

面向 21 世纪课程教材

Textbook Series for 21st Century

大学化学

UNIVERSITY CHEMISTRY

曾政权 甘孟瑜 刘咏秋 曹 渊 张云怀 编著

重庆大学出版社

内 容 简 介

本书是教育部组织实施的《面向 21 世纪高等工程教育教学内容和课程体系改革计划》03—15“化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践(非化工类专业)”项目的研究成果,教育部高教司核定的“面向 21 世纪课程教材”,它是理工科本科(非化工类)各专业适用的自然科学公共基础课——“大学化学”(或称“工科大学化学”、“工科化学”、“普通化学”)课程的通用教材。全书共 3 篇 12 章:第 1 篇,化学反应的基本规律;第 2 篇,物质结构;第 3 篇,化学与工程技术·人类·社会。它简明地阐述化学热力学、动力学和近代物质结构理论,使学生理解化学学科的框架,能运用化学的理论、观点、方法去审视公众关注的环境、能源、材料、资源、生命等社会热点论题。把化学的理论方法与工程技术观点结合起来,有利于全面提高学生素质,培养具有开拓、创新能力的高级工程科技人才。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学/曾政权等编著. - 重庆:重庆大学出版社,1999. 8

ISBN 7 - 5624 - 2012 - 2

. 大... . 曾 . 化学 - 高等学校 - 教材 . 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 41958 号

大学化学

UNIVERSITY CHEMISTRY

曾政权 甘孟瑜 刘咏秋 曹 渊 张云怀 编著

责任编辑:陈晓阳 版式设计:陈晓阳

责任印制:张立全

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鹤盛

社址:重庆市沙坪坝正街 174 号重庆大学(A区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (市场营销部)

全国新华书店经销

重庆大学建大印刷厂印刷

*

开本:787×960 1/16 印张:23.75 字数:464 千

2001 年 7 月第 2 版 2003 年 7 月 4 次印刷

印数:17 001—21 000

ISBN 7-5624-2012-2/O·174 定价:26.00 元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有 翻印必究

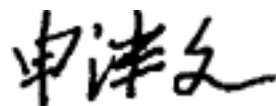
代 序

重庆大学、成都科技大学合编的工科大学化学教科书第一版《工科普通化学》(1987年)出版后,被许多工科院校使用,并于1990年被评选为四川省优秀图书,1993年被选入《重庆大学丛书》,这些荣誉说明该书的成功,但作者并未就此止步,他们根据化学科学技术的进步和深化教学改革的需要,于1995年进行修订,更名为《工科大学化学》出版,也受到了工科院校师生的欢迎,印数达到2万余册。际此面临进入21世纪,曾政权教授等根据他们多年的丰富教学经验和对教学的不懈研讨,他们的教改课题“工科大学化学课程教学改革的研究与实践”于1997年获四川省优秀教学成果二等奖,所承担的教学任务“工科大学化学”被评为重庆大学校级优秀课程。在此基础上,作者们再度根据新形势下教学改革的需要,对该教材进行新一轮大幅度修订,更名为《大学化学》。该教材在内容和体系上有较大的革新,符合培养21世纪人才的要求。经高等学校工科化学课程教学指导委员会审定,教育部高等教育司核准,作为“面向21世纪课程教材”出版。我对此表示祝贺,并对作者们的不断改革精神表示钦佩。

作者在深入研讨的基础上,对设立工科大学化学课程的目的、任务和教育对象有了新的和明确的认识。那就是,在高等工程教育中,化学教育是高等工程科技人才素质培养的一个组成部分,明确界定受教育的对象是非化工类各专业的工科大学学生,实施的教育是高等工程教育层次的化学教育,把课程教育提高到素质培养的高度来厘定教材编写的指导方针。这是认识上的一次飞跃,也是时代的需要,由此制定的编写计划我相信是会符合客观实际需要的。

新编《大学化学》内容包括1. 化学反应的基本规律;2. 物质结构;3. 化学与工程技术·人类·社会。本书共3篇12章,取材准确、简明,收入了最基本最通用的化学原理、规律和实用素材,从素质能力培养和工程技术教育需要出发,突出工科特点,增强工程意识,据此组织教学内容。同时又注重丰富时代气息,把进入新世纪公众普遍关心的热点论题——能源、环境、材料、生命等之中的化学有关问题,进行一定范围的研讨和阐述,增强了本书的社会性和应用性,比前两次版本有了很多革命性改进。此外,本新教材又保留了如统一的物理量和单位制、统一讨论不同体系的平衡问题,以及理论联系实际等特色。我祝愿本书在使用中取得新的成功。

南开大学化学系教授
中国科学院资深院士



前 言

为迎接 21 世纪知识经济时代的到来,高等教育必须在思想观念、体系、教育模式、教学内容等方面进行全方位的改革,而课程教学内容和体系的改革则是高等教育改革的重要组成部分。本书是国家教委组织实施的《面向 21 世纪高等工程教育教学内容和课程体系改革计划》03—15 项目《化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践(非化工类专业)》的研究成果之一。

当今人类社会面临的能源、环境、粮食、人口、资源等五大全球性问题无不与化学密切相关。化学正深入地渗透到机械、电气、热力、材料、信息、建筑、生命等众多科技领域。21 世纪的高级工程、科技人才,如果其知识结构在化学领域里只具有中等教育水平,就难以适应未来社会的需要。为了使学生的知识、能力结构优化,有利于由强调专业对口转向适应社会、适应市场经济的需求,培养出基础扎实、知识面宽、能力强、素质高的高级人才,在理工类专业教学计划的自然科学基础课中列入“大学化学”必修课,实施高等教育层次的化学教育是十分必要的。

《大学化学》(1999 年 8 月版)是在曾政权、李月熙主编的《工科大学化学》(第二版)的基础上,为适应新世纪的人才培养要求,进行大幅度的修订、充实、改写而成。保持了原书的严格贯彻法定计量单位,以平衡常数为线索集中讨论不同体系的平衡问题以及联系工程技术实践等三个特点。针对非化工类理工科学生的实际,放弃了过多、过细的化学计算,弱化了盖斯定律等的讨论,降低了对反应进度、化学动力学等内容的要求。全书按化学反应基本规律、物质结构和化学与工程技术·人类·社会等三个知识块来建立非化工类专业《大学化学》教学内容的框架,充实了工程材料化学的内容,新编了晶体结构、环境与化学、化学与分子生物学、现代分析测试技术等 4 章,体系有所创新。

在本书中通过化学热力学、化学动力学和近代物质结构理论的简明阐述,使学生了解高等教育层次的化学基本原理,理解化学学科的框架,能运用化学的理论、观点、方法去审视公众关注的环境污染、能源危机、新兴工程材料等社会热点论题。把化学的理论方法与工程技术观点结合起来,正确认识、理解工

程技术中的有关化学问题。我们希望通过本课程的教学活动,把学生的科学观、社会观、价值观结合起来,全面提高学生的素质,培养出具有开拓创新能力的高级人才。

本书覆盖面广,教材内容符合教育部高等学校工科本科工科化学课程教学指导委员会普通化学教学指导小组 1999 年通过的《非化工类专业工科普通化学教学基本内容框架》的要求,适应理工类各专业大学本科基础化学教学的需要。教师可从不同院系教学计划的整体优化出发,挑选出最需要的部分组织教学,其余内容可作为大学生们拓宽知识面,必要时参考。

《大学化学》在 1999 年 8 月出版后,经三届学生试用,吸收各方面的意见和建议又作了进一步的修订、完善。该书经项目组推荐,专家评审,高等学校工科化学课程教学指导委员会审定,2000 年 5 月经教育部高等教育司核定,作为“面向 21 世纪课程教材”出版。

此教材是重庆大学《面向 21 世纪化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践》课题组成员五年多来辛勤研究、实践的成果。在编写过程中得到了工科化学课程教学指导委员会副主任委员、西安交通大学何培之教授、课题组组长、浙江大学王明华教授,以及天津大学杨宏秀教授、哈尔滨工业大学徐崇泉教授、太原工业大学俞开钰教授、同济大学施宪法教授等的关心、支持和帮助。中国科学院资深院士、南开大学申泮文教授于百忙中为本书作序。中国化学会理事、重庆大学黄宗卿教授审定全书。在此,一并致以衷心的感谢。

本书是由下列人员合作完成的:曾政权(主编,执笔前言,第 1, 5, 8 章)、甘孟瑜(主编,执笔第 3, 9, 10 章)、刘咏秋(副主编,执笔第 6, 7 章)、曹渊(执笔第 2, 11 章)、张云怀(执笔第 4, 12 章)。

由于教改经验不足,认识上还与时期的要求存在一定的差距,加之教材内容涉及面广,编者水平所限,书中定会有诸多不尽人意甚至错误之处,恳望读者和专家批评、指正。

编者

2001 年 6 月

目 录

第 1 篇 化学反应的基本规律	1
1 化学热力学基础	1
1.1 基本概念	2
1.1.1 体系与环境	2
1.1.2 体系的性质	3
1.1.3 体系的状态与状态函数	3
1.2 热化学和焓	4
1.2.1 热力学第一定律	4
1.2.2 焓与化学反应的热效应	6
1.3 化学反应的方向	15
1.3.1 自发过程	16
1.3.2 吉布斯自由能	17
1.3.3 熵的初步概念	19
1.3.4 吉布斯—赫姆霍兹公式及其应用	22
习题	27
2 化学反应速率	30
2.1 化学反应速率及其表示方法	30
2.2 影响化学反应速率的因素	32
2.2.1 浓度与化学反应速率的关系	32
2.2.2 温度与化学反应速率的关系	34
2.2.3 催化作用	37
2.3 几种类型的反应	39
2.3.1 多相反应	39
2.3.2 链反应	40
2.3.3 光化反应	42
习题	44
3 化学平衡	46
3.1 平衡常数	46
3.1.1 分压定律	46

3.1.2	平衡常数	48
3.1.3	标准平衡常数 K 与 rG_m 的关系	52
3.1.4	标准平衡常数 K 与温度的关系	54
3.2	弱电解质的电离平衡	56
3.2.1	一元弱酸、弱碱的电离平衡	56
3.2.2	多元弱酸的电离平衡	57
3.2.3	缓冲溶液	59
3.2.4	酸碱质子理论	62
3.3	沉淀——溶解平衡	63
3.3.1	溶度积	63
3.3.2	溶度积规则	65
3.4	配离子的离解平衡	67
3.4.1	配合物的基本概念	67
3.4.2	配离子的离解平衡	69
3.4.3	配合物的应用	71
	习题	72
4	电化学原理及其应用	75
4.1	原电池	75
4.1.1	原电池	75
4.1.2	电极类型	76
4.2	电极电势	77
4.2.1	电极电势的产生	77
4.2.2	电极电势的测量	78
4.2.3	影响电极电势的因素	79
4.2.4	电动势与吉布斯自由能变的关系	81
4.2.5	电极电势的应用	82
4.3	化学电源	84
4.3.1	干电池	85
4.3.2	蓄电池	85
4.3.3	新型燃料电池和高能电池	86
4.4	电解	88
4.4.1	电解现象	88
4.4.2	电镀	90
4.4.3	电抛光及电解加工	91
4.4.4	阳极氧化	92
4.5	金属的腐蚀与防护	92
4.5.1	化学腐蚀与电化学腐蚀	92

目 录

4.5.2 金属腐蚀的防护	95
习题	97
第 2 篇 物质结构	100
5 原子结构与周期系	100
5.1 氢原子结构的近代概念	100
5.1.1 核外电子运动的特征	100
5.1.2 波函数	103
5.1.3 电子云	106
5.1.4 电子运动状态的完全描述与四个量子数	110
5.2 多电子原子中的电子分布和周期系	112
5.2.1 核外电子的分布	112
5.2.2 原子结构和元素周期表	118
5.3 元素基本性质的周期性	120
5.3.1 有效核电荷数	120
5.3.2 原子半径	122
5.3.3 电离能、电子亲合能和电负性	124
习题	128
6 化学键与分子结构	131
6.1 离子键与离子的结构	131
6.1.1 离子键的形成与特性	131
6.1.2 离子的电子层结构	132
6.2 共价键与分子结构	132
6.2.1 价键理论	133
6.2.2 杂化轨道与分子的空间构型	138
6.2.3 分子轨道理论	142
6.3 配位键与配位化合物	147
6.3.1 配合物的主要类型	147
6.3.2 配合物的价键理论	149
6.4 分子间力和氢键	154
6.4.1 分子的极性	154
6.4.2 分子间力	155
6.4.3 氢键	157
习题	159
7 晶体结构	161
7.1 晶体的特征	161

7.1.1	晶体的基本特征	161
7.1.2	点阵(晶格)	162
7.2	晶体的基本类型	163
7.2.1	离子晶体	163
7.2.2	原子晶体	165
7.2.3	分子晶体	166
7.2.4	金属晶体	167
7.2.5	混合键型晶体	170
7.3	单质的晶体结构及其物理性质的周期性	172
7.3.1	单质的晶体结构	172
7.3.2	单质的物理性质	173
7.4	合金	178
7.4.1	机械混合物合金	178
7.4.2	固熔体合金	178
7.4.3	金属化合物合金	179
7.5	晶体的缺陷	180
7.5.1	晶体缺陷的种类	180
7.5.2	杂质缺陷和信息材料	180
7.6	液晶	182
	习题	183
 第3篇 化学与工程技术·人类·社会		185
8	环境与化学	185
8.1	环境污染与绿色化学	185
8.1.1	环境与环境污染	185
8.1.2	环境保护与可持续发展	186
8.1.3	绿色化学与清洁生产	187
8.2	大气污染及其防治	188
8.2.1	我国大气污染概况	188
8.2.2	大气圈的组成与结构	190
8.2.3	大气的主要污染物	191
8.2.4	综合性大气污染现象	194
8.2.5	大气污染的防治对策与治理技术	199
8.3	水污染及其治理	202
8.3.1	评价水质的指标	203
8.3.2	水的净化	207
8.3.3	水的污染	212
8.3.4	工业废水的处理	215

目 录

8.4 固体废物的利用与处置	218
8.4.1 固体废物的综合利用	218
8.4.2 固体废物的最终处置	221
习题	222
9 化学与能源	224
9.1 能源概述	224
9.1.1 能源的分类	224
9.1.2 能源利用概况	224
9.2 常规能源——煤、石油和天然气	228
9.2.1 煤	228
9.2.2 石油和天然气	232
9.3 核能	234
9.3.1 原子核的组成和结合能	234
9.3.2 核裂变	236
9.3.3 核聚变	237
9.4 新型清洁能源	238
9.4.1 太阳能和地热能	238
9.4.2 氢能	239
9.4.3 生物质能	242
习题	243
10 工程材料化学	244
10.1 重要金属及合金材料	244
10.1.1 铝及铝合金	244
10.1.2 钛及钛合金	245
10.1.3 钒及钒的应用	246
10.1.4 铜及铜合金	248
10.1.5 稀土金属及应用	249
10.2 新型无机工程材料	251
10.2.1 耐磨耐高温材料	251
10.2.2 新型陶瓷材料	253
10.2.3 磁性材料	254
10.2.4 超导材料	256
10.2.5 光导纤维与激光材料	257
10.2.6 纳米材料	259
10.3 有机高分子材料	261
10.3.1 高分子化合物概述	261
10.3.2 高分子化合物的结构	264

10.3.3	高分子化合物的性能	269
10.3.4	几种重要的高分子材料	272
10.4	复合材料	280
10.4.1	增强材料和基体材料	280
10.4.2	重要复合材料及应用	283
10.5	润滑油及表面活性剂	284
10.5.1	润滑油的组成	284
10.5.2	润滑油的主要性能和工业质量要求	288
10.5.3	表面活性剂及其结构特点	290
10.5.4	表面活性剂的分类	292
10.5.5	表面活性剂的基本性质	292
10.5.6	表面活性剂的应用	294
10.6	建筑用胶凝材料	299
10.6.1	石膏	299
10.6.2	水玻璃	300
10.6.3	水泥	301
	习题	303
11	化学与分子生物学	305
11.1	组成生命的基本物质	305
11.1.1	蛋白质	305
11.1.2	核酸	312
11.2	生命活动的基本规律	316
11.2.1	分子生物学的中心法则	316
11.2.2	DNA 的复制	317
11.2.3	蛋白质的生物合成	318
11.2.4	探索生命起源之谜	319
11.3	DNA 重组和基因工程	320
11.3.1	基因工程的原理和意义	320
11.3.2	基因工程的步骤	320
11.3.3	人类基因工程组与基因治疗	321
11.4	微量元素与人体健康	322
11.4.1	人体的元素组成	322
11.4.2	微量元素的生理功能	323
11.4.3	微量元素的相互关系	324
	习题	325
12	现代分析测试技术	326
12.1	色谱分析	326

目 录

12.1.1	气相色谱分析	326
12.1.2	高效液相色谱分析	329
12.2	原子吸收及原子发射光谱分析	330
12.2.1	原子吸收光谱	331
12.2.2	原子发射光谱	332
12.3	紫外—可见吸收光谱和红外光谱分析	333
12.3.1	紫外—可见吸收光谱	334
12.3.2	红外吸收光谱	336
12.4	核磁共振波谱分析	338
12.4.1	核磁共振波谱分析原理	339
12.4.2	核磁共振波谱分析应用	341
12.5	质谱分析	341
12.5.1	质谱分析的原理	341
12.5.2	质谱分析的应用	342
	习题	343
	附录	344
	习题答案	357
	参考资料	363

第 1 篇 化学反应的基本规律

本篇由化学热力学基础、化学反应速率、化学平衡和电化学等 4 章组成。力求运用工程技术的观点来探讨、阐述最基本、最通用的高等教育层次的化学反应基本规律。

1 化学热力学基础

热力学是研究自然界各种形式的能量之间相互转化的规律, 以及能量转化对物质的影响的科学。把热力学的基本原理用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象的科学就叫做化学热力学。

我们知道, 高炉炼铁的主要反应是:



但是在高炉出口的气体中发现还有体积分数为 0.22 ~0.28 的 CO 存在, 以前推想此反应之所以不完全, 可能是由于 CO 与铁矿石接触的时间不够, 以致没有充分地进行反应。为此, 曾花费大量的资金去加高炉身, 但事与愿违, CO 的含量并未减少。后来经过化学热力学的计算, 才搞清楚在高炉中上述反应是不可能进行到底的, 即使反应达到平衡, 炉气中仍然会含有大量的 CO。它启示我们, 追求把 CO 反应完全是徒劳的, 在工程技术上可以走开发利用高炉煤气的路线, 仍可充分利用自然资源。

又如,在燃料用煤里加入适量的 CaO ,它可与煤中硫分燃烧产生的 SO_3 反应,生成固态的 CaSO_4 ,从而把有害气体 SO_3 固定在炉渣中,减轻空气污染。通过化学热力学的计算可以断定,在煤燃烧的温度下自动发生的反应是固定硫分生成 CaSO_4 ,而不必担心是否会发生类似 CaCO_3 的分解反应。上述两例,充分说明了化学热力学理论的科学预见性,在实践上有重大的指导意义。

化学热力学研究的内容主要包括以下两个方面:

1) 化学和物理变化中的能量转换问题。以热力学第一定律为基础,计算化学和物理变化中的热效应,常称热化学。

2) 化学和物理变化进行的方向和限度。以热力学第二定律为基础,通过它判断化学、物理过程的方向;引用热力学数据计算反应的平衡常数,确定过程进行的限度。

在由实践中总结出来的三个热力学基本定律的基础上经逻辑推理,结合数学运算得出不同条件下的内在规律。利用实验测得的数据,应用热力学的规律可进行许多计算,解决实际问题。

由于化学热力学研究的对象是宏观的由大量质点组成的体系,因此其结论具有统计意义,不适用于个别原子、分子。其次,它只需知道被研究对象的始态和终态以及变化时的条件就可进行相应的计算,不需考虑物质的微观结构和反应机理。此外,热力学的研究不涉及速率问题。所以化学热力学解决了一定条件下反应的可能性问题,至于如何把可能变成现实,还需要其他研究的配合。在化学学科领域里,化学热力学、化学动力学和物质结构理论加在一起就组成了近代化学的三大基本理论。

1.1 基本概念

1.1.1 体系与环境

为了明确讨论的对象,人为地将所研究的这部分物质或空间与其周围的物质或空间分开。被划分出来作为研究对象的这部分物质或空间,称为体系。体系以外与其密切相关的其他部分,称为环境。

根据体系与环境间的关系,可将体系分为三种类型:

- 1) 敞开体系:体系与环境间既有物质交换,又有能量交换。
- 2) 封闭体系:体系与环境间没有物质交换,只有能量交换。
- 3) 孤立体系:体系与环境间既无物质交换,也无能量交换。

