

卓越
工程师教育培养计划系列教材
ZHUOYUE GONGCHENGSHI
JIAOYU PEIYANG JIHUA XILIE JIAOCAI

魏金枝 秦梅 主编 孙晓君 主审

工科大学化学

GONGKE DAXUE HU

学工业出版社

卓越工程师教育培养计划系列教材

工科大学化学

魏金枝 秦 梅 主编
孙晓君 主审



化学工业出版社

60391738-010 · 北京 ·

《工科大学化学》是高等院校非化学化工类工科有关专业的化学素质课程教材。

《工科大学化学》主要包括化学基础理论和应用化学两部分。其中化学基础理论涵盖化学反应基本规律、溶液化学与离子平衡、氧化还原反应与电化学基础、物质结构基础等化学原理的相关基础知识。应用化学部分注重化学与工程实际、化学与全球热点相联系，重点关注金属元素与金属材料、化学与无机非金属材料、高分子化合物与高分子材料、化学与环境、化学与能源等主题。

为了开阔学生的视野，了解和跟踪化学发展的前沿，拓宽获取信息的通道，《工科大学化学》还设置了“知识链接”、“网络导航”，提供了理论知识应用于实际的具体典范，有助于提高学生兴趣、激发学习动力，实现学以致用、以用促学的教学目的。

本书适合于高等院校非化学化工类工科有关专业本科生学习使用，也可供相关人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工科大学化学/魏金枝, 秦梅主编. —北京: 化学工业出版社, 2015. 8

卓越工程师教育培养计划系列教材

ISBN 978-7-122-24416-1

I. ①工… II. ①魏…②秦… III. ①化学-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 138936 号

责任编辑: 徐雅妮

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 王素芹

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 322 千字 2015 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前言

在科技迅猛发展的现代社会，化学在人们的衣食住行及各行各业中扮演着越来越重要的角色，化学已渗透到航空航天、军事国防、信息技术、新能源开发及环境保护等各个领域。高校作为培养适应未来社会的高科技人才的摇篮，应担负起提高学生自然科学素养、注入绿色化学思想及环保理念、赋予创新精神与创造能力的教育使命。

作为工科专业的大学生应掌握一定的化学知识与原理，并能将其灵活地运用于日常生活及工作中。工科大学化学作为实现这一使命的载体，在教给学生与生活紧密相关的、具有时代气息的化学知识与技术原理的同时，还应将学生培养成对科学技术与社会相互关系具有正确认识 and 理解的公民。基于此，编者在总结多年大学化学教学实践的基础上，参考国内外优秀教材和科技成果，融基础知识与科技、社会、环境为一体，编写此书。本书在篇幅的设置上做到化学基础理论与化学知识的应用内容权重相当。在内容上弱化化学机理的纵深探讨，强化化学基础知识及理论与工程实际的联系，突出体现工科化学的特色，增进学生对于化学的欣赏与了解。例如，第5~7章重点阐述了金属材料、无机非金属材料及高分子材料在日常生活、工农业生产及高技术领域的应用；第8章重点阐述了环境污染的成因及工程处理原理。

此外，本书还设置了“知识链接”、“网络导航”，为学习者开辟了更新的知识视野，提供了更便捷的信息通道——通过 Internet 进入更广阔的“知识海洋”。

本书的第1、2、4章由秦梅编写，第3、5~9章由魏金枝编写，全书由孙晓君教授主审。在本书编写过程中，姜俊艳、张少平、杨萍承担了资料的整理和书稿的校对工作。

本书在编写过程中参考并借鉴了已出版的相关教材及研究成果，并在书后的参考文献中列出，在此向这些作者表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限，书中难免出现不妥之处，敬请同行和读者批评指正。

编者

2015年3月

目 录

第1章 化学反应基本规律 / 1

1.1 化学反应中的能量关系	1
1.1.1 热力学基本概念	1
1.1.2 热力学第一定律	2
1.1.3 化学反应热效应	4
1.2 化学反应的方向	8
1.2.1 自发过程	8
1.2.2 熵	9
1.2.3 吉布斯函数变与化学 反应方向	10
1.3 化学反应进行的程度 和化学平衡	13
1.3.1 化学平衡	13
1.3.2 标准平衡常数与标准 吉布斯函数变	16
1.3.3 化学平衡的移动	17
1.4 化学反应速率	20
1.4.1 化学反应速率的表示	20
1.4.2 反应速率理论和活化能	21
1.4.3 影响化学反应速率的因素	22
知识链接	25
习题	27

第2章 溶液化学与离子平衡 / 31

2.1 溶液的通性	31
2.1.1 溶液的蒸气压下降	31
2.1.2 溶液的沸点升高及 凝固点下降	32
2.1.3 溶液的渗透压	33
2.2 酸碱平衡	35
2.2.1 酸碱理论	35

2.2.2 弱酸和弱碱的解离平衡	36
2.2.3 同离子效应与缓冲溶液	38
2.3 配位平衡	41
2.3.1 配位化合物的组成	41
2.3.2 配合物的命名	43
2.3.3 配位反应与配位平衡	43
2.3.4 配位平衡的移动	44
2.4 沉淀-溶解平衡	45
2.4.1 溶解度	45
2.4.2 溶度积	45
2.4.3 沉淀的生成和溶解	47
2.4.4 两种沉淀之间的平衡	48
拓展阅读	50
知识链接	51
习题	53

第3章 氧化还原反应——电化 学基础 / 56

3.1 氧化还原反应	56
3.1.1 氧化数	56
3.1.2 氧化还原	57
3.2 原电池与电极电势	57
3.2.1 原电池	57
3.2.2 电极电势	59
3.2.3 影响电极电势的因素	61
3.2.4 原电池电动势与吉布斯 自由能变之间的关系	63
3.2.5 电极电势的应用	63
3.3 电解的基本原理和应用	65
3.3.1 电解池	65
3.3.2 分解电压	65

3.3.3 电解产物	66
3.4 金属的腐蚀与防护	67
3.4.1 化学腐蚀	67
3.4.2 电化学腐蚀	68
3.4.3 金属腐蚀的防护	69
知识链接	70
习题	71

第4章 物质结构基础 / 73

4.1 原子结构与周期性	73
4.1.1 微观粒子运动的基本特征	73
4.1.2 核外电子的运动状态	75
4.1.3 多电子原子核外电子 排布式	79
4.1.4 原子的电子结构和 元素周期律	84
4.2 分子结构与化学键	89
4.2.1 化学键	89
4.2.2 离子键与离子化合物	89
4.2.3 共价键与共价化合物	90
4.3 分子间作用力和氢键	96
4.3.1 分子的极性和偶极矩	96
4.3.2 分子间力	97
4.3.3 氢键	99
4.4 晶体结构	100
4.4.1 晶体的特征	100
4.4.2 晶体的基本类型	100
知识链接	104
习题	105

第5章 金属元素与金属材料 / 108

5.1 金属元素概述	108
5.1.1 金属的分类	108
5.1.2 主族金属元素	109
5.1.3 过渡金属元素	110
5.2 金属及合金材料	111
5.2.1 钢铁(铁碳合金)	112
5.2.2 有色金属及合金	113
5.2.3 新型金属材料	116

5.3 金属材料的电化学加工	120
5.3.1 电镀	120
5.3.2 电铸	121
5.3.3 电解抛光	121
5.3.4 电解加工	122
5.3.5 阳极氧化	122
知识链接	123
网络导航	123
习题	124

第6章 化学与无机非金属材料 / 125

6.1 传统无机非金属材料	125
6.1.1 硅酸盐	125
6.1.2 陶瓷	126
6.1.3 水泥	128
6.1.4 玻璃	130
6.2 新型无机非金属材料	131
6.3 无机非金属基复合材料	132
6.3.1 纤维增强无机非金属 基复合材料	133
6.3.2 颗粒增强无机非金属 基复合材料	134
知识链接	134
网络导航	135
习题	135

第7章 高分子化合物与高分子材料 / 136

7.1 高分子化合物概述	136
7.1.1 高分子化合物的合成	136
7.1.2 高分子化合物的结构	137
7.1.3 高分子化合物的性能	138
7.2 通用高分子材料	140
7.2.1 塑料	140
7.2.2 橡胶	143
7.2.3 纤维	145
7.3 功能高分子材料	148
7.3.1 聚合物光导纤维	148
7.3.2 超强吸水高分子	149

7.3.3 高分子压电材料	151
7.4 聚合物基复合材料	152
7.4.1 增强剂	152
7.4.2 聚合物基体	153
7.4.3 聚合物基复合材料的 应用	154
知识链接	155
网络导航	155
习题	156

第8章 化学与环境 / 157

8.1 概述	157
8.2 水污染与治理	157
8.2.1 水体主要污染物	157
8.2.2 给水处理系统	162
8.2.3 废水(污水)处理系统	164
8.2.4 节约水资源	165
8.3 大气污染与防治	166
8.3.1 大气中主要污染物	167
8.3.2 空气质量评价	168
8.3.3 全球性大气环境问题	168
8.4 固体废物的处理和利用	173
8.4.1 固体废物及分类	173
8.4.2 固体废物对环境的危害	174
8.4.3 固体废物的处理及利用	174
知识链接	177
网络导航	178
习题	179

第9章 化学与能源 / 180

9.1 能源分类与能源问题	180
9.1.1 能源分类	180
9.1.2 能源问题	181
9.2 常规能源	181
9.2.1 煤炭	181
9.2.2 石油	183
9.2.3 天然气	184
9.3 化学电池	185
9.3.1 原电池	185

9.3.2 蓄电池	186
9.3.3 燃料电池	187
9.4 新能源	188
9.4.1 太阳能	188
9.4.2 生物质能	189
9.4.3 风能	191
9.4.4 核能	191
9.4.5 氢能	193
9.4.6 海洋能	193
9.4.7 天然气水合物	194
9.4.8 地热能	194
9.4.9 油页岩和油砂	195
9.5 节能	195
知识链接	196
网络导航	198
习题	199

附录 / 201

附表1 一些物质的热力学性质 (298.15K 和 100kPa)	201
附表2 一些弱电解质的解离常数 (298.15K 和 100kPa)	206
附表3 一些微溶化合物的溶 度积常数	206
附表4 标准电极电势 (298.15K 和 101.325kPa)	208

参考文献 / 212

第1章

化学反应基本规律

研究化学反应的基本规律主要是要揭示化学反应或过程中能量的交换和传递、反应进行的方向和程度以及反应速率等方面的问题。

事实上,在生活和生产实践中,人们更关心物质发生变化的可能性、现实性以及实现这些变化所需要的时间。掌握化学反应的基本规律,人们就可以认识、利用化学反应,从而实现甚至是可以控制和设计化学反应,缩短完成反应的时间。本章着重介绍以下几个基本规律:反应的能量和能量守恒、反应的方向、限度和速率。这些基本规律在一些重要反应中的应用(如离子反应、氧化还原反应、有机高分子反应等),将在后面的章节中陆续介绍。

1.1 化学反应中的能量关系

化学反应纷繁复杂,千差万别,无论哪种化学反应过程中都伴随着能量变化。热力学是物理学的一个组成部分,运用热力学的基本原理研究化学反应中的能量变化,就构成了化学的一个重要分支学科——化学热力学。

1.1.1 热力学基本概念

(1) 系统与环境

宇宙中各种事物之间都是相互联系的。为了研究方便,常把作为研究对象的那一部分物质称为系统,系统以外与系统密切相关的部分称为环境。应该指出,系统和环境的划分完全是人为的,只是为了研究问题的方便。但一经指定,在讨论问题的过程中就不能任意更改了。还要注意,系统和环境是共存的,缺一不可。例如,把溶有化学物质的水溶液放在烧杯中,研究它的化学反应,该溶液就可作为一个系统。与该溶液密切联系的烧杯及其烧杯以外的其他物质称为环境。

系统和环境之间常进行着物质或能量的交换,按交换的情况不同,热力学系统可分为三类。

① 敞开系统:系统与外界之间既有物质的交换,又有能量的交换;

② 封闭系统:系统与外界之间没有物质的交换,只有能量的交换;

③ 孤立系统:系统与外界之间既没有物质的交换,也没有能量的交换。

例如,要研究烧杯中的热水与环境之间的物质及能量交换情况:此时热水是研究对象,即系统。当烧杯是敞口时,此系统为敞开系统。因为这时在烧杯内外除有热量交换外,还不断产生水蒸气。如果在烧杯上加一个密封塞,此系统就成为封闭系统,因为这时系统与环境之间只有能量的交换。如果再加上保温层,则此系统就接近是孤立系统了。当然,绝对的孤立系统是不存在的。

实际上,自然界的一切事物都是相互关联的,系统是不可能完全与环境隔离的。所以,孤立系统只是一个理想化的系统,客观上并不存在。但孤立系统的概念在热力学中却是一个不可缺少的、十分重要的概念,在以后的讨论中会经常遇到。

(2) 状态与状态函数

系统的状态是系统的各种物理性质和化学性质的综合表现。系统的状态可以用压力、温度、体积、物质的量等性质进行描述,它们都是宏观的物理量。当系统的这些性质都具有确定的量值时,系统就处于一定的状态;这些性质中有一个或几个发生变化,系统的状态可能随之发生变化。在热力学中,把这些用于确定系统状态的物理量称为状态函数。

状态函数的一个重要特点是,其量值只取决于系统所处的状态,而与具体的过程无关。当系统由某一状态变化到另一状态时,状态函数的改变量只取决于系统变化前所处的状态(始态)和变化后所处的状态(终态),而与实现这一变化所经历的具体方式无关。



图 1-1 氮气的状态变化

现以氮气($n=1.00\text{mol}$)的状态变化为例。它由始态(303K, 0.1MPa)变成终态(373K, 0.1MPa),可以有两种不同的途径,如图 1-1 所示。然而,不管是直接加热一步达到终态,还是经过冷却先到中间态(283K, 0.1MPa),然后再加热,经两步达到终态,只要始态和终态一定,则其状态函数(如温度 T)的改变量(ΔT)却是定值,即

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 373\text{K} - 303\text{K} = 70\text{K}$$

掌握状态函数的性质和特点,对于学习化学热力学是很重要的。因为,状态函数的特性是热力学研究问题的重要基础,也是进行热力学计算的依据。

(3) 过程与途径 系统的状态在外界条件改变时会发生变化,这种变化称为过程。完成这一变化的具体路线称为途径。根据过程发生时的条件不同,通常可将过程分为以下几类。

① 恒温过程:系统的始态温度与终态温度相同,并且过程中始终保持这个温度,这种过程叫做恒温过程。

② 恒压过程:系统始态的压力与终态的压力相同,并且过程中始终保持这个压力,这种过程叫做恒压过程。这类过程很普遍,敞口容器中进行的化学反应都可视为恒压过程。

③ 恒容过程:系统始态的体积与终态的体积相同,过程中始终保持同样的体积,这种过程叫做恒容过程。

1.1.2 热力学第一定律

(1) 热力学能

热力学能又称内能,是系统内部各种能量的总和,用符号 U 表示。热力学能包括了

系统中分子的平动能、转动能、振动能、电子运动能、核能等，但不包括系统整体运动时的动能和系统整体处于外力场中具有的势能。对于任意给定的系统，在状态一定时，系统的热力学能具有一定的数值，即热力学能是状态函数。当系统状态发生变化时，其热力学能也随之发生改变。此时，热力学能的改变量只取决于系统的始态和终态，而与其变化的途径无关。由于系统内部质点的运动及相互作用很复杂，所以无法知道一个系统热力学能的绝对数值。但系统状态变化时，热力学能的改变量 (ΔU) 可以从系统和环境所交换的热和功的数值来确定。在化学变化中，只要知道热力学能的改变量就可以了，无需追究它的绝对数值。

(2) 功和热

热和功是系统状态变化时与环境之间交换或传递能量的两种不同形式。在系统与环境之间由于温度的不同而传递的能量称为热，用符号 Q 表示。通常规定：系统从环境吸收热量 Q 为正值，系统放出热量 Q 为负值。

系统与环境之间除了热以外，以其他形式交换的能量统称为功，用符号 W 表示，并规定：系统对环境做功 W 为负值，环境对系统做功 W 为正值。功有多种形式，如电功、机械功等。其中系统与环境之间因体积变化所做的功称为体积功；除体积功之外，系统与环境之间以其他形式所做的功称为非体积功，如电功、表面功等。热化学中所涉及的功，一般指体积功，它是指系统在反抗外压发生体积变化而引起的系统与环境之间交换的功。如图 1-2 所示，一圆筒内盛有气体，圆筒上有一无质量、无摩擦力的表面积为 A 的理想活塞，作用在活塞上的外压为 p_e ，圆筒内气体膨胀将活塞向外推动的距离 Δl ($=l_2 - l_1$)。由于气体膨胀时要反抗外压做功，所以系统所做的体积功为

$$W = -F_e \Delta l = -p_e A \Delta l = -p_e \Delta V = -p_e (V_2 - V_1) \quad (1-1)$$

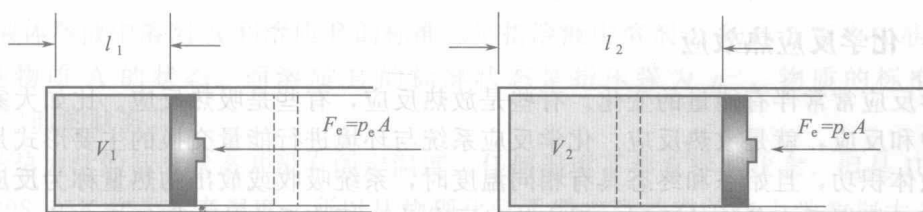


图 1-2 体积功示意

热和功的单位均为能量单位。按法定计量单位，以 J (焦) 或 kJ (千焦) 表示。必须注意，热和功是体系发生变化时与环境进行能量交换的两种形式。也就是说，只有当系统经历某种过程时，才能以功和热的形式与环境交换能量。系统的状态没有变化，系统与环境之间就没有能量交换，也就没有热和功，因此，热和功与内能不同，它们不是状态函数。不能说某系统含有多少热或者多少功，但是可以说某系统在变化过程中吸收或放出多少热，做了多少功。

(3) 热力学第一定律

“自然界中一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，在转化的过程中能量的总量不变”，这就是能量守恒和转化定律。将能量守恒和转化定律具体应用到热力学系统中，就得到热力学第一定律。其数学表达式为

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

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

式(1-2)表明, 封闭系统发生状态变化时, 其热力学能的变化等于系统吸收的热量与环境对系统做的功之和。应该注意的是, 在恒容过程中, 系统与环境之间没有体积功交换, 即 $W=0$ 。

例 1-1

能量状态为 U_1 的某一系统, 吸收 550J 的热, 又对环境做了 400J 的功。求系统的能量变化和终态能量 U_2 。

解: 由题意得知, $Q=550\text{J}$, $W=-400\text{J}$, 所以

$$\Delta U = Q + W = 550\text{J} - 400\text{J} = 150\text{J}$$

又因 $U_2 - U_1 = \Delta U$

$$\text{所以 } U_2 = U_1 + \Delta U = U_1 + 150\text{J}$$

答: 系统的能量变化为 150J; 终态能量为 $U_1 + 150\text{J}$ 。

例 1-2

与【例 1-1】相同的系统, 开始能量状态为 U_1 , 系统放出 100J 的热, 环境对系统做了 250J 的功。求系统的能量变化和终态能量 U_2 。

解: 由题意得知, $Q=-100\text{J}$, $W=250\text{J}$, 所以

$$\Delta U = Q + W = -100\text{J} + 250\text{J} = 150\text{J}$$

$$U_2 = U_1 + \Delta U = U_1 + 150\text{J}$$

答: 系统的能量变化是 150J; 终态能量是 $U_1 + 150\text{J}$ 。

从上述两个例题可以清楚地看到, 系统的始态 (U_1) 和终态 ($U_2 = U_1 + 150\text{J}$) 确定时, 虽然变化途径不同 (Q 和 W 不同), 热力学能的改变量 ($\Delta U = 150\text{J}$) 却是相同的。

1.1.3 化学反应热效应

化学反应常常伴有能量的变化。有些是放热反应, 有些是吸热反应。比如大家所熟悉的酸碱中和反应, 就是放热反应。化学反应系统与环境进行能量交换的主要形式是热。通常把只做体积功, 且始态和终态具有相同温度时, 系统吸收或放出的热量称为反应热或反应热效应。根据反应条件的不同, 反应热又可分为: 恒容反应热与恒压反应热。

(1) 恒容反应热

如果系统在变化过程中, 体积始终保持不变, 则系统不做体积功, 即 $W=0$ 。根据热力学第一定律

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

式中, Q_V 表示恒容反应热, 右下角字母 V 表示恒容过程。式(1-3)的物理意义是: 在恒容条件下进行的化学反应, 其反应热等于该系统中热力学能的改变量。

(2) 恒压反应热

通常, 许多化学反应是在“敞口”容器中进行的, 系统压力与环境压力相等。即 $\Delta p=0$, 这时的反应热称为恒压反应热, 用 Q_p 表示。若系统只做体积功 $W = -p\Delta V$, 则热力学第一定律可写成

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

$$\text{即 } Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (1-4)$$

在恒压过程中, $p_1 = p_2 = p$, 因此, 可将式 (1-4) 改写为

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

即
$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \quad (1-5)$$

式中, U 、 p 、 V 都是系统的状态函数, $(U + pV)$ 的复合函数也是系统的状态函数。这一新的状态函数, 热力学定义为焓, 以符号 H 表示, 即

$$H \equiv U + pV \quad (1-6)$$

当系统的状态改变时, 根据焓的定义式 (1-6), 式 (1-5) 就可写为

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-7)$$

式中, ΔH 是焓的改变量, 称为焓变。式 (1-7) 表明, 恒压过程的反应热 (Q_p) 等于状态函数焓的改变量, 即焓变 (ΔH)。 ΔH 是负值, 表示恒压下反应系统向环境放热, 是放热反应; ΔH 是正值, 系统从环境吸热, 是吸热反应。

由焓的定义式 (1-6) 可知, 焓具有能量单位。又因热力学能 (U) 和体积 (V) 是状态函数, 都具有加和性, 所以焓也具有加和性。由于热力学能的绝对值无法确定, 所以焓的绝对值也无法确定。实际上, 一般情况下, 可以不需要知道焓的绝对值, 只需要知道状态变化时的焓变 (ΔH) 即可。

(3) 热力学标准状态

对于不同的系统或同一系统的不同状态, 热力学状态函数具有不同的数值, 而热力学能 U 、 H 及后面要讲的 G (也是状态函数) 的绝对值均无法确定。为了比较它们的相对值, 需要规定一个状态作为比较的标准。我们把压强 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 下该物质的状态称为标准状态, 简称标准态, 右上角的“ \ominus ”是表示标准态的符号。标准态的规定如下。

① 纯理想气体 B 或混合理想气体中的组分 B 的标准态是指温度为 T 、压强或分压为 p^\ominus 的状态。

② 纯液体 (或纯固体) 物质的标准态即标准压强为 p^\ominus 下的纯液体 (或纯固体)。

③ 液体溶液中溶剂 A 和溶质 B 的标准态是指溶液中溶剂 A 的标准态为标准压强 p^\ominus 时液体纯物质 A 的状态。而溶质 B 的标准状态是指压强为 p^\ominus , 物质的标准浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的状态。

化学热力学的标准状态并没有限定温度, 任何温度下都有标准状态, 但是 IUPAC 推荐选择 298.15K 作为参考温度, 所以从物理化学手册查到的有关热力学数据大多是温度为 298.15K 时的数据。

(4) 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。反应的热效应不仅与反应进行时的条件有关, 还与反应物和产物的存在状态等因素有关。因此, 书写热化学方程式必须注意以下几点。

① 习惯上将化学反应方程式写在左边, 相应的热效应写在右边, 两者之间用逗号或分号联系。通常用 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示反应热。其中下标“r”表示反应, “m”表示摩尔。

② 必须标明反应的温度。若温度为 298.15K, 可以省略温度。因为反应的焓变随温度而改变。

③ 必须标明物质的聚集状态。聚集状态不同, 热效应也不同。物质为气体、液体和固体时分别用 g、l 和 s 表示。固体有不同晶态时, 还需将晶态注明, 如 S (正交)、S (单

斜)、C(石墨)、C(金刚石)等。如果参与反应的物质是溶液,则需注明其浓度,用aq表示水溶液。如NaOH(aq)表示氢氧化钠的水溶液,NaOH(aq,∞)表示无限稀释的氢氧化钠的水溶液。

④ 同一化学反应,当化学计量数不同时,反应热也不同。例如



值得注意的是,热化学方程式表示一个已经完成的化学反应,例如反应



表示在298.15K、标准状态下,当1mol C(s)和1mol O₂(g)反应生成1mol CO₂(g)时,放热393.51kJ。

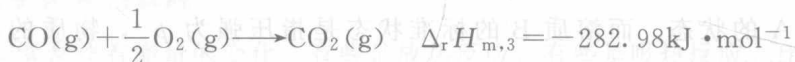
(5) 化学反应标准焓变的计算

1) 盖斯定律

化学反应的热效应一般可以通过实验测得。但是许多化学反应由于反应时间长、条件难以控制等原因,无法准确测量得到热效应。1840年,瑞士的俄裔化学家盖斯(G. H. Hees)在总结大量实验事实的基础上总结出一个重要定律:化学反应的反应热(在恒压或恒容下)只与物质的始态和终态有关,而与变化的途径无关。即在恒容或者恒压的条件下,一个化学反应不管是一步完成的,还是多步完成的,其热效应总是相同的。盖斯定律是能量守恒定律的一种特殊的表现形式。利用这一定律可以从已经精确测定的反应的热效应来计算难于测量或不能测量的反应的热效应,可以从已知化学反应的热效应计算某些未知反应的热效应。

例 1-3

已知在298.15K和100kPa条件下



求 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_{m,2}$ 。

解:碳完全燃烧生成CO₂有两种途径,如图1-3所示。

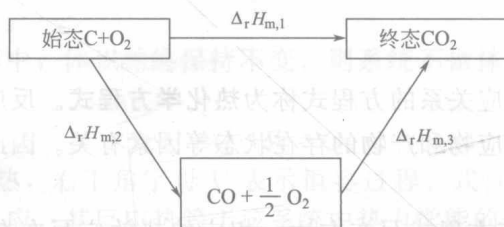


图 1-3 生成 CO₂ 的两种途径

根据盖斯定律:

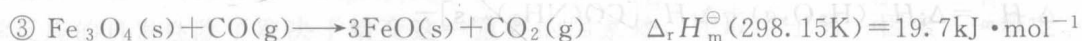
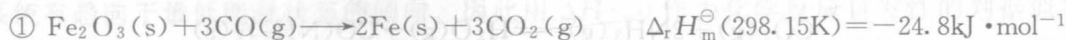
$$\Delta_r H_{m,1} = \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_{m,3}$$

$$\text{因此 } \Delta_r H_{m,2} = \Delta_r H_{m,1} - \Delta_r H_{m,3} = [(-393.5) - (-282.98)]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -110.52\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

应用盖斯定律，从已知的反应热计算另一反应的反应热是很方便的。人们从多种反应中找出某些类型的反应作为基本反应，知道了一些基本反应的反应热数据，应用盖斯定律就可以计算其他反应的反应热。常用的基本反应热数据是标准摩尔生成焓。

例 1-4

已知下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15K)



不用查表，试计算反应 $\textcircled{4} \text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15K)。

解：题中反应方程式之间的关系式为： $\textcircled{4} = \frac{1}{6} \times [\textcircled{1} \times 3 - \textcircled{2} \times 1 - \textcircled{3} \times 2]$ 。

由盖斯定律可得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,4}^\ominus(298.15\text{K}) &= [\Delta_r H_{m,1}^\ominus \times 3 - \Delta_r H_{m,2}^\ominus - \Delta_r H_{m,3}^\ominus \times 2] \times \frac{1}{6} \\ &= [-24.8 \times 3 - (-47.2) - 19.7 \times 2] \times \frac{1}{6} \\ &= -11.1(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

2) 标准摩尔生成焓

在一定温度和标准状态下，由参考态单质生成 1mol 纯物质 B 时的焓变称为该物质的标准摩尔生成焓，以符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ (B, 相态, T) 表示。上标“ \ominus ”表示标准态，下标“f”表示生成反应；单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，并选定温度为 298.15K。同时规定，参考状态单质的标准摩尔生成焓为零。

这里所谓的参考态，一般指每种单质在所讨论的温度 T 及标准压力 p^\ominus 时的最稳定状态。碳有多种同素异形体——石墨、金刚石、无定形碳和 C_{60} 等。其中最稳定的是石墨。又如 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{Br}_2(\text{l})$ 、 $\text{I}_2(\text{s})$ 和 $\text{Hg}(\text{l})$ 等是 ($T=298.15\text{K}$)， p^\ominus 下相应元素的最稳定状态。一些化合物在 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 标准摩尔生成焓数值可从书后的附表 1 中查到。

3) 化学反应的标准摩尔焓变

标准状态下温度为 T 时，当反应进行了 1mol 时，反应的焓变称为该反应的标准摩尔焓变，用符号 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示。 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的数值与化学反应方程式的书写形式有关。对任意化学反应



在温度 T 下，反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可按下式求得，即

$$\Delta_r H_m^\ominus = [d\Delta_f H_m^\ominus(\text{D}) + g\Delta_f H_m^\ominus(\text{G})] - [a\Delta_f H_m^\ominus(\text{A}) + b\Delta_f H_m^\ominus(\text{B})] \quad (1-8)$$

式 (1-8) 表示反应的标准摩尔焓变等于生成物标准摩尔生成焓的总和减去反应物标准摩尔生成焓的总和。

例 1-5

已知 298.15K 时的化学反应



试求该反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ ，并判断此反应是吸热还是放热。

解：由附表 1 查得



$$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -393.51 \quad -46.19 \quad -241.83 \quad -333.19$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus[\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{s}] -$$

$$[\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g})]$$

$$= -241.83 - 333.19 - (-393.51 - 2 \times 46.19)$$

$$= -89.23 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

通过计算得知 $\Delta_r H_m^\ominus = -89.23 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < 0$ ，可以判断此反应为放热反应。

应该指出，由于反应物与生成物的焓都随温度升高而增大，因此反应的焓变随温度的变化幅度较小。一般在温度变化不大时，认为反应的焓变不随温度而变化，表示为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$$

1.2 化学反应的方向

热力学第一定律是能量守恒定律，任何违背这一定律的过程肯定不能发生。然而，不违背热力学第一定律的过程或化学反应也并不一定都能进行。那么，在给定条件下，什么样的化学反应才能进行？这是第一定律不能回答的，需要用热力学第二定律来解决。

1.2.1 自发过程

自然界中存在很多能够自发进行的过程，如自由落体运动；热从高温物体传递给低温物体；铁在潮湿环境中的生锈；冰在零点以上环境的融化等。这种在没有外力的作用下就能自动发生的过程，称为自发过程。

对于化学反应，有没有判据来判断反应进行的方向或者反应能否自发进行呢？若能判断化学反应能否自发进行将是很有实际意义的。例如，对于下面的反应



NO 和 CO 是汽车尾气中的两种主要污染物，如果能够判断此反应在给定条件下可以自发地向右进行，而且进行程度较大，就可同时去除这两种污染物。如果从理论上能证明，该反应在任何的温度和压力下都不能实现，显然如何实现此反应的研究就没有必要了，可以转而寻求其他净化汽车尾气的办法。

根据什么来判断化学反应的自发性？人们研究了大量物理、化学过程，发现所有自发过程都遵循以下规律：

- ① 从过程的能量变化来看，自发的化学反应趋向于使系统释放出最多的热；
- ② 从系统中质点分布和运动状态来分析，物质系统倾向于取得最大混乱度；

③ 凡是自发过程通过一定的装置都可以做有用功，如水力发电就是利用水位差通过发电机做电功的。

自发的化学反应趋向于使系统释放出最多的热，即是放热反应 ($\Delta H < 0$) 才能自发进行。从反应系统的能量变化来看，放热反应发生以后，系统的能量降低。反应放出的热量越多，系统的能量降低得也越多，反应越完全。这就是说，在反应过程中，系统有趋向于最低能量状态的倾向。因此用 $\Delta H < 0$ 作为化学反应自发性的判据似乎是有道理的。但是有些过程，如冰的融化、 NH_4Cl 溶解于水，都是吸热过程，也都能自发进行。这些情况说明不能仅用反应的焓变来判断化学反应的自发性。这是因为，化学反应的自发性除了取决于焓变这一重要的因素外，还取决于另一因素——熵变。此外， CaCO_3 分解生成 CaO 和 CO_2 的反应也是一个吸热反应，常压下在 298.15K 时反应是非自发地，当温度升高到 1114K 时，反应就可自发进行，显然，化学反应的自发性还与反应的温度有关。

1.2.2 熵

(1) 混乱度

混乱度是指系统的不规则或无序的程度，系统越无秩序，混乱度就越大。下面分析上面提到的两个自发进行的吸热反应（过程）的混乱度的变化情况。

冰的晶体结构中，水分子 H_2O 有规则地排列在确定的位置上，其主要运动形式是在各自的位置上做振动。各分子间有一定的距离，处于较为有序的状态，而不是混乱的状态。当温度升高到 0°C 以上时，冰自发地融化为液态水，冰中的有序结构被破坏了，水分子的运动变得较为自由。此时系统的混乱程度较大。而 CaCO_3 分解成 CaO 和 CO_2 的反应是由固体转变成气体的反应，气体的系统混乱程度远远大于固体。 CaCO_3 分子间距小，排列有序，而气体 CO_2 分子间距很大，没有确定的位置，处于无规则运动状态，混乱度较大。

上面两个例子说明系统能自发地向混乱度增大的方向进行。也就是说系统倾向于取得最大的混乱度。热力学上用一个新函数——熵来表示系统的混乱度。

(2) 熵

熵是系统内微观粒子的混乱度或无序度的量度，用符号 S 表示。系统的混乱度越大，熵值就越大。熵与焓一样，也是状态函数；熵值的增加表示系统混乱度增加。自然界普遍使用的一条法则是：孤立体系有自发向混乱度增大的方向进行的趋势，称熵增原理。

影响熵的因素主要有以下几个因素。

① 物质的聚集状态 同一种物质的气、液、固三态相比较，气态的混乱度最大，而固态的混乱度最小。因此，同一种物质气、液、固三态的摩尔熵的相对大小为： $S_m(\text{g}) > S_m(\text{l}) > S_m(\text{s})$ ，如 $S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) > S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) > S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{s})$ 。

② 分子的组成 对于聚集状态相同的物质，分子中的原子数目越多，其混乱度就越大，其摩尔熵也就越大，如 $S_m(\text{CO}, \text{g}) < S_m(\text{CO}_2, \text{g})$ ；若分子中的原子数目相同，则分子的相对分子质量越大，混乱度就越大，其摩尔熵也就越大，如 $S_m(\text{CO}_2, \text{g}) < S_m(\text{SiO}_2, \text{g})$ 。

③ 温度 温度升高，物质的混乱度增大，因此物质的摩尔熵也增大。

④ 压力 压力增大时，将物质限制在较小的体积之中，物质的混乱度减小，因此物质的

摩尔熵也减小。压力对固体或液体物质的熵影响很小，但对气体物质的摩尔熵影响较大。

热力学第三定律规定：在 0K 时，任何纯物质完美晶体的熵为零。

如果将某纯物质从 0K 升高温度到 T ，该过程下的熵变化为 ΔS

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T \quad (1-9)$$

式中， S_T 称为该物质的规定熵。在某温度下，物质 B 的单位物质的量的规定熵称为摩尔熵。标准状态下的摩尔熵称为标准摩尔熵，以符号 $S_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$ 表示，其单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本书附表 1 中列出了一些物质 298.15K 时的标准摩尔熵的数据。注意，在 298.15K 时，最稳定单质的标准摩尔熵不等于零。

(3) 化学反应标准熵变的计算

应用标准摩尔熵 $S_m^\ominus(\text{B}, \text{相态}, T)$ 的数据可以计算化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 。由于熵也是状态函数，所以标准摩尔熵变的计算与标准摩尔焓变的计算类似：反应的标准摩尔熵变等于生成物标准摩尔熵的总和减去反应物标准摩尔熵的总和。对于反应



在 298.15K 时，反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可按式 (1-8) 求得，即

$$\Delta_r S_m^\ominus = [gS_m^\ominus(\text{G}) + dS_m^\ominus(\text{D})] - [aS_m^\ominus(\text{A}) + bS_m^\ominus(\text{B})] \quad (1-10)$$

应当注意的是，虽然物质的标准熵和温度有关，但是 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与焓变相似，在所讨论的温度范围内，可以认为 $\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 。

例 1-6

计算反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

解：化学反应



$$S_m^\ominus(\text{B})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 91.7 \quad 38.1 \quad 213.8$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= [S_m^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + S_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})] - [S_m^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s})] \\ &= [(31.8 + 213.8) - 91.7] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 160.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

答：反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus = 160.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由【例 1-6】的计算结果可以看出， $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ ，熵增大，有利于反应正向进行。但是 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 只有在高温下才能分解，也就是说，该反应只有吸热 ($\Delta_r H_m^\ominus > 0$) 才能发生。结合前面的例子可以看出，要想判断反应的自发性，必须综合考虑反应的焓变、熵变和温度等因素。下面来讨论这方面的内容。

1.2.3 吉布斯函数变与化学反应方向

(1) 吉布斯函数变

为了确定一个过程（或反应）自发性判据，1876 年，美国著名的物理学家、化学家吉布斯 (J. W. Gibbs) 提出一个包括 H (焓)、 S (熵)、 T (温度) 的新的热力学函数 G ，称为吉布斯函数，其定义为

$$G \equiv H - TS \quad (1-11)$$

H 、 T 、 S 皆为状态函数，故 G 也是状态函数。

在恒温恒压条件下，化学反应的吉布斯函数变记为 $\Delta_r G$