

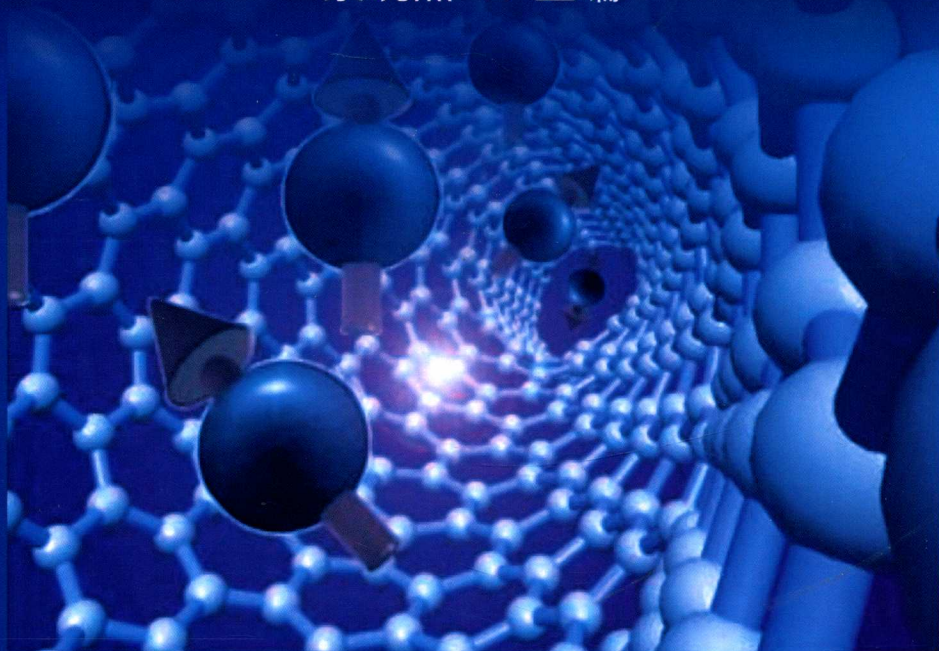
普·通·高·等·教·育 “十二五” 规·划·教·材

普通化学

第2版

哈尔滨工程大学普通化学课程组

景晓燕 ● 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

普通化学

第2版

哈尔滨工程大学普通化学课程组

景晓燕 主编



化学工业出版社

·北京·

第 00 00 00 号

《普通化学》第2版为适应新的教学要求,在减少学时的情况下,既要保证化学知识体系的完整性,又要在短时间内使学生对化学有一个系统的准确的认识;既要满足教学要求,又要便于学生自学。因此在第一版的基础上对内容做了较大调整。内容分为三篇:第一篇化学基本原理,包括化学热力学与动力学基础、水溶液中的化学平衡和电化学基础3章;第二篇物质结构基础,包括原子结构和分子结构两章;第三篇化学的应用,包括环境保护与化学、材料与化学、能源与化学、生活与化学4章。既讲述了最基本的化学原理,又介绍了化学在国民经济发展至关重要的各个领域中的应用,让学生了解化学在这些领域的重要性和最前沿研究成果。

《普通化学》第2版可作为理工科各专业少学时普通化学课程的教材,也可供对化学感兴趣的普通读者阅读。

普通化学

第二版

教育部高等学校化学类专业教学指导委员会

推荐教材

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/景晓燕主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2015.7
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-24141-2

I. ①普… II. ①景… 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(2015)第115214号

责任编辑:刘俊之

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:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张12 $\frac{3}{4}$ 彩插1 字数318千字 2015年8月北京第2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: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《普通化学》第一版是根据哈尔滨工程大学2009版大类专业培养计划编写的。经过五年的教学实践和新版培养方案的修订,在各专业面临学时、学分不断减少的形势下,普通化学作为一门化学基础课程,如何在这种情况下,既能让学生掌握化学学科的基本概念、原理及其应用,又能结合学校的定位及办学理念,坚持“**三海一核**”的办学方略,坚持依托船舶、立足国防、面向国民经济建设,为培养具有坚定信念与创新精神,视野宽、基础厚、能力强、素质优的可靠顶用之才,提供体系框架更加合理、内容更加精炼、教学适用性更强、专业适用面更宽的教材。因此,对第一版进行了如下修订:

1. 将教材内容分为三部分:第一篇为化学基本原理部分,包括化学热力学、动力学、化学平衡、电化学基础等内容;第二篇为物质结构部分,包括原子结构和分子结构;第三篇为化学应用部分,包括化学与环境、化学与材料、化学与生活等内容。

2. 增加了现代化学新理论、知识和科技成果。

3. 注重联系工程实际和社会、生活有关的化学热点问题,提高了教材学以致用的针对性和学生的学习兴趣。

4. 本教材适用于高等工科非化学、化工类专业,可根据学时的多少,增减教学内容。

本书内容由普通化学课程组的任课教师集体讨论确定。根据教学过程中发现的问题及学生们的反馈意见,对原教材进行了删减和补充,编写工作由以下教师完成:李梅(第一篇,第1章),朱春玲(第一篇,第2章),殷金玲(第一篇,第3章),刘琦(第二篇,第4、5章),殷金玲、冯静(第三篇,第6章),刘婧媛(第三篇,第7、8、9章),其中材料与化学部分内容为哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院教授张密林、姜风春、张中武、杨飘萍等的科研成果,景晓燕负责全书统稿和定稿。

本书的编写征求了吉林大学宋天佑教授、大连理工大学孟长功教授的意见。他们以深厚的理论功底、丰富的教学经验给出了全力支持和指导性的建议,受益匪浅。对本书的修订顺利完成及保证教材的质量起到了关键作用,在此表示由衷的谢意!

再次感谢第一版所提及的各位专家、同行及化学工业出版社的编辑。

本书此次修改力度较大,不足和缺点在所难免,恳请使用本书的教师和学生提出批评指正。

第一版前言

本书是在哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院多年教学实践的基础上编写的。2002年第1版《大学化学》由张密林、王君、董国君、李茹民执笔撰写，2005年第2版《大学化学》由张密林、景晓燕、王君、董国君、李茹民共同修订，并编写了与教材相配套的《大学化学实验与习题解析》。

2009年，由景晓燕、王君、李梅等组成新版修订组，依据“厚基础、宽专业、重素质、强能力”的指导性大类专业培养计划制定了《普通化学》教学大纲，参考相关教材、著作及论文于2009年7月编写了《普通化学》初稿并在2009级全校理工科本科专业试用。在保留前两版教材核心内容的基础上进行了适当的精简和调整补充，在各章增加了与化学学科相关领域，如能源、环境、金属腐蚀与防护等方面的阅读内容。新版《普通化学》力求内容精练、深入浅出、通俗易懂，使本书成为教师便于教、学生便于学的教材。

鉴于化学在自然科学中的核心地位，面向全校理工科本科生开设《普通化学》课程的教学目标，是使学生掌握化学的基本理论和基本知识，培养学生科学的思维方法，能够运用化学的基本理论、观点和方法审视公众关注的环境污染、能源危机以及新型材料等社会热点问题。

本书第1章介绍化学热力学基础。第2章介绍化学反应的方向、限度和速率，旨在帮助学生了解和掌握化学的基本原理和基本概念。第3章介绍酸碱平衡、沉淀平衡及配位平衡。第4章介绍电化学基础知识，使学生能够运用化学的基本原理解决化学中的计算问题。第5章为物质结构基础部分，旨在强化学生的微观概念，使学生从原子分子层次上思考化学问题。第6章的元素及其化合物和第7章的高分子化学简介，属于一般性的知识介绍，可以作为学生的阅读材料。

本书由普通化学课程组组织编写，参加编写的人员有：李梅（第1、2章），袁艺（第2章），朱春玲（第3章），殷金玲（第4章），王君（第5章），陈云涵（第6章），郭艳宏（第7章）。全书由景晓燕教授统稿并最后定稿。

本书的修订参考了国内外大学一年级的化学教材，在此对这些教材的作者表示衷心的感谢！感谢张秀媚教授的精心审阅，感谢普通化学课程组各位老师的大力支持和帮助！化学工业出版社的编辑为本书的出版付出了辛勤劳动，编者在此表示最诚挚的谢意！

由于编者学识水平所限，书中疏漏之处在所难免，恳请广大读者给予批评指正。

哈尔滨工程大学普通化学课程组

2010年4月

目 录

第一篇 化学基本原理

第 1 章 化学热力学与动力学基础	1
1.1 热力学基本概念	1
1.1.1 体系和环境	1
1.1.2 状态和状态函数	2
1.1.3 过程和途径	2
1.1.4 热力学能	3
1.1.5 热和功	3
1.2 化学反应的能量守恒与反应热效应	4
1.2.1 热力学第一定律	4
1.2.2 化学反应的热效应	4
1.2.3 热化学方程式与盖斯定律	6
1.3 化学反应热效应的理论计算	10
1.3.1 物质的标准摩尔生成焓	10
1.3.2 化学反应的标准摩尔焓变的计算	11
1.4 化学反应的方向和吉布斯自由能变	12
1.4.1 影响化学反应方向的因素	12
1.4.2 状态函数——熵	13
1.4.3 吉布斯自由能	15
1.4.4 化学反应方向的判断	16
1.5 化学平衡与平衡移动	17
1.5.1 可逆反应与平衡常数	17
1.5.2 标准平衡常数与标准摩尔 Gibbs (吉布斯) 自由能变	19
1.5.3 化学平衡的移动	21
1.6 化学反应速率	24
1.6.1 反应速率的定义	24
1.6.2 基元反应和非基元反应	25
1.6.3 质量作用定律	26
1.6.4 反应级数	27
1.6.5 影响化学反应速率的因素	27
1.7 飞秒化学	31
参考文献	32

习题	32
第 2 章 水溶液中的化学平衡	37
2.1 酸碱平衡	37
2.1.1 酸碱理论	37
2.1.2 水的解离平衡	39
2.1.3 弱酸与弱碱溶液的解离平衡	40
2.1.4 同离子效应	42
2.1.5 缓冲溶液	43
2.2 沉淀-溶解平衡	45
2.2.1 难溶强电解质的溶度积常数	46
2.2.2 溶解度与溶度积的关系	46
2.2.3 溶度积规则	47
2.2.4 影响沉淀反应的因素	47
2.2.5 分步沉淀	49
2.2.6 沉淀的溶解与转化	50
2.3 配合物及水溶液中的配位平衡	51
2.3.1 配合物的基本概念	51
2.3.2 配合物的化学式及命名	52
2.3.3 配位平衡	53
参考文献	55
习题	56
第 3 章 电化学基础	58
3.1 原电池	58
3.1.1 原电池的组成	58
3.1.2 电极类型	59
3.1.3 电池符号	60
3.2 电极电势和电动势	60
3.2.1 电极电势	60
3.2.2 原电池的电动势	61
3.2.3 电极电势的测定	61
3.3 能斯特方程	62
3.3.1 原电池电动势的能斯特方程	62
3.3.2 电极电势的能斯特方程	63
3.4 影响电极电势的因素	64
3.4.1 浓度对电极电势的影响	64
3.4.2 酸度对电极电势的影响	65
3.5 电极电势的应用	65
3.5.1 判断原电池的正负极, 计算原电池的电动势	65

3.5.2	判断氧化剂、还原剂的相对强弱	66
3.5.3	判断氧化还原反应的方向	67
3.5.4	判断氧化还原反应的限度	67
3.6	电解	69
3.6.1	电解池	69
3.6.2	分解电压	69
3.6.3	电解产物的判断	70
3.6.4	电解的应用——电镀	71
3.7	金属的腐蚀与防护	72
3.7.1	金属腐蚀的分类	72
3.7.2	金属腐蚀的防护方法	73
3.8	化学电源	74
3.8.1	化学电源的分类	74
3.8.2	化学电源的组成	74
3.8.3	几种常见的化学电源	74
	参考文献	77
	习题	77

第二篇 物质结构基础

第4章	原子结构	79
4.1	玻尔理论	79
4.2	微观粒子的波粒二象性	81
4.2.1	光的波粒二象性	81
4.2.2	微观粒子的波粒二象性	81
4.3	波函数和原子轨道	82
4.3.1	薛定谔 (Schrödinger) 方程	82
4.3.2	波函数和原子轨道	83
4.4	四个量子数	83
4.5	波函数的角度分布	85
4.6	概率密度和电子云	85
4.7	多电子原子的能级	87
4.8	核外电子排布三原则	88
4.8.1	最低能量原理	88
4.8.2	泡利原理	89
4.8.3	洪特规则	89
4.9	原子的电子层结构和元素周期表	90
4.9.1	原子的电子层结构	90
4.9.2	原子的电子层结构与元素的分区	92
4.9.3	原子的电子层结构与周期的关系	93

4.9.4 原子的电子层结构与族的关系	93
4.10 元素基本性质的周期性	93
参考文献	95
习题	96
第5章 分子结构	97
5.1 离子键理论	97
5.1.1 离子键的形成过程	97
5.1.2 离子键的形成条件	97
5.1.3 离子键的特点	98
5.2 共价键理论	98
5.2.1 价键理论	98
5.2.2 键参数	100
5.3 分子空间构型(杂化轨道理论)	101
5.3.1 价键理论的局限性	101
5.3.2 杂化轨道理论的要点	102
5.3.3 杂化类型与分子几何构型	103
5.4 分子轨道理论	104
5.4.1 分子轨道理论的要点	105
5.4.2 分子轨道的形成条件	106
5.4.3 同核双原子分子的分子轨道能级	107
5.4.4 分子轨道理论的应用举例	107
5.5 分子间相互作用力	108
5.5.1 键的极性和分子的极性	108
5.5.2 分子间力	109
5.5.3 氢键	110
参考文献	111
习题	111

第三篇 化学的应用

第6章 环境保护与化学	113
6.1 化学与环境概述	113
6.1.1 环境	113
6.1.2 环境问题	114
6.1.3 环境问题的种类	114
6.2 大气污染的防治与处理	115
6.2.1 地球大气层概述	115
6.2.2 大气污染物	116
6.2.3 大气污染的危害	121

6.2.4	几种常见大气污染现象	122
6.2.5	大气污染的治理技术	125
6.3	水污染的防治与处理	128
6.3.1	水分子结构、天然水基本特征	128
6.3.2	水中污染物的分布和存在形态	134
6.3.3	水中污染物的处理方法	142
	参考文献	145
	习题	146
第7章 材料与化学		147
7.1	镁锂合金	147
7.1.1	镁锂合金的发展历程	148
7.1.2	镁锂合金的特点	149
7.1.3	镁锂合金的应用	150
7.2	铝锂合金	154
7.2.1	铝锂合金的发展	154
7.2.2	铝锂合金的特点	155
7.2.3	铝锂合金的合金化	155
7.2.4	铝锂合金的制备方法	156
7.2.5	铝锂合金的应用	156
7.3	钛铝系金属间化合物基层状复合材料	157
7.3.1	金属间化合物基层状复合材料的发展	158
7.3.2	Ti/Al ₃ Ti 系金属间化合物基层状复合材料制备技术	159
7.3.3	金属间化合物基层状复合材料的力学性能	161
7.4	富铜纳米团簇强化高强低合金钢	163
7.4.1	元素铜在钢中的作用及含铜钢的发展	163
7.4.2	铜在钢中的沉淀析出与强化	163
7.5	稀土发光材料的发展及其在生物医学领域的应用	165
7.5.1	稀土发光材料概述	166
7.5.2	稀土发光微/纳米材料的合成方法	169
7.5.3	稀土发光材料的应用	172
	参考文献	173
第8章 能源与化学		175
8.1	能源及能量转换	175
8.1.1	太阳能	175
8.1.2	核能	176
8.1.3	发电厂能量转化	178
8.2	燃料电池——清洁能源的希望	179
8.3	生物质能	179

8.4 可燃冰	180
参考文献	180
第9章 生活与化学	181
9.1 酒与化学	181
9.2 食品与化学	181
9.3 茶与化学	183
9.4 化妆品与化学	183
9.5 装修与化学	184
参考文献	185
附录	186
附录1 国际单位制(简称SI)和我国法定计量单位及国家标准	186
附录2 一些基本物理常数	187
附录3 常用的换算因数	187
附录4 一些单质和化合物的热力学函数(298.15K, 100kPa)	188
附录5 一些弱电解质在水溶液中的标准解离常数(298.15K)	192
附录6 一些难溶电解质的溶度积(298.15K)	193
附录7 一些配位化合物的稳定常数	193
附录8 标准电极电势	194

元素周期表

第一篇

化学基本原理

第1章 化学热力学与动力学基础

在生产和科学研究中，经常会遇到这样一些问题：一个化学反应能否进行？反应进行的最佳条件是什么？化学反应是放热反应还是吸热反应？完成一个化学反应需要提供或者能得到多少能量？解决这些问题的理论基础就是热力学。热力学是专门研究能量相互转化规律的一门科学。应用热力学的基本理论研究化学反应的学科，称为化学热力学。化学热力学可以解决化学反应中能量的变化、化学反应的方向以及化学反应进行的程度等问题，但不能解决化学反应的速率问题。

研究化学反应涉及化学热力学和化学动力学两方面的问题。化学热力学主要研究化学变化的方向、能达到的最大限度以及外界条件对平衡的影响。化学热力学只能预测反应的可能性，但无法预料反应能否发生？反应的速率如何？反应的机理如何？例如：氮气和氢气化合生成氨、氢气和氧气化合生成水，热力学只能判断这两个反应都能发生，但如何使它发生，热力学无法回答。化学动力学主要研究化学反应的速率和反应的机理以及温度、催化剂等因素对反应速率的影响，把热力学的反应可能性变为现实性。例如：合成氨的反应需要一定的温度、压力和催化剂。氢气和氧气生成水的反应需要点火、加温或催化剂。动力学研究能够揭示化学反应的历程（或机理），通过调节反应条件实现对化学反应过程的控制，使化学反应以适宜的速率来进行。对于反应速率太小、工业生产无法实现的反应，降低反应阻力，加快反应速率，缩短达到平衡的时间；对于速率较快的化学反应（例如，铁生锈、金属腐蚀等），降低反应速率以减少损失。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 体系和环境

客观世界是由多种物质构成的，但我们可能只研究其中一种或若干种物质。为了明确讨

论的对象，人为地将所研究的这部分物质或空间与其周围的物质或空间分开。被划分出来作为研究对象的这部分物质或空间，称为**体系**（又称为**系统**）。除体系以外与体系密切相关的其他部分，称为**环境**。例如，研究盐酸和氢氧化钠在水溶液中的反应，含有这两种物质的水溶液就是体系，而溶液之外的一切东西（如烧杯、溶液上方的空气等）都是环境。根据体系与环境间有无物质和能量的交换，可将体系分为三种类型。

(1) **敞开体系**：体系与环境间既有物质交换，又有能量交换。

(2) **封闭体系**：体系与环境间没有物质交换，只有能量交换。

(3) **孤立体系**（也称**隔离体系**）：体系与环境间既无物质交换，也无能量交换。

例如：在一个敞口的保温瓶中装有一瓶热开水，瓶内的水除了与外界环境有热量交换外，还不断有水蒸气蒸发，故此时为敞开体系；如果用一块金属片盖住瓶口，瓶内的物质与外界不再有交换，但仍然与外界有热量交换，此体系就成了一个封闭体系；如果将金属片换成一个隔热的塞子，此体系为孤立体系。

世界上一切事物总是有机地相互联系、相互依赖、相互制约的，因此不可能有绝对的孤立体系。但是，为了研究的方便，在适当的条件下可以近似地把一个体系看成是孤立体系。

1.1.2 状态和状态函数

任何体系都可以用一系列宏观可测的物理量，如物质的质量、体积、温度、压力、密度等来描述体系的状态，决定体系状态的那些物理量称为**体系的性质**。在热力学中用体系的性质来规定其状态。体系的状态是由其一系列宏观性质所确定的。当体系的所有性质都有确定值时，就说体系处于一定的状态。这些能够表征体系特征的宏观性质，称为**状态函数**。状态函数都具有相互联系的三个特性。

(1) 体系的状态一定，状态函数的值就一定；体系的任意一个或几个状态函数发生了变化，则体系的状态发生变化。

(2) 状态函数的改变量仅取决于始态和终态而与变化的具体途径无关。

(3) 循环过程状态函数的变化值为零。

例如：气体的状态可由温度 (T)、压力 (p)、体积 (V) 及各组分的物质的量 (n) 等宏观性质确定。上述的 T 、 p 、 V 、 n 等都是状态函数。体系的状态一定，状态函数的数值就有一个相应的确定值（状态一定，状态函数值一定）。如果状态发生变化，只要始态和终态一定，状态函数的变化量就只有唯一的数值，不会因始态至终态所经历的途径不同而改变。例如，体系温度从始态 (T_1) 经不同途径到达终态 (T_2) 时，状态函数温度的变化量 ($\Delta T = T_2 - T_1$) 是相同的（殊途同归变化等）。如果变化的结果是仍回到了始态，则其变化量为零（周而复始变化零）。状态函数的三个特性对后面将要介绍的状态函数如热力学能 (U)、焓 (H)、熵 (S)、吉布斯自由能 (G) 等数据的处理有着重要的作用。

1.1.3 过程和途径

体系由始态到终态，状态发生了变化，则称体系经历了一个**热力学过程**，简称**过程**。例如，液体的挥发、固体的溶解、化学反应、气体的膨胀或压缩等，均称体系进行了一个热力学过程。

在状态发生了变化过程中，若体系的始态和终态温度相等并且等于恒定的环境温度，称为“**恒温过程**”；同样，若体系的始态和终态压力相等并且等于恒定的环境压力，称为“**恒压过程**”；若体系的体积保持不变，称为“**恒容过程**”。若体系变化时和环境之间无热量交

换, 则称之为“绝热过程”。

完成一个热力学过程, 可以采取多种不同的方式, 把每种具体的方式称为途径。应当注意, 过程着重于始态和终态; 而途径着重于具体方式。例如, 一定量的理想气体由始态 ($p_1 = 100\text{kPa}$, $T_1 = 298\text{K}$) 变到终态 ($p_2 = 200\text{kPa}$, $T_2 = 398\text{K}$), 它可以通过许多途径来完成。图 1.1 所示的两个途径都可以实现由始态到终态的变化。



图 1.1 从始态 (p_1, T_1) 变化到终态 (p_2, T_2) 的两个不同途径

由此可知, 只要体系的始态和终态一定, 无论体系变化的途径如何, 其状态函数的变化值是相同的。实际的变化过程往往比较复杂, 但根据状态函数的性质, 可以设计出比较简单的途径来计算状态函数的改变量。状态函数的这种特性可使复杂问题大大简化。

1.1.4 热力学能

热力学能是热力学体系内各种形式的能量总和, 所以也称为内能。它包括组成体系的各种粒子 (如分子、原子、电子、原子核等) 的动能 (如分子的平动能、振动能、转动能等) 以及粒子间相互作用的势能 (如分子的吸引能、排斥能、化学键能等)。热力学能用符号 U 表示, 单位为 J 或 kJ。

热力学能的大小与体系的温度、体积、压力以及物质的量有关。温度反映体系中各粒子运动的激烈程度, 温度越高, 粒子运动越激烈, 体系的能量就越高。体积 (或压力) 反映粒子间的相互距离, 因而反映了粒子间的相互作用势能。物质与能量两者是不可分割的, 在一定条件下, 体系的热力学能与体系中物质的量成正比, 即热力学能具有加和性。可见, 热力学能是温度、体积 (或压力) 及物质的量的函数, 因而是状态函数。

虽然热力学能是体系的状态性质, 由于体系内部质点的运动及相互作用很复杂, 因此无法知道一个体系热力学能的绝对值, 但体系状态变化时, 热力学能的改变量 (ΔU) 则可以从过程中体系和环境所交换的能量的数值来确定, 而这正是解决热力学实际问题的基本方法。

1.1.5 热和功

体系处于一定状态时, 具有一定的热力学能。体系状态发生变化的过程中, 体系与环境之间可能发生能量交换或传递, 使体系和环境的热力学能发生变化。这种能量的交换通常有热和功两种形式。

体系和环境之间由于温差的存在而传递的能量称为热。例如: 两个不同温度的物体相接触, 高温物体将能量传递至低温物体, 以这种方式传递的能量即是热。热的单位为 J 或 kJ, 符号用 Q 来表示。热力学以体系得失能量为标准, 规定体系从环境吸收的热量为正值, 释放给环境的热量为负值。

除热以外, 体系与环境间传递的能量统称为功, 单位为 J 或 kJ。功的符号用 W 来表示, 环境对体系做功 (体系得到能量) 为正值, 体系对环境做功 (体系失去能量) 为负值。

热和功都是体系的状态发生改变时与环境之间发生的能量交换或传递的两种形式, 因此热和功不仅与体系的始态和终态有关, 而且与过程的具体途径有关。所以热和功不是状态

函数。

体系的状态发生变化时常伴有体积的改变。体系在抵抗外压的条件下体积发生变化而引起的功称为体积功。热力学中将功分为体积功和非体积功两类。体积功是由于体系的体积变化时反抗外力所做的功。由于液体和固体在变化过程中体积变化较小，因此体积功的讨论经常是对气体而言。

在有气体参加的反应中，体系反抗恒外力所做的体积功为：

$$W = -p_{\text{外}}\Delta V \quad (1.1)$$

式(1.1)中， W 为体积功； $p_{\text{外}}$ 为外界压力； ΔV 为终态气体体积 V_2 与始态气体体积 V_1 之差 ($V_2 - V_1$)。由于规定体系向环境做功为负，故上式中应增添一负号。

热力学中把除体积功以外的各种形式的功统称为非体积功，如电功、表面功等。非体积功一般用 W' 表示。对于研究的体系，若不加以特别说明，可以认为只有体积功。

1.2 化学反应的能量守恒与反应热效应

1.2.1 热力学第一定律

人们经过长期的科学实验和生产实践，在 19 世纪中叶总结出了能量守恒和转化定律：“自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，在转化过程中，能量总值不变”。把能量守恒与转化定律应用于热力学体系，就称为热力学第一定律。

热和功是热力学中能量交换的两种形式，在封闭体系中，若环境对体系做功 W ，体系从环境吸热 Q ，则体系的能量必有增加。根据能量守恒与转化定律，这部分能量必然使体系的热力学能增加。体系热力学能的改变值 ΔU 为 W 与 Q 之和。

$$\Delta U = Q + W \quad (1.2)$$

式(1.2)为封闭体系中热力学第一定律的数学表达式。 Q 和 W 分别表示变化过程中体系与环境交换或传递的热和功。热力学能的绝对值虽然难以确定，但可以通过热和功求出热力学能改变值。

例 1.1 设能量状态为 U_1 的体系，体系输出 200J 的热量，环境对体系做了 350J 的功，求体系能量变化和终态能量 U_2 。

解：由题意

$$Q = -200\text{J}; W = +350\text{J}$$

由热力学第一定律：

$$\Delta U = Q + W = -200\text{J} + 350\text{J} = 150\text{J}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$U_2 = U_1 + \Delta U = U_1 + 150\text{J}$$

答：体系的能量变化是 150J，终态能量是 $(U_1 + 150)\text{J}$ 。

1.2.2 化学反应的热效应

化学反应所释放的热量是日常生活和工农业生产所需能量的主要来源。化学反应的热量问题在化工生产上有重要的意义。例如，在合成氨的反应中要释放出许多热量，而在制造其原料 H_2 的水煤气反应中要吸收热量。做化工设计时，前者设法把热量传走，后者要设法供应所需的热量。把热力学第一定律具体应用到化学反应中，讨论和计算化学反应的能量变化问题的学科，称为热化学。化学反应的热效应定义为：当生成物与反应物的温度相同时，体

系不做非体积功，化学反应过程中吸收或放出的热量。化学反应热效应一般称为反应热。由于热与过程有关，在讨论反应热时，不但要明确体系的始态和终态，还应指明具体的过程。通常最重要的过程是恒容过程和恒压过程。

1.2.2.1 恒容反应热

若一个封闭体系进行化学反应，体积保持不变，就是恒容反应，其热效应称为恒容反应热，用 Q_V 表示，右下角“V”表示恒容过程。恒容反应过程中 $\Delta V=0$ ，由于体系只做体积功，故 $W=0$ ，根据热力学第一定律，则：

$$\Delta U=Q+W=Q_V \quad (1.3)$$

式(1.3)的意义是：在恒容条件下进行的化学反应，其反应热等于该体系中热力学能的改变量。恒容反应热也取决于体系的始态和终态，这是恒容反应热的特点。但恒容反应热并非状态函数。

1.2.2.2 恒压反应热与焓

在恒压过程中完成的化学反应称为恒压反应，其热效应称为恒压反应热，用 Q_p 表示，右下角字母“p”表示恒压过程。由于恒压过程 $\Delta p=0$ ，即 $p_2=p_1=p_{\text{外}}=p$ ，对于有气体参加或生成的反应，体系对环境所做的体积功

$$W=-p(V_2-V_1)=-p\Delta V$$

对于体系只做体积功的恒压过程，热力学第一定律可写成

$$\Delta U=Q_p+W=Q_p-p(V_2-V_1)$$

整理后得：

$$Q_p=(U_2+pV_2)-(U_1+pV_1) \quad (1.4)$$

由于 U 、 p 和 V 都是状态函数，故它们的组合 $U+pV$ 也是状态函数，定义一个新的状态函数以符号 H 表示，称作焓，即

$$H\equiv U+pV \quad (1.5)$$

因此，当体系的状态改变时，根据焓的定义式(1.5)，式(1.4)就可写为

$$Q_p=H_2-H_1=\Delta H \quad (1.6)$$

ΔH 是状态函数焓的改变量，叫做焓变。 ΔH 只与体系的始态和终态有关，而与变化途径无关。式(1.6)表明，对于一封闭体系，在恒压反应过程中体系所吸收的热量全部使体系的焓增加。即恒压条件下，反应热等于体系的焓变。如果反应是放热反应， ΔH 为负值；如果反应是吸热反应， ΔH 为正值。

由焓的定义式(1.5)可知，焓和热力学能具有相同的量纲和单位。亦具有加和性， ΔH 的数值大小与体系物质的量成正比。

由于一般化学反应是在大气压下敞口容器中进行的，许多化学反应伴随着明显的体积变化。也就是说一般化学反应是在恒压条件下进行的，所以焓比热力学能更有实用价值。与热力学能一样，焓的绝对值也无法求得，一般情况下，可以不需要知道焓的绝对值，只需要知道体系状态发生变化时的焓变 (ΔH) 即可。