封闭体系是化学热力学研究中最常见的体系。除非特别说明,下面讨论的体系一般都指的是封闭体系。至于孤立体系,它只是科学上的抽象,绝对的

孤立体系是不存在的。

1.1.2 体系的性质

质量、体积、温度、压力、密度、组成等体系的一切宏观性质叫做体系的热力学性质,简称体系的性质,按其特性可分为两类:

1) 广度性质(又称容量性质):这类性质的量值与体系中物质的量成正比。如体积、质量、热容量等都是体系的广度性质。体系的总质量是组成该体系各部分质量之和。在等温、等压下将体积 V_1 的气体与体积 V_2 的气体混合起来,其总体积等于 $V_1 + V_2$ 。所以,整个体系的某种广度性质在一定条件下,其量值等于体系中各部分该种性质量值的总和,即具有加和性。

2) 强度性质:这类性质的量值取决于体系的自身特性,与体系物质的量无关。如温度、压力、密度、粘度等即是体系的强度性质。它与广度性质不同,一般不具有加和性。

1.1.3 体系的状态与状态函数

要描述一个体系,就必须确定它的温度、体积、压力、组成等一系列物理、化学性质。这些性质的总和,就确定了体系的状态。所以通常说的体系的状态就是体系的物理性质和化学性质的综合表现。

体系的状态一定,体系的各个物理、化学性质都具有相应于该状态的确定的量值,与体系到达该状态前的经历无关。当体系的任何一性质有了变化时,体系也就由一种状态转变为另一种状态。体系的性质和状态间,存在着——一对应的关系,也就是说存在着一定的函数关系。体系的每一个物理、化学性质都是状态的函数,简称状态函数。常见的温度、压力、体积、浓度以及以后要讨论的内能、焓等都是状态函数。

状态函数有两个重要的特性:

1) 体系各状态函数之间是互相联系的。如理想气体的状态方程式为 $pV = nRT$, 当 n, T, p 确定后, V 也就随之确定了。

2) 当体系由一种状态转变到另一种状态时,状态函数的变化量(增量)只决定于体系发生变化前的状态——始态和变化后的状态——终态,而与变化的途径无关。

例如,我们讨论一定量的理想气体的状态变化,它由始态 $T_1 = 273\text{K}, p_1 = 1 \times 10^5 \text{Pa}, V_1 = 2\text{m}^3$ 变成终态 $T_2 = 273\text{K}, p_2 = 2 \times 10^5 \text{Pa}, V_2 = 1\text{m}^3$, 可以有下图所示两种不同的途径:

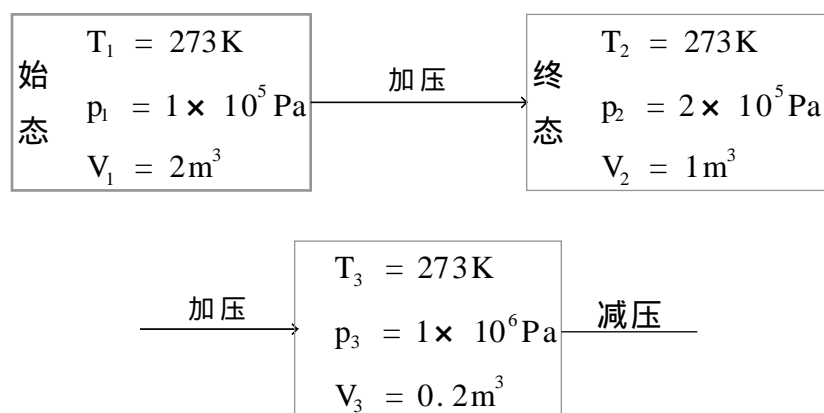


图 1-1 状态函数的变化与途径无关示意图

不论是由始态经过一次加压达到终态, 还是先加压再减压分两步达到终态, 只要始态和终态确定, 状态函数(p, V, T)的增量就是一定的, 即等于终态的状态函数值减去始态的状态函数值

$$p = p_2 - p_1 = 2 \times 10^5 \text{Pa} - 1 \times 10^5 \text{Pa} = 1 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$V = V_2 - V_1 = 1\text{m}^3 - 2\text{m}^3 = -1\text{m}^3$$

又如, 高处的石头落到平地上, 可以采取不同的下落方式: 或者自由下落或者通过另一端系有重物的滑轮下落。只要石头下落的始态和终态的高度确定, 它的势能变化就是相同的。所以势能也是一个状态函数。但是由于下落的方式不同, 石头下落时做的功和放的热是不同的。自由下落时没有做功, 放出较多的热量; 而通过另一端系有重物的滑轮下落, 它就可以举起重物做功, 放出的热量就较少。可见, 虽然石头的始态、终态都相同, 由于下落的方式、途径不同, 体系所做的功和放的热可以是不同的, 因此功和热都不是状态函数。

1.2 热化学和焓

1.2.1 热力学第一定律

把能量守恒与转化定律用于热力学中即称热力学第一定律。在化学热力学中, 研究的对象是宏观静止体系, 不考虑体系整体运动的动能和体系在外力场中的势能, 只着眼于体系的内能(又称热力学能, 以符号 U 表示)。

在封闭体系中由始态(内能为 U_1)变到终态(内能为 U_2), 过程中从环境吸入热 Q , 对环境做功 W , 则根据能量守恒定律, 体系内能的变化

$$U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1.1)$$

式(1.1)就是热力学第一定律的数学表达式, 它表明此过程体系内能的增量等于体系所吸的热减去体系对环境所做的功。

(1) 内能 U (热力学能)

体系的内能即体系内部所有粒子除整体势能及动能外,全部能量的总和。其中包括体系内各物质分子的动能、分子间相互作用的势能及分子内部的能量(即分子内部所有微粒运动的能量及粒子间相互作用能量之和)。由于粒子运动方式及相互作用极其复杂,人们对此尚无完整的认识,所以体系内能的绝对值是无法确定的。但内能既然是体系内部能量的总和,它就是体系自身的性质,只决定于其状态,是体系状态的函数。体系处于一定的状态,其内能应有一定的数值。

作为状态函数的内能,其变化量也只取决于体系的始态和终态,与变化的途径无关。例如体系从状态 A 变化到状态 B ,可以经过多种途径,但因内能是状态函数,内能的增量都是

$$U = U_B - U_A$$

虽然至今尚无法计算、测定内能的绝对值,但任何过程内能的变化值 U 则可通过测定热 Q 和功 W ,根据(1.1)式计算出来。

(2) 热 Q

体系与环境间由于存在温度差别而交换的能量称为热量,简称热。

热不是体系的性质,也就不是体系的状态函数。热总是与过程相联系的,不能说体系含有多少热,而只能说体系在某一过程中吸收或放出多少热。热用符号 Q 表示,单位为 J 。热力学上规定:

$T_{\text{环境}} > T_{\text{体系}}$,体系吸热(能量由环境传到体系),定为正值, $Q > 0$;

$T_{\text{环境}} < T_{\text{体系}}$,体系放热(能量由体系传到环境),定为负值, $Q < 0$ 。

(3) 功 W

体系与环境间除热以外其他形式交换的能量都叫做功,以 W 表示。

热力学中规定:体系对环境做功时,功为正值, $W > 0$;环境对体系做功时,功为负值, $W < 0$ 。

功的种类很多:将橡皮拉长,就做了拉伸功;使气体发生膨胀或压缩,就做了体积功(又称膨胀功);电池放电时,就做了电功……化学反应也往往伴随着做功。一般条件下发生的化学反应,常遇到体积功。习惯上,将体积功以外的非体积功称为有用功,用 $W_{\text{有用}}$ 表示。

体积功的计算:如图 1-2 所示,设有一内盛气体的圆筒,圆筒上方一无摩擦、无质量的活塞,其截面积为 A 。气体反抗恒定外力 $F_{\text{外}}$,使活塞移动了 l 的

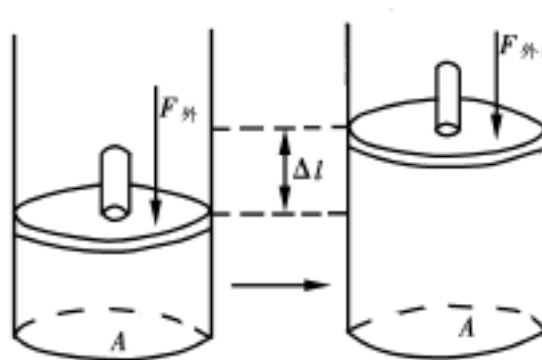


图 1-2 体积功计算示意图