

高 • 等 • 学 • 校 • 教 • 材

GONGCHENG HUAXUE

工程化学

周祖新 ○ 主编

丁 蕙 ○ 副主编



化学工业出版社



高等学校教材

工 程 化 学

周祖新 主 编
丁 蕙 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是为高等学校工程技术类专业（除化工、材料、生物医学类）化学基础课编写的教材。其特点是取材精练，突出化学在生产实践中的实际应用，反映学科发展趋势和最新成果。

全书共 10 章，包括化学反应基本规律，溶液中单相和多相平衡，电化学基础，物质结构基础，化学与材料，非化工类生产中的化学知识，化学与环保，能源与化学，危险化学品的管理与消防，化学与日常生活。前 4 章内容属于化学原理部分，是本书的基础，后 6 章是在科学技术和社会生活中既重大又贴近生产、生活实际的，属于现代社会文明的几个相对独立的专题，既有专业性，又有科普性。

本书不仅可以作为本科生的基础课教材，也可供自学者、工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工程化学/周祖新主编. —北京：化学工业出版社，
2009.1

高等学校教材

ISBN 978-7-122-04540-9

I. 工… II. 周… 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 (2009) 第 002458 号

责任编辑：刘俊之

文字编辑：管景岩

责任校对：蒋 宇

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 装：北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 337 千字 2009 年 3 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：26.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着就业压力的不断增加，大学毕业生需要更强的能力来适应社会的要求，另外，作为社会较高素质的人才，也应该具备完整的基础科学知识体系，化学知识是其中的重要组成部分。在实际工作过程中，非化工类大学毕业生也经常会遇到需要化工知识才能解决的问题。在科学技术和生产中，化学起着重要作用。工程化学是在普通化学、物理化学、结构化学、高分子化学、材料化学和环境化学等学科基础上发展起来的一门实用科学。

工程化学作为非化工专业的一门重要基础课，教学目的是：使广大工科生在一定程度上具有一些必需的近代化学基本理论、基本知识和基本技能，并了解这些理论在实际工程中的应用，培养学生具有化学观点，为今后工作和继续学习打下一定的化学基础。

本书的编写特点是：起点较低，基础理论简明扼要，不作深入求证，突出知识的实用性，重在提高能力，尽量做到实用、全面、易懂。由于工程化学涉及的范围广，不同专业所需的化学知识不尽相同，故在使用该教材时，可根据各类工科专业的特点，选择性地学习一些章节。为了提高学生学习的兴趣，并增加化学素养，编写了“化学与日常生活”一章。

本书的内容在化学基本理论和基础知识方面包括化学反应的基本原理，水溶液中的单相和多相平衡，电化学基础和物质结构基础；在联系工程实际方面包括化学与材料，化学与能源，非化工类生产中的化学知识，化学与环保，危险化学品的管理与消防，生活中的化学。为了提高学生的兴趣，在每一章的后面介绍一些化学家的故事或涉及身边的化学知识。为了使有兴趣、学有余力的学生进一步学习，在每一章后面加入了“网络导航”，方便学生通过网络自己查找，同时也增加了学生自己解决问题的能力。

由于编者水平所限，书中不当之处在所难免，诚望广大读者指正。

编者
2008 年 12 月

目 录

0. 绪论	1	2.1.4 电解质溶液的通性	32
0.1 化学的研究对象	1	2.1.5 稀溶液依数性的应用	32
0.2 化学发展简史	1	2.2 酸碱平衡	33
0.2.1 火的使用和人类自身的发展	1	2.2.1 电解质的分类及其解离	33
0.2.2 化学促进材料的发展	2	2.2.2 水的解离和溶液的 pH	35
0.2.3 炼丹术和炼金术对化学的发展	2	2.2.3 弱电解质的酸碱性	36
0.2.4 医药化学	2	2.2.4 同离子效应和缓冲溶液	39
0.2.5 现代化学的建立和发展	3	2.3 沉淀溶解平衡	42
0.3 化学在国民经济中的作用	5	2.3.1 沉淀溶解平衡与溶度积	42
0.3.1 化学与能源	5	2.3.2 溶度积规则及其应用	44
0.3.2 化学与农业	5	2.4 配位平衡	46
0.3.3 化学与材料	5	2.4.1 配位化合物的基本概念	46
0.3.4 化学与环境科学	6	2.4.2 配合物的配位平衡	48
0.4 化学学科的体系	6	2.4.3 配位反应的应用	50
第1章 化学反应的基本原理	7	化学视野 阿伦尼乌斯	50
1.1 化学反应热效应及其计算	7	网络导航 从网上查出所需的化学数据	51
1.1.1 几个热力学基本概念	7	思考题	51
1.1.2 热力学第一定律	8	习题	52
1.1.3 化学反应热与焐变	9	第3章 电化学基础	54
1.1.4 化学反应热的计算	10	3.1 原电池和电极电势	54
1.2 化学反应进行的方向	12	3.1.1 原电池	54
1.2.1 化学反应自发性的判断	12	3.1.2 电极电势	55
1.2.2 吉布斯自由能变与化学反应的 方向	14	3.2 电极电势的应用	57
1.3 化学反应速率	16	3.2.1 Nernst 方程式	57
1.3.1 反应速率与浓度的关系	16	3.2.2 电极电势的应用	59
1.3.2 反应速率与温度的关系	17	3.3 化学电源	62
1.3.3 催化剂与反应速率的关系	18	3.3.1 一次电池	62
1.4 化学平衡	19	3.3.2 二次电池	63
1.4.1 可逆反应与化学平衡	19	3.3.3 燃料电池	64
1.4.2 化学平衡的移动	21	3.3.4 绿色电池	64
化学视野 1. 热力学第一定律的创立	23	3.4 电解技术	65
2. 人体体温的调节	24	3.4.1 电解原理	65
网络导航 开航前的话——初识重要网站	25	3.4.2 电解时电极上的反应	66
思考题	26	3.4.3 工业上电解食盐水	66
习题	26	3.4.4 电化学技术	67
第2章 水溶液中的化学	29	3.5 金属的腐蚀与防护	69
2.1 溶液的通性	29	3.5.1 电化学腐蚀	69
2.1.1 溶液的蒸气压下降	29	3.5.2 金属防腐技术	70
2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降	30	化学视野 能斯特	72
2.1.3 渗透压	31	网络导航 专业化学网站	72
		思考题	72

习题	73	思考题	123
第4章 物质结构基础	75	习题	124
4.1 原子结构和元素周期律	75	第6章 化学与能源	125
4.1.1 原子结构	75	6.1 概述	125
4.1.2 核外电子运动状态	76	6.1.1 能源利用的历史进程	125
4.1.3 多电子原子核外电子分布	78	6.1.2 能源分类	126
4.1.4 元素周期律	81	6.1.3 能源危机和环境污染	126
4.2 化学键与分子结构	83	6.1.4 世界能源概况	127
4.2.1 离子键	83	6.1.5 我国能源概况	127
4.2.2 共价键	84	6.2 化学使古老的能源焕发青春	128
4.2.3 分子的几何构型	86	6.2.1 石油深加工	128
4.3 分子间力和氢键	88	6.2.2 煤的综合开发	129
4.3.1 分子的极性	88	6.2.3 化学电源	130
4.3.2 分子间作用力	89	6.2.4 节能技术	130
4.3.3 氢键	90	6.3 化学是开发新能源的源泉	133
4.4 晶体结构	91	6.3.1 核能	133
4.4.1 晶体的概念	91	6.3.2 太阳能	134
4.4.2 晶体的基本类型	92	6.3.3 氢能	135
化学视野 元素周期律的发现与发展	93	6.3.4 生物质能	136
网络导航 周期表探趣	94	6.3.5 其他新能源	137
思考题	94	化学视野 磁流体发电	138
习题	95	网络导航 能源发展的目标	138
第5章 化学与材料科学	97	思考题	138
5.1 金属和合金材料	97	习题	138
5.1.1 金属的化学性质	97	第7章 化学与环境	140
5.1.2 金属和合金材料	99	7.1 物质变化与环境污染	140
5.2 无机非金属材料	103	7.1.1 大气污染	141
5.2.1 一些非金属单质及化合物的 性质	103	7.1.2 水污染	142
5.2.2 传统硅酸盐材料	105	7.1.3 评价水质的工业指标	144
5.2.3 半导体材料	107	7.2 环境问题与化学的关系	146
5.2.4 新型无机非金属材料	108	7.2.1 大气污染的化学治理	146
5.3 高分子化合物材料	109	7.2.2 水污染的化学治理	147
5.3.1 高分子化合物概述	110	7.2.3 固体废弃物污染的化学治理	148
5.3.2 高分子化合物的结构与性能	112	7.2.4 化学对环境保护的其他作用	149
5.3.3 传统高分子材料	114	化学视野 新时代的“白色恐怖”	150
5.3.4 功能高分子材料	117	网络导航 关心我们的环境	151
5.4 复合材料	119	思考题	151
5.4.1 复合材料中的基体材料和增强 材料	119	习题	151
5.4.2 复合材料的分类	120	第8章 非化工类生产中的化学 知识	153
5.4.3 聚合物基复合材料	120	8.1 金属清洗与表面处理	153
5.4.4 其他类型复合材料简介	121	8.1.1 金属除油	153
化学视野 液晶与液晶显示器	122	8.1.2 金属酸洗	154
网络导航 1. 进入材料科学大世界	122	8.1.3 金属表面处理	155
2. 了解金属材料	123	8.2 润滑油和润滑脂	157
		8.2.1 润滑原理和润滑油及润滑	

脂的作用	158	思考题与习题	177
8.2.2 润滑油及润滑脂的组成	158	第 10 章 化学与日常生活	178
8.2.3 润滑油的主要性能指标	159	10.1 化学与衣、食、住、行	178
8.3 黏结剂	160	10.1.1 化学与饮食	178
8.3.1 黏结剂的理论解释	161	10.1.2 服装与化学	179
8.3.2 合成黏结剂的组成	161	10.1.3 化学与居住	181
8.3.3 黏结剂的固化	161	10.1.4 化学与出行	182
8.3.4 黏结剂的选择原则	162	10.2 化学与药物	184
8.3.5 常用黏结剂举例	162	10.2.1 常用的化学药物	184
8.4 钢筋混凝土的腐蚀与防腐	163	10.2.2 癌症与基因治疗	186
8.4.1 混凝土的腐蚀	163	10.3 日用化学品	186
8.4.2 混凝土中钢筋的腐蚀	165	10.3.1 洗涤剂	187
8.4.3 钢筋混凝土的防腐措施	166	10.3.2 化妆品	188
化学视野 润滑油变质如何鉴别?	166	10.4 口腔卫生用品	191
网络导航 润滑油, 黏合剂	167	化学视野 “脑白金” 真面孔	192
思考题与习题	167	网络导航 五彩缤纷的化学网站	193
第 9 章 危险化学品的管理和消防	169	思考题与习题	193
9.1 危险化学品安全管理基础知识	169	附录	195
9.1.1 危险化学品分类与特性	169	附表 1 一些基本物理量	195
9.1.2 危险化学品的储存和运输	170	附表 2 一些物质的标准摩尔生成焓、标准 摩尔生成自由能和标准摩尔熵的 数据 (298.15K, 100kPa)	195
9.2 危险化学品事故的预防和事故 处理	170	附表 3 常见弱酸或弱碱的解离常数 (298.15K)	198
9.2.1 操作时的预防	171	附表 4 常见难溶电解质的溶度积 (298.15K)	198
9.2.2 常用危险化学品事故处置	172	附表 5 常见配离子的稳定常数 (298.15K)	199
9.3 危险化学品的消防	172	附表 6 常见氧化还原电对的标准电极电势 (298.15K)	199
9.3.1 燃烧的条件	172	参考文献	201
9.3.2 危险化学品火灾防治措施	173		
9.3.3 灭火方法与灭火剂	174		
化学视野 爆炸极限	176		
网络导航 化学品的安全及消防知识	176		

0. 绪 论

0.1 化学的研究对象

简单地说，化学是研究化学反应（变化）的学科。而要研究化学反应，必须在原子、分子水平上研究参与反应的物质的组成、结构、性能、变化规律以及变化过程中的能量关系等。故目前一般认为化学的研究对象是：物质，物质的组成、结构、性能，相互关系，变化规律以及在变化过程中的能量转换关系。

例如，汽车尾气 NO 是大气的主要污染源之一。它是内燃机工作时，来自空气中的 N_2 和 O_2 在汽缸中反应生成的。治理的方法之一就是使生成的 NO 变成无害的物质。那么，NO 变成什么物质才是无害的呢？当然变成 O_2 和 N_2 是最合适的，相当于回归自然。这样，我们就要研究 $2\text{NO} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$ 这一化学反应在给定的条件下能否自发进行，这需要化学的重要理论——化学热力学知识。通过化学热力学的理论分析可知（同学们学完了这一部分知识以后就可以判断了），该反应可以自发进行，而且可以进行得很完全。但实际上并没有看到这一反应进行（如能很快进行就不用治理了）。这是为什么呢？

这是因为化学反应速率太慢。有关化学反应速率问题是化学的另一重要理论——化学动力学的研究内容。为什么这一反应速率太慢呢？化学动力学研究表明，是因为该反应的活化能太高。那么如何降低活化能，提高这一反应的速率呢？或是升温，或是加催化剂。采用升温的方法一是不方便，二是对反应不利（需要另外的加热升温系统，发动机要承受更高的温度）。因此最好采用催化剂。那选用什么做催化剂呢？这就要了解为什么该反应的活化能非常高，采用什么物质能降低该反应的活化能。要解决这一问题，则要用到化学的第三个重要理论——物质结构的知识，了解 NO、 O_2 、 N_2 等分子的结构特点。

0.2 化学发展简史

0.2.1 火的使用和人类自身的发展

借助于火，人类掌握了巨大的能量，并且开始初步地利用它来改造自然世界。这是人类第一个有意使用的化学反应，有机物在点燃下进行剧烈的氧化反应，放出光和热，人类借以驱寒和驱逐其他野兽，为了保存火种，人类开始分工，开始了社会化，使人类在恶劣自然条件下得以生存并得到较大的发展。火的使用，扩大了人类食物的种类和范围，许多过去不能食用之物变成可食之物，如一些坚硬的植物根茎，经火加工后变软，某些含有毒素的食物经火加工后毒素消失；另外，火的使用，使食物的成分发生化学变化，向有利于人体吸收的方向转化，如动物的肉煮熟后蛋白质转化为氨基酸，脂肪转化为酸和醇，植物的淀粉变成蓬松状，易在人体中降解成糖类，改善了食物的消化和营养的吸收，为人类的生长发育以及脑髓的发展提供了物质基础，熟食促进了大脑的发展，使人类的智力不断发展（猿脑仅重 350g，而人脑重约 1400g）。人类在改造自然的复杂进程中，大脑逐渐产生了能适应新环境的新的化学物质，这些新化学物质部分遗传给后代，并不断发展完善，就是人类大脑发展的简单的

社会化学模式。

0.2.2 化学促进材料的发展

0.2.2.1 陶瓷的产生和发展

人们在漫长的用火实践中，发现火坑周围原本可塑性很强的黏土往往被烧得十分坚硬，即使泡在水里也不会变软和变形。由此得到启示，人们逐渐有意识地把黏土捣碎，用水调匀，揉捏成型（比打制石器容易得多），再以火焙烧，经过不断实践，终于掌握了烧制粗陶器的技术。随着制陶技术的发展，对原料配方的改进，烧出的陶器硬度更高，吸水率更低且表面光滑明亮，这就是釉层，随着釉层的出现，窑温的提高和白色瓷土的采用，瓷器就产生了。陶瓷生产的发展，为人们造房定居创造了条件，使人类告别了岩洞和穴居，使城镇得以兴起。考古发现，在距今五六千年的中国古代仰韶文化时期，就有了烧制精美的陶器，在距今三千多年的古埃及，就制成了玻璃器皿。直到今天，我们还在使用“秦砖汉瓦”。

0.2.2.2 金属的冶炼

陶瓷工艺的改进发展获得了1000多摄氏度的高温，为金属冶炼工艺的发展作了充分的准备。六七千年前，古人发现某些“石头”经火煅烧后可得到坚硬而且可以铸造的材料，最早发现的是铜、锡、铅等。出土文物显示，距今3600年前，我国的铜冶炼技术已相当成熟，最初使用的是火法炼铜，以木炭为燃料加热冶炼孔雀石，最初得到的是天然铜——红铜。后来人们为了降低铸造温度，提高硬度，加入了另一金属——锡，便得到了功能更好的青铜，青铜被广泛用来制造工具、武器及生活用品，成了一个时代的象征，这就是历史上的青铜器时代，人类社会也由原始社会进入了奴隶社会。

炼铜的原料在自然界较少，限制了青铜的进一步使用，但在冶炼过程中，能够得到1000℃的高温，人们把另一种矿石（铁矿）与木炭装在陶制容器中，利用木炭不完全燃烧产生的一氧化碳将铁矿石还原为铁，这就是炼铁，由于铁矿石比孔雀石多得多，铸铁制品非常坚硬，铁的冶炼得以迅速发展，铁制工具取代了青铜工具并得到了更加广泛的使用，生产获得迅速发展，生产关系随着变革，人类逐渐进入封建社会。

0.2.3 炼丹术和炼金术对化学的发展

我国是炼丹术出现最早的国家，到汉武帝时，在帝王的支持下炼丹术盛行。炼丹术的初衷是为了求得长生不老之药，但从现代化学的观点来看，当时的炼丹活动主要是将汞、铅和硫等物在炼丹炉中烧制成含汞或铅的化合物，即所谓的仙丹。

公元7~9世纪，相当于我国的隋唐时期，中国的炼丹术传入阿拉伯，并通过阿拉伯传入欧洲许多国家，现在的化学一词“chemistry”就是由阿拉伯语中炼金术一词“alkimiya”演化而来的。由于受Aristotle“一种元素能变成另一种元素”学说的误导，许多人试图将普通金属冶炼成黄金，因此进行了大量的化学实践活动，其内容涉及矿物冶炼、金属成分分析、无机盐制备等。当然，炼金术士的愿望是不会实现的。

但这种旷日持久，范围极广的炼金、炼丹活动，在客观上极大地丰富了人类对金属、对矿物乃至对整个物质世界的认识，为人们积累了大量的实践经验，对后来化学学科的建立起到了重要的作用。

0.2.4 医药化学

到了我国明代，著名医药学家李时珍在他的巨著《本草纲目》中记载的药物达1892种，其中包括无机药物266种，该书还对这些药物进行了较系统的分类。特别值得一提的是，该书记载着一些较为复杂的无机药物的加工制作过程，有的可算得上是典型的无机合成反应。

15、16世纪以后，欧洲进入了文艺复兴时期，自然科学受其影响也出现了一批革新的

科学家，炼金术进入了一个新的研究方向，即所谓“医药化学”。这一时期，一些医生不再相信炼金术中由普通金属制贵金属的说法，而是研究用化学方法制成药剂来医病，取得了很多成果，涉及许多无机物和一些有机物的制备和性质。医药化学的发展进一步丰富了人们的化学知识。

0.2.5 现代化学的建立和发展

0.2.5.1 原子论的建立

到了18世纪中期至19世纪前期，欧洲出现了一批著名的科学化学的先驱人物，如罗蒙诺索夫（М. В. Ломоносов, 1711—1765）、波义耳（R. Boyle, 1627—1691）、普利斯特莱（J. Priestley, 1733—1804）、拉瓦锡（A. Lavoisier, 1733—1804）和道尔顿（J. Dalton, 1766—1844）等。由于他们采用了精细严密的科学方法和衡量仪器，借助于数学工具，发现了许多化学上的基本定律，如质量守恒定律、物质的定组成定律等等，终于建立了“原子说”、“分子说”等。这些重要规律是现代化学的基础。道尔顿发表原子论文并附了第一张原子量表是在1803年，我们不妨把1803年作为现代化学的开始。从此，化学有了正确、坚实的基础，真正成了一门科学。

0.2.5.2 元素周期律的发现

在原子论理论的指导下，从18世纪中叶到19世纪中叶的大约一百年间，新元素不断被发现。到了1869年，人们已经知道了63种元素，而且对元素单质及其化合物的性质也积累了相当丰富的资料，然而这些资料杂乱无章，缺乏系统性。在这种情况下，迫使人们思考这样的问题：地球上究竟有多少种元素？各种元素之间有什么关系或规律？针对这些问题，化学家们依照元素的性质进行分类、对比、归纳和总结，逐渐认识了元素性质的周期性变化规律。1869年，俄国化学家门捷列夫在欧洲多国化学家研究的基础上发表了他的第一张元素周期律表，并且明确指出：“按照相对原子质量大小排列起来的元素，在性质上呈现明显的周期性”，后来的一次次科学发现（特别是新元素的发现）证实了元素周期律的正确性，对后人的化学研究工作有很好的指导作用。

0.2.5.3 原子结构理论和化学键理论的建立

门捷列夫虽然创立了元素周期律，但其中的内在原因他并不清楚。19世纪末，物理学中电子、放射性和X射线等重大发现，打开了原子和原子核的大门，使化学家通过研究电子在分子、原子中的分布和运动规律，更深刻地认识了化学的本质。原先摆在化学家面前的一些疑难问题，都迎刃而解。如玻尔的核外电子轨道及后来的量子力学很好地解释了原子光谱问题；核外电子排布的周期性解释了元素周期律；鲍林的价键理论（包括杂化轨道理论）及后来的分子轨道理论解释了分子的形成、分子的几何构型和稳定性等关系分子性质的问题。

在结构理论的指导下，按照结构和性质的关系，人们能够按照需要的性质来“按图索骥”或“量体裁衣”式地大量合成各种物质，物质（以CA登记为准）的数量呈几何级数般地增加。现在还以每年100万种的速度增加。如表0-1所列。

表 0-1 20 世纪新分子和新材料的增长情况

年份	已知化合物数量	年份	已知化合物数量
1900	55 万种	1985	785 万种
1945	110 万种, 大约 45 年翻一倍	1990	1057.6 万种, 大约 10 年翻一倍
1970	273 万种, 大约 25 年翻一倍	1999	超过 2000 万种
1975	414.8 万种	2006	30168.8 万种
1980	593 万种, 大约 10 年翻一倍		

0.2.5.4 现代化学新领域

(1) 飞秒化学 大多数化学反应，即使是一些我们非常熟悉的化学反应，也只知道反应物与产物，其内在机理并非都清楚，中间好像经过了一个“黑箱”。因为大多数化学反应并非是非单步骤的反应，而是由多个单步骤串联或并联而成的，其中有些步骤进行的速率很快，某些中间产物即过渡态物质的存在不到 1 皮秒 (10^{-12} s)，要研究这类分子反应动力学需要飞秒 (10^{-15} s) 级的时间分辨率。飞秒化学就是研究以飞秒 (10^{-15} s) 作为时间尺度的超快化学反应过程的一门分支学科。具有美国和埃及双重国籍的化学家泽维尔教授，使用超短激光技术记录反应过程，如同使用高速摄影机一般，把即使只发生在短短的“一刹那”的反应步骤“全程拍下”，“化作永恒”。随着反应过渡态这个“黑箱”的打开，从反应物经过过渡态到产物的全过程的图画就展现了出来，化学反应的机理也就昭然若揭了。如光合作用的反应机理被揭开，按此机理对农副产品进行大规模的工厂化生产，不但可很轻松地解决粮食、棉花问题，同时也解决了温室气体问题。泽维尔用飞秒光谱打开了研究化学反应过渡态的大门，给化学和相关学科带来了一场革命，但里面还有许多未知的、重要的和有趣的问题有待化学家们去深入研究。

(2) 超分子化学 长期以来，人们认为保持物质性质的最小微粒是分子，分子是原子间通过化学键结合在一起的集团。但在实际的应用功能体系中总是研究众多分子的聚集体，它们通过定向的分子间相互作用可以呈现出单个分子所不具有的特性。就像砖块能构筑形形色色的建筑群一样，按照分子组装的思想，成千上万种分子能被设计组装出更多的具有各种性能的超分子体系。例如众多单个中性分子本身并不表现出电性能，但它们在按一定的方式有序地发生电荷转移后，就可能呈现导电或超导性。另一方面，我们熟知的很多体系中的分子只有采取一定的几何方式取向和排列，并在电子能量匹配下才能在外界光电作用下，发挥一定的信息存储、传递和交换功能。

超分子体系中分子间的相互作用力是强度较微弱的分子间力或氢键，也称弱相互作用力，因此，超分子化学可定义为分子间弱相互作用和分子组装的化学。弱相互作用力要形成稳定的复合物，即超分子，只有当主体和客体分子在空间的位置取得某种构象，以保持较多的弱作用和较多的结合点协调时，分子间才能形成较强结合力或选择性。因此分子间相互作用是形成高度选择性识别、反应、传递、调节以及发生在生物过程中的基础。大自然把生物分子安排得如此有序：DNA 链组成右手双螺旋，蛋白质链形成 α 螺旋、 β 折叠和 β 转角；酶和底物、抗体和抗原的结合均显示出这种分子识别互补性。超分子化学与生命科学、材料科学和信息科学有着密切的关系，必将成为 21 世纪优先发展的研究方向。

(3) 组合化学 每种新药的产生，常常要经过一个繁琐和冗长的合成和筛选过程。由于对所谓的构效关系的了解往往非常粗浅，所以在设计药物分子时，由于存在着许多尚不确定的因素，不得不同时把类似物和衍生物一并考虑在内，然后进行逐一的筛选。为了提供足够的供筛选的对象，往往要合成多达上千个基本相似但组成不同的化合物，尽管其中包含着大量的“无效劳动”。这样，从设计药物到动物试验，生理毒理试验，临床试验，一般要十几年或更长的时间，许多医药化学家毕其一生也只能做出一两种可用药物。

组合化学的出现大大加速了化合物的合成与筛选速度。组合化学最早称为同步多组合成，传统的方法一次只得到一批产物，而组合方法由于同时使用 n 个单元和另外 m 个单元反应，得到所有组合的混合物，通过先进的分离鉴别手段，得到 $n \times m$ 批产物。有人做过这样的统计：1 个化学家用组合化学方法 2~6 周的工作量，就需要 10 个化学家用传统化学方法花费一年的时间来完成。由此，组合化学的出现是药物合成化学上的一次革新，是近年来药物领域的最显著的进步之一。由于具有简便、快速、高效和易于自动化等特点，组合化学

已迅速扩展到材料合成领域、催化学科以及蓬勃发展的芯片技术中。

0.3 化学在国民经济中的作用

将物质发生的化学变化的客观规律运用于工农业生产的化学工业，与国民经济各部门、尖端科学技术各个领域和人民日常生活都有着密切的关系，可以说化学工业在国民经济中起到了支撑的作用。

0.3.1 化学与能源

随着我国工业生产的不断发展，能源已成了进一步发展的瓶颈。化学虽不能直接产生能源，但能够改变能源形式，更有效、更环保地使用能源。如石油炼制中轻组分（炼油厂火炬）的回收利用，重油裂解催化重整成汽油，煤变油技术，用单晶硅收集太阳能，研究燃料电池使燃料的效率从直接燃烧的 30%~40% 提高到 90% 等。对于主要燃料为煤炭，石油近一半需进口的中国，煤的液化和气化尤为重要。目前，全国已有三十余家煤化企业投巨资发展煤变油生产，并已取得较好效益，为缓解高价石油进口做了很好的尝试。

0.3.2 化学与农业

在人力和畜力时代，一个农民生产的粮食只够 4 个人吃；在机械化时代，一个农民可养活 7 个人；到了化学工业发达的化学时代，由于化学工业提供了大量的化肥、农药、塑料薄膜、排灌胶管和植物生长激素，加上使农业增产的其他因素，一个农民可养活六七十个人。更重要的是，石油化工发展以后，生产了大量的合成材料，可以节省大面积的耕地，较好地解决了人多地少的矛盾。例如，生产 1 万吨合成纤维，相当于 30 万亩棉田所产的棉花；建设 1 万吨人造羊毛工厂（腈纶），相当于 250 万只羊所产的羊毛，而放牧这些羊群需要牧草地 1 亿多亩。可见在当今世界人口增加很多，而耕地面积日益减少的情况下，化学对农业的重要性。

我国化肥产量居世界前三位，在我国农业增产中有 40% 是依靠化肥的作用。农药生产近百万吨，一些高残留农药如六六六、滴滴涕已经停产，高效、低残留农药不断增加，特别是无公害的生物农药及利用生物间相克作用而发展起来的生物防治技术近几年发展很快，逐渐适应了我国农作物防治病虫害的需要。

0.3.3 化学与材料

（1）化工产品可以代替天然物质和补充天然物质的不足 化学工业特别是石油化工提供的三大合成材料，具有质轻、易加工、耐磨损、耐腐蚀等优良性能，广泛应用于许多特殊领域，为其他物质所不及。世界合成橡胶的年产量已超过天然橡胶产量一倍多；世界化学纤维的年产量也已经与天然纤维的产量持平；世界塑料的年产量已近亿吨，在生产和生活及其他领域起到了重要作用。轻、纺织工业原材料已经越来越多地采用化学合成的办法生产。许多原来是以农产品为原料的轻、纺织工业产品，诸如呢绒布匹、皮革皮毛、洗涤用品等，现已可以用合成材料代替，并且还大量生产出性能相似甚至更好的适应多种用途的产品。

（2）大量合成材料在国民经济其他部门的应用 化学合成材料不仅代替和补充天然物质的不足，还制造了大量自然界里没有的而又需要的特殊性能的材料，不仅支持了国民经济建设，也支持促进了其他学科的发展。如光导纤维使通信发生了革命性变化，使电话、有线电视的普及变成可能；单晶硅的大量生产使清洁能源——太阳能的使用迅速增加；形状记忆材料做的卫星天线使现在的卫星通信和卫星定位变得百姓都能享受；高温超导材料的使用能使磁悬浮列车更节能，跑得更快，使发电热效率更高，输电损耗更小；储氢材料使环保的氢能

汽车成为可能；各种复合材料的使用使得飞机的重量变轻，载货更多，飞得更远。

0.3.4 化学与环境科学

化学在带给人们大量有用物质的同时，也产生了大量的副产物，即废渣、废液、废气，俗称三废，环境污染影响人们的身体健康。煤的燃料发电产生的大量二氧化碳引起全球温度升高的温室效应，产生的二氧化硫引起了酸雨；冰箱和空调制冷剂氟里昂破坏了大气臭氧层，引起臭氧层空洞，若无臭氧层，大量紫外线直接射到地面，就会给地球生命带来灾难性的后果；大量汽车排出的废气引起光化学污染，使人呼吸困难；化工厂的废液排入水体，引起了大量地表水甚至地下水的严重污染，我国 80% 的地表水被污染，被污染水不仅严重影响人们的健康，还严重影响生态平衡；各种废旧塑料的随意丢弃，形成了“白色污染”，甚至是“白色恐怖”……

虽然三废如此恶劣，但我们也不能不使用化学制品，三废的处理，大部分还是要用化学的方法解决。如用二氧化碳在催化下与氢气生成甲醇，燃煤中的二氧化硫用来制硫酸；用绿色制冷剂代替氟里昂；化工厂的废液经过严格处理，有时还能通过化学方法变废为宝，如有毒的重金属离子通过沉淀反应或配位反应回收，有机物通过萃取或其他方法提取有用的原料；用易降解的玉米塑料代替难降解塑料。总之，化学是解决环境问题的重要途径。

0.4 化学学科的体系

随着化学研究不断深化和领域的不断扩大，化学产生了许多分支。按研究内容或方法的不同可把化学分为四大分支，无机化学以研究无机物和无机反应规律为主，研究有机化合物性质和有机物反应的分支为有机化学，分析化学是对各种物质进行分析、分离、鉴定的实验科学，物理化学是用数学和物理方法来研究物质性质和反应规律的学科。化学与其他学科的不断融合，产生了许多新的分支，如与生物学的融合产生了生物化学，与环境学交叉产生了环境化学，与海洋学的交汇产生了海洋化学等等，化学的分支已有几百门乃至上千门。工程化学是在普通化学、物理化学、结构化学、高分子化学、材料化学和环境化学等学科基础上发展起来的一门实用科学。

第 1 章 化学反应的基本原理

用化学的观点讨论问题，自然要联系到化学反应，而对于一个化学反应，首先要考虑的就是在给定的条件下是否可以进行，进行到什么限度，速率如何，有哪些影响因素，以及在反应过程中的能量转换关系。所以本章要解决的主要问题是：

- ① 化学反应中的能量转换关系；
- ② 化学反应进行的方向；
- ③ 化学反应进行的限度；
- ④ 化学反应速率及其影响因素。

解决上述问题，首先得了解一些基本概念。

1.1 化学反应热效应及其计算

1.1.1 几个热力学基本概念

1.1.1.1 系统、环境与相

(1) 系统 自然界的物质很多，且有一定的联系，我们不能同时讨论自然界的全部物质。具体讨论时，为了方便，总是人为地将一部分物质与其他物质分开，作为研究的对象，这种被划定的研究对象即为系统。

(2) 环境 由于系统是人为地从周围物质中划分出来的，那么，系统之外，必然还有与系统密切相关的周围部分，而这些周围部分往往会对系统产生这样或那样的影响，亦需要重点讨论，故将与系统密切相关的周围部分谓之环境。

按照系统和环境之间物质和能量的交换情况，可以将系统分为三种类型：

- ① 敞开系统。敞开系统是指与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统。
- ② 封闭系统。封闭系统是指与环境之间只有能量交换而无物质交换的系统。
- ③ 孤立系统。孤立系统是指与环境之间既无物质交换亦无能量交换的系统。孤立系统又称隔离系统。显然孤立系统只能近似实现，很难百分之百地达到。

例如，烧杯中 Zn 粒与稀 H_2SO_4 的反应，若把 Zn 粒作为研究对象，则 Zn 粒是系统，稀 H_2SO_4 是环境；若把 Zn 粒 + 稀 H_2SO_4 作为系统，则烧杯和周围的空气就是环境。另外，若同样把 Zn 粒和稀 H_2SO_4 及反应容器作为系统，若是在敞口容器内反应，则为敞开系统；若是在不绝热的密闭容器中进行，则为封闭系统；若是在绝热容器中进行，则为孤立系统。由于多数化工过程涉及的系统为封闭系统，故若不加特殊说明，一般都按封闭系统来处理。需要指出的是，系统与环境的划分完全是人为的，二者之间并没有客观存在的明确的界限。

(3) 相 在系统中物理和化学性质完全相同的均匀部分被称为相，有气相、液相和固相，不同的相之间存在着明显的相界面。同一物质可因不同聚集状态形成不同的相，且能同时存在，例如水、水蒸气、冰是同一物质水的不同相。一个相并不一定是一种物质，例如硫酸铜和氯化钠的混合溶液为一个相，但其中有三种物质。多种气相物质，只要它们之间不发生化学反应生成非气相物质，由于气体的无限扩散性，使得这些气体最终会形成一个均匀的

单相系统。对于液态物质，或有液态物质的体系，根据能否溶解，来判断系统的相数，例如，水和乙醇能无限混溶，所以该系统为单相系统；而水和油，由于它们彼此不溶，即使将它们混合在一起，稳定后明显地分成两层，有明显的界面，水和油成为液-液两相系统。对于固态物质，只要它们之间不形成固溶体合金（凝固时仍保持熔融时相互溶解的彼此分布），有几种固体物质，就是几相。

1.1.1.2 状态与状态函数

(1) 状态 状态是系统性质的综合表现，系统性质是指决定系统状态的参变量（如温度、压力、体积、能量、密度、组成等）。状态和状态性质之间有一一对应的关系，即状态性质一定，状态就一定，反过来，状态一定，状态性质也就有确定的值与之对应。但由于状态性质间往往有联系，不一定需要全部状态性质确定后状态才能确定，只要把那些最主要的状态性质确定后，状态便确定了。

(2) 状态函数 状态函数是指决定状态性质的参变量，即决定状态的性质的物理量。原则上所有状态性质都是状态函数，但习惯上通常把那些不易直接测得的状态性质作为状态函数，而把那些容易直接测得的状态性质作为状态参变量。如一般把内能（又称热力学能 U ）、焓（ H ）、吉布斯函数（ G ）等作为状态函数，而把温度（ T ）、压力（ p ）、体积（ V ）等作为状态参变量。状态一定，状态函数就有了确定值与状态对应。状态函数是状态的单值函数，状态发生变化，状态函数的改变量只取决于系统的始态和终态，而与变化过程无关。如一杯水的始态是 20°C 、 100kPa 、 50g ，加热后终态是 80°C 、 100kPa 、 50g ，无论是一次加热到 80°C ，还是先加热到 40°C ，再加热到 80°C ，其热力学能的改变都是相同的。

1.1.1.3 热力学能

系统的能量由三部分组成，即系统整体运动的动能、系统在外力场中的势能以及系统内部的能量。在化学热力学中一般只注意系统内部能量，称为热力学能，也称内能，用符号 U 表示。热力学能是指系统内分子运动的平动能、转动能、振动能、电子及核的运动能量，以及分子与分子相互作用的势能等能量的总和。由于至今人类还不能完全认识微观粒子的全部运动形式，所以热力学能的绝对值还无法知道。热力学能的变化值可以通过系统与环境交换能量——热或功，或者热与功的总和来度量。

1.1.1.4 热和功

热力学中的热量是指当系统与环境之间存在温差时，高温物体向低温物体传递的能量，用符号 Q 表示。

在热力学中除热以外，系统与环境所交换的其他能量均称为功。功包括体积功、电功、表面功等，用符号 W 表示。本章主要讨论体积功，它是伴随着系统体积变化而产生的能量传递。

1.1.2 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律，它的文字叙述为：自然界一切物质都有能量，能量有不同形式，能从一种形式转换为另一种形式，在转化过程中能量的总量不变。

在化学变化或相变化时，要涉及系统的状态变化，即引起系统热力学能变化，同时伴随系统向环境放热和吸热，也可以伴随系统体积变化对环境做功或环境对系统做功。如果在封闭系统中，根据能量守恒定律，应有式(1-1)的关系：

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

Q 和 W 前的正负号在不同版本的书中不同，故我们不妨把式子写成：

$$\Delta U = \pm Q \pm W$$

判断 Q 和 W 前的正负号的原则是：以体系为中心，体系得到为正，体系失去为负。

【例 1-1】 一个化学反应系统在反应过程中放出热量 50.0 kJ，环境对体系做功 35.5 kJ，该系统的热力学能变化是多少？

解：因体系放出热量，即体系失去热量，为负值，环境对体系做功，体系得到功，为正值，则

$$\Delta U = \pm Q \pm W = -50.0 + 35.5 = -14.5 \text{ (kJ)}$$

答：该体系热力学能降低 14.5 kJ。

1.1.3 化学反应热与焓变

物质发生化学变化时，常常伴有热量的放出或吸收。化学热力学中，常把反应物和生成物的温度相同，且反应过程中系统只做体积功时所吸收或放出的热量称为化学反应热。

由于工程技术上碰到的大部分化学反应通常是在定容或定压条件下进行的，下面就从热力学第一定律来分析定容反应热和定压反应热的特点。

1.1.3.1 定容反应热

系统变化时体积不变且不做非体积功时：

$$W = -p\Delta V = 0 \quad \Delta U = Q + W = Q_V \quad (1-2)$$

式中， Q_V 表示定容反应热。

式(1-2)表明，在不做非体积功的条件下，定容反应的热效应在数值上等于系统热力学能的变化。

1.1.3.2 定压反应热

许多过程是在定压条件下进行的。例如，敞开容器中液相反应，保持恒定压力的气相反应（外压不变，系统的压力等于外压），均为定压过程。为保持系统定压，一般来说系统的体积会发生变化。定压下，系统只做体积功时，以 Q_p 表示定压反应热，则

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

在热力学中把 $U + pV$ 定义为焓，以符号 H 表示，即

$$H = U + pV$$

则

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-3)$$

式(1-3)表明，定压下，系统只做体积功时的热效应在数值上等于系统的焓变。

由于 U 、 p 、 V 都是状态函数，则由它们组合而成的焓也是状态函数。它由两部分组成，一部分为反应系统的热力学能变化，另一部分为系统在反应过程中所做的体积功。由于人们不能测定热力学能的绝对值，因此，自然也不能测定焓的绝对值。

① 若反应物、生成物都为固态或液态，反应前后体积变化不大， $\Delta V \approx 0$ 。

$$\Delta U \approx \Delta H$$

② 若反应前后有气体体积变化，由于固体或液体变为气体时，体积会增大 1000 倍左右，此时，体积功不能忽略。

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

在温度不太低、压力不太高时，可近似作为理想气体处理， $pV_1 = n_1 RT$ ， $pV_2 = n_2 RT$ ，因此， $p\Delta V = \Delta n RT$ ，得出：

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \quad \text{或} \quad \Delta U = \Delta H - \Delta n RT \quad (1-4)$$

【例 1-2】 在 100℃ 和 100 kPa 下，由 1 mol $H_2O(l)$ 汽化为 1 mol $H_2O(g)$ 。在此汽化过程中 ΔH 和 ΔU 是否相等？若在此状态下，水的汽化热 Q_p 为 $40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 ΔU 为

多少?

解: 该汽化过程 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

是在恒温恒压和只做体积功的条件下进行的。根据式(1-4)

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta nRT = 40.63 - (1-0) \times 8.314/1000 \times (273.15+100) \\ &= 40.63 - 3.10 = 37.53 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

可见, 此汽化过程中 ΔH 和 ΔU 不相等, 但相差不大。

1.1.4 化学反应热的计算

1.1.4.1 热化学方程式

表示化学反应及其反应的标准摩尔焓变的化学反应方程式, 叫做热化学方程式, 例如:



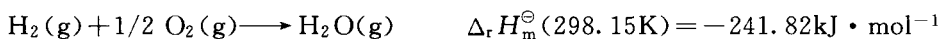
式中, $\Delta_r H_m^\ominus$ 称为反应的标准摩尔焓变, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); 左下标“r”表示反应 (reaction); 右下标“m”表示 1mol 反应, 即表示各物质按所写化学反应方程式进行了完全反应, 如上述反应是指 2mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 2mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为 1mol 反应, 注意 1mol 反应的意义与化学计量方程有关; 上标“ $\ominus$ ”表示反应是在标准态时进行的。

标准状态 (简称标准态) 是热力学上为了便于比较和应用而选定的一套标准条件。温度为任意, 压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$, 浓度 $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或纯液体, 固体为纯固体。

书写热化学方程式时应注意以下几点:

① 必须注明化学反应方程式中各物质的聚集状态, 通常以 g、l、s 表示气 (g)、液 (l)、固 (s) 态, 还以 aq 表示水溶液 (aqua)。

② 同一反应, 以不同的计量方程式表示时, 其热效应不同。如:



这是因为反应的热效应是 1 mol 反应 (根据所给方程式) 时所放出或吸收的热量, 前者表示 2mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 2mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时放出的热量, 而后者表示 1mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $1/2 \text{mol O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时放出的热量。

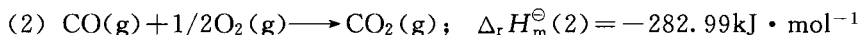
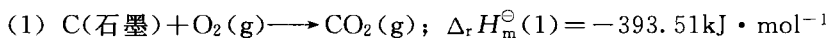
③ 注明反应的温度和压力, 若为 298.15K 和 100kPa 时可不予注明。

1.1.4.2 盖斯定律

1840 年, 瑞士籍俄国化学家盖斯 G. H. Hess (1802—1850) 在总结大量实验事实的基础上提出: “一个化学反应不管是一步完成的, 还是分为数步完成的, 其热效应总是相同的。”这叫做盖斯定律。可见, 对于恒容或恒压化学反应来说, 只要反应物和产物的状态确定了, 反应的热效应 Q_V 或 Q_P 也就确定了。虽然 Q_V 、 Q_P 本身不是状态函数, 但是在数值上等于 ΔU 和 ΔH , 具有状态函数的特点, 实际上盖斯定律是“内能和焓是状态函数”这一结论的进一步体现。盖斯定律的重要意义在于能使热化学方程式像普通代数式一样计算, 据此, 可计算一些很难直接用或尚未用实验方法测定的反应热效应。

此外, 根据正逆反应的代数和为零可以得出一个推论: 正逆反应的热效应数量相等, 正负号相反。

【例 1-3】已知 298.15K 标准态下:



求反应 (3) $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}); \Delta_r H_m^\ominus(3) = ?$