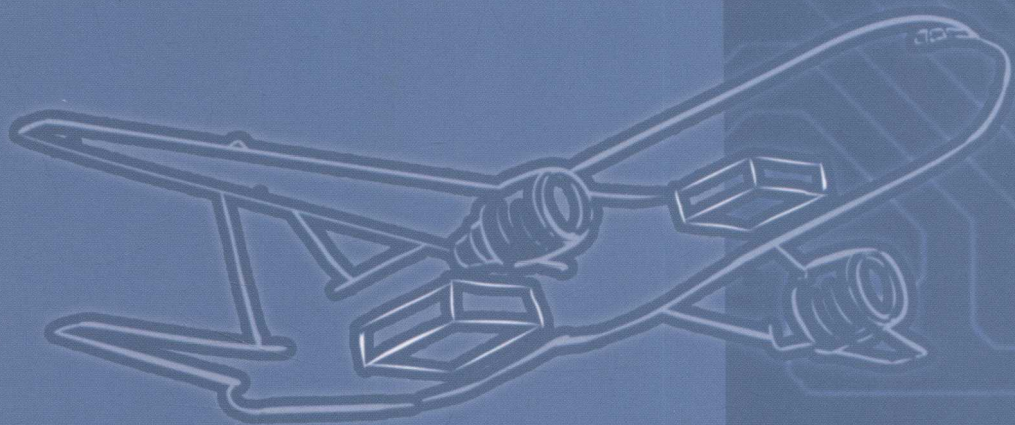


# 理工基础化学

李澄 祁欣 王玲 梅天庆 编著



科学出版社

# 理工基础化学

李 澄 祁 欣 王 玲 梅天庆 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书以非化学化工类工科专业的化学课程教学基本要求为参照进行编写,内容包括热化学、化学反应速率理论、水溶液中的化学、电化学与腐蚀、化学在电子信息产业中的应用等。本书在内容安排上力求将理论与相关工程应用有机结合,安排了相应的工程技术实例介绍,在章节安排上力求内容精炼、突出重点、贴近专业、普及常识,对主要知识点辅以教学实验,用以提高学生的专业实践动手能力,为学生在今后进行相关专业学习和实践打下基础。

本书可作为高等学校理工类本科非化学化工专业的化学课程的教材,亦可作为从事相关工程技术人员的参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

理工基础化学/李澄等编著. —北京:科学出版社, 2016.8

ISBN 978-7-03- 049562-4

I. ①理… II. ①李… III. ①化学-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第189469号

责任编辑:胡凯 李涪汁 孙静/责任校对:何艳萍

责任印制:张倩/封面设计:许瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016年8月第一版 开本:787×1092 1/16

2016年8月第一次印刷 印张:13 1/2

字数:319 000

定价:39.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

化学是在原子和分子尺度上研究物质的组成、结构、性能及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。化学与信息、生命、材料、环境、能源、食品、地质、海洋、空间和核科学等研究领域都有紧密联系、交叉和渗透，并产生了许多重要的交叉学科。化学的发明创造和化学工业对国民经济、文明进步、国防军工和日常生活具有重大作用，同时也反映了一个国家的综合实力。按照研究对象或研究目的的不同，化学可分为无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学五大分支，以此构成化学的二级学科。

本书起初是针对南京航空航天大学非化学化工类本科理工类专业对化学知识的短学时教学要求编写，教学内容包括热化学、化学反应速率理论、水溶液中的化学、电化学与腐蚀、化学在电子信息产业中的应用等，章节安排力求体现以下宗旨：内容精炼、突出重点、贴近专业、普及常识，主要知识点辅助以教学实验，强化以提高学生专业实践动手能力为教学核心的理论教学和实验内容，从而为其今后相关的专业学习和实践打下基础。本书的内容同样适用于具有类似情况的高校相关专业的化学基础 教学。

本课程的设置目的是给予学生高素质的化学通识教育，使其建立物质变化及其能量转换的概念，了解当代化学学科的概貌以及化学反应和化工产品在互联网、云计算、虚拟现实、人工智能等日新月异的电子信息技术方面的基础材料支撑作用，能运用化学的理论、观点和方法，认识、分析工程技术过程中普遍存在的化学问题，提高学生的基本素质和学科交叉、综合创新能力。本书在成稿前曾以讲义的形式进行了若干轮试用，成稿时对原讲义进行了修订，但限于编者的水平，一定仍会有许多不足之处，敬请使用本书的老师和同学批评指正。

南京航空航天大学

李 澄 祁 欣 王 玲 梅天庆

2016年7月

# 目 录

## 前言

1 热化学	1
1.1 热力学基本概念和术语	2
1.1.1 系统和环境	2
1.1.2 相	3
1.1.3 状态函数	4
1.1.4 热力学平衡状态	5
1.1.5 过程与途径	5
1.2 热力学第一定律	6
1.2.1 热	6
1.2.2 功	6
1.2.3 热力学能	7
1.2.4 热力学第一定律的内容	8
1.3 恒容热、恒压热与焐变	8
1.3.1 恒容热	9
1.3.2 恒压热	10
1.3.3 焐与焐变	10
1.3.4 恒容热与恒压热的关系	11
1.3.5 盖斯定律	12
1.4 标准摩尔反应焐变与标准摩尔生成焐	14
1.4.1 标准摩尔反应焐变	14
1.4.2 标准摩尔生成焐	15
1.4.3 利用标准摩尔生成焐计算标准摩尔反应焐变	19
思考题	20
习题	21
2 反应方向、反应限度和反应速率	23
2.1 化学反应的方向	23
2.1.1 自发过程	23
2.1.2 分散度和混乱度	24
2.1.3 焐	25
2.1.4 焐增原理	26
2.1.5 标准摩尔焐	26
2.1.6 标准摩尔反应焐变	27

2.1.7	吉布斯函数和吉布斯函数变判据	28
2.1.8	吉布斯函数变和标准吉布斯函数变的关系	29
2.1.9	反应的吉布斯函数变的计算及应用	30
2.2	化学反应的限度和化学平衡	33
2.2.1	反应限度的判据与化学平衡	33
2.2.2	化学反应平衡常数	34
2.2.3	化学平衡的有关计算	36
2.2.4	利用平衡常数和反应商判断反应的自发性	39
2.2.5	化学平衡的移动	40
2.3	化学反应速率	42
2.3.1	浓度的影响和反应级数	44
2.3.2	温度的影响和阿伦尼乌斯公式	49
2.3.3	反应的活化能和催化剂	50
	思考题	55
	习题	56
3	溶液	59
3.1	稀溶液的依数性及其应用	59
3.1.1	液体的饱和蒸气压	59
3.1.2	蒸气压下降	60
3.1.3	沸点升高	60
3.1.4	凝固点降低	61
3.1.5	渗透压	62
3.2	弱电解质溶液与离子平衡	63
3.2.1	弱酸和弱碱在水溶液中的解离平衡	64
3.2.2	配离子的解离平衡	70
	思考题	71
	习题	71
4	电化学与金属腐蚀	80
4.1	原电池	80
4.1.1	氧化还原反应与原电池	80
4.1.2	原电池热力学	83
4.2	电极电势	84
4.2.1	电极电势的形成和原电池的电动势	84
4.2.2	标准电极电势	84
4.3	能斯特方程	85
4.4	电动势与电极电势在化学中的应用	88
4.4.1	物质氧化还原性相对强弱的比较	88
4.4.2	反应方向的判断与反应进行程度的衡量	89

4.5	金属腐蚀与防护	90
4.5.1	金属腐蚀的起源与分类	90
4.5.2	金属腐蚀的防护	91
4.6	化学电源	92
4.6.1	一次电池	92
4.6.2	二次电池	94
4.6.3	燃料电池	97
4.6.4	废弃化学电源与环境影响	98
4.7	电化学工学	99
4.7.1	电解及电解池中两极的电解产物	100
4.7.2	电解冶炼与精炼	102
4.8	电解加工	103
4.8.1	电解成型加工	103
4.8.2	电解磨削	104
4.8.3	电解刻蚀	105
4.8.4	电镀与电铸	106
4.8.5	电化学抛光	109
	思考题	110
	习题	110
5	电子信息工业中的化学	120
5.1	引言	120
5.1.1	半导体种类及性质	120
5.1.2	集成电路	121
5.1.3	半导体材料的发展趋势	123
5.2	半导体晶片的制备	124
5.2.1	硅片的制造	125
5.2.2	石英坩埚的制备技术	126
5.2.3	硅单晶生长	126
5.2.4	晶片成形	127
5.2.5	晶片的测试分析	129
5.2.6	砷化镓单晶体生长技术	129
5.3	晶片清洗	130
5.3.1	概论	130
5.3.2	湿式清洗技术与化学品	130
5.3.3	干式清洗技术	132
5.3.4	干燥技术	132
5.3.5	各类污染物的来源	134
5.4	氧化工艺	135

