

教育部师范教育司组织编写

小学教师进修高等师范专科小学教育专业教材

(理科方向)

自然科学概论(A)

化 学

张兆华 主编



杭州大学出版社

教育部师范教育司组织编写

小学教师进修高等师范专科小学教育专业教材
(理科方向)

自然科学概论(A) 化 学

张兆华 主编

杭州大学出版社

自然科学概论(A)

化 学

张兆华 主编

*

杭州大学出版社出版发行

(杭州市天目山路34号 邮编:310028)

*

杭州大学出版社电脑排版部排版

浙江上虞印刷厂印刷

850×1168毫米 1/32 8.5印张 213千字

1998年8月第1版 1998年8月第1次印刷

印数:0001—5000

ISBN 7-81035-972-X/O · 062

定 价:9.00元

目 录

第一章 能量 化学热力学	(1)
第一节 热化学	(1)
第二节 化学反应的方向	(14)
习题	(29)
第二章 化学反应速率	(33)
第一节 化学反应速率	(34)
第二节 反应速率和浓度的关系	(37)
第三节 反应速率和温度的关系	(43)
第四节 催化剂	(48)
习题	(49)
第三章 化学平衡与化学反应	(54)
第一节 化学平衡	(54)
第二节 化学平衡的移动	(63)
第三节 沉淀反应与溶度积常数	(72)
第四节 酸碱反应与电离常数	(79)
第五节 配位反应与稳定常数	(95)
第六节 氧化还原反应与电极电势	(103)
习题	(114)
第四章 物质的结构与性质	(121)
第一节 原子结构 元素周期表	(122)
第二节 化学键与分子结构	(137)
第三节 晶体结构	(152)
习题	(158)
第五章 化学合成	(165)

第一节 无机合成	(166)
第二节 有机合成	(180)
习题	(193)
第六章 化学污染与环境保护	(194)
第一节 大气污染物的来源、危害与防治	(194)
第二节 水体污染物的来源、危害与防治	(209)
第三节 土壤污染物的来源、危害与防治	(214)
习题	(221)
第七章 食品营养化学知识(选读材料)	(222)
第一节 人体需要的营养素	(222)
第二节 营养素的食物来源及生理意义	(225)
第三节 食物的消化吸收	(232)
习题	(233)
第八章 化学实验	(234)
实验一 化学制冷	(234)
实验二 几种食品的酸碱性测定	(235)
实验三 化学反应速率与化学平衡	(236)
实验四 电镀	(241)
实验五 从碳酸氢铵和氯化钠制备碳酸钠	(242)
实验六 自制胶粘剂	(244)
主要参考资料	(247)
习题答案	(248)
附录一 国际原子量表	(251)
附录二 一些物质的热力学性质	(254)
附录三 标准电极电势(298 K)	(260)
后 记	(267)

第一章 能量 化学热力学

学习化学要注意学习化学语言、化学概念、化学思想和化学方法。从能量的角度研究化学问题,是化学的一个基本思想。根据这一思想而取得的研究成果,构成了化学热力学。

本章要求:

1. 初步掌握焓、自由能、熵等热力学概念。初步理解从能量的角度研究化学问题的思想和方法。

2. 能运用已知的热力学数据计算化学反应的焓变、自由能变和熵变。

3. 了解吉布斯-亥姆霍兹公式($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)的意义。学会运用自由能变化判断化学反应的方向。

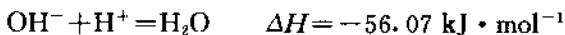
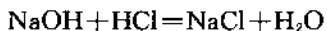
第一节 热化学

埃及在修建阿斯旺(Aswan)发电站大坝时浇灌了成千上万吨的混凝土。由于铝硅酸盐的水化,首先产生了一个放热的硬化过程。为了避免过热和裂缝,在混凝土里埋装了几英里长的冷却水管。这个反应及其焓变(ΔH)可表示如下:

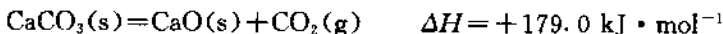


即在恒压下每摩尔水(18克)参加反应就要放出28.9千焦的热量(上式中的负号表示放热)。

酸碱发生中和反应生成盐和水,同时放出热量:



用石灰石烧制石灰要吸收热量：



正号表示吸热。 s 表示物质是固态， g 表示物质是气态。

化学反应发生时，同时发生能量的变化。而且这种能量变化通常以热能的形式放出或吸收。化学反应所放出或吸收的热量叫做反应的热效应，简称反应热。我们熟悉的多数反应都是放出热量的（放热反应），吸收热量的反应（吸热反应）较为少见。对任何一个无论是在大规模的工业生产上或实验室里发生的反应，在进行之前，都应该对其反应的热效应作出估计。在工业设计中这类数据也是极其重要的。因为一个化学过程的结果与温度有很大关系，而要控制温度，在设计时必须知道反应的热效应。热化学研究的反应的热效应及其有关问题。

一、焓(H)和焓变(ΔH)

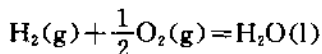
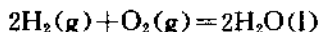
能量守恒定律是一切物质运动、变化必然遵循的基本规律。化学反应进行时的能量变化由生成物、反应物之间的能量差决定。若生成物的能量高于反应物的能量，则环境必须供给反应体系能量，反应才能进行（吸热反应）。若生成物的能量低于反应物的能量，则环境可以从反应体系得到能量（放热反应）。

首先我们考虑在恒压条件下进行的反应。所谓恒压，是指外界压力始终不变。例如，当燃料在空气中燃烧，或是在敞口烧杯、试管、坩埚内进行的反应始终是处在大气（ 101.3 kPa ）下，伴随这类反应的热效应与物质的一个重要性质直接有关，这种性质就叫做物质的焓，用符号 H 表示。在恒压下发生的反应，其热效应恰好等于生成物与反应物之间焓的差值。这种数量关系可表示如下：

$$Q_p = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}} = \Delta H_{\text{反应}}$$

Q_p 表示恒压过程的热效应, ΔH 表示反应的焓变。

例如, 当把一根点燃的小木条插入一支充满氢、氧混合气体的试管时, 一个剧烈的放热反应在试管内进行:



这个反应在 298 K (25°C) 和 101.3 kPa (1 大气压) 下进行, 每生成 1 摩尔液态(l)水就有 285.8 kJ 热量释放给环境。这意味着, 在这些条件下, 1 摩尔 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的焓要比反应物 1 摩尔 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\frac{1}{2}$ 摩尔 $\text{O}_2(\text{g})$ 的焓少 285.8 kJ。

$$Q_p = \Delta H_{\text{反应}}$$

$$\begin{aligned} &= H(1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}, \text{l}) - [H(1 \text{ mol } \text{H}_2, \text{g}) + H(\frac{1}{2} \text{ mol } \text{O}_2, \\ &\quad \text{g})] \\ &= -285.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

焓(H)是物质的一种性质。正像物质的体积(V)等性质一样, 当物质的温度与压力一定, 即物质的状态一定时, H 的数值也就确定了。所以 H 也常被称为物质的状态性质, 也叫状态函数。它们的大小仅取决于物质的状态, 而与物质的形成过程无关。

当物质的温度变化时, 它的焓值也稍有改变。将 1 克水从 0°C 提高到 100°C 需要加入 418 J 的热量, 这说明 1 克液态水在 100°C 时的焓比它在 0°C 时的焓大 418 J。

当物质发生相变时, 它的焓值也随之变化。要使 1 克 0°C 的冰熔化必须加入 333 J 的热量; 要使 1 克 100°C 的水气化必须加入 2257 J 的热量。这说明对于相同质量的同一物质, 一般气态的焓大于液态的焓, 液态的焓又大于固态的焓。

物质的焓与质量成正比。在指定温度下, 2 摩尔水的焓是 1 摩

尔水的焓的 2 倍。

到目前为止,对物质的绝对 H 值还无法计量。但由于物质的焓变(ΔH)往往以热效应的形式反映出来,并且 $\Delta H = Q_p$, 这样就可以通过实验和计算求得 Q_p 值,从而也就可得到 ΔH 值。

对于在恒容条件下进行的反应,热效应恰好等于生成物与反应物的内能差(ΔU):

$$\begin{aligned} Q_v &= U_{\text{生成物}} - U_{\text{反应物}} \\ &= \Delta U \end{aligned}$$

式中 Q_v 代表恒容反应热。 U 与 H 一样是物质的一种状态性质,叫做内能。它是物质体系内部能量的总和。

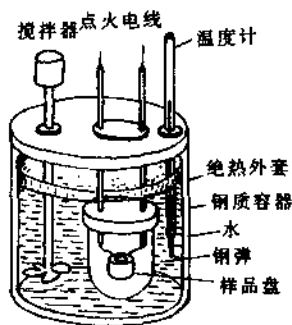


图 1-1 弹式热量计。用于测定燃烧反应的热效应。反应时放出的热量被钢弹和周围的水所吸收。

测量反应热的方法很多,常用的一种方法是用弹式热量计进行测量。弹式热量计如图 1-1 所示,其主要仪器系一厚壁钢制可密闭的容器,叫做钢弹。测量反应热时,将已称重的反应物(固态或液态;若需通入氧气,氧气可不称重)装入钢弹内,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。金属容器应与环境绝热,以免与环境有热交流(图 1-1 中在金属容器与环境之间有一绝热外套)。

精确测定系统的起始温度 T_1 后,用电火花引发反应,反应放出的热量能使系统(包括钢弹、水、金属容器等)的温度升高。温度计所示最高读数即为系统的终态温度 T_2 。

反应放出的热量,一部分被水吸收,另一部分被钢弹及金属容

器等(统称钢弹)所吸收:

$$Q = -(Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{弹}})$$

其中 $Q_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T$

$$Q_{\text{弹}} = C_b \cdot \Delta T$$

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的比热, 即 1 克水升高 1K(开)(或 1°C)所需要的热量, 单位为 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 C_b 为钢弹组件的总热容, 即钢弹组件每升高 1K 所需的热量(在预备实验中先行测定), 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的质量。 $\Delta T = T_2 - T_1$ 。

例 1-1 1.000 克火箭燃料联氨(N_2H_4)试样在盛有 1200 克水的弹式热量计内燃尽。温度由 24.62°C 上升至 28.16°C。已知钢弹热容是 $840 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 计算:

(1) 1.000 克试样燃烧的 Q 值;

(2) 1 mol N_2H_4 燃烧的热效应。

解 (1) $Q = -(Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{弹}})$

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

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

$$= -(4.18 \times 1200 + 840) \times 3.54$$

$$= -20.7 \text{ kJ}$$

$$(2) -20.7 \times 32.0$$

$$= -662.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

弹式热量计测得的是恒容反应热 Q_v , $Q_v = \Delta U$ 。对于只涉及液体或固体的反应, ΔH 与 ΔU 大致相等。对于涉及气体的反应, $\Delta H = \Delta U + 2.5 \Delta n_g$, Δn_g 是反应发生时气体物质的量的变化。

二、盖斯定律及几种反应热

1. 热化学方程式

在一般化学方程式的基础上, 再写上反应的热效应, 就称为热

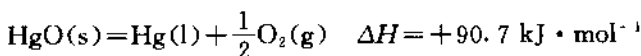
化学方程式。在书写热化学方程式时应注意以下几点：

(1) 由于反应的热效应与反应时的温度、压力有关，所以写热化学方程式要标明反应的温度和压力。如果是 298 K (25℃) 和 101.3 kPa (1 大气压)，一般可不予注明。由于压力对反应热影响不大，通常情况下又可注明压力。

(2) 因为反应的热效应与物质的聚集状态有关，所以必须在化学式的右下角注明物质的物态或浓度。可分别用小写的 s、l、g 三个英文字母表示固态、液态、气态。如果某物质有几种晶型，也应注明是哪一种。

(3) 在热化学方程式中各物质的量的单位均为 mol，因此化学式前的系数可以是整数或简单分数。

在试管内加热氧化汞是吸热反应，用热化学方程式可表示如下：

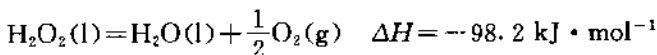


2. 盖斯定律

热化学方程式是计算化学反应热效应的有力工具。但仅有这个工具还不够，还必须借助热化学的一些基本规律。

(1) 因为焓与物质的质量成正比，所以 ΔH 与反应物或生成物量成正比。

例 1-2 过氧化氢是一种常见的漂白剂，它按下式分解：



问贮存在敞口瓶中的 1 克 H_2O_2 分解时放出多少热量？

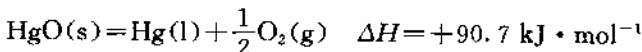
解 由方程式可知，1 摩尔 H_2O_2 分解时放出 98.2 kJ 的热量，

$$1 \text{ 摩尔 } \text{H}_2\text{O}_2 = 34.0 \text{ 克}$$

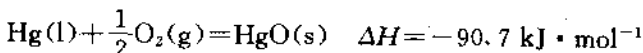
$$\therefore 1 \text{ 克 } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 分解放出的热量} = \frac{98.2}{34.0}$$

$$=2.89 \text{ kJ}$$

(2) 正反应与逆反应的 ΔH 值大小相等, 符号相反。



这表明 1 摩尔氧化汞分解为单质要吸收 90.7 kJ 的热量。如果反应逆向进行, 即由单质化合生成 1 摩尔氧化汞就会放出 90.7 kJ 的热量:



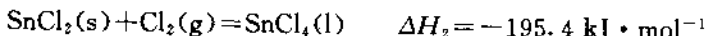
(3) 盖斯(G. H. Hess, 1802~1850 年, 瑞士籍俄国化学家) 分析了大量反应热效应的实验结果, 于 1840 年提出了盖斯定律:

化学反应的热效应仅与反应物的最初状态及生成物的最终状态有关, 而与其中间步骤无关。

例如, 将 12.01 克的碳直接燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$, 或经过 $\text{CO}(\text{g})$ 后再变成 $\text{CO}_2(\text{g})$, 放出的总热量都是相同的, 在 298 K 时为 393 kJ。

从现在的观点看, 由于 $Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$, H 、 U 都是物质的状态性质, 因此 ΔH 、 ΔU 也具有状态函数的性质, 它们只决定于变化体系的始态和终态, 而不管变化的步骤和过程。这也就意味着 Q_p 、 Q_v 在数值上具有这种规律, 与盖斯当年得出的结论不谋而合。盖斯定律对于计算化学反应的热效应极其有用。

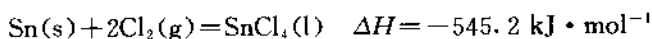
由 Sn(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{SnCl}_4(\text{l})$, 反应分两步进行:



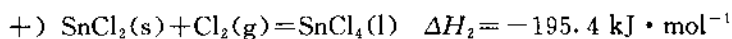
如果反应一步完成, 反应体系的始态是 Sn(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 终态是 $\text{SnCl}_4(\text{l})$, 根据盖斯定律, 该反应的热效应就等于分两步完成的热效应之和, 即

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ &= -349.8 + (-195.4) \end{aligned}$$

$$= -545.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



实际上,把分两步进行的热化学方程式相加,就得到上述同样的结果:



这就启示我们,在计算反应的热效应时,热化学方程式可以像代数方程式一样,进行加减乘除的运算。

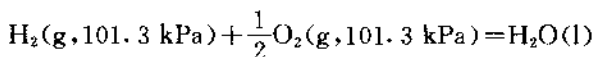
3. 标准生成热(或称标准生成焓)

大家都非常明白,有大量的可能发生的反应与我们有关,这样就有大量的 ΔH 数据。每天都有新的化合物被合成,而这些化合物又将派生许多反应。很明显,对于每个反应都去测定它的 ΔH 值几乎是不可能的,也是没有必要的。我们将看到,对于所涉及的每一种化合物,只要知道它的标准生成热(有时简称生成热,或叫标准生成焓)就足够了。

由于热效应的数值随反应的具体条件不同而会有所不同。这样,在化学热力学中规定压力为 101.3 kPa 的条件为标准条件。物质是在标准条件下就称之为处于标准状态。

一种物质的标准生成热是:在 101.3 kPa 和指定温度下,由最稳定的单质合成 1 mol 的该物质时的恒压热效应。

通常选定温度为 298 K。并且规定在标准状态下,最稳定单质的生成热为零。物质的标准生成热用符号 $\Delta H_{f,298}^\ominus$ 表示。“ $\ominus$ ”表示标准态(可读作“标准”),f 表示生成(formation),298 表示温度(K)。例如:



此反应的 $\Delta H_{298}^{\ominus} = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所以 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的生成热 $\Delta H_{f,298}^{\ominus} = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

又如 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的生成热必须是反应 $\text{C}_{(\text{石墨})} + \text{O}_2(\text{g}, 101.3 \text{ kPa}) = \text{CO}_2(\text{g}, 101.3 \text{ kPa})$ 的恒压热效应, 而不应是金刚石与氧化合的恒压热效应。因为石墨是碳的最稳定的单质。

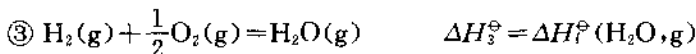
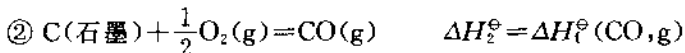
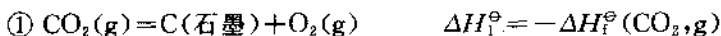
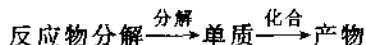
表 1-1 一些物质的标准生成热 (298 K)

物 质	$\Delta H_f^{\ominus} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	物 质	$\Delta H_f^{\ominus} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Al}(\text{s})$	0	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1675.7	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286
$\text{C}(\text{金刚石})$	1.9	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.11
$\text{C}(\text{石墨})$	0	$\text{NO}(\text{g})$	90.4
$\text{CO}(\text{g})$	110	$\text{NO}_2(\text{g})$	33.2
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	$\text{O}_3(\text{g})$	143
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2022.5	$\text{NaNO}_3(\text{s})$	-414
$\text{CuO}(\text{s})$	-157	$\text{PbO}(\text{s}, \text{黄})$	-215
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-169	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$	-907.9
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-824	TiCl_4	-804.2
$\text{MgCO}_3(\text{s})$	-1096	$\text{ZnO}(\text{s})$	-348.3

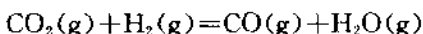
关于 $\Delta H_f^{\ominus}$ 要注意几点: (1) 生成热一般为负值。这说明由单质反应生成化合物一般是放热的。反之, 由化合物分解成单质通常需要吸收热量, 即 $\Delta H_{\text{分解}}^{\ominus} = -\Delta H_f^{\ominus}$ 。(2) 生成热为正值, 说明该物质生成时要吸热, 这样的物质稳定性差。像 $\text{NO}(\text{g})$ 、 $\text{NO}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_3(\text{g})$ 等。(3) 同一物质的状态不同, $\Delta H_f^{\ominus}$ 也不同。例如, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H_{f,298}^{\ominus} = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta H_{f,298}^{\ominus} = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两者之差刚好是 298 K 时水的汽化热 $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(4) 各物质的 $\Delta H_f^{\ominus}$ 值可查资料得到。注意, 资料不同, 热力学函数的数据可能不完全一致。

生成热不仅是说明物质性质的重要数据之一,而且可用它们去计算化学反应的热效应。下面就说明怎样利用物质的生成热计算化学反应的热效应。

欲求反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的反应热,可将反应途径设计成:



根据盖斯定律,反应①+②+③,得



$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus \\ &= -\Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta H_f^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &= \Delta H_f^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) \end{aligned}$$

从上式我们就可以看出反应的热效应与反应物、生成物的生成热之间的数量关系。

下面再分析一个例子。

求反应 $3\text{CO}(\text{g}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 的 ΔH 。

我们换一种思路和方法来求这个反应的 ΔH 。

在化学反应中,反应物离解要吸收热量,并且 $\Delta H_{\text{离解}}^\ominus = -\Delta H_f^\ominus$;生成物(化合物)的生成一般要放出热量。

查表得,物质	$\Delta H_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CO}(\text{g})$	-110
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-824
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393

化学反应的过程,就是反应物离解重新组合成生成物。所以此反应要吸收的热量为反应物离解所需要的热量:

$$\begin{aligned} & 3[-\Delta H_f^\ominus(\text{CO}, \text{g})] + [-\Delta H_f^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})] \\ &= 3 \times 110 + 824 \\ &= 1154 \text{ kJ} \end{aligned}$$

生成物生成能放出的热量为:

$$\begin{aligned} & 3[\Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})] \\ &= 3 \times (-393) \\ &= -1179 \text{ kJ} \end{aligned}$$

放出的热量多于吸收的热量,整个反应是放热的, $-1179 + 1154 = -25 \text{ kJ}$ 。即 3 mol CO 气体,和 1 mol Fe_2O_3 反应,生成 2 mol Fe 和 3 mol CO_2 气体,同时放出 25 kJ 热量。这个数值是在 101.3 kPa 的压力和 298 K 的温度下求得的。

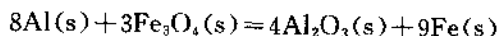
从这个例子我们又不难看出,反应的热效应与反应物、生成物的生成热有关:

$$\Delta H = 3\Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - [3\Delta H_f^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + \Delta H_f^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})]$$

我们还可以用以上两个例子的方法去分析任何化学反应的热效应,从而可以归纳出一般规则,即任何化学反应的热效应 ΔH 等于生成物的生成热之和减去反应物生成热之和。用通式表示如下:

$$\Delta H^\ominus = \sum \Delta H_f^\ominus(\text{生成物}) - \sum \Delta H_f^\ominus(\text{反应物})$$

例 1-3 铝和铁氧化物的混合物叫做铝热剂。铝热剂可以用来焊接轨道,其反应如下:



计算反应的 ΔH 。

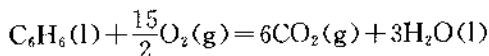
解 查表得, $\Delta H_f^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) = -1118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_f^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}) = -1676 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta H^\ominus = (-1676) \times 4 - (-1118) \times 3$$

$$=-3350 \text{ kJ}$$

例 1-4 实验测得苯的燃烧热为 $-3268.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。苯的燃烧反应为：



试求苯的生成热。

解 查表得, $\Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ominus = 6\Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l})$$

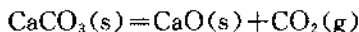
$$-3268.5 = (-393) \times 6 + (-286) \times 3 - \Delta H_f^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l})$$

$$\therefore \Delta H_f^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 3268.5 - 396 \times 6 - 286 \times 3$$

$$= +52.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

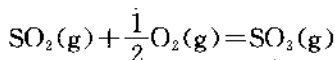
这种由实验测得反应热再求物质生成热的方法用得很广泛。尤其是对难于甚至不可能由单质直接生成的有机化合物, 这种方法更为有用。

需要明确指出的是, 用 $\Delta H_{f, 298}^\ominus$ 的数据求出的 ΔH , 是在 101.3 kPa 和 298 K 条件下的恒压热效应。如果反应体系温度不是 298 K, 则反应的热效应会有些改变, 但一般变化不大。例如:



$$\Delta H_{298}^\ominus = +178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1000}^\ominus = +175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298}^\ominus = -98.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{873}^\ominus = -96.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在近似估算中, 往往就近似地将 $\Delta H_{298}^\ominus$ 作为其他温度时的 $\Delta H^\ominus$ 。

4. 离子生成热