



工科基础化学系列教材

大学化学专题

(文管类专业)

强亮生 主编

哈尔滨工业大学出版社

工科基础化学系列教材

大学化学专题

(文管类专业)

强亮生 主 编

哈尔滨工业大学出版社

·哈尔滨·

内 容 提 要

本书是为高等院校文管类专业编写的公共必修课化学教材。内容包括:绪论、化学反应的基本原理、大气与化学、水资源与化学、能源与化学、材料与化学、食品与化学、生命与化学八章及附录。为便于学生自学和自测,除绪论外,每章均附有思考题与习题。书中内容的安排以必需和够用为度,内容的阐述力求简明扼要、深入浅出,并在联系实际的基础上,注重突出趣味性、新颖性和先进性。

本书既可作为高等院校文管类专业提高化学文化素质的教材,亦可作为中专学校大多数非化工类专业提高化学文化素质的教材,还可供广大化学爱好者学习参考。

工 科 基 础 化 学 系 列 教 材 编 审 委 员 会

(委员以姓氏笔画为序)

主任 强亮生
委员 邓启刚 王 锐 付宏刚 刘振琦
宋兆成 邵光杰 李秋荣 陈振宁
周保学 孟令辉 胡立江 顾大明
郭亚军 徐崇泉 韩喜江 黎 刚

图书在版编目(CIP)数据

大学化学专题/强亮生主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.8

(工科基础化学系列教材 文管类专业)

ISBN 7-5603-2023-6

I.大… II.强… III.化学-高等学校-教材 IV.06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 082569 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 12.5 字数 300 千字
版 次 2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-2023-6/O·69
印 数 1~5 000
定 价 17.00 元

序 言

“九五”期间,教育部组织全国几百所高等院校的教师对几乎所有基础学科“课程体系和教学内容的改革”进行了立项研究,规模之大,范围之广,实属空前。空前的投入,赢得了空前的产出,“九五”期间我国的高等教育取得了一系列重要的改革成果。工科基础化学也不例外,在课程体系、教学内容、教学方法等诸多方面都取得了较大的进展和可喜的改革成果。如何将这些改革成果及时地推广到实际教学中去,是国家教育部领导十分关心的问题,也是每个教指委委员“十五”期间工作的一大重点,本人作为教育部工科基础化学教指委委员,自然义不容辞。

2002年元旦期间,哈尔滨工业大学出版社张秀华副社长、黄菊英编审和燕山大学环境与化学工程系邵光杰副主任建议本人根据教育部工科基础化学教改的精神,融入“九五”期间的教改成果,并结合哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、燕山大学、大庆石油学院、齐齐哈尔大学等校基础化学教改的实际,编写一套工科基础化学系列教材。此建议与本人的考虑不谋而合,欣然接受。本人一向认为:教材既是教学的重要依据,亦是教学的主要媒体,课程改革的方向、原则、思路和成果首先应该体现于教材。基于此种指导思想,并考虑教材编写的必要性和可行性,初步拟定编写有机化学、无机及分析化学、仪器分析、物理化学、结构化学、基础化学实验、工科大学化学实验、工科大学化学专题等工科基础化学教材。

本系列教材的编写思想是:遵照课程大纲和目标要求,考虑历史沿革,反映改革成果,突出时代特色,以优化整合的课程体系和教学内容为“骨架”,以基础理论、基本概念、基本原理和基本操作为“血肉”,以实际应用和学科前沿为“脉络”,将科学性、适用性、先进性、新颖性融为一体。内容以必需和够用为度,表述注意深入浅出、简明扼要、突出重点,既便于教学,又便于自学。

为使教材的编写能够统一思想、统一要求、统一风格,并减少不必要的重复,成立了系列教材编审委员会,主要由参编各校的院系领导、有丰富教学经验的老教师和各册主编参加。

需要指出的是:

(1) 教学改革是一项长期而艰巨的任务,不可能一蹴而就。教材改革与教学改革相伴而生,自然也需要长期的工作,不断完善,很难无可挑剔。本系列教

材一定会有诸多不足,恳请同行体谅。

(2) 编写教材需要博采众长,自然要参考较多的同类教材和其他相关文献资料,希望得到各参考文献作者的支持和理解。

(3) 虽然本系列教材各册的编写大纲均由编审委员会讨论决定,但书稿的具体内容是责成各册主编把关的,读者若有询问之处,可与各册主编或各章节的作者联系,文责自负。

欢迎广大师生多提宝贵意见。

强亮生

2003年1月28日于哈尔滨

前 言

化学是研究物质的组成、结构、性能及相互关系、变化规律和变化过程中能量转换关系的学科。普通化学作为高等工科院校非化学、化工类专业的必修基础课,曾在培养高素质人才的过程中起到了积极的作用,但有很长一段时间却围绕着要与不要的问题争论不休。可谓之几上几下、饱经沧桑。然而走了一段弯路后,广大教育工作者和学生已清醒地认识到:普通化学简明地反映了化学学科的一般原理,是培养全面发展的工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分,在化学和工程技术之间一定程度地起着“桥梁”作用。非但如此,而且随着社会的化学化和化学的社会化趋势广泛而深入的发展,现代化学已成为一门满足社会需要的中心科学,创造着现代物质文明和精神文明,深刻地影响着学生的全面发展。随着化学学科的发展和人们生活水平的提高,化学已不以人们意志为转移地深入到生活的各个层次和领域,化学知识亦已成为人类赖以生存和发展进步的必备知识。这样,对于高等院校文管类专业的学生也同样要求具有必要的化学知识,并大体了解大气、水资源、能源、材料、食品、生命等热门领域与化学的关系,从而完善知识结构,高效率地工作,高质量地生活。为此,1996年以来,国内多数高校都为文管类专业的学生开设了化学素质教育课,并陆续有一些教材出版,但这些教材一般都按30~40学时组织教学。而国内还有许多高校只开设20~30学时的化学课。为满足少学时教学之急需,作者结合各自的科研方向,共同编写了《大学化学专题》一书,并作为哈尔滨工业大学校内教材使用6次。为避免枯燥乏味,调动学生的学习积极性,在教学方法上采取专题讲座、分段考核的做法。

本书由哈尔滨工业大学强亮生(第一章、第二章、附录)、杨春晖(第三章)、唐冬雁(第四章)、金婵(第五章)、徐崇泉(第六章)、郝素娥(第七章)、韩喜江(第八章)编写,强亮生主编。

本书在编写过程中参考了王明华、周咏秋、王彦广等编著的《化学与现代文明》和唐有琪、王夔编的《化学与社会》等专著和教材(均列入参考文献中),在此对参考文献的各位作者表示衷心的感谢。

本书既可作为高等院校文管类专业学生实施化学素质教育的教材,亦可作为大、中专学校大多数非化工类专业学生提高化学文化素质的教材(按20~30学时组织教学),还可供广大化学爱好者学习参考。

本书是为解决教学之急需编写的。由于编者水平所限,加之时间仓促,书中不足之处一定难免,恳请读者批评指正。

编 者
2004年6月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 化学的研究对象和研究的主要内容	(1)
1.2 学习化学课程的重要性	(2)
第二章 化学反应的基本原理	(5)
2.1 基本概念	(5)
2.2 化学反应中的能量转换关系	(6)
2.3 化学反应的方向	(10)
2.4 化学反应的限度	(15)
2.5 化学反应速率	(16)
思考题与习题	(21)
第三章 大气与化学	(23)
3.1 大气的组成	(23)
3.2 大气组成的变化及其原因	(24)
3.3 大气污染源和主要污染物	(27)
3.4 大气污染的化学过程	(31)
3.5 环境保护与可持续发展	(37)
思考题与习题	(38)
第四章 水资源与化学	(39)
4.1 水的特性和水分子结构	(39)
4.2 水体与水质	(40)
4.3 水的软化与净化	(44)
4.4 水体污染	(46)
4.5 水体污染的防治	(51)
4.6 水资源的合理利用与开发	(55)
思考题与习题	(57)
第五章 能源与化学	(58)
5.1 概述	(58)
5.2 能源的现状与发展趋势	(60)
5.3 电极电势与化学电源	(68)
5.4 核能	(75)
5.5 现代新型能源	(80)
思考题与习题	(84)
第六章 材料与化学	(86)
6.1 概述	(86)

6.2 原子结构	(87)
6.3 化学键、分子间力和氢键	(93)
6.4 材料与化学	(96)
思考题与习题	(106)
第七章 食品与化学	(108)
7.1 食品营养学	(108)
7.2 常见食物的化学特征与平衡膳食	(132)
7.3 食品的色香味化学	(141)
7.4 食品添加剂	(148)
7.5 食品中的致癌物质	(153)
思考题与习题	(155)
第八章 生命与化学	(156)
8.1 组成生命的基石——元素	(156)
8.2 DNA 与遗传、进化及生命起源	(164)
8.3 关于生命的化学——生物化学	(172)
8.4 生物工程	(176)
8.5 参考选读	(179)
思考题与习题	(180)
附 录	(181)
附录 1 一些物质在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数和 标准摩尔熵的数据	(181)
附录 2 标准电极电势(298.15 K)	(183)
附录 3 四位有效数字相对原子质量表	(185)
附录 4 大气环境质量标准	(187)
附录 5 元素周期表	(188)
参考文献	(189)

