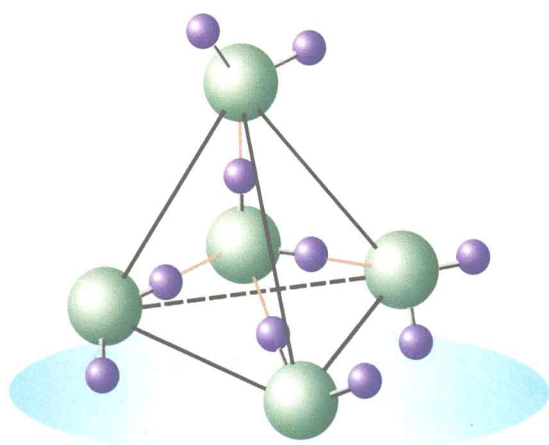


高等学校教材

工科现代化学

姚秉华 主编



MODERN CHEMISTRY

陕西科学技术出版社

高等学校教材

工科现代化学

姚秉华 主编



陕西科学技术出版社

(陕)新登字 002 号

内 容 提 要

本书参照国家教委课程指导教学委员会指定的工科院校“普通化学课程教学基本要求”,贯彻我国法定计量单位标准和 IUPAC 有关规定,为工科院校非化工类各工程技术专业而编写的基础化学教材。其内容包括:化学热力学、溶液化学、电化学、近代物质结构基础、金属和非金属材料、高分子材料、表面活性剂、能源、环境以及现代分析测试技术,并结合工程实际,介绍了一些新材料、新技术、新方法及其应用。

本书可作为工科院校化学基础课教材,也可供工程技术人员参考。

工科现代化学

姚秉华 主编

责任编辑 于 斌

陕西科学技术出版社出版发行

(西安北大街 131 号,邮政编码 710003)

西安理工大学印刷厂印装

(西安市金花南路 5 号,邮政编码 710048)

787 毫米×1092 毫米 1/16 开本 13 印张 32 万字

1999 年 1 月第 1 版 1999 年 2 月第 1 次印刷

印数:1—3000

ISBN 7-5369-2989-7/O · 116

定价:20.00 元

前 言

化学作为自然科学的一种基本学科,纷繁复杂,变化万千,它既为人类的最初文明提供了基础,也给人类今天的文明以动力。本世纪初创立的量子理论和相对论,为原子能技术、有机高分子合成、半导体技术和光纤通信的发展提供了理论基础。计算机化学的发展使化学不再单纯是一门实验性学科。红外、核磁、质谱和电子能谱等现代分析仪器的发明问世,将人类对物质世界和生命现象的认识提高到前所未有的程度。科学技术发展到了今天,学科和学科之间的综合交叉在不断扩展和深化,许多富有生命力的新兴边缘学科在不断涌现,知识已突破传统的学科界限,使工程技术的各个领域都与化学密切相关。特别在分子生物、光电通讯、能源开发、环境治理和卫生保健等领域,没有化学的参与将无法进一步发展。因此,作为 21 世纪的高等工程技术人才,掌握一些化学的思维、化学的方法和化学的技能是非常必要的。

本书是参照国家教委工科普通化学课程教学指导小组 1998 年制订的《高等学校普通化学基本框架结构》和普通化学课程内容和体系改革的基本设想而编写的。作为传递化学知识与工程实践之间“桥梁信息”的一门基础化学教材,为适应少学时的教学要求,选材以基础知识和基本理论为主,并力求少而精和简明扼要。主要目的是:在有限的学时数内,将化学的一些基本理论、基本知识、基本技能以及一些新兴边缘学科、应用学科的信息传授给学生,使学生了解在他们未来从事的技术领域中存在着一个化学世界,并能结合化学的思维、方法以及手段去推进科学的前沿,开拓科学的新疆域,为国家的发展储备知识和智力资源。

本书共分十一章,前四章为基础理论部分,主要以化学热力学为基础,分别讨论溶液中的化学平衡以及电化学的基本原理,进而介绍近代物质结构理论;第五章至第七章阐述材料化学的基本知识和内容;第八章至第十章介绍一些新的学科和领域,主要有表面活性剂的性质和应用,新能源的开发和展望,环境污染与保护包括生态环境、大气环境、水体环境,特别是酸性雨、温室效应、臭氧层空洞等 21 世纪的热点环境问题。第十一章介绍现代分析测试技术的原理和应用。在内容体系上,尽可能拓宽知识面,增加信息量,对一些陈旧内容或者与后继课程重复的内容进行适当压缩,充实一些目前的最新研究成果和技术。讲授时可根据各专业的具体要求,斟酌取舍。

本书不附思考题、习题和答案。为便于学生更好地学习和掌握各章教学的基本要求,对重点、难点的理解和消化,我们同时编写了《工科现代化学学习指南》。

本书属工科院校普通化学性质的教材。编者认真贯彻国家教委颁布的工科院校《普通化学课程教学基本要求》,全面执行我国法定计量单位标准和国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的有关规定,集多年的普通化学、工程化学课程教学和教材建设经验,尽最大努力使本书,做到循序渐进,叙述精炼,通俗易懂,既便于教又利于学。

参加本书编写工作的有姚秉华(主编,第 3、5 章)、邢慧莹(第 1 章)、田萍(第 2、10 章)、张承节(第 4 章)、张健(第 7 章)、刘广均(第 6、8 章)、余中(第 9 章)、余晓皎(第 11 章、附录)。全书插图由张健绘制完成。

在本书的编写过程中,西安理工大学应用化学系全体同志曾认真读书稿,反复讨论,并结合各专业特点,提出了许多修改意见。西安交通大学何培之教授和西安武警工程学院马泰儒教授对全书内容进行了审阅。西安理工大学学报编辑部韩星明副编审担任本书特约编辑,为本书的编辑和出版付出了辛勤劳动。在此一并表示衷心感谢。

由于教材内容多,涉及面广,再加时间仓促,编者的水平和知识面有限,不妥之处在所难免,切望读者提出批评和修改意见。

编 者

1998 年 12 月于西安理工大学

目 录

第 1 章 化学热力学基础	1
1.1 化学反应中的能量变化	1
1.2 化学反应的方向和限度	8
1.3 化学反应速率	19
第 2 章 溶液化学	24
2.1 稀溶液	24
2.2 电解质溶液	26
2.3 难溶电解质	30
2.4 配位化合物	33
第 3 章 电化学	37
3.1 原电池	37
3.2 电解	42
3.3 金属的腐蚀与防护	44
3.4 金属材料的电化学加工	51
第 4 章 物质结构基础	56
4.1 氢原子结构的近代概念	56
4.2 多电子原子结构和元素周期系	61
4.3 化学键	67
4.4 分子间力和氢键	73
4.5 晶体结构	76
第 5 章 金属材料化学	80
5.1 金属概论	80
5.2 周期系中的金属元素	87
5.3 合金	93
第 6 章 非金属材料化学	103
6.1 非金属元素概论	103
6.2 非金属材料	110
第 7 章 高分子材料化学	116
7.1 高分子化合物概述	116
7.2 高分子结构与性能	122
7.3 新型高分子材料	128
第 8 章 表面活性剂化学	135
8.1 表面活性剂的结构特点和分类	135

8.2	表面活性剂的基本性质	141
8.3	表面活性剂的结构对其性能的影响	144
8.4	表面活性剂的应用	148
第 9 章	能源化学	153
9.1	能源概述	153
9.2	常规能源	153
9.3	新能源	156
9.4	化学电源	160
第 10 章	环境化学	165
10.1	环境污染与化学	165
10.2	环境保护与化学	173
10.3	生命环境与化学	178
第 11 章	现代分析测试技术	183
11.1	发射光谱分析	183
11.2	原子吸收光谱分析	185
11.3	红外光谱分析	187
11.4	核磁共振波谱分析	188
11.5	质谱分析	190
11.6	色谱	190
附录 1	一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数和标准摩尔熵	193
附录 2	一些水合离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数和标准摩尔熵	196
附录 3	一些弱电解质在水溶液中的解离常数(25℃)	197
附录 4	一些难溶电解质的溶度积(25℃)	198
附录 5	一些配离子的稳定常数和不稳定常数	199
附录 6	标准电极电势	200

第1章 化学热力学基础

化学变化经常伴随着能量的变化,研究各种形式的能量相互转变过程所遵循规律的科学叫热力学。应用热力学原理来研究化学现象及与之有关的物理现象的科学称为化学热力学。它主要研究反应中能量的转化及化学反应的方向和限度。

需要指出的是,热力学在研究问题时没有时间的概念,不涉及变化过程的速率和机理问题,而速率是实际工作中很关心的问题,它属于化学动力学的范畴。

本章主要讨论化学热力学的基本原理及其应用,同时也介绍一些化学动力学的内容。

1.1 化学反应中的能量变化

本节主要应用热力学第一定律讨论化学反应中能量的变化,计算各种化学反应的热效应。

1.1.1 热力学第一定律

1. 常用的术语

(1) 体系与环境

用热力学原理研究问题时,有一套方法和术语。被研究的对象称为体系。与体系密切相关的其余部分称为环境。体系和环境之间不一定要有明显的物理分界面,它可以依据研究问题的需要而人为地划分。如有一烧杯水,若取水为体系,则烧杯和空气即为环境;若取水和烧杯为体系,则空气即为环境等等。

(2) 状态和状态函数

状态是体系物理性质和化学性质的总和。体系的宏观性质如温度、压力、体积、粘度等都有确定值时,体系就处于一定的状态。当某宏观性质变化时,体系的状态也随之变化。用数学语言来说,这些用以确定体系热力学状态的宏观性质就叫做状态函数。如 P 、 V 、 T 等都是状态函数。其值确定了,体系的状态就确定了,二者之间存在着对应的函数关系。

