

军用化学基础

郑仲 屈金萍 编著



陕西人民教育出版社

军用化学基础

郑仲 屈金萍 编著

陕西人民教育出版社

PDG

内 容 简 介

《军用化学基础》是结合多年来初级指挥院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，选取了与当代军事科学技术密切有关的基本理论；在应用知识方面，从材料化学入手，引入了各类工程材料、材料的化学保护，各类军用物资材料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，并反映化学在军事科学技术中应用的新成就，拓宽初级指挥院校生长干部和培训人员的应用性化学知识视野。

本书可作为高、中、初级指挥院校的普通化学教材，也可作为各类军事学院非化工类专业的普通化学教材及自学参考书，还可供部队广大干部、战士自学使用。

军 用 化 学 基 础

郑 仲 屈金萍 编著

陕西人民教育出版社出版发行

(西安长安路南段 376 号)

新华书店经销 陕西省军区古城印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 16.25 印张 插页 1 243 千字

1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

印数:1—1000 册

ISBN 7-5419-7743-8/O·6

定价:22.00 元

编者说明

回顾人类战争史，无不与化学有关。海湾战争的风云，科索沃战争的硝烟，大量高科技含量武器装备的投入和使用，再次说明了近代化学在军事上的巨大作用。如同美国西点军校将化学列为学生的必修课一样，作为培养军事人才的军事院校，无不将化学作为一门重要课程来学习。

自70年代末，我军恢复院校，特别是指挥院校实施大学本科教育以来，先后都开设了化学课。然而，作为一门学科教学的基本构件——教材，却不尽统一和规范。我们知道，军队院校必定不同于地方高校，军队指挥院校必定不同于技术院校。根据不同类型、不同等级的院校，编写不同的教材，实现教材的统一和规范，已成为提高化学课教学质量的当务之急。

基于上述考虑，根据未来高技术战争对高素质军事指挥人才的要求，结合多年来军队指挥院校化学课的教学实践，参照地方高校和军队院校有关教材和教学参考书，编写了这本《军用化学基础》教材。本书的全部编写工作，是在西安陆军学院训练部、政治部和教研部领导的大力支持下进行的，由郑仲、屈金萍两位同志具体编写，贺智平同志负责排版和封面设计。在本书的编写和出版过程中，受到了教研部物理电子教研室领导和同志们、训练部教务科郭林同志、陕西军地两用人才广播电视中专学校校长王跃文同志的热情支持和大力协助，在此深表感谢。

目前，我军军事指挥院校和军事技术院校的化学课程教材体系和内容都在探索之中，本书只是一种探索性的尝试。热切希望读者在使用过程中，对本书提出批评和建议，以便作进一步修改。

编者

一九九九年十月

绪 言

化学是一门古老而又年轻的自然科学。人类利用化学手段来改善生活、改造自然，是从大约一百万年前火的发现开始的。其后，经历了漫长、曲折的历史过程。直到十七世纪后半期，化学才成为独立的学科，化学家们才明确地以研究、揭示物质的组成、结构和性质及其变化规律为己任，开始有目的地进行实验、观察分析、提出假说、发展理论，并将获得的成果，用于推进生产、创造财富，为提高人类的文明水平做出了巨大的贡献。本世纪以来，化学获得飞速的发展：不同的化学分支学科的出现和发展；化学和其它自然科学、技术学科间的相互渗透；新的实验手段的普遍采用；实验资料急剧增长；成千上万性能优异的物质被人工合成；“分子设计”；“分子剪裁”等新的化学方法不断出现和深化。在此基础上，建立起规模庞大、发展迅速、效益极高的现代化学工业体系。这一切，标志着化学学科进入了一个空前繁荣的新阶段。

化学与生产联系十分密切。作为一种科技生产力，化学的进步大大地推动了国民经济的发展和人类生活水平的提高。化学化工生产了数以万计的新材料并不断以新工艺、新技术武装和影响各工业部门，大幅度地提高了劳动生产率；提供了数量极大、品种繁多的化学肥料、杀虫剂、除草剂和植物生长刺激素等，极大地提高了农业的生产水平、深刻地改变了农业生产的面貌。许多高新技术和国防上急需的特种材料，如耐几千度高温的回收卫星表面的烧蚀材料，耐空间推进剂腐蚀的耐蚀材料以及超导、激光、光电子材料和光导纤维等的问世，在很大程度上是在化学提供的知识基础上所取得的重大成果。

当前，人类面临的全球性重大课题，如人口控制、资源利用、能源开发、环境保护和生命的奥秘等，都需要化学的积极参与。正如著名的美国化学家 G·T·Seaborg 所指出的：“化学——人类进步的关键”。化学原理及应用，已渗透到工农业生产、现代国防和日常生活的各个领域。现代工程技术的三大支柱：材料、能源和信息控制，都涉及十分广泛的化学内容。例如，能量的转换与利用，主要是化学能与其他能量形式间的转换；新能源的开发和节能措施的化学基础；能源与环境问题；物质性能与其组成、结构间的关系；选择与使用材料的内在依据，制备、合成材料的化学方法；材料在使用过程与周围介质的相互作用及改变这些作用的化学手段，提高材料使用寿命的化学方法以及常用的化学物质和工程材料的性质等等，都是能适应未来战争的高、中、初级指挥官所必需具备的基础知识。

正是在上述的背景下，在指挥院校各专业中设置了“军用化学基础”。“军用化学基础”是一门应用型基础课程，阐述化学的基本原理、规律和方法以及它们在国防和军事科研中的若干应用领域和专题。目的在于使学员既获得化学的基本理论知识，又能较

好地了解化学原理如何应用于军事科学和部队实际；从而开阔眼界、活跃思想，具备分析和解决问题的化学观点，为今后的学习和工作打下一定的化学基础。

从内容上讲，“军用化学基础”有两大部分内容。即化学变化的基本规律和军用物资材料的结构与性质的关系。全书共分七章。“化学变化的基本规律”中，包括化学反应中能量转化的规律；化学反应的方向性和限度，化学平衡理论及平衡移动规律；化学反应速率理论及其影响因素等化学原理。应用这些原理讨论能源及其利用、环境污染及其治理、化学电源、电化学加工技术和材料的腐蚀与防护等应用技术中的重要课题。

“军用物资材料的结构与性质的关系”从材料化学入手，进一步讨论物质的组成、结构与性质的关系，特别是三大工程材料不同性质的内在依据，为学习者提供一条选材、用材和材料保护的化学思路。联系理论、规律学习具体知识，对培养、训练学员理解化学事实并加以演绎、推理的能力是大有帮助的，可收到举一反三、触类旁通的效果。

怎样学好“军用化学基础”呢？下面提出四条建议供参考。

一、要充分利用中学化学基础。本书是在中学化学的基础上编写的。它在中学化学与专业知识和军事技术间起着承前启后的桥梁作用，并在几个方面有所提高、扩展和加深。例如，由一般的定性描述提高到定量或半定量的分析；由宏观的概括深入到微观的理论分析；学习要求的提高和思维能力的培养等等。因此，学习过程中。既要运用原有的知识，更要注意掌握那些扩大、提高和深化的内容。

二、要把主要精力放在基本概念的理解与掌握上。书中各章都有相应的基本概念，也就是该章的重点内容。例如，用状态函数 H 和 $Gibbs$ 函数 G 来讨论反应的热效应和反应的方向和限度；用“活化能”概念来判断反应速率的大小等。努力搞清基本概念的内涵和适用范围，追求概念的正确性(避免“概念错误”)和明确性(克服“概念不清”)，其余的内容就容易掌握了。“抓住重点、带动全面”，是一条重要的学习方法。

三、逐步培养自学能力。自学能力的培养，不仅对大学学习是重要的，而且对一个人的毕生事业都有很大的意义。在学习中，应以教员课堂讲授的内容和本课程的基本要求为依据，逐步养成阅读教材、查阅参考书、独立思考、进行阶段小结以及自我检查掌握情况等一整套自学习惯，从而提高学习效率和独立工作能力。学习化学，主要不在于掌握了多少具体的化学知识(这可以说是几乎不可穷尽的)，重要的是掌握正确的推理方法，逐步培养从已知去不断获取未知的能力。

四、及时复习、阶段小结。书中七章的内容既有联系，又相对独立，因此每章学完后，要将所学内容归纳、小结，认真阅读教材和笔记，独立完成规定的作业，以巩固收获，加深理解。

由于“军用化学基础”的特点，对于课程中所涉及的内容，只能作一般的、初步的讨论，不可能作严密的分析和详细的推导，若干概念的引出，也比较简略。因此，在学习本课程时，按课程的基本要求，以听懂、能用、能解书中所列题目为准，不必花过多时间去钻研超出基本要求的那些内容。

目 录

第1章 化学反应中的能量关系.....	1
§ 1.1 能量守恒及转化定律.....	1
一、基本概念.....	1
二、能量守恒及转化定律.....	3
§ 1.2 化学反应中的热效应.....	6
一、恒压热效应与恒容热效应.....	6
二、焓的性质.....	8
三、热化学方程式.....	9
§ 1.3 Hess 定 律.....	11
一、标准生成焓(热).....	11
二、Hess定律.....	12
三、反应热效应的计算.....	14
§ 1.4 Hess定律的应用.....	16
一、寻找高能燃料.....	16
二、发展化学蓄热技术.....	17
三、热化学循环法.....	18
习 题.....	19
 第2章 化学反应的基本规律.....	22
§ 2.1 化学反应的方向.....	22
一、自发过程的特征.....	22
二、决定自发过程的因素.....	23
三、混乱度与熵.....	25
四、Gibbs 函数	27
五、标准 Gibbs 函数变.....	31
六、Gibbs 函数变的有关计算.....	32
§ 2.2 化学反应的限度.....	34
一、化学平衡的特征.....	34
二、平衡常数.....	35

三、化学平衡的计算.....	40
四、化学平衡的移动.....	43
§ 2.3 化学反应速率.....	47
一、质量作用定律.....	47
二、温度对化学反应速率的影响.....	53
三、催化剂对反应速率的影响.....	56
习 题.....	59
第3章 水化学.....	62
§ 3.1 溶液的通性.....	62
一、非电解质溶液的通性.....	62
二、电解质溶液的通性.....	67
§ 3.2 弱电解质溶液中的平衡.....	69
一、弱酸弱碱溶液的解离平衡.....	69
二、共同离子效应.....	71
三、水的解离和水溶液的酸碱性.....	72
四、缓冲溶液.....	74
§ 3.3 多相离子平衡.....	77
一、溶度积.....	77
二、溶度积规则及应用.....	79
习 题.....	84
第4章 电化学.....	86
§ 4.1 原电池.....	86
一、原电池的组成和电极类型.....	86
二、原电池的符号表示.....	88
三、电极电势.....	89
§ 4.2 电极电势及其应用.....	94
一、Nernst方程.....	94
二、电极电势的应用.....	97
三、化学电源.....	101
§ 4.3 电解与电化学技术.....	105
一、电解装置与原理.....	105
二、电化学技术.....	108
习 题.....	113

第5章 材料化学..... 116

§ 5.1 概况.....	116
一、材料科学的发展.....	116
二、化学是材料发展的源泉	117
三、材料的分类方法.....	118
§ 5.2 金属及合金材料.....	119
一、金属元素在周期表中的分类.....	119
二、合金.....	121
三、常用合金.....	122
四、特种合金.....	123
五、非晶态金属.....	126
§ 5.3 有机高聚物.....	127
一、有机高分子化合物的结构和性能.....	127
二、通用塑料.....	129
三、工程塑料.....	130
四、功能高分子材料.....	133
§ 5.4 无机非金属材料.....	136
一、无机耐蚀材料.....	136
二、工程陶瓷.....	139
三、功能陶瓷材料.....	141
§ 5.5 复合材料.....	144
一、纤维增强树脂基复合材料.....	145
二、纤维增强金属基复合材料.....	145
三、纤维增强陶瓷基复合材料.....	146
§ 5.6 材料的腐蚀与老化.....	146
一、金属材料的腐蚀.....	146
二、高分子材料的老化.....	148
§ 5.7 材料化学保护方法概述.....	149
一、金属材料的一般保护方法.....	149
二、高分子材料防老化的一般方法.....	151
§ 5.8 材料的表面保护.....	151
一、工程涂料及涂装技术.....	151
二、电镀.....	156
三、气相沉积和真空镀膜.....	156
习 题.....	157

第6章 军用物资化学..... 159

§ 6.1 火药与炸药.....	159
一、火药.....	159
二、炸药.....	171
三、爆炸.....	176
四、炸药的特性参数.....	181
§ 6.2 军用毒剂.....	182
一、主要毒剂的分类及其化学结构.....	183
二、毒剂的主要物理性质及其作用.....	185
三、主要毒剂的重要化学性质.....	190
四、军用毒剂在防护中的基本化学原理.....	195
五、军用毒剂的消毒原理.....	197
§ 6.3 军用油料.....	203
一、液体燃料.....	204
二、润滑油.....	212
三、润滑脂.....	213
习 题.....	215

