



高等学校材料科学系列教材

Material Science Textbooks for Higher Education

化学基本原理

Material Science

李聚源 张耀君 编

Chemistry

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书从培养 21 世纪高素质复合型人才的需要出发,以 2000 年 6 月全国“工科普通化学课程教学指导小组”颁布的“工科《普通化学》教学基本内容框架”中基础部分与拓展部分为纲,编写的工科普通化学课教材。

本书主要介绍了化学的基本理论与知识,注重化学与工程实际的联系,全面培养学生的化学素质与综合素质。

全书共分十一章,内容包括:化学热力学基础、化学反应速率、化学平衡、溶液与水溶液中的离子平衡、电化学原理及其应用、原子结构与周期系、化学键与分子结构、晶体结构、配位化合物、重要单质和无机化合物、石油化学与油田化学剂等内容。书末附有附录、习题及参考文献等。

本书可作为高等工科院校非化工类各专业的普通化学课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

化学基本原理/李聚源,张耀君编. —西安:西北工业大学出版社,2002.9

ISBN 7-5612-1554-1

I. 化… II. ①李… ②张… III. 化学-理论-高等学校-教材 IV.06-0

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 064938 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029) 8493844,8491147,8491757,8494375

网 址:<http://www.nwpup.com>

印 刷 者:陕西友盛印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:14

字 数:332 千字

版 次:2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月第 1 次印刷

印 数:1~1 500 册

定 价:19.00 元

前 言

本书是国家教委“面向 21 世纪高等工程教育教学内容和课程体系改革计划”(子项目编号:GJ960103—6)及中国石油天然气总公司“面向 21 世纪教学改革项目”(项目编号 SJ9530)课题的研究成果之一。

众所周知,人类历史发展的长河中,化学始终处于先导和基石的地位。特别是在当代世界的科学技术、工业、农业和现代国防、人们的日常生活,哪一样都离不开化学。现代文明的三大支柱:信息、材料和能源,无一不涉及到化学问题。随着人类跨入 21 世纪,化学学科与其它学科的相互渗透、相互交叉日趋明显。化学以其整个学科进入生命、材料、环境等方面,和其它自然科学一起去解决当今科技问题和工程技术问题已成必然。因此化学的基础知识已经成为提高学生科学文化素质不可缺少的组成部分。作为石油工程专业的大学一年级课程《化学基本原理》经过五年的教学实践和研究,认为应当以激发工科学生学习化学积极性,切实提高学生科学素质和创新能力为宗旨,全面优化重组教学内容,突出工科特色,丰富时代气息。因此,结合教育部“工科普通化学课程教学指导小组”2000 年 6 月颁布的“工科《普通化学》教学基本内容框架”,对《化学基本原理》一书进行了全面的修订。

《化学基本原理》力求体现以下特点:

(1)遵照把教学主动权交给教师,把学习主动权交给学生的教改原则,适应当前教学学时较少的特点,采取精讲、少讲,突出重点、突出基础的启发式教学原则,留给学生更多的学习空间,让学生通过自学、课堂讨论等多种形式,达到事半功倍的效果。

(2)在教材体系及教材内容的编排上不拘泥于化学学科的系统 and 框架,突出化学原理、化学知识的应用,加强化学学科与工程技术的相互渗透、相互联系及相互揉合。

(3)在教材内容编排中,重视对学生科学方法的培养。通过化学发展史,引导学生初步掌握科学思维和科学研究的方法,重视培养学生联系实际问题及解决实际问题的能力,克服“高分低能”,全面提高人才素质,使学生的知识结构和能力结构得到整体优化。

(4)为了适应科学技术及文化教育的发展,加强教材内容知识更新,理顺化学学科的量制体系,本书贯彻 SI 制和我国的法定计量单位,尤其是贯彻 GB3102·8—93《物理化学与分子物理学的量和单位》,对有些引入的数据、图表作相关的说明。

本书的编写得到了西安石油学院教务处、材料供应中心、资源与石油工程学院、石油化工系的关心和大力支持。西安交通大学何培之教授对本书给予了热情关心和帮助,陕西师范大学钱博审阅了全书,并提出了许多宝贵的意见,本书的出版得到西北工业大学出版社的大力支持,在此一并表示衷心地感谢。

