

高等学校理工科规划教材

大学普通化学

(第五版)

大连理工大学普通化学教研组 编著

赵艳秋 宋志民 王金惠 修订

大连理工大学出版社

第 5 版前言

本书是在《大学普通化学》第 4 版(2001 年)的基础上修订而成。修订时,总结了近几年来我校的教学实践经验,广泛吸取了其他院校普通化学课程改革的成功经验,并参照了国家教委工科普通化学课程指导小组 1998 年制定的《高等学校普通化学教学内容基本框架》。为了更好地使用本教材和便于教学,同时修订了与此书配套的《大学普通化学学习指导》(第 3 版),将由大连理工大学出版社出版,并配有多媒体课堂教学光盘。

全书共 7 章。与第 4 版相比,改动较大的地方有:(1)第 1 章在原有内容的基础上,明确提出热力学三定律,增加了反应速率理论(碰撞理论和过渡态理论),此外,根据能源、环境科学等内容的需要,新增了光化学反应和链反应类型。(2)第 3 章引入氧化数概念,使学生对氧化还原反应有更深刻的理解。(3)改写并充实第 4 章内容,增加价层电子对互斥理论及晶体结构理论,使物质结构的讨论更系统、完整、清晰。(4)第 5 章化学与材料,将讨论重点放在新型材料上,删减了相对陈旧的内容。(5)新增第 6 章化学与能源,将原第 6 章化学与环境保护改成第 7 章,并增添部分内容,如生态系统与生态平衡概念、大气的结构等。(6)删掉原等 7 章化学与生命及各章的阅读材料,将其相关内容融入新的栏目“化学·生活·生命”和“化学·前沿”。开辟这两个栏目,目的是使教材内容更贴近社会、生活实际,反映现代科技新成就,从而激发学生学习化学的兴趣和求知欲望。

本版教材继续全面贯彻执行中华人民共和国国家标准 GB3100~3102-93《量和单位》。在概念、各词术语以及语言叙述上尽可能准确、严密、科学。

参加本书修订工作的有王金惠(第 1、2 章)、赵艳秋(第 3、6、7 章)、宋志民(第 4、5 章)。本书由赵艳秋、宋志民统

稿,傅玉普教授审定。

本书的编写参考了国内外许多新近出版的教材,在此向各位作者深表谢意。

本书的出版得到了大连理工大学教务处、化工学院、化学系以及无机化学教研室有关领导的支持和鼓励。这里一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中不妥之处恳请各位专家和读者不吝批评指正。

为方便各兄弟高校使用本教材,对采用本教材的学校,我们将提供与此教材配套的多媒体课件,欢迎来函来电索取。联系方式:

E-mail: jcjf@dutp.com.cn

电话:0411-4706313

编 者

2004年1月

第 4 版前言

“大学普通化学(第 4 版)”是在“大学普通化学(第 3 版)”使用 4 轮之后修改出版的。在“大学普通化学(第 3 版)”使用过程中我们不断发现问题,不断积累经验。“发现”、“积累”、“创新”是一切事物成熟和发展的必然经历。

本书的出版凝聚了教研室全体教师的教学经验和智慧,经过多次集体共同讨论之后定稿。

本书保持第三版书的体系和内容,修改重点放在锤炼和提高原书的文字质量。突出关注以下几点:

(1)在版面允许的条件下,尽可能全面规范表达物理量;

(2)进一步准确表述基本概念、基本原理,以及涉及的各项有关专业名词术语;

(3)补充和修正图表标注,使之更加准确完整;

(4)精练叙述中的文字。

参加“大学普通化学(第四版)”修改工作的有(按第 3 版编写章次顺序排列):宋志民、郭丽娟、王金惠、苏显云、冯俊婷、还有赵艳秋、王华等年轻教师。

由于时间紧迫,错误和疏漏在所难免。

恳请随时批评指正。

电话:(0411)-4708548

编者

2001 年 7 月 16 日

第 3 版前言

本书作为 1996 年“大连理工大学教学改革”立项和大连理工大学“国家工科化学教学基地”支持的项目之一——“面向 21 世纪普通化学课程教学内容体系改革研究与实践”成果而面世。作为改革目标,本书主要考虑如下几方面:

体系内容上推陈出新 本书的编写旨在为培养 21 世纪具有全面素质和创新能力的高级工程技术人才做出应有的贡献。我们力求全书既继承第一版主要内容,又推陈出新。经过研究构思,更新了体系,增添了新内容,优化了知识结构,使本书在体系和内容上尽可能体现先进性和强烈的时代感。

全书共 7 章。与第 2 版相比,第 1 章,突出了物理量和计量单位的全面更新;第 2 章增加了胶体;第 3 章删除了常用氧化剂、还原剂和氧化还原反应方程式的配平;原来的第 4、5 章合一,并添加了实际晶体等,揉合为第 4 章;第 5 章将原来的有机高分子化合物改写为化学与材料;第 6 章仍为化学与环境,重点论述了生态平衡与环境污染及防治;第 7 章为新增加的化学与生命。每章后附有新颖的阅读材料,分别为:能源,离子交换树脂处理水,化学电源,光谱分析,液体润滑剂——润滑油,城市垃圾的回收与利用,生物传感技术等。全书整体框架更为合理、有序。突出了当代与化学有关的公众所关心的社会热点问题。

注重科学方法的培养与训练 作为工科非化工专业的基础课程,本书除了传授必要的化学基础知识以外,还应该注重科学方法的培养和训练。为此,全书除了将一般的科学方法渗透到每章每节外,还特别注意用化学学科所特有的方法——宏观方法及微观方法来处理教材内容,例如,热力学部分以宏观方法为主线;原子、分子和晶体结构部分,则以微观方法为主线。使学生学习本课之后能有意识地、自觉

地以化学的方法与观点思考和解决工程实际中遇到的与化学相关的问题,而不是仅仅记住某些具体、零散的化学知识。总之,全书既重视知识的传授,更注重科学方法的培养与训练。既授人以鱼,又授人以渔。

强化本书内涵的科学性 在概念、名词术语以及语言叙述上力求准确、严密、科学,切实、准确地贯彻国家标准。全书在实现标准化、规范化的同时,遵循国际惯例处理一些问题,更有利于与国际接轨,并力求整体结构严密,前后呼应有机融合。

突出工科特色 书中内容紧密结合工科专业实际,尽我们所能更多地反映各专业发展的新技术和新成就,以及各学科之间的相互交叉渗透。同时注意了与后继课程之间的关联衔接。例如,书中分别设计了针对材料、土木、电子、机械等专业的侧重内容。各工科专业本科生均可以此为教材,使化学作为“中心科学”在工科教育、教学中的作用得到更为充分的显现。

教学手段的更新 信息时代知识的传播方式日新月异,现代化的教学方法和手段是高效率、高质量进行教学的有利措施和保证,同时也是实现以学生为主体、教师为主导的现代教育教学观念的途径。缺少教学手段的创新,很难实现真正意义上的课程教学体系和内容上的更新。我们即将出版的、与本书配套的助教型多媒体 CAI 课件是本项改革的另一成果形式。CAI 课件将文字与图表、动画相结合,生动、形象,形式生动、活泼。利用它教师可有更多的发挥自己讲课风格的余地,也便于学生理解领会,提高教学效率和增强教学效果。也更有利于启发学生的创造性思维。

几点编写说明:

编写依据 编写依据国家教育委员会 1995 年颁布的“全国高等工业学校普通化学课程教学基本要求”,并参考了目前全国工科普通化学课程教学指导小组正在研讨的“工科《普通化学》教学基本内容框架”。

物理量和单位 本书全面贯彻执行《中华人民共和国法定计量单位》——国家技术监督局颁布的《中华人民共和国国家标准》GB3100~3102-86 及 93《量和单位》。

习题 书中每 1 章后设有若干习题,题型包括:是非题、选择题、填空题、计算题、简答题等。习题解答包括在另外编写的配套参考书《大学普通化学概念、思考与解题》(大连理工大学出版社出版)中。

本书编写者:宋志民(第 1 章),郭丽娟(第 2 章),王金惠(第 3、6 章),苏显云(第 4、7 章),冯俊婷(第 5 章)。全书由苏显云、郭丽娟、宋志民统稿。靳长德教授审阅了第 1 章、第 2 章及第 4 章的部分内容,王国荣副教授审阅了第 7 章,他们提出了不少宝贵意见。全书由原全国高等工科大学化学课程教学指导委员会委员傅玉普教授审定。

本书的出版得到大连理工大学教务处、化工学院以及化学系有关领导的支持和鼓励。

第一版主编、主审袁万钟教授自始至终给予热情关心和指导。教研室全体为本书的编写付出了多年心血和艰辛。也吸取了全国普通化学教学同行们的许多宝贵经验。在本书即将出版之际,一并深表谢意。

能为普通化学教学和教学改革付出绵薄之力,是所有编写、审稿者的心愿。

书中不妥之处,诚请各位专家及读者不吝赐教。

编者

于大连理工大学校庆 50 周年

第 1 版前言

本书是根据 1986 年国家教委审定的高等工业院校 80 学时“普通化学课程教学基本要求”(以下简称“基本要求”)编写的。本书可作为高等工科院校非化工专业的普通化学教材,也可作为自学参考书。

本书共分 7 章。第 1 章,介绍了化学反应的基本原理。其中包括化学反应中的能量关系,化学反应的方向、程度及化学反应速率等内容。第 2、3 章,讨论了溶液与氧化还原反应及电化学方面的理论和知识。第 4、5 章,讨论原子、分子、晶体等物质结构理论的近代知识。第 6、7 章,介绍了高分子化合物和环境化学等知识。

本书在编写时,侧重考虑了以下几点:

(1)编写起点与现行全日制高中化学和高中物理乙种本相衔接,避免不必要的重复。

(2)在内容的选取上,以“基本要求”为依据,但在某些章节的深度和广度方面做了必要的扩展,这部分是以小字排印的。

(3)为贯彻“少而精、理论联系实际”的原则,在保持化学理论体系完整性的基础上,将元素化学的知识穿插在基本原理之中,以加强相互联系。本书力求反映现代科学水平和技术,突出工科化学的特点,并密切联系能源、材料、环境和安全等方面的实际。

(4)为了便于自学,在叙述上尽可能做到循序渐进、深入浅出。每章后面有复习思考题和习题,习题后附有答案。

(5)为了扩大学生知识面,将与各章有联系的内容编成阅读材料,分别安排在各章内容的最后,供学生参考。

(6)由于各专业普通化学的学时有较大出入,使用本教材可酌情增删部分内容。

本书是我们在总结近年来教学改革经验的基础上,参

照了我校历年编写的大学化学、普遍化学教材而编写的。在本书编写和修改过程中,教研室全体同志详细阅读书稿,多次反复讨论,提出修改意见,因此本书是我们教研室全体同志集体劳动的成果。

参加本书编写工作的有:林桂荣(第1章),郭丽娟(第2、6章),陈秀洁(第3、7章),周秀璠(第4、5章),郑杏绯(第7章阅读教材)。全书由袁万钟教授、隋亮教授审阅定稿。

由于我们水平所限,书中不妥之处,尚希读者指正。

编 者

1988年12月

目 录

第 1 章 化学反应的基本原理 /1	
1.1 化学反应中的能量关系 /1	
1.1.1 几个基本概念 /1	
1.1.2 焓变与反应热 /2	
1.2 化学反应的方向 /9	
1.2.1 自发过程的方向性 /9	
1.2.2 熵 /9	
1.2.3 吉布斯函数 /11	
1.2.4 非标准状态下的吉布斯函数变 ΔG /14	
1.3 化学反应的程度——化学平衡 /18	
1.3.1 标准平衡常数 /18	
1.3.2 温度对标准平衡常数的影响 /20	
1.3.3 标准平衡常数表示反应进行的程度 /21	
1.4 化学反应速率 /22	
1.4.1 化学反应速率 /22	
1.4.2 反应速率与浓度的关系 /23	
1.4.3 反应速率与温度的关系——阿仑尼乌斯公式 /24	
1.4.4 催化剂对反应速率的影响 /26	
1.4.5 反应速率理论与活化能 /28	
1.4.6 几种类型的化学反应 /30	
思考题 /33	
习 题 /34	
第 2 章 溶液与胶体 /39	
2.1 溶液的通性 /39	
2.1.1 溶液的蒸气压下降 /39	
2.1.2 溶液的沸点上升与凝固点下降 /40	
2.1.3 溶液的渗透压 /42	
2.2 单相离子反应 /44	
2.2.1 弱电解质的解离 /44	
2.2.2 同离子效应与缓冲溶液 /45	
2.2.3 配离子(络离子)的反应 /50	
2.3 多相离子反应 /56	
2.3.1 溶度积 /56	
2.3.2 溶度积规则及其应用 /57	
2.4 胶 体 /60	
2.4.1 分散系统 /60	
2.4.2 胶体的特性 /61	
2.4.3 胶团的结构 /62	
2.4.4 溶胶的稳定性与聚沉 /62	
2.4.5 粗分散系统 /63	
思考题 /64	
习 题 /65	
第 3 章 电化学原理及应用 /68	
3.1 氧化数 /68	
3.1.1 氧化数的定义 /68	
3.1.2 确定氧化数的规则 /68	
3.2 原电池与电极电势 /69	
3.2.1 原电池 /69	
3.2.2 电极电势 /71	
3.2.3 原电池的电动势与吉布斯函数变的关系 /74	
3.2.4 浓度对电极电势的影响——能斯特方程式 /75	
3.3 电极电势的应用 /77	
3.3.1 判断氧化剂、还原剂氧化还原能力的相对强弱 /77	
3.3.2 判断氧化还原反应进行的方向 /78	
3.3.3 估算氧化还原反应进行的程度 /80	
3.4 电解及其应用 /82	
3.4.1 电解的基本原理 /82	
3.4.2 分解电压 /83	
3.4.3 超电压 /84	
3.4.4 电解产物的判断 /85	
3.4.5 电解原理在工程实际中的应用 /87	
3.5 金属的电化学腐蚀及其防护 /90	
3.5.1 金属的电化学腐蚀 /90	
3.5.2 影响金属的电化学腐蚀的因素 /92	
3.5.3 金属腐蚀的防护 /94	
思考题 /98	
习 题 /99	
第 4 章 物质结构基础 /103	
4.1 原子结构 /103	
4.1.1 氢原子结构 /103	

- 4.1.2 电子运动的量子力学描述 /106
- 4.1.3 多电子原子结构 /111
- 4.1.4 元素周期律 /113
- 4.2 化学键与分子结构 /119
- 4.2.1 共价键 /119
- 4.2.2 配合物的价键理论 /124
- 4.2.3 价层电子对互斥理论 /127
- 4.2.4 分子轨道理论 /130
- 4.2.5 离子键 /132
- 4.2.6 金属键 /134
- 4.3 分子间力与氢键 /136
- 4.3.1 分子的电偶极矩和极化率 /136
- 4.3.2 分子间力 /138
- 4.3.3 氢键 /139
- 4.4 晶体结构和晶体缺陷 /141
- 4.4.1 晶体结构特征和类型 /141
- 4.4.2 晶体缺陷 /148
- 思考题 /150
- 习题 /151
- 第5章 化学与材料 /155**
- 5.1 化学与金属材料 /155
- 5.1.1 金属材料概论 /155
- 5.1.2 合金 /156
- 5.1.3 稀土金属 /158
- 5.1.4 新型金属材料 /159
- 5.2 化学与无机非金属材料 /162
- 5.2.1 无机非金属材料概论 /162
- 5.2.2 硅酸盐材料 /162
- 5.2.3 半导体材料 /165
- 5.2.4 新型无机非金属材料 /165
- 5.3 化学与有机高分子材料 /168
- 5.3.1 有机高分子化合物概论 /169
- 5.3.2 高分子化合物的结构和性能 /170
- 5.3.3 重要的高分子材料 /173
- 5.4 化学复合材料 /180
- 5.4.1 复合材料概论 /180
- 5.4.2 复合材料的技术性能 /180
- 5.4.3 重要的复合材料 /181
- 5.4.4 纳米材料 /183
- 习题 /185
- 第6章 化学与能源 /187**
- 6.1 能源概述 /187
- 6.1.1 能源的分类和能量的转化 /187
- 6.1.2 世界及中国能源结构与消耗 /188
- 6.2 化石燃料 /189
- 6.2.1 煤炭 /189
- 6.2.2 石油和天然气 /192
- 6.3 核能 /194
- 6.3.1 核裂变反应 /194
- 6.3.2 核聚变反应 /196
- 6.4 化学电源 /198
- 6.4.1 原电池 /198
- 6.4.2 蓄电池 /199
- 6.4.3 燃料电池 /202
- 6.5 新型清洁能源 /202
- 6.5.1 太阳能 /203
- 6.5.2 氢能 /204
- 6.5.3 生物质能 /205
- 习题 /206
- 第7章 化学与环境保护 /208**
- 7.1 环境与环境保护 /208
- 7.1.1 人类与环境 /208
- 7.1.2 环境污染与环境保护 /209
- 7.2 大气的污染与防治 /211
- 7.2.1 大气的组成和结构 /211
- 7.2.2 大气的主要污染物及危害 /213
- 7.2.3 大气污染的防治 /218
- 7.3 水体的污染与防治 /220
- 7.3.1 水资源及水体污染 /220
- 7.3.2 水体的主要污染物及危害 /221
- 7.3.3 水体污染的防治 /225
- 习题 /228
- 附录 /229**
- 附录1 酸、碱的解离常数 /229
- 附录2 溶度积常数 /230
- 附录3 配离子的稳定常数^{*} /231
- 附录4 标准电极电势 /232
- 附录5 常见的无机物质和C₁、C₂有机物的热力学性质 /234
- 附录6 元素周期表 /243
- 参考文献 /244

化学·生活·生命

- 人体体温的调节 /8
- 自发反应的推动力 /18
- 生命体中的催化剂——酶 /27
- 催化转化器 /32
- 脂溶性和水溶性维生素 /43
- 生物体中的配合物 /54
- 牙齿的腐蚀和氟化 /56
- 心跳与心电图技术 /81
- 生命元素与人体健康 /117
- DNA 与人类基因组计划 /178
- 煤气和液化气 /194
- 放射疗法 /197

化学·前沿

- 飞秒化学 /33
- 生物传感器 /97
- 超分子化学 /140
- 等离子体化学及其应用 /149
- 可燃冰——未来的清洁能源 /205
- 绿色化学 /226

本书所用符号

一、物理量符号

拉丁文字母

A_r 相对原子质量

a 活度

$c(B)$ B 的浓度

E 能量, 电动势

E_a 活化能

E (氧化态 / 还原态) 电极电势

e 电子电荷

F 法拉第常量

G 吉布斯函数

H 焓

h 普朗克常量

I 电流强度

J_p 分压商

J_c 浓度商

i 电流密度

K^\ominus 标准平衡常数

K_{fp} 凝固点下降系数

K_{bp} 沸点上升系数

k 反应速率系数

l 距离, 角量子数

M 摩尔质量

M_r 相对分子质量

m 质量, 磁量子数

m_s 自旋量子数

N 粒子数

n 物质的量, 反应级数, 主量子数

p 压力

Q 热量, 电量

R 摩尔气体常量

r 半径, 距离

S 熵

T 热力学温度

t 摄氏温度, 时间

U 热力学能

V 体积

v 反应速率

W 功

w 质量分数

x 物质的量分数

y 物质的量分数 (气相)

Z 电荷数

希文字母

α 反应级数, 解离度

β 反应级数

γ 活度因子

η 超电势

λ 波长

μ 磁矩, 电偶极矩

ν 化学计量数, 频率

ξ 反应进度

π 渗透压

ψ 波函数

二、符号的上标

$*$ 纯物质

\ominus 标准状态, 标准态

三、符号的下标

A 物质 A

B 物质 B

ex (外) 环境

eq 平衡

f 生成

m 质量

m 摩尔

p 定压

s 固态

V 定容

Y 物质 Y

Z 物质 Z

四、符号的侧标

(A) 物质 A

(B) 物质 B

(g) 气体

(l) 液体

(s) 固体

(cr) 晶体

(aq) 水溶液

(T) 热力学温度

(Y) Y 物质

(Z) Z 物质

五、数学符号

∂ 偏微分

\propto 正比于

Δx x 的增量, 变化量

ln 自然对数

lg 以 10 为底的对数

$\exp(x) = e^x$

max 最大

min 最小

第 1 章 化学反应的基本原理

在生产和科学实验中,常常会遇到这样一些化学问题:当两种或更多种物质放在一起时,它们能否发生化学反应?如果它们能发生反应,则伴随着反应的进行,过程有无能量的变化?数量如何?在一定的条件下,反应进行的程度如何?反应速率怎样?这一章,我们将简要地讨论以上四个方面的问题。

1.1 化学反应中的能量关系

1.1.1 几个基本概念

为了便于讨论问题,我们先介绍几个基本概念。

1. 系统与环境

任何物质总是和它周围的物质相联系的。为了科学研究的需要,人们常常把研究的对象和周围的物质划分开来,这种被划分出来作为研究对象的一部分物质称为系统;而系统以外的且与系统密切相关的周围部分则称为环境。例如,研究硝酸银与氯化钠在水溶液中的反应,含有这两种物质的水溶液就是系统,而溶液之外的且与溶液有关的周围部分(如烧杯、溶液上方的空气)都是环境。

系统和环境之间有能量和物质的交换,根据交换的情况不同,系统可分为敞开系统、封闭系统和孤立系统。

敞开系统:系统和环境之间既有物质交换,又有能量交换。

封闭系统:系统和环境之间只有能量交换,没有物质交换。

孤立系统:系统和环境之间没有物质和能量的交换。

系统中任何具有相同的物理和化学性质的部分称为相,相与相之间有明显的界面存在。同一物质可因不同的聚集状态而形成不同的相,例如水、水蒸气、冰为不同的相。一个相并不一定是一种物质,例如空气或溶液都是由几种物质组成,但由于它们内部都是完全均匀的,所以都属于单相系统。聚集状态相同的物质放在一起,并不一定是单相系统,如水和油混合则形成明显的界面,属于多相系统(含有两相或多于两相的系统)。

2. 系统的状态与状态函数

系统的状态是指系统所处的状况。热力学中用系统的宏观性质描述系统的状态,因此系统的宏观性质又称为系统的状态函数。

一个系统的宏观性质有许多种,有些能够通过实验直接测定,例如,温度、压力、体积等;有些则不能由实验直接测定,例如,热力学能、焓、熵等。系统的这些性质实质上都是构成该系统所有质点运动的一种宏观的集体表现,是一种统计平均值。在热力学中这些性质

都称为热力学系统的宏观性质,简称为性质。

系统的状态是用系统的状态函数来描述的,当系统的状态确定后,系统的所有性质就是确定的,即状态函数是确定的。反过来,是不是必须系统的所有性质都已知之后,系统的状态才能确定呢?不一定。因为系统的性质之间具有一定的关系式,只要知道其中的某几种性质,就可以知道其他的性质。例如,对于一定量的纯理想气体,根据理想气体状态方程式 $pV = nRT$,只要 p 和 T 的值确定了,就确定了 V 的值。

状态函数是一个十分重要的概念,其特点是,只要系统的状态一定,状态函数就有惟一确定的值,其值仅仅取决于系统的状态。

当一个系统发生状态变化时,开始时的状态称为始态,变化后的状态称为终态。系统状态变化的经过称为热力学过程,简称过程,而把系统由始态到终态所经历的全部过程的总和称为途径。系统从始态到终态可以通过不同的途径来实现。

状态函数的另一个特点是,当系统的状态变化时,状态函数(用符号 Z 表示)的变化量 ΔZ 只决定于系统的始态和终态,而与变化的途径无关。即

$$\Delta Z = Z(\text{终}) - Z(\text{始})$$

如将一杯水从 300 K 加热到 380 K,无论是一次加热还是多次加热,是快速加热还是慢速加热,总之,有许多种途径。但是,只要是始态(300 K)和终态(380 K)确定了,状态函数温度的变化量始终是一个定值: $\Delta T = 380 \text{ K} - 300 \text{ K} = 80 \text{ K}$ 。

1.1.2 焓变与反应热

1. 焓

在化学反应中往往伴随着吸热或放热过程,有时还与环境有功的交换,这种与环境交换的能量都涉及系统热力学能(U)(也称内能)的变化。热力学能是系统内部能量的总和,是状态函数。热力学能的绝对值是无法测定的,只能测得其变化值(ΔU)。

通常把因温度不同,而在系统和环境之间传递的能量叫热量(Q)。除了热的形式以外,各种被传递的能量全部叫做功(W)。由此可知,热和功是和状态的变化联系在一起,若系统处于一定的状态,系统与外界之间不会发生能量交换,也就没有热的传递,也不做功。可见,热和功与热力学能不同,它们不是状态函数。

假设一封闭系统处于某一状态,具有热力学能 U_1 ,当给这个系统一定热量 Q ,同时环境对系统做功 W ,系统终止于另一新的状态,具有热力学能 U_2 ,根据能量守恒定律,有

$$U_2 = U_1 + Q + W$$

或

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1-1)$$

式(1-1)是热力学第一定律的数学表达式。它表明封闭系统发生状态变化时,热力学能的改变量 ΔU 等于变化过程中环境与系统传递的热 Q 及功 W 的总和。

热力学中规定:系统吸收热量 Q 为正值;反之为负值,环境对系统做功 W 为正值;反之为负值。

功有不同的形式,由于系统发生体积变化时对环境所做的功称体积功;体积功以外的其他功,称非体积功(有用功),如机械功、表面功、电功等,非体积功常用 $W_{\text{非}}$ 表示。热力

学中涉及的功包括体积功和非体积功,即 $W = W_{\text{体}} + W_{\text{有}}$ 。

若系统在变化中只做体积功,不做其他功,则 W 只代表体积功,即 $W = -p_{\text{ex}}\Delta V$,式中, p_{ex} 为环境压力; W 表示系统克服环境压力(外力)其体积的变化为 ΔV 时对环境做功。

对不同的过程应用热力学第一定律可以得到不同的表达形式。

(1) 定容过程

如果系统变化时体积不变且不做非体积功,则

$$W = 0, \quad \Delta U = Q_V \quad (1-2)$$

式中 Q_V 表示定容热。上式表明:在不做其他功的情况下,定容过程中系统放出(或吸收)的热量在数值上等于系统热力学能的变化量。

对化学反应,定容反应热可以用弹式量热计(图 1-1)精确地测量。

在弹式量热计中,有一个用高强度钢制的“氧弹”,氧弹放在装有一定质量水的绝热容器中。测量反应热时,将已称重的反应物装入氧弹中,精确测定系统的起始温度后,用电火花引发反应。如果所测的是一个放热反应,则反应放出的热量使系统(包括氧弹及内部物质、水和钢质容器等)的温度升高,可用温度计测出系统的终态温度。

弹式量热计所吸收的热量(即反应热)可分为两部分:一部分是加入的水所吸收的热量,以 $Q_{\text{水}}$ 表示,即

$$Q_{\text{水}} = c_{\text{水}} m \Delta T$$

式中 $c_{\text{水}}$ —— 水的质量热容,等于 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

m —— 水的质量;

T —— 热力学温度。

另一部分是氧弹及内部物质和钢质容器等(通常统称氧弹)所吸收的热量,以 $Q_{\text{弹}}$ 表示。若用 C 表示氧弹及其组件温度每升

高 1 开尔文(或 1 摄氏度)所需的总热量(热容),则氧弹所吸收的热量为 $Q_{\text{弹}} = C\Delta T$ 。显然反应所放出的热量在数值上等于水所吸收的热量和氧弹所吸收的热量的总和,即

$$Q = -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}) = -(c_{\text{水}} m \Delta T + C\Delta T)$$

【例 1-1】 1.0 g 火箭燃料联氨(N_2H_4)在盛有 1200 g 水的弹式量热计内燃尽,温度从 25.00°C 上升至 28.54°C ,已知氧弹热容 C 是 $840 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算 1 mol 联氨在弹式量热计内燃烧的 Q_V 和 ΔU 。

解 $\Delta T = (301.54 - 298.00)\text{K} = 3.54 \text{ K}$

燃烧 1 g 联氨:

$$\begin{aligned} Q_1 &= -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}) \\ &= -(4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1200 \text{ g} \times 3.54 \text{ K} + 840 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 3.54 \text{ K}) \\ &= -20.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

燃烧 1 mol 联氨:

$$\begin{aligned} Q_V &= Q_1 \cdot M_r = (-20.7 \text{ kJ}) \times 32.0 = -662 \text{ kJ} \\ \Delta U &= Q_V = -662 \text{ kJ} \end{aligned}$$

式中, M_r 为相对分子质量。

(2) 定压过程

许多过程是在定压条件下进行的。例如,敞口容器中液相反应,保持恒定压力的气体

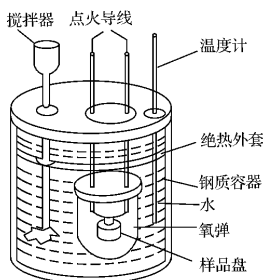


图 1-1 弹式量热计

反应(外压不变,系统的压力等于外压),均为定压过程。为保持系统定压,一般来说系统的体积会发生变化。定压下系统只做体积功时,以 Q_p 表示定压反应热,则

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_p + W = Q_p - p_{\text{ex}}\Delta V \\ Q_p &= \Delta U + p_{\text{ex}}\Delta V = (U_2 - U_1) + p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)\end{aligned}$$

定压下

$$p_{\text{ex}} = p_1 = p_2$$

在热力学中把 $U + pV$ 定义为焓,以符号 H 表示,即

$$H = U + pV$$

则上式得

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-3)$$

此式表明:定压下,系统只做体积功时放出(或吸收)的热量数值上等于系统的焓变。

由于 U 、 p 、 V 都是状态函数,由它们组合而成的焓也是状态函数。

焓和系统的温度、压力、体积、热力学能等同样都是系统的性质。在一定状态下,系统都有确定的焓值。人们不能测定热力学能的绝对值,也不能测定焓的绝对值。在定压变化中焓的变化值(焓变)

$$\Delta H = H(\text{终}) - H(\text{始}) = Q_p$$

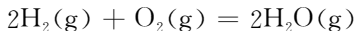
过程的热不是状态函数,它与变化的途径有关。对化学反应来说,定压反应热、定容反应热通常是利用反应过程中的热力学能变和焓变来计算的。

2. 反应热

在一定条件下,化学反应过程中吸收或放出的热量称为反应热。有些化学反应的目的不在于取得新产品,而是为了获得能量。例如,煤、天然气、石油的充分燃烧,就是为了获取能量。化学反应所释放的热量是至今日常生活和工农业生产所需能量的主要来源。

(1) 热化学方程式

注明反应条件(温度、压力、物质的聚集状态)及反应热的方程式,叫热化学方程式。因为化学反应热与反应进行的条件有关,也与反应物和生成物的物态和物质的量有关,所以在书写热化学方程式时,除要标明反应热之外,尚需标出反应的温度、压力(如果是 298 K 和 100 kPa,习惯上可以不予注明)、各物质的聚集状态和物质的量。



$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为在热力学中规定,系统放热为负,吸热为正。所以放热反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为负值,吸热反应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为正值。

$\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 称为反应的标准摩尔焓变, r 表示反应, m 表示摩尔, \ominus 表示反应的参与物(反应物及产物)均处在标准状态下,按 GB3102.8—93 规定,标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$, 对于溶液,其标准质量摩尔浓度 $m^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 标准浓度 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

标准状态不包含对温度的规定。一般许多物质在 298.15 K 标准状态下的热力学数据可以从化学手册中查到。

标准摩尔焓变的单位($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)中的 mol 是指反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 。