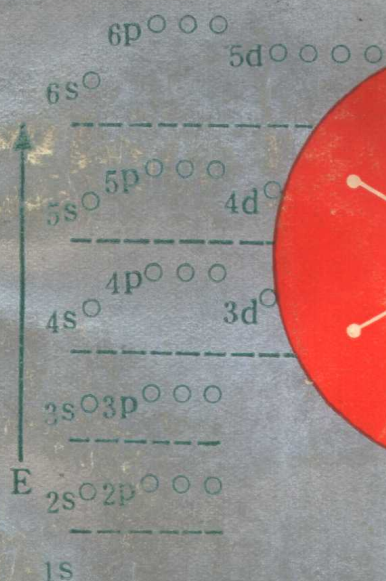


化学与能

温元凯 戴亚 靳卫星 编著



浙江科学技术出版社

化 学 与 能

温元凯 戴 亚 靳卫星

编 著

浙江科学技术出版社

责任编辑：吕粹芳

封面设计：孙 菁

化 学 与 能

温元凯 戴亚 靳卫星 编著

•

浙江科学技术出版社出版

浙江良渚印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本：850×1168 1/32 印张：6.5 插页1 字数：184000

1988年3月第 一 版

1988年3月第一次印刷

印数：1—2,325

ISBN 7-5341-0057-7/O 8

统一书号：15221·148

定 价：1.70 元

序 言

从能量因素分析、解决有关问题，这是一个早已引起人们重视，并已取得很大成效的科学领域，也是探讨物质结构、性能及其应用的科学方法。

由于物质的运动形式和各种能量形式有密切的内在联系，所以研究物质的不同运动形式的数、理、化、天、地、生等学科必然要涉及到能量的各种形式。我们在本书中仅就化学中的能量关系作出扼要的叙述，从基本的化学概念、物质的结构和性质这三个方面加以讨论，对应用较广的能量最低原理作了较多的阐述。

我们知道，影响物质结构和性质的因素是多方面的。但是，在许多情况下，抓住能量因素这一重要方面可以解决化学中的不少问题，还可以挖掘出化学基本概念之间、物质的结构与性能之间的内在联系，尤其是以无数实验事实为根据的热力学定律对于化学反应中的能量转换关系的论述，是卓有成效的。所以，我们在本书中较多地运用了热力学函数的性质，并注意与现行大专院校教材中的有关内容相吻合。

尽管多年来我们一直注意化学中的能量关系这一专题，并为此做了一些研究工作。但是，限于我们的实际水平，书中的错误和缺点在所难免，敬请广大读者批评指正。

作者 1986年4月

目 录

第一章 能

§ 1-1 能	(1)
§ 1-2 热力学三定律	(9)
一、热力学第一定律	(9)
二、热力学第二定律	(14)
三、热力学第三定律	(17)
§ 1-3 能量最低原理	(18)

第二章 重要化学概念中的能量关系

§ 2-1 电离能和电子亲合能	(21)
一、电离能	(21)
二、电子亲合能	(24)
三、电负性	(25)
§ 2-2 晶格能和键能	(30)
一、晶格能	(30)
二、键能	(34)
§ 2-3 反应热	(36)
一、生成热	(37)
二、燃烧热	(38)
三、氢化热	(39)
四、中和热	(40)
五、水化热	(41)
六、盖斯定律	(43)
§ 2-4 活化能	(44)
§ 2-5 电极电势	(52)
一、电极电势的产生	(52)

二、电极电势与能量关系.....	(53)
三、标准电极电势与金属活动顺序.....	(55)
§ 2-6 离子极化和极化能.....	(58)
一、离子的极化力.....	(58)
二、离子的极化率.....	(60)
三、离子极化能.....	(61)
四、离子极化效应.....	(63)
§ 2-7 电子效应.....	(63)
一、诱导效应.....	(63)
二、共轭效应.....	(67)
三、超共轭效应.....	(71)

第三章 物质结构中的能量关系

§ 3-1 原子结构.....	(74)
一、屏蔽效应和钻穿效应.....	(74)
二、库仑能和交换能.....	(79)
三、能级和能级组.....	(80)
四、核外电子排布.....	(83)
§ 3-2 分子结构.....	(85)
一、原子键合过程中体系能量的变化.....	(85)
二、共价键的本质.....	(88)
三、共价键理论.....	(91)
§ 3-3 晶体结构.....	(100)
一、离子键.....	(100)
二、晶体形成过程中的能量变化.....	(101)
§ 3-4 异构现象.....	(105)
一、互变异构.....	(105)
二、对映异构.....	(106)
三、顺反异构.....	(107)
四、构象.....	(108)
§ 3-5 分子的几何构型.....	(114)
一、价电子互斥理论.....	(114)

二、络离子的构型.....	(120)
---------------	---------

第四章 物质性质中的能量关系

§ 4-1 物理性质	(124)
------------------	---------

一、硬度.....	(124)
-----------	---------

二、熔点.....	(126)
-----------	---------

三、沸点.....	(129)
-----------	---------

四、颜色.....	(130)
-----------	---------

§ 4-2 溶解性	(135)
-----------------	---------

一、溶解原理.....	(135)
-------------	---------

二、离子化合物的溶解性.....	(136)
------------------	---------

三、溶解度.....	(138)
------------	---------

§ 4-3 稳定性	(139)
-----------------	---------

一、热稳定性.....	(139)
-------------	---------

二、化学稳定性.....	(142)
--------------	---------

三、氧化—还原稳定性.....	(143)
-----------------	---------

四、络合物的稳定性.....	(144)
----------------	---------

五、环烷烃中环的稳定性.....	(147)
------------------	---------

六、碳正离子的稳定性.....	(148)
-----------------	---------

§ 4-4 氧化还原性	(151)
-------------------	---------

一、离子极化对电极电位的影响.....	(152)
---------------------	---------

二、氧化还原反应方向及趋势的确定.....	(157)
-----------------------	---------

三、无机含氧酸的氧化还原性.....	(160)
--------------------	---------

四、氧化数和化合价.....	(164)
----------------	---------

§ 4-5 酸碱性	(169)
-----------------	---------

一、氢酸的酸碱性.....	(169)
---------------	---------

二、含氧酸的酸碱性.....	(170)
----------------	---------

三、羧酸的酸性.....	(174)
--------------	---------

四、酚的酸性.....	(177)
-------------	---------

§ 4-6 芳香性	(180)
-----------------	---------

一、Hückel 规则.....	(181)
------------------	---------

二、稠环芳烃的芳香性.....	(184)
-----------------	---------

三、非苯芳烃的芳香性.....	(185)
四、小环芳稳定性.....	(186)
五、中环芳的芳香性.....	(186)
六、大环芳的芳香性.....	(187)
七、杂环化合物的芳香性.....	(188)

参考文献

第一章 能

§ 1-1 能

自然界中一切物质都是运动的，一切物质又都具有能量，能量与物质的运动有着紧密的联系。在一切活动中，都离不开对能的利用。因此，要了解物质的运动，就必须研究能量。

那么，能的本质是什么呢？

人类自从学会摩擦取火开始利用燃料的热能，到利用自然界的机械能，再到把燃料的热能转化为机械能和电能，一直到近代核能的利用，已经越来越深刻地认识到，能的本质就是物质的运动⁽¹⁾。这就是说，能是物质运动的主要表现形式，并用来描述物质运动的主要量度。它可以从数量和质量上描写和表达物质（非生物界）运动的变化⁽²⁾。因此，对能的概念还可以从以下几点来理解：

1. 能是物质运动的表现，是用来表示运动的排斥，也就是物质自身运动和它们的相互转化的能力。

2. 由于自然界存在着各种各样的不同质的运动形式，因此也就存在着各种各样不同质的能的形式，运动形式的任何转化，都反映出能的改变；能的形式变化也反映出物质运动形式的变化。

3. 在各种各样不同质的物质运动形式的转化过程中，能量的数值守恒，因此它可以作为物质运动形式在相互转化时的共同量度。能量不能消灭，也不能创造，只能由一种形式转换为另一种形式，这就是通常所说的能量守恒定律。

我们知道，自然界存在着多种多样的物质运动形式。它们之间既有着本质的区别，又是互相联系的，在一定的条件下相互转

化。例如，物体的机械运动可以转化为热，转化为电，热和电都可以转化为化学能，化学能又可以反过来产生热和电，由电作媒质可进而产生磁，热和电又可以产生物体的机械运动等等。这些转化的能力是物质自身固有的，永恒的，因为能是物质运动的表现和量度。自然界有多少种物质运动形式，就有多少种能量形式存在。下面是几种主要的能量形式：

一、机械能

物质在做机械运动时的运动量，可以用机械能来表示。机械能包括动能和势能。

动能表示物体在机械运动中的运动量。机械运动时表现出的特征在于它的速度。物质的质量越大，运动的速度越快，则该物体所具有的动能就越大。动能的大小可由下式来表示：

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2$$

式中 E_K 为物体的动能， m 为物体的质量， V 为物体的速度。

势能包括重力势能和弹性势能。所有相对位置比较高的物体都具有做功的本领，这种做功的本领是由于物体间相对位置所决定的。我们把这种由于相对位置而具有的能量叫重力势能，势能又叫位能。实践表明，物体的位置越高，物体的质量越大，它的重力势能就越大，重力势能的大小可用下式来表示：

$$E_P = mgh$$

式中 E_P 是重力势能； m 为物体的质量， g 为重力加速度， h 为物体的相对高度。

凡能产生弹性形变的物体也能做功。例如我们压缩或拉伸弹簧，在不超过弹簧的弹性限度范围时，它有回复到原位置的本性。在弹簧的回复过程中，就能使一个物体运动，或克服一些阻力而做功。这时弹簧所做的功，也是由于它所处的特殊位置所决定的。我们把这类由于弹性形变而具有的能量叫弹性势能。弹性势能的大小为：

$$E_p = \frac{1}{2} kx^2$$

式中 E_p 表示弹性势能； k 是物体的弹性系数； x 是弹簧伸长量。旋紧的钟表发条、张弦的弓、压缩的气体，都是利用这种弹性势能来做功的。以后，我们还将讨论其他形式的位能，例如分子与分子之间的位能，电位能（由于静电力）等。物体的动能与势能都是描述物体的机械运动的，因此，两者合称为机械能。

二、热能

恩格斯指出：热就是物体的那些最小粒子（分子）按温度或聚集状态而发生的或大或小的振动，这种振动在一定条件下能够变为任何其他的运动形式^[3]。也就是说，热是物质运动的一种特殊表现，是一种能量形式。热能是指体系内能中与温度有关的那一部分，不要把它和热量混淆起来。

工业上利用热能，一般是根据其受热后体积膨胀，可产生力来做功这一原理进行的。如利用水受热沸腾后，变成水蒸气，体积迅速膨胀，产生很大的力来做功。这一现象制造了蒸汽机。

地热是由形成地壳岩石中的放射性元素衰变而形成的。地热温度随地下深度而异，五公里深处的温度可达300摄氏度以上。利用地下喷出的高温高压蒸汽和热水驱动汽轮机而发电，地热发电的规模现在还很小，但已得到美、意、日等国的重视。如日本计划到2000年时每年地热发电量到三千五百亿度，占总发电量的百分之十五。美国计划到2000年的地热发电装机容量达到七亿五千万千瓦。

地热能作为一种新能源，规模正逐年扩大。1978年前后世界投入运行的地热电站总容量近一百三十七点五万千瓦，计划及建设的电站容量为二百五十万千瓦，预计到2000年世界地热发电总能力可达一亿千瓦^[4]。

三、化学能

煤在空气中燃烧，碳与氧结合生成气体二氧化碳，同时放出

大量的光和热，可以利用来做功。这种能量来自物质的内部，是一种很隐蔽的能量，它不能直接做功，只有在一定条件下发生化学变化的时候，才能转化成熟或其他形式的能来做功。我们把这种由于化学变化释放出来的隐藏在物质内部的能，叫做化学能，化学能是现在能量的主要来源。

化学能也是物质运动的一种形式，它是指在原子结合成分子时运动形式的变化。当两种物质进行化学反应时，原来原子或分子内电子的运动状态就会发生变化，由于电子的运动状态发生了变化，就产生了能量的变化。由此可知：化学能其实就是原子或分子中电子的动能和势能变化的结果。化学能的发生是由于原子外层电子的位置的改变。和化学能相关联的作用力是原子核对电子的静电作用力，主要由于这种力，才使化学变化时释放出能来。

四、电能

电能是目前人们应用最多的一种能量形式。电能包括两种：一种是静电势能，另一种是电流的能量。

与机械能中的势能相类似，有着相互作用力的带电体之间，能产生势能，这叫静电势能。静电势能是和带电体间的距离成反比的。对两个带电量一定带同种电荷的带电体来说，在相互作用力的范围内（即在电场内），相距越近，静电势能越大。反之，对两个带电量一定的异性电荷来说，在相互作用力的范围内，相距越远，势能越大。电流的能量的产生，是由于电子或离子的运动。在导线中的电流是由电子运动而产生，而在蓄电池中的电流则由离子的运动而产生。物质在电流现象下的运动量和电流多少有关，也和电势差有关。

我们使用的电力，一般由火力发电站、水力发电站及原子能发电站生产的，在最近20年内，火力发电站仍将是电能的主要来源，原子能发电站2000年以后将起明显作用。

每人平均的发电量，是衡量一个国家工业发展和技术进步的标志之一。世界各国电力总消耗，一般保持十年翻一番的趋势。

五、光能

光能是由于原子中的电子所处的状态的改变而产生的。我们知道电子在原子中是分层排列的，每层上的电子各具有一定能量，离原子核越远的壳层，电子的能量越大，能级越高，当电子从高能级跃迁到低能级时，就要放出能量，产生了光子形成光或其他射线。放出的能量是由两能级间的能量差来决定。放出不同的能量就产生不同频率的光。

近代物理学的研究发现，光具有波粒二象性，一方面光具有波速、波长、频率等波动属性，另一方面它具有质量、速度等粒子属性，认为光是极小极小的一颗一颗不连续的粒子流，叫光子。每个光子具有一定的质量与能量，各种光子的能量与光的频率有关，可用下述公式算出：

$$E_{\text{光子}} = h\nu$$

式中 $E_{\text{光子}}$ 为一个光子的能量， ν 为光波的频率， h 为普朗克常数（Planck常数 $h = 6.624 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒）。

光能的利用是生物界不可缺少的，一切植物少不了利用阳光来制造养料。另一方面，光能使物体发热；光能使很薄的金属片振动；光能使某些金属产生电流，这些都是光能做功的表现。

六、太阳能

太阳能是一种干净、廉价、可以源源供应的巨大能源。太阳每天向地球输送的能量相当于六十四亿亿度电力，比目前全世界各种能源产生的能量总和还大一万多倍。因此，对太阳能的利用，越来越引起各国的重视，如美国1977年的研究费用达三亿二千万美元，日本也曾拟定了1974到2000年的“阳光计划”。

太阳能的表现形式除直接辐射外，还包括风、波浪、海洋的热梯度以及生物量等形式。因此，目前太阳能开发利用的研究

有：太阳能发电、风力发电、海浪发电、海洋热梯度发电、太阳能取暖和空调以及利用太阳能转变为生物量等。

利用太阳能发电是太阳能利用研究的一个重点。法国已于1976年建成了世界上第一座六十四千瓦的太阳能电站。美国计划在1990年在其西南沙漠地带建成一座一百万千瓦的太阳能电站，并且正在研究一千万千瓦级的卫星式太阳能电站，通过微波将电能传送到地面接收站。

对太阳能的利用更遥远的计划是设想在月球上建设太阳能电站。英国研究人员认为，建立在哥白尼环形口的光电池太阳能电站，可以发出的电量将等于地球上所有火力发电站的总发电量。

七、磁能、电磁波能

磁能是人们常见的一种能量形式。

磁有一个很大的特点，它与电密切的联系在一起，不仅电能产生磁，而且磁也能产生电。一根导线通上电流会产生磁，如果磁铁在金属线圈附近运动或者金属线圈在磁铁附近运动，金属线圈中就会产生电流，人们以此原理制成了发电机。

与带电体周围存在电场相似，带磁性的物体周围也存在一个磁场。不仅电、磁之间可以相互转化，电场、磁场也可以相互转化，电场变化可以产生磁场，磁场变化也可以产生电场。把磁场和电场联系到一起形成了电磁场。变化电场和变化磁场交替产生，由近及远的传播形成了电磁波。收音机、雷达、电视机正是依赖这种电磁波来传递能量的。

因为电磁波不依靠任何介质而向四周辐射，因此我们把以电磁波形式辐射出的电磁波能，又叫做辐射能。其他光、热辐射都具有电磁波同样的性质，因此有人把光、热辐射归属于辐射能的范畴。

在新型发电方式中，磁流体发电具有重要意义。磁流体发电是一种直接发电方式，利用高温导电流体高速通过磁场，在电磁

感应下将热能转换成电能。它具有显著的经济效益，其成本与火力发电大致相等。世界上第一座磁流体——蒸汽动力联合循环试验电站在苏联建成。设计功率为七万五千千瓦，其中磁流体发电二万五千千瓦。^[3]1973年美苏宣布联合研究磁流体发电，1977年苏美宣称将在80年代分别建成电功率五十万千瓦、效率百分之五十的实用磁流体——蒸汽联合循环电站，九十年代将扩大到一百万千瓦级^[4]。

磁流体发电是高效能量转换技术的一个重要课题。

八、原子核能

原子核能就是原子核内部的能量，是当原子核发生变化时释放出来的能量，简称核能。它是目前世界上做功本领极大、同时也是储藏量最丰富的能量，因此，现在世界各国都在积极地发展原子能发电工业。据估计到2000年，原子能发电站将达五十多个国家，总容量将达二十四亿千瓦，占整个发电量的百分之六十至七十。正如苏联科学院院士П.阿尔齐莫维奇所说：到本世纪末，原子能动力将成为主要能源。1984年11月初，我国在四川乐山市郊建成了我国最大受控核聚变实验装置“中国环流器一号”，并顺利启动，为我国核能的利用建立了新的里程碑。

目前取得核能的办法主要有两种：一是重核裂变，一是轻核聚变。

重核裂变就是指重元素的原子核受到外来的冲击，分裂为两个或更多个原子核，同时释放出大量的能量。如一个铀235原子核，受到一个中子的冲击，分裂成了两个其他原子核，同时放出能量，并且还放出两个或三个中子。这些新产生的中子能够连续地进行下去，而且规模越来越大，并且放出巨大的能量，产生核裂变的链式反应。

轻核聚变就是指轻元素的原子核在高温（几百万度甚至几千万度）的情况下，聚合成一个新的原子核，同时有巨大的能量释放

出来，因此又叫热核反应。如两个氘原子核发生作用时，形成一个 ^3He 原子核和一个中子，同时释放出巨大的能量。这时释放出的能量比重原子核裂变时放出的能量要大十倍左右。氢弹就是利用轻核聚变的原理制作的。核聚变利用的氘或氚聚合时而取得的能源是人类巨大的干净能源（地球上大约有 10^{13} 吨氘）。1977年全世界用于受控热核聚变的研究费用超过七亿美元，是物理学中最大的研究项目。

作为能的形式，还有声能、潮汐能等，这里暂不讨论了。

从以上分析可知：物质和运动是不可分割的，能是物质运动时的一种量度。作为物质运动的度量的能可以做功，一个物体能够做功，我们就说这个物体具有能量。

我们知道物质的运动形式在一定条件下可以互相转化，因此能量的形式也可以互相转化，事实上人们生活与生产活动中的很多事例，就是利用各种能量形式的转化。如煤的燃烧，既发光又发热，说明化学能不但可转化为热能，也可转变为光能。在原电池中，由于化学变化产生了电流，使化学能转变成了电能。原子弹的爆炸，说明原子能可以转化为光能、热能，并有一部分转化成为动能。

现代科学的发展，进行了模拟生物体内的能量转换过程，特别是近十年来，生物化学研究的重点逐渐转移向生物体内的能量转换过程^[4]，生物体内的能量转换，具有效率高、条件温和以及无污染等特点，是当前工业过程所无法比拟的，研究和模拟生物体内能量转换体系的机制与能量传递介质的作用，是具有很大作用的。

各种能量的转化，皆是与自然界的物质运动形式相适应的。一种运动形式消失了，而转化为另一种运动形式，一种能量也就会随之而转化为另一种能量。因为物质的运动是永恒的，有规律的，能量的转化也是永恒的、有规律的。

总之，能量是物质运动的表现，而物质运动的形式是可以互相转化的，由于运动的形式不同，能量的表现形式也不相同，其单位也不尽相同，下表列出了常用的能量单位及相互换算关系。

表1-1.1 各种能量单位及相互换算关系

换算单位 单位	尔 格	焦 耳	大气压·升	卡
尔 格	1	10^{-7}	9.869×10^{-10}	2.390×10^{-3}
焦 耳	10^7	1	9.869×10^{-3}	0.2390
升·大气压	1.013×10^8	1.013×10^2	1	24.12
卡	4.184×10^7	4.184	4.129×10^{-2}	1

§ 1-2 热力学三定律

热力学是专门研究能量相互转变过程中所遵循的规则的一门科学。它可以研究各种能量之间的转化关系，它可以研究在各种变化过程中发生的各种能量效应，它可以研究在某一定条件下变化是否能自发发生，如果变化能够发生，则又将发生到什么程度为止等等。而且它不需要知道物质的内部结构，只从能量观点出发便可得到一系列规律。

热力学有三个定律，它们是人类经验的总结，有牢固的实验基础，根据这三个定律可以得出许多结果，用以解决许多问题。

一、热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律：自然界一切物质都具有能量，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总