第7章 环境化学..... 217

§ 7.1 概述.....	217
一、环境、环境污染与环境保护的基本概念.....	217
二、人类与环境的关系——生态平衡.....	219
§ 7.2 环境的化学污染.....	221
一、大气污染.....	221
二、水体污染.....	228
三、20世纪世界十大公害事件.....	231
§ 7.3 战地环境.....	233
一、战地用水.....	233
二、战时食品.....	236
三、军事作业环境.....	236
§ 7.4 环境保护.....	238
一、大气净化.....	238
二、水体保护.....	239
三、大力开展城市绿化工作.....	240

习 题.....	241
附录1 一些基本物理常数.....	242
附录2 一些物质的标准热力学数据(298.15K).....	243
附录3 一些弱电解质在水溶液中的解离常数.....	246
附录4 一些物质的溶度积(298.15K).....	247
附录5 标准电极电势(298.15K).....	248

第1章 化学反应中的能量关系

化学反应进行时,常伴随有能量的变化。例如,煤的燃烧,会释放出大量的热;在空气中点燃镁条,会放出热量和眩目的白光;人们从干电池的化学变化中获得电能,等等。能量概念在化学研究中占有相当重要的地位。原子中电子能量的不同,是导致元素化学活性不同的根本原因。不仅如此,研究化学反应中的能量变化,还能使我们了解:一个特定的化学反应在通常情况下能否发生?如果不能,那又需要什么条件才能发生?反应可以进行到什么程度?上述问题属于化学热力学的内容,它的主要任务就是用某些特定的能量形式来研究和解决化学变化中的能量转换和方向、限度等问题。因此,本书首先要讨论化学反应中的能量关系。

§ 1.1 能量守恒及转化定律

一、基本概念

1. 体系与环境

我们知道,自然科学的研究对象是千变万化、丰富多采的自然界,其中各种事物、各个部分是始终不断相互影响并相互联系的。但是,为了研究问题的方便,在热力学上,先要确定研究对象的范围和界限。就是说,我们通常把某一物体或空间,人为地和自然界的其余部分划分开,作为研究的重点。被划出来作为研究对象的这一部分物体或空间,称为体系。体系以外的其他部分,就称为环境。实际上,环境通常是指与体系有相互影响的有限部分。在图1-1中,一个装有盐酸溶液的烧杯中,投入锌粒。如果我们只研究锌粒在盐酸溶液中发生的化学变化,那么,体系就是放有锌粒的盐酸溶液;液面上的空气和烧杯及其外部空间,就都是环境。在体系与环境之间,往往要进行物质和能量的交换而发生联系。按交换的情况不同,可以把体系分成三种类型。

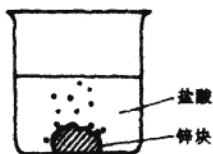


图1-1 体系和环境图例

(1) 敞开体系 体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。上述锌和盐酸的体系,就属于敞开体系。体系中产生的氢气逸出,进入环境,反应要放出热量,即体系放热,环境吸热。体系与环境之间同时有物质和能量的交换。

(2) 封闭体系 体系与环境之间只交换能量而没有物质交换。把锌粒和盐酸溶液放在

密封容器中组成的体系，就是封闭体系。它只能和外界环境交换热量而不能交换物质。

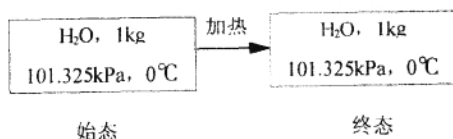
封闭体系是化学热力学研究中最常见的体系。除非另加说明，我们所讨论的体系都指的是封闭体系。

(3) 孤立体系 体系与环境之间既没有物质交换也没有能量交换。当然，孤立体系只是科学上的抽象，严格的孤立体系是没有的。实际上，它只能近似地体现。例如，上述装有锌粒和盐酸的封闭容器，如果绝热很好，同时忽略其重力及电磁场的影响，则可近似地当作孤立体系。