本书由李聚源(编写第 1~10 章)和张耀君(编写第 11 章)共同编著,由李聚源统稿,并由陕西师范大学钱博教授审稿。

由于编者水平有限,缺点错误在所难免,诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

2002 年 7 月

目 录

第 1 章 化学热力学基础	1
1.1 化学热力学基本概念	1
1.1.1 系统与环境	1
1.1.2 状态和状态函数	2
1.1.3 标准态和平衡态	3
1.1.4 热、功和热力学能	4
1.2 化学反应的热效应和焓变	5
1.2.1 恒容热效应和恒压热效应	5
1.2.2 热化学方程式	6
1.2.3 盖斯(Г. И. Гесс)定律	6
1.2.4 热力学第一定律	8
1.2.5 焓和焓变	8
1.2.6 标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)和反应的标准摩尔焓变($\Delta_r H_m^\ominus$)	9
1.3 化学反应方向的判断	11
1.3.1 自发过程和焓变	11
1.3.2 熵和熵变	12
1.3.3 反应的吉布斯函数变($\Delta_r G$)	14
1.3.4 $\Delta_r G$ 和 $\Delta_r G^\ominus$ 的关系——热力学等温方程式	15
1.3.5 标准生成吉布斯函数 $\Delta_f G^\ominus$ 、标准吉布斯函数变 $\Delta_r G^\ominus$ 及其应用	16
复习题与习题	19
第 2 章 化学动力学初步	22
2.1 化学反应速率和反应进度	23
2.1.1 化学反应速率	23
2.1.2 反应进度	23
2.2 化学反应速率理论简介	24
2.2.1 碰撞理论	24
2.2.2 过渡状态理论	24
2.3 影响化学反应速率的因素	25
2.3.1 浓度对反应速率的影响	26
2.3.2 温度对反应速率的影响	27
2.3.3 催化剂对反应速率的影响	28

2.3.4 反应物之间接触情况对反应速率的影响	29
2.4 链反应和光化学反应	30
2.4.1 链反应	30
2.4.2 臭氧层的光化学反应	31
复习题与习题	32
第3章 化学平衡	34
3.1 化学平衡与标准平衡常数 $K^\ominus$	34
3.1.1 标准平衡常数 $K^\ominus$	34
3.1.2 标准平衡常数与温度的关系	35
3.1.3 多重平衡规则	36
3.2 标准平衡常数的有关计算	37
3.3 化学平衡的移动	38
3.3.1 浓度对化学平衡的影响	38
3.3.2 压力对化学平衡的影响	40
3.3.3 温度对化学平衡的影响	40
复习题与习题	41
第4章 溶液及水溶液中的离子平衡	44
4.1 难挥发非电解质稀溶液的依数性	45
4.1.1 蒸汽压下降	45
4.1.2 沸点升高和凝固点下降	45
4.1.3 渗透压	46
4.2 酸碱理论简介	48
4.2.1 酸碱质子理论	49
4.2.2 路易斯(G. N. Lewis)酸碱理论	50
4.2.3 软硬酸碱理论	51
4.3 水溶液中的单相离子平衡	52
4.3.1 一元弱酸的解离平衡及其 pH 值的计算	52
4.3.2 多元弱酸的解离平衡及其 pH 值的计算	53
4.3.3 共轭酸碱的 K_a 与 K_b 的关系	54
4.3.4 缓冲溶液	55
4.4 难溶电解质的多相离子平衡	57
4.4.1 溶度积常数和溶解度	58
4.4.2 溶度积规则	59
4.4.3 沉淀的生成	60
4.4.4 沉淀的溶解	61
4.5 表面活性剂的结构、性能和应用	62

4.5.1 表面张力与表面活性剂	62
4.5.2 表面活性剂的分类	63
4.5.3 表面活性剂的功能	63
4.5.4 表面活性剂的应用	65
复习题与习题	66
第5章 电化学原理及其应用	68
5.1 氧化还原反应	68
5.1.1 氧化数	68
5.1.2 半反应和氧化还原反应	69
5.1.3 用离子—电子法配平半反应和氧化还原反应	69
5.2 原电池与电极电势	70
5.2.1 原电池	70
5.2.2 电极电势	72
5.2.3 Nenst 方程及其应用	75
5.2.4 电极电势的应用	78
5.3 电解	82
5.3.1 分解电压与超电压	82
5.3.2 电解产物的判断规律	84
5.4 金属的腐蚀与防腐	85
5.4.1 腐蚀的分类	85
5.4.2 腐蚀的防止	87
复习题与习题	88
第6章 原子结构与周期系	91
6.1 原子结构的近代理论	91
6.1.1 玻尔(N. Bohr)原子结构模型	91
6.1.2 量子力学的诞生与发展	92
6.1.3 波函数与4个量子数	94
6.1.4 波函数和电子云的图形描述	95
6.2 多电子原子轨道能级和周期系	98
6.2.1 多电子原子轨道能级	98
6.2.2 核外电子分布和周期系	99
复习题与习题	109
第7章 化学键与分子结构	110
7.1 化学键	110
7.1.1 离子键	110

