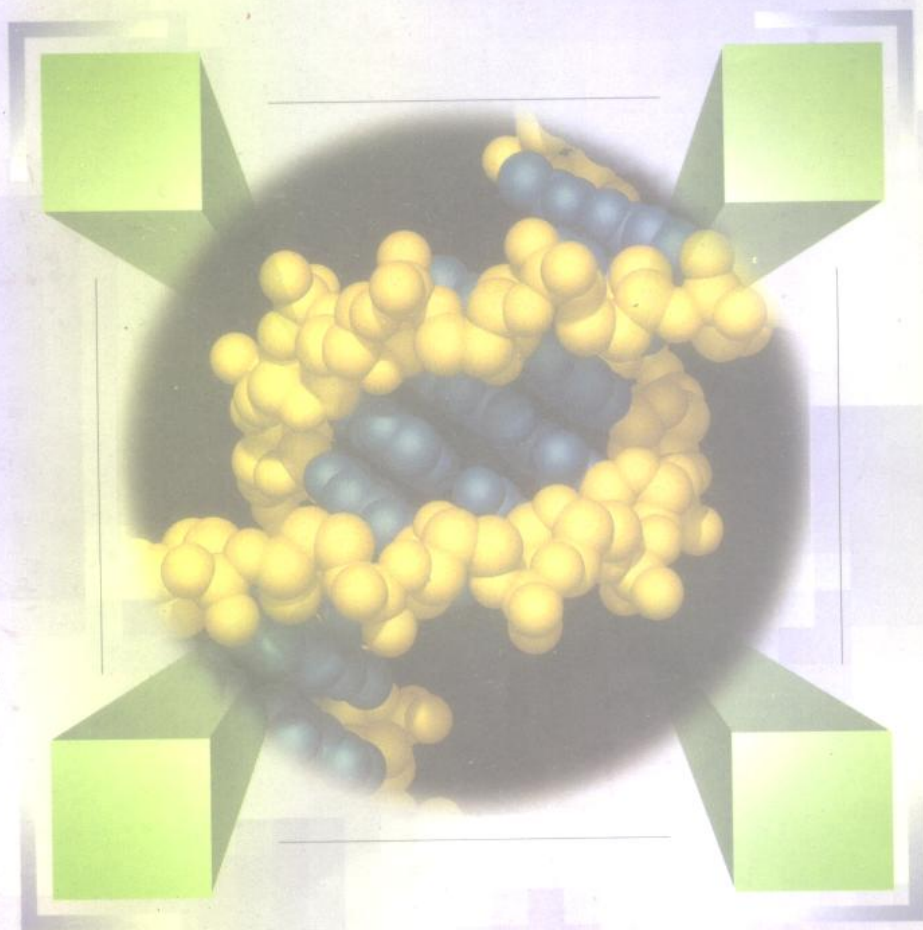


工程化学基础

(第2版)

蔡哲雄 主编



西安交通大学出版社

工 程 化 学 基 础

(第2版)

蔡哲雄 主编

西安交通大学出版社

内 容 简 介

《工程化学基础》是结合多年来非化工类高等工业学校普通化学教学实践的体会而编写的一本应用性普通化学基础课程教材。在基础理论方面,删繁就简,选取了与工程技术应用密切有关的基本理论;在应用知识方面,以材料为主线,引入了各类工程材料,材料的化学保护,材料化学结构的近代测试方法,材料的胶接技术,表面活性剂及材料在自然界中的循环——环境的化学污染与保护等内容。在编写中注意了与现行中学物理、化学知识的衔接,并反映化学在工程技术中应用的新成就,拓宽非化工类工程技术人员的应用性化学知识视野。

本书可作为非化工类高等工业学校、业余大学、高等工业专科学校非材料类各专业的普通化学教材,也可作为非化工类工程技术人员的自学参考书。

(陕)新登字 007 号

图书在版编目(CIP)数据

工程化学基础/蔡哲雄主编. — 2 版. — 西安: 西安交通大学出版社, 1999.5

ISBN 7-5605-1069-8

I. 工… II. 蔡… III. 工程化学—高等学校—教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 16141 号

*

西安交通大学出版社出版发行
(西安市咸宁西路 28 号 邮政编码 710049 电话:(029)2668316)
西安向阳印刷厂印装
各地新华书店经销

*

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:15.25 字数:363 千字
1999 年 7 月第 2 版 1999 年 7 月第 1 次印刷

