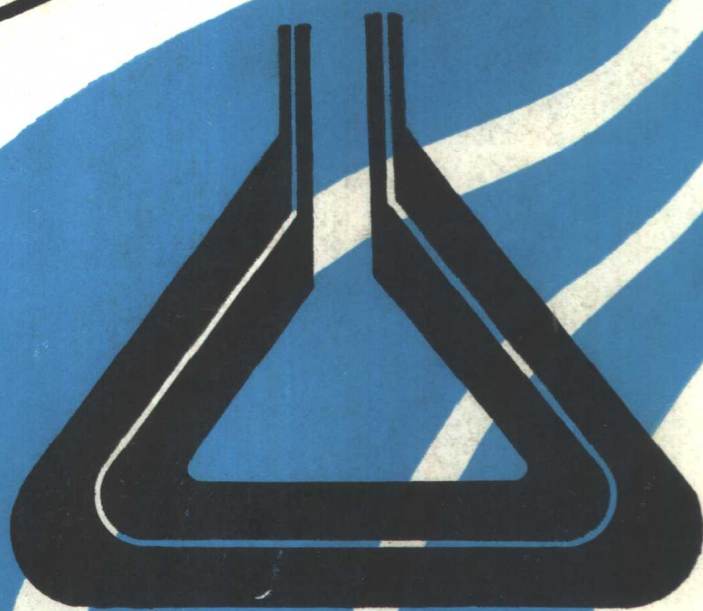


● 高等学校教材

普通化学

西北工业大学化学教研室 编



● 西北工业大学出版社

高等学校教材

普通化学

西北工业大学化学教研室 编

西北工业大学出版社

1989年7月 西安

内 容 简 介

本书是高等工科院校通用化学基础课教材，全书共分七章。前五章包括化学热力学、热化学、溶液、化学平衡、化学动力学、电化学、物质结构等基本理论，侧重阐明化学反应原理和物质性质与内部结构的关系；后两章为无机物和有机高分子化合物及其性质等基本知识，并综合运用基本理论进行讨论，同时介绍了陶瓷材料、复合材料等新型材料。各章之后均附有习题和部分阅读材料。

本书内容符合国家教委高等学校工科普通化学课程教学指导小组制订的《普通化学课程教学基本要求》，可供60~80学时机电类专业使用。

高 等 学 校 教 材 普 通 化 学

西北工业大学化学教研室编

责任编辑 刘 红

责任校对 樊 力

*

西北工业大学出版社出版

(西安市友谊西路127号)

陕西省新华书店发行

西北工业大学出版社印刷厂印装

ISBN 7-5612-0183-4/O·18(课)

*

开本 787×1092 毫米 1/16 15.5 印张 插页 1 388 千字

1989 年 7 月第 1 版 1989 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—6000 册 定价：3.13 元

前 言

普通化学是高等工科学校的一门基础课，是现代工程技术人员知识结构的重要组成部分。本书的主要内容是，从宏观理论阐明化学反应的基本原理，从微观理论讨论化学变化的实质，并运用宏观及微观理论说明物质的性质，联系其在工程技术上的应用。本书适用于工科各专业(化工、冶金类除外)普通化学课(60~80学时类型)的教学。本书具有以下特点：

一、反映工科特点，体现化学与工程技术间的桥梁作用。在考虑化学学科系统性的基础上，各章基本内容的选择着重于与工程技术有关的基本理论，与工程材料性质有关的基本知识，指出其应用，但不涉及过于具体的专业问题。

二、注意与中学知识的联系，适当提高。一方面，删去与中学化学重复的内容；另一方面，在较高的理论基础上从量的关系方面将有关知识深化、提高，或是从变化的、相对的观点阐明有关知识的联系及其辩证关系，使化学知识系统化。

三、反映科学技术新进展和某些专业的需要，在一些章节中增加了新型材料的知识，如陶瓷材料、复合材料等。此外，把“化学动力学基础知识”单独列为一章，一方面便于阐明化学反应规律，同时也是为了适应某些专业的需要。书中带“*”的或小字印刷的内容以及“阅读材料”是为了加深理解或扩大知识面的选学内容。

四、注意知识的综合应用和培养学生分析问题、解决问题的能力。例如，适当阐明宏观理论与微观理论的联系；在讲述物质性质时，运用宏观与微观理论进行综合分析；讨论问题尽可能用有关公式、数据作定量或半定量的说明，使叙述简明准确，并有助于培养抽象概括的能力。此外，有些习题所需数据让学生自己查找，也是出于培养能力的考虑。

本书共分七章：第一章 化学反应的能量关系与反应方向和限度；第二章 溶液；第三章 化学动力学基础；第四章 电化学；第五章 物质内部结构与性质的关系；第六章 无机物的性质及其应用；第七章 有机高分子化合物简介。

本书编写大纲经西北工业大学化学教研室普通化学教学小组讨论确定后，由张宦恭（第一、三章），徐国武（第二、六章），王国华（第四、七章），何翊寅（第五章和绪论）等编写。徐国武负责编写的组织工作，何翊寅负责全书统稿整理工作。

本书编成后，由西北大学任德厚副教授审阅全稿，特此致谢。

由于编者水平有限，书中一定有不少错漏和不当之处，请读者批评指正，以便改进。

编 者

1988年3月

目 录

绪 论	1
(一)化学研究的对象	1
(二)化学的重要性	1
(三)怎样学习化学课	3
第一章 化学反应的能量关系与反应方向和限度	5
§ 1-1 能量守恒与转化——热力学第一定律	5
(一)基本概念	5
(二)体系与环境间的能量传递形式——热和功	6
(三)热力学第一定律	7
§ 1-2 热化学	8
(一)化学反应的热效应	8
(二)热化学方程式	8
(三)盖斯定律	9
§ 1-3 化学反应自动进行方向的判别——热力学第二定律	11
(一)能量减小原理	11
(二)熵增大原理	13
(三)等温等压下化学反应方向的判别标准——自由能	16
§ 1-4 化学反应限度的衡量——平衡常数	21
(一)可逆反应与化学平衡	21
(二)平衡常数	21
§ 1-5 自由能与平衡常数的关系	24
§ 1-6 浓度、压力、温度对化学平衡的影响	25
(一)浓度对化学平衡的影响	26
(二)总压力对化学平衡的影响	26
(三)温度对化学平衡的影响	27
(四)化学平衡计算示例	27
复习思考题	30
习 题	32
第二章 溶 液	34
§ 2-1 分散体系	34
§ 2-2 非电解质稀溶液的依数性	35
(一)溶液的蒸气压下降	35
(二)溶液的沸点上升和凝固点下降	37
(三)*溶液的渗透压	40

§ 2-3 电解质溶液	41
(一)弱电解质的电离平衡——单相电离平衡	41
(二)*强电解质的电离和表观电离度	45
(三)多相电离平衡与溶度积	46
§ 2-4 络离子在溶液中的平衡	49
复习思考题	54
习 题	54
阅读材料	56
等离子体——物质的第四态	56

第三章 化学动力学基础

§ 3-1 化学动力学的任务与目的	57
§ 3-2 化学反应速度	57
§ 3-3 浓度对反应速度的影响	59
(一)简单反应与反应分子数	59
(二)浓度对反应速度的影响——质量作用定律	59
§ 3-4 温度对反应速度的影响	61
(一)阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 经验公式	61
(二)速度常数与温度的关系	62
(三)反应速度的碰撞理论	64
§ 3-5 催化剂对反应速度的影响	66
(一)催化剂的基本特性	67
(二)催化剂对化学反应速度的影响	68
(三)催化剂应用举例	68
§ 3-6 *简单级数的反应速度方程	69
(一)零级反应	69
(二)一级反应	70
(三)二级反应	71
§ 3-7 *复杂反应简介	71
(一)可逆反应	71
(二)平行反应	72
(三)连串反应	73
(四)链反应	74
习 题	76

第四章 电化学

§ 4-1 原电池	77
§ 4-2 电极电位	79
(一)电极电位的产生及其测定	79
(二)浓度对电极电位的影响——能斯特方程式	83
(三)电极电位的应用	84

§ 4-3 电解	88
(一)电解池的组成和电极反应	88
(二)影响电极反应的主要因素	89
(三)分解电压与超电压	91
(四)电解产物的一般规律	93
§ 4-4 *电解的应用	95
(一)电镀	96
(二)电抛光	96
(三)电解加工	97
(四)阳极氧化	98
§ 4-5 金属的腐蚀及其防护	98
(一)电化学腐蚀的原因	99
(二)腐蚀电池的极化与影响腐蚀速度的因素	100
(三)防止金属腐蚀的主要方法	102
复习思考题	105
习 题	106
阅读材料	109
自由能与能斯特方程式的建立	109
第五章 物质内部结构与性质的关系	110
§ 5-1 原子结构	110
(一)原子的电子构型	110
(二)氢原子结构近代理论初步介绍	116
(三)多电子原子的能级	121
§ 5-2 元素的性质和原子结构的关系	123
(一)原子半径	123
(二)金属性与非金属性	127
§ 5-3 化学键概述	130
(一)化学键的基本类型与物质性质	130
(二)过渡型化学键的普遍性	131
§ 5-4 共价键——价键理论	132
(一)价键理论的要点	132
(二) σ 键和 π 键	133
(三)键能和键长	133
(四)键角和分子的空间构型	135
(五)配位键	137
§ 5-5 *分子轨道理论	138
§ 5-6 分子的极性与极化	142
(一)分子的极性和偶极矩	142
(二)分子的极化和极化率	143
§ 5-7 晶体的基本类型与性质	144

(一)离子晶体	144
(二)原子晶体和分子晶体	148
(三)金属晶体	149
§ 5-8 过渡型晶体和晶体的缺陷	151
§ 5-9 粒子间相互作用与物质的性质	153
(一)分子间的作用	153
(二)离子极化	156
复习思考题	160
习 题	162
阅读材料	168
(一)氢原子波函数及其角度部分作图示例	168
(二)价层电子对互斥理论	171
(三)能带理论简介	173

第六章 无机物的性质及其应用 176

§ 6-1 单质的物理性质与晶体类型	176
(一)单质的密度	177
(二)单质的熔点、沸点和硬度	178
(三)导电性	181
(四)光电效应和热电子发射	181
§ 6-2 氧化物	182
(一)氧化物的物理性质与陶瓷材料	182
(二)氧化物的稳定性	185
(三)氧化物及其水合物(氢氧化物)的酸碱性	189
§ 6-3 含氧酸盐	193
(一)碳酸盐	193
(二)含氧酸盐的氧化还原性	197
§ 6-4 *金属型化合物	201
(一)金属型碳化物	202
(二)金属型氮化物和金属型硼化物	202
(三)金属型氢化物	203
§ 6-5 *共价型氢化物	205
(一)ⅢA~ⅦA族简单氢化物的组成和结构	205
(二)ⅣA~ⅦA族氢化物的性质	206
复习思考题	208
习 题	209

第七章 有机高分子化合物简介 210

§ 7-1 有机高分子化合物的基本特征	210
§ 7-2 高分子化合物分子的结构与热运动	211
(一)高聚物的分子结构	211

(二)高聚物分子的热运动·····	212
(三)大分子间的作用力·····	212
§ 7-3 高分子化合物的性质·····	213
(一)高聚物的状态和力学性质·····	213
(二)高聚物的结晶性·····	215
(三)高聚物的机械性能·····	215
(四)高聚物的绝缘性·····	216
(五)高聚物的稳定性·····	217
§ 7-4 高分子化合物的应用·····	219
(一)塑料·····	219
(二)橡胶·····	222
(三)胶合剂·····	225
(四)复合材料·····	227
复习思考题·····	230
习 题·····	230
附 录 ·····	231
附录一 不同温度下水蒸气的压力(mmHg)·····	231
附录二 一些物质在 298K 的 ΔH_f^\ominus 、 ΔG_f^\ominus 和 S^\ominus ·····	232
附录三 一些水合离子在 298K 的 ΔH_f^\ominus 、 ΔG_f^\ominus 和 S^\ominus ·····	234
附录四 一些常见弱电解质在水溶液中的电离常数·····	235
附录五 一些常见物质的溶度积*·····	236

绪 论

(一) 化学研究的对象

物质世界是不断地发展变化的，变化的形式是多种多样的，化学变化就是其中的一种形式。在化学变化中要产生与原物质本性不同的新物质，实质上就是原子之间化学键的形成、破坏、再形成的过程。所谓产生本性不同的新物质，就是生成物在化学键的性质、强度、组成等方面与反应物不同，因而性质也不相同。

化学变化过程中，化学键及物质聚集状态的变化都要伴随着能量的放出或吸收，并与周围环境间进行能量交换。

综上所述，化学变化的根本原因在于物质内部结构，但也受外界条件的影响。化学就是研究物质组成、结构、性质、化学变化规律及变化过程中能量关系的一门学科。

由于物质种类繁多，性质及其变化极其复杂，需要从不同的方面进行研究，因此化学又分为无机化学、有机化学、分析化学、生物化学、物理化学等许多分支学科（也还有一些专业性的或边缘交叉的化学学科）。普通化学是化学领域各分支学科基础知识的概括介绍，其内容涉及化学的各个学科，在一定时间和有限篇幅内不可能一览无遗。因此本书从工科需要出发，侧重讨论以下几方面的问题。

1. 化学反应的基本原理（或定律）

一个化学反应能否向某一方向进行，是这个反应能否加以利用的前提。对于可能利用的反应，还要考察它进行的完全程度（或限度）和反应速度，以及怎样控制反应程度和反应速度。只有全面了解这些问题，才能确定该反应的实用意义。因此，首先介绍化学热力学的基本原理，从能量方面讨论怎样判别化学反应的方向，再运用化学平衡理论讨论反应限度，并介绍化学动力学基础知识，讨论与反应速度有关的问题。

2. 物质内部结构与物质性质的关系

用近代理论研究的结果，从原子、分子和晶体的结构以及粒子间相互影响阐明物质性质及其变化的内因，使之能从微观理论更深入地理解物质性质和化学变化的本质。

3. 物质的性质及其在工程技术上的应用

在本书的最后两章，综合应用上述两部分的理论，讨论与工程技术材料有关的一些物质的性质及其变化的规律性。这是工程技术材料的选择、加工、维护，乃至新材料的探索所应具备的基础知识。

(二) 化学的重要性

1. 化学在自然科学中的地位

世界是由物质组成的，物质是不断运动的，有物质必有运动，运动必然是物质的运动，二者不可分离。但这里的运动不应狭隘地理解为物体在空间的位移。物质运动的形式是多样的，有机械运动、物理运动（热、电磁、原子内部微观粒子的运动等）、化学运动、生

物运动（生命现象）以及人类社会活动等。这几种物质运动形式中，后一种运动是比前一种高级的运动形式。高级运动形式伴随有低级运动形式。各种运动形式可以互相转化，但不能把一种运动形式归结为另一种运动形式。例如，化学变化中往往伴随有热（或电、光）现象，加热也可以促进化学变化，但化学变化又不等于热运动。这就是说，各种运动形式各有其特点和规律，应分别由不同的学科来研究。分学科是为了研究的方便，但不能截然“分家”。不同学科间必然有相互联系，在理论和方法上应当互相借鉴、互相促进。例如，化学显然与物理学、生物学有密切关系，机械运动（如压力、声波）也与化学运动有关。同样，在力学、物理学、生物学基础上发展起来的各种工程技术学科，在其研究工作和工程实施过程中也必然要涉及与化学运动有关的问题。当探索大自然的奥秘、向大自然开发人类进步所需的物质财富时，只依靠某一学科“包打天下”是不可能的，而必须是多学科配合，“协同作战”。

2. 化学在社会主义建设中的作用

自然界给我们提供各种矿物、盐、木料、煤、石油等原料，要把这些原料制成工业、农业、国防、医药以及日常生活所需的各种产品，都需经过化学处理。可以说，在现代社会生活中每时每刻都需要化学产品；在社会主义建设中，没有那一个生产部门能离开化学；化肥、农药、硅酸盐材料、金属材料、高分子材料、电绝缘材料、高能燃料……，无一不是经过化学处理的产品。

现代科学技术的发展，既需要各种新型材料作为基础，又对材料提出了更新更高的要求。如在能源开发中，核燃料、燃料电池、太阳能的利用等，在能量转换中需要解决一系列材料问题。在空间技术中制造航天器的材料要受到有重力场、无重力场、空气流的摩擦冲击、振动、高温、低温、高压、真空以及在无大气情况下的太阳光照射和高能射线的辐照等等多方面的，而且往往是处于极端的苛刻条件下的作用。如火箭燃料燃烧气体的温度超过 4000°C ，并有腐蚀性，燃烧室内压力高达 $200 \times 10^{13} 25\text{Pa}$ ^②；航天器返回地面时，器体前沿受空气冲刷，温度超过 5000°C ，器体温度最高可达 2000°C 左右。一般的高温材料已不能承受，而要用烧蚀材料等新型材料；人造卫星为了保证舱内温度稳定和仪表正常工作，需要有对太阳光谱具有不同幅射和吸收特性的温控涂层材料。半导体材料的应用和发展，使电子技术发生了巨大的变革，对现代工业、国防、科学技术和人类生活各方面都产生了深远的影响。如果没有以半导体材料为基础的各种固体电子器件的研制成功，很难想象包括电子计算机在内的电子技术会出现今天这样蓬勃发展的局面。此外，电子技术材料还有高频绝缘材料、介电材料、压电材料、磁性材料、荧光材料等，种类繁多。近年来发展迅速的集成电路对材料提出了更高的要求。现代科学技术中还有激光技术、光电子学技术、红外技术，以及环境科学等等，无一不用到大量的各种新型材料。因此有人把材料与能源、信息并列为现代技术的三大支柱。也可以说，现代技术的基础在材料，而材料的研制离不开化学。

3. 化学在专业教育中的作用

我国现在处于社会主义的初级阶段，要把发展生产力作为全部工作的中心。作为自然科学工作者和工程技术人员，就是要在各自的工作岗位上不断改进技术，促进科学管理，节约及合理使用资源，降低能耗，以促进生产力的发展，使我国加速实现“小康水平”，并继续提高。为此，必须深入认识自然，掌握并利用物质运动的规律，使之为提高生产力服务。

如前所述，自然界是统一的物质世界，是不断变化发展的，各种运动形式是互相联系

^② $10^{13} 25\text{Pa}$ 为 1 标准大气压。Pa 的中文名称为“帕斯卡”，简称“帕”，

的。要正确认识自然，首先要求我们树立辩证唯物的世界观。自然科学的理论、原理来源于客观，其中包含着丰富的辩证唯物的内容，是建立辩证唯物世界观的生动教材。化学中关于对立统一、内因外因、量变质变等辩证法则的事例不胜枚举，通过化学的学习，正可以帮助我们建立辩证唯物世界观。

人类认识自然，由表及里并逐步扩大，经历了漫长的岁月，由朦胧的臆想到分门别类，深入各个领域分科研究，是人类认识长河中的一个历史阶段。随着近代科学技术愈益深入发展，愈来愈多地发现各学科间相互交叉和渗透，边缘学科不断出现。即使学科名称不变，它的研究范围和深度也是在不断扩大和深入。例如，结构材料的强度是力学问题，但材料强度与其微观结构有关，受腐蚀而产生应力集中等，就与其他学科有关了；电子技术中音像器材关键之一的磁带生产与改进，就需要电磁学、无机化学、高分子材料等多方面的知识；飞机设计若能考虑环境条件对飞机寿命的影响，设计出的飞机寿命就可能更符合实际，至于新近的所谓“隐形飞机”如何隐形？涉及的学科就更多了。所以，从事某一专业工作，并不等于只靠单一学科能完成任务，而必须具备多方面的基础知识，也就是通常说的，要具备合理的知识结构。

材料是任何工程或生产部门不可缺少的物质基础。虽然各种材料各有负责生产的部门，但对于所用材料的加工、维护，乃至新材料的开发与探索，是使用材料的部门必须考虑的问题。因此，有关工程技术人员必须了解材料的性能。例如，飞机制造中的胶接工艺，需懂得胶的性能、硬化原理和条件。副族金属钼与钛是具有优良性能的材料，冶炼部门只提供这些金属素材，加工时往往要加热，但钼加热时容易被氧化，有时需用氢气保护，技术人员就必须懂得高温下使用氢的安全措施。加工钛材时也要根据钛的特性采取相应的工艺措施。无线电技术中用磁粉制成符合磁性要求的铁氧体，也是必须涉及化学变化的工艺。在一般机械加工过程中，冷却液、半成品或成品的封存防护，更是使用金属材料中普遍的问题。建筑工业中不断出现新型建筑材料、涂料，使用时也相应地了解它们的性质。总之，哪里使用材料，哪里就要涉及化学问题。

（三）怎样学习化学课

学好这门课的前提是充分认识化学的重要性，明确学习目的，有学好的愿望和决心。在此基础上还要不断改进学习方法。

1. 注意普通化学课程的特点

化学是在原子-分子层次上研究物质化学运动的学科。学习时应始终抓住原子与分子间相互转化这一主题。考虑化学问题可以借助力学、物理学以及数学的原理，但不能把化学问题与其他学科的问题等同起来。

正因为化学研究的是原子-分子层次上的变化，其变化过程不能用肉眼直接看见，而是借助于特定的实验现象来观察的，变化过程是通过特定符号来表示的，因此，学习化学时要重视实验，善于观察，遵循实践-理论-实践的认识规律，学会抽象思维，正确利用化学符号和方程式理解和表达化学变化的实质。

普通化学在基本理论方面较中学化学加深、提高，并在一定程度上从量的关系来讨论化学现象，但又还不象专门的化学理论课（或专业课），不能过多地作数学推演。因此，学习时应联系中学所学知识，但要从较高的理论上加以理解，并注意从量的角度，利用某些公

式定量（通过计算）或半定量地说明有关问题。

普通化学内容非常广泛。因此，学习过程中应当随时把握本课程的主要内容和各章的基本要求，才能收到事半功倍的效果。

2. 既要学知识，又要注意提高能力

学知识和提高能力是学习过程中互相联系、互相促进的两个方面。积累知识是提高能力的基础，提高能力才能更好地运用知识分析和解决实际问题，而能力的提高又会促进知识的积累，在今后的工作中才能不断吸取新知识，不断提高。

学习知识要处理好记忆与思考的辩证关系，二者并重，相互促进。由于现代科学技术知识如浩瀚大海，因此，除脑记外，应当提高笔记和查阅参考书、工具书的能力。

获取知识，归根到底要通过自己的实践与思考，因此要特别重视自学能力的提高。自学能力有多方面，其中阅读是重要的一环，是吸取前人经验必不可少的方式。阅读应当注意：（1）分清主次，分别精读与粗读；（2）注意理论、公式的适用范围（或条件），为了理解理论或公式的适用条件，阅读时应当注意理论产生的基础（或背景）和公式的推导；（3）用辩证唯物观点，联系实际，具体分析；（4）将有关数据、图表、公式与文字叙述联系起来，尽可能抓住有关公式的物理概念；（5）要善于利用数、理知识，联系已学过的化学知识。

积累了知识并不完全等于解决问题的能力提高，还必须有意地锻炼分析问题和解决问题的能力。例如，学习了金属腐蚀及防护的基本原理，对于某一金属器件应采取什么防蚀方法，就还需要在不影响使用性能的前提下，综合考虑金属材料的组成、性质、周围介质的特性以及经济效益等各方面的因素，作具体分析。可以看出，运用知识处理实际问题有两个特点：一是将有关基础知识综合应用，二是一般原理结合研究对象的特点和条件作具体分析。进行综合分析的前提在于掌握知识要熟练，只有熟，才能生巧。同时，要通过实践性环节，锻炼与提高综合分析的能力。

研究的成果需要交流，解决问题的结果要用一定的形式表达，这包括现象的记述、数据、公式、图表、运算以及文字说明的综合运用，并应做到文理通顺、结构严谨、逻辑性好，这也要在学习过程中有意识地多加练习。

3. 抓紧各个环节，注意前后联系，持之以恒

学习知识和培养能力都是通过各个教学环节实现的。每个教学环节各有侧重，又是密切联系、互相促进的。但要真正发挥每个环节的应有作用，提高学习效率和效果，必须做到：抓紧每一环节，经常注意前后联系，反复巩固，并持之以恒。道理很简单，坚持却要有坚强的毅力。

第一章 化学反应的能量关系与反应方向和限度

本章所要介绍的内容是热力学两个定律在化学过程中的应用。

化学反应中总是伴随着有能量变化。如燃料燃烧放出大量的热，电池中的化学能转变为电能。反之，加热可以促进化学变化，由热能转变为化学能，电解时通电可引起化学变化，这是由电能变为化学能。总之，化学反应是与能量紧密相联系的。那么，在一个化学反应过程中，到底是吸收热量还是放出热量呢？这就是本章所要讨论的第一个问题——能量守恒与转化，即热力学第一定律。

然而，在化学领域里还常常碰到这样的问题，在一定的条件下，某反应能否自动进行，如能自动进行，则进行到什么程度为止。这就是反应方向与限度的问题，即热力学第二定律。

研究这些问题，要涉及化学热力学内容，而化学热力学就是热力学基本原理在化学过程及与化学有关的物理过程中的应用。它的主要任务是研究化学反应中能量转换及其反应方向与限度。

热力学的一切结论主要建立在两个经验定律的基础上的，这两个定律就是热力学第一、第二定律。这两个定律是人们经验的总结，它不能从逻辑上、数学上或其他理论来加以证明，但它们的正确性已由无数次的实验事实所证实。而且这两个定律都能用数学式来表示。

§ 1-1 能量守恒与转化——热力学第一定律

(一) 基本概念

1. 体系与环境

人们总是以一定量物质作为研究对象的。作为研究对象的一定量的某些物质叫做体系或系统。通常人为地把体系内的物质与其余物质划分开。体系以外其它事物叫做环境或外界。

例如在加热一杯硫酸铜水溶液时，如果取烧杯中硫酸铜水溶液为体系，则下面加热的酒精灯（或电炉）就为环境。如果因研究的需要，连加热的热源也作为研究对象，则体系包括烧杯、硫酸铜水溶液、热源，而周围空气作为环境。总之，体系是根据人们研究需要来选择的。而体系以外的事物，就作为环境。

和环境之间既没有物质交换也没有能量交换的体系叫做孤立体系。一个保温极好并且密封的热水瓶可以近似地看作孤立体系。当然，孤立体系是一种理想的体系，绝对的孤立体系是不存在的。但是为了便于研究问题，常常把体系与环境的总和作为孤立体系。例如在绝热箱内的一杯水，若把水作为体系，则箱内除水以外作为环境，整个绝热箱就作为孤立体系。

与环境之间只有能量交换而无物质交换的体系（如一杯密闭的热水）叫做封闭体系。与环境之间既有能量交换又有物质交换的体系（如敞口杯内加入盐酸与 CaCO_3 作为一个体系）叫做敞开体系。

2. 状态与状态函数

某一热力学体系的状态是体系的物理和化学性质的综合表现。规定体系状态的性质称为状态性质，又称为状态函数。这些性质都是宏观物理量，它们可分为强度性质与容量性质两类。强度性质的数值与体系中物质的数量无关，这种性质在体系中没有加和性，如温度、压力等。容量性质的数值与体系中物质的数量成正比，这种性质在体系中有加和性，如质量、体积以及后面将要介绍的内能、焓、熵、自由能等。

当体系的这些性质都有确定值时，就表明这个体系处于一定的状态，此时该体系的状态函数有唯一确定值。当体系的这些性质中只要有任意一个发生了变化，就说体系的状态发生了变化。

状态函数的一个重要特性是：它的变化值只决定于体系的始态和终态，而与始态如何变到终态无关，即与变化的途径无关。

例如，在一个大气压下，把水从 10℃ 加热到 20℃，发生了温度变化 ($\Delta t = 10^\circ\text{C}$)。另外一种方法是在 1 个大气压下，先把水升温到 90℃，而后再冷却到 20℃，尽管这中间过程与第一次有所不同，但最后结果仍为 20℃，其温差与第一次同为 10℃。这说明了，只要体系状态一定了，其温度就是一定，而不管这个状态是如何得到的。所以，以上两种方法得到的温差 $\Delta T = T_2 - T_1 = 20^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}$ 。这温度“ T ”就是可以用来描述体系所处状态的一种性质，它本身的数值仅仅与所处的状态有关，而与通过的途径无关。在化学热力学称“ T ”为状态函数。因其数值仅仅是状态的函数，即状态变了，状态函数值才改变。

状态函数也可以用爬山的例子来说明。从山脚下某一点向山顶攀登，尽管所走的山路各不相同，但所攀登的高度都是相同的，都是山顶的海拔与山脚海拔之差。

状态函数的这一特性给计算过程带来了很大的方便，只要将体系终态某函数值减去始态时该函数值，便可求得该状态函数的变化值。例如，体系某一状态函数为 Z ，当体系由始态变化到终态，不管沿着什么途径变化，其状态函数 Z 的变化值都是：

$$\Delta Z = Z_{\text{终}} - Z_{\text{始}}$$

3. 内能

体系内部的能量叫内能，用符号 U 表示。内能 U 包括了体系中一切形式的能量，如分子的移动能，转动能，振动能，电子运动能以及原子核内能等等。但体系整体的动能和位能不包括在内。

内能是体系的性质，是状态函数。

如果用 $U_{\text{始}}$ 代表体系在始态时的内能， $U_{\text{终}}$ 代表体系在终态时的内能，则体系由始态变到终态，其内能的变化可表示为：

$$\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}}$$

内能的绝对值现在还无法测量，然而对热力学来说，重要的不是内能的绝对值而是内能的变化值，因为这是可以用实验测量的物理量。

(二) 体系与环境间的能量传递形式——热和功

当体系的状态发生变化并引起体系的能量发生变化时，这种能量的变化必须依赖于体系与环境之间的能量传递来实现。体系与环境之间的能量传递形式可分为两种方式，一种叫作“热”，另一种叫作“功”。由于体系与环境之间的温度差而造成的能量传递叫作“热”。除了热以外，在体系与环境之间其它形式的能量传递统称为“功”。热与功总是与体系所进

行的具体过程相联系着的,没有过程就没有热与功,因此热和功不是状态函数,它们与途径有关。如果说体系的某一状态有多少热或有多少功,这是毫无意义的。因为当传递过程一结束,功和热都转化为体系内能的改变。这也是热和功与内能在概念上的主要区别。

热力学中,热的符号用 q 表示。习惯上以体系吸热为正值,放热为负值。功用符号 w 表示,例如体积功,电功,表面功等等。此外,常把除体积功以外的功称作有用功(非体积功),用 w' 表示。习惯上体系对环境做功为正值,而环境对体系做功为负值。

(三) 热力学第一定律

1. 能量守恒与转化

体系在某种状态时具有一定的内能 U ,体系的内能可以转化为热而放出,也可以转化为功;化学反应中吸收的热可转化为体系的内能或同时还作某种功,这就是能量的转换。但是不管怎样转换,总是服从能量守恒定律,孤立体系的总能量是固定的,这就是热力学第一定律。

设某一封闭^①体系处于状态 I 时内能为 U_1 ,给这个体系一定的热量 q ,而体系对环境作了一定的功 w ,此时体系变到状态 II,内能也变为 U_2 。根据能量守恒定律,可知:

$$\begin{aligned}U_2 &= U_1 + q - w \\ \Delta U_{\text{体系}} &= U_2 - U_1 = q - w\end{aligned}\quad (1-1)$$

(1-1) 式为热力学第一定律的数学表达式。下面的例题有助于理解这个定律。

例 1-1 如果内能为 U_1 的某一体系,供给 600kJ 的热,而此体系对环境作了 450kJ 的功,求:(a)此体系的内能变化是多少?(b)体系处于新状态时内能 U_2 是多少?

解 (a)此体系的内能变化: $\Delta U_{\text{体系}} = q - w = 600 - 450 = 150(\text{kJ})$

(b)体系处于新状态时的内能 U_2 :

$$\begin{aligned}U_2 - U_1 &= \Delta U_{\text{体系}} = 150(\text{kJ}) \\ U_2 &= U_1 + 150(\text{kJ})\end{aligned}$$

例 1-2 如果从例 1 内能为 U_1 的原来体系开始,向体系加入 1000kJ 热,它对环境作了 850 kJ 的功,求在这个新状态下体系内能 U_2 有多大?

解: $\Delta U_{\text{体系}} = q - w = 1000 - 850 = 150(\text{kJ})$

$$U_2 - U_1 = \Delta U_{\text{体系}} = 150(\text{kJ})$$

$$U_2 = U_1 + 150(\text{kJ})$$

由此可见,虽然在两个例子中 q 和 w 都改变了,但 $\Delta U_{\text{体系}}$ 却没有变化。因此,体系的新的内能 U_2 必然相同。所以,体系的最终状态是相同的。

例 1-3 现仍从与前例相同的内能为 U_1 的体系开始,假如向体系加入 100kJ 的热,并对体系作了 50kJ 的功,求在新的状态下,此体系的内能 U_2 是多少?

解: 此时是对体系做功,而不是对环境做功,因此,这功的符号应为负。即 w 的值是 -50kJ。

$$\Delta U_{\text{体系}} = U_2 - U_1 = q - w = 100 - (-50) = 150(\text{kJ})$$

$$U_2 = U_1 + 150(\text{kJ})$$

这时,体系的最终状态再一次和例 1、例 2 的结果相同。但是,从内能为 U_1 的最初状态到

^① 本章所指的体系都是封闭体系,以后都简称体系。

达最终状态 U_2 ，所经过的途径是完全不同的。由此，可以得出结论：体系的内能变化 ΔU 体系只与体系的起始状态和终止状态有关，而与所经过的途径无关。

2. 焓与标准生成焓

当体系进行一个恒温恒压只作体积功的过程，在此过程中体系所吸收(或放出)的热为 q_p ，根据热力学第一定律，可写出

$$q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1-2)$$

即 $\Delta U + p\Delta V$ 这两项的和作为化学反应中体系所吸收热量(或向环境所放出的热量)的总和。上式亦可写成：

$$q_p = U_2 - U_1 + (p_2V_2 - p_1V_1) = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

$$p = p_2 = p_1$$

化学热力学上把 $U + pV$ 定义为热焓(H)，即

$$H = U + pV; \quad H_1 = U_1 + p_1V_1; \quad H_2 = U_2 + p_2V_2$$

$$q_p = H_2 - H_1$$

$$\therefore q_p = \Delta H \quad (1-3)$$

因为内能 U 、压力 p 、体积 V 都是状态函数，所以热焓 H 也是状态函数。它的变化值也只与始终态有关，而与变化途径无关。

由(1-3)式可以看出，在恒温恒压过程中，如果进行一个化学反应，则化学反应的热效应(q_p)在数值上等于热焓的变化值(ΔH)。由上面规定可知，当体系吸热， $\Delta H > 0$ ；体系放热， $\Delta H < 0$ 。

在化学热力学中称 101325Pa 的条件为“标准状态”。并通常把温度选定为 298.15K。标准状态的 ΔH 常以 ΔH_{298}^\ominus 表示，右上角的“ \ominus ”表示标准状态，右下角 298 表示 298.15K。在标准状态下由稳定状态的单质生成 1mol(摩尔)纯物质时反应的焓变叫着该物质的标准生成焓，以 ΔH_f^\ominus 表示，其单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (千焦·摩⁻¹)。而任何处于稳定状态的单质的标准生成焓为零。

§ 1-2 热化学

研究化学过程中热效应的科学叫做热化学。热化学对实际工作有很大的意义。热化学中诸定律均由热力学第一定律而来，所以实际上热化学就是热力学第一定律在化学过程中的应用。

(一) 化学反应的热效应

在恒压或恒容的条件下，当产物的温度与反应物的温度相同，而在反应过程中只作体积功时，化学反应所吸收或放出的热，称为此过程的热效应，通常称为反应热。一般反应都是在恒压下进行的，其反应热效应叫恒压反应热，简称反应热，用 ΔH (即 q_p)表示之。

化学反应之所以能吸热或放热，从热力学第一定律的观点来看，是因为不同物质有着不同的内能或焓，而反应产物的总内能或总焓通常与反应物的总内能或总焓是不同的。所以发生反应时总是伴随有能量的变化。这种能量变化以热的形式与环境交换就是反应的热效应。

(二) 热化学方程式

所谓热化学方程式，就是在化学方程式中不仅表示物质变化的量，而且还要标明反应的