7.1.2 共价键·····	112
7.1.3 分子的极性与分子空间构型·····	116
7.1.4 金属键的能带理论·····	125
7.2 分子间相互作用力 ·····	126
7.2.1 分子间力·····	126
7.2.2 氢键·····	128
复习题与习题·····	130
第8章 晶体结构 ·····	132
8.1 晶体和非晶体的宏观特征 ·····	132
8.1.1 晶体的宏观特征·····	132
8.1.2 非晶体的宏观特征·····	133
8.2 晶体的微观结构及其类型 ·····	133
8.2.1 离子晶体·····	133
8.2.2 原子晶体和分子晶体·····	135
8.2.3 金属晶体·····	136
8.2.4 过渡型晶体·····	137
8.2.5 碳的第三种晶体形态—— C_{60} ·····	138
8.3 晶体的缺陷与非整比化合物 ·····	139
8.3.1 晶体的缺陷·····	139
8.3.2 非整比化合物·····	139
复习题与习题·····	140
第9章 配位化合物 ·····	142
9.1 配合物的定义、组成和命名·····	142
9.1.1 配合物的定义和组成·····	142
9.1.2 配合物化学式的书写与命名·····	144
9.2 配合物的价键理论 ·····	146
9.3 配离子的解离平衡及其移动 ·····	149
9.3.1 配离子的解离平衡·····	149
9.3.2 配离子解离平衡的移动·····	151
9.4 配合物的应用 ·····	151
9.4.1 金属的湿法冶金·····	152
9.4.2 金属的分离和提纯·····	152
9.4.3 配位催化·····	152
9.4.4 配合物对人体生命活动的意义·····	152
复习题与习题·····	153

第 10 章 重要单质及其化合物	155
10.1 单质	155
10.1.1 单质的物理性质	155
10.1.2 单质的化学性质	159
10.2 我国的丰产元素——稀土元素	161
10.2.1 镧系元素的通性	162
10.2.2 稀土元素重要的化合物	164
10.2.3 稀土元素的制取	165
10.2.4 稀土元素的应用	166
10.3 重要的无机化合物	166
10.3.1 卤化物	166
10.3.2 主、副族元素氢氧化物的酸碱性	170
10.3.3 含氧酸及其盐的热稳定性	172
10.3.4 典型的无机化合物	174
10.3.5 选读材料:新型无机材料	176
复习题与习题	178
第 11 章 石油化学与油田化学剂	181
11.1 石油化学	181
11.1.1 石油及石油产品化学	181
11.1.2 石油加工化学	186
11.1.3 石油化学品合成化学	187
11.2 油田化学剂	191
11.2.1 钻井用化学剂	191
11.2.2 油气开采用化学剂	192
11.2.3 油气集输用化学剂	196
11.2.4 水处理用化学剂	198
复习题与习题	200
附录	201
附录 1 我国法定计量单位	201
附录 2 一些基本物理常数	203
附录 3 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的 数据	203
附录 4 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 尔熵的数据	207
附录 5 一些共轭酸碱的解离常数	208

附录 6 一些配离子的稳定常数和不稳定常数	208
附录 7 一些物质的溶度积(25℃)	209
附录 8 标准电极电势	210
附录 9 标准电极电势(碱性介质)	211
附录 10 元素周期表	212
参考文献	213

第 1 章 化学热力学基础

本章基本要求:

- (1) 了解状态、状态函数、标准态、平衡态、热力学能、自发过程、 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $S_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 等基本概念。
- (2) 初步掌握化学反应标准摩尔焓变($\Delta_r H_m^\ominus$)、标准熵变($\Delta_r S_m^\ominus$)的计算及其应用。
- (3) 初步掌握化学反应的标准吉布斯函数变($\Delta_r G_m^\ominus$)的近似计算,能应用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 判断反应进行的方向。熟悉热力学等温方程式。

在当今的世界上,大部分能量来源于煤、石油、天然气的燃烧反应。随着社会发展对能源的需求,人们正致力于寻找新的能源。一般来说,从新能源物质获取能量,依然要靠它们的化学反应。可见,研究化学反应中的能量转化及其规律,具有十分重要的意义。

