

高等学校教材

电子材料物理化学

黄德琇 任重远 编



上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书主要介绍电子元件与材料专业所要求的物理化学基础理论。

全书共分六章,内容包括:化学热力学基础;化学平衡;溶液与相平衡;电化学;表面化学及化学动力学等。每章后附有习题。

本书是高等院校电子元件与材料专业基础教材,也可供其他工科专业师生或从事电子元件与材料的生产与科研单位的技术人员参考。

高等学校教材
电子材料物理化学
黄德琇 任重远 编

上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 16.5 字数 406,000
1986年6月第1版 1986年6月第1次印刷
印数: 1—2,100

统一书号: 15119·2479 定价: 2.75 元

出 版 说 明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定,我部承担了全国高等学校工科电子类专业课教材的编审、出版的组织工作。从一九七七年底到一九八二年初,由于各有关院校,特别是参与编审工作的广大教师的努力和有关出版社的紧密配合,共编审出版了教材 159 种。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应社会主义现代化建设培养人才的需要,反映国内外电子科学技术水平,达到“打好基础,精选内容,逐步更新,利于教学”的要求,在总结第一轮教材编审出版工作经验的基础上,电子工业部于一九八二年先后成立了高等学校《无线电技术与信息系统》、《电磁场与微波技术》、《电子材料与固体器件》、《电子物理与器件》、《电子机械》、《计算机与自动控制》,中等专业学校《电子类专业》、《电子机械类专业》共八个教材编审委员会,作为教材工作方面的一个经常性的业务指导机构,并制定了一九八二~一九八五年教材编审出版规划,列入规划的教材、教学参考书、实验指导书等共 217 种选题。在努力提高教材质量,适当增加教材品种的思想指导下,这一批教材的编审工作由编审委员会直接组织进行。

这一批教材的书稿,主要是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中评选择优和从第一轮较好的教材中修编产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社都为保证和提高教材质量作出了努力。

这一批教材,分别由电子工业出版社、国防工业出版社、上海科学技术出版社、西北电讯工程学院出版社、湖南科学技术出版社,江苏科学技术出版社、黑龙江科学技术出版社和天津科学技术出版社承担出版工作。

限于水平和经验,这一批教材的编审出版工作肯定还会有许多缺点和不足之处,希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评建议,共同为提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系由《电子材料与固体器件》编审委员会电子材料与元件编审小组评选审定，并推荐出版。

该教材由西安交通大学黄德琇担任主编，西北电讯工程学院董凤翔担任主审。编审者均依据电子材料与元件编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅的。

本课程的参考教学时数约为 72 学时，其主要内容以电子元件与材料专业所需要的物理化学基础理论为主，但因各校所设专业侧重的方向各有不同，因此在教材内容的深、广度上又以共同需要的基本内容为主，并适当地照顾到各专业的特殊需要，以便在使用教材时可以针对本专业加以选用。全书共分为六章，内容包括：化学热力学基础、化学平衡、溶液与相平衡、电化学、表面化学及化学动力学等。本教材以打好基础理论与理论联系实际为原则，教材的编写既尊重化学学科本身的内在联系和规律性，又按专业的要求精选内容，并适当的以一些电子器件与材料的科研或生产中常见的实例加以应用和说明，以便为学生加深对物理化学基础理论的理解，并为今后从事的专业的科研与设计工作奠定理论基础。使用本教材时的先修课程为高等数学、普通物理和普通化学，并需通过习题、实验等教学环节配合。实验的数量及内容则另行安排。

本书除适用于高校工科电子类专业学生作为教材之外，也可供对口的工厂、科研单位的技术人员作为参考书使用。

本教材第一、二、五章由任重远编写，三、四、六章由黄德琇编写，最后由黄德琇统编全稿。西北电讯学院董凤翔同志为本书提出许多宝贵意见，这里表示诚挚的感谢。由于编者水平有限，书中难免还存在一些缺点和错误，殷切希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

出版说明

前言

第一章 化学热力学基础	1
1-1 热力学概论	1
1-2 热力学第一定律	3
1-3 可逆过程和最大功	5
1-4 焓	8
1-5 热容	9
1-6 热化学的基本概念	11
1-7 盖斯定律和几种热效应	14
1-8 反应热和温度的关系——基尔霍夫方程式	18
1-9 差热分析及其在电子工业中的应用	20
1-10 热力学第二定律	22
1-11 熵变的计算	27
1-12 热力学第三定律和绝对熵	30
1-13 自由焓和自由能	33
1-14 热力学基本方程及麦克斯韦关系式	36
1-15 化学势	39
习题	44
第二章 化学平衡	48
2-1 平衡常数定律	48
2-2 化学反应的等温方程式	52
2-3 均相化学反应平衡的计算	53
2-4 复相反应的化学平衡	56
2-5 温度对平衡常数的影响——范特荷夫等压式和等容式	61
2-6 压力和惰性气体对平衡的影响	66
2-7 化学平衡在电子材料中的应用	67
习题	70
第三章 溶液与相平衡	73
3-1 蒸气压与温度的关系	73
3-2 拉乌尔定律和亨利定律	76
3-3 理想溶液和非理想溶液	79
3-4 相律	82
3-5 单组分体系的相图	84
3-6 二组分体系的相图	87
3-7 三组分体系的相图	99
3-8 相图在专业方面的应用	116
习题	120

第四章 电化学	124
4-1 电解质溶液和电离平衡	124
4-2 电解质溶液的导电性质	135
4-3 电解定律	141
4-4 可逆电池和电动势	145
4-5 电解和极化	167
习题	180
第五章 表面化学	183
5-1 表面能和表面现象热力学	184
5-2 润湿和毛细管现象	186
5-3 分散度对体系物理性质的影响	191
5-4 溶液表面的吸附现象	195
5-5 固体表面的吸附	197
习题	202
第六章 化学动力学	204
6-1 浓度对反应速度的影响	204
6-2 几种复杂反应	213
6-3 温度对反应速度的影响	225
6-4 催化作用	235
6-5 固相反应	242
习题	247
附录 1 某些单质、化合物的热容、标准生成热、标准生成自由能及标准熵	250
附录 2 某些有机化合物在标准状态下的燃烧热	254
附录 3 酸、碱的电离平衡常数	255
附录 4 物理量的符号、单位与单位换算	256
附录 5 本书所用符号	258

第一章

化学热力学基础

1-1 热力学概论

一、热力学的内容、方法和局限性

热力学因最初研究热和功之间的转换而得名, 后来发展为从能量的观点来研究体系的平衡性质并建立有关平衡的一般规律。热力学的主要基础是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律都是人类长期实践的经验总结。因此, 它广泛地应用于许多学科中。将热力学的基本原理用于研究化学现象以及和化学有关的物理现象, 就是化学热力学。

化学热力学解决化学反应中所遇到的问题, 它可以研究变化过程中各种能量之间的相互转换关系, 也可以研究在给定的条件下, 反应能否自发地进行以及反应进行的程度。

热力学的研究对象是大量粒子组成的宏观体系。它的研究方法是: 根据观测和实验, 首先总结出带有普遍性的规律, 再用数学演绎的方法找出宏观性质之间的关系。可见, 这种宏观方法的特点是不涉及物质的微观结构和反应历程的。

由于热力学具有坚实的实验基础, 而且不考虑物质内部的复杂结构和反应的详细机理, 所以, 热力学的方法具有普遍性、可靠性以及简单和方便等优点。但这种方法也有它的局限性, 它只能预测在一定条件下变化能否向某一方向进行, 如果能够进行, 进行到什么程度为止; 但对客观规律的更本质的内在原因和变化的机理无法回答, 也不能说明变化进行的速度。这就是说, 热力学只能回答变化的可能性, 不能回答变化的现实性。

二、基本概念和术语

1. 体系和环境 热力学体系(简称为体系)是指我们所研究的对象。它是为了研究方便, 人为地从其余物质中划分出来的一部分。除体系以外, 与体系密切有关的那部分物质称为环境。体系和环境之间以实际的或想象的界面划分。它们之间可以发生相互影响和作用, 这种相互作用包括能量交换和物质交换。根据不同的交换情况可将体系分为下面三类:

- (1) 开放体系 体系和环境之间既有物质交换, 又有能量交换。
- (2) 闭合体系 体系和环境之间没有物质交换, 只有能量交换。
- (3) 孤立体系 体系和环境之间既无物质交换, 也无能量交换。

例如, 将一瓶液体放在绝热箱中, 如果把该液体作为体系, 它既有气体分子逸入空气, 又和环境(绝热箱)有热量交换, 是一个开放体系; 若将气体分子也包括在体系中, 则与环境只有热量交换, 成为闭合体系; 如果将绝热箱(包括液体和气体分子)作为一个整体选为研究对象, 这个新体系就成为孤立体系, 它和环境既无物质交换又无能量交换。因此体系 and 环境的划分也不是绝对的, 是由研究的对象和目的而定的。

2. 状态和状态函数 选定了体系以后, 就可以通过体系的性质来描写它的状态。体系的状态是其物理性质和化学性质的综合表现, 即当所有的性质, 如质量、温度、压力、体积、密

度等等都具有确定的数值时,体系便处于一定的状态(简称为定态)。若体系的任一性质发生了变化,体系的状态也就变了。因此,我们把体系的性质称为状态变数。

体系的性质并不是各自孤立的,而是相互关联的。因而,由几个已知性质的数值就可以确定其它所有的未知性质的大小。例如,对于一个质量一定的单相纯物质体系,由两个已知的性质就能够确定其余的所有性质。具体地说,若有一瓶 ν 个 mol 的理想气体,氧气,当知道它的温度 T 和压力 P 时,根据理想气体的状态方程式 $PV = \nu RT$,可以求得体积 V 。如写成函数表达式,即为

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

这里 V 被看作状态变数 P 和 T 的函数,称为状态函数。通常把一些易于测定的宏观性质,如温度、压力、体积等作为状态变数(或称为独立变数),而把其它的以一定关系随状态而定的性质称为状态函数。把体系的性质分为状态变数和状态函数不是绝对的,究竟把哪些性质作为状态变数或状态函数,要根据问题的需要和处理方便而定。

3. 容量性质和强度性质 体系的性质,根据它与体系中物质数量的关系,可以分为下面两大类:

(1) 容量性质 这种性质的数值与体系中物质的数量成正比,它是体系中各部分该性质的总和。例如,一杯水的体积是杯内各部分水的体积的总和。它具有加和性。因此,体积是一种容量性质。其它的一些性质,如重量、热容量等也属此类性质。

(2) 强度性质 这种性质的数值与体系中物质的数量无关,它是由体系中物质本身的特性决定的。例如,将两杯温度为 50°C 的水混合在一起,水的温度仍然是 50°C ,它并不因为物质的数量增加而升高,即没有加和性。其它如压力、密度、粘度等也都是强度性质。

