

高等教育“十三五”规划教材



# 能源化学概论

董光华 主编

Nengyuan Huaxue Gailun

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

“五”规划教材

# 能源化学概论

主 编 董光华

副主编 马彩莲 王美君 刘 霞

栗俊田 郭振兴 董 夔

(以姓氏笔画排序)

中国矿业大学出版社

## 内 容 提 要

本书是煤炭高等教育“十三五”规划教材。本书以能源工业与化学的密切联系为指要,以能源为主线,以化学为主要内容,将能源的使用与化学原理及化学技术在其中的作用系统地集成在一起,构成一体。在编写中力求注重原理应用、注重开发实践、注重发展趋势,便于教师教学,便于学生学习,便于工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

能源化学概论/董光华主编. —徐州:中国矿业  
大学出版社, 2018. 9

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4021 - 7

I. ①能… II. ①董… III. ①能源—应用化学 IV.  
①TK01—05

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第140274号

书 名 能源化学概论  
主 编 董光华  
责任编辑 周 红  
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司  
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)  
营销热线 (0516)83885307 83884995  
出版服务 (0516)83885767 83884920  
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com  
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司  
开 本 787×1092 1/16 印张 13.75 字数 343 千字  
版次印次 2018年9月第1版 2018年9月第1次印刷  
定 价 32.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

# 前 言

能源是人类生存和发展的重要物质基础,不仅关系到国民经济的发展,而且关系到国家安全,全世界各国无不对此十分重视。

能源和环境是当今人类面临的两大问题。目前,化石燃料仍然是人类生产生活的主要能源。随着全球能源使用量的增长及不科学使用,化石燃料等不可再生能源将日益枯竭,并对环境产生严重影响。这就迫切要求人们开发氢能、核能、风能、地热能、太阳能和潮汐能等新能源。这些能源的利用与开发,不但可以部分解决化石能源面临耗尽的危机,还可以减少对环境的污染。

能源化学与化石能源、清洁能源、节能环保、新兴产业等紧密融合。从能源与化学联系的紧密程度看,能源利用工业在很大程度上依赖于化学过程,能源消费的90%以上依靠化学技术。化学的主要作用一是最大程度地发挥能源的动力及原料作用;二是解决旧能源带来的污染;三是发掘新能源以解决能源危机。

在吸收化学、能源化学的进展和科研成果的基础上,全书共编写10章,包括化学反应基础知识、电化学基础、煤化学、石油、天然气、生物质能源、太阳能及其他新能源。

本书由山西能源学院董光华主编。编写人员及分工如下:山西能源学院马彩莲编写第一章、第七章,山西能源学院栗俊田编写第二章,山西能源学院刘霞编写第三章、第九章,太原理工大学王美君编写第四章,中国煤炭科工集团太原研究院郭振兴编写第五章、第八章,中国煤炭科工集团西安研究院董夔编写第六章、第十章。

本书可以作为从事能源、化学、化工等专业学生的教学用书,也可供广大科研工作者参考,还可作为科学爱好者的科普读物。

本书各章作者都在第一线从事教学和科研,时间紧,任务重,为保证本书的质量和顺利出版付出了艰辛的劳动,一并致谢。

我们知道,一套便于使用的成熟的教材往往需要多年不断的磨炼和广大读者的支持与帮助,欢迎广大读者对本教材的不足提出批评和建议。

编 者

2017年10月

# 目 录

第 1 章 化学与能源	1
第 2 章 化学反应基础知识	5
2.1 几个基本概念	5
2.2 化学反应的能量变化	8
2.3 热力学第一定律	13
2.4 化学反应的方向	17
2.5 化学反应的限度——化学平衡	21
2.6 化学反应速率	26
2.7 反应活化能和催化剂	33
思考与练习	36
第 3 章 电化学基础	41
3.1 氧化还原基本概念	41
3.2 原电池	44
3.3 电极电势的应用	48
3.4 氧化还原的方向和限度	53
3.5 影响氧化还原反应速率的因素	58
3.6 实用电池	60
思考与练习	62
第 4 章 煤化学	66
4.1 煤的概述	66
4.2 煤的干馏	74
4.3 煤的气化	78
4.4 煤的液化	84
4.5 煤的燃烧	94
思考与练习	98

<b>第 5 章 石油</b> .....	99
5.1 石油的生成与聚集 .....	99
5.2 石油的组成与分类 .....	101
5.3 石油的炼制与应用 .....	102
5.4 几种重要的石油化工产品 .....	113
5.5 几种重要的石油产品 .....	116
思考与练习 .....	118
<b>第 6 章 天然气</b> .....	119
6.1 天然气的形成 .....	119
6.2 天然气的组成及分类 .....	121
6.3 天然气化工 .....	121
6.4 非常规天然气 .....	138
思考与练习 .....	141
<b>第 7 章 生物质能源</b> .....	142
7.1 生物质能源的基本概念 .....	142
7.2 常见的生物质材料及其特征 .....	143
7.3 生物质能源的化学转换 .....	144
7.4 能源植物 .....	161
思考与练习 .....	162
<b>第 8 章 太阳能</b> .....	163
8.1 太阳能简介 .....	163
8.2 太阳能的光电利用 .....	163
8.3 太阳能的光化学利用 .....	168
思考与练习 .....	171
<b>第 9 章 核化学</b> .....	172
9.1 原子结构 .....	172
9.2 放射性 .....	176
9.3 射线与物质的相互作用 .....	178
9.4 辐射及探测 .....	179
9.5 核反应 .....	180
9.6 放射化学分离方法 .....	181
9.7 放射性元素化学 .....	182
9.8 热原子化学 .....	183
9.9 核能 .....	184
9.10 核分析技术 .....	186

思考与练习	187
<b>第 10 章 氢能与盐差能</b>	<b>188</b>
10.1 氢能	188
10.2 盐差能	192
思考与练习	194
<b>参考文献</b>	<b>195</b>
<b>附录</b>	<b>197</b>
附录 1 热力学数据	197
附录 2 标准电极电势(25 °C)	209



## 第1章 化学与能源

能源,从字面上来讲,是能量的来源或源泉。中国《能源百科全书》说:“能源是可以直接或经转换提供人类所需的光、热、动力等任一形式能量的载能体资源”。如煤炭、石油、核燃料、水、风、生物体等;或从这些物质中再加工制造出的新物质,如焦炭、煤气、液化气、煤油、汽油、柴油、电、沼气等。因此可以说,能源是能够提供某种形式能量的物质,即能够提供机械能、热能、光能、电磁能、化学能、核能、辐射能等各种能量的资源。也有些物质只有在运动中才能提供能量,这些物质的运动也称为能源,如空气和水的运动所产生的风能和水能。

能源是人类生存和发展的重要物质基础,是人类从事各种经济及社会活动的原动力,也是人类社会经济发展水平的重要标志。能源、物质和信息被称为客观世界的三大基础或三大要素。这三大要素与生物技术合称为现代社会繁荣和发展的四大支柱,构成了人类文明进步的先决条件。从人类利用能源的历史中可以清楚地看到,每一种能源的发展和利用都把人类利用自然的能力提高到一个新的水平,能源科学技术的每一次重大突破也都带来了世界性的产业革命和经济飞跃,从而极大地推动了社会的进步。哈佛大学的安瑟尼·G·欧廷格教授将三个要素间的关系描述为:没有物质,什么东西也不存在;没有能量,什么事情也不会发生;没有信息,什么事情也没有意义。在当今世界,能源的发展,能源和环境,是全世界、全人类共同关心的问题,也是我国社会经济发展的重要问题。

当今全球能源整体发展趋势是能源生产与能源消费持续增长,能源结构正在从化石能源向清洁能源转变。2017年世界能源消费量为135亿t(石油当量),其增长率超过了前十年的平均增长率,再创新高。经济合作与发展组织(OECD)成员国对能源的消费量同比增长了1.3%,而非OECD成员国的能源消费量则同比增长了2.8个百分点。由于经济发展速度加快,发展中国家对石油、天然气的需求大幅增长。其中,中国2017年的能源消费量同比增长了3%,占全球能源消费增量的三分之一。随着经济发展和人口的不断增长,世界一次能源消费量也在不断增加,但发达国家增长速率明显低于发展中国家,其能源消费结构趋向优质化。虽然世界石油消费总量没有丝毫减少的趋势,但石油、煤炭消费所占比例在缓慢下降,天然气的消费比例却在不断上升;同时,核能、风能、水力、地热等其他形式的新能源逐渐被开发和利用,形成了目前以化石燃料为主,可再生能源、新能源与之并存的能源结构格局。此外,由于地区资源赋存的不均衡,能源贸易运输压力也在增大。

在中国,能源工业在许多领域已接近或赶上世界先进水平,这是值得欣慰的地方。但是同时也应该对中国的资源情况进行客观准确的分析。中国自然资源总量排世界第七位,能源资源总量约4万亿t标准煤,居世界第三位。煤保有储量为10 024.9亿t,精查可采储量为893亿t;石油资源量为930亿t,天然气资源量为38万亿 $m^3$ ,现已探明的石油和天然气储量只占资源总量约20%和约3%;水力可开发装机容量为3.78亿kW,居世界首位;新能源与可再生能源资源丰富,风能资源量约为16亿kW,可开发利用的风能资源约2.53亿



kW,地热资源的远景储量为 1 353.5 亿 t 标准煤,探明储量为 31.6 亿 t 标准煤,太阳能、生物质能、海洋能等储量更是居于世界领先地位。但因我国人口众多,人均能源资源相对匮乏。我国人口占世界总人口 21%,已探明的煤炭储量占世界储量的 11%、原油占 2.4%、天然气仅占 1.2%。人均能源资源占有量不到世界平均水平的一半,石油仅为十分之一。

2017 年,能源消费增速回升,全国能源消费总量达 44.9 亿 t 标准煤,同比增长 2.9%,增速较前一年提高 1.5 个百分点。能源消费结构不断优化,煤炭消费量占能源消费总量的比重为 60.4%,同比下降 1.6 个百分点。清洁能源消费占能源消费总量的比重达到 20.8%,同比上升 1.3 个百分点。其中,非化石能源消费占一次能源消费比重达到 13.8%。电能占终端能源消费的占比不断提高,2017 年,电能占我国终端能源消费比重约 24.9%,同比提高约 1 个百分点。2017 年,能源生产总体稳中有升。一次能源生产总量达到 35.9 亿 t 标煤,同比增长 3.6%。其中,化石能源生产占比 82.3%,同比下降 0.4 个百分点,非化石能源生产占比 17.3%。我国已成为世界上水电、风电、太阳能发电装机第一大国。

从能源消费构成来看,煤炭消费比重明显降低,清洁能源比重提高,能源消费结构不断优化。2015 年煤炭消费占全国能源消费总量的 64.0%,比 2012 年下降 4.5 个百分点;石油消费占 18.1%,比 2012 年提高 1.1 个百分点;天然气消费占 5.9%,比 2012 年提高 1.1 个百分点;一次电力及其他能源消费占 12%,比 2012 年提高 2.3 个百分点;清洁能源消费共占 17.9%,比 2012 年提高 3.4 个百分点。据国家能源局统计数据显示,2017 年上半年中国能源形势主要有以下六个特点:一是能源消费总体回暖。上半年,中国能源消费回暖,其中煤炭消费转为正增长,除建材行业外,电力、钢铁、化工行业用煤同比均为正增长;石油消费平稳,天然气消费大幅增长,城市燃气、工业燃料、发电用气均保持较快增长;用电增速大幅回升。二是能源结构进一步优化。煤炭消费比重下降,清洁能源消费比重提高。三是能源需求增长的新旧动能持续转换。四是能源供给不断改善。五是能源供需总体宽松。六是能源行业效益分化。

随着我国经济的快速发展和人民生活水平的不断提高,我国年人均能源消费量将逐年增加,预计到 2050 年将达到 2.38 t 标准煤左右,相当于目前世界平均值,远低于发达国家目前的水平。人均能源资源相对不足,是中国经济社会可持续发展的一个限制因素,这也是我国发展新能源与可再生能源,开辟新的能源供应渠道的一个重要原因。

由于目前占主导地位的能源大多属于传统能源或不可再生能源,再加上其使用后对环境的污染比较严重,故未来能源更倾向于向新能源和可再生能源方向发展。未来会大力发展太阳能利用、地热发电、大功率风力发电、潮汐发电、生物质能发电技术以及核能技术。另外波能、可燃冰、煤层气、微生物等也有可能成为人类广泛应用的新能源。总之,能源发展总体趋势是向着可持续、可再生、清洁能源等方面发展的。

现代化社会是建立在巨大的能源消耗基础上的,所以大力开发和合理利用能源,特别是大力开发新能源,乃人类未来之所系。在世界新技术革命浪潮的冲击下,大规模耗能型工业体系终将成为过去,将代之以节能型和新能源型生产体系。要实现这样一个巨大转变,化学肩负着重大的责任。

化学能是常见的一种能量形式,目前人类把化石燃料作为主要能源使用,就是在利用其化学能。化学能与其他能量形式间的转换必然涉及化学反应,化学反应导致物质的转化,物质的转化又必然伴随着化学能与其他能量形式的转换。这使得通过改变能源形态和利用方

式从而达到人们对能源利用的要求成为可能。

煤的合理利用在很多方面离不开化学。由于原煤利用中的缺点,人们正在探求将煤转换成清洁能源的各种方法,其中煤的液化是比较经济和可期望的。煤可以通过加氢使之液化而达到较为合理的利用。煤加氢液化的主要化学过程是:第一步,在一定的温度下,煤热解生成自由基。这些自由基在有足够的氢存在时便能得到饱和而稳定下来,若没有加氢或加氢不足,则自由基之间相互结合转变为不溶性的焦。第二步,发生供氢反应。一般都用溶剂作介质,具有供氢能力的溶剂主要是部分氢化的缩合芳环,如四氢萘、四氢喹啉、9,10-二氢菲等,供氢溶剂给出氢后又能从气相吸收氢,如此反复,起到了传递氢的作用。在具有供氢能力的溶剂环境和较高的氢气压力条件下,第一步生成的自由基与氢发生反应,最终转变为油及其他低分子产物。第三步,脱杂原子反应。煤的主要组成元素是C和H,此外还含有一定量的O、S、N等杂原子,这些杂原子在加氢条件下会先后与氢反应生成 $H_2O$ 、 $H_2S$ 、 $NH_3$ 等小分子化合物而脱除。

太阳能的转化和储存可以通过化学来实现。随着近代科学技术的发展,人类对能量的需求也越来越大,而矿物燃料的开采已有日趋枯竭之势,因此对新能源的开发成为众所关注的重要课题。占地球上总能量的99%以上的太阳能,取之不尽,用之不竭,又无污染,一直是人们梦寐以求的理想能源,是未来人类利用能量的最大源泉。但是,太阳能的利用存在着两大难题,一是能量密度低;二是受季节、气候、时间、纬度等自然条件的限制。若要有效利用太阳能,就必须设计出高效的集光装置,以提高能量密度和解决能量的贮存问题。而太阳能的化学转换和贮存就成为可期待的发展方向。太阳能的化学转换和贮存大体上分为三种类型,即光热转换、光电转换、光化学转换。以光电转化为例,迅速发展的太阳能电池是利用光电转换效应将太阳能直接转换为电能的装置。目前,太阳能电池种类较多,主要是单晶硅电池、砷化镓电池、非晶硅电池等。有机太阳能电池是正在进行研究的一种新型电池,目前尚未进入实用化阶段,但由于它的制作工艺简单、成本低廉,因此是一种颇有希望的电池,近来以酞菁、卟吩和聚乙炔三种材料的太阳能电池研究较多,发展较快。太阳能电池在我国已成功地用作抽水泵和航道浮标灯的电源,在人造地球卫星上用作工作电源等。在国外太阳能游览车、太阳能飞机都已试验成功。但是目前太阳能电池效率还很低,成本还较高,这是今后化学工作者研究和改进的重要课题。

生物质能的转换及应用离不开化学。由光合作用产生的植物生物质是把太阳能转化为化学能,并以有机物的形式贮存于植物体内,这一部分能量叫生物质能。在当今世界能源结构中,生物质能起着举足轻重的作用。据估计世界能耗的七分之一来自植物生物质,特别是在发展中国家,生物质能占的比重更大,在我国占四分之一以上。生物质资源的开发利用,关系到广大农村的能源、肥料、卫生及农业生态平衡,也与城市的能源供应、“三废”治理、环境保护息息相关,是一项具有重大经济意义和社会意义的工作。生物质大多是固体燃料,通过直接燃烧可将生物质的化学能转化为热能供给人类利用。然而这种直接燃烧由于燃烧技术和设备不完善,特别是在条件不具备的农村地区使用,能源利用效率很低,只有10%~15%,很多过程还无法使用它。因此,生物质能只有通过气化或液化这些化学的或生物化学的过程转化成气体或液体燃料后才能高效而方便地使用。生物质能主要的气化和液化过程有:①生物质(包括农副产品的下脚料或废弃物、有机废液、人畜粪便等)通过好氧分解,即在生酸菌的作用下,把较复杂的大分子有机物变成较简单的小分子物质,进而在甲烷菌的作

用下经厌氧分解,将生物质分解为甲烷(俗称沼气),是目前普遍采用的一种生物质能转换技术;② 淀粉、纤维素等多糖类物质在一定条件下水解变成单糖和二糖,再经发酵转化为乙醇(酒精)。

可以依靠化学来推进氢能的开发及应用。氢能的开发由来已久,早在 20 世纪六七十年代就取得了较大发展。氢的制取是一个复杂的过程,它涉及化学、生物、物理等方面的知识。目前,制取氢的主要方法有以下几种:

一是从含烃的化石燃料中制取氢;二是电解水制氢;三是生物化学制氢;四是化学制氢;五是在等离子体的作用下,将煤、石油、天然气与水蒸气反应制得氢和一氧化碳的工艺技术。方法一技术成熟,成本低,但是该方法是以煤、石油、天然气等化石燃料为原料,无法使人们摆脱对常规能源的依赖,并且会产生大量的环境污染物。方法二的实施需要依赖大量的外加电能,虽然它原料丰富,但还是摆脱不了对常规的化石能源的依赖,并且在消费电能的同时,也会产生大量有害气体和有害物质,因此这两种方法在目前来看均不是十分可行的方法。生物化学制氢,化学制氢和等离子体法制氢是目前正在实验中并且已经取得可观成效的几种方法,尤其是生物化学制氢,原料广泛(包括一切植物、微生物材料,工业有机物和废水等)、成本低廉、反应条件温和。该方法产氢所转化的能量来自生物质能和太阳能,完全脱离了常规的化石燃料;并且使用该方法制氢,反应产物为二氧化碳,氢气和氧气,二氧化碳经过处理仍是有用的化工产品。由此可见,生物化学制氢是实现零排放的绿色无污染环保工程。因此,发展生物制氢技术符合国家对环保和能源发展的中、长期政策,前景光明,预期将来会有重大突破。

综上所述,能源与化学存在着天然的密切的不可分离的关系,能源工业在很大程度上依赖于化学过程,能源消费的 90% 以上依靠化学技术。在生态环境越来越被重视的当下,怎样控制低品位燃料的化学反应,使我们既能保护环境又能使能源得到合理转化利用,化石能源的转化和综合利用及可再生新能源的开发等至关重要,而这些都离不开以化学为核心的技术的发展。因此,对一个从事能源行业的工作者而言,不掌握或不了解一定的与能源有关的化学知识是不可想象的。

## 第2章 化学反应基础知识

在研究化学反应时,人们普遍会关心这样的问题:当几种物质放在一起,能否发生反应?反应到什么程度?反应能量有什么变化?反应速率多大?反应机理如何?前三个问题属于化学热力学问题,后两个问题属于化学动力学问题。在能源化学反应的研究过程中,将对此进行简要的讨论。

### 2.1 几个基本概念

#### 2.1.1 化学热力学概念

热力学(thermodynamics)全称热动力学,是自然科学的一个分支,主要研究热量和功之间的转化关系。它着重研究物质的平衡状态以及准平衡态的物理、化学过程。热力学是热学理论的一个方面,它从能量转化的观点来研究物质的热性质,揭示了能量从一种形式转换为另一种形式时遵从的宏观规律。热力学是总结物质的宏观现象、归纳无数事实而得到的热学理论,不涉及物质的微观结构和微观粒子的相互作用。因此它是一种唯象的宏观理论,具有高度的可靠性和普遍性。热力学三定律是热力学的基本理论。

用热力学第一定律定量地研究化学反应中的热、功和热力学能的相互转化,定义了热力学函数——焓。用热力学第二定律预测化学反应的方向和限度至关重要,如果一个反应根本不可能发生,采取任何加快反应的措施都是毫无意义的。只有可能发生的反应才能通过改变或控制外界条件,使其以一定的速率达到反应的最大限度——化学平衡。这种利用热力学原理研究化学反应的科学就叫化学热力学,也叫热化学。

#### 2.1.2 系统与环境

自然界的事物是相互联系的。为了方便研究,人们常常把作为研究对象的那部分物质和空间称为体系或系统,把体系之外并与体系密切联系的其他物质和空间称为环境。例如,我们研究一个密闭容器内的化学反应,就可以把容器内的反应物、生成物及容器内的空气称为体系或系统,而容器及以外的物质就是环境。如果容器是敞开的,则体系与环境的界面可以通过想象确定。

体系与环境是一个整体的两个部分,按照体系与环境之间通过物质交换和能量交换的情况,通常把体系分为敞开体系、封闭体系、孤立体系三种模型(图 2-1):

- (1) 敞开体系:体系与环境之间既有能量交换又有物质交换;
- (2) 封闭体系:体系和环境之间无物质交换,只有能量交换;
- (3) 孤立体系:体系与环境之间既无物质交换,又无能量交换。

事实上,孤立体系是不存在的,但是为了方便研究,人们往往把一个体系在某些条件下

近似为孤立体系。所以说,孤立体系是处理一些极端问题而建立的一种理想模型。

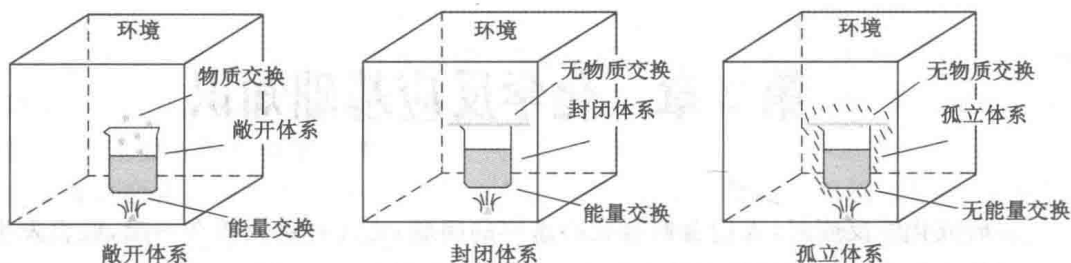


图 2-1 三种不同体系示意图

### 2.1.3 状态和状态函数

研究体系的变化,就是研究它的状态的变化。体系的状态(state)是指体系所有化学性质、物理性质的总和。描述体系状态的宏观性质,称为状态函数(state function)。例如,理想气体的状态,通常可用温度( $T$ )、压力( $p$ )、体积( $V$ )和物质的量( $n$ )四个物理量来描述。当这些性质确定时,体系就处在一定的状态;当体系状态一定,体系的所有性质也都有确定值。当体系的一个状态函数或若干个状态函数发生变化时,则体系的状态也随之发生变化。变化前的状态称为始态;变化后的状态则称为终态。

热力学状态与通常说的物质的存在状态(气、液、固)不是一个概念。状态函数具有以下特征:

(1) 体系的状态一定,状态函数的数值就有一个相应的确定值。但体系状态变化时,状态函数的变化只与始态和终态有关,与具体途径无关。

例如,将 1 L 水由 25 °C 升温至 80 °C,可以直接加热到 80 °C;也可以先冷却到 0 °C,再加热到 80 °C;无论变化的具体过程如何,温度的变化值  $\Delta T = T_2(80\text{ °C}) - T_1(25\text{ °C}) = 55\text{ °C}$ 。

(2) 体系的各个状态函数之间存在一定的制约关系。

例如,理想气体的四个变量  $p$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $T$  之间由理想气体状态方程  $pV = nRT$  约束,当其中的三个变量固定时,第四个变量也必然有固定值,而其中的任意一个变量变化时,则至少有另外一个变量随之而变。

(3) 状态函数的集合(和、差、积、商)也是状态函数。

状态函数按其性质又可分为两类:

**强度性质(intensive properties):**其量值与体系中物质的量多少无关,仅决定于体系本身的性质,即不具有加和性;通常是由两个广度性质之比构成。例如:温度、密度、压力、黏度等。

**容量性质(extensive properties):**这种性质与体系中物质的量成正比,具有加和性。当将体系分成若干份时,体系的这些性质等于各部分该性质之和。例如:体积、内能、焓、熵等。

### 2.1.4 过程和途径

**过程(process):**当体系状态发生任意的变化时,这种变化称为“过程”。例如,气体的



液化、固体的溶解、化学反应等,体系的状态都发生了变化。热力学上常见的过程有下列几种:

等温过程(isothermal process):体系在等温条件下发生的状态变化过程;

等压过程(isobar process):体系在等压条件下发生的状态变化过程;

等容过程(isovolum process):体系在等容条件下发生的状态变化过程;

绝热过程(isothermal process):体系与环境之间没有热量交换的过程。

途径(path):体系由一种状态变到另一状态可以经由不同的方式,这种始态变到终态的具体步骤称为途径。对于每一个变化过程,其途径可以有多种。但无论采用何种途径,状态函数的增量仅取决于体系的始、终态,而与状态变化的途径无关。

### 2.1.5 相

系统中物理性质和化学性质完全相同而与其他部分有明确界面分隔开来的任何均匀部分称为相。只有一个相的体系,称单相系或均匀系(homogenous system);具有两个或两个以上相的体系,称多相系或不均匀系(heterogenous system)。区分一个体系属于单相系还是多相系的关键是判断体系有无明显界面,而与体系是否为纯物质无关。例如,一般认为气态物质可以无限混合,因此气体物质及其混合物均视为单相系;液体物质,如能相互溶解,则形成单相系,如酒精与水;如不互溶,混合时形成明显界面,为多相系,如四氯化碳和水。固态物质较为复杂,如果体系中不同物质达到分子程度的混合,形成固熔体,则视为单相系。除此之外,很难实现不同固态物质的分子、离子级混合,因此体系中有多少固体物质,就有多少相。如碳的三种同素异形体石墨、金刚石和  $C_{60}$  共存时,则视为三个相。

### 2.1.6 热力学标准状态

(1) 理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

(2) 分压定律

$$p = \sum p(B)$$

$$p(B) = \frac{n(B)}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} = x(B) p_{\text{总}} \quad (2-1)$$

(3) 热力学标准状态

当系统中各种气态物质的分压均为标准压力  $p^{\ominus}$  (100 kPa), 固态和液态物质表面承受的压力都等于标准压力  $p^{\ominus}$ , 溶液中各物质的浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 严格地说浓度应为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 我们就说这个热力学系统处于热力学标准态。

### 2.1.7 反应进度

对于化学反应:



反应进度:  $\xi = \Delta\xi = \xi(t) - \xi(0) = \frac{n(\xi) - n(0)}{\nu} = \frac{\Delta n}{\nu}$

注意:

(1)  $\xi$  是指化学反应按某一反应方程式进行的程度;

(2) 热力学中的每摩尔反应是按反应方程式  $\xi = 1.0 \text{ mol}$  的反应;

(3) 对于给定反应, 当  $\xi = 1.0 \text{ mol}$  时, 其对应热、功、热力学能等物理量, 单位为

$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  或  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(4) 反应进度  $\xi$  与该反应在一定条件下达到平衡时的转化率无关。

## 2.2 化学反应的能量变化

### 2.2.1 化学键

化学反应中为什么会有能量变化而且不同的反应吸收或释放的能量也不同。在讨论宏观现象的同时,有必要在微观上予以讨论。通常除了稀有气体之外,大多数物质是依靠原子或离子间的某种强的作用力而将多个原子或离子结合在一起的,这种强相互作用力称为化学键(chemical bond)。这种作用力的形成或改变需要能量,或者说化学键的改变伴随着能量的变化。化学键分为离子键、共价键、配位键和金属键。

#### 2.2.1.1 离子键

当电负性较小的活泼金属(如第 I A 族的 K、Na 等)和电负性较大的活泼非金属(如第 VII A 族的 F、Cl 等)元素的原子相互靠近时,因前者易失电子形成正离子,后者易获得电子而形成负离子,正、负离子因静电作用力结合在一起,形成了离子型化合物。这种由正、负离子之间的静电引力形成的化学键叫作离子键(ionic bond)。离子键无饱和性、无方向性。离子键通常存在于离子晶体中。

1916 年德国科学家 Kossel(科塞尔)提出离子键理论,该理论认为能形成典型离子键的正、负离子的外层电子构型一般都是 8 电子的,例如氯和钠以离子键结合成氯化钠。电负性大的氯会从电负性小的钠抢走一个电子,以符合八隅体。之后氯会以 -1 价的方式存在,而钠则以 +1 价的方式存在,两者再以库仑静电力因正负相吸而结合在一起,因此也有人说离子键是金属与非金属结合用的键结方式。而离子键可以延伸,所以并无分子结构。

离子键有强弱之分,其强弱影响该离子化合物的熔点、沸点和溶解性等性质。离子键越强,其熔点越高。离子半径越小或所带电荷越多,阴、阳离子间的作用就越强。例如钠离子的微粒半径比钾离子的微粒半径小,则氯化钠(NaCl)中的离子键较氯化钾(KCl)中的离子键强,所以氯化钠的熔点比氯化钾的高。再如镁离子比钠离子电荷多,氧离子比氯离子电荷多,则 MgO 中的离子键较 NaCl 中的离子键强,所以氧化镁比氯化钠的熔点高。

离子键的实质是静电作用力,依据  $F \propto (q_1 \cdot q_2)/r^2$ ,  $F$  的大小与离子的电荷数  $q$  和离子之间的距离  $r$ (与离子半径的大小)相关,半径大,导致离子间距大,所以作用力小;相反,半径小,则作用力大。从能量角度来看,物质相互吸引的作用力越大,破坏其结合需要的能量也就越大。

#### 2.2.1.2 共价键

同种非金属元素,或者电负性数值相差不很大的不同种元素,一般以共价键结合形成共价型单质或共价型化合物。

共价键是原子间通过共用电子对(电子云重叠)而形成的相互作用。形成重叠电子云的电子在所有成键的原子周围运动。共价键有饱和性和方向性。一个原子有几个未成对电子,便可以 and 几个自旋方向相反的电子配对成键,也就是说,共价键具有饱和性。共价键饱和性的产生是由于电子云重叠(电子配对)时仍然遵循泡利不相容原理。电子云重叠只能在一定的方向上发生重叠,而不能随意发生重叠,因此共价键具有方向性。共价键方向性的产



生是由于形成共价键时,电子云重叠的区域越大,形成的共价键越稳定,所以,形成共价键时总是沿着电子云重叠程度最大的方向形成(这就是最大重叠原理)。

按照成键电子对的偏移情况来分,共价键分为极性键和非极性键两种。

在化合物分子中,不同种原子形成的共价键,由于两种原子吸引电子的能力不同,共用电子对必然偏向吸引电子能力较强的原子一方,因而吸引电子能力较弱的原子一方相对的显正电性。这样的共价键叫作极性共价键,简称极性键。例如:  $\text{HCl}$  分子中的  $\text{H}-\text{Cl}$  键属于极性键。有一个简单的判断极性键与非极性键的方法,即比较形成该化合物中各原子的电负性,电负性越大的原子吸引电子的能力越强。但是要注意,有极性键构成的化合物,不一定是极性化合物。例如甲烷,它就是有极性键的非极性分子,原因是正负电荷中心重合。

由同种元素的原子间形成的共价键,叫作非极性共价键。同种原子吸引共用电子对的能力相等,成键电子对匀称地分布在两核之间,不偏向任何一个原子,成键的原子都不显电性。非极性键可存在于单质分子中(如  $\text{H}_2$  中  $\text{H}-\text{H}$  键、 $\text{O}_2$  中  $\text{O}=\text{O}$  键、 $\text{N}_2$  中  $\text{N}\equiv\text{N}$  键),也可以存在于化合物分子中(如  $\text{C}_2\text{H}_6$  中的  $\text{C}-\text{C}$  键)。非极性键的键偶极矩为 0。以非极性键结合形成的分子都是非极性分子。存在于非极性分子中的并非都是非极性键,如果一个多原子分子在空间结构上的正电荷几何中心和负电荷几何中心重合,那么即使它由极性键组成,它也是非极性分子。由非极性键结合形成的晶体可以是原子晶体,也可以是混合型晶体或分子晶体。例如,碳单质有三类同素异形体:依靠  $\text{C}-\text{C}$  非极性键可以形成正四面体骨架型金刚石(原子晶体)、层型石墨(混合型晶体),也可以形成球型碳分子富勒烯  $\text{C}_{60}$ (分子晶体)。例如:  $\text{Cl}_2$  分子中的  $\text{Cl}-\text{Cl}$  键就属于非极性键。离子键和共价键之间,并非严格截然可以区分的。可将离子键视为极性共价键的一个极端,而另一极端为非极性共价键,如图 2-2 所示。

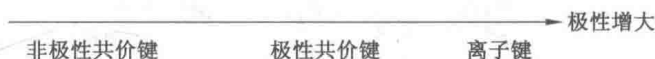


图 2-2 化学键极性变化

化合物中不存在百分之百的离子键,即使是  $\text{NaF}$  的化学键之中,也有共价键的成分,即离子间除靠静电作用力外,还同时存在共用电子对的作用。

### 2.2.1.3 配位键

配位键又称配位共价键,是一种特殊的共价键。当共价键中的共用电子对是由成键两原子中的其中一个原子独自供应时,这种共价键就称为配位共价键,简称配位键。配位键形成后,就与一般共价键无异,二者的区别只体现在成键过程上。配位键成键的两原子间共享的两个电子不是由两原子各提供一个,而是来自一个原子。例如氨和三氟化硼可以形成配位化合物:在  $\text{F}$  和  $\text{B}$  之间的一对电子仅由来自  $\text{N}$  原子上的孤对电子提供,而  $\text{B}$  原子则提供接受孤电子对的空轨道。

### 2.2.1.4 金属键

金属键是主要存在于金属中的一种化学键,由自由电子及排列成晶格状的金属离子之间的静电吸引力组合而成。在金属晶体中,自由电子作穿梭运动,它不专属于某个金属离子而为整个金属晶体所共有。这些自由电子与全部金属离子相互作用,从而形成某种结合,这

种作用称为金属键。由于金属只有少数价电子能用于成键,因此金属在形成晶体时,倾向于构成极为紧密的结构,使每个原子都有尽可能多的相邻原子(金属晶体一般都具有高配位数和紧密堆积结构),这样,电子能级可以得到尽可能多的重叠,从而形成金属键。由于电子的自由运动,金属键没有固定的方向,因而是非极性键。金属键影响金属的很多特性。例如一般金属的熔点、沸点随金属键的强度而升高。金属键的强弱通常与金属离子半径成逆相关,与金属内部自由电子密度成正相关(便可粗略看成与原子外围电子数成正相关)。

## 2.2.2 键能

键能是表示在通常外界条件下化学键强弱的一个物理量。键能的定义是:在 101.3 kPa、298 K 下,将 1 mol 气态 AB(理想气体、标准状态)键断开为气态 A、B(理想气体、标准状态)原子时所吸收的能量,称为 AB 键的键能(严格地应叫标准键离解能)。通常用符号 B. E. 表示,一般化学键键能在  $125\sim 630\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (键)范围之内。

不同的共价键的键能差距很大,一般键能越大,表明键越牢固,由该键构成的分子也就越稳定。键能的大小与成键原子的核电荷数、电子层结构、原子半径、所形成的共用电子对数目等有关。反应热的大小可通过键能计算。

实验测得 1 mol  $\text{H}_2$  与 1 mol  $\text{Cl}_2$  反应生成 2 mol HCl 时放出 184.6 kJ 的热量,这是该反应的反应热。任何化学反应都有反应热,这是由于在化学反应过程中,当反应物的化学键断裂时,需要克服原子间的相互作用,需要吸收能量,当原子结合成产物分子,即新化学键形成时,又要释放能量。

就上述反应来说,当 1 mol  $\text{H}_2$  分子中的化学键断裂时需要吸收 436 kJ 的能量,1 mol  $\text{Cl}_2$  分子中的化学键断裂时需要吸收 243 kJ 的能量,而 2 mol HCl 分子中化学键形成时要释放 862 kJ( $431\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times 2\text{ mol}=862\text{ kJ}$ )的能量,如图 2-3 所示。

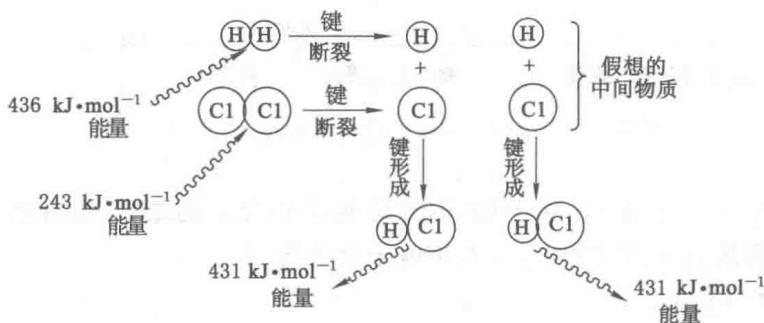


图 2-3 HCl 分子形成过程能量变化示意图

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$  的反应热,应等于生成物分子形成时所释放的总能量(862 kJ)与反应物分子断裂时所吸收的总能量(678 kJ)的差,即释放出 184 kJ 的能量。显然,分析结果与实验测得的反应热(184.6 kJ)很接近。

键能的数据通常可以由热化学的方法来计算,也可以通过光谱实验来测定。一般来说,键能越大,键越牢固,由该键构成的分子也就越稳定。表 2-1 是一些普通双原子分子键能的数据。