

目 录

第一章 化学概述	1
第一节 化学含义	1
第二节 热化学	5
第三节 化学动力学基础	12
第二章 燃料电池材料	18
第一节 燃料电池内涵	18
第二节 质子交换膜型燃料电池材料	30
第三节 熔融碳酸盐燃料电池材料	34
第四节 固体氧化物燃料电池材料	37
第五节 直接甲醇燃料电池材料	40
第六节 其他类型的燃料电池材料	42
第三章 太阳能电池材料	45
第一节 太阳能电池的含义	45
第二节 太阳能电池的基本原理	50
第三节 典型的太阳能电池及材料	54
第四节 太阳能电池应用	60
第四章 新能源之风能	65
第一节 风及风能基础知识	65
第二节 风力发电机与蓄能装置	74
第三节 风力发电系统的构成及运行	84
第四节 并网风力发电机组的设备	91

第五章 新能源之生物质能源	97
第一节 生物质能与生物质燃烧	97
第二节 生物质气化与热解技术	100
第三节 生物质液化与燃料乙醇	103
第四节 生物柴油	106
第五节 生物沼气技术	108
第六节 生物质能开发利用	112
第六章 新能源之太阳能	114
第一节 太阳和太阳能	114
第二节 太阳能光伏发电	125
第三节 太阳能电池及方阵	131
第四节 充与放电控制器	143
第七章 新能源之氢能	150
第一节 氢的制取	150
第二节 氢的储存	154
第三节 氢的利用	157
第四节 氢能的安全与应用	161
第八章 化工生产与环境保护	164
第一节 基础知识	164
第二节 绿色化学	173
第三节 清洁生产	175
第九章 化工三废的污染与治理	178
第一节 化工废气的污染与治理	178
第二节 化工废水的污染与治理	185
第三节 化工固体废弃物的污染与治理	189
第十章 安全与环保管理	197
第一节 安全管理知识	197
第二节 安全管理制度	199
第三节 环境管理	207
第四节 HSE 管理体系	211
第五节 环境保护原则	212
参考文献	217

第一节 化学含义

一、化学的研究对象及其学科体系

(一) 化学的研究对象

大千世界中方方面面都与化学息息相关。化学是从原子和分子等原子结合态单元(如分子和超分子体系,简称化学单元)层次上研究物质的组成、结构、性质变化规律的科学。化学是处于科学中心环节和具有使用价值并富有创造活力的一门古老而又充满生机的学科。

化学研究的对象是实物,它涉及存在于自然界的物质(如矿物、空气中的气体、海洋里的水和盐、动植物体内的化学成分等)。化学研究物质的化学运动,主要是物质的组成、结构及其性质,其次是研究变化发生的一些外界条件。但最终还要对变化本身的规律进行研究,即反应能否发生、程度如何、有哪些影响因素等,同时也包含变化过程中的一些物理量变化。任何自然科学的最终目标都是要为人类造福,使人类的生活更加美好。它不仅保证人类的生存条件,提高人类的生活质量,还可以延长人类的寿命,例如使粮棉油增产、改善生活、合成药物等。化学的主要任务是创造新物质,以满足人类物质生活的需求。

近年来,低碳环保已经成为社会热点,随着新材料和新分子的发展,绿色化学已经成为化学面临的主要任务之一。它是用化学的技术、原理和方法消除对人体健康、安全和生态环境有毒有害的化学品,因此也称环境友好化学或洁净化学。绿色化学不但有重大的社会、环境和经济效益,还说明化学的负面作用是可以避免的,显现了人的能动性。绿色

化学体现了化学科学、技术与社会的相互联系和相互作用，是化学科学高度发展以及社会对化学科学发展作用的产物，这对化学本身而言是一个新阶段的到来。作为新世纪的一代，不但要了解绿色化学、接受绿色化学，还要致力于发展新的、对环境更友好的化学，以防止化学污染，为绿色化学做出应有的贡献。

（二）化学的学科体系

化学的学科体系一般分为五大分支学科（即化学的二级学科），它们分别是无机化学、有机化学、高分子化学、分析化学和物理化学。

无机化学（Inorganic Chemistry）是研究元素、单质和无机化合物的来源、制备、结构、性质、变化和应⽤的一个化学分支。对于矿物资源的综合利用，近代技术中无机材料及功能材料的生产和研究等都具有重大意义。当前无机化学正处在蓬勃发展的新时期，许多边缘领域迅速崛起，研究范围不断扩大，已形成了无机合成、丰产元素化学、配位化学、有机金属化学、无机固体化学、生物无机化学和同位素化学等领域。无机化学是除碳氢化合物及其衍生物外，对所有元素及其化合物的性质和它们的反应进行实验研究和理论解释的科学，是化学学科中发展最早的一个分支学科。由于最初化学所研究的多为无机物，所以近代无机化学的建立标志着近代化学的创始。对建立近代化学贡献最大的化学家有三人，即英国的波义耳、法国的拉瓦锡和英国的道尔顿。近年来，人们已将无机化学的相关原理应用于玻璃的制备。

有机化学（Organic Chemistry）是研究碳氢化合物及其衍生物的化学，也有人称之为“碳的化学”，有机化学又称为碳化合物的化学，是研究有机化合物的组成、结构、性质、制备方法与应⽤的科学，是化学中极重要的一个分支。含碳化合物被称为有机化合物，是因为以往的化学家认为含碳物质一定要由生物（有机体）才能制造，然而德国化学家弗里德里希·维勒（Friedrich Wohler）在实验室中首次成功合成了尿素（一种生物分子），自此以后有机化学便脱离了传统定义的范围，扩大为含碳物质的化学。

在人类社会发展的漫长岁月中，人们虽然天天与天然高分子材料打交道，但是对它们的科学本性却一无所知，并不知道棉、麻、丝、木材、淀粉等都是天然高分子化合物。高分子化学（Polymer Chemistry）是高分子科学的三大领域之一，是研究高分子化合物的合成、化学反应、物理化学性质、加工成型、应⽤等方面的一门新兴综合性学科。它包括塑料、合成纤维、合成橡胶三大领域。如今，靠高分子合成生产出了五彩缤纷的塑料、美观耐用的合成纤维、性能优异的合成橡胶。高分子合成材料、金属材料 and 无机非金属材料构成了材料世界的三大支柱，而高分子化合物（又称高聚物）的分子比低分子化合物的分子大得多，结构也更为复杂，一般有机化合物的相对分子质量不超过 1000，而高分子化合物的相对分子质量可高达 $10^4 \sim 10^6$ 。

由于高分子化合物的相对分子质量很大，所以在物理、化学和力学性能上与低分子化合物有很大差异，但其组成并不复杂，它们的分子往往是由特定的结构单元通过共价键多次重复连接而成的。同一种高分子化合物的分子链所含的链节数并不相同，所以高分子化合物实质上是由许多链节结构相同而聚合度不同的化合物所组成的混合物，其相对分子质量与聚合度都是平均值。高分子化合物几乎无挥发性，常温下以固态或液态存在。固态高聚物按其结构形态可分为晶态和非晶态，前者分子排列规整有序，而后者分子排列无规则。同一种高分子化合物可以兼具晶态和非晶态两种结构，大多数的合成树脂都是非晶态结构，组成高分子链的原子之间是以共价键相结合的，高分子链一般具有链型和体型两种不同形状。当今世界上作为材料使用的高分子化合物都是以煤、石油等为原料制得低分子有机化合物后再经聚合反应而制成的。

分析化学（Analytical Chemistry）是研究物质组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学，是化学的一个重要分支。分析化学的主要任务是鉴定物质的化学组成（元素、离子、官能团或化合物），测定物质的有关组分含量，确定物质的结构（化学结构、晶体结构、空间分布）和存在形态（价态、配位态、结晶态）及其与物质性质之间的关系等，主要是进行结构分析、形态分析、能态分析。

物理化学（Physical Chemistry）主要研究所有物质系统化学行为的原理、规律和方法。物理化学是在物理和化学两大学科的基础上发展起来的，它以丰富的化学现象和体系为对象，大量采纳物理学的理论成就与实验技术，探索、归纳和研究化学的基本规律和理论，构成化学科学的理论基础，物理化学的水平在很大程度上反映了化学发展的深度。物理化学是以物理的原理和实验技术为基础，研究化学体系的性质和行为，发现并建立化学体系中特殊规律的学科。随着科学的迅速发展和各门学科之间的相互渗透，物理化学与物理学、无机化学、有机化学在内容上存在着难以准确划分的界限，从而不断地产生新的分支学科，例如物理有机化学、生物物理化学、化学物理等。物理化学还与许多非化学学科有着密切联系，例如冶金学中的物理冶金实际上就是金属物理化学。

（三）化学的学科体系中各学科之间的联系

化学是研究物质的性质、组成、结构、变化 and 应用的科学。世界是由物质组成的，化学则是人类用以认识和改造物质世界的主要方法和手段之一，是一门历史悠久而又富有活力的学科，它的成就是社会文明的重要标志。人类的生活能够不断提高和改善，化学在其中起了重要作用。化学是一门综合性、知识性强的中心学科，它在与物理学、生物学、天文学等学科的相互渗透中得到了迅速发展，也推动了其他学科和技术的发展。

化学的发展、兴盛也离不开其他学科的发展和技术进步。元素周期律的发现、卢瑟福的原子结构模型以及薛定谔方程的建立等为化学的发展翻开了崭新的一页，计算机、微

电子、激光等技术的进步为化学工作者探究物质奥秘、进行分子设计和合成提供了更有力的技术支持，化学也因此获得了前所未有的发展。

科学技术的高速发展使得不同学科知识除了向纵深发展之外，还相互渗透、相互转化、相互启迪。仅就化学而言，化学变化虽千变万化，但它与其他学科之间的联系却是非常密切的。化学发展史中无处不渗透着物理学、数学、生物学乃至天文学、地理学的知识，而当今时代中的知识爆炸和更新，更使化学与其他学科的关系达到了水乳交融的地步。

二、工程化学基础的教学对象和目的

工程化学是非化学化工类专业培养现代工程技术管理人才的必修基础课，旨在为读者提供必要的化学理论基础知识和基本原理，帮助其建立物质变化和能量变化的观点，培养分析、处理和解决一般无机化学和分析化学的初步能力，提高读者的基本素质和创新能力。

首先，工程类读者应理解以下三方面的内容：

第一，物质的组成无论多么复杂，它们最终都是由原子组成的，物质的性质首先来自组成物质的不同元素原子的种类、形态和数目。

第二，物质的性质同时来自物质的结构，取决于原子在空间的排布和相互间的作用，这都和原子及其结合态的电子运动状态有关。

第三，物质、材料的功能与内部结构相关，化学变化时的能量与质量紧密联系，能量是物质存在的另一种表现形式。

其次，只有学会辩证地看问题、处理问题，才有可能在工程实践中获得比较理想的功能和应用效果。

最后，在碰到相关的化学问题时有较好的理解能力，运用必要的化学思想解决相关问题。

世界是由物质组成的，而物质又是不以人的意志为转移的客观实在，是可以从感觉上被感知的事物。物质是运动的，运动是物质的基本属性和存在形式。自然科学研究的物质分为实物和场（电磁场、引力场等）两种基本形态，化学研究的对象是实物，场不属于化学研究的范畴。就物质的构造情况来看，大至宇宙天体，小至微观的基本粒子，其间可分为若干层次，如微观、宏观和宇观三个层次。人类对自然的认识不仅有表象式的、定性的描述，还建立了一整套精确的、定量的表达方式，如摩尔、千克、米等，从而使人们对物质世界的认识更生动、更准确。因此，在学习工程化学时应当注重理论与实践相结合、定性定量相结合，二者不可偏废。一方面，物质世界是可以被感知的；另一方面，人类

对物质世界的认识又受到认识水平、实验手段等主客观因素的制约。例如，早就存在于各种烟气中的纳米颗粒（如纳米碳管），只是在高倍电子显微镜出现之后，人类才对它们的“庐山真面目”有所认识。大量事实都在说明一个道理：人类对物质世界的认识有其自身的局限性，今天的结论到了明天就有可能变成谬误。因此，应当自觉地运用唯物辩证法的基本原理指导学习和实践。对人类已有的知识既要虚心学习，又要有怀疑的勇气；既要有继承的能力，又要有打破常规、勇于创新的能力。继承是前提，创新是目的，因为创新是教育的永恒主题，是人类进步的不竭动力。

第二节 热化学

一、热力学的基本概念

热力学是研究系统变化过程中能量转化规律的一门学科。把热力学的理论以及研究方法用于研究化学现象就产生了化学热力学。化学热力学涉及的内容既广又深，下面仅介绍化学热力学最基本的概念、理论、方法和应用。

（一）系统和环境

当用热力学方法研究问题时，首先要确定研究的具体对象。将一部分物质从其他物质中划分出来作为研究对象，这部分物质称为系统。热力学的系统都是由大量的物质微粒所组成的宏观、有限的系统，在系统以外且与系统有密切关系的部分称为环境。系统与环

境之间的“联系”包括能量交换和物质交换。

（二）状态和状态函数

系统中所有宏观性质（压力、温度）的综合表现称为状态。描述体系的状态要用到体系的一系列性质，如物质的量、温度、体积、压力、组成等。当这些宏观性质都有确定值时，体系就处于一定的宏观状态。而体系某性质的数值发生了变化，就是体系的状态发生了变化，通常把体系变化前的状态称为始态，变化后的状态称为终态。由此可知，体系的状态与体系性质的数值是密切相关的。体系的状态发生变化就会引起体系性质数值的变化；体系的状态一定，体系性质也有确定的数值。体系性质的数值与体系状态保持一种函数关系，因此称体系的性质为体系的状态函数。例如，能够描述体系状态的物理量

T 、 V 、 p 等都是体系的状态函数。状态函数具有下述三个特点：

第一，它是系统状态的单值函数，当系统的状态确定之后，它的每一个状态函数都具有单一确定值而不会有多个不等的值。例如，温度是状态函数，系统的状态确定之后温度一定具有单一确定值，是 30°C 就是 30°C ，绝不可能既是 30°C 又是 50°C 。

第二，状态函数的变化值只取决于系统的始态、终态而与变化过程无关。

第三，状态函数间可有一定的依赖关系。

（三）过程和途径

当体系的状态发生变化时，把体系状态变化的经过称为过程，而把完成过程的具体步骤称为途径。热力学中常见的过程有以下几种。

1. 等温过程

即 $T_1 = T_2 = T_{\text{环境}}$ ， $T_{\text{环境}} = \text{定值}$ ；也就是在环境温度恒定的条件下，系统的始态和终态温度相等且等于环境温度的过程。例如，气体在一定温度下压力、体积的改变，人体内部体温恒定条件下的一些生理过程。

2. 等压过程

即 $p_1 = p_2 = p_{\text{环境}}$ ， $p_{\text{环境}} = \text{定值}$ ；也就是在环境压力恒定的条件下，系统的始态和终态压力相等且等于环境压力的过程。例如，滴定操作就是等压过程。

3. 等容过程

即 $V_1 = V_2 = V_{\text{环境}}$ ， $V_{\text{环境}} = \text{定值}$ ；也就是系统的体积保持不变的过程。在密闭容器内进行的过程属于等容过程，例如，在高压锅内进行手术器械消毒、煮饭都是等容过程。

4. 绝热过程

即系统与环境之间没有热交换的过程。理想的绝热过程在实际中是不存在的。当某些过程中系统与环境之间交换的热量很少，或者过程发生得太快，系统和环境来不及交换热量，那么这些过程也可当成绝热过程处理。例如，汽车发动机气缸内的燃烧，气缸壁并非绝热，但由于每一次燃烧时间都极为短暂，因而可以认为每一次燃烧产生的热量全部转化为功和尾气排放，忽略气缸壁的传热。

5. 循环过程

即系统从某一状态出发经一系列变化又回到原来状态的过程。由于循环过程中系统的终态与始态是同一状态，因此状态函数的改变量为零。

(四) 相和态

相是指在一个系统中，物理性质和化学性质完全相同并且组成均匀的部分。只有一个相的系统称为单相系统，含有两个或两个以上相的系统则称为多相系统。对于气态系统，只有一个相是单相系统 H_2S 、 H_2 、 CO_2 的混合气体，虽然有三种气体，但视为一相。对于液态系统，纯液体物质为单相系统，如纯水、乙醚；两种或两种以上的液态组分要看其是否互溶，若互溶则为一相，不互溶则为不同相，如水和乙醇二者互溶，所以为单相，水和乙醚二者不互溶，分层，则为两相。对于固态物质，有几种纯固态便有几个相，且相与相之间有明确的界面。

态是指物质的聚集状态。通常物质的存在状态有三种：气态、液态、固态。目前，物质的聚集状态还有第四态，对气体物质施以高温、放电、热核反应等作用，气体原子便会电离为带电的离子和自由电子，它们的电荷数相等、符号相反，这种状态称为等离子体，即物质的第四态。随着科学技术的发展，物质的聚集状态还可能会有第五态、第六态等。

相和态是两个完全不同的概念，如由乙醚和水构成的系统只有一个状态——液态，却包含两个相。

二、热力学第一定律

(一) 热和功

1. 热

体系状态发生变化时总伴有与环境间进行的能量交换。当体系状态发生变化时，体系与环境之间因温度不同而发生能量交换，这种能量交换的形式称为热，在热力学中常用符号 Q 表示。这里规定：体系从环境吸热时 Q 为正值，体系向环境放热时 Q 为负值。热的单位为焦耳，用符号 J 表示。 Q 不是状态函数，其数值与体系变化的具体途径有关。

2. 功

体系与环境间除热以外以其他形式传递的能量统称为功，通常用符号 W 表示。它包括电功、表面功、膨胀功、机械功等。

功和热都是体系在途径中与环境传递的能量，它们参与体系的过程，即与体系的状态变化相联系，如果没有过程而体系处于一定状态时，则体系与环境之间就不存在能量传递，也就没有功和热。可见功和热不具有状态函数的特征，故不是状态函数。如果说体系的某一状态有多少热或有多少功是毫无意义的，只能说在体系状态发生变化时传递了多少

热、做了多少功。体系完成一个过程时，经历的途径不同，所吸收的热及对外做的功往往是不同的。

（二）热力学能

通常系统的总能量 E 由下述三部分组成：

- （1）系统整体运动的动能 E_T 。
- （2）系统在外力场中的势能 E_v 。
- （3）内能 U ，也称为热力学能，单位为 J。

在化学热力学中，通常研究的是宏观相对静止的系统，无整体运动且无特殊的外力场存在（如离心力场、电磁场等），此时 $E_T = E_v = 0$ ，则 $E = U$ ，所以只考虑热力学能。热力学能是体系内各种形式能量的总和，用 U 表示，具有能量单位。体系的热力学能包括体系中各种粒子（分子、原子、原子核、电子等）的动能（包括平动能、转动能、振动能等）和粒子间相互作用的势能（吸引能和排斥能等）。任何体系在一定状态下的热力学能是一定的，因而热力学能是状态函数。热力学能的变化由下式计算：

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

由于体系内部质点的运动和相互作用异常复杂，体系热力学能的绝对值尚无法确定，但这并不影响热力学能的应用，热力学中往往是通过体系状态变化过程所交换的热和功的量来确定热力学能的改变量 ΔU ，并解决实际问题的。

- （1）系统热力学能升高， ΔU 值为“+”号。
- （2）系统热力学能降低， ΔU 值为“-”号。

（三）热力学第一定律及其应用

1. 热力学第一定律

自然界的所有物质都具有能量，能量又有多种形式。能量可以从一种形式转化为另一种形式，但在转化过程中，能量既不能凭空创造，也不能自行消灭，即总能量保持不变，这就是能量守恒与转化定律。能量守恒与转化定律与细胞学说、生物进化论被称为 19 世纪自然科学的三大发现。能量守恒与转化定律是人们经过无数次实验和实践总结出来的。100 多年前，许多人一度热衷于设计制造第一类永动机，结果均以失败告终，这有力地证明了使能量无中生有只是一种空想。至今还没有发现一件违背能量守恒与转化定律的事例。特别是在 1840 年左右焦耳做了大量热功转化实验，建立了热功当量转化关系，即 $1 \text{ cal (卡)} = 4.184 \text{ J (焦耳)}$ ，从而为能量守恒与转化定律提供了科学依据。将能量守恒与转化定律应用于宏观的热力学系统即为热力学第一定律。热力学第一定律是人类经验的

总结，无数事实都证明了热力学第一定律的正确性。

热力学第一定律有多种表述，但都说明一个问题——能量守恒。其常见表述如下：①不供给能量并可连续不断对外做功的第一类永动机是不可能造成的；②自然界的一切物质都具有能量，能量有多种不同形式，能量可以从一种形式转化为另一种形式，在转化中能量的总值保持不变。

假设有一封闭体系，从始态变化到终态，在状态变化过程中，体系从环境吸热为 Q ，对环境做的功为 W ，根据能量守恒定律应有下列关系：

$$\Delta U = Q + W \quad (1-2)$$

式(1-2)是热力学第一定律的数学表达式。该式表明，封闭体系以热和功的形式传递的能量之和等于系统热力学能的变化。

2. 定容反应热 Q_V

若系统在变化过程中保持体积恒定，此时的反应热称为定容反应热，用符号 Q_V 表示。当只做体积功的化学反应在密封的容器中进行时，反应体系的体积不变，即体积变化量为零 $\Delta V = 0$ ，所以体积功也为零 $W = -p\Delta V = 0$ 。依照热力学第一定律，此时体系的热力学能 ΔU 变化如下：

$$\Delta U = Q + W = Q_V - p\Delta V = Q_V \quad (1-3)$$

上式中 Q_V 的下标“ V ”表示体积不变，其物理意义是：在定容只做体积功而不做其他功的条件下，系统热力学能的改变量在数值上等于定容热。这表明，等容反应热全部用于改变系统的热力学能。 Q_V 只与始态和终态有关，而与途径无关。发生等温等容反应时，系统与环境没有功交换，反应热效应等于反应前后系统热力学能的变化量。使用的测定仪器是弹式量热计，如图1-1所示。

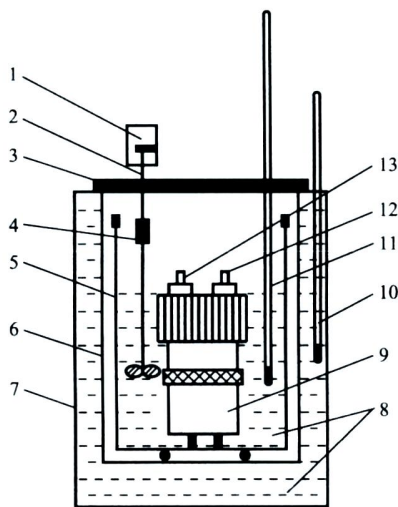


图 1-1 弹式量热计

1- 马达；2- 搅拌器轴；3- 外套盖；4- 绝热轴；5- 量热内桶；6- 外套内壁；7- 量热计外套；8- 水；9- 钢弹；10- 水银温度计；11- 传感器；12- 钢弹进出气阀；13- 钢弹电极

反应物放置在密封的钢弹里，并通入高压氧气，再将钢弹放入有绝热外壁的量热计中。量热计内有一定量的水，还有温度计和搅拌器。反应时通电使钢弹内的反应物在高压中燃烧，放出的热使量热计中水的温度升高。整个系统的温度变化可以通过温度计测得。整个仪器系统的热容也称为“水当量”，可以用已知燃烧热的标准物质进行标定。

3. 定压反应热 Q_p

在等温、等压、不做有用功的条件下，热力学第一定律可以写成：

$$Q_p = \Delta U - W_{\text{体}} \quad (1-4)$$

因为体系对环境做功， $W_{\text{体}}$ 规定为负值，所以等压时 $W_{\text{体}} = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$ ，因此式 (1-4) 可以写成：

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (1-5)$$

又因为 $\Delta U = Q_V$ ，所以定压反应热和定容反应热的关系是：

$$Q_p = Q_V + p\Delta V \quad (1-6)$$

这说明在定容条件下进行反应时，体系吸收的热增加了体系的热力学能；在定压条件下进行反应时，体系吸收的热除了增加体系的热力学能外，还有一部分用于做体积功 $p\Delta V$ 。但对于反应物和产物都是固体或液体物质的反应，反应前后体系的体积变化很小，所以 $p\Delta V$ 与 ΔU 相比可以忽略不计。

对于有气体参加或生成的反应， $p\Delta V$ 不能忽略。若把气体都看作理想气体，当反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时， $p\Delta V = \sum(\text{B}, \text{g})RT$ ，其中 $\sum(\text{B}, \text{g})$ 为反应物和产物中气相物质的计量数之和（用生成物的计量数减去反应物的计量数）， T 为定值温度， R 为摩尔气体常数。

三、焓

（一）焓的定义

U 、 p 、 V 都是体系的状态函数，它们的组合 $(U + pV)$ 也一定是体系的状态函数，为此热力学上将 $(U + pV)$ 定义为一个新的状态函数，称为焓，用符号 H 表示：

$$H = U + pV \quad (1-7)$$

由式 (1-7) 可知，因目前还不能测定出体系热力学能 U 的绝对值，所以也不能确定焓的绝对值，焓具有能量的单位。

同时， $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ ，表明当封闭体系在不做其他功的等压过程中，体系所吸收的热在数值上等于该体系焓的改变量。因此，人们通常用 ΔH 表示等压过程的熔化热、汽化热、反应热。因此，若化学反应的 $\Delta H > 0$ ，表示等压条件下体系从环境吸热，

此类反应为吸热反应；若化学反应的 $\Delta H < 0$ ，表示等压条件下体系向环境放热，此类反应为放热反应。

焓的性质讨论：

(1) 因为热力学能 U 无绝对值，则焓 H 也是相对值。在热力学体系中，要确定的只是焓的变化量，且 $\Delta H = Q_p$ 。

(2) 焓是状态函数， ΔH 的值只与体系状态有关，与过程和途径无关。

(3) 当体系发生变化时 $H = U + pV$ 有两种形式，即积分形式：

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1-8)$$

微分形式：

$$dH = dU + pdV \quad (1-9)$$

(4) 化学反应往往是在等温等压条件下进行的。如果以某个化学反应作为体系，那么该体系由始态（反应物）经过一过程（化学反应）到终态（生成物），体系在变化过程中所吸收或放出的热（反应热） Q_p 在数值上就等于体系的焓变 ΔH ，即生成物的总焓与反应物总焓的差值：

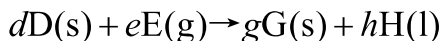
$$Q_p = \Delta H = \left(\sum \nu_j H \right)_{\text{产}} - \left(\sum \nu_i H \right)_{\text{反}} \quad (1-10)$$

因此，若要求得某一化学反应的反应热，只要知道各反应物和产物的焓变，就可根据式 (1-10) 计算出来，而不必考虑其变化的具体途径了。

(二) 标准摩尔反应焓

1. 反应进度

在讨论化学反应的热效应时，需要引入反应进度的概念，以符号 ξ 表示。若将化学反应



简写作 $0 = \sum_B \nu_B$ ， ν_B 为物质 B 的化学计量数，它的量纲为 1，对反应物取负值，对产物取正值，其定义为：

$$\xi = n_B - n_B(0) / \nu_B \quad \text{或} \quad d\xi = dn_B / \nu_B \quad (1-11)$$

式中， $n_B(0)$ 和 n_B 分别为反应初始及反应进行到某时刻参加反应的 B 的物质的量。

反应进行到任意时刻，用任一反应物或产物表示反应进度都是等价的，即反应进度与反应组分的选择无关。对同一个化学反应，使某反应物反应掉的量相同，即 $n_B - n_B(0)$ 相同，若化学计量方程式写法不同，则由于 ν 不同而使反应进度 ξ 也不同，即反应进度与

反应方程式的写法有关。

2. 标准摩尔反应焓

在恒温下化学反应的反应进度由 ξ_1 变为 ξ_2 时的焓变以 $\Delta_r H$ 表示，下角标“r”表示反应，称为反应焓变或反应焓，单位为 J 或 kJ。

摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ 定义为：

$$\Delta_r H_m = \lim_{(\xi_1 - \xi_2) \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta_r H}{\xi_1 - \xi_2} \right) = \frac{d_r H}{d\xi} \quad (1-12)$$

同理可以定义摩尔反应热力学能 $\Delta_r U_m$ 。它们的单位均为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，注意这里的“mol”是反应进度的单位，而不是物质的量的单位，即 $\Delta_r U_m$ 是单位反应进度的反应焓， dU_m 是单位反应进度的反应热力学能。由于反应进度 ξ 与化学计量方程式的写法有关，因此 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 也与化学计量方程式的写法有关。

化学反应多种多样，反应条件可能千变万化。为了使测得的 $\Delta_r H$ 值具有可比性，规定了一些测定条件。热力学中常用标准摩尔反应焓这个概念，它是化学反应系统中各个组分都处于标准状态下测得的反应焓。完整表示标准摩尔反应焓的符号为 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ，其中 Δ 表示变化值，下标“r”表示化学反应，H 的上标“ $\ominus$ ”代表热力学标准状态（简称标准态），下标“m”代表按照所给反应方程式发生 1 mol 反应，括号里的 T 是指定的温度，如果没有特别标明，温度均指 298.15 K，它是热力学数据表中最常采用的温度。

3. 热化学方程式

热化学方程式是表示化学反应和相关反应摩尔热力学能 $\Delta_r U_m$ （或 $\Delta_r H_m$ ）关系的式子。因为反应焓的数值与物质所处的状态有关，因此热化学方程式不仅要注明参加反应物质的种类及反应的反应焓，还要注明参加反应物质的相态、反应温度、压力等。

第三节 化学动力学基础

化学热力学可以预测反应发生的可能性，但无法解释反应的速率及反应的机理等现实性问题，因为热力学只考虑反应始态与终态之间的差别，而不考虑变化过程的细节。但化学反应实际上的发生，以及反应机理需要用化学动力学的相关知识来解决。化学动力学是研究化学反应速率及其机理的学科，其基本任务是研究各种因素对反应速率的影响，揭示化学反应的历程。它从动态角度由宏观表象到微观分子水平研究化学反应的速率和反应机理，了解温度、压力、催化剂等外界因素对化学反应速率的影响。研究化学动力学的目

的就是控制化学反应，使反应按人们所希望的速率进行，并得到人们所希望的反应产物。

一、化学反应速率及其方程

(一) 化学反应速率的概念和测定

化学反应速率是表示化学反应进行快慢的物理量。不同的化学反应有些进行得很快，几乎瞬间完成，例如爆炸反应、照相胶片发生的感光反应、强酸和强碱的中和反应等；有些却进行得很慢，如钟乳石的生长、岩石的风化、铂的衰变等，历时千百万年才有显著的变化。不仅如此，即使同一反应，在反应条件不同时速率也会大不相同。

为了定量地比较反应的快慢，必须了解反应速率的概念。按传统的说法，反应速率 (Reaction rate) 是指在一定条件下单位时间内某化学反应的反应物转变为生成物的速率。对于均匀体系的恒容反应，习惯上用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示，并且取正值。浓度的单位通常用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示，时间单位视反应快慢可分别用秒(s)、分(min)或小时(h)表示。这样，化学反应速率的单位可以为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 等。

化学反应的平均速率是反应进程中某时间间隔 (Δt) 内参与反应的物质的量的变化量，可以用单位时间内反应物减少的量或者生成物增加的量来表示，一般表示为：

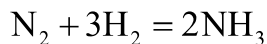
$$r = |\Delta n_B / \Delta t| \quad (1-13)$$

式中， Δn_B 是时间间隔 $\Delta t (= t_{\text{终态}} - t_{\text{始态}})$ 内参与反应的物质 B 的物质的量， $\Delta n_B = n_{\text{终态}} - n_{\text{始态}}$ 。

对于在体积一定的密闭容器里进行的化学反应，可以用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示：

$$r = |\Delta c_B / \Delta t| \quad (1-14)$$

式中， Δc_B 是参与反应的物质 B 在 Δt 时间间隔内发生的浓度变化。取绝对值的原因是反应速率无论大小，总是正值。例如，在给定条件下，合成氨的反应：



用参与反应的三种物质的浓度在单位时间内的变化量表达时，有：

$$r = -\Delta c(\text{H}_2) / \Delta t \quad (1-15)$$

$$r' = -\Delta c(\text{N}_2) / \Delta t \quad (1-16)$$

$$r'' = \Delta c(\text{NH}_3) / \Delta t \quad (1-17)$$

式 (1-15) 和式 (1-16) 中的负号保证了速率取正值，因为，对于反应物，浓度的变化是负值。为避免混乱，最彻底的方法是采取一种新的表达法，不管用哪一种物质的浓度