如果把体系中物质的数量指定为单位数量,例如,1 mol 或 1 g,则此时的容量性质也就变为强度性质。例如,摩尔体积、摩尔热容、比热等都是强度性质。

4. 过程和途径 当外界条件改变时,体系的状态就会发生变化,这种状态的变化就叫做过程。根据过程变化的特点,把它分为下面三种:

(1) 化学变化 体系发生化学反应,使其组成发生变化。

(2) 相变化 物质由一相转变为另一相的过程称为相变化。例如,液体蒸发成气体,气体凝结为液体,固体熔化成液体以及晶型的改变等都属于相变化过程。

(3) 简单物理变化: 在简单物理变化过程中,只有温度 T 、压力 P 、体积 V 等状态变数发生变化,体系的化学组成和相都不发生变化。

通常也按变化时条件的特点把过程分为恒温过程(过程中温度保持不变)、恒容过程(过程中体积保持不变)、恒压过程(始态的压力 P_1 与终态的压力 P_2 相等,并等于外压 $P_{\text{外}}$ 的过程)以及绝热过程(体系与环境没有热交换过程)等。

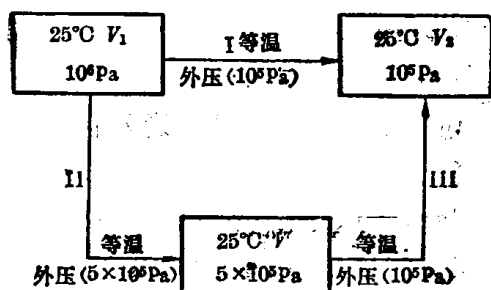


图 1-1 反应途径示意图

* 1 atm = 101325 Pa ≈ 10⁵ Pa.

一个过程可以经过不同的步骤来完成,其具体步骤就称为途径。例如,一定量的气体由始态 25°C 、 10^6Pa * 膨胀到 25°C 、 10^5Pa 的终态,过程中温度保持不变,因而是一个恒温过程。要完成这个过程可以经过下面两个不同的途径: I 为一条

途径, II 加 III 为另一条途径, 如图 1-1 所示。

在上述过程中, 虽然经历的途径不同, 但始态和终态却是相同的。因此, 体积的变化 $\Delta V = V_2 - V_1$ 不因途径不同而异。因为在定态下体系的热力学性质各有定值, 那么当体系由始态变到终态时, 不管变化的途径如何, 体系的某一个性质的变化值, 即状态函数的增量 (例如 ΔV) 就只取决于过程的终态和始态, 而与途径无关。显然, 如果体系经历一个循环过程, 也就是说, 经过一系列的变化又回复到原始状态, 则状态函数的增量为零。综上所述, 状态函数的这些重要特点可以简单归纳为:

- (1) 状态确定时, 状态函数具有确定的单一数值。
- (2) 状态函数的增量只与始态和终态有关, 而与途径无关。
- (3) 体系经历循环过程后, 其状态函数的增量为零。

若用数学式来表示状态函数的特征, 那就是: 状态函数 Φ 的微分变量是全微分 $d\Phi$ 。根据全微分的性质, 上述第二、第三特点可表示为

$$\int_{\text{始态}}^{\text{终态}} d\Phi = \Phi_{\text{终}} - \Phi_{\text{始}} = \Delta\Phi$$

$$\oint d\Phi = 0$$

状态函数的这些性质为热力学的研究提供了一个十分有利的条件, 它的重要意义以后会逐渐体会。

1-2 热力学第一定律

自然界的一切物质都具有能量。能量具有不同的形式, 而各种形式的能量是可以互相转换的, 在转化过程中能量的总数值不变。也就是说, 能量既不能无中生有, 也不能自行消灭。这就是能量守恒定律。能量守恒定律是自然界的一个普遍规律, 把这一定律用于热力学体系就形成了热力学第一定律。

处于定态下的体系, 具有一定的能量 (在热力学中只讨论内能)。当体系发生状态变化时, 它与环境之间便以热和功的形式交换能量。内能、热和功三者的关系就是热力学第一定律数学表达式所解决的问题。为此, 先介绍热、功和内能的概念。

一、热、功和内能

1. 热 当两块温度不同的金属接触时, 便发生能量交换, 直至两块金属的温度变得相同, 这个过程叫做传热。热力学中把由于温度不同而在体系和环境之间交换的能量叫做热。热的符号以 Q 表示。若体系吸热, 则 $Q > 0$; 若体系放热, 则 $Q < 0$ 。

热只是能量传递的一种形式, 不是体系本身的性质, 因而热不是状态函数。所以, 热量 Q 因途径不同而不同。应当注意, 只有发生一个过程时, 才有热的概念, 过程停止了, 也就谈不到“热”了。所以, 我们只能说在过程中交换了多少热, 而不能说体系里有多少热。

2. 功 在热力学中, 把除热以外的其它各种能量的传递形式统称为功, 以 W 表示。

功的概念来源于力学, 它的定义是力乘位移。例如, 一个物体受到了力 f 的作用后, 它就沿着 f 的方向移动 dl 的距离, 则此力作了 $f dl$ 的功。在热力学中, 我们把功的范围扩大了, 因为做功的方式不同, 功的种类也就很多, 例如, 使液体表面积 S 扩大所做的表面功为

σdS (σ 为表面张力); 电池在外电势 E 作用下输送电荷所做的电功为 $E dQ$ (Q 为电量); 气体在一定的压力下体积膨胀或压缩所做的体积功 $P dV$ 等。通常我们又将除了体积功之外的其它功统称为非体积功或有用功。如图 1-2, 设有一个带理想活塞(它既无重量, 又无摩擦力)的圆筒, 其截面积为 A , 筒内装有一定量的气体, 活塞上外压力为 $P_{\#}$, 用热源加热缸内的气体, 使之膨胀, 若使活塞向上移动了 dl , 此时体系对环境所作的功为

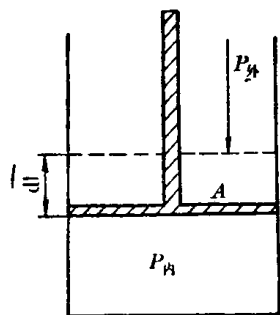


图 1-2 活塞做功示意图 式中

$$\delta W = f_{\#} dl$$

$$f_{\#} = P_{\#} A$$

即

$$\delta W = P_{\#} A dl = P_{\#} dV \quad (1-1)$$

上式表示体系所作的体积功等于外压与体积增量的乘积。若整个过程中体系由始态的体积 V_1 变化到终态的体积 V_2 , 则其总功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\#} dV \quad (1-2)$$

当外压恒定时, 则

$$W = P_{\#} (V_2 - V_1) \quad (1-3)$$

在热力学中规定: 若体系对环境做功, $W > 0$, 功取正值; 反之, 若环境对体系做功, $W < 0$, 功取负值。功和热一样, 也是能量传递的一种形式, 它不是状态函数, 其大小与途径有关。因此, 微小的功没有全微分的性质, 不记作 dW , 而记作 δW 。

3. 内能 体系的能量包括整个体系运动的动能、在外力场作用下产生的位能以及内能。由于热力学中所研究的对象是宏观静止的体系, 又不考虑外力场(如重力场、电磁场)的作用, 所以, 只研究内能。

内能是体系内部能量的总和。从微观角度讲, 它包括分子运动的动能(平动能、转动能和振动能)、分子间互相作用的位能以及原子、电子的运动能和核能等。

由于内能是体系的一种热力学性质, 体系处于确定的状态时, 内能具有单一的确值, 所以, 内能是状态函数。当体系沿着不同途径(途径 I 或途径 II)由始态 A 变到终态 B 时, 内能 U 的增量是相同的, 即

$$\Delta U_I = U_B - U_A = \Delta U_{II} \quad (1-4)$$

这可通过一个实例来验证。今有一块重 108 g 的铝块, 将它从始态(25°C、10⁵ Pa) 通过不同的途径 I 和途径 II 到达终态(35°C、10⁵ Pa), 已知固体铝的平均摩尔热容为 24.27 J·K⁻¹·mol⁻¹, 其内能的增量 ΔU_I 和 ΔU_{II} 为:

途径 I Al(晶、25°C、10⁵ Pa) → Al(晶、35°C、10⁵ Pa)

$$\Delta U_I = \frac{108}{27} (35 - 25) \times 24.27 = 970.8 \text{ J}$$

途径 II Al(晶、25°C、10⁵ Pa) → Al(晶、15°C、10⁵ Pa) → Al(晶、35°C、10⁵ Pa)

$$\Delta U_{II} = \frac{108}{27} (15 - 25) \times 24.27 + \frac{108}{27} (35 - 15) \times 24.27$$

$$= 4 \times (-10) \times 24.27 + 4 \times 20 \times 24.27 = -970.8 + 1941.6 = 970.8 \text{ J}$$

计算结果表明, $\Delta U_I = \Delta U_{II}$ 。因此, 对于指定了始态和终态的体系, 其内能的增量 ΔU 就是一个定值, 不因途径而异, 也就是说, 体系的内能是状态的单值函数。

至今,内能的绝对值还无法确定,但在热力学中,我们只需要知道它的增量 ΔU , 而无需知道它的绝对值. ΔU 的数值可通过测量功和热的数值,并根据第一定律的数学式求得.

二、热力学第一定律的数学式

当一个闭合体系从环境吸收热量 Q 并对环境做功 W 以后,体系的内能发生变化,其增量为 ΔU . 根据能量守恒定律, ΔU 和 Q 、 W 之间的关系为

$$\Delta U = Q - W \quad (1-5)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式. 若体系的变化为无限小,则第一定律的数学式可写为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-6)$$

当体系只做膨胀功时,式(1-6)可改写为

$$dU = \delta Q - P dV \quad (1-7)$$

由(1-5)式可以看出,虽然功和热各自与途径有关,但它们的组合 $Q - W$ 却与途径无关. 下面举例说明.

例 1-1 2 mol 氢气(设为理想气体)在 25°C 恒温条件下,由 $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 反抗 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的外压膨胀到平衡为止,吸热 3468 J, 试求 W 与 ΔU .

解 因 $P_{\text{外}} = 1.5 \times 10^6 \text{ Pa} = \text{常数}$, 故根据(1-3)式

$$\begin{aligned} W &= P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = P_{\text{外}} \left(\frac{\nu RT}{P_2} - \frac{\nu RT}{P_1} \right) \\ &= 1.5 \times 10^6 \times 8.314 \times 298 \times 2 \left(\frac{1}{1.5 \times 10^6} - \frac{1}{5 \times 10^6} \right) = 3468 \text{ J} \end{aligned}$$

由(1-5)式得

$$\Delta U = Q - W = 3468 - 3468 = 0$$

这里 $\Delta U = 0$ 并非偶然巧合,这正是“理想气体在恒温的简单物理变化中内能不变”的例证. 理想气体分子之间的作用力略而不计,它的内能只包括分子运动的动能部分,根据能量按自由度均分原理,1 mol 理想气体的动能 $U = \frac{i}{2} RT$ (i 为自由度. 单原子分子 $i=3$, 双原子分子的 $i=5$), 其增量 $\Delta U = \frac{i}{2} R \Delta T$. 在恒温过程中,温度 T 不变,所以 $\Delta U = 0$.

1-3 可逆过程和最大功

前已述及,功与途径有关,现举例说明这一事实并进而引出可逆过程和最大功的概念. 设有一理想气体在恒温条件下,从始态(25°C 、 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、1 L)经过几种不同途径到达终态(25°C 、 10^5 Pa 、5 L). 体系对环境所作的膨胀功的数值可以分别计算如下:

(1) 气体向真空膨胀 在此情况下,外界压力等于零($P_{\text{外}}=0$),气体膨胀时并没有反抗外压,故

$$W_1 = P_{\text{外}} \Delta V = 0 \times \Delta V = 0$$

体系对环境没有作功. 如图 1-3 所示.

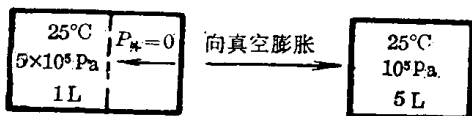


图 1-3 气体向真空膨胀示意图

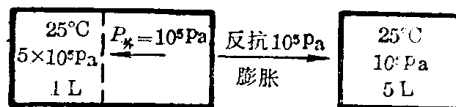


图 1-4 气体一次膨胀做功示意图

(2) 气体一次膨胀 气体开始膨胀的一瞬间, 将外压迅速降到 10^5 Pa 并保持恒定. 当膨胀到内、外压相等时, 气体的体积为 5 L , 此时, 整个膨胀过程中, 外压保持恒定 ($P_{\text{外}} = 10^5 \text{ Pa}$), 如图 1-4 所示. 体系对环境所作的功为:

$$W_{II} = P_{\text{外}} \Delta V = (5-1) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} = 400 \text{ J}$$

(3) 气体分两次膨胀 气体开始膨胀时, 迅速将外压降低到 $2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$, 等到体系的内、外压相等而停止膨胀后, 再将外压降到终态 10^5 Pa , 体系再膨胀到达终态为止. 如图 1-5 所示.

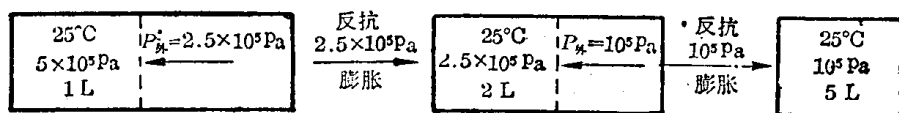


图 1-5 气体分两次恒温膨胀做功示意图

在这个过程中, 体系对环境所作的功为

$$W_{III} = 2.5 \times 10^5 (2-1) \times 10^{-3} + 10^5 (5-2) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} = 550 \text{ J}$$



图 1-6 理想气体恒温可逆膨胀示意图

由上面的计算可知, 气体由体积 V_1 恒温膨胀到 V_2 时, 外压越大, 所作的功也越大. 在什么条件下所做的功最大呢? 要使气体做的功最大, 就要外压最大, 但又必须使气体能够膨胀, 所以, $P_{\text{外}}$ 必须比 $P_{\text{内}}$ 小 dP 值. 我们设想在活塞上放一堆细砂粒, 开始时使 $P_{\text{外}} = P_{\text{内}}$, 每取一砂粒, 外压减少 dP , 外压为 $P_{\text{内}} - dP$, 气体膨胀 dV , 逐步一粒一粒地取下砂粒, 气体逐渐膨胀到 V_2 为止, 如图 1-6 所示.

在上述膨胀过程中, 由于外压以微小的变化逐步减小, 整个体系从始态 V_1 恒温膨胀到终态 V_2 , 经历了无限多的微小过程, 所作的膨胀功等于无限多微小过程所作膨胀功的总和. 因此, 膨胀功 W 的值是各无限小过程所作功的积累, 用积分公式可表示为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} (P_{\text{内}} - dP) dV \approx \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{内}} dV$$

此处, $P_{\text{外}} \approx P_{\text{内}}$, 在计算时可以用 $P_{\text{内}}$ 代替 $P_{\text{外}}$. 因 $P_{\text{内}}$ 不是常数, 故必须知道 $P_{\text{内}}$ 与 V 之间的函数关系方能积分. 对于理想气体

$$P_{\text{内}} = \frac{\nu RT}{V}$$

将它代入上式积分, 可得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{内}} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV$$

$$W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-8)$$

根据理想气体状态方程式, 气体的摩尔数为

$$\nu = \frac{P_1 V_1}{RT}$$

将此 ν 值代入式 (1-8), 可求出气体在 25°C 恒温时由始态 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 1 L 体积膨胀到终态 5 L 体积时对环境做的功为:

$$W = -\frac{P_1 V_1}{RT} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 5 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-3} \times 2.303 \lg \frac{5 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}}$$

$$= 5 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-3} \times 2.303 \times 0.6990 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} = 805 \text{ J}$$

计算结果表明,在这种情况下,体系在膨胀时对抗了最大的外压,所作的功是最大功。

假如我们将上述无限多次减去的砂粒按照同样的方式再将它们一粒一粒地放回去,进行相反的压缩过程,在此过程中,外压始终比内压大 dP , 当将其压缩至原来状态时,环境所作的功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\#} dV = \int_{V_1}^{V_2} (P_{\#} + dP) dV \approx \int_{V_1}^{V_2} P_{\#} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV$$

$$= \nu RT \ln \frac{V_1}{V_2} = -805 \text{ J}$$

可见无限缓慢的压缩功和无限缓慢的膨胀功,其大小相等而符号相反。

由于理想气体的恒温过程 $\Delta U = 0$, 故当其膨胀时 $W = Q = 805 \text{ J}$, 即体系对环境作功 805 J , 同时, 从环境中吸热 805 J 。同时, 在其逆过程中, $W = Q = -805 \text{ J}$, 也就是说, 环境对体系作功 805 J , 体系放热 805 J 。由此可见, 体系经循环过程恢复原状态后, 体系和环境都没有留下任何变化的痕迹。一个体系经过某一过程由始态变到终态之后, 如能使体系和环境都完全复原, 即体系回到原始状态, 同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响, 这种过程称为可逆过程。反之, 就是不可逆过程。外压和体系的压力只差微分值的膨胀过程就是一种可逆过程, 而图 1-3、1-4、和 1-5 所示的过程为不可逆过程。因为当体系复原后, 环境留下了痕迹, 如在图 1-4 过程中, 气体膨胀时对环境做功 400 J , 同时, 从环境中吸热 400 J 。如将其反向一次压缩, 使体系复原, 则环境对体系作功为

$$W'_{H} = P_{\#} \Delta V = 5 \times 10^5 (1 - 5) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} = -2000 \text{ J}$$

同时, 体系向环境放热 200 J 。这就是说, 经一循环过程体系复原后, 环境损失的功为 1600 J , 获得了 1600 J 的热。虽然, 环境获得的热和损失的功的数值相等, 但因为“热不能完全变为功而不留下任何变化”(热力学第二定律), 也就是说, 体系对环境产生的影响并没有消失, 所以, 它不是可逆过程。

根据以上讨论, 可将可逆过程的特点归纳如下:

(1) 可逆过程以无限小的变化进行, 过程无限缓慢, 在过程的每一步, 体系无限接近于平衡状态。

(2) 可逆膨胀过程中体系作最大功, 可逆压缩过程中环境对体系作的功最小。因环境做功为负值, 故从代数值大小来看, 可以总起来说, 可逆过程作最大功。

(3) 以同样的方式沿着原过程的逆方向使体系复原后, 环境也恢复原状而不留下任何痕迹。

可逆过程是一种理想化了的过程。虽然自然界实际发生的过程都是不可逆过程, 但可逆过程的概念是很重要的。在热力学计算中, 有时只有通过可逆过程才能求得状态函数的增量。可逆过程作功最大, 效率最高, 将实际过程和可逆过程加以比较, 可以估计提高实际过程效率的可能性。

以上我们从理想气体的膨胀过程引出了可逆过程和不可逆过程的概念, 其实, 相变化和化学变化也可分为可逆过程和不可逆过程。例如, 10^5 Pa 下, 100°C 的水蒸发是可逆相变过

程,而 10^5Pa 下, 105°C 过热水的气化是不可逆过程。又如, 锌和稀硫酸的反应为不可逆化学变化, 而将这一反应设计为电池后, 反应则可能以可逆方式进行等等。

1-4 焓

当体系在变化过程中只作膨胀功时,

$$dU = \delta Q - P_{\#} dV$$

若体系的变化为恒容过程, $dV = 0$, 则

$$dU = \delta Q_V$$

对于有限的变化:

$$\Delta U = Q_V$$

这说明体系在不作非膨胀功时, 恒容过程中所吸收的热等于体系内能的增量。因内能 ΔU 只决定于体系的始态和终态而与途径无关, 所以, Q_V 的数值也只决定于体系的始态和终态而与途径无关。但这并不是说 Q_V 和内能一样具有状态函数的性质, 而只是在上述的特定条件下在数值上相等而已。

对恒压过程, 而且在只作膨胀功的条件下,

$$\Delta U = Q_P - P_{\#} \Delta V$$

式中 Q_P 表示恒压过程且不作非膨胀功条件下的热量。

由于是恒压过程, 因此, 体系的始态和终态的压力与外压都相等, 即 $P_{\#} = P_2 = P_1 = \text{常数}$ 。上式可写成

$$\Delta U = Q_P - P_{\#} \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

分别将体系的始态和终态的性质整理在一起并移项得

$$Q_P = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

现在我们引入一个新的函数, 并用符号 H 表示, 令

$$H \equiv U + PV \quad (1-9)$$

故
或

$$H_2 - H_1 = Q_P$$

$$\Delta H = Q_P \quad (1-10)$$

由于 U 、 P 、 V 均为体系的状态函数, 因此, 它们的组合 H 也是体系的状态函数, 我们把状态函数 H 称为焓。因内能 U 的绝对值无法知道, 所以, 焓 H 的绝对值也无法知道。

(1-10)式显示出焓的物理意义, 即恒压下体系所吸收的热等于体系焓的增量。

用组合的办法引入热力学函数有其特定的目的。焓 H 的引出是为了方便。引入焓后, 在恒压过程中 $\Delta H = Q_P = \Delta U + P\Delta V$, 这样可以直接用 ΔH 来衡量热 Q_P 而不必同时考虑 ΔU 和 $P\Delta V$ 两项。由于大多数化学反应和相变化都在恒压条件下进行, 恒压热 Q_P 的应用较多, 所以, 焓的引出具有重要的意义。

应当提醒的是, 不要因为焓是在恒压过程中引出的, 就认为只有恒压过程中才有焓的增量 ΔH 。焓作为一个状态函数, 在体系的状态发生变化时, 总有增量 ΔH (等焓过程除外), 但只有恒压过程中 ΔH 与热量 Q_P 相等, 而其它过程中的 ΔH 并不等于热量 Q 。

例 1-2 压缩机汽缸内吸入 10^5 Pa 、 25°C 的 1 mol 空气, 当其被压缩到 $1.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 温度升高到 79°C 。压缩机汽缸内活塞运动很快, 所以, 该压缩过程可视为绝热过程。已求得 $\Delta U = 1366 \text{ J}$, 设空气为理想气体, 求 ΔH 。

解 由题设条件知

$$P_1 = 10^5 \text{ Pa} \quad t_1 = 25^\circ\text{C}$$

$$P_2 = 1.9 \times 10^5 \text{ Pa} \quad t_2 = 79^\circ\text{C}$$

故它不是恒压过程。根据焓的定义

$$H = U + PV$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1) = \Delta U + \nu R(T_2 - T_1) \\ &= 1366 + 1 \times 8.314(79 - 25) = 1366 + 449 = 1815 \text{ J} \end{aligned}$$

此例说明, 在非恒压过程中, 体系仍有焓变 ΔH , 而且由于不是恒压过程, ΔH 的值不等于热量 Q (此过程为绝热过程, $Q=0$)。

例 1-3 在 100°C 和 10^5 Pa 下, 水的蒸发热为 $40668 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求在该条件下, 1 mol 水蒸发成水汽的 ΔH 、 W 、 ΔU 和 Q 。

解 水在 10^5 Pa 下蒸发是一个恒压过程, 故蒸发热等于焓的增量, 即 $\Delta H = Q_{\text{蒸}}$

$$\Delta H = Q_{\text{蒸}} = 40668 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$W = P\Delta V = P(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})$$

由于 $V_{\text{气}}$ 远大于 $V_{\text{液}}$ (在 100°C 、 10^5 Pa 下, $V_{\text{气}} = 30200 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_{\text{液}} = 18.8 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$), 故可作近似计算。若视蒸气为理想气体, 则

$$W = PV_{\text{气}} = RT = 8.314 \times 373 = 3101 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U = Q - W = 40668 - 3101 = 37567 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1-5 热 容

当体系由环境吸收热量时, 若不发生化学变化和相变化, 体系的温度必然升高。在这种情况下, 也往往通过测量体系温度升高的方法来测定和计算体系所吸收的热量。物体吸收的热量与温度的升高是成正比的。设比例常数为 $\bar{C}$, 则

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$$

$\bar{C}$ 称为体系的平均热容, 它的物理意义是: 在 $T_2 \sim T_1$ 的温度区间使体系温度升高 1°C 所需的热量。由于温度区间不同, $\bar{C}$ 的值也不同, 例如, 由 0°C 升至 10°C 与由 90°C 升至 100°C , 温度每升高 1°C 所需的热量是不一样的, 因此, 欲求某温度的热容值 C , 必须选取无限小的温度区间, 即

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

热容与物质的数量、过程、温度、压力等因素都有关系。

1 g 物质的热容称为该物质的比热, 若物质的数量为 1 mol , 则称为摩尔热容, 用符号 $\tilde{C}$ 表示。

由于 δQ 与变化途径有关, 不同的途径, 吸收的热量也不同, 因此, 热容值也与途径有关。

对于不作非体积功的恒容过程, C_V 称为恒容热容.

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-11)$$

对于不作非体积功的恒压过程, C_P 称为恒压热容.

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1-12)$$

在以上两种特定情况下, C_V 与 C_P 不再与途径有关, 它们分别为在恒容和恒压条件下体系升高 1°C 时所需的热量. 对 1 mol 物质而言, 以符号 $\tilde{C}_V$ 表示摩尔恒容热容, $\tilde{C}_P$ 为摩尔恒压热容.

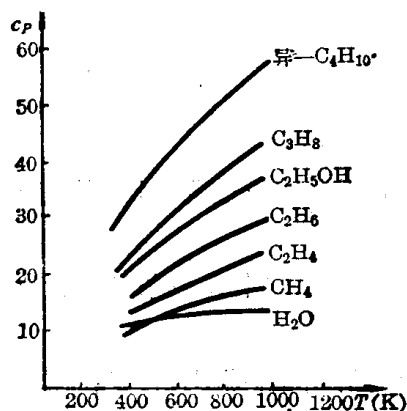
一般物质, 如气体、液体、固体的热容都随温度的升高而逐渐增加, 如图 1-7 所示.

$\tilde{C}_P$ 与温度的关系不是一个简单的数学关系, 它与物质的性质、聚集状态、温度范围有关, 所涉及的理论也较复杂. 为了便于应用, 常将它们的关系根据实验数据归纳为一些经验方程式, 常用的有以下两种形式

$$\tilde{C}_P = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1-13)$$

$$\tilde{C}_P = a + bT + \frac{c'}{T^2} + \dots \quad (1-14)$$

图 1-7 一些物质的 $\tilde{C}_P$ 与温度的关系图



式中的 T 为绝对温度, a 、 b 、 c 、 c' 为经验常数, 由物质的本性决定. 各式都有一定的适用温度范围. 对于(1-14)式来说, 当温度较高时, 第三项在总数值中占的比重较小, $\tilde{C}_P$ 与 T 几乎成直线关系; 低温时 $\tilde{C}_P$ 与 T 成曲线关系, 并与实验均较符合. 因此, 即使超出温度范围, 也可以使用. 而(1-13)式只能在适用范围内使用.

利用热容计算热量或状态函数的增量时, 将(1-11)和(1-12)式进行积分即可.

恒容过程

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1-15)$$

恒压过程

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1-16)$$

将 C 与 T 的关系代入上式即可求出体系在升高或降低温度的过程中, 体系与环境交换的热量和状态函数的增量. 例如, 在恒压过程中, 若 $\tilde{C}_P$ 与 T 的关系符合(1-13)式, 则

$$\begin{aligned} Q_P = \Delta H &= \nu \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_P dT = \nu \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT \\ &= \nu \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right] \end{aligned} \quad (1-17)$$

若 $\tilde{C}_P$ 与 T 的关系符合(1-14)式, 则

$$\begin{aligned} Q_P = \Delta H &= \nu \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_P dT = \nu \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT \\ &= \nu \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \end{aligned} \quad (1-18)$$

压力对热容的影响是不大的. 例如, 氮气在 25°C 、 10^5 Pa 下, 热容 $\tilde{C}_P$ 为 $29.1\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 当压力变为 10^6 Pa 时, $\tilde{C}_P$ 为 $29.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 仅增加了 $0.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 所

以,在压力不太高时,可以忽略压力对热容的影响。但在高压下,就不能忽略压力的影响了。总的说来,压力增大,热容 C_P 也随之变大,这是因为高压时,分子间的作用力较大,当温度升高时,需要提供较多的能量来克服分子间的作用力。

可以想象,即使在高压下,压力对液体和固体的热容的影响也是很小的,因而是可以忽略的。

电真空器件的低压气体可以看作理想气体。单原子分子理想气体的 $\tilde{C}_P = (5/2)R$, 双原子分子理想气体的 $\tilde{C}_P = (7/2)R$, 多原子分子的理想气体的 $\tilde{C}_P \geq 4R$, 而且,对理想气体, $\tilde{C}_P - \tilde{C}_V = R$, 式中 R 为气体常数。

气体的 C_P 恒大于 C_V 。这可解释如下:

一般地说,恒压下物质温度升高 1°C , 所吸收的热量,即 C_P 用于下面三个方面:

(1) 作膨胀功 $P\Delta V$ 。

(2) 反抗分子间的吸引力。因为温度升高,体积增大,分子间的平均距离随之增大,为克服分子间的吸引力就需要提供能量。

(3) 强化分子的热运动,这表现为温度的升高。

而恒容下物质温度升高 1°C 所需的热量,即 C_V 只用于强化分子的热运动,这一点与恒压下的情况相同。但在恒容下不作膨胀功,体积也不改变,所以,不需要恒压过程中的(1)和(2)这两部分能量。因此 C_P 恒大于 C_V 。

对于理想气体而言,不考虑分子间的作用力,所以, C_P 比 C_V 多了膨胀功这一项。而恒压条件下所作的膨胀功,对 1 mol 理想气体而言,正是 R (这一点请读者自己证明)。

例 1-4 把 $1\text{ mol } 0^\circ\text{C}$ 、 101325 Pa 下的液态水加热到 500°C 、 101325 Pa 时的水蒸气,试求其 ΔH 。已知水的蒸发热为 $40600\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 液态水的热容为 $\tilde{C}_P = 75.44\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 水蒸气的热容为 $\tilde{C}_P = 30.0 + 10.71 \times 10^{-3}T + 0.33 \times 10^{-5}T^2$

解 这是一个恒压过程,故可用(1-18)式来计算 ΔH 。但应注意,在加热过程中发生了相变(蒸发),因此,要把相变热(蒸发热)考虑进去。

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_{\text{蒸}} + \Delta H_2 = \int_{273}^{373} C_{P(\text{液})} dT + \Delta H_{\text{蒸}} + \int_{373}^{773} C_{P(\text{气})} dT \\ &= \int_{273}^{373} 75.44 dT + 40600 + \int_{373}^{773} (30.0 + 10.71 \times 10^{-3}T + 0.33 \times 10^{-5}T^2) dT \\ &= 75.44(373 - 273) + 40600 + 30.0(773 - 373) + \frac{10.71 \times 10^{-3}}{2} (773^2 - 373^2) \\ &\quad - 0.33 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{373} \right) = 62.6\text{ kJ}\end{aligned}$$

1-6 热化学的基本概念

热化学是化学热力学的一部分,其理论基础是热力学第一定律。所以,热化学是热力学第一定律在化学变化和物理过程中的具体应用。

热化学的主要任务是测定和计算化学反应或物理过程中的热效应。由热化学实验所提供的热数据,具有较高的准确性和可靠性。在生产和科研中对于控制化学反应,保证反应的正常进行有着重要作用。反应热的大小还与实际生产中机械设备、热交换及经济效益等有