印数:0001—3000 定价:18.00 元

若发现本社图书有倒页、白页、少页及影响阅读的质量问题,请去当地销售部门调换或与我社发行科联系调换。发行科电话:(029)2668357,2667874

第二版前言

《工程化学基础》自1993年出版以来,已五年有余。近年来科学技术有了更新的发展,对化学基础知识在工程技术中的应用提出了更新更高的要求;几年来的实践证明高等工业学校中非化工类非材料类各专业开设应用性化学基础课程——“工程化学基础”,是普通化学课程改革的一种成功的尝试;随着教学改革工作的不断深入,使用本书的读者及关心普通化学教学改革的同行对《工程化学基础》第一版提出了各种宝贵的意见和建议;上述情况为本书第一版的修订创造了良好的条件。

本书修订根据国家教委(原)颁发的《高等工业学校普通化学课程教学基本要求》的精神,继续保留第一版以“材料化学为主线,恰当安排化学基础理论和应用化学知识的内容”的原则,在下列主要方面进行修订:

一、进一步反映化学在工程技术中应用的新成就,适当充实新材料、新工艺、新技术,进一步拓宽知识面;

二、强化环境保护意识,进一步完善环境化学污染及其危害、环境污染的治理等内容;

三、根据近年来的教学实践体会对部分章节进行适当的调整;

四、全书按最新国家标准(GB3100~3102,93)对计量单位、标准、公式及符号进行全面修订;

参加本书修订工作的有:何培之(第1章)、路英梅(第2章)、李续娥(第3章)、孔大卫(第4章)、蔡哲雄(第5、6、9章)、赵景联(第7章)、郝英欣(第8章),全书由蔡哲雄主编。

在本书修订过程中,普通化学课程老前辈、哈尔滨工业大学周定教授对全书的安排及内容提出了十分宝贵的意见,编者十分感谢周老师的真诚指教,并深表敬意。

本书承同济大学陈龙武教授审阅,岳天仪副教授通阅了全文并提出了十分宝贵的意见,编者深表谢意。

西安交通大学应化及精化系不少教师参加了“工程化学基础”的教学工作,各有关专业的教师也十分关注本教材的使用情况,都提出了宝贵的意见和建议,责任编辑黄德琇教授对原稿提出了不少宝贵意见,并进行了大量细致的工作,编者在此一并致谢。

目前,国内高等工业学校工科普通化学课程正在进行体系和内容的改革,本书是在改革中的一种尝试,加之编者水平有限,恳切希望同行及读者提出批评和建议,使本书不断充实和完善。

本书为西安交通大学1998年教材建设基金项目之一,得到西安交通大学教务处的的大力支持,编者深表感谢。

编者

1999年6月于西安交通大学

第一版前言

本书是根据《高等工业学校普通化学课程教学基本要求》的精神,为适应工科普通化学教学改革的发展而编写的教材。

化学是一门古老而又年青的学科,是人类生活、生产活动中十分活跃、积极的学科,其应用渗透到生活、生产的各个领域。现代工程技术的三大支柱:材料、能源与信息控制,它们都涉及范围十分广泛的化学知识,其中涉及材料的问题与化学关系最为密切。作为未来高级工程技术人才的工科学生,如果对工程技术中的应用化学知识有一定的了解或初步掌握,必将有助于后续的工程技术理论课和相应专业课程的学习。

“工程化学基础”课程是一门应用性基础课,课程属“普通化学”性质,是化学学科与非化工类工程技术之间的桥梁。本书选择了现代工程技术中应用的材料化学知识作为主线,恰当地安排基础理论和应用知识的内容,成为培养全面发展的现代工程技术人员知识结构和能力的一个必要组成部分。通过本课程的学习,使学生具备一定的化学理论基础和应用化学知识来解决工程实际中与化学有关问题的能力,培养学生正确的学习和研究方法,确立科学自然观,并为逐步树立辩证唯物主义世界观打下一定的基础。

本书以非化工类非材料类工科各专业为教学对象。这部分工程技术人员在实际工作中涉及的化学知识,主要不是进行各类新材料合成方法的探索及进行材料结构与性能的关系的研究,而主要是接触工程技术中的应用性化学知识。为此,本书在有限学时的条件下,对物质结构(原子与分子的结构)的内容进行了删节而充实了大量的应用性化学知识。在内容安排中注意了与国家教委 1990 年颁布的《全日制中学化学教学大纲》中有关高中必修课学习内容的衔接。

全书分为两大部分。第一部分为应用性基础理论,包括第一章物质的聚集态及其变化、第二章化学反应的基本规律、第三章电解质溶液和第四章电化学基础。这些内容是在中学化学基础上的提高和引伸。第二部分为应用性基础知识,包括第五章工程材料、第六章材料的化学保护、第七章工程材料化学结构的近代测试方法、第八章胶接技术、第九章表面活性剂和第十章环境的化学污染与保护。这一部分内容,在理论方面深入浅出,应用结合实际,学习时除应认真阅读教材外,还要结合现场参观、录像、演示、模型和图表等教学方法,着重弄清基本内容,并联系实际,进一步准确掌握它们。由于这些内容涉及若干专门学科分支,面广而深,因此,要求学生以本书要求为准,不必花过多的时间去钻研超出基本要求的内容。