第一章 绪 论

1.1 化学的研究对象和研究的主要内容

一、化学的研究对象

简单说,化学是研究化学反应(变化)的学科。而要研究化学反应,必须在原子、分子水平上研究参与反应的物质的组成、结构、性能、变化规律以及变化过程中的能量关系等。故目前一般认为化学的研究对象是:物质,物质的组成、结构、性能,相互关系,变化规律以及在变化过程中的能量转换关系。

例如,汽车尾气 NO 是大气的主要污染源之一。它是内燃机工作时,来自空气的 N_2 和 O_2 在气缸中反应生成的。治理的方法之一就是使生成的 NO 变成无害的物质。那么,NO 变成什么物质才是无害的呢?当然变成 O_2 和 N_2 是最合适的,相当于回归自然。这样,我们就要研究 $2NO \longrightarrow N_2 + O_2$ 这一化学反应在给定的条件下能否自发进行,此需要化学的重要理论——化学热力学知识。通过化学热力学的理论分析可知(同学们学完了这一部分知识以后就可以判断了),该反应可以自发进行,而且可以进行得很完全。但实际上并没有看到这一反应进行(如能很快进行就不用治理了)。这是为什么呢?

这是因为化学反应速度太慢。有关化学反应速度问题是化学的另一重要理论——化学动力学的研究内容。为什么这一反应速度太慢呢?化学动力学研究表明,是因为该反应的活化能太高。那么如何降低活化能、提高这一反应的速度呢?或是升温,或是加催化剂。采用升温的方法,一是不方便,二是对反应不利(原因学完后就可知道)。因此最好采用催化剂。那选用什么做催化剂呢?这就要了解为什么该反应的活化能非常高,采用什么物质能降低该反应的活化能。要解决这一问题,则要用到化学的第三个重要理论——物质结构的知识,了解 NO、 O_2 、 N_2 等分子的结构特点。

二、化学研究的主要内容

上例表明,解决一个具体的实际问题(化学反应)需要多种化学知识。上面提到的三个重要理论:化学热力学、化学动力学和物质结构是理论化学的主要组成部分。化学还包括应用化学和实验化学。

(1)理论化学:主要包括化学热力学、化学动力学和物质结构。

(2)应用化学:主要包括元素和化合物,以及化学与能源、材料、生命、环境以及化学与信息等。112 种元素组成的化合物,1990 年统计大于 1 000 万种。2000 年统计大于 3 000 万种。

(3)实验化学:主要包括验证、合成、分析检测、设计的实验等。

实际上,这三部分内容不是孤立讲解的。在讲理论化学时要结合具体事例,在讲应用化学时也要用理论来进行分析,在进行化学实验时更离不开上述两方面的内容。对于文管类专业,由于学时较少,只讲第一、二方面的部分内容,而且是简要地介绍。

1.2 学习化学课程的重要性

化学作为一门重要的基础学科,同人类的现代文明有着十分密切的关系。它过去在改变人类的物质文明和精神文明的面貌中起过重要的、不可替代的作用。在今后迎接新世纪的机遇和挑战中将会起到更加重要的作用。实际上我们每一个人的衣、食、住、行都离不开化学,此不赘述。下面仅就现代科技的四大支柱(材料、能源、信息和生命科学)与化学的关系简要介绍学习化学的重要性。

一、材料与化学

材料被称为发明之母。一种新材料的问世,往往带来科技的飞速发展,具有划时代的意义。而新材料的制备绝对离不开化学,新材料的选用也同样离不开化学知识,如高纯硅、锗等半导体材料的出现,产生了晶体管、集成电路、大规模集成电路以及超大规模集成电路等,从而带来了计算机的革命。今天电脑不但广泛地用于各种领域,也进入了家庭。网上通信的实现,带来了信息的革命。

