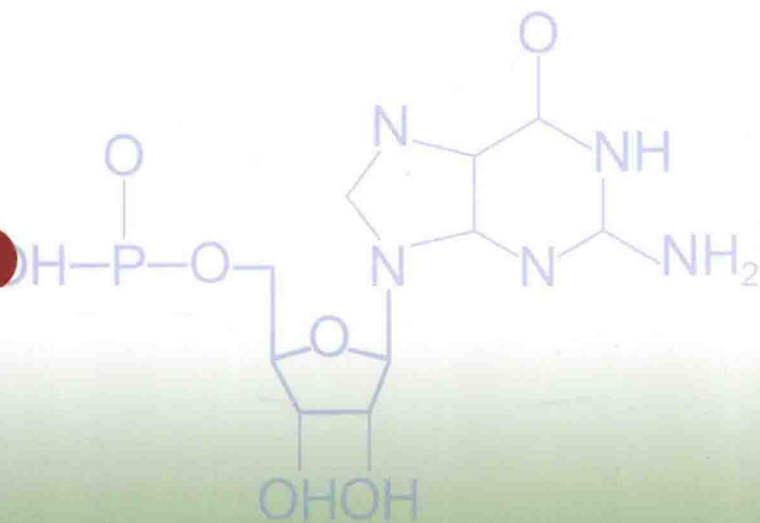


大学化学

DAXUE HUAXUE

主 编 贾 瑛

副主编 杜金会 崔虎 查忠勇 田晓霞 黄智勇



国防工业出版社
National Defense Industry Press

大学化学

主 编 贾 瑛
副主编 杜金会 崔 虎 查忠勇
田晓霞 黄智勇

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书作为军事院校大学化学课程的基础教材,将化学基本原理与军事应用密切联系,具有内容简洁明快、理论联系实际、军事特色突出的特点。全书共分6章:化学反应的基本规律、物质的结构基础、溶液中的化学平衡、氧化还原反应与电化学、化学与军事武器、推进剂化学。

本书备有资源丰富的多媒体课件,可作为军事院校或地方高等院校国防生教育非化学化工类各专业大学化学课程的教材或教学参考书,也可供地方院校师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学 / 贾瑛主编. —北京:国防工业出版社,
2015. 8

ISBN 978 - 7 - 118 - 10328 - 1

I. ①大… II. ①贾… III. ①化学—高等学校
—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第193186号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 插页1 印张17 字数321千字

2015年8月第1版第1次印刷 印数1—4000册 定价36.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前 言

化学是一门创造新物质的科学,其基本任务是研究物质的组成和结构,阐明物质相互作用的基本规律,揭示和识别天然物质,并合成新的化合物。化学作为一门中心的、实用的、创造性的科学,与其他各个学科都有着千丝万缕的联系,尤其是在国防军事领域,联系更为紧密。军队院校的大学化学课程不但要介绍化学的基本理论及其在军事上的重要应用,为军校学员提供必要的知识储备,而且还要帮助学员构建自身发展所需要的化学基础知识和基本技能,以便使其能够运用化学的理论、观点和方法去观察、分析军事装备、军事工程乃至战场环境中的化学问题,等等。

作为一名合格的国防军事人才,必须具备一定的化学素养,并能够从化学的角度去分析问题和解决问题。比如,导弹、飞机等武器装备的设计需要化学热力学和化学动力学理论知识;制造导弹和其他军事装备都需要特殊的功能材料,制造导弹、火箭等飞行器需要耐高温且质轻、高强的结构材料,其隐身性能需要吸波材料;另外,导弹的动力之源是推进剂、控制导弹的飞行需要化学电源、军事武器击毁目标则需要炸药或核武器,而这都需要材料化学和能源化学等学科理论;军事装备的维护保养以及军事环境的保护等也需要化学相关理论的支撑。由此可见,国防军事领域与化学密切相关。所以,军事院校学员需要掌握一些化学热力学和化学动力学的基础理论,了解军事武器装备中常用材料的基础知识,同时还要掌握基础的物质结构理论和电化学理论,并了解一些常用化学电源、常用化学推进剂、核武器、化学武器以及军事环境保护等方面的的相关知识。只有具备这些基本的化学知识和化学素养的人才有可能是一名合格的具有开拓创新精神的复合型军事人才。

本书是以现代化学基本理论为经线、以化学在国防军事中的应用为纬线编织而成的一门大学化学教材,具有鲜明的军事特色。作为军事院校非化学化工

专业唯一的一门化学课程,“大学化学”担负着为学员提供必需的化学理论、必备的化学知识和基本的化学技能的重要任务,已成为构建符合国防现代化要求的应用型人才整体知识结构和能力结构的重要组成部分。“大学化学”的教学任务是:一方面使学员掌握现代化学基础理论,具备基本的实验操作能力,引领学员逐步树立科学的世界观和方法论,以提高其科学文化素质;另一方面使学员了解现代化学语言,明确化学思维,并能从化学的角度进行分析问题和解决问题,以培养其化学素养。

我国军事院校众多,颇需要这样一本具有军事特色的教材代替以往使用的大学化学教材。鉴于此,第二炮兵工程大学联合解放军军事交通学院、解放军后勤工程学院和空军工程大学等单位编写完成了这本《大学化学》教材,其中,绪论、第3章由贾瑛编写,第1章和第5章由杜金会编写,第2章由田晓霞编写,第3章由查忠勇编写,第6章由崔虎和黄智勇编写。全书由贾瑛和崔虎统稿,崔虎负责了本书的多媒体课件编写,附录部分由贾瑛和杜金会编写。感谢清华大学环境学院张彭义教授的指导。感谢第二炮兵工程大学的王煊军、许国根和吴婉娥以及解放军后勤工程学院的王大伟、廖梓珺、程鹏及毛华军等同志参与了本书的部分编写任务,同时编写本书参考了众多的相关教材及资料,有些未能一一列出,书后只是列出了主要的参考书目,在此,向所有参考书和参考资料的作者表示衷心的感谢!由于时间匆忙,书中难免存在许多纰漏或不足,敬请读者批评指正。

如需要多媒体课件,请联系崔虎:cuihucom@126.com。

编者

2015年6月

目 录

第 1 章 化学反应基本规律	1
1.1 化学反应中的能量关系	1
1.1.1 热力学概述	1
1.1.2 热力学第一定律	6
1.1.3 化学反应的热效应与焓变	8
1.1.4 盖斯定律及化学反应热效应的计算	10
1.2 化学反应的方向和限度	14
1.2.1 化学反应的自发性	14
1.2.2 标准摩尔熵和标准摩尔焓变	15
1.2.3 化学反应的方向与吉布斯函数变	16
1.2.4 化学反应的限度与化学平衡	20
1.3 化学反应的速率	24
1.3.1 化学反应速率及其表示方法	24
1.3.2 反应速率理论	24
1.3.3 影响反应速率的因素	26
1.4 阅读材料——燃烧反应与爆炸反应	31
1.4.1 链反应	31
1.4.2 链反应的特征	32
1.4.3 热爆炸反应的基本特征	33
1.4.4 液体燃料的燃烧与变质	35
1.4.5 燃料在发动机中的燃烧	36
1.4.6 燃料着火前的氧化过程	37
1.4.7 防火防爆炸以及减慢燃料变质的方法	42
1.4.8 灭火措施	43
本章小结	44
习题	47
第 2 章 物质的结构基础	53
2.1 原子核外电子运动的特征	53

