

高等学校教材

普通化学

哈尔滨工程大学普通化学课程组

景晓燕 ● 主编



化学工业出版社

高等学校教材

普通化学

哈尔滨工程大学普通化学课程组

景晓燕 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

全书分为7章,分别为:化学热力学基础;化学反应的方向、限度和速率;酸碱平衡、沉淀平衡及配位平衡;电化学基础;物质结构基础;元素及其化合物;高分子化学简介。

本教材的编写本着继承与更新相结合的原则,在原教材的基础上注重普通化学基本概念和原理的阐述,科学思维方法的培养、启发学生了解化学在自然科学发展中的地位和化学在提高人类生活水平方面的作用。

本书可作为理工科各专业普通化学课程的教材或化学类各专业基础课教材。

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/景晓燕主编. —北京:化学工业出版社,
2010
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08516-0

I. 普… II. 景… III. 普通化学-高等学校-教材
IV. O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第083563号

责任编辑:刘俊之
责任校对:陶燕华

文字编辑:孙凤英
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:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张11 字数264千字 2010年7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:22.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书是在哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院多年教学实践的基础上编写的。2002年第1版《大学化学》由张密林、王君、董国君、李茹民执笔撰写，2005年第2版《大学化学》由张密林、景晓燕、王君、董国君、李茹民共同修订，并编写了与教材相配套的《大学化学实验与习题解析》。

2009年，由景晓燕、王君、李梅等组成新版修订组，依据“厚基础、宽专业、重素质、强能力”的指导性大类专业培养计划制定了《普通化学》教学大纲，参考相关教材、著作及论文于2009年7月编写了《普通化学》初稿并在2009级全校理工科本科专业试用。在保留前两版教材核心内容的基础上进行了适当的精简和调整补充，在各章增加了与化学学科相关领域，如能源、环境、金属腐蚀与防护等方面的阅读内容。新版《普通化学》力求内容精练、深入浅出、通俗易懂，使本书成为教师便于教、学生便于学的教材。

鉴于化学在自然科学中的核心地位，面向全校理工科本科生开设《普通化学》课程的教学目标，是使学生掌握化学的基本理论和基本知识，培养学生科学的思维方法，能够运用化学的基本理论、观点和方法审视公众关注的环境污染、能源危机以及新型材料等社会热点问题。

本书第1章介绍化学热力学基础。第2章介绍化学反应的方向、限度和速率，旨在帮助学生了解和掌握化学的基本原理和基本概念。第3章介绍酸碱平衡、沉淀平衡及配位平衡。第4章介绍电化学基础知识，使学生能够运用化学的基本原理解决化学中的计算问题。第5章为物质结构基础部分，旨在强化学生的微观概念，使学生从原子分子层次上思考化学问题。第6章的元素及其化合物和第7章的高分子化学简介，属于一般性的知识介绍，可以作为学生的阅读材料。

本书由普通化学课程组组织编写，参加编写的人员有：李梅（第1、2章），袁艺（第2章），朱春玲（第3章），殷金玲（第4章），王君（第5章），陈云涵（第6章），郭艳宏（第7章）。全书由景晓燕教授统稿并最后定稿。

本书的修订参考了国内外大学一年级的化学教材，在此对这些教材的作者表示衷心的感谢！感谢张秀媚教授的精心审阅，感谢普通化学课程组各位老师的大力支持和帮助！化学工业出版社的编辑为本书的出版付出了辛勤劳动，编者在此表示最诚挚的谢意！

由于编者学识水平所限，书中疏漏之处在所难免，恳请广大读者给予批评指正。

哈尔滨工程大学普通化学课程组
2010年4月

目 录

第 1 章 化学热力学基础	1
1.1 热力学基本概念	1
1.1.1 体系和环境	1
1.1.2 状态和状态函数	1
1.1.3 过程和途径	2
1.1.4 热力学能	2
1.1.5 热和功	3
1.2 化学反应的能量守恒与反应热效应	3
1.2.1 热力学第一定律	3
1.2.2 化学反应的热效应	4
1.2.3 热化学方程式与盖斯定律	6
1.3 化学反应热效应的理论计算.....	10
1.3.1 物质的标准摩尔生成焓.....	10
1.3.2 化学反应的标准摩尔焓变的计算.....	11
1.4 能源及能量转换.....	12
1.4.1 太阳能.....	12
1.4.2 核能.....	13
1.4.3 发电厂能量转化.....	15
参考文献	16
习题	16
第 2 章 化学反应的方向、限度和速率	19
2.1 化学反应的方向和吉布斯自由能变.....	19
2.1.1 影响化学反应方向的因素.....	19
2.1.2 状态函数——熵.....	20
2.1.3 吉布斯自由能.....	22
2.1.4 化学反应方向的判断.....	23
2.2 化学平衡与平衡移动.....	24
2.2.1 可逆反应与平衡常数.....	24
2.2.2 标准平衡常数与标准摩尔 Gibbs 自由能变.....	26
2.2.3 化学平衡的移动.....	28
2.3 化学反应速率.....	31

