

高等学校教材

大学基础化学

樊金串 马青兰 主编



化学工业出版社

教材出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

大学基础化学/樊金串, 马青兰主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7
ISBN 7-5025-5768-7

I. 大… II. ①樊…②马… III. 化学-高等学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 062733 号

高等学校教材

大学基础化学

樊金串 马青兰 主编

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印刷

北京市兴顺印刷厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 彩插 1 印张 12¼ 字数 289 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5768-7/G · 1538

定 价: 21.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

“普通化学”是高等院校非化工类工科专业开设的一门基础理论课，既和中学化学紧密衔接，又起着与后续工程技术专业课程的桥梁作用。学生通过学习物质的组成、结构、性质及其变化规律，有助于学生的文化科学素质、知识结构和能力的培养。

近代科学技术的发展，尤其是 21 世纪在新材料、能源、环境与生命科学的迅猛发展，要求工程技术人员掌握一定的现代化学基本理论、基础知识和实验研究方法，并能够自觉地应用化学的观点和方法去观察、分析、解决在工程技术中遇到的各种问题。可以说离开化学的工程技术人员，他的思维是不完善的，在某些领域，离开化学甚至会寸步难行。

《大学基础化学》一书的特点是，重视基础（以化学热力学和物质结构为主线，阐述化学的基本理论、基础知识及其变化规律），突出应用（紧密联系建筑材料、矿产资源和环境工程各专业涉及的各种化学问题），同时考虑到当前工科化学少学时的现状。编写内容简明扼要，不涉及繁琐的数学处理，着重讲清基本概念和基本原理，介绍与工程实际联系的理论与应用。本书依据《全国高等工科大学普通化学课程教学基本要求》，总结了多年教学改革与教学实践的经验，是一本既有一定化学理论深度，又适合于教学应用的大学化学教材。

希望《大学基础化学》的出版，能给当前高等学校工科化学的教学吹进一股新风。

俞开钰

2004. 4. 30

前 言

人类周围的物质世界，实际上是化学物质的世界，而化学又使人类不断认识和理解物质的变化规律，并驾驭着物质世界。随着化学学科的发展，化学又以其整个学科渗透在生命、材料、环境、能源等领域。但不管这种渗透如何广泛和深入，基本化学问题是共同的，即化学以物质为研究对象，借助实验方法，在决定化学过程的热力学、动力学理论指导下，以发现新物质、开发新材料为目的，研究物质组成、结构和性能的关系，以及物质的转化规律和控制途径。人类 20 世纪的历史已经证明，化学在相关学科的发展中发挥了带头作用。展望未来，化学仍将是提供人类解决赖以进步的物质基础的核心学科。

本书编写和使用，其目的就是使非化工类的工科学生初具化学观点，在一定程度上掌握一些必要的近代化学的基础理论知识和基本实验技能，为后续课程及工作打下一定的化学基础。

全书共有七章，前四章主要介绍化学的基本理论和知识，后三章主要介绍建筑材料、矿产资源和环境工程领域中所涉及的基本化学问题，供不同专业需要的学生选学。

本书由樊金串、马青兰任主编，朱素渝教授主审。第一章由赵旭东、朱素渝编写；第二章、第四章、第六章由樊金串编写；第三章由赵旭东、樊金串编写；第五章由马青兰编写；第七章由马青兰、赵旭东编写。

在编写过程中得到了太原理工大学化学工程与技术学院基础化学部的支持，多位教师对本书的编写提出了宝贵意见和建议；承蒙太原理工大学俞开钰教授为本书作序，并提出了一些宝贵建议，在此向他们表示衷心的感谢！

本书编写时曾参考了公开出版的书刊和兄弟院校的教材，在此也向有关的作者和出版社表示衷心的感谢！

由于化学学科在其他学科中的不断渗透和自身的不断发展，以及作者的学科和知识所限，书中可能会存在不妥甚至错误之处，诚望读者给予批评指正。

编 者

2004 年 5 月

内 容 提 要

本书是根据相关专业的教学大纲,按照高等工业学校化学课程教学基本要求编写的高等学校大学基础化学教材。全书共分七章,内容包括化学反应中的一般规律、溶液与离子平衡、电化学基础和氧化还原反应、物质结构基础、建筑材料与化学、矿产资源利用与化学、环境与化学。

本书可作为高等工业学校建筑、环境、安全、水利、能源、矿业、材料等类专业的化学教材,也可作为有关专业技术人员的参考书。

目 录

第一章 化学反应中的一般规律	1
第一节 热化学概述	1
一、系统和环境	1
二、系统的状态和状态函数	2
第二节 热力学第一定律	2
一、热力学第一定律	2
二、一般化学反应的过程特征	3
第三节 化学反应的热效应	4
一、反应热效应的测定	4
二、盖斯定律	6
三、标准摩尔生成焓和标准摩尔反应焓	7
第四节 化学反应的方向与吉布斯函数的变化	9
一、影响化学反应方向的因素	9
二、熵和熵变	10
三、吉布斯函数	11
第五节 化学反应的限度——化学平衡	14
一、平衡常数	14
二、化学平衡的计算	18
三、化学反应等温方程式	19
四、化学平衡的移动	19
第六节 化学反应速率	22
一、反应速率的表示方法	22
二、化学反应速率方程	23
三、浓度对反应速率的影响	25
四、温度对反应速率的影响	26
五、催化剂对反应速率的影响	28
六、影响多相化学反应速率的因素	29
习题	30
 第二章 溶液与离子平衡	32
第一节 溶液的通性	32
一、分散系统及溶液的一般概念	32
二、非电解质稀溶液的通性	33
三、电解质溶液的通性	37
第二节 酸碱平衡	38
一、酸碱质子理论	38

二、酸碱离解平衡	39
三、酸碱滴定法	47
第三节 配位平衡	48
一、配合物的基本概念	48
二、配合物的稳定常数与配离子平衡的移动	50
三、配合物的应用	51
第四节 难溶电解质的多相离子平衡	53
一、溶度积与溶解度	53
二、溶度积规则及其应用	54
习题	58
第三章 电化学基础和氧化还原反应	60
第一节 氧化还原反应与方程式的配平	60
一、氧化还原反应	60
二、氧化还原反应方程式的配平	61
第二节 原电池和电极电势	62
一、原电池	62
二、电极电势	64
三、浓度对电极电势的影响与能斯特方程式	67
第三节 电极电势的应用	68
一、氧化剂和还原剂相对强弱的比较	68
二、判断原电池的正负极和计算电池的电动势	69
三、判断氧化还原反应进行的方向	70
四、氧化还原反应进行程度的衡量	71
第四节 电解	71
一、分解电压和超电势	71
二、电解时的电极反应	74
第五节 金属的腐蚀与保护	75
一、化学腐蚀	75
二、电化学腐蚀	76
三、金属的保护	77
习题	78
第四章 物质结构基础	80
第一节 原子结构与元素周期系	80
一、原子核外电子运动的特性	80
二、核外电子运动状态的描述	81
三、多电子原子结构和周期系	84
四、能级跃迁和原子光谱	92
第二节 化学键	93
一、化学键	93

二、价键理论	94
三、杂化轨道理论	96
* 四、分子轨道理论	99
第三节 分子间相互作用力	102
一、分子的极性和变形	102
二、分子间力	103
三、氢键	104
第四节 晶体结构	105
一、晶体的基本类型	106
二、过渡型晶体	108
三、晶体的缺陷	108
习题	110
第五章 建筑材料与化学	113
第一节 钢铁与铝合金	113
一、钢铁	113
二、铝合金	116
第二节 无机非金属材料	117
一、胶凝材料	117
二、混凝土——水泥基复合材料	124
三、玻璃及其制品	128
第三节 高分子建筑材料	130
一、沥青	130
二、建筑塑料与涂料	132
习题	139
第六章 矿产资源利用与化学	140
第一节 能源矿产利用与化学	140
一、能量的化学转换	140
二、煤的转化利用技术	142
三、煤矿资源的综合利用	143
第二节 金属矿产的利用	144
一、铜冶金与化学	144
二、铝冶金与化学	147
三、铁矿石的冶炼	149
四、金属矿产资源的综合利用	151
第三节 非金属矿产	152
一、石英砂的精细提纯	152
二、石墨的化学处理改性	153
三、C ₆₀ 和碳纳米管简介	154
四、宝玉石	156

习题	156
第七章 环境与化学	157
第一节 环境污染与人类的关系	157
第二节 环境中的化学污染物及其危害	158
一、金属无机污染物及其危害	158
二、非金属无机污染物及其危害	160
三、有机污染物及其危害	162
第三节 几种综合性大气污染	165
一、温室效应	165
二、臭氧层问题	166
三、光化学烟雾	166
四、酸雨	167
第四节 环境污染的防治	167
一、大气污染的防治	167
二、污水的化学净化	169
三、土壤污染的防治	170
第五节 环境保护与清洁生产	171
习题	173
附录	174
附录一 标准热力学数据 (298.15K)	174
附录二 一些弱电解质的离解常数 (298.15K)	179
附录三 配离子的标准稳定常数 (298.15K)	180
附录四 一些难溶电解质的溶度积常数 (298.15K)	181
附录五 标准电极电势 (298.15K)	183
参考文献	185

第一章 化学反应中的一般规律

第一节 热化学概述

化学反应发生时常伴随有能量的变化。如镁条燃烧时，产生强光并强烈放热；点燃甲烷和氧气的混合物时，发生爆炸并放出大量的热；电池放电时，能对负荷作电功。这些事例都说明，化学能可以转化为热能、光能和电能等各种形式的能量。对于大多数化学反应，能量转化主要表现为化学能与热能之间的转化。如煤、石油就是利用化学反应释放出来的热量作为当今主要的能源。而太阳能则是通过太阳能电池转化为化学能，再转化为电能。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。

研究与热现象有关的状态变化及能量转化规律的科学称为热力学。它的基础是热力学第一定律和热力学第二定律。而热力学第一定律和热力学第二定律是人类长期实践的总结，虽然不能用数学证明，但由它出发推演出的各种结论，无一与实验事实相违背，因而其可靠性、正确性是毋庸置疑的。将热力学的基本原理应用于化学变化以及和化学变化相关的物理变化，形成了热力学的一个重要分支——化学热力学。其中从数量上研究化学变化放热和吸热规律的那一部分又称为热化学。

为了便于应用热力学的基本原理研究化学反应的能量转化规律，首先需要介绍热力学中几个常用的术语。

一、系统和环境

在化学中，系统就是所研究的那一部分物质和空间，即研究的对象。系统以外的部分统称为环境。系统和环境是根据研究问题的需要而人为划分的。例如，在一个容器内研究盐酸和氢氧化钠在水溶液中的反应，通常就把含有盐酸和氢氧化钠的水溶液作为系统，而把溶液以外的周围物质如容器、溶液上方的空气等作为环境。显然，系统与环境是通过溶液的界面这个具体的边界区分开来的。如果用锌来代替氢氧化钠，锌与稀盐酸发生反应产生氢气，逸出液面向空气中扩散。若该容器是完全密闭的，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。若该容器不是密闭的，则系统与环境的边界只能是假想的。

系统与环境之间的相互作用体现在物质和能量的交换上，根据它们相互作用的不同，通常可以将系统分为三类。

(1) 敞开系统（或称开放系统） 与环境之间既有物质交换，又有能量交换的系统。例如，敞口烧杯中的开水作为系统。

(2) 封闭系统 与环境之间只有能量交换，而无物质交换的系统。例如，密封在烧杯中的开水作为系统。

(3) 孤立系统（或称隔离系统） 与环境之间既无物质交换，又无能量交换的系统。

例如，在保温瓶中的开水可近似看作孤立系统。实际上孤立系统是不存在的，但为了研究问题方便，在一定条件下，可近似把一个系统看作孤立系统。

二、系统的状态和状态函数

研究系统的变化，就是研究它的状态变化。例如，一定温度、压力和体积的 $O_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 混合物，在铂催化剂作用下迅速生成 $H_2O(l)$ ，就是系统的状态变化。所谓状态，就是系统一切性质的总和。在上例中，起初的 $O_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 混合物，就有组成、体积、温度、压力及密度等一系列性质，这些性质的总和构成了系统的起始状态。当系统的所有性质一定时，系统的状态就一定；反之，系统的状态一定，其性质也就一定。

状态是系统所有性质的综合体现，系统的性质是系统所处状态的单值函数。在热力学中，将那些由状态决定的性质称为状态函数，如温度、压力、体积等。状态函数的基本特征是：状态一定，状态函数的数值就一定；若状态发生变化，则状态函数的变化值仅决定于系统的始态和终态，而与变化的具体途径无关。例如，烧杯中的水由 20°C 升高到 80°C ，温度的变化值 $\Delta t = t_2 - t_1 = 60^\circ\text{C}$ 。至于是先加热到 90°C 再冷却至 80°C ，还是先冷至 0°C 再加热到 80°C ；是用煤气炉加热，还是用电炉加热， Δt 将不因具体过程而不同。因此温度是系统的状态函数。

第二节 热力学第一定律

一、热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒定律。它是在人类长期生产经验和科学实验的基础上于 19 世纪中叶确立的。它表示系统的热力学状态发生变化时系统的热力学能与过程的热和功的关系。对化学变化而言，化学反应系统得到或失去的能量，应该等于环境失去或得到的能量，即总能量保持不变。

热力学第一定律的数学表达式

$$\Delta U = Q + W \quad (1.2.1)$$

ΔU 为系统的热力学能变化。热力学能，也称为内能，是指系统中各物质的各种运动形式的能量之和。它包括分子相互作用的势能、分子的平动能、转动能、振动能、电子及核的运动能等，但不涉及系统整体的势能和整体的动能；符号为 U ，单位为焦耳 (J)。

热力学能是系统的状态函数，它的绝对值迄今还无法得知。但这并不影响热力学问题的研究。

Q 和 W 分别表示系统与环境之间交换的热和功。功和热是变化过程中系统与环境之间交换能量的两种形式，均为与系统变化过程有关的量而不是系统的状态函数；单位为焦耳 (J)。为了方便热力学的计算，规定：环境对系统做功，功为正值 ($W > 0$)，系统对环境做功，功为负值 ($W < 0$)；系统吸热，热为正值 ($Q > 0$)，系统放热，热为负值 ($Q < 0$)。

功有体积功和非体积功之分。体积功是系统的体积变化反抗环境的压力（即外压）所做的功。体积功以外的功统称为非体积功，如电功、表面功等。公式 (1.2.1) 中， W 是总功的符号。但在通常情况下，若不特别说明，都不考虑非体积功；所以常用 W 表示体

积功。若外压恒定,系统由体积为 V_1 的始态变化到体积为 V_2 的终态,则体积功 $W^\ominus = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}} \Delta V$

例 1.2.1 (1) 已知 1kg 纯水在 100kPa 下,温度由 290K 变为 300K,吸热 3092.7J,得功 1092.8J,求过程热力学能的变化。

(2) 若在绝热条件下,使 1kg 纯水发生如上同样的变化,需对它做多少功?

解: (1) $Q = 3092.7\text{J}$ $W = 1092.8\text{J}$

$$\Delta U = Q + W = 3092.7\text{J} + 1092.8\text{J} = 4185.5\text{J} = 4.186\text{kJ}$$

(2) $Q = 0$ (绝热过程是指系统与环境没有热交换)

因为系统的始终状态与 (1) 相同,故 ΔU 和 (1) 相同,即 $\Delta U = 4.186\text{kJ}$

$$W = \Delta U - Q = 4.186\text{kJ} - 0 = 4.186\text{kJ}$$

虽然 (1) 和 (2) 的始终状态相同,但 Q 和 W 却因过程不同而异,因而它们是过程变量,不是系统的状态函数。

二、一般化学反应的过程特征

化学反应都是在一定条件下进行的,其中封闭系统只做体积功的恒容和恒压过程最为重要和普遍。下面分别加以讨论。

1. 恒容过程

在密闭的刚性容器中进行的化学反应就是恒容过程。因为系统的体积不变 ($dV = 0$),并且非体积功为零,所以 $W = 0$,根据式 (1.2.1) 得

$$Q_V = \Delta U \quad (1.2.2)$$

式 (1.2.2) 表明恒容且非体积功为零的过程热 (即恒容热) 等于系统热力学能的变化。也就是说,只要确定了过程是恒容且非体积功为零,则恒容热 Q_V 就只取决于系统的始终状态。

2. 恒压过程

在敞口容器中进行的化学反应就是恒压过程。所谓恒压是指系统的压力 p 等于环境的压力 $p_{\text{环境}}$,且保持恒定不变,即 $p = p_{\text{环境}} = \text{常数}$ 。由于过程恒压且非体积功为零,所以

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环境}} dV = -p(V_2 - V_1) = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

将该式代入式 (1.2.1),得

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - W = U_2 - U_1 + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

因为 $U + pV$ 是状态函数的组合,所以它也是状态的单值函数。

$$\text{令:} \quad H = U + pV \quad (1.2.4)$$

H 称为系统的焓。焓是状态函数。于是,式 (1.2.3) 变为

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.2.5)$$

式 (1.2.5) 表明恒压且非体积功为零的过程热 (即恒压热) 等于系统的焓变。也就是说,只要确定了过程是恒压且非体积功为零,则恒压热 Q_p 就只取决于系统的始终

① 体积功的计算通式为: $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环境}} dV$ 。

状态。

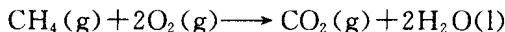
对于化学反应，由于 $Q_v = \Delta U$ ， $Q_p = \Delta H$ ，如果参与反应的气体可视为理想气体，则

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + pV_{\text{产物}} - pV_{\text{反应物}} \\ &= \Delta U + [n(\text{g})_{\text{产物}} - n(\text{g})_{\text{反应物}}]RT = \Delta U + \Delta n(\text{g})RT \end{aligned}$$

即 $Q_p = Q_v + \Delta n(\text{g})RT$

或 $\Delta H = \Delta U + \Delta n(\text{g})RT$

例 1.2.2 在 298.15K 和 100kPa 的恒定压力下，0.5mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 按下式进行反应，放出热量 445.15kJ。



若 1mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 进行如上反应（设气体服从理想气体状态方程 $pV = nRT$ ），试求（1） ΔH ；（2） ΔU 。

解：（1）由于反应在恒压且只做体积功的条件下进行，因此 0.5mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 进行反应时

$$\Delta H_1 = Q_{p1} = -445.15\text{kJ}$$

因为焓 H 为广度性质^①，故 1mol $\text{CH}_4(\text{g})$ 进行反应时

$$\Delta H = 2\Delta H_1 = 2 \times (-445.15\text{kJ}) = -890.30\text{kJ}$$

（2）根据 $\Delta H = \Delta U + \Delta n(\text{g})RT$

$$-890.30\text{kJ} = \Delta U + (1-3)\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K} \times 10^{-3}$$

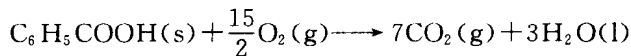
$$\Delta U = -885.34\text{kJ}$$

可见，反应的 ΔH 与 ΔU 相差很小，说明 $p\Delta V$ 是一个很小的数值。对于液相及固相反应， $p\Delta V$ 更小，可以略去不计，于是 ΔH 与 ΔU 在数值上近似相等。

第三节 化学反应的热效应

在恒温恒容或恒温恒压，且非体积功为零的条件下，化学反应吸收或放出的热量称为化学反应的恒容热效应或恒压热效应，也称它们为反应热。

如 298.15K 时，1mol 苯甲酸在足量的氧气中完全燃烧，生成同温度下的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。



若燃烧在恒容容器中进行，则放热 3225.7kJ，即恒容热效应 $Q_v = -3225.7\text{kJ}$ ；若在恒压和只做体积功的条件下燃烧，则放热 3226.94kJ，即恒压热效应 $Q_p = -3226.94\text{kJ}$ 。一些化学反应的恒压热效应与恒容热效应，可以由实验测定。

一、反应热效应的测定

一般对于液相反应的恒压热效应，可用图 1-1 所示的杯式量热计进行测定。如测定 Zn 与 CuSO_4 溶液反应的热效应。如果测定反应热较大的反应或有机化合物燃烧反应的热

① 广度性质是指与物质的数量成正比的状态函数。

效应，可用图 1-2 所示的弹式量热计来测定。

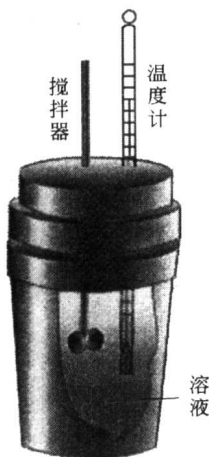


图 1-1 杯式量热计示意图

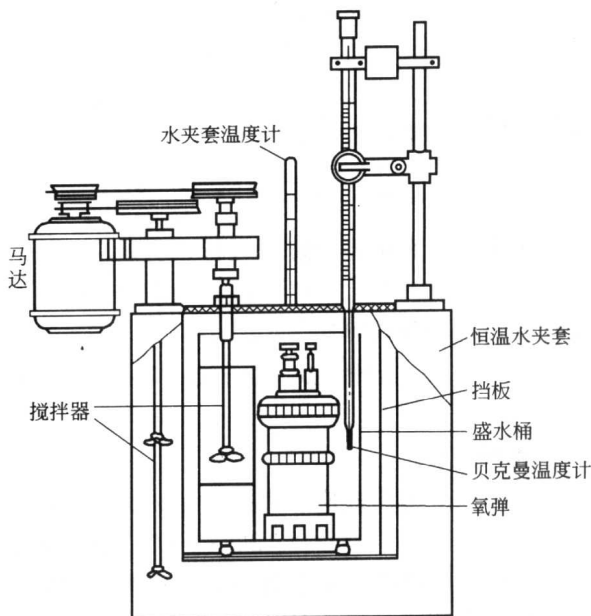


图 1-2 弹式量热计示意图

由弹式量热计测出的反应热是恒容热效应。测定时，将已称重的反应物放入氧弹内，盖好弹盖后，向弹内通入足够量的氧气（不称重）。将封闭后的氧弹放入绝热的金属容器中，并往金属容器中加入足够的已知质量的水，将氧弹淹没。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的温度升高，精确测定系统终态的温度 T_2 。

整个过程弹式量热计所吸收的热，一部分是水升温所吸收的热；另一部分是氧弹及内部物质、金属容器等所吸收的热。即

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

$$q_b = C_b \Delta T$$

式中， $C(\text{H}_2\text{O})$ 为水的比热容 [比热容通常指将 1g (克) 物质温度升高 1K 所需要的热量，单位为 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]； C_b 为氧弹组件的总热容（热容是指系统物质温度升高 1K 所需的热量，单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ）。

显然，反应所放出的热在数值上等于水、氧弹组件所吸收的热。

$$Q_V = -(q(\text{H}_2\text{O}) + q_b) = -(C(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) + C_b)\Delta T \quad (1.3.1)$$

根据实验测出 Q_V 值，可通过 Q_p 和 Q_V 的关系求出 Q_p 。

例 1.3.1 将 2.00g 联氨 (N_2H_4) 在盛有 2418g 水的弹式量热计的氧弹内（通入足量氧气），完全燃烧。系统的温度由 295.51K 上升至 298.79K。已知氧弹在近此室温时的总热容为 $1696\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ；水的比热为 $4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算 1mol 联氨在此条件下完全燃烧的热效应及 ΔH 。

解：反应 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(1) 根据式 (1.3.1)，2.00g 联氨完全燃烧放出的热

$$\begin{aligned}
 Q &= -(q(\text{H}_2\text{O}) + q_b) = -(C(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) + C_b)\Delta T \\
 &= -(4.18 \times 2418 + 1696)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times (298.78 - 295.51)\text{K} \\
 &= -11803.2\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 3.28\text{K} \\
 &= -38714.6\text{J} = -38.715\text{kJ}
 \end{aligned}$$

联氨的摩尔质量为 $32.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，因此在此条件下， 1mol 联氨完全燃烧所放出的热为

$$Q_m = -38.715\text{kJ} \times \frac{32.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.00\text{g}} = -619.44\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 由于反应在恒容条件下进行，所以

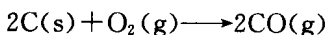
$$Q_m = Q_{v,m} = \Delta U = -619.44\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

按化学计量方程式可知， $\Delta n(\text{g}) = 0$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(\text{g})RT = \Delta U = -619.44\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

二、盖斯定律

有些化学反应的热效应可直接由量热法测定，有些则不能由实验测定。如反应



其热效应就不能由实验直接测定，因为在反应过程中总会有 $\text{CO}_2(\text{g})$ 生成。可见，求取那些不易直接测定的反应的热效应，是一项很重要的工作。1840 年盖斯 (G. H. Hess) 在分析许多热效应实验结果的基础上，归纳总结出一个规律：“一个化学反应不论是一步完成，还是分步完成，其总的热效应是完全相同的。”这一规律称为盖斯定律。

通常化学反应热是指恒压热 Q_p 或恒容热 Q_v 。由式 (1.2.2) $Q_v = \Delta U$ 和式 (1.2.5)

$Q_p = \Delta H$ 可知： Q_v 和 Q_p 均只决定于系统的始终状态。

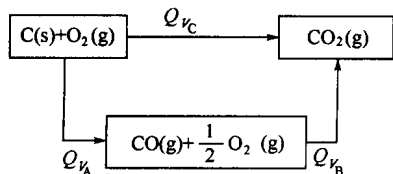


图 1-3 C 转变为 CO_2 的两种途径

以此与盖斯定律对照，可以得出这样的结论：盖斯定律实际上是热力学第一定律在恒容（或恒压）和只做体积功条件下的必然结果。根据盖斯定律，就可以计算一些难以直接用实验方法测定的反应热。

如，对于反应 $\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$ ，为了求得不能直接测定的恒容热 Q_v ，可根据盖斯定律，分别以 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 为始终状态，设想始态到终态的变化经历两条不同的途径，如图 1-3 所示。

因为两种途径的每个步骤均为恒容且非体积功为零，即

$$Q_{vA} = \Delta U_A, Q_{vB} = \Delta U_B, Q_{vC} = \Delta U_C$$

所以， $\Delta U_A + \Delta U_B = \Delta U_C$ ，故必然有

$$Q_{vA} + Q_{vB} = Q_{vC}$$

因此，通过实验测定反应 (B)、反应 (C) 的恒容热，就可以求得反应 (A) 的恒容热。

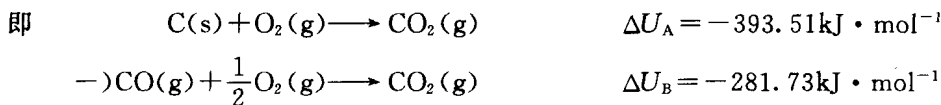
$$Q_{vA} = Q_{vC} - Q_{vB}$$

另外，对于此类热化学反应，可以不必绘出如上途径，而是应用热化学反应方程式 (A) 等于热化学方程式 (C) 与热化学方程式 (B) 之差，根据状态函数的性质，自然有

$$\Delta U_A = \Delta U_C - \Delta U_B$$

因而也就可以得出

$$Q_{vA} = Q_{vC} - Q_{vB}$$



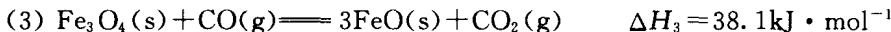
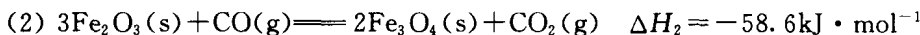
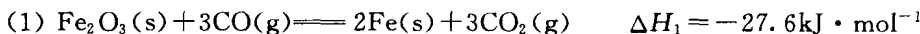
然后根据 ΔH 与 ΔU 的关系求出 ΔH_C 。

$$\begin{aligned} \Delta H_C &= \Delta U_C + \Delta n(\text{g})RT = -111.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \\ &\quad \left(\frac{1}{2}\right) \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= -110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

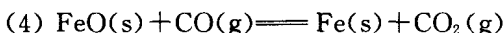
在热化学中，表示化学反应与热效应间关系的方程式称为热化学方程式。如上述几个方程式即为热化学方程式。在书写时应注意：除注明热效应外，还应注明反应条件和物质的聚集状态，因为热效应与这些因素有关。

在热化学中讨论反应的热效应，一般都是指摩尔反应热效应，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。摩尔反应是指反应进度^①为 1 mol 的反应，即是指完全按照计量方程进行的反应。如果方程式写法不同，则摩尔反应热效应的数值就不相同。因此摩尔反应热效应与热化学方程式的书写方式有关。

例 1.3.2 已知下列热化学方程式



不查表计算下列反应的 ΔH 。



解：按盖斯定律及已知条件，反应(1) $\times (1/2)$ - 反应(3) $\times (1/3)$ - 反应(2) $\times (1/6)$ 得反应(4)。



$$\begin{aligned} \text{故} \quad \Delta H &= \Delta H_1 \times \left(\frac{1}{2}\right) - \Delta H_3 \times \left(\frac{1}{3}\right) - \Delta H_2 \times \left(\frac{1}{6}\right) \\ &= \left[(-27.6) \times \left(\frac{1}{2}\right) - 38.1 \times \left(\frac{1}{3}\right) - (-58.6) \times \left(\frac{1}{6}\right)\right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -16.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

三、标准摩尔生成焓和标准摩尔反应焓

物质的焓值与热力学能相似，其绝对值也难以确定。但在实际应用中人们关心的是反应系统的焓变。在实验室和化工生产过程中，多数化学反应是在恒压条件下进行的，所以化学反应热效应或反应热，如不另加注明，都是指恒压热效应，即 $Q_p = \Delta H$ 。显然，焓变值就成为热化学中最重要的一个热力学数据之一。

由于影响焓值的因素主要是温度和压力，为了热力学数据汇集和查阅的方便，有必要

① 反应进度 $d\xi = dn_B/\nu_B$ ，与化学反应方程式的写法有关，与选用哪种物质表示无关。

对物质的状态有一个统一的规定。根据这种需要，提出了热力学标准状态的概念。

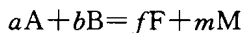
热力学标准状态规定如下。

气体：某温度、 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 下处于理想气体状态的气态纯物质。

液体和固体：某温度、 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 下的液态和固态纯物质。

1. 标准摩尔反应焓

将任一化学反应方程式



写作

$$0 = -aA - bB + fF + mM$$

并表示成通式

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

式中，B 为在化学反应中的分子、原子或离子； ν_B 为 B 的化学计量数，其量纲为 1。

由 $\nu_A = -a$ ， $\nu_B = -b$ ， $\nu_F = f$ ， $\nu_M = m$ 可知，反应物的化学计量数为负，产物的化学计量数为正。

反应焓是指在一定温度和压力下，化学反应中生成的产物的焓与反应掉的反应物的焓之差。

在标准状态下，进行反应进度为 1mol 的化学反应的焓变称为标准摩尔反应焓。用符号 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 标准摩尔生成焓与标准摩尔反应焓

在一定温度和压力下，由元素的稳定态单质化合生成 1mol 某化合物 B 时，反应的焓变，称为该化合物 B 的摩尔生成焓，用符号 $\Delta_f H_m(B)$ 表示。若稳定单质和生成的化合物均处于标准状态，则此反应焓称为该化合物的标准摩尔生成焓，用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(B)$ 表示。例如，298.15K 标准状态下 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的生成反应为



$\text{H}_2\text{O}(l)$ 的标准摩尔生成焓就是该反应的标准摩尔反应焓，即

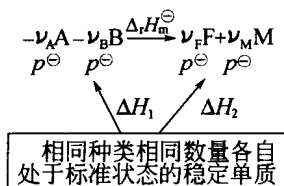
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -285.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

按标准摩尔生成焓的定义，稳定单质的标准摩尔生成焓应该等于零。

书后附录一列出一些化合物在 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus(B)$ 数值。

根据盖斯定律和标准摩尔生成焓的定义，可以得出标准摩尔反应焓与标准摩尔生成焓之间的关系。

对任意一个化学反应，在全部的反应物和全部的生成物中均含有相同种类和相同数量的原子，即化学反应的全部反应物与全部生成物均可由相同种类和相同数量的单质生成，表示如下。



按示意可知：

$$\Delta H_1 + \Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_2$$

所以

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_2 - \Delta H_1$$