2.1.1	电子运动的特征	54
2.1.2	原子轨道和电子云	55
2.1.3	量子数	57
2.1.4	多电子原子的电子排布	58
2.2	元素的性质与周期律	60
2.2.1	元素周期表	60
2.2.2	元素性质的周期性	62
2.2.3	周期表中的金属元素	64
2.2.4	周期表中的非金属元素	66
2.3	化学键与分子间力	68
2.3.1	化学键与分子空间构型	68
2.3.2	分子间力和氢键	72
2.4	晶体结构	74
2.4.1	非晶体	74
2.4.2	晶体	77
2.4.3	晶体的缺陷及应用	82
2.5	阅读材料——军用新材料	83
2.5.1	元素、物质与材料	84
2.5.2	材料中的化学	86
2.5.3	材料的组成、结构与性能的关系	87
2.5.4	军用新材料概述	88
	本章小结	96
	习题	97
第3章	溶液中的化学平衡	101
3.1	溶液的通性	101
3.1.1	分散系的基本概念	101
3.1.2	溶液的组成和浓度表示法	102
3.1.3	溶液的通性	104
3.2	弱酸弱碱溶液中的平衡及其应用	109
3.2.1	酸碱理论	109
3.2.2	酸碱的解离平衡	111
3.2.3	同离子效应和缓冲溶液	113
3.2.4	pH的测定	115
3.3	沉淀溶解平衡及其应用	115

3.3.1	溶度积	116
3.3.2	溶度积和溶解度的关系	116
3.3.3	溶度积规则	117
3.3.4	沉淀与溶解反应应用举例	119
3.4	配位平衡及其应用	120
3.4.1	配位化合物的概念	120
3.4.2	配离子的解离平衡	122
3.4.3	配位平衡的转化	123
3.4.4	配位反应的应用实例	124
3.5	阅读材料——水质与水体保护	125
3.5.1	水资源概况	125
3.5.2	水体质量	125
3.5.3	水体污染	126
3.5.4	水体污染的控制与治理	134
	本章小结	135
	习题	137
第4章	氧化还原反应与电化学	140
4.1	氧化还原反应和原电池	140
4.1.1	氧化还原反应的能量变化	140
4.1.2	原电池	142
4.2	电极电势	143
4.2.1	基本概念	143
4.2.2	电极的种类	144
4.2.3	电极电势与能斯特方程	145
4.2.4	电极电势的应用	149
4.3	金属的腐蚀及其防止	151
4.3.1	金属腐蚀的发生	151
4.3.2	电化学腐蚀的极化作用	154
4.3.3	金属的腐蚀速率	155
4.3.4	金属腐蚀的防止	158
4.4	电化学腐蚀的利用	162
4.4.1	阳极氧化	162
4.4.2	电解抛光	163
4.4.3	化学铣削	164

4.5 阅读材料——化学电源及能源的开发利用	165
4.5.1 化学电源	165
4.5.2 能源的开发利用	168
本章小结	169
习题	170
第5章 化学与军事武器	174
5.1 火炸药与军事四弹	174
5.1.1 火炸药概述	174
5.1.2 现代炸药——混合炸药	178
5.1.3 军事四弹	180
5.2 化学武器简介	182
5.2.1 概述	182
5.2.2 化学武器的种类及其毒害作用	183
5.2.3 发展中的化学战剂与二元化学武器	188
5.2.4 化学武器的防护	189
5.2.5 化学武器的发展趋势	191
5.2.6 《禁止化学武器公约》的签署	192
5.3 核武器与化学	192
5.3.1 核化学基础	193
5.3.2 原子弹	197
5.3.3 氢弹	199
5.3.4 中子弹	201
5.3.5 核武器损伤及防护	202
5.3.6 《防止核武器扩散条约》的签署与实施	205
5.4 阅读材料——化学类新概念武器	206
5.4.1 新概念武器概述	206
5.4.2 非致命性武器	207
5.4.3 地球环境武器	214
本章小结	219
习题	220
第6章 推进剂化学	222
6.1 推进剂概况	222
6.1.1 发展简史	222

6.1.2	液体推进剂	224
6.1.3	固体推进剂	228
6.2	液体火箭的氧化剂	231
6.2.1	硝酸和四氧化二氮	232
6.2.2	硝基氧化剂	232
6.2.3	硝基氧化剂的主要危险性及其安全防护措施	236
6.3	液体火箭的燃烧剂	238
6.3.1	概述	238
6.3.2	肼类燃烧剂	239
6.3.3	肼类推进剂的危险性及其安全防护措施	243
	本章小结	245
	习题	245
附录	247
附表 1	本书常用的符号	247
附表 2	国际单位制的基本单位	247
附表 3	国际单位制中具有专门名称的导出单位	248
附表 4	用于构成十进倍数和分数单位的词头	248
附表 5	一些基本物理常数	249
附表 6	常用单位换算	250
附表 7	不同温度下水的蒸气压(p^*/Pa)	250
附表 8	某些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数、标准熵(25°C)	252
附表 9	一些常见弱电解质在水溶液中的电离常数	256
附表 10	一些常见难溶物质的溶度积(298.15K)	256
附表 11	常见配离子的稳定常数	257
附表 12	水溶液中一些常见电对的标准电极电势	258
参考文献	261

第 1 章 化学反应基本规律

本章基本要求

(1) 了解用弹式量热计测量 Q_v 的方法和实验计算方法。掌握热力学的基本概念、热力学第一定律的内容及相关计算,并重点掌握用 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15)$ 的数据计算 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15)$ 的方法。

(2) 了解化学反应中熵变、吉布斯函数变的意义。能用 $S_m^\ominus(298.15)$ 的数据,计算 $\Delta_r S_m^\ominus$ 在 298.15K 时的值。并且能用 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15)$ 的数据,计算 298.15K 时或估算其他温度时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值。

(3) 掌握 ΔG 和 ΔG^\ominus 之间的关系式,能用 ΔG 或 ΔG^\ominus 判断或估计反应的方向。

(4) 掌握平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间的关系式及相关计算,了解浓度、压强和温度对化学平衡的影响。

(5) 了解反应速率表达式与反应级数的关系以及温度、活化能与反应速率常数(k)的关系。掌握阿仑尼乌斯公式的有关计算。能用活化分子和活化能概念说明浓度、温度及催化剂对化学反应速率的影响。

(6) 了解链反应和热爆炸反应的特征,理解液体燃料的燃烧与变质原理,掌握防火防爆措施以及减缓燃料变质的措施。

研究化学反应(化学变化)主要是研究反应过程中物质性质的改变、物质间量的变化、能量的交换和传递等方面的问题。在日常生活和生产实践中,人们更关心物质发生变化的可能性和现实性。事实上,虽然化学变化纷繁复杂,但是其基本规律却是十分清晰的。掌握了这些最基本的规律,许多化学反应就都可以认识和利用,甚至可以控制和设计了。

化学反应发生时,常常伴随有能量的变化,且通常多以热能的形式释放或吸收。本章应用热力学第一定律研究化学反应热效应的计算,应用热力学第二定律研究化学变化的方向和限度,并介绍一些化学动力学的内容。

1.1 化学反应中的能量关系

1.1.1 热力学概述

1. 热力学的定义、研究内容及研究方法

热力学是研究各种形式能量(功、内能和焓等)与热相互转变的关系,并从

转变中研究其变化的方向和限度等规律的一门科学。当其以四个热力学基本定律(热力学第零、第一、第二、第三定律)为基础,研究化学现象以及和化学有关的物理现象时,称为化学热力学。

需要指出的是,热力学研究的对象是大量分子的集合体,因此,热力学的结论具有统计意义,只适用大量分子的平均行为,不适用于单个分子的个别行为。

化学热力学的主要研究内容是利用热力学第一定律来研究化学变化中的能量转换问题,利用热力学第二定律研究化学变化的方向和限度以及化学平衡(含相平衡)的有关问题。

在热力学研究中采用的是宏观的研究方法。因此,用热力学处理问题,不需要了解物质的微观结构,也不需过问过程的具体细节,只要知道起始状态和终止状态就可以得到可靠的结论。这些都是热力学的优点,但同时也带来了它的局限性。首先,由于它不管物质的微观结构,所以虽能指出在一定条件下,变化能否发生,能进行到什么程度,但它不能解释变化发生的原因。它虽能提供物质宏观性质间的相互关系,却不能提供具体的热力学数据,而具体物质的热力学数据,都必须由实验来确定。其次,因其不管过程的细节,故只能处理平衡态而不问这种平衡态是如何达到的。另外,它也没有时间因素,不能解决过程的速率问题。化学反应的速率问题需用化学动力学解决。

2. 几个基本概念

1) 系统和环境

在热力学中,为了明确讨论的对象,把被研究的那部分物质划分出来称为热力学系统,简称系统。把系统以外但和系统密切相关的其余部分的物质和空间称为环境,系统和环境之间有一个实际的或想象的界面存在。例如,要研究液体在管道中的流动情况,可以指定某一段液体为系统,界面就是管道内壁及想象中的管道内的两个横截面,除了系统以外的所有物质和空间都是环境。应该指出,系统和环境的划分完全是人为的,只是为了研究问题的方便。

系统与环境之间通过物质和能量的交换而相互作用。按物质和能量交换的不同情况,系统可分为三种类型:

- (1) 敞开系统:系统与环境之间既有物质交换又有能量交换。
- (2) 封闭系统:系统与环境之间只有能量交换而无物质交换。
- (3) 孤立系统:系统与环境之间既无物质交换也无能量交换。

如图 1-1 所示,把一个盛有热水的瓶子选作系统,若不盖瓶塞,瓶中的水蒸气可以蒸发出来,同时散发出热量,这一系统就是敞开系统(图 1-1(a));若盖上瓶塞,瓶中的水蒸气不能蒸发出来,但热量可以散发出来,这一系统就是封闭系统(图 1-1(b));若将瓶子外层加一个绝热的保温层,则此系统就可以近似地看成孤立系统(图 1-1(c))。显然,严格意义上的孤立系统是不存在的,这

只是科学上的抽象,只能近似地体现。

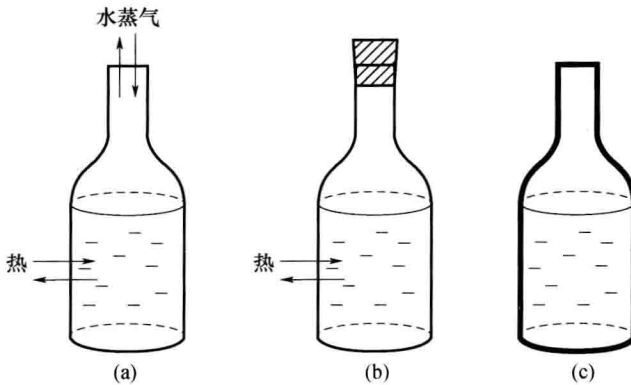


图 1-1 三种系统类型的示意图

另外,系统还有一种按照“相”进行分类的方法。

系统中任何化学组成均匀、物理和化学性质相同且可用机械方法分离出来的部分,叫做系统的相。相与相之间存在明显的界面。只有一个相的系统,称为单相系统或均相系统,具有两个或两个以上相的系统,称为多相系统或非均相系统。

区分一个系统属于单相系统还是多相系统的关键是判断系统有无相界面,而与系统是否为纯物质无关。比如,气体物质及其混合物,一般认为气态物质可以无限混合,因此均视为单相系统;液体物质,如能相互溶解,则形成单相系统,如酒精与水;如互不相溶,混合时则形成明显界面,则为多相系统,如四氯化碳和水。固态物质较为复杂,如果系统中不同的固态物质达到了分子程度的混合,则形成固溶体,视为单相系统。除此之外,很难实现不同固态物质的分子、离子级混合,因此系统中有多少固态物质,就有多少个相。固态物质还有晶态和非晶态之分,晶态中又有多种结构,分属不同的相。碳的三种同素异形体(石墨、金刚石和 C_{60})就是三个相;同一物质,在不同的温度下也会有不同的相。例如,在 273.16K(或 0.01°C)和 0.611kPa 时,冰、水、水蒸气三相长期共存,称为水的“三相点”。

2) 状态和状态函数

要描述或研究一个系统,就必须先确定它的状态。状态,就是指系统一切性质的总和,如系统的组成、温度、压力、体积、各组分物质的量、物态及化学性质等。

当系统所有的性质确定时,系统的状态也就确定了,若其任何一性质发生了变化,则系统的状态也就发生了变化。因此,系统的性质是它所处状态的函数。用来描述或确定系统状态的这些性质称为状态函数,如体积、压力、温度和密度等。状态函数的特征是:首先,状态一定值一定,即状态确定了,状态函数的

值也就确定了;其次,殊途同归变化等,即如果系统的状态发生变化,则状态函数的变化量只决定于系统的始态和终态,而与变化过程的具体途径无关。例如,若将一定量的水由 298K 升高至 323K,可以通过几个途径来实现。可以由 298K 直接加热到 323K;也可以由 298K 先加热到 333K,再降温到 323K,可以用明火直接加热,也可以通过水浴加热。但其状态函数 T 的变化值 ΔT 只与系统的始态和终态有关: $\Delta T = 323\text{K} - 298\text{K} = 25\text{K}$,而与它的变化途径无关;第三,周而复始变化为零。即如果系统从状态 1 变化到状态 2,最后又变化到状态 1,则状态函数的变化值为零。

按照系统性质的量值是否与物质的数量有关,状态函数可以分为两类:

(1) 具有容量性质的状态函数:这类状态函数的数值与系统中物质的量成正比,且具有加和性。即整个系统容量性质的函数数值是系统中各部分该函数数值的总和。例如:体积、质量等。

(2) 具有强度性质的状态函数:这类状态函数的数值与系统中物质的量无关,在系统中没有加和性。整个系统的数值与各个部分的数值相同。例如:气体压力、温度及密度等。

3. 过程与途径

当系统状态发生任意变化时,这种变化的经过称为过程。例如,气体的液化、固体的溶解以及化学反应等,系统的状态都发生了变化。

热力学上常见的过程有下列几种:

(1) 恒温过程:也称等温过程,是指系统在温度不变的条件下发生的状态变化过程, $\Delta T = 0$ 。

(2) 恒压过程:也称等压过程,是指系统在压强不变的条件下发生的状态变化过程, $\Delta p = 0$ 。

(3) 恒容过程:也称等容过程,是指系统在容积不变的条件下发生的状态变化过程, $\Delta V = 0$ 。

(4) 绝热过程:系统与环境之间没有热量交换的状态变化过程, $Q = 0$ 。

(5) 可逆过程:如果在过程进行中,系统为无摩擦的理想状态,而且变化无限小,变化速率无限慢,时间无限长,以致在任何时刻系统都接近于平衡状态,这样的过程就称为可逆过程。系统经可逆过程从状态 1 到状态 2 之后,再按原过程的逆过程反方向进行,系统和环境将同时恢复原态,不留下任何痕迹。显然这是一种理想化的过程,在实际生活中是不存在的,但一些重要的热力学函数的变化值往往必须借助可逆过程才能求得,因此,这个概念十分重要。

完成一个过程所经历的具体路线或步骤称为途径。一个过程可由各种不同的途径来实现。

4. 标准状态

热力学系统中某些热力学量的绝对值是未知的,只能测得由温度、压强等参

数改变引起的变化值,因此有必要为物质确定一个基准线,该基准线就是由国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)所引用和推荐的物质的热力学标准状态,简称标准状态或标准态。

国际标准中规定 100kPa 为标准压强,用 p^\ominus 表示。在标准压强下各类系统的标准态规定如下:

(1) 气相:每种气态物质的压强均处于标准压强 p^\ominus 下理想气体的状态,即为标准态。

(2) 液相或固相:在标准压强 p^\ominus 下,纯液体和固体中最稳定的晶态为标准态。

(3) 溶液:在标准压力强 p^\ominus 下,且其质量摩尔浓度 $b^\ominus = 1\text{mol/kg}$ 时的状态。在很稀的溶液中质量摩尔浓度 b^\ominus 与物质的量浓度 c^\ominus 数值上近似相等,故可用 c^\ominus 代替,记为 $c^\ominus = 1\text{mol/L}$ 。

注意,标准态没有特别指明温度,通常用的是 298.15K(可近似为 298K)的数值。若所处温度为 298K 可不必指出,如为其他温度,则需在右下角标出该热力学温度的数值。

5. 反应进度

通常,人们判断一个化学反应是否发生,如果发生了,反应进行到了什么程度,往往是通过反应物(消耗)或产物(生成)量的变化来描述的,对于一般的化学反应,反应过程中反应物的消耗量与产物的生成量在数值上是不等同的,这给描述反应进行的程度带来困难。

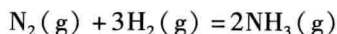
1982 年国家标准中引入了反应进度,作为化学反应的最基础的量,给描述化学反应进行程度带来了方便。人们把反应系统中任何一种反应物或产物在反应过程中物质的量的变化 dn_B 与该物质的化学计量数 ν_B 的商用来定义该反应的反应进度。其表达式为: $d\xi = dn_B/\nu_B$ 。

若反应发生时的反应进度 $\xi = 0$,则上式可表示为: $\xi = \Delta n_B/\nu_B$ 。

规定反应物的化学计量数为负值,产物的化学计量数为正值。

因此,化学反应的反应进度是用来描述和表征化学反应进行程度的物理量,用符号 ξ 表示,具有与物质的量相同的量纲,SI 单位为 mol。

根据反应进度的定义,它只与化学反应方程式的写法有关,而与选择反应系统中何种物质来表达无关。如合成氨反应:



当该反应进行到某阶段,其反应进度为 ξ 时,若刚好消耗掉 1.5mol $\text{H}_2(\text{g})$,按反应方程式可推算出同时消耗掉 $\text{N}_2(\text{g})$ 的物质的量为 0.5mol,同时生成的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的物质的量为 1.0mol,由反应进度的定义式得

$$\xi = \Delta n(\text{H}_2)/\nu(\text{H}_2) = \frac{-1.5\text{mol}}{-3} = 0.5\text{mol}$$

$$\xi = \Delta n(\text{N}_2) / \nu(\text{N}_2) = \frac{-0.5 \text{ mol}}{-1} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\xi = \Delta n(\text{NH}_3) / \nu(\text{NH}_3) = \frac{1.0 \text{ mol}}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

由此可见,不论用反应系统中何种物质来表示该反应的反应进度,均为 0.5 mol。这就是说,此反应进行到该阶段已达到了消耗掉 1.5 mol H₂ 和 0.5 mol N₂, 并生成 1.0 mol NH₃ 的程度。

反应进度随时间的变化率称为反应的转化速率。用符号 $\dot{\xi}$ 表示,单位为 mol · s⁻¹。表达式为

$$\dot{\xi} = d\xi / dt$$

它与化学反应速率一样,都是表征化学反应进行快慢的物理量,有关化学反应速率的内容将在后面的第 1.3 节详细介绍。

1.1.2 热力学第一定律

自然界的一切物质都是运动的,物质的任何运动形式都与能量相联系。因此,要了解化学变化的规律,就必须研究能量及其变化。

关于能量的变化,人们在实践的基础上总结出了一条极其重要的经验规律,即能量守恒定律。这一定律指出,能量具有各种不同的形式,可以从一种形式转化为另一种形式,从一个物体传递给另一个物体,而在转化和传递中“能”的总量不变。能量既不会产生也不会消灭。将能量守恒定律应用在以热和功进行能量交换的热力学过程就称为热力学第一定律。

1. 热力学能、热和功

一个封闭系统内部能量的总和,包括其中各种分子的动能、分子间的热能和分子内部的电子势能、动能以及核能等,称为系统的内能(热力学能),常用符号 U 表示。由于物质内部结构和运动形式的复杂性,任何系统内能的绝对值无法确知。但人们更感兴趣的是某一系统在变化过程中与环境间的能量交换情况,即该系统对环境释放或从环境吸收了多少能量,或者说是系统内能的变化值 ΔU 。

系统的内能是一个系统固有的属性,是由系统所处状态决定的物理量。系统处于一定状态时,热力学能具有一定的值。当系统状态发生变化时,其热力学能也就必然发生改变。此时,热力学能的改变量只取决于系统的始态和终态,而与其变化的途径无关。因此,热力学能是一个状态函数。当热力学能的改变量 ΔU 为正值时,说明系统的热力学能增加了;而当热力学能的改变量 ΔU 为负值时,说明系统的热力学能减小了。其具体的数值可以从过程中系统和环境所交换的能量来确定。而这种能量的交换通常有热和功两种形式。

当两个温度不同的物体相互接触时,高温物体温度下降,低温物体温度上升。在两者之间发生了能量的交换,最后达到温度一致。这种由于系统与环境

之间存在温度差别而交换或传递的能量就称为热,常用符号 Q 表示。一般规定,系统吸热, Q 为正值;系统放热, Q 为负值。

功是除热以外一切在系统和环境间交换或传递的能量,常用符号 W 表示。一般规定,环境对系统做功, W 为正值;系统对环境做功, W 为负值。根据在做功过程中系统的体积是否发生变化,可将功分为体积功 $W_{\text{体}}$ (如压缩功、膨胀功) 和非体积功 $W_{\text{非}}$ (如电功、表面功)。在热力学中,体积功是一个重要的概念。其计算公式推导如下:

设有一热源,加热气缸里的气体(图 1-2),推动面积为 S 的活塞移动距离 l ,气体的体积由 V_1 膨胀到 V_2 ,反抗恒定的外力 F 做功。恒定外力来自外界大气压强 p ,则

$$p = \frac{F}{S} = \frac{F \cdot l}{S \cdot l} = \frac{-W_{\text{体}}}{V_2 - V_1}$$

所以,体积功 $W_{\text{体}} = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V$ (1-1)

式(1-1)就是计算体积功的基本公式。国际单位制中,压强的单位为 Pa,体积的单位为 m^3 ,体积功的单位为 $\text{J} (= \text{Pa} \cdot \text{m}^3)$ 。

因为系统只有在发生状态变化时才能与环境发生能量的交换,所以热和功不是系统的性质。当系统与环境发生能量交换时,经历的途径不同,热和功的数值就不同,因而热和功都不是系统的状态函数。

热和功的单位均为能量单位。按法定计量单位,以 J(焦)或 kJ(千焦)表示。

2. 热力学第一定律的数学表达

有一封闭系统(图 1-3),它处于状态 I 时,具有一定的热力学能 U_1 。从环境吸收一定量的热 Q ,并对环境做了体积功 W ,过渡到状态 II,此时具有热力学能 U_2 。对于封闭系统,根据能量守恒定律:

$$U_2 - U_1 = Q + W \quad \text{或} \quad \Delta U = Q + W \quad (1-2)$$

式(1-2)为热力学第一定律的数学表达式。其物理意义是:当只发生能量交换时,系统内能的变化量应来源于系统在变化过程中交换或传递的热和功。

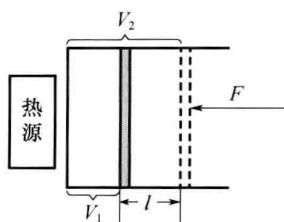


图 1-2 体积功示意图

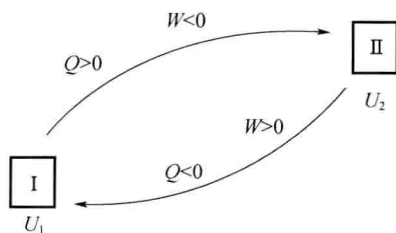


图 1-3 系统热力学能的变化

热力学第一定律的一个重要推论是造不出“永动机”。一个系统如果对外做功,就需要从外界输入能量或者消耗内能。内能是状态函数,既然能量守恒,