2.3.1	反应速率的定义	31
2.3.2	基元反应和非基元反应	32
2.3.3	质量作用定律	33
2.3.4	反应级数	34
2.3.5	影响化学反应速率的因素	34
2.4	飞秒化学	38
	参考文献	39
	习题	39
第3章	酸碱平衡、沉淀平衡及配位平衡	42
3.1	酸碱平衡	42
3.1.1	酸碱理论	42
3.1.2	水的解离平衡	44
3.1.3	弱酸与弱碱溶液的解离平衡	45
3.1.4	同离子效应	47
3.1.5	缓冲溶液	48
3.2	沉淀-溶解平衡	50
3.2.1	难溶强电解质的溶度积常数	50
3.2.2	溶解度与溶度积的关系	51
3.2.3	溶度积规则	52
3.2.4	影响沉淀反应的因素	52
3.2.5	分步沉淀	54
3.2.6	沉淀的溶解与转化	55
3.3	配合物及水溶液中的配位平衡	56
3.3.1	配合物的基本概念	56
3.3.2	配合物的化学式及命名	57
3.3.3	配位平衡	58
3.4	水污染化学	60
3.4.1	无机污染物与有机污染物	61
3.4.2	水污染的处理	65
3.4.3	水污染现状	65
	参考文献	66
	习题	66
第4章	电化学基础	69
4.1	原电池	69
4.1.1	原电池的组成	69
4.1.2	电池符号	70

4.2	电极电势和电动势	70
4.2.1	电极电势	70
4.2.2	原电池的电动势	71
4.2.3	电极电势的测定	71
4.3	能斯特方程	72
4.3.1	原电池电动势的能斯特方程	72
4.3.2	电极电势的能斯特方程	73
4.4	影响电极电势的因素	74
4.4.1	浓度对电极电势的影响	74
4.4.2	酸度对电极电势的影响	75
4.5	电极电势的应用	75
4.5.1	判断原电池的正负极, 计算原电池的电动势	75
4.5.2	判断氧化剂、还原剂的相对强弱	76
4.5.3	判断氧化还原反应的方向	76
4.5.4	判断氧化还原反应的限度	77
4.6	电解	78
4.6.1	电解池	78
4.6.2	分解电压	79
4.6.3	电解产物的判断	79
4.6.4	电解的应用——电镀	80
4.7	金属的腐蚀与防护	81
4.7.1	金属腐蚀的分类	81
4.7.2	金属腐蚀的防护方法	82
4.8	化学电源	83
4.8.1	化学电源的分类	83
4.8.2	化学电源的组成	83
4.8.3	几种常见的化学电源	84
	参考文献	86
	习题	86
第5章	物质结构基础	88
5.1	原子核外电子排布	88
5.1.1	玻尔理论	88
5.1.2	微观粒子的波粒二象性	89
5.1.3	波函数和原子轨道	91
5.1.4	四个量子数	92
5.1.5	波函数的角度分布	93

5.1.6	概率密度和电子云	94
5.1.7	多电子原子的能级	95
5.1.8	核外电子排布三原则	96
5.1.9	原子的电子层结构和元素周期表	98
5.1.10	元素基本性质的周期性	101
5.2	化学键	103
5.2.1	离子键理论	104
5.2.2	共价键理论	105
5.2.3	键参数	107
5.3	分子空间构型(杂化轨道理论)	108
5.3.1	价键理论的局限性	108
5.3.2	杂化轨道理论的要点	109
5.3.3	杂化类型与分子几何构型	109
5.4	分子间相互作用力	111
5.4.1	键的极性和分子的极性	111
5.4.2	分子间力	112
5.4.3	氢键	113
	参考文献	114
	习题	114
第6章	元素及其化合物	117
6.1	非金属元素	117
6.1.1	非金属元素的通性	117
6.1.2	非金属元素单质及无机化合物	118
6.1.3	典型的无机非金属材料	122
6.2	金属元素	129
6.2.1	金属元素的分类	129
6.2.2	金属元素的通性	129
6.2.3	过渡金属元素概述	130
6.2.4	几种重要的金属和金属材料	133
	参考文献	138
	习题	139
第7章	高分子化学简介	141
7.1	高分子化合物的基本概念	141
7.2	高分子化合物的分类和制备方法	142
7.2.1	按聚合反应的分类	142
7.2.2	高分子化合物的制备方法	142

