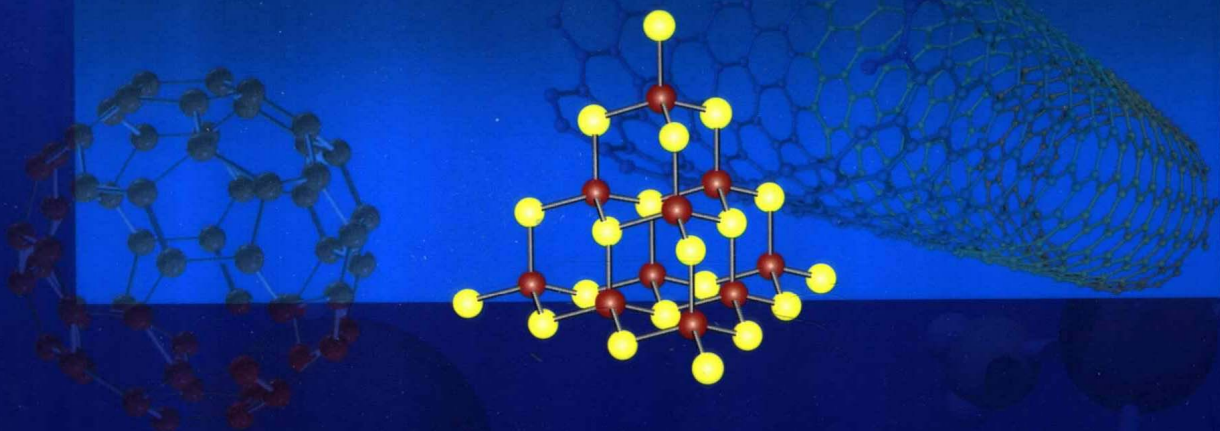


高 等 学 校 教 材

GONGKE HUAXUE GAILUN

工科化学概论

● 徐 瑛 周宇帆 刘 鹏 编



化学工业出版社

高等学校教材

工科化学概论

徐 瑛 周宇帆 刘 鹏 编



化学工业出版社

· 北京 ·

为适应 21 世纪高素质人才培养的需要,作者在编写本书时,结合多年的教学实践,在加强化学热力学、化学动力学和物质结构等化学基础的同时,注重化学与工程、社会、生活实际的联系,引导学生运用化学的理论、观点和方法去审视目前发展迅速的材料、能源、环境、生命等社会热点论题,突出体现工科特色,关注现代科技新进展。

本书不仅可作为高等工院校非化学化工类有关专业学生普通化学、大学化学或工程化学课程的通用教材,也可作为其他类型高等学校的教学参考书,还可供工程技术人员、自学者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工科化学概论/徐瑛,周宇帆,刘鹏编. —北京:化学工业出版社,2007.7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-00807-7

I. 工… II. ①徐…②周…③刘… III. 化学-高等学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 101218 号

责任编辑: 窦 臻

装帧设计: 韩 飞

责任校对: 陈 静

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 17 $\frac{3}{4}$ 字数 459 千字 2007 年 8 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

序

化学是什么？尽管它作为独立学科已有 300 多年了，然而众说纷纭。这正好也反映了今天的化学仍是一门很有活力的、尚在蓬勃发展中的科学。虽然它很难用一句话说明道清，但是《中国大百科全书》（化学卷）告诉我们：“化学是研究物质的性质、组成、结构、变化和应用的科学”，这个说法言简意赅地阐明了化学的对象、内涵和目的。

用这个看法综观本书可知，第 2、3、5 章的主题是物质的性质，其抓住化学过程主要是在溶液中进行的这一特点，重点讨论了溶液化学、氧化还原、表面诸性质；第 4 章着重介绍了原子、分子与晶体的组成与结构，突出化学键问题，由此切入来理解化学过程的内因；第 1 章则讨论了物质化学变化的规律，涉及在一定条件下化学反应的可能性——化学热力学与化学平衡，化学反应的现实性——化学动力学和反应历程。对于应用，本书具体关联到与应用化学密切联系的最活跃的四大舞台：材料、能源、环境和生命科学。第 6、7、8 章概括了无机非金属、金属和有机高分子三大类重要材料；第 9 章和第 10 章讨论了化学与能源；第 11 章和第 12 章则涉及了化学与环境及化学与生命的联系。

近半个多世纪以来，化学发展迅猛。化学家几乎每年都要创造约 100 万种以上的新物质，日益深刻地影响着人类衣、食、住、行、用等现代生活的方方面面，与其他学科共同分担对材料、能源、生命、环境、信息等重要领域新的突破与发展。本书的内容设计，能帮助每位工科大学生对人类社会生活中无法避开的化学作一些必要的了解，增强他们的科学素质。这种素质的提高将会对他们进一步处理、研究各类问题提供思路和办法，有益于科学地、和谐地认识物质世界、改造物质世界、保护物质世界和尊重物质世界。

本书作为高等工科院校化学课教材定会受到广大读者的欢迎。

屈松生

2007年3月
于珞珈山

前 言

“General Chemistry”，意为化学概论、化学导论、化学总论或普通化学，是国外对刚进入大学一年级学生开设的一门介绍自然科学的必修课。《工科化学概论》是高等院校非化学化工类工科有关专业学生一门重要的基础课程，是培养全面发展的现代高级工程技术人员和相关管理人才知识结构和综合能力的重要组成部分。本书从物质的化学组成、化学结构和化学反应出发，深入浅出地介绍有现实应用价值和潜在应用价值的基础理论和基本知识，密切联系现代工程技术中遇到的诸如材料的加工与防护、能源的开发与利用、环境的污染与保护及生命科学中的有关化学问题，了解化学与其他学科间的交叉渗透，其目的主要是帮助学生建立物质变化的观点和能量变化的观点，提高学生的科学素质和创新能力，顺应“厚基础、宽口径、重素质、强能力”的培养模式，以利于学生在今后的工作中能有意识地运用化学知识去观察、分析和解决专业及日常生活中所涉及的化学问题。

本书是多年来教学实践经验的总结，在吸收国内外同类教材优点的同时，还力求具有以下特点：

1. 考虑与中学化学课程的衔接，保证基础，突出重点，涉及知识宽泛，应用面广。
2. 力图使教材叙述严谨，通畅流利，深入浅出，图文并茂，以利教学。
3. 各章后有基本要求和形式多样、具有代表性及一定趣味性的习题，便于学生理解、掌握、巩固和提高。
4. 中英文结合。为适应教学改革及与国际接轨的需要，适量引入重要的英文专业词汇，重点内容选择性编写了部分英文例题与习题，书后附有中文对照，使学生能够尽早熟悉英文的科技语言。
5. 突出体现工科特色，强调理论与工程实际的联系，关注社会热点，对化学与材料、能源、环境和生命的关系进行了翔实的阐述，并注意反映化学和现代工程技术的新进展。
6. 贴近生活，把化学向人们的衣、食、住、行、用渗透，提高学生的学习兴趣。
7. 本书有配套的多媒体课件、习题解答、网络课程等教学资源，充分运用现代教学手段，益于教师教学与学生学习。
8. 全书贯彻法定计量单位和符号。

本书第1、2、3、4、5、6章由徐瑛编写，第7、8、9、10章由周宇帆编写，第11、12章由刘鹏编写，全书由徐瑛负责统稿。

初稿承蒙武汉大学屈松生教授主审，提出了很多宝贵的修改意见和建议，而且还欣然挥笔为本书作序。本书在编写过程中，得到了武汉理工大学各级领导和同行的大力支持，还得到化学工业出版社的热情帮助，在此一并致以衷心感谢。

由于编者水平有限，书中难免出现缺点和纰漏，敬请广大读者不吝赐教。

编 者
2007年6月

目 录

第 1 章 化学反应基本规律	1
1.1 化学反应中的能量关系	1
1.1.1 热力学基本概念	1
1.1.2 能量守恒与转化定律	3
1.1.3 焓与焓变	3
1.1.4 化学反应热效应的计算	5
化学视野 盖斯	8
1.2 化学反应的方向和吉布斯自由能变	9
1.2.1 自发过程与熵	9
1.2.2 吉布斯自由能与化学反应的方向	11
化学视野 吉布斯	15
1.3 化学反应进行的程度和化学平衡	15
1.3.1 化学平衡和平衡常数	15
1.3.2 化学平衡的移动	19
1.4 化学反应速率	20
1.4.1 化学反应速率的表示方法	21
1.4.2 影响化学反应速率的因素	21
1.4.3 影响多相反应速率的因素	25
化学视野 阿伦尼乌斯	26
基本要求	26
习题	26
第 2 章 溶液化学与离子平衡	31
2.1 溶液的通性	31
2.1.1 溶液的蒸气压下降	31
2.1.2 溶液的沸点上升和凝固点下降	32
2.1.3 渗透压	33
2.2 酸碱平衡	35
2.2.1 一元弱酸、弱碱的解离平衡	35
2.2.2 多元弱酸的分级解离平衡	37
化学视野 智商与酸度——IQ 值与 pH 值	38
2.2.3 同离子效应和缓冲溶液	38
2.2.4 酸碱的质子理论	41
2.3 配位平衡	42
2.3.1 配位化合物的基本概念	42
2.3.2 配离子在溶液中的解离平衡	44

