

普通化学

(第二版)

同济大学普通化学及无机化学教研室 编著

同济大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/同济大学普通化学及无机化学教研室编著.

2版/沈恬. —上海:同济大学出版社, 2000.3

ISBN 7-5608-1855-2

I. 普… II. 同… III. 普通化学 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 16123 号

内 容 提 要

普通化学是高等工科院校非化学专业的基础化学。本书既有按普通化学教学基本要求编写的基础部分,又有结合不同专业中化学的一些大的应用方面来编写的应用讲座部分。本书内容涉及“化学反应的基本规律”、“溶液与胶体”、“电化学与金属腐蚀”、“原子结构及周期性”等基础知识,在这次再版中又增加了生命化学、环境化学及能源化学方面的内容。本书每章后有复习思考题及习题,并附习题答案,以便学生巩固基础知识。本书的特点是在教学上可灵活取舍组合所需内容,理论与实际并重,所用常数都采用了编者所能找到的最新数据,物理量表述规范,可适合不同专业设有“普通化学”课程的教师、学生参考阅读。

普通化学

(第二版)

同济大学普通化学及无机化学教研室 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

苏州市望电印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 23 插页 2 字数 580 千字

1997 年 8 月第 2 版 2003 年 1 月第 3 次印刷

印数 9 001—15 000 定价: 25.00 元

ISBN 7-5608-1855-2/O·159

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向本社出版科联系调换

第二版前言

本教材自初版五年以来,深受各方面的厚爱,并在使用过程中向我们提出了许多宝贵意见。通过教学实践,不仅在实践中检验了这本教材,积累了使用该教材的经验,也更清晰地看到了该教材的优缺点,明确了改进的方向。同时,在此期间,许多兄弟院校也相继出版了一批优秀的普通化学教材,可供我们学习借鉴。这一切为本教材的修订再版提供了坚实的基础。而当前世界科学技术的迅猛发展,知识的不断更新,以及我国社会主义事业的发展,都急切呼唤着高等教育改革,要求我们从面向 21 世纪、面向世界科技发展水平、面向四化建设的战略高度去考虑和确定大学教育的总目标,以及每门课程在实现这一总目标中的作用与地位,进而框定每门课程的内容范围和教学要求,并编写出与之相适应的教材。这正是推动我们尽快改写再版这本教材的原动力。感谢同济大学出版社的大力支持,使这本再版教材得以最快的速度出版付印。

根据全国工科大学化学课程教学指导委员会制定的普通化学课程教学基本要求,在再版中对教材内容作了较大的调整和补充。在基础部分中,对化学反应速率及化学热力学、原子结构及分子结构等基础理论的内容及章节体系作了较多的变动和精简,同时增加补充了生命化学、环境化学及能源化学方面的内容。在应用讲座部分增加了功能材料一讲。

再版教材保留了初版中由基础部分与应用讲座两大部分组成的基本体系,但在章节内容上作了调整。第一编基础部分共由十一章组成,这是基本的教学内容,约需 45 学时左右。应用讲座部分包括十个讲座,是安排在晚上进行的。每个讲座约 2 学时,要求每个学生至少选听其中 2~3 个应用讲座,与基础部分加起来正好是 51 学时左右,另加 18 学时的普通化学实验,总学时为 70 学时左右。在基础部分的教学安排方面,第一章至第五章是基础理论部分,建议不同专业都要学。第六章至第十一章则可由任课教师根据不同专业的实际情况,适当选教其中部分内容。

本教材再版得到同济大学化学系广大教师的大力支持,仅表诚挚的谢忱。除初版各章的原作者外,在再版中参加编写的还有杨勇(第十一章)、张旭(第四、七章)、姚天明(第一讲)、刘艳生(第二、三、八讲)。全书由施宪法最后修改定稿。由于编者的水平所限,错误缺点在所难免,敬请各位同仁和广大读者批评指正。

编者

1997 年 3 月于同济大学

第一版前言

高等工科院校的普通化学教学,是高等工科教育中必不可少的基础教育,是造就现代工程师知识结构中不可缺少的部分。从这一目标出发,工科高校的普通化学教学内容,应使学生懂得当代化学学科的主要领域中的基本原理和基础知识,了解当代化学科学发展的大致情况和主要方向。虽然这些内容看起来比较侧重理论,比较抽象,与具体专业的关系也不甚紧密,但这是一种基础教育,应是各类专业都需要的,这正是普通化学的特征。过分强调结合专业,结合实际,而忽视、排斥必需的基础理论和基本规律的内容,难免会失之偏颇。普通化学毕竟不同于各种专业化学,也有别于应用化学或化学实例。特别是,当今中学化学教学的改革,使中学化学教学内容更贴近生活体系,从当今人类生产生活中的若干重要化学问题着手,注重拓宽学生的知识面,而不再强调学科体系,教学内容的深度也根据需要作了相应的调整,比以前有所降低。从中等教育的总体目标看,中学化学教育的这种改革方向,是应充分予以肯定的。而这必然会对大学化学教育提出新的要求。大学的化学教育应有别于中等教育,应教给学生较系统、较完整的化学基本知识。因此,我们有充分的理由相信,在现代高等工科教育中,普通化学教学不仅是必不可少的,而且应保持其化学学科体系和一定的理论深度。但是,普通化学毕竟是高等工科院校非化学专业的基础化学,在阐述化学基础理论的深度和广度方面应有别于化学专业的基础化学,而在实际应用方面则应适当增加篇幅内容。当代科学技术的发展表明,各门学科的最新发展往往是和不同学科间的交叉渗透紧密相关的。当代科学技术的许多最新成就中,都直接包含着化学的最新成就。化学已渗透到许多学科专业领域,这些专业的学生如果对必要的化学基础理论或有关的化学新成就缺乏了解,就难以了解他们本专业中的一些最新发展。因此,为了提高工科大学普通化学教学质量,还必须尽可能给学生介绍结合不同专业的应用实例和新的发展成就。这是我们广大普通化学教师从教学实践中得到的共识。

但是,按教学计划能够安排给普通化学课程的教学时数毕竟是有限的,要在有限的课时内达到上述教学要求是困难的。为了解决这个矛盾,作为教学改革的一种探索,我们从1986年开始,对教学内容和教学方法实行改革。适当精讲基础部分内容,省出4~6学时,让学生自由选听讲座。同时,动员教师按不同专业方向,开办若干个讲座,作为普通化学课堂教学的补充。每个讲座约两小时左右,全部安排在晚上课余时间,便于学生自由选听。但规定每个学生至少选听两次讲座,以补足课程的总学时。试行的结果颇受学生的欢迎,也得到有关专业系科和校教务部门的好评。

本书就是这种教改的成果在教材上的体现。我们设想把教材变成积木式的,可以按不同的需要取舍组合。

本书分两大部分。第一编是基础部分,主要是按普通化学教学的基本要求编写的。第二编是应用讲座部分,主要是结合不同专业中化学的一些大的应用方面来编写的,是从讲座的讲稿中选编出来的,今后将不断修改,补充更新。本教材经过几年试用,这次编写时,在内容取舍和编排上作了较大的修改补充,并采用了我国法定计量单位,所用的常数都采用了我

们所能找到的最新数据。一些物理量的表述也尽量采用新的规范化表述。本书第一编由石振球编写第一、三、六章,由何大刚编写第二、五、八章,由施宪法编写第四、七章,由汤惠民编写第九章;第二编由陈与德编写第一讲,由汤惠民编写第二、十、十一讲,由施宪法编写第三、四、五讲,由石振球编写第六讲,由何大刚编写第七讲,由陈秉垠编写第八、九讲。全书由施宪法最后修改定稿。

承蒙华东化工学院朱裕贞教授、复旦大学谢高阳教授审阅了全书初稿,并提出了宝贵意见,特此表示衷心的感谢。

本教材是同济大学化学系无机普通化学教研室全体同志改革教学内容的成果,也是我们进行教材改革的一种尝试。由于编者的水平限制,加之时间匆促,定有许多不足之处,错误也是在所难免的,敬请各位同仁和广大读者批评指正。

编 者

1992年5月于同济大学

目 录

第一编 基础部分	(1)
第一章 化学反应的基本规律	(1)
第一节 化学反应速率	(1)
第二节 化学反应中的能量关系	(7)
第三节 化学反应的方向	(13)
第四节 化学平衡	(19)
第二章 溶液与胶体	(32)
第一节 分散体系	(32)
第二节 稀溶液的依数性	(32)
第三节 酸碱平衡	(37)
第四节 沉淀-溶解平衡	(49)
第五节 胶体的特性与结构	(57)
第六节 溶胶与凝胶	(61)
第三章 电化学与金属腐蚀	(66)
第一节 原电池与电极电位	(66)
第二节 吉布斯自由能变与电动势的关系	(77)
第三节 电解	(81)
第四节 金属腐蚀与防护	(85)
第四章 原子结构与周期系	(92)
第一节 氢原子的结构	(92)
第二节 多电子原子的结构	(102)
第三节 元素性质的周期性变化与原子结构的关系	(110)
第五章 分子结构与晶体结构	(122)
第一节 离子键	(122)
第二节 共价键	(123)
第三节 分子的几何构型	(127)
第四节 分子间作用力	(131)
第五节 晶体的内部结构	(135)
第六章 非金属元素及其化合物	(144)
第一节 非金属概论	(144)
第二节 卤化物	(147)
第三节 氧化物与硫化物	(149)

第四节	碳化物、氮化物、硼化物	(154)
第五节	氢化物	(155)
第六节	碳和氮的含氧酸盐	(157)
第七节	硅酸盐	(160)
第七章	金属及配位化合物	(165)
第一节	金属概论	(165)
第二节	配位化合物的组成、分类和命名	(171)
第三节	配合物中的化学键	(177)
第四节	配离子在溶液中的稳定性	(183)
第五节	配合物的某些应用	(192)
第八章	有机高分子化合物	(196)
第一节	高分子化合物的基本概念	(196)
第二节	高分子化合物的合成	(197)
第三节	高分子化合物的结构和性能	(199)
第四节	几种重要的高分子合成材料	(203)
第九章	环境化学	(214)
第一节	概述	(214)
第二节	大气	(215)
第三节	水	(221)
第四节	土壤	(225)
第五节	食品、洗涤剂 and 垃圾	(227)
第十章	生命化学	(231)
第一节	生命体内的重要有机物	(231)
第二节	生命体中的金属离子	(238)
第三节	生命化学与医疗作用	(244)
第十一章	能源	(247)
第一节	煤、石油和天然气	(247)
第二节	化学电源	(251)
第三节	新能源	(254)
习 题 (计算题)答案		(266)
第二编	应用讲座部分	(270)
第一讲	功能材料	(270)
第二讲	重要的微电子材料——高纯硅	(278)
第三讲	光刻技术和光致抗蚀剂	(286)
第四讲	无机胶凝材料	(295)
第五讲	表面活性剂及其应用	(300)
第六讲	塑料在建筑中的应用	(310)
第七讲	阻燃剂及其应用	(322)

第八讲	电化学加工	(332)
第九讲	钢筋混凝土的腐蚀和防护	(339)
第十讲	固体废弃物的处理、利用与处置	(346)
附录 1	我国法定计量单位	(351)
附录 2	基本物理常数	(353)
附录 3	某些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯自由能和标准熵	(353)
附录 4	国际原子量表	(357)
附录 5	化学元素周期表(彩色插页)	

第一编 基础部分

第一章 化学反应的基本规律

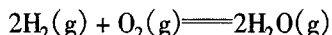
第一节 化学反应速率

化学反应速率就是指化学反应的快慢。有些化学反应进行得很快,几乎在一瞬间就能完成,例如炸药爆炸、酸碱中和反应等。也有一些反应则进行得很慢,例如煤炭和空气在室温下可以长期共存而不发生显著的变化,水泥的水化过程也有长达数十年之久的。即使同一反应,在不同的条件下,反应速率也不相同。例如钢铁在常温下、在干燥的环境中氧化较慢,在高温湿热的环境中氧化要快得多。在人类的生产和生活中,常会碰到需要加快或减慢反应速率的情况,因此人们必须了解化学反应速率的一般规律,以及影响化学反应速率的各种因素,以便人为地改变和控制化学反应速率。

一、化学反应进度与化学反应速率

化学反应的**反应进度**是人们用来描述和表征化学反应进行的程度的物理量。用符号 ξ 表示,其单位为 mol。

通常人们总是通过观察某一反应体系中是否真实发生了由反应物向产物的转化来判断该反应是否发生了。当然我们也可用同样的标准来判别和描述一个化学反应进行到什么程度了。但是一般的化学反应中,各种原料物消耗的量与各种产物同时增加的量并不是等同的。这就给我们直接用反应物或产物的量的变化来描述反应进行的程度带来了困难。为此,人们采用反应中任何一种反应物或生成物在反应某一阶段中物质质量的改变 $dn(\Delta n)$ 与其化学计量数 ν 的商来定义该反应的反应进度 ξ , $d\xi = dn/\nu$ 或 $\xi = \Delta n/\nu$ 。化学计量数 ν 就是指化学反应方程式中各物项的相应的反应系数,但规定反应物的化学计量数为负值,而产物的化学计量数为正值。下面我们通过一个实例来说明化学进度的概念及其表示法:



当上述反应进行到反应进度 ξ 时,假定刚好消耗掉 1.0mol 的 $\text{H}_2(\text{g})$ (即 $\Delta n_{\text{H}_2} = -1.0\text{mol}$),则按方程式可以推知同时消耗掉的 $\text{O}_2(\text{g})$ 的量应为 0.5mol ($\Delta n_{\text{O}_2} = -0.5\text{mol}$),而同时生成了 1.0mol 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ($\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0\text{mol}$)。按反应进度的定义可求算 ξ :

$$\xi = \Delta n_{\text{H}_2} / \nu_{\text{H}_2} = \frac{-1.0\text{mol}}{-2} = 0.5\text{mol}$$

$$\text{或} \quad \xi = \Delta n_{\text{O}_2} / \nu_{\text{O}_2} = \frac{-0.5\text{mol}}{-1} = 0.5\text{mol}$$

$$\text{或} \quad \xi = \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} / \nu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.0\text{mol}}{2} = 0.5\text{mol}$$

这就是说,用反应进度 $\xi = 0.5\text{mol}$ 来描述或表征上述反应进行的程度,就意味着上述反应进行到了消耗掉 $1.0\text{mol H}_2(\text{g})$ 和 $0.5\text{mol O}_2(\text{g})$ 而生成 $1.0\text{mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 的程度。

用反应进度来定义和表示反应速率是方便而合宜的。目前国际上普遍采用的定义是用反应进度随时间的变化率来表示化学反应的速率 $\dot{\xi}$ (或用符号 j 表示):

$$\dot{\xi} = d\xi/dt$$

或对于某一段时间间隔而言,可表示为:

$$\dot{\xi} = \Delta\xi/\Delta t$$

实际上 $\Delta\xi/\Delta t$ 表示了在时间间隔 $t_0 \rightarrow t_0 + \Delta t$, 化学反应进程由 $\xi_0 \rightarrow \xi_0 + \Delta\xi$ 的过程中 (若 $\xi_0 = 0\text{mol}$ 则代表反应尚未开始), 该反应的平均速率。而 $d\xi/dt$ 则表示该反应在 t 瞬间的瞬时速率。用反应进度来定义和表示的反应速率的单位是 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

如果反应是在体积为 V 的容器中进行的,那么反应速率也可用单位体积中反应进度随时间的变化率来表示,我们称之为基于浓度的反应速率,用符号 v 表示:

$$v = \dot{\xi}/V = d\xi/(Vdt) = dn_B/(\nu_B Vdt)$$

$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt}$$

$$\text{或} \quad v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

式中 c_B 为物质 B 的浓度, ν_B 为物质 B 的化学计量数。这种基于浓度的反应速率 v 的单位应是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。虽然这种反应速率 v 也是用反应物或生成物浓度随时间的变化率来表示的,但它实质是基于反应进度的概念衍生出来的,因而 v 的值与选作观察标准的物质 B 的选择无关,对任何一个指定的反应,无论选择反应中任何物质作为观察标准,得到的反应速率 v 都是相同的。这是与以前的教科书中运用的反应速率表达式 $v_B = dc_B/dt$ 完全不同的。

二、影响化学反应速率的因素

1. 浓度对反应速率的影响

经验告诉人们,增加反应物浓度能使反应速率加快。对炉门鼓风能使燃料的燃烧加快,就是例证。但是对于不同的反应,或是同一反应中不同反应物质的浓度变化,对反应速率影响程度的大小比例却并不是全同的,不能简单地一概而论。从大量的实验结果,化学家总结出了化学反应速率与反应物浓度间的关系,称为质量作用定律。即对于一些简单的化学反应而言,反应速率与各反应物浓度以其化学计量数为指数的幂成正比。例如:对反应 $aA + bB \rightarrow dD + eE$ 而言,有

$$v = kc_A^a \cdot c_B^b \quad (1-1)$$

此式称为反应速率方程式,亦称为质量作用定律表达式。式中的比例常数 k 称反应速率常数。 k 的物理意义是各反应物的浓度都等于 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,反应速率的大小。它表征了该

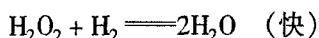
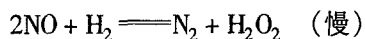
化学反应在反应速率方面的特征。对于某一给定的化学反应, k 值与反应物的浓度无关而与温度及催化剂等因素有关。

对于有气态物质参加的反应而言, 压力对反应速率也有影响, 根据气体状态方程 $P = cRT$, 当温度一定时, 气体的压力与其浓度成正比, 改变气体压力就等于改变其浓度, 因而也必然引起反应速率的变化。我们可以把压力对反应速率的影响, 归结为浓度对反应速率的影响。但是压力对液态和固态物质的浓度影响极微, 因而对于不含气态物质的化学反应而言, 压力的影响可以忽略不计。

反应物的浓度对反应速率是有影响的, 但这种影响的大小并不总是能用反应速率方程式(1-1)来定量地描述的。事实上质量作用定律只适用于那些简单的一步完成的化学反应, 即所谓的基元反应。大部分化学反应都不属于基元反应, 而是复杂反应。这些非基元反应一般是由两个或多个基元反应组成的。虽然每个分步反应都可单独用质量作用定律来描述, 但由这些基元反应组成复杂的总反应后, 总反应的速率实际上是仅由各步反应中反应速率最慢的一步所决定的。我们把一个化学反应各步中反应速率最小的一步, 称为该化学反应的速率决定步骤。例如下述反应:



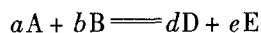
实际上是由两步反应组成的复杂反应:



这两个分步反应中, 第一步为慢反应, 第二步是快反应。因而第一步反应是整个化学反应的速率决定步骤。总反应的速率仅取决于第一步分反应的反应速率。所以整个反应的反应速率方程式为:

$$v = kc_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{H}_2}$$

这实际就是反应速率决定步骤的反应速率方程式。因此总的反应速率与 H_2 浓度的一次方成正比, 而不是简单地按总反应方程式中的反应系数, 与 H_2 浓度的二次方成正比。由此可见, 对于一个给定的化学反应:



我们不能简单地凭反应方程式直接写出其反应速率方程式:

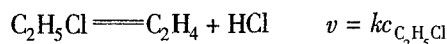
$$v = kc_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b$$

因为我们一般并不知道这个反应是否属于基元反应。正确的表达方式应是:

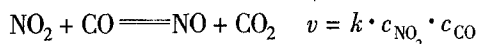
$$v = kc_{\text{A}}^x \cdot c_{\text{B}}^y$$

式中 x, y 的值应通过实验测求, 而不能直接取用相应的反应系数。一般说来, $x \neq a, y \neq b$, 只有当该反应为基元反应时, 才有 $x = a, y = b$ 。

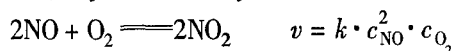
人们把化学反应速率方程式中各浓度项指数的总和, (如上式中的 $(x + y)$)。若还有其他浓度项, 则应将其指数一一加上), 称为反应级数。例如



$x = 1$, 称为一级反应



$x = 1, y = 1, x + y = 2$, 称为二级反应



$x = 2, y = 1, x + y = 3$, 称为三级反应

应该指出,反应级数应由实验测定,而且反应级数不一定是整数,可以是小数,也可为零。

还应说明,当反应发生在不同相*的物质之间时,即在多相反应中,其反应速率方程式,通常不包括固态物质或液态物质(溶液除外)的浓度项。因为多相反应一般只发生在相界面上。例如,煤块或煤油的燃烧总是发生在它们与空气接触的界面上,水泥的水化反应总是发生在水泥颗粒与水接触的界面上。所以在反应过程中,当相界面没有消失以前,相应的固态物质或液态物质的浓度可以认为是不变的常数,并可将其并入反应速率常数项内。因而多相反应的反应速率,实际上与固态或液态反应物的浓度无关。但却与相界面的大小很有关系。一般说来多相反应中固相或液相反应物的表面积愈大,反应速率愈高。因此,同样化学成分的水泥,如果磨得更细,可使水化反应速率加快,固化时间缩短,水泥建筑构件的强度亦随之迅速增强。

2. 温度对反应速率的影响

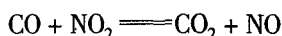
温度对化学反应速率的影响很显著。反应速率一般随温度的升高而增大,但对不同的反应,增大的程度不同。实验指出,温度每升高 10°C ,反应速率通常增加到原来的 2~4 倍。

当反应物浓度为定值时,改变温度,反应速率会随着改变。这就是说,反应速率常数 k 是随着温度改变而改变的。温度升高, k 值一般增大。

1887 年瑞典化学家阿仑尼乌斯(S. Arrhenius)总结了大量实验数据,得出温度与反应速率常数的定量关系

$$\lg k = A - \frac{B}{T}$$

式中, k 是反应速率常数, T 是绝对温度, A 和 B 都是常数。以反应



为例,表 1-1 列出了这个反应在 600~800K 之间的反应速率常数。

表 1-1 温度对反应 $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$ 速率常数的影响

温 度 $T/(\text{K})$	600	650	700	750	800
速率常数 $k/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0.028	0.22	1.30	6.0	23

用表 1-1 的数据,以 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,可得一条直线,如图 1-1 所示。从图中的截距和斜率可求得 A 和 B 。

进一步的研究指出,常数 B 和反应的活化能 E_a 有关。上式可改写为

$$\lg k = A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

该式称为阿仑尼乌斯公式。式中,摩尔气体常数 $R = 8.314510 \pm 0.000070 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

* 物体中任何具有相同的物理性质和化学性质的部分叫做相。相与相之间有明确的界面隔开。反应物和生成物都在同一相中的反应,称为均相反应。此外,皆为多相反应。

一般计算时,可取四位有效数字($R = 8.315\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。利用这公式,可由两个不同温度 T_1, T_2 时的速率常数 k_1, k_2 求得 E_a ;亦可由某一温度时的反应速率常数及 E_a 求算另一温度时的速率常数。

活化能 E_a 实质上代表了反应物分子真实发生反应时所必须首先克服的能垒。因为化学反应的实质是旧的化学键的断裂和新的化学键的生成。现代化学反应速率理论认为,化学反应的历程可以描述为:具有足够能量的反应物分子在运动中相互接近,发生碰撞,有可能生成一种活泼的不稳定的过渡态,通常称为活化络合物或活化中间体。这是反应物之间的一种松散的结合,甚至还不能称已生成了新的化学键。但这种活化络合体的能量比反应物和产物的平均能量都高,因而很不稳定,很快就会转变为产物,并放出能量。在这一步才真正发生新键的生成和旧键的断裂。

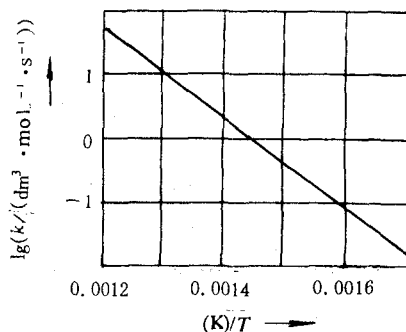
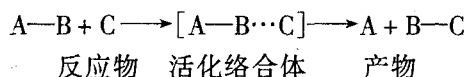


图 1-1 $\lg k$ 和 $\frac{1}{T}$ 关系



气体分子运动理论告诉我们,在任何指定的温度下,虽然体系分子具有确定的平均动能,但各个分子所具有的动能是各不相同的,而且分子能量分布具有一定的规律,一般说来大多数分子的能量都在平均能量上下,能量特别高和特别低的分子在体系中占的比例都较低。在通常状况下,体系中大多数分子的动能还不够大,不足以在相互碰撞时能引发化学反应。而只有少数能量足够高的分子才可能发生有效碰撞,即在相互碰撞时形成活化络合物,并进而引发旧化学键的断裂和新键的生成,从而发生化学反应。我们把这种具有较高能量,能产生有效碰撞而引发化学反应的分子称为活化分子。把活化分子所具有的最低能量与反应物分子的平均能量之差称为活化能,用 E_a 表示。对指定的反应,在一般温度范围,可以认为 E_a

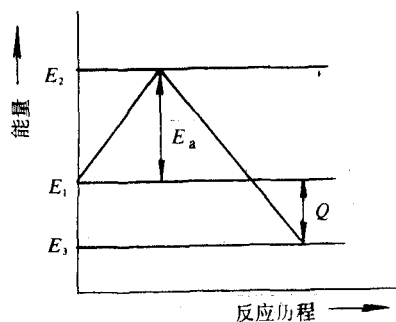


图 1-2 活化能示意图

是定值。图 1-2 表示了反应活化能 E_a 的概念。 E_1, E_3 分别代表反应物分子的平均能量和产物分子的平均能量。 E_2 为活化分子的最低能量,亦即生成的活化中间体的平均能量。则活化能 $E_a = E_2 - E_1$ 。而 $Q = E_3 - E_1$,表示了该反应的热效应,或称化学反应热。图中 $Q < 0$ 表示放热反应。可见,即使一个化学反应是放热的,但为使反应开始,仍然需要先对反应物提供必须的活化能。如果一个反应的活化能很低,那么体系靠从环境中吸入少量的能量(如热或光),即能足以克服活化能而使反应进行,这类反应就很容易发生。而对另

一些反应,如果其反应活化能很高,那么即使这个反应是大量放热的,但只要不提供外部条件以克服其活化能,则反应仍不会发生。煤炭可以长期放置在空气中而不发生明显的氧化反应,就是这个道理。显然反应活化能愈小,化学反应速率会愈大,正如阿仑尼乌斯公式所示的那样。一般化学反应的活化能在 $60 \sim 240\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。

从反应活化能的概念出发,不难理解反应物浓度及反应温度对反应速率的影响。因为

在温度一定时,体系中活化分子所占的比率是确定的。当反应物浓度增加时,活化分子的浓度亦将按比例增加,因而反应速率自然随之增加。而当反应温度增高时,反应物的平均动能升高,而更重要的是,随温度升高,体系中分子能量分布状态发生相应变化,活化分子在全体分子中占的比率大大提高,因而反应速率迅速增加。

3. 催化剂对反应速率的影响

催化剂是能增加化学反应速率,而本身的组成、物质的量及化学性质在反应前后保持不变的物质。例如在工业合成氨过程中采用铁催化剂,在实验室中分解 KClO_3 的反应中加 MnO_2 作催化剂,在植物叶子中发生的光合作用必须有叶绿素作为催化剂等。催化剂能使反应速率增加而本身在反应前后保持不变,这种作用称为催化作用。在催化过程中,有些催化剂并没有直接参与化学反应,而只是提供了一种活化中心,或是提供了一种更有利于反应物分子间相互接触、相互反应的局部优化条件。也有些催化剂却是直接参与了化学反应,是活化络合体组成的一部分,但在由活化中间体转化为最终产物时,催化剂又重新被释放出来,继续参与下轮反应循环,在整个反应完成后,催化剂仍保持与反应前一样,从净结果看,就像从未参加过反应一样。催化作用的机理一直是许多化学家探索的热门课题之一。化学家们提出了多种不同的模型,试图说明各种不同类型的催化作用的机理,这是化学动力学研究的一个十分重要的方面。通俗地讲,我们可以认为,催化剂的作用,主要是改变了化学反应的具体历程,比如说生成了新的活化络合体,因而减低了反应活化能,所以能增加反应速率。

催化作用在实际生产和化学实验中有十分重要的应用。虽然,为了提高反应速率,也可从提高反应温度入手,但是,提高反应温度不仅要增加能耗,增加成本,而且许多反应不宜在高温下进行,在高温下副反应会增加,副反应速率也会随温度升高而增加,这就会使主反应的得率降低,产品分离纯化的难度增加。而且有不少反应物或产物,特别是有机化合物或生化试剂,不能耐高温,在高温下会破坏、变质。这一切都使得通过升温来增加反应速率的实际可行性大大受到限制。因此人们更多地把注意力转移到寻找合适的催化剂,通过催化剂来提高反应速率。而且催化剂的催化作用是很高的选择性的,即某种催化剂只对某种反应起催化作用。因此运用适当的催化剂不仅可提高产品得率,降低成本,而且可以抑制副反应,提高产品的纯度和质量。

生物催化剂和仿生催化剂是催化剂家族中的后起之秀,由于它们具有许多优异的特性,很快成了当今高科技领域的宠儿,引起国内外科学家的高度重视。生物催化剂主要是指酶一类化合物。酶是生物体内自己合成的一类特殊的蛋白质,它们具有高效的催化作用,生物体中的化学反应几乎都是在各种特定的酶的催化作用下进行的。有不少反应,我们在实验室里,即使用高温、高压等很剧烈的条件仍然无法实现,可是在生物体内,却可以在十分温和的条件下进行。如豆科植物根瘤细菌的固氮作用、绿叶的光合作用等。这都是依靠了有关的生物催化剂的神奇的催化作用才得以实现的。与一般催化剂相比,生物催化剂具有下列特点:

- (1) 可以在常温、常压、接近中性的十分温和的条件下有效地起催化作用。
- (2) 具有很高的催化效率。例如以碳酸酐酶催化二氧化碳的水合反应比非酶催化的反应速率要快 10^7 倍。用脲酶催化脲素水解反应,比非酶催化要快 10^{14} 倍。
- (3) 生物催化剂具有更高的选择性,甚至达到专一的程度,称为专一性。这是酶与非生物催化剂的最主要的区别。酶催化作用的专一性大致有三种类型:其一为反应专一性,即某

种酶只能催化某一类型的反应。其二为底物专一性,即某种酶只能对某种底物或具有某种特定键型的底物进行催化。其三为立体专一性,指某种酶只对具有某种特定的立体结构的底物,如光学异构体中的一种,或立体构型异构或几何异构体中的某一种实施催化。这类专一性的催化作用对生命的存在和新陈代谢过程是必不可少的。正是依靠了这种特别的专一性,各种酶才能在周围许多共同存在的底物中,识别出其作用对象,定向地引起反应。没有酶的专一性,就不可能在体内有规则地,协调地进行物质和能量的代谢,生命亦就无法存在了。

仿生催化剂则是指人类模仿天然的生物催化剂的结构、作用特点而设计、合成出来的一类催化剂。其特点是具有和天然生物催化剂相似的性能特点,但比天然生物催化剂稳定性好,能在生物催化剂无法工作的较恶劣的条件下工作,而且可以大量制得。但这方面的研究还处于初级阶段,要走的路还很长。

催化剂能增加反应速率,自然也有些物质能降低反应速率。这种使化学反应速率减慢的物质,可称为**负催化剂**。它们在生产上和科研中也有特殊的用途。例如在塑料或橡胶制品中常要加入一些负催化剂,以减缓其老化的过程,这种负催化剂通常称为**防老剂**。建筑塑料或化纤织物中常要添加一些阻缓着火燃烧的负催化剂,常称为**阻燃剂**等。

最后应该指出:催化剂能改变化学反应的速率,缩短反应时间和生产周期。但一个按热力学规律不能发生的化学反应,加了催化剂后,也决不会发生化学反应。

第二节 化学反应中的能量关系

一、化学热力学的基本概念

1. 化学热力学的研究内容及方法特点

热力学是研究热和其他形式能量间的转换规律的科学,它研究某个体系发生变化时,引起体系的物理量发生变化。或者反过来,当体系的物理量发生变化时,也将引起体系状态的变化。

运用热力学的基本原理来研究化学现象以及与化学变化有关的物理现象,探索化学变化与能量传递、能量交换间的关系及其变化规律,并用以判断化学变化的发生与方向,这样一门科学就称为**化学热力学**。

化学热力学是以热力学第一定律、热力学第二定律及热力学第三定律为基础发展起来的。这些热力学基本定律都是从大量实验事实中总结归纳出来的,有着牢靠的实验基础,是物理化学中最基本的原理。利用热力学第一定律可以计算化学变化中的热效应。利用热力学第二定律可以判断化学变化的方向和限度,以及相平衡和化学平衡中的有关问题。热力学第一、第二定律构成了热力学的主要基础。热力学第三定律是关于低温现象的定律,它阐明了规定熵的数值。有了这个定律,在原则上只要从热化学的数据就能解决有关化学平衡的计算问题,也是很重要的。

热力学的方法是一种演绎的方法。热力学的研究对象是大数量分子的集合体,因此其结论具有统计意义,它只反映大量分子的平均行为,而不适用于个别分子的个体行为。热力学方法的特点是,在研究中不考虑物质的微观结构和反应进行的机理。因此化学热力学只能告诉我们,在某种条件下,某个化学变化能否发生,如能发生,该反应能进行到什么程度。

但不能告诉我们完成这些变化所需的时间,也不能说明化学变化的根本原因及其经历的历程。化学热力学只考虑平衡问题,只计算变化前后的净结果,而不考虑变化进行的细节,也无需知道物质的微观结构。因此它只能对现象之间的联系作宏观的了解,而不能作出微观的说明。尽管如此,化学热力学仍不失为一种非常有用的理论工具,因为它有着极其牢固的实验基础和十分严密的逻辑演绎,因而它的结论具有高度的普遍性和可靠性。

上世纪末,不少科学家试图以石墨为原料制造金刚石,但所有的尝试都以失败告终。后来通过热力学计算知道,只有当压力超过大气压力 15 000 倍时,石墨才有可能变成金刚石。根据热力学的规律,人们终于实现了由石墨制造金刚石的设想。这是热力学原理的成功例证中广为人知的一例。

2. 体系和环境

在化学中,把研究的对象叫做**体系**,把体系以外的部分叫做**环境**。例如研究盐酸和氢氧化钠在水溶液中的反应,那么这个溶液就是研究的体系,而溶液以外的一切其他东西都是环境。如果在体系和环境之间,既有物质交换,又有能量交换,则这体系称为**敞开体系**。如果在体系和环境之间没有物质交换,只有能量交换,则这体系称为**封闭体系**。如果在体系和环境之间,既没有物质交换,也没有能量交换,则这体系称为**孤立体系**。

3. 状态和状态函数

要描述或研究一个体系,必须先确定它的状态。当体系处于某一状态时,体系的一系列性质,例如体系的温度、压力、体积、密度、能量,以及各组分的物理形态(气、液、固等)、化学成分和物质的量等也都是确定的。当体系的这些性质中有一种或几种发生了变化,那么体系的状态也就随之由一种状态改变到另一种状态。我们把上述这些能够表征和确定体系状态的宏观性质称为**状态函数**。例如体系的温度、压力、体积、密度、能量这些物理量都是典型的状态函数。当体系的状态函数值都被确定时,体系就处于确定的状态。反之当体系的状态被指定以后,所有的状态函数值也随之确定了。这些值只取决于体系现在所处的状态,而与其过去曾处于什么状态无关。当体系的状态发生变化时,相应的状态函数也要随之而改变。**改变的量** Δx (x 代表任一状态函数)只取决于**始态** (x_0)和**终态** (x_1): $\Delta x = x_1 - x_0$,而与**变化所经历的途径**无关。这是状态函数的一个重要特性。例如,若将 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 由始态(1mol, 298K, 100kPa, 1dm^3)变为终态(1mol, 348K, 100kPa, 1dm^3),不管变化的具体途径如何,例如可由 298K 先降温到 278K 再加热到 348K;或由 298K 先加热到 398K,再降温到 348K;或是直接由 298K 加热到 348K;或是通过别的任何途径变到 348K,但其状态函数 T 的改变值 ΔT 却总是相同的,仅由始态和终态的温度决定的: $\Delta T = T_2 - T_1 = 348\text{K} - 298\text{K} = 50\text{K}$,而与变化途径无关。

同一体系的各状态函数之间又是互相联系、互相制约的。确定了其中的某些函数值,另外的一些也随之而定了。例如,对理想气体而言,知道了压力、体积、温度和物质的量四个中的任意三个,就可通过气体状态方程算出另一个状态函数,并可通过其他关系式来测求体系的密度、能量等其他状态函数的值。

4. 过程与途径

当体系的状态发生变化时,从始态到终态的变化经过称为**过程**。完成这样一个变化所经历的具体步骤,或者说完成变化的路线,则称为变化的**途径**。热力学的基本过程有下列几种:

恒温过程 变化过程中体系的温度保持不变。
恒压过程 变化过程中体系的压力保持不变。
绝热过程 变化过程中体系与环境间没有热交换。
其他还有恒容过程、循环过程等。

二、热力学能与热力学第一定律

1. 热与功

在化学反应中除了有热能变化之外,还有其他形式的能量变化。在热力学中,把体系与环境之间因温度不同而交换或传递的能量称为**热**,除了热以外的其他一切交换或传递的能量都称为**功**。如膨胀功、电功等。一般用符号 Q 表示热,用符号 W 表示功。并规定**体系吸收热量为正值,体系放出热量为负值,体系对环境所作的功是正值,环境对体系所作的功是负值**。功和热的单位都采用焦耳(J)或千焦(kJ)。

2. 热力学能

体系内部能量的总和称为**热力学能**,用符号 U 表示。热力学能包括体系内各种物质的分子平均动能、分子间势能、分子内部的转动能和振动能、电子运动能、核能等。到目前为止我们还无法知道一个体系热力学能的绝对值。但当体系由一个状态变化到另一个状态时,体系热力学能的变化值可根据体系和环境间的能量交换(即功和热的传递)来确定。热力学能既然是体系内部能量的总和,它就是体系本身的性质,所以只取决于状态。在一定的状态下,体系应有一定的热力学能数值,因此热力学能是一个状态函数。它的变化只决定于体系的始态和终态,而与过程无关。

3. 热力学第一定律

人们经过长期实践证明:能量是不能自生自灭的,但它可以变换形式。这就是**能量守恒定律**,在热力学中也称为**热力学第一定律**。

如果体系由状态(1)(热力学能为 U_1)变化到状态(2)(热力学能为 U_2),在此过程中体系从环境吸热 Q ,对环境作功 W ,根据能量守恒定律,体系热力学能的变化 ΔU 为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。

三、化学反应的热效应与焓

许多化学反应和物理变化都伴随着放热或吸热,称为化学反应或物理变化(如相变)的**热效应**。化学反应的热效应也称为**反应热**。例如由 H_2 与 Cl_2 合成 HCl 时会放热,从石灰石煅烧成石灰时要吸热等等。如果化学或物理变化过程为恒压过程,则相应的热效应称为**恒压热效应**。有许多化学反应是在敞口体系中进行的(如溶液中的酸碱中和、氧化还原反应等),体系的外压即为大气压力,这类反应大多可认为是在恒压条件下进行的,它们的反应热即可看作是恒压热效应,用符号 Q_p 代表。因此,研究恒压热效应对于研究化学反应热具有普遍意义。

现在我们考虑在开口容器中进行的化学反应,如前所述这个反应过程可以认为是一个恒压过程。反应的热效应即为恒压热效应 Q_p 。假定反应过程中,除了体系自身的体积 V 有一个变化 $\Delta V = V_2 - V_1$,并因此对环境作了膨胀功之外,体系没有作其他功(即体系不作非膨胀功)。设该体系在**始态**(即化学反应开始前的状态)和**终态**(即化学反应完成后的状态)