7.3 高分子化合物的结构和性能	145
7.3.1 高分子化合物的结构	145
7.3.2 高分子链的柔顺性	146
7.3.3 高分子化合物的力学状态	147
7.3.4 高分子化合物的性能	148
7.4 高分子材料	149
7.4.1 概述	149
7.4.2 工程塑料	150
7.4.3 功能高分子材料	150
参考文献	155
习题	155
附录	156
附录 1 国际单位制 (简称 SI) 和我国法定计量单位及国家标准	156
附录 2 一些基本物理常数	157
附录 3 常用的换算因数	157
附录 4 一些单质和化合物的热力学函数 (298.15K, 100kPa)	158
附录 5 一些弱电解质在水溶液中的标准解离常数 (298.15K)	162
附录 6 一些共轭酸碱的标准解离常数	163
附录 7 一些难溶电解质的溶度积 (298.15K)	163
附录 8 标准电极电势	164
附录 9 一些配位化合物的稳定常数	165

第 1 章 化学热力学基础

在生产和科学研究中，经常会遇到这样一些问题：一个化学反应能否进行？反应进行的最佳条件是什么？化学反应是放热反应还是吸热反应？完成一个化学反应需要提供或者能得到多少能量？解决这些问题的理论基础就是热力学。热力学是专门研究能量相互转化规律的一门科学。应用热力学的基本理论研究化学反应的学科，称为化学热力学。化学热力学可以解决化学反应中能量的变化、化学反应的方向以及化学反应进行的程度等问题，但不能解决化学反应的速率问题。

本章主要介绍热力学的一些基本概念、热力学第一定律及热化学定律，应用这些基本原理讨论化学过程中的能量变化。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 体系和环境

客观世界是由多种物质构成的，但我们可能只研究其中一种或若干种物质。为了明确讨论的对象，人为地将所研究的这部分物质或空间与其周围的物质或空间分开。被划分出来作为研究对象的这部分物质或空间，称为**体系**（又称为**系统**）。除体系以外与体系密切相关的其他部分，称为**环境**。例如，研究盐酸和氢氧化钠在水溶液中的反应，含有这两种物质的水溶液就是体系，而溶液之外的一切东西（如烧杯、溶液上方的空气等）都是环境。根据体系与环境间有无物质和能量的交换，可将体系分为三种类型。

(1) **敞开体系**：体系与环境间既有物质交换，又有能量交换。

(2) **封闭体系**：体系与环境间没有物质交换，只有能量交换。

(3) **孤立体系**（也称**隔离体系**）：体系与环境间既无物质交换，也无能量交换。

例如：在一个敞口的保温瓶中装有一瓶热开水，瓶内的水除了与外界环境有热量交换外，还不断有水蒸气蒸发，故此时为敞开体系；如果用一块金属片盖住瓶口，瓶内的物质与外界不再有交换，但仍然与外界有热量交换，此体系就成了一个封闭体系；如果将金属片换成一个隔热的塞子，此体系为孤立体系。

世界上一切事物总是有机地相互联系、相互依赖、相互制约的，因此不可能有绝对的孤立体系。但是，为了研究的方便，在适当的条件下可以近似地把一个体系看成是孤立体系。

1.1.2 状态和状态函数

任何体系都可以用一系列宏观可测的物理量，如物质的质量、体积、温度、压力、密度等来描述体系的状态，决定体系状态的那些物理量称为**体系的性质**。在热力学中用体系的性质来规定其状态。体系的状态是由其一系列宏观性质所确定的。当体系的所有性质都有确定值时，就说体系处于一定的状态。这些能够表征体系特征的宏观性质，称为**状态函数**。状态

函数都具有相互联系的三个特性。

(1) 体系的状态一定，状态函数的值就一定；体系的任意一个或几个状态函数发生了变化，则体系的状态发生变化。

(2) 状态函数的改变量仅取决于始态和终态而与变化的具体途径无关。

(3) 循环过程状态函数的变化值为零。

例如：气体的状态可由温度 (T)、压力 (p)、体积 (V) 及各组分的物质的量 (n) 等宏观性质确定。上述的 T 、 p 、 V 、 n 等都是状态函数。体系的状态一定，状态函数的数值就有一个相应的确定值 (状态一定，状态函数数值一定)。如果状态发生变化，只要始态和终态一定，状态函数的变化量就只有唯一的数值，不会因始态至终态所经历的途径不同而改变。例如，体系温度从始态 (T_1) 经不同途径到达终态 (T_2) 时，状态函数温度的变化量 ($\Delta T = T_2 - T_1$) 是相同的 (殊途同归变化等)。如果变化的结果是仍回到了始态，则其变化量为零 (周而复始变化零)。状态函数的三个特性对后面将要介绍的状态函数如热力学能 (U)、焓 (H)、熵 (S)、吉布斯自由能 (G) 等数据的处理有着重要的作用。