1.2.2.3 恒容反应热效应的测量

反应热的多少与实际生产中的机械设备、热量交换以及经济价值、常规能源（如煤、天然气等）中燃料的燃烧和热效率等问题有关；另一方面，反应热的数据在计算平衡常数和和其他热力学函数时很有用处。因此，即使对于工科学生，初步了解热效应的测量是十分有意义的。

当需要测定某个热化学过程所放出或吸收的热量时，一般可通过测定一定组成和质量的某种介质（如溶液或水）的温度改变 ΔT ，再利用下式求得：

$$Q = -cm(T_2 - T_1) = -cm\Delta T \quad (1.7)$$

式(1.7)中， Q 表示一定量反应物在给定条件下的反应热效应，负号表示放热，正号表示吸热； c 表示介质的比热容； m 表示介质的质量； ΔT 表示介质终态温度 T_2 与始态温度 T_1 之差。

现代常用的量热设备是弹式热量计，如图 1.2 所示。图 1.2(a) 为弹式热量计，图 1.2(b) 为弹式热量计的结构图。测量反应热时，将已知质量的反应物（固态或液态，若需通入氧气使其氧化或燃烧，氧气按仪器说明书充到一定的压力）全部装入该钢弹内，密封后将钢弹安放在一金属（钢质）容器中，然后往此金属容器内加入足够的已知质量的水，将钢弹淹没在金属容器的水中，并应与环境绝热。精确测定体系的起始温度 T_1 后，用电火花引发反应，反应放出的热会使体系（包括钢弹及内部物质、水和金属容器等）的温度升高。温度计所示最高读数即为体系的终态温度 T_2 。

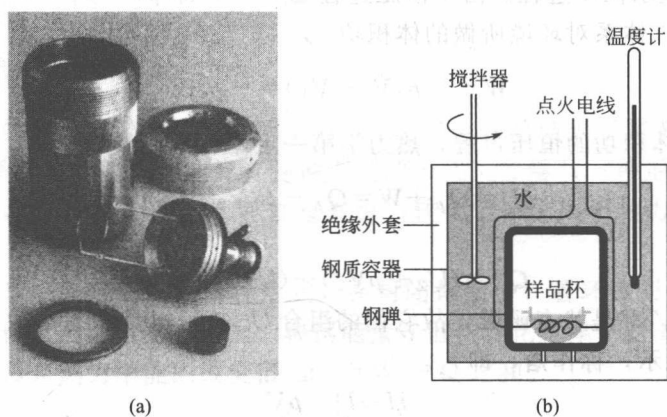


图 1.2 弹式热量计 (a) 及弹式热量计的结构图 (b)

弹式热量计所吸收的热可分为两个部分：一部分是加入的水所吸收的，另一部分是钢弹及内部物质和金属容器等（简称钢弹组件）所吸收的。前一部分的热，以 $Q_{\text{水}}$ 表示，仍可按式(1.7)计算，介质为水，且由于是吸热，用正号表示，即 $Q_{\text{水}} = c_{\text{水}}m_{\text{水}}\Delta T$ ，后一部分的热以 $Q_{\text{弹}}$ 表示，钢弹及内部物质和金属容器等的比热容以符号 $c_{\text{弹}}$ 表示，则 $Q_{\text{弹}} = c_{\text{弹}}m_{\text{弹}}\Delta T$ 。显然，反应所放出的热等于水所吸收的热和钢弹组件所吸收的热，从而可得：

$$Q = -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}) = -(c_{\text{水}}m_{\text{水}}\Delta T + c_{\text{弹}}m_{\text{弹}}\Delta T)$$

这样根据温度计的读数、水和钢弹的比热容就可以计算反应热。由于密闭的钢制弹室内部的体积是恒定的，体系不会由于膨胀或压缩而做功。所以用弹式热量计可以测出 Q_V 。由于 $Q_V = \Delta U$ ，因此尽管反应物和产物热力学能的绝对数值无法测定，但是反应前后热力学能的变化值可以用这个方法测定出来。

1.2.3 热化学方程式与盖斯定律

1.2.3.1 热力学标准状态

化学反应热效应的数值随反应温度、压力、物质聚集状态的不同而不同，一些热力学函数（如 H 、 U 以及第 2 章中要讲到的 G 等）的绝对值也无法测得，为了比较它的相对值，