“工程化学基础”的教学改革工作,从 1985 年开始完成第一稿,经两届教学试验,修改成第二稿并进一步教学试验,在此基础上修改得第三稿,并在西安交通大学机制、液压、锻压、电机、电器、发电……等 15 个专业进行教学实践。本书是在第三稿教学实践的基础上进行总结、修订而成。课程改革工作得到我校教务处朱因远、李能贵、俞炳丰等同志的热情指导和支持,在此谨表谢意。

参加本书编写工作的有:蔡哲雄编写第三、四、七、八、九、十章,何培之编写第一、二、五章

和孔大卫编写第六章,全书由蔡哲雄统稿。

本书承工科普通化学课程指导小组、合肥工业大学孔荣贵教授审阅,并提出十分宝贵的意见,编者深表谢意。

西安交通大学基础化学教研室不少同志参加了“工程化学基础”的教学工作,并对教材提出了宝贵意见;责任编辑黄德琇教授对原稿提出了不少宝贵意见,并进行了大量细致的工作,编者在此一并致谢。

目前,国内高校工科普通化学正在进行教学体系和内容的改革,本书是在探索改革中所做的一种新尝试,加之编者水平有限,恳切希望同行和读者提出批评和建议,使本书不断充实和完善。

编者 1992年8月于西安交通大学

目 录

第 1 章 化学反应的基本规律..... (1)

1.1 化学反应中的能量关系..... (1)

1.1.1 能量守恒和转化定律..... (1)

1.1.2 化学反应中的热效应..... (3)

1.1.3 化学反应热效应的计算..... (4)

1.2 吉布斯(Gibbs)函数与化学反应的方向性..... (7)

1.2.1 自发过程与熵..... (7)

1.2.2 化学反应自发进行的判据——吉布斯函数..... (9)

1.2.3 吉布斯函数变和化学反应..... (10)

1.2.4 化学反应标准摩尔吉布斯函数变的计算..... (11)

1.3 化学平衡..... (13)

1.3.1 分压定律..... (13)

1.3.2 标准平衡常数..... (14)

1.3.3 化学平衡的计算..... (17)

1.3.4 化学平衡的移动..... (18)

1.4 化学反应速率..... (22)

1.4.1 反应进度与化学反应速率..... (22)

1.4.2 影响化学反应速率的因素..... (23)

复习题..... (28)

第 2 章 溶胶和溶液..... (31)

2.1 分散系..... (31)

2.2 溶胶..... (32)

2.2.1 溶胶的特性..... (32)

2.2.2 溶胶的结构..... (32)

2.2.3 溶胶的稳定性..... (33)

2.2.4 溶胶的聚沉..... (34)

2.2.5 凝胶..... (34)

2.3 稀溶液的通性..... (35)

2.3.1 溶液的蒸气压下降..... (35)

2.3.2 溶液的沸点升高和凝固点降低..... (36)

2.3.3 渗透压·····	(37)
2.3.4 稀溶液的通性·····	(38)
2.4 弱电解质溶液中的解离平衡 ·····	(39)
2.4.1 弱酸、弱碱溶液中的解离平衡 ·····	(39)
2.4.2 缓冲溶液·····	(42)
2.5 配离子的解离平衡 ·····	(45)
2.6 多相离子平衡 ·····	(46)
2.6.1 溶度积·····	(46)
2.6.2 溶度积规则及其应用·····	(47)
复习题 ·····	(50)
第3章 电化学基础 ·····	(53)
3.1 氧化还原反应 ·····	(53)
3.1.1 氧化还原反应·····	(53)
3.1.2 氧化还原反应方程式的配平·····	(54)
3.2 原电池 ·····	(54)
3.2.1 作用原理·····	(55)
3.2.2 原电池的电极·····	(55)
3.2.3 原电池的表示简式·····	(56)
3.3 电极电势 ·····	(57)
3.3.1 电极电势的形成·····	(57)
3.3.2 标准电极电势·····	(58)
3.3.3 浓度或分压力对电极电势的影响——能斯特方程·····	(60)
3.4 可逆电池的电动势与氧化还原反应的吉布斯函数变量 ·····	(61)
3.4.1 可逆电池与不可逆电池·····	(61)
3.4.2 可逆电池的电动势与氧化还原反应的吉布斯函数变量·····	(62)
3.4.3 可逆电池的标准电动势与氧化还原反应的标准平衡常数·····	(63)
3.5 电极电势的应用 ·····	(64)
3.5.1 计算原电池的电动势及电极的电极电势·····	(64)
3.5.2 从已知电极电势计算有关电极的电极电势·····	(65)
3.5.3 判断氧化还原反应进行的方向·····	(65)
3.5.4 判断氧化还原反应进行的程度·····	(66)
复习题 ·····	(67)
第4章 工程材料 ·····	(70)
4.1 概述 ·····	(70)
4.2 金属及合金材料 ·····	(71)

4.2.1	金属元素在周期表中的分布情况	(71)
4.2.2	合金	(73)
4.2.3	常用金属材料	(74)
4.2.4	非晶态金属材料	(80)
4.3	有机高聚物	(81)
4.3.1	有机高分子化合物的基本概念	(81)
4.3.2	有机高分子化合物的结构和性能	(82)
4.3.3	塑料	(83)
4.3.4	橡胶	(90)
4.3.5	合成纤维	(93)
4.4	无机非金属材料	(94)
4.4.1	无机耐蚀材料	(94)
4.4.2	陶瓷	(96)
4.5	功能材料	(99)
4.5.1	功能高分子材料	(99)
4.5.2	功能陶瓷材料	(104)
4.6	复合材料	(108)
4.6.1	金属基复合材料	(109)
4.6.2	聚合物基复合材料	(109)
4.6.3	陶瓷基复合材料	(110)
4.6.4	无机胶凝复合材料	(110)
	复习题	(112)
第 5 章	材料的化学保护	(113)
5.1	金属材料的腐蚀及防腐	(113)
5.1.1	金属材料的腐蚀	(113)
5.1.2	金属腐蚀的控制	(117)
5.2	高分子材料的老化及防老化	(119)
5.2.1	高分子材料的老化	(119)
5.2.2	高分子材料的防老化	(120)
5.3	材料的表面覆盖层保护法	(121)
5.3.1	工程涂料及涂装技术	(122)
5.3.2	电镀	(125)
5.3.3	化学镀	(128)
5.3.4	气相沉积和真空镀膜	(129)
	复习题	(130)
第 6 章	工程材料化学结构的近代测试方法	(131)
6.1	原子分子的内部结构与光谱分析	(131)

6.1.1	光与光谱	(131)
6.1.2	原子、分子的内部结构与光谱分析	(132)
6.1.3	发射光谱分析法与吸收光谱分析法	(134)
6.2	原子发射光谱分析法(AES)	(135)
6.2.1	基本原理	(135)
6.2.2	分析方法简介	(135)
6.2.3	分析特点及应用范围	(138)
6.3	原子吸收分光光度分析法(AAS)	(139)
6.3.1	基本原理	(140)
6.3.2	分析方法简介	(140)
6.3.3	分析特点及应用范围	(142)
6.4	红外分光光度分析法(IR)与紫外、可见光分光光度分析法(UV-Vis)	(142)
6.4.1	基本原理	(143)
6.4.2	分析方法简介	(143)
6.4.3	分析特点及应用范围	(145)
6.5	核磁共振波谱分析法(NMR)	(146)
6.5.1	基本原理及分析方法简介	(146)
6.5.2	分析特点及应用范围	(147)
6.6	质谱分析法(MS)	(147)
6.6.1	基本原理及分析方法简介	(147)
6.6.2	质谱分析法的应用	(148)
6.7	气相色谱分析法(GC)与液相色谱分析法(LC)	(149)
6.7.1	色谱分析法的基本原理	(149)
6.7.2	气相色谱分析法简介	(150)
6.7.3	气相色谱分析法的特点及适用范围	(151)
6.7.4	液相色谱分析法简介	(152)
6.8	电化学分析法	(153)
6.9	物质微区成份分析法——电子探针与离子探针	(154)
6.9.1	电子探针	(154)
6.9.2	离子探针	(155)
	复习题	(155)

第7章 胶粘技术

7.1	胶接的基本概念	(157)
7.1.1	胶粘剂的基本概念	(157)
7.1.2	胶接技术的特点	(157)
7.1.3	胶粘剂的组成	(158)

7.1.4 胶粘剂的分类	(159)
7.2 胶接的基本原理	(159)
7.2.1 固体的表面状态	(159)
7.2.2 胶接接头的组成与破坏	(160)
7.2.3 胶接理论简述	(161)
7.2.4 影响胶接强度的因素	(163)
7.3 常用胶粘剂	(163)
7.3.1 热塑性合成树脂胶粘剂	(163)
7.3.2 热固性合成树脂胶粘剂	(166)
7.3.3 无机胶粘剂	(172)
7.3.4 特种胶粘剂	(173)
7.4 胶接技术	(175)
7.4.1 胶粘剂的选用	(175)
7.4.2 胶接接头的设计	(175)
7.4.3 胶接工艺	(176)
7.4.4 胶粘剂的贮存	(177)
复习题	(177)
第8章 表面化学基础	(179)
8.1 材料内部与表面状态概述	(179)
8.1.1 固态物质的内部结构	(179)
8.1.2 固态物质的表面结构	(181)
8.2 表面现象	(182)
8.2.1 表面吉布斯函数与表面张力	(182)
8.2.2 表面吸附作用	(183)
8.3 表面活性剂	(185)
8.3.1 表面活性与表面活性剂	(185)
8.3.2 表面活性剂分子的结构特点与分类	(186)
8.3.3 表面活性剂在溶液中的状态——胶团化作用	(189)
8.3.4 表面活性剂的亲水亲油平衡值(H.L.B值)	(190)
8.4 表面活性剂在工程技术中的应用	(192)
8.4.1 润湿作用	(192)
8.4.2 乳化作用	(192)
8.4.3 增溶作用	(193)
8.4.4 泡沫作用	(194)
8.4.5 油品添加剂	(194)
复习题	(195)

第 9 章 环境的化学污染与保护	(196)
9.1 概述	(196)
9.1.1 环境、环境污染与环境保护的基本概念	(196)
9.1.2 人类与环境的关系——生态平衡	(198)
9.2 环境的化学污染	(200)
9.2.1 大气污染	(200)
9.2.2 水体污染	(206)
9.2.3 土壤污染	(209)
9.2.4 20 世纪世界十大公害事件	(212)
9.3 环境污染的治理与环境保护	(213)
9.3.1 大气净化	(213)
9.3.2 水体净化	(215)
9.3.3 土壤治理与土壤保护	(218)
复习题	(219)
附录一 某些物质的标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)、标准摩尔生成吉布斯函数($\Delta_f G_m^\ominus$)和标准摩尔熵($S_m^\ominus$)298.15K	(220)
附录二 某些水合离子的标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)、标准摩尔生成吉布斯函数($\Delta_f G_m^\ominus$)和标准摩尔熵($S_m^\ominus$)298.15K	(223)
附录三 一些弱电解质在水溶液中的解离常数	(224)
附录四 一些物质的标准溶度积($K_s^\ominus$)(298.15K)	(225)
附录五 标准还原电极电势(298.15K)	(226)
附录六 常用塑料的商品名、俗称及缩写代号	(228)
附录七 常用塑料溶剂粘结配方	(229)
附录八 本书所用单位、符号按 GB3100~3102-93 规定摘录	(230)

化学反应的基本规律

在自然界和人类的生产、科研领域中发生的化学变化真是形形色色、千差万别。但从本质上说,它们之间也存在着若干共同的规律。这些规律包括:(1)化学反应的能量变化规律;(2)化学反应进行的推动力;(3)化学反应进行的方向和限度问题;(4)化学反应的速率和反应历程问题等。

本章讨论的内容就是上述化学反应的基本规律。前三项是属于“化学热力学”范畴的内容;后一项是“化学动力学”所要讨论和解决的问题。

1.1 化学反应中的能量关系

1.1.1 能量守恒和转化定律

为了研究的方便,科学上常把作为研究对象的物体或一部分空间人为地从其余部分中划分出来,称为“系统”;系统以外并与之相关联的其它部分,则称为“环境”。系统与环境间往往要进行物质和能量的交换而发生联系。按交换情况的不同,可将系统分成三种类型:若与环境同时发生物质和能量交换的系统,称敞开系统;与环境既无物质也无能量交换的系统,称孤立系统,当然,这只是科学的抽象,严格意义上的孤立系统是不存在的;只与环境交换能量而不交换物质的系统,称封闭系统,这是科研中最常见的一种系统。如无说明,本书讨论的都是封闭系统。

系统还有一种分类法,即在系统中,任何具有相同物理、化学性质的均匀部分,称系统的相,在不同相之间有明显的界面。只有一个相的系统,称单相系或均匀系,如糖水、盐水溶液和气体混合物等都是;有两相或两相以上的系统,称多相系统或不均匀系,如冰-水共存系统、水-油系统等。

系统是由物质组成的,可用它的一系列物理、化学性质,诸如温度、压力、质量、体积、能量和化学组成等,来描述系统的“状态”。例如,理想气体的状态是用压力 P 、体积 V 、温度 T 和气体“物质的量” n ,这四个物理量来描述的,其函数关系式就是理想气体状态方程式: $PV = nRT$ 。当这些性质都有定值时,系统即处在一定的状态;如果其中任何一种性质发生变化,系统的状态就会随之变化,从一个状态到另一个状态。变化前的状态,称为起始状态(始态);变化后的状态,称最终状态(终态)。

系统发生变化的经过,称为“过程”。有各种不同的过程:例如,在整个变化的过程中,温度

恒定,称为恒温过程;过程中系统的压力不变,并等于环境的压力,则称恒压过程;在恒容过程中,系统的体积保持不变;如系统进行的某种过程时与环境没有热交换,该过程则称为绝热过程,等等。

如上所述,系统的各种性质间有着相互依赖的函数关系,因此,系统的性质,常被称为状态函数。

状态函数有两大特性:(1)系统的状态一定,状态函数就有确定的值;(2)状态变化,则状态函数的变化值,即终态与始态状态函数之差为一定值,与系统的变化途径无关。物质的温度就是状态函数的一个例子,一杯水从 10°C 加热到 20°C ,无论以什么方式变化,其终态与始态的温度差 $\Delta T = (20 - 10)^{\circ}\text{C} = 10^{\circ}\text{C}$,总是一定值。但在变化过程中,热量与功却不是一个定值,从 10°C 到 20°C ,可用加热也可用做功的方式,例如用搅拌水做功来完成;也可用边加热边做功的方式来完成。换句话说,热与功的量与变化的途径有关,故不是状态函数;而温度、压力、体积和内能等均为状态函数。

19 世纪初,人们在长期生产实践的基础上总结出热力学第一定律,又称能量守恒和转化定律:能量有各种不同的形式,能够从一种形式转变为另一种形式,从一个物体传递给另一物体,而在转化和传递过程中能量的数量保持不变。即能量不生不灭。

任何物体都有一定数量的能量。一个系统内部能量的总和,称为此系统的热力学能,也称内能(本书即称为内能)。系统的内能包括系统内部各种分子的动能、分子间的势能、电子运动能、核能等等,常用符号 U 表示。由于物质内部的结构和运动形式复杂,因而现在还无法确知系统内能的绝对数值。但热力学所感兴趣的并不是内能的绝对值,而是某系统在变化过程中吸收或释放了多少能量,也就是内能的变化值 ΔU 。

内能是系统能量的总和,只取决于状态,所以,内能是一个状态函数。就是说,系统的内能在一定状态下,只能有一个定值,其变化值 ΔU ,只决定于终态和始态,而与变化的途径无关。即 $\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}}$,否则经过一个循环过程就能产生或减少能量。

当系统的体积、压力、温度或化学组成发生变化时,系统的内能也随之发生相应变化。对于封闭系统来说,此时,系统与环境之间必发生能量的交换。这种能量交换通常有热和功两种形式。

假设某一系统始态内能为 U_1 ,当其变化到终态时内能为 U_2 ,则 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。根据热力学第一定律,则

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

式(1-1)是热力学第一定律的数学表达式。该式的物理意义是:在封闭系统中,状态发生变化时,系统内能的增加(或减少)等于系统从环境吸收的热量加上环境对系统所做的功。

式(1-1)中各项所用的符号规定如下:

(1) $\Delta U > 0$ 内能增加; $\Delta U < 0$ 内能减少。

(2) $Q > 0$ 系统从环境中吸收热量; $Q < 0$ 环境从系统中吸收热量。

(3) $W > 0$ 环境对系统做功; $W < 0$ 系统对环境做功。

在孤立系统中,系统与环境不交换能量,即 $Q = 0$; $W = 0$,故 $\Delta U = 0$ 。即其内能为常数。孤立系统的内能守恒,保持不变。

如果不是孤立系统,则可设想把系统和与之关联的环境合并成一个近似的孤立系统。此时,总内能的变化 $\Delta U_{\text{总}}$,应为系统与环境内能变化之和,即,

$$\Delta U_{\text{总}} = \Delta U_{\text{系}} + \Delta U_{\text{环}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{系}} = -\Delta U_{\text{环}}$$

这就是说,一个系统的内能变化与环境内能变化,其数值相等而符号相反。系统放出的能量必等于环境吸收的能量。

功的种类很多,与化学反应有关的主要是电功和因气体体积膨胀或收缩而产生的体积功。电功必须在特定条件下才能实现。因此,在一般情况下,热力学第一定律常用下式表示,即,

$$\Delta U = Q + W_{\text{体}} \quad (1-2)$$

这是在无非体积功的条件下,热力学第一定律的数学表达式。在恒压条件下,体积功是由压力 P 和气体体积的变化量 ΔV 的乘积表示的,即 $P\Delta V = P(V_2 - V_1)$ 。

若 $V_2 > V_1, \Delta V > 0$ 系统对环境做膨胀功, $W_{\text{体}} < 0$; 反之亦然。即 $W_{\text{体}} = -P\Delta V$, 因此,在无非体积功条件下,热力学第一定律应改写为

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V \quad (1-3)$$

$$\text{或} \quad Q = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (1-4)$$

1.1.2 化学反应中的热效应

1.1.2.1 恒压热效应与焓变

应用热力学第一定律,可定量研究化学反应中热量的变化规律,这部分内容、常称为热化学。在热化学中,常将始态和终态的温度相同,在无非体积功的过程中,吸收或放出的热量,称为反应的热效应。一般的化学反应是在恒压条件下进行的。例如,在开口容器中液体间的反应;在恒定压力下有气体参与的反应(系统压力与外界压力相等)等都属于恒压过程。若以 Q_p 表示恒压过程热效应,则式(1-4)可记为

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V \quad (1-5)$$

如将变化前后的内能和体积分别用 U_1, U_2 和 V_1, V_2 表示,则

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

这表明,恒压过程的热效应 Q_p 的大小,只决定于终态的 $U_2 + PV_2$ 和始态的 $U_1 + PV_1$ 的值,而与途径无关。 U, P, V 都是状态函数,因此,可引进一个新的状态函数来表示这三者间的组合关系。这个新的状态函数命名为焓,用符号 H 表示:

$$H = U + PV$$

$$\text{则} \quad \Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (1-6)$$

比较式(1-5)和式(1-6),可见过程中系统的焓变 ΔH 等于反应的恒压热效应。

1.1.2.2 焓的性质

状态函数焓 H , 是个十分重要的物理量,但它的意义不如内能 U 、体积 V 、温度 T 和压力 P 等状态函数那样直观、明显,因此,需对焓的性质作进一步讨论。

a. 对同一物系 $H_{\text{高温物}} > H_{\text{低温物}}$

显然,吸热会使系统的焓值增加;反之,放热使系统的焓值降低。如果没有化学变化和物态变化、内部无其它的吸(放)热过程,吸热将使系统的温度升高。因此,对同一物体而言,高温时的焓值应大于低温时焓值。

b. 对同一物系的不同聚集态 $H_{\text{气}} > H_{\text{液}} > H_{\text{固}}$

物体从液态变为气态必须吸热,所以,气体的焓值要比液体的大;同样理由,液体焓值又大于固体的焓值。

c. 对化学反应而言,其恒压热效应等于系统的焓变, $Q_p = \Delta H = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}}$

吸热反应, $\Delta H > 0$, $H_{\text{生成物}} > H_{\text{反应物}}$, 即系统吸收热量使焓值增加;放热反应 $\Delta H < 0$, $H_{\text{生成物}} < H_{\text{反应物}}$, 即系统焓值降低,将热量传递给环境。

d. 根据状态函数的性质,当过程向相反方向进行时, ΔH 要改变符号。如过程逆转,从终态回到始态,则,

$$\Delta H_{\text{逆}} = H_1 - H_2 = -(H_2 - H_1) = -\Delta H_{\text{正}}$$

就是说,正过程的热效应与逆过程热效应两者的数值相等而符号相反。

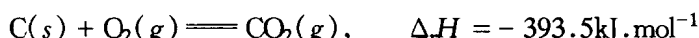
例如,某一定条件下,从单质 H_2 和 O_2 生成 1mol 气态水时,放出热量为 241.8kJ ;则在相同条件下, 1mol 气态水分解为单质 H_2 和 O_2 时,需吸收 241.8kJ 的热量。

e. 焓和内能都是与系统中物质的数量有关的性质。因此, ΔH 数值的大小与物质的质量或“物质的量”(摩尔)数目成比例。例如,在上述相同条件下,生成 2mol 气态水时放出热量应为 $2 \times 241.8\text{kJ}$ 。

焓的绝对值和内能一样无法确定,但其变化量 ΔH ,则是可以求得的。在化学中,常用 ΔH 代替 Q_p ,以表示恒压过程的热量。如反应热效应记为 $\Delta_r H$,其中 r 表示“反应”;物质的熔化热记为 $\Delta_{\text{熔}} H$;气化热记为 $\Delta_{\text{气}} H$;升华热记为 $\Delta_{\text{升}} H$;凝固热记为 $\Delta_{\text{凝}} H$,等等。

1.1.2.3 热化学方程式

既能表示出化学反应中物质的量的关系又能表明热效应的化学方程式,称为热化学方程式。例如,



在热化学方程式中必须标明反应物和生成物的聚集态,常以 s 、 l 、 g 和 aq 分别表示固态、液态、气态和水溶液等。本书以后就直接使用这些符号。反应中吸收或放出的热量均以 $\Delta_r H$ 表示, $\Delta_r H < 0$ 表示放热反应, $\Delta_r H > 0$ 则为吸热反应。 $\Delta_r H$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表示完成每 mol 反应吸收或放出的热量。