2.3.3 配位平衡的移动	45
2.3.4 配合物的应用	45
2.4 沉淀—溶解平衡	46
2.4.1 溶度积	46
2.4.2 溶度积规则及其应用	48
2.5 锅炉用水处理	50
2.5.1 锅炉用水中杂质的危害	51
2.5.2 水质指标	52
2.5.3 炉内锅水处理	53
2.5.4 炉外给水处理	54
2.5.5 汽水共腾现象	55
基本要求	55
习题	55
第3章 氧化还原反应与电化学	59
3.1 氧化还原反应	59
3.1.1 氧化数(氧化值)	59
3.1.2 氧化还原的基本概念	60
3.1.3 氧化还原反应方程式的配平	60
3.2 原电池和电极电势	61
3.2.1 原电池	61
3.2.2 电极电势	62
3.3 电解及其应用	69
3.3.1 电解池	69
3.3.2 分解电压和超电势	70
3.3.3 电解的产物	71
3.3.4 电解的应用	71
3.4 金属的腐蚀与防护	72
3.4.1 化学腐蚀	72
3.4.2 电化学腐蚀	72
3.4.3 金属腐蚀的防护	74
化学视野 龋齿——发生在牙齿上的电化学腐蚀	76
基本要求	76
习题	76
第4章 物质结构基础	80
4.1 原子结构	80
4.1.1 核外电子运动状态	80
4.1.2 多电子原子核外电子分布方式	84
4.1.3 原子的电子层结构与元素周期律	86
化学视野 门捷列夫	89
4.2 化学键与分子结构	90

4.2.1	化学键	90
4.2.2	分子的空间构型和杂化轨道理论	93
4.2.3	分子间相互作用力	96
4.3	晶体结构	98
4.3.1	晶体的基本类型	99
4.3.2	混合键型晶体	102
4.3.3	晶体缺陷	104
	化学视野 科学家鲍林	105
	基本要求	105
	习题	105
第5章	表面与胶体化学	110
5.1	表面吉布斯自由能与表面张力	110
5.1.1	表面吉布斯自由能	110
5.1.2	表面张力	111
5.1.3	影响表面张力的因素	112
5.2	吸附现象	113
5.2.1	吸附现象及其本质	113
5.2.2	物理吸附和化学吸附	113
5.2.3	影响吸附作用的因素	113
5.3	表面活性剂	114
5.3.1	表面活性剂及其分类	114
5.3.2	表面活性剂的基本性质	116
5.3.3	表面活性剂的应用	117
5.4	胶体	120
5.4.1	胶体的定义和分类	121
5.4.2	胶体的性质	121
5.4.3	胶团的结构	123
5.4.4	溶胶的稳定性和聚沉	124
5.4.5	凝胶	126
	基本要求	127
	习题	127
第6章	化学与无机非金属材料	130
6.1	无机非金属材料概述	130
6.2	硅的含氧化合物	130
6.2.1	二氧化硅	130
6.2.2	硅酸	131
6.2.3	硅酸盐	132
6.3	传统硅酸盐材料	132
6.3.1	水泥	133
6.3.2	混凝土	135

6.3.3 玻璃	137
6.3.4 陶瓷	137
6.4 新型无机非金属材料	138
6.4.1 特种陶瓷	138
6.4.2 纳米陶瓷与纳米材料	142
基本要求	143
习题	143
第7章 过渡元素化学与金属材料	145
7.1 过渡元素通性	145
7.1.1 熔点、沸点及硬度	145
7.1.2 金属活泼性	146
7.1.3 多种氧化数	147
7.1.4 形成配合物的性质	147
7.1.5 离子的颜色	147
7.2 常用金属材料	148
7.2.1 合金的结构类型	148
7.2.2 钢铁	149
7.2.3 有色金属及其合金	151
7.3 金属的电化学加工	153
7.3.1 电解抛光	153
7.3.2 电解加工	153
7.3.3 阳极氧化	154
7.4 金属的腐蚀类型	154
7.4.1 均匀腐蚀	154
7.4.2 局部腐蚀	155
7.5 金属清洗	158
7.5.1 金属除油	158
7.5.2 金属酸洗	160
7.6 新型金属材料	161
7.6.1 高温合金	161
7.6.2 磁记录材料	162
化学视野 稀土磁光材料	163
基本要求	163
习题	164
第8章 高分子化学与有机材料	165
8.1 高分子化合物概述	165
8.1.1 高分子化合物的合成	165
8.1.2 高分子化合物的命名和分类	166
8.1.3 高分子化合物的结构	167
8.1.4 高分子化合物的基本特性	169

8.1.5 高聚物的改性	171
8.2 有机高分子合成材料简介	172
8.2.1 塑料	172
8.2.2 合成橡胶	174
8.2.3 合成胶黏剂	176
8.2.4 涂料	178
8.3 功能高分子材料	180
8.3.1 高分子液晶材料	180
8.3.2 导电高分子材料	180
8.3.3 光敏高分子材料	181
8.3.4 生物医用高分子材料	181
8.4 复合材料	181
8.4.1 复合材料中的基体材料和增强材料	182
8.4.2 复合材料的分类	182
8.4.3 聚合物基复合材料	183
8.4.4 其他类型复合材料简介	184
化学视野 聚合物薄膜太阳能电池	185
基本要求	185
习题	185
第9章 化学与能源	187
9.1 能源的分类与能量的转化	187
9.1.1 能源的分类	187
9.1.2 能量的转化	188
9.2 煤炭	188
9.2.1 煤的形成	188
9.2.2 煤的化学组成与结构	189
9.2.3 煤的清洁燃烧与综合利用(洁净煤技术)	190
9.3 石油和天然气	192
9.3.1 石油的形成和组成	192
9.3.2 石油的加工炼制	194
9.3.3 石油燃料	196
9.3.4 天然气	197
9.4 核能	198
9.4.1 核反应	199
9.4.2 核电站原理	201
9.4.3 核能的开发利用	201
9.4.4 核能开发中的化学课题	202
9.5 化学电池	202
9.5.1 锌锰干电池	202
9.5.2 铅蓄电池	202
9.5.3 燃料电池	203

9.5.4 高能电池	204
9.6 节能与新能源开发	204
9.6.1 节能	204
9.6.2 太阳能	205
9.6.3 氢能	207
9.6.4 生物质能	208
9.6.5 其他新能源	209
化学视野 磁流体发电	209
基本要求	210
习题	210
第 10 章 燃油与润滑油、脂	212
10.1 原油和成品油的主要性能指标	212
10.2 燃油	214
10.2.1 汽油	214
10.2.2 柴油	216
10.2.3 重油	219
10.2.4 燃料添加剂	221
10.3 润滑油和润滑脂	222
10.3.1 摩擦与润滑	222
10.3.2 润滑油的组成和分类	223
10.3.3 润滑油的性能和添加剂	224
10.3.4 润滑脂	228
10.4 油品管理和使用中的安全问题	231
10.4.1 燃烧与燃烧反应	231
10.4.2 油品的易燃易爆性和毒性	232
10.4.3 油品易产生静电的性质	233
基本要求	236
习题	236
第 11 章 化学与环境	238
11.1 物质变化与环境污染	239
11.1.1 大气污染	239
11.1.2 水污染	241
11.1.3 废料、有害物质污染	245
11.2 环境问题与化学的关系	246
11.2.1 大气污染的化学治理	247
11.2.2 水污染的化学治理	248
11.2.3 工业废弃物污染的化学治理	249
11.2.4 化学对环境保护的其他作用	250
基本要求	250
习题	250

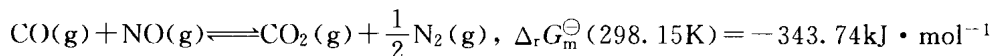
第 12 章 化学与生命	252
12.1 水.....	252
12.2 无机盐.....	253
12.2.1 常量元素.....	254
12.2.2 微量元素.....	257
基本要求.....	261
习题.....	261
附录	262
附录一 常用数据资料.....	262
附表 1 一些基本物理常数	262
附表 2 一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔吉布斯函数和标准摩尔熵的数据 (298.15K, 100kPa)	262
附表 3 常见弱酸或弱碱的解离常数 (298.15K)	266
附表 4 常见配离子的稳定常数 (298.15K)	266
附表 5 常见难溶电解质的溶度积 (298.15K)	266
附表 6 常见氧化还原电对的标准电极电势 (298.15K)	267
附录二 英文例题习题中文对照.....	268
参考文献	271

第 1 章

化学反应基本规律

(Basic Principles of Chemical Reactions)

化学是在原子和分子水平上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。研究一个化学反应，常常必须考虑以下两个方面的问题。首先是这个反应的可能性，即化学反应在指定条件下能否发生？反应的完全程度如何？反应过程中能量如何变化？这些属于化学热力学 (chemical thermodynamics) 研究的范畴。例如，空气中有取之不尽的氮和氧，是否可利用氮和氧作用生成氧化氮，进而生产硝酸呢？热力学证明氮和氧在常温常压下不可能发生反应，因此不必为寻找催化剂而枉费心机。该反应在高温时才能发生，创造高温反应条件，以空气为原料制硝酸的研究已经成功。此外，对那些有可能正向进行的反应，我们还要研究反应的现实性问题：即化学反应进行的快慢如何？反应经过什么样的历程？这些属于化学动力学 (chemical kinetics) 研究的范畴。例如，汽车尾气污染物 CO 和 NO 之间的反应：



从热力学的角度看，进行的趋势很大（学完本章部分知识，就可以理解和判断了），但实际上并没有明显看到此反应进行，这是因为反应速率很慢，要利用这个反应治理或改善汽车尾气对环境的污染，若不设法提高反应速率，则不能付诸实践。因此，研制该反应的催化剂成为当今人们非常感兴趣的课题。解决这些问题对理论研究和生产实践都有重要意义。

可见，解决一个实际问题（化学反应）需要许多化学知识，上述提到的化学热力学和化学动力学是化学学科的重要理论。本章简明介绍热力学函数焓、熵、吉布斯自由能等概念以及化学热力学和化学动力学的基本知识，着重讨论反应进行的方向、程度和速率三大问题。

1.1 化学反应中的能量关系

1.1.1 热力学基本概念

化学热力学是研究在化学反应中伴随发生的能量转换和传递的学科，热力学研究大量质点所组成的集合体的宏观性质，只着眼于物质变化中的起始状态和最终状态，不涉及物质内部的结构以及化学反应的速率和机理。

1.1.1.1 系统和环境

化学上，为了研究问题的方便，把一部分物质或空间与其周围的物质或空间分开，被划分出来作为研究对象的这部分物质或空间称为系统（或体系）(system)，与系统密切相关的其余部分称为环境 (surrounding)。如研究物质在溶液中的反应，这个溶液就是我们研究的系统，而盛溶液的烧杯，溶液上方的空气等都是环境。

按系统与外界之间的能量和物质的交换关系，可将系统分为如下三类。

- (1) 敞开系统 (open system) 系统与外界之间既有能量交换又有物质交换。
- (2) 封闭系统 (closed system) 系统与外界之间只有能量交换没有物质交换。

(3) 孤立系统 (isolated system) 系统与环境之间既无能量交换又无物质交换。

例如一敞口杯中盛有热水,以热水为系统,则是敞开系统;若杯上加一个不让水蒸发的盖子,则为封闭系统;若将杯子换成一个理想的保温瓶,杜绝能量交换和物质交换,则为孤立系统。孤立系统只是科学上的抽象,绝对的孤立系统是不存在的。封闭系统则是化学研究中最常见的系统。

1.1.1.2 状态和状态函数

描述系统所处的状态必须确定它的一系列物理、化学性质,如组成、质量 (m)、温度 (T)、体积 (V)、压力 (p)、密度 (ρ) 等。也就是说,系统的状态是由上述这些宏观性质来描述的,状态是系统一切宏观性质的综合。如描述某容器内气体的状态,就要确定该气体的体积、温度、压力及气体物质的量 (n) 等宏观物理量。这些确定系统状态的物理量称为状态函数 (state function)。一旦系统的状态函数都确定后,系统就处于一定的状态;当某个状态函数发生变化时,系统的状态也随之而变。系统的所有状态函数之间是相互联系的,可以独立变化的状态函数的数目是一定的,只要这些数目的状态函数值确定了,也就可以推知其他的状态函数的值。系统任何状态函数的变化值,只与系统的起始状态和终止状态有关,而与变化的途径无关。例如一杯 50g 的水的始态是 293K、100kPa,其终态是 333K、100kPa,不管采取什么途径,其温度的改变量 ΔT 都是 40K,温度 T 是状态函数。通过下面的讨论,将会加深对上述状态函数的重要性质的理解。

1.1.1.3 热和功

热和功是系统状态变化时,与环境交换或传递能量的两种不同形式。在热力学上,把系统与环境之间因温度不同而交换或传递的能量称为热 (heat),用 Q 表示,并规定:若系统从环境吸收热量,则 $Q > 0$;若系统放出热量给环境,则 $Q < 0$ 。除了热以外的其他一切系统与环境之间交换或传递的能量都称为功 (work),用 W 表示,并规定:系统对环境作功,则 $W < 0$;环境对系统作功,则 $W > 0$ 。功包括体积功、电功、表面功等。例如,对有气体参加的反应都会引起很大的体积变化 (ΔV),此时系统反抗外压 p_{ex} 所做的体积功为

$$W = -p_{\text{ex}}\Delta V \quad (1.1)$$

热和功的单位均为能量单位。按法定计量单位,以焦耳 (J) 或千焦 (kJ) 表示。

热和功只有在能量交换过程中才会出现,如果没有发生任何变化,也就没有热和功。热和功都与状态变化所经历的途径有关。例如,高处的石头落到平地,可采取不同的下落方式:若是自由下落,则没有做功,放出较多的热量;若通过另一端系有重物的滑轮下落,就可以举起重物做功,放出的热就较少。可见,相同始终态的石头因下落方式、途径不同,系统所做的功和放出的热可以不同,因而热和功都不是系统的状态函数。但只要石头下落的始态和终态的高度确定,其势能的变化就是相同的,即势能是状态函数。

1.1.1.4 热力学能 (内能)

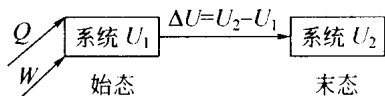
系统内部能量的总和称为热力学能 (thermodynamic energy),也称为内能 (internal energy),用符号 U 表示。系统的热力学能包括系统内部各种质点 (分子、原子、离子等) 的分子平动能、分子间势能、分子内部的转动能和振动能、电子运动能、核能等 (不包括系统整体运动的动能和系统整体处于外力场中具有的势能)。由于系统内部质点运动及相互作用很复杂,至今人们还不能完全认识微观粒子的全部运动形式,所以热力学能的绝对值还无法知道。但当系统由一个状态变化到另一个状态时,系统热力学能的变化值可根据系统和环境间的能量交换 (即功和热的传递) 来确定。热力学能既然是系统内部能量的总和,它就是系统本身的性质,只取决于状态,一定状态下系统应有一定的内能数值,当系统状态发生变化时,热力学能也就必然发生改变。此时,热力学能的改变量只取决于系统的始态和终态,

而与其变化的途径无关。故热力学能是一个状态函数。且在一定条件下，系统的热力学能与系统中物质的量成正比，即热力学能具有加和性。

1.1.2 能量守恒与转化定律

“在任何过程中，能量是不会自生自灭的，只能从一种形式转化为另一种形式，在转换过程中能量的总和不变。”此即能量守恒与转化定律 (law of conservation and transformation of energy)。这个定律是人类长期经验的总结。

把能量守恒与转化定律应用于具体的热力学系统，就得到热力学第一定律 (first law of thermodynamics)。设有一封闭系统，其始态热力学能为 U_1 ，若系统从环境中吸热 Q ，得到功 W 后，使之变为热力学能为 U_2 的末态：



由能量守恒定律，系统吸收的热量与系统所得到的功都增加了系统的热力学能。

即
故

$$U_2 = U_1 + W + Q$$

$$U_2 - U_1 = Q + W \quad \text{或} \quad \Delta U = Q + W \quad (1.2)$$

此即热力学第一定律的数学表达式，它表示系统的状态变化时，系统热力学能的变化必定等于系统与环境以功和热的形式所传递能量的代数和。该式说明热力学能、热、功可以相互转化，并表述它们转化时的数量关系。

使用式(1.2)时，不仅要注意式中三个物理量的量纲必须一致，而且要正确使用热与功的符号。

【例 1.1】 某系统从环境吸热 50J，对环境做功 30J，求系统的热力学能变化值。

解：依题意 $Q = +50\text{J}$ ， $W = -30\text{J}$ ，则

$$\Delta U_{\text{系}} = Q + W = 50 + (-30) = +20\text{J}$$

这说明系统在状态变化中净增加 20J 能量，此时，环境必失去 20J 能量，即

$$\Delta U_{\text{环}} = -\Delta U_{\text{系}} = -20\text{J}$$

或

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

这就体现了能量守恒定律。因此，热力学第一定律也可以表示为，在宇宙（系统+环境）中的总能量是恒定不变的。

自从能量守恒与转化定律提出以后，人们越来越广泛地认识到能量的重要性。不仅无机界的一切过程离不开能量，生命过程、自然界的生存、甚至人类的经济生活也都离不开能量。当今，人们讨论全球生存的一个重要问题就是能源问题，人们为合理利用和开发新能源在作不懈的努力。有关问题将在第 9 章讨论。

1.1.3 焓与焓变

许多化学反应和物理变化都伴随着热量的吸收和放出。人们把等温（反应物与生成物的温度相等）条件下，反应系统只做体积功时化学反应所吸收或放出的热量称为化学反应的热效应，简称反应热 (heat of reaction)。根据反应条件的不同，反应热可分为恒容反应热 (heat of reaction at constant volume) 和恒压反应热 (heat of reaction at constant pressure)。

如果化学反应只做体积功，则由式(1.2)得

$$Q = \Delta U + p_{\text{ex}} \Delta V \quad (1.3)$$

一般情况下，如果化学反应在密闭容器内进行，就是恒容过程。因为体积不变，则

$$Q_V = \Delta U \quad (1.4)$$

即恒容反应热 Q_V 在数值上等于系统热力学能的变化。但应注意, 从式(1.4) 不应得出热是状态函数的错误结论。该式仅表明在恒容且不做非体积功这一特定条件下, 恒容反应热 Q_V 和热力学能的改变值 ΔU 相等, 并不表示热和热力学能在概念和性质上完全相同。

一般情况下, 如果化学反应在敞口容器内进行, 就是恒压过程。恒压条件下 $p_1 = p_2 = p_{\text{ex}} = p$, 则式(1.3) 变为:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

$$\text{即 } Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \quad (1.5)$$

将 $(U + pV)$ 合并, 称 $(U + pV)$ 为焓 (enthalpy), 并用符号 H 表示。即定义:

$$H \equiv U + pV \quad (1.6)$$

则式(1.5) 可简化为

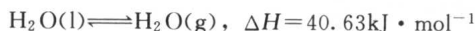
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.7)$$

$$\Delta H = Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1.8)$$

可见, 恒压反应热 Q_p 在数值上等于系统焓的变化, 即焓变 (enthalpy change) ΔH , 它来自两个部分: 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完成的体积功。

【例 1.2】 在 100°C 和 101.325kPa 下, 由 $1\text{mol H}_2\text{O}(\text{l})$ 气化变成 $1\text{mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 。若 $\Delta H = 40.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 ΔU 为多少? 在此气化过程中 ΔH 和 ΔU 是否相等?

解: 该气化过程可表示为



这一过程是在恒温恒压和只做体积功的条件下进行的。根据式(1.8) 可得

$$\Delta H = Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT, \text{ 即 } \Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta U = 40.63 - (1-0) \times 8.314 \times 10^{-3} \times (273.15 + 100) = 37.53\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

显然, 此气化过程中 ΔH 和 ΔU 不相等, 但相差不大。

系统与环境交换的热常用热量计测量, 可在恒容条件下测量 Q_V , 恒压条件下测量 Q_p , 两者可互相推算。

例如用弹式量热计可精确测得恒容条件下的反应热 Q_V 。弹式量热计结构如图 1-1 所示。在弹式量热计中, 有一个高强度钢制的容器, 该容器形状像小炸弹, 所以叫“钢弹”。钢弹放在装有一定质量水的绝热容器中, 测量反应热时, 将称重后的反应物装入钢弹内, 并向钢弹内通入一定量燃烧反应所需的高压氧气, 所以, 钢弹也叫“氧弹”; 精确测量系统的起始温度后, 用电火花引发反应。如果所测的是一个放热反应, 则反应放出的热量使系统 (包括钢弹及内部物质、水和钢质容器等) 的温度升高, 可用温度计测出系统的终态温度。

弹式量热计所吸收的热量 (即反应热) 可分为两部分: 一部分是钢质容器内水所吸收的热量, 以 $Q_{\text{水}}$ 表示, 则:

$$Q_{\text{水}} = C_{\text{水}} m \Delta T$$

式中, $C_{\text{水}}$ 为水的质量热容, 等于 $4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; m 为水的质量; T 为热力学温度。

另一部分是钢弹及内部物质和钢质容器等所吸收的热量, 以 $Q_{\text{弹}}$ 表示。若用 C 表示钢弹及其组件温度每升高 1K (或 1°C) 所需要的热量 (热容), 则钢弹所吸收的热量为 $Q_{\text{弹}} = C \Delta T$ 。显然反应所放出的热量在数值上等于水所吸收的热量和钢弹所吸收的热量的总和, 即

$$Q_V = -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}) = -(C_{\text{水}} m \Delta T + C \Delta T) \quad (1.9)$$

