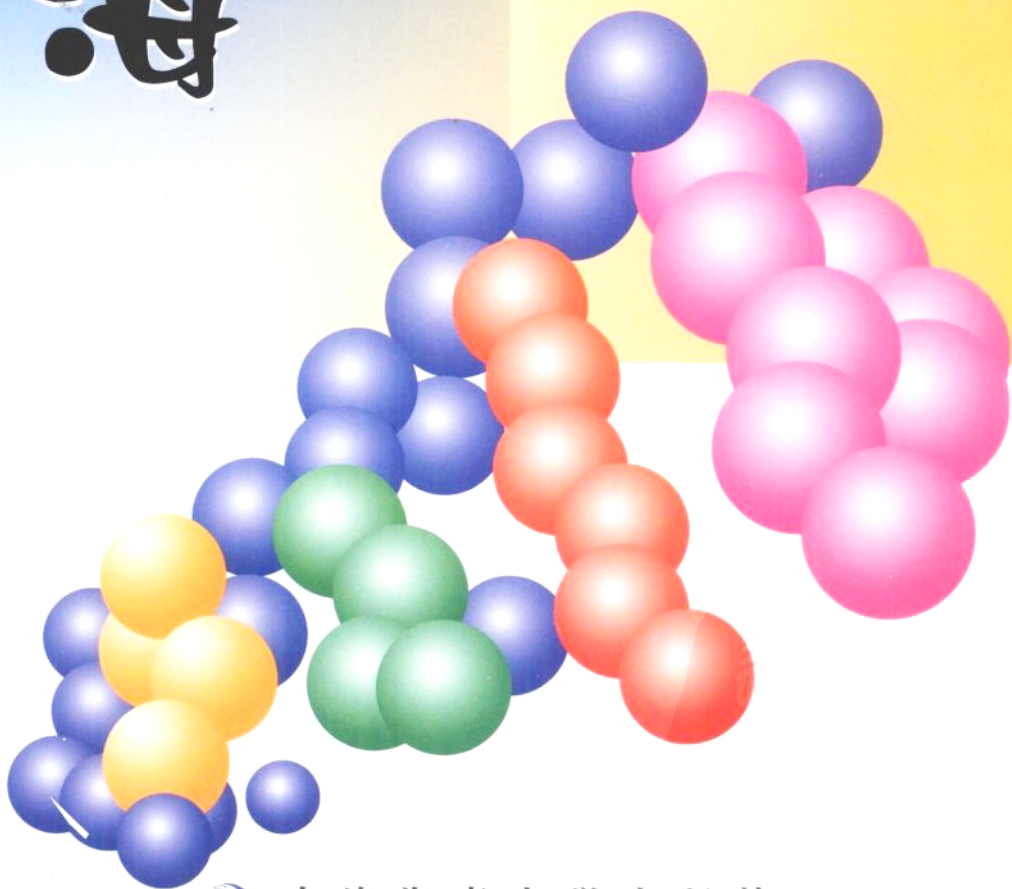


宋中庆 主编

航海

应用化学

化学物质的分类与命名
化学热力学与化学动力学初步
船舶应用电化学基础
化学爆炸品
化学易燃品
毒害品、腐蚀品与放射性物品
船舶静电及危害
环境保护与海洋防污染



大连海事大学出版社
DALIAN MARITIME UNIVERSITY PRESS

航海应用化学

宋中庆 主编

大连海事大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

航海应用化学/宋中庆主编. —大连:大连海事大学出版社, 2001.12

ISBN 7-5632-1524-7

I. 航… II. 宋… III. 航海学:应用化学—高等学校—教材 IV. U675.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 085945 号

大连海事大学出版社出版

(大连市凌水桥 邮政编码 116026 电话 4728394 传真 4727996)

<http://www.dmupress.com> E-mail: cbs@dmupress.com

大连理工大学印刷厂印装 大连海事大学出版社发行

2001 年 12 月第 1 版 2001 年 12 月第 1 次印刷

开本: 787 mm × 1092 mm 1/16 印数: 0001 ~ 2050 册

字数: 162 千 印张: 6.5

责任编辑: 李雪芳 封面设计: 王 艳

定价: 10.00 元

内 容 简 介

本书是供高等学校航海类专业使用的教材。本书在严谨地阐述化学基本原理的同时,密切联系航海技术中的实际,取材广泛,反映了一些国内外的新科技成果。全书共 8 章,内容大致是化学物质的分类与命名,化学热力学基础,化学动力学初步,船舶应用电化学基础,易燃易爆危险品,化学毒害品、腐蚀品与放射性物品,船舶静电,环境保护与海洋防污染。本书针对某些船舶恶性事故,从化学的角度予以剖析,融会了航海中必须具备的化学基本知识。本教材对于从事航海货物运输方面工作的有关人员也是一本很有益的参考书。

前 言

我国驾驶专业的化学课曾中断 20 年之久,这是由特殊的历史原因造成的。世界上绝大多数国家高等学校的驾驶专业都有化学课。历史的经验与教训使人们的认识逐渐趋于一致:学一点化学还是必要的。因为人类文明的进步,社会生产力的发展,都是以对物质世界的认识与改造为基础的,而这种认识的核心是化学。化学不仅促进生产的发展,丰富生活,还直接影响着人类本身的前途。

1983 年,宋中庆编写了《航海化学自编讲义》教材,于 1984 年、1986 年两次印刷。曾于 1985 年在西安举行的“全国化学基础课教学研讨会”上交流,得到一致好评。1986 年获大连海运学院优秀自编教材一等奖。之后,由宋中庆、丁永生、周立新共同修订,于 1988 年再版,改名为《航海应用化学》,并经交通部科教司批准作为交通系统高等学校内部教材。1988 年获学院优秀教学成果奖。

本次编写,其内容、篇幅与前三版相比已大大削减,由最初的 30 多万字压缩至 15 万字。内容更加精炼,与学校的要求、授课学时数相一致。

《航海应用化学》的教学目的,是在学习必要的化学基本理论和基本知识的同时,密切联系专业实际,了解它们在航海技术中的应用。培养学生分析和解决涉及化学实际问题的能力,为学习后继课程及新理论、新技术打下必要的化学基础,以适应新技术革命和“四化”建设的需要。

对本门课程,杨守仁教授曾给予热情支持;对课程内容,王家骅教授、吴学思教授都提出过宝贵意见,在此深表谢意。

本教材第二章化学动力学部分由丁永生编写,第八章由周立新编写,其余章节为宋中庆编写。受水平所限,错误、不妥之处必然存在,恳切欢迎指正。

编 者

2001 年 7 月

目 录

第一章 化学物质的分类与命名	(1)
第一节 化学物质的分类	(1)
第二节 化学物质的命名	(3)
第二章 化学热力学与化学动力学初步	(8)
第一节 化学热力学基本概念与术语	(8)
第二节 焓与焓变	(9)
第三节 熵与熵变	(11)
第四节 自由焓及自由焓变	(13)
第五节 自由焓变与平衡常数的关系	(17)
第六节 化学反应速率与反应机理	(18)
第七节 反应速率理论与活化能	(20)
第八节 影响反应速率的因素	(22)
第三章 船舶应用电化学基础	(26)
第一节 氧化还原反应方程式的配平	(26)
第二节 原电池与电极电位	(27)
第三节 船舶的腐蚀与防护	(32)
第四节 船用化学电源	(34)
第四章 化学爆炸品	(38)
第一节 化学爆炸品的结构特征	(38)
第二节 爆炸反应及氧平衡	(39)
第三节 影响炸药敏感度的因素	(41)
第四节 爆炸品分类及常用炸药介绍	(42)
第五节 氧化剂	(44)
第六节 气体	(46)
第五章 化学易燃品	(48)
第一节 液体的蒸气压、沸点与凝固点	(48)
第二节 易燃液体的结构特征及性质	(49)
第三节 易燃液体举例	(52)
第四节 易燃固体	(53)
第五节 易自燃物品	(54)
第六节 遇水易燃物品	(57)
第六章 毒害品、腐蚀品与放射性物品	(59)
第一节 化学毒害品	(59)
第二节 化学腐蚀品	(61)

第三节	放射性物品	(64)
第四节	辐射量及基本概念	(65)
第五节	射线防护及放射品举例	(67)
第七章	船舶静电及危害	(69)
第一节	静电的产生及危害	(69)
第二节	静电的防止与消除	(72)
第八章	环境保护与海洋防污染	(75)
第一节	环境保护基本概念	(75)
第二节	海洋环境及其化学特征	(76)
第三节	船舶对海洋的污染及防污染管理	(78)
附表 1	一些物质的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据	(83)
附表 2	一些水合离子的标准生成焓、标准生成自由焓和标准熵的数据	(86)
附表 3	标准电极电位(298.15 k)	(87)
附表 4	海水的化学成分	(88)
附表 5	海水中几种盐的浓度	(88)
附表 6	危险货物中的单质	(88)
附表 7	危险货物中的无机氧化物	(89)
附表 8	危险货物中的无机碱	(89)
附表 9	危险货物中的无机酸	(89)
附表 10	常见溶剂安全性能表	(90)
附表 11	几种重要塑料的性质与用途	(92)
附表 12	我国卫生部规定车间空气有毒气体、蒸气及粉尘的最高容许浓度	(93)
附表 13	元素周期表	(94)

第一章 化学物质的分类与命名

第一节 化学物质的分类

一、物质的基本分类

目前,人类发现的化学元素已达 113 种,就是从第 1 号元素到第 114 号元素,第 113 号元素目前还未发现。1981 年德国科学家发现第 107 号元素之后,于 1982 年 9 月又发现了第 109 号元素。1984 年 3 月 29 日联邦德国科学家发现了第 108 号元素。1987 年苏联科学家发现了第 110 号元素。对于第 109 号元素,仅观察到 2 个原子,存在时间为 2×10^{-4} s。1994 年 12 月德国科学家发现了第 111 号元素,观察到 3 个原子。德国科学家于 1995 年 12 月又发现了第 112 号元素,仅观察到 1 个原子。1999 年 1 月俄国科学家发现了第 114 号元素,存在时间为 30 s。此研究成果具有重要意义,它否决了第 105 号元素以后的元素存在时间极短且越来越难合成的预见,同时也否认了第 114 号元素类似铅元素那样稳定的预言,这是化学领域的一项重要成果。

这 113 种化学元素组成了世间万物乃至整个物质世界,当然也包括人类自身(人体内含有 81 种元素)。正如 7 个音符可以组成千歌万曲那样,这 113 种元素构成了 2 000 多万种化合物(截至 1999 年 12 月 10 日,人类发现的化合物已达 2 230 万种)。

面对如此众多的化学物质,为了系统、深入地进行研究,人们按照物质的组成与结构,将物质进行了划分,如表 1-1 所示。

二、化学危险品分类

1929 年,国际海上人命安全会议认为海上危险货物运输有必要进行国际管理,建议制定统一的国际规则并应有国际效力。1965 年第一版《国际海运危险货物规则》(简称《国际危规》)问世。1983 年,新一轮《国际危规》出版。为适应“四化”建设和国际、国内水路危险货物运输的需要,考虑到水路危险货物运输的特点,以及在国际航线和对外口岸上应与国际规则一致,1982 年,交通部组织有关单位着手制定了我国《水路危险货物运输规则》(简称《水路危规》)。我国《水路危规》与《国际危规》分类法基本一致。下面是我国《水路危规》中对危险物品的分类。

第 1 类 爆炸品

- 1.1 类 有整体爆炸危险的物质和物品;
- 1.2 类 有抛射危险,但无整体爆炸危险的物质和物品;
- 1.3 类 有燃烧危险和较小抛射危险或较小爆炸危险的物质和物品;
- 1.4 类 无重大危险的物品,即在包件外部几乎没有或有较小危险的物品;
- 1.5 类 比较稳定,在正常运输时基本无引爆,着火试验中不爆炸的物质和物品。

表 1-1 物质的分类

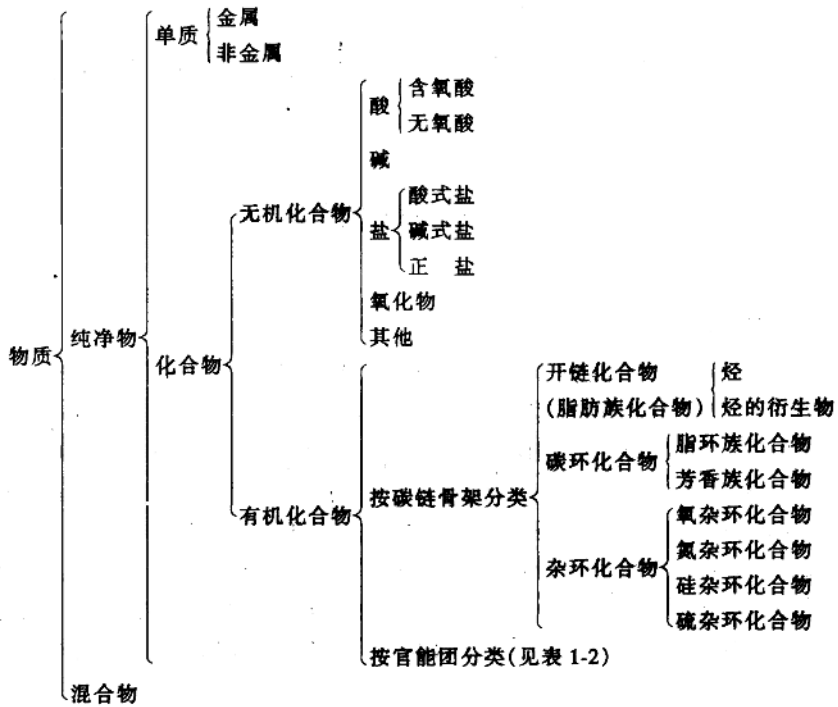


表 1-2 主要官能团及其所属化合物的类别

化合物类别	官能团	化合物类别	官能团
烯 烃	双键, >C=C<	醛和酮	羰基 >C=O
炔 烃	叁键 $\text{—C}\equiv\text{C—}$	羧 酸	羧基 —COOH
卤代烃	卤素 X(F, Cl, Br, I)	胺	氨基 —NH_2
醇和酚	羟基 —OH	磺酸类	磺(酸)基 $\text{—SO}_3\text{H}$
醚	醚键 $\begin{array}{c} \quad \\ \text{—C—O—C—} \\ \quad \end{array}$	硝基化合物	硝基 —NO_2
		腈	氰基 —CN

第 2 类 气体

2.1 类 易燃气体;

2.2 类 不燃压缩气体;

2.3 类 有毒气体。

第 3 类 易燃液体

3.1 类 低闪点类(闭杯闪点 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下);

3.2 类 中闪点类(闭杯闪点 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$);

3.3 类 高闪点类(闭杯闪点 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

第 4 类 易燃固体和物质

- 4.1 类 易燃固体；
- 4.2 类 易自燃物质；
- 4.3 类 潮湿时放出易燃气体的物质。

第 5 类 氧化剂和有机过氧化物

- 5.1 类 氧化剂；
- 5.2 类 有机过氧化物。

第 6 类 毒害品

第 7 类 放射性物品

第 8 类 腐蚀品

- 8.1 类 酸性腐蚀品；
- 8.2 类 碱性腐蚀品；
- 8.3 类 其他腐蚀品。

说明 《国际危规》与我国《水路危规》对危险品分类的不同之处为：

- 1.4 类 没有显著危险的物质和物品；
- 1.5 类 极不敏感的物质。
- 第 6 类 有毒的(毒性的)物质和有感染性的物质
- 6.1 类 有毒的(毒性的)物质；
- 6.2 类 有感染性的物质。
- 第 8 类 腐蚀品
- 第 9 类 杂类

第二节 化学物质的命名

一、无机物的命名

1. 单质和同素异形体

单质名称一般均与元素相同。通常为气态的单质元素可称为某气,例如氢气。金属单质可在元素名称前冠以“金属”二字,例如金属钠。非金属固体元素的后面可以加一“素”字,例如碘素。此外,在行文中也可采用惯用的双音单质俗名,如黄金、白银或水银等。

同素异形体可以在元素名前加上表示其特性的形容词来命名,也可以采用 α, β, γ 等希腊字母,例如臭氧(O_3)、无定形硒、胶态硒、活性炭、斜方硫、 α 硫、黄磷、红磷、紫磷、黑磷等。

2. 二元化合物

只含两种元素的化合物叫做二元化合物。二元化合物的名称是把两种元素的名称中加化学介字“化”缀合而成。

例: HCl 氯化氢 PbO_2 氧化高铅(二氧化铅) Mn_2O_7 七氧化二锰

Na_2O_2 过氧化钠 Na_2S_2 过硫化钠

个别重要的二元化合物,给予特定名称如下:

NH_3 氨 $(\text{CN})_2$ 氰

3. 三元、四元等化合物

三元、四元等化合物,若其组成的根基具有特定的名称,则在尽可能的情况下,采用二元化合物的命名法。

例: KCN 氰化钾 SO_2Cl_2 氯化硫酰(硫酰氯) NaOH 氢氧化钠

4. 简单含氧酸和简单含氧酸盐

(1) 简单含氧酸

每个分子中仅含一个成酸元素的简单含氧酸,将其在自由状态下较为常见者定名为某酸。

例: H_2SO_4 硫酸 H_3PO_4 磷酸 H_2SiO_3 硅酸 H_2MnO_4 锰酸

根据成酸元素氧化数的不同,用词冠“高、正、亚、次”予以区别。

例: HClO_4 高氯酸 HReO_4 高铼酸 HClO_2 亚氯酸 HClO 次氯酸

根据相应氧化物水化程度的不同,还冠以“正、偏、焦、重”等。

例: $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{HPO}_3$ (偏磷酸) + H_2O

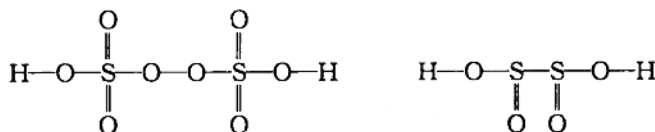
$2\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (焦磷酸) + H_2O

$2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (焦硫酸) + H_2O

$2\text{H}_2\text{CrO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (重铬酸) + H_2O

另外,含有一O—O—键或—S—S—键的酸前冠以“过”或“连”字。

例: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 过二硫酸 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 连二亚硫酸



(2) 简单含氧酸盐

① 中式盐 酸中能电离的氢全部被金属根或电正性根取代而成的中式盐,命名为某酸某(金属)。如果其中的金属元素的电化价不止一种,其价数用一价、二价、三价等词头标明。为简明起见,也规定用“高、正、亚、次”词头标明,“正”字通常略去。

例: KMnO_4 高锰酸钾 NaClO_3 氯酸钠

NaClO_2 亚氯酸钠 NaClO 次氯酸钠

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ 硫酸高铈 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 磷酸亚铁

② 酸式盐和碱式盐

例: NaH_2PO_4 磷酸二氢钠 Na_2HPO_4 磷酸氢二钠 VOSO_4 硫酸氧化钒

5. 硼化合物

凡含硼的化合物都用“硼—”或“—硼”字来标明,硼和氢的化合物都用“硼氢—”或“—硼烷”来标明,含硼阴离子的化合物都用“硼酸根”来标明。

例: BCl_3 三氯化硼 B_2H_6 乙硼烷(6) B_4H_{10} 丁硼烷(10) B_5H_9 戊硼烷(9)

6. 配位化合物

例: $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 三氯化三(乙二胺)合铁(Ⅲ) 读做 三氯化三个乙二胺合铁(Ⅲ)

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 六氰合铁酸(4-)钾

六氰合铁(Ⅱ)酸钾

六氰合铁酸四钾

二、有机化合物的命名

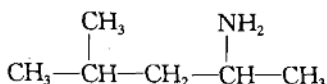
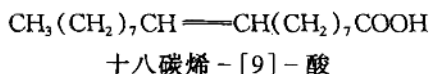
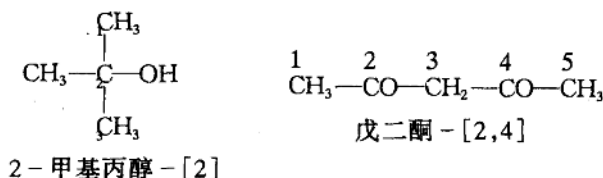
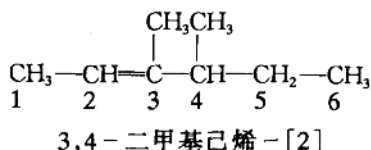
有机化合物的结构比较复杂,因此,有机化合物的名称不但要反映分子中的元素组成和所含元素的原子数,而且要反映分子的化学结构。这就需要一套完整而统一的命名法。目前国际上采用的命名法叫做系统命名法。下面介绍其主要命名原则。

1. 链烃及其衍生物的命名

(1)选择主链 饱和烃以最长的碳链为主链,不饱和烃以带有不饱和键的最长碳链为主链,链烃的衍生物以带有官能团的最长碳链为主链。主链中的碳原子数在10个以下时用天干数字(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)表示,碳原子数在10个以上时用中文数字表示。

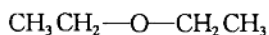
(2)主链编号 将主链中的碳原子依次用阿拉伯数字(1,2,3…)编号,编号时应注意使取代基、不饱和键或官能团的位次具有最小的数目。

(3)词头和词尾 一般将取代基的位置编号、数目(用中文数字表示)和名称写在前面,作为词头。如果含有几个不同的取代基,就把简单的放在前面,复杂的写在后面。将母体化合物的名称和位次写在后面(位次有时写在最后的方括号中),作为词尾。例如:

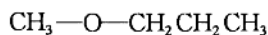


2-氨基-4-甲基戊烷(或4-甲基戊胺-[2])

还有一些有机化合物常用习惯命名法。例如醚的命名是按照其分子中氧原子两旁的烃基而叫做某(烃)某醚,两个烃基按碳原子数排列。如果两个烃基相同,习惯上常把名称前的“二”字省去。例如:

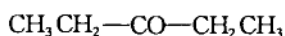


(二)乙醚

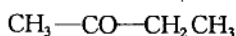


甲丙醚

酮的命名是按照其分子中羰基两旁的烃基而叫做某(烃)某酮,命名原则与醚相同。例如:

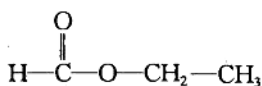


(二)乙酮

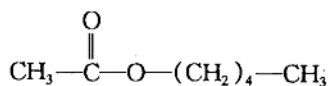


甲乙酮

酯的命名是按照生成酯的酸和醇的名称而叫做某酸某酯,酸名在后,省去“醇”字。例如:



甲酸乙酯



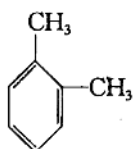
乙酸戊酯

2. 芳烃及其衍生物的命名

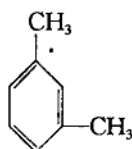
芳烃的名称是用与外文读音相近的一个汉字加上草字头来表示的。如苯(benzene)、萘(naphthalene)、蒽(anthracene)、菲(phenanthrene)等。

芳烃及其衍生物的主要命名原则如下。

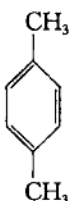
(1)当苯环上有2个取代基时,共有3种异构体。命名时,可分别用“邻-”、“间-”、“对-”表示两个基的相对位置。例如:



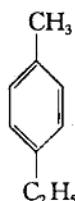
邻-二甲苯



间-二甲苯

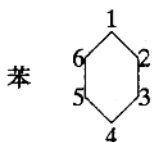


对-二甲苯

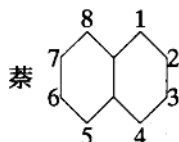


对-甲乙苯

(2)当苯环上有3个相同的取代基时,也有3种异构体。命名时必须注明3个基的相对位置,可以用“连-”、“偏-”、“均-”等字,也可以用阿拉伯数字编号。

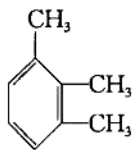


苯



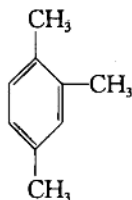
萘

萘中1,4,5,8位情况相同,叫做 α 位;2,3,6,7位情况相同,叫做 β 位。例如:



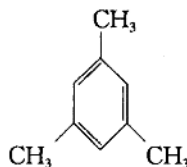
连-三甲苯

(1,2,3-三甲苯)



偏-三甲苯

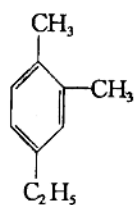
(1,2,4-三甲苯)



均-三甲苯

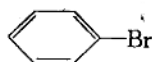
(1,3,5-三甲苯)

如果3个取代基不同,则用数字编号。例如:

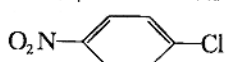


1,2-二甲基-4-乙基苯

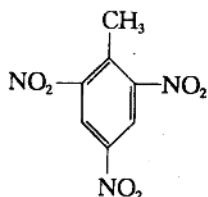
(3)当苯环上有硝基($-\text{NO}_2$)、卤素($-\text{X}$)取代基时,把苯环当做母体。例如:



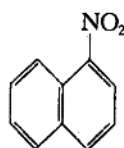
溴苯



对-硝基氯苯

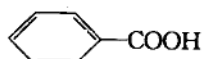


2,4,6-三硝基甲苯

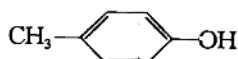


α -硝基萘

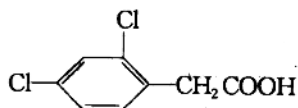
(4)当苯环上有羟基($-\text{OH}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)、羧基 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \mid \\ \text{OH} \end{array} \right]$ 、磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、氨基($-\text{NH}_2$)等时,往往把苯环当做取代基。例如:



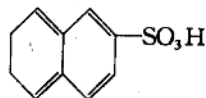
苯甲酸



对-甲苯酚



2,4-二氯苯乙酸



萘磺酸

第二章 化学热力学与化学动力学初步

第一节 化学热力学基本概念与术语

一、化学热力学

热力学是一门基础科学,是人们在生产实践中总结出来并因生产需要而发展起来的。热力学研究热能和其他形式的能量之间的转换以及能量与物质特性之间的关系。热力学原理应用于化学,就产生了化学热力学。它主要研究化学反应中的能量转换和传递,以及化学反应进行的方向和限度等。用热力学规律来处理热化学、相平衡和化学平衡问题,就是化学热力学的任务。化学热力学是近代化学的基础理论之一。

二、体系、环境和相

在用热力学方法研究问题时,首先应明确研究的对象。人为地将所注意的一部分物体或空间与其余部分(物体或空间)分开,被划出来作为我们研究对象的这一部分,就称为体系;体系以外的部分,叫做环境。

根据体系与环境的关系,可将体系分为3种:

- (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 体系与环境间无物质交换,但有能量交换。
- (3)孤立体系 体系与环境间既无物质交换,又无能量交换。

体系中任何物理性质和化学性质完全相同的部分叫做相。相与相之间有分界面,可以用机械方法分开。相是一个宏观的概念。只有一个相的体系称单相体系(也叫均相体系或均匀体系),至少含有两个相的体系称多相体系(又叫非均相体系或非均匀体系)。

三、状态和状态函数

为了讨论一个体系内发生的化学变化或相变化,就应在反应前后确定体系的一系列性质,如质量、温度、压力、组成等。这些物理性质和化学性质的总和就确定了体系的状态。也就是说当这些性质都具有确定的数值时,体系就处于一定的状态。如:体系处于标准状态,即表示气体的温度 $T = 273.15 \text{ K}$, 压力 $p = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, 当 $n = 1 \text{ mol}$ 时, 体积 $V = 22.414 \text{ dm}^3$ 。当其中某一性质发生变化时,气体便由标准状态变为另一状态。如果用数学语言来表示,就是体系的性质都可以看做是状态的函数。上述物理量 p, V, T, n 都是状态函数。

状态函数有一个重要特性,即仅取决于体系的始态和终态,而与变化的途径无关。例如,将一杯水由 10°C 加热到 50°C , 其水温变化仅由 10°C (始态) 和 50°C (终态) 所决定,至于水是用酒精灯加热还是用电炉加热,或者将水由 10°C 加热到 90°C 再降温,或是先降温再加热至 50°C , 都对温度这一状态函数的增量没有影响。

四、热力学能、功和热量

体系内部所储存的能量的总和叫做体系的热力学能(U),热力学能也称内能。从微观上看,热力学能是体系内部分子间相互作用的势能和分子本身的各种热运动能量的总和,其中包括分子的移动能和旋转能、电子运动能及其他种类的能量,但不包括整个物体的动能和势能。热力学能与所研究物质的种类和量有关,也与物质存在的条件有关。因为分子间相互作用的势能与体积有关,热运动能和温度有关,所以当温度或体积发生改变时,热力学能就要变化。

热量是体系与环境之间由于温度差而引起的一种能量传递的形式。热量用符号“ Q ”表示。

在力学中功的定义很简单,凡是能够克服一种力改变物体的运动或静止状态使之发生位移的就是功,其大小等于力与距离(位移的大小)的乘积。功的种类繁多,如表面功、伸长功、电功和体积功(或膨胀功)等。通常我们把除体积功以外的其他功统称为非体积功(也叫有用功或非膨胀功)。化学反应在一般条件下是不作表面功、电功等非体积功的,只有可能作体积功。功用符号“ W ”表示。

作功和热量传递有其等效的一面,但本质上是不同的。作功是通过物体作宏观位移而实现的,热量传递是靠分子之间的相互作用完成的。功是有规则的能量传递,热量是无规则运动传递的能量。此二者都不是状态函数,功和热量只有在变化过程中才会出现。

热量和功的单位一样,采用 SI 单位焦[耳](J),也常用其倍数单位为千焦[耳](kJ)。

第二节 焓与焓变

一、热力学第一定律

热力学第一定律的主要内容就是众所周知的能量守恒定律,它是人类经验的总结。19 世纪,随着产业革命的发展,能量问题亟待解决。有些人曾宣称设计了所谓不消耗能量即能对外作功的机器——第一类永动机。实践证明,这种幻想无一例外地破灭了。许多科学家相继提出能量守恒的概念。焦耳(J. P. Joule)从 1840 年起前后用了 20 多年的时间,进行了大量的实验,明确指出热功之间的转化有严格的当量关系,1 cal(卡)相当于 4.184 J 的功。这样,能量守恒与转化定律得到了举世公认。

这个定律是由大量事实总结出来的,不需要再用别的什么原理来证明、推导。它之所以正确,还因为迄今为止从未发现过任何自然界的变化违反这一规律。恩格斯高度评价了这一定律,把它与细胞学说及进化论并称为揭示自然界辩证发展过程的自然科学的三大发现。

在化学热力学中研究的是宏观静止的体系,因此,在组成体系能量的三部分中,不考虑体系整体运动的动能和体系在外力场中的位能,只着眼于体系的热力学能(U)。下面把能量守恒与转化定律应用于热力学体系。

若体系由始态(热力学能为 U_1)变为终态(热力学能为 U_2),变化过程中体系从环境吸收热量 Q 并对环境作功 W ,则根据能量守恒定律,体系热力学能的变化是:

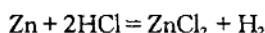
$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

这就是热力学第一定律的数学表达式,即过程中体系热力学能的增量等于体系所吸收的热量减去体系对环境所作的功。热力学第一定律说明了热力学能、热量和功可以相互转化及它们转化时的数量关系,它是能量守恒与转化定律在热力学体系中所具有的特殊形式。

二、焓与焓变

1. 等压反应热

化学反应大都在等压情况下进行,下面将热力学第一定律应用于一具体的化学反应。



始态是反应物,终态就是生成物,压力 p 不变,体积由 V_1 变为 V_2 。此反应体系在变化过程中不仅有热量变化,同时也反抗外力而做功,则

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - W = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

$U + pV$ 是一种能量组合形式,因为 p, V, T 都是体系的状态函数,它们的组合也是体系的状态函数。令 $U + pV = H$, 则

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

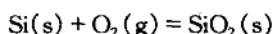
H 这个热力学函数称做焓, ΔH 就是体系的焓的变化,简称为体系的焓变。体系的焓变 ΔH 就等于体系终态的焓(H_2)与始态的焓(H_1)之差。

2. 焓变的物理意义

由焓的定义 $H = U + pV$, H 是体系的函数,又具有能量的量纲,但没有明确的物理意义。在等压过程中,焓变 $\Delta H = Q_p$, 却有比较易于理解的物理意义:体系的焓变就等于等压过程中的热效应 Q_p 。

3. 热力学标准状态与焓变的表示

在化学热力学中,称体系内各物质都处于 101.325 kPa 下的状态为标准状态。通常还把选定为 298.15 K 时标准状态的 ΔH 以 ΔH_{298}^0 表示。右上角的“0”表示 101.325 kPa,右下角的“298”表示 298.15 K。在标准状态下由稳定状态的单质生成 1 mol 纯物质时反应的焓变,叫做该物质的标准生成焓,以 $\Delta H_{f,298}^0$ 表示。例如: $\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 表示液态水的标准生成焓, $\Delta H_{f,298}^0(\text{SiO}_2, \text{s})$ 表示固体 SiO_2 的标准生成焓。用热化学方程式表示则为

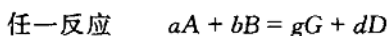


$$\Delta H_{f,298}^0 = -859.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

三、化学反应焓变的计算

1836 年盖斯(Г. И. Гесс)总结出一条重要的经验规律:反应的热效应(在等压下)只与物质的始态和终态(包括温度、反应物和产物的量及聚集态等)有关,而与变化的途径无关。

把盖斯定律与标准生成焓的概念联系起来,可导出由标准生成焓计算反应标准焓变的一般式。



在 101.325 kPa 和 298.15 K 时反应的标准焓变 ΔH_{298}^0 可按下式求得:

$$\Delta H_{298}^0 = \{g\Delta H_{f,298}^0(\text{G}) + d\Delta H_{f,298}^0(\text{D})\} - \{a\Delta H_{f,298}^0(\text{A}) + b\Delta H_{f,298}^0(\text{B})\}$$