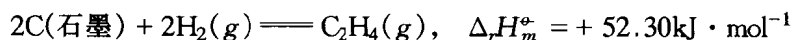
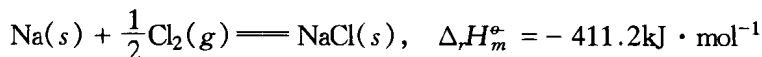
1.1.3 化学反应热效应的计算

1.1.3.1 标准摩尔反应焓(热)与标准摩尔生成焓(热)

由于化学反应中热量的变化受外界条件的影响,因此,为了确定一套精确的热力学数据,国际上规定了物质的标准条件。处于标准条件下的状态,称为热力学标准态。

在标准压力($p^\circ = 101\,325\text{Pa}$)下的纯理想气体、纯液体、固体的最稳定晶态和溶质在水溶液中标准浓度($c^\circ = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时的状态定为热力学标准态。当各物质处于热力学标准态时,每摩尔化学反应的焓变就称为标准摩尔反应焓或标准摩尔反应热,通常也简称化学反应热效应,以 $\Delta_r H_m^\circ$ 表示,上标“ $\circ$ ”就是指化学反应发生在热力学标准状态。反应温度可以任意选定,只要反应物和生成物的温度相同。如为 298K ,则不必特别指出,如为其它温度,则需在右下角标出,记为 $\Delta_r H_{m,T}^\circ$,其中的“ r ”指化学反应,“ m ”指每摩尔该反应,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

在热力学标准状态下,298K 时,由最稳定单质生成 1 摩尔某物质时的焓变,称为该物质的标准摩尔生成焓(热),用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。例如, $\text{NaCl}(s)$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4(g)$ 的标准摩尔生成焓,分别是在热力学标准状态下下列反应的焓变:



即 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{NaCl}, s) = -411.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, g) = +52.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

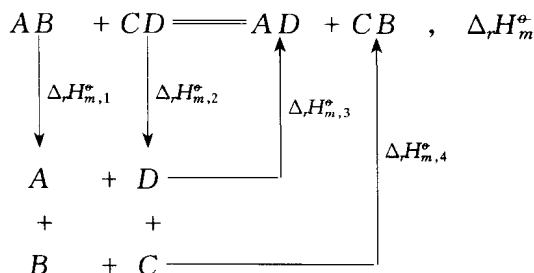
显然,稳定单质的标准摩尔生成焓为零。如 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cl}_2, g)$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Br}_2, l)$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨}, s)$ 等均为零。

附录一中列出了一些常用物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值。标准摩尔生成焓是反映化合物稳定性的重要数据。一般说,标准摩尔生成焓的负值越大,该化合物生成时放出的热量越多,因而较为稳定,不易分解为相应的元素单质;标准摩尔生成焓负值较小,则其稳定性较差;若为正值,如 $\text{C}_2\text{H}_4(g)$ 、 $\text{C}(g)$ 、 $\text{HI}(g)$ 等,均为不稳定物质,易于分解或进行其它反应。

1.1.3.2 利用标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)计算化学反应的热效应($\Delta_r H_m^\ominus$)

假设某一反应为 $\text{AB} + \text{CD} = \text{AD} + \text{CB}$, 如何利用 AB 、 CD 、 AD 、 CB 这些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 来计算该反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 呢?

上述反应可以分解成下列过程:其中 A 、 B 、 C 、 D 分别为形成 AB 、 CD 、 AD 、 CB 的稳定单质:



根据状态函数特点,则:

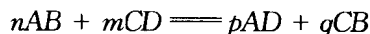
$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_{m,1}^\ominus + \Delta_f H_{m,2}^\ominus + \Delta_f H_{m,3}^\ominus + \Delta_f H_{m,4}^\ominus$$

其中 $\Delta_f H_{m,1}^\ominus = -\Delta_f H_{m,AB}^\ominus, \quad \Delta_f H_{m,2}^\ominus = -\Delta_f H_{m,CD}^\ominus$

$$\Delta_f H_{m,3}^\ominus = \Delta_f H_{m,AD}^\ominus, \quad \Delta_f H_{m,4}^\ominus = \Delta_f H_{m,CB}^\ominus$$

即 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_{m,AD}^\ominus + \Delta_f H_{m,CB}^\ominus - \Delta_f H_{m,AB}^\ominus - \Delta_f H_{m,CD}^\ominus$

对一般反应:



其中 n 、 m 、 p 、 q 表示该反应中 AB 、 CD 、 AD 、 CB 的计量数,则该反应的热效应为:

$$\Delta_r H_m^\ominus = [p\Delta_f H_{m,AD}^\ominus + q\Delta_f H_{m,CB}^\ominus] - [m\Delta_f H_{m,AB}^\ominus + n\Delta_f H_{m,CD}^\ominus]$$

综合上式,可以下述通式表示为: