

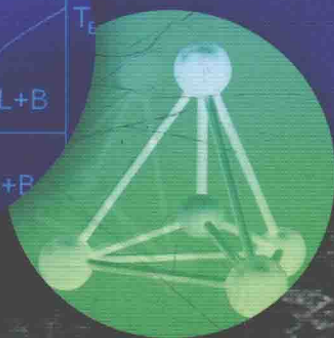
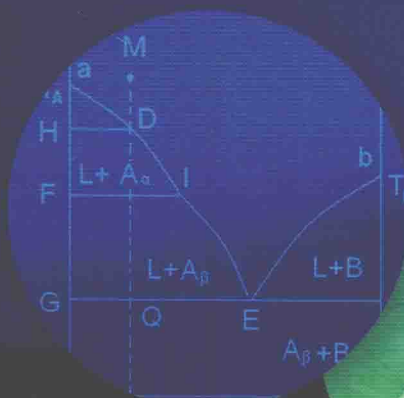
高等学校规划教材

矿物材料科学 系列教材

硅酸盐物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY OF SILICATES

白志民 邓雁希 编著



高等学校规划教材



矿物材料科学 系列教材

硅酸盐物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY OF SILICATES

白志民 邓雁希 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书内容包括硅酸盐物理化学基础、硅酸盐体系反应热力学、硅酸盐体系反应动力学三部分。第一部分对热力学的基本概念、理论和方法进行了扼要回顾,对典型氧化物和硅酸盐的晶体结构及其缺陷以及不同体系相图的特点进行了总结。第二部分重点论述了硅酸盐体系中8个一元体系、5个二元体系、6个三元体系和6个四元体系中主要物相的特点及其在不同物理化学条件下的相互关系,并对相关的热力学计算方法进行了介绍。第三部分在对固相反应特点及其影响因素总结的基础上,重点分析了硅酸盐体系的烧结动力学过程及其机制。

本教材适用于地质、矿业、建材类高等院校的材料学科研究生的教学,也可作为其他理工科高等院校材料学科研究生的参考教材,同时也可供材料科学与工程专业高年级本科生和科研人员作为参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

硅酸盐物理化学/白志民,邓雁希编著. —北京:
化学工业出版社, 2017.9
矿物材料科学系列教材
ISBN 978-7-122-30367-7

I. ①硅… II. 白… ②邓… III. ①硅酸盐-物
理化学-教材 IV. ①0613.72

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第188935号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 李 玥

责任校对: 王素芹

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张16 $\frac{3}{4}$ 字数416千字 2018年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 46.00 元

版权所有 违者必究

《矿物材料科学系列教材》序

《矿物材料科学系列教材》是中国地质大学（北京）“十一五”期间重点建设的系列教材，是北京市“矿物材料学优秀教学团队”教改项目的主要建设内容，也是我校材料科学与工程品牌专业和教学质量工程建设的主要项目之一。

矿物资源是基础工业和消费品工业的原材料。随着现代工业的发展和科学技术的进步，发达国家对非金属矿物资源的开发利用已超过了金属矿产资源。以工业矿物作为原料的主要领域有：磨料，吸附材料，农用矿物，水泥，陶瓷，化学制品，建筑材料，钻井泥浆，电子仪器，过滤材料，阻燃材料，铸造，玻璃，冶金，涂料，纸张，颜料，塑料，耐火材料，合成纤维。2000年，向世界市场提供37种主要工业矿物产品的市场份额超过20%的国家有16个，其中中国提供的矿物产品有10种。矿物材料科学与技术对于国民经济发展的必要性由此可见一斑。

中国地质大学（北京）于1992年在全国最早招收“非金属矿物材料”大专专业；1994年，招收“无机非金属材料（矿物材料学）”本科专业；1995年，招收“材料化学”本科专业；1999年始，则按照工学一级学科“材料科学与工程”专业招生。尽管如此，长期以来我校在材料科学与工程领域，仍以依托学校的优势学科地球科学，重点发展无机非金属材料，尤其是矿物材料科学与技术为特色，并逐步形成了现今在国内该领域的优势学术地位。

编写《矿物材料科学系列教材》的计划始于1996年。当时，鉴于矿物材料学本科教学的急需，以及国内该领域研究工作的需要，曾拟订了一套6本教材的编写规划，列入学校的教材建设计划。后因各种原因，只有《工业矿物与岩石》正式出版（地质出版社，2002），用于实际教学。2004年，这套教材又被列入我校“211工程”建设“地球物质学与矿物新材料”子项目。遗憾的是，限于当时的师资状况和工作经费等问题，编写计划再度搁浅。

近年来，我校引进了多名材料科学与工程专业领域的青年学术骨干，使科学研究和专业教学水平有了显著提高；与本系列教材内容有关的二十余项国家级、北京市级和校级教改项目的完成，加之国家对高等教育质量的重视，使专业教学水平有了质的飞跃。长期的教学实践和科研成果积累，学科发展方向与专业特色的凝练，特别是2008年以来，“矿物材料学优秀教学团队”的市级教改项目的实施和教学建设，构成了编写该系列教材的最重要工作基础。

《矿物材料科学系列教材》包括11种教材。其中本科教材：《工业矿物与岩石》（第三版）（普通高等教育“十一五”国家级规划教材；北京市高等教育精品教材），《无机材料工艺学》《材料化学》《材料物理》《复合材料学》《硅酸盐化学分析》；研究生教材：《硅酸盐物理化学》《陶瓷热力学与材料设计》（北京市高等教育精品教材立项项目，2009）；教学参考书：《硅酸盐陶瓷相图》。列入后续编写计划的还有《矿物资源绿色加工学》《硅酸盐材料学》等教材。

为保证本系列教材编写工作的有序高效和教材编写的学术水平，学校组织“矿物材料学优秀教学团队”的骨干教师承担教材的编写工作，同时组成“矿物材料科学系列教材编委会”，负责该系列教材中各教材的体例结构审定和重要内容取舍安排，以及每本教材具体内

容的审定，组织校内外专家审稿等事宜。

编写本系列教材的主要目的是，系统总结近 15 年来我校在矿物材料科学与技术领域的教学改革与研究成果，客观反映课程体系与教学内容现状，并物化为系列教材的形式，以期有助于进一步提升教学质量，改进教学效果，并向其他具有相近专业背景的院校提供借鉴，同时向相关专业领域的研究人员提供参考。

本系列教材的内容力求充分体现矿物材料科学与技术的基础性、系统性、前缘性、实践性，要求反映矿物材料科学的篇幅不少于教材内容的 $1/3$ ，近 5 年来的最新参考文献不少于 $1/3$ ，教材内容涵盖超出实际授课需要不少于 $1/3$ 。新教材体系不仅可满足材料科学与工程专业课堂教学的要求，而且兼顾了材料工程中的实际应用，同时也反映了矿物材料科学与技术的研究新进展和当代自然科学相关学科的发展趋势。

本系列教材除适用于地质、矿业、冶金、建材类高校的材料科学与工程、材料化学、资源勘查工程、宝石与材料工艺学等本科专业教学，也可作为其他理工科院校的材料科学与工程、材料物理、材料化学等专业作为参考教材，同时也适用于无机非金属材料学、矿产资源勘查工程、资源产业经济及相关专业领域的研究生和科研人员作为参考书使用。

最后，应予以说明的是，本系列教材能够顺利出版，完全得益于北京市教委“矿物材料科学优秀教学团队”教改项目（2008~2010）、教育部“材料科学与工程国家级特色专业建设”项目（2010~2014）和“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”项目（2007~2010）、“北京市高等教育精品教材立项”项目（2009~2011）的实施，尤其是教材出版经费的资助，谨此致以诚挚谢意。

《矿物材料科学系列教材》编委会主任
北京市高等学校教学名师，二级教授
马鸿文

前 言

硅酸盐是 Si 和 O 与 Al、Fe、Mg、Ca、Na、K、P、Ti 等结合而成的化合物，具有成分多变、结构复杂、熔点较高、化学性质稳定等显著特点。硅酸盐是构成地壳矿物和岩石的主要对象，也是硅酸盐陶瓷、玻璃、耐火材料和水泥等工业制品的关键组分，还是制取单晶硅、多晶硅、二氧化硅气凝胶以及各种硅系有机化合物等新型材料的重要原料。硅酸盐物理化学是以物理学的原理和技术为基础与手段，研究硅酸盐体系的化学属性、特征及其行为的科学，主要内容包括硅酸盐体系的物质状态、热力学过程与动力学机制。

本教材是在中国地质大学 1994 年以来为岩石矿物材料学、材料科学与工程、应用化学等学科研究生讲授“硅酸盐物理化学”及材料科学与工程本科专业讲授“无机材料物理化学”课程讲义的基础上，为适应当前研究生教学改革以及本科生-硕士研究生融合培养，进行了必要的内容补充和体系调整而编写完成的。本教材紧紧围绕硅酸盐体系“相组成”和“相变化”这一主线，在对热力学基本概念、理论和方法以及典型晶体结构及其缺陷进行扼要回顾的基础上，系统论述了硅酸盐体系中典型物相的组成以及它们在不同物理化学条件下相变化及其相互关系，同时把硅酸盐体系的烧结动力学过程及其机制作为重点进行了分析。

本教材前言、第五章至第八章以及第十一章和附录由白志民编写；第一章至第四章以及第九章和第十章由邓雁希编写。马鸿文教授审阅了全部书稿，提出了宝贵的修改意见，并进行了统稿。白志民组织完成了全书内容的整理与核校。教材出版得到教育部“材料科学与工程国家级特色专业建设”项目（2010~2014）和北京市教委“矿物材料学优秀教学团队”教改项目（2008~2010）经费的资助。谨此致以衷心的感谢。

书中尚存的遗漏或不当之处，敬请读者赐正。

编著者

2017 年 10 月于北京

目 录

第一篇 硅酸盐物理化学基础

第一章 热力学基础	2	五、尖晶石型结构	25
第一节 热力学基本概念	2	六、氧化物结构的一般规律	27
一、体系和环境	2	第二节 硅酸盐晶体结构	27
二、状态和状态函数	2	一、硅酸盐化学组成的表示法	27
三、过程和途径	3	二、硅酸盐晶体结构的特点	28
四、功和热	3	三、硅酸盐晶体结构的类型	28
第二节 热力学函数的性质及其关系式	3	第三章 晶体结构缺陷	37
一、热力学函数的定义	3	第一节 点缺陷	37
二、热力学函数关系式	6	一、点缺陷的类型	37
三、吉布斯-亥姆霍兹方程式	8	二、点缺陷的表示方法	38
第三节 化学反应热效应	8	三、点缺陷的化学反应表示法	39
一、反应热效应	9	四、热缺陷浓度	40
二、热化学方程式	9	第二节 固溶体	42
三、盖斯定律	10	一、固溶体的概念	42
四、标准生成焓	10	二、固溶体的分类	42
五、标准燃烧焓	11	三、置换型固溶体	44
六、热效应与温度的关系	11	四、间隙型固溶体	45
七、相变过程和相变焓	12	第三节 非化学计量化合物	46
第四节 标准摩尔熵及熵变的计算	13	一、非化学计量化合物的概念	46
一、标准摩尔熵	13	二、非化学计量化合物的类型	46
二、熵变的计算	14	第四节 线缺陷	48
三、化学反应的熵变计算	15	一、位错的概念	49
第五节 标准摩尔吉布斯自由能及其改变量的 计算	15	二、位错的基本类型和特征	49
一、标准摩尔吉布斯生成自由能	15	第五节 面缺陷	51
二、吉布斯自由能变的计算	15	一、表面缺陷	51
三、化学反应吉布斯自由能变的计算	16	二、晶界缺陷	51
第六节 偏摩尔量与化学势	16	三、相界缺陷	52
一、偏摩尔量	16	第四章 相平衡	53
二、化学势	17	第一节 相平衡的基本概念与相律	53
第二章 典型氧化物及硅酸盐的晶体 结构	19	一、体系	53
第一节 典型氧化物晶体结构	19	二、相	53
一、AB型化合物结构	19	三、组分	54
二、AB ₂ 型化合物结构	21	四、自由度和自由度数	54
三、A ₂ B ₃ 型结构	23	五、外界影响因素	54
四、ABO ₃ 型结构	24	六、相律	54
		第二节 一元体系	55
		一、一元体系的相律	55

二、具有同质多晶转变的一元体系相图	55
三、可逆多晶转变与不可逆多晶转变的一元体系相图	56
第三节 二元体系	57
一、二元体系相图的相律及相图表示方法	57
二、二元相图中的组成表示法	57

三、二元体系相图的基本类型	58
第四节 三元体系	69
一、三元体系的相律及相图表示方法	69
二、三元体系组成的表示方法	69
三、浓度三角形中的几个规则	70
四、三元体系相图的基本类型	73
五、分析复杂相图的主要步骤	86

第二篇 硅酸盐体系反应热力学

第五章 一元体系	88
第一节 SiO_2 体系	88
一、 SiO_2 的主要存在状态及特征	88
二、 SiO_2 的主要变体	88
三、 SiO_2 变体的体积变化	89
四、 SiO_2 的高压变体	91
五、射线辐射对 SiO_2 变体的影响	91
六、 SiO_2 原料及其材料	92
第二节 Al_2O_3 体系	92
一、 Al_2O_3 的主要变体	93
二、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的加热脱水变化	94
三、不同介质环境中 Al_2O_3 及其水化物的关系	94
四、 Al_2O_3 原料及其材料	96
第三节 $\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 体系	98
一、氧化铁系的相变化	99
二、铁的价态与氧逸度的关系	99
三、高温-高压下 Fe-FeO 相图	100
四、 FeO 的结晶变体及其磁性特征	101
五、氧化铁系矿物原料及其材料	101
第四节 CaO 和 MgO 体系	102
一、 MgCO_3 与 CaCO_3 的分解反应	102
二、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解反应	103
三、以 Mg 与 Ca 为主要组分的矿物原料与材料	105
第五节 TiO_2 体系	106
一、 TiO_2 的变体	106
二、高压下 TiO_2 的变体	107
三、纳米 TiO_2 的变体	108
四、 Ti-TiO_2 体系	108
五、氧化钛系矿物原料及其材料	109
第六节 MnO_n 体系	110
一、 MnO_2 的变体	110
二、低价氧化锰及其变体	110
三、氧化锰系矿物原料及其材料	112

第七节 ZrO_2 体系	113
一、 ZrO_2 的变体	113
二、锆石的性质及其变化	115
三、氧化锆矿物原料及其材料	116
第八节 P_2O_5 体系	116
一、 P_2O_5 的变体	116
二、 P_2O_5 矿物原料	117
第六章 二元体系	118
第一节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系	118
一、以红柱石族矿物为主晶相的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系	118
二、以莫来石为主晶相的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系	119
三、含羟基矿物的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系	120
四、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系反应热力学	121
五、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系矿物原料及其材料	122
第二节 $\text{SiO}_2\text{-MgO}(\text{FeO})$ 体系	123
一、不含水的 $\text{SiO}_2\text{-MgO}(\text{FeO})$ 体系	123
二、含水的 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 体系	128
三、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 体系矿物原料及其材料	128
第三节 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 体系	130
一、不含水的 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 体系	130
二、含水的 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 体系	133
三、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 体系矿物原料及其材料	133
第四节 $\text{SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O})$ 体系	134
一、 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 体系	135
二、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 体系	135
三、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})$ 体系	135
四、 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 体系	135
五、 $\text{SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O})$ 体系的材料学意义	137
第五节 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系	137
第七章 三元体系	139

第一节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(\text{FeO}, \text{MnO})$	二、 Fo-Di-An-SiO_2 体系	163
体系	三、 $\text{CMS}_2\text{-CAS}_2\text{-CS-C}_2\text{MS}_2$ 体系	164
一、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系	四、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 体系岩石	165
二、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}(\text{MnO})$ 体系	第二节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ 体系	166
三、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系的材料学	第三节 $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})$	166
意义	体系	166
第二节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}(\text{BaO})$ 体系	一、 $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系	166
一、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 体系	二、 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO}$ 体系	168
二、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 体系	第四节 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	168
三、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 体系材料学意义	体系	168
第三节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})$ 体系	第五节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ 体系	169
一、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 体系	第六节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(\text{CaO})\text{-K}_2\text{O}$	170
二、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 体系	(Na_2O)体系	170
三、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})$ 体系相图	第九章 硅酸盐体系热力学计算	172
的应用	第一节 经典法	172
第四节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 体系	一、经典法计算化学反应的 $\Delta_r G_T^\ominus$	172
第五节 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 体系	二、经典法的应用	173
第六节 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 体系	第二节 热力学势函数法	174
第八章 四元体系	一、热力学势函数法计算化学反	174
第一节 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 体系	应的 $\Delta_r G_T^\ominus$	174
一、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 体系的	二、热力学势函数法的应用	175
主要矿物		

第三篇 硅酸盐体系反应动力学

第十章 固相反应动力学	180	第二节 固相烧结	195
第一节 固相反应概述	180	一、烧结阶段划分及特征	196
一、固相反应的含义	180	二、固相烧结动力学	198
二、固相反应的特点	180	三、烧结过程中的晶粒长大	199
三、固相反应的分类	180	四、烧结体的不均匀性	201
第二节 固相反应的过程及机理	180	第三节 液相烧结	201
一、固相反应的过程	180	一、液相烧结的动力学过程	202
二、相界面上反应和离子扩散的关系	182	二、液相烧结阶段划分	202
三、固相反应的中间产物	183	三、液相烧结过程中的液相浸润	204
第三节 固相反应动力学	183	四、液相烧结驱动力	204
一、固相反应的一般动力学关系式	183	五、液相烧结的致密化机理	205
二、化学反应动力学范围	185	六、液相烧结的晶界特征	206
三、扩散动力学范围	186	七、液相烧结过程中的晶粒生长与	
第四节 影响固相反应的因素	191	粗化	207
一、温度、压力与气氛的影响	191	八、液相烧结的典型相图	207
二、反应物粒度及均匀性的影响	192	九、反应液相烧结	208
三、矿化剂的影响	193	十、过渡液相烧结	208
四、反应物化学组成与结构的影响	193	十一、液相烧结的复杂性	208
第十一章 烧结反应动力学	195	第四节 玻璃化	209
第一节 烧结类型划分	195	一、传统陶瓷中的玻璃化	209

二、黏度和表面张力对玻璃化过程的 影响	210	附录 II 298.15K 下一些物质的热力学 参数	225
第五节 液相烧结动力学模型	214	附录 III 一些重要反应的热力学方程	232
第六节 影响陶瓷材料致密化的因素	217	附录 IV 一些重要物质的多晶转变与熔融热 力学参数	245
第七节 烧结过程中的晶化与过冷结晶	217	附录 V 氧化物的分子量、密度和熔点	249
附录	222	参考文献	250
附录 I 矿物种英文名称、缩写符号、中文 名称、化学式与理论组成	222		

第一篇

硅酸盐物理化学基础

第一章 热力学基础

热力学是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影响的科学。热力学的研究对象是大量微观粒子构成的宏观体系，热力学的全部内容是在热力学的三个定律之上，其研究方法是严格的逻辑推理方法。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的有关问题；利用第三定律可以研究低温下物质的运动状态，它阐明了标准熵的数值，为计算各种物质的热力学函数提供了科学方法。

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 热力学基本概念

一、体系和环境

在热力学中所要研究的对象称为体系，而体系之外与体系密切相关的其余物质和空间称为环境。体系可分为以下三种类型：

(一) 孤立体系

和环境之间既没有物质交换也没有能量交换的体系称为孤立体系。环境对这类体系没有影响。

(二) 封闭体系

和环境之间可以有能量交换但没有物质交换的体系称为封闭体系。封闭体系是化学热力学中最常见的体系。

(三) 开放体系

和环境之间既可以有能量交换又可以有物质交换的体系称为开放体系。生产中的流动体系，如硅酸盐工业中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，因此属于开放体系。

二、状态和状态函数

体系有许多性质，如压力、温度、体积、比热容、内能、焓、熵等。这些性质都称为体系的宏观热力学性质，简称为性质。

体系的性质按其于体系中物质数量的关系可分为两类：一类如温度、压力、密度等，它们与体系中物质的量无关，称为强度性质；另一类如体积、质量、内能等，它们与体系中物质的量成正比，称为容量性质。

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，而把其他性质表示成独立变量的函数。如在封闭体系中，一定物质的量的气体的体积是温度和压力的函数，即 $V=f(T, p)$ 。体系的各热力学性质都称为状态函数。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。体系状态函数的变化只取决于体系的初始状态和最终状态，而

与体系变化的途径无关。

三、过程和途径

体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体系的初态、终态和变化的具体步骤。变化的具体步骤就是途径。

对于体系，只要其初态和终态确定，状态函数的改变量就一定，而与实际经历的途径无关。

四、功和热

当体系的状态发生变化时，通常与环境有能量交换。在热力学中，体系与环境交换能量的方式分为两种：功和热。

(一) 功

在体系和环境之间除热之外一切其他方式传递的能量称为功，用符号 W 表示。本书规定，若体系对环境做功， $W > 0$ ；环境对体系做功， $W < 0$ 。

在热力学中，反抗外压作用下因体系体积变化（增加或缩小）而与环境交换的功，称为体积功，习惯用 W 表示。除体积功之外的其他功，如电功、表面功等，因不涉及体系的体积变化，则称为非体积功，一般用 W' 表示。

在热力学中，体积功具有重要地位，计算体积功的基本公式为：

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

式中， p_0 为环境的压力； δW 表示功的无限小量（功与热力学内能不同，不是状态函数）。

(二) 热

体系与环境之间因温度差别而交换的能量称为热，用符号 Q 表示。习惯上规定，系统吸热， $Q > 0$ ；系统放热， $Q < 0$ 。

当体系的初态和终态确定后， Q 值并不确定， Q 值的大小根据过程的具体途径而定。因此，热不是体系的状态函数，它与体系变化过程的具体途径有关。热的无限小量用符号 δQ 表示，以示与状态函数的全微分有所区别。

第二节 热力学函数的性质及其关系式

一、热力学函数的定义

(一) 内能

体系内部各种能量的总和称为体系的内能，用符号 U 表示。内能包括体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。

内能是体系自身的性质，只取决于体系的状态。在确定状态下内能值一定，但其绝对值无法确定，对热力学来说，重要的是其变化值，其变化量由体系的初始和最终状态决定。

对宏观体系来说，能量守恒定律就是热力学第一定律，即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。

对于孤立体系，热力学第一定律的表达式为：

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

对于封闭体系，若该体系发生了某一过程，体系从环境吸热 Q 并对环境做功 W ，使体

系的初态内能 U_1 变到终态内能 U_2 , 则:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W = Q - (W_{\text{体}} + W') \quad (1-3)$$

式中, $W_{\text{体}}$ 为体积功; W' 为非体积功; W 为总功, 即体积功和非体积功之和; Q 为热能。

若体系发生极微小的变化, 则内能的变化 dU 可表示为:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-4)$$

式中, δQ 表示热的无限小量; δW 表示功的无限小量。

式(1-3)和式(1-4)就是热力学第一定律在封闭体系中的数学表达式。可见, 热力学第一定律不仅说明了热力学内能、热和功可以相互转化, 而且表述了它们转化时的定量关系。

若体系在某过程中, 只做体积功而不做其他功, 则热力学第一定律可表示为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W = Q - W_{\text{体}} \quad (1-5)$$

对于恒容条件下发生的过程, 由于 $\Delta V = 0$, 式(1-5)又可表示为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_V \quad (1-6)$$

式中, 下标 V 表示过程中恒容且无非体积功。式(1-6)说明恒容热等于体系内能的改变量 ΔU 。

(二) 熵

1. 熵的定义

由卡诺定理导出熵的定义为:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (1-7)$$

对式(1-7)进行积分, 则:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (1-8)$$

或

$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R \quad (1-9)$$

式中, dS 表示体系经历某一微小变化过程的熵的变化值; δQ 为可逆过程的热效应; $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$ 表示在同样的始态和终态之间经历微小可逆变化的热温熵值; T 为体系的热力学温度。式(1-8)是式(1-7)的积分形式。

由式(1-9)可知, 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熵之和。

熵 S 也是热力学中的基本状态函数之一, 是体系的一个宏观性质, 其值仅取决于状态。

由于在初态和终态确定后, 可逆过程吸收的热量大于不可逆过程吸收的热量, 因此有:

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{IR}} \quad (1-10)$$

或

$$\Delta S > \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{IR}} \quad (1-11)$$

式(1-10)和式(1-11)表明, 当体系经过一个不可逆过程时, 则过程的热温熵之和小于过程的熵变。

将式(1-7)和式(1-9)分别与式(1-10)和式(1-11)合并得:

$$dS \geq \frac{\delta Q_i}{T} \quad (1-12)$$

$$\Delta S \geq \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right) \quad (1-13)$$

式(1-12)和式(1-13)就是热力学第二定律在封闭体系中的数学表达式。式中,等号表示可逆过程;大于号表示不可逆过程; δQ 是实际过程中的热效应; T 是环境温度。这两个公式说明,对于一个给定体系,若该过程的热温熵之和等于该过程的熵变,则此过程为可逆过程;若该过程的热温熵之和小于该过程的熵变,则此过程为不可逆过程。

对于一个绝热体系, $\delta Q=0$, 因此:

$$dS_{\text{绝热}} \geq 0 \quad (1-14a)$$

$$\text{或} \quad \Delta S_{\text{绝热}} \geq 0 \quad (1-14b)$$

式中,等号表示可逆;大于号表示不可逆。这两个公式说明,在绝热体系中,若发生一个可逆过程,则体系的熵不变;若发生一个不可逆过程,则体系的熵增加,即绝热体系的熵值永不减小。或者说,在绝热条件下,趋向于平衡的过程使体系的熵增加,即绝热过程向熵增加的方向进行,当达到平衡时熵达到最大值。

对于一个孤立体系,也有:

$$dS_{\text{孤立}} \geq 0 \quad (1-15a)$$

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0 \quad (1-15b)$$

式中,等号表示可逆过程或平衡状态; $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$ 时是自发过程,即在孤立体系中一个自发进行的过程总是向着熵增加的方向进行; $\Delta S_{\text{孤立}} < 0$ 是不可能发生的。

上述关于“绝热体系的熵值永不减小”和“在孤立体系中一个自发进行的过程总是向着熵增加的方向进行”的说法又称为熵增加原理。

2. 熵的统计意义

任何一个体系的平衡态都有一个状态函数熵(S)存在。从微观角度讲,熵具有统计意义,它是描述体系混乱度或热力学概率(即实现某种状态的微观状态数目)的物理量。玻耳兹曼(Boltzmann)首先用统计方法得出了熵(S)与体系可达到的微观状态数目(Ω)之间的关系式:

$$S = k \ln \Omega \quad (1-16)$$

式(1-16)称为玻耳兹曼关系式。式中, S 是一个宏观量; k 是玻耳兹曼常数; Ω 是微观状态的数目。这个公式是联系宏观量与微观量的桥梁,它使热力学与统计热力学发生了联系,奠定了统计热力学的基础。

如果将体系的微观状态数目的多少与体系的混乱度相联系,从玻耳兹曼关系式可以看出,高熵态对应着高混乱度状态,低熵态对应着低混乱度状态,系统混乱度的增减与体系熵值的增减是同步的。因此可以理解,体系的熵是体系混乱度的一种量度。在孤立体系中,一切不可逆过程都是由体系的混乱度小的状态(即熵值小)向着混乱度大(即熵值大)的方向进行,这就是热力学第二定律的本质。

(三) 焓

U 、 p 、 V 都是体系的状态函数,则在同一状态下 $U+pV$ 也是状态函数,把体系的 $U+pV$ 定义为焓,用符号 H 表示,即

$$H = U + pV \quad (1-17)$$

式中, H 为焓; p 为体系的压力; V 为体系的体积。

当体系在恒压条件下只做体积功,且由状态1变到状态2时,其焓的改变值为:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p \quad (1-18)$$

该式表明,若体系只做体积功,则体系吸收或放出的热 Q_p 等于体系焓的改变量 ΔH 。

和内能一样,焓也是体系的状态函数,由体系的状态所决定,其绝对值目前无法确定。焓没有明确的物理意义,只是在封闭体系只做体积功的恒压过程中,其特性才显示出来,即 $\Delta H = Q_p$ 。若不是恒压过程,焓变仍存在,但 $\Delta H \neq Q_p$ 。

(四) 亥姆霍兹自由能

在利用 ΔS 判断过程自发进行的方向时,必须用孤立体系的 $\Delta S_{\text{孤立}}$,即必须把研究的封闭体系和周围环境放在一起考虑,这样在实际应用中就很不方便。为此,又引入新的状态函数,即亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能。

亥姆霍兹自由能定义为:

$$F = U - TS \quad (1-19)$$

对于封闭体系,若体系经历一个恒温恒容且不做非体积功的过程,则:

$$\Delta F \leq 0 \quad (1-20)$$

式中,等号表示可逆过程;小于号表示不可逆过程。此式表明,在恒温恒容且不做非体积功的条件下,封闭体系内的不可逆过程总是向着 F 减小的方向进行。此式可作为判断封闭体系在恒温恒容且不做非体积功的条件下过程变化的方向或是否达到平衡状态的判据。

(五) 吉布斯自由能

吉布斯自由能定义为:

$$G = H - TS \quad (1-21)$$

对于封闭体系,若体系经历一个恒温恒压且不做非体积功的过程,则:

$$\Delta G \leq 0 \quad (1-22)$$

式中,等号表示可逆过程;小于号表示不可逆过程。此式表明,在恒温恒压且不做非体积功的条件下,封闭体系内的不可逆过程总是向着 G 减小的方向进行。此式可作为判断封闭体系在恒温恒压且不做非体积功的条件下过程变化的方向或是否达到平衡状态的判据。

需要注意的是,在科研和工业生产中,恒温恒压过程较为常见,因此关于 ΔG 的计算较 ΔF 的计算更有实际意义。

以上五个热力学函数 U 、 H 、 S 、 F 和 G 中, U 和 S 是最基本的,其余三个是衍生的。这五个热力学函数具有很多共性,即:①都是体系的容量性质,都是状态函数,都是由体系的状态所确定;② ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 和 ΔG 只与初态和终态有关,而与体系变化的途径无关;③除规定熵值外, U 、 H 、 F 和 G 的绝对值无法确定,但是当体系的状态改变时,其改变量可通过计算得到。

二、热力学函数关系式

(一) 热力学基本方程

U 、 S 、 H 、 F 和 G 五个热力学函数之间有几个定义式:

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

如果封闭体系经历一个可逆的、不做非体积功的微小变化过程,根据热力学第一定律 $dU = \delta Q - \delta W$ 和第二定律 $\delta Q = TdS$,有:

$$dU = TdS - p dV \quad (1-23a)$$

对 H 、 F 、 G 的定义式微分后并整理得:

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

$$dF = -SdT - pdV \quad (1-23c)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1-23d)$$

式(1-23a)~式(1-23d)四个等式称为热力学函数的基本关系式,或称为封闭体系的热力学基本方程。利用这四个方程,可以计算封闭体系中不做非体积功的任意可逆过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔF 和 ΔG 。

(二) 对应系数关系式

U 、 H 、 F 、 G 都是状态函数,都具有全微分的性质,各自写出全微分式如下:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (1-24a)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (1-24b)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (1-24c)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (1-24d)$$

式(1-24a)~式(1-24d)分别与式(1-23a)~式(1-23d)相比较,相同改变量的对应系数相同,因此可得下列关系式:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (1-25a)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (1-25b)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (1-25c)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (1-25d)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (1-25e)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (1-25f)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1-25g)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1-25h)$$

式(1-25a)~式(1-25h)八个等式统称为对应系数关系式,它们在热力学理论的证明及解决实际的热力学问题中用处很大。

(三) 麦克斯韦关系式

对式(1-25a)~式(1-25h)求二阶偏导,可得到如下公式:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S, \quad \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$