

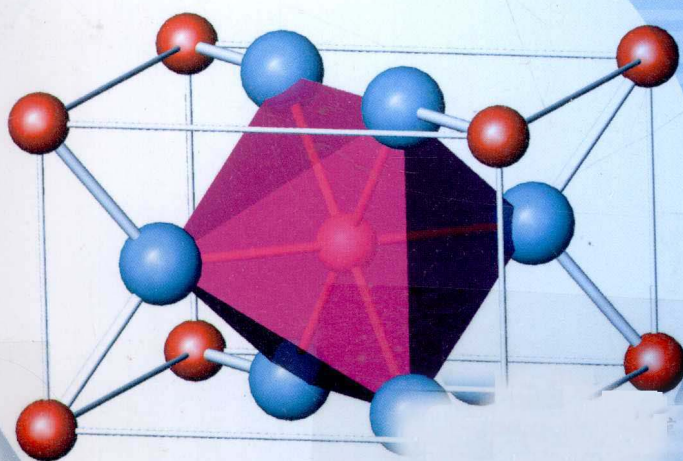
高等学校教材

基础化学

JICHU HUAXUE

第二版

马荔 陈虹锦 主编



化学工业出版社

本书以强化基础、突出重点、结合实际、便于自学、方便教师根据需要选取教学内容、培养能力为目的而编写的。

全书涵盖了四大化学的全部内容，共有化学基本原理、结构化学初步、溶液中的化学平衡、化学元素性质、滴定分析、有机化学、附录、习题参考答案八个部分，共 18 章。第 1~8 章为化学基本原理，包括热力学初步、热力学定律及化学热力学，化学平衡、化学反应速率、相平衡热力学、相平衡状态图、界面化学、胶体化学；第 9、10 章为结构化学初步，包括原子结构和元素周期律、化学键与分子结构；第 11~14 章为溶液中的化学平衡，包括酸碱平衡、沉淀溶解平衡、配位化合物和配位平衡、氧化还原反应与电化学，其中滴定分析中的化学平衡的处理方法作为其各个章节内容的引申部分，例如酸碱组分的分布系数在酸碱平衡中讨论；第 15 章为化学元素的性质和应用，第 16、17 章为分析化学概论和滴定分析基本原理以及应用实例；第 18 章为有机化学与有机化合物。书后附有习题参考答案。

本书可作为化学近源如生命、材料、环境等专业的基础课程或普通化学课程的教材，也适用于化学远源如机械、电信等专业进行化学基础教育，同时也方便对化学感兴趣的学生自学。

图书在版编目 (CIP) 数据

基础化学/马荔, 陈虹锦主编 —2 版 —北京: 化学工业出版社, 2011.8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-11552-2

I. 基… II. ①马…②陈… III. 化学 高等学校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 113910 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 王素芹

文字编辑: 糜家铃
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 31¼ 彩插 1 字数 858 千字 2011 年 9 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化学是许多交叉、近源学科（如生物、药学、农学、医学、材料、环境、航天）的基础，基础化学的学习和原理的应用对相关专业的学生在专业课程的学习以及有关的科学研究中都有很重要的作用。

以此为目的，我们在第一版中将基础化学的四个重要部分有机地糅合在一起，使其具有了内容全面、结构紧凑的特点，因而具有较大的适应面，也得到了一批读者的认可与使用。

经与化学工业出版社商榷并受其鼓励，针对读者和授课教师的需求，我们在第一版的基础上对教材的内容、难度做了一定的调整与修改，在各章节后增加了思考题，并在附录前增加了部分习题的答案，目的在于扩充需求面，适当地降低难度，以适应各个层面不同的需求。将难度较大、教学和阅读要求较高的理论部分用小字给出，读者或教师可以根据不同的要求与需求选学或选择授课。

简单地概括再版的《基础化学》的特点是：涵盖范围广，基础面宽，难度适中，资料齐全。

希望也相信本书会受到不同层次学生和教师的青睐，我们愿意和广大同行（包括学生）一起，积极研究有关基础化学课程的学习和教学方法，使这本教材经过进一步的实践后更加完善。我们可以为使用本书的老师在课件和习题方面提供适当的帮助，如有需要，可联系我们（mali@sjtu.edu.cn）或出版社（songlq75@126.com）。

编者

2011年5月于上海

第一版前言

基础化学是农、生、医、药、环境、材料等相关学科的基础，该课程的学习对这些学科的学生在专业知识学习过程中和在今后工作中所起的重要作用毋庸置疑的。随着教学改革地进行、学分制体系的引入和综合素质教育的深入，基础化学课程及相关实验的课时与教学要求及教学内容的矛盾日益突出。如何在不降低教学要求的前提下缓解这一矛盾，一直是我们基础化学教学工作者努力的方向。

综合考虑各种因素，我们认为在基础化学总课时减少和实验教学课时不减的前提下，一般采取以下措施：其一是通过先进的多媒体辅助教学技术提高课堂教学效率；其二是针对不同的专业对基础化学课程的要求及应用方向，适当整合课程体系的内容，使其更合理、连贯、有效。

《基础化学》一书正是在以上想法的基础上着手编写的。该教材将原有的“无机化学”、“有机化学”、“分析化学”、“物理化学”的内容进行了有机整合，去除了其中重复的部分，有效地缩短了相应的系列课程的教学时间。

另外，本教材不同于目前国内的《普通化学》教材，它着重添加了“分析化学”和“有机化学”的内容；也不同于国外相应的教材，有一定的深度。

本书的宗旨是力争使学生掌握基础化学的基本概念和思想，在尽可能短的篇幅内将学生所要求掌握的化学基础知识以通俗易懂的方式加以介绍，扩展相关专业学生的视野。

参加本书编写工作的有张卫（第1、2、3章），李江波（第5、6、7、8章），陈虹锦（第9、10、15章），李梅（第11、12、13、14章），马荔（第4、16、17、18章），苏跃增（第19章），全书由马荔统稿。

在本书的编写过程中，上海交通大学化学化工学院化学系的很多老师都给予了无私的帮助，谨此表示诚挚的谢意。特别感谢黄孟娇老师对有机化学部分的编写提出了宝贵意见并帮助审稿。