1.1.3 过程和途径

体系由始态到终态，状态发生了变化，则称体系经历了一个热力学过程，简称过程。例如，液体的挥发、固体的溶解、化学反应、气体的膨胀或压缩等，均称体系进行了一个热力学过程。

在状态发生了变化过程中，若体系的始态和终态温度相等并且等于恒定的环境温度，称为“恒温过程”；同样，若体系的始态和终态压力相等并且等于恒定的环境压力，称为“恒压过程”；若体系的体积保持不变，称为“恒容过程”。若体系变化时和环境之间无热量交换，则称之为“绝热过程”。

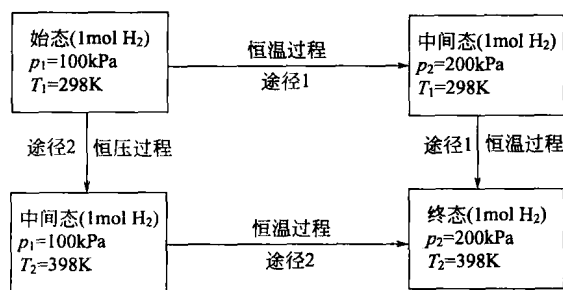


图 1.1 从始态 (p_1, T_1) 变化到终态 (p_2, T_2) 的两个不同途径

完成一个热力学过程，可以采取多种不同的方式，把每种具体的方式称为途径。应当注意，过程着重于始态和终态；而途径着重于具体方式。例如，一定量的理想气体由始态 ($p_1 = 100\text{kPa}$, $T_1 = 298\text{K}$) 变到终态 ($p_2 = 200\text{kPa}$, $T_2 = 398\text{K}$)，它可以通过许多途径来完成。图 1.1 所示的两个途径都可以实现由始态到终态的变化。

由此可知，只要体系的始态和终态一定，无论体系变化的途径如何，其状态函数的变化值是相同的。实际的变化过程往往比较复杂，但根据状态函数的性质，可以设计出比较简单的途径来计算状态函数的改变量。状态函数的这种特性可使复杂问题大大简化。

1.1.4 热力学能

热力学能是热力学体系内各种形式的能量总和，所以也称为内能。它包括组成体系的各种粒子 (如分子、原子、电子、原子核等) 的动能 (如分子的平动能、振动能、转动能等) 以及粒子间相互作用的势能 (如分子的吸引能、排斥能、化学键能等)。热力学能用符号 U 表示，单位为 J 或 kJ。

热力学能的大小与体系的温度、体积、压力以及物质的量有关。温度反映体系中各粒子运动的激烈程度，温度越高，粒子运动越激烈，体系的能量就越高。体积（或压力）反映粒子间的相互距离，因而反映了粒子间的相互作用势能。物质与能量两者是不可分割的，在一定条件下，体系的热力学能与体系中物质的量成正比，即热力学能具有加和性。可见，热力学能是温度、体积（或压力）及物质的量的函数，因而是状态函数。

虽然热力学能是体系的状态性质，由于体系内部质点的运动及相互作用很复杂，因此无法知道一个体系热力学能的绝对值，但体系状态变化时，热力学能的改变量（ ΔU ）则可以从过程中体系和环境所交换的能量的数值来确定，而这正是解决热力学实际问题的基本方法。

1.1.5 热和功

体系处于一定状态时，具有一定的热力学能。体系状态发生变化的过程中，体系与环境之间可能发生能量交换或传递，使体系和环境的热力学能发生变化。这种能量的交换通常有热和功两种形式。

体系和环境之间由于温差的存在而传递的能量称为热。例如：两个不同温度的物体相接触，高温物体将能量传递至低温物体，以这种方式传递的能量即是热。热的单位为 J 或 kJ，符号用 Q 来表示。热力学以体系得失能量为标准，规定体系从环境吸收的热量为正值，释放给环境的热量为负值。

除热以外，体系与环境间传递的能量统称为功，单位为 J 或 kJ。功的符号用 W 来表示，环境对体系做功（体系得到能量）为正值，体系对环境做功（体系失去能量）为负值。

热和功都是体系的状态发生改变时与环境之间发生的能量交换或传递的两种形式，因此热和功不仅与体系的始态和终态有关，而且与过程的具体途径有关。所以热和功不是状态函数。

体系的状态发生变化时常伴有体积的改变。体系在抵抗外压的条件下体积发生变化而引起的功称为体积功。热力学中将功分为体积功和非体积功两类。体积功是由于体系的体积变化时反抗外力所做的功。由于液体和固体在变化过程中体积变化较小，因此体积功的讨论经常是对气体而言。

在有气体参加的反应中，体系反抗恒外力所做的体积功为：

$$W = -p_{\text{外}}\Delta V \quad (1.1)$$

式(1.1)中， W 为体积功； $p_{\text{外}}$ 为外界压力； ΔV 为终态气体体积 V_2 与始态气体体积 V_1 之差 ($V_2 - V_1$)。由于规定体系向环境做功为负，故上式中应增添一负号。

热力学中把除体积功以外的各种形式的功统称为非体积功，如电功、表面功等。非体积功一般用 W' 表示。对于研究的体系，若不加以特别说明，可以认为只有体积功。

1.2 化学反应的能量守恒与反应热效应

1.2.1 热力学第一定律

人们经过长期的科学实验和生产实践，在 19 世纪中叶总结出了能量守恒和转化定律：“自然界的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，在转化过程中，能量总值不变”。把能量守恒与转化定律应用于热力学体系，就称为热力学第一定律。

热和功是热力学中能量交换的两种形式，在封闭体系中，若环境对体系做功 W ，体系从环境吸热 Q ，则体系的能量必有增加。根据能量守恒与转化定律，这部分能量必然使体系的热力学能增加。体系热力学能的改变值 ΔU 为 W 与 Q 之和。

$$\Delta U = Q + W \quad (1.2)$$

式(1.2)为封闭体系中热力学第一定律的数学表达式。 Q 和 W 分别表示变化过程中体系与环境交换或传递的热和功。热力学能的绝对值虽然难以确定，但可以通过热和功求出热力学能改变值。

例 1.1 设能量状态为 U_1 的体系，体系输出 200J 的热量，环境对体系做了 350J 的功，求体系能量变化和终态能量 U_2 。

解：由题意

$$Q = -200\text{J}; W = +350\text{J}$$

由热力学第一定律：

$$\Delta U = Q + W = -200\text{J} + 350\text{J} = 150\text{J}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

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

答：体系的能量变化是 150J，终态能量是 $(U_1 + 150)\text{J}$ 。

1.2.2 化学反应的热效应

化学反应所释放的热量是日常生活和工农业生产所需能量的主要来源。化学反应的热量问题在化工生产上有重要的意义。例如，在合成氨的反应中要释放出许多热量，而在制造其原料 H_2 的水煤气反应中要吸收热量。做化工设计时，前者设法把热量传走，后者要设法供应所需的热量。把热力学第一定律具体应用到化学反应中，讨论和计算化学反应的能量变化问题的学科，称为热化学。化学反应的热效应定义为：当生成物与反应物的温度相同时，体系不做非体积功，化学反应过程中吸收或放出的热量。化学反应热效应一般称为反应热。由于热与过程有关，在讨论反应热时，不但要明确体系的始态和终态，还应指明具体的过程。通常最重要的过程是恒容过程和恒压过程。

1.2.2.1 恒容反应热

若一个封闭体系进行化学反应，体积保持不变，就是恒容反应，其热效应称为恒容反应热，用 Q_V 表示，右下角“V”表示恒容过程。恒容反应过程中 $\Delta V = 0$ ，由于体系只做体积功，故 $W = 0$ ，根据热力学第一定律，则：

$$\Delta U = Q + W = Q_V \quad (1.3)$$

式(1.3)的意义是：在恒容条件下进行的化学反应，其反应热等于该体系中热力学能的改变量。恒容反应热也取决于体系的始态和终态，这是恒容反应热的特点。但恒容反应热并非状态函数。

1.2.2.2 恒压反应热与焓

在恒压过程中完成的化学反应称为恒压反应，其热效应称为恒压反应热，用 Q_p 表示，右下角字母“p”表示恒压过程。由于恒压过程 $\Delta p = 0$ ，即 $p_2 = p_1 = p_{\text{外}} = p$ ，对于有气体参加或生成的反应，体系对环境所做的体积功

$$W = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V$$

对于体系只做体积功的恒压过程，热力学第一定律可写成

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

整理后得：

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.4)$$

由于 U 、 p 和 V 都是状态函数，故它们的组合 $U + pV$ 也是状态函数，定义一个新的状态函数以符号 H 表示，称作焓，即

$$H \equiv U + pV \quad (1.5)$$

因此，当体系的状态改变时，根据焓的定义式(1.5)，式(1.4)就可写为

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.6)$$

ΔH 是状态函数焓的改变量，叫做焓变。 ΔH 只与体系的始态和终态有关，而与变化途径无关。式(1.6)表明，对于一封闭体系，在恒压反应过程中体系所吸收的热量全部使体系的焓增加。即恒压条件下，反应热等于体系的焓变。如果反应是放热反应， ΔH 为负值；如果反应是吸热反应， ΔH 为正值。

由焓的定义式(1.5)可知，焓和热力学能具有相同的量纲和单位。亦具有加和性， ΔH 的数值大小与体系物质的量成正比。

由于一般化学反应是在大气压下敞口容器中进行的，许多化学反应伴随着明显的体积变化。也就是说一般化学反应是在恒压条件下进行的，所以焓比热力学能更有实用价值。与热力学能一样，焓的绝对值也无法求得，一般情况下，可以不需要知道焓的绝对值，只需要知道体系状态发生变化时的焓变 (ΔH) 即可。

1.2.2.3 恒容反应热效应的测量

反应热的多少与实际生产中的机械设备、热量交换以及经济价值、常规能源（如煤、天然气等）中燃料的燃烧和热效率等问题有关；另一方面，反应热的数据在计算平衡常数和其热力学函数时很有用处。因此，即使对于工科学生，初步了解热效应的测量是十分有意义的。

当需要测定某个热化学过程所放出或吸收的热量时，一般可通过测定一定组成和质量的一种介质（如溶液或水）的温度改变 ΔT ，再利用下式求得：

$$Q = -cm(T_2 - T_1) = -cm\Delta T \quad (1.7)$$

式(1.7)中， Q 表示一定量反应物在给定条件下的反应热效应，负号表示放热，正号表示吸热； c 表示介质的比热容； m 表示介质的质量； ΔT 表示介质终态温度 T_2 与始态温度 T_1 之差。

现代常用的量热设备是弹式热量计，如图 1.2 所示。图 1.2(a) 为弹式热量计，图 1.2(b) 为弹式热量计的结构图。测量反应热时，将已知质量的反应物（固态或液态，若需通入氧气使其氧化或燃烧，氧气按仪器说明书充到一定的压力）全部装入该钢弹内，密封后将钢弹安放在一金属（钢质）容器中，然后往此金属容器内加入足够的已知质量的水，将钢弹淹没在金属容器的水中，并应与环境绝热。精确测定体系的起始温度 T_1 后，用电火花引发反应，反应放出的热会使体系（包括钢弹及内部物质、水和金属容器等）的温度升高。温度计所示最高读数即为体系的终态温度 T_2 。

弹式热量计所吸收的热可分为两个部分：一部分是加入的水所吸收的，另一部分是钢弹及内部物质和金属容器等（简称钢弹组件）所吸收的。前一部分的热，以 $Q_{\text{水}}$ 表示，仍可按式(1.7)计算，介质为水，且由于是吸热，用正号表示，即 $Q_{\text{水}} = c_{\text{水}}m_{\text{水}}\Delta T$ ，后一部分的热以 $Q_{\text{弹}}$ 表示，钢弹及内部物质和金属容器等的比热容以符号 $c_{\text{弹}}$ 表示，则 $Q_{\text{弹}} = c_{\text{弹}}m_{\text{弹}}\Delta T$ 。显

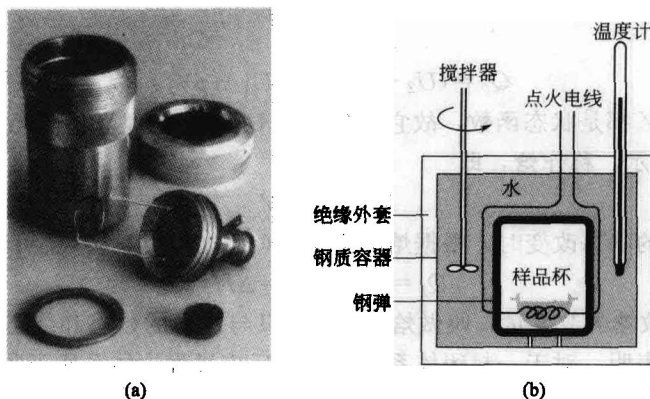


图 1.2 弹式热量计 (a) 及弹式热量计的结构图 (b)

然，反应所放出的热等于水所吸收的热和钢弹组件所吸收的热，从而可得：

$$Q = -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}) = -(c_{\text{水}}m_{\text{水}}\Delta T + c_{\text{弹}}m_{\text{弹}}\Delta T)$$

这样根据温度计的读数、水和钢弹的比热容就可以计算反应热。由于密闭的钢制弹室内部的体积是恒定的，体系不会由于膨胀或压缩而做功。所以用弹式热量计可以测出 Q_V 。由于 $Q_V = \Delta U$ ，因此尽管反应物和产物热力学能的绝对数值无法测定，但是反应前后热力学能的变化值可以用这个方法测定出来。

1.2.3 热化学方程式与盖斯定律

1.2.3.1 热力学标准状态

化学反应热效应的数值随反应温度、压力、物质聚集状态的不同而不同，一些热力学函数（如 H 、 U 以及第 2 章中要讲到的 G 、 S 等）的绝对值也无法测得，为了比较它的相对值，需要规定一个状态作为比较的标准。根据国际上的共识以及我国的国家标准，现在规定：所谓的标准状态是在温度 T 和标准压力 p^\ominus ($p^\ominus = 100\text{kPa}$) 下的该物质的状态，简称标准态。在标准态下，体系的热力学函数 U 和 H 的改变量用 ΔU^\ominus 、 ΔH^\ominus 表示，标准态的符号是“ \ominus ”。下面列出各类物质的标准态。

(1) 气体的标准态：在指定温度下，压力为 p^\ominus （在气体混合物中，各物质的分压均为 p^\ominus ），且具有理想气体性质的气体。这是一种假想的状态。

(2) 纯液体（或纯固体）的标准态：在指定温度下，压力为 p^\ominus 的纯液体（或纯固体）。纯固体若有不同的形态，则选最稳定的形态作为标准态（例如碳有石墨、金刚石等多种形态，以石墨为标准态）。

(3) 溶液中溶质的标准态：在指定温度 T 和标准压力 p^\ominus 下，质量摩尔浓度 $b^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的状态。因压力对液体和固体的体积影响很小，故可将溶质的标准态浓度改用 $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 代替。

应当注意，由于标准态只规定了压力 p^\ominus ，而没有指定温度，所以与温度有关的状态函数的标准状态应注明温度，但通常采用 $T = 298.15\text{K}$ 。

1.2.3.2 反应进度

化学反应是个过程，在过程中放热或吸热多少都与反应进行的程度有关。因此，需要有一个物理量以表示反应进行的程度，这个物理量就是反应进度。

对于化学反应：



式中， d 、 e 、 g 、 h 称为化学计量数，以上反应还可以改写为：

$$0 = gG + hH - dD - eE$$

因此，化学反应计量方程式可表示为如下通式：

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1.8)$$

式(1.8)中， B 是泛指反应式中物质的化学式； ν_B 是反应式中物质 B 的化学计量数，其量纲为 1。规定：当 B 是生成物时，其值取正值； B 为反应物时，其值取负值。 ν_B 可以是整数，也可以是分数。如 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ，其 $\nu_{NH_3} = +2$ ， $\nu_{N_2} = -1$ ， $\nu_{H_2} = -3$ 。

用来描述任一时刻反应进展程度的量称为反应进度，可用符号 ξ 表示。

对于一般反应式： $0 = \sum_B \nu_B B$ ，则有

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B \quad (1.9)$$

式(1.9)中， n_B 为物质 B 的物质的量； ν_B 为物质 B 的化学计量数；反应进度的单位是摩尔 (mol)。

$$d\xi = \frac{dn_D}{-d} = \frac{dn_E}{-e} = \frac{dn_G}{-g} = \frac{dn_H}{-h}$$

对于有限的变化，则有：

$$\Delta\xi = \Delta n_B / \nu_B \quad (1.10)$$

对于化学反应来讲，一般选尚未反应时， $\xi=0$ ，因此：

$$\xi = [n_B(\xi) - n_B(0)] / \nu_B \quad (1.11)$$

式(1.11)中， $n_B(0)$ 为 $\xi=0$ 时物质 B 的物质的量； $n_B(\xi)$ 为 $\xi=\xi$ 时 B 的物质的量。可见，随着反应的进行，反应进度 ξ 与物质 B 的物质的量的改变量 (Δn_B) 及各自的化学计量数 (ν_B) 有关。

例如合成氨的反应： $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ，若体系中有 1mol N_2 与 3mol H_2 反应生成 2mol NH_3 时，则其反应进度 ξ ($\xi = \Delta n_B / \nu_B$) 为：

对 N_2 而言， $\xi = \Delta n_{N_2} / \nu_{N_2} = -1 \text{ mol} / 1 = 1 \text{ mol}$ ；

对 H_2 而言， $\xi = \Delta n_{H_2} / \nu_{H_2} = -3 \text{ mol} / (-3) = 1 \text{ mol}$ ；

对 NH_3 而言， $\xi = \Delta n_{NH_3} / \nu_{NH_3} = 2 \text{ mol} / 2 = 1 \text{ mol}$ 。

可见，对同一反应而言，反应进度的值与选用何种物质 B 无关。当反应进度 ξ 等于 1mol 时，即按计量方程式进行了一次完整的反应时，称为 **1mol 化学反应** 或简称 **摩尔反应**。

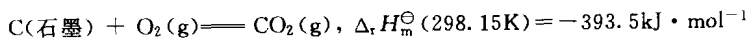
但若将合成氨反应写成： $1/2N_2(g) + 3/2H_2(g) = NH_3(g)$ ，则摩尔反应指消耗了 1/2mol N_2 和 3/2mol H_2 ，生成了 1mol 的 NH_3 。同一化学反应，反应方程式写法不同，进行摩尔反应时 ν_B 就不同。因此，当涉及反应进度时，必须指明化学反应方程式。

1.2.3.3 热化学方程式

热化学方程式 是表示化学反应与反应热效应关系的化学方程式。

例如： $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$ ， $Q_p = \Delta_r H_m^\ominus(298.15K) = -483.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该热化学方程式的含义：在温度为 298.15K 的恒压过程中，诸气体压力均为 100kPa 下，按反应方程式进行 1mol 反应时，放出热量 483.6kJ。 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 称为 **标准摩尔反应焓变**，上

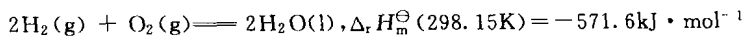
角标“ \ominus ”表示物质处于标准状态（可读作“标准”）；下角标“r”是“reaction”的字头，有“反应”之意；下角标“m”是“mole”，表示按指定反应进行 1mol 的化学反应。例如：



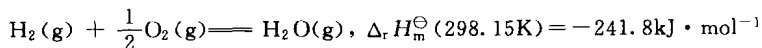
因为化学反应的热效应与反应进行时的条件（温度、压力、恒压还是恒容）有关，也与反应物和生成物的聚集状态及数量有关。所以书写热化学方程式需注意以下几点。

(1) 标明反应的温度和压力。如果是 298.15K 和标准压力，习惯上不予注明。

(2) 必须在化学式的右侧标明物质之聚集状态。可分别用小写的 s、l、g 三个英文字母表示固、液、气。如果该物质有几种晶型，也应该注明是哪一种。如：

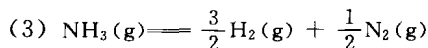
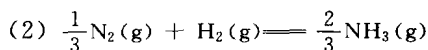
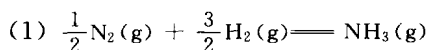


(3) 化学式前的系数只表示物质的量，不表示分子数。因此，热化学方程式中的系数可以是分数。现以氢气与氧气化合生成水的反应为例书写热化学方程式如下：

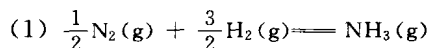


因此，同一化学反应用不同的热化学反应方程式表达时，其 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不同。

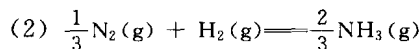
例 1.2 已知 $T=298.15\text{K}$, $p=100\text{kPa}$ 时, $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -91.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算在同样条件下, 下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



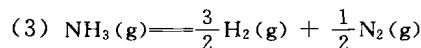
解：据反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 知, 有 2mol NH_3 生成的 $\Delta_r H_m^\ominus = -91.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而焓值与物质的量成正比, 因此,



$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = \frac{1}{2}\Delta_r H_m^\ominus = \frac{1}{2} \times (-91.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -45.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = \frac{1}{3}\Delta_r H_m^\ominus = \frac{1}{3} \times (-91.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -30.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = -\frac{1}{2}\Delta_r H_m^\ominus = -\frac{1}{2} \times (-91.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -45.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式(3)是式(1)的逆反应, 故有 $\Delta_r H_{m,3}^\ominus = -\Delta_r H_{m,1}^\ominus$ 。可见, 对于可逆反应, $\Delta_r H_m^\ominus$ 数值相同, 符号相反。在给出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 时, 必须同时指明反应方程式, 因为 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的数值与反应计量系数有关。

本书中, 有时对常温常压下的热化学方程式不注明反应条件, 多以 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 表示。

1.2.3.4 盖斯定律

反应的热效应可以通过实验测定, 但有些复杂反应的热效应难以直接用实验测定, 则这