体系还有一种分类法。一个体系中，任何具有相同物理、化学性质的均匀部分，叫做体系的相。在不同的相之间，有明显的界面，一般可以用机械方法将它们分开。只有一个相的体系，叫做单相体系或均匀系，如糖水、盐水溶液和气体混合物等都是。具有两个或两个以上的相的体系，叫做多相体系或不均匀系，如图 1-1 中的体系、冰和水的体系、冰—水—水蒸汽体系以及互不相溶的 CCl_4 —水体系等。

2. 状态与状态函数

描写一个体系，必须确定它的一系列物理、化学性质。例如，温度、压力、组成、质量、体积、密度和能量等。这些性质的总和，就确定了体系的状态。例如，理想气体的状态，通常可用 p 、 V 、 T 、 n 等 4 个物理量来描写，其函数形式就是气态方程式 $pV = nRT$ 。当这些性质都有确定值时，就说体系处在一定的状态。反过来说，当体系的状态一定，体系的所有性质也都有确定值。如果其中任何一种性质有了改变，体系的状态就发生变化，从一个状态变到另一个状态。变化前的状态，通常称为起始状态(始态)，变化后的状态，则称为最终状态(终态)。例如，将 101.325kPa, 0℃ 时的 1kg H_2O 加热到 60℃ 这一变化，可以表示如下：



体系状态发生变化的经过，称为热力学过程。有各种不同的过程。若在整个过程中，温度恒定，就称为恒温过程；过程中体系的压力不变，并等于环境的压力，就称为恒压过程。在恒容过程中，体系的体积保持不变。如体系进行某种过程时与环境没有热交换，该过程就叫做绝热过程，等等。

描写体系状态的宏观性质，在热力学上称为状态函数。如上所述，体系的状态一定，状态函数的数值就有一个相应的确定值。如果状态发生变化，只要始态和终态一定，那么状态函数的变化值，即终态的状态函数和始态的状态函数值之差，就只有唯一的数值，不会因始态至终态所经历的具体过程不同而改变。若 X 是状态函数，则其变化值 $\Delta X = X_2 - X_1$ 是一确定值，与过程无关。这是状态函数的重要特性。物体的温度就是状态

函数的例子。一壶水从25℃加热到100℃烧开,无论加热的方式如何,也无论是一次烧开还是分几次加热烧开,其终态和始态的温度差 $\Delta t = 100^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 75^\circ\text{C}$,总是定值。显然,压力、体积也是如此。说明状态函数特性的另一实例,是物体在重力场中的势能(mgh)。势能也是状态函数。一定质量的物体,其势能只取决于它所处的高度,如所处的高度变化,则其势能也随之而改变。势能的变化值只决定于终态和始态的高度之差,而不依赖于用什么方式,沿着什么途径从一个高度变到另一个高度。就是说,势能的变化值,是与变化过程无关的量,只要始态和终态一定,它就是一个确定的值。在图1-2中,一个登山队如果分别从同一高度的始态沿 a 路线和 b 路线登山,尽管两条路线的长度和陡峭平缓的程度不同,但到达同一终点时所获得的高度,则是相同的。因此,势能的增加值也是相同的。而从出发点至终点所走的路程则不是状态函数,它不仅取决于选择起点和终点,也取决于登山的具体路线。途径不同,其数值也不相同。

反过来说,如果有一个物理量,其变化值只决定于体系的始态和终态,而与具体途径无关,那它一定就是或者对应着一个状态函数。掌握状态函数这个特点,对于学习热力学是很重要的。它可以帮助我们判断哪些物理量是状态函数。热力学的内容,实际上就是在一定条件下,利用若干特定的状态函数来解决能量转化(第一定律)以及变化的方向和限度(第二定律)等问题。实际的变化过程是比较复杂的,利用状态函数的这一特性,只要始态与终态相同,我们可以设想出其他理想的简单途径,计算出状态函数的变化量,这当然是很方便的事。



图1-2 势能是状态函数

二、能量守恒及转化定律

能量是物体做功和放热的潜在本领。能量可表现为各种具体形式,常见的有机械能、热能、电能、辐射能、化学能和核能等,它们之间可以相互转换。例如,煤的燃烧,是化学能转化为热能和光能;在蒸气机或内燃机中,热能可转变为机械能,借助于发电机又可转化为电能;而热能、电能、光能和机械能,在一定条件下,都可引发化学反应,从而转变为化学能。可以说,人类使用能量,实际上是将能量进行各种形式的变换。因此,掌握能量转化的规律,对于人们认识和改造自然,有十分重要的意义。