因编者水平有限，本教材定会存在缺点和不足，诚恳希望读者批评指正。

作者的联系方式：mali@sjtu.edu.cn

编 者

2005.6 于上海

目 录

第1章 化学热力学初步	1	2.6 简单过程熵变的计算及其应用	33
1.1 基本概念	1	2.6.1 简单物理过程的熵变	33
1.1.1 体系和环境	1	2.6.2 相变过程的熵变	34
1.1.2 状态和状态函数	2	2.6.3 环境熵变	35
1.1.3 过程和途径	2	2.7 热力学第三定律和规定熵	36
1.1.4 热力学平衡	3	2.8 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	38
1.1.5 热量与功	3	2.8.1 等温等容体系——亥姆霍兹自由能 A判据	38
1.2 热力学第一定律	4	2.8.2 等温等压体系——吉布斯自由能 G 判据	39
1.2.1 热力学第一定律的内容	4	2.9 关于判据、功和热同状态函数变关系的 总结	40
1.2.2 热力学能	4	2.9.1 关于过程进行方向及限度的判据 总结	40
1.2.3 热力学第一定律的数学表达式	5	2.9.2 关于功和热在特定条件下与状态 函数变的关系	40
1.2.4 不同途径的功	5	2.10 热力学函数之间的重要关系式	41
1.2.5 可逆过程	6	2.10.1 热力学函数之间的关系	41
1.2.6 恒容及恒压条件下的热	8	2.10.2 热力学的基本公式	41
1.2.7 理想气体的内能和焓	9	2.10.3 麦克斯韦关系式	42
1.2.8 热容	10	2.11 简单变化过程 ΔG 和 ΔA 的计算	43
1.2.9 理想气体的绝热过程	11	2.11.1 简单物理变化过程的 ΔA 和 ΔG	44
1.3 热化学	14	2.11.2 相变过程的 ΔA 和 ΔG	44
1.3.1 化学反应的热效应	14	思考题	45
1.3.2 化学反应热效应的测定	15	习题	46
1.3.3 化学反应进度	15	第3章 化学反应进行的程度和化学 平衡	48
1.3.4 热化学方程式	16	3.1 化学势	48
1.3.5 盖斯定律	17	3.1.1 偏摩尔量与化学势	48
1.3.6 生成热	18	3.1.2 理想气体的化学势	49
1.3.7 燃烧热	19	3.2 化学反应的方向和平衡条件	50
1.3.8 反应热与温度的关系——基尔霍夫 公式	20	3.3 化学反应平衡常数	51
思考题	22	3.3.1 经验平衡常数	51
习题	23	3.3.2 标准平衡常数	52
第2章 热力学第二定律	25	3.4 化学反应等温式	53
2.1 自发过程的共同特征	25	3.5 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能 变化	55
2.2 热力学第二定律	26	3.5.1 化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$	55
2.3 卡诺循环与卡诺定理	27	3.5.2 物质的标准生成吉布斯自由能	55
2.3.1 热机效率与卡诺循环	27	3.5.3 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及标准平衡常数的	
2.3.2 卡诺定理	29		
2.4 状态函数熵	30		
2.4.1 可逆过程的热温商及熵函数的 导出	30		
2.4.2 热力学第二定律的数学表达式—— 克劳修斯不等式	31		
2.5 熵增原理	32		

计算	56	5.6.1 溶液的凝固点降低	96
3.5.4 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 T 的近似线性关系及其应用	57	5.6.2 溶液的沸点升高	97
3.6 化学平衡的影响因素	59	5.6.3 渗透压	98
3.6.1 浓度对化学平衡的影响	59	5.7 实际溶液中各组分的化学势	99
3.6.2 压强对化学平衡的影响	60	5.7.1 实际溶液中溶剂的化学势	99
3.6.3 温度对化学平衡的影响	61	5.7.2 实际溶液中溶质的化学势	100
思考题	62	5.8 电解质溶液的依数性	100
习题	62	5.9 强电解质溶液的电导和离子的迁移数	103
第4章 化学反应速率	65	思考题	106
4.1 化学反应速率的定义及其表示方法	65	习题	106
4.2 反应速率理论简介	67	第6章 相平衡状态图	107
4.2.1 碰撞理论	67	6.1 相律	107
4.2.2 过渡状态理论	69	6.1.1 相数	107
4.3 影响化学反应速率的因素	70	6.1.2 独立组分数	107
4.3.1 浓度对化学反应速率的影响	71	6.1.3 自由度	107
4.3.2 温度对化学反应速率的影响	75	6.1.4 相律	108
4.4 化学反应机理	77	6.2 单组分体系相图	108
4.4.1 一级反应的特征	78	6.3 二组分汽-液平衡相图	109
4.4.2 二级反应的特征	80	6.3.1 理想完全互溶的双液体系	109
4.4.3 零级反应的特征	81	6.3.2 非理想的完全互溶的双液体系	111
4.5 催化剂对化学反应速率的影响	82	6.3.3 精馏原理	112
4.5.1 均相催化	82	6.4 二组分固液平衡相图	113
4.5.2 多相催化	83	6.4.1 热分析法	113
4.5.3 催化剂的选择性	84	6.4.2 溶解度法	114
4.6 链反应	85	思考题	114
思考题	86	习题	115
习题	86	第7章 界面化学	116
第5章 相平衡热力学	89	7.1 表面吉布斯自由能	116
5.1 单组分体系的相平衡	89	7.1.1 表面吉布斯自由能	116
5.1.1 液-汽平衡	89	7.1.2 表面张力	117
5.1.2 固-气平衡	90	7.2 弯曲液面的特性	117
5.1.3 固-液平衡	90	7.2.1 弯曲液面的附加压力	117
5.2 混合物和溶液	90	7.2.2 润湿作用	119
5.2.1 混合物和溶液的分类	90	7.2.3 毛细现象	119
5.2.2 混合物常用组成标度	90	7.2.4 弯曲液面的饱和蒸气压	120
5.3 稀溶液的两个实验定律	91	7.3 溶液的表面吸附	122
5.3.1 拉乌尔定律	91	7.3.1 溶液的表面吸附现象	122
5.3.2 亨利定律	93	7.3.2 吉布斯吸附公式	122
5.4 理想溶液中各组分的化学势	93	7.4 气固表面吸附	123
5.4.1 理想溶液	93	7.4.1 物理吸附和化学吸附	123
5.4.2 理想溶液中各组分的化学势	93	7.4.2 吸附等温线	124
5.4.3 理想溶液的偏摩尔性质	94	7.4.3 常用吸附等温式	125
5.4.4 理想溶液的通性	94	思考题	127
5.5 稀溶液中各组分的化学势	95	习题	127
5.6 非电解质稀溶液的依数性	96	第8章 胶体化学	129

8.1 胶体分散体系概述	129	10.4.2 配合物的晶体场理论	165
8.1.1 分散体系	129	10.5 分子间力和氢键	168
8.1.2 溶胶的制备	130	10.5.1 极性分子与非极性分子	168
8.1.3 溶胶的净化	131	10.5.2 分子间作用力	168
8.2 溶胶的基本性质	131	10.5.3 分子间作用力的性质与化学键的 关系	168
8.2.1 光学性质	131	10.5.4 氢键的性质及对化合物性质的 影响	169
8.2.2 动力性质	132	10.6 晶体结构及其性质	170
8.2.3 电学性质	132	10.6.1 晶体的内部结构	171
8.3 溶胶的稳定性和聚沉作用	133	10.6.2 晶体的类型	172
8.3.1 溶胶的稳定性——DLVO 理论 简介	133	10.7 结构与物质的性质	176
8.3.2 溶胶的聚沉	133	思考题	178
思考题	134	习题	178
第 9 章 原子结构和元素周期律	135	第 11 章 溶液中的酸碱平衡	181
9.1 微观世界的波粒二象性及微观世界处理 问题的方法	135	11.1 酸碱理论简介	181
9.1.1 微观粒子的波粒二象性	135	11.1.1 酸碱电离理论	181
9.1.2 测不准原理	136	11.1.2 酸碱质子理论	181
9.1.3 微观世界处理问题的方法	137	11.1.3 酸碱电子理论	184
9.2 原子的核外电子运动状态	137	11.2 酸碱在水溶液中的解离平衡	185
9.2.1 原子结构模型的发展	137	11.2.1 水的离子积和溶液的 pH 值	185
9.2.2 波函数和原子轨道	138	11.2.2 弱酸弱碱在水溶液中的解离 平衡	186
9.2.3 概率密度和电子云	139	11.2.3 各种体系溶液的 pH 值计算	190
9.2.4 波函数的空间图像	140	11.3 同离子效应和缓冲溶液	199
9.2.5 四个量子数及其表征的意义	141	11.3.1 同离子效应	199
9.3 核外电子排布和元素周期系	144	11.3.2 缓冲溶液	199
9.3.1 多电子原子的能级	144	思考题	202
9.3.2 核外电子排布的规则	145	习题	202
9.3.3 原子的电子层结构与元素周 期系	146	第 12 章 溶液中的沉淀溶解平衡	205
9.3.4 元素性质的周期性变化	147	12.1 溶度积和溶度积规则	205
思考题	150	12.1.1 溶度积	205
习题	151	12.1.2 溶度积与溶解度的关系	205
第 10 章 化学键与分子结构	153	12.1.3 溶度积规则	206
10.1 离子键及其离子化合物	153	12.2 沉淀的生成	207
10.1.1 离子键的形成和特征	153	12.3 沉淀的溶解	209
10.1.2 离子的特征	154	12.4 分步沉淀	210
10.2 共价键及其共价化合物	155	12.5 沉淀的转化	212
10.2.1 价键理论	156	12.6 沉淀溶解平衡的应用	213
10.2.2 杂化轨道理论和分子的空间 构型	157	思考题	214
10.2.3 价层电子对互斥理论简介	160	习题	215
10.2.4 分子轨道理论简介	162	第 13 章 配位化合物与配位平衡	217
10.3 金属键理论	163	13.1 配位化合物的基本概念	217
10.4 配位化合物的结构理论	164	13.1.1 配位化合物的定义	217
10.4.1 配合物的价键理论	164	13.1.2 配位化合物的组成	218
		13.1.3 配位化合物的命名	220

13.1.4 配位化合物的类型	221	15.3.2 p 区金属元素	272
13.1.5 配位化合物的异构	223	15.4 d 区金属元素选述	276
13.2 配位化合物的稳定性	225	15.4.1 d 区元素的通性	276
13.2.1 配离子的不稳定常数和稳定常数	225	15.4.2 钛	278
13.2.2 配合物的条件稳定常数	228	15.4.3 铬	278
13.2.3 配位平衡的移动	231	15.4.4 锰	279
13.3 配位化合物的应用	235	15.4.5 铁系元素	281
13.3.1 在分析化学中的应用	235	15.4.6 铜族元素和锌族元素	283
13.3.2 生命现象中的配合物	236	15.5 非金属元素选述	288
13.3.3 配合物在工业中的应用	236	15.5.1 硼及其化合物	288
思考题	237	15.5.2 碳和硅	291
习题	237	15.5.3 氮和磷	295
第 14 章 氧化还原反应与电化学	239	15.5.4 氧族元素	300
14.1 氧化还原反应	239	15.5.5 卤族元素	307
14.1.1 氧化还原反应的基本概念	239	思考题	312
14.1.2 氧化还原反应中的计量关系	241	习题	313
14.1.3 氧化还原反应方程式的配平	241	第 16 章 定量分析概论	316
14.2 原电池与电极电势	244	16.1 分析化学概述	316
14.2.1 原电池及其表示方法	244	16.1.1 分析化学的建立和发展	316
14.2.2 标准电极电势	246	16.1.2 分析化学的分类	317
14.3 原电池电动势与氧化还原平衡	247	16.1.3 定量分析的一般步骤及结果的表示方法	318
14.3.1 原电池电动势 E 与吉布斯自由能变 ΔG 的关系	247	16.2 定量分析中的误差	318
14.3.2 标准电动势与氧化还原反应的平衡常数	248	16.2.1 误差的表征	318
14.4 影响电极电势的因素	249	16.2.2 定量分析误差产生的原因	319
14.5 电动势与电极电势的应用	253	16.2.3 误差的减免	320
14.6 元素电势图及其应用	256	16.3 分析结果的数据处理	321
14.7 电解及其应用	258	16.3.1 平均偏差	321
14.7.1 电解池和电解原理	258	16.3.2 标准偏差	322
14.7.2 分解电压	259	16.3.3 平均值的置信区间	322
14.7.3 电解产物的一般规律	259	16.3.4 可疑数据的取舍	324
思考题	260	16.4 有效数字及其应用	324
习题	261	16.4.1 有效数字的位数	325
第 15 章 元素化学	264	16.4.2 有效数字运算规则	325
15.1 金属通论	264	16.5 容量分析的常见基本概念	326
15.1.1 金属的通论和分类	264	16.5.1 分析浓度和平衡浓度	326
15.1.2 金属的结构和性质	264	16.5.2 酸的浓度与溶液的酸度	326
15.1.3 金属的冶炼	265	16.5.3 活度和活度系数	326
15.2 非金属元素的通论	266	16.5.4 标准溶液	327
15.2.1 非金属元素单质的性质	266	16.5.5 标准溶液浓度表示法	330
15.2.2 非金属元素的氢化物	267	思考题	331
15.2.3 非金属含氧酸及其盐	268	习题	331
15.3 主族金属元素选述	269	第 17 章 滴定分析法简述	333
15.3.1 s 区金属元素	269	17.1 滴定分析法对滴定分析反应的要求和滴定分析分类	333
		17.1.1 滴定分析法对滴定分析反应的	

要求	333	习题	406
17.1.2 滴定分析分类	333	18.3 卤代烃	408
17.2 指示剂	334	18.3.1 分类与结构	408
17.2.1 酸碱指示剂	334	18.3.2 卤代烃的性质	409
17.2.2 金属指示剂	337	18.3.3 亲核取代反应历程	411
17.2.3 沉淀指示剂	338	18.3.4 消除反应历程	414
17.2.4 氧化还原指示剂	339	18.3.5 重要的卤代烃	415
17.3 滴定曲线	340	思考题	415
17.3.1 酸碱滴定曲线	340	习题	416
17.3.2 配位滴定曲线	342	18.4 醇、酚、醚	416
17.3.3 沉淀滴定曲线	344	18.4.1 醇	416
17.3.4 氧化还原滴定曲线	344	18.4.2 酚	423
17.4 终点误差和直接滴定的条件	347	18.4.3 醚	426
17.4.1 终点误差	347	18.4.4 含硫化合物	429
17.4.2 直接滴定的条件	349	思考题	431
17.5 多元体系和混合离子的滴定	349	习题	431
17.5.1 多元酸(碱)的滴定	349	18.5 醛、酮	432
17.5.2 混合金属离子的测定	351	18.5.1 醛、酮的结构	432
17.6 滴定方式	354	18.5.2 醛、酮的性质	432
17.7 各种滴定方法的应用	355	18.5.3 重要的醛、酮	436
17.7.1 酸碱滴定	355	思考题	436
17.7.2 配位滴定	357	习题	437
17.7.3 氧化还原滴定	358	18.6 羧酸及其衍生物	437
17.7.4 沉淀滴定	360	18.6.1 羧酸的分类	437
思考题	363	18.6.2 羧酸的结构	438
习题	364	18.6.3 羧酸的性质	438
第18章 有机化学与有机化合物	367	18.6.4 羧酸的衍生物	441
18.1 有机化合物概述	367	18.6.5 重要的羧酸和羧酸衍生物	442
18.1.1 有机化学的产生和发展	367	思考题	443
18.1.2 有机化合物的结构特点	368	习题	443
18.1.3 有机化合物的性质特点	369	18.7 含氮有机化合物	444
18.1.4 共价键的断裂方式和有机化合物 的反应类型	369	18.7.1 胺类	444
18.1.5 试剂的分类	370	18.7.2 氨基酸	450
18.1.6 有机化合物的分类	372	思考题	453
18.1.7 有机化合物的命名	373	习题	454
习题	381	18.8 杂环化合物和生物碱	454
18.2 烃类	381	18.8.1 杂环化合物	454
18.2.1 烷烃	382	18.8.2 生物碱	457
18.2.2 烯烃	388	思考题	459
18.2.3 二烯烃	392	习题	459
18.2.4 炔烃	395	18.9 有机化学与波谱	459
18.2.5 脂环烃	397	18.9.1 紫外光谱	460
18.2.6 芳香烃	399	18.9.2 红外光谱	461
18.2.7 稠环芳烃	405	18.9.3 核磁共振	463
思考题	406	思考题	465
		习题	465

部分习题答案.....	467	附录七 弱酸、弱碱的解离常数	488
附录	478	附录八 溶度积常数	489
附录一 常用重要的物理常数	478	附录九 标准电极电势	491
附录二 原子半径	478	附录十 条件电极电势	494
附录三 元素第一电离能	479	附录十一 配离子的稳定常数	496
附录四 元素电子亲和能	479	附录十二 配离子的累积稳定常数	496
附录五 元素电负性	480	参考文献	498
附录六 一些常见物质的热力学函数	480		

第 1 章 化学热力学初步

热力学最初是随着蒸汽机的发明和使用而被提出的，是在研究热和机械功之间相互转换的关系，即如何提高热机效率的实践中发展起来的。随着电能、化学能、辐射能及其他形式能量的发现和研究，热力学成为研究热能、机械能以及其他形式能量之间相互转换过程中所应遵循的规律的一门科学。热力学的结论主要是建立在 19 世纪发展起来的热力学第一定律、热力学第二定律基础上的，尽管这两个定律是人们经验的总结，不能从逻辑上或用其他理论方法加以证明，但它的正确性已被无数的实验事实所证实。20 世纪初建立了热力学第三定律，虽然其基础没有热力学第一定律和热力学第二定律广泛，但对于化学平衡的计算，却具有重要意义，也使热力学臻于完善。

化学热力学是热力学基本原理在化学过程以及与化学有关的物理过程中的应用所构成的一门学科，它主要研究和解决上述过程中的能量效应；以及在一定条件下某种变化过程的方向和限度问题。这些问题的解决，无疑将对生产和科学发展起到巨大的推动作用。

化学热力学在解决问题时所用的方法是严格的数理逻辑的推理方法，具有以下几个特点。

① 热力学的研究对象是具有足够多质点的体系，在讨论物质变化时，着眼于宏观性质的变化，不涉及物质的微观结构和微观运动机理，即可得到许多有用的结论。

② 运用化学热力学方法研究化学问题时，只需知道研究对象的起始状态和最终状态，以及过程进行的外界条件，就可进行相应的计算，它不依赖于物质结构的知识，亦无需知道过程进行的机理，即可对许多过程的变化趋势及一般规律加以探讨。这是化学热力学最主要也是最成功的一面。

③ 应用化学热力学讨论变化过程，没有时间概念，不涉及过程进行的速率问题。它只能说明过程能不能自发进行，以及进行到何种程度为止，至于过程在什么时候发生，以怎样的速率进行，热力学无法预测。

这些特点既是热力学方法的优点，也使化学热力学的应用有一定的局限性。

1.1 基本概念

1.1.1 体系和环境

热力学将一部分物体从其他部分中划分出来，作为研究的对象，将这些研究的对象称为体系，体系以外并与体系有相互作用的其他部分称为环境。

体系与环境一定有一个边界，边界可以是实在的物理界面，亦可以是虚构的界面。如研究杯中的水，则作为体系的水同作为环境的水面以上的空气、盛水的杯子之间就有一个实际的界面。在某些情况下也可以是虚构的界面，如氧气和氮气混合气中作为研究体系的氧气和作为环境的氮气之间就属于这种情况。体系和环境合起来，在热力学上称为宇宙。按照体系与环境之间的物质和能量的交换关系，通常将热力学体系分为三类。

① 敞开体系 体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。

② 封闭体系 体系与环境之间没有物质的交换，只有能量的交换。

③ 孤立体系 也称隔绝体系，体系与环境之间既无能量交换，又无物质交换。

例如, 在一敞口杯中盛满热水, 以热水为体系则是一敞开体系。降温过程中体系向环境放出热能, 又不断有水分子变为水蒸气逸出。若在杯上加一个不让水蒸发出去的盖子, 则避免了与环境间的物质交换, 于是得到一个封闭体系。若再将杯子换成一个理想的保温瓶, 即杜绝了能量交换, 则得到一个孤立体系。

究竟选择哪一部分物体作为体系, 并没有一定的规则, 而是根据客观情况的需要, 以处理问题的方便为准则。在热力学中, 主要研究封闭体系。

1.1.2 状态和状态函数

由一系列表征体系性质的物理量所确定下来的体系存在形式称为体系的状态, 状态是体系的物理性质和化学性质的综合表现。用以确定体系状态的物理量称为体系的状态函数, 如质量、温度、压力、体积、浓度、密度、黏度、折射率等。此外, 在后续章节中将要介绍的体系的内能、焓、熵、自由能等物理量也都是状态函数。

体系的状态是由一系列状态函数确定下来的, 当所有的状态函数都不随时间而发生变化时, 则称体系处于一定的状态。也就是说, 状态一定则体系的各状态函数有一定的值。如果体系的一个状态函数或几个状态函数发生改变, 则体系的状态随之发生变化。

体系的状态函数分为两类, 一类如体积和摩尔分数等, 所表示的体系性质与体系中物质的量成正比, 这种性质在体系中具有加和性, 即整个体系的这一性质的数值是体系中各部分该性质数值的总和, 这些性质称为体系的量度性质或广延性质。例如一个瓶中气体的体积是瓶中各部分气体体积的总和, 所以体积是体系的量度性质。类似地还有质量、热容量等亦是量度性质。另一类如压强和温度等状态函数, 所表示的体系性质与体系中物质的量无关, 不具有加和性, 体系的这类性质称为强度性质。整个体系强度性质的数值与各部分强度性质的数值相同。例如一个瓶中的气体温度与瓶中各部分气体温度是相同的, 而不能说气体的温度是各部分气体温度之和。类似地还有黏度、密度等亦是强度性质。

体系的热力学状态函数具有以下几个特点。

① 体系的状态函数之间是互相关联的, 所以要确定一个体系的热力学状态, 并不需要知道所有的状态函数, 而只需要确定几个状态函数, 就可确定体系的状态。例如理想气体状态方程 $pV=nRT$ 可写成 $V=nRT/p$, 也可用 $V=f(n, T, p)$ 这个函数关系式表示, 即只要体系的 n 、 T 、 p 确定, 体系的 V 就确定了, 整个体系的状态也就随之确定了。

② 热力学状态函数只能确定体系当时所处的状态, 而不能说明体系以前的状态。例如以标准压力 (100kPa) 下 350K 的水作为研究对象, 只说明此时体系的温度为 350K, 但不能知道这 350K 的水究竟是由 450K 冷却而来, 还是由室温的水加热而来。由于状态性质的这一特点, 因此当体系由某一状态变化到另一状态时, 体系状态函数的改变量只取决于体系的起始状态和最终状态, 而与体系变化的具体途径无关。

③ 若体系从其一始态出发, 最终回复至原来状态, 则状态函数同样恢复至原有数值, 即状态函数经历一个循环变化后, 其增量为 0。从数学的角度而言, 状态函数的微小变化在数学上是全微分。例如 1mol 理想气体的体积 V , 可以表示成压力 p 和温度 T 的函数 $V=f(T, p)$ 。体积 V 的微小变量 dV 是全微分, 则有:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

式中, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 分别表示在等温和等压条件下, 函数 $V=f(T, p)$ 对 p 和 T 的偏微分函数。

1.1.3 过程和途径

体系的状态发生变化, 则意味着体系经历了一个热力学过程, 简称过程。按照体系状

态变化的条件不同可分为不同的过程,如分别在恒温、恒压、恒容条件下体系状态发生变化,则分别称为恒温过程、恒压过程、恒容过程;若状态发生变化时,体系和环境之间没有热交换,则称为绝热过程;若体系从某一状态出发,经过一系列的变化后,又回到原来的状态则称为循环过程等。在体系状态发生变化时,由一始态到另一终态,可以经由不同的方式,完成一个过程的具体方式称为途径,同一过程可以通过不同的途径来完成。

例如,某理想气体由始态 ($p=1\times 10^5\text{Pa}$, $T=298\text{K}$) 变到终态 ($p=2\times 10^5\text{Pa}$, $T=373\text{K}$), 可以采用多种具体方式来实现。图 1-1 表示了其中的两种方式,可以采用 A 途径 (先经恒温过程再经恒压过程), 也可以采用 B 途径 (先经恒压过程再经恒温过程)。

状态函数的改变量取决于过程的始态、终态,而与采取哪种途径来完成这个过程无关。如上述过程中状态函数 p 的改变量 Δp 与采用的途径 A 或途径 B 无关,即:

$$\Delta p = p_{\text{终}} - p_{\text{始}} \quad (1-1)$$

过程的着眼点是始终态,而途径则是具体方式。在为数众多的途径中,可逆途径是极为重要的一种,在后面将详细讨论。

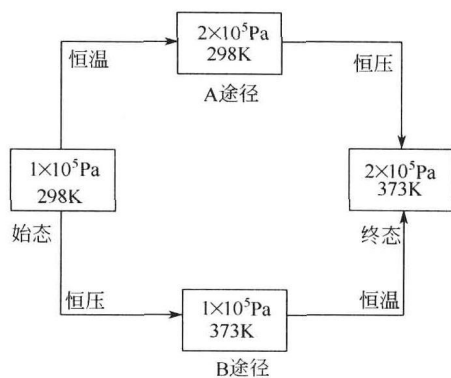


图 1-1 不同途径的示意图

1.1.4 热力学平衡

在不改变环境条件的情况下,如果体系的所有性质(如温度、压力、组成等)在宏观上均不随时间而变化,且当体系与环境脱离接触后不会引起体系任何性质的改变,这时可认为体系处于热力学平衡状态。不满足这个条件的状态称为非平衡状态。平衡状态是针对一定环境条件而言的,在通常情况下,如果改变环境条件,体系的平衡状态便被打破。

热力学平衡状态应当同时包括以下四方面内容。

① 热平衡 如果体系中没有绝热壁存在,体系各部分之间以及体系与环境之间没有温度差别。

② 力学平衡 如果体系中没有刚性壁存在,体系各部分之间以及体系与环境之间没有不平衡的力存在。在热力学中一般忽略重力场的影响,即在体系中压力处处相等。

③ 相平衡 把体系中物理和化学性质完全均匀的那一部分称为一个相。所谓相平衡是指体系中各相的组成与数量均不随时间而变化,即不同相虽然相互接触但宏观上没有物质在各相之间传递。

④ 化学平衡 体系组成不随时间而变化,即宏观上化学反应已经停止。当几种物质共存时,如果反应速率很小以致在短期内检测不到化学反应发生,则可近似作为平衡处理。

应该指出,体系的性质不随时间改变的状态未必是平衡状态。例如在管中稳定流动的液体,其中各处的压力不随时间而改变。但由于液体内部压力不均匀,所以不处于力学平衡,则液体所处的状态不是平衡状态,而称为定态。定态不一定是平衡状态。

1.1.5 热量与功

热量(简称热)是指由于温度不同而在体系与环境之间传递的能量。热用符号 Q 表示。因为热是“传递”的能量,即“交换”的能量,所以不能说体系本身有多少热。热不是体系本身固有的东西,而是体系与环境之间交换的一部分能量。为区别传热的方向,本书规定:体系吸热为正,即 $Q>0$;体系放热为负,即 $Q<0$ 。

体系与环境可以多种方式传递能量。人们把除热以外,在体系与环境之间传递的一切能量

叫做功,用符号 W 表示。本书规定:体系做功为正,即 $W>0$;环境做功为负,即 $W<0$ 。

体系与环境之间传递能量,必然伴随着体系状态发生变化,因此,只有当体系经历一个过程时,才有功和热。体系处在一个平衡状态时,无功和热可言。也就是说,功和热不是体系的性质,它们与过程紧密联系,有过程才可能有功和热,没有过程就没有功和热。所以 W 和 Q 不是状态函数而是过程量。如果体系由状态 A 到达状态 B,一般来说,途径不同,过程的功和热都互不相等,因此 W 和 Q 与途径有关,是过程的函数,这是过程量 W 和 Q 与状态函数变量的根本区别。

由以上讨论可知,功和热不是体系本身的能量,而是体系与环境之间能量传递的方式。功的具体形式虽然多种多样,但它们在本质上是等价的。经验表明,各种形式的功在原则上能无代价地完全相互转化,而且只要在转化过程中无摩擦,它们都可以通过适当的装置使一物体在重力场中升降,从而改变该物体的势能。由此可见,功所代表的是一种机械有序的能量传递,在宏观上可用机械装置进行控制。热是由于温差而在体系与环境之间引起的在分子水平上的能量传递,使体系的无序程度改变,在宏观上不能用任何机械装置加以控制,所以功和热是两种不同的能量传递方式,两者在量上可以相互量度,但在本质上是不相同的。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 热力学第一定律的内容

体系在变化过程中往往伴随着不同形式的能量转换,例如化学反应中的放热是化学能转变为热能,原电池是将化学能转变为电能。人们经过长期的实践,汲取了大量失败的教训和成功的经验之后才总结出了著名的能量守恒与转换定律,其内容为:自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,它能从一种形式转化为另一种形式,在转化中能量的总值不变,简言之,能量既不能创造,也不能消灭。把能量守恒原理应用于宏观热力学体系,就形成了热力学第一定律。热力学第一定律的表述方式有很多,例如一种说法为:孤立体系中能量的形式可以转化,但能量总值不变。还有一种说法是:第一类永动机是不可能造成的。所谓第一类永动机,就是一种不消耗任何燃料而能不断循环做功的机器。不论哪一种表述,它们都是等价的,从本质上反映了能量守恒与转换定律。100 多年以前,有许多人曾一度热衷于设计制造第一类永动机,结果无一例外地以失败而告终,这就更有力地证明了使能量无中生有是一种不可实现的梦想。至今还没有发现一件违背能量守恒原理的事实。

1.2.2 热力学能

任意热力学体系从状态 A 变化至状态 B,可以经过两个不同的途径 I 和 II,如图 1-2 所示,根据热力学第一定律,我们知道体系沿途径 I 的能量变化,必然等于沿途径 II 的能量变化,否则假设体系沿途径 I 所给予环境的能量多于沿途径 II 所给予环境的能量,那么可以令体

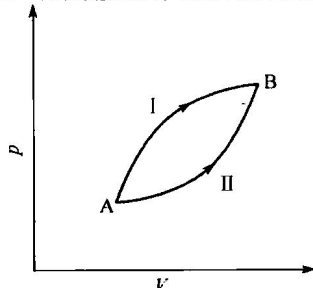


图 1-2 热力学能变化
与途径关系

系沿途径 I 由 A 变到 B,再让体系沿途径 II 由 B 回到 A,每经过这样一次循环,就有多余的能量产生,如此往复不断地循环进行,就构成第一类永动机,这是违反热力学第一定律的。因此任意体系有某一变化发生时,其能量的变化只取决于体系的始态和终态,而与变化的具体途径无关。

根据上面的结论可以得到一个必然的推论:任意体系在状态一定时,体系内部的能量是定值,即体系内部的能量是一种状态性质。热力学将体系内一切能量的总和叫做体系的热力学能,也称“内能”,用符号 U 来表示。它包括体系内各种物质的分子移

动能、转动能、振动能、分子之间的作用势能、电子运动的能量以及核运动的能量等。虽然热力学能的绝对数值现在尚无法求得,但由于热力学能是体系的状态函数,体系的状态一定,则有一个确定的热力学能值,体系发生变化时,只要过程的始终态确定,则热力学能的改变量 ΔU 一定, $\Delta U=U_{\text{终}}-U_{\text{始}}$ 。热力学能是体系的量度性质,其数值与体系中的物质的量成正比,具有加和性。

1.2.3 热力学第一定律的数学表达式

对于一个封闭体系,热和功是体系与环境之间能量传递的两种形式。如果体系吸收热量 Q ,则使其内能增加相同的数值;如果体系做功 W ,则使其内能有同值的减少,所以某体系由状态Ⅰ变化到状态Ⅱ,在这一过程中体系吸热为 Q ,并做功 W ,用 ΔU 表示体系热力学能的改变量,则有关系式:

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

若体系只发生无限小的状态变化则为:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-3)$$

这里 dU 表示状态函数 U 的微小变化, δQ 、 δW 分别为非状态函数 Q 、 W 的微小变化。

式(1-2)及式(1-3)为热力学第一定律的数学表达式,可以说体系热力学能的改变量等于体系从环境吸收的热量减去体系对环境所做的功。

需要指出的是,在利用热力学第一定律解决问题时,应注意以下几个方面的问题。

① 式(1-2)和式(1-3)不适用于敞开体系和孤立体系。因为敞开体系与环境可以交换物质,物质的进与出必然伴随着能量的增减,而热和功是能量传递的两种形式,显然式(1-2)和式(1-3)对于敞开体系没有意义。对于孤立体系,由于体系与环境隔绝,既无热的交换,又无功的传递,故“孤立体系的内能永恒不变”,亦即 $Q=0$, $W=0$,所以 $\Delta U=0$ 。由于在化学热力学研究范围,讨论的绝大多数都是封闭体系,因此可以说上述表达式具有普遍意义。

② 式(1-3)中表示微小过程的各物理量的变化采用不同的符号,是为了区别 dU 是全微分,而 δQ 和 δW 只表示微小量。或者说 dU 与过程无关,而 δQ 和 δW 却与过程有关。

③ 在热力学中,由于将体系与环境之间传递的除热以外的一切能量称为功,这里功是广义的。功有许多种,如电功、机械功等,而式(1-2)和式(1-3)中的 W 和 δW 应该是功的全部,而不是特指的某一种功。如果体系与环境之间存在着多种功,应把它们全部代入表达式中计算。

【例 1-1】 某过程中,体系从环境吸收热量 100J,对环境做功 20J。求过程中体系热力学能的改变量和环境热力学能的改变量?

解:由热力学第一定律的数学表达式可知:

$$\Delta U = Q - W = 100\text{J} - 20\text{J} = 80\text{J}$$

若将环境当作体系来考虑,则有 $Q' = -100\text{J}$, $W' = -20\text{J}$

故环境热力学能改变量 $\Delta U' = Q' - W'$

所以 $\Delta U' = -100\text{J} - (-20\text{J}) = -80\text{J}$

体系的热力学能 U 增加了 80J,环境的热力学能 U 减少了 80J。作为量度性质的热力学能,对宇宙来说其改变量当然是零。这一讨论的结果进一步说明了热力学第一定律能量守恒的实质。

1.2.4 不同途径的功

热力学中,功的形式是多种多样的。例如,体系的体积改变时克服外力所做的功称为体积功,电流通过导体时做电功,液体克服其表面张力而改变其表面积时做表面功,发光的体系也在做功等,但最常遇到的是体积功。因为在科学研究和生产活动中,体系的体积常常变化,例如液体汽化伴随着体积增大,有气体参加的化学反应在反应前后一般发生较大的体积变化,因

此, 将众多形式的功分为两大类: 一类是体积功; 另一类是除体积功以外的其他所有形式的功, 称为非体积功。

体积功最为普遍, 从微观上讲, 它是大量的原子或分子定向有序运动而交换的能量。下面通过理想气体的恒温膨胀过程中体积功的具体计算来说明功和热与过程的关系, 并且在讨论体积功的同时引出热力学中一个至关重要的概念——可逆过程, 下面以理想气体为例加以说明。

设在室温下, 将一定量的理想气体置于截面积为 A 的活塞筒中, 假定活塞质量不计, 活塞与筒壁间的摩擦不计, 筒内气体压强为 p_i , 外压为 p_e 。如果 $p_i > p_e$, 则气体膨胀。设活塞向上移动了 dl , 由于体系在膨大过程中要抵抗外力 f , 所以对外做功:

$$\delta W = f \cdot dl = p_e A \cdot dl = p_e \cdot dV \quad (1-4)$$

式中, dV 是体系的体积变化。

体系可以经由下列几种不同的途径使理想气体的体积从 V_1 胀大到 V_2 。

(1) 自由膨胀 若外压为零, 此时气体向真空膨胀, 称为自由膨胀, $p_e = 0$, 体系在膨胀过程中没有对环境做功, 即:

$$W_1 = 0$$

(2) 一次恒外压膨胀 若将外压一次减小到 p_2 , 使气体在恒定压力下作等温膨胀, 此时 $p_e = p_2$, 体系所做体积功为:

$$W_2 = p_e \cdot (V_2 - V_1) = p_2 \cdot (V_2 - V_1) \quad (1-5)$$

(3) 多次恒外压膨胀 假设为三次恒外压, 将外压分次减小, 分别为 p'_2 、 p''_2 和 p_2 , 则所做的体积功为:

$$W_3 = p'_2 \cdot (V'_2 - V_1) + p''_2 \cdot (V''_2 - V'_2) + p_2 \cdot (V_2 - V''_2) \quad (1-6)$$

