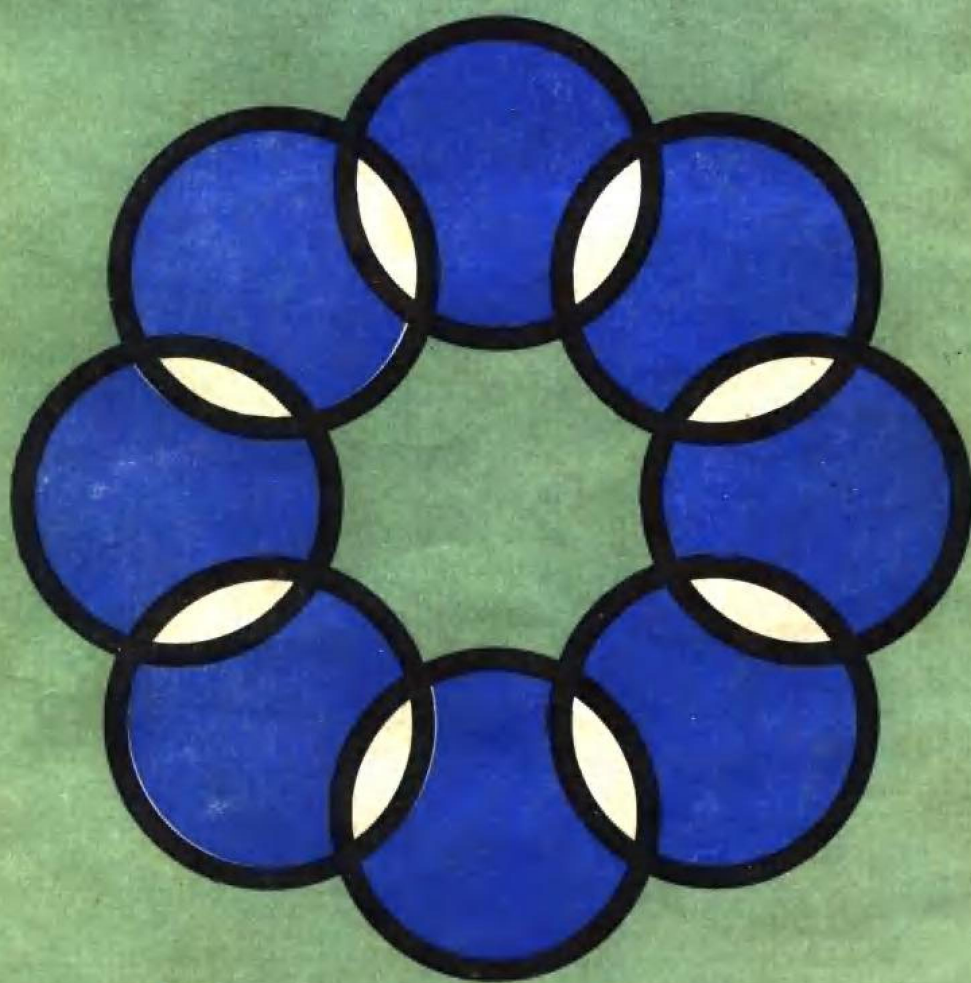


高等学校试用教材

普通化学

西安交通大学基础化学教研室 编



高等教育出版社

高等学校试用教材

普 通 化 学

西安交通大学基础化学教研室 编

高等教育出版社

高等学校试用教材

普通化学

西安交通大学基础化学教研室 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本787×1092 1/16 印张19.75 插页1 字数460 000

1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷

印数00 001—10 140

书号 13010·01241 定价 2.80 元

501/131/12

前 言

普通化学是高等工业学校的一门基础课。为了适应新的形势，作为对普通化学体系和内容改革的探索，我们编写了这本教材。编写时考虑了如下原则：

一、注意与中学化学衔接，避免与中学化学重复的内容。

二、贯彻“理论联系实际”的原则。在保持化学理论体系的基础上密切联系以材料和能源为中心的工程技术实际，反映工科专业特点。

三、全书有两条主线，即化学变化的宏观规律和物质的微观结构理论；它们与单质及化合物性质的叙述化学内容相结合，形成有机的整体。在安排上，先宏观后微观，再转到对具体材料的叙述。这种安排，我们姑且称为“两线一点”体系。

四、强调理论、概念的物理意义和实际应用的阐述，尽量避免过多的数学推导。

全书共十二章。第一—六章介绍化学热力学和动力学基础，包括化学反应的方向、限度；化学反应中能量（热能、电能与化学能）的转化规律和化学反应速率等内容。第七—九章介绍原子、分子和晶体等物质结构理论的近代知识。第十—十二章运用宏观反应规律和微观结构理论归纳和阐明物质的性质及变化；叙述化学的内容又将有助于加深学生对理论、规律的理解。

随着化学学科的发展和范围的扩大，“普通化学”的内容在不断更新，在有限的篇幅里不可能包括全部化学基础。本书着眼于最有普遍性的化学原理和概念，通过对这些内容的学习，培养和训练学生解释化学现象和事实并加以演绎、推理的能力，收到举一反三、触类旁通的效果。本书的总容量较大，教师可根据情况选用必要部分进行教学。小字及带*号的部分均不属基本内容。

本书自1980年开始制订大纲并进行分章试点教学，1981年完成初稿。根据几年来的教学试用情况，全书作过三次较大的修改。但由于我们水平有限，书中难免有错误及疏漏之处。特别是对叙述部分如何恰当选材至今尚无定见。衷心希望得到同行和读者的批评指正。

本书系集体编写。由谢启新、杨棣、韩世纲、何培之拟订编写大纲。各章编写人是：何培之（第一、二、三章）、胡友惠（第四章）、庞瑶华（第五章）、黄强（第六章）、蔡灿珍（第七章）、刘福玲（第八章）、段开珍（第九章）、蔡哲雄（第十章）、李晋德（第十一章）、郭九如（第十二章）。茅素芬、谢志高参加了部分阅读材料的编写。谢启新、韩世纲通读全书，提出不少建设性意见。教研室其他同志在使用本书过程中也提出过许多宝贵意见。何培之负责全书的定稿工作。

西安交通大学
基础化学教研室
一九八五年四月

致 读 者

化学是一门历史悠久的科学,它的萌芽知识可以追溯到数千年至数万年以前。人类第一个化学上的发明是火,这大约在公元前五十万年。以后,人类在冶金、烧窑、染色、造纸、酿酒等生产活动中,逐渐积累了丰富的关于物质性质及其转变的知识,并用这些化学知识为生产和生活服务。

但是,化学成为一门独立的科学只有三百多年的历史。从1661年波义耳的“元素学说”起,到近代物质结构理论的建立,在这短短的二、三百年间,化学获得了飞跃发展。不同的化学分支学科的出现和发展,化学和其它自然科学学科间相互渗透,新的实验手段普遍应用,实验资料急剧增加,成千上万种性能优异的物质被人工合成,在此基础上,建立起规模庞大、发展迅速的现代化学工业体系,使化学进入了一个空前繁荣的新阶段。

化学学科作为生产力是人类生产活动中活跃而积极的因素。哪里有物质,哪里有生活,哪里就有化学。以能源和资源的开发、新物质新材料的合成为主要内容,化学大大地推动了工农业生产的发展。以合成化学为例,本世纪20年代至50年代之间,化学为人类创造的有机高分子材料的应用范围涉及到人类的生产和生活的各个方面。半导体材料,又为生产自动化和计算机化开辟了广阔的道路。化学为农业提供了数量极大、品种繁多的化学肥料、除草剂、杀虫剂和植物生长刺激素,大大提高了农业生产率。今天,被认为是现代化标志的高分子材料、半导、超导和激光材料,空间推进剂和航天结构材料以及原子能和电子计算机等,很大程度上是在化学结构理论和化学变化规律所提供知识的基础上取得的重大成果。

当前,人类面临着若干亟待解决的重大课题。如粮食供给、能源开发、资源利用、人口控制和环境保护,都需要化学的积极参与。因此,化学是推动生产发展的一个有力工具。

从内容上说,化学是在原子和分子水平上研究和阐述物质的组成、结构、性能、能量以及物质间转化的科学。由于研究的方法或侧重点的不同,传统上将化学学科分成四个分支,即无机化学、有机化学、分析化学和物理化学。

无机化学研究元素及化合物的性质、制备、结构及其相互变化的规律。有机化学实际上是碳的化学,它研究的内容是碳化合物的性质、结构、合成方法、相互转变及其相应的规律和理论等。分析化学以发展分析物质及其混合物的组成(定性)、数量(定量)的精确方法为主要研究任务。物理化学则是借助于物理的理论和方法来研究物质结构、化学反应进行的方向和限度、反应的速率和历程等基本规律的。

随着生产发展和科学研究的深入,又衍生出各化学分支和“边缘科学”,如生物化学、地球化学、环境化学、放射化学、激光化学和化学仿生学等等。它们对于国民经济,对于化学学科的发展都有重要意义。

《普通化学》是化学学科的基础内容。它涉及上述化学学科的四大分支,概括而简明地反映

了化学学科的一般原理、规律和方法。因此，它是进一步学习和研究化学的入门，也是化学学科和工程技术理论之间的桥梁。

《普通化学》在高等工业学校的教学计划中，是一门重要的基础课，是培养全面发展的工程技术人员所必需的课程。

高等学校的学生，为什么要学习《普通化学》呢？

开设《普通化学》明显而直接的目的，就是为学生今后的学习提供必要的化学基础。通过《普通化学》的教学，使学生掌握化学的基本理论、基本知识和基本技能，从而对物质世界有更全面、系统的认识，这对于今后学习工程技术理论和专业知识、掌握新的科技成就，是很有帮助的。

其次，高等工业学校的主要任务是培养和训练出大批能担负“四化”重任的工程技术人员。一个现代科技工作者，如果没有较坚实而宽广的理论基础，是很难全面适应自己的工作并有所发明创造的。《普通化学》的内容，就是这个理论基础的一部分。如前所述，今天的化学已经渗透到现代工程技术的每一个领域中。现代物质生产的三大支柱：材料、能源、信息控制，都离不开化学。通过《普通化学》的学习，使学生开阔眼界、活跃思想，具备一定的分析和解决实际化学问题的能力；如果需要深入钻研与专业或生产有关的化学知识，也就有了一定的基础。

第三，从更广泛的观点来看，作为一门基础自然科学，化学的学习和研究方法是具有普遍意义的。《普通化学》对于培养学生正确的学习、研究方法和科学自然观，并逐步树立辩证唯物主义世界观，也有一定的作用。

和其它自然科学一样，化学的研究也是从观察、记述自然现象和有目的地进行的实验结果着手的。对所获得的实验资料，进行整理、分析、归纳、综合，找出其中的规律，概括出若干定律。为解释现象间的本质联系，化学研究中也常常提出一些假说。如果它能合理地解释已知事实，能推导出合乎事实的结论，并能预测新的实验事实，假说就上升为理论。理论对实践具有很大的指导意义，但它仍需接受实践的检验，不断地补充、发展。实践是检验真理的唯一标准。

实践、认识、再实践、再认识。认识世界是为了改造世界。这就是辩证唯物论的认识论，是科学研究的唯一正确方法，也是我们学习化学的唯一正确方法。

怎样学好《普通化学》呢？我们认为应当注意下面几点：

第一，要充分运用中学化学知识。

《普通化学》的体系、内容和深广度，都是在中学化学基础上提高、扩大和发展的。它在中学知识和专业知识间起着承前启后的桥梁作用。如书中化学平衡、物质结构、元素及化合物等内容都是在中学化学基础上进一步引伸的。因此，在学习过程中，要适当地复习与运用中学的数理化基础。

第二，要重视化学实验。

化学是一门实验科学。和中学化学相比，《普通化学》稍理论化些，但所讨论的理论、规律，都是从大量的自然现象和实验事实中归纳出来的。从实验中取得必要的感性知识，有助于我们正确地理解理论、规律，并更好地掌握它们。

实验是普通化学教学的一个重要环节。通过实验环节，使学生熟悉化学实验的基本操作，学

会独立地观察现象,培养认真记录、测定数据、分析现象和做出结论的能力,进一步消化和巩固课堂所学的基本理论和基本知识。在此基础上,逐步提高学生分析和解决问题、理论联系实际的能力。

为了做好实验,应当充分预习、认真操作、准确观察、如实记录,经归纳整理,写好实验报告。

第三,抓住内容的特点,确定学习方法。

《普通化学》的两大部分内容,各有其特点。一般说,化学反应规律部分比较直观、具体,讨论的是我们可以感受到的对象。在学习这一部分内容时,应当在基本概念及其应用上下功夫,并通过适当数量的作业、计算来巩固自己的理解。学习结构理论时,需要运用抽象思维能力,通过模型、图表,来建立较形象的物理概念,并在分析结构与性质关系的过程中,去进一步准确地掌握它们。

第四,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,应以教师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。

为培养学生的自学能力,本书编入一部分反映工科院校特点的阅读材料。在学完课文之后,这部分材料是完全可以自己读懂的。其次,教材每章附有两种类型的题目,一类是启发思考的问题,一类是运算和综合练习的习题,以帮助学生进行自我检查。题目的数量较多,除教师布置的作业外,其余是供学生选做的。教材的总份量也较学时数多些,对于教师没讲到的,有余力的学生可以根据需要选择自学。

由于普通化学的特点,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、能解书中所列的题目为准,不必花过多的时间去钻研超出基本要求的那些内容。

目前,国内高等工业学校的《普通化学》体系和内容都在探索之中,本书只是一种探索性的尝试。希望读者在使用过程中,对本书提出批评、建议,以便作进一步修改。

编 者

目 录

致读者

第一章 化学反应中的能量关系

- 1.1 基本概念 1
- 1.2 热力学第一定律 3
 - 一、能 量 3
 - 二、热力学第一定律 4
- 1.3 化学反应中的热效应 6
 - 一、恒容热效应 6
 - 二、恒压热效应 7
 - 三、焓的性质 9
- 1.4 化学反应热效应的计算 10
 - 一、盖斯定律 10
 - 二、生成热和燃烧热 12
 - 三、反应热效应的计算 13

问题和习题 15

阅读材料 能源的探索与开发 18

第二章 化学反应的推动力

- 2.1 自发过程 20
- 2.2 自发过程和熵 22
 - 一、熵的概念 22
 - 二、熵的性质 23
- 2.3 自由焓 26
 - 一、自由焓判据 26
 - 二、自由焓的物理意义 27
 - 三、自由焓变 ΔG 和化学反应 23
- 2.4 化学反应中的自由焓变化 30
 - 一、标准热力学数据 30
 - 二、化学反应中标准自由焓变的计算 30
 - 三、其它温度下反应自由焓变的估算 33
- 2.5 自由焓的应用 33
 - 一、判断反应的方向和限度 33
 - 二、判断物质的稳定性 34
 - 三、估计反应进行的温度 35

问题和习题 37

阅读材料 热力学第二定律的发展及其

意义 40

第三章 化学平衡

- 3.1 分压定律 42
- 3.2 化学平衡 44
- 3.3 平衡常数和自由焓 47
 - 一、反应自由焓变的一般表达式 47
 - 二、平衡常数与反应的标准自由焓变 49
- 3.4 化学平衡的计算 50
 - 一、关于平衡常数的计算 50
 - 二、关于平衡组成的计算 52
 - 三、判断指定条件下反应的方向 54
- 3.5 化学平衡的移动 55
 - 一、浓度对平衡的影响 55
 - 二、压力对平衡的影响 56
 - 三、温度对平衡的影响 58

问题和习题 60

阅读材料 环境与人类 63

第四章 溶 液

- 4.1 稀溶液的通性 66
 - 一、溶液的蒸气压下降 66
 - 二、溶液的沸点升高和凝固点降低 67
 - 三、渗透和渗透压 69
- 4.2 弱电解质溶液中的平衡 72
 - 一、弱酸弱碱溶液的电离平衡 72
 - 二、水的电离和水溶液的酸碱性 74
- 4.3 多相离子平衡 77
 - 一、溶度积 77
 - 二、溶度积规则及应用 79
- 4.4 配离子的离解平衡 83

问题和习题 86

阅读材料 水处理 87

第五章 电 化 学

- 5.1 氧化还原反应 90
- 5.2 原电池 93
 - 一、作用原理 93

二、原电池的电极和符号	93
5.3 电极电势	95
一、双电层理论	95
二、标准电极电势	96
5.4 原电池的热力学	98
一、可逆电池的电动势	98
二、浓度对电极电势的影响——Nernst 方程	100
三、标准电动势与氧化还原反应的平衡 常数	102
5.5 电极电势的应用	103
一、计算原电池电动势	103
二、从已知电极电势计算新的电极电势	104
三、判断氧化还原反应进行的方向	105
四、判断氧化还原反应进行的程度	106
5.6 电 解	106
一、Faraday 电解定律	107
二、电解产物的判断	107
问题和习题	109
阅读材料 化学电源	113
第六章 化学反应速率	
6.1 化学反应速率的意义及其表示法	117
6.2 反应速率和浓度的关系	118
一、质量作用定律	118
二、基元反应	119
6.3 反应的级数	121
一、零级反应	121
二、一级反应	122
三、二级反应	123
四、反应级数的确定	124
6.4 反应速率和温度的关系	125
一、Arrhenius 公式	125
二、碰撞理论	127
6.5 链反应和多相反应	129
一、链反应	129
二、多相反应	130
6.6 催化反应	130
一、催化剂和催化作用	130
二、单相催化反应	131
三、多相催化反应	132

问题和习题	133
阅读材料 金属的腐蚀及防腐	135
第七章 原子结构	
7.1 原子结构理论的发展	138
7.2 原子结构的近代概念	140
一、波粒二象性	140
二、测不准原理	141
三、原子轨道和电子云	142
四、四个量子数	147
五、多电子原子中轨道的能级	148
7.3 原子核外电子排布与周期系	151
一、核外电子排布的规律	151
二、各周期元素原子的电子构型	153
三、原子结构和周期表的关系	157
7.4 元素性质的周期性	158
一、原子半径	158
二、电离能、电子亲和能和电负性	160
三、氧化数	165
问题和习题	167
阅读材料 光谱分析	170
第八章 化学键和分子结构	
8.1 离子键	172
一、离子键的形成	172
二、离子的特征	172
8.2 共价键	173
一、价键理论	175
*二、分子轨道理论	180
8.3 分子的几何构型	183
一、杂化轨道理论	184
二、价层电子对互斥理论(VSEPR 法)	188
8.4 分子间力和氢键	191
一、分子的极性	191
二、分子间力	192
三、氢 键	195
问题和习题	195
阅读材料 分子结构的测定	198
第九章 晶体结构	
9.1 晶体与非晶体	202
一、物质的聚集状态	202
二、晶体与非晶体	202

三、晶体的内部结构	203	一、通性	256
9.2 晶体的基本类型及特性	204	二、单质的性质及用途	258
一、离子晶体	205	11.4 放射性	259
二、原子晶体	206	一、放射性衰变与天然放射系	259
三、分子晶体	207	二、人工核反应与原子能	260
四、金属晶体	208	三、放射性核素的应用	262
9.3 周期表中单质的晶体类型	212	问题和习题	263
9.4 合金	214	阅读材料 合金种种	265
问题和习题	216	第十二章 有机化学基础	
阅读材料 液态晶体和非晶态金属	217	12.1 概述	267
第十章 主族元素单质及其化合物		一、有机化合物的特点	267
10.1 <i>s</i> 区元素的单质	220	二、有机化合物的分类	269
10.2 <i>p</i> 区元素的单质	222	三、有机化合物的系统命名法	270
一、单质的物理性质	222	12.2 有机化合物性质和结构的关系	271
二、单质的化学性质	223	一、物理性质和结构的关系	272
三、稀有气体	224	二、化学性质和结构的关系	273
10.3 <i>s</i> 区及 <i>p</i> 区元素的二元化合物	225	12.3 重要的有机反应	279
一、氢化物	225	一、裂化反应	280
二、卤化物	228	二、取代反应	280
三、硫化物	230	三、加成反应	282
四、碳、氮、硼化物	231	四、缩合反应	282
10.4 含氧酸及含氧酸盐	232	五、氧化还原反应	283
一、含氧酸	232	12.4 重要的有机化合物	284
二、含氧酸盐	234	一、表面活性剂	284
问题和习题	237	二、粘结剂	286
阅读材料 新型的无机工程材料	238	三、塑料	287
第十一章 <i>d</i> 区、<i>ds</i> 区、<i>f</i> 区元素单质及其化合物		四、醌	288
11.1 <i>d</i> 区、 <i>ds</i> 区单质的性质	243	五、蛋白质	289
一、通性	243	问题和习题	290
二、重要单质的性质及用途	250	阅读材料 划时代的高分子材料	293
11.2 <i>d</i> 区、 <i>ds</i> 区的重要化合物	251	附录一 国际单位制(SI)	
一、氧化物	251	附录二 一些基本常数和单位换算	
二、氢化物	252	附录三 一些物质的标准热力学数据	
三、配合物*	253	附录四 标准还原电势(水溶液, 298 K)	
四、重要的含氧酸盐	255	索引	
11.3 镧系、锕系单质的性质	256	元素周期表	

第一章 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?总之,可以对一个化学反应进行的方向、限度和过程中的能量转化等问题做出判断。

上述问题属于热力学讨论的内容。热力学是研究自然界各种形式的能量间相互转化的规律以及能量转化对物质性质的影响的一门科学。将热力学的主要理论应用于化学变化,就衍生出一门重要的分支学科——**化学热力学**。它的主要任务就是研究和解决化学变化的方向、限度和能量转化。我们将在本章及后一章中定性介绍热力学的定律及其重要推论,并在第三、四、五等三章中进一步讨论这些内容在化学中的具体应用。

热力学理论是由大量宏观现象归纳、总结出来的。根据它的基本定律所推导的结果,都严格地与事实相符,具有高度的可靠性和普遍性。但它不考虑物质的微观结构,因此,对于涉及微观结构的性质,如反应速率和反应历程,则不能做出本质的具体解答。

1.1 基本概念

在讨论热力学内容之前,先要介绍一些基本概念。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,我们通常把某一部分物体或空间,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**。体系以外的其它部分,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 中的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。

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。

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

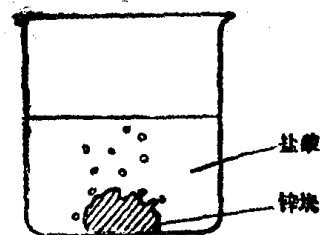


图 1-1 体系和环境图例

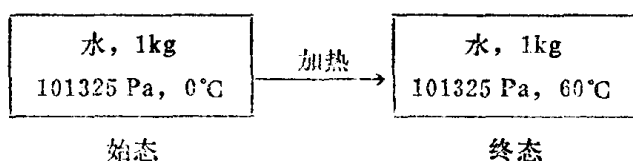
容器中组成的体系，就是封闭体系。它只能和外界环境交换热量而不能交换物质。

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，否则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**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**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。

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、重量、体积、密度、能量和聚集状态等。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 等四个物理量来描写，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 101325 Pa 、 0°C 时的 1 kg 水加热到 60°C ，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**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°C 加热到 100°C 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。而出发点到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)等问题的。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,我们可以设想出其它理想的简单途径,计算出状态函数的变化量,这当然是很方便的事。

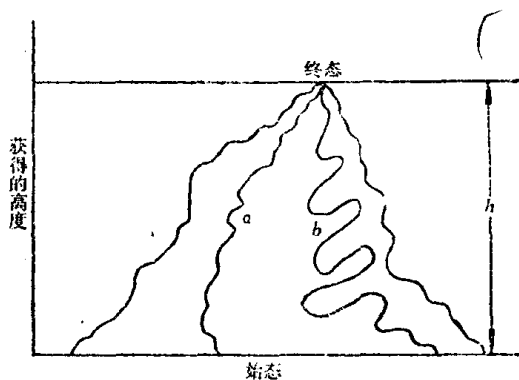


图 1-2 势能是状态函数

状态函数又可分为容量性质和强度性质两类。

容量性质是指其数值大小和体系中所含物质的量成正比、具有加和性的性质。例如,体积是容量性质,因为体积的大小和所含物质的量成正比,体系的总体积乃是各部分的体积之和。

强度性质的数值大小和体系中所含物质的量无关,不具有加和性。例如,温度等。体系温度的高低与其中物质的多少无关,而且不可说“各部分的温度之和就是体系的总温度”。

1.2 热力学第一定律

一、能量

能量是物体做功和放热的潜在本领。能量可以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。这些能量形式之间可以按照精确的当量关系从一种形式转化为另一种形式。

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 为物体的比热,其单位为 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

如果有物质的聚集状态变化,则吸收或放出热量为:

$$Q = m \cdot L_n$$

L_n 称潜热,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。

机械能 它可以不同的形式出现,包括物体的动能和势能。在热力学中,机械能常表现为功。根据物理学的定义,一个物体如受到力 F 的作用,沿力的方向移动了距离 Δs ,那么,功 W 应等于力和物体移动距离的乘积。即

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

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。在热力学中，体积功是一个重要概念。

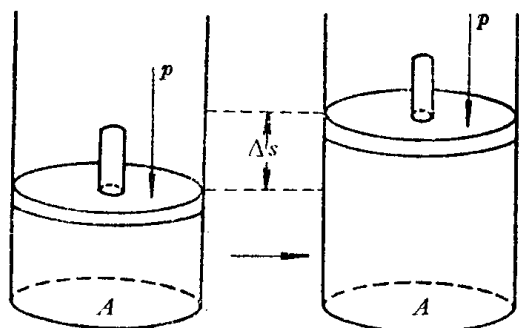


图 1-3 体积功示意图

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 （假设活塞无重量）。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：

$$\begin{aligned} \text{功 } W &= \text{力 } F \times \text{距离 } \Delta s \\ &= p \cdot A \cdot \Delta s \end{aligned}$$

$$\left(\because p = \frac{F}{A}, \therefore F = p \cdot A \right)$$

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

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

式(1-1)就是体积功的定义式。其单位常用 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ ，也可以换算成其它的能量单位。

电能 表现为电功。在中学物理中，我们知道电功定义为电势差 \times 电量 $= VQ = VIt$ 。其中 V 为电势差， Q 为电量， I 为电流强度， t 为时间。电功的单位应为 $\text{V} \cdot \text{C}$ 或 $\text{A} \cdot \text{V} \cdot \text{s}$ 或 J 。

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V} \times 1 \text{ A} \times 1 \text{ s}$$

热力学中通常只讨论热能、机械能、电能和化学能，对辐射能、核能则不予考虑。

不同的能量形式所用的单位不同，通常是 J 或 $\text{N} \cdot \text{m}$ 、 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ 和 eV 等。根据国际单位制 (SI 单位) 的规定，能、功、热量的单位统一用 J 。为便于换算，现将这几种常用的能量单位的相互关系列入表 1-1 中。

表 1-1 能量单位的换算关系

	J	cal	eV
J	1	2.39006×10^{-1}	6.24143×10^{18}
cal	4.184	1	2.1141×10^{19}
eV	1.60219×10^{-19}	3.82933×10^{-20}	1

二、热力学第一定律

十九世纪初，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、分子间的位能、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,因而尚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。功包括体积功、电功、表面功等,习惯上把除体积功以外的其它形式的功,统称为有用功。

假设某一体系的最初状态内能为 U_1 ,体系吸收热量 Q ,对环境做功 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

$$\Delta U = Q - W \quad (1-2)$$

式(1-2)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减去体系对外所做的功。

让我们进一步讨论式(1-2)。

1. 符号 式(1-2)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 体系对环境做功为“+”,叫做正功,环境对体系做功为“-”,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。

2. 单位 式(1-2)中各物理量所用单位应一致,SI单位中一律用J或kJ。

3. 如前所述,内能是状态函数,始态和终态一定, ΔU 是一定值。但热量 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101325 Pa下,将1 kg水从 0°C (始态)升温到 100°C (终态),可有两种方式:

(1) 将1 kg 0°C 的水,盛在传热容器内,放入 100°C 的恒温器中,直到温度相同。如果忽略水体积的变化,此过程未做功, $W = 0$,而水吸收热量:

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

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

即体系内能增加418.4 kJ。

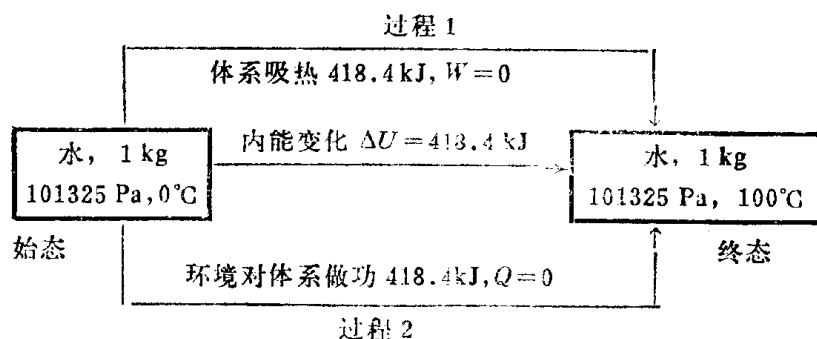
(2) 在绝热容器中用机械搅动,消耗功以将 0°C 的水升温至 100°C 。此过程无热量传递, $Q = 0$,环境对体系做功。根据热功当量,使1 kg水温升高 100°C 所消耗的功应为:

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

$$\Delta U = Q - W = 0 - (-418.4 \text{ kJ}) = 418.4 \text{ kJ}$$

体系内能同样增加 418.4 kJ。

上述两过程可以图解如下：



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 同内能 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。

4. 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。

1.3 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, 称吸热反应, 放出热量的反应, 则称放热反应。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它形式的功。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。

封闭体系中, 在恒容和恒压条件下进行的化学反应是两种常见的过程。下面我们分别讨论化学反应的恒容热效应和恒压热效应。

一、恒容热效应

在密闭容器中进行反应, 体积保持不变, 即是恒容过程, 这一过程 $\Delta V = 0$ 。根据第一定律式 (1-2):

$$\Delta U = Q - W$$

由于体系只做体积功, 又 $\Delta V = 0$, 则 $W = 0$, 所以

$$\Delta U = Q \quad (1-3)$$

式(1-3)中的热量用 Q_V 表示, 右下角 V 表示恒容过程, Q_V 即恒容热效应。式(1-3)的意义是: 在恒容条件下进行的化学反应, 其热效应就等于该体系内能的变化量。

实验室中测定反应热效应所用的仪器是量热器。图 1-4 中表示弹式量热器的测量装置。反应物装入量热器 A 内, 放进绝热的水浴中, 其中的水量是已知的。 B 为搅拌器, D 是一支灵敏的、精确刻度至 0.01°C 的温度计。通过电热丝 C 点火使化学反应进行。反应结果, 由于体积不变, $\Delta V = 0, W = 0$, 所以 $\Delta U = Q_V$ 。这一过程内能的变化量 ΔU , 由体系与环境交换的热量决定, 该热量即为恒容热效应 Q_V , 其数值可由水浴中的水量、温度的变化和水的比热等计算出来。

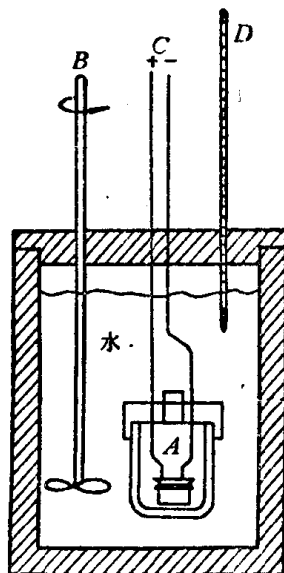


图 1-4 弹式量热器

例 1-1 液体苯试样 1.000 g , 与适量的氧气一起放入量热器进行反应。水浴中盛水 4147.0 g 。反应后, 水温升高 2.176°C 。已知量热器热容为 $1840\text{ J}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$, 如忽略温度器、搅拌器等吸收的少量热, 计算 1 mol 液苯燃烧反应的热效应。

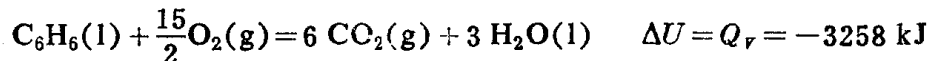
解 水的比热为 $4.184\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 。根据热学公式, 这一过程水所吸收的热量应为:

$$Q = (4.184 \times 4147.0 + 1840) \times 2.176 \\ = 41740\text{ J} = 41.74\text{ kJ}$$

这是 1.000 g 液苯燃烧时放出的热量, 苯的摩尔质量为 $78.05\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 如设 1 mol 液苯燃烧的热效应为 Q_V , 则

$$Q_V = -(41.74\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \times 78.05\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) = -3258\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

式中的负号表示该反应为放热反应。总过程可表示为:



方程式小括号中是表示物质状态的略写符号。在化学中常用 s 表示固态, l ——液态, g ——气态, aq ——水溶液, 等等。本书以后就直接使用这些符号。

二、恒压热效应

更多的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它形式的功, 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: