

高等学校教材

普通化学

(第2版)

《普通化学》编写组 编

西北工业大学出版社

(陕)新登字 009 号

【内容简介】 本书是根据国家教委《高等学校普通化学课程教学基本要求(1995)》编写的。内容主要有:化学反应的热效应、反应方向和化学平衡,溶液,化学动力学基础,电化学原理及应用,原子结构与分子结构的基本理论,配位化合物,固体的结构与性质,能源与环境的一些基础知识。另外,还适当联系工程实际,介绍有关的最新科学技术知识。本书较好地反映了工科专业对普通化学的基本要求,并严格使用了我国法定计量单位。

本书可作为高等学校工科(非化工)各专业化学基础课的教材,也可供一般工程技术人员参考。

高等学校教材

普通化学

(第2版)

《普通化学》编写组 编

责任编辑 胡梦仙

责任校对 郑 刚

*

西北工业大学出版社出版发行

(邮编:710072 西安市友谊西路127号 电话:88493844)

全国各地新华书店发行

西安兰翔印刷厂印装

ISBN 7-5612-1063-9/O·144(课)

*

开本:787×1092毫米 1/16 印张:19.375 插页:1 字数:460千字

1989年9月第1版

2004年7月第2版第7次印刷

印数:281 001—30 100册

定价:25.00元

序

——致读者——

化学是在原子和分子层次上研究物质的组成、结构、性质与物质间转化及相关能量变化的科学。国家教委颁发的《普通化学课程教学基本要求(1995)》中指出：“普通化学是高等学校工程技术专业必修的一门基础课。”“要使学生……能在工程技术中以化学观点观察物质变化的现象,对一些涉及化学有关的工程技术的实际问题有初步分析的能力。培养学生正确的学习和研究方法,逐步树立辩证唯物主义世界观。”这是学习本课程的基本目的,其中“以化学观点观察和分析工程技术的实际问题”怎样理解呢?以日常生活中最熟悉的“洗衣”为例,如果没有起码的化学知识,你就不会想到其中除机械的、物理的作用之外,还包含有化学作用,那么,当要改进这一技术时,设计的方案就不可能很完善,更何况比这复杂得多的科技问题?

当读者参加到祖国社会主义建设大军的行列时,将是 21 世纪了,而下一个世纪是高科技发展的世纪。高科技是高层次的科学技术群,它有许多特征,其中之一便是“渗透性”;一方面,高科技的任何一领域都是多种学科知识的融合,多种学科人才的共同合作;另一方面,其成果的应用又是渗透到工业生产、办公室乃至日常生活之中。不难想像,处在这样一个时代的任何人都必将需要更多的科技知识,对科技工作者提出更高的科技知识要求就自不待言了。目前所讲的高科技包括信息技术、新材料技术、新能源技术、生物技术、航天技术和海洋开发技术六大领域,任何一个领域都离不开化学问题。即使不要求每个技术人员亲自处理有关化学问题,至少也必须具备提出有关化学问题的能力。而没有必要的化学基础知识,是很难有这种能力的。

高科技为什么具有“渗透性”?这是客观物质世界的统一性决定的。尽管物质运动形式是多样的,有机械运动、物理运动、化学运动、生物运动以及人类社会生活等,并且分别由相应的科学来研究它们,但这种划分只是为了研究的方便,其界限并不是绝对的。仅就这几种运动形式来说,其中每一种都包含有其前面的运动形式。随着人类对物质世界研究的不断深入,就越来越多地发现其中有千丝万缕不可分割的联系,以致不断出现学科间的交叉和边缘学科。高科技就是在这一发展过程中不断出现的,它也就必然是多学科相互渗透的产物。

“工欲善其事,必先利其器。”“器”的本意指工具。对于学习,我们也可推广而包括学习方法。具体的学习方法很多,每个人可以根据实际情况采用,甚至创造合适的方法。这里想指出的是,应当根据课程的特点不断改进自己的学习方法。概括起来,主要有以下几点:

首先是本课程内容广泛。本世纪以来,化学科技迅速发展,已发现的化合物已达数百万种,积累的化学知识非常之多。由于研究的侧重面和研究方法的不同,出现了无机化学、有机化学、分析化学和物理化学四个分支学科(以后又出现生物化学、环境化学……新学科)。普通化学则是化学领域和各分支学科中基础知识的概括,本课程涉及面之广是可想而知的。因此,学习时应根据本课程的基本要求,分清主次,在抓住并学好主要内容的基础上,根据自己的情况再适当钻研较深广的问题。

编写工作分别由西北工业大学化学教研室秦华宇、吴雄（第一、六、八章）、苏克和（第二章及第六章后面的阅读材料）、王迺玲（第三、七章）、李淑琴（第四、九章）、李秀仪（第五章）分工负责；吴雄提出编写要求，何翊寅提出详细的修改提纲和负责全书统稿工作，并编写 § 8-7、§ 8-8；秦华宇负责联系出版印刷事项。讨论编写提纲时，普通化学教学小组部分同志提供了有益的意见。

对于了解中学化学课教学内容方面，得到了西北工业大学附中魏君玲老师的大力协助；编者也曾向航天工程学院王克秀老师、航空动力与热力工程系严传俊老师、材料科学与工程系史正兴老师请教化学与有关专业课联系的问题，承他们热情介绍，在此一并致谢。

本书全部书稿承西北大学高胜利教授进行了认真细致的审阅，提出许多十分宝贵的意见，使本书增色不少，特致以衷心的感谢。

由于编者水平所限，错漏、不妥之处在所难免，请读者随时提出批评指正，以便不断改进和完善。

编 者

1997 年 7 月

第2版前言

《普通化学》第1版是在10年教学实践中经多次修订后正式出版的。它在教学中发挥了良好的作用。在此期间,客观情况发生了不少变化,不仅科学技术迅速发展,一些新科技知识须要反映到教材中来,有些实验数据也因测量技术的改进或基准的改变而有所改变。同时,中学化学课内容有较大的变化,直接影响到大学一年级普通化学课程的内容衔接,因此有必要对原书进行改编。

改编的基本依据是国家教委1995年颁发的《普通化学课程教学基本要求》。总体安排仍采用由宏观理论到微观理论,再将二者适当联系,并在联系实际的材料中综合运用。这样安排比较符合认识规律,有利于培养综合运用知识的能力。其中吸收和保留了第1版中可取的阐述和实践效果较好的思考题、习题和部分阅读材料。本书在以下几方面作了变动:

(1) 调整了部分章节的安排。例如在第一章介绍了化学热力学与反应热、反应方向和限度的基本原理后,紧接着第二章介绍化学动力学基础。这样便于在教学中加以对比,有助于使学生了解这两种理论研究对象、目的等的区别。在第三、四章扩大其应用范围。

(2) 物质结构理论(第五、六章)部分,为了与中学基础知识相适应,删去了某些要求偏高的内容,同时补充了新科技知识。

(3) 配位化合物单独列为一章,这样可以较完整地反映《普通化学课程教学基本要求》,又可使物质结构理论继续深入,并介绍这一领域的新科技知识;也便于在教学中根据实际情况加以取舍。

(4) 工程材料大多数是固体。我们把原来的“叙述部分”改编为“固体的结构与性质(第八章)”,试图能较好地反映工程要求,联系新科技的发展与应用。在具体内容的编排上,力求与前面各章的理论、规律相呼应,以达到综合、深化、活用的效果。对混合型晶体、晶体的缺陷也给以一定的篇幅,希望使读者了解到实际晶体并不像几种典型晶体结构那样完整和简化,这是客观事物多样化的重要因素,对实践中遇到的现象应加以具体分析。

(5) 能源与环境是当今世界所关注的有关人类生存与发展的重要问题,本书把它列为一章,但其内容非常广泛,这里只是联系基本理论介绍与化学有关的一些基础知识,以期引起读者的重视,今后在各自工作岗位上能随时注意考虑能源与环境的问题。至于其中许多具体技术问题,则非本课程所能详尽讨论的。

(6) 书中单位全部采用GB 3100~3102-93的单位及有关规定,并对有关内容作了相应的改写。书中数据尽量选用国际新数据(David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th Edition, CRC Press, 1996-1997)。

考虑到适当扩大视野,适应不同专业的要求以及学有余力的学生的需要,本书中也有适当加深和拓宽的内容。其原则主要是从工科角度出发,适当反映新科技知识,联系有关工程实际,注意与中学基础衔接。这些内容中,与正文联系较密切且字数较少者,用小号字排印在有关内容之间;字数较多而有标题者,则在题目前用*标示;能独立成文者,则作为“阅读材料”分别列在各章之后。这些内容,在教学中可视具体情况加以取舍。

其次,本课程是在初步介绍化学热力学、化学动力学和物质结构等理论的基础上,讨论物质的性质和有关化学变化以及能量转换的原理和规律性,这可使所学知识较为系统和深化,在中学知识基础上提高一步。而这些理论讨论的对象、目的、方法、适用的范围(或条件)各有不同,但彼此间又有内在联系。因此,学习时应在搞清它们之间区别的基础上进而探求彼此的联系,才不至于使概念混淆,又能灵活运用。另一方面也应了解,这些理论的全部内容远不是本课程所能包含的,对其深度、广度都应以本课程的要求为度。

第三,这些理论或是比较抽象,或是微观物质不能直观,讨论时或是用推理,或是借助模型,或是利用适当的数学式来定量或半定量地概括有关理论,或通过一些数据归纳上升为规律、理论,这要求我们不断锻炼和提高思维、想像和利用图表、数据、公式进行推理的能力。

第四,各理论各有一套基本概念、名词术语、符号、单位,讨论物质性质时,物质的种类、名称繁多,这些知识是学习有关理论的“敲门砖”,必须下决心熟记并掌握它们,不应回避。否则不仅会妨碍对有关内容的深入理解,更不用说综合运用了。学习任何一门学科都会有类似的问题。要攻克这一关,必须“实干加巧干”,记忆与理解相结合,互相促进,也就是将名词术语、符号等,与有关基本概念联系,归类对比,整理出某种规律性来,就比较容易掌握了。

化学是一门实验科学,许多理论是由大量自然现象和实验事实中归纳总结得来的,因此,学习时要随时联系实际,并重视实验。这不仅有助于理解与巩固理论知识,同时,通过实验培养实际操作及观察、总结、分析问题的能力,是其他环节所不能代替的。

学习过程是通过教与学两方面共同完成的,而学生是学习的主体,是内因,教师是帮助学生学好的外部条件之一。那么,教师在教学中的“主导作用”应当怎样理解呢?这里用得上古人说过的一句话:“师者,所以传道、授业、解惑也。”“授业”与“解惑”容易理解。“传道”的原意是指进行思想品德的教育。我们还不妨把“道”引申为“门道”之意。教师的作用好比“导游”,他可以帮助你在较短的时间内,少走弯路,尽可能多地领略到名胜古迹的精华。教师通过各个教学环节将自己的心得体会、学习方法以不同方式加以指点,学生则必须努力钻研,不断提高自学能力,把预习、听课、复习、作业、实验等环节密切结合,在自己有相当思考的基础上再去听教师的“传、授、解”,才能提高学习效率,取得“举一反三”的效果。总之,要依靠(而不是依赖)教师的指导,但路还要自己走。应当这样来看待教与学的关系。而自学能力的提高,不仅是在校学习的需要,更是毕生受用不尽的“法宝”。

编者

1997年7月

第1版前言

“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:

(1) 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。

(2) 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。

(3) 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。

(4) 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,并有助于培养学生抽象概括的能力。此外,有些习题所需数据让学生自己查找,也是出于培养其能力的考虑。

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,请读者批评指出,以便改进。

编者

1988年3月

目 录

第一章 化学热力学基础	1
§ 1-1 热力学第一定律与反应热	1
(一) 基本概念	1
(二) 热力学第一定律	4
(三) 热化学	6
§ 1-2 热力学第二定律与反应方向	11
(一) 热力学第二定律	11
(二) 吉布斯函数变化 ΔG 与反应自发进行的方向	15
(三) $\Delta_r G_T$ 与 $\Delta_r G_T^\ominus$ 的关系	21
§ 1-3 化学反应进行的限度——化学平衡	23
(一) 吉布斯函数变与标准平衡常数	23
(二) 标准平衡常数表达式	23
(三) 平衡常数的简单计算	25
§ 1-4 化学平衡的移动	25
(一) 浓度、总压力对化学平衡的影响	25
(二) 温度对化学平衡的影响	28
(三) 化学平衡计算示例	28
复习思考题	32
习题	33
第二章 化学动力学基础	38
§ 2-1 化学动力学的任务与目的	38
§ 2-2 化学反应机理简述	39
(一) 碰撞理论简述	39
(二) 过渡状态理论大意	40
§ 2-3 化学反应速率	41
§ 2-4 浓度对反应速率的影响——质量作用定律	43
(一) 质量作用定律	43
(二) 反应级数	44
(三) 影响多相反应速率的因素	45
§ 2-5 温度对反应速率的影响	45
(一) 阿累尼乌斯(Arrhenius)经验公式	45
(二) 速率常数与温度的关系	46

§ 2-6 催化剂对反应速率的影响	48
(一) 催化剂对化学反应速率的影响	48
(二) 催化剂的基本特性	49
(三)* 催化应用举例	50
§ 2-7 * 燃烧反应简介	51
(一) 氢气的燃烧与链反应	52
(二) 一氧化碳的燃烧	53
(三) 烷烃的燃烧与闪点	53
(四) 煤的燃烧	55
复习思考题	55
习题	56
第三章 溶 液	58
§ 3-1 溶液浓度的表示法	58
(一) 溶液及浓度的基本概念	58
(二) 溶质 B 的质量摩尔浓度	58
(三) 物质 B 的摩尔分数	58
§ 3-2 非电解质稀溶液的依数性	59
(一) 溶液的蒸气压下降	60
(二) 溶液的沸点上升和凝固点下降	62
(三)* 溶液的渗透压	64
§ 3-3 离子平衡	66
(一) 弱酸弱碱的解离平衡——单相解离平衡	66
(二) 同离子效应与缓冲溶液	68
(三)* 强电解质的解离和表观解离度	70
§ 3-4 多相解离平衡	71
(一) 溶度积	71
(二) 溶度积规则	72
(三)* 分步沉淀、沉淀的溶解和转化	74
复习思考题	76
习题	78
第四章 电化学原理及应用	79
§ 4-1 原电池	79
(一) 氧化数与氧化还原反应方程式	79
(二) 原电池的组装	80
(三) 电极、电池反应及电池符号	81
§ 4-2 电极电势	83
(一) 双电层理论及电极电势的产生	83

(二) 电极电势的测定	84
(三) 浓度对电极电势的影响——能斯特方程	88
(四) pH 对电极电势的影响	90
§ 4-3 氧化还原反应的方向	91
(一) 电动势与氧化还原反应的方向	91
(二) 氧化剂、还原剂的强弱与反应方向	94
§ 4-4 氧化还原反应的程度(限度)	95
§ 4-5 电解	96
(一) 电解池的组成和电极反应	96
(二) 影响电极反应的主要因素	96
(三) 分解电压与超电压	99
(四) 电解产物的一般规律	100
§ 4-6 * 电解的应用	103
(一) 电镀	103
(二) 电抛光	103
(三) 电解加工	104
(四) 阳极氧化	105
§ 4-7 金属的腐蚀	106
(一) 电化学腐蚀的原因	106
(二) 腐蚀电池的极化与影响腐蚀速率的因素	108
(三) 防止金属腐蚀的主要方法	110
§ 4-8 * 化学电源	112
(一) 化学电源分类	113
(二) 化学电源的电动势、开路电压和工作电压	113
(三) 一次电池	114
(四) 二次电池(蓄电池)	115
(五) 燃料电池	117
阅读材料 (一) 吉布斯函数与能斯特方程式的建立	119
(二) 电极电势的进一步应用	120
复习思考题	125
习题	126

第五章 原子的结构与性质..... 130

§ 5-1 原子的组成	130
§ 5-2 原子光谱与玻尔理论	131
(一) 氢原子光谱	131
(二) 玻尔理论	132
§ 5-3 原子中电子的运动状态	133
(一) 电子的波粒二象性	133

(二) 电子在核外运动状态的描述	134
§ 5-4 核外电子的分布	140
(一) 基态原子中电子的分布规律	140
(二) 基态原子的电子排布	143
§ 5-5 元素周期表	146
(一) 能级组与周期表	146
(二) 元素周期表的分区	147
§ 5-6 原子的基本性质	147
(一) 原子的结构特征	147
(二) 电离能	150
(三) 电负性	152
阅读材料 (一) 氢原子波函数及其角度部分作图示例	154
(二) 揭示物质结构之谜	157
复习思考题	159
习题	160
第六章 共价键与分子结构	165
§ 6-1 共价键	165
(一) 共价键的形成及本质	166
(二) 价键理论要点	166
(三) 共价键的类型	167
(四) 键参数	168
§ 6-2 杂化轨道理论与分子的空间构型	171
(一) 杂化轨道理论	171
(二) 杂化轨道的类型	172
§ 6-3 分子的极性与极化	174
(一) 分子的极性与偶极矩	174
(二) 分子的极化与极化率	175
§ 6-4 分子间力和氢键	176
(一) 分子间作用力(范德华力)	176
(二) 氢键	178
阅读材料 量子化学的进展与应用	180
复习思考题	182
习题	183
第七章 配位化合物	185
§ 7-1 基本概念	185
(一) 配位键与配位化合物	185
(二) 配位化合物的组成	185

(三) 配位化合物的命名原则	186
§ 7-2 价键理论与配位化合物的空间构型	186
§ 7-3 配离子在溶液中的平衡	189
(一) 配离子的解离平衡及其平衡常数	189
(二) 配离子解离平衡的移动	191
§ 7-4 *螯合物和几种特殊的配合物	193
(一) 螯合物	193
(二) 几种特殊的配合物	196
§ 7-5 *配位化合物的应用	197
(一) 金属或合金的电镀	197
(二) 物质的分离与鉴定	198
(三) 配位催化	198
阅读材料 生物固氮和化学模拟生物固氮浅述	199
复习思考题	201
习题	201
第八章 固体的结构与性质	203
§ 8-1 固体简介	203
(一) 晶体与非晶体	203
(二) 晶体的内部结构	204
§ 8-2 离子晶体	204
(一) 离子键	204
(二) 离子晶体	205
(三) 晶格能	205
(四)* 离子极化	206
§ 8-3 原子晶体和分子晶体	207
(一) 原子晶体	207
(二) 分子晶体	208
§ 8-4 金属晶体	209
(一) 金属键	209
(二) 金属晶体的结构	209
(三) 金属单质物理性质的一般递变规律	210
(四) 金属及其合金材料	211
§ 8-5 氧化物	214
(一) 氧化物的键型	214
(二) 氧化物的稳定性	214
(三) 氧化物的酸碱性	216
(四) 含氧酸盐的氧化还原性	217
§ 8-6 混合型晶体	220

(一) 石墨	220
(二)* 硅酸盐和分子筛	221
§ 8-7 * 晶体的缺陷	222
(一) 晶体缺陷的类型	223
(二) 晶体缺陷的热力学基础	224
(三) 晶体缺陷对性质的影响	224
§ 8-8 * 金属型化合物和新型陶瓷材料	225
(一) 金属型化合物	225
(二) 陶瓷的分类	228
(三) 新型陶瓷材料的性能和用途	228
§ 8-9 有机高分子化合物	231
(一) 高聚物的结构	231
(二) 高聚物的性质	232
(三) 高聚物的三种力学状态	234
(四) 重要的高分子材料	235
阅读材料 (一) 胶合剂	239
(二) 液晶	240
(三) 光导纤维	241
复习思考题	242
习题	242
第九章 * 能源、环境与化学	245
§ 9-1 能源概述	245
(一) 能源分类	245
(二) 各类能源简介	246
§ 9-2 化石燃料	247
(一) 煤	247
(二) 石油和天然气	250
(三) 沼气	253
§ 9-3 核能与太阳能	253
(一) 核能	253
(二) 太阳能	256
§ 9-4 氢能源	258
(一) 氢——未来的理想燃料	258
(二) 氢的制取	259
(三) 氢的储存	260
§ 9-5 环境污染与防治	261
(一) 环境与污染	261
(二) 大气污染与防治	262

(三) 水体污染及其防治	264
(四) 废弃物的综合利用	268
阅读材料 (一) 煤、石油和天然气的综合利用	269
(二) 辐射法测定年代	275
复习思考题	276
习题	277
附录	278
附录一 热力学数据 (298.15 K, 100 kPa)	278
附录二 一些有机物的标准燃烧热 (298.15 K)	290
附录三 不同温度下水蒸气的压力	291
附录四 一些常见弱电解质在水溶液中的解离常数	292
附录五 一些常见物质的溶度积* (298 K)	293
参考文献	294
元素周期表	295

第一章 化学热力学基础

人体活动需要能量,车辆、飞机、舰艇需要动力,这些能量和动力通常是由食物的氧化和燃料的燃烧提供的,也就是在化学反应中由化学能转换而来的。那么,一种燃料燃烧时能提供多少能量?预期的某种高能燃料是否高能?如何计算?设想的某种新型燃料能否发生化学反应而释放能量?解决这些问题必须要有一定的理论基础,其中化学热力学便是一门重要的基础理论。

热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循的规律的科学。化学热力学是热力学在化学领域中应用的一门学科。化学热力学主要解决化学反应中的两个问题:

- (1) 化学反应中能量是如何转换的。
- (2) 化学反应进行的方向以及化学反应的限度。

热力学第一定律可以解决第一个问题。热力学第二定律可以解决第二个问题。热力学第一定律和热力学第二定律是人类实践经验的总结,它的正确性是由无数次的实验事实所证实的,它不能从逻辑上用理论方法加以证明。

化学热力学虽然能解决许多化学问题,但它也有一定的局限性。首先,在化学热力学研究的变量中不包括时间,所以它不确定化学反应的快慢。化学热力学只能说明一个化学反应是否能自发进行,能进行到什么程度,但不能说明进行化学反应所需的时间有多长。这些是化学动力学所研究的主要问题。其次,化学热力学研究的对象是足够大量微粒的体系,即物质的宏观性质。对于物质的微观性质,即个别或少数原子、分子的行为,热力学无能为力,这些问题将在原子及分子结构中给予阐述。

§ 1-1 热力学第一定律与反应热

(一) 基本概念

1. 体系与环境

将被研究的空间及其中的物质从其他部分中划分出来,就称为体系。体系以外的部分叫做环境。例如,一个烧杯中放有 NaCl 溶液,研究的对象是 NaCl 溶液,那么,NaCl 溶液就是研究的体系,而烧杯及周围的一切都是环境。在热力学中主要研究能量相互转化,因此,体系和环境间是否有能量传递是十分重要的。按照体系和环境间是否有能量和物质的转移,可将体系分为三种。

(1) 开放体系:开放体系和环境之间既有能量的交换,也有物质的交换。例如,在一个烧杯中装有水,这杯水就是一个开放体系。因为它既不保温以阻止热能的交换,也不封闭以阻止水蒸气的挥发。化学热力学一般不研究开放体系。

(2) 封闭体系:这种体系和环境之间只有能量交换,而没有物质交换。例如,一个紧塞的瓶

中装有水,这瓶水虽不会挥发掉,但它却和外界有热量交换。化学热力学主要研究的是封闭体系。在化学热力学中,不但要研究体系和环境之间不同能量形式的转换和传递,还特别要研究化学能转变成其他形式的能量,如热和功的问题。

(3) 孤立体系:这种体系和环境之间既没有物质的交换,也没有能量的交换。例如,带塞保温瓶中放有水,它的绝热密闭性很好,可看做是一个孤立体系。实际上,孤立体系是一种理想状态。保温瓶的保温不是绝对的,瓶内水温仍会缓慢下降,经一段时间后,体系和环境之间能量交换就可明显地显示出来。相反,如果在一个隔热不好的密闭容器里研究一个爆炸反应,因爆炸反应时间很短,在如此短的时间内,体系和环境间能量交换极小,爆炸反应放出的热与其相比较而言要大得多,所以这样一个隔热不好的装置,即可以看做是一个孤立体系。

2. 状态和状态函数

热力学体系的状态是体系的物理性质和化学性质的综合表现。这些性质都是体系的宏观性质,如质量、温度、压力、体积、浓度、密度等等。以上这些描述体系状态的物理量就是状态函数。当所有的状态函数一定时,体系的状态就确定了。体系中只要有一个状态函数改变了,那么体系的状态就改变了,体系的这种变化,称为过程。如果体系的状态是在温度恒定的条件下发生变化,则此变化称为恒温过程。在压力恒定的条件下体系状态发生变化,则此变化称为恒压过程。绝热条件下的变化称为绝热过程。在特殊情况下,体系由某一状态出发,经过一系列变化,又回到原来的状态,这种特殊变化称为循环过程。实际上,体系的状态函数之间不是相互独立的,而是相互关联的。例如,对于单一组分气体来说,描述体系状态的状态函数有4个:压力、温度、体积、摩尔数。只要确定了压力、温度、摩尔数这3个状态函数,体系的状态就确定了。

一个体系从一个状态变化到另一个状态,可通过不同的方式,这个方式叫做途径。例如,一个体系可由起始状态(298 K, 100 kPa)经过恒温过程变化到另一状态(298 K, 500 kPa),再经过恒压过程变化到终止状态(373 K, 500 kPa)。这个变化过程也可以采用另一个途径,先由起始状态经过恒压过程变化到一个状态(373 K, 100 kPa),再经过恒温过程变化到终态(373 K, 500 kPa),如图1-1所示。由图可见,虽然体系变化的途径不同,但是描述体系状态变化的状态函数变化值却是相同的,即

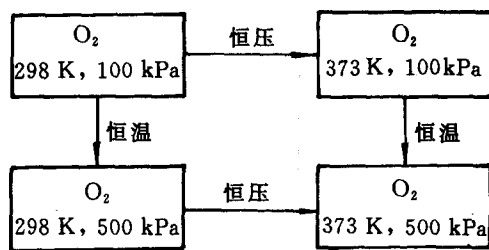


图1-1 过程和途径

$$\Delta T = T_{\text{终}} - T_{\text{始}} = 373 - 298 = 75 \text{ K}$$

$$\Delta p = p_{\text{终}} - p_{\text{始}} = 500 - 100 = 400 \text{ kPa}$$

根据以上内容,可以总结出状态函数的三个性质:

- (1) 状态函数的变化值只取决于体系的始态和终态,而与变化的途径无关。
- (2) 体系的状态确定后,该体系的状态函数有惟一确定值。
- (3) 循环过程的状态函数变化值等于零。

3. 热与功

在化学热力学里,最感兴趣的是体系与环境之间能量的传递。体系与环境间能量的传递有两种形式:一种是热,一种是功。由于体系与环境之间的温度差而引起的能量传递叫做“热”。除了热以外,在体系与环境之间其他形式的能量传递统称为“功”。那么,热和功是不是状态函数

呢?下面作以较详细的讨论。

功 功的形式很多,譬如机械功,是指施于物体上的作用力和该物体在作用力方向上的位移的乘积; $W_{\text{机}} = F\Delta l$ 。电功是指电量和电势差的乘积; $W_{\text{电}} = QV = ItV$ 。在热力学里有一种功叫做体积功,它是抵抗外部压力时体系体积发生变化所做的功。当体系膨胀时,体积功的计算方法是

$$W_{\text{体}} = -F\Delta l$$

式中 F 为体系对外界的作用力,等于外界压力($p_{\text{外}}$)与受力面积(A)的乘积,即 $F = p_{\text{外}}A$ 。因此

$$W_{\text{体}} = -p_{\text{外}}\Delta lA = -p_{\text{外}}\Delta V \quad (1-1)$$

体积功取值规定:体系对环境做功时取负值;环境对体系做功时取正值。功的国际标准单位是焦耳(J)。

例 1-1 一定量气体的体积为 10 L,压力为 100 kPa,此气体按以下两种方式膨胀:

(1) 在外压恒定为 50 kPa 下,一次膨胀到 50 kPa;

(2) 第一次在外压恒定为 75 kPa 下,膨胀到 75 kPa,第二次在外压恒定为 50 kPa 下,膨胀到 50 kPa。问在以上两种情况下各做多少体积功?

解 (1) $p_{\text{外}} = p_2 = 50 \text{ kPa} = 50 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_1 = 10 \text{ L}$

由
$$p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2$$

知
$$T_1 = T_2$$

时有
$$p_1V_1 = p_2V_2$$

$$V_2 = p_1V_1/p_2$$

所以
$$V_2 = 100 \times 10/50 = 20 \text{ L}$$

$$W_{\text{体}} = -p_{\text{外}}\Delta V = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -50 \times (20 - 10) = -500 \text{ J}$$

(2) 第一次膨胀时

$$p_{\text{外}} = 75 \text{ kPa} = 75 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} = p_2$$

$$V_2 = p_1V_1/p_2 = 100 \times 10/75 = 13.33 \text{ L}$$

$$W_{\text{体}1} = -75 \times (13.33 - 10) = -249.75 \text{ J}$$

第二次膨胀时

$$p_{\text{外}} = 50 \text{ kPa} = 50 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1} = p_2$$

$$V_2 = p_1V_1/p_2 = 75 \times 13.33/50 = 20 \text{ L}$$

$$W_{\text{体}2} = -50 \times (20 - 13.33) = -333.5 \text{ J}$$

两次膨胀做功之和($W_{\text{体}}$)为

$$W_{\text{体}} = W_{\text{体}1} + W_{\text{体}2} = -249.75 + (-333.5) = -583.25 \text{ J}$$

由上例看到,体系二次膨胀所做体积功大于一次膨胀所做的体积功。事实上,体系膨胀做功的大小与膨胀次数相关,次数越多,做功越大。若是无穷多次膨胀,将做最大功。这种能做最大功的过程是一个可逆过程,在热力学中,它有很重要的理论意义。热力学上的可逆过程是:此过程逆向进行时,体系与环境都能够复原而不留下任何痕迹。其特点是,整个过程无限缓慢地进行,过程的每一时刻都无限接近于平衡状态。可逆过程是自然界中实际过程的极限,是一种理想的过程,但有些实际过程可以被近似地认为是可逆的。例如,在相①变点的温度 and 外压下,纯物质的相变经常被作为可逆途径的实例。

① 体系中物理性质和化学性质完全相同的均匀的部分称为“相”。关于“相”的概念见 § 3-1。