又如超导现象在 20 世纪初就已经发现,但由于使用温度太低,一直没有实用价值。但自从 20 世纪 80 年代 Y - Ba - Cu - O 体系出现以后,带来了高温超导热,并已经开始实用,这也将带来一场革命。如用超导体储存电能,将使发电厂的运转效率从现在的 50% 提高到 80% ~ 90%,大大节省了能源,而现在大规模集成电路的芯片面积 2/3 为配线占有。随着细化技术的发展,配线电阻将进一步提高,这将严重影响计算机的小型化和高速化,而用超导导线,配线电阻为 0,可望实现“一片一机”的理想。

20 世纪 90 年代,出现了 C_{60} 。这一发现被称为化学领域的重大突破,开辟了 C 化学新的里程碑。 C_{60} 有多个双键,可以形成更多的化合物,仅 $C_{60}H_m$ 就有 10^{16} 种。 C_{60} 分子的直径是 1 nm,球中心有 0.36 nm 的空腔,可以容纳其他原子或离子,又可以形成新的物质。现在 C_{60} 在超导、电化学、非线性光学以及高温润滑等方面已经有所应用。

还有纳米材料,它是由尺寸为纳米级的小晶粒聚集而成的块状或薄膜状的人工固体材料。这是不同于晶态、非晶态的结构状态,新的结构形态将带来许多新的性质。如 Ag 的熔点是 670℃,但其纳米晶的熔点可低于 100℃。又如近年来出现的一种新型纳米级多孔碳素材料,其颗粒尺寸在 3 ~ 20 nm,孔隙尺寸为 50 nm,比表面积可达 $600 \sim 1\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是一种具有许多优异性能和广阔应用前景的新型材料。可用做催化剂的载体,也是高效高能电池的理想电极材料之一。用它制成的电池,不但价格低,而且充放电 4 000 次仍性能良好(现在的可充电电池充放电次数一般小于 1 000 次)。这种材料还可以用于气体的分离和净化等。

纳米材料的许多新的优异性质已经引起各国材料学者的普遍关注,它将是 21 世纪材料科学研究的热点之一。

二、能源与化学

无论是寻找新能源,还是节能都离不开化学。例如化学电源,它将是 21 世纪的重要能源之一。而其中的 Ni - H 电池更被誉为绿色电池,不像 Cd - Ni 等电池那样给环境造成污染。但是 H 直接作为电极是不行的,必须将其固定在一个极板上,通常是用储氢合金。储氢合金可以和 H_2 形成氢化物,从而固定 H_2 ,加热后又可以把 H_2 放出来,其储氢的密度可以

大于氢气瓶。 LaNi_5 、 TiFe 是其典型代表。如以 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 来表示储氢量,则液态 H_2 为 71; LaNi_5 为 104.3; TiFe 为 102.2。合金的组成和结构是决定其吸氢量的主要因素,而研究物质的组成和结构正是化学的主要任务。解决了氢气的储存问题,就为理想的无污染氢能源的形成奠定了基础。氢作为能源可以发电、供热、提供动力(汽车、飞机、轮船和火车等)。它几乎可以取代现有的全部能源,而且具有这些能源所没有的高效、清洁等优势。

在节能方面,化学也起着重要作用。如燃油乳化、煤的合理使用(气化、液化、加节煤添加剂)等。

三、信息与化学

21 世纪是信息时代。前面已经提到一些化学与信息的关系。如将超导体用于雷达,可以使其灵敏度大大提高,有效作用距离增加 3~4 倍。光导通信使信息通信达到一个新的水平,而光导通信离不开光导纤维。下面以哈尔滨工业大学化学教研室的一项科研为例,说明化学与信息的关系。为了国防建设的需要,哈尔滨工业大学接受了研制新型相控阵雷达的研制任务。而其中的一个关键器件是声表面波延迟线,它是用一种单晶材料 LiNbO_3 制成的。哈尔滨工业大学雷达专业接受这一任务以后,将研制 LiNbO_3 单晶的任务交给了本校的化学教研室。最后,该室的科研人员不仅生长出合格的单晶体,还与雷达专业共同制出了声表面波延迟线,满足了国防建设的需要,这说明信息材料的研制离不开化学。

四、生命与化学

生命过程总是伴随着各种各样的化学反应,因此生命科学离不开化学。下面仅以一个简单例子加以说明。动物的血是红色的,因为含有血红素;植物的叶子是绿色的,因为含有叶绿素。而从分子结构来看,两者都有一个卟啉环(卟啉是一种多杂环化合物),只是中心原子不同。血红素的中心原子是 Fe ,叶绿素的中心原子是 Mg 。动物缺 Fe 会患贫血病,植物缺 Mg 会患枯黄病。一个中心原子的差别,会带来性质的巨大变化,可见研究组成与性能关系的重要性。了解了贫血的原因(指缺铁性贫血),对贫血者就应该补铁。新药红桃 K 就是一种很好的补血剂。它是从天然食物中提取的卟啉铁为主要部分,配合适量滋补中药配制而成的。