物质发生化学反应时,化学键的性质和数目就会发生变化;当物系的聚集状态发生转变时,质点间的相互作用力也会发生变化。因此,伴随着这些过程的进行,将会有热量的吸收或放出,这种热叫做反应的热效应,简称热效应或反应热。研究与热效应有关的状态变化及能量转化规律的学科称为热力学。它的基础是热力学第一定律和第二定律。热力学第一定律是英国科学家焦耳(J. P. Joule)在 1840—1848 年间建立的。热力学第二定律是由开尔文(Lord Kelvin 及汤姆逊(W. Thomson)和克劳修斯(R. J. E. Clausius)于 1848 年和 1850 年先后建立的。这两个定律组成了一个严密、理想的热力学体系。将热力学的基本原理应用于化学变化及与化学变化有关的物理变化,就形成了热力学的一个重要分支——化学热力学。

为了便于应用热力学的基本原理来研究化学反应中的能量转化规律,首先介绍化学热力学的常用基本术语。

1.1 化学热力学基本概念

1.1.1 系统与环境

任何物质总是和它周围的其他物质相联系着,为了科学研究的需要,尤其考虑热化学方面的内容时,必须规定待研究物质的范围,而将它与周围的物质隔离开来,这种被研究的对象叫做系统(或体系),系统之外的周围物质叫做环境。

例如,研究锌粉与硫酸铜溶液在烧杯中的反应,通常把锌与硫酸铜溶液作为系统,而把溶

液以外的周围物质如烧杯、溶液上方的空气等作为环境。总之,这种规定是人为的,是依照研究问题方便而确定的。

系统与环境之间可以发生物质和能量的交换,根据它们的交换情况可以把系统分为三种类型。

(1) 敞开系统(open system) 系统与环境之间既有物质交换,又有能量交换。

(2) 封闭系统(closed system) 系统与环境仅有能量的交换,但不能有物质的交换。

(3) 隔离系统(isolated system)(又称孤立系统) 系统与环境之间既不能发生物质交换,也不能发生能量交换。

一般常压下的化工反应就是一种敞开系统。

1.1.2 状态和状态函数

系统的状态(state)是系统的所有宏观性质的综合表现。所谓“宏观性质”是指温度(T)、压力(p)、体积(V)、物质的量(n)、密度(ρ)、黏度(η)等等,本章下面将要介绍的热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、吉布斯函数(G)也均为系统的宏观性质。当这些性质不随时间的变化而改变时,系统就处于一定的状态。所以我们又把描述系统状态的这些物理量称之为状态函数(state function)。如温度(T)、压力(p)、体积(V)、物质的量(n)都是状态函数。对于理想气体, T, p, V, n 4个物理量有如下函数关系:

$$pV = nRT$$

式中,摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,在与能量有关的计算中 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

状态函数具有如下特性:系统状态发生变化时,状态函数的改变量,只与系统的始态和终态有关。而与系统状态变化的途径无关。

例如:某理想气体由始态 ($p_1 = 4 \times 10^2 \text{ kPa}$, $V_1 = 1 \times 10^2 \text{ L}$) 经一等温过程变为终态 ($p_2 = 1 \times 10^2 \text{ kPa}$, $V_2 = 4 \times 10^2 \text{ L}$) 用两种途径来实现,如图 1.1 所示。

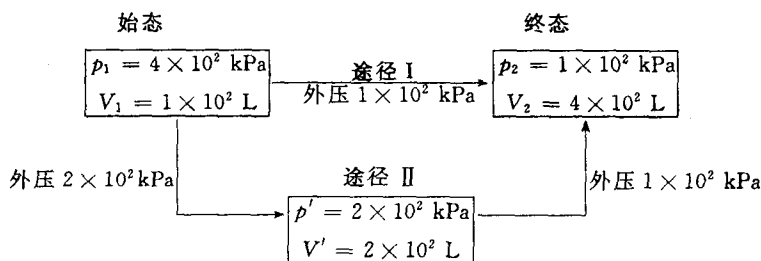


图 1.1 理想气体的等温过程

显然,途径 I 和途径 II 状态函数的改变量是相同的。

$$\Delta V_{\text{I}} = V_2 - V_1 = 3 \times 10^2 \text{ L}$$

$$\Delta V_{\text{II}} = (V' - V_1) + (V_2 - V') = 3 \times 10^2 \text{ L}$$

同理 $\Delta p_{\text{I}} = \Delta p_{\text{II}}$

在讨论热力学时,系统的宏观性质、状态性质、热力学性质、状态函数等基本上是描述同一事物的不同名称,可以将它们看作同义词,它们都是系统自身的属性。

1.1.3 标准态和平衡态

1. 标准态

热力学函数 U, H 和 G, S 等均为状态函数。不同的系统或同一系统的不同状态, 都应有一个不同的数值。而它们的绝对值又是无法确定的。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(正如人们选择 0°C 和压力为 101.325 kPa 的海平面作为高度的零点一样, 只要合理并为大家所接受就可以)。根据国际上的共识以及我国的国家标准, 现在规定, 所谓标准状态(standard state)是在温度 $T(\text{K})$ 和标准压力 $p^{\ominus}(100\text{ kPa})$ 下的该物质的状态, 简称标准态。^{*}

