

普通化学

| 高等学校教材 |

钟国清 主编

General
Chemistry

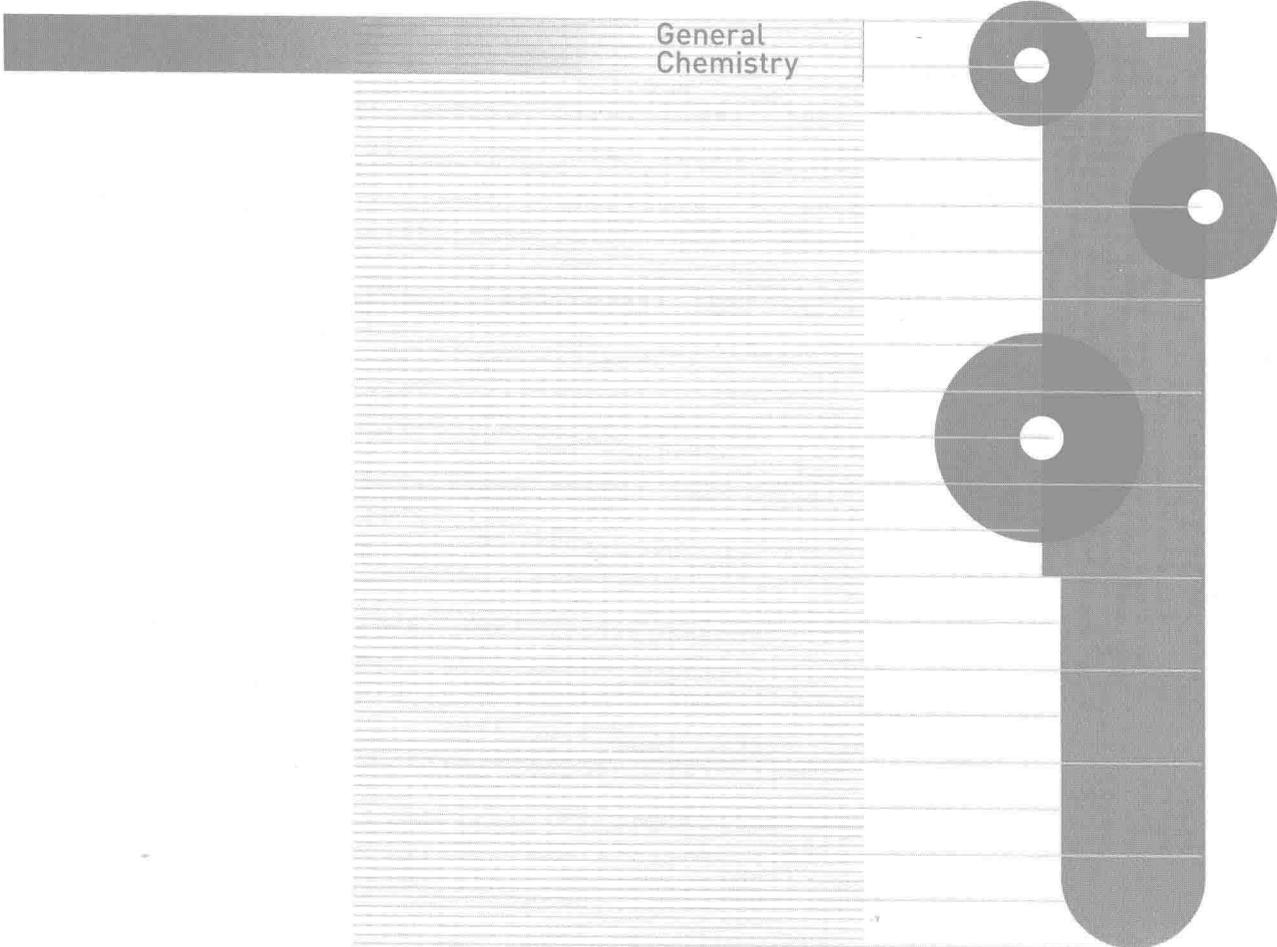
高等教育出版社

普通化学

| 高等学校教材 |

钟国清 主编

General
Chemistry



高等教育出版社·北京

内容提要

本书根据非化学化工类专业的人才培养目标和教学要求编写而成,包括化学基础理论与应用拓展和化学实验两大部分。理论部分共10章,包括化学热力学初步、化学反应速率和化学平衡、水溶液化学、氧化还原反应与电化学、物质结构基础、配位化学基础及其应用、无机非金属材料、有机高分子材料及其应用、化学与环保、化学与生活等内容。实验部分共3章,包括化学实验基本要求、化学实验基础知识和15个实验项目。书中介绍了与生活密切相关的化学知识,旨在拓宽学生的化学视野,提高学生对化学的学习兴趣和化学素养。与本书有关的数字化教学资源发布在高等教育出版社 Abook 数字课程网站。

本书可作为非化学化工类专业普通化学或大学化学课程的教材,也可供相关专业参考。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学 / 钟国清主编. -- 北京: 高等教育出版社, 2017. 2

ISBN 978-7-04-047316-2

I. ①普… II. ①钟… III. ①普通化学-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 020837 号

PUTONG HUAXUE

策划编辑 殷 英

责任编辑 殷 英

封面设计 赵 阳

版式设计 徐艳妮

插图绘制 杜晓丹

责任校对 吕红颖

责任印制 毛斯璐

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100120

印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 787 mm × 1092 mm 1/16

印 张 20.25

字 数 470 千字

彩 插 1

购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>

<http://www.hepmall.com>

<http://www.hepmall.cn>

版 次 2017 年 2 月第 1 版

印 次 2017 年 2 月第 1 次印刷

定 价 39.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 47316-00

《普通化学》编委会

主 编 钟国清

副主编 汪长征 何忠义 蒋琪英 郑宾国 黄宏升

编 委 (按姓氏拼音排序)

陈 阳 何忠义 黄宏升 蒋琪英 李岱霖 沈 娟
汪长征 夏 安 杨定明 杨枫楠 杨 华 张红燕
张 珂 张文娟 郑宾国 钟国清

前 言



为加强普通化学课程建设与教学改革,适应新形势下高等教育的改革和发展及多元化教学的需要,编者在广泛调研基础上,结合多年的教学改革研究与实践,联合有关高校编写了这本含实验的普通化学教材。在教材编写过程中,充分考虑了许多高校目前普通化学或大学化学理论及实验课程教学内容和课时数的实际情况,对传统课程教学内容进行了综合改革与整合,优化化学基础理论,精选化学知识的应用拓展内容,将理论与实验教学内容合二为一。在教材内容的选择上,注意把握基础理论以“必需”和“够用”为度,以应用为目的,以掌握概念、强化应用为重点,突出生产、生活中有广泛应用价值的基础理论、基础知识和基本技能,着眼于培养学生化学知识的应用能力,能用化学知识去分析和解决工程实践和日常生活中的有关化学问题。编写力求做到简明扼要、深入浅出、逻辑性强、重点鲜明,突出基本概念,理论教学与工程实践有机结合,启发学生的科学思维,提高学生的化学素养,加强学生能力培养。

参加本书编写的单位和人员有:西南科技大学钟国清、蒋琪英、杨定明、沈娟、陈阳、夏安,北京建筑大学汪长征、杨华、杨枫楠,华东交通大学何忠义,郑州航空工业管理学院郑宾国、张珂,厦门理工学院李岱霖,贵州理工学院黄宏升、张红燕、张文娟。全书由钟国清任主编,汪长征、何忠义、蒋琪英、郑宾国、黄宏升任副主编,主编和副主编对相关内容进行统稿和初审,最后由钟国清通读、修改和定稿。

本书编写过程中得到了参编学校有关领导和教师的大力支持,高等教育出版社的郭新华和殷英编辑对本书的策划、编写和出版给予高度重视与指导,浙江大学贾之慎教授审阅了本教材初稿并提出了宝贵意见和建议,在此全体编写人员向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中不妥和疏漏之处在所难免,恳请广大读者和同仁批评指正,以期重印和再版时得以改正和完善,编者不胜感谢!

编 者

2016年10月

目 录



第一篇 化学基础理论与应用拓展

绪论	3	4.4 化学电源	89
0.1 化学的研究对象和重要作用	3	4.5 电解	93
0.2 普通化学的性质和任务	5	4.6 金属的腐蚀与防护	96
0.3 普通化学的学习方法	6	思考题与习题	98
第 1 章 化学热力学初步	7	第 5 章 物质结构基础	102
1.1 热力学基本概念	7	5.1 原子核外电子的运动状态	102
1.2 热化学	10	5.2 核外电子排布与元素 周期系	111
1.3 化学反应的方向和限度	17	5.3 化学键	119
思考题与习题	22	5.4 分子间力和氢键	127
第 2 章 化学反应速率和化学 平衡	26	5.5 晶体结构简介	132
2.1 化学反应速率	26	思考题与习题	137
2.2 化学平衡	36	第 6 章 配位化学基础及其应用	140
思考题与习题	46	6.1 配合物的基本概念	140
第 3 章 水溶液化学	50	6.2 配合物的价键理论	144
3.1 稀溶液的依数性	50	6.3 配位解离平衡	147
3.2 酸碱平衡	56	6.4 配合物的应用	151
3.3 沉淀溶解平衡及其应用	67	思考题与习题	153
思考题与习题	73	第 7 章 无机非金属材料	156
第 4 章 氧化还原反应与电化学	76	7.1 水泥	156
4.1 氧化还原反应	76	7.2 玻璃	159
4.2 原电池及电极电势	79	7.3 耐火材料	161
4.3 电极电势的应用	86	7.4 搪瓷	163
		7.5 铸石	164
		7.6 无机多孔材料	166

7.7 炭素材料·····	168	9.2 水污染及其防治·····	194
7.8 新型无机非金属材料·····	171	9.3 土壤污染及其防治·····	197
思考题与习题·····	174	9.4 大气污染及其防治·····	199
第8章 有机高分子材料及其应用·····	176	9.5 绿色化学概论·····	203
8.1 有机高分子化合物概述·····	176	思考题与习题·····	206
8.2 高分子化合物的结构与特性·····	181	第10章 化学与生活·····	208
8.3 高分子材料的应用·····	184	10.1 化学与衣食住行·····	208
思考题与习题·····	188	10.2 化学与健康·····	216
第9章 化学与环保·····	191	10.3 药物与疾病·····	225
9.1 化学与环境概述·····	191	10.4 日用化学品·····	229
		思考题与习题·····	234

第二篇 化学实验

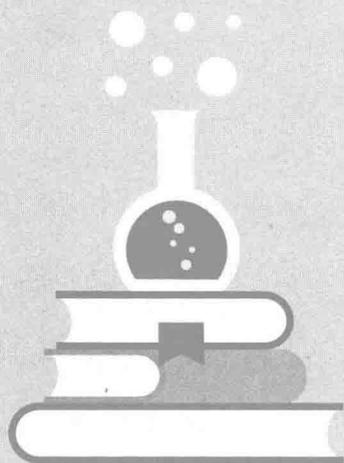
第11章 化学实验基本要求·····	239	第13章 化学实验项目·····	269
11.1 实验目的·····	239	实验1 硫酸亚铁铵的制备·····	269
11.2 实验课的程序和要求·····	239	实验2 粗食盐的提纯·····	271
11.3 实验课学生守则·····	240	实验3 氯化铵生成焓的测定·····	273
11.4 化学实验室安全守则·····	241	实验4 电子分析天平称量练习·····	275
11.5 实验室意外事故的预防和 处理·····	242	实验5 镁相对原子质量的 测定·····	277
11.6 实验室的“三废”处理·····	243	实验6 乙酸的解离度和解离常数 的测定·····	279
11.7 实验报告的书写格式·····	244	实验7 溶液的配制与酸碱 滴定·····	281
第12章 化学实验基础知识·····	248	实验8 水的总硬度测定·····	283
12.1 化学实验常用仪器简介·····	248	实验9 从含碘废液中回收碘·····	285
12.2 天平的使用·····	252	实验10 固体酒精的制备·····	286
12.3 加热仪器与加热方法·····	255	实验11 密度的测定·····	288
12.4 玻璃仪器的洗涤·····	258	实验12 平衡常数的测定·····	289
12.5 化学试剂的规格·····	258	实验13 铜氨纤维的制备·····	292
12.6 药品的取用·····	259	实验14 乙酰水杨酸铜配合物 的制备·····	294
12.7 液体体积的量度·····	260	实验15 气相色谱法测定 苯系物·····	295
12.8 固液分离·····	264		
12.9 试纸的使用·····	267		



附录	299
附录 1 常用酸、碱溶液的密度和浓度	299
附录 2 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 S_m^\ominus 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数据 (298.15 K)	299
附录 3 常见弱酸、弱碱在水中的解离常数	304
附录 4 常见难溶电解质的溶度积常数 (298.15 K)	305
附录 5 标准电极电势表 (298.15 K)	306
附录 6 常见配离子的稳定常数 (298.15 K)	308
附录 7 不同温度下水的饱和蒸气压	309
附录 8 国际单位制 (SI)	310
主要参考文献	312

第一篇

化学基础理论与应用拓展



绪 论

0.1 化学的研究对象和重要作用

化学是在分子、原子或离子水平上,研究物质的组成、结构、性质、变化及变化过程中能量关系的科学。它涉及存在于自然界的物质——地球上的矿物、空气中的气体、海洋里的水和盐、在动物身上找到的化学物质,以及由人类创造的新物质;它涉及自然界的变化——与生命有关的化学变化,还有那些由化学家发明和创造的新变化。因此,化学包含两种不同类型的工作,一些化学家在研究自然界并试图了解它,同时另一些化学家则在创造自然界不存在的新物质和完成化学变化的新途径。

物质是一个广泛的哲学概念,它是不以人的主观意志为转移而客观存在的。大千世界是由各种各样、形形色色的物质所组成的。物质有两种基本形态:一种是具有静止质量的物质,称为“实物”,如日月星辰、江河湖海、山岳丘陵、动植物、微生物、原子、分子、离子、电子等;另一种是只有运动质量、没有静止质量的物质,称为“场”,如引力场、电磁场等。实物和场是物质存在的两种基本形态,它们可以互相转化,但不会被消灭,也不可能凭空创造出来。化学所研究的物质是实物。

物质永远处于不停的运动、变化和发展状态之中。世界上没有不运动的物质,也没有脱离物质的运动。物质的运动形式可以归纳为机械的、物理的、化学的、生命的和社会的五种。这些运动形式既互相联系,又互相区别,每一种运动形式都有其特殊的本质。化学主要研究物质的化学运动形式。

化学运动形式即化学变化的主要特征是生成了新的物质。但从物质构造层次讲,化学变化是在原子核不变的情况下,发生了原子的化分(即原有化学键或分子的破坏)和化合(新的化学键或分子的形成)而生成了新物质。核裂变或核聚变的核反应,虽然也有新物质生成,但它们不是原子层次的反应,故不属于化学变化。因此,化学的研究对象应该是分子、原子或离子。

物质的各种运动形式是彼此联系的,并在一定条件下可以互相转化。物质的化学运动形式与其他运动形式也是有联系并可以互相转化的。化学变化总伴随有物理变化,生物过程总伴随着不间断的化学变化。因此,研究化学时还要结合到许多其他有关学科的理论 and 实践。

化学的发展与人类文明进步息息相关。古代的实用化学技术,如火的利用、造纸、酿酒、染色、火药、冶金、陶瓷等,一直伴随人们的生产和生活。到17世纪后期,英国著名科学家波义耳(R Boyle)指出“化学的对象和任务就是寻找和认识物质的组成和性质”,化学才走上了科学发展的道路。18世纪发现的质量守恒定律、定组成定律和倍比定律等,为化学新理论的诞生打下了基础。19世纪初,道尔顿(J Dalton)和阿伏伽德罗(A Avogadro)分别创立了原子论和原子分子论;1869年俄国著名化学家门捷列夫(D I Mendeleev)提出元素周期律,

从此进入近代化学的发展时期。20世纪是化学取得巨大成就的世纪,量子力学的建立冲破经典力学的束缚,开辟了现代原子结构理论发展的新历程。物质结构理论的发展,使人们从微观上更深入地认识物质的性质与结构的关系,对于无机化合物、有机化合物的合成和各种新材料的研制,都具有重要的指导作用。化学热力学和化学动力学的应用,从宏观上推动各类化学反应的研究,大大促进了化学工业的发展。在化学高速发展的背景下,20世纪中国化学家不遑多让,侯氏制碱法、抗疟疾药物青蒿素、人工合成牛胰岛素等,都让中国人的名字写在化学的荣誉榜上。

传统化学按研究对象和研究的内在逻辑的不同,分为无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四大分支。这些分支现在已经发生了相当大的演变。一方面,随着科学技术的进步和生产力的发展,各门学科之间的相互渗透日益增强,化学已经渗透到农业、生物学、药学、环境科学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学等很多领域,形成了许多应用化学的新分支和边缘学科,如农业化学、生物化学、医药化学、环境化学、地球化学、海洋化学、材料化学、计算化学、核化学、激光化学、高分子化学,等等;另一方面,原有的“四大分支”中的某些内容,已经发展成为一些新的独立分支,如化学热力学、化学动力学、电化学、配位化学、化学生物学、稀有元素化学、胶体化学,等等。我国著名科学家徐光宪院士作了如下的比喻:“把21世纪的化学比作一个人,那么物理化学、理论化学和计算化学是脑袋,分析化学是耳目,配位化学是心腹,无机化学是左手,有机化学和高分子化学是右手,材料科学是左腿,生命科学是右腿,通过这两条腿使化学科学坚实地站在国家目标的地坪上。”化学是一门创造性的“中心科学”,它不仅生产用于制造住所、衣物和交通用的材料,发明提高和保证粮食供应的新办法,创造新的药物,而且多方面改善着我们的生活,因而化学也是一门实用科学。

作为一门中心科学,化学具有举足轻重的地位和作用。化学是解决食物短缺问题的主要学科之一,如化肥、农药、除草剂的开发与应用;化学不断地推动材料科学的发展,如各种新型材料特别是高分子材料已广泛应用于国民经济的许多领域和人们的日常生活;化学是提高人类生存质量和生存安全的有效保障,如疾病的早期诊断、各种抗生素与新型药物的临床应用、各类食品添加剂的应用等;化学在能源和资源的合理开发和高效安全利用中起关键作用,化学也是生命科学的重要支柱。

伴随其他科学技术和生产水平的提高,新的精密仪器、现代化的实验手段和电子计算机的广泛应用,化学科学也在突飞猛进地发展,正在从描述性的科学向推理性的科学过渡,从定性科学向定量科学发展,从宏观现象向微观结构深入。一个比较完整的化学体系正在逐步建立起来。目前,世界上出现的以信息技术、生物工程、新型材料、新的能源、海洋开发等新技术为主导的技术革命是与化学密切相关的,离开化学和化学工业的发展,这些新技术的发展和应用都是不可能的。

在现代生活中,特别是在人类的生产活动中,化学起着重要的作用。几乎所有的生产部门都与化学有着紧密的联系。例如,运用对物质结构和性质的知识,科学地选择使用原材料;运用化学变化的规律,可以研制各种新产品;计算机核心技术之一的芯片用超高纯单晶硅原料的提纯与制备技术,光纤通信用超高纯二氧化硅材料的提纯及其掺杂技术都依赖于化学。当前人类关心的能源和资源的开发、粮食的增产、环境的保护、海洋的综合利用、生物工程、化害为利、变废为宝等都离不开化学知识;现代化的生产和科学技术往往需要综合运

用多种学科的知识,但它们都与化学有着密切的联系。

人类生活在化学的世界中,衣、食、住、行,柴、米、油、盐,治病的药物、害人的毒品,材料、信息、能源等,与化学都有密切的关系。我们生活在化学的世界里,没有化学科学创造的物质文明,就没有人类的现代生活。近 100 年的化学,在以下几方面创造了人类美好的生活:化肥将人类从饥饿中拯救出来;高分子合成材料改善了人们的生活;药物成为人类健康的守护神;染料的发明和应用使人们的生活多姿多彩。化学物质是“天使”,但同时也是“魔鬼”,如印度博帕尔毒气泄漏事故、东京地铁沙林毒气事件、三鹿奶粉事件等都是化学物质给人们带来重大灾害的典型案列。近年来,环境污染、食品安全等问题常常成为人们关注的焦点,由于缺乏相关的科学知识,加上一些媒体的误导,致使许多人认为这些都是化学惹的祸,进而谈“化”色变,片面地认为只要是“化学”的就是危险的,是对人体有害的,进而远离、拒绝甚至反感化学。在公共安全领域,与化学有关的问题也日趋突出,化学在公共安全领域的运用日趋广泛,在相当程度上,化学可以贯穿于公共安全事件的预防、处置、救援和原因调查的全过程。

面向未来,随着化学科学的不断进步,化学在解决战略性、全局性、前瞻性重大问题中将发挥更大作用。化学科学将向更广度、更深层次方向延伸,原子、分子层次的认识将更为深入,多层次分子间的相互作用、复杂化学体系的研究更为系统,人们在创造新分子、新材料的基础上,将更加注重其功能性。绿色化学将引起化学化工生产方式的变革,它是一门从源头上制止污染的化学,化学合成更加注重反应的原子经济性。同时,社会发展不断对化学学科提出新的需求,如能源、资源和环境问题的解决,新材料及生命奥秘的探索,等等。

0.2 普通化学的性质和任务

在化学的四大分支学科中,无机化学是研究所有元素的单质和化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)的来源、组成、结构、性质、反应和应用的学科;有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质、反应和应用的学科;分析化学是研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学;物理化学是从研究化学现象和物理现象之间的联系入手来探求化学运动中具有普遍性基本规律的一门学科,其主要任务是探讨和解决化学反应的方向和限度问题(化学热力学)、化学反应进行的速率和机理问题(化学动力学)、物质的结构与性质的关系问题(物质结构)。显然,普通化学并不是化学学科发展的一门分支学科,而主要介绍当代化学学科中的基础知识、基本理论和基本技能概貌的一门重要课程,是化学学科的导论。普通化学是培养全面发展的现代工程技术人员应具有的科学素质和智能结构的必要组成部分,是提高学生化学素养的重要课程。

化学是关系国计民生与人们的生产和生活密不可分的一门实用性科学。通过普通化学的学习,使学生能够用化学的观点分析、认识生活和工作中的化学问题。普通化学的教学内容,在基本理论和基础知识方面,包括热化学,化学反应的方向、程度和速率,水溶液化学,电化学,物质结构基础,配位化学及应用等;在工程应用与日常生活方面,包括大气污染、水污染、资源的合理利用、金属腐蚀及防止、有机高分子材料、无机非金属材料、衣食住行、矿物质与维生素、药物与健康、日用化学品等。通过课程的学习,掌握有关的化学基本理论、基础知识和基本技能,了解这些理论、知识和技能在专业中的应用,为后续课程的学习和今后的工

作与生活打下良好的化学基础。总之,学习和了解化学的思维与研究方法,教学中培养学生自主学习能力,用化学的观点观察和分析工程中的化学问题、分析和解决日常生活中一些化学问题的能力,以及培养学生严谨的科学态度和习惯,是普通化学课程教学的重要任务。

0.3 普通化学的学习方法

(1) 学习中要注重基本概念和基本理论的理解和应用。在学习某一内容时,首先要注意研究的对象和背景,弄清问题是怎样提出的?用什么办法解决问题?结果如何?有什么实际意义和应用?然后再研究细致的内容、推导过程、实验步骤等,这样才能抓住要领。

(2) 培养自学能力。21世纪的教育是终身教育,知识财富的创造速度非常之快,每隔3~5年翻一番。面对这巨大浩瀚的信息量,任何人即使日夜攻读,也难读完和记住现有的知识。将来从事工作所必需的很多知识仅在学校学习期间,肯定是不能满足的。需要不断地学习、更新知识来适应社会,增加自己的竞争力,即运用已有知识创造性地解决问题的能力 and 发现新知识的能力,因此培养自学能力就显得非常重要。掌握知识是提高自学能力的基础,而提高自学能力又是掌握知识的主要条件,两者是相互促进的。大学的课程,课堂讲授容量大、教学进度快,需要尽快实现学习方法和学习习惯的转变。提倡课前预习,课堂上认真听讲,课后复习、消化与归纳,将知识系统化,并认真完成作业。听课时应跟踪教师的逻辑思维,特别注意预习时不理解的部分,并记录重难点、结论、补充材料及听不懂的地方。每学完一章,应对该章内容进行梳理和书面总结,包括基本概念、基本原理、基本公式和有关计算,弄清该章的主要内容。此外,有目的地看一些杂志或参考书,有助于加深对某一知识的理解,并拓宽自己的知识面。

(3) 理论与实践结合。化学是一门以实验为基础的科学,许多化学的理论和规律很大的一部分是从实验总结出来的。因此,既要重视理论知识的掌握,又要重视实验技能的训练,努力培养实事求是、严谨治学的科学态度。化学实验是课程教学的重要环节,通过实验不仅可以加深理解、巩固所学到的理论知识,而且可以训练相关的实验基本技能,学习科学实验的方法和科学思维方法,培养独立操作、观察记录、分析归纳、撰写报告等多方面的能力。

第 1 章 化学热力学初步

学习要求

1. 理解热力学有关基本概念及热力学第一定律。
2. 熟悉化学反应热效应的表示方法、盖斯定律的运用及标准摩尔焓变的计算。
3. 熟悉熵、标准摩尔熵的定义,物质熵值的变化规律及标准摩尔熵变的计算。
4. 初步掌握吉布斯自由能和吉布斯自由能变的概念,学会用吉布斯自由能变来判断化学反应的方向。

化学反应发生时总是伴随着能量的变化,能量有多种形式,但常以热的形式放出或吸收。热力学研究的是热、热和其他形式能量之间的转换关系,它包含当体系变化时所引起的物理量的变化,当这些物理量发生变化时,也将引起体系状态的变化。把热力学中的基本原理用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象,称为化学热力学。化学热力学涉及的内容广而深,这里只介绍化学热力学中最基本的概念、理论、方法和有关应用。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 体系和环境

为研究问题的方便,人们常把一部分物质或空间与周围其余的物质或空间分开,被划分出来作为研究对象的这一部分称为体系或者系统,而体系以外与体系密切相关的部分则称为环境。例如,研究杯子中的水,则水是体系,而杯子、水面上的空气等皆为环境。当然,桌子、房屋、地球、太阳也皆为环境,但这里着眼于和体系密切相关的环境。又如,研究硫酸铜与氢氧化钠在水溶液中的反应,含有这两种物质的溶液就是体系,而溶液以外的其他部分如烧杯、溶液上方的空气等则属于环境。

体系与环境之间可以进行物质和能量的交换,根据它们的交换情况,可以把热力学体系分为三种:

- (1) 敞开体系 体系与环境之间既有物质交换又有能量交换,也称开放体系。
- (2) 封闭体系 体系与环境之间只有能量交换没有物质交换,也称密闭体系。
- (3) 孤立体系 体系与环境之间既无物质交换也无能量交换,也称隔离体系。

例如,在一敞口杯中盛满热水,则热水是一个敞开体系;若在杯上加一个不让水蒸发出去的盖子,则形成封闭体系;若将杯子换成理想保温杯,则形成了绝热、密闭的恒容体系即为孤立体系。绝对的孤立体系是不存在的,为了讨论问题的方便,有时把有关环境部分与体系合并在一起视为一个孤立体系。在热力学上,研究较多的是封闭体系。

1.1.2 相

体系中任何物理和化学性质完全相同的均匀部分称为相。根据相的概念,体系可分为单相(均相)体系和多相(不均相)体系。相与相之间有明确的界面。例如,101.325 kPa、273.15 K下, $\text{H}_2\text{O}(l)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(s)$ 同时共存时体系中存在3相(气、液、固各一相)。再如, $\text{CaCO}_3(s)$ 分解为 $\text{CaO}(s)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 并达到平衡的体系中存在3相(1气相和2固相)。

1.1.3 状态和状态函数

体系的状态是体系所有宏观性质如压力(p)、温度(T)、体积(V)、物质的量(n)以及本章将要介绍的热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、吉布斯自由能(G)等宏观物理量的综合表现。当这些宏观性质都有确定值时,体系就处于一定状态。描述体系状态的物理量称为状态函数,如压力、温度、体积、物质的量等都是状态函数。某个状态函数或若干状态函数发生变化时,体系的状态也随之发生变化。状态函数之间是相互联系、相互制约的,具有一定的内在联系。例如,理想气体的状态就是 p 、 V 、 n 、 T 这些状态函数的综合表现,其内在联系就是理想气体状态方程 $pV=nRT$ 。

状态函数的重要特点是:状态一定,状态函数值就一定,即状态函数是体系的单值函数;状态变化,状态函数值也相应发生改变,其变化值只决定于体系的始态和终态,而与体系变化时所经历的具体步骤无关。

状态函数可分为两类:①广度性质。该性质的数值在一定条件下与体系中的物质数量成正比,即具有加和性,如体积、热容、质量、热力学能、焓、熵、吉布斯自由能等都是具有广度性质的物理量。②强度性质。该性质的数值在一定条件下仅由体系中物质本身的特性决定,不随体系中物质总量而改变,即无加和性,如温度、压力、密度、黏度等都是具有强度性质的物理量。力和面积都是广度性质的物理量,它们的商即压强(热力学中称为压力)是强度性质的物理量。由此可以得出,两个广度性质的物理量的商是一个强度性质的物理量。强度性质不必指定物质的量就可以确定。

1.1.4 过程和途径

体系的状态发生变化,从始态到终态,我们说经历了一个热力学过程,简称过程。若体系在恒温条件下发生了状态变化,我们说体系的变化为“恒温过程”,同样理解“恒压过程”“恒容过程”,若体系状态变化时和环境之间无热量交换,则称为“绝热过程”。

完成一个热力学过程,可以采取不同的方式。体系由始态变为终态过程中的具体步骤称为途径。过程着重于始态和终态,而途径着重于具体方式。一个过程可由许多途径来实现,但无论经历哪种途径,状态函数的改变量是相同的。即状态函数的改变量与过程有关,而与途径无关。例如,要把20℃的水烧开,要完成“水烧开”这个过程,可以有多种具体的“途径”:可在水壶中常压烧,也可在高压锅中加压烧开再降至常压。

1.1.5 化学计量数与反应进度

1. 化学计量数

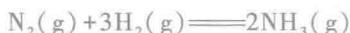
满足质量守恒定律的化学反应方程式称为化学反应计量方程式。在化学反应计量方程

式中,用规定的符号和相应的化学式将反应物与生成物联系起来。例如,任一配平的化学反应计量方程式可用下式表示:

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1-1)$$

式中 B 为化学反应方程式中任一反应物或生成物的化学式; ν_B 为物质 B 的化学计量数,量纲为 1,对反应物为负值,对产物为正值。

对同一个化学反应,化学计量数与化学反应计量方程式的写法有关。例如,合成氨反应写成



则, $\nu(\text{N}_2) = -1, \nu(\text{H}_2) = -3, \nu(\text{NH}_3) = 2$ 。

若写成



则, $\nu(\text{N}_2) = -0.5, \nu(\text{H}_2) = -1.5, \nu(\text{NH}_3) = 1$ 。

2. 化学反应进度

化学计量数只表示当按计量反应方程式进行反应时各物质转化的比例数,并不是反应过程中各相应物质实际所转化的量。为描述化学反应进行的程度,引入反应进度的概念。对于反应式(1-1),反应进度(ξ)的定义式为

$$d\xi = dn_B / \nu_B \quad (1-2)$$

式中 n_B 为物质 B 的物质的量; ν_B 为 B 的化学计量数; ξ 为反应进度,SI 单位为 mol。

对于有限的变化,有

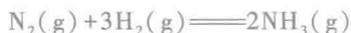
$$\Delta\xi = \Delta n_B / \nu_B \quad (1-3)$$

对于化学反应来讲,一般选尚未反应时, $\xi = 0$,因此

$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \quad (1-4)$$

式(1-4)中 $n_B(0)$ 为 $\xi = 0$ 时物质 B 的物质的量; $n_B(\xi)$ 为 $\xi = \xi$ 时物质 B 的物质的量。本书使用这种情况下反应进度的定义。

引入反应进度的最大优点是在反应进行到任意时刻时,可用任一反应物或产物来表示反应进行的程度。以合成氨反应为例,对于反应式



$$t = 0: n_1(\text{B}) / \text{mol} \quad \begin{array}{ccc} 3.0 & 10.0 & 0.0 \end{array}$$

$$t = t': n_2(\text{B}) / \text{mol} \quad \begin{array}{ccc} 2.0 & 7.0 & 2.0 \end{array}$$

即消耗了 1.0 mol N_2 、3.0 mol H_2 ,生成了 2.0 mol NH_3 ,其反应进度为

$$\xi = [n_2(\text{N}_2) - n_1(\text{N}_2)] / \nu(\text{N}_2) = (2.0 - 3.0) \text{ mol} / (-1) = 1 \text{ mol}$$

或 $\xi = [n_2(\text{H}_2) - n_1(\text{H}_2)] / \nu(\text{H}_2) = (7.0 - 10.0) \text{ mol} / (-3) = 1 \text{ mol}$

或 $\xi = [n_2(\text{NH}_3) - n_1(\text{NH}_3)] / \nu(\text{NH}_3) = (2.0 - 0) \text{ mol} / 2 = 1 \text{ mol}$

可见,对于同一反应式,不论选用哪种物质表示反应进度都是相同的。

若将合成氨反应式写成



则对于上述物质的量的变化,求得 $\xi = 2 \text{ mol}$,与上一反应式 $\xi = 1 \text{ mol}$ 的反应进度的数值就不