



化学原理

(建筑工程专业)

◎ 张一先 主编

苏州大学出版社

化学原理

(建筑工程专业)

张一先 主编

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学原理/张一先主编. —苏州: 苏州大学出版社,
2001. 8
建筑工程专业教材
ISBN 7-81037-851-1

I. 化… II. 张… III. 化学—理论—高等学校—
教材 IV. O6—0

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 045699 号

化学原理(建筑工程专业)

张一先 主编

责任编辑 陈孝康

苏州大学出版社出版发行

(地址: 苏州市干将东路 200 号 邮编: 215021)

丹阳市兴华印刷厂印装

(地址: 丹阳市胡桥镇 邮编: 212313)

开本 850×1168 1/32 印张 9.625 字数 240 千

2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月第 1 次印刷

印数 1-2600 册

ISBN 7-81037-851-1/O · 39(课) 定价: 16.00 元

苏州大学版图书若有印装错误, 本社负责调换
苏州大学出版社营销部 电话: 0512-7258815

内容简介

本书以基础知识为重点，向初学者提供必要的化学热力学、电化学、表面化学和胶体化学以及化学动力学方面的知识。此次重新出版增加了物质结构和化学的一些应用方面的内容。本书叙述简明，按课堂授课48~60学时编排。可供高等工业学校土木工程、给排水和环境工程等专业以及教学要求相当的专业使用。

前 言

《化学原理(建筑工程专业)》是为建设类专业工程化学课程编写的教材,原名《工程化学原理》。经过近十年的教学实践,该教材得到了广大教师和学生的认可。

化学教学对于我国建设类的一些工程专业如建筑工程、给排水等专业的学生是有必要的。他们不需要掌握完整的化学理论和全面的化学知识,而应在中学化学的基础上适当加深和拓宽实用知识和理论,使化学和工程技术之间尽可能地联系起来。如建筑材料的选择和使用,环境污染及其控制,金属腐蚀及其防止等。这些领域中既有工程技术学科的问题,也包括许多化学的原理和知识,需要相互结合和渗透。

本教材偏重于介绍化学的基本理论知识,尽量避免复杂的数学推导,以适应大学一年级学生的数学基础。本教材共十二章,按48~60学时编写。书中凡标以“*”号的章节,不属教学要求,可按需要选用。本教材选编了一百余道习题。

在本教材编写过程中,南京大学博士生导师薛奇教授、苏州城建环保学院高家隆教授认真审阅了书稿,苏州城建环保学院沈德植教授、刘金春教授在教学过程中对本教材内容提出了许多建设性的意见,葛学敏同志参加编写了环境保护与化学章节的部分内容,在此一并致谢。

由于编者水平有限,疏漏和错误在所难免,望同行和读者批评、指正。

编者

2001年5月

目 录

第一章 化学热力学基础

- § 1.1 基本概念和术语 (1)
- § 1.2 焓与焓变 (7)
- § 1.3 熵和熵变 (17)
- § 1.4 吉布斯自由能与吉布斯自由能变 (22)

第二章 化学平衡

- § 2.1 化学平衡常数 (28)
- § 2.2 酸碱平衡 (37)
- § 2.3 沉淀-溶解平衡 (43)

第三章 溶液和相平衡

- § 3.1 溶液概述 (52)
- § 3.2 稀溶液的通性 (56)
- § 3.3 相律和相图 (62)
- § 3.4 纯物质的两相平衡——克劳修斯-克拉贝龙方程
..... (66)

第四章 电化学

- § 4.1 电解质溶液的导电 (72)
- § 4.2 法拉第定律 (74)
- § 4.3 电导、比电导和摩尔电导率 (75)
- § 4.4 可逆电池与原电池热力学 (81)
- § 4.5 原电池的基本方程——Nernst 方程 (87)
- § 4.6 分解电势和极化作用 (94)
- § 4.7 金属腐蚀及其防止 (100)

第五章 界面现象

- § 5.1 表面吉布斯自由能和表面张力 (107)

§ 5.2	润湿现象	(110)
§ 5.3	气-固表面的吸附作用	(113)
§ 5.4	等温吸附	(115)
§ 5.5	溶液表面的吸附	(122)
第六章 胶体化学		
§ 6.1	绪言	(126)
§ 6.2	胶体系统的基本性质	(129)
§ 6.3	憎液溶胶的胶团结构	(139)
§ 6.4	憎液溶胶的稳定与聚沉	(141)
第七章 化学动力学基础		
§ 7.1	反应速率表示法及其测定	(149)
§ 7.2	反应速率与浓度的关系	(151)
§ 7.3	反应速率与温度的关系	(158)
第八章 原子结构和元素周期表		
§ 8.1	玻尔氢原子结构理论	(163)
§ 8.2	原子中电子的运动状态	(166)
§ 8.3	原子中的电子分布和元素周期律	(171)
§ 8.4	元素的基本性质和原子结构的关系	(177)
第九章 化学键和分子结构		
§ 9.1	离子键	(184)
§ 9.2	共价键	(187)
§ 9.3	配合物的价键理论	(197)
§ 9.4	分子轨道理论	(203)
§ 9.5	分子间力和氢键	(209)
第十章 晶体结构		
§ 10.1	晶体与非晶体	(215)
§ 10.2	晶体的基本类型及特性	(219)
§ 10.3	金属晶体与金属键	(222)

* § 10.4 过渡型晶体	(226)
第十一章 材料化学	
§ 11.1 金属材料	(228)
§ 11.2 无机非金属材料	(232)
§ 11.3 有机高分子材料	(239)
第十二章 环境保护与化学	
§ 12.1 大气污染及其防治	(256)
§ 12.2 水污染及其防治	(261)
§ 12.3 土壤污染及其防治	(266)
§ 12.4 固体废弃物的处理和利用	(268)
附录	(272)
参考书目	(295)

第一章 化学热力学基础

热力学研究的主要依据是热力学第一和第二定律。它来源于宏观世界的实践归纳和经验总结,结论是绝对可信的。热力学是研究各种形式的能相互转化规律的科学。这里包括两个方面,一方面是指物质按照指定的要求进行物理和化学变化时,与外界环境交换多少能量;另一方面是指这些物理和化学变化在指定条件下实现的可能性、方向性和进行限度的问题,也就是与外界环境怎样交换能量的问题。

应用热力学基本原理研究化学现象以及与化学有关的物理现象,即为化学热力学。这是近代化学基础理论的重要组成部分,研究化学变化的热效应,解决化学变化的方向和限度问题以及相平衡、化学平衡等问题。

热力学讨论的是具体对象的宏观性质,通过物质变化前后某些宏观性质的增量(变化量)来分析计算所需的结论。这些被研究的具体对象都是大量分子的集合体。因此,热力学的结论具有统计性质,它既不能用来研究单个微观粒子的行为,也不能解决变化或化学反应的机理和速度等问题。

§ 1.1 基本概念和术语

一、系统和环境

热力学所研究的这部分物质叫系统,或称物系。热力学系统是宏观的、有限的、大量粒子组成的。系统以外而与系统有密切关系的部分称之为环境,或称作外界。系统和环境的联系包括物质的交

换与能量的交换两个方面。通常根据系统与环境之间联系的不同情况,把系统分成三类。与环境既无能量交换又无物质交换的系统称为孤立系统,或称隔离系统。这类系统不受环境的影响。与环境只有能量交换而无物质交换的系统称为封闭系统。这类系统是热力学研究的基础部分。与环境既有能量交换、又有物质交换的系统称为开放系统,或称敞开系统。例如将盛有一定量水的广口瓶作为系统,则此系统为敞开系统,因为它既有水的蒸发和气体的溶解,即系统与环境之间有物质交换,又有瓶内外的热量交换,即系统与环境之间有能量交换。若将瓶口塞住,则此系统就成为封闭系统。若把广口瓶改为封闭的保温瓶,则此系统就成为孤立系统。

由上述系统的分类方法可知,若把系统及其环境看成一个整体来研究,这个整体就应当是一个孤立系统。真正的孤立系统是理想化的、不存在的。当环境对系统的影响减少到可以忽略的程度时,就可认为是孤立系统。

二、系统的性质

热力学系统有许多宏观的热力学性质,即宏观的物理量。这些宏观性质有的可通过实验直接测定,如压力、体积、温度、组成、比热、表面张力等;有的是不能由实验直接测定的,如内能、焓、熵等。系统的性质是多种多样的,按其特性可分为两类。

1. 容量性质(又称广度性质)。这类性质的数值与系统中物质的量成正比,如体积、质量等。在一定条件下,容量性质具有加和性,系统某容量性质的数值是系统各部分该性质数值之和。

2. 强度性质。这类性质的数值取决于系统自身的特性,与系统中物质的量无关。如温度、压力、密度、粘度等均为系统的强度性质,不具有加和性。各种容量性质的摩尔值,是与系统中实际存在物质的量是无关的,是一种强度性质。

三、状态及状态函数

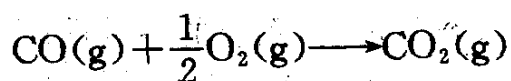
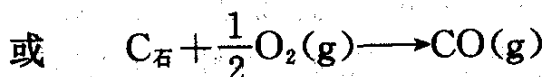
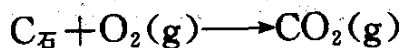
热力学用系统所有的宏观性质来描述系统的状态。系统的状态是系统所有性质的综合表现。要讨论一个系统的化学变化或相变化,就得确定系统在变化前后的一系列性质,例如体积(V)、温度(T)、压力(P)、质量(摩尔数, n)等变化的情况。而这些物理性质和化学性质的总和就构成了系统的状态。系统的各种性质确定后,系统有完全确定的状态。系统状态确定后,系统的各种性质一定会有完全确定的值。由于性质与状态间的这种单值对应关系,热力学的宏观性质可用数学语言描述,称之为状态函数。例如上述的宏观物理量 T 、 P 、 V 、 n 等都是状态函数。状态函数是系统状态的单值函数。从这一论点出发可得出一个重要结论,即状态函数的增量只与系统的始态和终态有关而与变化的具体步骤或途径无关。这是热力学研究中的一个极其重要的方法,称之为热力学状态函数法。

系统的某一个状态函数发生了变化,会影响其他状态函数的变化,状态函数之间存在着相关性。理想气体状态方程就是一个明显的例子。因此,要规定一个系统的状态,不需要确定一切状态函数,只要确定其中几个,其他也随之而定了。用数学语言来说:系统的热力学平衡状态性质之间存在着一定的函数关系,其中只有几个是独立变量。经验上,单组分(纯物质)均匀系统(单相),质量一定时,只要任意指定两个独立的状态函数,即可确定系统的状态。

四、过程与途径

系统状态发生的任何变化称为过程。完整地说明一个过程应指明系统的始态、终态及具体的变化步骤或途径。对于化学组成不变、聚集态不变的均匀系统,温度、压力、体积等状态参量变化的过程,称之为单纯状态参量变化过程。系统化学组成不变,聚集态发生变化的过程称为相变过程。系统化学组成发生变化的过程称为

化学变化过程。有些过程的具体变化步骤即途径存在一些特定条件,称为特殊过程,如恒温过程、恒压过程、绝热过程等。完成一个过程,可经过不同的具体路线、具体步骤,这些所经历的具体路线、步骤叫做不同的途径。例如:(C_石指石墨)



它们是同一化学变化过程的两种不同的变化途径。

五、热力学平衡态

经典热力学描述系统状态是热力学平衡态。系统的各种性质不随时间而改变时,系统处于热力学平衡态。处于平衡态时,系统的状态函数才是单值函数。

系统热力学平衡态包括:热平衡,即系统内部各点温度相等;力平衡,即系统内部各点压力相等;相平衡,即系统内部物质在各相之间分布平衡,平衡后各相组成和数量不随时间变化;化学平衡,即系统内部各物质之间发生化学反应,达到平衡时,系统内部各物质的组成不随时间而发生变化,各点的浓度是均匀的。这四种平衡条件只要有一种不能满足,则系统就处于非平衡状态。例如系统没有达到热平衡,系统各部分的温度就不相同,就无法用统一的温度来描述系统的状态。所以系统的状态,就是指热力学平衡态。从宏观上,热力学平衡态是静止的,系统的各个性质都不随时间改变。但从微观上,组成物质的微粒是在不停地运动,只不过是微粒运动的统计平均值不随时间改变,所以,热力学平衡态也是一种动态平衡。

六、热和功

热和功是系统状态发生变化过程中,系统与环境之间交换能量的两种形式。它们都具有能量单位,在 SI 单位制中用焦耳(J)。

1. 热

系统与环境间因温度差而交换的能量就是热,以符号 Q 表示,并规定系统从环境吸热为正值($Q>0$),放热为负值($Q<0$)。热是物质运动的一种能量表现形式。热运动是一种无序运动。系统分子无序运动强度越大,温度越高;两种不同温度的物体相接触,使不同运动强度的分子无序碰撞,交换能量,这种方法称为热(量)。

热量(Q)不是状态函数,与状态变化的具体途径有关。当系统的始态和终态确定后, Q 值并不确定,如理想气体向真空膨胀与恒外压膨胀, Q 值是不相同的。这种现象说明热不是系统状态函数的增量,它与过程的具体途径有关。因此,微量的热就用符号 δQ 表示。

系统的状态变化有各种类型,故与环境交换的热也有不同的名称。若换热时系统仅发生温度变化,则与环境交换的热称为显热。若换热时系统发生相变化或化学变化等而过程保持恒温,则分别称为相变热或化学反应热等,也统称为潜热。

2. 功

功是系统发生状态变化过程中与环境交换能量的另一种形式,以符号 W 表示。规定系统对环境做功时 W 为负值($W<0$),环境对系统做功则为正值($W>0$)。功有多种形式,如表面功、电功和体积功(或称膨胀功)等。通常把体积功以外的其他功统称为非体积功(或称有用功,用 W' 表示)。做功和传递热量有其等效的一面,但本质是不相同的。物体通过宏观位移而实现做功,功是质点有序运动的结果。功不是状态函数, W 值与系统状态变化的具体途径

有关。功既然是系统与环境交换的能量，必须以环境是否确实得功或失功为准。因此，体积功是指反抗外力作用下，因系统体积变化（膨胀或压缩）与环境交换的功。它与系统之外的性质如环境的压力有关，故 δW 值不可能完全由系统性质的变化来确定。

[例 1-1] 1mol 气体在 100°C 作如下几种等温膨胀过程，始态体积 25L，终态体积 100L。(1) 向真空膨胀；(2) 外压恒定为终态压力之下膨胀。

解：(1) $P_{\text{外}}=0$

$$W = -P_{\text{外}} dV = 0$$

$$W = 0$$

(2) 从理想气体状态方程

$$PV = nRT$$

$$W = -P_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$= -P_{\text{外}} V_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$= -P_2 V_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$= -nRT \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$= -1 \times 8.314 \times 373.15 \times$$

$$\left(1 - \frac{25}{100}\right)$$

$$= -2326(\text{J})$$

$T = (273.15 + 100)\text{K}$ $V_1 = 25\text{L}$ $n = 1\text{mol}$ P_1	始态
--	----



$T = (273.15 + 100)\text{K}$ $V_2 = 100\text{L}$ $n = 1\text{mol}$ $P_2 = P_{\text{外}}$	终态
--	----

上述例子说明功不是状态函数，与具体途径有关。

七、内能

内能是系统内部质点能量的总和，以符号 U 表示。内能具有能量单位：焦耳(J)。

每一个系统的能量可由系统整体运动的动能,系统在外力场中的位能和系统的内能三个部分组成。热力学研究的是宏观的静止的封闭系统,既不考虑系统的整体运动,也无外力场存在,仅注意系统的内能。系统的内能又由分子内动能、分子内位能和分子内部能量三个方面组成。分子的内动能由分子热运动决定,是温度的函数。分子的内位能由分子间力决定,是分子间距的函数,即可认为是体积的函数。分子内部能量包括分子内部各种粒子运动的能量,粒子间相互作用的能量,与物质的组成和质量有关。系统内能由于其内部质点的运动方式和相互作用情况的复杂性,使之无法确定其绝对值。但这不妨碍内能概念的实际应用,因系统状态变化时只需要知道内能的增量 ΔU ,而不需用每个状态下内能的绝对值。

系统内部每个质点的能量是与其组分、结构、运动状态和相互作用情况有关的一种微观性质,故系统内部这种微观性质的总和就体现了系统的一种宏观性质。因此内能是系统的一个状态函数。当任意系统处于确定状态时,系统内能具有单一的决定值,它的增量(变化量)仅与过程的始态和终态有关。内能既然与物质内部的质点数,也即与系统的量成正比,所以内能具有容量性质。

对一个组成和质量一定的均匀系统来说,只要确定两个性质后状态就随之确定,因此这类系统的内能也应具有定值。若以 T 、 V 作为独立变量,则

$$U=f(T,V)。$$

§ 1.2 焓与焓变

一、热力学第一定律——能量守恒原理

热力学第一定律的实质就是能量守恒原理,它说明能的形式

可以相互转换,既不能无中生有,也不会自行消失。热力学第一定律是人类实践的经验总结,它的结论至今没有与事实相矛盾。

由于系统与环境的能量交换可分为热和功两种,所以能量守恒原理可表示为:

$$\sum \text{系统能量的增量} = \sum Q + \sum W$$

上式的物理意义为系统能量的总增加量等于从环境中吸取的总热量(正值)和系统对环境所做的总功(负值)的代数和。

对于系统与环境之间没有物质交换只有能量交换的热力学封闭系统,系统能量的变化仅是系统内能的变化量(增量)。能量守恒原理可具体化为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1.1)$$

若系统状态发生微小变化,因内能是系统的状态函数,热和功与状态变化的具体步骤有关,故有

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.2)$$

由于热和功不是系统的状态函数,因此热和功的微小量用 δQ 和 δW 表示。

对于系统与环境之间既无物质交换又无能量交换的热力学孤立系统, $Q=0, W=0, \Delta U=0$ 。对于只做体积功不做其他功的恒容过程, $W=0, \Delta U=Q$ 。对于系统与环境之间无热交换的绝热变化过程, $Q=0, \Delta U=W$ 。对于始态和终态完全相同的循环变化过程, $\Delta U=0, Q=-W$ 。理想气体分子之间无相互作用力,分子间位能为零。只要系统的量及组成确定后,理想气体的内能就只是温度的函数,即 $U=f(T)$ 。理想气体的恒温变化过程 $\Delta U=0$ 。

二、焓与焓变

实际生产过程中系统进行的各种过程主要是恒容过程和恒压过程。例如溶液反应或密闭容器中的气体反应属于恒容过程。化工连续生产及敞口容器中的反应大部分属于恒压过程。这些过程

主要涉及体积功,很少涉及非体积功。如前所述,热是能量传递的一种形式,是与途径有关的量,不是状态函数。但是在特定条件下,过程中的热却可以与系统某些状态函数的增量的数值相同。

1. 恒容热 Q_V

恒容过程 $\Delta V = 0$ 。若系统不做非体积功,则系统与环境交换的总功, $W = -\sum P dV = 0$ 。从热力学第一定律,因为 $W = 0$,所以

$$\Delta U = Q_V. \quad (1.3)$$

式中下标“V”表示过程恒容且不做非体积功。上式说明恒容热等于系统内能的增量 ΔU ,即等于过程终态与始态内能的差值($U_2 - U_1$),故为状态函数的增量,所以在恒容而又不做非体积功的过程中系统吸收的热量即恒容热,等于系统内能的增量。而且这种恒容热只取决于过程始、终状态,与具体途径无关。应当强调的是,只有在这种特定的条件(恒容)下,二者在数值上才相等。但从概念上讲,两者的性质是完全不同的,一个是能量的传递,一个是能量的变化值。

2. 恒压热与焓

恒压过程是指环境压力与系统压力相等且保持恒定的过程。在只做体积功不做非体积功的情况下,总功 $W = -P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -P(V_2 - V_1) = P_1V_1 - P_2V_2$ 。

从热力学第一定律

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = Q_P + W = Q_P + (P_1V_1 - P_2V_2) \\ Q_P &= (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) \end{aligned} \quad (1.4)$$

式中下标“P”表示恒压并且不做非体积功的过程,下标 1、2 分别表示始、终态。

$(U + PV)$ 是一种能量组合形式,因为 P 、 V 、 U 都是状态函数,其组合形式 $(U + PV)$,也是系统的状态函数。定义

$$H \equiv U + PV \quad (1.5)$$