纯理想气体的标准态是指该气体处于标准压力 $p^{\ominus}(100\text{ kPa})$ 下的状态。混合理想气体中任一组分的标准态是指该气体组分的分压力为 $p^{\ominus}$ 的状态。

纯液体(或纯固体)物质的标准态就是指标准压力 $p^{\ominus}$ 下的纯液体(或纯固体)。

对于溶液而言, 溶质 B 的标准态是指在标准压力 $p^{\ominus}$ 和标准质量摩尔浓度 $m^{\ominus}$ 时的状态。

应当注意的是在规定标准态时只规定压力为 $p^{\ominus}(100\text{ kPa})$, 而没有指定温度。IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)推荐选择 298.15 K 作为参考温度。所以我们通常从手册或专著上查到的热力学数据大多是 298.15 K 时的数据。

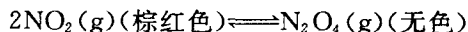
标准态的符号 $\ominus$ 加注在热力学函数的右上角。

标准压力的选择, 经历了不同的变迁, 最初选择 1 atm , SI 制改为 101.325 kPa , 现在根据我国标准及 ISO(国际标准化协会)的标准规定为 100 kPa 。

系统处于标准状态也称之为处于标准条件。

2. 平衡态

对于一个可逆反应来讲, 在一定温度和密闭条件下, 当正反应和逆反应速率相等时, 表示系统达到了热力学平衡状态。例如, 在一定温度下, 将一定量的棕红色气体 NO_2 装入一个具有固定体积的密闭容器中, 发生下列反应



反应开始时, NO_2 以较快的速率生成 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ (正反应), 随着容器中 N_2O_4 累积, N_2O_4 分解为 NO_2 (逆反应)的速率逐渐增大。当正反应速率和逆反应速率相等时, 系统内 NO_2 和 N_2O_4 的分压(或浓度)便维持一定, 不再随时间而变化, 此时该系统即达到了热力学的平衡状态, 简称化学平衡(chemical equilibrium)。

化学平衡有两个特征:

(1) 化学平衡是一种动态平衡。当上述反应达到平衡时, 从表面上看, 似乎反应已经停止, 实际上 NO_2 气体分子的化合和 N_2O_4 气体分子的分解仍在以相同的速率进行。故称这种(气)相平衡也是一种动态平衡。

(2) 化学平衡是相对的, 同时又是有条件的, 一旦维持平衡的条件发生了变化(例如温度、

^{*} IUPAC 于 1982 年建议热力学数据中将标准压力由传统的 $1\text{ atm}(101.325\text{ kPa})$ 改为 100 kPa 。(需注意的是通常的标准条件仍是 101.325 kPa , 而 atm 为 SI 废除了的单位符号)。这一规定得到了国际的认同, 我国于 1993 年公布国家标准(GB3100—3102—93)采用了这种规定。

标准状态不同于标准状况(standard condition), 后者指 101.325 kPa 和 273.15 K 时的情况。

压力的变化),系统的宏观性质和物质的组成都将发生变化。原来的平衡将被破坏,而代之以新的平衡。例如,改变 $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ 平衡系统的温度,就会出现一个新的平衡,这从系统中 NO_2 气体棕红色的深浅变化很容易观察到新的平衡出现。

1.1.4 热、功和热力学能

1. 热(q)和功(W)

热和功是系统状态变化时与环境进行能量转换或传递的两种不同形式,都与变化的途径有关。例如,图 1.1 中两种途径所做的体积功是不同的。功的符号用 W 表示,系统膨胀向环境作功为

$$W = p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

途径 I 所做的体积功为

$$W_{\text{I}} = W = p \cdot \Delta V = 1 \times 10^2 \text{ kPa} \times 3 \times 10^2 \text{ L} = 3 \times 10^4 \text{ J}$$

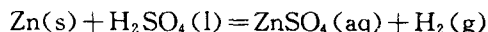
途径 II 所做的体积功为

$$W_{\text{II}} = 2 \times 10^2 \text{ kPa} \times 1 \times 10^2 \text{ L} + 1 \times 10^2 \text{ kPa} \times 2 \times 10^2 \text{ L} = 4 \times 10^4 \text{ J}$$

结果为 $W_{\text{II}} > W_{\text{I}}$ 。

所以,功不是状态函数,它与变化途径有关。热力学规定以系统为标准,系统向环境作功, W 为负值。环境向系统作功, W 为正值。功的单位是焦耳(J)。

热也不是状态函数。例如,金属锌与稀硫酸反应为



在相同的始态和终态,可以通过两种途径来实现这个变化。

途径 I 是将锌片直接插入稀硫酸溶液中,这时可觉察到溶液的温度显著上升。途径 II 是将锌片与石墨碳棒相连,插入稀硫酸溶液中,这时发生的变化是相同的,但溶液的温度基本不变。这表明途径 I 与途径 II 放出的热量不同。原因是途径 II 对环境作了电功,放出的热量较少。所以,热也不是状态函数,它与变化的途径有关。常用 q 表示热,热力学规定,系统吸热, q 为正值;系统放热, q 为负值。热的单位为焦耳(J)。

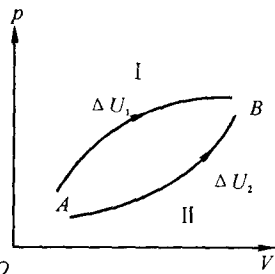


图 1.2 ΔU 是状态函数

2. 热力学能(U)(又称内能)

热力学能是系统内部一切能量的总和,用符号 U 表示。系统内各种物质的微观粒子不停地运动和相互作用是热力学能的内因,它包括系统内各种物质的分子或原子的势能、振动能、转动能、平动能、电子的动能以及核能等。虽然热力学能的绝对值现在尚无法求得,但系统的状态一经确定,热力学能必有一个确定值。因此,热力学能是状态函数。热力学能的改变量 ΔU 只取决于系统的始态和终态,而与系统的状态变化途径无关。可以这样证明,假设体系从状态 A 变到状态 B,有 I 和 II 两条途径,如图 1.2,必然有 $\Delta U_{\text{I}} = \Delta U_{\text{II}}$ 。如果二者不等的话,设 $\Delta U_{\text{I}} > \Delta U_{\text{II}}$,我们让系统沿途径 I,从 A 到 B,再经途径 II 返回 A,经过一个循环过程就有 $\Delta U_{\text{I}} - \Delta U_{\text{II}} > 0$,这意味着系统完全复原,而环境却可以凭空得到一份能量。如果这样,把这个系统做工作物质,不断进行循环,就可以制成永动机,在地球上,人们从长期实践中知道这是不可能的,因此,热力学能是状态函数。

1.2 化学反应的热效应和焓变

1.2.1 恒容热效应和恒压热效应

热效应的实际测定通常是在量热计中进行的,图 1.3 是测定物质燃烧热的装置,称为弹式量热计(bomb calorimeter)。测定反应热时,将已知质量的反应物(固态或液态,若需通入氧气使之燃烧,应按说明充氧至 $(15 \sim 20) \times 100 \text{ kPa}$ 全部装入钢弹内,密封后放入钢制容器内,然后给此金属容器内加入足够的已知质量的水,将钢弹淹没在水中,并应与环境绝热,准确测定系统的起始温度 T_1 后,用电火花引发反应,反应放出的热能使系统的温度升高,温度计所示的最高读数即为系统的终态温度 T_2 。

弹式量热计所吸收的热可分为两部分: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(其总热容为 C_b)等所吸收的。可分别按下式计算

$$q(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T = C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

$$q_b = C_b \cdot \Delta T$$

式中, $c(\text{H}_2\text{O})$ 表示水的比热容,定义是热容除以质量,即

$C/m = c$, SI 制基本单位为 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 常用单位为 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 如水的比热容 $c(\text{H}_2\text{O}) = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$m(\text{H}_2\text{O})$ 表示水的质量;

$C(\text{H}_2\text{O})$ 表示水的热容;

C_b 表示钢弹组件的热容;

ΔT 表示介质水终态温度 T_2 和始态温度 T_1 之差。

显而易见,反应所放出的热量是这两部分热量之和,从而可得

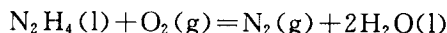
$$q = -\{q(\text{H}_2\text{O}) + q_b\} = -\{C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T + C_b \cdot \Delta T\} = -\Sigma C \cdot \Delta T \quad (1.2)$$

此时测定的反应热为恒容反应热,可用符号 q_v 表示。如果测定的反应热是在压力不变下测定的,这个热效应就叫恒压热效应,以 q_p 表示。

常用燃料如煤、天然气、石油基燃料等的燃烧热均可用此法测得。下面介绍一种火箭燃料联氨(N_2H_4 又名胍)的燃烧热的测量。

【例 1.1】 将 $0.500 \text{ g N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 在盛有 $1210 \text{ g H}_2\text{O}$ 的弹式量热计的钢弹内(通入氧气)完全燃烧。系统的热力学温度由 293.15 K 上升至 294.82 K 。已知钢弹组件在实验条件下的总热容 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 $c(\text{H}_2\text{O}) = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 根据式(1.2), 对于 $0.500 \text{ g N}_2\text{H}_4$ 来说。

$$q = -\{C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T + C_b \Delta T\} = -\{C(\text{H}_2\text{O}) + C_b\} \Delta T =$$

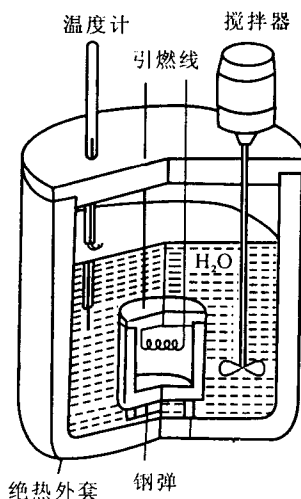


图 1.3 弹式量热计

$$-(4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1210 \text{ g} + 848 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (294.82 \text{ K} - 293.15 \text{ K}) = -9862.69 \text{ J} = -9.86 \text{ kJ}$$

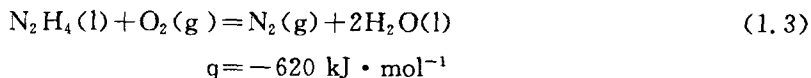
为了将该反应热的计量单位统一为热力学单位,即采取 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,可按式换算

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

常用燃料的燃烧反应热可由相应的手册查得。如 R. C. Weast 主编的“Handbook of Chemistry and Physics”(第 69 版,1988—1989)。SI 化学数据表[澳]G. H 艾尔沃德 J. J. V 艾德利编,周宁怀译(高等教育出版社)。

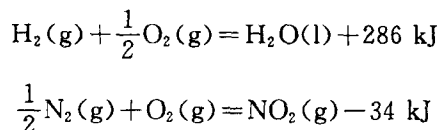
1.2.2 热化学方程式

上述联氨在弹式量热计内完全燃烧可用下面的方程式表示



它表明在实验温度和恒容条件下,1 mol 联氨完全燃烧时可放出 620 kJ 的热量。这种注明反应热的化学方程式叫做热化学方程式。

要提醒的是,在中学课本里,是将反应热一起写在方程式里的,如



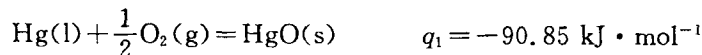
在前一反应中反应热为 286 kJ,正值表示放热,在下一反应式中反应热为 -34 kJ,负值表示吸热。这种表示法比较直观,按照质能联系定律,以上表示法是可行的,例如核反应常用这种表示法,而普通的化学方程式注重于质量的守恒,把反应物、生成物原子的化合与分解变化与能量变化用加减号联在一起欠妥。故按照化学热力学的习惯应写成式(1.3)的形式。

除此之外,在书写热化学方程式时,还应注意以下几点:

(1) 因反应热的数值与反应的温度、压力有关,因此在热化学方程式中应注明反应的温度和压力,如不注明则表示反应条件为 298.15 K 和 100 kPa。

(2) 反应热效应不仅与反应物及生成物的量有关,而且与它们的聚集态有关,故应注明。一般在分子式后用括号注明,分别以 s, l, g 表示固体(solid)、液体(liquid)、气体(gas)。

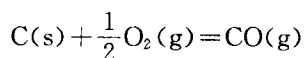
(3) 反应热必须与反应方程式相对应,如



同一过程的反应热出现了不同的反应热值。为了避免混乱,反应热必须与反应方程式相对应,否则是无意义的。

1.2.3 盖斯(Г. И. Гесс)定律

采用弹式量热计可以精确测定化学反应的恒容热效应,但有些反应的热效应,包括设计反应时的反应热,难以用实验完成,这些反应的反应热怎样求得? 例如,在煤气生产中下列反应:

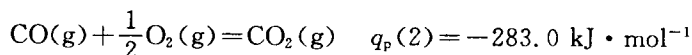


工业设计及生产工艺改革时均需要该反应的热效应数值,但依靠实验却难以实现,因为单质碳与氧不能直接生成纯净的一氧化碳,总有一些二氧化碳在反应中生成。

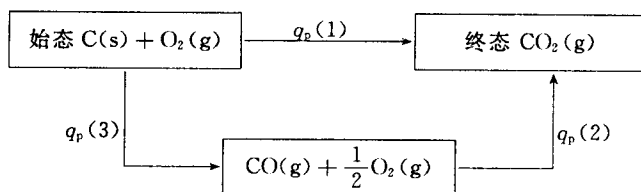
1840年瑞士籍俄国科学家盖斯(Г. И. Гесс)从分析恒压反应热的实验结果总结出一条重要规律,在恒压条件下,总反应的热效应只与反应的始态和终态(包括温度、反应物及生成物的量及聚集态等)有关,而与变化的途径无关。

另一种描述是:在恒压条件下,一个化学反应不论一步完成,还是分几步完成,其反应热总是相同的。

此定律适用于恒压或恒容条件下。据此,我们可以计算一些很难或者无法用实验方法测定的反应热效应。例如:已知在 100 kPa 和 298.15 K 下,下列两反应的反应热



碳燃烧生成 CO_2 的反应,可以按两个不同的途径来进行:



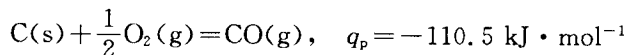
根据盖斯定律

$$q_p(1) = q_p(2) + q_p(3)$$

所以

$$q_p(3) = q_p(1) - q_p(2) = -393.5 - (-283.0) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

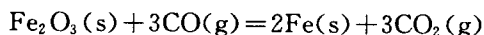
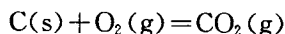
即



从上例可以看出,盖斯定律给难以测定的反应热提供了简便的求算方法。

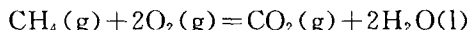
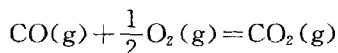
现在,我们讨论 q_p 与 q_v 的相互关系,主要有两种情况。

一种情况是,在化学反应中没有气态物质参与反应,(既不参与也不生成),或者是反应中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与气体生成物的化学计量数之和相等,显然,此时系统的总体积及总压力可以认为没有发生改变,或者说反应可认为是在恒压和恒容条件下进行的,那么,此类反应的恒容反应热 q_v 也就是恒压反应热 q_p 。例如



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



显然,如果反应是在弹式量热计内进行的,所测定的反应热效应为恒容热效应 q_v 。如果反应是在敞口容器中进行的(可认为是在通常大气压力的恒压下),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。上面两例均为系统向环境作压缩功或环境向系统作膨胀功。压缩功或膨胀功均称为体积功,在恒压时可以 $-\Delta V$ 表示, ΔV 表示系统体积的改变(负号表示系统向环境作压缩功),作功意味着有能量的改变,因此,反应的 q_v 和 q_p 必不相等。另外,上例也表示反应发生时伴随的能量变化可以有多种转换形式,而不能仅籍热量的形式来解决。要明了这类问题,就需要研究化学反应中的能量转换和传递的问题。

研究在化学变化和物理变化中伴随发生的能量转换和传递的学科是化学热力学。

本章只讨论与化学热力学密切相关的能量守恒定律(又称热力学第一定律)。

1.2.4 热力学第一定律

长期的实践证明,能量不能创造,也不会消灭,它只能从一种形式转化为另一种形式,在转化中,能量的总值不变,这就是能量守恒定律,即热力学第一定律。要说明的是热力学定律是从大量宏观现象中归纳出来的,但根据热力学定律推导的结果又是严格的,与事实相符的,具有高度的普遍性和可靠性。

设有一封闭系统(系统与环境只有能量的交换,而无物质的交换),它的内能为 U_1 ,这个系统与环境发生了一定量的热的传递和一定量的功的传递,结果系统的内能从 U_1 变为内能 U_2 。根据能量守恒定律,可表示为

$$U_2 - U_1 = q + W$$

即

$$\Delta U = q + W \quad (1.4)$$

式(1.4)为热力学第一定律的数学表达式。它表明封闭系统中,系统经历变化时,以热和功的形式传递能量,必定等于系统热力学能的变化。

1.2.5 焓和焓变

功的形式有多种,如体积功、电功等,这里只讨论体积功与反应热效应的关系。

若在恒容条件下(如在弹式量热计内),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 $W = 0$,则此时反应的热效应为恒容热效应,即 $q = q_v$,则式(1.4)变为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_v \quad (1.5)$$

即反应中系统热力学能的变化(ΔU)在数值上等于恒容热效应 q_v 。

若在恒压条件下(通常在大气压力下敞口容器中进行的反应可以认为属此),不少涉及气体的反应会发生很大的体积变化(从 V_1 变为 V_2),例如,反应为