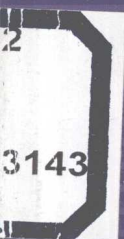




“十一·五” 高职高专公共基础课规划教材

工程化学

■ 许雅周 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

“十一五”高职高专公共基础课规划教材

工 程 化 学

主 编 许雅周
副主编 刘开明 许春兰
参 编 高军林 沈彦科 吴 颖
李东流 顾坤良 谢惠春



机 械 工 业 出 版 社

本书系统地阐述了化学基本理论和基本知识以及这些知识在工程技术中的应用,是工程与基础化学的结合。通过对化学反应的基本原理、物质结构基础、化学热力学、水化学、电化学、金属腐蚀基本规律和金属元素化学与材料、非金属元素化学与材料、有机高分子化合物的学习,培养学生分析和解决一般化学问题的能力。为配合教学,本书同时附有针对工程化学的实验。

本书结构清晰,内容简明,强调理论的应用,可作为高职院校的教材,也可供相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工程化学/许雅周主编. —北京:机械工业出版社,
2005.7

“十一五”高职高专公共基础课规划教材

ISBN 7-111-17090-3

I. 工... II. 许... III. 工程化学—高等学校:技
术学校—教材 IV.TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 087838 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:王世刚 于奇慧 责任编辑:于奇慧 版式设计:张世琴

责任校对:申春香 封面设计:王伟光 责任印制:杨 曦

北京蓝海印刷有限公司印刷

2005 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

1000mm×1400mm B5·8.25 印张·1 插页·376 千字

定价:21.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68326294

封面无防伪标均为盗版

前 言

工程化学是化学科学的一个新兴分支，是在普通化学、物理化学、结构化学、高分子化学、材料化学、环境化学等学科基础上发展起来的一门实用化学。在科学技术和生产中，化学起着重要作用，在材料、能源、环境保护等领域有较高水平的相互渗透。例如，能量的利用与转换就涉及化学热力学知识；而材料的研制和维护需要研究物质的组成、结构和化学变化，需要化学处理和安全防腐。人们面临的课题，往往需要综合运用多种学科的知识才能解决。对工程技术人员来说，在设计、施工、生产中能否运用物质性质及其变化的化学观点，并在一定程度上考虑物质及其在特定环境中可能发生的化学变化及其影响，采取适当措施，较高水平地完成任务，是一项基本的素质要求。

《工程化学》作为工科非化工专业的一门重要基础课，教学目的主要是：使广大工科学生在一定程度上具有一些必需的近代化学基本理论、基本知识和基本技能，并了解这些理论知识和技能在工程实际上的应用，培养学生具有化学观点，为今后工作和再学习打下一定的化学基础。

本书的编写原则是：重视基础，突出实用，强化实践，提高能力。本书讲述了化学与工程如何结合，又怎样应用于实际。由于工程化学涉及范畴广泛，本书只根据设计、制造等主要问题，取其典型加以介绍，尽量做到实用、全面、易懂，力求培养学生解决实际问题能力。

本书的内容在化学基本理论和基本知识方面主要包括热化学，化学反应的方向、程度和速率，水化学，电化学，物质结构基础以及金属元素化学，非金属元素化学，有机高分子化合物等；在联系工程实际方面主要包括能源、水污染、金属腐蚀及防止、金属材料及表面处理、非金属材料、有机高分子材料及改性等。在内容安排上，基本理

IV

论和基本知识方面贯穿两条主线。一是从宏观的热化学开始,引入一些化学热力学和化学动力学基础,并在水化学和电化学中予以应用;二是从微观的物质结构基础开始,联系周期表,重点阐述一些与工科有关的典型物质的性质及应用。这两条主线,各有其侧重面,又互有关联。

工程化学实验是本课程不可缺少的一个重要环节(另附工程化学实验部分)。它不仅可以加深、巩固并扩大学生对所学的基本理论和基本知识的理解,还可以训练基本操作技能;并培养独立操作、观察记录、分析、归纳、撰写报告等多方面的能力以及科学工作方法。

参加本书编写工作的有:河南工业职业技术学院许雅周、高军林,甘肃机械电子职工大学(高职院)刘开明,内蒙古机电职业学院许春兰,新疆机电职业技术学院沈彦科,南京信息职业技术学院吴颖,河北机电职业技术学院李东流,浙江嘉兴科技工程学校顾坤良,福建工程学院谢惠春。

限于编者水平有限,又加上时间仓促,书中难免有缺点错误,敬请读者批评指正。

全国机械职教基础课教学指导委员会化学环保学科组

2005年7月

目 录

前言

第一章 热化学 能源	1
第一节 反应热效应的测量.....	1
第二节 反应热效应的理论计算.....	3
第三节 化学与能源.....	12
复习思考题.....	18
习题.....	18
第二章 化学反应基本原理	20
第一节 化学反应速率.....	20
第二节 化学反应速率理论概要.....	21
第三节 影响化学反应速率的因素.....	22
第四节 化学平衡.....	26
第五节 化学平衡的移动.....	31
复习思考题.....	33
习题.....	34
第三章 水化学 水污染	37
第一节 溶液的通性.....	37
第二节 水溶液中的单相离子平衡.....	44
第三节 难溶电解质的多相离子平衡.....	53
第四节 水的污染.....	58
复习思考题.....	63
习题.....	64
第四章 电化学 金属腐蚀	67
第一节 原电池和电极电势.....	67
第二节 电极电势的应用.....	73
第三节 电解技术.....	81
第四节 电化学腐蚀过程判定与腐蚀电池.....	87
第五节 金属在自然界的腐蚀及防护.....	91
复习思考题.....	95
习题.....	96

第五章 物质结构基础	98
第一节 氢原子结构的近代概念	98
第二节 多电子原子结构和元素周期表	103
第三节 化学键	111
第四节 分子间力和氢键	118
第五节 晶体结构	121
复习思考题	126
习题	126
第六章 金属元素化学与金属材料	127
第一节 金属元素的分类和性质	127
第二节 金属元素及金属材料	138
第三节 金属的表面处理和加工	143
第四节 稀土金属	148
复习思考题	151
习题	151
第七章 非金属元素化学与材料	153
第一节 非金属单质的性质	153
第二节 非金属化合物的性质	155
第三节 无机非金属材料	165
复习思考题	171
习题	172
第八章 有机高分子化合物与材料	173
第一节 高分子化合物概述	173
第二节 影响高分子性能的因素	177
第三节 线型非晶态高聚物的物理状态	180
第四节 高分子材料的特性和应用	182
第五节 高分子化合物改性	191
阅读材料 有机硅聚合物	193
复习思考题	195
习题	195
附录	198
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	198
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	200

附录 3 一些弱电解质在水溶液中的解离常数(25℃)	201
附录 4 一些难溶电解质的溶度积(25℃)	202
附录 5 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	203
附录 6 标准电极电势	204
工程化学实验部分	205
参考文献	254

第一章 热化学 能源

化学反应的发生通常伴随有能量的变化,其形式虽有多种,但多数以热量的形式放出或吸收。燃料燃烧所放出的热量多少和化学反应中所发生的能量转换和利用都是能源的重要课题。本章讨论如何用实验方法测量化学反应的热效应和如何从理论上计算化学反应的热效应这两个问题,并适当介绍能源中的燃料。

第一节 反应热效应的测量

化学反应所放出或吸收的热叫做反应的热效应,简称热效应或反应热。研究化学反应中热与其他能量变化的定量关系的学科叫做热化学。

任何物质总是和它周围的其他物质相联系着的,为了科学研究的需要,在考虑热化学这方面的内容时,必须规定待研究物质的范围,也就是要把被研究的对象和周围的物质隔离开来。这种被研究的对象叫做系统,系统以外的周围物质叫做环境。

系统可以通过一个边界与它的环境区分开来。这个边界可以是具体的,也可以是假想的。例如,在一个容器里研究硫酸与氢氧化钠在水溶液中的反应,通常就把含有硫酸和氢氧化钠的水溶液作为系统,而溶液以外的周围物质如容器、溶液上方的空气等作为环境。该系统与环境是通过溶液的界面区分开来的。如果用锌来代替氢氧化钠,锌将会与稀硫酸反应产生氢气,气体逸出液面而扩散到空气中,若容器是完全密闭的,则可以将密闭在容器中的空气以及产生的氢气包括在系统内,该系统还是可以有具体的边界与环境区分开;若容器不是密闭的,则系统与环境的边界只能是假想的。

硫酸与氢氧化钠在水溶液中发生中和反应,会放出热,使水溶液的温度升高。如果该容器是完全密闭且绝热的,在容器中只有此水溶液而无空气,则反应放出的热量将被溶液所吸收,溶液的温度将升高至某一定值,反应所放出的热量等于溶液所吸收的热量。可表示为

$$\begin{aligned} Q &= -c_s m_s (T_2 - T_1) \\ &= -c_s m_s \Delta T = -C_s \Delta T \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中, Q 表示一定量反应物在给定条件下的反应热效应(J),吸热为正,放热为负; c_s 表示溶液的比热容($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); m_s 表示溶液的质量(kg); C_s 表示溶液的热容($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), $C_s = c_s m_s$; ΔT 表示溶液终态温度 T_2 与始态温度 T_1 之差(K)。

上述反应热的测量较简单,因为反应在水溶液中进行,反应本身不涉及气体,而且放出的热量不多,可以全部被溶液所吸收。对于涉及气体的反应,或者对于反应热很大,会使系统达到高温的反应,例如燃料的燃烧,情况就较复杂。这不仅需要特制的能够耐高压的密闭容器,而且还要另有能够吸收热量的介质,如水等。常用的有弹式热量计,其主要仪器为一厚壁钢制可密闭的容器,叫做钢弹,如图 1-1 所示。

测量反应热时,将已知质量的反应物全部装入该钢弹内,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。精确测定系统的起始温度 T_1 后,用电火花引发反应,反应放出的热量使系统(包括钢弹及内部物质、水和金属容器等)的温度升高。温度计所示终温即为系统的终态温度 T_2 。

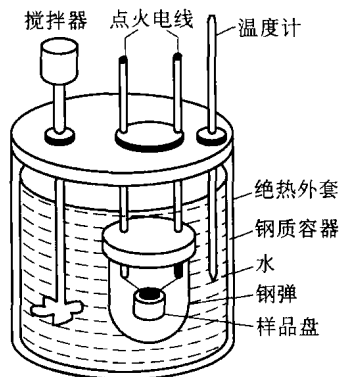


图 1-1 弹式热量计示意图

弹式热量计所吸收的热量可分为两个部分: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。前一部分的热量以 $Q(\text{H}_2\text{O})$ 表示,可按式(1-1)计算,只是溶液换成了水,且由于是吸热,用正号表示,即

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) m(\text{H}_2\text{O}) \Delta T = C(\text{H}_2\text{O}) \Delta T$$

后一部分的热量以 Q_b 表示,钢弹及内部物质和金属容器等的热容的总和简称钢弹组件的总热容,以符号 C_b 表示,则

$$Q_b = C_b \Delta T$$

显然,反应所放出的热量等于水所吸收的热和钢弹组件所吸收的热量,从而可得

$$\begin{aligned} Q &= - \{ Q(\text{H}_2\text{O}) + Q_b \} \\ &= - \{ C(\text{H}_2\text{O}) \Delta T + C_b \Delta T \} = - \sum C \Delta T \end{aligned} \quad (1-2)$$

这里再介绍一种火箭燃料联氨(又称为胂, N_2H_4)燃烧反应热的测量。

例 1-1 将 $0.500\text{g N}_2\text{H}_4$ (1) 在盛有 $1210\text{g H}_2\text{O}$ 的弹式热量计的钢弹内(通入过量氧气)完全燃烧尽。系统的热力学温度由 293.18K 上升至 294.82K 。已知钢弹组件在实验温度时的总热容 C_b 为 $848\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算在此条件下联氨完全燃烧所放出的热量。

解 联氨在空气或氧气中完全燃烧的反应为



已知水的比热容为 $4.18\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，根据式(1-2)，对于 $0.500\text{gN}_2\text{H}_4$ 来说，

$$\begin{aligned} Q &= -\{C(\text{H}_2\text{O})\Delta T + C_b\Delta T\} = -\{C(\text{H}_2\text{O}) + C_b\}\Delta T \\ &= -(4.18\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 1210\text{g} + 848\text{J}\cdot\text{K}^{-1})(294.82\text{K} - 293.18\text{K}) \\ &= -9690\text{J} = -9.69\text{kJ} \end{aligned}$$

注意：式(1-2)中的 Q 是指一定量反应物在给定条件下的反应热；显然，此热量与所用反应物的质量有关。上例所测得的热量 -9.69kJ 是对 $0.500\text{gN}_2\text{H}_4$ 而言的，也可用 $-9.69\text{kJ}/0.500\text{g}(\text{N}_2\text{H}_4)$ 表示。若要以 $1\text{molN}_2\text{H}_4$ 计，则可乘以 N_2H_4 的摩尔质量 $M(\text{N}_2\text{H}_4) = 32.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，即

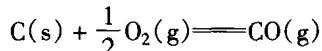
$$Q = \frac{-9.69\text{kJ}}{0.500\text{g}} \times 32.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = -620\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

化学反应与热效应的关系常用热化学方程式表示。由于反应的热效应与反应时的温度、压力以及反应物、生成物的量和聚集状态有关，所以在写热化学方程式时，通常应标明反应的温度、压力以及反应物、生成物的量和聚集状态。同一反应可以在定容或定压条件下进行；前者如在上述弹式热量计内进行，后者如在敞口容器中进行，此时反应的热效应可分为等容(或定容)热效应与等压(或定压)热效应，分别以 Q_V 与 Q_p 表示。例如，例 1-1 表明在实验温度和定容条件下，联氨完全燃烧时每摩尔 $[\text{N}_2\text{H}_2(1) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(1)]$ 放出 620kJ 的热量，即 $Q_V = -620\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

第二节 反应热效应的理论计算

一、盖斯定律

用弹式量热计测量反应的热效应，有两个问题值得提出。第一，所测得的反应热效应是 Q_V 而不是 Q_p 。而化学反应通常是在常压下进行的，那么等压热效应可如何求得？第二，有些反应的热效应，包括新设计反应时所需要的反应热效应，难以直接用实验测得，则这些反应的热效应又如何可得知？例如，在煤气生产过程中，下列反应是很重要的：



工厂设计或工艺改革时需要知道该反应的热效应数值，而实验很难测定，因为由单质碳与氧不能直接生成纯粹的一氧化碳，总会有一些二氧化碳生成。

先讨论第二个问题。

科学实验得到盖斯定律：定压或定容条件下，总反应的热效应只与反应的始态和终态(包括温度、反应物和生成物的量及聚集状态等)有关，而与变化的途径

无关。据此，可计算一些很难直接应用或尚未用实验方法测定的反应热效应。例如，在 101.325kPa 和 298.15K 下，1molC (石墨)完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，可以有两种途径，如图 1-2 所示。

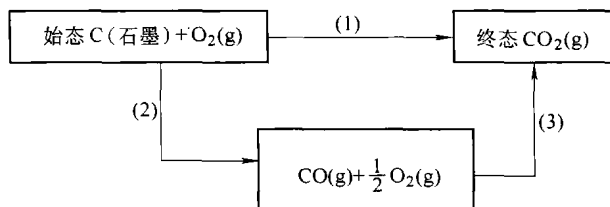


图 1-2 C (石墨)燃烧生成 CO_2 的两种途径

途径(I)：一步反应，即反应(1)，将 1molC (石墨)直接完全燃烧成 $\text{CO}_2(\text{g})$ ， $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ ，其反应热效应为

$$Q_{p,1}(298.15\text{K}) = -393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{可测知})$$

途径(II)：分步反应，先假设 1molC (石墨)不完全燃烧但均成为 $\text{CO}(\text{g})$ ， $\text{C}(\text{石墨}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ ，即反应(2)，其反应热效应为 $Q_{p,2}(298.15\text{K})$ (难以直接测知)，然后再由 $\text{CO}(\text{g})$ 完全燃烧成为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ， $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ ，即反应(3)，其反应热效应为

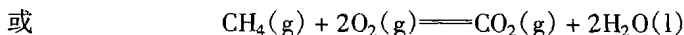
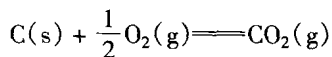
$$Q_{p,3}(298.15\text{K}) = -283.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{可测知})$$

根据盖斯定律，可得：

$$Q_{p,1}(298.15\text{K}) = Q_{p,2}(298.15\text{K}) + Q_{p,3}(298.15\text{K})$$

$$\begin{aligned} Q_{p,2}(298.15\text{K}) &= Q_{p,1}(298.15\text{K}) - Q_{p,3}(298.15\text{K}) \\ &= \{(-393.5) - (-283.0)\}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -110.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

上述计算表明，石墨不完全燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$ 时所放出的热量 $Q_{p,2}$ 只比石墨完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 时所放出的热量 $Q_{p,1}$ 的 1/4 多一些，从而可以理解使燃料完全燃烧的经济意义。但这需设计出不同的途径，较为麻烦。关于 Q_v 与 Q_p 的相互关系，主要有两种情况。一种情况较简单，在反应中没有气态物质参加或生成 (例如溶液中的酸碱中和反应)，或者虽有气态物质参加或生成，但气体反应物的化学计量数之和等于气体生成物的化学计量数之和 (例如石墨完全燃烧，与 O_2 化合生成 CO_2 的反应)。此时系统的总体积及总压力一般可认为没有发生改变。反应可认为是在定容和定压的条件下进行的，反应的热效应既是等容热效应 Q_v ，也是等压热效应 Q_p 。另一种情况较复杂，气体反应物的化学计量数之和不等于气体生成物的化学计量数之和。例如



如果反应是在弹式热量计内进行的, 所测定的反应热效应为等容热效应 Q_V 。如果反应是在敞口容器中(可认为是在通常大气压力的定压条件下)进行的, 则反应热效应为等压热效应 Q_p 。前者系统没有体积的改变; 而后者系统有体积的改变。石墨不完全燃烧生成 $\text{CO}(\text{g})$ 时, 系统将向环境作压缩功或环境将向系统作膨胀功。膨胀功和压缩功可总称为体积功, 在定压时可简单地以 $-p\Delta V$ 表示(ΔV 指系统体积的改变)。显然, 此时反应的 Q_V 与 Q_p 不会相等; 另外, 也表示反应发生时伴随的能量变化可有多种转换的形式。要了解这类问题, 就需要研究化学反应(又称为化学变化)中能量的转换和传递问题。

二、能量守恒定律

在任何过程中能量是不会自生自灭的, 只能从一种形式转化为另一种形式, 在转化过程中能量的总值不变, 这就是**能量守恒定律**, 又称为能量守恒与转化定律。燃料燃烧、酸碱中和时都放出热量, 这些热量是从哪里来的? 碳酸钙、氧化汞的分解需要吸收热, 这些热量又到哪里去了? 热是能的一种转换和传递形式, 在吸热反应中所吸收的热转换为系统物质内部的能, 而在放热反应中所放出的热则是由系统物质原有的内部的能部分转变而来的。系统内各种物质的微观粒子都在不停地运动和相互作用着, 以各种形式的能表现出来, 如分子平动能、分子转动能、分子振动能、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。系统内部这些能的总和叫做系统的**内能或热力学能**, 以 U 表示。在化学变化或物理变化发生时, 常伴随有系统与环境之间的能量转换和传递, 且是以热和功(除热以外的其他形式传递的能, 如体积功、电功等均称为功)的形式表现出来的。这种能量转换和传递的结果必然会导致系统内能的变化。

要了解系统变化中所发生的能量转换关系, 就需要确定系统的状态——始态和终态。所谓系统的**状态**就是指用来描述这个系统的诸如温度、压力、体积、质量和组成等物理性质和化学性质的总和。当这些性质都有确定值时, 就说系统处于一定的状态。以 CO_2 气体的系统为例, 要描述它的状态, 通常可用给定的压力 p (如 $p = 101.325\text{kPa}$)、体积 V (如 $V = 24.5\text{dm}^3$ 或 L)、温度 T (如 $T = 298.15\text{K}$) 和物质的量 n (n 等于质量除以摩尔质量)来描述。用来描述系统状态的这些个别性质或物理量叫做**状态函数**。它们取决于状态本身, 而与变化过程的具体途径无关。

状态函数的这一称谓是由于描述系统的个别物理量可用其他物理量的函数关系式来表示。例如, p 、 V 、 T 、 n 均是物理量, 对于理想气体, 有理想气体方程式

$$pV = nRT \quad (1-3)$$

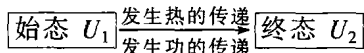
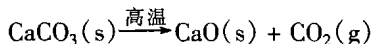
p 可用下列物理量的函数关系式表示为

$$p = nRT/V$$

式中, R 是比例常数, 叫做摩尔气体常数, $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

上述 p 、 V 、 T 、 n 等是常用的状态函数, 但没有一个是能量的状态函数。系统的内能(U)是状态函数, 且是一种能量的状态函数。由于物质结构的复杂性和内部微观粒子相互作用的多样性, 系统物质内能的绝对值还难以确定。但系统内能的变化可以通过热和功来确定。在实际应用中只要知道系统内能的变化值就可以了。

如果有一系统处于某一状态, 具有一定的内能, 以 U_1 表示, 环境与系统发生了一定量热 Q 的传递和一定量功 W 的传递, 这个系统终止于另一种状态, 其内能由 U_1 变成 U_2 。以 CaCO_3 热分解为例, 可简单表达为



反应中反应物减少, 常用负号(-)表示, 生成物增加, 常用正号(+)表示。因此反应中系统的内能变化量 $\Delta U = -U_1 + U_2 = U_2 - U_1$, 而热和功的传递则分别用 Q 和 W 表示。根据能量守恒定律, 可得

$$\Delta U = Q + W \quad (1-4)$$

ΔU 简称(反应的)内能变。 W 的具体数值可为正(+)值或负(-)值; 与 Q 的正、负号表示相仿, 环境向系统做功(即系统接受功)时, W 为正值, 系统向环境做功时, W 为负值。例如, 对于反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 系统向环境作了体积功(以 W' 表示), W' 为负值, 而该反应是吸热的, Q 为正值。

功的形式有多种, 这里只讨论体积功 W' 与反应热效应的关系。

1. 定容或定压下只做体积功的反应或过程

(1) 若在定容条件下(如在弹式热量计内), 由于反应或过程中系统的体积不变即 $\Delta V = 0$, 也就是说, 系统与环境之间未产生体积功, 即 $W' = 0$ 。而此时的反应热效应为等容热效应, 即 $Q = Q_V$, 则式(1-4)变为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_V \quad (1-5)$$

反应中系统内能的变化(ΔU)在数值上等于等容热效应 Q_V 。

(2) 若在定压条件下, 如在大气压力下敞口容器中进行的反应, 不少涉及气体的化学反应会发生很大的体积变化, 因此可认为反应系统与环境之间产生了体积功 W' , 而此时的反应热效应可认为是等压热效应 Q_p , 则式(1-4)变为

$$\Delta U = Q_p + W'$$

令 $H = U + pV$ ，在定压条件下

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

比较 $\Delta U = Q_p + W'$ 与 $\Delta U = \Delta H - p\Delta V$ 。若反应中无体积功，即 $\Delta V = 0$ ， $W' = 0$ ，则该两式分别变为 $\Delta U = Q_p$ 与 $\Delta U = \Delta H$ 。由此可见

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (1-6)$$

而

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

H 叫做系统的焓。 ΔH 是反应或过程中系统的焓变。由于 U 、 p 、 V 等性质都是系统的状态函数， H 是 U 和 p 、 V 的一种组合形式，当然也是系统的状态函数。由式(1-6)可知，一般反应的焓变 ΔH 在数值上等于等压热效应 Q_p ，同盖斯定律所得的结论一致，它只与系统的始态和终态有关，而与反应的过程无关。

如果系统从环境吸热，则 ΔH 为正值，如果系统向环境放热，则 ΔH 为负值。

对于反应中的 ΔU 、 ΔH ，基本单位均为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应中体积功应为

$$W' = -p\Delta V_m = -p(V_{m,2} - V_{m,1})$$

式中， ΔV_m 表示摩尔体积变化，基本单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若 p 的单位用 kPa ，则 W' 的基本单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 定温定压下只作体积功的反应或过程

有气体参加或生成气体时，若将气体看作理想气体，则根据理想气体方程式对于反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons gG(g) + dD(g)$ 中任一气体来说，

$$pV = nRT$$

或

$$pV_m = p(V/n) = RT$$

当系统的温度和压力不变时，化学反应方程式两边所发生的摩尔体积变化 (ΔV_m) 取决于化学反应方程式中气态物质的化学计量数的变化 (Δv)。

$$p\Delta V_m = \Delta v RT$$

式中， $\Delta v = (g + d) - (a + b)$ ，均为纯数，是无量纲量。

从而可得

$$W' = -p\Delta V_m = \Delta v RT \quad (1-7)$$

$$\Delta U = Q_p + W' = Q_p + p\Delta V_m$$

或

$$\Delta U = \Delta H - \Delta v RT \quad (1-8)$$

注意：化学反应过程中固体与液体的体积改变(与气体的相比)不大，在 Δv 中均不计入。

例 1-2 在 100°C 和 101.325kPa 下，由 $1\text{molH}_2\text{O}(l)$ 汽化变成 $1\text{molH}_2\text{O}(g)$ 。在此汽化过程中 ΔH 和 ΔU 是否相等？若 ΔH 等于 $40.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 ΔU 为多少？

解 该汽化过程为



此过程是在定温定压和只做体积功的条件下进行的。根据式(1-8)

$$\Delta U = \Delta H - \Delta v RT$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \left[40.63 - (1 - 0) \times \frac{8.314}{1000} \times (273 + 100) \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= [40.63 - 3.10] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 37.53 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在通常情况下, 反应或过程的体积功的绝对值小于 $5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 例 1-2 中的体积功 $W' = \Delta H - \Delta U = -3.10 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 也就是说 ΔU 与 ΔH 之间的差别在数值上是很小的。若 ΔH 数值较大, 则 $\Delta H \approx \Delta U$ 。

化学热力学表明, 理想气体作等温膨胀时, 其内能不变。据此, 对于在定温定压下只作体积功的一般反应(或过程)来说, 式(1-8)中的 ΔU 数值, 虽然与式(1-5)中的条件有所不同, 但仍可用 Q_v 代入来进行估算, 则可得

$$Q_v = Q_p - p \Delta V_m = Q_p - \Delta v RT \quad (1-9)$$

由于化学反应通常是在常压下进行的, 就反应热效应来说, ΔH 将比 ΔU 更具有实际意义。

三、标准摩尔生成焓和反应的标准摩尔焓变

1. 物质的标准摩尔生成焓

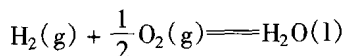
与内能(U)相似, 各物质的焓(H)的绝对值也是难以确定的。但在实际应用中人们关心的是反应或过程中系统的焓变(ΔH)。为此人们采用了相对值的办法, 即规定了物质的相对焓值。

由于焓的数值会随具体条件的不同而有所改变, 在化学热力学中规定压力为标准压力 $p^\ominus$ (在气体混合物中, 各气态物质的分压均为标准压力 $p^\ominus$)或溶液中溶质(如水合离子或分子)的浓度(确切地说应为有效浓度或活度)均为标准浓度 $c^\ominus$ 的条件为标准条件。若某物质或溶质是在标准条件下就称之为处于标准状态。

按国家标准 GB 3102.8—1993《物理化学和分子物理学的量和单位》, 标准压力 $p^\ominus$ 一般选择为 100kPa。对于纯液体 B 或纯固体 B, 标准状态是指在标准压力 $p^\ominus$ 时看作理想的纯液体 B 或纯固体 B。对于溶液中的溶质 B, 标准状态是指在标准压力 $p^\ominus$ 和标准质量摩尔浓度 $m^\ominus$ (即上述标准浓度)时看作理想的溶质 B。

关于单质和化合物的相对焓值, 规定在标准条件下由指定的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**; 通常选定温度为 298.15K, 作为该物质在此条件下的相对焓值, 以 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 表示, 习惯上简写为标准生成焓 $\Delta_f H^\ominus(298.15\text{K})$, 上标“ $\ominus$ ”代表“标准”(可读作“标准”), 下角标 f 代表“生成”。

以在此条件下氢气和氧气作用生成液态 H_2O 的反应为例:



$$\Delta H^\ominus(298.15\text{K}) = 285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K})$ 为 $-285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而任何指定的单质的标准生成焓为零, 实际上也就是把在此条件下指定的单质的相对焓值作为零。

关于水合离子的相对焓值, 规定以水合氢离子的标准摩尔生成焓为零; 通常选定温度为 298.15K , 称之为水合氢离子在 298.15K 时的标准摩尔生成焓, 以 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K})$ 表示, 本书正文中仍按习惯简写为标准生成焓 $\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K})$, 即

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

据此, 可以获得其他水合离子在 298.15K 时的标准生成焓。

2. 反应的标准摩尔焓变

在标准条件下反应或过程的摩尔焓变叫做反应的标准摩尔焓变, 以 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示, 本书正文中仍按习惯简写为标准焓变 $\Delta H^\ominus$ 。

根据盖斯定律和标准生成焓的定义, 可以得出关于 298.15K 时反应标准焓变 $\Delta H^\ominus(298.15\text{K})$ 的一般计算规则。

$$\Delta H^\ominus(298.15\text{K}) = \sum \{ \Delta_f H^\ominus(298.15\text{K}) \}_{\text{生成物}} - \sum \{ \Delta_f H^\ominus(298.15\text{K}) \}_{\text{反应物}} \quad (1-10)$$

反应的标准焓变等于各生成物的标准生成焓乘以化学计量数的总和减去各反应物的标准生成焓乘以化学计量数的总和。

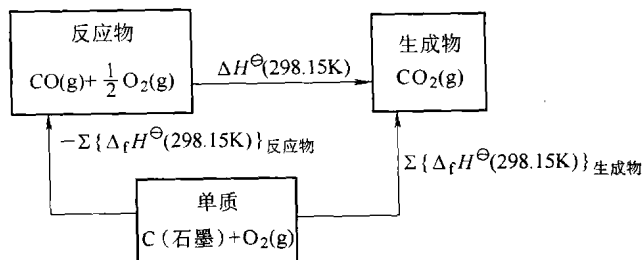


图 1-3 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 标准焓变的计算

对于某一个反应: $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + d\text{D}$, 在 298.15K 时反应的标准焓变 $\Delta H^\ominus(298.15\text{K})$ 的计算式为

$$\Delta H^\ominus(298.15\text{K}) = \{ g\Delta_f H^\ominus(\text{G}, 298.15\text{K}) + d\Delta_f H^\ominus(\text{D}, 298.15\text{K}) \} -$$