U 、 p 、 V 是系统的状态函数, 其组合得到的焓 H 也是状态函数, 具有能量的单位。焓和热力学能一样, 其绝对值目前无法知道, 但在一定条件下可以从系统与环境间热量的

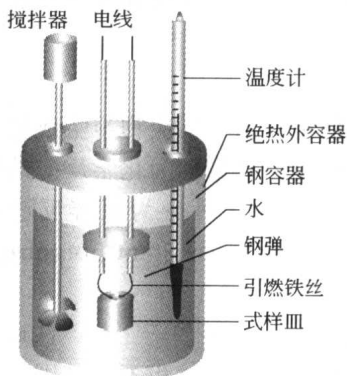


图 1-1 弹式量热计示意图

传递来衡量热力学能和焓的变化值。

还需注意的是，虽然我们从恒压过程引入焓的概念，但并不是说只有恒压过程才有焓这个热力学函数。焓是状态函数，是系统的性质，无论在何种确定的状态下皆有确定的值；无论什么过程，只要系统的状态改变了，系统的焓就可能有所改变；仅在不做非体积功的恒压过程中，才有 $Q_p = \Delta H$ ，而非恒压过程或有非体积功的恒压过程中， $Q_p \neq \Delta H$ 。

焓的引入使处理问题更方便，尤其是化学变化常在恒压下进行，所以定义焓比热力学能更有实用意义。

1.1.4 化学反应热效应的计算

1.1.4.1 热化学方程式

把热力学第一定律具体应用于化学反应，讨论和计算化学反应热量问题的学科称为热化学 (thermochemistry)。表示化学反应与热效应的关系的方程式称为热化学方程式。例如：



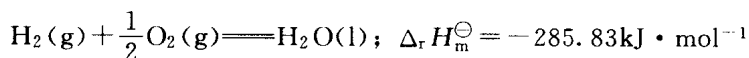
式中， $\Delta_r H_m^\ominus$ 称为反应的标准摩尔焓变，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。 H 的左下标“r”表示反应 (reaction)，右下标“m”表示进行了 1mol 的反应，即表示各物质按化学反应方程式进行了完全反应，如上述反应是指 1mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 3mol $\text{H}_2(\text{g})$ 完全反应生成 2mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 为 1mol 的反应，注意 1mol 的意义的与化学计量方程有关。 $\Delta_r H_m^\ominus$ 中上标“ \ominus ”表示反应在标准态时进行的。

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。在任一温度 T 、标准压力 p^\ominus 下表现出理想气体性质的纯气体状态为气体物质的标准状态。液体、固体物质或溶液的标准状态为在任一温度 T 、标准压力 p^\ominus 下的纯液体、纯固体物质或标准浓度 c^\ominus 时的状态。根据最新国家标准的规定：标准压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ ，标准浓度 $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由上述定义可知，物质的热力学标准态强调物质的压力为标准压力 p^\ominus ，对温度并未限定，一般采用 298.15K 为参考温度。

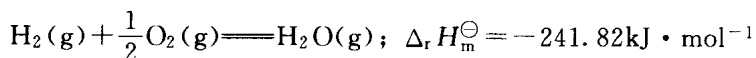
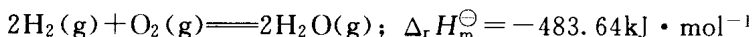
书写热化学反应方程式时应注意以下几点。

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

(2) 注明物质的聚集状态，通常除以 g、l、s 表示气 (gas)、液 (liquid)、固态 (solid) 外，还以 aq 表示水溶液 (aqua)，cr 或 c 表示晶体 (crystal)，若晶型不同，也应注明。如

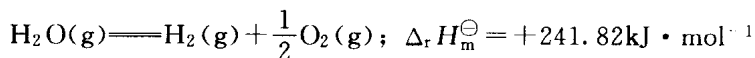


(3) 同一反应，以不同的计量方程式表示时，其热效应不同。如



这是因为反应的热效应 ($\Delta_r H_m^\ominus$) 是 1mol 反应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 483.64kJ 的热量；后者则表示 1mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1/2mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时放出 241.82kJ 的热量。

(4) 正、逆反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 数值相等，符号相反。如



1.1.4.2 盖斯定律

1840年，俄籍瑞士化学家盖斯 (Г. И. Гесс 即 G. H. Hess) 在总结大量实验结果的基础上提出一条定律：“对于一个给定的总反应，不管是一步直接完成还是分步完成，其热效应