最近被炒作得很厉害的一种营养品——脑白金,就是化学与生命科学结合的实例。脑白金体(又称松果腺)是人脑中央的一个器官,中国古代称之为“天目”,2000 年前印度称之为“第三只眼”。近年来科学家发现,它是人体衰老的根源,是人体的生物钟。这一发现被有人称之为本世纪末生命科学的两大突破之一(另一突破是克隆技术)。

人脑占人体的质量不足 3%,却消耗人体 40% 的营养,其消耗的能量可使 60 W 电灯泡连续不断地发光。大脑是人体的司令部,大脑最中央的脑白金体是司令部的总司令,它分泌的物质是脑白金(松果腺素),通过分泌脑白金体的多少主宰着人体的衰老程度。1953 年,美国耶鲁大学的科学家勒那花了 4 a 的时间,用了 25 万头牛的松果腺提取了 0.3 g 的纯净物质,因它能退去青蛙皮肤中的黑色,所以勒那将它命名为“退黑激素”。勒那当时主要是为了寻找白癜风的病源。但这样提取出来的松果腺素成本太高。1958 年,勒那检测出了“退黑激素”的化学组成和结构,正式将它命名为 N -乙酰-5-甲氧色胺,并进一步设计出它的合成方法,从而使其成本大大降低。据说松果腺素的主要功能是:保证高质量睡眠、延缓衰老、强化免疫力、防止癌症以及调控血压和胆固醇等。虽然现在市场上已经有脑白金出售,

但由于脑白金(松果腺素)稳定性差,易于变质,因此在食用时要注意纯度,以免带来副作用。

随着电子技术和计算机技术的发展,化学的检测水平不断提高,被检样品的质量可降至 10^{-13} g,这对兴奋剂、毒品的检查非常重要。当吸毒者吸入 10^{-3} g·kg⁻¹的四氢大麻醇(一种毒品),经过一星期的体内代谢,血浆中的含量降至 10^{-11} g·ml⁻¹时,仍然能被检测出来。

通过以上介绍可以看出,人类生活、社会进步和各个学科领域的发展确实与化学有着密切的关系。不言而喻,现代化学正不以人们意志为转移地成为一门满足社会需要的中心科学,创造着人类社会的物质文明和精神文明。需要特别指出的是,本课程的目的并不在于系统地介绍化学知识,而更多地在于使学生了解化学,增强学生的化学意识,培养学生的化学观点。

第二章 化学反应的基本原理

用化学的观点讨论问题,自然要联系到化学反应,而对于一个化学反应,首先要考虑的就是在给定的条件下是否可以进行?进行到什么限度?速率如何?有哪些影响因素?以及在反应过程中的能量转换关系。所以本章要解决的主要问题是:

- ① 化学反应中的能量转换关系;
- ② 化学反应进行的方向;
- ③ 化学反应进行的限度;
- ④ 化学反应速率及其影响因素。

解决上述问题,首先得了解一些基本概念。

2.1 基本概念

一、系统与环境

1. 系统

自然界的物质很多,且有一定的联系,我们不能同时讨论自然界的全部物质。具体讨论时,为了方便,总是人为地将一部分物质与其他物质分开,作为研究的对象,这种被划定的研究对象即为系统。

2. 环境

由于系统是人为地从周围物质中划分出来的,那么,系统之外,必然还有与系统密切相关的周围部分,而这些周围部分往往会对系统产生这样或那样的影响,亦需要重点讨论,故将与系统密切相关的周围部分谓之环境。

按照系统和环境之间物质和能量的交换情况,可以将系统分为三种类型:

- (1) 敞开系统。敞开系统是指与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统。
- (2) 封闭系统。封闭系统是指与环境之间只有能量交换而无物质交换的系统。
- (3) 孤立系统。孤立系统是指与环境之间既无物质交换亦无能量交换的系统。孤立系统又称隔离系统。显然孤立系统只能近似实现,很难百分之百地达到。

例如,烧杯中 Zn 粒与稀 H_2SO_4 的反应,若把 Zn 粒作为研究对象,则 Zn 粒是系统,稀 H_2SO_4 是环境;若把 Zn 粒 + 稀 H_2SO_4 作为系统,则烧杯和周围的空气就是环境。另外,若同样把 Zn 粒和稀 H_2SO_4 及反应容器作为系统,若是在敞口容器内反应,则为敞开系统;若是在不绝热的密闭容器中进行,则为封闭系统;若是在绝热容器中进行,则为孤立系统。由于多数化工过程涉及的系统大多为封闭系统,故若不加特殊说明,一般都按封闭系统来处理。

需要指出的是,系统与环境的划分完全是人为的,二者之间并没有客观存在的明确的界限。

二、状态与状态函数

1. 状态

状态是系统性质的综合表现,系统性质是指决定系统状态的参变量(如温度、压力、体积、能量、密度、组成等)。状态和状态性质之间有一一对应的关系,即状态性质一定,状态就一定,反过来,状态一定,状态性质也就有确定的值与之对应。但由于状态性质间往往有联系,不一定全部状态性质确定后状态才能确定,只要把那些最主要的状态性质确定后,状态便确定了。

2. 状态函数

状态函数是指决定系统状态的参变量,即决定状态的性质或决定系统状态的物理量。原则上所有状态性质都是状态函数,但习惯上通常把那些不易直接测量的状态性质作为状态函数,而把那些容易直接测量的状态性质作为状态参变数。如一般把内能(又称热力学能 U)、焓(H)、熵(S)、吉布斯函数(G)(H 、 S 、 G 在本章 2.2、2.3 中将要介绍)等作为状态函数,而把温度(T)、压力(p)、体积(V)等作为状态参变数。状态一定,状态函数就有确定的值与状态对应。状态函数是状态的单值函数,状态发生变化,状态函数的改变量只决定于系统的始态和末态,而与变化过程无关。如一杯水的始态是 20°C 、 100 kPa 、 50 g ,加热后的终态是 80°C 、 100 kPa 、 50 g ,无论是一次加热到 80°C ,还是先加热到 50°C ,再加热到 80°C ,其内能的改变量(ΔU)都是相同的。

2.2 化学反应中的能量转换关系

一、热力学第一定律

在任何过程(当然也包括化学反应)中,能量都不会自生自灭,只能从一种形式转化为另一种形式,从一部分物质传递给另一部分物质,在转化和传递过程中能量的总值不变,这就是能量守恒定律。将能量守恒定律应用于热力学,就是热力学第一定律。在化学热力学中,研究的是宏观静止系统,不考虑系统整体运动的动能和系统在外力场(如电磁场、离心力场等)中的势能,只着眼于系统的热力学能。热力学能包括了系统中分子的平动能、转动能、振动能、电子运动及原子核内的动能,以及系统内部分子与分子间相互作用的势能等。

假设一封闭系统由始态(热力学能为 U_1)变为终态(热力学能为 U_2),若在此过程中,系统从环境吸热为 Q ,环境对系统做功为 W ,则系统的热力学能变化为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (2.1)$$

式(2.1)就是热力学第一定律的数学表达式。它表明变化过程中系统热力学能的增量等于系统所吸收的热加上环境对系统所做的功。这也是能量守恒定律。既然热力学能是系统内部能量的总和,是系统自身的性质,只与系统的状态有关,因此热力学能是系统的状态函数。

功和热是系统和环境间能量的交换形式,它们都不是状态函数,其数值与途径有关。热力学中规定,系统吸热 Q 为正值;系统放热 Q 为负值。系统对环境做功, W 为负值;环境对系统做功, W 为正值(某些书中则规定系统对环境做功为正,环境对系统做功为负,这时热力学第一定律的数学表达式为 $\Delta U = Q - W$)。

热力学中将功分为体积功(膨胀功)和非体积功(过去有些书中称有用功),即 $W =$

$W_{\text{体}} + W_{\text{非}}$ 。 $W_{\text{非}}$ 是除体积功以外的所有功的统称,如电功、表面功等。热力学系统体积变化时对环境所做的功称为体积功。因为许多化学反应是在敞口容器中进行的,如果外压 p 不变,这时的体积功为 $W_{\text{体}} = -p\Delta V$ 。

上面已经提到,热和功是与过程有关的量,是系统和环境交换能量的两种不同形式。而化学反应的过程是化学键的改组过程,在这个改组过程中要伴有能量的变化,这种能量通常是以热的形式表现出来的,即化学反应一般都伴有反应热,因此化学反应热的测量和计算对于了解化学反应的能量变化和研究反应的方向很有意义。

二、反应热

化学反应的热效应(简称反应热)是指等温过程、不做非体积功时的反应热。通常又分等容反应热和等压反应热两种。现应用热力学第一定律进行分析。

1. 等容反应热

在等温、等容、不做非体积功的条件下,热力学第一定律中的 $W_{\text{体}} + W_{\text{非}} = 0$,所以

$$\Delta U = Q_V \quad (2.2)$$

式中, Q_V 就是等容反应热,右下角标字母 V 表示等容过程。式(2.2)表明,等容反应热全部用于改变系统的热力学能,故 Q_V 只与系统的始态和终态有关,而与过程无关。

2. 等压反应热

在等温、等压、不做非体积功的条件下,热力学第一定律中的 $W = W_{\text{体}} = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$,故有

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

即

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

如令

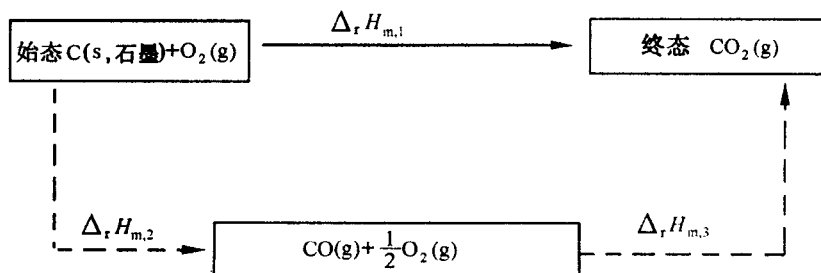
$$H = U + pV \quad (2.3)$$

则

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.4)$$

式中, Q_p 就是等压反应热。式(2.3)是焓的定义式, H 是状态函数 U 、 p 、 V 的组合,所以 H 也是状态函数。式(2.4)中 ΔH 是焓的改变量,称为焓变。由式(2.4)还可以看出,等压反应热也与途径无关,在数值上等于焓变。由于我们遇到的化学反应,大部分是在等压(通常为 100 kPa)下进行的,而且许多反应都伴有明显的体积变化。所以,我们遇到的反应热大都是等压反应热,且刚好和焓变(ΔH)数值相同,所以用 ΔH 表示等压反应热。

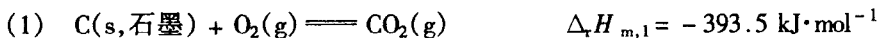
由于等压反应热 ΔH 与途径无关,所以我们可以用易测的反应热来求算难测的反应热。例如,在恒定温度 T 、压力 p 及 $W_{\text{非}} = 0$ 的条件下,碳完全燃烧生成 CO_2 可有两条途径,具体如下:



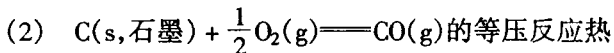
由于 ΔH 与过程无关,故有

$$\Delta_r H_{m,1} = \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_{m,3}$$

式中的下角标 r 表示是化学反应, m 表示是 1 mol 反应(1 mol 反应可以简单看成按所给的反应方程式进行的完全反应)。在 100 kPa 和 298.15 K 下,已经测得反应(1)和反应(3)的等压反应热分别为



所以反应



$$\Delta_r H_{m,2} = \Delta_r H_{m,1} - \Delta_r H_{m,3} = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

实际上,反应(2)的热效应 $\Delta_r H_{m,2}$ 是很难通过实验测得的,因为碳和氧之间进行反应只生成 CO 而无 CO_2 生成几乎是不可能的。

三、热力学标准态

由于化学反应中的能量变化受许多条件(如温度、压力、集聚态、浓度等)的影响,因此为了比较的方便,国际上规定了物质的标准条件。处于标准条件下的状态称为热力学标准状态,简称标准态。通常都在标准态下进行比较。标准态对不同状态的物质有不同的规定:对于纯固体、液体和气体,压力为 100 kPa 的状态为标准态。由于温度没有给定,因此每一个温度都存在标准态。对溶液则规定其浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的状态为标准态。在标准态下的化学反应热(严格讲应是等压反应热)用 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示,“ \ominus ”表示标准态。本书所用的数据如不加注明,一般都是 $T = 298.15 \text{ K}$ 时的数据,此时温度就不标明了。标准态下的化学反应热(即反应的标准焓变)既可通过实验测得,也可以利用单质和化合物的标准摩尔生成焓来计算。

四、标准摩尔生成焓

标准摩尔生成焓是指在标准态下由最稳定单质生成单位物质的量(1 mol)的纯物质时反应的焓变,以符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示,常用单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