(4) 外压总是比内压小一无限小的膨胀 在整个膨胀过程中, 始终保持外压比活塞筒内气体的压力 p 只差无限小的数值。可设想它是这样膨胀的: 在活塞上放一堆很细小的沙粒代表外压, 每取下一粒沙粒, 外压就减少 dp , 即降为 $(p - dp)$, 这时, 气体就膨胀 dV ; 依次取下沙粒, 气体的体积就逐渐膨胀, 直到 V_2 为止。在整个膨胀过程中 $p_e = p_i - dp$, 所以体系所做的功为:

$$W_4 = \sum \delta W_4 = \sum p_e \cdot dV = \sum (p_i - dp) dV \approx \int p_i dV \quad (1-7)$$

由于筒中装的是理想气体, 根据理想气体状态方程, 所以:

$$W_4 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-8)$$

图 1-3 中各阴影部分的面积表示了上述四种不同途径时, 理想气体在恒温下, 体积由 V_1 膨胀到 V_2 所做的体积功。显然, 尽管热力学变化的始、终态相同, 但功的数值却不相同, 其中以第四种途径进行时体系对环境所做的功最大。

1.2.5 可逆过程

在上述的四种膨胀方式中, 第四种膨胀方式是热力学中一种极为重要的过程。由于活塞上堆放的沙粒都是无限小的, 这堆沙中的沙粒则是无限多的。一粒一粒取走这无限小、无穷多的沙粒, 该过程则是以膨胀次数 $N \rightarrow \infty$ 的途径来进行的。首先, 使过程发生的动力是无限小的, 因为每次膨胀是被与一无穷小的沙粒的重力相当的压强差所驱动的; 其次由于沙粒无穷多, 故过程所需的时间是无限长的; 又因 $N \rightarrow \infty$, 故过程中体系无限多次达到平衡, 也就是说过程中体系每时每刻都无限接近平衡态。如果从过程的终态出发, 将取下的沙粒一粒一粒重新加到活塞上, 则在此压缩过程中, 外压始终只比圆筒内气体的压力大 dp , 体系会无限多次相反地重复膨胀过程中的种种平衡状态, 经无限长的时间后, 被压缩回到过程的始态, 体积回复到

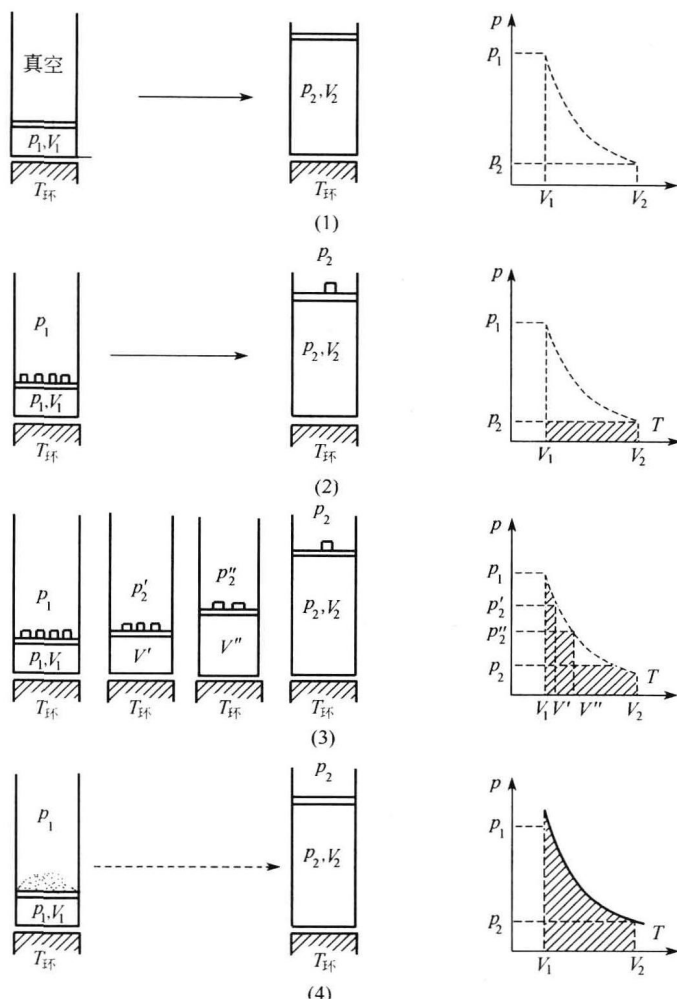


图 1-3 不同途径下的体积功

V_1 ，在此压缩过程中所做的功为：

$$W_4 = \sum p_e \cdot dV = \sum (p_i + dp) dV \approx \int p_i dV = \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (1-9)$$

比较式 (1-8) 和式 (1-9) 可看出，这种无限缓慢的膨胀过程所做的功和无限缓慢的压缩过程所做的功大小相等而符号相反。这就是说，当体系回复到原来状态时，在环境中没有功的得失；由于体系回到原状，总计 $\Delta U = 0$ ，根据 $\Delta U = Q - W$ ，所以在环境中亦无热的得失；即当体系回复到原状时，环境亦回复到原状。

在热力学中，这种在某过程进行之后，若体系回复原状的同时，环境也能回复原状而未留下任何永久性的变化，则该过程称为“热力学可逆过程”，它具有以下特征：

① 可逆过程进行时，体系始终无限接近于平衡态，可逆过程是由一系列连续的、渐变的平衡态所构成的；

② 可逆过程进行时，过程的推动力与阻力只相差无穷小；

③ 体系进行可逆过程时，完成任一有限量变化均需无限长的时间。

同时，我们也可以推出以下几个非常重要的结论：

① 理想气体恒温膨胀过程中，体系在可逆过程中所做的功最大，而在理想气体的恒温压