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,即能量守恒和转化定律。这一定律指出,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,从一个物体传递给另一个物体,而在转化和传递中能量的数量保持不变。即,能量不能无中生有,也不能无形消失。

任何物体都具有一定数量的能量。一个体系内部能量的总和,称为该体系的内能。体

系的内能包括体系内部各种分子的动能、分子间的势能、电子运动能、核能等，通常用符号 U 表示。由于物质内部的结构和运动形式是不可穷尽的，人们对物质内部的各种相互作用的能量的认识也是无止境的，因而无法知道体系内能的绝对数值。但热力学所感兴趣的并不是体系内能的绝对值，而是一个体系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 。内能既是体系能量的总和，只取决于状态，因此，内能是一个状态函数。就是说，体系的内能在一定状态下，只能有确定的数值，其变化值 ΔU 只决定于起始状态和最终状态，而与变化的途径无关。当体系发生变化，如体积、压力、温度和化学组成发生变化时，体系的内能也随之发生相应的变化。对于封闭体系来说，此时，体系与环境之间往往发生能量的交换。这种能量交换通常有热和功两种形式。假设某一体系的最初状态内能为 U_1 ，体系吸收热量为 Q ，对体系做功为 W 而变到终态，终态内能为 U_2 。

根据第一定律

$$U_2 = U_1 + (Q + W)$$

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

或

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

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：在封闭体系中，状态发生变化时，体系内能的变化量等于体系吸收的热量加上环境对体系所做的功。

1. 符号

式(1-1)中各项所用的符号，习惯上有如下规定：

热量 (Q) 体系从环境吸收热量为“+”，体系释放热量为“-”。

功 (W) 环境对体系做功为“+”，叫做正功，体系对环境做功为“-”，叫做负功。

$\Delta U = U_2 - U_1$ ，是终态内能和始态内能之差。当 $\Delta U < 0$ 时，表示体系内能减少； $\Delta U > 0$ 时，表示体系内能增加。

式(1-1)中各物理量所用单位应一致，SI 单位中一律用 J 或 kJ。

2. 热量

这是我们最熟悉的能量形式，它是因温度不同而在物体间传递的能量。一般来说，加热可使物体温度升高，放热则温度降低。但热量和温度并不是一回事。在中学物理中，我们知道，单纯地使物体温度升高时，物体所吸收的热量应为

$$Q = mC(t_2 - t_1) = mC \cdot \Delta t$$

其中： m 为物体的质量， Δt 为温度差， C 为物体的热容，其单位为 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

如果有物质的聚集状态变化，则吸收或放出热量为

$$Q = m \cdot L_h$$

L_h 称为潜热, 包括熔化热、凝固热、气化热和升华热等。单位用 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示。

3. 功

物体受到力 (F) 的作用, 沿力的方向移动了距离 (Δs), 则功 (W) 应等于两者的乘积

$$\text{功}(W) = \text{力}(F) \times \text{距离}(\Delta s)$$

功的种类很多。例如, 将橡皮拉长, 做了伸长功; 物体下落, 做了重力功; 电池在电动势作用下传递电荷, 就做了电功; 气体膨胀或压缩, 产生体积功等。通常将除体积功外的其他形式的功, 称为有用功。在热力学中, 体积功是一个重要概念。如图 1-3 所示, 圆筒内盛有气体, 截面积为 A , 圆筒上活塞的外压强为 p (假设活塞无质量)。如果圆筒内气体膨胀, 把活塞推出 Δs 的距离, 活塞与圆筒的摩擦力忽略不计, 那么, 该体系对外所做的功应为

$$\begin{aligned} W &= F \times \Delta s \\ &= p \cdot A \cdot \Delta s \\ (\text{因为 } p &= \frac{F}{A}, \text{ 所以 } F = p \cdot A) \end{aligned}$$

$A \cdot \Delta s$ 是气体膨胀时体积的增加量 ΔV , 于是

$$W = p \cdot \Delta V \quad (1-2)$$

式(1-2)就是体积功的定义式。其单位常用 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$, 即 J 。

4. 内能

内能 (U) 是状态函数, 而热量 (Q) 和功 (W) 却不是状态函数。下面的例子可以说明这一点。例如, 在 101.325kPa 下, 将 $1\text{kg H}_2\text{O}$ 从 0°C (始态) 升温到 100°C (终态), 可有两种方式:

(1) 将 $1\text{kg } 0^\circ\text{C}$ 的 H_2O , 盛在传热容器内, 放入 100°C 的恒温器中, 直到温度相同。如果忽略 H_2O 体积的变化, 此过程未做功, $W = 0$, 而 H_2O 吸收热量为

$$Q = 1\text{kg} \times (100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \times 4.184\text{kJ} / (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) = 418.4\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 418.4\text{kJ}$$

即体系内能增加 418.4kJ 。

(2) 在绝热容器中用机械搅动, 消耗功以将 0°C 的 H_2O 升温至 100°C 。此过程无热量传递, $Q = 0$; 环境对体系做功。根据热功当量, 使 $1\text{kg H}_2\text{O}$ 水温升高 100°C 所消耗的功应为

$$W = + 418.4\text{kJ} \text{ (环境对体系做功)}$$

$$\Delta U = Q + W = 0 + 418.4\text{kJ} = 418.4\text{kJ}$$

体系内能同样增加 418.4kJ

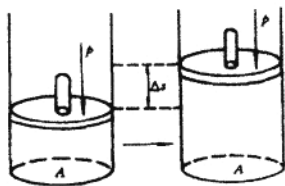


图1-3 体积功示意图

此外, 还可以用边加热、边做功等无数种方式, 同样可从上述始态变到终态。

可见, Q 和 W 同 U 性质完全不同, 它们的数值不仅取决于始态和终态, 还取决于具体的变化途径, 途径不同, 其数值也会不同。

5. 在孤立体系中, 体系与环境不交换能量, 即 $Q=0$, $W=0$, 所以 $\Delta U=0$, 即其内能为常数。换句话说, 孤立体系的内能守恒, 保持不变。

如果不是孤立体系, 则可以设想把体系和与之密切相关的环境合并成一个近似的孤立体系, 此时总内能变化($\Delta U_{\text{总}}$)应为体系与环境内能变化的总和, 即 $\Delta U_{\text{总}} = \Delta U_{\text{体}} + \Delta U_{\text{环}} = 0$ 或 $\Delta U_{\text{环}} = -\Delta U_{\text{体}}$ 。就是说, 一个体系的内能变化值与环境的内能变化, 数值相等而符号相反。体系吸收的能量必等于环境减少的能量。

历史上, 曾有不少人梦想制成一种不消耗任何能量而不断对外做功的“第一种永动机”, 结果都失败了。既然内能是状态函数, 既然能量守恒, 要在内能不变($\Delta U=0$), 不消耗外界能量($Q=0$), 而要对外做功($W<0$), 这显然是违背能量守恒及转化定律, 亦即与式(1-1)相矛盾, 是绝不可能的!

§ 1.2 化学反应中的热效应

前面说过, 化学变化常常伴随着热量的放出和吸收。吸收热量才能进行的反应, 称为吸热反应。放出热量的反应, 则称为放热反应。应用热力学第一定律, 可以定量地研究化学反应中热量变化的规律, 这部分内容, 通常称为热化学。

一般的化学反应, 只涉及到体积功而不做其他形式的功。在热化学中, 通常把只做体积功, 反应前后温度相同时, 体系吸收或放出的热称为该反应的热效应, 以区别于一般意义的热。

一、恒压热效应与恒容热效应

大多数化学反应是在恒压条件下进行的。例如, 开口容器液体中的反应, 或保持恒定压力的气体反应(外压力不变, 体系压力与外压力相等), 都属于恒压过程。为保持体系压力恒定, 一般说反应体积会发生变化。反应前后体积增加时, 体系对外做功; 体积减小时, 环境对体系做功。如果只做体积功而不涉及其他形式的功, 则第一定律可写成

$$\Delta U = Q + W = Q + p \cdot \Delta V$$

恒压热效应记为 Q_p ,

$$Q_p = \Delta U - p \cdot \Delta V$$

如果变化前后的内能和体积分别表示为 U_1 、 U_2 和 V_1 、 V_2 , 上式可改写为

$$Q_p = U_2 - U_1 - p(V_2 - V_1) = (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1) \quad (1-3)$$

从式(1-3)中可见, 恒压热效应(Q_p)的大小只决定于初始状态的 $U_1 - pV_1$ 和最终状态 U_2