如果某种单质有几种不同的同素异形体,当它本身结构改变时,也会产生热效应。例如在标准条件下石墨和金刚石,石墨是最稳定单质。当 1 mol 石墨转化为 1 mol 金刚石时需要吸收 1.91 kJ 的热量,即



书末的附录表 1 中列出了一些单质和化合物的标准摩尔生成焓的数据。

五、化学反应标准焓变的计算

有了标准摩尔生成焓,就可以计算标准焓变了。假定有反应 $\text{AB} + \text{CD} \longrightarrow \text{AC} + \text{BD}$, 其标准焓变为 $\Delta_r H_{m,1}^\ominus$ 。这一反应也可以分两步进行: $\text{AB} + \text{CD} \xrightarrow{(2)} \text{A} + \text{B} + \text{C} + \text{D} \xrightarrow{(3)} \text{AC} + \text{BD}$, 反应(2)的标准焓变为 $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$; 反应(3)的标准焓变为 $\Delta_r H_{m,3}^\ominus$ 。因焓变与途径无关,故有

$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = \Delta_r H_{m,2}^\ominus + \Delta_r H_{m,3}^\ominus$$

而

$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = -\Delta_f H_{m,AB}^\ominus - \Delta_f H_{m,CD}^\ominus \quad \Delta_r H_{m,3}^\ominus = \Delta_f H_{m,AC}^\ominus + \Delta_f H_{m,BD}^\ominus$$

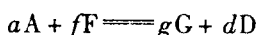
所以

$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = \Delta_f H_{m,AC}^\ominus + \Delta_f H_{m,BD}^\ominus - \Delta_f H_{m,AB}^\ominus - \Delta_f H_{m,CD}^\ominus$$

即对一个化学反应,其化学反应热可按下式计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_{m,生成物}^\ominus - \sum \Delta_f H_{m,反应物}^\ominus \quad (2.5)$$

计算时要注意反应方程式中的化学计量数(即每一个分子式前的系数)。如对任一化学反应



则有

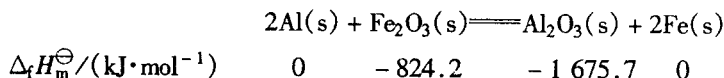
$$\Delta_r H_m^\ominus = g\Delta_f H_{m,G}^\ominus + d\Delta_f H_{m,D}^\ominus - f\Delta_f H_{m,F}^\ominus - a\Delta_f H_{m,A}^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \quad (2.6)$$

式(2.6)中 ν_B 为反应方程式中任一物质的化学计量数,对反应物取负值,对产物取正值。

利用上述关系式即可计算任一化学反应的反应热。

【例 2.1】 试计算反应 $2Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightleftharpoons Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$ 的标准焓变。

【解】 对于题给反应,查表可得



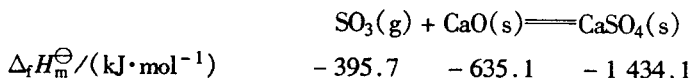
则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = [(-1 675.7) - (-824.2)] kJ \cdot mol^{-1} = -851.5 kJ \cdot mol^{-1}$$

上述反应就是著名的铝热剂反应,其反应温度可达 2 000℃ 以上,能使铁融化,故用于钢轨等的焊接。

【例 2.2】 试计算反应 $SO_3(g) + CaO(s) \rightleftharpoons CaSO_4(s)$ 的标准焓变。

【解】 对于题给反应,查表可得

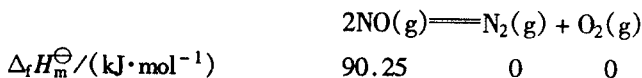


则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-1 434.1 + 395.7 + 635.1) kJ \cdot mol^{-1} = -403.3 kJ \cdot mol^{-1}$$

【例 2.3】 试计算反应 $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$ 的标准焓变。

【解】 对于题给反应,查表可得



则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = (0 + 0 - 90.25 \times 2) kJ \cdot mol^{-1} = -180.5 kJ \cdot mol^{-1}$$

这一反应就是在绪论中提到的治理汽车尾气的反应,后面在讨论该反应进行的方向时,还要用到这一数据。

需要特别指出的是,如果系统温度不是 298.15 K,反应的焓变会有所不同。但在一定温度范围内,差别不大,可以认为 $\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 K)$ 。为了简化书写,对于热力学量(如 ΔH 及后面要讲到的 ΔS 和 ΔG),如不标明温度,均指温度为 298.15 K。

有了热力学第一定律,又掌握了化学反应热的计算,就可以进一步讨论化学反应的方向了。