胀功和压缩功均按此式计算。当体系膨胀时，体系对环境做功， $dV > 0$ ，所以 $\delta W > 0$ ；反之，体系被压缩时，环境对体系做功， $dV < 0$ ，所以 $\delta W < 0$ 。注意，计算体积功时必须用外压（即环境压力），体系本身的压力仅仅决定变化的方向是膨胀还是被压缩，是体系对环境做功还是环境对体系做功而已。

2. 熵

由卡诺定理导出熵的定义为

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (2-4)$$

式中 δQ 为可逆过程的热效应。当体系由状态 I 变到状态 II 时，其熵变 ΔS 可

表示为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (2-5a)$$

或

$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R \quad (2-5b)$$

上式表明, 当体系的状态发生变化时, 其熵的改变量等于由始态到终态的任一可逆过程的热温商之和。

由于在始、终态确定后, 可逆过程吸收的热量大于不可逆过程吸收的热量, 故有

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{IR} \quad (2-6)$$

$$\Delta S > \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{IR} \quad (2-7)$$

即体系经过一不可逆变化时, 其熵变 ΔS 总是大于体系在该过程中的热温商之和。

将式 (2-4) 与式 (2-6)、式 (2-5b) 与式 (2-7) 分别合并, 得:

$$dS \geq \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right) \quad (2-8)$$

$$\Delta S \geq \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right) \quad (2-9)$$

式 (2-8) 和式 (2-9) 是热力学第二定律在封闭体系中的数学表达式。式中等式表示可逆过程, 不等式表示不可逆过程。 δQ 是实际过程中的热效应, T 是环境温度, 在可逆过程中, 环境温度等于体系的温度。

对于绝热体系中所发生的变化, $\delta Q = 0$, 故

$$dS \geq 0 \quad \text{或} \quad \Delta S \geq 0 \quad (2-10)$$

式中等号表示可逆, 不等号表示不可逆。上式表明, 在绝热体系中只可能发生 $\Delta S \geq 0$ 的变化。在绝热过程中, 若过程是可逆的, 则体系的熵不变; 若过程是不可逆的, 则体系的熵增加, 体系不可能发生 $\Delta S < 0$ 的变化。即一个封闭体系由一个平衡态出发, 经过绝热过程达到另一个平衡态, 它的熵不减少。换句话说, 在绝热条件下, 趋向于平衡的过程使体系的熵增加, 即绝热不可逆过程向熵增加的方向进行, 当达到平衡时熵达到最大值。

应该指出, 不可逆过程可以是自发过程, 也可以是非自发过程 (如绝热封闭体系中环境对体系做功时, 体系熵值也增加)。

对于一个隔离体系, 体系与环境之间既没有热交换也没有功交换, 因此上述结论可以推广到隔离体系中, 亦即一个隔离体系的熵永远不减少, 可表示为