5.4.1	二氧化硅膜的结构、性质及其作用	135
5.4.2	氧化方法	136
5.5	化学气相沉积(CVD)工艺及化学品	138
5.5.1	CVD基本原理简介	139
5.5.2	各种化学气相沉积法反应简介	140
5.5.3	CVD制备工艺	141
5.6	金属沉积	144
5.6.1	物理气相沉积金属制作工艺	144
5.6.2	化学气相沉积金属制作工艺	145
5.7	光刻	150
5.7.1	概述	150
5.7.2	光刻胶及感光机理	150
5.7.3	光刻胶的主要性能	154
5.7.4	光刻工艺过程	155
5.7.5	掩模版的制造	157
5.7.6	光刻用其他化学品	158
5.7.7	光刻曝光系统	159
5.8	刻蚀技术及其化学品	159
5.8.1	概述	159
5.8.2	湿法刻蚀	160
5.8.3	半导体工艺中常用材料的湿法刻蚀	161
5.8.4	干法刻蚀	163
5.8.5	半导体工艺中常用材料的干法刻蚀	164
5.9	平坦化工艺及相关化学品	166
5.9.1	旋涂膜层(SOG)技术	167
5.9.2	旋转涂布用低介电常数高分子材料	167
5.9.3	化学机械平坦化技术	168
5.10	印刷电路板	171
5.10.1	电路板的基本组成	171
5.10.2	印刷电路板的制造	173
5.10.3	光化学转移法印制电路板的制作	174
5.11	新型有机电子信息材料	176
5.11.1	导电高分子材料	176
5.11.2	有机纳米及分子器件	178
5.11.3	高介电常数材料	179
5.11.4	有机发光二极管材料的现状与发展趋势	180
5.11.5	生物芯片的现状与发展趋势	182
5.12	电子信息工业废液的回收	182



---

5.12.1 手机中贵金属的回收 .....	182
5.12.2 酸性蚀刻废液中贵金属的回收 .....	184
思考题 .....	186
<b>6 理工基础化学实验 .....</b>	<b>187</b>
6.1 实验目的、学习方法及实验守则 .....	187
6.2 实验内容 .....	189
6.2.1 实验一：化学反应摩尔焓变的测定 .....	189
6.2.2 实验二：化学反应速率的测定 .....	191
6.2.3 实验三：醋酸解离度与解离常数的测定 .....	194
6.2.4 实验四：钢铁件表面光亮镀锌 .....	197
6.2.5 实验五：铝合金表面处理——阳极氧化 .....	200
6.2.6 实验六：印刷线路板的化学加工 .....	202
主要参考文献 .....	205

# 1 热 化 学

热力学是研究物理变化和化学变化中、能量相互转换过程中所应遵循的规律的学科。能量有各种形式，彼此可以相互转换，但在转换过程中其总值保持不变，这就是热力学第一定律的含义。当物质在进行物理变化或化学变化时，都伴随着不同形式的能量转换，研究不同条件下的能量转换，可用来判断变化的趋势和方向，这就是热力学第二定律的含义和应用。

热力学的理论主要建立在上述两个经验定律的基础上。这两个定律是人类实践经验的总结，它们不能从逻辑上或用其他理论方法来加以证明，但它们的正确性已由无数次实验事实所证实，有着牢固的实验基础，属于物理化学学科中最基本的定律。在这两个定律提出之后，又建立了热力学第三定律。热力学第一定律指出各种形式的能量在物理和化学过程中相互转化的定量关系，实质上就是能量守恒和转化定律。热力学第二定律则提出了判断物理变化和化学变化在指定条件下自动进行的可能性、方向和限度的普遍原则。热力学第三定律的适用范围没有前两个定律那么广泛，但是对热力学函数的计算却具有重要的作用。

热力学在化学领域中的应用形成了化学热力学，其主要任务如下。

(1)应用热力学第一定律确定物理变化和化学变化过程中各种能量相互转换的定量关系，特别是化学反应热效应的计算。

(2)应用热力学第二定律确定在指定条件下，各种物理过程和化学过程的方向和限度，即研究建立相平衡和化学平衡所需的条件及外界条件对这些平衡的影响。

(3)应用热力学第三定律作为计算热力学函数的基础，使得前两个定律的应用能够落到实处。

热力学只研究大量质点(在  $10^{20}$  以上)的宏观性质，只需要知道研究对象的初始状态和末了状态以及过程进行的外界条件，就可以作某些相应的计算，不需要知道物质的微观结构和过程进行的细节，应用比较方便。也正是由于这些特点，导致它不能说明个别粒子的微观行为，不能解释微观结构和机理，也不能预言变化的历程和时间。热力学可以算出反应达到平衡时的最大产量，却不能回答某一时刻的实际产量是多少，因为这是属于另外一个学科——化学动力学的研究范围。

尽管热力学有一定的局限性，但它仍不失为一种非常有用的理论工具。它是化学反应器以及精馏、吸收、萃取、结晶等化工生产单元操作的理论基础，在工艺路线选择、工业装置设计、操作条件确定等方面有重要的指导意义。

例如磁铁矿石在熔炉中的还原反应可以用下列反应方程式表示：



在一个世纪前，人们发现，从炉中排出的废气中含有大量的 CO，认为 CO 没有被完全利用的原因，可能是磁铁矿石与 CO 气体接触时间过短。于是，人们花费大量资金修建高

炉，解决了大批量生产和热能利用的一些问题，但是，CO 的利用率并没有提高。后来经过热力学的计算，发现这个反应在高炉中不可能进行到“底”，废气中含有大量的 CO 是不可避免的。由此可见，热力学在指导实际生产中具有重要作用。

化学反应过程中所放出或吸收的热叫做反应的热效应，简称反应热。对反应热进行精密测量并研究它与其他能量之间的定量关系的学科叫做热化学。热化学是物理化学的一个分支。

## 1.1 热力学基本概念和术语

### 1.1.1 系统和环境

化学热力学将研究的对象称为系统(也称为体系)，它是在一定的范围内，由一定量的的一种或多种物质构成的。例如图 1.1 的反应釜中的料液，或者烧杯中的某种溶液等。在系统以外与系统有关的物质和空间则称为环境。例如图 1.1 的反应釜，利用夹套内的水蒸气加热料液。系统与amp;环境由实际的或者想象的边界分开，这个边界可以是一个实际存在的物理界面，例如烧杯中的溶液与溶液上方的气体的界面；也可以是一个想象的界面，例如沿着烧杯口横截面上下两侧的气体的假想的交界面。对于图 1.1 的反应釜，如果我们只研究料液的变化，则釜中化学原料可取为系统，而搅拌器、夹套蒸汽就是环境，显然系统与amp;环境由实际的边界分隔。但如果我们所研究的对象是反应釜中的产物，则料液中剩余的反应物同夹套蒸汽和搅拌器就一起成了环境，这时系统同环境之间只能用想象的边界来划分。系统是为了研究问题方便而人为取定的，是相对的。指定系统以后，环境自然就确定了。根据系统和环境之间能量的传递和物质的交换情况，可将系统分成三类。

#### 1. 封闭系统(系统)

与环境仅有能量传递而没有物质交换的系统称为封闭系统，一般简称为系统。图 1.1 中，若取釜内料液为系统，关闭进出料阀门，则系统(料液)与环境(夹套水蒸气)有热交换，搅拌器对系统作了机械功，但是料液没有流入也没有流出反应釜，即与环境没有物质交换，所以该系统称为封闭系统。封闭系统是化学热力学中最常见的系统，今后若不加说明，所说的系统都是指封闭系统。

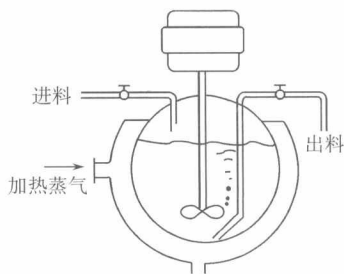


图 1.1 反应釜示意图

#### 2. 敞开系统(开放系统)

与环境有物质交换和能量传递的系统称为敞开系统，也称为开放系统。例如，在图 1.1 中，若取夹套内的水蒸气为系统，则水蒸气冷凝放热传递给釜中料液，这是能量传递；水蒸气不断由夹套的上部流入，冷凝水从夹套下部流出，这是物质交换，所以，夹套中的水蒸气就是敞开系统。

### 3. 隔离系统(孤立系统)

与环境既无能量传递,又无物质交换的系统称为隔离系统,也称为孤立系统。环境对这类系统无任何影响。绝对的隔离系统是不存在的,只有在适当条件下可近似地把某些系统看作隔离系统。例如,在一个封闭的保温瓶中进行甲酸和甲醇的酯化反应的实验,甲酸和甲醇的混合液作为系统,它们与环境可以看作没有能量传递和物质交换,保温瓶外的环境温度和压力对甲酸和甲醇的酯化反应的过程不产生影响,则这个系统就可认为是隔离系统。

#### 1.1.2 相

在系统的内部,物理性质和化学性质完全相同的均匀的部分称为“相”。多相系统中,相与相之间有明显的界面,物质从一相变化为另一相时,其物理性质发生突变,称为相变化,简称相变。

对于气体系统,通常任何气体都能完全均匀混合,所以系统内不论有多少种气体都只有一个气相。

对于液体混合系统,由于不同液体的相互溶解度不同,一个系统可以出现一个、两个甚至三个液相同时存在。例如水+乙醇为一相;水+油为两相;水+乙醚+丙烯腈为三相。

对于固体混合系统,一般是有一种固体便是一个相。例如铁粉与石粉互相混合,表面上看很均匀,但通过显微镜观察,可以发现铁粉与石粉的颗粒是互相分离的,我们用磁铁可以很容易地就把它们分开。至于同种固体(例如 NaCl 结晶)的许多颗粒,尽管颗粒之间有界面分开,但它们的物理性质和化学性质是一样的,仍属于同一个相。同一种物质还可以不同的晶体共同存在,每种晶体自成一相,例如石墨与金刚石共存,就是两相。

通过下面的例子,可以更清楚地理解相的概念,见图 1.2。

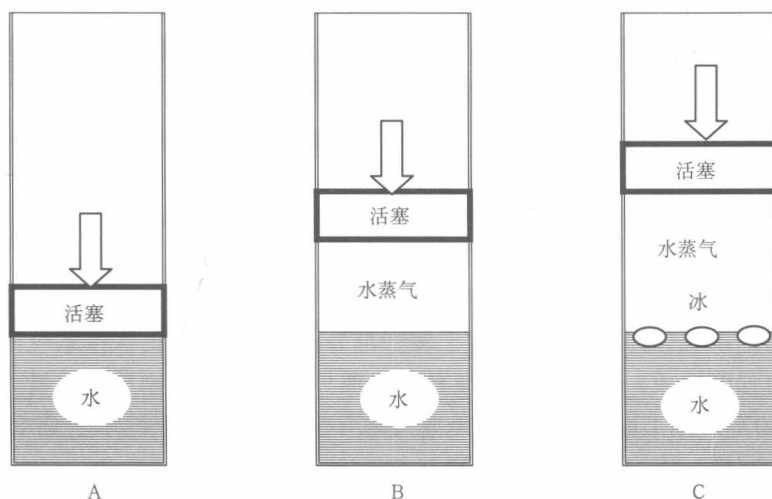


图 1.2 水、汽、冰三相共存示意图

现有三个气缸，A 气缸中盛有水，水的上方是活塞，没有气体；B 气缸中也盛有水，但是在水的上方有与水平衡的水蒸气；C 气缸中盛有水和冰，在水的上方也有与水平衡的水蒸气，三种系统的相数分别为 1、2、3。

### 1.1.3 状态函数

研究系统的性质，首先必须认识系统所处的状态。这里所说的状态是指静止的系统内部的状态，即热力学状态。系统有各种宏观性质，例如上述料液中物质的量  $n$ 、温度  $T$ 、压力  $p$ 、体积  $V$ 、密度  $\rho$ 、热容  $C$  等。热力学用系统的所有物理性质和化学性质来描述系统所处的状态。也就是说系统的状态是系统所有宏观性质的总体表现。在一定状态下，系统的性质都各有定值。换句话说，系统的各种性质随系统状态的确定而都有其确定值，与达到该状态前的经历无关。这些描述系统状态的宏观性质都是系统的函数，叫做状态函数，例如物质的量  $n$ 、温度  $T$ 、压力  $p$ 、体积  $V$ 、密度  $\rho$ 、热容  $C$  等。

由于各种性质之间存在一定的联系，因此确定系统的状态并不需要指定系统所有的性质。例如理想气体，在  $n$ 、 $T$ 、 $p$ 、 $V$  四个状态函数中，根据理想气体状态方程式，只要知道其中的三个就可以确定系统的状态了。当气体物质的量确定时，只要再确定两个状态函数，该气体的状态就可确定了。

状态函数有一些共同的特征，归纳和叙述如下：

(1) 系统的状态一定时，其状态函数都有确定值。

(2) 系统由某一状态变化到另一状态，其状态函数的变化只取决于系统的初始状态（简称始态）和末了状态（简称末态），而与系统变化的途径无关。

(3) 由于各种性质之间存在一定的联系，因此任何状态函数都是其他状态函数的函数。也就是说，在同一状态下，状态函数的任意组合或运算仍为系统的状态函数。例如理想气体的体积  $V = nRT/p$  等。不过，在不同状态下状态函数的差值不能表示为新的状态函数，例如  $\Delta T = T_2 - T_1$ ， $\Delta T$  就不是新的状态函数。

(4) 当系统从某一状态出发，经历一系列变化，又重新回到原来的状态时，这种变化过程称为循环过程。显然，在经历循环过程后，系统所有的状态函数都应恢复到原来的数值，即各个状态函数的变化值都等于零。但是，在这个循环过程中，系统和环境常有能量传递。

状态函数按照它们与系统中物质数量的关系，可分为两类。

#### 1. 强度性质

如果我们把系统分为若干部分，对于每一部分，若某一性质仍保持系统原来的数值，这一性质称为强度性质。强度性质表现系统“质”的特征，与物质的数量无关。如保温瓶中水温为  $80^\circ\text{C}$ ，则上面先倒出来的水是  $80^\circ\text{C}$ ，下面后倒出来的水也是  $80^\circ\text{C}$ ，温度就是强度性质。同样，压力也是强度性质。

## 2. 广度性质

若系统的某一性质与所含物质的量成正比,则称为广度性质。广度性质表现系统“量”的特征。例如保温瓶中的水,把它倒入两个容器中,分为体积相等的两部分,则每一部分的体积和质量就减少为原来的一半。体积和质量是两个最基本的广度性质。

两个广度性质的比值为强度性质,例如密度( $\rho = m/V$ )、摩尔体积( $V_m = V/n$ )、浓度( $c = n/V$ )等,因为比值中的分子项和分母项都与物质的数量成正比。

### 1.1.4 热力学平衡状态

在一定条件下,系统的各部分的性质不随时间而变化,当系统与环境相隔离时,系统的性质仍然不变,这时该系统所处的状态称为热力学平衡状态(简称平衡态)。实际上,只有在系统处在平衡态时,系统的性质才有确定不变的值。

系统处于热力学平衡状态时,应满足以下条件:

(1) 热平衡 系统内部处处温度相同,没有热传递,除非有绝热壁相隔,温度可以不同;

(2) 力平衡 系统内部处处压力相同,除非有刚性壁相隔,压力可以不同;

(3) 相平衡 若系统有两个以上的相态共存,则物质在各相之间分布达到平衡,即各组的组成和数量不随时间而改变,例如水和冰在  $0^\circ\text{C}$  时共存;

(4) 化学平衡 如系统是由几种物质组成,当各物质之间发生化学反应时,必须达到化学平衡,即系统的组成不随时间而变化。

### 1.1.5 过程与途径

系统状态发生变化的经过称为过程。根据变化时的条件,可将过程分为下列八种。

(1) 恒温过程 系统与环境的温度恒定不变的过程。

$$T = T_{\text{外}} = \text{常数} \quad (1.1)$$

(2) 等温过程 系统始态和末态的温度与环境的温度保持不变的过程。

$$T = T_{\text{始}} = T_{\text{末}} = T_{\text{外}} = \text{常数}$$

(3) 恒压过程 系统与环境的压力恒定不变的过程。

$$p = p_{\text{外}} = \text{常数} \quad (1.2)$$

(4) 等压过程 系统始态和末态的压力与环境的压力保持不变的过程。

$$p = p_{\text{始}} = p_{\text{末}} = p_{\text{外}} = \text{常数}$$

(5) 恒容过程 系统的体积恒定不变的过程。

$$V = \text{常数}$$

(6) 等容过程 系统始态和末态的体积保持不变的过程。

$$V_2 = V_1 = \text{常数}$$

(7) 绝热过程 系统与环境之间没有热交换的过程。

(8) 循环过程 系统经过一系列变化以后又回到起始状态的过程。

通常，并不严格区分恒温与等温、恒压与等压、恒容与等容的差别，原因是对于状态函数及其增量而言，两者之间并没有差别。

完成一个过程的具体步骤称为途径，不过，过程和途径常常不加以严格的区分。

## 1.2 热力学第一定律

### 1.2.1 热

系统和环境之间存在温差而引起能量传递的形式称为“热”。例如一杯开水作为系统，周围的空气就是环境。水温比气温高，水的一部分能量就以热的形式传递给空气。这就是说，“热”是与系统所进行的过程相联系着的，系统的状态不发生变化就没有热。因此，热不是状态函数，它与过程有关。显然，它和我们日常生活中的感觉描述不是一回事儿。

从分子运动论的观点来看，物质的温度反映了其内部微观粒子无序运动的平均强度，大量微观粒子的无序运动的平均强度越大，物体的温度就越高。当两个温度不同的物体相接触时，由于无序运动的强度不同，它们之间就可以通过分子的碰撞而传递能量。由此可见，热的微观本质就是系统和环境之间因大量微观粒子的无序运动而交换的能量。在系统的始末态确定以后，热的数值仍然会随变化的途径而改变，所以，热不是状态函数，而是途径函数(或称为过程函数)。

热力学上用符号  $Q$  表示热，并规定系统吸热时  $Q$  为正值(即  $Q > 0$ )；系统放热时， $Q$  为负值(即  $Q < 0$ )。微小过程的热(微热)用  $\delta Q$  表示。

系统进行的不同过程的热，根据其特点，常冠以不同的名称，如恒容热、恒压热、蒸发热、熔化热、升华热等。

### 1.2.2 功

在热力学中，系统与环境之间除了热以外的其他形式被传递的能量统称为功，用符号  $W$  表示。热力学规定环境对系统做功时， $W$  为正值(即  $W > 0$ )；系统对环境做功时，

$W$  为负值(即  $W < 0$ )。微小过程的功(微功)用  $\delta W$  表示。

在物理学中最典型的功为机械功，以  $F$  表示作用力、以  $l$  表示位移、以  $\theta$  表示力的方向和位移的方向之间的夹角，有

$$W = Fl \cos \theta \quad (1.3)$$

系统的体积发生了变化而与环境交换的功，称为体积功。除了体积功以外，其他还有电功和表面功等，它们统称为非体积功。体积功实质上是机械功，是指当系统的体积发生变化时，系统对环境(或环境对系统)所做的功。如图 1.3 所示，在一定温度下，将一定量的气体放入气缸中，气缸中有一个无质量、无摩擦力的理想活塞，活塞横截面面积为  $A$ ，缸内

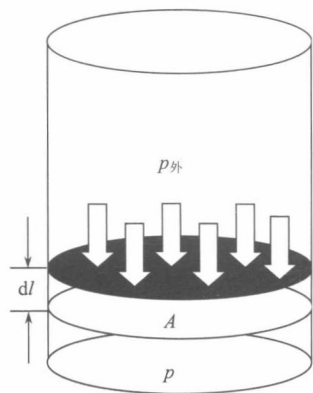


图 1.3 体积功示意图

气体的压力为  $p$ ，外压为  $p_{\text{外}}$ 。如果  $p > p_{\text{外}}$ ，气体将膨胀，直到  $p = p_{\text{外}}$  为止。设活塞向上移动微小距离  $dl$ 。由于气体在膨胀过程中要克服外压  $p_{\text{外}}$ ，作用力与位移间的夹角  $\theta = 180^\circ$ ，所做的微功可表示为

$$\begin{aligned}\delta W &= F \cos 180^\circ dl \\ \delta W &= -F dl \\ \delta W &= -p_{\text{外}} A dl = -p_{\text{外}} dV\end{aligned}\quad (1.4)$$

若系统的体积从  $V_1$  变化到  $V_2$ ，则功为

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (1.5)$$

当外压恒定时

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V \quad (1.6)$$

注意：求算体积功采用的压力是环境压力  $p_{\text{外}}$ ，而不是系统的压力  $p$ 。例如气体在真空中自由膨胀或压缩，由于  $p_{\text{外}} = 0$ ，所以， $W = 0$ 。

功是能量的传递形式，如同热一样，它总是与系统所进行的过程相联系着，在系统的始末态确定以后，功的数值仍然会随变化的途径而改变，所以，功也不是状态函数，而是途径函数(或称为过程函数)。

### 1.2.3 热力学能

任何一个系统，它的能量应该包含下列三部分：

- (1) 系统整体运动的动能；
- (2) 系统整体在外力场(如重力场、电磁场等)中的势能；
- (3) 系统内部各种运动的能量总和，即内能。

化学热力学研究的是宏观上静止的系统，不涉及系统整体的动能和整体的势能，因此，从热力学研究系统的能量只需要讨论内能就可以了，即热力学能就是指内能。热力学能的符号用  $U$  来表示，它含有三种能量：

- (1) 系统内分子运动的动能，包括分子的平动能、振动能和转动能，可简称为内动能。内动能由分子结构及系统的温度来确定。
- (2) 系统内分子间相互作用的势能，可简称为内势能。内势能取决于分子间的作用力和分子间距，分子间距与宏观上物质的体积有关，故内势能由分子结构和系统的体积来确定。
- (3) 分子内部的能量，如原子间的键能、原子核内基本粒子间相互作用的核能等。在没有化学反应和核反应的情况下，分子内部的能量不变化。通常，我们不讨论这一部分能量。

当系统处在一定状态(如系统内物质分子结构、数量、温度和体积一定)时，系统必有一定的热力学能，因此，热力学能是状态函数。不言而喻，系统的热力学能与物质的数量成正比，所以内能又是系统的广度性质。

对于一定量的纯理想气体或一定组成的理想气体混合物，由于分子间没有相互作用，



故内势能为零，即理想气体的热力学能仅含有内动能。对于某一确定的理想气体而言，其热力学能仅是温度和物质的量的函数

$$U = f(n, T) \quad (1.7)$$

对于一定量的某一确定的理想气体而言，其热力学能仅仅是温度的函数

$$U = f(T) \quad (1.8)$$

因此，一定量的理想气体经历任何过程，只要始态与末态的温度相等，且没有化学变化，则热力学能也不变，即  $\Delta T = 0$  时， $\Delta U = 0$ 。

由于系统内微观粒子数量的庞大以及各种粒子运动形式和相互作用的复杂性，因此目前还无法测定系统热力学能的绝对值。不过，某一个过程始末态之间热力学能的变化值是可以测算出来的，因此并不影响实际问题的解决。

#### 1.2.4 热力学第一定律的内容

热力学第一定律的实质就是能量守恒与转化定律，即能量可以从一种形式转化为另一种形式，但是能量既不能凭空创造，也不能自行消失。

根据能量守恒与转化定律，假设有某一系统中发生了某一过程，系统与环境交换的热为  $Q$ ，传递的功为  $W$ ，系统的热力学能从始态的  $U_1$  变到末态的  $U_2$ ，应有

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1.9)$$

若系统发生的是微小的变化，则热力学能的增量  $dU$  可表示为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.10)$$

式(1.9)和式(1.10)就是热力学第一定律的数学表达式。表明当系统的始态和末态确定后，在实现这一状态变化的不同过程或途径中， $Q$  和  $W$  可有不同的数值，但热力学能的增量却是一定的。

对于隔离系统而言，由于系统和环境没有交换任何能量，即  $Q = 0$ ， $W = 0$ ，根据式(1.9)可知，必有  $\Delta U = 0$ 。也就是说，隔离系统的热力学能恒定不变，这也是热力学第一定律的一种表达形式。

对于敞开系统，由于系统与环境之间有物质的交换和能量的传递，因此，式(1.9)和式(1.10)不能适用。

### 1.3 恒容热、恒压热与焓变

在化学实验和化工生产中，常见的过程是恒容过程或恒压过程。例如液体和固体间进行的过程、在密封的反应器中进行的过程，一般都属于恒容过程；在敞口反应器(例如烧杯)中进行的液相反应又属于恒压过程。在这些过程中，非体积功为零，而根据功的定义可知，系统在过程中的功  $W$  可分为体积功(用  $W_{\text{体}}$  表示)和非体积功(用  $W'$  表示)两类，且

$$W = W_{\text{体}} + W' \quad (1.11)$$

现利用热力学第一定律数学表达式对非体积功为零的恒容过程和恒压过程的热作进