状态函数有两个特性:①状态一定,状态函数就有确定的值,如有一杯 25°C 的水,其温度只能是 25°C ,而不可能同时又是其它的温度。②状态函数的变化值只与始终状态有关,而与变化的途径无关。如一杯水由始态 10°C 变化到终态 50°C ,其状态函数温度的变化值 $\Delta T = T(\text{终}) - T(\text{始}) = (50 - 10)^{\circ}\text{C} = 40^{\circ}\text{C}$,无论是先将水冷却到 0°C 再升高到 50°C ,还是先将水由 10°C 升高到 60°C 而后降为 50°C ,其温度的改变值皆为 40°C ,而与实现这一变化的具体途径无关。

状态函数的这一特性使问题的研究大大简化。只要知道体系的始态和终态就可以计算出变化前后的某些状态函数的变化值,进而可以判断变化的方向和限度,而不必研究许多复杂的中间过程。

(3) 内能

用符号 U 表示体系的内能。它包括体系内部各种能量的总和,如分子平动能、转动能、振

动能、分子间势能、原子间键能、电子运动能、核内基本粒子间核能等。

内能是状态函数,内能的绝对值无法测定,但其值是伴随体系与环境间的能量转换与传递而变化的,且大部分以热和功的形式表现出来。

2. 热力学第一定律的数学表达式

内能的改变是吸热和做功的代数和,表达为:

$$\Delta U = q + w \quad (1-1)$$

其中 $\Delta U = U_2 - U_1$ 为内能变,单位为 J、kJ。 q 为体系与环境间交换的热。规定体系由环境吸热为正,体系向环境放热为负。 w 为体系与环境交换的功。规定环境向体系做功为正,体系向环境做功为负。

功分为体积功和非体积功(也称为有用功)即 $w = w(\text{体}) + w'$,如电功、机械功等都是有用功。**体积功**指由于体系的体积改变而做的功。见图 1-1,气缸中有一定量气体,其上方有一无摩擦无重量的活塞,其截面积为 A 。气体反抗恒定外压力 $F_{\text{外}}$,使活塞移动了 Δl 的距离。 $P_{\text{外}} = F_{\text{外}}/A$,对一个反抗恒定外压的膨胀过程,体系做功:

$$w = -F_{\text{外}} \cdot \Delta l = -P_{\text{外}} \cdot A \cdot \Delta l = -P_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

式中 $P_{\text{外}}$ 为气体膨胀时反抗的外压;

ΔV 为气体膨胀后体积的变化。 $\Delta V = V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$ 。

气体膨胀 $\Delta V > 0$, $w < 0$ 体系对环境做功;气体被压缩 $\Delta V < 0$, $w > 0$ 环境对体系做功。

在一般条件下进行的化学反应只做体积功。

功和热都不是状态函数,而是在状态变化过程中体系与环境间交换的能量。其值与过程的具体途径有关。如果没有变化过程,也就没有热和功。

例 1-1 体系放出 200J 的热量,环境对体系做功 600J,求体系的内能变化 ΔU 为多少?

解: 根据热力学第一定律的表达式:

$$\begin{aligned} \Delta U &= q + w \\ &= -200\text{J} + 600\text{J} \\ &= 400\text{J} \end{aligned}$$

可见,体系的内能增加了 400J。

1.1.2 化学反应的热效应与焓变

化学反应中所放出或吸收的热叫反应的热效应或反应热。用热力学第一定律来研究化学反应中热能变化的定量关系的科学叫热化学。

化学反应可以在不同条件下进行。如锌粉和硫酸铜溶液的反应或在密闭的弹式量热计中进行的反应等都是在体积不变的恒容条件下进行的,而在敞口容器中进行的反应,则是在恒压下进行的。反应条件不同,则恒容热效应与恒压热效应是不同的。

1. 恒容反应热及其测量

根据热力学第一定律,在恒容条件下,体积功 $w = 0$,所以

$$q_v = \Delta U \quad (1-2)$$

q_v 为恒容反应热。此式表明在恒容条件下,体系所吸收或放出的热量等于内能的变化。

恒容反应热可以用弹式量热计(图 1-2)精确地测量。在弹式量热计中有一个用高强度钢

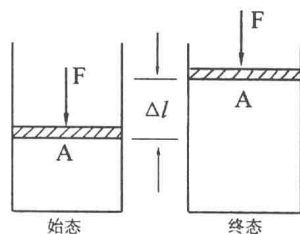


图 1-1 体积功计算示意图

制的“钢弹”，钢弹放在装有一定量水的绝热恒温浴中，钢弹中装有反应物和点火用的铁丝，可以通电产生电火花引发反应。如果所测的是一个放热反应，则放出的热量完全被水和钢弹组件吸收，最终使体系的温度从 T_1 升高到 T_2 。设反应放出的热量为 q ，水吸收的热量为 $q_{\text{水}}$ ，钢弹组件吸收的热量为 $q_{\text{弹}}$ ，则有

$$q = -(q_{\text{水}} + q_{\text{弹}}) \quad (1-3)$$

$$q_{\text{水}} = c \cdot m \cdot \Delta T$$

$$q_{\text{弹}} = C \cdot \Delta T$$

式中 c 为水的比热容，等于 $4.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ；

m 为水的质量，单位是 g ；

C 是钢弹组件的热容，单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

$\Delta T = T_2 - T_1$ ，单位是 K 。

从上式可知，只要准确测量出水的质量 m 和反应前后的温度 T_1 及 T_2 ，就可以计算出该反应在恒容条件下所放出的热量，即恒容反应热。它在数值上等于体系内能的减少。许多燃料的燃烧热都是通过弹式量热计测定的。

例 1-2 当 1.000 g 乙烷在弹式量热计内完全燃烧时，温度由 25.00°C 上升到 33.84°C 。钢弹组件的热容为 $837 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，盛水 1200 g 。试计算：

(1) 钢弹与水所吸收的热量。

(2) 1 mol 乙烷在相同的条件下完全燃烧时的 q_v 。

解： 根据题意：

$$\begin{aligned} (1) q_{\text{水}} &= c \cdot m \cdot \Delta T \\ &= 4.18 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1200 \text{ g} \times (33.84 - 25.00) \text{ K} \\ &= 44.34 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_{\text{弹}} &= C \cdot \Delta T \\ &= 837 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \times (33.84 - 25.00) \text{ K} \\ &= 7.04 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(2) 反应热量与物质的量有关，乙烷的摩尔质量为 $30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} q_v &= -(q_{\text{水}} + q_{\text{弹}}) \times M \\ &= -(44.34 + 7.40) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \times 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1552 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. 恒压反应热与焓变

对于恒压只做体积功的过程：

$$w = -P_{\text{外}} \Delta V \quad q = q_p$$

则

$$\Delta U = q_p - P_{\text{外}} \Delta V$$

又 $P_1 = P_2 = P_{\text{外}} = P$ (恒压)

$$U_2 - U_1 = q_p - (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$q_p = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

定义： $H \equiv U + PV$

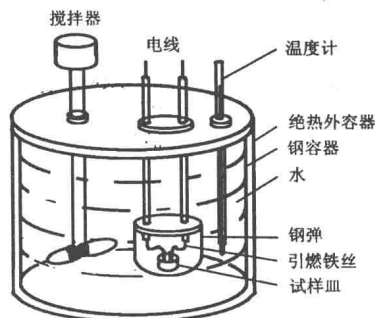


图 1-2 弹式量热计示意图

故

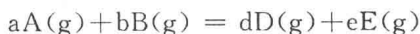
$$q_p = H_2 - H_1$$

$$q_p = \Delta H \quad (1-4)$$

称 H 为焓, 焓是状态函数。 q_p 为恒压反应热。 焓变 ΔH 可直接表示恒压条件下, 一个物理或化学变化所吸收或放出的热量, 如恒压过程的熔化热、 气化热、 反应热等。 焓的变化值 ΔH 只与始终状态有关而与途径无关。 求算 q_p 就变成求算 ΔH , 问题大为简化。 $\Delta H > 0$ 为吸热, $\Delta H < 0$ 为放热。

3. q_p 与 q_v 的关系

设有反应:



因为

$$H \equiv U + PV$$

所以

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

对于等温反应来说, 若每种组分都为理想气体, 则服从理想气体的状态方程:

$$PV = nRT$$

则

$$\Delta(PV) = \Delta nRT$$

代入上式:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

又

$$\Delta H = q_p \quad \Delta U = q_v$$

故

$$q_p = q_v + \Delta nRT$$

Δn 为化学反应方程式中气态组分的化学计量数之总和。 $\Delta n = (d+e) - (a+b)$ 。

因为凝聚相的体积变化不大, 可以忽略, 故只计入气体组分的化学计量数。 对于凝聚相间的反应, 或反应前后气体化学计量数之和为零的反应, 因为 $\Delta n = 0$, 故 $q_p = q_v$ 。

例 1-3 373K 和 101.325kPa 下, 1mol $H_2O(l)$ 变为水蒸气的气化热为 $2.255\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 试计算该过程的 ΔH 、 ΔU 各为多少?

解: 该气化过程可表示为:

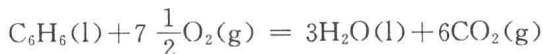


对每摩尔水而言, 气化热为 q_p , 即为 ΔH 。

$$\begin{aligned} \Delta H &= q_p \\ &= 2.255\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \times 18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 40.59\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta U &= \Delta H - \Delta nRT \\ &= (40.59 - 8.314 \times 10^{-3} \times 373)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 37.49\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 1-4 在 298.15K 时, 1mol 液体苯在弹式量热计中完全燃烧, 生成 $H_2O(l)$ 和 $CO_2(g)$, 放出热量为 4204kJ。 求反应的 q_p 和 ΔH 。

解: 苯的燃烧反应为:



弹式量热计所测得的为恒容热效应 q_v , 即

$$q_v = -4204\text{kJ}$$

则

$$\begin{aligned} q_p &= q_v + \Delta n_g RT \\ &= \left\{ -4204 + \left(6 - 7 \frac{1}{2} \right) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15 \right\} \text{kJ} \\ &= -4208 \text{kJ} \\ \Delta H &= q_p = -4208 \text{kJ} \end{aligned}$$

由计算结果可以看出 q_p 与 q_v 有差别,但一般相差不大。

1.1.3 盖斯定律

1. 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称热化学方程式。

例如:



该热化学方程式表明:在 298.15K 和 101.325kPa 下 1mol H_2 与 $\frac{1}{2}$ mol O_2 反应,生成 1mol 液体水时,放出 285.83kJ 热量。用符号 g、l 和 s 分别表示气体、液体和固体。

书写热化学方程式时应注意以下几点:

- (1) 标明反应的温度、压力。
- (2) 注明各物质的聚集状态(包括晶型),因为物质的聚集态不同,焓是不同的。
- (3) 方程式中各物质的系数为化学计量数,它表示进行反应的物质的量。对同一个化学反应化学计量数不同,其热效应不同。
- (4) 必须在化学方程式的右边表示出热效应。正号代表吸热,负号代表放热。

例 1-5 对合成氨的热化学方程式书写如下:



可见(1)式表示 1mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 3mol $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 2mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 的反应热效应。(2)式则表示 $\frac{1}{2}$ mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 $\frac{3}{2}$ mol $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 1mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 的反应热效应。由于反应所转移的量不同,所以热效应不同。热效应单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表示每摩尔反应的热效应。表示热效应时,应与反应方程式相对应。

2. 盖斯定律

1840 年盖斯(Г·И·Гесс)在总结大量实验结果的基础上,提出了一条经验定律:化学反应不管是一步完成还是分几步完成,其热效应相同。即反应热只与反应的始终态有关,而与反应所经历的途径无关。由热力学第一定律可知,在只做体积功和恒容或恒压条件下,过程的热效应与途径无关。即:

$$\text{恒容条件下:} \quad q_v = \Delta U$$

$$\text{恒压条件下:} \quad q_p = \Delta H$$

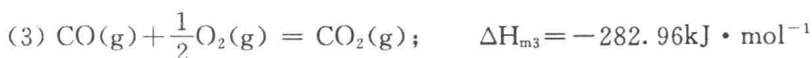
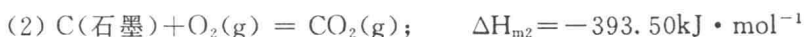
由于 ΔU 与 ΔH 为状态函数的变化值,其值与过程的途径无关,故 q_v 、 q_p 也与途径无关。盖斯定律是热力学第一定律的必然结果,也可以说是热力学第一定律在化学反应中的应用。

盖斯定律的发现,奠定了整个热化学的基础,它的重要意义在于能使热化学方程式象普通

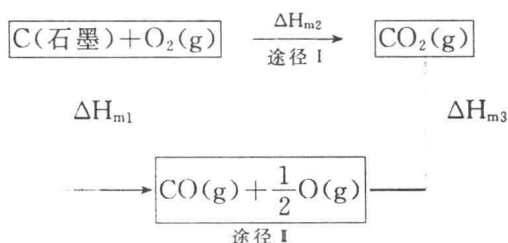
代数方程式那样运算,从而可以根据已经准确测定的反应热来计算难于测量甚至不能测量的反应热。

例如:欲测定反应:(1) $\text{C}(\text{石墨}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的热效应 ΔH_{m1} , 由于碳燃烧时总是同时产生 CO 和 CO_2 , 很难控制只生成 CO 而不继续氧化为 CO_2 。因此这个反应的热效应难于测定。但是可利用下面两个反应的已知数据,运用盖斯定律进行计算而得出结果。

已知 25℃、101.325kPa 下反应:



可设想,反应可采取两个途径进行:



途径 I: 使 C 与 O_2 反应生成 CO_2 , 其反应热为 ΔH_{m2} 。

途径 II: 先将 C 与 O_2 作用生成 CO , 其反应热为 ΔH_{m1} , 然后将 CO 与 O_2 作用生成 CO_2 , 其反应热为 ΔH_{m3} , 则该途径的反应热为 $\Delta H_{\text{m1}} + \Delta H_{\text{m3}}$ 。

根据盖斯定律途径 I 和途径 II 的反应热相同。即:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{m2}} &= \Delta H_{\text{m1}} + \Delta H_{\text{m3}} \\
 \Delta H_{\text{m1}} &= \Delta H_{\text{m2}} - \Delta H_{\text{m3}} \\
 &= \{-393.50 - (-282.96)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

实际计算时,不需绘图,只需象处理代数方程那样,将反应方程式相加减得出所需求的反应方程式,反应热也做相应地计算就行了。如上例中:

$$\text{反应方程式 (1)} = (2) - (3)$$

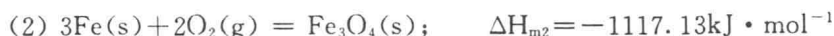
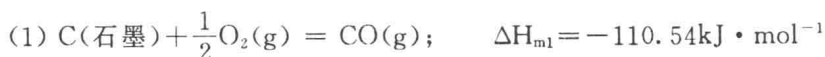
$$\text{计算反应热 } \Delta H_{\text{m1}} = \Delta H_{\text{m2}} - \Delta H_{\text{m3}}$$

计算时应注意两点:

(1) 条件(如温度)相同的反应和聚集态相同的同一物质才能相消、合并。

(2) 将反应式乘(或除)以某数时, ΔH 也必然同乘(或除)以该数。

例 1-6 在 25℃时、101.325kPa 下,已知:



试求: (3) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{C}(\text{石墨}) = 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta H_{\text{m3}} = ?$

解:

先由已知的方程式(1)、(2)求出所求方程式(3): $(3) = 4 \times (1) - (2)$

然后求出 ΔH_{m3} :

$$\begin{aligned}\Delta H_{m3} &= 4 \times \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2} \\ &= [4 \times (-110.54) - (-1117.13)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 679.97 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

3. 标准摩尔生成焓和标准摩尔焓变

由于化学反应经常是在常压下进行的,就反应热来说 ΔH 比 ΔU 更具实际意义。用弹式量热计所测定的反应热为 q_v ,需要通过计算才能求得 q_p 或 ΔH ,加之有些反应热不能直接实验测定。用前面所述盖斯定律的方法需用已知反应的热效应来计算,显得不方便。如果知道了各物质的焓的绝对值,则 ΔH 也就容易求得了。遗憾的是由于内能的绝对值无法知道,故 H 的绝对值也无法求得。我们可规定各物质的相对焓值,并由此计算反应的焓变。

(1) 物质的标准摩尔生成焓

热力学中规定压力为标准压力 $P^\theta = 101325 \text{Pa}$ (气体混合物中指各气态物质的分压均为 P^θ),溶液中溶质(如水合离子或分子)的浓度均为标准浓度 $C^\theta = 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的条件为标准条件。若某物质处在标准条件下,就称之为标准状态。

关于单质和化合物的相对焓值,规定在标准条件下由稳定单质生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变叫做该物质的标准摩尔生成焓简称为标准生成焓,以 $\Delta_f H^\theta$,“ θ ”表示标准状态,“f”表示生成。通常选定 298.15K,表示为 $\Delta_f H^\theta(298.15\text{K})$,见书末附录 1。

规定任何稳定单质的标准生成焓为零。所谓稳定单质是指在标准条件下单质所处的状态是稳定的。

关于水合离子的相对焓值,规定水合氢离子的标准摩尔生成焓为零,即:

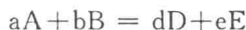
$$\Delta_f H^\theta(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 0$$

式中 $\text{H}^+(\text{aq})$ 表示水合氢离子。据此可以获得其它水合离子在 298.15K 时的标准生成焓。见附录 2。

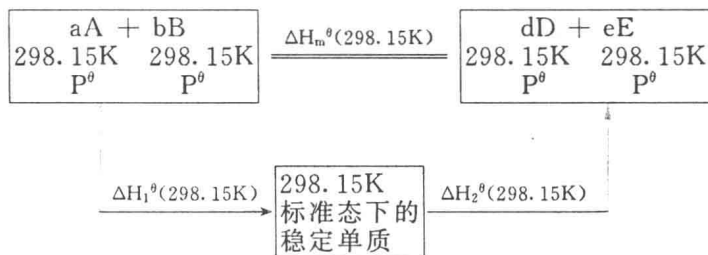
(2) 反应的标准摩尔焓变

有了标准摩尔生成焓就可以方便地计算出许多反应的热效应。在标准状态下进行摩尔反应的焓变值,称为反应的标准摩尔焓变,以 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 表示。

如:计算反应:



$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K})$ 时,可假设反应的途径如下:



$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K})$ 是上述化学反应在 298.15K 时的标准摩尔焓变。 $\Delta H_1^\theta(298.15\text{K})$ 是标准状态下由反应物分解为稳定单质的总焓变。其值为各反应物标准生成焓之总和的负值:

$$\Delta H_1^\theta(298.15\text{K}) = -\{a\Delta_f H^\theta(\text{A}, 298.15\text{K}) + b\Delta_f H^\theta(\text{B}, 298.15\text{K})\}$$

$\Delta H_2^\theta(298.15\text{K})$ 是标准状态下, 生成物的标准生成焓之总和:

$$\Delta H_2^\theta(298.15\text{K}) = d\Delta_f H^\theta(\text{D}, 298.15\text{K}) + e\Delta_f H^\theta(\text{E}, 298.15\text{K})$$

根据盖斯定律:

$$\Delta H_m^\theta(298.15\text{K}) = \Delta H_1^\theta(298.15\text{K}) + \Delta H_2^\theta(298.15\text{K})$$

$$\text{即: } \Delta H_m^\theta(298.15\text{K}) = \{d\Delta_f H^\theta(\text{D}, 298.15\text{K}) + e\Delta_f H^\theta(\text{E}, 298.15\text{K})\}$$

$$- \{a\Delta_f H^\theta(\text{A}, 298.15\text{K}) + b\Delta_f H^\theta(\text{B}, 298.15\text{K})\}$$

$$= \sum_B \nu_B \Delta_f H^\theta(\text{B}, 298.15\text{K}) \quad (1-6)$$

其中 ν_B 为反应式中各物质的化学计量数, 生成物为正值, 反应物为负值; $\Delta_f H^\theta(\text{B}, 298.15\text{K})$ 为各物质的标准生成焓。由此可见, 化学反应的标准摩尔焓变等于生成物的标准生成焓之总和减去反应物的标准生成焓之总和。只要从手册上查到各物质的标准生成焓, 就可以计算反应的标准摩尔焓变。在近似估算中, 认为 ΔH 与温度无关, 可以 $\Delta H_m^\theta(298.15\text{K})$ 代替其它温度下的焓变 $\Delta H_m^\theta(T)$ 。

例 1-7 求例 1-6 反应的 $\Delta H_m^\theta(298.15\text{K})$ 。

解:



$$\Delta_f H^\theta(298.15\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -1117.13 \quad 0 \quad 0 \quad -110.54$$

$$\Delta H_m^\theta(298.15\text{K}) = 4\Delta_f H^\theta(\text{CO}, \text{g}, 298.15\text{K}) - \Delta_f H^\theta(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}, 298.15\text{K})$$

$$= \{4 \times (-110.54) - (-1117.13)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 674.97 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

先查表, 找出各物质的标准生成焓, 再代入公式计算。查表时应注意各物质的聚集态, 计算时勿丢掉各项的化学计量数。

1.2 化学反应的方向和限度

将热力学第一定律应用于化学变化, 使我们能够计算确已发生了的化学反应的热效应, 至于某个化学反应是否能发生, 反应会进行到什么程度, 这些具有实际意义的问题, 还需要通过热力学第二定律才能解决。

1.2.1 自发过程的方向和推动力

人类自长期实践总结出, 自然界发生的过程都具有一定的方向性。如热自动从高温物体传给低温物体; 电流可从高电势的地方流向低电势的地方; 气体可从压力大的地方扩散到压力小的地方等等。这些不需外界做功而能自动发生的过程称为自发过程。

上三例表明: “温度差”是热传导的推动力, 它判断传热的方向。“电势差”是电荷迁移的推动力, 它判断电流的方向。“压力差”是气体扩散的推动力, 它可以判断气体流动的方向。上述不同的过程虽可以由不同的物理量来判断, 但所有自发过程的共同特征是都具有确定的方向。

热力学第二定律是这一规律的经验总结。表述为“没有外界帮助, 热不能从低温物体传给高温物体”。它解决了热传递的方向问题。而事实上各种自发过程都是互相联系的, 各种形式的能量是可以互相转换的。也就是说可以从热传递的方向和限度推导出其它自发过程的方向

和限度。

自发过程都有一定的限度,当一个过程进行到某个极限时,如体系中各部分的温度差、电势差、压力差消失时,过程继续进行的推动力就消失了,体系不再会有任何自发变化,这时体系便达到平衡态。平衡态就是自发过程的限度。

表 1-1 几种自发过程进行的方向及限度

过 程	推动力	方 向	限度(平衡态)
热传导	温度差 $T_2 - T_1 < 0$	$T_1 \longrightarrow T_2$	$T_1 = T_2$
电 流	电势差 $\varphi_2 - \varphi_1 < 0$	$\varphi_1 \longrightarrow \varphi_2$	$\varphi_1 = \varphi_2$
气体扩散	压力差 $P_2 - P_1 < 0$	$P_1 \longrightarrow P_2$	$P_1 = P_2$

在生产实践中许多化学反应是在等温等压下自发进行的。化学反应的推动力是什么? 用什么物理量来判断化学反应的方向呢?

对各种自发过程的本质进行深入研究表明,有两条基本规律控制着自然界所有自发过程的方向:

- (1) 体系倾向于取得最低能量状态。
- (2) 体系倾向于取得最大混乱度。

能量降低和混乱度增加是所有自发过程的推动力。自发过程总是向着其中一个倾向或同时向着两个倾向进行。例如,排列整齐的一盒火柴落到地上成散乱状态,一方面降低了势能,另一方面又增大了混乱度。混乱度是体系的重要特性之一。

1.2.2 熵和熵变

1. 混乱度

通过举例来理解。如图 1-3:(a) 代表小盒中黑球与白球的整齐有序排布,任意摇动小盒后,黑白球会呈现各式各样的排布;(b) 代表混乱的无序排布。将各种排布出现的花样数称为微观状态。体系对应的某种排布方式的微观状态数称为体系的混乱度。可以看出,有序排布的混乱度小,无序排布的混乱度大。

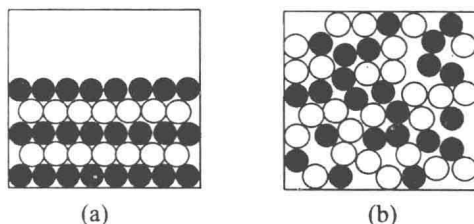


图 1-3 有序变为无序

2. 熵的物理意义

体系内部物质微观粒子的混乱度可用熵来表达。体系的熵是体系内物质微粒混乱程度的量度,以符号 S 表示。体系内微观粒子的混乱度越大体系的熵值越大。如图 1-3 中,(a) 的混乱度小,熵小,而(b)的混乱度大,熵大。波尔兹曼公式表示了熵和混乱度的关系; $S = k \cdot \ln \omega$ 式中 k 为波尔兹曼常数, ω 为体系的混乱度。可以看出 ω 越大 S 就越大。熵的单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。熵是状态函数,其变化值只与始终态有关。

3. 标准熵和标准摩尔熵变

在绝对零度时,理想晶体内分子热运动可认为完全停止,物质微观粒子处于完全整齐有序的排布,即可以认为 $\omega = 1$ 。根据波尔兹曼公式 $S = 0$ 。热力学第三定律规定:“在绝对零度时,任

何纯净的完整晶体物质的熵等于零。”

在标准状态下, 1 摩尔物质的熵叫该物质的标准熵, 以 $S^\theta(T)$ 表示。298.15K 时的标准熵表示为 $S^\theta(298.15K)$, 列于附录 1 中。应当强调, 任何单质的标准熵不等于零, 这与稳定单质的标准生成焓为零是不同的。

对于水合离子, 规定处于标准状态下的水合氢离子的标准熵值为零。其它一些水合离子的标准熵值在附录 2 中列出。

比较物质的熵值可以得到如下规律:

(1) 对同一种物质来说, 气、液、固三态比较, 分子运动的混乱度依次减小, 故有 $S^\theta(g) > S^\theta(l) > S^\theta(s)$ 。

(2) 同一物质同一聚集态, 温度升高, 分子热运动加剧, 熵值增大。

(3) 分子越大其结构越复杂, 分子中原子的运动形态越多, 其熵值也越大。

在标准状态下, 摩尔反应的熵变为反应的标准摩尔熵变。标准摩尔熵变等于生成物的标准熵之总和减去反应物的标准熵之总和。对于反应:

$$\begin{aligned} aA + bB &= dD + eE \\ \Delta S_m^\theta(298.15K) &= \{dS^\theta(D, 298.15K) + eS^\theta(E, 298.15K)\} \\ &\quad - \{aS^\theta(A, 298.15K) + bS^\theta(B, 298.15K)\} \\ &= \sum_B \nu_B S^\theta(B, 298.15K) \end{aligned} \quad (1-7)$$

例 1-8 求下列反应的 $\Delta S_m^\theta(298.15K)$ 。

解:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Fe}_2\text{O}_3(s) & + & 3\text{CO}(g) & \rightleftharpoons & 2\text{Fe}(s) & + & 3\text{CO}_2(g) \\ S^\theta(298.15K)/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} & & 89.96 & & 197.90 & & 27.15 \quad 213.64 \\ \Delta S_m^\theta(298.15K) & = & \{ (2 \times 27.15 + 3 \times 213.64) - (89.96 + 3 \times 197.90) \} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & = & 11.56 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

反应的熵变是与温度有关的。若温度变化范围不太大时, 可做近似处理, 与 ΔH_m 相似, 可用 298.15K 的熵变 $\Delta S_m^\theta(298.15K)$ 代替其它温度下的熵变。

1.2.3 化学反应的方向与吉布斯函数变

一百多年以前, 人们认为放热反应是能量降低的过程, 是自发的。把 ΔH 做为化学反应的推动力。然而有些吸热反应 $\Delta H > 0$ 也是自发的。如 $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ 在一定温度下也可自发进行。又有人认为混乱度增大的反应是自发的, 即以 ΔS 做为化学反应的推动力, 然而有些 ΔS 减小的过程也可自发, 如 $\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(l)$ 。化学反应的推动力究竟是什么?

1. 吉布斯函数

从以上的讨论可知化学反应的自发性不仅和焓变 ΔH 有关, 而且与熵变 ΔS 也有关。也就是说, 它们与状态函数 H, S 都有关。吉布斯(J · W · Gibbs)经过多年研究和严密推导提出了一个新的状态函数 G , 定义为:

$$G \equiv H - TS$$

G 称为吉布斯函数, 由于 H, T, S 都是状态函数, 所以其组合吉布斯函数也是状态函数。它反应了体系做有用功的能力。

在恒温恒压条件下, 吉布斯函数与焓变 ΔH 及熵变 ΔS 的关系式为: