

魏云鹤 主沉浮 于萍 编

工程化学 Gongcheng Huaxue ji Shiyan 及实验

2

山东大学出版社

013034767

TQ02
119

高等学校教学用书

工程化学及实验

魏云鹤 主沉浮 于萍 编



TQ02

119

山东大学出版社



北航

C1642079

图书在版编目(CIP)数据

工程化学及实验/魏云鹤,主沉浮,于萍编.
—济南:山东大学出版社,2013.2
ISBN 978-7-5607-4751-4

I. ①工…

II. ①魏… ②主… ③于…

III. ①工程化学—高等学校—教材

IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 037618 号

策划编辑:李 港

责任编辑:耿 斐

封面设计:牛 钧

出版发行:山东大学出版社

社 址 山东省济南市山大南路 20 号

邮 编 250100

电 话 市场部(0531)88364466

经 销:山东省新华书店

印 刷:山东省英华印刷厂印刷

规 格:787 毫米×1092 毫米

13.5 印张 310 千字

版 次:2013 年 2 月第 1 版

印 次:2013 年 2 月第 1 次印刷

定 价:26.00 元

版权所有,盗印必究

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社营销部负责调换

前 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的学科。随着科学技术的迅猛发展,各学科之间的相互交叉和相互渗透越来越明显,化学知识、化学原理、化学方法在各类工程技术中的重要作用越来越广泛地被人们所认识。例如,材料的研制和维护需要研究物质的组成和结构,需要掌握化学的分离和提纯技术,需要了解材料的化学处理及防护方法;能源的开发和利用需要运用化学热力学方法来计算能量的转化率,需要电化学知识来设计化学电源,需要原子结构知识来利用核能;在环境保护方面,清洁生产和工业三废治理也都离不开化学知识和化学原理;在生命科学领域,各类生物大分子的组成分析、结构测定乃至人工合成更是离不开化学。因此,有人说“化学是 21 世纪的中心学科”,这一观点说明了化学学科在现代科学技术中的地位。

作为工科各专业的学生,毕业后一般并不从事化学学科的专门研究,但不论从事何种工作,缺少化学方面的知识,其知识结构肯定是有缺陷的,其思维将会受到限制,其能力将会受到影响。因此,初步掌握现代化学的基本知识、基本原理和基本方法,是成为高素质、高水平科技人员的必备条件,工科各专业进行化学教育的目的就在于此。工程化学是普通化学教学改革的一个成果,是化学与工程技术间的桥梁,它将现代化学的基本知识、基本原理和基本方法与工程实际紧密结合起来,努力培养学生的化学观念,使其对于今后实际工作中遇到的化学问题,不但知其然,而且知其所以然,为今后的工作打下良好的化学基础。

这本工程化学教材力求体现以下几个特点:

1. 在内容的选择上,以中学化学为基础,内容涵盖教育部新颁布的《高等学校普通化学课程教学基本要求》规定的内容,并选编了现代工程技术中与化学学科密切相关的内容。工程技术专业门类繁多,不可能,也没有必要规定一个统一的内容让所有的工科大学生都去学习和掌握。因此本教材选编的应用方面的内容,可以根据各专业的特点选讲、选学。每章后的阅读材料可作为学生进一步拓宽知识面的参考。

2. 在内容的安排上,以化学基本原理为纲,以工程实际应用为目的,将化学与工程实际有机地结合起来。既加强了化学与工程技术领域的相互渗透、相互联系和相互揉合,又保持了化学内容的系统性。

3. 在文字叙述上,力求简明扼要、重点突出,特别是应用方面,繁简适度、深入浅出,既利于教师授课又便于学生自学。

4. 实验教学是工程化学教学的有机组成部分,但目前工程化学课程教学时数普遍较少(一般为 36 学时,含实验)。因此,本书精选了五个与工程有关的实验,供教学时选用,学生也不必再配备实验教材。

在本书编写过程中,孙瑛教授、丛锦华教授、张长桥教授给予了很多指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于编写者水平有限,书中错误及不妥之处希望读者批评指正。

编者

2012 年 12 月

目 录

第一章 化学反应的基本原理.....	(1)
第一节 化学反应的热效应.....	(1)
第二节 化学反应的方向.....	(7)
第三节 化学反应进行的程度和化学平衡	(13)
第四节 化学反应的速率	(18)
阅读材料 I-1 化石燃料与能源	(25)
阅读材料 I-2 化石燃料与大气污染	(26)
习 题	(27)
第二章 溶液和离子平衡	(30)
第一节 溶液组成的表示方法	(30)
第二节 稀溶液的依数性	(31)
第三节 水溶液中的单相离子平衡	(35)
第四节 难溶强电解质的多相离子平衡	(40)
阅读材料 II-1 水的软化和除盐	(45)
阅读材料 II-2 水污染及其治理的一般方法	(47)
阅读材料 II-3 乳状液和表面活性剂	(51)
习 题	(53)
第三章 电化学基础	(56)
第一节 原电池和电极电势	(56)
第二节 电 解	(66)
第三节 金属的腐蚀与防止	(70)
阅读材料 III-1 化学电源	(76)
阅读材料 III-2 材料的化学与电化学加工	(80)
习 题	(83)

第四章 原子结构和元素周期系	(86)
第一节 核外电子的运动状态	(86)
第二节 多电子原子中电子的分布和元素周期系	(92)
第三节 元素性质周期性递变与原子结构的关系	(96)
阅读材料 IV-1 物质的磁性	(101)
阅读材料 IV-2 核反应与核能	(102)
习 题	(103)
第五章 分子结构和晶体结构	(106)
第一节 共价键的形成	(106)
第二节 分子间作用力与氢键	(114)
第三节 晶体结构	(118)
阅读材料 V-1 生物大分子	(123)
阅读材料 V-2 分子工程学应用简介	(125)
习 题	(127)
第六章 配位化合物	(130)
第一节 配合物的形成、组成和命名	(130)
第二节 配位化合物的稳定性	(133)
第三节 配位化合物的应用	(135)
阅读材料 VI-1 金属元素与人体健康	(137)
阅读材料 VI-2 感光材料	(138)
习 题	(140)
第七章 无机工程材料	(142)
第一节 金属材料	(142)
第二节 半导体材料	(148)
第三节 硅酸盐材料	(151)
阅读材料 VII-1 功能陶瓷	(155)
阅读材料 VII-2 水玻璃	(157)
习 题	(158)
第八章 有机及高分子材料	(160)
第一节 润滑剂	(160)
第二节 有机高分子化合物	(165)
第三节 有机高分子材料	(171)
阅读材料 VIII-1 复合材料	(177)

阅读材料Ⅷ-2 绝缘材料	(179)
习 题	(180)
第九章 工程化学实验	(182)
第一节 实验课的目的和要求	(182)
第二节 化学实验室安全守则及意外事故处理	(183)
第三节 有效数字及实验误差的基本概念	(184)
第四节 实验精选	(187)
附录 1 一些物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵	(200)
附录 2 一些水合离子的标准生成焓、标准生成吉布斯函数和标准熵	(203)
附录 3 一些弱电解质在水溶液中的离解常数(25℃)	(204)
附录 4 一些难溶电解质的溶度积(25℃)	(205)
附录 5 一些电对的标准电极电势(25℃)	(206)
附录 6 一些配离子的稳定常数和不稳定常数(25℃)	(207)

第一章 化学反应的基本原理

在给定条件下,某化学反应能否自发进行?若能自发进行,则进行到什么程度为止?反应完成后是吸热还是放热?该热量是多少?若利用化学能做有用功,则最多能做多少有用功?这些都是人们非常关心的问题。研究并解决这些问题的学科就称为化学热力学。化学热力学只研究化学过程的宏观性质,只要知道某化学反应的始态和终态以及反应进行的具体条件,通过相应的计算,就可解决前述一系列问题。因此,化学热力学被称为化学反应的基本原理。另外,一个化学反应怎样发生,进行的速度快慢,经历的具体步骤被称为化学动力学,也属于化学反应基本原理范畴。本章首先介绍化学热力学,然后再介绍化学动力学的基本知识。

第一节 化学反应的热效应

一、基本概念和基本知识

1. 系统和环境

任何物质总是和它周围的物质相互联系着。为研究方便,假想把被研究的对象与周围的物质分割开,被研究的对象称为系统,与系统有关的周围物质称为环境。热力学所研究的对象都是由大量分子组成的宏观系统。若系统与环境既进行物质交换又进行能量交换,则该系统称为敞开系统;若仅有能量交换而无物质交换,则称为封闭系统;若既无物质交换又无能量交换,则称为孤立系统。

根据研究问题的需要,系统可大可小,包含的物质可多可少。例如,烧杯中有一些水溶液,我们以水溶液为系统。若烧杯是敞口的,水可以蒸发,空气中的水蒸气也可以凝结到水中,则该系统为敞开系统。若把烧杯密封起来,以烧杯内的水溶液为系统,杯内的物质出不去,杯外的物质进不来,但可以进行能量交换,则该系统为封闭系统。若烧杯用热绝缘材料包裹,则成为孤立系统。

2. 状态和状态函数

热力学所说的状态是指系统物理性质和化学性质的综合表现。描述状态的物理量则称为状态性质,如温度 T 、压强 p 、体积 V 、物质的量 n 以及后面将要介绍的内能 U 、焓 H 、熵 S 和吉布斯函数 G 等。当系统的状态确定时,各状态性质皆有确定值;当状态发生变化时,状态性质亦随之改变。所以,状态性质又叫作状态函数。各状态函数互相之间是有联系的,如理想气体状态方程 $pV=nRT$,我们可将它改写为 $p=nRT/V$,也可将它改写为

$V=nRT/p$, 即任一状态函数皆可看作是其他状态函数的函数。

状态函数有一个重要的特性, 即它的变化值仅取决于系统的始态和终态, 而与变化的途径无关。如 1mol 理想气体从始态 (300K, 101325Pa, 0.0246m³) 变到终态 (600K, 101325Pa, 0.0492m³), 其状态函数的改变量为: $\Delta T = T_2 - T_1 = 600\text{K} - 300\text{K} = 300\text{K}$, $\Delta p = p_2 - p_1 = 101325\text{Pa} - 101325\text{Pa} = 0$, $\Delta V = V_2 - V_1 = 0.0492\text{m}^3 - 0.0246\text{m}^3 = 0.0246\text{m}^3$ 。这里用下角标“1”和“2”分别表示系统的始态和终态。不论系统是如何从始态变到终态的, 因为始态和终态都已确定, 所以状态函数的变化值也随之确定。

3. 内能

系统内部各种能量的总和称为内能, 也称作热力学能, 符号为 U , 单位为 J 或 kJ。内能包括系统内部的分子平动能、转动能、振动能, 分子间势能, 原子间键能, 电子运动能和核能等, 但不包括系统整体的动能和势能。

内能是状态函数, 即状态确定时, 内能具有确定值。由于内能的组成极为复杂, 这个确定值目前还无法测知, 但只要系统的始、终态确定, 内能的变化值 ΔU 可以精确测定。在热力学中, 重要的不是内能的绝对值而是它的变化值。若 $\Delta U > 0$, 则 $U_2 > U_1$, 意味着系统的内能增加; 若 $\Delta U < 0$, 则 $U_2 < U_1$, 系统的内能降低。

4. 热和功

热和功是系统与环境之间能量交换的两种形式。热是指系统和环境之间由于温度差存在而传递的能量, 符号为 Q , 单位为 J 或 kJ。习惯上, 系统吸热 Q 为正值, 放热 Q 为负值。

功是指除热以外, 系统与环境之间以其他所有方式交换的能量, 如体积功、电功等。功的符号为 W , 单位为 J 或 kJ。习惯上, 环境向系统做功 W 为正值, 系统向环境做功 W 为负值, 有些书的规定与此正相反, 阅读时应予以注意。

通常将体积功以外的功称为其他功或有用功, 用符号 W' 表示。若系统不做其他功, 则 $W' = 0$ 。

恒压过程体积功的计算公式为

$$W = -p\Delta V \quad (1-1)$$

值得指出的是, 功和热都不是系统的状态函数, 它们的数值与过程进行的具体途径有关, 没有过程也就无所谓功和热。

5. 能量守恒定律

能量只能从一种形式转化为另一种形式, 既不会无中生有, 也不会自行消失, 这一定律称为能量守恒定律, 也称为热力学第一定律。它是人们长期经验的总结, 是自然界中的一个普遍规律。

假设系统从始态经某一途径变到终态, 该过程中系统从环境吸热 Q , 向环境做功 W , 根据能量守恒定律, 系统内能的变化为:

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

该式即为能量守恒定律的数学表达式。

例 1.1 某变化过程中, 系统向环境放热 500J, 环境向系统做功 300J。求系统内能的变化。

解: $Q = -500\text{J}$, $W = +300\text{J}$

根据式(1-2), 得

$$\Delta U = Q + W = -500 + 300 = -200(\text{J})$$

即系统内能降低了 200J。

6. 理想气体分压定律

同温下, 将数种不同的理想气体混合于某一容器中, 其总压强为每种理想气体的分压强之和, 即

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_N = \sum p_B (B=1, 2, \cdots, N) \quad (1-3)$$

该式即为理想气体分压定律。其中 p_B 是第 B 种气体所施加的压强, 叫作该组分气体的分压强, 其大小为该气体在相同温度时单独占有混合气体总体积时所产生的压强。

对混合理想气体中的每种组分气体, 理想气体状态方程式仍然适用, 即

$$p_B V = n_B RT \quad (1-4)$$

其中 n_B 是 B 组分气体的物质的量, V 是混合气体所占有的总体积。从式(1-4)得

$$p_B = n_B RT / V \quad (1-5)$$

代入式(1-3), 得

$$p = \sum p_B = \sum n_B RT / V = \sum n_B (RT / V) = nRT / V \quad (1-6)$$

由此可见, 理想气体状态方程式对于混合理想气体同样适用。用式(1-5)除以式(1-6), 得

$$p_B / p = n_B / n = x_B \quad (1-7)$$

x_B 是 B 组分物质的量与混合气体总物质的量之比, 称作 B 组分的物质的量分数。

由此可见, B 组分的分压强与混合气体总压强之比等于该组分气体的物质的量分数。所以, 对于混合理想气体, 知道了总压强和每种组分气体的物质的量分数, 就可求出每种组分气体的分压强。

如果各组分气体具有和混合气体相同的温度和压强, 其所占有的体积叫作该组分气体的分体积。

$$p V_B = n_B RT \quad (1-8)$$

用式(1-8)除以 $pV = nRT$, 得

$$V_B / V = n_B / n = x_B \quad (1-9)$$

其中 V_B / V 叫作 B 组分的体积分数。从式(1-9)中可见, 体积分数等于物质的量分数。

例 1.2 在 15°C 和 101325Pa 时, 用排水集气法收集 500mL CO_2 。这些 CO_2 经干燥后, 在 0°C 和 101325Pa 时, 体积为多少? 已知 15°C 时水的饱和蒸汽压为 1706Pa 。

解: $p = p(\text{CO}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$

$$p(\text{CO}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}) = 101325 - 1706 = 99619(\text{Pa})$$

$$p(\text{CO}_2) \times V = n(\text{CO}_2) RT$$

$$n(\text{CO}_2) = p(\text{CO}_2) \times V / RT$$

$$= 99619 \times 500 \times 10^{-6} / [8.314 \times (273 + 15)]$$

$$= 0.0208(\text{mol})$$

在 0°C 和 101325Pa 时

$$\begin{aligned}
 V &= n(\text{CO}_2) \times RT/p \\
 &= 0.0208 \times 8.314 \times 273 / 101325 \\
 &= 4.66 \times 10^{-4} (\text{m}^3) = 466 (\text{cm}^3)
 \end{aligned}$$

二、化学反应的热效应和焓变

能量守恒定律是普遍适用的, 化学反应过程也遵守能量守恒定律。

化学反应进行时, 普遍伴随着能量的变化。在热力学中, 当产物温度与反应物温度相同, 并且在反应过程中除体积功以外不做其他功时, 反应过程放出或吸收的热量称为化学反应的热效应, 简称反应热。由于热不是状态函数, 其值与化学反应进行的具体途径有关。下面用能量守恒定律分别讨论。

1. 恒容反应热效应

设化学反应在恒温、恒容条件下进行, 并且不做其他功, 由于 $\Delta V = 0$, 所以 $W = 0$ 。根据式(1-2), 应有

$$\Delta U = Q + W = Q_V + 0 = Q_V \quad (1-10)$$

式中 Q_V 表示恒容反应热效应。

式(1-10)说明在恒容条件下, 化学反应的热效应等于反应系统的内能变化。

2. 恒压反应热效应

设化学反应在恒温、恒压条件下进行, 并且不做其他功, 则反应过程的功仅为体积功。将式(1-1)代入式(1-2), 得

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

式中 Q_p 表示恒压反应热效应。上式亦即

$$U_2 - U_1 = Q_p - pV_2 + pV_1$$

因为是恒压过程, $p_2 = p_1 = p$, 移项得

$$Q_p = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

定义

$$H = U + pV \quad (1-11)$$

则

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-12)$$

由于 U 、 p 、 V 都是系统的状态函数, 所以 H 也是系统的状态函数, 并且具有能量单位 J 或 kJ。 H 称为焓, ΔH 表示反应前后系统的焓变。由于内能的绝对值无法测知, 所以焓的绝对值也无法测知, 但只要系统的始态、终态确定, 焓的变化值 ΔH 就可以精确测定。在恒压并且不做其他功时, 焓变的物理意义就是此过程的热效应。式(1-12)说明, 在恒温、恒压下, 化学反应的热效应等于系统焓的变化。

由于大部分化学反应都是在敞口容器中进行的, 即在恒定的压力下进行, 因而 Q_p 或 ΔH 比 Q_V 或 ΔU 更为常用。但一般量热计测定的热效应为 Q_V , 所以我们应了解 Q_p 和 Q_V 的关系。

3. Q_p 和 Q_V 的关系

恒温、恒压下, 由式(1-11)得

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1-13)$$

等压过程中,系统的体积可能发生变化,但根据焦耳实验,理想气体的内能与体积和压力无关,因此,若将参与反应的气体看成理想气体,则反应过程的 ΔU 与恒压或恒容无关,就是说恒压下 ΔU 仍然等于 Q_V ,因此将式(1-10)和式(1-12)代入式(1-13),得

$$Q_p = Q_V + p\Delta V \quad (1-14)$$

式(1-14)即为恒压反应热效应和恒容反应热效应的关系。从式(1-14)可见, Q_p 和 Q_V 的差别,就是化学反应在恒压过程所做的体积功。

若参加反应的物质为固态或液态,则反应前后体积变化很小, $p\Delta V \approx 0$, 此时 $Q_p \approx Q_V$ 。若有气体物质参与反应,则体积变化往往较大, Q_p 不等于 Q_V 。设气体物质为理想气体,则根据理想气体状态方程,恒温、恒压下应有:

$$p\Delta V = \Delta n(g)RT \quad (1-15)$$

式中 $\Delta n(g)$ 为气体生成物和气体反应物的物质的量之差; R 为理想气体常数,其数值和单位是 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将式(1-15)代入式(1-13)和式(1-14),得

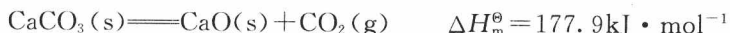
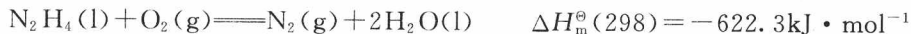
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(g)RT \quad (1-13a)$$

$$Q_p = Q_V + \Delta n(g)RT \quad (1-14a)$$

若某化学反应的 Q_V 已用量热计测知,则可用(1-14a)式计算 Q_p 。

4. 热化学方程式

所谓热化学方程式,是指注明了反应热效应的化学反应方程式。由于反应热效应还与物质的聚集状态及反应的条件有关,因此在书写热化学方程式时,必须注明这些影响因素。另外,由于 ΔH 和 Q_p 意义相同,因此用 ΔH 或 Q_p 表示反应的热效应都是可以的,但一般倾向于用 ΔH 。如



式中的上角标“ $\ominus$ ”表示反应进行时,各物质都处于标准状态;下角标“m”表示反应按计量方程进行了 1mol;“298”表示反应前后的温度皆为 298.15K;g、l、s 分别表示物质的聚集状态——气、液、固。

标准状态是为了研究方便而人为规定的一种状态。对于气体物质,当其分压为 $p^{\ominus}$ ($p^{\ominus} = 101325 \text{ Pa}$) 时,该气体处于标准状态;对于溶液中的物质,当其浓度为 $c^{\ominus}$ ($c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,该物质处于标准状态;对于纯的液态物质和固态物质,由于既无分压也无浓度,因此规定它们的标准态就是纯物质本身。

反应热效应与反应方程式的写法有关,反应方程式的写法不同,对应的热效应数值也不同。如



三、盖斯定律

1840 年,瑞士出生的俄国化学家盖斯(Г. И. 盖斯)在分析大量化学反应热效应的实验数据后,总结出一条重要规律,即盖斯定律:化学反应的恒压或恒容热效应只与反应系统的始态和终态有关,而与变化的具体途径无关。

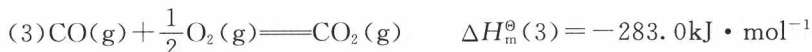
以恒压反应热效应为例,因为 $Q_p = \Delta H$, 而 H 是状态函数, ΔH 只取决于始态、终态,

所以 Q_p 只与始态、终态有关而与变化的途径无关。

利用盖斯定律可以计算一些实验难以测定的反应热效应。如煤气生产中,下列反应



的反应热很难测定,但反应



的反应热都已测得。则 $\Delta H_m^\ominus(1)$ 可根据盖斯定律求算。

设 C 完全燃烧生成 CO_2 可通过两个途径完成,一是直接一步完成;二是先生成 CO 然后再生成 CO_2 。根据盖斯定律,有

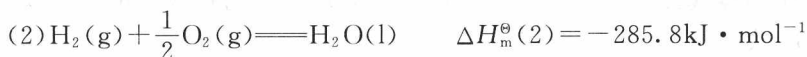
$$\Delta H_m^\ominus(2) = \Delta H_m^\ominus(1) + \Delta H_m^\ominus(3)$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta H_m^\ominus(1) &= \Delta H_m^\ominus(2) - \Delta H_m^\ominus(3) \\ &= -393.5 - (-283.0) \\ &= -110.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

从上述讨论可知,盖斯定律也可以表述为:反应方程式相加减对应着反应热效应相加减。这一规律可看作是盖斯定律的另一种表述。

例 1.3 已知:



解: $(1) \times 3 + (2) \times 4 - (3) = (4)$

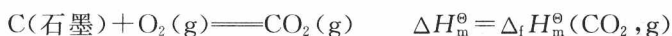
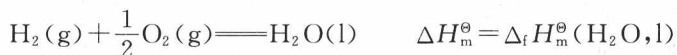
$$\begin{aligned} \Delta H_m^\ominus(4) &= 3\Delta H_m^\ominus(1) + 4\Delta H_m^\ominus(2) - \Delta H_m^\ominus(3) \\ &= 3 \times (-393.5) + 4 \times (-285.8) - (-2219.9) \\ &= -103.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

四、标准生成焓和化学反应标准焓变的计算

化学反应多种多样,其热效应不可能被全部测定。尽管根据盖斯定律可计算一部分热效应,但毕竟有限并且稍显复杂。因此,人们又开辟了一种新的反应热效应计算方法。

1. 化合物的标准生成焓

标准状态下,由稳定单质生成 1mol 某纯物质时,反应的焓变称为该物质的标准生成焓。由于反应热效应与温度有关,所以一般选择 298.15K 作为参考温度。298.15K 下,B 物质的标准生成焓的符号为 $\Delta_f H_m^\ominus$,单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如:



附录 1 中给出了部分物质在 298.15K 时的标准生成焓。

根据标准生成焓的定义,稳定单质的标准生成焓显然等于零,而非稳定单质的则不为零,如 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{金刚石}) = 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 水合离子的标准生成焓

因为没有单独存在的水合正离子或负离子的溶液,所以不可能直接测定单一水合正离子或负离子的标准生成焓。热力学规定,处于标准状态下的水合 H^+ 的生成焓为零,即: $\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ 。式中 aq 为拉丁文 aqua(水)的缩写,在此表示水合物。其他离子的标准生成焓可通过计算得到。

附录 2 中给出了 298.15K 时部分水合离子的标准生成焓。

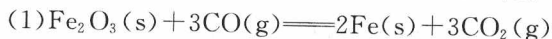
3. 化学反应标准焓变的热力学计算

对于 298.15K,标准状态下的任意化学反应,根据盖斯定律可以证明:化学反应的标准焓变等于生成物的标准生成焓之和减去反应物的标准生成焓之和,即:

$$\Delta H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298, B) \quad (1-16)$$

式中 ν_B 为反应方程式中的计量系数,对反应物取负值,对产物取正值。

例 1.4 利用附录中的标准生成焓数据,计算 298.15K 时下列反应的标准焓变。



解:(1)根据式(1-16),得:

$$\begin{aligned} \Delta H_m^\ominus &= [2\Delta_f H_m^\ominus(298, \text{Fe}, \text{s}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(298, \text{CO}_2, \text{g})] \\ &\quad - [\Delta_f H_m^\ominus(298, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(298, \text{CO}, \text{g})] \\ &= [2 \times 0 + 3 \times (-393.5)] - [(-824.2) + 3 \times (-110.5)] \\ &= -24.8(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

(2)根据式(1-16),得:

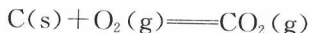
$$\begin{aligned} \Delta H_m^\ominus(298) &= [\Delta_f H_m^\ominus(298, \text{Cl}^-, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus(298, \text{H}^+, \text{aq})] - [\Delta_f H_m^\ominus(298, \text{HCl}, \text{g})] \\ &= [(-167.2) + 0] - (-92.3) \\ &= -74.9(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

显然,若已知一些物质的标准生成焓数据和化学反应热效应,则根据式(1-16)也可计算某一化合物或水合离子的标准生成焓。

第二节 化学反应的方向

一、自发过程

所谓自发过程是指在给定条件下,不需环境做功就能够自动进行的过程。自然界中自发过程的例子很多,如水从高处流向低处,热从高温物体传向低温物体,电流从高电势流向低电势,高压气体向低压气体扩散等等。这些过程都是自动进行的,如果外界不做功,其逆过程则不可能进行。化学反应也有很多自发进行的例子,如:





前两个反应是放热的,这说明系统能量的降低有助于自发过程的发生,这一点很容易理解;但第三和第四个反应都是吸热反应,它们在一定温度下都可以自动地进行,系统的能量不但没有降低反而升高,反应为什么还能自发进行呢?这说明能量是否降低并不是判断反应能否自发进行的唯一依据,还与其他因素有关。

二、混乱度、熵与熵变

1. 混乱度与熵

许多事实表明,有一类自发过程进行以后,系统的混乱度增大。所谓混乱度是指系统中微观粒子的混乱程度。对于同一种物质来说,可以想象,当它以晶体状态存在时,其中的微观粒子排列得较为整齐有序,混乱度较小;当它以气体状态存在时,其中的微观粒子可以随意自由运动,混乱度较大;而当它以液体状态存在时,混乱度则介于晶体和气体之间。由于混乱度增大而使过程自发进行的例子很多,如向一杯水中滴入几滴墨水,墨水将会自发地扩散到整杯水中。该过程中,系统内微观粒子的混乱度明显增大。气体扩散的情况也与之类似。从前述自发化学反应的第三、第四两个例子可以看出,反应完成后系统的混乱度明显增大。这些例子都说明,系统的混乱度是否增大是过程是否自发进行的一个原因。

热力学上,系统的混乱度用一个宏观物理量——熵来描述,混乱度越大熵值越大,混乱度越小熵值越小。熵的符号为 S ,单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

在系统的状态确定时,系统中微观粒子的混乱度是确定的,因此熵也是系统的状态函数,只要状态确定熵就有确定值,当状态发生变化时,熵值也随之改变,但其变化值仅与系统的始态、终态有关,而与变化的途径无关,即 $\Delta S = S_2 - S_1$ 。

2. 标准熵

系统的内能和焓值无法确定,但熵值却可根据热力学第三定律予以求算。热力学第三定律指出:在绝对零度时,任何纯净、完美晶态物质的熵值为零。根据热力学第三定律,在标准状态下,将 1mol 某纯净、完美晶态物质从绝对零度加热到 298.15K 时,其熵变为:

$$\Delta S_{\text{m}}^{\ominus} = S_{\text{m}}^{\ominus}(298) - S_{\text{m}}^{\ominus}(0) = S_{\text{m}}^{\ominus}(298) - 0 = S_{\text{m}}^{\ominus}(298)$$

因此,测定了加热过程的 $\Delta S_{\text{m}}^{\ominus}(298)$ 就等于测定了 $S_{\text{m}}^{\ominus}(298)$ 。

$S_{\text{m}}^{\ominus}(298)$ 即为 298.15K 时某物质的标准熵。常见物质在 298.15K 时的标准熵列于附录 1 中。 298.15K 时,各单质和化合物的标准熵值皆大于零。

对于溶液中的水合离子,同样因为水合正离子或水合负离子不能单独存在而只能采取相对标准,即规定水合 H^+ 的标准熵为零。其他水合离子的标准熵可通过计算得到。常见水合离子在 298.15K 时的标准熵也列于附录中。值得指出的是,由于采用的是相对标准,所以部分水合离子的标准熵值为负值。

根据熵的概念,同一物质处于不同聚集状态时,有 $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{g}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{l}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{s})$ 。同一物质聚集状态相同而温度不同时,有 $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{高温}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{低温})$ 。同系列不同物质在聚集状态、温度、压力都相同时,有 $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{结构复杂的}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{结构简单的})$ 。

3. 熵变的求算

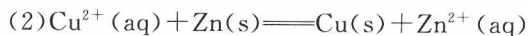
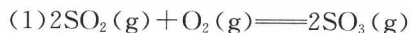
因为熵是状态函数,所以将生成物的总熵减去反应物的总熵即为化学反应的熵变。

若一个化学反应在 298.15K、标准状态下进行,则:

$$\Delta S_m^\ominus(298) = \sum \nu_B S_m^\ominus(298, B) \quad (1-17)$$

式中 ν_B 为反应方程式中的计量系数,对反应物取负值,对产物取正值。

例 1.5 查表计算 298.15K 时下列反应的标准熵变。



解:(1)根据式(1-17),得:

$$\begin{aligned} \Delta S_m^\ominus(298) &= 2S_m^\ominus(298, \text{SO}_3, \text{g}) - [2S_m^\ominus(298, \text{SO}_2, \text{g}) + S_m^\ominus(298, \text{O}_2, \text{g})] \\ &= 2 \times 256.65 - (2 \times 248.11 + 205.03) \\ &= -187.95(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \Delta S_m^\ominus(298) &= (-112.1 + 33.15) - (-99.6 + 41.63) \\ &= -20.98(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

三、吉布斯函数和反应方向的判断

1. 吉布斯函数

前已述及,一个自发过程不仅取决于系统的焓变,还与系统的熵变有关。美国科学家吉布斯(Gibbs)将 H 、 T 、 S 组合起来,引入一个新的状态函数 G ,即:

$$G = H - TS \quad (1-18)$$

G 称为吉布斯函数或吉布斯自由能。

H 、 T 、 S 都是系统的状态函数,因而 G 也是一个状态函数并且具有能量单位。由于 H 的绝对值无法测知,所以 G 的绝对值也无法测知,但只要系统的状态确定, G 就有确定的数值,这一点与 U 、 H 等状态函数具有相同的性质。

系统在恒温下发生状态变化时,有: $G_2 - G_1 = (H_2 - TS_1) - (H_1 - TS_1)$

即

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-19)$$

ΔG 称为系统的吉布斯函数变,单位为 J 或 kJ。上式称为 ΔG 的恒温恒等式。

2. 吉布斯函数变的物理意义

在恒温、恒压条件下,吉布斯函数的变化有物理意义。在条件具备时,减少系统吉布斯函数的值,可以对外做有用功,其减少的数值等于对外做的最大有用功,即

$$-\Delta G = -W'_{\text{最大}} \quad (1-20)$$

当然,在恒温、恒压条件下,要想增加系统的吉布斯函数值,必须由环境对系统做有用功。

因此, ΔG 称为系统做有用功的本领。

3. 反应方向的判断

化学反应在恒温、恒压条件下进行时,热力学上已严格证明: $\Delta G < 0$, 反应正向自发进行; $\Delta G > 0$, 反应正向不自发进行,逆向自发进行; $\Delta G = 0$, 化学反应处于平衡状态。即恒温、恒压下,一个自发的化学反应发生后,其吉布斯函数必然降低;恒温、恒压下,若一个化学反应的吉布斯函数有降低的趋势,则该反应一定自发进行。

ΔG 即为人们要寻找的化学反应方向判别标准。从式(1-19)可见, ΔG 不仅与 ΔH 有